

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 1 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04731

研究課題名(和文) 一価銅錯体と銅穴埋めつき

研究課題名(英文) Cuprous complex and via filling electrodeposition

研究代表者

近藤 和夫 (Kondo, Kazuo)

大阪府立大学・研究推進機構・客員研究員

研究者番号：50250478

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：回転ディスクと回転リング-ディスク電極を用いることにより長時間使用済の液の添加剤濃度をモニターすることが出来た。特にリング電極により一価銅錯体がモニターできた。4添加剤が入った穴埋めつき液の添加剤をモニターし、不足分を添加することにより長時間使用済みの穴埋めが再び可能となった。また完全充填とは異なる特性の低線膨張銅めっき液の添加剤のモニターにも成功した。20時間電解した使用済液をモニターして、回転リング-ディスク電極のリング電極を用い、不足分の2M5S添加剤をモニター・添加した。添加することにより復元し、電解していない液の線膨張とほぼ同じ線膨張をしめた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

銅は金属のなかで2番目に抵抗が低いため、半導体やその周辺のプリント基板にも配線として多用されている。また電気めっきできるため硫酸銅水溶液から電気めっきする。半導体の配線であるため微細な深い孔を埋める必要がある。この孔を埋めるために用いるのが添加剤である。通常は3種類の高分子と塩素イオンが用いられている。しかしながら長時間電解すると添加剤が分解したり酸化したり電極に取り込まれたりする。そのためこれらの添加剤をモニターして不足分を添加して液を生き返らせる技術が極めて大切である。

研究成果の概要(英文)：By using a rotating disk and a rotating ring-disk electrode, it is possible to monitor the additive concentration of the electrolyte after a long time use. In particular, the cuprous complex is monitored by the ring electrode. By monitoring the additives in the used plating solution containing the 4 additives and adding the insufficiencies, it became possible to fill the vias those have not been filled with long time use electrolyte. We also succeeded in monitoring the additive of low thermal expansion coefficient copper plating solution with characteristics different from those of via filling. The electrolyte used for 20 hours has been monitored, and the insufficient of 2M5S additive was monitored and added using the ring electrode of the rotating ring-disk electrode. It has been refreshed by addition and showed almost the same thermal expansion coefficient as that from fresh electrolyte.

研究分野：化学工学

キーワード：銅めっき モニター 回転リング-ディスク電極 一価銅 中間錯体 CVS リング電流

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者は先に、細孔幅が微細化すると電流密度が著しく増大することを、細孔底のみに電極を有する電極形状(図1)を用いて世界に先駆けて発見した(K.Kondo, ECS, 151, 4, C250 (2004))。しかしながら、残念なことに、銅ダマシメめっきの埋め込み機構は、添加剤の吸着説が主流である(T.Moffat, E.S.S.L., 4(4) C26 (2001))。申請者は促進作用が吸着説ではなく、浮遊性の一価銅以外にないと考えそれを主張してきた。それは細孔幅が微細化すると電流密度が著しく増大する現象が吸着説では説明できず、浮遊性の一価銅の拡散現象でのみ説明可能だからである。

しかしながら世界中のほとんどの研究者が吸着説を信じ、拡散説は否定されていた。本申請研究はこの吸着説の視点を覆すものである。

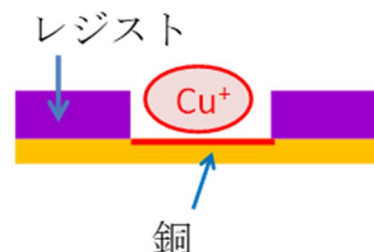


図1細孔底のみに電極を有する電極形状

2. 研究の目的

一価銅イオンの観点から、半導体微細配線形成に用いる銅ダマシメめっきの電流密度分布を解明する。銅ダマシメめっきは nm 幅の細孔を銅めっきで埋める半導体の最先端配線形成技術である。

電気めっきはファラデーの法則にしたがう。流れた電流の大きさが、電極上の電気化学反応の大きさを表す。すなわち電流が多く流れた部分に、めっきがたくさん付くことになる。そのため図2の細孔を銅めっきで埋めるためには、図2のように細孔底の電流が大きく(促進作用)、外部の電流が小さい(抑制作用)と、欠陥なく埋まることになる。また一価銅(Cu+)は無色透明・無臭であり、二価銅から一価銅になる反応速度が極めて大きいので、検出が困難である。

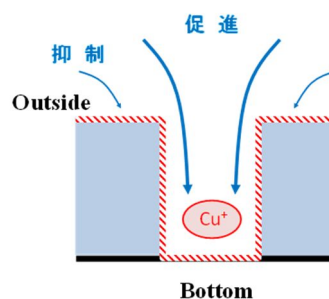


図2 細孔底を埋め込む時の電流密度分布

3. 研究の方法

一価銅の検出方法として回転リング-ディスク電極がある。この方法の模式図を図3に示した。ディスク電極とリング電極との2つの電極がある。ディスク電極でめっきをすると、めっき反応に伴って生成する中間錯体である一価銅が発生する。発生した一価銅は電極を回転することにより遠心力で外周へ放り出され、リング電極上を通過する。ここでリング電極の電位を正に保持すると、リング電極上で一価銅(Cu+)が酸化されて二価銅(Cu++)になる。その時(1)式により電子を放出するので、電子の数すなわち電流を測れば、発生した一価銅の定量的な検出が可能となる。

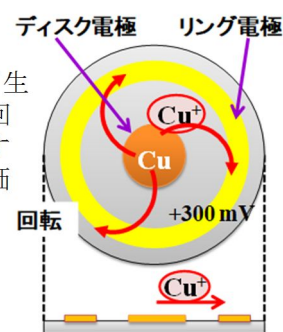
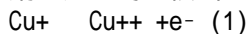


図3 回転リングディスク電極

4. 研究成果

1. 長時間電解した使用済の液の SPS 添加量を決定する方法では、まず酸化滴定によって塩素イオンを測定する。次に PEG 濃度を決定して塩素と PEG との必要量を滴下する。次に SPS 濃度とリング電流の関係より SPS 濃度を決定して必要 SPS 濃度を滴下する。長時間電解した使用済の液で TSV を埋めた場合の断面写真では、中央部にポイドを発生し埋め込み不良となる。長時間電解した使用済の液に必要塩素、PEG、SPS 量を滴下しためっき液の TSV 埋め込み断面写真では、

ポイドを発生せず、完全な良好埋め込みをしめた。以上の結果は SPS, 塩素、PEG の三添加剤の場合である。

2.4 添加剤のモニター方法を確立した。これは米国のモニター装置販売業者-ECI 社もできていない。4 添加剤とは塩素、レベラー、抑制剤、促進剤である。塩素は滴定法で分解量が検出できる。我々は最も困難とされていたレベラーのモニターに成功した。このレベラー濃度は促進剤過剰下の CVS(Cyclic Voltammetry Stripping)の Ar 値よりわかった。Ar 値とは白金電極上の銅めっきの溶解量である。抑制剤濃度は通常濃度の添加剤共存下での CVS からわかる。また 96 時間電解した使用済みの液に、上記の CVS で測定したレベラーと抑制剤濃度を加えた液を作成した。この液のリングディスク電極のリング電流値を測定した。これが使用済み液の促進剤の分解に相当するリング電流値である。また新液で促進剤濃度を变化させた場合の新液のリング電流値を測定した。この新液のリング電流から分解した促進剤濃度が算出できた。使用済み液では $5 \times 30 \mu\text{m}$ の TSV(Through Silicon Via)にポイドを発生した。これらの CVS 及びリング電流値から 96 時間電解した使用済みの液の添加剤の分解量を計算した。それらの分解した添加剤を 96 時間電解した使用済みの液に濃度添加した。 $5 \times 30 \mu\text{m}$ の TSV のポイドは消滅して完全充填を達成した。使用済みの液は復元し、4 添加剤のモニターに成功した。

3. また完全充填とは異なる特性の低線膨張銅めっき液の添加剤のモニターにも成功した。20 時間電解した使用済液をモニターして、回転リング-ディスク電極のリング電極を用い、不足分の 2M5S 添加剤をモニター・添加した。添加することにより復元し、電解していない液の線膨張とほぼ同じ線膨張をしめた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|----------------------------|
| 1. 著者名 Anh Van Nhat TRAN, Tetsuji HIRATO, Kazuo KONDO | 4. 巻 Under Review |
| 2. 論文標題 A Rotating Ring-Disk Study to Monitor the Concentration of 2M5S in Copper Low TEC Electrolyte | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society | 6. 最初と最後の頁 Under Review |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Anh Van Nhat TRAN, Tetsuji HIRATO, Kazuo KONDO | 4. 巻 第9巻 第12号 |
| 2. 論文標題 High TEC Copper to Connect Copper Bond Pads for Low Temperature Wafer Bonding | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology | 6. 最初と最後の頁 124003-124010 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2162-8777/abd14a | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Anh Van Nhat Tran, Ha Van Hoang, Tetsuji Hirato, Kazuo Kondo | 4. 巻 166 |
| 2. 論文標題 Monitoring of SPS Concentration by the Ring Current Using a Rotating Ring-Disk Electrode with Dissolving Disk Copper to Refresh a Void Free Solution | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society | 6. 最初と最後の頁 D742-D746 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2.0841914jes | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 V.Q.Dinh, V.H.Hang, K.Kondo, T.Hirato | 4. 巻 166 |
| 2. 論文標題 Bottom-Up TSV Filling Using Sulfonated Diallyl Dimethyl Ammonium Bromide Copolymer as a Leveler | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 J. Electrochem. Soc. | 6. 最初と最後の頁 D505-D507 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2.1021912jes | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 V.Q.Dinh, K.Kondo, T.Hirato | 4. 巻 167 |
| 2. 論文標題 Electrochemical Behavior of 2M5S and Its Influence on Reduction of Cu Pumping and Keep-Out Zone | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 J. Electrochem. Soc. | 6. 最初と最後の頁 62504 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ab7d45 | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Anh Van Nhat Tran, Ha Van Hoang, Tetsuji Hirato and Kazuo Kondo | 4. 巻 第69巻 |
| 2. 論文標題 A rotating ring disk study of accelerators with Cl and Br for copper damascene electrodeposition | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 表研技術 | 6. 最初と最後の頁 352-355 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4139/sfj.69.352 | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 Dinh Van Quy, K.Kondo, Ha Van Hoang, T.Hirato | 4. 巻 7(11) |
| 2. 論文標題 Thermal Stress of Through Silicon Via with Annealing | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 ECS J. Solid State Sci. Technol. | 6. 最初と最後の頁 689-692 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0301811jss | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 A. V. N. Tran, K. Kondo and T. Hirato |
| 2. 発表標題 High TEC copper to connect copper bond pads for low temperature wafer bonding |
| 3. 学会等名 PRiME 2020 (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1 . 発表者名 Dinh Van Quy, Kazuo Kondo, Tetsuji Hirato |
| 2 . 発表標題 Reduction of Copper TSV Pumping |
| 3 . 学会等名 IEEE 2019 International 3D Systems Integration Conference, Sendai Japan |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1 . 発表者名 Van Quy Dinh, Kazuo Kondo, Tetsuji Hirato |
| 2 . 発表標題 Sulfonated diallyl dimethyl ammonium bromide copolymer as a leveler for high-speed copper TSV filling |
| 3 . 学会等名 The Surface Finishing Society of Japan 21th Kansai Branch Forum |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1 . 発表者名 Anh Van Nhat Tran, Kazuo Kondo, Tetsuji Hirato |
| 2 . 発表標題 Monitoring of SPS concentration by RRDE to refresh a void free solution |
| 3 . 学会等名 The Surface Finishing Society of Japan 21th Kansai Branch Forum |
| 4 . 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1 . 発表者名 Anh Van Nhat Tran, 近藤和夫、平藤哲司 |
| 2 . 発表標題 Monitoring of SPS concentration in copper electroplating bath by cyclic voltammetry stripping using a rotating ring-disk electrode |
| 3 . 学会等名 表面技術協会 |
| 4 . 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Dinh Van Quy, 近藤和夫、平藤哲司 |
| 2. 発表標題 Reduction of stress due to annealing of TSV Copper by the low TCE Copper |
| 3. 学会等名 表面技術協会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-------------------------------|
| 1. 発表者名 近藤和夫 |
| 2. 発表標題 低線膨張銅めっき |
| 3. 学会等名 化学工学会エレクトロニクス部会シンポ |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kazuo Kondo |
| 2. 発表標題 What 's happen to low TCE Copper when annealing |
| 3. 学会等名 ECS Meeting in Cancun (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Q. Dinh, K. Kondo, and T.Hirato |
| 2. 発表標題 Reduction of Stress in Copper TSV Due to Annealing By the Low TEC Copper , |
| 3. 学会等名 ECS Meeting in Cancun (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kazuo Kondo |
| 2. 発表標題 'What 's happen to low TCE Copper when annealing ' |
| 3. 学会等名 IMPACT Taipei (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-------------------------------|
| 1. 発表者名 近藤和夫 |
| 2. 発表標題 低線膨張銅めっき |
| 3. 学会等名 化学工学会エレクトロニクス部会シンポ |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---------------------|
| 1. 発表者名 近藤和夫 |
| 2. 発表標題 低線膨張銅めっき |
| 3. 学会等名 サポインEXPO |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|-----------------------------|
| 1. 発表者名 近藤和夫 |
| 2. 発表標題 低線膨張銅めっきが解消する熱応力 |
| 3. 学会等名 日本溶接学会はんだシンポ |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|------------------------------|
| 1. 発表者名 近藤和夫 |
| 2. 発表標題 低線膨張銅めっきが解消する熱応力 |
| 3. 学会等名 日本溶接学会電子デバイス実装研究会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---------------------|
| 1. 発表者名 近藤和夫 |
| 2. 発表標題 低線膨張銅めっき |
| 3. 学会等名 セミコンジャパン |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Dinh Van Quy、近藤和夫、平藤哲司 |
| 2. 発表標題 Reduction of TSV thermal stress by low TCE electrolyte |
| 3. 学会等名 関西表面技術フォーラム |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Tran Van Nhat Anh、近藤和夫、平藤哲司 |
| 2. 発表標題 Monitoring of SPS concentration during electrodeposition process by rotating ring-disk electrode-2 |
| 3. 学会等名 関西表面技術フォーラム |
| 4. 発表年 2018年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|