

令和元年6月20日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K06511

研究課題名(和文)銅ダマシン配線細孔埋込み時の一価銅イオンの役割

研究課題名(英文) Role of Monovalent Copper Ion in Embedding Copper Damascene Wiring Pore

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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：1. 通常矩形形状であるThrough Silicon Via(TSV)にテーパ形状をつけてV字型にした。従来12時間要の銅穴埋めつきを3分に時間短縮した。剥離渦の数値流体力学の解析よりTSV底に蓄積したCu(I)Thiolaeの促進錯体が存在する。2. COMSOLの数値反応解析で銅の還元反応が一価銅を経過する二段階反応であることを用いて穴埋め銅めっきの添加剤モデルを数値解析した。一価銅と塩素とSPSの促進作用が数値反応解析から立証された。3. ディスクの銅めっきを溶解することにより一価銅を発生させ、リングに一価銅を送った。この状態でのリング酸化電流は浴中のSPS量と比例して増大した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来12時間要の銅穴埋めつきを3分に時間短縮した。また30秒に短縮した。これで高価なウエハーめっき装置の台数がへり、革新的なコストダウンが図れる。回転リングディスクのリング酸化電流は浴中のSPS量と比例して増大した。これを用いて今後は添加剤のモニターに結び付ける。

研究成果の概要(英文)：1. The through silicon via (TSV), which has a generally rectangular shape, is tapered to form a V-shape. The time required for copper hole plating for 12 hours was reduced to 3 minutes. From the analysis of computational fluid dynamics of exfoliation vortices, there is an accelerated complex of Cu (I) Thiolae accumulated at the TSV bottom. 2. In the numerical reaction analysis of COMSOL, the additive model of hole-filling copper plating was numerically analyzed using the fact that the reduction reaction of copper is a two-step reaction that passes monovalent copper. The promoting action of monovalent copper, chlorine and SPS is proved from numerical reaction analysis. 3. The monovalent copper was generated by dissolving the copper plating of the disk and the monovalent copper was sent to the ring. The ring oxidation current in this state increased in proportion to the amount of SPS in the bath.

研究分野：化学工学

キーワード：TSV 一価銅 穴埋めつき

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。

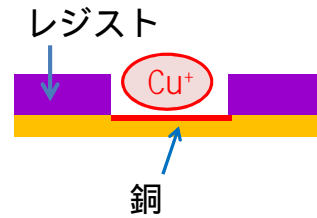


図1 細孔底のみに電極を有する電極形状

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)、外側の電流が小さいと(抑制作用)、欠陥なく埋まることになる。

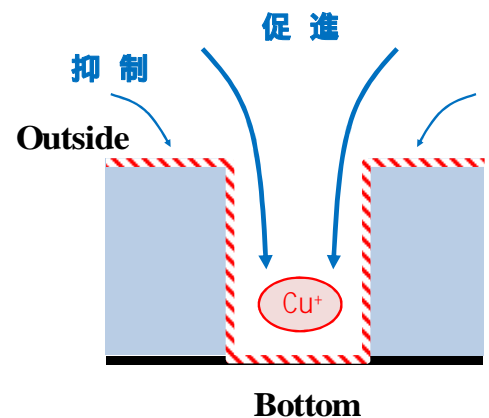
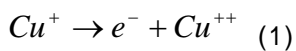


図2 細孔幅を埋め込む時の電流密度分布

一方、銅イオンというと一般に二価の Cu^{2+} であるが、その中間錯体の一価銅(Cu^+)の重要性についてはほとんど議論されていない。それは一価銅が無色透明・無臭であり、また一価銅から金属銅になる速度定数が二価銅から一価銅になる反応速度より 10^6 倍と極めて大きく(N.Tantavichet, ECS, 150, C665 (2003))、一度、一価銅になるとすぐさま金属銅に還元されるため、検出が極めて困難なためである。本申請ではこの一価銅を検出して、一価銅が促進剤であることを立証し、その促進作用の数学的モデルを構築する。更に微細な細孔の埋め込みにこの促進作用の数学的モデルを展開する。

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(Cu²⁺)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。



そして、マルチフィジックスモデリングのためのソフトウェアソリューションを行う。

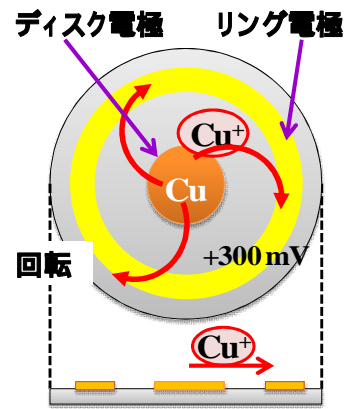


図3 回転リングディスク電極

4. 研究成果

- (1) シリコンの Non Bosh 法の Reactive Ion Etching (RIE) を工夫して、通常矩形形状である Through Silicon Via (TSV) にテーパ形状をつけて V-字型にした。従来 12 時間要していた TSV の銅穴埋めめっきを 3 分に時間短縮した。TSV 内の剥離渦の数値流体力学の解析より TSV 底に蓄積した Cu(I)Thiolae の促進錯体が存在する。テーパをつけるとより TSV の底に存在して、TSV 孔底から上げ底で銅めっきを高速で従来の 1/240 時間で充填する。
- (2) COMSOL の数値反応解析と回転円板電極からの電気化学測定と銅の還元反応が一価銅を経過する二段階反応であることを用いて穴埋め銅めっきの添加剤モデルを数値解析した。一価銅と塩素と SPS の促進作用が数値反応解析と実験とから立証された。
- (3) 回転リング-ディスク電極(図3)を用いて、ディスクの銅めっきを溶解することにより一価銅を発生させ、回転リング-ディスク電極全体を回すことにより、リングに一価銅を送った。この状態でのリング酸化電流は浴中の SPS 量と比例して増大した。
- (4) 上述の(1)と同様な V-字型 TSV を用いて、高速穴埋めめっきを行った。TSV サイズは 2x16 μm である。わずか 30 秒での高速穴埋めを達成した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8件)

〔学会発表〕(計 10件)

〔図書〕(計 1件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 2件)

1. 名称：分散銅めっき物およびその製造方法並びに酸性銅めっき液

発明者：近藤和夫

権利者：微小めっき研究所

種類：特許

番号：特願 2017-174128

出願年：2017年

国内外の別：国内

2. 名称：電気銅めっき液評価システム、電気銅めっき液評価方法および電気銅めっき液評価用チップ

発明者：近藤和夫、ホアン・ヴァン・ハー

権利者：大阪府立大学、東設

種類：特許

番号：特願 2016-106549

出願年：2016年

国内外の別：国内

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名： 金子 豊

ローマ字氏名： Kaneko Yutaka

所属研究機関名： 京都大学

部局名： 情報学研究科

職名： 助教

研究者番号(8桁)： 00169583

(2)研究協力者

研究協力者氏名： 金子 豊

ローマ字氏名： Kaneko Yutaka

研究協力者氏名： 齊藤 文靖

ローマ字氏名： Saito Takeyasu

研究協力者氏名： 横井 昌幸

ローマ字氏名： Yokoi Masayuki

研究協力者氏名： 林 太郎

ローマ字氏名： Hayashi Taro

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。