

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560067

研究課題名(和文) シリコン貫通電極作成のためのマルチスケールシミュレーションシステムの開発と応用

研究課題名(英文) Development and Application of Multi-scale Simulation System for the Fabrication of Through Silicon Via

研究代表者

金子 豊 (Kaneko, Yutaka)

京都大学・情報学研究科・助教

研究者番号：00169583

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電子機器の小型化を可能にするLSIチップの3次元積層の接続手段であるシリコン貫通電極(TSV)作成の最適条件を、動的モンテカルロシミュレーションにより研究した。問題は、高アスペクト比の孔(TSV)を空孔を生じることなくいかに充填するかである。硫酸銅めっきに4種類の添加剤を加え、パルス電流など様々な電析条件を変えてシミュレーションを行い、結果を検討した。その結果、添加剤濃度や電流波形などの最適条件を求めるとともに、TSV埋め込みのメカニズムについて多くの知見を得た。この成果は、実験結果によく対応し、TSV作成技術に大いに貢献すると期待できる。

研究成果の概要(英文)：Through silicon via (TSV) is a promising technique to realize short connects among the stacked chips in three dimensional packaging in microelectronics, which would reduce signal delays to allow high-density and high-speed performance. The crucial point in TSV technology is to fill high aspect ratio via holes without creating voids. In this work we studied the optimal conditions for TSV filling by using kinetic Monte Carlo simulation. In copper electrodeposition, four kinds of additives are included. We have performed a series of simulations for various deposition conditions by changing additive concentrations and current patterns. We found optimal conditions of additive concentrations and current patterns, and obtained a lot of results on the mechanism of TSV filling. These results corresponds to experiments and are expected to contribute to TSV technology.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 工学基礎

キーワード：シリコン貫通電極 動的モンテカルロ法 空孔 添加剤 パルスめっき

### 1. 研究開始当初の背景

携帯電話やモバイルパソコンに代表される電子機器の小型化、高機能化が進むに伴い、搭載されているLSIチップも微細化が要求されている。信号遅延、発熱等の問題から2次元平面での微細化は限界に達しており、現在ではLSIチップを縦に積層する3次元実装が研究されている。3次元実装で重要な点は積層されたLSIチップの電気信号をいかに他のチップに接続するかである。従来は、金属細線を用いたワイヤーボンディングが用いられてきたが、信号遅延、実装面積の点からこれも限界が見えている。この困難を克服する接続方式としてシリコン貫通電極(TSV)が登場した。これは、LSIチップの間に細孔をあけて金属銅で充填することにより、電氣的接続を図るものである。これは、ワイヤーボンディングのような接続スペースは不要であり、接続距離も短くできるため、3次元実装の最も効率的な接続法と考えられている。次世代の3次元実装で必要なTSVのアスペクト比は7から10と言われており、今後のLSI製品がどれだけ小型化、高集積化が図れるかは、TSV技術の成功が鍵を握っているといってもよい。TSVにおいて技術的に困難な点はミクロンオーダーの細孔を電気めっきで効率よく金属充填することである。つまり、-高アスペクト比の孔を、空孔を生ずることなく完全に充填することである。空孔は電氣的な遅延を生ずるだけでなく、劣化の原因となる。TSVの製造工程で、電気めっきによる充填は律速段階であり、コスト面からも短時間に充填することが必要とされている。

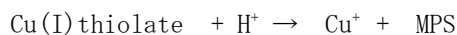
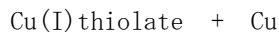
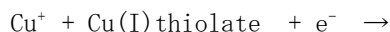
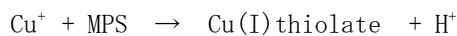
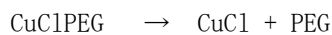
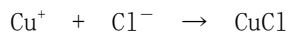
動的モンテカルロシミュレーションは孔埋め込みの最適条件を探索する有力な手段である。めっきのシミュレーションは境界要素法による電流分布の計算が主流であったが、めっきする対象がナノスケールになると電流分布の変化はほとんど見られなくなり、連続的なモデルでのシミュレーションでは対処できなくなる。動的モンテカルロ法(KMC法)は、原子レベルの情報をもとにして表面成長を調べる方法であり、電気化学プロセスの研究に広く用いられている。しかし、ミクロな過程である電気化学反応と、工学で必要なデバイスの長さスケールとは大きく異なるためすべてを単一のスケールで計算するのは難しい。よって、高アスペクト比のTSV作成のような多くのスケールが含まれる系のシミュレーションには新しいマルチスケール法の開発が必要とされている。

### 2. 研究の目的

信号遅延を防ぎ、LSIのさらなる高集積化を図るためには、高アスペクト比の貫通孔を短時間に完全に充填する高度なめっき技術が不可欠となる。本研究では、独自に開発したマルチスケール動的モンテカルロシミュレーションを電気めっきによるTSV作成に応用することにより、貫通孔埋込みの最適条件を探索することを目的とする。

### 3. 研究の方法

まず、TSVの3次元実装のためのシミュレーションプログラムの開発を行う。モデルは、電極と溶液からなり、溶液上部はマクロスケールの拡散層とみなして電極近傍とは別に扱う。添加剤は、塩化物イオン、抑制剤(Polyethylene Glycol、PEG)、促進剤(bis-(3-sulfopropyl)-disulfide、SPS)、平滑剤(SDDACC)を取り入れ、反応は以下のようにモデル化する。



CuClPEGは電極表面に吸着し、銅イオンの析出を阻害する抑制剤として働く。Cu(I)thiolateは電極表面で触媒作用を持ち、銅の析出を促進する作用を持つ。溶液内のイオン、添加剤の拡散は粗視化されたランダムウォークにより実現する。また、このような反応は原子レベルのものであるが、TSVに必要な長さスケールはミクロンオーダーである。そこで本研究では、Coarse Grained KMC (CGKMC) というマルチスケール法を用いる。これは、格子点が原子やイオンを表すのではなく、その集団(superparticle)をあらわすことにより大きなスケールを扱うものである。これは、あくまで近似法であるが、ミクロな情報から大きなスケールのシミュレーションを行う有効な方法である。

次にこれまでのモデリングを基礎として、TSV作成の最適条件を探索する。複数の添加剤の共同作用、電流波形の影響に注目して、系統的にシミュレーションを行い、結果を解析して埋め込み条件を検討する。

i) 添加剤の組み合わせ

高アスペクト比の孔を完全に埋め込むためには、孔の上部の成長を抑制して底部の成長を促進する必要がある。(ボトムアップ) これらは、抑制剤、促進剤、平滑剤の共同作用によって達成されると期待される。ここでは、これまでに調べた添加剤の効果の知識を基礎として、ボトムアップを実現するための添加剤の濃度、分子量の組み合わせを解析する。

ii) 逆パルス電流

ダマシメめっきや TSV のような埋め込みには、逆パルスめっきが有効であることが知られている。これは、正電流と負電流を交互にかけする方法であり、濃度勾配を解消して拡散律速になるのを防ぐとともに、負電流の際に突起部が優先的に溶解するため表面が平滑化され、空孔を生じにくくする作用を持つ。本研究でも、逆パルスを取り入れ、正負の電流値とその周期をパラメータとして、埋め込みに対する最適値を調べる。

iii) めっき時間の検討

パラメータの最適値を調べる上で、めっき時間も判定基準に入れる。一般にめっき時間が長いと埋め込み性はよくなるが、半導体工学への応用という立場からは、短時間による埋め込みが要求される。本研究では、めっき時間も十分考慮した解析を行う。

4. 研究成果

I. TSV 作成の動的モンテカルロシミュレーション：2次元格子モデル

I-1. モデリング

(1) シミュレーション領域

本研究のシミュレーションは2次元格子モデルを用いて行う。(図1)

右向きに x 軸, 上向きに y 軸を設定し, 金属基板は x 軸と平行に設定し, ビアが y 軸と平行になるようにする. シミュレーション領域の x 軸方向の幅は 250 格子点とし, 左右に境界条件を課す. シミュレーション領域の y 軸方向の幅はビアのアスペクト比に応じて設定を変えるものとする. ビアの直径を 120 格子点分とし, 設定するアスペクト比によってビアの深さを変更する.

ビアの底の部分の幅を 10 格子点とし, 溶液部分の幅を 900 格子点に固定する.

したがってシミュレーション領域の y 軸方向の幅は 910+120\*(アスペクト比) 格子点となる. また, 溶液上部には補給層を設けてイオン濃度が低下した場合にイオンの補給を行い, 濃度を一定に保つようにする.

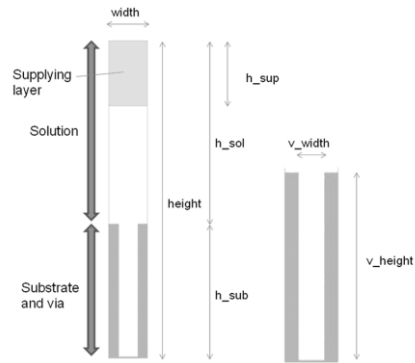


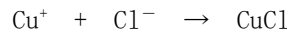
図 1

(2) 電極反応

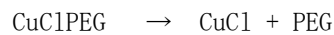
銅イオンは溶液中をランダムウォークにより拡散するとする 電極に到達した銅イオンは金属銅に還元される。

(3) 添加剤のモデル化

添加剤として、塩化物イオン、polyethylene glycol (PEG) 、 bis-(3-sulfopropyl)-disulfide (SPS) 、 sulfonated diallyl dimethyl ammonium chloride copolymer (SDDACC) をモデルに組み込む。塩化物イオンは電極表面で以下の反応を起こすとする。

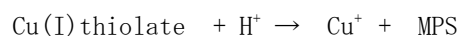
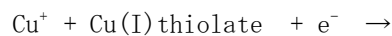
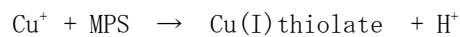


中間生成物である CuCl は電極表面に吸着する。CuCl は分解して金属銅として析出することから、銅の還元を促進する働きを持つ。PEG は抑制剤として作用する。電極表面では、



の反応により、CuClPEG となって表面に吸着する。CuClPEG は銅イオンの還元を阻害する働きを持つとする。すなわち、析出した CuClPEG の周りに作用範囲を設けその内部での銅イオンの還元確率は減少する。

SPS の反応機構についてはいくつかのモデル化があるが、本研究では以下のモデルを採用する。



SPS は 2 つの MPS に分解し、MPS は 1 価の銅イオンと結合して Cu(I)thioleate として表面に吸着するとする。Cu(I)thiolate は触媒として働き、銅イオンの還元を促進する働きを持つ。したがって、促進剤として働くのは、Cu(I)thiolate である。

SDDACC は平滑剤として働く。SDDACC はそれ自体抑制作用を持つ。さらに本研究では、PEG と SDDACC の相互作用を仮定する。PEG、SDDACC それぞれの作用領域では、弱い抑制作用が働く。その領域の交わったところでは、強い抑制作用が働くとする。つまり、SDDACC は PEG の抑制作用を強める働きを持つとする。

#### (4) 電流波形のモデル化

本研究では2つの電圧を加えるパターンを考える。一方は単に電圧のオンオフを繰り返すものであり、以下ではパルスと呼ぶ。

金属イオンの還元反応が起こらない一定数のモンテカルロステップを周期的に取り入れることでパルスをモデル化する。具体的には、還元反応を伴うシミュレーションを  $T_{ON}$  モンテカルロステップ行った後、還元反応を伴わないシミュレーションを  $T_{OFF}$  モンテカルロステップ行う操作を1周期として、これを繰り返す。もう一方は一定時間電圧をかけた後に短い時間逆電圧をかけ、その後に電圧を0にする、という行程を繰り返すものであり、これを逆パルスと呼ぶ。パルスと同様、還元反応を伴うシミュレーションを  $T_{ON}$  モンテカルロステップ行った後、金属結晶の溶解反応を伴うシミュレーションを  $T_{REV}$  モンテカルロステップ行い、さらに還元反応を伴わないシミュレーションを  $T_{OFF}$  モンテカルロステップ行う操作を1周期として、これを繰り返すことで逆パルスをモデル化する。

これらの模式図を図2に示す。

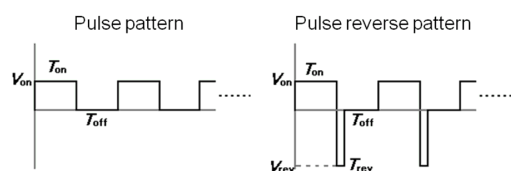


図2

### I-2. シミュレーション結果の例

#### (1) 完全充填

図3にアスペクト比7のTSVの完全充填(空孔のない埋め込み、superfilling)の例を示す。電流波形はパルス電流である。添加剤は4種類すべて用いられている。埋め込みが進むにつれて表面がV字を形成し、埋め込みが完了するまでそのV字が保たれている。これは、実験で完全充填の場合に見られる傾向であり、いかにしてこのV字を実現するかが埋め込みの良好性を決める鍵となっている。

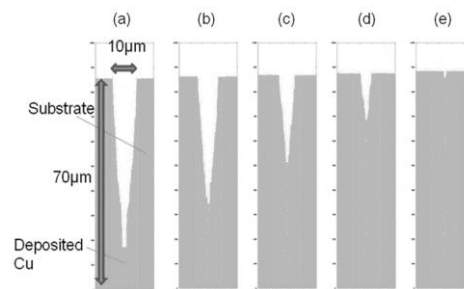


図3

#### (2) 添加剤の分布

図4は埋め込みにおけるビア内での抑制剤と平滑剤の濃度の時間変化である。図で「top」、「middle」、「bottom」は右図に示すビア内での位置を表す。ビア上部は埋め込み初期から抑制剤と平滑剤でおおわれており、成長は強く抑制されている。ビア中部は時間とともに添加剤濃度が増すが、底部は添加剤濃度が低い。このことから、ビアの上半分に強い抑制作用が働くことが良好な埋め込みに重要であることがわかる。

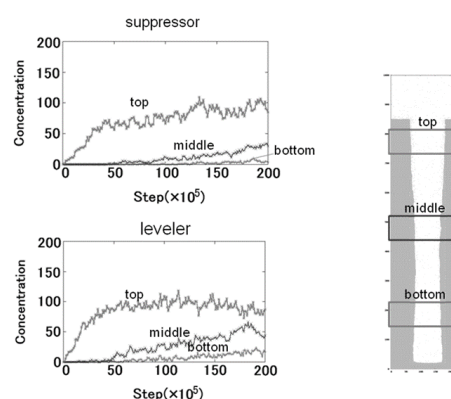


図4

#### (3) 逆パルスの効果

図5にパルスと逆パルスの場合の埋め込みの結果を比較する。パルス以外のパラメータは同じ値を用いている。パルスでは、ビアの底部に空孔が生じているが、逆パルスにすると空孔はなくなり、良好な埋め込みが実現されていることがわかる。これは、逆起電力での溶解時にビアの上部の溶解が下部に比べて優先的に起こり、相対的に底部の成長が速くなったことが原因である。この傾向は実験でも報告されている。

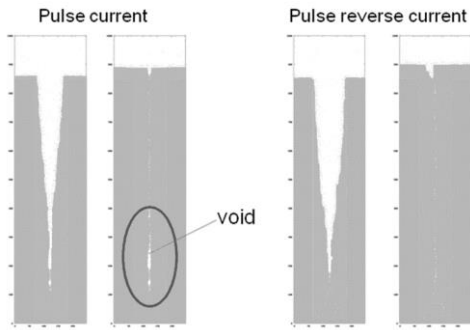


図 5

(4) 埋め込み時間の短縮

埋め込み時間を短縮するために電流波形を埋め込み途中で変更する方法（2段階電流）を試みた。これは、埋め込み初期では逆パルス電流を用いて表面のV字を形成し、その形状が安定となった後半部分でパルス電流に切り替える方法である。添加剤のパラメータを同じ値を用いて逆パルスのみの場合と2段階電流の結果を比較したところ、どちらも良好な埋め込みがみられ、埋め込み時間は2段階電流が10%ほど短縮されることが確認された。

(5) 高アスペクト比のTSVの埋め込み

本研究のモデルを用いて、高アスペクト比のTSVの埋め込みのシミュレーションを行った。試行計算を繰り返してパラメータの最適化を行ったところ、アスペクト比12のTSVまで完全充填が実現できた。図7はの例であり、埋め込み初期にV字が形成され、その形状が最後まで保たれている様子が見られる。アスペクト比13では、空孔のない埋め込みを実現することができなかった。よって、V字を形成する埋め込み機構で完全充填が可能なアスペクト比の上限は、12程度であると予想される。

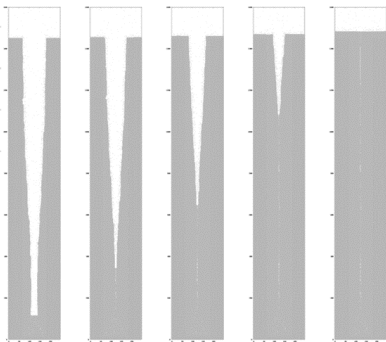


図 6

II. Solid-by-Solid モデルを用いたマルチスケールシミュレーション

システムの全体を図7に示す。溶液部分も基板と同じ格子モデルとし、イオンと添加剤はその格子点上に分布する。これらの粒子を格子点間でランダムウォークさせることにより溶液内での物質移動をシミュレートする。表面付近の速い電気化学反応と沖合での遅い物質移動の時間・長さのスケールの差を取り入れるため、マルチスケール法を用いる。これは、溶液の沖合部分を電極からの距離に応じていくつかのセルに分割し、それぞれのセルに異なる時間と長さのユニットを設定することでスケールの違いを取り入れる方法である。拡散層の部分は5層に分かれ、それぞれに長さや時間のユニットとして、 $l_i$ 、 $t_i$  ( $i$ は層の番号)を導入し、各層が大きな層に対応するようにユニットを設定する。その際、各層での拡散係数同一になるようにする。これにより、溶液層が数十マイクロンの厚さまでシミュレーションすることが可能となる。

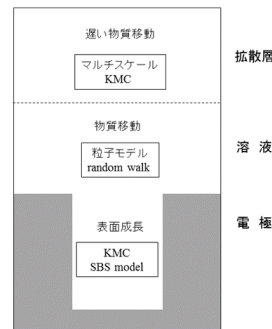


図 7

添加剤として塩化物イオン、PEG、SPSを加え、上記の反応を取り入れる。基板に吸着したCuClPEGの周りに作用範囲を設定し、その範囲内での電析は禁止されるとする。作用範囲はPEGの分子量に対応して決める。同様に、Cu(I)thiolateの周りにもその作用範囲を設定し、その中で促進作用が起こるとする。図8はビアホール充填のシミュレーションの例であり、添加剤を入れた場合と無添加剤の場合を比較したものである。無添加剤の場合は、内部に大きな空孔ができるのに対して、添加剤を入れた場合は空孔の発生が抑制され良好な埋め込みが実現されている。これは主として抑制剤によってビア上部の成長が抑えられたためである。

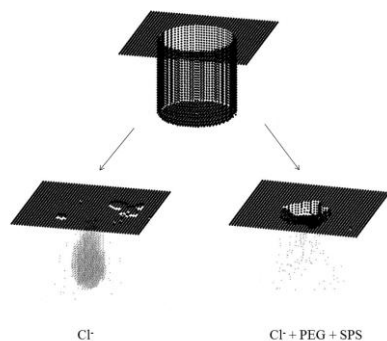


図 8

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa : "Kinetic Monte Carlo Simulation of Three-dimensional Shape Evolution using Solid-by-Solid Model: Application to Via and Trench Filling", *Electrochimica Acta* 100 pp.321-328. (2013)
2. Y. Fukiage, Y. Kaneko, T. Hayashi, K. Kondo, K. Ohara and F. Asa : "Synergistic Effects of Additives on the Filling Process of High-Aspect-Ratio TSV - Kinetic Monte Carlo Simulation", *ECS Transaction - Honolulu, USA - 50(32)* (2013) pp.41-55.
3. Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa : "Multi-Scale Kinetic Monte Carlo Simulation of Electrodeposition and Its Application to Industries", *Advances in Applied Surface Engineering*, (Research Publishing, Singapore) (2011) pp.102-109.
4. Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa : "Kinetic Monte Carlo Approach to the Effects of Additives in Electrodeposition", *ECS Transaction - Montreal, CANADA - 35(27)* (2011) pp.7-12.

[学会発表] (計 8 件)

1. Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa : "Kinetic Monte Carlo Approach to the Effects of Additives in Electrodeposition", The 219th Meeting of the Electrochemical Society

- (Montreal (Canada)) 2011年5月3日.
2. 吹上悠貴、金子豊, 小原勝彦, 浅富士夫 : "めっきによるシリコン貫通電極作成のモンテカルロシミュレーション", 電気化学会秋季大会 (新潟市) 2011年9月9日.
3. Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa : "Kinetic Monte Carlo Simulation System for Electrochemical Fabrication of 3D Micro-Architectures", The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (新潟市) 2011年9月14日.
4. Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa : "Multi-Scale Simulation System for Electrochemical Nucleation and Growth : Application to Device Fabrication", International Symposium on Renewable Energy and Materials Tailoring (京都市) 2011年9月19日.
5. Y. Fukiage, Y. Kaneko, K. Ohara and F. Asa : "Kinetic Monte Carlo Simulation of Filling High Aspect-Ratio Through Silicon Via", The 220th Meeting of the Electrochemical Society (Boston (USA)) 2011年10月11日.
6. Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa : "Multi-Scale Simulation of Synergistic Effects of Additives in Damascene Electroplating", The 221th Meeting of the Electrochemical Society (Seattle (USA)) 2012年5月7日.
7. Y. Fukiage, Y. Kaneko, T. Hayashi, K. Kondo, K. Ohara and F. Asa : "Synergistic Effects of Additives on the Filling Process of High-Aspect-Ratio TSV - Kinetic Monte Carlo Simulation -", The 222th Meeting of the Electrochemical Society (PRIME2012) (Honolulu (USA)) 2012年10月9日.
8. Y. Fukiage, Y. Kaneko, T. Hayashi, K. Kondo, K. Ohara and F. Asa : "Kinetic Monte Carlo Simulation of Filling High Aspect-Ratio Through Silicon Via II", The 224th Meeting of the Electrochemical Society (San Francisco (USA)) 2013年10月29日.

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

金子豊 (KANEKO Yutaka)  
 京都大学・大学院情報学研究科・助教  
 研究者番号 : 00169583