

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 29 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560922

研究課題名(和文) 微小流路による電気銅めっき添加物の吸脱着速度解析とめっき析出形状予測法の確立

研究課題名(英文) Adsorption and desorption behavior of organic additives during Cu electrodeposition using microfluidic devices and morphology estimation

研究代表者

齊藤 丈靖 (SAITO, Takeyasu)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70274503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：微小流路型反応器を用いて、めっき液の切り替え前後での電流密度変化から、有効表面被覆率(EFF)とPEG吸着速度定数(ka)を求めた。Cl⁻濃度の増加に伴い、kaはわずかに上昇したが、定常状態での有効表面被覆率(EFF,SS)は0.5で一定であった。Br⁻/PEG系においてはCl⁻/PEG系に比べて EFF,SSは増加したが、kaは減少した。極短時間での銅めっきで抑制効果の発現にはCl⁻を、比較的長時間での抑制にはBr⁻が有効である。水晶振動マイクロバランス法の結果から、PEG濃度が大きいほどPEG吸着重量は増加した。重量変化から求めた被覆率と、電流密度変化から求めた被覆率は同等であった。

研究成果の概要(英文)：The adsorption and desorption behaviour of poly(ethylene glycol, PEG) during Cu electrodeposition was investigated with a microfluidic device and a flow cell type electrochemical quartz crystal microbalance. First, the current density (i) transition curves were measured by using the microfluidic device for rapid exchange from the base electrolyte to electrolytes with added Br⁻ and different concentrations of PEG to determine the effective surface coverage ratio of the electrodes by PEG. Compared with Cl⁻, the most familiar additive for Cu electrodeposition, Br⁻ produced a higher steady-state effective surface coverage ratio and lower PEG adsorption rate constant (k_a). Finally, the amount of increase in the weight on the electrode by PEG in a Br⁻/PEG system was measured using an EQCM to calculate steady-state effective surface coverage ratio by $\Delta(m)$. The results revealed that the different capability of PEG to suppress i in the presence of Cl⁻ and Br⁻ depends on the $\Delta(m)$.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 反応工学・プロセスシステム

キーワード：銅めっき 添加剤 ポリエチレングリコール 塩化物イオン 臭化物イオン EQCM 吸脱着

1. 研究開始当初の背景

電子機器の小型化、高性能化の実現には微細配線の精緻な形成が重要であり、銅の高い電気伝導性を利用した電気穴埋めめっきが広く用いられている。銅の電気穴埋めめっきでは、抑制剤、レベラー、促進剤といった添加剤を適切に加えることでビアの完全充填を実現している。中でも抑制剤であるポリエチレングリコール(PEG)は電極表面に吸着、電流を遮蔽することでめっきの抑制をすると報告されている。また、ビス(3-スルホプロピル)ジスルフィド(SPS)は表面に吸着している PEG と置換し、PEG の抑制効果を妨げるといわれている。このように添加剤作用の定性的な理解は徐々に進んできたが、定量的な理解は不十分である。

最先端デバイスのコンタクトビア径は数十ナノメートルに近づき、めっき時間が数 10 秒程度となる。そこで、数秒~数十秒間での添加剤挙動の解明が重要である。めっき中の添加剤挙動の解析には回転円板電極がよく使われるが、電極近傍でのめっき液の素早い置換が困難であり、非定常状態での添加剤作用の考察は難しい。また、めっき液からの特定の成分の除去はほぼ不可能である。Willey らは、微小流路装置を用いてめっき液の素早い置換を可能とすることで、銅めっき反応における短い時間軸での電流密度変動を報告している。しかし、添加剤作用の解明には至っていない。

2. 研究の目的

数秒~数十秒間単位での添加剤挙動の解明のため、微小流路型装置を用いてめっき液の素早い置換を可能とすることで、銅めっき反応における短い時間軸での電流密度変動を評価する。添加剤の中で重要な制御因子を明らかにして、微小流路型反応器を用いて有効被覆率や吸着速度定数の定式化を行う。

各種有機分子の吸着に対するハロゲンの影響を明らかにする。また、添加剤の単位重量当たりの電流遮蔽効果を検討するため、フローセル型電気化学水晶振動マイクロバランスを用いた重量変動測定を行い、電流変動と比較検討する。

3. 研究の方法

ガラス基板に Au スパッタを行い、幅 2.5 mm の作用電極、幅 4 mm の参照電極、幅 10 mm の対極を形成した。その上にポリジメチルシロキサン(PDMS)製高さ 0.5 mm、幅 1 mm、長さ 28 mm の微小流路を貼りつけて反応器とした。液流入口には切り替えコネクタがあり、めっき液組成を瞬時に変更できる。装置の概略図を Fig. 1 に示す。この装置を用いて -0.4 V の定電位測定を行い、作用電極での電流密度を測定した。めっき液組成は硫酸銅五水和物 0.6 M、硫酸 1.8 M であり、添加剤には、ポリエチレングリコール(PEG、分子量 20000)、Br⁻ を用いた。

また、反応器容量 300 μl のフローセル型電気化学水晶振動マイクロバランス(EQCM、SEIKO EG&G)を用いて添加剤吸着による重

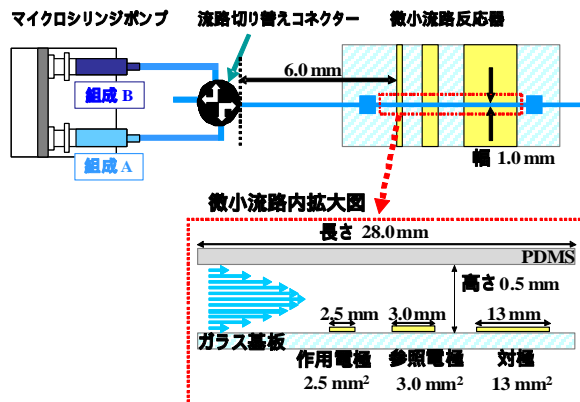


Fig. 1 Schematic image of the microfluidic device.

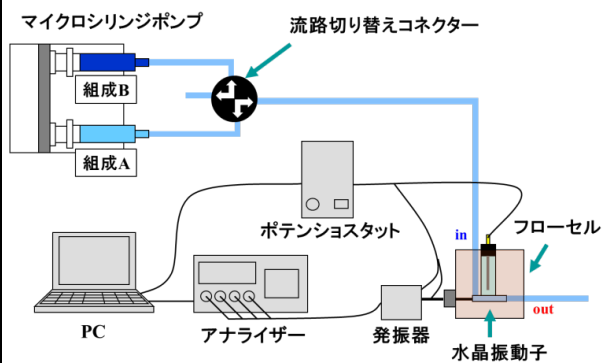


Fig. 2 Schematic image of the EQCM setup.

量増加を測定した。装置の概略図を Fig. 2 に示す。反応器の液流入口には切り替えコネクタがあり、めっき液組成を瞬時に切り替える事ができる。作用電極には水晶振動子(共振周波数:9 MHz、電極材料:Cu、電極面積:0.196 cm²)を、対極には Pt、参照電極には Ag/AgCl を用いた。-0.4 V の定電位で銅めっきを行い、液の切り換え後の重量変動を測定した。めっき液組成は硫酸銅五水和物 0.03 mM、硫酸 0.09 mM であり、添加剤には、ポリエチレングリコール(PEG、分子量 20000)、Br⁻ を用いた。

4. 研究成果

4.1 Br⁻/PEG 系での PEG 吸着挙動

Br⁻ 50 ppm を含む液から Br⁻ 50 ppm + PEG 10 ~ 1000 ppm を含む液に切り替えて電流密度を測定した。流量は 1 ml/min とした。流路内の平均流速 u は 3.33 cm/s で、レイノルズ数は 15 で層流である。ここで、PEG を添加した後の PEG の有効表面被覆率 θ_{EFF} は電流密度を用いて(1)式のように表すことができる。

$$\theta_{EFF} = 1 - \left(\frac{i_{ad}}{i_{no}} \right) \quad (1)$$

i_{ad} 、 i_{no} はそれぞれ PEG 添加後、PEG 添加前の電流密度である。また、非定常状態での θ_{EFF} の変化は定常状態での有効表面被覆率 $\theta_{EFF,SS}$ により(2)式のように表すことができる。

$$\theta_{\text{EFF}} = \theta_{\text{EFF,SS}} [1 - \exp(-k_a t)] \quad (2)$$

t は PEG 吸着開始からの時間である。(1)式と実験結果から求まる θ_{EFF} と、(2)式より推算される θ_{EFF} が一致する PEG 吸着速度定数 k_a を決定した。このような手順で求めた Br^- 存在下での θ_{EFF} の PEG 濃度依存性を Fig. 3 に示す。PEG 濃度増加にともない被覆率 $\theta_{\text{EFF,SS}}$ は増大し、定常状態に至るまでの時間は短くなった。また、Fig.3 で得られた Br^- /PEG 系での被覆率 $\theta_{\text{EFF,SS}}$ と Cl^- /PEG 系で

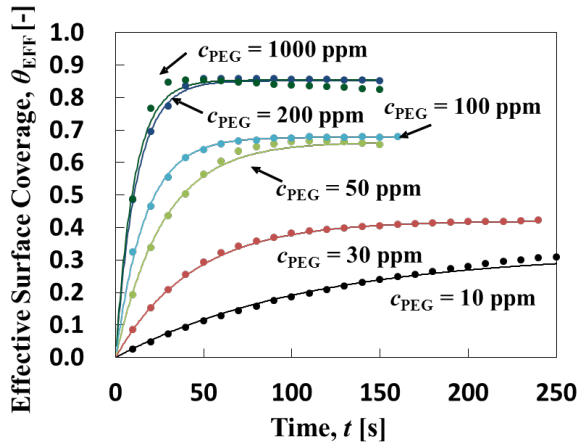


Fig. 3 Time dependency of effective surface coverage with different PEG concentrations in Br^- /PEG system. (PEG 10, 30, 50, 75, 100, 200 ppm)

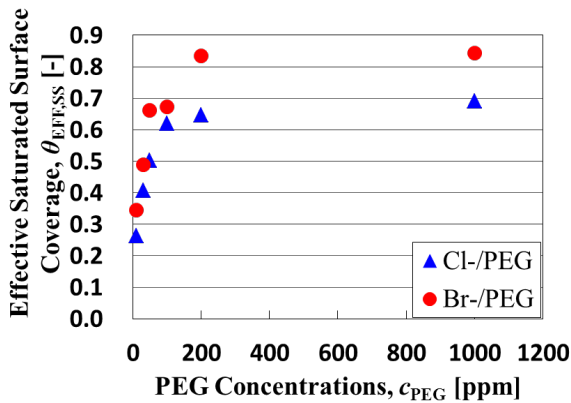


Fig. 4 Relationship between PEG concentration (c_{PEG}) and effective saturated surface coverage ($\theta_{\text{EFF,SS}}$) with Cl^- or Br^-

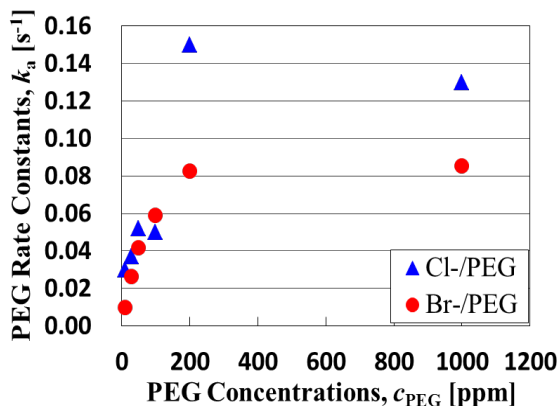


Fig. 5 Relationship between PEG concentration (c_{PEG}) and PEG adsorption rate constants (k_a) with Cl^- or Br^-

の被覆率 $\theta_{\text{EFF,SS}}$ をまとめて示したものが Fig.4 である。飽和状態での被覆率 $\theta_{\text{EFF,SS}}$ はハロゲン種を Cl^- から Br^- に変えることで増加することがわかる。同様に、PEG 吸着速度定数 k_a をまとめたものが Fig.5 である。ハロゲン種を Cl^- から Br^- に変えることで、PEG 吸着速度定数 k_a は小さくなり、飽和するまでの時間が長くなるのが分かる。

4.2 Br^- /PEG 系での PEG 吸着重量測定

Br^- 50 ppm を含む液から Br^- 50 ppm + PEG 10 ~ 1000 ppm を含む液に切り替えて得た EQCM 結果を Fig.6 に示す。液流量は 1 ml/min とした。流路内の平均流速 u は 0.17 cm/s で、レイノルズ数は 3 で層流である。 t は PEG 吸着開始からの時間、縦軸は重量増加である。PEG 濃度が大きいほど吸着量は増加している。さらに、Fig.6 で得られた Br^- /PEG 系での定常状態での重量増加量 Δm_{SS} と既報の Cl^- /PEG 系での重量増加量 Δm_{SS} をまとめたものが Fig.7 である。

Fig.7 より、 Δm_{SS} はハロゲン種を Cl^- から Br^- に変更することで増加することがわかる。

ここで、 n : 重合度(454), L : モノマー長(0.44 nm), W : PEG モノマー径 (0.30 nm) とし、PEG 分子を球形と仮定すると、その直径 d は(3)式のように表すことができる。

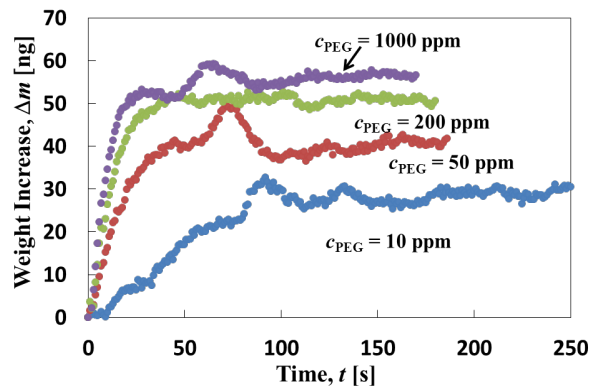


Fig. 6 Time dependency of weight increase in Br^- /PEG system. (PEG 10, 50, 200, 1000 ppm)

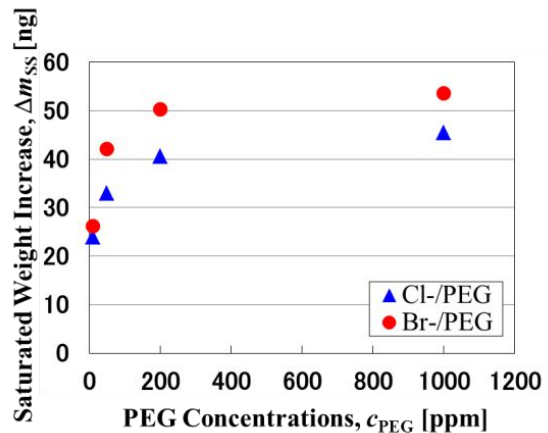


Fig. 7 Comparison of saturated weight increase by Cl^- /PEG or Br^- /PEG system.

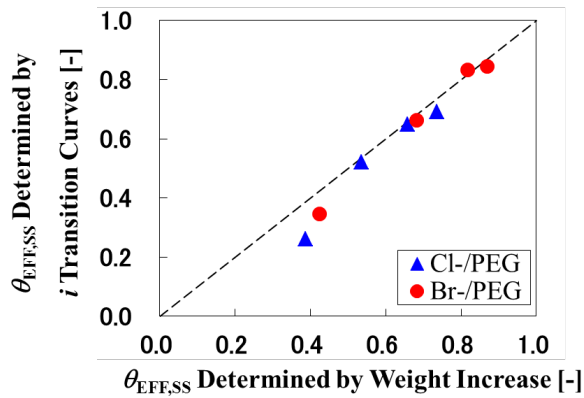


Fig. 8 Comparison of effective saturated surface coverage by weight and current density transition in Br^-/PEG and Cl^-/PEG systems.

$$d = \left(\frac{6nLW^2}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

(3)式にそれぞれの値を代入すると、 $d = 3.25$ nmとなる。PEG分子が電極表面に直径 d で最密かつ一層で吸着していると仮定すると、PEGの最大吸着数は 1.85×10^{12} 個となり、重量にして61.6 ngになる。EQCMで得られた重量変化量と計算で得られた最大吸着重量を用いて、PEGの表面被覆率 θ は(4)式のように表すことができる。

$$\theta = \frac{\text{重量変化量}}{\text{PEGの最大重量}(61.6 \text{ ng})} \quad (4)$$

(4)式をもとに、Fig. 7の実験値からPEG表面被覆率を Cl^-/PEG 系、 Br^-/PEG 系それぞれについて求めた。どちらも重量変化から求めた表面被覆率と、電流密度変化から求めた表面被覆率はFig.8に示すようにほぼ同じ値となったので、 Cl^-/PEG 系、 Br^-/PEG 系共にPEGの電流遮蔽効果は重量にほぼ比例すると考えられる。したがって、 Cl^- と Br^- によるPEGの電流遮蔽効果の違いは、吸着重量の違いに起因すると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

1. Y. Tsujimoto, T. Saito, Y. Miyamoto, N. Okamoto, K. Kondo, Adsorption behavior of poly (ethylene glycol) in the presence of two different kinds of halide ions, Br^- and Cl^- revealed using a microfluidic device and an EQCM, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, **53**, 05GA05, (2014). 10.7567/JJAP.53.05GA05

2. T. Saito, Y. Tsujimoto, Y. Miyamoto, N. Okamoto, K. Kondo, Determination of Current

Density Suppression Ability of Poly(ethylene glycol) during Copper Electrodeposition by an Electrochemical Analysis with a Microfluidic Device and an Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, **52**, 05FB03, (2013). 10.7567/JJAP.52.05FB03

3. T. Saito, Y. Tsujimoto, Y. Miyamoto, N. Okamoto, K. Kondo, Adsorption and Desorption Kinetic Study of Organic Additives during Copper Electrodeposition by Microfluidic Reactor, Proc. of Int. Conf. on Electronics Packaging 2013, 査読無, 639-644 (2013).

4. 齊藤文靖, 宮本豊, 服部直, 岡本尚樹, 近藤和夫, 微小流路型反応器を利用した銅めっき液中に添加剤作用の解析, 信学技報, 査読無, **111**, SDM2011-181 (2012).

5. T. Saito, Y. Miyamoto, S. Hattori, N. Okamoto, K. Kondo, Adsorption Kinetic Study of Poly(ethylene glycol) during Copper Electrodeposition by a Microfluidic Device, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, **51**, 05EA03 (2012). 10.7567/JJAP.51.05EA03

6. Y. Miyamoto, S. Hattori, N. Okamoto, T. Saito, K. Kondo, Adsorption and desorption kinetic study of organic additives during copper electrodeposition by microfluidic reactor, Proc. of Int. Conf. on Electronics Packaging 2011, 査読無, 866-870 (2011).

〔学会発表〕(計12件)

1. T. Saito, Y. Tsujimoto, Y. Miyamoto, N. Okamoto, K. Kondo, Adsorption Behavior of Poly (Ethylene Glycol) in the Presence of Different Kinds of Halide Ions with a Microfluidic Device and an EQCM, Advanced Metallization Conference 2013: 23rd Asian Session, October 9th., 2013, Tokyo, Japan.

2. 辻本悠一, 宮本豊, 齊藤文靖, 岡本尚樹, 近藤和夫, 微小流路型反応器を用いた異種ハロゲンイオン存在下におけるポリエチレングリコール吸着挙動の解析, 第23回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 2013年9月13日, 大阪.

3. T. Saito, Y. Tsujimoto, Y. Miyamoto, N. Okamoto, K. Kondo, Adsorption and Desorption Kinetic Study of Organic Additives during Copper Electrodeposition by Microfluidic Reactor, 13th International Symposium on Electronics Packaging (ICEP2013), April 12th., 2013, Osaka, Japan.

4. 辻本悠一, 宮本 豊, 岡本尚樹, 齊藤丈靖, 近藤和夫, 微小流路型反応器とEQCMを用いた銅めっき中添加剤作用の定量化, 化学工学会第 78 年会, 2013 年 3 月 17 日, 大阪.

5. T. Saito, Y. Tsujimoto, Y. Miyamoto, N. Okamoto, K. Kondo, Determination of Current Density Suppression Ability of Poly(ethylene glycol) during Copper Electrodeposition by an EQCM and a Microfluidic Device, Advanced Metallization Conference 2012: 22nd Asian Session, October 24th., 2012, Tokyo, Japan.

6. 辻本悠一, 宮本豊, 齊藤丈靖, 岡本尚樹, 近藤和夫, 急速液置換による銅めっき用有機系添加剤の吸脱着挙動, 第22回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 2012年9月13日, 大阪.

7. 宮本 豊, 服部 直, 岡本尚樹, 齊藤丈靖, 近藤和夫, 急速液置換による銅めっき用有機系添加剤の吸着作用の定量化, 化学工学会第77年会, 2012年3月15日, 東京.

8. 齊藤丈靖, 宮本 豊, 服部 直, 岡本尚樹, 近藤和夫, 微小流路型反応器を利用した銅めっき液中添加剤作用の解析, 応用物理学会分科会シリコンテクノロジー「配線技術研究集会」, 2012年3月5日, 東京.

9. 宮本 豊, 服部 直, 岡本尚樹, 齊藤丈靖, 近藤和夫, 微小流路反応器を用いる銅めっき用添加剤の吸着挙動の解析, 化学工学会第43回秋季大会, 2011年9月14日, 名古屋.

10. T. Saito, Y. Miyamoto, S. Hattori, N. Okamoto, K. Kondo, Adsorption and Desorption Behavior of Organic Additives During Copper Electrodeposition by Rapid Solution Exchange, Advanced Metallization Conference 2011: 21st Asian Session, September 14th., 2011, Tokyo, Japan.

11. 宮本 豊, 服部 直, 齊藤丈靖, 岡本尚樹, 近藤和夫, 急速液置換による銅めっき用有機系添加剤の吸脱着挙動解析, 第21回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 2011年9月8日, 大阪.

12. Y. Miyamoto, S. Hattori, N. Okamoto, T. Saito, K. Kondo, Adsorption and desorption kinetic study of organic additives during copper electrodeposition by microfluidic reactor, Int. Conf. on Electronics Packaging 2011 (ICEP2011), April 14th., 2011, Nara, Japan.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chemeng.osakafu-u.ac.jp/group6/index.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

齊藤 丈靖 (SAITO, Takeyasu)

大阪府立大学・工学研究科 准教授

研究者番号：70274503