ビア穴埋めに用いるCuめっき添加剤のメカニズム

第2報－溝底の促進効果

近藤 和夫*, 田中 善之助*, 山川 統広*

Mechanism of Copper Electrodeposition Additive for Via Filling 2 - Trench Bottom Acceleration Effect

Kazuo KONDO*, Zennosuke TANAKA* and Norihiro YAMAKAWA*

*岡山大学工学部物質応用化学科（〒700-0082 岡山県岡山市津島中3-1-1）

*Department of Applied Chemistry, Okayama University (3-1-1 Tsushima-Naka, Okayama-shi, Okayama 700-0082)

概要 通常の平板電極および溝底のみに電極を有するパターン電極を用い、めっき添加剤の促進効果について検討した。パターン電極の場合、 $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB}$ に対して、SPSを添加した $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB} + \text{SPS}$ では電流密度が増加する。SPS添加剤濃度の増加とともに電流密度が増加する。溝底電極のアスペクト比を増加させると電流密度が増大する。ダマシンめっき電極でのめっき時間を変化させ断面観察した。溝底部のめっき膜厚はめっき初期では薄い⁴⁾、電解時間の増大に伴い加速的に増大する。電解に伴いSPSはより活性な1量体（促進物質）に分解する。その1量体が溝底部に蓄積されていき、電解に伴い溝底部のめっき成長を促進すると考察した。

Abstract

Copper Damascene via bottom accelerating additives was investigated by patterned cathode of cathode only at trench bottom. The cathodic current on a patterned trench bottom cathode increases with SPS in addition to Cl^- , PEG and JGB. This current also increases with increase of SPS concentration. This accelerating effect of SPS has been found with typical combination of four additives ($\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB} + \text{SPS}$) used for via filling. The cathodic current increases with increase of aspect ratio of patterned cathode. With higher aspect ratio of deeper trench, the trench bottom accelerating substance is considered to accumulated at trench bottom. This substance is related to SPS. From the cross section observation of deposit thickness, this trench bottom accelerating substance is considered to be formed during electrolysis. This accumulates at trench of deeper trench during electrolysis. SPS decomposes into monomer by electrolysis and this may accumulates at trench bottom and increases the trench bottom current.

Key Words: Via Filling, Damascene Plating, Copper, Additives, Acceleration

1. 緒言

マイクロプロセッサの高集積化、電子情報機器の小型携帯化に伴い、半導体素子のみならずその周辺の実装材料にまで著しい技術革新が必要とされている。技術革新の1つは高密度接続材であり、この材料は電気めっき法で微小部分にめっきを形成する技術を必要とする。

電気めっき法による微小めっきの形状制御技術の1つにダマシンめっき法がある¹⁾。ダマシンめっき法とは、基板上に溝（トレンチ）や穴（ビア）パターンを形成し、その上にCuシードレイアを施して電気めっきを行い溝や穴を埋め込むめっき法である。必要に応じて、表面の金属膜を研磨除去する。最近ではULSIの高性能化、多機能化のためIBM社で考案された電気CuめっきとCMP（Chemical Mechanical Polish）技術を組み合わせたダマシンプロセス、デュアルダマシンプロセスがあり、Cu配線の微細化および多層化が可能となった^{2,3)}。このプロセスでは、従来より、

配線幅 $0.18\mu\text{m}$ ×配線高さ $1.0\mu\text{m}$ の高アスペクト比のトレンチ穴埋めが検討されている⁴⁾。またこのダマシンめっき法は高密度化、多層化、配線パターンのファイン化が可能なビルドアップ配線板のビア形成（フィルドビア、スタックビア）に用いられている⁵⁾。しかしながらCu配線用デュアルダマシンプロセスおよびビルドアップ配線板におけるトレンチ、ビア埋め込みでは、トレンチ、ビアのアスペクト比が高いために電気めっき法の場合はトレンチ、ビア中央部にボイドを生じ、その埋め込みが困難であるとされている。

ダマシンめっき法に関する研究を以下にまとめる。横井ら⁶⁾は分極測定からPolyethylene Glycol(PEG)の電気化学的な挙動を調べた。Cu⁺の周りにPEGが巻きついてミセルを形成し、これらが Cl^- 存在下でCuめっき表面に吸着するとした。J.kellyら⁷⁻⁹⁾は石英微小天秤法（QCM法）と電気化学的インピーダンススペクトロスコピーを用いて Cl^- 存在下でPEGがCu電析を抑制することを報告した。また分極

測定からPEGの添加はカソード分極を大きくすることを報告した⁷⁻⁹。Andricacosら¹¹はダマシンめっきにおいて拡散律速の添加剤を加えた場合の電流密度分布の数値解析を行った。近藤ら¹⁰⁻¹²は最近、分極曲線を各電位域に分類しそれに基づき、ビアフィリング機構に関する研究を行った。平板電極の回転数を変化させて分極測定を行い、JGBの働きを調べた。Cl⁻+PEG+JGBでは回転数の増加に伴いカソード分極が大きくなることから、JGBがPEGを拡散律速化する働きがあると報告した。電解放射型電子顕微鏡(FESEM)を用いて、直径約30nmのPEG分子の吸着を観察した。これらの分子はマクロステップに優先的に吸着し、Cu電析のマクロステップ沿面成長を抑制することを報告した。

上述の従来研究はすべて抑制効果についてである。しかしながら、ビア穴埋めには促進効果がより重要である。Deligianiら¹³は従来の抑制効果のみを考えた数値解析モデルでは、めっき時間とその形状変化とが正確に対応しないことを明らかにし、抑制以外の添加剤のメカニズムがあると提案した。S.Mayerら¹⁴は促進剤は硫黄元素を含んだ有機添加剤であり、それがめっき表面に吸着し促進するとした。残念なことにS.Mayerらは促進効果を支持する実験データを何も示していない。

本研究ではビアフィリングに用いる添加剤の促進効果について、溝底部のみにカソードを有するパターン電極を用い分極測定を行った。溝底部での促進効果について、その詳細を実験的に検討した。

2. 実験方法

溝底部のみにカソードを有する溝底部電極とダマシンめっき電極との2種類のパターン電極を用いた。溝底部のみにカソードを有する溝底部電極は、30 μ m幅の線が1mmピッチで10本存在する。レジスト厚さを変え、レジスト厚さと線幅の比(アスペクト比)を3.33, 1.0, 0.33とした。なお、底部面積を増大させ、測定可能な電流密度とするためビア電極ではなく溝電極を用いた。ダマシンめっき電極は、カソード幅30 μ mで、レジスト膜厚30 μ mである。カソードとレジスト全面に金スパッタで導電処理を施した。アスペクト比が1.0以下の電極は、フォトリソグラフィで作製した。アスペクト比が3.33のカソード幅が30 μ mでレジスト膜厚が100 μ mの溝底部電極のみは、エキシマレーザ(KrF, 248nm, Lumomics製Index848)で作製した。加工エネルギー密度を1.33J/cm²で加工ショット数を300回とした。基板には片面が黒処理された厚さ35 μ mの銅箔(ジャパンエナジー)を用いた。フォトリソはTHB-430N(JSR)を使用した。

Table 1に実験に用いためっき浴組成を示す。基本浴は、硫酸銅五水和物(和光純薬)0.6mol/Lと硫酸(和光純薬)1.85mol/Lとにより調製した。この基本浴に添加剤である

Table 1. Bath composition

Basic bath		
CuSO ₄ ·5H ₂ O		0.6mol/L
H ₂ SO ₄		1.85mol/L
Additive		
NaCl		100ppm
PEG	Polyethylene glycol (molecular weight 7500)	400ppm
JGB	Janus GreenB	10ppm
SPS	Bis (3-sulfopropyl) disulfide	1ppm

Cl⁻(NaCl), ポリエチレングリコール(PEG), Janus GreenB (JGB), Bis(3-sulfopropyl) disulfide (SPS)を加えた。

分極測定電極には、平板および溝底部のみにカソードを有する溝底部電極(パターン電極)を用いた。分極測定は+100から-400mV vs. 3.33mol/L KCl-AgClの範囲で電位を一定に保ち、数分後の電流値を読み取った。また静止浴を用い、かくはんは行わなかった。

3. 結果と考察

3.1 添加剤と分極曲線

Fig. 1に添加剤と分極曲線との関係を示す。添加剤なし、Cl⁻+PEG+JGB, Cl⁻+PEG+SPS, Cl⁻+PEG+JGB+SPSを添加剤とした場合について測定した。横軸には電位を、縦軸には電流密度を示した。点線は添加剤なしの場合である。PEGを添加するとすべての分極曲線は右側へシフト、すなわちカソード分極した。この分極曲線の右側へのシフトは添加剤の抑制効果によるものである。特にCl⁻+PEG+JGB, Cl⁻+PEG+JGB+SPSでは大きくカソード分極した。PEGを添加することによりカソード分極し、めっき成長は抑制される。一方、SPSを添加したCl⁻+PEG+SPSの分極曲線はCl⁻+PEG+JGB, Cl⁻+PEG+JGB+SPSに比べカソード分極が小さく電流密度が増加した。J.Kelly⁹の分極曲線に示すように復極効果を示す。これは添加剤の促進効果によるものである。SPSを添加することによりカソード分極は小さくなり、めっき成長は促進される。以上の分極測定結果から、添加剤にはめっき成長の抑制と促進の2つの働きが

Fig.1 Effect of superfilling additives on current-voltage curves with flat plate cathode

ある。

ビアフィリングは、 $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB} + \text{SPS}$ の4種の添加剤すべてを添加すると可能になる。しかしながら、SPSを添加した $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB} + \text{SPS}$ では $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB}$ の分極曲線に対し復極せず、ほぼ同一の挙動を示した。4種の添加剤 $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB} + \text{SPS}$ では、SPSは促進効果を示さない。この結果は、J.Kellyらの平板電極での分極測定結果と一致した。

3.2 添加剤による促進効果

3.2.1 パターン電極による分極曲線

Fig. 1で $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB} + \text{SPS}$ の分極曲線は促進効果を示さなかった。そこで、この促進効果を測定する目的で、溝底部のみに電極を有するパターン電極を用いて分極測定を行った。

Fig. 2には従来の平板電極を用いた分極曲線と溝底部のみに電極を有するパターン電極を用いたそれとを示す。Fig. 2aが平板電極 (Fig. 1の分極曲線と同一)、bは溝底部電極を用いた分極曲線である。aの平板カソードを用いた分極測定では $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB}$ と $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB} + \text{SPS}$ との両者の分極曲線はほぼ同一の挙動を示した。一方、bの溝底部電極を用いた分極測定では、 $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB}$ に対しSPSを加えた $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB} + \text{SPS}$ では電流密度が増加した。パターン電極を用いることにより、溝底部での促進効果を確認した。

また、1次電流密度分布の解析結果よりアスペクト比が1.0以上の溝底電極では、電極の電流密度分布は均一である¹⁵⁾。そのため溝底電極は平板電極と、ほぼ同一の電流密度分布を有する。

3.2.2 SPS添加剤濃度を变化させたパターン電極分極曲線

Fig. 3にパターン電極を用いて、SPS添加剤濃度を变化させた分極曲線を示す。SPS添加剤濃度を1, 5, 10,

Fig.2 Current-voltage curves of flat plate cathode and patterned cathode. a) Flat plate cathode, b) Patterned cathode of cathode only at trench bottom

Fig.3 Current-voltage curves with different SPS concentration with patterned cathode. Additives are $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB} + \text{SPS}$

20ppmと変化させた。SPS添加剤濃度が1, 5, 10, 20ppmと増加するに伴い、電流密度は増加し促進効果が大きくなった。

3.2.3 アスペクト比を变化させたパターン電極分極曲線

溝底部での促進効果とアスペクト比 (溝深さ (レジスト膜厚)/カソード幅) との関係を検討した。Fig. 4にアスペクト比を变化させた分極曲線を示す。SPS添加剤濃度を10, 20ppmと変化させた。カソード幅は $30\mu\text{m}$ に統一し、溝深さを10, 30, $100\mu\text{m}$ とした。アスペクト比は0.33, 1.00, 3.33である。点線はSPS添加剤濃度が10ppm, 実線が20ppmである。アスペクト比が0.33, 1.00, 3.33と増大するにともない溝底部での促進効果が増大した。SPS添加剤濃度が10ppmでも20ppmでもアスペクト比が増加するに伴い促進効果が増大する同一の傾向を示した。

3.2.4 ダマシメっきの断面経時変化

ダマシメっき電極のめっき断面経時変化を検討した。Fig. 5に $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB} + \text{SPS}$ を添加した断面観察結果を示す。下側の白色部分は銅箔、銅箔上の中央が溝、溝の両端の黒色部分が厚さ $30\mu\text{m}$ のレジストである。めっきは白色部分であり、溝部分の銅箔上とレジスト側壁と上部とに存在する。カソード幅および溝深さは $30\mu\text{m}$ である。めっ

Fig.4 Effect of aspect ratio of current-voltage curves with patterned cathode. Additives are $\text{Cl}^- + \text{PEG} + \text{JGB} + \text{SPS}$

Fig.5 Cross sectional view of electrodeposit into trench. Additives are Cl^- +PEG+JGB+SPS. With potentiostatic electrolysis of 300mV vs. 3.33mol/L KCl-AgCl

きの析出量はFig.5aが初期の100C, bが中間段階の200C, cが最終の400Cである。aの100Cでは、溝底部のめっき膜厚が極端に薄い。bの200Cでは、aに比べ溝底部のめっき膜厚が多少増加し、溝底部と外部とがほぼ同じめっき膜厚になった。cの400Cでは溝底部のめっき膜厚が著しく増加し、溝が完全に埋まった。

3.2.5 溝穴埋め促進効果

平板電極では、添加剤と分極曲線との関係 (Fig.1) からPEGを加えるとカソード分極が大きくなり、めっき成長は抑制された。また平板電極では Cl^- +PEG+JGBと Cl^- +PEG+JGBにSPSとを加えた場合とでは、ほぼ同一の分極曲線となった (Fig.1, Fig.2a)。一方、溝底にのみ電極を有するパターン電極では、 Cl^- +PEG+JGBにSPSを加えることにより復極を生じ電流値が増大しSPSの促進効果を観察した (Fig.2b)。さらにSPS濃度の増大に伴い、溝底にのみ電極を有するパターン電極での電流値が増大した。またこのパターン電極のアスペクト比を増大させると、パターン電極の溝底での電流値が増大した (Fig.4)。一方、ダマシんめっき電極での溝底のめっき厚は、電解初期には薄く、電解時間の増大に伴い溝底のめっき膜厚が加速的に増大した (Fig.5)。

SPSは溝底のめっき促進物質である。SPSは2量体であるため電解に伴いより活性の高い1量体に分解すると考えられる¹⁶⁾。その活性な1量体が溝底に蓄積する。アスペクト比が高い溝では活性な1量体は蓄積しやすく、低いと蓄積せず周辺に散逸しやすい。そのためアスペクト比を増大させると溝底での電流値が増大した (Fig.4)。またSPSは電解に伴いより活性な1量体に分解する。そのため1量体の存在しない電解初期には溝底のめっき膜厚は薄く、電解時間の増大に伴いめっき膜厚が加速的に増大した (Fig.5)。

4. 結 言

本研究では、溝底にのみ電極を有するパターン電極を用い分極測定を行い、溝底部での促進効果について実験的に検討した。結言を以下のように要約する。

- 1) 平板電極では Cl^- +PEG+JGBと Cl^- +PEG+JGB+SPSとの両者の分極曲線はほぼ同様の挙動を示す。一方、溝底部にのみ電極を有するパターン電極では Cl^- +PEG+JGBに対して Cl^- +PEG+JGB+SPSでは電流密度が増加し、復極する。またパターン電極では、SPS添加剤濃度の増加とともに復極が大きくなる。
- 2) 溝底にのみ電極を有するパターン電極では、アスペクト比を増加させるとともに溝底電極の電流密度が大きくなる。溝底部には、より活性なSPSの1量体 (促進物質) が分解・蓄積すると考えられる。アスペクト比が0.33と浅いと、この促進物質が溝底部から散逸しやすい。一方、アスペクト比3.33と深いと、この促進物質は溝底部に蓄積され、溝底部電極の復極が大きくなる。
- 3) ダマシんめっき電極でのめっき時間を変化させ断面観察を行った。めっき初期では溝底部のめっき膜厚が薄い。しかしながら、電解時間の増大に伴い溝底のめっき膜厚が加速的に増大する。電解に伴いSPSはより活性な1量体に分解する。その1量体が溝底部に蓄積されていき、電解に伴い溝底部のめっき成長を促進するものと考えられる。

(2001.11.19-受理)

文 献

- 1) P.C.Andricacos, C.Uzoh, J.O.Dukovic, J.Horkans and H.Delianni: "Damascene Copper Electroplating for Chip Interconnections", IBM J.Res.Develop. Vol.42, p.567, 1998
- 2) 高辻博史: "Cu配線の軌跡・奇跡", 日本金属学会会報 までりあ, Vol.38, p.36, 1999
- 3) 逢坂哲彌, 高野奈央, 北原万里子: "次世代電子デバイス開発におけるプレイクスルー", 日本金属学会会報 までりあ, Vol.38, p.260, 1999
- 4) "LSIプロセス革命への挑戦", 日経マイクロデバイス, Vol.159, No.9, p.75-77, 1998
- 5) 塚田 裕: "ビルドアップ配線板入門", 日刊工業新聞社, p.83, 1998

- 6) M.Yokoi, S.Konishi and T.Hayashi : "Adsorption Behavior of Polyoxyethyleneglycole on the Copper Surface in an Acid Copper Sulfate Bath", *Denki Kagaku*, Vol.**52**, No.4, p.218-223, 1984
- 7) J.J.Kelly and A.C.West : "Copper Deposition in the Presence of Polyethylene Glycol I", *J.Electrochem.Soc.*, Vol. **145**, No.10, p.3472-3476, 1998
- 8) J.J.Kelly and A.C.West : "Copper Deposition in the Presence of Polyethylene Glycol II", *J.Electrochem.Soc.*, Vol. **145**, No.10, p.3477-3481, 1998
- 9) J.J.Kelly, C.Tian and A.C.West : "Leveling and Microstructural Effects of Additives for Copper Electrodeposition", *J.Electrochem.Soc.*, Vol.**146**, No.7, p.2540-2545, 1999
- 10) 近藤和夫, 山川統広, 田中善之助, 間野和美 : "ビア充填めっきの形状支配因子", *エレクトロニクス実装学会誌*, Vol.**4**, No.1, p.37-40, 2001
- 11) K.Kondo, N.Yamakawa and K.Hayashi : "Role of Damascene Via Filling Additives-Morphology Evolution", Meeting abstracts of Toronto Meeting, Vol.**2000-I**, No.358, 2000
- 12) 近藤和夫, 林 克彦, 田中善之助, 山川統広 : "ビア穴埋めに用いるCuめっき添加剤のメカニズム", *エレクトロニクス実装学会誌*, Vol.**3**, No.7, p.607, 2000
- 13) H.Deligianni, J.Horkans, K.Kwietniak, J.O.Dukovic, P.C. Andricacos and S.Boettcher : "A Model of Supperfilling in Damascene Electroplating: Comparison of Feature Filling with Model Predictions", Meeting abstracts of Toronto Meeting, Vol.**2000-I**, No.368, 2000
- 14) J.Reid, S.Mayer, E.Broadbent, E.Klawuhn and K.Ashitiani : "Factors Influencing Damascene Feature Fill Using Copper PVD and Electroplating", *Solid State Technology*, p.86-98, 2000
- 15) C.B.Diem, B.Newman and M.E.Orazem : "The Influence of Small Machining Errors on the Primary Current Distribution at a Recessed Electrode", *J.Electrochem.Soc.*, Vol. **135**, p.2524, 1989
- 16) E.B.Farndon, F.C.Walsh and S.A.Campbell : "Effect of Thiourea, Benzotriazole and 4,5-Dithiaoctane-1, 8-Disulphonic Acid on the Kinetics of Copper Deposition from Dilute Acid Sulphate Solution", *J.Appl.Electrochem.* Vol. **25**, p.574-583, 1995