電析 Cu 膜における水素誘起粒成長

吉田 裕輝^{1,*1} 山崎 貴昭^{1,*2} 安達 貴良^{1,*3}
福室 直樹¹ 八重 真治¹ 深井 有²

¹兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻

²東京大学生産技術研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 3 (2015), pp. 78-81
Special Issue on Hydrogen and Materials Characteristic in Solids II
© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Hydrogen-Induced Grain Growth in Electrodeposited Cu Films

Hiroki Yoshida^{1,*1}, Takaaki Yamazaki^{1,*2}, Takayoshi Adachi^{1,*3},
Naoki Fukumuro¹, Shinji Yae¹ and Yuh Fukai²

¹Department of Materials Science and Chemistry, Graduate School of Engineering, University of Hyogo, Himeji 671-2280

²Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo 153-8505

We proposed that the grain growth observed in electrodeposited Cu films at room temperature is caused by hydrogen-induced superabundant vacancy-hydrogen clusters. In this study, the relation between grain growth and hydrogen behavior in the electrodeposited Cu films was investigated using different types of plating baths. The Cu films were electrodeposited from an acid sulfate bath, an acid sulfate bath containing chloride ion, polyethylene glycol, and bis(3-sulfopropyl)disulfide (additive-containing bath), a pyrophosphate bath, and a chloride bath containing citric acid. Thermal desorption spectroscopy revealed that extremely high concentration of hydrogen is contained in the Cu films deposited from the additive-containing bath and the chloride bath. The room-temperature grain growth was observed in these Cu films with passage of time after deposition, concurrently with hydrogen desorption. Such grain growths were not observed in the Cu films with low hydrogen content deposited from the acid sulfate bath and the pyrophosphate bath. The changes in crystal orientation and internal stress during the grain growth of the Cu films differed between the additive-containing bath and the chloride bath. These results suggest that the room-temperature grain growth was induced by the co-deposited hydrogen in films. [doi:10.2320/jinstmet.JC201406]

(Received September 9, 2014; Accepted October 8, 2014; Published March 1, 2015)

Keywords: electrodeposited copper film, room temperature recrystallisation, hydrogen-induced superabundant vacancies

1. 緒 言

LSIの微細配線形成やグラビア印刷用の版胴の製造に用いられるCuめっき浴には、複雑な形状のパターンへのめっきのつきまわり性や膜表面の平滑性を向上させるための様々な添加剤が用いられている¹⁻⁸⁾。しかしながら、これらの添加剤を用いた場合には、電析後に室温で放置するとCuめっき膜の粒成長が進行して電気的性質と機械的性質が変化する「室温再結晶(セルフアニーリング)」と呼ばれる現象が起こることが報告されている⁸⁻¹¹⁾。この現象の原因については、残留応力の緩和過程で粒成長が進行する機構^{9,12)}、および高(111)面配向組織から双晶形成によって粒成長が進行する機構¹³⁾の他に諸説¹⁴⁻¹⁷⁾が報告されている。また、陽電子消滅

法による研究から、添加剤を用いた場合のCuめっき膜中には高濃度の空孔型点欠陥が存在し、これが粒成長の過程で減少することが報告されている¹⁸⁻²⁰⁾。しかし、室温で粒成長を引き起こすほど高濃度の空孔がCuめっき膜中に生成した理由は明らかにされていない。これについて我々は、水素誘起超多量空孔生成²¹⁻²⁶⁾の観点から検討している。電析過程では金属の析出と同時に水素発生が起こるため、多量の水素がめっき膜中に共析する。深井らは昇温脱離スペクトルによる研究から、電析した金属中にも高温・高水素圧処理した金属と同様に水素が多量の空孔-水素クラスターを形成して存在することを明らかにしている²⁷⁾。以前に我々は、添加剤を用いた場合の電析Cu膜中に高濃度の水素が共析し、水素の脱離とともに粒成長が進行することを報告している²⁸⁾。また、水素が多量に共析した電析Pd膜についても、室温で顕著な粒成長が起こると同時にCu基板との界面相互拡散によるCu-Pd合金層が形成されたことを報告している²⁹⁾。これらの拡散現象は、水素誘起超多量空孔によって引き起こされたと解釈することができる^{22,30)}。

本研究では、組成の異なるめっき浴を用いて電析したCu膜中の水素の挙動、結晶配向性および内部応力を調べ、室温

*1 兵庫県立大学大学院生(Graduate Student, University of Hyogo)

*2 兵庫県立大学学生(Undergraduate Student, University of Hyogo)

*3 兵庫県立大学大学院生、現在：凸版印刷㈱(Graduate Student, University of Hyogo, Present address: Toppan Printing. Co. Ltd.)

粒成長との関係について検討した。

2. 実験方法

電析 Cu 膜は、次の 4 種類のめっき浴を用いて作製した。それらは、硫酸銅(Ⅱ) (CuSO_4) $0.26 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と硫酸 (H_2SO_4) $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ からなる硫酸浴と、これに塩化物イオン (Cl^-) $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、ポリエチレングリコール (PEG, 平均分子量 2000) $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、およびビス(3-スルホプロピル)ジスルフィド (SPS) $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ を添加した添加浴、ピロリン酸銅 ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$) $0.33 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とピロリン酸カリウム (K_4PO_7) $0.85 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ からなる pH8.8 (KOH で調整) のピロリン酸浴、および塩化銅(Ⅱ) (CuCl_2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とクエン酸三ナトリウム ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ からなる pH5.4 の塩化物浴である。基板にはステンレス板 (SUS304 または SUS430) を使い、アセトンで脱脂洗浄した後、作用極面積が $2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ になるようにマスキングテープで被覆した。ステンレス板上に電析した Cu 膜は機械的に剥離することが容易であるが、添加浴では密着性が低すぎたためにあらかじめ硫酸銅浴を用いて膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ の Cu 下地層を形成した。対極には白金板 ($3 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) を使い、極間距離を 5 cm として電解セルを構成し、マグネチックスターラーにより回転数 100 rpm で溶液を攪拌した。恒温槽を用いて硫酸浴と添加浴は 298 K 、ピロリン酸浴は 333 K に保ち電流密度 $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で、塩化物浴は 323 K に保ち電流密度 $75 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で定電流電解して膜厚 $10 \mu\text{m}$ の Cu 膜を作製した。Cu 膜の膜厚と電流効率は質量法によって求めた。

基板から剥離した Cu 膜中の水素の熱脱離スペクトル (TDS) を測定して水素の存在状態を調べた。TDS は真空中で昇温速度を $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ として $300 \sim 900 \text{ K}$ の温度範囲で測定し、四重極型質量分析計 (キャノンアネルバ製 M-201QA-TDM) によって脱離ガス中の水素を定量した。X 線回折装置 (XRD, リガク製 RINT-2200) により Cu 膜の結晶配向性と結晶粒径を評価した。透過電子顕微鏡 (TEM, 日本電子製 JEM-2100) により膜面組織を観察した。TEM 観察用試料はジェットポリッシング装置 (日本電子製 JET-N) を用いて 60% リン酸溶液中で電解研磨して作製した。Cu 膜の内部応力はストリップ式電着応力試験機 (Specialty Testing & Development Co.) を用いて Cu 製テストストリップ上に Cu 膜を電析した時のたわみ量から求めた。

3. 結果および考察

硫酸浴における Cu 電析の電流効率はほぼ 100% であり、水素発生はほとんど認められなかった。添加浴における電流効率は若干低下して約 98% になり、水素発生と思われる微小な気泡が観察され、Cu 膜中に多量の水素が共析した²⁷⁾。本研究で新たに用いたピロリン酸浴における電流効率はほぼ 100% であったため、水素発生は起こっていないと考えられる。塩化物浴では約 90% の電流効率を示し、多量の水素の共析が認められた。Fig. 1 に種々のめっき浴から作製した Cu 膜の析出 1 時間後に測定した水素熱脱離スペクトルを示

Fig. 1 Thermal desorption spectra of hydrogen from Cu films. The heating rate was 5 K min^{-1} and $x = \text{H/Cu}$. (a) sulfate bath (dotted line), (b) additive-containing bath (dashed line), (c) pyrophosphate bath (solid line), (d) chloride bath (chain line).

す。Cu 膜中の水素含有率 x は原子比 ($x = \text{H/Cu}$) として求め、縦軸は温度 T で膜中から放出された水素の割合 $-dx/dT$ を示している。500~700 K の温度範囲に硫酸浴についてはなだらかな脱離ピークしか見られず、添加浴については顕著な脱離ピークが見られたことを以前に報告した (Fig. 1 (a), (b))²⁸⁾。添加浴で見られた脱離ピークは、高温・高水素圧処理した Cu の水素熱脱離スペクトルに見られる空孔トラップ水素の脱離ピーク²⁷⁾ とほぼ一致することから、水素は膜中に空孔-水素クラスターを形成して存在すると考えられる。今回用いたピロリン酸浴からの Cu 膜については、脱離ピークがほとんど見られず、水素含有率は $x = 0.2 \times 10^{-4}$ であった (Fig. 1(c))。塩化物浴については、高温側に広がった高い複数の脱離ピークが見られ (Fig. 1(d))、Cu 膜中の水素含有率は $x = 45.6 \times 10^{-4}$ であり、添加浴の $x = 5.4 \times 10^{-4}$ よりも 1 桁大きい値となった。

ピロリン酸浴については、電析してから室温で 7 日間放置しても Cu 膜に粒成長は観察されなかった。一方、塩化物浴については Cu 膜からの水素の脱離と顕著な粒成長が観察された。そこで、塩化物浴と以前に室温粒成長が観察された添加浴について Cu 膜中の水素の挙動と粒成長の過程を比較した。Fig. 2 に Cu 膜中の水素含有率と、XRD の (200) 面と (111) 面の回折線の強度比 (I_{200}/I_{111})、およびそれぞれの回折線の半価幅の室温における経時変化を示す。添加浴からの Cu 膜については、析出してから 3 日後に水素が脱離し始め、7 日後の水素含有率はほぼ 0 になった (Fig. 2(a))²⁸⁾。添加浴からの Cu 膜は (111) 面に高配向しており、時間経過とともに水素含有率の減少傾向とほぼ相関して I_{200}/I_{111} が増加し、(200) 面の回折線の半価幅だけが小さくなった (Fig. 2 (b), (c))。これは、(100) 面に配向した結晶粒が優先的に成長したことを示しており、これまでに数多く報告されている添加浴からの Cu 膜の室温再結晶と同じ粒成長過程であ

る^{9,13)}. 塩化物浴からの Cu 膜中の水素含有率は析出直後から 14 日後の $x = 8.0 \times 10^{-4}$ まで直線的に減少し (Fig. 2 (d)), その後, 21 日後まではほぼ一定であった。塩化物浴からの Cu 膜の結晶配向性はランダムであり, 時間経過とともに

に I_{200}/I_{111} が直線的に減少し, (111)面と(200)面の両方の回折線の半価幅が緩やかに減少した (Fig. 2(e), (f)). これは, (111)面に配向した結晶粒の方が(100)面に配向した結晶粒よりも優先して成長したことを示しており, 添加浴とは

Fig. 2 Time dependence of hydrogen content (●), relative intensity of (200) and (111) diffraction lines (■), full width at half maximum (FWHM) of (111) (○) and (200) (□) diffraction lines of electrodeposited Cu films. (a), (b), (c): additive-containing bath, (d), (e), (f): chloride bath.

Fig. 3 Plan view TEM images of Cu films from chloride bath. (a), (b): as plated, (c), (d): 14 days after deposition.

異なる粒成長過程であることが分かった。

Fig. 3 に塩化物浴からの Cu 膜の析出直後と 14 日後の膜面の TEM 像を示す。析出直後の Cu 膜は 100 nm より小さい結晶粒からなり、14 日後の Cu 膜には 200 nm を超える結晶粒が観察された (Fig. 3(a), (c))。また、両方の Cu 膜の結晶粒内には多数のナノボイドが観察された (Fig. 3(b), (d))。これらのナノボイドは多量に生成した空孔-水素クラスターの凝集体であると考えられ、塩化物浴からの Cu 膜の TDS (Fig. 2(c)) に見られた高温側の脱離ピークはナノボイドの中にトラップされた水素の脱離によるものであると解釈できる。これらの結果は、水素誘起超多量空孔の生成を支持するものである²¹⁾。

次に、電析 Cu 膜の内部応力について調べた。硫酸浴とピロリン酸浴からの Cu 膜の膜厚 10 μm における内部応力は、それぞれ 26 MPa と 3 MPa の引張応力であった。添加浴からの Cu 膜は 14 MPa の圧縮応力を示した。一方、塩化物浴からの Cu 膜は 51 MPa の高い引張応力を示した。薄膜の内部応力は室温粒成長を誘起する一因であると考えられ、Cu 蒸着膜においては圧縮応力の緩和過程で室温粒成長が観察されている³¹⁾。引張応力を示した硫酸浴とピロリン酸浴では Cu 膜の室温粒成長が観察されなかったことと、圧縮応力を示した添加浴では室温粒成長が進行したことは、先述の Cu 蒸着膜の結果³¹⁾、およびこれまでの Cu めっき膜に関する報告^{9,12)}と矛盾していない。一方、高い引張応力を示した塩化物浴からの Cu 膜に室温粒成長が観察されたことについては、内部応力の観点から説明することは困難である。本研究では、基板から Cu 膜を剥離して放置しているため内部応力はほぼ解放された状態であると考えられるが、それでも室温粒成長が観察されている。このことから内部応力が今回の粒成長の要因になっていることは考え難い。

室温粒成長が硫酸浴とピロリン酸浴からの低い水素含有率の Cu 膜では観察されず、添加浴と塩化物浴からの高い水素含有率の Cu 膜で観察されたこと、および塩化物浴からの Cu 膜中に多数のナノボイドが観察されたことから、本研究における Cu 膜の室温粒成長は水素誘起超多量空孔が主因となって誘起されたと考えられる。

めっき膜の特性を制御するために浴組成と電析条件を変更する際には、水素の影響を十分に考慮することが必要である。

4. 結 論

Cu 電析膜の室温粒成長について、塩化物浴とピロリン酸浴を用いて膜中に共析した水素の挙動、結晶配向性、および内部応力の影響を検討した。その結果、ピロリン酸浴については室温粒成長は観察されず、Cu 膜中に水素はほとんど含まれていなかった。顕著な室温粒成長が観察された塩化物浴について結果を以下にまとめる。

(1) Cu 膜中には $x = 45.6 \times 10^{-4}$ の多量の水素が含まれており、時間の経過とともに水素は脱離した。

(2) 析出時の Cu 膜の結晶配向性はランダムであり、粒成長に伴って (111) 面への配向が強まった。

(3) Cu 膜の結晶粒内には多数のナノボイドが存在した。

(4) Cu 膜は高い引張応力を示し、基板から剥離した状態でも室温粒成長が観察された。

これらの結果は、これまでに数多く報告されている添加浴からの電析 Cu 膜の室温粒成長の過程とは大きく異なっており、水素誘起超多量空孔が主因となって室温粒成長が進行したことが示唆される。

本研究の一部は科研費基盤研究 C (26420743) により行われた。

文 献

- 1) P. C. Adricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans and H. Deligianni: IBM J. Res. Dev. **42** (1998) 567-574.
- 2) J. J. Kelly and A. C. West: Electrochem. Solid-State. Lett. **2** (1999) 561-563.
- 3) P. Taephaisitphongse, Y. Cao and A. C. West: J. Electrochem. Soc. **148** (2001) C492-C497.
- 4) T. Osaka, N. Yamachika, M. Yoshino, M. Hasegawa, Y. Negishi and Y. Okinaka: Electrochem. Solid-State. Lett. **12** (2009) D15-D17.
- 5) M. Gu, Q. Li, B.-H. Fu and X.-H. Xian: Trans. IMF. **88** (2010) 144-148.
- 6) L. Yin, Z. H. Liu, Z. P. Yang, Z. L. Wang and S. Shingubara: Trans. IMF. **88** (2010) 149-153.
- 7) Z. X. Wang, S. Wang, Z. Yang and Z. L. Wang: Trans. IMF. **88** (2010) 272-276.
- 8) H. Abe, A. Kondo and T. Watanabe: J. Japan Inst. Metals **68** (2004) 844-850.
- 9) V. A. Vas'ko, I. Tabakovic and S. C. Riemer: Electrochem. Solid-State. Lett. **6** (2003) C100-C102.
- 10) M. Hasegawa, Y. Nonaka, Y. Negishi, Y. Okinaka and T. Osaka: J. Electrochem. Soc. **153** (2006) C117-C120.
- 11) M. Matsuda, S. Yoshihara and M. Dobashi: J. Surface Finish. Soc. Jpn. **59** (2008) 696-700.
- 12) C.-H. LEE and C.-O. Park: Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 4484-4488.
- 13) C. Ling, M. E. Gross and W. L. Brown: J. Appl. Phys. **87** (2000) 2232-2236.
- 14) J. M. E. Harper, C. Cabral, Jr., P. C. Andricacos, L. Gignac, I. C. Noyan, K. P. Rodbell and C. K. Hu: J Appl. Phys. **86** (1999) 2516-2525.
- 15) S. H. Brongersma, E. Richard, I. Vervoort, H. Bender, W. Vandervorst, S. Lagrange, G. Beyer and K. Maex: J. Appl. Phys. **86** (1999) 3642-3645.
- 16) K. Ueno, T. Ritzdorf and S. Grace: J. Appl. Phys. **86** (1999) 4930-4935.
- 17) M. Wada, J. Koike and K. Maruyama: J. Japan Inst. Metals **67** (2003) 169-172.
- 18) I. Shishido, A. Matsuo, H. Toyoyama, M. Mizuno, H. Araki and Y. Shirai: J. Japan Inst. Metals **70** (2006) 118-121.
- 19) A. Uedono, T. Suzuki, T. Nakamura, T. Ohdaira and R. Suzuki: J. Appl. Phys. **98** (2005) 043504.
- 20) K. B. Yin, Y. D. Xia, W. Q. Zhao, A. D. Li, Z. G. Liu, X. P. Hao, L. Wei, C. Y. Chan, K. L. Cheung, M. W. Bayes and K. W. Yee: J. Appl. Phys. **130** (2008) 066103.
- 21) Y. Fukai: Materia Japan **50** (2011) 465-472.
- 22) Y. Fukai: Materia Japan **50** (2011) 521-528.
- 23) Y. Fukai: Materia Japan **51** (2012) 8-15.
- 24) Y. Fukai: J. Alloy. Compd. **356-357** (2003) 263-269.
- 25) Y. Fukai: Phys. Scr. T **103** (2003) 11-14.
- 26) Y. Fukai: *The Metal-Hydrogen System*, Basic Bulk Properties, 2nd ed., Chap. 5, (Springer, Heidelberg 2005).
- 27) Y. Fukai, M. Mizutani, S. Yokota, M. Kanazawa, Y. Miura and T. Watanabe: J. Alloy. Compd. **356-357** (2003) 270-273.
- 28) N. Fukumuro, T. Adachi, S. Yae, H. Matsuda and Y. Fukai: Trans. Inst. Met. Finish. **89** (2011) 198-201.
- 29) N. Fukumuro, M. Yokota, S. Yae, H. Matsuda and Y. Fukai: J. Alloy. Compd. **580 S1** (2013) 55-57.
- 30) N. Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda and Y. Fukai: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **63** (2012) 222-226.
- 31) R. Koch: J. Phys. Condens. Matter **6** (1994) 9519-9550.