PR 電解を用いた銅穴埋めめっき

近藤和夫*, 福田 良*, 齊藤丈靖*, 岡本尚樹*, 伊藤 潔**

*大阪府立大学 大学院工学研究科(〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1)

**パナソニックエレクトロニックデバイス(株) 生産技術センター(〒571-8506 大阪府門真市大字門真 1006 番地)

Electrodeposition of Filled Via Using Periodical Reverse Current

Kazuo KONDO*, Ryo FUKUDA*, Takeyasu SAITO*, Naoki OKAMOTO* and Kiyoshi ITO**

*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University(1-1, Gakuencho, Naka-ku, Sakai-shi, Osaka 599-8531)

**Production Engineering Center, Panasonic Electronic Devices Co. Ltd.(1006 Kadoma, Oaza, Kadoma-shi, Osaka 571-8506)

We focused on a via of 150 μ m in depth and 90 μ m in opening diameter, which is used for the three dimensional stacking of sheet devices in cellular phones.

The optimized additive compositions are SPS : 3, SPRA : 20, Cl⁻ : 70, and LEVA : 5(mg/dm³). Adopting the periodical reverse pulse(PR pulse) of -6(mA/cm²), the via was completely filled with 540min. Then we used two-steps current for the lower side and upper side of the via. For the lower side, PR pulses of -10(mA/cm²) of 270 min was applied and for the upper side, a direct current(DC) of -10(mA/cm²) of 60min was applied. Total time of 330min was required. Furthermore, by applying oxygen purge, the via was filled completely with PR pulses of -15(mA/cm²) for 168min and DC of -10(mA/cm²) for 60min. The total time of 228min was required.

The off time of the PR pulse was set as 0min. The via was filled completely with PR pulse of -15(mA/cm²) of 84min(PR pulse off time=0min) and DC of -10(mA/cm²) of 60min. The via was perfectly filled with total time for 144min. Then we measured the potential for two cases : PR pulse off time=200ms and of PR pulse off time=0ms. Almost same acceleration potentials of via bottom both for PR pulse off time=200ms and for PR pulse off time=0ms. Almost same inhibition potential of via outside both for PR pulse of off time=200ms and for that of off time=0ms.

Keywords : Electrodeposition, Copper, Damascene, Periodical Reverse

1. 緒 言

三次元実装は高密度実装かつ高速伝送を実現するための半導体の実装方式である。高アスペクト比の貫通電極が接続距離を短くし、信号遅延を減少させる^{1)~3)}。半導体の多層グローバル配線が銅であることと対応して貫通電極材料も銅である場合が多い。

近藤らはすでに、10 μ m 角×70 μ m 深さの貫通電極に対して、PR パルス電解、酸素バブリングと二段階めっきを用いることによって、60 分で銅めっきを完全充填している^{4),5)}。また近藤らは、ビアの底部の電位を測定するためにスルーマスク電極を用い、ビアの外部の電位を測定するために平板電極を使っている。それにより、ビアの底部と外部での促進・抑制効果に違いを測定できると報告している⁶⁾。

本論文では、携帯電話などに使われるシートデバイスの内部に使われる深さ 150 μ m、開口径 90 μ m のビアに対して穴埋めめっきを行った。また実際の工程を考え、めっき時間の短縮を試みた。電流波形と添加剤による促進効果や抑制効果について電位測定を用いて解析した。

2. 実験方法

開口径 90 [μ m]×深さ 150 [μ m] のビア穴を形成した水素に対して Ti をバリア層として 5 nm、銅をシード層として 10 nm スパッタした基板を用いた。ビア穴はサンドブラストによって形成した。

表 1 に示すように基本浴は、硫酸銅五水和物(和光純薬(株)) 200 [g/dm³] と硫酸(和光純薬(株))100 [g/dm³] により調製した。添加剤には Cl⁻, SPRA, LEVA, SPS(Bis(3-sulfo-propyl)disulfide)を用いた。SPRA, LEVA は EEJA

Table 1 Bath composition.

Basic bath composition	
CuSO ₄ · 5 H ₂ O	200 g/dm ³
H ₂ SO ₄	100 g/dm ³
Additives	
Cl ⁻	70 mg/dm ³
LEVA	1.67, 5, 15 mg/dm ³
SPRA	6.67, 20, 60 mg/dm ³
SPS	0.33, 1, 3 mg/dm ³

(Electroplating Engineers of Japan)より提供していただいた。まず添加剤の最適化を行った。その浴組成濃度範囲を表1に示す。抑制剤としてSPRAは6,67,20,60 [mg/dm³]、平滑剤としてLEVAは1.67, 5, 15 [mg/dm³]である。またその他の添加剤としてCl⁻は70 [mg/dm³]、促進剤としてSPSは0.33, 1, 3 [mg/dm³]とした。

めっきに用いた電流波形は、直流(DC)、パルス(Pul)、PRパルス(PR)を用いた。パルスめっきは、T_{on}(印加時間)、T_{off}(休止時間)を繰り返してめっきを行う。T_{on}とT_{off}の周期(パルス周期)は、T_{on}:T_{off}=200:200 [ms]とした。PRパルスめっきではT_{on}、T_{rev}(逆電解時間)、T_{off}の3つの波形を繰り返すことでめっきを行った。PRパルスめっきでは、I_{on}(印加電流)=-20 [mA/cm²]、I_{rev}(逆電解電流)はI_{rev}/I_{on}=2.0とした。このときのT_{on}とT_{rev}とT_{off}の周期は、T_{on}:T_{rev}:T_{off}=200:10:200(100または0) [ms]とした。また基板は回転円板電極に貼り付け、回転数を500 [rpm]とした。めっき液量、基板面積等は文献⁹⁾に準じた。

研磨を用い貫通電極の断面を観察した。基板を光硬化性樹脂(丸本ストルアス[®])に封止し、その後耐水ペーパー(マルトー[®])および粒径1 [μm]のアルミナ(BAIKOWSKI)で研磨機DAP-V(丸本ストルアス[®])により断面を研磨した。研磨後、光学顕微鏡により断面観察を行った。

電位測定にはビア外部電極(平板電極)と底部電極(スルーマスク電極)を用いた。平板電極には、白金電極表面に-10 [mA/cm²]で1 [min]の薄付け銅めっきを施したものを用いた。スルーマスク電極は、銅箔にスピコートにより膜厚150 [μm]の液体レジスト(SU-8 化薬マイクロケム[®])を塗布し、フォトリソグラフによりスルーマスク電極のパターンを形成した。定電流を流すことによりT_{on}における定常状態の電位を平板電極、スルーマスク電極に対して測定した。

電位測定にはHZ-3000(北斗電工[®])を使用した。カソードには白金電極を用いた。白金電極面積は0.2 [cm²]とした。参照電極にはHg/Hg₂Cl₂ Sat. KCl電極(HC 205 C, 東亜電波工業[®])を用いた。参照電極は電極中の塩化物イオンがめっき液中に混入しないよう、0.5 [mol/dm³] K₂SO₄を用い塩橋とした。本測定装置を用いて電位を測定した。電位測定には平板電極とスルーマスク電極を用いた。平板電極は500 [rpm]で回転させて電位測定することによりビア外部の状態を表すものと考えた。スルーマスク電極は、0 [rpm]で電位測定することによりビア内部の状態を表すものと考えた。定電流を流すことによりI_{on}の定常状態における電位を平板電極、スルーマスク電極それぞれに対して測定した。また電位測定前には窒素、酸素をそれぞれ0.5 dm³/min.で30分間流した。

3. 結果と考察

開口径90 μm、深さ150 μmのビア穴に対してPRパルス電流波形で、電流密度-6 mA/cm²で穴埋めめっきを行った。その結果、ボイドを生じずに穴埋めめっきをするには720分を必要とした。この場合、穴埋めめっきによるプロセスが穴あけ、シード形成プロセスと比べて律速過程となる。したがって、めっき時間の短縮は重要な研究課題である。そこで180分以内に時間短縮をすることを研究目的とした。

3. 1 添加剤濃度の最適化

添加剤濃度を変化させるとボイドの大きさが変化する^{4),5)}。そのため添加剤濃度の最適化は必要である。最適な添加剤濃度はビアの大きさや形状によって変化する。今回使用するビアに対しての添加剤濃度の最適化を行った。

表1に示すように添加剤濃度範囲を変化させた。SPS, SPRA, LEVAの順で濃度を1/3と3倍に変化させた。Cl⁻に関しては濃度を変化させなかった。

Fig. 1 Cross section of via hole and time-potential graph with various SPS concentrations.
a) PR-6 mA/cm² 540 min. (SPS 0.33 mg/dm³ SPRA 20 mg/dm³ Cl⁻ 70 mg/dm³ LEVA 5 mg/dm³)
b) PR-6 mA/cm² 540 min. (SPS 1 mg/dm³ SPRA 20 mg/dm³ Cl⁻ 70 mg/dm³ LEVA 5 mg/dm³)
c) PR-6 mA/cm² 540 min. (SPS 3 mg/dm³ SPRA 20 mg/dm³ Cl⁻ 70 mg/dm³ LEVA 5 mg/dm³)

3. 1. 1 SPS 濃度の最適化

SPS 濃度を変化させた時の断面観察を図 1 上部に示す。めっき条件は a) PR-6 mA/cm², 540 min. SPS : 0.33, SPRA : 20, Cl⁻ : 70, LEVA : 5 [mg/dm³] とした。SPS 濃度のみを変化させ, b) では SPS : 1 [mg/dm³], c) では SPS : 3 [mg/dm³] とした。

断面観察結果より, 図 1 a) と b) ではビアの上部まで穴埋めめっきがされていない。c) ではボイドを生じずにビアの上部まで穴埋めめっきがされている。つまり c) の条件が最も穴埋め性が良い。

スルーマスク電極と平板電極とで SPS 濃度を変化させて電位測定を行った結果を図 1 に示す。■のプロットがビア底部(スルーマスク電極), ◆のプロットがビア外部(平板電極)の電位測定結果である。a), b), c) すべてにおいて, ビア底部で貴で, ビア外部において卑となる。つまり, ビア底部でめっきの促進効果を示し, ビア外部でめっきの抑制効果を示している。またビア底部とビア外部を比べると, c) の電位差が最も大きくなっている。これにより, 電位測定でも c) の電位差が最も大きく最も穴埋め性が良い。断面観察した穴埋め性と電位測定の結果より(図 1), SPS 濃度は 3 [mg/dm³] が最適である。

3. 1. 2 SPRA 濃度の最適化

SPS 濃度を 3 [mg/dm³] に固定して SPRA 濃度を変化させた時の結果を図 2 に示す。めっき条件は a) PR-6 mA/cm² 540 min. SPS : 3, SPRA : 6.67, Cl⁻ : 70, LEVA : 5 [mg/dm³] である。SPRA 濃度のみを変化させ b) が SPRA : 20 [mg/dm³], c) が SPRA : 60 [mg/dm³] とした。

図 2 上部の断面観察結果では, a) ではビアの中央にボイドが存在している。b) ではボイドを生じずにビアの上部まで穴埋めめっきがされている。c) ではビアの上部までめっきがされていない。即ち, b) の条件が最も穴埋め性が良い。

SPRA 濃度を変化させたスルーマスク電極と平板電極で電位測定を行った結果を図 2 に示す。■のプロットがビア底部(スルーマスク電極), ◆のプロットがビア外部(平板電極)の電位測定結果である。a), b) において, ビア底部で貴, ビア外部で卑となる。つまり, ビア底部でめっきの促進効果を示し, ビア外部でめっきの抑制効果を示している。また c) ではビア底部で卑, ビア外部において貴となる。ビア底部とビア外部の電位差を比べると, b) で最も電位差が大きくなっている。断面観察した穴埋め性と電位測定の結果より, SPRA 濃度は 20 [mg/dm³] が最適である。

3. 1. 3 LEVA 濃度の最適化

次に, SPRA 濃度を 20 [mg/dm³] に固定して LEVA 濃度を変化させた時の穴埋め結果を図 3 に示す。めっき条件は a) が PR-6 mA/cm² 540 min. SPS : 3, SPRA : 20, Cl⁻ : 70, LEVA : 1.67 [mg/dm³] である。LEVA 濃度のみを変化させ b) では LEVA : 5 [mg/dm³], c) では LEVA : 15 [mg/dm³] とした。

断面観察結果では, 図 3 a), c) ではビアの上部までめっきがされていない。b) ではボイドを生じずにビアの上部まで穴埋めめっきがされている。このことから, b) の条件が最も穴埋め性が良い。

LEVA 濃度を変化させてビア底部(スルーマスク電極)とビア外部(平板電極)で電位測定を行った結果を図 3 に示す。b) において, ビア底部で貴, ビア外部において卑となる。つまり, ビア底部でめっきの促進効果を示し, ビア外部でめっきの抑制効果を示している。また a), c) ではビア底部で卑, ビア外部において貴となる。電位測定からも b) が最も穴埋め性が良い。断面観察した穴埋め性と電位測定の結果より, LEVA の濃度は 5 [mg/dm³] が最適である。

3. 2 二段階めっき

次にめっき時間の短縮を考えて, 二段階めっきを行った。

Fig. 2 Cross section of via hole and time-potential graph with various SPRA concentrations.
a) PR-6 mA/cm² 540 min. (SPS 3 mg/dm³ SPRA 6.67 mg/dm³ Cl⁻ 70 mg/dm³ LEVA 5 mg/dm³)
b) PR-6 mA/cm² 540 min. (SPS 3 mg/dm³ SPRA 20 mg/dm³ Cl⁻ 70 mg/dm³ LEVA 5 mg/dm³)
c) PR-6 mA/cm² 540 min. (SPS 3 mg/dm³ SPRA 60 mg/dm³ Cl⁻ 70 mg/dm³ LEVA 5 mg/dm³)

ビア上部とビア下部に分けてめっき条件を二段階に変化させることである。ビア下部は、穴埋めめっき時にボイドが生じやすく、ビアの上部はボイドが生じにくい。そこで、第一段階のビアの下部にはパルス電解(Pul)とPRパルス電解(PR)を用いた。第二段階のビアの上部には穴埋め性は悪いがめっき時間の早い直流(DC)を用いた。

二段階めっきを用いて穴埋めめっきをした結果を図4に示す。それぞれのめっき条件はa)はPR-15 mA/cm² 168 minとDC-10 mA/cm² 60 min, b)はPul-15 mA/cm² 160 minとDC-10 mA/cm² 60 min, c)はPR-10 mA/cm² 270 minとDC-10 mA/cm² 60 min, d)はPR-12 mA/cm² 225 minとDC-10 mA/cm² 60 minとなっている。a)の一段階目のPRの電流密度が-15 mA/cm² では、ビアの下部にボイド

を生じた。b)の一段階目のPulの電流密度が-15 mA/cm² では、ビアが上部まで埋め込まれていない。またc)の一段階目のPRの電流密度が-10 mA/cm² では、ビアの上部まで穴埋めがなされており完全充填している。そして、d)の一段階目のPRの電流密度が-12 mA/cm² では、ビアの下部はボイドを生じずに穴埋めしているがビアの上部まで穴埋めしていない。したがって、二段階めっきを用いることにより、一段階目のPRの電流密度が-10 mA/cm² で270分、二段階目のDCの電流密度が-10 mA/cm² で60分、総時間330分の二段階めっきでビアの完全充填を達成した。

3. 3 酸素バブリング

酸素バブリングの促進効果および機構に関しては既に前報⁴⁾で報告済みである。酸素バブリングを行いながら本報告のビアの穴埋めめっきを行った。その断面観察結果を図5に示す。a)はPR-12 mA/cm² 225 min → DC-10 mA/cm² 60 min, b)はPR-15 mA/cm² 168 min → DC-10 mA/cm² 60 min, c)はPR-20 mA/cm² 126 min → DC-10 mA/cm² 60 minである。a), b)ではボイドを生じずにビアが完全充填している。c)の条件では完全充填しているビア(c-1)とボイドを生じているビア(c-2)が同一基板内に混在している。そして、その比は1 : 1程度であった。

つまり、酸素バブリングを行うことによって、PR-15 mA/cm² 168 min → DC-10 mA/cm² 60 min, 総時間228分でビアを完全充填し、また酸素バブリングを行ったときには、酸素バブリングを行っていないときと比べると外部膜厚が薄くなる(図5, a, b, c)。

3. 4 PR 波形における T_{off} の影響

次に時間短縮を考え、PRパルス波形のT_{off}(200 ms)を100 msと0 msとに減少させた。その波形を図6に示す。a)がT_{off}を100 msに、b)がT_{off}を0 msにしたものである。これらの電流波形を用いて行った穴埋めおよび電位測定の結果

Fig. 4 Cross section of via hole with two steps deposition.
a) PR-15 mA/cm² 168 min.→DC-10 mA/cm² 60 min.
b) PR-15 mA/cm² 160 min.→DC-10 mA/cm² 60 min.
c) PR-10 mA/cm² 270 min.→DC-10 mA/cm² 60 min.
d) PR-12 mA/cm² 225 min.→DC-10 mA/cm² 60 min.

Fig. 3 Cross section surface of via hole and time-potential graph with various LEVA concentrations.
a) PR-6 mA/cm² 540 min. (SPS 3 mg/dm³ SPRA 20 mg/dm³ Cl⁻ 70 mg/dm³ LEVA 1.67 mg/dm³)
b) PR-6 mA/cm² 540 min. (SPS 3 mg/dm³ SPRA 20 mg/dm³ Cl⁻ 70 mg/dm³ LEVA 5 mg/dm³)
c) PR-6 mA/cm² 540 min. (SPS 3 mg/dm³ SPRA 20 mg/dm³ Cl⁻ 70 mg/dm³ LEVA 15 mg/dm³)

果を以下に述べる。

T_{off} を変化させた時の断面観察結果を図 7 上部に示す。
a) が PR (T_{off} 100 ms) – 15 mA/cm² 126 min → DC – 10

mA/cm² 60 min, b) が PR (T_{off} 0 ms) – 15 mA/cm² 84 min → DC – 10 mA/cm² 60 min の断面である。a) の T_{off} を 100 ms としたときには、ボイドを生じている。また b) では、144 分の穴埋めめっきを行ったが、ボイドを生じずに完全充填することが可能であった。

次にスルーマスク電極と平板電極を用いて電位測定を行った。同時に DC, Pul, PR での電位測定を行った。その結果を、図 7 に示す。DC ではビア外部で促進効果を示し、ビア底部で抑制効果を示す。Pul では促進効果、抑制効果はほぼ同一である。PR (T_{off} = 200 ms), PR (T_{off} = 0 ms) ではビア底部で促進効果を、ビア外部で抑制効果を示す。DC, Pul, PR 電解の順でビア底部の促進効果と外部の抑制効果が大きい。PR パルス電解ではビア外部で抑制効果が最も強く、ビア底部で促進効果が最も大きい。またこの傾向は穴埋めめっき断面観察を行った結果とも一致している。PR (T_{off} = 0 ms) ではビア底部において PR (T_{off} = 200 ms) と同程度の促進効果が得られており、ビア外部でも同程度の抑制効果が得られている。また PR (T_{off} = 200 ms) と PR (T_{off} = 0 ms) の時間当たりの電気量を比べると、PR (T_{off} = 0 ms) の方が PR (T_{off} = 200 ms) の約 2 倍になっている。すなわち、時間短縮が可能である。

Fig. 5 Cross section of via hole with O₂ bubbling.
a) PR – 12 mA/cm² 225 min. → DC – 10 mA/cm² 60 min.
b) PR – 15 mA/cm² 168 min. → DC – 10 mA/cm² 60 min.
c) PR – 20 mA/cm² 126 min. → DC – 10 mA/cm² 60 min.

Fig. 6 Schematic illustration of PR pulse current wave forms with different off time.
a) T_{off} = 100 ms b) T_{off} = 0 ms

Fig. 7 Cross section of via hole with various off times and time-potential graph of various current wave forms.
a) PR (T_{off} 100 ms) – 15 mA/cm² 126 min. → DC – 10 mA/cm² 60 min.
b) PR (T_{off} 0 ms) – 15 mA/cm² 84 min. → DC – 10 mA/cm² 60 min.

4. 結 言

三次元実装は高密度実装かつ高速伝送を実現するための半導体の実装方法である。本研究では、携帯電話などに使われるシートデバイスの貫通電極として深さ $150\text{ }\mu\text{m}$ 、開口径 $90\text{ }\mu\text{m}$ の穴埋めめっきを行った。完全充填にかかる穴埋めめっき時間を短縮することを目的とした。

(1) 添加剤濃度の最適化を行った。その結果、深さ $150\text{ }\mu\text{m}$ 、開口径 $90\text{ }\mu\text{m}$ のビアの最適な添加剤濃度は SPS : 3, SPRA : 20, Cl^- : 70, LEVA : 5 [mg/dm^3] である。最適化した添加剤条件を用いて PR 波形電流密度 $-6\text{ mA}/\text{cm}^2$ で 540 分でポイドを生じずにビアを完全充填した。

(2) 次にビアの下部と上部において電流波形を変化させた。一段階目のビアの下部には PR パルス電極を用いた。二段階目のビアの上部では高速化を考えて直流を用いた。その結果、一段階目の PR パルスの電流密度が $-10\text{ mA}/\text{cm}^2$ で 270 分、二段階目の DC の電流密度が $-10\text{ mA}/\text{cm}^2$ で 60 分、総時間 330 分でビアを完全充填した。

(3) 酸素バブリングを用いることにより、PR $-15\text{ mA}/\text{cm}^2$ 168 min $\rightarrow$ DC $-10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 60 min、総時間 228 分でビアを完全充填した。

(4) PR パルス波形の T_{off} (休止時間) に注目して、時間短縮を考えて T_{off} をゼロとした。PR の T_{off} をゼロとして、 $-15\text{ mA}/\text{cm}^2$ のめっき電流を 84 分間印加し、続いて直流電流を $-10\text{ mA}/\text{cm}^2$ を 60 min 印加することにより、総時間 144 分でビアを完全充填した。

(5) 直流、パルス電流、PR パルス電流で $T_{\text{off}}=200\text{ ms}$ 、PR パルス電流で $T_{\text{off}}=0\text{ ms}$ について、電位測定を行った。直流、パルス電流、PR パルス電流の順でビア底部では促進

効果が高く、ビア外部では、直流、パルス電流、PR パルス電流の順で抑制効果が高いということが分かった。またパルス電流 ($T_{\text{off}}=0\text{ ms}$) ではビア底部において PR パルス電流 ($T_{\text{off}}=200\text{ ms}$) と同程度の促進効果が得られており、ビア外部でも PR パルス電流 ($T_{\text{off}}=200\text{ ms}$) と同程度の抑制効果が得られた。時間短縮に PR パルス電流 ($T_{\text{off}}=0\text{ ms}$) は有効であることが分かった。

(Received May 16, 2008 : Accepted July 7, 2008)

文 献

- 1) M. Koyanagi, T. Nakamura, K. W. Lee, Y. Igarashi, T. Mizukusa, Y. Yamada, T. Morooka and H. Kuriono ; *Advanced Metallization Conference 2001 (AMC2001)*, A. J. McKerrow, Y. Shacham-Diamondo, S. Zaima and T. Ohba, Editors, Conference Proceedings ULSI XVIII, p. 20, (The Materials Research Society, 2001).
- 2) M. Tomisaka, H. Yonemura, M. Hoshino and K. Takahashi ; *Solid State Devices and Materials*, p. 40 (The Japan Society of Applied Physics, 2001).
- 3) K. Takahashi ; *The 2nd Annual Meeting on Electronic SI Technologies*, p. 43, Tokyo (2001) (in Japanese).
- 4) K. Kondo, T. Yonezawa, D. Mikami, T. Okubo, Y. Taguchi, K. Takahashi and D. P. Barkey ; *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, (11), H 173 (2005).
- 5) J.-J. Sun, K. Kondo, T. Okamura, S. J. Oh, M. Tomisaka, H. Yonemura, M. Hoshino and K. Takahashi ; *Journal of the Electrochemical Society*, **150**, (6), G 355 (2003).
- 6) K. Kondo, T. Nakamura, D. Mikami and T. Okubo ; *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, **58**, 244 (2007) (in Japanese).
- 7) K. Kondo, N. Yamakawa, Z. Tanaka and K. Hayashi ; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **559**, 137 (2003).