ジアリルアミン添加剤を用いた銅穴埋めめっき

阿南善裕^a, 竹内 実^{a,b}, 岡本尚樹^a, 齊藤丈靖^a, 文屋 勝^b, 近藤和夫^{a,*}

^a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)

^bニットボーメディカル(株)生産技術センター(〒102-0073 東京都千代田区九段北3-2-11)

Copper Filling using Diallylamine Additives

Yoshihiro ANAMI^a, Minoru TAKEUCHI^{a,b}, Naoki OKAMOTO^a, Takeyasu SAITOU^a,
Masaru BUNYA^b and Kazuo KONDO^{a,*}

^aDepartment of Chemical Engineering, Osaka Prefecture University(1-1, Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai-shi, Osaka 599-8531)

^bNittobo Medical Co., Ltd.(3-2-11, Kudankita, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0073)

Keywords : Copper, Filling, Additive

1. 緒 言

近年、電子情報機器の小型化、高性能化が進み、半導体素子および周辺の実装部品では著しい技術革新が進んでいる。中でも電気めっきによる微細配線技術の進展は著しい¹⁾。

電気めっきによる穴埋めを達成するには、抑制剤、促進剤、レベラーなどの添加剤をそれぞれ配合することが必要である。近年、多くのレベラーについて、銅めっきにおける穴埋め特性が検討されている^{2),3)}。その中でも、ジアリルアミン系添加剤はレベラーとしての効果を期待され、低濃度(1 ppm)の一種類のジアリルアミン添加剤のみで、抑制効果の高い良好な穴埋めを達成している⁴⁾。このときの実験条件は、径50 μm 、深さ40 μm のビアに対して、電流密度10 mA/cm^2 、めっき時間は90 minである。また、ハル-セル試験により電流密度が約30 ~ 50 mA/cm^2 の範囲で、やや光沢が観察された。

そこで本研究では、ジアリルアミン添加剤、促進剤、抑制剤と複数の添加剤をめっき浴に添加することで、一種類のジアリルアミン添加剤を添加した場合と比較して、電流密度を上げることめっき時間の短縮、さらにはめっき膜表面における光沢領域の拡大を目的とした。

また、抑制剤にはPOE β -naphthol (polyoxyethylated β -naphthol)がPEG (poly (ethylene glycol))以上の抑制効果を示すことが報告されている⁵⁾。そこで、抑制剤としてPOE β -naphtholを使用し、またジアリルアミン添加剤、 Cl^- 、SPS (bis (3-sulfopropyl) disulfide)と併用した浴を用いて穴埋め性および光沢性を評価した。

2. 実験方法

基本浴組成は硫酸銅五水和物200 [g/L]と硫酸25 [g/L]である。添加剤は Cl^- 、SPS、POE β -naphthol、さらにジアリル

ルアミンと対イオンの異なる塩に、スルホニル基を共重合させた高分子(ジアリルアミン添加剤(図1))を用いた。 Cl^- を70 ppm、SPSを2 ppm、POE β -naphtholを50 ppm、ジアリルアミン添加剤は1 ppmをそれぞれ基本浴に添加し、めっきを行った。また、めっき後の断面観察から穴埋め性を評価した。さらに電気化学測定、QCM (Quartz Crystal Microbalance)測定によりめっき成長メカニズムについて検討した。

また、電流密度分布による光沢性を評価するために、ハル-セル試験器を用いて評価した。ハル-セル試験器は台形の水槽であり、陽極と陰極の距離を変化させることによって広範囲の電流密度によるめっきの析出状態を調べるものであり、光沢性や均一性の検討を行った。電流密度0 ~ 50 mA/cm^2 における析出状態を抑制剤にPEGを用いた浴と、POE β -naphtholとで比較した。この際の実験条件としては、電流は1 A、めっき時間は40 min、作用電極、対電極には銅板、まためっき液量は267 mLとした。

3. 実験結果

ジアリルアミン添加剤の級数による断面形状の影響を検討した(図1)。基本浴に Cl^- 、SPS、POE β -naphtholを加えた混合浴を用いた。さらにジアリルアミン添加剤として、(a)ジアリルジメチルアンモニウムクロリド・二酸化硫黄共重合体 [P (DADMAC- SO_2)] (Mw 4000)、(b)ジアリルメチルアミン塩酸塩・二酸化硫黄共重合体 [P (DAMA· HCl-SO_2)] (Mw 4000)、(c)ジアリルアミン塩酸塩・二酸化硫黄共重合体 [P (DAA· HCl-SO_2)] (Mw 5000)、(d)ジアリルジメチルアンモニウムブロリド・二酸化硫黄共重合体 [P (DADMAB- SO_2)] (Mw 5000)、(e)ジアリルメチルアミン臭化水素酸塩・二酸化硫黄共重合体 [P (DAMA· HBr-SO_2)] (Mw 5100)を1 ppmずつ添加した。電流密度は5 mA/cm^2 である。

対イオンが塩化物イオンの場合、すなわちP (DADMAC- SO_2)、P (DAMA· HCl-SO_2)、P (DAA· HCl-SO_2)がレベラー

* E-mail : kkondo@chemeng.osakafu-u.ac.jp

の場合のいずれもトレンチ中央部に凹形状のくぼみがあり完全充填は達成できてはいない(a), (b), (c)。しかしながら, P (DAMA・HCl-SO₂), P (DAA・HCl-SO₂)においては, トレンチ外部よりもトレンチ底部の方がめっき膜厚が大きい(b), (c)。そのため, これらのレベラーはトレンチ底部を促進する作用があることがわかる。一方, 対イオンが臭化物イオンの場合, P (DADMAB-SO₂)ではトレンチ中央部に凹形状のくぼみがあり完全充填できていない(d)。しかしながら, P (DAMA・HBr-SO₂)ではトレンチ中央部のくぼみがなく完全充填を達成することができた。またトレンチ外部膜厚も約 5 μ m と薄くすることができ, 基板表面やビアの角への析出

が抑制されているのが確認できた(e)。

めっき時間を短縮するために, 電流密度を大きくし, 断面形状を観察した(図2)。ジアリルアミン添加剤には, 最もフィリング性の良い P (DAMA・HBr-SO₂)を使用した。電流密度 5 mA/cm² では, 40 min で完全充填が達成できたので, 10, 20, 25, 30 40 mA/cm² の5条件についてめっきを行った。電流密度 5 mA/cm², 10 mA/cm², 20 mA/cm², 25 mA/cm², 30 mA/cm² のめっき時間はそれぞれ, 完全充填が達成できる 40, 30, 20, 17, 15 min とした。電流密度が 40 mA/cm² では, 中央部に凹形状のくぼみが発生した。最大 30 mA/cm² まで完全充填が可能であり, 最短 15 min で完全充填を達成した。トレン

Fig. 1 Cross sections of trenches and the structure of different diallyl amine additives

Fig. 2 Cross sections of trenches with different current density
(a) 5 mA/cm², (b) 10 mA/cm², (c) 20 mA/cm²,
(d) 25 mA/cm², (e) 30 mA/cm², (f) 40 mA/cm²

Fig. 3 Result of surface appearance by Hull Cell measurements
(a) POEβ-naphtol, (b) PEG

チ外部において、めっき膜厚が薄いことから電流密度を上げても、抑制作用を確認することができた。

ジアリルアミン添加剤の電気化学特性を調べるために、定電流電解を行った。回転速度は1000 rpm, 10 rpmとした。ジアリルアミン添加剤には、P (DAA·HCl-SO₂), P (DAMA·HCl-SO₂), P (DADMAB-SO₂), P (DAMA·HBr-SO₂), P (DADMAB-SO₂)を用いた。その結果P (DAMA·HBr-SO₂)が最も電位差が大きくなった。回転速度1000 rpmはトレンチ外部, 10 rpmはトレンチ底部を近似しているとする。10 rpmで電位が高く, 1000 rpmでは電位が低く, かつ10 rpmと1000 rpmとでの電位差が大きいと, 底部をより促進し, また外部を抑制する。さらに断面形状においてもP (DAMA·HBr-SO₂)は, トレンチ底部を促進, トレンチ外部を抑制している。以上より, 定電流電解での電位差が大きいためめっき後の断面形状は, 完全充填する。

次に対イオンの違いによる陰極表面への吸着挙動を検討するためQCM測定を行った。得られた周波数変化 Δf とSauerbreyの式⁶⁾から吸着物質の質量変化量 Δm を求めた。ここでは感度を上げるため, 実際のめっき時の添加剤濃度の100倍である100 ppmを浴に加えている。いずれのレベラーも吸着することがわかり, これより, P (DAMA·HBr-SO₂)の質量増加が最も大きいことがわかった。

さらに, めっき後の光沢性を評価するために, ハル-セル試験を用いて実験を行った(図3)。抑制剤にPOEβ-naphtolを用いた浴については, 電流密度が15 ~ 50 mA/cm²の範囲でめっき膜表面において, 顕著に鏡面光沢が観察できた。しかしながら, PEGを用いた浴については, どの電流密度域においても鏡面光沢は確認できなかった。

4. 結 言

1. 級数変化と断面形状の関係より, P (DAMA·HBr-SO₂)が最もフィリング性がよく, トレンチ外部を抑制し, 底部を促進する働きがある。
2. 電流密度が最大30 mA/cm²まで完全充填が可能なことを確認した。めっき時間については, 電流密度が30 mA/cm²において最短15 minで完全充填を達成した。
3. QCM測定により, いずれのレベラーも吸着することがわかり, P (DAMA·HBr-SO₂)の質量増加が最も大きくなった。
4. Cl⁻ (70 ppm), SPS (2 ppm), POEβ-naphtol (50 ppm), P (DAMA·HBr-SO₂) (1 ppm)を基本浴に添加し, 電流密度を最大30 mA/cm²まで上げることでめっき時間の大幅な短縮, さらにハル-セル試験による光沢領域が拡大した。

(Received August 29, 2011 ; Accepted October 11, 2011)

文 献

- 1) 近藤和夫 ; 初歩から学ぶ微小めっき技術(工業調査会, 2004)。
- 2) W.-P. Dow, C.-C. Li, Y.-C. Su, S.-P. Shen, C.-C. Huang, C. Lee, B. Hsu, S. Hsu ; *Electrochim. Acta*, **54**, 5894 (2009)。
- 3) M.J. Willey, J. Reid, A.C. West ; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, 38 (2007)。
- 4) N. Okamoto, H. Kuri, T. Saito, K. Kondo, M. Bunya, M. Takeuchi ; *Electrochem. Solid-State Lett.*, Submitted
- 5) J. Mendez, R. Akolkar, U. Laudau ; *J. Electrochem. Soc.*, **156**, 474 (2009)。
- 6) G. Sauerbrey ; Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, 155, 2, p.206 (*Zeitschrift für Physik*, 1959)。