めっき浴管理の新しい方向性： マルチタスク電気化学プローブを使用した電気めっき浴 “健全性”の高速自動診断法

著：アレキサンダー・ジョワスキー^a，ハンナ・ウィキエル^a，カズミエール・ウィキエル^a

訳：上 川 和 成^b

^a テクニック(アメリカ合衆国, RI 02910, クランストン, モルター通り 47)

^b テクニックジャパン(株)(〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島 5-2-5)

New Directions in Plating Bath Control: Fast Automated Diagnosis of Electroplating Bath “Health” Using Multi-task Electrochemical Probe

Aleksander JAWORSKI^a, Hanna WIKIEL^a and Kazimierz WIKIEL^a(auth.)
Kazushige UEKAWA^b(trans.)

^a Technic, Inc.(47, Molter Street, Cranston, RI 02910, USA)

^b Technic Japan, Inc.(5-2-5, Nishinakajima, Yodogawa-ku, Osaka-shi, Osaka 532-0011)

Keywords : Copper Damascene, Monitoring, Voltamogram, RTA

1. はじめに

ULSI 集積回路製造などの分野において、先進的な銅めっきプロセスが広く使われており、その用途は複雑な多層プリント回路基板(PCB)から、ダマシンおよびスルーシリコンビア(TSV)¹⁾プロセスなどによる半導体への銅めっき²⁾まで、多岐にわたっている。このようなプロセスでめっき浴の性能を確保するためには、意図的に添加した浴成分の濃度をモニターするだけでは十分とはいえない。量産において不良品の発生を低減するには、浴の制御に支障をきたす攪乱要因をオンラインで高速診断するシステムが重要となる。

銅めっき浴は通常、サプレッサー(ポリエチレングリコール(PEG)^{3),4)}などの高分子量のポリグリコール)、塩化物イオン、アクセラレータ(ビス(3-スルホプロピル)ジスルフィド(SPS)^{5)~7)}などの硫黄含有化合物)およびレベラー(アミンあるいはアミド)⁸⁾を含有している。添加剤は、サブミクロン(ダマシン)からミクロン(TSV)レベルのボトムアップフィリングにおいて非常に重要な役割を果たす。サプレッサーは、酸性銅めっき浴^{3),4)}において、塩化物イオン存在下で銅カソード上に吸着し、銅の析出を抑制する。アクセラレータは、サプレッサーと塩化物の複合的錯体を置換することにより、銅の還元を促進する。これらは、参考文献^{5)~7)}に示されるように、多くの実験と理論的研究(モデリング)の主題となっている。また、レベラーの役割は、パターン上⁸⁾の過剰な銅の析出を抑えることによるめっき皮膜の平坦度の向上にある。

著者らは、前報⁹⁾で、めっき浴の全添加剤成分を電気化学的に計測するシステムである RTA (Real Time Analyzer) の高

度な診断能を紹介し、さらに、RTA の特徴として不良状態の早期検知能力を示した。本稿では、電気化学的データの解析に適用可能なソフトモデリングの診断能力について、さらに研究を進めた。

ULSI 回路製造のプロセス仕様を満足するには、添加成分の濃度を精密にコントロールし、かつすべての攪乱要因を早期に検知する能力を備える必要がある。この両方の情報を有することで電気めっき浴の真の状況を把握することができる。現在、めっき浴の性能を完全に評価するには、めっき皮膜そのものを確認する以外に方法がない。めっきにはその性能に影響する可能性がある多様な攪乱要因が存在する。これらの攪乱要因には、浴成分の濃度が大幅に作業管理範囲を超える場合(過剰補給など)や突然の希釈により通常の濃度以下に低下する(バルブの動作不良など)場合が含まれる。添加剤成分によっては、不適正な新浴の建浴や浴添加剤成分の消費により、その効果が大幅に低減する。さらに、分解生成物の蓄積も攪乱要因となり得る。

本稿は、計測したサンプル浴の状態が、プロセス制御の観点から正常なめっきが可能な範囲に属するか、あるいは塩化物イオン濃度の低下や汚染物質すなわち 2 次的に生成したサプレッサーの存在によりアウトライヤーに属するか、を判断できる分析モデルの開発とそのトレーニングに焦点を置いている。さらにアウトライヤーを分類することにより、めっき浴の攪乱要因の診断手段として活用できる。高速診断は、トラブルシューティングの自動化に寄与し、その結果、生産時間と材料の損失の最小化に役立つ。

2. ケモメトリックス(計量化学)

ケモメトリックスでは、化学データを処理、解釈、および予測するために数学的あるいは統計学的手法を使用する。この強力な分析手法は、化学者に新しい視点を開き、多くの複雑な化学的課題^{10)~12)}に対し有用な解決策を提供してきた。本システムでは、ケモメトリックスの広汎な研究対象の中から、主成分分析(PCA)、マハラノビス距離(MD: Mahalanobis Distance)、SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy)などの有力な手法を応用している。

2. 1 主成分分析(PCA: Principal Component Analysis)

多くの近代的な分析機器と同様、RTAは数千の直流および交流ボルタンメトリーの変数を利用して、所定のめっき浴試料を特徴付ける。この手法は、過剰なデータを生成するので、未処理データが増大すると多くのデータを無駄にし、結果として有用な情報の収集を阻害する。このため、データの圧縮と抽出が問題となる。一般的にプロセスの計測では、大量の重複情報が存在するため、重要な情報を損なわずに維持しつつ、かつ各変数を個別に示すよりも分かりやすく表示する必要がある。また、重要な情報は、しばしば個別の変数に存在するのではなく、変数がそれぞれの関係において、いかに変化するかにある。

PCA^{10),11)}は、第一義的にはデータの圧縮と情報の抽出を行うためのツールであり、データ中の主要なトレンド(変化の主要な原因)を示す変数や因子の組み合わせを検知する。数学的には、PCAは当該プロセスの変数の共分散行列がスコアとローディングに分解する際の、固有ベクトルに依存する。ローディングは、変数(ボルタモグラム上のデータ)がお互いにどのように関係しているかを示す情報を有するのに対し、スコアは、サンプルがそれぞれお互いどのように関係しているかを示す。

2. 2 マハラノビス距離(MD: Mahalanobis Distance)¹³⁾

マハラノビス距離は、標準偏差のユニットで算出された群平均とサンプルとの統計学的な距離である。PCA(スコア & Q-Residuals = 残差)によって抽出されたボルタモグラムのトレーニングセットは、ボルタモグラム間のわずかな相違の存在を意味する楕円状のクラスター(図1)を示す傾向がある。未知のサンプルが、トレーニングセットとの近似性を有するか、あるいはアウトライヤーと判断するかを決定するためには、サンプルから得られたデータをトレーニングセットの固有ベクトル空間に投影して、当該サンプルのトレーニングセットからの距離を計算する必要がある。

2. 3 SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy)^{12),14)}

SIMCAの目的はサンプルのクラス分けにあり、PCAを基に未知のサンプルが初期設定されたクラスに分類されるか否かを判別する。主成分は、各クラスのデータから得られたサンプルのトレーニングセットから抽出される。これらの主成分は、未知のサンプルを適合させるモデルの形成に使用される。

本プロセスは以下のような作業を行う。例えば、リンゴ、梨およびプラムの既知のクラスのいずれかに分類される目的

物の計測値が1セットあり、これらを使用して3品を分類するモデルを作成する。できあがったモデルを使い、未知のサンプルをリンゴ、梨、プラムあるいはその他の物に分類する。

パターン認識には2つの段階がある。①既知のクラスのサンプルを使い、トレーニングあるいはモデルを構築する、②未知のサンプルをクラス分けする。トレーニングは、多様なクラスを識別する何らかの手段を見いだすことが目的である。すなわち手元の与えられた計測結果でリンゴ、梨とプラムの相違をいかに表現するかにある。まず、正しい計測手段を選択する。例えば、色はリンゴ、梨、プラムを区別するのに不十分だが、形は遙かに有効である。

SIMCAは、他のパターン認識手法とは異なり、未知のサンプルがどの程度既知のクラスのモデルと近似性があるかを示す手段を有している。De Maesschalckら¹⁵⁾は、当初のSIMCA¹³⁾における距離計測の改良手段としてマハラノビス距離(MD)を導入した。MDを使用する目的は、調査対象物の主成分残差それぞれと等しい重み付けをすることにある。この方法により、クラスメンバーであるか、アウトライヤーであるかを、主成分残差で区別することができる。

3. 実験装置と薬品

コンピュータ制御された電気化学的分析システムであるリアルタイムアナライザー(米国Cranston, テクニク社)を使用し、位相弁別型交流ボルタンメトリーを実施した。計測は、小型の液流通過型の電気化学セル(マルチタスク電気化学プローブ, MTEP)を $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に温度コントロールされためっき浴に浸漬し、セル内部にめっき浴を通過させて実行した。このセルの内側にあるコンパートメントの容量は約20 mlで、ソフトで制御されたダイアグラムポンプ(KNF Neuberger社, スイス)を用いて分析対象液をプローブ内に循環させた。

電気化学セルは、古典的な三電極型であり、白金線(直径1.0 mm, 長さ10 mm)で作製した作用電極、作用電極を取り

図1 マハラノビス距離、トレーニングセットのクラスターの分布

攪乱状態のないトレーニングセットにおけるPC3とPC4のPCAスコアとQ-残差のグラフ表示(赤点: クラスA)

PCAの分解: 4主成分; 変動範囲 50-3250

囲むように円柱状に配置された白金箔製の対極，および分析直前に白金線上に *in situ* で銅を電析させた参照電極から構成される。

全ての無機薬品は試薬グレードのものを使用し，銅めっき浴は市販品 (Enthone-OMI, West Haven, CT) を使用した。この液は Cu (II) イオン，硫酸，塩化物イオン，サプレッサー，アクセラレータおよびレベラーの 6 成分で構成されており，それぞれの設定濃度は 0.280 M, 1.75 M, 1.41 mM, 8.0 ml/l, 5.0 ml/l, および 1.5 ml/l である。なお，汚染物質として，設定外のサプレッサーとして作用する有機添加剤 (応力緩和剤 Technicflex Cu225, Technic, Cranston, RI) を使用した。

マスターキャリブレーションレーニングセット (Class A) は，6 成分について 5 レベルのリニアな直交配列 (25 液) のマトリックスを組み，表 1 に示した濃度の範囲で等間隔に設定した。クラス B と C の基本トレーニングセットは，主な浴成分について 2 レベルの部分要因で構成し，各攪乱要因 9 レベルと組み合わせ，各液とも少なくとも 3 回の分析を実施した。

4. 結果と考察

波形のデザイン (ボルトンメトリー実験のパラメータの選択) は，めっき浴の定性分析の予備段階となる。得られるボルタモグラムに対しては，攪乱要因に敏感であることと同時に安定性と再現性も同時に求められるため，これらのパラ

メータは慎重に選択する必要がある。パラメータを変化させ，経験的に最適化することにより，特定の攪乱要因に反応して特異な特徴的変形をともなった波形を得ることができる。意図的にめっき浴に加えられた攪乱要因が定性的に特異なボルタモグラムの変形を起こす場合，このような変形を認識し，定量化することが可能である。このような攪乱要因に対し数値を割り当てることができる。このようにして，この手法を攪乱要因の検知と診断に利用できる。

図 2 は，15 液からなるトレーニングセットの直流ボルタモグラムを示している。電流値 (還元電流とストリッピングピーク) について，若干の変動が見られるが，それ以外は非常に近似した反応が見られており，攪乱要因の影響を受ける明確な特徴は見られない。

直流ボルタモグラムの少ない情報量に対し，交流ボルタモグラムは，クラス B と C (図 3 と図 4) の攪乱要因が存在する場合，極めて複雑で特徴的な変形を示す。特に塩化物の不足 (図 3) は，50–3250 ポイントの全域にわたり，ボルタモグラムが変形している。この範囲は，直流電位 E_{Begin} と E_{End} に対応し，いずれも 2000 mV vs. $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ である。作用電極の電位は， $E_{\text{Vertex}} = -595 \text{ mV vs. } E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ までスイープし， E_{Vertex} に到達後，方向を逆転させて $E_{\text{End}} = 2000 \text{ mV}$ までスイープさせる。直流電位のスイープ速度は 2000 mVs^{-1} である。線形にスイープさせた直流電位上に 50 mv/2500 Hz の正弦波を印加する。図 3 と図 4 に示された交流ボルタモグラムは，フーリ

表 1 トレーニングセットの成分

成分 T	正常液 Class A	塩化物欠乏液 Class B	汚染物質発生液 Class C
硫酸銅	0.22 ~ 0.34 M	0.22; 0.28; 0.34 M	0.22; 0.28; 0.34 M
硫酸	1.36 ~ 2.14 M	1.36; 1.75; 2.14 M	1.36; 1.75; 2.14 M
塩化物イオン	0.85 ~ 1.97 μM	0 ~ 423 μM	0.85; 1.41; 1.97 μM
サプレッサー	6.0 ~ 10.0 ml/l	6.0; 8.0; 10.0 ml/l	6.0; 8.0; 10.0 ml/l
アクセラレータ	3.8 ~ 6.2 ml/l	3.8; 5.0; 6.2 ml/l	3.8; 5.0; 6.2 ml/l
レベラー	1.10 ~ 1.90 ml/l	1.10; 1.50; 1.90 ml/l	1.10; 1.50; 1.90 ml/l
コンタミ	—	—	0.125 ~ 16.0 ml/l

図 2 典型的な直流サイクリックボルタモグラム

電位を 2000 mV から 595 mV にスイープし，2000 mV に戻している (vs. Cu^{2+}/Cu)。スイープ速度：2000 mV/s。

図 3 トレーニングセット (index 1-5) とクラス B (index 6-12) の第一高調波交流電流のボルタモグラム
周波数 = 2500 Hz, 振幅 = 50 mV, 位相角 = 90 度。電位スイープパラメータは図 2 の直流スキャンと同じ; E_{vertex} はポイント 1450 番に位置する。

エ変換によって抽出された第一高調波電流の Y 成分に対応している。

汚染物質によって攪乱要因が発生した場合(図 4), その影響は塩化物の不足(図 3)ほど明確ではない。しかし, 全ての交流ボルタモグラムは, 汚染物質の量が増えるに従い, 強くはないが明確かつ特徴的にその影響を示している。すなわち, ボルタモグラムの開始点付近(ポイント 50-200)と同様に終点付近(ポイント 3000-3250)で交流電流値(色が変化している)の変化を認識することができる。

非常に多くの場合, 多様な攪乱要因を検知して診断するモデルの構築に使用される変数の範囲(ボルタモグラムのポイント)は, 視覚的に判断が可能である。しかし, 計算によって変数のパワーを数値化する方法が, 明らかにより洗練された着実な方法といえる。なお, 計算方法の詳細は^{12),16)}を参照のこと。50-3250 の範囲では, 両方のクラス(B,C)の識別力に高い部分と低い部分があることが計算により確認された。幾つかのケースでは, これらの部分は, 攪乱要因による定性的影響の違いを表した図 3 と図 4 のボルタモグラムの形状を視覚的に分析すれば分かるように, 完全にはオーバーラップしていない。例えば, クラス C はボルタモグラムのポイント 50-200 と 2770-3250 から離れた範囲では, 他のクラスと比較して相対的に弱い識別力を示しており, この両端部

図 4 トレーニングセット(index 1-5)とクラス C(index 6-12)の第一高調波交流電流のボルタモグラム
周波数 = 2500 Hz, 振幅 = 50 mV, 位相角 = 90 度。
電位スイープパラメータは図 2 の直流スキャンと同じ; E_{vertex} ポイント 1450 番に位置する。

図 5 クラス A 上に重ねられたクラス B の SIMCAMD の計算値

に特徴的に識別力が集中している。

攪乱要因の影響を検知する次のステップとしては SIMCA F^{MD} の数値の計算がある。トレーニングセットから算出された SIMCA MD の値は, 近似性の限界を設定する参照集合として使用される。そして攪乱要因(あるいは未知)の数値を計算し, トレーニングセットから得られた数値と比較する。

図 5 と図 6 に, クラス B と C から計算された SIMCA F^{MD} の数値をプロットし, クラス A 上に重ね合わせた状態を示す。クラス B と C の一連のプロットをクラス A に重ね合わせると, SIMCA F^{MD} によってアウトライヤーとして検知されたことが分かる。

クラス B と C の SIMCA F^{MD} の最小値はそれぞれ 7.55 と 2.05 であった。これらの数値は, いずれもクラス A から得られた SIMCA F^{MD} 最大値である 0.818 を越えており, アウトライヤーと判断される。視覚的な評価(および識別力の計算結果)と同様に, 塩化物の欠乏した SIMCA MD の値は, 汚染物質が存在する場合より, はるかに大きい。これは, 特に攪乱要因(塩化物濃度の低下)が大きいほど読み取りやすい。汚染物質の場合, SIMCA MD の値ははるかに低い, 全ての実験において, 明確に検知されており, トレーニングセットの最大値を大きく越えている。

SIMCA MD のパラメータの計算は, 諸々の攪乱要因によって引き起こされたアウトライヤーを検知する強力なツールになり得る。算出された数値が, トレーニングセットの限界値より大きい場合, 簡単に検知して不良状態を示すメッセージを発信することができる。しかし, この方法は, 検知された不良の原因を特定する能力はない。どの攪乱要因が問題を起こしているか判断するには視覚的な分析の実施が必要である。

図 1 の楕円は, マスターキャリブレーショントレーニングセット(クラス A)のクラスターの周りをきっちりと囲んでいる。楕円形の表面は, 結果がクラス A に属するか又は近似する値であるか, あるいはアウトライヤーに属するかを分ける働きがある。座標は, 第三, 第四主成分と中心化した Q-残差(残差の 2 乗の合計)に対応する。図 7 にクラス B (赤い丸のプロット)と C (緑の丸のプロット)のボルタメトリックデータをクラス A (青い楕円のプロット)に重ねることで得られた PCA スコアと Q-残差を示す。クラス B と C の各ポイントは, 固有ベクトル空間の特徴的な部分を占有す

図 6 クラス A 上に重ねられたクラス C の SIMCAMD パラメータの計算値

図7 全てのクラスの第3および第4PCとQ-残差のPCAスコアを示したイメージ図(青：A, 赤：B, 緑：C)

PCAの分解：4主成分,

変動範囲：50-3250

る傾向がある。クラスBとCのそれぞれのメンバーは、それぞれのクラスに対応した特定のクラスターを形成する。全てのクラスBとCのメンバーは、固有ベクトルの空間の異なる部分に位置するため、不同である。また、クラスBとCの全てのメンバーは、マスターキャリブレーショントレーニングセットクラスAのクラスター(青い楕円のプロット)の範囲を超えた位置にあり、クラスAとは不同である。視覚的には、ある未知のサンプルは、投影されたスコアとQ-残差がマスターキャリブレーショントレーニングセットの楕円の範囲から外れるとアウトライヤーと判断される。未知のサンプルの投影されたスコアとQ-残差が特定の攪乱要因と同じ特定の位置を占めると、未知のサンプルは、その攪乱要因と類似のクラスと判断される。この情報は、未知のめっき浴のサンプルの攪乱要因のグラフによる診断に使用される。図7のスケールは、主にクラスAとの不同度により決定され、図6との比較において、図5にプロットされた結果と一致している。

5. 結 論

本研究は、複雑な多成分検体である電気めっき浴から自動 *in-situ* センサーによって収集された交流ボルタンメトリデータ分析において、Jaworski ら¹⁶⁾がケモメトリックス的分類技術 MD SIMCA を利用して、最近精密化した分析手法を示している。

意図的な添加成分および攪乱要因の両方の観点から、あるめっき液が管理範囲にあるか否かを判断する時間を非常に短縮することができることから、この手法は、プロセスの制御に新しい概念を提供する。この手法は、浴の定量的な分析を補完するものであり、同じ分析機器を使用して、しばしば長時間を要する定量分析と比較し、はるかに頻繁に分析が可能

となる。

本稿では、実験結果とめっき浴管理の新しいアプローチに導く方法を述べた。本手法は、現場からのフィードバックと後続の検証によって最終的なチューンアップが必要だが、実験の結果は高いレベルの信頼性を持って不良状態を検知し診断することが可能なモニタリングシステムを構築できる能力を示している。一般的に、一旦攪乱要因の交流ボルタンメトリの反応に与える影響が分かれば、それはパターン認識診断における分析モデルの開発とトレーニングに使用できる。トレーニング済みの分析モデルは、量産浴においてそのような攪乱要因が発生したことを直ちに診断可能な能力を有する。半導体産業では、自動トラブルシューティング分析装置にこのような能力を持たせることは、めっきプロセスのモニタリングにとって非常に重要であり、不適正なめっき液の状態により高価なウェファーが修正不能なダメージを受けることによって発生する大きな経済的損失を最小化することができる。

謝 辞

本稿の執筆にあたり Dr. Alan Reed からご助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。

(Received June 21, 2012)

文 献

- 1) J.H. Lau, C.K. Lee, C.S. Premachandran, Y. Aibin ; *Advanced MEMS Packaging*, (Mc-Graw-Hill, 2009).
- 2) P.C. Andricacos, C. Uzoh, J.O. Dukovic, J. Horkans, H. Deligianni ; *IBM J. Res. Dev.*, **42**, 567 (1998).
- 3) J.D. Reid, A.P. David ; *Plat. Surf. Finish.*, **74**, 66 (1987).
- 4) J. Healy, D. Pletcher, M. Goodenough ; *J. Electroanal. Chem.*, **338**, 155 (1992).
- 5) J. Healy, D. Pletcher, M. Goodenough ; *J. Electroanal. Chem.*, **338**, 167 (1992).
- 6) J. Healy, D. Pletcher, M. Goodenough ; *J. Electroanal. Chem.*, **338**, 179 (1992).
- 7) M.L. Walker, L.J. Richter, T.P. Moffat ; *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D277 (2007).
- 8) J. Zhou, J.D. Reid ; *ECS Trans.*, **2**, (6), 77 (2007).
- 9) A. Jaworski, H. Wikiel, K. Wikiel, K. Uekawa ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **59**, 869 (2008).
- 10) E. Malinowski ; *Factor Analysis in Chemistry*, Third Edition (Wiley, 2002).
- 11) D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, S.N. Deming, Y. Michotte, L. Kaufman ; *Chemometrics, A Textbook, Data Handling in Science and Technology 2*, (Elsevier, 1988).
- 12) M.H. Sharaf, D.L. Illman, B.R. Kowalski ; *Chemometrics* (Wiley, 1986).
- 13) R. De Maesschalck, D. Jouan-Rimbaud, D.L. Massart ; *Chemometrics Intell. Lab. Syst.*, **50**, 1 (2000).
- 14) S. Wold ; *Pattern Recogn.*, **8**, 127 (1976).
- 15) R. De Maesschalck, A. Candolfi, D.L. Massart, S. Heuerding ; *Chemometrics Intell. Lab. Syst.*, **47**, 65 (1999).
- 16) A. Jaworski, H. Wikiel, K. Wikiel ; *Electroanalysis* (submitted).