

称号及び氏名 博士（工学） 林 太郎

学位授与の日付 平成 27 年 3 月 31 日

論文名 「貫通電極用高アスペクト比ビアの完全充填を目的とした電気銅めっき
における Cu^+ イオンの影響」

論文審査委員 主査 近藤 和夫

副査 荻野 博康

副査 井上 博史

論文要旨

携帯電話などの情報端末に代表される電子機器は小型・軽量・高速化、低コスト化が求められ、それらに搭載される集積回路に求められる情報処理量はさらに増加している。そのため、半導体素子の微細化およびトランジスタ数の増大による対応が図られてきた。しかし、この半導体素子の微細化は物理的限界に近付いている。また、微細化のための加工技術の高度化には莫大なコストを要し、年々低下するトランジスタ等の価格で利益を生み出すほどの大量生産は難しい。そこで、従来の低コストで作成した半導体チップを積層することで、半導体素子を高密度化するという新しい概念の三次元実装技術が検討されている。三次元実装技術として近年注目されているのが、積層されたチップ間の直接配線を可能とする貫通電極(TSV)を用いた三次元実装である。従来のワイヤ配線と比比較してチップ間配線距離を大幅に短縮することが可能なため、特に高周波デジタル信号などのアクセス速度の向上が見込まれる。

TSV の配線材料には電気伝導性の優れた銅が選択され、電気銅めっき法により微細かつ高アスペクト比(ビア深さ/ビア開口径の比)のビアと呼ばれるホールに銅を充填することにより形成される。このビアの開口径が小さく、またアスペクト比が大きくなるほどビア内部を欠陥なく完全充填することは難しく、TSV 配線技術の実用化に向けた大きな技術課題となっている。高アスペクト比ビアに対する電気銅めっきではビア開口部での電流集中によってめっき析出の促進が生じやすいため、ビア開口部が閉塞し、ビア内部にボイドやシームと呼ばれる欠陥が発生する。そのため、ビアの完全充填を目的として、塩化物イオン(有機添加剤の作用を高める効果)、促進剤(ビア底部の電気銅めっき速度を増加させる効果)、抑制剤(ビア開口部の電気銅めっき速度を減少させる効果)、レベラー(銅析出の平滑性を高める効果)など複数の添加剤が組み合わせて利用される。

ビアの完全充填を達成するためには、ビアの底部を優先的に電気銅めっきするボトムアップフィリングと呼ばれるフィリング性が求められる。本論文では、硫酸銅溶液を用いた電気銅めっきによるビアの完全充填を目的として、特にビア底部での電気銅めっきの促進メカニズムに着目した。2001 年以降、促進剤は電極表面に吸着するとして曲率促進説が一般的に信じられてきた。しかし、促進メカニズムは曲率促進説のみでは説明できない現象は多い。そのため、本論文では新たな電気銅めっき促進モデルを提案する。本論文では特に、促進剤と Cu^+ イオンの相互作用に着

目した。 Cu^+ イオンは電気銅めっきプロセスにおいて重要な反応中間体であり、電気銅めっき中に常に生成される。本論文では銅析出と溶解を繰り返す PR パルス電流波形の銅溶解電流密度を変化させた場合でのビアフィリング性を検証し、生成される Cu^+ イオン濃度を実験的、また、数値シミュレーションにより検証した。また、生成される Cu^+ イオン濃度とビアフィリング性との関連について検討した。さらに、電気銅めっき中での塩化物イオン、促進剤と Cu^+ イオンの促進反応メカニズムを提案する。

第一章では、TSV 配線の有用性と電気銅めっき技術に関する既往の研究成果および検討課題をまとめた。特に電気銅めっきの促進反応メカニズムに着目し、既往の反応メカニズムでは説明できない事象を列挙した。また、電気銅めっき中に Cu^+ イオンが重要な役割を持つ可能性を示唆し、本研究の意義を説明した。

第二章では電気銅めっき中に生成される Cu^+ イオン濃度とめっき形状の関係について検討した。PR パルス電流波形の銅溶解電流密度を変化させることにより、ビア径 4 μm 、深さ 30 μm のビアに対して電気銅めっきを行った。添加剤には塩化物イオン、Bis-(3-sulfopropyl) disulfide (SPS) (促進剤)、Polyethylene glycol (PEG) (抑制剤)、レベラーを用いた。PR パルス電流波形の銅溶解電流密度比 i_{rev}/i_{on} を増加させることにより、ボトムアップフィリングを可能にし、25 分で完全充填を達成した。また、回転リングディスク電極を用いて電気銅めっき中に生成される Cu^+ イオン濃度の割合を電気化学的に測定した。その結果、銅溶解電流密度の増加に伴い Cu^+ イオン濃度が増加することを確認した。このことから、電気銅めっき中に生成される Cu^+ イオン濃度の増加が、ボトムアップフィリングを可能にすることが明らかとなった。

第三章では、 Cu^{2+} イオンおよび Cu^+ イオンの一次元拡散方程式を有限要素法により解くことで、ビア内部の Cu^+ イオンの挙動を解明した。ボトムアップフィリングを達成するためには、複数の有機添加剤を用いる必要がある。しかし、各種添加剤を含む系では反応が極めて複雑となり、 Cu^+ イオンの解析は極めて困難である。そのため第三章では、有機系添加剤を含まない場合での Cu^+ イオンの挙動に重点を置き、解析した。電気銅めっき中の Cu^+ イオン濃度変化を算出するために、 Cu^{2+} イオン、 Cu^+ イオンの銅析出、銅溶解反応速度定数および溶存酸素による Cu^+ イオンの酸化反応速度を決定した。 Cu^+ イオンから金属銅への反応速度定数は Cu^{2+} イオンから Cu^+ イオンの反応速度定数に比べて 1000 倍大きいことを明らかにした。また、決定した反応速度定数を用いて i_{rev}/i_{on} 比別にビア内部の Cu^+ イオン濃度分布シミュレーションを行った。 i_{rev}/i_{on} 比の増加に伴い、銅溶解時にビア内部で生成される Cu^+ イオン濃度の増加が確認された。また、PR パルス電流波形の銅溶解電流時に生成された Cu^+ イオンは休止時間中に高アスペクト比ビア底部に蓄積されることが明らかとなった。

第四章では銅析出時の電気銅めっき促進機構と、塩化物イオン、SPS、 Cu^+ イオンの役割を明らかにした。第三章では、一次元の拡散方程式を解くことにより、PR パルス電流を用いた電気銅めっき中の銅溶解電流時に生成された Cu^+ イオンは高アスペクト比ビア底部に蓄積されることを示した。しかし、銅溶解電流密度の増加に伴う促進効果は Cu^+ イオン濃度が銅溶解時と比較して 1/1000 となる銅析出時で生じる。既往の論文によれば、塩化物イオンや SPS 等の添加剤が無い場合では銅析出時に Cu^+ イオンはほとんど生成されないことが報告されている。そこで、第四章では、スルーマスク電極を用いて促進剤が存在する場合における銅析出時の促進現象を検討した。塩化物イオンと SPS を添加した場合、銅析出時において電流密度は高い値を示した。さらに、回転リングディスク電極により銅析出時の添加剤共存下での Cu^+ イオン生成量を測定したところ、塩化物イオンと SPS を含む浴では、銅析出時においても Cu^+ イオン濃度が増加することが明らかとなった。本研究および既往の文献から、考えられる SPS と Cu^+ イオンの反応メカニズムを提案した。SPS は塩化物イオン共存下において Mercaptopropanesulfonic acid/sulfonate (MPS) に還元され、MPS と Cu^+ イオンから成る Cu(I)-thiolate 錯体を形成することが考えられる。形成した Cu(I)-thiolate 錯体は Cu^+ イオンを安定的にビア底部に蓄積し、ビア底部の電気銅めっき速度を高める役割を果たすと考えられる。また、塩化物イオンと SPS を添加した場合での電気銅めっき後のスルーマスク電極トレンチの断面評価より、既往の促進メカニズムモデルである曲率促進説に

従った曲率は確認されなかった。そのため、本研究により従来の曲率促進説とは異なる、新規電気銅めっき促進メカニズムの反応モデルを提案した。

第五章では、本研究の結論を述べた。

審査結果の要旨

本論文では、貫通電極による半導体チップの三次元実装を実現するためのプロセスの一つである電気銅めっきによるビアフィリングに関する研究を行った。硫酸銅溶液を用いた電気銅めっきによるビアフィリング中での、ビア底部における電気銅めっきの促進メカニズムを明らかにした。以下に成果をまとめる。

- 1) PR パルス電流波形の銅溶解電流密度比 i_{rev}/i_{on} を増加させることにより、ビア径 4 μm 、深さ 30 μm のビアの完全充填を 25 分で達成した。
- 2) 回転リングディスク電極を用いて PR パルス電流中に生成される Cu^+ イオン濃度の割合を測定した。その結果、銅溶解電流密度の増加に伴い電極表面の Cu^+ 濃度が増加することを明らかにした。
- 3) Cu^{2+} イオン、 Cu^+ イオンの銅析出、銅溶解反応速度定数を、実験およびシミュレーションの結果より算出した。 Cu^+ イオンから金属銅への反応速度定数は Cu^{2+} イオンから Cu^+ イオンの反応速度定数に比べて 1000 倍大きいことを明らかにした。
- 4) 決定した反応速度定数を用いて i_{rev}/i_{on} 比別にビア内部の Cu^+ イオン濃度分布シミュレーションを行った。 i_{rev}/i_{on} 比の増加に伴い、銅溶解時にビア内部で生成される Cu^+ イオン濃度が増加した。また、PR パルス電流波形の銅溶解電流時に生成された Cu^+ イオンは休止時間中に高アスペクト比ビア底部に蓄積されることを明らかにした。
- 5) スルーマスク電極を用いて促進剤が存在する場合における銅析出時の促進現象を検討した。塩化物イオンと Bis-(3-sulfopropyl) disulfide (SPS) を添加した場合、銅析出時において電流密度は高い値を示した。
- 6) 回転リングディスク電極により銅析出時の Cu^+ イオン生成量を測定した。塩化物イオンと SPS を含む浴では、銅析出時の Cu^+ イオン濃度が高く維持されることを明らかにした。
- 7) 本論文により、浮遊性促進錯体による新規電気銅めっき促進メカニズムの反応モデルを提案した。SPS は電気銅めっき中に還元され、MPS と Cu^+ イオンから成る Cu(I) -thiolate 錯体を形成することが考えられる。形成した Cu(I) -thiolate 錯体は Cu^+ イオンを安定的にビア底部に蓄積し、ビア底部の電気銅めっき速度を高める役割を果たすことが考えられる。

以上の結果は、貫通電極による半導体チップの三次元実装を実現するための技術課題の一つを解消し、実用化に向けた研究開発の進展を促すものである。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。