



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Anisotropic Electrodeposition of Copper with Organic Additives [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	端場, 登志雄
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	乙第7080号
Issue Date	2019-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74090
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Toshio_Haba_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 端場 登志雄

学 位 論 文 題 名

Studies on Anisotropic Electrodeposition of Copper with Organic Additives

（有機添加剤を用いた銅の異方的電気化学析出に関する研究）

銅は、電気伝導性が高い、熱伝導性・耐食性に優れている、化学的、機械的に加工しやすいなどの特徴を持つことから、携帯電話、デジタルカメラ、パーソナルコンピュータなどの電子機器に搭載される半導体集積回路 (Large Scale Integration, LSI) やプリント配線板など電子部品の多くで配線材料として用いられている。多様な銅配線技術が開発されているが、中でも電気銅めっきは、常温・常圧で高速な成膜が可能であることから、高いスループットが要求される電子部品の製造プロセスにおいて、銅配線形成に不可欠な技術となっている。

電気銅めっきでは、電流密度、液の組成・攪拌条件などのめっき条件の制御や添加剤の使用によって、析出させる銅の析出形状、結晶性などを様々に変化させられるという特徴がある。ここで、異方的な析出が可能になると、より微細な配線の形成や、パターンニング工程の簡略化などが実現できる。

1998 年に IBM から発表された電気銅めっきを用いた LSI 銅配線形成技術は、基板表面に形成した幅 $1\ \mu\text{m}$ 以下の溝パターン内に溝底部から銅を異方的に成長させることを可能とするものであり大きな注目を集め、機構解析を含め、活発な研究が現在に至るまで行われている。

工業的に用いられる銅めっき液中には多くの成分が含まれている。例えば、硫酸銅めっき浴には、硫酸銅、硫酸、塩化物イオンなどの他に accelerator, carrier, leveler などと機能に基づいて分類される添加剤が含まれ、非常に複雑な組成となっている。既にプリント配線板用としてこれらの添加剤が市販されているが、その成分の多くは明らかにされていない。また、成分が明らかな場合においても、これら添加剤は複合的に作用するものと考えられるが、添加剤の役割や反応機構は十分に理解されていない。

本論文は、種々の電子機器に用いられる半導体デバイスや配線基板の製造に適用される電気銅めっきに関するものであり、銅の異方的析出をめっき液中に添加剤を加えるだけで可能とする手法を確立し、異方析出反応における添加剤の役割を中心に反応機構解明を行った。

本論文は 6 章から構成されている。

第一章では、銅めっきを用いた電子機器製造プロセスを適用製品ごとに述べた。次に、銅

析出の反応過程を示し、金属の電析反応に関する解析手法について紹介した。また、銅めっきの機能発現に大きな影響を与える添加剤に関する研究例を示した。さらに、添加剤の効果によるめっきの異方性成長とそれを利用した微細構造体形成の研究例を示した。最後に本研究の目的を記した。

第二章では、実験項として各基板および溶液の調製法および本研究に用いた電気化学的な評価手法、表面解析測定法とシミュレーション手法について詳細に記した。

第三章では、LSI の銅配線形成に用いる銅めっき反応に関し、シリコン基板表面に形成された幅が数百 nm の溝パターンにおける溝底部からの銅の異方性成長について、電気化学測定、析出形状観察、および反応シミュレーションを用いて検討した。その結果、銅析出反応を抑制する添加剤として用いた色素化合物である Janus Green B の濃度が溝パターン内部で減少することが示唆され、析出した膜の断面形状とシミュレーションの結果から溝パターン内に添加剤の濃度勾配が形成されることで、銅が溝底部から優先的に析出することを見出した。また、微細配線中の銅物性について、めっき条件による変化を示した。

第四章では、プリント配線板などの銅配線に用いる銅めっき反応に関し、銅めっき液中の添加剤の反応と基板表面形状の違いを利用した数十 μm の凸形状形成の実現性について、銅の析出条件を変えて析出形状を観察することで検討した。その結果、基板表面の特定部分に数百 nm 幅の溝を有する凹凸を設け、めっき反応を抑制する添加剤として色素化合物である Basic Red 12 を利用し、適切な条件で銅を析出させることで、銅を基板垂直方向に異方的に成長させ、銅配線となりうる凸形状の形成に成功した。また、この反応がめっき液中での Basic Red 12 の濃度勾配により支配されるという機構を提案した。

第五章では、微細な凹凸形状を基板表面に形成し、Basic Red 12 を添加剤として利用することで起こる異方的な銅析出反応に関し、その反応機構を電気化学測定および in-situ 表面増強ラマン分光法 (SERS) を用いて詳細に検討した。in-situ SERS による評価で電極表面に Basic Red 12 が吸着していることが明らかとなった。平坦な電極で Cyclic voltammetry を用いて電極電位による銅析出電流変化を評価した結果、析出反応初期の銅表面に比べ、一定の電位走査後では銅析出速度が速くなり、同時に Basic Red 12 吸着量が減少した。このことは特定の電位で Basic Red 12 は分解などによって反応抑制効果を失うことを示唆している。以上の結果を元に、基板表面の一部に微細な凹凸形状を形成することで、その部分で銅析出反応を抑制する Basic Red 12 の表面濃度が相対的に減少し、優先的に銅が析出する機構を提案した。

第六章では、本論文全体の総括を行った。
以上