

めっき槽におけるウエハー表面の三次電流分布の検討

佟 立柱

計測エンジニアリングシステム株式会社

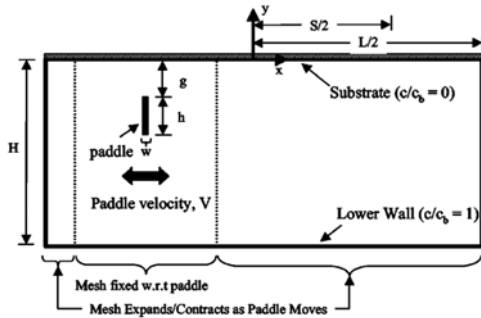
平成24年11月22日(木)

内容

1. めっき槽内の三次電流分布
2. シヤープレートによる流れ攪拌を含む電流分布計算のモデリング
3. COMSOL電気めっきモジュール
4. 結果
 - シヤープレートによる攪拌された流れ
 - 三次電流分布
 - ウエハーとシヤープレートの距離から電流分布への影響
5. まとめ

めっき槽内の三次電流分布 (1)

往復運動パドル法はウェハー基板の上に合金膜が堆積される有名な実施方法の一つである。



G.J. Wilson, P.R. McHugh',
J. Electrochem. Soc., **152**
(6), C357 (2005)

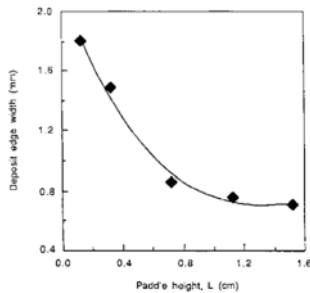


Fig. 3. Variation of copper deposit edge width with paddle height above the cathode for a plating solution of 0.05M CuSO₄ and 9 mM H₂SO₄.

D.E. Rice, D.
Sundstrom, M.F.
McEachern, L.A.
Klumb, J.B. Talbot, *J.*
Electrochem. Soc., **135**
(11), 2779 (1988)

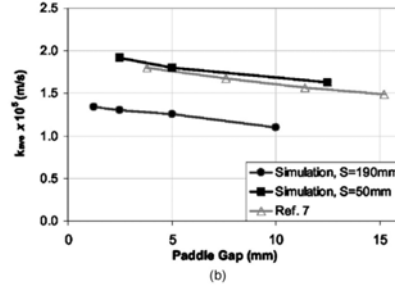
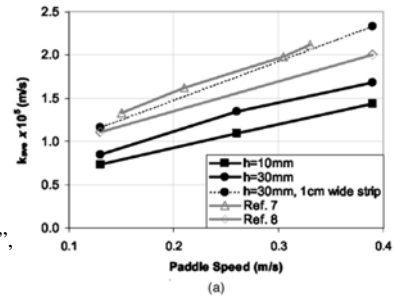
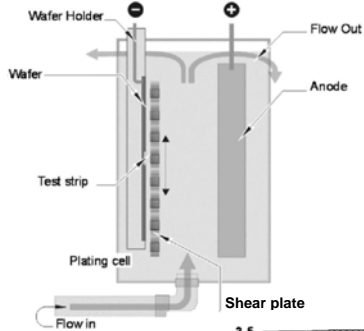


Figure 12. (a) Sensitivity of mass-transfer coefficient (k_{ave}) to paddle speed and substrate open area (Simulation: $h = 10$ and 30 mm, $g = 10$ mm, $S = 190$ mm, and $H = 150$ mm), and (b) sensitivity of mass-transfer coefficient (k) to paddle gap (g) (Simulation: $h = 10$ mm, $S = 50$ and 190 mm, $H = 150$ mm, and $V = 0.26$ m/s; Ref. 7 data: 12.7 mm tall dual-stacked triangle paddle, $S \sim 253.7$ mm, $V = 0.255$ m/s, and 0.863 cm² open area).

めっき槽内の三次電流分布 (2)

近来、限界電流の測定による工業ウェハーめっき装置内質量輸送の境界層の研究が報告された。



B.Q. Wu, Z. Liu, A.
Keigler, J. Harrell, *J.*
Electrochem. Soc. **152**
(5), C272 (2005).

C.T.J. Low, E.P.L. Roberts,
F.C. Walsh, *Electrochim. Acta*,
52, 3839 (2007).

三次電流分布
(限界電流)

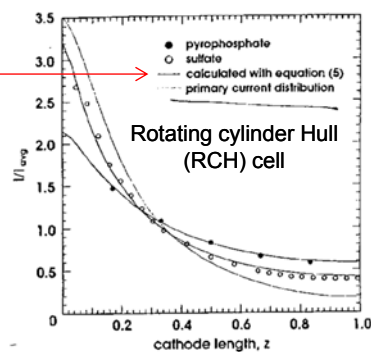


Fig. 4—Measured and calculated current distributions along the cylindrical cathode for pyrophosphate and sulfate electrolytes.

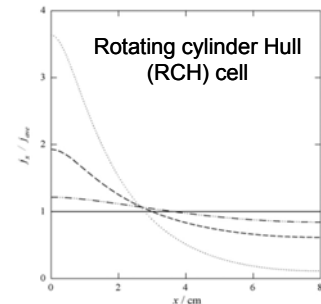
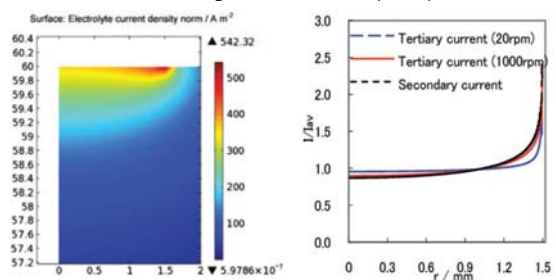


Fig. 8. Dimensionless current density vs. distance profiles. (—) Uniform current distribution; (---) primary current distribution; (· · ·) secondary current distribution; (- · - ·) tertiary current distribution. Average current density is 10 mA cm⁻² and working electrode rotation speed is 750 rpm.

Rotating disc electrode (RDE)



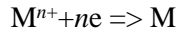
7 Tertiary current distribution at working electrode at $\omega = 300$ rev min⁻¹

L.Z. Tong, *Trans. Inst. Met. Fin.*, **90** (3), 122-123 (2012)

C. Madore, D. Landolt, C.
Haßenpflug, and J.A.
Hermann, *Plating &*
Surface Finishing **82**, 38
(1995)

めっき槽内の三次電流分布 (3)

電極 (カソード) 反応



金属Mの析出量 \downarrow ファラデー電流 I
めっき時間 t

$$w = -M \cdot I \cdot t / (nF)$$

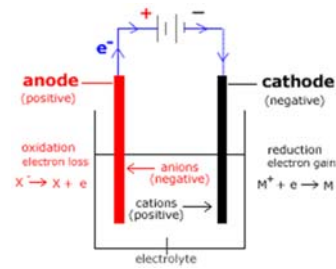
金属Mの原子量

電流分布 - バトラー・フォルマー式

$$i_{loc} = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right]$$

\downarrow 濃度拡散, 物質移動などを含める.

$$i_{loc} = i_0 \left(\prod \left(\frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{\gamma_{i,a}} \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \prod \left(\frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{\gamma_{i,c}} \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right)$$



モデリング (1)

めっき槽

Holder
Wafer
Anode
Shear plate
Plating cell

Meshing

$t = T$
 $t = 1/4T$
 $t = 3/4T$

COMSOL
Deformed Mesh
Deformed Geometry (dg)
Moving Mesh (ale)

$m \rightarrow m_1 + m_2$
 T is the reciprocating period of shear plate

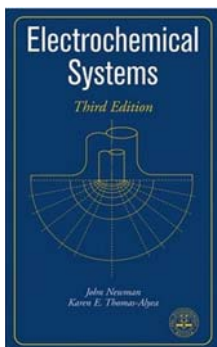
モデリング (2)

荷電粒子及び中性粒子の輸送

- The Nernst-Planck Equation
- Flux = diffusion + convection + migration
 流束 拡散 対流 マイグレーション

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{u} - z_i m_i F c_i \nabla \phi_l$$

Concentration Diffusivity Flow velocity Charge Mobility
 Faraday's constant Ionic potential



モデリング (3)

電解質の電流密度

- 電流密度

$$\mathbf{j} = F \sum_i z_i \mathbf{N}_i \quad \Rightarrow \quad \mathbf{j} = F \left(\sum_i -z_i D_i \nabla c_i + \mathbf{u} \overbrace{\sum_i z_i c_i}^{\text{sum of charges}} - \nabla \phi_l \sum_i (z_i)^2 m_i F c_i \right)$$

- 電気的中立性, 電荷保存則

$$\mathbf{j} = F \left(\sum_i -z_i D_i \nabla c_i - \nabla \phi_l \sum_i (z_i)^2 m_i F c_i \right)$$

- 完全混合
一次、二次電流分布

$$\mathbf{j} = - \underbrace{\left(F \sum_i (z_i)^2 m_i F c_i \right)}_{\kappa = \text{conductivity}} \nabla \phi_l$$

モデリング (4)

基本方程式 (1)

- 質量保存式

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$$

- 運動量保存式

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \left(\mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right) + \mathbf{F}$$

- 物質収支式

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + c_i \mathbf{u}) = R_{i,tot}$$

- 電流密度

$$\mathbf{i}_l = F \sum_{i=1}^n z_i (-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l)$$

- 電荷収支式

$$\nabla \cdot \mathbf{i}_l = Q_l$$

- 電気的中立性

$$\sum z_i c_i = 0$$

モデリング (5)

基本方程式 (2)

電極表面の局所電流密度は局部過電圧により決まる。電極表面の過電圧は

$$\eta = V - \phi_0$$

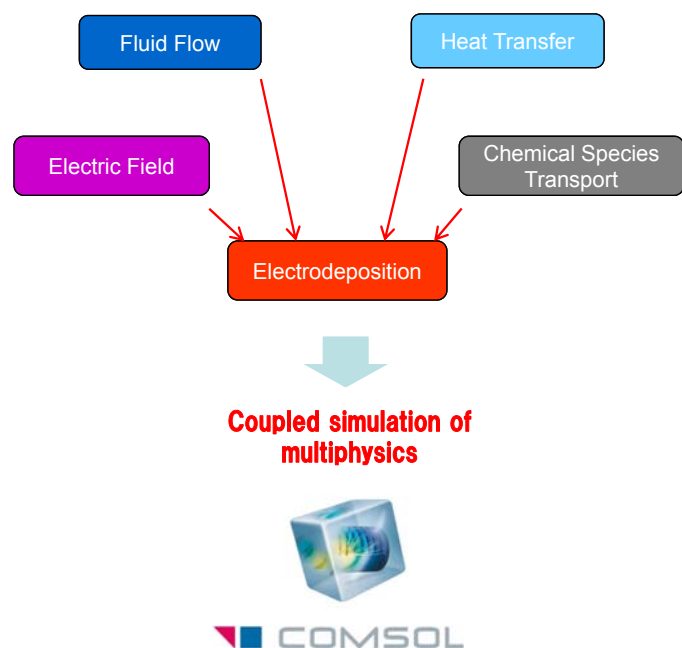
である。

- 低電流密度の場合の過電圧

$$\eta = \frac{i}{i_0} \frac{RT}{(\alpha_a + \alpha_c) 2F}$$

- 交換電流密度

$$i_0 = \left(\frac{c_w}{c_b} \right)^{\gamma} i_0(c_b)$$

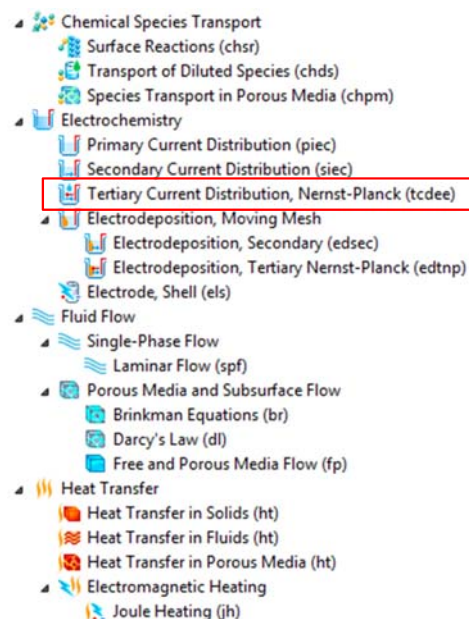


COMSOL 電気めっきモジュール (1)

電気めっきモジュールの物理インターフェース

- 電流及び電位分布:
 - ◆ 電荷及び電流の保存則
 - ◆ 材料輸送
 - ◆ 流れ
 - ◆ 熱伝達

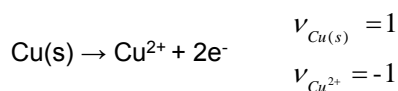
- めっき皮膜の厚さ及び膜の成分:
 - ◆ 電極反応と表面種の収支
 - ◆ 固定及び移動境界と表面種収支



COMSOL 電気めっきモジュール (2)

- 電気めっきモジュールによる任意反応機構をモデリングできる。
 - ◆ 電極特性にはバトラー・フォルマー式或いはユーザーの自定義の式を利用できる。
 - ◆ 多段の複数の反応。
 - ◆ 電極表面に吸着種の拡散を含む吸着反応。

- 化学量論係数 (Stoichiometric Coefficients)



Equilibrium potential:

E_{eq}

Equilibrium potential at reference temperature:

$E_{0,\text{ref}}$ V

Temperature derivative of equilibrium potential:

dE_{eq}/dT V/K

Reference temperature:

T_{ref} K

$E_{\text{eq}} = E_{0,\text{eq}} + dE_{\text{eq}}/dT(T - T_{\text{ref}})$

▼ Electrode Kinetics

Kinetics expression type:

- User defined
- Butler-Volmer
- Linearized Butler-Volmer
- Anodic Tafel equation
- Cathodic Tafel equation
- Concentration dependent kinetics

Number of participating electrons:

η_m 1

Stoichiometric coefficient:

ν_{c1} 1

ν_{c2} 1

$R_{i,m} = \frac{\nu_{i,m} i_{loc,m}}{\eta_m F}$

計算条件

シヤープレート

寸法: 5 mm 厚み、90 mm 高さ
ストローク長さ, S: 5 mm
往復運動周波数: 5 Hz
ウエハーとシヤープレートの距離, δ : 2-6 mm

電解質特性

密度: 1000 kg/m³
動粘度係数: 1×10^{-6} m²/s
銅濃度: 9.6 mol/m³
拡散係数: 5.37×10^{-10} m²/s

電極特性

濃度の影響係数, γ : 0.6
交換電流密度, $i_0(c_b)$: 10 A/m²
ウエハー表面の平均電流密度: 10 A/m²

境界条件

計算領域は空気と溶液の界面までである。
この界面はすべり壁とする。底部とサイド境界および電極表面をすべりなし静止壁を扱う。

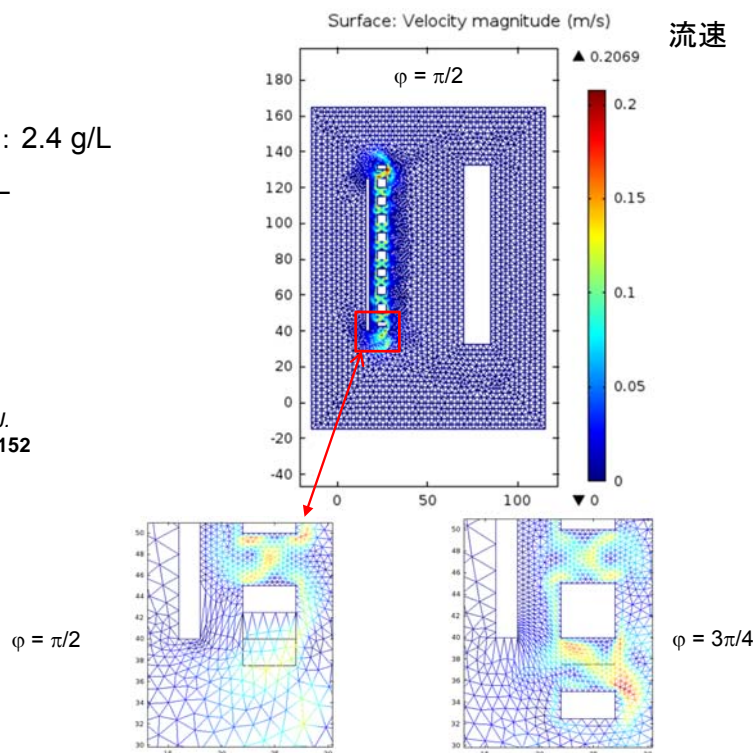
結果 (1)

めっき液

CuSO₄ · 5H₂O: 2.4 g/L

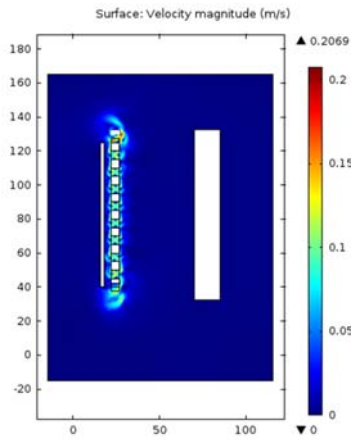
H₂SO₄: 90 g/L

Reference:
B.Q. Wu, Z. Liu, A.
Keigler, J. Harrell, J.
Electrochem. Soc. **152**
(5), C272 (2005).

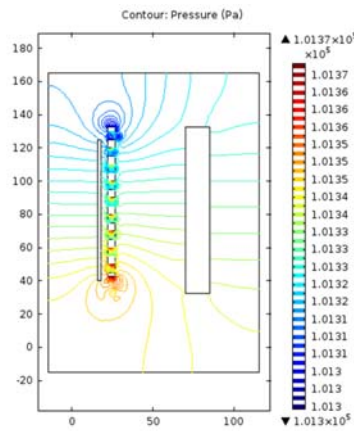


結果 (2)

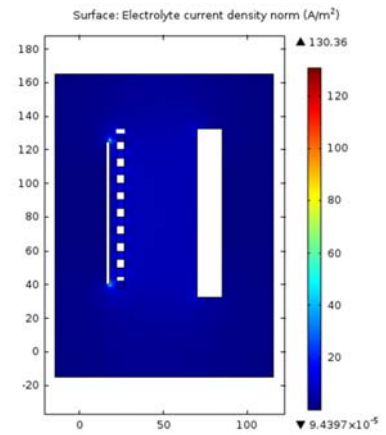
流速



圧力

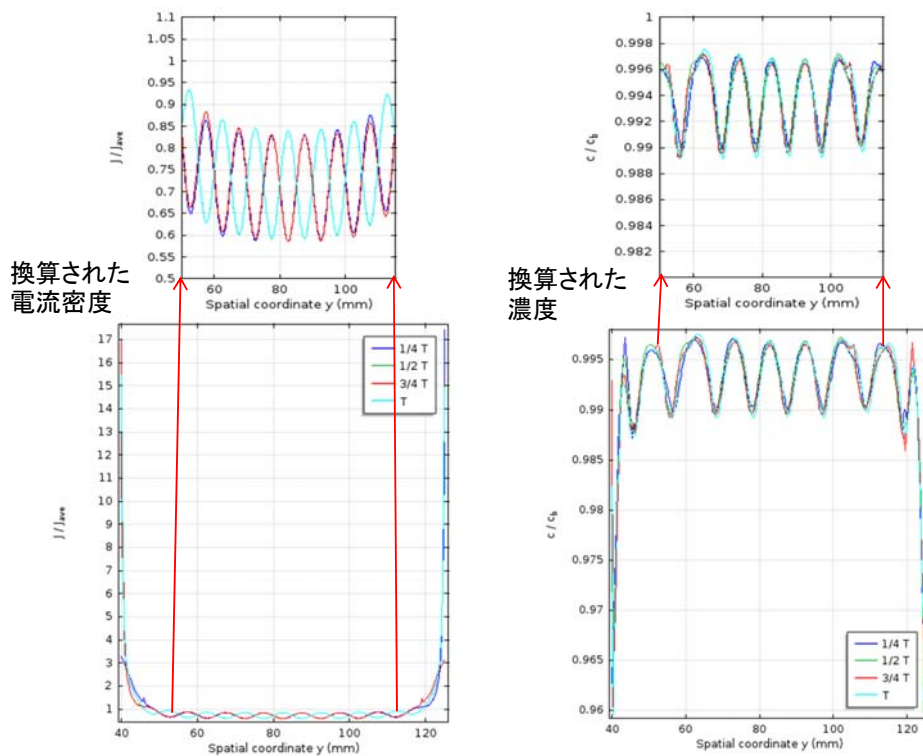


電流密度



結果 (3)

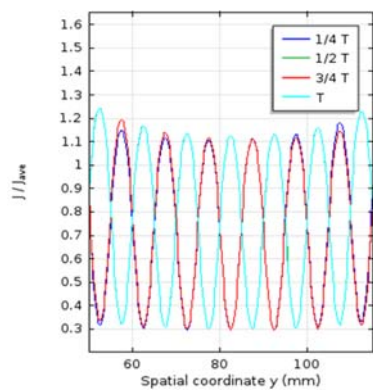
ウエハー表面の三次電流密度と濃度の分布



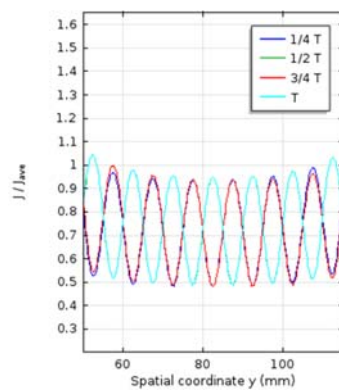
結果 (4)

ウエハー表面の三次電流密度分布 ($\delta = 2, 3, 4 \text{ mm}$)

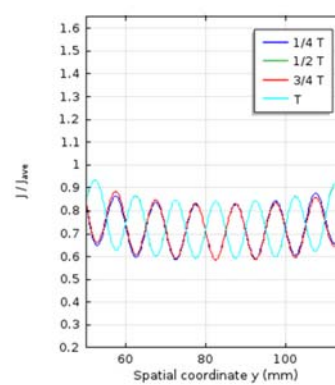
異なる往復運動の相位



$\delta = 2 \text{ mm}$



$\delta = 3 \text{ mm}$



$\delta = 4 \text{ mm}$

16

まとめ

- 本研究は工業ウエハーめっき装置内の三次電流密度分布を行った。流体方程式と質量輸送の連成計算を扱った。
- 計算結果としてはめっき槽内流れの速度や圧力、イオン濃度、電位および電流密度である。
- 得られたウエハー表面の三次電流密度およびイオン濃度の分布は発振波形であるので、シャーププレートによる流れ攪拌が電流分布に強い影響を与えることを示している。
- ウエハーとシャーププレートの距離から電流分布への影響の研究によって、ウエハー表面の電流分布をコントロールできる。
- COMSOLの電気めっきモジュールは工業めっき槽に応用でき、流れおよび熱伝達の計算をカップリングすることによって、めっき槽内ウエハー表面に堆積される皮膜の質を改善することができるだろう。

17

ご静聴ありがとうございました。



Questions & Comments ?