

導波モードセンサによる硫酸銅めっき液中添加剤量監視

Monitoring of Additive Quantity in a Copper Sulfate Plating Solution by a Waveguide-Mode Sensor

早大先進理工¹および材研², 産総研³ ^{O(M2)}佐藤洸太郎¹, 大木義路^{1,2}, 藤巻真³

School of ASE¹ and RIMST², Waseda Univ., AIST³ ^{O(M2)}K. Sato¹, Y. Ohki^{1,2}, M. Fujimaki³

koutaro_sato@moegi.waseda.jp

【はじめに】LSIなどに用いられている、硫酸銅めっき液には添加剤が必要である。添加剤が減少すると、密着不良などに繋がるため、添加剤量の監視は重要である。現状、添加剤量の監視はハルセル試験などの目視試験に依っており、より客観的かつ簡易な方法が望まれている。我々は独自に開発している導波モードセンサ[1]により、めっき液中の添加剤の有無が判定できることを報告した[2]。今回、めっき液中添加剤の添加量を変化させ、添加量と本センサによる反射スペクトルの相関を確認し、本センサが添加剤量の監視に有効であることを見出したので報告する。

【実験】Fig. 1に示すように、シリカガラス上の45nm厚のSi単結晶層、360nm厚のSiO₂導波路層から成る導波モードセンサチップ[1]の上にスパッタリングにより600nm厚のITOと50nm厚のNbとTa₂O₅を添加したSnO₂の透明導電膜を積層し、検出板とした。検出板上に配した液セルに添加剤無添加(A)、適量の1/10の添加剤添加(B)、適量の添加剤添加(C)のいずれかの硫酸銅めっき液の試料を入れた上で、検出板表面から3.5cmの位置に平行に配した酸化イリジウム電極を陽極、検出板のITO/SnO₂積層膜を陰極とし、定電流法にてめっきを行い検出板上に銅を析出させた。通電中に、検出板下方に配した上記センサを用いて反射スペクトルの経時変化を測定した。

【結果】Fig. 2によれば、通電前のスペクトル(●)はめっき液中の添加剤量に依らない。1A/dm²で30秒間めっきを行うと、最小反射率は通電前の値に対して、めっき液A(△)で4.6%、B(◆)で14.6%、C(▽)で22.3%上昇する。同時に、最小反射率となる波長は添加剤濃度上昇とともに短くなる。検出板上には銅が析出するが、最表面のSnO₂膜と銅の間に部分的にわずかな隙間が生じる。これを踏まえ、Fig. 1の多層膜のめっき液の部分を隙間としたモデルにおいて、検出板の各層と銅の厚さを一定とし、Transfer Matrix法[3]により、隙間の厚さの関数として反射スペクトルを算出した。その結果、上記の隙間が薄くなるにつれて、スペクトルが左上方へシフトすることが分かった。すなわち、添加剤の減少による銅めっきの密着性の悪化が、反射スペクトルの差異として表れる。したがって、この密着性の差異を検出できる本センサにより、めっき液中添加剤量の監視が可能である。

【謝辞】(株) 信越化学工業よりSOQ基板を提供頂いた。

[1] M. Fujimaki *et al.*, Opt. Express **18**, 15732 (2010).

[2] 佐藤 他、第75回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集、17p-S8-2 (2014).

[3] W. N. Hansen, J. Opt. Soc. Am. **58**, 380 (1968).

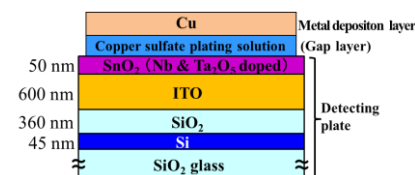


Fig 1. Model of the detecting plate of a waveguide-mode sensor and a copper layer plated on it.

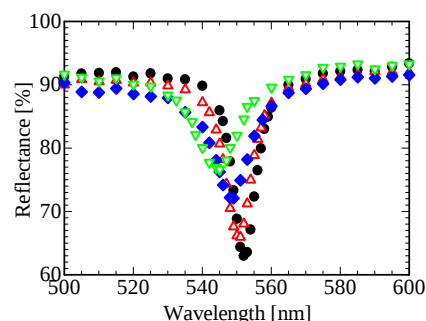


Fig 2. Reflectance spectra measured by the waveguide-mode sensor. Unplated (●), plated for 30 s using a solution with no additive (△), with a small amount of additive (◆), and with a suitable amount of additive (▽).