

# フィルドピア硫酸銅めっきからの析出銅結晶の特性評価

萩原 秀樹\*, 君塚 亮一\*\*, 本間 英夫\*\*\*

## Characteristic Evaluations of Copper Crystal in Deposited Films by Acid Copper Plating for Via Filling

Hideki HAGIWARA\*, Ryoichi KIMIZUKA\*\* and Hideo HONMA\*\*\*

\* 関東学院大学大学院 工学研究科 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1)

\*\* 荏原ユーザイト株式会社 中央研究所 (〒251-0876 神奈川県藤沢市善行坂1-1-6)

\*\*\* 関東学院大学 工学部 (〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東1-50-1)

\*Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutuura-higashi, Kanazawaku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

\*\*Research and Development Center, EBARA-UDYLITE CO., LTD (1-6 Zengyozaaka, 1-chome, Fujisawa-shi, Kanagawa 251-0876)

\*\*\*Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutuura-higashi, Kanazawaku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

### Abstract

Acid copper plating has been extensively applied to various fields such as decorative plating and through-hole plating. In addition to these applications, this technology has been utilized for the metallization of small electronic devices since acid copper plating was adapted to the copper damascene process. Under such new trends, the proper assessment of additives, including their controllability and accessibility for a wide variety of demands, has become an urgent issue. Using commercially available acid copper plating processes, we have evaluated these factors for via-filling and for high throwing power. We compared them in terms of changes in the crystal size and grain of the deposited copper, which are known to change with time, and we also evaluated the influence of additives on the hardness and electrical resistivity. It was confirmed that optimization in selecting and quantifying additives enables deposition of a film characteristically comparable to the acid copper plating process with high throwing power even though the process has a special deposition capability like via-filling.

**Key Words:** Filled Via Plating, Grain, Crystallite, X-ray Diffraction (XRD), Focused Ion Beam (FIB)

## 1. 緒言

近年、硫酸銅めっきは従来までの装飾やプリント配線板への用途のほか、パッケージ基板や半導体用途など小型電子デバイスへの応用も盛んに進められている<sup>1)~7)</sup>。しかし、その一方では多様なニーズに応じて配合されるめっき添加剤による皮膜特性への影響が懸念される。一般に硫酸銅めっきによって成膜された銅皮膜の結晶は、放置時間や熱処理によって再結晶化が起こる。その結果、結晶サイズが大きくなることが知られている<sup>7),8)</sup>。むろん、添加剤の種類やめっき条件にも影響を受けるが、この結晶サイズの増大化は結晶粒界を低減させ、その効果により皮膜の機械的物性や体積抵抗率、エッチング特性などが改善される<sup>7),9)~11)</sup>。

今日の硫酸銅めっき開発において、活発に検討されているプロセスの1つにビアフィリング用硫酸銅めっきが挙げられる。一般にビアフィリング用硫酸銅めっき皮膜には、ハイスロー用硫酸銅めっき皮膜と同等の機械的物性はもとより、電気伝導性が求められている。しかし、ビアフィリ

ング析出を行うには、ハイスロー浴にはない特殊な添加剤を配合する必要があるため、それらの影響が懸念される。特に、ビアフィリングに関する論文<sup>4),6),10),12),13)</sup>の多くに使用されるヤヌスグリーンB (以下: JGBと記す) のような染料系の leveller は、一般にハイスロー浴には添加されない成分であるため、その銅皮膜への影響を確認する必要があると思われた。

そこで、本研究ではプリント配線板において高密度化に有効と報告されている<sup>12)~15)</sup>このビアフィリング用硫酸銅めっきによる銅皮膜について、結晶学的視点から検討を行ったので報告する。

## 2. 実験

評価には、硫酸銅5水塩 (g/dm<sup>3</sup>): 硫酸 (g/dm<sup>3</sup>): 塩素 (mg/dm<sup>3</sup>) のみで構成された浴をVMSと称し、Table 1に示すような市販の4種のめっき浴を準備した。浴の選択にはビアフィリング用硫酸銅めっき浴として(1)染料系のフィルドA浴、(2)非染料系のフィルドB浴、(3)非染料系の

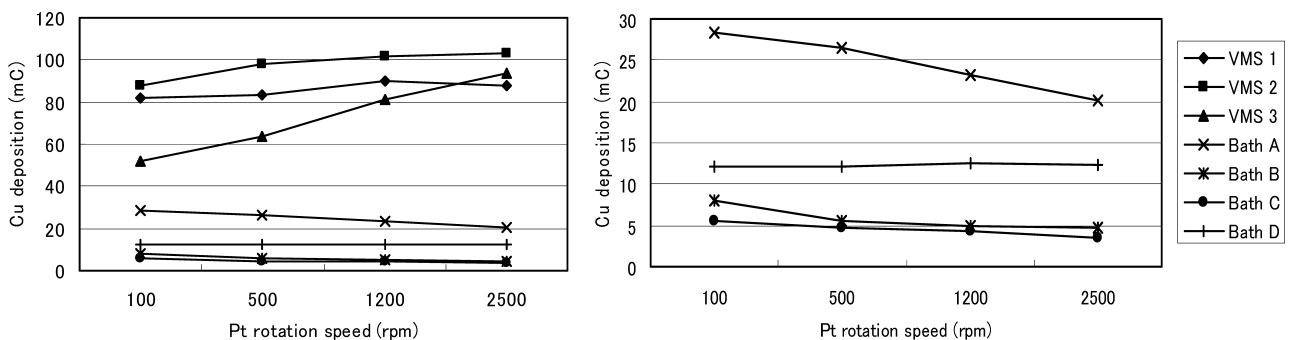
フィールドC浴, 比較として(4)非染料系のハイスローD浴を用いた。フィールドA浴はポリエーテル系有機化合物を主成分とする suppressor, 硫黄系有機化合物を主成分とする brightener およびアゾ系有機化合物を主成分とする leveller により構成されている。フィールドBおよびC浴はポリエーテル系有機化合物を主成分とする suppressor および硫黄系有機化合物を主成分とする brightener により構成されている。ハイスローD浴はポリエーテル系有機化合物を主成分とする suppressor, 硫黄系有機化合物を主成分とする brightener およびポリアミン系有機化合物を主成分とする leveller により構成されている。

これらめっき浴の特性を評価するため, まずポテンショスタット(北斗電工社製 HZ-3000)を用いて電流/電位曲線を測定し, そこから4浴における攪拌スピードと銅の析出量の関係を検討した。この時, 作用極には5mmφの白金回転ディスク電極を, 対極には3mmφ×50mm長さの銅棒を, 参照電極には銀-塩化銀電極を用いた。また, 攪拌スピードの調整は白金回転ディスク電極の回転数で行った。さらに, 電流/電位曲線の測定はスキャン速度を100mV/sとしたサイクリックボルタンメトリー法で行い, そのデータには波形が安定する3サイクル目を採用した。設定電位(-0.225V~1.575V)あたりの銅の析出量(mC)は, 電流/電位曲線における銅の剥離曲線部分を付属の解析ソフトを用い積分計算して得た。

今回の評価で用いたテストピースには, ブラインドビア

**Table 1.** Compositions of Virgin Make-up Solutions (VMS=CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (g/dm<sup>3</sup>):H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (g/dm<sup>3</sup>):Cl<sup>-</sup> (mg/dm<sup>3</sup>)) and Baths A to D

Type	Composition	
VMS 1	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O (g/dm <sup>3</sup> ):H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/dm <sup>3</sup> ):Cl <sup>-</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )	200:50:60
VMS 2		150:100:30
VMS 3		75:180:60
Bath A	VMS 1 with additive A	
Bath B	VMS 1 with additive B	
Bath C	VMS 2 with additive C	
Bath D	VMS 3 with additive D	



**Fig. 1** Dependence of copper deposition rate on rotation speed of the Rotation Disc Electrode (RDE) (working electrode) for VMS's 1 to 3 and Baths A to D (Left: ~120 mC; Right: Close-up of the graph to the left up to 30 mC)

ホール(以下:ビアホールと記す)径100および140μmφ, 深さ65μmの設けられているパネル基板と, ビアホール径70μmφ, ランド径120μmφ, 深さ45μmの設けられているパターン基板の2種を用いた。パネル基板ではビアホールへの析出性を確認するため, 2A/dm<sup>2</sup>で20μmのめっき後にビアホールの断面観察を行った。さらに, めっき後の経時変化に伴う結晶子サイズの変化をX-ray diffraction(島津製作所社製 XRD-6100以下:XRDと記す)測定から求めた。また皮膜の硬度測定を微小硬度計(AKASHI社製 MVK-G3)を用い, 体積抵抗率を低抵抗率計(三菱化学社製ロレスターEP)を用いて測定した。

パターン基板では代表してフィールドA, BおよびC浴を用い2A/dm<sup>2</sup>で15μmめっきした後, 2週間室温で放置した後にFocused Ion Beam(エスアイアイ・ナノテクノロジーズ社製 SMI3050SE以下:FIBと記す)を用い, ビアホール断面部のScanning Ion Microscopy(以下:SIMと記す)像の観察を行い結晶の見かけ上の粒径を求めた<sup>16),17)</sup>。さらに, この粒径とXRD測定によって算出された結晶子サイズとの大きさを比較した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 電気化学測定によるめっき浴の検討

準備した4種のめっき浴を用いて電流/電位曲線を測定し, そこから攪拌スピードと銅の析出量の関係を検討した。その結果をFig. 1に示す。この結果では, 添加剤の入らないVMS 1~3において, 攪拌スピードに応じて銅の析出量が増加していた。中でも銅濃度の最も低いVMS 3の攪拌依存性が最も大きかった。一方, 添加剤を投入した浴の攪拌スピードである100~2500rpmを比較すると, 右下がりの傾きが大きい浴ほどビアホール底からの優先析出が期待できると考えられることから<sup>18)</sup>, フィリング特性はフィールドA浴>フィールドB浴>フィールドC浴>ハイスローD浴の順になる可能性が高いと推測された。このメカニズムは, めっき中のビアホール近傍に置き換えて考えられている。すなわち, 攪拌の強い箇所がビアホールの外側を模擬し, 弱い箇所がビアホールの内部を模擬している。このため, 電気化学測定において攪拌スピードの早い時より遅い時の銅の析

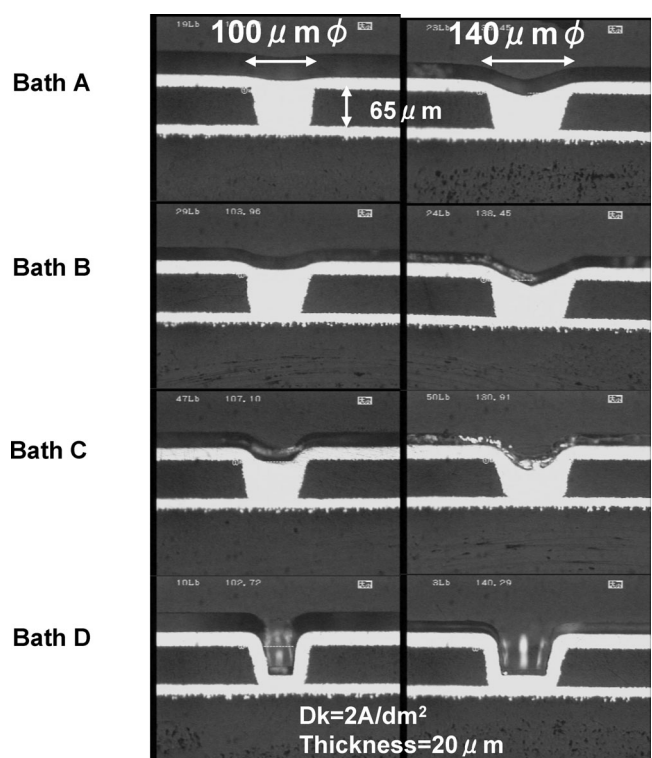


Fig. 2 Cross-sectional views of via holes plated in Baths A to D

出量が多いほど、高いフィリング特性が示されると考えられた。

### 3.2 断面観察によるフィリング特性の評価

そこで、実際にビアホールの設けられているパネル基板に4種のめっき浴を用いてめっき加工を行った。その結果をFig. 2に示す。ここではビアフィリング用硫酸銅めっきにおいてボトムアップ析出を、ハイスロー用硫酸銅めっきにおいてはコンフォーマル析出の確認ができる。特に、ビアフィリング用硫酸銅めっきでは、前述において予想通りのフィリング特性となっていた。すなわち、フィールドA浴>フィールドB浴>フィールドC浴>ハイスローD浴の順となっていることを確認した。この傾向は、電気化学測定によりフィリング特性を判断できる可能性を示唆するものであると考えられる。

### 3.3 XRD測定

#### 3.3.1 配向性の評価

各めっき浴による銅皮膜のXRDパターンをFig. 3およびFig. 4に示す。Fig. 3は、めっき後5分以内に、Fig. 4は2週間経過後に測定した結果である。これより、フィールドA浴は他の3浴に比べ、経過時間に伴う結晶度の増加が少ないことが確認される。さらに、銅のパウダーディフラクショ

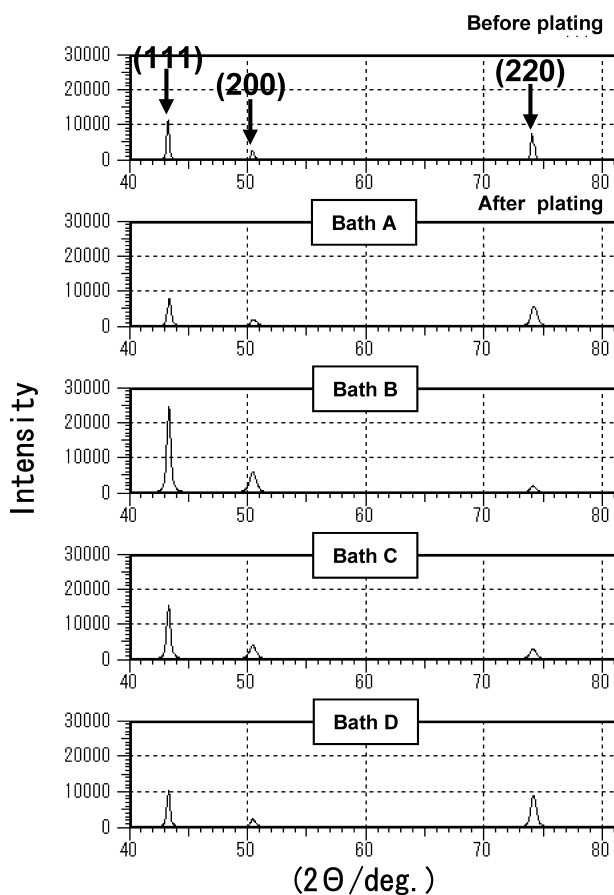


Fig. 3 XRD peak profiles of the 20 μm-thick Cu film deposited by electro Cu on the electroless Cu substrate, as soon as plating

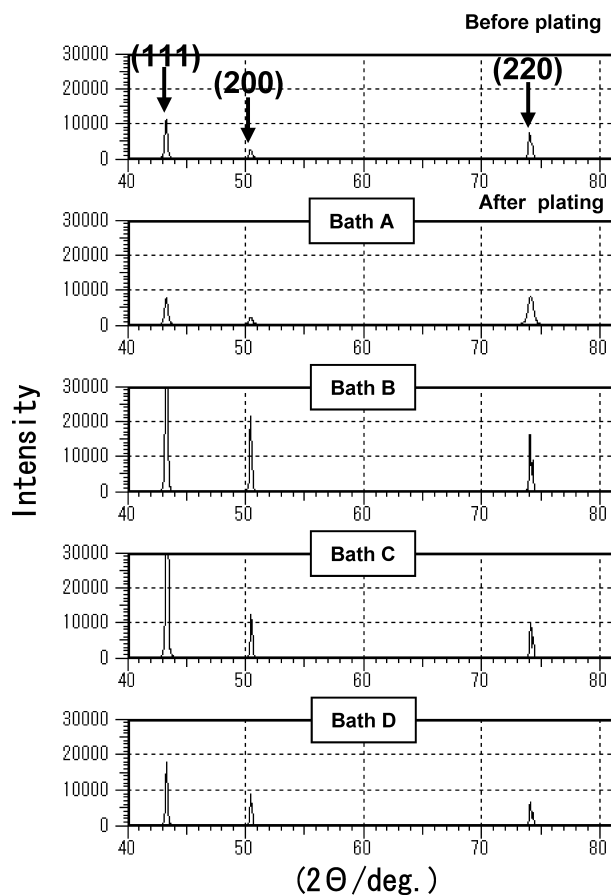


Fig. 4 XRD peak profiles of the 20 μm-thick Cu film deposited by electro Cu on the electroless Cu substrate, and aged at room temperature for 2 weeks

ン {111} の強度比を 100 とした際、(200) で同 46、(220) で同 20) と比較して (220) に優先配向を示していた。一方、フィールド B および C 浴は経過時間に伴う結晶度の増加が多く、配向性もめっき直後より (111) に優先配向を示していた。比較として用いたハイスロー D 浴も、めっき直後には (220) に優先配向を示していたものの、2 週間経過時点では (111) に優先配向を示していた。このことから、今回用いた 4 種のめっき浴のうち、フィールド A 浴だけは結晶の配向性に異なった性質を持つ可能性が考えられた。

### 3.3.2 結晶子サイズの測定

同時に、前項 3.3.1 における XRD 測定結果から、ブラッグの式とシェラーの式<sup>19),20)</sup>を用いて結晶子サイズを求めた。その結果を Fig. 5 に示す。いずれの浴も、めっき直後は素地である無電解銅めっき皮膜の結晶子サイズよりも小さくなっていた。しかし、2 週間後ではフィールド B、C 浴およびハイスロー D 浴において素地の無電解銅めっき皮膜より結晶子サイズが大きく成長していた一方で、フィールド A 浴は無電解銅めっき皮膜より小さいままであることを確認した。今回用いためっき浴の中で、アゾ系の leveller が用いられていたのはフィールド A 浴だけである。この leveller が再結晶化を妨げていた可能性が示唆された。

### 3.4 硬度の測定

次に皮膜の結晶特性と硬度の関係を確認するため、め

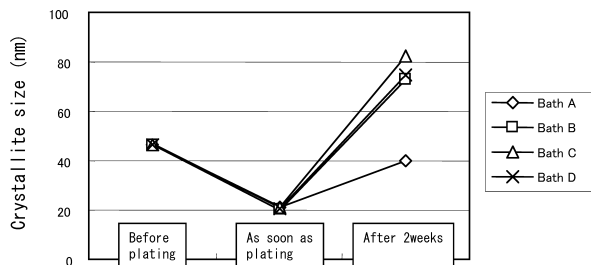


Fig. 5 Change in crystallite size for Baths A to D, aged at room temperature

き直後から 2 週間経過するまでの皮膜の硬度を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。いずれの浴もめっき直後は 180 Hv 以上の高い硬度を示していたが、24 時間後にはフィールド A 浴以外の 3 浴において 120 Hv までの低下が確認された。しかし、フィールド A 浴は 2 週間経過しても他の 3 浴ほど硬度は低下しなかった。この原因もアゾ系の leveller が関与していると考えられた。

### 3.5 体積抵抗率の測定

同様に体積抵抗率の測定結果を Fig. 7 に示す。この結果では、いずれも電気めっきの前に  $2.98 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  であった無電解銅めっき皮膜の体積抵抗率が、電気めっき直後において  $2.2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  付近まで低下し、2 週間経過後には  $2.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  以下にまで低下していることを確認した。しかし、本項においても 2 週間経過後のフィールド A 浴の体積抵抗率は、他の 3 浴ほど低下しなかった。ここにおいても、アゾ系の leveller が関与する皮膜特性への影響が示唆された。一方、同じフィールド浴であっても B や C 浴ではハイスロー D 浴と同等の体積抵抗率を示していることから、添加剤の選択により皮膜特性は影響を受けることが確認された。

### 3.6 FIB による SIM 像観察

フィールド A、B および C 浴を用いて、めっきしたパターン基板に設けられているビアホール周辺部の皮膜を FIB に

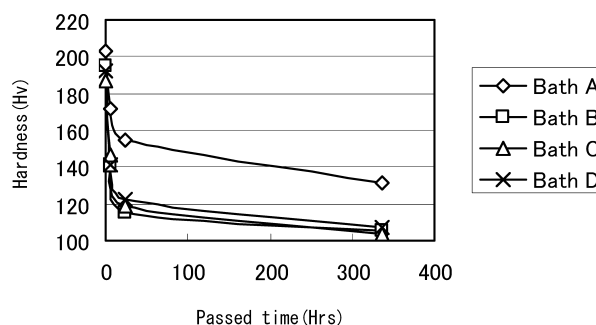


Fig. 6 Change in vickers hardness for Baths A to D, aged at room temperature

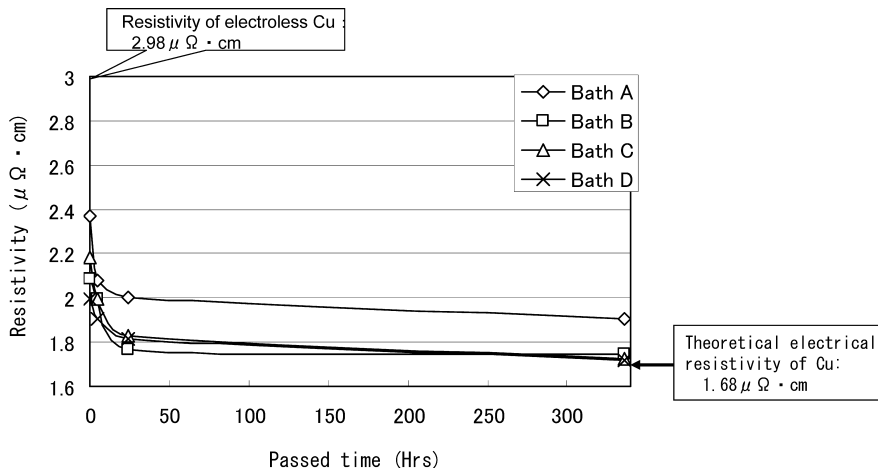


Fig. 7 Change in electrical resistivity of the  $20 \mu\text{m}$ -thick Cu film deposited by electro Cu on electroless Cu substrate in Baths A to D, and aged at room temperature



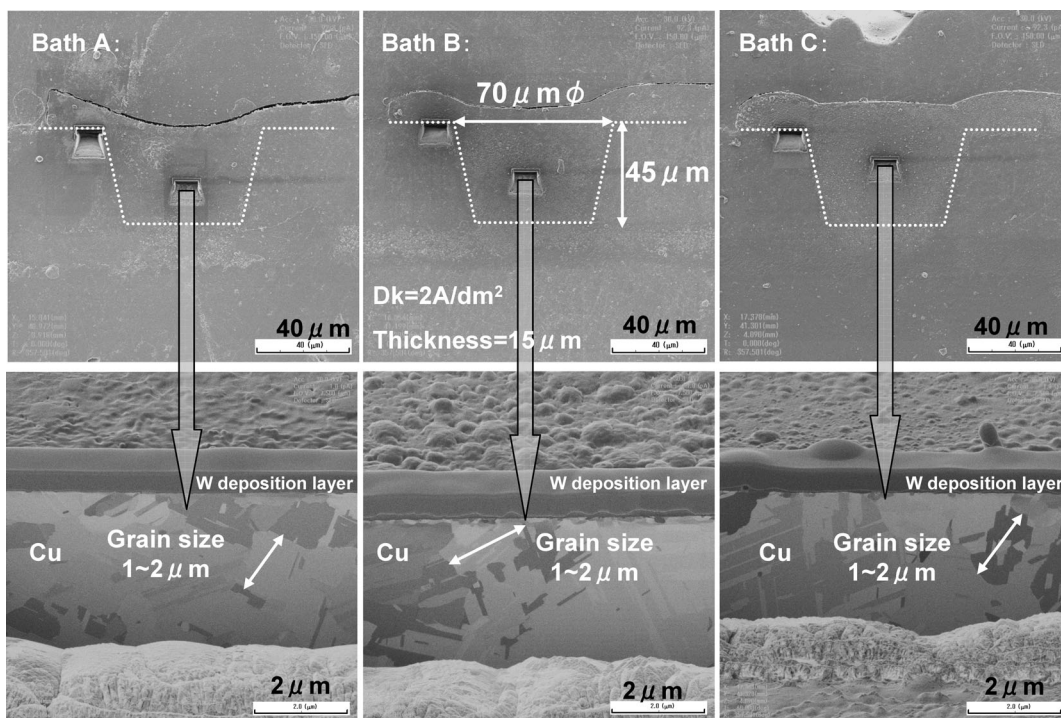


Fig. 8 Cross-sectional SIM images of Cu films deposited in Baths A to C, and aged at room temperature for 2 weeks

よって削りだし、SIM像によって観察した結果をFig. 8に示す。これらの像からは前述までの結果と一転し、いずれの浴においても銅の見かけ上の結晶粒径は1~2 $\mu\text{m}$ 程度であることがわかる。これにより、フィールドA浴による皮膜への影響は、粒径サイズへ与えるものではないと考えられた。

一方、3.3.2項のFig. 5において求められたA、BおよびC浴の2週間後の結晶子サイズは、およそ40~80nmであった。この結晶子サイズと粒径の間には約20~30倍ものディメンションの差があるが、これは単結晶とみなせる結晶子と、それらが集って構成される粒径の違いによるものと考えられた<sup>20)</sup>。これらの模式図をFig. 9に示す。めっき皮膜を含む金属の結晶は、結晶子と粒径によって構成されており、これらの大小や多少によって皮膜特性は大きく異なると思われる。すなわち、フィールドA浴による皮膜の特性は、結晶子サイズに依存していた可能性が高く、この結晶子サイズに影響を与える要因がアゾ系のlevellerであったと考えられた。

これまでの報告から、一般にめっき皮膜の硬さは、その結晶粒子の大きさに起因していることが知られている<sup>21)</sup>。これは、結晶粒径が微細になると結晶粒界が増加し、それはすべり面を固定することから結晶は動けなくなり、その結果、金属は硬くなるというものである。これに基づけば、フィールドA浴のSIM像による見かけ上の粒径は他のフィールドBおよびC浴より小さいはずである。しかし、本検討ではそのような傾向が確認できるほど大きな差がなかったことから、フィールドA浴で用いられているアゾ系のlevellerは、結晶粒径の増大化を抑制するものではなく、結晶子サ

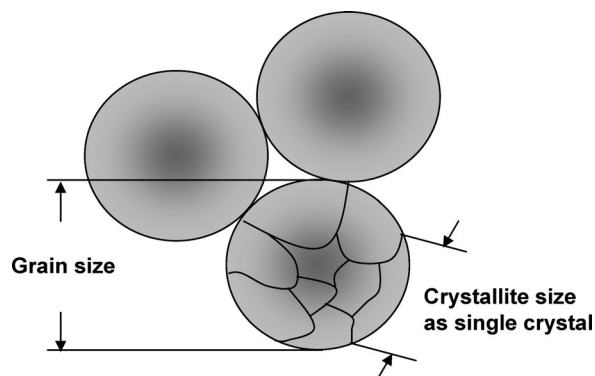


Fig. 9 Relationship between grain size and crystallite size

イズの増大化を抑制するものと考えられた。

#### 4. 結言

本研究では、市販のハイスロー用硫酸銅めっき浴を比較として、3種のピアフィリング用硫酸銅めっき浴の皮膜特性を評価した。その結果、フィールドBおよびC浴のようにピアフィリングのような特殊な析出を可能とする添加剤であっても、種類や添加量の最適化がなされればハイスロー浴と同等の皮膜特性を有することを確認した。一方、同じフィールド浴であっても、A浴は他の浴と異なった皮膜特性を示した。この原因には、他の3浴に用いられていないアゾ系のlevellerが起因していると考えられた。一般にJGBに代表されるアゾ系のlevellerは、吸着力が強く電析の際に銅の皮膜中へ取り込まれたり<sup>10)</sup>、マイクロボイドの原因となることが報告されている<sup>22)</sup>。つまり、アゾ系のlevellerはレ

ベリングに帰属するフィリング効果が大きい反面、銅皮膜への影響も大きい特性を兼ね備えていると考えられた。

ただし、本検討はめっき後に一切の熱処理を行わず、単純に添加剤による銅皮膜のセルフアニールへの影響を観察してきたものである。実際のPCBデバイス製造工程では、めっき後に100~200°Cの、LSIデバイス製造工程では、めっき後に100~400°Cの熱処理を行うことで銅皮膜へ吸蔵した水素や共析した添加剤の除去、およびマイクロポイドの低減や結晶化の促進などによって後工程に影響が残らないような工程が組まれている<sup>7),23)~25)</sup>。そのため、アゾ系のlevellerをはじめとした吸着の強い添加剤を用いても、適した工程管理により高いパフォーマンスを有する銅皮膜が得られていると考えられる。

## 謝辞

本研究は文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業（平成17年度~平成22年度）による私学助成を得て行われたものである。

(2005.8.12-受理)

## 文 献

- 1) 若林信一：“半導体実装とめっき技術”，めっき技術，Vol. **13**，No. 12，pp. 7-15，2000
- 2) 宇都宮久修：“半導体パッケージの将来展望”，エレクトロニクス実装技術，Vol. **16**，No. 4，pp. 12-19，2000
- 3) M. Tsujimura, K. Mishima, J. Kunisawa, N. Makino, T. Matsuda, H. Kaneko and K. Okumura: “A Novel Compact ECD Tool for ULSI Cu Metallization”, The 9th International Symposium on Semiconductor Manufacturing, Tokyo, pp. 106-109, 2000
- 4) 高田祐一，小山田仁子，三浦修平，本間英夫：“電気銅めっきによるULSI配線形成”，エレクトロニクス実装学会誌，Vol. **4**，No. 3，pp. 219-224，2001
- 5) 小山田仁子，三浦修平，本間英夫：“ULSI配線形成におけるステップ式電解波形制御の有効性”，エレクトロニクス実装学会誌，Vol. **5**，No. 1，pp. 79-81，2002
- 6) 根岸芳典，長谷川 円，中西卓也，逢坂哲彌：“ULSI配線用ダマシ銅めっきにおける添加剤が析出に及ぼす影響”，表面技術協会第110回講演大会要旨集，14A-11，p. 45，2004
- 7) 上野和良：“銅微細配線技術の現状と課題”，表面技術協会第101回講演大会要旨集，21D-依頼講演④，pp. 306-309，2000
- 8) M. Moriyama, K. Matsunaga, T. Morita, S. Tsukimoto and M. Murakami: “The Effect of Strain Distribution on Abnormal Grain Growth in Cu Thin Films”, Materials Transactions, Vol. **45**，No. 10，pp. 3033-3038，2004
- 9) T. Nakagawa: “The Relationship between Self-annealing of Plated Copper and Copper Surface Treatment”, Circuit World, Vol. **29**，No. 3，pp. 22-26，2003
- 10) H. Hagiwara, H. Honma and R. Kimizuka: “Characterization of Acid Copper Plating Solution for Via-Filling”, ECWC10 Proceeding, pp. S37-1-1-S37-1-7，2005
- 11) K. Ishii: “New Method of PWB Acid Copper Plating Bath Control by Vickers Hardness Test” THE 3rd ASIAN SURFACE FINISHING FORUM, SEOUL, pp. 97-104，1989
- 12) 小林 健，川崎淳一，三原邦昭，山下嗣人，本間英夫：“電気銅めっきによるビアフィリング性に及ぼす浴組成の検討”，エレクトロニクス実装学会誌，Vol. **3**，No. 4，pp. 324-329，2000
- 13) 小山田仁子，西中山 宏，渡邊新吾，本間英夫：“電気銅めっきにおける添加剤のビアフィリング能の電析時間依存性”，エレクトロニクス実装学会誌，Vol. **7**，No. 3，pp. 261-265，2004
- 14) W. Dow and H. Huang: “Roles of Chloride Ion in Microvia Filling by Copper Electrodeposition”, J. of The Electrochemical Society, Vol. **152**，No. 2，pp. C67-C76，2005
- 15) 神田 武：“ビルドアッププリント配線板「スタック M-VIA」”，電子材料，Vol. **40**，No. 10，pp. 120-124，2001
- 16) 鈴木俊明，遠藤徳明，柴田昌照，釜崎清治，市ノ川竹男：“ナノテクノロジーをサポートするSIM像の応用”，表面技術，Vol. **53**，No. 12，pp. 839-842，2002
- 17) 平坂雅男，朝倉健太郎：“電子顕微鏡研究者のためのFIB・イオンミリング技法Q&A”，アグネ承風社，p. 37，2002
- 18) 山川統広，田中善之助，近藤和夫：“ビア底での穴埋め添加剤のメカニズム”，MES2000（第10回マイクロエレクトロニクスシンポジウム）要旨集，pp. 51-54，2000
- 19) カリティー著，松村源太郎訳：“新版 X線回折要論”，アグネ社，pp. 77-94，1961
- 20) 早稻田嘉夫，松原英一郎：“X線構造解析”，内田老鶴圃社，pp. 73-126，1998
- 21) 尾形幹夫：“やさしいメッキ理論入門”，実務表面技術，Vol. **75**，No. 2，p. 45，1975
- 22) 縄舟秀美：“銅微細配線技術の課題”，表面技術協会第101回講演大会要旨集，21D-依頼講演⑤，pp. 310-313，2000
- 23) 日本プレーティング協会：“現場技術者のための実用めっき(II)” 槇書店，p. 172-180，1982
- 24) 前田和夫：“はじめての半導体プロセス”，工業調査会，pp. 82-86，2000
- 25) 萩原秀樹，小林 健，君塚亮一：“エレクトロニクス分野への硫酸銅めっき技術”，表面技術，Vol. **52**，No. 1，pp. 50-51，2001