硫酸銅めっきを用いたフィリングめっき成長過程観察方法

和久田 陽平*, 杉本 将治**, 渡辺 充広**, 山下 嗣人**,**, 本間 英夫**,**

Filling Plating Growth Observation Method Using Copper Sulfate Plating

Yohei WAKUDA*, Masaharu SUGIMOTO**, Mitsuhiro WATANABE**, Tsugito YAMASHITA**,**,
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)

**株式会社関東学院大学表面工学研究所 (〒239-0806 神奈川県横須賀市池田町4-4-1)

***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 Mutsuurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

**Kanto Gakuin University Surface Engineering Research Institute (4-4-1 Ikeda-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa 239-0806)

***Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1 Mutsuurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

概要 銅めっきによるビアフィリングは、プリント配線板や三次元実装に広く使われている。電気銅めっきによるビアフィリングは、促進剤や抑制剤などの添加剤を用い、すでに検討されている。ビアフィリングの埋め込みメカニズムは、いくつか提案されている。しかしながら、ビアホールにおけるめっきの結晶成長は、詳細に検討されていない。本論文では、ビアホールの埋め込み過程を経時的に観察する方法やめっきの結晶組織の観察を行った。めっきの結晶方位測定は後方散乱電子線回折装置、結晶形態は透過型電子顕微鏡により分析した。多層めっきやパルスめっきにより、ホール上部ではめっき析出が抑制、底部では促進され、ビアフィリングのめっき成長過程を観察することができた。無電解ニッケルめっき層を挿入する方法では、フィリング性に変化が出てしまうのに対して、短時間のパルスめっきを挿入する方法では、フィリング性や結晶成長に大きな影響を与えることなくめっき成長の途中経過を観察できた。

Abstract

Via filling by copper plating is widely used as an interlayer connection for printed circuit boards and three-dimensional packaging. To achieve proper via-hole filling, several additives such as accelerators and suppressors have already been studied and reported on. Several theories have been proposed for the filling mechanism. However, the crystal growth of copper plating in the via-holes has not yet been fully studied in detail. In this report, to investigate the crystal growth behavior of via filling, the upper and lower parts of via-holes were analyzed after copper deposition. The crystal orientation was measured from electron back-scatter diffraction patterns and by using a transmission electron microscope. Substantial changes in the morphology of the deposited copper were not observed in the various parts of the via-holes. Suppression of deposition in the upper parts and promotion in the lower parts can be recognized by applying multi-layer plating or pulse plating. The method of inserting the electroless nickel during the copper growth influenced the via-filling, while the process of filling can be observed using pulse plating for a short period without influencing the crystal growth and filling behavior.

Key Words: *Via Filling, Copper Electro Plating, Filling Mechanism, Multi Layer, Additive Effect*

1. 緒言

半導体の3次元実装やプリント配線板における内部接続の微細配線形成方法として、電気銅めっきが用いられる^{1),2)}。ビルドアップ基板においては、層間接続法としてビアホールやスルーホールを介して電氣的接続を行う手法が主流となっている³⁾。特にビアホール接続は、電氣的特性、信頼性などの観点からホール内部を金属銅で充填させること（以下、ビアフィリング）が望ましく、数々の試みが行われている^{4)~6)}。

ビアフィリングのメカニズムは、一般的に幾何学説、拡

散説、記憶説があり、これらの相乗効果によりフィリングが達成されるといわれる (Fig. 1)^{7)~10)}。幾何学説は、ホール底部のコーナー部におけるめっき成長のベクトルが側壁と底面の合力となるため、ホール上部と比較し、相対的に底上げされ、フィリングすることをいう。拡散説は、めっき浴中に含まれる抑制剤が液流れの強いホール上部に多く供給され、液流れの弱いホール底部に少なくなるため、ホール上部と底部の抑制力に差が生じ、相対的にホール底部の析出が促進されフィリングすることをいう。記憶説は、めっき浴中に含まれる促進剤が基板表面に吸着し、めっき初期段階では均一な吸着であるが、めっきの進行にとも

Fig. 1 Image of via-filling mechanisms. a) Geometry theory, b) diffusion theory, c) memory theory.

なってホール底部の曲率が減少し、ホール底部の促進剤が濃縮される。その濃縮した促進剤がホール底部のめっきを促進し、フィリングすることをいう。

上述のように、ビアフィリングにおいては、めっき浴中に存在する添加剤である促進剤や抑制剤などをコントロールすることが、重要であると考えられる。添加剤の効果^{11)~16)}やフィリングモデル¹⁷⁾、銅の結晶性^{18),19)}などに関しては、種々報告されている。しかしながら、同じサンプルの同じ部位によるビアホールの埋め込み過程を経時的に観察する方法や銅の結晶成長過程についての報告はほとんど見られない。

そこで本研究では、硫酸銅めっきによるビアフィリング（以下、ビアフィリング）におけるめっき成長や析出過程を調査することで、フィリングメカニズムの解明を行うことを目的とした。

2. 実験方法

2.1 サンプルおよびめっき条件

サンプルには、8インチのシリコンウエハに感光性のポリイミドを塗布し、露光、現像により開口径70 μm 、深さ40 μm のビアホールを作製した。その後、シード層としてチタンを0.15 μm スパッタした後に、銅を0.3 μm スパッタを施し、これを30 mm×40 mmに切り出して用いた。めっき浴には硫酸銅濃度の高い一般浴、添加剤にはトッブルチナBVF-M（奥野製薬工業製）（促進剤および抑制剤を含む）を使用した（Table 1）。また、アノードには含リン銅（105 mm×74 mm×1.0 mm(t)）を用いた。めっき条件は、空気攪拌、めっき浴量0.5 dm^3 とし、電流量を調整してトータルめっき膜厚が18.0 μm となるように行った。

2.2 通常条件におけるビアフィリング

電気銅めっきを電流密度1.0 A/ dm^2 で18.0 μm 施した。めっき後のサンプルは、ポリエステル系樹脂に埋め込み、#500→#1000→#2000→#4000の砥粒サイズの研磨紙（Struers製）により機械研磨し、平均粒径3 μm のアルミナ粉により研磨後、アンモニア-過酸化水素系のエッチング液に10秒間浸漬し、十分に水洗した後、SEMによりホール中央部を観察した。

2.3 多層めっきによるビアフィリングの成長過程観察

電気銅めっきを電流密度1.0 A/ dm^2 で3.0 μm 施し、無電

Table 1. Bath condition and composition of copper electroplating

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200 g/ dm^3
H_2SO_4	50 g/ dm^3
Cl^-	50 mg/ dm^3
Top Lucina BVF-M	5.0 mL/ dm^3
Temperature	25°C

Table 2(a). Bath condition and composition of electroless nickel plating

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1 mol/ dm^3
DL-Lactic acid	0.15 mol/ dm^3
DL-Malic acid	0.1 mol/ dm^3
Sodium hypophosphorous acid	0.2 mol/ dm^3
DMAB	0.05 mol/ dm^3
pH 4.5 (pH adjusted NaOH and H_2SO_4)	
Temperature	70°C

Table 2(b). Bath condition and composition of electroless copper plating

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.03 mol/ dm^3
Rochelle salt	0.24 mol/ dm^3
Formalin	0.2 mol/ dm^3
pH 12.5 (pH adjusted NaOH and H_2SO_4)	
Temperature	35°C

Table 3. Via-filling of multi layer plating

Electro copper plating	3.0 μm
↓	
Electroless nickel plating	ca. 0.1 μm , 60 s
↓	
Electroless copper plating	ca. 0.05 μm , 30 s

解ニッケルめっき（約0.1 μm ）を行った。その後、ニッケルめっき上ではフィリング用の添加剤が効果を示さない可能性があるため、無電解銅めっき（約0.05 μm ）を行い、これを1セットとして5回繰り返した。無電解ニッケルめっき浴および無電解銅めっきのそれぞれのめっき浴組成をTable 2(a)および(b)に示す。最後に、電気銅めっきにて電流密度1.0 A/ dm^2 で3.0 μm 施した（Table 3）。めっき後のサンプルは、2.2節と同様の機械研磨後にSEMによりホール中央部を観察した。ビアフィリングに無電解ニッケルめっきを用い多層めっきを施したのは、一定のめっき膜厚で異なるめっきを施すことにより、めっき成長が視覚的に観察できると考えてのことである。

2.4 パルスめっきによるビアフィリングの成長過程観察

電気銅めっきを電流密度1.0 A/ dm^2 で3.0 μm 施し、電流密度10 A/ dm^2 で10秒めっきを行い、これを1セットとして6回繰り返した。めっき後のサンプルは、2.2節と同様の機

械研磨後にSEMによりホール中央部を観察した。パルスめっきは、電流密度を変化させて、めっきを施すことにより、得られるめっきの結晶配向性が変化し多層構造が形成されると考えられる。このため、めっき成長を視覚的に観察することができると思われた。

2.5 ビアフィリングの結晶組織評価

ビアフィリングにおけるホール内部の銅めっきの結晶方位を観察するため、集束イオンビーム加工装置（日立製作所製 FB-2100：以下FIB）を用いて断面を出した後、結晶方位解析装置（TSL製OIM：以下EBSD）を用いて測定を行った。また、得られたEBSD測定の結晶方位の結果から、平均結晶の直径を算出し、結晶粒度分布を算出した。

ホール内部の各部位において、銅めっきの微小形態を観察するために電界放射型透過電子顕微鏡（日立製作所製 HF-2200：以下TEM）を用い、加速電圧 200 kV にて行った。さらに、CやOなどの低元素のめっき皮膜中への共析を確認するために、高角度円環暗視野走査型透過電子顕微鏡（日立製作所製 HF-2200：以下HAADF-STEM）を用いて測定を行った。

3. 実験結果

3.1 SEMによる断面観察

各種めっき条件でめっきを行ったビアホールの断面観察結果をFig. 2に示す。同図の(a)は通常条件によるビアフィリング、(b)は多層めっきによるビアフィリング、(c)はパルスめっきによるビアフィリング、また(c)の内部の拡大部を(c')に示す。Fig. 2の(a)においては、内部にボイドやシームが発生することなく、完全にフィリングされることを確認した。これは、通常のビアフィリングの結果と一致する^{1)~3),13),17),20),21)}。

次に、(b)においては、全体に銅めっきと薄い無電解ニッケルめっき膜により多層構造になっていることが確認できる。薄いめっき層がニッケルめっきであり、厚いめっき層が銅めっきである（ホール上部のコーナー部に縦線の部分は、FIB加工時のものである）。1段階目の銅めっき時にホール内部のめっきが最も成長していることが確認できる。また、ホール底部のコーナー部では、めっき成長が著しくめっき膜厚が約15 μm も析出している。一方、ホール上部のコーナー部では、めっき膜厚が約1.5 μm とめっき成長が大きく抑制されている。その後、めっきの回数を増加するにしたがってめっき成長は、ホールの形状に沿って析出し、ホール上部の凹部が徐々に小さくなるようにめっきが成長している。

さらに(b)は、(a)と同等の電気量にもかかわらず、ホール上部が完全にフィリングされず凹が生じた理由には、2つのことが考えられる。1つは、ニッケルめっきや無電解銅めっき上では、添加剤が効果を示しにくくなり、フィリング性が低下したと考えられる。無電解銅めっきから得ら

Fig. 2 SEM images of cross section of (a) standard, (b) multi-layer plating, (c) pulse plating and (c') center of (c)

れためっき皮膜は、電気銅めっきと比較して、結晶性や皮膜物性が異なるため、添加剤の効果も異なると考えられる。もう1つは、電気銅めっきを3.0 μm 施し、通電を止めて無電解ニッケルめっきを施していることから、ホール内部の促進剤の吸着がなくなると考えられる。

(c)においては、(b)と比較して、ニッケルめっき層のように明瞭な線は確認しにくい、ホール内部は多層めっき構造となっている。これは、電流密度が異なることにより、めっき成長が変化しめっきの境界部が観察され、多層めっきが確認されたと考えられる。また、(c)は(a)と同様にホールがほぼ完全にフィリングされている。

3.2 銅めっきの結晶組織解析

ビアフィリングは、上記に示したようにホール上部と底部で抑制剤と促進剤の吸着効果が異なり、ホール上部ではめっきが抑制、ホール底部ではめっきが促進され、各部位によってめっき成長速度が異なることを確認した。そこで、ホールの各部位の結晶成長に変化があると考え、ホール断

面の結晶方位をEBSDにより測定した (Fig. 3)。ここで粒界は、結晶粒界を除いた方位差 5° 以上として定義した。Fig. 3の(a)は通常条件におけるビアフィリング、(a')は(a)のホールとホール間のパターン部、(b)は多層めっきによるビアフィリング、(c)はパルスめっきによるビアフィリングを示す。また、Fig. 3のEBSDの結果より、結晶粒径から結晶粒度分布を算出した結果をFig. 4に示す。

これらの結果、(a)においては、ホールの内部や上部のパターン部などいずれの部分でも、銅めっきの結晶方位はランダムに成長し、ホール内部では $4\sim 11\mu\text{m}$ 程度の大きい銅の結晶が成長している。結晶組織は成長初期のビアホールの壁面部で小さく、結晶が壁面部から遠くなったホール中央に近づくにしたがって、結晶が大きくなることが観察できた。また、(a')のパターン部では、ホール上部と結晶の大きさが $4\sim 5\mu\text{m}$ であることを確認した。

Fig. 3 EBSD measurement of via-filling. a) Standard via-filling, a') Cu pattern of standard via-filling, b) multi-layer plating, c) pulse plating

Fig. 4 Distribution of crystal grain size. a) Standard via-filling, a') Cu pattern of standard via-filling, b) multi-layer plating, c) pulse plating

(b)の初期の銅めっき層では、(a)と同様に銅が成長しているが、ニッケルめっきを行った層で銅の結晶成長が停止し、再度銅めっきを行うことによって新たな核生成が起こり、ニッケル層の結晶方位とは無関係に結晶成長が起こる。したがって、銅めっきの結晶の大きさは $3\mu\text{m}$ 程度と小さく、1回のめっき厚さの $3.0\mu\text{m}$ と同等の大きさである。

(c)は(a)と同様に、どの部位でもランダムに結晶方位を観察することができる。また、パルスめっきを行っているにもかかわらず、SEMで確認できた多層構造のめっき層を確認することができない。これは、高電流密度部のめっき膜厚が約 $0.1\mu\text{m}$ と薄膜で、エピタキシャル成長しているために層構造が確認されなかったと考えられる。また、断面観察サンプルは、FIBにより平滑化加工しているため、結晶方位のみが観察されたと考えられる。機械研磨とFIBによる観察の違いに関しては、今後の検討が必要である。

2.2節で作製したビアフィリングのサンプルにおいて、ホール内部の各部位の結晶成長形態をTEMにより観察した結果をFig. 5に示す。同図の(i)はホール上部、(ii)はホール上部のパターン部のシード層／ウエハの界面部、(iii)はホール底部のシード層／ウエハの界面部である。すべての部位において、銅の大きい結晶粒子を確認することができる。しかし、(ii)、(iii)部のシード層／ウエハ界面部では、結晶が微細化している。これは、ウエハ上のチタン／銅のスパッタ層の結晶が微細化しているためである。また、銅の結晶粒界においても、不純物が確認できなかった。

Fig. 5の各部位のHAADF-STEM像をFig. 6に示す。同図より、(i)、(ii)、(iii)すべての部位において、めっき皮膜に銅以外の不純物の偏析や合金は確認できなかった。また、TEMの結果と同様に、銅の結晶粒界においても、不純物の共析が確認できなかった。

Fig. 5 Observation of TEM images (standard via filling)

Fig. 6 Observation of HAADF-STEM images

4. 結 言

硫酸銅めっきを用いたフィリングめっき成長過程観察方法の検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 多層めっきやパルスめっきにより、ホール上部ではめっき析出が抑制、底部では促進され、ビアフィリングのめっき成長過程を観察することができた。無電解ニッケルめっき層を挿入する方法では、フィリング性に変化が出てしまうのに対して、短時間のパルスめっきを挿入する方法では、フィリング性や結晶成長に大きな影響を与えることなくめっき成長の途中経過を観察できた。
- (2) ビアフィリング用の銅めっき浴を用い、フィリング時のめっき成長過程を観察した結果、ビアホール内部の上部およびパターン部でめっきはランダム成長するが、結晶形態に大きな変化はないが、結晶の大きさはホールの上部と比較して底部は大きいことを確認した。
- (3) 結晶形態や不純物元素を観察したが、めっき皮膜中および結晶粒界に不純物元素を検出することはできなかった。

謝 辞

本研究の一部は、中小基盤整備機構の戦略的基盤技術高度化支援事業（平成18年度–20年度）の援助により行なわれた。また、本研究を行うにあたってさまざまな測定やご指導を頂いたコベルコ科研に感謝いたします。

(2010.3.29-受理)

文 献

- 1) 塚田 裕：“ビルドアップ配線板の動向と光硬化性樹脂による技術,” 回路実装学会誌, Vol. **13**, No. 2, pp. 65–69, 1998
- 2) 若林信一：“半導体における新しい表面処理技術,” 表面技術, Vol. **49**, No. 12, pp. 1257–1261, 1998
- 3) 小岩一郎, 本間英夫：“IT化社会とめっき技術,” 表面技術, Vol. **53**, No. 7, pp. 389–392, 2007
- 4) T. P. Moffat, D. Wheeler, S.-K. Kima, and D. Josella: “Curvature Enhanced Adsorbate Coverage Model for Electrodeposition,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. **153**, No. 2, pp. C127–C132, 2006
- 5) S.-K. Kim, D. Josell, and T. P. Moffat: “Cationic Surfactants for the Control of Overfill Bumps in Cu Superfilling,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. **153**, No. 12, pp. C826–C833, 2006
- 6) 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
- 7) 関東学院大学表面工学研究所編：“図解 最先端 表面処理技術のすべて,” p. 74, 工業調査会, 2006
- 8) K. Kondo, T. Matsumoto, and K. Watanabe: “Role of Additives for Copper Damascene Electrodeposition—Experimental Study on Inhibition and Acceleration Effects,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. **151**, No. 4, pp. C250–C255, 2004
- 9) 傳田精一：“三次元実装のためのTSV技術,” 工業調査会, 2009
- 10) T. P. Moffat, D. Wherrler, W. H. Huber, and D. Josell: “Superconformal Electrodeposition of Copper,” Journal of the Electrochem and Solid-State Lett., Vol. **8**, pp. C26–C29, 2001
- 11) J. W. Gallaway, M. J. Willey, and A. C. West: “Acceleration Kinetics of PEG, PPG, and a Triblock Copolymer by SPS during Copper Electroplating,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. **156**, No. 4, pp. D146–D154, 2009
- 12) Y.-B. Li, W. Wang, and Y.-L. Li: “Adsorption Behavior and Related Mechanism of Janus Green B during Copper Via-Filling Process,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. **156**, No. 4, pp. D119–D124, 2009
- 13) 小西三郎, 横井昌幸, 後藤修一, 板橋 悟：“硫酸銅めっき浴からの光沢剤のレベリングに及ぼす浴組成と光沢剤の影響,” 金属表面技術, Vol. **29**, No. 7, pp. 339–343, 1978
- 14) 松浪卓史, 伊藤智子, 岩本由香, 大和 茂：“ビアフィリ

- ング対応の硫酸銅めっき添加剤,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **4**, No. 7, pp. 629–633, 2001
- 15) T. P. Moffat, D. Wheeler, and D. Josell: “Electrodeposition of Copper in the SPS-PEG-Cl Additive System,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. **151**, No. 4, pp. C262–C271, 2004
- 16) G. B. McFadden, S. R. Coriell, T. P. Moffat, D. Josell, D. Wheeler, W. Schwarzacher, and J. Mallett: “A Mechanism for Brightening,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. **150**, No. 9, pp. C591–C599, 2003
- 17) T. P. Moffat, D. Wheeler, M. D. Edelstein, and D. Josell: “Super-Conformal Film Growth: Mechanism and Quantification,” IBM Journal of Research and Development Archive, Vol. **49**, No. 1, pp. 19–36, 2005
- 18) 萩原秀樹, 君塚亮一, 本間英夫: “フィルドビア硫酸銅めっきからの析出銅結晶の特性評価,” エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **9**, No. 2, pp. 113–118, 2006
- 19) M. Hasegawa, Y. Nonaka, Y. Negishi, Y. Okinaka, and T. Osaka: “Enhancement of the Ductility of Electrodeposited Copper Films by Room-Temperature Recrystallization,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. **153**, No. 2, pp. C117–C120, 2006
- 20) 小林 健, 川崎淳一, 石橋純一, 田中健太郎, 本間英夫: “電気銅めっきを用いた各種波形制御によるビアフィリング,” 表面技術, Vol. **49**, No. 12, pp. 1332–1335, 1998
- 21) W.-P. Dow, Y.-D. Chiu, and M.-Y. Yen: “Microvia Filling by Cu Electroplating over a Au Seed Layer Modified by a Disulfide,” Journal of the Electrochemical Society, Vol. **156**, No. 4, pp. C155–C166, 2009