電気銅めっきにおける添加剤のフィリング能の電析時間依存性

小山田 仁子*, 西中山 宏*, 渡邊 新吾*, 本間 英夫**

Plating Time Dependence of Filling Ability with Additives by Copper Electroplating

Kimiko OYAMADA*, Hiroshi NISHINAKAYAMA*, Shingo WATANABE* and Hideo HONMA**

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

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

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

Abstract

Copper filling of the vias for the construction of build-up multilayer has been realized to produce the high-density interconnection. Via filling is already achieved by the selection of additives such as Bis(3-sulfopropyl)disulfidedisodium (SPS) as brightner, Janes green B (JGB) as leveller and polyethylene glycole (PEG) as polymer in the copper electroplating bath. However, the filling ability of these additives was decreased with the plating time. Accordingly, the depletion or decomposition of additives was evaluated from the electrochemical analysis and the observation of filling ability. As the result, SPS was the most rapidly deteriorated and followed by the JGB. PEG was the most durable among the evaluated additives.

Key Words: Copper, Via-Filling, Additives, Electroplating, Filling Ability

1. 緒 言

携帯電話の次世代化や、ユビキタス時代の到来とともに電子機器のさらなる小型化、高性能化が加速度的に進んでいる。従来から注目される配線板の製造法としてビルドアップ工法があげられるが、この工法は交互に積層された導体層と絶縁層をブラインドビアによって層間接続するので、ビア内部は導電膜形成後に絶縁樹脂や導電性ペーストにて充てんされてきた。しかしながら、配線の接続信頼性向上および通信速度の高速化の進展に伴い、ビア内を銅にて充てんするビアフィリングが盛んに検討されるようになってきた。また、最近、各層間のビアを銅で充てんし垂直に積層する、スタックビア構造が検討されている。このような観点から、銅めっきによるビアフィリングに関して数多くの研究が報告されている^{1)~4)}。われわれも既報^{5)~10)}において、無電解めっきおよびPR (Periodical Reverse) 電解法を用いた場合、銅によるフィリングが可能であることを報告した。さらには、直流電解法でビアフィリングする場合、一般に装飾めっき用として使用される銅濃度の高い一般浴、およびプリント配線板のスルーホールめっきに代表される銅濃度の低いハイスロー浴の両浴とも、添加剤の種類(ブライटना、キャリア、レベラ)および添加濃度を制御することによりビアフィリングが可能であることを報告した。しかしながら、電解時間の経過とともに添加剤の効

果が弱まり、ビア内を完全に銅で充てんすることは困難になる。そこで本報では、長期間電解による添加剤の消耗および分解の影響について、ブラインドビアの埋め込み性および電気化学測定から評価した。

2. 実験方法

本実験では、テスト基板として3種類の開口径(130, 80, 60 μm)のブラインドビアを有するビルドアップ用エポキシ銅張積層板(FR-4)を用いた。基板は前報に従い、慣用の前処理を施したのち、無電解銅めっきにて約0.5 μm の給電膜を形成し電気銅めっきを行った。使用した浴組成および操作条件をTable 1に示す。陽極には含リン銅板を用い、極間距離は2 cmとした。また、基板(2 $\times$ 5 cm^2)と陽極との面積比は1:2とし、基板両面におよそ25 μm 成膜に要する

Table 1. Plating bath composition and operating condition

Electroless copper plating bath		Copper electroplating bath	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.03 mol/dm ³	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.80 mol/dm ³
EDTA·4H	0.24 mol/dm ³	H ₂ SO ₄	0.51 mol/dm ³
2,2'-Bipyridine	0.01 g/dm ³	Cl ⁻	0.05 g/dm ³
PEG-1000	0.1 g/dm ³	Additives	
CHOCOOH·H ₂ O	0.20 mol/dm ³		
Agitation	Air	Agitation	Mechanical
pH	12.5	Bath temperature	25°C
Bath temperature	60°C

Fig. 1 Schematic model for a via-hole

クーロン数(1200C)を基準に、電流密度 1.0 A/dm^2 にて成膜した。

添加剤には、従来の検討と同様に、キャリアとしてPEG-4000（ポリエチレングリコール平均重合度4000）、ブライトナとしてSPS（ビス(3-スルホプロピル)ジスルファイド2ナトリウム）、レベラとしてJGB（ヤヌスグリーンB）を使用した。ビアの埋め込み状態の評価には、光学顕微鏡（オリンパス光学工業社製BH2-UMA）を用いてビアの断面を観察し、Fig.1に示す方法によりフィリング率を求めた。

銅電析に及ぼす添加剤の影響に関しては、LSV (Linear Sweep Voltammetry) 法により検討した。測定には電気化学測定システム（北斗電工社製HZ-3000）を用い、CVS (Cyclic Voltammetric Stripping) の測定には電気化学アナライザ（BAS社製 Electrochemical Analyzer Model600A）を用いた。作用極にはLSV法では銅回転ディスク電極を、またCVS法では白金回転ディスク電極を、対極には白金電極を、参照電極には銀-塩化銀電極を用い、電解液には窒素通気により溶存酸素濃度低下処理を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 通電に伴う埋め込み性の経時的変化

著者らは既報において、直流電解法によるビアフィリングを試みた結果、添加剤の添加量を制御することにより良好なフィリング状態が得られることを確認している。そこでこれらのめっき条件を参考に、各種添加剤（ブライトナ、キャリア、レベラ）を $10 \times 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ ずつ浴中に添加した。そして、埋め込みに必要なクーロン数1200Cを通電すると新しいサンプル基板に変えることを数度繰り返し、そのつど埋め込み性の評価を行った。また工業的に可溶性アノードを使用する場合、陽極表面に生成したブラックフィルムが浴中へ拡散するのを抑えるため、一般にアノードバックが使われている。そこで、まずこのアノードバックを使用する場合および使用しない場合での比較を行った。その結果をFig. 2, 3に示す。図の縦軸にフィリング率、横軸は埋め込み開始時までに通電した総クーロン数を示す。図に示したように、いずれの結果においても、フィリング率は徐々に減少するのではなく、急激に低下する傾向がみ

Fig. 2 Changing of filling ratio by the passage of electrolysis with additives using anode bag.
Via diameter: (i) $60 \mu\text{m}$ (ii) $80 \mu\text{m}$ (iii) $130 \mu\text{m}$

Fig. 3 Changing of filling ratio by the passage of electrolysis with additives.
Via diameter: (i) $60 \mu\text{m}$ (ii) $80 \mu\text{m}$ (iii) $130 \mu\text{m}$

られた。そこで、この現象を詳細に調べるために、個々の添加剤について単成分添加し、フィリング率の経時の変化を評価した。またこのとき、アノードバックを使用した場合の方が高いフィリング率を維持できたが、本実験では添加剤の効果の持続を顕著に観察することを主眼としたため、以後の実験ではアノードバックを使用せずに検討を行った。

3.2 単種類添加による通電に伴う埋め込み性の経時の変化

3.2.1 ブライトナ

ブライトナには主に有機硫黄化合物が使用されている。本実験ではその中でも一般的であるSPSを用い検討を行った。われわれは既報において、SPSを浴中に添加することにより表面の光沢性向上および復極効果によるビア底部での銅電析促進作用があることを報告した^{9)~11)}。そこで、その効果の経時の変化を評価するためにSPSのみを $10 \times 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ 浴中に添加し、ある一定のクーロン数を通電したのち他の添加剤成分（PEGおよびJGB）を各々 $10 \times 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ ずつ添加した浴を用い、各クーロン数での埋め込み性の検討を行った。その結果Fig. 4に示すように、埋め込み性は短時間で低下し皮膜はコンフォーマル状態に

Fig. 4 Changing of filling ratio by the passage of electrolysis with SPS.
Via diameter: (i) 60 mm (ii) 80 mm (iii) 130 mm

Fig. 5 Changing of polarization curves after the passage of various amounts of coulomb with SPS.
(a) without SPS (b) 0C (c) 1200C (d) 2400C (e) 3600C

析出した。これは、SPSの特徴である復極効果が、電析中に急激に低下したことが原因ではないかと考えられる。そこでフィリング率の検討と同様に、各クーロン数でのLSV法によるカソード分極曲線を測定した。その結果をFig. 5に示す。図より通電量の経過とともに、分極曲線が徐々に卑方向へシフトしていることを確認した。それは、経時的に復極効果が減少していることを示している。

SPSはピアフィリングに対して優れた添加剤であるが、還元反応により以下に示すように、その分子が分解される。

またこの分解は電解時だけでなく、浴中に Cu^+ が存在する場合は常に起きていると報告されている^{12),13)}。そこで、CVS法を用いSPSおよびMPSの濃度変化と各Arを測定した。CVS法では、電極の電位を周期的に変化させ、電極表面に銅の析出および溶解を繰り返し、銅が陽極溶解時に描かれる電流電位曲線の面積から算出した電気量をArとす

Fig. 6 Dependence of Brightner to the Ar value

る¹⁴⁾。つまり、Arは電析速度と比例関係にある。結果をFig. 6に示す。図では縦軸に各々のArを添加剤無添加時のArで割った値を、横軸には添加量を示す。その結果、MPSをSPSと同量添加した場合、MPSは無添加浴と比べ若干高いArを示すものの、SPSより低いArを得た。したがって、MPSの方が析出促進作用が弱いことが考えられる。また皮膜表面においても、MPSが多量に浴中に含まれると、SPSよりも光沢度が低く皮膜が粗雑になることを確認した。つまり、埋め込み性が低下した理由としては、SPSが電析中にMPSに分解することにより電気化学測定では復極効果を示すものの、埋め込み性が低下したと考えられる。

3.2.2 レベラ

レベラを添加すると、皮膜の光沢性が向上することが知られているので、レベラとしてアゾ染料系のJGBを用いた。しかしながら、ピアフィリングにおいては、JGBは拡散支配となるため液流の影響を大きく受けるピアホールコーナ部ほど多量に吸着が進行し、析出を抑制すると考えられる。そこで、SPSと同様に浴中に $10 \times 10^{-3} \text{ g/dm}^3$ 添加し、経時変化を検討した。その結果をFig. 7に示す。図より、2400C通電までは良好な埋め込み性が得られたが、その後析出形態がコンフォーマルに変化し、表面の光沢性も低下した。そこで、カソード分極曲線を測定したところ、Fig. 8に示すように、JGB添加直後(0C)では添加剤無添加のものに比べ分極作用を示すが、1200C印加後では曲線が大きく卑にシフトし、より強い分極効果を示した。また、通電時間が増えると共に徐々に分極効果が低下し、3600C印加後には添加剤無添加より分極を示すものの、JGB添加直後(0C)よりも貴にシフトした。それに伴い埋め込み性が低下したことから、LSV測定結果と埋め込み性について相関関係が見出された。

3.2.3 キャリヤ

従来の検討では、キャリヤとして平均重合度4000のPEG

Fig. 7 Changing of filling ratio by the passage of electrolysis with JGB.

Via diameter: (i) 60 mm (ii) 80 mm (iii) 130 mm

Fig. 8 Changing of polarization curves after the passage of various amounts of coulomb with JGB.

(a) without JGB (b) 0C (c) 1200C (d) 2400C (e) 3600C

を使用していたが、本研究では重合度との関係も考慮し、平均重合度4000と10000のPEGについて比較した。各クーロン数通電後のフィリング率をPEG-4000と、PEG-10000について比較した結果をFig. 9に示す。PEGはいずれの重合度とも、他の添加剤と比べ、10倍以上のクーロン数の通電後も埋め込み性の变化はあまり見られなかった。しかしながら、24000C以上通電するとPEG-4000、PEG-10000いずれも開口径60, 80 μm のビアについて上部に窪みが現れ、フィリング率が低下した。さらに、60000C通電後ではPEG-4000添加浴にて著しい埋め込み性の低下が見られ、開口径80 μm 以上のものはコンフォーマルな状態になり、60 μm ではビア内部にボイドが発生した。それに対しPEG-10000添加浴では、フィリング率は低下したものの、コンフォーマルな析出状態にはならず、それは84000C通電後においても変わることにはなかった。そこで、より埋め込み性に差が生じた60000C通電後の浴について、各々のカソード分極曲線を測定したところ、Fig. 10に示すように、いずれの重合度においても通電後の分極効果は通電前と比べ低下し、特にPEG-4000の方がより顕著に分極効果が低下した。しかしながら、60000C通電後のPEG-4000においても分極作用を示しているにもかかわらず、フィリング率が低下した理由には、以下のことが考えられる。既報において、PEGを用いても重合度の低いもの(<4000)の場合、良好なフィリングが得られないことを示しているが、PEG-400を添加した場合のカソード分極曲線は、Fig. 11に示すように、分極作用を示すことがわかった。つまり、長期間通電することで、PEGが何らかの作用により重合度が低下してしまったため、分極作用を示しながらも埋め込み性が低下したのではないか

Fig. 9 Changing of filling ratio by the passage of electrolysis with PEG.

Via diameter: (i) 60 mm (ii) 80 mm (iii) 130 mm

Fig. 10 Changing of polarization curves after the passage of various amounts of coulomb with PEG. (a) without PEG (b) PEG-4000: 0C (b') PEG-4000: 60000C (c) PEG-10000: 0C (c') PEG-10000: 60000C

Fig. 11 Polarization curves with PEG. (a) without PEG (b) PEG-4000 (c) PEG-400

と推測された。

4. 結 言

今回の長期間電解による添加剤の消耗および分解の影響の検討に関して、以下の結果を得た。

- (1) 通電量と共にブラインドビアのフィリング率は急激に低下する。
- (2) フィリング率低下の要因として、個々の添加剤について検討を行った結果、効果低下までのクーロン数を考慮すると、ブライトナ、レベラ、キャリアの順に影響していることが示唆された。
- (3) アノードバックを使用することで、添加剤の効果がより持続する傾向が得られた。なお、このことから、アノードと添加剤の挙動の相関性が示唆され、これについては今後検討する予定である。

(2003.9.29-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) 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
- 3) 若林信一，中澤 清，金子紀男：“エレクトロニクス実装におけるマイクロファブリケーションの現状”，Vol. **39**，No. 12，pp. 1003-1009，2000
- 4) 近藤和夫，山川統広，田中善之助，間野和美：“ビア充てんめっきの形状支配因子”，エレクトロニクス実装学会誌，Vol. **4**，No. 1，pp. 37-40，2001
- 5) 阿部真二，藤波和之，青野隆之，本間英夫：“微小ビアホールへの無電解銅めっきの均一析出性”，表面技術，Vol. **48**，No. 4，pp. 433-438，1997
- 6) 藤波和之，小林 健，真庭朝夫，本間英夫：“PR 電解法によるビアフィリングの形成”，表面技術，Vol. **48**，No. 6，pp. 660-661，1997
- 7) 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
- 8) 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
- 9) 三浦修平，三原邦明，福士 司，本間英夫：“電気銅めっきによるビアフィリングにおける添加剤の影響”，エレクトロニクス実装学会誌，Vol. **5**，No. 3，pp. 246-251，2002
- 10) 小山田仁子，秋山未来，西中山 宏，三浦修平，本間英夫：“ビアホール・スルーホール混在基板への電気銅めっき”，エレクトロニクス実装学会誌，Vol. **6**，No. 3，pp. 228-233，2003
- 11) S. Miura, K. Oyamada, Y. Takada and H. Honma: “ULSI Wiring Formation by Copper Electroplating in the Presence of Additives”, Electrochemistry, Vol. **69**, No. 10, pp. 773-777, 2001
- 12) E. E. Farnndon, F. C. Walsh and S. A. Campbell: “Effect of Thiourea, Benzotriazole and 4,5-Dithiaoctane-1,3-Disulphonic Acid on the Kinetics of Copper Deposition from Dilute Acid Sulphate Solutions”, J. Applied Electrochemistry, No. 25, pp. 574-583, 1995
- 13) 松浪卓史，掛橋一能，大和 茂，吉田直人：“ビアフィリング用硫酸銅めっき浴の量産稼動に向けて”，第17回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集，pp. 11-12，2003
- 14) 大和 茂，只腰光章：“CVS法によるスルーホール硫酸銅浴の添加剤管理”，サーキットテクノロジー，Vol. **3**，No. 1，pp. 33-38，1988