フィルドビア電気銅めっきにおけるフィリング性の電気化学的モニタリング法

大久保 利一*, 水野 由香*, 直井 克巧*

Electrochemical Monitoring Method for Filling Capability of Copper Electroplating Solution for Via Filling

Toshikazu OKUBO*, Yuka MIZUNO* and Katsuyoshi NAOI*

* 凸版印刷株式会社総合研究所次世代基盤研究所 (〒345-8508 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南4-2-3)

* Semiconductor Packaging Laboratory, Toppan Printing Co., Ltd. (4-2-3 Takanodai-Minami, Sugito-cho, Kita-Katsushika-gun, Saitama 345-8508)

Abstract

We have developed a method to monitor the time-dependent change in the filling capability of a via-hole filling copper electroplating solution. In this method, a rotating disk electrode is used to produce a controlled solution flow, and a constant current is applied to the rotating electrode in order to measure the potential value which is necessary to judge the filling capability. The obtained time-potential curves could be approximately fitted to a Boltzmann function to acquire the quantitative parameters required for judging the filling capability.

Key Words: Build up, Printed Circuit Board, Via-Filling, Additives, Monitoring Method, Filling Capability

1. 緒 言

ビルドアップ基板では、微細なビア穴の内部を銅めっきして各層の回路を接続するが、さらなる高密度化の要求から、ビア穴を銅で埋めて（フィリングして）、上下に重ねあわせてスタック構造とするフィルドビアめっき技術が普及してきている。4層スタック構造のビアの例をFig. 1に示す。フィルドビアめっき技術では、特殊な添加剤を含有するめっき液を用いて電気銅めっきを行い、微小なビア穴を析出した銅でフィリングする。添加剤としては、キャリア、ブライटना、レベラと呼ばれる有機化合物が用いられ、それらの成分や濃度を適切に選択することにより、フィリングが可能となるよう調整されている¹⁾。

近藤ら²⁾は、ビアフィリングのメカニズムを、添加剤成分として含有されている抑制剤と促進剤の作用によるものと説明している。抑制剤(PEG+JGB)は拡散律速性を持ち、液の流速の高い部分でのめっき析出を抑制する。一方、促進剤(SPS)は、ビアの底部にその関連物質が蓄積することによりビア穴内のめっき析出を促進する。ビア穴内外における添加剤の挙動の差は、ビア穴内外の液流の大きさの差により生じるものと考えられる。すなわち、相対的に液流の大きいビア穴外部では、拡散律速作用のある抑制剤の効果に加えて、促進剤の関連物質が液流によって溶液バルクに流出するのに対し、液流の小さいビア穴内部では、この関連物質が穴内部に蓄積すると考えることができる(Fig. 2)。

したがって、フィリング性をコントロールするには、液流とそれに見合った添加剤濃度のコントロールが重要である。一般的に、めっき液中の添加剤濃度の管理法としてCVS(Cyclic Voltammetric Stripping)測定³⁾などが行われている。

しかし、フィルドビア電気銅めっき液では、液を使用し続ける間に経時変化によるフィリング性の低下が起こることが知られている⁴⁾。松浪らは、この効果はアノード表面にてCu⁺が生成し、この還元作用により促進剤（ブライटना）が変質して経時変化が発生したものとしており、めっき液中にアノードである含リン銅板を24時間程度浸せきすると再現することができる⁵⁾。しかし、このような効果を、従来の分析管理方法ではモニターすることはできないという課題がある。そこで、われわれは独自に、添加剤の作用

Fig. 1 Four layer stacked via-holes

Fig. 2 The schematic model of via-filling copper deposition

メカニズムに沿っためっき液管理手法を開発した。フィリング性が良好である場合には、Fig. 2のように、液流の大きいビアの外側に対し、液流の小さいビア内部での析出速度が大きくなる状態となることから、この手法では、回転円盤電極を用いることにより液流の状態を変化させて電気化学的測定を行い、一定電流で電解したときの電位を測定してフィリング性を評価する。この手法により、各種フィルドビア電気銅めっき液のフィリング性のモニターが可能であることが見出されたため報告する。

2. 実験方法

電気化学測定は、自動分極測定装置 HX-3000（北斗電工）を用い、これに回転電極装置 HR-201, 202（北斗電工）を付帯させて行った。電極は白金製の回転円盤電極 (5.0mm ϕ)を用い、対極は含リン銅板（山本鍍金試験器）を用いた。参照電極は、銀／塩化銀 (Ag/AgCl) 電極であり、試験液中への塩素イオンの混入を防ぐために別の容器に入れ、同じめっき液で液絡して用いた。1回当たりの測定に用いた液量は、100 mLである。

本研究では、作用極である回転円盤電極と対極間に一定の電流を通じ、回転円盤電極と参照電極間の電位を連続的に測定（定電流測定）する手法を用いた。使用した電気銅めっき液の主成分は、硫酸銅 5 水塩 200 g/L、硫酸 50 g/L、塩素（塩酸で添加）50 ppm であり、これに市販の有機添加剤を適宜加え、フィルドビア用めっき液 (A, B, C) とした。この方法では、めっき液はそのまま試験に供し、CVS 測定で一般的に行われているような、添加剤不含の銅めっき液で希釈するなどの操作は行わない。

フィリング性確認のためのめっき試験は、CO₂ レーザにより 100 μ m ϕ 、深さ 75 μ m のビア穴を形成したものを被めっき基板として使用した。

3. 結果

3.1 定電流測定

回転電極の回転数 0, 2500 rpm において電流密度 1 A/dm²

Fig. 3 The time-potential curves obtained at the different rotating rate (Current density: 1 A/dm², rotating rate: 0, 2500 rpm)

で定電流測定を行い、電位の時間変化を測定した。Fig. 3 に定電流測定結果を示す。これは、めっき液 A についての測定結果である。めっき液の経時変化によるフィリング性の変化を確認するため、建浴直後の液 (A) と、含リン銅板を表面積 100 cm²/L に規制して 3 日間浸せきさせておいた液 (B) の両方で測定した。めっき液に含リン銅板を浸せきさせておくと、銅 (I) イオンが生成されることにより、促進剤 SPS が還元されフィリング性が低下すると言われている⁵⁾。建浴直後の液 (A) に対し、含リン銅板を浸せきさせた液 (B) では、0 rpm では電位が負ヘシフトし、2500 rpm では電位が正ヘシフトした。電位の負へのシフトは抑制、正へのシフトは促進の状態にあることに相当し、これは、低流速で促進、高流速で抑制となるべきビアフィリングのメカニズム⁴⁾と相反する現象であり、フィリング性の低下を示していると言することができる。また、この結果から、液の状態の変化に伴い、時間－電位曲線の挙動は、0, 2500 rpm のいずれの回転数においても変化が現われており、2 種の回転数の違いによる電位の差を測定しなくても、回転数を固定し、1200 秒ほど測定すれば、フィリング性の変化を確認できることがわかった。無回転の状態では、意図しないわずかな液の動きの差により再現性が得られなくなる懸念があるため、以降は、主として高回転数での測定を行った。

3.2 添加剤濃度の影響

フィルドビア電気銅めっき液の添加剤の濃度を変化させて定電流測定した結果を Fig. 4 に示す。めっき浴 A につい

(A) Effect of the accelerator concentration

(B) Effect of inhibitor concentration

Fig. 4 The time-potential curves obtained at the various additive concentration (current density: 1 A/dm², rotating rate: 2500 rpm)

での測定結果である。(A)は促進剤の濃度変化、(B)は抑制剤の濃度変化を示す。促進剤が多くなれば電解初期の電位変化速度は大きくなり、収束する電位は正へシフトした。抑制剤が多い場合はその逆であった。時間-電位曲線の挙動は、電解初期の電位変化速度と、収束する電位で解析することが有効と考えられる。

Fig. 5に、建浴直後の液で、添加剤の補充なく同一の液で繰り返し行った定電流測定結果を示す。この測定においては、1回の測定をする度に回転電極上に析出した銅を、別の希硫酸溶液中で電解はく離してから次の測定に供した。電解を繰り返すことにより、2,3回目は、1回目よりも電解初期の電位変化速度が大きくなり、また、収束する電位が正の方向にシフトした。4回目は、3回目と比べて電解初期の電位変化速度が小さくなり、収束する電位も負の方向にシフトし、5回目ではこれがさらに顕著になった。これらの挙動は、電解による添加剤成分の変質と、添加剤の濃度変化が合わせて測定されているものと考えられる。したがって、従来のCVS等の手法での添加剤濃度測定と組み合わせることにより、本測定では添加剤の作用の変化を明確化することができると考えられる。

Fig. 5 The time-potential curves obtained from the repeated tests using the same solution (current density: 1 A/dm², rotating rate: 2500 rpm)

(A) bath A

(B) bath B

Fig. 6 The influence of immersion of phosphorized copper plate on the time-potential curves for the commercial baths (current density: 1 A/dm², rotating rate: 2500 rpm)

3.3 各種めっき液への含リン銅板浸せきによる変化

3種の市販フィルドピア用めっき液(A, B, C)の本測定方法による挙動を確認するために、それぞれ推奨の添加剤濃度において、建浴直後の液と含リン銅板を最大24時間浸せきさせておいた液で定電流測定を行った。Fig. 6にA, B液に関する定電流測定結果を示す。電流密度は1 A/dm²、電極の回転数は2500rpmとした。A液、B液とも、含リン銅板を浸せきさせると電解初期の電位変化速度が大きくなり、収束する電位が正へシフトした。A液では、浸せき時間の間隔を細かくとっているため、時間により徐々に変化する

状況がわかる。初期の電位変化速度はA液の方がB液よりも大きく、液による特徴が現われている。A液での含リン銅板浸せき後のCVS測定による添加剤の濃度値は、浸せき前と不変であることを確認した（浸せき前：促進剤 1.51 mL/L, 抑制剤 20.3 mL/L, 浸せき後：促進剤 1.48 mL/L, 抑制剤 20.7 mL/L）。CVS測定により添加剤濃度の差異が見られないのは、変質した添加剤成分も変質していないものと同じように測定されているなどの理由が考えられる。

しかし、Fig. 7(A)のように、C液では、含リン銅を浸せきさせるとフィリング性が低下するにもかかわらず、この測定条件では電位変化にほとんど違いは見られなかった。C液はA, B液に比べ、全体的に電位が正方向にシフトしにくい液であり、抑制効果が強い液と言える。しかし、C液についても、Fig. 7(B)のように、電流密度や回転数などの測定条件を変えることで、浸せき時間による定電流測定結果の変化を見ることができる。以上のことから、液ごとにモニターの最適な条件を見つける必要がある。

3.4 フィリング性モニタリングのメカニズム

本測定方法において、測定電極上で起こっている現象について考察する。

前述のように、フィルドビア用電気銅めっき液は促進剤と抑制剤を含有しており、それらの成分は電極反応に対して影響を与えている。促進剤は主としてSPS（または類似化合物）であり、銅金属表面でその関連物質が生成して、銅の析出反応を促進すると考えられている²⁾。本報の定電流測定法においては、電位の正方向へのシフトによりその効果がモニターされる。一方、抑制剤は主としてPEG等の化合物であり、本測定方法においては、測定電極表面への供給によって電位が負方向にシフトする。このような促進剤（およびその関連物質）と抑制剤の挙動を合わせ、効果のバランスをモニターしていると考えられる。促進剤と抑

剤のモニター用回転電極表面での挙動の概念図をFig. 8に示す。

市販のフィルドビア用電気銅めっき液において、3.3で示したように電位-時間曲線の挙動がそれぞれ異なるのは、促進剤や抑制剤の種類や濃度がそれぞれ異なるためと考えられる。そこで、電極の回転数や電流密度を変更すると、

(A) current density: 1 A/dm², rotating rate : 2500 rpm

(B) current density: 0.7 A/dm², rotating rate : 1500 rpm

Fig. 7 The time-potential curves for the bath C in different measurement conditions

Fig. 8 Schematic diagram of behavior of accelerator and inhibitor on the rotating electrode

Fig. 9 Regions of typical time-potential curves (see text)

これらの成分物質の電極表面への供給や電極表面での成分の消費（または関連物質への変化など）の速度を変えて、促進と抑制のバランスを変えることができるため、モニターに最適な条件を見出せるものと考えられる。

次に、電位－時間曲線の挙動と、電極上で生じている反応を関連付けて考察する。多くの電位－時間曲線の挙動は、Fig. 9に見られるように次の3段階に分けることができる。

- (i) 不溶性電極上に銅の析出が開始した直後（電位変化挙動の再現性に欠けるが、これは不溶性電極の表面状態などに影響を受けるためと考えられる）。
- (ii) 不溶性電極を銅が覆いその表面状態の影響がなくなった状態。電位は、おおむね、時間と共に正方向にシフトする。
- (iii) 電位の正方向へのシフトが緩やかになる。測定する液によって(ii)と(iii)の間が、必ずしも明瞭にならない場合もある。

この(ii)の領域で、電位が正方向にシフトするのは、電極表面上にめっき液バルクから促進剤(PS)が供給され、さらに銅で覆われた電極表面上でPSが変化して関連物質が生じるものと考えられる。近藤らは、この関連物質はCu(I)-thiolateとしている⁶⁾。カソード上のこの関連物質の生成反応は、次式が考えられている⁷⁾。

一方、めっき液に含リン銅を浸せきした状態では、Cu(I)を含むPS関連物質が生成すると考えられる⁵⁾。この物質の詳細は明確ではないが、カソード上と同じくCu(I)-thiolateであるとすれば、次のような反応の組み合わせで化学的に生成したものと考えられる。

これらの反応により、めっき析出の促進効果を持つ関連

Fig. 10 The application of the monitoring method to the bath working in the plant

物質が生成して溶液バルクの濃度が増加する。(ii)の領域においてはこの物質が電極表面での生成に加えて、溶液バルクからも供給されることになるため、一層、急激な電位の正方向へのシフトが観測されるものと推測される。実際のめっき析出に関して考えると、このことは、ビア穴の外部の促進効果が増大し、ビア穴内外の促進効果の差が小さくなってフィリング性が低下することに対応する。

(iii)の領域では、電極表面での促進剤、抑制剤の濃度が平衡に近づくため、電位のシフトが抑えられる。測定液の種類により、少なくとも20分程度の測定時間内では電位のシフトが抑えられにくい場合もあるが、これは、平衡に達するのに時間がかかることを意味する。この傾向も、添加剤の種類や濃度による特徴が現われるものである。

3.5 現場液のモニタリングと管理

定電流測定によって、工場の現場液のモニタリングを行った。回転数は2500 rpm、電流密度は1 A/dm²、測定時間は1200秒とした。Fig. 10に現場液の定電流測定結果を示す。

品質情報と定電流測定結果を照らし合わせると、フィリング性が正常時では、建浴直後の液に近い時間－電位曲線となり、電位が上限または下限にシフトすると、フィリング性の低下が確認された。以上のことから、上限値または下限値へ達するまでを、電位の管理範囲と特定した。管理範囲を超え、十分なフィリング性が得られないと判断された場合には液の状態を戻す必要がある。この方法としては、添加剤濃度の調整や、酸化剤の添加、電解酸化などによる銅(I)イオンの酸化処理⁵⁾、または活性炭処理などがあげら

れる。いずれの場合にも、処理の程度を調整してフィリング性を最適化できるよう行う必要がある。このとき、時間－電位曲線を、フィリング性良好な場合に近づけるようにすることが、最適化の手法となる。

また、フィリング性を定量的に判断する方法として電解開始から一定時間の時間－電位曲線を近似式で表す方法を検討した。数種の関数について、カーブフィッティングを試みた結果、下記数式に表されるボルツマン関数で近似すると、初期の電位変化速度を dx として、電位の収束点を A_2 として求めることができることがわかった。 A_1 , x_0 は定数である。

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad (7)$$

Fig. 6(A) の各曲線のデータを上式にフィッティングさせ、 dx と A_2 の値を求めた。得られたこれらの値と含リン銅浸せき時間の関係をそれぞれ、Fig. 11(A), (B) に示す。(A) より、含リン銅浸せき時間が長く、初期の電位変化速度が速いほど、 dx が小さい値となっている。 dx が小さいほど、フィリング性が悪いと判断できる。また、(B) より、含リン銅浸せき時間が長く、 A_2 が正であるほど、フィリング性が悪いと判断できる。

3.6 めっき液管理装置

以上の研究の結果を盛り込み、定電流測定を行ってフィリング性を判断するめっき液管理装置を作製した。Fig. 12 に、管理装置の概略図を示す。測定部は、回転数可変モータ部、参照電極、回転電極、銅電極と、めっき液を入れたビーカーをセットする専用スタンドで構成される。定電流測定は、マルチメータ、電圧・電流発生器を介して、パソコンで制御する。測定が終了し、データ収集が完了すると時間－電位曲線が、制御用パソコンのモニター上に表示され、また、データは、ボルツマン関数に近似し、定量化のための定数(dx , A_2)を自動計算する。これらの時間－電位曲線や定数を、あらかじめ記録しておいたフィリング性良好な状態でのものと比較して、液のコンディションを把握することができる。そして、CVS 等で得られる添加剤の分析結果を補完して、液の状態を元に戻すための指針を与えることができる。このようにして、より高精度なフィルドビアめっきラインの管理が可能となった。

4. 結 言

フィルドビア電気銅めっきにおいて、めっき液の経時変化によるフィリング性の低下をモニターする方法を開発した。

- (1) フィルドビア電気銅めっきにおいて、含リン銅浸せきによるフィリング性の低下を、回転円盤電極を用いた定電流測定によってモニターすることができた。
- (2) 定電流測定により得られる時間－電位曲線の挙動は、液中の促進剤と抑制剤のバランスをモニターして

(A) dx vs. phosphorized Cu plate immersion time

(B) A_2 vs. phosphorized Cu plate immersion time

Fig. 11 The relationship between the time of immersion of phosphorized copper plate into the solution and the dx and A_2 values calculated from the data in Fig. 6(A)

Fig. 12 Apparatus of via-filling plating solution monitoring system

いるものと考えられ、添加剤組成、および市販液の種類によりそれぞれ特徴が見られる。また、時間－電位曲線は、初期の電位変化速度と収束する電位により、その特徴を解析できる。

- (3) 時間－電位曲線をボルツマン関数に近似することにより、フィリング性を定量的に判断することができた。
- (4) 以上の結果を盛り込み、フィリング性を判断することができるめっき液管理装置を作製し、ラインの高精度な管理が可能となった。

本モニタリング法およびめっき液管理装置は、原理的に、促進剤と抑制剤を含み、その効果によりビア穴をフィリングするという特徴を有する電気銅めっき液に適用できるため、応用分野としては、プリント配線板、半導体パッケージ基板の他、半導体基板に設けられたビアホールやトレン

チへのフィリングにも用いることができると考えられる。
(2004.10.6-受理)

文 献

- 1) 小山田仁子, 本間英夫: “高密度対応ビアフィルめっき技術の動向”, 表面技術, Vol. **55**, No. 12, pp. 911–914, 2004
- 2) 近藤和夫, 田中善之助, 山川統広: “ビア穴埋めに用いるCuめっき添加剤のメカニズム第2報—溝底の促進効果”, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. **5**, No. 7, pp. 672–676, 2002
- 3) 小谷秀人: “CVS分析装置による電解銅めっき液の分析”, 表面技術, Vol. **54**, No. 4, pp. 278–280, 2003
- 4) 中村健次, 伴 和恵, 中沢昌夫, 若林信一, 金子紀男: “スルーホールへの逆電解パルス銅めっきの適用”, MES2001 論文集, p. 99, 2001
- 5) 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—現状の問題点とその対策—”, 第17回エレクトロニクス実装学術講演大会, p. 11, 2003
- 6) 三上大輔, 米澤稔浩, 大久保利一, 高橋健司, 近藤和夫: “三次元実装用貫通電極孔埋めっき (第2報)—時間短縮とそのメカニズム—”, MES2004 論文集, p. 109, 2004
- 7) E. B. Farndon, F. C. Walsh, S. A. Campbell: “Effect of thiourea, benzotriazole and 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid on the kinetics of copper deposition from dilute acid sulphate solutions”, J. Applied Electrochemistry, Vol. **25**, pp. 574–583, 1995