電気化学手法による実用的銅めっきモニタリング

大久保 利 一*

*凸版印刷(株) 総合研究所 実装部材研究所(〒345-8508 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南 4-2-3)

Practical Methods to Monitor the Properties of Copper Plating Using Electrochemical Techniques

Toshikazu OKUBO*

*Assembly Material Research Laboratory, Technical Research Institute, Toppan Printing CO., LTD.
(4-2-3, Takanodaminami, Suguto-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-8508)

Keywords : Copper Plating, Electrochemistry, Via-filling, Monitoring, Properties, Oxide Film

1. はじめに

本稿では、工場での生産活動において「実用的」な銅めっきの管理技術を紹介する。筆者がここで考えている「実用的」の意味付けは、次の通りである。

- ① もの作りの現場で利用できること 現場に近い場所で、生産活動の指標として有効な管理値が得られる。
- ② 操作性がよいこと 現場で専門知識のない作業者でも継続的に利用できることが必要。
- ③ コストが安い 一般的に、工場では管理にかかるコストはできるだけ削減されるべきものであり、設備も含め、コストが安くなければ導入は容易でない。

ただし、これらのうち②、③は一般的には相反するものである。操作性を向上させるためには、自動制御などの機構や専用ソフトウェアを付帯させる必要があり、開発コストも含めて設備コストは増大する。一方、設備コストを抑えるために操作性を犠牲にすると、結局、継続的には利用されにくくなる。管理技術および設備のコンセプトはこれらのバランスを考えて、研究レベルで入念に研究開発されるべきものと考えている。

電気化学的手法は、このような「実用的」な銅めっきの管理技術として有効性が高いと考えられる。めっきに関連した反応の多くは、酸化還元をともなう電気化学反応であり、また、計測したデータは電圧、電流の信号であるから、GP-IBなどのインターフェイスを経て容易にコンピュータに入力し処理することができる。また、真空系や高圧系などの大掛かりな装置が不要でコンパクトであることも利点である。ただ、結果の解釈に専門性が必要な場合があるが、事前に行う研究開発で簡単化の手法を検討すればよい。

これまで、めっきの現場で使える電気化学手法としてはCVS(Cyclic Voltammetric Stripping)法が広く普及している¹⁾が、ここでは、それとは異なる新しい電気化学手法を示す。研究者にとっては既存と認識されるかもしれないが、現場の管理技術としては新しいものである。

2. 電気化学測定と装置

電気化学的手法では、測定系に電流、または、電位の信号を与え、それに対する電位、または電流の応答、およびその時間変化を計測する。与える信号としてパルスや交流信号を用いるなど、いろいろな手法がすでに考案されているが、「実用的」な手法としては、測定操作や解析が容易で、安価な装置が利用できるという点で、直流を利用することが適当である。

直流を利用した電気化学測定としては、

- a. 電位を規定して測定系に与え、それに対する電流の値、および、その時間変化を計測する。または
- b. 電流を規定して測定系に与え、それに対する電位の値、および、その時間変化を計測する。

場合がある。それぞれ、系に与える電位、または、電流は一定値の場合も、時間により変化する場合もある。a.の典型的な例がリニアスイープボルタンメトリー²⁾であり、CVSもこの範疇である。時間により直線的に変化する電位の信号を系に与え、電流を計測する。b.の例は、クロノポテンシオメトリー³⁾であり、一定の電流を系に与え、応答した電位の時間変化を計測する。本稿では、これらを「実用的」測定に用いた事例を示す。

直流を利用した電気化学測定に必要な測定装置の構成を表1に示す(a.リニアスイープボルタンメトリー、b.クロノポテンシオメトリーの場合)。本稿で対象とする「実用的」な管理技術では、予め開発された手法をもの作りの現場に導入するのであるから、装置は必要な機能のみ有するものを選択すればよい。直流を利用した電気化学測定系では、電圧10 V以下、電流も10 A以下のレンジでよく、比較的安価なものを使用できる。昨今は、データの記録にはPCが欠かせないため、その計測系とのインターフェイスも必要である。データロガーを計測器に接続して測定データを記録し、測定後にUSBメモリーなどの記録媒体を介してPCにそのデータを移し、解析するのが最も安価と思われる。しかし、この

表 1 電気化学測定に必要な機器・用具

手 法	①リニアスweepボルタンメトリー	②クロノポテンシオメトリー
機 器	ポテンシオスタット ポテンシャルスイーパー	電流発生器 電位計
記録系	データロガー PC(パーソナルコンピュータ)	
セ ル	作用極 対極 参照電極 容器 電解液	
付帯物	回転電極ユニット または 攪拌器, バブラー など 電極ホルダー	

ような最低限必要な装置(計測器+データロガー)だけでは操作はかなり面倒となる。一方、計測・解析の自動化の機能まで加えると、コストアップとなるが、測定の利便性は向上する。結局、導入した装置を有効に利用するためにはある程度のコストアップは、やむを得ないと思われる。

3. フィルドピア電気銅めっきモニタリング

クロノポテンシオメトリーをフィルドピア電気銅めっきのフィリング性のモニタリングに適用した事例を示す。また、それに関する理論的なバックグラウンドについても述べる。

3. 1 フィルドピア電気銅めっき

半導体のダマシンプロセスや、半導体パッケージ基板およびプリント基板の分野で、微細なビア穴や溝を電気めっき析出した銅でフィリングする技術は、1990年代末から広まり、現在では広く普及した技術となっている。今後は、一層のプロセス安定化、およびコストダウンが必要である。フィリング性は、一般的に低電流密度の方が良好であるが、生産性の観点から、より高い電流密度で(より短時間で)、しかも、より安定的に(経時変化なく)欠陥のない状態とすることが必要である。

3. 2 フィルドピア電気銅めっきのメカニズム

フィルドピア電気銅めっきでは、めっき液に含まれる添加剤の作用によりフィリングの現象が生じる。代表的な添加剤は、促進剤として、SPS(Bis-(3-sulfopropyl)disulfide)、抑制剤としてPEG(Polyethyleneglycol)が使用されている。また、これらにレベラーと呼ばれる添加剤が加えられていることが多い。

図1は、フィルドピアにおける添加剤の作用を图示したものであり⁴⁾、促進剤(Accelerator)と抑制剤(Inhibitor)の、

穴の内外での働きの違いによるものと解釈されている。すなわち、穴の外部では抑制剤が、穴の内部では促進剤がより働き、内部の析出速度が外部よりも大きくなる。添加剤の働きにこのような相違が生じることについては、カソード反応の過程で副生成物として生成したCu(I)錯体が穴内に蓄積することによって考えられる⁵⁾。我々は、このようなCu(I)錯体を回転リングディスク電極法により検出し、その存在を確認した⁶⁾。このCu(I)錯体自体が促進剤として働くものと考えられ、図2のようなメカニズムを提案した。これは、(I)銅が析出する全面でCu(I)錯体が生成し、(II)穴内ではCu(I)錯体が蓄積するのに対し、穴外では液流によって抑制剤と置換することによって、穴内外のCu(I)錯体の濃度、すなわち、析出促進度の差が大きくなり、(III)穴内の優先的析出が起こるものと考えられる⁷⁾。

このメカニズムから、フィリング性を向上・安定させるための有効な知見を得ることができる。フィリング性には穴内外のCu(I)錯体の濃度差が影響していると考えられるため、元々、めっき液バルク中のCu(I)錯体濃度が高くなっている場合には、フィリング性が低下する。そこで、めっき液中のCu(I)錯体の存在量を電気化学的に計測してフィリング性をモニタリングする「実用的」手法を開発した。

3. 3 フィルドピア電気銅めっきのモニタリング⁸⁾

フィルドピア電気銅めっきの現場では、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り得ることが知られている。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(ブライタナー)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通電せず24時間程度浸漬すると再現することができる⁹⁾。文献¹⁰⁾によれば、これは、次の化

図1 フィルドピアめっきにおける添加剤の作用⁴⁾

図2 フィルドピア電気銅めっきにおけるフィリングのメカニズム

学反応

により、めっき液バルク中に Cu(I) thiolate が生成したものと考えられ、このような Cu(I) 錯体濃度がめっき液バルク中に増加したため、ビア穴内外の促進効果に差が生じにくくなったものと推定される。しかし、このような効果は、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ったため、我々は添加剤の作用メカニズムに沿っためっき液管理手法を開発した。

3. 3. 1 モニタリング方法と実施例

この手法はクロノポテンシオメトリーであり、フィルドビア電気銅めっき液を電解液として用い、回転円板電極を用いることで液流を生じさせた状態で、作用極である回転円板電極と対極間に一定の直流電流を通じて電解し、回転円板電極と参照電極間の電位の時間変化を測定してフィリング性を評価する。液流の大きいビアの外側では、フィリング性が良好である場合には抑制の効果が現れるが、フィリング性が低下する場合には、より促進の効果が現れることになる。抑制、または、促進の効果は、電位がそれぞれ、負方向、正方向へシフトすることによりモニターすることができるので、電位の正方向へのシフトの程度がフィリング性の低下と関連付けられる。なお、この方法では、めっき液はそのまま試験に供し、CVS 測定で一般的に行なわれているような、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。

図 3～5 は、主成分が、硫酸銅 5 水塩 200 g/L、硫酸 50 g/L、塩素 50 ppm の電気銅めっき液に、それぞれ市販の有機添加剤 A、B、C を適宜加えたフィルドビア用めっき浴に対し、本モニタリング方法を適用した結果の電位-時間曲線である。それぞれ、めっき浴の調製後とそこに含リン銅板を浸漬した後について測定を行った。いずれの場合にも、電解の開始後、電位は初期のみ短時間の負方向へのシフトがあるが、その後、経時的に正方向にシフトし、そのシフトの程度は含リン銅板の浸漬によって大きくなる。図 3 (添加剤 A) では、含リン銅板の浸漬時間が長くなるほど、電位は正方向へシフトすることがわかる。図 4 (添加剤 B) では、電位の経時的な正方向へのシフトが図 3 より緩やかである。図 5 の添加剤 C の場合は、図 3、4 と異なる電流密度と回転数を設定することで、含リン銅板の浸漬による差異がより明確とな

る。

図 6 は、連続的に添加剤濃度を管理しながらフィルドビア電気めっきを行い、本手法でめっき液をモニタリングした例を示す。途中の段階で、めっき設備のアノード部の改造(アノード面積の増大)を行った前後の状況を示している。穴径 120 μm 、深さ 50 μm のビア穴にフィリング試験を行ってフィリング性を評価した結果(めっき後のビア穴凹み量の推移)を併せて示す。改造前は、3 日後にフィリング時の凹みが大きくなり、それは、モニタリングした電位-時間曲線が徐々に正方向にシフトしていることと対応付けられる。改造を行った後は、凹み量の推移も安定し、それは、電位-時間曲線の変動も小さくなっていることと対応付けられる。このように、電位-時間曲線のある一定範囲の変動に抑えるような管理を行うことが、フィリング性安定化の指針となる。

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。

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x - x_0}{dx}}} + A_2$$

図 3 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漬時間の関係をそれぞれ、図 7 (A)、(B) に示す。(A) より、含

図 4 添加剤 B の時間-電位曲線における含リン銅板浸漬の影響 (電流密度: 1 A/dm², 回転数: 2500 rpm)

図 3 添加剤 A の時間-電位曲線に対する含リン銅板浸漬時間の影響 (電流密度: 1 A/dm², 回転数: 2500 rpm)

図 5 添加剤 C の時間-電位曲線における含リン銅板浸漬の影響 (電流密度: 0.7 A/dm², 回転数: 1500 rpm)

リン銅浸漬時間が長く、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、含リン銅浸漬時間が長く、 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. 3. 2 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、このような促進剤(およびその関連物質)と抑制剤の効果のバランスをモニターしていると考えられる。市販のフィルドビア用電気銅めっき液において、図3～5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、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、および副生成物である Cu(I) 錯体の生成、脱着の速度を変えて、促進と抑制のバランスが変わるため、モニターに最適な条件を見出せるものと考えられる。

3. 3. 3 モニタリング用設備

以上の結果を盛り込み、クロノポテンシオメトリーによりフィリング性を判断するめっき液管理装置を作製した。図8に、管理装置の概略図を示す。測定部は、回転数可変モーター部、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、電流発生器を介して、パソコンで制御する。研究室レベルの電気化学測定では、いろいろなパラメータの影響度を調べることが行われるが、この設備では測定上の可変パラメータは可能な限り少なくし、電流値、回転数、電解時間だけとしている。

測定が終了し、データ収集が完了すると時間-電位曲線が、

図6 現場フィルドビア電気銅めっきのモニタリング例

上：フィリング性の推移，下：フィリング性の推移に対応した時間-電位曲線

図7 含リン銅浸漬時間によるパラメータ dx と A_2 の変化(図3のデータより計算)

制御用パソコンのモニタ上に表示され、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、予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。

このシステムは、めっき液中の添加剤が経時的变化を生じ、それを検出する場合に特に有効である。半導体のダマシンめっきでは、一回のめっきに対する液量が少なく、めっき液更新を頻繁に行えるために利用の興味は低いかもしれない。しかし、プリント基板や半導体パッケージ基板では、使用するめっき液が大量で更新が難しいため、このようなモニタリングの有効性は高く、実際にそのような用途で実用されている。従来のCVSを用いて添加剤成分濃度を測定し、それを補完する形でこのシステムを利用することが望ましい。

4. 銅表面の酸化膜組成解析

サイクリックボルタンメトリーにより、銅めっきなど銅材料の表面に生成する酸化膜の膜厚と組成を簡便に測定する手法について示す。

銅の表面は、空气中に放置したり、加熱処理を受けることで酸化を受けるが、酸化物は亜酸化銅(Cu_2O)と酸化銅(CuO)があり、いろいろな因子によってこれらの組成や、量(厚さ)が変わる。因子としては、温度、湿度、雰囲気などの環境に関する条件と、めっきされた銅の表面状態(粗さ、付着物など)が関与している。この酸化膜の厚さや組成は、その上にコーティングされる樹脂の密着性^{11),12)}やはんだ付けの場合の濡れ性に影響を及ぼすため、その解析は重要であり、「実用的」に使える方法があれば非常に有効である。

この酸化膜は、オングストロームオーダーの厚さであるが、その厚さや組成を定量的に評価することは困難であった。表面解析手法としては、XPS, FT-IR スペクトルなどの分光学的手法があるが、たとえば、XPSでは Cu_2O のピークがCuと重なるために分離が困難であり、また、FT-IRでは、CuOと Cu_2O を同時定量できないという問題がある¹³⁾。

最近、中山らは、Liイオンを含むアルカリ性溶液中でのサイクリックボルタンメトリーにより、この Cu_2O とCuOが極めて良好に分離できることを見出した¹⁴⁾。この方法を用いて、銅材料の表面解析を行なった事例を示す。

4.1 解析方法

中山らの論文¹⁴⁾では、表面に酸化膜を有する銅材料を試料極とし、対極および参照電極とともに、電解液である1 M LiOH+6 M KOH水溶液に浸漬して、試料極と参照電

図8 フィルドピアめっき液管理装置

極間の電位を走査して電流を測定する。電位走査は、試料極上で銅酸化膜の還元電流が流れ水素発生が起こらない領域で、正→負の方向に行われる。電位走査を2回繰り返す、その電流の差を電位の関数として記録する“Double sweep cyclic voltammetry”(DSCV)の方法を用いている。この測定では、分離よくCuOと Cu_2O の還元ピークが見られるが、興味深いことは、酸化数の大きいCuOの方が Cu_2O よりも先に還元されることである^{14),15)}。

4.2 実施例

無酸素銅板を試料極として用い、同様の測定を行った結果を図9に示す。無酸素銅板(6cm^2)はオープンの空气中 300°C で時間を変えベーキングした。対極はPt/Ti電極、参照電極はAg/AgCl、電解液は1 M LiOH+6 M KOH水溶液を用いた。電位は -0.7 から -1.6 (V vs. Ag/AgCl)へスイープ速度 10mV/s でダブルスイープした。測定中は N_2 パージを行った。

図9の各電流-電位曲線では、それぞれ、異なる電位でピークまたは、ショルダーが現れているが、それらはその電位より、① -0.96 (V vs. Ag/AgCl)、② -1.25 (V vs. Ag/AgCl)、③ -1.38 (V vs. Ag/AgCl)の3種に分類されるようである。中山らが論文で述べているように¹⁴⁾、これらのピークなどは、 $-0.7\sim-1.1$ (V vs. Ag/AgCl)の電位においてCuO、 $-1.1\sim-1.5$ (V vs. Ag/AgCl)の電位で Cu_2O の還元ピークが現れているものと考えられる。しかし、彼らは②、③のピークの分離について論文では言及しておらず、銅表面を酸化させる時の方法や条件によっては、性状が変わった Cu_2O が得られることも示唆される。

これらの4種のサンプルは、加熱時間が10分~60分の経時変化を示すものであり、図9からは、経時的に酸化膜組成と厚さが変化する様子が認められる。10分では②のピークが現れているが、20分では、全体的にベースラインは上がりながら③のピークが大きくなる。さらに、40分では、①、②のピークが成長するが、60分では、①、②のピークは小さくなって、③の Cu_2O のピークが支配的になることがわかる。なお、図9の熱履歴による変化は、ここで使用した無酸

図9 1 M LiOH+6 M KOH 溶液中でのDSCVによる加熱酸化した銅板表面の解析
(加熱温度： 300°C 、時間：10~60分)

素銅板における結果であって、素材の銅結晶状態や、めっきの場合は電流密度などのめっき条件、さらには表面の汚染の状態によってその傾向は異なるものと考えられる。

このように、この方法により、サンプルの熱履歴による酸化膜の状態変化を把握することができ、有効な銅酸化膜解析方法としての可能性を示すものと考えられる。サイクリックボルタンメトリーによる簡便な測定であるため、銅めっきの現場においても、「実用的」管理に利用できると思われる。

5. おわりに

以上のように、「実用的」な管理方法として、クロノポテンシオメトリーをフィールドピア電気銅めっきのフィリング性のモニタリングに適用した事例と、サイクリックボルタンメトリーを用いて、銅材料の表面に生成する酸化膜の膜厚と組成を簡便に測定する事例を示した。後者は、まだ「実用的」な管理手法としては広まっていないが、これからの進展が期待される。

「1. はじめに」で述べたように、これらの方法のベースとなる電気化学手法自体は、研究室レベルでは従来から用いられてきたものであるが、それらの方法をうまく適用することにより、新しい最先端の「実用的」な管理技術を構築できる。この事例のほかにも、いろいろな用途に対して電気化学手法を取り入れた新しい管理技術が開発されることを期待する。

これからも、銅めっきは先端的なもの作りのための方法の1つとして使われ続けるはずであるが、「もの」の要求仕様や付加価値が高くなるほど、現場サイドでは、生産の歩留まりを向上させ、コストを下げるために管理技術が一層重要となるはずである。しかし、現在のところ、そのための管理用設備は必要とは思われても、導入するとなると、生産設備に対して優先度は下がりがちである。改めて、経営層から現場の作業員まで必要性を再認識していただき、管理用設備の導

入にも前向きになるべきと考える。

(2008-8-29 受理)

文 献

- 1) 小谷秀人；表面技術, **54**, (4), 278 (2003).
- 2) A. J. Bard and L. R. Faulkner ; *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, p. 213 (John Wiley & Sons, 1980).
- 3) A. J. Bard and L. R. Faulkner ; *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, p. 249 (John Wiley & Sons, 1980).
- 4) P. M. Vereecken, R. A. Binstead, H. Deligianni and P. C. Andricacos ; *IBM J. Res. & Dev.*, **49**, 3 (2005).
- 5) K. Kondo, T. Matsumoto and K. Watanabe ; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, (4), C 250 (2004).
- 6) T. Okubo, K. Watanabe and K. Kondo ; *J. Electrochem. Soc.*, **154**, (3), C 181 (2007).
- 7) T. Okubo, K. Watanabe and K. Kondo ; *Technical Digest of 3D-SIC 2008*, p. 105 (2008).
- 8) 大久保利一, 水野由香, 直井克巧；エレクトロニクス実装学会誌, **8**, (4), 318 (2005).
- 9) 松浪卓史, 掛橋一能, 大和 茂, 吉田直人；第17回エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集, p. 11 (2003).
- 10) J. P. Healy, D. Pletcher and M. Goodenough ; *J. Electroanal. Chem.*, **338**, 167 (1992).
- 11) 宮沢薫一, 三宅淳司, 波多野隆紹, 佐久間健人；回路実装学会誌, **11**, (6), 423 (1996).
- 12) 重松亮一, 河野 隆, 山下尚徳；NEC 技報, **53**, (4), 106 (2000).
- 13) 大脇武史；神戸製鋼技報, **52**, (2), 71 (2002).
- 14) S. Nakayama, A. Kimura, M. Shibata, S. Kuwabata and T. Osakai ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, (11), B 467 (2001).
- 15) S. Nakayama, T. Kaji, M. Shibata, T. Notoya and T. Osakai ; *J. Electrochem. Soc.*, **154**, (1), C 1 (2007).