銅電析における添加剤吸着機構の 走査型電気化学顕微鏡による解析

高橋 夏樹^{a,*}, 山下 嗣人^b

^a 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)

^b 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)

Analysis with Scanning Electrochemical Microscopy of the Adsorption Mechanism of Additives on Copper Electrodeposition

Natsuki TAKAHASHI^{a,*} and Tsugito YAMASHITA^b

^a Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1, Mutsurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

^b College of Engineering, Kanto Gakuin University (1-50-1, Mutsurahigashi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-8501)

Keywords : Copper Electrodeposition, Scanning Electrochemical Microscopy, Additive Adsorption Mechanism

1. 緒 言

銅電析は古くから装飾用、亜鉛ダイガスト上へのめっきに用いられている。近年では、多層配線板の回路形成におけるビアやトレンチ、スルーホールへの銅充填にも用いられている。一般的に銅電析浴には、排水処理コストや浴管理面から硫酸銅浴が用いられているが、シアノ錯体浴やアルカリ錯体浴と比べて、均一電着性に劣る。この改善策として抑制剤であるポリエチレングリコール(PEG)や塩化物イオン(Cl⁻)、促進剤であるビス(3-スルホプロピル)ジスルファイド 2 ナトリウム (SPS) の添加が行われている。これら添加剤の解析は古くから行われており、平面部への吸着挙動は明らかにされつつある^{1)~3)}。しかし、現在までの解析方法では電析反応の阻害を防ぐため、参照電極とカソード極との距離は数 mm 程度離れている。このため、基板界面の変化を詳細に捉えられず、ビアなどの凹凸部における挙動解析はほとんど行われていない。

そこで、著者らは、凹凸部におけるこれら添加剤の詳細な吸着機構を解明する新たな方法として、走査型電気化学顕微鏡(SECM)による参照電極法に着目した。この測定法は走査参照電極法(SRET)を応用した手法である。SRETは一般的に、金属表面の腐食に関する研究⁴⁾に用いられているが、本研究では電析中での測定を行うため、走査することで生じる浴中の流れによる電位の乱れを除去する目的で、走査を行わない手法を用いた。また、この手法は従来の電気化学測定法とは異なり、参照電極を浴中に直接浸漬して電極界面近傍の電位を直接読み取る方法であり、この際の参照電極には白金マイ

クロディスク電極が用いられている。この電極の先端はφ5 ~ 10 μm と極めて微小であるため、電極と試験極間の距離を数十 μm まで近づけても電析反応は阻害されず、より詳細な吸着挙動を解析することができる。

本研究においては、SECM を用いた参照電極法にて、各種添加剤吸着機構の詳細な解析を行った。

2. 実験方法

2. 1 浴組成および添加剤条件

浴組成及び添加剤条件を表 1 に示す。硫酸銅浴は、銅充填の際に広く用いられる一般浴を使用した。また、添加剤濃度は銅充填に用いられる最適値とした。

2. 2 カソード電位走査法

各添加剤挙動の概要を調べる目的でカソード電位走査法による分極曲線を測定した。試験極には銅板(φ0.4 cm 0.1256 cm²)、対極には含リン銅板(2 × 4 cm²)、参照電極には Ag/AgCl sat. KCl を用いた。ポテンシオスタットには HZ-5000 (株北斗電工)を用い、スキャン速度は 2.0 mV/sec. とした。

2. 3 参照電極法

参照電極法における、測定機器には HV-404 (株北斗電工)

Table 1 Bath composition and additives.

	Base bath	PEG bath	SPS bath
CuSO ₄ · 5H ₂ O		0.8 mol/dm ³	
H ₂ SO ₄		0.5 mol/dm ³	
PEG (MMW=3000)	—	100 ppm	100 ppm
Cl ⁻ (HCl)	—	50 ppm	50 ppm
SPS	—	—	1 ppm
Bath temperature		25 °C	

* E-mail : m0846014@kanto-gakuin.ac.jp

Fig. 1 Structure of Working Electrode.

を用いた。試験極には $4 \times 5 \text{ cm}$ に切り出した銅板に $400 \mu\text{m}$ の櫛型パターンを用いて浸漬エッチング (50°C $30\text{wt}\%\text{-HNO}_3$ 3 min.) にて深さ約 $30 \mu\text{m}$ の溝を作製して、溝を含めた作用面積が $1 \times 1 \text{ cm}^2$ になるよう被覆して用いた (図 1)。対極に白金ワイヤー、参照電極にマイクロ白金ディスク電極 ($\phi 10 \mu\text{m}$) を用いた。試験極と参照電極の距離は凸部、凹部ともに $30 \mu\text{m}$ 一定として、電流密度 10 mA/cm^2 での電析中で測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 カソード電位走査法による添加剤の解析

銅の電析反応におよぼす各添加剤の影響を解析する目的で、カソード電位走査法にて分極測定を行った結果を図 2 に示す。PEG 浴から得られた分極曲線は、基本浴と比べて 10 mA/cm^2 における電位が卑に移行し、分極の増大が認められたことから、銅電析の抑制効果が示された。また、SPS 浴からの電位は PEG 浴のそれよりも貴に移行し、復極したことから銅電析の促進作用を示した。以上の結果から、PEG が吸着している場合の電位は基本浴よりも卑に、一方、SPS が吸着している場合のそれは PEG 浴よりも貴に移行するものと考えられる。

3.2 参照電極法による SPS 吸着機構の解析

参照電極法による測定結果を図 3, 図 4 に示す。これらの結果から、基本浴における凹凸部の電位はほぼ同程度の -0.20 V vs. Pt ($-0.08 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) であった。また、PEG 浴のそれは凹凸部に問わず基本浴よりも卑に移行し、 -0.45 V vs. Pt ($-0.32 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) を示した。これは、3.1

Fig. 2 Influence of additives on the polarization curve.
① Base Bath, ② PEG Bath, ③ SPS Bath

の結果から、PEG が吸着していることに起因すると考えられる。また、基本浴、PEG 浴における電析電位は凹凸部に関係なく、一定であること、PEG は、凹凸部のどちらにも均一に吸着し、同程度の抑制効果を示す事が示唆された。しかし、SPS 浴の凸部での電位は、電析初期では PEG 浴よりも貴であるが、 1000 sec. 付近では PEG 浴のそれよりも卑に移行した。一方、凹部の電位は、PEG 浴のそれよりも常に貴に移行することが確認され、基本浴、PEG 浴とは異なる挙動を示した。このことから、SPS を含む系の凸部において、その促進作用は電析初期にのみ認められるが、 1000 sec. 付近では PEG + Cl^- との相互作用により、PEG 浴よりも強い抑制作用を示すと考えられる。また凹部の電位は PEG 浴よりも常に貴であることから、SPS は凹部に優先的に吸着して促進作用を示していると推測される。一般的に、PEG などの抑制剤は凹部には吸着しないとされている⁵⁾。しかし、この結果から、PEG は凹部にも吸着して、抑制効果を示すことが示唆された。

4. 結 言

電析電位の値から、PEG は凸部だけでなく凹部にも同様に吸着して抑制効果を示した。SPS 浴の電析電位が基本浴よりも卑で、PEG 浴よりも貴であったことから、SPS を含む系においても PEG は抑制作用を示すことが確認された。また

Fig. 3 Influence of additives on the potential variation of convex site.
① Base Bath, ② PEG Bath, ③ SPS Bath Fig. 4 Influence of additives on the potential variation of concave site.
① Base Bath, ② PEG Bath, ③ SPS Bath

SPS は凸部よりも凹部に優先的に吸着して、銅電析を促進させることが明らかとなった。

以上の結果から、埋め込み不良は凹凸部の電析電位が同じであることに起因していると考えられる。また、良好な埋め込みは、凹部の電位が貴に移行することで達成される。

謝 辞

本研究の一部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。

(Received September 8, 2009 ; Accepted October 16, 2009)

文 献

- 1) Ya-Bing Li, Wei Wang and Yong-Lei Li ; *J. Electrochem. Soc.*, **156**, (4), D119 (2009).
- 2) M. Yokoi, S. Konishi and T. Hayashi ; *DENKI KAGAKU*, **52**, 218 (1984).
- 3) H. Yamaguti and T. Yamashita ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **59**, 268 (2008).
- 4) H.S.Isaacs and G.Kissel ; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1628 (1972).
- 5) S. Miura, K. Mihara, T.Fukushi and H. Honma ; *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, **5**, 246 (2002).