パルス電解条件が銅めっき皮膜の結晶配向性とエッチングレートに与える影響

久保田 賢治^{a,b,*}, 松本 克才^c, 吉原 佐知雄^a

^a 宇都宮大学 大学院工学研究科 (〒 321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2)

^b 三菱マテリアル(株) 中央研究所 (〒 311-0102 茨城県那珂市向山 1002-14)

^c 八戸工業高等専門学校 物質工学科 (〒 039-1192 青森県田面木上野平 16-1)

Effect of Pulse Parameters on the Crystal Orientation and Etching Rate of Copper Films

Kenji KUBOTA^{a,b,*}, Katsutoshi MATSUMOTO^c and Sachio YOSHIHARA^a

^a Graduate School of Engineering, Utsunomiya University(7-1-2, Yoto, Utsunomiya-shi, Tochigi 321-8585)

^b Central Research Institute, Mitsubishi Materials Corporation(1002-14, Mukoyama, Naka-shi, Ibaraki 311-0102)

^c Department of Chemical and Biological Engineering, Hachinohe National College of Technology(16-1, Uwanotai, Tamonogi-Aza, Hachinohe-shi, Aomori 039-1192)

Keywords : Pulse Plating, Etching, Copper, Crystal Orientation, EBSD

1. 緒 言

サブトラクティブ法による回路形成は生産性が優れプリント配線板の製造に用いられているが、サイドエッチングによるエッチングファクターの低下が問題となる。銅のエッチングレートには結晶方位による異方性があり¹⁾、結晶配向制御によりエッチングレートを制御できる。自在にエッチングレートが制御できれば、エッチングレートの高い銅を回路底部に、エッチングレートの低い銅を回路上部に配置する構造とすることでエッチングファクターを向上できる可能性がある。

本研究では、結晶配向制御手法としてパルス電解法^{2),3)}を、エッチング液としてはペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液を用い、パルス電解条件および添加剤の有無が、銅めっき皮膜の結晶配向性とエッチングレートに与える影響について調査した。

2. 実験方法

めっき浴の組成は硫酸銅(Ⅱ)五水和物 0.4 mol/dm³、硫酸 2 mol/dm³を基本浴とした。添加剤は3,3'-ジチオビス(1-プロパンスルホン酸ナトリウム) (SPS) 2 mg/L と分子量 2000 のポリエチレングリコール(PEG) 100 mg/L、塩化物イオン(Cl⁻) 50 mg/Lを用いた。電解脱脂と酸洗を実施した無酸素銅板を基板とし、定電流パルス電解法により銅めっき膜を 50 μm 成膜した。パルス電解条件はカソード電解電流密度(I_{on})を -5 A/dm²、カソード電解時間(T_{on})を 150 ms に固定しアノード溶解電流密度(I_{rev})を 0 ~ +5 A/dm² の範囲、アノード溶解時間(T_{rev})

を 0 ~ 50 ms の範囲で変化させた。浴温は 25 °C とした。室温軟化現象⁴⁾による結晶組織変化の影響を除くために、電析後直ちに 150 °C、1 時間の熱処理を実施した。作製したサンプルの結晶方位解析は電子後方散乱回折(EBSD)システム(TSL 社製 Hikari)付き FE-SEM (日本電子製 JSM-7001FA)により行った。作製したサンプルは露出部が 1 cm² になるようにマスキングし、攪拌羽根により回転速度 700 rpm で液を流動している攪拌槽中で 10 分間エッチングした。エッチング液は 1 mol/dm³ のペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液を用い、液温を 25 °C にした。エッチング前後の質量変化からエッチングレートを求めた。

3. 結果および考察

図 1 に T_{rev} を変化させて作製した銅めっき膜のエッチングレートを示す。 $T_{rev}=0$ ms は直流電解である。添加剤を含まない浴から電析したサンプルは T_{rev} を変化させてもエッチングレートが変化しなかった。一方で、添加剤を含む浴から電析したサンプルは T_{rev} が長くなるとエッチングレートが高まり、 $T_{rev}=40$ ms で極大値を取った。

図 2 に添加剤を含む浴を用いて I_{rev} を変化させて作製した銅めっき膜のエッチングレートを示す。 $I_{rev}=0$ A/dm² で作製したサンプルのエッチングレートは、図 1 の直流電解($T_{rev}=0$ ms)で作製したサンプルとほぼ等しい値であった。 I_{rev} が高くなるとエッチングレートが高くなった。

図 3 に各浴から作製した各サンプルについて EBSD により測定した逆極点図と平均結晶粒径を示す。添加剤を含む浴から直流電解で作製したサンプルとパルス波形にアノード溶解過程($I_{rev}=+5$ A/dm², $T_{rev}=30$ ms)を組み込んで作製したサンプルの逆極点図を比較すると(図 3 (a), (b)), パルス波形に

* E-mail : kubotak@mmc.co.jp

Fig. 1 Relationship between T_{rev} and the etching rate of the prepared copper films in the case of etching using 1 mol/dm³ ammonium peroxodisulfate solution

○— Prepared by additive containing bath
 ■— Prepared by additive free bath

Fig. 2 Relationship between I_{rev} and the etching rate of the prepared copper films in the case of etching using 1 mol/dm³ ammonium peroxodisulfate solution

Fig. 3 Inverse pole figures of the copper films.

Additive containing bath: (a) Direct current, (b) Pulse current at $I_{rev} = 5$ A/dm², $T_{rev} = 30$ ms,

(c) Pulse current at $I_{rev} = 0$ A/dm², $T_{rev} = 30$ ms.

Additive free bath: (d) Direct current, (e) Pulse current at $I_{rev} = 5$ A/dm², $T_{rev} = 30$ ms.

アノード溶解過程を組み込んだサンプルは {001} 面への配向が弱まりランダム配向となっている。アノード溶解過程を含まないパルス波 ($I_{rev} = 0$ A/dm², $T_{rev} = 30$ ms) により作製したサンプルの逆極点図、図 3 (c) は図 3 (a) に近い配向となった。添加剤を含まない浴から直流電解により作製したサンプルの逆極点図、図 3 (d) と電解時にアノード溶解過程を組み込んで作製したサンプル ($I_{rev} = +5$ A/dm², $T_{rev} = 30$ ms) の逆極点図、図 3 (e) の結晶配向性は明確に異なっており、図 3 (e) では [102] 面付近へ優先配向が見られる。平均結晶粒径は、添加剤を含む浴の場合、直流電解で作製したサンプルとパルス波形にア

ノード溶解を含まないサンプル ($I_{rev} = 0$ A/dm², $T_{rev} = 30$ ms) は共に 1.2 μm、パルス波形にアノード溶解を含むサンプル ($I_{rev} = +5$ A/dm², $T_{rev} = 30$ ms) では 4.6 μm であり、添加剤を含まない浴の場合、直流電解で作製したサンプルは 3.1 μm であり、パルス波形にアノード溶解を含むサンプル ($I_{rev} = +5$ A/dm², $T_{rev} = 30$ ms) では 3.4 μm であった。

結晶粒径は添加剤を含む浴から直流電解で作製したサンプル、添加剤を含まない浴から直流電解やパルス電解で作製サンプル、添加剤を含む浴からパルス波形にアノード溶解を含むサンプル ($I_{rev} = +5$ A/dm², $T_{rev} = 30$ ms) の順で大きくなる。

一方で、エッチングレートは添加剤を含まない浴から直流電解やパルス電解で作製サンプル、添加剤を含む浴から直流電解で作製したサンプル、添加剤を含む浴からパルス波形にアノード溶解を含むサンプル($I_{\text{rev}} = +5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 30 \text{ ms}$)の順で大きくなり結晶粒径との相関は見られない。

ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液中における銅のエッチングレートは $\{425\}$ 面付近が高く、 $\{001\}$, $\{101\}$, $\{102\}$ 面は低い¹⁾。各サンプルのエッチングレート変化は、パルス電解による結晶配向性の変化が原因と考えられる。添加剤を含む浴においてアノード溶解過程($I_{\text{rev}} = +5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 30 \text{ ms}$)を組み込んで作製したサンプルのエッチングレートが直流電解で作製したサンプルのエッチングレートの約 1.4 倍となった原因は、溶解が遅い面である $\{001\}$ への配向が弱まったためと考えられる。添加剤を含む浴においてアノード溶解過程を含まないパルス波($I_{\text{rev}} = 0 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 30 \text{ ms}$)により作製したサンプルは直流電解($T_{\text{rev}} = 0 \text{ ms}$)のサンプルに近い $\{001\}$ 配向を示し、エッチングレートも近い値を示していることから、アノード溶解を行わないオン-オフ型のパルス電解では結晶配向性は大きく変化せず、アノード溶解過程を組み込むことにより、顕著に結晶配向性が変化し、エッチングレートを高めることが可能となるものと考えられる。

添加剤を含まない浴から直流電解により作製したサンプルとアノード溶解過程を組み込んで作製したサンプルは、結晶配向性が明確に異なっているが、添加剤を含まない浴から直流電解により作製したサンプルはエッチングレートの低い面である $\{111\}$, $\{001\}$ 配向で、アノード溶解過程を組み込んで作製したサンプルではエッチングレートの低い面である $\{102\}$ 配向となったためにエッチングレートが変化しなかったものと考えられる。

添加剤は銅のアノード溶解過程にも影響を与えることが知

られており⁵⁾添加剤の存在とアノード溶解過程の相互作用により、エッチングレートが高まる配向を持つ銅めっき皮膜を作製できたものと考えられる。添加剤の影響については今後の検討課題である。

4. 結 論

パルス電解法条件により得られた銅めっき皮膜の結晶配向性とエッチングレートを調査したところ以下の知見を得た。

添加剤として SPS, PEG, Cl^- を含む硫酸銅浴からアノード溶解過程を含むパルス電解により電析した銅めっき皮膜は、ランダム配向となり、ペルオキソ二硫酸アンモニウムエッチング液中におけるエッチングレートが高くなった

添加剤を含まない硫酸銅浴からアノード溶解過程を含むパルス電解により電析した銅めっき皮膜は $\{102\}$ 配向となり、エッチングレートは変化しなかった。

以上より添加剤を含む浴において、アノード溶解過程を含むパルス電解により電析した銅めっき皮膜を回路底部に、直流電解により作製した銅めっき皮膜を回路上部に配置することにより、エッチングファクターを向上できる可能性がある。

(Received February 14, 2013; Accepted April 1, 2013)

文 献

- 1) K. Kubota, T. Niiyama, K. Matsumoto, S. Yoshihara; *Journal of The Japan Institute of Electronics Packaging*, **15**, 194 (2012).
- 2) I. Ohno; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **39**, 149 (1988).
- 3) K. Kondo, T. Nakamura, D. Mikami, T. Okubo; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, 244 (2007).
- 4) H. Abe, A. Kondo, T. Watanabe; *J. Japan Inst. Metals*, **68**, 844 (2004).
- 5) 徳永純一, 都留 豊; 第17回エレクトロニクス実装学会講演大会要旨集, A12-14 (エレクトロニクス実装学会, 2003).