硫酸銅浴からの銅電析における SPS および MPS 反応機構解析

高橋 夏樹^{a,*}, 山下 嗣人^{a,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 材料・表面工学研究所 (〒 236-0004 神奈川県横浜市金沢区福浦 1-1-1)

Analysis of Reaction Mechanism of SPS and MPS on the Copper Electro-Deposition

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

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

^b Materials & Surface Engineering Research Institute, Kanto Gakuin University(1-1-1 Fukuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236-0004)

Keywords : Copper Electro-Deposition, 1,2,3-Benzotriazole, SECM

1. 緒 言

硫酸銅と硫酸を主体とした硫酸銅浴を用いた銅電析は、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や電解銅箔の製造などに用いられており、エレクトロニクス分野において必要不可欠な技術である。この浴には電析皮膜の物性の改善を目的として種々の添加剤を加えることが有効であり、これらの中で重要となる添加剤はビス(3-スルホプロピル)ジスルファイド(SPS)である。これまで、SPSの反応過程やその応用に関しては、様々な研究が行われており、Farandouら¹⁾の報告では、SPSが下式のような反応を経て、電析反応が進行するとしている。

この反応式において Cu^{2+} を捕捉し、電析反応に直接関与しているのは2段目の3-メルカプト-1-プロパンスルホン酸ナトリウム(MPS)との反応であり、SPSの代替としてMPSを使用することが可能であると考えられる。このことから著者らは、SPSの代替としてMPSを使用した場合の効果について検討を行ってきた²⁾。その結果、MPSはSPSと同様に電析促進効果を有しているが、その効果は核の成長を促進するものであった。また、微小凹凸面においては、凹凸に関係なく吸着するが、特に凸面に多く吸着し、電析反応を促進することを確認しており、凹面に優先して吸着するSPSの挙動とは異なることが示唆されている。また、山口ら^{3),4)}はSPSを用いた場合について検討し、SPSは電析中に何らかの化学的変化を伴うことを報告している。このことからSPSの分解によりMPSが生じていると考えられるが、SPSはすべてMPSに変化せず、SPSとSPSの一部が分解したMPS

が混在した状態であると推測される。

本研究では、SPSの一部のみがMPSへ分解していると仮定し、SPSとMPSの比率を変えて混合添加し、その際の電析挙動について電気化学的に測定を行い、SPSの反応過程について解析を行った。

2. 実験方法

2.1 浴組成および添加剤条件

電析浴には、硫酸銅五水和物 0.80 mol/L、硫酸 0.51 mol/L の一般浴を用いた。添加剤には平均分子量 3000 のポリエチレングリコール(PEG) 100 ppm、塩化物イオン(Cl^-) 50 ppm、SPS (RASCHIG 社製) 0~1 ppm、MPS (Sigma Aldrich 社製) 0~1 ppm、浴温 25 °C で使用した。添加剤の条件は PEG 100 ppm + Cl^- 50 ppm を固定とし、SPS と MPS 濃度比率を 1:0~0:1 に変化させた。

また、山口らの報告から、電析開始から約 24 分(約 20 C)において SPS の化学的変化が確認されていることから、硫酸銅浴に PEG 100 ppm + Cl^- 50 ppm + SPS 1 ppm を添加し、電流密度 10 mA/cm²、40 分間の予備電析を行った浴(PEG + Cl^- + SPS-cp 浴)を SPS が分解して、SPS と MPS が混在した条件と仮定して用いた。

2.2 カソード分極測定

各濃度比における電析効果の概要はカソード分極測定により解析を行った。試験極には銅板(1×1 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。なお、スキャン速度は 2 mV/sec. とした。

2.3 定電流電解法

電析皮膜の作製は、定電流電解法にて行い、試験極には 60 wt%-H₃PO₄ にて電解研磨して、表面を鏡面(Ra=約 60 nm)とした圧延銅板(1×1 cm²)、対極に含リン銅板(2×4 cm²)、電流密度は一般的にビアフィリングの際に用いられる -10 mA/cm² とし⁵⁾、膜厚は 30 μm とした。なお、作製した電

* E-mail : d1246003@kanto-gakuin.ac.jp

析皮膜は、原子間力顕微鏡(AFM)にて表面形態観察を行った。

2. 4 参照電極法による微小凹凸面における銅電析電位の測定

参照電極法^{2),6)}における、測定機器にはHV-404 (株北斗電工)を用いた。試験極には幅 400 μm 、深さ 30 μm の溝が彫られた銅板(1 $\times$ 1 cm^2)。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(ϕ 10 μm)を用いた。試験極と参照電極の距離は凸面(Top)、凹面(Bottom)ともに 30 μm 一定として、電流密度 10 mA/cm^2 での電析中の電位変化を測定した。

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吸着挙動の解析
各混合比における電析挙動の概要とその効果を解析する目的で、カソード電位走査法による分極測定を行った。その結

Table 1 Influence of mixing ratio of SPS and MPS on the deposition potential at $-10\text{ mA}/\text{cm}^2$

SPS : MPS	Deposition potential ($-10\text{ mA}/\text{cm}^2$) (V vs. Ag/AgCl)
PEG + Cl^- + SPS-cp	-0.139
1 : 0	-0.146
0.9 : 0.1	-0.171
0.5 : 0.5	-0.125
0 : 1	-0.131

PEG100 ppm + Cl^- 50 ppm 固定

Fig. 1 Influence of mixing ratio of SPS and MPS on the surface morphology of electro deposited films

果から得られた $-10\text{ mA}/\text{cm}^2$ における銅の電析電位を表 1 に示す。0.9 : 0.1 浴の分極曲線は他の条件よりも分極が増大し、電析電位は約 -170 mV であった。このことから、MPS が少量でも SPS と混在することで高い抑制作用を示すことが確認された。しかし、0.5 : 0.5 浴における分極曲線は他の条件と比べると復極し、電析電位は約 -120 mV であることが確認された。これは、SPS から MPS の分解に使用されていた過電圧が消失したためであると推測される。しかし、PEG + Cl^- + SPS-cp 浴から得られた分極曲線は $-5\text{ mA}/\text{cm}^2$ まで 1 : 0 浴に、 $-20\text{ mA}/\text{cm}^2$ 以上では 0 : 1 浴の挙動を示すが、PEG + Cl^- + SPS-cp 浴の $-10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 付近における電析電位は、どの比率においても異なる電位であることが確認された。これらの結果から、SPS から MPS の分解反応は生じているが、SPS と MPS 以外にも他の分解生成物が存在する可能性が考えられる。

3. 2 原子間力顕微鏡による銅電析皮膜の表面形態観察

1 : 0 $\sim$ 0 : 1 浴から作製した銅の電析皮膜の表面を解析する目的で AFM による表面形態観察と表面粗さの測定を行った。その結果を図 1 に示す。1 : 0 浴から得られた電析皮膜の表面は、表面粗さ(Ra)が 102 nm 程度の大きな凹凸のない平滑な表面であった。これに対して、0.9 : 0.1 浴、0.5 : 0.5 浴、0 : 1 浴から得られた電析皮膜の表面には凹凸が存在しており、その表面粗さは 1 : 0 浴の 3 $\sim$ 6 倍と粗いことがわかった。以上のことから、MPS が 1 ppm 以下の極めて微量な場合であっても、得られる電析皮膜には粗大な結晶が確認された。過去の検討で、MPS を含む系から得られた電析皮膜の表面が、粗大な結晶で覆われていることを報告しており²⁾、これは MPS が核の成長を促進する効果を有していることに起因していると考えられる。

一方、PEG + Cl^- + SPS-cp 浴から得られた電析皮膜の表面粗さは 96 nm 程度と 1 : 0 浴のそれと同程度であった。このことから、PEG + Cl^- + SPS-cp 浴の場合、SPS が分解して生成した MPS が極めて微量であったため平滑な表面が得られたか、または、前項で存在の可能性が確認された分解生成物によって平滑な表面が得られたと推察される。

3. 3 微小凹凸面における電析挙動の参照電極法による解析

SPS : MPS 混合比が凹凸面への銅電析反応におよぼす影響を詳細に解析する目的で、凹凸面における電析挙動を参照電極法により測定し、得られた電析電位の平均値を表 2 に示す。凹凸面に関係なく MPS を添加した浴での電析電位は、PEG + Cl^- + SPS-cp 浴、1 : 0 浴のそれよりも貴な電位となることが確認された。これは、MPS の電析促進効果²⁾によるもの

Table 2 Influence of mixing ratio of SPS and MPS on the copper deposition potential on concave and convex surfaces

SPS : MPS	Average Potential (V vs. Pt)		
	① Convex	② Concave	② $-$ ①
PEG + Cl^- + SPS-cp	-0.383	-0.364	0.019
1 : 0	-0.445	-0.385	0.060
0.9 : 0.1	-0.336	-0.361	-0.025
0.5 : 0.5	-0.360	-0.357	0.003
0 : 1	-0.343	-0.368	-0.025

PEG100 ppm + Cl^- 50 ppm 固定

であると判断される。また、凹面において、 $\text{PEG} + \text{Cl}^- + \text{SPS-cp}$ 浴、0.9 : 0.1 浴および 0.5 : 0.5 浴の電析電位が 0 : 1 浴のそれと同程度であったことから、凹面に MPS が吸着しているものと考えられる。しかし、凸面において $\text{PEG} + \text{Cl}^- + \text{SPS-cp}$ 浴から得られた電析電位は 1 : 0 浴のそれよりも貴、MPS を含む系のそれよりも卑であったことから、SPS と MPS 以外の分解生成物が予備電解により生じたものと推測される。一方、凹面と凸面の電位差は、 $\text{PEG} + \text{Cl}^- + \text{SPS-cp}$ 浴および 1 : 0 浴において、凹面の電析電位が凸面のそれよりも 19 mV および 60 mV 貴であった。これは、ビアフィリング等においてボイドなどが生じず、良好な埋め込みが可能な条件である^{2),6)}。しかし、0.9 : 0.1 浴、0 : 1 浴のそれは -25 mV と凸面の電析電位が凹面のそれよりも貴であり、ボイドや粗大な結晶が生じる条件であった^{2),6)}。また、0.5 : 0.5 浴においては 3 mV であり、添加剤を添加しない条件や $\text{PEG} + \text{Cl}^-$ と同程度であった。これらの条件でもボイドや粗大な結晶が生じる。

本測定の結果から $\text{PEG} + \text{Cl}^- + \text{SPS-cp}$ 浴において SPS の分解により MPS は生じているが、その他の分解生成物も同時に生成されていると推測される。

4. 結 言

本検討の結果、SPS は電析中に分解していることが確認された。また、分解により生じる分解生成物は MPS 以外にも存在していることが確認された。さらに、SPS と MPS の混合比が最も少ない 0.9 : 0.1 浴から得られた電析皮膜の表面

粗さは $\text{PEG} + \text{Cl}^- + \text{SPS-cp}$ 浴、1 : 0 浴のそれよりも 3 倍粗いことが確認された。このことから、SPS の分解により生じる MPS は極めて少量であることが示唆された。また、カソード電位走査法、参照電極法による測定結果から、 $\text{PEG} + \text{Cl}^- + \text{SPS-cp}$ 浴における電析電位は SPS や MPS の影響と異なることから、分解により生じる生成物は MPS 以外にも存在していると推測される。

以上の結果から、SPS が MPS に分解する反応は生じているが、その分解量は極めて少量であった。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省私立大学戦略研究基盤形成支援事業(平成 24 年～平成 28 年)により行われた。

(Received September 25, 2014 ; Accepted November 10, 2014)

文 献

- 1) E. E. Farandou ; *Journal of Applied Electrochemistry*, **25**, 574 (1995).
- 2) N. Takahashi, T. Yamashita ; *Materials Science and Technology of Japan*, **51**, (2), 75 (2014).
- 3) H. Yamaguchi, T. Yamashita ; *Materials Science and Technology of Japan*, **43**, 279 (2006).
- 4) H. Yamaguchi, T. Yamashita ; *Materials Science and Technology of Japan*, **44**, 26 (2007).
- 5) S. Miura, K. Mihara, T. Fukushi, H. Honma ; *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, **5**, 246 (2002).
- 6) N. Takahashi, T. Yamashita ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **60**, 814 (2009).