

称号及び氏名	博士（工学） 大久保 利 一
学位授与の日付	2007年3月31日
論文名	「電気銅めっきの膜厚均一性とフィリング性の向上」
論文審査委員	主査 近藤 和夫
	副査 小西 康裕
	副査 井上 博史

論文要旨

最近のめっき技術における最も大きなトピックスは、1997年にIBMの研究グループが半導体の超微細配線形成に電気銅めっきを適用したことであった。彼らは半導体の配線材料として従来使用されていたアルミニウムを電気伝導度の高い銅に置き換えたマイクロプロセッサを作成したことを発表し、その銅を半導体基板上に成膜する方法として電気めっきを採用した。この銅配線の形成方法は、ダマシンプロセスと呼ばれており、基板上に形成した微小なビアや溝内を電気めっきにより析出した銅金属で埋め込む。

このめっき工程で全世界的に使用されている電気銅めっき液は、主成分が硫酸銅と硫酸の、いわゆる「酸性硫酸銅」めっき液 (acid copper sulfate bath) である。そこに促進剤と抑制剤が含まれた添加剤が使用され、その成分の作用により微細なビア穴への完全な銅の埋め込みが行われる。促進剤としては、SPS(Bis-(3-sulfopropyl)disulfide), 抑制剤としてはPEG(Polyethyleneglycol)が代表的に使用される。このような添加剤成分は、1980年代以前に発見され、それ以来、装飾品やプリント基板製造などの産業界で広く使い続けられてきたものであり、半導体の分野に対しては、このような添加剤成分をベースにして、微小な穴や溝を埋め込む（フィリングする）ための特性を向上させるための改善が行われてきた。半導体のダマシンプロセスと同様に、プリント基板および半導体パッケージ基板の分野でも同様の電気銅めっきによるフィリング（フィルドビア電気銅めっき）技術が使われるようになった。

このような電気銅めっきを適用した配線形成プロセスに対しては、めっき層の欠陥がないこと、およびめっき層の膜厚が均一であることが非常に重要である。配線基板の要求特性は、年毎に厳しくなっているため、その動向に適合させるための手法開発が産業界で課題となっていた。

本研究の目的は、フィルドビア電気銅めっきにおいて産業界で認識されていた、膜厚均一化、および、フィリング性の向上と安定化という課題を解決することである。さらに、フィリング性向上の基礎となる添加剤の作用メカニズムの明確化である。それらを通して、産業界でのフィルドビア電気銅めっきの有効性を向上し、配線基板の性能向上に資することを念頭に置いた。

本論文は、全5章より構成される。以下に各章の概要を述べる。

第1章では、フィルドビア電気銅めっき技術の概要、適用分野、産業界での課題について述べ、本研究の意義について明確にした。さらに、本研究で取上げた課題である電流分布、フィリング性の向上および安定化、添加剤の作用メカニズムのそれぞれに関する既存の研究をレビューし、この分野における本研究の位置づけを明確にした。特に、本研究は、指導教官である近藤和夫教授の研究業績を基礎として行なわれたものであるため、本研究で参考としたそれらの業績についても触れた。

第2章では、半導体パッケージ基板に対して、フィルドビア電気銅めっきを行う時の、配線の膜厚均一性を向上する方法に関する研究成果を示した。第2章第1節では、パネルめっき、第2節では、パターンめっきに関し、コンピュータシミュレーションを用いて膜厚均一化の手法を検討した。いずれも、基板面に対して (*convexity* または *auxiliary electrode*) を設け、その設置する位置や、形状、部分的マスキングの仕方を工夫することで均一化が可能となることを見出した。これは、そのままでは電流が集中するめっき端部や粗なパターン部の周辺に突起状電極を設置することにより、集中した電流をその突起状電極に吸収させ、さらに、その電極の位置や形状などにより電流の吸収の度合いをコントロールして、電流分布を均一化するものである。

パネルめっきにおけるめっき膜厚均一化の手法は、基板保持のための治具に改善を加えるものであり、突起状電極である治具を基板側から治具側壁を含んで絶縁体化することにより基板上の電流密度は均一となり、最小誤差が 1.0%以下となった。また、突起電極形状は高さを高くするほど、長さを長くするほど均一性は向上した。特に高さが 1.75cm 以上では最小誤差が 1.0%以下になった。さらに、実際のパネルめっき装置の基板保持治具に本結果を適用した。突起電極を一部絶縁体化することにより、パネルめっきの膜厚は平均膜厚からの誤差の最大値は 2.98%に著しく減少することを実験的に確認した。

BGA用パターンめっき基板に対する膜厚均一化の手法としては、BGAパターン群の上部にメッシュ状に直交した補助突起電極の設置を考案した。補助電極を設置することにより、配線の粗なBGAパターン端部に集中していた電流密度を補助突起電極が吸収し、端部の電流密度は減少した。ハイスロー浴と同様の電気伝導度 0.59S/cm のめっき液の場合に、補助突起電極無しでは 20%あった電流密度分布の誤差が、最適化した場合、3.37%となり、均一化できることがわかった。補助突起電

極の位置を検討し、BGAパターン端部から $L_y^0 \doteq 1.5 \times a$ の感覚を隔てた位置に設置することにより、最小誤差を得ることができた。ここで補助突起電極の一边を a とし、また、BGAパターンからの距離を L_y として、さまざまな大きさ(a)の補助突起電極において最小誤差をとったときの L_y 値を L_y^0 と示した。また、寸法の大きい補助突起電極ほど、BGAパターン上の電流密度分布を均一化できることがわかった。

第3章では、フィルドビアめっきのフィリング性を向上させる方法についての研究成果を示した。第3章第1節では、深さ $70\mu\text{m}$ 、径 $10\mu\text{m}$ という高アスペクト比の三次元実装用貫通電極の形成プロセスにおいて、穴内への銅の完全なフィリングをできるだけ時間短縮して行なう手法に関して研究した。この目的のために、添加剤組成、電流波形を最適化し、さらに酸素通気、2段めっきという手法を補加するという手法を見出した。添加剤である、SPR、LEVの濃度を最適化し、それぞれ 5mg/L 、 0.2mg/L に決定した。その他、HCl濃度 70mg/L 、SPS濃度 2mg/L 、 H_2SO_4 濃度 25mg/L と最適化した。電流波形はPR電解とし、 I_{rev} の値を $I_{\text{rev}}/I_{\text{on}}=2.0$ 、(I_{on} :正電流密度、 I_{rev} :逆電流密度) $T_{\text{on}}:T_{\text{rev}}:T_{\text{off}}=200\text{ms}:10\text{ms}:200\text{ms}$ (T_{on} , T_{rev} , T_{off} :それぞれ正, 逆, offの時間とした。この段階では、電流密度を $I_{\text{on}}=6\text{mA/cm}^2$ 、時間75分の場合に完全ボイドをなくすことはできなかったが、めっき液に酸素を通気することによって、電流密度を $I_{\text{on}}=6\text{mA/cm}^2$ 、時間75分の場合に完全なフィリングを達成することができた。酸素通気でのフィリング性向上のメカニズムは、溶存酸素が穴の外部(溶液バルク)でCu(I)をCu(II)に酸化して濃度を低減するため、相対的に穴内部にCu(I)が蓄積して促進効果が向上すると考えられる。電流密度を $I_{\text{on}}=6\text{mA/cm}^2$ で50分間めっきし、さらに $I_{\text{on}}=15\text{mA/cm}^2$ で10分間めっきするという2段プロセスにより、60分間でのフィリングが可能となった。

第3章第2節では、液中添加剤成分の経時変化によるフィリング性の低下をモニターするための新たなめっき液の管理方法を開発した経緯を示した。この手法は、回転電極を用いて定電流電解を行い、得られる電位-時間曲線の挙動により液の状態を判断するものである。この時間-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た。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、その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。以上の機能を盛り込み、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成し、実機ラインの高制度な管理に適用することができた。

第4章では、フィルドビアめっきの添加剤の作用メカニズムに関して、詳細に検討した成果を示した。添加剤の作用に対しては、系内で生成するCu(I)種が重要な働きをしており、それがビア穴内に蓄積して析出反応を促進してボトムアップ析出させる。第4章第1節では、このCu(I)種をグラッシーカーボン製の回転リングデ

イスク電極で補足して、挙動を調べた。その結果、Cu(I)錯体の特性として、①SPS または、塩素濃度の増大により Cu(I)種の安定度が増すこと、②通常の SPS 添加の場合には、MPS 単独添加の場合に検出されるもの以外の Cu(I)錯体も検出されることから、存在する Cu(I)錯体は 1 種のみではないことが見出された。また、この測定から得られる Cu(I)量と、微小トレンチへのフィリング性の比較を行ない、Cu(I)錯体の量が多い場合に、必ずしも良好なフィリング性を示さないことがわかった。これは、測定された Cu(I)錯体量は穴の外部でのものに相当し、フィリング性に対しては、穴の内部と外部の差が重要であるためである。

第 4 章第 2 節においては、そのリングディスク電極での手法を PR 電解の解析に適用し、PR 電解では、Cu(I)種の発生量が直流やパルスの場合よりも多くなり、それが促進効果を増していることが見出された。これは、リバース電流時に銅の溶出が起こることによるものと考えられる。

第 5 章では、本研究を総括し、本研究の実用的な成果と今後の展望についても述べた。

審査結果の要旨

本研究の目的は、フィールドビア電気銅めっきにおいて産業界で認識されていた、膜厚均一化、および、フィリング性の向上と安定化という課題を解決することである。さらに、フィリング性向上の基礎となる添加剤の作用メカニズムの明確化である。それらを通して、産業界でのフィールドビア電気銅めっきの有効性を向上し、配線基板の性能向上に資することを念頭に置いた。

(1) パネルめっきにおけるめっき膜厚均一化の手法は、突起状電極である治具を基板側から治具側壁を含んで絶縁体化することにより基板上の電流密度は均一となり、最小誤差が 1.0%以下となった。

(2) BGA 用パターンめっき基板に対する膜厚均一化の手法としては、BGA パターン群の上部にメッシュ状に直交した補助突起電極の設置を考案した。

(3) 深さ 70 μm 、径 10 μm という高アスペクト比の三次元実装用貫通電極の形成プロセスにおいて、穴内への銅の完全なフィリングをできるだけ時間短縮して行う手法に関して研究した。この目的のために、添加剤組成、電流波形を最適化し、さらに酸素通気、2 段めっきという手法を補加するという手法を見出した。

(4) 液中添加剤成分の経事変化によるフィリング性の低下モニターするための新たなめっき液の管理方法を開発した経緯を示した。この手法は、回転電極を用いて定電流電解を行い、得られる電位-時間曲線の挙動により液の状態を判断するものである。

(5) 添加剤の作用に対しては、系内で生成する Cu(I)種が重要な働きをしており、

それがビア穴内に累積して析出反応を促進してボトムアップ析出させる。このCu(I)種をグラッシーカーボン製の回転リングディスク電極で捕捉して、挙動を調べた。

本委員会は、本論文の審査並びに最終試験結果から、博士（工学）の学位を授与することが適当と認める。