

称 称号及び氏名 博士（工学） 竹内 実

学位授与の日付 平成 26 年 9 月 25 日

論 文 名 「ビアフィリング電解銅めっきにおよぼすジアリルアミン系
ポリマー添加剤の効果」

論文審査委員 主査 近藤 和夫

副査 武藤 明徳

副査 小川 昭弥

論文要旨

電子機器の小型化および高性能化に伴い、回路基板の高密度化、多層化、小型化が加速している。多層化技術としてはビルドアップ法が登場し、そのビアホール内部の配線形成に銅を充填する「ビアフィリング技術」が適用されている。また、LSI の微細配線形成には、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製する「銅ダマシオン法」が採用された。これらの配線形成には、ビルドアップ基板や LSI 中のトレンチ（矩形溝）やビア（有底孔）の内部の銅の完全充填が必須であり、ビアおよびトレンチの内部にはめっきの促進効果と外部にはめっきの抑制効果および平滑性が要求される。この目的のために、硫酸銅、硫酸からなるめっき液の基本浴に対して、通常 4 種類の添加剤が使用されている。ビアを例にすると、ビア孔へのめっき析出を促進する SPS (bis(3-sulfopropyl)disulfide) などの促進剤、ビア孔外部へのめっき析出を抑制する PEG (polyethylene glycol) などの抑制剤、平滑性のための窒素化合物である PEI (polyethylene imine) などのレベラー、そして塩化物イオンが 4 種類の添加剤である。

これらの促進剤、抑制剤、レベラーそして塩化物イオンは、基本浴に対してその選択の煩雑さと各添加剤の濃度管理が、コストアップと品質低下の原因となっている。促進剤は SPS の他にも MPS (3-mercapto-1-propanesulfonate) などの多くの硫黄化合物があげられ多岐にわたっている。抑制剤は PEG の他にも、エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体やエチレンオキシドの繰り返し単位数の増減により分子量はきわめて多岐にわたり、多くの種類がある。さらに、レベラーは窒素化合物であり PEI の他にも単純なチオ尿素から、ベンゾトリアゾール、ヤヌスグリーン B、ジアジンプラックなどの複雑な化合物まで多岐にわたる他、ビニル化合物のビニルピロリドン、ビニルイミダゾールや、アリル化合物の DADMAC の単独重合体や共重合体まで、促進剤、抑制剤に比較して圧倒的に種類が多い。レベラーはめっき状態の品質に与える影響は極めて大きい点からも重要である。これらの添加剤の中から最適な組み合わせと組成を決定しなければならず、極めて煩雑な作業となる。また、めっきプロセスの進行に伴い、これらの添

添加剤は異なる速度で消費分解されるので、添加剤の濃度比が変化し、めっきのフィリング性を一定に制御管理することが困難となる。通常、添加剤の濃度は数十 ppm という低濃度で使用されるので、機器分析の測定精度限界以下である。HPLC などのクロマトグラフ法による分析時間は数十分であり、瞬時に分析することは出来ない。分析精度が不十分なことと分析時間がかかるということから、消費された添加剤濃度をタイムリーに分析し、消費分を補充するという濃度管理が困難状況となっている。それゆえに現状は経験に頼る工程管理を行っている。そのため、添加剤の種類を減らすことや濃度を減らすことが、コストダウンや工程管理の簡略化の視点から要求されている。また、電解銅めっきにおける添加剤の作用機構は明確にされておらず、正確な実験に基づく理論構築が要求されている。

このような状況下、竹内らはハイスロー浴を用いて、PEG, SPS, 塩化物イオンを添加剤として用い、そこにジアリルアミン系ポリマー添加剤を添加してめっき挙動を検討した。その結果、4 種類の添加剤を用いずに、三級アミンのジアリルメチルアミンの塩酸塩と二酸化硫黄との共重合体の単独添加により、ビア外部のめっき析出を抑制し、ビア内部のめっき析出を進行することを見出した。

本研究の目的は、4 種類からなる従来の添加剤の組み合わせではなく、単一かつ低濃度の添加剤により優れたビアフィリング性を達成したジアリルアミン系ポリマー添加剤の化学構造とめっき挙動について検討することである。添加剤の化学構造の各部位の役割を正確に把握することが出来れば、めっき条件に対応した添加剤の設計と合成が可能になり、産業界でのめっき技術の発展に大きく寄与することが期待できる。

本論文は、全五章より構成される。以下に各章の概要を述べる。

第一章では、ビアフィリング電解銅めっき技術の適用分野、添加剤の役割、技術課題について述べ、さらに電解銅めっきの添加剤のうちレベラーとして利用され始めているジアリルアミン系ポリマーの合成方法、用途分野について述べた。ポリマー設計について、付加酸塩の設計、アミノ基の側鎖を設計からモノマーを合成し、ポリマー添加剤の各部位の役割を検討することを、本研究の位置づけとした。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開始し、近藤教授のご指導の下、検討を行った。ポリマー添加剤は、ニッポーメディカル株式会社で合成して用いた。

第二章では、深さ 40 μm 、孔径 50 μm のビアの穴埋めを、硫酸・五水和物 130g/L, 硫酸 200g/L のハイスロー浴の基本浴に対して、ジアリルメチルアミン付加酸塩と二酸化硫黄との共重合体を 1ppm 濃度で添加して検討した。めっき操作後のビア断面観察では、付加酸塩が塩酸塩と臭化水素酸塩でビア外部のめっき析出を抑制した。回転ディスク電極を用いた検討では、攪拌速度が増加するにつれて、臭化水素酸塩で電位が大きく負にシフトした。付加酸塩が二価の酸である硫酸塩では、ビアの内部と外部のメッキ厚は同じで、添加剤の効果は見られなかったが、ここに濃度 1ppm に相当する塩酸または臭化水素酸を添加すると、ビア外部のめっき析出を抑制した。ジアリルメチルアミン塩酸塩と二酸化硫黄との共重合体およびジアリルメチルアミン臭化水素酸塩と二酸化硫黄との共重合体が優れた抑制効果を持つことを示した。また、アミノ基の側鎖がメチル基より長くなるとその抑制効果が弱くなった。

第三章では、第二章と同じビアと基本浴を用いて、ジアリルアミン系モノマーと二酸化硫黄と

の共重合体についてアミノ基に接続する側鎖の構造を変更して塩基性の強弱を変更して検討を行った。具体的にはアミノ基の側鎖のメチル基を、ペンダント末端がアミノ基を持つアミノアルキル基に変更したモノマーを合成し、このモノマーに塩酸を加え塩酸塩とし、二酸化硫黄と共重合を行い、ポリマー添加剤を得た。合成したポリマー添加剤は、**FT-IR**により官能基分析から共重合を確認し、**GPC**により分子量を測定した。側鎖の末端にアミノ基を持つポリマーは、主鎖に近いアミノ基を隣接基効果により塩基性を弱める。その効果は二つのアミノ基の距離が短いほど大きく、距離が離れているほど小さくなる。主鎖のアミノ基と末端のアミノ基が炭素鎖3と長いポリマー添加剤は、ビア外部のめっき析出を抑制した。**QCM**による添加剤ポリマーの吸着量の増加結果もこの結果を支持していた。回転ディスク電極を用いた**LSV**測定から、低攪拌速度ではいずれの添加剤の電位に差はないが、高攪拌速度領域では二つのアミノ基の距離が炭素鎖3と長いものほど負に大きい電位値を示した。これらの結果から、主鎖のアミノ基が比較的高い塩基性のポリマー添加剤が、ビア外部のめっき析出を抑制し、優れた添加剤であることを示した。

第四章では、第二章と同じビアと基本浴を用いて、ハロゲンイオン以外のカウンターイオンを持つ付加酸により、ジアルキルメチルアミン付加酸塩とし、このモノマーと二酸化硫黄との共重合体を合成し検討を行った。カウンターイオンが塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンでビア外部のめっき析出を抑制した。それ以外の酢酸イオン、イセチオン酸イオン、トリフロロメタンスルホン酸イオン、アミド硫酸イオン、パラトルエンスルホン酸イオンでは、ビア内部とビア外部のめっき析出の厚さは一定であり、添加剤の効果は見られなかった。塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンでのみ**CV**測定のシステリシスが観察され、この穴埋め結果を支持していた。また、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンで銅の結晶サイズは1 μm 以下であったが、それ以外のカウンターイオンでは銅の結晶サイズは大きくなった。カウンターイオンを構成する酸の付加酸の**pKa**を比較すると、**pKa**の小さいハロゲンイオンでビア外部のめっき析出を抑制し完全充填を示したが、**pKa**の大きい付加酸ではビア内部と外部のめっき厚が一定のコンフォーマル状態となった。**pKa**の大きい付加酸では付加酸塩を形成しないことを示唆した。小さいトリフロロメタンスルホン酸とパラトルエンスルホン酸は**pKa**が小さく付加酸塩を形成することが示唆したが、抑制効果は見られなかった。

第五章では、本研究を総括した。ハイスロー浴の基本浴に単独添加で**1ppm**という低濃度の使用で、深さ**40 μm** 、直径**50 μm** のアスペクト比**0.8**のビアの穴埋めにおいて、ビア外部のめっき析出を抑制し、完全充填を果たすポリマー添加剤の化学構造が明らかになった。ビア外部の拡散層が薄い基板表面に吸着するポリマー添加剤の構造は、ポリマー主鎖に中性のスルホンである二酸化硫黄を持つこと、ポリマー主鎖のアミノ基は**3級アミン**でその塩基性は比較的高いこと、ポリマーに付加する付加酸塩として塩化物イオンや臭化物イオンを持つハロゲン化水素であることが必要である。特に、側鎖にもうひとつのアミノ基を持つアミノアルキル基では、アミノ基の隣接基効果によりポリマー骨格に近いアミノ基の塩基性は弱まるが、比較的高い塩基性が強いことが必要である。本研究では、ビア形状と電解銅めっき条件を一定として、ポリマー添加剤構造を変更して検討を行ったが、電解銅めっき技術は、今後も様々なアプリケーションに応用され実用化が進展することが期待できる。今回の研究はその基本的メカニズム解明に一石を投じた成果であり、添加剤の化学構造とその効果が明らかになったことは、大きな進展である。

審査結果の要旨

電子機器の発展に伴い、回路基板や **LSI** の高密度化が進展している。そこに使用されるビルドアップ基板や **LSI** において、トレンチやビアの内部の銅の完全充填が必須である。この目的のため、基本浴に対して4種類の添加剤が使用されるが、コストアップと品質低下の原因となっている。本研究の目的は、低濃度の単独添加で、深さ **40 μ m**、直径 **50 μ m** のアスペクト比 **0.8** のビアの穴埋めにおいて、優れたビアフィリング性を達成したジアルルアミン系ポリマー添加剤の化学構造とめっき挙動を検討することである。

(1)ジアルルメチルアミン付加酸塩と二酸化硫黄との共重合体を **1ppm** 添加で検討した。ビア断面観察では、付加酸塩が塩酸塩と臭化水素酸塩でビア外部のめっき析出を抑制した。回転ディスク電極を用いた **LSV** 測定の高攪拌速度で電位が負にシフトした結果は、この結果を支持していた。付加酸塩が硫酸塩では、添加剤の効果は見られなかったが、ここに濃度 **1ppm** に相当する塩酸または臭化水素酸を添加すると、ビア外部のめっき析出を抑制した。また、アミノ基の側鎖がメチル基より長くなるとその抑制効果が弱くなった。

(2)ジアルルアミン系塩酸塩と二酸化硫黄との共重合体について、側鎖にアミノ基を持つことにより主鎖のアミノ基の塩基性を検討した。側鎖末端にアミノ基を持つポリマーは主鎖のアミノ基の塩基性を弱めるが、二つのアミノ基の距離が短いほど大きく、距離が離れているほど小さくなる。アミノ基間の距離が炭素鎖3と長いポリマー添加剤は、ビア外部のめっき析出を抑制した。**QCM** の添加剤ポリマーの吸着量の増加結果と、回転ディスク電極を用いた **LSV** 測定の高攪拌速度領域での負に大きい電位値の結果は、この結果を支持していた。主鎖のアミノ基の塩基性が高いポリマー添加剤が、優れた添加剤であった。

(3)付加酸塩での比較検討では、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンでビア外部のめっき析出を抑制し、**CV** 測定のカソードヒステリシスが観察された。付加酸の **pKa** の小さいハロゲンイオンではビア外部のめっき析出を抑制し完全充填を示したが、**pKa** が小さい付加酸でもハロゲンイオン以外では、抑制効果は見られなかった。**pKa** の大きい付加酸では抑制効果はなかった。

(4)以上の結果から、銅の完全充填を果たすポリマー添加剤の構造が明らかになった。

本研究成果は微小めっき分野の発展に貢献するところ大である。さらに申請者が自立して研究を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。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。