

論文 無電解銅めっき析出過程に及ぼす温度効果*

The temperature effects on Electroless Copper Deposition

近藤宏司 重松浩一 奥村 望 竹中 修
 Koji KONDO Kouich SHIGEMATSU Nozomu OKUMURA Osamu TAKENAKA

The bath temperature effects of electroless copper deposition have been investigated. We found that the elongation of deposited foil at low temperature (50°C) bath decreases with decreasing strain rate. The strain rate-dependence of elongation is depend on the bath temperature. The copper foil deposited at 63°C has good ductility even low strain rate. In order to correlate the copper foil quality with the bath temperature, AFM and TEM observation were used. On the copper surface deposited at low temperature deposited surface, a lot of grain boundary was observed. On the other hand, little grain boundary was observed on the high temperature deposited surface. Monte Carlo simulation has been applied to the copper deposition process. By changing the copper atom migration distance, we found that the grain boundary void ratio decreases with increasing migration distance.

Key Words : Electroless, Copper, Temperature, AFM, Monte Carlo Simulation

1. 緒 言

無電解銅めっきは、プリント基板の微細配線形成技術として近年注目されてきている。この技術を用いると、電気をいわず化学反応だけで微細配線が形成できる。しかしながら、めっき析出速度が遅いことやめっき皮膜の品質が不十分であることなどの問題点がある。析出速度を向上させるために、これまで加速剤^{1)~4)}や配位子の研究^{5)~7)}、錯体の構造研究⁸⁾等がなされてきた。近年、私たちのグループは、過剰に存在するトリエタノールアミン (TEA) が、無電解銅めっき反応を加速させ、従来のエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) タイプめっき液の 20 倍以上の析出速度を実現することを見いだした^{9)~10)}。更に、この高速反応が銅表面に吸着した TEA 上に TEA-Cu(II) 錯イオンが吸着することに依存することを示した¹¹⁾。また、この吸着機構を取り入れたモンテカルロシミュレーションにより、析出皮膜の物性が錯イオンの大きさに依存することを示した^{12)~13)}。更に、めっき皮膜品質に与える影響因子として各種添加剤について研究し、2-2'-ビピリジルとヘキサシアノ鉄(II)カリウムの相乗効果を明らかにした¹⁴⁾。

本論文では、TEA 型無電解銅めっきの皮膜品質に

与える影響因子として、めっき液温度に着目して検討した。その結果、低温度で形成しためっき皮膜の伸び率は、高温度で形成しためっき皮膜に比べて、歪み速度依存性が高いことがわかった。このことについて、AFM と TEM 観察を基にシミュレーション解析によって調査し、結晶粒界成長に与える温度因子について考察した。

2. 実験方法

2・1 めっき皮膜の作成

皮膜作成のための無電解銅めっき液は、液組成をトリエタノールアミン (0.5 M)、硫酸銅 (0.06 M)、2-2'-ビピリジル (100 ppm)、ヘキサシアノ鉄 (II) カリウム (300 ppm) とし、420 リットル作成した。pH=12.5 に水酸化ナトリウムで調整し、めっき液温度=50, 63, 70°C に調整した。この液を用い、引っ張り試験用の無電解銅めっき皮膜は、ステンレス板に膜厚 35 μm 析出させ 160°C 3 時間アニール処理した。

2・2 引っ張り試験

島津製作所引張試験機 (AG-5000 A) を用いて測定した。サンプルは IPC 規格に基づき、長さ 100 mm 幅 10 mm の短冊状とし、標点距離は 50 mm とした。

*1997 年 2 月 13 日 原稿受付

2・3 組織観察

サンプルをエポキシ樹脂に埋め込み研磨の後、過酸化水素水とアンモニア水の2:1溶液にてエッチング後、金属顕微鏡を用い観察した。

2・4 AFM・TEM観察

AFM像はTopometrix社製TMX-2000を用いて観察した。TEM像は、日本電子製2000EXを用いて観察した。チタンと銅をスパッタリングによりそれぞれ300nmと1000nm形成したシリコンウエハ上に、前述した無電解銅めっき液にて皮膜を形成したサンプルを用いた。

2・5 モンテカルロシミュレーション

無電解銅めっきの結晶成長を原子レベルからより詳細に観察するために、新たに無電解銅めっき結晶成長シミュレーター¹²⁾を開発しめっき浴の温度がその結晶性に与える影響を解析した。このシミュレータは固液界面での化学反応を伴う結晶成長を理論的に取り扱う事ができるもので、分子軌道法から計算された錯化剤の大きさと双極子モーメントからめっき浴の基本特性を求め、モンテカルロ法を用いてまさに無電解銅めっきの結晶成長プロセスをそのまま計算機上で再現したものである。シミュレーションではパラメータとして、温度、錯化剤濃度、銅イオン濃度を自由に変化させることができる。今回、温度効果を調べるために各濃度を一定とし、温度に対応するマイグレーション距離を変化させた条件と、錯化剤及び銅イオン濃度を变化させた条件でシミュレーションを行った。計算にはシリコングラフィックス社製のIndigo2を用いた。計算条件として、10,000モンテカルロステップ行い、解析時間は5時間ほどであった。

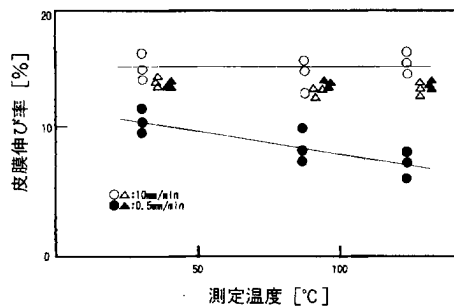


図1 皮膜伸び率と引張試験測定温度引張速度との関係
 ○, ● : 50°Cめっき皮膜(引張り速度: ○ 10 mm/min, ● 0.5 mm/min)
 △, ▲ : 63°Cめっき皮膜(引張り速度: △ 10 mm/min, ▲ 0.5 mm/min)

3. 実験結果

3・1 めっき皮膜の延性低下

低温と高温で作成した無電解銅めっき皮膜を、常温から120°Cにかけて皮膜伸び率を測定した。結果を図1に示す。横軸は、測定雰囲気温度、縦軸に皮膜の伸び率を示した。引っ張り速度は、10 mm/minと0.5 mm/minとした。50°Cで作成した無電解銅めっき皮膜は、10 mm/minの引っ張り速度では各温度一定した高い伸び率を示すのに対し、0.5 mm/minの引っ張り速度では伸び率が約1/2となり、この延性低下の傾向は測定温度が高くなるに連れて大きくなった。一方63°Cと70°Cで作成しためっき皮膜は、引っ張り速度にほとんど依存せず各温度一定の伸び率を示した。

3・2 断面組織観察

各温度における無電解銅めっき皮膜の断面組織を写真1に示した。50°Cで形成しためっき皮膜は、析出初期では細かい粒子がたくさん形成され成長とともに析

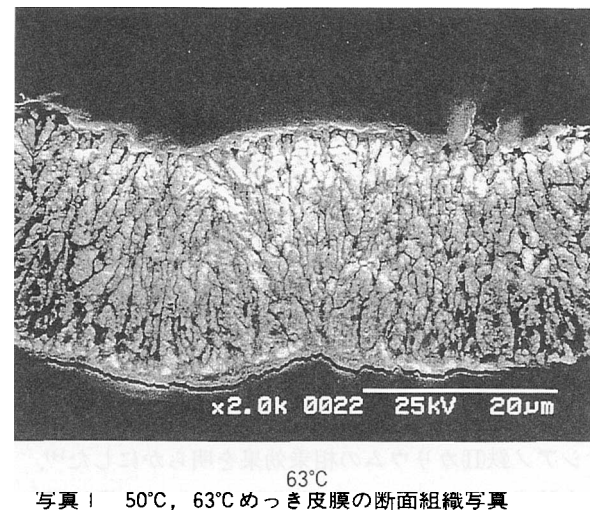
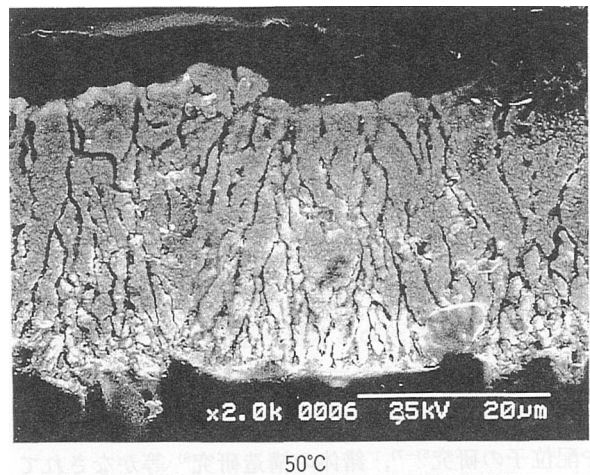


写真1 50°C, 63°Cめっき皮膜の断面組織写真

出粒子が大きく広がり粒界が深くエッチングされていることがわかる。一方高温の63°Cで形成した皮膜は、析出粒子が一定の大きさを持ち、粒界のエッチングは比較的浅いことがわかる。

3・3 AFM・TEM 観察

図2は、シリコンウエハー上に成長させた無電解銅めっきの表面 AFM 像を示す。一辺 500 nm の範囲で測定している。スパッタ銅表面は、約 200 nm 周期で粒界と予想される段差が観察される。断面の TEM 像(写真2より、これはスパッタ銅の粒界に相当することがわかる。50°Cで形成しためっき皮膜の表面は、スパッ

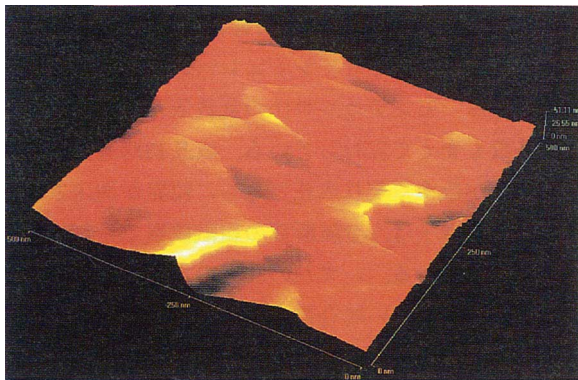


図2-1 銅スパッタ表面

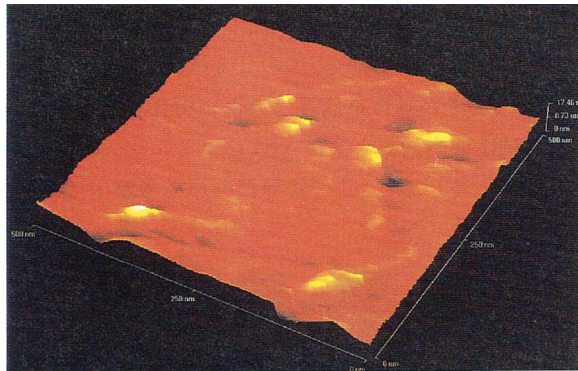


図2-2 50°Cめっき析出表面

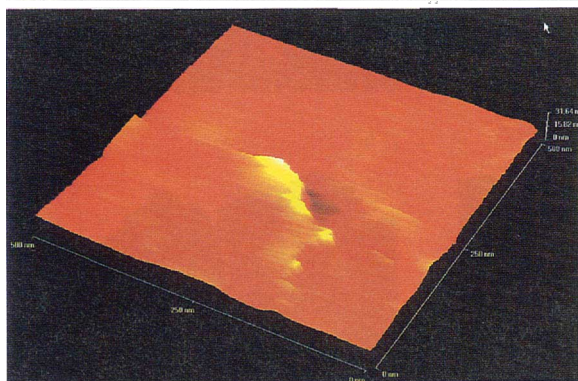


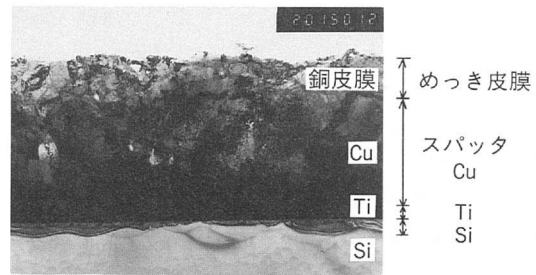
図2-3 63°Cめっき析出表面

図2 シリコンウエハー上に析出させためっき表面の AFM 像

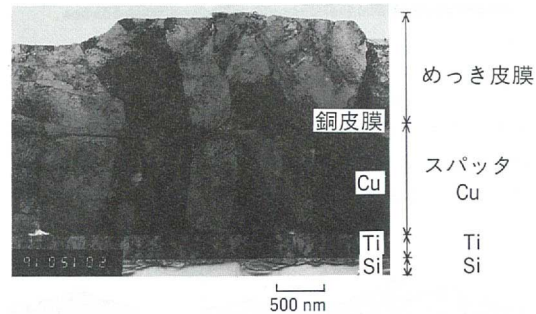
1. 銅スパッタ表面, 2. 50°Cめっき析出表面,
3. 63°Cめっき析出表面

タ面より数多くの小さい粒界が観察される。一方63°Cで形成しためっき表面は、スパッタ面よりもむしろ粒界が少なくより平滑な表面が形成されていることがわかる。

TEM 像を見ると、63°Cではスパッタ銅に対しエピタキシャルに成長している。一方50°Cでは完全なエピタキシャルではなくボイドや結晶欠陥が多く見られる。これらの観察により、めっき温度が低い時はボイドや粒界が数多く現れ、温度が高い時はボイドや粒界が少ないエピタキシャルな成長が実現されると考えられる。



1. 50°Cめっき断面



2. 63°Cめっき断面

写真2 断面 TEM 写真

4. 考 察

金属銅の延性低下に関する研究は、大森らによって詳細に検討されている¹⁵⁾⁻¹⁷⁾。金属銅は、400°C程度の温度になると粒界が粒内と比較して脆弱になり粒界による破壊が支配的要因となることで延性が低下することがわかっている。図1に示した50°Cで作成しためっき皮膜の延性低下挙動は、金属銅の400°C付近で現れる現象と酷似している。このことより、50°Cで形成されためっき皮膜の粒界は63°Cより脆弱であることが予想できるが、この粒界の状態は、写真1のような組織観察からは解析が困難である。そこでめっき温度の結晶粒界成長に与える影響を詳細に検討するため、モンテカルロシミュレーションを用いた。

無電解銅めっき反応の吸着モデルは図3の通りであ

る⁹⁾。(a)反応表面に過剰の TEA が吸着し、(b)その表面に TEA-Cu(II)錯イオンが吸着する。(c)更に過剰の TEA は錯イオン上に吸着することで反応妨害をする。ここで、過剰の TEA に吸着されていない錯イオンが反応に参与する。図4は、この吸着モデルのシミュレーション状態を表す¹²⁾。銅原子や錯イオンは分子軌道法計算によって求めたファンデルワールス半径を持つ円で表されている。図3で示したプロセスにより過剰の TEA に吸着されていない錯イオンのみが金属銅原子を生成する。生成した銅原子は一定の距離を移動し六方最密充填する¹⁸⁾。過剰な TEA の銅表面への吸

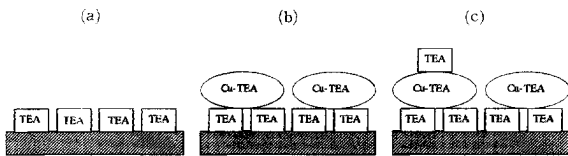


図3 無電解銅めっき反応の吸着モデル

○ Excess TEA ● Cu(II)·TEA complex ● Cu atom

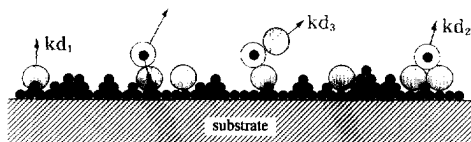


図4 結晶成長シミュレーション

kd 1 : 銅表面における TEA の解離定数
kd 2 : 吸着している TEA 上における銅錯イオンの解離定数
kd 3 : 吸着している銅錯イオン上における TEA の解離定数

着しやすさ、銅錯イオンの TEA への吸着しやすさ、更に過剰な TEA の銅錯イオンへの吸着しやすさをそれぞれの解離定数として、kd1, kd2, kd3, で定義している¹²⁾。このシミュレーターを用い、結晶成長とめっき温度の関係を調べた。めっき温度は、シミュレーション上では銅原子のマイグレーション距離¹⁹⁾と分子の衝突頻度とに反映される。

4・1 銅原子のマイグレーション距離の与える影響

液温度の与える影響として原子の熱的なマイグレーション距離と分子の衝突頻度すなわち見かけの濃度とが考えられる。図5は、生成した銅原子が六方最密構造を形成するまでに移動する距離、即ちマイグレーション距離を変化させてシミュレーションを実行した結果である。モンテカルロ法の乱数依存性を確認するため乱数も変えて実行している。成長初期過程には小さな粒界が数多く現れ成長とともに粒界が淘汰されている。この様子は、金属断面の組織観察で見られた形態と酷似している。いずれの乱数の場合もマイグレーション距離が小さい場合には粒界が広く、かつ多く出来るが表面の平滑性は高い。一方、マイグレーション距離が大きくなるに従って粒子が大きく成長しており、粒内の欠陥は少ないが表面の平滑性はむしろ無くなっていく様子がわかる。このことは、マイグレーション距離の小さい場合を低温、大きい場合を高温とすると、AFM 観察結果とよく一致しシミュレーターの妥当性を示している。ここで粒界について考察するため、

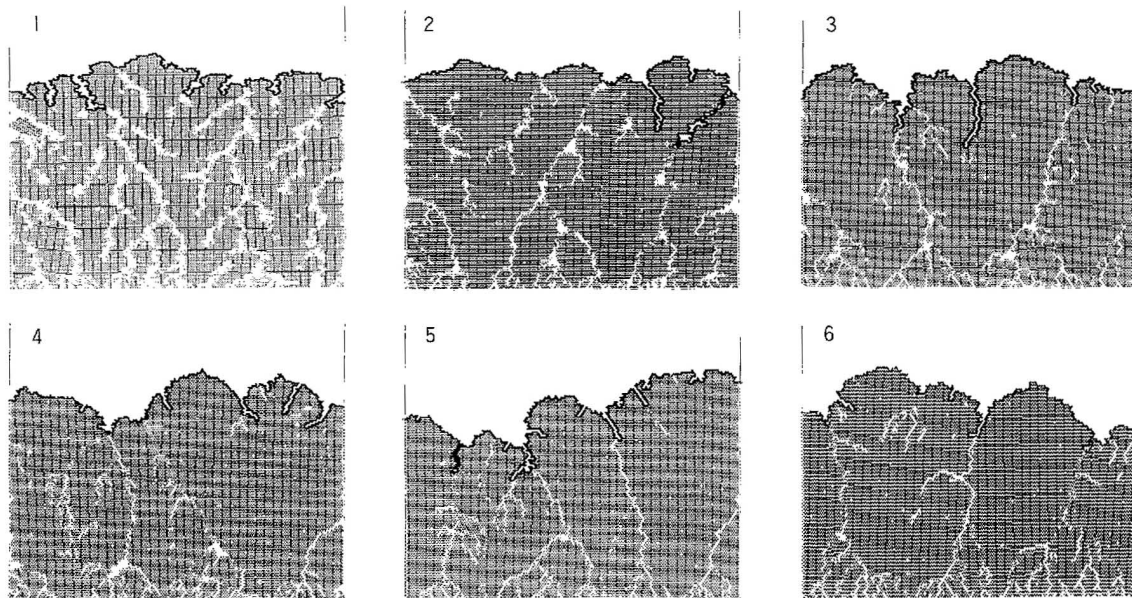


図5 結晶成長シミュレーションによる銅原子マイグレーション距離の影響

分子濃度一定：TEA=0.5 M, Cu=0.06 M

マイグレーション距離：1 : 17 Å, 2 : 34 Å, 3 : 51 Å,
4 : 68 Å, 5 : 85 Å, 6 : 102 Å

シミュレーションで見られる粒界の大きさをポイド率として計算した²⁾。結果を図6に示した。マイグレーション距離が小さい場合にはポイドが多く、マイグレーション距離が大きくなるに従ってポイド率が小さくなることからわかる。銅原子15個に相当するマイグレーション距離、すなわち51Å以上でポイド率はほぼ一定となる。図に示した直線は回帰直線である。明らかに51Å付近にクリティカルポイントが存在する。これより、マイグレーション距離51Å以下の温度ではめっき皮膜中に多くのポイドが形成されると言える。更に、ポイドの大きさを見積もるため、各シミュレーション結果よりポイド一つ当たりの面積を計算した結果が図7である。横軸がマイグレーション距離、縦軸が平均ポイド面積を表す。ポイド率を表した図6より更に明確なクリティカルポイントが51Å付近に存在することがわかる。マイグレーション距離が小さい時は大きなポイドが形成されており、マイグレーション距離即ち温度の上昇とともにポイド面積は急激に減少し、51Å付近で一定の面積となっている。このことは、マイグレーション距離51Åに相当する温度より低温では、形成されるポイドが大きい即ち粒子間の隙間が広く、それより高温ではポイドが小さい即ち粒子間の隙間が狭くなることを示している。従って、めっき温度が50℃に於いては、形成された銅原子のマイグレーション距離が不十分であることにより粒界のポイドが多く発生し、粒界の強度が脆弱となることで延性の低下現象が起きる。一方、63℃で結晶が形成される場合は、ポイドが減少し粒界が狭く強固となり延性の低下減少が低減されると考えられる。これらのことよりマイグレーション距離51Åは55~60℃付近のマイグレーション距離であると推定される。シミュレーションやAFM観察で見られる粒界のポイドが写真1に見られる金属組織の粒界へどのように成長していくかは今後の課題であるが、原子レベルで発生した粒界ポイドがなんらかのプロセスで集中することで金属組織のミクロオーダーの粒界が形成されると考えられる。

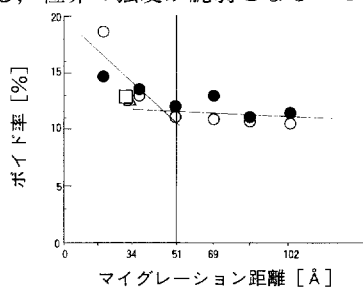


図6 銅原子マイグレーション距離とポイド率
○, ●: 濃度一定 TEA=0.5 M, Cu=0.06 M, 乱数が異なる
□: TEA=0.25M, Cu=0.03M △: TEA=1.0M, Cu=0.12M

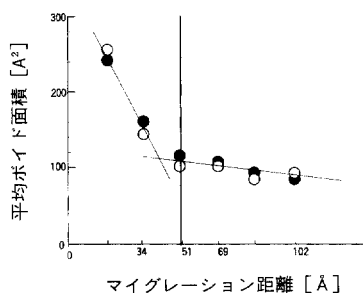


図7 銅原子マイグレーション距離と平均ポイド面積
○, ●: 濃度一定 TEA=0.5 M, Cu=0.06 M, 乱数が異なる

下現象が起きる。一方、63℃で結晶が形成される場合は、ポイドが減少し粒界が狭く強固となり延性の低下減少が低減されると考えられる。これらのことよりマイグレーション距離51Åは55~60℃付近のマイグレーション距離であると推定される。シミュレーションやAFM観察で見られる粒界のポイドが写真1に見られる金属組織の粒界へどのように成長していくかは今後の課題であるが、原子レベルで発生した粒界ポイドがなんらかのプロセスで集中することで金属組織のミクロオーダーの粒界が形成されると考えられる。

4・2 分子の濃度の与える影響

めっき液温度の与える影響として、分子の衝突頻度すなわち反応界面に達する分子の濃度を变化させた場合のシミュレーション結果を図8に示した。濃度条件は実際のめっき液濃度より、TEA=0.25, 0.5, 1.0 M, 銅錯イオン=0.03, 0.06, 0.12 Mの三条件により解析した。図5-2と比較してシミュレーション結果に大きな差は見られなかった。ポイド率を計算して図6に示したが濃度の影響はほとんど見られない。このことは反応分子の濃度が変化しても結晶粒界ポイドにはほとんど影響を与えない、即ち衝突頻度は結晶構造に大きな影響を与えないと考えられる。

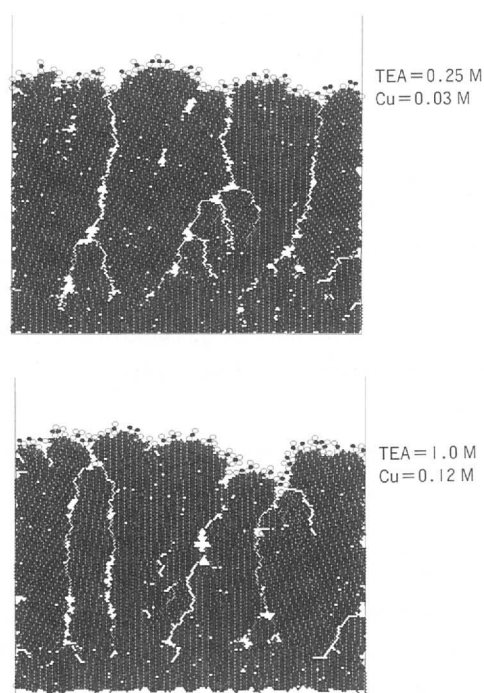


図8 結晶成長シミュレーションによる分子濃度の影響
マイグレーション距離=34 Å

5. ま と め

TEA 錯化剤を用いた無電解銅めっき皮膜品質に与

える液温度の影響を検討した。50°Cで形成される皮膜は、引っ張り試験速度の低下により伸び率が半分以下に減少することを見いだした。この延性低下減少は、63°C以上で形成されためっき皮膜には観測されなかった。これらの皮膜の組織観察、AFM、TEM観察により、50°Cで形成された皮膜には粒界やポイドが多数発生し、63°Cの皮膜ではほぼエピタキシャルな結晶が成長することがわかった。この結晶成長の温度効果をモンテカルロシミュレーションで解析した結果、温度効果として銅原子が結晶格子を組むときに移動するマイグレーション距離と結晶中のポイド発生とが強く関係することを見いだした。マイグレーション距離が長くなるにつれて結晶中のポイド率やポイド一つあたりの面積が急激に減少し、51 Å付近のマイグレーションを境に一定の値を取ることがわかった。このことより、50°Cで生成しためっき皮膜に見られた延性の低下現象は、結晶成長時の銅原子マイグレーション距離が不足しポイドが多数発生し、何らかのメカニズムによりポイドが集中し粒界を脆化させていることが原因と考えられる。

〈参 考 文 献〉

1) L. N. Schoenberg : J. Electrochem. Soc., 119 (1972), P. 1491
 2) A. Hung : J. Electrochem. Soc., 132 (1985), P. 1047
 3) M. Paunovic : Plating (Paris, 1968), P. 1161
 4) F. J. Nuzzi, Plat. Surf. Finish, 70 (1983), P. 51
 5) M. Paunovic, J. Electrochem. Soc., 124 (1977), P. 349
 6) F. M. Donahue, D. J. Sajkowski, A. C. Bosio, and L. Schafer : J. Electrochem. Soc., 129 (1982), P. 717
 7) W. Goldie, Plating (East Orange, N. J.), 51 (1964), P. 1069
 8) L. N. Schoenberg : J. Electrochem. Soc., 118 (1971), 1571
 9) K. Kondo, J. Ishikawa, O. Takenaka, T. Matsumura, and M. Irie : J. Electrochem. Soc., 137 (1990), P. 1859
 10) K. Kondo, J. Ishikawa, O. Takenaka, T. Matsumura, and M. Irie : J. Electrochem. Soc., 138 (1991), P. 3629
 11) K. Kondo, N. Ishida, J. Ishikawa, and M. Irie : Bull. Chem. Soc. Jpn., 65 (1992), P. 1313

12) K. Shigematsu, K. Kondo, K. Hayakawa, and M. Irie : J. Electrochem. Soc., 142 (1995), P. 1149
 13) K. Shigematsu, K. Kondo, K. Hayakawa, and M. Irie : J. Electrochem. Soc., in press.
 14) K. Kondo, K. Kojima, N. Ishida, and M. Irie : Bull. Chem. Soc. Jpn., 66 (1993), P. 2380
 15) M. Ohmori, Y. Sakakibara, K. Kaneko, and Y. Yoshinaga : J. Japan Inst. Metals, 40 (1976), P. 802
 16) M. Ohmori, K. Wakasa, and Y. Yoshinaga : J. Japan Inst. Metals, 37 (1973), P. 1188
 17) S. Sakurai, S. Usami, and H. Miyata : J. Japan Inst. Metals, 48 (1984), P. 771
 18) Tadasz Hepel : J. Electrochem. Soc., 134 (1987), P. 2685
 19) Steve K. Dew, Tom Smy, and Michael J. Brett : IEEE Trans. Electron Devices, 39 (1992), P. 1599



〈筆 者〉



近藤 宏司 (こんどう こうじ)
 生産技術開発二部
 プリント基板生産技術開発に従事
 工学博士



重松 浩一 (しげまつこういち)
 技術電算部
 分子軌道法計算、各種シミュレーション解析に従事



奥村 望 (おくむら のぞみ)
 生産技術開発二部
 熱処理、表面処理技術開発に従事



竹中 修 (たけなか おさむ)
 生産技術開発二部
 化学処理、表面技術、電子・半導体加工の生産技術開発に従事