

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290413

(P2005-290413A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 5 D 21/12

G O 1 N 27/30

G O 1 N 27/416

F I

C 2 5 D 21/12

G O 1 N 27/30

G O 1 N 27/46

テーマコード (参考)

C

3 6 1

3 4 1 B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2004-103079 (P2004-103079)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 中村 清智

東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 水野 由香

東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 大久保 利一

東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印

刷株式会社内

(72) 発明者 直井 克巧

東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印

刷株式会社内

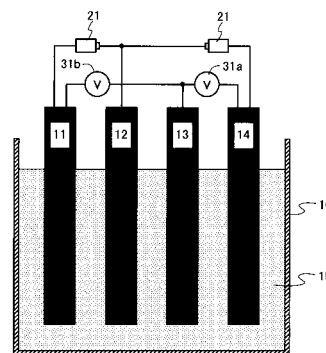
(54) 【発明の名称】 電気銅めっき液の分析方法及び分析装置

(57) 【要約】

【課題】 電気銅めっき液の経時変化等により発生するビア用孔への銅金属の埋め込み性の良し、悪しを正しく評価することのできる電気銅めっき液の分析方法及び分析装置を提供することを目的とする。

【解決手段】 電気銅めっき液 1 5 が満たされた電気化学セル 1 0 に参照電極 1 3、銅電極 1 2、低速回転電極 1 4 及び高速回転電極 1 1 が設けられており、低速回転電極 1 4 及び高速回転電極 1 1 をカソード、銅電極 1 2 をアノードとして電解銅めっきを行い、高速回転電極 1 1 と参照電極間 1 3 の電位 3 1 b と、低速回転電極 1 4 と参照電極 1 3 間の電位 3 1 a との差をとり、ビア用孔への銅金属の埋めこみ性の良し、悪しを判断する。

【選択図】 図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プリント基板、半導体パッケージ基板等のビア用孔に電気銅めっきでフィルドビアを形成するために使用する電気銅めっき液を電気化学セルを用いて分析する方法であって、銅電極、参照電極、低速回転電極及び高速回転電極からなる前記電気化学セルに電気銅めっき液が満たされており、前記低速回転電極及び高速回転電極をカソード、銅電極をアノードとして電解銅めっきを行い、高速回転電極と参照電極間の電位と、低速回転電極と参照電極間の電位との差から、ビア用孔への銅金属の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法。

【請求項 2】

10

前記低速回転電極の回転数が $10 \sim 2500 \text{ rpm}$ 、高速回転電極の回転数が $100 \sim 7500 \text{ rpm}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の電気銅めっき液分析方法。

【請求項 3】

前記高速回転電極の回転数は低速回転電極の回転数よりも大きい値に設定されていることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電気銅めっき液分析方法。

【請求項 4】

前記前記低速回転電極及び高速回転電極のカソード電流密度が $0.1 \sim 20 \text{ A/dm}^2$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の電気銅めっき液の分析方法。

【請求項 5】

20

前記前記低速回転電極及び高速回転電極のカソード電流密度がそれぞれ同じ値に設定されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の電気銅めっき液の分析方法。

【請求項 6】

銅電極 (12) と、参照電極 (13) と、低速回転電極 (14) と、高速回転電極 (1) とで構成される電気化学セル (10) と、各電極の位置決め、回転数制御を行うための制御機構と、定電流電源 (21) とを備えた電極位置、回転制御手段 (20) と、高速回転電極と参照電極間の電位及び低速回転電極と参照電極間の電位をとりこみ演算処理して結果を表示するデータ処理手段 (30) と、電気化学セルの条件設定及び装置全体を制御する制御手段 (40) とを備えたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置。

30

【請求項 7】

前記電気化学セル (10) 内の参照電極 (13) と銅電極 (12) を結ぶ線分を底辺とする三角形の頂点に高速回転電極 (11) が、さらにこの底辺を軸とした線対称の位置に低速回転電極 (14) がそれぞれ配置されていることを特徴とする請求項 6 記載の電気銅めっき液の分析装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリント基板、半導体パッケージ基板、または、半導体基板に設けられたビアホールやトレンチ内に電気銅めっきで銅金属を埋めこむ時に使用する電気銅めっき液の分析方法及び分析装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

電気銅めっき液においては、一般に、添加剤が用いられる。一般的な銅めっきの析出では、かかる電圧が高いほど電流密度が上昇し単位時間当たりのめっき厚は厚くなる。つまりオームの法則にある程度沿った現象である。また、アノードと近い部位は、電流が多く流れ易いのでめっき被膜は厚くなり、ビアの底部など奥まった部位は他の部位と比較して電流の分配が少ないためめっき被膜は薄くなり易い。

【0003】

プリント基板製造等に一般的に使用される電気銅めっき液に添加される添加剤は、この

50

ような電流の流れ易さのばらつきを抑える目的で使用されており、電流が多く流れる部位には界面抵抗を大きくするよう有機物が多く吸着する性質があり、これによって、オームの法則という抵抗が大きくなるため電流値が抑えられるというメカニズムになっている。

【0004】

これに対し、ビア用孔に銅を埋め込みフィルドビアを形成するメカニズムは次のとおりである。添加剤には促進剤と抑制剤とがあり、これらをめっき液中に添加することにより、ビア用孔底のめっきは促進、ビア用孔の外側領域のめっきは抑制され、ビア用孔内がめっきで埋めこまれる。このとき促進剤と抑制剤がどういった部位にどの程度吸着するかを決めているのはめっき液の対流であることが知られている。

【0005】

つまり、ビア用孔外側に面しているような部位は、めっき液の攪拌で生じる液の対流が大きくこのような部位には抑制剤が多く吸着するような機構となっており、ビア用孔底のような奥まった部位には抑制剤よりも促進剤がおおく吸着し銅めっきを促進するようなメカニズムになっている。また、このような期待通りの効果を発揮させるためには、促進剤と抑制剤の作用のバランスが一定に保たれていなければならない、添加剤成分の濃度管理が重要である。

【0006】

添加剤成分の濃度管理として提案されている方法の一つに、CV (Cyclic Voltammetry) がある (例えば、非特許文献1及び非特許文献2参照。)。CV分析の基礎は、めっき液中に浸漬した不活性電極に電圧を印加し、直線的に電位を走査すると添加剤が銅の析出反応の分極を変え、その結果、不活性電極上に析出する銅の量に影響を及ぼすということである。測定された銅の析出量は、不活性電極を流れた電気量に比例するため、この電気量を測定することで添加剤が分極を変える効果を評価することができる。

【0007】

この概念を用いた手法が、CVS (Cyclic Voltammetry Stripping) である。電位を周期的に変化させることで、電極表面に銅のめっきと剥離を繰り返し、めっきされた銅の量の尺度として、剥離の電気量を使用する。既知濃度液と現場液のめっき量の比率から、添加剤濃度を算出している。

【0008】

CVを添加剤の管理装置として使用することができるという主張、及び市販のCVS装置の有効性にもかかわらず、実際のめっき現場では技術上の多くの問題が起こっている。例えば、フィルドビア用電気銅めっきにおいて、CVS測定によって添加剤の濃度管理をしていても、めっき液を建浴してから時間が経過するにつれ、ビア用孔への銅の埋めこみ性が悪くなるという問題が発生している。

これは、めっき液中の添加剤成分が変化し、その効果が低減するのにも関わらず、CVS測定では、効果が変化した成分まで添加剤濃度として分析してしまうためと考えられる。

【0009】

具体的な事例として、電気銅めっき液中に含リン銅アノードを長時間、電流を流さないで浸漬した後、電気銅めっきを行った場合ビア用孔への銅金属の埋めこみ性が低下するということがある。これは、促進剤を過剰に添加した場合と類似の現象であり、含リン銅アノード表面の金属銅と添加剤成分の反応により、液中に大きな促進効果を示す物質が生成したものと考えられる。しかし、このめっき液を、CVSを用いて添加剤成分の濃度測定を行うと、促進剤、抑制剤共、含リン銅アノードを浸漬する前後で、ほとんど同じとなり、差を検出できない。

【非特許文献1】R. Haak, C. Ogdan, D. Trench: Plating 64 (4), 1981年4月

【非特許文献2】近藤和夫 ほか: “ビア穴埋めに用いるCuめっき添加剤のメカニズム”, vol. 3, No. 7, p. 607, エレクトロニクス実装学会誌

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、電気銅めっき液の経時変化等により発生するビア用孔への銅金属の埋め込み性の良し、悪しを正しく評価することのできる電気銅めっき液の分析方法及び分析装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、上記課題を達成するために、まず請求項1においては、プリント基板、半導体パッケージ基板等のビア用孔に電気銅めっきでフィルドビアを形成するために使用する電気銅めっき液を電気化学セルを用いて分析する方法であって、銅電極、参照電極、低速回転電極及び高速回転電極からなる前記電気化学セルに電気銅めっき液が満たされており、前記低速回転電極及び高速回転電極をカソード、銅電極をアノードとして電解銅めっきを行い、高速回転電極と参照電極間の電位と、低速回転電極と参照電極間の電位との差から、ビア用孔への銅金属の埋めこみ性を判断することを特徴とする電気銅めっき液の分析方法としたものである。

【0012】

また、請求項2においては、前記低速回転電極の回転数が10～2500rpm、高速回転電極の回転数が100～7500rpmであることを特徴とする請求項1記載の電気銅めっき液分析方法としたものである。

【0013】

また、請求項3においては、前記高速回転電極の回転数は低速回転電極の回転数よりも大きい値に設定されていることを特徴とする請求項1または2記載の電気銅めっき液分析方法としたものである。

【0014】

また、請求項4においては、前記前記低速回転電極及び高速回転電極のカソード電流密度が0.1～20A/dm²であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の電気銅めっき液の分析方法としたものである。

【0015】

また、請求項5においては、前記前記低速回転電極及び高速回転電極のカソード電流密度がそれぞれ同じ値に設定されていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の電気銅めっき液の分析方法としたものである。

【0016】

また、請求項6においては、銅電極12と、参照電極13と、低速回転電極14と、高速回転電極11とで構成される電気化学セル10と、各電極の位置決め、回転数制御を行う制御機構と、定電流電源21とを備えた電極位置、回転制御手段20と、高速回転電極11と参照電極13間の電位及び低速回転電極14と参照電極13間の電位をとりこみ演算処理して結果を表示するデータ処理手段30と、電気化学セルの条件設定及び装置全体を制御する制御手段40とを備えたことを特徴とする電気銅めっき液の分析装置としたものである。

【0017】

さらにまた、請求項7においては、前記電気化学セル10内の参照電極13と銅電極12を結ぶ線分を底辺とする三角形の頂点に高速回転電極11が、さらにこの底辺を軸とした線対称の位置に低速回転電極14がそれぞれ配置されていることを特徴とする請求項6記載の電気銅めっき液の分析装置としたものである。

【発明の効果】

【0018】

本発明の電気銅めっき液の分析装置及び分析方法を用いて電気銅めっき液の分析を行うことにより、プリント基板、半導体パッケージ基板等のビア用孔へ電気銅めっきで銅金属を容易に埋めこむことができるかどうかの電気銅めっき液の埋め込み性の良し、悪しを短時間で、容易に判断できるようになる。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明の電気銅めっき液の分析方法について説明する。

本発明の電気銅めっき液の分析方法は、図2に示すように、銅電極、参照電極、低速回転電極及び高速回転電極からなる前記電気化学セルに電気銅めっき液が満たされており、低速回転電極14及び高速回転電極11をカソード、銅電極12をアノードとして電解銅めっきを行い、高速回転電極11と参照電極間13の電位31bと、低速回転電極14と参照電極13間の電位31aとの差をとり、ビア用孔への銅金属の埋めこみ性の良し、悪しを判断するものである。

【0020】

本発明の電気銅めっき液の分析方法の特徴は、電気銅めっき液15が満たされた電気化学セル10にカソードとなる低速回転電極14と高速回転電極11とを設けて、ビア用孔内とビア用孔外のめっき液領域を擬似的に再現したもので、高速回転電極11はビア用孔外のめっき液の対流の強い部位で、低速回転電極14はビアの底部のような液の流れの弱い部位に相当する。このため、それぞれの回転数は、実際のめっき作業時の基板表面のめっき液の流れの速さに合わせるのが好ましいが、実測が困難である場合は回転数を変えて何度か測定し最もよく効果が現れる条件を採用すればよい。一度条件を見つけたしておけば、めっき液の組成を変更したり添加剤の配合を変更したりしない限り、毎度同じ条件で分析をすればよい。

【0021】

さらに、低速回転電極14及び高速回転電極11をカソード、銅電極12をアノードとして所定の電流密度で電解銅めっきを行い、高速回転電極11と参照電極間13の電位31bと、低速回転電極14と参照電極13間の電位31aとの差をとり、電位の差がある程度あればビア用孔への銅金属の埋めこみ性が良いと判断、電位の差が少ないか、0に近ければ、ビア用孔への銅金属の埋めこみ性が悪いと判断する。電位の差のレベルは、めっき液組成、めっき条件等により異なってくるので、データを蓄積してそれぞれのめっき液めっき条件毎に設定しておく必要がある。測定時間は、回転電極と参照電極間の電位が安定するまでで、短時間であるほど好ましい。通常、10～40分間程度である。

【0022】

請求項2に係る発明は、低速回転電極の回転数と高速回転電極の回転数を規定したもので、低速回転電極の回転数は10～2500rpm、高速回転電極の回転数は100～7500rpmの範囲が好ましい。

さらに、請求項3に係る発明では、高速回転電極の回転数は、低速回転電極の回転数よりも大きい値に設定され、分析中はそれぞれの回転数は変化させない。

回転電極としては、白金円盤電極が、参照電極としては、Ag/AgCl、またはHg/Hg₂SO₄が通常用いられる。

【0023】

請求項4に係る発明は、低速回転電極14及び高速回転電極11をカソード、銅電極12をアノードとして電解銅めっきを行う際の、めっき新液とビア用孔への銅の埋込性が低下しためっき液との差異を見出すための最適なカソード電流密度を規定したもので、電気銅めっき液の添加剤成分のバランスによって変わるため、めっき液によって設定するのが望ましいが、一般的にはカソード電流密度は0.1～20A/dm²の範囲が好ましく、さらに好ましくは、0.5～5A/dm²がよい。0.1A/dm²以下では、埋めこみ性の良い液と悪い液で測定結果に違いが現れにくく、5A/dm²以上では、めっき液の種類によってはめっき物にヤケが起きるためである。

【0024】

また、請求項5に係る発明は、低速回転電極14及び高速回転電極11をカソード、銅電極12をアノードとして電解銅めっきを行う際の、低速回転電極14及び高速回転電極11のカソード電流密度を同じにしている。

これは、電流の流れ難さ、または流れ易さを知るためである。同じ電流を流すのに、より

10

20

30

40

50

高い電圧を必用とする場合の方が、より流れ難いといえる。よって、同一めっき液内で回転数を変えた2つの電極に同一電流を流すことで、めっきの促進、抑制効果を観測できる。

【0025】

本発明の電気銅めっき液の分析装置は、図1に示すように、銅電極12と、参照電極13と、低速回転電極14と、高速回転電極11とで構成される電気化学セル10と、各電極の位置決め、回転数制御を行う制御機構と、定電流電源21とを備えた電極位置、回転制御手段20と、高速回転電極11と参照電極13間の電位及び低速回転電極14と参照電極13間の電位をとりこみ演算処理して結果を表示するデータ処理手段30と、電気化学セルの条件設定及び装置全体を制御する制御手段40とを備えたものである。

10

【0026】

さらに、請求項7に係る発明は、電気化学セル10内の銅電極12、参照電極13、低速回転電極14及び高速回転電極11の電極配置を規定したもので、電極配置の一例を図3に示す。電気化学セル10内の参照電極13と銅電極12を結ぶ線分Y-Y'を底辺とする三角形の頂点に高速回転電極11が、さらにこの底辺Y-Y'を軸とした線対称の位置に低速回転電極14がそれぞれ配置され、高速回転電極11と参照電極13及び銅電極11との電極間距離と、低速回転電極14と参照電極13及び銅電極11との電極間距離が等しくなるようにしている(図3参照)。

このように、電極間距離を等しくすることにより、データの定量性および再現性を高めている。

20

【0027】

上記電気銅めっき液の分析方法及び分析装置を用いて、新液の電気銅めっき液及び埋めこみ性の悪い電気銅めっき液のビア用孔への銅金属の埋め込み性の評価を行った。

新液の電気銅めっき液の組成は、硫酸銅(5水和物)200g/L、硫酸100g/L、塩化物イオン50mg/Lとした。添加剤は、有機イオウ化合物を促進剤として、ポリエーテル化合物を抑制剤として、4級アンモニウム化合物をレベラーとして適量加えたものを用いた。

また、埋めこみ性の悪い電気銅めっき液としては、上記新液の電気銅めっき液に含リン銅アノードを長時間、電流を流さないで浸漬し、ビア用孔への銅金属の埋め込み性が低下していることを確認したのを用いた。

30

ここで、新液の電気銅めっき液及び埋めこみ性の悪い電気銅めっき液を従来のCVSを用いて添加剤成分の濃度測定を行うと、促進剤、抑制剤ともほとんど同じ値を示した。

【0028】

まず、高速回転電極11、銅電極12、参照電極13及び低速回転電極14からなる電気化学セル10に上記新液の電気銅めっき液を満たし、電極位置、回転制御手段20にて、高速回転電極11と参照電極13及び銅電極11との電極間距離と、低速回転電極14と参照電極13及び銅電極11との電極間距離を等間隔(例えば、40mm)に、低速回転電極14の回転数を(例えば、50rpm)に、高速回転電極11の回転数を(例えば、1500rpm)にそれぞれ設定した。

【0029】

さらに、銅電極12からなるカソードと高速回転電極11からなるアノード間及び銅電極12からなるカソードと低速回転電極11からなるアノード間に定電流電源21を接続して、(例えば、 1.5 A/dm^2)の電流密度で電気銅めっきを行い、高速回転電極11と参照電極13の電位31bと、低速回転電極14と参照電極13間の電位31aとの差をとり、グラフ化した結果を図4に示す。

40

【0030】

また、埋めこみ性の悪い電気銅めっき液についても、高速回転電極11、銅電極12、参照電極13及び低速回転電極14からなる電気化学セル10に上記埋めこみ性の悪い電気銅めっき液を満たし、電極位置、回転制御手段20にて、高速回転電極11と参照電極13及び銅電極11との電極間距離と、低速回転電極14と参照電極13及び銅電極11

50

との電極間距離を等間隔（例えば、40 mm）に、低速回転電極 14 の回転数を（例えば、50 rpm）に、高速回転電極 11 の回転数を（例えば、1500 rpm）にそれぞれ設定した。

【0031】

さらに、銅電極 12 からなるカソードと高速回転電極 11 からなるアノード間及び銅電極 12 からなるカソードと低速回転電極 14 からなるアノード間に定電流電源 21 を接続して、（例えば、 1.5 A/dm^2 ）の電流密度で電気銅めっきを行い、高速回転電極 11 と参照電極間 13 の電位 31b と、低速回転電極 14 と参照電極 13 間の電位 31a との差をとり、グラフ化した結果を図 4 に示す。

【0032】

この結果、埋めこみ性の悪い電気銅めっき液では、高速回転電極 11 と参照電極間 13 の電位 31b と、低速回転電極 14 と参照電極間 13 の電位 31a との差がほとんどなかったのに対し、新液の電気銅めっき液では、高速回転電極 11 と参照電極間 13 の電位 31b と、低速回転電極 14 と参照電極間 13 の電位 31b との差が大きく観測されたのである。つまり銅埋め込み性が高いほど 2 つの回転電極と参照電極間の電位差がおおきくなることを見出した。逆に、含りん銅アノードの浸漬時間が長くなるほど電位差が小さくなり、この他、添加剤のバランスが崩れたり、めっきの繰り返しにより添加剤が消耗して埋め込み性が低下した際にも電位差が小さくなることも、実験により確かめられた。

【0033】

本発明の電気銅めっき液分析装置 100 では、電気化学セル 10 での電解開始からの高速回転電極 11 と参照電極間 13 の電位 31b と、低速回転電極 14 と参照電極間 13 の電位を逐次観測、記録し、その差を計算して、それらデータを経過とともに蓄積し、その結果をグラフ化して表示するデータ処理手段 30 を備え、過去の分析結果を蓄積し、分類、層別するデータベース機能を有する。分析装置全体は、制御手段 40 にて制御される。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図 1】本発明の電気銅めっき液分析装置の一実施例を示す模式構成図である。

【図 2】電気化学セル 10 の構成例を示す説明図である。

【図 3】電気化学セル 10 内の銅電極、参照電極、高速回転電極、低速回転電極の配置を示す説明図である。

【図 4】本発明の電気銅めっき液分析方法にて得られた高速回転電極と参照電極間の電位と、低速回転電極と参照電極間の電位との差の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

【0035】

- 10 …… 電気化学セル
- 11 …… 高速回転電極
- 12 …… 銅電極
- 13 …… 参照電極
- 14 …… 低速速回転電極
- 15 …… 電気銅めっき液
- 20 …… 電極位置、回転制御手段
- 21 …… 直流電流発生器
- 30 …… データ処理手段
- 31a …… 低速回転電極と参照電極間の電位
- 31b …… 高速回転電極と参照電極間の電位
- 40 …… 制御手段
- 100 …… 電気銅めっき液分析装置

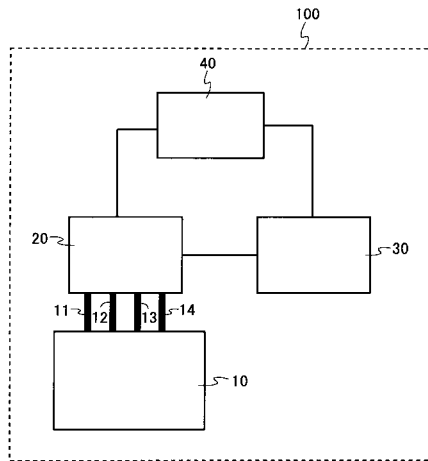
10

20

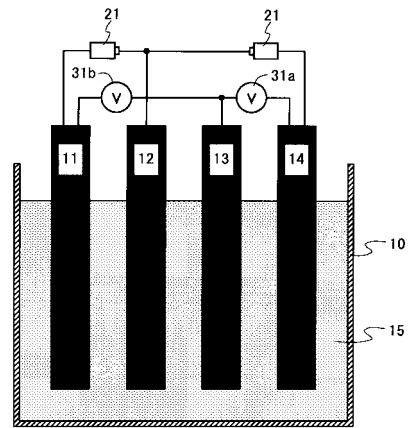
30

40

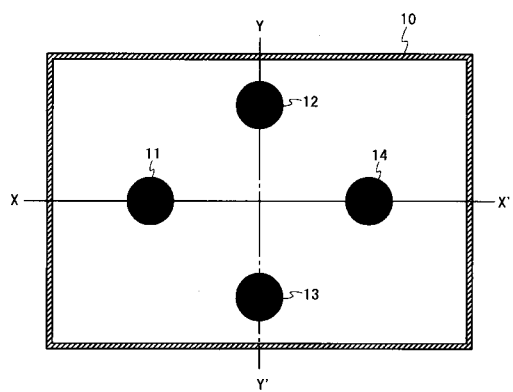
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

