



## 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

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2014-12-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 竹内, 実 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24729/00000127">https://doi.org/10.24729/00000127</a>

# 大阪府立大学博士論文

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

2014年7月

竹内 実

## 目 次

第一章 序章	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究の背景	4
1. 2. 1 電子部品と電解銅めっき技術	4
1. 2. 2 電解銅めっき技術の課題	6
1. 2. 3 ジアリルアミン系ポリマーの動向	7
1. 2. 4 本研究の目的	9
1. 3 既存の研究状況	10
1. 3. 1 ビアフィリングの添加剤に関する研究	10
1. 3. 2 ジアリルアミン系ポリマーに関する研究	12
1. 3. 3 電解銅めっきの添加剤としてのジアリルアミン系ポリマーの可能性	13
1. 4 本研究の概要	15
参考文献	18
試薬一覧	22
第二章 電解銅めっきによるビアフィリングの完全にボトムアップ充填する単一のジアリルアミン系ポリマー添加剤	23
2. 1 はじめに	23
2. 2 実験方法	24
2. 3 結果と考察	32
2. 3. 1 ジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤の合成結果	32
2. 3. 2 ビア穴埋め断面観察	33
2. 3. 3 電気化学的測定	35
2. 3. 4 S E M観察	36

2. 3. 5 QCM 測定	3 7
2. 3. 6 添加剤混合の穴埋め断面	3 8
2. 3. 7 対イオンとしての塩酸と臭化水素酸の役割	3 9
2. 3. 8 アミノ基の側鎖のアルキル鎖の検討	4 1
2. 3. 9 ジアリルアミン系共重合体添加剤の穴埋め機構	4 4
2. 4 結語	4 5
参考文献	4 6
第三章 穴埋め電解銅めっきにおけるジアリルアミン系ポリマー添加剤の側鎖のアミノ基の塩基性の影響 4 8	
3. 1 はじめに	4 8
3. 2 実験方法	4 9
3. 3 結果と考察	5 4
3. 3. 1 ジアリルアミン系ポリマー添加剤の合成結果	5 4
3. 3. 2 ポリマー添加剤の最適濃度の検討	5 7
3. 3. 3 ポリマー添加剤の側鎖変化による断面形状	5 9
3. 3. 4 QCM 測定による吸着挙動解析	5 9
3. 3. 5 定電流測定による電位への電極回転速度の影響	6 0
3. 3. 6 添加剤の塩基性の差による穴埋め挙動の変化	6 1
3. 3. 7 電極表面モデルの検討	6 2
3. 4 結語	6 2
参考文献	6 3
第四章 ジアリルアミン系ポリマー添加剤の対イオンによる穴埋め電解銅めっきへの影響 6 5	
4. 1 はじめに	6 5

4. 2 実験方法	6 5
4. 3 結果と考察	6 9
4. 3. 1 異なるイオンをもつジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤の合成	6 9
4. 3. 2 対イオンを変化させたポリマー添加剤の断面形状	7 2
4. 3. 3 サイクリックボルタモグラム(CV)のヒステリシス挙動	7 4
4. 3. 4 ポリマー添加剤濃度を変化させた時の CV 挙動とビア穴埋めの断面形状	7 7
4. 3. 5 電極回転速度による線形電位走査 (LSV) 曲線の変化	7 8
4. 3. 6 S E M観察	7 9
4. 3. 7 ポリマー添加剤の対イオンの影響の検討	7 9
4. 4 結語	8 1
参考文献	8 2
第五章 総括	8 3
第六章 研究業績	8 7
謝辞	9 0

## 第一章 序章

### 1. 1 はじめに

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。従来のスルーホール多層基板では新たな多層配線基板製造法として、ビルドアップ法が登場した（1）。ビルドアップ法では、有底孔であるブラインドビアホールの内部を銅で充填するが、銅の充填が不充分な場合は信頼性に大きな影響を与える。このビアホールの埋め込み技術、すなわち「ビアフィリング技術」の要望が高まり、硫酸銅めっき添加剤の開発と実用化が進んでいる。具体的にはFig.1-1に示すように、モバイルPC、スマートフォンにはビルドアップ基板が使用され、その中のビアの配線形成に硫酸銅めっきによる銅の充填が行われる。一方、マイクロプロセッサーは  $1\mu\text{m}$  以下の超微細構造であるが、これらのLSI微細配線の形成にはアルミニウム系合金配線が用いられてきた。しかし、LSIの高集積化、高性能化に伴い、配線も微細化、多層化が進み、配線抵抗と配線容積の積で表される配線遅延が問題となってきた。配線断面積の減少は電流密度の増大につながり発熱量の増加に伴い配線金属がシリコンおよび  $\text{SiO}_2$  中に拡散移行するマイグレーションが生じやすくなることから、比抵抗の小さい配線材料が望まれていた。

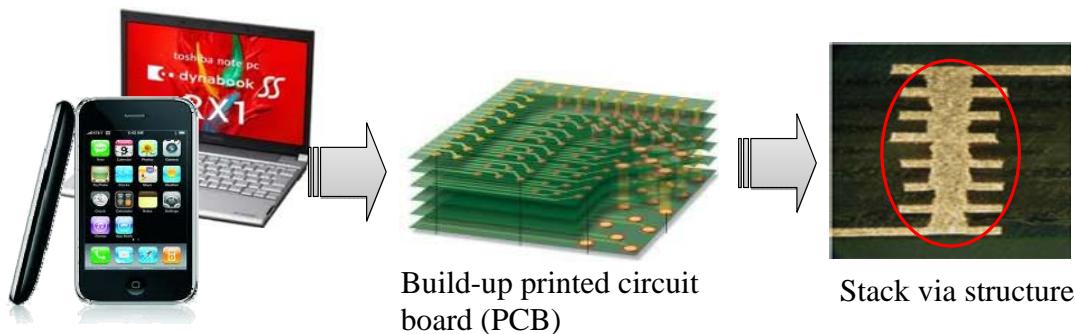


Fig. 1-1 Illustrations of PC, Smart phone, Build-up printed circuitboard and Stack via structure.

銅の比抵抗は  $1.67\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ( $20^\circ\text{C}$ )であり、アルミニウムの  $2.69\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ( $20^\circ\text{C}$ )に比較して小さく、アルミニウムに比較して銅はマイグレーション耐性もあることから、LSI内部配線用材料として検討された。配線の作成方法としては、アルミニウム配線が蒸着やスパッタリング法で作られていたが、IBMはめっき法により銅配線を開発した。1998年にIBMにより発表された時、その奇想天外な方法からIBMショックと呼ばれた。この方法は銅ダマシン法と呼ばれ、Si基板上にレジストを施した後にトレンチ（矩形溝）を作成し、この

トレンチに銅めっきにより銅を充填する方法である（2）。この銅ダマシン法のイメージ図を Fig.1-2 に示す。ボイド（隙間） やシーム（継ぎ目） の無い銅めっきのボトムアップ完全充填を示すトレンチまたはビアの断面図である。これは、前述のビルトアップ法に似ているがサイズがはるかに小さい。

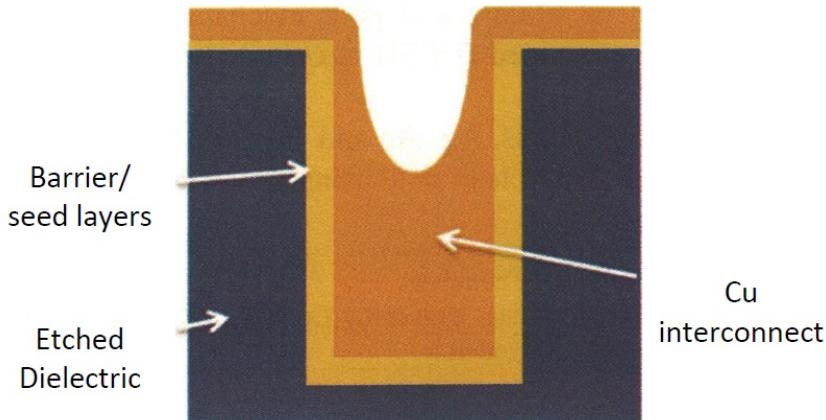


Fig. 1-2 Cross section schematic of interconnect trench or via showing ‘superfilling’ or ‘bottom-up filling’ of features through the use of specific plating bath additives for optimum void-free profile evolution in damascene processing.

これらの配線形成では、ビルトアップ基板や LSI に設けられたトレンチ（矩形溝） やビア（有底孔） のサイズは異なるが、配線形成には銅めっき技術が要素技術として重要である。電解銅めっきによるビア内部の完全充填とビア外部の析出抑制は必須条件となっており、「ビアフィリング技術」は添加剤の効果に依存することが極めて大きい。この要求を満たすために、微量成分として添加される添加剤は、めっき析出の促進効果や抑制効果および平滑性を目的に、通常は 4 種類の添加剤が使用されている（3 – 9）。これらの添加剤は、硫酸銅、硫酸からなるめっきの基本浴に対して、添加される化学物質であり、抑制剤、レベラー（平滑剤）、促進剤、塩化物イオンである。代表的な抑制剤、レベラー、促進剤の化学構造式を例示する。抑制剤であるポリエチレンギリコール（PEG）の化学構造を Fig. 1-3 に、レベラーであるポリエチレンイミン（PEI）の化学構造を Fig. 1-4 に、促進剤である SPS の 2 ナトリウム塩である、ビス（スルホプロピル）ジスルフィド 2 ナトリウム塩の化学構造を Fig. 1-5 に示す。

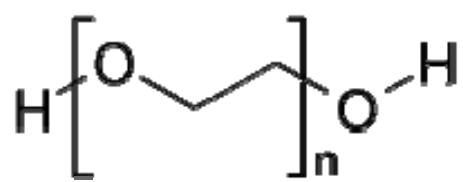


Fig. 1-3 Chemical structure of polyethylene glycol such as suppressor.

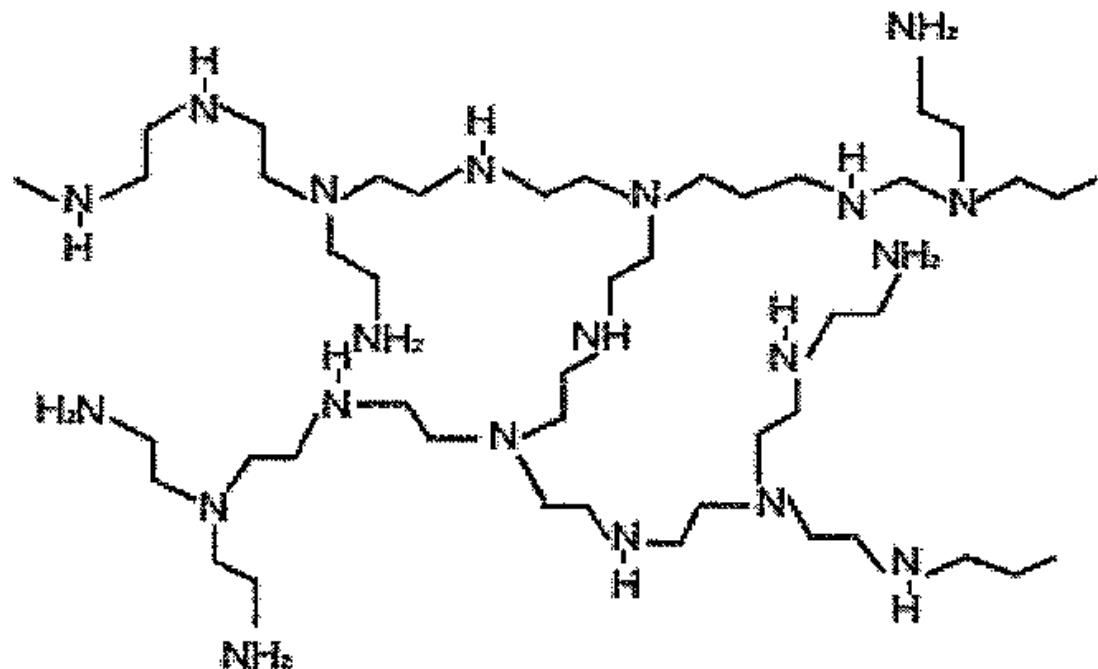


Fig. 1-4 Chemical structure of polyethylenimine such as leveler.

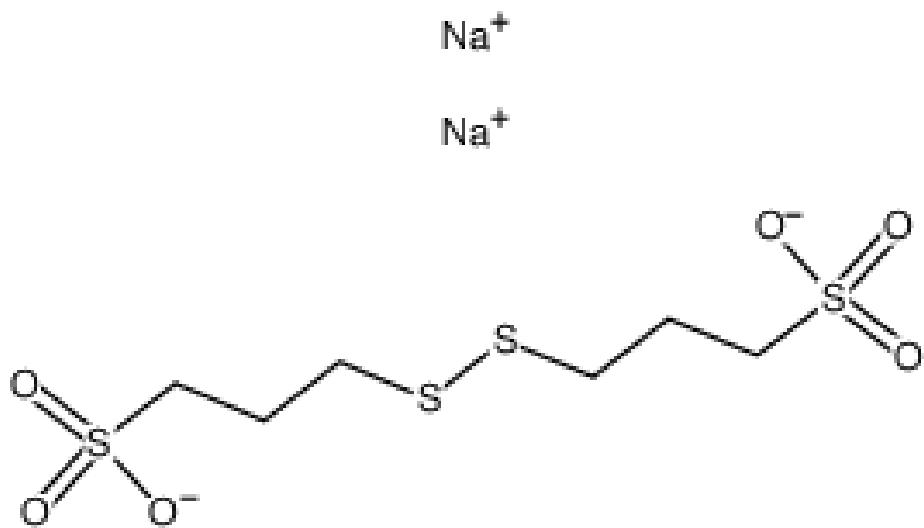


Fig. 1-5 Chemical structure of bis(sulfopropyl) disulfide disodium salt such as accelerator.

これらの添加剤の使用は、経験的に選択された物質であり、これらの物質の化学構造とめっき機構との関連付けは不明であった。最初、窒素化合物であるレベラーをジアリルアミン系ポリマー添加剤で代替して、ビア、トレンチの銅めっき充填機構を検討してきたが、その一連の実験で、ジアリルアミン系ポリマー添加剤をレベラーとして一種類かつ低濃度で使用することにより、ビア内部の完全充填とビア外部の抑制効果を持つ添加剤の開発に成功した。その後、その化学構造と添加剤の効果について研究を行った。本研究「電解銅めっきによるビアフィリングのジアリルアミン系ポリマー添加剤の効果」は、2010年から2013年にかけて、指導教官である近藤和夫教授と共同で行ったものである。

## 1. 2 研究の背景

### 1. 2. 1 電子部品と電解銅めっき技術

プリント配線基板、LSIなどの電子部品は電解銅めっき技術により発展してきた。プリント配線基板では、高密度化に対する要求が高まり、微細配線化、高多層化、スルーホールの小径化への対応が行われている。プリント配線基板は、スルーホール両面配線板、スルーホール多層配線板、ビルドアップ多層配線板などの配線パターンがあるが、中でもビルドアップ多層配線板がLSIの高集積化やSMT(表面実装技術)の高密度化に伴い急速に拡大した。高密度化の実現には、絶縁樹脂層への小径ブラインドビアホールの形成技術とその内部を電解銅めっきで穴埋めを行う、「ビアフィリング技術」が必須となっている。

LSI内部の微細配線層の形成として、前述したようにアルミニウム配線から銅配線に転換

されてきた。IBM が 1997 年に LSI の銅配線形成を実現したが、ドライプロセスとともにめっき技術と CMP 研磨技術が使用されている (2, 10)。LSI の銅配線形成法は、ダマスカスに起源を持つ象眼技術である「ダマシン」にちなんで「銅ダマシン」と名づけられている。この銅ダマシン技術は、電解銅めっきによりトレンチやビアのすべてに底部からのボトムアップによりボイドのない銅の完全充填を行う必要がある。この銅の完全充填を達成するために、硫酸、硫酸銅と硫酸からなる基本浴に添加剤を使用する。ビアやトレンチ内部のめっき析出を促す促進剤、ビアやトレンチの外部のめっき析出を抑制する抑制剤、ビアの平滑性を実現するレベラーそして塩化物イオンの 4 種類の添加剤によりフィリングを行う。添加剤の作用機構としては数多くの研究がなされてきた(11-15)。

また最近では、半導体成長を支えていたムーアの法則は、LSI の集積度は 3~4 年ごとに倍になるという経験則であり一つの指針となっていたが、2005 年ころから微細化に限界が見え始めた。国際半導体技術ロードマップ (ITRS) 2007 年版によれば、今後の半導体技術の方向性として技術潮流が示されている (Fig. 1-6)。横軸のモアザンムーアは現在のシリコンチップだけではなく、アナログチップ、受動部品内蔵チップ、センサチップ、バイオチップなど広範囲なデバイスで高機能化を達成しようとするものである。一方、縦軸のモアムーアは微細加工の限界にチャレンジし、さらに微細化をしようとするものである。Fig. 1-6 中の斜めの矢印が示すように、SoC (System on Chip) や SiP (System in Package) の組み合わせで性能向上を目指すものである。この解決技術として、TSV (シリコン貫通電極) がある。TSV は今後の技術であるが、この微細加工においても電解銅めっき技術が不可欠である。このように、プリント配線基板、LSI の微細加工、TSV 技術などの分野で電解銅めっきは必要不可欠な技術であり、使用される添加剤の機能と構造の解明が強く要求されている。

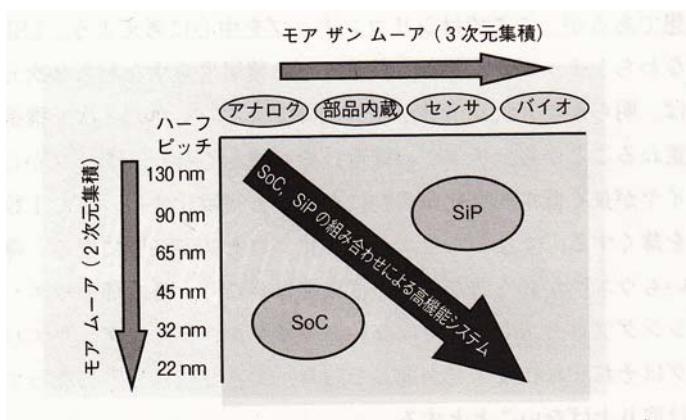


Fig. 1-6 Concept of relation of More Moore and More than Moore.

(The International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2007. より)

### 1. 2. 2 電解銅めっき技術の課題

電解銅めっきで使用されるめっき液は、硫酸銅と硫酸の基本浴に、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、ビア孔外部のめっき析出を抑制する PEG (polyethylene glycol) などの抑制剤、ビア外部の平滑性を持つ窒素化合物である PEI (polyethylene imine) などのレベラー (平滑剤) そして塩化物イオンである。これらの促進剤、抑制剤、レベラーそして塩化物イオンは、基本浴に対して添加剤と呼ばれ、添加剤の選択の煩雑さと各濃度管理がコストアップの原因や品質低下の原因となっていた。具体的には以下に説明する。

#### ① 添加剤の選択の煩雑さ

上述したように硫酸銅と硫酸の基本浴に 4 種類の添加剤が使用される場合、促進剤としては SPS が代表的な促進剤であるが SPS のような有機ジスルフィド化合物の他にも、メルカプトアルキルスルホン酸塩として MPS (3-mercaptopropylsulfonate) やアルキルスルホン酸化合物として sulfoalkyl sulfonate、チオ尿素基を持つ Dithiocarbamic sulfonate などの硫黄元素を含む化合物があげられる。抑制剤としては PEG が代表的な化合物であるが、エチレンオキシドの繰り返し単位数によりその分子量は極めて多岐にわたる。この他、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もあげられるがこれらの物質についても分子量範囲が広い。レベラー (平滑剤) は窒素元素を含む化合物であり、その種類は、上記の促進剤、抑制剤と比較して圧倒的に種類が多い。特にこの化合物は低分子化合物から、モノマーを重合させて得られるポリマーまで含めると数千種類ある。古くは後述するように亜鉛めっき用の光沢剤として使用されてきたことから、レベラーによってめっき状態の品質が影響を受ける点から極めて重要である。具体的には、チオ尿素、ベンゾトリアゾール、ヤヌスグリーン B(JGB), JGB の誘導体であるジアジンブラック(DB), ポリエチレンイミン(PEI), さらにビニル化合物やアリル化合物として、*N*ビニルピロリドン、ビニルイミダゾリウムクロリド, DADMAC などの単独重合体および共重合体などの窒素元素を含む化合物があげられる (16-26)。

上記の促進剤、抑制剤、レベラー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ないので、その選択は極めて煩雑な作業となる。

#### ② 添加剤の濃度管理の困難さ

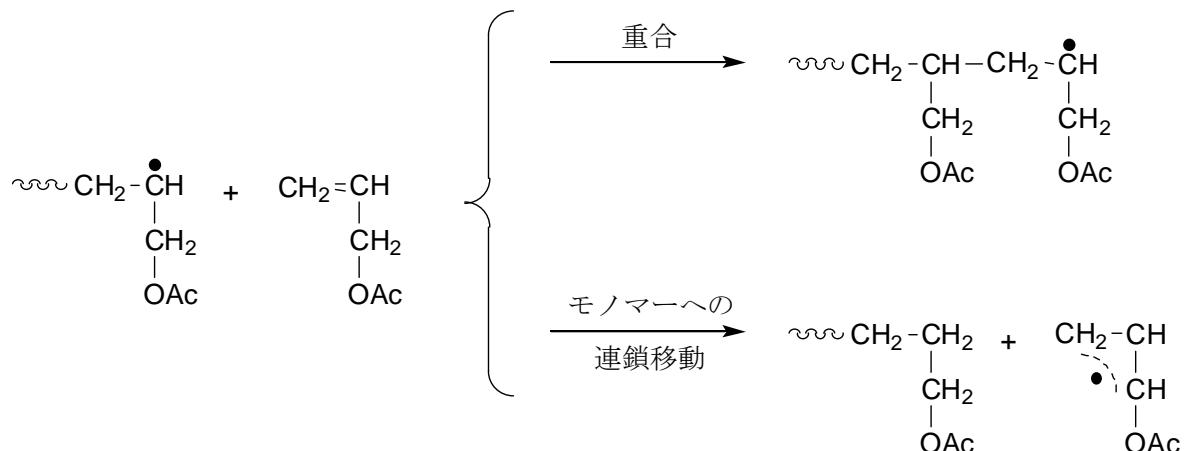
更に 4 種類の添加剤の組み合わせに加え、電解銅めっきの進行に伴い、各添加剤は各々異なる速度で消費分解されるので、めっき時間とともに添加剤の濃度比が変化していく。そのためめっきのフィーリング性を一定に管理することが困難となる。また、これらの添加剤は基本浴中で数十 ppm という低濃度で使用されるので、HPLC やイオンクロマトグラフィーの分析精度以下であり、測定精度および再現性を維持することができない。その上、

クロマトグラフィーによる分析は溶離液による展開時間が必要で、瞬時に測定が完了するというわけではなく一測定あたり数十分を要する。分析精度、分析時間いずれにおいても添加剤濃度をタイムリーに分析し、消費された添加剤を補充するという濃度管理が困難な状況となっている。

したがって、より簡便な添加剤の管理方法が確立できれば産業上有用であるばかりでなく、その種類や濃度を減らすことがコストダウンの視点から要求されている。そのため、従来の経験に頼る工程管理ではなく、電解銅めっきプロセスにおける添加剤の挙動解析が必要となっている。めっき工程の簡略化のひとつとしてめっき時間の短縮も上げられる。近藤らは TSV の孔サイズが 10μm、アスペクト比が 7 について完全充填を達成するために電流密度を上げてもボイド（隙間）やシーム（継ぎ目）を生じないめっき技術の開発を行っている（27）。一方、Moffat らは、促進剤がめっきの析出過程において、底部の曲率ができた部分に集中して吸着するという曲率促進説を提唱し、トレーナーやビアに内部のめっき析出を促進する効果のモデルを提案している（28）。しかし、電解銅めっきにおける添加剤の作用機構は明確には解明されておらず、正確な実験に基づく理論構築が要求されている。

### 1. 2. 3 ジアリルアミン系ポリマーの動向

アリル基 1 個を持つモノアリル化合物のラジカル重合では、高重合体が得られにくいことが知られていた。これは重合開始剤により生成したラジカルが、単量体に連鎖移動しやすく、移動したラジカルはアリル共鳴による安定化により、重合開始能が小さいものと説明されている。この現象は、退化的連鎖移動と呼ばれている(Fig. 1-7)。



しかしながら、原田らは、アリルアミンそのままではアリル化合物の退化的連鎖移動となり重合反応は進行しないが、アリルアミンと無機酸によりアリルアミン無機酸塩を合成し、

このアリルアミン無機酸塩がアゾ系の重合開始剤によりラジカル重合する事実を発見し（29）、ポリアリルアミンを工業的に製造する道を拓いた（30）。

一方、アリル基を二つ持つ第四級アンモニウム塩の合成および重合反応は、Butler らにより研究された。アリル基 2 個を含むジアリルジメチルアンモニウムクロリド (diallyldimethylammonium chloride ; DADMAC) の重合物が水に可溶の重合物を与える理由は、アリル基の重合連鎖成長が分子内分子間で交互に行われる結果、リニア状の重合体を生成するためである (31, 32)。DADMAC の重合反応式を Fig.1-8 に示す。重合開始剤により生成したラジカルが連鎖反応により、ジアリル基の分子間と分子内で生長を繰り返して重合して、ポリマー骨格に環構造を持ったリニア状のポリマーとなる。このポリマーは三次元構造をとらないので重合後も水に溶ける水溶性ポリマーとなる。アリル基を三個持つトリアリルアミン化合物や四個持つテトラアリルアンモニウム塩は重合すると三次元構造となり、水に不溶となる重合体となる。

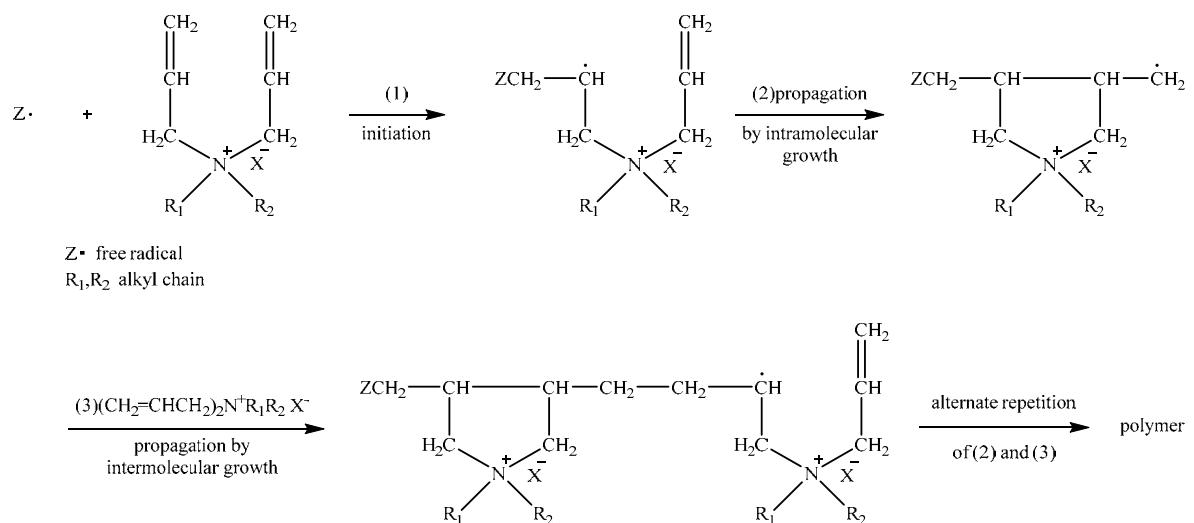


Fig. 1-8 Radical polymerization of DADMAC. (32)

さらに、原田らはジアリルアミン塩酸塩と二酸化硫黄の共重合体反応および DADMAC と二酸化硫黄との共重合体反応を研究している。これらの共重合体の共重合比は、モノマーの供給のモル比率にかかわらず 1 : 1 となる (33, 34, 35, 36)。この重合反応式を Fig.1-9 に示す。二酸化硫黄は単独では重合しないが、DADMAC とモル比で 1 : 1 の比率で共重合する。得られた共重合ポリマーは、比較的低分子量の水に溶ける水溶性ポリマーとなる。

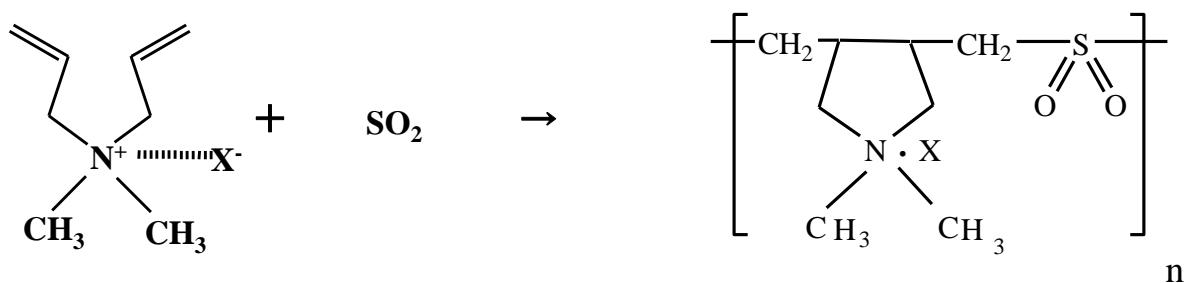


Fig. 1-9 Copolymerization of diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) and sulfur dioxide.

In these formulas, X corresponds to Cl, Br. (33, 34, 35, 36)

この DADMAC と二酸化硫黄との共重合ポリマーは、ジンケート型亜鉛めっき浴で光沢剤として使用されている。高電流密度での電流効率を低下させることにより、高電流密度での亜鉛めっきの析出を低く抑えることで、低電流密度とのめっき効率の差を小さくし均一電着性を上げることで光沢をもたらしている（37）。このジンケート型亜鉛めっきの用途の応用として、電解銅めっきにおける 4 つの添加剤のうちレベラーとして窒素含有のカチオン性ポリマーが使用され始めている。

近藤らは、電解銅めっきによるビアフィリングの研究において、めっきの基本浴としてハイスロー浴を用いて、ビアの孔埋め実験とスルーマスク電極、平板電極を用いて、電気化学的検討を行った（38）。PEG, SPS, 塩化物イオンを添加剤として用い、そこにレベラーとして一連の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。また、従来の添加剤との関係を検討するため、PEG, SPS, 塩化物イオンと併用した検討も行った。レベラーは、二級アミンのジアリルアミン塩酸塩と二酸化硫黄との共重合体、三級アミンの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、第四級アンモニウム塩である DADMAC と二酸化硫黄との共重合体、およびレベラーとして実績のあるヤヌスグリーン B (JGB) を比較のために用いた。その結果、レベラーとして三級アミンである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が、ビア外部のめっき析出を抑制しビア底部のめっきを進行させた。また、PEG, SPS, 塩化物イオンと併用した系では JGB が優れていた。添加剤単独での使用で優れたビアフィリング性を示した、ジアリルメチルジアリルアミン塩酸塩と二酸化硫黄の共重合体について、このポリマー添加剤の構造について詳細に検討し、ビアフィリングにおける機能との関係について解析を行った。

#### 1. 2. 4 本研究の目的

本研究の目的は、電解銅めっきによるビアフィリングにおけるジアリルアミン系ポリマー添加剤の化学構造と挙動の関係について解析を行い、電解銅めっきプロセスを解明する

ことと、新規添加剤の開発のための設計指針を得ることである。上述したように、従来の4種類からなる複数の添加剤の組み合わせではなく、单一かつ低濃度の使用でビアの完全充填を達成した。この添加剤の化学構造の各部位をさらに詳細に検討し、添加剤の化学構造の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(被めっき物のビアやトレンチの形状、基本浴組成、電流密度など)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貢献することが可能となる。

### 1. 3 既存の研究状況

#### 1. 3. 1 ビアフィリングの添加剤に関する研究

銅の完全充填のために、4種類の添加剤を使用することは前述したが、これらの4成分が共存してその機能を発揮する。添加剤は、促進剤、抑制剤、レベラー、塩化物イオンである。特に穴埋めめっきでは平滑性を維持し、またバンプ形成も抑制するためにレベラーが重要である。しかし、4種類の添加剤の選択とその濃度管理が煩雑および不可能となって、コストアップや品質低下を招いていた。この問題の解決のためには、添加剤の種類を減らすことや、単独の添加剤の使用で穴埋めめっきを実現する添加剤の研究がなされている。

小野らは、電解銅めっきの基本浴にアセトニトリルを単独で添加剤として使用したが、その濃度は100g/Lと高く、揮発性があることからその人体への毒性が懸念される(39)。MoffatらはTSVの穴埋めめっきに、PEG-PPG-PEGの三元ブロックポリマーと塩化物イオンの2種類の添加剤を使用している(40)。Dowらは、tetranitroblue tetrazolium chloride(TNBT)を40ppmと塩化物イオンを添加剤とした研究(41)や、nitrotetrazolium blue chloride monohydrate(NTBC)を40-60ppmと塩化物イオン20ppmの添加で良好な穴埋めを達成している(42)。TNBTの化学構造式をFig. 1-10に、NTBCの化学構造式をFig. 1-11に示す。

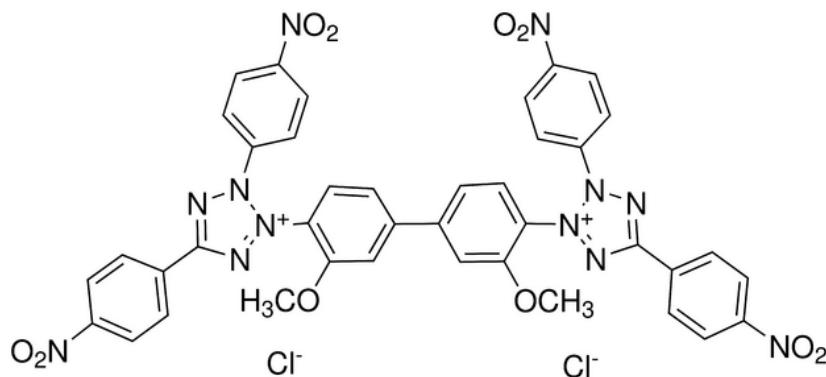


Fig. 1-10 Molecular structure of tetranitroblue tetrazolium chloride (TNBT). (41)

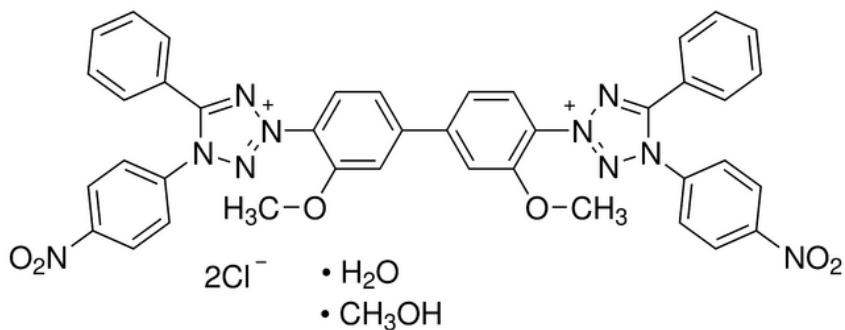


Fig. 1-11 Molecular structure of nitrotetrazolium blue chloride monohydrate (NTBC).  
(4 2)

Wang らは sodium thioazonyldithiopropane sulfonate (SH110) を単独で 20 p p m の添加で、孔径 200μm、深さ 1mm のスルーホールの充填に成功している (4 3)。SH110 の化学構造式を Fig. 1-12 に示す。

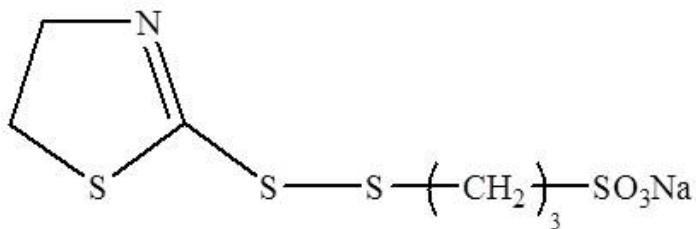


Fig. 1-12 Molecular structure of SH110. (4 3)

しかし、これらの添加物の使用は、添加剤濃度が高いこと、化学構造が複雑で添加剤の設計の自由度が低いという欠点があった。

また、Dow らは、窒素含有の JGB は、第四級アンモニウム塩構造とその対イオンとして塩化物イオンを持つが、第四級アンモニウム塩部位が銅表面に吸着することにより銅のめっき析出を抑制すると報告している (4 4)。Willey らは、4 種類の添加剤のうちレベラーにノニオン性の環状アミド構造を持つポリ(*N*-ビニルピロリドン)を使用している研究で、その分子量について検討を加えている (4 5)。S-M. Huang らは、4 種類の添加剤を使用して、ビアの充填性能を研究しているが、レベラーと塩化物イオン濃度の変化が攪拌による対流吸着に依存しフィーリング性能に影響することを見出した (4 6)。また、Q. Huang らはレベラーと促進剤の強い相互作用が、ボトムアップ充填速度と低い不純物レベルを得るとしている (4 7)。これらの研究は、複数の添加剤によりビアの充填を研究しているが、添

加剤の化学構造について系統的に設計し合成を行い、電解銅めっきのビアフィリング挙動を追跡した研究はなされていない。

### 1. 3. 2 ジアリルアミン系ポリマーに関する研究

Butler らは DADMAC の単独重合に成功して以来、アリル基が 2 個のジアリルアミン系モノマーの重合研究とその実用化が様々な用途分野で進展している。アリル基を二つ持つ DADMAC の重合体は、ひとつのアリル基が分子内で、もうひとつのアリル基が分子間で付加重合を進行し、ポリマー骨格は環状構造となる。そのポリマー骨格は五員環か六員環かの議論がなされてきた。ポリマー骨格の五員環構造を Fig. 1-13 (Ia) に、六員環構造を Fig. 1-13 (Ib) に示す。現在は、<sup>13</sup>C-NMR 測定、<sup>14</sup>N-NMR により五員環構造であると分析された (48, 49, 50)。



Fig. 1-13 Illustrations of five-membered ring structure (Ia) and six-membered structure (Ib). (48)

原田らは、この五員環構造を持つジアリルアミン系化合物のうち、第四級アンモニウム塩の DADMAC, 2 級アミンのジアリルアミンおよび 3 級アミンのジアリルアルキルアミンの無機酸塩と二酸化硫黄と共に重合すると水溶性ポリマーが得られることを見出した (33, 34, 35, 36)。Wandrey らは DADMAC をモノマーとしてそのポリマーについて総説を論じている (51)。DADMAC は、ビニル化合物のモノマー類と共に重合する研究が多い。中性モノマーとしては、アクリルアミド (52, 53), アクロレイン (54), *N*-イソプロピルアクリルアミド (55) との共重合の研究例がある。また、アニオン性モノマーとしては、ブチルアクリレート (56), カチオン性モノマーとしては、ジアリルメチルドデシルアンモニウムハライド (57) との共重合との研究例がある。さらにこれらの二元共重合体の研究例に加えて、アクリル酸, 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸, スチレンスルホン酸ナトリウム, DADMAC との四元共重合体も研究されている (58)。

DADMAC や 2 級アミンのジアリルアミン系化合物の重合体は、水中でカチオン性ポリマーはアニオン性物質との静電気的相互作用である結合性を利用して、繊維分野ではセルロ

ースなどの天然纖維を染料で染色する際に、染色堅牢性を改善する添加剤として染料固着剤として、また、インクジェット分野ではメディア（紙、フィルム）にオーバーコート層をインク受容層として作るが、この受容層中に添加して染料インクと相互作用してインクの耐水性および発色性を改善する添加剤として利用されている（59）。さらに、ジアリルアミン塩酸塩と二酸化硫黄との共重合体、DADMACと二酸化硫黄との共重合体は、硫黄の金属親和性の性質を利用して、金属分野に使用されている。DADMACと二酸化硫黄との共重合ポリマーが、ジンケート型亜鉛めっきの光沢剤として使用されている（37）。その主要な用途分野を Fig. 1-14 に示す。



Fig. 1-14 Application fields of diallylamine-type copolymer.

### 1. 3. 3 電解銅めっきの添加剤としてのジアリルアミン系ポリマーの可能性

PEI(Fig.1-4)が窒素化合物であることから、電解銅めっきのレベラーとして応用されているが、エチレンイミンの開環重合による合成される(Fig.1-15)ので、その構造内に1級アミン、2級アミン、3級アミンが混在している。したがって、分子構造とめっきにおける特性の関連付けが複雑なものになっている。また、JGBやDBなどの色素系化合物は、アゾ基やフェナジン構造を持つ複雑な分子構造となっている。JGBの化学構造式を Fig. 1-16 に、DBの化学構造式を Fig. 1-17 に示す。

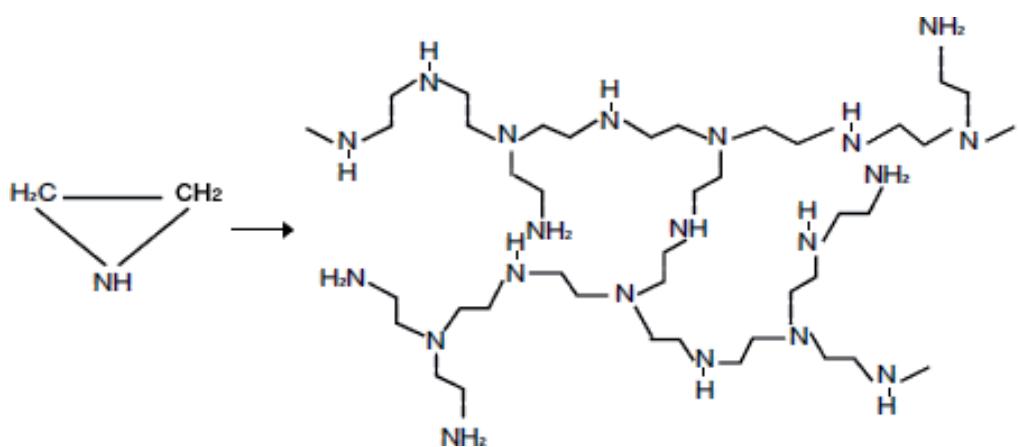


Fig. 1-15 Polymerization of ethyleneimine.

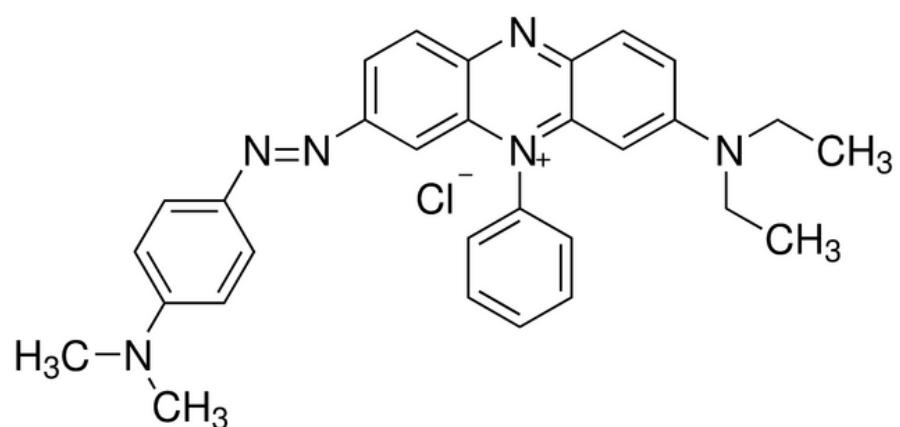


Fig. 1-16 Chemical structure of Janus Green B (JGB).

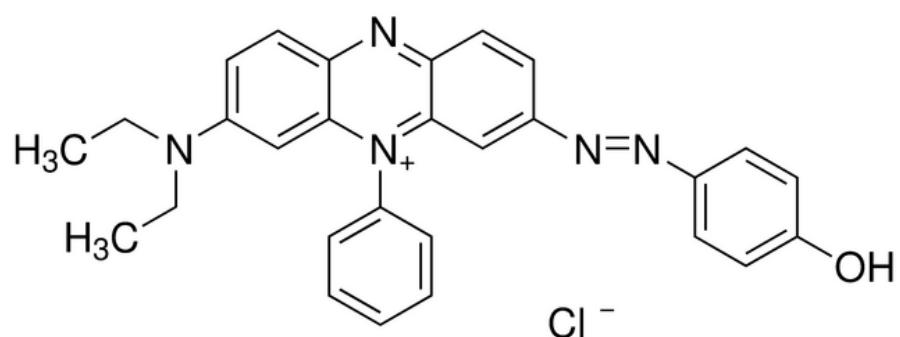


Fig. 1-17 Chemical structure of Diaxine Black (DB).

ジアリルアミン系化合物の特徴は、モノマー構造がそのままポリマーの繰り返し単位構

造に反映されるので、ポリマー構造内に設計したいモノマー構造を作れば、そのモノマーの繰り返し単位がそのままポリマー構造になる。したがって、2級アミン、3級アミン、第4級アンモニウム塩をそれぞれ1種類のみ持つポリマーを設計し合成することができる。例えば、アミンを2級アミン、3級アミン、第4級アンモニウム塩から1種類のみモノマーを選択し、そのモノマーのアミノ基の側鎖や付加酸を自由に設計し、そのモノマーの繰り返し単位から、ポリマーを合成することが出来る。また、DADMACは前述したようにビニル化合物のモノマー類との共重合や、二酸化硫黄との共重合が可能であり、このうちDADMACと二酸化硫黄との共重合体は、ジンケート型亜鉛めっきの添加剤として使用実績があることから、窒素含有化合物という特徴を活かして、電解銅めっきのレベラーとして応用が進んでいる。

近藤らは、電解銅めっきによるビアフィリングの研究において、めっきの基本浴としてハイスロー浴を用いて、ビアの孔埋め実験とスルーマスク電極、平板電極を用いて、電気化学的検討を行い、レベラー単独の使用では、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が、PEG、SPS、塩化物イオンとの併用ではJGBが優れたレベラーであることを見出した。特に、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を単独で使用して、ビアフィリングにおいてボトムアップ充填を達成したことは新たな可能性を見出した(38)。

#### 1. 4 本研究の概要

本論文は、電解銅めっきによるビアフィリングのジアリルアミン系ポリマー添加剤の効果について、ポリマー添加剤構造の各部位の役割を検討した。ジアリルメチルアミン酸塩と二酸化硫黄との共重合体の合成式を下図に示す(Fig. 1-18)が、ここでジアリルアミン単位において、付加酸塩の設計、アミノ基の側鎖の影響を検討した。

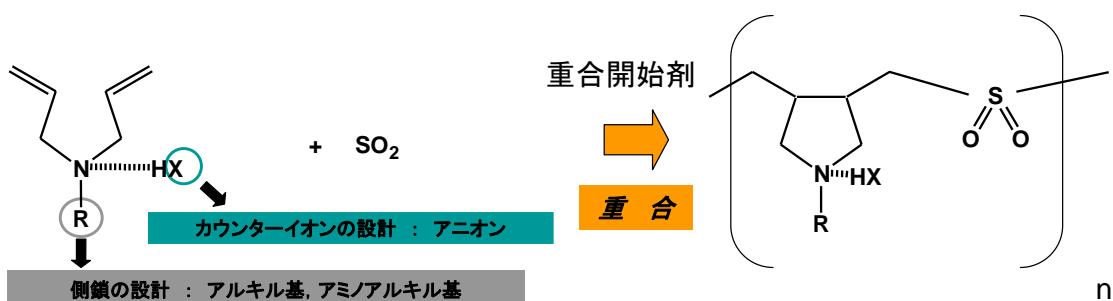


Fig. 1-18 Copolymerization of diallylalkylamine adduct and sulfur dioxide.

具体的には、ジアリルアミンの塩基性と付加酸塩の酸性について、それぞれ次の検討を行

うことにより、ジアリルアミンのアミノ基の塩基性の強弱、付加酸塩のカウンターイオンを設計することにより付加酸塩の酸性の強弱を変化させて検討した。具体的には次に説明する。

- ①付加酸塩として塩酸、臭化水素酸塩などのハロゲンイオンの影響
- ②付加酸塩として二価の酸である硫酸塩などの硫酸水素イオンの影響
- ③アミノ基の側鎖としてメチル基より長鎖のアルキル鎖の影響
- ④アミノ基の側鎖にもう一つのアミノ基を持つアミノアルキル基の影響
- ⑤付加酸塩として、ハロゲンイオン以外のアニオンを持つ一価の酸の影響

③については、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基である。メチル基より長鎖になるとアルキル鎖の電子供与性が増大し塩基性は増すと考えられるが、疎水性が増大することにより溶媒の水との水素結合が弱められ、塩基性の安定性が弱くなる。アミノ基の側鎖をエチル基、プロピル基、ブチル基と変えて検討した。④については、アミノ基の側鎖にアミノアルキル基を持つと、ポリマー主鎖のアミノ基の塩基性はアルキル鎖を挟んで隣接するアミノ基の影響を受け弱くなる。この効果をアミノ基の隣接基効果と呼ぶ。アルキル鎖が短く二つのアミノ基が近いほど主鎖のアミノ基の塩基性は弱くなる。塩基性が弱くなると付加酸塩とは相互作用を示さない。ポリマー添加剤のアルキル鎖の長さを変えて、主鎖に近いアミノ基の塩基性の強弱について検討した。⑤については、付加酸塩としてハロゲン化水素だけでなく、一価の強酸を様々なに変化させて、付加酸塩の酸の強さ( $pK_a$ )との関係を検討した。付加酸塩を構成するアニオンは、ハロゲンイオンだけでなく様々なアニオンを検討した。これらの検討により、ビアフィリングにおける銅めっきプロセスを解明することと、ポリマー添加剤の各部位の機能を明らかにすることで、さまざまなめっき物の形状、めっき条件に適応した新規ポリマー添加剤の設計が可能となる。それにより産業界でのめっき技術の発展に寄与できる。

第二章では、深さ 40 $\mu\text{m}$ 、孔径 50 $\mu\text{m}$ 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、このモノマーを二酸化硫黄と共に重合を行い、ポリマー添加剤を得た。合成したポリマー添加剤は、FT-IR, GPC により構造を確認した。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、低搅拌速度ではいずれの添加剤の電位に差はないが、高搅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、ジアリ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、イセチオニ酸イオン、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 測定のシステムが観察され、この穴埋め結果を支持していた。銅の結晶サイズは、ハロゲンイオンを持つ、ジアリルメチルアミンのハロゲン化水素酸塩と二酸化硫黄との共重合体の単独添加で、微細な 1 $\mu\text{m}$ 以下を示した。一方、カウンターイオンがハロゲンイオン以外のアニオンを持つ共重合体では結晶サイズは大きくなつた。カウンターイオンを構成する酸の付加酸の  $\text{p}K_a$  を比較すると、 $\text{p}K_a$  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、 $\text{p}K_a$  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つた。 $\text{p}K_a$  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  $\text{p}K_a$  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。

以上の第二章、第三章、第四章から、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 $\mu\text{m}$ 、直径 50 $\mu\text{m}$  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つた。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強いこと、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。

以上の研究は、近藤研究室で研究した。実験に用いたジアリルアミン系ポリマー添加剤は、ニットーボーメディカル株式会社において合成して本研究に用いた。

#### 参考文献

- (1) 塚田裕, *回路実装学会誌*, **11** (5), 306 (1996)
- (2) P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans, and H. Deligianni, *IBM J. Res. Develop.*, **42** (5), 567 (1998).
- (3) J. J. Kelly and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (10), 3472 (1998).
- (4) J. J. Kelly, C. Tian, and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (7), 2540 (1999).
- (5) 近藤和夫, 林克彦, 田中善之助, 山川統広, エレクトロニクス実装学会, **3**, 7 (2000)
- (6) Y. Cao, P. Taephaisitphongse, R. Chalupa, and A.C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (7), C466 (2001).
- (7) K. Kondo, T. Matsumoto, and K. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (4), C250 (2004).
- (8) S.-K. Kim, D.Josell, and T.P. Moffat, *J. Elevtrochem. Soc.*, **153** (9) , C616(2006).
- (9) W-P. Dow, H-S. Huang, M-Y. Yen, and H-H. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2), C77 (2005).
- (10) P. M. Vereecken, R. A. Binstead, H, Deligianni, and P. C. Andricacos, *IBM J. Res. & Dev.* **49** (1), 3 (2005).
- (11) H. Nawafune, M. Awano, K. Akamatsu, S. Mizumoto, E. Uchida, and T. Hosoda, *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 59 (2002).
- (12) K.Kondo, *Hyoumengijutsu*, **55**(12), 907(2007).

(13) K. Oyamada and H. Honma, *Hyoumengijutsu*, **55** (12), 911 (2004).

(14) Y. Takada, K. Oyamada, S. Miura, and H. Honma, *J. Jpn Inst. Electron. Package.*, **4** (3), 219 (2001).

(15) S. E. Beacom and B. J. Rily, *J. Electrochem. Soc.*, **106** (4), 309 (1959).

(16) 特開 2011-063843

(17) 特開 2010-255078

(18) WO2006/018872

(19) 特開 2008-063624

(20) 特開 2007-138265

(21) 特開 2007-107074

(22) 特開 2006-057177

(23) 特開 2006-265632

(24) 特開 2006-199994

(25) 特開 2006-045621

(26) 特登 04283105

(27) K. Kondo, T. Yonezawa, D. Mikami, T. Okubo, Y. Taguchi, k. Takahashi and D. Barkey, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (11), H173 (2005).

(28) T. P. Moffat, D. Wheeler, M. Edelstein, and D. Josell, *IBM J. Res. & Dev.*, **49** (1), 19 (2005).

(29) S. Harada and S. Hasegawa, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5**, 27 (1984).

(3 0) 特公平2-1 4 3 6 4

(3 1) G. B. Butler and F.L. Ingrey, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 894, (1951).

(3 2) G. B. Butler and R. J. Angelo, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3128 (1957).

(3 3) S. Harada and M. Katayama, *Makromol. Chem.*, **90**, 177 (1966).

(3 4) S. Harada and K. Arai, *Makromol. Chem.*, **107**, 64 (1967).

(3 5) T. Ueda and S. Harada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2383 (1968).

(3 6) T. Ueda and S. Harada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2395 (1968).

(3 7) WO2005/055825

(3 8) H. Kuri, N. Okamoto, T. Saito, K. Kondo, M. Bunya, and M. Takeuchi, *ICEP Proceeding*, p.919 (2009).

(3 9) T. Ono, Y. Komoda, and M. Itagaki, *Hyoumengijutsu*, **58**(12), 851(2007).

(4 0) T. P. Moffat and D. Josell, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (4), D208 (2012).

(4 1) W-P. Dow, D-H. Liu, C-W. Lu, C-H. Chen, J-J. Yan, and S-M. Huang, *J. Electrochem. Soc.*, **14** (1), D13 (2011).

(4 2) W-P. Dow, C-W. Lu, J-Y. Lin, and F-C. Hsu, *Electrochem. & Solid-State Lett.*, **14** (6), D63 (2011)

(4 3) C. Wang, J. Zhang, P. Yang, and M. An, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 10644 (2012).

(4 4) W-P. Dow, H-H. Chen, M-Y. Yen, W-H. Chen, K-H. Hsu, P-Y. Chuang, H. Ishizuka, N. Sakagawa, and R. Kimizuka, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (12), D750 (2008).

(4 5) M. J. Willey, J. Reid, and A. C. West, *Electrochem. & Solid-State Lett.*, **10** (4),

D38, (2007).

(4 6) S. M. Huang, C-W. Liu, and W-P. Dow, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (3), D135 (2012).

(4 7) Q. Huang, B. C. Baker-o'Neal, C. Parks, M. Hopstaken, A. Fluegel, C. Emnet, M. Arnold, and D. Mayer, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (9), D526 (2012).

(4 8) J. E. Lancaster, L. Bacchei, and H. P. Panzer, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **14**, 549 (1976).

(4 9) C. Wandrey, W. Jarger, G. Reinisch, M. Harn, G. Engelhard, H. Jancke, and D. Ballschuh, *Acta. Polym.*, **32**, 179 (1981).

(5 0) T. C. Masterman, N. R. Dando, D. G. Weaver, and D. Seyferth, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Physics*, **32**, 2263 (1994).

(5 1) C. Wandrey, J. Hernandez-Barajas, and D. Hunkeler, *Adv. Polm. Sci.*, **145**, 123 (1999).

(5 2) C. Wandrey and W. Jaeger, *Acta., Polym.*, **36**, 100 (1985).

(5 3) H. Tanaka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **24**, 29 (1986).

(5 4) U. S. Pat. 3278474

(5 5) Y. L. Deng and R. Pelton, *Macromolecules*, **28**, 4617 (1995).

(5 6) U. S. Pat. 2958673

(5 7) J. Kevelam and B. F. N. Engberts, *Langmuir*, **11**, 793, (1995).

(5 8) U. S. Pat. 4885097

(5 9) 竹内実, 中田泰仁, コンバーテック, 5月号 p.92 (2009).

## 試薬一覧

第二章、第三章、第三章の実験で用いたジアリルアミン系ポリマー添加剤の合成は、ニットーボーメディカル(株)で実施したが、使用した試薬の一覧を Table 1-1 に示す。また、めつき特性評価は、大阪府立大学で実施したが、和光純薬工業製のものを使用した。

Table 1-1 ジアリルアミン系ポリマー添加剤の合成に使用した試薬一覧

物質名	略記等	メーカー	グレード	濃度
ジアリルアミン	DAA	広栄化学工業(株)		>98.5%
ジアリルメチルアミン	DAMA	広栄化学工業(株)		>99.0%
ジアリルエチルアミン	DAEA	丸富興業(株)		>99.0%
二酸化硫黄	SO <sub>2</sub>	住友精化(株)		>99.9%
塩酸	HCl	ナカライトスク(株)	一級	>35%
臭化水素酸	HBr	ナカライトスク(株)	特級	>47%
ヨウ化水素酸	HI	関東化学(株)	特級	>55%
酢酸	CH <sub>3</sub> COOH	ナカライトスク(株)	特級	99.7%
イセチオニン酸	HOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	旭電化工業(株)		70%
トリフルオロメタンスルホン酸	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	東京化成工業(株)		>98.0%
スルファミン酸	H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> H	関東化学(株)	特級	>99.5%
p-トルエンスルホン酸	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	ナカライトスク(株)	一級	>98.0%
硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	森化学工業(株)		>45.0%
過硫酸アンモニウム	APS	(株)ADEKA		>98.0%
1-ブロモプロパン		東京化成工業(株)	特級	>98.0%
1-ブロモブタン		東京化成工業(株)	特級	>98.0%
N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン	DEPDA	和光純薬工業(株)	特級	>98.0%
N,N-ジエチルエチレンジアミン	DEEDA	和光純薬工業(株)	特級	>98.0%
エチレンジアミン		和光純薬工業(株)	特級	>99.0%
酢酸エチル		東京化成工業(株)	特級	>99.5%
NaOH水溶液		(株)クレハ		>48.0%
アリルクロリド	ACl	ダイソー(株)		>98.0%
グリシジルトリメチルアンモニウムクロリド	GTA	四日市合成(株)		73.5%

## 第二章 電解銅めっきによるビアフィリングの完全にボトムアップ充填する单一のジアリルアミン系ポリマー添加剤

### 2. 1 はじめに

近年、携帯電話、P C、他の電子デバイスの小型化に伴い、プリント配線板や半導体素子の回路の高集積化や高密度化が要求されている。銅充填は半導体素子やプリント配線板さらに3次元ウエハ実装の TSV（シリコン貫通電極）の電気配線に欠くべからざる技術である。プリント配線板の小型化には、導体層と絶縁層を交互に積層しビアを用いて層間接続を行うビルトアップ工法が用いられている。ビルトアップ工法のビアの層間接続には、電解銅めっきによる銅充填が不可欠な技術となっているが、微細の配線を形成するために、空隙やボイドのない銅の完全充填が要求されている。一般的に、銅の完全充填のためには、4種類の添加剤が銅めっきの基本浴に添加され使用される。その4種類の添加剤は、抑制剤、促進剤、レベラー（平滑剤）そして塩化物イオンである（1-7）。すなわち、ビアの外部にはめっき析出を抑制する抑制剤、ビア内部にはめっき析出を促進する促進剤、平滑性を達成するレベラー、そして塩化物イオンの4種類の添加剤を、多種類の添加剤の中からの選択と濃度管理が必要である。しかし、その選択の煩雑さと、各添加剤の迅速な濃度測定は不可能で、勘と経験によりプロセス管理を行っているのが現状で、品質低下や過剰な添加によるコスト増加の原因となっていた（8-9）。

小野らは、銅めっきの基本浴にアセトニトリルを一種類の单一の添加剤として使用して完全充填に成功している（10）。しかしながら使用されたアセトニトリルは 100g/L という多量であり、アセトニトリルが体内に入った場合、急性毒性を導く。Dow らは、単一の有機系添加剤として、tetranitroblue tetrazolium chloride (TNBT)を 40ppm での使用や、nitrotetrazolyum blue chloride monohydrate (NTBC)を 40-60ppm での使用によるスルーホールの銅充填を報告している（11, 12）。しかし充填には塩化物イオンも必要である。

我々は一種類の添加剤のみを使用することでビアの銅の完全充填に成功している（13）。その添加剤は、抑制剤、促進剤、レベラーそして塩化物イオンの各機能を併せ持っている。それは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で、分子構造中にカチオン性の3級アミン、塩化物イオンそして二酸化硫黄を持っている。さらに、我々は、このポリマーを僅か 1ppm の添加濃度で使用して、ボイドやシームの無い完全充填を達成した。しかし、電解銅めっきのボトムアップ充填プロセスのメカニズムとそのアニオン性イオンの挙動については未解明である。本章では、3級アミノ基を持つジアリルメチルアミンと二酸化硫黄を持つ共重合体をポリマー添加剤として用い、ビアの電解銅めっきのメカニズムを検討した。銅めっきのボトムアップ充填プロセスのメカニズムは、電気化学的測定 (LSV

および QCM) と断面観察により検討された。添加剤のイオン構造の機能を検討し、カチオン性ポリマーとアニオン相互作用モデルを提案した。

## 2. 2 実験方法

実験に使用したビア基板は、次のように調製した。厚さ 35 $\mu\text{m}$ 銅箔(ジャパンエナジー株)上にラミネータ(フジプラ株)を用い、105 °Cの温度、1.5 m/min.の速度で、膜厚 40 $\mu\text{m}$ のドライフィルムレジスト(SUNFORT 旭化成株)をラミネートした。ラミネートした銅箔をフォトマスクに密着させ、大型マスクアライメント装置(ミカサ株)を用いて 3 秒間紫外線を照射して露光した。露光後、1 wt%に希薄した炭酸ナトリウムを現像液に 50 °Cに加熱して用い、シャワー現像装置(ミカサ株)でシャワー圧力を 2 kgf/cm<sup>2</sup>に設定して 3 分間現像を行い、イオン交換水で洗浄することでパターンを形成した。ビアのフォトマスクパターンを Fig. 2-1 に示す。また、ビア基板の作成方法の概略を Fig. 2-2 に示す。

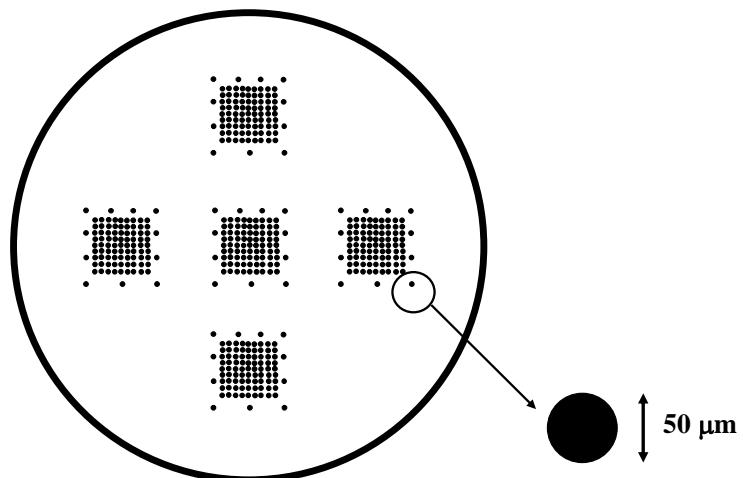
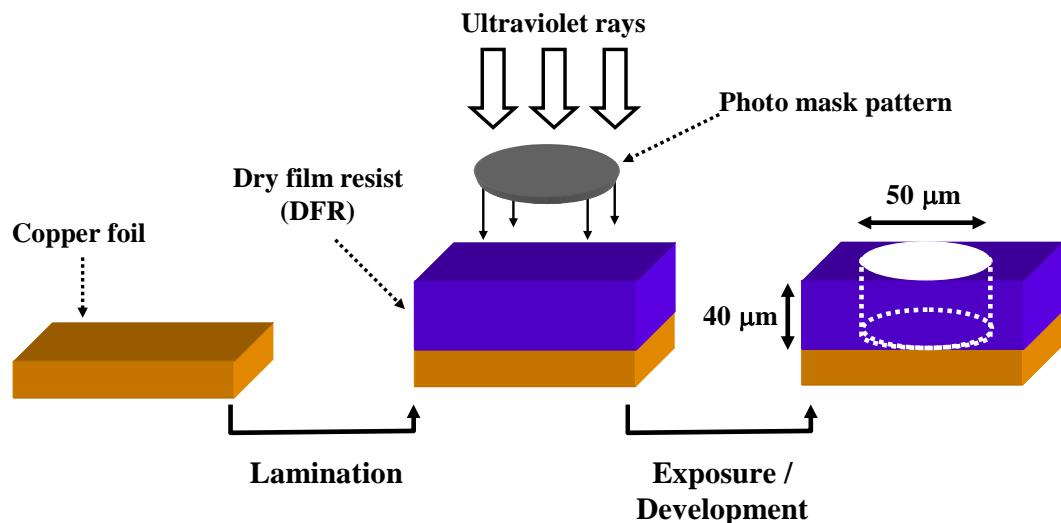
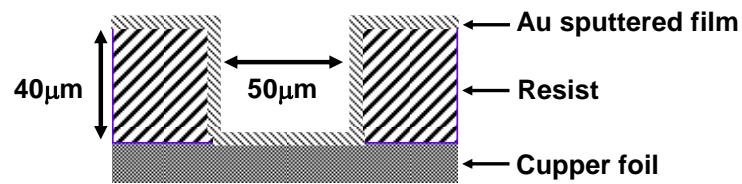


Fig. 2-1 Schematic illustration of photo mask pattern for microvia.



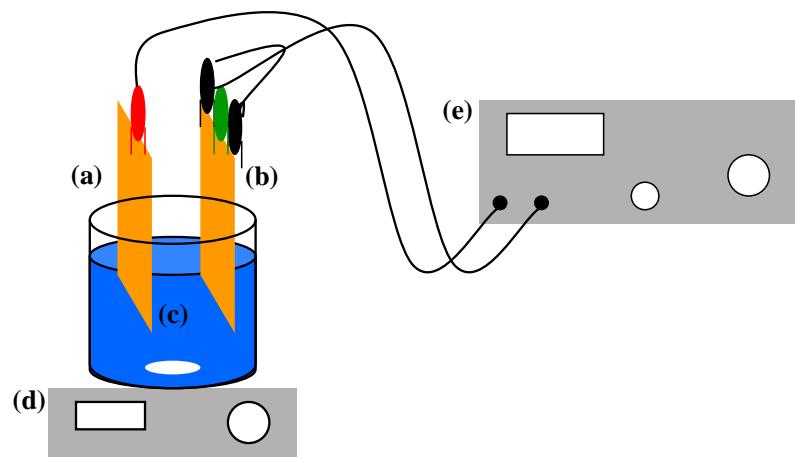
**Fig. 2-2 Schematic illustration of pattern making.**

ビア基板は深さ 40μm, 幅 50 μmのビアを約 900 個持つ。共にアスペクト比は 0.8 である。この基板を Au スパッタリングする事により厚さ 0.1 μmの Au 薄膜を作製し、導通層を確保した。ビア基板の断面図を Fig. 2-3 に示す。



**Fig. 2-3 Schematic illustrations of microvia substrate.**

めっきを実施した装置の概略図を Fig. 2-4 に記す。ビア穴埋めの電解銅めっき条件は次の通りである。電解銅めっき条件は、電流密度は  $10 \text{ mA/cm}^2$ 、電気量は  $14 \text{ C}$  とした。マグネットイックスターーラーにより回転速度  $1000 \text{ rpm}$  に設定して、液攪拌を行った。定電流電解にはガルバノスタット HA-151A (北斗電工株) を使用した(Fig. 2-4 (e))。めっき時に用いた電極は、陽極として含リン銅の Cu 板(Fig. 2-4 (a))、陰極としてタフピッチ銅の Cu 板(Fig. 2-4 (b))を用いた。上記で得たビア基板を陰極上にマスキングテープ (住友スリーエム株) で隙間が無いように貼り付け通電を確保した。めっき液は、硫酸銅・5水和物  $130 \text{ g/L}$  と硫酸  $200 \text{ g/L}$  (13) からなるハイスロー浴を  $300 \text{ mL}$  使用した。ここに、添加剤としてジアリルメチルアミン系共重合体の  $10\text{wt\%}$  溶液を用いて、 $10\text{wt\%}$  溶液として  $10 \text{ ppm}$ 、すなわちジアリルメチルアミン系重合体として  $1 \text{ ppm}$  の濃度で添加した。めっき条件とめっき液を Table 2-1 に示す。



**Fig. 2-4 Schematic illustration of experimental measurements.**

**(a) Anode  
Electrolyte  
Galvanostat**

**(b) Cathode  
(d) Magnetic stirrer**

**(c)**

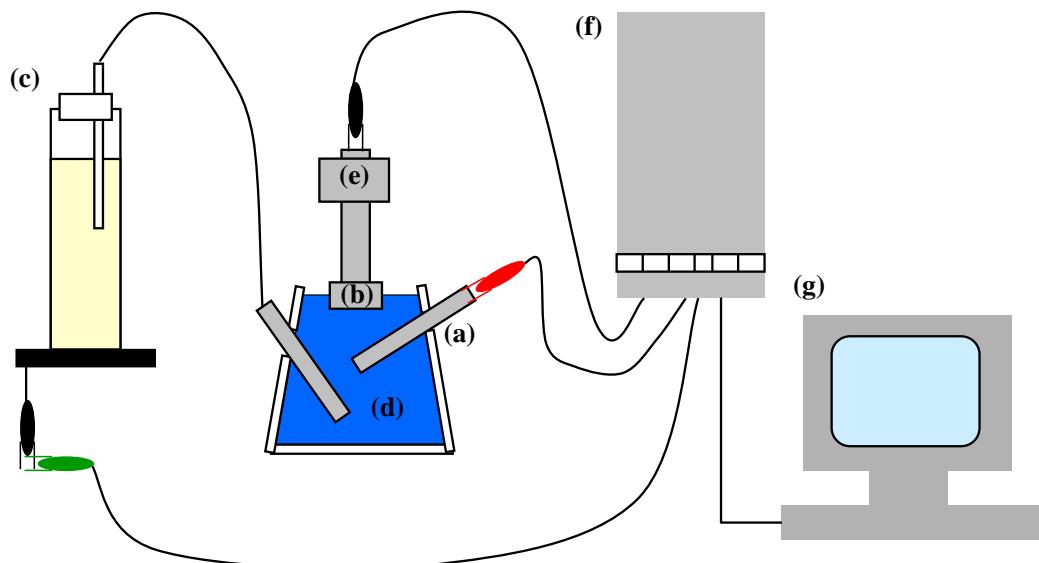
**(e)**

**Table 2-1 Operating conditions for copper electroplating.**

<i>Basic bath</i>	
<b>CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O</b>	<b>130 g/L</b>
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>200 g/L</b>
<i>Plating condition</i>	
<b>Current density</b>	<b>10 mA/cm<sup>2</sup></b>
<b>Agitation speed</b>	<b>1000 rpm</b>
<b>Coulomb</b>	<b>14 C</b>
<b>Volume of plating solution</b>	<b>300 mL</b>
<b>Bath temperature</b>	<b>Room temperature</b>
<b>Working electrode (WE)</b>	<b>Copper plate</b>
<b>Counter electrode (CE)</b>	<b>Copper plate</b>

ビアの断面観察は次の手順により行った。めっきした基板を光硬化性樹脂（マルト一株）に封止し、紫外線照射器（マルト一株）により樹脂を固めた。その後、研磨機 Dap-V（丸本ストラス株）および粒度#220/#1500 の耐水ペーパー（丸本ストラス株）を用いて断面を研磨し、断面を整えた。手研磨後、光学顕微鏡 BX60M（オリンパス株）および FE-SEM S-4300（日立ハイテクノロジーズ株）を用いて断面形態の観察を行った。

めっき析出反応プロセスを電気化学的に解析するため、LSV 測定を行った。LSV とはある一定のスキャン速度で電位を変化させて走査（スイープ）し、電流電位曲線を得る方法である。LSV の装置図を Fig.2-5 に示す。また、LSV の実験条件を Table 2-2 に示す。回転速度は 10,100,1000 rpm、スキャン速度 10mV/s、めっき液量 60 mL である。電気化学測定システム HZ-3000(Fig. 2-5 (f))（北斗電工株）、作用電極(WE)(Fig. 2-5 (b))として回転ディスク電極(RDE)(Fig. 2-5 (e))（北斗電工株）、参照電極(RE)(Fig. 2-5 (c))には飽和カロメル電極（東亜ディーケーケー株）、対極(CE)(Fig. 2-5 (a))には白金線を用いた。回転ディスク電極の電極面積は 0.196 cm<sup>2</sup> である。



**Fig. 2-5 Schematic illustration of electrochemical measurements.**

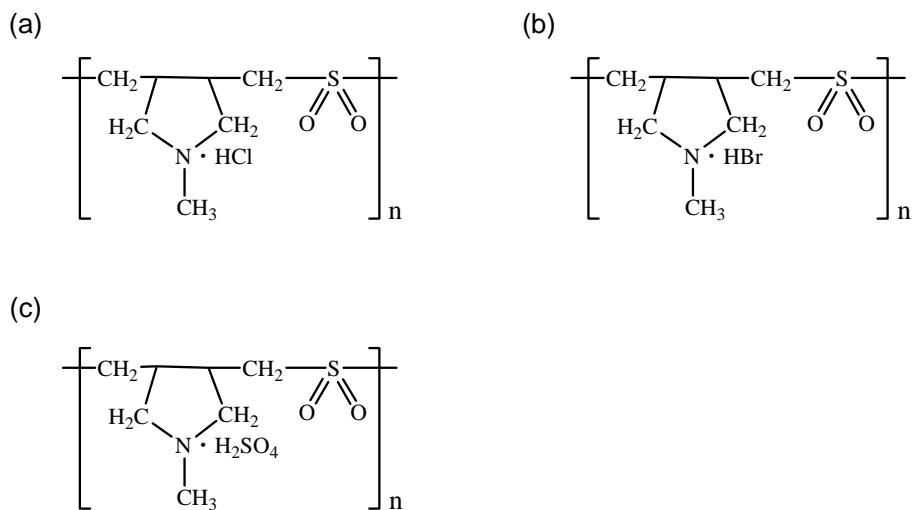
<b>(a) Anode [CE]</b>	<b>(b) Cathode [WE]</b>	<b>(c) Reference electrode</b>
<b>(d) Electrolyte</b>	<b>(e) Rotating disk electrode (RDE)</b>	
<b>(f) HZ-3000</b>	<b>(g) Personal computer</b>	

**Table 2-2 Electrochemical measurement condition for LSV.**

<b>Rotation speed (using RDE)</b>	<b>10, 100, 1000 rpm</b>
<b>Scan speed of RDE for LSV</b>	<b>10 mV/s.</b>
<b>Volume of plating solution</b>	<b>60 mL</b>
<b>Working electrode(WE)</b>	<b>Pt RDE</b>
<b>Counter electrode(CE)</b>	<b>Pt wire</b>
<b>Reference electrode(RE)</b>	<b>Saturated calomel electrode</b>

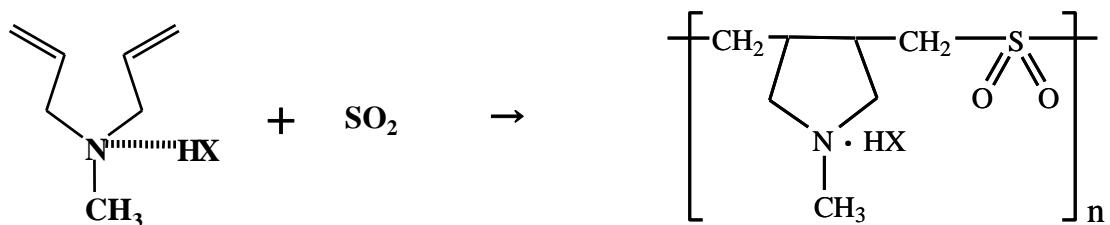
次に、電極表面における添加剤の吸着挙動を調べるため、Quartz Crystal Microbalance (QCM) 測定を行った。QCM 装置には QCA922 (SEIKO EG&G)、水晶振動子には共振周波数 9 MHz の QA-A9M-AU (SEIKO EG&G) を用いた。水晶振動子のターゲットは Au であり、電極面積は 0.196cm<sup>2</sup> である。水晶振動子をセンサに取り付け、前処理時には片面を作用極としても使用した。前処理時、対極／参照電極には電気化学測定と同様のものを使用した。測定前の前処理は、振動子表面の汚れを取り除くためであり、安定した測定結果を得るために重要な作業である。電極の前処理としては、70g/L の硫酸水溶液中で、-1.5V SCE-0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> から 1.5V SCE-0.5M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の電位走査を 5 サイクリック繰り返した。続いて電極を硫酸銅・5 水和物 130 g/L と 硫酸 200 g/L からなる基本浴に 10 分間放置して、周波数が安定した時点で、ジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤をビアの穴埋めめっきの濃度の 10 倍の濃度で添加して、その時の周波数変化を観察した。周波数変化から添加剤の吸着による質量増加を算出した。

添加剤として使用したジアリルメチルアミン系共重合体を、Fig. 2-6 に示すが、ジアリルメチルアミン [塩酸塩]・SO<sub>2</sub> 共重合体（以下、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>) と表す。）ジアリルメチルアミン [臭化水素酸塩]・SO<sub>2</sub> 共重合体（以下、P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>) と表す。），ジアリルメチルアミン [硫酸塩]・SO<sub>2</sub> 共重合体（以下、P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>) と表す。）を使用した。これらの共重合体は、対イオンとして、塩化物イオン、臭化物イオン、硫酸水素イオンのいずれか 1 種類を持つ化学構造である。



**Fig. 2-6 Structures of diallylmethylamine type copolymer additives.**  
 (a) P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)      (b) P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)  
 (c) P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)

(a) P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)は、ジアリルメチルアミンに塩酸を加えジアリルメチルアミン塩酸塩とした後、二酸化硫黄を等モル量添加して、重合開始剤として過硫酸アンモニウム ammonium peroxodisulfate(APS)により重合反応を行い、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)を得た。重合反応の代表例として、Fig. 2-7に反応式を示す。



**Fig. 2-7 Copolymerization of diallylmethylamine hydrohalide and sulfur dioxide.**  
 In these formulas, HX corresponds to (a) HCl, (b) HBr for each additive.

(b) P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)は、ジアリルメチルアミンに臭化水素を加えジアリルメチルアミン臭化水素酸塩とした後、二酸化硫黄を等モル量添加して、APSにより重合反応を行い、P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)を得た。(c) P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)は、上記で得た

P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)に、濃硫酸を過剰に添加し、得られた生成物をイソプロピルアルコールにより再沈精製し、P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)を得た。合成したポリマーはイソプロピルアルコールにより再沈精製し、その減圧乾燥物を FT-IR より官能基の同定を行った。FT-IR 装置は FT-720(堀場製作所株)を用いた。

また、(a)～(c)の重量平均分子量は GPC により求めた。GPC カラムは AsahipakGS-220HQ(昭和電工株)と AsahipakGS-620HQ(昭和電工株)を直列に接続し検出器(昭和電工株)を使用した。GPC の検出器は示差屈折率検出器 RI-101(昭和電工株)を使用した。

## 2. 3 結果と考察

### 2. 3. 1 ジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤の合成結果

合成したポリマー添加剤の FT-IR チャートを、Fig.2-8 に示す。横軸に波数、縦軸に透過率を示す。(a)と(b)において、3級アミノ基に由来する 2600cm<sup>-1</sup> と SO<sub>2</sub> に由来する 1120cm<sup>-1</sup>、1300cm<sup>-1</sup> が同時に観察され、共重合していることが示唆された(Fig. 2-8 (a), (b)矢印)。(c)ではさらに、3級アミノ基に由来する 2600cm<sup>-1</sup> での吸収と SO<sub>2</sub> に由来する 1120cm<sup>-1</sup> と 1300cm<sup>-1</sup> での吸収と、スルホン酸に由来する 1030cm<sup>-1</sup> での吸収が観察され、共重合している事実と、アミノ基のカチオンと対イオンとが結合形成していることを示した。

また、GPC による (a)～(c) の共重合体の重量平均分子量は約 5,000 であった。

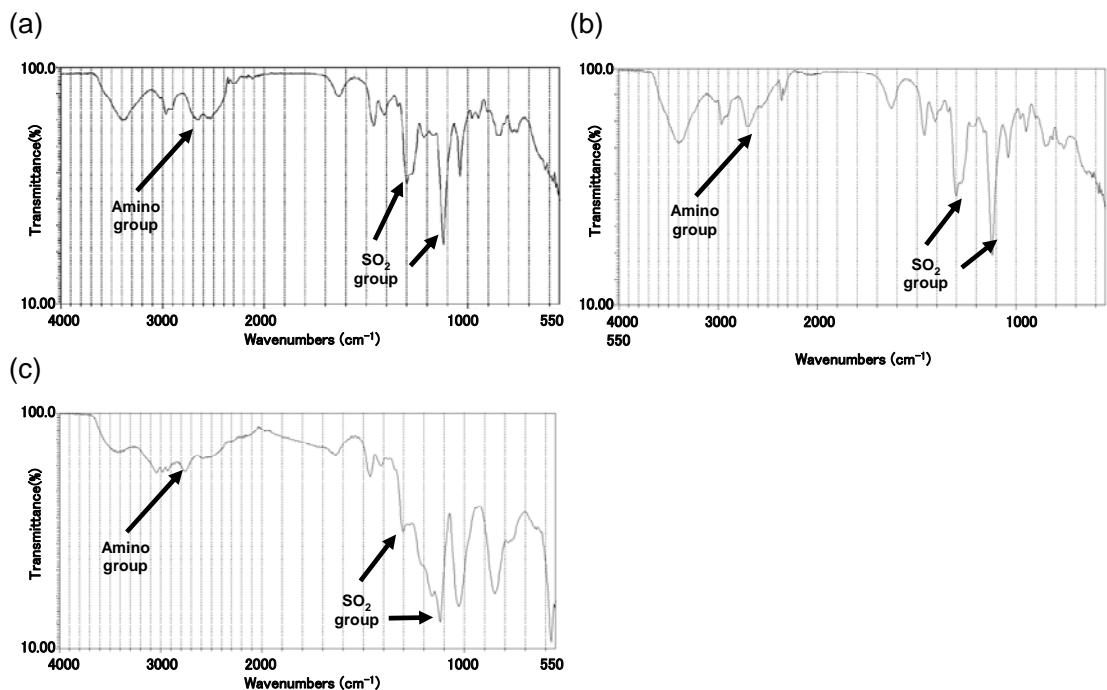


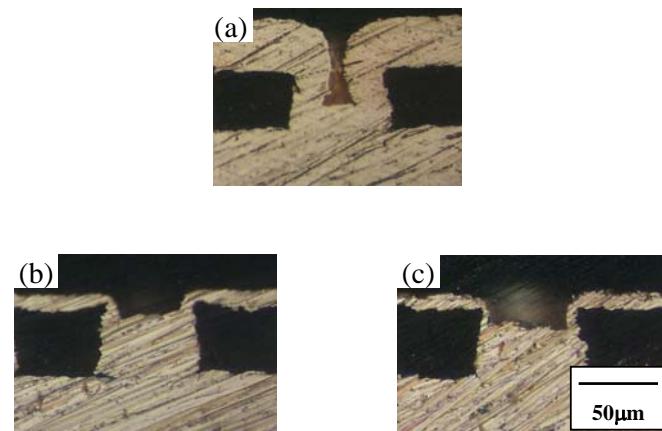
Fig. 2-8 Infrared spectra of diallylmethylamine-type copolymer additives.

(a)P(DAEA[HCl]/SO<sub>2</sub>) (b)P(DABA[HBr]/SO<sub>2</sub>)  
(c)P(DAPA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)

### 2. 3. 2 ビア穴埋め断面観察

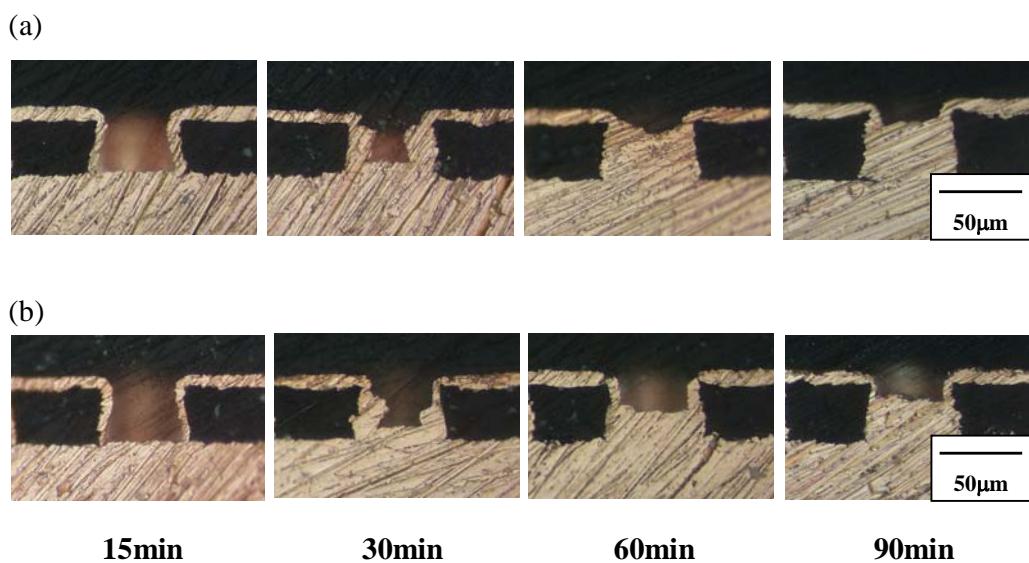
Fig. 2-9 に電解銅めっきの皮膜断面観察を示した。P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)とP(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)は、ビアの底部のめっき膜の厚さが厚く、ビアの外部のめっき膜の厚さが薄くなっている(Fig. 2-9(b), 2-9(c))。一方、添加剤無しでは、ビアの底部のめっき膜の厚さは、外部のめっき膜の厚さと等しい結果となっている(Fig. 2-8(a))したがって、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)とP(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)は、ビアの外部のめっき析出を抑制し、その結果抑制されなかったビアの底部のめっき析出が、外部と比べて厚くなっている。

Fig. 2-10 に、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)およびP(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)を添加剤として使用し、めっき時間を変化させたときの皮膜断面結果を示す。めっき時間につれてビアの底部の銅めっきの析出が増加している。ビア底部のめっき膜厚は 15min では外部と比べて薄く、めっき初期にはインダクションタイムが認められる。しかし、ビアの外部の析出は抑制されている。塩化物イオンや臭化物イオンを持つ共重合体は、ビアの外部のめっき析出を抑制し、その結果ビアの底部のめっき膜が厚くなっている。



**Fig. 2-9 Cross sectional shapes of Cu electrodeposits. (1 ppm additive concentration).**

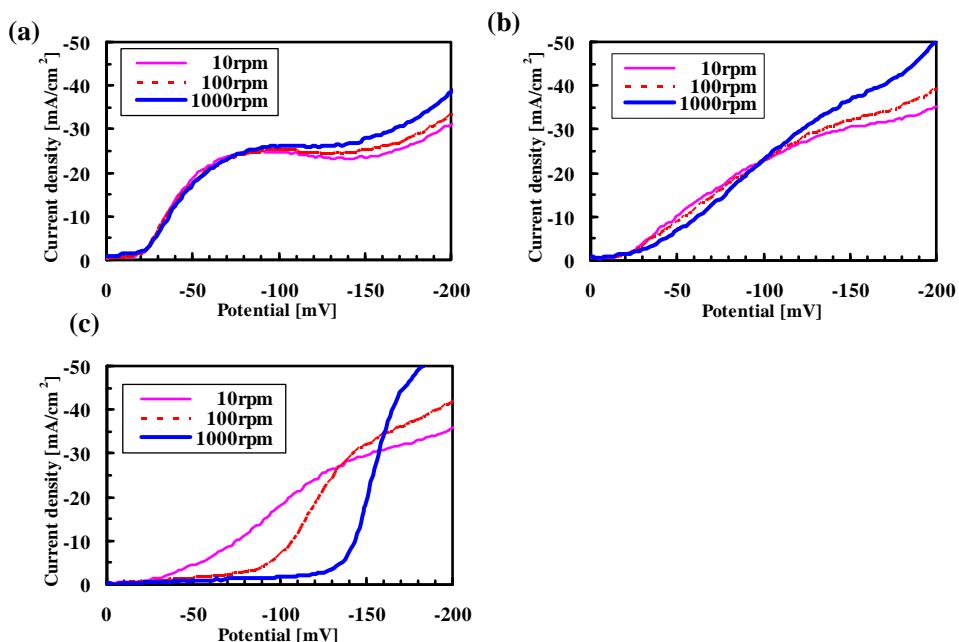
(a)Without additive  
 (b)P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>) (c)P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)



**Fig. 2-10 Cross sectional shapes of Cu via-fillings versus time.**  
 (a)P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>) (b)P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)

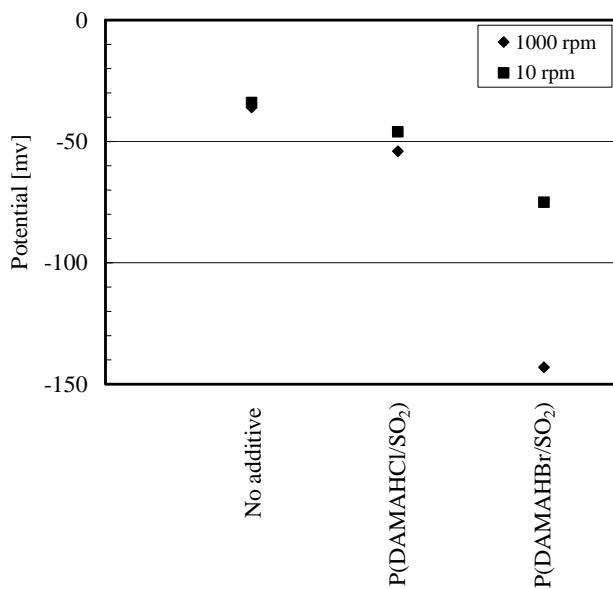
### 2. 3. 3 電気化学的測定

回転ディスク電極 (RDE) の回転速度を 10rpm, 100rpm, 1000rpm と変化させて、RDE の回転速度の変化による電位曲線の結果を Fig. 2-11 に示した。横軸は電位、縦軸は電流密度である。添加剤無しでは、回転速度が速くなつても電位曲線は殆ど変化しない。しかし、P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)では、回転速度が速くなるにつれて、電位曲線は低電位側にシフトしている (Fig. 2-11(c))。一方、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)では、僅かなシフトが示されている (Fig. 2-11(b))。更に、同じ回転速度での比較では、P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)での電位が、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)での電位よりも低いことが示されている。更に、RDE 測定による回転数 10 rpm と 1000 rpm による定電流での電位の比較が、添加剤無し、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)、P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)の場合について Fig. 2-12 に示す。ここで、10 rpm はビアの底部に相当し、1000 rpm はビアの外部に相当する。P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)の電位が他の添加剤や添加剤無しに比べて最も小さく、10 rpm と 1000 rpm の電位差が最も大きい結果を示している。一方、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)では若干電位差があり、添加剤無しでは 10 rpm の電位と 1000 rpm の電位が同一であることを示している。したがって、P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)が、銅めっきのビア充填において、より効果的な抑制剤であることを示している。



**Fig. 2-11 Polarization curve characteristics with rotating disk electrode (RDE).**

(a)Without additive, (b)P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>), (c) P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)

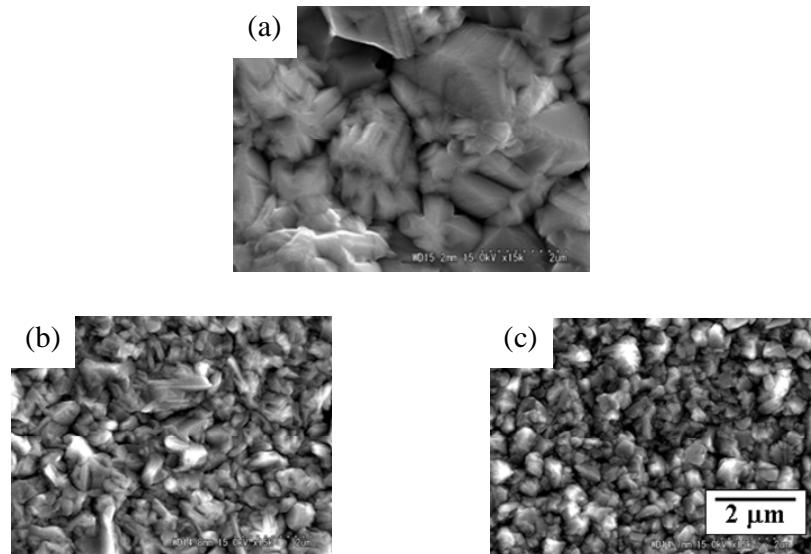


**Fig.2-12 Potential difference at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> (1 ppm additive concentration).**

(a)Without additive      (b)P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)    (c)P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)

#### 2. 3. 4 SEM観察

SEMによるめっきの表面観察を Fig. 2-13 に示す。添加剤無しでは銅の結晶サイズは数ミクロンである (Fig. 2-13(a))。しかしながら、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>) および P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)を添加した場合、銅の結晶サイズは 1 ミクロン以下である (Fig. 2-13(b), 2-13(c))。これらの皮膜は、目視外観で光沢を有していた。

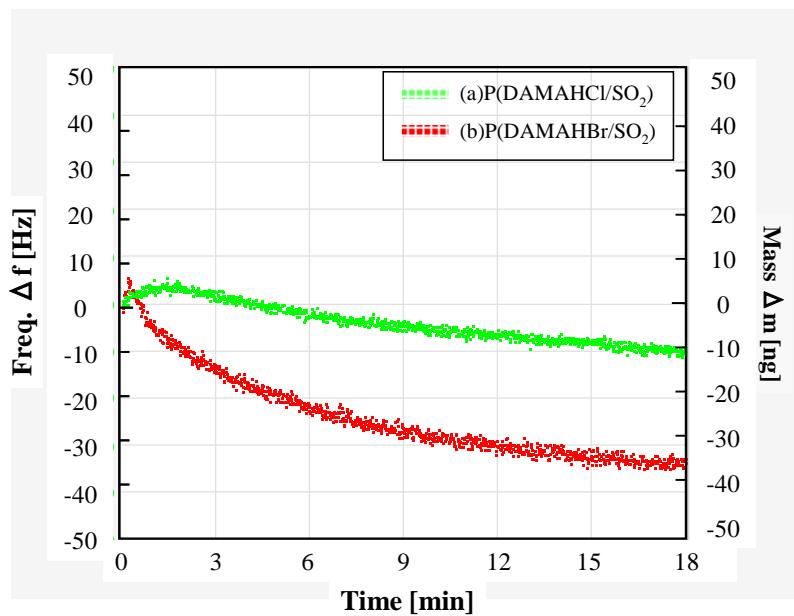


**Fig. 2-13 Surface morphologies of Cu electrodeposits. (1 ppm additive concentration).**

- (a)Without additive
- (b)P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)
- (c)P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)

### 2. 3. 5 QCM 測定

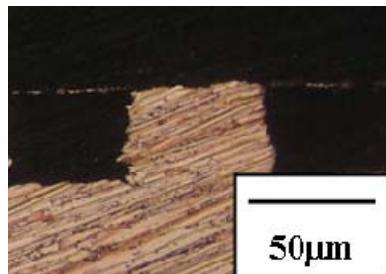
P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)を濃度 10ppm で、P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)を濃度 10ppm で、それぞれ使用した QCM 分析結果を Fig. 2-14 に示す。P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)では、QCM 分析の吸着量が P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)のそれよりも大きい結果を示している。



**Fig. 2-14 QCM measurement of diallylmethylamine copolymer additives.**  
**(a)P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>) (b)P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)**

## 2. 3. 6 添加剤混合の穴埋め断面

銅の完全充填を成し遂げるために、我々は銅めっきの基本浴に、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>) と P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)の両方を混合して添加した。断面結果を Fig. 2-15 に示した。P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)および P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)の同時添加は、ビアの外部のめっき析出を完全に抑制している。ビアの完全充填を達成した。

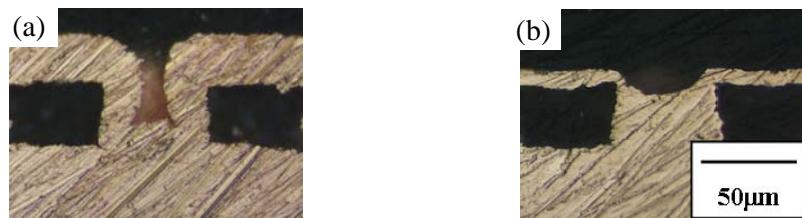


**Fig. 2-15 Cross sectional shapes of Cu electrodeposits with simultaneous use of P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>) 0.5 ppm and P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>) 0.5 ppm.**

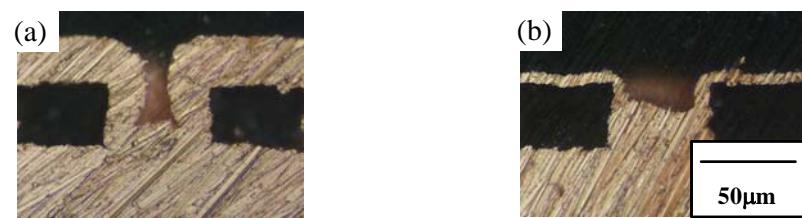
## 2. 3. 7 対イオンとしての塩酸と臭化水素酸の役割

Fig. 2-16 に、P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)と、その共重合体に等モル量の塩酸(0.17ppm)を添加したビア断面結果の比較を示す。Fig. 2-16 に示したように、P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)のそれと、添加剤無し(Fig. 2-9(a))とは、ビアの底部のめっき析出厚さがビア外部のそれと同じであるコンフォーマルな状態となった。一方、P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)に塩酸を添加すると、ビア外部のめっき析出を抑制した結果を示した(Fig. 2-15(b))。

Fig. 2-17 に、P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)に、その共重合体に等モル量の臭化水素酸(0.32ppm)を添加した結果を示した(Fig. 2-16(b))。ビアの外部のめっき析出が抑制した結果となった(Fig. 2-9(c))。



**Fig. 2-16 Cross sectional shapes of electrodeposits. (1 ppm additive concentration).**  
(a)P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)      (b)P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)+HCl(0.17ppm)



**Fig. 2-17 Cross sectional shapes of electrodeposits. (1 ppm additive concentration).**  
(a) P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)      (b)P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)+HBr(0.32ppm)

## 2. 3. 8 アミノ基の側鎖のアルキル鎖の検討

ジアリルアミン系ポリマー添加剤のアミノ基の側鎖をメチル基からエチル基, *n*-プロピル基, *n*-ブチル基と変更して、それぞれジアリルエチルアミン, ジアリルプロピルアミン, およびジアリルブチルアミンを合成した。ジアリルエチルアミンは購入品を使用したが、ジアリルプロピルアミンは、1-ブロモプロパンとジアリルアミンを反応させ、減圧蒸留によりジアリルプロピルアミンの留分を回収し得た。またジアリルブチルアミンは、1-ブロモブタンとジアリルアミンを反応させ、減圧蒸留によりジアリルブチルアミンの留分を回収し得た。これらのモノマーを等モル量の塩酸塩と付加塩を作り、二酸化硫黄と共に重合体の合成を行った。重合開始剤はAPSを用いた。ポリマーの化学構造式をFig.2-18に示す。合成したポリマーはイソプロピルアルコールにより再沈精製し、その減圧乾燥物をFT-IRにより官能基の同定を行った。FT-IRチャートを、Fig.2-19に示す。横軸に波数、縦軸に透過率を示す。いずれも、3級アミノ基に由来する2600cm<sup>-1</sup>とSO<sub>2</sub>に由来する1120cm<sup>-1</sup>、1300cm<sup>-1</sup>が同時に観察され、共重合していることを示した(Fig. 2-19矢印)。

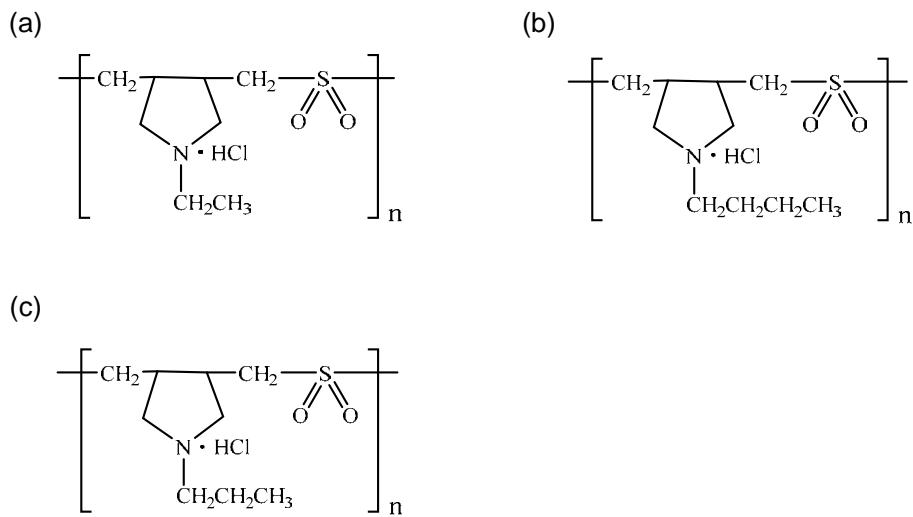


Fig. 2-18 Structures of diallylalkylamine type copolymer additives.

(a)P(DAEA[HCl]/SO<sub>2</sub>)

(b)P(DABA[HCl]/SO<sub>2</sub>)

(c)P(DAPA[HCl]/SO<sub>2</sub>)

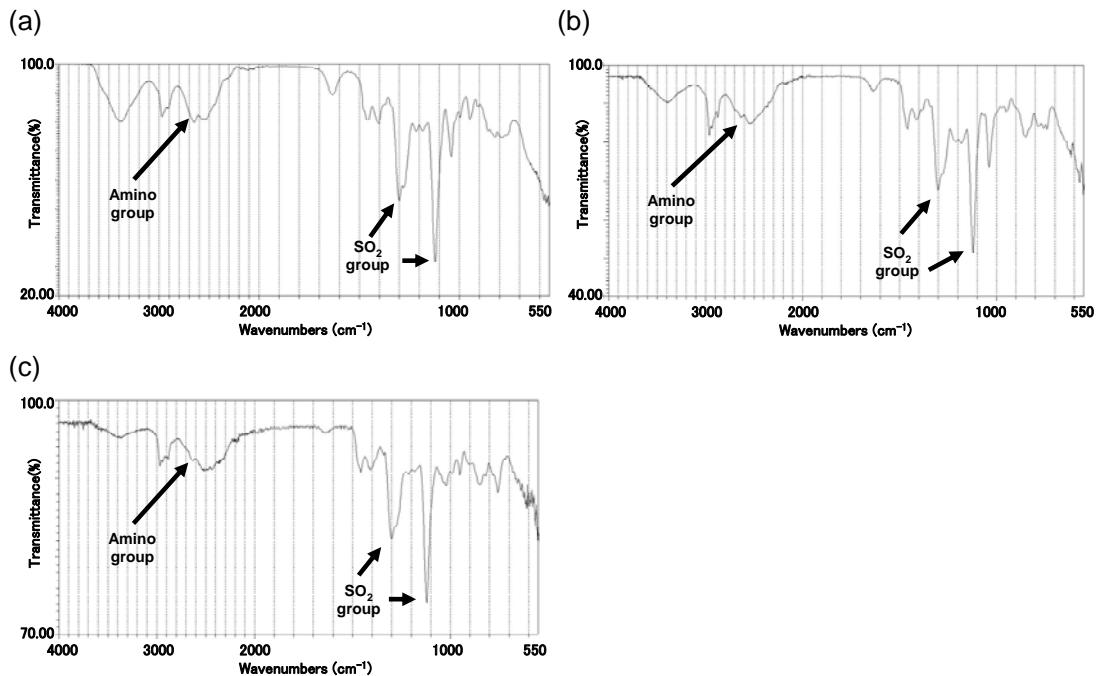
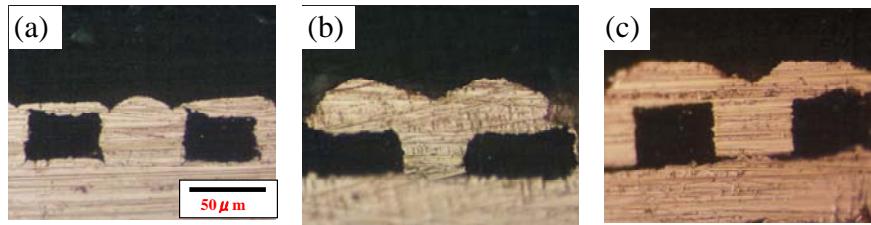


Fig. 2-19 Infrared spectra of diallylalkylamine-type copolymer additives.

(a) P(DAEA[HCl]/SO<sub>2</sub>) (b) P(DABA[HCl]/SO<sub>2</sub>)  
(c) P(DAPA[HCl]/SO<sub>2</sub>)

(a)～(c)の重量平均分子量は GPC により求め、いずれも重量平均分子量は 4000～5000 であった。

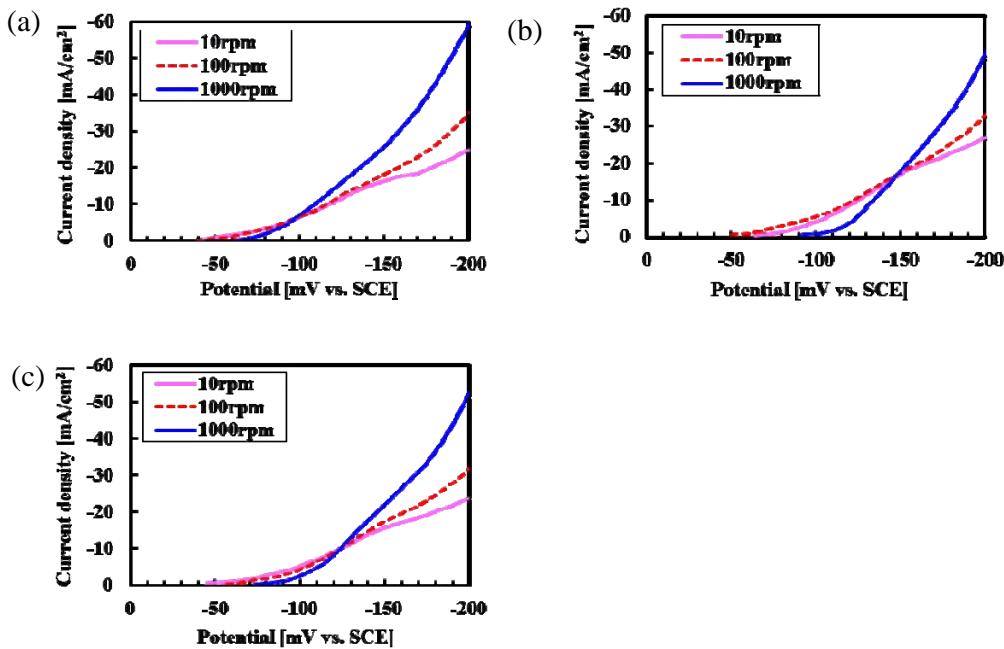
得られたポリマーを添加剤として、P(DAEA[HCl]/SO<sub>2</sub>)、P(DAPA[HCl]/SO<sub>2</sub>)、P(DABA[HCl]/SO<sub>2</sub>)を、基本浴にそれぞれ単独で 1ppm 添加しビア穴埋めを行った。ビア断面結果を Fig. 2-20 に示す。アミノ基の側鎖がエチル基、n-プロピル基、n-ブチル基と長くなるにつれて、ビア外部のめっき厚さが厚くなり、ビア外部のめっき析出を抑制しない結果となった。側鎖が長くなるとアミノ基とハロゲンイオンとの相互作用が弱くなり、めっき析出を抑制しないことを示した。



**Fig. 2-20 Cross sectional shapes of electrodeposits. (1 ppm additive concentration).**

- (a) P(DAEA[HCl]/SO<sub>2</sub>)
- (b) P(DABA[HCl]/SO<sub>2</sub>)
- (c) P(DAPA[HCl]/SO<sub>2</sub>)

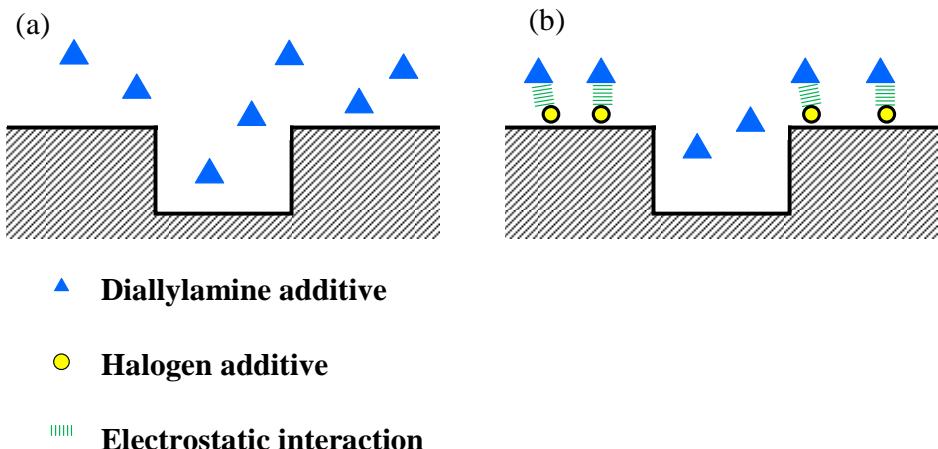
また、回転ディスク電極 (RDE) の回転速度を 10rpm, 100rpm, 1000rpm と変化させて、RDE の回転速度の変化による LSV 測定を行った。その電位曲線の結果を Fig. 2-21 に示した。横軸は電位で縦軸は電流密度である。電流密度 10mA/cm<sup>2</sup> 付近の電位は、(a) P(DAEA[HCl]/SO<sub>2</sub>) と (c) P(DAPA[HCl]/SO<sub>2</sub>) では、RDE の回転速度が速くなっても電位曲線は殆ど変化しなかった。(b) P(DABA[HCl]/SO<sub>2</sub>) では、回転速度 10rpm と 100rpm では電位曲線が変化しなかったが、1000rpm では負の電位へ若干シフトした。アルキル鎖が長いほどアルキル基の電子供与性は高くなりアミンの塩基性は高まると考えるが、アルキル鎖が長いほど疎水性が強くなり周囲の水和との水和安定性が低下する。塩基性は電子供与性と水和安定性に依存するので、アミンの電子供与性は増加してもポリマーの疎水性は増加するので、その結果、塩基性の強弱に大きな変化がないと考えられる。アミノ基の側鎖としてのアルキル基はメチル基がビア外部のめっき析出が抑制され良いビアフィリングを示した (Fig. 2-9(b))。しかし、より長鎖のエチル基、プロピル基、ブチル基ではビア外部のめっき析出の抑制は起こらなかった。



**Fig. 2-21** Polarization curve characteristics with rotating disk electrode (RDE).  
 (a) P(DAEA[HCl]/SO<sub>2</sub>)      (b) P(DABA[HCl]/SO<sub>2</sub>)  
 (c) P(DAPA[HCl]/SO<sub>2</sub>)

### 2. 3. 9 ジアリルアミン系共重合体添加剤の穴埋め機構

ビアにおいて、ハロゲンイオンを対イオンに持つこれらの共重合体の添加剤の吸着モデルを Fig. 2-22 に示す。P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)のようなハロゲンイオンを持たない場合は、共重合体はカソード電極と相互作用しない。しかしながら、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)や P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)のようなハロゲンイオンを持つ場合は、液流れの速いビアの外部に吸着する。これらの共重合体は銅めつき析出に抑制効果を持つ。カチオン性の共重合体とアニオン性のハロゲンイオンの相互作用が、抑制効果をもたらしている。また、P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)のような硫酸イオンなどの大きなアニオン性のイオンはビアの底部にも外部にも吸着せずに抑制効果を持たないことを示した。



## 2. 4 結語

P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)やP(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)のようなジアリルメチルアミン系添加剤单独で、ビアの完全なボトムアップ充填が達成した。次にその結果をまとめると。

1. P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)と P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)はビアの外部のめっき析出を抑制し、その結果ビアの底部のめっき析出が厚くなっている。
2. RDE による回転速度 1000 rpm において、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)と P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)は、10 rpm の回転速度と比較して電位を抑制した。この事実はビアの外部のめっき析出を抑制したことと対応している。
3. P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)では、回転速度が速くなるにつれて、電位曲線が低電位側にシフトした。したがって P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)が P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)よりも、ビアの銅充填において優れた添加剤であることを示す。
4. P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)と P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)の両方で、銅の結晶サイズが添加剤無しに比

較して小さく外観は光沢を示す。

5. QCM 分析により、P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)で、吸着量の増加が P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)のそれよりも大きい。
6. P(DAMA[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]/SO<sub>2</sub>)の銅めっき基本浴に塩酸や臭化水素酸を添加すると、ビアの外部のめっき析出が抑制した。
7. P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)のアミノ基の側鎖のメチル基を、エチル基、プロピル基、ブチル基と長くしたところ、ビア外部のめっき析出を抑制しなかった。
8. P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)と P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)は銅めっきに対して優れた抑制効果を持つ。カチオン性の共重合体とアニオン性のハログンイオンの相互作用が、抑制効果をもたらしていると考えられる。

#### 参考文献

- (1) J. J. Kelly and A.C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (10), 3472 (1998).
- (2) J. J. Kelly, C. Tian, and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (7), 2540 (1999).
- (3) Y. Cao, P. Tacphaisitphongse, R. Chalupa, and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (7), C466 (2001).
- (4) P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans, and H. Deligianni, *IBM J. Res. Develop.*, **42** (5), 567 (1998).
- (5) K. Kondo, T. Matsumoto, and K. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (4), C250 (2004).
- (6) S.-K. Kim, D. Josell, and T. P. Moffat, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (9), C616 (2006).
- (7) W-P. Dow, H-S. Huang, M-Y. Yen, and H-H. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2), C77 (2005).
- (8) H. Nawafune, M. Awano, K. Akamatsu, S. Mizumoto, E. Uchida, and T. Hosoda, *J.*

*Surface Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 59 (2002).

( 9 ) Y. Takada, K. Oyamada, S. Miura, and H. Honma, *J. Jpn Inst. Electron. Package.*, **4** (3), 219 (2001).

( 1 0 ) T. Ono, Y. Oyamada, and M. Itagaki, *Hyoumengijutsu*, **58** (12), 851 (2007).

( 1 1 ) W-P. Dow, D-H. Liu, C-W. Lu, C-H. Chen, J-J. Yan, and S-M. Huang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14** (1), D13 (2011).

( 1 2 ) W-P. Dow, C-W. Lu, J-Y. Lin, and F-C. Hsu, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14** (6), D63 (2011).

( 1 3 ) H. Kuri, N. Okamoto, T. Saito, K. Kondo, M. Bunya, and M. Takeuchi, *ICEP Proceedings*, p.919 (2009).

### 第三章 穴埋め電解銅めっきにおけるジアリルアミン系ポリマー添加剤の側鎖のアミノ基の塩基性の影響

#### 3. 1 はじめに

第二章では、ハイスロー浴に添加剤として単独で 1ppm という低濃度のポリマー添加剤の使用で良好なビアフィリングを達成した。そのポリマー添加剤は、付加酸塩として塩化物イオンや臭化物イオンなどのハロゲン化水素と、アミノ基の側鎖としてはメチル基が、ビア外部のめっき析出を抑制する効果を示した。添加剤無しや付加酸塩が二価酸の硫酸の場合、ビア外部と内部のめっき膜の厚さが一定のコンフォーマルなめっき状態となり、抑制効果を示さなかった（1）。銅の完全充填のためには、従来 4 種類の添加剤が銅めっきの基本浴に添加され使用される（2，3）が、本章でも、第二章と同様にジアリルアミン系ポリマー添加剤を単独で使用することにより検討した。ハロゲンイオンを塩化物イオンと一定とし、ポリマー添加剤の塩基性を変化させて検討した。

塩基性の変化については、エチレンジアミンの二つのアミノ基に着目した。エチレンジアミンは二つのアミノ基がエチレン鎖で隔たっているが、これらのアミノ基の塩基性は等しくない ( $pK_1=7.00$ ,  $pK_2=10.09$ )（4）。強い塩基性のアミノ基がプロトン化されると、もう一方のアミノ基の非共有電子対の電子密度は低下し塩基性は弱くなる。二つのアミノ基はアルキレン鎖で隔てられているが、この距離が短いほど隣接するアミノ基の塩基性は弱くなり、離れているほどアミノ基の塩基性は強くなる。これをアミノ基の隣接基効果と呼んでいる。例示すると、エチレンジアミンの二つのアミノ基は炭素数 2 個で隔てられているが、炭素数 3 個で隔てられている 1,3-プロパンジアミンでは  $pK_1=8.64$ ,  $pK_2=10.62$ 、炭素数 4 個で隔てられている 1,4-ブタンジアミンでは  $pK_1=9.35$ ,  $pK_2=10.80$  である。アルキル鎖が炭素数 2 個から 3 個、4 個と長くなるにつれて、弱い塩基性のアミノ基の  $pK_1$  値が 7.00、8.64、9.35 と大きくなり、塩基性は強くなっている（3）。これをアミノ基の隣接基効果と呼んでいる。ジアリルアミンのメチル基の代わりにアルキルアミノアルキル基に設計変更し、モノマーから合成することにより、ポリマー添加剤を合成した。本章では、電解銅めっきプロセスのジアリルアミン系ポリマー添加剤の塩基性についてさらに詳しく解析するために、添加剤のアミノ基の側鎖末端に新たにアミノ基を持ち炭素数 2 個や 3 個のアルキル鎖の長さを変えて塩基性を変化させた、側鎖に二つのアミノ基を持つ新規添加剤ポリマーを化学合成しビアの電解銅めっきによるビアの充填を行い、電気化学的検討のため QCM 測定、回転電極(RDE)による LSV 測定、および定電流測定を行った。

### 3. 2 実験方法

電解銅めっき条件の電流密度、電気量、攪拌の回転速度は、第二章と同一の条件を用いた。ビア穴埋めの電解銅めっき条件を次に示す。電流密度は  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  であった。電気量は 9C とした。攪拌速度は 1000rpm でめっき浴の温度は室温で行った。アノードは含リン銅であり、カソードは直径  $50\mu\text{m}$ 、深さ  $40\mu\text{m}$  の 900 個からなるマイクロビアを持つビア基板を用い、その上に厚さ  $0.1\mu\text{m}$  の Au 膜がスパッタリングされた。

電気化学的測定も第二章と同一の条件を用いた(Tab. 2-2)。回転ディスク電極(RDE)により回転速度を変化させて LSV 測定を行った。LSV 測定とはある一定のスキャン速度で電位を変化させて走査し電流電位曲線を得る方法である。回転速度は、10, 100, 1000rpm、スキャン速度  $10\text{mV/s}$ 、めっき液量は  $60\text{mL}$  である。電気化学測定システム HZ-3000(北斗電工㈱)、作用電極(WE)として回転ディスク電極(RDE)(北斗電工㈱)、参照電極(RE)には飽和カロメル電極(東亜ディーケーケー㈱)、対極(CE)には白金線を用いた。回転ディスク電極の電極面積は  $0.196\text{cm}^2$  である。

また、QCM 測定も基本浴に加えた添加剤ポリマー濃度を  $50\text{ppm}$  にした以外は第二章と同一の方法を用いた。QCM 測定条件を Table 3-1 に示す。QCM 装置は QCA922(SEIKO EG&G)、水晶振動子には共振周波数  $9\text{MHz}$  の QA-A9M-AU(SEIKO EG&G)を用いた。水晶振動子のターゲットは Au であり、電極面積は  $0.196\text{cm}^2$  である。前処理として、振動子の表面の汚れを除去するために硫酸  $70\text{g/L}$  からなる前処理液に漬け、後述する基本浴に周波数が安定した 10 分後に添加剤を  $50\text{ppm}$  加え、周波数変化を観察した。周波数変化から添加剤の吸着による質量増加を算出した。

**Table 3-1 QCM measurement and pretreatment condition.**

<i>Pretreatment</i>	
<b>Scan speed for CV</b>	<b>100 mV/s.</b>
<b>Potential window</b>	<b>-1500 mV ~ +1500 mV</b>
<b>Scan cycle</b>	<b>5 cycle</b>
<b>Pretreatment solution</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 70 g/L</b>
<b>Volume of solution</b>	<b>80 mL</b>
<i>QCM measurement condition</i>	
<b>Solution Basic bath</b>	
<b>Volume of solution</b>	<b>80 mL</b>

さらに各添加剤の電気化学的特性を評価するために、定電流測定を行った。電流密度は 10mA/cm<sup>2</sup> で、回転ディスク電極(RDE)により回転数を 10, 20, 50, 100, 160, 300, 500, 1000rpm と変化させ電位を測定した。定電流測定条件を Table 3-2 に示す。

**Table 3-2 Electrochemical measurement conditions for Galvanostatic measurements.**

<b>Current density</b>	<b>10 mA/cm<sup>2</sup></b>
<b>Rotatung speed (Pt-RDE)</b>	<b>10~1000 rpm</b>
<b>Volume of plating liquid</b>	<b>60 mL</b>
<b>Working electrode (WE)</b>	<b>Pt-RDE</b>
<b>Counter electrode (CE)</b>	<b>Pt wire</b>
<b>Reference electrode (RE)</b>	<b>Saturated calomel electrode</b>

硫酸銅・5水和物 130 g/L と 硫酸 200 g/L からなるハイスロー浴を基本浴として、ここに添加剤として、ジアリルアミン系ポリマーを合成して、1ppm の濃度で添加した。

本章で使用したジアリルアミン系ポリマー添加剤を、Fig. 3-1 に示す。  
 (a)P(DAEPDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>), (b)P(DAAHPTA[HCl]/SO<sub>2</sub>)はポリマー主鎖のペンドントのアミノ基から 3 つの炭素鎖が伸びて末端にアミノ基がある。(a)は末端アミノ基が 3 級アミノ基、(b)は末端アミノ基が第 4 級アンモニウム塩である。(c)P(DAEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>), (d)P(DADEEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)はポリマー主鎖に近いアミノ基から 2 つの炭素鎖が伸びてアミノ基がある。(c)は末端アミノ基が 1 級アミノ基、(d)は末端アミノ基が 3 級アミノ基である。これらのポリマー添加剤の特徴は主鎖に近いアミノ基にアミノ基を持つアルキル鎖があり、ポリマーの側鎖に 2 つのアミノ基を持つジアミン型の構造を取っている。

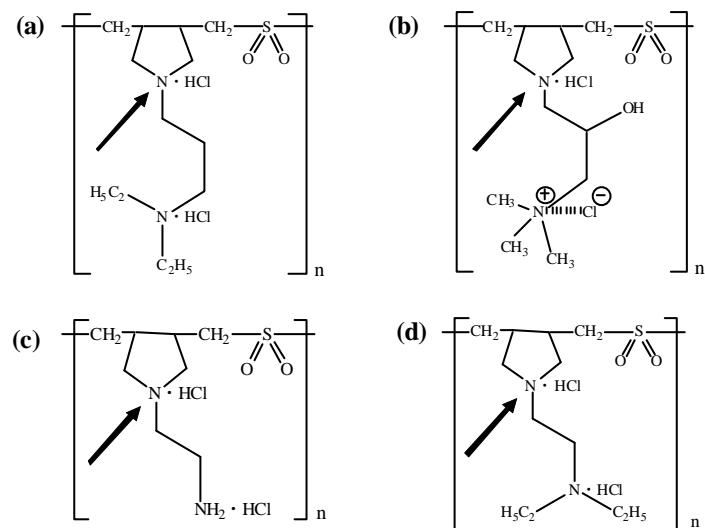
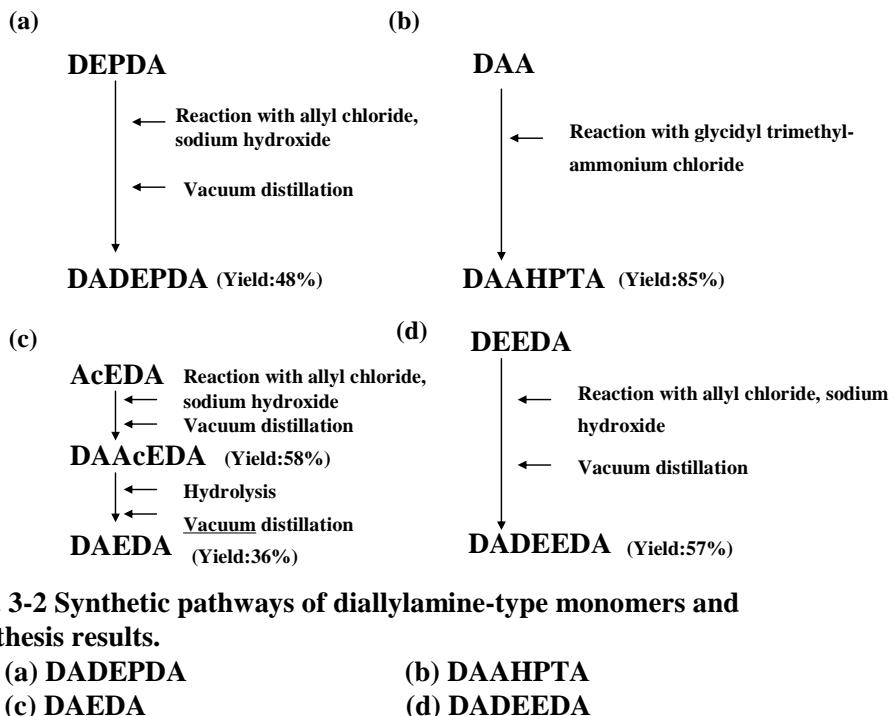


Fig. 3-1 Structures of diallyamine-type copolymer additives.

(a) P(DAEPDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>) (b) P(DAAHPTA[HCl]/SO<sub>2</sub>)  
 (c) P(DAEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>) (d) P(DADEEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)

ジアリルアミン系ポリマー添加剤はそれぞれのモノマーを合成し、そのモノマーを塩酸塩にして二酸化硫黄と共に重合することにより合成した。Fig. 3-2 にモノマーの合成経路の概略が示すが、各々のモノマーは次の手順により合成した。



**Fig. 3-2 Synthetic pathways of diallylamine-type monomers and synthesis results.**

**(a) DADEPDA**

**(c) DAEDA**

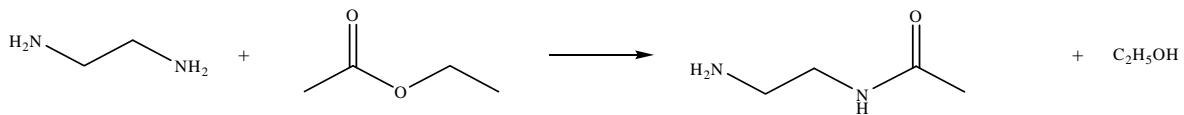
**(b) DAAHPTA**

**(d) DADEEDA**

(a) *N,N*-ジエチル-1,3-プロパンジアミンとアリルクロリド、水酸化ナトリウムを反応させ、得られた反応物を乾燥後、減圧蒸留により、沸点が84~86°C(4mmHg)の*N,N*-ジアリル*N',N'*-ジエチルプロパンジアミン(DADEPDA)を得た(収率48%) (Fig. 3-2(a))。

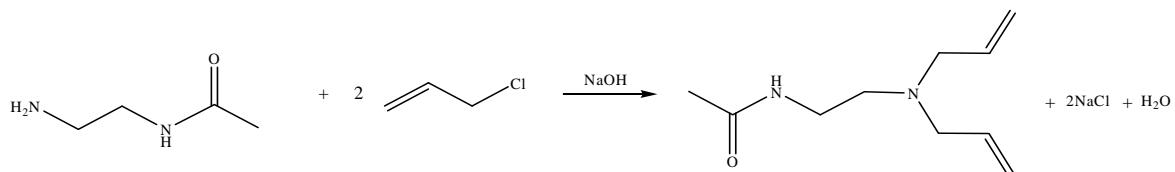
(b) ジアリルアミンとグリシジルトリメチルアンモニウムクロリドを反応させ、未反応のジアリルアミンを留去してジアリルアミノヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド(DAAHPTA)を得た(収率85%) (Fig. 3-2 (b))。

(c) については反応経路が複雑なので、さらに詳述する。まず、文献(5)に記載されている方法によって*N*-モノアセチルエチレンジアミンを合成した。これは二つのアミノ基の片方だけをジアリル化するために、別の片方のアミノ基をアセチル化によりアミド化し、このアミノ基をアリル化反応から保護するためである。エチレンジアミンと酢酸エチルを反応させ、減圧蒸留により沸点が133.0~135.8°C(3~4mmHg)の*N*-モノアセチルエチレンジアミンを得た(収率59%)。

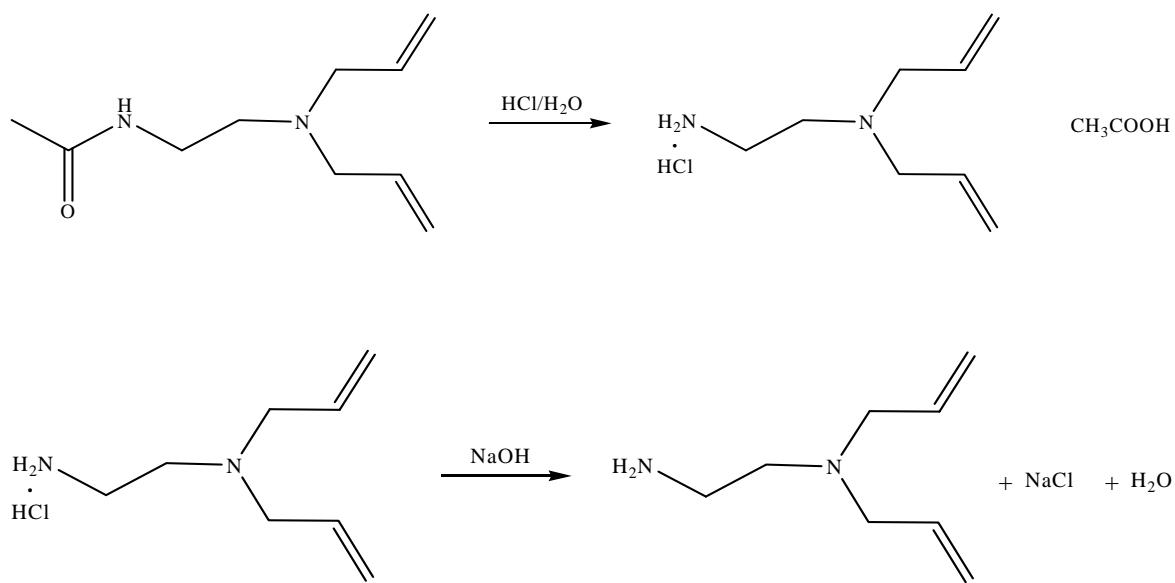


次いで*N*-モノアセチルエチレンジアミンを、上記の(a)と同様に操作して、沸点が125.0

~125.2°C (4~5mmHg) の *N,N*-ジアリル-*N'*-アセチルエチレンジアミン(収率 58%)を得た。



さらに塩酸を加え加熱処理し、放冷後水酸化ナトリウムにより中和し、減圧蒸留により沸点が 90~91°C(32mmHg)のジアリルエチレンジアミン(DAEDA)(収率 36%)を得た(Fig. 3-2(c))。



(d) (a)のモノマー合成において、*N,N*-ジエチル-1,3-プロパンジアミンの代わりに、2-ジエチルアミノ)エチルアミンを用い、(a)のモノマー合成と同様に操作して、沸点が 74~75°C(4mmHg)の *N,N*-ジアリル-*N',N'*-ジエチルエチレンジアミン(DADEEDA)(収率 57%)を得た(Fig. 3-2(d))。上記により得たモノマーに塩酸を加え塩酸塩として、二酸化硫黄をモノマーと等モル添加して、APS により重合し、一連のジアリルアミン系ポリマー添加剤を得た。

合成したジアリルアミン系ポリマーの官能基の同定は、第二章と同様に FT-IR により測定した。得られたポリマー添加剤をイソプロピルアルコールにより再沈精製し、その減圧乾燥物を FT-IR より官能基の同定を行った。FT-IR 装置は FT-720(堀場製作所株)を用いた。また、重量平均分子量も、第二章と同様に操作した。詳しくは次に詳述する。合成したポリマーの収率及び分子量は、GPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ)により求

めた。GPC 検出器としては、RI 検出器(昭和電工㈱)を使用した。GPC カラムとしては、「Asahipak GS-220 HQ」(昭和電工㈱, 排除限界分子量 3000)と「Asahipak GS-620 HQ」(昭和電工㈱, 排除限界分子量 200 万)を直列に接続したものを用い、カラムの溶出溶媒としては、塩化ナトリウム(ナカライトスク㈱)を濃度 0.4 モル/L に調整した水溶液を用いた。分析条件は、流速 1.0mL/min., カラム温度は 30°C, サンプル濃度は 0.5 重量%, サンプル量は 20μL であった。重量分子量は、標準物質として 106、194、420、615、1010、1970、3930、7920、12140、18380、21300、25240、50630、77350、116300、199800、278000、454000、895500 のポリエチレングリコール(Varian Inc.)を用いて較正曲線を求め、その重量平均分子量を求めた。装置図を Fig.3-3 に示す。

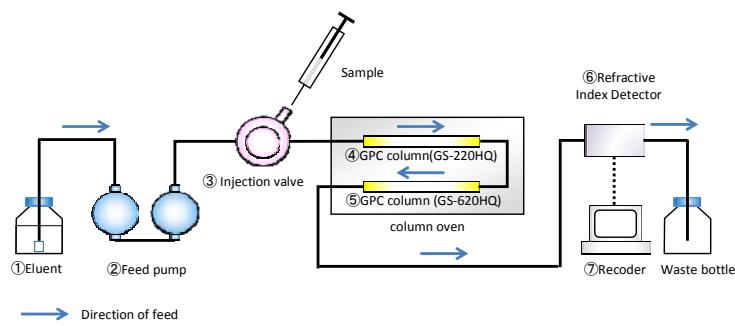


Fig. 3-3 Schematic illustration of GPC measurements.

また、合成したポリマーの酸解離定数  $pK_a$  は、酸塩基滴定により求めた。自動滴定装置 GT-100(三菱化学㈱)によ、ポリマー濃度を 4g/L に調整し、1N の水酸化ナトリウム溶液で中和滴し、第一中和点から  $pK_{a1}$  を、第二中和点から  $pK_{a2}$  を求めた。

### 3. 3 結果と考察

#### 3. 3. 1 ジアリルアミン系ポリマー添加剤の合成結果

ポリマー合成により得られたポリマー添加剤の FT-IR チャートを Fig. 3-4 に示す。横軸に波数、縦軸に透過率を示す。(a)と(d)のチャートから、3 級アミノ基に由来する  $2600\text{cm}^{-1}$

と  $\text{SO}_2$  に由来する  $1120\text{cm}^{-1}$ 、 $1300\text{cm}^{-1}$  が同時に観察され、共重合していることが示唆された(Fig. 3-4 (a), (d))。また、(c)では、1級アミノ基に由来する  $1600\text{cm}^{-1}$  と  $\text{SO}_2$  に由来する  $1120\text{cm}^{-1}$ 、 $1300\text{cm}^{-1}$  が同時に観察された(Fig. 3-4(c))。(b)では、水酸基に由来する  $3160\text{cm}^{-1}$  と  $\text{SO}_2$  に由来する  $1120\text{cm}^{-1}$ 、 $1300\text{cm}^{-1}$  が同時に観察された(Fig. 3-4(b))。したがって(a)～(d)のいずれのポリマー添加剤においても共重合が進行したことを示している。

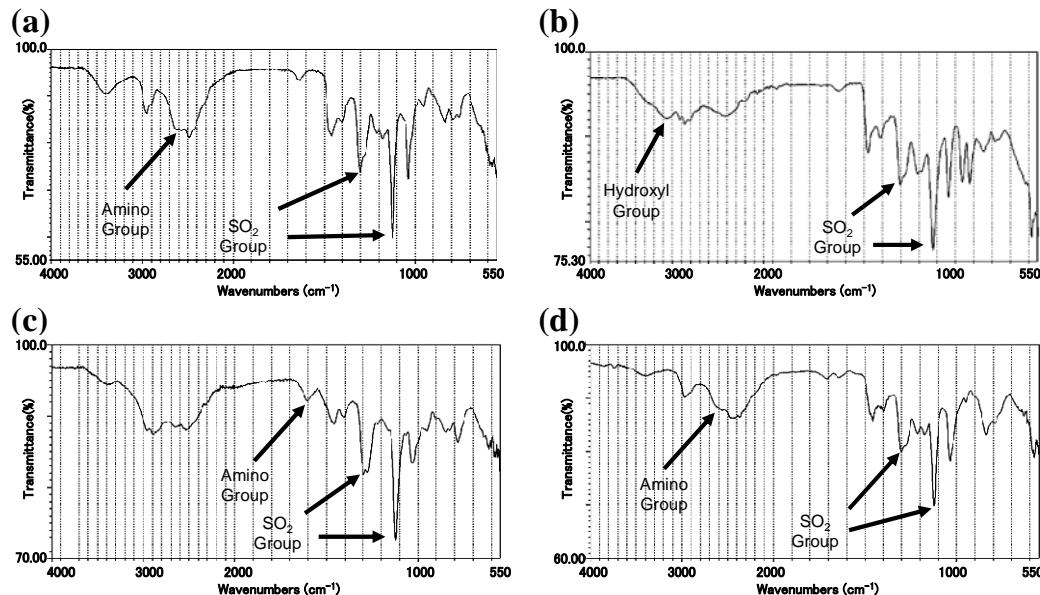
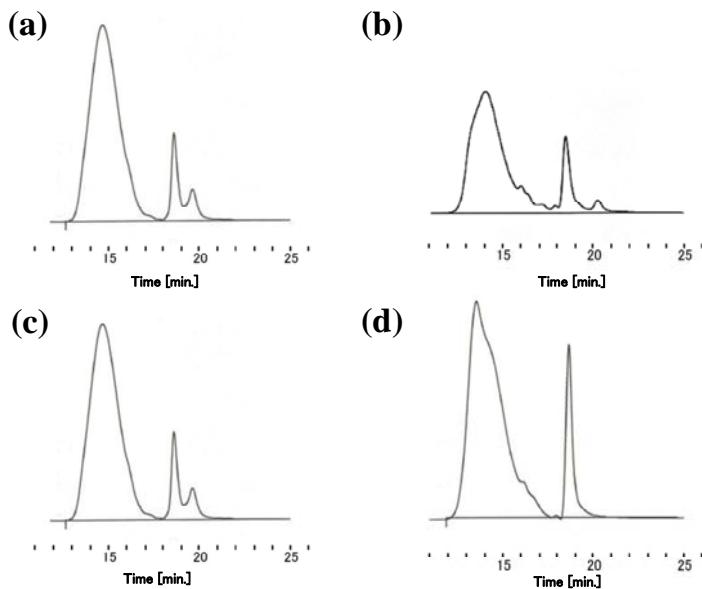


Fig. 3-4 FT-IR spectroscopies of diallyl-type copolymer additives.

- (a) P(DADEPDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)
- (b) P(DAAHPTA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)
- (c) P(DAEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)
- (d) P(DADEEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)

GPC クロマトグラムを Fig.3-5 に示す。横軸は展開時間(分)、縦軸は屈折率の強度である。いずれも GPC による重量平均分子量は 3000～5000 であった。ここで、展開時間 18.2 分から 21 分にかけてシャープなピークがあるが、これはシステムピークである。このシステムピークが現れる原因是、展開液と試料溶媒の組成が異なる場合に、屈折率差によって出現する。(a)～(d) のサンプルは全て塩酸塩であり、展開液は 0.4N の塩化ナトリウム水溶液であるが、サンプル中の塩化物イオンにより塩化物イオンの濃度が高くなることで正のシステムピークが出現した。このシステムピークを除いて、重量平均分子量を算出した。



**Fig.3-5 GPC chromatograms of diallylamine-polymer additives.**

(a) P(DADEPDA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )	(b) P(DAAHPTA[HCl]/SO <sub>2</sub> )
(c) P(DAEDA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )	(d) P(DADEEDA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )

次に、酸塩基滴定による  $pK_a$  測定結果を、Table 3-3 に示す。(a), (c), (d)のアミノ基を二つ持つジアリルアミン系ポリマーのアミノ基の塩基性は等しくなく、 $pK_{a1}$  と  $pK_{a2}$  の二つの酸解離定数を持つ。(b)は、側鎖末端のアミノ基は第4級アンモニウム塩であり、主鎖に近いアミノ基の  $pK_a$  を一つ持つ。側鎖のアミノ基間の距離が長いほど、 $pK_{a1}$  が高くなつた。その理由はアミノ基の隣接基効果により説明される。側鎖の末端のアミノ基( $pK_{a2}$ )ほど塩基性が強くプロトン(H<sup>+</sup>)を受け取りやすい性質があり、末端アミノ基がプロトンを受け取りカチオン化されると、側鎖の主鎖に近いアミノ基( $pK_{a1}$ )の非共有電子対を引き付け、主鎖に近いアミノ基の電子密度を減少させその求核性を弱め塩基性を低くする。末端アミノ基と主鎖に近いアミノ基の距離が短いほどその効果が大きい。末端アミノ基と主鎖に近いアミノ基の距離が長いほどその効果は弱くなり、主鎖に近いアミノ基の塩基性が強くなる。

Table 3-3 pKa of diallylamine-type copolymer additives.

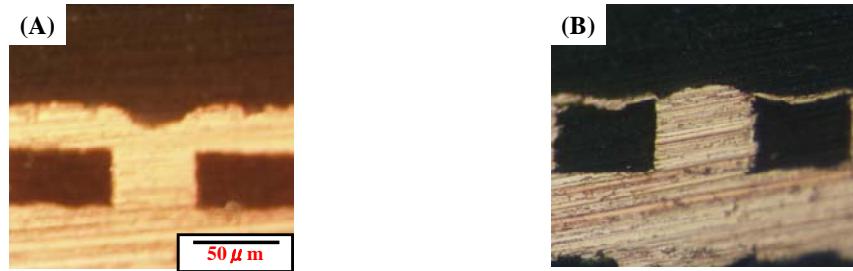
Additives	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>
(a) P(DAEPDA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )	<b>5.90</b>	<b>9.99</b>
(b) P(DAAHPTA[HCl]/SO <sub>2</sub> )	<b>5.49</b>	-
(c) P(DAEDA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )	<b>4.45</b>	<b>9.45</b>
(d) P(DADEEDA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )	<b>3.93</b>	<b>9.39</b>

### 3. 3. 2 ポリマー添加剤の最適濃度の検討

ポリマー添加剤の最適濃度を決定するために、添加剤の濃度を変化させ、ビアの断面形状観察と LSV 測定を行った。添加剤には(a) P(DAEPDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)を用いた。添加剤濃度を(A) 0.1 ppm,(B) 1 ppm とした時の断面形状を Fig. 3-6 に示す。(A) 0.1 ppm ではビア内部の完全充填はできているものの、外部膜厚が厚くなっている。(B) 1 ppm では内部を完全充填し、外部の膜厚も薄く、良好な穴埋めを達成した。

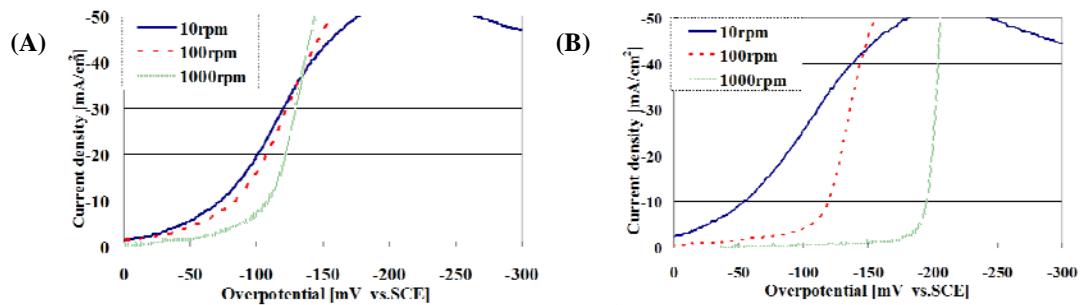
RDE による LSV 測定の結果を Fig. 3-7(A)～(B)に示す。横軸に過電圧、縦軸に電流密度を示す。添加濃度(A) 0.1 ppm では 10,100,1000rpm と電位曲線に大きな差異はなかった。(B) 1 ppm では 10rpm では回転数が 100,1000rpm と大きくなるにつれて、電位曲線は低電位側に大きくシフトした。すなわち、(A) 0.1 ppm ではいずれの回転数でもめつき析出を抑制できない。そのため完全充填しない。しかし、(B) 1 ppm では回転数が大きくなるにつれてめつき析出を抑制しており完全充填する。これらの結果は断面観察の結果(Fig. 3-6)と一致した。電位曲線は 1000rpm の回転速度により負の電位方向へシフトすることにより、P(DAEPDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)はビアの外部で抑制剤として挙動し、ビア内部の輸送制限には関係していない(Fig. 3-7)。

参考文献 (2) で、JGB を複数の添加剤の一つとして使用しているが、LSV 測定のデータで高い攪拌速度で JGB の添加有りで電位曲線が負の電位方向へシフトしたことを示した。この負の電位方向へのシフトは、Fig. 3-7 の P(DAEPDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)と同様の低電位側へのシフトであった。



**Fig. 3-6** Cross sections of copper via filled from acid copper sulfate bath at various concentrations of (a) P(DAEPDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>).

(A) 0.1 ppm      (B) 1 ppm



**Fig. 3-7** Current-overpotential curves during copper deposition of (a)P(DAPDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>).

(A) 0.1 ppm      (B) 1 ppm

### 3. 3. 3 ポリマー添加剤の側鎖変化による断面形状

添加剤の最適添加濃度を 1ppm として側鎖を変化させた 4 種類のジアリルアミン添加剤によるビア断面を観察の結果を Fig. 3-8 に示す。二つのアミノ基の間の距離が長い(a) および(b)ではビア内部は完全充填し、外部膜厚が薄く、良好な穴埋めを達成できた。一方、二つのアミノ基の間の距離が短い (c) と (d) ではビア内部は完全充填するものの、外部膜厚が厚くなかった。穴埋め性は添加剤(a)および(b)が優れていることが分かった。

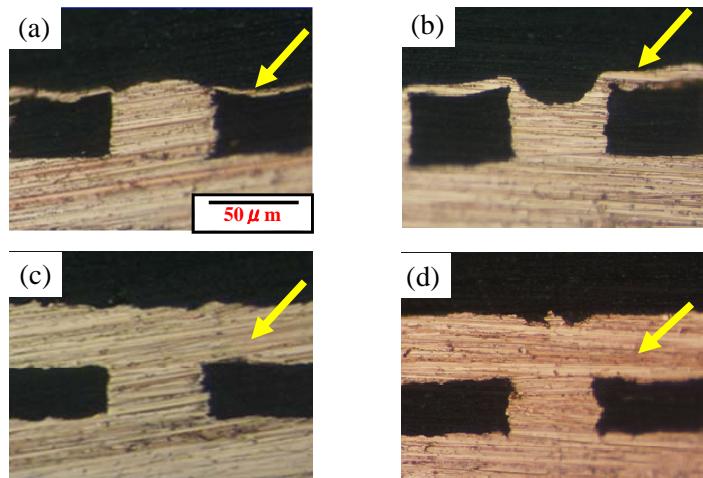
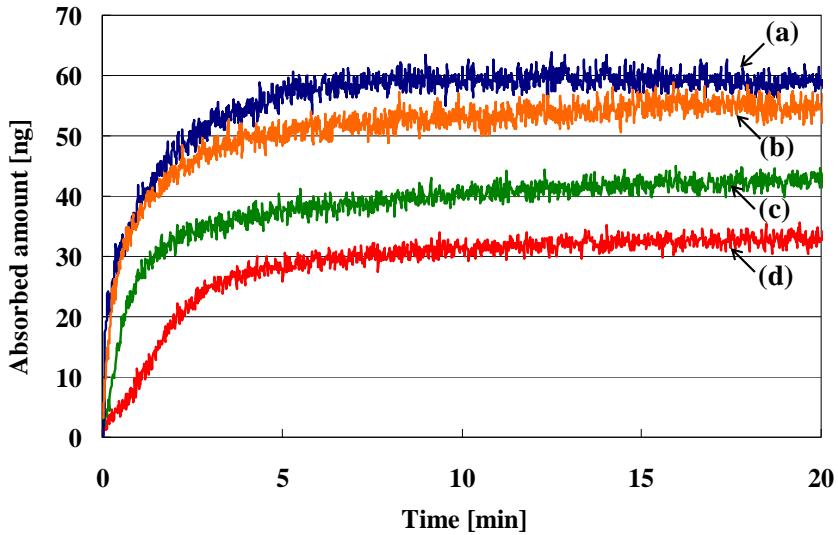


Fig. 3-8 Cross sectional views of deposited copper films.

(a) P(DADEPDA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )	(b) P(DAAHPTA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )
(c) P(DAEDA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )	(d) P(DADEEDA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )

### 3. 3. 4 QCM 測定による吸着挙動解析

さらに添加剤の吸着挙動を調べるため、4 種の添加剤において QCM 測定を行った。結果を Fig. 3-9 に示す。横軸は測定時間、縦軸は添加剤の吸着量を示す。いずれも時間により吸着量は増加したが、10 分で平衡状態に達した。(a)では 60 ng, (b)では 55 ng, (c)では 42 ng, (d)では 32 ng の吸着量の増加があった。銅めっきの埋め込み断面形状と比較すると、良好な断面形状を示す添加剤(a), (b)は(c), (d)に比べると吸着量は大きくなかった。



**Fig. 3-9 QCM analyses with diallylamine-type copolymer additives.**

(a) P(DADEPDA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )	(b) P(DAAHPTA[HCl]/SO <sub>2</sub> )
(c) P(DAEDA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )	(d) P(DADEEDA[2HCl]/SO <sub>2</sub> )

### 3. 3. 5 定電流測定による電位への電極回転速度の影響

4種類の添加剤について、それぞれ定電流 10mA/cm<sup>2</sup>で電解を行い、その場合の析出電位に及ぼす電極回転数の影響を調べた結果を Fig. 3-10 に示す。横軸に RDE の回転数、縦軸に電位を示す。添加剤無しの場合、回転数 100 rpm までは徐々に電位は正にシフトし、100 rpm からは一定の電位を示した。添加剤をえた系では、100 rpm までは電位は徐々に正にシフトしたが、それ以上の回転数では負にシフトした。良好なビア穴埋め挙動を示した(a)および(b)では 100 rpm を超えると急激に負への電位シフトが見られた。一方、(c)と(d)では 100 rpm で負への電位シフトは小さかった。最も穴埋め性の劣った(d)では、100 rpm 以上では負にシフトするものの小さいシフトであった。

ビア外部のめっき層は薄く良好な穴埋めを達成した結果(Fig. 3-8(a), 3-8(b))や 160 rpm の回転領域の電位の負へのシフト(Fig. 3-10(a), (b))と、QCM の吸着量の結果(Fig. 3-9(a), 3-9(b))は一致した。

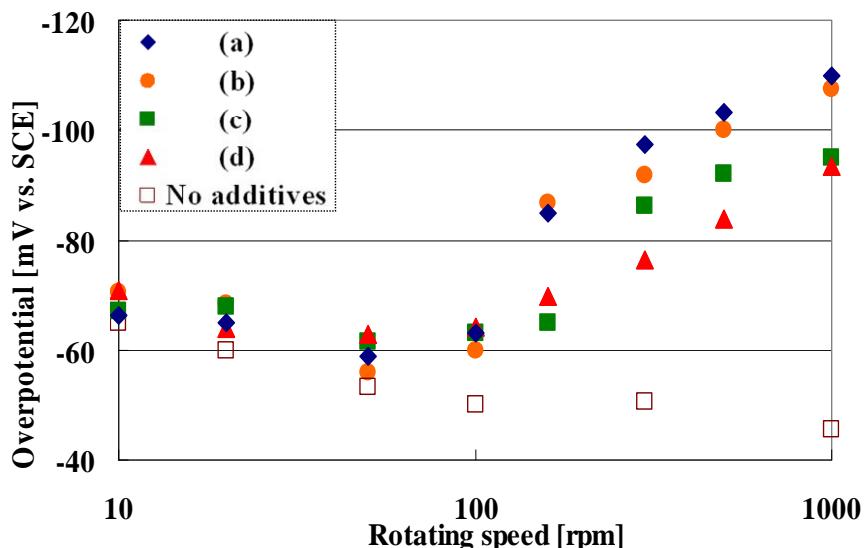


Fig. 3-10 Rotating speeds and overpotentials for galvanostatic measurement.

(a) P(DAEPDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>) (b) P(DAAHPTA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)  
 (c) P(DAEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>) (d) P(DADEEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)

### 3. 3. 6 添加剤の塩基性の差による穴埋め挙動の変化

Table 3-2. に示されるように、二つのアミノ基は隣接基効果により塩基性が異なる。本実験では、酸性硫酸銅めっきの溶液は強酸性であり、塩基性の強弱、すなわち  $pK_a$  の大小に拘らず、プロトン化していると考えられる。しかしながら、ポリマー主鎖に近いアミノ基(Fig. 3-1(矢印))の塩基性が強いほど、ビア外部のめっき析出を抑制していると考えられる(Fig. 3-11)。

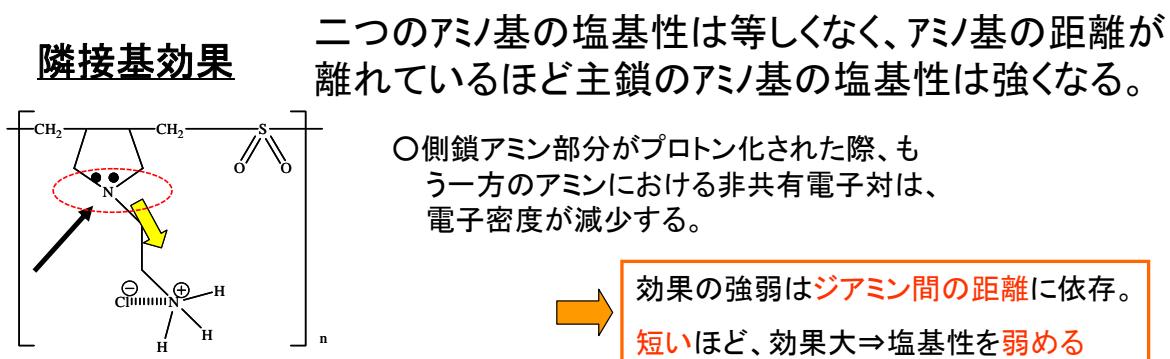


Fig. 3-11 二つのアミノ基の隣接基効果とアミノ基の塩基性

### 3. 3. 7 電極表面モデルの検討

添加剤の吸着モデルを Fig. 3-12 に示した。Cl<sup>-</sup>はポリマー添加剤分子から遊離していると考えられ、銅電極表面に Cl<sup>-</sup>が特異吸着している。そこにプロトン化し正に帯電したジアリルアミン系ポリマーが静電的に相互作用し錯体をつくることで電極表面を覆い銅の析出を抑制する。この静電的相互作用は、添加剤の塩基性の強さ、言い換えるとプロトン化のしやすさ(カチオン化のしやすさ)と関係があり、側鎖に二つのアミノ基を持つジアリルアミンポリマー添加剤では、主鎖に近いアミノ基には最適な pKa 範囲(5.49～5.90)が存在することを示した。主鎖に近いアミノ基が低い pKa 範囲(3.93～4.45)を持つポリマー添加剤では、塩化物イオンと錯体を形成しない。したがって、この錯体はビアの外部に吸着しない。すなわち、ジアリルアミン系ポリマー添加剤が優れた抑制効果を持つためには、その主鎖に近いアミノ基の塩基性が比較的高いことが好ましいことが明確となった。

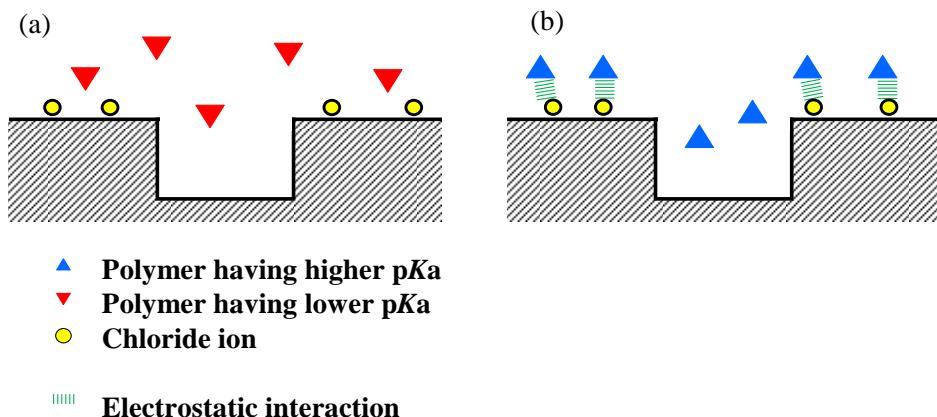


Fig. 3-12 Mechanism of diallylamine-type copolymer additive during Cu via-filling.

- (a) With polymer having lower pKa
- (b) With polymer having higher pKa

### 3. 4 結語

本研究では側鎖の長さを変化させたジアリルアミン系ポリマー添加剤を用いて、穴埋め断面結果、QCM 測定、電気化学測定を行い、側鎖の効果の考察、電極表面での吸着モデルを検討した。結言を以下に示す。

1. 側鎖に二つのアミノ基を持つジアリルアミン系ポリマー添加剤をモノマー合成しそのモノマーを共重合させることで合成した。FT-IR、GPC、pKa 測定から目的のポリマーが合成できることを示した。
2. ジアリルアミン系ポリマー添加剤の側鎖において、主鎖に近いアミノ基と側鎖末端のアミノ基の距離が長いほど、主鎖のアミノ基の塩基性は強くなった(pKa が大きい)。一方、主鎖に近いアミノ基と側鎖末端のアミノ基の距離が短いほど、隣接基効果により、主鎖のアミノ基の塩基性は弱くなった。
3. ジアリルアミン系ポリマー添加剤において、側鎖の二つのアミン間の距離が長い、(a)P(DAEPDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>),(b)P(DAAHPTA[HCl]/SO<sub>2</sub>)では、外部膜厚は薄く良好な穴埋めを達成した。一方、側鎖の二つのアミン間の距離が短い(c)P(DAEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>),(d)P(DADEEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)の外部膜厚は著しく厚くなつた。
4. QCM 測定より各添加剤の吸着量は(a)>(b)>(c)>(d)となり、断面形状が良好な添加剤(a),(b)は吸着量が大きくなつた。
5. 定電流測定において、高回転数領域の抑制の強さは(a)>(b)>(c)>(d)となり、QCM の吸着量の順と一致し、断面形状が良好な添加剤の順とも一致した。
6. ジアリルアミン系添加剤の電極吸着モデルを示すことができた。電極表面に Cl<sup>-</sup>が特異吸着し、そこに正に帯電したジアリルアミンが相互作用し吸着していると考えられる。ポリマー主鎖に近いアミノ基の pKa が大きいほど、Cl<sup>-</sup>とジアリルアミンの相互作用が強くなり、ジアリルアミンが電極表面に多く存在し、表面を覆うことでビア外部の膜厚が薄くなつたと考えられる。

## 参考文献

- (1) M. Takeuchi, K. Kondo, H. Kuri, M. Bunya, N. Okamoto, and T. Saito, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (4), D230 (2012).
- (2) K. Kondo, N. Yamakawa, Z. Tanaka, and K. Hayashi, *J. Electroanal. Chem.*, **559**, 137 (2003).
- (3) M. Hayase, M. Taketani, K. Aizawa, T. Hatsuzawa, and K. Hayabusa, *Electrochem. Solid-State Letter.*, **5** (10), C98 (2002).

(4) C. R. Bertsch, W. C. Fernelius, and B. P. Block, *J. Phys. Chem.*, **62**, 444 (1958).

(5) S. R. Aspinal, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 852 (1941).

## 第四章 ジアリルアミン系ポリマー添加剤の対イオンによる穴埋め電解銅めっきへの影響

### 4. 1 はじめに

第三章では、従来の4種類の添加剤を銅めっき浴の基本浴に添加するのではなく、ジアリルアミン系ポリマー添加剤をその塩基性を変化させることにより、単独かつ1ppmという低濃度での添加によりビアの穴埋め性と電気化学的測定により検討した。その結果、良好なビアフィリング性を示すジアリルアミン系ポリマー剤の主鎖のアミノ基は、比較的塩基性が高く、最適なpKa範囲があることが明らかになった。主鎖の塩基性塩基性が弱いと、塩化物イオンとポリマー添加剤は相互作用をせず、ビア外部に吸着せず結果として抑制効果を示さないことが示された（1）。このように添加剤のポリマー骨格における塩基性については解析されたが、付加酸を構成しているカウンターイオンについては、詳細な検討はなされていない。第二章では、塩化物イオン、臭化物イオン、それらの併用、そして硫酸水素イオンについて検討したが、一価の酸を構成しているカウンターイオンについては未解明であった。

そこで本章では、その対イオンを変化させることによる穴埋めめっきへの効果を検討した。対イオンは、(a)Cl<sup>-</sup>, (b)Br<sup>-</sup>, (c)I<sup>-</sup>, (d)CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, (e)HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (f)CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (g)H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (h)CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>を選んだ。(a)～(c)を持つ無機酸であり、これらのハロゲン化水素は遙かに小さい負のpKa値を持つ。(d)を持つ酢酸と(e)を持つイセチオン酸はどちらも有機酸であるが、正のpKa値を持つ。(f)を持つトリフロロメタンスルホン酸は超強酸であり、最も負に小さいpKa値を持つ。(g)と(h)を持つ酸のpKa値は、上記の(a)～(c)と(f)の間の値である。ジアリルアミン系ポリマー添加剤のポリマー骨格は、ジアリルメチルアミンと二酸化硫黄共重合体とした。この添加剤を基本浴に単独で1ppmの添加量で添加して検討した。

穴埋めめっきの評価は、ビア基板を用いる穴埋めめっき実験、サイクリックボルタントリー測定(CV)およびリニアスイープボルタントリー測定(LSV)により行い、ハロゲン化物イオンを対イオンとする場合に優れた穴埋めめっき特性を示すことを明らかにした。

### 4. 2 実験方法

電解銅めっき条件は、第二章と同一の条件とした。めっき浴組成は、硫酸銅・5水和物130g/Lと硫酸200g/Lからなるハイスロー浴を基本浴とし、添加剤として合成したジアリルメチルアミン系ポリマーを添加した。

ビア基板の電解銅めっきは、めっき液300mLを入れたガラス製電解槽に、ビア基板と銅

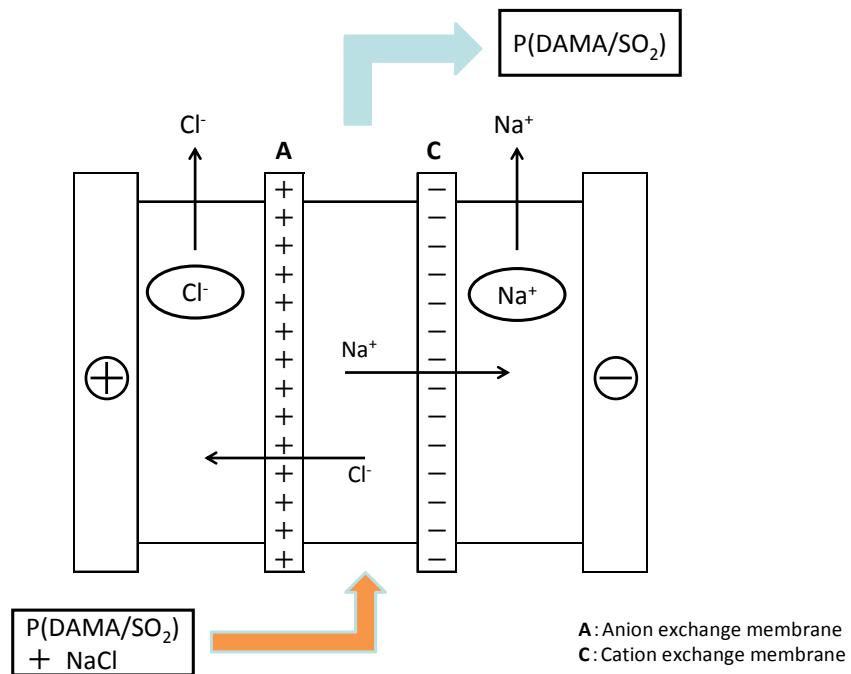
陽極を設置し、直流電源 HA-151A（北斗電工株）を用いて、電流密度  $10 \text{ mA/cm}^2$ 、めっき時間 60 分、通電電気量 9C で行った。めっき液はスターラー攪拌し（回転速度 1000rpm）、浴温度は  $25^\circ\text{C}$  とした。陽極には含リン銅板  $3.5\text{cm} \times 5.0\text{cm}$  を、陰極には銅板にビア基板を貼り付け、ビア基板表面  $5\text{mm} \times 5\text{mm}$  のみ露出させてその他の部分を絶縁テープでシールして用いた。ビア基板には  $50\mu\text{m}\varphi$ 、深さ  $40 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 0.8 のビアをフォトリソグラフ法により形成した基板を用いた。ビア基板は、真空スパッタリング装置（日本電子株）により  $\text{Au } 0.1\mu\text{m}$  を製膜し電気伝導性を確保した。

穴埋めめっきの評価は第二章、第三章と同様に行った。ビア基板を樹脂に包埋したあと基板断面を切り出して研磨し、光学顕微鏡 BX60M（オリンパス株）により、断面形状を観察することにより行った。また、FE-SEM S-4300（日立ハイテクノロジーズ株）を用いて表面観察を行った。電気化学的測定はサイクリックボルタノメトリー測定（CV）およびリニアスイープボルタノメトリー測定（LSV）を行った。添加剤のめっき反応への影響を評価するために、容量  $100\text{mL}$  のガラス製電解槽のめっき液  $60\text{mL}$  を用い、電気化学測定システム HZ-3000（北斗電工株）を用いた。いずれの測定でも、作用電極（WE）として白金回転ディスク電極（RDE）（北斗電工株）を、参照電極（RE）には飽和カロメル電極（東亜ディーケー（株））を、対極（CE）には白金線を用い、電位制御を行った。回転ディスク電極の電極面積は  $0.196\text{cm}^2$  である。LSV 測定は第二章および第三章と同一である。LSV では、添加剤濃度  $1\text{ppm}$  のめっき液を用いて、回転ディスク電極の回転速度を  $10, 100, 1000\text{rpm}$  とし、電位走査速度はそれぞれ  $10\text{mV}/\text{秒}$  で測定を行った。CV では、添加剤濃度を  $1\text{ppm} \sim 30\text{ppm}$  の間で変化させためっき液を用いて、 $10\text{mV}/\text{秒}$  の走査速度で初期の自然電位からカソード方向に所定の電位まで電位走査した。回転ディスク電極の回転速度は  $300\text{rpm}$  とした。CV 測定条件を Table 4-1 に示す。

**Table 4-1 Conditions of cyclic voltammometric measurement for copper plating using rotating disc electrode(RDE).**

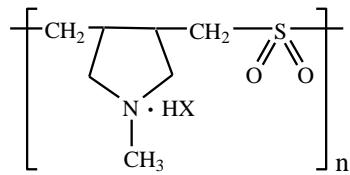
<b>Potential</b>	<b>+0.5 ~ -0.5 Vvs.SCE</b>
<b>Rotating speed (Pt-RDE)</b>	<b>300 rpm</b>
<b>Volume of plating solution</b>	<b>60 mL</b>
<b>Working electrode (WE)</b>	<b>Pt RDE</b>
<b>Counter electrode (CE)</b>	<b>Pt wire</b>
<b>Reference electrode (RE)</b>	<b>Saturated calomel electrode</b>

本章の異なる対イオンを持つジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤は次の手順により合成した。(a) ジアリルメチルアミンに塩酸を加えジアリルメチルアミン塩酸塩とした後、二酸化硫黄を等モル量添加して、APS により重合反応を行い、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)を得た。(b) ジアリルメチルアミンに臭化水素を加えジアリルメチルアミン臭化水素酸塩とした後、二酸化硫黄を等モル量添加して、APS により重合反応を行い、P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)を得た。(c) ジアリルメチルアミンに塩酸を加えジアリルメチルアミン塩酸塩とした後、二酸化硫黄を等モル量添加して、APS により重合反応を行い、P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)を得た。ここに水酸化ナトリウムを添加して中和したのち、溶液から 3 室からなる電気透析槽(Fig. 4-1)を使用することで副生した塩化ナトリウムを除去した。電気透析槽において、サンプル室はアニオン交換膜とカチオン交換膜によりアノード室とカソード室から分離されている。P(DAMA/SO<sub>2</sub>)と塩化ナトリウムの混合物はサンプル室に導入され、電気透析槽に直流電流をかけることにより、ナトリウムイオンと塩化物イオンが混合物から除去され P(DAMA/SO<sub>2</sub>)を得た。この P(DAMA/SO<sub>2</sub>)にヨウ化水素酸を等モル量添加して中和反応を行い、P(DAMA[HI]/SO<sub>2</sub>)を得た。



**Fig. 4-1 Schematic illustrations of 3 chamber electrolytic bath and electrolysis process.**

(d) 上記の (c) で得た  $P(DAMA/SO_2)$  に酢酸を等モル量添加して中和反応を行い、 $P(DAMA[CH_3COOH]/SO_2)$ を得た。(e) 同様に上記 (c) の途中操作で得た  $P(DAMA/SO_2)$  にイセチオニン酸を等モル量添加して中和反応を行い、 $P(DAMA[HOC_2H_4SO_3H]/SO_2)$ を得た。(f) 同様に上記 (c) で得た  $P(DAMA/SO_2)$  に、トリフルオロメタンスルホン酸を等モル量添加して中和反応を行い、 $P(DAMA[CF_3SO_3H]/SO_2)$ を得た。(g) 同様に上記 (c) で得た  $P(DAMA/SO_2)$  に、アミド硫酸を等モル量添加して中和反応を行い、 $P(DAMA[H_2NSO_3H]/SO_2)$ を得た。(h) 同様に上記 (c) で得た  $P(DAMA/SO_2)$  に、パラトルエンスルホン酸を等モル量添加して中和反応を行い、 $P(DAMA[CH_3C_6H_4SO_3H]/SO_2)$ を得た。(a) ~ (h) により合成されたジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤の化学構造を、Fig. 4-2 に示す。



**Fig. 4-2 Structural formulas of diallylmethylamine-type copolymer additives of (a) P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>), (b) P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>), (c) P(DAMA[HI]/SO<sub>2</sub>), (d) P(DAMA[CH<sub>3</sub>COOH]/SO<sub>2</sub>), (e) P(DAMA[HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>), (f) P(DAMA[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>), (g) P(DAMA[H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>), and (h) P(DAMA[CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>).**

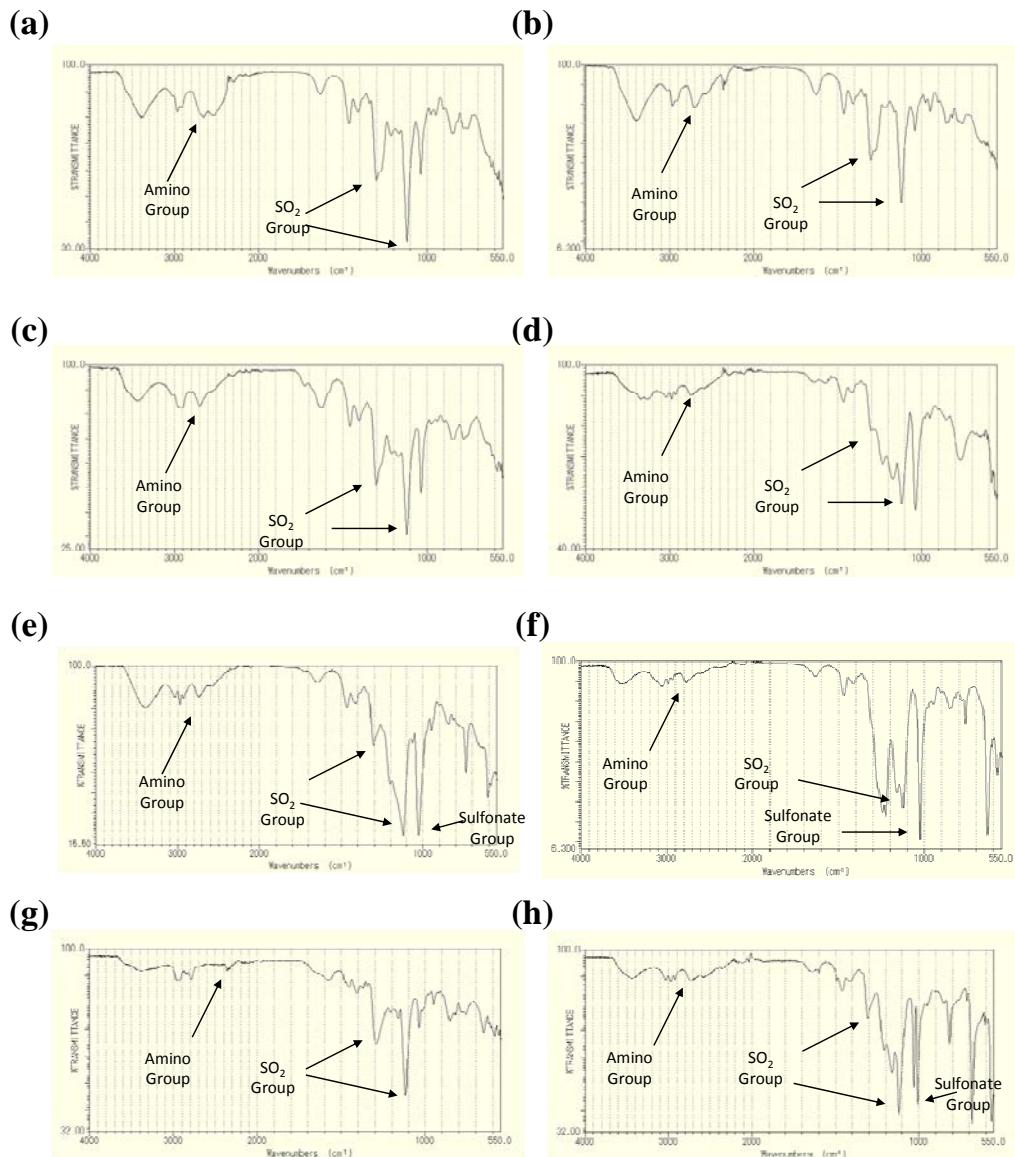
**In these formulas, HX corresponds to (a) HCl, (b) HBr, (c) HI, (d) CH<sub>3</sub>COOH, (e) HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H, (f) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, (g) H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H and (h) CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H for each additive.**

合成したジアリルメチルアミン系ポリマーは第二章、第三章と同様に、FT-IR、GPCにより分析を行った。得られたポリマーをイソプロピルアルコールにより再沈精製し、減圧下で乾燥した。得られた精製物の官能基をFT-IR装置（堀場製作所株FT-720）より同定した。また、分子量はGPCにより求めた。GPCカラムはAsahipakGS-220HQ（昭和電工株）とAsahipakGS-620HQ（昭和電工株）を直列に接続し使用した。GPCの検出器は示差屈折率検出器RI-101（昭和電工株）を使用した。

#### 4. 3 結果と考察

##### 4. 3. 1 異なる対イオンをもつジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤の合成

ポリマー合成により得られたポリマー添加剤のFT-IRチャートをFig. 4-3に示す。横軸に波数、縦軸に透過率を示す。すべてのチャートにおいて、3級アミノ基に由来する2600cm<sup>-1</sup>での吸収とSO<sub>2</sub>に由来する1120cm<sup>-1</sup>と1300cm<sup>-1</sup>での吸収が同時に観察され、共重合していることが分かる。（矢印）また、(e), (f), (g), (h)においては、対イオンのスルホン酸に由来する1030cm<sup>-1</sup>での吸収が観察され、アミノ基のカチオンと対イオンとが結合形成していることが認められる。

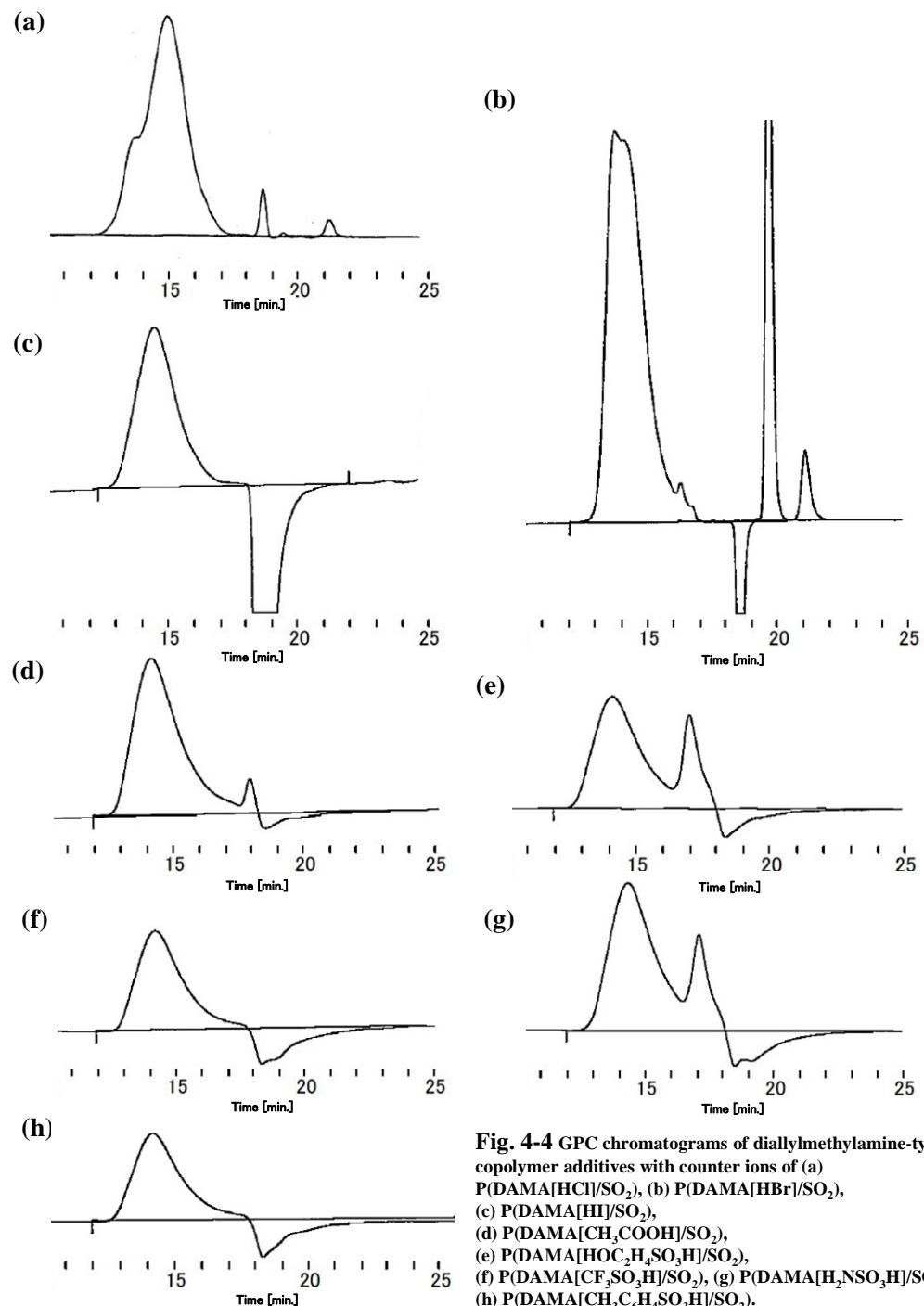


**Fig. 4-3** Infrared spectra of diallylmethylamine-type copolymer additives with counter ions of (a) P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>), (b) P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>), (c) P(DAMA[HI]/SO<sub>2</sub>), (d) P(DAMA[CH<sub>3</sub>COOH]/SO<sub>2</sub>), (e) P(DAMA[HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>), (f) P(DAMA[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>), (g) P(DAMA[H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>) and (h) P(DAMA[CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>).

The absorption peaks at 2600 cm<sup>-1</sup> are attributed to the amino groups, and the peaks at 1120 cm<sup>-1</sup> and 1300 cm<sup>-1</sup> are attributed to the sulfonyl groups. The peaks at 1030 cm<sup>-1</sup> are attributed to the sulfonate groups.

得られたポリマー添加剤のGPCクロマトグラムをFig.4-4に示す。横軸は展開時間(分)、縦軸は屈折率の強度である。第三章にも得られたポリマー添加時のGPCクロマトグラムを示したが、展開時間18.2分以降にシステムピークが見られた。ポリマー中に塩化物イオン

が含まれるとシステムピークは正のピークを示した(Fig.4-4(a))が、それ以外では、システムピークは負のピークを示した(Fig.4-4(b)~(h))。GPC による重量平均分子量結果は、( a ) P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>) 4200、( b ) P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>) 5000、( c ) P(DAMA[HI]/SO<sub>2</sub>) 3500、( d ) P(DAMA[CH<sub>3</sub>COOH]/SO<sub>2</sub>) 5400、( e ) P(DAMA[HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>) 5000、( f ) P(DAMA[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>) 5800、( g ) P(DAMA[H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>) 5900、( h ) P(DAMA[CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>) 5700 であった。



**Fig. 4-4** GPC chromatograms of diallylmethylamine-type copolymer additives with counter ions of (a) P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>), (b) P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>), (c) P(DAMA[HI]/SO<sub>2</sub>), (d) P(DAMA[CH<sub>3</sub>COOH]/SO<sub>2</sub>), (e) P(DAMA[HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>), (f) P(DAMA[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>), (g) P(DAMA[H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>) and (h) P(DAMA[CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>).

#### 4. 3. 2 対イオンを変化させたポリマー添加剤の断面形状

(a) Cl<sup>-</sup>, (b) Br<sup>-</sup>, (c) I<sup>-</sup>, (d) CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, (e) HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (f) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (g) H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (h) CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>を対イオンに持つポリマー添加剤を基本浴に 1ppm 濃度で添加した場合のめっき後の断面形状を Fig. 4-5 に示す。これらのハロゲンイオンを持つポリマー添加剤では、いずれの場合もビア外部の表面でのめっき膜厚は薄く、一方深

さ  $40\mu\text{m}$  のビア内部はほとんど銅めっきで埋め込まれている。(d)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (e)  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ , (f)  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , (g)  $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$ , (h)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ を対イオンに持つポリマー添加剤を基本浴に添加した場合のめっき後の断面形状をそれぞれ示す。ハロゲンイオンを対イオンとする場合とは対照的に、いずれの場合もめっき厚さはビア外部とビア内部ともにめっき膜厚の差がほとんどないコンフォーマルな銅めっきの析出を示す断面形状となった。(f) ではコンフォーマル析出に特有の大きなボイドの形成が認められた。

ここで検討したジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤は、硫酸銅めっきのような強酸性水溶液中ではいずれもアミノ基をプロトン化しておりカチオン性である。また、それぞれの対イオン、塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )、臭化物イオン( $\text{Br}^-$ )、ヨウ化物イオン( $\text{I}^-$ )、イセチオニ酸イオン( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ )、トリフルオロメタンスルホン酸イオン( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、アミド硫酸イオン( $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$ )、パラトルエンスルホン酸イオン( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ )は、アニオン性である。したがって、カチオン化したポリマー添加剤と静電気的相互作用あるいはイオン結合を形成することが期待される。穴埋め挙動の差異は、対イオンであるアニオンのめっき表面での挙動、吸着挙動に由来するものと考えられる。

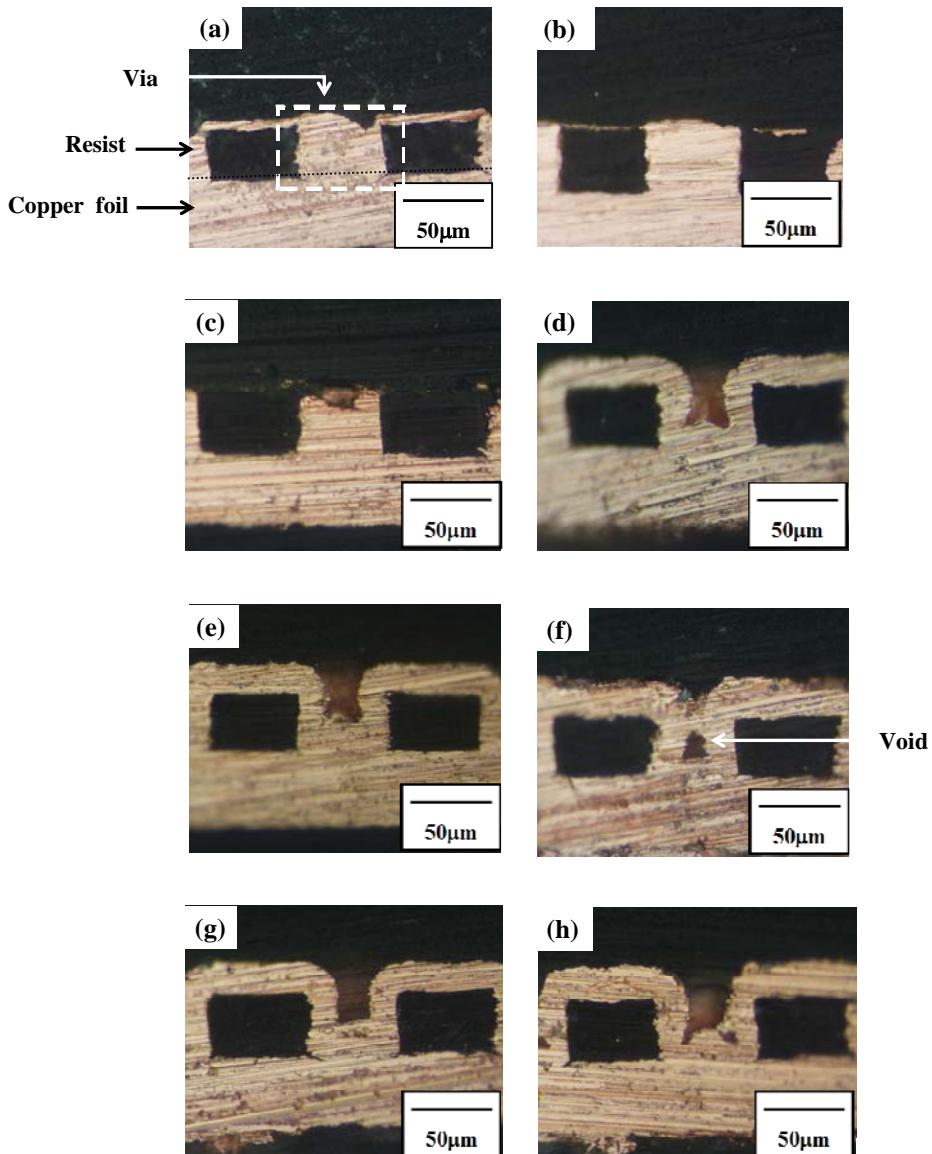


Fig. 4-5 Cross sectional views of vias filled with copper deposited from baths containing 1 ppm of (a) P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>), (b) P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>), (c) P(DAMA[HI]/SO<sub>2</sub>), (d) P(DAMA[CH<sub>3</sub>COOH]/SO<sub>2</sub>), (e) P(DAMA[HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>), (f) P(DAMA[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>), (g) P(DAMA[H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>) and (h) P(DAMA[CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>). Vias were formed on copper foil by photolithography.

#### 4. 3. 3 サイクリックボルタモグラム(CV)のヒステリシス挙動

(a) Cl<sup>-</sup>, (b) Br<sup>-</sup>, (c) I<sup>-</sup>, (d) CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, (e) HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (f) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (g) H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (h) CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>を対イオンに持つポリマー添加剤を基本浴に加えサイクリックボルタモグラム (CV) 測定を行った。添加量はそれぞれ 1, 10, 30 ppm の 3

条件とし、めっき液に浸漬した電極の自然電位からカソード方向に-0.5Vvs.SCE まで走査した後、電位走査方向を逆転してアノード方向への電位走査を行い、その電流電位曲線の履歴挙動、ヒステリシスを観察した。

Fig. 4-6 に (a)  $\text{Cl}^-$ , (b)  $\text{Br}^-$ , (c)  $\text{I}^-$ を対イオンとする添加剤の場合の CV 測定結果を示す。(a)  $\text{Cl}^-$  の場合、カソード方向の電位走査では、添加量を大きくするにつれて銅の析出反応が強く抑制され、急激な析出電流の立ち上がりが見られる電位は負の方向にシフトし、添加量 30 ppm においては、その電位は約-0.32 V に達した。Ehler らは 1mM HCl 溶液中の銅表面における Cl<sup>-</sup>吸着の電位依存性を調べ、この電位値付近で Cl<sup>-</sup>が脱することを示している(2)。一方、アノード方向走査での析出電流はカソード方向走査の場合よりも大きくなっている、抑制が起こる電位はより貴な電位へとシフトした。添加剤による析出電流の抑制挙動には、カソード方向走査とアノード方向走査とのずれ、即ちヒステリシス(履歴)が確認された。

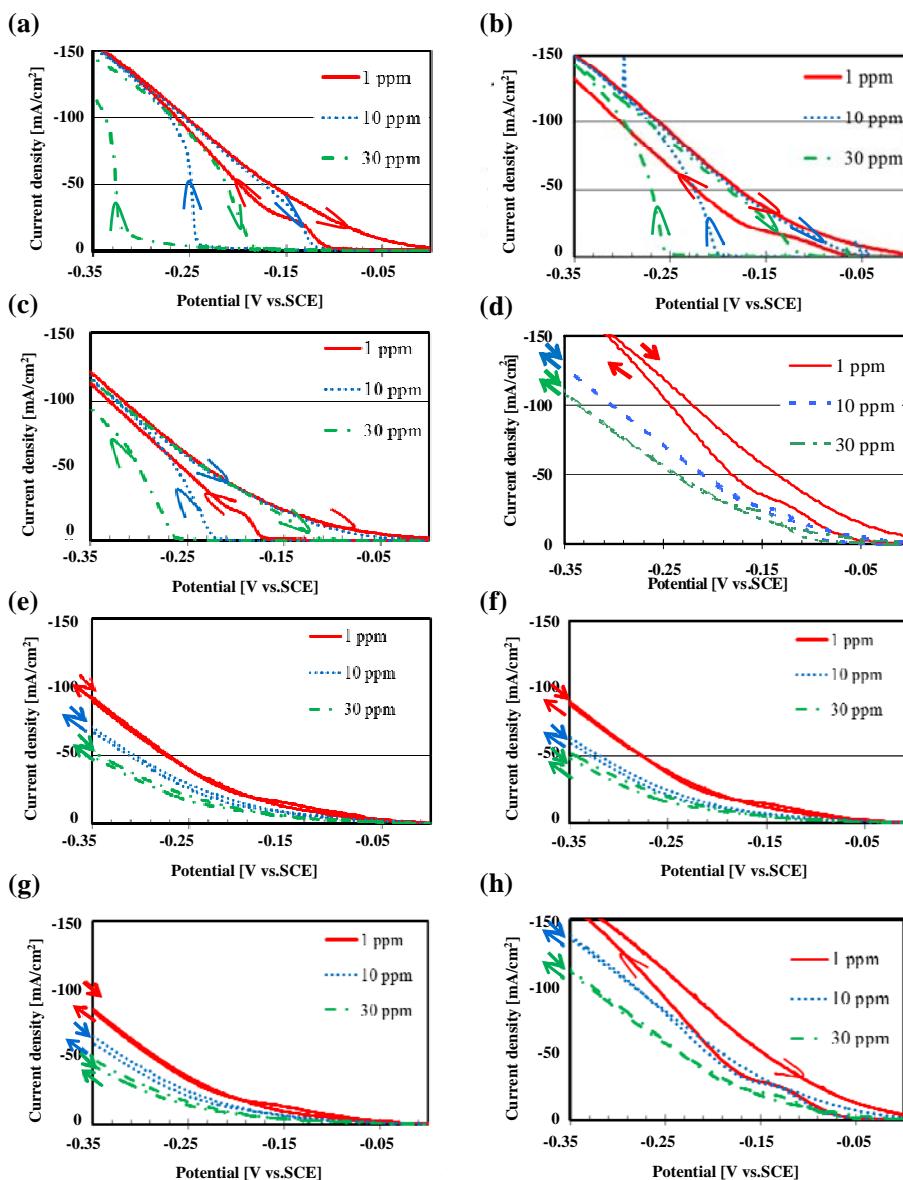
CV 曲線においてヒステリシスが認められたことは大変重要である。添加剤などのめっき液成分や析出電位が同じであっても、界面の状態に何らかの差異が存在すれば、ほぼ同じ場所で異なる析出速度で析出が起こりうることを示している。銅析出反応の添加剤による抑制作用には多くの研究があり、PEG 濃度あるいは Cl<sup>-</sup>濃度が低い場合に CV 曲線にヒステリシスが認められることが知られている(3, 4, 5)。ここで検討しているジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤も抑制性吸着皮膜を形成すると考えられ、この場合、カソード方向電位走査時に形成される吸着皮膜構造がアノード方向電位走査時に形成される皮膜構造とは異なり、その結果、同じ析出電位であっても異なる析出速度を示すと考えられる。同様の結果が (b)  $\text{Br}^-$ , (c)  $\text{I}^-$ においても得られた。ここで検討した添加剤濃度の場合、対イオンとして溶液中に存在する Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>および I<sup>-</sup>はそれぞれ 0.17~5.17 ppm、0.32~9.48 ppm、および 0.42~12.66 ppm 程度である。銅表面でのこれらのハロゲンイオンの吸着被覆率は低いことが推測されるが、ポリカチオンであるジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤による反応抑制性皮膜形成に寄与しているものと思われる。

また、Fig. 4-6 には (d)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (e)  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ , (f)  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , (g)  $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$ , (h)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ を対イオンに持つポリマー添加剤の CV 測定の結果も示す。これらの結果は、いずれも添加量を増加しても順方向と逆方向走査が一致しており、ヒステリシス現象は確認されなかった。また銅の析出電流は抑制されて小さくなるものの析出電位の負の電位へのシフトはほとんど認められなかった。

既に 4. 3. 2 項で述べたように、ジアリルメチルアミン系ポリマーに (a)  $\text{Cl}^-$ , (b)  $\text{Br}^-$ , (c)  $\text{I}^-$ , (d)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (e)  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ , (f)  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , (g)  $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$ , (h)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ を対イオンに持つポリマー添加剤を基本浴に添加してビアの穴埋めめっきを行った場合、(a), (b), (c) のみで完全充填の穴埋めめっきが可能であり、それ以外では、コンフォーマルなめっき析出であった。(a), (b), (c) の場合は、同じ電極表面であってもビア外部の表面では銅析出反応が抑制され、ビア内部では析出反応は抑制され

なかった。即ち同じ析出電位にあっても析出反応速度が異なる状態となった。それ以外では、ビアの内部あるいは外部を問わず同じ析出速度でめっきが行われた。

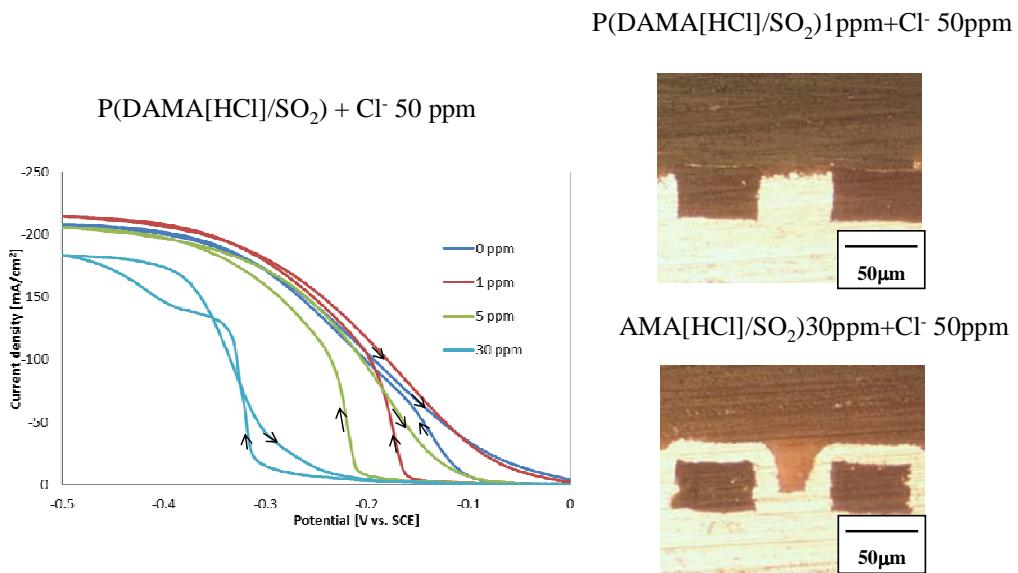
既に述べたように CV 測定において (a), (b), (c) の場合では電流電位曲線にヒステリシスが認められ、即ち同じ電位で二つの析出電流での銅析出が可能であることが認められた。それ以外ではヒステリシスは認められなかった。穴埋めめっきの挙動は、CV のヒステリシス現象の有無、即ち反応抑制性の吸着皮膜形成の有無と密接な相関が認められた。



**Fig. 4-6 Changes in cyclic voltammograms measured at concentrations of 1, 10, and 30 ppm with diallylmethylamine-type copolymer additives.**  
 (a) P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>) (b) P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>) (c) P(DAMA[HI]/SO<sub>2</sub>)  
 (d) P(DAMA[CH<sub>3</sub>COOH]/SO<sub>2</sub>) (e) P(DAMA[HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>)  
 (f) P(DAMA[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>) (g) P(DAMA[H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>)  
 (h) P(DAMA[CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>)

#### 4. 3. 4 ポリマー添加剤濃度を変化させた時の CV 挙動とビア穴埋めの断面形状

一般に酸性硫酸銅めっきでは数十 ppm の  $\text{Cl}^-$ が必須成分として添加され、これが銅表面に吸着してPEGなどの抑制剤との静電気的相互作用により反応抑制性の吸着皮膜を形成することが知られている。添加剤がジアリルメチルアミン系ポリマーの場合にも同様の作用が期待される。めっきの基本浴に  $\text{Cl}^-$ を 50 ppm と過剰に添加し、(a)  $\text{Cl}^-$ を対イオンに持つポリマー添加剤の添加量を 0, 1, 5, 30 ppm と変化させ、CV 測定を行った。めっき液に浸漬した電極の自然電位から負の電位方向に-0.5V vs. SCE まで走査した後、電位走査方向を逆転して、その電流電位曲線の履歴挙動、ヒステリシスを観察した。その結果を Fig. 4-7 に示す。ポリマー添加剤濃度が 1 ppm と 5 ppm ではヒステリシスが観察された。一方、ポリマー添加剤濃度が 30 ppm ではヒステリシスが観察されなかった。1 ppm では、カソード方向走査時にある電位で急激に電流密度が増加し銅の析出速度が増加した状態となった。30 ppm では、カソード方向走査とアノード方向走査の電流密度はほぼ同じ値であった。ヒステリシスが観察されたポリマー添加剤濃度 1 ppm と、ヒステリシスが観察されなかつたポリマー添加剤濃度 30 ppm で、ビア穴埋めめっきを行いその断面観察結果も Fig. 4-7 に示した。1 ppm ではビア外部のめっき析出が抑制され、ビア内部のめっき析出のみが進行した、良好な穴埋め結果を示した。一方、30 ppm ではビア外部と内部のめっき析出の進行が同一で、コンフォーマルなめっき析出挙動となった。このように、CV 測定のヒステリシスの有無と電解銅めっきのビア穴埋め性能に明確な相関関係があることを示した。



**Fig. 4-7 Changes in cyclic voltammograms obtained at concentrations of 0, 1, 5 and 30 ppm with diallylmethylamine-type copolymer additives and cross sectional views of vias at concentrations of 1 ppm and 30 ppm with diallylmethylamine-type copolymer additives.**

#### 4. 3. 5 電極回転速度による線形電位走査 (LSV) 曲線の変化

回転ディスク電極 (RDE) を用いて LSV 測定を行った。(a)  $\text{Cl}^-$ , (b)  $\text{Br}^-$ , (c)  $\text{I}^-$ , (d)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ を対イオンに持つポリマー添加剤をそれぞれ 1 ppm の濃度で基本浴に加えこれをめっき浴とした。また、回転数は 10, 100, 1000 rpm とし LSV 曲線の回転速度への依存性を調査した。Fig. 4-8 に LSV 測定の結果を示す。横軸は電位、縦軸は電流密度である。実際のビアの穴埋めめっきの電流密度である  $10 \text{ mA/cm}^2$  で比較すると、(a)  $\text{Cl}^-$ , (b)  $\text{Br}^-$ , (c)  $\text{I}^-$  いずれも 10, 100, 1000 rpm と回転速度が速くなるほど、電位が負の方向に大きくシフトした。即ち流速が高くなるほど電極表面のめっき析出抵抗は大きくなる。この傾向は (a)  $\text{Cl}^-$ , (b)  $\text{Br}^-$ , (c)  $\text{I}^-$  でより大きかった。一方、(d)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  では回転数による依存性はほとんど見られなかった。

4. 3. 3 項で、CVにおいて電位走査方向により析出速度の反応抑制度合が異なる場合に、即ち CV にヒステリシスが認められる場合に穴埋めめっきが可能であることを示し、これは、添加剤による反応抑制性の吸着皮膜形成が電位走査方向により影響を受けるためであることを述べた。ここでの電極回転速度による LSV の変化は、銅電極界面での流速の変化によっても、添加剤による反応抑制性の吸着皮膜形成が影響を受けることを示している。高回転速度はビア外部に近似する。(a)  $\text{Cl}^-$ , (b)  $\text{Br}^-$ , (c)  $\text{I}^-$  を対イオンに持つポリマー添加剤は、ビア外部に吸着しめっき析出を抑制する。その結果、穴埋めめっきが可能になる。

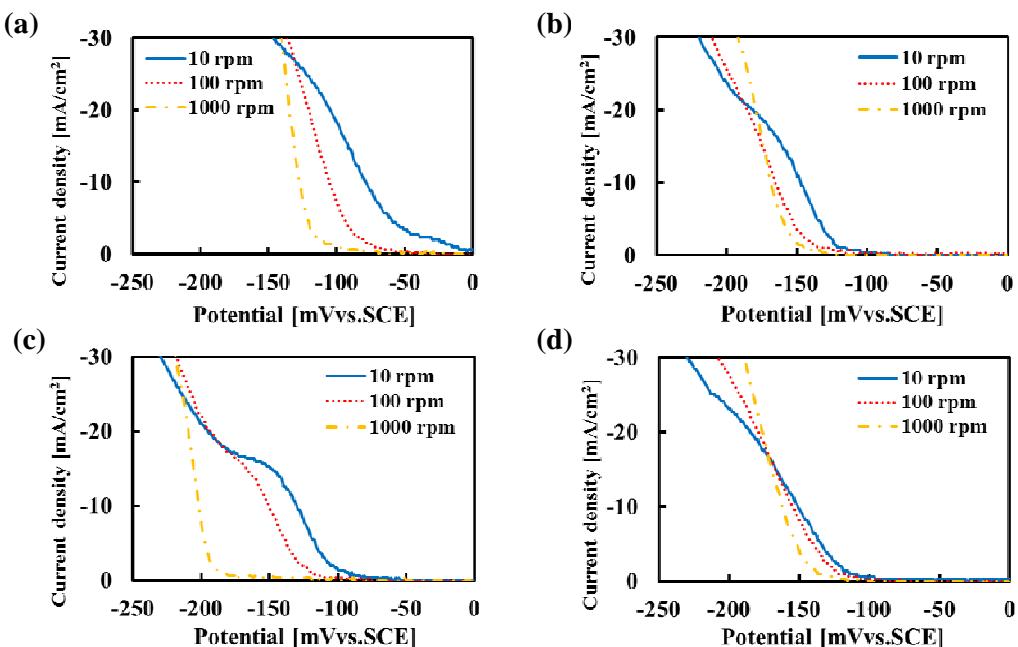


Fig. 4-8 Linear sweep voltammograms at various rotating speeds of disc electrode with diallylmethylamine-type copolymer additives.

- (a) P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>)
- (b) P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>)
- (c) P(DAMA[HI]/SO<sub>2</sub>)
- (d) P(DAMA[CH<sub>3</sub>COOH]/SO<sub>2</sub>)

#### 4. 3. 6 SEM観察

SEMによるめっきの穴表面観察を Fig. 4-9 に示す。(a)～(c)の対イオンを持つ添加剤で洞の結晶サイズは微細な 1 $\mu$ m以下を示した。一方、(d)～(h)の対イオンがハロゲンイオン以外のアニオンでは、銅の結晶サイズは数ミクロンであった。(a)～(c)では表面に添加剤が存在し、抵抗が大きくなり核発生が多くなり、微細な結晶粒になったことを示した。

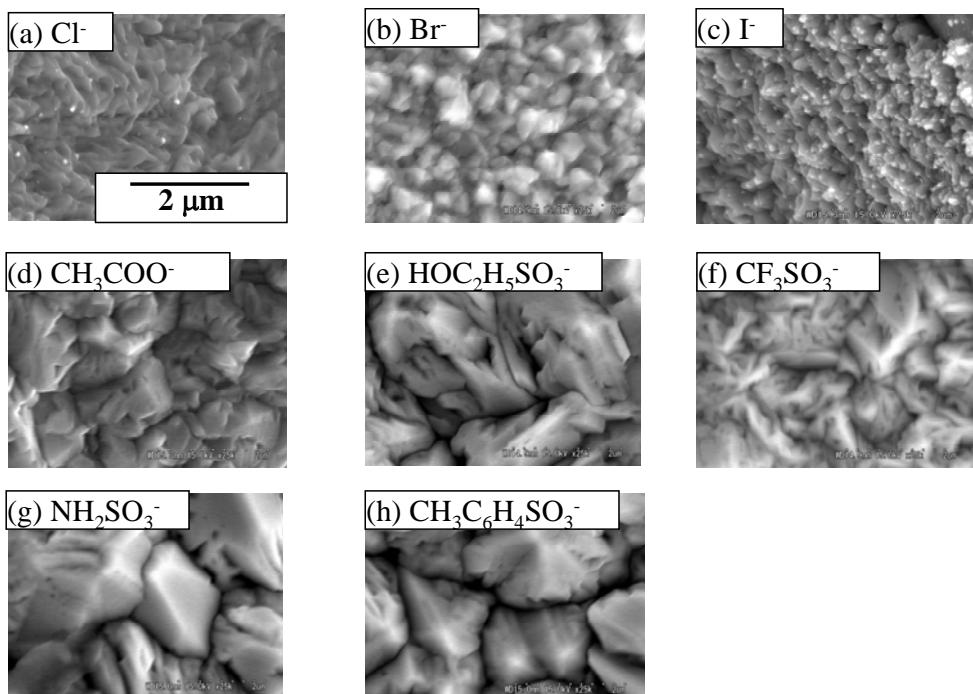


Fig. 4-9 Surface morphologies of copper deposited via of (a) P(DAMA[HCl]/SO<sub>2</sub>), (b) P(DAMA[HBr]/SO<sub>2</sub>), (c) P(DAMA[HI]/SO<sub>2</sub>), (d) P(DAMA[CH<sub>3</sub>COOH]/SO<sub>2</sub>), (e) P(DAMA[HOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>), (f) P(DAMA[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>), (g) P(DAMA[H<sub>2</sub>NSO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>) and (h) P(DAMA[CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H]/SO<sub>2</sub>).

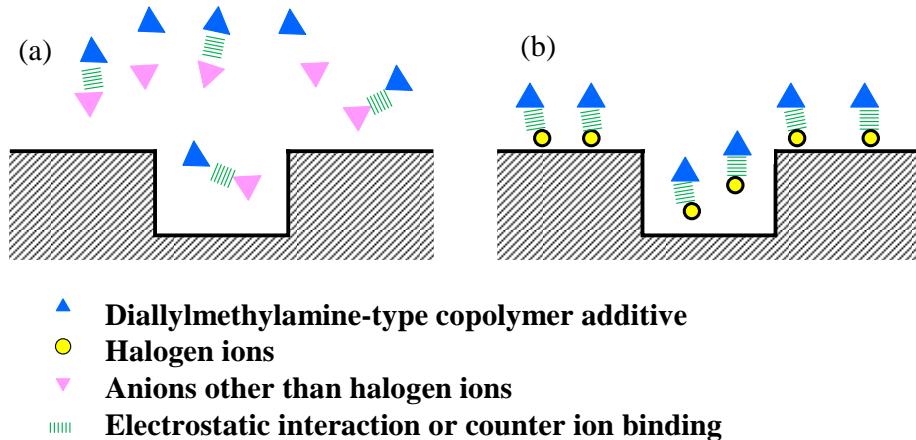
#### 4. 3. 7 ポリマー添加剤の対イオンの影響の検討

カウンターイオンの効果は、カウンターイオンを含む酸の  $pK_a$  により考察された。ビア穴埋めめっきにおける、ポリマー添加剤中の酸の  $pK_a$  値と電解銅めっき結果を Table 4-2 に示す。(a) Cl<sup>-</sup>, (b) Br<sup>-</sup>, (c) I<sup>-</sup>を対イオンに持つポリマー添加剤は良好な穴埋め性能を示した。これらの添加剤に含まれる対イオンの酸は、HCl, HBr, HI であるが、これらの  $pK_a$  値はそれぞれ-8, -9, -10 である。一方、ハロゲンイオン以外の対イオンではビアにおいてビア外部と内部のめっき膜厚が同じであるコンフォーマルなめっき析出であった。本実験において、電解銅めっき溶液は硫酸溶液であり pH は-0.57 であった。それゆえに、ジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤は酸の  $pK_a$  によりプロトン化されている。良好な

ボトムアップ充填を得た (a)  $\text{Cl}^-$ , (b)  $\text{Br}^-$ , (c)  $\text{I}^-$ を構成する酸の  $\text{pKa}$  値は充分に小さく、プロトン化されたジアリルメチルアミンポリマーと相互作用する。一方、(d)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (e)  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ , (g)  $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$ を構成する酸の  $\text{pKa}$  値は大きく強酸の硫酸銅溶液中でイオン解離しなく、ジアリルメチルアミンポリマーと相互作用しない。(d)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ を構成する酢酸の  $\text{pKa}$  値は 4.76 である。また、(e)  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ を構成するイセチオノ酸の  $\text{pKa}$  値は 1.39 であり、(g)  $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$ を構成するアミド硫酸の  $\text{pKa}$  値は 0.99 である。(h)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ を構成するパラトルエンスルホン酸の  $\text{pKa}$  値は -2.8 である。さらに、(f)  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ を構成するトリフルオロスルホン酸は  $\text{pKa}$  値が -13.6 である。(h)と(f)を構成する酸は小さい  $\text{pKa}$  値を持つが、完全充填が観察されなかった。この結果は、これらの酸のカウンターイオンが銅表面に吸着せずに、ジアリルメチルアミンポリマーと相互作用しない事実によるものと考えられる。Fig. 4-9 はビア基板における異なるカウンターイオンを持つジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤の吸着挙動モデルを示す。ハロゲンイオン以外のカウンターイオンに対するモデル (a) において、ジアリルメチルアミンポリマーと相互作用せずに、ポリマー添加剤としては解離せずにそのカウンターイオンは銅表面に吸着しない。ハロゲンがカウンターイオンであるモデル (b) においては、プロトン化されたポリマーは静電気的に強くハロゲンイオンと相互作用し銅表面に吸着し、ビアの外部のめつき析出を強く抑制する。

**Table 4-2  $\text{pKa}$  values of acid in polymer additives and electrodeposition results of via-filling.**

	Acid	$\text{pKa}$	Counter ion	Electrodeposition result
(a)	$\text{HCl}$	-8	$\text{Cl}^-$	Bottom-up filling
(b)	$\text{HBr}$	-9	$\text{Br}^-$	Bottom-up filling
(c)	$\text{HI}$	-10	$\text{I}^-$	Bottom-up filling
(d)	$\text{CH}_3\text{COOH}$	4.76	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	Conformal filling
(e)	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	1.39	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$	Conformal filling
(f)	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	-13.6	$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	Conformal filling and Void
(g)	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$	0.99	$\text{H}_2\text{NSO}_3^-$	Conformal filling
(h)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	-2.8	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$	Conformal filling



**Fig. 4-9 Adsorption behavior of diallylmethylamine-type copolymer additive with different counter ions on the via-hole substrate.**  
 (a) With anions other than halogen ions  
 (b) With halogen ions

#### 4. 4 結語

(a)  $\text{Cl}^-$ , (b)  $\text{Br}^-$ , (c)  $\text{I}^-$ , (d)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (e)  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ , (f)  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , (g)  $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$ , (h)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ を対イオンに持つジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤を用い、硫酸銅めっきによるビアの穴埋めめっきの挙動を検討した。これらの結果を以下に示す。

1. ビア埋め込み断面の形状観察より対イオンがハロゲンイオン (a)  $\text{Cl}^-$ , (b)  $\text{Br}^-$ , (c)  $\text{I}^-$  であるポリマー添加剤では、ビア外部の銅めっき膜厚は薄く、ビア内部は銅めっきの完全充填を達した。一方、対イオンが (d)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , (e)  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ , (f)  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , (g)  $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$ , (h)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  であるポリマー添加剤では、いずれもビア中央部に凹形状のくぼみがあり、ビア外部とビア内部のめっき膜厚の差はほとんどないコンフォーマルな充填となり、完全充填は達成できなかった。

2. CV 測定結果より対イオンが (a)  $\text{Cl}^-$ , (b)  $\text{Br}^-$ , (c)  $\text{I}^-$  である場合、ポリマー添加剤では添加量を大きくするに伴い銅の析出反応が抑制される電位は、より負の方向にシフトした。さらにアノード方向電位走査においては、カソード方向電位走査時よりも析出電流値

が大きくなり、CVにヒステリシスを認めた。一方、ハロゲンイオン以外の対イオン（d） $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、（e） $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 、（f） $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、（g） $\text{H}_2\text{NSO}_3^-$ 、（h） $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ を持つポリマー添加剤では、ヒステリシスは確認できなかった。

3. LSV測定結果より（a） $\text{Cl}^-$ 、（b） $\text{Br}^-$ 、（c） $\text{I}^-$ ではいずれも回転速度が速くなるほど、析出反応が抑制され、流速が大きくなるほど、平板へのめっき析出を抑制すると考えられた。この傾向は（a） $\text{Cl}^-$ 、（c） $\text{I}^-$ でより大きかった。しかし、（d） $\text{CH}_3\text{COO}^-$ では回転数による依存性は見られなかった。

4. 銅の結晶サイズはカウンターイオンにハロゲンイオン（a） $\text{Cl}^-$ 、（b） $\text{Br}^-$ 、（c） $\text{I}^-$ を持つ、ジアリルメチルアミンのハロゲン化水素酸塩と二酸化硫黄との共重合体の単独添加で、微細な $1\mu\text{m}$ 以下を示した。一方、カウンターイオンがハロゲンイオン以外のアニオンを持つ共重合体では結晶サイズは大きくなかった。

5. 以上の結果から、添加剤ポリマーの吸着モデルを提案できる。ポリマー添加剤のカチオン部位と、単一の元素からなり酸を構成したときに小さい $\text{p}K_a$ 値を持つハロゲンイオンのみ銅めっき表面に吸着し、これがポリマー添加剤のカチオン部位と、静電気的相互作用により結合を形成し、反応抑制性の吸着皮膜を形成する。その結合がビアの外側で強固に起こる場合、ビア外部のめっき析出が抑制され穴埋めめっきが可能となる。

## 参考文献

- (1) M. Takeuchi, Y. Yamada, M. Bunya, S. Okada, N. Okamoto, T. Saito, and K. Kondo, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (12), D3110 (2013).
- (2) C. B. Ehlers, I. Villegas, and J. L. Stickney, *J. Electroanal. Chem. and Int Electrochem.*, **284**, p.403 (1990).
- (3) M. Yokoi, S. Konishi, and T. Hayashi, *DENKI KAGAKU*, **52**, 218(1984).
- (4) M. E. H. Garrido and M. D. Pritzker, *J. Electrochem. Soc.*, **155** (4), D332 (2008).
- (5) M. J. Willey and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 10, C728 (2006).

## 第五章 総括

近藤研究室においてビアフィリングの添加剤の予備検討を行った結果、レベラーとしては3級アミンの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が良好な穴埋めめつきを示した。そこで、二酸化硫黄は共重合体のコモノマーとしては必須成分として固定し、ジアリルメチルアミンの構造を設計し検討を行った。Fig.5-1にジアリルメチルアミン系ポリマー添加剤の重合反応式を示す。反応式中のRを変更することにより、ジアリルアミンの塩基性の強弱を変化させて添加剤の特性を検討した。さらに、反応式中の付加酸塩のアニオンを変化させることにより、付加酸の酸性の強弱を変化させることにより添加剤の特性を検討した。

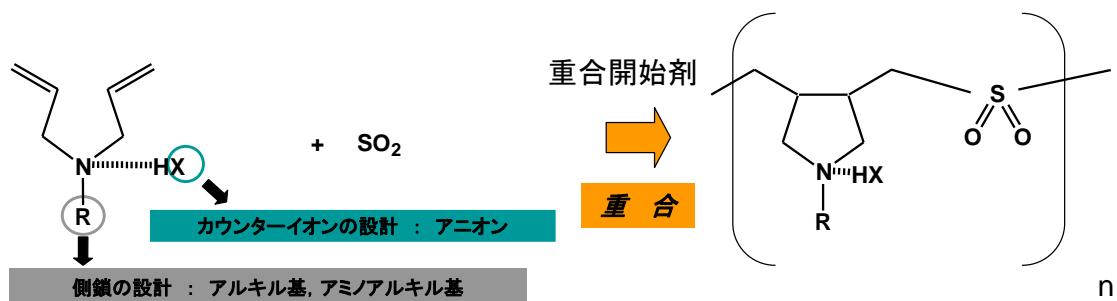


Fig. 5-1 Copolymerization of diallylalkylamine adduct and sulfur dioxide.

具体的に、以下に列挙する。

①付加酸塩として塩酸、臭化水素酸塩などのハロゲンイオンの影響

○ビア断面観察では、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添加剤濃度 1ppm でビア外部のめつき析出を抑制した。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。

○さらに、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をそれぞれ 0.5ppm ずつ添加して併用すると、ビア外部のめつき析出を完全に抑制し、ビアの完全充填を達成した。

②付加酸塩として二価の酸である硫酸塩などの硫酸水素イオンの影響

○二価の酸である硫酸塩を付加酸塩とした、ジアリルメチルアミン硫酸塩と二酸化硫黄との共重合体は、添加剤濃度 1 ppm の使用でビアの内部と外部のめっき膜厚は同じであるコンフォーマルなめっき状態となり、添加剤の効果は見られない。

○しかしながら、ここにポリマー添加剤の濃度 1 ppm 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。

### ③アミノ基の側鎖としてメチル基より長鎖のアルキル鎖の影響

○ジアルメチルアミンのアミノ基の側鎖のメチル基をより長い、エチル基、プロピル基、ブチル基と長くすると、ビア外部のめっき析出の抑制効果は、長くなるにつれて弱くなった。メチル基より長鎖になるとアルキル鎖の電子供与性が増大し塩基性は増すと考えるが、疎水性が増大することにより溶媒の水との水素結合が弱められ、塩基性の安定性が弱くなることを示した。

### ④アミノ基の側鎖にもう一つのアミノ基を持つアミノアルキル基の影響

○アミノ基の側鎖にアミノアルキル基を持つと、ポリマー主鎖に近いアミノ基の塩基性はアルキル鎖を挟んで隣接するアミノ基の影響を受け弱くなる。この効果をアミノ基の隣接基効果と呼ぶ。アルキル鎖が短く二つのアミノ基が近いほど主鎖のアミノ基の塩基性は弱い。塩基性が弱くなると付加酸塩と相互作用を示さない。

○ジアリルアミン系ポリマー添加剤において、側鎖の二つのアミン間の炭素鎖 3 個と距離が長い添加剤 (P(DAEPDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>), P(DAAHPTA[HCl]/SO<sub>2</sub>)) では、外部膜厚は薄く良好な穴埋めを達成した。

○一方、側鎖の二つのアミン間の距離が炭素鎖 2 個と短い添加剤 (P(DAEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>), P(DADEEDA[2HCl]/SO<sub>2</sub>)) では外部膜厚は著しく厚くなった。

○ポリマー主鎖に近いアミノ基の *pKa* が大きいほど、Cl<sup>-</sup>とジアリルアミンの相互作用が強くなり、ジアリルアミンが電極表面に多く存在し、表面を覆うことでビア外部のめっき析出を抑制した。この結果は、QCM の結果とも一致した。

### ⑤付加酸塩として、ハロゲンイオン以外のアニオンを持つ一価の酸の影響

○付加酸塩としてハロゲン化水素だけでなく、一価の強酸を様々に変化させて、付加酸塩

の酸の強さ( $pKa$ )との関係を検討した結果、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。

○ハロゲンイオン以外の酢酸イオン、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い。

塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンでのみ CV 測定のシスティリシスが見られ、この穴埋め結果を支持していた。

○塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンでは、銅の結晶サイズは  $1\mu\text{m}$  以下を示したが、ハロゲンイオン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つた。ハロゲンイオンで微細な結晶粒になつたことは、添加剤が表面吸着していることを示唆していた。

○ $pKa$  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つた。 $pKa$  の大きい付加酸では付加酸塩を形成しないことを示した。また、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  $pKa$  が小さいが、抑制効果は見られない。ハロゲンイオンが優れたカウンターイオンであることを示した。

○銅電極界面での流速の変化により、ポリマー添加剤によるめっき析出を抑制する吸着皮膜形成の存在を示した。中性のスルホンである二酸化硫黄を持ち、ハロゲンイオンを対イオンに持ち、3級アミンでその塩基性は比較的高いポリマー添加剤が、流速の速いビア外部に吸着しめっき析出を抑制する。

以上から、ハイスロー浴の基本浴に単独添加で  $1\text{ppm}$  という低濃度の使用で、深さ  $40\mu\text{m}$ 、直径  $50\mu\text{m}$  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つた。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。

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つたが、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。それに従い添加剤も改良を行ひながら使用していくものと考える。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、今後もさ

さまざまなサイズの被めっき物への電解銅めっきの穴埋め技術するために、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。

## 第六章 研究業績

### 【学術論文】

「ジアリルアミン添加剤を用いた銅穴埋めめっき」；阿南善裕，竹内 実，岡本尚樹，齊藤丈靖，文屋 勝，近藤和夫；表面技術協会誌 Vol.62, No.12, p.728-730 (2011)

“High-Speed Through Silicon Via (TSV) Filling Using Diallylamine Additive”; T. Hayashi, K. Kondo, T. Saito, M. Takeuchi, and N. Okamoto, J. Electrochem. Soc., **158** (12), D715-D718 (2011).

“Single Diallylamine-Type Copolymer Additive Which Perfectly Bottom-Up Fills Cu Electrodeposition”; M. Takeuchi, K. Kondo, H. Kuri, M. Bunya, N. Okamoto, and T. Saito; J. Electrochem. Soc., **159** (4), D230-D234 (2012).

”Effect of Basicity of Amino Group at Side Chain in Diallylamine-Type Copolymer Additive on Via-Filling by Copper Electrodeposition”; M. Takeuchi, Y. Yamada, M. Bunya, S. Okada, N. Okamoto, T. Saito, and K. Kondo; J. Electrochem. Soc., **160** (12), D3110-D3115 (2013).

”Effect of Counter Ions in a Diallylamine-Type Copolymer Additive on Via-Filling by Copper Electrodeposition”; M. Takeuchi, Y. Anami, Y. Yamada, M. Bunya, S. Okada, N. Okamoto, T. Saito, M. Yokoi, and K .Kondo; Electrochemistry, **82** (6), p.430-437 (2014).

### 【口頭発表】

「穴埋め電解銅めっき用の新規添加剤の開発」；竹内 実，近藤和夫，久利英之，文屋勝，岡本尚樹，齊藤丈靖；表面技術協会，第 123 回講演大会，2011 年 3 月 17 日，(関東学院大)

“Single Diallylamine Type Copolymer Additive Which Perfectly Bottom-up Fills Cu Electrodeposition”; M. Takeuchi, K. Kondo, H. Kuri, M. Bunya, N. Okamoto, T. saito,; ICEP2011 国際会議， 2011 年 4 月 15 日，(奈良)

「穴埋め電解銅めっき用新規添加剤の開発」；竹内 実，近藤和夫，久利英之，岡本尚樹，齊藤丈靖，文屋 勝，2011 アカデミックプラザ，2011 年 6 月 1 日～3 日，(東京ビッグサ

イト)

「電解銅めっきにおける PR パルス電流制御による直径 4 $\mu$ mビア完全充填」；林 太郎, 竹内 実, 岡本尚樹, 斎藤丈靖, 近藤和夫, 横井昌幸, 丸中正雄, 土屋貴之, 文屋 勝; MES2012, 2012 年 9 月 12 日, (大阪府立大)

「ジアリルアミン系低分子添加剤を用いた Cu 配線形成とナノ構造の評価」；荒山卓也, 横山貴大, 玉橋邦裕, 滑川 孝, 大貫 仁, 近藤和夫, 竹内 実; 日本金属学会, 秋季大会, 2012 年 9 月 17 日～19 日, (愛媛大学)

“Via Filling Electrodeposition of 4 $\mu$ m Diameter via by Periodical reverse Current”; T. Hayashi, K. Kondo, M. Takeuchi, T. Saito, N. Okamoto, M. Bunya, and M. Yokoi; ECS 2012 Fall Meeting, October 7-12, 2012, Honolulu, Hawai

「PR パルス電流制御による微細ビア充填と Cu(I)生成評価」；林 太郎, 竹内 実, 岡本尚樹, 斎藤丈靖, 近藤和夫, 横井昌幸, 丸中正雄, 土屋貴之, 文屋 勝; 化学工学会第 44 回秋季大会, 2012 年 9 月 19 日～21 日, (東北大学)

「穴埋め電解銅めっき用の新規添加剤の開発」；竹内 実, 近藤和夫, 山田康貴, 岡本尚樹, 斎藤丈靖, 文屋 勝, 岡田笑子; 2013 アカデミックプラザ, 2013 年 6 月 5 日～7 日, (東京ビッグサイト) アカデミックプラザ賞受賞

「銅穴埋めめっきにおけるジアリルアミン系レベラーの側鎖の影響」；山田康貴, 竹内 実, 岡本尚樹, 斎藤丈靖, 文屋 勝, 横井昌幸, 近藤和夫; MES 2013, 2013 年 9 月 12 日～13 日, (大阪大学)

「銅穴埋めめっきにおけるジアリルアミン系レベラーの影響」；山田康貴, 竹内 実, 岡本尚樹, 斎藤丈靖, 文屋 勝, 横井昌幸, 近藤和夫; 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16 日～18 日, (岡山大学)

“Reduction of thermal expansion coefficient of electrodeposited copper for TSV”; S. Mukahara, K. Kondo, T. Hayashi, M. Takeuchi, T. Saito, N. Okamoto, M. Bunya and M. Yokoi; 224th ECS 2013 Meeting, October27-28, 2013, San Francisco

“Diallylamine levelers side chains effect on copper via filling”; Y. Yamada, K. Kondo, M. Takeuchi, T. Saito, N. Okamoto, M. Bunya and M. Yokoi; 224th ECS 2013 Meeting,

October27-28, 2013, San Francisco,

【特許】

「銅充填方法」；特開 2010-265532, 特願 2009-091012 ; 岡本尚樹、近藤和夫, 久利英之, 文屋 勝, 竹内 実 ; 公立大学法人大阪府立大学, 日東紡績㈱

「銅を充填する方法」；特開 2010-242151, 特願 2009-120133 ; 近藤和夫, 齊藤丈靖, 岡本尚樹, 文屋 勝, 竹内 実 ; 公立大学法人大阪府立大学、日東紡績㈱

“Copper Filling-up Method”; K. Kondo, T. Saito, N. Okamoto, M. Bunya, M. Takeuchi;  
US 2010/0307925 A1

## 謝辞

本論文は 2010 年から 2014 年の間に、公立大学法人 大阪府立大学 大学院 工学研究科物質・化学系専攻化学工学分野 近藤和夫教授のご指導の下で筆者が行った研究成果をまとめたものです。2008 年 4 月から近藤教授と日東紡績株式会社で「フィルドビアめっきにおける新規添加剤の検討」という研究題目で共同研究を開始し、ピア、トレンチ、TSV の配線形成や電解銅箔に使用される銅めっき技術において、さまざまな添加剤を合成提供し、めっきの添加剤の機能について検討を行いました。その後、近藤教授から社会人博士取得の提案を受け、2010 年 10 月に博士後期課程に入学しました。

本研究の遂行にあたり、指導教官として貴重なご教示をいただき討議していただき、さらに論文執筆の指導をしていただきました近藤和夫教授には、衷心より感謝の意を表します。また、近藤研究室に在籍された学生、研究生の方々には、実験や解析のデータ収集に尽力していただき心より感謝いたします。

添加剤ポリマーの合成研究は、共同研究開始当初は日東紡績株式会社のスペシャリティケミカルス事業部が研究担当部署でしたが、2011 年 4 月に組織改編により、スペシャリティケミカルス事業部がニットーボーメディカル株式会社に統合され、その後はニットーボーメディカル株式会社のスペシャリティケミカルス事業部が研究業務を行いました。研究を支えてくださった日東紡績株式会社とニットーボーメディカル株式会社のスペシャリティケミカルス事業部の方々には深く感謝いたします。特に、文屋 勝氏は実験や解析のデータ収集に尽力していただきました。深く感謝申し上げます。また、ポリマー添加剤の合成に協力して下さった、ニットーボーメディカル株式会社の佐藤裕輔氏、渡邊晃司氏ならびに岡田笑子氏に深く感謝申し上げます。

2014 年 7 月