

# 不均化反応を利用した無電解銅めっきの検討

(宇都宮大院) 川上 昭、白樫高史、吉原佐知雄、田村寿康

キーワード[不均化反応、無電解銅めっき、QCM]

## 1. 緒言

現行の無電解銅めっきは LSI 銅配線形成や電磁波シールドなどの作製に利用されている。しかし、めっき浴に使用される還元剤(ホルムアルデヒドなど)及び錯化剤(EDTA など)の有毒性が問題視され<sup>1)</sup>、この問題を解消するべく代替還元剤などの研究が行われている<sup>2)</sup>。

また、現行のめっき浴では次式の反応でめっきが行われる。



この反応により、1 mol の銅析出につき 1 mol の水素発生が起こる。この水素ガス泡が、LSI 銅配線の微細なトレンチコンタクトホール内に銅めっきを行う際に、銅配線中に付着することでボイド形成を起こすことも問題である<sup>1)</sup>。

また、無電解銅めっきにおける浴分解の主原因として、亜酸化銅の不均化反応と原子状水素からの還元反応の 2 つであるとされている<sup>3)</sup>。そこで、本研究では、現行の無電解銅めっきにおける浴分解の原因の 1 つである不均化反応を利用することにより、次式の反応で銅めっきを行うためのめっき法の開発を試みた。



この反応では水素ガスの発生がないためにボイド形成の心配がなく、生成された  $\text{Cu}^{2+}$  を再び  $\text{Cu}^+$  に還元させてやることで不均化反応を起こさせ、さらにめっきを進行させることが可能である利点がある。

## 2. 実験方法

本研究に用いた無電解銅めっき浴組成と条件を Table1 に示す。

また、被めっき物として共振周波数 5MHz の金蒸着 AT カットクリスタル QCM 基板と、さらに Sn-Pd で触媒活性を施した触媒活性化 QCM 基板を用い、無電解銅めっき浴に浸漬した際の共振周波数変化から無電解銅めっきの有無を調べ、SEM、EDX、XRD を用いて表面観察を行った。

Table1 本研究での無電解銅めっき浴組成と実験条件

硫酸銅( )五水和物( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	10mmol/dm <sup>3</sup>
エチレンジアミン-水和物( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )	5mmol/dm <sup>3</sup>
2,2' ビピリジン( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ )	4.5 mmol/dm <sup>3</sup>
L-(+)アスコルビン酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )	10mmol/dm <sup>3</sup>
めっき浴pH	pH5
pH調整	硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、水酸化ナトリウム( $\text{NaOH}$ )
実験雰囲気	窒素脱気

### 3.結果及び考察

QCM 測定の結果を Fig.1 に示す。各めっき条件における共振周波数減少から QCM 基板上への析出が認められた。しかし、Sn-Pb 触媒活性化 QCM 基板の共振周波数減少量が少なく、逆に Au 蒸着 QCM 基板のみの共振周波数減少量の方が多かった。

また、各 QCM 基板の SEM 画像を Fig.2 に示す。Sn-Pd 触媒活性化付与 QCM 基板では粒経約 1  $\mu\text{m}$  の析出物がまばらに、金蒸着 QCM 基板では粒経が 500nm 以下の析出物が広範囲かつ緻密に認められた。つまり、Sn-Pd 触媒活性を施すより Au 蒸着 QCM 基板のまま銅めっきを行った方が、均一でかつ微細なめっきが得られたことになる。また、Au 蒸着 QCM 基板の EDX 測定からは析出物に銅が含まれていることが確認された。

XRD 測定結果(Fig.3)から Au 及び Cu のピークが検出された。従って、Cu の析出が進行したと考えられる。また、各めっき浴作製時に沈殿生成が起こった。この沈殿物の XRD 測定では Cu 及び Cu<sub>2</sub>O のピークが検出された。

### 4.まとめ

QCM、SEM、EDX、XRD による結果から、不均化反応を利用した無電解銅めっきが可能なが示された。しかしながら、Cu、Cu<sub>2</sub>O の沈殿を防ぐ浴の安定性及びめっき速度の改善が今後必要である。

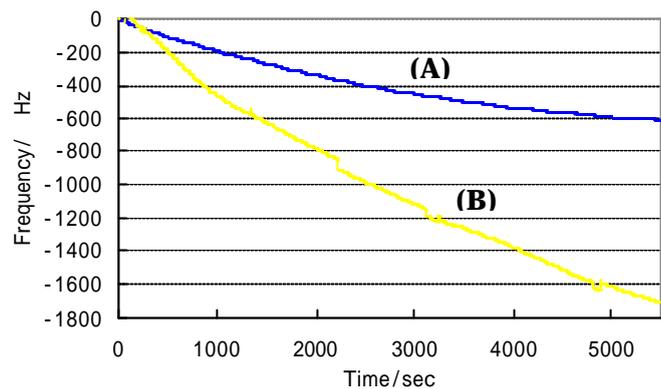


Fig.1 共振周波数変化の QCM 測定結果

(A) Sn-Pd 触媒活性化 QCM 基板

(B) Au 蒸着 QCM 基板

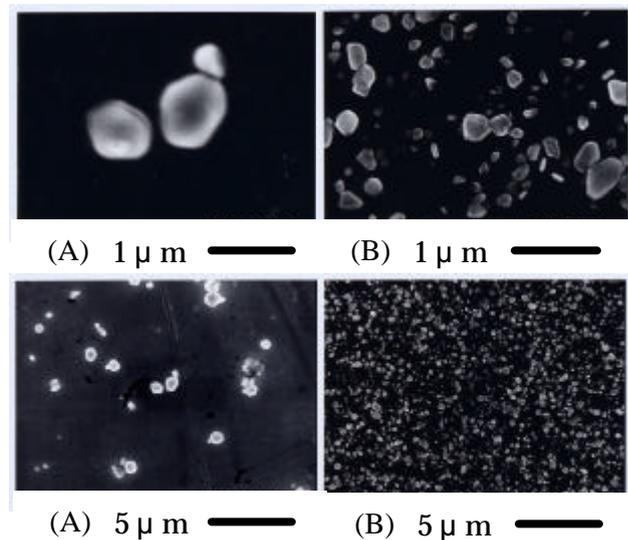


Fig.2 各 QCM 基板の SEM 画像

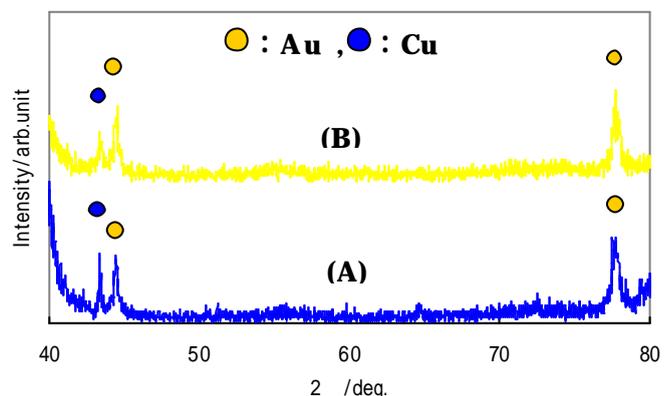


Fig.3 XRD 測定結果

### 参考文献

- 1) 縄舟秀美, 中尾誠一郎, 水本省三, 村上義樹, 橋本 伸; 表面技術, 50, 374 (1999)
- 2) 藤浪知之; 表面技術, 42, 1068 (1991)
- 3) 藤浪知之; 表面技術, 50, 129 (1999)