

博士学位論文

金属の溶解機構の解析とその工業的応用に関する研究

平成 25 年 3 月

宇都宮大学 大学院工学研究科

システム創成工学専攻

久保田 賢治

研究業績

研究論文

- 1) 久保田賢治, 新山貴士, 松本克才, 吉原佐知雄; “ペルオキシ二硫酸アンモニウム溶液を用いた銅のエッチングレートに結晶構造が及ぼす影響”, Vol.15, No.3, pp.197-204, エレクトロニクス実装学会誌(2012)
- 2) 久保田賢治, 松本克才, 吉原佐知雄; “硫酸-過酸化水素エッチング液による銅のエッチングレートに結晶組織が及ぼす影響”, Vol.16, No.2, エレクトロニクス実装学会誌(2013),

速報論文

- 1) 久保田賢治, 藤崎 済, 小綿 明, 相田 正之, 古内 哲哉, 櫻井 健, 吉原 佐知雄: 2層 “FCCL の Ni-Cr-Mo シード層のエッチング性および耐食性” , エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 14, No. 2, pp.136-139(2011)
- 2) 久保田賢治, 松本克才, 吉原佐知雄; “パルス電解条件が銅めっき皮膜の結晶配向性とエッチングレートに与える影響”, 表面技術, 投稿中

目次

1	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	プリント配線板について	3
1.2.1	プリント配線板概略	3
1.2.2	プリント配線板の回路形成	7
1.3	ウェットエッチング処理	9
1.3.1	塩化第二鉄	10
1.3.2	塩化第二銅	11
1.3.3	硫酸-過酸化水素	11
1.3.4	過硫酸塩	12
1.3.5	アンモニア性アルカリ	12
1.3.6	ウェットエッチングによる微細化の障壁	14
1.4	従来の研究	18
1.5	本研究の目的と本論文の構成	21
1.6	参考文献	23
2.	実験方法	25
2.1	緒言	25
2.2	後方散乱電子回折(EBSD)による結晶組織解析 ²⁻¹⁾	26
2.3	原子間力顕微鏡(AFM)による表面形状観察 ²⁻²⁾	29
2.4	分極曲線による金属溶解反応の解析	33
2.5	参考文献	36
3.	結晶組織がエッチング反応に与える影響	37
3.1	緒言	37
3.2	ペルオキソ二硫酸アンモニウムエッチング液による銅のエッチングレートに 結晶組織が及ぼす影響	37
3.2.1	背景と目的	37
3.2.2	実験方法	37
3.2.3	実験結果と考察	41
3.2.4	まとめ	53

3.3	硫酸-過酸化水素エッチング液による銅のエッチングレートに 結晶組織が及ぼす影響	54
3.3.1	背景と目的	54
3.3.2	実験方法	55
3.3.3	結果と考察	59
3.3.4	まとめ	80
3.4	パルス電解による銅めっき皮膜の結晶配向性とエッチングレート制御	81
3.4.1	背景と目的	81
3.4.2	実験方法	81
3.4.3	結果と考察	84
3.4.5	まとめ	91
3.5	参考文献	92
4	合金組成がエッチング反応に与える影響	94
4.1	緒言	94
4.2	実験方法	95
4.2.1	バルク合金材料とスパッタリング成膜合金の耐食性評価	95
4.2.2	Ni-Cr-Mo シード層の耐食性評価	98
4.2.3	Cr 濃度変量 Ni-Cr シード層の耐食性評価	98
4.3	結果と考察	99
4.3.1	バルク合金材料とスパッタリング成膜合金の耐食性評価	99
4.3.2	Ni-Cr-Mo シード層の耐食性評価結果	103
4.3.3	Cr 濃度変量 Ni-Cr シード層の耐食性評価結果	107
4.4	結言	111
4.5	参考文献	112
5	塩化第二鉄エッチング液への界面活性剤添加の影響	113
5.1	緒言	113
5.2	実験方法	114
5.2.1	界面活性剤の添加がエッチングレートと回路形成形状に及ぼす影響	114
5.2.2	界面活性剤の添加がカソード反応に及ぼす影響	114
5.2.3	界面活性剤の添加がアノード反応に及ぼす影響	117
5.3	結果と考察	118
5.3.1	界面活性剤の添加がエッチングレートと回路形成形状に及ぼす影響	118
5.3.2	界面活性剤の添加がカソード反応に及ぼす影響	125
5.3.3	界面活性剤の添加がアノード反応に及ぼす影響	131
5.4	結言	133

6	総括	135
6.1	本研究の概要.....	135
6.2	今後の課題と将来展望.....	136
	謝辞	138

1 序論

1.1 研究の背景

半導体集積回路の発明により，電子機器が誕生した。以来，電卓を手始めに，パーソナルコンピューター，携帯電話，スマートフォンと，次々に新しい電子機器が誕生している。これら電子機器は情報そのものを処理，蓄積するだけでなく，集積された情報と人間とを繋ぐインターフェースとなり，情報の処理速度と伝達速度を速め，生産性を飛躍的に向上させることにより我々の生活をより豊かなものとしている。

電子機器の中でも，スマートフォンやタブレットに代表される小型電子機器は携帯性が重視されるため，高性能化と同時に小型軽量化が強く求められている。さらなる小型高性能化のためには，電子機器の部品一つ一つをより薄くより小さくしなければならない。電子機器の主な構成部品は半導体チップ，受動部品，ディスプレイ，外部インターフェース，そしてこれらの部品をお互いに繋ぐためにプリント配線板が必ず搭載されている。プリント配線板は，電子機器の中でも最も大きな部品の一つであり当然ながら小型化が強く求められている。プリント配線板を小型化するためには，配線幅の微細化が必要であり図 1.1 に示すように微細化が急速に進展している。プリント配線板の配線はサブトラクティブ法，セミアディティブ法いずれかの工法で形成されるが，どちらの工法においてもウェットエッチング処理精度が微細化のカギを握っている。

本研究ではウェットエッチングによる微細化を推進するために，エッチング液と材料の関係と，微細加工に適した材料について研究を行った。

本章では本研究を行うにあたった背景を明らかにし，研究の目的を明確にした。まずプリント配線板について述べた(1.2)。次いでウェットエッチング処理の概略と用いられるエッチング液種の特徴(1.3)，ならびに微細化の障壁(1.4)を示し，ウェットエッチングに関する従来の研究を示すことにより，本研究の新規性を明確にした(1.5)。最後に本研究の目的と本論文の構成について簡単に述べた(1.6)。

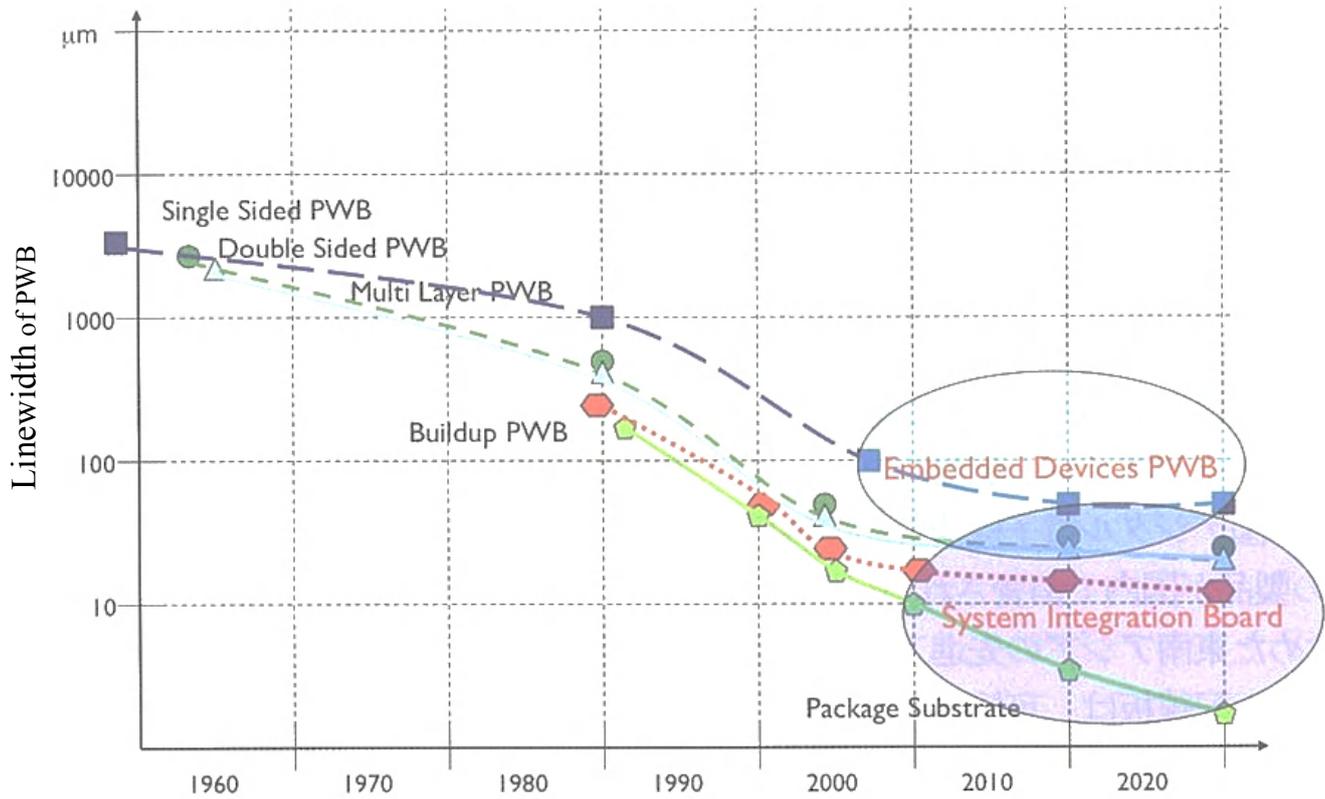


Fig.1.1 Miniaturization and functional integration of printed-wiring board (PWB).¹⁻¹⁾

1.2 プリント配線板について

1.2.1 プリント配線板概略

今日の電子機器には、そのほとんど全てにプリント配線板(**printed wiring board**)が用いられている。プリント配線板は絶縁基板の上に導体配線を持つもので、その上に、LSI、トランジスタ、ダイオードなどの能動部品、抵抗、コンデンサ、コネクタなどの受動部品、その他、各種各様の電子部品を搭載し、導体配線に接続して、単位の電子回路機能を形成しようとするものである。

プリント配線板は JIS の定義¹⁻²⁾によると、「プリント配線板は回路設計に基づいて、部品間を接続するために導体パターンを絶縁基板の表面またはその内部に、プリントによって形成する配線(またはその技術)」となっている。さらに、以下がプリント配線板の目的とされている¹⁻³⁾。

- ①部品間の配線工数の減少
- ②配線接続信頼性の向上
- ③機器組み立ての自動化
- ④コスト低減，製作期間の短縮

プリント配線板の構造は絶縁体と導体の組み合わせで比較的単純であるが、それでも数多くの種類が存在する。一般にプリント配線板の分類は導体層数、絶縁板の材料とその硬軟、導体材料、Z 方向(厚さ方向)の接続法(立体接続)などにより行われ表 1.1 のようになる¹⁻⁴⁾。

図 1.2 に部品より機器を構成するまでの実装レベルを示す¹⁻⁵⁾。半導体のベアチップをパッケージに收容し、これをマザーボードといわれるプリント配線板に搭載、接続する方式が主流である。大型、中型のシステムではバックパネルと言われるコネクタを搭載したプリント配線板でマザーボードを相互に接続している。ここで、マザーボードの他にも図 1.3 に示す半導体パッケージの BGA(Ball Grid Array),CSP(Chip Size Package)のインターポーザーとしてもプリント配線板が使用されている。BGA や CSP は図 1.4¹⁻⁶⁾に示すように、リードフレームに半導体を実装した QFP(Quad Flat Package)に比べて占有面積を大幅に縮小できる。インターポーザーとなるプリント配線板は、半導体チップからはんだバンプに向けて、立体的に多数の配線を引き回す必要があるため、配線の微細化が最も強く求められているものの一つと言える。BGA, CSP と並んで微細配線化が強く求められているプリント配線板に COF(Chip on Film)用フレキシブル基板がある。COF は図 1.5¹⁻⁷⁾に示すようにポリイミドフィルム上に銅でパターン形成されたキャリアテープに液晶ドライバ LSI を実装した半導体パッケージである。

Table 1.1 Classification of the printed wiring board

<u>1層導体</u>	
リジッド・・・片面板	
フレキシブル・・・1メタル層板	
<u>2層導体</u>	
リジッド・両面板	・めっきスルホールプリント配線板
	・金属ペーストスルホールプリント配線板
フレキシブル	・2メタル層板
<u>多層板(3層以上)</u>	
リジッド・多層プリント配線板	
	・めっきスルホール法
	・一般型
	・中高多層プリント配線板
	・薄型多層プリント配線板
	・部分バイア多層プリント配線板
	・展開型
	・金属コア多層プリント配線板
	・金属ベース多層プリント配線板
	・新方式プロセス法
	・ビルドアップ法プリント配線板
	・ビルドアップ-転写法プリント配線板
	・ビルドアップ・金属ベースプリント配線板
フレクスリジッド	・フレクスリジッド多層プリント配線板
フレキシブル	・多メタル層フレキシブルプリント配線板

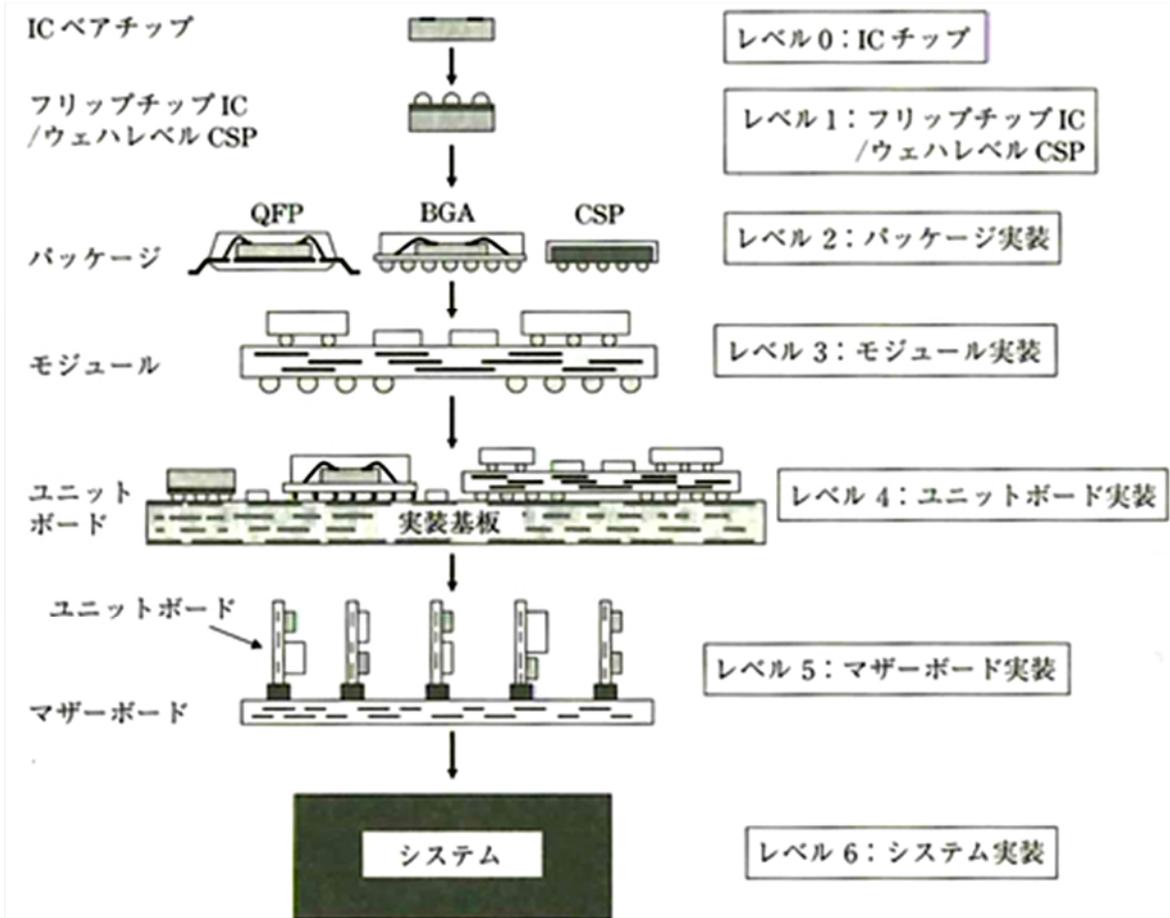


Fig.1.2 The level of mounting.

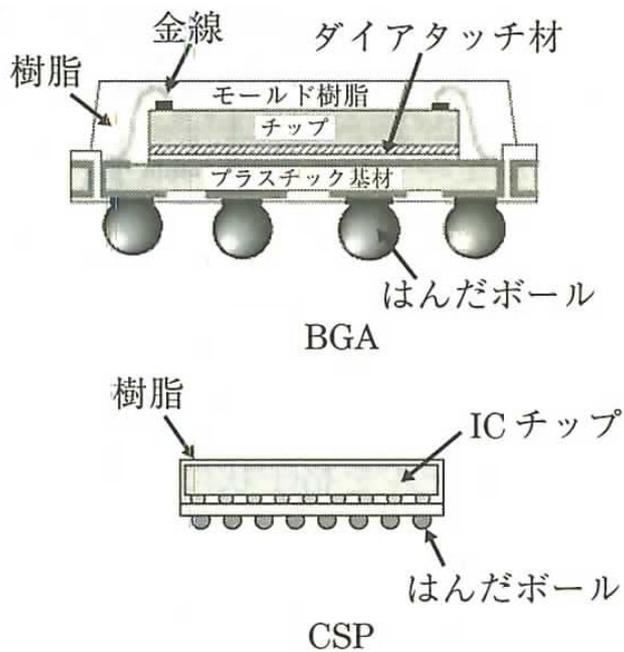


Fig.1.3 Semiconductor packages.

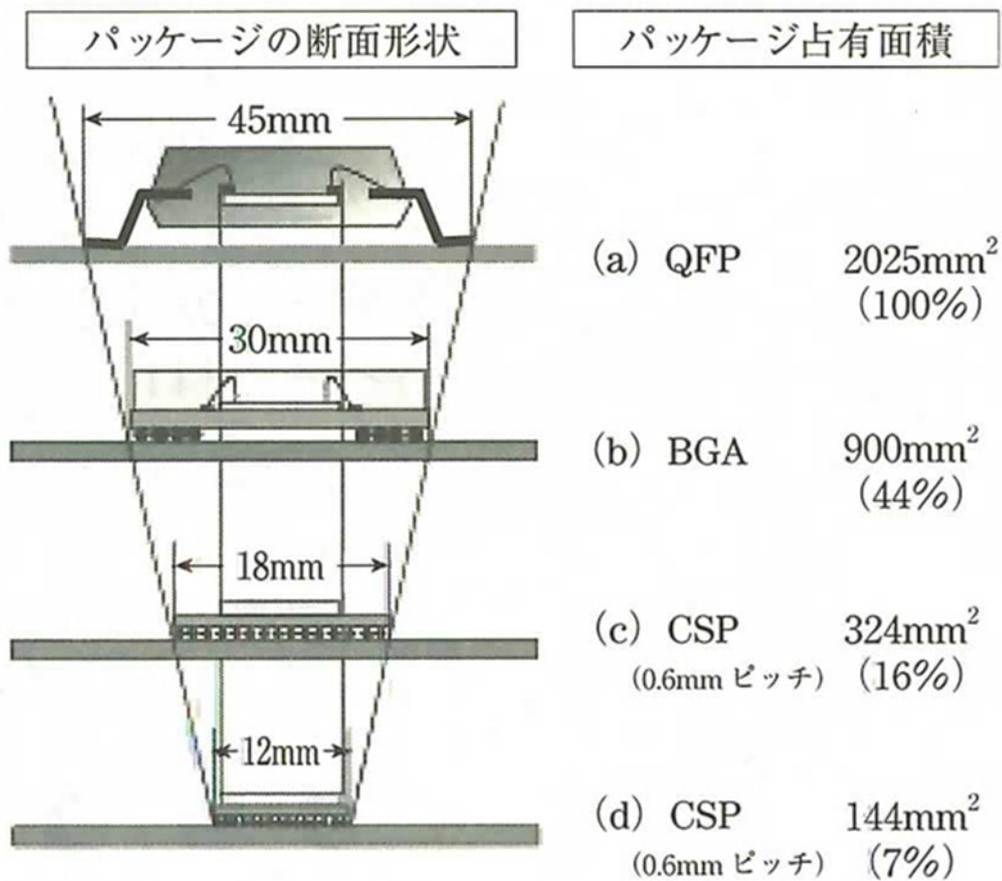


Fig.1.4 The proprietary area of 304-pin LSI packages.

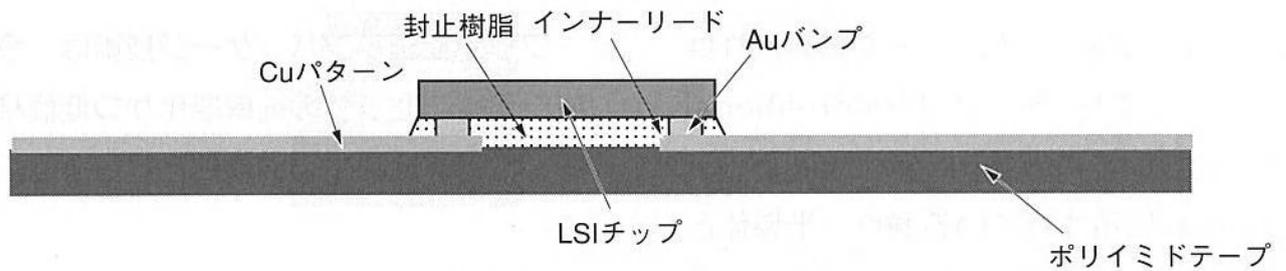


Fig.1.5 COF(Chip on Film).

1.2.2 プリント配線板の回路形成

図 1.6 に代表的なパターン形成工程と基板回路断面図¹⁻⁸⁾を示す。回路パターン形成法としては写真法によるサブトラクティブ法、セミアディティブ法、フルアディティブ法、印刷法によるサブトラクティブ法の四つがある。ここで写真法とは回路形成用のエッチングレジスト、またはめっきレジストを、フォトリソグラフィで形成する手法のことを指す。一方、印刷法とはスクリーン印刷でエッチングレジストを形成する手法である。これらのうち、現在主流となっている工法は、写真法によるサブトラクティブ法と、セミアディティブ法である。

サブトラクティブ法は銅箔または銅めっき上にエッチングレジストを形成し、そこにエッチング液を噴射して不要な銅を除去することにより回路を形成する手法である。この手法は大面積を短時間に処理できるため生産性が優れており、最も広く用いられている。欠点は、図 1-7¹⁻⁹⁾に示すようにエッチングが深さ方向のみならず、横方向にも等方的に進行し、回路上部が設計値よりも狭くなるサイドエッチングが発生するため、微細化に限界がある。

セミアディティブ法は、給電層となる薄い無電解銅めっき上にレジストを形成し、レジストが無い部位に銅めっきを形成する。その後、無電解銅めっき層を除去することで回路が形成される工程となっている。サブトラクティブ法と異なり、サイドエッチングが無いため微細配線形成に適した工法であり、半導体パッケージ基板など微細配線が求められるプリント配線板の製造に用いられている。

工程	写真法			印刷法
	サブトラクティブ法	セミアディティブ法	フルアディティブ法	サブトラクティブ法
基材準備				
穴あけ				
デスミアまたは粗化				
触媒付与(シーディング)				
下地銅めっき(下地金属形成)				
パネル銅めっき				
穴埋め				
穴埋め材硬化				
研磨・酸洗				
DF ラミネート・レジスト塗布・パターン印刷				
露光				
現像				
エッチングまたはパターン銅めっき				
レジストはく離				
下地銅エッチング				

Fig.1.6 The typical pattern formation process and the cross sectional view.

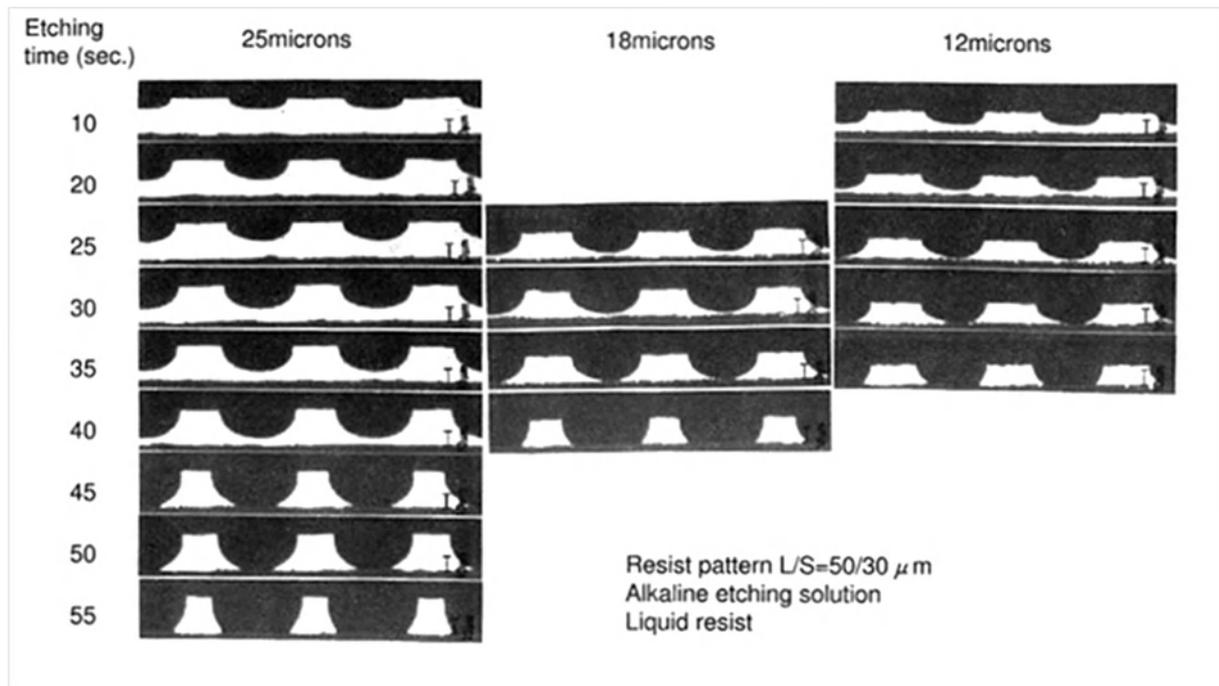
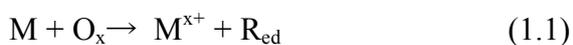


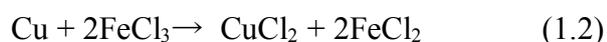
Fig.1.7 Crosssectional of etched patterns on different thickness of copper foil

1.3 ウェットエッチング処理

サブトラクティブ法の回路形成, セミアディティブ法のソフトエッチング処理を代表として, プリント配線板の製造工程では様々なエッチング処理が行われている。表 1-2 にプリント配線板の製造工程で用いられるエッチング液を示す。エッチング反応はいずれのエッチング液でも以下(1.1)式に示すように, 酸化剤が金属を酸化してイオンとして溶出させることにより進行する。



(1)式の M はエッチングされる金属, O_x は酸化剤, R_{ed} は O_x の還元生成物である。具体例を挙げると塩化第二鉄エッチング液が銅を溶解する反応式は(1.2)式で示される。



ここでは, 鉄(III)イオンが酸化剤となり, 金属銅を銅(II)に酸化している。ここで一つ注

意が必要なのは、エッチング反応をスムーズに進行させるために、酸化された金属がエッチング液中でイオンとして安定に存在しなければならない。多くの金属は pH が中性～アルカリ領域で水酸化物の固体が生成するため、水酸化物を生成しないように pH を強酸側に制御するか、錯化剤を添加しておく必要がある。

金属の組織や組成がエッチング反応にどのような影響を与えるか考える上で、反応の律速段階が拡散過程か反応過程のいずれかを知っておく必要がある。拡散過程が律速段階である塩化鉄系や塩化銅系のエッチング液¹⁻¹⁰⁾では液流動条件がエッチングレートを決定するため、銅の結晶組織が異なってもその影響が表れ難い。一方で、化学反応過程が律速段階であるエッチング液では、金属表面における化学反応速度がエッチングレートを決定するため、不純物や集合組織といったエッチングされる金属因子の影響を受けやすいことが予想される¹⁻¹¹⁾。

以下にプリント配線板の製造に用いられるエッチング液の組成と特徴を述べる。

Table 1.2 The etching solutions used by the manufacturing process of the printed wired board

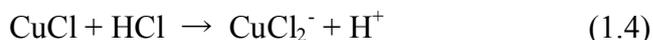
工程	エッチング液
回路形成	塩化第二鉄, 塩化第二銅, 硫酸-過酸化水素, アンモニア性アルカリ
ハーフエッチング	硫酸-過酸化水素
ソフトエッチング(給電層除去)	硫酸-過酸化水素, 硫酸一過硫酸塩
ソフトエッチング(無電解めっき前)	硫酸-過酸化水素, 硫酸一過硫酸塩
Ni-Cr シード層除去	塩酸-酸化剤
レジストラミネート前研磨	硫酸-過酸化水素, 硫酸一過硫酸塩
積層前粗化处理	有機酸塩, 硫酸-過酸化水素
銅めっき治具剥離	硫酸-過酸化水素

1.3.1 塩化第二鉄

最も古くから、そして現在でも広く用いられている。FeCl₃ に加水分解防止剤並びにエッチングで生成する不溶性の CuCl の溶解のために数%の HCl が添加されている。FeCl₃ の濃度が 37%～44% と高いとエッチングレートは低下するが、サイドエッチングが小さくなるので、ファインラインの製造に適している。銅の溶解に伴いエッチングレートが下がるので、定速エッチングのため、銅濃度 60 g/dm³ 付近で銅の溶解により低下する液中の [Fe³⁺]/[Fe²⁺] に関する ORP により Cl₂, 比重により水, あるいは ORP により新液を補給することが行われている¹⁻¹¹⁾。エッチング反応は、(1.3)式に示すようにまず銅から CuCl を生成する。



CuClは(1.4)式に示すようにHClによりCuCl₂⁻として溶解される。



溶出したCuCl₂⁻は、(1.5)式に示すように液中でさらに酸化されてCu²⁺になる¹⁻¹²⁾。



一般に、実操業における一連のエッチング反応の律速段階は(1.3)式のFeCl₃がCu表面へと拡散する過程である¹⁻¹⁰⁾¹⁻¹⁴⁾。

1.3.2 塩化第二銅

塩化第二銅は1960年代初めから1970年代初めに一般的になった。エッチングレートが新液の第二塩化鉄に比して約半分であるにもかかわらず、連続再生が容易で安定な状態が保てることと経済性から急速に普及した。

エッチングで生じる不溶性のCuClを溶解するため遊離塩酸濃度を1~2N、液中に生じてエッチングを遅らせるCu⁺濃度を[Cu²⁺]/[Cu⁺]によって示されるORPで制御し、比重により水を加えて濃度制御、酸濃度計で酸の補給が行われる。ORPの制御はCl₂ガス、HClとH₂O₂、またはHClとNaClO₃あるいはNaClO₃によって行われる¹⁻¹²⁾。

エッチング反応は(1.6)(1.7)式に示すように、二段階で進行しているものと考えられている¹⁻¹⁵⁾。



塩化第二銅エッチング反応の律速段階は(1.7)のCuCl固体膜の溶解過程である¹⁻¹⁶⁾。

1.3.3 硫酸-過酸化水素

硫酸-過酸化水素エッチング液は、銅の表面洗浄用(ソフトエッチング)やハーフエッチング

用として普及しているが、回路形成用のエッチング液として使用する場合もある。エッチング反応は(1.8)式のとおりである。



ここで、発生した CuSO_4 を晶析法で回収することによって、連続稼働が可能である。エッチング液を晶析槽に送り、冷却により $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ として沈殿させ、結晶を分離した後、エッチング槽に戻す、という循環を行う。補充液は過酸化水素と硫酸と添加剤である。

過酸化水素は自己分解により消費するため、分解を防ぐ添加剤を使用する。添加剤としては、フェノール、アルコール類が用いられている¹⁻¹⁷⁾。

硫酸-過酸化水素エッチング反応の律速段階は(1.9)式に示す、過酸化水素の還元反応である¹⁻¹⁸⁾。



1.3.4 過硫酸塩

過硫酸塩(ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウムなど)の水溶液は、銅の表面洗浄用として普及しているが、エッチング促進剤として触媒を添加したものが回路形成用のエッチング用として使用されていたことがある。

エッチング反応は次の(1.10)式のとおり。



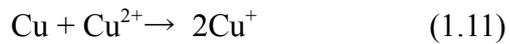
速度促進剤としては微量の塩化水銀など、はんだめっきの表面保護用としてリン酸が添加剤として使われる。生産性、コスト、液の安定性に問題があるため、現在では回路形成用としては一般的でない。

1.3.5 アンモニア性アルカリ

アンモニアアルカリ性エッチングは通常「アルカリエッチング」と呼ばれる。塩化第二銅エッチング液などの「酸性エッチング液」に対して使われる用語である。

エッチングレート、銅の溶解量が大きいため、有機レジストにも使用出来るが、すず・鉛めっき、錫めっき、ニッケルめっきなど金属レジストのエッチング用として用いられている¹⁻¹⁹⁾。

アルカリエッチングでは銅の溶解反応は(1.11),(1.12)式で示される。



(1.12)式における酸化剤は空気中の酸素である。銅は液中においてアミン錯体として存在するため反応式(1.13)(1.14)で示される。



エッチングを進行させている真の酸化剤は大気中の酸素である。したがって、空気を液に触れさせる必要がある。

1.3.6 ウェットエッチングによる微細化の障壁

サブトラクティブ法の課題は、サイドエッチングによるエッチングファクタの低下と、回路の直進性である。

ここでエッチングファクタ E_F とは式(1-15)と図 1-8 で示される幅芳香へのサイドエッチング量と深さ方向へのエッチング量の比であり、エッチングファクタが大きいほどサイドエッチングが少ないことを示している。

$$E_F = T/D \quad (1-15)$$

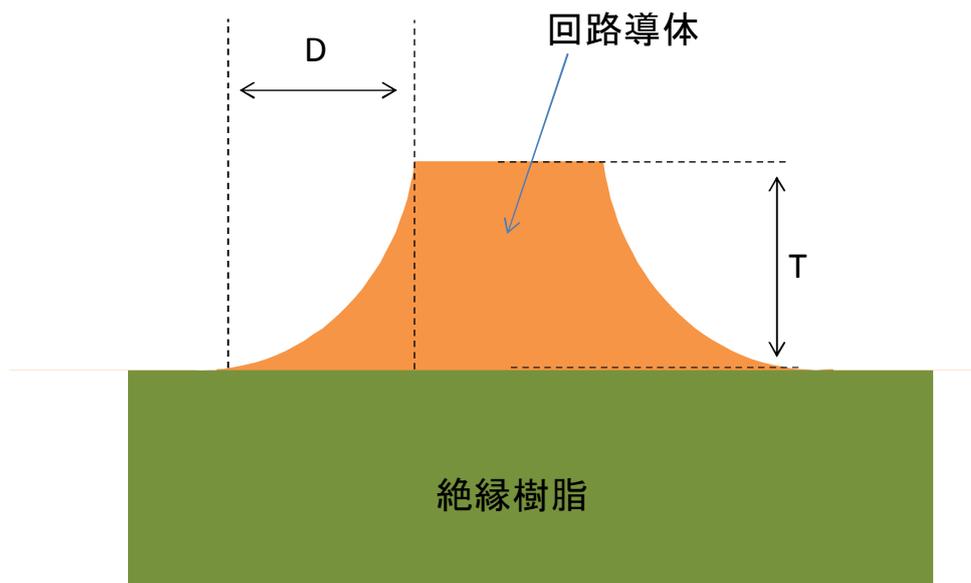


Fig.1-8 Ethcing factor

エッチングファクタはエッチング液を噴射するスプレー圧を高め、エッチングレジストの薄膜化により向上する¹⁻²⁰⁾が、これらの方策は限界に達しつつある。樹脂-銅界面を平滑化することによりアンカー残りを低減し、回路のスソ引きを抑えることができるため、微細回路形成のためにロープロファイル銅箔が好んで用いられている。特に、ポリイミドフィルム上にメタライズ法にて銅層を形成したフレキシブル銅張積層板(FCCL)は、銅-樹脂界面が非常に平滑であるため図 1.9 に示すように回路の直進性が優れ、COF において 20 μm ピッチ

の配線形成も可能となった¹⁻²¹⁾。

このようにエッチング技術と材料性能が向上し配線幅が微細化した。近年、配線幅が銅の結晶粒径に近づくと銅の結晶組織のエッチング性への影響が顕在化している。特に、添加剤によりエッチングファクタを向上させたエッチング液¹⁻²²⁾では、顕著に銅の結晶組織の影響が表れる。現象としては、図 1.10 に示すように電解銅箔と圧延銅箔では、圧延銅箔の方が回路の直進性が大きく劣る。さらに、メタライズ法で製造された FCCL には、銅の密着性を高めるために銅-樹脂界面に Ni 合金シード層が存在するが、図 1.11 に示すようにシード層がエッチング後にも残存すると絶縁性を低下させるため、良好なエッチング性が必要とされている。

セミアディティブ法の課題は、無電解めっき層が非常に速くエッチングされるため、回路底部にアンダーカットが発生する点である。銅の結晶組織が電解めっき層と無電解めっき層で大きく異なることが原因と考えられる。

このように、サブトラクティブ法、セミアディティブ法いずれの工法においても、微細化が進行するにつれて被エッチング金属の結晶組織や組成が回路形成精度に影響を与え微細化の障壁となっている。

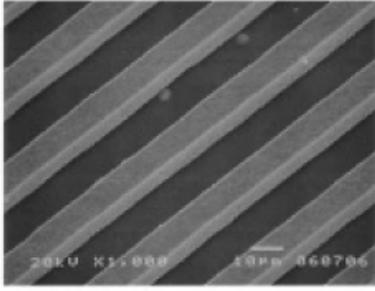
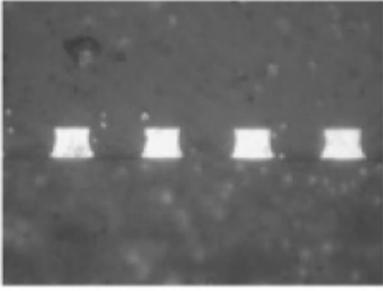
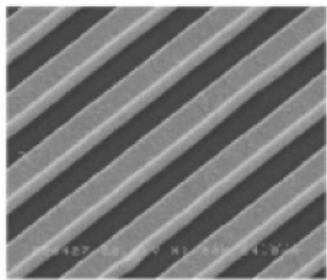
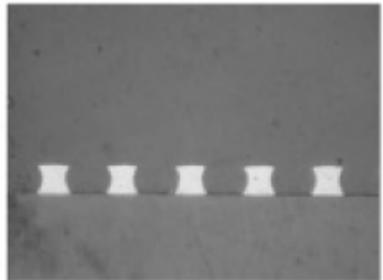
配線ピッチ	配線外観	配線断面
25 μ m		
20 μ m		

Fig. 1.9 Fine pitch lead of COF.

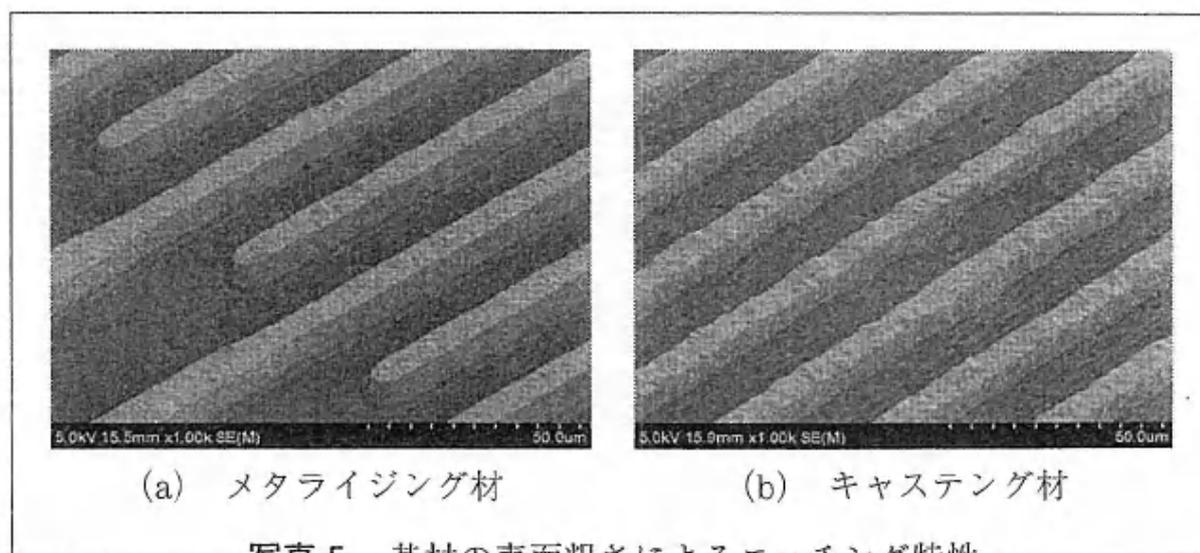


Fig. 1.10 SEM images copper circuit by using additive containing etching solution.

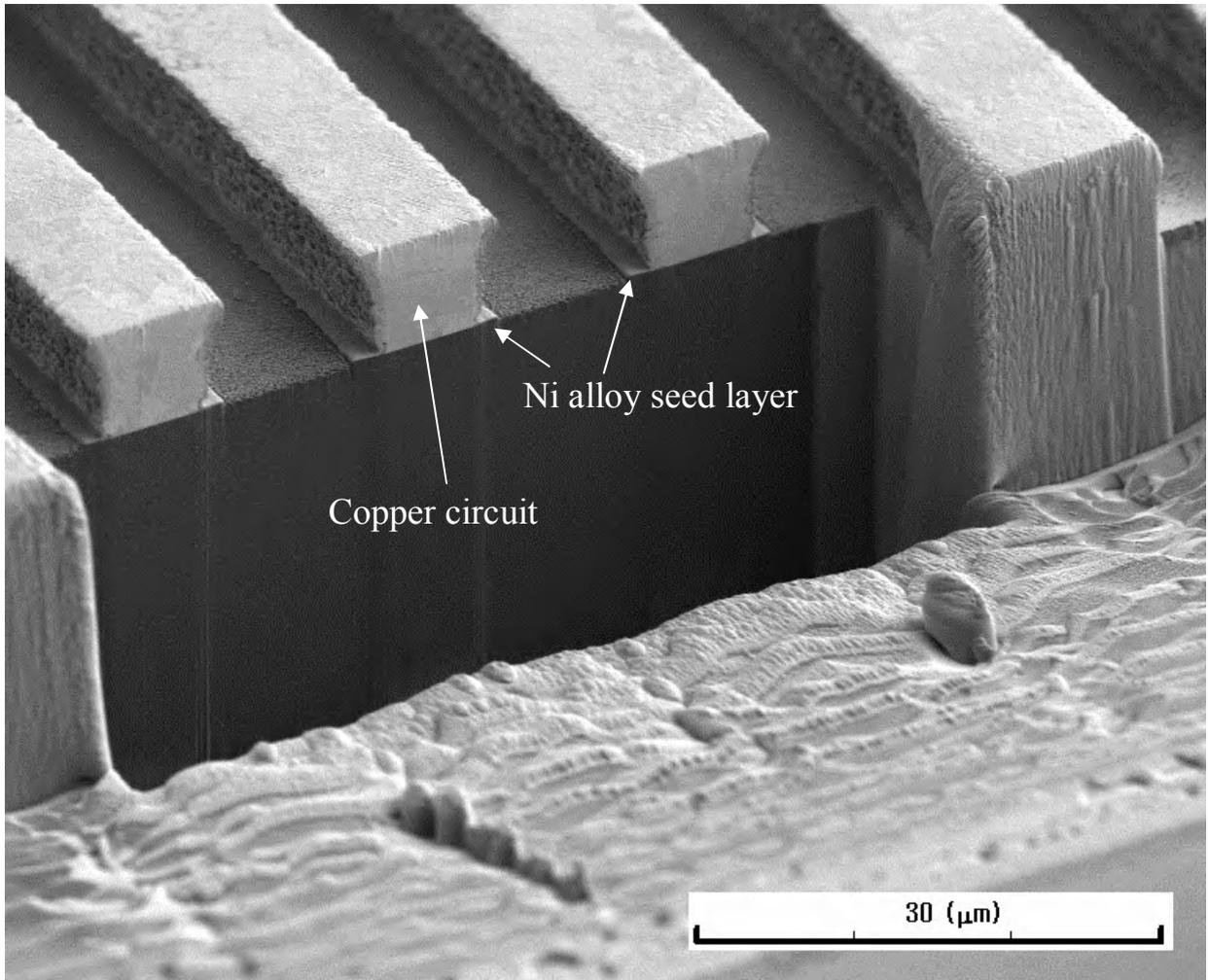


Fig. 1.11 Cross section of Copper circuit.

1.4 従来の研究

プリント配線板に関する研究開発は日本が世界の先端を走っている。たとえば、図 1.12¹⁻²³⁾に示すように構造が単純で製造難易度の低い両面プリント配線板における日本生産品の世界シェアは 11%に過ぎないが、最も先進的なプリント配線板のひとつである全層ビルドアッププリント配線板は日本生産品が 90%以上のシェアを握っている。このように先進的製品の研究開発は日本で行われ、日本において成熟化した技術が電子機器の主要生産国である中国、韓国、台湾へ移転する流れとなっている。必然的に先進的な研究は日本で実施されている、このため従来研究については日本での研究例を中心に述べる。

エッチングに関する従来の研究としては、エッチング液の反応機構^{1-14),1-16),1-18),1-24)}に関する研究と、エッチング液の流れに着目した研究¹⁻²⁰⁾¹⁻²⁵⁾¹⁻²⁶⁾¹⁻²⁷⁾が大半を占めている。数少ないが、被エッチング材料の結晶組織とエッチング加工性についても研究されておりその例を以下に示す。

斎田らは塩化銅系エッチング液における電解銅箔の結晶粒径、優先配向とエッチングファクタの関係を調査し、結晶粒径が小さく配向がランダムであるほどエッチングレートが高く、エッチングファクタが向上すると考えた¹⁻²⁸⁾。珍田らは結晶配向性の異なる 3 種類のメタライジングフレキシブル銅張積層板のエッチング性を比較したところ、エッチングファクタが大きく異なった。 $\theta/2\theta$ 法 XRD により測定した(111)面の強度が高いほどエッチングファクタが低下し、銅膜の結晶配向性がエッチング性に重大な影響を与えると考えた¹⁻²⁹⁾。

出口らは硫酸-過酸化水素系エッチング液中における、電解銅箔と無電解銅めっき膜のエッチングレートを比較したところ、無電解めっき膜のエッチングレートが 2 倍以上高いことを示した¹⁻³⁰⁾。

高井らは硫酸-過酸化水素系エッチング液中における、圧延銅箔、電解銅箔と無電解銅めっき膜のエッチングレートを比較したところ、それぞれのサンプルのエッチングレートが大きく異なることを示した。さらに電解銅箔と無電解めっき膜の結晶組織を、FIB による結晶粒径測定と $\theta/2\theta$ 法 XRD による優先方位解析により評価したが、結晶粒径および結晶方位とエッチングレートの相関が認められないと報告している¹⁻³¹⁾。

古宇田らは電析条件が異なる銅膜を塩化第二鉄溶液によりエッチングしたところ、それぞれのサンプルのエッチングファクタが異なっていた。 $\theta/2\theta$ 法 XRD により各銅膜を解析したところ、結晶配向性が大きく異なり、これがエッチング性に影響を与えたと報告している¹⁻³²⁾。

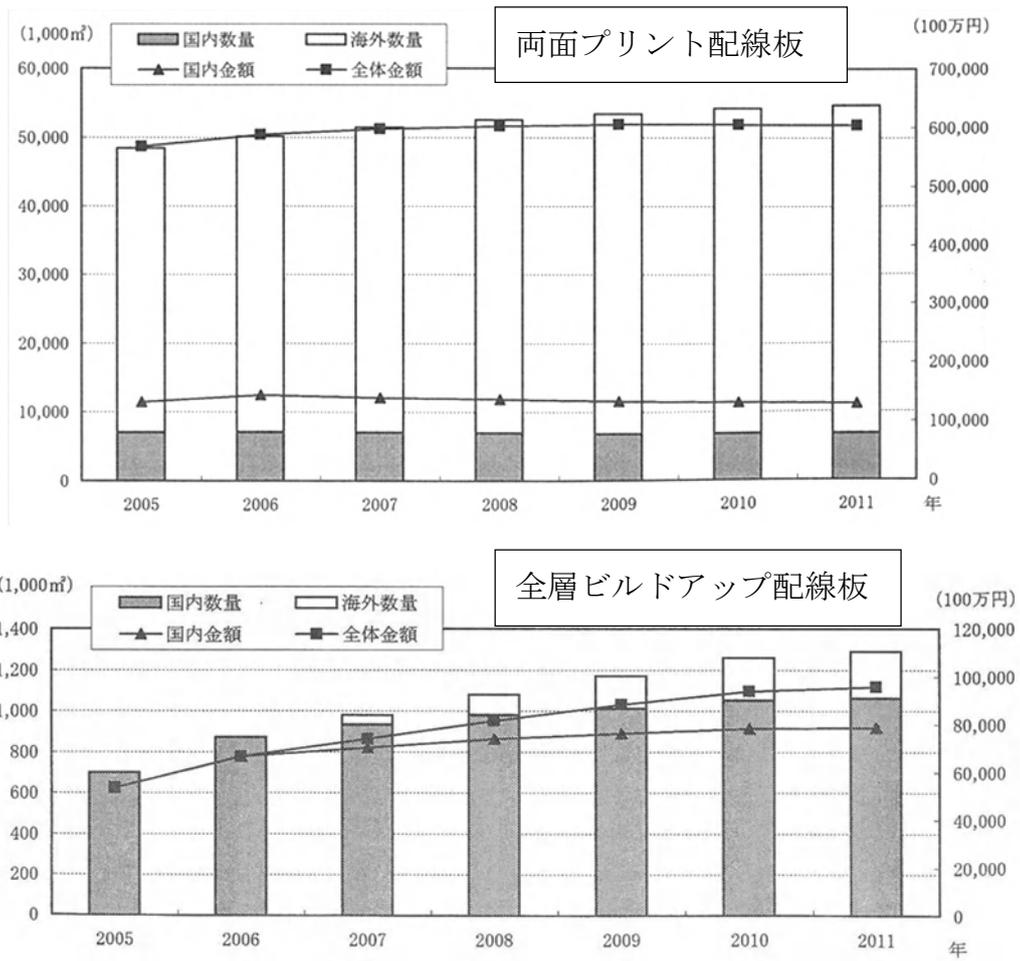


Fig.1.12 Global market share of Japanese production.

これらの研究では、結晶組織がエッチング性に影響を与えることを示している。しかしながら、結晶組織のどの因子(結晶粒径、結晶方位、格子欠陥等)がエッチング性に強い影響を与えているのか明確に示されていない。従来の研究における問題点として、結晶組織の解析、特に結晶方位解析を、集合組織評価法としては簡易法である $\theta/2\theta$ 法 XRD に頼っているため、結晶配向性を正しく評価できていない可能性がある。詳細な結晶方位解析結果に基づいて、エッチング性と結晶組織の関係を議論することが必要である。

1.5 本研究の目的と本論文の構成

以上のような背景と現状を踏まえ、本研究では金属の結晶組織と合金組成がエッチング性に与える影響と、エッチング液に添加剤として加える界面活性剤がエッチング性に与える影響について研究した。特に、詳細な結晶組織解析と電気化学測定法を組み合わせることによって、結晶組織、合金組成とエッチング液組成がエッチング性に与える影響を明確にすることを試みた。

本研究における結晶組織解析には高指数面まで含めた詳細な結晶方位解析が可能な、後方散乱電子回折(EBSD : electron backscatter diffraction)を用いた。また、EBSD と原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)を併用した溶解過程の観察を実施し、優先溶解箇所の同定を試みた。そして電気化学測定法により反応機構の解析を実施した。

本論文は、図 1.13 に示すように、第 1 章の序論、第 2 章の実験方法に続いて、第 3 章では結晶構造、第 4 章では合金組織、第 5 章ではエッチング液への界面活性剤添加がエッチング反応に与える影響について述べている。各章の概要を以下に示す。

第 1 章では、「序論」としてプリント配線板と製造に用いられるウェットエッチングについて述べた。

第 2 章では、「実験方法」として、本研究で用いた分析手法の EBSD,AFM および分極曲線の原理と特徴について述べた。

第 3 章では、「結晶組織がエッチング反応に与える影響」と題して、結晶組織が顕著にエッチングレートに影響を与えるペルオキソ二硫酸アンモニウムエッチング液と硫酸-過酸化水素エッチング液において、EBSD と AFM を併用し優先溶解面を同定することにより、結晶組織がエッチング性に与える影響を研究し、パルス電解法により結晶組織を制御する方法について述べた。

第 4 章では、「合金組成がエッチング反応に与える影響」と題して、フレキシブル銅張積層板 Ni-Cr シード層のエッチング性への結晶組織と Mo 添加の影響について、電気化学測定法を用いて研究した。

第 5 章では、「界面活性剤添加がエッチング反応に与える影響」と題して、サブトラクティブ法回路形成に用いられる塩化第二鉄エッチング液への界面活性剤添加の影響を、回路形成形状観察と電気化学測定法を用いて研究した。

第 6 章では「総括」として、再度本研究の目的と意義を明確にした上で、得られた結果の概要を各章ごと述べた。さらに今後の課題と将来展望を述べた上で全体の総括とした。

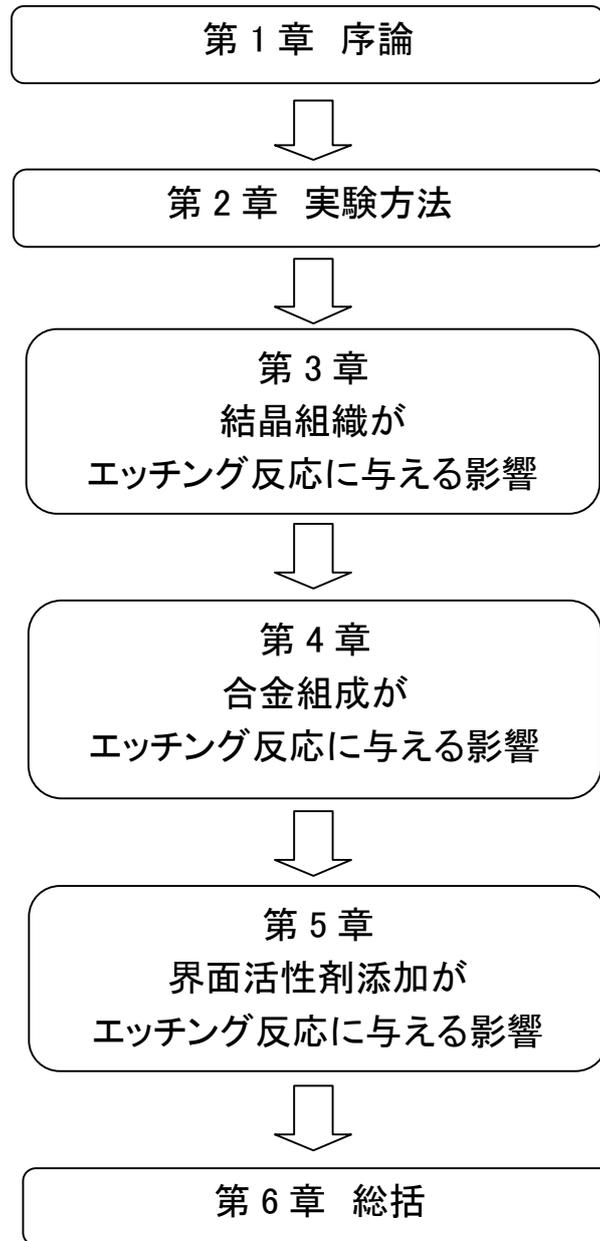


Fig. 1.13 The flow chart of this paper

1.6 参考文献

- 1-1) “2009 年度版日本実装技術ロードマップ”, pp.282, 電子情報技術協会(2009)
- 1-2) 日本工業規格 JIS C 5603 プリント配線板
- 1-3) 高木清 ; “ビルドアップ多層プリント配線板技術”, pp.1, 日刊工業新聞社(2000)
- 1-4) 高木清 ; “ビルドアップ多層プリント配線板技術”, pp.16, 日刊工業新聞社(2000)
- 1-5) エレクトロニクス実装学会 ; “プリント回路技術便覧第 3 版”, pp.110, 日刊工業新聞社(2006)
- 1-6) エレクトロニクス実装学会 ; “プリント回路技術便覧第 3 版”, pp.116, 日刊工業新聞社(2006)
- 1-7) 半導体技術研究会 ; “図解最先端半導体パッケージのすべて”, pp.96, 工業調査会(2007)
- 1-8) エレクトロニクス実装学会 ; “プリント回路技術便覧第 3 版”, pp.116, 日刊工業新聞社(2006)
- 1-9) 山本拓也, 中野修, 平澤裕, 片岡卓 ; “サブラクト法における配線ピッチと銅層許容厚さの実験的考察”, pp.228-233, エレクトロニクス実装学会(2000)
- 1-10) 松本克才 ; “水溶液によるエッチング挙動とその制御要因—銅のウェットエッチングを中心として—”, Vol.59, No.2, pp.91, 表面技術(2008)
- 1-11) 伊藤伍郎 ; “改訂 腐食化学と防食技術”, pp.111-119, コロナ社(1982)
- 1-12) 豊永 実 ; “高密度プリント配線板におけるエッチング技術の動向”, vol.49, No.10, pp.1038-1043, 表面技術(1998)
- 1-13) エレクトロニクス実装学会 ; “プリント回路技術便覧第 3 版”, pp.775, 日刊工業新聞社(2006)
- 1-14) 上田龍二, 朝倉祝治, 土岐莊太郎, 杉浦猛雄 ; “塩化第二鉄溶液による金属エッチングの分極挙動”, Vol.43, No.2, pp.121-125, 表面技術(1992)
- 1-15) 小坂昌平 ; “エッチング剤”, Vol.23, No.14, pp.76-79, 電子技術(1981)
- 1-16) 松本克才, 荒井秀幸, 谷口尚司, 菊池淳 ; “ $\text{CuCl}_2\text{-HCl}$ による銅のエッチング速度”, Vol.5, No.1, pp.35-41, エレクトロニクス実装学会(2002)
- 1-17) 川村利光 ; “過酸化水素系化学研磨の原理と応用”, Vol.57, No.11, pp.768-772, 表面技術(2006)
- 1-18) 小林勝義, 馬 有仁, 柴崎安一 ; “硫酸—過酸化水素系エッチング液による銅の腐食に及ぼす直鎖アルキルアミンの効果”, vol.38, No.11, pp.529-534 金属表面技術(1987)
- 1-19) エレクトロニクス実装学会編 ; “プリント回路技術便覧第 3 版”, pp.773, 日刊工業新聞社(2006)

- 1-20) 乃万裕一, 中西 徹 ; “薄膜ドライフィルムレジストを利用した高密度ビルドアップ基板エッチングプロセス解析”, Vol.7, No.7, pp.599-606, エレクトロニクス実装学会誌(2004)
- 1-21) 珍田 聡 ; “ファインピッチ配線形成が追求される大型液晶ディスプレイ用 COF テープ”, Vol.59, No.2, pp.111-116, 表面技術(2008)
- 1-22) 池田公彦: “ファイン化対応エッチングシステム”, pp.119-123, 電子材料 10 月号 (2006)
- 1-23) ” エレクトロニクス実装ニューマテリアル便覧”, pp.97-120, 富士キメラ総研(2007)
- 1-24) 宮田義一, 稲木倫道, 朝倉祝治, 田中聡, 上田龍二 ; “3.7 から 4.1 mol dm⁻³ の塩化鉄(III) 溶液における回転鋼電極のエッチング反応機構”, Vol.53, No.7, pp.475-479, 表面技術 (2002)
- 1-25) 山本拓也, 中野修, 平澤裕, 片岡卓 ; “サブトラクト法における配線ピッチと銅層許容厚さの実験的考察” Vol.3, No.3, pp.228-233, エレクトロニクス実装学会誌(2000)
- 1-26) Maria Georgiadou, Richard Alkire ; “Anisotropic Chemical Etching of Copper Foil”, Vol.140, No.5, pp.1340-1347, *J. Electrochem. Soc.*(1993)
- 1-27) 松本克才, 船橋真吾, 谷口尚司, 菊池淳 ; “塩化第二鉄による回路形成用銅箔のウェットエッチング特性”, pp.39-40, 第 15 回エレクトロニクス実装学術講演大会要旨集 (2001)
- 1-28) 斎田宗男, 蔭山祐司 ; “電解銅箔のエッチング特性について”, Vol.9, No.2, pp.119-124, サーキットテクノロジー(1994)
- 1-29) 珍田聡, 杉本洋, 柏原史隆 ; “エッチング法による 20 μ m リードピッチ COF テープの開発”, pp.308-311, 第 13 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集(2003)
- 1-30) 出口政史, 栗山雅代, 有村摩紀, 岡田万佐夫 ; “エッチング液による銅のエッチング特性について”, pp.107-110, 第 11 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム論文集 (2001)
- 1-31) 高井健次, 田村匡史, 鈴木邦司 ; 日立化成テクニカルレポート, No.52, pp.17-22 (2009)
- 1-32) 古宇田洋行, 後藤敏之, 安谷屋智幸, 山下嗣人 ; “銅電析皮膜の構造制御がエッチング特性に及ぼす影響”, pp.281-282, 第 23 回エレクトロニクス実装学術講演大会要旨集 (2009)

2. 実験方法

2.1 緒言

エッチングによる微細回路形成に最適化された、結晶組織をデザインするためには、結晶組織が溶解反応にどのような影響を与えるか理解する必要がある。第一章で述べたように、従来の研究ではウェットエッチングで加工される金属の溶解反応に、結晶組織がどのような影響を与えるのか十分に明らかになっていない。溶解反応に影響を与え得る因子として、結晶粒界と結晶方位の影響が論じられてきたが、従来の研究における結晶組織解析は $\theta/2\theta$ 法 XRD に頼っていた。この手法では、(111),(200),(220)といった低指数面の存在比の情報しか得ることが出来ないため、優先方位の解析が不十分であった。またエッチングによる結晶溶解過程の観察が行われた例もなく、溶解メカニズムに対する理解が不十分である。

エッチング反応は金属の腐食反応であり、局部電池機構にしたがって、金属表面でカソード反応とアノード反応が同時に起ることで進行する。結晶組織が異なることで、それぞれの反応が、どのような影響を受けるか検討することができれば、メカニズムを理解する上で強力な助けとなる。

本章では実験に用いた手法の概略と原理について述べる。

本研究では、金属の結晶組織解析に後方散乱電子回折(EBSD)を用いた。本手法により結晶粒径及び、高指数面まで考慮した結晶方位を統計的に解析し、結晶組織とエッチング速度の関係を論じた。

エッチングによる溶解過程の観察には、原子間力顕微鏡(AFM)と EBSD を併用し、どこから優先的に溶け、溶解時の表面形態変化にどのような影響を与えるか確認した。

エッチングレートの測定にはエッチング時の攪拌状態を制御できる攪拌槽を用い、攪拌状態とエッチングレートの関係を調査した。

最も基本的な電気化学測定法である分極曲線測定には、アノード反応とカソード反応を分離して測定できる他の手法にはない優れた特徴がある。この手法によりエッチング反応におけるカソード反応とアノード反応が、結晶組織によりどのような影響を受けるか検討した。

2.2 後方散乱電子回折(EBSD)による結晶組織解析²⁻¹⁾

後方散乱電子回折(EBSD : electron backscatter diffraction)のパターンは SEM 中で大きく傾斜(通常 70° 程度)した試料に電子線を照射して得られる。この EBSD パターンを指数付けすることにより、パターンの発生点の結晶方位を測定することができる。この結晶方位を連続的に測定し、同じ結晶方位を示す連続した測定点をまとめれば結晶粒を定義できる。つまり EBSD 法による分析は、結晶方位に基づいた試料のミクロな結晶組織を観察することが主目的である。

EBS D パターンは試料に対する電子線の入射角が 40° 以上になるとパターンの回折角度が急速に弱くなる。このため EBS D 観察では試料を 60~80° 程度に傾斜し観察する必要がある。傾斜された試料に侵入した照射電子は、各原子で弾性散乱および非弾性散乱をしながら試料中を全方向に広がり、その一部が試料表面より飛び出してくる。この時、図 2.1 に示すように入射電子が回折された各原子から試料表面の間の試料が結晶性であれば、散乱電子線の一部はその結晶面で(2.1)式の Bragg 条件を満たすように回折される。

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

$n=1$ の場合は太矢印で示された方向となる。この回折は θ がブラッグ条件を満たす全方向に広がるため、回折面に垂直な大きな円錐を上下に形成する。一方、 θ が $n=1$ を満たす条件以下の場合には、コーンにはさまれた部分は散乱波(回折波)の密度が相対的に高くなる。このコーンを蛍光スクリーン上等に投影すれば、 θ が数度と非常に小さいのでほぼ均一な幅の帯状模様となり、各々の結晶面の帯状模様がまとめて投影され図 2.1 に示すような EBS D パターンが形成される。その深さは試料の Z 番号にもよるが、25 kV の加速電圧でも 40~50 nm にすぎない。このことは、EBS D 測定は試料表面の状態に非常に敏感であり、試料作製には細心の注意が必要であることを示している。特に X 線元素分析等ではほとんど問題にならないが、試料作製時の研磨によるダメージ(結晶の乱れ)、そして酸化皮膜(異質層)やコンタミネーションには非常に敏感である。一方このことは EBS D パターンの発生領域は試料中のビームの広がりにはあまり影響されず、照射電子線のプローブ径に比例することを示している。従って、EBS D 測定における空間分解能の限界は SEM のプローブサイズによって決まり、W 電子銃の場合はおよそ 0.1 μm 、ショットキー型 FE-SEM の場合には 20 nm 以下の空間分解能を得ることが可能である。

また、その他の EBS D 法の特徴としては、取り込み角が 60° ~80° と大きいこと、バンドの検出、指数付けそして結晶方位の計算まで完全に自動化されており、高速処理ができること(実質的には 1 秒間に 300 パターン程度)が挙げられる。EBS D パターンの指数付けは、

格子定数(バンド幅に対応)は精度が得られないので、あらかじめ与えられた結晶系の情報から、回折面の角度関係を比較することにより行われる。また指数付けの段階で複数の結晶系データを参照すれば、結晶系(相)の分離も可能となる。この結晶方位や結晶系の情報を X 線による元素マップと同様に連続的に電子線を移動しながら収集すれば、結晶方位マップ等として表現することが可能となる。図 2.2 に 2 相ステンレス鋼を観察した例を示す。

EBSD 法では図 2.2 に示すように、それまで容易に得ることができなかった結晶方位に基づくミクロな結晶組織を示すことが可能である。しかし、これらのマップは元素マップのように一次情報をプロットしたものではない。EBSD 法の一次情報はあくまでも EBSD パターンである。EBSD パターン法のマップ等は、このパターンを指数付けし、結晶方位を算出し、さらには何度の方角差で粒界を判定するか様々な計算上の定義をした上で得られている情報である。X 線による元素分析などの分析手法の大半は、一次情報をいかに解釈するかということがポイントとなるが、EBSD 法による解析では、加工処理の方法次第で得られる情報が大きく異なる場合が出てくる。図 2.2 のイメージクオリティマップには γ 相中の双晶境界を赤線で示した。その隣の結晶粒マップでは、この双晶境界を結晶粒界とは認識しないで結晶粒を定義したものである。またここでは示していないが、これらの結晶粒のサイズの分布をグラフ化したり、また全体の方角分布を極点図・逆極点図として表示したりすることも可能である。EBSD 法を用いた材料の組織解析では、試料そのものや解析手法の特性を十分に理解し、解析の目的を明確にしてデータの加工を行うことが重要となる。

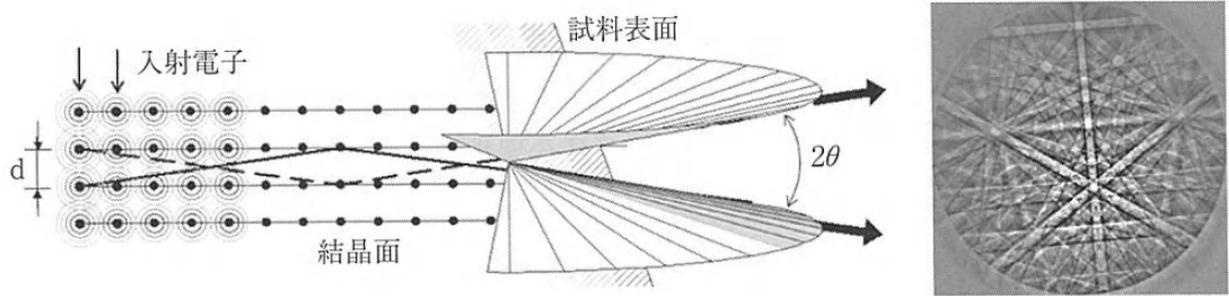


Fig.2.1 Schematic expression of EBSD pattern.

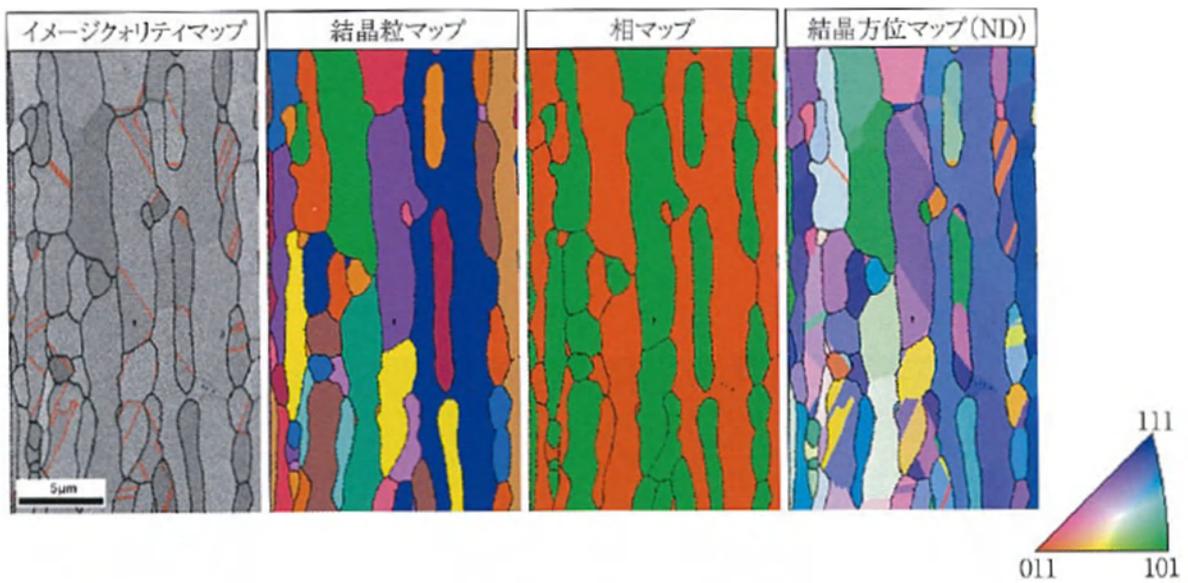


Fig.2.2 Image maps of EBSD

2.3 原子間力顕微鏡(AFM)による表面形状観察²⁻²⁾

原子間力顕微鏡(AFM : Atomic Force Microscope)は、図 2.3 に示すように、探針先端と試料表面の間にはたらく原子間力をカンチレバーの変位から測定し、探針を表面に沿って走査することで表面の像を形成する装置である。近接する二つの物体の間には必ず力が作用するため、原子間力顕微鏡には試料に対する制約が原理的に存在しない。

原子間力顕微鏡のプロブは、空間分解能や力の検出感度を定める重要な構成要素である。その特性としては、以下の点が求められる。

- ・力の検出感度を高めるためにはバネ定数の小さな柔らかいカンチレバーでなければならない。例えば、 10^{-10} N の力を静的に検出しようとするならば、10 N/m 程度のバネ定数を持った柔らかいカンチレバーが求められる。
- ・探針に働く力の変化に敏感に応答し高速の走査を実現するとともに、外部振動の影響を受けないようにするためには、機械的共振周波数の高いカンチレバーが求められる。
- ・試料表面の構造を高分解能に観察するために、曲率半径が小さく非常に先鋭な探針の先端部をもっていないてはならない。

長方形断面の薄膜状カンチレバーのバネ定数 κ は、カンチレバーの各辺の幅、厚さ、長さをそれぞれ a , b , l とし、ヤング率を E とすれば、(2.2)式で与えられる。

$$\kappa = \frac{Eab^3}{4l^3} \quad (2.2)$$

また、機械的共振周波数 ω はカンチレバーの密度を ρ とすれば(2.3)式

$$\omega = A \sqrt{\frac{E}{\rho} \cdot \frac{b}{l^2}} \quad (2.3)$$

で与えられる($A = 0.162$ となる)。バネ定数が小さく、機械的共振周波数の高いカンチレバーを実現するためには、上式から求められるようにカンチレバーを極力小さく作る必要がある。実際には、実体顕微鏡で十分見える程度の大きさとして、長さが 100 μm 程度のカンチレバーが使用される。現在では、微細加工技術によってつくられ、曲率半径が 10 nm 以下の探針を有する Si 製や Si_3N_4 製の薄膜カンチレバーが実用化販売されている。本研究ではバネ定数 0.02 N/m、共振周波数 11 Hz、レバー長さ 200 μm の SII ナノテクノロジー製 SN-AF-01-S-NT を使用した。

カンチレバーの微小変位を検出する変位検出計としては、装置構成が簡単なことから、図 2.4 に示すような光てこ方式が多く用いられている。光てこ方式とは、光をカンチレバー背面に照射し、その反射光の角度変化を位置検出センサーで検出することにより、カンチレバーの変位を検出する方式である。通常、光源としては強度の強い半導体レーザー光が用いられる。位置検出センサーには 4 分割フォトダイオードが用いられる。

原子間力顕微鏡の動作方式としては、大別すると、(1)探針を試料表面に接触させ、カンチレバーの変位から表面形状を測定する接触方式、(2)探針を試料表面に周期的に接触させ、カンチレバーの振動振幅の変化から表面形状を測定するタッピング方式、(3)探針を試料表面に接触させずに、カンチレバーの振動周波数の変化から表面形状を測定する非接触方式の三つの方式がある。

本研究では接触方式を用いた。接触方式では、カンチレバーの変位から、直接、探針と試料表面との間に働く力を求める。一般に探針と試料表面との間には、レナード・ジョーンズ型のポテンシャルで近似されるような相互作用があり、遠距離ではファンデル・ワールス力による引力が、近距離ではパウリの排他原理で説明される斥力が働く (図 2.5(a))。試料を遠方より一様な速度で探針に向かって接近させていくと、引力によりカンチレバーは徐々に前方(試料方向)にたわむ。しかし、図 2.5 に示すように探針に働く引力勾配がカンチレバーのバネ定数を越える点 A において、カンチレバーは試料に向かって突然ジャンプし、点 B において試料と接触する。さらに、試料を探針側に近づけると、カンチレバーは後方にたわむ。ここで逆に、試料を一様な速度で探針から遠ざけていくと、カンチレバーは前方にたわみ、最大にたわんだ後、点 C において突然後方にジャンプする。接触方式の原子間力顕微鏡において注意しなければならないことは、探針全体が受ける力が引力であっても、探針先端部には数 nN 以上の斥力が作用しており、試料と強く接触している点である。試料表面あるいは探針先端は、この強い斥力によりすでに破壊等のダメージを受けている可能性が高い。

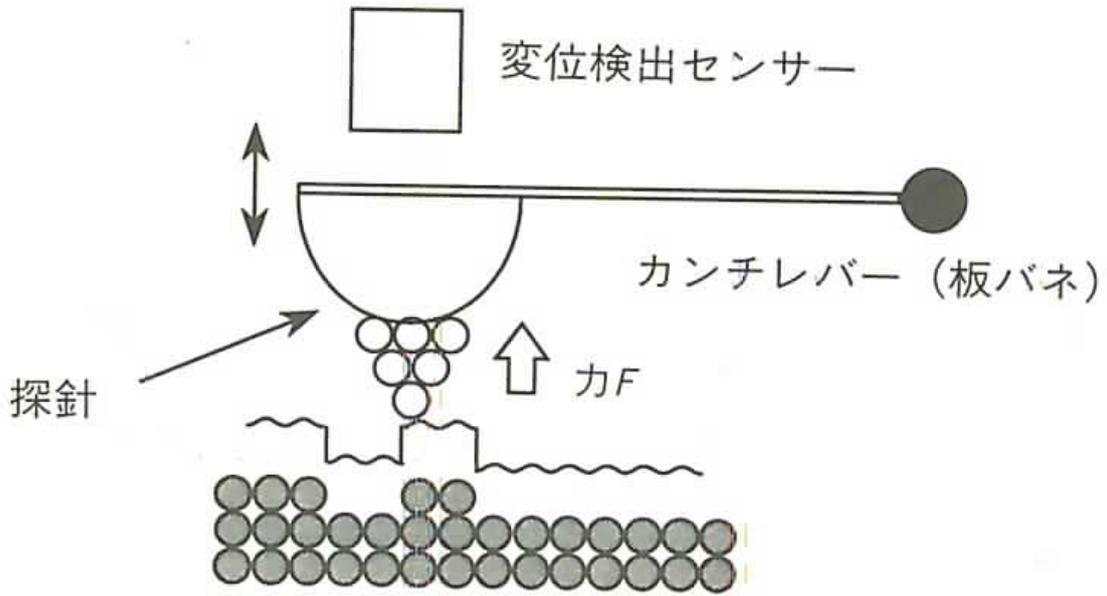


Fig.2.3 The measurement principle figure of AFM.

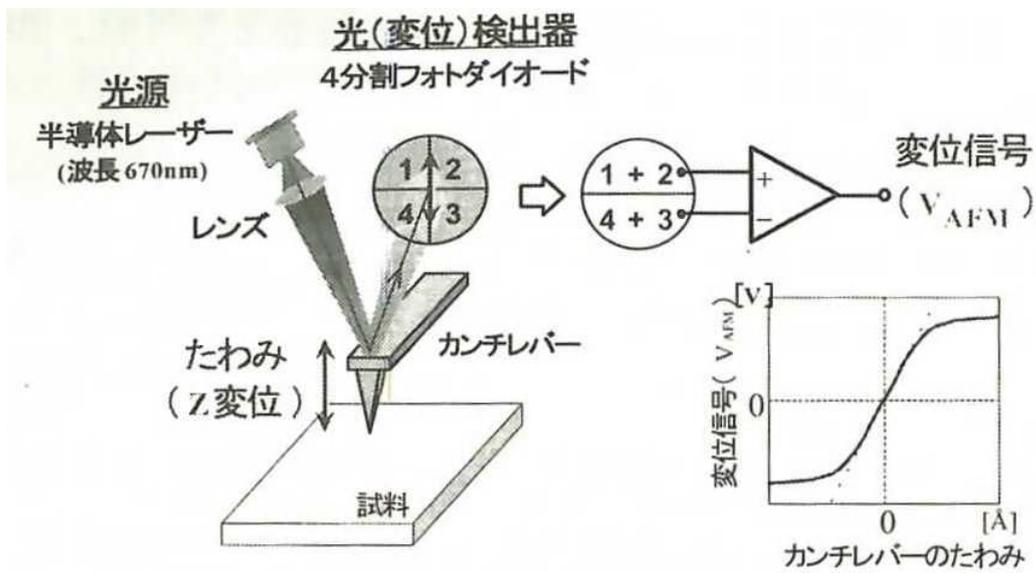


Fig.2.4 Displacement sensing meter of cantilever.

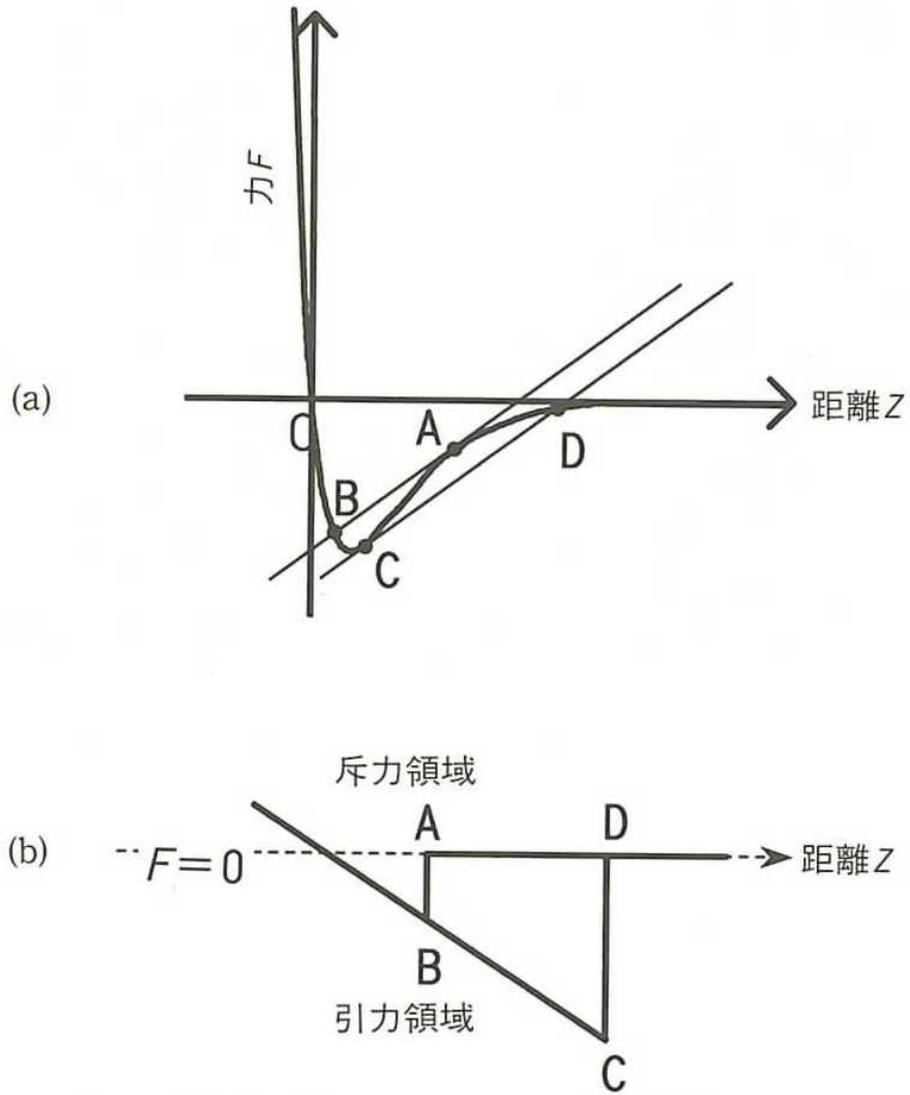


Fig.2.5 Schematic illustrations of force curve.

2.4 分極曲線による金属溶解反応の解析

分極曲線測定により金属の溶解反応に関して重要な知見が得られる。それは局部アノード反応速度と局部カソード反応速度に関する情報である。本研究では分極曲線測定を通じてエッチング反応に金属の結晶組織、組成やエッチング液の添加剤が及ぼす影響を考察した。

エッチング反応は、金属 M が酸化され結晶から脱離する(2.4)式の局部アノード反応



と、金属表面である酸化剤 Ox が還元され Red になる(2.5)式の局部カソード反応



以上二つの反応が同時に起こり、M と Ox の間で電子の授受が行われ進行する²⁻³⁾。

図 2.6 に示すように、(2.4)式と(2.5)式それぞれの反応速度は電位に依存し、反応速度が同一となる電位でエッチング反応が進行する。この反応が進行している電位は腐食電位と呼ばれる。

酸化剤が存在するエッチング液を電解液とし、被エッチング材を作用極として分極曲線の測定を行っても、局部カソード反応、局部アノード反応速度に関する分極曲線を知ることはできない。このとき測定される分極曲線は図 2.6 の実線の実線分極曲線であり、銅表面における(2.4)式の金属酸化溶解に伴う電流と、(2.5)式の酸化剤の還元に伴う電流が混成して測定されるためである。実線の実線分極曲線で、ある電位において測定される電流 i は(2.6)式で表される。

$$i = i_a - i_c \quad (2.6)$$

i_a はある電位に於ける局部アノード電流であり、 i_c はある電位における局部カソード電流である。局部アノード反応速度、局部カソード反応速度のそれぞれを分けて測定するためには工夫が必要となる。局部アノード分極曲線を測定するためには、酸化剤によるカソード反応の影響を除く必要がある。具体的な手法としては酸化剤を抜いた系で測定すればよい。局部カソード反応を測定する方法は二つある。ひとつはアノード反応を起こさない白金などの不活性電極を作用極として用いる方法、もうひとつは被エッチング剤を作用極として全体の分極曲線(Fig.2.6 実線)の測定と、局部アノード分極曲線の測定の二つを実施し、これらの結

果から推測する方法である。白金などの不活性電極を用いる場合に注意しなければならないのは、水素過電圧²⁻⁴⁾のように電極の材種や表面状態により、反応速度が影響を受けることがある点である。

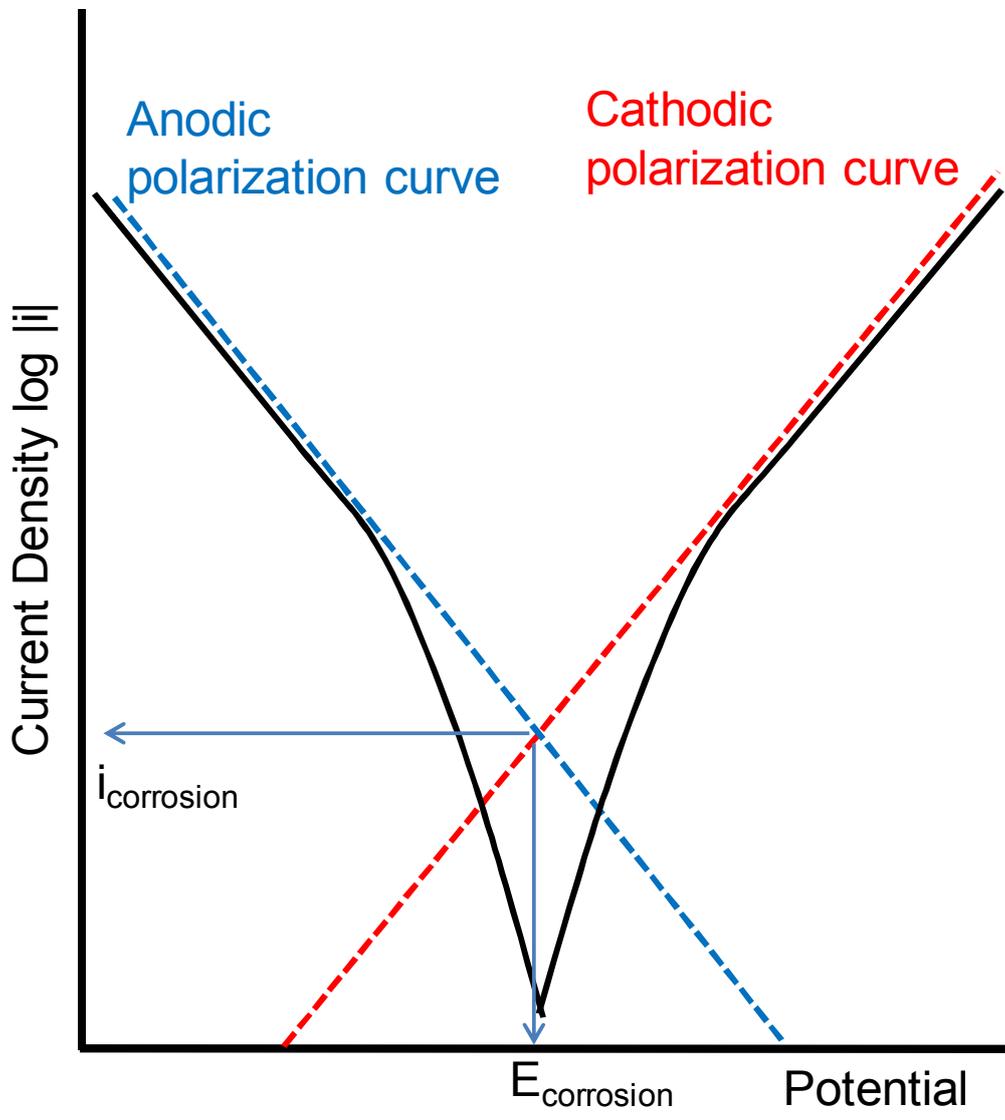


Fig.2.6 Schematic expression of anodic and cathodic polarization curves.

2.5 参考文献

- 2-1) 社団法人顕微鏡学会関東支部；“新・走査電子顕微鏡”， pp.146-148， 共栄出版株式会社 (2011)
- 2-2) 日本表面科学会；“表面分析選書ナノテクノロジーのための走査プローブ顕微鏡” pp.40, 丸善株式会社(2002)
- 2-3) 春山志郎；“表面技術者のための電気化学第2版”， pp.110-114， 丸善(2005)
- 2-4) 藤嶋昭， 相澤益男， 井上徹；“電気化学測定法”， pp.67， 技報堂出版(1984)

3. 結晶組織がエッチング反応に与える影響

3.1 緒言

1.4 で述べたように、銅のエッチングレートや回路形成された際の断面形状は結晶組織の影響を受け変化することが知られている。これは結晶組織の何らかの因子がエッチング反応に影響を与えていることを示唆しているものと考えられる。しかしながら、従来の研究では、結晶粒径と結晶方位といった結晶組織が、どのようにエッチング反応に影響を与えているのか明らかでなかった。本章では結晶組織がエッチング反応にどのような影響を与えるのか明らかにし、さらに結晶組織の制御方法を提示することを目的として研究を行った。

3.2 ペルオキシ二硫酸アンモニウムエッチング液による銅のエッチングレートに結晶組織が及ぼす影響

3.2.1 背景と目的

結晶組織とエッチングレートの関係を紐解く一つのモデルケースとして、銅の製造履歴により顕著にエッチングレートが顕著に変化する³⁻¹⁾ペルオキシ二硫酸アンモニウム(APS)水溶液中において、結晶組織が異なる銅のエッチングレートを測定し、結晶粒径および優先方位がエッチングレートに与える影響を調査した。結晶組織はEBSDを用いて、結晶粒径と、高指数面まで考慮して優先方位を詳細に解析した。

さらに、エッチングレートと腐食電位の関係から、結晶方位の違いがエッチング反応に与える影響を考察した。そして、EBSD測定によりあらかじめ各結晶粒の方位を同定し、エッチングの進行に伴う表面形状の変化をAFMにより観察して、結晶方位の違いが溶解速度に与える影響を明らかにした。

3.2.2 実験方法

3.2.2.1 試料作製と結晶組織解析

表3.1に作製条件を示す。電解めっきサンプルは基板に無酸素銅板C1020を用い、前処理として、電解脱脂、酸洗、水洗を行ってから、厚さ100 μm の銅めっき層を形成した。電解めっき銅試料として添加剤を含まない硫酸銅浴から電析したもの(AF)、スルーホールめっきに用いられるハイスロー浴を模してビス(3-スルホプロピル)ジスルファイド2ナトリウム(SPS)、

分子量2000のポリエチレングリコール(PEG), Clを添加した硫酸銅浴から電析したもの(HT), (220)面への強配向膜が得られるエチレンジアミン錯体浴³⁻²⁾から電析したもの(ED)を作製した。圧延銅材としては0.3 mmt三菱伸銅製C1020を用いた。一部の試料は熱処理の影響を確認するために、電析完了後1時間以内に150 °C, 1 hまたは300 °C 1 hの熱処理を施した。300 °C, 1 hの熱処理を実施したAF, HT, C1020をそれぞれAF-300, HT-300, C1020-300と称し, 150 °C, 1 hの熱処理を実施したHTをHT-150と称した。作製した試料の結晶組織は, TSI社製EBSDシステム付きFE-SEM日本電子製JSM-7001FAを用いて解析した。EBSD測定前処理としては, #800, #2000エメリー紙研磨後に, 85%リン酸中で試料をアノードとした電解研磨により表面を約10 μmエッチングし, 加工変質層を取り除くとともに表面を平滑化した。EBSD測定の際は電子線のステップサイズは0.2 μmとし, 試料表面に対して行った。それぞれの試料の, 約15000個の結晶粒に対してEBSD測定を実施して逆極点図を作成するとともに, 平均結晶粒径を求めた。電解銅めっきは室温放置により再結晶することがあるため, 成膜後1週間以上経過し, 結晶組織が安定化したものに対してEBSD測定を行った。

3.2.2.2 エッチングレートと腐食電位の測定

実験装置の概略を図 3.1 に示す。恒温槽内に設置した反応容器内に 1 mol/dm³ の APS 水溶液を満たし, 反応容器内の温度が所定温度となった後, 試料を容器内に浸漬して溶解を開始した。反応容器内にある攪拌羽の回転数を変化させることにより液流動状態を変化させた。攪拌槽内には完全邪魔板条件を満たすように, 邪魔板が設置されており均一乱流場となっている。所定時間後に試料を取り出し, 直ちに乾燥後その質量を測定し, 試験前後の質量変化からエッチングレートを求めた。試験に使用した試料は 3.2.2.1 で作製したものと, MTI Corp 製の純度 99.9999% 銅{001}, {101}, {111}単結晶を用いた。単結晶は機械研磨のみでは加工変質層が生成するため, エメリー紙研磨, バフ研磨による鏡面仕上げの後に CMP(Chemical Mechanical Polishing)処理により, 加工変質層を除去したものを用いた。浸漬時間 20 分のエッチング深さは 50 μm 以下であり, 電解めっき試料において基板の銅板が露出しない条件を選んでいる。市販の圧延銅材 C1020 の表面に存在する変色防止膜の除去と, 表面粗さの影響を除くため, 前処理として #800 と #2000 のエメリー紙を用いて研磨を各サンプルに対して行った。電解銅めっき膜は室温により再結晶することがあるため, 電析後 1 週間以上経過し結晶組織が安定している試料を使用した。これらの試料は露出部が 1 cm×1 cm となるようにマスキングを行った。腐食電位の測定は, 3.2.2.1 で作製した C1020, HT, HT-150, AF を常温硬化型 Ag ペーストでリード線と接続し, 接液部である 1 cm×1 cm 以外の不要な部位が露出しないようにエポキシ樹脂で被覆し試料とした。この試料を図 3.1 の実験装置中に,

エッチング試験時と同じ液流動条件となるように設置し、ダブルジャンクションタイプの飽和 Ag/AgCl 参照極と、北斗電工製ポテンシオスタット HA-151A のエレクトロメータを用いてエッチング中の腐食電位を測定した。エッチング液は、エッチングレート測定時と同様に 1 mol/dm^3 の APS 水溶液を用い、攪拌羽回転数を 700 rpm とし、浴温は 25°C とした。測定値が定常値となる浸漬 5 分後の値を腐食電位とした。

3.2.2.3 優先溶解面の同定

C1020 を試料とし、前処理として 85 %リン酸中で電解研磨を実施して、加工変質層を取り除くと同時に表面を平滑化した。その後、EBSD 測定により個々の結晶粒の方位を同定した。この試料を SII ナノテクノロジー製 Nano Cute を用いて EBSD 測定と同視野の AFM 像を測定し試料表面の三次元形状像を得た。測定視野は $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ とした。その後、回転数を 500rpm に設定したマグネチックスターラーで攪拌している 25°C 、 1 mol/dm^3 APS 水溶液中に試料を 10 s 間浸漬、水洗、乾燥した後、同視野の AFM 像を測定した。さらに 20 s 間上記と同様の条件でエッチングを行い同視野の AFM 像を測定し、エッチング時の表面形状変化を観察した。

Table 3.1 The condition of sample preparation.

Name	Method of preparing	Heat treatment condition	Plating condition				
			Bath composition			Current Density	Temperature
AF	Electrodeposition	—	CuSO ₄ ·5H ₂ O 0.26M	H ₂ SO ₄ 2.0M	—	2A/dm ²	25°C
AF-300		300°C 1h					
HT		—			SPS 2mg/L PEG2000 100mg/L Cl ⁻ 50mg/L	5A/dm ²	
HT-150		150°C 1h					
HT-300		300°C 1h					
ED	—	CuSO ₄ ·5H ₂ O 0.25M	Ethylene diamine 0.60M	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1.5M	5A/dm ²	50°C	
C1020	Rolling (C1020 0.3mmt)	—					
C1020-300		300°C 1h					

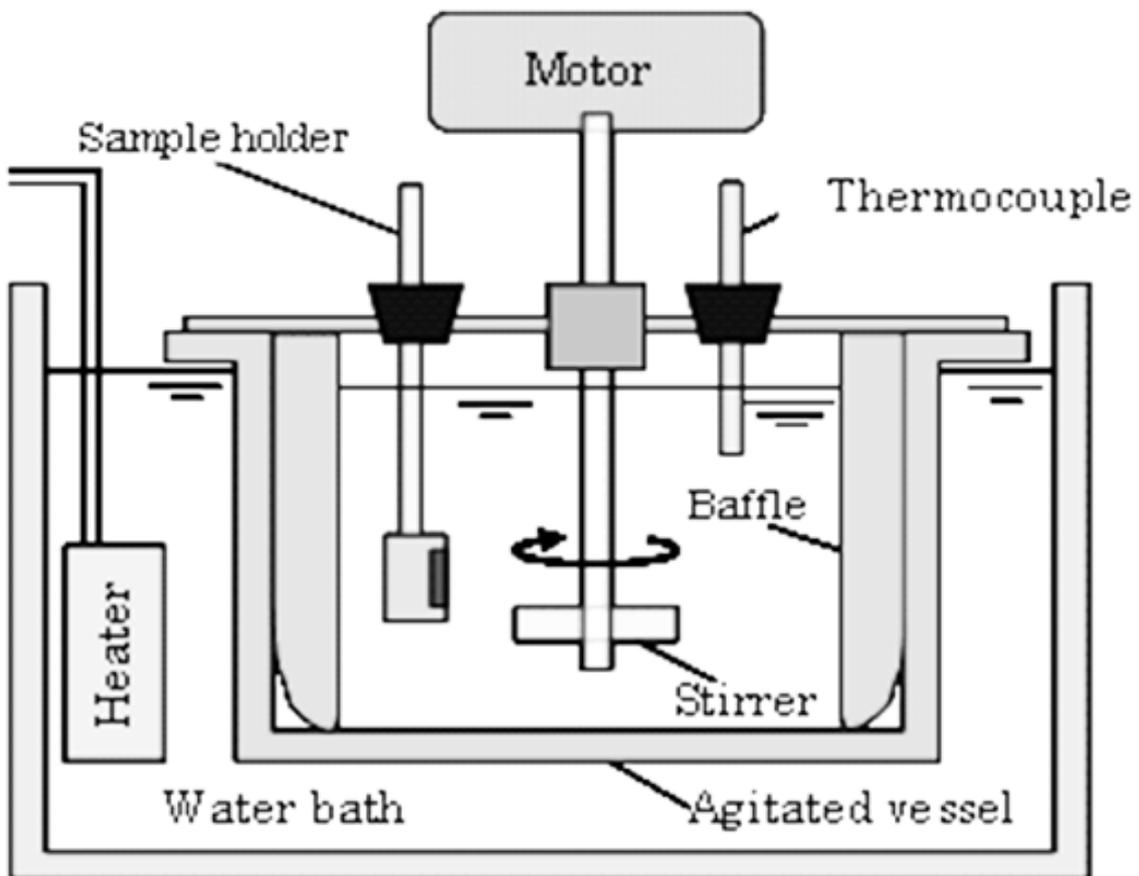


Fig.3.1 Experimental apparatus.

3.2.3 実験結果と考察

3.2.3.1 試料作製と結晶組織解析

図 3.2 に各結晶粒の結晶方位をカラーチャートで表記した IPF (Inverse Pole Figure) Map を示す。AF と HT の結晶粒径が最も微細で、その他のサンプルでは $HT-150 < AF-300 < HT-300 < ED < C1020, C1020-300$ の順で結晶粒径が大きい。

図 3.3 に結晶方位分布を示す逆極点図を示す。AF, AF-300, HT-300, ED は $\{101\}$ への優先配向が確認された。HT は $\{001\}$ 付近への配向が認められる。150 °C で熱処理を実施した HT-150 は $\{101\}$ と $\{116\}$ 付近に配向が見られ、ハイスロー浴から電析したサンプルは熱処理温度により結晶配向性が変化した。C1020 は $\{213\}$ 付近に、C1020-300 では $\{305\}$ 付近と、この二つのサンプルは高指数面への配向が認められた。EBSD により測定した各試料の結晶配向性と平均結晶粒径を表 3.2 にまとめた。以上のように結晶粒径と優先方位が異なる銅試料を作製した。

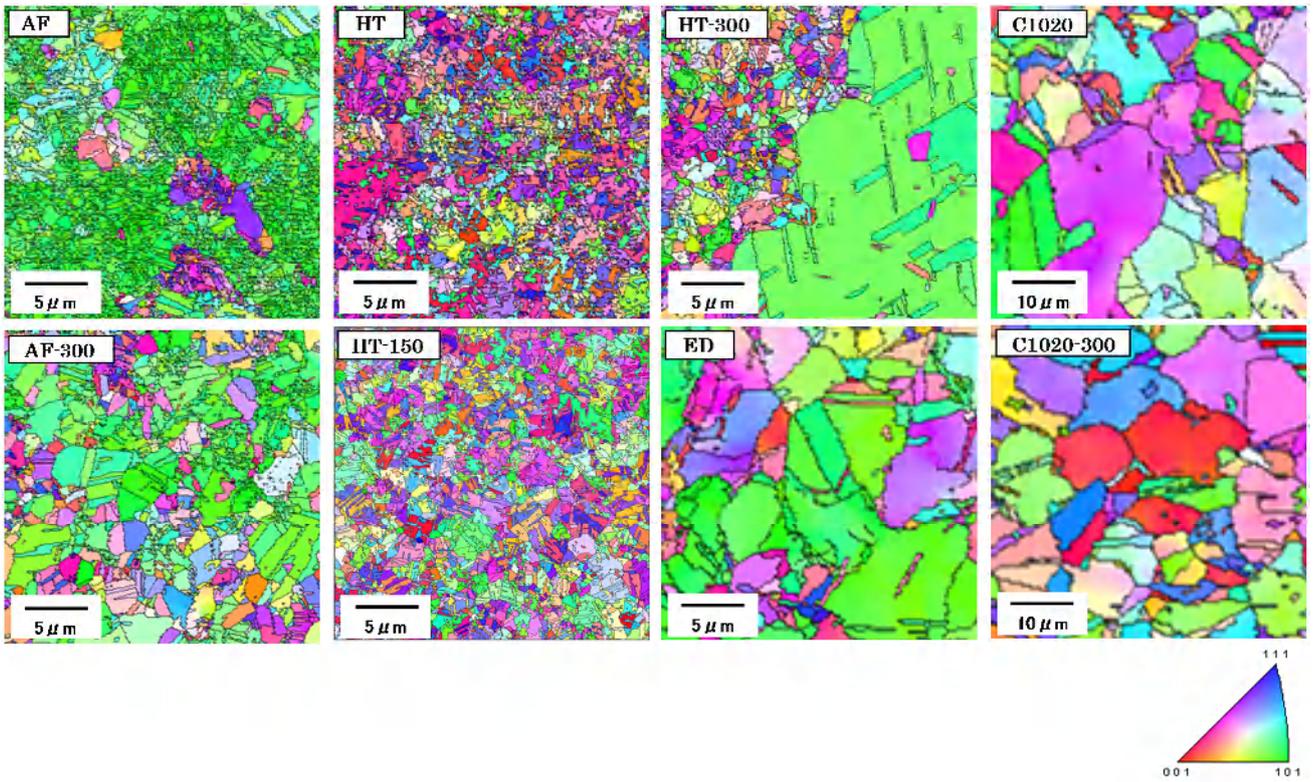


Fig.3.2 Inverse pole figure maps of the prepared copper samples.

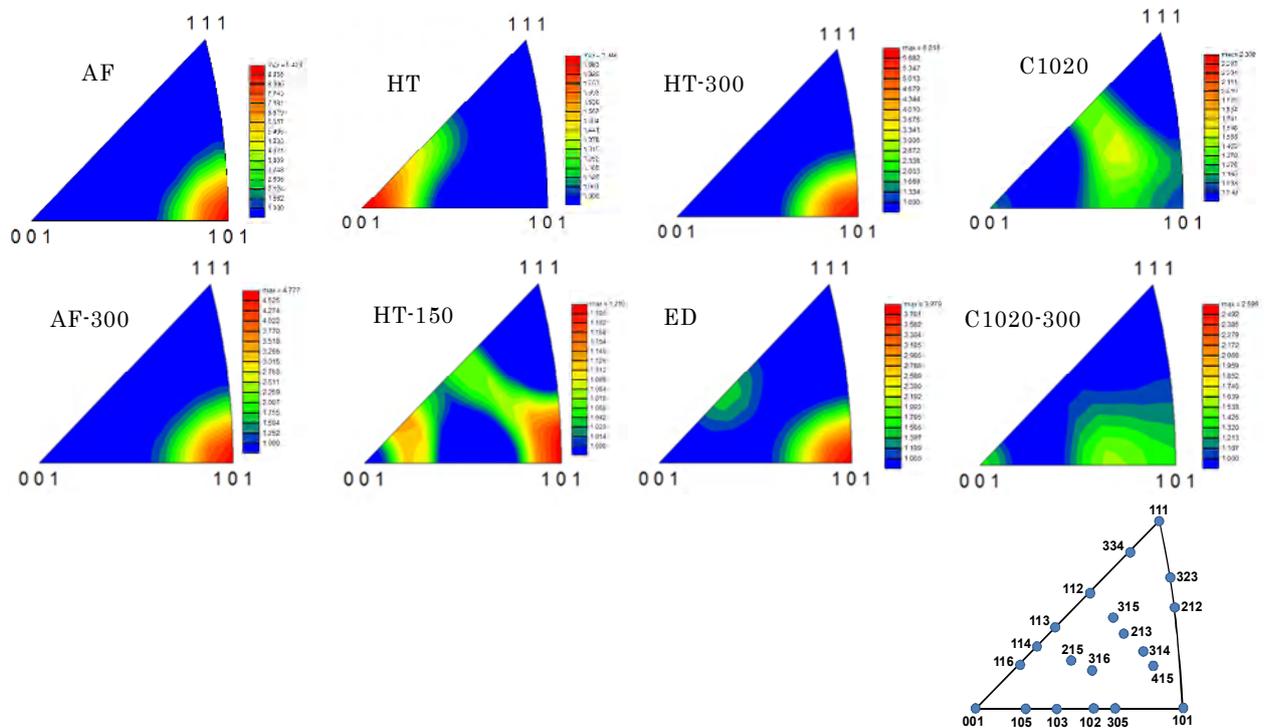


Fig.3.3 Inverse pole figures of the prepared copper samples.

Table 3.2 Average grain size and preferred crystal orientation of the prepared copper samples.

Name	Average grain size(μ m)	Preferred crystal orientation
AF	1.9	{101}
AF-300	3.4	{101}
HT	1.6	{001}
HT-150	1.5	{101} {116}
HT-300	4.0	{101}
ED	8.6	{101}
C1020	19.5	{213}
C1020-300	17.6	{305}

3.2.3.2 エッチングレートと腐食電位の測定

図 3.4 に C1020 の単位面積あたりの溶解量の経時変化を示す。図より、溶解量は時間の経過に伴い直線的に増加しており、エッチングレートは時間に依存せず、グラフの傾きよりエッチングレートを求めることができる。

図 3.5 にエッチングレートと攪拌羽回転数の関係を示す。エッチングレートは回転数によらず、ほぼ一定の値を示している。これは高井ら³⁻⁶⁾によって示されているように、APS のエッチング反応は、拡散過程と化学反応過程のうち、化学反応過程が律速段階であるためである。拡散過程が律速段階である塩化鉄系や塩化銅系のエッチング液では液流動条件がエッチングレートを決定するため、銅の結晶組織が異なってもその影響が表れ難い。一方で、化学反応過程が律速段階であるエッチング液は、金属表面における化学反応速度がエッチングレートを決定するため、不純物や集合組織といった金属因子の影響を受けやすいことが予想される³⁻³⁾。

図 3.6 に各試料のエッチングレートと、EBSD により測定した平均結晶粒径の関係を示す。平均結晶粒径が比較的大きい C1020 と C1020-300 のエッチングレートが最も高く、電解めっきで作製した試料は総じて低い。150 °C で熱処理を実施した HT-150 は、他の電解めっきで作製した試料と C1020 との中間のエッチングレートであった。結晶粒界が優先溶解するとすれば、結晶粒が微細で、単位面積あたりの結晶粒界が多いほどエッチングレートが高くなるはずであるが、そのような傾向は認められなかった。C1020 のエッチングレートが高いため、一見、結晶粒径が大きいほどエッチングレートが高いように見えるが、平均結晶粒径が比較的小さい電解めっきにより作製した試料では、平均結晶粒径とエッチングレートとの間に明確な相関は見られなかった。

一方、結晶方位とエッチングレートの関係に注目すると、エッチングレートが比較的高い C1020, C1020-300, HT-150 は、逆極点図の頂点である低指数面 {001}, {101}, {111} 面以外の高指数面に配向がみられることが共通点である。そして(100), (110), (111)単結晶のエッチングレートは、AF, HT, ED といった {001} 面や {101} 面へ強く配向しているめっき材のエッチングレートに近い値であった。このことから銅の結晶方位がエッチングレートに強く影響している可能性が示唆された。すなわち、高指数面に優先配向している銅はエッチングレートが高く、低指数面に優先配向している場合はエッチングレートが低くなるものと考えられた。

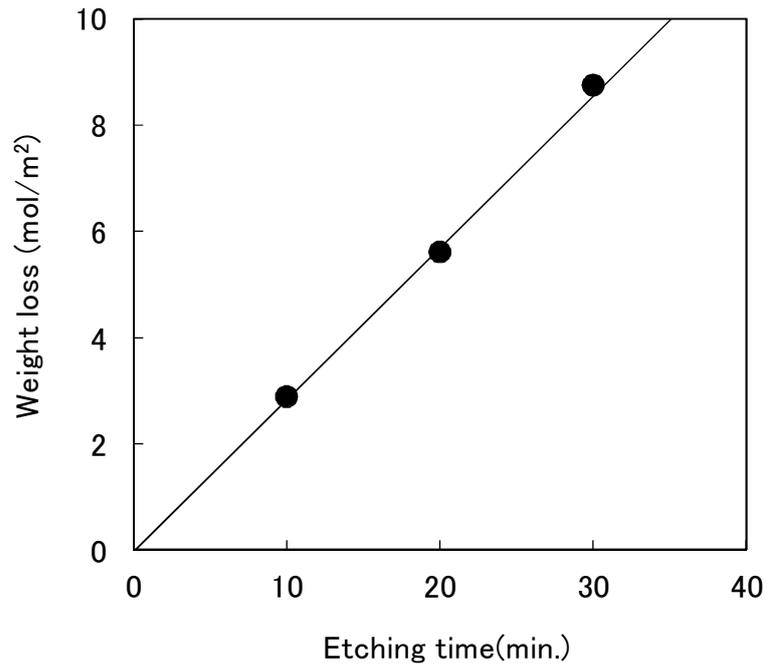


Fig.3.4 Relation of the weight loss of C1020 against the etching time.
Agitation speed was 700 rpm.

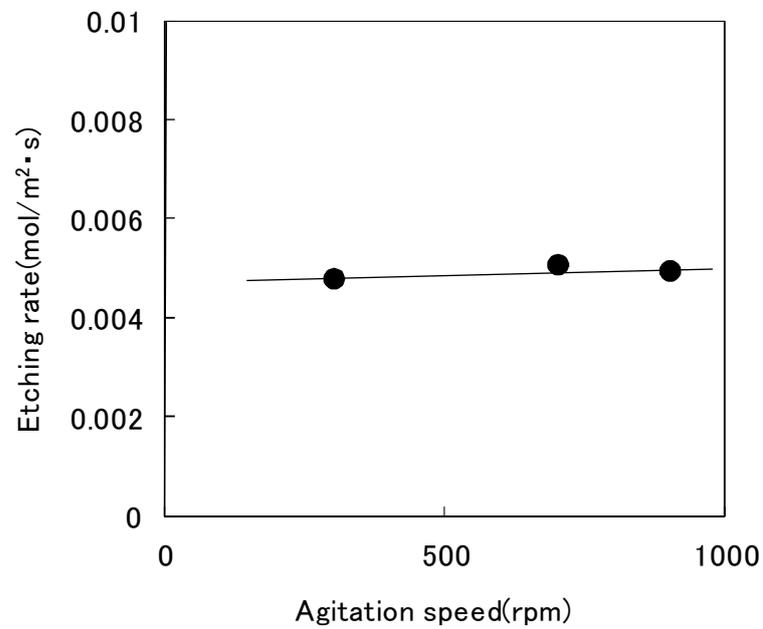


Fig.3.5 Relation of the etching rate of C1020 against the agitation speed.
Etching time was 10 minutes.

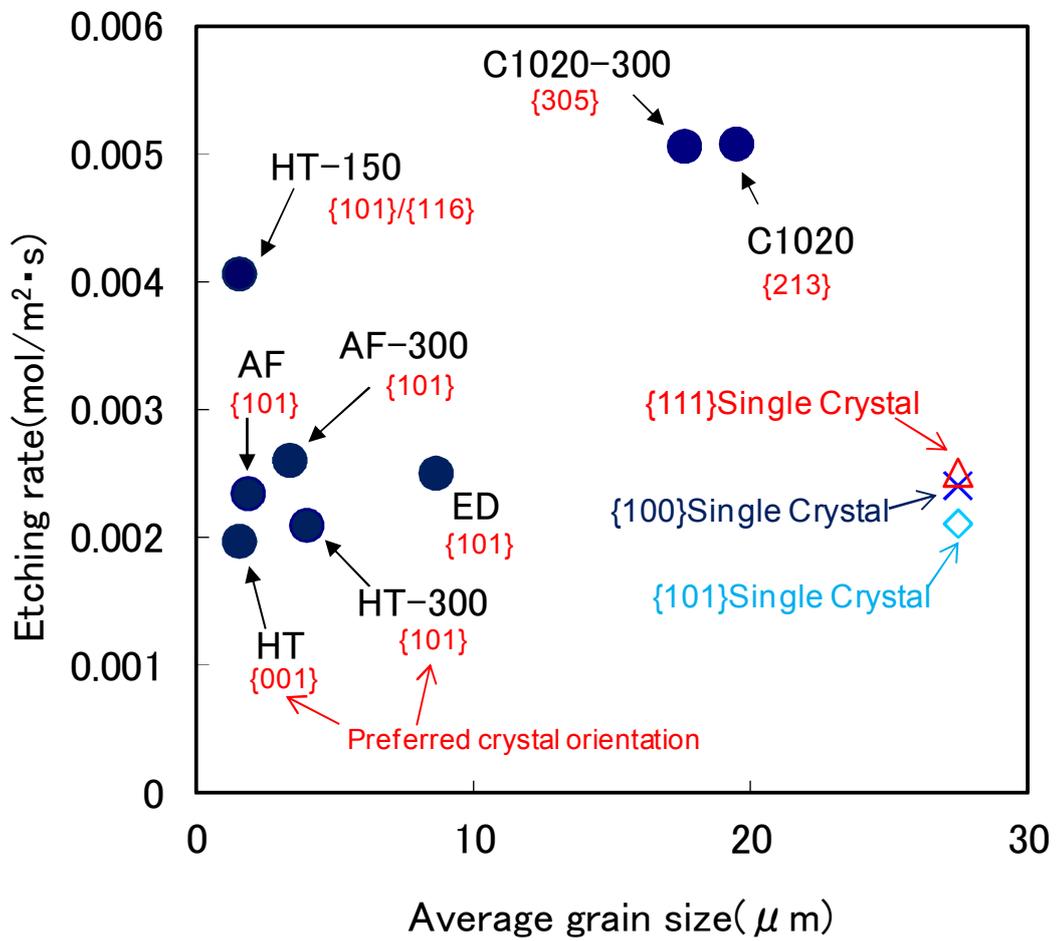
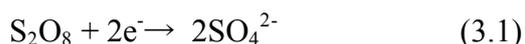


Fig.3.6 Relationship between the average grain size and the etching rate of prepared copper samples.

従来の腐食の研究においても、結晶方位により腐食速度が大きく異なることが知られており^{3-4, 3-5, 3-6}、結晶方位がエッチングレートに強い影響を与えているものと考えられた。

次に、結晶方位がエッチング反応に与える影響を探るために、腐食電位測定を実施した。以下に腐食電位を測定する意図を説明する。エッチング反応は腐食反応であり、銅表面で酸化剤が還元されるカソード反応と、銅が溶解するアノード反応が同時に起こり進行している。このとき、アノード反応とカソード反応のバランスによりエッチング液に浸漬した銅はある電位を示し、この電位が腐食電位と呼ばれる。エッチング条件を変化させた時にエッチング液中の銅が示す腐食電位の軌跡を調べることにより、アノード反応とカソード反応が受ける影響についての情報を得ることができる。たとえば、宮田らは塩化第二鉄エッチング液において、攪拌条件を変えた際に軟鋼が示す腐食電位の軌跡から、エッチング反応の律速段階が Fe^{3+} の拡散であることを証明している³⁻⁷。

今回の系では酸化剤であるペルオキシ二硫酸イオンが還元される(3.1)式の反応がカソード反応であり³⁻⁸,



金属銅が銅(II)イオンに酸化される(2)式の反応がアノード反応となる



図 3.7 に示すように、今回の系のエッチング反応は、銅の溶解反応であるアノード分極曲線と、ペルオキシ二硫酸イオンの還元反応であるカソード分極曲線が交わる点で進行する。そして、それぞれの分極曲線は、逆反応の影響が無視できる過電圧の大きい領域における電極反応速度を表すターフェルの経験式に従うため、電位に対してエッチングレートの対数値をプロットすると直線関係が得られる。ここで、結晶組織とエッチングレートが異なる銅の腐食電位に対してエッチングレートをプロットし、その軌跡が右肩上がりになる場合、カソード反応であるペルオキシ二硫酸イオンの還元反応が促進されていることになる。逆に左肩上がりになる場合は、アノード反応である銅の溶解が促進されていることになる。

各試料の腐食電位に対して、エッチングレートをプロットした結果を図 3.8 に示す。腐食電位は+65~100 mV を示し、最大で 35 mV の差があった。腐食電位が貴になるほど、エッチングレートが高くなる右肩上がりの傾向を示しており、エッチングレートが高い銅ほど、ペルオキシ二硫酸イオンの還元反応が促進されていることが示唆された。これは銅の優先方位によりペルオキシ二硫酸イオンの還元反応活性が異なることを示唆している。伏見らは 0.05 mol/dm^3 硫酸中における鉄単結晶の腐食速度と結晶方位の関係を調査した結果、腐食速

度が大きい結晶方位の単結晶は、他の方位の単結晶よりも腐食電位が貴であり、結晶方位による水素発生反応活性の違いが、腐食速度に強い影響を与えていることを示した³⁻⁶⁾。今回の系においても、高指数面に配向している銅のエッチングレートが高くなる原因は、高指数面のペルオキシ二硫酸イオンの還元反応活性が高いためと考えられた。

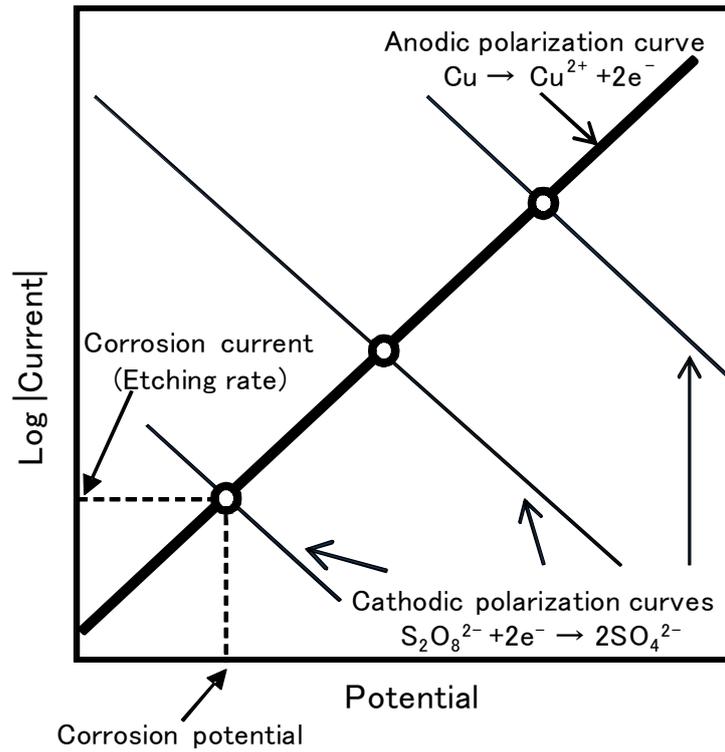


Fig.3.7 Schematic expression of anodic and cathodic polarization curves.

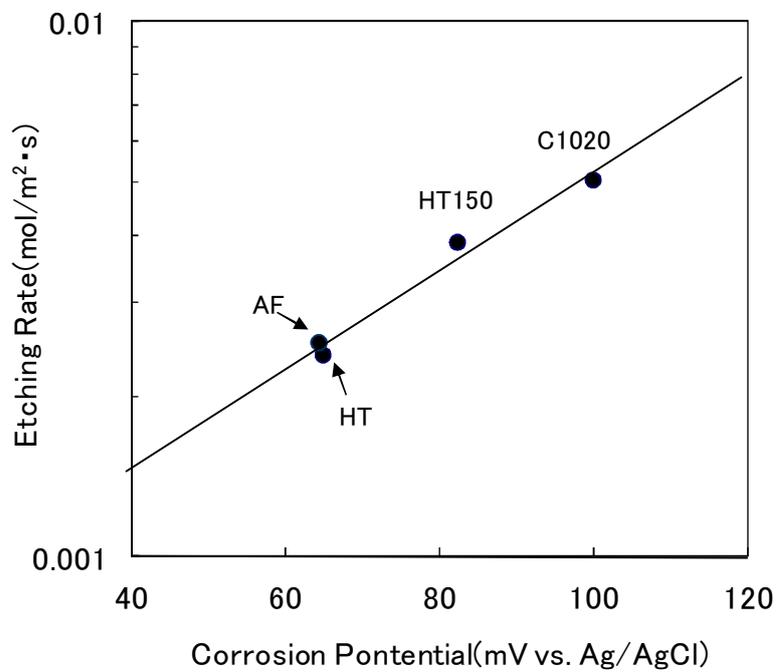


Fig.3.8 Relationship between etching rate and corrosion potential of the prepared copper samples.

3.2.3.3 優先溶解面の同定

図 3.9 に、電解研磨を行ったエッチング処理前の C1020 の EBSD による結晶方位同定結果を示す。ここでは低指数面の $\{001\}$ 面、 $\{101\}$ 面と $\{111\}$ 面に近い方位である $\{869\}$ 面の結晶粒が測定視野に入る範囲を選んだ。図 3.10 に EBSD 測定視野と同視野のエッチングに伴う AFM 像の変化を示す。図 3.10 の(a),(b),(c)では測定視野に多少のずれがあるが、図 3.9 および図 3.10 において黒矢印で示した結晶粒が同一の結晶粒である。さらに、図 3.11 に AFM で測定した図 3.11(a)点線部のプロファイルを示す。エッチング前の試料は $\{111\}$ 面と、 $\{001\}$ 面に近い方位の結晶粒がわずかに凹んでいる、数 nm オーダーの凹凸の非常に平滑な表面形状である。この試料をエッチングすると、結晶粒ごとのエッチングレート差に起因する凹凸が現れてくる。エッチング 10 秒後には初期に凹みであった $\{111\}$ 面に近い方位である $\{869\}$ 面の結晶粒が凸へと変化している。さらにエッチングを進めた 30 秒後には低指数面である $\{001\}$ 面の結晶粒が特に凸となり、 $\{869\}$ 面と $\{101\}$ 面の結晶粒も溶け残る傾向がみられた。一方で、特に溶解が速かった面は $\{327\}$ 面や $\{425\}$ 面といった高指数面であった。結晶方位の違いによる凹凸形成が主で、結晶粒界の優先溶解は認められなかった。 $\{425\}$ 面のような高指数面を持つ結晶粒は、カソード反応活性が高いために溶解速度が高いものと考えられる。この試験結果は 3.3.2 の実験結果を裏付けるものであり、優先方位が多結晶体銅のエッチングレートに強い影響を与えているものと考えられた。

以上のように、結晶方位によりエッチングレートが異なると、エッチング時に溶けやすい結晶粒と、溶けにくい結晶粒が存在することになり、回路形成時の直進性や、エッチファクターに強い影響を与える可能性が示唆される。回路形成時の直進性を上げるためには、結晶粒径を微細にすると共に、それぞれの結晶粒の方位をエッチングレートが近い面に揃えることが有効であると考えられる。エッチファクターを向上させるためには、より深堀りが可能な、エッチングレートの高い方位に配向した銅膜を用いることが有効と考えられる。また、電解銅箔上にスルーホールめっきを行った二層構造の銅膜をエッチングする場合も、電解銅箔とスルーホールめっきの優先方位が異なりエッチングレートが異なると、シオルダアングルの不連続³⁻⁹⁾をまねくことになるため、これらの優先方位を揃え、エッチングレートを均一化することによりエッチファクターが向上できる可能性がある。結晶方位に着目して電解銅箔、スルーホールめっき膜や無電解めっき膜を開発することにより、ウェットエッチングによる微細加工に適した銅材料が開発できるものとする。優先方位を揃える手法の開発は今後の課題である。

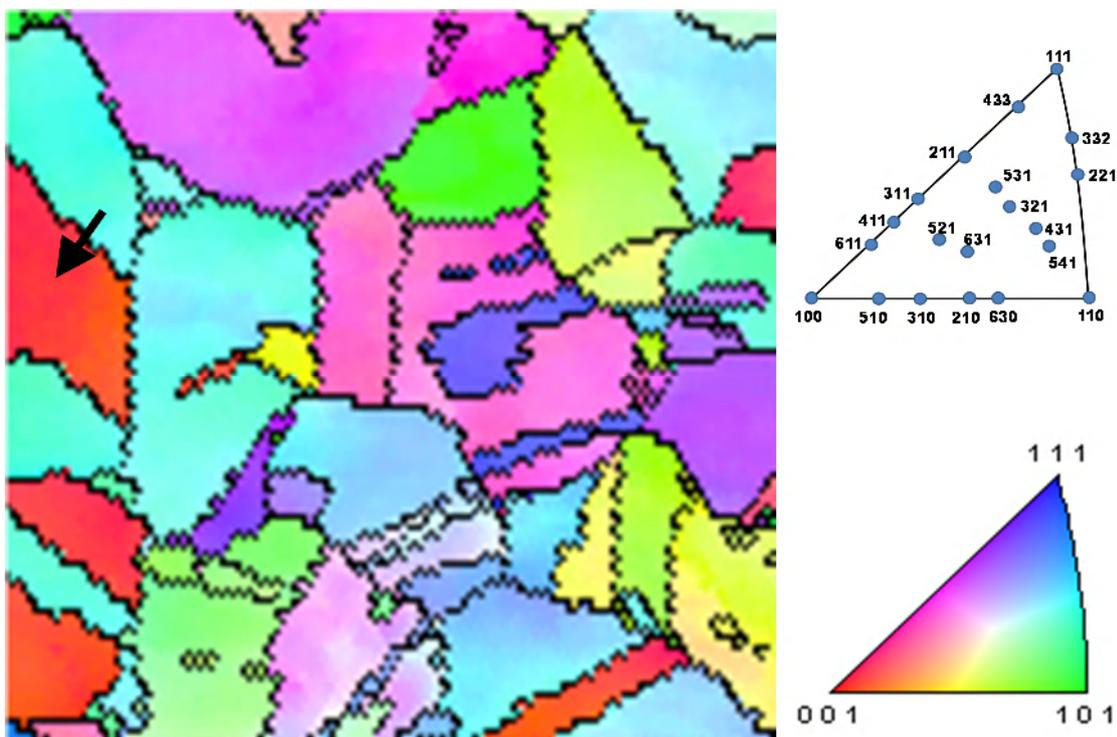


Fig.3.9 Inverse pole figure map of the C1020 before etching.

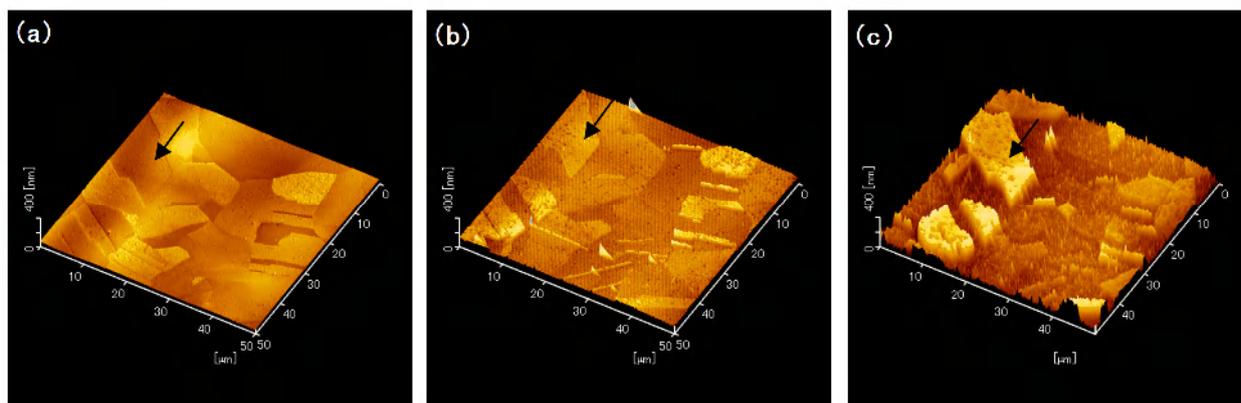


Fig.3.10 AFM images of the C1020 by etching using 1 mol/dm^3 ammonium peroxodisulfate solution ;
 (a) before etching, (b) after etching(10seconds),(c) after etching(30seconds) .

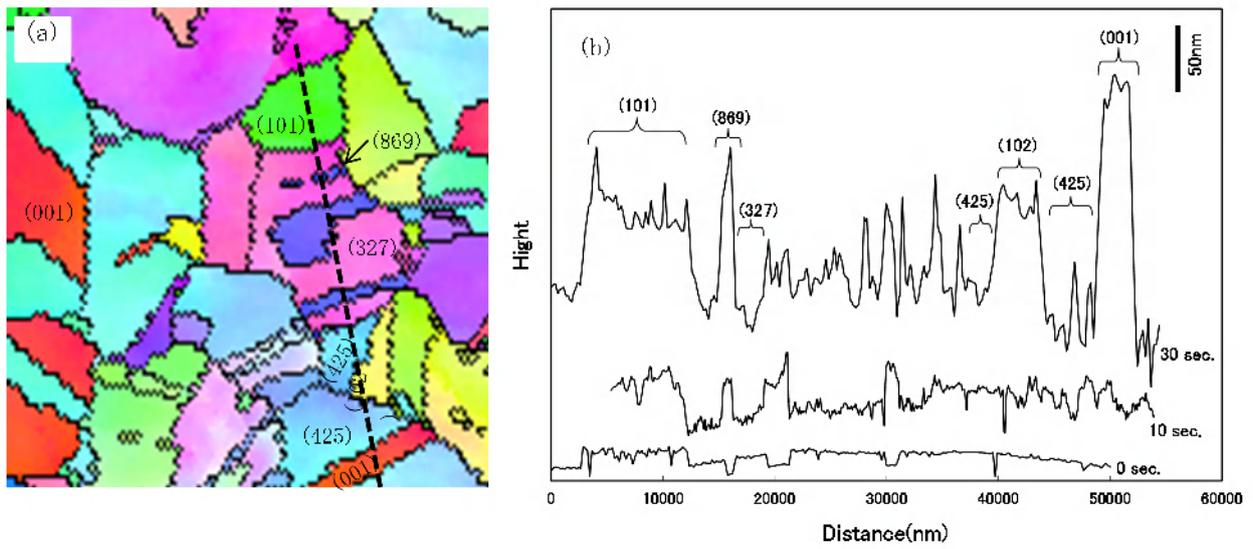


Fig.3.11 (a) Inverse pole figure map of the C1020 before etching. (b)Change in AFM profile curves of the dashed line in Fig.3.11(a) by etching using 1 mol/dm³ ammonium peroxodisulfate solution

3.2.4 まとめ

APS 中における銅のエッチングレートは、結晶配向性に依存し、 $\{001\}$ 、 $\{101\}$ 、 $\{111\}$ 面といった低指数面は低く、 $\{327\}$ 面や $\{425\}$ 面といった高指数面は高いことが明らかとなった。その理由は、ペルオキシ二硫酸イオンの還元反応活性が結晶面により異なり、 $\{327\}$ 面や $\{425\}$ 面といった高指数面の反応活性が高いためと考えられる。この結果、銅のウェットエッチングによるパターンの微細加工には、優先方位を揃えることが有効であると予想された。

3.3 硫酸-過酸化水素エッチング液による銅のエッチングレートに結晶組織が及ぼす影響

3.3.1 背景と目的

本節では、エッチングレートが過硫酸塩の約2倍と高く、低価格で廃水処理が容易なため、近年使用量が増加している硫酸-過酸化水素エッチング液に着目した。硫酸-過酸化水素エッチング液はセミアディティブ工法の給電層除去やハーフエッチング処理に用いられている³⁻¹⁾。セミアディティブ工法の問題点として給電層である無電解銅めっきと電解銅めっきのエッチングレートが大きく異なるため、回路底部にアンダーカットが発生することが挙げられる。この対策として、エッチング液組成の改良や、それぞれの銅膜の結晶組織を制御しエッチングレートを揃えることが有効と考えられるが、硫酸-過酸化水素系エッチング液において結晶組織がエッチングレートにどのような影響を与えるのか不明であった。

前節ではEBSDを用いて、高指数面まで考慮して銅の結晶組織を詳細に解析した結果、APS溶液中の銅のエッチングレートは結晶方位の影響を強く受けることを見出した。本節でも同様の手法により硫酸-過酸化水素エッチング液中における銅のエッチングレートに結晶組織が与える影響を調査した。

実験方法は以下の手法を用いた。EBSD測定によりあらかじめ各結晶粒の方位を同定しておきエッチングの進行に伴う表面形状の変化をAFMにより観察し、優先溶解面の同定を試みた。多結晶体のエッチングレートと結晶組織の関係を調査するために、圧延銅材と、添加剤と成膜条件により結晶組織を変化させた電解銅めっき膜のエッチングレートを測定した。作製した試料の結晶組織はEBSDを用いて解析した。さらに、分極曲線の測定により結晶組織の違いがエッチング反応に与える影響を考察した。

さらに、酸化剤により優先溶解面がどのように影響を受けるか検討した。また、組織の違いによるエッチングレート差を緩和し、アンダーカットを低減する手法としてエッチング液への1-プロパノールの添加の影響について報告する。

3.3.2 実験方法

3.3.2.1 優先溶解面の同定

無酸素銅板三菱伸銅製 C1020 を試料とし、前処理として 85 %リン酸中で試料をアノードとして極間電圧 2V の定電圧電解で電解研磨を実施して、加工変質層を取り除くと同時に表面を平滑化した。その後、TSI 社製 EBSD システム付き FE-SEM 日本電子製 JSM-7001FA を用いて個々の結晶粒の方位を同定した。この試料を SII ナノテクノロジー製 AFM Nano Cute を用いて、EBSD 測定と同視野の AFM 像を測定し試料表面の三次元形状像を得た。測定視野は $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ とした。その後、 $25\ ^\circ\text{C}$ に保持した $1\ \text{mol}/\text{dm}^3$ 過酸化水素、 $0.72\ \text{mol}/\text{dm}^3$ 硫酸混合水溶液中を、回転数 500 rpm に設定したマグネチックスターラーで攪拌し、その中に試料を 15 s 間浸漬、水洗、乾燥した後、同視野の AFM 像を測定し、エッチング時の表面形状変化を観察した。

3.3.2.3 試料作製と結晶組織解析

表 3.3 に試料作製条件を示す。電解めっき試料は基板に C1020 を用い、前処理として、電解脱脂、酸洗、水洗を行ってから、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の銅めっき層を形成した。電解めっき試料として添加剤を含まない硫酸銅浴から電析したもの(AF)、スルーホールめっきに用いられるハイスロー浴を模してビス(3-スルホプロピル)ジスルファイド 2 ナトリウム(SPS)、分子量 2000 のポリエチレングリコール(PEG)、CI を添加した硫酸銅浴から電析したもの(HT)、(220)面への強配向膜が得られるエチレンジアミン錯体浴³⁻²⁾から電析したもの(ED)を作製した。圧延銅材としては $0.3\ \text{mm}$ の C1020 を用いた。一部の試料は、電析完了後 1 時間以内に $150\ ^\circ\text{C}$ 、1 h の熱処理を施した。 $150\ ^\circ\text{C}$ 、1 h の熱処理を実施した HT を HT-150、AF を AF-150 と称した。AF-150 については熱処理温度と共に電流密度も変化させている。

作製した試料の結晶組織は、TSI 社製 EBSD システム付き FE-SEM 日本電子製 JSM-7001FA を用いて解析した。EBSD 測定前処理としては、 $\#800$ 、 $\#2000$ エメリー紙研磨後に、試料をアノードとして 85 %リン酸中で極間電圧 2V の定電圧電解で電解研磨を実施し表面を約 $10\ \mu\text{m}$ エッチングして、加工変質層を取り除くとともに表面を平滑化した。EBSD 測定の際は電子線のステップサイズは $0.2\ \mu\text{m}$ とし、試料表面に対して行った。それぞれの試料において、約 15000 個の結晶粒に対して EBSD 測定を実施して逆極点図を作成するとともに、平均結晶粒径と $\{001\}$ 面から 15° 以内の結晶粒の面積占有率を求めた。電解銅めっきは室温放置により再結晶することがあるため、成膜後 1 週間以上経過し、結晶組織が安定化したものを EBSD 測定および実験に用いた。エッチングレートの測定

実験装置は図 3.1 に示した攪拌槽を用いた。反応容器内に 1 mol/dm^3 の過酸化水素, 0.72 mol/dm^3 硫酸混合水溶液を満し, 反応容器内の温度が所定温度となった後, 試料を容器内に浸漬して溶解を開始した。温度は 25°C とした。反応容器内にある攪拌羽根の回転数は特に断りがない限り 700 rpm とし液流動条件を一定とした。所定時間後に試料を取り出し, 直ちに乾燥後その質量を測定し, 実験前後の質量変化からエッチングレートを求めた。浸漬時間は特に断りがない限り 5 分間とした。この時のエッチング深さは $50 \mu\text{m}$ 以下であり, 電解めっき試料において基板の銅板が露出しない条件を選んだ。

実験に使用した試料は 3.3.2.2 で作製した多結晶体と, MTI Corp 製の純度 99.9999% 銅 {001}, {101}, {111} 単結晶を用いた。単結晶は機械研磨のみでは加工変質層が生成するため, エメリー紙研磨, バフ研磨による鏡面仕上げの後に CMP (Chemical Mechanical Polishing) 処理により, 加工変質層を除去したのを用いた。多結晶体の前処理は, 市販の圧延銅材 C1020 の表面に存在する変色防止膜の除去と, 表面粗さの影響を除くため, 前処理として #800 と #2000 のエメリー紙研磨を行った。これらの試料は露出部が $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ となるようにマスキングを行った。

3.3.2.4 分極曲線の測定

分極曲線の測定には北斗電工製 HZ-5000 を用いた。作用極には 3.3.2.2 で作製した C1020 と AF-150 を使用した。エッチング時の表面状態を再現するために, 前処理として 1 mol/dm^3 過酸化水素, 0.72 mol/dm^3 硫酸混合水溶液中で 2 分間エッチングした。図 3.12 に示す電解セルを用い, ガasketにより試料と電解液との接触面積を一定とした。対極には Pt 板電極を, 参照極には外筒液に飽和硝酸カリウム水溶液を用いたダブルジャンクション構造の飽和 Ag/AgCl 電極 ($+199 \text{ mV vs. SHE}$) を用いた。電解液には 1 mol/dm^3 過酸化水素, 0.72 mol/dm^3 硫酸混合水溶液と, 0.72 mol/dm^3 硫酸水溶液を用いた。浴温は 25°C とし, 回転数を 500 rpm に設定したスターラーで電解液を攪拌した。電位走査速度は 1 mV/s とし, 自然電位からカソード方向に走査した。その後, 試料を交換し, 自然電位からアノード方向に走査して分極曲線を作成した。

Table 3.3 The condition of sample preparation.

Name	Method of preparing	Heat treatment condition	Plating condition				
			Bath composition			Current Density	Temperature
AF	Electrodeposition	—	CuSO ₄ ·5H ₂ O 0.26M	H ₂ SO ₄ 2.0M	—	2A/dm ²	25°C
AF-150		150°C 1h			SPS 2mg/L PEG2000 100mg/L Cl ⁻ 50mg/L	5A/dm ²	
HT		—					
HT-150		150°C 1h	(NH ₄) ₂ SO ₄ 1.5M	5A/dm ²			
ED		—			CuSO ₄ ·5H ₂ O 0.25M	Ethylene diamine 0.6M	
C1020	Rolling (C1020 0.3mmt)	—					

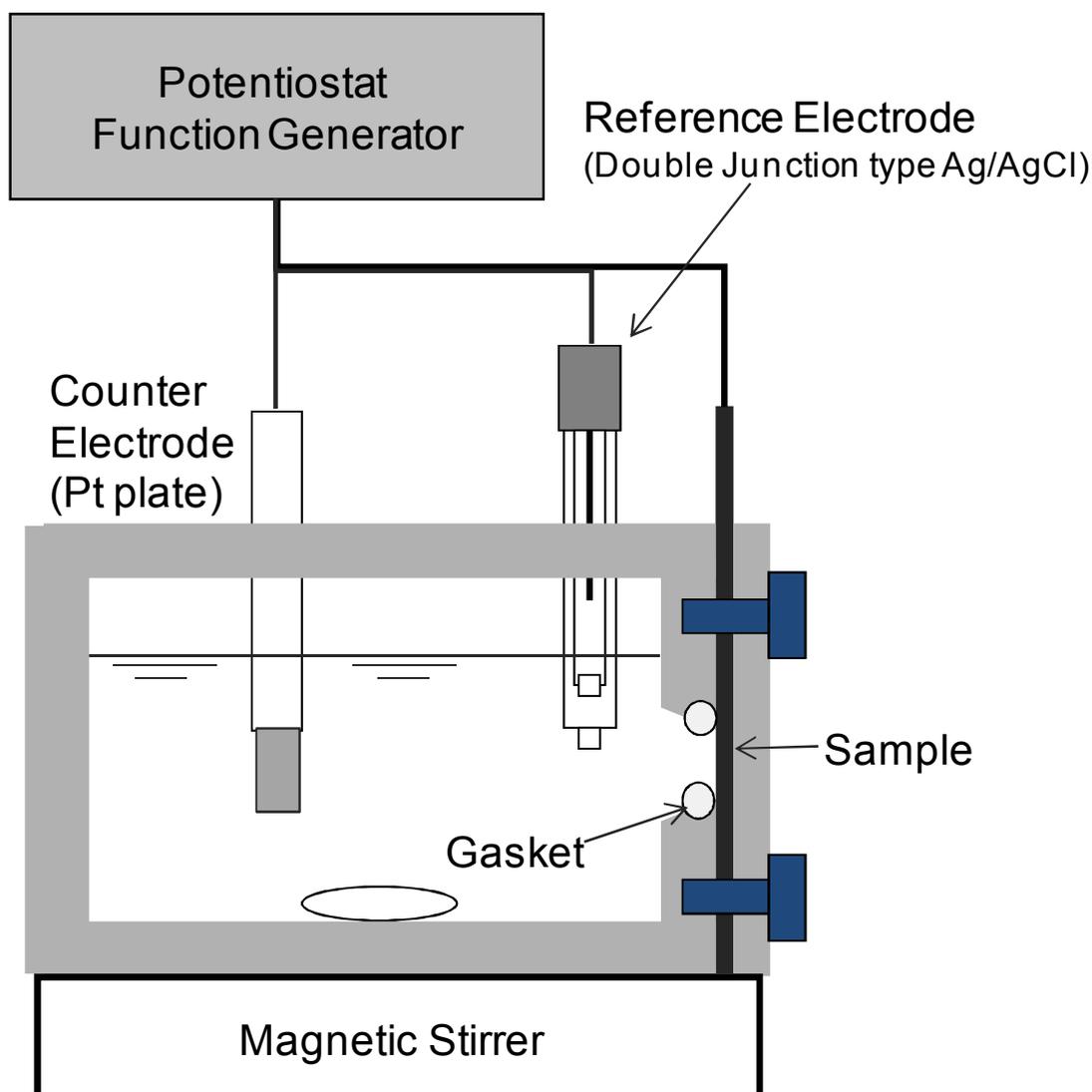


Fig. 3.12 Experimental cell.

3.3.2.5 プロパノール添加の効果

図 3.1 の実験装置に 1 mol/dm^3 の過酸化水素、 0.72 mol/dm^3 硫酸混合水溶液を満たし、このエッチング液に添加剤として 1-プロパノールを 0.025 mol/dm^3 添加した。反応容器内の温度が所定温度となった後、試料を容器内に浸漬して溶解を開始した。温度は 25°C とした。5 分後に試料を取り出し、直ちに乾燥後その質量を測定し、実験前後の質量変化からエッチングレートを求めた。攪拌羽根の回転数は 700 rpm とした。実験に使用した試料は 4.2.2 で作製した C1020 と AF-150 を用いた。

前処理は、市販の圧延銅材 C1020 の表面に存在する変色防止膜の除去と、表面粗さの影響を除くため、前処理として #800 と #2000 のエメリー紙研磨を行った。これらの試料は露出部が $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ となるようにマスキングを行った。また、AFM により C1020 のエッチング後の三次元形状像を測定し、1-プロパノールが表面形態に与える影響を調査した。

3.3.2.6 酸化剤種による優先溶解面への影響

優先溶解面の同定、エッチングレートの測定、分極曲線の測定を、酸化剤を変えて実施した。優先溶解面の同定は、3.3.2.1 と同じ前処理と EBSD 測定を行った。エッチング液の組成は 1 mol/dm^3 ペルオキシ二硫酸ナトリウム (SPS)、 0.72 mol/dm^3 硫酸混合水溶液とし、エッチング時間は 30 秒とした。

エッチングレートの測定は、エッチング液に 1 mol/dm^3 SPS、 0.72 mol/dm^3 硫酸混合水溶液を用い、浸漬時間を 10 min. とした以外は 4.2.2 と同条件で実施した。サンプルには Table 3.3 の多結晶銅を用いた。

分極曲線の測定は、電解液に 1 mol/dm^3 SPS、 0.72 mol/dm^3 硫酸混合水溶液を用いた以外は 3.3.2.3 と同条件で実施した。作用極には AF-150 と C1020 を用いた。

3.3.3 結果と考察

3.3.3.1 優先溶解面の同定

図 3.13(a),(b)に AFM によって測定した, エッチング前後の試料表面三次元形状像を示す。エッチング前の試料は数 nm オーダーの凹凸しかない非常に平滑な形状である。EBSD で測定した図 3.13 (a),(b)と同視野の IPF Map を図 3.13(c)に示す。図 3.13(b),(c)には EBSD により同定した各結晶粒のミラー指数を表記している。エッチング 15 秒後の図 3.13(b)では, 結晶方位によりエッチングレートが異なるために形成される凹凸が明確に確認された。ここでは, $\{001\}$ 面が最も速やかにエッチングされ, $\{102\}$, $\{213\}$, $\{272\}$ 面も比較的速くエッチングされて凹となった。一方, $\{112\}$, $\{101\}$, $\{432\}$, $\{13\ 12\ 5\}$ 面が凸部として溶け残った。結晶粒界の優先溶解は観察されなかった。

図 3.14 に, エッチングが速く進行し凹みとなった面と, エッチングが遅く凸となった面を, 標準ステレオ三角形上にプロットした結果を示す。ここでは, $\{001\}$ 面に近い方位が速くエッチングされ, $\{111\}$ と $\{101\}$ 面に近い方位は遅くエッチングされることが示されている。 $\{001\}$ 面が最も速やかに溶解することから, $\{001\}$ 面に優先配向している銅のエッチングレートが高くなることが予想された。

3.3.3.2 試料作製と結晶組織解析

図 3.15 に 4.2.2 で作製した試料の IPF Map を示す。ここでは各結晶粒の方位を色分けして表現している。結晶粒径の大きさは $AF < HT < HT-150 < AF-150 < ED < C1020$ の順で AF が最も微細で, C1020 が最も大きい。図 3.16 に結晶方位分布を表す逆極点図を示す。ここでは, AF は $\{101\}$ に強く配向し, AF-150 では優先配向面が $\{001\}$ となっている。AF と AF-150 の違いは成膜電流密度を上げたために優先配向面が変化したものと考えられる。HT は $\{001\}$ への配向がみられ, HT-150 は特定方位への強い配向は認められない。C1020 は $\{213\}$ 面付近へ配向し, ED は $\{101\}$ 面へ強く配向している。このように結晶配向性と結晶粒径が大きく異なる試料を作製することができた。

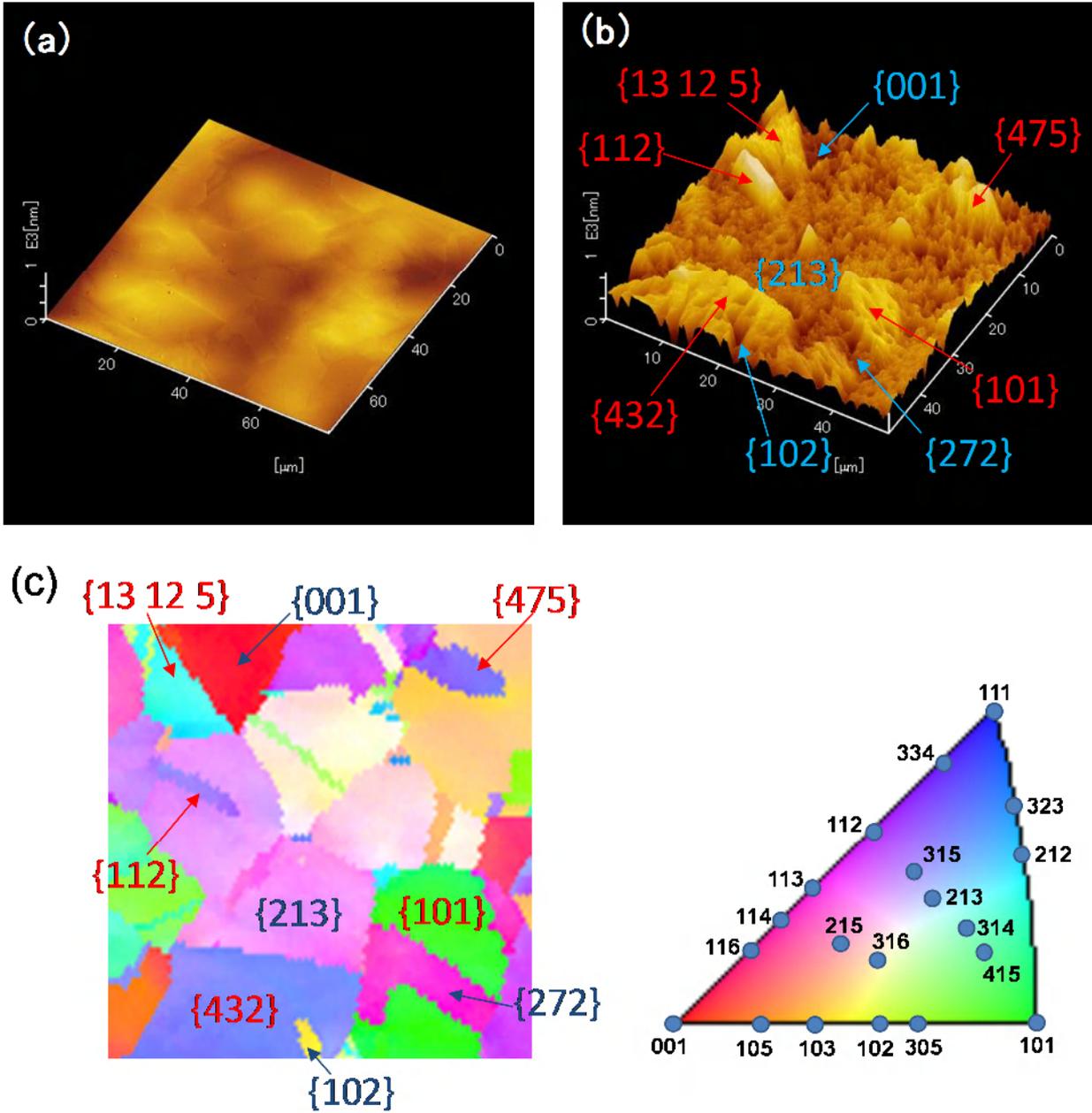


Fig.3.13 Change AFM images of the C1020 by etching using hydrogen peroxide 1 mol/dm³, 0.72 mol/dm³ sulfuric acid solution ; (a) before etching, (b) after etching (15seconds), (c) Inverse pole figure map of the C1020 before etching.

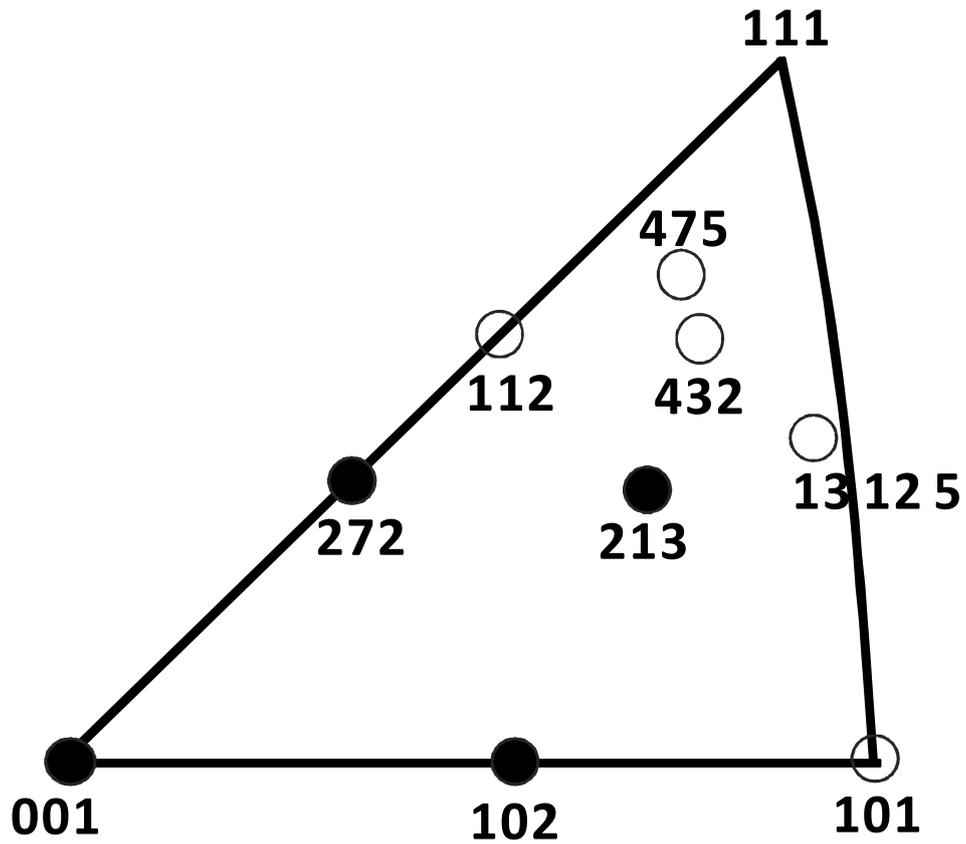


Fig.3.14 Stereographic projections of low etching rate faces and high etching rate faces.

○Low etching rate face. ●High etching rate face.

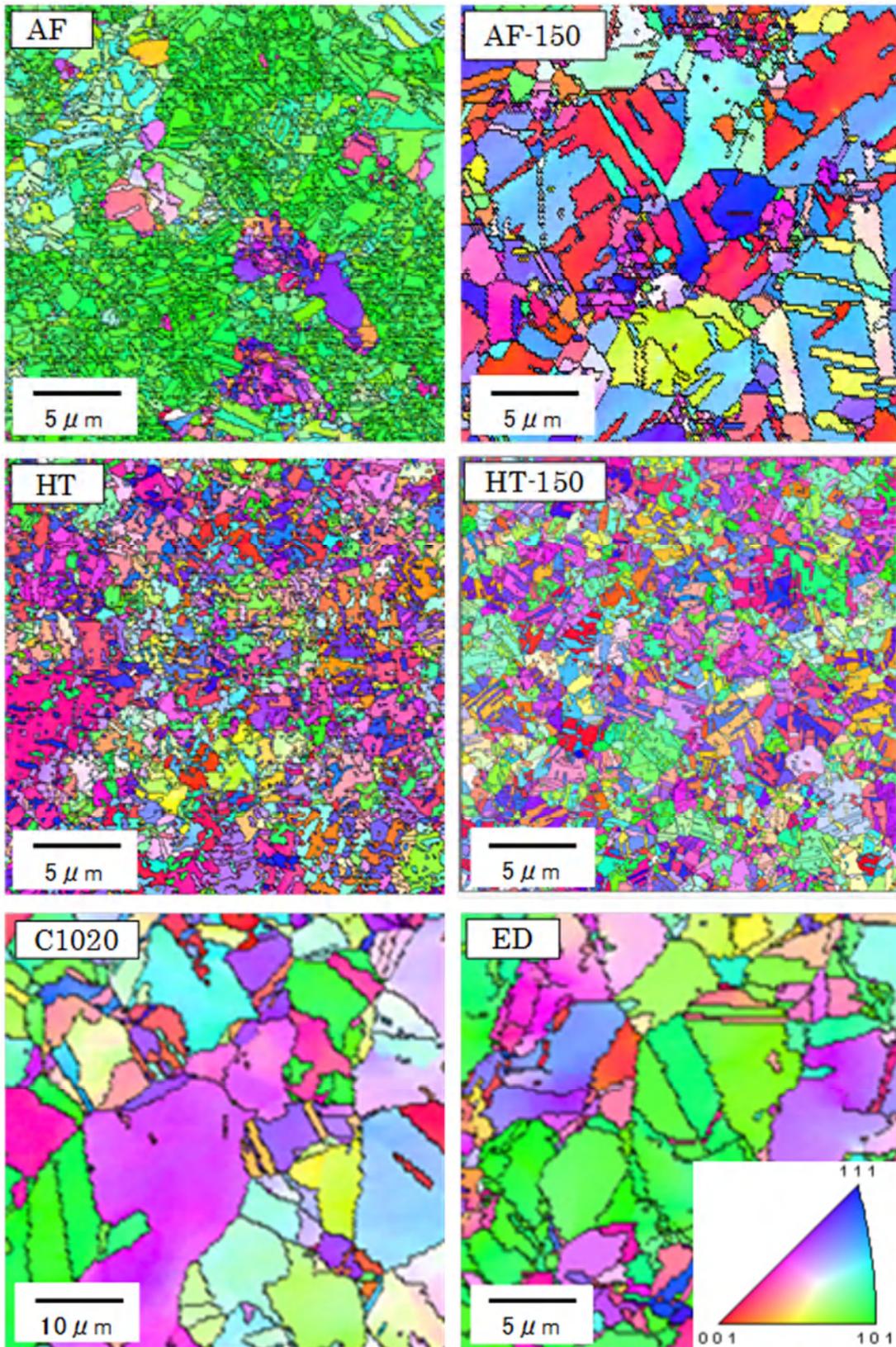


Fig.3.15 Inverse pole figure maps of the prepared copper samples.

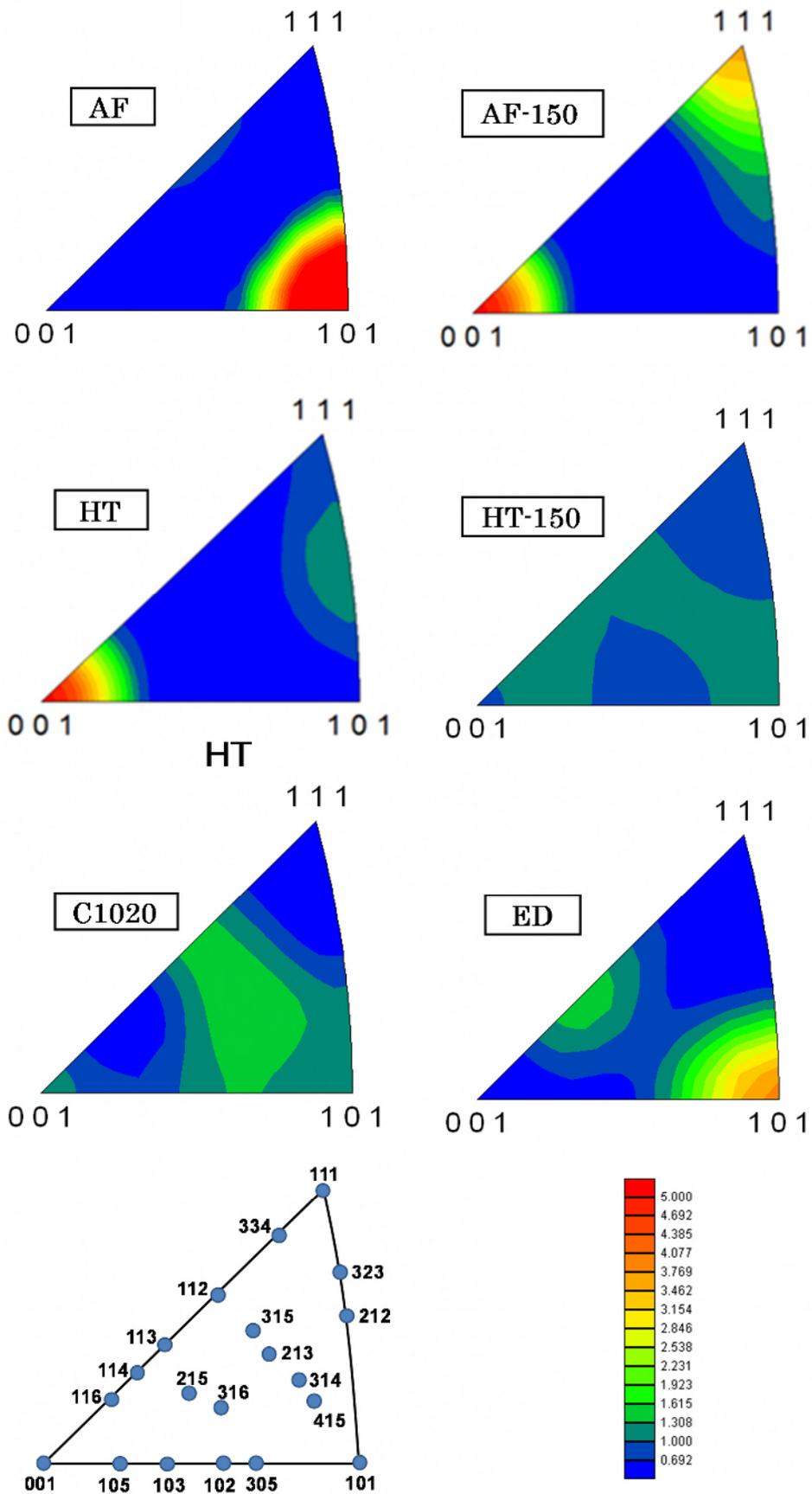


Fig.3.16 Inverse pole figures of the prepared copper samples.

3.3.3.3 エッチングレートの測定

図 3.17 に C1020 の単位面積あたりの溶解量の経時変化を示す。図より、溶解量は時間の経過に伴い直線的に増加しており、エッチングレートは時間に依存せず、グラフの傾きよりエッチングレートを求めることができる。

図 3.18 にエッチングレートと攪拌羽根回転数の関係を示す。エッチングレートは回転数によらず、ほぼ一定の値を示した。これは高井ら³⁻¹⁾によって示されたように、過酸化水素によるエッチング反応は、化学反応過程が律速段階であるためである。酸化剤である鉄(III)イオンの拡散過程が律速段階である塩化鉄系³⁻¹⁰⁾や、表面に生成した CuCl が固体表面から液本体へと CuCl_2^- として移動する拡散過程が律速段階である塩化銅系³⁻¹¹⁾のエッチング液では液流動条件がエッチングレートを決定するため、銅の結晶組織が異なってもその影響が表れ難い。一方で、化学反応過程が律速段階であるエッチング液では、金属表面における化学反応速度がエッチングレートを決定するため、不純物や集合組織といった金属因子の影響を受けやすい³⁻³⁾ことが予想される。

3.3.3.2 では{001}面に近い方位のエッチングレートが高い傾向が確認されたため、{001}面に近い方位の結晶粒が多く表面に占めるほどエッチングレートが高まるものと予想した。図 3-19 に各試料のエッチングレートと、EBSD により測定した{001}面から方位差が 15° 以内の結晶粒の面積占有率の関係を示す。単結晶のエッチングレートは{001} > {101} > {111}の順序であり、4.3.1での予想通りに{001}面のエッチングレートが最も高いことが確認された。多結晶体に於いては、各試料のエッチングレートは AF-150 > HT > HT-150 > AF > ED > C1020 の順序で AF-150 が最も高く、HT もこれに近い値であった。C1020 のエッチングレートが最も低い。これらの試料では{001}面から方位差が 15° 以内の結晶粒の面積占有率が高いほど、エッチングレートが高くなる傾向があった。このことから多結晶体においても、{001}面に近い方位の結晶粒が多く表面を占めるほどエッチングレートが高まるものと考えられた。このように、結晶方位によるエッチングレート差が、多結晶体のエッチングレートに強い影響を与えていることが明らかになった。

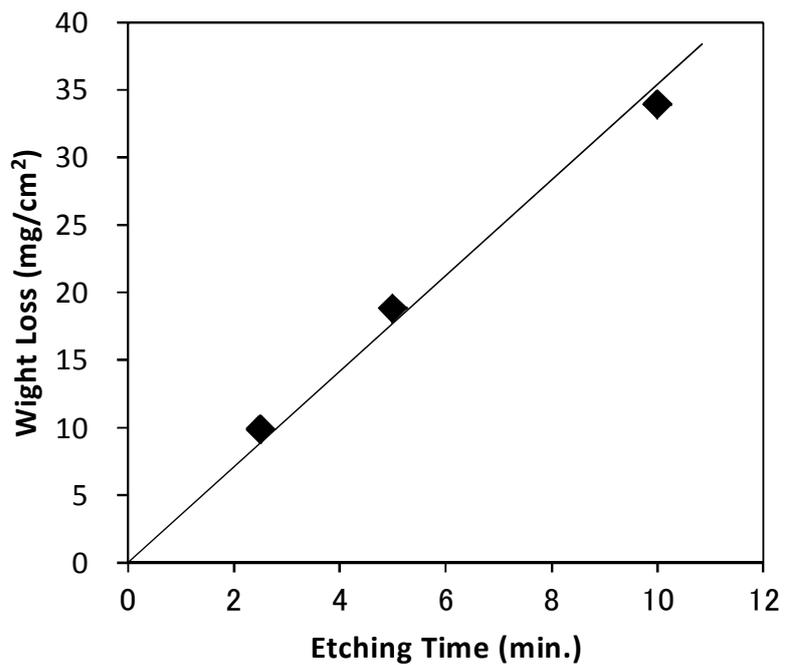


Fig. 3.17 Relation of the weight loss of C1020 against the etching time.

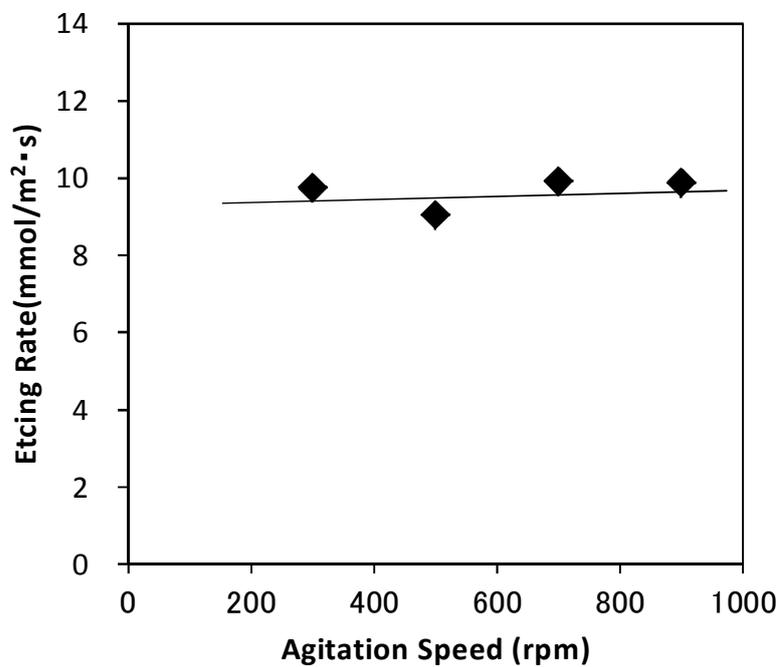


Fig. 3.18 Relation of the etching rate of C1020 against the agitation speed.
Etching time was 5 minutes.

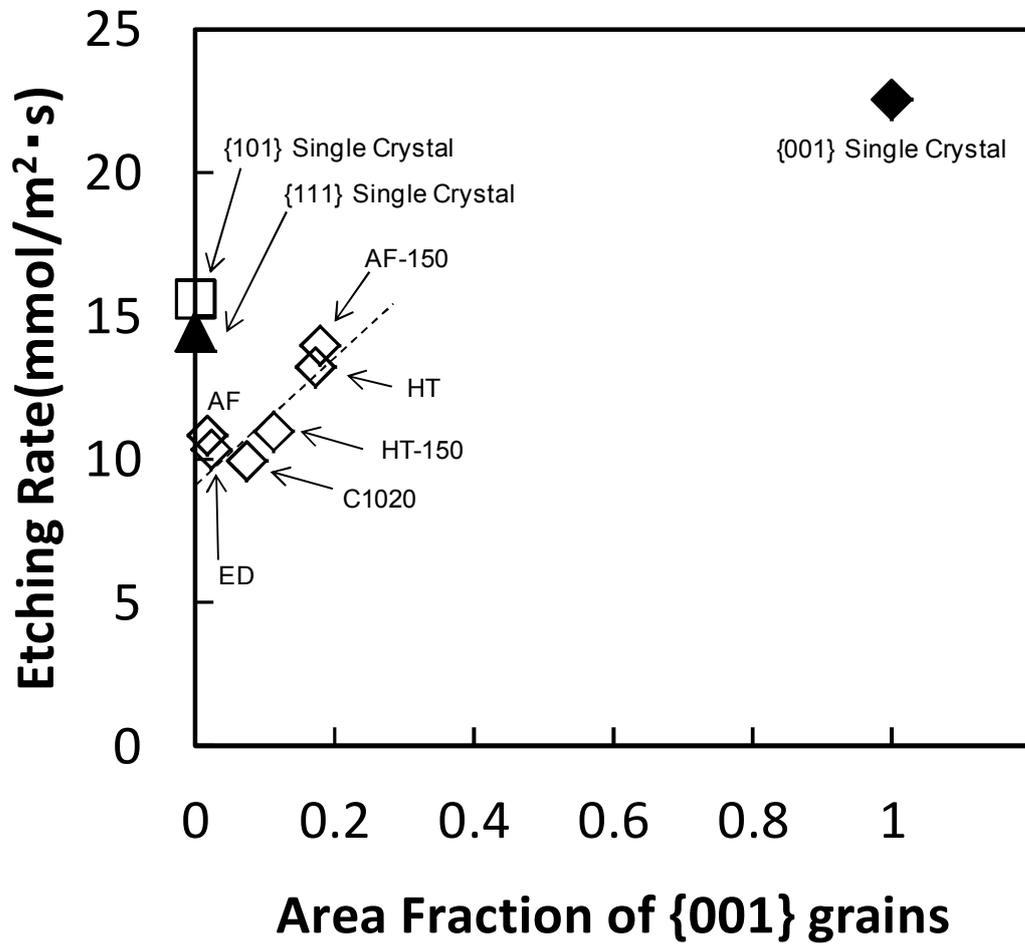


Fig. 3.19 Relationship between the etching rate and the area fraction of {001} grains (within a 15° tolerance angle).

3.3.3.4 分極曲線の測定

結晶方位によりエッチングレートが影響を受ける原因として二つのメカニズムが提案されている。一つは結晶方位により銅のアノード溶解速度が影響を受けるとする考え方である。Gray ら³⁻¹²⁾は塩酸中におけるニッケル合金 Alloy 22 の腐食速度を調査し、不働態皮膜が生じる環境中では結晶方位により酸化皮膜の緻密さが異なるため腐食速度の差が生じ、不働態皮膜が生じない環境中では隣接原子数の多い面ほど、表面の金属原子が多く原子に束縛されているため離脱し難くなり腐食速度が低くなることを示した。

もう一つは、結晶方位により酸化剤のカソード反応速度が異なるとの考え方である。Fushimi ら³⁻⁶⁾は硫酸水溶液中における純鉄単結晶の腐食速度を分極曲線により評価し、結晶方位により酸化剤のカソード反応活性が異なるため腐食速度差が生じることを示した。

硫酸-過酸化水素エッチング液による銅エッチング反応は、(3.3)式の過酸化水素の還元反応と(3.4)式の銅の酸化反応が銅表面において同時に起こり進行する。



分極曲線の測定により、結晶組織の違いがそれぞれの反応にどのような影響を与えるかを知ることができる。Gray らが示したように、結晶方位により銅原子が表面から離脱する速度が、エッチングレートに影響を与えるのであれば、(3.4)式のアノード反応速度が異なることになる。このため、エッチングレートが異なる銅ではアノード分極曲線に差異が表れるものと考えられる。図 3.20 の破線 a に{001}配向でエッチングレートが最も高かった AF-150、破線 b に{213}配向でエッチングレートが最も低かった C1020 の、0.72 mol/L 硫酸水溶液中における分極曲線測定結果を示した。この分極曲線は、酸化剤である過酸化水素が電解液に含まれていないため、(3.4)式で表される銅のアノード反応速度と電位の関係を示している。a と b の二つの分極曲線はほぼ一致しており、銅のアノード反応速度は結晶方位の影響を受けないことが示唆された。

一方、Fushimi らが示したように、酸化剤のカソード反応速度が結晶方位の影響を受けるのであれば、(3.3)式で示される銅表面上における過酸化水素の還元反応速度が、AF-150 と C1020 では異なるはずである。図 3.20 の実線 c に AF-150、実線 d に C1020 の、1 mol/L 過酸化水素、0.72 mol/L 硫酸混合水溶液中における分極曲線測定結果を示した。腐食電位は実線 c の方が約 20 mV 貴な値を示した。腐食電位よりも卑な領域では、実線 c の方が実線 d より

も大きなカソード電流密度が測定された。腐食電位よりも貴な領域では実線 c が示すアノード電流密度の方が小さかった。以下にこの測定結果について考察する。

図 3.20 の実線 c,d 測定結果は、銅表面における(3.3)式の過酸化水素の還元反応に伴う電流と、(3.4)式の銅の酸化反応速度に伴う電流が混成して測定されている。ある電位において測定される電流 i は(3.5)式のように還元電流と酸化電流の差で表される。

$$i = i_a - i_c \quad (3.5)$$

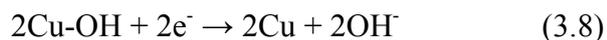
i_a は銅のアノード反応電流、 i_c は過酸化水素のカソード反応電流である。ここで、 i_a は図 3.20 の過酸化水素が存在しない状態で測定した破線 a,b の分極曲線の測定結果である。図 3.21 に 1 mol/L 過酸化水素、0.72 mol/L 硫酸混合水溶液中における AF-150 と C1020 分極曲線の模式図を示す。図 3.20 の破線 a,b が一致したことから赤色破線で示した AF-150 と C1020 の局部アノード分極曲線は一致するものと考えられる。一方、黒色実線と灰色実線で示した AF-150 と C1020 の分極曲線の差異は、緑色破線と青色破線で示した AF150 と C1020 の局部カソード分極曲線が異なると考えると説明できる。すなわち、AF-150 の局部カソード分極曲線の方が C1020 の局部カソード分極曲線よりも分極が小さく電流密度が大きいため、黒実線で示した AF-150 の分極曲線は、腐食電位よりも貴な領域では電流密度が C1020 よりも低くなり、腐食電位よりも卑な領域では C1020 よりも高くなる。

このことから、図 3.20 実線 c と実線 d の差は i_c が異なることに起因する。つまり、AF-150 の方が過酸化水素還元反応の分極が小さく、表面上における過酸化水素の還元反応活性が高いことを示している。以上より、結晶方位により過酸化水素の還元反応活性が異なるため、エッチングレートが優先方位の影響を受けるものと考えられた。

結晶の表面状態で酸素および過酸化水素の還元反応活性が変化することは良く知られている。例えば、Sayed らは面方位の異なる金電極にビスマスアンダーポテンシャル析出(UPD)させ、酸素および過酸化水素の還元反応活性調べた結果、下地となる金電極の面方位により反応活性が大きく変化することを示した。反応活性が異なる原因は金電極の面方位により最表面に存在するビスマス UPD 膜の表面構造が変化し、酸素および過酸化水素の吸着形態が異なるためと考えられている³⁻¹³⁾。

硫酸酸性下の銅表面における過酸化水素の還元反応は図 3.22 の機構に従い進行することが提案されている³⁻¹⁴⁾。化学反応式では(3.6)~(3.9)式で示される。





はじめに、過酸化水素分子が銅表面へと吸着する(3.6)。このときの吸着形態は過酸化水素分子中の二つの酸素原子がそれぞれ金属表面に吸着する **Bridge 型**³⁻¹⁵⁾となる。銅と過酸化水素の吸着は白金や金に比べると酸素原子と銅原子間の吸着エネルギーが大きいため、O-O 結合が引き延ばされ開裂し Cu-OH 中間体を形成する(3.7)。その後 Cu-OH が 1 電子反応で還元され OH⁻が生成し(3.8)、強酸性環境下であるため OH⁻から H₂O が生成する(3.9)。この一連の反応の律速段階は(3.7)式の O-O 結合の開裂である。開裂し易さは、吸着時の O-O 結合伸びに影響され、過酸化水素分子の吸着エネルギーが大きいほど伸びは大きくなる。Karen らの DFT(Density Functional Theory)による計算によれば、過酸化水素分子の吸着エネルギーは銅の面方位により異なり、Cu(111)では-2.960 eV であり、Cu(100)面では-3.506 eV である³⁻¹⁴⁾。これは本研究における {001}面の過酸化水素カソード還元反応活性が高くエッチングレートが高い原因は、{001}面の吸着エネルギーが他の面方位よりも高いためと考えることができる。このように、面方位による過酸化水素分子吸着エネルギーの違いが過酸化水素還元反応活性の違いの原因につながっているものと考えられる。

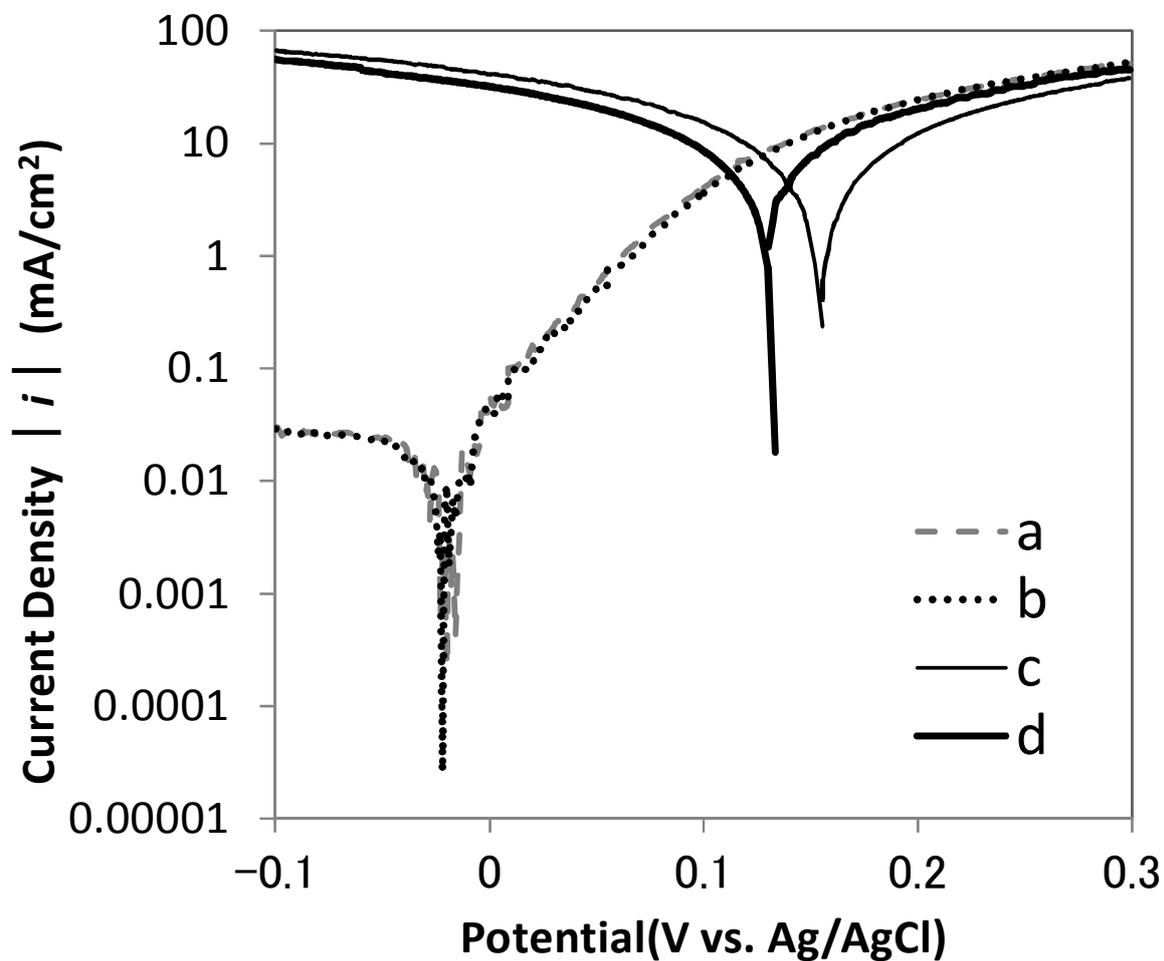


Fig. 3.20 Polarization curves of copper in each etching solutions.

a : AF-150 in H_2SO_4 0.72 mol/dm^3 ,

b : C1020 in H_2SO_4 0.72 mol/dm^3

c : AF-150 in H_2O_2 1 mol/dm^3 , H_2SO_4 0.72 mol/dm^3 ,

d : C1020 in H_2O_2 1 mol/dm^3 , H_2SO_4 0.72 mol/dm^3 ,

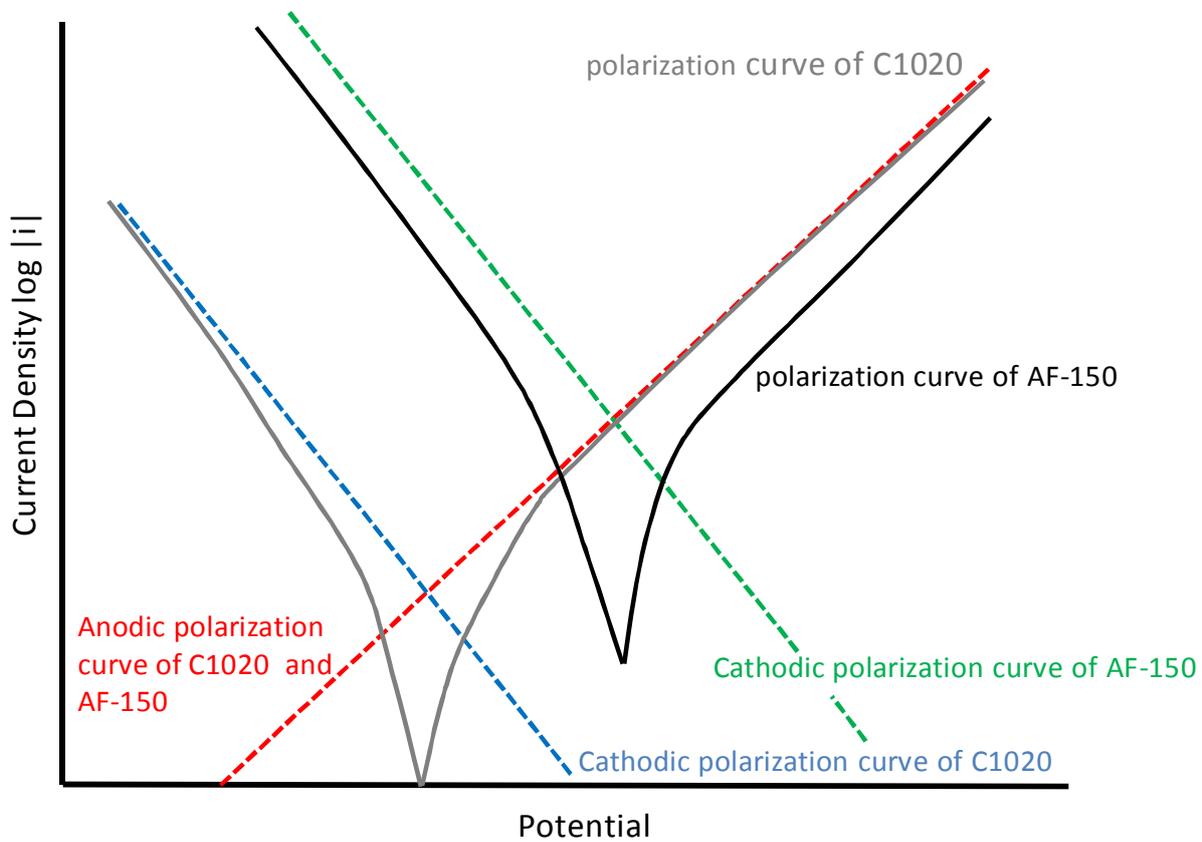


Fig.3.21 Schematic expression of polarization curves of AF-150 and C1020 in H_2O_2 1 mol/dm³, H_2SO_4 0.72 mol/dm³.

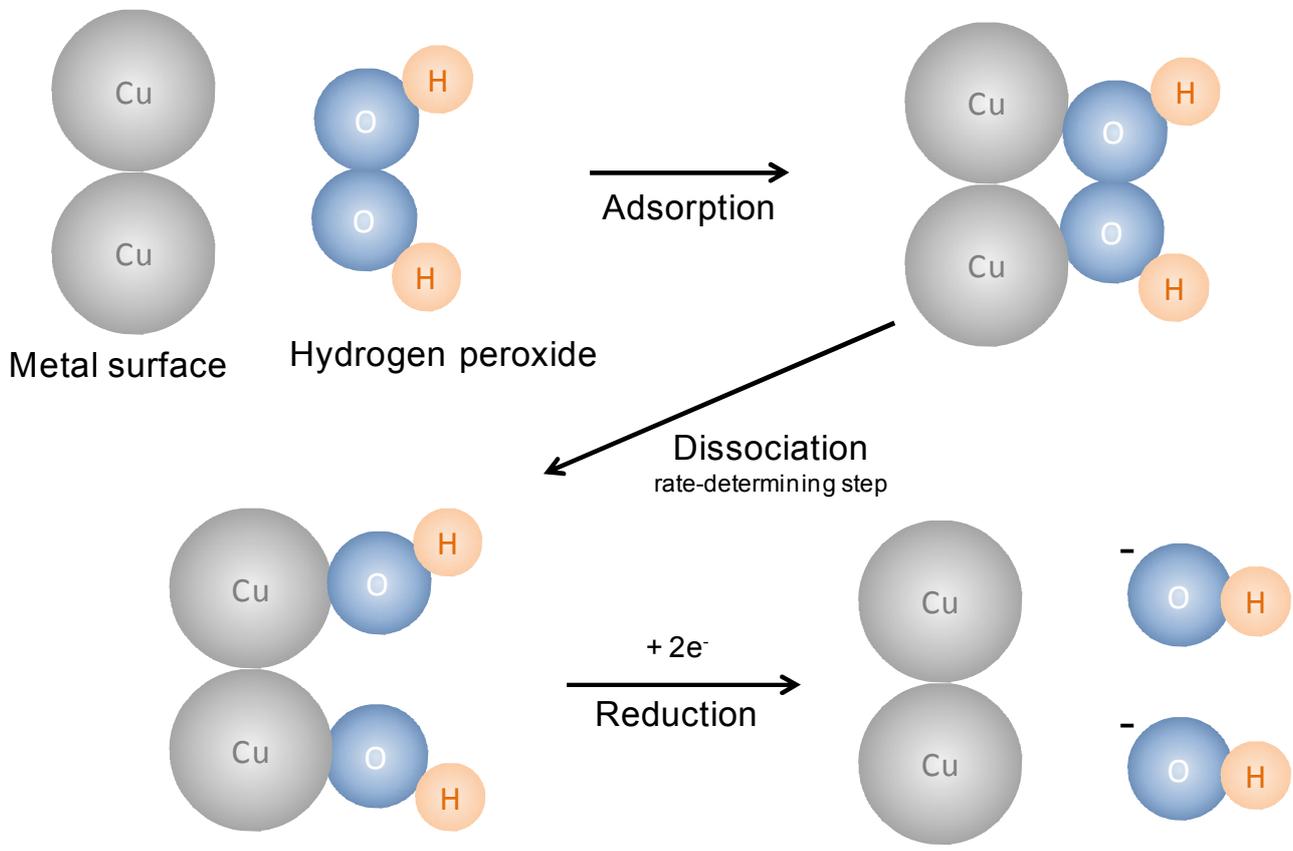


Fig.3.22 Model of for H_2O_2 adsorption at Cu electrode and subsequent path ways of H_2O_2 reduction in sulfuric acid solution.

3.3.3.5 プロパノール添加の効果

図 3.23 に 1-プロパノール添加によるエッチングレートへの影響を示す。ここでは、1-プロパノールの添加により AF-150 と C1020 のエッチングレートの差が小さくなった。また 1-プロパノールの添加により AF-150, C1020 共にエッチングレートが高まっている。硫酸-過酸化水素エッチング液においては直鎖アルキルアミンの添加による過酸化水素の還元反応の促進効果³⁻¹⁶⁾が報告されており、これと同様に 1-プロパノールが還元反応の促進剤として働いているものと考えられる。

図 3.24 に C1020 エッチング後の AFM 像を示す。1-プロパノールを含まない液でエッチングした試料は結晶方位によるエッチングレート差に伴う凹凸と溶け残り面の残存によるファセットの形成が観察される。一方、1-プロパノールを添加した液でエッチングを実施すると、凹凸がなめらかになり、明確なファセットの形成も見られなくなる。これは、1-プロパノールの添加により結晶方位の違いによるエッチングレート差が緩和され、結晶粒間のエッチングレート差が少なくなったために凹凸が少なくなったものと考えられる。このことから、1-プロパノールの添加により結晶組織の違いによるエッチングレート差を緩和することが可能となり、セミアディティブ工法のソフトエッチングの際に生ずるアンダーカットの低減が期待される。

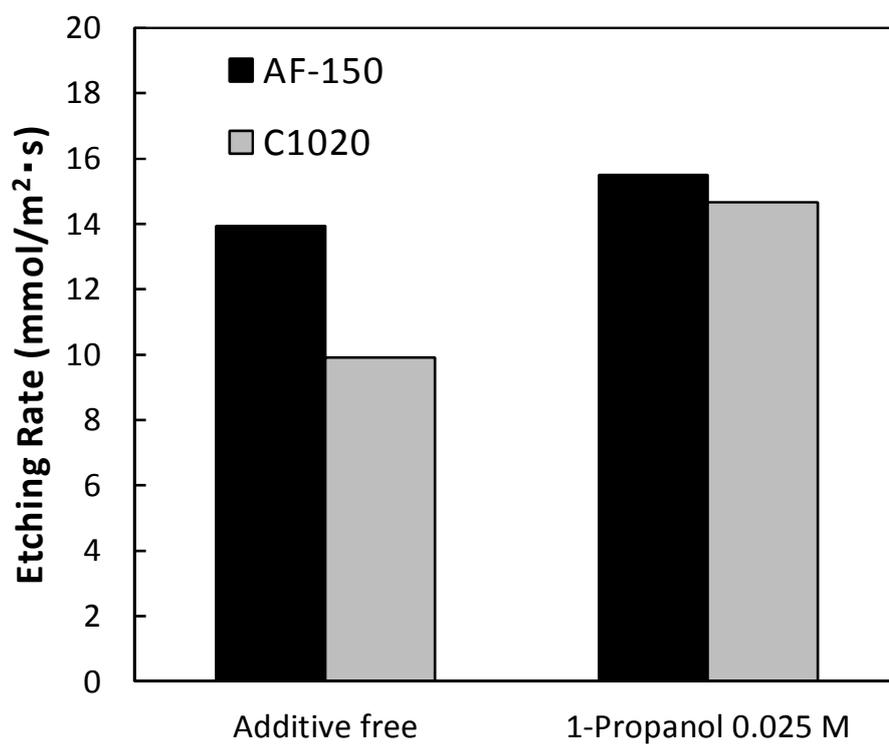


Fig. 3.23 Effects of 1-propanol addition on etching rate.

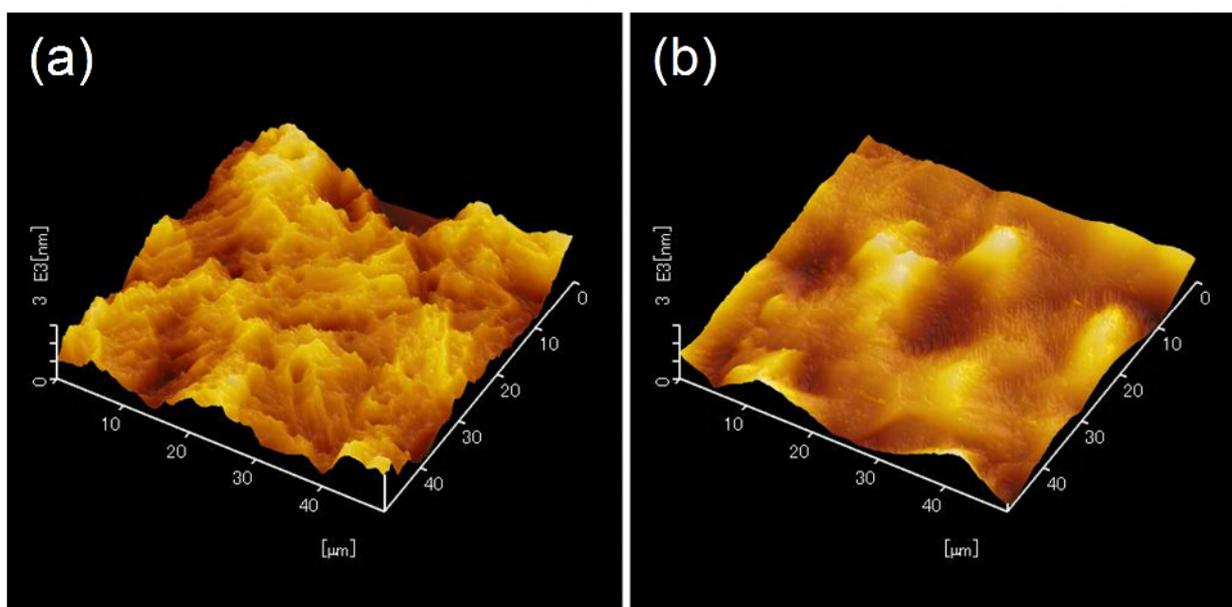


Fig.3.24 AFM images of the C1020 after etching.
(a) additive free, (b) 1-propanol 0.025 mol/dm³.

図 3.25 に 1-プロパノールを添加していないエッチング液中における, C1020 と HT の攪拌羽根回転数とエッチングレートの関係を示す。300 rpm の時点では C1020 と HT のエッチングレートはほぼ等しい値であるが, 回転数が高まるに従い, C1020 と HT のエッチングレートに差が出てくる。これは, 300 rpm の時は過酸化水素分子が金属表面へ拡散する過程が律速であるが, 回転数がさらに高まると律速段階が反応過程へと変化したために, C1020 と HT の間に明確なエッチングレート差が現れたものと考えられる。

図 3.26 に 1-プロパノールを添加したエッチング液中における, C1020 と HT の攪拌羽根回転数とエッチングレートの関係を示す。1-プロパノールを添加することにより, C1020 のエッチングレートが各回転数で上昇し, 攪拌依存性を示すようになった。C1020 と HT のエッチングレートは各回転数でほぼ同じ値となった。このときの攪拌依存性の傾きは 0.5 次を示した。事前に本実験装置の液側物質移動特性を調べるために, 律速段階が拡散過程であることが既知である安息香酸 α 水系の溶解実験を行った結果, 0.5~0.6 次の攪拌依存性を示すことが確認されている。このため本実験装置を用いて反応の律速段階が拡散過程の系の拡散依存性を求めると 0.5~0.6 次の回転数依存性を示すことになる。1-プロパノールの添加により, 過酸化水素の還元反応速度が速くなり, 反応の律速段階が反応過程から拡散過程へと変化したことが示唆された。1-プロパノールの添加によりエッチング反応の律速段階が拡散過程となったため, 結晶組織の違いがエッチングレートに影響を及ぼさなくなったものと考えられる。

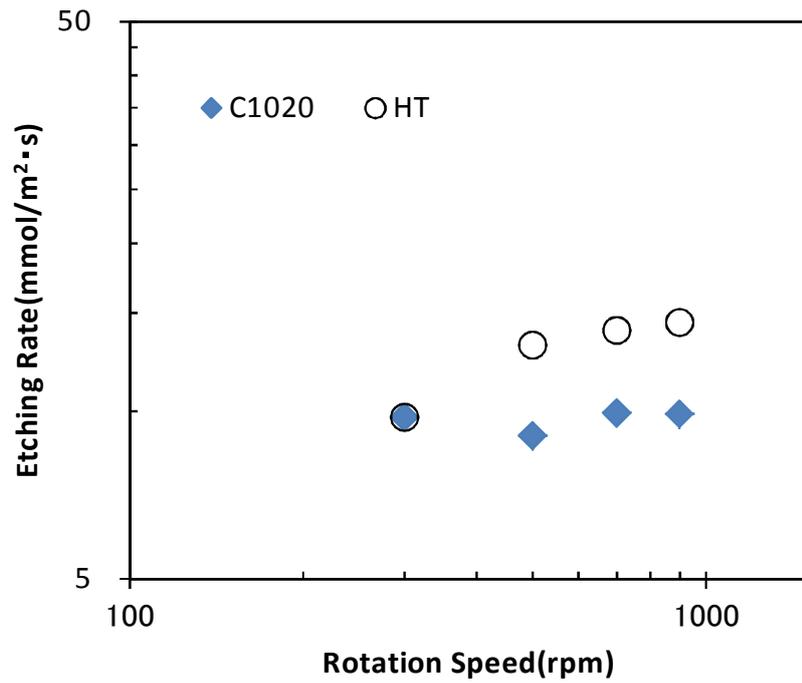


Fig.3.25 Relationship between the etching rate and the rotation rate in 1 mol/dm³ H₂O₂, 0.72 mol/dm³ H₂SO₄ solution.

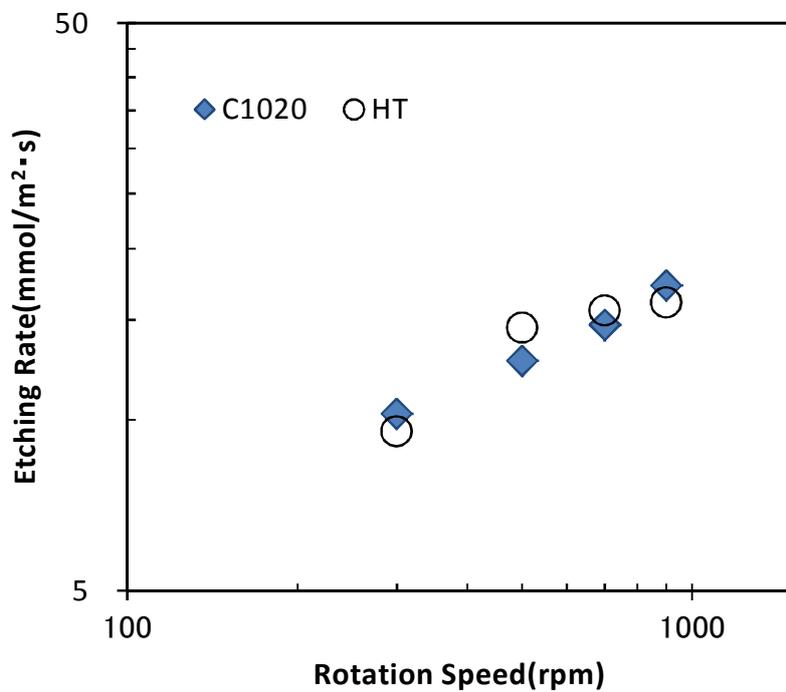


Fig.3.26 Relationship between the etching rate and the rotation rate in 1 mol/dm³ H₂O₂, 0.72 mol/dm³ H₂SO₄ solution.

3.3.3.6 酸化剤種の優先溶解面への影響

SPS-硫酸エッチング液による優先溶解面観察結果を図 3.27 に示す。ここでは{001}面が溶け残り、{213}付近の高指数面の優先溶解が認められた。これらの優先溶解面と溶け残り面は 3 章の APS 水溶液と同じ結果であり、酸化剤であるペルオキシ二硫酸イオン以外のカチオンや硫酸根は優先溶解面に影響を与えないことが示唆される。

図 3.28 にエッチングレート測定結果を示す。ここでは{001}面の専有面積(許容角 15° 以内)に対して、エッチングレートをプロットした。ここでは、SPS-硫酸エッチング液におけるエッチングレートを赤ラインで、4.3.3 で測定した硫酸-過酸化水素エッチング液のエッチングレートを青ラインでプロットした。酸化剤濃度が同一であるにもかかわらず SPS-硫酸エッチング液のエッチングレートは、硫酸-過酸化水素エッチング液の 1/2 以下であり、酸化剤の反応速度が低いことが示唆される。また、各サンプルのエッチングレートは、C1020 が最も高く AF-150 が最も低い値を示し、硫酸-過酸化水素エッチング液と逆の傾向となった。

図 3.29 に SPS-硫酸エッチング液と硫酸-過酸化水素水溶エッチング液中における AF-150 と C1020 の分極曲線測定結果を示す。ここでは C1020 のカソード反応速度が AF-150 よりも高い値を示している。C1020 は優先溶解面である{213}付近に配向しており、優先溶解面が表面を多く占め、その結果、カソード反応活性が高まりエッチングレートが高くなるものと考えられた。

これらの結果から、優先溶解面が硫酸-過酸化水素エッチング液と SPS-硫酸エッチング液では異なり、酸化剤が変わると優先溶解面が変化することが確認された。

本研究の系においては、酸化剤の分子構造の違いにより、銅表面への吸着エネルギーが高く、反応活性の高い銅結晶表面構造が異なるため、過酸化水素と SPS では反応活性の高い面方位が異なるものと考えられる。

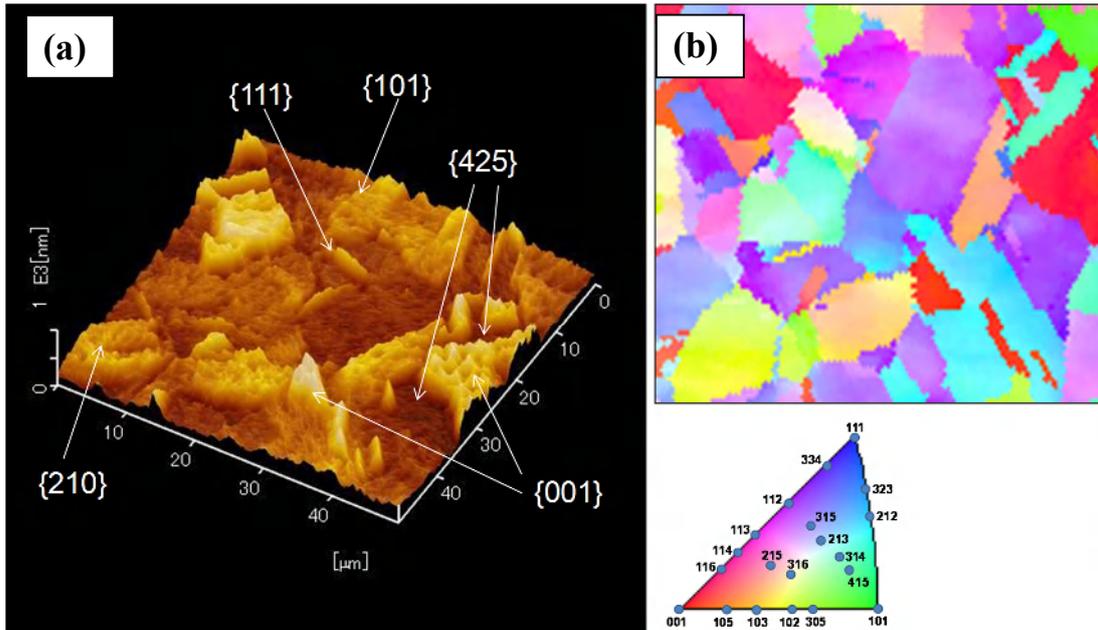


Fig.3.27 AFM image and IPF map of the C1020 by etching using 1 mol/dm³ Na₂S₂O₈, 0.72 mol/dm³ H₂SO₄ solution ; (a)After etching 30s. (b) IPF map of the C1020 before etching

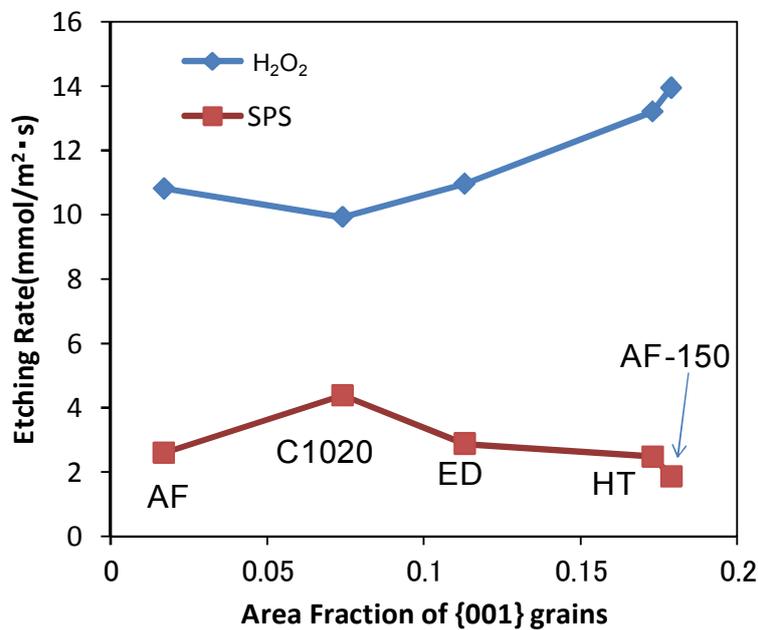


Fig. 3.28 Relationship between the etching rate and the area fraction of {001} grains (within a 15° tolerance angle) in each etching solution.

H₂O₂ : H₂O₂ 1 mol/dm³, H₂SO₄ 0.72 mol/dm³,

SPS : Na₂S₂O₈ 1 mol/dm³, H₂SO₄ 0.72 mol/dm³

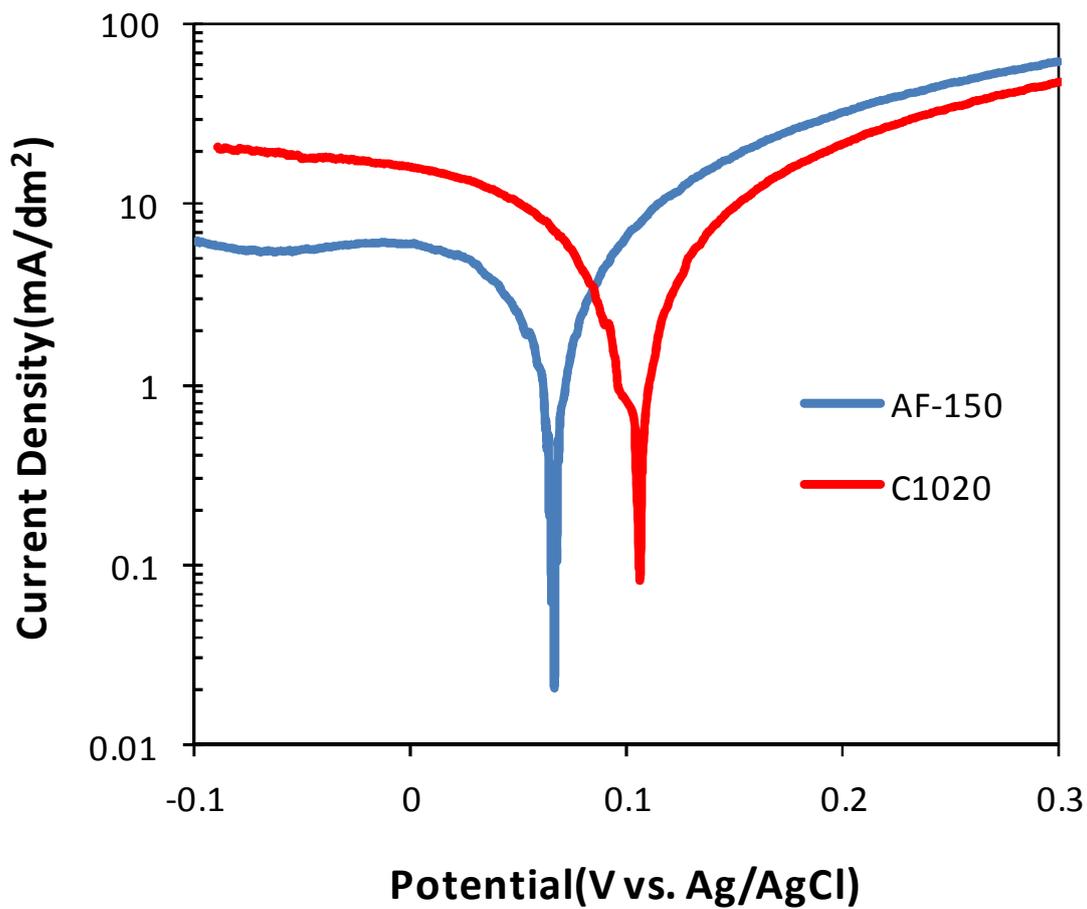


Fig.3.29 Polarization curves of copper in $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 mol/dm³, H_2SO_4 0.72 mol/dm³.

3.3.4 まとめ

硫酸-過酸化水素エッチング液中における銅のエッチングレートは、結晶方位に依存し、{001}面のエッチングレートが最も高いことが明らかとなった。その理由は、過酸化水素の還元反応活性が結晶面で異なるためであると考えられる。

1-プロパノールの添加により、結晶方位によるエッチングレート差を緩和された。これによりセミアディティブ工法のソフトエッチングの際に生ずるアンダーカットの低減が期待される。

硫酸-過酸化水素エッチング液と SPS-硫酸エッチング液では溶解面が異なった。酸化剤の分子構造によって反応活性面が異なることが原因と考えられる。このことからエッチング液により優先溶解面が異なるため、エッチング液に合わせ銅結晶組織制御を行うことが必要となる。

3.4 パルス電解による銅めっき皮膜の結晶配向性とエッチングレート制御

3.4.1 背景と目的

サブトラクティブ法による回路形成は生産性が優れるためにプリント配線板の製造に広く用いられているが、問題点としてサイドエッチングによるエッチファクターの低下がある。前節までの研究から、銅はエッチングレート異方性を持ち、APS エッチング液では、溶解が遅い面は{001}，{101}面および{012}面で、溶解が速い面は{425}面である。硫酸-過酸化水素エッチング液では、溶解が遅い面は{111}，{101}面で、溶解が速い面は{001}面であることが明らかになった。エッチングレートの高い方位に優先配向させた銅めっき皮膜を作製することができれば、異方性エッチングによりエッチングファクタを向上できる可能性がある。

異方性エッチングを実現するためには結晶配向性を制御する必要がある。銅めっきの結晶配向性は、添加剤の影響を強く受け特定の方位に配向を持つことが知られている。たとえば、プリント配線板のスルーホールめっき添加剤として用いられる 3,3'-ジチオビス(1-プロパンスルホン酸ナトリウム)、ポリエチレングリコール、塩化物イオンを加えた硫酸銅浴から電析した銅めっきは{111}に優先配向し³⁻¹⁷⁾³⁻¹⁸⁾、電解銅箔の添加剤として用いられるゼラチンと塩化物イオンを硫酸銅浴に加えると{101}面に配向する³⁻¹⁹⁾³⁻²⁰⁾。プリント配線板の銅めっきに用いられる添加剤は、スローイング性を向上させるために必須の成分で、電解銅箔の製造に用いられる添加剤は表面粗さを制御するために必要な成分である。添加剤の選択により結晶配向性を制御しようとする、これらの特性を満たせなくなる。一方、パルス電解法は過電圧を広い範囲に制御できることから特徴ある結晶組織を作り出すことが可能で³⁻²¹⁾、プリント配線板の銅めっき工程においてもフィリング性、スローイング向上のために用いられている³⁻²²⁾³⁻²³⁾。

本章では銅めっきの結晶配向を制御する手法としてパルス電解法を用い、パルス電解条件と添加剤が銅めっき皮膜の結晶配向性とエッチングレートに与える影響について報告する。

3.4.2 実験方法

めっき浴の組成は硫酸銅五水和物 0.4 mol/dm^3 、硫酸 2 mol/dm^3 を基本浴とし、添加剤の有無の影響を比較した。添加剤は 3,3'-ジチオビス(1-プロパンスルホン酸ナトリウム) 2 mg/L と分子量 2000 のポリエチレングリコール 100 mg/dm^3 、塩化物イオン 50 mg/dm^3 を用いた。前処理として市販の電解脱脂液を用い浴温 40°C 、電流密度 5 A/dm^2 で 30 秒間電解脱脂を行い、その後 0.8 mol/dm^2 硫酸水溶液で 10 秒間酸洗し、その後水洗を実施した無酸素銅板を基板として、定電流パルス電解により Cu めっき膜を $50 \mu\text{m}$ 成膜した。パルス電解波形は図 3.30 に

示すように I_{on} (カソード電解電流密度)を -5 A/dm^2 , T_{on} (電解時間)を 150 ms に固定し I_{rev} (アノード溶解電流密度)を $0 \sim +5 \text{ A/dm}^2$ の範囲, T_{rev} (アノード溶解時間)を $0 \sim 50 \text{ ms}$ の範囲で変量した。浴温は 25°C とし, 電析後直ちに 150°C , 1 時間の熱処理を実施した。作製したサンプルの結晶方位解析は TSI 社製 EBSD(Electron Back Scatter Diffraction Patterns)システム付き FE-SEM 日本電子製 JSM-7001FA により行った。作製したサンプルを 1 cm 角に切り出し, 不要な部位が露出しないようにマスキングした後, 攪拌羽根により液を流動させている攪拌槽中で 10 分間エッチングした。エッチング前後の質量変化からエッチングレートを求めた。エッチング液は 25°C の 1 mol/dm^3 の APS 水溶液と, 1 mol/dm^3 過酸化水素, 0.72 mol/dm^3 硫酸水溶液を用い, 攪拌羽根の回転速度は 700 rpm とした。

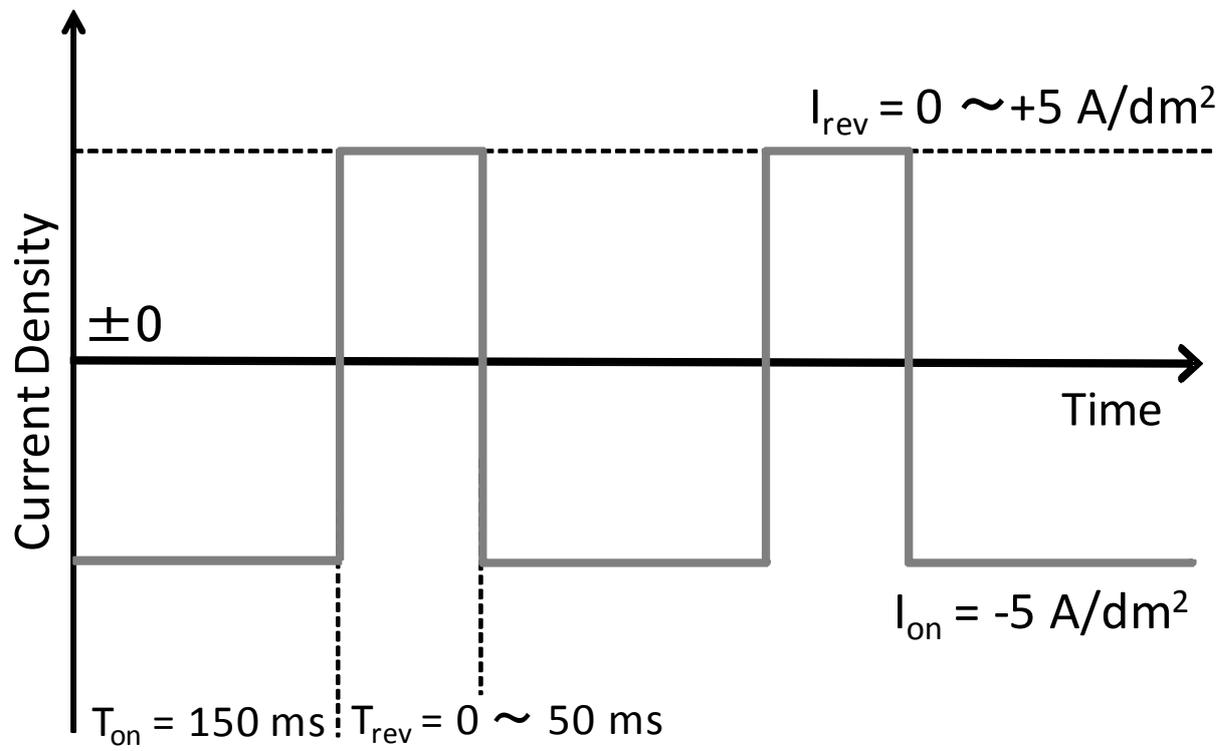


Fig. 3.30 Schematic illustration of pulse current wave form.

3.4.3 結果と考察

図 3.31 に、エッチング液に APS を用いた際の、 T_{rev} を変量し作製した銅めっき膜のエッチングレートを示す。 $T_{rev} = 0 \text{ ms}$ は直流電解である。添加剤を含む浴から電析したサンプルは T_{rev} が長くなるとエッチングレートが高まり、 $T_{rev} = 40 \text{ ms}$ で極大値を取った。一方、添加剤を含まない浴から電析したサンプルは T_{rev} を変量してもエッチングレートが変化しなかった。

図 3.32 にエッチング液に APS を用いた際の、添加剤を含む浴を用いて I_{rev} を変量し作製した銅めっき膜のエッチングレートを示す。 $I_{rev} = 0 \text{ A/dm}^2$ で作製したサンプルのエッチングレートは、図 3.31 の直流電解で作製したものとほぼ等しい値であり、 I_{rev} が高くなるとエッチングレートが高くなった。このことから、パルス電解波形にアノード溶解を組み込むことがエッチングレートを高めるためには必要と考えられた。

図 3.33 に EBSD により測定した、添加剤を含む浴から作製した各サンプルの逆極点図を、図 3.34 に EBSD により測定した IPF マップを示す。 $I_{rev} = +5 \text{ A/dm}^2$ とし、パルス波形にアノード溶解過程を組み込んで作製した図 3.33(e)は、直流電解で作製した図 3.33(d)と比較すると、APS エッチング液中において溶解が遅い面である $\{001\}$ 面への配向が弱まりランダムな配向となっている。図 3.33(e)のエッチングレートは直流電解で作製した図 3.33(d)のエッチングレートの約 1.4 倍となっており、溶解が遅い面である $\{001\}$ への配向が弱まったためエッチングレートが高まったものと考えられる。 $I_{rev} = 0 \text{ A/dm}^2$ とし、電解時にアノード溶解を実施せずに作製した図 3.33(g)では、直流電解品の図 3.33(d)に近い配向となった。エッチングレートも図 3.32 に示すように変化していない。電解時にアノード溶解を行わない ON-OFF 型のパルス電解では結晶配向性は大きく変化せず、電解時にアノード溶解過程を組み込むことにより、顕著に結晶配向性が変化し、エッチングレートを高めることが可能となるものと考えられる。

一方、電解時にアノード溶解過程を組み込んだパルス電解を実施してもエッチングレートが変化しなかった添加剤を含まない浴から電析したサンプルの結晶組織を図 3.33(a), (b), (c) に示す。直流電解により作製した図 3.33(a)と、電解時にアノード溶解過程を組み込んで作製した図 3.33(b), (c)の結晶配向性は明確に異なっているが、図 3.33(b)と(c)では溶解が遅い $\{012\}$ 面付近へ優先配向しているためにエッチングレートが高まらなかったものと考えられる。

添加剤は銅のアノード溶解過程にも影響を与えることが知られており³⁻²⁴⁾添加剤の存在とアノード溶解過程の相互作用により、エッチングレートが高まる配向を持つ銅めっき皮膜を作製できたものと考えられる。添加剤の影響については今後の検討課題である。

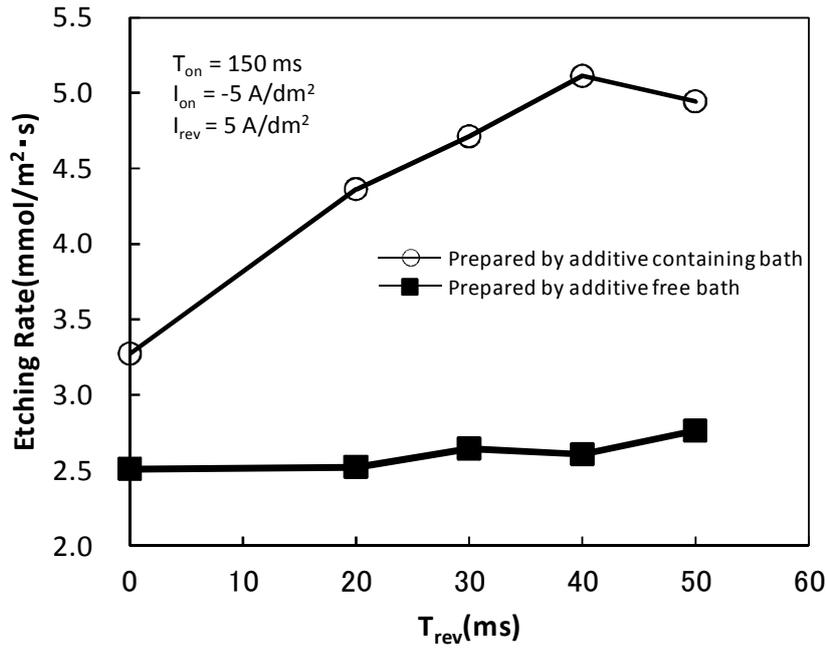


Fig. 3.31 Relationships between T_{rev} and the etching rate of the prepared Copper films in the case of etching using 1 mol/dm³ ammonium peroxodisulfate solution

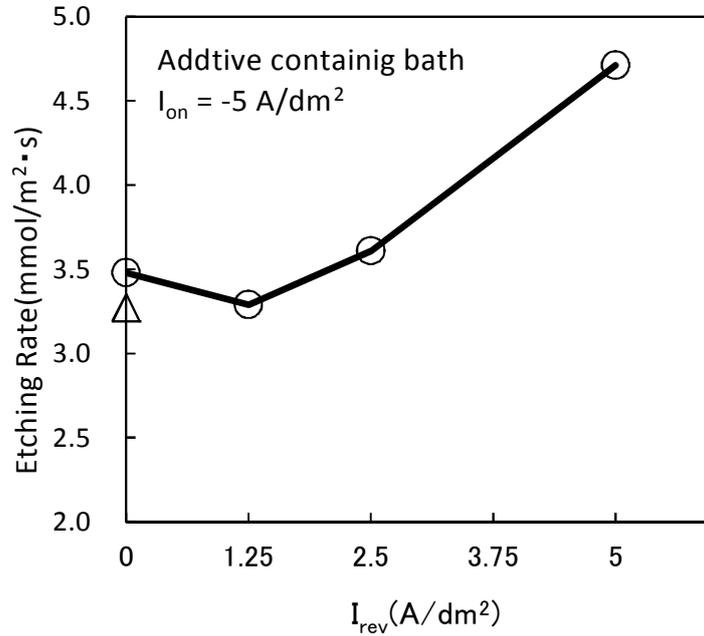


Fig. 3.32 Relationships between I_{rev} and the etching rate of the prepared Copper films in the case of etching using 1 mol/dm³ ammonium peroxodisulfate solution

- $T_{on} = 150$ ms, $T_{rev} = 30$ ms,
- △ $T_{on} = \infty$ $T_{rev} = 0$ ms (direct current)

最後にエッチング液種とパルス条件の関係を検討した。図 3.35 のライン(a)に 1 mol/dm^3 過酸化水素, 0.72 mol/dm^3 硫酸水溶液をエッチング液に用いた際の, エッチングレートと T_{rev} との関係を示す。ここでは, T_{rev} が長くなるほど, エッチングレートが小さくなっており, エッチング液に APS を用いた場合とは逆の傾向を示している。 T_{rev} を長くすると優先方位は {001} からランダムへと変化した。硫酸-過酸化水素エッチング液の溶解が速い面は {001} 面であり, T_{rev} を長くすることにより優先溶解面が減ったため, エッチングレートが低下したものと考えられる。

このように, パルス電解法と添加剤の組み合わせにより積極的に優先方位を制御できることが明らかになった。

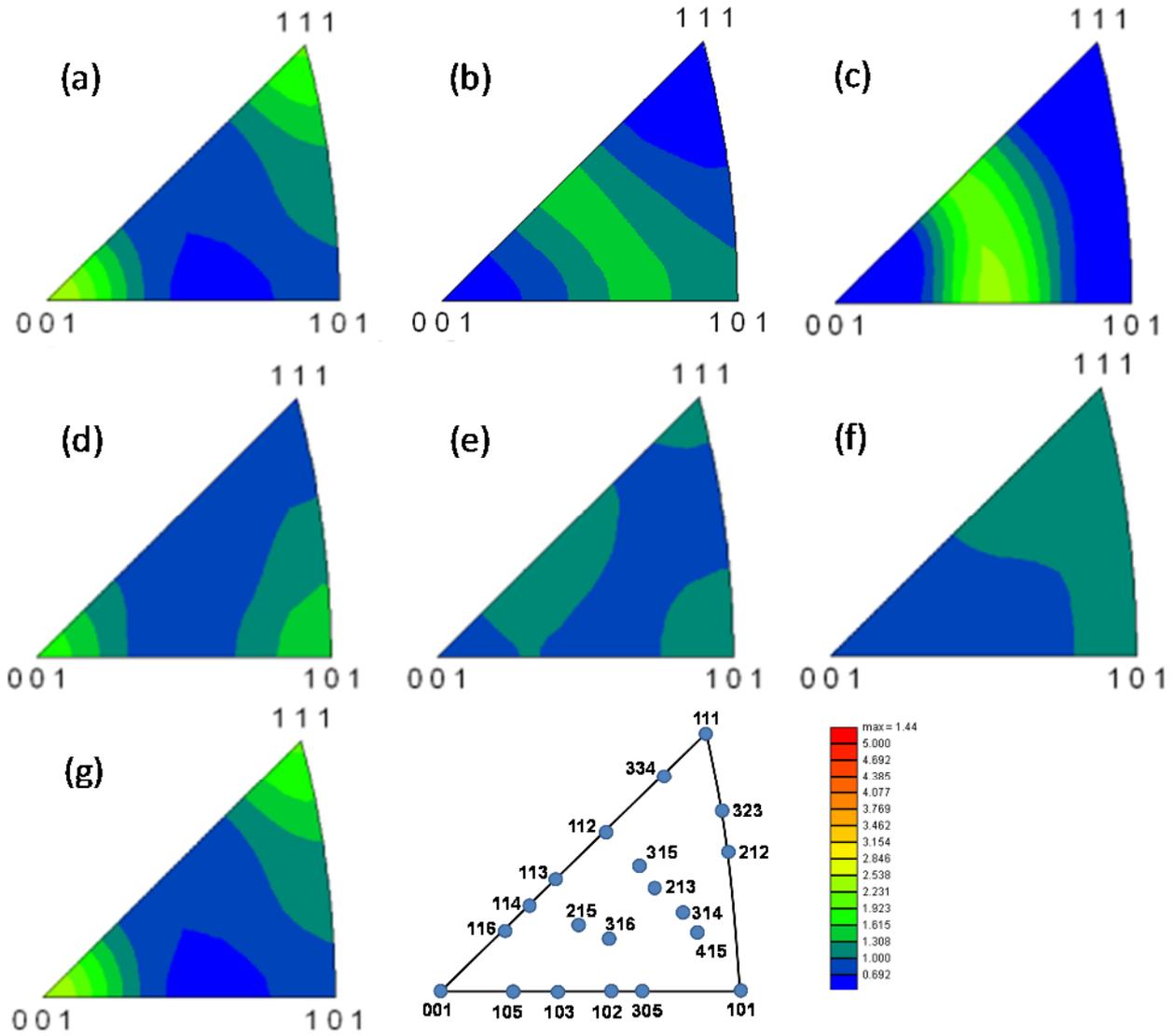


Fig. 3.33 Inverse pole figures of the copper films.

- (a) Direct current -5 A/dm^2 , additive free bath.
- (b) Pulse current $I_{\text{on}} = -5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{on}} = 150 \text{ ms}$, $I_{\text{rev}} = 5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 30 \text{ ms}$, additive free bath.
- (c) Pulse current $I_{\text{on}} = -5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{on}} = 150 \text{ ms}$, $I_{\text{rev}} = 5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 50 \text{ ms}$, additive free bath.
- (d) Direct current -5 A/dm^2 , additive containing bath.
- (e) Pulse current $I_{\text{on}} = -5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{on}} = 150 \text{ ms}$, $I_{\text{rev}} = 5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 30 \text{ ms}$, additive containing bath.
- (f) Pulse current $I_{\text{on}} = -5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{on}} = 150 \text{ ms}$, $I_{\text{rev}} = 5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 50 \text{ ms}$, additive containing bath.
- (g) Pulse current $I_{\text{on}} = -5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{on}} = 150 \text{ ms}$, $I_{\text{rev}} = 0 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 30 \text{ ms}$, additive containing bath.

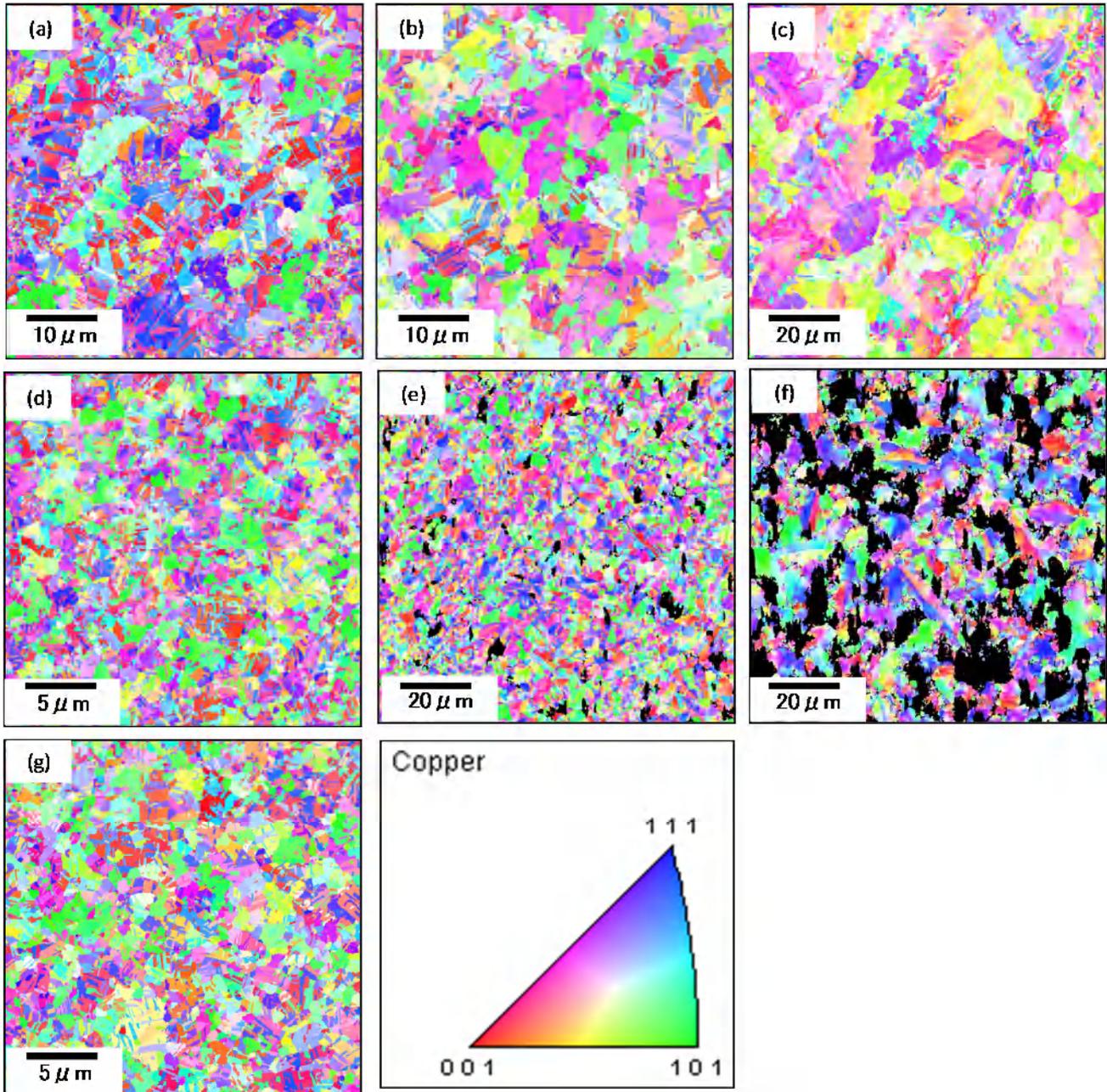


Fig. 3.34 Inverse pole figures of the copper films.

- (a) Direct current -5 A/dm^2 , additive free bath.
- (b) Pulse current $I_{\text{rev}} = 5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 30 \text{ ms}$, additive free bath.
- (c) Pulse current $I_{\text{rev}} = 5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 50 \text{ ms}$, additive free bath.
- (d) Direct current -5 A/dm^2 , additive containing bath.
- (e) Pulse current $I_{\text{rev}} = 5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 30 \text{ ms}$, additive containing bath.
- (f) Pulse current $I_{\text{rev}} = 5 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 50 \text{ ms}$, additive containing bath.
- (g) Pulse current $I_{\text{rev}} = 0 \text{ A/dm}^2$, $T_{\text{rev}} = 30 \text{ ms}$, additive containing bath.

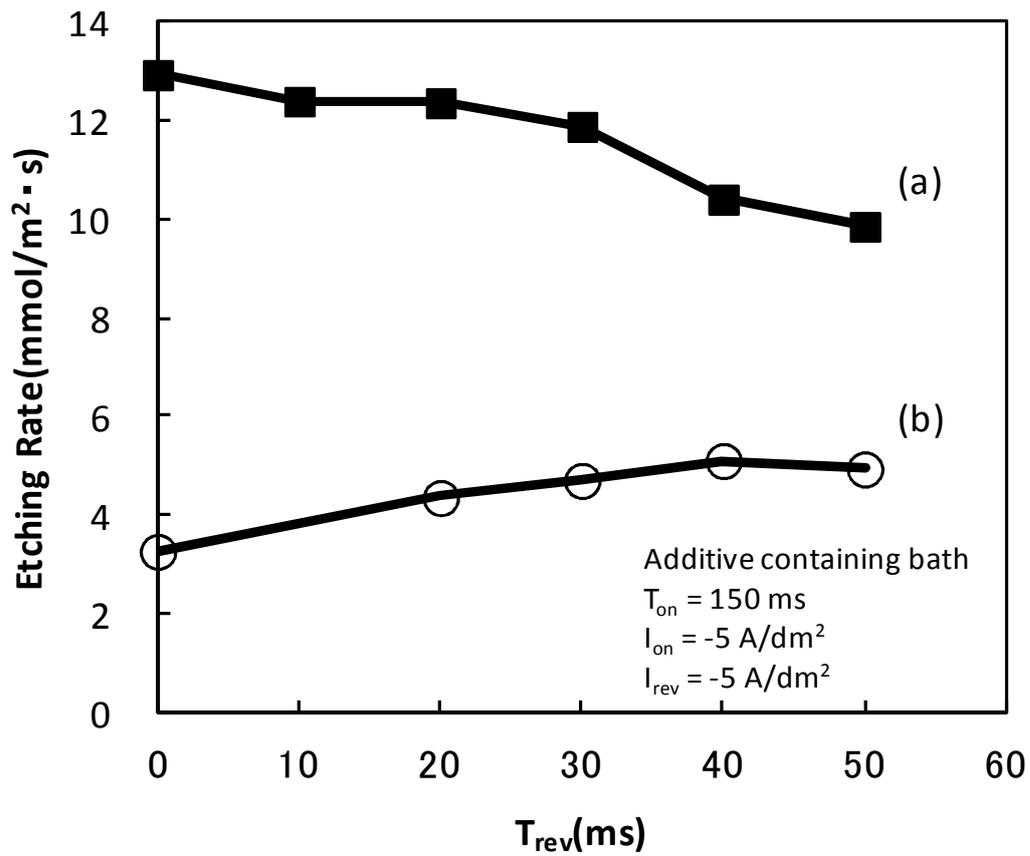


Fig. 3.35 Relationships between T_{rev} and the etching rate of the prepared Copper films in each etching solutions.

(a) H_2O_2 1 mol/dm³, H_2SO_4 0.72 mol/dm³

(b) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 mol/dm³

3.4.5 まとめ

パルス電解法条件と銅めっき皮膜の結晶配向性及びエッチングレートを調査したところ以下の知見を得た。添加剤 SPS, PEG, Cl⁻を含む硫酸銅浴から電析した銅めっき皮膜は直流電解では{111}{001}配向となり、アノード溶解過程を含むパルス電解ではランダム配向となった。アノード溶解過程を含むパルス電解により電析したサンプルは、溶解が遅い{001}面が減少したため APS エッチング液中におけるエッチングレートが向上した。パルス電解法の適用により、添加剤に特有の結晶配向性を弱めることができた。

添加剤を含まない硫酸銅浴からアノード溶解過程を含むパルス電解により電析した銅めっき皮膜は、溶解が遅い面である{012}配向となりエッチングレートは向上しなかった。

硫酸-過酸化水素エッチング液では、添加剤を含む浴でアノード溶解過程を含むパルス電解を実施するとエッチングレートが低下した。これは酸化剤により反応活性が高い優先溶解面が異なるためであり、エッチング液に合わせて銅の結晶方位を制御する必要があることを示唆している。

3.5 参考文献

- 3-1) 高井健次, 田村匡史, 鈴木邦司; “ウェットエッチングによるマイクロファブリケーションと FAM による高密度プリント配線板”, No.52, pp.17-22, 日立化成テクニカルレポート (2009)
- 3-2) 縄舟秀美, 福田順政, 水本省三, 芳賀正記; “エチレンジアミン錯体浴からの電析銅皮膜の室温軟化に及ぼす含有物の影響”, Vol.46, No.9, pp.834-839, 表面技術(1995)
- 3-3) 伊藤伍郎; “改訂 腐食化学と防食技術”, pp.111-119, コロナ社 (1982)
- 3-4) 朝野秀次郎, 大八木八七; “メッキ錫の結晶方位と耐食性”, No.2, pp.184-189, 鉄と鋼 (1969)
- 3-5) W.Roger Buck, III, H. Leidheiser, Jr; “The Corrosion of Single Crystals and Recrystallized Single Crystals of Iron and Steel in Citric Acid”, Vol.104, No.8, pp.474-481, *J. Electrochem. Soc.* (1957)
- 3-6) K. Fushimi, K. Miyamoto, H. Konno; “Anisotropic corrosion of iron in pH 1 sulphuric acid”, Vol.55, pp.7322-7327, *Electrochimica Acta* (2010)
- 3-7) 宮田義一, 稲木倫道, 朝倉祝治, 田中聡, 上田龍二; “3.7 から 4.1 mol dm³ の塩化鉄(III)溶液中における回転鋼電極のエッチング反応機構”, Vol.53, No.7, pp.475-479, 表面技術 (2002)
- 3-8) 加藤正義; “エッチングの基礎化学”, Vol.38, No.5, pp.173-179, 表面技術 (1987)
- 3-9) 雀部俊樹, 石井正人, 秋山政憲, 加藤凡典, 神津邦夫; “本当に実務に役立つプリント配線板のエッチング技術”, pp.104-105, 日刊工業新聞社 (2009)
- 3-10) 上田龍二, 朝倉祝治, 土岐荘太郎, 杉浦猛雄; “塩化第二鉄溶液による金属エッチングの分極挙動”, Vol.43, No.2, pp. 49-53, 表面技術(1992)
- 3-11) 松本克才, 荒井秀幸, 谷口尚司, 菊池淳; “CuCl₂-HCl 溶液による銅のエッチング速度,” Vol.5, No.1, pp. 35-41, エレクトロニクス実装学会誌 (2002)
- 3-12) J.J. Gray, B.S. El Dasher, C.A. Orme; “Competitive effects of metal dissolution and passivation modulated by surface structure: An AFM and EBSD study of the corrosion of alloy 22”, Vol.600, Issue 12, pp.2488-2494, *Surface Science* (2006)
- 3-13) S. M. Sayed, K. Juttner; “Electrocatalysis of Oxygen and Hydrogen Peroxide Reduction by UPD of Bismuth on Poly and Mono Crystalline Gold Electrodes in Acid Solutions.”, Vol.28, No.11, pp.1635-1641, *Electrochimica Acta* (1983)
- 3-14) Karen L. Stewart, Andrew A. Gewirth; “Mechanism of Electrochemical Reduction of Hydrogen Peroxide on Copper in Acidic Sulfate Solutions”, Vol.23, No.19, pp.9911-9918, *Langmuir* (2007)

- 3-15) Petra Fischer, J. Heitbaum; “Mechanistic Aspects of Cathodic Oxygen Reduction”; Vol.112, pp.231-238, *Electroanal. Chem.* (1980)
- 3-16) 小林勝義, 馬 有仁, 柴崎安一; “硫酸-過酸化水素系エッチング液による銅の腐食に及ぼす直鎖アルキルアミンの効果”, vol.38, No.11, pp.529-534, 金属表面技術(1987)
- 3-17) 萩原秀樹, 君塚亮一, 本間英夫; “フィールドビア硫酸銅めっきからの析出銅の特性評価”, Vol.9, No.2, pp.113-118, エレクトロニクス実装学会誌
- 3-18) 山口 仁, 山下嗣人; “SPS を含む硫酸銅浴からの銅電析皮膜の結晶構造解析”, Vol.59, No.4, pp.268-269, 表面技術(2008)
- 3-19) 近藤和夫; “電析金属の結晶成長と表面形態”, Vol.60, No.12, pp.754-760, 表面技術(2009)
- 3-20) 小浦 延幸, 江尻 芳則, 間宮 基之, 井手本 康, 松本 太; “銅電析に及ぼすゼラチン及び塩化物イオンの影響Ⅱ”, Vol.51, No. 9, pp.938-944, 表面技術(2000)
- 3-21) 大野 淳; “パルスめっきの基礎”, Vol.39, No.4, pp.149-155, 金属表面技術(1988)
- 3-22) 近藤和夫, 中村太一, 三上大輔, 大久保利一; “PR パルス電解を用いたフィールドビアめっきの最適条件の検討”, Vol.58, No.4, pp.244-248, 表面技術(2007)
- 3-23) 高橋正明; “プリント配線板における設備工夫によるめっき厚均一化”, Vol.61, No.5, pp.357-36, 表面技術(2010)
- 3-24) 徳永純一, 都留 豊, “銅のアノード溶解に及ぼす添加剤の影響”, A12-14, 第 17 回エレクトロニクス実装学会講演大会要旨集(2003)

4 合金組成がエッチング反応に与える影響

4.1 緒言

メタライズ法により作製された2層 FCCL(Flexible Copper Clad Laminate)は、ウェットエッチングにより形成した回路の直進性が優れることから、液晶ドライバ IC 搭載用パッケージである COF(Chip On Film)の基材として用いられている。この基材は図 4.1 に示すようにポリイミド-Ni-Cr シード層-銅めっき膜の積層構造である。2層 FCCL を基材として用いた場合、封止樹脂内に塩化物イオンが存在すると、図 4.2 に示すように Ni-Cr 合金のシード層が腐食されエレクトロケミカルマイグレーションが発生することが知られており^{4-1,4-2,4-3)}、シード層の耐食性向上が求められている。

一方で、Ni-Cr シード層は、塩化第二鉄や塩化第二銅エッチャントによるウェットエッチングでは配線間に残渣が発生し、配線間の耐マイグレーション性が低下するため、回路形成後にシード層を除去する処理が行われている^{4-4,4-5)}。シード層除去処理に用いる薬剤は塩酸を含有しており、塩化物イオンの作用により Ni-Cr シード層を溶解している。

ここで、シード層の腐食によるエレクトロケミカルマイグレーションの発生を防ぐために、いたずらにシード層の塩化物イオンに対する耐食性を向上させると溶解除去が困難となるおそれがある。我々は、Ni 基合金に Mo を添加すると塩化物イオンに対する耐食性が向上する⁴⁻⁶⁾点に着目し、塩化物イオンに対する耐食性を向上させながらも、通常のシード層除去工程で溶解可能な Ni-Cr-Mo 合金シード層の組成を、電気化学測定法により検討した。

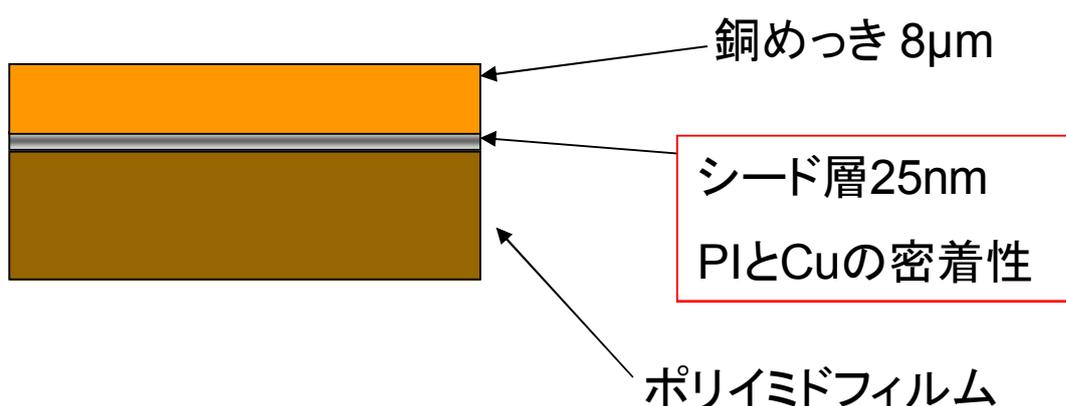


Fig.4.1 Two-layer FCCL

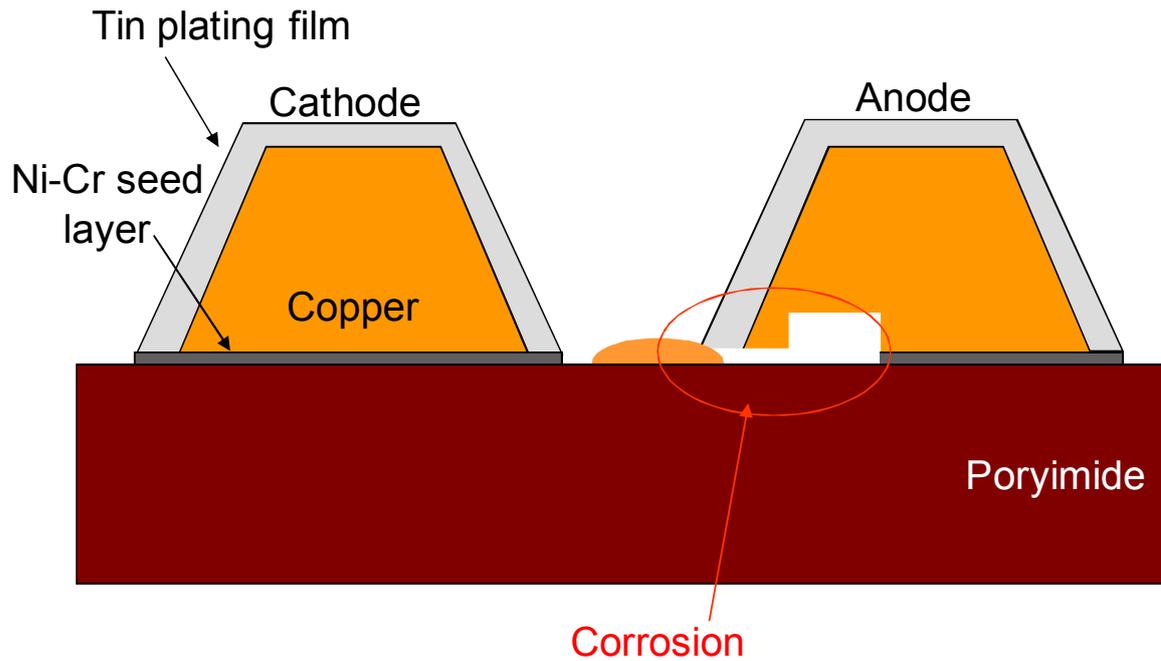


Fig.4.2 Cross section drawing of COF

4.2 実験方法

4.2.1 バルク合金材料とスパッタリング成膜合金の耐食性評価

Ni-Cr 合金への Mo 添加作用の確認，バルク金属材料(以下バルク材)とスパッタリング成膜材料(以下スパッタ材)の耐食性比較を目的として，分極曲線により各材料の耐食性を評価した。分極曲線の測定は，北斗電工(株)製ポテンシオスタット HA-303 と北斗電工(株)製ファンクションジェネレーター HB-104 を用いた。電解液は 1 mol/dm^3 硫酸水溶液と 2 mol/dm^3 塩酸水溶液を用いた。これらの水溶液はあらかじめ窒素ガスを十分に通気し溶存酸素を除去し，温度は 25°C とした。対極には白金被覆チタン板，参照極には飽和 Ag/AgCl 電極を用い，電位走査速度は 1 mV/s とした。電位走査範囲は，バルク材は -0.6 V から 1.1 V までとし，スパッタ材測定の際は自然浸漬電位から 1.1 V までとした。自然浸漬電位は浸漬 3 分後の電位とした。

バルク材としてはニラコ(株)製 Cr 含有率 20 mass%Ni-Cr 棒とニラコ(株)製純度 99.95%の Mo 棒を作用極として用いた。測定前処理はエメリー紙で研磨を行い，エポキシ樹脂により一定面積となるようにマスキングを行った。スパッタ材は FCCL の Ni-Cr シード層(Cr 含有率 20 mass%)を用いた。FCCL は図 4.3 に示すように東レデュポン(株)製カプトンフィルム上に DC スパッタリングにより Ni-Cr シード層，Cu シード層を成膜後，電解 Cu めっきを行い作

製した。Ni-Cr シード層の厚みは 25 nm とした。分極曲線測定サンプルは図 4.4 に示す以下の方法で作製した。FCCL の Cu めっき層と Cu シード層をアルカリエッチャントにより選択溶解剥離し、酸洗、水洗、乾燥後に常温硬化型の Ag ペーストを用いてリード線と Ni-Cr シード層を接続した。さらに耐酸マスキングテープにより電極面積を一定とし、不要な部位が露出しないようにエポキシ樹脂により封止した。結晶構造解析は(株)リガク社製粉末 X 線回折装置 RAD-1A を用いて Cu K α 線, スキャンレート 0.25 deg./min. にて測定を行い評価した。

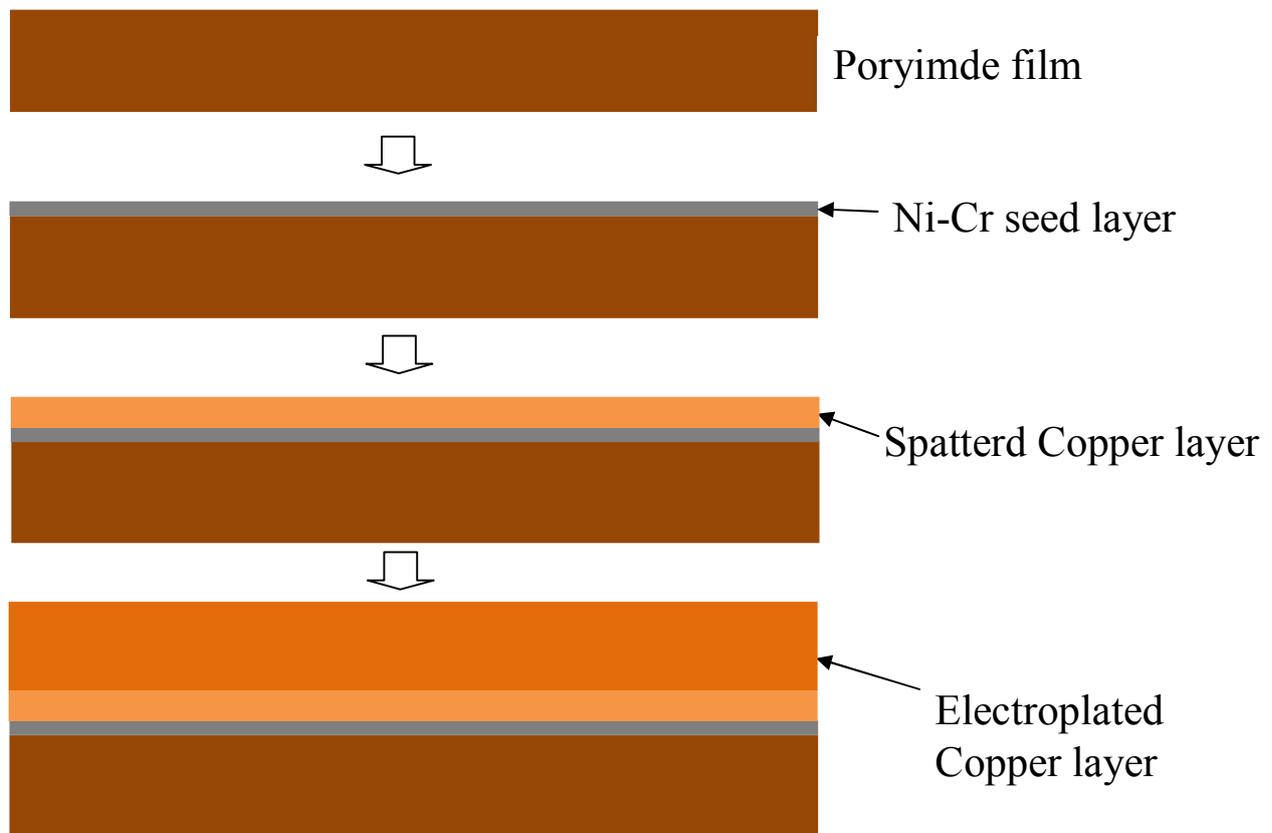


Fig. 4.3 FCCL production procedure

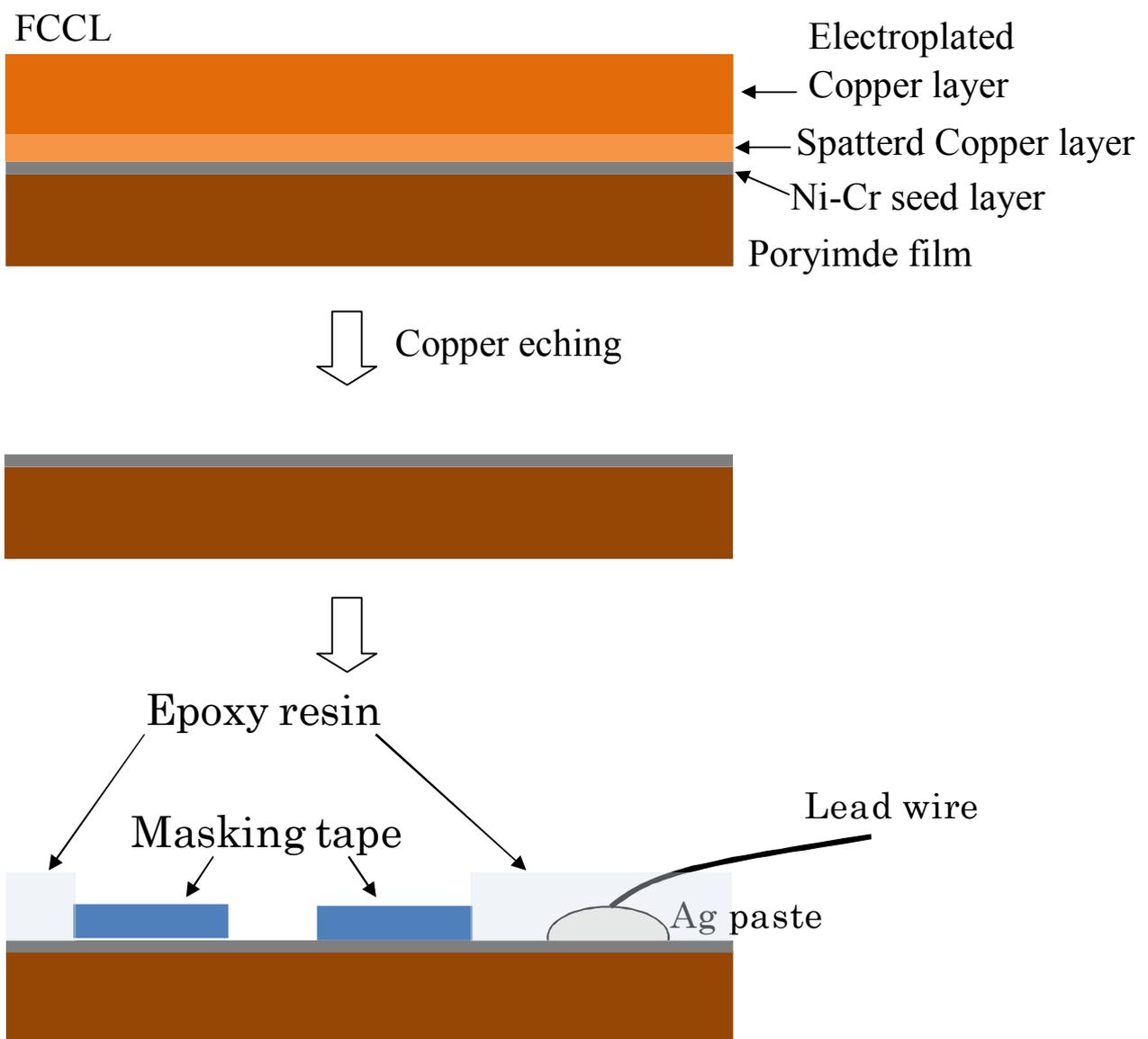


Fig. 4.4 Sample preparation procedure.

4.2.2 Ni-Cr-Mo シード層の耐食性評価

分極曲線により Ni-Cr 合金に Mo を添加した Ni-Cr-Mo シード層の耐食性を評価した。分極曲線測定は 4.2.1 と同じ装置を用い、測定条件も 4.2.1 のスパッタ材と同じ条件とした。電解液は 1~4 mol/dm³ 塩酸水溶液を用い、これらの水溶液はあらかじめ窒素ガスを十分に通気し溶存酸素を除去し、温度は 25℃とした。作用極には Cr 含有率 20 mass% の Ni-Cr シード層と、Ni-Cr 合金に Mo を添加した Ni-Cr-Mo シード層を用いた。Ni-Cr および、Ni-Cr-Mo シード層の厚みは 25 nm とした。Ni-Cr-Mo シード層は組成の異なるスパッタリングターゲットを用いて、Cr 含有率を 20 mass% に固定し、Mo 含有率を変量したシード層を作製した。皮膜中の Mo 含有率はシード層を塩酸と硝酸の混酸に溶解し ICP-AES により確認した。分極曲線測定サンプルは 4.2.1 のスパッタ成膜材料と同様の方法で作用極とした。

4.2.3 Cr 濃度変量 Ni-Cr シード層の耐食性評価

分極曲線により Cr 濃度を変量した Ni-Cr シード層の耐食性を評価した。分極曲線測定は 4.2.1 と同じ装置を用い、測定条件も 4.2.1 のスパッタ材と同じ条件とした。電解液は 1~4 mol/dm³ 塩酸水溶液を用い、これらの水溶液はあらかじめ窒素ガスを十分に通気し溶存酸素を除去し、温度は 25 °C とした。作用極には Cr 含有率 7 mass%, 20mass%, 30mass% の Ni-Cr シード層を用いた。シード層は組成の異なるスパッタリングターゲットを用いて、スパッタリング法により作製した。シード層の組成は、シード層を塩酸と硝酸の混酸に溶解し ICP-AES により測定した。分極曲線測定サンプルは 4.2.1 のスパッタ成膜材料と同様の方法で作用極とした。

4.3 結果と考察

4.3.1 バルク合金材料とスパッタリング成膜合金の耐食性評価

図 4.5 に 1 mol/dm^3 硫酸中で測定したバルク Ni-Cr 合金とバルク Mo 材のアノード分極曲線を示す。バルク Ni-Cr 合金は $-0.3 \text{ V} \sim 0.2 \text{ V}$ の間に活性態溶解のピークを示したが、その後不働態化し 0.9 V 付近から過不働態溶解を示した。一方、バルク Mo はバルク Ni-Cr 合金が活性態溶解する電位領域に不働態領域を持っており、Ni-Cr 合金に Mo を添加すると Ni-Cr の活性態溶解を Mo の作用により抑制することが可能となる。

図 4.6 に 2 mol/dm^3 塩酸中で測定したバルク Ni-Cr 合金、バルク Mo とスパッタリング法により成膜した Ni-Cr シード層の 3 種のアノード分極曲線を示した。まず、バルク Ni-Cr 合金とバルク Mo を比較すると、バルク Ni-Cr 合金は塩化物イオンが存在することにより -0.3 V 付近から溶解を始め、不働態化することなく溶解し続けた。Ni-Cr 合金は塩化物イオンの影響により不働態皮膜が破壊され、耐食性が悪化することが示唆される。一方、バルク Mo 材は硫酸中とほぼ同じ挙動を示し、Mo の不働態皮膜は塩化物イオンの影響を受けないことが示唆された。

Ni-Cr-Mo シード層においても Mo の不働態皮膜が塩化物イオンによる Ni-Cr の活性態溶解を抑制し、耐エレクトロケミカルマイグレーション性を向上できるものと予想される。次に、バルク材とスパッタ材の耐食性を比較する。同じ濃度の塩酸中においても、バルク材とスパッタ材では耐食性が大きく異なる結果となった。スパッタ材は、 $0.4 \text{ V} \sim 0.8 \text{ V}$ にかけて明瞭な不働態化がみられ、耐食性がバルク材よりも明らかに優れていた。この高い耐食性はスパッタリング法により成膜したシード層の結晶構造に起因するものと考えられる。

図 4.7 にバルク Ni-Cr 材とスパッタ Ni-Cr 材の X 線回折測定結果を示す。スパッタ材はブロードな Ni(111)面の回折ピークが確認されるのみであり、非晶質に近い非常に微細な結晶構造を持つものと考えられる。Ni(111)面の回折ピークの半値幅からシェラーの式^{4,7)}により算出した結晶子径は、バルク材が 27 nm に対してスパッタ材は 12 nm であった。非晶質合金は、熱力学的に準安定状態にあるために活性溶解速度が速く、不働態皮膜を構成しない元素が迅速に溶解し、有効な元素を高濃度に濃縮した不働態皮膜を速やかに生成するために、高い耐食性を持つものと考えられている^{4,8)}。スパッタリング法は成膜時の冷却速度が高いため、非晶質構造を容易に作り出すことが可能である。しかしながら、この高い耐食性がエッチング残渣の一因と考えられる。

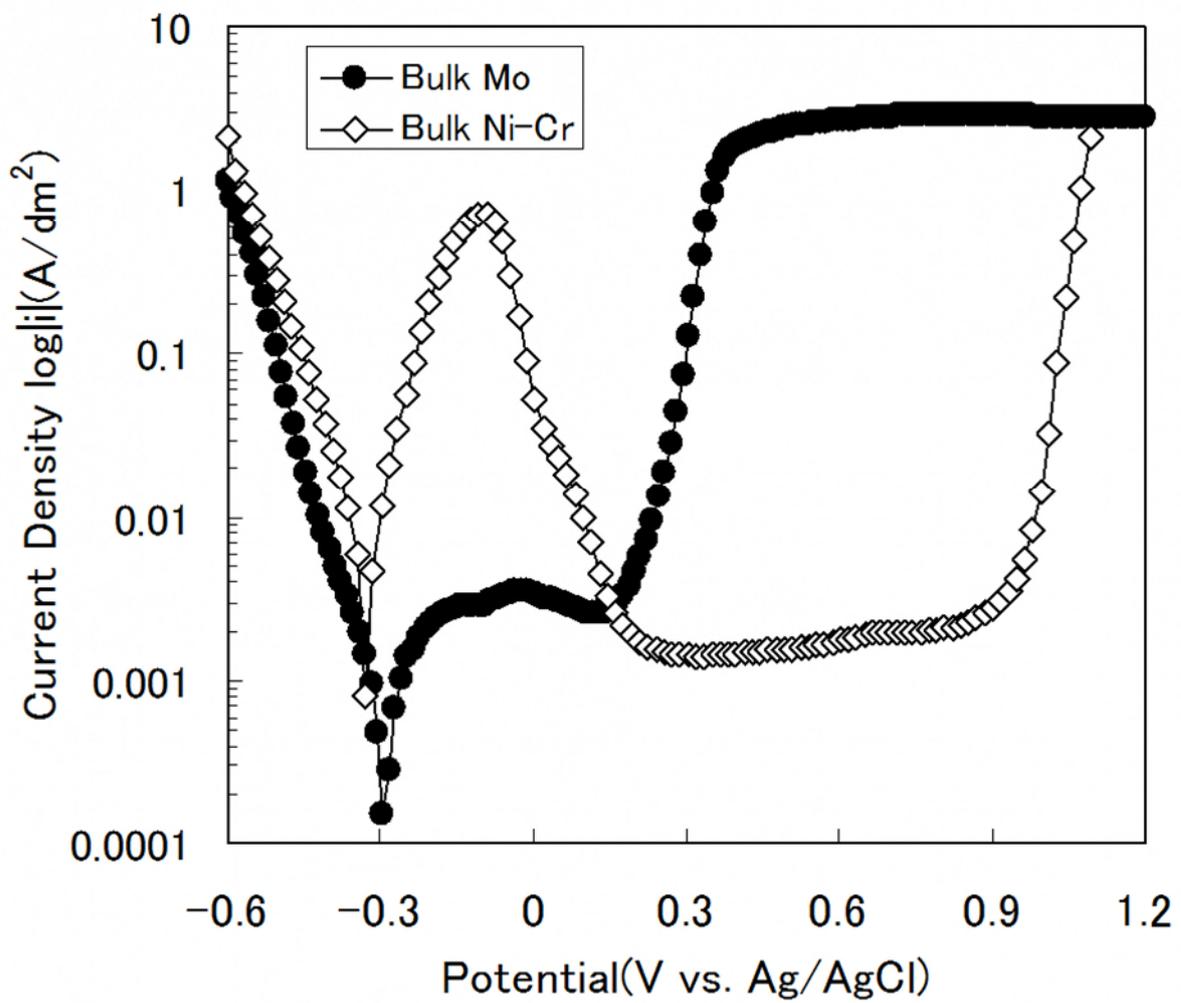


Fig.4.5 Polarization curves of bulk Mo and bulk Ni-Cr in 1 mol/dm³ H₂SO₄

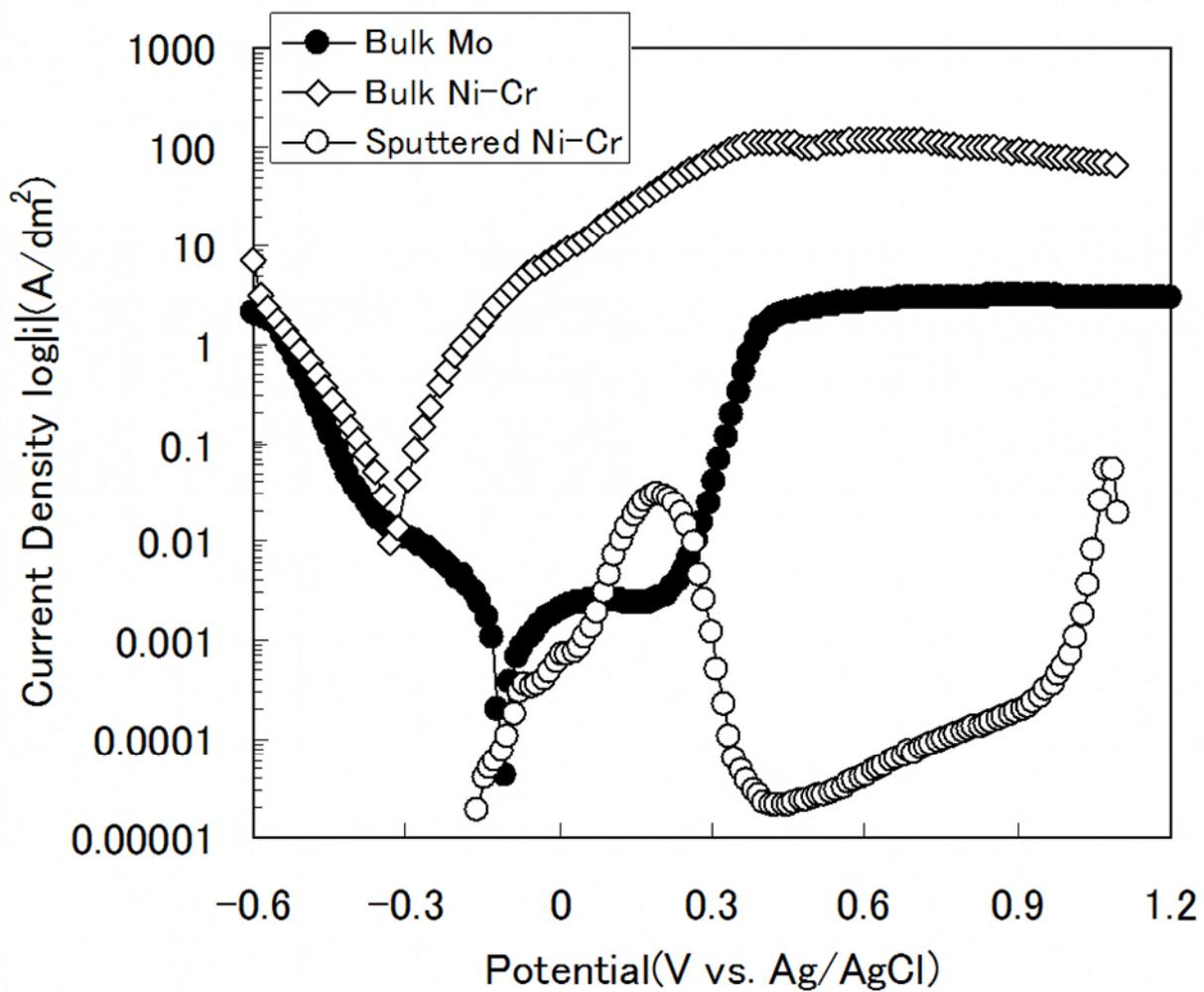


Fig. 4.6 Polarization curves of bulk Mo, bulk Ni-Cr and sputtered Ni-Cr seed layer in 2 mol/dm³ HCl

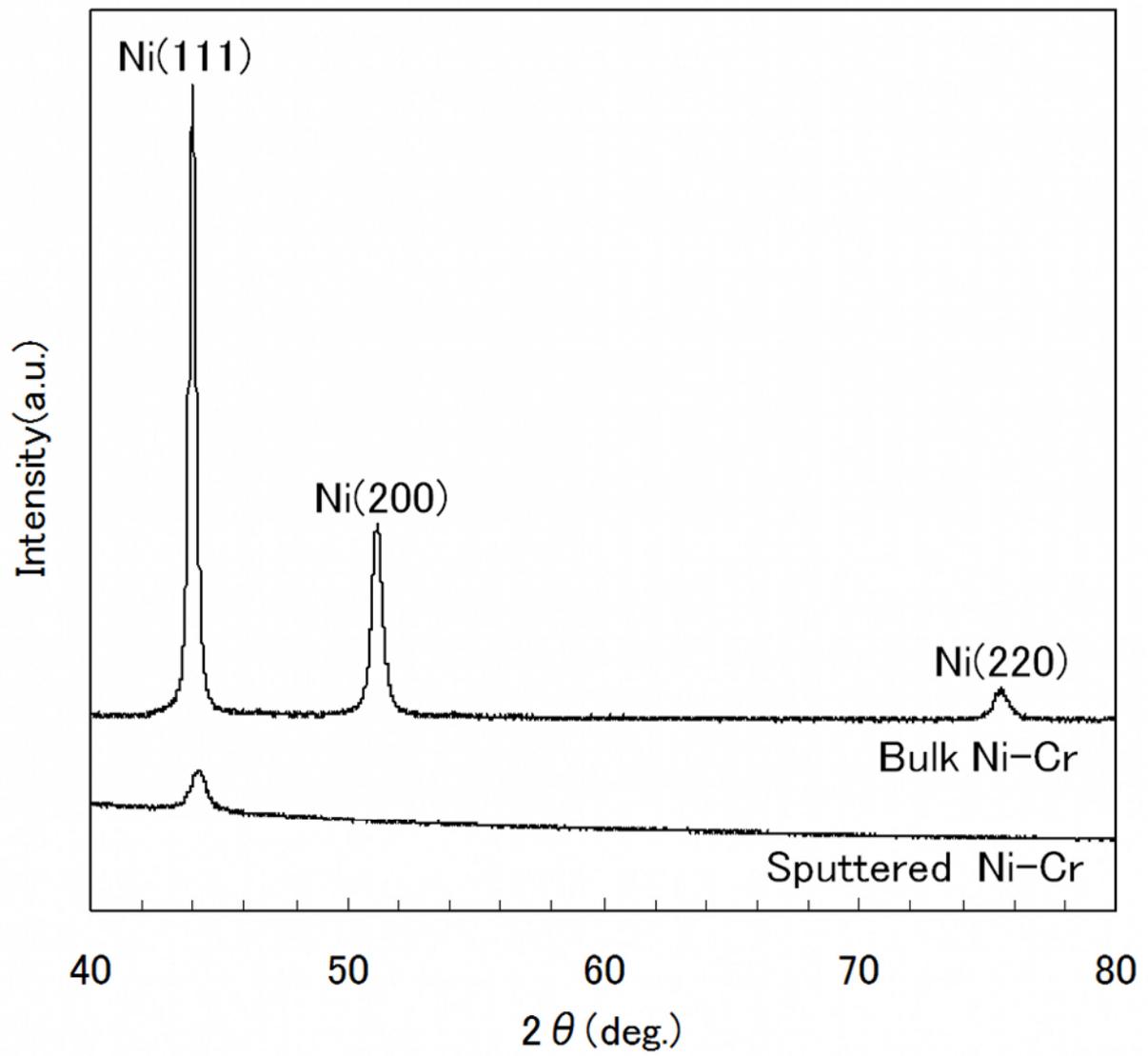


Fig. 4.7 XRD patterns of bulk Ni-Cr and sputtered Ni-Cr seed layer

4.3.2 Ni-Cr-Mo シード層の耐食性評価結果

図 4.8 に Ni-Cr シード層の各塩酸濃度におけるアノード分極曲線を示す。1 mol/dm³ 塩酸中では自然浸漬電位が 0.2 V を示し、活性態溶解を起こすことなく 1 V 付近の過不働態領域まで溶解しないが、塩酸濃度が 2 mol/dm³ 以上になると活性態溶解を起した。このように、Ni-Cr シード層は Cr の不働態皮膜により耐食性を保持しており、塩化物イオンの濃度が高まると不働態皮膜が破壊され活性態溶解を起こす。エレクトロケミカルマイグレーションが発生する原因は、アノード電極への塩化物イオンの濃縮と pH の低下により Ni-Cr シード層が活性態溶解するためと考えられる。

図 4.9 に 2 mol/dm³ 塩酸中における各シード層のアノード分極曲線を示す。ここでは Mo 含有率により大きな違いが見られた。Mo を添加していないサンプルと Mo 含有率 0.3 mass% のサンプルは活性態溶解を示したが、Mo を 0.5mass% 添加したものは、明確な溶解ピークの減少が見られ、さらに Mo 添加量を 4 mass% まで増やしたサンプルでは活性態溶解がみられず、Mo 添加による耐食性の向上が確認された。このことから、耐食性を向上させるためには最低 0.5 mass% の Mo 添加が必要であることが明らかとなった。

シード層除去処理は、Ni-Cr 合金が濃塩酸中で活性態溶解する作用を用いてエッチングを行っているものと考えられるので、シード層除去剤中の塩酸濃度を 4 mol/dm³ と想定して測定を行った。この溶液中で溶解性が優れていればシード層の除去が可能と考えられる。

図 4.10 に 4 mol/dm³ 塩酸中における Mo 含有率の異なる Ni-Cr-Mo シード層のアノード分極曲線を示す。Mo 含有率が 10 mass% の場合は、活性態溶解せず不働態化し、1 V 付近の過不働態電位領域まで溶解しない。これは Mo の作用により Ni-Cr の活性態溶解が妨げられたためと考えられる。しかしながらこの Mo 含有率では耐食性が高まりすぎて、塩酸濃度が 4 mol/dm³ 以下のシード層除去剤ではエッチングが困難と予想される。

一方、Mo 含有率を 4 mass% まで低下させると活性態溶解を示した。Mo 含有率を 4 mass% まで減らせば 4 mol/dm³ 塩酸中での溶解が可能となる。また、Mo 含有率 0.5 mass% の場合は、4 mass% よりも卑な -0.2 V 付近から溶解がはじまり、よりエッチングが容易であると予想される。

Mo を 0.5~4 mass% 添加した Ni-Cr-Mo シード層は、2mol/dm³ 以下の塩化物イオン濃度では、Ni-Cr シード層よりも耐食性が大幅に向上しながらも、4 mol/dm³ 以上の塩化物イオン濃度水溶液中において溶解除去可能である。シード層除去工程に合わせて 0.5~4 mass% の間で Ni-Cr-Mo シード層の Mo 添加量を調整すれば、エッチングが容易でありながら、Ni-Cr シード層よりも耐食性が向上し、シード層の腐食によるエレクトロケミカルマイグレーションを抑制できるものと考えられる。

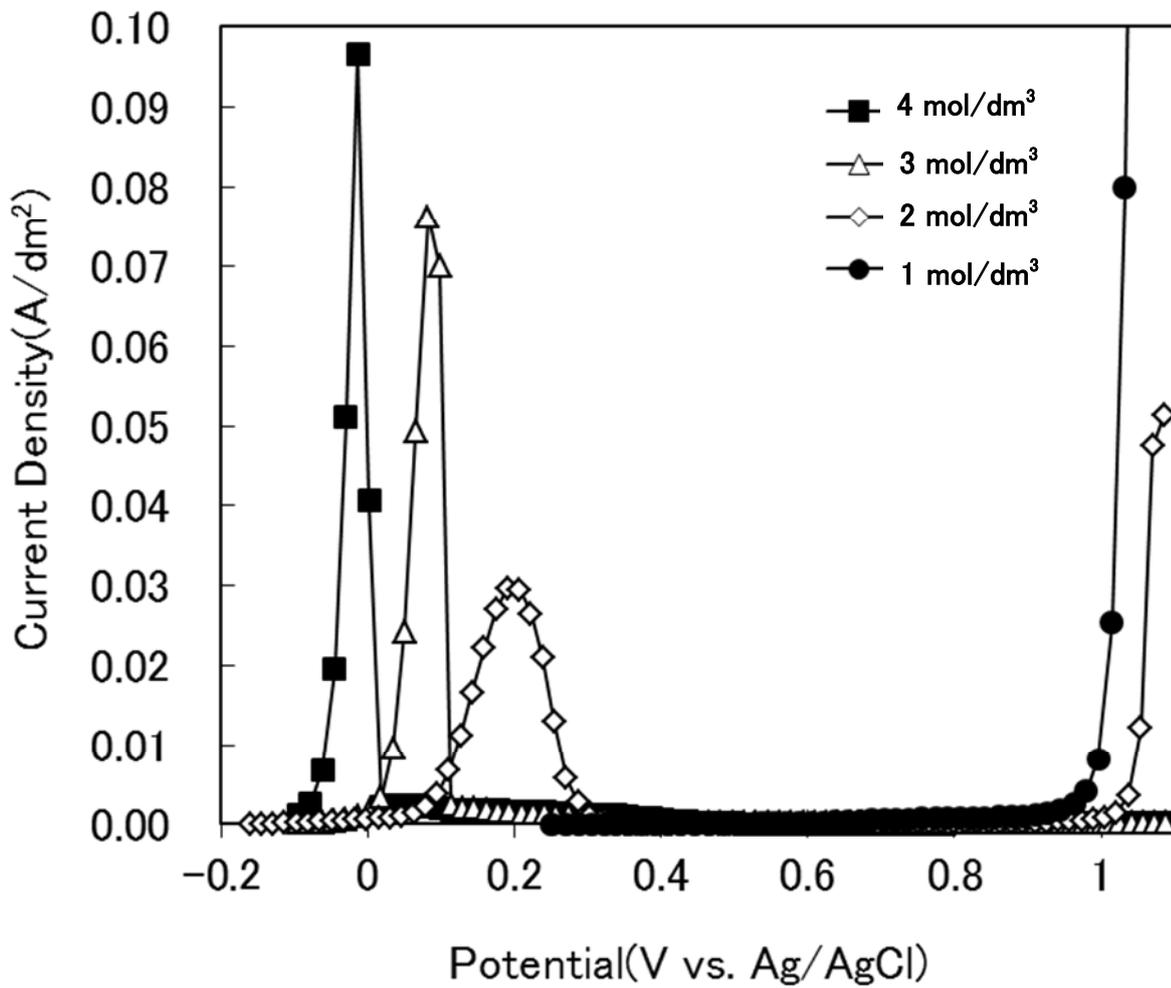


Fig. 4.8 Polarization curves of sputtered Ni-Cr seed layer in several concentrations of HCl

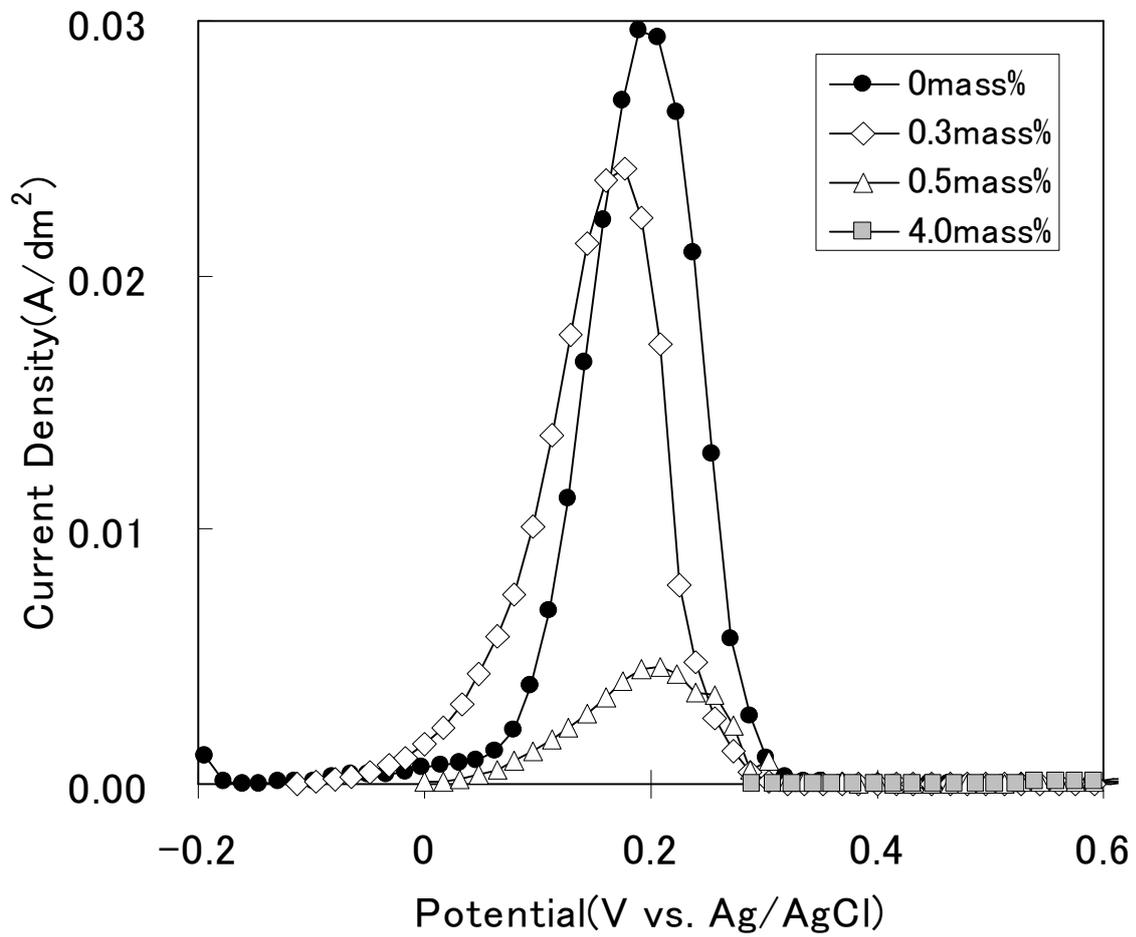


Fig. 4.9 Polarization curves of Mo added Sputtered Ni-Cr seed layer in 2M HCl

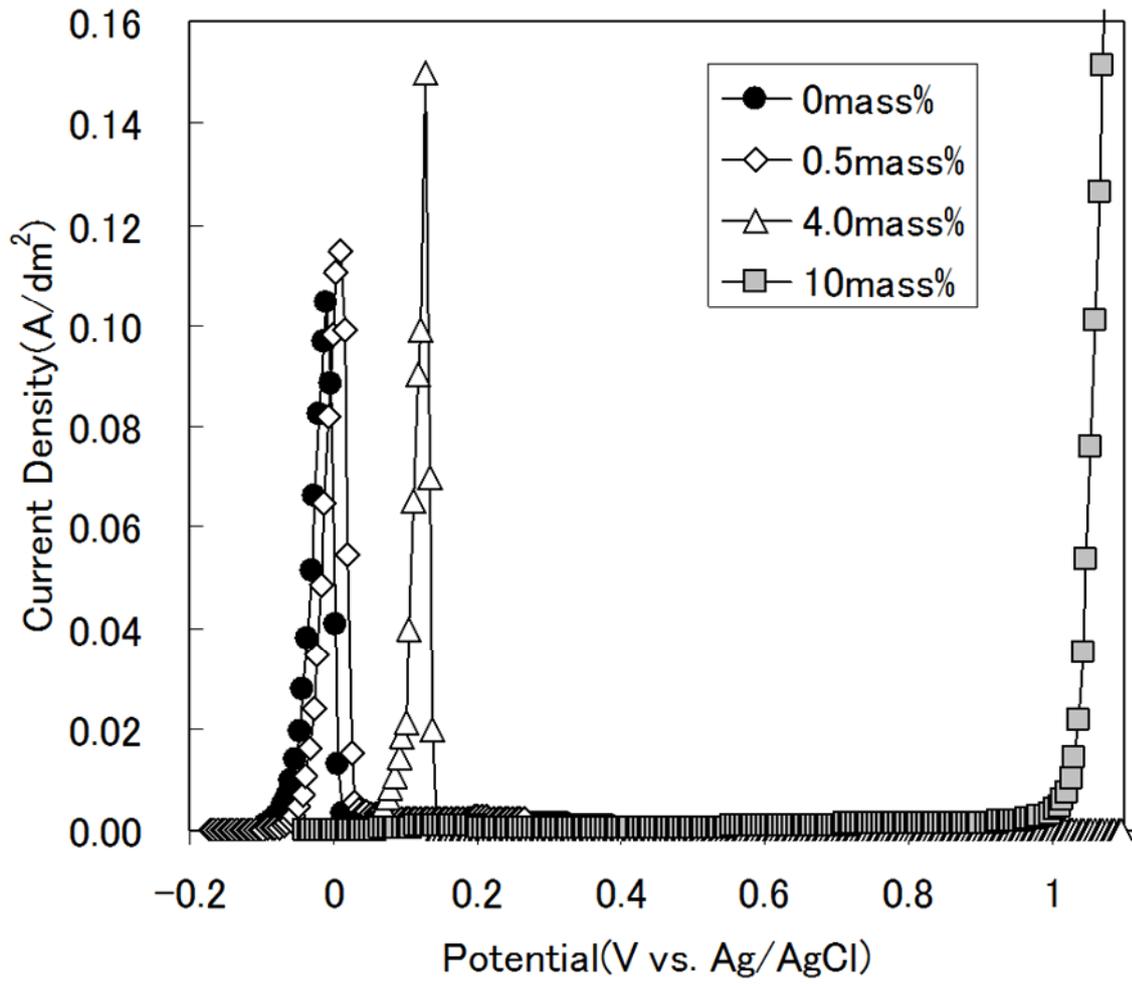


Fig. 4.10 Polarization curves of Mo added Sputtered Ni-Cr seed layer in 4M HCl

4.3.3 Cr 濃度変量 Ni-Cr シード層の耐食性評価結果

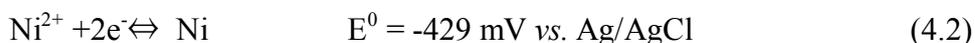
図 4.11 に 2 mol/dm³ HCl 中における Cr 含有率 7,20,30 mass% の Ni-Cr シード層のアノード分極曲線を示す。Cr 含有量 20 mass% 品と 7 mass% 品は 0 V 付近の卑な電位から溶解するが、Cr 30 mass% 品は +1 V 付近の過不動態域まで溶解しなかった。4 mol/dm³ HCl 中におけるアノード分極曲線測定結果を図 4.12 に示す。Cr 含有量 20 mass% 品は -0.1 V 付近から溶解を始めた。7 mass% 品は 2 mol/dm³ HCl と溶解電位が変化しなかった。Cr 30 mass% では 0 V 付近から活性態溶解が見られたが、その後不動態化し +1 V 付近に過不動態溶解がみられた。

これらの結果で特徴的なのは、4 mol/dm³ HCl 中において Cr 含有量 20 mass% 品が最も卑な電位から溶解が開始され耐食性が最も弱まっている点である。

これは、Ni-Cr 合金の耐食性は Cr の不動態皮膜の作用に大きく依存しているためと考えられる。バルク材における Ni-Cr 合金の Cr の不動態化最小必要量は 14 mass% であり⁴⁻⁹⁾、Cr 含有量 20 mass% 品および、30 mass% 品は Cr の不動態により耐食性を保持し、純 Cr に近い耐食性を持つものと考えられる。純 Cr は標準酸化還元電位 E^0 が(4.1)式に示すように非常に低いため、濃 HCl 水溶液のような不動態が有効に機能しない環境中では、低い電位で容易に溶解し耐食性が大幅に悪化する。



逆に Ni-Cr 合金 Cr 7mass% 品では溶解開始電位が塩化物イオン濃度によりほとんど変化しない。これは、Cr 含有量が少ないために Cr の不動態皮膜が機能せず、純 Ni に近い耐食性を示しているためと考えられる。Ni の溶解反応は式(4.2)に示すように Cr よりも標準酸化還元電位 E^0 が貴であり、Cr 不動態が機能しない環境中で Ni と Ni-Cr 合金を比較すると、Ni の方が Ni-Cr 合金よりも高い耐食性を示すものと予想される。



また、Ni は不動態皮膜が比較的塩化物イオンに侵されにくい金属である。これらのことから塩化物イオン濃度が高い領域では Cr 含有量 7 mass% 品の方が Cr 含有量 20 mass% 品よりも高い耐食性を持つものと考えられる。

ここで疑問が沸くのは、Cr 20 mass% 品と 30 mass% 品の耐食性の違いである。単純に考えると Cr の不動態が機能しない濃厚 HCl 中では Cr 含有量は多ければ多いほど耐食性が悪化するものと思われる。しかしながら、図 4.12 のように Cr 含有量 20 mass% 品の溶解開始電位が卑であり耐食性が低い。

Naka は 303 K 1 N HCl 中におけるアモルファス Fe-xCr-18C, Fe-xCr13P-7C, Fe-xCr-20B 合金の Cr 濃度と腐食速度の関係を調べたところ、腐食速度が極大となる Cr 濃度があることを示した⁴⁻¹⁰⁾。HCl 中における Fe-Cr 合金や Ni-Cr 合金には、最も耐食性が悪い Cr 濃度がある。おそらく腐食速度が極大となる Cr 濃度では、ちょうど腐食電位と活性態溶解電位が一致し、自然浸漬下で活発に溶解が進むため最も耐食性が悪いものと考えられる。このようにそれぞれの HCl 濃度で、活性溶解領域と腐食電位が一致する最も耐食性の悪い Cr 含有量があるものと考えられる。

スパッタリング Cr 20 mass% Ni-Cr 合金は、ちょうど 4 mol/dm³ の HCl 濃度で腐食電位と活性領域が一致し、溶解が活発に進むことを利用して溶解除去しているものと考えられ、シード層除去用の薬液はこの HCl 濃度に調整されているものと考えられる。Cr を増量した場合、塩化物イオンに対する耐食性は向上するが、腐食電位が活性領域から外れるために、溶解速度が遅くなりエッチングが困難になることが予想される。

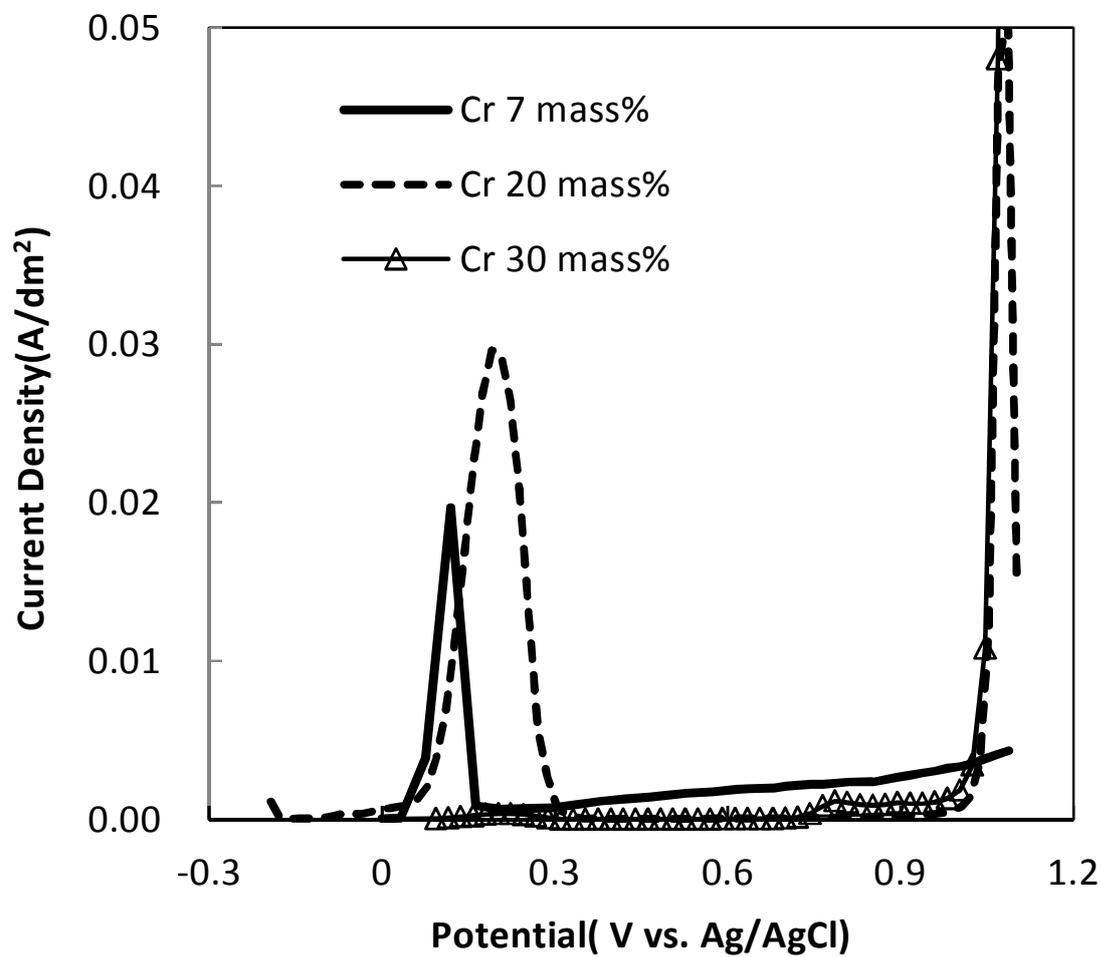


Fig. 4.11 Polarization curves of Sputtered Ni-Cr seed layer in 2 mol/dm³ HCl

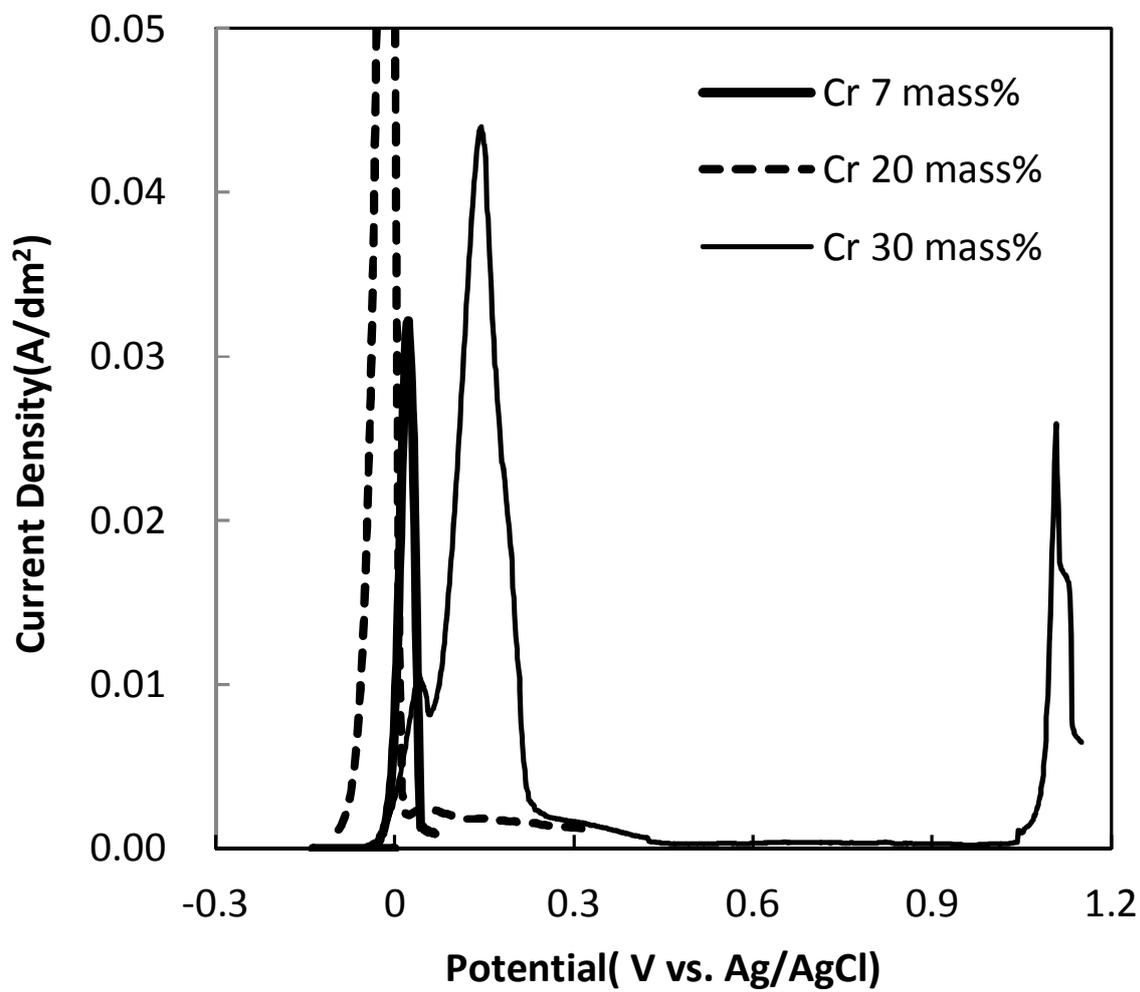


Fig. 4.12 Polarization curves of Sputtered Ni-Cr seed layer in 4 mol/dm³ HCl

4.4 結言

- 1) 2層 FCCL の Ni-Cr シード層に Mo を添加すると、塩化物イオンが存在する環境下におけるシード層の耐食性が向上し、耐マイグレーション性向上が予想される。
- 2) スパッタリング法で成膜した 2 層 FCCL シード層は、バルク金属よりも微細・非晶質構造を取りやすいため、耐食性が優れている。この高い耐食性が、エッチング残渣発生の一因と考えられる。
- 3) Ni-Cr-Mo シード層は、Mo 含有率 0.5～4mass% の範囲で耐マイグレーション性と剥離除去性が両立できる。Mo 含有率が 0.5mass% 以上であれば、耐マイグレーション性向上が見込まれ、Mo 含有率が 4mass% 以下であれば、塩酸濃度 4 mol/dm³ 以上の高濃度塩酸系エッチング液での剥離除去が可能である。
- 4) Ni-Cr シード層の Cr 増量により耐食性の向上が見込まれる。しかしながら、エッチング除去が困難になるものと予想される。

このように、Ni 合金シード層のエッチング性と耐食性には、結晶粒径(非晶質か否か)と組成が重大な影響を与える。

4.5 参考文献

- 4-1) 松村保範,菅谷知明;“メタライジング法 COF 基材のイオンマイグレーション現象解析”,エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集,Vol.20,pp.183,(2006)
- 4-2) 伊澤早苗,千野満,原秀和,玉山幸司,木村雄二,鈴木梓;“フレキシブル基板上の微細配線におけるマイグレーション挙動の把握と評価法の確立”,エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集,Vol. 20, pp.181,(2006)
- 4-3) 豊沢 健司;“液晶テレビ用高信頼性 COF パッケージ技術”,エレクトロニクス実装学会誌 Vol. 10(5), pp. 372, (2007)
- 4-4) 珍田 聡;“ファインピッチ配線形成が追及される大型液晶ディスプレイ用 COF テープ”,表面技術,Vol.59,No.2, pp.111,(2008)
- 4-5) 今井 英生;“COF 技術動向から求められる FPC の課題”,エレクトロニクス実装学会誌,Vol.8,No.2, pp.95,(2005)
- 4-6) H.H.ユースリック;“腐食反応とその制御第3版”,産業図書,pp.371,(1989)
- 4-7) 松村源太郎;“カリティ X 線回折要論”,アグネ,pp.94,(1989)
- 4-8) 橋本功二;“耐食アモルファス合金”,防食技術,No.37,pp.294,(1988)
- 4-9) A.Paul Bond;“Corrosion Behavior and Passivity of Nickel-Chromium and Cobalt-Chromium Alloys”, J.Electrochem.Soc., Vol.107,No.6.p.488(1963)
- 4-10) M.Naka;“CORROSION-RESISTANT AMORPHOUS Fe-C ALLOYS CONTAINING CHROMIUM AND/OR MOLYBDENUM”, J.Non-Crystalline Solids,31,p347(1979)

5 塩化第二鉄エッチング液への界面活性剤添加の影響

5.1 緒言

3章では、結晶組織がエッチング性に影響を与えるモデルケースとして、反応律速で結晶組織の影響が顕著に現れる過硫酸塩エッチング液と硫酸-過酸化水素エッチングと結晶組織の関係を研究した。

一方、サブトラクティブ法で主に用いられるエッチング液は、塩化第二鉄及び塩化第二銅である。これらのエッチング液は反応種の拡散過程が律速段階であり、結晶組織がエッチング性に大きな影響を与えることは無かった。しかしながら、近年ニューエッチング液と呼ばれる添加剤を含む塩化第二鉄エッチング液⁵⁻¹⁾⁵⁻²⁾が登場した。このエッチング液は銅の結晶組織が異なるとエッチング性が大きな影響を受ける。図 5-1 に添加剤に SPS, PEG, Cl⁻を含む硫酸銅浴を用いて銅を成膜した FCCL(以下 HT と称す)と、添加剤を含まない硫酸銅浴を用いて銅を成膜した FCCL(以下 AF と称す)を ADEKA 社製ニューエッチング液 TFE-3000 にてエッチングした回路形成の断面写真を示す。ここでは、回路断面形状が AF と HT で大きく異なっている。TFE-3000 中でのエッチングレートを測定すると HT は AF の 1.2 倍の値を示した。このように今後利用が拡大していくと考えられるニューエッチング液では、従来の塩化第二鉄エッチング液と異なり、結晶組織の影響を強く受ける。ニューエッチング液に用いられている添加剤の組成は開示されていないが、微細回路間へのエッチング液の浸透性を上げるために界面活性剤を含むことが明記されている⁵⁻³⁾。本章では、エッチング液添加剤の作用を理解するための第一歩として、界面活性剤に着目し、エッチングレート測定、回路形成形状観察、電気化学測定を通じてその作用機構を研究した。界面活性剤としてはアルキル鎖長が同一の、アニオン性、カチオン性、非イオン性の比較を行った。

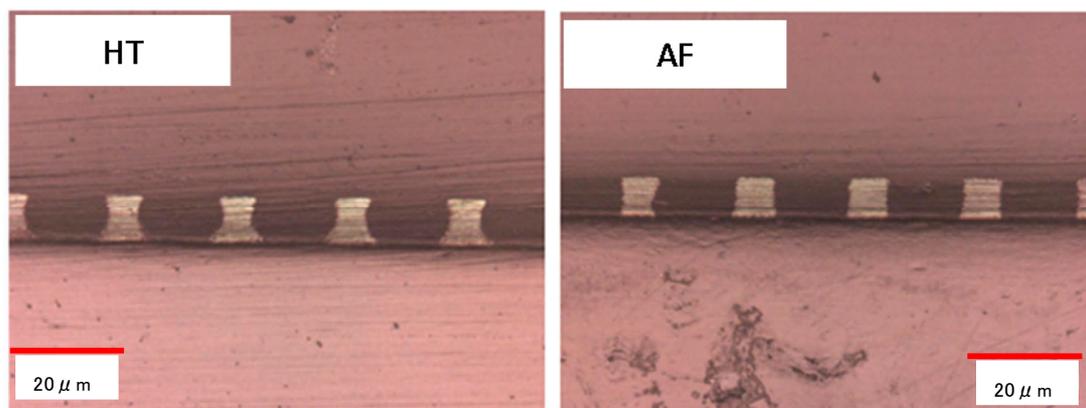


Fig. 5.1 Cross section of Copper circuit by use of TFE-3000 etching solution.

5.2 実験方法

5.2.1 界面活性剤の添加がエッチングレートと回路形成形状に及ぼす影響

図 3.1 の実験装置に 1.5 mol/dm^3 の塩化第二鉄、 0.5 mol/dm^3 塩酸水溶液を満たし、このエッチング液に添加剤として各種界面活性剤を添加した。温度は $25 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。反応容器内の温度が所定温度となった後、試料を容器内に浸漬して溶解を開始した。5 分後に試料を取り出し、直ちに乾燥後その質量を測定し、実験前後の質量変化からエッチングレートを求めた。攪拌羽根の回転数は $300\sim 900 \text{ rpm}$ の間で変量した。実験に使用した試料は C1020 である。前処理は、市販の圧延銅材 C1020 の表面に存在する変色防止膜の除去と、表面粗さの影響を除くため、前処理として #800 と #2000 のエメリー紙研磨を行った。これらの試料は露出部が $1 \text{ cm}\times 1 \text{ cm}$ となるようにマスキングを行った。界面活性剤はアニオンタイプとしてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、1-ドデカンスルホン酸ナトリウム(SA)、直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)を用いた。カチオンタイプとしてドデシルトリメチルアンモニウムクロリド(DTAC)を、非イオンタイプとしてポリオキシエチレンラウリルエーテル(POELE)を用いた。それぞれの界面活性剤の化学構造を図 5.2 に示す。

回路形成形状観察は、図 5.3 に示す厚み約 $6 \text{ }\mu\text{m}$ 、ライン/スペース = $50/50 \text{ }\mu\text{m}$ のエッチングレジストを形成した C1020 板をサンプルとし、図 3.1 の実験装置で一定時間エッチングした後、断面観察を行った。添加剤を加えるとエッチングレートが変化するために、平板サンプルで事前にエッチングレートを測定しておき、エッチング量が一定となるように、浸漬時間を調整した。

5.2.2 界面活性剤の添加がカソード反応に及ぼす影響

一章で述べたように、塩化第二鉄エッチング液による銅溶解反応の律速段階は、 Fe^{3+} の表面への拡散過程であり、 Fe^{3+} の反応速度が分かればエッチングレートを知ることができる。攪拌状態に反応速度が強く影響を受けるため、再現性よく攪拌状態を設定できる実験系にて Fe^{3+} の反応速度を調査することが重要になる。図 5.4 に示す回転ディスク電極装置を測定に用い局部カソード分極曲線の測定を行った。作用極には $\phi 3\text{mm}$ の Pt ディスク電極、対極には Pt 被覆 Ti ネット、参照極にはダブルジャンクションタイプの Ag/AgCl 電極を用いた。電位走査範囲は $+0.5\sim -0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ とし、走査速度は定常状態の反応速度測定が目的として 1 mV/s とした。電解液は $25 \text{ }^\circ\text{C}$ の $1.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ FeCl}_3$ 、 $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ を基本浴とし、POELE、DTAC、SDS を $20\sim 1000 \text{ ppm}$ の範囲で添加しその影響を調査した。

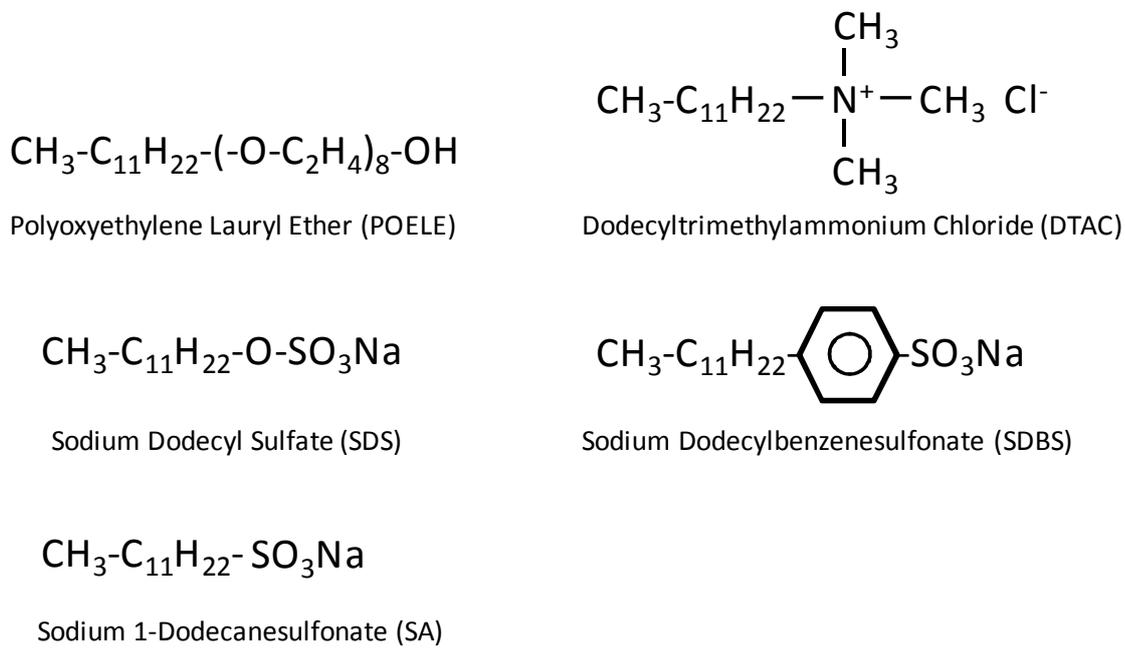


Fig. 5.2 Molecular structures of surfactants.

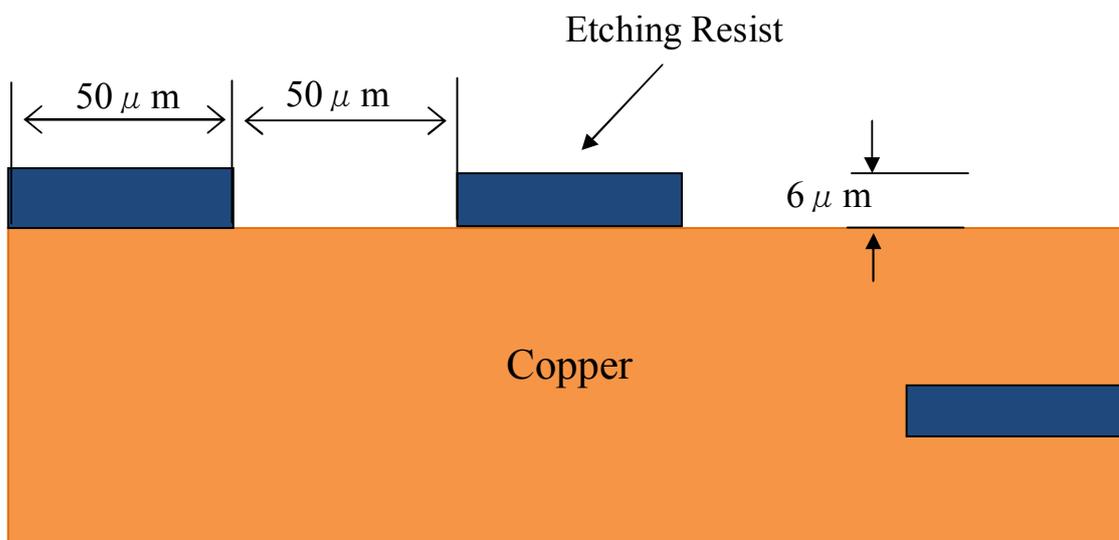


Fig. 5.3 The schematic illustration dimensional drawing of test sample.

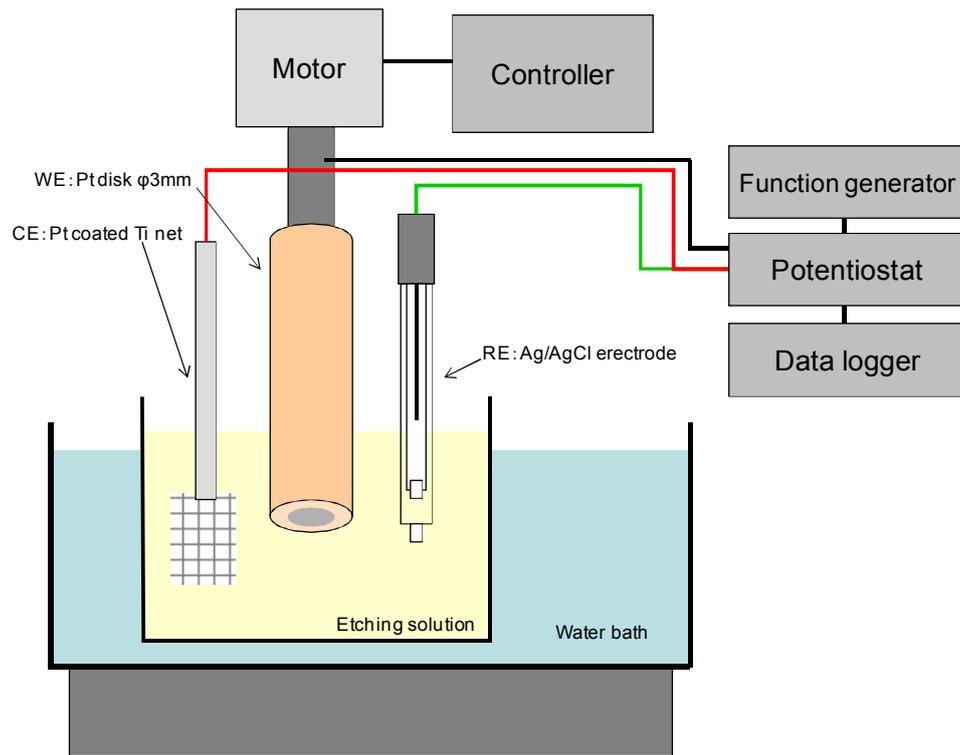


Fig. 5.4 Rotating disk electrode apparatus.

5.2.3 界面活性剤の添加がアノード反応に及ぼす影響

界面活性剤はアノード反応にも影響を与えている可能性があるため、局部アノード分極曲線を行った。作用極には露出部が 1 cm×1 cm になるようにマスキングした C1020 を、対極には Pt 被覆 Ti ネット、参照極にはダブルジャンクションタイプの Ag/AgCl 電極を用いた。電位走査範囲は -0.1~0.3 V vs. Ag/AgCl とし、走査速度は定常状態の反応速度測定が目的なので 1 mV/s とした。電解液は 25°C の 0.5 mol/dm³ HCl を基本浴とし、POELE, DTAC, SDS を 20~1000 ppm の範囲で添加しその影響を調査した。

5.3 結果と考察

5.3.1 界面活性剤の添加がエッチングレートと回路形成形状に及ぼす影響

図 5.5 に各種界面活性剤の添加濃度とエッチングレートの関係を示す。ここでは非イオン性界面活性剤 POELE と陽イオン性界面活性剤 DTAC は 20 ppm の添加量でエッチング阻害作用を示し始め、POELE は 200 ppm で、DTAC は 20 ppm でエッチング阻害作用が飽和している。一方、SDS は明確な抑制効果が見られない。SDS は高回転攪拌時の測定ばらつきが大きかった。

図 5.6 に界面活性剤添加量 300 ppm 時の、エッチングレートの攪拌数依存性を示す。添加剤を含まない場合 0.6 次の攪拌数依存性を示した。今回実験に用いた図 3.1 の装置は、律速段階が拡散過程である場合、0.5~0.6 次の依存性を持つことを確認している。このことから、添加剤を含まない場合は拡散過程が律速になっているものと考えられる。添加剤を含む場合、POELE では 0.4 次、DTAC では 0.3 次の攪拌数依存性を示した。これらは攪拌数依存性が弱まっており、化学反応過程と拡散過程の混合律速になっているものと考えられる。完全な化学反応律速の場合、攪拌数依存性を示さなくなりその依存性は 0 次となる。SDS は攪拌数依存性の直進性が悪く、0.9 次の攪拌依存性を示している。これは、低回転攪拌時に溶解を抑制し、高回転攪拌時に抑制が弱くなったことが原因と考えられる。この原因としては、SDS の吸着力が弱く、攪拌が強いと吸着と脱離を繰り返すために見かけの攪拌数依存性が高くなったものと考えられる。図 5.7 に、各種界面活性剤を添加したエッチング液を用いて回路形成したサンプルの断面写真を示す。ここでは界面活性剤を含まないエッチング液を用いたサンプルは液流れの影響を反映した半円形の断面となっている。DTAC と POELE は中央付近に凸部が見られエッチングの進行が阻害されている。SDS は界面活性剤を含まないエッチング液を用いたサンプルと比較すると深さ方向へのエッチングが阻害されていた。界面活性剤を添加した 3 種全てのサンプルが深さ方向へのエッチングが阻害されている。このように界面活性剤を添加すると、エッチング反応の律速段階が反応過程と拡散過程の混合となり、エッチング液を深さ方向に打ち付ける効果による深掘りが進行しなくなり、エッチングファクタが低下したものと考えられる。

図 5.8 にエッチング後サンプルの表面写真を示す。写真では、回路底部にフォーカスが合せてある。POELE と DTAC は回路底部の凹凸が大きい。一方で界面活性剤を添加していないものと SDS の回路底部は平滑となっている。凹凸が大きくなるということは、回路の直進性が悪くなることを意味し、POELE と DTAC の添加により直進性への悪影響が懸念される。

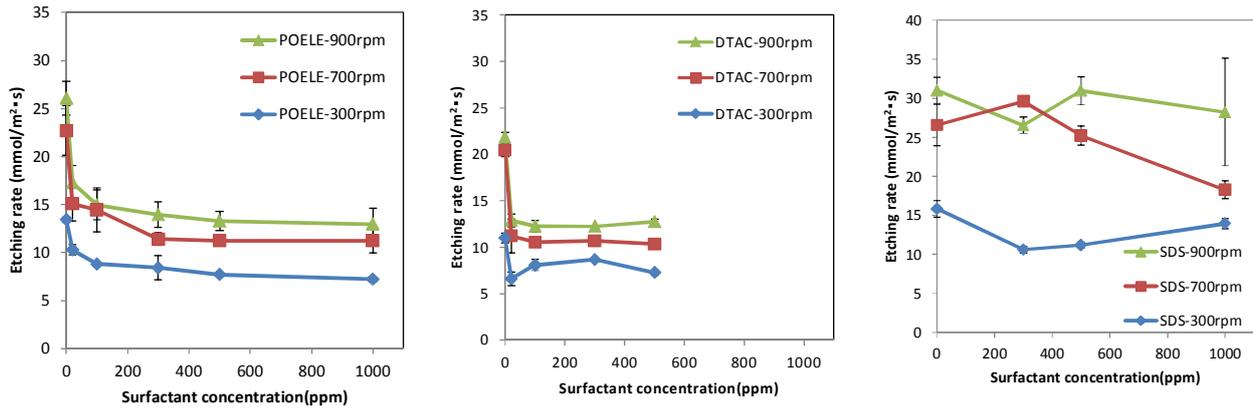


Fig. 5.5 Relationship between each surfactant concentration and etching rate.

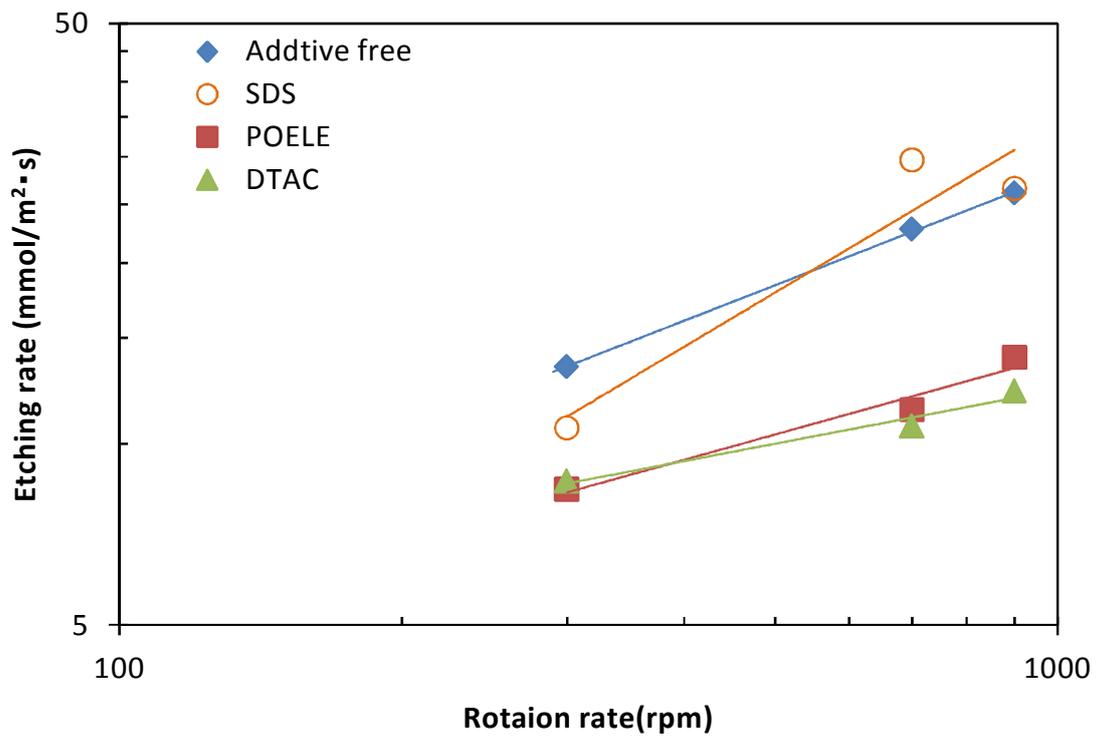


Fig. 5.6 Relationship between the rotation rate and the etching rate.

このように POELE と DTAC の添加により凹凸が大きくなる原因は、銅結晶表面の特定部位に強く吸着し、強くエッチングを抑制する部位と、抑制が弱い部位ができるためと考えられる。非イオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤は図 5.9 に示すように、非イオン性ではエチレングリコール鎖の酸素原子が、カチオン性ではアミノ基が銅表面に特異吸着した塩化物イオンを介して吸着することが知られている^{5-4),5-5)}。塩化物イオンは銅の{001}面に特に強く吸着し反応を阻害する⁵⁻⁵⁾ため、{001}面が溶け残り凹凸を形成するものと考えられる。

一方で、SDS は-SO₄が銅表面に直接吸着⁵⁻⁶⁾しエッチング抑制するため塩化物イオンの影響を受けず、平滑な表面を保ちながらエッチングが進行するものと考えられる。

以上より、界面活性剤の添加は深さ方向への溶解を阻害しエッチングファクタの低下をもたらす、さらに POELE と DTAC の添加はエッチング後の凹凸が大きくなるため、回路直進性の悪化が懸念される。非イオン性やカチオン性界面活性剤をエッチング液に加えると、結晶方位によるエッチングレート差が大きくなり直進性に影響を与えることになる。非イオン性、カチオン性界面活性剤添加の悪影響防ぐためには、結晶粒径の微細化や結晶方位制御がより重要になる。

代表的なアニオン界面活性剤には、硫酸エステル型の SDS と直鎖アルキルスルホン酸塩型の SA、さらにアルキルベンゼンスルホン酸塩の SDBS がある。これらの分子構造の違いがエッチング性にどのような影響を与えるか確認した。図 5.10 に SDS,SA と SDBS 濃度とエッチングレートの関係を示す。SDS は一旦エッチングレートが低下した後に回復する挙動を示している。SA はエッチングレートへの明確な影響が見られない。SDBS は添加するほどエッチングレートの低下が見られた。図 5.11 に SDS,SA と SDBS を添加したエッチング液を用いて回路形成したサンプルの断面写真を示す。攪拌羽根回転数は 300 rpm である。SDS と SDBS は深さ方向へのエッチング抑制効果が確認されたが、SA は無添加のサンプルとほぼ同じ断面形状であり抑制効果が認められなかった。

このように同じアニオン界面活性剤でもエッチング反応の抑制効果が異なる。これは分子構造の違いに起因するものと考えられる。SA と SDBS の違いはベンゼン環の有無である。 π 結合を持つ有機物は金属表面の d 電子と相互作用し化学吸着することが知られている⁵⁻⁷⁾。このため SDBS はベンゼン環の π 電子と銅の d 電子が相互作用することで銅表面に化学吸着して反応を抑制したものと考えられる。一方、SDS と SA の違いは硫酸エステル結合の有無である。SDS はスルホ基とアルキル基が硫酸エステル結合しているが、SA はスルホ基が炭素に直接結合している。SDS の方が強い抑制効果を持っていることから硫酸エステル結合の酸素が吸着点になり抑制効果を発揮しているものと考えられる。SA はエステル結合や π 結合といった吸着点を持たないことから、銅表面に化学吸着することができず抑制効果を持たないものと考えられる。

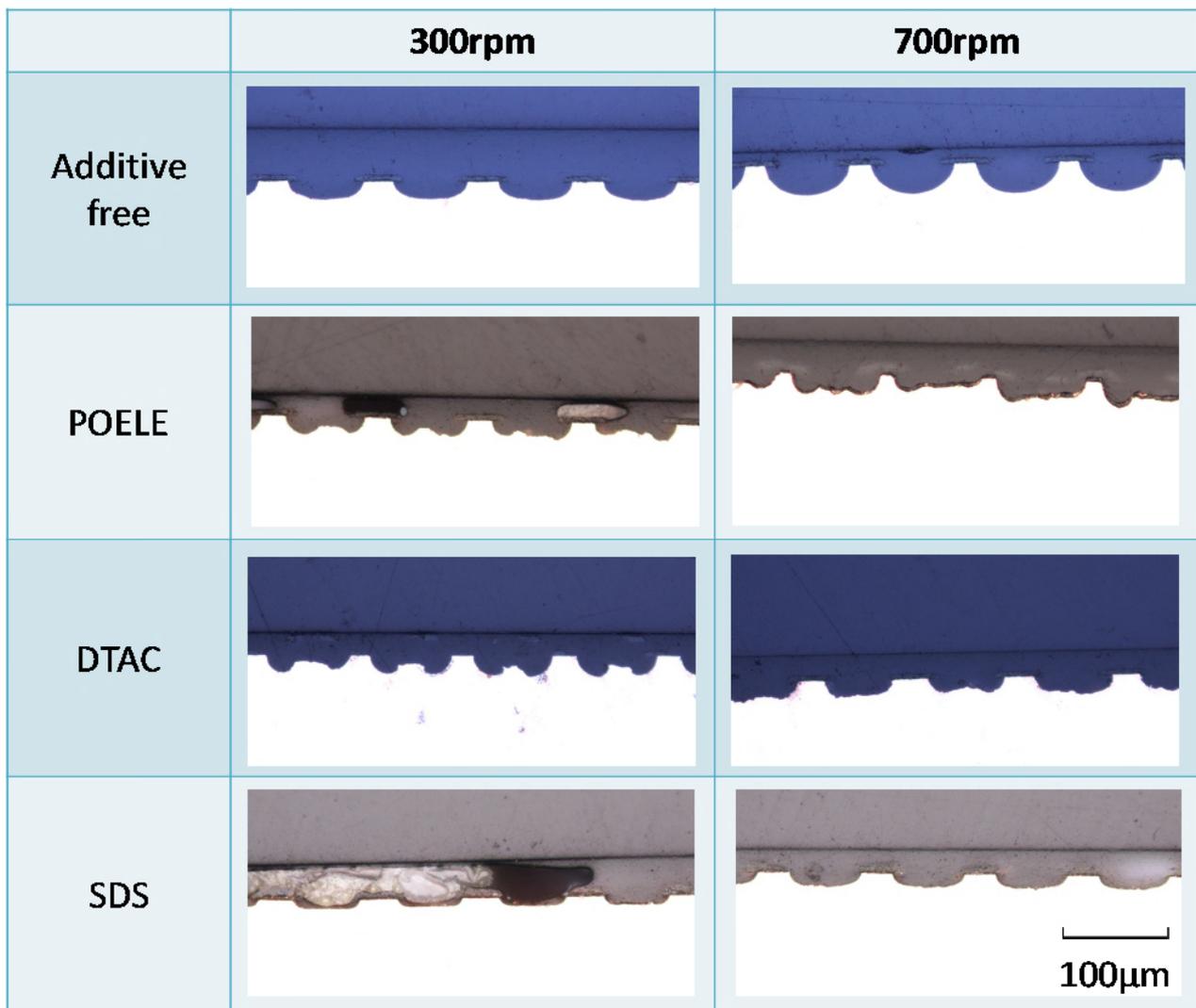
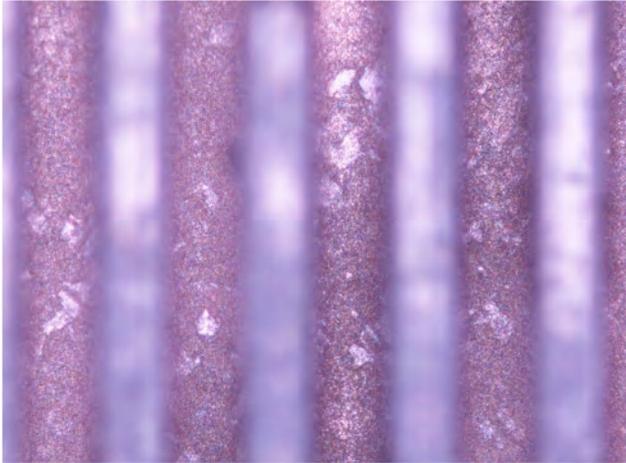
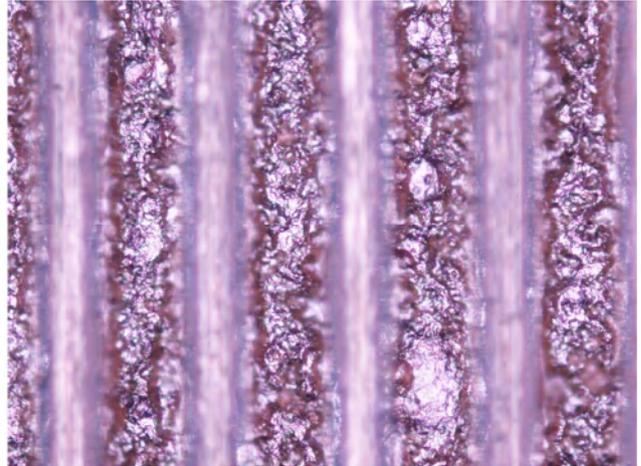


Fig.5.7 Cross section of Copper circuit by use of surfactant containing etching solution.
Surfactant concentration was 300 ppm.

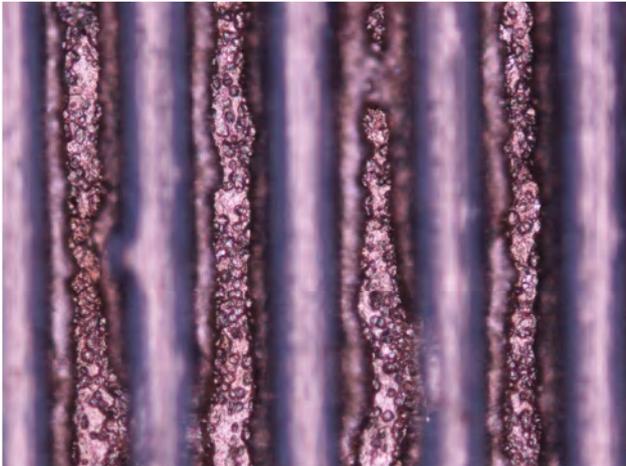
Additive free



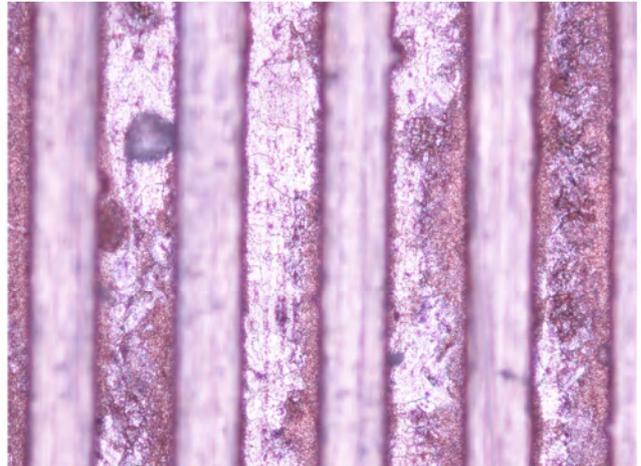
POELE



DTAC



SDS



100μm

Fig. 5.8 Surface photographs of etched samples.
Rotation rate was 300 rpm. Surfactant concentration was 300 ppm.

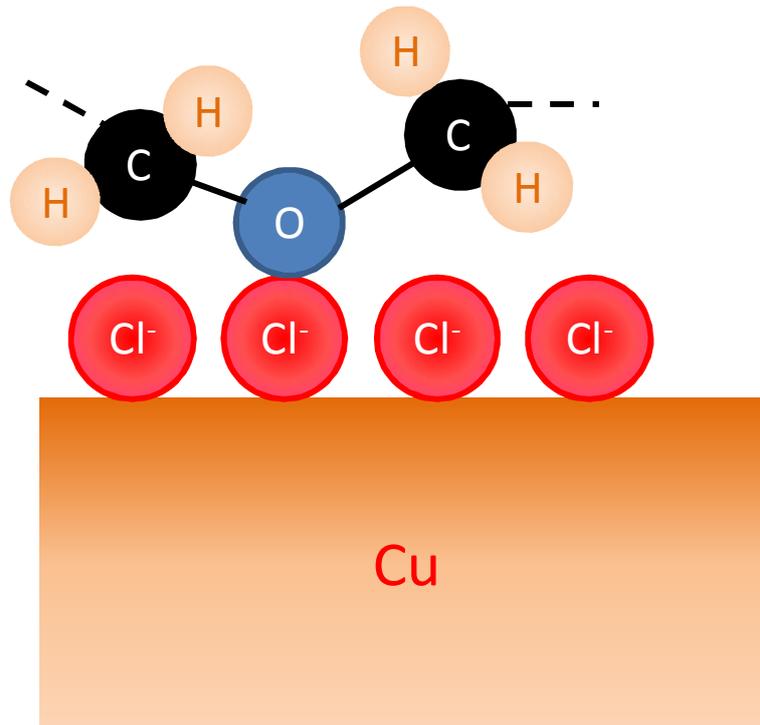


Fig.5.9 Illustration of adsorption of POELE at copper/solution interface.

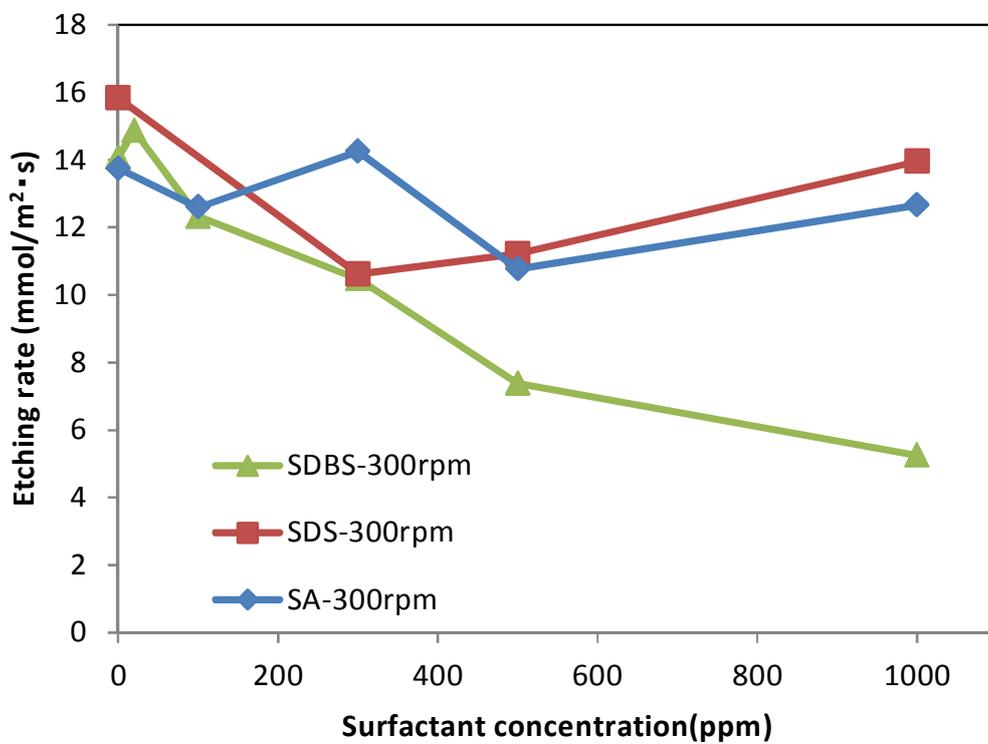


Fig. 5.10 Relationship between anionic surfactant concentration and etching rate.

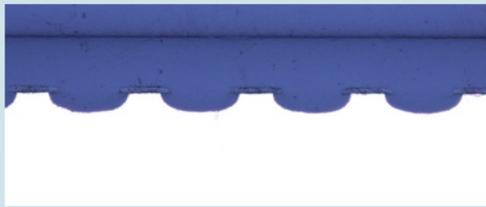
	300 ppm	1000 ppm
Additive free		
SDS		
SA		
SDBS		

Fig. 5.11 Cross section of Copper circuit by use of anionic surfactant containing etching solution.

5.3.2 界面活性剤の添加がカソード反応に及ぼす影響

図 5.12 に界面活性剤を含まないエッチング液中におけるカソード分極曲線測定結果を示す。電極回転数 300 rpm では、0.2 V よりも卑な電位領域では電流密度が電位に依存しない拡散限界電流密度が観測された。この電位領域では Fe^{3+} の拡散が律速となっている。回転数が高くなるのに従い、拡散限界電流密度がより卑な電位領域へとシフトしている。これは、回転数が高くなることにより拡散層厚が減少し、 Fe^{3+} の拡散速度が高まっているためである。

回転ディスク電極上における拡散限界電流密度 i_l とディスク回転数の関係は Levich の (5.1)式で表される⁵⁻⁸⁾。

$$i_l = 0.62nFCD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad \dots (5.1)$$

ここで ω は角速度、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 C は電解液中の反応種濃度、 D は拡散係数、 ν は電解液の動粘度である。(5.1)式より i_l は $\omega^{1/2}$ に比例することが分かる。このため、完全な拡散律速の場合、ある電位において測定された電流密度を $\omega^{1/2}$ に対してプロットすると直線関係が得られる、これを Levich プロットと呼ぶ。図 5.13 にいくつかの電極電位における、Levich プロットを示す。-0.4 V においては原点を通る直線が得られており、すべての回転数領域において拡散律速となっている。-0.1 V においては高回転数側において直線関係が崩れている。これは高回転数側では、化学反応過程が律速段階に関与し始めていることを意味する。電位が貴になるに従い直線関係が崩れていく。

エッチング中の銅の腐食電位を測定したところ -0.1~0 V の範囲であった。このことから $1.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ FeCl}_3$ 、 $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$ 中におけるエッチング反応速度は、回転数が 500 rpm 以下では Fe^{3+} の拡散過程がエッチングレートを完全に支配しているが 700 rpm 以上の高回転攪拌領域では化学反応過程もエッチングレートに影響を与えていることが明らかになった。

図 5.14 に POELE を 1000 ppm 添加したエッチング液中におけるカソード分極曲線測定結果を示す。300 rpm では測定装置上の問題でノイズが大きくなっているが拡散限界電流密度が確認される。500 rpm においても拡散限界電流密度が観察されるが、図 5.12 よりも観察される領域が狭い。1000 rpm よりも高回転数側では拡散限界電流密度は現れていない。図 5.15 に、図 5.14 の測定値を Levich プロットした結果を示す。ここでは -0.1 V の直線からのずれが図 5.12 に比べて大きくなり、POELE の添加により化学反応過程が反応速度に大きな影響を与えることを示している。この結果は、5.3.1 節において POELE を添加すると、エッチングレートの攪拌依存性が低下しエッチングファクタが低下した実験結果と対応する。すなわち、POELE の添加により Fe^{3+} の還元反応速度が低下し、化学反応過程が律速段階に影響を

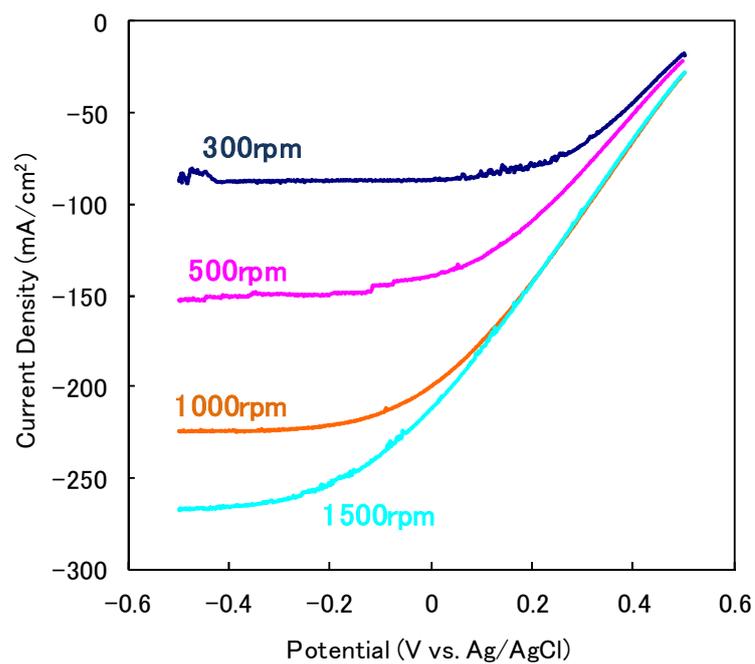


Fig. 5.12 Polarization curves of Pt rotating disk electrode in FeCl_3 1.5 mol/dm³, HCl 0.5 mol/dm³.

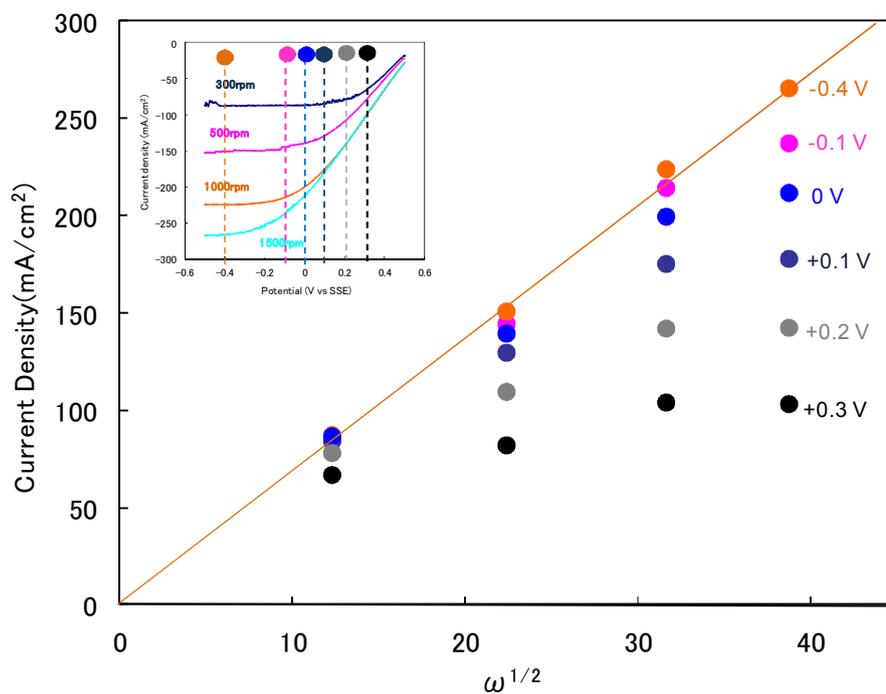


Fig. 5.13 Levich plot at various electrode potentials in FeCl_3 1.5 mol/dm³, HCl 0.5 mol/dm³.

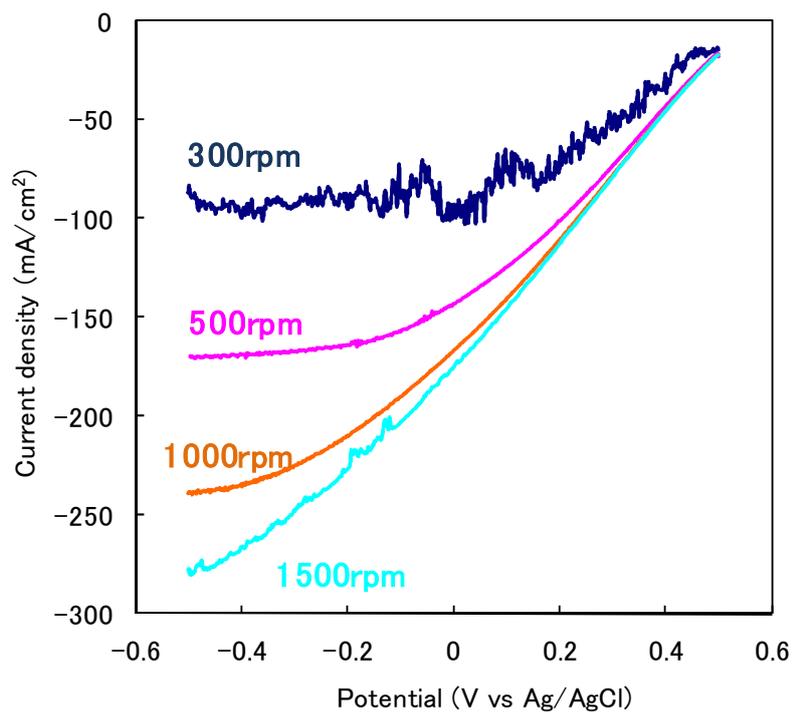


Fig.5.14 Polarization curves of Pt rotating disk electrode in POELE 1000 ppm, FeCl_3 1.5 mol/dm³, HCl 0.5 mol/dm³.

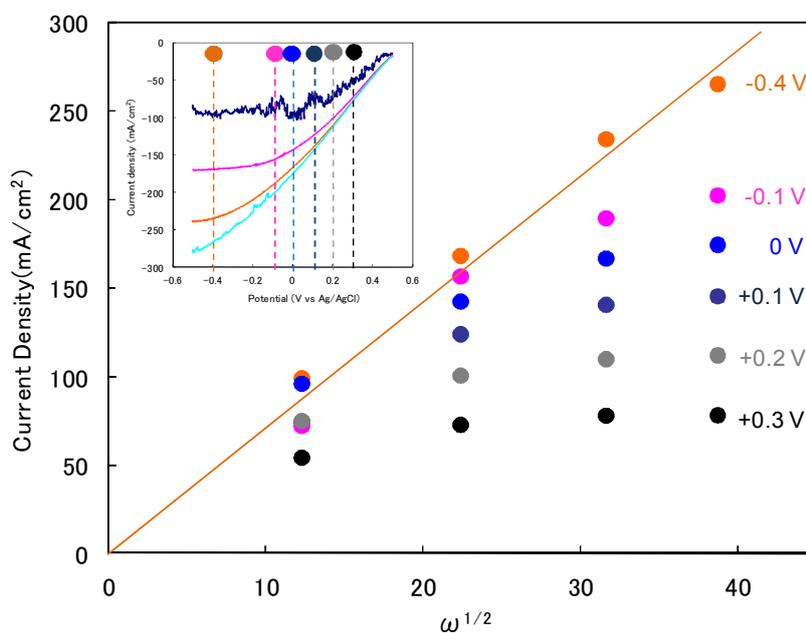


Fig. 5.15 Levich plot at various electrode potentials in POELE 1000 ppm, FeCl_3 1.5 mol/dm³, HCl 0.5 mol/dm³.

及ぼすようになった。その結果としてエッチングレートの攪拌依存性が低下したものと考えられる。このように、POELEの添加は Fe^{3+} 還元反応を阻害するため、エッチングレートの攪拌依存性を低下させる。今までの測定では、拡散の影響が非常に強く反映されているためPOELEの抑制効果を明確に測定できていない。回転ディスク電極測定の応用の一つとして、Koutecky-Levichプロットにより、拡散の影響を除いた分極曲線を求めることができる⁵⁻⁹⁾。式(5.2)にKoutecky-Levichの式を示す。

$$1/i = 1/i_k + 1/(0.62 n F C D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}) \quad \dots \quad (5.2)$$

ここで*i*はある電位において測定された電流密度であり、*i_k*は活性化支配電流密度で拡散の影響を除いた放電速度である。(5.2)式が示すことは1/*i*に対して $\omega^{-1/2}$ プロットすると直線が得られ、 $\omega^{-1/2} = 0$ ($\omega = \infty$ 攪拌速度が無限大)の切片から*i_k*を求めることができる。図5.16に界面活性剤を含まないエッチング液中で分極曲線を測定したデータをKoutecky-Levichプロットした結果を示す。Koutecky-Levichプロットにより得られたY軸切片の値から各電位における*i_k*を求め、拡散の影響を除いた分極曲線を作成した結果を図5.17に示す。拡散の影響による電流密度低下が無くなったため、ターフェルの経験式⁵⁻⁹⁾に従い電流密度の対数値が電位に対して直線的に増加していく。ターフェル勾配は界面活性剤の添加無しでは246 mV/decade、POELEを添加した場合145 mV/decadeであった。POELE添加により明確な電流密度の減少が見られ、100 mVではPOELEの添加により電流密度が1/4となっている。このようPOELEの添加は Fe^{3+} 還元反応抑制効果を持つことが明確になった。

界面活性剤別のカソード分極曲線測定結果を図5.18に示す。POELEは全電位領域で Fe^{3+} の還元反応抑制効果を持ち、POELE濃度が300 ppmと1000 ppmでは Fe^{3+} の還元反応抑制効果がほとんど変化しない。SDSは添加量300 ppmでは0.1 V付近まで抑制効果がないがこれよりも卑な電位領域で顕著に抑制している。添加量が1000 ppmに増えると抑制する電位領域が広く、抑制効果が強くなっている。DTACは添加量300 ppmでは-0.2 Vよりも貴な電位領域ではPOELEに近い Fe^{3+} の還元反応抑制効果を示しているが、-0.2 Vよりも卑な電位領域ではPOELEより抑制が強くなっている。添加量が1000 ppmに増えるとさらに抑制効果が強まる。

図5.19に、Koutecky-Levichプロットより求めた界面活性剤濃度1000 ppm時の活性化電流密度*i_k*と電位の関係を示す。POELEは全電位領域において Fe^{3+} の還元反応抑制効果を示しているが、SDSは0.1 Vより卑な電位で抑制効果を示し、電位が卑になるほどより強く Fe^{3+} の還元反応を抑制することが明らかになった。SDSは電極電位が卑になるほどより強く吸着するものと考えられる。

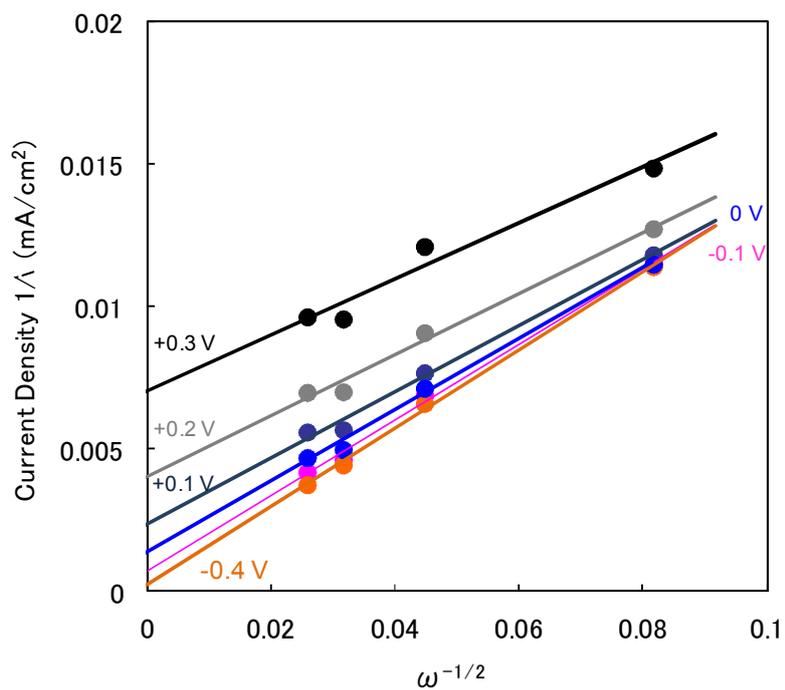


Fig. 5.16 Koutecky-Levich plot at various electrode potentials in FeCl_3 1.5 mol/dm³, HCl 0.5 mol/dm³.

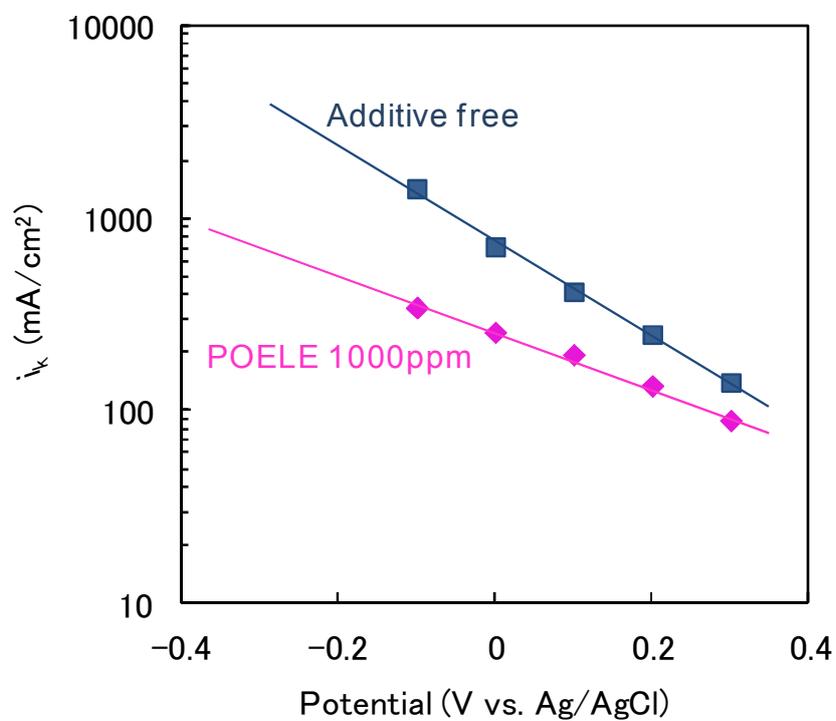


Fig. 5.17 Relationship between i_k and potentials in FeCl_3 1.5 mol/dm³, HCl 0.5 mol/dm³.

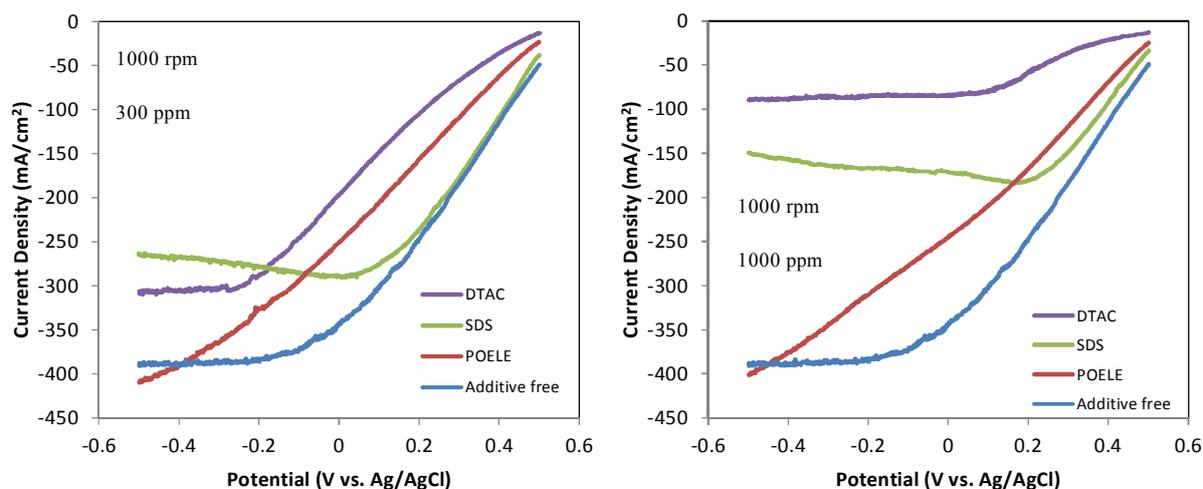


Fig. 5.18 Polarization curves of Pt rotating disk electrode in FeCl_3 1.5 mol/dm^3 , HCl 0.5 mol/dm^3 in the presence of each surfactants.

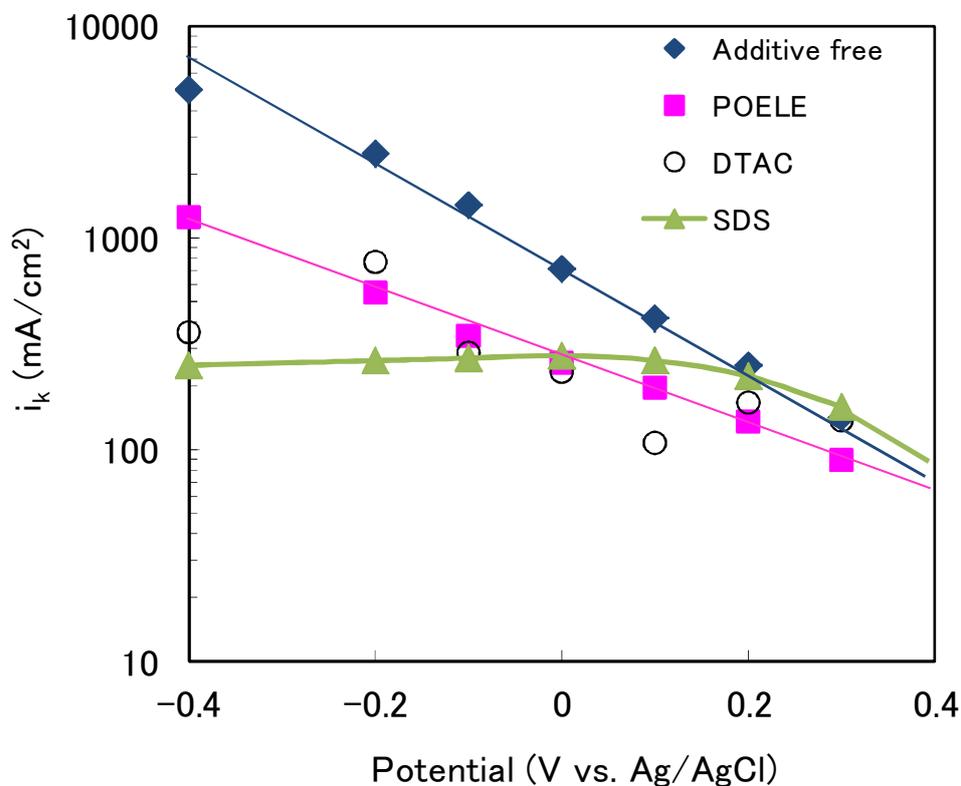


Fig. 5.19 Relationship between i_k and potentials in FeCl_3 1.5 mol/dm^3 , HCl 0.5 mol/dm^3 in the presence of each surfactants.

5.3.3 界面活性剤の添加がアノード反応に及ぼす影響

図 5.20 に C1020 のアノード分極曲線測定結果を示す。界面活性剤を含まない場合は-0.05 V から溶解に伴う電流が流れ、0.07 V をピークに電流密度が低下した。-0.05 V より開始する溶解反応は式(5.3)(5.4)に示すよう塩化銅を形成した後一価の塩化物錯体となり進行する⁵⁻¹¹⁾。



0.07 V 以降の電流密度低下は、(5.3)式の塩化銅生成速度に対して(5.4)式の溶解反応速度が不足し不溶性の CuCl 膜が生成するためである⁵⁻¹²⁾。

さらに電位が貴になると再び溶解電流密度が増えてくる。これは(5.5)式の二価の銅溶解反応が開始するためと考えられる。



界面活性剤を添加すると、POELE と DTAC は溶解電流密度の低下が見られた。一方で、SDS においては、(5.3)(5.4)式と(5.5)式両方の溶解反応が促進され、0.25 V 付近で電流密度の低下が観察された。この SDS でのみ観察される電流密度低下は溶解速度が大きいことにより、電極近傍における Cu²⁺イオン濃度が飽和溶度を超えて銅の不動態化が起ったためと考えられる。このような、POELE,DTAC と SDS の作用機構の違いはエッチング時の表面形態に影響を及ぼしているものと考えられる。図 5.8 において POELE と DTAC の添加により回路ボトム部が荒くなっていた。界面活性剤の{001}面への強い吸着による部分的なアノード溶解抑制作用により、結晶粒により溶解速度差ができたためと考えられる。一方で、SDS は表面全体のアノード溶解を促進したことにより平滑な表面形態になったものと考えられる。

以上のように{001}面に強く吸着している塩化物イオンを介して、POELE と DTAC は銅表面に吸着する。このため{001}面が溶け残りエッチング後の凹凸が大きくなるものと考えられた。非イオン性界面活性剤や陽イオン性活性剤を添加剤として用いる場合には、面方位によるエッチングレートの異方性が現れることを念頭に結晶組織をデザインした材料を適用することが望ましい。

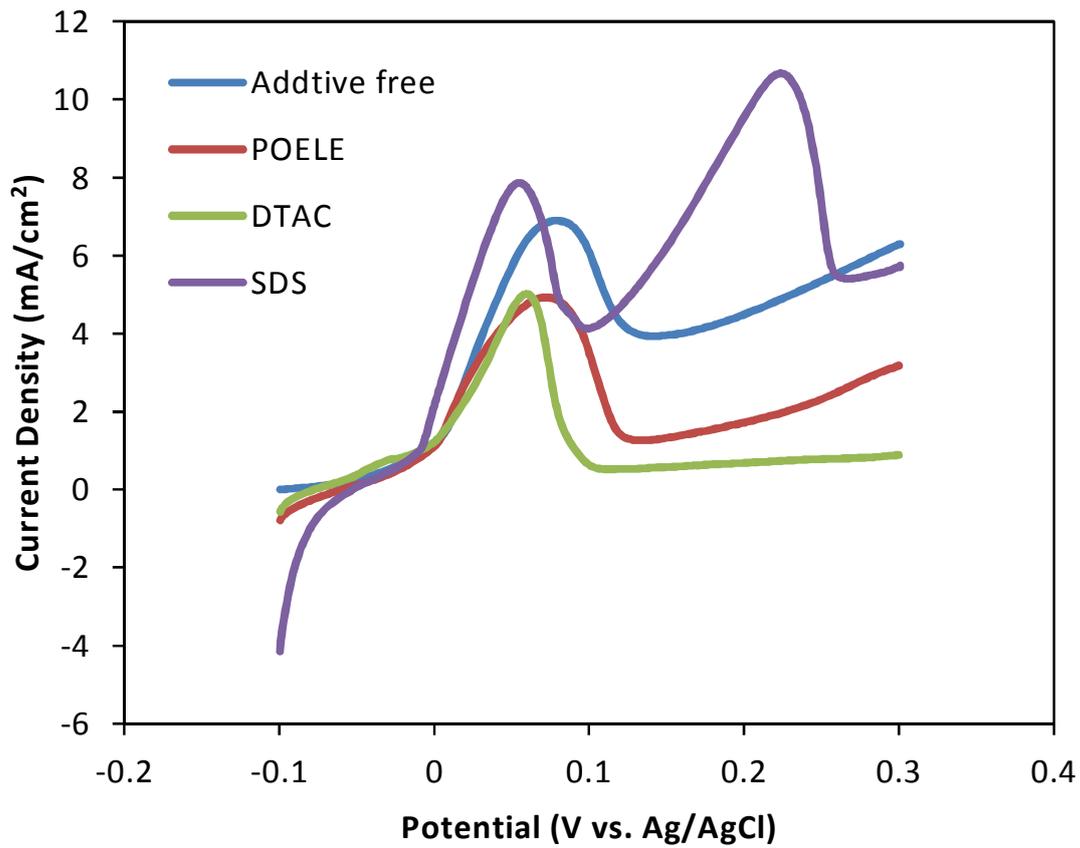


Fig. 5.20 Polarization curves of C1020 in HCl 0.5 mol/dm³ in the presence of each surfactant.

5.4 結言

塩化第二鉄エッチング液における界面活性剤の効果を検討した結果、以下の結論を得た。

1. 界面活性剤の添加はカソード反応を抑制し、エッチング反応の律速段階を化学反応-拡散混合へと変化させ、結晶組織の影響がより顕著に現れるものと予想される。
2. POELE, SDS, DTAC, 3種の界面活性剤はいずれもエッチング反応を抑制し、攪拌依存性が低下した。その結果、エッチングファクタの低下が起こった。
3. POELE と DTAC の添加によりエッチング後の表面形態が荒くなった、SDS の添加は表面平滑化効果があった。
4. 電気化学測定にて界面活性剤の作用機構を検討したところ、POELE と DTAC は全電位領域において局部カソード反応と局部アノード反応の両方を抑制した。SDS は 0.1V よりも卑な電位領域において局部カソード反応を抑制し電位が卑になるほど抑制効果が強まった。SDS の添加は、POELE,DTAC と異なり局部アノード反応を促進した。POELE,DTAC と SDS で表面形態へ与える影響が異なるのは、局部アノード反応への抑制効果と促進効果の違いに起因するものと考えられる。
5. {001}面に強く吸着している塩化物イオンを介して、POELE と DTAC は銅表面に吸着するこのため{001}面が溶け残りエッチング後の凹凸が大きくなるものと考えられた。非イオン性界面活性剤や陽イオン性活性剤を添加剤として用いる場合には、面方位によるエッチングレートの異方性が現れることを念頭に結晶組織をデザインした材料を適用する必要がある。

5.5 参考文献

- 5-1) 珍田 聡 ; “ファインピッチ配線形成が追求される大型液晶ディスプレイ用 COF テープ”, Vol.59, No.2, pp.111-116, 表面技術(2008)
- 5-2) 珍田 聡 ; “大型液晶ディスプレイ用 COF テープの現状と将来”, Vol.13, No.5, pp.346-350, エレクトロニクス実装学会誌(2010)
- 5-3) 池田公彦 ; “ファイン化対応エッチングシステム”, pp.119-123, 電子材料 10月号(2006)
- 5-4) Journal of The Electrochemical Society, 148 ,B482-B488 (2001)
- 5-5) J.Serb.Chem.Soc. 66(11–12)935–952(2001)
- 5-6) Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Volume 244, Issues 1–3, 6 September 2004, Pages 73–76
- 5-7) 岩澤康裕, 中村潤児, 福井賢一, 吉信 淳 ; “ベーシック表面科学”, pp.65, 化学同人 (2012)
- 5-8) 藤嶋昭, 相澤益男, 井上徹 ; “電気化学測定法”, pp.169, 技報堂出版(1984)
- 5-9) 電気化学会編 ; “電気化学測定マニュアル”, pp.134, 丸善出版(2002)
- 5-10) 春山志郎 ; “表面技術者のための電気化学 第二版” pp.58, 丸善(2005)
- 5-11) 板垣昌幸, 柴田靖裕, 渡辺邦洋, 町澤健司 ; “水溶液中での銅のアノード溶解反応に及ぼす塩化物イオンと硫酸イオンの影響”, Vol.55, No.8, 表面技術(2004)
- 5-12) Maria Georgiadou and Richard Alkire ; “Anisotropic Chemical Etching of Copper Foil”, Vol.140, No.5, pp.1340-1347, *J. Electrochem. Soc.*(1993)

6 総括

6.1 本研究の概要

本研究はウェットエッチング処理精度に金属の組織と組成およびエッチング液組成が与える影響に関するものであり、銅の結晶組織がエッチングレートに影響を与える原因を考察するとともに、パルス電解法による銅結晶組織制御法について研究した。エッチング液への界面活性剤の添加がエッチング反応に及ぼす影響を検討した。さらに Ni-Cr 合金シード層の組成と結晶組織がエッチングレートに及ぼす影響を研究した。

本論文は6章から構成され、その概要を各章ごとにまとめると以下のようなになる。

第1章は序論と論文構成を述べた。

第2章は本研究で用いた測定手法の原理と特徴について述べた。

第3章は「結晶組織がエッチング反応に与える影響」と題して、銅の結晶組織がエッチング反応に与える影響について検討を行い、エッチング性を高めるための結晶制御方法を提案した。

ペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液による銅エッチング反応における結晶組織の影響を検討した結果、エッチングレートは結晶配向性に依存し、低指数面は低く、 $\{327\}$ 面や $\{425\}$ 面といった高指数面は高い。銅のウェットエッチングによるパターンの微細加工には、優先方位を揃えることが有効であると予想された。

過酸化水素-硫酸エッチング液中における銅のエッチングレートと結晶組織の関係、さらに酸化剤種の影響を研究した。その結果、過酸化水素-硫酸エッチング液によるエッチング反応はカソード反応律速であり、エッチングレートは結晶方位に強く依存し、 $\{001\}$ 面のエッチングレートが最も高い。その理由は、過酸化水素分子の吸着エネルギーが結晶面で異なるために、銅表面に於ける過酸化水素の還元反応活性が影響を受けることを明らかにした。さらに、1-プロパノールの添加により、結晶方位によるエッチングレート差を緩和できることを見出した。酸化剤をペルオキシ二硫酸ナトリウムに変えた場合、優先溶解面が変化したことから、酸化剤の分子構造によって反応活性面が異なることが示唆された。エッチング液により優先溶解面が異なるため、エッチング液に合わせた銅結晶組織制御を行う必要があることを明らかにした。

結晶組織の制御法としてパルス電解条件と銅めっき皮膜の結晶配向性及びエッチングレートとの関係を調査した。パルス電解条件および添加剤の有無に結晶配向性は大きく影響を受けた。特に、添加剤を含む浴を用いてアノード溶解過程を含むパルス電解を行うと、直流電解時に見られる $\{001\}$ 配向がランダム配向へと変化しペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液

中におけるエッチングレートが向上した。アノード溶解過程を含むパルス電解法により結晶組織を積極的に制御できることを明らかにした。

第4章は、「合金組成がエッチング反応へ与える影響」と題して2層FCCLのNi-Cr合金シード層のエッチング性に対する結晶組織とMo添加の影響を調査した。スパッタリング法で成膜した2層FCCLシード層は、バルク金属よりも微細・非晶質構造を取りやすいため、耐食性が優れてエッチングを困難にする原因の一つであることがわかった。Ni-Cr合金シード層にMoを添加すると、塩化物イオンが存在する環境下におけるシード層の耐食性が向上した。さらにMo含有率0.5~4 mass%の範囲で耐マイグレーション性と剥離除去性が両立できることを示した。このように、Ni合金シード層のエッチング性と耐食性には、結晶粒径と組成が重大な影響を与えることを明らかにした。

第5章では、「界面活性剤がエッチング反応に与える影響」と題し、エッチング液の浸透性向上のために添加される界面活性剤の作用を検討した。界面活性剤の添加はカソード反応を抑制し、エッチング反応の律速段階を化学反応-拡散混合律速へと変化させるため、結晶組織の影響がより顕著に現れるものと予想された。非イオン性とカチオン性界面活性剤はエッチング後の表面が粗くなるために回路の直進性を悪化させた。アニオン性界面活性剤はエッチング後の表面を平滑にする効果があった。

第6章は、「総括」として、本研究の目的と意義を明確にした上で、得られた結果を各章ごとに述べた、さらに、今後の課題と将来展望について本研究に関わる内容の課題と学術的および工業的見地から見た本研究分野に対する将来展望を述べ、総括した。

6.2 今後の課題と将来展望

以上のように、ウェットエッチング処理精度に金属の組織と組成およびエッチング液組成が与える影響について研究した。第1章で述べたように、ウェットエッチング処理は大面積を高スループットで回路形成出来る優れた手法であるが、サイドエッチング、回路直進性やエッチングレート差に起因するアンダーカットといった問題が微細化への障壁として立ちだかっている。微細化が進行し回路幅が結晶粒径サイズに近づきつつあり、結晶組織の影響は、今後ますます顕在化してくることが予想される。従来は電解銅箔や銅めっき膜の作製は電気化学の分野であるためか、結晶組織の詳細な解析がなされてこなかった。本研究で明らかにしたように、ウェットエッチングによる加工性に被エッチング材の結晶方位が大きな影響を与える。このためEBSDやX線極点図法を用いて、高指数面まで含めた集合組織解析を行うことにより、ウェットエッチングによる微細加工に適した結晶組織を作製する上での重要な指針が得られるものと考えられる。

一方で、ウェットエッチング液に関してはトライアンドエラーによる製品開発が先行しているが、もう一段の微細化を推進するためには界面活性剤を代表とする水溶性高分子添加剤の作用機構解明が重要な課題になるであろう。

そして、本研究でその一端を明らかにしたように、ウェットエッチング液組成が変われば最適な金属組織も変化する。被エッチング材料の組織、組成とエッチング液組成を互いに最適化することで、微細化の障壁を乗り越え、ウェットエッチング処理によるさらなる微細化を進めることができるものと確信する。

謝辞

本論文の作成にあたり、多大な御指導と御教授を賜りました 宇都宮大学 大学院工学研究科 吉原佐知雄 准教授に厚く御礼申し上げます。

研究の遂行にあたり、終始ご協力とご助言を賜りました八戸工業高等専門学校 物質工学科 松本克才 教授に深く感謝を表します。

本論文をご査読いただき、有益なご教示、ご助言を賜りました宇都宮大学 大学院工学研究科 杉山 均教授、単 躍進 教授、副指導を担当いただき有益なご教示、ご助言を賜りました、井本英夫 教授、加藤紀弘 教授、飯村兼一 准教授、副専門研修を通じて研究に対し有用な助言を賜りました宇都宮大学 大学院工学研究科 鈴木 昇 教授、高山善匡 教授に厚く感謝いたします。

本研究の実施の便宜と就学の機会を与えていただきました三菱マテリアル株式会社 櫻井 健 堺工場 副工場長、黒光祥郎 中央研究所所長、技術開発部開発企画室 水嶋 室長、森 暁 中央研究所 所長補佐、齋木 渉 中央研究所電子材料研究部 部長、加藤直樹 中央研究所電子材料研究部 部長補佐に心から感謝申し上げます。

研究にご協力いただいた宇都宮大学 大学院工学研究科 学際先端システム学専攻 無機工業化学研究室、新山貴士様をはじめとする研究室の皆様。八戸工業高等専門学校 物質工学科 材料化学工学研究室、畑中亮英様をはじめとする研究室の皆様に深く感謝いたします。

研究の遂行にご協力いただいた三菱マテリアル株式会社 中央研究所電子材料研究部 樽谷圭栄様をはじめとする部員の皆様、三菱伸銅株式会社 開発技術本部 若松開発部の皆様に感謝いたします。

最後に、就学中、終始支えていただいた妻と家族に心からの感謝を表します。