

博士論文

論文題目

新機能めっきの半導体・電子基板配線形成プロセスへの応用

Advanced Wet Metallization Process for Interconnection
of Semiconductor Devices and Printed Wiring Boards

横浜国立大学大学院

工学府

中野 広

Hiroshi Nakano

学位授与 2017年 3月

目次

第一章 研究の背景と目的	- 1 -
1.1 研究の背景	- 1 -
1.2 選択的無電解めっきによる半導体バリア膜.....	- 3 -
1.3 選択的電気めっきによる微細銅配線形成技術	- 6 -
1.4 研究の目的と本論文の構成	- 11 -
1.5 参考文献	- 13 -
第二章 無電解コバルトめっきによるメタルキャップ形成法	- 17 -
2.1 背景.....	- 17 -
2.2 配線遅延のモデル計算	- 19 -
2.3 実験方法	- 23 -
2.4 結果及び考察	- 26 -
2.4.1 Cu 上への直接無電解 Co 系めっき.....	- 26 -
2.4.2 バリヤ性に与えるめっき液組成の影響.....	- 30 -
2.4.3 めっき膜のバリヤ性評価.....	- 40 -
2.4.4 Co-W-B 膜の検討	- 46 -
2.5 結論.....	- 49 -
2.6 参考文献	- 50 -
第三章 無電解コバルトめっきによるメタルキャップ層の信頼性評価	- 51 -
3.1 背景.....	- 51 -
3.2 実験方法.....	- 51 -
3.2.1 試料	- 51 -
3.2.2 めっき方法	- 52 -

3.2.3 比抵抗測定法及び基板作成方法	- 52 -
3.2.4 めっき液の電気化学測定	- 52 -
3.2.5 めっき膜の評価	- 54 -
3.3 結果及び考察	- 55 -
3.3.1 無電解 Co 合金めっきのアルカリ金属フリー化	- 55 -
3.3.2 無電解 Co 合金めっきの低温化	- 57 -
3.3.3 Co 合金めっき膜の膜質評価	- 60 -
3.3.4 Co-W-O-B めっき膜の比抵抗測定	- 69 -
3.3.5 メタルキャップ/Cu 配線構造の評価	- 70 -
3.3.6 ウエハサイズでの配線信頼性評価結果	- 74 -
3.4 結言	- 78 -
3.5 参考文献	- 80 -
第四章 電気銅めっきによるトレンチフィル配線形成	- 81 -
4.1 背景	- 82 -
4.2 実験方法	- 84 -
4.2.1 トレンチ配線形成プロセス	- 85 -
4.2.2 めっき条件	- 85 -
4.2.3 評価方法	- 87 -
4.3 結果と考察	- 87 -
4.3.1 選択的析出銅めっき条件の検討	- 87 -
4.3.2 添加剤の濃度分析方法の検討	- 94 -
4.4. 選択成長のメカニズム	- 95 -
4.5 結論	- 99 -
4.6 参考文献	- 99 -

第五章 選択的銅めっきトレンチファイリングによる微細配線形成	- 100 -
5.1 背景.....	- 101 -
5.2 実験方法	- 103 -
5.2.1 トレンチ配線形成プロセス	- 103 -
5.2.2 絶縁信頼性評価.....	- 105 -
5.3 フォトレジストによる配線形成工程の検討結果	- 106 -
5.4 インプリント法によるトレンチ形成と選択的 Cu めっきを用いた配線形成	- 109 -
5.5 結論.....	- 114 -
5.6 参考文献	- 115 -
第六章 総括	- 115 -
謝辞	- 120 -
研究業績	- 122 -

第一章 研究の背景と目的

本論文は、様々な電子機器に搭載されているプリント配線板や半導体素子の配線形成プロセスに適用されているめっき技術を研究対象としている。特に、成膜位置を自己選択的にめっきすることを目的とし、無電解めっき、電気めっきについて検討した結果について述べたものである。

近年の我が国における電子機器製造産業は、韓国・台湾・中国との熾烈な価格競争に追い込まれている。特に技術的に成熟したサブトラクティブ配線形成法を用いた両面プリント配線板や多層プリント配線板など、従来プリント配線板では衰退の途にある。また半導体素子も微細化による低コスト化が製品競争力の原点であり、海外工場の優位性がゆるぎないものとなっている。このような状況下、日本では2000年代の携帯通信機器の進展に伴い、高密度実装や半導体パッケージ用途に採用されるプリント配線板が主力となった。これらの技術分野での課題は、微細配線形成による配線密度の向上と高速・高周波動作に対応した材料／配線設計とその製造技術の確立である。

本論文で対象とした選択的なめっき技術は、微細配線形成プロセスの低コスト化に適した技術であり、高信頼な配線を実現するためのキー技術である。

1.1 研究の背景

電子機器の小型化、多機能化の要求に対応するために、半導体デバイスはトランジスタの集積度を上げることで小型化、高性能化してきた。高集積度化に伴う配線幅の微細化により、配線抵抗と配線間容量によって決定される信号伝達の遅延時間が顕在化してきた¹⁾。そのため1998年に配線材料を従来のAl配線から電気抵抗率の低いCu配線とし、配線間絶縁材料を低誘電化した半導体デバイスが、層間膜にシリコン酸化膜を使って実用化された^{2,3)}。導入当時の論理LSIにおけるデザインルールは0.10 μm (ゲート長)、配線ピッチは0.4 μm 程度であったものが、現在では、ゲ

ート長が 20nm、配線ピッチは 80nm へと微細化されてきている。

高信頼な Cu 配線を ULSI に適用するためには、微細加工方法や Cu 汚染防止方法などの開発課題に取り組みねばならない。微細加工プロセスは、ダマシン法が採用され Cu めっき技術の開発が進められてきている。また、Cu は Si、SiO₂ 中での拡散が非常に早く、Si と容易に反応するため、Cu 原子の拡散を防ぐ拡散バリア材の開発が必須である^{4,5)}。

ダマシン法による Cu 配線形成法を図 1 に示す。絶縁層に配線用の溝や孔を形成後、バリアメタルの成膜、電気めっきのシード層形成、電気銅めっきによる配線埋め込み、CMP(化学機械研磨、chemical mechanical polishing)による平坦化を順次行い、絶縁バリア材を基板全面に成膜するプロセスが提案されている。高速動作に向けて、配線信号の高速化に対応する配線構造や、更なる配線微細化への対応が求められている。

一方で、半導体デバイスを搭載するプリント基板においても、配線の微細化、高密度化が進んでいる⁶⁾。また、生産性・高付加価値の観点からも製品の縮小化の高まりから 10 μ m 以下の配線幅の量産達成は必須と考えられている(図2)。現在先端プロセスでは 15 μ m 程度の配線幅での量産化がなされており、サブトラクティブ法からセミアディティブ法への転換期に差し掛かっている。フレキシブルプリント基板(Flexible Printed Circuit、以下 FPC と略す)は携帯電話などへの搭載や液晶パネルのドライバ IC 接続用途として需要が拡大しており、特に微細化の要求が厳しい配線基板の一つである^{7,8,9)}。これらの微細配線の形成コストは増大の一途である一方で、電子機器の製品価格の下落から搭載する部品の低価格化への要求は強まっており、微細化と低価格化に対応可能なプロセスが求められている。

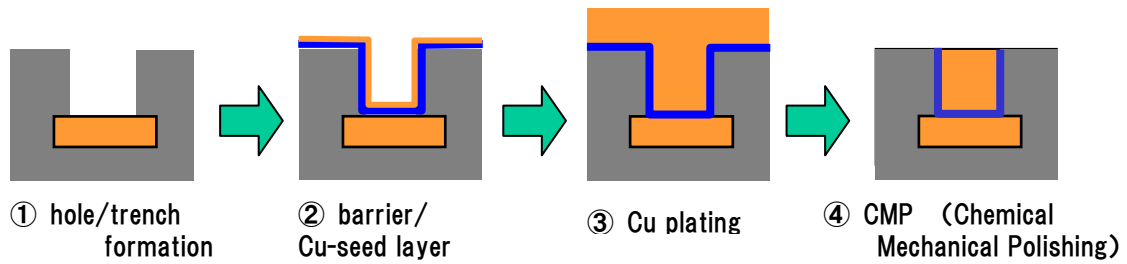


図1 半導体LSIの銅配線形成ダマシンプロセス

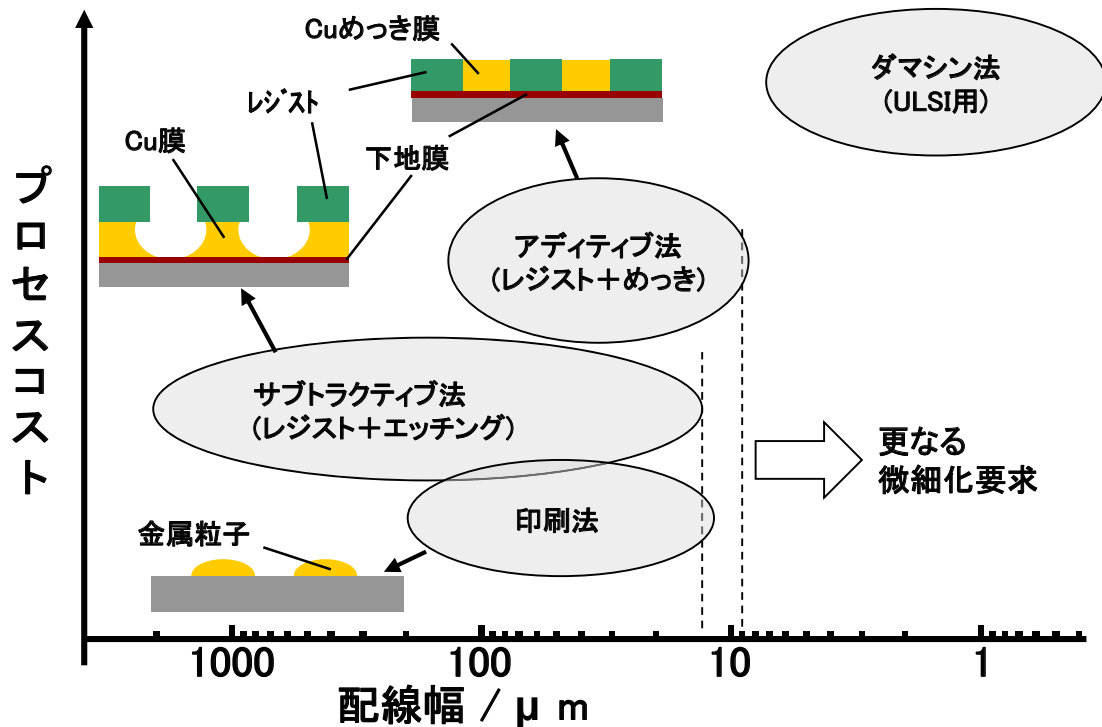


図2 プリント配線板の配線形成法動向

1.2 選択的無電解めっきによる半導体バリア膜

無電解めっきは、めっき対象物を溶液に浸すことにより金属皮膜を形成する方法である。対象物表面の反応活性に依存して金属析出が開始するため、触媒化処理をすることにより非導電体にもめっきすることが可能であり、電流分布が存在しないので複雑な形状の対象物にも厚さが均一にめっきできるなどの特徴をもっている。そのため、電子基板などにおいて、非導電性素材に導電性あるいはその他の機能性を与え

るめっき法として広く用いられている。

半導体分野においては、配線材である銅の拡散防止するバリア膜として無電解めっき法の適用が検討されている¹⁰⁻¹⁵⁾。配線の微細化に伴って、バリア、シード膜の薄膜化が要求されるとともにビアやトレンチのアスペクト比が大きくなることが予想され、従来のスパッタ法ではバリア膜やシード膜の側壁でのカバレッジが低下することが懸念される。この問題を解決する手法として、バリア層やシード層をめっきで形成する検討が活発化している。その代表的な例が、Cu の拡散バリア層のめっき形成である。大きく分けて、Cu 配線下部の絶縁膜上のバリア層、および Cu 配線上部のキャップバリアについてめっき法による形成の検討が行われている(図3)。いずれの場合も給電の経路を確保できない状態での成膜が必要であるため、無電解めっきの適用が検討されている。

めっき法を適用する場合、成膜可能な元素は限定されており、これまでバリア膜として用いられてきた、Ti, TiN, Ta, TaN などはめっきでの成膜が困難である。無電解めっき可能で、かつバリア性のある材料として、Ni, Co 及び これに W, Mo, Re 等を共析させて耐熱性を向上させた組成が検討されている。無電解めっきの還元剤としては、フォスフィン酸塩やアミンボラン類の化合物が用いられ、それぞれ、P, B を含む合金膜が得られる。

- (i) IBM の Paunovic らは 1994 頃より、無電解めっきによる Ni, Co, Ni-P, Co-P, Ni-B, Co-B および電気めっきによる Ni, Co、スパッタによる Ni, Co, Cr について検討を行っている。Co-P > Ni-P = Co-P ≧ Ni-P >> Co, Ni(純金属)の序列で Cu バリア性が優れており、Co-P 膜では 50nm の膜厚で 400°C、2 時間の熱処理に耐えうると報告している。^{11,12)}
- (ii) Cornell 大の Shacham-Diamand らは 1995 年頃より Co-P 無電解めっき膜に タングステン(W)を添加した系の検討を行っており、膜厚 50nm で 400°C、1 時間の熱処理に耐えうると報告している。^{15,16)}

(iii) Lee らは Ni-P について検討を行っており、200nm の膜厚で 350°C, 1 時間のバリヤ性が得られたと報告している。しかし、Ni は半導体デバイスにおいて使用されたことのない元素であるため、汚染、加熱時の挙動など不明な点が多く、膜厚の点でも薄膜化に不利である。¹⁷⁾

(iv) NTT の栗屋らは白金族、特に Ru について検討を行っているが、詳細なプロセスは明らかとなっていない。¹⁸⁾

過去の研究例で最も優れたバリヤ膜特性を示した Co 系合金について着目すると、W などを添加することで合金系の高融点化を図っている。一般に融点は原子同士の結合エネルギーに依存するので、高融点の材料では不純物原子の拡散が抑制され、熱力学的に安定な膜が得られるのではないかと考えられる。また、無電解めっきにより Co 系合金を形成する際には、還元剤から P や B などの元素が共析するため、めっき膜としては Co-P、Co-B などの合金となる。ここで使用される元素 Co, W, P, B は既に LSI 製造プロセスで使用されており、これらの元素による汚染の影響は小さいと予測される。

Cu ダマシンプロセスでは、CMP によって配線間の絶縁膜上の Cu を研磨除去した後では、配線の上面に Cu が露出した構造となる。Cu の絶縁層への拡散を防止するため、この部分もバリヤ膜で被覆する必要がある。従来は、配線上部のバリヤ膜として、SiN などの無機誘電体膜が用いられてきた。しかし、層間絶縁膜の低誘電率化を図る上でバリヤ膜の誘電率が障害になることから誘電体バリヤに代えて金属バリヤ膜の採用が検討されている¹⁹⁻²¹⁾。また、最近では、無機絶縁膜より Cu との接着性の高い金属バリヤを用いることにより、エレクトロマイグレーション耐性を向上させるという観点からも検討が行われている。導電性の金属キャップバリヤでは、Cu 配線上にのみ選択的に形成することが必要である。対象物表面の化学反応活性の違いを利用する、つまり、銅配線上面で活性を示し、絶縁材表面で不活性な状態とすることで、活性面にのみ析出が開始し選択的に金属を析出可能となる。このような選択的に金属を析

出する技術として、選択 CVD(化学気相成長、chemical vapor deposition)や、無電解めっき法が挙げられるが、膜の均一性やコスト面からは無電解めっき法が有利である。めっき膜としては、前述のように、Co,Ni に W,Mo,Re 等を共析させた組成の検討例が多い。Cornell 大のグループは、銅配線上にキャップ層を形成するというプロセスについても検討している²²⁾。しかし、彼らのめっき液組成では Cu に直接 Co 合金めっきを析出させることはできない。キャップ層を形成するためには、Cu 上のみへ Pd や Co などの触媒能を有するシード層が必要であり、Pd による基板の汚染、選択析出性の低下などの問題が起こる可能性が高い。

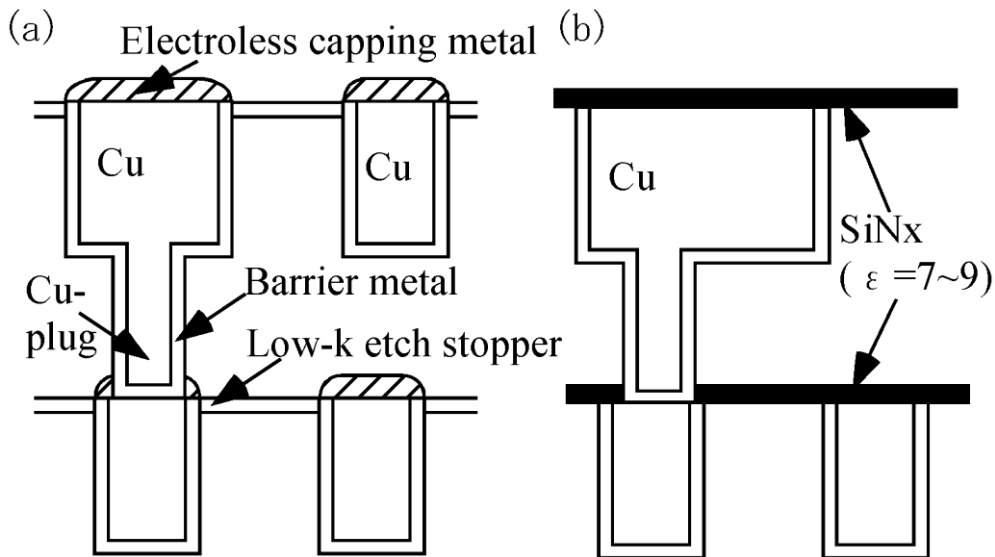


図3 銅ダマシシ配線構造 (a)無電解バリア膜キャップ層構造 (b)従来構造

1.3 選択的電気めっきによる微細銅配線形成技術

プリント配線板での一般的な回路形成法として図4にめっきによる配線形成法的方式比較を示した^{23,24,25)}。基板全面に銅箔、めっき膜のある状態から、配線とする部分をエッチングレジストで被覆して配線以外の部分をエッチング液で除去するサブトラクト法(図4(a))が活用されてきた。しかし、エッチング液による溶解反応が等方的に進

行するため、配線断面は図に示すように裾を引いた形状となり易い。また、仕上りの配線寸法はレジスト形状だけでは決まらず、銅箔の厚さばらつきやエッチング時間、エッチング液の流速・濃度分布などの影響を受けるため、寸法のばらつきが大きくなり易いという問題があった。近年、エッチング液の改良やエッチング条件、設備の改良で飛躍的に微細化精度の向上が報告されているが、やはり本質的な限界がある。このため、より高密度で精度の良い配線形成法として銅めっきによる配線形成プロセスが検討されている。

セミアディティブ法(図4(b))は、下地膜として薄い金属膜を全面に形成した上にめっきレジストを形成しレジストで形成したトレンチ部分をめっきで充填して回路を形成する。レジストにフォトレジストを用いるとほぼ矩形のトレンチ形状を得ることができ、この形状に沿ってめっきが成長するため、裾引きのない矩形の回路形状を得ることができる。めっき終了後レジストを剥離し、下地膜をエッチングなどによって除去して回路を分離する。この方式は、工程がやや多く複雑であるが、下地膜を給電膜として利用することにより、回路形成に広く普及している電気銅めっきを適用することができるという利点がある。

電気銅めっきを用いる場合、回路の粗密やアノード形状によりめっき厚のばらつきが大きくなり易いので、均一電着性の良いめっき液、条件を選定すると共に、ダミーパターンの配置、めっき槽内への邪魔板の設置などを検討する必要がある。配線形成に無電解銅めっきを用いると膜厚ばらつきの問題を避けることができるが、無電解銅めっき液は高温高アルカリであるため、耐アルカリ性の高いレジストを用いる必要があり剥離にも特殊な処理が必要である。ビルドアップ基板では配線ピッチ 100 μm 以下の回路形成に硫酸銅電気めっきを用いたセミアディティブプロセスが用いられている。

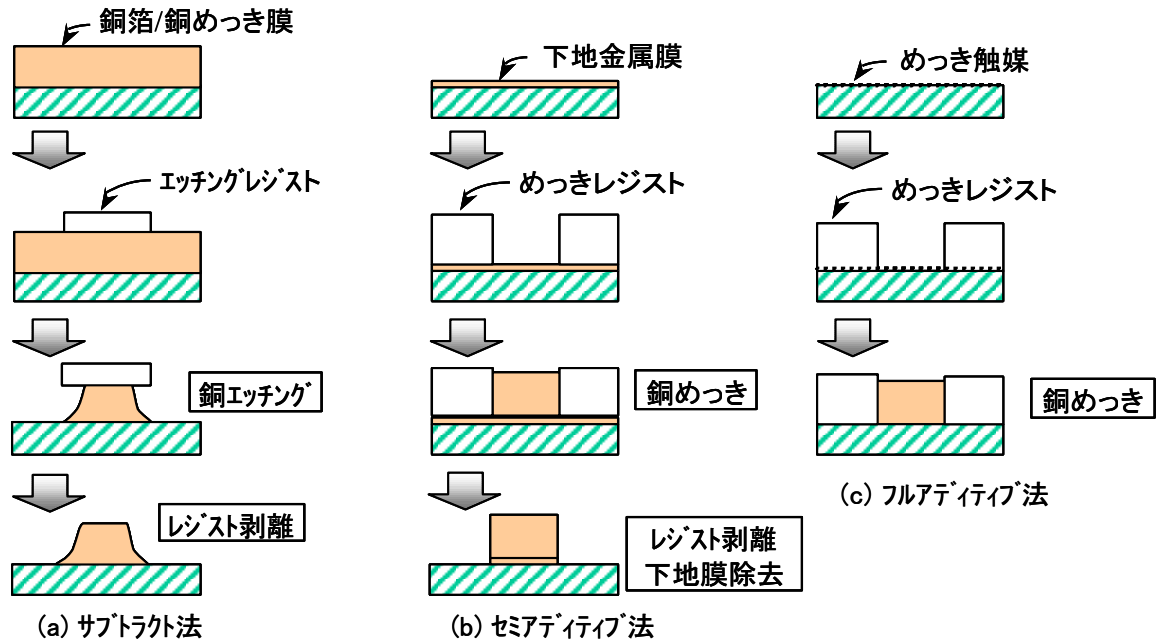


図4 銅配線形成プロセスの比較

これに対し、下地導電膜を用いずに絶縁膜上に直接回路を形成する方式がフルアディティブ法である(図 4(c))。レジスト形状に沿った矩形断面の配線が得られるという点ではセミアディティブ法と同様であるが、給電膜となる下地膜がないため配線形成には無電解銅めっきを用いる。従ってレジストには前述の様に耐無電解銅めっき液性が必要である。配線間に給電膜が存在しないため、レジストとしてそのまま永久絶縁層として使用可能な絶縁性、耐熱性のあるものを使用すれば、めっきを終了した時点で工程が完了し、セミアディティブ法に比べてプロセスは大幅に短くなる。また、レジストの剥離や回路間下地膜の除去を行う必要がないため、解像性の良いレジストさえ得られればセミアディティブ法より配線間隙を縮小しやすい。下地絶縁膜の配線部分にはめっき開始の触媒を付与しておく必要がある。めっきレジストを形成する前に絶縁膜表面全面に触媒を付与し、その上にレジストを形成、露光/現像して配線部分の絶縁膜を露出させる。この場合、配線間のレジストの下にもめっき触媒が存在することになるが、回路間隙 10 μ m 程度までは絶縁特性に問題がないことが確認されている。

これらプリント配線板で用いられてきた銅配線形成と同様の手法による sub- μm 配線形成の検討は 90 年代の初め頃から行われている。Shacham-Diamand らは、1991 年に電子線描画した PMMA をレジストとするセミアディティブ法や、リフトオフ法により絶縁膜の底にのみシードメタルを析出させたフルアディティブ法により、無電解銅めっきを用いて 100nm 幅の銅配線が形成できることを報告している²⁶⁾。ここで用いられた無電解銅めっき液は市販の一般的な薄付け用無電解銅めっき液であり、トレンチの底から一様に成長して配線部を充填している。一方、前節で述べたように、現在高速 LSI の銅配線形成では銅ダマシンプロセスが採用されている。このプロセスでは上に述べてきた方法とは異なり、はじめに配線となる部分の溝/孔を形成しめっきで充填する。このとき、溝/孔内部だけでなく絶縁膜表面を含めたウエハ全面にめっき膜を形成し、次の CMP(化学機械研磨)工程で絶縁膜上の銅及びバリヤ層を研磨除去して微細な配線を形成する。表面銅膜を研磨除去する方法を採用することにより、既に述べた各種めっき配線法のように、めっき後にレジスト/種膜を除去する必要が無く単純な工程で微細配線の形成が可能になっている。配線の溝/孔を埋め込むためには孔深さと同程度の厚さのめっきを絶縁膜上にも行う必要があり、孔深さ/配線厚さの絶対値の小さい sub- μm 配線ではじめて可能な工法である。sub- μm スケールの溝/孔では絶対寸法が小さいため、拡散や液抵抗の影響を受けにくく、溝/孔の入り口と底では比較的均一な膜厚が得られる。しかし、溝/孔をボイドフリーで埋め込むためには均一成長では不十分であり、溝/孔の底の部分から優先的に成長するような析出形態が望ましい。このため、より大きなスケールでの均一電着性向上とは異なるメカニズムでの析出制御が検討されている。具体的には、めっきを促進したり抑制したりする添加剤の分布を穴底と表面とで異なるレベルに制御することにより、穴底からの優先成長が実現されている。また、そのようなモデルのシミュレーションによる検証も行われている。既に、複数のメーカーからこのような機能を持ったダマシンプロセス用めっき液が提案されている。

一方、より大きな、数十 μm スケールのビルドアッププリント基板のビアホールについてもダマシンプロセスの実用化に続いて、同様の考え方でビア充填が実現されている^{27,28)}。深さ数十から数百 μm のプリント配線板のビアホールやスルーホールめっきでは、電気銅めっきを行う際、孔の奥の方が入り口に比べて膜厚が薄くなり易い。これは、孔内でのイオンの拡散供給不足や、溶液抵抗で生じる電圧降下による電流集中によるものである。このスケールに最適化した添加剤の採用により、LSI 配線より遙かに大きなサイズのビアでも充填が可能となり、ビア充填とセミアディティブ工法を組み合わせることで携帯電話などに用いられる高密度ビルドアップ基板の標準的な工法になっている。

近年では更なる微細化として μm スケールの銅パターン形成の要求が高まっている。前述したように、サブトラクト工法では矩形の配線形成が困難となり微細化対応が困難である。また、セミアディティブ法はファインピッチ化に有利であるが、レジスト回路形成プロセスが複雑になるため、プロセスコストが上昇するという課題を抱えている。アディティブ法では、残存する触媒の影響により配線間の絶縁性が課題となる。これらのプロセスに共通する課題として、シード除去の困難さやレジスト工程の煩雑さに伴う信頼性不足、更には、表皮効果を考えた際の設計自由度の低さなどが挙げられる。従って、微細化に対応する配線形成プロセスとしては、①シード除去が容易であり配線間の絶縁信頼性を確保しやすいこと、②レジスト回路形成を経ずに高精細パターンを形成し高密度化と低コスト化を両立可能とすることが望まれている²⁹⁻³¹⁾。

このような課題に対して、ダマシン法で検討された sub- μm スケールでの局所的な優先成長めっきを μm スケールで実現させることが可能となれば、微細配線形成法として有望な工法になると考えられる³²⁾。基板垂直方向への μm スケールで異方性成長めっきとしては、ニッケルめっきによる報告がある。Putten らは無電解ニッケルめっきで四角錐状の構造を形成している³³⁾。また、Lin らや畑田らも無電解ニッケルによってニッケルバンプ形成を行っている^{34,35)}。電気めっきによる異方成長では、逢坂ら

がレジストの開口部への電気ニッケルめっきでめっき膜形状の制御を行っている³⁷⁾。一方、Cuめっきによる異方性成長はこれまでの報告例は少ない。端場らはレジストレスプロセスを目的に、めっき液や条件の工夫することで垂直方向に優先的にめっき成長させる異方性成長めっき技術の開発に取り組んでいる^{38,39)}。この方式では、基材に凹凸部を形成すると、凹凸表面のみへめっきが析出し垂直方向へ異方的に成長することが認められた。しかし、矩形状の配線形状を得るには至らず、配線寸法のばらつきが生じ信頼性を確保するのが難しいという課題があった。

トレンチフィル配線形成法は、予め形成した配線用の溝を電気銅めっきで充填して配線形成する。セミアディティブ法とは異なり、表層から給電するダマシプロセスと類似の手法である。この工法では、配線部をめっきで充填する際に余剰なCuが表層にも析出するために、めっき後に研磨による平坦化が必要と考えられているが、有機基板ではLSIのSi基板とは異なり面粗さが大きく、研磨することは困難さを伴う。そこで、配線溝内部のみを優先的あるいは選択的に充填する銅めっきが可能となれば、研磨工程が不要となり、微細化と低コスト化のキーテクノロジーとなると考えられる。また、シード層はレジストの上面に存在するためにシード除去が容易であり、絶縁信頼性の向上も期待できる。

1.4 研究の目的と本論文の構成

半導体、電子基板の高信頼な微細配線形成プロセスの構築は重要な課題である。これまでも低コスト・非真空でCuを製膜可能なめっきが配線形成技術として重要な役割を担ってきたが、今後さらに微細化に対応していくことが求められている。配線パターンニング工程は光学設備やレジスト材料などの最適化により配線幅や位置などの精度を決定づける重要工程である。しかし、プロセス負荷が大きいパターンニング工程を減らすことができれば微細化対応に有効であり、パターンニングせずに必要な部

位だけに金属析出させることが可能となれば意義が大きい。本論文は、このような要求のなかで、無電解めっき法および電気めっき法において、選択的めっき技術についての研究をまとめたものである。本研究は、これらの検討により半導体や電子基板の微細な配線形成プロセスの開発指針を得ることを目的とした。

半導体配線の微細化に関しては、銅配線の重要な構成要素である拡散防止膜について、無電解めっき法による選択析出プロセスについて研究した。また、選択析出を配線形成に応用し、銅配線の信頼性について研究した。次に、電気基板配線の微細化に関しては、電気銅めっき法による選択析出プロセスについて研究し、これらの研究成果を配線基板に適用する応用研究を行った。本論文はこれらの研究成果と応用をまとめたものである。

本論文は以下の研究取組みの流れに従い 6 章の構成でまとめたものであり、その概要は次の通りである。

第1章では、本研究の目的と背景ならびに工業的な意義を述べた。

第 2 章では、半導体配線の微細化に対応するため、無電解コバルトめっきにより、銅配線の上面のみへ選択的に拡散防止膜(メタルキャップ)を形成可能であることを明らかとした。

第3章では、LSI 配線形成プロセスに適合する無電解めっき法の研究と、形成したメタルキャップ層の信頼性をウエハレベルで検証し、選択性と信頼性が得られることを示した。

第 4 章では、電子基板配線の微細化に対応するため、電気銅めっきにより、予め形成した配線溝を選択的に充填することが可能であること示した。

第5章では、選択的な電気銅めっきを利用した微細配線形成プロセスについて検討し、インプリント法と組み合わせることで、レジストを用いずに配線形成ができることを明らかとした。

第6章では、上記、研究成果を総括した。

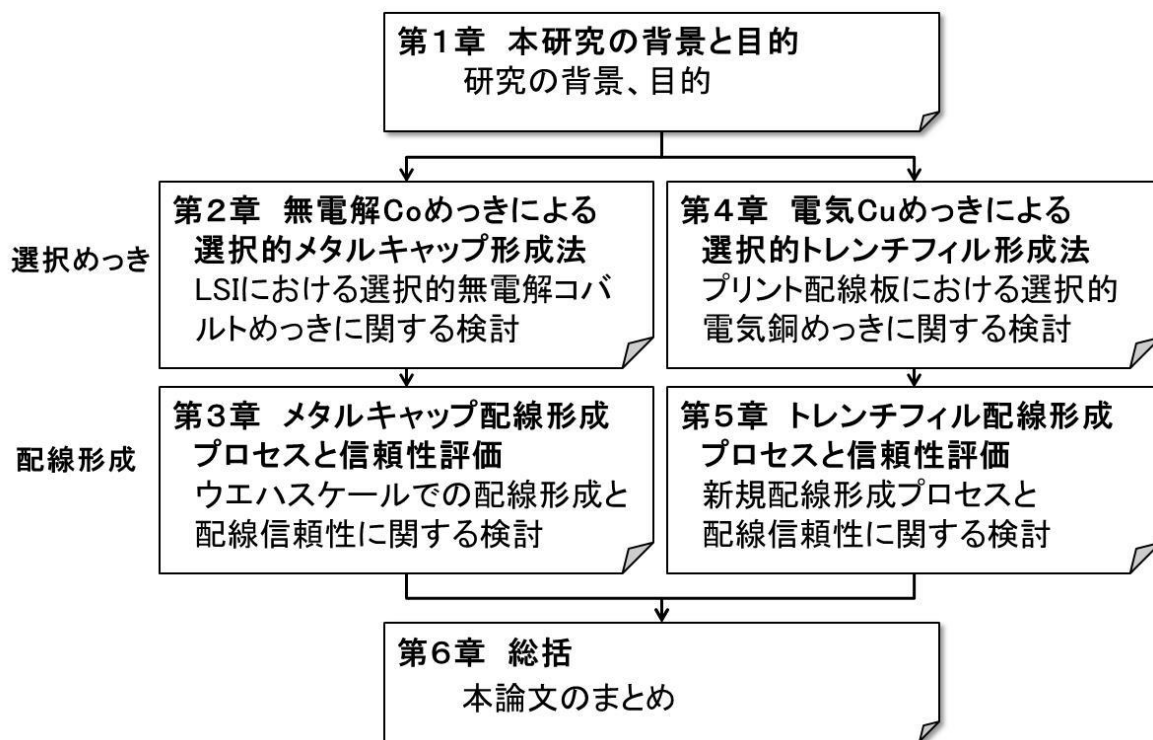


図5 本論文の構成

1.5 参考文献

- 1) SIA National Technology Roadmap for Semiconductors, 2013
- 2) J.Dahm and K.Moninig: Proceedings of the Advanced Metallization Conference in 1998, p.3.
- 3) P.C.Andricacos, et, al.: Proceedings of the Advanced Metallization Conference in 1998, p.29.
- 4) 森 英嗣, "Cu 配線技術の最新の展開", リアライズ社, 1998, p159
- 5) 大崎昭彦, 三菱電機技報, vol.73, 229, 1999
- 6) 見山克己, 表面技術, vol.65, No.8, 2014, p344
- 7) 社団法人電子情報技術産業協会:2003 年度版日本実装技術ロードマップ;

pp.332

- 8) 前田 昌彦, エレクトロニクス実装学会誌, vol. 7 No. 5 2004 367-371
- 9) 柏木 修二, 電子材料, No.10, 2004, pp.2-6
- 10) Y. Shacham-Diamand, J. Electron. Mater., vol.30, 336, 2001
- 11) M. Paunovic, P.J.Bailey, R.G.Schad, *J.Electrochem.Soc.*, **141**, 1843, 1994
- 12) E. J. O'Sullivan, A. G.Schrott, M. Paunovic, C. J. Sambucetti, J. R. Marino, P. J. Bailey, S. Kaja, K. W. Semkow, *IBM J.Res.Develop.*, **42**, 670, 1998
- 13) 逢坂哲彌, 表面技術, Vol. 64, 2013, p. 216-221
- 14) 本間敬之, 表面技術, Vol. 58, 2007, p76
- 15) Y. Shacham-Diamand, S. Lopatin, *Electrochimica Acta*, **44**, 3639, 1999
- 16) Y. Shacham-Diamand, S. Lopatin, *Microelectronic Engineering*, **37/38**, 77, 1997
- 17) C-Y.Lee, T-H.Huang, S-C.Lu, *J.Mater.Sci.*, **9**, 337, 1998
- 18) Y.Yaita, A.Hirata, K.Machida, H.Ishii, K.Saito, N.Kawamura, and N.Awaya, *Proc. Advanced Metallization Conference*, 767,1998
- 19) M.Bohr, Solid State Technology, p105,1996
- 20) 王 新明, 高木大輔, 尾渡 晃, エバラ時報 No. 207(2005-4)p10,
- 21) Hu, C.-K., Gignac, L., Rosenberg, R., Liniger, E., Rubino, J., Sambucetti, C., Domenicucci, A., Chen, X., Stamper, A.K., Applied Physics Letters Volume 81, Issue 10, 2 September 2002, Pages 1782-1784 "Reduced electromigration of Cu wires by surface coating"
- 22) A.Kohn, M.Eizenberg, Y.Shacham-Diamand, Y.Sverdlov, Materials Science and Engineering A, Volume 302, Issue 1, 15 April 2001, Pages 18-25

- 23) 高木清「ビルドアップ多層プリント配線板技術」、日刊工業新聞社発行、2000 年 6 月.
- 24) (社)プリント回路学会編「プリント回路技術便覧 第2版」、日刊工業新聞社発行、1993 年 2 月.
- 25) C.F.Coombs, Jr. "Printed Circuits Handbook", McGraw-Hill 発行、2001.
- 26) Y Shacham-Diamand, *Micromechanics and Microengineering*, Vol.1, No.1, p66, 1991
- 27) M.Lefebvre, G.Allardyce, M.Seita, H.Tsuchida, M.Kusaka, S.Hayashi, *Circuit World*, Vol.29, No.2, 2003, Pages 9-14
- 28) T.Kobayashi, J.Kawasaki, K.Mihara, H.Honma, *Electrochimica Acta*, Vol.47, No.1, 2001, Pages 85-89
- 29) 珍田 聡:「大型液晶ディスプレイ用 TAB・COF テープキャリア」エレクトロニクス実装学会誌;vol. 7 No. 5 2004 386-390
- 30) 豊島 良一 他 1 名:「「小型化」「高速化」への要求に応える FPC の要素技術」エレクトロニクス実装学会誌;vol. 7 No. 5 2004 447-451
- 31) 松本博文:「超高精細・高機能対応 FPC 技術」;電子材料 2004 年 10 月 pp.44-46
- 32) R. Huemoeller, S. Rusli, S. Chiang, T.Y. Chen, D. Baron, L. Brandt and Bernd Roelfs, *Advancing Microelectronics*, Vol. 34, (2007), 22
- 33) A. Putten, J. Bakker, “Anisotropic Deposition of Electroless Nickel”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, No. 8, 1993, 2229-2235
- 34) Kwang-Lung Lin and Chin-Hau Wu, “Structural Evolution of Electroless Nickel Bump”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, No. 5, 2003, C273-C276

- 35) 畑田 賢蔵 :無電解めっき方式によるNi-Auバンプ形成とディップ方式によるはんだバンプ形成技術の検討;マイクロエレクトロニクスシンポジウム 2003、pp. 272
- 36) 江守 善雄 他 3 名:無電解めっき法による超微細電極へのバンプ形成技術の開発;マイクロエレクトロニクスシンポジウム 2004;pp. 117-120
- 37) 逢坂哲彌, 淺富士夫, 河南賢, 横島時彦, 門間聰之, 本間英夫, 高アスペクト比を有する電析 Ni マイクロプローブの試作, 表面技術 52(1)2001 pp. 130-134
- 38) T. Haba, H. Suzuki, H. Yoshida, H. Akahoshi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 13, 2010, D23-D25
- 39) T. Haba, T. Itabashi, H. Akahoshi, and H. Miyazaki, Advanced Metallization Conference 2002, B. M. Melnick, T. S. Cale, S. Zaima, and T. Ohta, Editors, pp. 361, (2003)

第二章 無電解コバルトめっきによるメタルキャップ形成法

2.1 背景

半導体デバイスの高速、高性能化を達成するため素子、配線の微細化、高密度化が進んでおり、次世代の論理 LSI ではデザインルール 20nm(ゲート長)で設計が行われる。配線ピッチは 0.1 μm 以下へと推移すると予想されている¹⁾。配線ピッチの微細化により、配線抵抗と配線間容量によって決定される信号伝達の遅延時間の問題が顕在化する¹⁾。そのため配線材料を従来の Al 配線から電気抵抗率の低い Cu 配線とし、配線間絶縁材料の低誘電率化が進められている。ULSI に高信頼な Cu 配線を適用するためには、微細加工方法や Cu 汚染防止方法などの開発課題に取り組みねばならない。微細加工プロセスは、現在ダマシン法による Cu めっき技術が適用されている。また、Cu は Si、SiO₂ 中での拡散が非常に早く、デバイス特性に悪影響を与えるため、Cu 原子の拡散を防ぐ拡散バリア膜の開発が必須である²⁾。バリア膜としてスパッタや CVD 法によるなどに加えてめっき法でのバリア性について検討されている。³⁻⁸⁾

従来のダマシン法による Cu 配線形成を図 2-1 従来技術に示す。絶縁膜に配線用の溝や孔を形成後、TiN, TaN, Ta 等の下地バリア膜の成膜、電気めっきのシード層形成、電気銅めっきによる配線埋め込み、CMP(化学機械研磨、chemical mechanical polishing)による平坦化を順次行い、キャップ層と呼ばれる絶縁性のバリア膜であるシリコン窒化物(SiN)膜を基板全面に成膜するプロセスが提案されている。しかし、SiN は高誘電率($\epsilon=9$)の材料であるため配線の近傍に配置すると、配線間容量が増大し、配線遅延の原因となる⁹⁾。低誘電率化はバリア性が低下しやすく適用が難しかった。更に、配線デザインルールの微細化に伴いエレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションといった信頼性に対する課題も顕在化してきた。これは Cu や空孔の拡散が Cu/SiN 界面で容易なためと考えられている。これらの課題を避ける一つの方法として、図 2-1右側に示すように CMP 後に Cu 配線上のみバリア性

を有するメタルキャップ層を形成する手法が考えられる。これは、Cu 配線上面から絶縁膜中への Cu 拡散を防止する目的で使われる誘電率の高いバリア絶縁膜に代えて、バリアメタルで Cu 配線を被覆することで、配線間容量の低減と、拡散経路となりやすい絶縁膜/Cu の界面を廃して信頼性向上が期待できるからである。配線の電氣的な独立を得るためには、選択的に Cu 配線を被覆する必要がある。選択的に金属を析出する技術として、選択 CVD(化学気相成長、chemical vapor deposition)や無電解めっき法が挙げられるが、膜の均一性やコスト面からは無電解めっき法が有利である。本研究の目的は SiN バリア膜の代替としてメタルキャップ層を無電解めっき法により形成することにある。その第一段階として本章では W を共析した Co 系合金無電解めっき膜の選択めっきの可能性とバリア膜としての可能性を明らかにすることを目的とし、めっき膜組成と成膜条件の影響を検討した^{10,11,12)}。

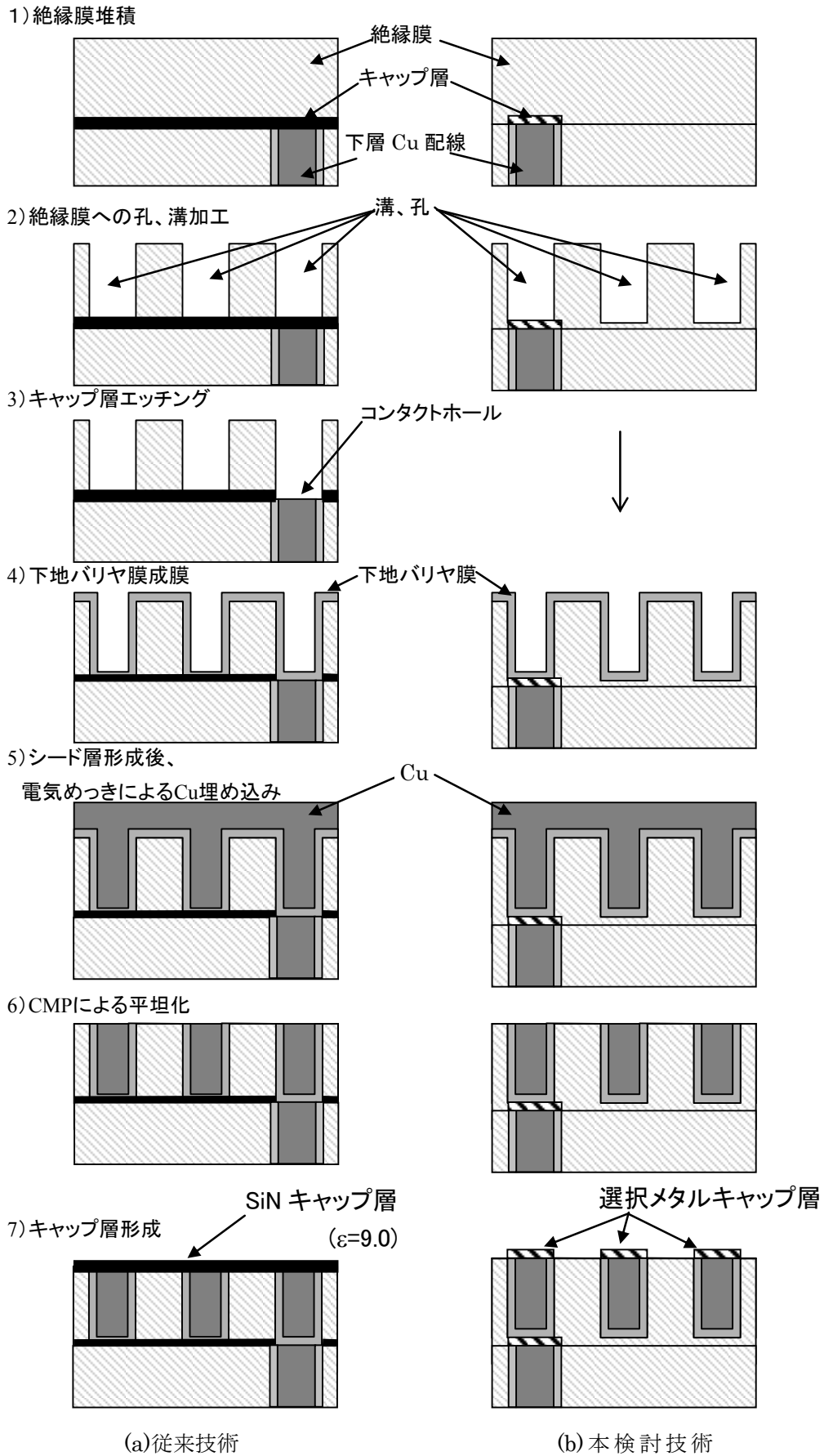


図 2-1 ダマシン法による配線形成プロセス

2.2 配線遅延のモデル計算

SiN は高誘電性($\epsilon = 9$)の材料であるため配線の近傍に配置すると配線間容量が増大し、配線遅延の原因となる。SiN からメタルキャップへと材料変更した際の配線遅延時間の短縮の効果をモデルにより検討した。

図 2-2 に示す配線構造のモデルで配線幅をパラメータとし、以下の計算に従いモデル計算を行った^{1,12,13}。配線抵抗は Cu 配線と下地バリア膜との合成抵抗とした。配線間容量は同一層内配線間のカップリング容量と多層配線間容量の和として表せる。なお、カップリング容量の計算の際には SiN が電気力線内に存在すると仮定した。配線遅延時間 (RC_{delay}) は配線抵抗 (R_{Total}) と配線間容量 (C_{Total}) との積で表される。

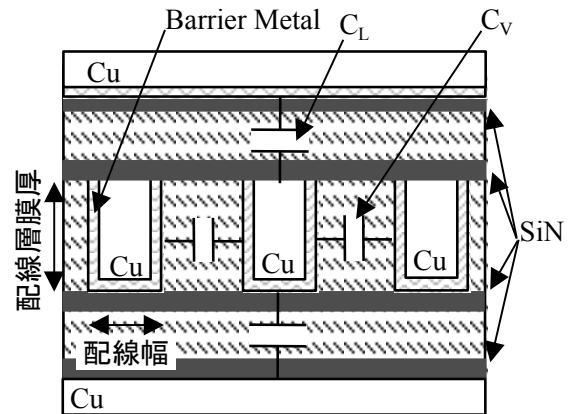


図 2-2 銅配線の断面モデル

$$R_{\text{Total}} = \left(\frac{1}{R_{\text{Cu}}} + \frac{1}{R_{\text{BM}}} \right)^{-1} \quad (1)$$

$$R_{\text{Cu}} = \rho_{\text{Cu}} \frac{L}{S_{\text{Cu}}} \quad (2)$$

$$R_{\text{BM}} = \rho_{\text{BM}} \frac{L}{S_{\text{BM}}} \quad (3)$$

R_{Cu} ; Cu 配線部抵抗 (Ω), ρ_{Cu} ; Cu 比抵抗 ($1.7 \mu\Omega\text{cm}$), L ; 配線長 (1 mm), S_{Cu} ; Cu 断面積 (cm^2)

R_{BM} ; バリヤ部抵抗 (Ω), ρ_{BM} ; バリヤ比抵抗 ($500 \mu\Omega\text{cm}$), S_{BM} ; バリヤ断面積 (cm^2), 配線幅; $W (\mu\text{m})$,

メタルピッチ = $2W$, バリヤメタル膜厚 ; 20 nm , T ; 配線層膜厚 ($1 \mu\text{m}$)

$$C_{\text{Total}} = 2(C_L + C_V) \quad (4)$$

$$C_L = \left(\frac{1}{C_{\text{lowk},L}} + \frac{1}{C_{\text{SiN},L}} \right) \quad (5)$$

$$C_V = C_{lowk,V} + C_{SiN,V} \quad (6)$$

$$C_{lowk,L} = \epsilon_{lowk} \epsilon_0 \frac{LW}{T} \quad (7)$$

$$C_{lowk,V} = \epsilon_{lowk} \epsilon_0 \frac{TL}{W} \quad (8)$$

$$C_{SiN,L} = \epsilon_{SiN} \epsilon_0 \frac{LW}{d} \quad (9)$$

$$C_{SiN,V} = \epsilon_{SiN} \epsilon_0 \frac{dL}{W} \quad (10)$$

ϵ_{lowk} ; low-k 材比誘電率(2.0), ϵ_{SiN} ; SiN 材比誘電率(9.0), ϵ_0 ; 真空中の誘電率(8.85pF/m),

C_{lowk} ; low-k 材容量(F), C_{SiN} ; SiN 材容量(F), 添え字; (L ; 上下配線層間, V ; 同一層内配線間)

d; SiN 層膜厚 (50 nm), 配線幅;W(μ m), T ; 配線層膜厚(1 μ m), メタルピッチ=2W

$$(RCdelay) = k \cdot R_{Total} \cdot C_{Total} \quad [\text{sec}] \quad (k ; \text{比例定数、} k=1 \text{ と仮定}^{13}) \quad (11)$$

SiN キャップ層の場合とメタルキャップ層の場合の配線抵抗、配線間容量、配線遅延時間の比較を図 2-3 に示す。配線幅が狭くなることで配線抵抗、配線間容量の増加がおきるため配線遅延が増加する。絶縁膜が低誘電率膜($\epsilon=2.0$)、配線幅 0.1 μ m の場合、メタルキャップ層とすることで配線間容量は 0.51pF から 0.35pF へ、配線遅延時間として 151ps から 105ps へと約 30%の改善が得られると計算された。このことはデバイス動作速度に対する配線遅延のマージンが大きく広がることになり、次期型高速 LSI の高速動作に極めて有用であると考えられる。

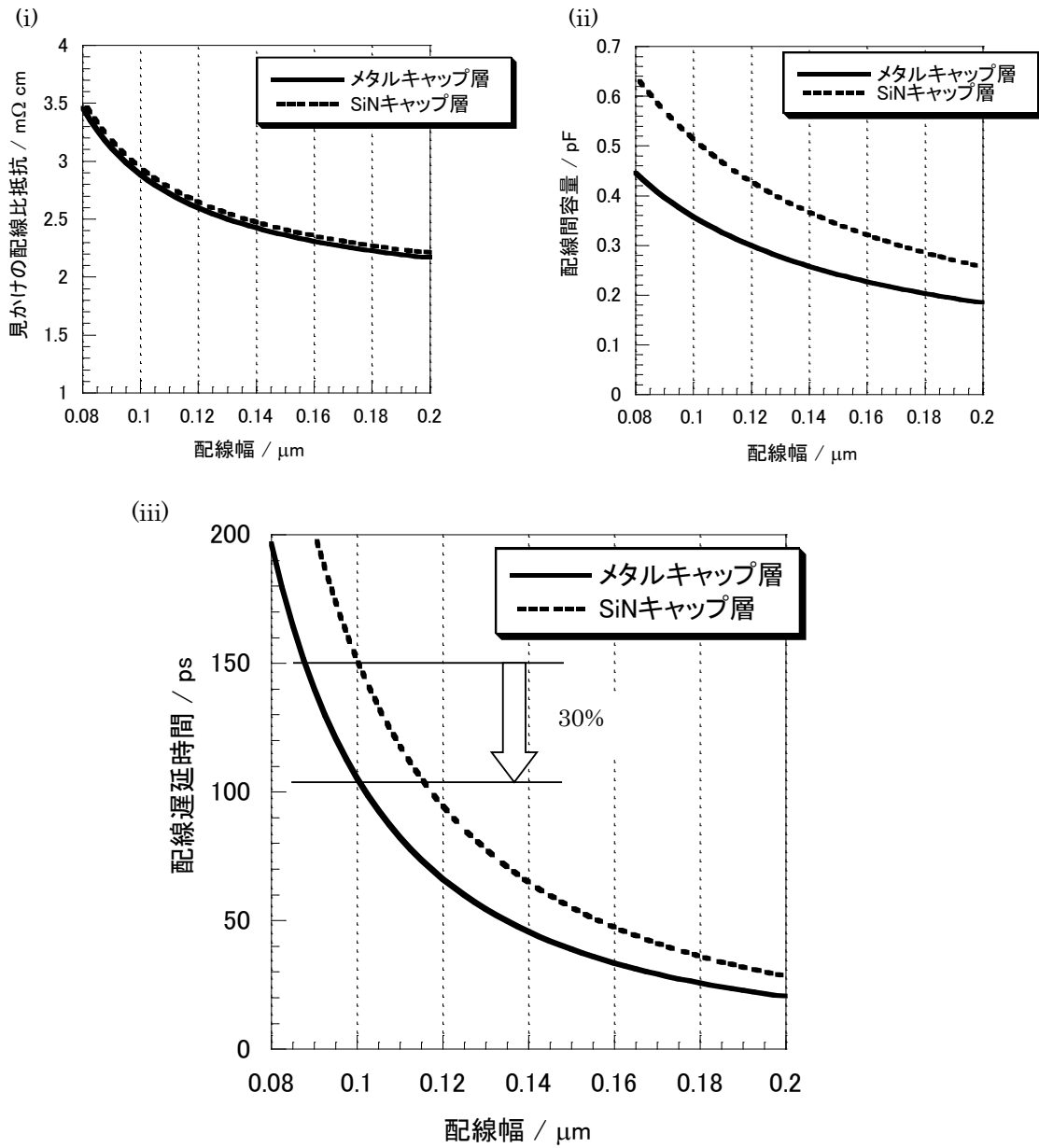


図2-3 メタルキャップ層の配線遅延低減効果
 (i)配線抵抗、(ii)配線間容量、(iii)配線遅延時間

絶縁材誘電率($\epsilon=2.0$)、配線材(Cu)比抵抗($\rho=1.7 \mu\Omega cm$)、
 バリヤメタル比抵抗($\rho=500 \mu\Omega cm$)、膜厚 20 nm、
 配線層膜厚 1 μm 、配線長 1 mm

2.3 実験方法

(1) 試料

8inch の Si ウエハ基板の上に SiO₂ 絶縁膜を形成した後、この基板の上に表 2-2 に示すように下地バリア膜、Cu 配線層をスパッタにより成膜した。Cu 下地バリア膜としては TiN 膜、Ta 膜を用いた。このように Si ウエハ全面に各膜を積層した基板を試料基板とし、適宜分割して実験用の基板とした。

表 2-2 試料基板の層構成

	絶縁膜	下地バリア膜	Cu 配線層
1	SiO ₂ 300 nm	TiN 50 nm	150 nm
2	SiO ₂ 300 nm	Ta 50 nm	150 nm

(2)めっき方法

Cu 表面に対し無電解 Co めっきを施し、キャップ層を形成した。基本的なめっき液の組成は表 2-3 に示すように Cornell 大の浴組成を参考とし、各成分の組成とめっき条件をパラメータとし実験を行った。還元剤として次亜リン酸と DMAB(ジメチルアミン・ボラン)、錯化剤としてクエン酸塩、金属塩として塩化コバルト、タングステン酸塩を用い、水酸化カリウムで pH を調整した。用いた薬品は界面活性剤を除き、和光純薬工業製の特級試薬である。試料基板として用いた Cu 膜付き Si ウエハはめっきに先立って純水で 1 分、5%H₂SO₄ 1 分、純水洗浄 1 分を行い、めっきに供した。めっき条件は 75°C、20 分を標準条件とした。4.2 及び 4.3 節で記述している内容に関しては Cu/TiN/SiO₂/Si 構造の基板を用い、4.4 節の実験では Cu/Ta/SiO₂/Si の基板を用いた。また、4.4 節の実験ではめっき析出開始時間を揃えるため、めっきに先立ち純水で 1 分、5%H₂SO₄ 2 分、純水洗浄 1 分を行った。なお、めっき液中には Na, K などのアルカリ金属塩が含まれる。アルカリ金属は半導体製造ラインの汚染元素であるため、使用しないことが望ましい。本章での検討は、合金めっき膜のバリア性などの膜特性に主眼をおき、確実にめっき可能な試薬としてアルカリ金属塩を選択した。

表 2-3 無電解 Co 合金めっき条件

構成	薬品		標準条件	検討条件範囲
金属塩	塩化コバルト	CoCl ₂ ・6H ₂ O	0.1(mol dm ⁻³)	0.1(mol dm ⁻³)
還元剤	次亜リン酸塩	NaH ₂ PO ₂ ・H ₂ O	0.2(mol dm ⁻³)	0 ~ 0.4(mol dm ⁻³)
錯化剤	クエン酸塩	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	0.3(mol dm ⁻³)	0.3(mol dm ⁻³)
共析金属塩	タングステン酸塩	Na ₂ WO ₄ ・2H ₂ O	0.03(mol dm ⁻³)	0 ~ 0.03(mol dm ⁻³)
第 2 還元剤	ジメチルアミン・ボラン	DMAB	0.02(mol dm ⁻³)	0 ~ 0.06(mol dm ⁻³)
界面活性剤	Gafac-RE610 (東邦化学製)	ホリオキシエチレンアルキ ルフェニルエーテルリン酸 [R(C ₆ H ₄)O(C ₂ H ₄ O) _n] _m PO-(OH) _{3-m} 約 80% ホリオキシエチレンアルキ ルフェニルエーテル R'(C ₆ H ₄)O(C ₂ H ₄ O) _n H 約 20% R,R' ; アルキル基 (詳細不明)	0.05 (g/l)	
pH 調整剤	水酸化カリウム	KOH	適量 (pH 9.5)	pH 8.5~10.5
めっき温度	-	-	75 (°C)	75~95 °C
めっき時間	-	-	20(分)	5~40 (分)

(3)めっき液の電気化学測定

ビーエーエス社製 model 100B-W 型電気化学測定システムを用いて、無電解 Co めっき液の電流-電位曲線を測定した。測定前には作用電極をアルミナ(粒径 0.05 μm)で研磨し、溶液はアルゴンで 5 分以上パージしてから行った。作用電極として 1.6mmφCu 電極を用い、対極に Pt-flag、参照極に飽和 KCl 銀/塩化銀電極を用いた。

(4)めっき膜の評価

(4-1)めっき膜中 Cu 濃度分析

キャップ層をめっきした後の試料基板は、2% H_2 /He 雰囲気の中管状電気炉(いすゞ製 SPP-12)内で 400°C、30 分のアニール処理をした。最表面に拡散した Cu 濃度をオージェ電子分光装置(Perkin-Elmer PHI 650)により測定した。分析領域は 15x20 μm 程度の大きさである。Ar イオンエッチングと組み合わせて試料表面から深さ方向への組成の変化を分析した。

(4-2)結晶性評価

めっき膜の結晶性を評価するために各試料を広角 X 線回折装置(リガク製、RU-200)にて測定し、得られたピークの回折角度と元素情報を基に各回折ピークの同定を行った。また、薄膜 X 線回折装置(リガク製、RU-300)による測定も行った。X 線源には Cu K α を用い、毎分 4 度の走査速度とした。薄膜法の測定では入射角を 1 度とした。

(4-3)めっき膜形状観察

めっき膜断面の形状を観察するためウエハをへき開し、SEM(日立製,S-900)で観察した。また、同時にめっき膜厚の評価も行った。

(4-4)めっき膜比抵抗測定

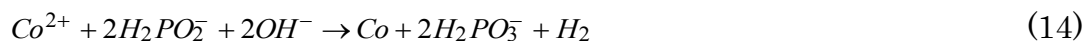
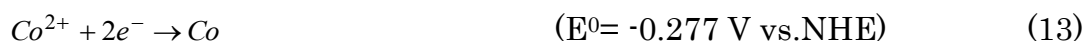
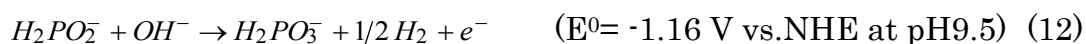
共和理研製 Model K-705RM 抵抗測定器により 4 端子法で試料のめっき膜の比抵抗を測定した。端子のピッチは 1mm である。

2.4 結果及び考察

2.4.1 Cu 上への直接無電解 Co 系めっき

Cornell 大のグループでは Cu 拡散バリア膜として、次亜リン酸(ホスフィン酸)を還元剤とする Co-W-P 合金めっきの検討を行っている^{5,6)} 次亜リン酸を還元剤とする Co 合金めっきは Cu 上には直接析出しない。そのため、Cu 上へ直接めっきするためのめっき液組成の検討を行った。

無電解めっきでは基板表面において還元剤が酸化される際に電子が供給され、金属イオンの還元(析出)反応が継続的に進行することで目的のめっき膜が得られる。還元剤として次亜リン酸を使用した場合、(12)式に示す次亜リン酸の酸化反応によってめっき部位に電子が供給されると、(13)式に示す Co イオンの還元が進行し、全反応式として(14)式で表される反応が起こる。これらの反応の駆動力は半反応式(12),(13)式の電極電位の差で表される。還元剤の反応は pH が高いほど反応速度が速くなるため、通常アルカリ浴が使用されることが多く、錯化剤を添加して金属イオンが水酸化物として沈殿するのを防いでいる。従って、金属が析出する電位は(13)式の E^0 よりも卑な電位となる。次亜リン酸浴から得られためっき皮膜はリン(P)を含むことが知られており、(15)式に示す次亜リン酸の還元反応に伴う P の析出やリン化合物の生成などによると考えられている。¹⁵⁾



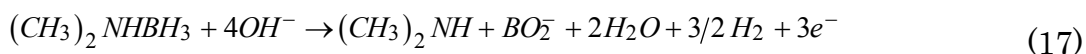
Co-W-P 合金めっきの還元剤である次亜リン酸は、Cu 上での反応活性がないために Cu 上ではめっき反応が進行せず、Pd による触媒化が必要である。そこで、Cu 上で反応活性を示す還元剤を適量添加することで、触媒化を行わずに Cu 上へ直接め

つきを行うことが可能になると考えた。

反応活性の評価を目的に Cu 電極を用い、室温にて電気化学測定を行った。錯化剤のみを含み、pH 調整したバックグラウンド溶液の電流-電位曲線を図 2-4 に示す。自然平衡電位(-160 mV vs. Ag/AgCl)から酸化側に電位を掃引すると酸化電流が急激に増加した。この酸化電流は Cu 電極の酸化反応((16)式)に起因すると考えられる。また、自然電位から還元側に電位を掃引すると、約-1100mV から水素発生に起因する大きな還元電流が観測された。

この溶液に Co イオンを加え、電流-電位曲線の測定を行った結果を図 2-5(i)に示す。自然電位から負に電位を掃引すると約-400mV の電位で Co の析出に起因する還元電流が観測された。

還元剤のみを含むめっき液の局部アノード分極曲線を図 2-5(ii)に示す。次亜リン酸のみを加えた系ではバックグラウンド特性と同様に自然平衡電位から Cu の酸化電流が観測され、次亜リン酸の酸化反応は認められない。還元剤として Cu 上で酸化反応が進行することが知られている DMAB(ジメチルアミン・ボラン ; $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$)のみを含む液では、自然平衡電位が-900 (mV vs. Ag/AgCl)と十分に卑な電位となった。貴な方向に電位を掃引すると-900mV から-180mV にかけて DMAB の酸化と考えられる電流が観測された。DMAB の酸化反応は(17)式に従うと考えられている。



DMAB と次亜リン酸を併用した場合も、DMAB 単独の場合とほぼ同様の電流-電位曲線を示した。還元剤として DMAB を用いた場合、めっき膜にはほう素(B)が含有されるといわれている。また、めっき液にタンゲステン酸を加えると、めっき膜にタンゲステン(W)が含有される。しかし、前述した P やこれら B, W の析出機構の詳細は分かっていない¹⁵⁾。

これらの結果から、還元剤としてDMABを添加することで局部還元反応と局部酸化反応の電位差が得られ、Cu 上で直接 Co 合金を析出することが可能となることが示唆された。

そこで、実際に 75°Cに加熱し、Cu 電極を用いてめっき電位-時間測定を行った(図 2-6)。還元剤として 0.2(moldm⁻³)の次亜リン酸のみを含むめっき液に電極を投入したところ、電極電位は-360mV を示した。この状態では Co 合金の析出は観測されない。DMAB を 0.02(moldm⁻³)添加すると、電極電位は直ちに-1000mV 付近までシフトし、-930mV 程度で安定した。10 分後に電極を引き上げたところ、Cu 電極表面は銀色の膜で覆われており、Co 合金の析出が起きていることを確認できた。

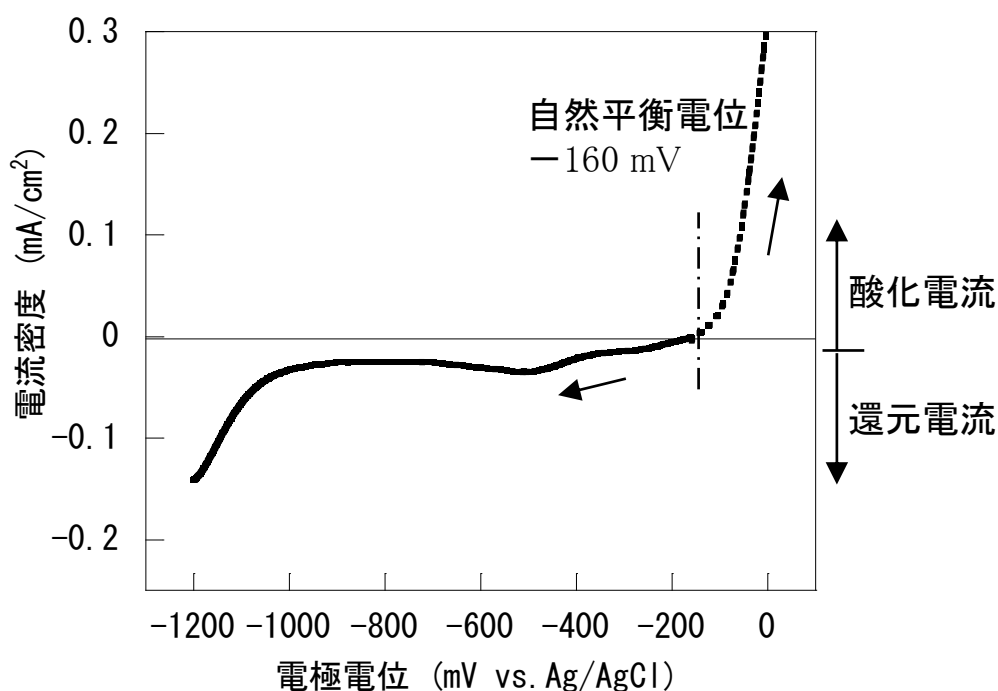
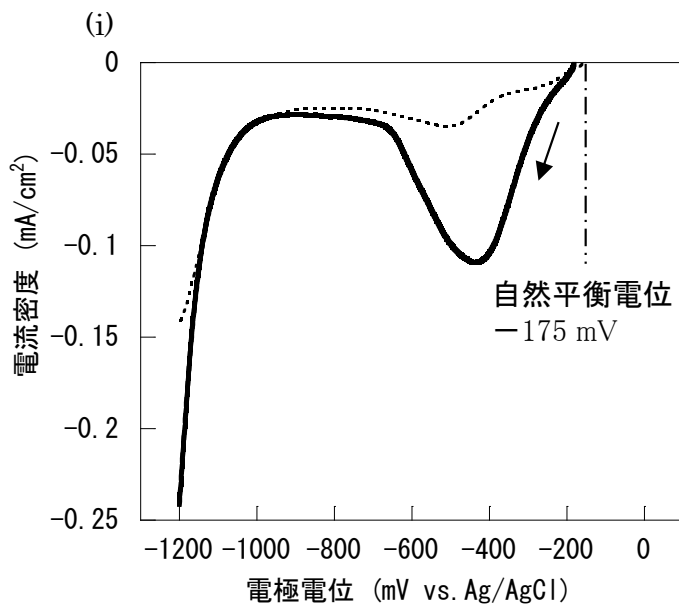


図 2-4 Cu 電極でのバックグラウンド溶液の電流-電位曲線

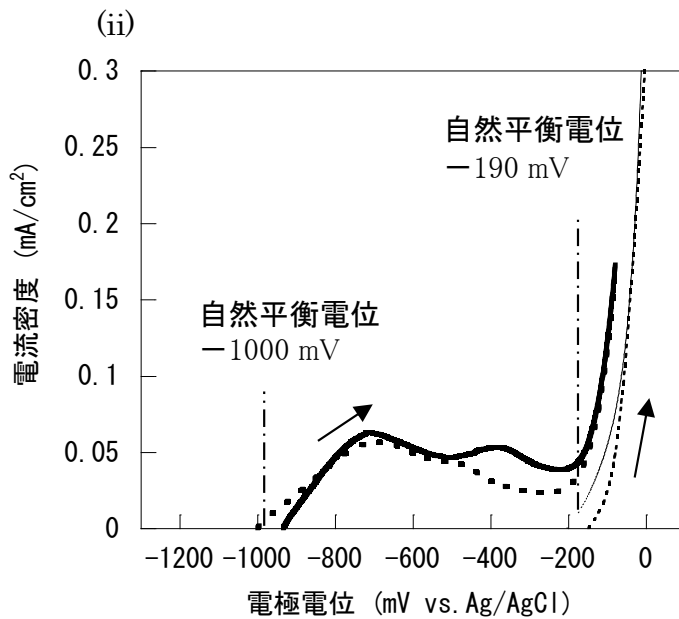
測定溶液:クエン酸 0.3 moldm⁻³、pH 9.5 (KOH)

対極; Pt 電極、掃引速度;10 mV/sec、Ar 雰囲気、室温



..... バックグラウンド
 — 局部カソード分極曲線

測定条件
 クエン酸 0.3 moldm⁻³
 塩化コバルト 0.1 moldm⁻³
 pH 9.5 (KOH)
 10 mV/sec、Ar雰囲気、室温



..... バックグラウンド
 — 次亜リン酸 0.2 moldm⁻³ 添加
 — DMAB 0.02 moldm⁻³ 添加
 次亜リン酸(0.2 moldm⁻³) 及び
 DMAB(0.02 moldm⁻³) 添加

測定条件
 クエン酸 0.3 moldm⁻³
 pH 9.5 (KOH)
 10 mV/sec、Ar雰囲気、室温

図 2-5 Co 無電解めっき液の局部電流-電位曲線
 (i)局部カソード分極曲線、(ii)局部アノード分極曲線

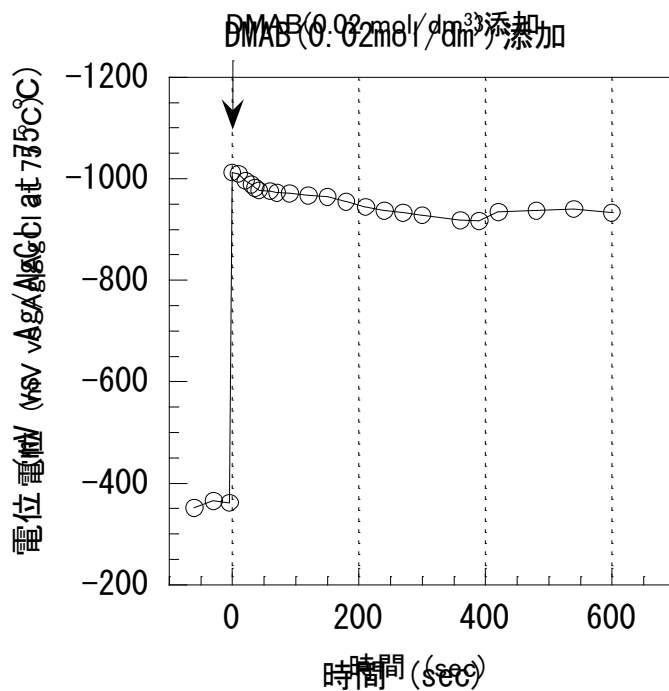


図2-6 DMAB添加によるCo-W-Pめっき液中での銅電極のめっき電位の変化 (75°C, 大気中、スターラー攪拌)

2.4.2 バリヤ性に与えるめっき液組成の影響

一般に結晶中の金属原子の拡散は粒界拡散及び格子拡散の2種類がある。格子拡散は高い活性化エネルギー(一般に粒界拡散の2倍)を必要とし²⁾、TaNバリヤ膜などでは800°C以上の熱処理においてCu原子の格子拡散、それ以下で粒界拡散が認められている¹⁶⁾。バリヤ性に及ぼす因子として、熱的安定性と結晶性が挙げられる。つまり、高融点化による材料の熱的安定性、膜構造をアモルファス構造や緻密な構造を持つ結晶質(理想的には単結晶)とすること、熱処理による結晶性の変化が起きないことなどが重要である。

表2-3のようなめっき液を用いた無電解めっき法によって形成したCo系合金膜は、めっき膜中にP, B, W等のCo以外の元素が含有され合金膜として得られる。めっき液の組成を変えることで各元素の含有量が変化し、得られる合金膜の結晶性が変化すると考えられる。そこで、めっき液組成をパラメータとし、得られためっき膜について膜組成、結晶性、バリヤ性の評価を行った。Cornell大研究グループのめっき条件を

参考に、めっき液の pH、次亜リン酸濃度、めっき温度を変化させ Co-W-P めっき膜について検討した。また、めっき液からタングステン酸を除いた Co-P めっき、次亜リン酸を除いて還元剤を DMAB とした Co-W-B めっき膜についても検討を行った。

(1)めっき膜組成

表 2-4 に示すめっき液組成の条件(a)～(g)に従いサンプルを作製した。めっき膜厚を評価するために、図 2-7 に示すようにへき開断面の SEM 観察を行った。めっき時間を 20 分と固定したため、各めっき条件により析出しためっき膜厚は異なる結果となった。バリア性の評価の際にはこの点を考慮して検討を行う必要がある。

めっき膜の膜組成はアニールを行った後のサンプルについて膜の表面から深さ方向にわたって Auger 電子分光により元素分析した。得られためっき膜組成及び図 2-7 から得られためっき膜厚を表 2-4 及び図 2-8 に示す。また、参考のために各めっき膜の Auger デプスプロファイルを図 2-9 に示す。各条件でめっきを行った結果、Co 合金めっき膜が含有する P 濃度は 0～13 atomic%、W は 0～ 20 atomic%の範囲で変化した。DMAB を第2還元剤としているため、めっき膜にはほう素(B)が混入すると考えられるが、Auger 分光法による検出限界(約 1at%)以下であった。

次亜リン酸濃度の変化に対して、P,W 含有量は明確な傾向を示した。次亜リン酸濃度を 0.4(moldm⁻³)から下げるに従い((g)→(b)→(f)→(d))、めっき膜中の P 含有量は少なくなり、W 含有量が増加した。次亜リン酸を含まない Co-W-B 合金である(e)の W 含有量が最も高い値となった。

pH10.5 でめっきした Co-W-P めっき膜では図 2-9 に示すように、アニール後の Co 合金膜から Co とほぼ同量の酸素が検出された。また、Cu と Co の混在層も存在した。酸素の検出された領域では P,W はほとんど検出されなかった。アニールは H₂ 還元雰囲気で行っており、同時にアニールした他のサンプルでは酸化していないため、アニール処理の雰囲気では酸化したとは考えられない。アニール前の分析していないため推定の域を出ないが、めっきの段階から Co 酸化物が共析していた可能性がある。

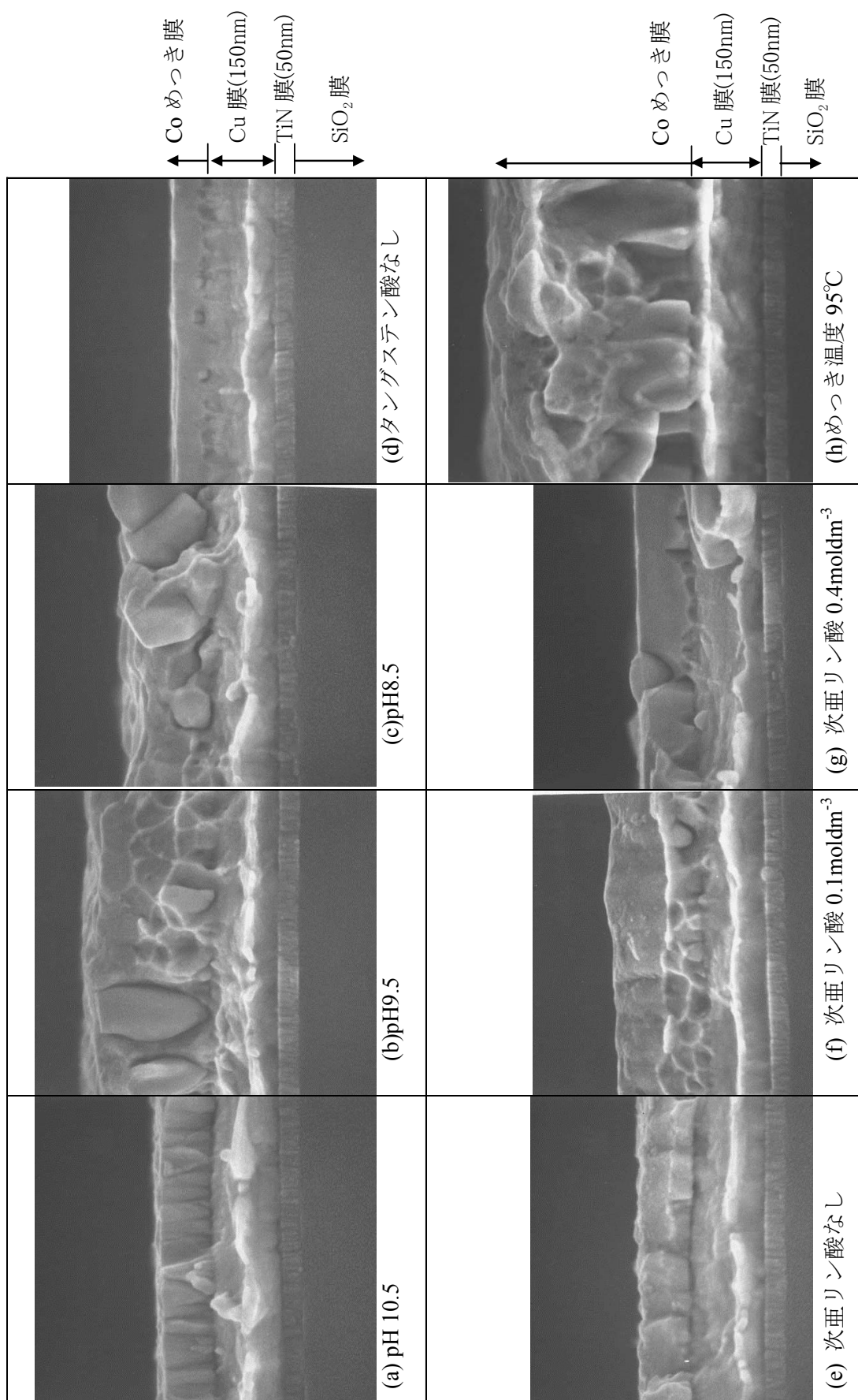


図 2-7 各種めっき液組成で成膜した Co 系合金膜の断面 SEM 観察結果

表 2-4 めっき条件と合金膜組成

	めっき条件					アニ ール	Auger分析による合金組成**					断面SEM による 膜厚 nm
	次亜リン 酸	タングステ ン酸	pH	温度	DMAB濃 度		Co	W	P	B	その他	
	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}		°C	mol dm^{-3}		atomic%	atomic%	atomic%	atomic%	atomic%	
a	0.2	0.03	10.5	75	0.02	前	/	/	/	/	/	/
						後	51	0	0	*	O ₂ 49	150
b	0.2	0.03	9.5	75	0.02	前	84	9	7	*	-	/
						後	84	8	8	*	-	350
c	0.2	0.03	8.5	75	0.02	前	/	/	/	/	/	/
						後	86	6	8	*	-	250
d	0.2	0	9.5	75	0.02	前	/	/	/	/	/	/
						後	87	0	13	*	-	120
e	0	0.03	9.5	75	0.06	前	80	20	0	*	-	/
						後	80	20	0	*	-	160
f	0.1	0.03	9.5	75	0.02	前	/	/	/	/	/	/
						後	83	11	6	*	-	250
g	0.4	0.03	9.5	75	0.02	前	/	/	/	/	/	/
						後	85	5	10	*	-	150
h	0.2	0.03	9.5	95	0.02	前	/	/	/	/	/	/
						後	84	9	7	*	-	550

*B 含有量は検出限界(約 1 atomic%)以下

**合金組成は Co 合金層の厚さ方向の中心部分での分析結果

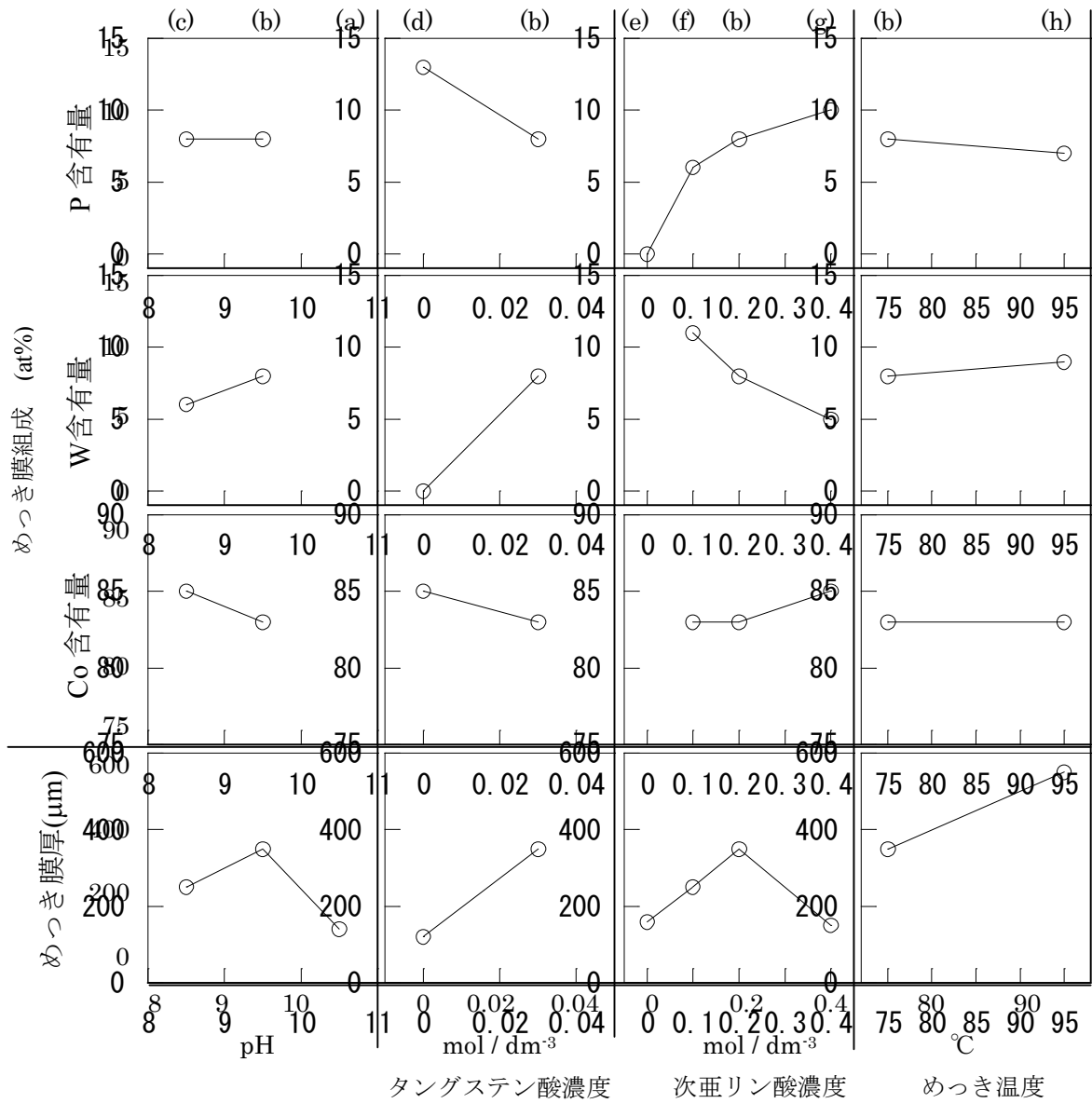


図 2-8 各めっき条件によるめっき膜組成およびめっき膜厚の関係

試料表面 →

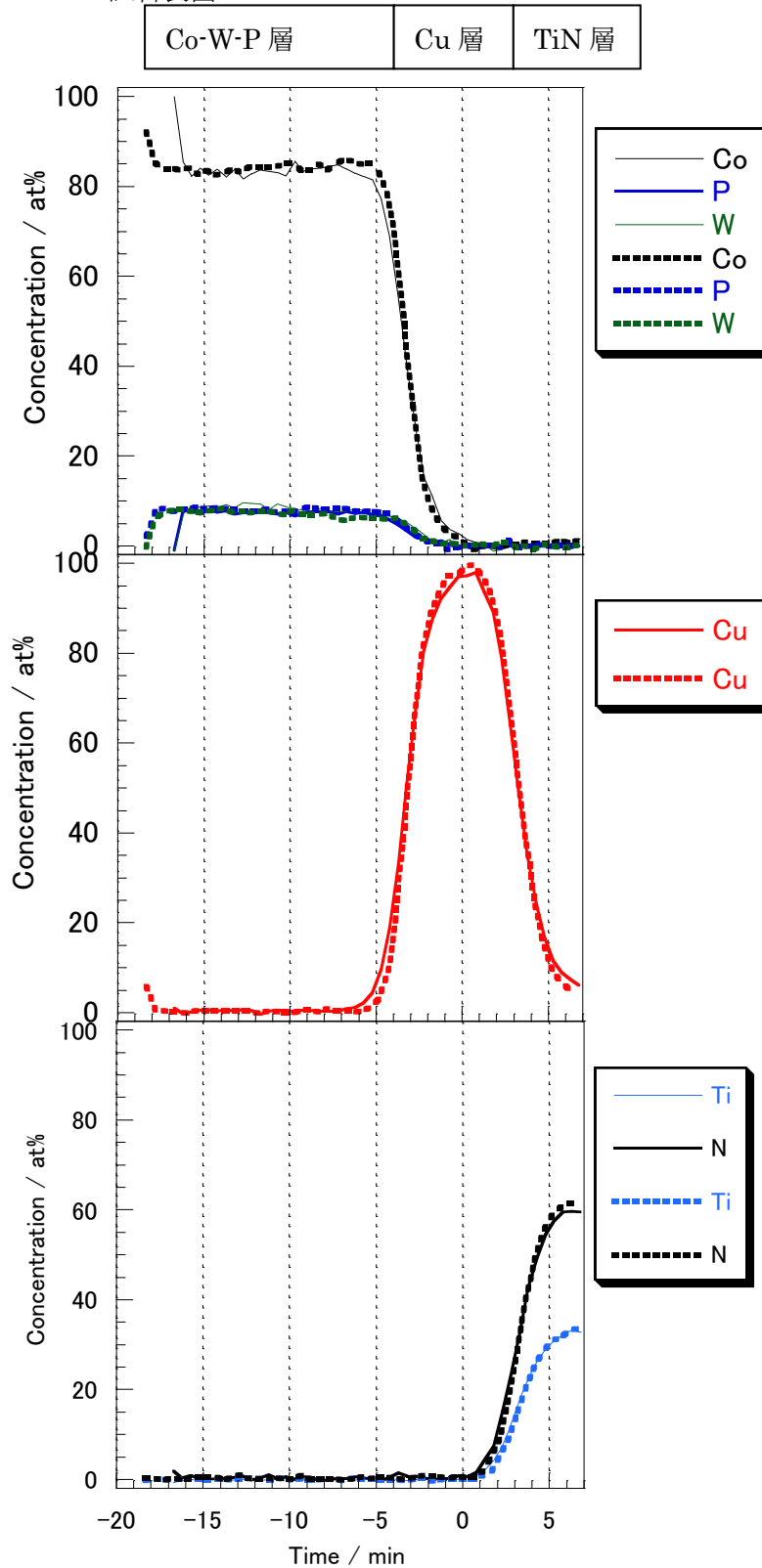


図 2-9 オージェ分光による深さ方向元素分析結果
実線；アニール前、点線；アニール後

(2)めっき膜の結晶性

結晶性の評価は広角 X 線回折法、薄膜 X 線回折法によった。薄膜 X 線回折法は試料面に対して小さい角度で X 線を入射させるため、下地層の回折強度を下げ、表面層のみの情報を得やすい。そのため、広角 X 線分析で弱い回折強度しか得られない薄膜に対しても定性分析が可能である。

めっき液の pH を変化させて作製したサンプルの広角 X 線回折結果を図 2-10 に示す。pH10.5 の浴から得られためっき膜(a)ではめっき下地である Cu の回折線のみが得られ、Co 起因の回折線は現れなかった。pH 9.5 および pH8.5 のめっき膜(b),(c)からは Co の六方晶(100)(002)(101)面に起因する回折線が得られた。これらのサンプルをアニールしたところ、(a)の膜からも Co 六方晶 (002)面の回折線が現れた。

W の共析を行わなかった Co-P めっき膜(d)の広角 X 線回折結果を Co-W-P めっき膜(b)と比較して図 2-11 に示す。このめっき膜は(a)と同様にアニール前には広角 X 線回折では Co の回折線は得られず、アニールにより Co の回折線が現れた。めっき膜(a)及び(d)について薄膜 X 線回折を行った結果を図 2-12, 13 に示す。アニール前は 40 から 50 度の範囲でブロードなピークが観測され、アモルファスな膜であることがわかる。アモルファスな Co-W-P 合金は、アニールをすると六方晶 Co へと結晶化が起こっている。結晶化の際に粒界の生成や粒間のボイドの生成などが起こることが予想され、これらはバリア性を低下させる要因になると考えられる。

還元剤である次亜リン酸の濃度を変化させためっき膜の X 線回折結果を図 2-14 に示す。次亜リン酸濃度が 0.1 から 0.2(moldm⁻³)と高くなるに従い((f),(b))、めっき膜の Co 六方晶(100)面及び(101)面の回折線が大きくなり、(002)面の回折線は小さくなった。0.4(moldm⁻³)のめっき膜(g)では(100)面及び(101)面の回折線は得られなかった。このことから、次亜リン酸濃度が高くなると緻密な垂直配向の結晶から結晶粒が小さくなると考えられる。Co-W-B のめっき膜(e)では、Co 六方晶の(002)面のみの回折線が得られた。これは膜の c 軸が基板の垂直方向に配向していることを示している。

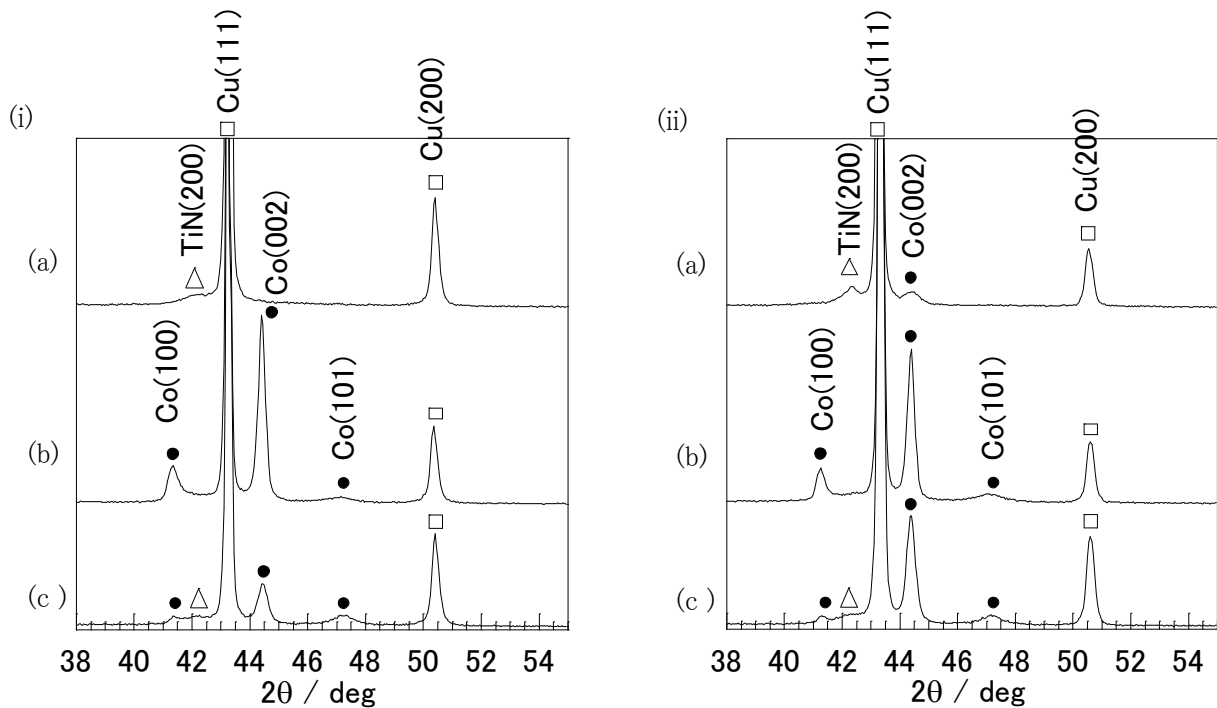


図 2-10 Co-W-P めっき膜の広角 X 線回折 -pH の影響-

(i)アニール前、(ii)アニール後

(a) pH 10.5, (b) pH 9.5, (c) pH 8.5

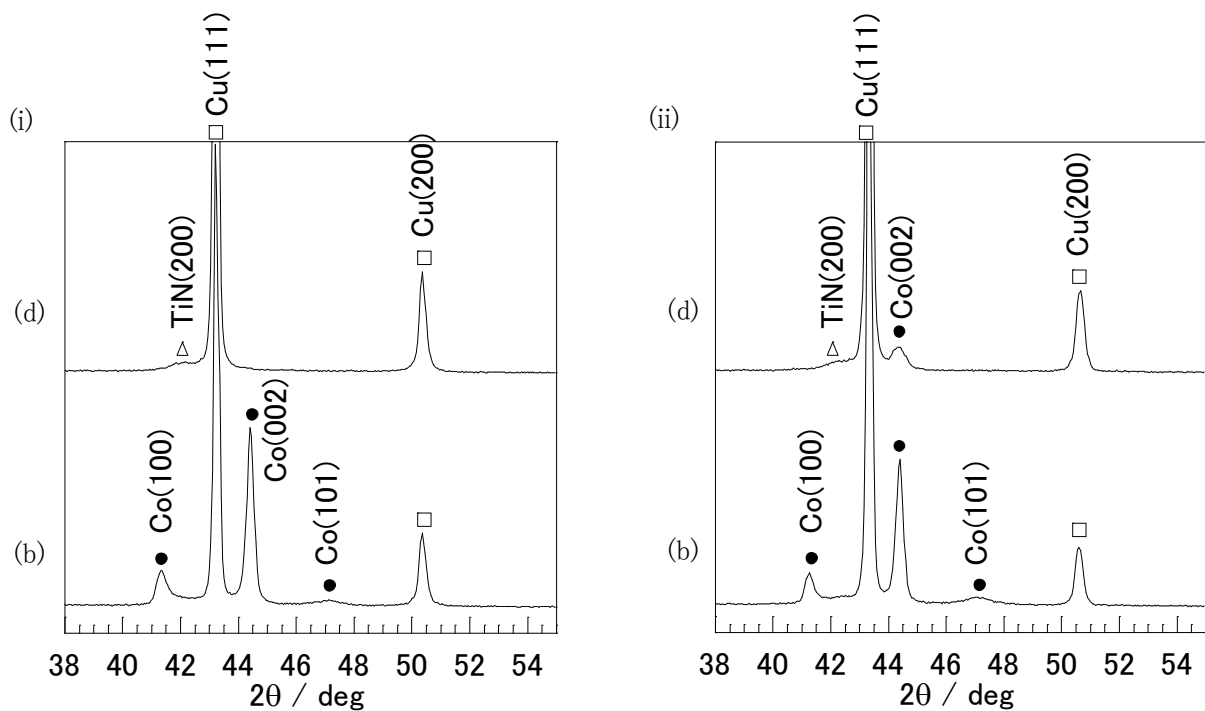


図 2-11 めっき膜の広角 X 線回折 -タングステン酸の影響-

(i)アニール前、(ii)アニール後

(d) Co-P 膜、 タングステン酸 無し

(b) Co-W-P 膜、 タングステン酸 0.03 moldm^{-3}

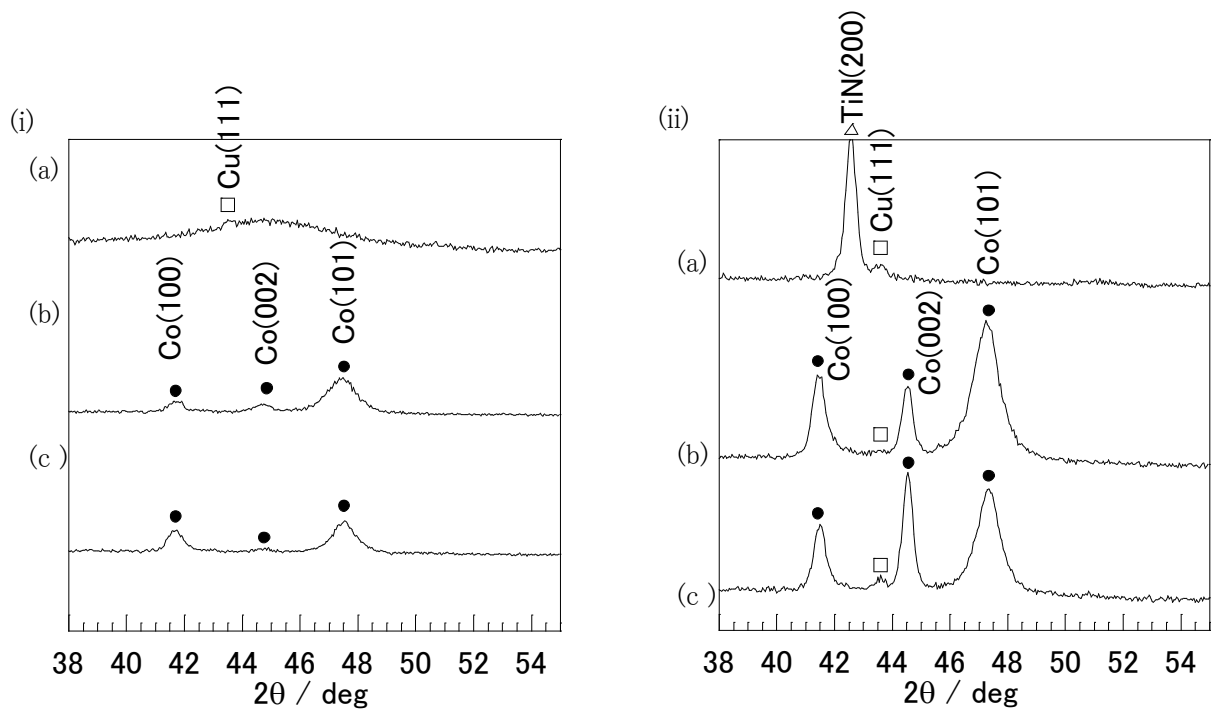


図 2-12 Co-W-P めっき膜の薄膜 X 線回折 -pH の影響-
 (i)アニール前、(ii)アニール後
 (a) pH 10.5, (b) pH 9.5, (c) pH 8.5

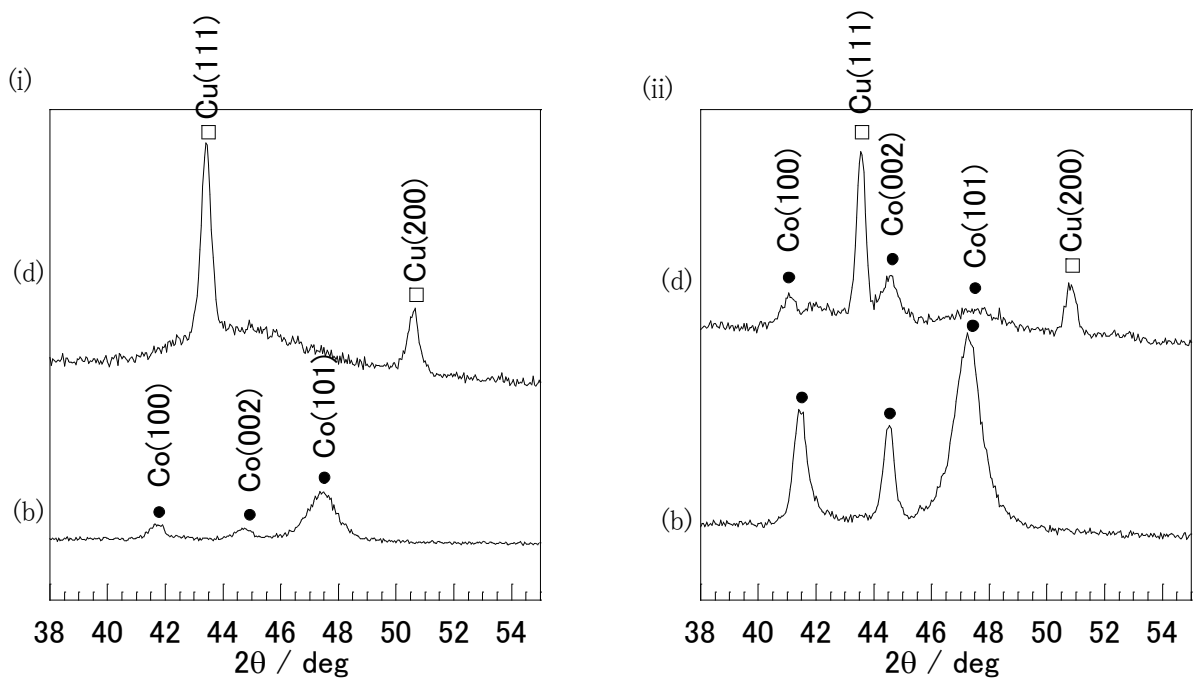


図 2-13 Co-W-P めっき膜の薄膜 X 線回折 -タングステン酸の影響-
 (i)アニール前、(ii)アニール後
 (d) Co-P 膜、 タングステン酸 無し
 (b) Co-W-P 膜、 タングステン酸 0.03 mol dm^{-3}

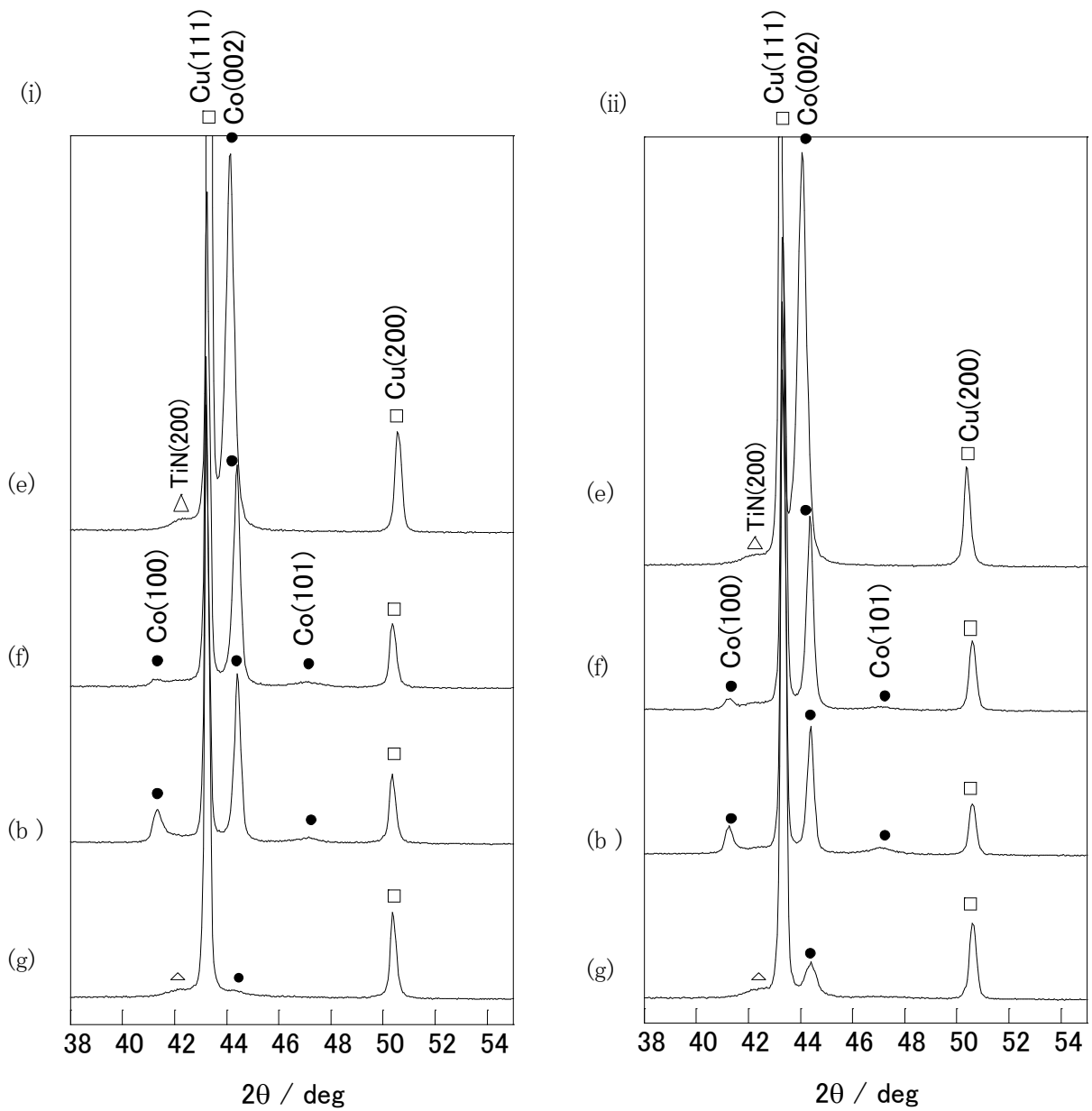


図 2-14 めっき膜の広角 X 線回折 -次亜リン酸濃度の影響-
 (i)アニール前、(ii)アニール後

- (e) Co-W-B 膜、 次亜リン酸 無し
- (f) Co-W-P 膜、 次亜リン酸 0.1 mol dm^{-3}
- (b) Co-W-P 膜、 次亜リン酸 0.2 mol dm^{-3}
- (g) Co-W-P 膜、 次亜リン酸 0.4 mol dm^{-3}

2.4.3 めっき膜のバリア性評価

バリア性評価は Cu/TiN/SiO₂/Si 構造の基板上へ Co 無電解めっきを施し、アニール処理により最表面に拡散した Cu を Auger 電子分光法により分析することとした。標準条件とした Co-W-P めっき膜(b)及び、W を除いた Co-P めっき膜(d)、P を含まない Co-W-B めっき膜(e)について、アニール後の表面 Auger サーベイスpekトルを 図 2-15 に示す。Co-W-P および Co-P のめっき膜(それぞれ(b)と(d))ではサンプル表面から Cu が検出され、Cu 原子が拡散したことがわかる。Co-W-B めっき膜(e)では表面に Cu は検出されなかった。

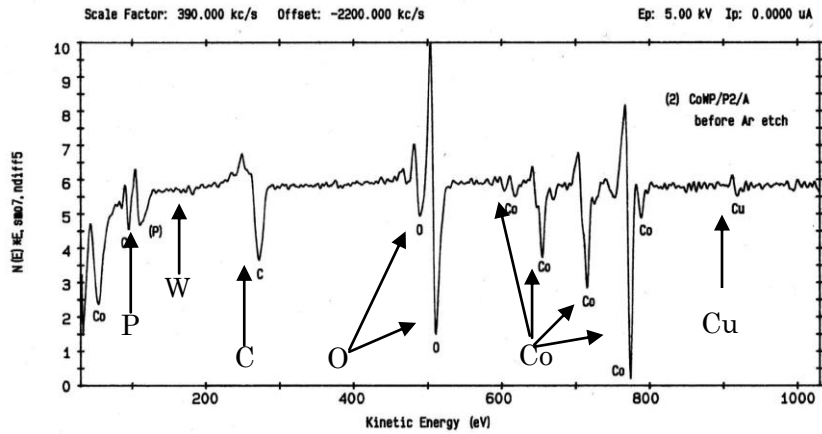
サンプル(b)のアニール前後のデプスプロファイルを図 2-16 に示す。アニール前後で Cu-Co 合金界面のプロファイルには大きな変化が認められず、Cu と Co 合金との反応層ができているとは考えにくい。また、Cu は表面のみに濃縮層を形成している。これは濃度勾配による拡散ではなく、結晶粒界などを経由して Cu 原子の斥力が駆動力となり最表面に Cu の濃縮層が形成された結果と考えられる。

各めっき条件で作製しためっき膜の表面 Auger 分析から得られた Cu 濃度を表 2-5 に示す。併せて、広角 X 線回折から得られた Co(002)面の回折線ピーク積分幅を示す。アモルファスな膜として得られた条件(a)pH10.5、及び(d)タングステン酸なしのめっき膜ではアニール後の表面 Cu 濃度が高く測定された。これはアモルファスな膜はアニールにより結晶化が進行するため熱的安定性に欠け、結晶化に伴う粒界の増加が表面への Cu の拡散を促進したと考えられる。Cu の拡散が起きにくい(e)の Co-W-B 膜は(002)面の c 軸が垂直方向に配向性を持つことから、基板と平行にめっき膜が成長した構造であるため Cu が拡散しにくいものと考えられる。

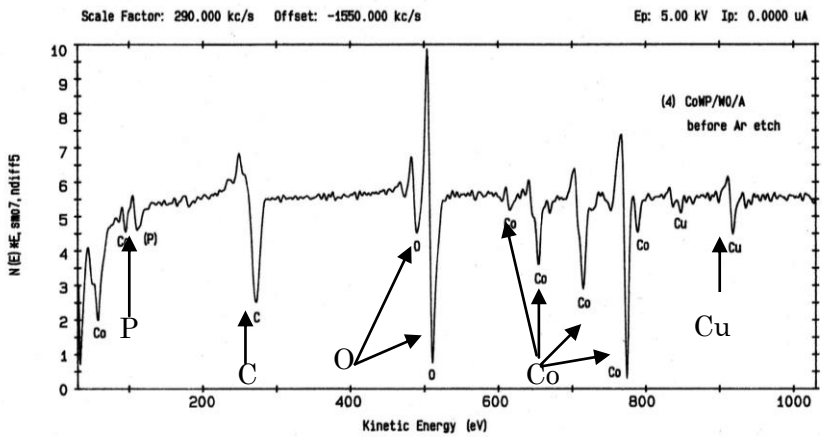
図 2-17 にめっき膜の厚さとアニール後の表面 Cu 濃度との関係を示す。95°Cでめっきした膜(h)は析出速度が速く、膜厚が約 550nm ときわめて厚くなっている。この膜では表面 Cu 濃度がほぼ0で、良好なバリア性を示したが、膜厚の影響による可能性

があるため、以下のめっき条件とバリア性との検討からは除外した。また、pH10.5 でめっきした膜(a)も、既に述べたように酸素を含む異常な膜であるので同様に以下の検討から除外した。(a),(h)以外の膜については膜厚と表面濃度の間に明確な相関は見られず、膜厚よりも膜の組成や結晶性がバリア性を支配していると考えた。

(1)



(2)



(3)

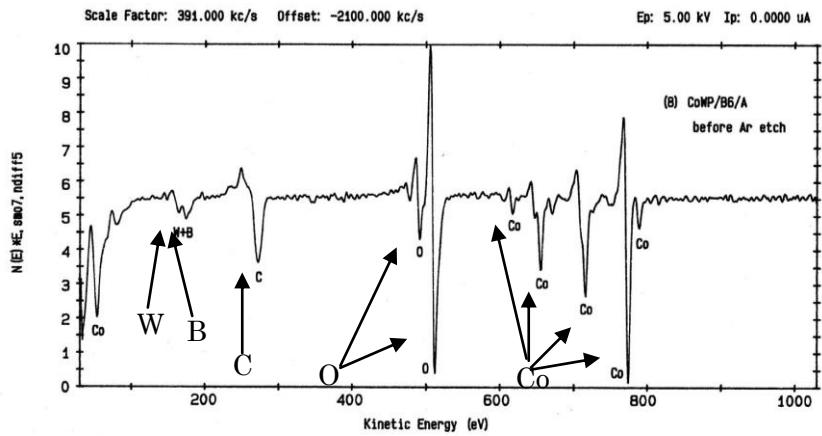


図 2-15 Co系合金めっき膜の最表面 Auger サーベイスpekトル
(1)Co-W-P めっき膜(b)、(2)Co-P めっき膜(d) 、(3)Co-W-B めっき膜(e)

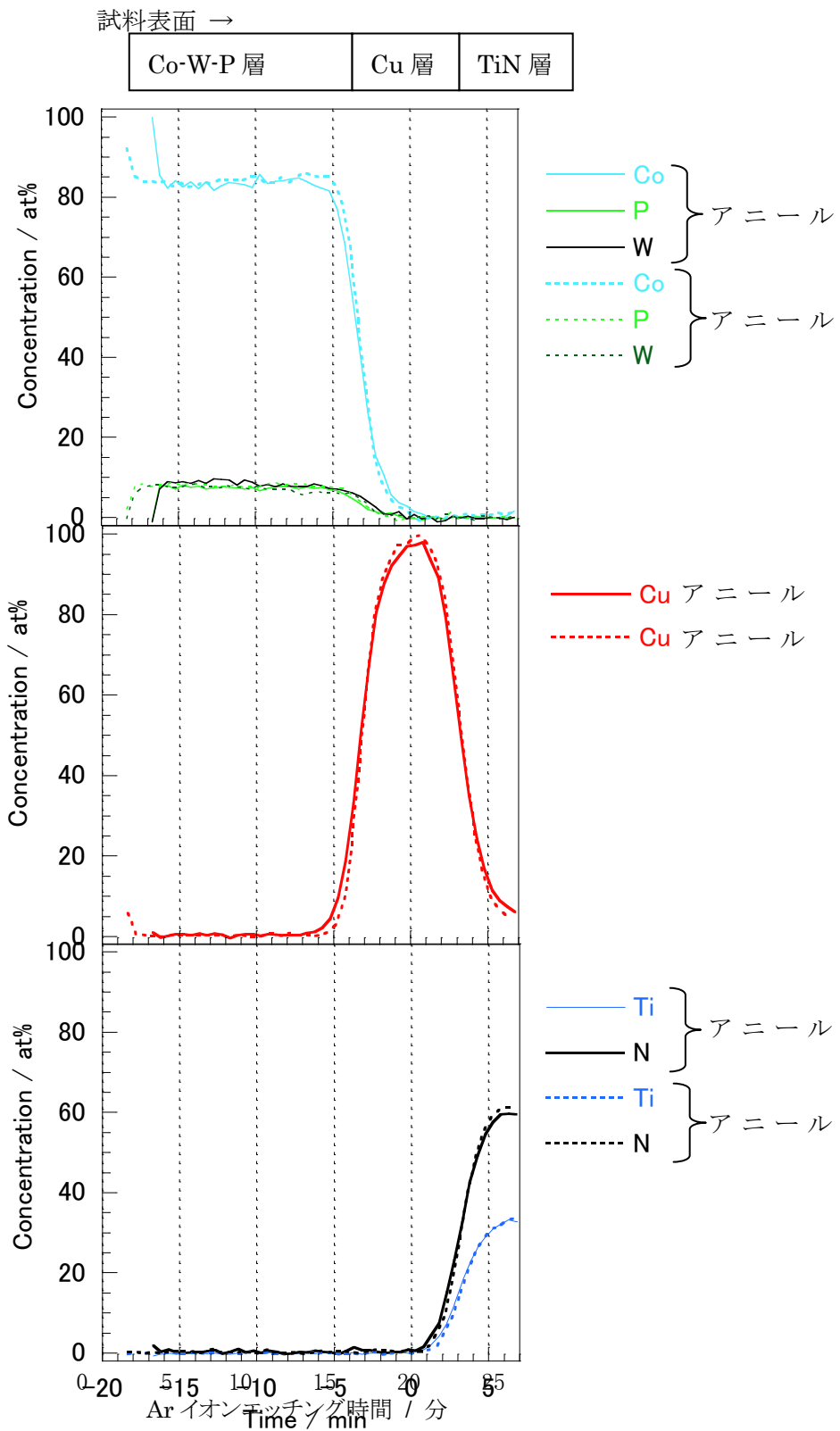


図 2-16 Co-W-P めっき膜(b)のオージェ分光による深さ方向元素分析結果
 (注、アニール前後で Co-W-P 層のエッチング時間がやや異なる結果と
 なったため、各層の境界が重なるように時間軸は原点をずらして表示した。)

表 2-5 めっき膜の結晶性とバリア性

	めっき液条件					アニール	広角X線回折による		Auger分析による最表面のCu濃度 (atomic%)
	次亜リン酸	タングステン酸	pH	温度	DMAB濃度		Co六方晶に起因するピーク有無	Co(002)ピーク積分幅(degree)	
	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}		$^{\circ}\text{C}$	mol dm^{-3}				
a	0.2	0.03	10.5	75	0.02	前	なし	-	37.87
						後	有	0.51	
b	0.2	0.03	9.5	75	0.02	前	有	0.36	0
						後	有	0.38	6.2
c	0.2	0.03	8.5	75	0.02	前	有	0.45	7.85
						後	有	0.42	
d	0.2	0	9.5	75	0.02	前	なし	-	19.6
						後	有	0.66	
e	0	0.03	9.5	75	0.06	前	有	0.42	0
						後	有	0.49	0
f	0.1	0.03	9.5	75	0.02	前	有	0.4	5.5
						後	有	0.39	
g	0.4	0.03	9.5	75	0.02	前	有	-	5.9
						後	有	0.65	
h	0.2	0.03	9.5	95	0.02	前	有	0.41	0
						後	有	0.39	

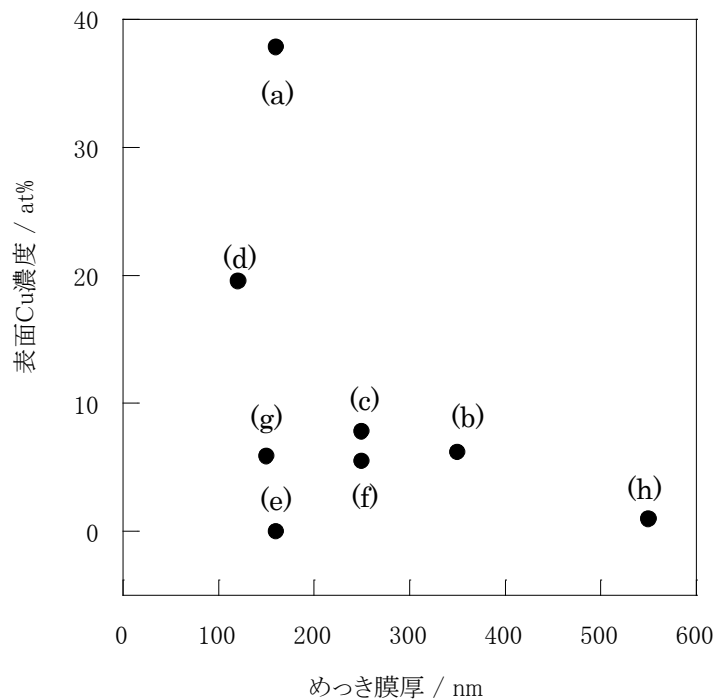


図 2-17 めっき膜厚とバリア性の関係

以下、表 2-5 の分析結果をもとに、膜組成、結晶性とバリア性の関係について考察を進める。

図 2-18 にめっき膜中の P,W 含有量と Co(002)面のピーク積分幅の関係を示す。膜中の P 含有量と W 含有量は相補的な関係となっており、P 含有量が減少すると W 含有量が増加する傾向を示す。P 含有量が高くなるとピーク積分幅が広がっており、結晶が微細化していく。10at%以上の P 含有率ではアニール前に結晶性のピークは見られず、アモルファス化していると考えられる。W 含有量が増加するとピーク積分幅が狭くなっていき、結晶化度が高くなる傾向を示した。図 2-19 にめっき膜中の P,W 含有量とバリア性の関係について示す。P 含有量が高くなるとバリア性は低下し、W 含有量が増加するとバリア性は改善される傾向を示した。これらのことから、P 含有量が増加すると膜はアモルファス化し、アニール処理によってアモルファスから結晶質への変化が起こるため結晶粒界が生成し、Cu のバリア性が悪くなるものと考えた。W 含有量が増加するとアニール前でも結晶性の良い膜となり、Co-W-B 合金では Co 六方晶の(002)面の配向性を示す。更に W という高融点元素が膜に含まれ熱的に安定な膜となり、バリア性が改善されたと考えられる。

以上の結果、垂直方向に配向した膜である Co-W-B 系の合金めっき膜が Cu の拡散防止能が高いと考えられ、今回検討した条件では Co-W-B > Co-W-P > Co-P の序列で良いバリア性を示すことがわかった。そこで、以下 Co-W-B 系の合金めっきに対象を絞り、アニール温度、膜厚依存性、選択析出性について検討を行った。

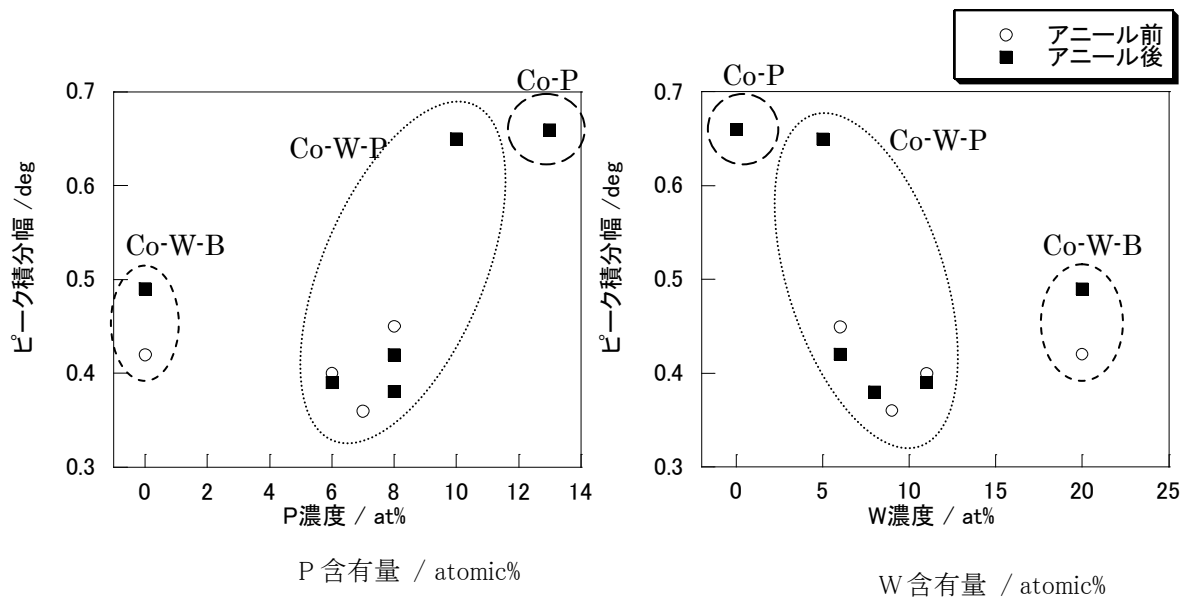


図 2-18 めっき膜中 P,W 含有量による結晶性への影響

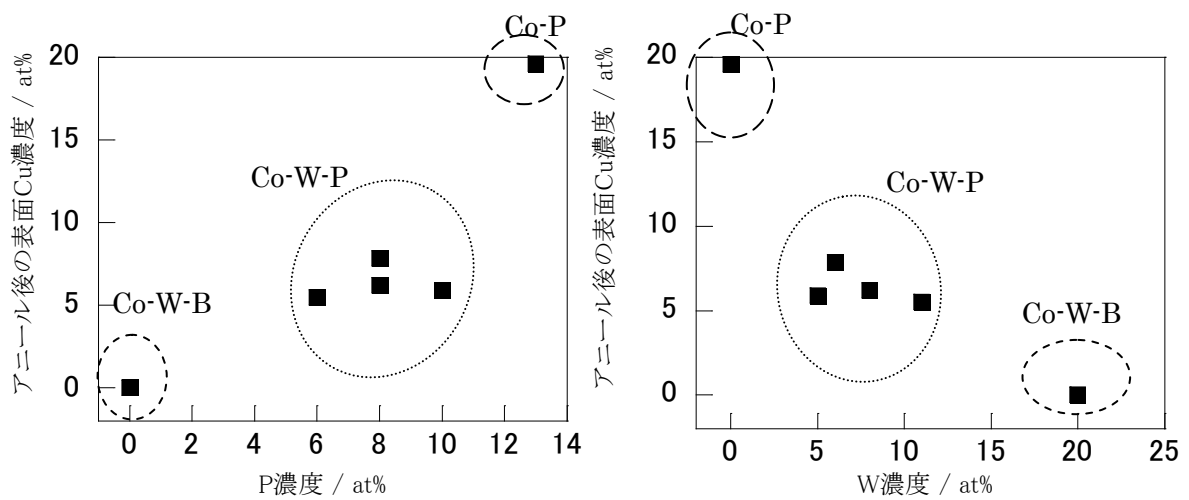


図 2-19 めっき膜中 P,W 含有量によるバリエーションへの影響

アニール条件; 2% H_2 /He 雰囲気, 400°C, 30 分

2.4.4 Co-W-B 膜の検討

(1) アニール温度の影響

Co-W-B 合金めっき膜について温度安定性を検討するために、アニール温度を変化させて表面 Cu 濃度の測定を行った。比較のため条件(b)により作製した Co-W-P めっき膜の結果と併せて図 2-20 (i)に示す。Co-W-B めっき膜は 500°C,30 分のアニールまでは Cu の拡散は認められず、600°C,30 分ではじめて表面から Cu が検出された。Co-W-P めっき膜は 400°C のアニールで既に Cu の拡散が観測され、500°C では更に拡散が進行していることがわかった。

次に、4端子法により膜抵抗率を測定した。Co 膜の表面からプローブを当てて測定した結果を図 2-20(ii)に示す。Co-W-B/Cu/Ta/SiO₂/Si という多層膜の測定であるため、抵抗として測定されているのは主に最も抵抗の低い Cu 層である。加熱により Cu と Co 層との反応が進行した場合、合金化による Cu 膜比抵抗の増加が起きると考え

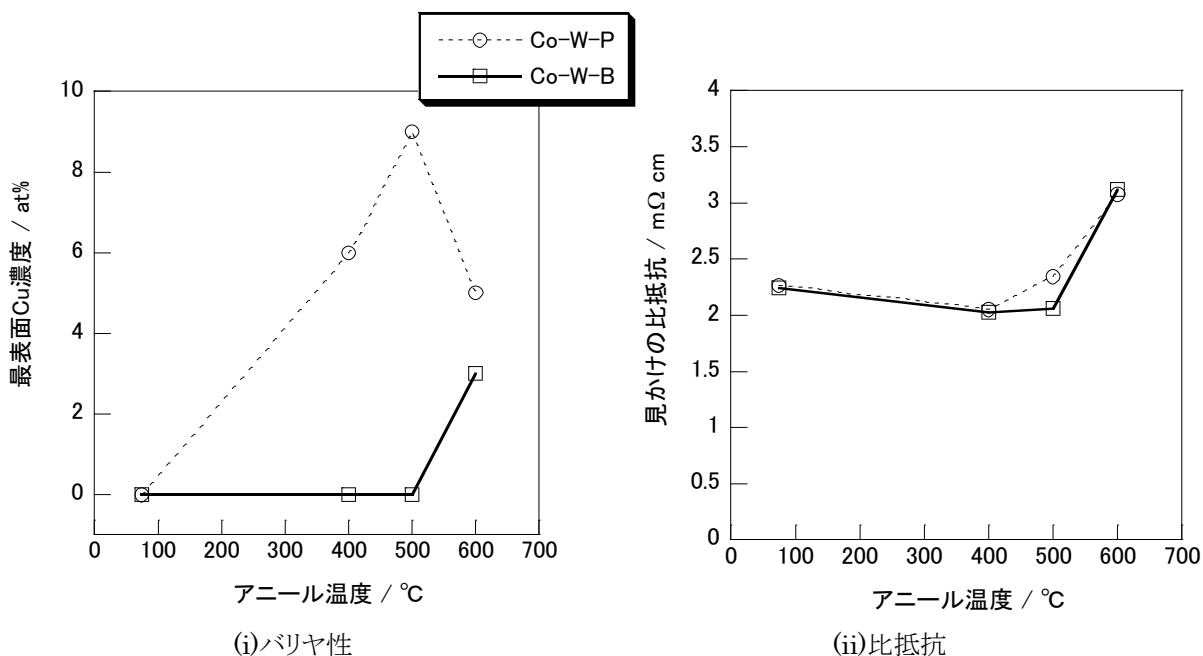


図 2-20 Co 系合金めっき膜アニール温度の影響

アニール; 2%H₂/He 雰囲気、30 分

Co-W-B めっき膜、条件(e)、Co/W/B=80/20/(1)

Co-W-P めっき膜、条件(b)、Co/W/P=83/8/8

られる。Co-W-P 系は 500°C のアニールで比抵抗が上昇しているのに対し、Co-W-B 系では 500°C まで安定しており、600°C ではじめて比抵抗が高くなった。

これらのことから、Co-W-P 系のめっき膜と比較し Co-W-B めっき膜は熱処理に対してより安定であり、500°C、30 分の熱処理でも安定にバリア性を有すると考えられる。

(2) 膜厚依存性の検討

前述までの検討では膜厚の制御を行っていない。ここでは、薄膜化を目的に膜厚依存性に付いて検討を行った。条件(e)の Co-W-B めっきにおいて、6 分のめっき時間で約 80nm、12 分で約 180nm の膜が得られた。これらのサンプルについてアニールを行い、サンプル表面に拡散した Cu 濃度の測定を Auger 分析により行った。条件(b)の Co-W-P めっき膜との比較結果を表 2-6 に示す。Co-W-B 膜は膜厚 80nm でも Cu の拡散は観測されなかった。TiN や SiN など現在のバリア材は膜厚 50nm で使用されており、配線の断面積を大きくするためにも、更なる薄膜化が望まれている。本検討では 80nm より薄い膜のバリア性について検討を行っていないが、今後更に薄膜化した場合のバリア性の検討を進めていきたい。

(3) 選択析出性の検討

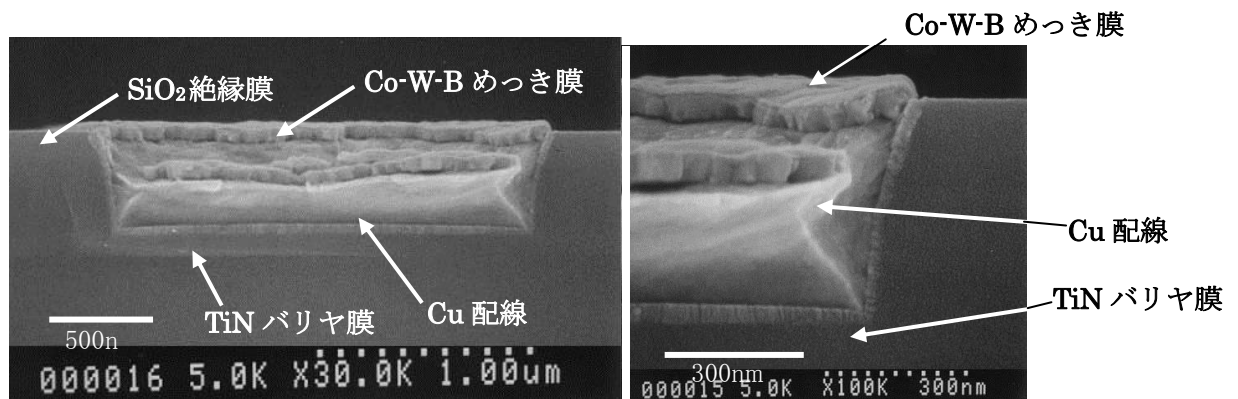
4.1 節において広い連続した Cu 上には Co 系合金めっきが析出することを確認した。ここでは、1.4x2.2 μ m の孤立パターン、1 μ m 幅のラインへの Co-W-B 合金の選択析出性を検討した。基板として Cu 配線埋め込み工程、CMP による研磨終了後のサンプルを用い、めっき時間 6 分として Co-W-B 膜の析出を行った。表面観察写真及びへき開断面 SEM 写真を図 2-21 に示す。表面観察結果からは、パターン間の絶縁物上への析出は認められない。Cu 上には、Co-W-B が約 60nm 析出している。Cu 配線部分全体を均一に覆っており、良好な選択析出性を示していることがわかる。

これらのことから、Co-W-B めっき膜は膜厚 80nm でも Cu 拡散バリア性を示し、 μ m スケールでの選択析出性も確認できたことから極めて有望なキャップ材料と考えられる。

表 2-6 バリヤ性の膜厚依存性

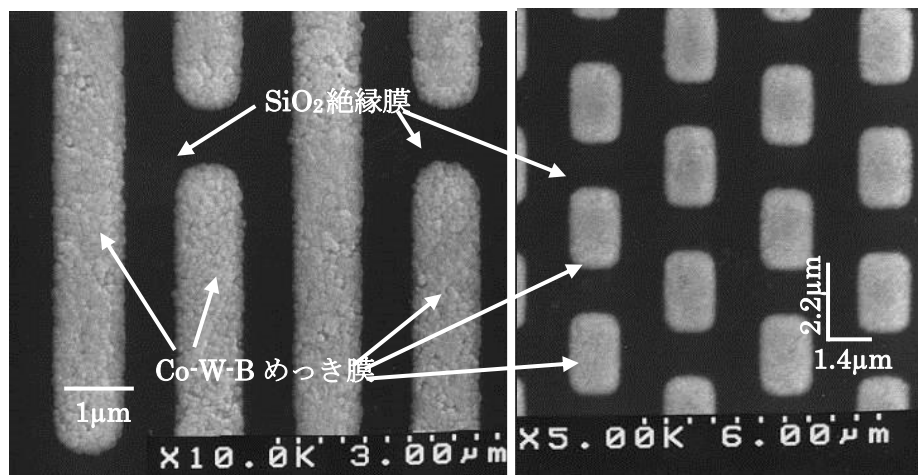
	Co-W-B (条件(e))		Co-W-P (条件(b))		
	6分	12分	10分	20分	40分
めっき時間	6分	12分	10分	20分	40分
めっき膜厚 (nm)	80	180	120	350	450
表面 Cu 濃度 (at%)	0	0	6	6.2	0

アニール条件 ; 400°C, 30min, 2%H₂/He 雰囲気



(i)断面 SEM 観察

拡大図



(ii)表面 SEM 観察

図 2-21 CMP 後のパターン付きウエハへの Co-W-B 膜選択めっき
めっき前処理 5%H₂SO₄ 2分、めっき時間 6分、pH9.5、75°C

2.5 結論

LSI 用 Cu 配線において Cu 拡散を防止し、配線遅延を低減可能なメタルキャップ層として、Co 系無電解めっき膜の選択めっきの可能性とバリヤ材としての可能性を明らかにすることを目的にめっき膜組成と成膜条件について検討し、以下の結論を得た。

- (1) めっき液中の還元剤として DMAB を添加することで、Pd 付与などの触媒処理なしで Cu 上への選択的な Co 系無電解めっきが可能となる。
- (2) めっき膜中の P 含有量は還元剤である次亜リン酸濃度に依存しており、P 含有率が増加するとめっき膜はアモルファス化する。アモルファス化した膜は熱処理に対して不安定であり、Cu の拡散バリヤ性が悪い。
- (3) Co-W-B 合金膜は 500°C、30 分のアニールを行っても安定であり、80nm の薄膜でもバリヤ性があった。X 線回折により Co 六方晶(002)面の回折線のみが得られたことから、結晶が垂直方向に配向しており、このことがバリヤ性向上に寄与していると考えた。また、CMP 後の試料では、露出した 1 μ m スケールの Cu 表面のみにめっき膜が析出しており、微小孤立パターンでも選択析出性のあることを確認した。

2.6 参考文献

- 1) SIA National Technology Roadmap for Semiconductors, 1997, Fig3
- 2) 森 英嗣 、”Cu 配線技術の最新の展開”, リアライズ社, p159, 1998
- 9) 大崎昭彦 他3名, 三菱電機技報, vol.73, 229, 1999
- 3) M.Paunovic, P.J.Bailey, R.G.Schad, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1843, 1994
- 4) E.J.O’Sullivan et. al., *IBM J.Res.Develop.*, **42**, 670, 1998
- 5) Y.Shacham-Diamand, S.Lopatin, *Electrochimica Acta*, **44**, 3639, 1999
- 6) Y.Shacham-Diamand, S.Lopatin, *Microelectronic Engineering*, **37/38**, 77, 1997
- 7) C-Y.Lee, T-H.Huang, S-C.Lu, *J. Mater. Sci.*, **9**, 337, 1998
- 8) Y.Yaita, A.Hirata, K.Machida, H.Ishii, K.Saito, N.Kawamura, and N.Awaya, *Proc. Advanced Metallization Conference*, 767, 1998
- 10) 中野、板橋、赤星、第 61 回半導体・集積回路技術シンポジウム論文集、p19、2001
- 11) T. Itabashi, H. Nakano and H. Akahoshi, International Interconnect technology Conference, (2002)
- 12) H. Nakano, T. Itabashi, and H. Akahoshi, *J. Electrochem. Soc.* 152, C163 (2005),
- 13) M.Bohr, Solid State Technology, p105, 1996
- 14) M.Bohr, Proceedings of the 1995 IEEE International Electron Devices Meeting, p241, 1995
- 15) 林忠夫, “無電解めつき-基礎と応用-“, 日刊工業新聞社, 1994
- 16) T.Oku, *Applied Surface Science*, **71**, 5433, 1992

第三章 無電解コバルトめっきによるメタルキャップ層の 信頼性評価

3.1 背景

前章においては W を共析した Co 系合金無電解めっき膜について検討し、ジメチルアミン・ボランを還元剤とした Co-W-B 合金めっき膜がバリア性と Cu 上への選択析出性を有することを明らかにした。しかし、Co-W-B 膜を LSI デバイスへ適用するためにはプロセス適合性や微細な配線構造でのバリア性について検討を進める必要がある。Co-W-P メタルキャップ技術に関して、ソニー、NEC、IBM、Intel 等各デバイスメーカーが要素試作を進めており、選択析出プロセスや信頼性について報告している¹⁻⁵⁾。IBM の Hu らはメタルキャップ構造にすることでエレクトロマイグレーション耐性に優れると報告しており、Cu 配線の信頼性が向上するということが分かってきた。また、Applied Materials 社や荏原製作所、Blue29 社(米国ベンチャー)など装置メーカーも装置及びプロセスを開発している^{6,7)}。

本章では LSI プロセスへの適合化を目的とし、アルカリ金属を含まないめっき液の検討及びアルカリ金属フリーのめっき液で形成した Co-W-B めっき膜のバリア膜としての特性について検討し、さらに、ウエハスケールで配線構造の構築と Cu 配線信頼性を評価について検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 試料

実験には以下の試料を用いた。8inch の Si ウエハ基板の上に SiO₂ 絶縁膜を形成した後、この基板の上に表 3-1 に示すように下地バリア膜、Cu 配線シード層をスパッタにより成膜した。このように Si ウエハ全面に各膜を積層した基板を試料基板とし、適宜分割してバリア性評価用の基板とした。

3.2.2 めっき方法

Cu 表面に無電解 Co めっきを施し、キャップ層の形成を行った。表 3-2 に標準的なめっき液組成・めっき条件と本報告で検討した条件範囲を示した。還元剤としてジメチルアミン・ボラン (DMAB)、錯化剤としてクエン酸、金属塩として硫酸コバルト、タングステン酸を用い、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) で pH の調整を行った。用いた薬品は界面活性剤を除き、和光純薬工業製の特級試薬である。試料基板として用いた Cu 膜付き Si ウエハはめっきに先立って純水で 1 分、5wt% H_2SO_4 1 分(室温)、純水洗浄 1 分を行い、めっきに供した。表 3-3 にはバリア性試験の評価に用いためっき条件を示す。

3.2.3 比抵抗測定法及び基板作成方法

共和理研製 Model K-705RM 抵抗測定器により 4 端子法で試料のめっき膜の比抵抗を測定した。端子のピッチは 1mm である。試料基板として、Si-wafer 基板にスパッタ法によりコバルトを 30nm 形成し、このコバルト層をシード層としてめっき膜を形成した。めっき液はコバルト上で活性であるため、触媒処理は不要である。

3.2.4 めっき液の電気化学測定

ビーエーエス社製 ALS440 型及び ALS700 型電気化学測定システムを用いて、無電解 Co めっき液の電流-電位曲線を測定した。測定前には作用電極をアルミナ(粒径 0.05 μm)で研磨し、溶液はアルゴンで 5 分以上パージしてから行った。作用電極として直径 1.6mm の Cu 電極を用い、対極に Pt-flag、参照極に飽和 KCl 銀/塩化銀電極を用いた。本報告における電位はすべて飽和 KCl 銀/塩化銀電極に対する電位とする。回転電極法による測定では ALS700 型電気化学測定システムと電極ローテータ(Pine Instruments 社製)とを組み合わせ測定を行った。作用電極は直径 5mm の Pt 電極を用いた。測定を行う直前に表 3-4 に示す電気銅めっき液で Pt 電極に膜厚約 1 μm の Cu を析出させた。

表 3-1 試料基板の層構成

絶縁膜	下地バリア膜	Cu 配線シード層
SiO ₂ 300 nm	Ta/TaN 20/20 nm	150 nm

表 3-2 無電解 Co-W-B 合金めっき液組成

構成	薬品	検討条件	標準条件	
金属塩	硫酸コバルト	CoSO ₄ ·7H ₂ O	0.1 mol dm ⁻³	0.1 mol dm ⁻³
還元剤	ジメチルアミン・ボラン(DMAB)	(CH ₃) ₂ NH·BH ₃	0.01~0.4 mol dm ⁻³	0.06 mol dm ⁻³
錯化剤	クエン酸	HOOCCH ₂ C(OH)·(COOH)CH ₂ ·COOH·H ₂ O	0.3 mol dm ⁻³	0.3 mol dm ⁻³
共析金属塩	タングステン酸	WO ₃ ·H ₂ O	0.03 mol dm ⁻³	0.03 mol dm ⁻³
界面活性剤	Gafac - RE610 ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸 約 80%, ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル 約 20%	東邦化学製 [R(C ₆ H ₄)O·(C ₂ H ₄ O) _n] _m PO·(OH) _{3-m} R'(C ₆ H ₄)O·(C ₂ H ₄ O) _n H R,R'; アルキル基 (詳細不明)	0.05 g dm ⁻³	0.05 g dm ⁻³
pH 調整剤	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAH)	(CH ₃) ₄ N	pH 8.5~12	pH 9.5
めっき温度	-	-	35~75 °C	45 °C
めっき時間	-	-	1.5~5 分	1.5 分
雰囲気	-	-	N ₂ 雰囲気	大気開放

表 3-3 バリヤ性評価用試料作成条件

サンプル名 試薬	3W (標準条件)	AB	3WN
硫酸コバルト	0.1 mol dm ⁻³	←	←
タンゲステン酸	0.03 mol dm ⁻³	←	←
クエン酸	0.3 mol dm ⁻³	←	←
還元剤	DMAB 0.06 mol dm ⁻³	アンモニア・ボラン 0.06 mol dm ⁻³	DMAB 0.06 mol dm ⁻³
RE-610	0.05 g/ dm ⁻³	←	←
ガス雰囲気	大気開放	←	N ₂ 雰囲気下
pH	9.5(TMAH)	←	←
Temp	45	←	←

表 3-4 電気銅めっき液

薬品		濃度
硫酸銅	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.3 mol dm ⁻³
硫酸	H ₂ SO ₄	1.8 mol dm ⁻³

3.2.5 めっき膜の評価

(1)めっき膜中 Cu 濃度分析

キャップ層をめっきした後の試料基板は、2%H₂/He 雰囲気中の管状電気炉(いすゞ製 SPP-12)内で 400℃、30 分の熱処理をした。最表面に拡散した Cu 濃度をオージェ電子分光装置(Perkin-Elmer PHI 650)により測定した。分析領域は 15x20 μm 程度の大きさである。Ar イオンエッチングと組み合わせて試料表面から深さ方向への組成の変化を分析した。また、組成および酸化状態は X 線光電子分光装置(XPS, 島津/クラトス社製)により評価した。

(2)結晶性評価

めっき膜の結晶性を評価するために各試料を広角X線回折装置(リガク製、RU-200)にて測定し、得られたピークの回折角度と元素情報を基に各回折ピークの同定を行った。また、薄膜 X 線回折装置(リガク製、RU-300)による測定も行った。X 線源には Cu K α を用い、毎分 4 度の走査速度とした。薄膜法の測定では入射角を 1 度とした。

(3)めっき膜形状観察

めっき膜断面形状の観察とめっき膜厚評価のためウエハをへき開し、走査型電子顕微鏡(SEM, 日立製, S-900)で観察した。また、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope:AFM, SEIKO 製, SPI-3700)によるめっき膜表面の観察も行った。

3.3 結果及び考察

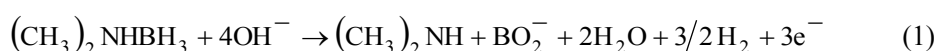
3.3.1 無電解 Co 合金めっきのアルカリ金属フリー化

無電解 Co めっき法の LSI 製造ラインへの適用を目的に、めっき液成分としてアルカリ金属を含まないめっき液の検討を行った。無電解めっき液は、金属塩、錯形成剤、還元剤、共析金属塩、pH 調整剤から構成される。前章では錯形成剤にクエン酸ナトリウム、共析金属塩にタングステン酸ナトリウム、金属塩に硫酸コバルト、還元剤に DMAB、pH 調整剤に水酸化カリウムを用いていた。通常、アルカリ金属フリーの薬液組成を検討する際にはアンモニア塩が一般的である。そこで錯形成剤、共析金属塩としてクエン酸 1 水素アンモニウム、タングステン酸アンモニウムをそれぞれ用い、pH をアンモニアで調整した液に Cu 膜を浸漬した。その結果、めっき反応が進行せず Cu 上へ直接 Co 合金を析出させることは困難であった。これは、還元剤の酸化反応が進行していないと考え、めっき液還元剤の反応活性評価を目的に、Cu 電極を

用い室温にて回転電極法により電気化学測定を行った。Cu 電極表面で還元剤が活性であれば、還元剤の酸化電流が観測される。

水酸化ナトリウム、アンモニア、TMAH、TEAH それぞれの水溶液に還元剤である DMAB を加えた液で電流・電位曲線の測定を行った(図 3-1)。NaOH を含む液では、自然平衡電位が-1270 (mV vs.Ag|AgCl)と十分に卑な電位となった。貴な方向に電位掃引すると約-1200mV から DMAB の酸化と考えられる電流が観測された。

DMAB の酸化反応は(1)式に従うと考えられている⁸⁾。



一方、アンモニアを用いた場合では DMAB の酸化反応が見られない。Cu イオンはアンモニアと容易に錯体を形成することから、Cu 表面にアンモニアが吸着・錯形成し反応阻害していることが理由として考えられる。そこで、Pt 電極を用いて測定を行った(図 3-2)。しかし、Pt 電極上でも DMAB の酸化電流は小さいことから、アンモニア共存下では電極の種類に依存せず DMAB の酸化反応が阻害されていることがわかった。次に TMAH 及び TEAH(テトラエチルアンモニウム水溶液)を用いた場合には、図 3-1 の Cu 電極での測定結果において NaOH と同様な DMAB の酸化反応が観測された。

これらの結果より、アルカリ金属フリーのめっき液として、pH 調整剤として TMAH あるいは TEAH を用い、金属塩、錯化剤にアンモニウムイオンを含まない構成とすることで、Cu 上で直接 Co 合金を析出することが可能となることが示唆された。そこで、実際に硫酸コバルト、タングステン酸を金属の供給塩とし、錯化剤にクエン酸、還元剤を DMAB とし、TMAH で pH を調整しためっき液を 75°C に加温し Cu 膜を浸漬した。5 分後に試料を引き上げたところ Cu 電極表面は銀色の膜で覆われており、Co 合金が析出していることを確認できた。また、TMAH と同様に TEAH を用いた場合にもめっき可能であったが、以下の検討ではコスト面、取り扱いが容易な TMAH を用いた。

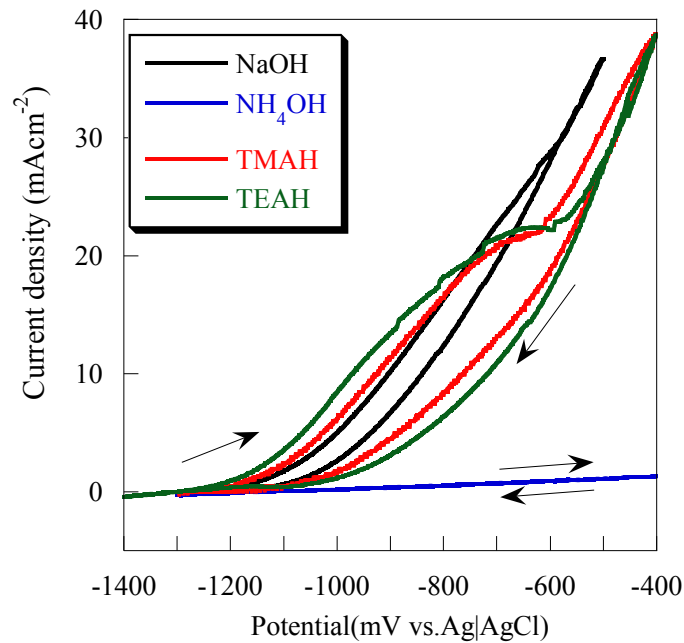


図 3-1 回転電極測定による pH 調整剤の DMAB 酸化反応に与える影響
 回転電極測定 (WE:Cu, CE:Pt)
 WE:Cu, CE:Pt, 10mV/sec, 1000rpm, 0.05mol dm^{-3} DMAB,
 各アルカリ 0.2 mol dm^{-3} 0.05mol cm^{-3} DMAB

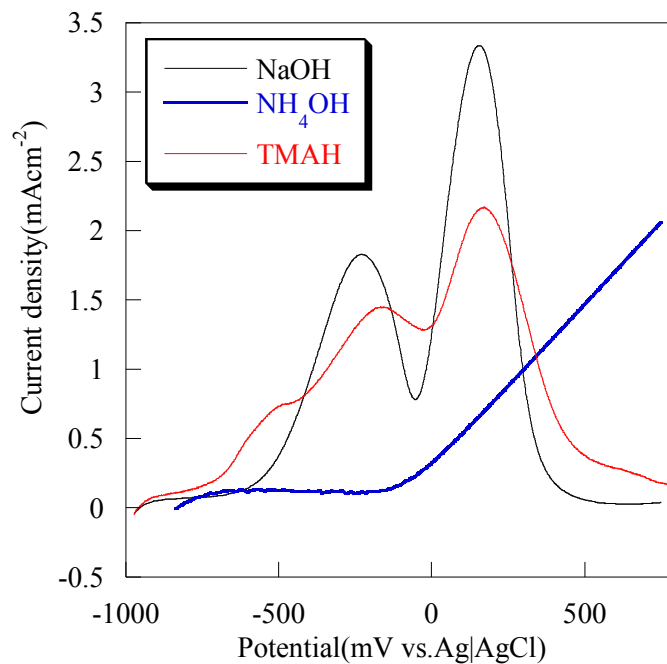


図 3-2 回転電極測定による pH 調整剤の DMAB 酸化反応に与える影響
 WE:Pt, CE:Pt, 10mV/sec, 1000rpm, 0.05mol dm^{-3} DMAB,
 各アルカリ 0.2 mol dm^{-3}

3.3.2 無電解 Co 合金めっきの低温化

LSI の配線形成プロセスで一般的に使用される枚葉式の処理装置により無電解めっきを行うことを念頭に置いた場合には低温でめっきを行うことが望まれる。そこで、液温 50°C 以下を目標にめっき条件の検討を行った。前節で行っためっき液組成で温度だけを 40°C に下げた場合めっき析出は起こらなかった。低温側でのめっきでは (a) 還元剤の反応速度が低下する、(b) めっき液中の溶存酸素濃度の増加による不析出、(c) 還元剤の還元力 (potential) が低下する、という原因によってめっきが起こらなかったと考えられる。そこで、還元剤濃度、pH、ガス雰囲気 (酸素濃度) をパラメータとして 40~50°C でめっき可能な条件について検討した。表 3-5 にめっき条件と Cu 上へのコバルト合金の析出可否との関係を示す。

(a) 還元剤の反応性の影響

先述の(1)式に示したように、還元剤濃度やアルカリ(OH⁻)の濃度の不足、あるいはめっき液温が低いことで、反応速度が遅くなっていると考えられる。そこで、液温 40°C の条件で、pH10.5、12 とアルカリ側にし、更に DMAB 濃度を 0.4mol dm⁻³ まで高くしたがめっき膜は析出しなかった。表 3-5 の No1, 3 に示すようにめっき液温を変化させた結果、pH8.5 では 50°C 以下でめっき膜は析出せず、pH9.5、45°C で析出可能であることがわかった。

(b) 溶存酸素濃度の影響

溶存酸素は酸化剤として作用し、めっきの析出を抑制すると考えられる。これは、還元剤が放出した電子を酸素の還元で費やし金属が析出しない、あるいは、析出した金属の再溶解を促すなどのメカニズムによると考えられる。一般に酸素の水への溶解度は低温の方が大きく、75°C に比べ 40°C では約 25% 増加することが知られている⁹⁾。これらのことから、めっき液温を下げた場合には溶存酸素による析出抑制が大きくなると予想される。そこで、表 3-5 の No.2, 4 に示すようにガス雰囲気を変化させ N₂ を

めっき液に導入し不活性ガス雰囲気中でめっきを行った。その結果、pH8.5、9.5のいずれの条件でも液温 40℃でのめっきが可能となることがわかった。このことから、めっき液中の溶存酸素を除去することで、低温めっきが可能になることがわかった。

(c) 還元剤の還元力の影響

ジメチルアミン・ボランより還元力の強いアンモニア・ボランを用いてめっきを行った。表 3-5 の No.5～6 に示すように、pH8.5 の場合には液温 45℃で、pH9.5 では 40℃でめっきが可能となることがわかった。

以上より、液温 50℃以下を目標に Cu 上に Co 合金が直接析出するめっき条件を検討した結果、以下のめっき条件で目標を満足することがわかった。

(A) pH を 9.5 とし、大気開放下、45℃でめっき可能である。40℃では不均一である。

(B) N₂ 雰囲気中でめっきすることにより 40℃以上でめっきが可能である。

(C) アンモニア・ボランを還元剤とすることにより 40℃以上でめっきが可能である。

表 3-5 めっき条件と銅上へのコバルト析出との関係
めっき液組成(CoSO₄;0.1mol/dm³, タングステン酸;0.03 mol/dm³,
クエン酸; 0.3 mol/dm³,pH 調製剤;TMAH)
めっき時間 5 分(○;析出、×;未析出、△;一部析出) (○*めっき時間 3 分で析出確認)

No	めっき雰囲気	pH	還元剤	Co 合金析出の可否		
				液温 36(°C)	液温 40(°C)	液温 45(°C)
1	大気	8.5	DMAB	×	×	×
2	N ₂ 置換	8.5	DMAB	△	○	○
3	大気	9.5	DMAB	△	△～×	○
4	N ₂ 置換	9.5	DMAB	○	○	○
5	大気	8.5	AB	×	×	○*
6	大気	9.5	AB	○*	○*	○*

3.3.3 Co 合金めっき膜の膜質評価

(1) Co 合金めっき膜組成およびバリア性評価

Co 合金/Cu 多層膜の試料表面を Auger 分析により測定し、バリア性の評価を行った。また、同時に深さ方向の元素分析を行い、めっき膜の組成を評価した。表 3-3 の標準条件で成膜し、400°C、30 分、2% H_2 /He 条件で熱処理した。その表面 Auger 電子スペクトルを図 3-3 に、深さ方向の元素分析結果を図 3-4 に示す。

図 3-3 に示すようにサンプル表面で Cu は検出限界以下であったことから、Cu の拡散は認められず 400°C、30 分のバリア性を有していることがわかった。500°C で熱処理した膜は外観上で色合いに変化が認められ、銅色を呈していた。そのため詳細な分析はしていないが、銅の拡散が進行したものと考えられる。

めっき膜組成の分析を深さ方向の AES 元素分析(図 3-4)から行った。コバルトを主成分としタンゲステン、酸素を含む膜であり、厚さ方向中心部での膜組成は Co/W/O =70/20/9at%を主成分とする膜であった。ほう素は Auger 分析では検出限界(約 1at%)以下であったが、一般的に DMAB を還元剤とした無電解めっきでは、ほう素が 1~5at%程度めっき膜に含有されると報告されている。別途行った SIMS 分析においても微量のほう素が含有されているのを確認した。膜中の酸素に関しては、熱処理前の膜でも熱処理後とほぼ同濃度の酸素が存在していることから、膜中の酸素は熱処理による酸化ではなく、めっきの段階で膜中に酸素が取り込まれたと考えられる。また、深さ方向に対して Co-W-O-B の元素比が傾斜しており Cu との界面において W 含有量が最も高いことが分かった。前章で検討したアルカリ金属を含むめっき液で形成した膜では膜組成の傾斜や酸素の含有は認められなかったため、アルカリフリーの条件で得られた膜とめっき膜の析出反応は異なっていると考えられる。また、熱処理前後で同一サンプルを測定したにもかかわらず、熱処理後ではスパッタエッチング速度が遅くなっていることから、熱処理することで膜が硬くなったものと考えられる。

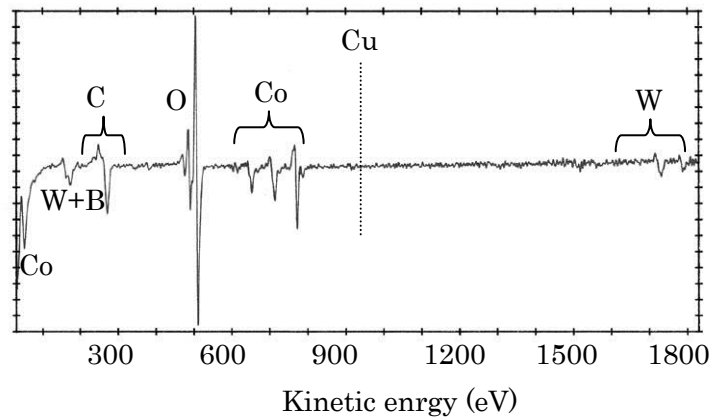


図 3-3 オージェ電子分光法による試料表面のサーベイスpekトル
(試料名:3W、400℃、30分、2% H_2 /He 熱処理後)

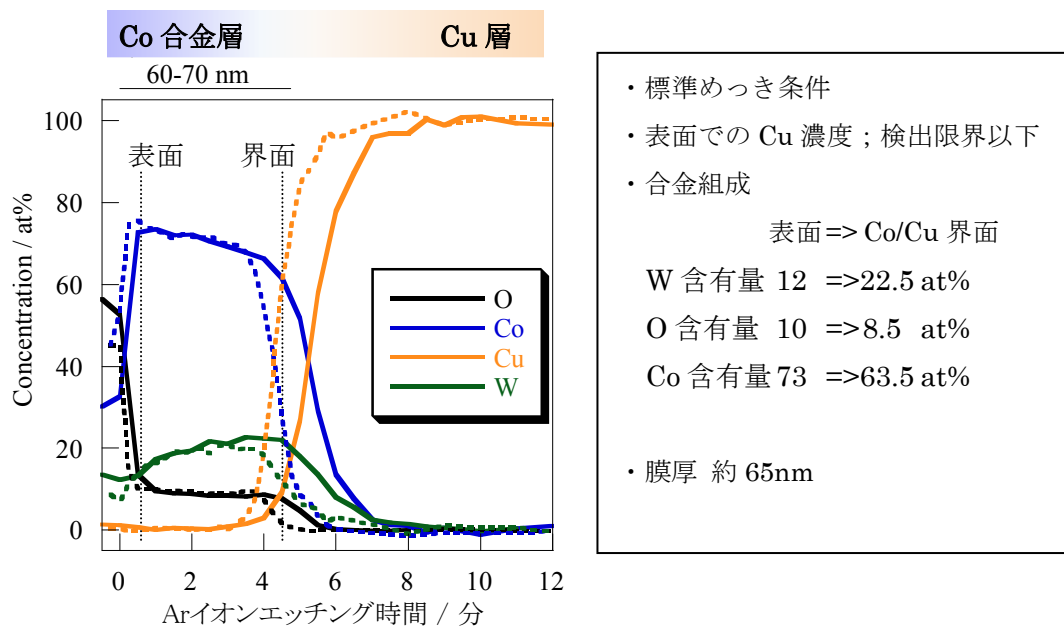


図 3-4 深さ方向元素分析結果(AES) (実線: 熱処理後、点線: めっき後)
 熱処理条件 ; 400℃, 30 min, 2% H_2 /He
 めっき条件 : 0.1 mol/dm³ $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.3mol/dm³ Citrate Acid, 0.05 g/dm³ RE-610, pH=9.5(TMAH)
 0.03 mol/dm³ $WO_3 \cdot H_2O$, 0.06 mol/dm³ DMAB,
 大気開放, スターラ攪拌, 45℃, めっき時間

次に、めっき液条件を変化させ、膜組成分析及びバリア性を評価した(図 3-58)。めっき条件としては表 3-3 に示すように、還元剤の種類、めっき中のガス雰囲気を変化させた。図 3-5(a)は還元剤としてアンモニア・ボランを用いた場合(試料名:AB)である。図 3-4 に示した標準条件(3W)とほぼ同様の膜組成を示した。また、表面に Cu は検出されず 400°C、30 分の熱処理に対するバリア性があることがわかった。図 3-5(b)は、N₂ 雰囲気下でめっきした(試料名:3WN)結果では、標準条件とほぼ同じ結果であった。

以上の結果から、アルカリフリーの条件で形成しためっき膜には酸素が含有されることが特徴的であることがわかった。酸素の含有は、膜抵抗の増加や結晶性の変化など膜質に大きく影響を与える可能性がある。そのため、熱処理前のサンプルについて XPS により酸素の結合状態について分析し、めっき膜中の酸素の存在状態について解析した。XPS 分析では、表面クリーニングを目的として Ar ガスで 0.5 分(約 1~2 nm の深さ)エッチングを行った。表 3-6 の元素分析結果から、表面をエッチングした状態でおおよそ 14at%の酸素が含有されていることがわかり、他の元素に関しても AES とほぼ同じ結果が得られた。エッチング後に検出された炭素は表面の有機物汚染による影響と考えられるが、酸化物の還元や変質など試料ダメージが大きくなるためこれ以上のエッチングは行わなかった。次に、Co, W, O に関してスペクトル解析を行い存在状態の分析をした(表 3-7)。この結果、膜中に含まれる酸素は主に Co 及び W の酸化物として存在していることがわかる。また、W に着目すると、W は 4 価の WO₂ 及び 6 価の WO₃ が混在していることがわかった。めっき液に添加している 6 価のタングステン酸(WO₃・H₂O)が 4 価の低酸化状態(WO₂)まで還元されて析出していると推測され、めっき膜中に酸素が含有される原因となっていると考えられる。

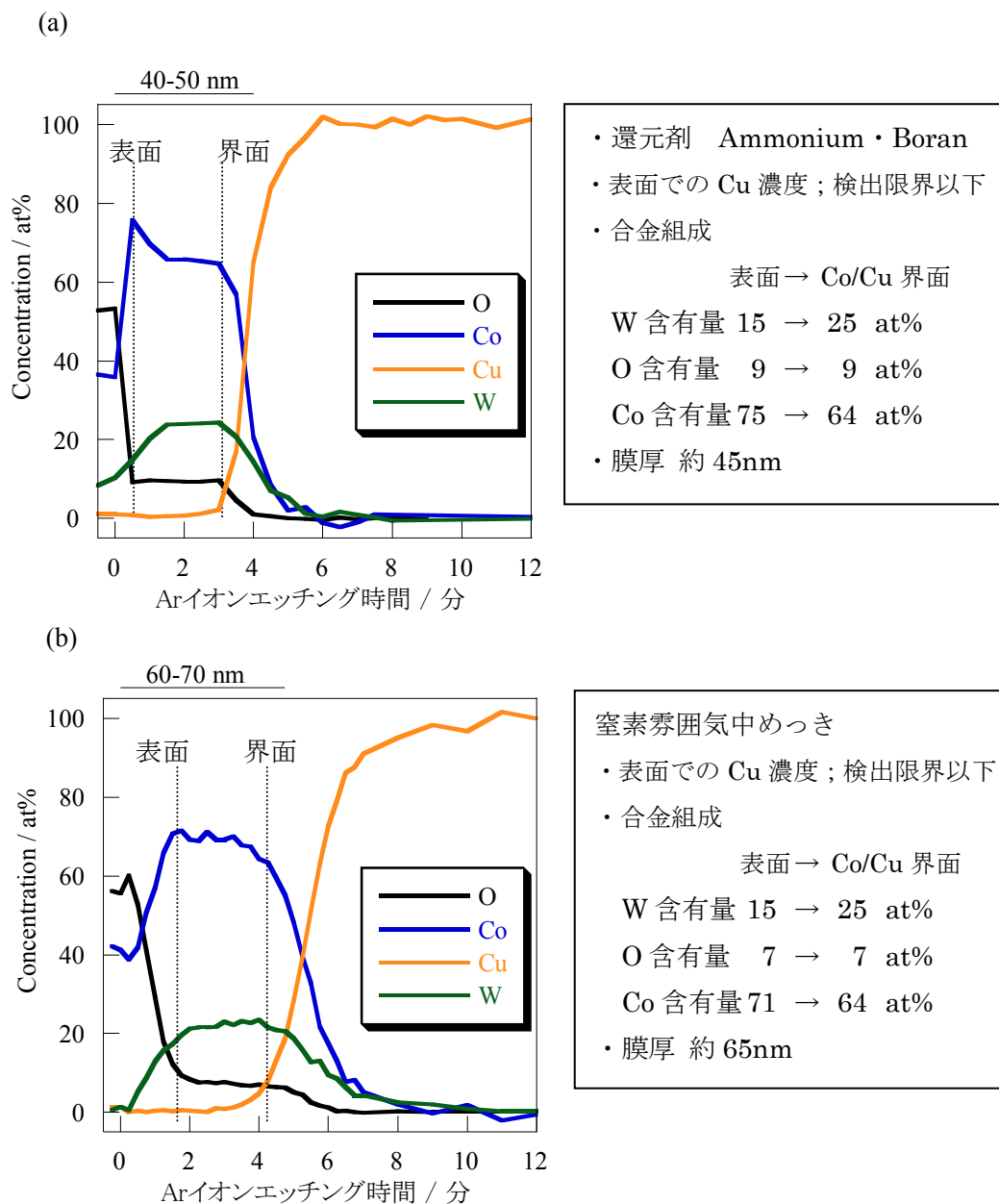


図 3-5 深さ方向元素分析結果(AES)

(a)試料名 ; AB、(b)試料名 ; 3WN

アニール条件 ; 400°C, 30 min, 2%H₂/He, 0.1 mol/dm³ CoSO₄7H₂O, 0.3 mol/dm³ Citrate Acid, 0.05g/dm³ RE-610, pH=9.5(TMAH)

(a) 0.03 mol/dm³ WO₃ · H₂O, 0.06 mol/dm³ AB, 45°C

(b) 0.03 mol/dm³ WO₃ · H₂O, 0.06 mol/dm³ DMAB, N₂ 雰囲気, 40°C

表 3-6 XPS 元素分析結果(atomic%)

エッチング時間(分)	Co	W	O	C
0	15.4	6.2	46.2	32.2
0.5	62	17.7	14.4	6.0
(参考)AES	66	16	18	

表 3-7 XPS 結合状態分析結果(%)

エッチング時間(分)	Co			W			O		
	Co	CoO	Co-(OH) ₂	W	WO ₂	WO ₃	WO ₃ CoO	Co(OH) ₂ C=O	C-O
0	33	8	59	43	13	44	28	64	8
0.5	64	22	14	70	20	10	60	33	7

これは、めっき液の還元剤の還元力が不足していることが考えられる。また、WO₃は pH が低いとコロイド状になり沈殿を生じる。同様に pH が下がった際に WO₂の溶解度が低いと仮定すると、めっき表面において反応の進行にともなう pH の低下により WO₂や WO₃が析出しやすい状態になっていると推測できるが詳細については今後の検討課題である。

(2) Co めっき膜の形状観察

標準条件で形成しためっき膜を原子間力顕微鏡(AFM)を用いて表面観察および、表面の粗さ(Ra, Rz)の測定を行った。結果を図 3-6 に示す。めっき後および 400°C 熱処理後はほぼ同じ表面形状をしており、細かな粒子(約 20-30nm)が連なって膜状になっていることがわかる。また、Ra, Rz は 400°C 熱処理前後においてほぼ同等である。しかし、500°C の熱処理後では粒子サイズが大きく(約 50nm)成長しており、Ra, Rz も大きく増大し表面の凹凸が大きくなっていることが分かった。これは結晶性の検討から 500°C の熱処理で膜の結晶化が進行していたことに対応していると考えられる。

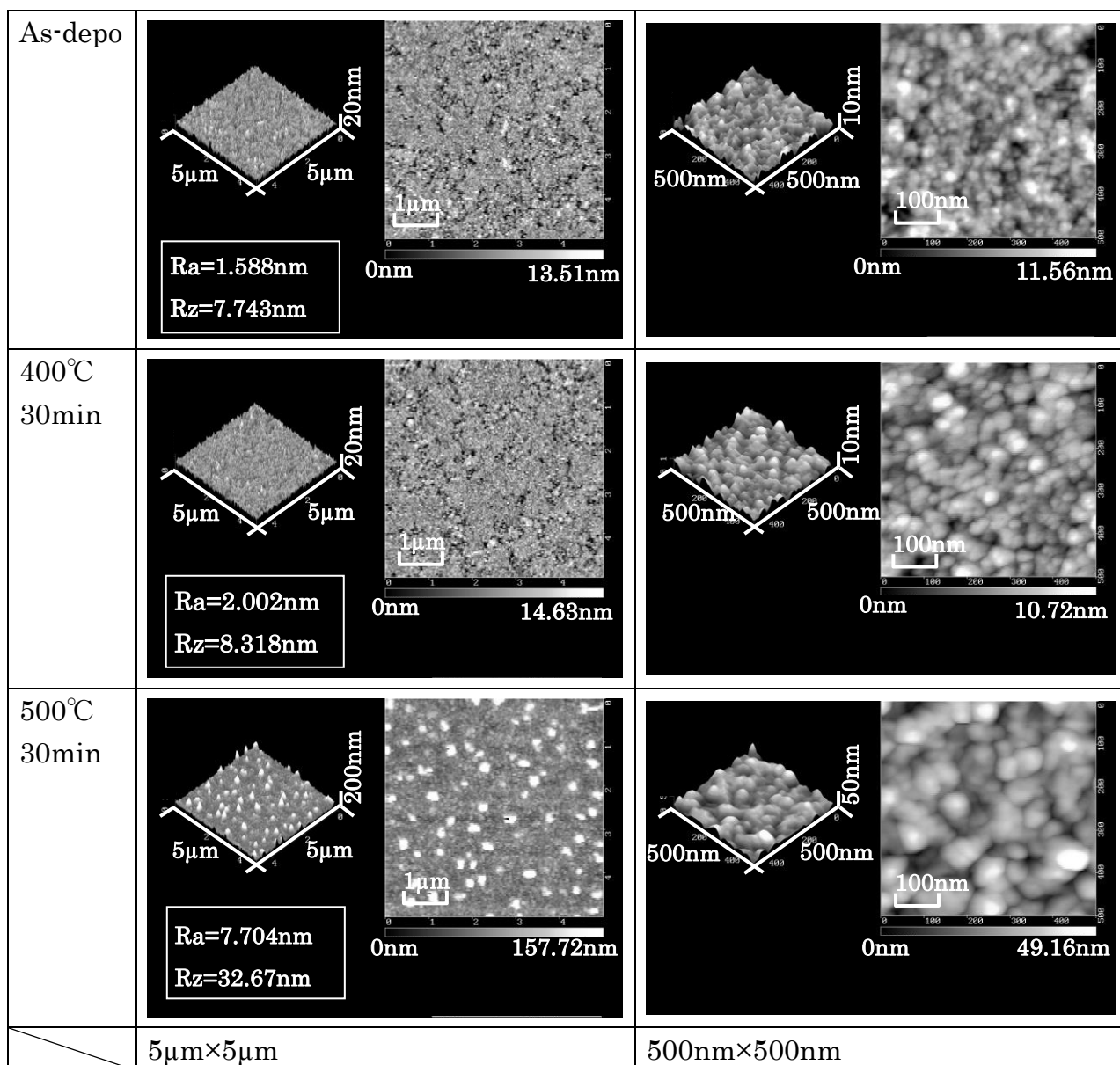


図 3-6 基板表面 AFM 観察像

0.1 mol dm⁻³-CoSO₄, 0.3 mol dm⁻³-クエン酸., 0.03 mol dm⁻³-タングステン酸,
 0.06 mol dm⁻³-DMAB, 0.05g dm⁻³-RE610, 45°C, pH9.5,
 大気圧下スターラ攪拌, めっき時間 3 分, 熱処理雰囲気 2%H₂/He

(3) Co めっき膜の選択性の評価

次に、選択析出性の検討のために CMP 後の配線幅/間隔 $0.25\mu\text{m}$ の Cu 配線パターン上へ Co 合金のめっきを行った。サンプル作成は CMP 処理まで完了したパターン付き基板を用い、5wt%硫酸による洗浄後にめっきを行った。前処理後の劈開断面の SEM 観察結果を図 3-7 に、めっき後の劈開断面観察結果を図 3-8 に示す。図 3-7 から、CMP 処理後の基板と比較して前処理後の基板では、希硫酸洗浄により Cu 配線表面がやや荒れており、配線表面が若干エッチングされたと推定される。図 3-11 から、標準条件(3W)および N_2 雰囲気中(3WN)の条件でめっきした場合には、Cu 配線表面上に Co 合金が選択的に形成されていた。

一方、還元剤にアンモニア・ボランを用いた場合には、配線間に粒子状の析出物の形成が観察された。このことから、アンモニア・ボランを還元剤とするためには選択性を向上させる必要があり、めっき前処理やめっき方法の適正化などの検討が必須と考えられる。

次に、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面観察を行った結果を図 3-9 に示す。サンプルは前述のパターン付き基板を用い、標準条件でめっきを行った。図 3-9 の TEM 観察結果から、Cu 配線上にはおおよそ 40nm の Co-W-O-B 膜が選択的に形成されていることがわかった。Co/Cu の界面を観察すると、Cu 配線のエッジ部、中央部ともに平坦性が保たれており、前処理によるエッチングの影響がないことがわかる。

また、Co 合金層は球状の粒子が連なって膜状になっている様に観察される。このことから、Cu 表面全面にめっき核が形成されるのではなく、核の形成に続いてめっき核の上で優先的にめっきが進行し核が半球状に成長し、連続膜へ変化していくと考えられる。また、この粒には結晶粒子などは観察されず一様なコントラストであることから非晶質であると考えられ、薄膜 XRD による測定結果と一致する。熱処理前後の観察結果を比較したところ、Co 合金層と Cu 層の界面に反応層などは見られず、Co 合金層/Cu 層は 400°C 、30 分の熱処理に対して安定であることがわかった。

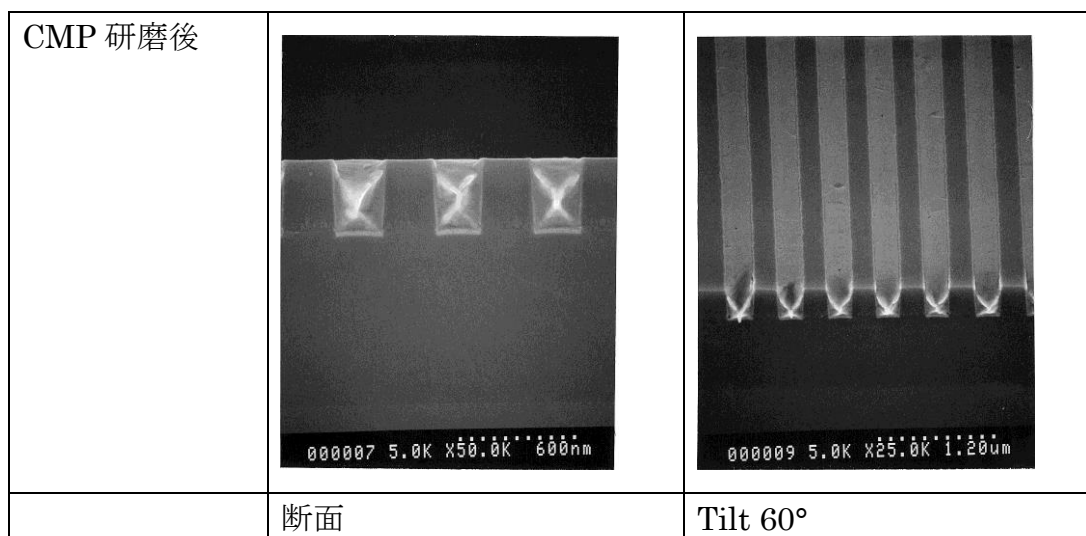


図 3-7 めっき前のパターン劈開断面 SEM 観察像

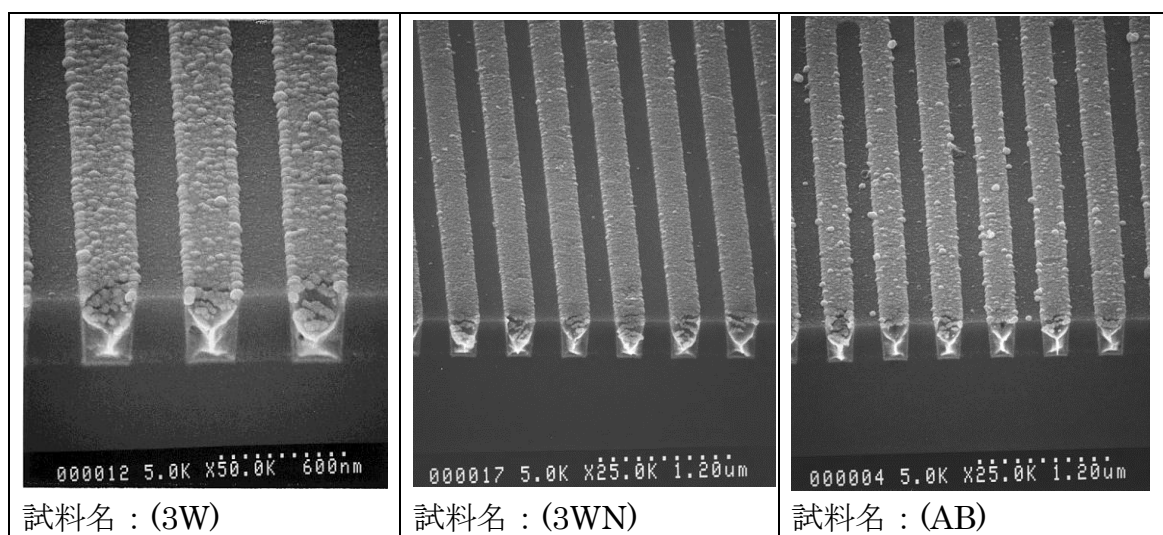


図 3-8 選択めっき後の劈開断面 SEM 観察像

(3W): 45°C, pH9.5, 大気圧下スターラ攪拌, めっき時間 2'50"

(3WN): 45°C, pH9.5, 窒素雰囲気下スターラ攪拌, めっき時間 2'50"

(AB): 45°C, pH9.5, 大気圧下スターラ攪拌, めっき時間 1'00"

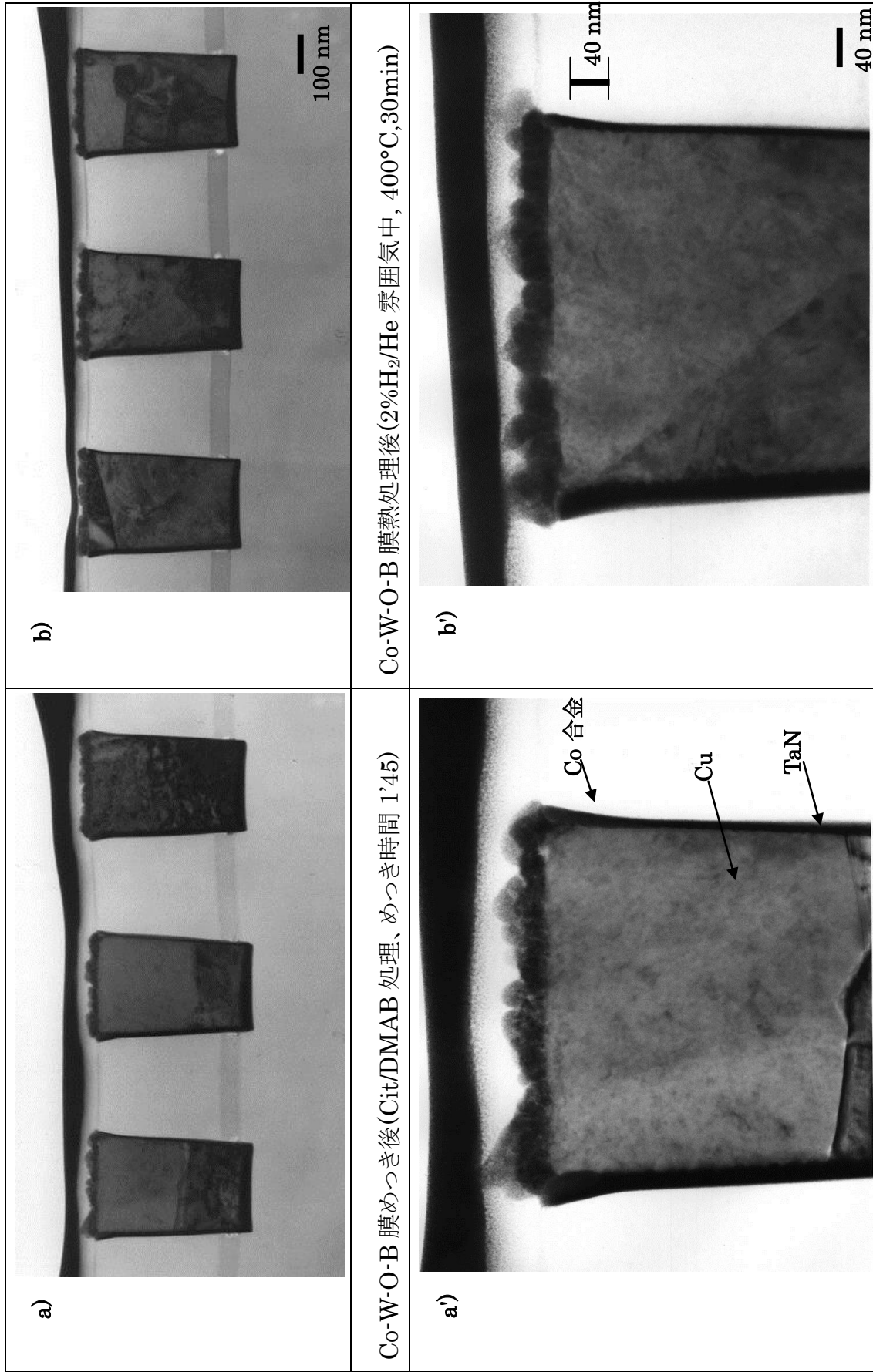


図 3-9 Co 合金めっき後の断面 TEM 観察結果 a)めっき後、b)アニール後

3.3.4 Co-W-O-B めっき膜の比抵抗測定

アルカリフリーで形成した Co 合金めっき膜には酸素が含有されていることから、比抵抗が大きい可能性がある。比抵抗が大きいと配線を多層化した場合にコンタクト抵抗が上昇する懸念がある。そこで、Co 合金膜の比抵抗測定を行った。測定用の基板として Si ウエハを用い、めっき触媒化のためにスパッタ法により Co 膜を形成した後めっきに供した。めっき膜厚は 50nm と 400nm の 2 種類について評価した。Co 合金膜を形成した後に 4 端子法により比抵抗を測定した。めっき膜と Co スパッタ膜の多層の構成であるため、両者の抵抗成分が並列であると仮定し測定したシート抵抗を分離した。図 3-10 に示すように得られた比抵抗値は $10\sim 20\mu\Omega\text{cm}$ 程度であった。本検討の W を含有する Co-B 合金系に関する比抵抗の測定例はない。そのため、比較のために Cornell 大,AMD の Lopatin らのアルカリ金属を含むめっき液⁹⁾によって 100nm と 300nm の酸素を含まない Co-W-P 膜の形成も行った。彼らは Co-W-P めっき膜では $20\sim 30\mu\Omega\text{cm}$ と報告しているが、測定法、測定試料の詳細は不明である。そのため単純に結果を比較できないが、アルカリフリーで形成した Co-W-B 膜とほぼ同様の $10\mu\Omega\text{cm}$ 程度の値が得られた。この結果から、本検討のめっき膜は $10\sim 20\mu\Omega\text{cm}$ の比抵抗であり酸素を含まないめっき膜と同等の比抵抗を示し、酸素の含有による比抵抗への影響は小さいと考えられる。また、熱処理の影響として、 400°C の熱処理に対しても比抵抗の影響は小さい。

得られためっき膜の比抵抗は、従来配線の側面底面のバリア膜として用いられる Ta などと比較して約 1/10 であった。めっき膜をキャップ層に適用した場合、上下配線層の接続はバリア膜とめっき膜が直列な構造になると考えられる。そのため、コンタクト抵抗はほぼバリア膜で決定され、めっき膜によるコンタクト抵抗の上昇は小さいと考えられる。

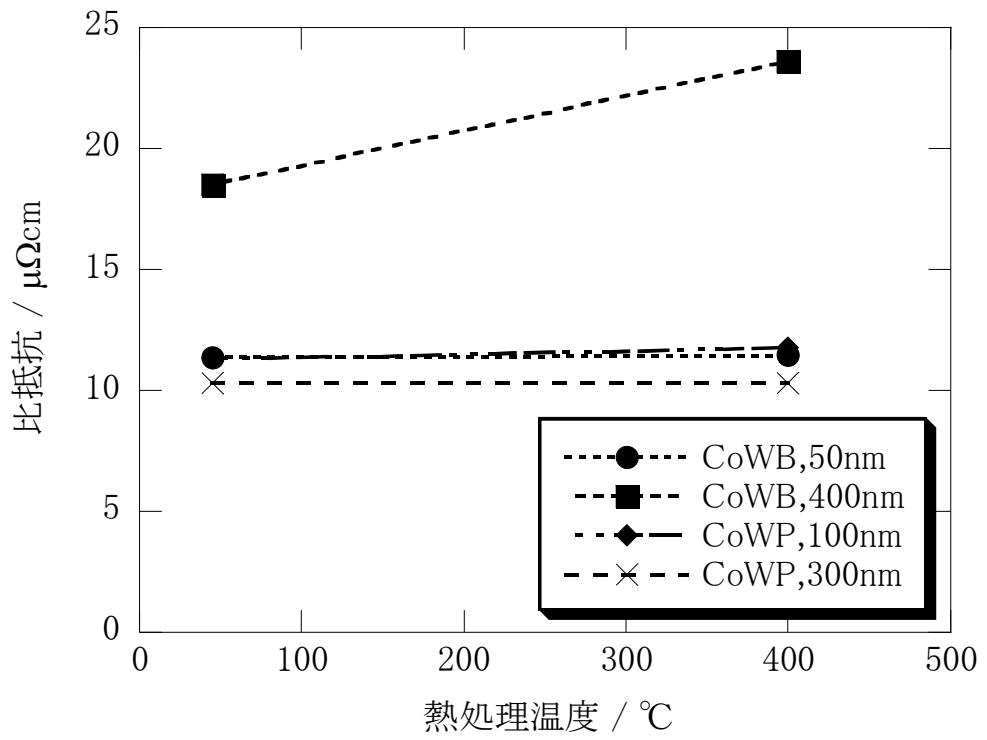


図 3-10 Co 合金膜の比抵抗測定結果 熱処理条件(400°C、30 分)

3.3.5 メタルキャップ/Cu 配線構造の評価

Co-W-B 膜を LSI デバイスへ適用するためにはプロセス適合性や微細な配線構造でのバリエーションについての検討を進める必要がある。そこでメタルキャップ層を有するサブミクロンスケールの配線構造を構築し、Cu 配線信頼性を評価することを目的に試作・検討を行った。

(1) 無電解めっき装置の開発

Cu 配線信頼性を評価するためにはウエハサイズでの無電解 Co めっき成膜が必要となるが、このような処理装置は一般にはないため、ここでめっき装置の検討を実施した。

無電解めっき装置として、密封式・液の使い捨て・同一槽内で液置換タイプのめっき槽を設計した。試作した装置を図 3-11 に示す。ウエハはフェースダウン方式で処理され、数種類の液を置換しながら連続処理可能とした。まず、送液系統については、還元前処理液、めっき液、純水の3系統を導入可能とし、廃液として1系統を有する。廃液タンクを減圧にすることでめっき液を貯槽からめっき槽、廃液タンクまで送液する。加熱はヒーターなどの高温部がめっき液に触れる直接加熱ではなく、貯槽周辺及び内部に高温水を導入する間接加熱とすることでめっき液の安定性が向上した。貯槽内のめっき液は常時循環し、循環経路に 0.1 μ m のフィルタを配置することで微粒子等の除去に努めた。また、析出膜厚を均一とするために、液の導入・排出を面内同時に行なえるようにすることが望ましいが、今回の装置では面内で 10 秒程度のバラツキが生じた。その他、選択析出性についてチップサイズでの予備検討やウエハサイズでの検討を行い改良を施した。

めっき液の流速の影響について検討した SEM 観察結果を図 3-12 に示す。図 3-12 からめっき液の流量が少ない場合には、配線間の絶縁膜表面に析出物が認められた。配線間に異物が析出する現象は、今回の無電解めっき装置では減圧条件

での液送であり、更に N₂を貯槽に導入している。このためピーカ実験で N₂を導入している液の状態と比較して、溶存酸素濃度が低くなりめっき液の安定性が低下し、この結果、液中で自己分解して発生したコバルト粒子などが液の流量が遅い場合に基板へ付着することで配線間析出物が発生したと考えられる。

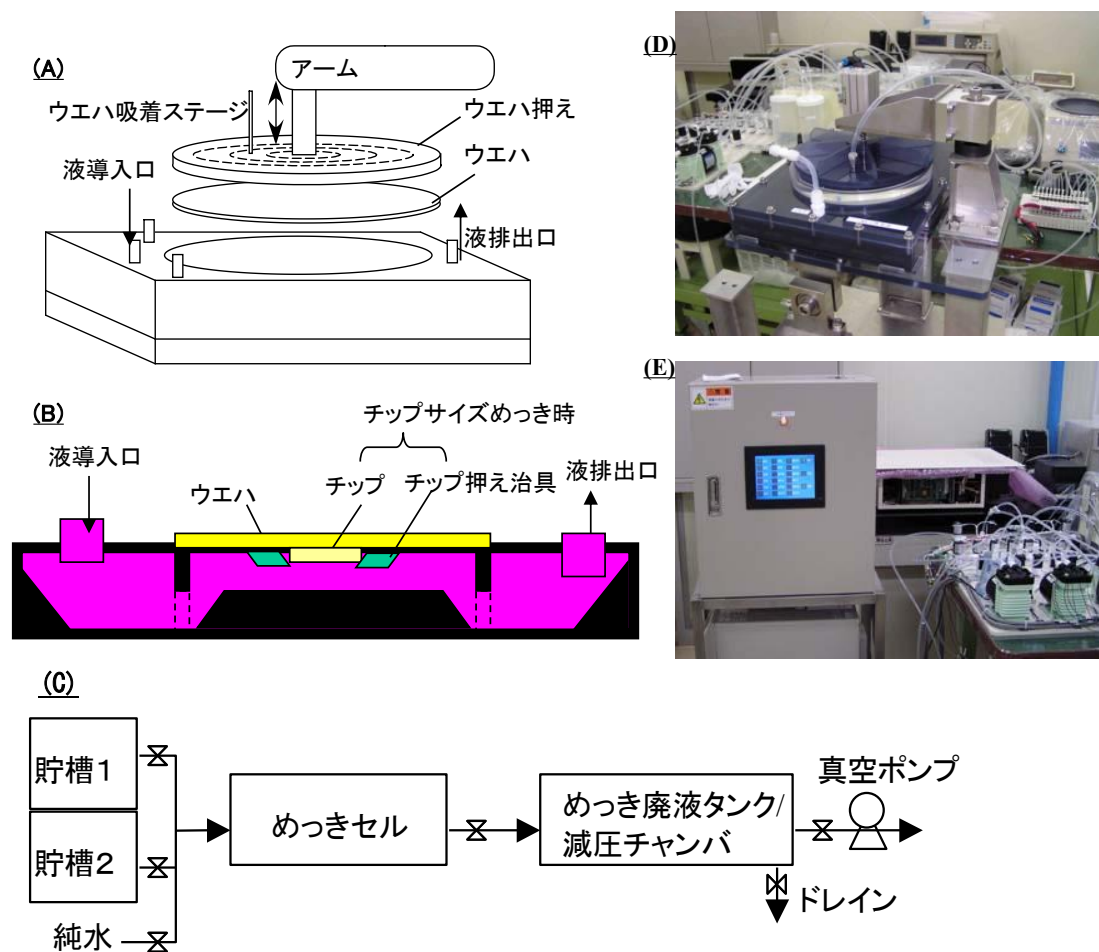


図 3-11 無電解めっき装置の外観および送液系統
 (A)めっきセル模式図、(B)めっきセル部断面、(C)送液系統、
 (D)めっきセル外観写真、(E)操作パネル

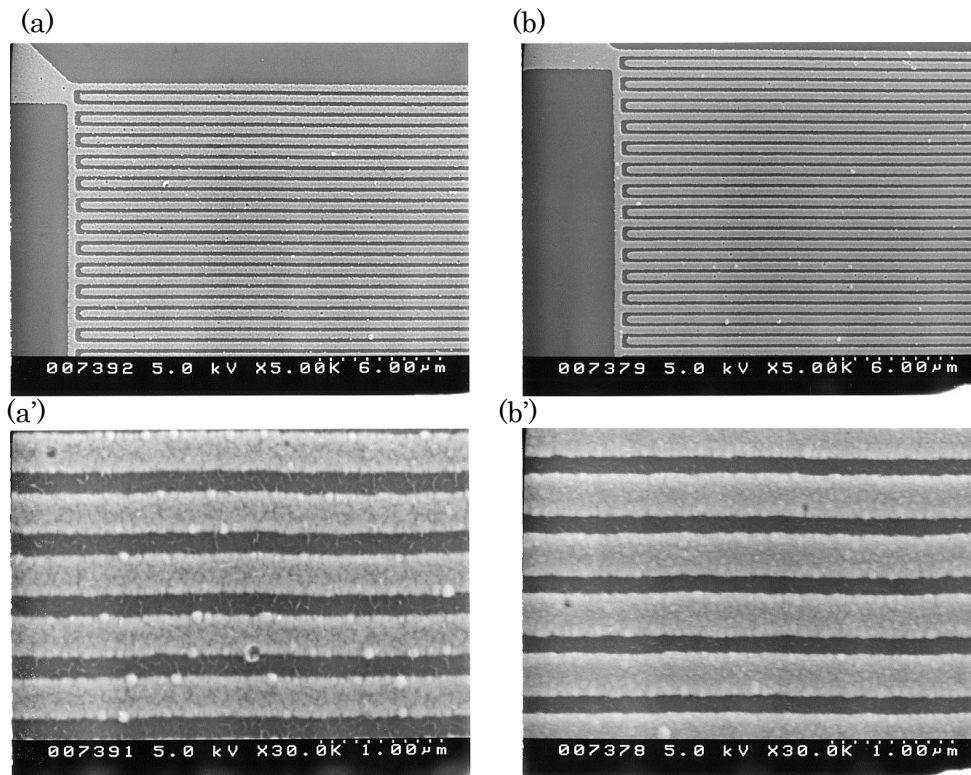


図 3-12 無電解めっき処理後の配線表面 SEM 観察結果(めっき液流量の影響)
(a)0 dm³/min、b)0.3 dm³/min

(2) 選択析出性の検討

配線間ショートチェックを実施した結果を図 3-16 に示す。配線間の抵抗が高い場合は配線の独立性が得られていることになる。図 3-17(A)の結果から、無電解めっき後は配線間の抵抗が低く、選択性が不十分であることが分かった。図 3-15 で示した表面観察の結果から、配線間に粒状の異物が付着してしまうことが原因と考えられる。配線形成後に希フッ酸洗浄を行うと、配線間の抵抗が回復してくることが示された。図 3-17(B)(C)(D)に示すように、めっき時間が短い場合及び配線幅が太い場合にはやや選択析出性が向上していることが分かった。

次に、スピナ処理の有無などプロセスパラメータを変化させメタルキャップを表 3-8 に示す工程と装置で形成した結果を図 3-17 に示す。この結果から、無電解めっき装置を使用しなかった No5 のウエハでは選択性が確保されていることがわかった。一方、めっき前処理としてアッシング処理有無(No1 vs. No6、No2 vs. No7、No5

vs. No8)を比較すると、アッシング処理を行った方が選択析出性が良いことが分かった。同様に比較すると、IPA 処理はスピナ処理が良く、めっき処理はビーカ浸漬が良く、めっき後水洗の影響は小さいことが分かった。これらの結果から、選択析出プロセスはめっき装置に大きく依存していること、及び前処理プロセスの影響が大きいことが示唆された。今後、No5 の条件であるビーカへの浸漬と同等な成膜条件を

達成するためには、**めっき後HF処理**である。

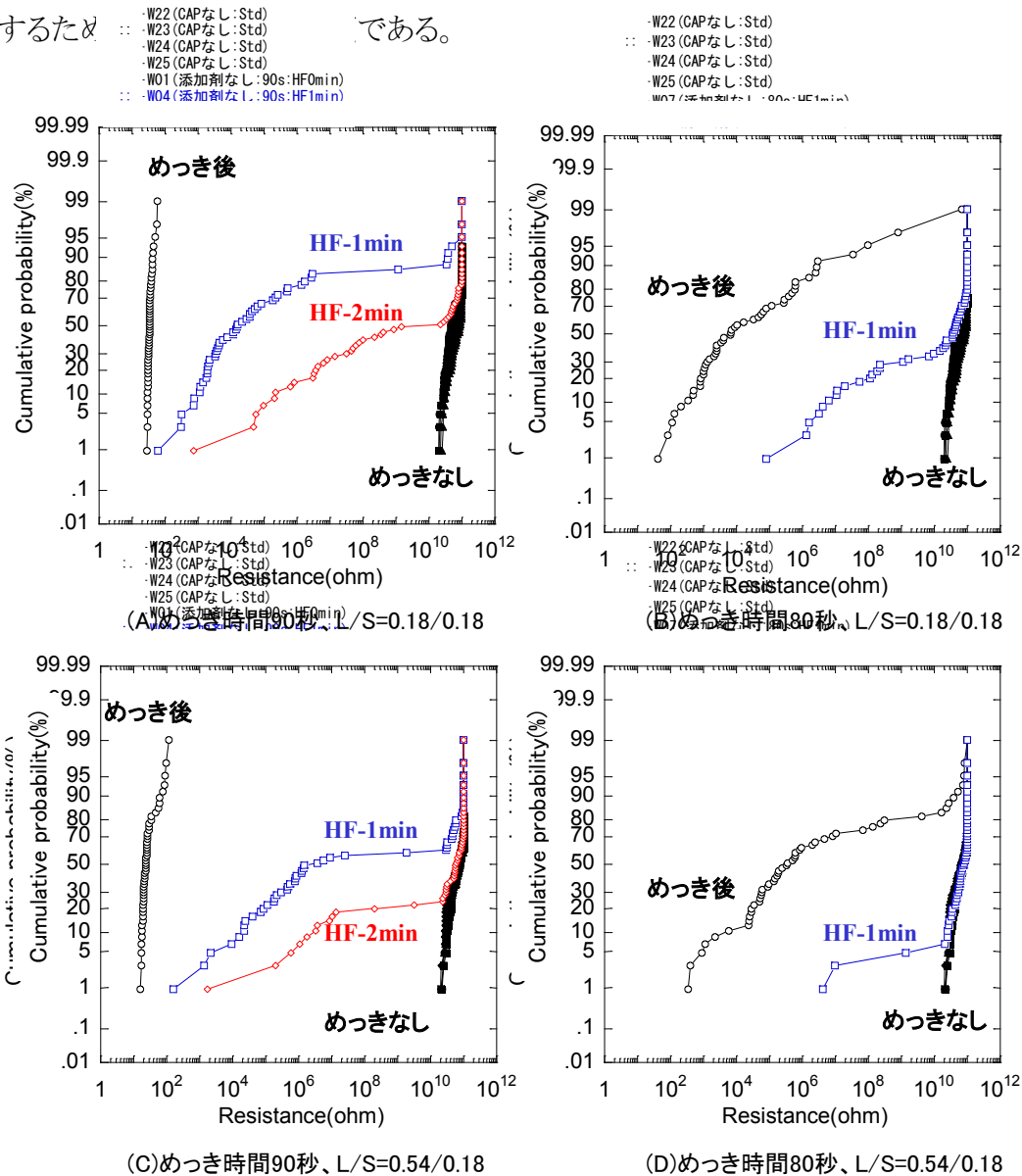


図 3-13 配線間抵抗の累積度数分布に与えるめっき後洗浄の影響
(2 箇所*52 チップ/ウエハ)

- めっき後洗浄無し、□希フッ酸洗浄 1分、
- 希フッ酸洗浄 2分、■めっき処理未実施(リファレンス)

表 3-8 選択性評価用メタルキャップ形成工程

No	アッシング	IPA処理	めっき処理	槽内洗浄	後水洗
1	有り	スピナ	めっき装置	有り	スピナ
2	有り	浸漬	めっき装置	有り	スピナ
3	有り	浸漬	めっき装置	有り	浸漬
4	有り	浸漬	めっき装置	無し	スピナ
5	有り	浸漬	浸漬	無し	スピナ
6	無し	スピナ	めっき装置	有り	スピナ
7	無し	浸漬	めっき装置	有り	スピナ
8	無し	浸漬	浸漬	無し	スピナ

*浸漬はビーカにて実施。

**還元前処理はめっき処理と連続処理とするために めっき処理と同じ装置工程とした。

***N2 プラズマ発生装置にて1分間照射することでアッシングを実施した。

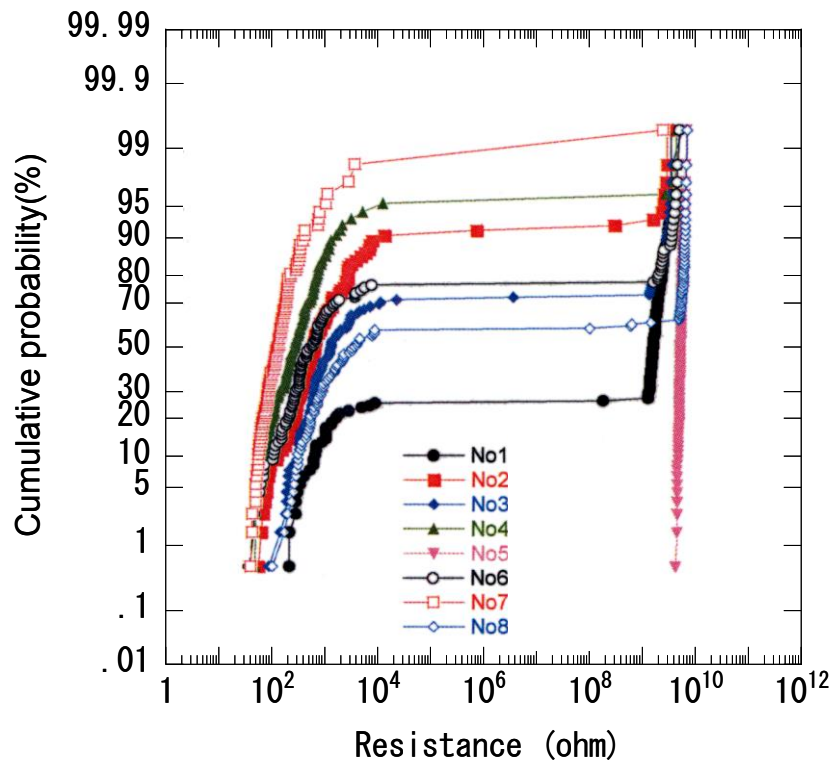


図 3-14 配線間抵抗の累積度数分布

3.3.6 ウエハサイズでの配線信頼性評価結果

配線形成に先立ち、めっき液による金属汚染の影響をについてめっき工程を経たウエハを全反射蛍光 X 線で評価した結果、Na や K、Fe、Cu などの汚染元素は検出下限となり、配線の多層化工程における汚染影響はないことがわかった。表4に示すプロセスでメタルキャップを成膜した後、2 層配線を形成し、信頼性試験を実施した。配線の信頼性評価としては、エレクトロマイグレーション (EM) 耐性の評価、ストレスマイグレーション (SM) 耐性の評価が一般的である。ストレスマイグレーション現象は、200 °C 付近に保持された状態で空孔が材料界面を通過してビア直下に集まることによって発生する。空孔がビア底近傍に集まると、ボイド (Void) が形成されるため、SIV (Stress -Induced Voiding)とも呼ばれており、ビアの接続抵抗が上昇してしまう。SM は全ての配線やビアで発生するポテンシャルがある。そのため、多層化に向けては SM 抑制が非常に重要な課題である。測定は2層で実施したが、微細配線から太幅配線まで形成し、多層配線を想定した接続構造で評価を実施した。図 3-15 に 200°C 雰囲気 で 500 時間保持前後に測定した配線層間抵抗変化率の累積度数分布を示す。この結果から、図 3-15 (B) に示す従来配線構造の場合は配線間の接続抵抗が数% 上昇しているのに対して、図 3-15 (A) メタルキャップ配線構造の場合はほとんど抵抗上昇率がないことがわかった。これらの抵抗率変化分布が 50% になる点を抽出し、配線抵抗変化率の配線幅依存性として図 3-16 に示す。配線幅が広い場合に、大きく抵抗上昇を抑制できていることがわかった。次に、図 3-17 に高温保持時間依存性を示す。従来構造の場合は 500 時間程度で配線抵抗が上昇しているのに対して、メタルキャップ構造の場合には大きな変化が

ないことが示された。これらの結果、メタルキャップ構造にすることで配線の SM 耐性が大きく向上可能であることが示された。IBM の Hu らは EM 耐性に関して検討した結果^{3,4)}、2~4 μm 幅の配線で 10 倍以上寿命向上し、Cu のマイグレーションの活性化エネルギーが Cu(側面および底面)とバリアメタル界面に比べて低いことによると説明している。今回、我々の検討結果から、SM 耐性の向上が示されたことから、Cu/バリア絶縁膜界面構造をメタルキャップ構造にすることで、Cu 配線の EM、SM 耐性が向上し配線寿命が長くなると考えられる¹¹⁾。今回評価した熱ストレスを加えた際に配線抵抗が上昇する要因としては、上下配線を接続するビアの底部において、Cu 原子および空孔の拡散によるボイド発生で接続抵抗が上昇するとされている。従来配線構造では Cu 配線の表面には SiN 絶縁膜が形成されており、この界面において Cu の拡散が進行するメカニズムが提案されている¹³⁾。梅野らは分子動力学計算によりメタルキャップ構造の場合には SiN と比較して Cu と密着力が強く¹⁴⁾、界面の拡散を抑止できると考えられる。また、密着性の向上は多層化における接続構造の安定性にも寄与すると考えられる。前章で述べたように、配線構造として配線間間隔が狭いと配線間の容量が増大する。一方で信頼性の観点からは、太幅配線への接続ビアにて抵抗が上昇しやすい結果であったことから、配線周辺材料の低誘電率化と、熱応力の小さな配線構造の両立が微細配線に必要なだと考えられ、詳細は今後検討する必要がある。

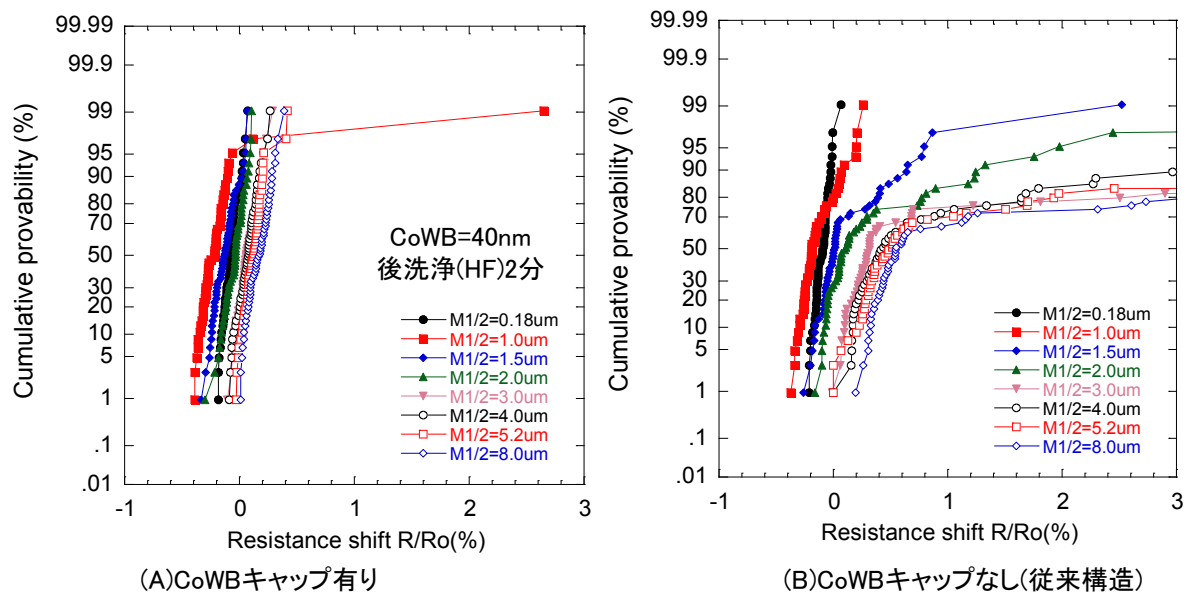


図 3-15 熱処理後の配線抵抗上昇率の累積度数分布

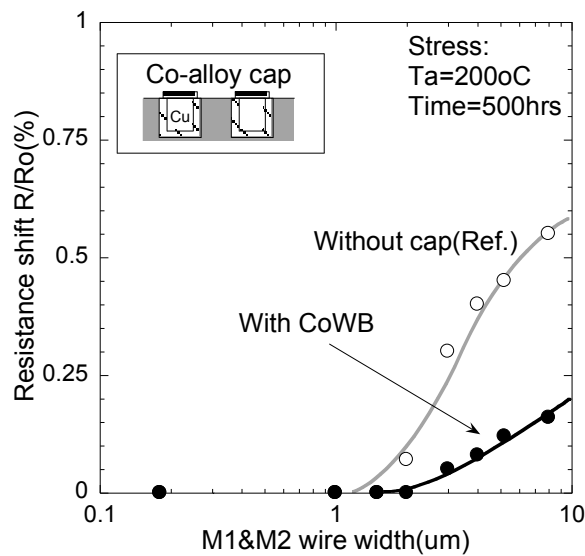


図 3-16 配線抵抗上昇率の配線幅依存性

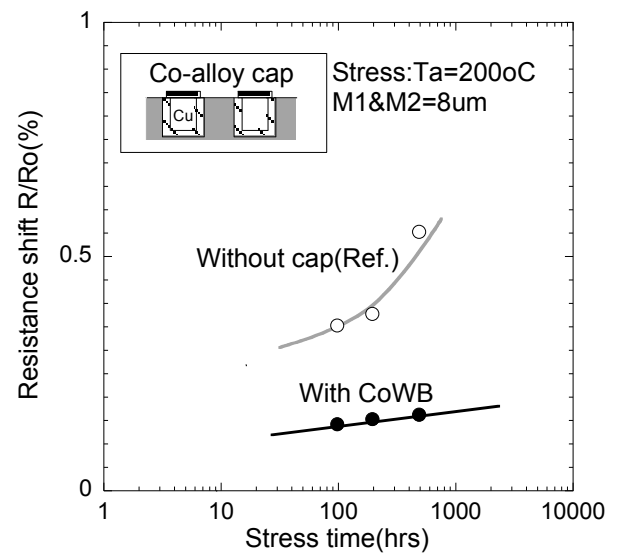


図 3-17 配線抵抗上昇率の熱処理時間依存性

3.4 結言

本研究の目的は LSI Cu 配線の SiN バリヤ膜の代替として配線遅延低減と配線信頼性の向上が期待されるメタルキャップ層を無電解めっき法により形成することにある。本章においては、LSI プロセスへの適合化に向けた基礎検討として、アルカリ金属を含まない無電解めっき条件とめっき膜について検討した。また、Co-W-B 膜をメタルキャップ層として LSI デバイスへ適用するために、メタルキャップ層を有するサブミクロンスケールの配線構造を構築し、信頼性を評価することを目的に検討した^{11,12,13}。

- (1)テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを pH 調整剤とすることで、アルカリ金属類を試薬として用いずに Co 合金を Cu 配線上に直接選択めっきできる。
- (2)Co 系合金めっき膜は酸素を含んだ Co-W-O-B の合金であり、非晶質な膜であった。得られた膜は 400°C,30min のバリヤ性があり、L/S0.25 μ m の Cu 配線上へ直接選択めっきできることを確認した。20 μ Ω cm オーダーの比抵抗を示した。
- (3)ウエハサイズへの無電解めっき処理を行なうために、無電解めっき装置を新規に検討した結果、選択的なメタルキャップ形成は装置に依存して変化した。プロセスについて検討した結果、めっきの前処理によって選択析出性が大きく変化した。今回のめっき装置では十分な選択析出性を得ることができなかったが、アルカリ金属汚染などは起きないことがわかった。浸漬法で形成した場合に選択析出性が良かったことから、同等な成膜条件を達成するための装置開発と選択形成プロセスの確立が今後の課題である。
- (4)配線層をつなぐビア部への熱ストレス試験の結果から配線寿命を向上可能と確認した。メタルキャップ配線構造は Cu 配線の信頼性向上を可能とすると考えられる。

以上の結果、コバルト合金の無電解めっきによるメタルキャップ構造は LSI の信頼性向上に有効と考えられる。将来的な更なる微細配線に向かつては、選択析出性の破れなど、配線間の絶縁信頼性を担保する必要がある、配線間析出物の除去などの新規な技術開発も必要と考える。また、Low-k 膜などの低誘電体層間絶縁膜、air-gap など配線周辺材料変更による誘電体損失低減の提案もされており、これらの技術の進展と共に高速配線システムとして検討していくことが重要と考える。

3.5 参考文献

- 1) Y. Segawa, H. Horikoshi, H. Ohtorii, N. Komai, K. Tai, S. Sato, S. Takahashi, Y. Ohoka, Z. Yasuda, I. Masuda, A. Yoshio and T. Nogami, in Proceedings of Advanced Metallization Conference 2001, AMC2001, Materials Research Society, 2001
- 2) T. Ishigami, T. Kurokawa, Y. Kakuhara, M. Sekine and K. Ueno, 第66回半導体・集積回路技術シンポジウム, 2004
- 3) C.-K. Hu, R. Rosenberg and K. Y. Lee, Appl. Phys. Lett., 74, 2945, 1999
- 4) C.-K. Hu, L. Gignac, R. Rosenberg, E. Liniger, J. Rubino, C. Sambucetti, A. Domenicucci, X. Chen and A. K. Stamper, Appl. Phys. Lett., 81, 1782, 2002
- 5) Process Roadmap and Challenges for Metal Barriers, Moon, Dubin, Johnston, Leu, Raol, Wu (Intel), *Proceedings of the IEDM* (2003)
- 6) X. Wang, A. Owatari, D. Takagi, A. Fukunaga, and M. Tsujimura, in Proceedings of Advanced Metallization Conference 2004, AMC2004, Materials Research Society, 2004

- 7) Electroless CoWP Boosts Copper Reliability, Device Performance, B. Lee, *Semiconductor International*, July 2004
- 8) 林忠夫, “無電解めっき-基礎と応用-“, 日刊工業新聞社, 1994
- 9) 理化学辞、第5版、岩波、1998
- 10) S.Lopatin, Y.S-Diamand,and V.Dubin, Proc.SPIE-Int.Soc.Opt.Eng.3214 (Multilevel Interconnect Technology),p21,1997
- 11) T. Saito, H.Ashihara, K.Ishikawa, M.Miyauchi, Y.Yamada, H.Nakano, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 51, No.12, 2004, Pages 2129-2135
- 12) H. Nakano, T. Itabashi, and H. Akahoshi, *J. Electrochem. Soc.* 152, C163 (2005)
- 13) 齊藤、芦原、石川、宮内、岩崎、電子情報通信学会、SDM2005, p173, 2005
- 14) Y. Umeno, T. Kitamura, K. Date, M. Hayashi, and T. Iwasaki , Computational Materials Science, 25, pp. 447-456, 2002.

第四章 電気銅めっきによるトレンチフィル配線形成

4.1 背景

電子機器の小型化、多機能化を達成するため配線の微細化、高密度化が進んでいる。また、生産性・高付加価値の観点からも 10 μm 以下の配線幅の量産達成は必須と考えられている。現在先端プロセスでは 15 μm 程度の配線幅での量産化がなされており、サブトラクティブ法からセミアディティブ法への転換期に差し掛かっている。フレキシブルプリント基板(Flexible Printed Circuit。以下 FPC と略す)は携帯電話などへの搭載や液晶パネルのドライバ IC 接続用途として需要が拡大しており、特に微細化の要求が厳しい配線基板の一つである¹⁻⁶⁾。更に電子機器の製品価格の下落から搭載する部品の低価格化への要求は強まっており、微細化と低価格化に対応可能なプロセスが求められている。

配線微細化は製品サイズの縮小化に貢献するものの、製品スペックの低下を招く危険性が含まれている。プリント配線基板の製造方法において、求められる配線スケールに応じて適切な配線形成プロセスが異なり、特に近年では更なる微細化として 10 μm 以下の銅パターン形成の要求が高まっている。図 4-1 に Cu 配線形成プロセスの模式を示す。従来のエッチングで回路形成を行うサブトラクト工法(図 4-1(a))では矩形形状の配線形成が困難となり微細化対応が困難である。セミアディティブ法(図 4-1(b))はファインピッチ化に有利であるが、レジスト回路形成プロセスが複雑になるため、プロセスコストが上昇するという課題を抱えている。また、両プロセスに共通する課題としてシード除去の困難さとそれに伴う信頼性不足、更には、表皮効果を考えた際の設計自由度の低さが挙げられる。従って、微細化に対応する配線形成プロセスとしては、①シード除去が容易であり配線間の絶縁信頼性を確保しやすいこと、②レジスト回路形成を経ずに高精細パターンを形成し高密度化と低コスト化を両立可能とすることが望まれている⁴⁻⁶⁾。

このような観点から、めっき液や条件の工夫することで垂直方向に優先的にめっき成長させる異方性成長めっきプロセスが提案されている(図 4-1(c))⁷⁾。めっき膜を選

析析出させる手段として、LSI Cu ダマシンプロセスでオーバーグロース、オーバーブレイディングなどと呼ばれている現象を利用している。これはめっき基板上の sub- μm スケールの凹凸がある部分では平坦部分に比べてめっき膜厚が厚くなる現象である⁸⁾。端場らが報告しているめっき液は、基本液に添加剤として Basic Red 12 を加えている。Basic Red 12 は、LSI Cu ダマシンプロセスのめっき液用に検討された添加剤であり、オーバーグロース現象が見られることがわかっている。この方式では、基材に凹凸部を形成すると、凹凸表面へめっきが優先的に析出し垂直方向へ異方的に成長することが認められた。しかし、矩形形状の配線形状を得ることはできず、配線形状のばらつきが生じ信頼性を確保するのが難しいという課題があった。

本研究では、FPC の微細配線形成法としてトレンチフィル配線形成法(図 4-1(d))に着目して検討を行うこととした。トレンチフィル配線は、予め形成した配線用の溝を電気銅めっきで充填して形成した配線である⁹⁾。LSI の分野ではダマシンプロセスとして知られており、サブミクロンスケールの溝を充填している。この工法では、配線部をめっきで充填する際に余剰な Cu が表層にも析出するために、めっき後に研磨による平坦化が必要と考えられている。そこで、ミクロンスケール配線溝内のみへの選択的な析出と充填が可能となれば研磨工程が不要となり、微細化と低コスト化が可能になると考えた。また、シード層はレジストの上面に存在するためにシード除去が容易であり、絶縁信頼性の向上も期待できる。本章では、トレンチフィル配線形成プロセスとして、選択的に Cu めっきで溝を充填するというアイデアの検証を目的とし、銅めっき条件について検討を行った^{13,14,15)}。

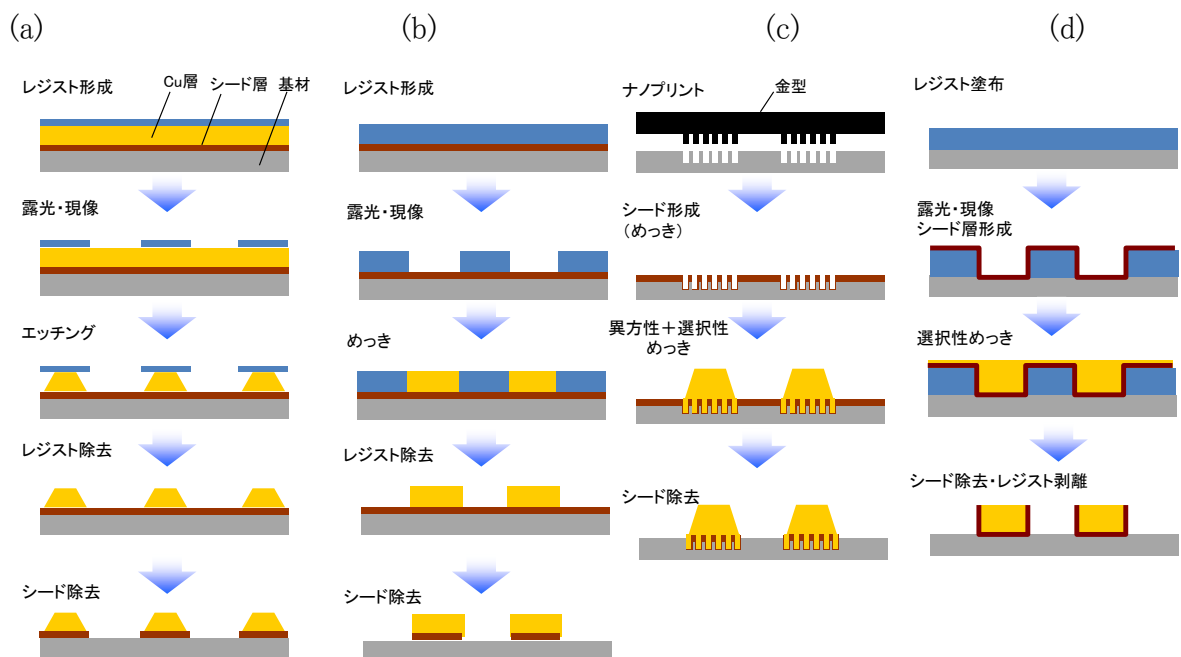


図 4-1 Cu 配線形成プロセス模式図

(a)サブトラクティブ法、(b)セミアディティブ法、
(c)異方性めっきによるアディティブ法、(d)選択めっきによるトレンチフィル法

表 4-1 Cu 配線形成プロセスの比較

	サブトラクティブ法	セミアディティブ法	異方性めっき	トレンチフィル選択めっき
断面模式図				
形状	×:台形状	○:矩形状	×:台形状	○:矩形状
寸法精度	×:微細化困難	○:レジスト形状に依存	×:配線間隔の狭小化	○:レジスト形状に依存
フォト工程	○:薄膜レジストによる微細化容易	△:厚膜レジスト塗布、露光が煩雑	○:薄膜レジストによる微細化容易	△:厚膜レジスト塗布、露光が煩雑
めっき工程	特殊工程は不要	均一析出が必要	垂直方向への異方成長が必要	溝内部への選択めっきが必要
エッチング工程	×:配線のサイドエッチングが課題	△:シードの残存が課題	○:シードのエッチングのみ	○:シード除去容易
適用される最小配線幅	L/S=20/20μm程度	L/S=10/10μm程度	L/S=10/10μm程度	L/S=10/10μm以下

4.2 実験方法

4.2.1 トレンチ配線形成プロセス

配線形成プロセスを表 4-2、4-3 に示す。配線溝つき基板は、フォトリソ工程による配線溝の形成と無電解めっきによるシード形成後に電気銅めっきに供した。基材としてはポリイミドフィルム(宇部興産製ユーピレックス 50S、カプトン 50EN)を用い、表面に表 4-2 のフォトリソ工程により溝パターンを形成した。レジストとして東京応化製化学増幅型ネガタイプ PMER-N-CA1000 を用い、レジスト塗布にはスピンコーター、露光には大日本スクリーン社製スキャニング露光機 MAP-1300 型の 500W 超高压水銀灯を用いた。ベーキングには、ベッセル社製 ASF 型恒温槽を用いた。

Cu 配線形成工程としては、レジストによって形成した溝付き基板全面に無電解 NiB めっきによってシード層を形成(表 4-3)した後、電気銅めっきを施した。

4.2.2 めっき条件

表 4-4 に使用した選択的電気銅めっき液および試薬、および添加剤として用いた BasicRed12 の構造を図 4-2 示す。なお、BasicRed12 以外の組成は配線形成に用いられている電気銅めっき液の一般的な組成とした。めっきは、北斗電工社製ポテンシオガルバナスタット HA-151 を用いて、めっき時間 10~15 分、配線溝部のめっき電流密度 1.0A/dm²、めっき液温度 25℃として行った。アノードには山本鍍金試験器社製含リン銅板を使用した。めっき槽として、山本鍍金試験器製の 1L 角型めっき槽を用い、基板とアノードとの距離は約 5cm とした。

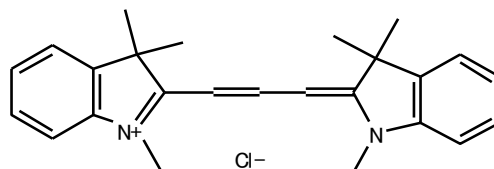


図 4-2 BasicRes12 分子構造

表 4-2 フォトリソ工程

工程	温度	時間	条件	液組成など
レジスト塗布	室温	10 秒	500rpm	東京応化/N-CA1000PA
	室温	30 秒	2000rpm	レジスト膜厚 6~7 μ m
プリベーク	110°C	10 分	-	-
露光	室温	-	100mJ/cm ²	-
露光後ベーク	108°C	5 分	-	-
現像	室温	約 5 分	-	東京応化/NMD-3
純水洗浄	室温	3 分	流水	-
乾燥			N ₂ ガン	-

表 4-3 Cu 配線形成工程

工程	温度	時間	条件	液組成など
触媒化	60°C	5 分	-	日鉱マテリアルズ/PM-A200
水洗	室温	1 分	-	-
活性化	60°C	5 分	-	日鉱マテリアルズ/PM-B118
水洗	室温	2 分	-	-
無電解 Ni めっき	60°C	30 秒	0.1 μ m 相当	奥野製薬/トップケミアロイ M66
純水洗浄	室温	1 分	流水	-
乾燥	-	-	N ₂ ガン	-
電気 Cu めっき	30°C	10 分	1A/dm ²	めっき前の浸漬時間 30 秒 組成は表 4-4 参照
純水洗浄	室温	2 分	流水	-
乾燥	-	-	N ₂ ガン	-

表 4-4 めっき液の標準組成

試薬	組成	グレード	メーカー
硫酸銅五水和物	128 g/ dm ³	特級	和光純薬工業
硫酸	100 ml/ dm ³	特級	和光純薬工業
0.1N 塩酸	16.6 ml/ dm ³	精密分析用	和光純薬工業
Basic Red12	10 mg/ dm ³	—	ホトガヤケミカル

4.2.3 評価方法

めっき後の配線表面はニコン社製顕微鏡 OPTIPHOTO200 及び日立製電子顕微鏡 SEM4200 を用いて観察した。めっき後の断面観察は断面を研磨後に観察した。断面研磨は、試料をエポキシ樹脂に埋め込んだ後、耐水研磨紙、ラッピングフィルムシート、アルミナで順に行い、最後にエッチング液(25%アンモニア水:30%過酸化水素水:純水=9:1:19)を用いて約 30 秒間室温でエッチングした。

4.3 結果と考察

4.3.1 選択的析出銅めっき条件の検討

めっき速度が基板形状によって変化する要因としては、電界強度と添加剤の効果との二つが考えられる。例えば、プリント配線板のビアホールへの電気銅めっきではビア入り口付近において電界の集中によってめっき膜厚が厚くなることが知られている。添加剤の効果によって表面に溝などの凹部を有する基板上へめっきした場合の異方成長のメカニズムは大きく二つ考えられる。一つはめっき抑制剤による異方成長であり、もう一つはめっき促進剤による異方成長である。Basic Red 12 はめっき抑制剤であることがわかっている⁷⁾。添加剤の濃度を変化させた場合の溝つき基板へのめっき後の観察結果について、外観観察結果を図 4-3、表面 SEM 観察結果を図 4-4、断面観察結果を図 4-5 に示す。図 4-3 に示すように、添加剤を含まない基本液でめっきした場合は基板全面に Cu が均一に析出したが、Basic Red 12 を添加した液ではパターンが観察されるようになった。図 4-4 および図 4-5 から、凸部となるレジスト上部表面では Cu が析出していなく、溝状の凹部内で Cu が選択的に析出することが分かった。15 mg/dm³ と高濃度に添加剤を加えた場合には、溝パターンの端部での析出も抑制され、不均一な析出状態になることが分かった。これらの結果は、研究方針の項で述べた配線溝内のみへの選択的な析出と充填を電気めっきで行うという

アイデアが実現可能であることを示している。析出した銅めっき膜の膜厚は、図 4-5 に示す断面観察結果から、基本液の場合には均一に約 $1.6\mu\text{m}$ の厚みであったのに対して、BasicRed12 の濃度が 10 mg/dm^3 の場合には溝内部で約 $4.5\mu\text{m}$ 析出しており約 3 倍の膜厚が得られた。配線幅として $10\sim 50\mu\text{m}$ が共存している場合にも電気めっきは溝内部内のみを選択的に成長していることが確認された。

選択めっきの析出過程について、めっき時間ごとの表面 SEM 観察を図 4-6 に示す。析出過程の観察結果から、レジスト表面および溝の側面での析出も認められず、底面からのみ選択的に成長している様子がわかる。また、配線幅が異なる場合には、細幅配線($10\mu\text{m}$)での充填が早く進行し約 10 分のめっき時間で充填されているのに対して、太幅配線($50\mu\text{m}$)は 15 分程度で充填された。細幅配線ではめっき時間 15 分の場合、充填後も成長が続き配線間上部で過剰析出し配線が短絡してしまった。

このことから、配線幅の異なるパターンの場合には、細幅配線で電流密度が高くめっきの成長が早いと考えられる。以上の結果から、選択性銅めっきは添加剤の濃度に依存して発現しており、添加剤濃度が高濃度となった場合にはパターン配列の中心部で析出することがわかる。これらの結果は、添加剤の電極表面への拡散挙動に依存していると考えられる。

このような配線幅により析出速度が異なるのは、様々な配線幅やはんだ接続部などのパッドなどが混在するプリント配線板形成への応用に向けてめっき条件のロバスト性向上が課題になると考えられる。

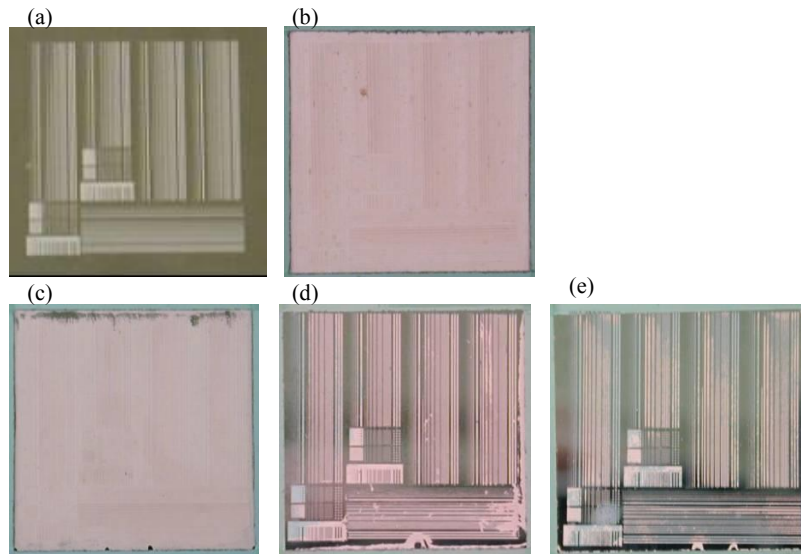


図 4-3 電気めっき後の外観に及ぼす添加剤 Basic Red 12 濃度の影響
 (a) めっき前基板, (b) 0 mg/dm³, (c) 5 mg/dm³, (d) 10 mg/dm³, (e) 15 mg/dm³
 無電解 NiB めっきシード層, 電気 Cu めっき : 1.0 A/dm², 10 min.

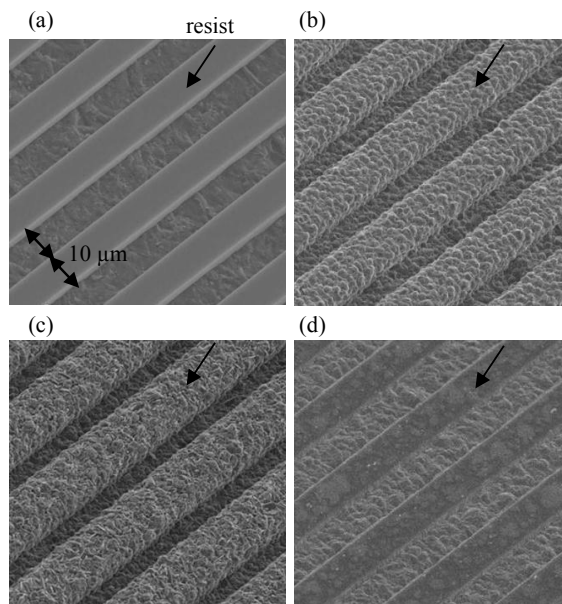
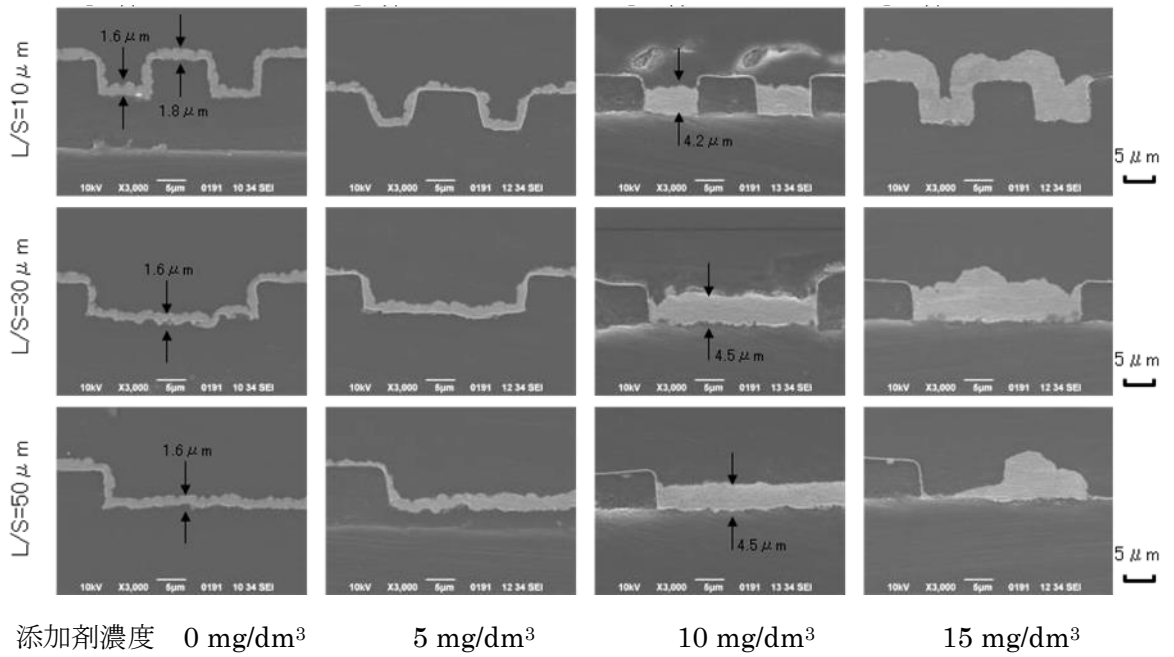


図 4-4 電気めっき後の表面形状に及ぼす添加剤 Basic Red 12 濃度の影響
 表面 SEM 観察結果 (Tilt30°)
 (a) めっき前基板, (b) 0 mg/dm³, (c) 5 mg/dm³, (d) 10 mg/dm³



添加剤濃度 0 mg/dm³ 5 mg/dm³ 10 mg/dm³ 15 mg/dm³
 図 4-5 電気めっきの断面析出形状に及ぼす添加剤 Basic Red 12 濃度の影響

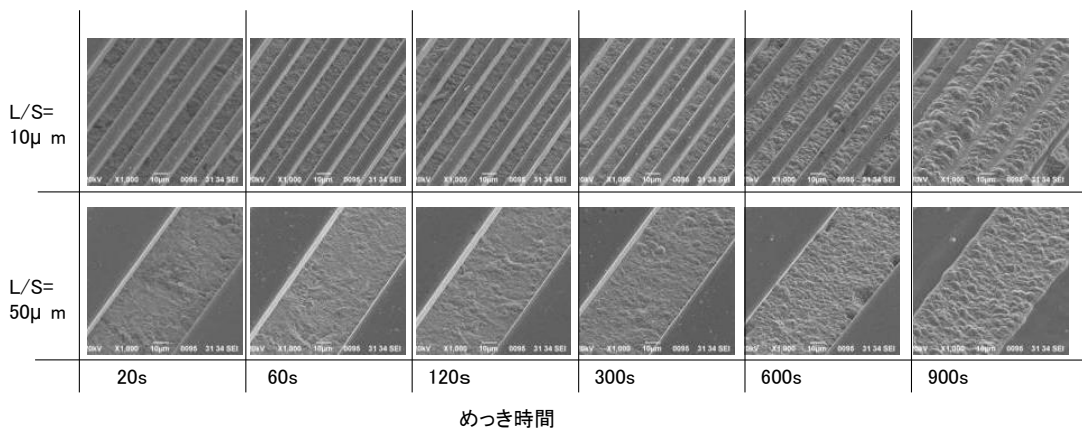


図 4-6 選択めっきの析出過程表面観察結果
 (BasicRed12:10 mg/dm³)

図 4-7 および図 4-8 に断面観察から析出膜厚を求めた結果を示す。図 4-7 に示すように、添加剤を含まない場合には Cu は基板全面に析出しフォトレジストの上部表面及びトレンチ内部で同じ膜厚の Cu が析出した。一方で、添加量が増加した場合、フォトレジスト上面のシード層への Cu の析出が抑制され、トレンチ内部のみに析出した。抑制剤を $10\text{mg}/\text{dm}^3$ とした場合の、析出膜厚のめっき時間依存性を図 4-8 に、断面 SEM 観察結果を図 4-9 に示す。この結果、フォトレジスト上面のシード層への Cu の析出は認められず、トレンチの内部のみへ選択的に Cu が析出していることがわかった。また、充填後にはトレンチ表面から過剰析出するとともに表面粗さが増大していることがわかった

このような Cu の析出挙動について、電気化学測定により解析を行った。図 4-10 にサイクリックボルタモグラムの測定結果を示す。測定には回転ディスク電極を用い、回転数 1000rpm での測定している。回転ディスク電極とは回転する軸の先端に円盤状の電極をつけて、この部分を試料溶液に浸けて電気化学測定を行う装置で、回転で生じる試料液の流動によって電極表面の試料液の流動状態、物質拡散の状態を制御して測定を行うことができる。Y 軸はめっき析出の電流値であり、析出速度の指標である。同じ電位で電流値が小さいほど抑制作用が強い。添加剤を含まない基本液では平衡電位から卑な方向に電位を掃引すると還元電流が流れ始め、銅が析出する。約 $-0.2\text{V vs. Ag}|\text{AgCl}$ で銅の拡散限界となり一定電流値を示し、約 -0.35V よりも卑な電位では水素の発生に伴い電流が増加する。 -0.4V で掃引方向を折り返し、貴な方向に掃引すると銅の析出電流は約 -0.2V でピークを示す。一方で、添加剤として BasicRed12 を含むめっき液では、約 -0.15V まで還元電流がほとんど流れず銅の析出が抑制されているが、 -0.15V より卑な電位では急峻に電流が立ち上がり、約 -0.22V において基本液と同等の電流値となった。更に卑な方向および折り返した後の電流は基本液と同等の挙動を示した。

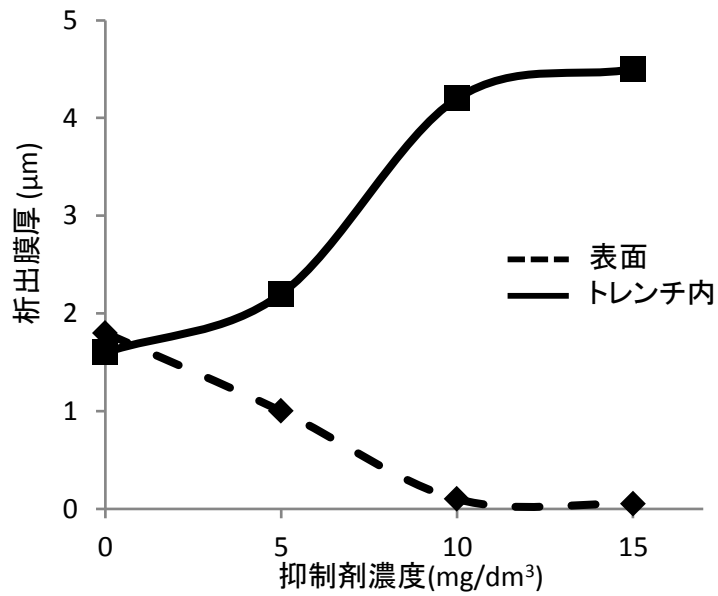


図 4-7 電気めっき後の析出膜厚の添加剤濃度依存性
(L/S 10/10μm, 1.0 A/dm²、めっき時間 300s)

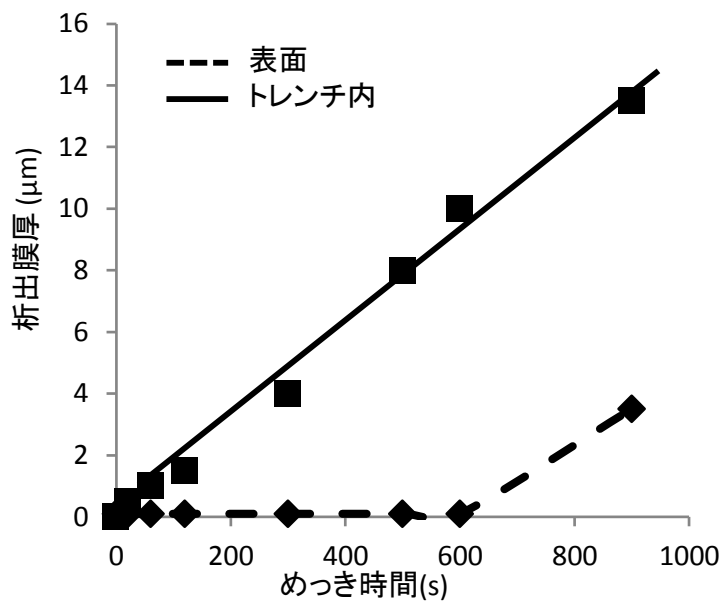


図 4-8 電気めっきの析出膜厚のめっき時間依存性
(L/S 10/10μm, 1.0 A/dm²)

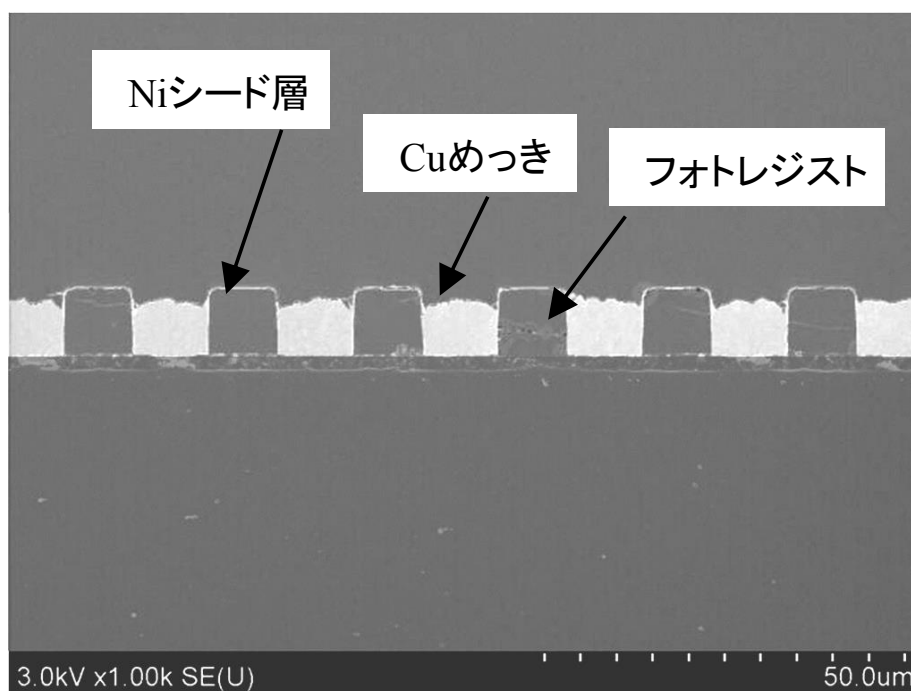


図 4-9 選択的電気銅めっき後の断面 SEM 観察結果
(添加剤濃度 10 mg/dm³, 1.0A/dm², 10 分)

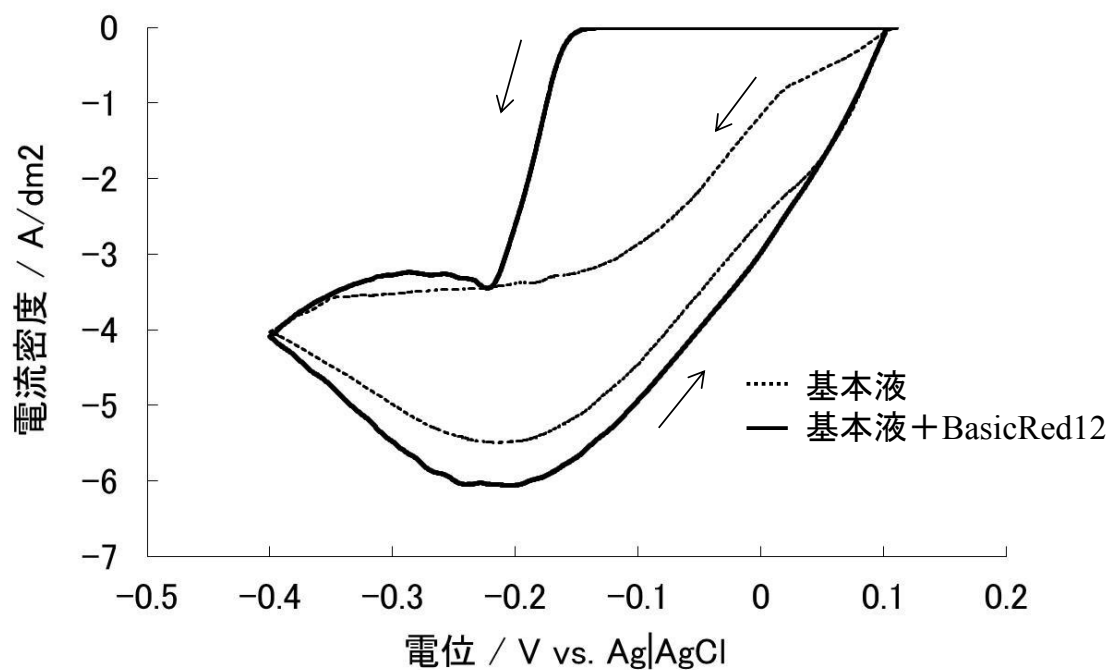


図 4-10 電気 Cu めっき液の添加剤の影響
サイクリックボルタモグラム測定結果
(掃引速度 : 0.5mV/sec、回転電極:1000rpm、BasicRed12: 10 mg/dm³)

このことから、BasicRed12 を添加剤として加えると、銅めっきが抑制されること、及び、析出が開始すると基本液と同様な析出が継続することがわかった。添加剤を含むめっき液で $-2\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度でめっきした場合、めっき中の電位は $-0.15\sim-0.1\text{V}$ を示しており、銅析出が抑制された表面と析出する表面とが混在する電位域でめっきしていることが示唆される。

今回の実験では、図 4-5 のように添加剤を含まない基本液でめっきはほぼ等方的に成長している。したがって、Basic Red 12 を含むめっき液で異方成長が見られるのは電界の効果ではなく、添加剤の効果が大きいと考えられる。

4.3.2 添加剤の濃度分析方法の検討

前節までの結果から、BasicRed12 は濃度の影響を強く受けることから、その濃度管理が重要と考えられた。そこで添加剤の濃度分析を吸光度測定による濃度測定法について検討を行った。図 4-11 にめっき液の吸光度スペクトルを示す。波長 450～600nm の範囲で BasicRed12 の濃度に依存して吸光度が変化していることがわかった。また、540nm のピーク強度と BasicRed12 の濃度依存性の相関は、良好な直線性を示すことがわかった。以上より、540nm の波長の吸光度比から添加剤濃度を検量することが可能とわかった。

図 4-12 にめっき液の添加剤の消耗度を測定した結果を示す。通電量が増加するに伴い添加剤濃度が減少していくことから、この添加剤は消耗型であることが確認できた。

図 4-13 に建浴直後、 $35\text{C}/\text{dm}^3$ の通電量後、添加剤を補充後の添加剤の選択性めっきの外観観察結果を示す。添加剤が消耗すると選択性に破れが生じるが、再度添加剤を補充すると選択性が回復することがわかった。

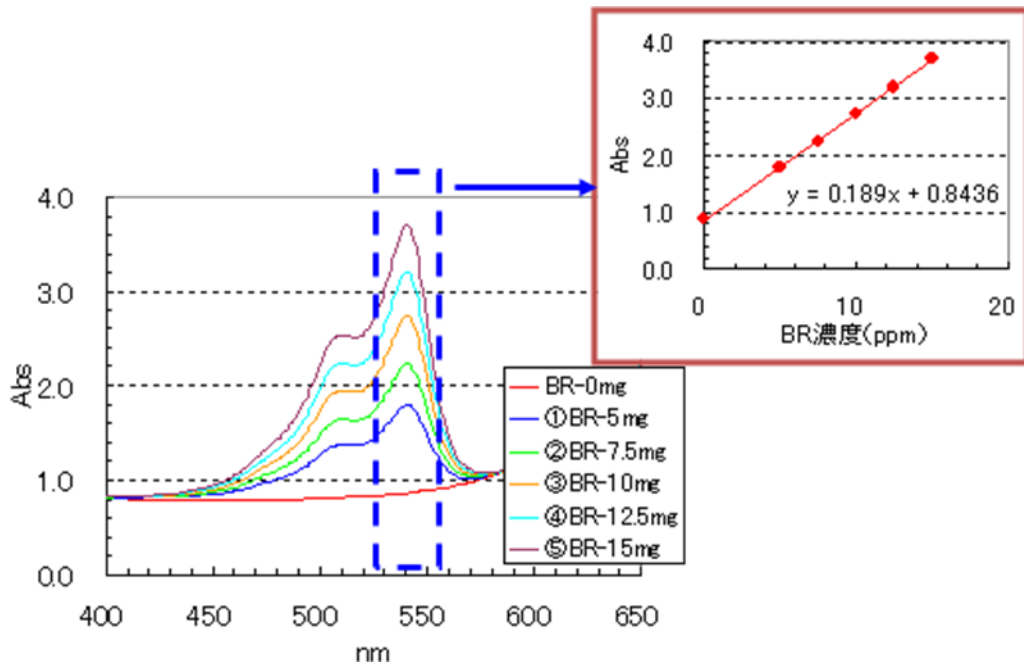


図 4-11 めっき液の吸光度スペクトルおよび BasicRed12 検量線

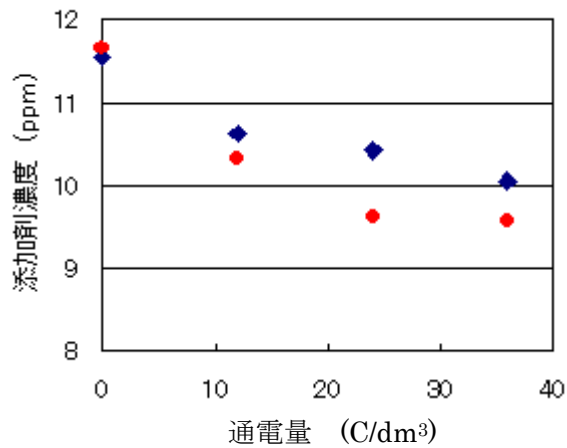


図 4-12 吸光度による Basic Red 12 添加剤濃度の消耗度

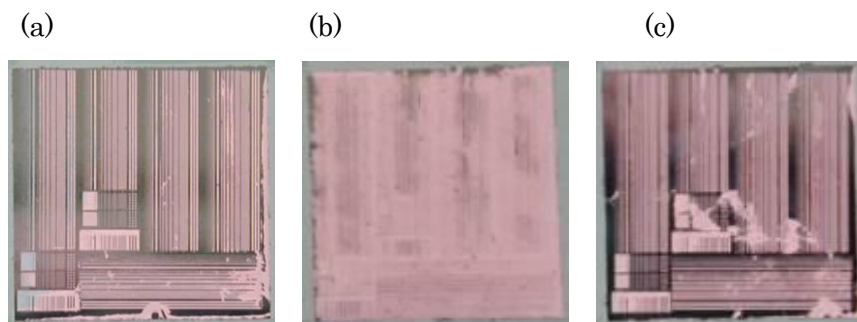


図 4-13 めっき後の基板の外観観察結果

(a)建浴直後、(b)35C/dm³めっき使用後、(c) 35C/dm³めっきに添加剤を補充

4.4. 選択成長のメカニズム

LSI 用ダマシんめっき液の既往検討から、溝内での優先成長が起きるメカニズムとして、溝底部分でめっき促進剤が選択的に作用するモデル^{10,11)}と、溝の外の平坦部でめっきの抑制剤が選択的に作用するモデル^{7,8)}の二つが知られている。促進剤としては SPS (bis(3-sulfopropyl)disulfide) などの硫黄系添加剤が知られており、抑制剤としてはチオ尿素や Janus Green B などの窒素化合物が知られている。本検討で用いた BasicRed12 も窒素化合物の一種であり、ここではめっき抑制剤の作用に着目する。抑制剤がめっき表面で何らかの反応により失活・消費される様な特性を持っている場合、反応消費と拡散供給のバランスにより、溝の内部、底付近では抑制剤の濃度が低くなる。そのため、溝底部では入り口や表面に比べて選択的優先成長が起きる^{7,8)}。図 4-14 に、いくつかの有機色素系抑制剤の、銅析出反応電位電流曲線への影響を比較して示した⁷⁾。測定には回転ディスク電極を用い、回転数 1000rpm で測定している。

Janus Green B は、ダマシんめっきの埋め込み性を示す抑制剤として良く論文で検討されている抑制剤であり、10 倍を超える抑制比が示されている。これに対して、シアニン系の色素である Basic Red 12 の場合には、1 万倍近い電流抑制比が得られており、これに近いめっき選択比が得られる可能性のあることが分かる。電極を回転させた場合に強い抑制作用が発現するのは、この抑制剤が電極表面で定常的に失活しているためで、電極が停止した状態では供給不足でめっき抑制作用を失っており、電極を回転させて沖合から十分拡散補給される場合のみ強い抑制作用を発揮することを示唆している¹²⁾。前節で示したように、吸光度濃度測定より、BasicRed12 は通電に伴い濃度が減少していたことから、電極表面で還元される又は分解されるなどして消費していると考えられる。

このような消費されるめっき抑制剤を用いて、その拡散供給と表面消費のバランス

がトレンチの内外で異なる濃度分布状態とすることで、局所的な選択成長が実現できたと考えられる。すなわち、選択的に成長させたい場所で抑制剤の消費がより多く起きればよい。めっきを開始すると、抑制分子の消費により反応表面付近での抑制分子の濃度が低下する。基板表面の一部に凹部がある場合、凹部がある部分では平坦部に比べて相対的に表面積が大きいのでより多くの抑制剤が消費される。めっきが進行すると凹部はめっき析出金属によって埋まってしまうが、めっき液中には抑制剤の濃度勾配が残る。そのため、凹部がある部分では平坦部に比べて抑制剤の濃度が低くなり、めっき速度が速くなる。したがって、溝などの凹部を有する部分でめっきの異方成長が発現すると考えられる。

以上の結果から、図 4-15 に示すように、添加剤は濃度分布が生じており、溝内部では濃度が低いため銅の析出抑制効果が小さくなると考えられる。濃度が高い場合にはパターンの端部では横方向からの拡散が起きるため、端部の溝にも添加剤が供給され抑制効果が生じると考える。このような添加剤の濃度分布の影響によって、図 4-16 の模式図に示すような形状で銅めっき膜が析出したと考えられる。表面への添加剤の供給速度と抑制効果のバランスが成り立つのが、 10 mg/dm^3 程度と考えられ、パターン依存性が比較的少なく配線溝内部を充填できたと推察した。このような添加剤の濃度分布は添加剤の拡散係数や濃度に加え、配線溝の深さや幅などの形状因子と電解条件に依存することが考えられ、溝形状によって最適なめっき条件が異なると考えられる。一方で溝内部の充填が完了した場合にめっきが抑制されることが期待されるが、実際にはめっきが継続的に成長し、配線間が短絡した。これは、図 4-10 の電気化学測定の結果から、一旦析出が開始すると析出が継続するためと考えられる。また、今回のめっき液には Cu 析出の均一性を向上するレベラーなどの成分は含まないため、析出に伴い表面粗さが増大したと考えられる。析出部位において継続的に析出するのは、表面粗さの影響により実表面積が大きいことが寄与している可能性も考えられる。

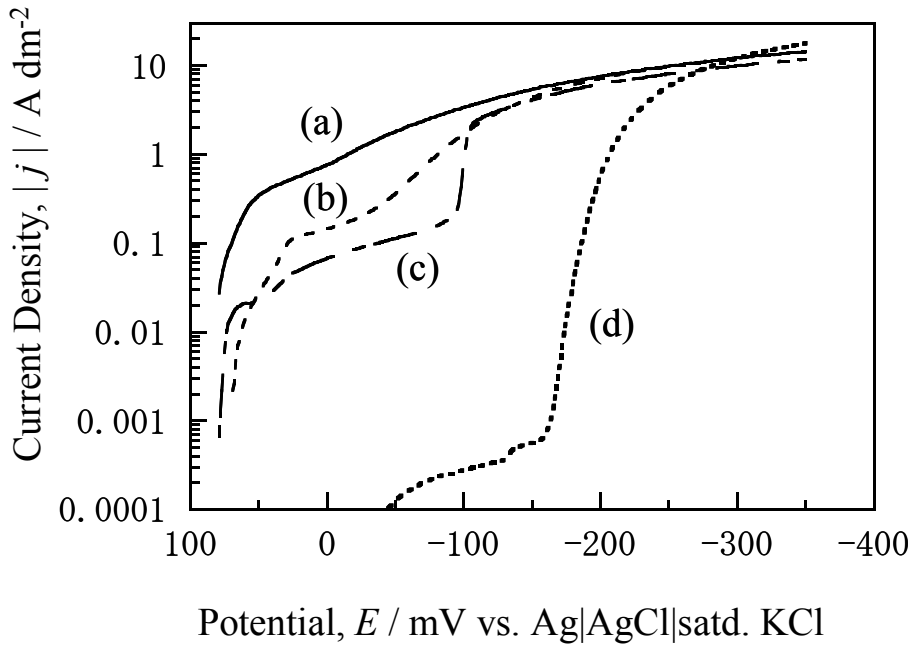


図 4-14 Cu 析出反応の電流-電位曲線に及ぼす抑制剤の影響
 Fig. 3 Polarization curves for the electroplating bath:
 (a) 添加剤なし、(b) Basic Blue 3、(c) Janus Green B、(d) Basic Red 12
 (a) no additive (b) Basic Blue 3 (c) Janus Green B
 (回転ディスク電極で測定/1000 rpm, 掃引速度 0.5mV/s)
 (d) Basic Red 12: temperature 24°C, scan rate of 0.5
 mV/s, rotation speed of 1000 rpm

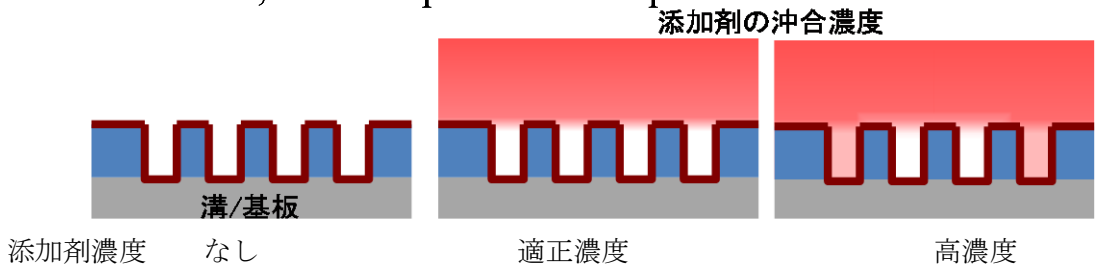


図 4-15 添加剤濃度分布の模式図

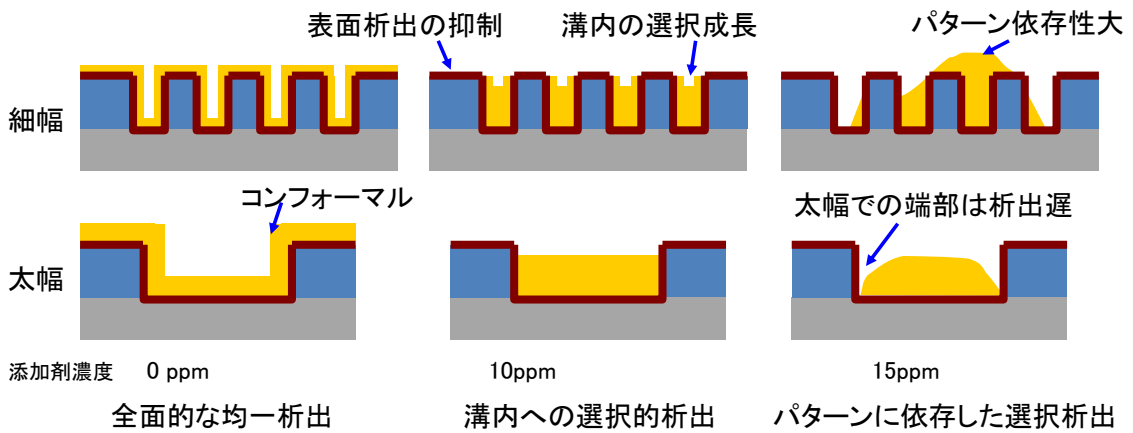


図 4-16 選択性銅めっき析出形状の模式図

4.5 結論

微細 Cu 配線では、信頼性を確保しつつ高精細に配線形成可能なプロセスが望まれている。その一つの方法として、電気銅めっき法によって選択的に配線部を充填するめっき方法の検証を目的として、Cu めっき条件について検討した。本検討結果から、シアニン色素である BasicRed12 を添加剤として用いることで、凸部での銅めっき析出が抑制され、配線溝内部のみへ選択的にめっきで充填できることがわかった。選択析出するメカニズムとして、添加剤が抑制剤として機能し、表面で消費されることによる拡散の影響によると考えた。

4.6 参考文献

- 1) 社団法人電子情報技術産業協会, 2003 年度版日本実装技術ロードマップ, pp.332
- 2) 前田 昌彦, エレクトロニクス実装学会誌, vol. 7, 2004, 367-371
- 3) 柏木 修二, 電子材料, 2004, pp.2-6
- 4) 珍田 聡, エレクトロニクス実装学会誌, vol. 7, 2004, p386-390
- 5) 豊島 良一, エレクトロニクス実装学会誌, vol. 7, 2004, p447-451
- 6) 松本博文, 電子材料, 2004, pp.44-46
- 7) T. Haba, H. Suzuki, H. Yoshida, H. Akahoshi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 13, 2010, D23-D25
- 8) T. Haba, T. Itabashi, H. Akahoshi, and H. Miyazaki, Advanced Metallization Conference 2002, B. M. Melnick, T. S. Cale, S. Zaima, and T. Ohta, Editors, pp. 361, (2003)
- 9) R. Huemoeller, S. Rusli, S. Chiang, T.Y. Chen, D. Baron, L. Brandt and

Bernd Roelfs, *Advancing Microelectronics*, Vol. 34, (2007), 22

- 10) T. P. Moffat, D. Wheeler, W. H. Hiber and D. Josell, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (4) C26-C28 (2001)
- 11) A. C. West, S. Mayer, and J. Reid, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (7) C50-C53 (2001)
- 12) 端場 登志雄、鈴木 齊、佐藤 直人、赤星 晴夫、珍田 聡、表面技術協会 第 114 回講演大会 講演要旨集 p.42 (2006)
- 13) 中野、鈴木、端場、吉田、珍田、赤星、第20回マイクロエレクトロニクスシンポジウム、2010、
- 14) 中野、鈴木、端場、吉田、珍田、赤星、電子情報通信学会論文誌. J94-C(11), 380-385, 2011
- 15) H. Nakano, H. Suzuki, T. Haba, H. Yoshida, A. Chinda, H. Akahoshi, *Proc. 60th ECTC, Las Vegas, Nevada*, pp.612-616 (2010)

第五章 選択的銅めっきトレンチフィリングによる微細配線 形成

5.1 背景

微細配線形成法としてトレンチフィル配線形成法は、予め形成した配線用の溝(トレンチ)を電気銅めっきで充填して形成した配線である。底面のみで密着していた従来の配線構造とは異なり、微細な配線は絶縁層に埋め込まれた構造となるために配線密着性に関して優位であるなど、微細化に適した配線形成法と考えられる。

トレンチフィル配線形成法における重要要素工程としては、(i)配線用のトレンチ溝の加工プロセス、(ii)Cuめっきによるトレンチの充填プロセス、(iii)配線へのダメージレス研磨・シード除去プロセスが挙げられ、各工程で先端的なプロセス開発が必要と考えられる。(i)トレンチ加工に関しては、フォトレジスト法、レーザー法、インプリント法による加工法が適用可能と考えられている。一方で、(ii)(iii)の工程では、図 5-1(a)に示すようにトレンチをめっきで充填する際に余剰な Cu が表層にも析出するために、めっき後に研磨による平坦化が必要と考えられている。しかしながら、研磨工程はフィルム基材への適用が困難であることや、スクラッチによる信頼性低下など課題が多い。従って、電気銅めっきによるトレンチ充填めっき工程が最も重要な開発課題である。前章においてまとめたように、トレンチ形状を有する基板では、図 5-1(b)に示すように、余剰な Cu の析出を抑制し、トレンチ部へ選択的な電気銅めっきによって充填が可能と考えられる。そこで、トレンチ加工について検討し、選択的な電気銅めっき方法を適用した微細配線形成方法について検討した。

トレンチの形成法として 2 つの工程について検討した。図 5-2 に配線形成プロセスの比較図を示す。図 5-2(b)は、従来のフォトレジストを用いてトレンチフィル配線を形成するプロセスである。本手法では、レジスト工程の煩雑さは従来と同等であるものの、レジストの剥離に伴い配線間のシード層を除去可能であるため、配線間の信頼性を得やすいという特徴がある。一方で、図 5-2(c)ではインプリント法と組み合わせた配線形成法である。インプリント法は、母型となる金型の形状を熱もしくは光で基材に転写

する方法である。レジスト解像性の制約を受けずに微細な構造を形成可能という特徴を有しており、パターン転写を繰り返すことで表面構造を容易に複製できる。特にナノ構造形成に関して研究が盛んに実施されている^{1,2,3)}。インプリント法によりトレンチを形成し、選択的銅めっきにより配線形成するプロセスについて検討した。また、配線形成プロセスの成立性を検証する目的で、高温高湿度環境でのバイアス印加する高度加速寿命試験により微細配線の絶縁信頼性を評価した。

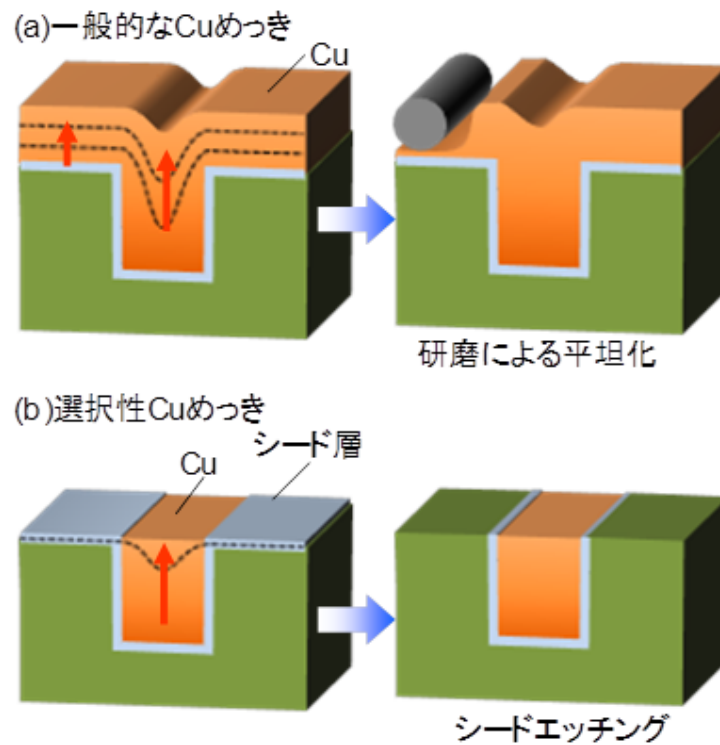


図 5-1 電気めっきプロセスと平坦化プロセスの比較

(a)一般的な電気めっきによるトレンチ充填、(b)選択的なトレンチ充填めっき

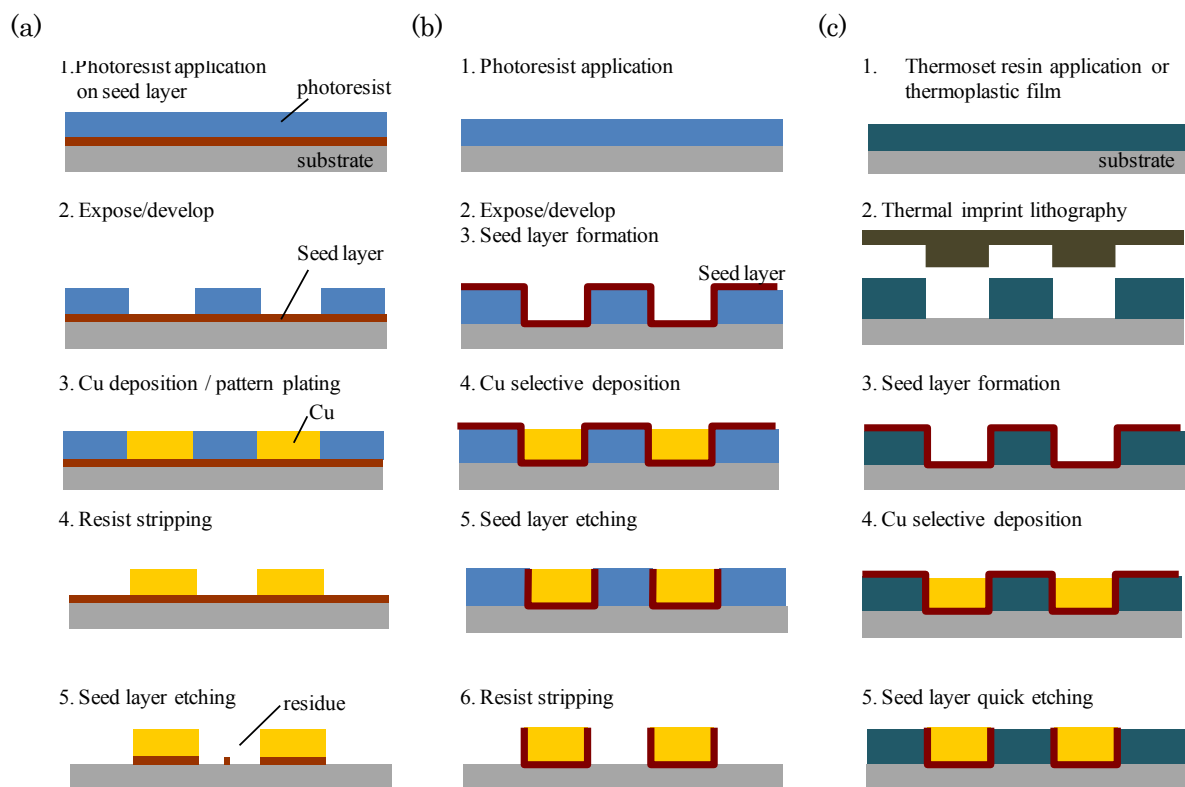


図 5-2 配線形成プロセスフロー

(a) セミアディティブ法、(b)フォトレジストトレンチフィル法、
(c)インプリントトレンチフィル法

5.2 実験方法

5.2.1 トレンチ配線形成プロセス

(1)フォトレジスト法

フォトレジスト法による配線溝形成に関しては、第 4 章で述べたプロセスに従い実施した。絶縁信頼性評価用の基板は、上記の電気銅めっき終了後にシード層をエッチング除去(表 5-1)し、レジスト剥離することで独立配線とした。Cu 配線表面へ約 $0.1\mu\text{m}$ の無電解スズめっき膜形成後(表 5-2)にソルダーレジストを形成した。信頼性評価基板のパターンを図 5-3 に示す。

表 5-1 シード層除去工程

工程	温度	時間	条件	液組成など
シード Ni エッチング	30℃	約 2 分	目視で除去確認	(表 5-3)
純水洗	室温	2 分	-	-
乾燥	-	-	N ₂ ガン	-
レジスト剥離	室温	約 20 分	目視で除去確認	アセトン
乾燥	-	-	N ₂ ガン	-

表 5-2 無電解 Sn めっき

工程	温度	時間	条件	液組成など
洗浄	室温	30 秒	-	5%硫酸
水洗	室温	1 分	-	-
無電解 Sn めっき	60℃	5 分	約 0.1μm 相当	石原薬品 UTB580-Z18
純水洗	室温	2 分	-	-
乾燥	-	-	N ₂ ガン	-
ソルダーレジスト塗布	室温	-	約 15μm	日立化成 SN9000
乾燥	150℃	60 分	-	乾燥炉

表 5-3 シード Ni エッチング液組成

試薬	組成	グレード	メーカー
りん酸	100 g/dm ³	特級	和光純薬工業
硫酸	100 ml/ dm ³	特級	和光純薬工業
ベンゾトリアゾール	1 g/ dm ³		和光純薬工業
過酸化水素水	10 ml/ dm ³	特級	和光純薬工業

(2)インプリント法によるトレンチ形成

Ni 金型は電鍍法により作製した。Si ウェハに前述のフォトリソ法によりパターンを形成し、無電解 NiB めっきによりシード層形成後、電気 Ni めっきによって $50\mu\text{m}$ の厚さまで製膜した。シリコンウェハから剥離することで金型を得た。この Ni 金型を 280°C の熱を加えながら 3MPa の圧力でプレスすることで、トレンチ構造を樹脂フィルム表面に転写加工した。冷却後に Ni 金型をポリイミドフィルムから剥離することで、トレンチを形成した。トレンチへの電気銅めっきを施したのちに、表 5-1 に示した工程でシード層をエッチング除去した。ソルダーレジストを塗布、乾燥することで配線基板を形成した。

5.2.2 絶縁信頼性評価

絶縁信頼性の評価は、作製した櫛歯配線を高温恒湿条件 (110°C , $85\%\text{RH}$) でバイアス印加 ($\text{DC}60\text{V}$) し、100 時間の加速試験を行った。PCT 試験器 (HIRAYAMA 製 PC422R8D) を用いて、絶縁抵抗測定器 (IMV 製 MIG-8600B) にて実施した。

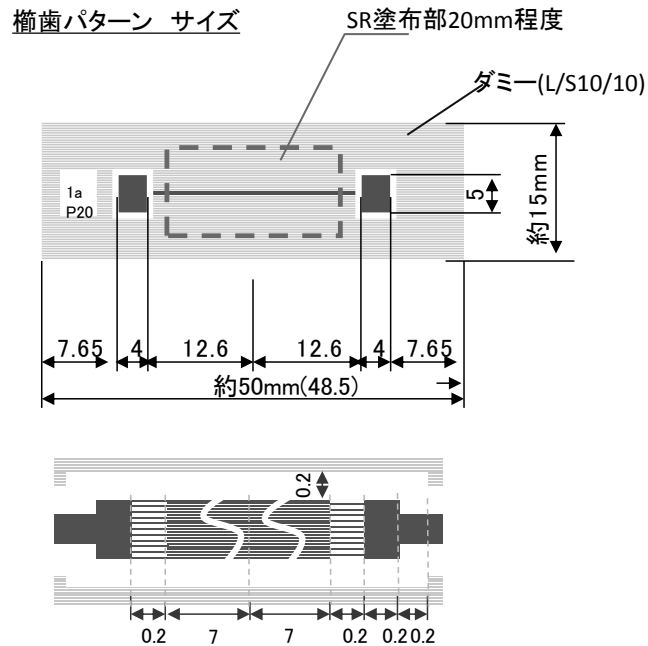


図 5-3 信頼性評価 TEG 構造

5.3 フォトレジストによる配線形成工程の検討結果

配線形成した外観観察結果を図 5-4 に示す。配線 TEG は図 5-3 に示したように、14mm の長さで 11 本+10 本の対向櫛歯電極でリード部は 200 μm 幅となっている。ポリイミド(ユーピレックスまたはカプトン EN)フィルムを基材として、フォトレジストで L/S=10/10 μm の配線溝を形成した(①)。その後無電解 NiB めっきによってシード層を形成し(②)、選択銅めっきを行った(③)。無電解 NiB のシード層を選択エッチング液を用いて除去し(④)、レジスト剥離することで配線間の金属残渣などを全て除去した(⑤)。置換 Sn めっきを行い露出している銅表面を Sn で覆った後(⑥)に、ソルダーレジストを塗布し焼成した(⑦)。

この工程によって L/S=10/10、20/20 μm 配線を形成し、配線間抵抗が 10 $^6\Omega$ 以上の初期良品とした。ユーピレックス基材、カプトン基材で各 20 個のサンプルを試作したが、無電解 Ni めっき工程での密着不足から不良が多く、ユーピレックス基材では L/S=10/10(n=1 /10)、L/S=20/20(n=3 /10 個)のみが得られ、カプトン基材では L/S=10/10(n=3 /10)、L/S=20/20(n=3 /10 個)を得た。

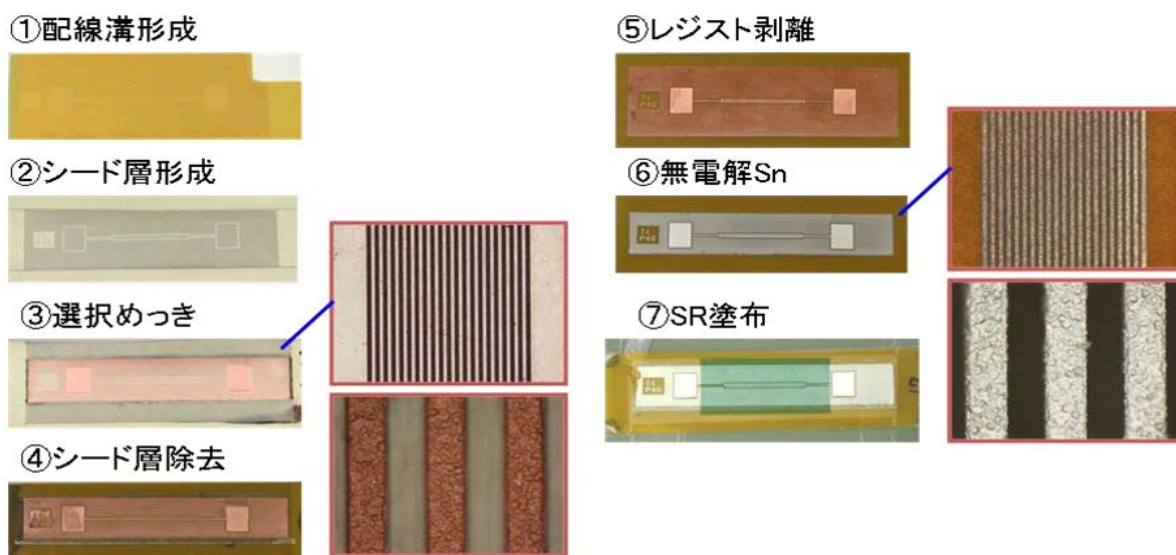


図 5-4 配線形成工程における各工程処理後の外観観察結果

このようにして形成した基板の HAST 試験を実施した。試験条件として 110℃、85%RH、DC60V の環境で 100hr を目標として絶縁抵抗測定を行った。評価結果を図 5-5 に示す。100hr 以上の信頼性が得られたのは、ユーピレックス基材の場合に L/S=10/10 μ m で n=0、L/S=20/20 μ m で n=1、カプトン基材の場合に L/S=10/10 μ m で n=1、L/S=20/20 μ m で n=3 であり、カプトン基材の方が信頼性に優れる結果であった。このことは、ユーピレックス基材のシード層の密着性がカプトンに比べて低かったことが要因と考えられる。

図 5-6 に試験前後の配線部断面観察結果を示す。100 時間後のサンプル No10 における正常部の断面から、陽極上のソルダーレジストが盛り上がる現象が認められたが、ボイドなどの発生はなかった。試験で短絡が発生した No12 のサンプルでは、異常部の断面でソルダーレジストにボイドが発生しており、短絡によってガス発生したと推察された。

以上の結果より、試験サンプル数が限定されているが、100hr の HAST 試験目標を超えるサンプルを試作可能であったことから、本工程はフィルム基材での微細化に対応可能なプロセスであると確認できた。しかし、シード層形成の不安定さやレジスト剥離に伴う配線の不良が発生し、安定的な配線を形成するためにはプロセスの改善が必要と考えられた。これは微細配線形成におけるフォトレジスト工程の困難さの一端を示していると考えられる。今後、耐熱性や絶縁性と、解像度を両立できるフォトレジストが開発されればレジスト剥離が不要となるため、選択めっきと組み合わせた微細配線形成が可能と考えられる。

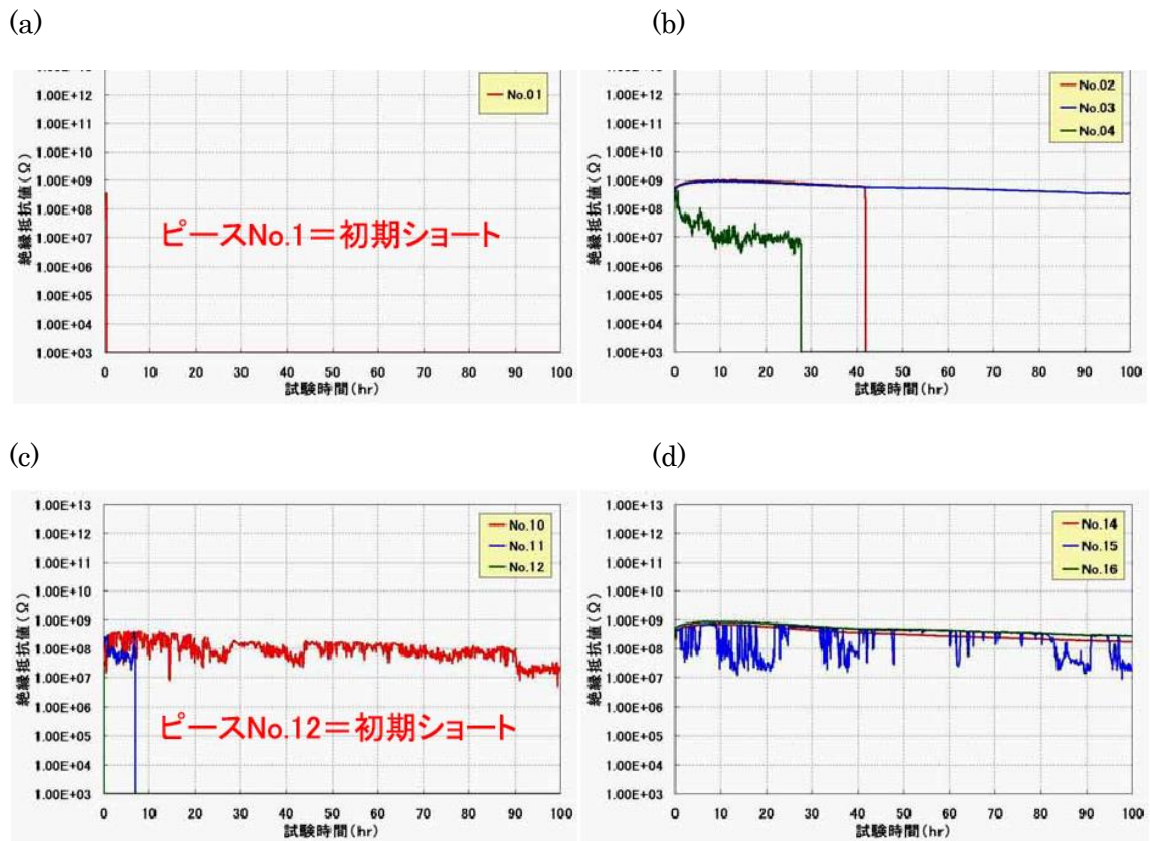
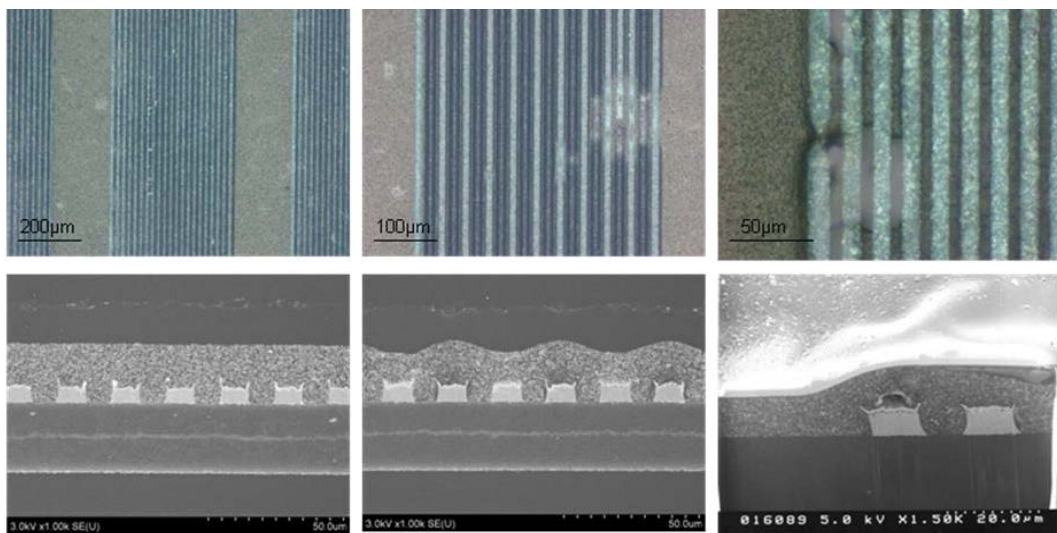


図 5-5 信頼性評価結果 (HAST 条件 : 110°C、85%RH、DC60V)
 ユープレックス基材;(a)No.1:L/S=10/10 μm、(b)No02~04:L/S=20/20 μm
 カプトン基材;(c)No10~12:L/S=10/10 μm、(d)No14~16:L/S=20/20 μm



(a)試験前 (b)100hr 試験後 (c)短絡発生部

図 5-6 信頼性試験評価 TEG の表面光顕観察結果および断面 SEM 観察結果
 (断面観察条件 : Tilt:45°)

5.4 インプリント法によるトレンチ形成と選択的 Cu めっきを用いた配線形成

プリント配線板の微細配線形成において、フォトリソ工程は煩雑なプロセスの一つである。そこで、インプリント法によるトレンチ加工について検討を行った。インプリント技術としては、樹脂の硬化方法によって光インプリント法と熱インプリント法に大別される^{5,6,7)}。電子材料用途では耐熱性のある樹脂が好ましいため、本検討では耐熱性の得られる樹脂への表面加工として熱インプリント法により検討した⁸⁻¹²⁾。

図 5-7(a)にインプリント法のフロー図を示す。図 5-7(b)に示すように 5 μm のトレンチを形成した Ni 金型を電鍍法により作製した。Ni 金型を熱可塑性のポリイミドフィルム(宇部興産製 Upilex-VT, 50 μm)に 280 $^{\circ}\text{C}$ の熱を加えながら 3MPa の圧力でプレスすることで、トレンチ構造を樹脂フィルム表面に転写加工した。金型を加熱プレスすることで熱可塑性樹脂が軟化・流動し、金型の凹凸が樹脂で充填され、トレンチなどのパターンが転写形成される。

冷却後に Ni 金型をポリイミドフィルムから剥離した。トレンチ形成後のポリイミドフィルムへ Cu めっきした後の断面 SEM 観察結果を図 5-8 に示す。トレンチの形状として、底面が矩形状に形成されるのに対し、上面は丸みを帯びていた。また、表面の Ni シード層には Cu の析出は認められず、選択的に L/S=5/5 μm 、アスペクト比 1.5 のトレンチを充填することが可能であった。配線と樹脂の界面は極めて平滑であることから分かるように、従来課題であった粗面化などの密着性改善を必要とせず、本手法では配線形成可能であった。

なお、MEMS 用に用いる高アスペクトパターン向けの樹脂を母型とすれば、更に高アスペクトの金型形成も可能であり、インプリント法により深いトレンチも形成できると考えられる。高アスペクト化に向けては金型表面の剥離剤や剥離設備などの検討や、厚膜用の流動性高いレジストなどの検討が進むことで可能になってくると考えられる。

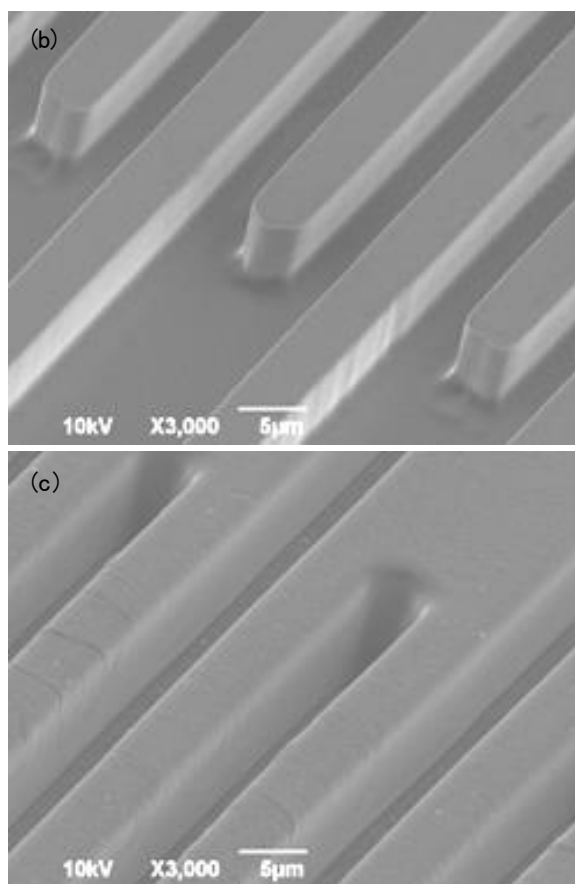
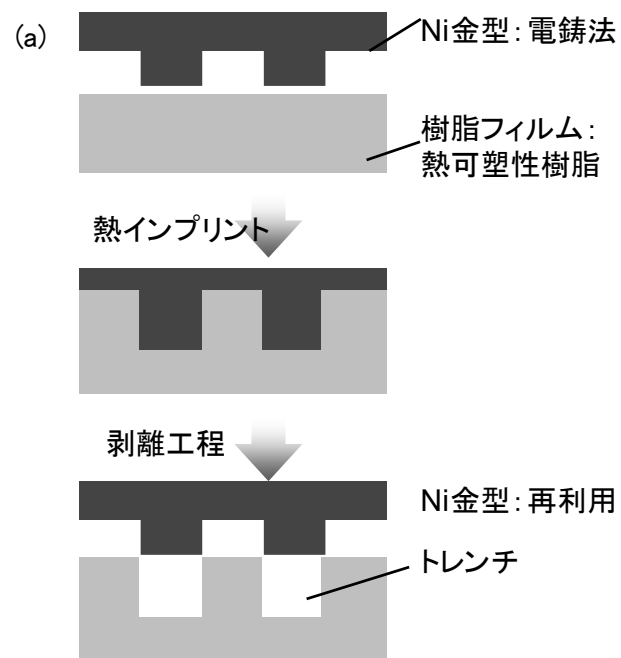


図 5-7 (a)熱インプリント法のフロー図、及び(b)Ni 金型(c)トレンチ形成後の
ポリイミド外観 SEM 観察結果(Tilt 40°)

続いて異なる樹脂への熱インプリント法についても検討をおこなった。図 5-9 に転写後の断面観察結果を示す。熱硬化性樹脂としてワニス塗布したポリイミドフィルムに Ni 金型プレスした状態で硬化させた。いずれの樹脂においてもトレンチ形成と選択めっきが可能であった。

形成した配線の絶縁信頼性評価することを目的に、対向電極を形成した。Ni 金型を熱可塑性のポリイミドフィルム(宇部興産製 Upilex-VT, 50 μm)に 280°C の熱を加えながら 3MPa の圧力でプレスすることで、トレンチ構造を樹脂フィルム表面に転写加工した。インプリント法によって形成した L/S=8/8 μm のトレンチを選択性 Cu めっきによって充填し、上面の Ni シード層をエッチング除去した。その後、ソルダーレジストを塗布することで、フレキシブル基板とした(図 5-10)。図 5-11 に作製したフレキシブル基板の絶縁信頼性評価結果を示す。試験は高温高湿環境下(110°C, 85%RH)で 30V の電圧印加を行い、配線間の絶縁抵抗を測定した。短時間での絶縁劣化はシード層の金属残渣、配線形状の不具合などが原因と考えられるが、本プロセスで形成した Cu 配線は 100 時間以上にわたって 10⁸ Ω 以上の高い絶縁抵抗を示し、良好な絶縁信頼性を確保できていた。

以上の結果、微細 Cu 配線の形成法として、選択的電気銅めっきを用いたトレンチフィルプロセスについて検討し、シアニン色素をめっき液に添加することで、凹部へ選択的に電気銅めっきが可能であり、熱インプリント法と組み合わせることで高アスペクトな L/S=10/10 μm 以下の Cu 配線を形成できることがわかった。選択的な電気銅めっきによるトレンチフィル微細配線形成プロセスは、研磨工程が不要であるため、リジッド基板のみならずフィルム基板へ適用可能であることがわかった。多層プリント配線板などへの応用に向けては、従来の銅表面よりも粗いめっき後の表面がビア接続信頼性や配線特性などに与える影響などを検討する必要があるとともに、様々な配線幅の配線やはんだ接続パッドなどの形成法についても検討する必要がある。

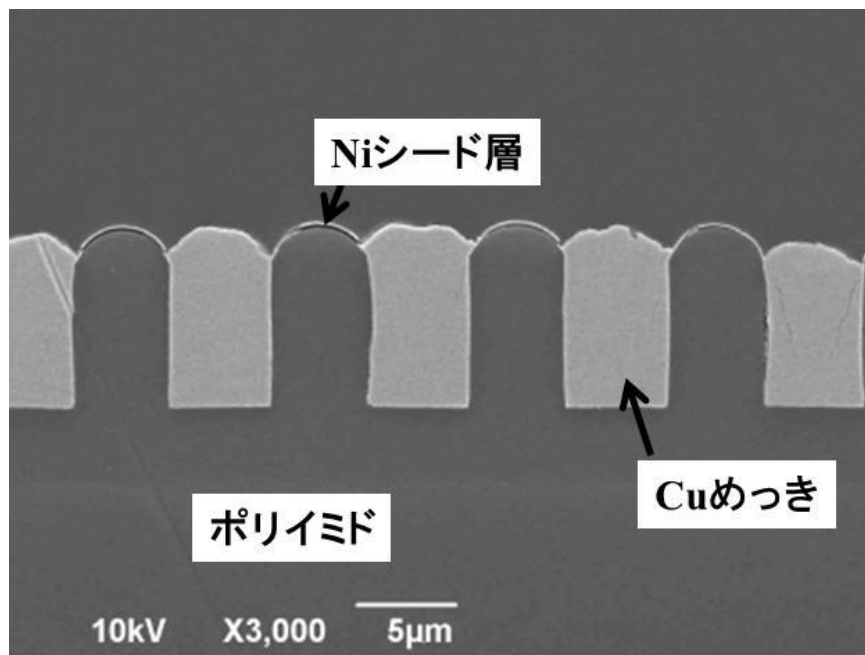


図 5-8 インプリント基板への選択電気銅めっき後の断面 SEM 観察結果

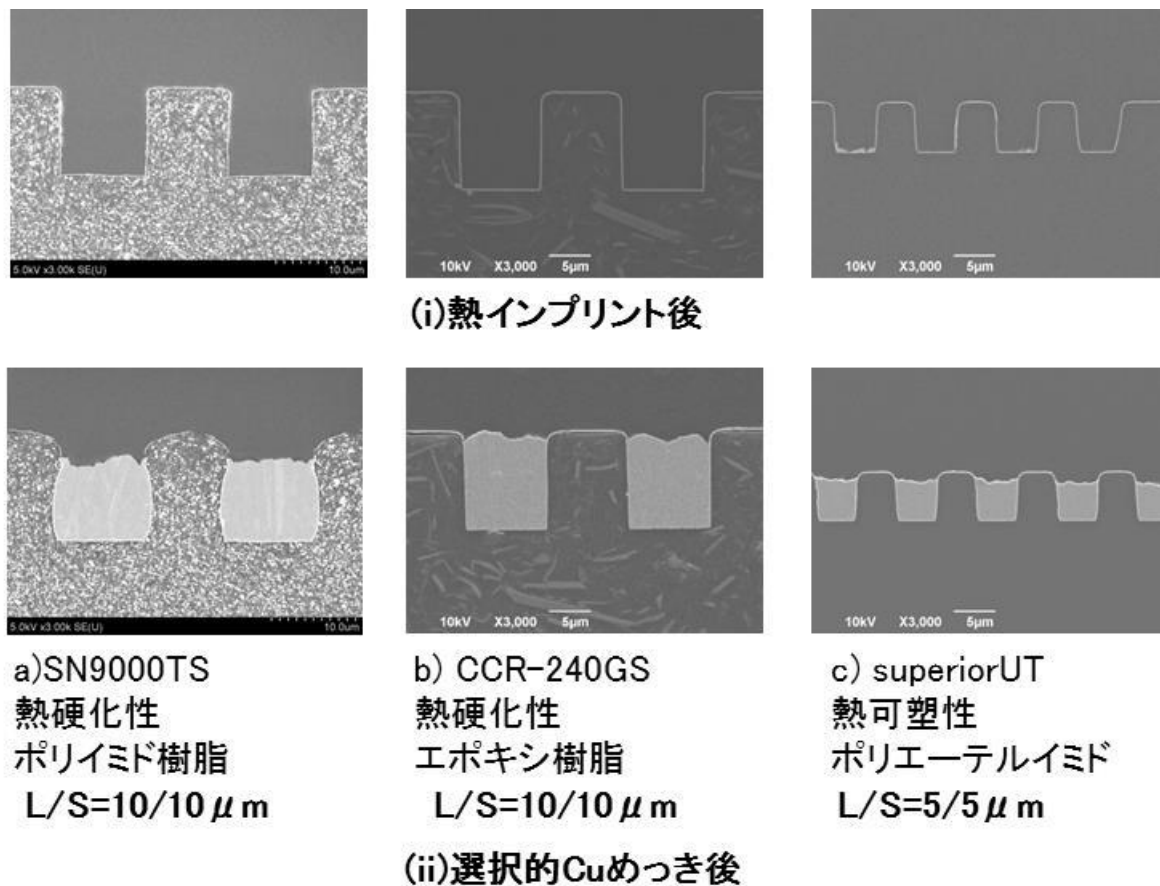
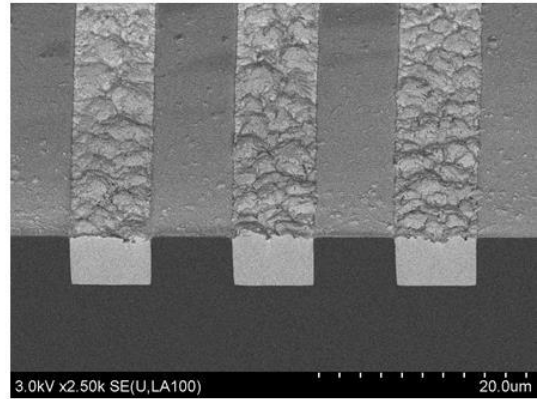
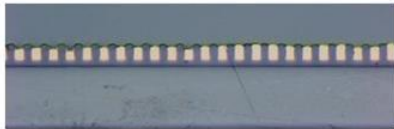


図 5-9 樹脂材料と熱インプリント後の断面観察結果

L/S=8/8 μm 楕歯パターンTEG



上層はソルダーレジスト塗布



Uplex-VT基材

図 5-10 絶縁信頼性評価基板の外観と断面観察結果

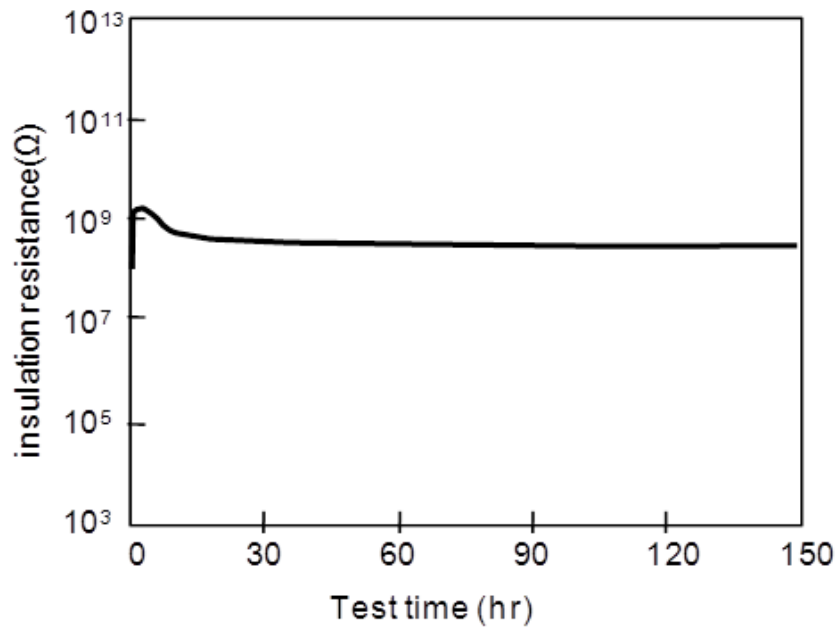


図 5-11 選択的トレンチフィリング Cu めっき配線の絶縁信頼性試験結果

(L/S=8/8μm, 110°C、85%RH, DC30V)

5.5 結論

微細 Cu 配線の形成法として、選択的電気銅めっきを用いたトレンチフィルプロセスについて、この工法を用いたフレキシブル基板への微細 Cu 配線形成プロセスの可能性を確認することを目的に検討し、以下の結果を得た。

(1) 抑制剤として BasicRed12 をめっき液に添加することで、凹部へ選択的に電気銅めっきが可能であり、フォトリソ法もしくはインプリント法と組み合わせることで $L/S=10/10\mu\text{m}$ 以下の微細 Cu 配線を形成できることがわかった。

(2) 微細配線形成工程について検討した結果、 $L/S=10/10\mu\text{m}$ の櫛歯配線 TEG を形成できた。信頼性について HAST 評価(110°C , $85\%\text{RH}$, $\text{DC}60\text{V}$)した結果、 100hr を超える信頼性を実証でき、基板用途への展開が可能となった。フォトリソ法では、シード層の形成での密着不良が顕著であり、密着性改善に課題があった。熱インプリント法による溝形成は、パターンニング工程がフォトリソ工程よりも簡便であることに加えて、配線間絶縁信頼性も安定していた。

(3) 選択的電気銅めっきによるトレンチフィル微細配線形成プロセスは、研磨工程が不要であるため、リジッド基板のみならずフィルム基板へ適用可能であることがわかった。

以上、インプリント法によりそのまま永久絶縁層として使用可能な絶縁性、耐熱性のあるものを使用したトレンチ形成と、選択的な電気銅めっきにより配線形成を行えば、微細配線形成が可能とわかった。また、レジストの剥離や回路間下地膜の除去を行う必要がないため、解像性の良いレジストさえ得られればセミアディティブ法より回路間隙を縮小しやすいと考えられる。更に、トレンチ深さよりもめっき厚さを薄く制御することで、めっき終了後の配線間短絡のリスクを低減するとともに絶縁信頼性を確保しやすくなると考えられる。

5.6 参考文献

- 1) Y. Xia and G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 28, 153, 1998
- 2) G. M. ホワイトサイズ, 日経サイエンス, 12月号, p.30, 2001
- 3) 宮内 昭浩, 桑原 孝介, 荻野 雅彦, 安藤 拓司, 大橋 健也, 表面技術, vol.55, No.12, 2005, p922
- 4) S. Chou, P. Krauss, and P. Renstrom, *Science*, Vol. 272 (1996), pp. 85.
- 5) K. H. Dietz, 2008 3rd International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference, IMPACT 2008, pp. 231–234.
- 6) F. Wang; F. Liu; L. Kong; V. Sundaram, R. R. Tummala, A. Adibi, *Advanced Packaging, IEEE Transactions on*, Vol. 33, 2010, pp. 876-882.
- 7) S. Lee, J. Kwak, Y. Oh, and H-S. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 48, (2009), pp. 06FH16.
- 8) 中野、鈴木、端場、吉田、珍田、赤星、第20回マイクロエレクトロニクスシンポジウム、2010,
- 9) 中野、鈴木、端場、吉田、珍田、赤星、電子情報通信学会論文誌. J94-C(11), 380-385, 2011
- 10) H. Nakano, H. Suzuki, T. Haba, H. Yoshida, A. Chinda, H. Akahoshi, *Proc. 60th ECTC, Las Vegas, Nevada*, pp.612-616 (2010)
- 11) M. Ogino, K. Ohashi, N. Sato, K. Murao, T. Haba, H. Nakano, H. Suzuki, A. Miyauchi, K. Sakagami, S. Nagai, *Nanoprint & Nanoimprint Technology Conference in Paris*, P-T4, 2007
- 12) H. Yoshida, H. Nakano, H. Suzuki, T. Haba, A. Chinda, H. Akahoshi, *Nanoprint & Nanoimprint Technology Conference in Copenhagen*, pp.174-175, 2010

第六章 総括

本論文は、様々な電子機器に搭載されているプリント配線板、半導体素子の、配線形成プロセスに適用されている、めっき技術を研究対象としている。特に、成膜位置を選択的にめっきすることを目的に、無電解めっき、電気めっきについて検討した結果について述べたものである。

近年の我が国における半導体、電子機器製造産業は、韓国・台湾・中国との熾烈な価格競争に追い込まれている。特に技術的に成熟したサブトラクティブ配線形成法を用いた両面プリント配線板や多層プリント配線板など、従来プリント配線板では衰退の途にある。また半導体素子も大量生産による低コスト化が成長の原点であり、海外工場の優位性がゆるぎないものとなっている。このような状況下、日本では 2000 年代の携帯通信機器の進展に伴い、高密度半導体や半導体パッケージ用途に採用される電子材料およびプリント配線板が主力となった。これらの技術分野での課題は、微細配線形成による配線密度の向上と高速・高周波動作に対応した材料／配線設計とその製造技術の確立である。本論文で対象とした選択的なめっき技術は、微細配線形成に適した技術であり、更にプロセス短縮による低コスト高信頼な配線を実現するためのキー技術である。本研究では湿式プロセスであるめっき技術を用いた新規な機能性薄膜の形成と新プロセスに関して研究した。第一の研究対象として、LSI 用銅配線の拡散防止膜について、無電解コバルトめっきの液組成とめっき膜の特性について検討した。半導体の製造ラインに適合したアルカリ金属類を含まない無電解めっき液によって、コバルト合金を銅配線上面に位置選択的に金属を析出させることができた。コバルト合金めっき膜は銅拡散バリア性が確認され、配線の信頼性向上が可能であることを明らかとした。第二の研究対象として、次世代のプリント配線基板の銅配線について、電気銅めっきによる配線形成プロセスを検討した。抑制剤として機能する添加剤によって、所望の部分のめっき成長を選択的に促進でき、微細配線の形成が可能であることを検証した。この技術は、トレンチフィル配線形成方式とすることでプロセスの簡略化が可能であり、レジストマスクのような物理的なバリアを用い

ずにめっき法でのパターン形成が実現できることを示した。

本論文の構成は、全体で 6 章からなる。

第 1 章では、半導体の微細化の開発経緯及びプリント配線板の配線形成技術と本研究の技術範囲を明確にし、本研究の目的と背景並びに工業的な意義を述べた。さらに、本研究における取り組みと関連する学術分野と論文の構成を明確にした。

第 2 章では、半導体配線の微細化に対応するため、Cu 拡散を防止し、配線遅延を低減可能なメタルキャップ層として、Co 系無電解めっき膜の選択めっきの可能性とバリヤ材としての可能性を明らかにすることを目的にめっき膜組成と成膜条件について検討した。配線として電気抵抗の小さな Cu 配線、配線間の絶縁材料として誘電率の小さな誘電体材料の導入が進められているが、ダマシ Cu 配線の上面に形成するバリヤ層の低誘電率化が必要であることを示した。そのために、無電解 Co めっきを用い、メタルキャップ層を Cu 配線上のみに形成する検討を行った。めっき液中の還元剤としてジメチルアミン・ボランを添加することで、サブミクロンスケールの Cu 配線上へ選択的に Co 系無電解めっきが可能であり、Co-W-B 合金膜は 80nm の薄膜でも 500°C、30 分のバリヤ性があることを明らかとした。

第 3 章では、LSI 配線形成プロセスに適合する無電解めっき法の研究と、形成したメタルキャップ層の信頼性をウエハレベルで検証し、選択性と信頼性が得られることを示した。アルカリ金属を含まない無電解めっき液組成について検討した結果、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを pH 調整剤とすることで、Co-W-O-B の合金を 0.25 μm の Cu 配線上に直接選択めっきでき、400°C、30 分のバリヤ性があることを確認した。また、Co 合金膜をメタルキャップ層として LSI デバイスへ適用するために、ウエハサイズでサブミクロンスケール配線を形成し信頼性評価を行った。配線層をつなぐビア部への熱ストレス試験の結果から配線の寿命を向上可能であることが明らかとなった。メタルキャップ配線構造は Cu 配線の信頼性向上を可能とすると考えられる。

第 4 章では、電子基板配線の Cu 配線微細化に向けて、電気銅めっき法によって

選択的に配線部を充填するめっきを目的として検討した。本検討結果から、シアニン色素である BasicRed12 を添加剤として用いることで、凸部での銅めっき析出が抑制され、配線溝内部のみへ選択的にめっきで充填できることがわかった。選択析出するメカニズムとして、添加剤が抑制剤として機能し、表面で消耗されることによる拡散の影響による局所的な濃度分布が生じるためと考えた。

第5章では、選択的な電気銅めっきを利用した微細配線形成プロセスとして、選択的電気銅めっきを用いたトレンチフィルプロセスの可能性を確認することを目的に検討した。その結果、フォトリソ法およびインプリント法と組合せることで $L/S=10/10\mu\text{m}$ 以下の微細 Cu 配線を形成できることがわかった。高度加速寿命試験により信頼性評価した結果、100 時間を超える配線間絶縁信頼性を実証でき、基板用途への展開が可能となった。配線溝の形成法として、フォトリソ法ではシード層形成での密着不良が顕著であり、密着性改善に課題があった。一方、熱インプリント法による溝形成は、パターンニング工程がフォトリソ工程よりも簡便であることに加えて、配線間絶縁信頼性も安定していた。選択的電気銅めっきによるトレンチフィル微細配線形成プロセスは、研磨工程が不要であるため、リジッド基板のみならずフィルム基板へ適用可能であることがわかった。

第6章「総括」では、本論文で得られた結果を総括した。

本論文では、無電解めっきおよび電気めっきの選択的析出をテーマにまとめた。無電解めっきでは基材の触媒化学的な性質によって、サブミクロンスケールであっても位置選択的にバリア膜という機能性金属を析出させることができた。半導体の高速動作に向けては、微細配線における抵抗と容量の低減が必須であるとともに信頼性と両立させていく必要がある。本研究で述べた無電解メタルキャップ構造は次世代の高速配線システムとして有効な手段の一つとして期待される。一方、従来の電気めっきの一般的な課題であった、「均一電着」とは観点を改めて、添加剤の分布を積極的

に制御して所望の部分のめっき成長を選択的に促進する技術を用いることにより、微細めっき配線の形成が可能であることを検証した。この技術は、トレンチフィル方式とすることでプロセスの簡略化に有効であり、レジストマスクのような物理的なバリヤを用いずにめっきでのパターン形成を実現する可能性が拓けてきた。添加剤の分布制御による局所選択成長めっき技術は、銅のマスキレス配線形成だけでなく、立体的なMEMS微細構造体の作製などの新しいめっき応用分野への展開も期待される。電気銅めっきは、電子機器製造にとって欠かせない技術であり、今後も一層の低コスト化、高機能化が求められるであろう。本稿で述べた添加剤の応用による選択的な電気銅めっき法は、配線形成プロセスの低コスト化、高機能化を実現するための有力な手段であり、今後添加剤の反応機構の解明が進むことでより高機能な添加剤開発が期待される。

謝辞

本論文は1998年より2012年にかけて株式会社日立製作所日立研究所において、半導体や電子基板に応用される無電解めっきおよび電気めっき技術の開発を担当し、その間に実施した研究を中心にまとめたものであり、この間、多くの方々に大変お世話になりました。

本論文は、横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門 羽深等教授のご指導の下にまとめることができたものであり、同教授より賜りました懇切なるご指導とご鞭撻に対し深甚の謝意を表します。また、横浜国立大学大学院 高橋昭雄教授には本論文をまとめる機会と論文のまとめ方などご指導を頂き心から御礼申し上げます。

横浜国立大学大学院工学研究院知的構造の創生部門 羽路伸夫教授には、本論文をご査読いただき、配線微細や多層配線の信頼性に関し、ご親切なご教授を頂き深く感謝申し上げます。

横浜国立大学横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門 大山俊幸教授には、本論文をご査読いただき、樹脂材料の化学構造や配線形成プロセスに関し、ご親切なご教授を頂き深く感謝申し上げます。

横浜国立大学横浜国立大学大学院工学研究院システムの創生部門 于 強教授には、本論文をご査読いただき、半導体への適用効果に関し、ご親切なご教授を頂き深く感謝申し上げます。

本研究の推進にあたり、元株式会社日立製作所日立研究所主管研究長 赤星晴夫博士には、入社以来一貫して電気化学を基にしためっき研究のご指導をいただきました。心より厚く御礼申し上げます。また、同研究開発グループ基礎研究センタ長 山田真治博士には、本論文執筆の機会を与えていただき、暖かい激励をいただきましたこと厚く御礼申し上げます。同研究開発グループ テクノロジーイノベーション統

括本部 材料イノベーションセンタ長 村上元博士、材料応用研究部部長 塚本武志博士には、種々のご指導、ご助言、励ましをいただき深く感謝いたします。

本研究の遂行に当たっては、材料イノベーションセンタ主管研究員 板橋武之博士の丁寧なご指導をいただきました。深く感謝申し上げます。同主管研究員 吉田博史博士にご指導、ご討論をいただき大変感謝しております。また、鈴木斉氏、端場登志雄氏には共同研究者として、電気銅めっき液の開発にご協力いただきましたこと、ここに厚く御礼申し上げます。元日立電線株式会社主管研究員 珍田聡博士(現 JX 金属商事株式会社 高槻工場工場長)には、プリント配線板の開発指針、信頼性の評価など多くのご助言をいただきましたこと厚く御礼申し上げます。

本研究を行う機会と場を提供していただいた日立研究所をはじめ関連事業所、関連会社の各位に深く感謝申し上げます。

最後に、本論文の執筆を影から支え、暖かく励ましてくれた家族、両親に深く感謝いたします。

研究業績

1. 論文

- 1) **H. Nakano**, T. Itabashi, and H. Akahoshi, *J. Electrochem. Soc.*, 152, C163 (2005), “Electroless Deposited Cobalt-Tungsten-Boron Capping Barrier Metal on Damascene Copper Interconnection”
- 2) **中野**、鈴木、端場、吉田、珍田、赤星、電子情報通信学会論文誌, J94-C(11), 380-385, 2011, “選択的トレンチフィリング Cu めっきによる配線形成プロセス”
- 3) T. Saito, H. Ashihara, K. Ishikawa, M. Miyauchi, Y. Yamada, H. Nakano, *IEEE Trans. Electron Devices*, 51, 2129-2135 (2004), “A reliability study of barrier-metal-clad copper interconnects with self-aligned metallic caps”

2. 国際学会発表、Proceedings

- 1) **H. Nakano**, H. Suzuki, T. Haba, H. Yoshida, A. Chinda, H. Akahoshi, “Advanced Trench Filling Process by Selective Copper Electrodeposition for Ultra Fine Printed Wiring Board Fabrication”, Proc. 60th ECTC, Las Vegas, Nevada, pp.612-616 (2010)
- 2) H. Nakano, T. Kato, H. Akahoshi, T. Shono, I. Kanno and Y. Hirose, 2517, 214th ElectroChem. Soc. meeting, Honolulu, (2008) “A Novel Microstructure Characterization Method of Electroplated Cu Films with FE-SEM”
- 3) Takeyuki Itabashi, Hiroshi Nakano and Haruo Akahoshi, "Electroless Deposited CoWB for Copper Diffusion Barrier Metal", International Interconnect technology Conference, (2002)

- 4) M.Ogino, K.Ohashi, N.Sato, K.Murao, T.Haba, H.Nakano, H.Suzuki, A.Miyauchi, K.Sakagami, S.Nagai, “Mold Replication Technology for Nanoimprint“, Nanoprint & Nanoimprint technology Conference in Paris, P-T4, 2007
- 5) Hiroshi Yoshida, Hiroshi Nakano, Hitoshi Suzuki, Toshio Haba, Akira Chinda, Haruo Akahoshi, “Advanced Trench Filling Process Combining Thermal Imprint and Selective Copper Electrodeposition for Printed Wiring Board Fabrication“, Nanoprint & Nanoimprint technology Conference in Copenhagen, pp.174-175, 2010

3. 解説

- 1) 中野、高分子、61巻、p139, 2012, “選択的トレンチフィリング Cu めっきによる微細配線形成プロセス“
- 2) 中野、[Q&A エレクトロニクスと高分子(六訂版)], 2010, ”回路形成方法の動向について“

4. 国内学会口頭発表

- 1) 中野、板橋、赤星、第 61 回半導体・集積回路技術シンポジウム論文集、p19、2001、“無電解コバルトめっきによる銅拡散バリア膜の形成”
- 2) 中野、板橋、赤星、第 105 回表面技術講演大会講演、2002、“無電解コバルトめっきによる ULSI 銅配線用メタルキャップ層の形成”
- 3) 中野、鈴木、端場、吉田、珍田、赤星、第20回マイクロエレクトロニクスシンポジウム、2010、“選択的 Cu めっきによるトレンチフィリング配線形成技術”
- 4) 中野、2010年第4回ナノインプリント技術研究会 招待講演、“選択的トレンチフィリング Cu めっきによる配線形成プロセス”

- 5) 中野、第55回エレクトロニクス実装学会セミナー、2011 “トレンチフィリングめっきによる微細配線形成”
- 6) 中野、将来めっき技術検討会 2012、表面技術協会 招待講演、”異方成長めっきと微細配線形成技術”
- 7) 中野、2012 ワークショップ、エレクトロニクス実装学会、”選択的トレンチフィリング Cu めっきによる微細配線技術”

5. 特許

- 1) 特許第 3695703 号 電気めっき方法、電気めっき装置及び半導体装置の製造方法及び製造装置, USP 7579275
- 2) 特許第 3979791 号 半導体装置およびその製造方法, USP 06680540
- 3) 特許第 5447271 号 銅配線基板およびその製造方法
- 4) USP 06815357 Process and apparatus for manufacturing a semiconductor device
- 5) 特許第 5181413 号 電気化学装置用電極、固体電解質／電極接合体及びその製造方法
- 6) 特許第 4749079 号 電解コンデンサ用電極箔の作製方法
- 7) 特許第 5801387 号 リチウムアルミ電池 国際出願, WO12/147778
- 8) 特許第 03632684 号 半導体素子及び半導体パッケージ
- 9) 特許第 5408462 号 無電解めっき方法及び活性化前処理方法
- 10) 特許第 5445818 号 無電解めっき方法及び活性化前処理方法
- 11) 特許第 5523299 号 パワーモジュールおよびパワーモジュール用リードフレーム
- 12) 特許第 5808866 号 非水系電気めっき方法および非水系電気めっき装置
- 13) 特許第 4929973 号 樹脂基板内蔵用キャパシタ材料の製造方法
- 14) 特許第 4952332 号 キャパシタ層形成材およびその製造方法ならびにプリント配線板
- 15) 特許第 5837228 号 構造体、電子素子モジュール、熱交換器、燃料棒、及び、燃料集合体
- 16) 特許第 5923619 号 蓄熱システム、発電システム
- 17) 特開 2000-235012 炭酸ガスセンサ

- 18)特開 2002-151518 半導体装置およびその製造方法
- 19)特開 2003-160877 半導体装置の製造方法および製造装置
- 20)特開 2004-087637 半導体素子及び半導体パッケージ
- 21)特開 2005-048209 無電解メッキ方法、無電解メッキ装置、半導体装置の製造方法及びその製造装置
- 22)特開 2005-056945 半導体装置の製造方法
- 23)特開 2006-294670 半導体装置の製造方法
- 24)特開 2007-158164 コンデンサ内蔵電子部品
- 25)特開 2007-165814 基板内蔵コンデンサ用部材、およびこれを用いたコンデンサ内蔵基板とその製造方法
- 26)特開 2007-305847 基板内蔵用キャパシタ、その製造方法及び受動部品内蔵基板
- 27)特開 2008-060518 基板内蔵用部品とそれを用いた基板の製造方法
- 28)特開 2008-103630 樹脂基板内蔵用キャパシタ材料の製造方法
- 29)特開 2008-124414 キャパシタ層形成材およびその製造方法ならびにプリント配線板
- 30)特開 2008-172182 薄膜コンデンサ搭載基板、および該基板の製造方法と該基板を用いてなる半導体装置
- 31)特開 2008-227153 キャパシタ内蔵多層プリント配線板用誘電体材料、キャパシタ部材とキャパシタ内蔵多層プリント配線板およびキャパシタ内蔵多層プリント配線板の製造方法
- 32)特開 2008-258555 薄膜複合材料、薄膜複合材料の製造法及びこの薄膜複合材料を用いた電子部品用材料、電子部品用材料の製造法、電子部品、電子部品の製造法
- 33)特開 2008-283159 多層配線板内蔵用キャパシタ形成材、多層配線板内蔵用キャパシタの製造方法、およびキャパシタ内蔵多層配線板
- 34)特開 2009-206322 半導体装置、半導体装置の製造方法、半導体製造検査装置、および検査装置
- 35)特開 2010-65265 金属ナノ粒子及びその複合粉末の作製方法
- 36)特開 2010-10500 回路部品およびその製造方法
- 37)特開 2010-171170 銅回路配線基板およびその製造方法
- 38)特開 2012-36338 樹脂組成物、樹脂硬化物、配線板及び配線板の製造方法

- 39)WO12/043129 電気アルミニウムめっき液
- 40)特開 2014-210936 樹脂組成物、樹脂硬化物、配線板及び配線板の製造方法
- 41)特開 2014-156614 電気アルミニウムめっき液
- 42)特開 2014-222570 二次電池
- 43)特開 2015-10749 伝熱装置
- 44)特開 2015-363 吸着材及びそれを用いた分析システム
- 45)特開 2015-100721 使用済み触媒からの触媒材料回収方法およびシステム
- 46)特開 2015-183239 ステンレス鋼の表面加工方法とそれを用いた熱交換器
- 47)特開 2016-157882 半導体装置、半導体装置の製造方法および電力変換装置
- 48)特開 2016-3359 配線板及びその製造方法

6. 表彰

- 1) エレクトロニクス実装学会、MES2010 ベストペーパー賞、選択的トレンチフィリング Cu めっきによる微細配線形成