

ウェットプロセス薄膜形成法による  
エレクトロニクスデバイス実装技術への応用

2005年3月

熊本大学大学院自然科学研究科

本武幸一

## 目次

---

|   |    |
|---|----|
| 第 1 章 序論                                | 1  |
| 1.1 電子部品・デバイス実装における薄膜の形成方法              | 1  |
| 1.2 高周波駆動のためのプリント配線基板                   | 2  |
| 1.2.1 プリント配線基板の現状                       | 2  |
| 1.2.2 従来の配線形成工程と技術課題                    | 3  |
| 1.2.3 平滑 Cu 配線形成のために必要な技術               | 4  |
| 1.3 3次元積層実装のための Cu 貫通電極形成               | 5  |
| 1.3.1 システムインパッケージ技術                     | 5  |
| 1.3.2 従来の貫通電極形成プロセス                     | 7  |
| 1.3.3 現在の無電解めっき法を用いた Cu 拡散防止膜の形成に関する研究  | 8  |
| 1.3.4 無電解めっき法による Cu 貫通電極拡散用防止膜の実現に必要な技術 | 9  |
| 1.4 本論文の目的                              | 9  |
| 1.5 本論文の構成                              | 9  |
| 参考文献                                    | 10 |
| 第 2 章 高周波駆動を可能とするためのめっき Cu 配線形成方法       | 13 |
| 2.1 緒言                                  | 13 |
| 2.2 実験手順及び評価装置                          | 14 |
| 2.2.1 使用装置                              | 14 |
| 2.2.2 使用試薬                              | 16 |
| 2.3 金属配位子層及びめっき導体層形成の基本手順               | 16 |
| 2.3.1 絶縁基板への金属配位子導入手順                   | 16 |
| 2.3.2 めっき前処理及びめっき処理基本条件                 | 16 |
| 2.4 金属配位子形成条件依存性                        | 19 |
| 2.4.1 金属配位子の導入条件の影響                     | 19 |

---

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 2.4.2 評価方法                            | 19 |
| 2.4.3 金属配位子の導入条件の影響評価結果               | 19 |
| 2.5 弱境界層の除去                           | 23 |
| 2.5.1 酸化処理の必要性                        | 23 |
| 2.5.2 評価方法                            | 23 |
| 2.5.3 弱境界層除去条件の評価結果                   | 24 |
| 2.6 めっき導体層形成後のアニール条件最適化               | 29 |
| 2.6.1 実験及び評価方法                        | 29 |
| 2.6.2 アニール条件の影響                       | 29 |
| 2.7 小径ビアホールへのめっき穴埋め性の確認               | 31 |
| 2.7.1 ビアフィル用試料基板の仕様                   | 31 |
| 2.7.2 無電解 Cu めっき処理                    | 31 |
| 2.7.3 電解 Cu めっきビアフィル工程                | 33 |
| 2.7.4 埋め込み試験結果                        | 33 |
| 2.8 実基板対応スケールアップ実験                    | 36 |
| 2.8.1 実基板スケール対応めっき試作装置仕様              | 36 |
| 2.8.2 試作ラインによる実基板スケール内でのめっき密着強度の均一性評価 | 39 |
| 2.9 配線パターンニング及び高周波電気特性の比較             | 40 |
| 2.9.1 評価方法                            | 40 |
| 2.9.2 配線パターンニング精度                     | 41 |
| 2.9.3 電気特性の比較                         | 43 |
| 2.10 結言                               | 44 |
| 参考文献                                  | 45 |

### 第3章 無電解めっき法による3次元積層実装 Cu 貫通電極用拡散防止膜の形成 47

|   |    |
|---|----|
| 3.1 緒言  | 47 |
| 3.2 SiO <sub>2</sub> 絶縁層へのめっき密着強度向上及び高アスペクトビアへの被覆 | 48 |
| 3.2.1 評価装置及び評価方法                                  | 48 |
| 3.2.2 使用試薬  | 50 |
| 3.2.3 基本めっきプロセスフローと評価方法                           | 50 |
| 3.2.3.1 基本めっきプロセスフロー                              | 50 |
| 3.2.3.2 高アスペクトビアへのめっき評価用試料基板及びめっきプロセスフロー          | 51 |
| 3.2.3.3 評価方法                                      | 51 |

---

|   |    |
|---|----|
| 3.2.4 APTES 吸着層形成時における濃度依存性             | 53 |
| 3.2.5 高アスペクトビアへの被覆性評価                   | 60 |
| 3.3 めっき皮膜中のタングステン (W) 含有量向上へのアプローチ      | 63 |
| 3.3.1 本節の目的                             | 63 |
| 3.3.2 無電解 CoWP 及び NiWP めっきの薬液各種パラメータ依存性 | 64 |
| 3.3.2.1 無電解 CoWP 及び NiWP めっき形成の基本手順     | 64 |
| 3.3.2.2 評価方法                            | 65 |
| 3.3.2.3 タングステン酸塩濃度依存性                   | 66 |
| 3.3.2.4 pH 依存性                          | 67 |
| 3.3.2.5 クエン酸塩濃度依存性                      | 68 |
| 3.3.2.6 液温度依存性                          | 69 |
| 3.3.3 CoWP/Pd 多層めっきの形成                  | 70 |
| 3.3.3.1 タングステン(W)含有量向上へのアプローチ           | 70 |
| 3.3.3.2 無電解 CoWP/Pd と次亜リン酸塩溶液の自然電位測定方法  | 72 |
| 3.3.3.3 無電解 CoWP/Pd 多層膜形成の基本手順と評価方法     | 72 |
| 3.3.3.4 CoWP/Pd 多層めっきの評価結果              | 73 |
| 3.4 結言                                  | 75 |
| 参考文献                                    | 75 |
| <br>                                    |    |
| 第 4 章 総括                                | 79 |
| <br>                                    |    |
| 4.1 結論                                  | 79 |
| 4.2 今後の展望                               | 81 |
| <br>                                    |    |
| 付録 A 本論文中での使用試薬及び装置                     | 83 |
| A.1 第 2 章での使用試薬                         | 83 |
| A.2 第 3 章での使用試薬                         | 84 |
| <br>                                    |    |
| 付録 B 電解・無電解めっき法の基本原理                    | 85 |
| B.1 電解めっき法 (Electro plating)            | 85 |

---

|  |    |
|--|----|
| B.2 無電解めっき法 (Electroless plating) .....  | 86 |
| 付録 C CoW 及び NiW めっき薄膜の Cu 拡散防止性能評価 ..... | 87 |
| C.1 基本めっきプロセス及び拡散耐性評価方法 .....            | 87 |
| C.2 拡散防止耐性評価結果 .....                     | 88 |
| 謝辞 .....                                 | 89 |
| 本論文に関する発表 .....                          | 91 |

---

## 第1章 序論

### 1.1 電子部品・デバイス実装における薄膜の形成方法

携帯電話やデジタルカメラなどの家庭用電子機器の高性能・小型・低コスト化の要求に対し、これらを構成する LSI (Large Scale Integration) や実装デバイスの微細化が推し進められてきた。そして、微細ゆえに各デバイスには随所に " 機能性薄膜形成技術 " が用いられている。ここでの機能性とは電気伝導・耐食・触媒・光学的性質を意味している。近年の LSI 及び実装デバイスの微細化に伴い、これらの層配線数は年々増加し、そのプロセス工数は益々増加・複雑化する傾向にある。その結果、金属薄膜形成工程などを含む配線プロセスの割合が、LSI や実装デバイス形成プロセス全体の大半を占めるようになってきた。例えば LSI の電極、拡散防止膜、コンタクト・ビアプラグ、層間絶縁膜、及び金属配線などを Si 基板上に積み上げる配線工程は、LSI 全製造プロセス全体の 60% を占めている [1]。層配線数は 2010 年までに 12 層に達することが期待されており [2]、LSI 製造プロセス全体の 80% に達するとされている。LSI 配線工程と同様に、デバイス実装やプリント配線基板ビルドアップにおける薄膜形成工程についても、高密度化に伴う配線プロセス工数の増加は避けられない。このように、金属薄膜形成工程は層配線の増大に伴ってプロセス工数が単調増加するため、そのプロセスの単純化・低コスト化は、全体のコスト削減を左右する重大課題となっている。

エレクトロニクス分野における薄膜形成方法は、PVD/CVD 法 (Physical/Chemical Vapor Deposition) 等のドライプロセスと、めっき法等のウェットプロセスに大きく分類することができる。現在、LSI や実装デバイス製造における金属薄膜形成プロセスには、真空装置中でのスパッタ法及び化学気相成長法などドライプロセスが広く用いられている。これらの反応系では、金属粒子の平均自由行程が大きいために大口径ウエハへの均一成膜が可能であり、また不純物が少ない金属薄膜の高品質な成膜が可能である。加えて  $\text{SiO}_2$ ・ガラス・樹脂といったエレクトロニクス分野に多く用いられている絶縁材料に対して比較的容易に薄膜を形成することが可能である。その一方で、均一な薄膜形成を実現するために、加熱・真空・プラズマ発生などの機構において様々な工夫を必要とするため装置コストが高騰するなどの問題も抱えている。また、枚葉処理であることや成膜レートが比較的低いことに起因する生産性についても課題となってくる。

以上のような課題に対する一つの解として提案されるのがウェットプロセス、即ちめっき法を用いた薄膜形成方法である。めっき法は従来より LSI 実装分野やプリント基板 Cu 配線の製造

分野において主に用いられている。これは、プリント基板 Cu 配線やフリップチップバンプなどは、数  $\mu\text{m}$ ~数 10  $\mu\text{m}$  の薄膜を形成する必要があるため、先のドライプロセスと比較すると成膜レートが高く数 10  $\mu\text{m}$  の薄膜形成が容易であること、また真空装置を必要としないため装置コストが安価であることなどが理由として挙げられる。このようにめっき法による薄膜形成プロセスは、装置コストが安価であることや、多種多様なワークスケールに対してバッチ処理を可能とする高い生産性を有しているため、エレクトロニクス分野におけるその重要性は今後益々大きくなっていくものと考えられる。しかし、エレクトロニクス分野に多く用いられている絶縁材料に対して、良好の密着強度を持っためっき薄膜を形成することは基本的には不可能であり、様々な工夫を必要とする。従ってそれぞれのケースに応じて、現在もドライプロセスが随所に用いられている。

めっき法は大きく電解めっき法と無電解（化学）めっき法の 2 種類に分類される。電解めっき法はめっき水溶液中でワークを外部電源によってマイナスに分極させる必要がある。従って絶縁材料に対しての金属薄膜形成は通常不可能である。これに対して、めっき水溶液中で酸化還元反応を発生させる無電解めっき法では外部電源を必要としない。しかし、酸化還元反応を基板上で発生させるためにはワーク表面を電気化学的に活性状態にするための処理が必要となる。さらに、活性状態となったワーク表面にめっき金属の析出反応が発生した場合でも、その析出金属粒子はファンデルワールス力などの非常に弱い結合力でしか絶縁材料に結合していないため絶縁材料上での密着強度は非常に低い。ゆえに、絶縁材料表面にめっき法を用いる場合はあらかじめ凹凸を形成し、機械的アンカーリング効果によって密着強度を向上させているのが現状である。ところがこの手法では、今後の LSI 実装デバイスやプリント配線基板における微細化・高密度化の要求に対して配線パターンニング精度や電氣的な問題からその適応が困難となる事が予想される。以上のようなことから、各デバイスに用いる絶縁材料上に対して密着強度に優れた新規のウェットプロセス薄膜形成技術の開発は、今後の電子機器の高性能・小型・低コスト化を実現するためのキーテクノロジーとなる。

## 1.2 高周波駆動のためのプリント配線基板

### 1.2.1 プリント配線基板の現状

現在 Intel に代表される MPU (Micro Processing Unit) においては動作周波数が 3.8 GHz まで到達している。これは、電子機器の高性能・小型・低コスト化の要求に対し、スケーリング則に従う半導体デバイス微細化の追求、Low-k 層間絶縁膜、High-k ゲート絶縁膜、及び SOI (Silicon on Insulator) ウエハの開発等が推し進められてきた効果である。ところが、設計どおりにシステム全体の高速化ができない問題が生じてきた。要因の一つとして、チップ-チップ間の配線による信号遅延やクロストークの影響、即ちプリント配線基板の高速伝送技術改善の遅れが挙げられる。図 1.1 は ITRS2003 によるチップ及びチップ-ボード間動作周波数のロードマップを示している[3]。MPU の動作周波数は、2006 年までに 5.6 GHz が期待されている一方で、プリント配線基板においては 3.9 GHz と低い値を示している。実際に、現在市場に広く出回っている MPU の動作周波数が 3~4 GHz であるのに対し、FSB (Front Side Bus) は約 0.8~1 GHz と

なっており、MPUやデータ転送速度の性能を100%生かすことが出来ずボトルネックとなっている(図1.2)。これらのことから、電子機器のシステム全体を高速化するためには、伝送線路・インタポーザ・外部ネットワーク伝送といった役割を担うプリント配線基板の高速化が重要な課題となっている。

### 1.2.2 従来の配線形成工程と技術課題

プリント配線基板の高速駆動が妨げられている要因の一つとして、配線層や絶縁基板の表面粗さがあげられる[4]。従来のCuめっき層配線パターンニングには、フルアディティブ・セミアディティブ・サブトラクティブなどいくつかの方法があるが、例として図1.3に、ファインパターンニングに適しているとされているサブトラクティブ法の配線パターンニングプロセスフローを示す。絶縁樹脂表層とめっき導体層の間は、図1.3中のレジスト剥離やめっき層エッチング工程などにおいて剥離が生じないようにするために密着強度を確保する必要がある。そのために、図1.3に

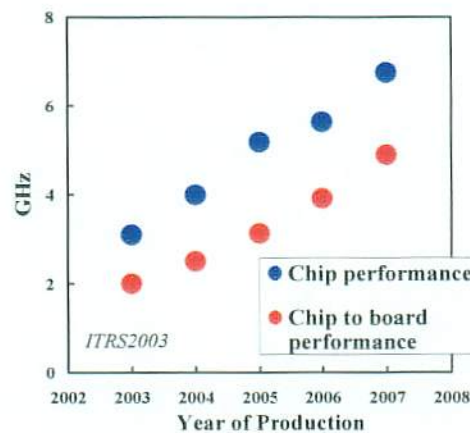


図 1.1 チップ及びチップ-ボード間の動作周波数の推移



図 1.2 プリント基板におけるチップ-チップ間配線高速化の必要性

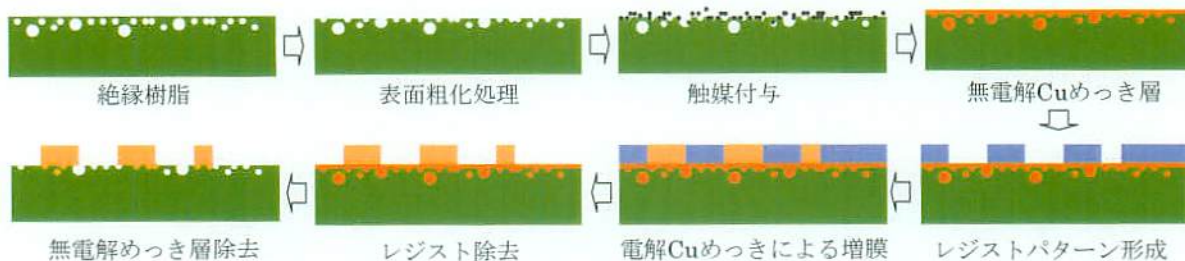


図1.3 サブトラクティブ法による配線パターンニングプロセスフロー



示すように、化学エッチング及び優先溶解するフィラーなどを用いて、3~6  $\mu\text{m}$  程度の表面粗化処理を施す。この3~6  $\mu\text{m}$  の凹凸における機械的なアンカーリング効果によって絶縁層との密着強度が保持されている。しかし、数 GHz オーダの高周波領域においては配線導体の表皮効果(Skin Effect) 問題を見逃すことができなくなる。表皮効果とは高周波領域において流れる電流が導体層の表面に集中して電流密度が  $1/e$  (0.37) となる現象を指し、その効果が現れる厚さを表皮深さ (Skin Depth) という。その表皮深さ  $\delta$  は (1.1) 式で表される[5]。

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{\pi f \mu \sigma}} \quad (1.1)$$

ここで、 $f$  は信号周波数、 $\mu$  と  $\sigma$  はそれぞれ導体層の透磁率と導電率である。表皮深さは導体層に用いる材料によって異なるが、導体材料が Cu の場合 (1.1) 式より表皮効果が生じる厚さは、動作周波数 3 GHz の場合で 1.21  $\mu\text{m}$  となる。よって高周波領域における伝送特性は、現在のよ様に 3~6  $\mu\text{m}$  の凹凸表面状態では、見かけ上の配線路長が長くなる。そのため信号遅延や反射減衰から波形歪みによるビットエラーなど大きな問題を生じるものと考えられる。加えて露光時においても、凹凸の大きな導体層及び基板上では焦点深度ムラに起因するパターニング精度の低下などの影響も考えられる。故に、従来のような 3~6  $\mu\text{m}$  の凹凸表面状態の絶縁層上に形成された配線では、高速に駆動することが困難となる。凹凸を形成しない状態で配線導体層を形成するための一つの手法としては、図 1.4 に示すようにドライプロセスを併用することである。しかし、先に述べたように今後のプロセス簡略化及び生産性におけるコスト面を考慮すると、全配線工程をウェットプロセスによって形成する必要がある。以上のことから、数 GHz 領域の高周波駆動プリント配線基板を実現するためには、平滑な絶縁基板に対して、密着力に優れた Cu めっき導体層を形成するプロセスの開発が必須となってくる。

### 1.2.3 平滑 Cu 配線形成のために必要な技術

機械的アンカーリング効果やスパッタリング法以外の方法で、平滑絶縁層上で密着強度に優れた Cu めっき導体層を形成するためには、化学的結合によってめっき密着強度を向上させる以外はない。ここで、アミノ基・カルボキシル基・スルホ基・ピリジル基・イミダゾール基などは金属と配位結合する事が可能な官能基である[6-11]。これらの官能基を有した化合物層を絶縁材料表面に形成可能となれば、化学結合によってめっき密着強度が改善されるものと考えられる。そこで本論文では、アミノ基・カルボキシル基・イミダゾール基といった水溶液中にて金属とイ

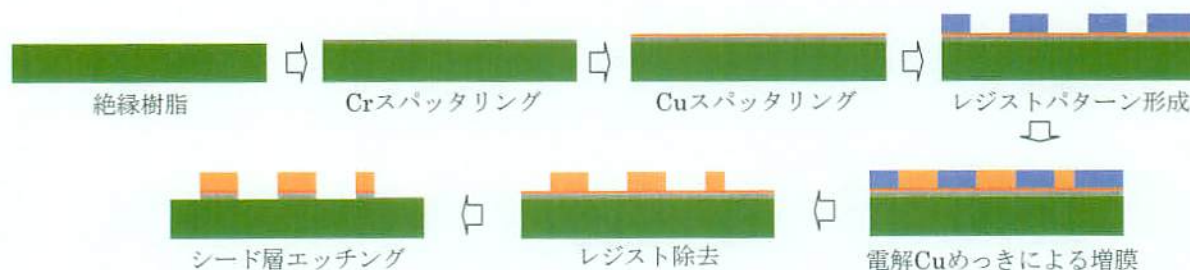


図1.4 サブトラクティブ法による配線パターニングプロセスフロー (ドライプロセス併用)

オン結合や配位結合を形成しうる官能基を有した化合物を、半硬化状態の絶縁材料に含浸させ、密着層となる金属配位子層を絶縁材料表層に形成する、全く新規なウェットプロセスを用いたアンカーフリーCu配線形成工程を提案する(図1.5)。この新規プロセスによって平滑Cu配線を形成するためには、金属配位化合物の含浸メカニズムを理解し、金属配位子形成条件の最適化を図ることが必須となる。これらの課題を克服することで、高速駆動領域において駆動可能なプリント配線基板の形成が実現可能となる。

### 1.3 3次元積層実装のためのCu貫通電極形成

#### 1.3.1 システムインパッケージ技術

システムの高性能・小型・軽量化の進展のために、近年の電子機器、特に携帯端末機器分野においてはシステムインパッケージ (SiP: System in Package) 技術の研究開発が盛んに行われている。SiPとは、図1.6に示すように、これまで個別にプリント配線基板上に配置されていた各モジュールを一つのパッケージに収納するLSI実装技術のことである。SiP技術は、既存のIC製造技術がそのまま使用できることや、チップの組み合わせ自由度が高いといった特長を有しており、短納期・低コスト・少量多品種のパッケージに対して大いに期待が高まっている。SiPの実装構造に定義はなく、図1.7のような様々な構造があるが、その中でも近年特に高性能・小型化が期待できる実装方式として注目を集めているのが、図1.8に示す3次元積層実装構造を用いたSiPである[12-19]。この構造の大きな特長は、複数の各チップを貫通電極を用いて縦に積層・相互接続できるということである。従って、短距離接続が要求されるCCD (Charge Coupled Device) やCMOS (Completely Metal Oxide Semiconductor) イメージセンサなどの2次元撮



図1.5 アンカーフリーCu配線形成工程

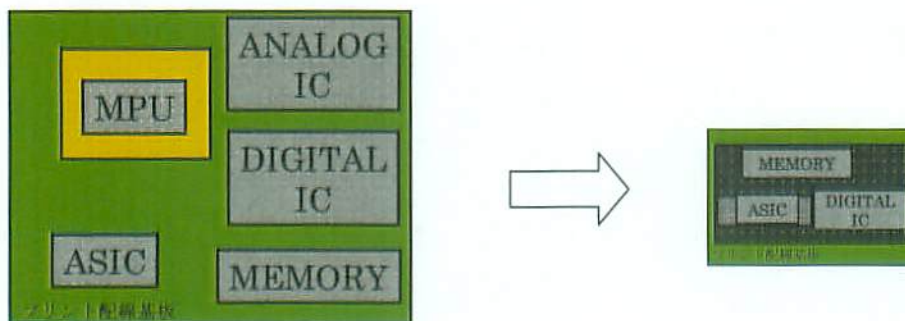


図1.6 システムインパッケージ

像素子と A/D 変換素子との接続などに対してこの構造は最適であり、既に従来よりも実装面積が縮小された CCD カメラモジュールが  $40\ \mu\text{m}$  角/ $130\ \mu\text{m}$  深さの貫通電極を使って積層実装されている[12]. また, CCD 各画素の出力配線を  $4\sim 6\ \mu\text{m}$  角/ $20\ \mu\text{m}$  深さの貫通電極によって受光部直近に形成し, 受光部の開口率を拡げる研究も行われており[13], 今後の高密度実装, 配線長短縮, 高速な信号伝送を行う上で不可欠な実装方式であると言える. これらの研究開発においては, 貫通電極として一般に電気めっきにより形成された Cu が用いられている. しかし広く知られているように, Cu は製造プロセスの熱処理工程において容易に Si や  $\text{SiO}_2$  中に拡散し, デバイスの接合リークや絶縁破壊, MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) のしきい値電圧の変動など, 性能に致命的な悪影響を及ぼしてしまう. これを抑制する目的で, Cu 拡散防止膜の形成が必須となる. 従って, この Cu 拡散防止膜を高いアスペクト比を有する貫通電極中に均一に形成するプロセスの開発が一つの課題となっている.

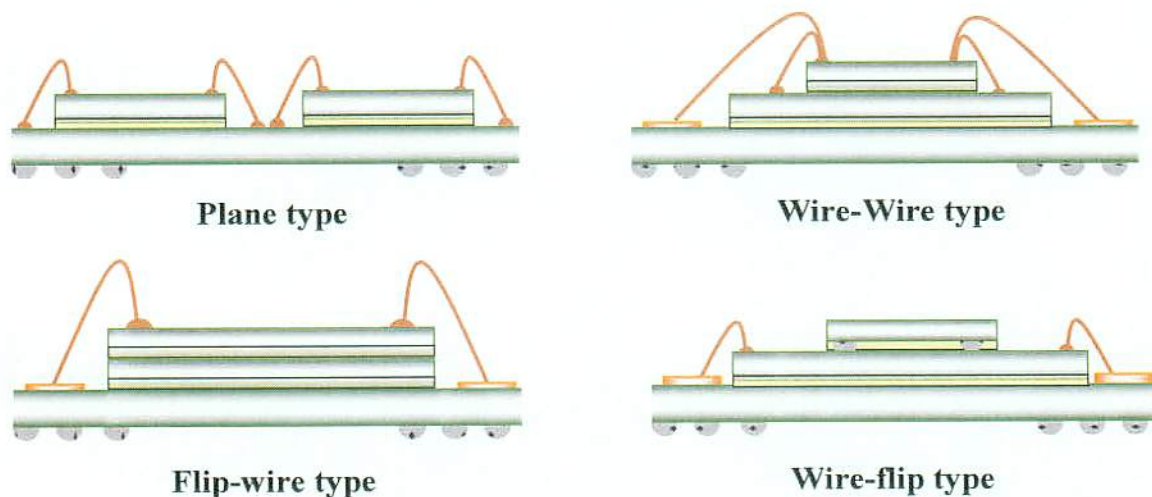


図 1.7 各種 MCM (Multi Chip Module) の構造

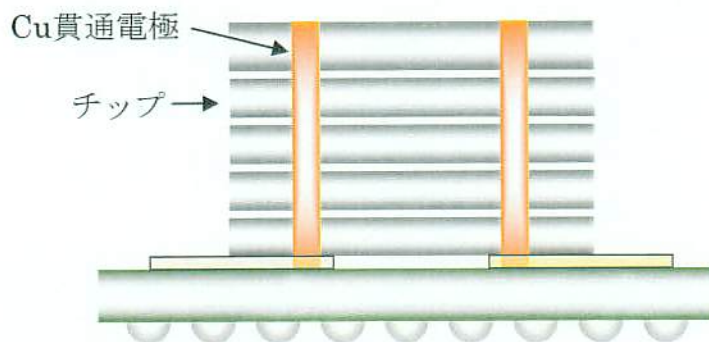


図 1.8 貫通電極を用いた 3次元積層型実装

### 1.3.2 従来の貫通電極形成プロセス

貫通電極形成時の代表的なプロセスフローを図 1.9 に示す[16]。まず RIE (Reactive Ion Etching) によって Si 上にビアを形成し、次いで SiO<sub>2</sub> 絶縁層を形成する。電極材料には電解めっき法によって形成された Cu が用いられる。故に、TiN などのバリア層及び Cu シード層があらかじめ形成される。ビア中に Cu 電極を形成した後は、パンプ形成と CMP (Chemical Mechanical Polishing) 研磨、ダイシングと続き、Si チップ同士を Cu ビア貫通電極によって相互接続、積層化する。

現在、拡散防止膜及びシード層の形成プロセスは、SiO<sub>2</sub> 絶縁層上に対してスパッタリング法や CVD 法などのドライプロセスを用いた検討が行われている。スパッタリングとは、イオン化したガス粒子が電界によって加速され固体表面に衝突した時に、固体を構成する原子が空間中に放出される現象を言う (図 1.10)。この原理により、ターゲット表面の原子や分子が弾かれて基板に成膜されるので、真空蒸着の不可能な高融点材料や困難とされていた低蒸気圧の元素や化合物にも適用できる。また、堆積膜内部の不純物が後述の CVD 法やめっき法と比較して極低く制

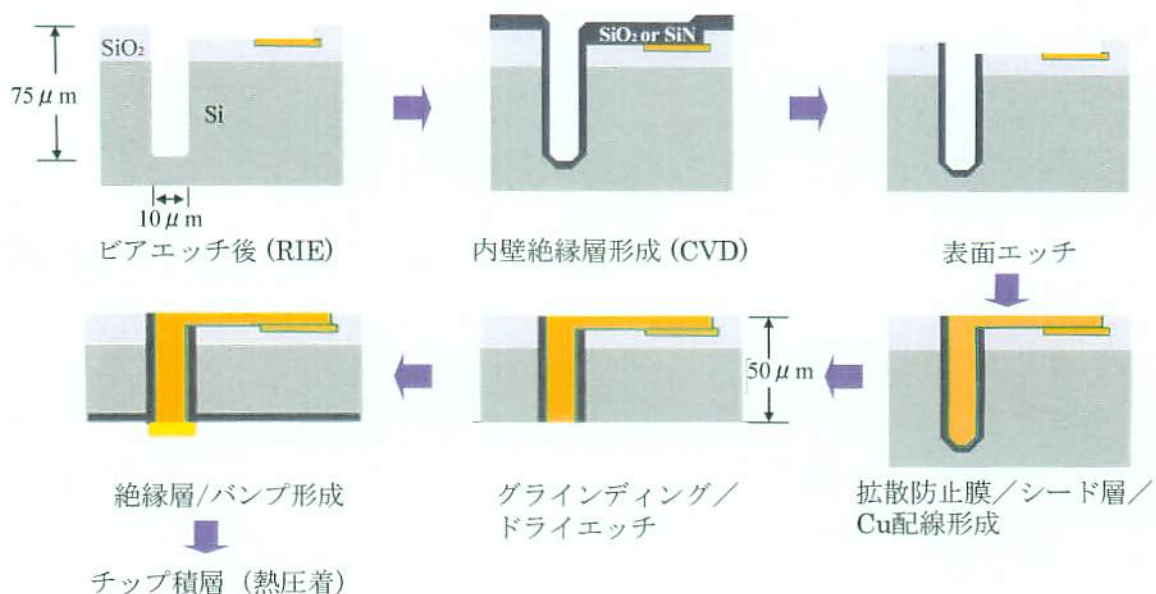


図 1.9 Cu 貫通電極形成工程

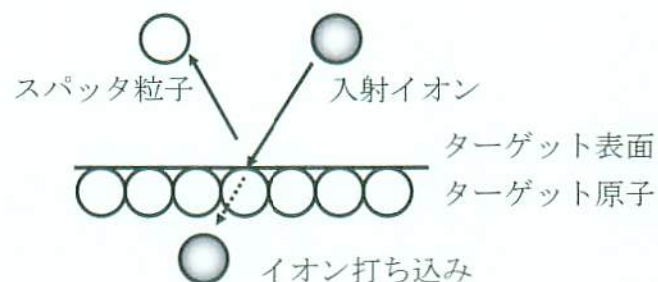


図 1.10 スパッタリング現象概念図

御可能であり、さらに再現性が高い、合金堆積が容易といった利点を持つ。しかし、スパッタ粒子は基板表面に対してほとんど垂直に飛来して側壁部への被覆率に劣るため、3次元積層実装 SiP に用いるような高アスペクト比ビアへの適用を考えた場合、コンフォーマルな薄膜を形成することが困難となる。一方、CVD 法即ち化学気相成長法は、反応室中に導入した原料ガスを熱、プラズマ、光などにより分解、励起し、種々の化学反応相を生じさせ、その結果生成した物質を基板上に堆積させる方法である。CVD 法による成膜の特長として以下の点があげられる。

- (1) ほとんどの種類の金属、非金属、化合物の膜形成が可能。
- (2) 気相反応を利用するため複雑な形状の基板にも成膜可能。
- (3) 不純物の少ない高純度膜が得られる。

最も大きな利点としては、段差被覆性に優れるためアスペクト比の高いビアの埋め込みやデュアルダマシン工程による Cu 配線プロセスにおいても最も先の世代まで微細化に適合できると考えられる。反面、プロセスコスト・膜質・堆積速度など他の膜形成に比べ解決しなければならない課題も多く、難しい技術であることも事実である。加えてプロセス温度が非常に高いことも課題として挙げられる。通常、前工程で用いられる MO-CVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) の成膜温度は 350~400 °C である。SiP 貫通電極形成プロセスでは、CCD 素子といったイメージセンサなどの各モジュールが既に形成されているケースが想定される。従って CVD 法を適用するためには、高温雰囲気下における各素子へのダメージ低減も課題となってくる。

上記のような課題克服に加え、貫通電極形成プロセスの簡略化及び低コスト化を考慮すると、一つの解としてめっき法によって拡散防止膜を形成する手法が考えられる。

### 1.3.3 現在の無電解めっき法を用いた Cu 拡散防止膜の形成に関する研究

めっき法によって高アスペクトビアに拡散防止膜を形成するためには、拡散耐性や電気伝導性に優れた材料の選定が一つの課題となってくる。無電解めっき法による拡散防止膜形成の研究については、既に盛んに行われている[20-25]。例えば、無電解めっきで形成した CoWP めっき薄膜は、膜厚約 100-200 nm において 500 °C の耐 Cu 拡散防止性能を有することが報告されている[20]。またその比抵抗値は 40~120  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$  程度であることが報告されており[21]、拡散防止膜として無電解 CoWP めっき薄膜の利用が十分に期待出来る。しかし、無電解 CoWP めっき薄膜の絶縁膜上での十分な密着強度の確保及び貫通電極孔内での被覆状態の観察はこれまで行われていなかった。拡散耐性や電気伝導性もさることながら、SiO<sub>2</sub> 絶縁層上に対する密着強度及び皮膜均一性の確保は、拡散防止膜を形成する上で非常に重要な要素技術である。

絶縁材料である SiO<sub>2</sub> と無電解めっき薄膜間における化学的結合を高める一つ的手段として、アミノ基などの機能性官能基を含むオルガノシラン化合物によって形成された自己組織化単分子膜 (SAM: Self-Assembled Monolayer) を用いる方法が提案されており、SAM 上における無電解めっき薄膜形成の多くの試みが既に報告されている[26-28]。Zhu らは 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) を用いてアミノ基末端の SAM を形成し、この上に無電解 Cu めっき薄膜を析出させることが可能であることを確認している[26]。また逢坂らは、同じく SiO<sub>2</sub> 上に形成した APTES-SAM の表面に対し、無電解めっき法によって NiWP 及び NiReP 合金薄膜を形成し、めっき水溶液の組成と形成した合金薄膜の電気抵抗との関係について調べている[27,28]。今後の配線技術・デバイス実装プロセスにおいて、SAM を用いた SiO<sub>2</sub> 上の無電解めっき薄膜形成技術

の重要性は更に増してくるものと考えられる。

#### 1.3.4 無電解めっき法による Cu 貫通電極拡散用防止膜の実現に必要な技術

先に述べたように、3次元積層実装 Cu 貫通電極に用いる拡散防止膜を無電解 CoWP めっきプロセスで形成することを実現するためには、SiO<sub>2</sub>絶縁層上に対する密着強度及び皮膜均一性の確保が重要な課題となる。本論文においては、特に APTES による SAM の形成とその表面状態に着目し、これまでほとんど未検討であった無電解 CoWP めっき薄膜の SiO<sub>2</sub> 上における密着強度との関係について調べ、最適な APTES 吸着層の形成条件を明らかにする。さらに、3次元積層実装のための高アスペクトビアホールに対する無電解めっき薄膜の被覆性の確認を行う。また、めっき法によって形成した薄膜の拡散防止膜としての機能を向上させるために必要な技術についても併せて検討する。

これらの課題を克服することで電極を" all-wet "で形成可能となることも期待され、SiP 実装プロセスの簡略化・低コスト化を実現することが可能となる。

### 1.4 本論文の目的

本論文においては、実装レベルでのシステム全体の高速化・小型化・低コスト化のために、ウェットプロセスを用いた高周波駆動のための Cu めっき配線形成プロセス、及び3次元積層実装 Cu 貫通電極用の拡散防止膜の開発を行う。

第一に、従来法では到達し得なかった数 GHz の高周波領域での駆動を可能とするためのプリント配線基板の実現に向けて、平滑な絶縁層上に化学結合によって密着性に優れた Cu めっき導体層を形成することを目的とし、絶縁樹脂表層に金属配位子層を含浸させる際の金属配位子形成メカニズムとめっき密着力との関係を解明する。さらに作製した平滑基板上めっき導体層と従来絶縁層上の導体層のパターニング精度比較、及び高周波領域での電気特性比較を行う。

第二に、3次元積層実装 SiP に必須となる Cu 貫通電極の拡散防止膜を、現状プロセスの CVD 法に替わって、プロセス温度、カバレッジ性、及び生産コストの観点から大きなメリットが期待できる無電解めっき法により成膜することを目的とし、めっき膜と SiO<sub>2</sub> 絶縁層の化学的結合力による密着強度の改善、また高アスペクトビアホールへのめっきバリア膜形成を行う。さらに、今後の LSI や実装デバイスの微細化・高密度化に伴う拡散防止膜薄膜化の要求に対し、無電解めっき法によって形成する拡散防止膜の性能をさらに向上させることを目的として、無電解 CoWP および NiWP めっき皮膜中の W 含有量を更に増加させることを試みる。

### 1.5 本論文の構成

第1章「序論」では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章「高周波駆動を可能とするための平滑絶縁基板上への Cu 配線形成」では、高周波駆動のプリント配線基板を達成するために、アミノ基含有イミダゾール化合物を半硬化状態の絶縁樹

脂表面に含浸させて金属配位子層を形成する新規プロセスを提案し、化学的結合力によって平滑面上の Cu めっき導体層密着強度を向上させるメカニズムについて明らかにしている。また、実際のプリント配線基板を想定した 340×340 mm サイズの基板を用いて密着強度の測定を行っており、提案されたプロセスによって形成された平滑 Cu めっき導体層は、実用レベルにて良好な密着強度を有していることを示している。さらに、形成された平滑 Cu めっき導体層は、従来よりも優れた配線パターンニング加工精度を有することを示している。また、電気特性の比較評価を行い、平滑 Cu めっき配線は、従来配線と比べて著しい電気特性の向上を示すことを明らかにしている。

第 3 章「無電解めっき法による 3 次元積層実装貫通電極用拡散防止膜の形成」では、Cu 貫通電極拡散防止膜をめっき法によって形成するために、APTES を用いて SiO<sub>2</sub> 絶縁層上に吸着層を形成し、これまでほとんど未検討であっためっき密着強度とその表面状態との関係性について明らかにしている。APTES 吸着層の表面状態、めっき薄膜密着強度、及び表面電位の間には密接な関係があり、約+275~375 mV の範囲で表面電位を示す APTES-SAM を形成することで良好な密着強度を有する無電解 CoWP めっき薄膜を形成することが可能となることを明らかにしている。さらに、実際の 3 次元積層実装を想定し、10 μm 角/70 μm 深さを有する高アスペクトビアホールに対し、ビア全体を無電解 CoWP めっき薄膜によって被覆可能であり、実用レベルに適応可能であることを示している。

また、無電解 CoWP および NiWP めっき皮膜中の W 含有量を更に増加させることを試み、W 含有量の最大値は、無電解 NiW 合金において従来 20.5 wt%であったものが 34 wt%に、無電解 CoW 合金においては従来 21.5 wt%であったものが 27 wt%にまで到達可能であることが、めっき液の組成や条件を最適化することで可能となることを示している。さらに、CoWP/Pd 多層めっき皮膜を作製し、W 含有量向上効果と思われるシート抵抗値の減少を確認している。

第 4 章では、本論文で得られた成果を要約し、今後の展望について述べている。

## 参考文献

- [1] 逢坂 哲弥, 佐山 淳一, 吉野 正洋, " エレクトロニクス分野における高機能性薄膜の形成技術. " 表面技術, vol. 55, no. 12, pp. 753-757. 2004.
- [2] International technology roadmap for semiconductors. "Interconnect", 2003.
- [3] International technology roadmap for semiconductors. "Assembly and Packaging", 2003.
- [4] K. W. Lee, G. F. Walker, and A. Viehbeck, "Formation of polyimide-Cu complexes: improvement of direct Cu-on-PI and PI-on-Cu adhesion," J. Adhesion Sci. Technol., vol. 9, no. 8, pp. 1125-1141, 1995.
- [5] " 電気工学ハンドブック, " (社) 電気学会, p. 108, 1988.
- [6] J. M. Calvert, W. J. Dressick, C. S. Dulcey, M. S. Chen, J. H. Georger, D. A. Stenger, T. S. Koloski, and G. S. Calabrese. "Top-surface imaging using selective electroless metalization of patterned monolayer films." ACS Symposium Series, vol. 537 Polymer for Microelectronics, pp. 210-19, 1994.

- 
- [7] T. N. Vorobyova, "Adhesion between electrolessly deposited copper film and polyimide," *J. Adhesion Sci. Technol.*, vol. 11. no. 2, pp. 167-182, 1997.
- [8] J. F. Watts and J. E. Castle, "The application of x-ray photoelectron spectroscopy to the study of polymer-to-metal adhesion. Part 1. Polybutadiene coated mild steel," *J. Mater. Sci.*, vol. 18. no. 10, pp. 2987-3003, 1983.
- [9] Zenglin Wang, Akihiko Furuya, Keiichirou Yasuda, Hideo Ikeda, Tomoyuki Baba, Muneaki Hagiwara, Sotaro Toki, Shoso Shingubara, Hiroshi Kubota, and Tadahiro Ohmi, "Adhesion improvement of electroless copper to a polyimide film substrate by combining surface microroughening and imide ring cleavage," *J. Adhesion Sci. Technol.*, vol. 16. no. 8, pp. 1027-1040, 2002.
- [10] 縄舟秀美, 西岡太郎, 辻 治雄, 水本省三, 清田 優, 日下 大, "ポリイミド樹脂およびエポキシ樹脂の表面改質を利用する Direct Metallization に関する基礎的研究," *エレクトロニクス実装学会誌*, vol.2. no.5, pp.390-393, 1999.
- [11] Matthew M. Miller and David C. Sherrington, "Alkene epoxidations catalyzed by Mo(VI) supported on imidazole-containing polymers. II. Recycling of polybenzimidazole-supported Mo(VI) in the epoxidation of cyclohexene," *Journal of Catalysis*, vol. 152, no. 2, pp. 377-83, 1995.
- [12] 超先端電子技術機構, "超高密電子 SI 技術の研究開発－エネルギー使用合理化技術開発," pp. 263-301, 2003.
- [13] L. Schaper, S. Spiesshoefer, S. Burkett, G. Vangara, Z. Rahman, and S. Pollamreddy, "Process development of z-axis interconnects using fine pitch through silicon vias," *The Seventh VLSI Packaging Workshop of Japan Technical Digest, IEEE*, pp. 97-100, Nov. 30 - Dec. 2, 2004.
- [14] Kenji Takahashi, Mitsuo Umemoto, Naotaka Tanaka, Kazumasa Tanida, Yoshihiko Nemoto, Yoshihiro Tomita, Masamoto Tago, and Manabu Bonkohara, "Ultra-high-density interconnection technology of three-dimensional packaging," *Microelectronics Reliability* vol. 43 pp. 1267-1279, 2003.
- [15] Kenji Takahashi, Mitsuo Umemoto, Naotaka Tanaka, Kazumasa Tanida, Yoshihiko Nemoto, Yoshihiro Tomita, Masamoto Tago, Manabu Bonkohara, "Current Status of Research and Development for Three-Dimensional Chip Stack Technology," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.40, pp.3032-3037, 2001.
- [16] 超先端電子技術機構, "超高密電子 SI 技術の研究開発－エネルギー使用合理化技術開発," pp. 43-70, 2001.
- [17] Kazumasa Tanida, Mitsuo Umemoto, Naotaka Tanaka, Yoshihiro Tomita, and Kenji Takahashi, "Micro Cu Bump Interconnection on 3D Chip Stacking Technology," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.43, pp.2264-2270, 2004.
-



- [18] 近藤和夫, 岡村拓治, 呉 承真, 米澤稔浩, 富坂 学, 米村 均, 星野雅孝, 田口裕一, 高橋健司, "3次元実装に用いる高アスペクト比貫通電極の銅穴埋めめっき," エレクトロニクス実装学会誌, vol.6. no.7. pp.390-393. 1999.
- [19] H. Kurino, T. Nakamura, K. W. Lee, Y. Igarashi, T. Mizukusa, Y. Yamada, T. Morooka, and M. Koyanagi, "New wafer stacking technology for 3-dimensional system-on-a chip." Proc. Advanced Metallization Conference. pp. 137-142, Montreal, Canada, Oct. 2001.
- [20] Y. Shacham-Diamanda, Sergey Lopatin, "Integrated electroless metallization for ultra large scale integration (ULSI) is presented," Electrochim. Acta., vol.44, pp.3639-3649, 1999.
- [21] Y. Shacham-Diamand and Y. Sverdlov, "Electrochemically deposited thin film alloys for ULSI and MEMS applications," J. Microelectron Eng., vol. 50, pp. 525-531, 2000.
- [22] Y. Shacham-Diamand, V. Dubin, "Copper electroless deposition technology for ultra-large-scale-integration (ULSI) metalization." J. Microelectron Eng., vol. 33, pp. 47-58, 1997.
- [23] E. J. O'sullivan, A. G. Schrott, M. Paunovic, C. J. Sambucetti, J. R. Marino, P. J. Bailey, S. Kaja, and K. W. Semkow, "Electrolessly deposited diffusion barriers for microelectronics." IBM J. Res. Develop., vol. 42 pp. 607-620, 1998.
- [24] A. Kohn, M. Eizenberg, Y. Shacham-Diamand, and Y. Sverdlov, "Characterization of electroless deposited Co(W,P) thin films for encapsulation of copper metalization." Mater. Sci. Eng., A302, pp. 18-25, 2001.
- [25] A.Kohn, M.Eizenberg, Y. Shacham-Diamand, B.Israel, and Y. Sverdlov, "Evaluation of electroless deposited Co(W,P) thin films as diffusion barriers for copper," J. Microelectron Eng., vol. 55, pp. 297-303, 2001.
- [26] Peixin Zhu, Yoshitake Masuda, and Kunihito Koumoto, "Seedless micropatterning of copper by electroless deposition on self-assembled monolayers," J. Mater. Chem., vol. 14, pp. 976-981, 2004.
- [27] Tetsuya Osaka, Nao Takano, Tetsuya Kurokawa, Tomomi Kaneko, and Kazuyoshi Ueno "Electroless nickel ternary alloy deposition on SiO<sub>2</sub> for application to diffusion barrier layer in copper interconnect technology." J. Electrochem. Soc., vol. 149, no. 11, pp. 573-578, 2002.
- [28] Tetsuya Osaka, Nao Takano, Tetsuya Kurokawa, and Kazuyoshi Ueno, "Fabrication of electroless NiReP barrier layer on SiO<sub>2</sub> without sputter seed layer," Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 5, no. 1, pp. 7-10, 2002.

## 第2章 高周波駆動を可能とするためのめっき Cu 配線形成方法

### 2.1 緒言

現在、プリント配線基板の絶縁材料には、図 2.1 に示すエポキシ系樹脂 (EP) 及びポリイミド系樹脂 (PI) が広く用いられている。高速・高周波特性改善のためには、これら材料そのものの低誘電率化は現在さほど意味を持たず、絶縁材の均一性や表面粗さなどが重大な因子となっている[1]。これらの材料上にめっき Cu 配線を形成する際は、第 1 章で述べたように従来は 3~6  $\mu\text{m}$  程度の表面粗化を施すのだが、数 GHz 以上の高周波領域においては表皮効果問題などを生じ、高速駆動の妨げとなってくる。Cr スパッタリングなどにて密着強度、配線パターンニング精度の向上を図ることも可能となるが、真空装置を導入することで装置コストは増加する。従って、平滑絶縁基板上へ密着強度の優れた Cu めっき導体層を形成するプロセスの開発のためには化学結合によって密着強度を確保するしかない。本研究においては、配位子含有化合物としてアミノイミダゾール化合物 (以下 AM-I と略す) を用い、AM-I を半硬化状態の絶縁樹脂表層に金属配位子を含浸し、めっき導体層の密着強度を改善する全く新規なプロセスについて検討する。具体的には、AM-I 金属配位子層形成条件とめっき密着強度の関係を調べ、最適化を行う。さらに、実際の基板を想定した 340×340 mm サイズの基板への展開を図り、実基板に必要とされている密着強度 5.8  $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$  (0.6  $\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 以上で面内均一にめっきを行うことを検討する。本検討プロセスによる

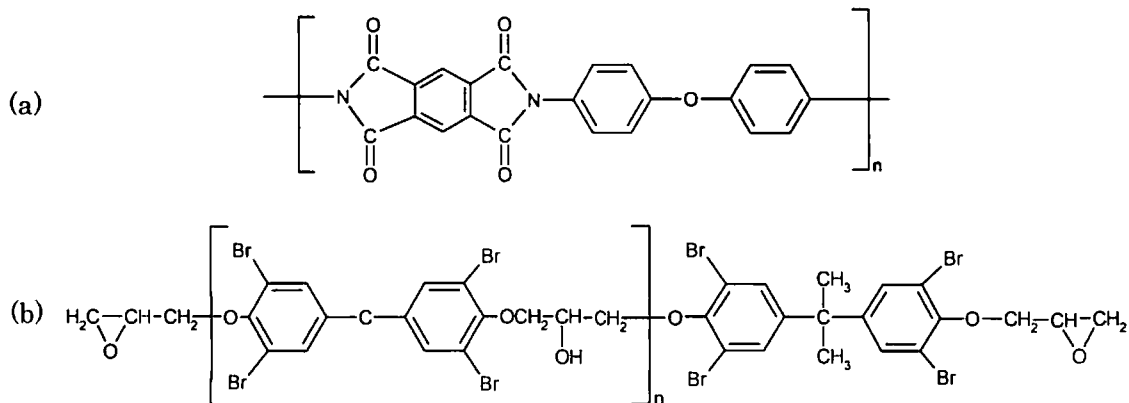


図2.1 プリント配線基板絶縁材料に広く用いられている絶縁材料：

(a)ポリイミド樹脂、(b)エポキシ樹脂

実際の配線形成も考慮し、小径ビアホール周辺部のつきまわり性の検討を行う。また、作製した平滑基板上の導体層と従来法による導体層とのパターンニング精度、及び高周波領域での電気特性について比較評価を行い、その違いについて論ずる。

## 2.2 実験手順及び評価装置

### 2.2.1 使用装置

本章の実験における評価・分析に使用した装置一覧を表 2.1 に、その手順を以下に示す。

#### 【めっき薄膜の密着強度試験】

めっき薄膜の密着強度試験は縦型電動スタンド及びデジタルフォースゲージ (MV-100AC 及び DPS-2R :IMADA) を用いた。図 2.2 に示すようなめっき膜に 10 mm 幅のスリットを形成し、めっき膜の一端をクランプによって固定し、25 mm・min<sup>-1</sup> の一定速度でスライドさせ、ピール強度をデジタルフォースゲージによって測定した。

#### 【電気特性】

S パラメータベクトルネットワークアナライザ (8722ES: Agilent Technologies) を用いて、形成した Cu 配線の高周波領域における電気特性を評価した。

#### 【電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)】

FE-SEM (S-4800 日立ハイテクノロジーズ) を用いて試料表面を観察した。

表 2.1 表面分析と結晶構造評価の使用機器

| 機器                          | 社名                   | 備考                      | 測定項目   |
|-----------------------------|----------------------|-------------------------|--------|
| 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)       | 日立ハイテクノロジーズ          | S-4800                  | 微細構造   |
| 接触角測定 (water contact angle) | 協和界面化学               | CA-D 型                  | 濡れ性    |
| X 線電子分光分析 (XPS)             | VG Scientific        | Sigma Probe             | 表面元素分析 |
| 触針式表面形状測定器                  | 日本ビーコ                | Dektak3                 | 皮膜段差測定 |
| レーザ顕微鏡                      | キーエンス                | VF-7500                 | 表面形状測定 |
| 原子間力顕微鏡 (AFM)               | セイコーインスツル            | SPA-400HV,<br>SPI-3800N | 表面粗さ   |
| 縦型電動スタンド                    | 今田製作所                | MV-100AC                | ピール強度  |
| デジタルフォースゲージ                 | 今田製作所                | DPS-2R                  | ピール強度  |
| ネットワークアナライザ                 | Agilent Technologies | 8722ES                  | 電気特性   |

## 【接触角測定 (water contact angle)】

FACE 接触角計 (CA-D 型 協和界面化学株式会社) を用いて液滴法により APTES 脱水縮合後の試料基板の接触角測定を行った。測定は一定量の純水を基板上に滴下し、1 分間保持した後実施した。図 2.3 に示した接触角  $\theta$  を  $1/2\theta$  法によって 5 点繰り返し測定した接触角の平均値により濡れ性を評価した。 $\gamma_{S/G}$  (固体表面張力)、 $\gamma_{S/L}$  (固液界面張力)、 $\gamma_{L/G}$  (液体表面張力) との間には次の Young の式の関係が成り立つ[2]。

$$\gamma_{S/G} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/G} \cos\theta \quad (2.1)$$

この  $\theta$  を接触角という。この (2.1) 式を用いて接触角は (2.2) 式に書きなおせる。

$$\Delta G = -\gamma_{L/G}(1 + \cos\theta) \quad (2.2)$$

$\gamma_{L/G}$  (液体表面張力) 及び  $\theta$  は測定可能であるため濡れが起きるかの判定が可能となる。 $\theta$  が 90 度以下の時に  $\Delta G < 0$  となるため濡れが発生したことが判断できる。

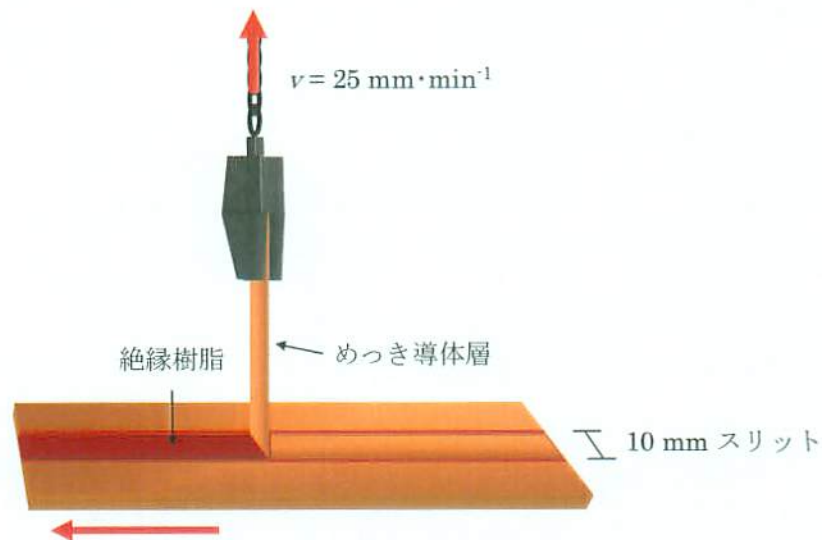


図2.2 密着強度の試験方法

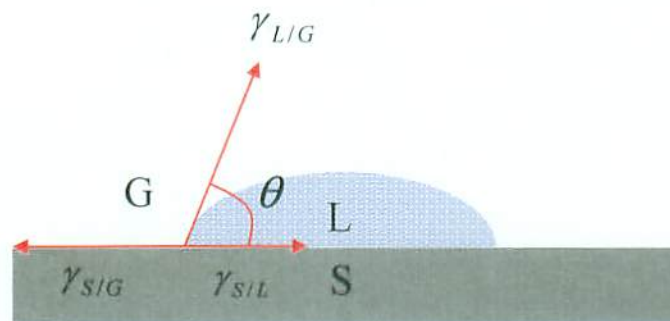


図2.3 液滴付着濡れの断面模式図

【原子間力顕微鏡 (AFM)】

AFM (Seiko Instruments Inc., SPA-400HV 及び SPI-3800N) 及びシリコンカンチレバー (SI-DF20: 共振周波数 132 kHz, ばね定数 15 N・m<sup>-1</sup>) を用いて試料の表面観察及び微細表面粗さ測定を行った。

2.2.2 使用試薬

本章の実験に使用した試薬一覧は付録 A の表 A-1 に示す。

2.3 金属配位子層及びめっき導体層形成の基本手順

2.3.1 絶縁基板への金属配位子導入手順

絶縁樹脂は表 2.2 に示すような優れた絶縁特性を有する日本ゼオン製オレフィン系絶縁材料を用いた。絶縁基板への金属配位子導入プロセスフローを図 2.4 に示す。基板サイズは 100×100 mm とした。ラミネート直後の半硬化状態絶縁基板を 30°C の AM-I 水溶液中に浸漬し、水洗後エアナイフにて余分な溶液を除去した。AM-I 濃度及び浸漬時間は、実験項目によりそれぞれ変量した。窒素雰囲気の下、170°C で 60 分間、絶縁基板熱硬化を行い AM-I 処理基板を形成した。

2.3.2 めっき前処理及びめっき処理基本条件

試料基板は AM-I 処理基板を 30×100 mm にカットしたものをを用いた。めっき導体層形成時の基本プロセスフローを図 2.5 に示す。また、各薬液組成及び処理条件の詳細を表 2.3 に示す。熱硬化後の AM-I 処理基板を過マンガン酸カリウム・水酸化ナトリウム混合水溶液中に所定時間揺動浸漬しながら、基板表面の酸化処理を行った。超音波リンス後、硫酸ヒドロキシルアミン・硫酸混合水溶液中に揺動浸漬し、中和処理を行った。超純水リンス後、アクチベータ処理液 (キャタリスト MAT: 上村工業) 次いでレデューサ処理液 (レデューサ MAB: 上村工業) の順に揺動浸漬した。超純水リンス後、アクレセレータ処理液 (アルカップ MEL: 上村工業) に浸漬して

表 2.2 日本ゼオン製オレフィン系樹脂の絶縁特性

| Electric properties at frequency of 1 MHz |                                      | Water absorption / %       | Isolation characteristics / Ω |                      |
|---|--------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------|
| Dielectric constant (ε <sub>r</sub> )     | Dielectric dissipation factor (tanδ) |                            | Initial value                 | After testing        |
| 2.4 - 2.8 <sup>*a)</sup>                  | 0.006 - 0.009 <sup>*b)</sup>         | 0.07 - 0.15 <sup>*c)</sup> | 10 <sup>12 *d)</sup>          | 10 <sup>13 *e)</sup> |

Testing by <sup>\*a), \*b)</sup> JISC6418 (65 °C 90 RH 168 Hr). <sup>\*c)</sup> JISCK7209.

<sup>\*d)</sup> 135 °C, 85 %RH, DC5, 5 V, and <sup>\*e)</sup> L/S= 75 μm, 300 Hr

AM-I層上にめっき触媒となるPd層を形成した。次いで、無電解Cuめっき液（KC500：ジャパンエナジー）に浸漬し、約 $0.1\mu\text{m}$ のCuめっき薄膜を形成した。純水水洗後、5wt%の硫酸水溶液に浸漬し、形成したCuめっき薄膜表面の活性化を行った。次いで、電解Cuめっき液（トップルチナ81-HL：奥野製薬工業）により膜厚約 $20\mu\text{m}$ の導体層を形成した。形成したCuめっき導体層をエアブローにて乾燥後、 $170^\circ\text{C}$ で大気雰囲気中30分間アニール処理を行った。

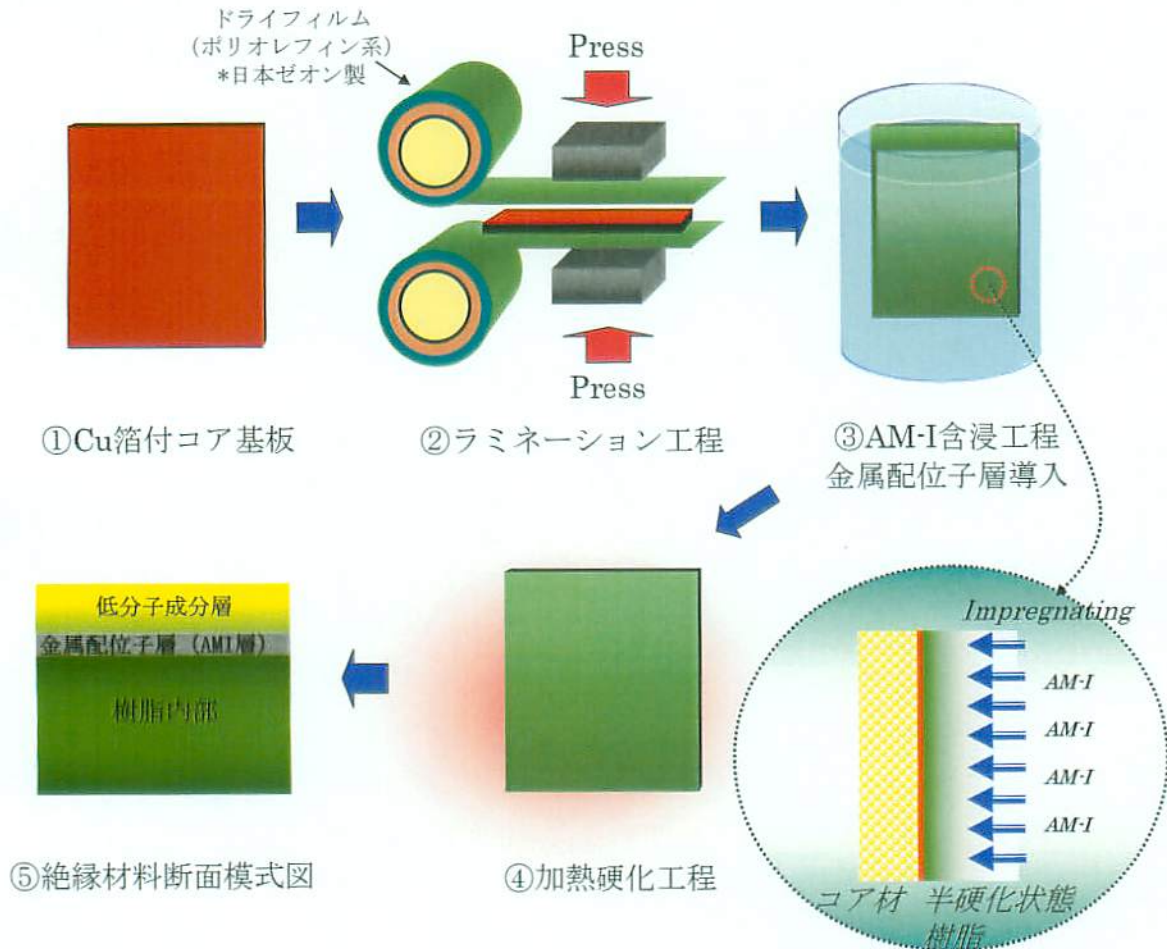


図2.4 金属配位子導入プロセスフロー

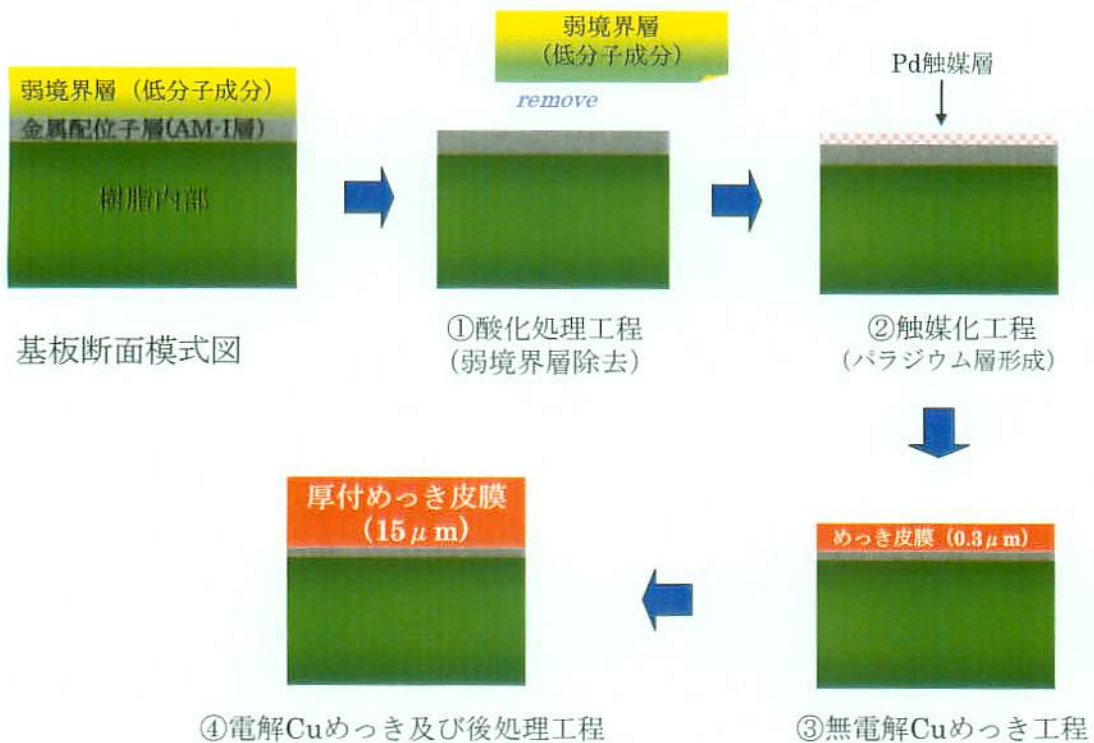


図2.5 金属配位子層形成後の絶縁基板めっきプロセスフロー

表 2.3 前処理基本液組成及び条件

| 工程名        | 試薬            | 薬液組成  | 条件                                    |
|------------|---------------|---|---------------------------------------|
| 酸化         | 過マンガン酸カリウム    | 65 g・l <sup>-1</sup>                                  | 70°C                                  |
|            | 水酸化ナトリウム      | 28 g・l <sup>-1</sup>                                  |                                       |
| 中和         | 硫酸ヒドロキシルアミン   | 10 g・l <sup>-1</sup>                                  | 45°C, 5 分間                            |
|            | 98%硫酸         | 50 ml・l <sup>-1</sup>                                 |                                       |
| アクチベータ     | アルカップ MAT-1-A | 200 ml・l <sup>-1</sup>                                | pH=11, 60°C, 5 分間                     |
|            | アルカップ MAT-1-B | 30 ml・l <sup>-1</sup>                                 |                                       |
| レデューサ      | レデューサ MAB-4-A | 20 ml・l <sup>-1</sup>                                 | pH=11, 35°C, 3 分間                     |
|            | レデューサ MAB-4-B | 200 ml・l <sup>-1</sup>                                |                                       |
| アクセレレータ    | アルカップ MEL5A   | 50 ml・l <sup>-1</sup>                                 | 25°C, 1 分間                            |
| 無電解 Cu めっき | KC500         | Cu=2.25 g・l <sup>-1</sup>                             | 60°C, 15 分間,<br>pH=11.85              |
|            |               | HCHO=1.2 ml・l <sup>-1</sup>                           |                                       |
| 硫酸活性       | 98%硫酸         | 25 ml・l <sup>-1</sup>                                 | 25°C, 1 分間                            |
| 電解 Cu めっき  | トップルチナ 81-HL  | 2.5 ml・l <sup>-1</sup>                                | 25°C, 3 A・dm <sup>-2</sup> ,<br>40 分間 |
|            |               | CuSO <sub>4</sub> =70 g・l <sup>-1</sup>               |                                       |
|            |               | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =200 g・l <sup>-1</sup> |                                       |

## 2.4 金属配位子形成条件依存性

### 2.4.1 金属配位子の導入条件の影響

本研究では、AM-Iを半硬化樹脂基板の表面上に含浸させ、AM-I金属配位子層を形成することで、密着強度の向上を図ることを狙いとしている。その際、AM-I金属配位子層の分布状態が密着強度に大きく影響してくものと考えられる。そこで本節では、AM-I金属配位子層を形成する際のAM-I濃度及び含浸時間の二つを変量し、密着強度との関係について調べた。

### 2.4.2 評価方法

形成したCuめっき導体層の密着試験は、縦型電動スタンド及びデジタルフォースゲージ(MV-100AC及びDPS-2R:IMADA)によって評価した。AM-I層の化学状態を、XPS(Thermo VG Scientific:Sigma Probe)により、試料基板のC1sの結合エネルギーとその強度分布を計測することで確認した。AFM(SPA-400HV及びSPI-3800N:セイコーインスツル)を用いて、AM-I処理後の基板表面平均粗さを計測した。

### 2.4.3 金属配位子の導入条件の影響評価結果

図2.6はAM-I含浸処理時におけるAM-I濃度及び浸漬時間を、それぞれ0.3~10 wt%及び1~15分間の範囲で変量させた時の、Cuめっき導体層の密着強度測定結果を示している。尚、酸化処理の時間は3分間で一定とした。図2.6(a)に示すAM-I濃度0.3 wt%の時は、めっき密着強度は10分間を除いて、浸漬時間が長くなるほど増加する傾向を示した。AM-I濃度が1.0 wt%及び3.0 wt%の時は、図2.6(b)及び(c)に示すように処理時間の長さに関わらず、めっき密着強度はほぼ一定の値を示す傾向が見られた。また、他の条件と比較するとより高い密着強度を示した。AM-I濃度が更に5.0 wt%に上昇すると、図2.6(d)のようにめっき密着強度は浸漬時間が長くなるとともに減

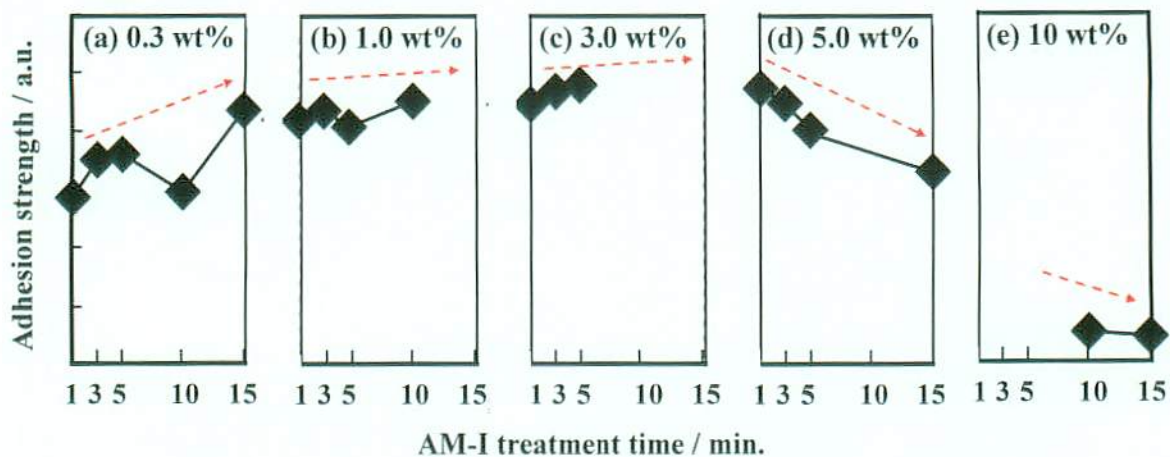


図2.6 めっき密着強度へのAM-I濃度及び処理時間の影響:

AM-I濃度(a) 0.3 wt% (b) 1.0 wt% (c) 3.0 wt% (d) 5.0 wt% (e) 10.0 wt%, at 30°C



少する傾向を示した。そして、AM-I 濃度 10 wt%においては、図 2.6(e)のように非常に低い密着強度を示した。まず、0.3 wt%・1 分間のような低濃度・短時間処理時に密着強度が低い値を示した原因としては、図 2.7(a)に示すような、AM-I が絶縁樹脂への含浸するために必要な反応時間・速度が不十分であったために、AM-I 金属配位子層が十分形成されていなかったことが考えられる。一方、10 wt%、10 分間のような高濃度・長時間の浸漬処理時で密着強度が低い値を示した原因としては、樹脂中の架橋密度が低下したことによる樹脂強度の減少が考えられる。これは、両親媒性である AM-I が、架橋ポイントを形成するはずの絶縁樹脂中の硬化剤を、高濃度・長時間の

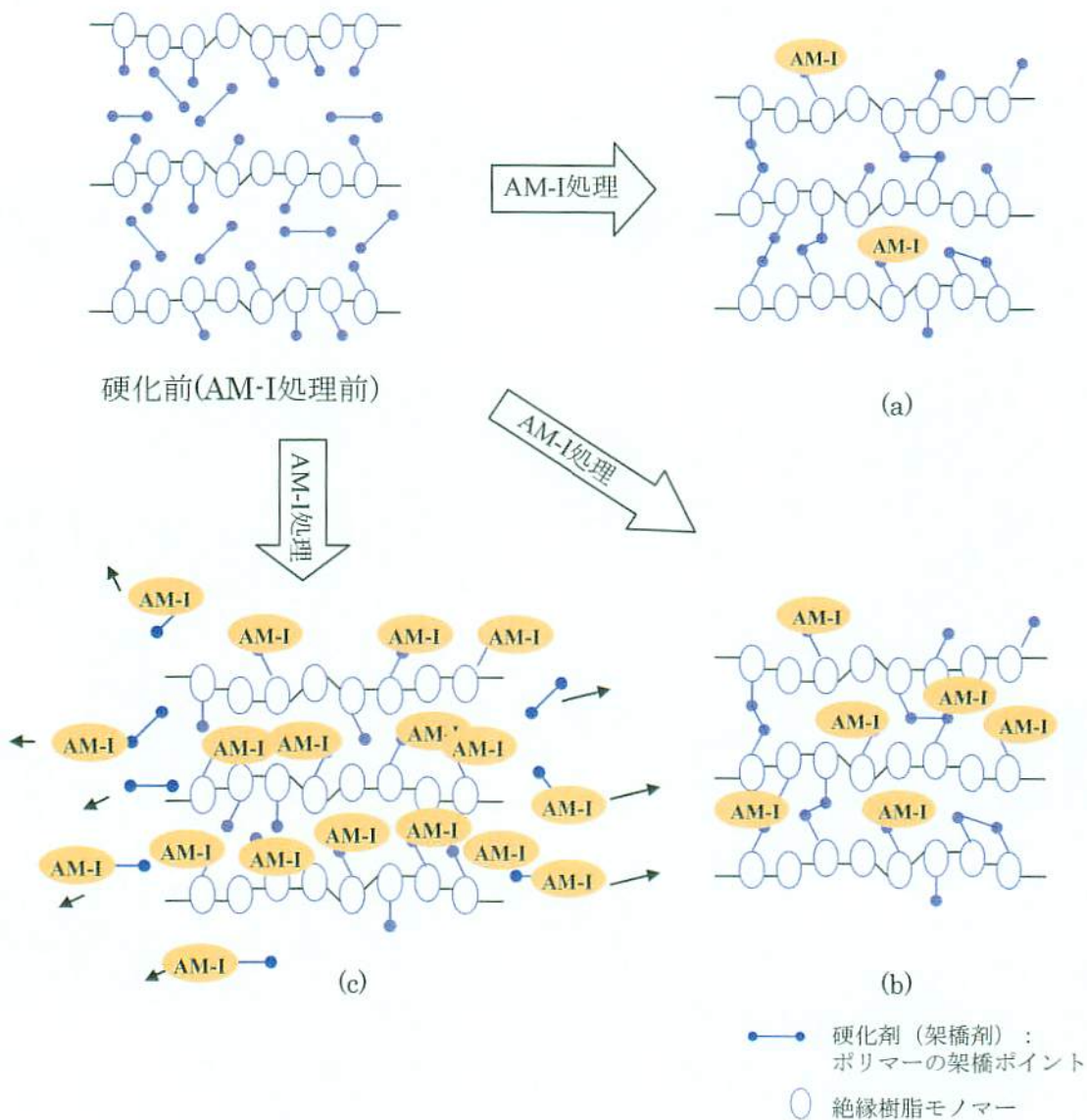


図2.7 AM-I処理条件による樹脂中でのAM-I挙動模式図：  
(a)低濃度・短時間，(b)適正濃度・時間，(c)高濃度・長時間

条件下において図 2.7(c)に示すように溶出させてしまったためであると考えられる。従って、密着強度の良好なめっき導体層を得るためには、AM-I 金属配位子形成時にこれらの条件を避け、図 2.7(b)のように適正化する必要がある。これらの実験結果から、AM-I 含浸時の濃度としては 1.0~3.0 wt%、処理時間としては、1~10 分の間にて行うことで、良好な Cu めっき導体層が得られるものと考えられる。これらの結果から、本章での以降の実験における AM-I 処理条件は、全て 1.0 wt%、5 分間にて行った。

図 2.8 は AM-I 処理前の基板、及び AM-I 処理後の基板表面について、XPS によって C1s, O1s, 及び N1s の結合エネルギーピークをそれぞれ測定した結果である。また表 2.4 及び表 2.5 は AM-I 処理前後の基板における C1s 及び N1s スペクトル分割後の強度比測定結果を示している。C1s について分析をした結果、図 2.8(a)に示すように 286.5 eV において CN 結合もしくは CO 結合に帰属されるピーク成分が見られ、その値は表 2.4 に示すように 12 at%であった。また図 2.8(b)に示すように AM-I 処理基板はより高い CN, CO ピーク強度を示し、その値は表 2.4 に示すように 30 at%であった。また O1s について分析をした結果、図 2.8(c),(d)に示すように、AM-I 処理前後での差異は見られなかった。N1s においては図 2.8(e),(f)に示すように A (399.9 eV) 及び B (402.2 eV) のピークがみられた。これらは、ピーク位置から一般に A が CN 結合、B がアンモニウム塩に帰属される。そして、表 2.5 に示すようにに CN 結合に帰属されるピーク A の強度が AM-I 処理後において増加している。ゆえに、図 2.8(b)の 286.5 eV におけるピーク増加成分は AM-I 中の CN 結合に帰属される。これらの結果から、半硬化樹脂中に AM-I 濃度 1.0 wt%、5 分間の条件にて含浸させることで、AM-I 金属配位子層が形成されていることを確認した。

表 2.4 AM-I 処理前後の C1s スペクトル分割結果 / at%

|         | COO | CO | CN, CO | CC |
|---------|-----|----|--------|----|
| AM-I処理前 | 1   |    | 12     | 87 |
| AM-I処理後 | 3   | 1  | 30     | 67 |

表 2.5 AM-I 処理前後の N1s スペクトル分割結果 / at%

|         | A<br>399.9 eV | B<br>402.0 eV |
|---------|---------------|---------------|
| AM-I処理前 | 66            | 34            |
| AM-I処理後 | 85            | 15            |

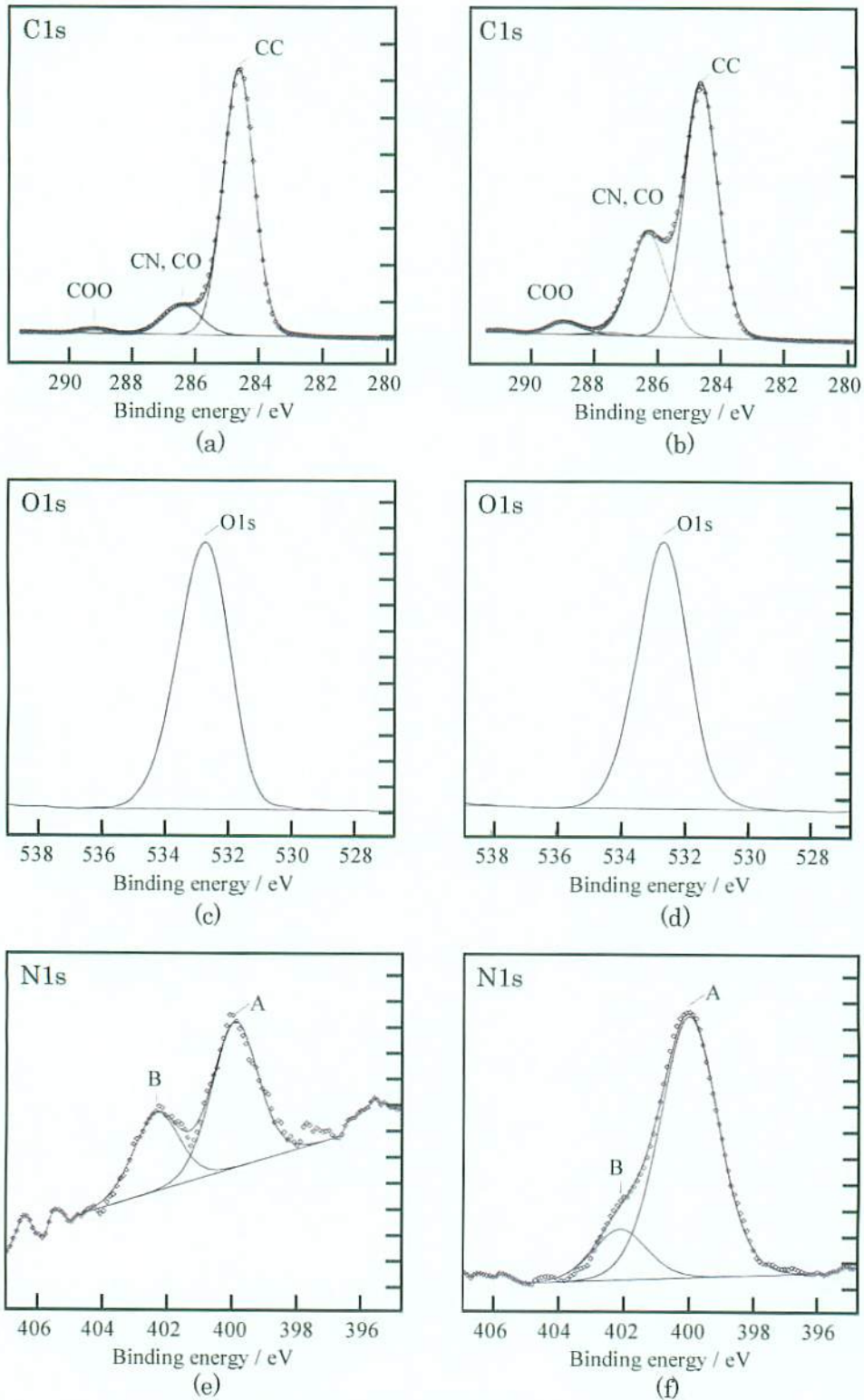


図 2.8 XPS による AM-I 処理前後の XPS 測定結果：  
 (a), (c), (e) AM-I 処理前の C1s, O1s, N1s スペクトル  
 (b), (d), (f) AM-I 処理後の C1s, O1s, N1s スペクトル

図 2.9 は酸化処理 5 分後の AM-I 処理基板の AFM 像を示している。平均表面粗さ(Ra)の値は酸化処理前とほとんど変化が無く 58.7nm であった。従来法による EP 基板などは、密着強度を機械的アンカーリング効果によって得るためにその表面粗さは 3~6  $\mu\text{m}$  程度である。従って、本検討におけるめっき前の基板表面平均粗さは、従来基板と比較して約 1/100 程度と非常に小さい値であることが確認できる。

## 2.5 弱境界層の除去

### 2.5.1 酸化処理の必要性

絶縁樹脂作製工程では、図 2.4 に示したように、AM-I 金属配位子を導入後、170°C で 60 分間硬化工程を行う。一般的に、絶縁樹脂を加熱する際には、低分子成分が樹脂表層に浮き出し、基板表面に弱境界層 (WBL: weak boundary layers) が形成されることが報告されている[3-6]。この WBL は非常にもろいため、WBL 上に形成された Cu めっき導体層の密着強度低下が考えられる。従って、密着強度を得る為にはこの WBL を除去し、AM-I 金属配位子層を最表面にする必要がある。本研究においては、過マンガン酸カリウムの酸化作用によって図 2.5 に示すように WBL の除去を図っている。本節では、その WBL 除去のための酸化条件を変量し、密着強度との関係を調べ、最適化を行った結果について述べる。

### 2.5.2 評価方法

形成した Cu めっき導体層の密着試験は、縦型電動スタンド及びデジタルフォースゲージ (MV-100AC 及び DPS-2R: IMADA) によって評価した。AM-I 層及び Pd 層の化学状態を、XPS (Thermo VG Scientific: Sigma Probe) により試料基板の C1s 及び Pd3d の結合エネルギーとその強度分布を計測することで確認した。FACE 接触角計 (CA-D 型: 協和界面化学株式会社) を用いて液滴法により AM-I 処理基板の接触角測定を行った。

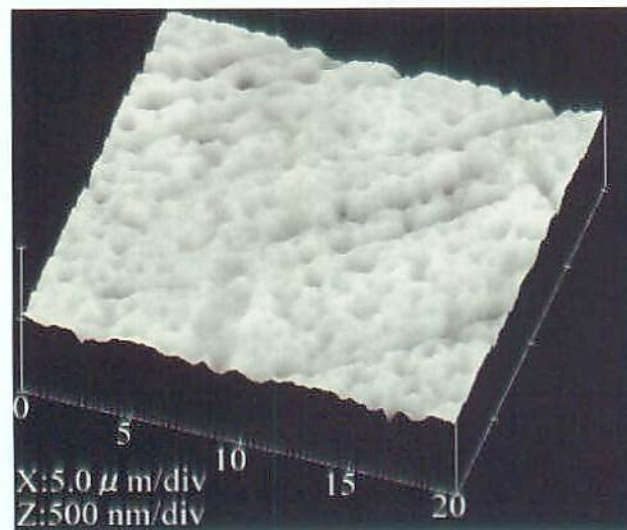


図 2.9 酸化処理 5 分後における AM-I 処理基板の AFM 像

### 2.5.3 弱境界層除去条件の評価結果

図 2.10 は酸化処理時間を 0~5 分の範囲で変量した際のめっき密着強度と、酸化処理後の XPS による C1s の CN 結合ピーク強度の関係を調べた結果である。酸化処理を行わなかった (0 分) 時の密着強度は、CN 結合ピーク強度が最も高い 12 at% であるにも関わらず、密着強度がほとんど得られず測定することが不可能であった。酸化処理時間が 3 分の時には、最も高い密着強度を示し、またその時の CN 結合ピーク強度は 9 at% であった。酸化処理が 5 分に増加すると密着強度は低下し、また CN 結合ピーク強度も 2 at% に減少した。一方、図 2.11 は酸化処理時間を 0~10 分の範囲で変量した時の、酸化処理後における基板表面の接触角を測定した結果である。酸化処理を行わなかった (0 分) 時の接触角は最も高い約 83° の値を示した。酸化処理時間が 3 分まで増加する間に、接触角は 65° まで減少した。そして、酸化処理時間 3~5 分の範囲においては、非常に高い比率で 76° まで上昇した。また、酸化処理時間 5~10 分の範囲においては、ほぼ一定の約 76~78° と高い値を示した。まず、酸化処理を行わなかった時の基板表面状態においては、先に述べた WBL が多く存在していることが考えられる。この際、CN ピークは高いことから AM-I は存在している。しかし、AM-I 分子は両親媒性を有しているため、表面に AM-I が存在している場合は基板表面の濡れ性は向上するものと考えられる。接触角が最も高くまた密着強度が最も低かったのは、この AM-I 以外に WBL の存在を示しているものと考えられる。次に、基板表面に存在している WBL がうまく除去され、AM-I が豊富に存在できるような基板表面状態においては、基板表面の濡れ性は向上するものと考えられる。ここで図 2.10 及び図 2.11 から明らかなように、

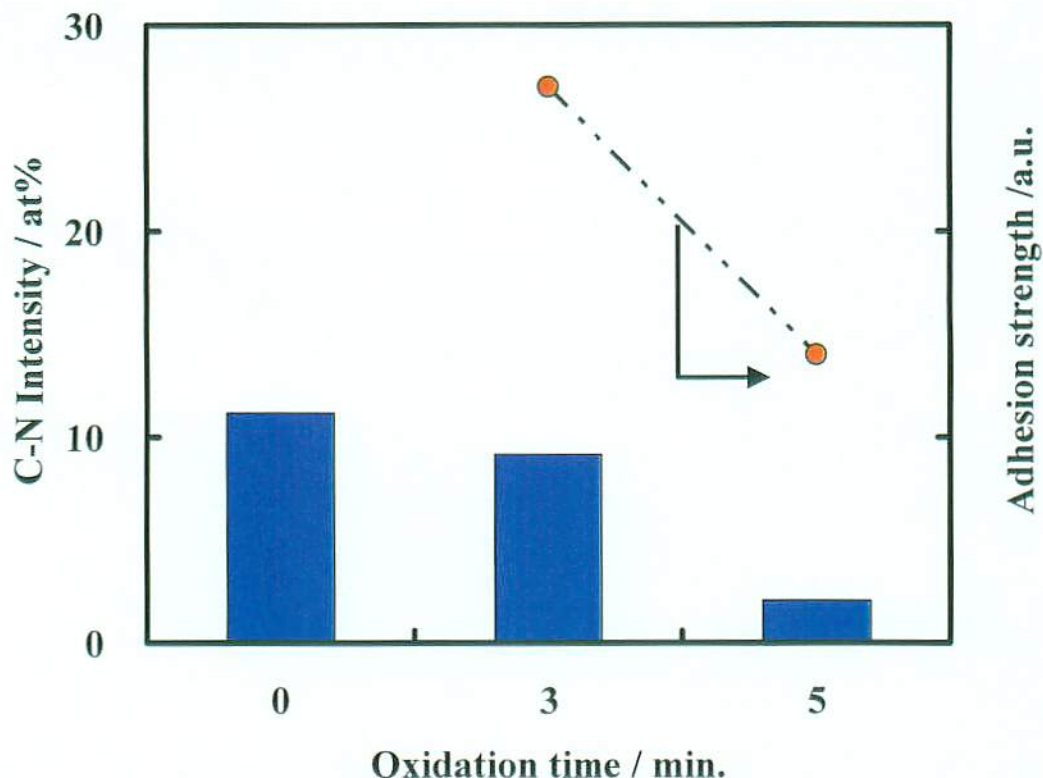


図 2.10 各酸化処理時間における CN 結合ピーク強度とめっき密着強度の関係

酸化処理時間 3 分間において最も低い接触角を示し、かつ最も高い密着強度を示している。これは、この領域において AM-I が最表層に位置したことを示しているものと推察される。また、CN 強度の減少が見られるが、これは酸化処理によって WBL 中に含まれていた AM-I 分子が除去された分であると考えられる。しかし、酸化処理が過剰に行われた場合には、導入した AM-I 層がいずれ全て除去されてしまうことが予想される。図 2.11 の接触角の値を見ても分かるように、酸化処理が 3~5 分の範囲にかけて急激に上昇しているが、これは AM-I 層が減少し始めていることを示しているものと考えられる。また、酸化処理 5 分における密着強度の低下は、AM-I 層がほとんど除去されてしまったことを示しているものと推察される。ここで、図 2.12 は、酸化処理を 3 分及び 10 分間行い、続いて Pd 層をそれぞれ形成した直後の Pd3d 結合エネルギーピーク波形を示している。Pd3d<sub>3/2</sub> 軌道のピーク半値幅 (FWHM: Full Width Half Maximum) は酸化処理時間 3 分の時が 3.21 eV であったのに対し、10 分の時では 2.12 eV に減少した。また、Pd3d<sub>5/2</sub> 軌道の FWHM も酸化処理時間 3 分の時が 3.21 eV であったのに対し、10 分の時では 2.61 eV に減少した。これは、AM-I 配位子層と Pd 層の配位結合が、酸化処理時間 3 分から 10 分にかけて、減少したことに起因するものと考えられ、上述の結果及び考察と一致する。

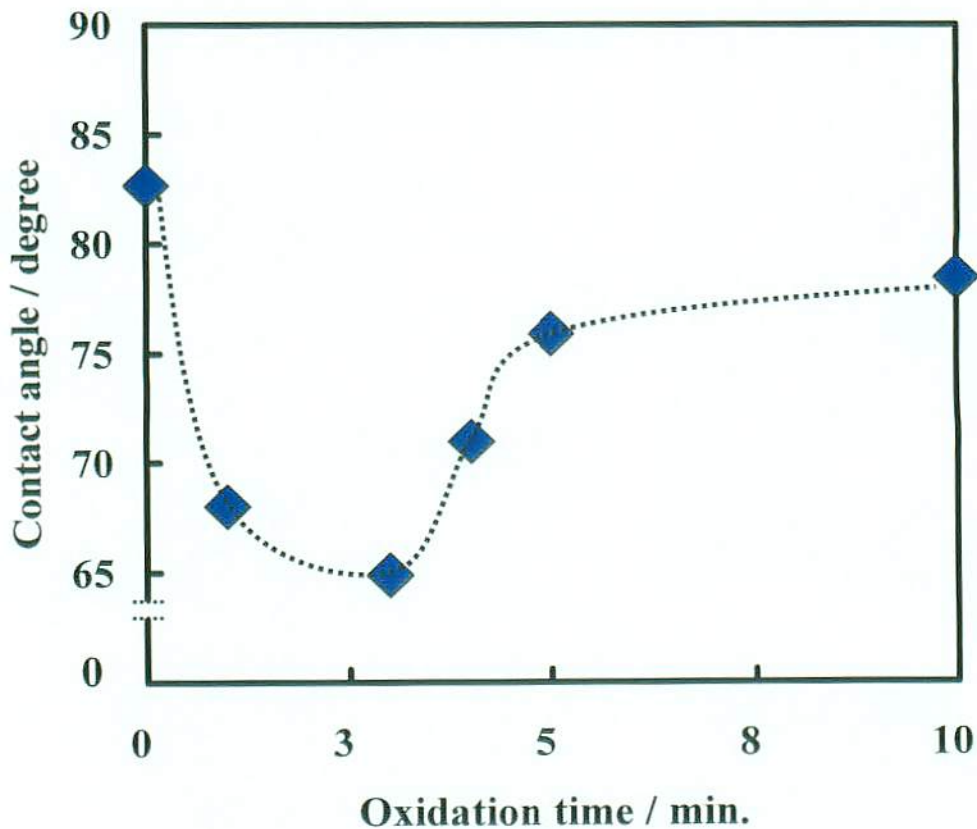


図 2.11 酸化処理時間と接触角の関係

さらに図 2.13 は、(a)酸化処理無し、及び(b)酸化処理を 5 分行った各サンプルについて、XPS 測定における光電子検出角度を 20, 50, 及び 90°の範囲で変化させた際の、CC,CN,COO 結合強度の測定結果を示している。ここで、金属配位子に帰属される CN ピーク強度に着目すると、酸化処理無しのサンプルは、光電子脱出角度が 20°から 90°の範囲で増加するとともに、18 at%から 25 at%の範囲で増加した。一方、酸化処理を 5 分間行ったサンプルについては、光電子脱出角度が 20°から 90°に増加するとともに、10 at%から 12 at%の範囲で増加した。XPS 測定では、脱出角度を変化させることで深さ方向における分析が可能となる。これを角度分解法という。この方法は、数 nm 範囲における薄い層の深さ方向分析に対して有効である。試料法線に対する光電子の検出角度 $\phi$ は、試料傾斜角を変化させることによって調整する。これにより、試料法線方向

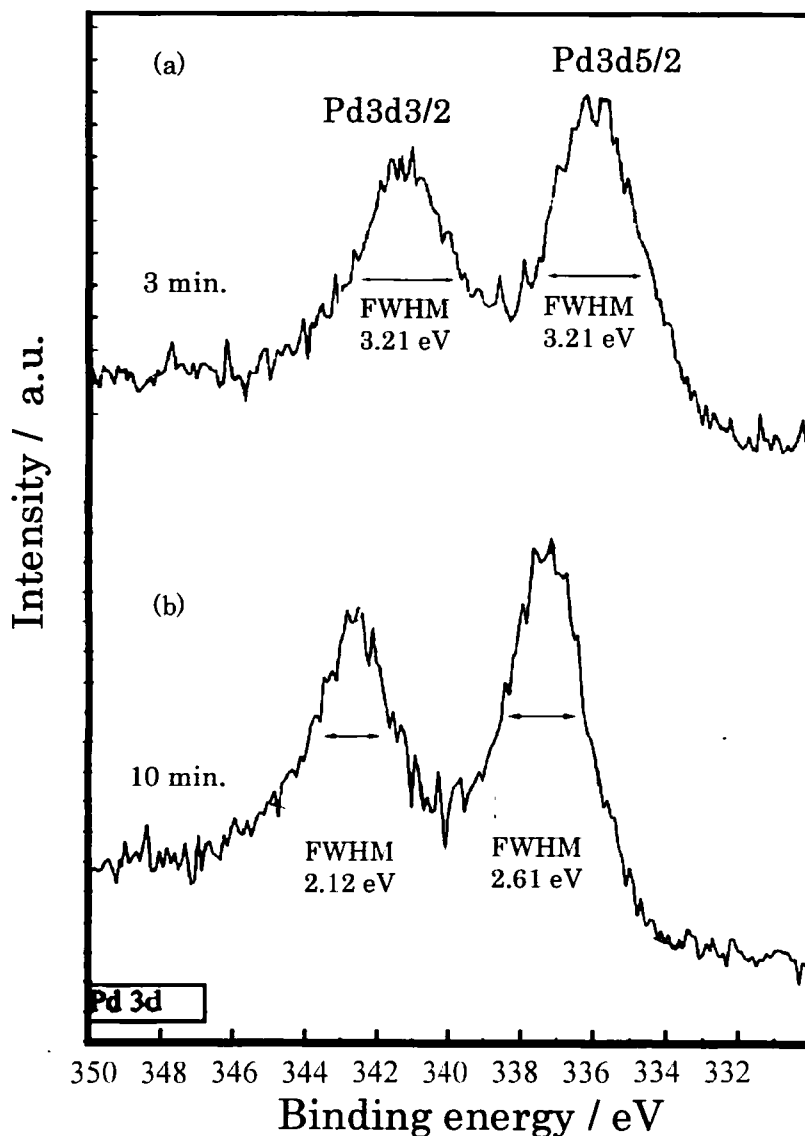


図 2.12 酸化処理時間の違いによる Pd 層の化学状態変化：  
(a) 酸化処理時間 3 分，(b) 酸化処理時間 10 分

での光電子の脱出深さが変化することを利用して深さ方向分析を行う。例えば、図 2.14 に示すような A/B の 2 層構造の試料を考える。このとき A の厚さ  $d$  は (2.3) 式で与えられる[7]。

$$d = \lambda \cos \phi \cdot \ln \left[ \left( \frac{I_B}{I_A} \right)^0 \frac{I_B X_B}{I_A X_A} + 1 \right] \quad (2.3)$$

ここで、 $\phi$  は光電子の検出角度、 $\lambda$  は A, B それぞれの非弾性平均自由行程、 $I_A$ 、 $I_B$  は A, B それぞれからの光電子強度、 $(I_B/I_A)^0$  は A, B それぞれのバルク試料の強度比、 $X_A$ 、 $X_B$  は A, B それぞれのモル分率となっている。本実験における  $\lambda$  や  $(I_B/I_A)^0$  といった各パラメータは不明であるため正確な深さを算出することは不可であるが、 $\phi = 20 \sim 90^\circ$  に変化させることで深さ方向への非破壊分析を行っていることを意味している。即ち、 $\phi$  が増大するにつれて最表面試料である A の深さ  $d$  は増加し、深い領域を測定していることを意味している。ここで、図 2.13 の CN ピーク強度を酸化処理前後で比較すると、酸化処理後において約 1/2 に減少している。また、その CN ピ

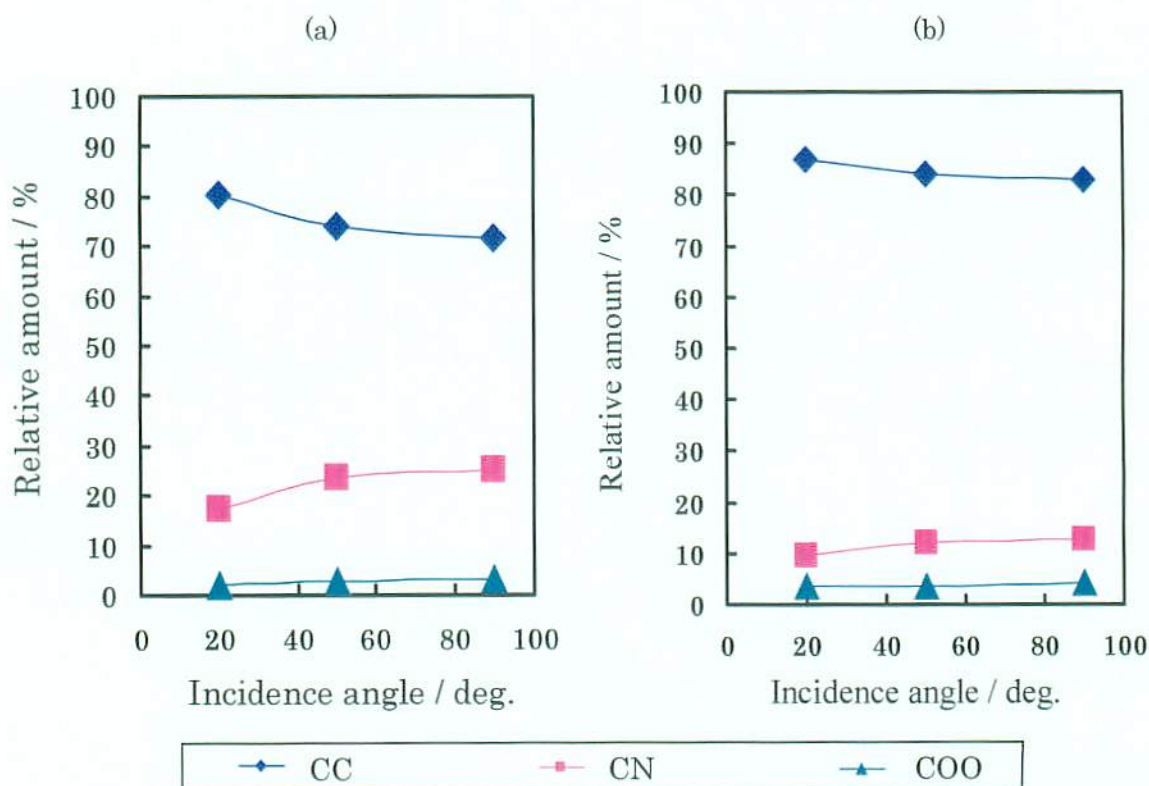


図 2.13 X 線入射角度を変化させた時の CC, CN, COO ピーク強度比：  
(a) 酸化処理前, (b) 酸化処理 5 分後



一強度の深さ方向への推移はいずれにおいても増加傾向を示しているが、酸化処理 5 分においてはやや鈍化していることが分かる。これらの結果から、硬化後の AM-I 分子の深さ分布としては、図 2.15(a)に示すような数 nm 範囲の浅く狭い領域に多く存在し、すぐに図 2.15(b)のように減少してしまうような状態であることが考えられる。従って、酸化条件の広い管理幅を設けようとする場合は、酸化処理における反応速度条件を抑制すること、もしくは AM-I 金属配位子層の深さ分布を広げることが必要となってくるであろう。本実験においてはこれらを踏まえ、以降の実験における酸化処理は全て 3 分間にて行った。

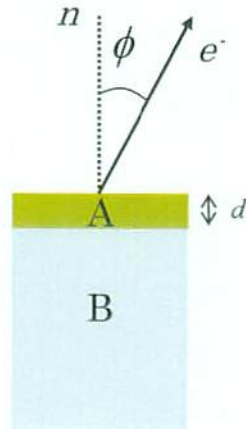


図 2.14 角度分解法における光電子の検出角度  $\phi$  と試料表面の関係 \*n は試料法線  
出展) X 線光電子分光法 日本表面化学会編

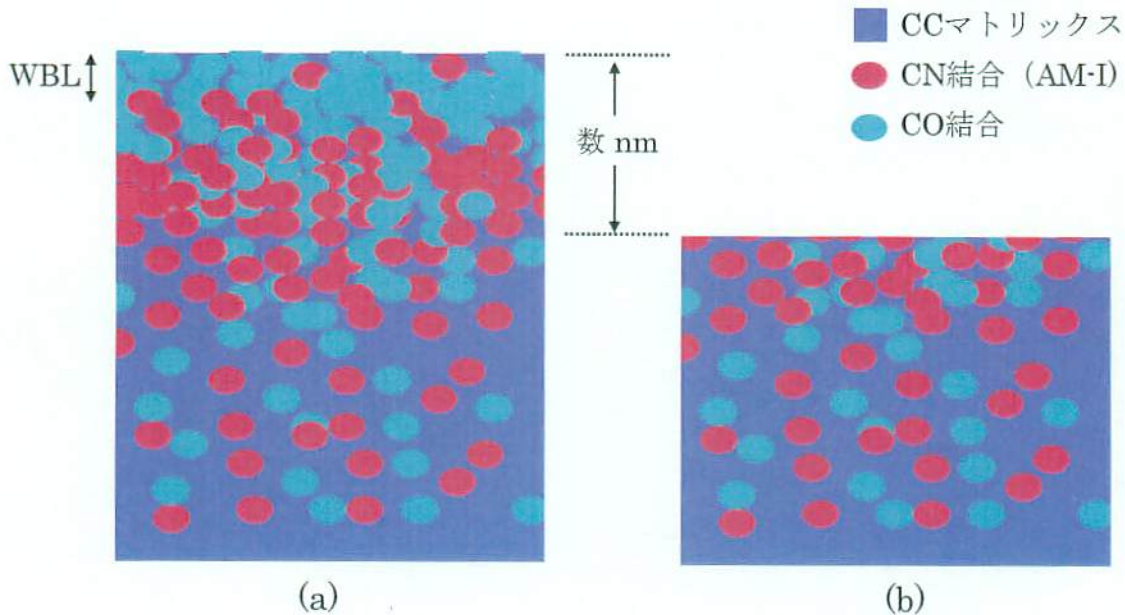


図 2.15 絶縁樹脂表層近傍の AM-I 分布断面模式図：  
(a)酸化処理前, (b)酸化処理後

## 2.6 めっき導体層形成後のアニール条件最適化

本検討におけるめっきプロセス中の最終工程では、めっき導体層形成後に絶縁層/Pd 触媒層/Cu めっき層間の化学的結合力を向上させる目的でアニール熱処理工程を行っている。そこで本節では、アニール条件の最適化を試みた結果について述べる。

### 2.6.1 実験及び評価方法

絶縁基板形成及びめっき処理条件は、めっきプロセスのアニール工程を除き 2.3.1 節及び 2.3.2 節と同じ工程で行った。AM-I 層は AM-I 濃度 1.0wt%，5 分間の条件にて形成し、WBL は酸化処理を 3 分間行うことで除去した。形成した Cu めっき導体層の密着試験は、縦型電動スタンド及びデジタルフォースゲージ (MV-100AC 及び DPS-2R : IMADA) によって評価した。

### 2.6.2 アニール条件の影響

アニール温度は、絶縁層を構成する高分子の特性変化が最も見られ易いガラス転移温度を基準とし、転移温度以下の温度、転移温度近傍の温度、及び転移温度以上で検討した。尚、用いた絶縁樹脂のガラス転移温度は 138~162°C である。アニール条件の詳細を図 2.16 に示す No.1 ~ No.6 の条件で行った。条件 No.1 では 100°C でアニール処理を行なった。条件 No.2 では 100°C でアニール後、続けて 170°C まで温度を上げて再度アニールを行った。条件 No.3 では 170°C でアニールを行った。条件 No.4 では一度 170°C でアニール後、続けて 150°C まで温度を下げて再度アニールを行った。条件 No.5 では一度 100°C でアニール後、続けて 200°C まで温度を上げて再度アニールを行った。条件 No.6 では一度 170°C でアニール後、続けて 200°C まで温度を上げて再度アニールを行った。各アニール条件におけるめっき密着強度の測定結果を図 2.17 に示す。

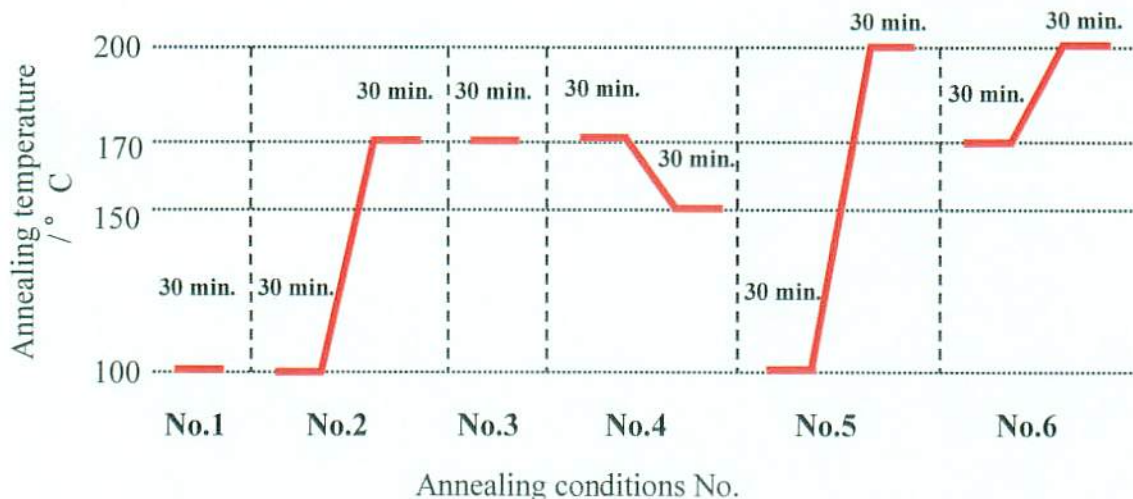


図2.16 アニール条件

条件 No.1 においては全てのアニール条件中で最も低い密着強度を示した。一方、条件 No.4 では最も高い密着強度を示した。また、条件 No.2 及び条件 No.3 の密着強度は条件 No.4 と比較するとやや低いものの、ある程度の高い密着強度をそれぞれ示した。一方、条件 No.5 の密着強度は No.2~4 よりも低い密着強度を示し、また条件 No.6 ではめっき面に膨れなどを生じ、密着強度測定を行うことが出来ず最も低い密着強度を示した。以上の結果から、密着強度が高い方から順に  $No.4 > No.2 \approx No.3 > No.5 \gg No.1 > No.6$  のような条件であることが分かった。ガラス転移温度以上の熱条件である No.6 及び No.5 において、めっき剥離など低い密着強度であった理由については、ガラス転移温度以上における高分子の分子運動性に関係があるものと考えられる。ガラス転移温度とは、高分子であれば全て有している性質である。ガラス転移温度以下では高分子はガラス状態、転移温度以上ではゴム状態になっている。ガラス転移温度前後において体積自体の変化はなく、幾何学的な構造はほとんど同じであるが、最も注目すべき両者の違いは、分子鎖セグメントの運動性にある[8]。ガラス転移温度以下では高分子主鎖における分子鎖セグメントの運動は凍結され、分子自体は自分の位置を変えることはできない。しかし、転移温度以上では主鎖における結合の周りの完全な回転が可能となる。従って、条件 No.6 では、絶縁層を構成している高分子の運動状態は活発であるため、Cu と Pd 間の結合力を高めることは可能であったが、金属配位子層と金属間における結合が破壊され密着強度の低下が生じたものと考えられる。条件 No.5 では No.6 よりも高い密着強度を得られているが、これは 1 段階目の温度条件が No.6 よりも低温側であったことに起因するものと考えられる。また、温度条件が最も緩やかなガラス転移温度以下の条件 No.1 において低い密着強度を示しているが、これは Cu と Pd 間の結合力を高めるために必要な熱エネルギーを得られなかったことに起因するものと考えられる。一方、条件 No.2, 3,

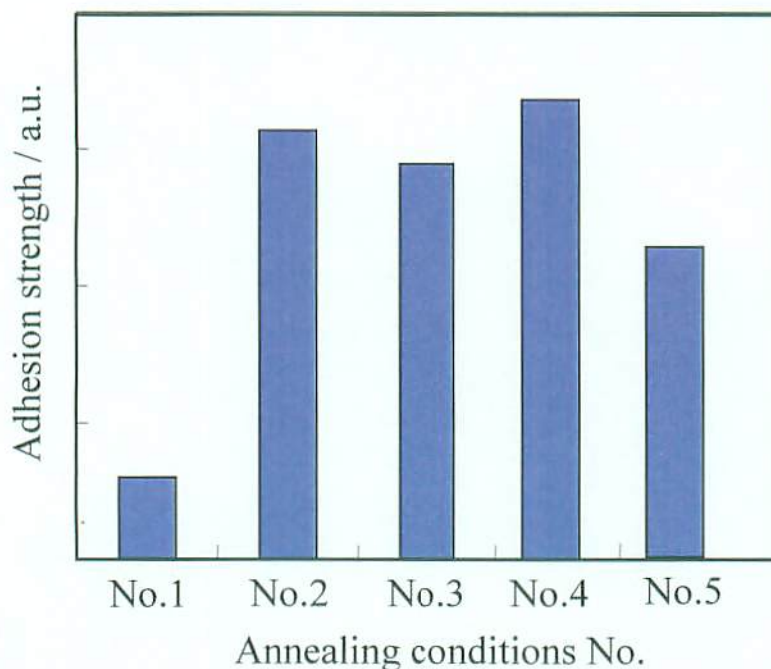


図 2.17 アニール条件別ピール強度測定結果

及び4については他の条件よりも高い密着強度を示し、特に条件 No.4 において最も高い密着強度が得られた。これは、Cu と Pd 間の結合力を高めるための熱エネルギーを得ることが可能、かつガラス転移温度近傍における金属配位子層と金属間における結合破壊が発生しない条件であったためと考えられる。以上の結果から、絶縁樹脂のガラス転移温度近傍でアニール処理を行なうことで、高い密着強度を得られるものと考えられる。

## 2.7 小径ビアホールへのめっき穴埋め性の確認

平滑 Cu めっき導体層形成プロセスを実用化する上では、ビルドアップ基板に用いるスルホールビアへの Cu めっきビアフィル工程は必須である。本節では、実際の配線形成も考慮し、小径ビアホールを有した試料基板にて、無電解 Cu めっきの付きまわり性および電解 Cu めっきの穴埋め性を確認した。

### 2.7.1 ビアフィル用試料基板の仕様

ビアフィル用試料基板は、AM-I 処理を施した 120×84 mm の絶縁基板に 6ヶ所のレーザ加工にて小径ビアホールをほぼ同じ間隔で形成したものをを用いた。基板内の 6ヶ所のビアの位置を図 2.18 に示す。ビアの形成は片面のみであり、図中の数字はビア番号を表している。ビアホールの仕様断面図を図 2.19 に示す。絶縁樹脂の厚さは 34.0, 29.6, 25.2  $\mu\text{m}$  の 3種類となっている。ビアホールの表面径及び底面径はそれぞれ、39.7~41.5  $\mu\text{m}$  及び 30.2~32.4  $\mu\text{m}$  と同じ程度の値になるように調整した。

### 2.7.2 無電解 Cu めっき処理

ビアフィル用の電解 Cu めっきを行うためのシード層として、表 2.6 の工程にて無電解 Cu めっきを行った。各工程間では純水水洗を行った。無電解 Cu めっき処理後の試料基板をマイクロスコップ (VH7000 : キーエンス) にて観察したところ、ビア内部の膨れ等も無く均一に無電解 Cu めっき薄膜が成膜されていることが確認された。

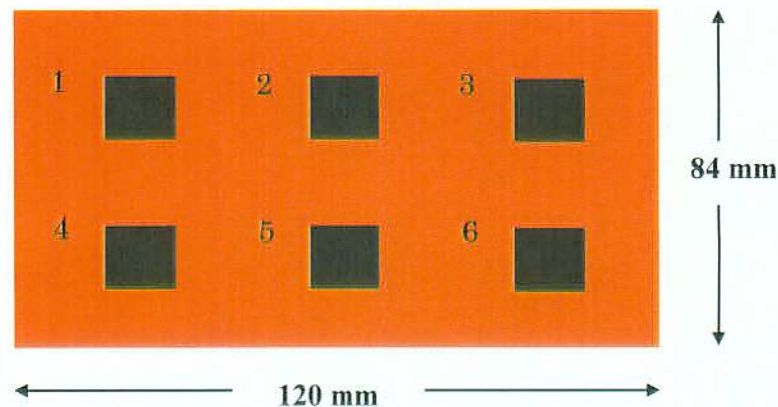
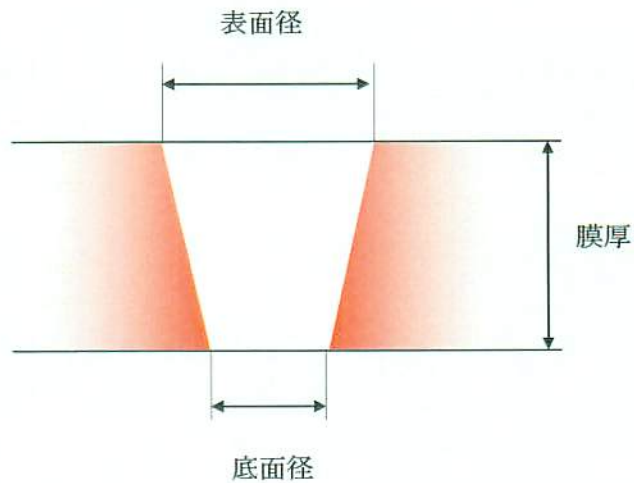


図 2.18 基板内のビアの位置



|                       |      |      |      |
|-----------------------|------|------|------|
| 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )  | 25.2 | 29.6 | 34.0 |
| 表面径 ( $\mu\text{m}$ ) | 40.1 | 39.7 | 41.5 |
| 底面径 ( $\mu\text{m}$ ) | 32.4 | 30.7 | 30.2 |

図 2.19 ビアホールの仕様と断面模式図

表 2.6 無電解 Cu めっき工程

| 処理工程       | 処理薬品   | 温度 / °C | 時間 / min. |
|------------|--|---------|-----------|
| クリーニング     | スルカップ ACL-009<br>(上村工業)  | 50      | 5         |
| 粗化         | 過マンガン酸カリウム : $65 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$<br>水酸化ナトリウム : $28 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ | 70      | 5         |
| 中和         | 硫酸ヒドロキシルアミン : $20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$<br>硫酸 : $50 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$     | 40      | 5         |
| アクチベータ     | アルカップ MAT 標準浴<br>(上村工業)  | 60      | 5         |
| レデューサ      | アルカップ MAB 標準浴<br>(上村工業)  | 40      | 5         |
| アクセレレータ    | アルカップ MEL-5 標準浴<br>(上村工業)  | RT      | 1         |
| 無電解 Cu めっき | スルカップ PEA 標準浴<br>(上村工業)  | 36      | 15        |
| 乾燥         |  | 60      | 15        |

## 2.7.3 電解 Cu めっきビアフィル工程

上記無電解 Cu めっき処理を行った試料基板に対し、表 2.7 に示す条件にて電解 Cu めっきビアフィル工程を行った。電解 Cu めっきビアフィル工程における試料基板の揺動方法及び槽内配置図を図 2.20 及び図 2.21 に示す。

## 2.7.4 埋め込み試験結果

電解 Cu めっきを行った試料基板をレーザ顕微鏡 (VF-7500 : キーエンス製) を用いて、ビア中央部の凹部測定を行った。また、ビアフィル部分のボイドの有無を調べるため、各試料基板につき 10 点程度断面観察を行った。結果を表 2.8 及び図 2.22 に示す。基板 1 の樹脂厚み  $34.0 \mu\text{m}$  の基板にはボイドが確認されたが、 $29.6 \mu\text{m}$  まで埋め込み不足は見当たらない結果となった。本プロセスにおいて、実際の配線形成も考慮したビルドアップ用小径ビアホール (ビア径  $40 \mu\text{m}$ ) への埋め込みが十分可能であることが確認された。

表 2.7 ビアフィリング電解めっき条件

| 項目        | 内容   |
|-----------|--|
| めっき槽および浴量 | 41 テスト槽  |
| めっき液      | ビアフィル用硫酸 Cu めっき浴 : RV-121                      |
| めっき温度     | 24°C   |
| 電流密度      | $2.0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ , 18 min. |
| エア一量      | $1.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$          |
| 液温度       | 24°C   |
| めっき時間     | 18 min.  |
| めっき液      | ビアフィル用硫酸 Cu めっき液<br>RV-121 標準浴 (上村工業)          |



図 2.20 試料基板の回転揺動条件

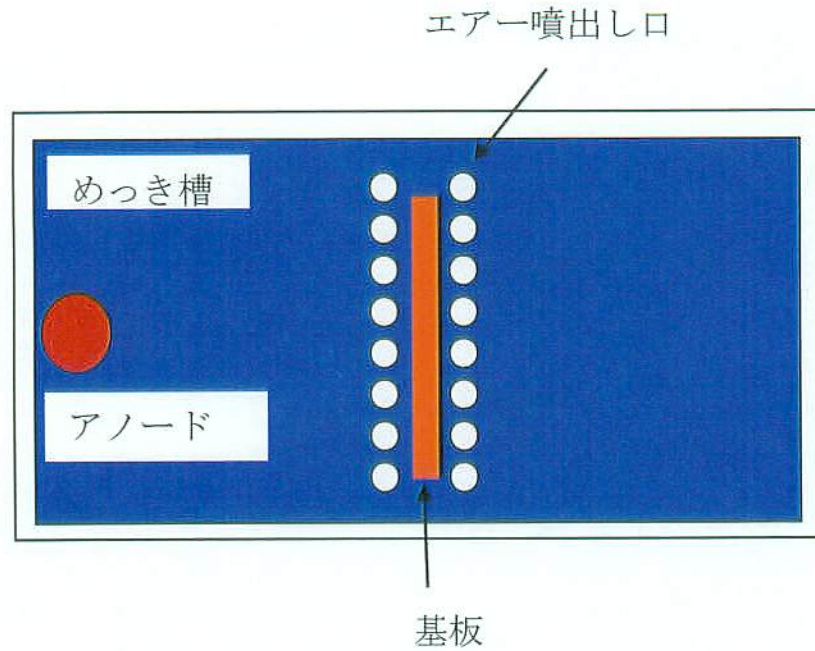
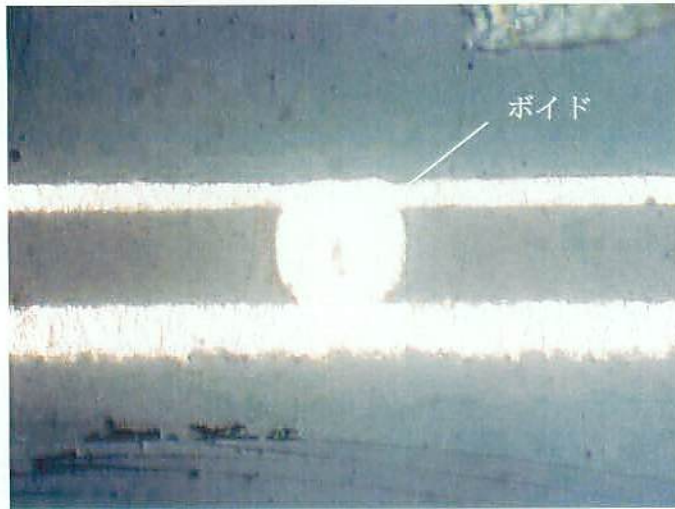


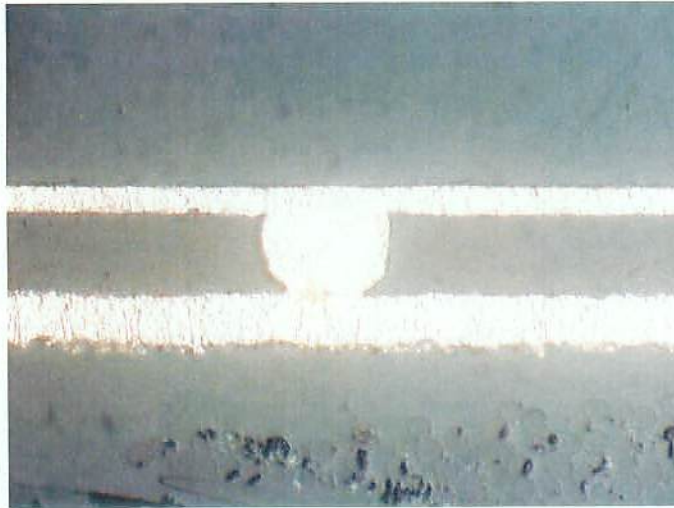
図 2.21 試料基板の槽内配置上面図

表 2.8 ビアの穴埋め結果

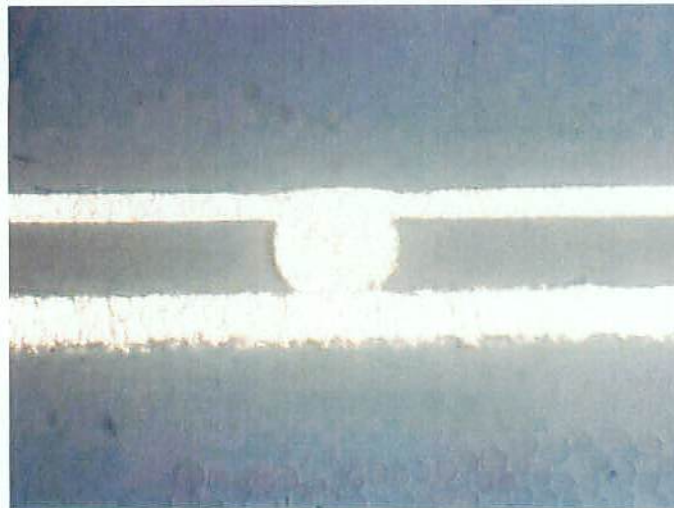
| ビア No. | 基板 1<br>絶縁樹脂厚<br>(34.0 $\mu\text{m}$ ) |     | 基板 2<br>絶縁樹脂厚<br>(29.6 $\mu\text{m}$ ) |     | 基板 3<br>絶縁樹脂厚<br>(25.2 $\mu\text{m}$ ) |     |
|--------|--|-----|--|-----|--|-----|
|        | 凹部 / $\mu\text{m}$                     | ポイド | 凹部 / $\mu\text{m}$                     | ポイド | 凹部 / $\mu\text{m}$                     | ポイド |
| 1      | 1.0                                    | 有   | 0.6                                    | 無   | 0.6                                    | 無   |
| 2      | 0.7                                    | 無   | 0.7                                    | 無   | 0.5                                    | 無   |
| 3      | 1.2                                    | 無   | 1.1                                    | 無   | 1.3                                    | 無   |
| 4      | 1.8                                    | 有   | 0.7                                    | 無   | 0.9                                    | 無   |
| 5      | 1.5                                    | 無   | 0.6                                    | 無   | 0.9                                    | 無   |
| 6      | 1.4                                    | 無   | 0.6                                    | 無   | 0.5                                    | 無   |



基板1：絶縁樹脂厚 (34.0 μm)



基板2：絶縁樹脂厚 (29.6 μm)



基板3：絶縁樹脂厚 (25.2 μm)

図 2.22 絶縁層厚さ毎の凹部断面像



## 2.8 実基板対応スケールアップ実験

これまで、ピーカースケールの 30×100 mm サイズ試料基板にて検討を行ってきた。本節では、実際の基板を想定した 340×340 mm サイズへの展開を図り、実用レベルに必要とされている密着強度  $5.8 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $0.6 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 以上で面内均一にめっきを行うことを検討した結果について述べる。

### 2.8.1 実基板スケール対応めっき試作装置仕様

実基板 340×340 mm サイズのプリント配線基板に応用すべく、めっき試作ラインを作製した(上村工業)。試作ラインの全体概略図及び外観は図 2.23 の様になっている。先述の様に、

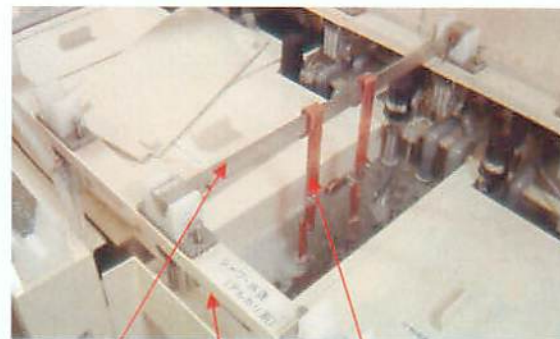
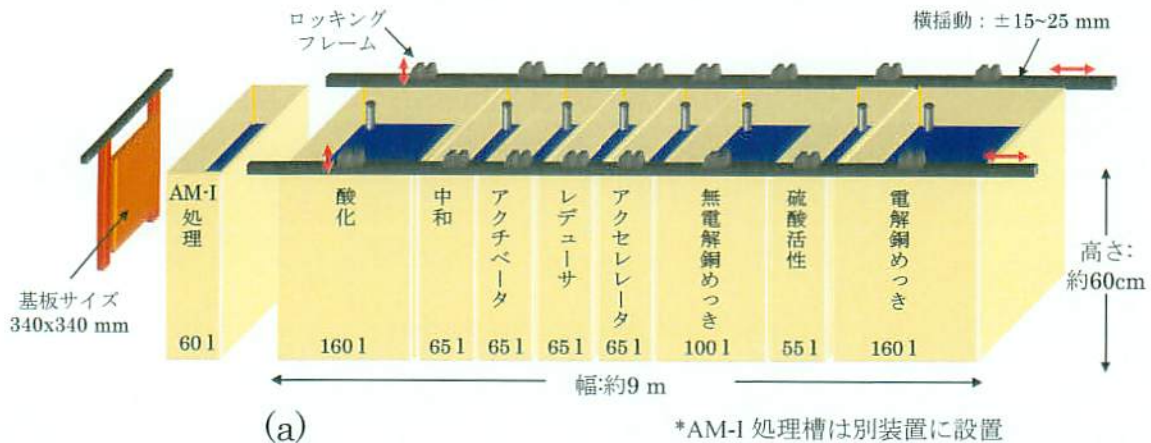


図 2.23 めっき試作ライン概略図: (a)各処理槽の概略図, (b)ライン全体図, (c)処理槽上面図

これまで示してきた検討結果は、 $30 \times 100$  mm の小規模な試料基板を用いて行なっており、同一基板面内での密着強度は比較的安定でばらつきは少ないものであった。しかし、実スケールの  $340 \times 340$  mm サイズ大型基板に対応した浴容量が  $60 \sim 100$  l の大容量処理槽の導入により、これまで現れてこなかったようなばらつき因子が拡大する恐れがある。従って、ピーカースケールの実験よりも、さらに均一な処理能力が要求されてくる。本試作ラインにおいては、めっき前処理およびめっき処理時に基板への攪拌が均一となるように、①縦方向に振動するロッキングフレームを設置、②水平方向へ  $\pm 15 \sim 25$  mm の間で揺動する設備を設置、③液内に空気攪拌を行うためのバブリング装置を設置、④液内の不純物除去のために  $0.5 \mu\text{m}$  フィルター設置し  $200 \sim 400 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$  で循環ろ過を実施するなどを行い、ばらつき因子の抑制を図った。処理槽内の均一性を確認するために図 2.24 に示すような箇所に熱電対を設置し、処理槽内における温度ムラを確認した。結果を図 2.25 に示す。表、裏ともに場所による変動はほとんど見られず本処理槽内における均一性が

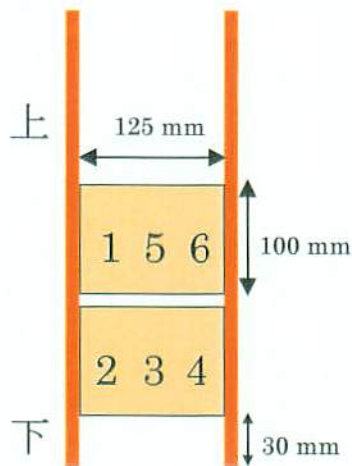


図 2.24 めっき処理槽内の温度分布調査

\*調査処理槽は無電解 Cu めっき液： $60^\circ\text{C}$ 、 $100 \text{ l}$

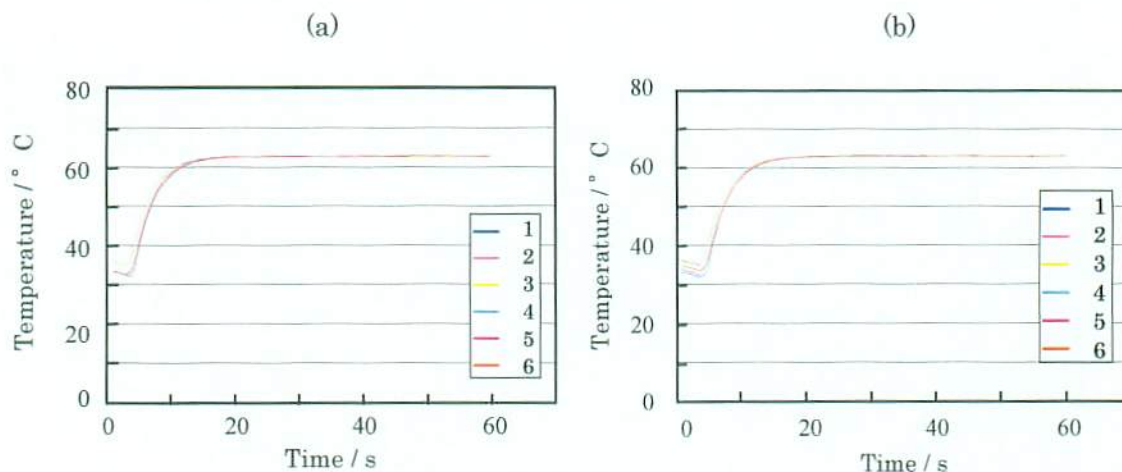
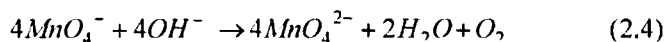


図 2.25 めっき処理槽内の温度分布調査結果：(a)表面，(b)裏面

維持できていることが確認できる。また、処理基板のスケールアップに伴い、各処理槽の液の持ち出し及び持ち込み量も増大するため、液濃度組成の変量が激しい。従って試作ラインにて安定的な処理を行うために、各薬液槽について処理を行うごとに表 2.9 に示す分析・補給を行い、処理能力の保持を図った。中でも、WBL を除去するための酸化処理に厳密な管理が求められる。過マンガン酸カリウムを用いる酸化処理槽において、マンガン酸塩  $MnO_4^-$  が樹脂を酸化分解すると、自らは (2.4) 式のようにマンガン酸塩  $MnO_4^{2-}$  に変化する。



従って、過マンガン酸塩は処理が進行するにつれて減少することになる。よって処理能力を一定化するため電解再生装置を設置して (2.5) 式のように生成したマンガン酸を過マンガン酸塩に再生し、粗化状態が一定となるようにした。

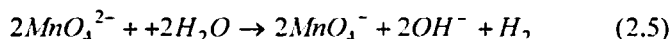


表 2.9 試作ラインにおける分析項目及び分析方法

| 工程名              | 分析項目                    | 分析方法        |
|------------------|-------------------------|-------------|
| 酸化処理             | 総過マンガン酸カリウム             | 滴定          |
|                  | 過マンガン酸カリウム              | 分光光度法       |
|                  | マンガン酸カリウム               | 分光光度法       |
|                  | 水酸化ナトリウム                | 滴定          |
| 中和               | 硫酸ヒドロキシルアミン             | 滴定          |
|                  | 硫酸                      | 滴定          |
| キャタリスト (MAT)     | MAT-1-A (Pd濃度)          | 滴定          |
|                  | MAT-1-B (ピリジン化合物)<br>pH | 分光光度法<br>滴定 |
| レデューサ (MAB)      | MAB-1-A (ホウ素化合物)        | 滴定          |
|                  | MAB-1-B (カルボン酸塩)<br>pH  | 滴定<br>滴定    |
| 無電解Cuめっき (KC500) | Cu濃度                    | 滴定          |
|                  | ホルマリン濃度                 | 滴定          |
|                  | pH                      | 滴定          |

## 2.8.2 試作ラインによる実基板スケール内でのめっき密着強度の均一性評価

試作ラインによる 340×340 mm 実基板へのめっき導体層形成プロセスは 2.2.2 節と同様の手順及び表 2.3 と同様の薬液組成にて行った。尚、酸化処理時間については 3 分間にて行った。作製した実基板スケールにおけるめっき密着強度を測定した結果を図 2.26 に示す。実基板スケールにおいて、平滑 Cu めっき導体層の密着強度は  $4.2 \sim 5.0 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$  ( $4.3 \sim 5.1 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) の範囲で安定的に得られていることが確認できる。これは、実基板スケールにおいて AM-I 金属配位子層が形成されており、まためっきプロセスにおいても面内均一に処理されていたために、化学的結合力によって密着強度が向上していることを意味している。従来法では密着強度が  $5.8 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$  以上を得られるが、これは基板に  $3 \sim 6 \mu\text{m}$  程度の凹凸を形成した機械的アンカーリング効果によるものである。これらの結果を簡潔にまとめると図 2.27 の様になる。即ち、本実験結果よりウェットプロセスによる平滑 Cu めっき導体層の形成が、実用レベルにおいて実現できる可能性が示された。

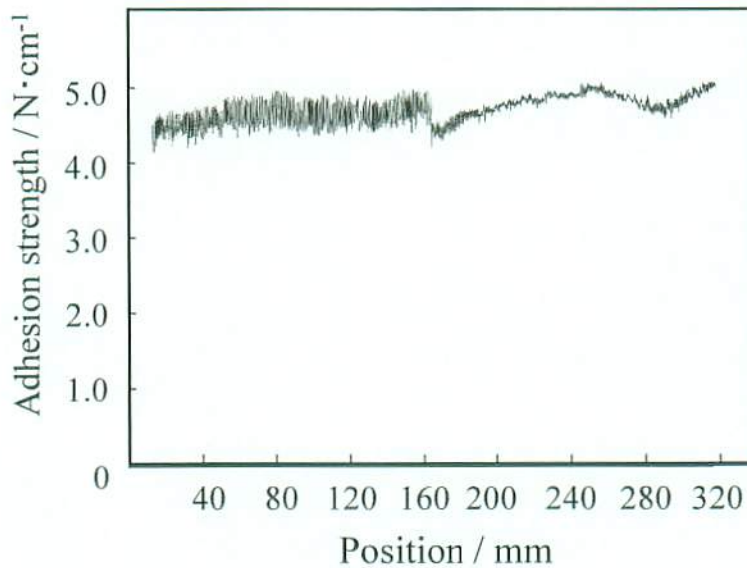


図 2.26 実基板スケールにおける密着強度評価結果

|                                       | (a)従来法 | (b)アンカー無し | (c)本検討プロセス |
|---------------------------------------|--------|-----------|------------|
| 表面粗さ/ $\mu\text{m}$                   | 3~6    | —         | 0.0587     |
| 密着強度/ $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$ | >5.8   | 0         | 4.2~5.0    |

図 2.27 プロセス毎の表面粗さ及び密着強度

## 2.9 配線パターンニング及び高周波電気特性の比較

本検討では、平滑絶縁樹脂上へ Cu めっき導体層を形成しているため、従来の凹凸が 3~6  $\mu\text{m}$  あるような基板上的 Cu めっき導体層と比較して、配線パターンニング精度及び電気特性の大きな向上が期待できる。そこで、本節では、従来法との配線パターンニング精度及び電気特性の比較を行った。

### 2.9.1 評価方法

Cu めっき導体層形成プロセスは 2.2.2 節と同様の手順及び表 2.3 と同様の薬液組成にて行った。尚、酸化処理時間については 3 分間にて行った。比較対象試料には、広く用いられている Cu 箔付き樹脂基板(FR-4)上に EP 樹脂を積層し、粗化处理を行った上で Cu めっき導体層を形成した。配線加工はサブトラクティブ工法によりを行った。作製したそれぞれの L/S 配線パターンサンプルの SEM 観察を行い、その加工精度を比較評価した。

電気特性評価基板には、エンベデッド・マイクロストリップライン構造を選定した。EP 基板上及び AM-I 処理基板上的構造と設計値を図 2.28 及び表 2.10 に示す。S<sub>21</sub> パラメータをネットワークアナライザ (8722ES : Agilent Technologies) を用いて測定し、電気特性の比較評価を行った。

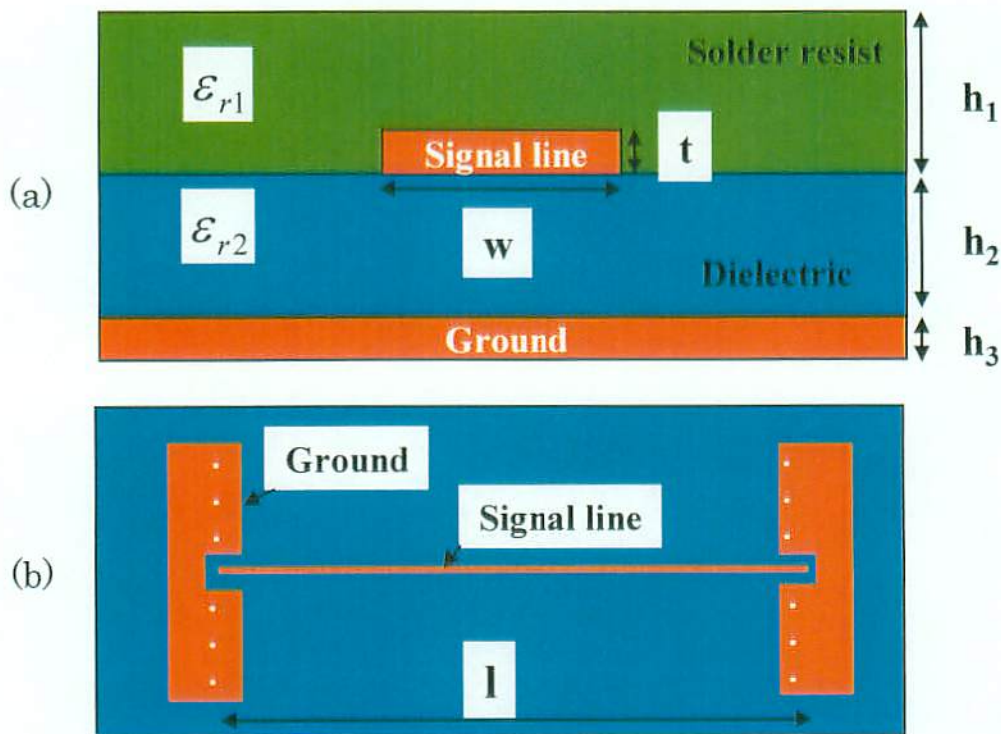


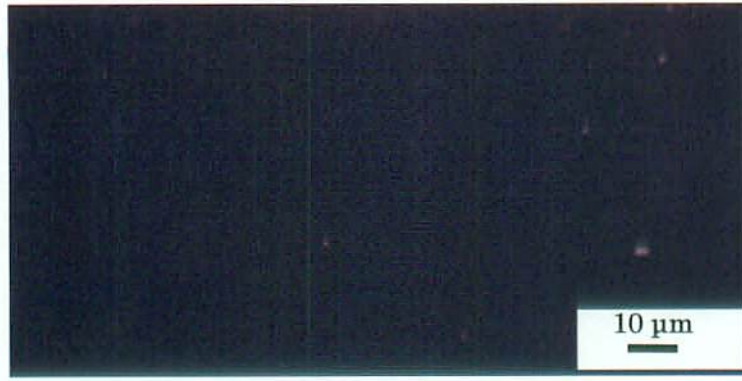
図 2.28 エンベデッド・マイクロストリップライン構造 : (a)断面図, (b)上視図

## 2.9.2 配線パターンニング精度

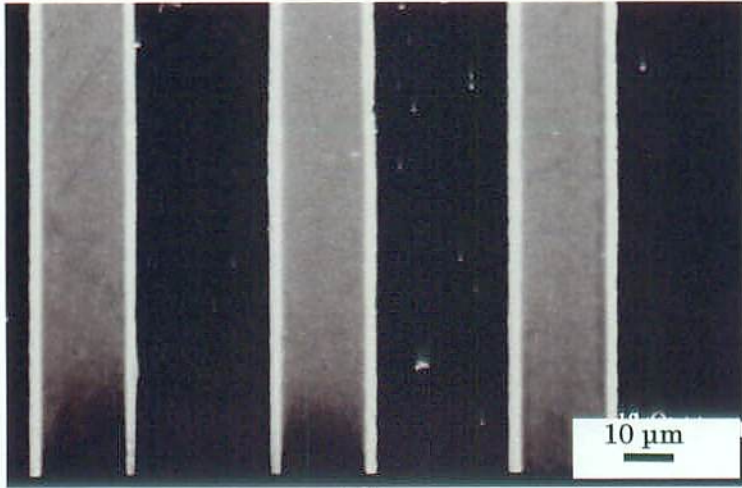
図 2.29 及び図 2.30 は AM-I 処理基板及び従来法による EP 基板上のラインアンドスペース (L/S) 配線パターンの SEM 像を示している。AM-I 処理基板上配線の L/S は  $20\ \mu\text{m}/20\ \mu\text{m}$  となっている。また、EP 基板上配線の L/S は  $30\ \mu\text{m}/30\ \mu\text{m}$  となっている。EP 基板上配線の L/S が AM-I 処理基板配線よりも  $10\ \mu\text{m}$  大きな値となっているが、これは EP 基板上的 L/S= $25\ \mu\text{m}/25\ \mu\text{m}$  を形成する際に、表面凹凸の影響でエッチングが困難となり、パターンニングが出来なかったためである。AM-I 処理基板の Cu めっき導体層形成前の表面状態は、図 2.29(a)に示すように非常に平滑であることが確認できる。そして図 2.29(b)及び(c)に示すように、配線パターン形成後の Cu 配線の淵部分は非常に平滑性に優れていることが確認できる。また配線の L/S は  $20\ \mu\text{m}/20\ \mu\text{m}$  という非常に微細であるにも関わらず、その直線性に優れていることが分かる。これらの結果は、AM-I 処理基板上の導体層において、絶縁層との界面が非常に平滑であったために、配線パターンニング時のエッチングムラや露光時の焦点深度ムラを抑制することが可能となったことを示しているものと考えられる。一方、EP 基板は、図 2.30(a)のように Cu めっき導体層形成前の状態において非常に粗れていることが分かる。さらに、配線の L/S は  $30\ \mu\text{m}/30\ \mu\text{m}$  という AM-I 配線の L/S よりも広い値であるが、図 2.30(b)のように配線上面及び底面淵部などが荒れていることが分かる。この結果は、Cu めっき導体層形成及び配線パターンニング工程において、基板表面粗さをそのまま反映しているためであると考えられる。

表 2.10 エンベデッド・マイクロストリップライン設計値

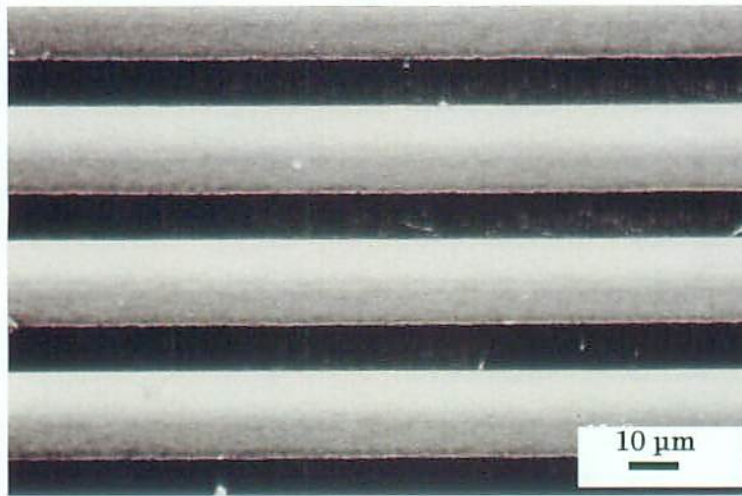
|         | $\epsilon_{r1}$<br>(1 GHz) | $\epsilon_{r2}$<br>(1 GHz) | w<br>/ $\mu\text{m}$ | t<br>/ $\mu\text{m}$ | $h_1$<br>/ $\mu\text{m}$ | $h_2$<br>/ $\mu\text{m}$ | $h_3$<br>/ $\mu\text{m}$ |
|---------|----------------------------|----------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| EP 樹脂基板 | 4.0                        | 3.3                        | 60                   | 12                   | 30                       | 32                       | 12                       |
| AM-I 基板 | 4.0                        | 2.7                        | 55                   | 12                   | 30                       | 34                       | 12                       |



(a)



(b)



(c)

図 2.29 AM-I 処理平滑基板上の配線パターンニング SEM 像：  
(a)めっき前, (b), (c)L/S=20/20 μm 配線パターン

## 2.9.3 電気特性の比較

図 2.31 に作製した配線の  $S_{21}$  パラメータの測定結果を示す。評価基準として、電力損失が入力の  $1/2$  となる  $-3\text{db}$  を損失基準とした。EP 樹脂基板においては  $5\text{ GHz}$  であったのに対し、AM-I 基板においては  $11\text{ GHz}$  と 2 倍以上の高周波数動作領域の可能性を示した。また、高周波側の  $40\text{ GHz}$  における減衰の差は 2.5 倍に達し、本プロセスの Cu めっき配線における電気特性の大きな向上が確認された。これらの結果は、AM-I 処理基板上の導体層（信号線）がアンカーリング効果を用いておらず平滑面上に形成され、そして信号線が平滑であることによって表皮効果の影響が抑制されていることに起因しているものと考えられる。本検討においては、AM-I 処理基板上の信号線の表面粗さは、図 2.27(c) に示した様に約  $60\text{ nm}$  である。この際、表皮効果が現れるであろう動作周波数は、第 1 章の (1.1) 式より算出すると約  $12,000\text{ GHz}$  となるはずである。即ち、今後更なる高速化を達成するためには表皮効果以外の阻害要素、例えば絶縁材料の低誘電損率化、低吸水性化や均質性などが意味を成してくるものと考えられる。

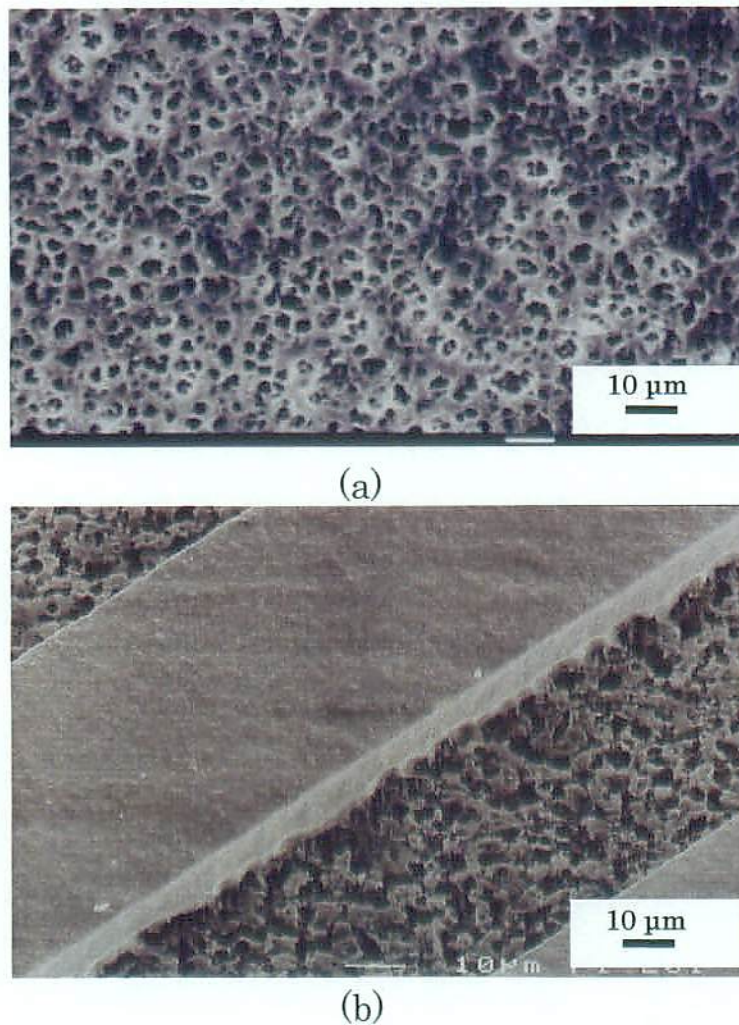


図 2.30 従来法による EP 基板上の配線パターンニング SEM 像：  
(a)めっき前，(b)L/S=30/30  $\mu\text{m}$  配線パターン



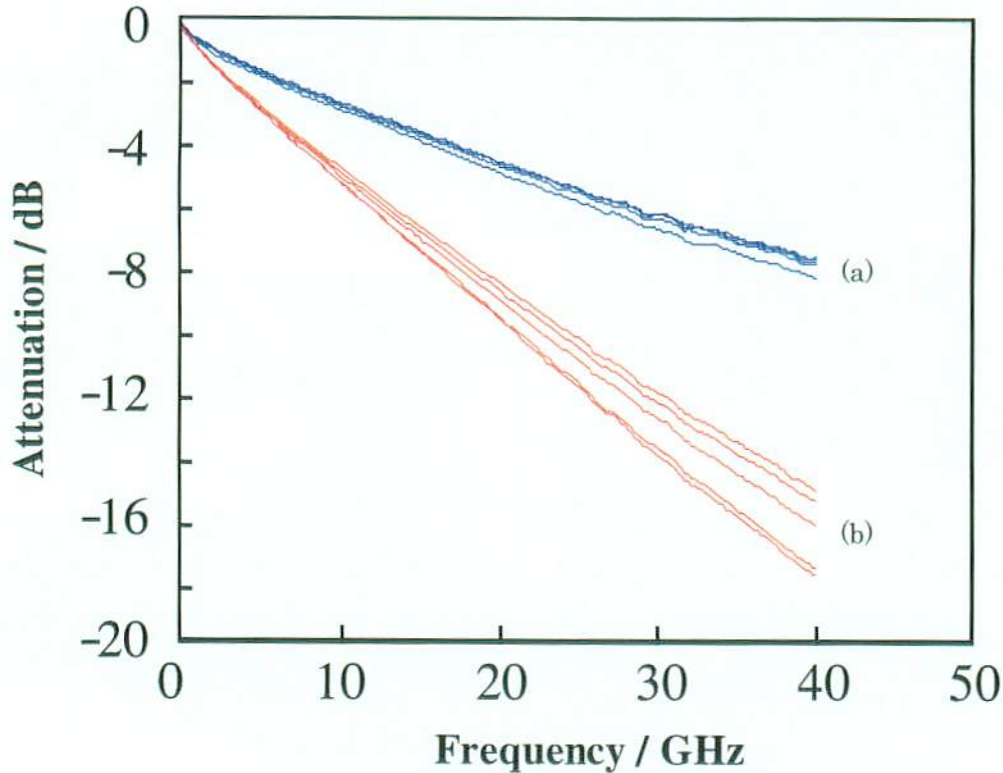


図2.31 S<sub>21</sub>パラメータ測定結果：(a) AM-I処理基板，(b) EP樹脂基板

## 2.10 結言

本章では、高周波駆動のプリント配線基板を達成するために、AM-Iを半硬化状態の絶縁樹脂表面に含浸させて金属配位子層を形成する新規プロセスを提案し、化学的結合力によって平滑面上のCuめっき導体層の密着強度を向上させるメカニズムの解明及び実用化への可能性について検討した。まず、平滑絶縁樹脂上において十分なめっき密着強度を得るためには以下のことが重要であることが分かった。

絶縁樹脂への金属配位子を含浸させる際には、AM-Iが十分に樹脂基板上含浸されるだけの濃度に調整して処理を行う必要があることが分かった。その一方で、過剰のAM-I濃度条件下では絶縁樹脂中の硬化剤の溶出が発生し、架橋密度の低下、即ち絶縁樹脂の破壊による密着不良を引き起こしてしまうことが分かった。この結果から、密着強度の良好なCuめっき導体層を得るためには、AM-I金属配位子形成時にこれらの条件を避ける必要があり、AM-I含浸時の濃度としては1.0~3.0 wt%、処理時間としては、1~10分の間にて行うことで、良好なCuめっき導体層が得られることが明らかとなった。

また、熱硬化後の樹脂表層にはWBLが存在しており、良好なCuめっき密着強度を得るためには、これを過マンガン酸塩による樹脂表層酸化処理によってAM-I金属配位子リッチ層が最表面となるよう処理条件に最適化する必要があるが、AM-Iは基板表面から数nm範囲の浅く狭い領域に多く存在しており、すぐに減少してしまうような状態であることが分かった。これらの結果から、最適な酸化処理条件はKMnO<sub>4</sub>/NaOH濃度がそれぞれ68/28 g·l<sup>-1</sup>で酸化処理時間は3分で

あることが分かった。

めっき導体層形成後の絶縁層/Pd 触媒層/Cu めっき層間の化学的結合力を向上させる目的でアニール条件の最適化を行い、絶縁樹脂のガラス転移温度近傍で行なうことで、高い密着強度を得られることが確認された。

これらの結果を踏まえ、まず実際のビルドアップを想定した小径ビアホールへの埋め込み性について確認し、29.6  $\mu\text{m}$  まで埋め込み可能であることが明らかとなった。

また、実際の基板を想定した 340×340 mm サイズの基板への展開を図るためにめっき試作ラインを導入し、密着強度約 4.2~5.0  $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$  (4.3~5.1 $\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) の平滑 Cu めっき導体層を、基板面内均一に形成することが可能となった。

EP 樹脂粗化面上の従来めっき導体層と、本検討による平滑絶縁樹脂上のめっき導体層において、L/S パターンをそれぞれ作製し、配線パターニング精度の比較を行った。従来法の EP 樹脂上では L/S=30/30  $\mu\text{m}$  で凹凸の激しい配線パターンであることが確認されたのに対し、平滑絶縁樹脂上の Cu めっき導体層では、L/S=20/20  $\mu\text{m}$  において平滑で直線性に優れた配線パターンを形成可能であることが確認された。

エンベデッド・マイクロストリップライン構造によって電気特性評価基板を作成し、EP 樹脂粗化面上の従来めっき配線と、本検討による平滑絶縁樹脂上のめっき配線の電気特性を  $S_{21}$  パラメータ測定によって比較した。-3 db を損失基準とし、EP 樹脂基板においては 5 GHz であったのに対し、AM-I 基板においては 11 GHz と 2 倍以上の高周波数動作領域の可能性を示し、また、高周波側の 40 GHz における減衰の差は 2.5 倍に達したことから、平滑面上のめっき Cu 配線における優れた電気特性が示された。

以上の結果より、絶縁樹脂表層に金属配位子層を形成することで平滑導体層、配線を形成することが可能となり、また電気特性が向上することが示され、今後の数 GHz 領域における高周波駆動プリント配線基板の実現への可能性が示された。

## 参考文献

- [1] 井上 博文, " 高速・高周波化の動向と材料への要求, " エレクトロニクス実装学会誌, vol. 6, no. 4, pp. 282-287, 2003.
- [2] 北原 文雄, " むれ, " 界面・コロイド化学の基礎, (株) 講談社サイエンティフィック, 8 章, (株) 講談社, pp. 81-83, 1994.
- [3] N. Inagaki, S. Tasaka, and T. Baba, "Surface modification of polyimide film by silane coupling reactions for copper metallization." J. Adhesion Sci. Technol., vol. 15, no. 7, pp. 749-762, 2001.
- [4] J. Ge, M. P. K. Turunen, and J. K. Kivilahti, "Surface modification and characterization of photodefinable epoxy/copper systems." Thin Solid Films, vol. 44, pp. 198-207, 2003.
- [5] E. Devaux and C. Caze, "Composites of ultra-high-molecular-weight polyethylene fiber in a low-density polyethylene matrix II. fiber/matrix adhesion." Composites Science and Technology, vol. 59, pp. 879-882, 1999.
- [6] Lesley-Ann O'Hare, Stuart Leadley, and Bhukan Parbhoo, "Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film," Surf. Interface Anal., vol. 33, pp. 335-342.

2002.

- [7] 二澤 宏司, " 角度分解法, " X線光電子分光法, (社) 日本表面科学会, 8.3, 丸善 (株), pp. 193-196. 1998.
- [8] 福田 光完, " ガラス転移とは, " わかりやすい高分子化学, 第6章, 6.3, 三共出版 (株), pp. 151-156. 1994.

## 第3章 無電解めっき法による3次元積層実装

### Cu貫通電極用拡散防止膜の形成

#### 3.1 緒言

電子機器などを構成する各モジュールの性能を十分に活かすためには、高密度実装・配線長短縮・高速な信号伝送を行う必要がある。これに対し、近年実装分野において特に期待できる実装方式として注目を集めているのが、既に第1章で述べたように図3.1に示す3次元積層実装構造を用いたSiP (System in Package) である。この実装方式は、今後の高密度実装、配線長短縮、高速な信号伝送を行う上で不可欠なものとなってくる。本章では、3次元積層実装Cu貫通電極に用いる拡散防止膜を、現状プロセスのCVD (Chemical Vapor Deposition) 法に替わって、プロセス温度、カバレッジ性、及び生産コストの観点から大きなメリットが期待できる。無電解めっき法によって形成することを目的とする。これによって、電極を"all-wet"で形成可能となることも期待され、SiP実装プロセスの簡略化・低コスト化を実現することが可能となる。

無電解めっき法によってCu拡散防止膜を形成するためには、第一にSiO<sub>2</sub>絶縁層上に対する密着強度及び皮膜均一性の確保が重要な課題となる。密着強度を安定に確保されていないような状態では、当然拡散防止膜としての機能を果たすことが不可能となる。絶縁材料であるSiO<sub>2</sub>と無電解めっき薄膜間における密着強度を向上させるためには、第1章で述べたように3-アミノプ

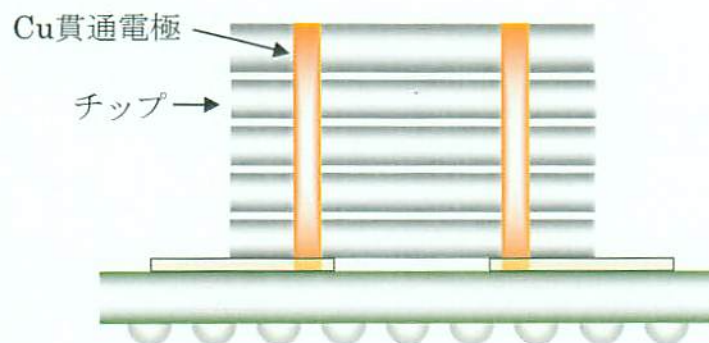


図 3.1 貫通電極を用いた3次元積層型実装 SiP

ロピルトリエトキシシラン (APTES : 図 3.2) を用いて形成された自己組織化単分子膜 (SAM : Self-Assembled Monolayer) による方法が考えられる。しかし、めっき密着強度とその表面状態との関係性については、これまでほとんど未検討であり明らかではない。無電解めっきプロセスによる生産展開を実現するためには、生産管理や不良解析といった項目が必須となってくる。そこで、本章においては、特に SAM の形成条件とその表面状態に着目して、無電解めっき薄膜の密着強度との関係について調べる。具体的には、SiO<sub>2</sub> 上に対する SAM の形成を水溶液系 APTES で行い、APTES 吸着層の表面状態を X 線光電子分光分析 (XPS)、表面電位測定、及び接触角測定によって調べ、無電解 CoWP めっき薄膜との SiO<sub>2</sub> 上での密着強度との相関を評価する。さらに実際の 3 次元積層実装を想定し、10 μm 角/70 μm 深さの高アスペクトビアホールに対しビア全体を無電解 CoWP めっき薄膜によって被覆することを試みた結果について述べる。

第二に、その無電解めっきを行う材料そのものの拡散防止性能が重要となってくる。そこで本章では、無電解めっき法によって形成する拡散防止膜の性能をさらに向上させることを目的とし、無電解 CoWP および NiWP めっき皮膜中の W 含有量を更に増加させることを試みる。

尚、本章の構成は、3.2 節で SiO<sub>2</sub> 絶縁層へのめっき密着強度向上及び高アスペクトビアへの被覆、3.3 節で W 含有量の向上について試みた結果についてそれぞれ述べる。

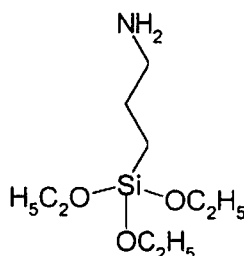


図3.2 3-アミノプロピルトリエトキシシラン化学構造式

## 3.2 SiO<sub>2</sub> 絶縁層へのめっき密着強度向上及び高アスペクトビアへの被覆

### 3.2.1 評価装置及び評価方法

本章の評価・分析に使用した装置の一覧を表 3.1 に、その手順を以下に示す。

#### 【密着強度試験】

密着試験は、めっき皮膜が非常に薄膜かつ Si ウエハを基板として用いていることから引っ張り試験での測定が困難であったため、一般にめっき密着試験として用いられているテープ引き剥がし試験によってめっき薄膜剥離の有無を確認した。

#### 【薄膜 X 線回折装置 (XRD)】

XRD (RINT2500V リガク) を用いて薄膜法により試料面に対する X 線の入射角度を変えて測定し、めっき薄膜の結晶性を調べた。

【電気化学測定（ボルタンメトリー）】

装置の概念図を図 3.3 に示す。基板表面のボルタンメトリー（北斗電工：HZ3000）によって、試料表面の自然（平衡）電位を測定した。

表 3.1 表面分析と結晶構造評価の使用機器

| 機器                             | 社名            | 型名                      | 測定項目    |
|--------------------------------|---------------|-------------------------|---------|
| 電界放射型走査電子顕微鏡<br>(FE-SEM)       | 日立ハイテクノロジーズ   | S-4800                  | 微細構造    |
| 薄膜 X 線回折装置 (XRD)               | リガク           | RINT2500V               | 結晶構造    |
| 接触角測定<br>(water contact angle) | 協和界面化学株式会社    | CA-D                    | 濡れ性     |
| X 線電子分光分析 (XPS)                | VG Scientific | Sigma Probe             | 表面元素分析  |
| 触針式表面形状測定器                     | 日本ビーコ         | Dektak3                 | 皮膜段差測定  |
| 原子間力顕微鏡 (AFM)                  | セイコーインスツル     | SPA-400HV,<br>SPI-3800N | 表面粗さ    |
| ケルビンフォース顕微鏡 (KFM)              | セイコーインスツル     | SPA-400HV,<br>SPI-3800N | 表面電位    |
| X 線マイクロアナライザ (EPMA)            | 島津製作所         | EPMA-1600               | 元素分析    |
| 四探針抵抗率測定器                      | ナプソン          | RT-80/RG-80             | 電気抵抗    |
| 電気化学測定装置<br>(ボルタンメトリー)         | 北斗電工          | HZ-3000                 | 電流・電位測定 |

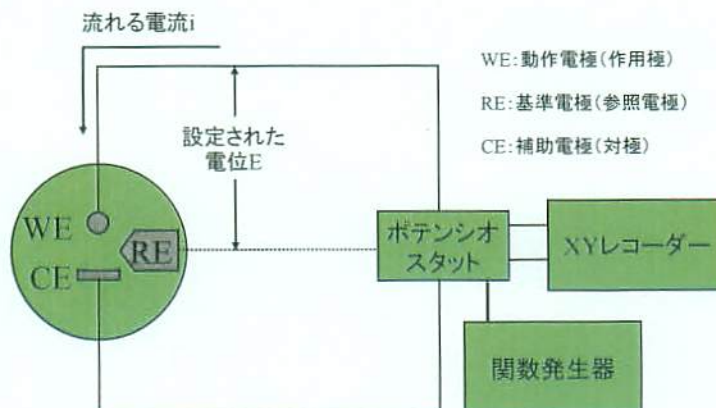


図3.3 電気化学測定装置概念図

【ケルビンフォース顕微鏡 (KFM)】

KFM (Seiko instruments Inc., SPA-400HV 及び SPI-3800N) 及び金コートシリコンカンチレバー (SI-DF-3A : 共振周波数 27 kHz, ばね定数 1.7 N/m) を用いて, 大気雰囲気のもと, 試料の表面電位測定を行った。

【四探針抵抗率測定器】

四探針抵抗率測定器 (Napson) を用いて試料のシート抵抗値を測定して電気抵抗を調べた。

【触針式表面形状測定器】

触針式段差計を用いてめっき薄膜と基板間の段差を測定し, めっき薄膜の膜厚測定を行った。

電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM), 接触角測定, X線電子分光分析 (XPS), 原子間力顕微鏡 (AFM) は第 2 章 2.2.1 節に示した手順にて行った。

3.2.2 使用試薬

本章の実験に使用した試薬一覧は付録 A の表 A-2 に示す。

3.2.3 基本めっきプロセスフローと評価方法

3.2.3.1 基本めっきプロセスフロー

試料基板には n 型 (100) Si ウエハ上に 1 $\mu$ m 程度の熱酸化膜を成膜し, 約 3 cm $\times$ 5 cm の大きさにカットしたものを用いた。基本めっきプロセスフローを図 3.4 に示す。試料基板を 18 M $\Omega$ ·cm



図 3.4 SiO<sub>2</sub> 基板への無電解めっき薄膜形成基本プロセスフロー

の超純水中で10分間超音波リンスした後、容積比4:1の98%硫酸、35%過酸化水素水混合液中に60°Cで10分間浸漬し洗浄した。その後再び超純水中で超音波リンスした後、あらかじめ所定濃度に調整し約30分間攪拌し続けておいた25°CのAPTES水溶液に10分間浸漬し、各オルガノシラン化合物を表面に吸着させた。次いで窒素雰囲気中で所定条件の下、熱処理によってSAM表面脱水縮合処理を行った。超純水リンス後、表3.2に示すパラジウム塩水溶液に20分間浸漬して触媒化を行い、次いで表3.3に示す組成及び浴条件のめっき水溶液に15分間浸漬して、無電解CoWPめっき薄膜を形成した。めっき浴の基本組成は、金属塩として硫酸コバルト及びタングステン酸ナトリウムを用い、還元剤として次亜リン酸ナトリウム、錯化剤としてクエン酸二水素ナトリウム、pH緩衝剤としてホウ酸で構成した。無電解めっき形成後、試料基板は超純水リンスし、窒素ブローにより乾燥した。

### 3.2.3.2 高アスペクトビアへのめっき評価用試料基板及びめっきプロセスフロー

高アスペクトビアホールめっきサンプルの試料基板は10 $\mu$ m角/75 $\mu$ m深さのビアを形成した8インチのSiウエハ上に熱酸化膜を0.5 $\mu$ m成膜したもの(図3.5及び図3.6)を、2cm $\times$ 3cmにカットして用いた。めっき前工程は前述の手順と同様に行った。無電解めっき工程については、ビアホール中に発生した反応水素ガスを除くために、図3.7の状態では基板を固定した状態で、液中で攪拌子を950~1000rpmで激しく攪拌しながら、表3.3の無電解CoWPめっき液を用いてめっき薄膜を形成した。

### 3.2.3.3 評価方法

形成した無電解めっき薄膜の密着試験は、テープ引き剥がし試験によって評価した。APTESの基板表面への吸着量及びその化学状態は、XPS(Thermo VG Scientific: Sigma Probe)によりAPTES脱水縮合後の試料基板のN1s軌道の結合エネルギーとその強度分布を計測することで確認した。XPS計測は $8.0\sim 9.0\times 10^{-7}$ Pa雰囲気のもと、中和銃により電流値を調整しC1s結合エネルギーのピーク位置が284.5eVとなるように補正して行った。FACE接触角計(CA-D型:協和界面化学株式会社)を用いて液滴法によりAPTES脱水縮合後の試料基板の接触角測定を行った。

表 3.2 触媒付与処理液の濃度組成及び条件

| 試薬                                | 濃度 / g $\cdot$ l $^{-1}$ |
|-----------------------------------|--------------------------|
| NaCl                              | 0.5844                   |
| 2-MES                             | 2.132                    |
| Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub> | 0.114                    |
| pH                                | 5                        |
| 温度 / °C                           | 25                       |
| 時間 / 分                            | 20                       |



表 3.3 無電解 CoWP めっき液基本組成及び条件

| 試薬  | 濃度 / $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ |
|---|-------------------------------------|
| $\text{CoSO}_4$                             | 15                                  |
| $\text{Na}_2\text{WO}_4$                    | 35                                  |
| $\text{NaH}_2\text{PO}_2$                   | 20                                  |
| $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ | 60                                  |
| $\text{H}_3\text{BO}_3$                     | 30                                  |
| pH  | 8.8 - 9.0                           |
| 温度 / $^\circ\text{C}$                       | 90                                  |
| 時間 / 分                                      | 20                                  |

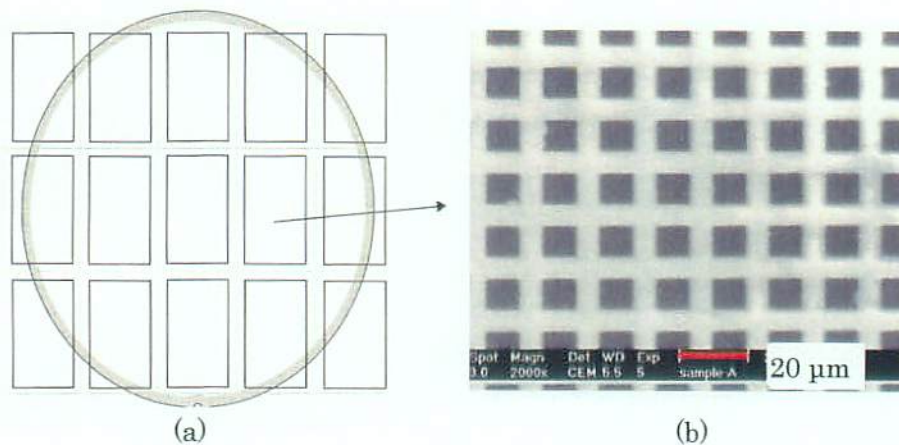


図3.5 高アスペクトビアホールサンプル : (a)ウエハ上面図, (b)ウエハ上面SEM像

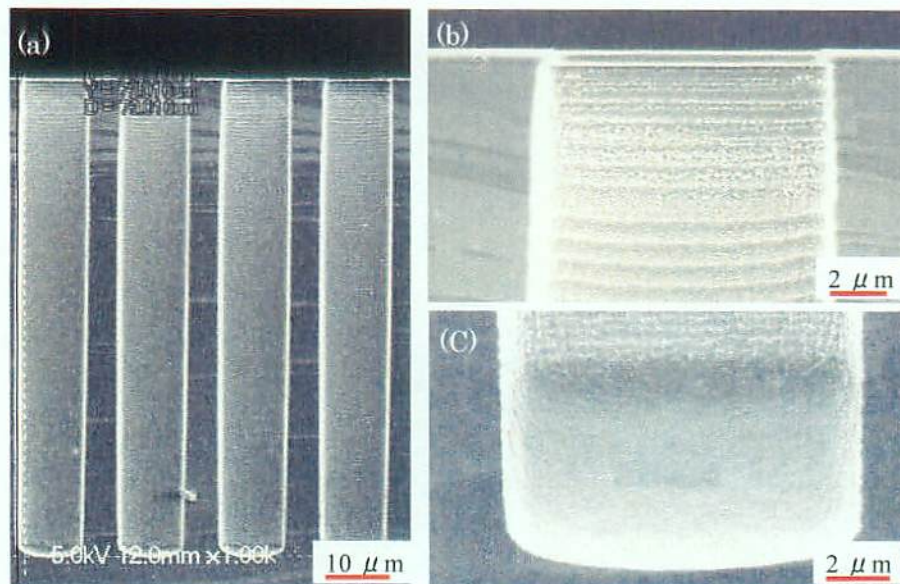


図3.6 ビアホールサンプル断面SEM像 :  
(a)ビアホール全体断面, (b)上部断面, (c)底部断面

また表面電位の測定は、n型(100)シリコンウエハを4:1の98%硫酸、35%過酸化水素水混合液中に60°Cで30分間浸漬して酸化膜を形成し、前述と同じ工程にて脱水縮合まで行ったものを試料基板として行った。測定は大気雰囲気中でKFM (Seiko Instruments Inc., SPA-400HV及びSPI-3800N) 及び金コートシリコンカンチレバー (SI-DF-3A: 共振周波数27 kHz, ばね定数1.7 N/m) を用いて、図3.8に示す表面電位 $V_s$ を測定した。まず、プローブと試料表面の距離を別回路で常に一定に保持しながら、交流及び直流の電圧 $V_{DC} + A_{ac} \sin \omega t$ を試料表面に印加する。この際、プローブの振動をゼロに近づけるために、 $V_{DC} = V_s + V_{off} = 0$ に制御する。そのためのオフセット電位 $V_{off}$ から、試料の表面電位を $V_s = -V_{off}$ として求めている。

高アスペクトビアホールの被覆性は、めっき薄膜形成後FE-SEM (日立ハイテクノロジーズ: S-4800) を用いてサンプル断面観察を行い確認した。

### 3.2.4 APTEs 吸着層形成時における濃度依存性

APTEs 吸着層形成時の APTEs 濃度を 0.1~3.0 wt% の範囲で変化させた時の CoWP/APTEs/SiO<sub>2</sub>間の密着強度を、テープ引き剥がし試験によって調べた結果を表3.4に示す。0.1 wt% の CoWP 薄膜はテープ引き剥がし試験を実施する前、即ち無電解 CoWP めっき中に、めっき皮膜の内部応力によると思われる剥離が生じていた。また、3.0 wt% においてはテープ引き剥がし試験によりめっき剥離が確認された。一方、0.5 及び 1.0 wt% においては、テープ引き剥がし試験においてテープのみが剥離し CoWP/APTEs/SiO<sub>2</sub>間における剥離は確認されなかった。なお、この時用いた試料基板の SiO<sub>2</sub> 表面の表面平均粗さは AFM (Seiko Instruments Inc., SPA-400HV 及び SPI-3800N) により、0.75 nm であることを確認している。

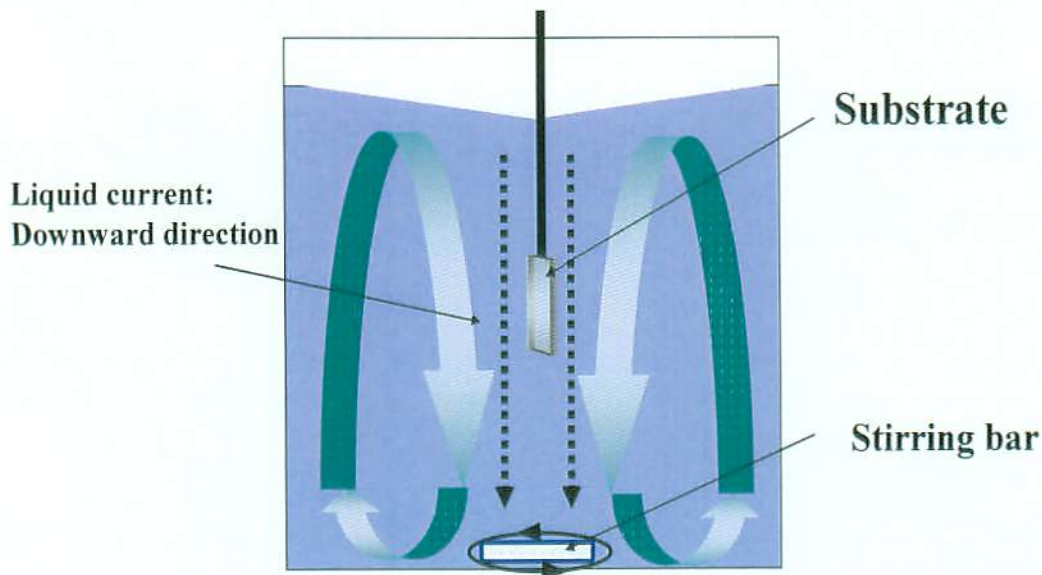


図3.7 無電解めっきにおける固定方法の概略図

一方、図 3.9 は APTES 濃度を 0.1~3.0 wt% の範囲で変化させた試料基板に対して APTES 吸着層の脱水縮合を行った後の表面の N1s ピーク強度とその後の Pd 層を形成した後の表面の Pd3d ピーク強度をそれぞれ XPS で測定した結果を示している。N1s ピーク強度は APTES 濃度を 0.1~3.0 wt% の範囲で増加させるとともに、670~1300 cps・eV の範囲で増加した。一方、Pd3d 強度は未処理の SiO<sub>2</sub> 基板において 670 cps・eV と最も低いが、0.1~3.0 wt% の範囲で約 10000 cps・eV 付近で緩やかに上昇する傾向を示した。

APTES を吸着させる際の APTES の処理濃度が増加した場合、APTES 分子は基板表面において多層膜や凝集粒子を形成するものと考えられる。例えば、他の同様な修飾分子である 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTMS) を用いて SiO<sub>2</sub> 上に吸着層を形成させた場合、適正濃度条件下においては平滑層が形成されるが、高濃度条件になると MPTMS 分子間での縮合反

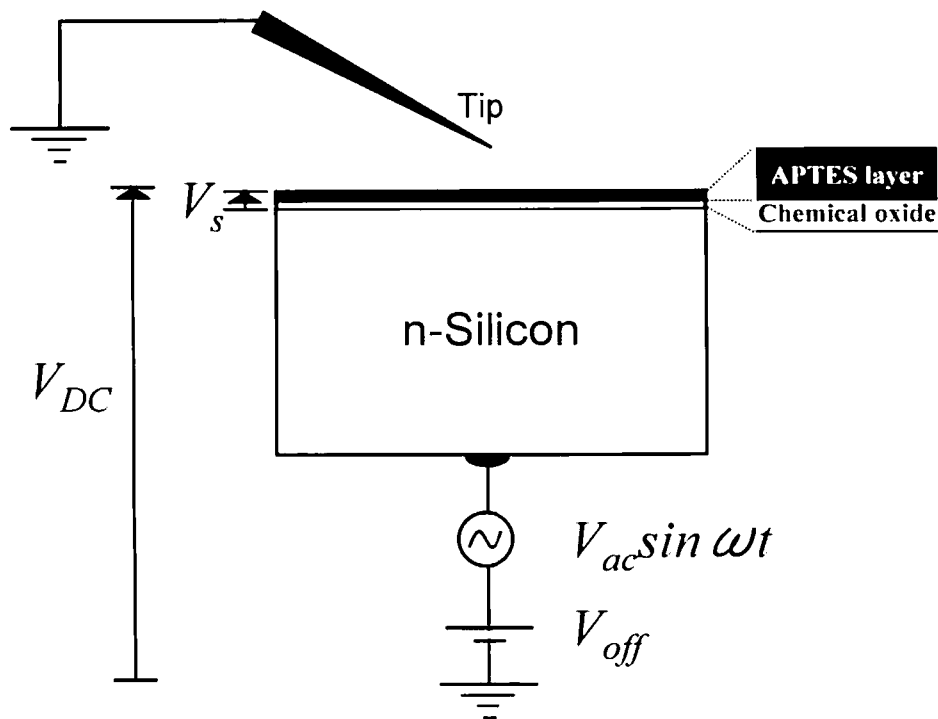


図 3.8 KFM による表面電位測定原理図

表 3.4 テープピールによる密着強度評価結果

| Concentration of APTES / wt% | 0.1 | 0.5 | 1.0 | 3.0 |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| Adhesion strength            | ●   | ◎   | ◎   | ○   |

- ◎ : テープピール試験による CoWP めっき剥離無し
- : テープピール試験による CoWP めっき剥離発生
- : 無電解 CoWP めっき中に剥離発生

応によりサブミクロンサイズのポリマー粒子が形成され、そのため表面粗さが高くなるという観測結果が報告がされている[1]。また、APTES 及びオクタデシルトリクロロシランについても、濃度過剰時に基板表面に吸着させた場合、基板表面に不規則な表面粗さが生ずることが報告されている[2,3]。これらの他の実験結果から類推して、本実験においても同様な現象が生じているものと考えることができる。ここで、図 3.9 に示した N1s ピークは APTES 処理を行った時のみ検出されたピークである。APTES 吸着処理を行っていない試料基板、即ち図 3.9 中で APTES 濃度が 0 %と示されている結果において、N1s ピーク強度はほとんどノイズをカウントしていた。従って、ここで検出された N1s ピークは APTES 分子のアミノ基によって発生したものと考えることが出来る。ゆえに、ここで得られた N1s ピーク強度は、試料基板表面上の単位面積あたりに存在する APTES 吸着量と相関があるといえる。また Pd3d ピークについても同様に、試料表面上の単位面積あたりの Pd 吸着量と相関がある。そして、単位面積当たりのアミノ基吸着量を  $N_{NH_2}$ 、Pd 吸着量を  $N_{Pd}$  とすると、図 3.9 の XPS の結果から  $N_{Pd} / N_{NH_2}$  は APTES 濃度が増加すると共に減少すると考えることができる。図 3.10 は、図 3.9 の Pd3d 及び N1s のピーク面積強度値から、0~3 wt%の範囲における  $N_{Pd} / N_{NH_2}$  を算出した結果を示している。この図から、APTES 濃度 0.1wt%から 1.0wt%にかけては、その値が約 2/3になると考えることが出来る。即ち、図 3.11 に示すように、APTES 分子に吸着している Pd 吸着量は、濃度が 0.1~1.0 wt%に増加すると共に約 2/3 になるものと考えられる。

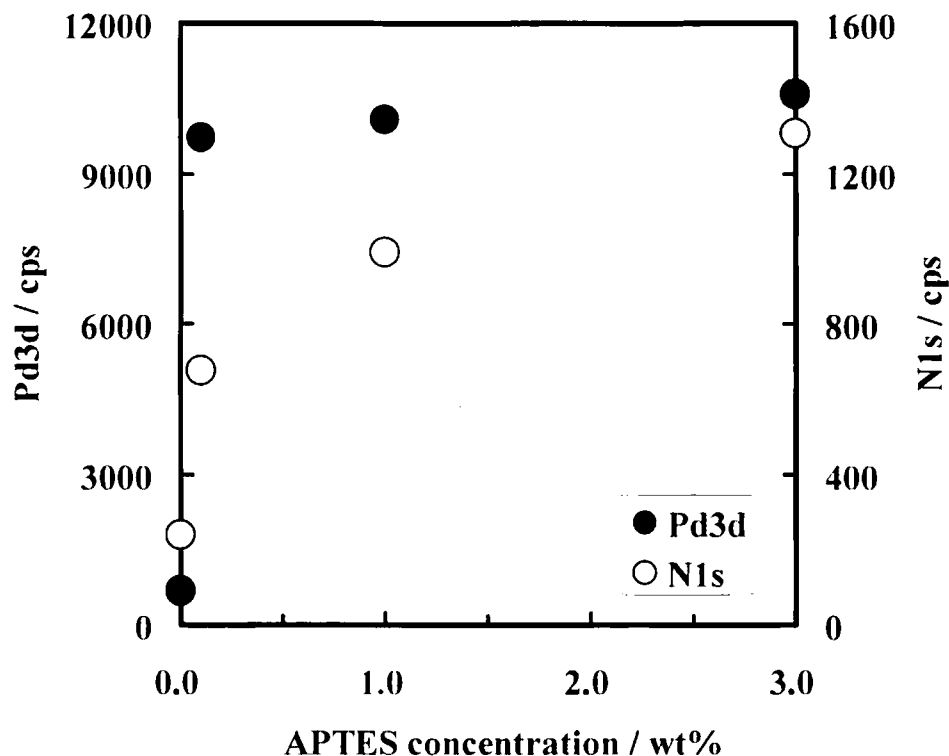


図 3.9 APTES 濃度と N1s 及び Pd3d ピーク面積強度の関係

一方、図 3.12 は APTES 濃度を 0.1~10.0 wt% の範囲において変量し、加熱脱水縮合を行った後の試料基板の表面電位を KFM によって測定した結果である。図 3.12 に示すように、未処理の SiO<sub>2</sub> 基板で +125.0 mV を示し、処理濃度が 0.1~10 wt% の範囲で増加するとともに SAM の表面電位は +355.5~+852.5 mV の範囲で増加した。

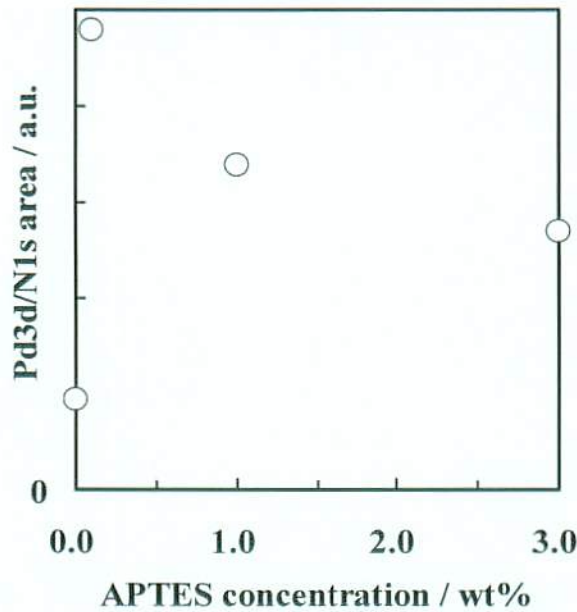


図 3.10 Pd3d /N1s ピーク面積強度比と APTES 濃度の関係

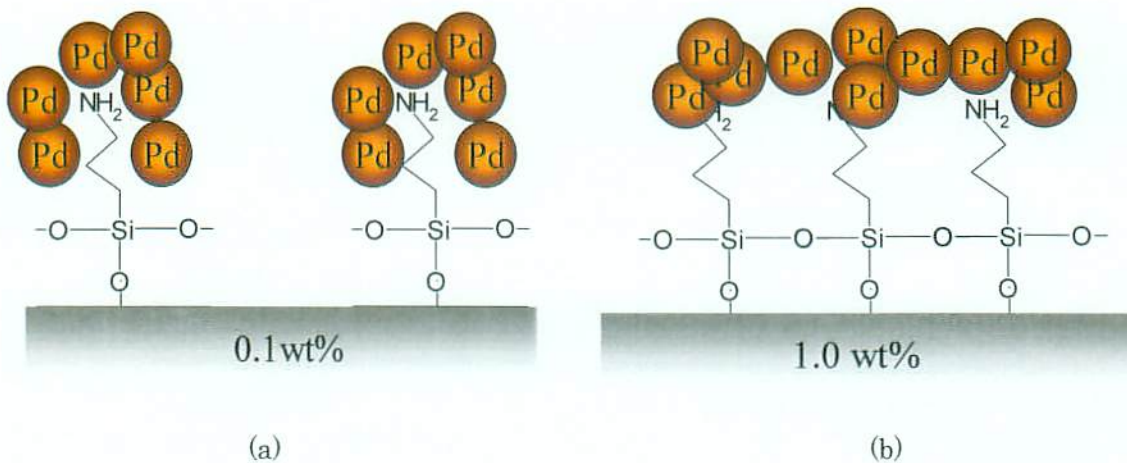


図 3.11 APTES 濃度と Pd3d の結合状態：  
(a) 0.1wt%時、(b) 1.0wt%時

ここで、SiO<sub>2</sub>上のSAMの表面電位 $V_{SAM}$ は、単分子膜を誘電体とする図3.13のような平行平板コンデンサをモデルとして考えた場合、次の(3.1)式で表わすことができる[4-6].

$$V_{SAM} = \frac{\mu}{A\epsilon_{SAM}\epsilon_0} \quad (3.1)$$

$\mu$ は単分子膜を構成する分子の双極子モーメント、 $A$ は各分子1つあたりの実効占有面積、 $\epsilon_{SAM}$ は実効的な1つの分子の比誘電率、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率を表している。また、Taylorらは、単分子膜が2層以上積み重なった場合、(3.1)式を直列接続して(3.2)式のようにモデル化している[6].

$$V_i = \frac{1}{A\epsilon_0} \sum_i m_i, \quad m_i = \frac{\mu_i}{\epsilon_i} \quad (3.2)$$

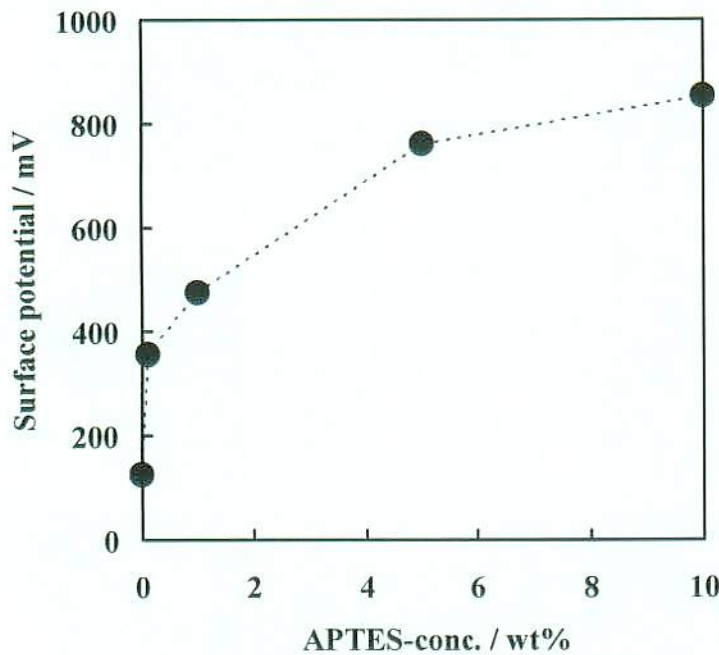


図 3.12 各 APTES 処理濃度における表面電位測定結果

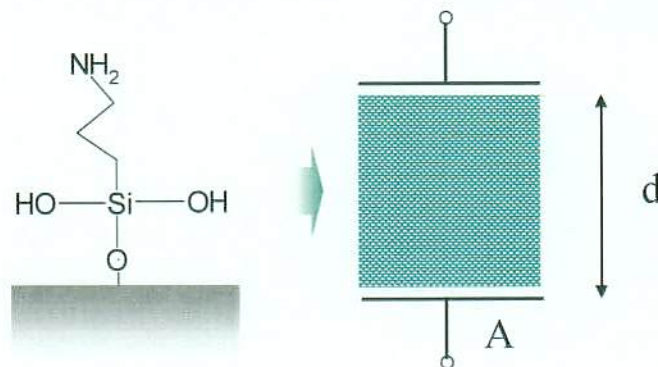


図 3.13 単分子膜を誘電体とする平行平板コンデンサモデル  
\*A: 1分子の実効占有面積 d: 1分子の長さ

APTES 分子は、その一端にエトキシ基と、他端にアミノ基を有しており、これらの中で分極状態を形成している[7]。そして、形成された APTES 単分子膜上にさらに APTES 分子が直列に接続する場合、理想的には極性に従って配列することから規則性を保持しつつ多層膜を形成するものと仮定できる。また各単分子層を構成する APTES 分子の比誘電率  $\epsilon_i$  及び双極子モーメント  $\mu_i$  を固有値と仮定した場合、表面電位は多層膜になるにつれ正の方向もしくは負の方向に単調増加すると考えられる。図 3.12 に示す KFM 測定の結果では、APTES 濃度が 0.1~10.0 wt% の範囲で増加するとともに、表面電位は正の方向に増加している。これは、(3.2) 式をモデルとした場合、APTES 濃度が増加するにつれ APTES 分子が表面に吸着し、単分子膜から多層膜へとその構造を変化させたことを示していると考えられる。この現象は、濃度増加に伴い、XPS 測定において N1s ピーク強度が増加した結果とも矛盾しない。

また、シラン化合物は少量の水の存在下で基板表面の水酸基 (OH) と反応して  $\text{-O-Si-}$  の共有結合を形成することが報告されている[8]。従って、本検討における加水分解により生成した APTES 分子中のシラノール基は、 $\text{SiO}_2$  基板表面の OH 基と反応して安定なシラノール共有結合を形成しているものと考えられる。ゆえに、APTES 吸着層の表面側にはもう一端のアミノ基が存在しているものと考えられる。

ここで図 3.14 は、1.0 wt% 濃度で形成した APTES 吸着層の脱水縮合後の N1s の XPS スペクトルを示している。低エネルギー側の 400.1 eV、及び高エネルギー側の 401.8 eV において N1s 結合エネルギーのピークがそれぞれ 1 : 0.23 の強度比率で観察された。これらは、低エネルギー側のピークはアミノ基 ( $\text{-NH}_2$ ) に、高エネルギー側のピークはプロトン化したアミノ基 ( $\text{-NH}_3^+$ ) もしくは水素結合を形成しているアミノ基 ( $\text{-OH-NH}_2$ ) にそれぞれ帰属されるということが文献により示されている[3]、[9]。従って、XPS 測定雰囲気における APTES 吸着層の表面状態は、図 3.15 のような多くが  $\text{-NH}_2$  として存在している状態となっているものと推定される。通常、APTES

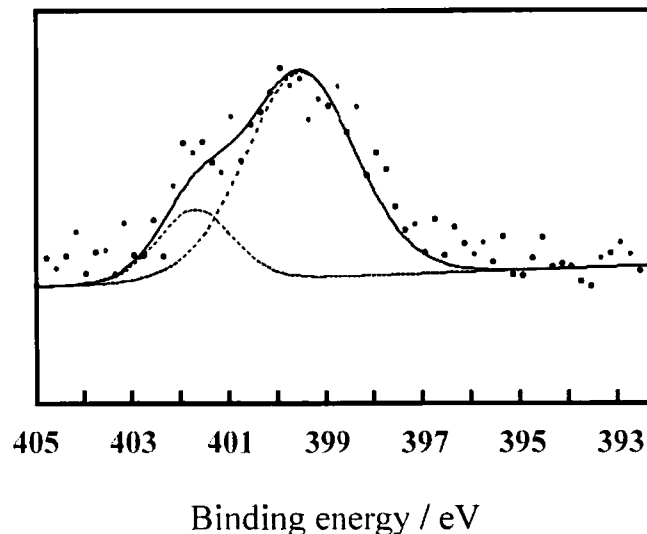


図 3.14 加熱脱水縮合処理後の APTES 吸着層表面の N1s 結合エネルギー  
 \*加熱縮合条件：110°C，15 分間

分子の末端のアミノ基 ( $\cdot\text{NH}_2$ ) は負に分極していると考えられる[7]。従って、このまま多層膜を形成するとその表面電位は負の方向に単調増加するものと考えられる。しかし、実験結果では多層膜になると正の方向に表面電位の値が増加している。これは、KFM 測定雰囲気において大気中で多くのアミノ基がプロトン化したこと、また多層膜化の過程においては、APTES 吸着層の下層アミノ基と上層シラノール基の間で図 3.16 のようなイオン結合を形成したことで正の方向に表面電位が増加したものと考えられる。

以上の結果から、めっき薄膜密着強度と APTES の吸着量、及びその表面電位の間には密接な関係があることが分かる。約+600 mV 以上を示すような高い表面電位を示す 3.0 wt%以上の APTES 高濃度条件下で形成されためっき薄膜は、テープ引き剥がし試験によって剥離が見られた。これは APTES は多層膜を形成し、その多層膜上に Pd 層及び無電解めっき層が形成されている状態の中で、APTES 多層膜の層間剥離によってめっき剥離が起こったためであると考えられる。また、+355.5 mV 以下を示すような低い表面電位を示す 0.1 wt%以下の低濃度領域で形成された APTES 吸着層は、多層膜や凝集粒子などは形成されていないものと考えられ、また Pd 吸着層も

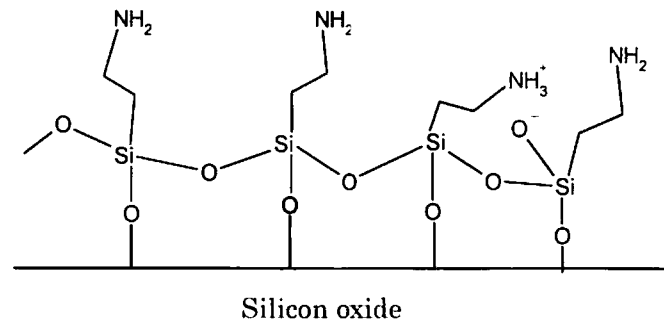


図 3.15 1.0 wt% APTES 処理濃度における試料表面の化学状態模式図

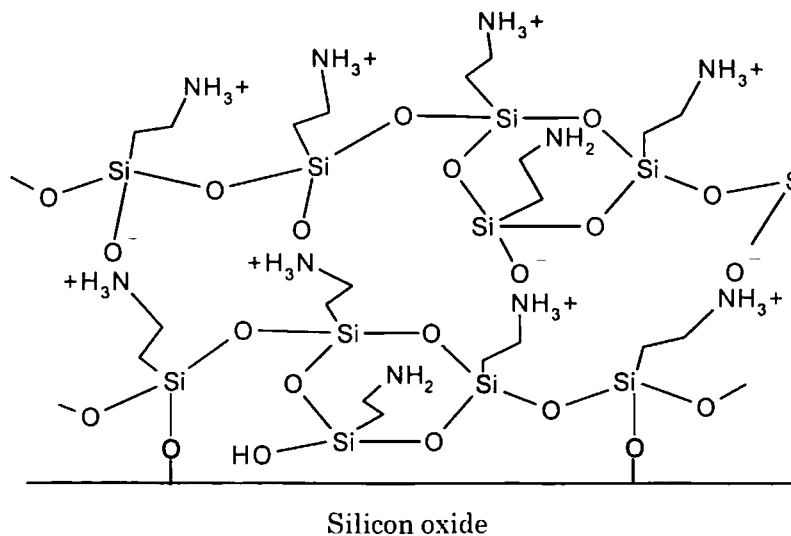


図 3.16 APTES 吸着層の多層膜表面化学状態模式図



存在しており、めっきの析出は可能である。しかし、めっき皮膜内部応力による剥離が見られた。このことは、 $N_{Pd} / N_{NH_2}$  が 0.1 wt% APTES 濃度において最も高い値を示していることから、一つのアミノ基に対する Pd 吸着量が多いことに起因するものと考えられる。即ち、単位面積当たりの APTES 分子が不足しており、そのために密着強度が低くなる結果になったものと考えられる。これらに対して、約+400~500 mV の範囲で表面電位を示す 0.5 及び 1.0 wt% 濃度で形成された APTES 吸着層は、多層・凝集構造を形成せずに、APTES-SAM に近い状態で構成されたために、表面単位面積当たりには十分な Pd-APTES イオン結合及び APTES-SiO<sub>2</sub> 共有結合が確保され、良好な密着精度を有する無電解 CoWP めっき薄膜を形成することが出来たものと考えられる。ここで、SiO<sub>2</sub> 基板の表面電位は約+125mV の値を示した。全ての表面電位測定において等価であったと仮定すると、良好な密着強度を有する無電解 CoWP めっき薄膜を得るためには、基板に対して約+275~375 mV 範囲の表面電位を有するような APTES 吸着層を形成すれば良いということが言えよう。

### 3.2.5 高アスペクトビアへの被覆性評価

図 3.17 は APTES 濃度を 0.1~3.0 wt% の範囲で変化させ、脱水縮合処理を行った後の試料基板の表面と純水との濡れ性を評価した結果を示している。図 3.17 に示すように APTES 濃度を 0.1~3.0 wt% の範囲で増加させるとともに 31~61° の範囲で接触角は高くなった。Hu らは、メルカプト基を末端とする MPTMS 吸着層を形成した際に、高濃度条件下では吸着層の表面粗さだけでなく接触角が高くなったという実験結果を報告している[1]。またこの現象は、親水基であるメルカプト基が乱雑に配置されている状態のサブミクロンオーダーの凝集粒子の影響によるものであると説明している。本実験におけるアミノ基が末端となる APTES 吸着層においても Hu らの場

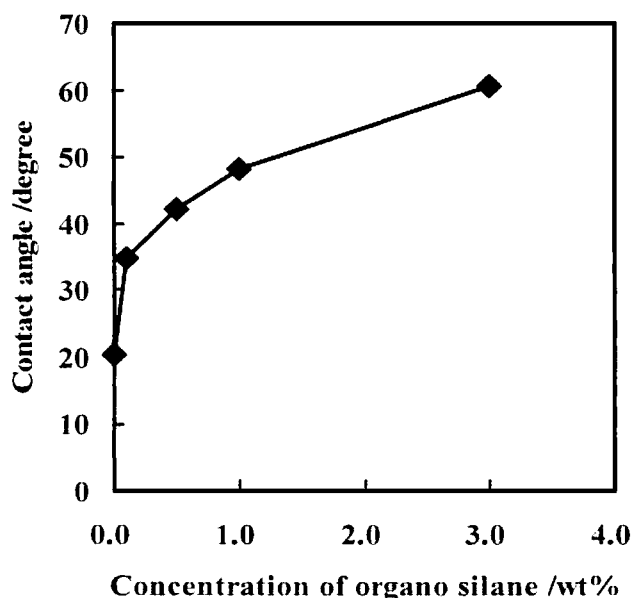


図 3.17 APTES 濃度と接触角度の関係 \*加熱脱水縮合条件: 110°C, 15 min

合と同様に図 3.18 のような凝集粒子の形成が起こり、濡れ性が悪化しているものと言えよう。しかし、本実験において得られた無電解 CoWP めっき薄膜の密着強度が最も高くなる APTES 処理濃度領域においては、接触角が 50 °程度と十分に良好な濡れ性を示している。高アスペクトビアホール内に無電解 CoWP めっき薄膜を形成する際、表面の濡れ性が低い状態では水溶液の浸透性が低くなり、Pd 層及び無電解めっき層が十分に形成されず、未析出箇所などが発生する可能性がある。しかし、本実験で得られた条件における APTES 吸着層の濡れ性が高いことから、ビアホールに対して均一な CoWP 薄膜の無電解めっきが可能であると期待される。

以上の検討を踏まえ、実際の 3 次元積層実装を想定し、10 μm 角/70 μm 深さを有する高アスペクトビアホールに対し無電解 CoWP めっき薄膜の被覆を試みた。無電解 CoWP めっき処理後の高アスペクトビアホールサンプルの断面 SEM 像を図 3.19 に示す。この試みにおいては APTES 濃度を 1.0 wt% に調製した APTES 水溶液中で試料基板表面を処理することで上述の SAM に近い APTES 吸着層を形成している。図 3.19 (a) は無電解 CoWP めっき処理後のビア全体像、図 3.19 (b) の 3 つは、それぞれビア局所の拡大像となっており、上から開口部、側壁部、及び底部となっている。これら SEM 像より、ビアの上部から側壁、底部にかけて 200~300 nm の CoWP 薄膜が剥離及び未析出箇所が全く無く均一に形成できていることが確認された。以上の結果より、無電解 CoWP めっきにより 3 次元積層実装に用いる高アスペクトビアホールへの均一な Cu 拡散防止膜の形成が可能となった。絶縁膜上への SAM の形成は今後のウェットプロセスによる電子デバイス実装技術において重要な役割を果たすものと考えている。

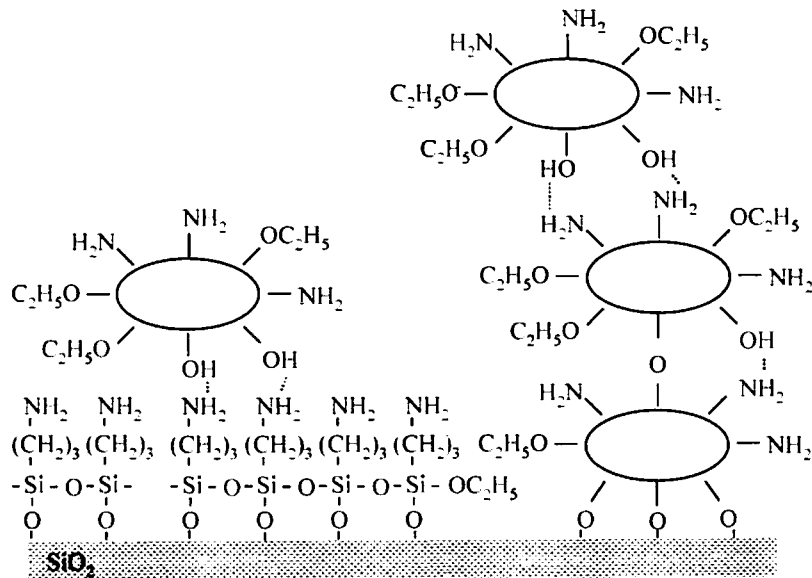


図 3.18 APTES 高濃度条件下でのポリマー凝集粒子形成の化学状態模式図

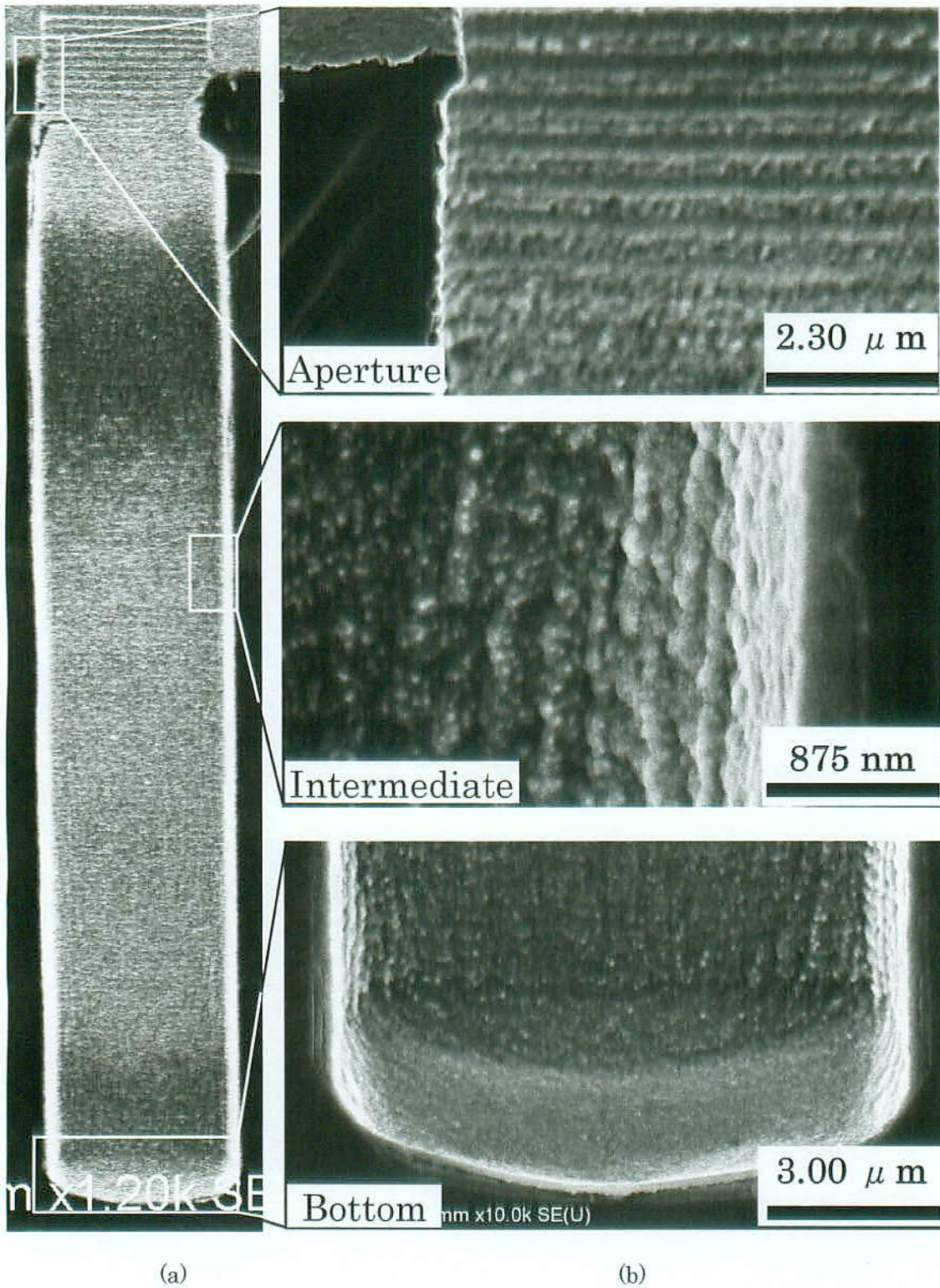


図3.19 CoWPめっき後のビアホールサンプル断面SEM像：

(a) ビア全体像, (b) 各部拡大像

## 3.3 めっき皮膜中のタングステン (W) 含有量向上へのアプローチ

## 3.3.1 本節の目的

3次元積層実装 SiP などを含めた LSI や実装デバイスの Cu 配線や Cu 電極の拡散防止膜材料には、TaN・W<sub>2</sub>N・TiN などが広く用いられている。そしてこれらは、多くの元素が膜形成可能であるスパッタリング法・CVD 法・蒸着法・イオンプレーティング法などの乾式成膜方法によって成膜されている。ここで、Cu 拡散耐性に及ぼす因子の一つとして金属種の融点が挙げられる [10]。そして、上記の材料に着目すると、いずれも 3000°C 付近に融点を持つ高融点金属窒化物である。一般に、融点は原子同士の結合エネルギーに依存するため、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となる。従って、めっき法によって形成する拡散防止膜金属種についても、高融点金属がより優れた拡散防止耐性を有するものと考えられる。ところが、めっき法によって成膜可能な金属種については電気化学・熱力学的な理由から制限されている。ゆえに、乾式法を利用したほうが種々の元素の組み合わせによって新しい機能性を持つ膜を開発しやすい。しかし、まず新規膜開発後、めっき法によってもその機能を創製されることが可能であるならば、その量産性を利用して湿式技術が利用される場合が多いであろう。なお、電解めっき法及び無電解めっき法の基本原理、及び析出金属が限られている理由については付録 B にて述べる。

電解・無電解めっき法によって単体として析出できない金属あるいは非金属にも、誘起共析によって析出可能な元素が多く存在する。例えば、本章の 3.2 節で述べた CoWP については、誘起共析によって高融点金属である W が誘起析出したものである。表 3.5 及び表 3.6 に電解めっき法及び無電解めっき法にて成膜可能な金属種を示す [11]。誘起共析のメカニズムや析出挙動についてその詳細は未だ明らかではないが、単独めっき析出が起らない Ti, W, Re などの標準電極電位が大きく卑な金属は、鉄族金属 (Fe, Co, Ni) に引き込まれる現象によって誘起されて共析することが知られている。CoWP については、鉄族金属である“コバルト”がタングステン酸イオンの還元を誘起することがポーラログラフィ法によって実験的に確認されている [12]。この誘起共析によって高融点金属をめっき析出することが可能となるため、誘起共析による高融点含有めっき薄膜は拡散防止膜として十分期待される。

表3.5 水溶液から電解析出可能な元素

|   |    |    |    |                  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|---|----|----|----|------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|   | 1  | 2  | 3  | 4                | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| 1 | H  |    |    |                  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |
| 2 | Li | Be |    |                  |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |
| 3 | Na | Mg |    |                  |    |    |    |    |    |    |    |    | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| 4 | K  | Ca | Sc | Ti               | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 5 | Rb | Sr | Y  | Zr               | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |
| 6 | Cs | Ba | ○  | Hf               | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 7 | Fr | Ra | ●  | 104Unq → 109 Une |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

○ : ランタノイド (57 La → 71 I) ● : アクチノイド (89 Ac → 103 Lr) .

■ 単独析出可能な元素, □ 合金として共析可能な元素

無電解めっきにおいて成膜された拡散防止膜については、既に述べたように 100~200 nm 厚さの無電解 CoWP めっき薄膜が Cu 拡散耐性 500°C を有することが確認されている[13]。しかし、今後の 3 次元積層実装 SiP を構成する LSI や実装デバイスの微細化・高密度化に伴い、拡散防止膜は更に薄膜化をすることが必要となってくる。例えば、LSI の Cu 配線に用いられる拡散防止膜については、2010 年までに厚さ 5nm 程度までの薄膜化要求がある[14]。拡散防止膜の薄膜化は即ち、拡散防止性能の低下に直結する。ゆえに、微細化が進められていく LSI や実装デバイスに対し、無電解めっき法にて拡散防止膜成膜するためには、その拡散防止性能や電気特性を更に向上させる必要が今後生じてくる。

現在、無電解 CoP 及び NiP めっき薄膜中の W 含有量は、CoWP において Co:77.6 wt%, P: 0.9 wt%, W: 21.5 wt%, [13], NiWP において Ni:74.9 wt%, P: 4.5 wt%, W: 20.5 wt%[15]と報告されている。これらのめっき薄膜において、高融点金属を更に向上させることが可能となれば、Cu 拡散耐性や電気抵抗といった拡散防止膜としての機能が向上されることが期待される。そこで本節では、3 次元積層実装 SiP を含めた LSI や実装デバイスの微細化・高密度化に伴う拡散防止膜薄膜化の要求に対し、無電解めっき法によって形成する拡散防止膜の性能をさらに向上させることを目的として、無電解 CoWP および NiWP めっき皮膜中の W 含有量を更に増加させるを試みる。

表3.6 水溶液から無電解析出可能な元素

|   | 1  | 2  | 3  | 4                | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
|---|----|----|----|------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1 | H  |    |    |                  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |
| 2 | Li | Be |    |                  |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |
| 3 | Na | Mg |    |                  |    |    |    |    |    |    |    |    | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| 4 | K  | Ca | Sc | Ti               | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 5 | Rb | Sr | Y  | Zr               | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |
| 6 | Cs | Ba | ○  | Hf               | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 7 | Fr | Ra | ●  | 104Unq → 109 Une |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

○：ランタノイド (57 La → 71 I) ●：アクチノイド (89 Ac → 103 Lr)。

■ 単独析出可能な元素, □ 合金として共析可能な元素

### 3.3.2 無電解 CoWP 及び NiWP めっきの薬液各種パラメータ依存性

本節では、W 含有量を向上させるために、無電解 CoWP および NiWP めっき液を構成する薬液組成と W 含有量の関係を調べ、めっき液組成の最適化を行った結果について述べる。

#### 3.3.2.1 無電解 CoWP 及び NiWP めっき形成の基本手順

試料基板には、1.0×3.0 cm にカットした Cu 板 (ハルセル試験用 Cu 板, Cu 純度 99.99 % : 山本鍍金試験機) を使用した。基本めっきプロセスフローを図 3.20 に示す。また、前処理に使用した薬液組成及び処理条件を表 3.7 に示す。Cu 基板をアルカリ電解脱脂洗浄処理液 (トップクリーナ E : 奥野製薬) に浸漬して、Cu 基板側を陰極, Ni 板を陽極とし、電流密度 1~2 A·dm<sup>-1</sup> 流しながら 1 分間電気分解を行った。基板を純水にて洗浄後、プリディップ処理液 (OPC49 及び 98% 硫酸混合溶液 : 奥野製薬) に 1 分間浸漬して基板表面の親水基化を行った。次いで、触媒付与処理液 (OPC インデューサ A, B : 奥野製薬) に 6 分間浸漬し、基板表面に Pd-Sn コロイド層を形成した。純水洗浄後、活性 I 処理液に 5 分、次いで活性 II 処理液 (いずれも OPC150 クリスタ

MU:奥野製薬)に1分間浸漬し、Pd-Sn コロイドの還元処理を行い基板表面にPd層を形成した。最後に、表3.8に示す各種無電解めっき液に所定条件下で浸漬し、NiWP及びCoWPめっき薄膜を形成した。

### 3.3.2.2 評価方法

めっき液温度は、温度コントローラ(AS ONE:T-450)を用いて常に一定温度となるように制御した。めっき液のpHはpHメータ(ハンナイインスツルメンツジャパン:HI-8424)を用いて測定した。形成しためっき薄膜のW含有量はEPMA(島津製作所:EPMA-1600)を用いて測定した。

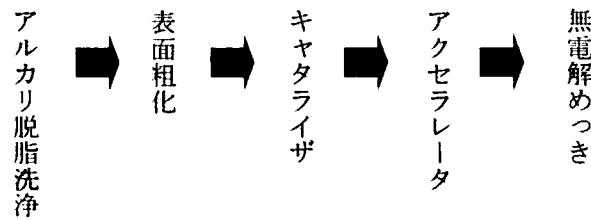


図3.20 めっき基本プロセスフロー

表 3.7 前処理基本液組成及び条件

| 工程名    | 試薬             | 薬液組成 / ml・l <sup>-1</sup> | 条件                |
|--------|----------------|---------------------------|-------------------|
| 電解脱脂   | トップクリーナ E      | 100                       | 65°C, 1分間         |
| プリディップ | OPC プリディップ 49  | 10                        | 25°C, 1分間         |
|        | 98%硫酸          | 1.5                       |                   |
| 触媒付与   | OPC インデューサ A   | 50                        | pH= 12, 40°C, 6分間 |
|        | OPC インデューサ B   | 50                        |                   |
| 活性化 I  | OPC150 クリスタ MU | 150                       | 25°C, 5分間         |
| 活性化 II | OPC150 クリスタ MU | 30                        | 25°C, 1分間         |

表 3.8 無電解 NiWP 及び CoWP めっき液基本組成及び条件

| 試薬   | NiW/ g・l <sup>-1</sup> | CoW/ g・l <sup>-1</sup> |
|--|------------------------|------------------------|
| NiSO <sub>4</sub>  | 5                      | -                      |
| CoSO <sub>4</sub>  | -                      | 15                     |
| Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>                              | 35                     | 35                     |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>                             | 10                     | 20                     |
| Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> | 30                     | 60                     |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                               | -                      | 30                     |
| pH   | 8.5                    | 8.8 - 9.0              |
| 温度 / °C  | 90                     | 90                     |
| 時間 / 分   | 20                     | 20                     |

### 3.3.2.3 タングステン酸塩濃度依存性

無電解 CoW 及び NiW めっき浴中のタングステン酸塩濃度を変量したときのめっき皮膜中 W 含有量を図 3.21 に示す。無電解 CoW めっき皮膜中の W 含有量は、浴中タングステン酸塩濃度が 20~55  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  の範囲で増加するとともに 17.9~21.2 wt% の範囲で増加した。一方、無電解 NiW めっき皮膜中の W 含有量は、浴中タングステン酸塩濃度が 18~35  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  の範囲で増加するとともに 11.9~18.8 wt% の範囲で増加した。しかし、タングステン酸塩濃度が 35~70  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  で増加する範囲においては、18.8~17.8 wt% の範囲で減少した。また、タングステン酸塩濃度 55  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  においては、いずれのめっき液中でもタングステン酸塩が完全に溶解せず、成膜されためっき表面は黒色でざらついた状態であった。ここで、次亜リン酸を還元剤とする無電解 NiWP めっきにおいて、タングステン酸ナトリウム濃度と次亜リン酸の還元効率の関係調べた報告例がある[16]。それによると、タングステン酸ナトリウムの濃度が増加するとともに、次亜リン酸の還元効率が上昇すると述べている。還元効率が高くなった場合、めっき析出速度は増加する。そして W は無電解 CoP 及び NiP めっきによって誘起共析されているため、Co 及び Ni の析出速度と密接な関係があるものと考えられる。本実験においては、タングステン酸ナトリウム濃度 70  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  を除き、すべて増加傾向を示している。これは、タングステン酸ナトリウム濃度の増加にともなって次亜リン酸の還元効率が上昇するという主張と一致するものと考えられる。しかし、無電解 CoWP めっきの濃度 70  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  においては、黒色のざらついた表面状態であったことから、反応速度過剰による粒径の増大などが起こり、低品質の皮膜であることが考えられる。以上の結果から無電解 CoWP 及び NiWP めっきのタングステン酸塩濃度は 35  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  を適正值とした。

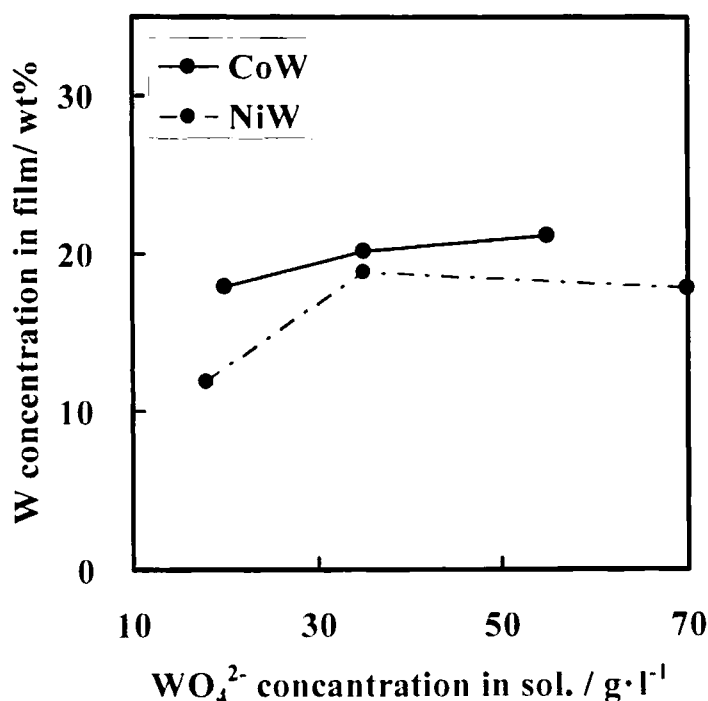
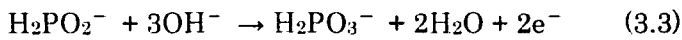


図3.21 無電解CoW及びNiWめっきにおけるタングステン酸塩濃度依存性

## 3.3.2.4 pH依存性

無電解 CoW 及び NiW めっきの浴 pH を 7.5~10.0 の範囲で変量したときのめっき皮膜中の W 含有量を図 3.22 に示す。無電解 CoWP めっきにおいて、pH8 の時はめっき反応が起こらず含有量は  $0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  であった。そして、pH9 に上昇させたときは、20.1 wt% のめっき皮膜中 W 含有量を示したが、pH10 まで上昇させると含有量は 8.0 wt% に減少した。一方、無電解 NiW のめっき皮膜中 W 含有量は、pH が 7.5~8.5 の範囲で増加するとともに 16.0~18.8 wt% の範囲で増加した。しかし、pH が 8.5~9.5 の範囲で増加するとともに 18.8~15.9 wt% の範囲で減少した。次亜リン酸のアルカリ溶液中での酸化反応は (3.3) 式で表され、その時の平衡電位  $E_{eq}$  は (3.4) 式で表される。この (3.4) 式の平衡電位と pH の関係は広く知られている pH-電位曲線 (プールベダイアグラム) [17] と溶解度積から得られる。



$$E_{eq} = -0.31 - 0.09\text{pH} \quad (3.4)$$

(3.4) 式から明らかなように、pH が高くなるほど次亜リン酸の還元電位窓は広くなり、その方向はマイナス側である。即ち、無電解めっき反応時の混成電位がマイナスにシフトすることが考えられる。これは、平衡時の自由エネルギー変化がマイナス方向に大きくなることを意味しており、正反応の活性化エネルギーとしては減少することになる。

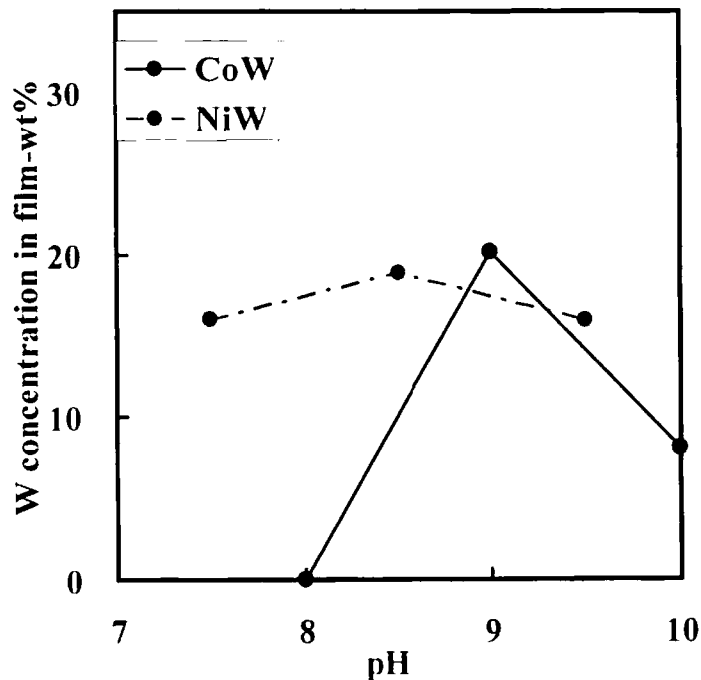


図3.22 無電解CoW及びNiWめっきにおけるpH依存性



ここで、反応律速における反応速度  $k$  は、アレニウスの関係式 (3.5) で表される。

$$k = k_0 e^{-G^*/RT} \quad (3.5)$$

$k_0$  は速度定数、 $G^*$  は活性化エネルギーである。この (3.5) 式より、混成電位がマイナス方向にシフトする即ち活性化エネルギーが減少することで反応速度は上昇することが分かる。NiW では pH7.5~8.5、CoW では pH8~9 の範囲で Co 及び Ni の析出速度が上がり、それに伴い W 含有量が増加したものと考えられる。一方、NiW では pH8.5 以上、CoW では pH9 以上で W 含有量が減少している。これは水酸化ナトリウムが過剰に存在したことで、次亜リン酸ナトリウムの多くがめっき反応以外の加水分解反応を起こし、亜リン酸を生成し始めたためと考えられる。以上の結果から無電解 CoWP 及び NiWP めっきの pH は、それぞれを 9 及び 8.5 を適正值とした。

### 3.3.2.5 クエン酸塩濃度依存性

無電解 CoW 及び NiW めっき浴中のクエン酸塩濃度を変量したときのめっき皮膜中 W 含有量を図 3.23 に示す。浴中クエン酸塩濃度が 40、60  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  の範囲においていずれも約 20 wt% と変化が見られなかった。しかし、クエン酸塩濃度が 60  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  から 80  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  に増加するとともに 11.7 wt% に減少した。また、無電解 NiW めっき皮膜中の W 含有量は、浴中タングステン酸塩濃度が 30~70  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  の範囲で増加するとともに 18.8~10.2 wt% の範囲で減少した。

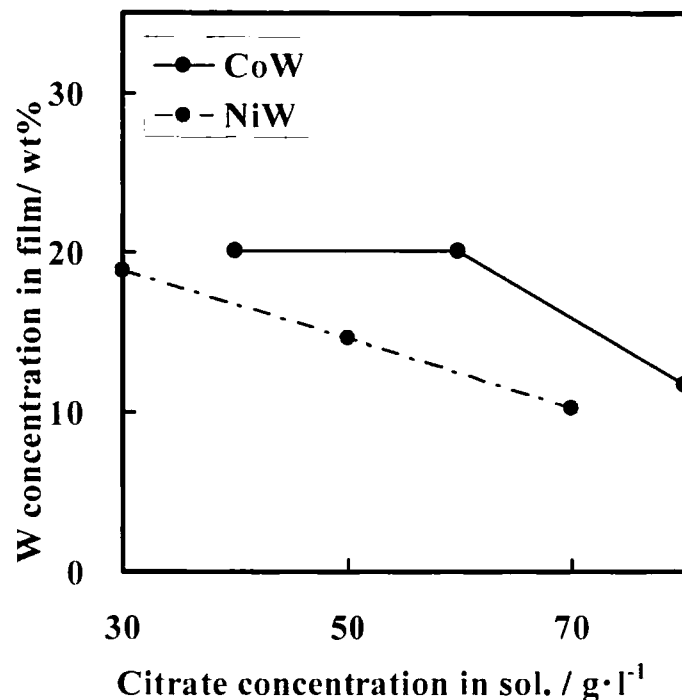


図3.23 無電解CoW及びNiWめっきにおけるクエン酸塩濃度依存性

クエン酸塩の主な役割としては、アルカリ溶液中で金属イオンが水酸化物あるいは炭酸塩として沈殿するのを防ぐために錯イオンの中に取り込み浴を安定化することにある。ここで、錯化剤のめっきに与える影響は、生成定数からある程度推定することができ、その生成定数は金属と錯化剤によって決定する[18]。Ni<sup>2+</sup>とCo<sup>2+</sup>のクエン酸錯体の生成定数を比較してみると、Ni<sup>2+</sup>が  $\log K = 6.1$ 、Co<sup>2+</sup>が  $\log K = 3.9$  とNi<sup>2+</sup>の方が高い値を示している。つまり、Ni<sup>2+</sup>の方がCo<sup>2+</sup>よりもより強い錯結合を持つことになる。図3.23の結果をみるとNiWのほうがCoWよりもW含有量は少ない。これは錯生成定数が大きいNi<sup>2+</sup>がより安定であり析出速度が低く、そのため誘起共析されるWの量も少なくなったものと考えられる。また、グラフが右肩下がりであるのも生成定数の増加によるものと考えられる。以上の結果から、無電解CoWP及びNiWPめっきのクエン酸塩濃度は、それぞれを60 g・l<sup>-1</sup>及び30 g・l<sup>-1</sup>を適正值とした。

### 3.3.2.6 液温度依存性

無電解CoW及びNiWめっき液の液温度を変量したときのめっき皮膜中W含有量を図3.24に示す。70°Cにおいては無電解CoWめっき反応が起こらずW含有量は0 g・l<sup>-1</sup>であった。80°Cにおいては24.7 wt%のめっき皮膜中W含有量を示したが、90°Cにおいては20.1 wt%に減少した。一方、無電解NiWのめっき皮膜中W含有量は、浴温度が70~90°Cの範囲で増加するとともに15.4~18.8 wt%の範囲で増加した。通常、無電解めっき反応は液温度が上昇するとそのめっき速度は上昇する。これは、(3.6)式で表わされる次亜リン酸の平衡電位  $E$  が温度上昇とともに増加することに起因している。

$$E = E^0 - (RT/2F) \ln [H_2PO_3^- / (H_2PO_2^-)(OH^-)^3] \quad (3.6)$$

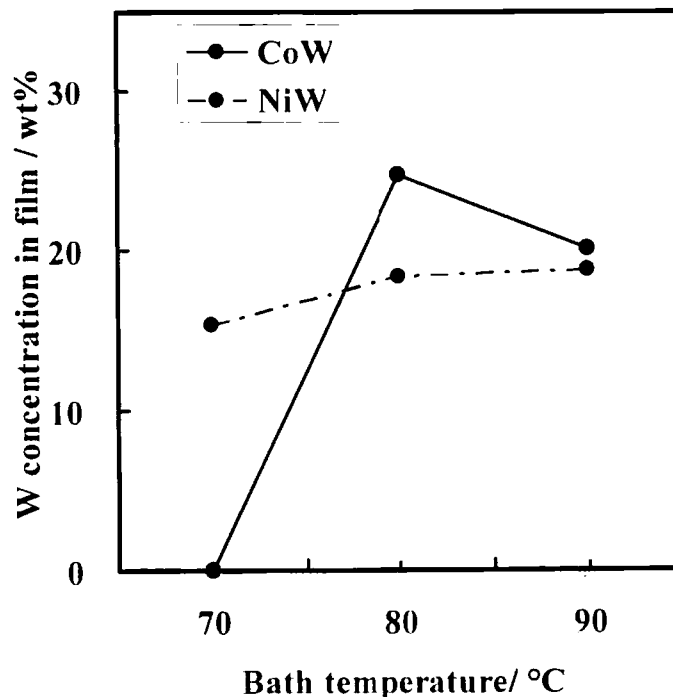


図3.24 無電解CoW及びNiWめっきにおける浴温度依存性

(3.6) 式から分かるように、温度  $T$  が増加すると電位窓が広がる。それとともに電極反応の交換電流密度も上昇すると考えられる。従って、Ni 及び Co の析出速度も増加し、図 3.24 のように誘起共析している W 含有量も増加したものと考えられる。無電解 CoWP めっき温度が 90°C の時は、80°C に比べて減少した原因については不明である。しかし、一般的には無電解めっき反応のバランスが保たれる可能な限り高い温度にて反応を進行させたほうが、めっき速度は高くなり W 含有量も上昇するものと考えられる。以上の結果から無電解 CoWP 及び NiWP めっきの液温度は、それぞれを 90°C 及び 85°C を適正值とした。

以上の W 含有量向上のためにタングステン酸塩濃度、pH、クエン酸塩濃度、及び液温度の適正化と依存性の検討を踏まえ、本実験に用いる無電解 CoWP 及び NiWP のめっき液組成としては、表 3.8 の条件を最適値として用いることとした。この組成を用いて、W 含有量の最大値は無電解 NiW 合金では 34 wt%、無電解 CoW 合金では 27 wt% が得られることが確認できた。

### 3.3.3 CoWP/Pd 多層めっきの形成

#### 3.3.3.1 タングステン(W)含有量向上へのアプローチ

無電解 CoWP 及び NiWP めっきの W 含有量が、めっき反応時の電極表面活性度や交換電流密度と密接な関係を有していることは、3.3.2 節の実験結果からも明らかである。ここで、図 3.25 に次亜リン酸の電極材料別のアノード酸化挙動を示す[12]。電極材料によって平衡電位及び分極曲線が大きく異なっていることが分かる。この図の電流密度が  $1 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  の時の Co 及び Pd の平衡電位に注目すると、Co が  $-0.85 \text{ V}$  であるのに対し Pd では  $-0.91 \text{ V}$  を示している。即ち、次亜リン酸を還元剤とする無電解めっきでは、Co 界面と Pd 界面での表面活性度が異なり、Pd 界面であるほうがポテンシャルは高いものと推定される。さらに、無電解 CoWP めっきによって W が誘起共析によって析出される場合、 $\text{WO}_x$  として存在しているために、次亜リン酸の還元効率が低くなるという報告もある[16]。W のような高融点で、過電圧が大きく、交換電流密度が小さい金属を共析させる上では、電極表面の活性度は高い方がより高い含有量を得られるものと考

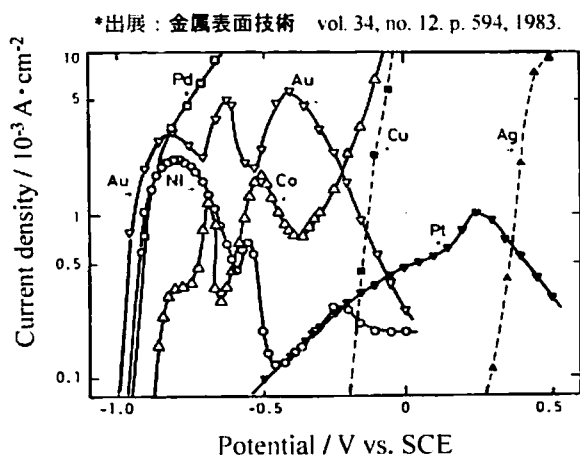


図3.25 次亜リン酸塩の電極別アノード酸化挙動

えられる。以上を踏まえ、無電解 CoWP めっきにおける初期反応段階 (図 3.26 (a)) と皮膜成長段階 (図 3.26(b)) のそれぞれの活性度・交換電流密度を比較すると、前者の方が高いことが考えられる。そこで本節では W 含有量を向上させることを目的とし、極薄膜の無電解 CoWP めっき薄膜を形成した後再度 Pd 層を再度形成することで、基板表層の酸化還元電位を CoWP めっき薄膜界面存在時よりも低い状態として、W が共析しやすい状態を形成する。さらに、これらを図 3.27 のようにサイクル化することで皮膜全体において W 含有量が高い無電解 CoWP めっき薄膜を形成することを試みた結果について述べる。

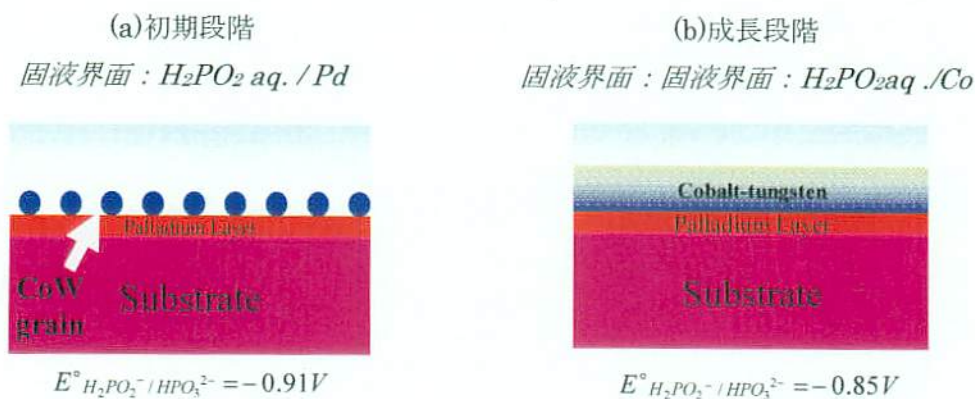


図3.26 Pd層上での無電解CoW表面電位変化 : (a)初期段階, (b)成長段階

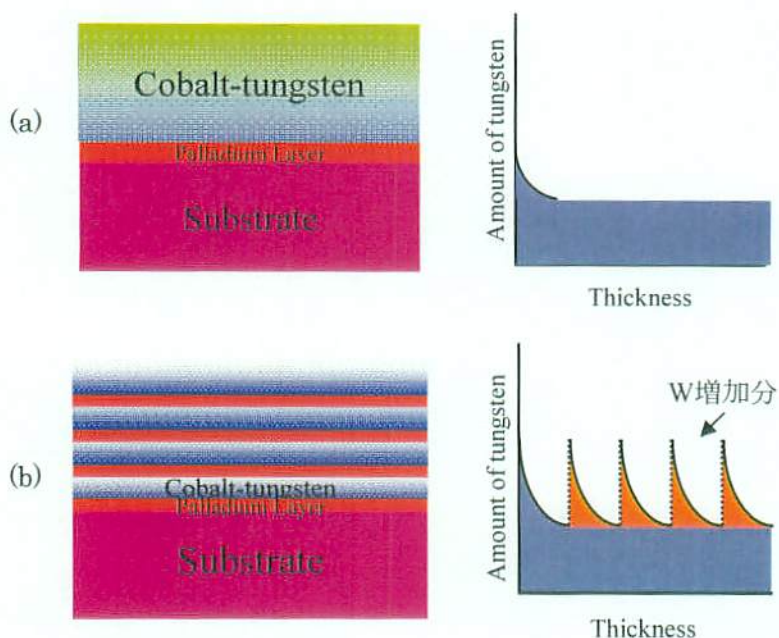


図3.27 W含有量向上アプローチ :

(a)従来の無電解CoWP, (b)多層膜化した無電解CoWP

### 3.3.3.2 無電解 CoWP/Pd と次亜リン酸塩溶液の自然電位測定方法

試料基板には、1.0×5.0 cm にカットした Cu 板（ハルセル試験用 Cu 板，Cu 純度 99.99 %：山本鍍金試験機）を使用した。Pd めっき層及び CoWP めっき層を、それぞれ表 3.7 及び表 3.8 と同様の薬液組成及び処理条件にて形成し、①Cu 基板の上に形成した Pd 触媒層（以下 Pd / sub. と略す）、②Cu 基板の上に形成した CoWP めっき（以下 CoW / Pd / sub. と略す）、及び③CoW / Pd / sub. 上に再度 Pd 触媒層（以下 Pd / CoW / Pd / sub. と略す）の 3 種類のサンプルを作製した。作製した各サンプルを表 3.9 に示す次亜リン酸水溶液に浸漬し、ポテンシオスタット（HZ-3000：北斗電工）を用いて各サンプルと溶液間の自然電位を測定した。

### 3.3.3.3 無電解 CoWP/Pd 多層膜形成の基本手順と評価方法

試料基板には n 型 (100) Si ウエハ上に 1 μm 程度の熱酸化膜を成膜し、約 3×5 cm の大きさにカットしたものを用いた。プロセスフローを図 3.28 に示す。SiO<sub>2</sub> の表面に Pd 層を形成するために 3.2 節で述べた APTES-SAM を SiO<sub>2</sub> 上に形成し、表 3.10 に示す Pd 含有水溶液に 20 分間浸漬して触媒化を行った。超純水水洗後、表 3.8 に示す無電解 CoWP めっき液に所定時間浸漬してめっき薄膜を形成した。Pd 層及び無電解めっき工程を n 回繰り返して CoW/Pd 多層膜を形成した。作製した無電解 CoWP/Pd 多層膜サンプルの膜厚は触針式表面形状測定器（日本ビーコ：Dektak3）にて測定した。また、四探針抵抗率測定器（ナブソン：RT-80/RG-80）を用いてそのシート抵抗値を測定した。

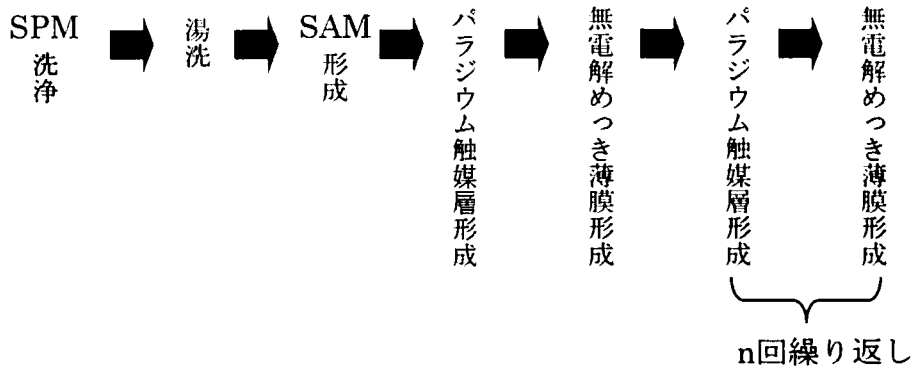


図3.28 めっき基本プロセスフロー

表 3.9 次亜リン酸塩水溶液の試薬組成及び条件

| 試薬   | 濃度 / g·l <sup>-1</sup> |
|--|------------------------|
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>                             | 20                     |
| Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> | 60                     |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                               | 30                     |
| pH   | 8.8                    |
| 温度 / °C  | 25                     |

## 3.3.3.4 CoWP/Pd 多層めっきの評価結果

【無電解 CoWP/Pd と次亜リン酸塩水溶液界面の自然電位測定】

図 3.29 は 3 種類のめっきサンプル (①Pd / sub., ②CoW / Pd / sub., 及び③Pd / CoW / Pd / sub.) を電極とした時の、次亜リン酸ナトリウム水溶液間の固液界面における自然電位時間変化の関係を調べた結果である。なお、電位は飽和 KCl-Ag/AgCl に対する値であり、サンプルを浸漬後 20 秒間の平衡維持時間を設けた後に測定を開始した。固液界面の自然電位は、浸漬直後の 20 秒から 40 秒の範囲においては②CoW / Pd / Sub.が最も高い $-0.64$  V を示し、①Pd / sub.は最

表 3.10 触媒付与処理液の濃度組成及び条件

| 試薬                         | 濃度 / $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ |
|----------------------------|-----------------------------------|
| NaCl                       | 0.5844                            |
| 2-MES                      | 2.132                             |
| $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ | 0.114                             |
| pH                         | 5                                 |
| 温度 / $^{\circ}\text{C}$    | 25                                |
| 時間 / 分                     | 20                                |

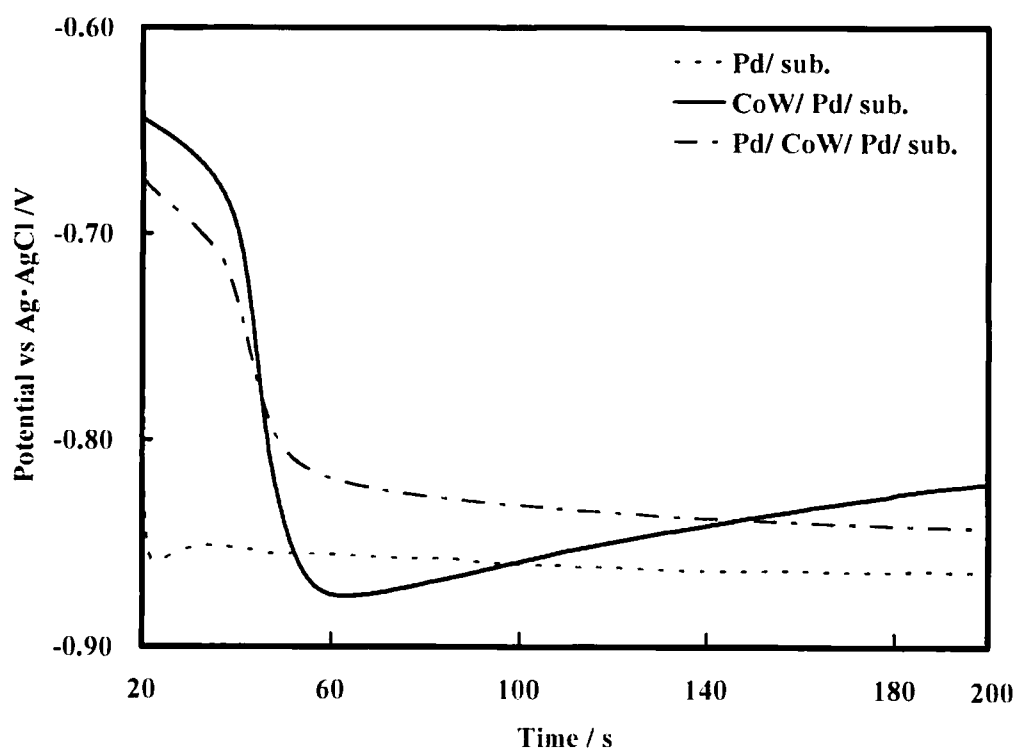


図 3.29 各種固液界面と次亜リン酸ナトリウムの自然電位の関係

も低い $-0.86\text{V}$ を示した。しかし、50~100秒の範囲においては②CoW / Pd / sub.が最も低い電位を示した。100~150秒の範囲においては②CoW / Pd / sub.の電位は増加傾向を示しており、150秒以降においては、電位の低い順から①Pd / sub.が $-0.87\text{V}$ 、ついで③Pd / CoW / Pd / sub.の $-0.84\text{V}$ 、②CoW / Pd / sub.の $-0.82\text{V}$ となった。50~100秒の範囲において②CoW / Pd / sub.が最も低い電位を示していることについて、詳細は明らかではないが、平衡状態に到達していないことが考えられる。また、60秒以降からは増加傾向を示し、さらに150秒以降では最も高い電位を示していることから、次亜リン酸の還元力は最も低い電極材料であることが分かる。しかし、②CoW / Pd / sub.上にPd層を形成した③Pd / CoW / Pd / sub.では、その電位は減少している。従って、本実験に用いる無電解CoWPにおいて、CoWP / Pd多層膜を形成すると、次亜リン酸塩の還元力は向上する見込みがあることが自然電位測定から確認された。

【電気抵抗値の評価】

図3.30は、CoWP / Pd多層膜のめっき繰り返し回数（CoWP / Pdめっき層数）とその時のシート抵抗値の測定結果である。CoWP / Pd多層膜の層数1.2及び5の膜厚は、それぞれ179.4、176.3、及び144.8 nmであった。シート抵抗値は1層が $255.0\ \Omega\cdot\text{sq.}$ （比抵抗値 $45.7\ \mu\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ）を示しており、2層になると $169.1\ \Omega\cdot\text{sq.}$ （比抵抗値 $29.8\ \mu\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ）に減少した。また、5層の時は $197.2\ \Omega\cdot\text{sq.}$ （比抵抗値 $28.6\ \mu\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ ）と2層よりやや高いが、その比抵抗値を比較すると減少した。先に述べたように、W含有量が向上することで電気抵抗が減少することが明らかとなっている。また、Wを含まないCoPのシート抵抗値を測定してみたところ約 $400\ \Omega\cdot\text{sq.}$ であった。従って、図3.30の結果はCoWP / Pdを多層膜とすることでW含有量の向上、及びP含有量が減少したことに起因するものと考えられる。

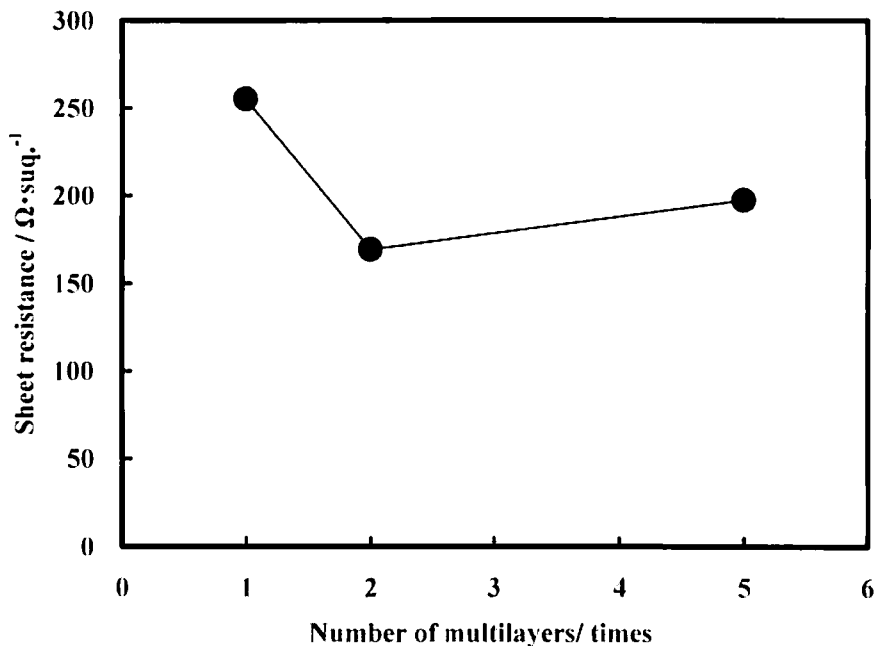


図3.30 CoWP / Pd多層めっきの繰り返し回数とシート抵抗値の関係

### 3.4 結言

本章では、3次元積層実装 SiP 実装プロセスの簡略化・低コスト化を実現するために、Cu 貫通電極の拡散防止膜を、現状プロセスの CVD 法に替わって無電解めっき法によって形成するために、めっき密着強度・高アスペクトビアホール内のめっき皮膜均一性を確保し、さらに Cu 拡散防止性能を向上させるべく、めっき中の W 含有量を向上させる試みを行った。

3.2 節「SiO<sub>2</sub> 絶縁層へのめっき密着強度向上及び高アスペクトビアへの被覆」では、これまでほとんど未検討であっためっき密着強度とその表面状態との関係性について明らかにした。無電解 CoWP めっき薄膜の密着強度は APTEs 吸着層の表面状態によって大きく変化し、APTEs 処理時の高濃度過剰条件時には APTEs 多層膜化の影響によって、また低濃度希薄条件下では APTEs 吸着層の形成不十分の影響によって密着強度が低下することが、XPS による N1s, Pd3d 強度分布の比較と N1s の結合エネルギー分布の分析、及び KFM による表面電位測定によって示された。APTEs 吸着層の表面状態、めっき薄膜密着強度、及び表面電位の間には密接な関係があり、基板に対して約+275~375 mV の範囲で表面電位を示す APTEs-SAM を形成することで良好な密着強度を有する無電解 CoWP めっき薄膜を形成することが可能であることが分かった。さらに表面電位測定によって APTEs 吸着層の形成状態とめっき薄膜密着強度の関係を関連付けることが可能であることを示した。加えて、10 μm 角/70 μm 深さを有する高アスペクトビアホールサンプルの絶縁膜上に APTEs-SAM を形成し、無電解 CoWP めっき薄膜が未析出及び剥離箇所が無い状態で成膜できることを確認した。

3.3 節「めっき皮膜中のタングステン (W) 含有量向上へのアプローチ」では、めっき合金皮膜中の W 含有量を向上させるべく W 含有量と各種パラメータの関係を調査したところ、無電解 CoW 合金においては 1) タングステン酸ナトリウム濃度が 35 g·l<sup>-1</sup>, 2) pH は 9.0, 3) クエン酸塩濃度は 60 g·l<sup>-1</sup>, 4) 浴温は 90°C 付近で最適であることが分かった。また、無電解 NiW 合金においては、1) タングステン酸ナトリウム濃度が 35 g·l<sup>-1</sup>, 2) pH は 8.5, 3) クエン酸塩濃度 30 g·l<sup>-1</sup>, 4) 浴温は 80~90°C で最適であることが分かった。これらの結果から各条件を最適化することで、W 含有量の最大値は無電解 CoW 合金においては従来は 21.5wt%であったものが 27 wt%に、無電解 NiW 合金において従来は 20.5wt%であったものが 34 wt%にまで到達可能であることが確認できた。さらに、CoWP/Pd 多層めっき皮膜を作製し、1層では 255.0 Ω·sq. (比抵抗値: 45.7 μΩ·cm<sup>-1</sup>) であった抵抗値は、2層で 197.2 Ω·sq. (比抵抗値 28.6 μΩ·cm<sup>-1</sup>)、5層で 197.2 Ω·sq. (比抵抗値 28.6 μΩ·cm<sup>-1</sup>) を示し、多層膜かによる W 含有量向上効果と思われるシート抵抗値の減少が確認された。

本検討により、貫通電極の拡散防止膜形成工程としてめっき法を利用できる可能性が示された。今後、Cu 電極を" all-wet "で形成可能となることも期待され、SiP 実装プロセスの大幅な簡略化、低コスト化が実現可能であると考えている。

### 参考文献

- [1] Minghui Hu, Suguru Noda, Tatsuya Okubo, Yukio Yamaguchi, and Hiroshi Komiyama. "Structure and morphology of self-assembled 3-mercaptopropyltrimethocysilane layers on silicon oxide." Applied Surface Science, vol. 181, pp. 307-316, 2001.



- [2] D. A. Styrkas, J. L. Keddie, J. R. Lu, T. J. Su, P. A. Zhdan, "Structure of self-assembled layers on silicon: Combined use of spectroscopic variable angle ellipsometry, neutron reflection, and atomic force microscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 2, pp. 868-875, 1999.
- [3] Elaine T Vandenberg, Lars Bertilsson, Bo Liedberg, Kajsa Uvdal, Ragnar Erlandsson, Hans Elwing, and Ingemar Lundstroem, "Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 147, no. 1, pp. 103-118, 1991.
- [4] Yunying Wu, Hayashi Kazuyuki, Nagahiro Saito, Hiroyuki Sugimura, and Osamu Takai, "Imaging micropatterned organosilane self-assembled monolayers on silicon by means of scanning electron microscopy and Kelvin probe force microscopy," *Surface and Interface Analysis*, vol. 35, no. 1, pp. 94-98, 2003.
- [5] Hayashi Kazuyuki, Nagahiro Saito, Hiroyuki Sugimura, Osamu Takai, and Nobuyuki Nakagiri, "Surface potential contrasts between silicon surfaces covered and uncovered with an organosilane self-assembled monolayer," *Ultramicroscopy*, vol. 91, pp. 151-156, 2002.
- [6] D. M. Taylor and G. F. Bayes, "Calculating the surface potential of unionized monolayers," *Phys. Rev.*, vol. 49, pp. 1439-1449, 1994.
- [7] Y. Masuda, T. Koumura, T. Okawa, and K. Koumoto, "Micropatterning of Ni particles on a BaTiO<sub>3</sub> green sheet using a self-assembled monolayer," vol. 263, *J. Colloid Interface Sci.*, pp. 190-195, 2003.
- [8] 嶋津 克明, 魚崎 浩平, "吸着," 第5版電気化学便覧, (社)電気化学会, 4章, 4.6, 丸善(株), 東京, pp. 183-186, 2000.
- [9] A. S. Maria Chong and X. S. Zhao, "Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 46, pp. 12650-12657, 2003.
- [10] 森 英, 村上 正紀, "Cu配線用スパッタ蒸着バリア剤," Cu配線技術の最新展開-Cu配線用スパッタ蒸着バリア-, (株)リアライズ社, pp. 159-171, 1998.
- [11] 大野 泉, 若林 理, 春山 志郎, "無電解めっきにおける次亜リン酸ナトリウムのアノード酸化に対する金属の触媒活性," *金属表面技術*, vol. 34, no. 12, pp. 594-599, 1983.
- [12] 李 明, 盛満 正弥, 松永 守央, "ポラログラフィ法によるCo-W合金の誘起共析機構の解析," *表面技術*, vol. 49, no. 7, pp. 764-768, 1998.
- [13] A. Kohn, M. Eizenberg, Y. Shacham-Diamand, and Y. Sverdlov, "Characterization of electroless deposited Co(W,P) thin films for encapsulation of copper metalization," *Mater. Sci. Eng., A*, 302, pp. 18-25, 2001.
- [14] International technology roadmap for semiconductors, "Interconnect", 2003.
- [15] L. I. Stepanova, T. I. Bodrykh, and V. V. Sviridov, "The effect of tungsten inclusion into nickel-phosphorous films on their thermal and barrier properties," *Finishing for Electronics*, vol. 99, pp. 50-58, 2001.
- [16] 逢坂 哲弥, 音居 文雄, 沢井 秀夫, "無電解ニッケル・タングステン・りんめっき浴の

- 析出挙動," 金属表面技術, vol. 32, no. 1, pp. 13-16, 1981.
- [17] Marcel Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions." Pergamon, New York, 1966.
- [18] 石原 祥江, 加藤 敬年, 齊藤 いほえ, 鈴木 昭一, 矢部 賢, "水と他の物質の関係," めっきの基礎, 槇書店, 第1部, pp. 20-21, 1994.



## 第4章 総括

### 4.1 結論

本論文では、現在市場において強く要求されている高性能・小型・低コスト電子機器を実現するために、ウェットプロセスを用いて、これらを構成する各デバイスの絶縁材料上に対して密着強度に優れた薄膜を形成する新規技術の開発を行った。数 GHz の高周波領域での駆動を可能とするためのプリント配線基板の実現に向けて、アミノイミダゾール化合物 (AM-I) を半硬化状態の絶縁樹脂表面に含浸させて金属配位子層を形成する新規プロセスを提案し、化学的結合力によって平滑面上の Cu めっき導体層密着強度を向上させるためのメカニズムの解明及び実用化への可能性について示した。さらに、システム全体の高速・小型・低コスト化を図るための3次元実装構造 SiP の Cu 貫通電極拡散防止膜を、従来の CVD 法ではなく、無電解めっき法によって形成することを目的とし、めっき薄膜と SiO<sub>2</sub> 絶縁層の化学的結合力による密着強度の改善、さらに実際の高アスペクトビアホールへのめっき拡散防止膜形成を行い、その適応の可能性を示した。各章で得られた結論は次の通りである。

第2章では高周波駆動のプリント配線基板を達成するために、まず、絶縁基板上への金属配位子形成条件について明らかにしている。平滑絶縁樹脂上において十分なめっき密着強度を得るためには、絶縁樹脂への金属配位子を含浸させる際、AM-I が十分に樹脂基板上含浸されるだけの濃度に調整して処理を行う必要があることが明らかとなった。その一方で、過剰の AM-I 濃度条件下では絶縁樹脂中の硬化剤の溶出が発生し、架橋密度の低下、つまり絶縁樹脂の破壊による密着不良を引き起こしてしまうことが明らかとなった。これらの結果から、密着強度の良好なめっき導体層を得るためには、AM-I 金属配位子層の形成時にこれらの条件を避ける必要があり、AM-I 含浸時の濃度としては 1.0~3.0 wt%、処理時間としては、1~10 分の間にて行うことで、良好な Cu めっき導体層が得られることが明らかとなった。また、熱硬化後の樹脂表層には弱境界層が存在しており、良好な Cu めっき密着強度を得るためには、これを過マンガン酸塩による樹脂表層酸化処理によって AM-I 金属配位子リッチ層が最表面となるよう処理条件に最適化する必要があるが、AM-I は基板表面から数 nm 範囲の浅く狭い領域に多く存在しており、すぐに減少してしまうような状態であることが分かった。これらの結果を踏まえ、金属配位子層及び Cu めっき形成条件の最適を行い、まず実際のビルドアップを想定した小径ビアホールへの埋め込み性について確認したところ、29.6  $\mu\text{m}$  まで埋め込み可能であることが明らかとなった。さらに、実際

の基板を想定した基板スケールへの展開を行うべくめっき試作ラインを導入し、340×340 mmのワークスケールにおいて、面内均一に密着強度約4.2~5.0 N·cm<sup>-1</sup> (4.3~5.1kgf·cm<sup>-1</sup>)を有する平滑Cuめっき導体層を形成することが可能となった。また、L/Sパターンを作製し従来法とのパターンニング精度の比較を行った。従来法のエポキシ(EP)樹脂上ではL/S=30/30 μmにおいて、凹凸の激しい配線パターンであることが確認されたのに対し、平滑絶縁樹脂上のめっき導体層では、L/S=20/20 μmで垂直かつ平滑な配線パターンを形成できることが確認された。さらに、エンベデッド・マイクロストリップライン構造によって電気特性評価基板を作成し、EP樹脂粗化面上の従来めっき配線と、本検討による平滑絶縁樹脂上のめっき配線の電気特性をS<sub>21</sub>パラメータ測定によって比較した。-3dbを損失基準とし、EP樹脂基板においては5 GHzであったのに対し、AM-I基板においては11 GHzと2倍以上の高周波数動作帯域の可能性を示しており、また、高周波側の40 GHzにおける減衰の差は2.5倍に達することから、平滑面上のめっきCu配線における優れた電気特性が示された。

第3章ではCu貫通電極拡散防止膜をめっき法によって形成するために、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)を用いてSiO<sub>2</sub>絶縁層上に吸着層を形成し、これまでほとんど未検討であっためっき密着強度その表面状態との関係性について明らかにした。無電解CoWPめっきの密着強度はAPTES吸着層の表面状態によって大きく変化し、APTESの高濃度過剰条件時にはAPTES多層膜の形成の影響によって、また低濃度希薄条件下ではAPTES吸着層の形成不十分の影響によって密着強度が低下することが、XPSによるN1s, Pd3d強度分布の比較と表面化学状態の分析、及びKFMによる表面電位測定によって示された。APTES吸着層の表面状態、めっき薄膜密着強度、及び表面電位の間には密接な関係があり、基板に対して約275~375 mVの範囲で表面電位を示すAPTES-SAMを形成することで良好な密着強度を有する無電解めっきを形成することが可能であることが分かった。さらに10 μm角/70 μm深さを有する高アスペクトビアホールサンプルの絶縁膜上にAPTES-SAMを形成し、無電解CoWP薄膜が未析出及び剥離箇所が無い状態で成膜されていることを確認した。また、今後のLSIや実装デバイスの微細化・高密度化に伴う拡散防止膜薄膜化の要求に対し、無電解めっき法によって形成する拡散防止膜の性能をさらに向上させることを目的として、無電解CoWPおよびNiWPめっき皮膜中のW含有量を更に増加させることを試みた。W含有量と各種パラメータの関係を調査した結果、無電解NiW合金では、1) タングステン酸ナトリウム濃度が35 g·l<sup>-1</sup>、2) pHは8.5、3)クエン酸塩濃度30 g·l<sup>-1</sup>、4)浴温は80~90°Cで最適であることが分かった。無電解CoW合金には1) タングステン酸ナトリウム濃度が35 g·l<sup>-1</sup>、2) pHは9.0、3)クエン酸塩濃度は60 g·l<sup>-1</sup>、4)浴温は90°C付近で最適であることが分かった。これらの条件を用いて、W含有量の最大値は、無電解NiW合金において従来20.5 wt%であったものが34 wt%に、無電解CoW合金においては従来21.5 wt%であったものが27 wt%にまで到達可能であることが、めっき液の組成や条件を最適化することで可能となることが示された。また、無電解CoWめっきの初期成長段階においてWが優先析出し含有量が高いことが確認された。これは、次亜リン酸塩溶液とPd界面及びCoW界面において表面電位が異なることに起因するということを自然電位測定によって確認した。これらの結果より、CoWP/Pd多層めっき皮膜を作製し、W含有量向上効果と思われるシート抵抗値の減少が確認された。本論文によって、エレクトロニクス機器を構成している各デバイスに用いる絶縁材料上に対して、密着強度に優れた新規のウェットプロセス薄膜形成技術が開発され、今後の電子機

器の高性能・小型・低コスト化を実現するための指針が示された。

## 4.2 今後の展望

本論文の目的にも述べたように、本研究は実装レベルでのシステム全体の高速化・小型化・低コスト化のために、高周波駆動を可能とするプリント配線基板平滑 Cu めっき配線及び3次元積層実装 Cu 貫通電極用の拡散防止膜の開発を、ウェットプロセスを用いて行ったものである。まず、高周波領域での駆動を可能とするための平滑 Cu めっき配線形成においては、実際に必要とされている密着強度約  $5.8 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$  まで若干届いていないが、実基板スケールにて  $4.2\sim 5.0 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$  の密着強度を得られるところまで到達した。これによって、これまでドライプロセスによってのみ形成可能であった平滑な金属薄膜を、ウェットプロセスによって安価に形成できる可能性が示された。今後、プリント配線基板においては、絶縁材料の低誘電損率化・均質化といった改善が進められる中で、本プロセスをこれら様々な絶縁材料に展開することも考えられ、プリント配線基板の更なる高速・小型・低コスト化が期待される。

また、本プロセスの実用化に向けあと  $0.8 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-1}$  向上させ、かつ安定性を確保するためには、特に AM-I 金属配位子層の存在領域を拡大する必要があるであろう。そのためには、更なる含浸プロセスの反応メカニズムの更なる解明が必要である。AM-I 存在領域を定量的に確認する評価方法を確立し、反応速度及び拡散速度と温度・濃度の関係を定量的に調べることで、AM-I の含浸プロセスメカニズムのさらなる解明が期待できる。また、実際のプリント基板を想定した場合、信頼性の評価も必要となる。信頼性評価項目は温度サイクル試験 (T/C)、恒温恒湿バイアス試験 (HHBT)、圧力ガンマ試験 (PCT) がある。これらを克服することで実用化に大きく近づくことが期待できる。

一方、無電解 CoWP めっき法による Cu 貫通電極拡散防止膜の形成においては、APTES を用いた  $\text{SiO}_2$  絶縁層に対するめっき薄膜密着強度が、表面電位と密接な関係があることが示された。従って、 $\text{SiO}_2$  絶縁基板に対して良好なめっき密着強度が得られであろう表面電位をモニターすることによって、例えば製造工程中ではその密着強度を非破壊に管理することも可能になるものと期待される。

今後、無電解めっき法によって Cu 貫通電極用拡散防止膜を実用化するためには、まず次工程となる電気 Cu めっきの埋め込み確認が必要となってくるであろう。埋め込みの際にはビア内に均一に電流を流す必要があるために、低抵抗材料である Cu シード層 (比抵抗値  $3.0\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) を形成する必要がある。これを CVD 法によって形成すると、装置コストが高くなるため、前工程の無電解 CoWP めっきプロセスの意味が消失してしまう。従って、CoWP 上への無電解 Cu めっき形成プロセスを検討する必要がある。

また、高アスペクトビアへの被覆性を安定化することが必要である。本論文においては、ピーカースケールにて約 1000 rpm の液攪拌によって、 $10 \mu\text{m}$  角/ $70 \mu\text{m}$  深さへのビアへの被覆を確認した。これを例えば 8 インチウエハに拡大した場合、反応面積の増加にともなうイオン供給速度の低下や、基板表面での反応均一性などに問題が生じてくることが懸念される。さらに、無電解めっき反応に伴う水素ガスの影響も顕著になるであろう。これらの解決策としては、基板を

任意の角速度で回転させることで基板表面の拡散層厚さを任意に調整し、改善が図れるものと考えられる。ビアアスペクト比に応じた角速度の関係を調べ、被覆性の安定化を図ることが実用化の上で重要な研究課題となってくるであろう。

加えて、電氣的信号波形の品質確認も必要となる。本論文における貫通電極形成プロセスでは、APTESによる自己組織化単分子膜 (SAM) を形成することで SiO<sub>2</sub> 上への無電解めっきを行った。この SAM が絶縁層と信号線の間が存在することで信号波形にひずみが生じるようなことがあると、信号遅延などの動作不良を引き起こす要因となり、これを確認することが必要となってくるであろう。

ウェットプロセス薄膜形成法を用いた電子機器実装技術への展開においては、平滑プリント配線基板では AM-I 金属配位子層の拡大、無電解 CoWP めっき拡散防止膜では次工程の Cu 埋め込みや、被覆処理の安定化など検討課題は残っているが、ウェットプロセスを用いた薄膜形成技術の重要性は今後益々重要性を増してくるものと考えられ、これら諸問題を克服することで、従来よりも高速駆動・小型・低コスト化を実現する電子機器が期待される。

## 付録 A 本論文中での使用試薬及び装置

### A.1 第 2 章での使用試薬

第 2 章「高周波駆動を可能とするためのめっき Cu 配線形成方法」中で使用した試薬を表 A-1 に示す。

表 A-1 高周波駆動を可能とするためのめっき Cu 配線形成方法における使用試薬

| 試薬名           | 社名     | 等級     |
|---------------|--------|--------|
| 過マンガン酸カリウム    | 関東化学   | JIS 特級 |
| 水酸化ナトリウム      | 関東化学   | JIS 特級 |
| 硫酸ヒドロキシルアミン   | 関東化学   | 鹿特級    |
| 硫酸            | 関東化学   | 特級     |
| 硫酸銅 (II) 五水和物 | 関東化学   | JIS 特級 |
| スルカップ MAB-4-A | 上村工業   | -      |
| スルカップ MAB-4-B | 上村工業   | -      |
| スルカップ MAT-1-A | 上村工業   | -      |
| スルカップ MAT-1-B | 上村工業   | -      |
| KC-500        | 日鉱メタル  | -      |
| トッブルチナ SF-A   | 奥野製薬工業 | -      |
| トッブルチナ SF-B   | 奥野製薬工業 | -      |
| トッブルチナ SF-F   | 奥野製薬工業 | -      |
| RV-121        | 上村工業   | -      |



## A.2 第3章での使用試薬

第3章「無電解めっき法による3次元積層実装銅貫通電極用拡散防止膜の形成」に使用した試薬を表A-2に示す。

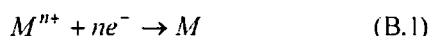
表A-2 無電解めっき法による3次元積層実装銅貫通電極用拡散防止膜の形成における使用試薬

| 試薬名  | 社名   | 等級     |
|--|------|--------|
| 硫酸コバルト(II)七水和物                               | 関東化学 | 鹿特級    |
| 硫酸ニッケル(II)六水和物                               | 関東化学 | 鹿特級    |
| 塩化パラジウム(II)ナトリウム                             | 関東化学 | 特級     |
| タングステン(VI)酸ナトリウム二水和物                         | 関東化学 | 鹿特級    |
| 硫酸チタン (IV) 溶液                                | 関東化学 | 鹿一級    |
| 次亜リン酸ナトリウム                                   | 関東化学 | 鹿特級    |
| クエン酸二水素ナトリウム                                 | 関東化学 | 鹿一級    |
| クエン酸アンモニウム第二                                 | 関東化学 | 特級     |
| クエン酸三ナトリウム二水和物                               | 関東化学 | 特級     |
| 乳酸   | 関東化学 | 特級     |
| グリシン   | 関東化学 | 特級     |
| 2-MES  | 和光純薬 | -      |
| 塩化ナトリウム                                      | .    | -      |
| ほう酸  | 関東化学 | JIS 特級 |
| 硝酸ナトリウム                                      | 関東化学 | JIS 特級 |
| 水酸化ナトリウム                                     | 関東化学 | JIS 特級 |
| 硫酸   | 関東化学 | 特級     |
| 3-アミノプロピルトリエトキシシラン                           | 信越化学 | -      |
| n <sup>o</sup> 2 (アミノエチル) 3-アミノプロピルトリエトキシシラン | 信越化学 | -      |
| 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン                         | 信越化学 | -      |
| トップクリーナ E                                    | 奥野製薬 | -      |
| OPC プリディップ 49                                | 奥野製薬 | -      |
| OPC50 インデューサ A                               | 奥野製薬 | -      |
| OPC50 インデューサ B                               | 奥野製薬 | -      |
| OPC150 クリスターMU                               | 奥野製薬 | -      |

## 付録 B 電解・無電解めっき法の基本原理

### B.1 電解めっき法 (Electro plating)

電解めっき法は、金属イオンが存在する電解水溶液中において、外部電源によって分極を行った際に負極における金属イオンの還元反応によって成膜するプロセスである。両極間の電圧は大半が両側の電極-電解液界面にかかって強い電場を生み、溶液本体にはほとんどかからない。そして、電析開始が熱力学的に可能となる電位は、反応式 (B.1) における (B.2) の Nernst の平衡電位で表される。



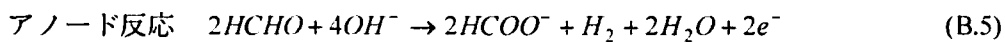
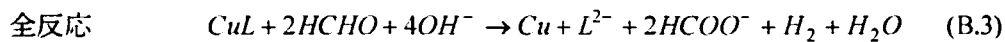
$$E_M^{eq} = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right] \quad (\text{B.2})$$

ここで、 $n$ ：金属の価数、 $R$ ：気体定数、 $F$ ：ファラデー定数、 $T$ ：絶対温度、 $a$ ：イオン活量、 $E^0$ ：標準単極電位、 $E^{eq}$ ：平衡電位である。そして、理論的には電極電位をネルンストの平衡電位より“卑（マイナス）”にすると、金属の陰極析出が熱力学的に可能となる。

めっき単独析出困難な金属の多くは W、Ta、Ti などの高融点金属である。これは水素発生速度が速く、標準電極電位が低い卑であること、即ち平衡電位が水素発生電位よりも卑な側にあるために析出反応に先立って水素が発生することに起因する。高融点金属において水素が先に発生する現象については、各電極材料の水素電極反応 ( $H_2/H^+$ ) における交換電流密度に原因がある。ここでいう交換電流密度とは、電極反応に関する活性度と考えてよい。水素電極反応の交換電流密度と各電極局材料の融点は経験的に図 B-1 で示されている。図に示すように、高融点材料になるに従って水素電極反応の交換電流密度が高くなっているのが分かる。即ち、高融点金属材料であるほど、水素が発生し易いと言える。しかし、単体として析出できない高融点金属あるいは非金属にも、誘起共析によって析出可能な元素が多く、その合金めっき種は極めて多い。

## B.2 無電解めっき法 (Electroless plating)

無電解めっきは、めっき対象を溶液に浸すことにより金属皮膜を形成する方法で、化学めっき法とも呼ばれるが、その機構は電気化学的なものである。無電解めっきは、①基板表面に凹凸を形成後、パラジウムなどの触媒化処理を行うことで非導電体にもめっき成膜可能であり、②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なめっき皮膜を得ることができ、③粒径が比較的微小で緻密な皮膜であり、設備・操作が簡単である、といった特長を持っている。そのため、近年電子部品において広く利用されている。無電解めっき浴は、基本的には金属塩、錯化剤及び還元剤からなる。その反応機構は、例えば無電解 Cu めっき反応では(B.3)式で表される。この反応式は(B.4)及び(B.5)式のアノード反応、及びカソード反応の同時進行によって成り立っている。つまり、無電解銅めっきは銅のカソード析出とホルムアルデヒドのアノード酸化の同時反応によって進行し、その反応時の平衡電位を混成電位 (Mixed Potential) と呼ぶ。



\*L : 錯化剤

無電解めっき反応においては、析出させる金属と用いる還元剤の平衡電位によってその反応進行の可否が決まるが、本質的には電気めっきと同様の理由によって析出される元素は限られている。

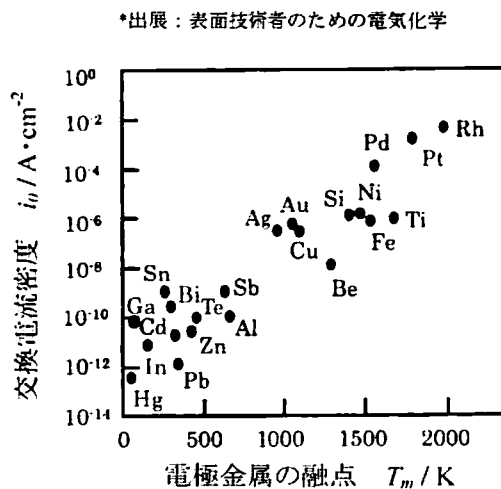


図 B-1 水素電極反応の交換電流密度と電極の融点

## 付録 C CoW 及び NiW めっき薄膜の Cu 拡散防止性能評価

本論文第3章3.3節では、無電解 CoWP 及び NiWP めっきの拡散防止膜性能を向上させる目的で W 含有量を向上させることを図った。しかし、めっき皮膜中の Co 及び Ni は約 70 wt% と多くを占めている。そこでここでは、W を誘起共析している Co 及び Ni の Cu 拡散耐性を別途調べた結果について追記する。

### C.1 基本めっきプロセス及び拡散耐性評価方法

試料基板には n 型 (100) Si ウエハを使用した。Si 基板を脱脂処理液（トップクリーナー E：奥野製薬）に 10 分間浸漬した後、表 C-1 に示した組成及び条件下において電解めっき法により NiW 及び CoW めっき皮膜を形成した。形成しためっき試料の上に、Cu 薄膜 20 nm を蒸着法によって成膜した。次いで、 $5 \times 10^{-5}$  Pa の雰囲気の下、200、400、600°C の 3 種類の温度でそれぞれ 30 分間加熱した。自然冷却した後、XRD を用いて Cu-Si-Co 及び Cu-Si-Ni 間の化合物形成有無を各化合物の回折ピークによって測定して NiW 及び CoW めっき皮膜の Cu 拡散耐性を調べた。

表 C-1 NiW 及び CoW めっき液基本組成及び条件

| 試薬  | NiW/ mol·l <sup>-1</sup> | CoW/ mol·l <sup>-1</sup> |
|---|--------------------------|--------------------------|
| CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O            | 0.025                    | 0.025                    |
| Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>               | 0.15                     | 0.15                     |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.004                    | 0.004                    |
| NaNO <sub>3</sub>                               | -                        | 0.03                     |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.025                    | 0.025                    |
| pH  |                          | 0.3                      |
| 温度 / °C   |                          | 25                       |
| 電流密度 / A·cm <sup>-2</sup>                       |                          | 0.2                      |
| 時間 / 分  |                          | 2                        |

## C.2 拡散防止耐性評価結果

電解めっき法によって成膜した NiW 及び CoW 合金めっきの膜厚はそれぞれ 293 nm 及び 49 nm であった。また、皮膜組成は Ni : W=50.8 : 49.2 wt%、Co : W=37.1 : 62.9 wt% であった。図 C-1 は 25、200、400 及び 600°C で 30 分間加熱を行い Cu-Si-Co 及び Cu-Si-Ni 間の化合物形成の有無を XRD によって調べた結果である。まず 25°C において、NiW 及び CoW いずれにおいても Cu (200) 面のピークが現れており、また Si-Ni 間、及び Cu-Si-Co 間では化合物の形成は見られなかった。200°C においては、NiW では Cu (200) 面のピークが完全に消失し、さらに Ni<sub>2</sub>Si (121) 面のピークが見られた。一方、CoW においては 25°C の時と変化は無かった。さらに温度を上昇させた 400°C においては、NiW での Ni<sub>2</sub>Si (121) 面のピーク強度がさらに明確に強く現れた。一方、CoW は Cu (200) 面にピークはそのまま残っていた。また、新たに若干の Co (200) 面及び CuSi<sub>2</sub> (320) 面のピークが見られた。600°C においては NiW での Ni<sub>2</sub>Si (121) 面のピーク強度が更に高くなった。また、CoW は Cu (200) 面ピークが消失し、新たな CoSi<sub>2</sub> (220) 及び (311) 面のピークが見られた。これらの結果から、NiW では 200°C において Si と化合物を形成するが、CoW は 200°C までは Si 及び Cu と間で化合物を生成しないことが確認された。

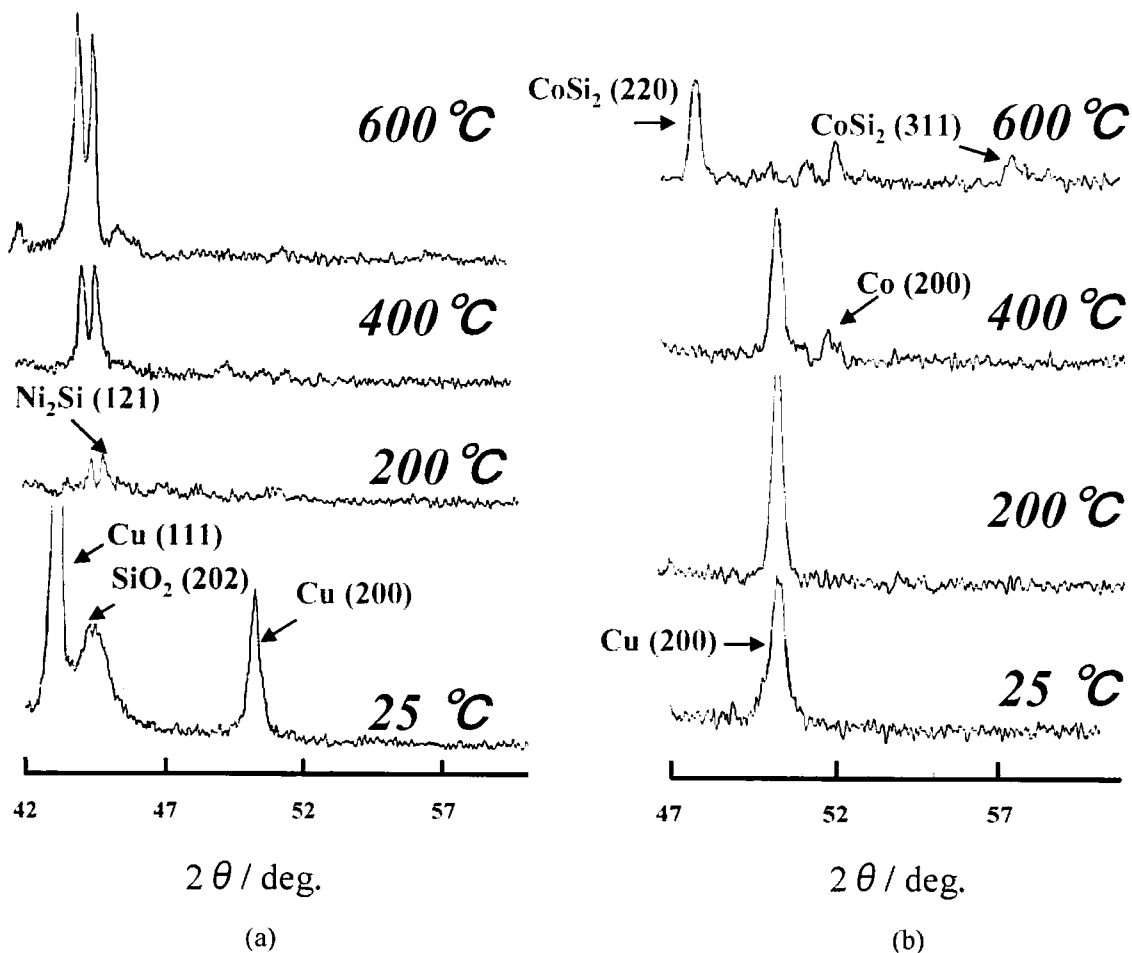


図 C-1 XRD 測定結果 : (a) NiW, (b) CoW

## 謝辞

本論文は、熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程において行われた研究をとりまとめたものである。本研究を遂行するにあたり久保田弘教授、中田明良助教授には終始懇切丁寧な御指導と御鞭撻を賜りました。また研究、教育、産業に対する情熱的な先生方の御姿勢から多くを学ぶことができました。ここに深甚なる感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、それぞれ御専門の立場から数々の有益な御教示、心温まる激励、そして御審査いただきました宮原邦幸教授、正泉寺秀人教授、中村有水教授、藤吉孝則助教授に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、的確な研究方針の御教示をいただきました東北大学の犬見忠弘教授に深く感謝いたします。

本研究の基礎を築きあげられ、数々の面で懇切丁寧に御指導いただきました日本ゼオン株式会社の杉村正彦氏、脇坂康尋氏、凸版印刷株式会社の土岐壮太郎氏、佐々木淳氏、古屋明彦氏、上村工業株式会社の筑間光靖氏、株式会社熊防メタルの馬場知幸氏に深く御礼申し上げます。

また、高速駆動プリント配線基板の開発実験全てに携わっていただき、数々の議論により研究を共に進めてきた日本ゼオン株式会社の内田大輔氏、緒方工業株式会社の栗林幸一郎氏、熊本防錆工業株式会社の野田智子氏に心から感謝いたします。

本研究の無電解めっき拡散防止膜開発に携わっていただき、共に研究を進めていただきました吉玉精鍍株式会社の海江田和夫氏に深く感謝いたします。

また、高アスペクトピアホールウエハサンプルを作製、ご提供いただき、更には有益な御助言を多くいただきましたキヤノン株式会社デバイス開発センターの松本繁幸氏、市川武史氏に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、XPS 評価に御協力いただきました熊本大学の鯉沼陸央講師に深く感謝いたします。また、接触角測定に御協力いただきました熊本県工業技術センターの永岡昭二氏に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、事務手続き等で終始御協力いただきました萩原宗明氏をはじめ、財団法人くまもとテクノ産業財団特定プロジェクト室の皆様に深く感謝いたします。また、本研究のみならず、数々の面で懇切丁寧に御指導、御助言いただきました財団法人くまもとテクノ産業財団の中村一光氏に深く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、表面分析装置等の使用方法や蒸着薄膜試料の作製等、数々の面で御

助言、御協力いただきました博士後期課程の若杉雄彦氏、林直樹氏に深く感謝いたします。

また、実験の準備など数々の面で御協力いただきました博士後期課程の居村史人氏、博士前期課程の坂本賢太郎氏に深く感謝いたします。更に、終始御協力いただきました久保田研究室、中田研究室のスタッフ並びに学生諸氏に深く感謝いたします。

本研究はこのように多くの方々の御指導、御協力のもとに行われたものであり、諸氏に改めて厚く御礼申し上げます。

本研究の一部は、熊本県地域結集型共同研究事業「超精密半導体計測技術開発」、経済産業省平成14年度（第1次補正予算）即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業「高速駆動プリント配線板の開発」及び（財）九州産業センター平成16年度産業連携戦略・次世代産業創出事業研究開発委託事業環黄海梓「ナノプロービングによる高精度表面加工・計測技術に関する研究」の御支援により行われたものである。

最後に、私の博士後期課程への進学を賛成し、学生生活を支え、いつも温かく見守り続けていただいた両親に深く感謝いたします。

## 本論文に関する発表

### [学術論文]

Koichi Hontake, Yasuhiro Wakizaka, Akihiko Furuya, Daisuke Uchida, Koichiro Kuribayashi, Tomoko Noda, Masahiko Sugimura, Mitsuyasu Chikuma, Sotaro Toki, Jun Sasaki, Muneaki Hagiwara, Akira Nakada, and Hiroshi Kubota, "Copper Plating Method on the Flat Surface for High Frequency Signal Transfer." Japanese Journal of Applied Physics 投稿中 (2005年1月21日受付) (第2章に関する発表)

Tomokazu Yoshimura, Koichi Hontake, Hideto Syosenji, and Kunio Esumi "Preparation and Surface Activities of Cotelomers of Acrylic Acid n-Octyl, 2-Ethylhexyl or 2-Phenylethyl Acrylate", J. Oleo. Sci., Vol. 50, pp. 103-108, 2001. (第3章に関する発表)

古屋 明彦, 脇坂 康尋, 内田 大輔, 栗林 幸一郎, 野田 智子, 本武 幸一, 佐々木 淳, 杉村 正彦, 萩原 宗明, 久保田 弘, 「プリント配線板における絶縁層の表面平滑性と高速伝送特性」電子通信情報学会論文誌 (2005年2月18日掲載決定) (第2章に関する発表)

本武 幸一, 中田 明良, 松本 繁幸, 久保田 弘, 「無電解 Co-W-P めっきによる銅貫通電極用拡散防止膜の形成」電子通信情報学会論文誌 (2005年2月18日掲載決定) (第3章に関する発表)

### [国際会議]

Hiroshi Kubota, Masahiko Sugimura, Sotaro Toki, Muneaki Hagiwara, Yasuhiro Wakizaka, Daisuke Uchida, Jun Sasaki, Akihiko Furuya, Mitsuyasu Chikuma, Fujio Asa, Koichiro Kuribayashi, Tomoko Noda, Hideo Kobe, Hiroaki, Mizoguchi, Yoji Murakami, Mamoru Sasaki, Takeshi Fukusako, and Koichi Hontake, "High Frequency PCB for SiP ·Innovative technology using materials with less environmental change and new plating process-," 2003 International Semiconductor Technology Joint Forum in Kyushu Proceedings of Poster session, pp. 92-93, March.19, 2003. (第2章に関する発表)

---



Koichi Hontake, Kazuo Kaieda, Akira Nakada, Shigeyuki Matsumoto, and Hiroshi Kubota, "Electroless-Deposited Co-W-P Films for Chip Electrodes of Three Dimensional Packaging," The Seventh VLSI Packaging Workshop of Japan Technical Digest, IEEE, pp. 101-104, Nov. 30 - Dec. 2, 2004, (第3章に関する発表)

【国内発表】

本武 幸一, 内田 大輔, 栗林 幸一郎, 野田 智子, 古屋 明彦, 杉村 正彦, 脇坂 康尋, 土岐 壯太郎, 佐々木 淳, 筑間 光靖, 萩原 宗明, 久保田 弘, 「高速伝送プリント配線板の開発」, 表面技術協会第108回講演大会要旨集, 平成15年9月17-18日, 28項-29項.

本武 幸一, 海江田 和夫, 久保田 弘, 「3次元貫通電極に用いる銅拡散防止膜の無電解 Co-W-P めっき法による形成」, 結晶加工と評価技術第145委員会第100回研究資料, 平成16年5月21日, 35項-43項.

栗林 幸一郎, 久保田 弘, 杉村 正彦, 土岐 莊太郎, 萩原 宗明, 脇坂 康尋, 内田 大輔, 佐々木 淳, 古屋 明彦, 筑間 光靖, 徳田 博, 平野 勝, 浅 富士夫, 野田 智子, 神戸 秀夫, 溝口 弘明, 村上 洋二, 佐々木 守, 福迫 武, 本武 幸一, 「高速駆動プリント配線板の開発 -SiP用アンカーフリーめっき技術-」, 第17回熊本県産学官技術交流会講演論文集, 平成15年1月, 244頁-245頁.

内田 大輔, 久保田 弘, 杉村 正彦, 土岐 莊太郎, 萩原 宗明, 脇坂 康尋, 佐々木 淳, 古屋 明彦, 筑間 光靖, 徳田 博, 平野 勝, 浅 富士夫, 栗林 幸一郎, 野田 智子, 神戸 秀夫, 溝口 弘明, 村上 洋二, 佐々木 守, 福迫 武, 本武 幸一, 「高速駆動プリント配線板の開発」, 熊本県地域結集型共同研究事業超精密半導体計測技術開発第3回技術シンポジウム資料, 平成14年6月21日, 43項-47項.

杉村 正彦, 久保田 弘, 土岐 莊太郎, 萩原 宗明, 脇坂 康尋, 内田 大輔, 佐々木 淳, 古屋 明彦, 筑間 光靖, 徳田 博, 平野 勝, 浅 富士夫, 栗林 幸一郎, 野田 智子, 神戸 秀夫, 溝口 弘明, 村上 洋二, 佐々木 守, 福迫 武, 本武 幸一, 「SiP用アンカーフリーめっき技術」, 熊本県地域結集型共同研究事業超精密半導体計測技術開発第4回技術シンポジウム資料, 平成15年6月20日, 23項-27項.

久保田 弘, 杉村 正彦, 土岐 莊太郎, 萩原 宗明, 脇坂 康尋, 内田 大輔, 佐々木 淳, 古屋 明彦, 筑間 光靖, 徳田 博, 平野 勝, 浅 富士夫, 栗林 幸一郎, 野田 智子, 神戸 秀夫, 溝口 弘明, 村上 洋二, 佐々木 守, 福迫 武, 本武 幸一, 「高速駆動プリント配線板の開発」, 九州産業クラスター・知的産業クラスター合同成果発表会, 産学連携による九州産業クラスター・知的クラスター・両事業融合事例等成果事例集, 平成15年5月26日, 139項-148項.

---

久保田 弘, 杉村 正彦, 土岐 荘太郎, 萩原 宗明, 脇坂 康尋, 内田 大輔, 佐々木 淳, 古屋 明彦, 筑間 光靖, 徳田 博, 平野 勝, 浅 富士夫, 栗林 幸一郎, 野田 智子, 神戸 秀夫, 溝口 弘明, 村上 洋二, 佐々木 守, 福迫 武, 本武 幸一, 「SiP用アンカーフリーCuめっき技術」, セミコン・ジャパン 2002 超精密半導体計測技術開発フォーラム資料集, 平成 14 年 12 月 4 日, 27 項-31 項.

[その他]

久保田 弘, 杉村 正彦, 土岐 荘太郎, 萩原 宗明, 脇坂 康尋, 内田 大輔, 佐々木 淳, 古屋 明彦, 筑間 光靖, 徳田 博, 平野 勝, 浅 富士夫, 栗林 幸一郎, 野田 智子, 神戸 秀夫, 溝口 弘明, 村上 洋二, 佐々木 守, 福迫 武, 本武 幸一, 「次世代実装対応めっき技術～環境変動の少ない技術と新めっきプロセスによる画期的技術～」, セミコンジャパン 2003 展示会, 平成 14 年 12 月 4, 5, 6 日.

久保田 弘, 杉村 正彦, 土岐 荘太郎, 萩原 宗明, 脇坂 康尋, 内田 大輔, 佐々木 淳, 古屋 明彦, 筑間 光靖, 徳田 博, 平野 勝, 浅 富士夫, 栗林 幸一郎, 野田 智子, 神戸 秀夫, 溝口 弘明, 村上 洋二, 佐々木 守, 福迫 武, 本武 幸一, 「次世代実装対応めっき技術～環境変動の少ない技術と新めっきプロセスによる画期的技術～」, 2003 年国際テクノロジー総合展, 平成 15 年 2 月 26-28 日.

久保田 弘, 杉村 正彦, 土岐 荘太郎, 萩原 宗明, 脇坂 康尋, 内田 大輔, 佐々木 淳, 古屋 明彦, 筑間 光靖, 徳田 博, 平野 勝, 浅 富士夫, 栗林 幸一郎, 野田 智子, 神戸 秀夫, 溝口 弘明, 村上 洋二, 佐々木 守, 福迫 武, 本武 幸一, 「次世代実装対応めっき技術～環境変動の少ない技術と新めっきプロセスによる画期的技術～」, 地域発先端テクノフェア 2003, 平成 15 年 3 月 12,13 日.

久保田 弘, 杉村 正彦, 土岐 荘太郎, 萩原 宗明, 脇坂 康尋, 内田 大輔, 佐々木 淳, 古屋 明彦, 筑間 光靖, 徳田 博, 平野 勝, 浅 富士夫, 栗林 幸一郎, 野田 智子, 神戸 秀夫, 溝口 弘明, 村上 洋二, 佐々木 守, 福迫 武, 本武 幸一, 平成 14 年度 (第 1 次補正予算) 即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業「高速駆動プリント配線板の開発」成果報告書.

