

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文審査報告書

論 文 題 目

エレクトロニクス実装のための
ナノレベル電析形態制御に関する研究

A Study on Nanoscale Morphology Control of
Electrodeposition for Electronics Packaging

申 請 者
齋藤 美紀子

Mikiko SAITO

2013年 2月

近年パーソナルコンピュータや携帯電話に代表される電子機器は高機能化や小型化の進展が著しい。このため半導体集積回路を搭載する実装基板や電子デバイスにもさらなる高機能化が求められ、その構成要素である薄膜や微小構造体の形成にも一層の精密制御が必要となっている。めっき膜はナノスケールでの形成制御が可能であり、高アスペクト比、あるいは複雑な形状を有する構造体への均一形成性に優れるなどの特徴を活かしてこの分野に多用されてきた。本研究はその更なる精密化をめざし、エレクトロニクス実装用の微小バンプや配線等の電析形成において、基板表面とめっき液のいわゆる固液界面に着目し、ナノレベルの電析形態制御を実現するための方法論に関する内容をまとめたものである。本論文は5章から構成されている。1章では序論として、本研究における検討対象として着目した、Al表面のジンケート処理、バンプ用めっき材料、金属ナノ粒子等について、研究背景および評価手法等がまとめて説明されている。

2章ではエレクトロニクス実装の基幹技術であるLSIにおけるバンプ形成に着目し、その精密形成の鍵を握るAl表面のジンケート処理やAuめっき膜形成における重金属添加効果について、固液界面反応プロセスの精密な解析および制御を行うことにより、表面形態の均一化を実現する手法の検討を行った結果が述べられている。Au/NiP/Al膜から構成されるアンダーバンプメタル(UBM)形成のための前処理として、Al下地膜とNiP膜との密着性の向上および緻密なNiP膜形成のため、Alの溶解反応とZnの析出反応からなるジンケート処理が用いられている。本研究では、AlもしくはAl合金膜表面のジンケート溶液浸漬中における電位変化を計測するとともに、ジンケート処理前後の膜表面の微細形態変化を解析し、下地となるAl基材に対しSiやCuなどを添加することにより表面におけるZn置換反応が促進され、その結果微細粒子からなる緻密なZn膜が形成されることを明らかにしている。一方、LSI内部配線においては、Al下地膜は高濃度のp型あるいはn型拡散層など、電気的特性の異なる層と接続しているため、その表面をジンケート処理する場合には、接続する各種の層の影響を受け複雑な電気化学的挙動をとることが予想される。特にSi基板裏面の被覆がなされていない場合、ジンケート処理の際にこのような電気特性の差異の影響が顕著となり、電位のシフトや形成されるZn膜表面の不均一化が生じることが確認されている。本研究ではこのような現象について詳細な解析を行い、表面の不均一化は高抵抗Si基板のジンケート溶液中への溶解およびSi基板の比抵抗の差異に起因するフェルミ準位の変化に起因することを明らかとしている点は、実デバイス設計に対し重要な成果といえる。また2章では、基板電極とめっき液の固液界面における精密な制御を目的としてTl、Bi、Pbなどの重金属添加剤がAuめっき膜成長に及ぼす影響を解析するため、それらの添加種の界面での作用に着目しながら、Auめっき膜中での存在状態および膜構造、物性に及ぼす影響について、ノーシアンAuめっき浴系を用いて解析を行っている。その結果、極微量の重金

属種の添加により Au の析出初期核の形成が促進され、均一な膜表面形態につながっていることを明らかにしている。これらの知見は、今後の更なる高実装密度化に伴うバンプサイズ縮小化のための形態制御や物性制御の精密化を進めていく上で、非常に有益な知見として評価できる。

3 章ではカソード基板電極となる下地めっき膜の結晶配向制御とウイスカ形成の抑制との相関性について検討を行った結果がまとめられている。電子機器に Pb の使用を禁止した RoHS 指令の施行に伴い、はんだめっき膜は Sn 合金系をベースに、Pb フリー化が進んでいる。しかしながら Pb フリーめっき膜には Sn 単結晶からなるウイスカの発生による回路の短絡という問題が依然として残されている。そこで本研究では、ウイスカ発生の解明およびその抑制を目的とし、Sn-Cu 系めっき膜を対象に、下地となる Cu 層からのめっき膜への Cu の拡散状態の分析、断面微細形態観察や X 線回折装置による結晶構造解析などを用い、膜の内部応力とウイスカ発生の相関性を系統的に検討している。その結果、まず Sn-Cu めっき膜の結晶粒径の影響、すなわち結晶粒径が小さくなるに従いウイスカの発生が抑制されることを明らかにし、ウイスカ抑制のための方法として、結晶粒径の微細化が有効であることを提案している。さらに、Sn-Cu めっき膜の結晶構造は下地 Cu 膜の結晶配向の影響を大きく受けることを見出し、下地 Cu 膜が薄く低結晶性の場合には非晶質下地膜を用いた場合と同様の傾向を示すものの、膜厚が増加し結晶配向性が高くなるに従い、表面に形成される Sn-Cu めっき膜もその影響を受けた結晶構造となることを明らかとしている。この場合、Sn-Cu めっき膜は下地 Cu 膜に近い格子面間隔値を示すが、下地の結晶配向強度が小さい場合には格子ミスマッチが生じ、これが欠陥の形成およびそのサイトへの下地からの Cu 拡散を促進して膜内部応力を上昇させ、ウイスカの形成を誘起すると考察している。また、これらの検討結果を踏まえ、ウイスカの形成を抑制可能な Sn-Cu めっき膜作製条件の提案を行っている。このように、固液界面におけるプロセスの詳細な解析からそのメカニズムを具体的に示し、さらにその制御手法の提案まで行っている点は、工学的な見地からも非常に重要な成果であると言える。

4 章では、固液界面制御による金属ナノ粒子の電解合成に関する検討を行った結果が述べられている。金属ナノ粒子は種々の系が多様な応用分野に向けて検討されており、その合成手法も様々なものが提案されているが、その中でエレクトロニクス実装に用いる Cu ナノ粒子を安定かつ高い生産性で合成できる手法として、カソード表面における電析形態制御によるナノ粒子の合成を試みている。まず初期検討として、電解条件の検討や有機添加剤による粒子形態制御等について系統的な検討を進めている。めっき浴は酢酸銅系と硫酸銅系を対象とし、Cu ナノ粒子の合成を実証するとともに、印加電位や Na, NH₄ 等の浴成分によるナノ粒子の酸化状態の変化やそれに伴う粒子の均一形成性の変化を解析し、その結果から、より均一な Cu ナノ粒子を合成するた

めの指針を見出している点は、基礎的な見地からも高く評価できる。また Ag の微量添加により核生成が促進される結果、膜状の析出が抑制され、ナノ粒子の生成につながることを確認している点は、工学的に有用なものといえる。さらに、均一なナノ粒子を効率良くかつ凝集を抑制しながら合成可能な、表面にナノパターン形成を施した電極基板のデザインを新たに提案し、その電析法による形成プロセスの検討も行っている。この場合、まず金属ナノ粒子の初期核生成の均一化を目的に、電極表面に適度なラフネスを付与するためにその電析形成時に浴中にポリエチレングリコール (PEG) を添加し、その条件の最適化を行うと共にナノ粒子形成の有効性を実証している。さらに保護剤、凝集防止剤としてポリビニルピロリドン (PVP) の添加を提案し、その電解還元中の挙動について、表面増強顕微ラマン分光法による解析を行っている。溶液中における *in situ* ラマンスペクトルの解析結果から、PVP 分子のカルボニル基が電解還元によりカソードに吸着していることを見出し、PVP の添加が金属ナノ粒子の電解合成時に、反応の促進および粒子の均一微細化に寄与することを確認している。このように、本章に示された内容は、金属ナノ粒子を均一かつ安定して合成可能な新しいプロセスの提案を行うものであり、工学的観点からも重要な成果であると言える。

5 章では、以上の検討により得られた成果をまとめ、エレクトロニクス実装のためのナノレベル電析形態制御について総括している。

以上のように、本論文ではエレクトロニクス実装における更なる小型化および精密な制御に対応するために、その基幹要素であるバンプや配線材料の電析形成に着目し、反応プロセスにおけるカソード基板電極とめっき液の固液界面の精密な解析を行うと共に、そのナノレベルの精密な制御手法を提案するものである。本研究の成果はエレクトロニクス実装における一層の小型化や高機能化に対応した精密めっき形成の可能性を明らかにするものであり、今日の先端産業において重要となっているエレクトロニクス実装分野の今後進展に貢献するものである。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2013年1月

審査員	(主査)	早稲田大学教授	博士(工学) 早稲田大学	本間	敬之
		早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	逢坂	哲彌
		早稲田大学教授	工学博士(東北大学)	庄子	習一