

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：82121

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19K05089

研究課題名（和文）背面入射中性子反射率法による省電力IC配線用銅めっき膜のその場観察構造評価

研究課題名（英文）In-situ Structural Evaluation of Copper Plating Films for Power Saving IC Interconnections by Back Incidence Neutron Reflectometry

研究代表者

宮田 登 (Miyata, Noboru)

一般財団法人総合科学研究機構・中性子科学センター・副主任研究員

研究者番号：40465985

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では電気めっき膜の層構造等をめっき初期段階からその場観察することを目指し、1)その場観察中性子反射率測定用めっき装置の開発と作製しためっき膜の構造評価、および2)めっき膜試料の中性子回折実験を行った。

本課題で開発しためっき容器は市販の小型めっき容器を改造したものである。本めっき装置を用いてDLC薄膜上にCuめっきした試料で深さ方向成分分析を行ったところ、基材へのCuの浸透が抑えられることを示した。また、作製したAuめっき膜について中性子回折実験を行い、めっき膜としては薄い1μm程度のめっき膜でも回折ピークが明確に観測できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

LSI製造工程で用いられるCuの電気めっきでは、析出、内部応力等に課題が残されており、その解決に向けためっき膜の組成、界面構造、結晶性などの評価が学術的にも産業界からも期待が大きい。

中性子反射率法および中性子回折法は中性子の強い透過性を利用して基板側から中性子を入射させることで膜の層構造や結晶構造の評価が期待される。本研究課題では中性子反射率測定用めっき装置の開発を進め、作製しためっき膜の構造評価と結晶性の評価を行った。これらの結果からめっき物質であるCuの基材への浸透性などの理解が進んだ。これらの結果は電界めっき膜の形成メカニズムおよびプロセス最適化への知見を与えるものである。

研究成果の概要（英文）： In order to observe the layer structure of electroplated films from the initial plating stage, we developed a plating chamber for in-situ neutron reflectometry and performed neutron diffraction experiments on plated film samples.

The plating vessel developed in this study is a modified version of a commercially available small plating vessel. Depth profiling of Cu plated samples on DLC thin film using this plating apparatus showed that Cu penetration into the substrate was suppressed.

Neutron diffraction experiments were also performed on the Au plated film, and it was shown that diffraction peaks could be clearly observed even in the thin plated film of about 1 μm.

研究分野：中性子散乱

キーワード：中性子反射率法 めっき膜

1. 研究開始当初の背景

めっき被膜は電気化学反応を利用して形成される金属薄膜であり、その材料が本来持たない摩擦摺動、電気伝導性、外観意匠などの特性を新たに付与することができる。その用途は日常生活物品から最先端の電子デバイスまで広く用いられており、高機能化の研究も日進月歩で進められている。

従来からプリント配線基板用の銅箔を作製するためにCu電気めっきが使われてきた。最近ではLSI製造工程で、以前はAl蒸着で作られていた微細配線が電気伝導性、熱伝導性ともに優れたCuの電気めっきに置き換わっている。Cuめっきにより微細な配線パターンを形成するためには、膜の平滑性や均一性を向上させるために様々な添加剤が用いられる。しかしながら、この添加剤が原因で膜の電氣的・機械的性質が変化し、成膜後時間経過とともに膜の結晶粒が成長して膜の導電率が上昇する現象が起こることが報告されている。実際の製造工程ではこのような現象が製品品質に悪影響を及ぼさないよう、添加剤の成分と投入量が精密に調整され最適化されている。もし、この現象のメカニズムが解明できれば製造プロセスの条件の探索は大幅に効率化され、経済的な波及効果は大きい。

電気めっき技術には他にも不純物、析出、内部応力等未解決問題が多く残されており、めっき膜形成メカニズムの解明は学術的に重要である。薄膜形成のメカニズムを調べるためには、膜の組成や密度、界面構造、結晶性などについて、膜形成過程とその後の変化を連続して観測する必要がある。真空蒸着の場合、X線や電子線をプローブとした製膜中のその場観察が行われている。一方めっきは電解液中で膜が堆積していくウェットプロセスであり、nmから μm に及ぶ厚さのめっき膜形成過程をその場観察することは、従来の方法では不可能であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、Cu電気めっき膜について製膜初期から実用膜厚である数 μm までの製膜過程及び製膜後の膜構造や結晶構造の継時変化を中性子反射率法(NR)および、斜入射中性子回折法(GIND)を使ってその場観察することを目指し、1)その場観察中性子反射率測定用めっき装置の開発と作製しためっき膜の構造評価、および2)作成しためっき膜試料を用いて中性子回折実験を行い、めっき膜の形成メカニズムおよびプロセス最適化を進めるための知見を得ることである。

3. 研究の方法

1)その場観察中性子反射率測定用めっき装置の開発

中性子反射率法は試料表面に波長数Å程度の中性子を視射角 1° 程度で斜入射させたときの反射率を測定し、薄膜の膜厚、組成・密度、界面粗さをnmオーダーで評価する非破壊的手法である。我々の以前の研究の結果、基材側から中性子を入射させることで、 0.1nm^{-1} 以下のQ領域での基材/膜 界面での全反射を抑えて膜厚 $5\mu\text{m}$ 程度までの膜の評価が可能であることが分かっている*。同時に 1nm^{-1} 以上の高Q領域の測定を行うことでめっき膜と基板の界面構造をnmオーダーで評価することも可能なので、めっき膜形成の初期から終了まで連続してめっき膜の構造評価が可能であることがわかる。

本研究課題では、めっき膜の膜厚、組成・密度、界面粗さについて実際に製膜を行いながらその場観察を行う中性子反射率測定システムの開発を進めた。本システムで使用する試料セルには通常めっき槽に求められる化学的耐性、温度制御、めっき液均一化(攪拌、フローなど)などの特性に加え、めっき液の使用量の削減、セル全体の密閉性の確保など放射線汚染抑制対策、および中性子照射中は放射線防御の観点から試料セル周辺にはアクセスできないので必要となるリモート制御、および中性子反射率計と連動した制御システムが必要となる。本課題ではこれ

らの機能を備えた試料セルの開発に向けて、市販の小型めっき容器を前述の仕様を満たすように、また、J-PARC MLF BL17中性子反射率計への試料マウントなどの仕様に合わせて改造して製作した。

図1に開発を進めているシステムの、めっきを実施する容器（セル）の写真を示す。容器はテフロン製であり、直径2インチの基板を装着することができる。基板の側面には中性子を導入する解放部を設置し、反射させた中性子を取り出すための解放部が反対側に設置されている。容器にはめっき液を循環させる溶液ポンプ、および電界印加用の電源が接続されている。

本システムの立ち上げにはまず水を用いて容器および送液ポンプなど系全体での密閉性評価を行い、上述の密封性などが機能していることを確認した。その後、実際に硫酸銅めっき液を用いて電界Cuめっきを行い、本システムが正常に稼働することを確認した。加えて電流密度などのパラメータを変えるなどのコミッショニングを進めるとともに、中和などの放射線施設でのめっき廃液の処理法の検討を進めた。

* N. Miyata and T. Miyazaki, Physica B 551 (2018), 449-451.

2)めっき試料の中性子回折実験

めっき膜の硬度や電気伝導度、また、めっきの剥がれやすさに関連する内部応力の評価にはX線回折法(XRD)などによる結晶性評価（結晶構造、粒子径、配向性など）が広く用いられているが、中性子回折法(ND)も同様に有効であると考えられる。特に中性子を用いると1)の中性子反射率法と同様に背面入射による測定が可能で、加えて入射ビームを絞ることで表面敏感とすることも可能であり、X線回折法などでは困難なめっき成膜時のその場観察が期待できる。本課題ではめっき膜のその場観察中性子回折測定システムの構築に向けて、事前に作成しためっき膜を用いた中性子回折実験を行った。

試料は直径2インチ、厚さ5mmのSiウェハータ上に成膜した厚さ約 $1\mu\text{m}$ 程度のAuめっき膜であり、産業技術総合研究所ナノプロセッシング施設(AIST NPF)で作成した。また、中性子回折実験はJ-PARC MLF BL21中性子全散乱測定装置(NOVA)により行った。

4. 研究成果

1)その場観察中性子反射率測定用めっき装置の開発

本システムで作製した電界Cuめっき膜の評価を行った。本装置を用いてAuコートされたガラス(BK7)基板、DLC(diamond-like carbon)コートされたSiウェハータに電解銅めっきを施した。作成した試料をGD-OES(Glow discharge optical emission spectrometry)装置を用いて深さ方向成分分析を行った。その結果を図2に示す。Auコート上のCuめっきでは顕著に見えたCuの基材側への浸透が、DLCコートの場合では十分小さくなっていることを確認した。これはDLCがめっき材(Cu)の基材への浸透を抑えるバリア材として機能する可能性を示唆している。

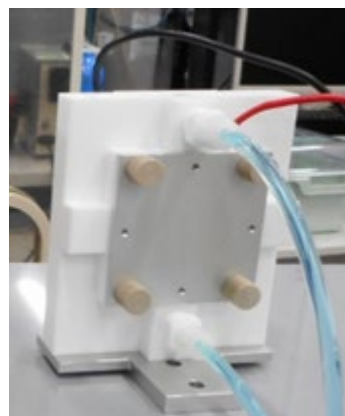


図1 開発した中性子反射率測定用めっき容器（セル）

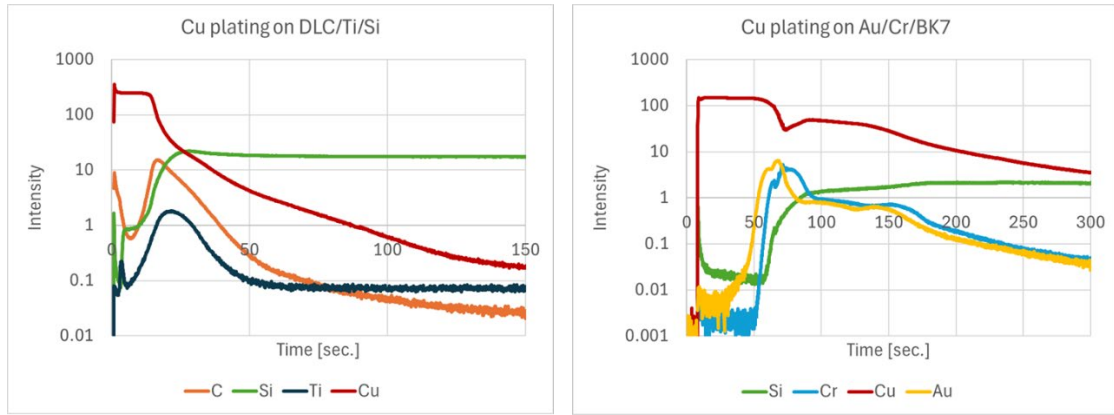


図2 GD-OESによるCuめっき膜の深さ方向分析結果

2)めっき試料の中性子回折実験

測定結果を図3に示す。試料表面側から直入射での測定で、めっき膜としては薄い1 μ m程度のめっき膜でもAu(111)回折ピークが明確に表れ、結晶方位が基板法線方向にある程度配向している様子も観測できた。今後はめっき厚さ依存性の測定や斜入射による測定、Si基板由来の回折ピーク(Si(400))の強度等の比較など、結果の詳細な解析などを予定している。

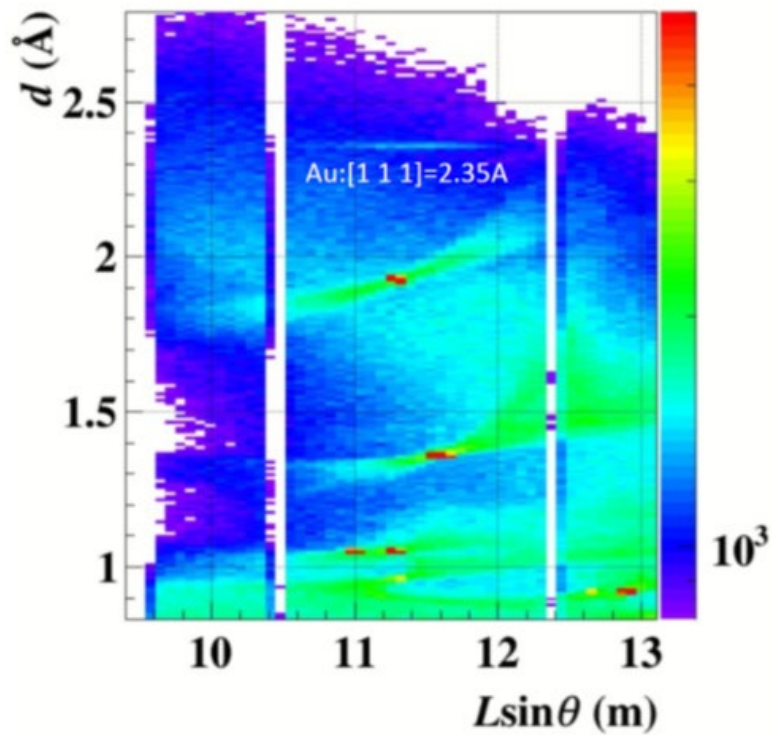


図3 Auめっき膜の中性子回折測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮田登、宮崎司
2. 発表標題 背面入射中性子反射率法による厚膜の構造評価 2
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	宮崎 司 (Miyazaki Tsukasa) (70789940)	一般財団法人総合科学研究機構（総合科学研究センター（総合科学研究室）及び中性子科学センター（研究開発・中性子科学センター・室長） (82121)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------