

平成22年 6月10日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008 ～ 2009  
 課題番号：20760086  
 研究課題名 (和文) ArF エキシマレーザ照射援用集積回路金属配線電解めっきおよびエッチング加工の研究  
 研究課題名 (英文) Study on electro plating and etching for metal interconnect in integrated circuit assisted with ArF excimer laser  
 研究代表者  
 カチョーンルンルアン パナート (Khajornrungruang, Panart)  
 九州工業大学・先端金型センター・助教  
 研究者番号：60404092

研究成果の概要 (和文)：本研究は、溶液中のウェハ表面上に紫外線レーザ露光によって、照射される部分のみが局所的に金属めっきおよびエッチングされることを利用し、直接に金属配線パターンを形成する技術の確立を目的としている。現状では、レーザ露光による部分的エッチングの促進効果が得られた。特に溶液を超純水とした場合でも、2光束レーザ露光 ( $\lambda=193\text{nm}$ ,  $4\text{mJ/pulse}$ ;  $100\text{ pulse/sec}$ ) の条件下で、照射される箇所だけにレート  $10\text{ nm/min}$  のエッチング現象が見られた。本技術の難点として、加工液での短波長である紫外光の透過率および加工液配合による加工の促進・抑制の制御が挙げられる。

研究成果の概要 (英文)：The aim of this work is to establish a technology which can fabricate metallic interconnection pattern directly on wafer surface by assisting with ultra violet laser irradiation. By irradiating the UV laser on the wafer surface dipped in process solution, the region to be irradiated would be locally plated or etched. This technique could realize the fabrication of metallic interconnection pattern used in integrated circuit. At present circumstance, UV laser irradiation can enhance the local etching. The copper on wafer was etched by not only use of the chemical solution, but also use of ultra pure water. The etching rate in ultra pure water was  $10\text{ nm/min}$ , when applying the dual UV laser beam exposure (under the conditions of  $\lambda=193\text{ nm}$ ,  $4\text{ mJ/pulse}$ ;  $100\text{ pulse/sec}$ ). Main issues of this technology are the transmissivity of the short wavelength of UV laser in process solutions and the process control of enhancement or inhibition in different compounding process solution.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産加工・加工学

キーワード：ナノ・マイクロ加工, ナノ構造作製, 光応用加工

### 1. 研究開始当初の背景

半導体集積回路の配線製造工程では、フォトリソグラフィと呼ばれるパターン転写技術が用いられている。フォトリソグラフィは直接配線を形成するのではなく、具体的には、半導体ウェハ表面に塗ってあるフォトレジスト膜に回路パターンをレーザー露光したのち現像する。次に、回路パターンのポジ型またはネジ型のフォトレジストを取り除いてから、その回路溝パターンにはじめて配線する金属をめっき工程で埋め込む。このようなフォトリソグラフィ工程が何度も繰り返し行われ、集積回路の配線が製造される。このように金属配線工程に至るまでに様々な過程を行わなければならない、手間のかかる手法であるといつて過言ではない。

### 2. 研究の目的

そこで、湿式めっきにおいて微小電圧を印加し局所的にレーザー光を照射すると、レーザー光が照射された箇所だけに部分的にめっき又はエッチングが促進されることを利用する。さらに二光束の干渉露光を用いることにより、これらのめっき、エッチング領域をウェハ表面上に微細に限定できることを示せば、フォトリソグラフィのレジスト塗布などの工程を大幅に削減した新しい配線形成技術を確立できると言える。本研究ではウェハ表面上に直接配線パターンをレーザー干渉露光で金属を配線パターンをみの局所的めっきおよびエッチングを形成する技術の確立を目的としている。

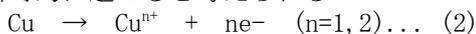
### 3. 研究の方法

#### (1) 加工原理の考案

まず、金属に光を照射したときその表面から電子が飛び出す現象を外部光電効果と呼び、式(1)によって示される。

$$K = h\nu - W \quad \dots (1)$$

(ただし、 $h$ :プランク定数、 $\nu$ :光の振動数、 $W$ :仕事関数、 $K$ :運動エネルギーである。)  
近年の集積回路の配線材料である銅について考慮する。銅(Cu)の仕事関数 $W$ は4.65 eVであるから、波長265 nm以下の光(深紫外光領域(UV light))を銅に照射すると、 $h\nu > W$ となるため光電効果が発生し、以下の反応が瞬時的に起こると考えられる。



この式(2)は、いわゆるエッチング効果である。この式を見ると、この反応は、無電解の純水でも起こり得る。さらに、UVレーザーを

照射する際、照射される箇所がイオン化され、イオン化されたものが溶液のキレート剤などと反応して、錯イオン化されると、式(2)の反応速度は大きくなると考えられる。また、式(2)の逆は、銅めっき(析出)過程となる。

#### (2) 光電効果確認実験

銅ウェハ表面にて光照射により外部光電効果が発生するかを確認するため、光電効果確認実験を行った(図1)。実験は、安定化電源(AgilentE3615A)を用いて銅ウェハ(12x12 mm)に電圧を印加し、銅ウェハ表面を流れる電子を波長193nmの真空紫外線(Vacuum-UV(VUV);  $\lambda < 200 \text{ nm}$ )であるArFエキシマレーザー(Xantox S-200-193nm-CT-L)照射による外部光電効果にて放出させ、放出した電子による電流値の変化を回路計(テスター; ADVANTEST DIGITAL MULTIMETER, TR6846)により測定した。同時に、銅ウェハの温度変化を熱電対温度計(FLUKE179 TRUE RMS MULTIMETER)により測定した。同様に、外部光電効果が発生しない波長( $\lambda > 300 \text{ nm}$ )の高圧水銀UVランプ(MEJIRO PRECISION, SHG-200)を用いて同じく実験を行った。レーザー光照射していない状態での電流を $I_{\text{off}}$ 、レーザー光照射している状態での電流を $I_{\text{on}}$ とし、その差を $\Delta I (= I_{\text{on}} - I_{\text{off}})$ とする。実験結果を図2に示す。なお、光のエネルギー&パワーメータはOPHIR製PE25BBヘッドを用いた。

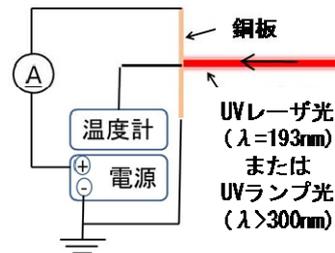


図1 光電効果確認実験構成

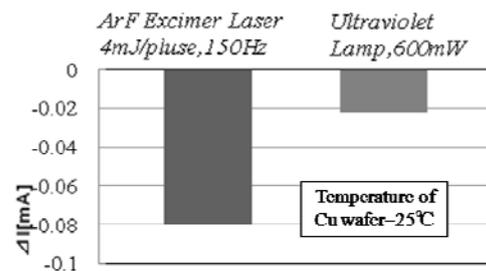


図2 低下した電流値

図1より、ArFエキシマレーザー照射と高圧水銀UVランプ照射による電流値低下量を比べると、高圧水銀UVランプ照射よりも電流値の低下が大きいことが分かった。電流値の低下量にこのような差が生じた原因として、外部光電効果により銅ウェハ上の電子が放出され、銅板を流れる電流が減少したためと推測できる。また、高圧水銀UVランプ照射において電流値が微小に低下しているのは、一般的に光照射により銅ウェハに部分的な熱が発生し抵抗率が変化したためと考えられる。

### (3) VUVの透過率測定実験

一般にVUVは物質に吸収されやすいことから、部分的金属加工実験に使用する液体の透過率の測定実験を行った。実験は測定する溶液を2枚の合成石英ガラス板(VUVを透過させるガラス)で挟み、液膜厚を設定し、波長193nmレーザー光を照射した。そして、石英ガラス、溶液、石英ガラスを透過したレーザー光のエネルギーをエネルギーメータ(OPHIR PE25BB)により測定し、溶液のない場合の測定値と比較して溶液の透過率を求めた。実験に使用した溶液を表1に、実験構成を図3に、実験結果を図3に示す。

図3より、エッチング実験に用いる加工液(①H<sub>2</sub>O)はVUVレーザー光(λ=193nm)に対して90%以上の高い透過率を示しており、加工液として用いることができると考えられる。めっき実験に用いる硫酸銅水溶液については、一般的な濃度(②CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O, ④市販めっき液)では透過率が微量で測定不能であり、加工液として適していない。しかし、それらの液体を純水により希薄した場合(③CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O, ⑤めっき液+H<sub>2</sub>O)は、液膜が0.5mm程度までは共に50%以上の透過率を示しており、液膜厚を0.5mm以下にすれば、加工液として用いることができると考えられる。

表1 透過率測定実験に使用した溶液

① H <sub>2</sub> O	
② CuSO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O	1.25mol/l
③ CuSO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O	0.0125mol/l
④ めっき液	
⑤ めっき液+H <sub>2</sub> O	原液 : H <sub>2</sub> O = 1:10

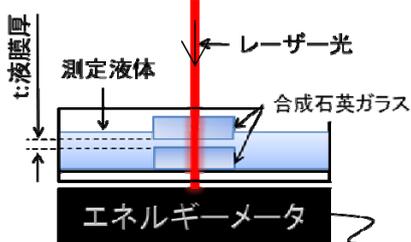


図3 透過率測定実験構成

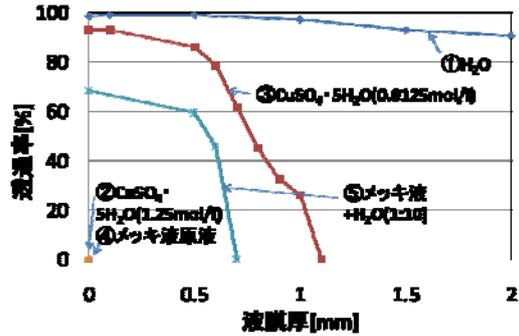


図4 各種の溶液の透過率

### (4) 2光束露光を用いた微細加工装置の設計

ArFエキシマレーザー光露光による局所的めっきおよびエッチング加工を行うために、レーザー光源、レーザービーム整形部(レーザー反射板、レンズなどの光学部品)、めっき(析出)・エッチング槽、ビームスプリッターの構成からなる光学系(図5)を、レーザー照射援用加工装置を設計した(図6)。UVレーザー

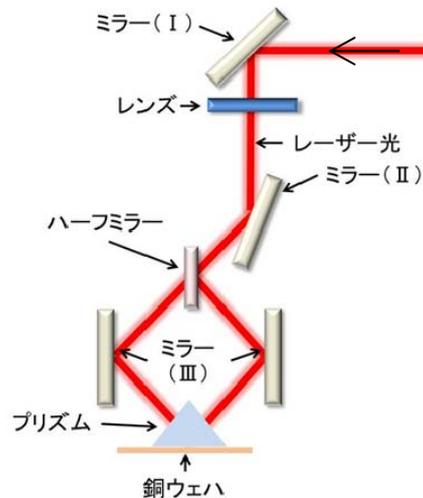


図5 2光束露光の光学系

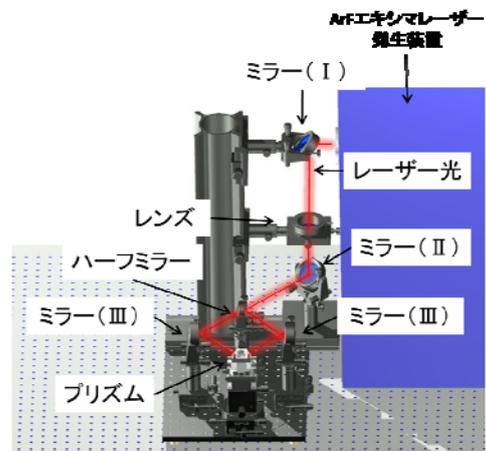
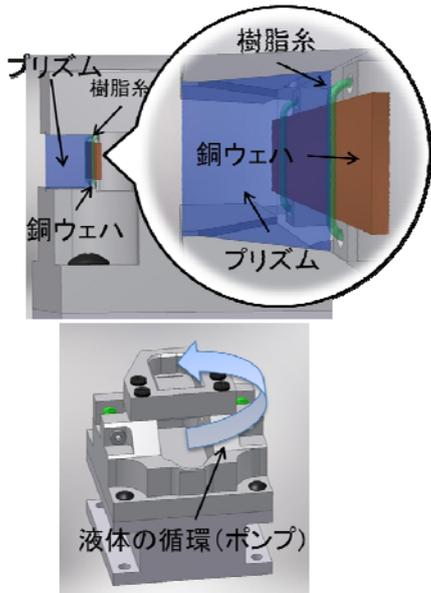


図6 2光束露光援用加工装置の設計図



材料:PEEK

図7 析出・エッチング槽機構の詳細

光は、ハーフミラーで分割され、2枚のミラー（III）に反射され、2本のUVレーザー光として析出・エッチング槽のプリズムを通過し、銅ウエハ表面に2光束露光される。

析出・エッチング槽の詳細は図7に示す。銅ウエハはプリズムと保持台で挟まれ固定される。銅ウエハとプリズムの間には樹脂系が挟まれ、樹脂系の直径で溶液厚（0.5mm以下）を調整する機構になっている。加工溶液は上方から銅ウエハ-プリズム間に下へ流れ、ポンプにより循環される。これらの設計のもとで実験装置が製作され、加工実験を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 製作した実験装置

図8は製作した装置の外観である。析出・エッチング槽は図9に示すように陽・陰極もかけられる。

##### (2) 2光束露光における加工現象の確認実験

銅ウエハ表面に2光束露光を用いた部分的加工現象を確認する実験を行った。エッチング実験では、銅ウエハ（24x6mm）の表面に純水を流動させた状態で、銅ウエハ表面に波長193nmのUVレーザー光（4mJ/pulse; 100pulse/sec）による2光束露光を10分行った。析出実験では、銅ウエハ（24x6mm）の表面に希薄市販めっき液10vol%を流動させ、銅ウエハに安定化電源（AgilentE3615A）により電流を流した状態（0.1mV, 1.0μA）で、銅ウエハ表面に、同様のUVレーザー光露光を10分行った。図10に実験の概要図を示す。

図11にエッチング、析出実験後の銅ウエハ表面の写真を示す。図11よりエッチング

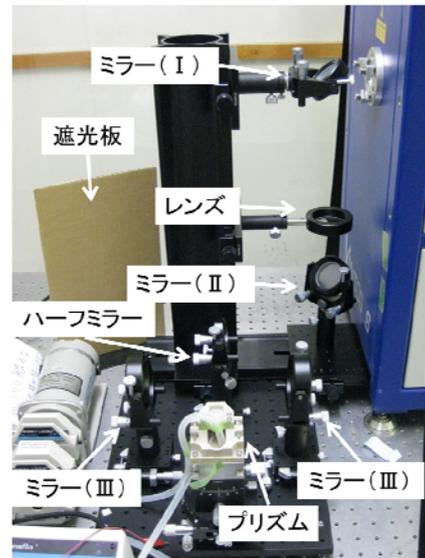


図8 2光束露光を用いた局所的加工装置

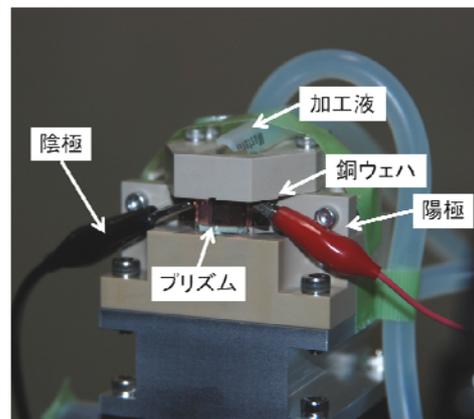


図9 析出・エッチング槽

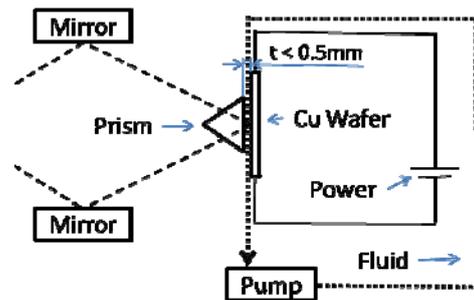


図10 実験の概要図

実験結果ではレーザー照射を行った箇所が変化していることが明確にわかる。しかし、析出実験ではめっき液が流動した銅ウエハ領域全体が変化しており、エッチング実験結果のようにUVレーザー光照射箇所に限定した表面の変化は確認できなかった。

図11の加工実験後の銅ウエハ表面における露光箇所の断面プロファイル、表面粗さ計により形状測定を行った。測定結果を図12に示す。これよりUVレーザー照射した箇所は

していない箇所と比べて表面が約  $0.1\mu\text{m}$  エッチングされたことを確認した。また、エッチング実験での変化箇所に含まれる元素を X線光電子分光分析装置（島津/KRATOS 製作所社製 AXIS-165）により分析した。図 13 に分析結果を示す。元素分析より、照射箇所と非照射箇所は同様な曲線であったため、照射された箇所には表面成分の変化が見られなかった。これらの結果より、超純水中でも、物質の大きな変化なしで、エッチングが進行すると言える。しかし、析出実験では、現状では表面の形状変化が見られなく、析出の加工現象が確認できなかった。

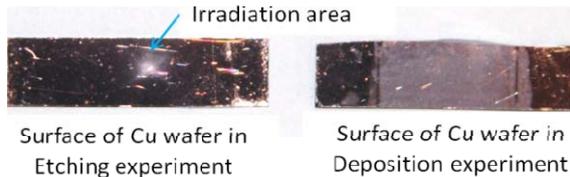


図 11 実験後の銅ウェハ表面写真

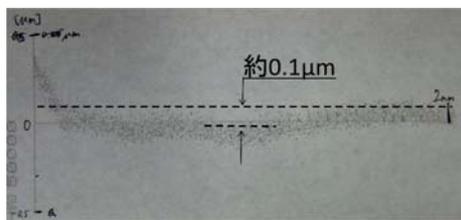


図 12 超純水を用いたエッチング加工実験後の表面プロファイル

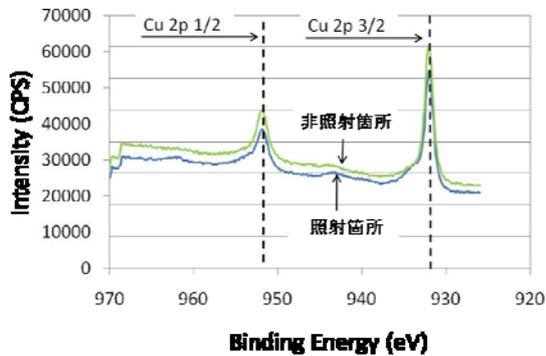


図 13 超純水を用いたエッチング実験後の試料表面分析

(3)他のエッチング液における促進効果

本実験では、酸化剤として過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、キレート剤としてクエン酸 (Citric Acid ; C.A.) を添加したエッチング液を使用して実験を行った。まず、図 3 と同様な UV レーザ光の透過 (吸収) エネルギーを測定した。実験条件は表 2 に、測定結果を図 14 に示す。図 14 より、加工液 A, B, C の測定結果はほぼ同じであり、加工液が吸収した UV エネルギーはウェハ上の加工液厚み ( $t$ )、 $t > 2.75\text{ mm}$  の時、UV エネルギーが加工液にほとんど吸収された。 $t < 2.75\text{ mm}$  の範囲内のみ

VUV 光が Cu 表面に到達すると考えられる。

次に図 15 に示すように石英ガラスの上方から、加工液と Cu ウェハ上に UV レーザ光を照射しエッチングレートを測定した。測定結果より、加工液 A, B, C の厚みの変化とエッチングレートの関係を図 16 に示す。

図 16(a) と (b) より、溶液 A と B の場合、UV レーザ光照射によりそれぞれ、溶液厚さ約  $2\text{ mm}$  と  $1.3\text{ mm}$  の堺に、UV 光がエッチングレートを促進または抑制する作用が見られた。しかし、溶液 C の場合、エッチングレートの変化が小さく、UV 照射によりわずかにエッチングの抑制現象しか見られなかった。この実験は、添加物の配合が加工レートに大きく影響することがわかった。また、少量のキレート剤を用いる場合、エッチングレートは  $30\text{ nm/min}$  程度上昇したことがわかった。

表 2 各エッチング液の実験条件

Workpiece		□ 12mm x 12mm Copper plated Si wafer	
Laser	Wavelength	193 nm	
	Energy	1.41 mJ	
	Pulse rate	100Hz	
	Beam dimension	2mm x 2mm	
Process solution	A	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C.A.}$	3 wt% + 1wt%
	B	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C.A.}$	3 wt% + 3wt%
	C	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C.A.}$	1 wt% + 3 wt%
Irradiation time		15 min	

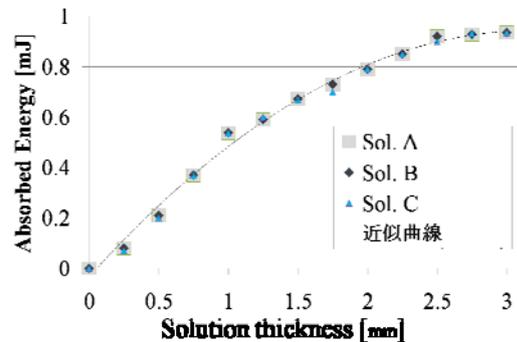


図 14 クエン酸系溶液での UV レーザの吸収

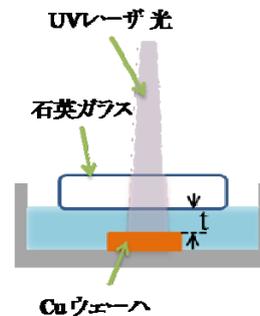
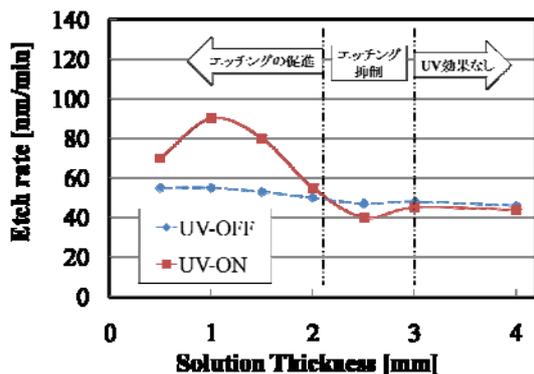
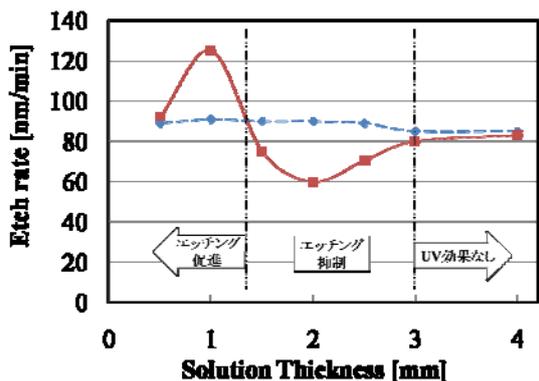


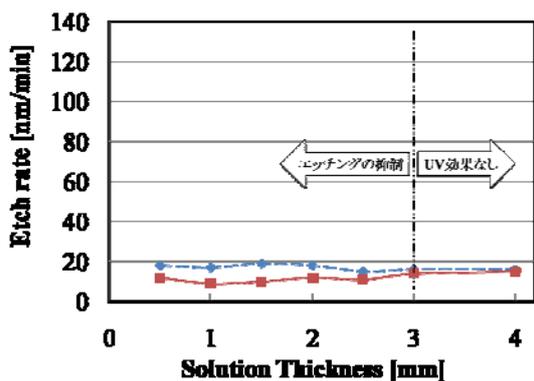
図 15 溶液厚さによるエッチング



(a) 溶液 A



(b) 溶液 B



(c) 溶液 C

図 16 溶液厚さによるエッチングレート

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 5 件)

- (1) 神崎 政人, 木村景一, パナート カチオンルンルアン, 紫外線レーザー照射による金属の部分的析出及びエッチングに関する研究, 日本機械学会九州支部第 41 回学生員卒業研究発表講演会, 2010, 宮崎. (査読なし)

- (2) 神崎政人, レーザ照射によるめっき液中での金属の部分的析出及びエッチングの試み, 2009 年度精密工学会九州支部佐賀地方講演会「第 10 回学生研究発表会」, 2009, 佐賀. (査読なし)

- (3) Panart Khajornrungruang, Keiichi Kimura and Nobutaka Sumomogi, Cu-CMP assisted with Ultra Violet light irradiation directly to wafer surface, 2009 International Conference on Planarization/CMP Technology, 2009, Fukuoka, Japan. (査読有り)

- (4) ムラリ ラオアパラサミ, 李木宣孝, 木村景一, カチオンルンルアン パナート, 紫外光照射 Cu-CMP に関する研究—紫外光照射によって Cu ウェーハ表面に起こる諸現象の観察と考察—, 2009 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, 2009, 東京 (査読無し)

- (5) Panart Khajornrungruang, Keiichi Kimura and Nobutaka Sumomogi, Cu-CMP with Ultraviolet light irradiation in deionized water, 2008 International Conference on Planarization/CMP Technology, 2008, Hsinchu, Taiwan. (査読有り)

[その他]

ホームページ:

<http://www.nanofab.mse.kyutech.ac.jp/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者

カチオンルンルアン パナート  
(Khajornrungruang, Panart)  
九州工業大学・先端金型センター・助教  
研究者番号: 60404092

- (2) 研究協力者

神崎 政人 (Kanzaki, Masato)  
(当時) 九州工業大学・機械情報工学科・  
学部 4 年生  
研究者番号: -