

Cu 合金スパッタリングターゲットの開発

高澤悟^{*1}・中台保夫^{*2}・新田純一^{*2}・石橋暁^{*1}・清田淳也^{*1}

Development of Cu alloy Sputtering Target

Satoru TAKASAWA^{*1}・Yasuo NAKADAI^{*2}・Junichi NITTA^{*2}・Satoru ISHIBASHI^{*1}・Junya KIYOTA^{*1}

^{*1} Institute for Super Materials, ULVAC, 10-2 Misawa, Tomisato, Chiba, 286-0225, Japan

^{*2} Materials Division, ULVAC, 10-1 Misawa, Tomisato, Chiba, 286-0225, Japan

We have developed Cu alloy films with good adhesion to glass and resin substrates. For flat panel display (FPD) applications, particularly wiring material of the next generation high definition TV, high thermal resistance is required. Compared with Cu/Ti and Cu/Mo films commonly used as thin film transistor (TFT) wiring metal, our newly developed Cu alloy exhibits higher thermal resistance characteristics. In addition, for printed circuit board (PCB) applications, new Cu alloy film contributes to cost reduction by simplifying etching process comparing with Cu/Ti film as general wiring material.

1. はじめに

近年、FPD分野におけるTV向けのディスプレイでは、画面の大型化とともにハイビジョンを超える高精細化の方向で開発が進められている¹⁾。現在はFull HDの画素数(1920×1080)に対して4倍(3840×2160)となる『4K Panel』が主流になりつつあり、さらに今後は16倍(7680×4320画素)の『8K Panel』への対応が進むと予測される。8Kは究極の2次元映像システムであり、これまでにない実物感やあたかもその場にいるかのような臨場感・没入感を体験することができるという²⁾。

一方、電子機器の実装分野においては、近年スマートフォンやタブレットPC等のモバイル情報端末の急速な普及とともに、これら電子機器の小型化・高機能化の進展は著しく半導体チップの高密度実装技術への要求が高まっている。これに対応しチップを実装するパッケージ基板であるプリント配線板PCB(Print Circuit Board)の高密度化・薄型化ニーズが高まっている³⁾。

一般的に低抵抗配線材料として用いられているCu膜は密着層としてTiやMo等の高融点金属材料との積層構造で用いられる。これはPure Cuの問題点として下地Glassや樹脂基板に対して密着特性が乏しいためである。しかし、TiはCu/Ti積層膜の一括Wetエッチングが困難であるという問題が、MoはCu/Mo積層膜においてガルバニック腐食によるエッチング不良を及ぼす問題があり、それぞれ後工程のエッチングで対策が必要となりコストアップの一因となっている。

著者らは、下地との界面にCu合金酸化層を酸素混合スパッタリングにて形成することにより、良好な密着特性及びバリア特性が得られることを報告してきた⁴⁾。

Cu-Mg-Alターゲットを用いたCu配線プロセスは下地ガラスとの良好な密着特性を有する⁵⁾。今後、FPD分野においては、4K・8Kに向け配線のさらなる低抵抗化のためCu層の厚膜化が必須となる。Cu厚膜化は成膜時間の増加に伴い基板温度の上昇が懸念される。そこで今回、4K・8K用低抵抗配線に向けたCu-Mg-Al合金プロセスの検討を行った。

また一方、高密度実装分野においては、Cu合金膜に要求される特性は下地ガラスエポキシ樹脂への高い密着性が求められる。さらにWetエッチング特性としてCu系薬液に可溶であればシード層の一括エッチングが可能となり工程削減によるコストダウンが期待される。今回、材料検討の結果、樹脂への良好な密着特性を示し、Cu系Wetエッチング液にも可溶なCu-Al-X系合金を開発した。

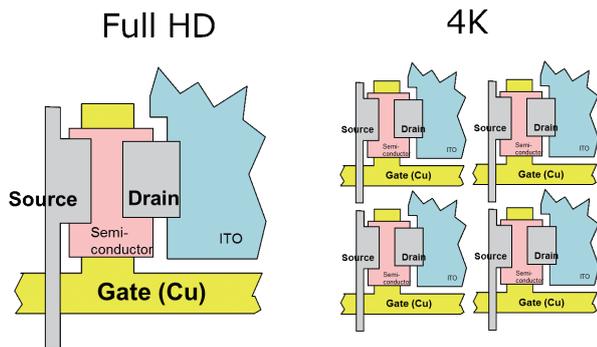
2. 高精細TV向けTFT配線に要求される特性

Figure 1より従来のFull HDではGate配線幅は約40μm幅となるがより高精細の4Kになると約10~20μmの狭幅化となり、デバイス設計としてTFT配線幅は微細化される。配線の微細化は配線抵抗の上昇となり信号遅延へ影響する。その対策として低抵抗材料への変更や配線膜の厚膜化により対応している。高精細TV向けGate配線膜に要求される特性を以下に示す。

- 低抵抗
- 下地Glassおよび酸化層との密着性
- 耐熱性
 - ・Cu厚膜化による成膜中の基板温度上昇
 - ・後工程における熱負荷
- その他
 - ・Wet Etching特性
 - ・ITOとの電気的コンタクト特性
 - ・表面平坦性(ヒロック耐性)

^{*1} (株)アルバック 超材料研究所 (〒286-0225 千葉県富里市美沢10-2)

^{*2} (株)アルバック マテリアル事業部 (〒286-0225 千葉県富里市美沢10-1)



Gate width : 40 μ m Gate width : 10-20 μ m

Figure 1 Planar image of TFT wiring of Full HD and 4K.

2.1 低抵抗

ディスプレイの大型化とともに TFT 配線は Al 系配線 (比抵抗 : 3~5 $\mu\Omega$ cm) に替わりより低抵抗な Cu 配線 (2 $\mu\Omega$ cm) が主流となっている。Cu 配線の密着層は一般的に Ti, Mo, Mo 合金が用いられ, Pure Cu 層 / 密着層 / Glass の積層構造となる。高精細 TV の場合, Cu 層の膜厚を約 2 倍厚くすることにより低抵抗化へ対応している。

2.2 下地 Glass および酸化物層との密着性

Cu-Mg-Al 合金は下地 Glass や酸化物層の酸素含有下地基板に対して良好な密着性を有する。Figure 2 に Cu/Cu-Mg-Al/Glass の as depo. 膜における断面 TEM-EDX 像を示す。Figure 3 に同サンプルの EDX Profile を示す。これらより, Cu-Mg-Al 合金膜と Glass 界面に Mg と Al の析出が認められる。これは合金添加物の Mg や Al が膜界面に析出し, 下地基板の酸素と反応した酸化物層が形成していると考えられる。下地 Glass 等の酸素含有下地基板は共有結合で構成された物質のため, 結合相性により密着特性が向上したと考察している。

2.3 耐熱性

低抵抗配線のための Cu 膜の厚膜化は, 膜厚に伴い熱負荷は増大する。スパッタリング成膜において, 基板には輻射熱や潜熱による熱負荷の影響を受けるため, Cu 成膜過程における耐熱性が要求される。

また, 最近では大画面, 高精細ディスプレイ駆動を視野に, バックプレーン技術として高移動度半導体等の開発が進められている。近年注目されている氧化物系半導体では, 高移動度化, 安定性のため高温アニール処理が必要な技術である⁶⁾。また, Si 系半導体では部分的に結晶化を目的とした局所レーザーアニール技術の開発が進められている⁷⁾。次世代技術において TFT 配線形成後の工程における耐熱性が必要となる。

耐熱性評価のため Cu/Cu-Mg-Al 積層膜, Cu/Ti 積層膜, Cu/Mo 積層膜において, 真空アニール前後の抵抗

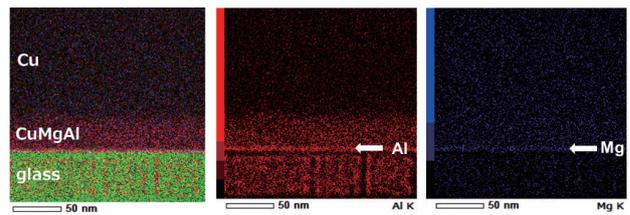


Figure 2 Cross section TEM-EDX of Cu/Cu-Mg-Al/glass.

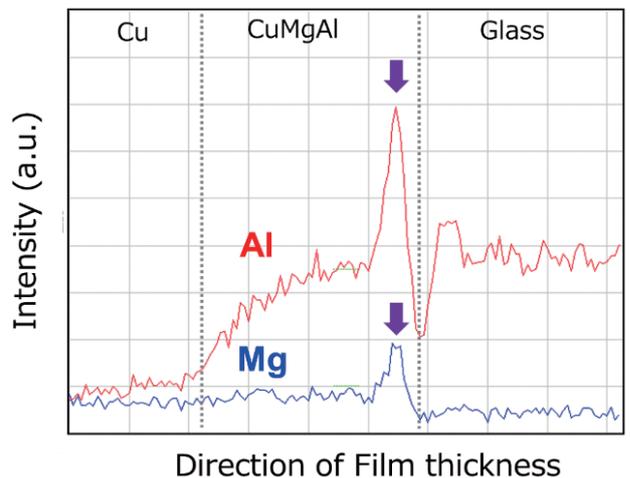


Figure 3 EDX Profile of Cu/Cu-Mg-Al/glass.

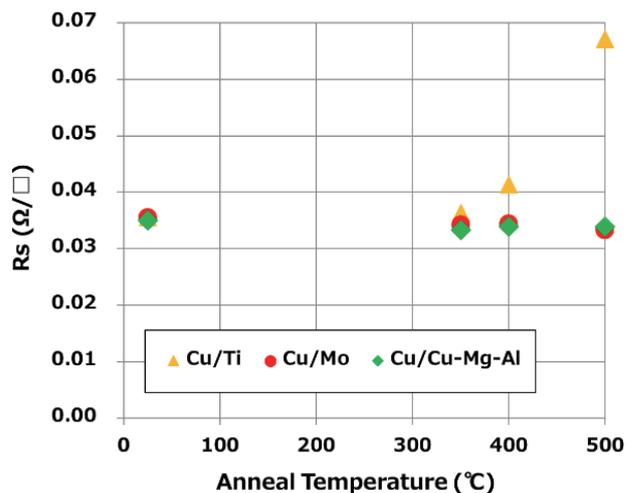


Figure 4 Sheet resistance after vacuum annealing (Cu/Ti, Cu/Mo, Cu/Cu-Mg-Al).

挙動, 表面形状の比較を行った。Figure 4 に各種積層膜の真空アニール (1 Pa, 350~500 $^{\circ}$ C, 30 min.) 処理後の抵抗結果を示す。Cu/Ti において 400 $^{\circ}$ C 以上で as depo. よりも抵抗上昇し, Cu/Mo, Cu/Cu-Mg-Al は 500 $^{\circ}$ C アニールにおいても抵抗劣化は示していない。これは Cu と Ti は熱負荷で金属間化合物を形成する材料⁸⁾ であることから, Cu 膜中へ Ti が拡散したと考察している。

Figure 5 に各種積層膜の真空アニール後 (500 $^{\circ}$ C) における AFM 像を示す。また, Table 1 に as depo. と真空アニール後 (350 $^{\circ}$ C, 500 $^{\circ}$ C) における Ra 値, P-V 値を示す。Cu/Ti はアニール後の AFM 像の表面荒れと Ra

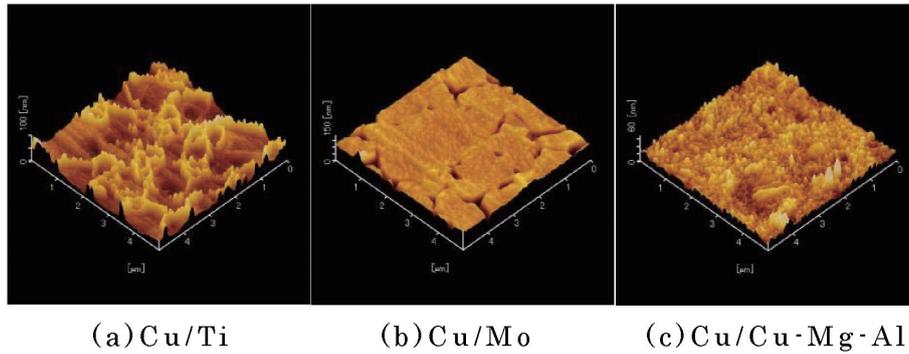


Figure 5 AFM Image after 500°C anneal (Cu/Ti, Cu/Mo, Cu/Cu-Mg-Al).

Table 1 Ra and P-V of AFM Data.

| AFM Data | Film Structure (on Glass) | as depo. | 350°C anneal | 500°C anneal |
|----------|---------------------------|----------|--------------|--------------|
| Ra | Cu/Ti | 2.2 | 2.2 | 13.9 |
| | Cu/Mo | 2.3 | 3.5 | 5.3 |
| | Cu/Cu-Mg-Al | 2.3 | 3.3 | 4.3 |
| P-V | Cu/Ti | 25.1 | 30.9 | 98 |
| | Cu/Mo | 24.9 | 75.0 | 184 |
| | Cu/Cu-Mg-Al | 25.0 | 53.2 | 65 |

値の増大より、TiのCuへの拡散による影響が確認できる。Cu/Moは抵抗劣化無い結果から相互拡散は認められないが、AFM像とP-V値の増大よりクラックが確認された。これはCuとMoの熱膨張係数の差がTiやCu-Mg-Alと比較して大きいためと推測される。Cu-Mg-AlはTiやMoと比較して、アニールによる表面形状の影響は小さく、高温での耐熱性が優れていると示唆される。

3. 高密度実装向けシード層に要求される特性

従来のPCB向けシードCuは無電解めっき法が用いられてきた。最近の高密度化トレンドへの対応のために

は、スパッタ法によるシード層のCu/Ti成膜と電解めっきによるCu埋め込み工程が不可欠となる。無電解めっき法の場合、めっき前に薬液で下地樹脂の表面粗度を大きくし、アンカー効果により密着性を確保している。しかし、高密度による微細配線において、高表面粗度により配線の剥離・信号伝送の損失・ビアホール内でのめっき不良が懸念される。一方、スパッタ法の場合、樹脂基板とシードCu膜の間に密着層となる金属材料（一般的にTi）を成膜することで、表面粗度が小さい樹脂基板においても密着特性に優れる^{9, 10}。

ICチップの高密度実装には、チップとメイン基板の配線を接続するための中継基板であるインターポーザ（パッケージ基板）が必要となる。Figure 6にインターポーザの構造と作製工程を示す。インターポーザはコア基板（銅箔付きガラスエポキシ基板）の両面に、配線の絶縁層である樹脂材料（ビルドアップ材）とCu配線を交互に4~6層積層することで製作される。本プロセスをSemi Additive Process(SAP)と呼ぶ。シード層成膜（スパッタ）→フォトレジストによる配線パターンニング→Cu電解めっき→レジスト除去→不要部分のシード層エッチングの順で配線形成するプロセスである。高密度実装向けシード層かつ密着層に要求される特性を以下に

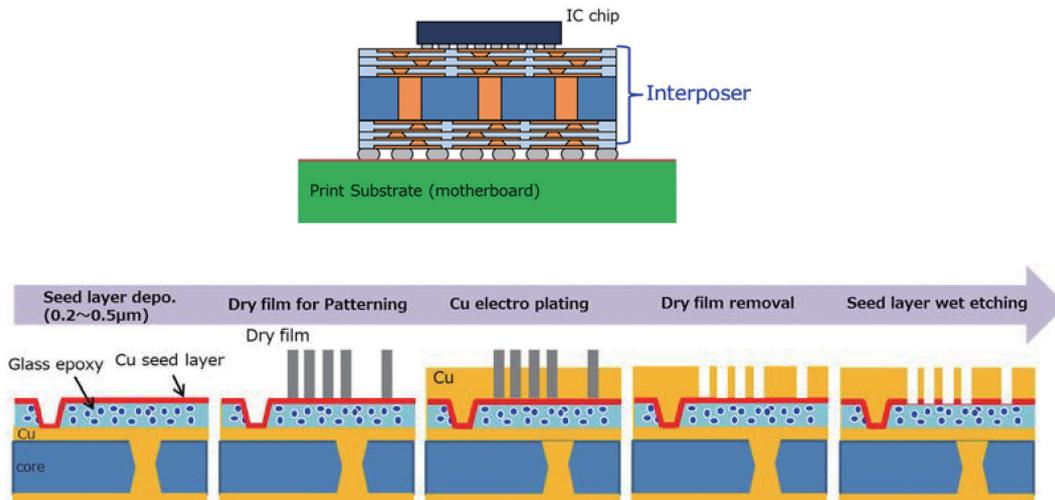


Figure 6 Semi Additive Process Flow for PCB Interposer.

示す。

- 下地ガラスエポキシ樹脂との密着性
- Wet エッチング特性

3.1 下地ガラスエポキシ樹脂との密着性

ガラスエポキシ樹脂は Glass Filler にエポキシ樹脂を染み込ませた材料である。絶縁性、難燃性、寸法安定性、材料強度に優れる特長を有する。今回著者らが検討したガラスエポキシ樹脂膜は Ajinomoto Build-up Film を用いた。Cu 合金の添加元素として、ガラスおよび樹脂に対する密着性向上を目的に Al と X 元素を選択した。評価手順を以下に示す。

基板前加熱 (130℃, 30 min.)

- Ion gun 処理 (熱酸化膜換算 3 nm Etching)
- スパッタリング (Cu/Ti, Cu/Cu-Al-X 合金)
- Cu 電解めっき (30 μm)
- After Anneal (180 °C, 30 min., 1 hr. Air) → Peel 測定 (1)
- After HAST (130°C, 85%, 100 hr.) → Peel 測定 (2)

後工程を想定した After anneal 処理および耐環境試験の加速試験として HAST 処理を実施した。Figure 7 より Cu/Cu-Al-X 合金は 180℃アニール後および HAST 後においても Cu/Ti と同等以上の高い Peel 強度を得た。

3.2 Wet エッチング特性

Cu/Ti プロセスの場合、Cu と Ti の 2 液エッチングにより対応している。一般的に Ti エッチング液は H₂O₂ + 無アルカリ薬液が使用されているが、液安定性が低い問題があるため、薬液寿命が短いおよび廃液処理の頻度が高いことによる生産コストのアップが懸念される。そこでエッチング浴の長寿命化のため、より安定性を高めた薬液の開発も進められている¹¹⁾。

一方、Cu/Cu 合金プロセスの場合、Cu 系の 1 液エッチングでの対応が可能となり、工程削減および生産コストの低下を期待できる。ただし、上述した通り SAP での Wet エッチング工程では Cu めっきが露出した状態で不要なシード層を除去するため、シード層と Cu めっきのエッチング選択比が求められる。

今回、エッチング液としては H₂O₂ 系薬液を使用し、Cu-Al-X 合金単膜と Cu めっき膜のエッチング速度を比較した。Table 2 より、Cu-Al-X 合金の方が Cu めっき膜より高いエッチング速度が得られた。本結果より、Cu-Al-X 合金をシード層兼密着層として用いた SAP への対応が期待できる。

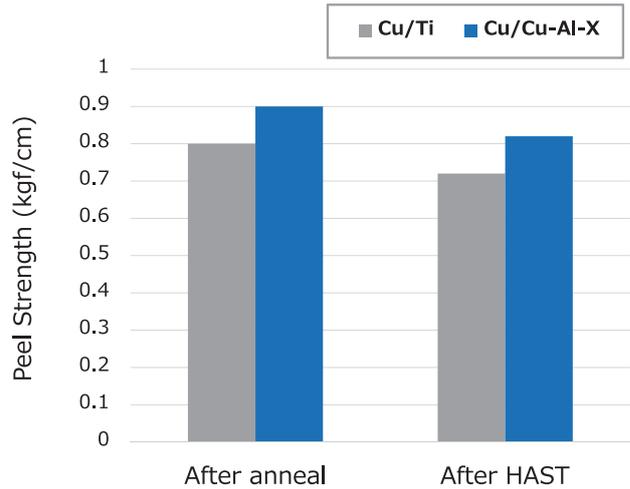


Figure 7 Peel strength of Cu/Ti and Cu/Cu-Al-X.

Table 2 Wet Etching Rate of Cu-Al-X and E-plated Cu.

| Etchant | Cu-Al-X E.R. (μm/min.) | E-Plated Cu E.R. (μm/min.) | Cu-Al-X/E-Plated Selectivity |
|--------------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------------|
| H ₂ O ₂ series | 0.72 | 0.50 | 1.4 |

4. まとめ

高精細 TV 向け配線および電子部品向け高密度実装配線として新しい Cu 合金ターゲットを開発した。高精細 TV 向けでは、将来的にデバイスの技術革新にも対応できる高い耐熱性かつ低抵抗を有する配線プロセスとして期待できる。また、高密度実装向けでは今後の応用デバイスの拡大に対し、低コスト化への配線プロセスとして貢献できる。

文献

- 1) 別井圭一ら；「情報ディスプレイ技術の研究動向」情報映像メディア学会誌 Vol.71, 2(2017)223
- 2) 鹿喰善明；「スーパーハイビジョンの研究開発」NHK 技研 R&D, 137(2013)4
- 3) 中村吉宏ら；「半導体実装基板の歩みと今後の技術動向」日立化成テクニカルレポート, No.55(2013)25
- 4) S. Takasawa, et al.; “Lower Resistivity Wiring Process for TFT Source/Drain Electrodes by Oxygen-mixture Sputtering of Cu-Ca Alloy” SID2009, P-59(2009)
- 5) 白井雅紀ら；「TFT 向け Cu 配線プロセス - 新 Cu 合金により水素プラズマ耐性が改善」JULVAC TECHNICAL JOURNAL, No.71(2009)24
- 6) J. Kim, et al.; “NBIS-Stable Oxide Thin-Film Transistors Using Ultra-Wide bandgap Amorphous Oxide Semiconductor” SID 2016 Dig., 69-4(2016)951
- 7) S. Utsugi, et al.; “Novel LTPS Technology for Large

Substrate” SID 2016 Dig., 67-1(2016)915

- 8) 吉武道子ら；「Cu 膜 /Ti 基板における薄膜中の拡散挙動」日本金属学会誌, Vol.55, No.7(1991)773
- 9) 眞瀬江里子ら；「プリント基板製造用スパッタリング装置 SMV-500F」ULVAC TECHNICAL JOURNAL, No.77(2013)1
- 10) Tetsushi Fujinaga; “Advanced Seed Layer of Cu Wiring for Printed Circuit Board with Sputtering Method” IEEE 65th ECTC(2015)352
- 11) 関高宏；「ファインパターンに対応したプリント配線板用表面処理液の概況」表面技術, Vol.68, No.9(2017)503