

平成 27 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「ミニマル TSV めっき装置の開発」

研究開発成果等報告書

平成 28 年 3 月

委託者 九州経済産業局

委託先 一般財団法人 九州産業技術センター

目 次

第 1 章 研究開発の概要

1 — 1 研究開発の背景・研究目的及び目標	2
1 — 2 研究体制（研究組織・管理体制、管理員及び研究員、協力者）	4
1 — 3 成果概要	8
1 — 4 当該研究開発の連絡窓口	11

第 2 章 本論一（1）TSV めっき装置開発

2 — 1 TSV めっき装置開発	12
2 — 2 プロジェクト全体における本研究開発部分の位置づけ	12
2 — 3 高度化目標と技術的目標値	12
2 — 4 研究方法と条件及び装置	13
2 — 5 研究結果と研究成果	14
2 — 6 参考文献	22

第 3 章 本論一（2）TSV めっきプロセス開発

3 — 1 TSV めっきプロセス開発	23
3 — 2 プロジェクト全体における本研究開発部分の位置づけ	23
3 — 3 高度化目標と技術的目標値	23
3 — 4 研究方法と条件及び装置	25
3 — 5 研究結果と研究成果	27
3 — 6 参考文献	47

第 4 章 本論一（3）環境配慮

4 — 1 環境配慮	48
4 — 2 プロジェクト全体における本研究開発部分の位置づけ	48
4 — 3 高度化目標と技術的目標値	48
4 — 4 研究方法と条件及び装置	49
4 — 5 研究結果と研究成果	49

第 5 章 最終章（全体総括）

5 — 1 研究開発成果	52
5 — 2 研究開発後の課題	52
5 — 3 事業化展開	53

第1章 研究開発の概要

現在の半導体は、複数の機能を有した高機能かつ多機能で、さらに小型化・軽量化・省電力化に対応した開発が進められ、それらに有利な TSV (Through Silicon Via) による 3 次元実装が有望視されている。この 3 次元実装半導体生産は、ウエハの大口径化や配線の微細化および高速化が進んでおり、大量生産向けに開発が進んできているため、現在の(多品種少量生産向け)生産ラインでは生産ロスなどによるコスト増大が課題となっている。

近年、多品種少量生産品に対応したミニマルファブ構想が提案され、ミニマルファブ構想に沿ったウエハ前工程装置が先行して開発されている。現在、ウエハ後工程装置の開発も開始されてきており、当研究では、ミニマルファブ構想に基づき、ウエハ後工程である「TSV めっき」工程の装置開発を行う。

小型ウエハ固有のセルにて従来数時間必要とされるめっき時間の大幅短縮、めっき液量の大幅削減にて環境負荷の大幅軽減を目標に掲げ、ミニマル TSV めっき装置を開発する。

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

現在、電子機器は、複数の機能を有した上での小型化・軽量化・省電力化による高機能化や多機能化の開発が進められている。その動向の中、図 1-1 に示すような、3 次元実装技術の開発や導入が進められている。3 次元実装では、複数の IC を重ねることによる多機能化及び省スペース化、IP ブロック間を Si 貫通ビアで接続し LSI 内部と等価の低レベル信号で接続することから消費電力の低下、さらに基盤設計工数、製造コストの抑制が見込まれる。しかし、半導体内の複雑な構造からくるプロセス開発費が増大してしまうことが課題である。また、大量生産が海外へシフトしている昨今、少量生産品が従来の汎用大型製造装置にて継続して投入されており、開発品の試作とともに「生産コスト削減」や「工期短縮」が高い課題となってきた。

その課題解決のため、ミニマルファブ研究会では「最小の生産単位にて多品種少量生産向けの新しい生産システム」が提案された。ウエハの大きさを 0.5 インチと最小化させることで、装置サイズとコストおよび工期のミニマル化を実現する。この新システムは従来の大量生産システムとは区別されたシステムであり、これまでウエハ前工程を中心に開発されてきたが、現在ではウエハ後工程の開発も開始されている。

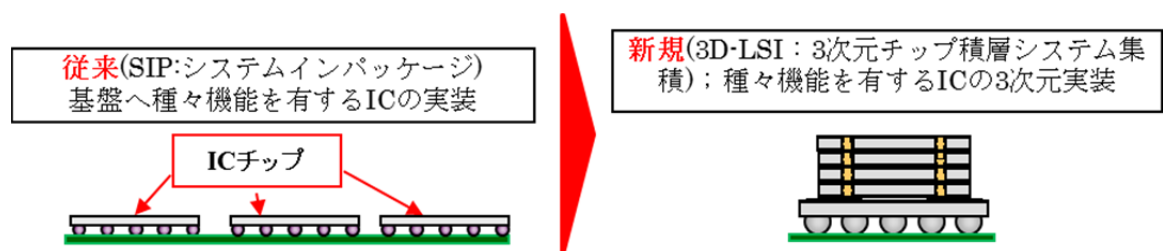


図 1-1. パッケージ構造のトレンド

1 — 1 — 2 研究目的

TSV めっき工程は、TSV(Through Silicon Via)に「電気めっき法」を用いて配線となる銅の埋め込みを行う工程である。従来の TSV めっきは、めっき時間が 1 時間以上かかり TSV 普及のネックとなっていた。また、大型のウエハ（8～12 インチ）用の装置であることより、使用する薬品や水洗水なども大量に使用する工程であった。

そこで、装置の小型化、TSV めっきの高速化、使用する薬品・水洗量の最少化を特徴とする「ミニマル TSV めっき装置」を開発し、安価で高速である TSV めっき装置の製造を実現する。

1 — 1 — 3 研究目標

ミニマルファブ構想に基づき、下記スペックを満たすミニマル TSV めっき装置の開発を目標とする（図 1-2）。

- ・装置幅 294 mm （従来比 1/16）
- ・ウエハサイズ 0.5 inch(12.7 mm) （従来比 1/24）
- ・歩留まり ほぼ 100 %
- ・プロセスタイム 1 min
- ・めっき液量 少量（数リットル）（従来比 1/1000）
- ・めっき廃液量 少量（全建浴時：数リットル）（従来比 1/1000）
- ・水量 少量
- ・めっきセル形状 小型



図 1-2. ミニマル TSV めっき装置外観

新技術を取り入れたミニマル TSV めっき装置の開発を行うにあたって、プロセス面・装置面からの課題の分析を行い、研究開発テーマを設定した。図 1-3 にミニマル TSV めっき装置の開発における課題と研究テーマを示す。

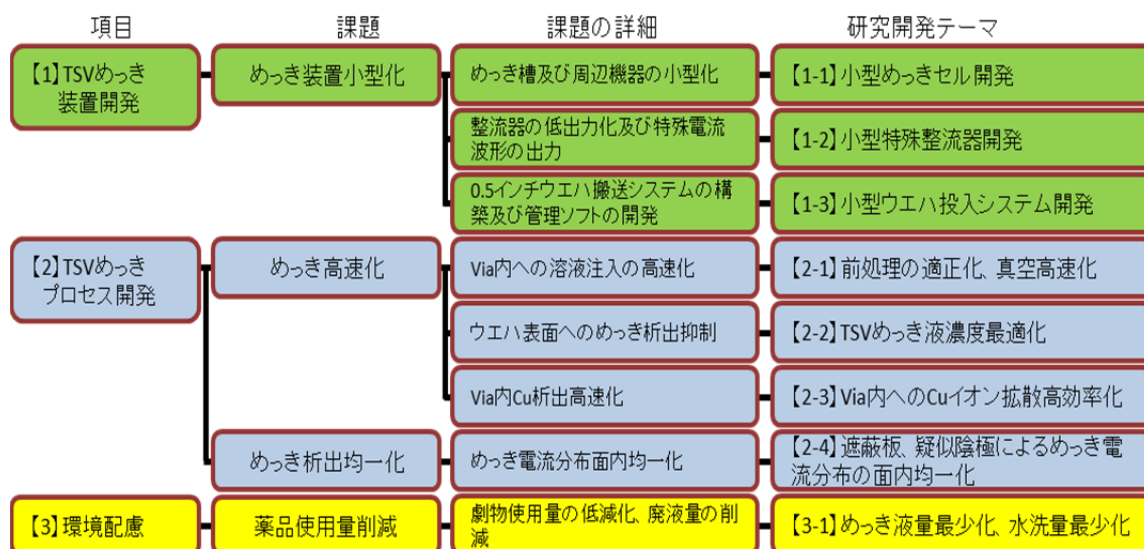


図 1-3. ミニマル TSV めっき装置の開発における課題と研究テーマ

図 1-4 に、TSV めっきプロセスフローと研究開発テーマの関連を示す。

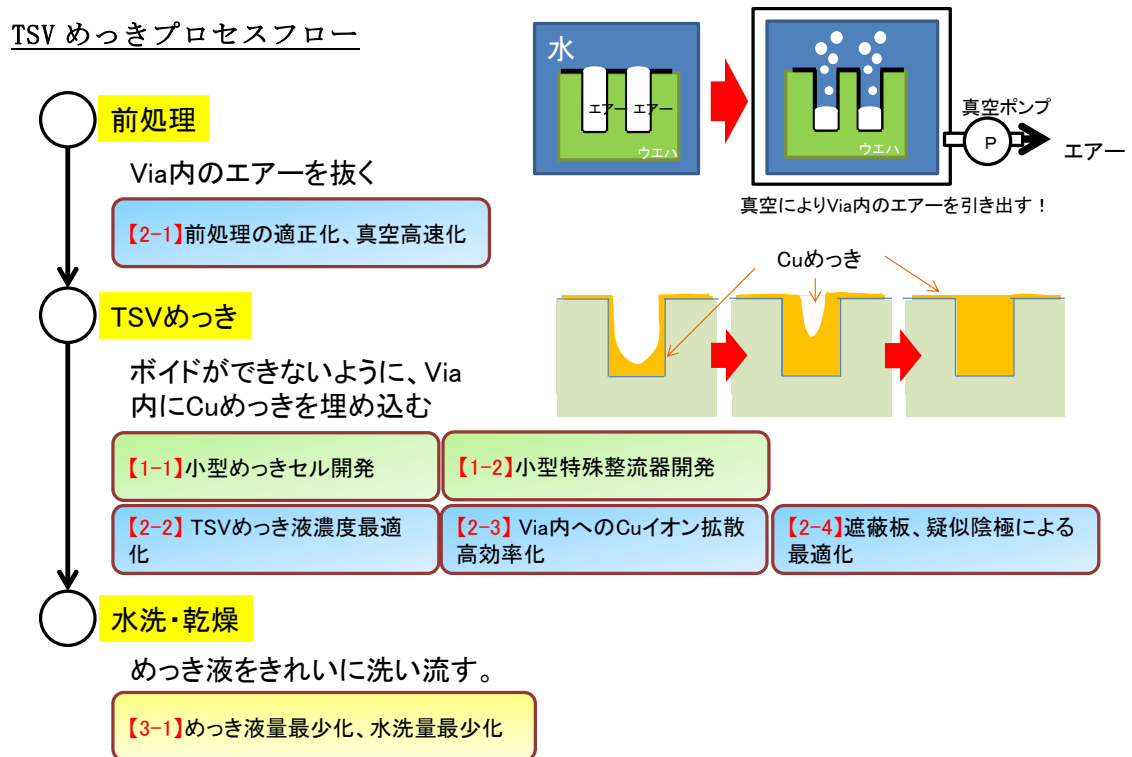
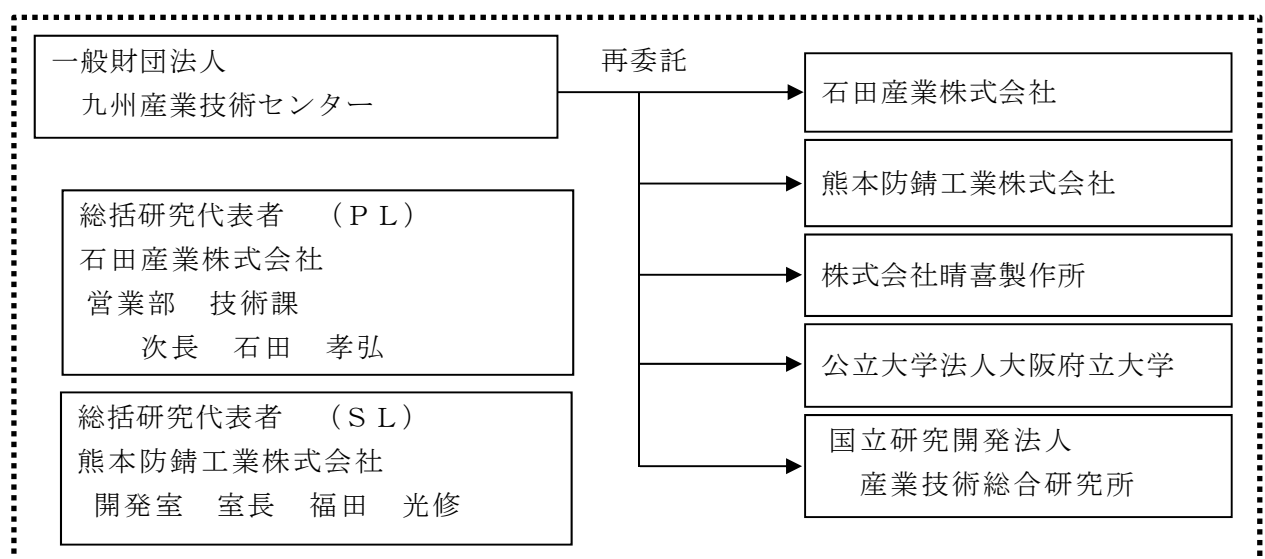


図 1-4. ミニマル TSV めっきプロセスフローと各テーマの関連

1 — 2 研究体制（研究組織・管理体制、管理員及び研究員、協力者）

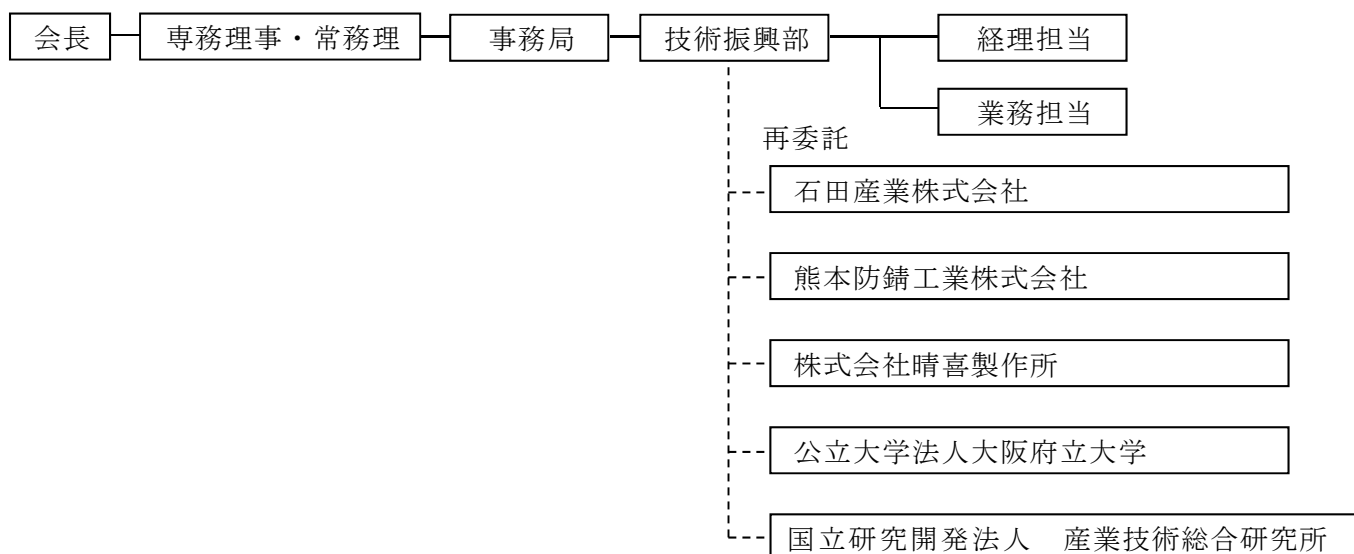
1 — 2 — 1 研究組織



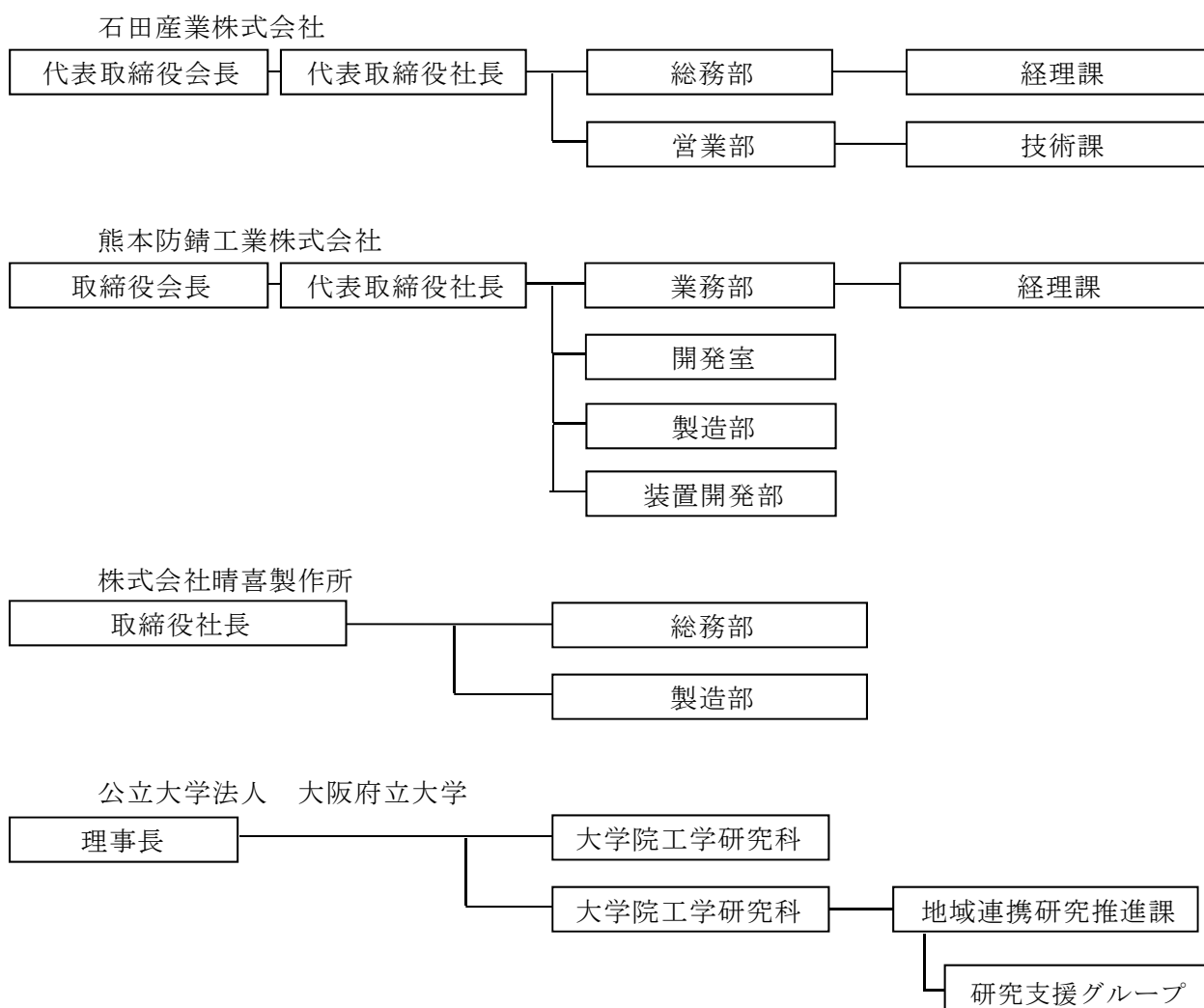
1 — 2 — 2 管理体制

①事業管理者

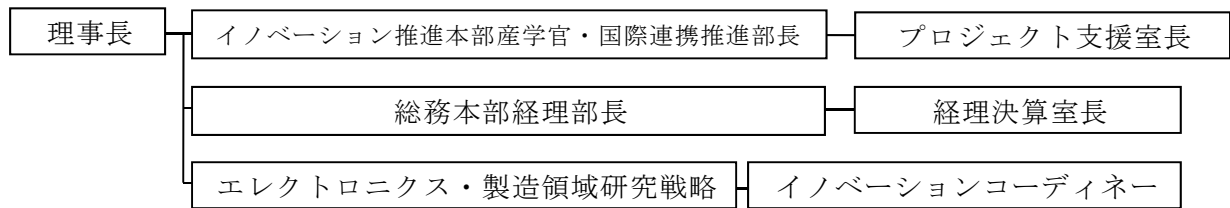
[一般財団法人 九州産業技術センター]



②再委託先



国立研究開発法人 産業技術総合研究所



1 — 2 — 3 管理員及び研究員

①管理員

【事業管理機関】一般財団法人 九州産業技術センター

氏名	所属・役職
山中 敦嘉	技術振興部長
酒井 滋彦	技術振興部 部長
中村 裕子	技術振興部 課長代理

②【再委託先】 研究員

石田産業株式会社

氏名	所属・役職
石 田 孝 弘	営業部 技術課 次長
大 海 知 也	熊本営業所 所長

熊本防錆工業株式会社

氏名	所属・役職
福 田 光 修	開発室 室長
釜 崎 佳 代	開発室
菊 野 敏 博	製造部 部長、FH 事業部 部長(兼)
早 川 圭 三	業務部 部長、装置開発部 部長(兼)
吉 永 孝 文	装置開発部 主任

株式会社晴喜製作所

氏名	所属・役職
森 園 哲 也	専務取締役
竹 下 宣 誓	取締役部長
富 岡 光 貴	製造部
富 崎 保 孝	製造部
中 島 忠 勝	製造部
田 口 誠	製造部

公立大学法人 大阪府立大学

氏名	所属・役職
近 藤 和 夫	大学院工学研究科 物質・化学系専攻化学工学分野 材料プロセス工学 教授
Hoang Van Ha	大学院工学研究科 物質・化学系専攻化学工学分野 材料プロセス工学 非常勤研究員
福 井 国 博	大学院工学研究科 物質・化学系専攻化学工学分野 材料プロセス工学 非常勤研究員

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

氏名	所属・役職
野 中 一 洋	エレクトロニクス・製造領域研究戦略部 イノベーションコーディネータ (兼) 製造技術研究部門〔研究部門付〕
寺 崎 正	エレクトロニクス・製造領域 製造技術研究部門 トリリオンセンサ研究グループ 研究グループ長
野 間 弘 昭	エレクトロニクス・製造領域 製造技術研究部門 センシング材料研究グループ 研究主幹
古 賀 淑 哲	エレクトロニクス・製造領域 製造技術研究部門 トリリオンセンサ研究グループ 主任研究員

1 — 2 — 4 協力者(アドバイザー)

氏名	所属・役職
井 上 道 弘	国立研究開発法人 産業技術総合研究所 九州センター 九州産学官連携センター 研究参与
高 橋 健 司	株式会社東芝 セミコンダクター&ストレージ社 メモリ事業部 メモリパッケージ開発部 主幹
西 尾 英 俊	オムロン株式会社 マイクロデバイス事業部 営業推進部 戦略・技術開発担当 技術専門職
永 田 正 典	株式会社 熊防メタル 技術顧問

1 — 3 成果概要

各研究機関の成果概要を以下に記載する。

1 — 3 — 1 【1-1】小型めっきセルの開発

(担当；熊本防錆工業株式会社、石田産業株式会社、株式会社晴喜製作所)

平成 27 年度の成果として、次の①を得た。

①めっき槽形状の開発

回転によるウエハ下面構造を持ち、搬送中にめっき液が飛散しても問題とならない構造、また、めっき時にミニマルウエハ裏面にめっき液が付着しない構造を有する小型めっきセルを 100 mm × 100 mm × 100 mm 以内のサイズにて作製し、ミニマル TSV めっき装置に搭載した。

1 — 3 — 2 【1-2】小型特殊整流器開発

(担当；石田産業株式会社、熊本防錆工業株式会社)

平成 27 年度の成果として、次の①を得た。

① 小型特殊整流器の構築

平成 27 年度の全体的なレイアウトに伴い、平成 26 年度搭載した小型特殊整流器の増幅部を改良しさらに小型化し（高さ 100 mm を 50 mm に短縮）、設置場所を変更した。整流器仕様は、電流レンジが $\pm 30 \text{ mA} \sim 3 \text{ A}$ であり、特殊 PR 波形が出力可能な、外形サイズが、280 mm × 280 mm × 200 mm 以内となる「電源部；32 mm × 93 mm × 162 mm × 2 台、増幅部；130 mm × 50 mm × 165 mm × 1 台」であった。小型特殊整流器の設置場所変更により、大きな空きスペースを確保することができた。

【PR 波形】直流電流は一定の電流を印加するが、PR 電流は、一定時間にて電流の極性を反転させ、めっき表面のめっきを溶解させることで、膜厚の均一化が図れる特徴を持つ。

1 — 3 — 3 【1-3】小型ウエハ投入システム開発

(担当；石田産業株式会社、熊本防錆工業株式会社、株式会社晴喜製作所)

平成 27 年度の成果として、次の①～④を得た。

① ミニマル TSV めっき装置本体の改良

「搬送中に TSV めっき液が飛散しても問題とならない構造」および「TSV めっき時にミニマルウエハ裏面に TSV めっき液が付着しない構造」への改良を実施した。

② めっき室内雰囲気のクリーン化

ミニマル TSV めっき装置内に排煙除去装置（スクラバー）を設置することで、めっき室内雰囲気のクリーン化を実現した。

③装置内レイアウト

電気部品と薬品配管や薬品タンクなどを隔離する構造とした。

④ TSV めっき装置

①～③の結果、ミニマル規格（294 mm × 450 mm × 1440 mm）を満足するミニマル TSV めっき装置」を作製することができた。しかし、プロセス時間を測定したところ「めっき時間+6 分」であった。目標である「プロセス時間：1 分」は、達成できなかった。

1 — 3 — 4 【2 — 1】前処理の適正化、真空高速化

平成 25 年度および平成 26 年度の成果として、次の①～②を得た。

① 前処理液の最適化

（担当；石田産業株式会社、熊本防錆工業株式会社、公立大学法人大阪府立大学）

TSV めっき Cu 埋め込み性評価により、TSV めっき液自体で前処理実施すると Cu 埋め込み性形状が最も良好であった。

② 真空ユニットの改良

（担当；石田産業株式会社、熊本防錆工業株式会社、株式会社晴喜製作所）

平成 25 年度採用の真空ユニット（270 × 130 × 210 mm）から、エジェクター（100 × 50 × 10 mm × 3 個）機構に変更し、さらに処理槽を小型化した。これにより、真空高速化と省スペース化を実現した。

平成 27 年度は、「各処理槽の改良」にともない、平成 26 年度仕様を基に改良し TSV めっき装置に搭載した。

1 — 3 — 5 【2-2】TSV めっき液濃度適正化

平成 27 年度の成果として、次の①～③の知見を得た。

①TSV めっき液濃度評価

（担当；石田産業株式会社、熊本防錆工業株式会社、公立大学法人大阪府立大学）

めっき高速化を図るため、TSV めっき液や Via 形状を種々組み合わせて TSV めっき Cu 埋め込み性の比較評価を実施した。

市販液（マイクロファブ DVF200）を用いたミニマルの目標である円柱形 Via（径Φ20 μm、深さ 50 μm）の評価において、さらなるめっき時間短縮を検討した。しかし、7.5 分が最短めっき時間であり、目標めっき時間 30 秒は達成できなかった。

大阪府立大学の開発添加剤（NMDSC）を用いて、新しい TSV めっき液の開発に成功した。開発液において形状の異なる Via を用いて TSV めっき評価を行った場合の最短めっき時間は、Via（径 10 μm、深さ 25 μm）における 3.6 分であった。

市販液と開発液の TSV めっき特性を比較すると、開発液は、径が小さい Via の穴埋めが得意であり、市販液は径の大きい Via の穴埋めが得意であることが分かった。

さらに大阪府立大学では、添加剤（MPS）を用いた TSV めっき液において、Via（径 2 μm、深さ 16 μm）を用いた TSV めっき穴埋め性評価にて、本研究における最短めっき時間 30 秒を得た。これにより、目標めっき時間の 30 秒を達成した。

② 熱膨張評価

(担当；公立大学法人大阪府立大学、石田産業株式会社、熊本防錆工業株式会社)

平成 26 年度開発した添加剤は、熱膨張を抑制したが、450 °C の加熱後に微小突起が生じた。平成 27 年度は、新規に添加剤を開発した。この添加剤は、熱膨張抑制に加え、加熱後の微小突起の発生も防止した。これにより、熱膨張抑制効果のある TSV めっき用添加剤の開発に成功した。

③ 一価 Cu 濃度分析

(担当；国立研究開発法人産業技術総合研究所、公立大学法人大阪府立大学、熊本防錆工業株式会社)

平成 25 年度は、TSV めっき液における一価銅の分析について、従来法では対応困難であった呈色反応の反応初期段階の吸光度の時間変化を、セル内の回転子で攪拌しながら連続して測定できる恒温インジェクション法を用いることにより測定可能とした。また、呈色反応の吸光度変化を速度論的解析から、一価銅を 3 種類の錯体に分離し、定量することに成功した。

平成 26 年度は、新しく開発されためっき液について、呈色反応による一価銅の解析手法の最適化を行った。また、電気化学分析法（回転ディスク電極による CV S 法など）による分析を行った。これらの結果を比較検討し、それぞれの手法による特徴と相関関係を明らかにした。そのことから、めっき液中の一価銅の錯体形成状態の解析が進み一価銅状態分析の精密化が行えた。

平成 27 年度は、めっき液の劣化および性能の指標となるめっき液性能管理方法を検討し、CVS 法における Ar10（回転電極の回転数が 10 rpm における面積値）の増加が、めっき液の劣化および性能の指標となる事を明らかにした。

上記結果を、TSV めっき液添加剤の開発にフィードバックすると共に、めっき液使用の長寿命化を検討したところ、TSV めっき液としての性能特性として下記の 3 項が指針となることが明らかとなった。

- ・一価銅を安定に保持できること。
- ・CVS 法 Ar10/Ar1000 の比が大きいこと。
- ・通電により、Ar10 の増加が遅いこと。

【呈色反応】

発色または変色を伴う化学反応。

【CVS(サイクリックボルタンメトリストリップング)法】

電極に金属を析出させ、その後析出させた金属を完全に溶解させるのに必要な電気量の値を用いて、「めっき析出を抑制する添加剤」や、「促進する添加剤」などの効能や濃度を測定する手法。

1 — 3 — 6 【2-3】Via 内への銅イオン拡散高効率化

(担当；熊本防錆工業株式会社、石田産業株式会社、公立大学法人大阪府立大学)

平成 26 年度の成果として、次の①を得た。

① 回転数評価

めっき中のウエハ回転速度を変更して、TSV めっき Cu 埋め込み性の比較評価を実施した。その結果、メーカーめっき液について回転数 1000 rpm が最適と判明した。

＊平成 27 年度は上記結果を基にして TSV めっき Cu 埋め込み性について評価を実施した。

1 — 3 — 7 【2-4】 遮蔽板、疑似陰極によるめっき電流分布の面内均一化

(担当；熊本防錆工業株式会社、公立大学法人大阪府立大学)

平成 26 年度の成果として、次の①～③を得た。

① 遮蔽板による膜厚変動

遮蔽板無しでウエハ内の埋め込み率ばらつきを測定した。その結果、特にばらつきなく埋め込みされていた。

② 疑似陰極面積による膜厚への影響評価

疑似陰極サイズ（□20 mm × 20 mm）を用いて TSV めっき Cu 埋め込み性を評価した。その結果、特にばらつきなく埋め込みされていた。

③ TSV めっき Cu 埋め込み性ばらつき調査

評価ウエハ毎に TSV めっき Cu 埋め込み性のばらつきについて評価し、遮蔽板無し、疑似陰極サイズ□20 mm × 20 mm にて膜厚のばらつきに問題がないことを確認した。

＊平成 27 年度は上記結果を基にして TSV めっき Cu 埋め込み性について評価を実施した。

1 — 3 — 8 【3-1】 めっき液量最少化、水洗量最少化

(担当；石田産業株式会社、熊本防錆工業株式会社、株式会社晴喜製作所)

平成 27 年度成果として、次の①～②を得た。

① ウエハ下向きによる回転機構を有し、さらに水洗槽と乾燥槽を小型化・分離した仕様の水洗・乾燥セルを構築し、ミニマル TSV めっき装置本体に搭載した。

② 水洗水量は、1 ウエハ当たりの目標値（30 mL）以下となる水洗量（約 20 mL）を実現した。

・環境側面評価

めっき液タンク（2 L）・水洗タンク（2 L）・廃液タンク（2 L）を TSV めっき装置本体に搭載した。各タンク容量の（2 L）は、目標「従来の取扱い量（数トン）の 1/1000 以下」達成した。

1 — 4 当該研究開発の連絡窓口

一般財団法人 九州産業技術センター

〒812-0013 福岡県福岡市博多区博多駅東 2 丁目 13 番 24 号

(経理担当者) 技術振興部 課長代理 小屋町 智代美

(業務管理者) 技術振興部 部長 酒井 滋彦

第2章 本論— (1) TSV めっき装置の開発

2 — 1 TSV めっき装置の開発

従来の TSV めっき装置は、8～12 インチ用の数 m ある大型であった。本プロジェクトでは 0.5 インチウエハを使用するミニマルファブの規格に準拠した、294 mm 幅の小型な TSV めっき装置「ミニマル TSV めっき装置」を構築する。

2 — 2 プロジェクト全体における本研究開発部分の位置付け

本プロジェクトの目標である小型 TSV めっき装置の開発に対応した、ミニマル TSV めっき装置本体及び構成品などのハード面を開発する。その際開発する「搬送機構」と「装置制御ソフト」の「ミニマルファブ標準部品」と「TSV めっきプロセス」との協調性が必要である。

2 — 3 高度化目標と技術的目標値

2 — 3 — 1 【1-1】小型めっきセル開発

(1)高度化目標

小型めっきセルは、TSV めっきの中心ユニットであるめっき処理槽を小型化することにより得られる。この小型めっきセルが、種々のめっき化学的条件に適合する必要があることより重要課題である。めっきセルでは、電気接点や電極などの配置を考慮し、短絡防止や材質選定を加味して、循環ポンプ/ノズル/フィルターの循環経路を装置幅 294 mm の筐体に搭載できるように小型化する。

(2)技術的目標値

TSV めっきに必要な電極と遮蔽板および攪拌機を有するめっきセルであること、また電極が液による短絡がない形状であり、液が飛散しない形状である大きさ(100 mm×100 mm×100 mm)以下のめっきセルを構築する。

2 — 3 — 2 【1-2】小型特殊整流器開発

(1)高度化目標

TSV めっきを高速化するには、出力電流範囲を通常出力範囲(MAX 出力～MAX 出力の 10 % の出力)より超えた出力が可能であり、PR 電流波形の ON/REVERSE の 2 段階出力から発展させた特殊 PR 波形である ON/REVERSE/OFF の 3 段階出力設定可能な小型である整流器を構築する。

(2)技術的目標値

微小電流出力や特殊電流波形が出力可能な整流器であること。ミニマル TSV めっき装置本体へ組み込み可能となる 280 mm×280 mm×200 mm 以内のサイズに小型化した整流器であること。まためっき液特性に対応した電流波形を開発すること。

2 — 3 — 3 【1-3】 小型ウエハ投入システム開発

(1) 高度化目標

薬品雰囲気でも対応可能な腐食耐性が高い仕様にて搬送機構を製作し、装置幅 294 mm の筐体に搭載できるように小型化する。また高速にて搬送可能であり、ウエハ接点幅がウエハ周辺約 1 mm であるため接点を確実に確保できる搬送位置精度が必要である。さらに製品品質に関するデータを自動監視し、履歴をデータ保管するソフト開発を行う。

(2) 技術的目標値

めっき装置はめっき液雰囲気であることより、腐食に耐性のある装置構造及び搬送システムが必要である。また「0.5 インチウエハの精度のある搬送」、「接点幅 1 mm を安定確保可能な構造のウエハ搬送システム」を 294 mm×450 mm×700 mm 以内にて構築し、幅 294 mm の筐体内に収める。さらに TSV めっきにおけるプロセス条件を連続モニタリングし、化学的条件を監視させるシステムを構築する。

2 — 4 研究方法と条件および装置

2 — 4 — 1 研究方法

(1) 【1-1】 小型めっきセル開発

平成 25 年度は、「回転機構」を小型めっきセルの基本構造として優位であると判断した。平成 26 年度は、「回転機構」を有する小型めっきセルを作製し、装置へ搭載した。しかし、「各処理槽でのめっき液きりが不十分」と「搬送中にミニマルウエハに付着しためっき液飛散」および「TSV めっき時にミニマルウエハ裏面に TSV めっき液が回り込み付着する」の不具合が生じた。平成 27 年度は、平成 26 年度の問題を解決するために「搬送中に TSV めっき液が飛散しても問題とならない構造」と「TSV めっき時にミニマルウエハ裏面に TSV めっき液が付着しない構造」を実現するための小型めっきセルの改良を行い、ミニマル TSV めっき装置本体に組み込む。なお、本研究テーマは「【1-3】 小型ウエハ投入システム開発」項にて開発を行う。

(2) 【1-2】 小型特殊整流器開発

平成 25 年度は、TSV めっき装置に必要な小型特殊整流器の仕様を決定した。平成 26 年度は、平成 25 年度決定仕様に基づき、ミニマル TSV めっき装置に搭載可能なサイズ (280 mm×280 mm×200 mm 以内) の小型特殊整流器を作製し、装置に搭載した。平成 27 年度は、前述不具合への対策の一環であるレイアウトのために、一旦ミニマル TSV めっき装置本体に搭載した小型特殊整流器において、さらなる小型化を検討しミニマル TSV めっき装置本体に搭載する。これにより、レイアウトのための装置内の空きスペース得ることが可能となる。なお、本研究テーマは、「【1-3】 小型ウエハ投入システム開発」項にて開発を行う。

(3) 【1-3】 小型ウエハ投入システム開発

平成 25 年度、前処理・めっき・水洗・乾燥の各処理槽のみを装置に搭載した。

平成 26 年度は、装置稼働に必要な残りの部品機器を搭載した。これにより、TSV めっき装置において、TSV めっきが可能となった。

しかし、各処理槽でのめっき液切りが不十分であり、搬送中にミニマルウエハに付着しため

つき液が飛散した。「搬送中のめっき液飛散」や「前処理槽やめっき槽の蓋（ミスト対策として未使用時は蓋をする機構としていた）のすき間からのミスト飛散」および「ウエハ液きりが不十分」の状態を考慮すると、装置内が酸性雰囲気になっていることが想定された。また、薬液の配管・処理液タンク/廃液タンクが電機部品と近い位置に設置されており、薬品の滴などによる電機部品の破損が懸念された。

平成 27 年度は、平成 26 年度に判明した不具合を解決するために、「搬送中に TSV めっき液が飛散しても問題とならない構造」と「TSV めっき時にミニマルウエハ裏面に TSV めっき液が付着しない構造」への改良を行う。また、ミニマル TSV めっき装置内に排煙除去装置（スクラバー）を組込み、めっき室内雰囲気のクリーン化を進める。さらに、電気部品や整流器などを、薬品配管や薬品タンクと隔離する構造となるように装置内のレイアウトを行う。

2 — 5 研究結果と研究成果

2 — 5 — 1 研究結果

(1) 【1-1】小型めっきセル開発

平成 25 年度は、種々検討を重ねた結果下記①～⑤の知見を得た。

- ① 回転によるウエハ下面構造が有利である。
- ② めっきセルには、液飛散防止のためカバーを付ける。
- ③ めっきセル形状は、丸型と四角では差はない。
- ④ めっきセル形状は、液の流れを妨げない構造とする。
- ⑤ めっき液攪拌機は、不要である。

平成 26 年度は、平成 25 年度の結果を基に小型めっきセルを製作し、ミニマル TSV めっき装置本体に増設した。図 2-1 に製作した小型めっきセル（サイズ：Φ76 x 80 mm）を示す。めっき治具は回転によるウエハ下面構造とし、セル形状は丸型を採用した。また、めっき処理時以外はミストによる装置内汚染を防ぐために蓋をする構造とした。

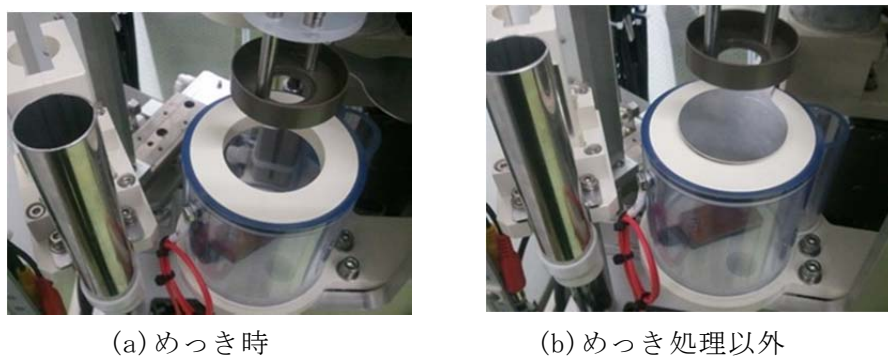


図 2-1. 小型めっきセル

しかし、実際にめっきを行ったところ、各処理槽でのめっき液切りが不十分であり、搬送中にミニマルウエハに付着しためっき液が飛散する事が分かった。また、ウエハ裏面がオープンな治具構造であることより、めっき時にミニマルウエハ裏面にめっき液が回り込み、ウエハ裏面に付着した。そこで、平成 27 年度は全体として「搬送中にめっき液が飛散しても問題とならない構造」および「めっき時にミニマルウエハ裏面にめっき液が付着しない構造」を検討した。この一環として、小型めっきセルの改良を行った。

平成 27 年度に、改良してミニマル TSV めっき装置に搭載した小型めっきセル（サイズ：Φ76 x 80 mm）を図 2-2 に示す。



図 2-2. 平成 27 年度に装置に搭載した小型めっきセル

めっきセルの改造に加え、後述のめっき治具およびめっき室の改造により（(3) 【1-3】 小型ウエハ投入システム開発）、「搬送中にめっき液が飛散しても問題とならない構造」および「めっき時にミニマルウエハ裏面にめっき液が付着しない構造」を実現できた。

(2) 【1-2】 小型特殊整流器開発

平成 25 年度は、小型特殊整流器の開発において、まず初めに必要な電流レンジを調べた。（公）大阪府立大学の特許案件である特殊 PR 波形（図 2-4, a）が出力可能な整流器（北斗電工㈱社製「電気化学測定システム HZ-7000」に「3A ブースター」を付随させる）を使用し、Via 径 $\phi 20 \mu\text{m}$ 、深さ $50 \mu\text{m}$ の TSV めっき Cu 埋め込み性の評価を行った。そしてその結果より、小型特殊整流器に必要な電流レンジを決定した。得られた、必要電流レンジ条件を下記に示す。

必要最小電流値： 60 mA

必要最大電流値： 1200 mA

次に、TSV めっき装置本体に搭載するため、整流器サイズの小型化を検討した。整流器メーカーにて、上記電流レンジをもち、TSV めっき装置に搭載可能なサイズ（280 x 280 x 200 mm）以内に小型化した整流器を新規に開発・作製した。表 2-1 に整流器の仕様を示す。

表 2-1. 整流器仕様

名称	TSVめっき用PR電源(±15V 3A)
一次電源	100V±10% 50/60Hz±2Hz
出力範囲	±3A/±15V
冷却	強制空冷
電流レンジ	±3A、±300mA、±30mA
精度	フルスケールの1%
応答速度	50μsec(10%→90%の立ち上がり時間)
出力電流値設定	4mA～20mA 各レンジの-100%～100%に相当
動作環境 温度	0～40℃
動作環境 湿度	5～85%RH(結露なきこと)
サイズ 電源部	32 × 93 × 162 mm × 2 台
サイズ 増幅部	130 × 100 × 165 mm

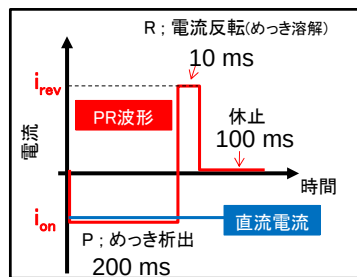


（電源部）

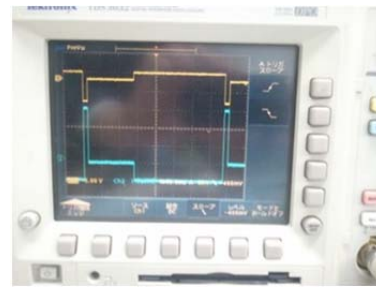
（増幅部）

図 2-3. 小型特殊整流器

平成 26 年度は、上記小型整流器をミニマル TSV めっき装置本体に増設した。図 2-3 に搭載した整流器を示す。また図 2-4 (b) に、整流器より出力された特殊 PR 波形をオシロスコープにて確認した画面を示す。



(a) 特殊 PR 波形



(b) 小型特殊整流器出力波形

図 2-4. 特殊 PR 波形と小型整流器出力

平成 27 年度は、全体的なりレイアウトともない、小型整流器をさらに小型化した。図 2-5 に小型整流器の略図を示す。装置本体の上部ファンの風を整流器の冷却に利用する事より、整流器のファンの取り外しが可能となり、整流器高さを 100 mm から 50 mm へ半減できた。図 2-6 に設置後の小型整流器を示す。

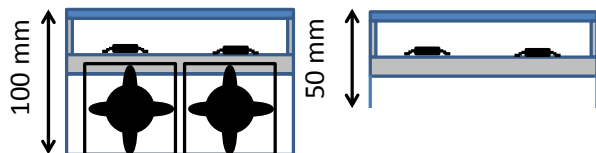


図 2-5. 小型整流器の改造

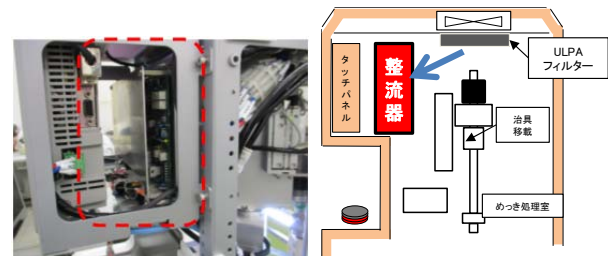


図 2-6. 装置搭載時の小型整流器

上記の小型整流器の改造とレイアウトにより、装置内部に空きスペースを確保することができた。

ここで、(公) 大阪府立大学の開発した特殊 PR 波形は、TSV めっき銅埋め込み速度が速いことが報告されている(【特願 2009-120133】「銅を充填する方法」近藤和夫他)。その電流波形を用いて、Via 径 $\phi 20 \mu\text{m}$ —深さ $50 \mu\text{m}$ を持つウエハへ TSV めっきを実施し、TSV めっき Cu 埋め込み性の評価を行った。表 2-2 に用いた TSV めっき液組成を示す。

表 2-2. TSV めっき液組成

マイクロファブ DVF-MU	1000	mL L ⁻¹
マイクロファブ DVF-B	5.5	mL L ⁻¹
マイクロファブ DVF-C	7	mL L ⁻¹
マイクロファブ DVF-D	5	mL L ⁻¹

図 2-7 に、同条件下の特殊 PR 波形比率における TSV めっき Cu 埋め込み率比較結果を示す。

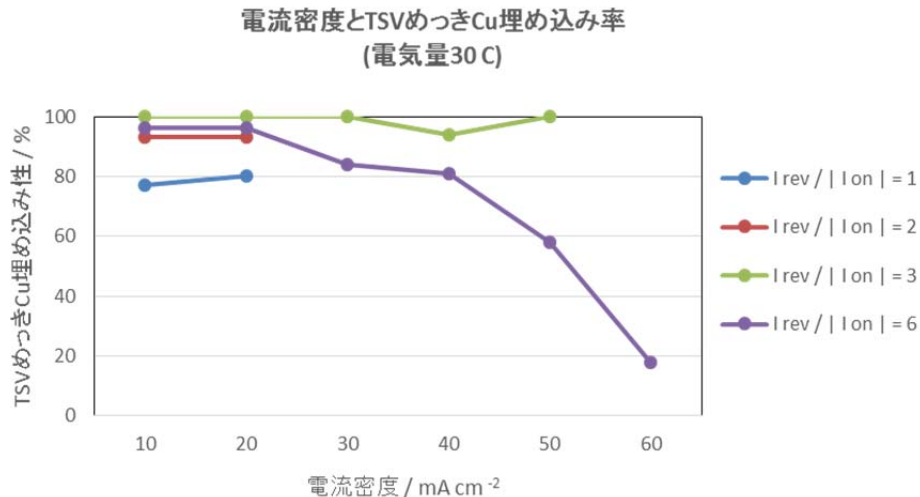


図 2-7. 特殊 PR 波形比率における TSV めっき Cu 埋め込み率比較結果

電流波形が直流の場合、電流密度が 20 mA cm⁻² 以上になると Via 底でめっきが析出しない現象が起こりやすく、また Void が発生した。直流での、Void 不具合が起こらない電流密度の上限は 10 mA cm⁻² であった。

特殊電流波形の場合、電流密度が 20 mA cm⁻² では特殊 PR 波形比率 ($I_{rev} / |I_{on}|$) = 3 が Void の発生もなく穴埋め率も良好であった。

両者を比較すると、直流よりも特殊 PR 波形における電流密度の方が大きく、TSV めっき Cu 埋め込み性が有利であった。特殊 PR 波形比率における TSV めっき Cu 埋め込み率比較(図 2-7)では、特殊 PR 波形比率 ($I_{rev} / |I_{on}|$) を 1 から 3 へ増加させると、埋込率は増加した。しかし、特殊 PR 波形比率をさらに 6 に増加させると、埋込率は減少した。特殊 PR 波形比率 3 では、電流密度域 10~50 mAcm⁻² において、ほぼ 100 % の埋込率であった。しかし特殊 PR 波形比率 6 では電流密度の増加にともない穴埋め率が減少した。これらの結果より、TSV めっき液マイクロファブ DVF200 を用いた Via 径 ϕ 20 μ mー深さ 50 μ m、においては、特殊 PR 波形比率 ($I_{rev} / |I_{on}|$)=3 が最適条件と判断した。

次に、各電流波形における TSV めっき Cu 埋め込み速度を調べた。電流波形が直流の場合、電流密度 10 mAcm⁻² と 20 mAcm⁻² においてめっき時間 10 分では Cu めっき埋め込み高さが同じであった。しかし、めっき時間 10 分以後は電流密度が高い (20 mA cm⁻²) とめっき速度が早くなった。電流波形が特殊 PR 波形の場合、電流密度 10 mAcm⁻² と 20 mAcm⁻² においていずれの電流密度においてもめっき時間 5 分までは埋め込み速度は変わらなかった。しかし、5 分以後めっき速度は加速し、めっき高さが 40 μ m に到達した後はめっき速度が減少した。

これらの結果より、「めっき埋め込み高さによる電流波形の最適化」が必要と考えた。そこで、TSV めっき速度を考慮しめっき埋め込み高さにより電流波形を変化させた TSV めっき評価を実施した。

図 2-8 に、電流条件を多段化した場合における、TSV めっき埋め込み結果を示す。

図 2-8 より、電流波形は、TSV めっきの埋め込み状況に応じた最適化が必要であることが分かった。そこで以降は、「【2-2】TSV めっき液濃度最適化における TSV めっき液開発」と同調させ、評価を進めることとした。

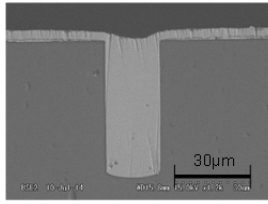
工程	条件	結 果
T S V め っ き	めっき 時間	12 min
	穴埋め 状況	

図 2-8. 電流条件を多段化した TSV めっき埋め込みの様子

(3) 【1-3】 小型ウエハ投入システム開発

平成 25 年度は、ミニマル装置の標準品（ミニマル筐体フレーム、PLAD、タッチパネル、ミニマルシャトル）を購入し、ミニマルウエハが TSV めっき各工程（前処理、めっき、水洗・乾燥）を順次自動処理できる搬送機構とミニマル TSV めっき装置本体の装置開発を行った。装置に搭載した部品を下記に示す。

- ・ミニマル標準筐体
- ・吸気用ファン
- ・ウエハを各工程に自動搬送させる機構
- ・制御プログラム用 PLC
- ・前処理用真空ユニット
- ・小型めっきセル操作タッチパネル

平成 26 年度は、平成 25 年度に製作したミニマル TSV めっき装置本体に下記項目を増設して装置を完成させた。

- ・小型特殊整流器
- ・めっき液・純水・廃液タンク
- ・疑似陰極着脱機構
- ・真空ユニット仕様変更

図 2-9 に、平成 25 年度と平成 26 年度に開発した装置略図を示す。

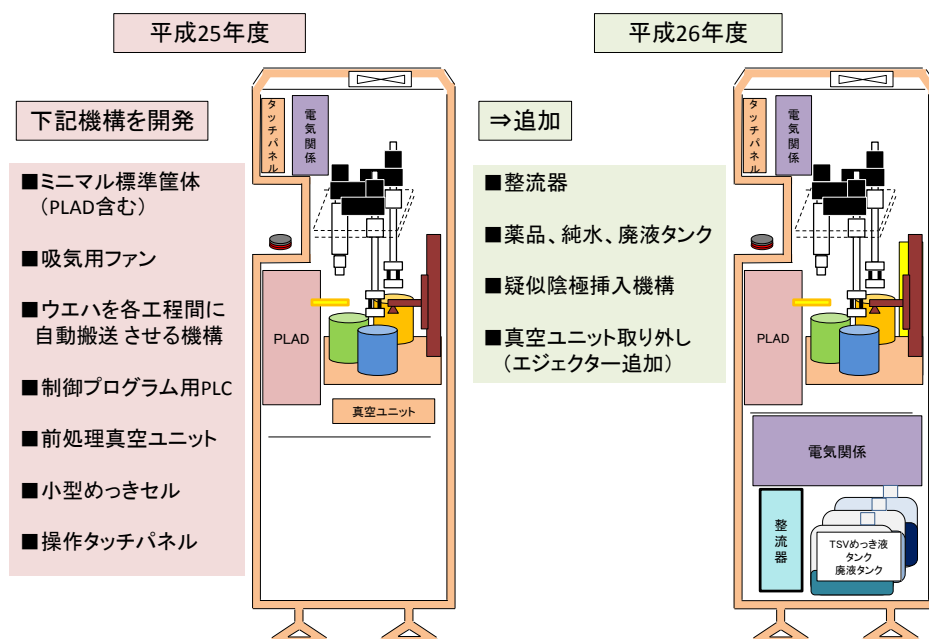


図 2-9. 平成 25 年度と平成 26 年度の装置概略図

平成 26 年度は、装置稼働に必要な残りの部品機器を搭載したことより、TSV めっき装置において、TSV めっきが可能となった。そこで実際に TSV めっき行ったところ、下記の不具合が生じた。初めに、①各処理槽でのめっき液切りが不十分であり搬送中にミニマルウエハに付着しためっき液が飛散した。次に、「②前処理槽やめっき槽の蓋（ミスト対策として未使用時は蓋をする機構としていた）のすき間からのミスト飛散」が懸念され、また「ウエハの液きりが不十分」であった。これらの状態を考慮すると、装置内が酸性雰囲気になっていることが想定された。次に、めっき治具と水洗治具のウエハ裏面が開放であったことより、「③TSV めっき液および水洗水のウエハ裏面への回り込み」が生じた。最後に、④薬液の配管・処理液タンク/廃液タンクが電機部品と近い位置に設置されており、薬品の滴などによる電機部品の破損が懸念された。平成 27 年度は、上記 4 つの不具合を解決するために、5 項目の対策と改良項目を立案し実施した。表 2-3 に問題点と対策および改良項目を示す（矢印は、対策と改良項目の関係を示す）。

表 2-3. 問題点と対策・改良項目

No	平成26年度問題点	対策	平成27年度改良項目
①	処理槽間移動時のTSVめっき液飛散	めっき室の改良	■整流器配置変更
②	TSVめっき槽からのTSVめっき液ミスト飛散	スクラバーを開発し新設	■搬送治具改良
③	TSVめっき及び水洗時のウエハ裏面への液回り込み	めっき治具の改良	■各処理槽改良
④	薬液と電気部品が近い	装置内のレイアウト	■スクラバー増設
		薬液と電気部品のスペース仕切り	■薬液関連と電気部品のスペース区分け

図 2-10 に、平成 26 年度と平成 27 年度の装置略図を示す。

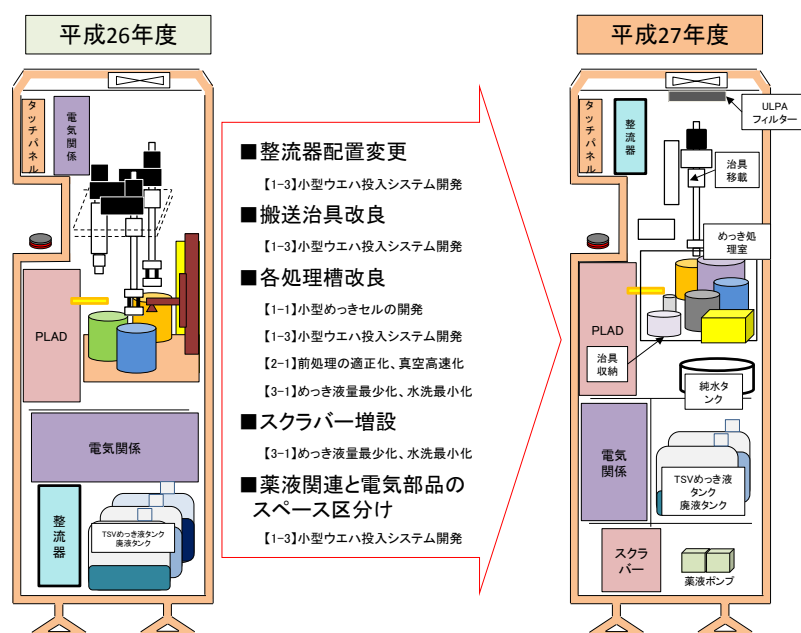


図 2-10. 平成 26 年度と平成 27 年度の装置概略図

以下に、各改良項目の内容と結果を記す。

(3)-1 整流器配置変更

「問題点：薬液と電機部品が近い」の対策および「レイアウトのための空きスペース確保」を目的として整流器の配置変更を実施した。装置本体の上部ファンの風を整流器の冷却に利用する事より、整流器のファンの取り外しが可能となり、整流器高さを 100 mm から 50 mm へ半減できた。図 2-5 に小型整流器の略図を示す。本整流器を装置上部のタッチパネル裏側へ取り付けした。図 2-6 にレイアウト後の小型整流器を示す。これら小型整流器の改造とレイアウトにより、装置内部に空きスペースを確保することができた。

(3)-2 搬送治具改良

「問題点：TSV めっきおよび水洗時のウエハ裏面への液回り込み」への対策として「めっき治具改良」を行った。平成 26 年度めっき治具はウエハ裏面が開放型の構造であり、これによりめっき処理中や水洗中にウエハ裏面への液付着が生じた。平成 27 年度は、めっき治具を上下二段構造へ改良した。めっき下型に疑似陰極とウエハを挿入し、上型にて押さえ込む構造とした。また、前処理・TSV めっき・水洗乾燥全ての工程を本めっき治具にて一貫して処理する機構とした。ウエハが上型と下型で密封されていることより、ウエハ裏面への液の付着はなくなった。

(3)-3 各処理槽改良

「問題点：処理槽間移動時の TSV めっき液飛散」への対策として「各処理増改造」を行った。平成 26 年度は、前処理・めっき・水洗／乾燥それぞれの槽に治具を持ち、ウエハは各槽間を搬送しながら処理を行う機構であった。平成 26 年度は、処理治具を共通として、処理槽を円弧状に集約して並べた。さらに、めっき室を防液堤とカバーで囲い、さらに床に廃液ドレン（廃液タンクに繋がる）を設置した。これにより、搬送時のめっき液飛散が防止され、また、めっき液が飛散・漏洩しても問題の無い構造を実現できた。さらに、めっき室がコンパクト化したことより、空きスペースが確保できた。

(3)-4 スクラバー増設

「問題点：TSV めっき液槽からの TSV めっき液飛散」への対策として「スクラバー増設」を行った。小型のスクラバーを開発・作製し、装置下部へ設置した。図 2-11 に、増設したスクラバーの設置場所と外観を示す。

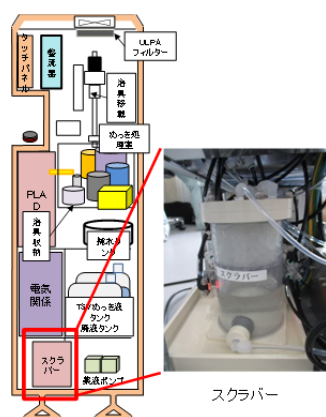


表 2-4. 環境測定結果

測定場所	硫酸濃度
めっき室内	0.1 ppm 未満
Cuめっき槽	0.1 ppm 未満
スクラバー出口	0.1 ppm 未満
装置排気口	0.1 ppm 未満

図 2-11. 増設したスクラバーの設置場所と外観

スクラバー設置後、めっき室内（治具収納付近）・Cu めっき槽・スクラバー出口・装置排気口の4カ所において、装置稼働中における各場所の大気中硫酸濃度を測定した。表 2-4 に結果を示す。いずれの箇所においても 0.1 ppm 未満（検出限界以下）であった。この結果より、搬送治具改良・各処理槽改良・スクラバー増設の改良により、クリーンな装置環境を実現できたことが分かった。

(3)-5 薬品関連と電機部品のスペース区分け

「問題点：薬液と電気部品が近い」への対策として「薬品関連と電機部品のスペース区分け」を行った。処理液関連と電気関連部品の配置を分け、液部品と電気部品との境には防液板を設けた。図 2-12 に、区分け前後の装置概略図を示す。これにより、液が漏洩しても問題とならない構造を構築できた。

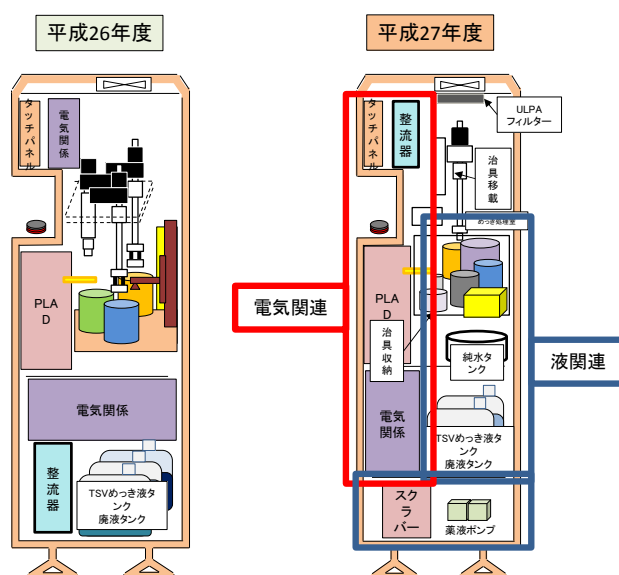


図 2-12. 区分け前後の装置概略図

以上の結果より、「搬送中に TSV めっき液が飛散しても問題とならない構造」と「TSV めっき時にミニマルウェハ裏面に TSV めっき液が付着しない構造」を有し、また、めっき室内雰囲気はクリーンであり、さらに、薬品と電気部品が分離した装置を作製した。

(4) TSV めっき装置評価

(4)-1 ミニマル TSV めっき装置工程

表 2-5 に改良後のミニマル TSV めっき装置における処理工程一覧を示す。表内に、処理時間と各槽間の移動時間を併記した。プロセス時間(①～⑨の合計時間)は、「めっき時間+6 分」であった。この結果より、目標プロセス時間：1 分は、達成できなかった。

表 2-5. ミニマル TSV 装置工程一覧

No.	工程	動作・条件	処理槽 寸法(mm)	処理槽 容量(mL)	時間	移動時間
①	PLAD(シャトル) ウエハ排出	シャトルからウエハを ミニマル装置内へ取り込み	—	—	20 sec	10 sec
②	ウエハ めっき治具収納	めっき治具に疑似陰極と ウエハを挿入	—	—	30 sec	10 sec
③	前処理/ 液切り	めっき液に浸漬させ 前処理を実施	Φ 30 * H22	10	60 sec	10 sec
④	TSVめっき/ 液切り	TSVめっき	Φ 75 * H80	200	(任意) min	10 sec
⑤	水洗/水切り	水洗(DIW)	Φ 32 * H25	5	30 sec	10 sec
⑥	乾燥	乾燥(乾空で50 °C)	Φ 30 * H28	5	60 sec	10 sec
⑦	冷却	乾空で冷却	Φ 30 * H28	5	40 sec	乾燥と同じ 移動なし
⑧	ウエハ めっき治具取出	めっき治具よりウエハと 疑似陰極取出し	—	—	30 sec	10 sec
⑨	PLAD(シャトル) ウエハ収納	ウエハをシャトル内へ回収	—	—	20 sec	移動なし
	合計時間	(各処理槽間移動時間 約10 sec × 7回を含む)			めっき+6 min	

2 — 5 — 2 研究成果

(1) 小型めっきセル開発

電極と遮蔽板および攪拌機能を持ち、両電極間に液による短絡が生じない構造であり、また液が飛散しない構造を有する小型めっきセルを、100 mm × 100 mm × 100 mm 以内のサイズにて作製し、ミニマル TSV めっき装置に搭載した。

(2) 小型特殊整流器開発

整流器に必要な最大スペック(電流出力が±3 A でかつ特殊 PR 波形が設定可能なこと)を有した小型特殊整流器を 280 mm × 280 mm × 200 mm 以内のサイズ(電源部 ; 32 mm × 93 mm × 162 mm 、増幅部 ; 130 mm × 50 mm × 165 mm)で作製し、ミニマル TSV めっき装置に搭載した。

(3) 小型ウエハ投入システム開発

平成 26 年度に判明した不具合を解決するために、「搬送中に TSV めっき液が飛散しても問題とならない構造」と「TSV めっき時にミニマルウエハ裏面に TSV めっき液が付着しない構造」への改良を実施した。また、ミニマル TSV めっき装置内に排煙除去装置(スクラバー)を設置することで、めっき室内雰囲気クリーン化を実現した。さらに、電気部品と薬品関連を隔離する構造とした。これらの結果、ミニマル規格(294 mm × 450 mm × 1440 mm)を満足するミニマル TSV めっき装置を作製することができた。しかし、プロセス時間を測定したところ「めっき時間+6 分」であった。目標である「プロセス時間: 1 分」は、達成できなかった。

2 — 6 参考文献

- 【特願 2009-09012】「有底孔のめっき充填方法」 近藤和夫 他
- 【特願 2009-120133】「銅を充填する方法」 近藤和夫 他
- 【特願 2009-09012】「銅充填方法」 近藤和夫 他

第3章 本論— (2) TSV めっきプロセスの開発

3 — 1 TSV めっきプロセスの開発

従来の TSV めっきは、めっき時間が 1 時間以上かかり TSV 普及のネックとなっていた。また、大型のウエハ（8～12 インチ）用の装置であることより、薬品や水流水なども大量に使用する工程であった。そのため、本研究テーマでは、高速めっきを特徴とした、小型ウエハ用にて、薬品や水流水の使用量が最小化となる TSV めっきプロセスの構築を行う。

3 — 2 プロジェクト全体における本研究開発部分の位置付け

TSV めっきプロセスにおける最終目標は、めっきプロセスタイム 1 分である。そのため高電流密度でもボイドレスにて銅が析出可能な TSV めっき液開発と、一価銅分析による液状態管理方法の構築を行う。また高電流密度においても、ウエハ内の電流分布を一様としてウエハ内での Cu 埋め込み性にばらつきが出ないように、疑似陰極や遮蔽板を用いたプロセス条件を開発する。

3 — 3 高度化目標と技術的目標値

3 — 3 — 1 【2-1】 前処理の適正化、真空高速化

(1) 高度化目標

前処理では Via 内のエアールを除去する。また、TSV めっき初期にて Via 内への Cu イオン拡散効率を上げるため、前処理溶媒の最適化が必要である。さらに、Via 内のエアール除去を高速で行うため、真空雰囲気へ短時間での到達が必要である。

(2) 技術的目標値

前処理において Via 内のエアールを除去するため、減圧法を用いて Via 内の脱泡を実施する。前処理液の検討では、表面張力の小さい有機溶剤や、Cu イオンと置換しやすい超純水などの溶媒の選定及び最適化を実施する。

また真空ポンプ及びセル構造最適化により到達速度の高速化を行う。

3 — 3 — 2 【2-2】 TSV めっき液濃度最適化

(1) 高度化目標

・ TSV めっき液添加剤の開発

「ウエハ表面の Cu 析出の抑制」及び「Via 内への Cu 析出の促進」の両者が可能となる TSV めっき液添加剤を、Cu 濃度の高い TSV めっき液を用いて開発する。

【1-2】で確認した 3 段階制御による特殊 PR 波形比率 ($I_{rev} / |I_{on}|$) の変化と合わせて Cu 埋め込みめっき性を比較評価することで最適な電流波形を確立する。このことにより TSV めっき時間を大幅に短縮する。

またウエハ工程プロセスにおける後工程での TSV めっき後のウエハ加熱により、Via 内の銅が熱膨張し、ポップアップ現象によるチップ破壊が確認されている。それを防止するため、

熱膨張を抑制させる添加剤の検討を行う。

- ・めっき液性能管理方法の確立

硫酸銅電気めっきにおいては、めっき液中の一価銅がめっき皮膜の品質に影響を及ぼし、めっき不具合発生の重要な要因のひとつと考えられているが、これまで現場に適用できる分析法が開発されておらず、不明確な部分が多く残されている。ミニマル TSV 装置では、とくに少量（～200 mL 以下）のめっき液の継続使用が前提となるため、めっき液の性能管理が極めて重要となる。そこで、種々の添加剤や稼働条件の異なる TSV めっき液中での一価銅の濃度分析法の評価を行い、添加剤と一価銅の錯形成状態など、一価銅の存在状態を解明する。さらに、電気化学的手法を用いためっき液の分析結果との関係を整理し、実際の TSV めっき性（Cu 埋め込み形状、Cu 埋め込み速度など）との相関を明らかにする。これらの結果を総合して、めっき液の性能管理方法を確立する。

(2) 技術的目標値

- ・TSV めっき液添加剤の開発

TSV めっき液添加剤の開発及び各種めっきプロセス条件を最適化し、平成 27 年度は、TSV めっき時間 30 秒に向けた TSV めっきプロセス条件を構築する。

- ・めっき液性能管理方法の確立

種々の添加剤や稼働条件の異なる TSV 銅めっき液中での一価銅の濃度分析法の確立を行い、添加剤と一価銅の錯形成状態など、一価銅の存在状態を解明する。さらに、電気化学的手法を用いためっき液の分析結果との関係を整理し、実際の TSV めっき性状（充填性、充填速度など）との相関を明らかにする。これらの結果を総合して、めっき液の性能管理方法を確立する。

3 — 3 — 3 【2-3】Via 内への Cu イオン拡散高効率化

(1) 高度化目標

TSV めっきを高速化するためには、Via 内へ析出する銅イオンの供給速度が速いことが重要である。TSV めっきでは、極めて小さい Via 内への TSV めっき液（銅イオン）拡散が必要であり、TSV めっき槽内の TSV めっき液の流動や、またウエハ自体を動かすことにより効果が高まる。ミニマル TSV めっき装置は小型な装置であり、一般的に使用されているパドル機構はその機構スペースが必要となるため使用を避け、ウエハ自体を動かす方法（上下揺動、回転や、超音波などの手法）による Cu 埋め込み性の比較評価を行い、液攪拌機構の構築を行う。

【パドル機構】フィンを往復運動させることでめっき液を攪拌させる機構

(2) 技術的目標値

異なる形状の評価用めっきセルと各種攪拌方法（回転、揺動、超音波など）を組合せ、めっき液中銅イオン濃度の Via 内への拡散スピードが最適となる攪拌方法を TSV めっき Cu 埋め込み性により比較評価する。また、（公）大阪府立大学が行う電気・めっき解析ソフトを用いた攪拌シミュレーションとの総合評価によりめっき液中銅イオン濃度の Via 内への拡散方法を確立する。

3 — 3 — 4 【2-4】 遮蔽板、疑似陰極によるめっき電流分布の面内均一化

(1) 高度化目標

TSV めっきを高速化するためには、電流密度を上げる必要がある。ただし単純に電流密度を上げた場合、Via 内のウエハ表面近傍からめっきが析出してしまうため Via 底付近にボイドと呼ばれる空孔が生じ不良となる。また電流を上げるとウエハ内の電流分布のばらつきが発生し、ウエハ表面の電流密度が高い箇所にある Via ではボイド、電流密度が低い箇所にある Via は未充填となる可能性があることより、ウエハ表面の電流分布の面内均一化が必要である。本テーマでは、電流密度が高くなる箇所には疑似陰極を用い、電流密度が低い箇所には遮蔽板を用いて、ウエハ内のめっき電流分布の面内均一化を図る。

(2) 技術的目標値

ウエハ表面の銅膜厚の最大値と最小値の差が蛍光 X 線膜厚計にて $0.5 \mu\text{m}$ 以内に収まるよう疑似陰極サイズを設定する。

遮蔽板、疑似陰極を試作して評価用めっきセルに組み込んで銅めっきを行い、銅膜厚が目標値以内となる基本構造の確立を行う。

3 — 4 研究方法と条件及び装置

3 — 4 — 1 研究方法

(1) 【2-1】 前処理の適正化、真空高速化

・前処理液の適正化

平成 25 年度と平成 26 年度の前処理液の最適化評価により、エタノールや純水よりも TSV めっき液を前処理に用いた場合の Cu 埋込形状が良好であった。この結果より、TSV めっき液を前処理液として使用する事が最適条件であると判断した。平成 27 年度は、上記結果を踏まえ、必要に応じて前処理液の評価を行う。

・セル内の高真空化

平成 25 年度と平成 26 年度に、目標真空到達速度（10 秒で -0.06 MPa ）を満足する小型前処理セルとエジェクターの組合せを開発・作製し、装置に搭載した。しかし、実際の装置を稼動させたところ、各処理槽でのめっき液きりが不十分であることよりミニマルウエハにめっき液が付着し、搬送中に付着しためっき液が飛散した。さらに前処理時にミニマルウエハ裏面に TSV めっき液が回り込み、TSV めっき液が付着する事が分かった。この不具合は、前処理液や真空化機構の問題ではなく、搬送系やめっき治具機構の問題であった。平成 27 年度は、平成 26 年度の結果を踏まえ、全体的なレイアウトおよび改良に伴い、必要に応じて真空機構の調整を行う。なお、本研究テーマは「【1-3】 小型ウエハ投入システム開発」項において開発を行う。

(2) 【2-2】 TSV めっき液濃度最適化

・TSV めっき液添加剤の開発

平成 26 年度は、平成 25 年度の結果をもとに種々の評価を行った結果、TSV めっき液に市

販液（マイクロファブ DVF200）を用いた円柱形 Via（径 Φ 20 μm 、深さ 50 μm ）の穴埋めめっき実験において、めっき時間約 8 分を得た。また、市販液（同上）を用いた円錐状 Via（径 Φ 10 μm 、深さ 50 μm ）の穴埋めめっき実験において、めっき時間約 6 分を得た。さらに、大阪府立大学開発添加剤を含む TSV めっき液用いた円錐状 Via（径 Φ 6 μm 、深さ 25 μm ）の穴埋めめっき実験において、めっき時間 5 分を得た。

平成 27 年度は、初めに、市販液（マイクロファブ DVF200）を用いた円柱形 Via（径 Φ 20 μm 、深さ 50 μm ）の穴埋めめっき実験を行い、さらなる時短を目指す。次に、Via 形状を含めた TSV めっき液の各種プロセス条件の比較評価を行う。具体的には、数種の Via 形状（径、深さ、テーパの有無）と数書の TSV めっき液を組み合わせた比較評価を行い、電流条件（電流密度、電流波形）を最適化させ TSV めっき Cu 埋込性への影響評価を行う。

また、ウエハ工程プロセスにおける後工程での TSV めっき後のウエハ加熱により、Via 内の銅が熱膨張し、ポップアップ現象によるチップ破損が確認されている。それを防止するために、熱膨張を抑制させる添加剤の検討を行う。

平成 25 年度は、銅熱膨張用 TSV めっき液添加剤を選定し、この添加剤が 170 $^{\circ}\text{C}$ ～230 $^{\circ}\text{C}$ の温度域で、銅の熱膨張を抑制することを確認した。

平成 26 年度は、上記添加剤を用いた低線膨張 TSV めっき液を用いて TSV めっきを実施し、400 $^{\circ}\text{C}$ まで熱処理を行い銅の熱膨張を測定した。添加剤なしの場合と比べ 50 %の抑制効果であった。さらに 450 $^{\circ}\text{C}$ まで温度を上げて銅の膨張は見られなかった。

平成 27 年度は、熱膨張抑制可能なめっき液添加剤の開発を継続して行い、TSV めっき Cu 埋込性の TSV めっき時間への影響評価を実施する。

・めっき液性能管理方法の確立

平成 25 年度、TSV めっき液において呈色反応を利用した吸光光度法を用いた TSV めっき液中の一価銅錯体の分析方法を開発した。

平成 26 年度は、（公）大阪府立大学が開発した添加剤を用いた TSV めっき液において、呈色反応による一価銅の解析手法の最適化を行った。また、電気化学分析法（CVS、サイクリック・ボルタンメトリー・ストリッピング法）による分析を行った。これらの結果を比較することより、両者の特徴と相関関係を明らかにした。これにより、TSV めっき液中の一価銅の錯体形成状態の解析が進み、一価銅状態分析の精度が向上した。

平成 27 年度は、TSV めっき液の一価銅が TSV めっき埋込性に及ぼす影響を明らかにすることにより、めっき液の劣化および性能の指標となる「めっき液性能管理方法」を確立する。さらに、その内容を「めっき液添加剤の開発」にフィードバックすることにより、めっき液使用における長寿命化を検討する。

(3) 【2-3】Via 内への Cu イオン拡散高効率化

平成 25 年度は、Cu イオン拡散方法の検討において、超音波（US）・回転・揺動の 3 種を評価し、回転が最適条件であることが分かった。

平成 26 年度は、回転数の検討を行い、1000 rpm を最適条件と決定した。

平成 27 年度は、必要に応じて回転数の最適化評価を行う。なお、本研究テーマは、「【2-2】TSV めっき液濃度最適化」の項にて開発を行う。

(4) 遮蔽板、疑似陰極によるめっき電流分布の面内均一化

平成 25 年度は、遮蔽板・疑似陰極の基本構造として「回転＋遮蔽板なし」を確立した。

平成 26 年度は、「回転＋遮蔽板なし」構造における評価用ウエハ内 Via の Cu 埋込性に差がない事を確認した。これにより遮蔽板・疑似陰極の基本構造は「回転＋遮蔽板なし」と決定した。

平成 27 年度は、平成 26 年度の結果を踏まえ、必要に応じて疑似陰極サイズや遮蔽板の最適化評価を行う。なお、本研究テーマは、「【2-2】TSV めっき液濃度最適化」の項にて開発を行う。

3 — 5 研究結果と研究成果

3 — 5 — 1 研究結果

(1) 【2-1】前処理の適正化、真空高速化

・前処理液の最適化

平成 25 年度～26 年度において、前処理方法（減圧処理と超音波（以下 US と略す）処理）および前処理液の違いによる TSV めっき Cu 埋め込み性の評価を行った。前処理液にエタノールや純水を用いた場合、減圧・US の両者において正常な Cu 埋め込みが得られなかった。これは TSV めっき初期に、Via 内へ前処理で注入した各液体への Cu イオン拡散が不足したことより、凸凹な埋め込み形状になったと考える。一方、添加剤を含む TSV めっき液を用いた場合では、減圧・US の両者においてきれいな V 字型の埋め込みであった。めっき液を用いた前処理では、TSV めっき開始時に円滑に TSV めっき Cu 埋め込みが進むと考える。これらの結果より、最適な前処理液は TSV めっき液と判断した。

US 処理は減圧処理に比べ操作が容易である。しかし、現在のところミニマル TSV めっき装置に搭載可能なサイズの US 処理装置が存在しない。このことより、本研究では、プロセス評価における TSV めっき実験の前処理には US 処理を、装置への搭載は減圧処理を採用した。

・高速真空ユニット

平成 25 年度は、初め TSV めっき槽と同サイズの前処理槽を作製し真空ユニットと共に装置に搭載した（図 3-1, (a)、(c)）。しかし、装置内のスペースを加味し、前処理槽のサイズを超小型の仮形状と変更した（図 3-1, (b)）。これにより、1 秒以内に真空度が-0.09 MPa に到達し、平成 25 年度目標「10 秒以内に真空度-0.06 MPa へ到達する」を達成した。



図 3-1. 平成 25 年度搭載の前処理槽と真空ユニット

平成 26 年度は、省スペース化にて減圧機構を真空ユニットからエジェクター（真空発生装置、図 3-2 (a)）へ、また搬送時間短縮のため前処理槽構造を変更した（図 3-2 (b)）。改良後減圧状況を確認したところ、平成 25 年度同様、1 秒以内に真空度が-0.09 MPa に到達したため、さらなる改善に成功した。しかし、前処理終了後、ミニマルウエハに付着しためっき液が搬送中に飛散する不具合が発生した。



(a) 前処理槽

Φ42 x 35 mm

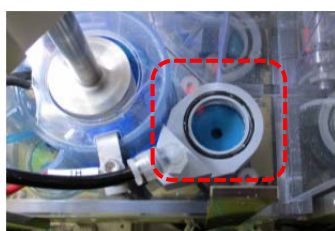


(b) エジェクター（三台）

100 x 50 x 10 mm

図 3-2. 平成 26 年度搭載の前処理槽とエジェクター

平成 27 年度は、平成 26 年度に生じた不具合を解決するため各処理槽および搬送機構の全体的な改良とレイアウトを実施した（3-3 章参照）。これに伴い、前処理槽も平成 25 年度～平成 26 年度の仕様を基に全面的に改良し装置に搭載した（図 3-3）。



(a) 前処理槽

Φ40 x 35 mm

図 3-3. 平成 27 年度搭載の前処理槽

(2) 【2-2】 TSV めっき液濃度最適化

平成 25 年度は、TSV めっき液のベースの酸用としてメタンスルホン酸 (MSA) と硫酸を、また、TSV めっき液中の Cu イオン濃度を 60, 70, 90 g L⁻¹ と変化させて TSV めっき銅穴埋め性の評価を行った。その結果、全てのランクにおいて未充填であった。

(*) TSV めっき Cu 埋込み評価では、ウエハ断面の Via 穴埋め状態を検査する場合、評価ウエハの中心から左右 6 mm の範囲にて 5 個以上の Via の検査を行い、「Via 開口部径の 1/10 以上ボイド (埋め残し) が無きこと」にて良否を判断する。

平成 26 年度は、前述の「【2-1】 前処理液の適正化」項の結果を踏まえ、「【1-2】 小型特殊整流器開発」項において良好であった特殊 PR 波形における PR 電流波形出力比率 ($I_{on} : |I_{rev}|$) を 2, 3, 6 と変化させて評価を行った。TSV めっき液には、(公) 大阪府立大学が開発した TSV めっき液添加剤 (SDDACC, TSV めっき液添加剤レベラー成分) を用いて調整した TSV めっき液を用いた。また、TSV めっき評価には、Via (深さ $\Phi 20 \mu\text{m}$ 、深さ $50 \mu\text{m}$) 付きウエハを用いた。

メタンスルホン酸 TSV めっき液において添加剤濃度を変化させた場合の Cu 埋め込み性評価結果は、いずれの PR 電流波形出力比率においても未充填であった。これは、添加剤濃度を上げると Via 内への Cu 析出抑制効果が増加し、Cu 埋め込みが遅くなったと考える。

メタンスルホン酸 TSV めっき液において良好な Cu 埋め込み性が得られなかったことより、ベースの酸をメタンスルホン酸から硫酸に変更してメタンスルホン酸と同様の評価を行った。硫酸 TSV めっき液における Cu 埋め込み性評価結果も、いずれにランクにおいても未充填であったが、PR 比率 ($|I_{rev}| / |I_{on}|$) = 3、SPS 濃度 20 mg L⁻¹ において比較的良好な埋め込み形状が得られた。

ここで、図 3-4 に「【1-2】 小型特殊整流器開発」項において使用した TSV めっき液 [マイクログラフ DVF200、表 2-2] を用いて、表 3-2 の最良条件 (PR 比率 ($|I_{rev}| / |I_{on}|$) = 3、SPS 濃度 20 mg L⁻¹) にて行った TSV めっき Cu 埋め込み結果を示す。

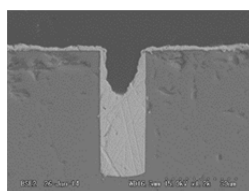
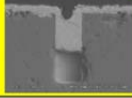
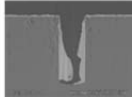
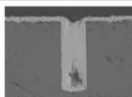


図 3-4. マイクログラフ DVF200 における TSV めっき Cu 埋め込み結果

マイクログラフ DVF200 では、Via の約 2/3 が埋まった結果となり、SDDACC の場合より穴埋め率が良好であった。これらの結果より Via (径 $\phi 20 \mu\text{m}$ 、深さ $50 \mu\text{m}$) においては、添加剤 SDDACC (TSV めっき添加剤レベラー成分) を用いた TSV めっき液よりも市販液 マイクログラフ DVF200 の方が TSV 銅穴埋め性に優れていることが分かった。

ここで、表 3-1 に、平成 25 年度の TSV めっき Cu 埋め込み性における不良状況と、不良原因を示す。表 3-1 の Via 下部に Cu めっきが析出しない原因の一つとして、Cu シード膜厚不足が考えられる。この検証のため、Cu シード厚が従来のウエハの 1.5 倍 (平坦部で従来 1000 nm から 1500 nm に厚付け) を有するウエハを製作し、マイクログラフ DVF200 による TSV めっき Cu 埋め込み性の評価を行った。

表 3-1. TSV めっき Cu 埋め込み性における不良状況と不良原因

TSVめっき 不良モード	不良状況	不良原因(想定)
	Via下部にCuめっきが析出しない。	・シード膜厚不足 ・めっき電流が高い (電流波形の影響含む)
	CuめっきがVia底部から析出していない。	・Via内へのCuイオン拡散不足 ・めっき電流が高い (電流波形の影響含む)
	Via底部にVoidが発生した。	・Via内へのCuイオン拡散不足 ・めっき電流が高い (電流波形の影響含む)
	Via上部にVoidが発生した。	・めっき電流が高い (電流波形の影響含む)

「2 — 5 — 1 研究結果、(2)【1-2】小型特殊整流器開発」の項の電流波形および電流密度最適化を踏まえて、めっき埋め込み高さに応じた Cu 埋め込み最適化評価を実施した。図 3-5 に、Cu シード厚付けしたウエハを用いて TSV めっきの電流多段評価結果を示す。従来は初段の電流密度の上限が特殊 PR 波形($I_{rev} / |I_{on}| = 3$)において 20 mA cm^{-2} であったのに対し、Cu シードを厚付けしたウエハではより大きな電流密度 30 mA cm^{-2} にて TSV めっきが可能であった。その結果、TSV めっき時間 7.5 分にて、TSV めっき Cu 埋め込み率 99 %となった。

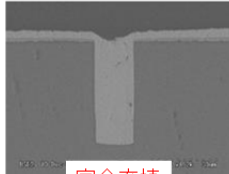
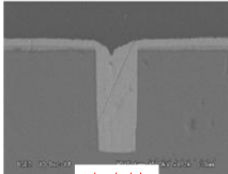
工程	条件	結 果
T S V め っ き	めっき 時間	7.5 min
	穴埋め 状況	 完全充填  未充填

図 3-5. Cu シード厚を付けしたウエハの電流多段評価結果

ここで、平成 26 年度の計画において円柱状 Via の Cu 埋め込み中間形状評価として円錐状 Via を購入し、Cu 埋め込み性の評価に用いていた。しかし、アドバイザーより「円錐 Via についても市場ニーズがある」との助言をいただいた。そこで、円錐状 Via についての Cu 埋め込み性評価を実施した。実際には、径 $\phi 6 \text{ } \mu\text{m}$ 、深さ $25 \text{ } \mu\text{m}$ の円錐状 Via において (公)大阪府立大学の開発添加剤 SDDACC を用いて TSV めっきを行った。図 3-6, (a)に、径 $\phi 6 \text{ } \mu\text{m}$ 、深さ $25 \text{ } \mu\text{m}$ の円錐 Via におけるめっき埋め込み評価結果を示す。径 $\phi 6 \text{ } \mu\text{m}$ 、深さ $25 \text{ } \mu\text{m}$ の円錐 Via において TSV めっき Cu 埋め込み時間の平成 26 年度目標 5 分にて TSV めっき Cu 埋め込みが完了した。

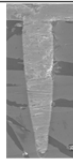
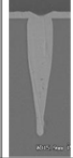
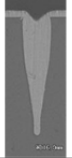
Via形状	TSVめっき液	めっき時間	埋め込み状況
(a) 径 $\phi 6 \mu\text{m}$ 深さ $25 \mu\text{m}$ 形状 円錐	大阪府大 開発液	5 min	
(b) 径 $\phi 10 \mu\text{m}$ 深さ $50 \mu\text{m}$ 形状 円錐	市販液 (マイクロファブ DVF200)	6 min	 3/20  17/20

図 3-6. 径 $\phi 6 \mu\text{m}$ 、深さ $25 \mu\text{m}$ 円錐 Via を用いためっき埋め込み評価結果

次に、径 $\phi 10 \mu\text{m}$ 、深さ $50 \mu\text{m}$ の円錐 Via のめっき埋め込み性評価を行った。めっき液はマイクロファブ DVF200 を用いた。また円錐 Via においても、電流多段化にて TSV めっき Cu 埋め込み完了時間の評価を行った。図 3-6, (b) に、径 $\phi 10 \mu\text{m}$ 、深さ $50 \mu\text{m}$ の円錐 Via を用いためっき埋め込み評価結果を示す。図 3-6, (b) より、めっき時間 6 分にて、TSV めっき Cu 埋め込み率 99 %であった。また、同じ Via 付きウエハを用いて、めっき添加剤 SDDACC を用いた TSV めっき液で TSV めっき Cu 埋め込み性の評価も行った。しかし、マイクロファブ DVF200 液と同条件ではボイドが発生し、TSV めっき時間を短縮することはできなかった。

平成 27 年度は、平 26 年度用いたミニマルが目的としている Via (径 $20 \mu\text{m}$ 、深さ $50 \mu\text{m}$) に加えて、異なる Via 形状における TSV めっき液の各種プロセス条件の比較評価を行った。具体的には、数種の Via 形状 (径、深さ、テーパの有無) と数種の TSV めっき液を組み合わせた比較評価において、電解条件 (電流密度や電流波形) を最適化させ、TSV めっき Cu 埋込性を比較した。表 3-2 に TSV めっき評価用 Via の形状とサイズを示す。

表 3-2. TSV めっき評価用 Via の形状とサイズ

NO.	Via径/ μm	深さ/ μm
1	6	25
2	10	25
3	10	50
4	20	25
5	20	50

(円柱) (テーパ) (円錐)



ここで、当初テーパ付き Via を購入予定であった。しかし、Via 底部へのテーパ形成が大変難易度の高い加工であることより、結局テーパ付き Via を入手できなかった。そこで、本研究では円柱 Via 付きウエハのみを用いて以下の評価を行った。

初めに、市販液マイクロソフト DVF200 (表 2-2) を用いて Via (径 $\phi 20 \mu\text{m}$ 、深さ $50 \mu\text{m}$) のさらなるめっき時間短縮 (図 3-5 の約 7.5 分からの) を行った。TSV めっき時間の短縮には、液攪拌が最も影響が大きい。そこで、従来の回転に加え、超音波処理やスターラー攪拌を併用する事により液攪拌量を増加させて、TSV めっき評価を行った。その結果、「回転 (1000 rpm) + スターラー攪拌 (反転) 3000 rpm」の攪拌条件の場合において、「回転のみのめっ

き時間 7.5 分で穴埋め率 98 %」が「7.5 分穴埋め率 100 %」へ少し改善した。その他の条件では、めっき時間の短縮は観られなかった。

次に、(公)大阪府立大学開発の添加剤 (NMDSC) を用いて TSV めっき評価を行った。TSV めっき液組成における添加剤 (NMDSC) の最適濃度を定めるために、Via (径 ϕ 20 μm 、深さ 50 μm) において特殊 PR 波形 ($I_{\text{rev}} / |I_{\text{on}}|$) = 3 を用いて、NMDSC 濃度を 1~20 mg L^{-1} と変化させた各 TSV めっき液にて電流密度を 10~30 mA cm^{-2} と変えて TSV めっき穴埋め評価を行った。その結果、NMDSC:16 mg L^{-1} の濃度が最適であることが分かった。しかし、ウエハ表面への Cu 析出が凸凹であった。この Cu 析出凸凹を防止するために、NMDSC と SDDACC を混合した TSV めっき液の評価を行った。NMDSC 濃度を 16 mg L^{-1} に一定にして、SDDACC 濃度を 0.1~18 mg L^{-1} と変化させて TSV めっき評価を行った。その結果、NMDSC 濃度 16 mg L^{-1} と SDDACC 濃度を 0.1 mg L^{-1} の組合せにおける穴埋め性が最適であり、さらにウエハ表面の Cu 凸凹析出も生じないことが分かった。

以上の結果より、NMDSC+SDDACC 混合系 TSV めっき液の組成を表 3-3 と決定した。

表 3-3. NMDSC+SDDACC 混合系 TSV めっき液の組成

CuSO ₄ ・5H ₂ O		
H ₂ SO ₄		
PEG		
SPS		
Cl イオン		
NMDSC	16	mg L^{-1}
SDDSCC	0.1	mg L^{-1}

次に、NMDSC+SDDACC 混合系 TSV めっき液を用いて、表 3-2 の各種 Via におけるめっき穴埋め性の評価を行った。図 3-7 に得られた最短めっき時間の結果を示す。NMDSC+SDDACC 混合系 TSV めっき液を用いた場合の最短めっき時間は、Via (径 10 μm 、深さ 25 μm) における 3.6 分であった。ミニマルが目的としている Via (径 20 μm 、深さ 50 μm) では 20 分であり、マイクロファブ DVF200 (7.5 分) よりも穴埋めに長時間を要した。

ここで比較のため、市販液マイクロファブ DVF200 (表 2-2) を用いて NMDSC+SDDACC 混合系と同様の評価を行った。結果を図 3-7 に示す。マイクロファブ DVF200 を用いた場合の最短めっき時間は、Via (径 10 μm 、深さ 25 μm) における 4.0 分であった。

NMDSC+SDDACC 混合系 TSV めっき液とマイクロファブ DVF200 を用いた各種 Via の穴埋め性評価結果を図 3-7 にまとめた。これらの結果より、開発液 (NMDSC+SDDACC 混合系 TSV めっき液) は、径が小さい Via の穴埋めが得意であり、市販液 (マイクロファブ DVF200) は径の大きい Via の穴埋めが得意であることが分かった。

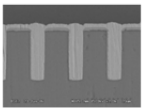
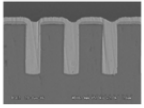
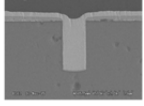
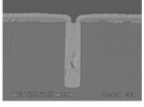
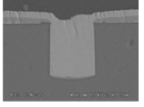
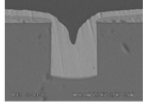
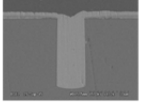
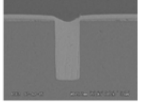
Via サイズ		NMDSC+SDDACC	DVF200
径 6 μm	深さ 25 μm	 完了: 4.8 分 	 完了: 5.8 分 
	25 μm	 完了: 3.6 分 	 完了: 4.0 分 
	50 μm	 完了: 13.6 分 	 ホイト: 14 分 
20 μm	25 μm	 完了: 4.5 分 	 未充填: 5.0 分 
	50 μm	 完了: 20 分 	 完了: 7.5 分 

図 3-7. Via 形状の違いによるめっき穴埋め性

ここで、(公)大阪府立大学では、独自に入手した Via (径 2 μm 、深さ 16 μm) 付きウエハにおいて、新しい添加剤 (MPS) を用いた開発液にて TSV めっき評価を行った。図 3-8 に結果を示す。

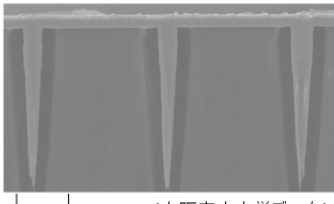
工程	条件	結 果
T S V め つ き	めっき 時間	30 sec
	穴埋め 状況	 5 μm (大阪府立大学データ)

図 3-8. Via (径 2 μm x 16 μm) の穴埋め結果

図より、Via (径 2 μm 、深さ 16 μm) において本研究における最短めっき時間 30 秒を得た。これにより、本研究の目標めっき時間 30 秒を達成できた。

平成 25 年度は、TSV めっきされた Cu における熱膨張係数低減を目的として TSV めっき液添加剤を試作した。その添加剤の有無により熱膨張率に変化が起きることを確認した。

平成 26 年度は、平成 25 年度の熱膨張係数低減結果を踏まえて、新たな添加剤（添加剤 A）を開発した。添加剤 A を用いてめっきを行い、析出した Cu の線膨張を測定した。

添加剤 A を使用してめっきして作製した銅は、純銅と比べ熱を加えても線膨張の増加が続き膨張が抑制されていた。次に、「TSV めっき浴」と「添加剤 A を含む TSV めっき浴」を用いて TSV めっきを実施し、めっき後 450 °C の熱を加えた。両めっき液とも TSV めっきが可能であった。TSV めっき浴では加熱後 Cu の膨張が生じた。一方、添加剤 A を含む浴では加熱後 Cu の膨張が生じなかった、しかし微小突起物が生じていた。

平成 27 年度は、熱膨張抑制効果のある新たな添加剤（添加剤 B）を用いて、微小突起物の生じないめっき条件の検討を行った。表 3-4 に、用いためっき液組成とめっき条件を、また、図 3-9 に、TSV めっきされた Cu における線膨張の測定結果を示す。

表 3-4. めっき液組成とめっき条件

硫酸銅 5 水和物	
硫酸	
平滑化剤	
塩素イオン	
促進剤	
添加剤 B	
Via 形状	深さ $\Phi 5 \times 30 \mu\text{m}$

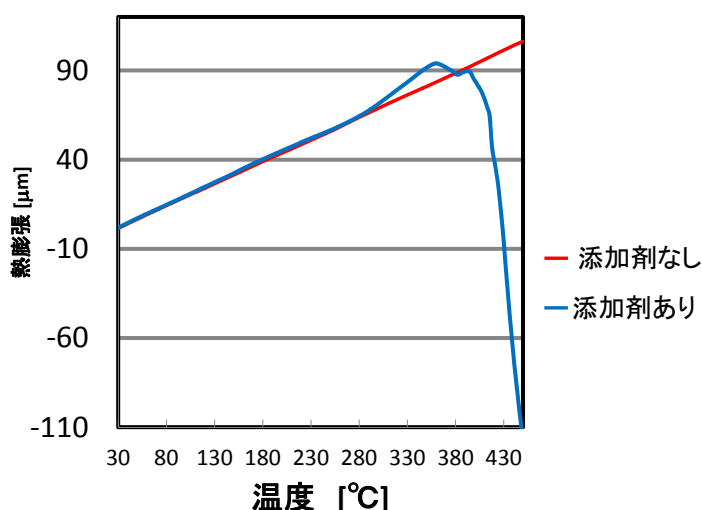
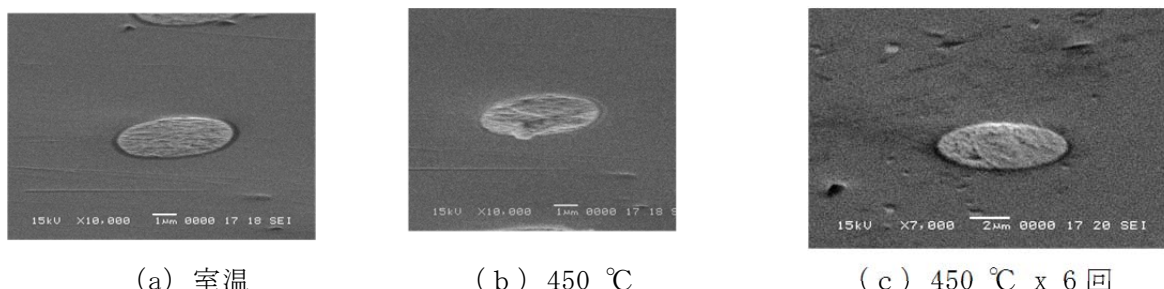


図 3-9. Cu の線膨張測定結果



(a) 室温 (b) 450 °C (c) 450 °C x 6 回

図 3-10. 線膨張抑制添加剤 TSV めっき液における線膨張の観察

図 3-9 より、「添加剤 B 有り浴」では温度上昇にともない線膨張が生じたが温度 380 °C を超えると縮小に転じた。この結果より、添加剤が線膨張抑制する事が確認できた。また、この結果は、平成 26 年度に検討した添加剤 A と比べ、熱膨張抑制効果が大であった。添加剤 B を用いて TSV めっきを実施し、めっき後 450 °C の熱を加えた。図 3-10 に結果を示す。450 °C 熱処理後の外観を観察したところ、平成 26 に観られた微小突起は生じていなかった。さらに 450°C 熱処理を 6 回加えたが、変化はなかった。次に、四端子抵抗測定方を用いて得られた

TSV 銅めっきの体積抵抗を測定した。図 3-11 に結果を示す。添加剤の有・無しの両者の体積抵抗値は、ほぼ同じであった。この結果は、膨張抑制添加剤を用いて作製した TSV が配線用として実用可能である事を示している。

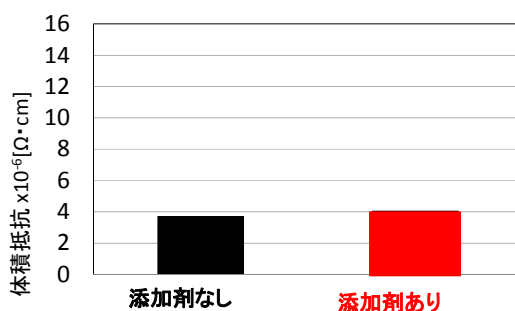


図 3-11. 膨張抑制添加剤の有無における体積抵抗値の比較

これらの結果より、TSV 銅穴埋めめっきが可能であり、また得られた銅の熱膨張を抑制し、さらに加熱後に突起等の不具合が生じない TSV めっき液用添加剤を開発することができた。

次に、TSV めっき液における一価銅の分析について検討を進めた。

平成 25 年度は、硫酸銅めっき液においてキレート試薬による一価銅の呈色反応を利用しためっき液中の一価銅錯体の分析方法を開発した。呈色反応の初期成分の精密測定のために、分光光度計の試料導入部の改良を行った。(図 3-12) シリンジポート付き試料室カバーとスターラー付き恒温セルホルダーを導入することで、分光光度計の蓋をしたままの状態ではめっき液の分光光度計内セルへの迅速な注入が可能となり、めっき液と呈色反応液を一定の条件で迅速かつ均一に攪拌しながらの測定（インジェクション法）が可能となった。同一のめっき液を 4 回呈色反応させた結果を図 3-13 に示す。ほぼ同一の吸光度曲線が得られていることがわかる。



図 3-12. 改良した分光光度計（シリンジポート付き試料カバーとスターラー付き恒温セルホルダー）

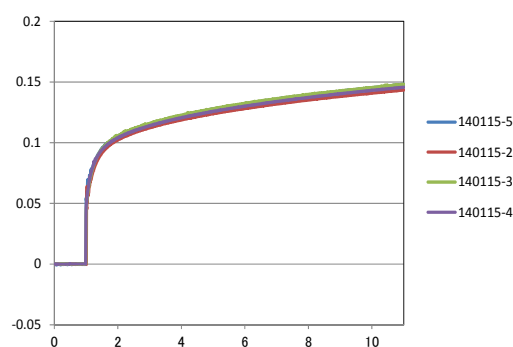


図 3-13. インジェクション法による呈色反応の結果（4 回測定して、ほぼ同一の吸光度曲線が得られている。）

また、硫酸銅めっき液中では、一価銅が各種錯体を形成し、安定化していることが明らかになってきている。今回、呈色反応の吸光度変化を速度論的解析から、一価銅を 3 種類の錯体 (A_0 、 A_1 、 A_2) に分離し、定量することに成功した。(カーブフィッティング法)

$$\text{吸光度} : A = A_0 + A_1 [1 - \exp(-t/T_1)] + A_2 [1 - \exp(-t/T_2)]$$

A_0 : 呈色反応の速い錯体 A_1 : 中程度の錯体 A_2 : 遅い錯体

図 3-14 に測定結果をカーブフィッティング法により 3 つの成分に分割・識別した結果を示す。これにより、呈色反応の反応式および各パラメータを得た。

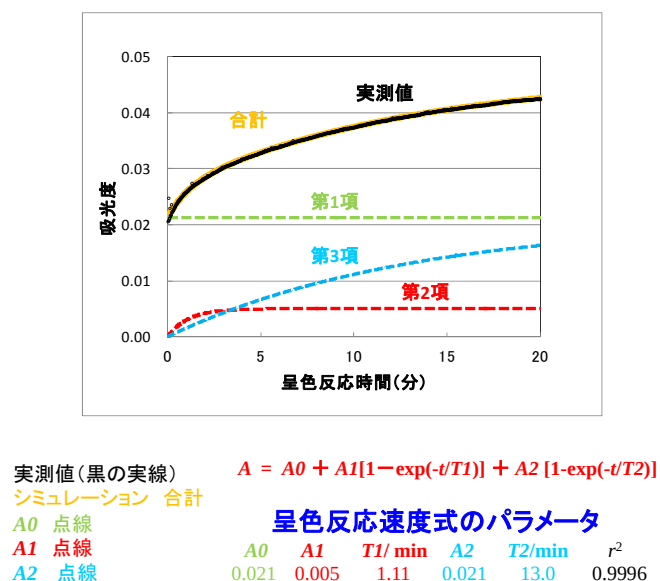


図 3-14. カーブフィッティング法による 3 種類の一価銅錯体の分離
(ダマシンめっき液 通電条件：1A-20 分)

平成 26 年度は、平成 25 年度に引き続き、TSV めっき液を通電処理して生成した一価銅を呈色反応による解析手法の最適化を進め、平成 26 年度は、新たに電気化学的手法を導入することでめっき液の評価を進めた。電気化学的手法としては、(公) 大阪府立大学による一定電圧で電流密度を測定することで、一価銅の量を推定する方法と、めっき生成量を評価できる CVS 法（サイクリック・ボルタンメトリー・ストリッピング法）を実施した。一価銅の呈色反応と電気化学的手法を比較検討し、それぞれの特徴とその相関関係を明らかにした。CVS 法により TSV めっき埋め込み性の関係が評価可能であることを明らかにし、さらに通電処理による一価銅の生成挙動から TSV の穴埋め埋め込み性に及ぼす一価銅の影響の検討を進めた。図 3-15 に電気化学測定装置の外観、図 3-16 に電気化学分析セルを示す。作用極が回転ディスク電極で、対極として白金棒電極、参照電極として Ag/AgCl 電極を使用した。

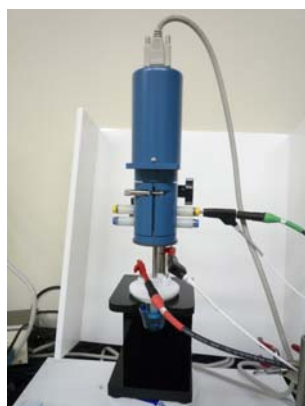


図 3-15. 電気化学測定装置の外観



図 3-16. 電気化学分析セル

ダマシンめっき液を通電処理してめっき液に一価銅を生成させ、そのめっき液を（公）大阪府立大学の方法により、0.86 V vs Ag/AgCl の一定電位で定電位電解を行い、時間経過における電流密度を測定した。また、そのめっき液を呈色反応により一価銅の定量を行った。

図 3-17 に通電時間による電流密度を示す。測定開始から、通電により一価銅が消費され電流値が減少するため、50～100 秒の測定値を平均化して、それぞれの電流密度とした。図 3-18 に呈色反応により求めた吸光度（A0：呈色反応の初期成分）と電流密度を示す。良好な相関関係があることが確認できた。電気化学分析では数分で測定が可能であるが相対値のみで、電極等の配置で値は異なる。呈色反応では一価銅の絶対値が測定でき、相補的な利用が考えられる。

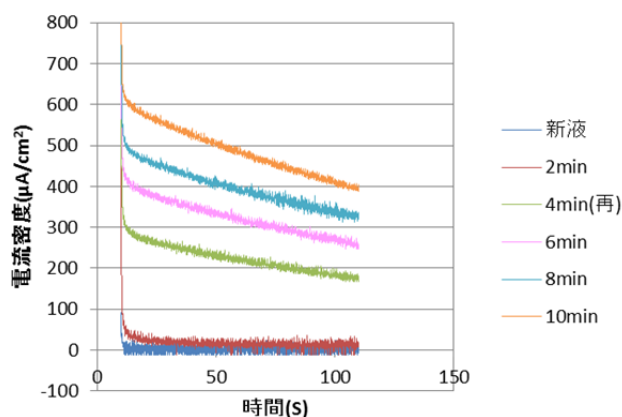


図 3-17. 電流密度の測定結果

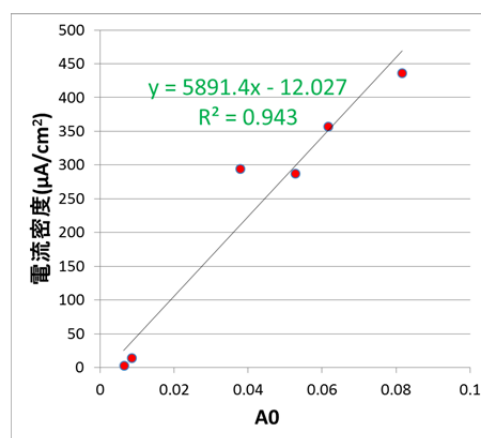
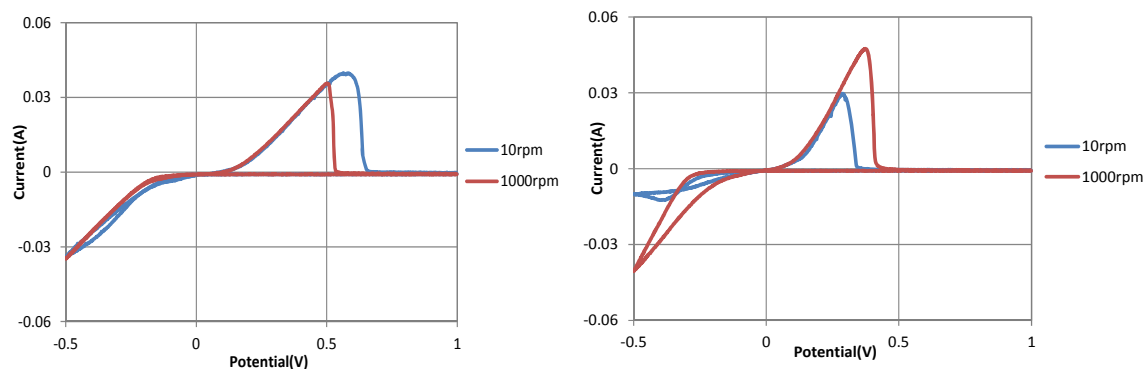


図 3-18. 呈色反応(A0)と電気化学測定（電流密度）の相関

別の電気化学的手法である CVS 法は、電位を掃引することで回転ディスク電極に銅をめっきし、その銅を溶解させる時の電流量でめっきされた銅の量を測定する方法で、めっき液のめっき性能評価に用いられる。(公)大阪府立大学により、回転ディスク電極の回転数を変えることで、めっき液の拡散速度による環境を模擬することができ、回転数が小さい（10 rpm）条件では TSV の穴の中に対応し、回転数の大きい（1000 rpm）条件では、TSV の外の表面に対応できることが示唆されていた。今回、回転数を変化させた CVS 法を用いることで、TSV めっき液と通常のダマシンめっき液の穴埋め性の評価を行った。図 3-19 に、TSV めっき液と通常のダマシンめっき液について、回転数を変えて CVS を測定した結果を示す。正側の電流値の面積がめっき量に対応している。ダマシンめっき液では、拡散速度が大きい 1000 rpm でめっき量が多く、拡散速度が小さい 10 rpm でめっき量が少ない。これに対し、TSV めっき液として性能がよかった液については、拡散速度が小さい 10 rpm でめっき量が多くなり、TSV めっき液として穴埋め性が良好であることが実証できた。本手法を用いることで、TSV めっき液添加剤濃度最適化の検討を行った。



(a) TSV 新液

(b) ダマシン新液

図 3-19. 回転数を変えた CVS 測定結果

また、TSV めっき液と通常のダマシンめっき液の一価銅の生成について、その挙動を確認した。図 3-20 に、銅電極で通電処理した一価銅の生成量測定結果を示す。TSV めっき液として性能が高い液では、通常のダマシンめっき液と比較して、一価銅が安定して蓄積されていることが明らかになり、TSV 穴埋め性に対し、一価銅の蓄積の影響が示唆された。

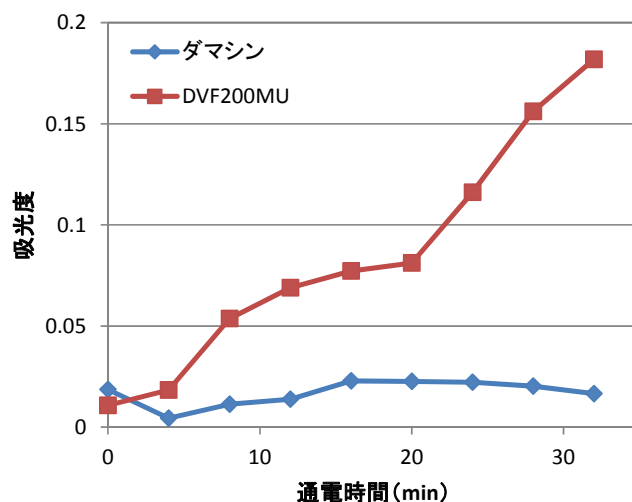


図 3-20. 通電処理による一価銅の生成
(ダマシン液と TSV めっき液 (マイクロファブ DVF200))

平成 27 年度は、めっき液の劣化・性能の指標となるめっき液性能管理方法を確立するために、めっき液寿命評価を行った。

めっき液の劣化評価実験条件と手順を図 3-21 に示す。TSV めっき液として DVF 液を用い、通電処理（1 日－3 時間）を繰り返し、CVS の変化を測定して、めっき液の劣化評価を行った。

めっき液 劣化評価実験条件と手順

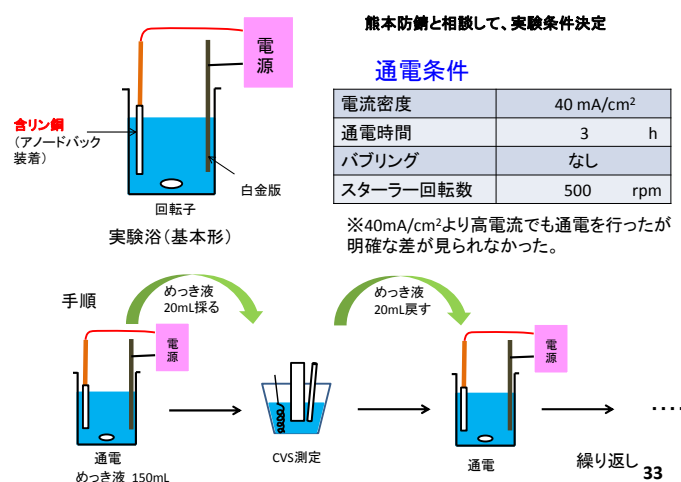


図 3-21. めっき液の劣化評価実験条件と手段

また、図 3-22 に通電時間による CVS 測定結果の変化を示す。

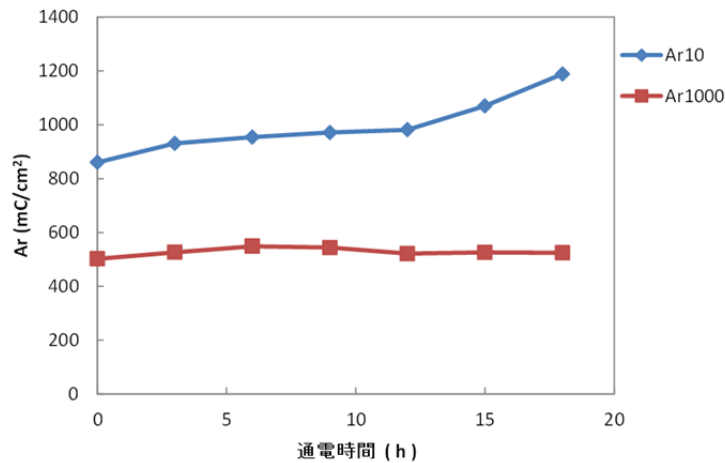


図 3-22. CVS の通電時間による変化
(Ar10: 回転ディスク 10 rpm、Ar1000: 回転ディスク 1000 rpm)

10 rpm の Ar 値 (Cu 析出量の指標となる値) は、新液では 800 mc/cm^2 であったが、通電開始から 5 時間を越えると 1000 近くとなり、さらに 15 時間以上では急激に増加している。一方 1000 rpm の場合、めっき液の通電時間を伸ばしても Ar はほぼ 500 mc/cm^2 で一定であった。このため、Ar10/Ar1000 比は通電時間により、徐々に増加している。(図 3-23) このことから、この CVS の変化がめっき液の劣化を示唆しているのではないかと推定された。

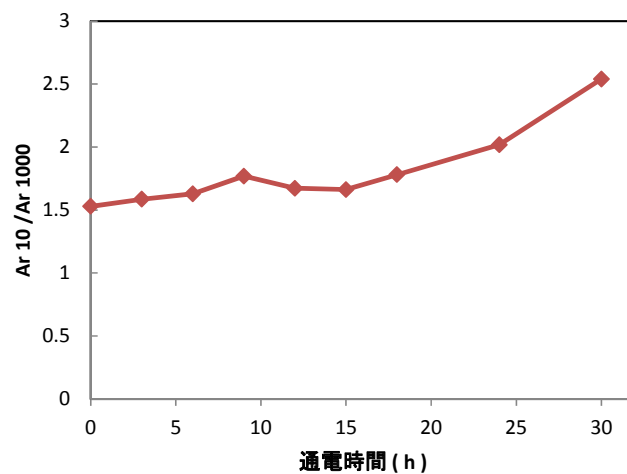


図 3-23. Ar10/Ar1000 比の通電時間による変化

別途、通電処理による DVF 液の穴埋め性の変化を熊本防錆工業(株)で実施し、また一部、添加剤濃度の変化の依頼分析を行なった。

図 3-24 に通電処理めっき液による TSV 穴埋め性の評価を示す。

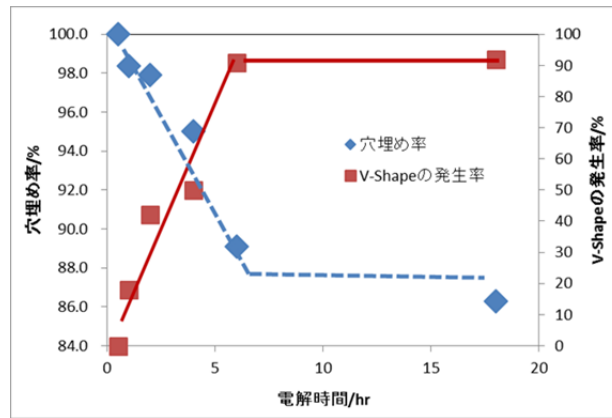


図 3-24. 通電処理めっき液による TSV 穴埋め性の評価

通電 5 時間以下では、劣化度合いは小さいが、18 時間では、液が劣化し、穴埋め性が劣化していることがわかる。

このときの添加剤濃度を分析した、結果を表 3-5 に示す。

表 3-5. 添加剤濃度の分析結果 (mL/L)

	新液	4 時間後	18 時間後
B 剤（促進剤）：	5.5	3	3
C 剤（抑制剤）：	7	3.3	分析限界以下

通電により、促進剤、抑制剤ともに減少しているが、通電時間 18 時間で、Cu 析出の促進剤は、ある程度保持されていたが、Cu 析出抑制剤は、分析限界以下まで減少していた。この抑制剤の減少により、めっき液のバランスが崩れ、TSV 穴埋め性が劣化し、CVS の Ar10 の面積値が増加したと考えられる。

以上の結果より、めっき液の劣化および性能の指標となるめっき液性能管理方法を検討し、CVS 法における Ar10（回転電極の回転数が 10 rpm における面積値）の増加が、めっき液の劣化および性能の指標となる事が明らかとなった。

この結果を、TSV めっき液添加剤の開発にフィードバックすると共に、めっき液使用の長寿命化を検討し、TSV めっき液としての性能特性として下記の 3 項が指針となることが明らかとなった。

- ・一価銅を安定に保持できること。
- ・CVS 法 Ar10/Ar1000 の比が大きいこと。
- ・通電により、Ar10 の増加が遅いこと。

(3) 【2-3】 Via 内への Cu イオン拡散高効率化

平成 25 年度は、銅イオン拡散の効率化評価として、超音波、回転、揺動の 3 種の手法により、それぞれ異なる対応するセルを用いて、TSV めっき Cu 埋め込み性にて判断を行った。超音波と回転および揺動について、TSV めっき Cu 埋め込み性は、ほとんど差がなく「回転＋遮蔽板が広い」場合の TSV めっき Cu 埋め込み性が一番良好であった。これより、銅イオン拡散方法として「回転＋遮蔽板が広い」の条件が優位であると判断した。

平成 26 年度は、回転機構を用いて TSV めっき Cu 埋め込み性評価を実施した。

評価条件

- ・ TSV めっき液 マイクロファブ DVF-200
- ・ ウエハ／Via $\Phi 20 \times 50 \mu\text{m}$
- ・ 電流波形 特殊 PR 波形 PR 比率 ($I_{\text{rev}} / |I_{\text{on}}|$) = 3

回転数を 300～1800 rpm と変化させて Cu 埋め込み性のスピードの評価を行った。図 3-25 に、各回転数における Cu 埋め込み高さの結果を示す。図 3-25 より、回転数 300 rpm から 500 rpm と大きくすると、Cu の埋め込み性は増加した。さらに回転数 500 rpm から 1500 rpm と大きくしても Cu の埋め込み性は変化なしであった。最後に回転数を、1500 rpm から 1800 rpm と大きくしたところ、Cu 埋め込み性は少し増加した。この結果および回転軸の安定性などを考慮し、回転数 1000 rpm を最適条件とした。

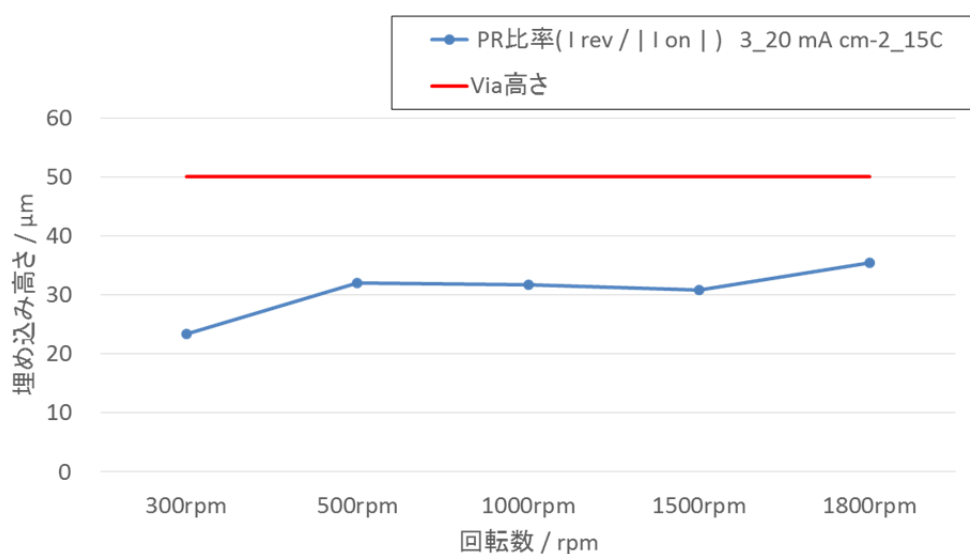


図 3-25. 回転数と Cu 埋め込み性の関係

(4) 【2-4】 遮蔽板、疑似陰極によるめっき電流分布の面内均一化

4-1) 遮蔽板

平成 25 年度は、遮蔽板開口部の機構を決定するために遮蔽板開口部と膜厚の関係を調査した。図 3-26 の TSV めっきセルを製作し、42 アロイ板 (Fe と Ni の合金、大きさ: 20 mm×20 mm) を用いて銅めっきを行い、銅膜厚を測定した。膜厚測定ポイントは、ミニマルウエハを想定

してΦ0.5 インチの外周内側、外側の膜厚を含めた 9 ポイントを測定した。表 3-6 に用いためっき条件を示す。

表 3-6. めっき条件

めっき時間	5 min
めっき電流密度（直流）	5 A dm ⁻²
回転速度	100 rpm
めっき液	有機酸ベースの TSV めっき液（Cu 濃度 70 g L ⁻¹ ）

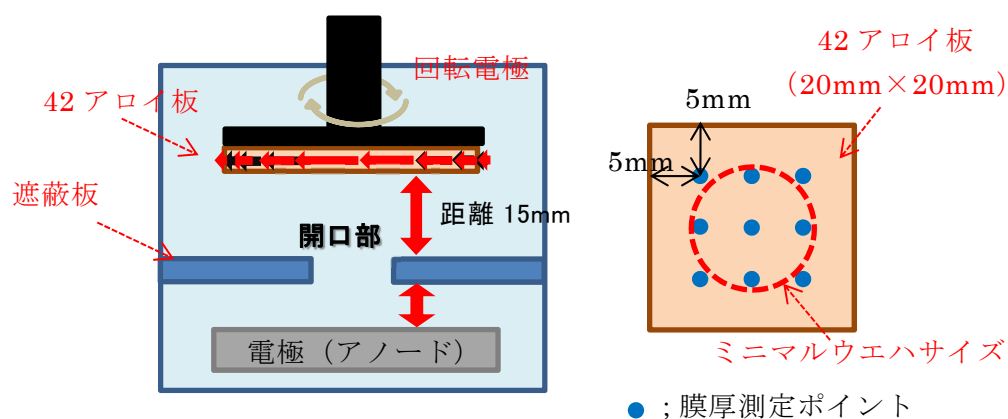


図 3-26. 膜厚評価セル及び、膜厚測定ポイント

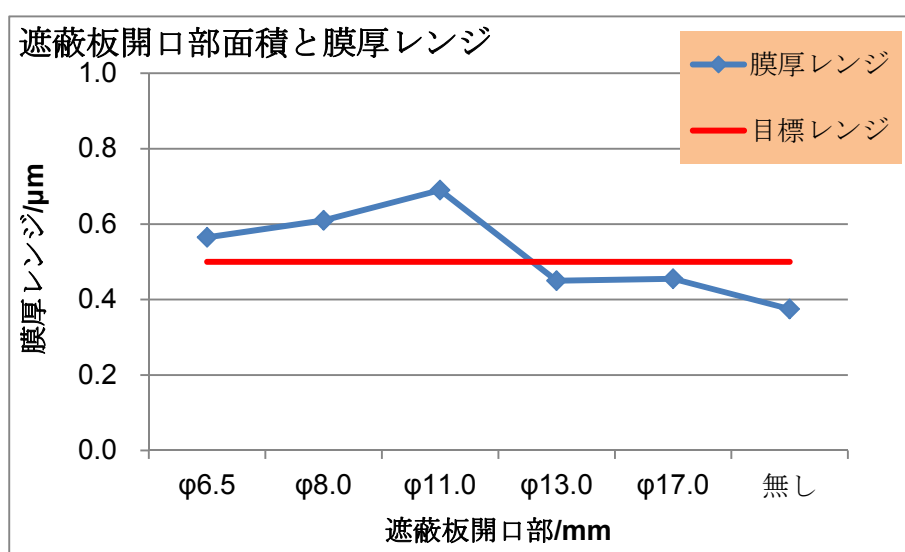


図 3-27. 遮蔽板開口部面積と膜厚レンジ

図 3-27 に、測定した膜厚より算出した膜厚レンジ（レンジ＝膜厚最大値－膜厚最小値：バラツキの指標）を示す。図 3-27 より、遮蔽板開口部がΦ13.0 mm 以上において膜厚レンジが狭く、目標膜厚レンジ 0.5 μm 以下であった。ここでミニマルウエハはΦ12.5 mm（Φ1/2 インチ）であることより、上記結果は、遮蔽板がなくても目標膜厚レンジを達成できる事を示している。この結果より、「遮蔽板はなし」を最適条件とした。

4-2) 疑似陰極

平成 25 年度は、疑似陰極の基本構造を決定するために丸形と四角のそれぞれ 3 種類（計 6 種類）の疑似陰極を製作した。図 3-28 に製作した疑似陰極を示す。これらを用いて実際に銅めっきを行い、その膜厚分布（膜厚レンジ）を測定した。遮蔽板開口部評価と同様、42 アロイ板をウエハに想定して評価を行った。めっき条件は表 3-12 と同じ条件を用いた。また、図 3-29 に、膜厚測定ポイントおよび膜厚測定結果を示す。

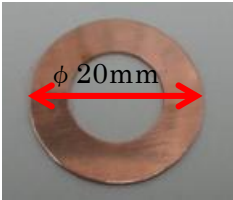
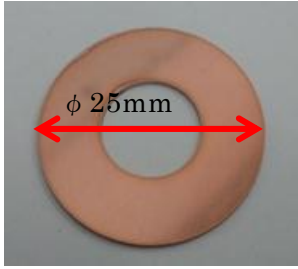
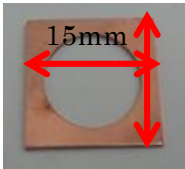
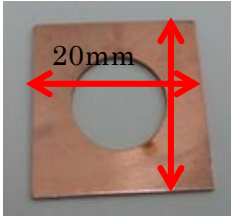
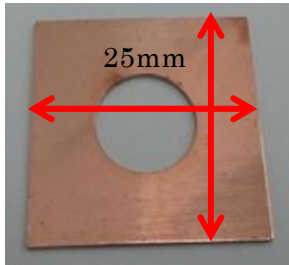
外形サイズ	15 mm	20 mm	25 mm
○型 内径 ϕ 11mm			
□型 内径 ϕ 11mm			

図 3-28. 疑似陰極（材質；銅）

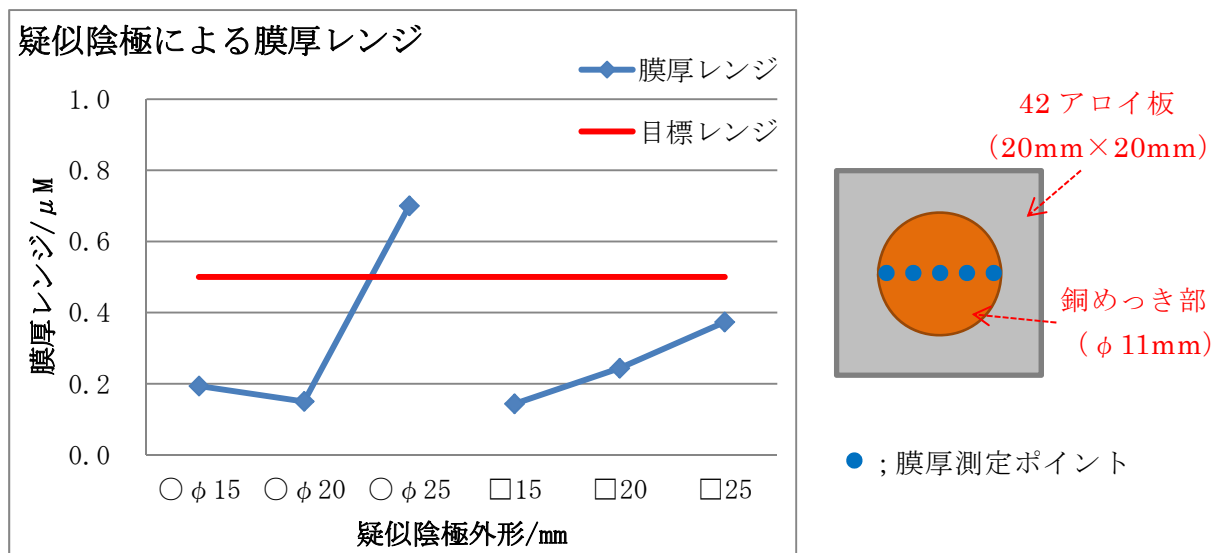


図 3-29. 膜厚測定ポイントと膜厚測定結果

図より、丸形と四角の両者において、疑似陰極外径サイズが大きくなるにともない、厚レンジも大きくなった。しかし、目標膜厚レンジ $0.5 \mu\text{m}$ 以下を外れたのは、「丸型で外形 ϕ 25 mm」だけであった。この結果および操作性を考慮して、実用的な外形 20 mm 以下サイズを基本構造とした。

平成 25 年度の結果より、遮蔽板と疑似陰極の基本構造を下記とした。

- ・遮蔽板なし、
- ・疑似陰極サイズ 20 mm 以下

平成 26 年度は、Via 付きウエハ（ $\Phi 20 \times 50 \mu\text{m}$ 、 $20 \times 20 \text{ mm}$ ）を用いて、実際に TSV めっきを行い、Via 埋め込み高さのばらつきの評価を行った「回転＋遮蔽板なし」の機構における Cu 埋め込み結果より、ウエハ内の Cu めっき埋め込み性のばらつきはほとんど生じなかった。これにより、回転＋遮蔽板なしの機構が最適と判断した。

(5) TSV めっき装置におけるプロセス評価

開発・作製した TSV めっき装置において Via 付きウエハを用いて実際に TSV めっきを行った。処理条件を下記に記す。

めっき液 : 市販液（マイクロファブ DVF200、表 2-2）
 ウエハ : 円柱形 Via（径 $\Phi 20 \mu\text{m}$ 、深さ $50 \mu\text{m}$ ）付きウエハ（ $90 \times 90 \text{ mm}$ ）
 電流波形 : 特殊 PR 波形
 電流密度 : 20 mA cm^{-2}
 めっき時間 : 20 min
 めっきプロセス : 表 2-8

（＊）本条件は、TSV めっき評価において Via が完全に埋まる条件である。

これらの条件において実際に TSV めっきを行った。結果を図 3-30 に示す。Via の穴埋めめっき完了率が 53 %であり、未充填の Via では主に「下部抜け」が発生していた。この「下部抜け」の発生要因としては、前処理不足が考えられる。そこで、装置外で前処理を実施した後（つまり、Via 前処理を完全に実施された状態）に TSV めっき装置で TSV めっきを行った。結果を図 3-31 に示す。Via の穴埋めめっき完了率は 100 %であった。この結果より、「下部抜け」不良は、前処理不足に起因して生じたことが分かった。

条件		DVF200 - $\phi 20 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$
ミニマル TSV めっき	前処理	めっき液－減圧－1 min
	めっき時間	20 min
	結果	 完全充填 未充填(下部抜け) 穴埋めめっき完了率 53 %

図 3-30. TSV めっき結果

条件		DVF200 - $\phi 20 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$
ミニマル TSV めっき	前処理	めっき液－減圧－1 min (別装置で前処理)
	めっき時間	20 min
	結果	 完全充填 穴埋めめっき完了率 100 %

図 3-31. 装置外にて前処理

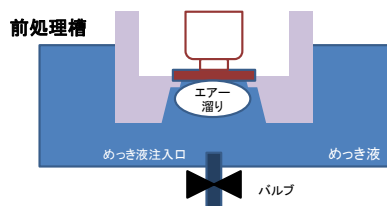


図 3-32. 治具先端の気泡

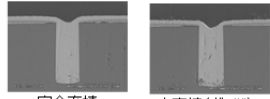
条件		DVF200 - $\phi 20 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$	
前処理	めっき液浸漬-減圧-1 min	液吐出	0.5 sec × 1回
		吸引	3 sec後
めっき時間	20 min		
ミニマル TSV めっき	結果		
		穴埋めめっき完了率 77 % めっき完了率が 53 ⇒ 77 % に改善した。	

図 3-33. 対策後

ここで、装置前処理不足の原因として、前処理槽においてめっき治具が下降した際に先端にエア溜まり（気泡）が生じ、ウエハ表面を覆うことにより、前処理不足が生じていると考えられる（図 3-32）。そこで、前処理槽底のめっき液注入口より、液を吐出させてエア溜まりを除去するプログラムを追加し、TSV めっき評価を行った。結果を、図 3-33 に示す。穴埋めめっき完了率は、53 % から 77 % へ改善した。しかし、完全充填にはならなかった。

3 — 5 — 2 研究成果

(1) 前処理の適正化、真空高速化

平成 26 年度に TSV めっき液を用いた前処理が TSV めっき埋め込み性において優位であることが判明した。平成 27 年度は、この結果を基に各 TSV めっき評価を行った。

また平成 26 年度に、真空ユニット (270 × 130 × 210 mm) から、エジェクター (100 × 50 × 10 mm × 3 個) 機構へ変更することで省スペース化が実現した。エジェクターを使用した際の前処理セル内の真空到達は 1 秒以内にて -0.16 MPa であり、さらなる改善に成功したため、目標を達成した。平成 27 年度は、各処理槽の改良（3-3 章参照）に伴い、平成 26 年度と同じ仕様で前処理槽の改良を行った。

(2) TSV めっき液濃度最適化

市販液（マイクロファブ DVF200）を用いたミニマルの目標である円柱形 Via（径 $\Phi 20 \mu\text{m}$ 、深さ $50 \mu\text{m}$ ）の評価において、さらなるめっき時間短縮を検討した。しかし、7.5 分が最短めっき時間であり、目標めっき時間 30 秒は達成できなかった。

大阪府立大学の開発添加剤（NMDSC）を用いて、新しい TSV めっき液の開発に成功した。開発液において種々形状の異なる Via を用いて TSV めっき評価を行った場合の最短めっき時間は、Via（径 $10 \mu\text{m}$ 、深さ $25 \mu\text{m}$ ）における 3.6 分であった。

市販液においても同様に種々形状の異なる Via を用いて TSV めっき評価を行い、開発液の結果と比較した。その結果、開発液（NMDSC+SDDACC 混合系 TSV めっき液）は、径が小さい Via の穴埋めが得意であり、市販液（マイクロファブ DVF200）は径の大きい Via の穴埋めが得意であることが分かった。

さらに大阪府立大学では、添加剤（MPS）を用いた TSV めっき液において、Via（径 $2 \mu\text{m}$ 、深さ $16 \mu\text{m}$ ）を用いた TSV めっき穴埋め性評価にて、本研究における最短めっき時間 30 秒を得た。これにより、目標めっき時間の 30 秒を達成した。

熱膨張抑制添加剤の開発について、平成 26 年度に開発した添加剤は TSV めっきが可能であり熱膨張を抑制したが、450 °C 加熱後に微小突起が生じた。平成 27 年度新規に開発した添加剤は、TSV めっきが可能であり、熱膨張を抑制し、450 °C 加熱後の微小突起も防止した。さらに体積抵抗も添加剤の有無でほぼ同じであったことより、配線用として実用可能であることが分かった。これにより、熱膨張抑制効果のある TSV めっき用添加剤の開発に成功した。

TSV めっき液における一価銅の分析について、平成 25 年度は一価銅が、ベースの酸や添加剤によらず分析可能であることを確認した。従来法では対応困難であった呈色反応の反応初期段階の吸光度の時間変化を、セル内の回転子で攪拌しながら連続して測定できる恒温インジェクション法により測定可能となった。また、呈色反応の吸光度変化を速度論的解析から、一価銅を 3 種類の錯体に分離し、定量することに成功した。

平成 26 年度は、新しく開発されためっき液について、呈色反応による一価銅の解析手法の最適化を行った。また、電気化学分析法（回転ディスク電極による CVS 法など）による分析を行った。これらの結果を比較検討し、それぞれの手法による特徴と相関関係を明らかにした。そのことから、めっき液中の一価銅の錯体形成状態の解析が進み一価銅状態分析の精密化が行えた。

平成 27 年度は、めっき液の劣化および性能の指標となるめっき液性能管理方法を検討し、CVS 法における Ar10（回転電極の回転数が 10 rpm における面積値）の増加が、めっき液の劣化および性能の指標となる事を明らかにした。

上記結果を、TSV めっき液添加剤の開発にフィードバックすると共に、めっき液使用の長寿命化を検討したところ、TSV めっき液としての性能特性として下記の 3 項が指針となることが明らかとなった。

- ・一価銅を安定に保持できること。
- ・CVS 法 Ar10/Ar1000 の比が大きいこと。
- ・通電により、Ar10 の増加が遅いこと。

(3) Via 内への Cu イオン拡散高効率化

めっき中のウエハ回転速度を 300 rpm ~ 1800 rpm と変更して、TSV めっき埋め込み性の比較評価を実施した。この結果と、装置の電気接点接触部、または回転軸の安定性などを加味し、回転数 1000 rpm が最適と判断した。

(4) 遮蔽板、疑似陰極によるめっき電流分布の面内均一化

平成 25 年度の基本構造の「回転＋遮蔽板なし」の機構における Cu 埋め込み性は、ウエハ内の Cu 埋め込み性に差が「ない」と判断した。これにより、回転＋遮蔽板なしの機構が最適と判断した。

(5) TSV めっき装置における TSV めっきプロセス評価

開発・作製した TSV めっき装置において Via 付きウエハを用いて実際に TSV めっきを行い、TSV めっきが可能であることを確認した。しかし、一部に前処理不足に起因しためっき未充填が生じた。

- ・【特願 2011-166680】「一価銅の濃度測定方法及び濃度管理方法、並びに濃度測定装置」 古賀淑哲、野間弘昭、野中一洋 他
- ・野間弘昭、古賀淑哲、平川智恵子、野中一洋 他「硫酸銅めっき液中の一価銅の分析」表面技術誌、Vol. 63, pp. 52-56 (2012)
- ・【特願 2013-014874】「めっき液中の金属錯体定量化方法および金属錯体定量化装置」古賀淑哲、野間弘昭、野中一洋 他
- ・H. Noma, T. Koga, C. Hirakawa, K. Nonaka et al., “Analysis of Cu(I) Complexes in Copper Sulfate Electroplating Solution by Using Reaction Kinetics with a Chelate Reagent”, ECS Transaction, Vol. 58 (in press)

第4章 本論—(3) 環境配慮

4—1 環境配慮

従来の大口径ウエハ用のめっき装置では、そのめっき槽の大きさから、数百リットル～数トンレベルのめっき液が必要であり、劇物薬品であるめっき液の使用は環境負荷が大きいものであった。今回開発する TSV めっき装置では、小型めっきセルや、水洗槽を最小化して、また新たなめっき液管理方法を確立することにより、「水洗水と薬液」の使用量や保管量、及び廃液量を数リットル程度と従来の 1/1000 以下に低減させ、環境にやさしいめっきプロセスを開発する。

4—2 プロジェクト全体における本研究開発部分の位置付け

本テーマでは、「TSV めっき装置開発」により、小型化されためっきセルによる TSV めっき液量の最少化、「TSV めっきプロセス開発」による前処理の最適化及び TSV めっき液の性能管理方法の確立により、液使用、液寿命の最適化による TSV めっき使用量最少化を検証する。また、水洗・乾燥セルの基本構造を構築する。

4—3 高度化目標と技術的目標値

4—3—1 【3-1】めっき液量最少化、水洗量最適化

(1) 高度化目標

回転、水洗浸漬、シャワーなどの水洗方法及び回転、真空、エアブロー、加熱等の乾燥方法に対して手法の絞り込みを行い、その結果に基づき、評価用水洗・乾燥セルを用いた実験による、水洗量の最少化を踏まえたウエハの洗浄・乾燥方法の最適化を図る。

(2) 技術的目標値

平成 26 年度は、熊本防錆工業㈱は石田産業㈱とともに平成 25 年度に優位であった「回転機構」を有する水洗・乾燥セル形状を設定した。㈱晴喜製作所はその形状を反映させた水洗量が最小となる水洗・乾燥ユニットをミニマル TSV めっき装置に搭載した。TSV めっき装置において水洗量を測定したところ約 10 mL であり目標「1 ウエハ当たり 30 mL の水洗量」を達成した。しかしながら、水洗時に水のミストが多く発生した。ミストが多いと、駆動部の腐食が進みやすく装置不具合を促進させてしまうことより、ミストが発生しない水洗構造の再検討が必要であった。また、ミニマルウエハ裏面に水洗水が回りこみ、ミニマルウエハ裏面の乾燥が完了しなかった。さらにミニマルウエハに付着した水洗水が、乾燥時のエアブローにて周囲に飛散した。

平成 27 年度は、㈱晴喜製作所は熊本防錆工業㈱、石田産業㈱とともに、平成 26 年度の結果を踏まえ、水洗時にミニマルウエハ裏面にミストが発生しない構造、水洗水が回りこまない構造、また乾燥時に水洗水が飛散しても問題とならない構造を有する水洗・乾燥セルへの改良を行う。

4—3—2 環境側面評価

(1) 高度化目標

小型めっきセルや水洗槽を最小化することにより、新しいめっき液管理方法を確立する。

(2)技術的目標値

平成 26 年度は、熊本防錆工業㈱は環境性向上の確認のため、製作したミニマル TSV めっき装置におけるめっき液量や廃液量の確認と評価を行った。その結果、「治具に付着する TSV めっき液の量」や「ミニマルウエハに付着し持ち出される TSV めっき液の量」が多い事が判明し、その影響にて TSV めっき液の飛散が見られたことより、処理槽や搬送機構の改良が必要であった。

平成 27 年度は、熊本防錆工業㈱は改良およびリレイアウト後のミニマル TSV めっき装置のランニング評価を行い、その結果を石田産業㈱、㈱晴喜製作所、(公)大阪府立大学、(国研)産業技術総合研究所へフィードバックし、各機関にて最小となるめっき液量、水洗水量の検討を行う。そして、水洗水や薬品の使用量・保管量・廃液量を、「従来の数百リットル～数トン」から「数リットル程度」としの従来の取扱量と比べて 1/1000 以下に低減する。

4 — 4 研究方法と条件及び装置

4 — 4 — 1 研究方法

(1) 【3-1】めっき液量最少化、水洗量最適化

平成 25 年度結果の「回転機構による水洗・乾燥手法が優位」を基本として、平成 26 年度の不具合を解決するための対策を反映した水洗・乾燥セルを製作し、ミニマル TSV めっき装置に搭載する。なお、本研究テーマは、「【 1-3 】小型ウエハ投入システム開発」項にて開発を行う。

(2)環境側面評価

熊本防錆工業㈱は、製作したミニマル TSV めっき装置におけるめっき液量や廃液量の確認、評価を行う。その評価結果を、石田産業㈱、㈱晴喜製作所、(公)大阪府立大学、(国研)産業技術総合研究所にフィードバックし、各機関にて最小となるめっき液量、水洗水量の検討を行う。

4 — 5 研究結果と研究成果

4 — 5 — 1 研究結果

(1) 【3-1】めっき液量最少化、水洗量最適化

平成 25 年度は、㈱晴喜製作所と石田産業㈱は水洗・乾燥方法の検討を行い、水洗・乾燥手法の絞り込みを行った。当初は水洗槽内にウエハ上向き機構を想定し、1 日 8 時間使用における水洗水の使用量が 500 mL 以下となる 1 ウエハ当たりの水洗水使用量が 1 mL 以下の水洗・乾燥ユニットを構築することを目標としていた。しかし、水洗・乾燥方法の絞り込みを進めるに従い、ウエハ下向き構造が必要不可欠となったことより目標を変更した。ウエハ下向きによる水洗機構の作業効率を加味し、1 時間使用で水洗水使用量が 2000 mL 以下となる「1 ウエハ当たり 30 mL の水洗量」を新目標とした。

平成 26 年度は、熊本防錆工業㈱は石田産業㈱とともに平成 25 年度に優位であった「回転機構」を有する水洗・乾燥セル形状を設定した。㈱晴喜製作所はその形状を反映させた水洗量が最小となる水洗・乾燥ユニットをミニマル TSV めっき装置に搭載した。図 4-1 に、装置へ搭載した水洗乾燥セルを示す。槽底の中央部のノズルより純水が噴出して水洗を行う。そ

の後、同ノズルよりエアーが出て乾燥する機構である。めっき治具は 1000 rpm にて回転し水切りを促進させる。【1-1】【1-2】【1-3】【2-1】【3-1】の開発内容を合わせて製作したミニマル TSV めっき装置にて TSV めっきが可能となったことより、装置における 1 回の水洗量を測定したところ、約 10 mL であり目標「1 ウエハ当たり 30 mL の水洗量」を達成した。しかし、水洗実施時に水洗水量を最小化するためノズル穴径を小さくしたことより、比較的高圧力で水洗水が噴出し水のミストが多く発生した。ミストが多いと、駆動部の腐食が進みやすく装置不具合を促進させてしまうため、ミストが発生しない水洗構造の再検討が必要であった。また、ミニマルウエハ裏面に水洗水が回りこみ、ミニマルウエハ裏面の乾燥が完了しなかった。さらにミニマルウエハに付着した水洗水が、エアブローにて周囲に飛散することが判明した。

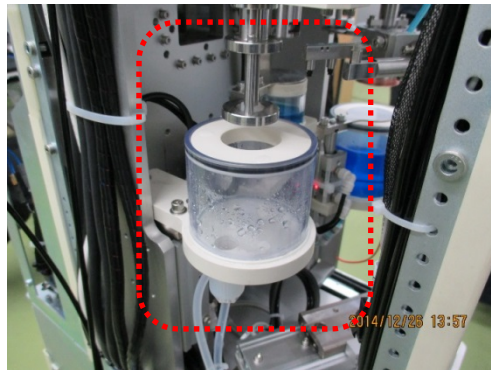


図 4-1. 水洗・乾燥共用セルと治具

平成 27 年度は、装置レイアウトに伴い、水洗槽と乾燥槽を小型化し、さらに分離した。これにより、水洗時の水ミストの発生がなくなった。次にウエハ搬送において、めっき治具の改良を行い、上下分離式のめっき治具を採用し、全ての処理をめっき治具で一貫して行う機構とした。ウエハは、上下治具の間にウエハ下向きに挟み込まれる機構であることより、ウエハ裏面は治具により密閉されており、ウエハ裏面への水付着はなくなった。

次に、水洗量を測定したところ、「1 ウエハ当たり 20 mL の水洗量」であった。この値は、平成 26 年度結果の「1 ウエハ当たり 10 mL」よりも大きくなっているが、目標値「1 ウエハ当たり 30 mL の水洗量」を達成した。

(2) 環境側面評価

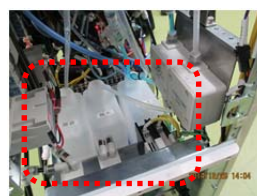
平成 25 年度、めっき液タンク・水洗タンク・廃液タンクは未搭載であった。

平成 26 年度は、上記 3 つのタンクを搭載して作製したミニマル TSV めっき装置において、めっき液量や廃液量の確認を行った。装置稼働において、ウエハ搬送時にミニマルウエハやめっき治具にめっき液が付着して液の浪費が生じた。これより、めっき治具接液部の小型化（接触部面積を小さくする）ことによる、TSV めっき液持ち出し量が削減の検討が必要となった。次に水洗槽では、水のミストが多く発生した。ミストが多いと、駆動部の腐食が進みやすく、装置不具合を促進させてしまうため、ミストが発生しない水洗構造の再検討が必要となった。また、腐食の観点から、使用する TSV めっき液ミスト拡散を防ぐため、前処理槽と TSV めっき槽に蓋を取り付けた構造としていた。しかし、微量に漏れ出す酸系ミストに装置内電気系統の腐食が進むことが考えられ、排煙除去装置(スクラバー)にてめっき室内雰囲気のクリーン化を進める必要があると判断した。(スクラバーについては、平成 27 年度【1-3】にて実施した。)

平成 27 年度は、めっき治具の改良を行い、接液部を小さくした上下分離式のめっき治具を採用した。これにより、めっき液の持ち出し量を減少できた。次に、装置レイアウトに伴い、水洗槽と乾燥槽を小型化・分離した。これにより、水洗時の水ミストの発生がなくなった。さらに、装置レイアウトに伴いめっき液タンク・水洗タンク・廃液タンクを改良し設置場所を変更した。表 4-1 に平成 26 年度と平成 27 年度のタンク容量を、図 4-2 に同 装置内タンクの配置を示す。

表 4-1. 搭載した各タンクの容量

	H26	問題と対策	H27
めっき液量	1 L	問題:めっき液の飛散 対策:処理槽・治具・搬送の 改良、およびレイアウト	2 L
水洗水量	1 L		2 L
廃液量	1 L		2 L



平成 26 年度

平成 27 年度

図 4-2. 装置に搭載した各タンクの配置

平成 26 年度のめっき液タンク・水洗タンク・廃液タンクの容量は各 1 L であった。平成 27 年度はそれぞれ各 2 L とした。これは、目標「従来の取扱い量（数トン）の 1/1000 以下」を達成した。このタンク増量は、装置レイアウトに伴い空きスペースを確保できたことより実現できた。このタンク増量により、各タンクの交換頻度が 2 倍となり操作性が向上した。

4 — 5 — 2 研究成果

(1) 【3-1】めっき液量最少化、水洗量最適化

ウエハ下向きでの水洗方式であり、目標水洗量「1 ウエハ当たり 30 mL」を満足し、さらに平成 26 年度不具合事項を解決する水洗機構の再検討を行った。その結果、水洗槽と乾燥槽を小型化し、それぞれに分離した仕様の水洗槽と乾燥槽を作製しミニマル TSV めっき装置に搭載した。これにより、水ミストの発生を防止し水洗量「1 ウエハ当たり 20 mL」実現した。また、【1-3】小型ウエハ搬送システム開発においてめっき治具の改良を行い、上下分離式のめっき治具を採用したことより、ウエハ裏面への水付着はなくなった。

(2) 環境側面評価

【1-3】小型ウエハ搬送システム開発においてめっき治具の改良を行い、接液部面積を小さくした上下分離式のめっき治具を採用したことより、めっき液の持ち出しは減少した。また、装置レイアウトに伴い、水洗槽と乾燥槽を小型化・分離した。これにより、水洗時の水ミストの発生がなくなり、めっき室の環境が改善した。さらに、装置レイアウトに伴いめっき液タンク・水洗タンク・廃液タンクを各 2 L に増量し設置場所を変更した。これにより、タンクの交換頻度がなぐくなり、操作性が向上した。さらに、各タンク容量の 2 L は、目標「従来の取扱い量（数トン）の 1/1000 以下」を達成した。

第 5 章 最終章（全体総括）

5 - 1 研究成果

・ ミニマル規格（294 mm × 450 mm × 1440 mm）を満足し、また TSV めっきが可能な「ミニマル TSV めっき装置」を作製した。

1) 大阪府立大学の開発添加剤（NMDSC）を用いて、新しい TSV めっき液の開発に成功した。開発液において形状の異なる Via を用いて TSV めっき評価を行った場合の最短めっき時間は、Via（径 10 μm 、深さ 25 μm ）における 3.6 分であった。さらに大阪府立大学では、添加剤（MPS）を用いた TSV めっき液において、Via（径 2 μm 、深さ 16 μm ）を用いた TSV めっき穴埋め性評価にて、本研究における最短めっき時間 30 秒を得た。これにより、目標めっき時間の 30 秒を達成した。

2) 熱膨張抑制効果をもつ TSV めっき用添加剤を開発した。本添加剤については、特許出願を行った（（公）大阪府立大学）。

3) 水洗工程における水洗水量は、1 ウエハ当たり（約 20 mL）であった。これは目標「1 ウエハ当たり（30 mL）以下」を達成した。

4) めっき液タンク・水洗タンク・廃液タンクの各タンク容量は（2 L）であり、目標「従来の取扱い量（数トン）の 1/1000 以下」達成した。

5 - 2 研究開発後の課題

1) 開発・作製した「ミニマル TSV めっき装置」のプロセス時間を測定したところ「めっき時間+6 分」であり、目標である「プロセス時間：1 分」を達成できなかった。

2) ミニマルの目標である円柱形 Via（径 $\Phi 20 \mu\text{m}$ 、深さ 50 μm ）の最短めっき時間は 7.5 分であり、目標めっき時間 30 秒を達成できなかった。

3) 実際に装置を用いて TSV めっきを行ったところ、前処理不足に起因した未充填が生じた。

今後は、上記不具合の解決と目標の達成に向けてさらなる評価・改良に取り組んでいく。

5 - 3 事業化展開

本事業の展開について、半導体製造企業への製造ライン（装置群）としての装置販売と TSV めっきに特化した TSV めっき実験用装置としての販売を主たる目標とする。

図 5-1 に、TSV めっき装置の事業化展開において、販売可能な商品項目を示す。項目別に①装置販売、②サービスエンジニアリング（装置技術、めっき技術）、③薬品販売の 3 つがある。

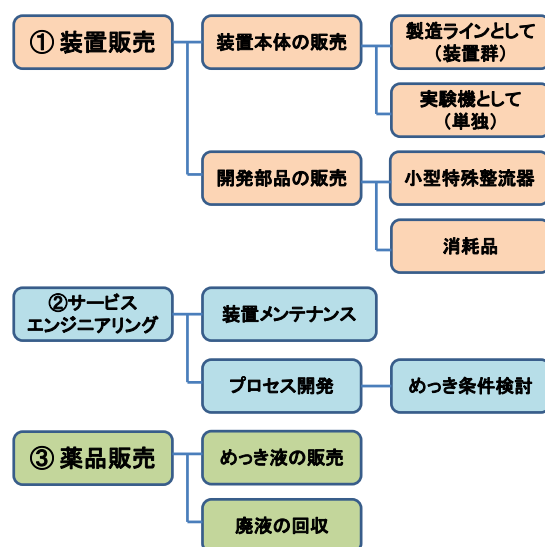


図 5-1. TSV めっき装置の事業化展開

装置販売については、実際には、ミニマルファブ研究会として種々の展示会において広報・宣伝活動を行うことにより、国内および海外への販売拡大を目指す。また、本研究において開発した小型特殊整流器は、他に同等品が存在しないことより、整流器単体での需要も考えられる。次に、装置立ち上げ時のめっき条件検討や装置購入後の装置メンテナンスおよび TSV めっきプロセス開発等のコンサルタント業務も需要が見込まれる。薬品関連では、TSV めっき液の販売や使用後の廃液の回収を行っていく。また、熱膨張抑制添加剤については特許を取得し（（公）大阪府立大学）、めっきメーカーへライセンスを行う。

以上

