

平成28年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「低消費電力半導体の貫通電極ウエハボイドレス超高速めっき装置技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成29年4月

担当局 関東経済産業局

補助事業者 公益財団法人埼玉県産業振興公社

## 目次

### 第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的および目標
- 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

### 第2章 本論

- 2-1 貫通電極のめっきの高速化
- 2-2 パドル式貫通電極ウェハめっき装置の開発
  - (2-2-1)貫通電極内のボイドレスかつ高い膜厚均一性の実現
    - 12インチウェハめっき装置での高速ボイドレス条件検討
    - 新規攪拌方式の検討
    - 12インチウェハでの膜厚均一性評価
  - (2-2-2)高スループット、薄ウェハ対応自動搬送機構の開発
  - (2-2-3)超音波による貫通ビア内部脱気処理の最適化
  - (2-2-4)廃液発生量の低減
- 2-3 めっき液の管理方法の確立
- 2-4 ノンボッシュ法貫通電極の導電性確認

### 最終章

# 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

現代の ICT 時代を支えるテクノロジーの一つが半導体であり、その適用分野の拡大、高機能化への要求はますます高くなっている。そのためには、半導体の微細加工技術の発展が不可欠であるが、微細化の限界、超精密製造装置価格が高額になることでのメーカー1社の設備投資の限界など、半導体開発の方向性は、微細加工技術の発展のみをベースとすることから脱却する動きも始まっている。その一つとして、PoP、SiPのような異種デバイスを立体的に積み重ねたデバイスがあるが、これにTSVの三次元実装を採用することで、今以上に高密度化、小型化が可能になるだけでなく、接続時の配線長さが短くできるため高周波化、低消費電力化が期待でき、TSV プロセス開発が進められている。しかし、TSV は従来の半導体プロセスには無い難易度の高い基板技術、実装技術が必要になり、プロセスコストが高いため、当初の予想よりも実ウェアへの適用は伸びておらず、今後 TSV が普及するためにはプロセスコストの低減が不可欠である。ところで、このプロセスコストの内訳をみていくと、その主要因の一つは TSV ピア内部に導電材料を埋め込むめっき工程という報告がある。TSV めっきは、ピアの

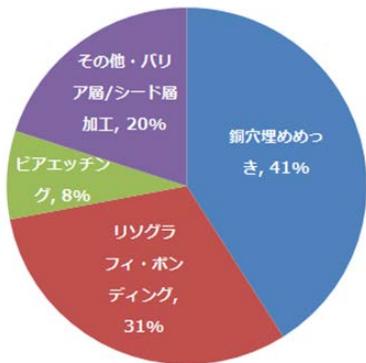


図 1.TSV コスト試算(出展：セミツールジャパン)

埋め込み時間が長くスループットが他工程より遅いこと、面内ばらつきや厚いオーバーバーデンで後工程の CMP の負荷が大きくなることなどで、TSV プロセスコスト増の原因となっている。そのため、TSV めっきの時間を短くしてスループットをあげることに、オーバーバーデンを薄くすることで、TSV プロセスコストの改善が期待できる。めっき時間の短縮にはめっきレートを上げることが必要であるが、電流密度を高くするだけのアプローチではボイドが発生し配線品質を低下させるという問題があった。また、TSV では Si と銅めっき配線の線膨張係数が異なるため、熱処理時にポンピングが発生しデバイスを破壊するという問題があった。

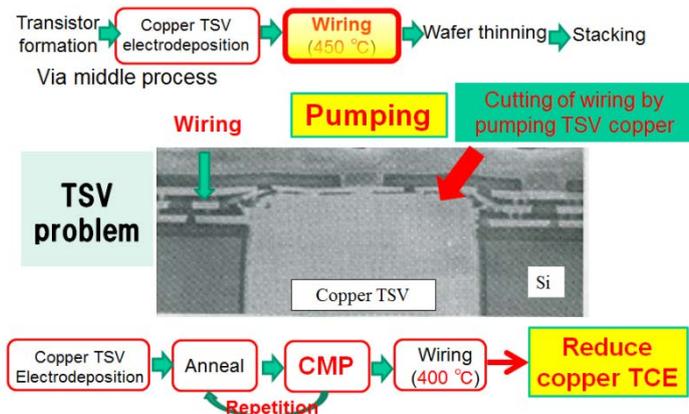


図 2.TSV の課題：ポンピングについて

本プロジェクトでは、前記 TSV の課題を解決するため、TSV めっきのボイドレス高速埋め込み技術開発として、 $\phi 1 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 10 の TSV の 30 秒埋め込みを目標として取り組んだ。銅めっき膜の低線膨張係数化技術では、添加剤開発とその添加剤を使っためっき膜の線膨張係数が Si と同程度であることを測定して示すことに取り組んだ。更に、前記技術を実際のウェアプロセスに適用できるようにするため、

前記高速めっきをφ12 インチウェハで成膜できる装置を開発して、高速条件で TSV を埋め込み、φ12 インチウェハ全面でボイドレスを確認することに取り組んだ。開発しためっき液を量産工程で使うため 1 か月の寿命をもつ運用条件を確立することと、開発した装置とめっき液で成膜した TSV めっき膜が配線としての電気特性を有することをデジチェーンで確認することを事業目標とした。

## 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

### 【事業管理機関】

公益社団法人埼玉県産業振興公社

小笠原均郎、関根一宣

### 【開発組織】

株式会社東設

研究開発部) 三宅裕子、松井康介、丸山隆文、技術部) 藤野真之、塚本高志、小泉裕一、高橋昭男、営業部) 鳥成優一郎

大阪府立大学

近藤和夫教授

奥野製薬工業株式会社

表面技術研究部) 小倉英稔、今井第造

東北マイクロテック株式会社

代表取締役 元吉真

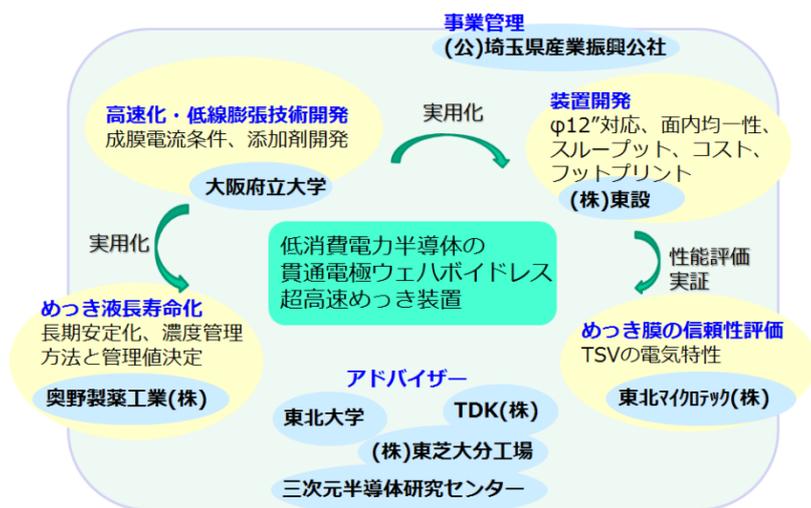


図 3. 研究体制図

## 1-3 成果概要

### 1-3-1 貫通電極のめっきの高速化

高速めっき技術開発として、φ1-2 μm の口径のビアを 30 秒でボイドレスフィリング実現することを、銅めっき膜の低線膨張化については、新規開発した添加剤を使った銅めっき膜の 450°C 熱処理後のラマン測定により、銅めっき膜の低線膨張化を確認することを目指した。その結果、2×18 μm のビアの 30 秒ボイドレスフィリングを達成した。また、低線膨張係数添加剤の開発においては、従来添加剤と今回開発した添加剤を用いた TSV めっき膜をビアミドルのプロセス温度である 450 度に加温し、ラマン測定法により応力を測定したところ、従来の添加剤を用いたビアでは TSV に近いところほど応力が大きくなっているのに対し、本添加剤を用いたビアでは距離に寄らず応力にほとんど変化が無く、添加剤により銅めっき膜の高温での膨張を抑制できることを確認した。後者に関しては、実現できた場合にはプロセス技術に対しインパクトが大きく、学会発表でも関心を集め、台湾企業をはじめ数社からデモの打診を受けている。

### 1-3-2 パドル式貫通電極ウェハめっき装置の開発

#### ■ 貫通電極内のボイドレスかつ高い膜厚均一性の実現

φ12 インチウェハ全面で、φ6×25 μm テーパビアをボイドレス 5 分およびオーバーバーデン 3 μm 以下での成膜、を目標とした。これに向けては、大阪府立大学の開発した要素技術として、添加剤や電流条件をスタートとし、ウェハプロセス向けに添加剤濃度や電流条件を調整、攪拌による液の流れの制御に取り組んだ。その結果、

- ・20mm 角基板において、ストレートビアおよびテーパビアで 5 分ボイドレスフィリングを確認。
- ・75mm 角基板において、ストレートビアで、7.5 分ボイドレスフィリングを確認。
- ・φ12 インチ基板においては、15 分ボイドレスフィリングを確認。

オーバーバーデンは、約 4.5 μm と目標未達であった。

本検討を行うに当たり、TSV ビアの高速ボイドレス埋め込みにはビア内外の液の流れの制御が重要と考え、攪拌機構の条件見直しや新規攪拌方式として、高速流体攪拌技術の開発にも取り組んだ。それにより、まだ上記のデータを超える高速化には到達していないものの、従来技術では限界である時間短縮に対し、高速流体に解決の糸口がある可能性があるというデータを得ることができた。

#### ■ 高スループット、薄ウェハ対応自動搬送機構の開発

φ12 インチ基板での TSV 実証実験を行う装置を製作するために、φ12 インチのガラスサポート基板付 50 μm 薄化処理 Si 基板を搬送できるようにすることと、この基板で基板ロード、搬送、成膜、後水洗、アンロードの自動処理が問題なく流れる全自動装置を開発する必要があるが、弊社の従来搬送技術では、大口径の薄化ウェハにダメージを与える可能性があったため、新規技術を検討した。

φ12 インチ基板搬送機構として、ベルヌーイのハンドを採用、ベルヌーイのウェットハンドを新規に開発した。本技術搭載した全自動機において、φ12 インチのガラスサポート基板付 50 μm 薄化処理 Si 基板を問題なく搬送できることと、めっき、水洗後のウェハを、ウェット状態を保持して酸化を抑制した状態で次工程まで搬送できることを確認した。

#### ■ 超音波による貫通ビア内部脱気処理の最適化

TSV ビアはビア内部に気泡が入り込み成膜不良の原因となる場合があるため、前処理として脱気処理を行うことが一般的であり、全自動機にも前処理機構を搭載する必要がある。一般的な前処理方法としては減圧脱気であるが、この機構を自動搬送機構の中に組み込むのは装置構成が大掛かりになることやスループットを上げることが難しくなるため、他の方法の導入が望ましく、半導体素子のダメージレス脱泡前処理として、メガソニック発振器による脱泡前処理の採用を検討した。TSV ビア内部気泡の脱泡前処理機構としてメガソニック発振器を検討した。装置形態は 2 つの方式を考えた。一つは、ノズル上のメガソニック発振器を装置の SRD ノズルに取り付け、メガソニック水でウェハリンスする機構で、この方式により、φ6×25 μm および φ10×50 μm の TSV ビアで、φ12 インチ全面の脱泡が可能である結果を得た。もう一つは、めっき槽内に超音波発振器をとりつけ、めっき処理槽内で TSV ビア内部のメガソニック脱泡を行う機構で、この方式により、φ6×25 μm TSV ビアの脱泡効果を確認した。

#### ■ 廃液発生量の低減

めっき装置のランニングコストで問題視される一つに、廃液発生量とその処理費用がある。発生する廃液として、めっき液そのものと水洗水があるが、例えば水洗水の場合、ウェハ口径が大きくなるだけで、その面積の増加比率分だけ水洗水と廃液が増加することになるため、水洗技術への単純な従来技術適用で

は顧客訴求力が低下し問題となる。そのため、廃液発生でインパクトの大きい水洗水廃液の低減を目標とした。目標値として、1枚当たり5Lとした。当初の仕様では、銅イオン回収フィルターで水洗中の銅イオンを回収し、その水を1次水洗水として活用する水洗水リサイクルユニットを検討したが、銅イオン回収フィルターの能力が十分ではないことや、イオン回収後の水のクリーン度が不十分であることがわかり、次の方法を検討することとした。次の方法として、水洗ノズルの構造を工夫し水洗力をアップして、同じ水洗効果を得るために使用する純水の量を低減し、発生する水洗水廃液を低減させることに取り組んだ。その結果、従来ノズルではφ12インチウェハ1枚の水洗に約120Lの水を使用していたが、新しいノズルの適用では約70Lの水洗水で同等の水洗効果が得られることを確認した。目標値である1枚当たり5Lには届かないものの、更にノズル構造を工夫することで、今以上の水洗水低減が可能と考えられるため、今後も改善に取り組む。

### 1-3-3 めっき液の管理方法の確立

本事業の添加剤は、新規開発品であるため、実際に量産装置技術に適用するためには、高速ボイドレス成膜を可能にするだけでなく、長期使用に耐える安定性を持ち、管理が可能であることが必要である。そのため、めっき液として、①添加剤の濃度管理ができること。②めっき液が約1か月の連続使用が可能なライフを有することを確認することを目標とする。添加剤のCVSによる分析で電解消費量がブライトな $-0.538\text{ml/Ah}$ 、レベラー $0.015\text{ml/Ah}$ であることを確認し、消耗した分の添加剤を補充することで、少なくとも $3.8\text{Ah/L}$ までめっき液の連続使用が可能であることを確認した。この $3.8\text{Ah/L}$ という処理能力は、12インチTSVウェハに換算すると約100枚分であり、50Lのめっき装置に換算すると約5000枚の処理が可能となり、めっき液ライフとして約1か月の連続使用が可能という目標達成が可能であることがわかった。

### 1-3-4 ノンボッシュ法貫通電極の導電性確認

本事業の添加剤を実際に市場展開するためには、その信頼性、電気特性が実用に耐えられる特性を有することを示す必要があるため、ディジーチェーンによる貫通電極の電気特性を測定し、 $50\text{m}\Omega$ 以下であることを確認することが目標である。今年度は、GINTIに設置した12インチ全自動機により $\phi 6 \times 25\ \mu\text{m}$ ノンボッシュテーパビアのTEGウェハの試作を行い、プロセス検証及び本事業添加剤で成膜しためっき膜の出来特性を評価することを目標とする。GINTIに設置した12インチ全自動機により、本事業で開発した高速めっき技術を使った $\phi 6 \times 25\ \mu\text{m}$ ノンボッシュテーパビアでのディジーチェーン試作と配線抵抗測定に取り組んだが、ノンボッシュビアエッチング装置が故障したため、ノンボッシュテーパビア基板が入手できずディジーチェーン試作が出来なかった。テーパビア基板の入手が困難なことに備え、代替案としてストレートビア基板で高速めっき技術開発に取り組み、ディジーチェーン試作条件出しを行ったが、高速条件でのボイドレス埋め込みが出来なかったため、本事業期間内での高速めっきTSVの配線抵抗1個当たり $50\text{m}\Omega$ 以下の確認は未達であり、事業終了後も開発を継続する予定である。

## 1-4 当該研究開発の連絡窓口

(株)東設 研究開発部 三宅裕子

Tel:04-2936-2440, Fax:04-2936-2979

E-mail: yuko-miyake@tosetz.com

## 第2章 本論

### 2-1 貫通電極のめっきの高速化

大阪府立大学近藤研究室では早くから TSV の高速化の重要性に着目し研究を行ってきた。これまでの研究により、高速化に寄与するジアルルアミン系レベラー、リバースパルス電流条件、TSV ピアの形状と内部の液の流れの関係などを見出してきた。本事業開始時、大阪府立大学の最速埋め込み結果は $\phi 5\text{--}6\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 5 のテーパ TSV の 5 分ボイドレス<sup>1)</sup>であったが、今後の半導体プロセスの微細化要求から、 $\phi 1\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 10 の TSV ボイドレス埋め込み 30 秒をターゲットにして開発を進めた。めっき液は、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200g/l、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  50g/l、 $\text{Cl}^-$  70mg/l、

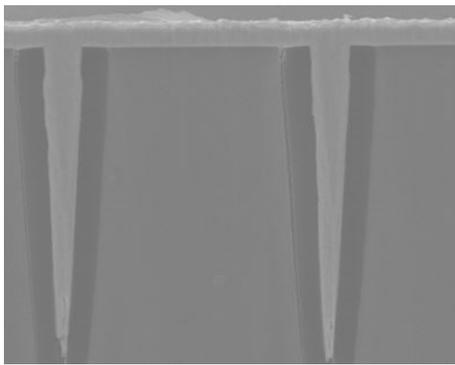


図 4. 30 秒銅めっき埋め込みした $\phi 2\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 8 の TSV テーパピア断面研磨像

Polyethylene glycol(PEG)25mg/l とし、ブライナー濃度およびレベラーの種類と濃度をパラメータに実験を行った。電流はリバースパルス電流とした。その結果、図 4 に示すように、 $\phi 2\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 8 のテーパ TSV を 30 秒ボイドレスで埋め込むことに成功した。尚、目標に対し径、アスペクト比ともにわずかに到達していないが、この原因は TSV ピアの形成技術の限界(エッチング+シード層形成)を超えているため、めっき埋め込み実験用の TSV 基板が製作できなかったことである。今後 TSV 形成技術開発が進み $\phi 1\ \mu\text{m}$ 、アスペクト比 10 以上の基板入手が可能になれば、本技術にチャレンジする。

近藤研究室では、TSV の課題としてもう一つ、銅めっき膜のポンピングによる配線等の破壊に着目し、この解決のために、TSV を埋め込む銅めっき膜の線膨張係数を Si 基板と同等にするための技術開発への取り組みを開始した。アプローチ方法として着目したのは銅めっき添加剤である。銅めっきは、

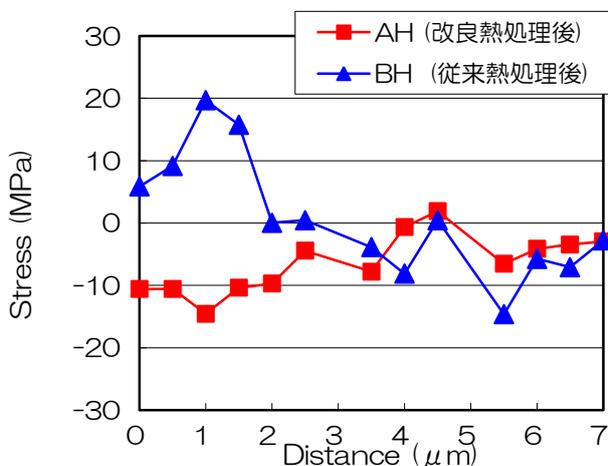


図 5. 450°Cアニール後の TSV のラマン分光法による局所応力測定結果

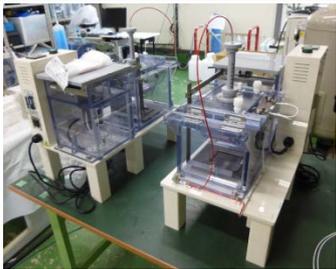
有機添加剤の種類や濃度を調整することで、異なる径、アスペクト比の TSV をボイドレスで埋め込むことや、オーバーバーデンを抑制することを可能にしている。添加剤は、めっき反応時分解して一部膜中に取り込まれることや、反応時特定の結晶面に吸着することで膜成長を促進、あるいは抑制させ、結果的にめっき膜の結晶状態に影響を与えることなどで、めっき膜の物性値も変化させる可能性がある。添加剤により銅めっき膜の線膨張係数を従来より低下させることを試みた。

実験は、従来の添加剤で成膜した TSV と低線膨張添加剤で成膜した TSV を 450℃でアニールし、ラマン分光法による TSV 近傍の局所応力を測定した。その結果、図 5 に示すように、従来添加剤では TSV 近傍での応力が高くなり、TSV から離れるに従い応力は 0 に近い数値で安定する挙動を示すのに対し、低線膨張化を狙って改善した添加剤で成膜した TSV では、TSV 近傍は若干マイナスの応力が発生するが、TSV 近傍と離れた位置での応力の変動は小さく抑制され、銅めっき膜の線膨張係数が小さくなり、アニールによる熱膨張が抑制されることが確認された。本技術は、特許申請も行った。

## 2-2 パドル式貫通電極ウェハめっき装置の開発

本事業では、実験・検証用めっき装置として、3 インチ卓上機、12 インチ手動機、12 インチ全自動機を製作した。3 インチ卓上機と 12 インチ手動機では①めっきプロセス条件出し、②新規前処理機構の検討、③攪拌方式検討を、12 インチ全自動機では①開発搬送機構の検証、②12 インチ TSV めっきによる全自動装置の総合検証、③高速 TSV 技術試験を行った。

表 1.本事業で製作しためっき装置の装置構成比較表

	3 インチ卓上機	12 インチ手動機	12 インチ全自動機
			
カソード	フェイスアップ		
対応ウェハサイズ	3 インチ角	12 インチ(SEMI)	12 インチ(SEMI)
アノード	不溶性(Ti/IrO2)+中性隔膜		
分布改善方式	電極間距離	電極間距離、遮蔽板	
攪拌方式	パドル(0~100rpm)	<ul style="list-style-type: none"> <li>•パドル(0~100rpm)</li> <li>•高速流体</li> <li>•メガソニック(950kHz)</li> </ul>	パドル(0~100rpm)
循環・フィルター	無	有	有
その他		<ul style="list-style-type: none"> <li>•めっき処理槽内に超音波素子(950kHz)</li> <li>•電流レシピ設定、自動 on/off 制御</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•非接触搬送機構</li> <li>•SRD 水洗、乾燥機構</li> <li>•ローダー機構</li> <li>•全自動運転ソフト</li> <li>•超音波(920kHz)水ノズル</li> </ul>

## (2-2-1)貫通電極内のボイドレスかつ高い膜厚均一性の実現

本実験では、2014年2月に大阪府立大学近藤研究室がプレスリリースした高速めっき技術を12インチウェハで実現することを目的とし、 $\phi 6\mu\text{m}$ 、深さ $25\mu\text{m}$ のテーパピア5分ボイドレス成膜およびオーバーバーデン $3\mu\text{m}$ 以下を目標値とした。めっき液組成は、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200g/l、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  50g/l、塩化物イオン 70mg/lで、添加剤として PEG 25mg/l、SPS(ブライタナー) 6~20mg/l、SDDACC(レベラー) 4.5~15mg/l を添加した。液温は 25°C、攪拌はパドル攪拌 30~80rpm、電極間距離 30~90mm、電流はリバースパルス電流で実験を行った。基板は、12インチのSi基板で、レイアウトが① $\phi 6\mu\text{m}$ 、深さ $25\mu\text{m}$ のストレート形状のTSVを $18\mu\text{m}$ ピッチで形成したもの、② $\phi 6\mu\text{m}$ 、深さ $25\mu\text{m}$ のストレート形状のTSVがピッチを20、40、 $100\mu\text{m}$ と異なる粗密状態で配置されたものとトレンチパターンなどTSV以外のパターンが混在したもの、の2種類のものを使用した。TSVはボ

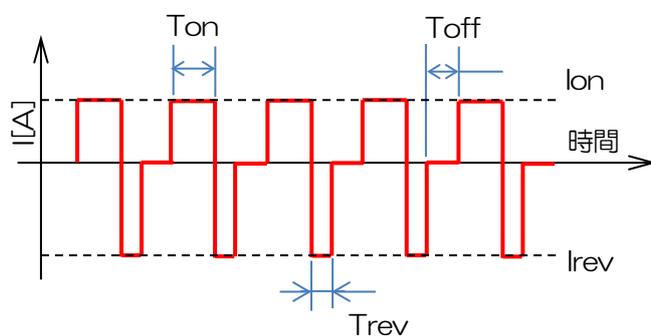


図6.リバースパルス波形イメージ図

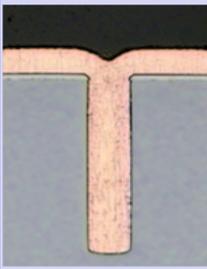
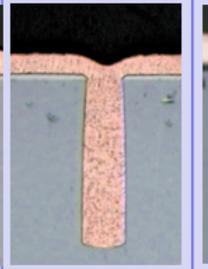
ッシュ法でエッチングしたストレート形状のものとノンボッシュ法で形成したテーパ形状のものを使い、TEOS、Ti/Cu $2\mu\text{m}$ のシード層を形成したものを用いた。尚、当初は、ノンボッシュ法エッチングのテーパピアをメインとして使用する予定であったが、ノンボッシュ法でTSVピアを形成する技術を持った機関は限定され、その機関の装置が故障し基板入手が計画通りに進まなかったため、ボッシュ法により形成したストレートピアをメインに用いた。

### ■ 12インチウェハめっき装置での高速ボイドレス条件検討

大阪府立大学が開発した、 $\phi 6$ 、深さ $25\mu\text{m}$ のテーパ形状TSVを5分ボイドレスで埋め込む実験は、回転ディスク電極RDE装置を使い5mm角基板で行っているため、12インチウェハめっき装置とは少なくとも攪拌方式とウェハサイズの違いがある。12インチウェハ装置ではRDEとTSV内部の液の流れやウェハ面内/TSV内部の電界分布などが変化し同じ条件ではTSVの高速ボイドレス埋め込みが出来ない可能性があったため、液量と基板サイズが小さい3インチ角基板用の卓上機で実験を開始した。基板はTSVが形成されたウェハから20mm角個片を切り出し、3インチ基板の中央部に導電テープで貼り付けたものを使用した。この時、印加電流密度が一定となるようにするため、20mm角個片以外の基板部表面はマスキングテープで覆い20mm角基板以外には電界が回り込まないようにした。まず初めに、大阪府立大学条件の高電流密度条件で実験を行ったところボイドが発生したため、リバースパルス条件(電流密度、ON:Rev電流密度比、On・Off・Revの印加時間比など)、添加剤濃度、攪拌速度、をパラメータとしてボイドレス条件出しを行った。その結果、パドル攪拌速度 75rpm、パドル機関間距離 4mm、電極間距離 60mm、電流密度  $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 、リバース電流  $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 、リバースパルス波形  $T_{\text{on}}200$ 、 $T_{\text{rev}}8$ 、 $T_{\text{off}}127\text{msec}$ 、SPS 12mg/l、SDDACC 9mg/lで、ストレート形状のTSVで5分ボイドレスを達成した。尚、本条件での再現性は確認できていない。次に、ウェハサイズを75mm角に大きくし高速TSV埋め込みに取り組んだ。この時、20mm基板と同じ条件では、基板外周部でボイドが発生しオーバーバーデンも厚くなった。基板面積が大きくなったことと基板が角形状であることか

ら、基板角部に電界が集中しボイド発生の原因となると予想されたため、電極間距離の見直しにより電界分布を改善し、電流密度も再調整したところ、75mm角全面のTSVボイドレス埋め込み7.5分を確認した。次に12インチウェハでの高速ボイドレス埋め込みを試みたが、75mm角基板のボイドレス高速埋め込み条件ではボイドが発生したため添加剤濃度、電流条件、電極間距離、攪拌速度を見直したが、12インチ全面でのTSVボイドレス埋め込みは15分と目標値5分未達の結果であった。また、オーバーデンも3 $\mu$ m以下の目標値に対し、5.2 $\mu$ mと厚かった。ボイドレス高速化およびオーバーデンが目標未達である原因は明らかではないが、添加剤と液流、流速のマッチングが不十分で、TSV内部のプライトナーとレベラーのバランスが悪くボトムアップ性が弱い、TSV開口部のレベラーの抑制力が弱い、基板平坦部の液流が遅くPEGの膜析出抑制力が弱い、等が考えられる。改善のアプローチ方法は添加剤の変更あるいは液の流れの変更が考えられるが、添加剤変更は、大阪府立大学、ニッポーメディカルなど他機関の協力を仰ぐ必要があったため、装置の改善項目への取り組みとして、攪拌の見直しに取り組むこととした。

表2.ウェハめっき装置による高速TSV条件出し結果と成膜条件

基板サイズ			20mm角	75mm角	φ300mm
成膜結果	TSV断面研磨像	目標			
	ピッチ径・ピッチ幅( $\mu$ m)	Φ6	Φ6	φ6	φ6
	ピッチ深さ( $\mu$ m)	25	25	25	25
	ボイドレス埋込時間(分)	5分	5分	7.5分	15分
	オーバーデン( $\mu$ m)	3 $\geq$	4.8	3.8	5.2
成膜条件	攪拌速度(rpm)	---	60	60	60
	電極間距離(mm)	---	60	30	35
	CD (mA/cm <sup>2</sup> )ON:Off	---	40:20	12.5:19	10:20
	リバースパルス時間(msec)On:Rev:Off	---	200:8:127	200:8:127	200:8:127
	SPS(mg/l)	---	12	12	16
	SDDACC(mg/l)	---	9	9	12

#### ■ 新規攪拌方式の検討

従来の弊社標準の攪拌方法であるパドル攪拌は、液の流れとしては乱流で、ウェハ面内を均一に、ある程度強い攪拌力攪拌する方法として優れる。しかし、本事業のTSV高速化では、液流速、液の流れ方向の制御などが必要となっている可能性があるものの、パドル攪拌の実験の範囲内では、TSVのボトムア

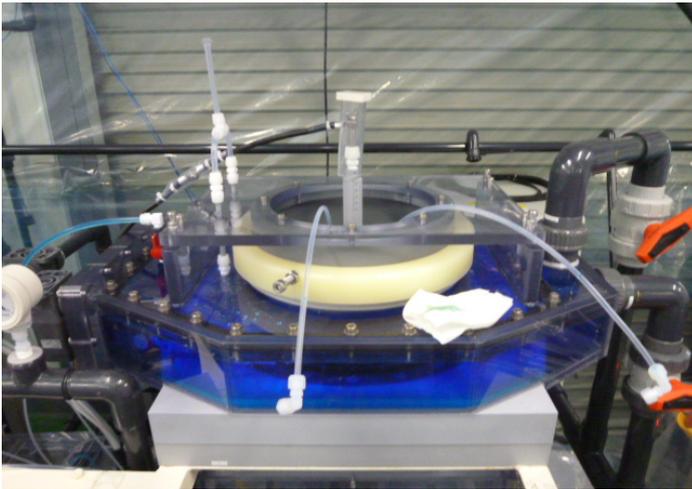


図 7.高速流体めっき槽外観像

ップ性、オーバーバーデンともにほとんど変化が無く、液の流れの影響を確認するためにはパドル攪拌以外の攪拌方式での実験が望ましい。パドル攪拌による液の流れは「二方向からの乱流」であることが特徴の一つであるため、異なる液の流れとしては「一方向からの層流」が考えられる。そこで、液を一方向に流す、その流れで攪拌する「高速流体攪拌」の効果を検証することとした。高速流体の検証は、液の流れが12インチウェハ面内全域で均一であるかどうかを目視確認後、実際にTSVを埋め込み、位置によりボイド発生状態が変化するかどうかを確認した。この時の電流条件は、今までの実績で12インチウェハでボイドレス条件となる電流密度  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、リバース電流密度  $20\text{mA}/\text{cm}^2$

表 3..高速流体攪拌で埋めた TSV 断面像 流量依存性めっき槽外観像

	Top	Left	Center	Right
20 L/min				
75 L/min				
150 L/min				

表 4..高速流体攪拌で埋めた TSV 断面像 埋め込み速度の高速化検討結果

攪拌方式	$CD_{on} 10\text{mA}/\text{cm}^2$ 成膜時間30分	$CD_{on} 30\text{mA}/\text{cm}^2$ 成膜時間10分	$CD_{on} 45\text{mA}/\text{cm}^2$ 成膜時間6分40秒
高速流体 (150 L/min)			
パドル攪拌 (60rpm)			

の条件で行った。目視観察では、高速流体は、ウェハの流れ方向の両端付近で逆流の渦が発生したが、図3に示す通り、流量が20、75L/minと低いときには、12インチウェハの一部でボイドが発生した。ボイドが発生した位置は、目視で逆流の渦が発生する位置の近傍であった。流量が150L/minとさらに速くしたときはウェハ全面でボイドレスとなったため、TSVのボイドレス埋め込みには、少なくとも速い層流の流れが適している可能性があると考ええる。次に、TSV高速化が可能かどうか検証するため、ここまでの実験でもっともよい結果であった150L/minの流体で、電流密度を上げてTSVを埋め込み断面像を確認した。図4より、150L/minの流体攪拌では電流密度を上げてTSV埋め込み速度を上げてボイドになりにくく、12インチウェハにおいて6分40秒でTSVのボイドレス埋め込みを達成することが出来た。

高速流体攪拌には、まだウェハ全面の液の流れを均一にできていないなど、改善の余地はあるものの、新しい攪拌方式として有用である可能性を示すデータを得た。高速流体攪拌は、パドル攪拌に比べ、液流の高速化、装置構成の簡素化、基板表面に近い部分の液流を強くする、等の効果も期待できるため、今後の装置技術として継続して検討に臨む予定である。

### ■ 12インチウェハでの膜厚均一性評価

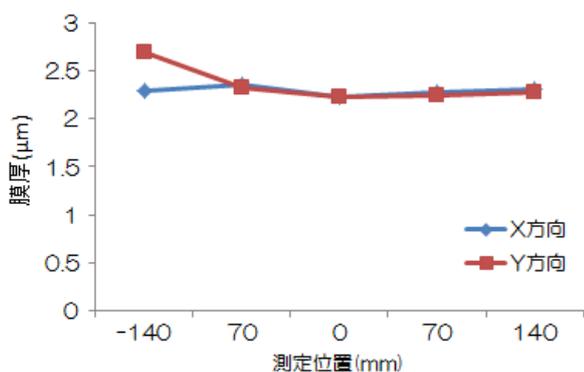


図8.12 12インチウェハの銅めっきベタ膜面内分布

12インチ全自動機は、TSV、配線、バンプ、トレント等、あらゆる銅めっきの処理もできることを目指すが、その際、ウェハ面内の膜厚分布が出来るだけ低いことが要求される。TSV処理においても、TSV内部をボイドレスで埋め込むことだけでなく、コスト要因となるめっき処理後のCMP工程を入れたためにオーバーバーデンが薄いことと、オーバーバーデン膜厚の均一性が良いことが望ましい。そのため、装置には分布改善機構として電極間距離と遮蔽板に可変機構を持たせている。今回、両者を調整し、電極間距

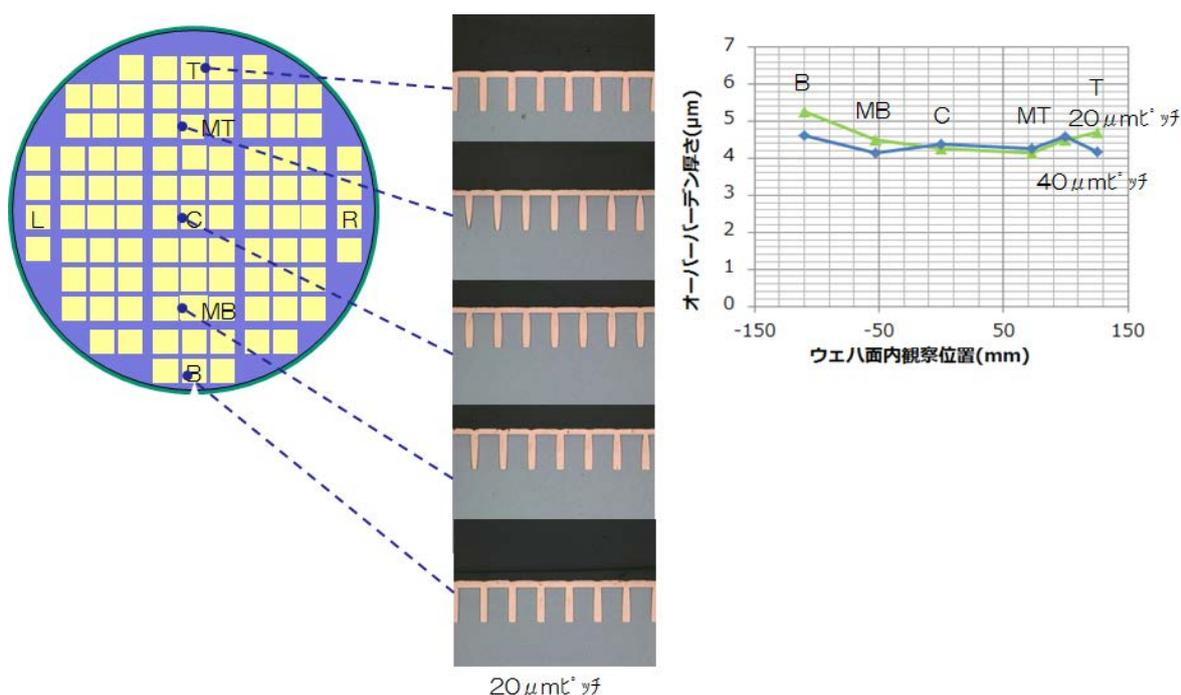


図9. 12インチウェハのTSV面内分布

離 35mm、遮蔽板径 280mm で 12 インチウェハ(Si/Ti/Cu1  $\mu$ m)基板の面内 9 点の測定で、銅めっきべた膜の面内分布 $\sigma$ /average $\doteq$ 5.6%、TSV のオーバーバーデン面内分布 $\sigma$ /average $\doteq$ 7.7%という良好な結果を得た (図 8、9)。

### (2-2-2)高スループット、薄ウェハ対応自動搬送機構の開発

従来の基板搬送用のハンドは、基板側面を 4 本の爪で掴むチャッキング方式であったが、今後「基板サイズの大口径化」「丸いウェハ以外の基板(例えば角基板等の搬送対応)」「薄化基板、LiTaO<sub>3</sub> 等変形・割れが発生しやすい基板の搬送」など、従来技術のように「つかむ」搬送では対応が困難になる基板処理が増えることが想定される。また、半導体ウェハでは、パーティクルの転写が問題となるため、出来るだけウェハに触れない搬送が望ましい。そこで、新規搬送方式として、真空装置などで採用実績の多い非接触搬送方式のハンドを採用した。本方式は、空気、N<sub>2</sub> など流体を吹き付け非接触にて基板を浮上させるものである。今回は、非接触搬送機構をウェット装置に適用するため、空気等の流体を使ったドライタイプの搬送だけでなく、めっき前処理後やめっき膜成膜処理後のウェット基板もウェット状態を維持して搬送できる、ドライ $\leftrightarrow$ ウェット間の使用が可能なハンドを(株)ハーモテック様の協力を得て開発し、12 インチ全自動機で検証した。検証の結果、Si 基板(厚さ 725  $\mu$ m)、ガラス基板(725  $\mu$ m)、サポートガラス基板付 50  $\mu$ m 薄化 Si (反り $\leq$  $\pm$ 300  $\mu$ m) を、割れ・欠け無く、ドライおよびウェットハンドともに搬送できることを確認した。しかし、ウェット搬送時基板が回転することがある、という課題があることもわかったので、今後改善に取り組む。また、搬送速度は現状は mm/min と非常に遅い設定としており、今後量産機仕様検討時にスループットを改めて検討する。

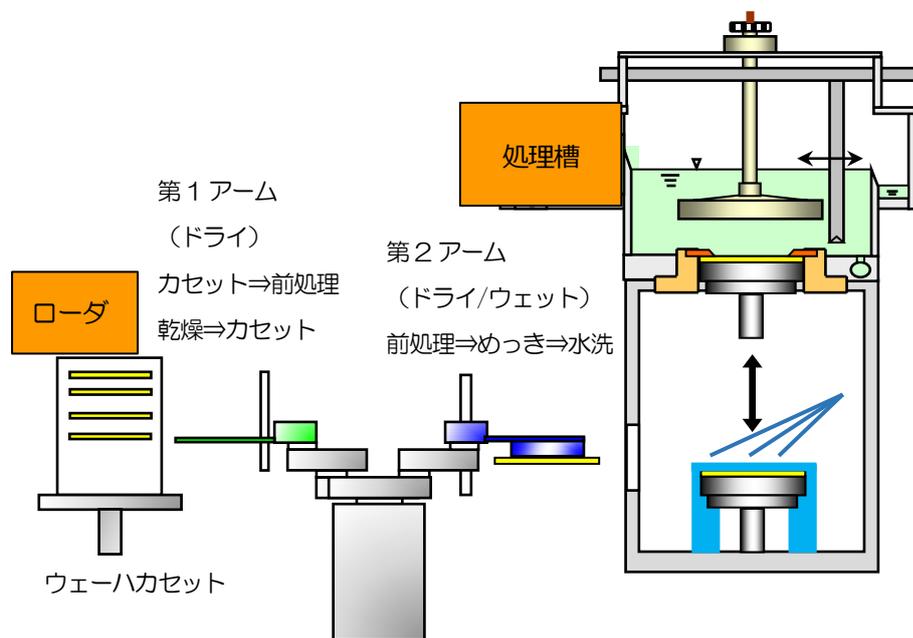


図 10.非接触搬送機構 ドライアームとウェットアームを取り付けた時の装置外観イメージ

### (2-2-3)超音波による貫通ビア内部脱気処理の最適化

TSV ではビア内部に気泡が残っている場合ボイドが発生し問題となるため、めっき前処理として脱泡機構が必要である。一般的に真空脱気装置が使われるが、真空脱気槽はその構造上設置面積が大きくなる、処理に時間を要するなど、フットプリントとスループットに課題を要する。そのため、本事業ではフ

ットプリントとスループットの両課題を解決する方法としてメガソニックを使った脱泡機構開発を目指し、①めっき処理槽内メガソニック処理による脱泡、②ノズル照射メガソニック水による脱泡、の2つの方式について効果検証を行った。基板は、φ6、深さ25μmのTSVピアを形成した20mm角Si基板を12インチ基板の中心部と外周部に導電テープで貼り付けたものを使用した。めっき液と電流条件は、2-1と同一組成のもので実験を行った。

① めっき処理槽内メガソニック処理による脱泡効果検証

図11.にめっき処理槽にメガソニック発振素子を取り付けたイメージを示す。メガソニックは、ウェハ面に対し平行に照射される構造となっている。

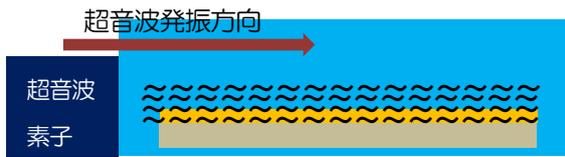


図11.めっき槽内超音波脱気装置イメージ

表5.めっき槽内メガソニックのTSV前処理効果

形成方法	成膜時間	前処理なし	真空脱気槽 -50kPa,12分	めっき槽内超音波 950kHz,2分
ボッシュ	2/3の時間で停止			
	埋め込み完了			
ノンボッシュ	2/3の時間で停止			
	埋め込み完了			

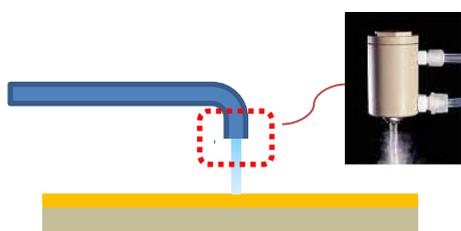
表5.より、前処理無の場合、ボッシュ法で形成したストレート形状のTSVでは、底部にボイドが発生しているのに対し、めっき槽内950kHzメガソニック照射2分で処理した場合は、ピア底のボイドは無くなっているか、発生してもそのサイズが約1/10程度まで小さくなっていた。埋め込まれる2/3の時間でめっきを止めた時の断面像より、前処理無に比べ、めっき槽内950kHz2分の前処理した場合は、ボトムアップが促進されており、脱泡効果だけでなく、TSV内部のシード層の表面状態、あるいは一価銅と添加剤の状態が、ボトムアップを促進する状態に変化させる効果がある可能性があると考えられる。ノンボッシュ法で形成したテーパピアでは、前処理有無にかかわらずボイドレスで成膜されていたが、埋め込

み速度には差が発生しており、950kHz、2分処理時の方が埋め込み速度は速くなった。

以上より、めっき処理槽内でのメガソニック(950kHz)処理は、TSV 前処理として有効な可能性があることがわかった。今後、ビア径やアスペクト比を変えた TSV での効果検証を行うなど、本方式の TSV 前処理機構としての有効性確認を継続する。

## ② メガソニック水による脱泡効果検証

SRD 水洗ノズルに 920kHz のメガソニック発振子を取り付け、ノズルから吐出する純水にメガソニックを乗せ、基板回転とノズル揺動を組み合わせることで 12 インチウェハ全面に噴射する機構で、TSV 内部気泡の脱泡が可能かどうか検証した。その結果、30W の出力で、1~1.6L/min の純水に 920kHz の超音波を乗せ、12 インチウェハ全面に 5 分照射した前処理で、φ6、深さ 25μm の TSV や、10×10μm■パターン、幅 3μm のトレンチパターンなどで、ボイドレスで埋め込みが来ていることを確認した。



- 吐出される純水に 920kHz メガソニックをのせる
- ノズル揺動+基板回転で、基板全面にメガソニック水が当たる

図 12. メガソニック水のノズル吐出イメージ

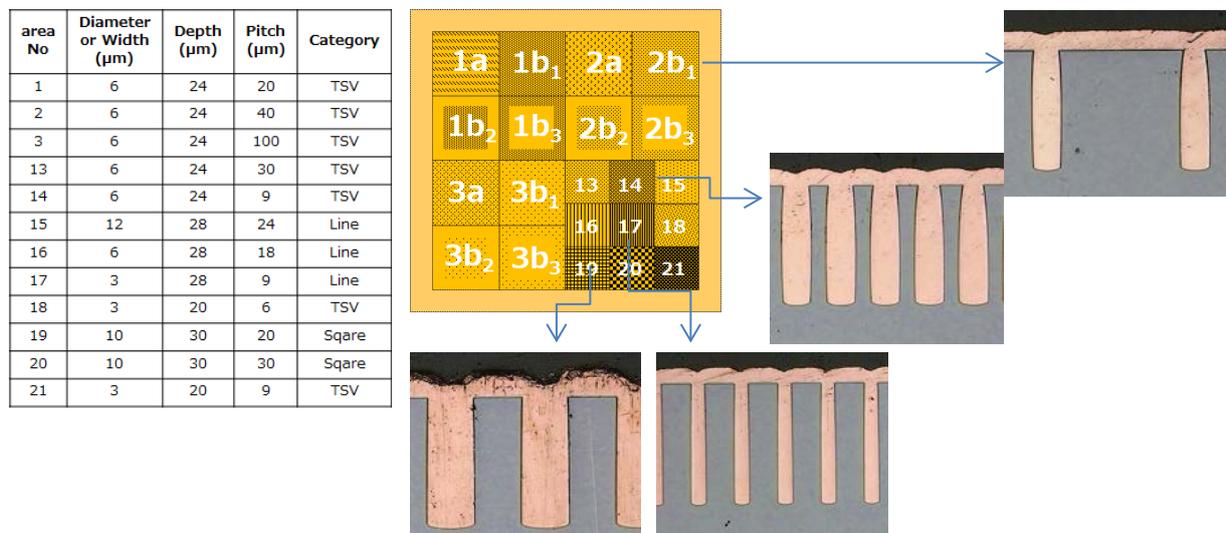


図 13. メガソニック水前処理時の TSV 等埋め込み断面像

(2-2-4) 廃液発生量の低減

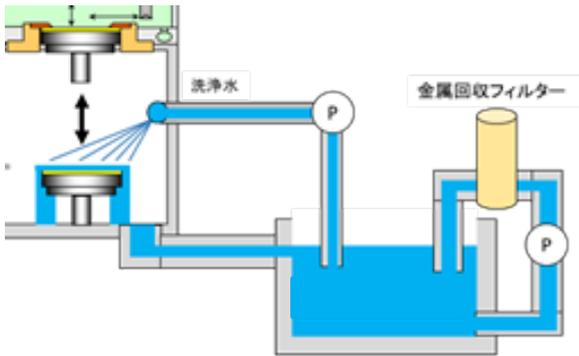


図 14. 水洗浄リサイクルシステムイメージ図

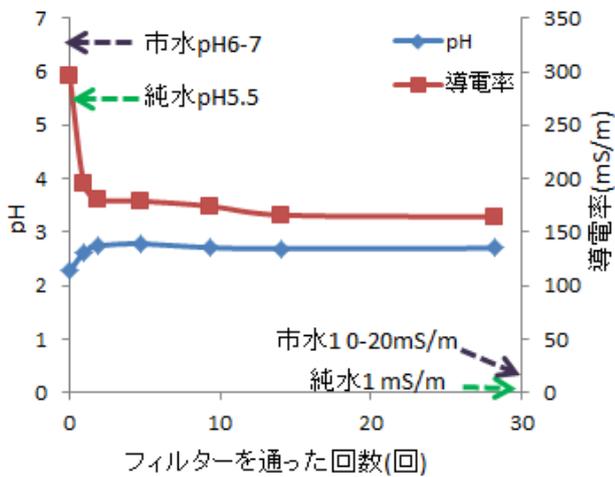


図 15. 金属回収フィルターによる銅イオン回収実験

12 インチウェハは面積が 8 インチウェハの約 2 倍と大きくなるため、めっき後の水洗浄使用量および発生排水量は単純に 2 倍になることが予想される。水洗浄使用量と発生排水量はランニングコストに影響するため少なくすることが望ましい。そこで、水洗浄リサイクルシステムを考案した。水洗浄リサイクルシステムは、水洗浄を銅イオンを吸着回収するフィルターに通してクリーンにし、水洗浄として再活用するものである。ウェハの水洗浄は 2 か所で行い、1 回目の水洗浄はめっき処理後にウェハをウェハホルダーに吸着させた状態で処理槽から下降させた位置で行う水洗浄で、ウェハ表面の酸化、腐食を防止するため、ウェハ表面に残る銅めっき液雰囲気を一気に純水雰囲気に置換するための水洗浄である。2 回目の水洗浄は、ウェット搬送を行い乾燥する直前に、仕上げとしてウェハ表面の清浄度を上げるために行う水洗浄である。1 回目の水洗浄の後には、ウェハに純水をかけながら搬送し 2 回目の仕上げ水洗浄があるため、多少水洗浄の純度が低くても許容範囲であればリサイクル水として使える可能性がある。このシステムが成立するかどうか確認するため、銅イオン回収フィルターのイオン回収能力及び純水回復能力を測定した。銅イオン化トを使用した。方法としては、1 回目の水洗浄水相当の「銅

めっき液溶解水」20L を作り、それを約 19L/min で循環（つまり、1 分で全液がフィルターを通過）させて銅イオン回収フィルターを通し、循環時間で、pH、導電率、抵抗、パックテストによる銅イオン濃度を測定した。その結果、pH および導電率（抵抗）は、循環 3 分≒銅回収フィルター通過が 3 回でほぼ飽和した。パックテストによる評価でも、30 回フィルター通過した後もほとんど初期から変化していない結果となった。これは、銅めっきの 1 次水洗浄中の銅イオン濃度が、金属フィルターの回収能力を上回るほどの高濃度であるためであり、金属回収フィルターを使用した 1 次水洗浄のクリーン化はできないことがわかった。水洗浄のリサイクルを考える場合、その水がウェハ表面に触れるため、純水並みあるいはイオン交換水並みのクリーン度に戻す必要があり、水洗浄に溶解した金属イオンを除去するだけでなく、pH、その他特定が難しい溶解物の除去が必要になると予想され非常に困難である。水洗浄廃液中の不純物濃度は、初期 1 分以内が高濃度でその後は低濃度になっていると想定されるため、廃液回収ラインを 2 つに分け、高汚染水洗浄と低汚染水洗浄に分けることで、金属回収フィルターによるイオン回収は出来る可能性もあるが、それでもクリーン度不十分である可能性が高く、ウェハ用めっき装置の水洗浄使用量および発生排水量低減のためには、水洗浄リサイクルという考え方以外のアイデアが必要となる。水洗浄使用量低減の方法として、水洗浄ノズルとその設置方法を工夫することで水洗浄効率を上げ水洗浄時

間を短縮することで、水洗使用量を減らすことを検討した。12 インチウェハは大口径であるため、強い流量で水を吐出することと、広い範囲に水洗水を当てるのが水洗力 up には有効であるが、流量はユーティリティ能力で決まり、決まった流量の範囲内で十分水洗することが要求される。今回は、純水吐出のノズル形状、ノズル幅、ノズル配置を再検討した。形状は、扇形に純水吐出するものを選定し、ノズル幅は広いものと狭いものの 2 種類を交互に配置した水洗ノズルを、ウェハ面に 2 方向からあたるように設置した。この結果、当初めっき後の 12 インチウェハ全面を酸化染み等無く水洗するために約 120L の水洗水を必要としたが、70L 以下まで低減することが出来た。しかし、当初の目標値である 1 枚当たり 5L 以下には遠く届かない結果であり、改善を継続する必要があるが、例えば、ウェハの回転機構を追加することで大きく水洗効率向上が出来る見込みもあるなど、まだ改善の余地があるため、今後検討、検証を行う。

### 2-3 めっき液の管理方法の確立

めっきの量産工程では 1 か月あたりのウェハ処理枚数が例えば 5000 枚を超えることもあり、めっきプロセスにはウェハ間の品質ばらつきを許容範囲に抑えるような安定性と管理方法の存在が求められ、その安定性と管理方法が必要なものの一つがめっき液である。めっき膜の析出レートや、ボイドレス、オーバーバーデンなどは、めっき液中の銅イオン、塩素イオン濃度と、複数種の添加剤の濃度が管理幅にあることで制御されるが、特にボイド発生への添加剤濃度マージン管理は厳しいことに加え、添加剤は電解消耗と自然消耗をするため濃度管理は重要である。また、めっき液の管理方法はランニングコストに大きく影響する。めっき液が消耗した場合に品質を保つための管理方法は①全交換、②消耗分の補充があり、ランニングコスト抑制には補充での管理の方が望ましい。本事業で開発した添加剤について量産使用が可能であることを示すために、添加剤の濃度管理方法確立と消耗分の再添加による長期間の使用可能性を確認した。目標値は 1 か月の連続使用とした。

めっき液添加剤の濃度管理方法として CVS 法とハルセル法を組み合わせで検討した。めっき液は、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  200 g/l、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  50 g/l、 $\text{Cl}^-$  70 mg/l、PEG 25 mg/l、SPS 12 mg/l、SDDACC 9 mg/l のものを使用した。添加剤の電解消耗量を測定するため、建浴後のめっき液の CVS 分析を行った後、長時間電解してめっき液を消耗させ、再度 CVS 分析を行ったところ、SPS が 0.538ml/AH、SDDACC が 0.015ml/AH 消耗することがわかった。尚、PEG の分析は SDDACC の影響を強く受け正確な測定が難しいが、事前検討でその消耗量は小さいことがわかっているため、今回の分析、管理対象からは除いている。ハルセル法では添加剤濃度ごとのハルセル見本（表 6）を事前に作っておき、CVS 測定結果との相関を確認したところ、表 7 に示すように「めっき液の初期状態」「電解で SPS が低下した状態」「SPS の低下した液に CVS で測定した低下量分補充した状態」で、ハルセル見本と CVS 測定値は良好な相関を示し、ハルセルによる添加剤消耗状態の簡易的な管理は可能であることがわかった。最後に、建浴直後のめっき液の TSV 埋め込み状態と、3.8AH/L の電解後添加剤を補充しためっき液の TSV 埋め込み状態を比較したところ、表 8 に示すように、電解消耗し添加剤補充した後もボイドレスで TSV の埋め込みはでき、オーバーバーデンもほぼ同じであった。このことから、本事業で開発した添加剤は、CVS およびハルセルによる濃度管理が可能であり、添加剤は消耗した濃度を補充することで回復することがわかった。今回電解した 3.8AH/L は、12 インチウェハに換算すると約 100 枚分であり、例えば 50L のめっき装置を使えば約 5000 枚の処理が可能であるため、1 か月 5000 枚処理を行う工場を想定した時、本めっき液は 1 か月の連続使用が可能であることを示すことが出来た。

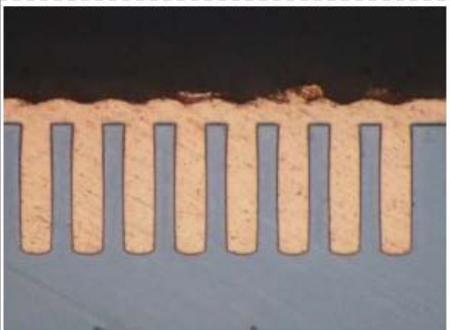
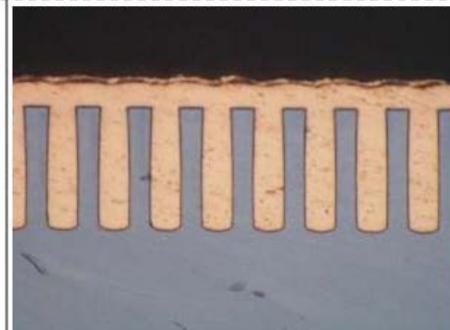
表6. SPS と SDDACC のハルセル見本

		SDDACC濃度(ml/L)			
		0.5	1.0	1.5	2.0
SPS濃度(ml/L)	0.1	—		—	—
	0.5	—		—	—
	1.0				
	1.5	—		—	—

表7. SPS の CVS 分析値とハルセル外観の相関性確認

	電解前	電解後(3Ah/L)	添加剤調整後
CVS分析値	SPS 1.02ml/l	SPS 0.116ml/l	
ハルセル外観			

表8. 建浴後と長時間電解後添加剤補充しためっき液での TSV 埋め込み性比較

電解量	0Ah/L	3.8Ah/L
断面写真		

## 2-4 ノンボッシュ法貫通電極の導電性確認

本事業で開発した装置およびめっきプロセス技術がウェハに適用可能かどうかを判断する指標として、TSVの配線としての信頼性評価であるデージーチェーン測定を行うため、TEG 製作と検証用基板の条件出しを試みた。

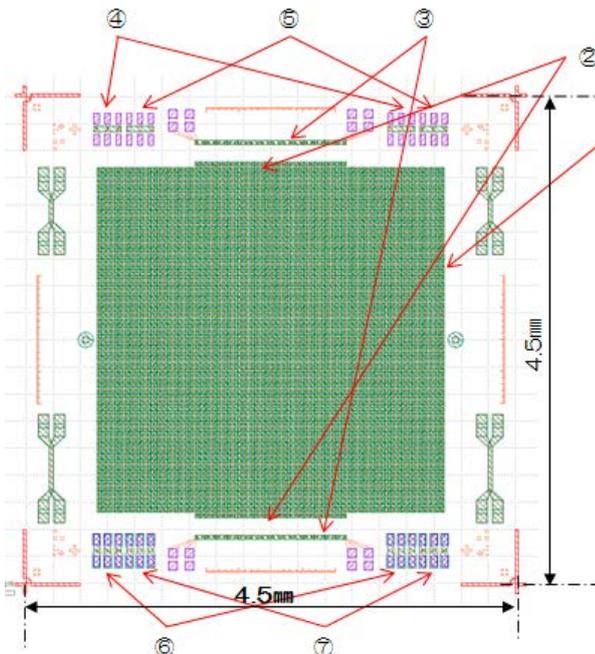


図16. TEG レイアウト図

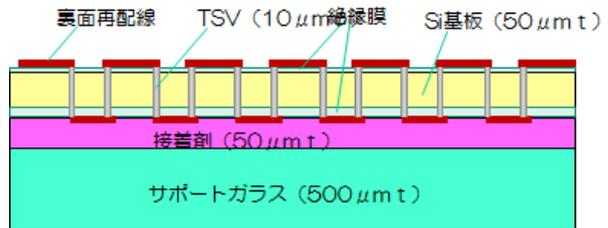


図17. 断面模式図

表9. TEG レイアウト詳細

①	デージーチェーン*1 (64×64=4096段) TSV (径10μm円形, 50μmピッチ)
②	デージーチェーン*1 (28段) TSV (径10μm円形, 50μmピッチ)
③	デージーチェーン*1 (28段) TSV (径10μm円形, 50μmピッチ)
④	TSV抵抗測定 (TSV: φ10μm, 4端子法)
⑤	TSV抵抗測定 (TSV: φ5μm, 4端子法)
⑥	TSV抵抗測定 (TSV: φ10μm, 4端子法)
⑦	TSV抵抗測定 (TSV: φ5μm, 4端子法)

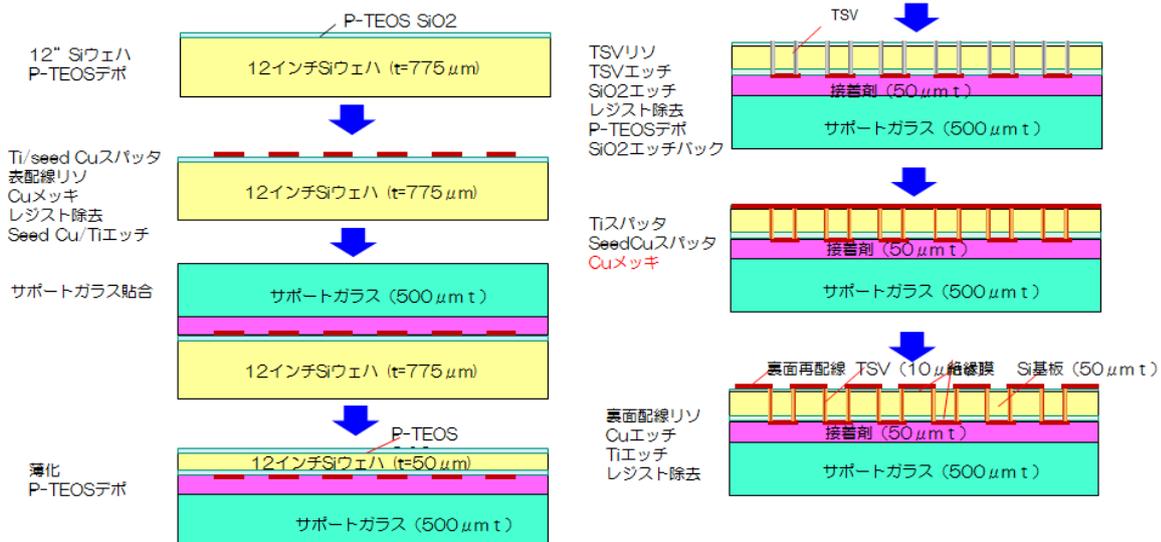


図18. デージーチェーン測定用 TEG プロセスフロー

当初の目標では、ノンボッシュ法テーパTSVでのTEG試作を行う予定であったが、TSVエッチング装置の故障で基板入手が遅れ、テーパTSVでのTEGウェハ条件出しを行うことが出来なかった。

め、ボッシュ法のストレート TSV での試作を試みた。しかし、ストレート TSV の TEOS および Cu シード層がオーバーハングで形成されたため、TSV めっきでボイドが発生し、TEG 試作ウェハを完成させることが出来なかったため、ディジーチェーン測定結果を得ることはできなかった。

## 最終章 全体総括

TSV/WLP 分野のめっき装置の世界市場規模は 2013 年度 170 億円であるが、2019 年には 450 億円まで拡大することが期待されている(1\$120 円換算、出典 Yole Development)。本事業の装置の適用分野としては、国内、海外市場のφ12 インチ基板だけでなくφ8 インチ基板の量産工場をターゲットとしてマーケティング活動を行っている。具体的には国内メーカーとして 3 次元積層デバイスを開発中の東芝（フラッシュメモリ）、ソニー（イメージセンサ）、富士フイルム（異方性導電膜材料）、TDK（一般電子部品）、村田製作所（SAW フィルター等、一般電子部品）他多数社と商談を行っている。村田製作所案件ではデモを実施し良好な結果を得たため、量産機仕様検討に入っている。他には、台湾の半導体後工程メーカーから低線膨張係数の銅めっき添加剤への関心が高く、試作評価の問い合わせも入り、ウェハでのデータ取得に取り組んでいる。

本事業により開発しためっき装置は、TSV の高速めっき技術と低線膨張係数添加剤技術を採用しているため、他社より同等以下のコストでスループットが向上し、デバイス信頼性を高めることが期待され、他社技術に対し優位性を有すると考える。特に、φ12 インチウェハ TSV めっき装置の高スループット実現を支える新規技術として、高速めっき技術とめっき処理槽内脱泡処理システムの開発に成功した。高速めっき技術では、高速ボイドレス埋め込みは確認したものの、オーバーバーデンが目標未達、ディジーチェーンによる配線抵抗測定結果がまだ出ていないため、プロセス開発は今後も継続する。そして、新規開発に成功した装置機構を搭載した実験機を 12 インチの三次元デバイス試作ラインを有する GINTI に設置したため、今後本装置を試作に活用していただき、信頼性の実績を積むとともに、装置としての完成度を高め、将来的には量産機販売につなげていく。本事業の実施期間中に、産総研つくば事業所、受託加工メーカーに 3 次元半導体の試作開発用途にの Cu TSV 手動装置を納入し、本事業での開発成果が確実に販売に結び付いている。2020 年頃までは、過去の納入先であるウェハサイズ 200mm 以下の量産工場への装置販売を目標として営業活動に注力し、2020 年以降を見据えて 300mm の試作、装置仕様検討を継続的に行い販売も目指していく。