LSI 用 電 極 ・ 配 線 材 料 の 腐 食

岩 田 誠 一*

* 株式会社日立製作所中央研究所

Corrosion of LSI Metallization Materials

Seiichi Iwata*

*Central Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

Key words: aluminum, metallization, semiconductor device, plastic encapsulation, corrosion test, aluminum manganese alloy, thin film

1. 緒 言

1.1 LSI に使われる材料と構造

最近の半導体素子の進歩は目覚ましいもので、急速に高集積化が進んでいる。図 1 は 64 kb (キロビット) の記憶容量を持つ MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) 型メモリチップの写真である。約 30 mm^2 の大きさのチップの中にトランジスタ等、約 15 万個の回路素子が組み込まれている。

図 2 には MOS 半導体素子の断面図を示す。M が MOS 素子の電極、O は酸化膜 (SiO_2) で、S が半導体 (Si) である。M には従来 poly (多結晶) Si が使われてきたが、高集積化とともに、電極・配線は細くなり、電気抵抗が高くなりすぎる ($\sim 1000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) ため、最近では高融点金属 (Mo, W, Ti 等) シリサイド/poly Si の二層構造のもの (シリサイドの比抵抗は $20 \sim 100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) が使われ始めているが、将来、さらに高集積化すると、W や Mo のような純金属 ($\leq 10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) が使われると考えられる^{1)~3)}。

電極・配線は、Al (約 $1 \mu\text{m}$ 厚) からなる上部配線**に接続される。Al 配線は、大部分は絶縁保護膜 (SiO_2 , Si_3N_4 等) で覆われているが、LSI の縁で電極になる。ここには Au リード線 (径数 $10 \mu\text{m}$) が接続される^{5)~7)}。

* 〒185 国分寺市東恋ヶ窪 1 丁目 280 番地 (1-280, Koigakubo, Kokubunji, Tokyo, 185 Japan)

** 特殊な場合には Au を使うことも考えられ、その場合にはマイグレーションが問題になる可能性がある⁴⁾。なお、図 2 では、その接続部が示されていないが、他の部分で接続するようになっている。

(低価格化のため、現在 Al や Cu 線⁸⁾ の接続も検討されている)。この状態で樹脂 (通常エポキシ系樹脂) で封止され、製品となる (図 3⁹⁾ 参照)。

1.2 LSI における電極・配線の腐食

樹脂封止された LSI の信頼性に関連した不良で重要

図 1 64 Kb MOS 型記憶素子 (約 30 mm^2)

図 2 MOS 半導体素子の断面 (PSG: りんガラス, N: n 型 Si)

図3 樹脂封止したLSIの断面⁹⁾

なものの一つは電極・配線の腐食である*。もっとも心配なものはAl配線の腐食⁹⁾であるが、他の材料も含めて順を追って説明する。まず、MOSのゲート電極・配線として使われるpoly Siとシリサイドでは腐食の問題はあまりないと考えられる。これは、材料そのものが腐食に強いこともあるが、上に各種材料があるため、外部から水や有害イオンが侵入しにくいためであると考えられる。ただし、MoやWは水により容易に腐食されるので、将来、検討する必要があるかもしれない。MoやWの大きな問題は高温($\geq 900^{\circ}\text{C}$)熱処理中の酸化であるが、これは、熱処理雰囲気を $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ にする(WH(Wet Hydrogen) Annealing)ことにより解決できる^{1),2),10)}。

つぎに、Al配線は、チップ表面近くにあり、Alも腐食しやすいため、腐食の可能性も大きい。Al配線は絶縁膜(厚さ約 $1\mu\text{m}$)によって覆われているが、絶縁膜の欠陥を通して水や有害イオンが侵入する可能性があるし、縁のリード線用電極のAlは通常露出しているので、Alの腐食については十分配慮する必要がある^{9)~11)}。Al配線の幅は高集積化とともに細くなり、もっとも細いところは $1\mu\text{m}$ 近くになっているし、その長さは、超

LSIでは、 10m 程度にもなる。そして、このような配線でごく一部だけが腐食されても使えなくなるので、Al腐食の検討が重要となるわけである^{9)~11)}。図4にはAl配線の腐食の一例を示す。

Al配線の腐食を決める要因には以下のようなものがある。

- (1) 配線材料そのものの耐食性
- (2) 絶縁保護膜の欠陥密度
- (3) 樹脂中の有害イオン(Cl, Na など)及びチップとの接着性

ここでは、各種材料のうち、Al配線材料の腐食について、著者の研究結果¹¹⁾をもとに詳細に説明する。

この腐食の特徴は、材料が薄膜(厚さ約 $1\mu\text{m}$ 以下)で、微細(幅約 $10\mu\text{m}$ 以下)であり、電圧の印加があり、樹脂等から侵入するClのような有害イオンと外部から侵入する水により腐食が進行することである。

半導体素子のAl配線は、蒸着及びエッチングによって形成される。この上に SiO_2 のような絶縁保護膜をさらに蒸着する。図4には腐食部を絶縁保護膜の上から見た写真を示す。正の電圧を印加した配線(アノード)では孔食あるいは糸状腐食が、負の電圧を印加した配線(カソード)では粒界腐食が発生する。

このような腐食の試験には、一般には、 85°C 85% R.H.(相対湿度)試験のような高温高湿試験が用いられている^{12),13)}。しかし、このような試験は長時間を要し、結果に多くの因子が影響を与えるため、解析が容易でない。また、結果のばらつきも大きい。したがって、例えば、耐食性のある配線材料を探したいとき、絶縁保護膜や封止に使う樹脂等の影響により配線材料の違いが

図4 85°C 85% R.H. 電圧印加試験による腐食の形態

* リード線の腐食も検討されているが⁹⁾、こちら電極・配線に比し寸法が非常に大きいので、電極・配線の腐食の心配の方が大きいと考えられる。

現れない場合がある。

本研究では、耐食性のある Al 合金薄膜配線を探すことを目的として、まず、短時間に耐食性を評価できる方法を検討し、つぎに、その評価法を使って、耐食性のある材料を選び、最後に、高温高湿試験でその耐食性の確認を行った。なお、上記耐食性の評価では、実際の半導体素子の配線の腐食に関与している、つぎの事項を考慮にいった。1) 水の存在、2) Cl や Na のようなイオンの存在、3) 電圧印加。

2. 実験方法

図 5 に実験装置の概略と試料の形状を示す。標準電極には Au を用いた。通常用いられるカロメル電極 (S.C.E.) を使わなかったのはつぎの理由による。1) K や Cl イオンが試験液に混入する (微量の Cl イオンが腐食を発生させる)、2) Au は半導体素子のリード線に使われていて、電圧印加 0 V は半導体素子で電圧を印加しない場合に相当する。ポテンシオスタット (日厚計測 KK 製 DPGS-2) により、Au 電極に対し一定電圧を印加し、試料と Pt 対向電極との間に流れる電流を測定した。

図 5 腐食試験装置と試料形状

試料には、酸化雰囲気中で加熱した Si 上に厚さ $1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ の Al 合金薄膜を蒸着したものであった。そして、添加した合金元素は 2, 3 重量% の Mg, Si, Ge あるいは Mn であった。試料の大きさは $(8 \pm 1) \times (20 \pm 5) \text{ mm}$ で、NaCl 水溶液中に $13 \pm 3 \text{ mm}$ 浸漬させ、浸漬した部分の面積がほぼ 1 cm^2 になるようにした。NaCl 水溶液の濃度は重量で 10~500 ppm であり、液温は $25 \sim 85^\circ\text{C}$ の範囲で実験を行った。ここで、試料と Pt 対向電極との距離は $50 \pm 5 \text{ mm}$ で、試料と Au 電極との距離は $4 \pm 1 \text{ mm}$ であった。

最適試験条件はつぎのことを考慮して求めた (図 5 参照)。1) 腐食の形態がアノード側では孔食あるいは糸状腐食で、カソード側では粒界腐食である。2) 結果が比較的短時間 ($\sim 10^1 \text{ min}$) に得られる。なお、印加電圧の値はアノードとカソードの電流がほぼ同じになるように選んだ。

Al 薄膜の耐食性を評価するには 前述のように試料と

Pt 対向電極との間に流れる電流の時間変化を測定した。この試験により耐食性がよいと認められた合金薄膜を実際の MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) 素子の配線として用いて、配線の耐食性がよくなったかどうかを電圧印加高温高湿 (THB; Temperature-Humidity-Bias) 試験で調べた。この素子では、配線の幅も配線間隔も $10 \mu\text{m}$ であった。また、配線の保護膜には、4 mol% P_2O_5 を含むりんガラス (PSG; Phosphosilicate Glass) を用いた。

腐食部の表面の検査には ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis; 日立 E-507) を用いた。X線は Al K α で、真空度は $1 \sim 2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ であった。

3. 結果とその検討

図 5 の実験装置を用いて、上記 THB 試験の場合と同じ腐食形態が得られるような試験条件を探した。そして、この試験と THB 試験の結果との間に対応があるかどうかを調べた。

3.1 腐食形態

アノード側では、全温度範囲 ($25 \sim 85^\circ\text{C}$) で孔食か糸状腐食が得られた。それに対し、カソード側では、 50°C 以下では粒界腐食は観察できなかった。温度を 60°C かそれ以上にすると、はじめて粒界腐食が得られた。実験では、温度を高くするほど、水面の移動が大きく、試料面積が変わってしまうため、試験温度は 60°C とした。

3.2 腐食試験

腐食はイオンの流れによるので、腐食で流れる電流は腐食の速度に比例すると考えられる。そこで、試料と Pt 対向電極の電流を図 6 に示すように測定した。試料が薄膜であるため、塊状の試料の場合とは異なり、時間を長くすると、電流はほとんど零になる (基板の電気伝

図 6 腐食試験結果 (電流の時間依存性)

図7 薄膜腐食試験結果 (ワイブル確率紙表示)

樹脂: エポキシ
(Morton's P410B)
絶縁保護膜:
0.5μm PSG (りんガラス)
配線: 1μm 厚, Al

図8 THB (Temperature-Humidity-Bias; 85°C, 85% R.H. 電圧) 試験結果

導度が低いため; 電流の変化と試料の状態との関係が図6内に示してある)。測定される電流の値は導電材料として働いている試料の有効面積と対応がある。

この試験法の外に、試料の重量変化や配線の抵抗変化を測定する方法も考えられた。しかし、前者では、腐食形態の違いが反映されないし、後者では、ごく初期のどこか一ヶ所の腐食で断線してしまい、耐食性の評価には多くの試料の測定が必要であった。そして、どちらもこの試験のように簡単ではなかった。

この試験の電流は、前述のように、腐食中にまだ溶解しないで残っている Al 薄膜の有効面積と関係があると考えられる。したがって、この電流の減少率は THB 試

験における累積不良率と対応があると考えた。この減少率 $i(t)$ を

$$i(t) = \frac{I_{\max} - I}{I_{\max} - I_{\min}} = 1 - \frac{I - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}} \quad (1)$$

と定義し、時間 t との関係はワイブル確率紙に図示した(図7)。ここで、 $I_{\max}$ と $I_{\min}$ は図6に示した最大と最小電流であり、 I は時間 t における電流である。

図8には THB 試験の結果を示す。そのときの累積不良率 $F(t)$ は、ワイブル確率紙で直線になることから、

$$F(t) = 1 - \exp[-(t/\tau)^m] \quad (2)$$

と表せる。ここで、 τ と m は腐食速度や形態によって決まる定数である。我々の薄膜腐食試験でも、 $i(t)$ は直線で表せ、その勾配は THB 試験の場合とかなりよく合っている。また、腐食の形態は、無論のこと、両試験とも同じである。ここで、 τ は、 $F(t)$ が $1 - \exp(-1)$ になるまでの時間で、 m は腐食の形態によって決まる定数である(均一な溶解になるほど m は大きくなる)。なお、薄膜試験と THB 試験の時間軸を見ると、単位に s と h の違いがある。すなわち、薄膜試験は加速試験になっている。

このように、両試験で対応が認められたので、各種 Al 合金薄膜について、 $i(t)$ が 0.5 になるまでの時間 $t_{1/2}^*$ を比較した。なお、THB 試験において、これに対応する時間は $F(t)$ が 0.5 になる時間 t

$$t_{1/2} = \tau (\ln 2)^{1/m} \quad (3)$$

と表すことができるので、薄膜試験で耐食性がよいと認められたものについては、THB 試験との対応も調べた。

次節に、これらの比較結果を示すが、その前に、薄膜試験の $t_{1/2}$ の温度依存性を図9に示す。まず、カソード側の腐食に対しては、活性化エネルギーとして、 0.42 ± 0.05 eV が得られた。この値は、van de Ven と Koelmans¹⁴⁾ が塊状の Al について求めた値 0.47 eV に近い値である。アノード側の腐食については、約 70°C

図9 耐食性 ($t_{1/2}$) の温度依存性

* この $t_{1/2}$ を耐食性 (腐食に対する寿命) の目安とした。

図 10 Al 合金薄膜の耐食性 (薄膜腐食試験結果)

を境に、活性化エネルギーが違って来る。これは、この温度より上と下での Al と水との反応生成物の違い¹⁵⁾によるものと思われる。上記 van de Ven 等の結果では、温度依存性が認められなかった。なぜこのような違いがあるかははっきりしないが、電流密度や評価法の違いなどが関係しているものと思われる。

一方、THB 試験では、エポキシ樹脂封止した IC の 25, 65, 85°C , 85~100% R. H. で 15 V バイアス印加した試験結果から活性化エネルギーを求めると、 $0.37 \pm 0.10\text{ eV}$ が得られた。図 9 に示した薄膜試験の結果に近い値が得られたが、THB 試験では、純粋にアノードまたはカソード腐食にすることはできなかった。また、

この値は、 SiO_2 上の表面電気伝導度について、Koelmans¹⁸⁾ が求めた値 0.35 eV とほぼ同じである。これらの結果も上記薄膜試験が薄膜の耐食性評価に使えそうなことを示している。

3.3 各種 Al 薄膜の耐食性

薄膜試験から得られた耐食性の比較を図 10 に示す。前述の $t_{1/2}$ で比較すると、Al に Mn を添加した場合のみ、アノード及びカソード側の両方で耐食性の向上が認められた。通常、塊状状態では、Al-Mg 合金の塩水中の耐食性がよいとされているが、薄膜ではあまりよくなかった。これは、塊状と薄膜の試料で耐食性が異なることを示していると思われる。

このように、Al-Mn 合金薄膜の耐食性がよかった理由としては、つぎのような原因が考えられる。

アノード腐食では、Mn あるいは Mn を含む相 (例えば、 MnAl_6) が犠牲電極として働く。これは、図 11 から分かる。すなわち、薄膜腐食試験後の試料において、アノードでは、Mn が表面で検出されなくなる (合金表面で Mn が優先的に溶出する)。さらに、電流が流れていない場合の Au 標準電極に対する試料表面の電位が、Mn が多いほど、低く (卑) になる (60°C の 100 ppm NaCl 水溶液中で、Al に添加する Mn 量 0, 2, 25, 100 重量%で上記の電位は -1.0 , -1.1 , -1.2 , -1.8 V)。

一方、カソード腐食では、表面の酸化被膜を溶かすか、あるいは、こわすために必要な時間が Al-Mn の場合の方が Al の場合より長くなっていると考えられる。これを示したのが図 12 である。すなわち、カソード腐

図 11 薄膜腐食試験後の Al-Mn 表面状態 (ESCA)

試料: $1\mu\text{m}$ 厚, 1cm^2
 印加電圧: アノード $+2.5\text{V}/\text{Au}$
 カソード $-4.0\text{V}/\text{Au}$

図 12 薄膜腐食試験における Al と Al-Mn 合金薄膜の比較

印加電圧	配線	耐食性(寿命) (h)				
		0	500	1000	1500	2000
25V	Al					
	Al-2%Mn					
65V	Al					
	Al-2%Mn					

腐食形態: 粒界腐食
 樹脂: エポキシ (Morton's P410B)
 絶縁保護膜: $0.5\mu\text{m}$ 厚 りんガラス

図 13 THB 試験による Al と Al-Mn 合金薄膜の耐食性 ($t_{1/2}$) の比較

食試験で電流が最大になるまでの時間*は, Al-Mn の場合の方が Al の場合より長くなっている。この結果と, 杉本ら¹⁰⁾が Mn 添加が表面酸化被膜の電気伝導度を低下させると述べていることとは矛盾しない。

以上の結果より, Al に Mn を添加することにより耐食性の向上が期待できたので, 実際の MOS 半導体素子の配線に Al-Mn を使用し, 85°C 85% R. H. THB 試験で, Al 薄膜を使った場合と比較した。その結果, 予想通り, 図 13 に示すように, 耐食性 ($t_{1/2}$) の向上が認められた。

図 13 では, $t_{1/2}$ は印加電圧の逆数にほぼ比例している。薄膜試験でも, 電圧として, 試料と Pt 対向電極間

の電圧をとると, 同様な関係が認められた。

4. 結 論

樹脂封止した IC の配線材料を探すために, 簡単な薄膜の腐食試験法を開発して, これを用いて, Al-Mn (2 重量%) 薄膜で耐食性の向上が認められることを示した。実際の IC で Al-Mn 薄膜を用いて THB 試験を行っても, 腐食に対する寿命が伸びることを明らかにした。

最後に, この研究を始めるとき, ご指導下さった, 千葉大理学部井上勝也先生, 山崎精機研究所 山崎正八郎氏, 元東京大学工学部久松敦弘先生, 東北大学工学部杉本克久先生に深く感謝する。なお, 図 5~13 は文献¹¹⁾から転載した。(1986 年 2 月 27 日受理)

文 献

- 1) 岩田誠一: 日本金属学会誌, **25**, 491 (1986).
- 2) S. Iwata, N. Yamamoto, N. Kobayashi, T. Terada and T. Mizutani: IEEE Trans. Electron Devices, ED-31, 1174 (1984).
- 3) S. Iwata: Ext. Abst. 16th (Int'l) Conf. Solid State Devices and Materials, Kobe, 15 (1984).
- 4) 岩田誠一: 日本金属学会誌, **45**, 446 (1981).
- 5) 岩田誠一, 石坂彰利: 日本金属学会誌, **43**, 388 (1979).
- 6) 岩田誠一, 石坂彰利: 日本金属学会誌, **45**, 603 (1981).
- 7) 岩田誠一: 日本金属学会報, **20**, 831 (1981).
- 8) 光本誠一ほか: 腐食防食 '85, (1985).
- 9) 日経エレクトロニクス, 118 (1981, 1.4).
- 10) 岩田誠一: 日本金属学会報, **23**, 667 (1984).
- 11) S. Iwata, A. Ishizaka and H. Yamamoto: J. Electrochem. Soc., **126**, 110 (1979).
- 12) W. M. Paulson and R. W. Kirk: Proc. 12th Annual IEEE Reliability Physics Symp., Las Vegas, Nev., 168 (1974).
- 13) H. Koelmans: Proc. 12th Annual IEEE Reliability Physics Symp., 168 (1974).
- 14) E. P. G. T. van de Ven and H. Koelmans: J. Electrochem. Soc., **123**, 143 (1976).
- 15) H. P. Godard: "The Corrosion of Light Metals": p. 135, John Wiley and Sons, Inc., New York (1967).
- 16) K. Sugimoto, Y. Sawada and S. Morioka: Trans. Jpn. Inst. Met. **13**, 345 (1972).

* 矢印(↑)で示してある (Fig. 13).