薄膜間の密着強度差を利用した多層配線の形成方法

青野 宇紀¹・岩崎 富生²¹(株)日立製作所 研究開発グループ 機械イノベーションセンタ ☎ 312-0034 茨城県ひたちなか市堀口 832-2²(株)日立製作所 研究開発グループ 材料イノベーションセンタ ☎ 319-1292 茨城県日立市大みか町 7-1-1

(2016 年 9 月 1 日受付；2016 年 12 月 3 日掲載決定)

Fabricating Method for Multilevel Interconnection with Differential Adhesion Strengths between Metal and Silicon Oxide Thin Films

Takanori AONO¹ and Tomio IWASAKI²¹Hitachi, Ltd., Research & Development Group, Center for Technology Innovation-Mechanical Engineering,
832-2 Horiguchi, Hitachinaka, Ibaraki 312-0034²Hitachi, Ltd., Research & Development Group, Center for Technology Innovation-Materials,
7-1-1 Ohmika-cho, Hitachi, Ibaraki 319-1292

(Received September 1, 2016 ; Accepted December 3, 2016)

This research demonstrates a newly developed technique to fabricate multilevel interconnections with differential adhesion strengths between metal and silicon-oxide (SiO_2) thin films. In the field of micro electromechanical systems (MEMS), the various kinds of metals have been applied as functional materials, i.e. low resistance, high-temperature endurance, catalyst and so on. However, several kinds of metals are not applied on the SiO_2 thin film, since an adhesion strength between metal and SiO_2 thin films is not enough. Thus, the adhesion strengths (delamination energies) were estimated with a molecular dynamics simulation, and the metals of the lower wiring and the contact area were experimentally determined to easily fabricate the multilevel interconnections. Consequently, the Cr, Ti and Ni thin films can be applied as the adhesion layer on the lower wiring, and the Au and Cu thin films can be applied as the release layer on the contact area.

KEYWORDS : MEMS, metal, silicon oxide, molecular dynamics simulation, delamination energy

1. は じ め に

近年、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイスでは、低抵抗、高温対応性、触媒機能などの観点から、機能素子、配線として、様々な金属材料が適用されている。しかし、基板や絶縁膜との密着強度（剥離エネルギー）が低く、剥離が課題となっている。MEMS デバイスの加工プロセス設計において、金属材料の選定は、機能の発現のみならず、基板や絶縁膜との密着強度を検討する必要がある。絶縁膜と密着強度の低い金属を選定すると、絶縁膜と金属との界面から剥離が発生するため、絶縁膜上に密着強度の高い金属を成膜し、その上

に密着性の低い金属を成膜した積層金属膜が適用されている¹⁾。この積層金属膜の適用においても、成膜条件、および積層金属膜形成後の加工プロセスの条件により、基板上に形成した密着強度の高い金属中に、密着性の低い金属が拡散して、絶縁膜から剥離する可能性がある。したがって、積層金属膜の適用に際しても、加工プロセスとの適合性を検証する必要がある。

MEMS デバイスにおいても、半導体デバイスと同様に、高集積化が進んでおり、通信デバイス^{2,3)}、流体デバイス^{4,5)}等では、機能素子から電気信号を取り出すために、多層配線や空間配線が利用されている。

本報告では、MEMS デバイスへの金属材料の適用、高集積化対応の多層配線の形成のために、(1) 分子動力学シミュレーションを用いた絶縁膜 (SiO_2) と金属膜との

密着強度（剥離エネルギー）の算出による金属材料の選定、(2) 下部配線、コンタクト部に絶縁膜(SiO₂)との密着強度が異なる金属材料の適用により、コンタクト部上のみの絶縁膜(SiO₂)を容易に除去できる方法について紹介し、上記結果を基に、薄膜間の界面の剥離エネルギー差を利用した多層配線の加工プロセスについて検討した結果について報告する。

2. 解析および実験方法

2.1 分子動力学シミュレーションによる剥離エネルギーの検討

金属膜と絶縁膜(SiO₂)との密着強度（剥離エネルギー）について、元素間の結合を直接解析可能な分子動力学シミュレーションを用いて検討した^{6,7)}。Fig. 1 に、金属膜と絶縁膜(SiO₂)との界面の解析モデルを示す。

剥離エネルギーの算出には、Fig. 1 (a) に示すように、金属膜と絶縁膜(SiO₂)とを接触させて、平衡状態になるまで緩和計算を行い、接触状態でのポテンシャルエネルギー $E_{connected}$ を求める。

Fig. 1. (color online). Molecular dynamics simulation models for calculating delamination energy between SiO₂ and metal layers.

$$E_{connected} = \sum_{i < j} u(|r_i - r_j|)_{connected}$$

ここで、 r_i , r_j は原子の位置、 $u(r)$ は、原子のポテンシャルエネルギーである。緩和計算は、ニュートンの運動方程式（質量×加速度＝力）に従って行う。次に、Fig. 1 (b) に示すように、金属膜と絶縁膜(SiO₂)とを分離して、界面をまたぐ相互作用を消去して、緩和計算を行うことで、分離状態のポテンシャルエネルギー $E_{separated}$ を求める。

$$E_{separated} = \sum_{i < j} u(|r_i - r_j|)_{separated}$$

その後、接触状態と分離状態とのポテンシャルエネルギー差を算出することで、金属膜と絶縁膜(SiO₂)との相互作用、すなわち剥離させるために必要な剥離エネルギー E を得ることができる。

$$E = E_{separated} - E_{connected}$$

本報告では、剥離エネルギーを単位面積当たりの値として算出するため、最後に、ポテンシャルエネルギー差を界面の面積で割って求めた。MEMS の分野で一般的に使用されている Cr, Ti, Cu, Ni, Au について、絶縁膜(SiO₂)との剥離エネルギーを算出した。

2.2 剥離エネルギー差を利用した加工プロセス

Fig. 2 に、半導体プロセスでの多層配線の加工プロセスであるダマシンプロセス⁸⁾を示す。下部配線を形成した基板 (Fig. 2 (a)) 上に、下部配線と上部配線とを絶縁する絶縁膜を形成する (Fig. 2 (b))。次に、下部配線と上部配線とを接続する部分にフォトリソグラフィ、エッチングでコンタクトビアを形成する (Fig. 2 (c))。このコンタクトビア内に金属を電解めっきで埋め込み、コンタクト部を形成するため、基板全面に給電用のシード膜を成膜する (Fig. 2 (d))。次に、電解めっきにより、コンタクトビアに金属を埋め込む (Fig. 2 (e))。ここで、電解めっきによる金属膜の成膜は、給電したシード膜上、すなわち基板全面に成長する。電解めっきで基板表面に成膜された金属およびシード膜を CMP (Chemical Mechanical Polishing) で研磨する (Fig. 2 (f))。コンタクトビアに埋め込まれた金属は、研磨されずにコンタクト部として残存する。最後に、コンタクト部間を接続する上部配線を形成して、多層配線を作製する (Fig. 2 (g))。

Fig. 3 に、金属膜と絶縁膜(SiO₂)との密着強度を利用した多層配線の加工プロセスを示す。基板上に Al を成膜した後、フォトリソグラフィで、下部配線のパターンを形成し (Fig. 3 (a))、Al 膜をエッチングして、Al 犠牲層を形成する (Fig. 3 (b))。次に、基板と密着強度の

Fig. 2. (color online). Conventional fabricating process of multilevel interconnection.

高い金属、機能金属膜、絶縁膜と密着強度の高い金属の順に成膜した後 (Fig. 3 (c)), レジストを有機溶剤で溶かすことで、レジスト上の金属膜を除去でき、下部配線を形成できる (Fig. 3 (d))。ここで、Al 犠牲層と下部配線とは、側面で接触しており、Al 犠牲層を電解めっきの給電膜として適用することができる⁹⁾。次に、フォトリソグラフィで、下部配線上にコンタクト部のパターンを形成した後 (Fig. 3 (e)), 電解めっきで下部配線上にコンタクト部を形成する (Fig. 3 (f))。

電解めっき後に、レジスト、Al 犠牲層を除去して、下部配線上にコンタクト部を形成した構造を形成する (Fig. 3 (g))。次に、絶縁膜 (SiO_2) をスパッタで成膜し

Fig. 3. (color online). Fabricating process of multilevel interconnection with differential adhesion strengths.

た後 (Fig. 3 (h)), 基板を純水中に浸漬して超音波を印加することで、コンタクト部上の絶縁膜(SiO_2)を剥離する (Fig. 3 (i))。超音波の印加には、超音波洗浄機 (W-338 爆洗, 本多電子(株)製) を用いて、出力 600 W で 5 min 間印加した。ここで、絶縁膜(SiO_2)と密着強度の低いコンタクト部上の絶縁膜は剥離でき、絶縁膜と密着強度の高い下部配線上の絶縁膜は保持された構造を作製できる。最後に、コンタクト部間を接続する上部配線を形成して、多層配線を作製する (Fig. 3 (j))。

従来方法では、CMP を適用した研磨によりコンタクト部を形成していたが、新規プロセスでは超音波印加という比較的容易な方法で、コンタクト部上の絶縁膜(SiO_2)を除去した構造を形成できる。

3. 結果および考察

3.1 金属膜と絶縁膜(SiO_2)との剥離エネルギー

金属膜と絶縁膜(SiO_2)との密着強度 (剥離エネルギー) を分子動力学シミュレーションで算出した結果を Fig. 4 に示す。金属膜と絶縁膜(SiO_2)との剥離エネルギーの大きさは、 $\text{Cr} > \text{Ti} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Au}$ の順であり、既に報告されている密着強度^{10,11)}の傾向と一致している。この結果より、Fig. 3 に示した加工プロセスにおける下部配線、コンタクト部に適用する材料を選定した。 Cr , Ti は絶縁膜(SiO_2)との剥離エネルギーが大きく、基板および絶縁膜(SiO_2)との密着層として適用できる。したがって、Fig. 3 (c) における下部配線の上下面に、 Cr , Ti を積層しておくことで、基板および絶縁膜(SiO_2)との密着性を向上することができる。一方、 Au , Cu は絶縁膜(SiO_2)との剥離エネルギーが小さく、基板および絶縁膜(SiO_2)から剥離しやすいことがわかった。したがって、Fig. 3 (f)~(i) において、コンタクト部の材料として適用することで、コンタクト部上の絶縁膜(SiO_2)を除去できる材料として選定した。

Fig. 4. Calculated results of delamination energies between SiO_2 and metal layers with MD simulation.

本結果を検証するために、下部配線を $\text{Ti}/\text{Au}/\text{Ti}$ の積層膜、コンタクト部を Ni , Cu , Au として、実験により、絶縁膜(SiO_2)の剥離について検討した。

3.2 コンタクト部上の絶縁膜(SiO_2)の剥離プロセス

下部配線を $\text{Ti}/\text{Au}/\text{Ti}$ の積層膜、コンタクト部に Au を適用した構造を形成し、絶縁膜(SiO_2)をスパッタで成膜した。その後、超音波の印加によりコンタクト部上の絶縁膜(SiO_2)の剥離を検討した。Fig. 5 に、絶縁膜(SiO_2)成膜後、および絶縁膜(SiO_2)剥離後における下部配線、コンタクト部の SEM 観察結果を示す。Fig. 5 (a) に示すように、絶縁膜(SiO_2)のスパッタ後には、下部配線、コンタクト部の全面に絶縁膜(SiO_2)が成膜されている。この基板を純水に浸漬して超音波を印加すると、Fig. 5 (b) に示すように、コンタクト部上のみの絶縁膜(SiO_2)が剥離できていることがわかる。

超音波印加により、絶縁膜(SiO_2)を剥離した後の下部配線、コンタクト部の元素を分析した結果を、Fig. 6 に示す。コンタクト部からは、絶縁膜(SiO_2)に起因する Si , O は検出されず、コンタクト部の Au のみが検出された。一方、絶縁膜(SiO_2)と密着強度の高い金属材料 (Ti) を表面に用いた下部配線からは、絶縁膜(SiO_2)の Si , O , および下部配線 Ti , Au が検出された。この結

(a) Before removal of SiO_2 thin film on contact area

(b) After removal of SiO_2 thin film on contact area

Fig. 5. Photographs of lower wiring and contact area before and after removal of SiO_2 thin film.

(a) Contact area

(b) Lower wiring

Fig. 6. EDX results of gold contact area and lower wiring.

果より、絶縁膜(SiO_2)と密着強度の低い Au をコンタクト部に、絶縁膜(SiO_2)と密着強度の高い Ti を下部配線上に適用することで、コンタクト部上のみの絶縁膜(SiO_2)を選択的に剥離できることがわかった。

Fig. 7 にコンタクト部に Cu を適用した場合、**Fig. 8** にコンタクト部に Ni を適用した場合の SEM 観察結果、およびコンタクト部上の元素分析の結果を示す。Fig. 7 の結果より、コンタクト部に Cu を適用した場合、コンタクト部上からは、絶縁膜(SiO_2)に起因する Si, O のピークはなく、Cu のみが検出され、超音波印加により、絶縁膜(SiO_2)が除去できていることを確認した。一方、Fig. 8 の結果より、コンタクト部に Ni を適用した場合、コンタクト部上からは、絶縁膜(SiO_2)に起因する Si, O のピークが検出され、超音波を印加しても、絶縁膜(SiO_2)は剥離せず、Ni のコンタクト部上に残存していることを確認した。

以上の結果より、超音波印加による絶縁膜(SiO_2)の金属膜上からの剥離検討結果は、分子動力学シミュレーションで算出した剥離エネルギーの傾向と一致した。基板および絶縁膜(SiO_2)との密着層として、密着強度の大きい金属 Cr, Ti, Ni を適用することで、剥離のない配線を形成することができた。一方、絶縁膜(SiO_2)と密着強度の小さい金属 Au, Cu をコンタクト部に適用することで、コンタクト部上のみの絶縁膜(SiO_2)を超音波印加と

(a) SEM images of copper contact area

(b) EDX of copper contact area

Fig. 7. Photographs and EDX result of copper contact area.

(a) SEM images of nickel contact area

(b) EDX of nickel contact area

Fig. 8. Photographs and EDX result of nickel contact area.

いう比較的簡単な方法で、剥離できることがわかった。

Fig. 9 に、絶縁膜(SiO_2)との密着強度の差を利用して作製した多層配線の一例を示す。Fig. 9 (a) は、多層配線の全体の観察結果、Fig. 9 (b) は、コンタクト部の断面観察結果、Fig. 9 (c) は、下部配線と上部配線との交差部分の観察結果である。Fig. 9 (b) の結果より、コンタクト部(Au)上の絶縁膜(SiO_2)は、超音波印加により剥離でき、下部配線と上部配線とは接続できていること

(a) Multilevel interconnection device

(b) Cross sectional view of the contact area

(c) Crossover area of the wiring

Fig. 9. Photographs of multilevel interconnection.

を確認した。また、Fig. 9 (c) の結果より、下部配線と上部配線とが交差する部分においては、下部配線上の絶縁膜(SiO_2)の剥離はなく、下部配線と上部配線とを絶縁できることを確認した。以上の結果より、下部配線、コンタクト部に絶縁膜(SiO_2)との密着強度差を設けた構造を形成して、超音波を印加することで、下部配線上には、絶縁膜(SiO_2)を保持した状態で、コンタクト部のみの絶縁膜(SiO_2)を剥離できた。この構造体上にコンタクト部と電極とを接続する上部配線を形成することで、多層配線を作製することが可能である。

4. ま と め

様々な金属材料を用いる MEMS デバイスでは、機能の発現のみではなく、膜間の密着強度、プロセス中の拡散なども考慮する必要がある。本報告では紹介していないが、プロセス中の拡散により、密着強度が低下して、金属素子の剥離が発生する事例があった。本報告では、金属材料と絶縁膜(SiO_2)との界面の密着強度を分子動力学シミュレーションで見積もり、絶縁膜(SiO_2)が強固に密着する部分、剥離する部分を下部配線上に設けておき、剥離する部分の絶縁膜(SiO_2)のみを選択的に剥離させる多層配線の加工プロセスへの適用例を紹介した。現在、MEMS デバイスにおいて、金属材料は機能素子、配線以外にも半田を用いた接合材料などにも適用が進んでいる。分子動力学シミュレーションによる拡散・反応状態の把握、加工プロセスの条件設定などを考慮することで、さらに信頼性の高いデバイスの構築ができると考えている。

謝 辞

本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託を受けて実施した。また、本報告の引用¹²⁾をご承諾頂いた一般社団法人電気学会に感謝致します。

文 献

- 1) P.T. Vianco, C.H. Sifford and J.A. Romero : IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control **44**, 237 (1997).
- 2) H. Jiang, Z. Li and N.C. Tien : TECHNICAL DIGEST MEMS 2002 (2002) p. 649.
- 3) J-B. Yoon, B-I. Kim, Y-S. Choi and E. Yoon : TECHNICAL DIGEST MEMS 2002 (2002) p. 673.
- 4) J.K. John, E. Kim, H. Tu, J. Zhang, J.A. Loeb and Y. Xu : TRANSDUCERS 2013 (2013) p. 1476.
- 5) F. Xuan, X. Luo and I-M. Hsing : μ TAS 2012 (2012)p. 761.
- 6) F. Kuriyama, A. Fukunaga, A. Owatari, N. Saito and M. Nagai : Proc. of the ICEP 2008 (2008) p. 489.
- 7) T. Iwasaki and H. Miura : 1999 Material Research Society Fall Meeting **8**, 4 (1999).
- 8) T. Iwasaki : JSME International Journal Series B **47**, 470 (2004).
- 9) T. Aono, Y. Yoshimura, Y. Nakayama and M. Kanamaru : IEEJ Trans. SM **134**, 20 (2014).
- 10) 早川 茂, 和佐清孝 : “薄膜化技術” (共立出版, 1982).
- 11) 日本学術振興会薄膜 131 委員会編 : “薄膜ハンドブック” (オーム社, 1983).
- 12) T. Aono, T. Iwasaki, Y. Yoshimura and Y. Nakayama : IEEJ Trans. SM **135**, 32 (2015).