高密度配線板に対応する新規銅表面処理技術

山下智章*, 井上文男*, 有家茂晴*, 長谷川清**

*日立化成工業(株) 新材料応用開発研究所(〒308-8521 茨城県筑西市小川 1500)

**日立化成工業(株) 電子材料事業部(〒308-8521 茨城県筑西市小川 1500)

New Copper Surface Treatment Technology for High Density Printed Wiring Board

Tomoaki YAMASHITA*, Fumio INOUE*, Shigeharu ARIKE* and Kiyoshi HASEGAWA**

*New Applied Materials R & D Center, Hitachi Chemical Co., Ltd.(1500, Ogawa, Chikusei-shi, Ibaraki 308-8521)

**Printed Wiring Board Materials Div., Hitachi Chemical Co., Ltd.(1500, Ogawa, Chikusei-shi, Ibaraki 308-8521)

Keywords : Copper Surface Treatment, Noble Metal, Oxidation, Reduction

1. はじめに

IT 技術の革新にともない、電子機器は大量の情報を伝送・蓄積する必要にせまられ、半導体チップの超高集積化と高速信号化が進んでいる。このため、高密度実装技術が一層重要になっている。このような背景から次世代の半導体パッケージとして、システムインパッケージが提案されている。これは、微小な実装エリアに複数の半導体チップを搭載するため、使用する半導体実装用基板(以下、基板と略す)にはライン/スペース(L/S)=10 μ m/10 μ m 以下の微細配線が必要といわれている¹⁾。また、高速信号伝送に対応するためには伝送損失の低減が重要であり、誘電率・誘電損失率が低い絶縁樹脂($\epsilon_r=3.0$ 以下, $\tan \delta=0.01$ 以下、以後、単に絶縁樹脂と略す)の適用や表皮抵抗低減のための銅配線表面の平滑化(十点平均粗さ: $R_z^{\dagger}=0.2\mu$ m 以下)も必要である。

銅と樹脂の接着力向上には、銅に凹凸を形成する手法^{2),3)}と銅に化学的な結合を付与する手法⁴⁾がある。しかし、後方で実用化されているものは少ない。また、前者については、①化学エッチング粗化と②酸化還元処理がある。①は表面粗さ; R_z が 2.0 μ m 以上と大きく、その粗さを加減するのは難しい。②は $R_z=0.5\mu$ m~0.7 μ m であり、粗さの加減もしやすい。

そこで、我々は、銅表面処理に $R_z=0.2\mu$ m 以下の均一な微細凹凸を形成する方法を開発した。開発にあたっては、基板の耐熱性の低下を引起こすことのないように、低温かつ短時間で行うことが重要であった。

2. 実験方法

実験に用いた銅箔は 18 μ m 厚の電解銅箔である。また、銅の処理面とのピール強度を評価する絶縁樹脂には、3 種の絶縁樹脂(シアネートエステル-エポキシ混合系の樹脂 A:

$\epsilon_r=2.9$, $\tan \delta=0.0055$, シアネートエステル系の樹脂 B:
 $\epsilon_r=2.9$, $\tan \delta=0.0050$, 住友ベークライト(株)開発品 ペンゾシクロブテン系の樹脂 C: $\epsilon_r=2.8$, $\tan \delta=0.0030$)を用いた。図 1 に銅表面の処理条件を示す。凹凸を形成する酸化処理、と耐熱性および耐ハローイング性を向上させる還元処理が基本であり、新規の銅表面処理では貴金属処理を追加した。貴金属として、今回は Pd を用いた。酸化処理の条件は、従来の標準条件(85 $^{\circ}$ C, 180 s)と比較して低温・短時間(50 $^{\circ}$ C,

※標準条件

図 1 銅表面処理工程

[†]十点平均粗さ⁵⁾: 断面曲線を基準長さだけ抜き取った部分で、最高から 5 番目までの山頂の高さの平均値と、最深から 5 番目までの谷底の深さの平均値との差。

60 s)とした。還元処理は、3種類の還元剤(ジメチルアミンボラン：DMAB、水素化ホウ素ナトリウム：SBH、ホルマリン：HCHO)を用い、従来と比較して低温・短時間(35℃, 60 s)とした。表面形状は電子顕微鏡(SEM)、集束イオンビーム観察装置(FIB)で観察し、表面粗さ(Rz)は原子間力顕微鏡(AFM)で測定した。銅表面電位はポテンシオスタットで測定した。また、処理した銅箔または基板を乾燥処理後に絶縁樹脂を接着処理して評価基板を作製した。銅箔ピール強度は初期状態と150℃加熱放置後を測定した。配線間の絶縁信頼性については、L/S=5μm/5μmのクシ型パターンを用い、85℃, 85%RH, DC 5Vの処理条件における絶縁抵抗値を測定した。

3. 結果および考察

3. 1 酸化処理による表面形状と断面形状および銅表面電位の変化

酸化処理後の表面形状、断面形状およびRzを表1に示す。従来の銅表面処理(以後、単に従来処理と略す)では酸化条件を低温・短時間にすると、銅表面を被覆する針状の酸化銅(CuO)の生成密度が極端に低下し、不均一な銅表面になる。一方、新規の銅表面処理(以後、単に新規処理と略す)では低温・短時間でも、均一かつ微細な凹凸が得られることが分かった。

次に、酸化処理時の銅表面電位を図2に示す。従来処理では、浸漬時間が500秒まで初期の自然電位(銅と酸化銅の混成電位)と変わらない。一方、処理温度50℃の新規処理では、銅表面に付与された微量の貴金属によって、従来処理の初期の自然電位と比較して約0.2V電位が高い。そして、浸漬時間が約10秒で銅表面電位は0V(ほとんどが酸化銅の電位)を越え、0.3V(完全に酸化銅が被覆する電位)に近づく。したがって、新規処理は、銅表面に付与された微量の貴金属が酸化反応を促進させ、短時間で銅表面全体が酸化銅で被覆さ

れるために、均一かつRz=0.2μm未満の平滑な処理面が得られると考える。

3. 2 還元処理による銅表面電位の変化

3種類の還元剤を用いた場合の還元処理時の電位変化を図3に示す。従来処理でDMABを用いた場合、銅表面電位は

図2 酸化処理時の銅表面電位

図3 還元処理時の銅表面電位

表1 酸化処理後の表面形状と断面形状および表面粗さ (Rz)

項 目	従来処理		新規処理
酸化処理条件	85℃・180 s	50℃・60 s	50℃・60 s
表面形状			
断面形状			
Rz	0.5μm~0.7μm	40 nm~60 nm	20 nm~40 nm

70 秒後に -1.0 V 以下に低下することから、酸化銅が金属銅に還元されたことが分かる⁶⁾。しかし、SBH の場合では金属銅に還元されるまで 300 秒を要し、HCHO の場合は金属銅に還元できないことが分かる。

一方、新規処理の場合、最終的な電位は還元剤の種類の影響で若干異なるが、いずれも 10 秒で金属銅に還元できることが分かった。新規処理の場合、銅表面に付与された微量の貴金属が各種還元剤に対し触媒として作用し、短時間で金属銅に還元できたものと考えた。

3. 3 絶縁樹脂との接着性

各種の表面処理と絶縁樹脂の組み合わせで接着性を評価した。DMAB を還元剤とした場合の 150°C で加熱放置した時のピール強度を図 4 に示す。従来処理は、酸化処理を低温・短時間にすると、いずれの絶縁樹脂でもピール強度が低下し、目標値の 0.4 kN/m 以上が得られなかった。

一方、新規処理では、すべての絶縁樹脂で 240 時間後でも目標値を上回った。なお、初期値はすべて 0.6 kN/m 以上であった。

次に新規処理において、3 種類の還元剤で処理した場合のピール強度を同様に評価した(図 5)。いずれの組合せでも初期値 0.6 kN/m 以上、加熱放置後でも 0.4 kN/m 以上を得

ることができた。

3. 4 配線間の絶縁信頼性

絶縁信頼性の試験結果を図 6 に示す。新規処理を適用した基板の配線間の絶縁抵抗値は 1,000 時間後も $1.0\times 10^9\text{ }\Omega$ 以上である。この値は、従来処理と比較してほぼ 1 桁高く、優れた絶縁性を示している。この理由として、配線間のスペースが $5\text{ }\mu\text{m}$ と狭く、従来処理では凹凸が $1\text{ }\mu\text{m}$ 強の場合があり、マイグレーションの起点となりやすいと推定している。

図 6 各種銅表面処理を適用した基板の配線間絶縁信頼性試験結果

図 4 各種銅表面処理方法とピール強度の耐熱劣化の関係

図 5 新規銅表面処理条件とピール強度の耐熱劣化の関係

4. ま と め

次世代の半導体実装用基板で解決すべき課題となる銅配線の表面粗さの低減を検討した。貴金属処理を適用した酸化還元処理によって、配線表面に $R_z=0.02\sim0.04\mu\text{m}$ の均一かつ微小な凹凸を形成できることを見出した。また、各種の低誘電率・低損失率絶縁樹脂との接着性を評価し、 150°C 、240 h 放置後でも 0.4 kN/m 以上のピール強度を維持することを確認した。さらに、 $L/S=5\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ の配線間の絶縁信頼性試験 (85°C 、85%RH、DC 5 V、1,000 h) でも絶縁抵抗値が $1.0\times10^9\Omega$ 以上と良好であることを確認した。

謝 辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 基盤技術研究促進事業(民間基盤技術研究支援制度)からの委託研究

によって実施されたものである。

(2008-5-20 受理)

文 献

- 1) JEITA ; Japan Jisso Technology Roadmap, p. 262 (2005) (in Japanese).
- 2) Electronic Journal ; ECB Technology Outlook, 2004, p. 467 (2004).
- 3) A. Nakaso ; *Hyomen Gijutsu*, 45, 192 (1994) (in Japanese).
- 4) Y. Ejiri ; The 36 th Autumn Meeting of SCEJ, 36, (9), (2003) (in Japanese).
- 5) H. Hirano ; New Engineering Review of Coating, p. 91 (1988) (in Japanese).
- 6) M. Pourbaix ; Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, p. 388 (NACE International, 1966).