

3次元アトムプローブによるポーラス銅の不純物分布評価

今 直誓 森 優太郎 二田 伸康

Evaluation of Impurity Distribution of Porous Copper by 3D Atom Probe

Naochika KON Yutaro MORI Nobuyasu NITA

Abstract

Nanoporous Cu (NP-Cu) formed by electroplating on Cu pillars is a technology that eliminates height variation in Cu pillar and improves joint reliability. On the other hand, NP-Cu has a large specific surface area and small grain size, which raises concerns about bonding inhibition due to the incorporation of impurities. Therefore, it is important to evaluate the impurity distribution at the Cu grain boundaries of NP-Cu. Although 3DAP is an analytical method that can visualize sub-nm order elemental distribution in a micro region, it has been difficult to apply it to porous materials containing voids. In this study, we established a sample preparation method for 3DAP by resin-embedding NP-Cu. Furthermore, detailed observation by SEM and TEM and high-sensitive elemental analysis by 3DAP were performed, and it was clarified that there was no impurity segregation at the Cu grain boundary.

キーワード：ポーラス銅，めっき，接合材料，3次元アトムプローブ，元素分析

1. はじめに

近年のデータ通信の高速化・大容量化は、半導体デバイスの高集積化によって実現してきた。これに伴い、電子基板上のはんだ接合バンプは、より小径かつ狭ピッチでの実装が求められている。従来のはんだを介した接合技術では、カーケンダルボイドやブリッジの発生、電気抵抗や放熱に関する問題が生じ、微細化が困難であった^{1,2)}。そのため、次世代の接合技術としてははんだレスのCu-Cu直接接合が有力視されている（図1）³⁾。だが、Cuピラーの表面粗さや高さばらつきの制御が難しく、接合時に未接合バンプやボイドなどの欠陥が発生するという課題がある。そこで、Cuピラー上に圧縮変形が可能なナノポーラスCuを形成することで、加圧接合時にCuピラーの表面粗さや高さばらつきを緩衝する新規プロセスの確立を目指している（図2）。

電気めっきで形成したNP-Cuは、Cuピラーに比べて結晶粒径が小さく、比表面積も大きい。このため、めっき液由來の不純物がCu粒界及び表面に取り込まれ、接合時に焼結を阻害し、接合体の接合信頼性を低下させる可能性がある。めっき液は、主成分のCuの他に副成分としてC, N, O等の軽元素を含有しており、これらが不純物候補となる。透過型電子顕微鏡（TEM）は、最大の特徴である高空間分解能を活かして粒界・界面の微細構造解析に広く活用されているが、軽元素の検出感度が低い上に、微量不純物の検出は困難である。3次元アトム

プローブ（3DAP）は、サブnmの高空間分解能とppmオーダーの高元素感度を有することから、NP-CuのCu粒界の不純物分布を十分に捉えることが期待できる。そこで本研究では、走査型電子顕微鏡（SEM）、TEM、3DAPによる多角的な解析を実施し、NP-CuのCu粒界における元素分布を明らかにした。

2. 実験

2.1 試料

導通のためのシード層がスパッタリングされたSiウエハ上にバンプパターンをフォトリソグラフィにて形成した。次に電気めっきによりCuピラーを5μm形成し、その上にNP-Cuを数μm形成した。

2.2 試料作製

NP-Cu内には微細な空隙が多数存在するが、SEM、TEM、3DAP用の試料作製ではイオン加工を利用するため、Cu周辺の空隙部分から優先的に加工されてしまう。また3DAP試料にクラックやボイドが存在すると、先端形状の試料が測定中の電界応力に耐えられず破壊してしまう可能性が高い⁴⁾。さらに、3次元再構成プロトコルは空隙を反映できないため、データを正確に解析することも困難である⁵⁾。したがって、安定かつ信頼性のある3DAP測定を実現するためには、試験片の空隙を埋めることが不可欠である。本研究では、空隙を隙間なく埋めるために、低粘度・高浸透性のエポキシ樹脂（ゼロマー

*1: Thermal Compression Bonding, *2: Solid-Liquid Interdiffusion						
C4	Cu pillar	TCB ^{*1}	SLID ^{*2} bonding	TCB ^{*1} / Solderless bonding		
Image						
Materials	Solder	Cu+Solder	Cu+Solder	Cu+Solder i.e., Low melting point metal	Cu	
Pitch	>130μm	>60μm	>40μm	>20μm	<20μm	

図1 半導体パッケージ向け接合技術
Bonding technology for semiconductor packages

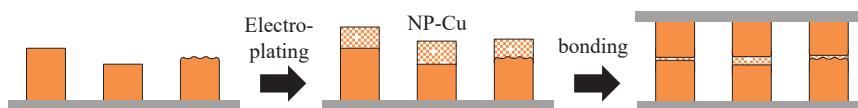


図2 NP-Cu による Cu-Cu 接合プロセス
Cu-Cu bonding process using NP-Cu

S[®]) で包埋した。室温で真空脱泡して樹脂を浸透させた後、38°Cで23時間保持して硬化させた。その後、集束イオンビーム(FIB)にてSEM, TEM, 3DAP用試料を作製した。

2.3 評価装置

SEM観察はThermo Fisher Scientific製Scios, TEM観察はThermo Fisher Scientific製Titan G2 80–200, 3DAP測定はCAMECA製LEAP5000XSを用いた。3DAP測定条件は、レーザー波長355 nm, レーザーモードlaser pulsing, レーザーパワー50~300 pJ/pulse, ベース温度30, 60 Kとした。

3. 結果と考察

3.1 組織観察

電気めっきにより形成したNP-Cuの断面SEM像を図3(a)に示す。NP-CuはCu基板表面かららめっき膜が樹状に成長し、ポーラス構造が形成されている。成長初期では空隙のサイズが比較的大きく、めっき膜中に密度差が認められる。次に、断面TEM像と電子回折图形を図3(b)~(d)に示す。NP-Cu中の結晶相は主にCu(Cubic)であるが、副成分としてCu₂O(Cubic)も存在する。NP-Cuは空隙が多く比表面積が大きいため、大気との反応が進み酸化されたと推測される。粒径は、数~30 nm程度で微細であることから、粒界の元素分析はSEM-EDSでは困難であり、STEM-EDSを用いることとした。

3.2 STEM-EDSによる元素分析

NP-CuのEDS元素分析結果を図4に示す。図4(a)より、視野内に複数のCu粒界を含んでいることが確認できる。図4(b)~(e)の元素マップでは明確な濃度差は検出されないが、微量な組成変化を捉えるため、図中矢印

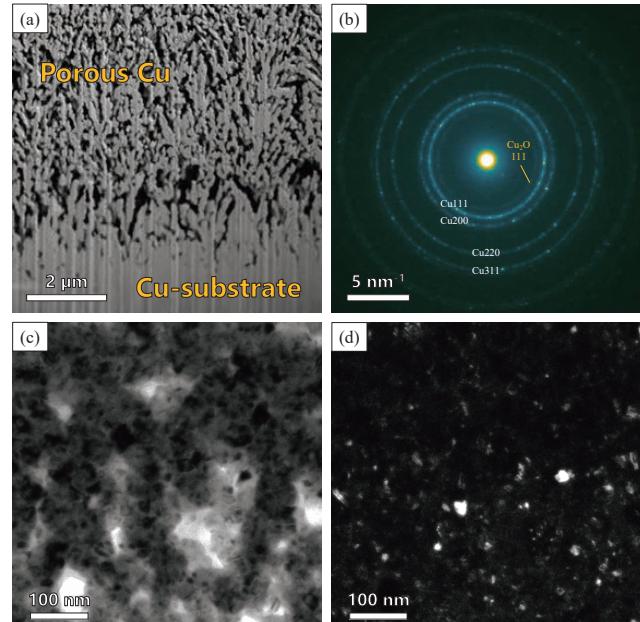


図3 NP-Cu の (a) SEM 像, (b) 電子回折図形, (c) 明視野 TEM 像, (d) 暗視野 TEM 像
(a) SEM image, (b) Electron diffraction pattern, (c) Bright field TEM image, (d) Dark field TEM image of NP-Cu

方向の元素濃度プロファイルを抽出した(図5)。HAADF像で強度が低下している箇所がCu粒界であり、C, N, Oに関しては有意な濃度勾配や偏析は確認されなかった。したがって、Cu粒界には樹脂が浸透せず、めっき液由来の不純物は偏析していないと考える。しかしながら、STEM-EDSの軽元素に対する検出限界は一般的に0.1~1 wt%程度⁶⁾であり、GD-MS等の質量分析装置と比較して感度は4~5桁低い。そのため、めっき液由来の不純物がppmオーダーの極微量でCu粒界に存在する可能性を否定できず、より高感度な分析手法の導入が不可欠である。

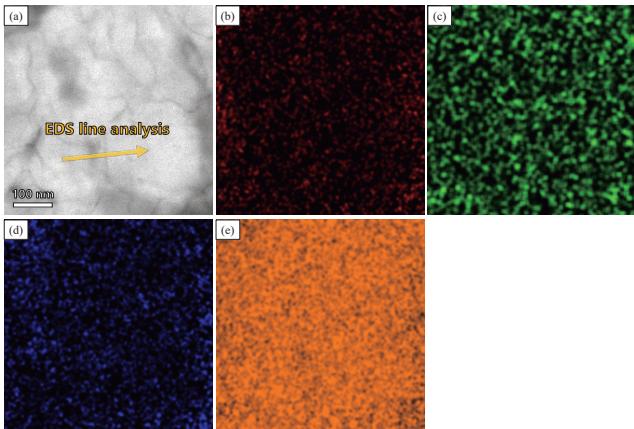


図4 NP-Cu の EDS 分析 (a) HAADF STEM 像と (b) C, (c) N, (d) O, (e) Cu の元素マップ (at%)
EDS analysis of NP-Cu (a) HAADF STEM image and elemental maps (at%) of (b) C, (c) N, (d) O and (e) Cu

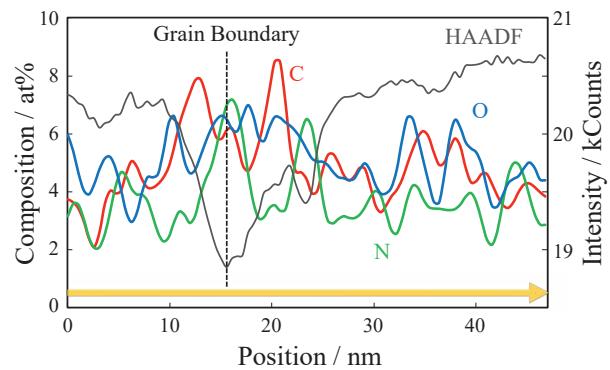


図5 元素濃度プロファイル
Elemental concentration profiles

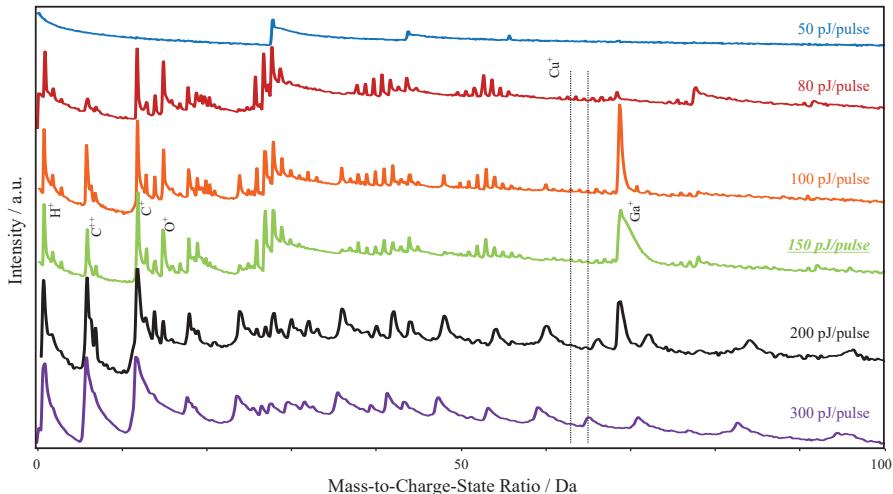


図6 エポキシ樹脂の質量スペクトル
Mass spectrum of epoxy resin

と判断した。そこで、ppm オーダーの高感度分析が可能な 3DAP を用い、Cu 粒界の局所微量元素分析を実施し不純物分布を評価した。

3.3 3DAP 測定条件検討

レーザー波長 355 nm での樹脂の吸収係数は Cu より小さく、熱伝導率は Cu より 3~4 极低い。このため同じレーザーパワーであっても、樹脂は電界蒸発されにくく、熱が先端に滞留し質量スペクトルにサーマルテールが発生しやすい⁷⁾。また、樹脂の主成分である炭素は Cu の約 5 倍高い蒸発電界 (155 V/nm) を持つため、試料に大きな機械的応力が生じ試料破壊が発生しやすい⁸⁾。そこで、樹脂単体を測定することで、レーザーパワーとベース温度の最適条件を決定し、樹脂包埋した NP-Cu に適用した。

まずベース温度について検討した。一般にベース温度を高くすると試料への印可電圧が下がり試料破壊しにく

くなる。30 K では電圧が高くなり、試料破壊が発生し測定が困難であった。一方 60 K では、30 K に比べて電圧が低く抑えられ、長時間安定して測定できた。したがって、ベース温度は 60 K とした。次に、レーザーパワーについて検討した。各レーザーパワーでの質量スペクトルを図6 に示す。50 pJ/pulse ではピークがほとんど検出されていない。これは樹脂をイオン化するにはレーザーパワーが不十分であると考える。80~300 pJ/pulse の範囲では、レーザーパワーの増加に伴いサーマルテールが生じ質量分解能が下がる傾向がみられた。また Cu⁺ イオン ($m/z = 63, 65 \text{ Da}$) は 80~150 pJ/pulse の範囲であれば樹脂由来スペクトルとの干渉が少ないと想定される。以上より、質量分解能と測定安定性、干渉ピークのバランスからレーザーパワー条件として 150 pJ/pulse を採用した。

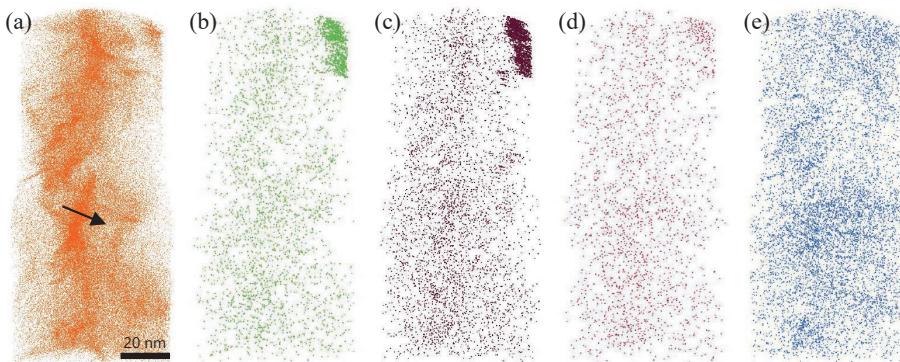


図7 NP-Cu の3次元原子マップ (a) Cu, (b) H, (c) C, (d) N, (e) O
3D atomic map of NP-Cu (a) Cu, (b) H, (c) C, (d) N, (e) O

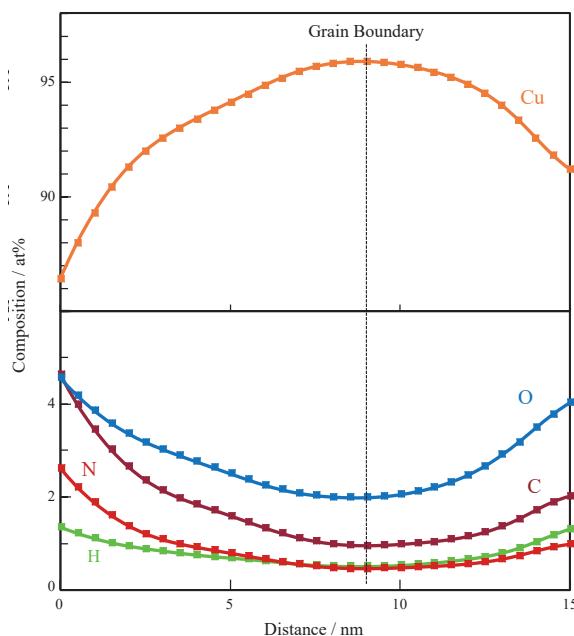


図8 H, C, N, O, Cu の元素濃度プロファイル
Elemental concentration profiles of H, C, N, O and Cu

3.4 3DAP による Cu 粒界の元素分析

NP-Cu/Cu ピラー界面から NP-Cu 側へ約 4 μm の位置から FIB 法にて試料作製後 3DAP 測定を実施し、Cu 粒界を含む領域の 3 次元元素分布データを取得した。Cu 粒界近傍の 3 次元原子マップを図7に示す。図7(b), (c) の一部測定範囲において水素および炭素が濃化した領域が検出された。約 10~20 nm の大きさであるため、めっき液由来の不純物ではなく包埋樹脂由来と考える。すなわち、NP-Cu 中の数十~数百 nm オーダーの極めて小さな空隙にも樹脂が十分に浸透したことを見ている。これにより、空隙の存在による 3DAP 測定上の課題が解決され、安定した 3DAP 測定が実現できた。次に、図7(a)の矢印方向に沿った元素濃度プロファイルを抽出し図8に示す。粒界付近では Cu 濃度が上昇しているものの、不純物として偏析する可能性がある H, C, N, O の濃度上昇は認められなかった。したがって、これら元素は粒界に偏析し

ていないことが示された。3DAP は STEM-EDS では評価困難な水素も分析可能であり、かつ検出限界も低い。本結果より、電気めっきにより形成された NP-Cu の Cu 粒界は、めっき液由来の不純物を含まず、高純度の金属 Cu で構成されていることが明らかとなった。

4. おわりに

電気めっきで形成された NP-Cu は、めっき液由来の不純物が Cu 粒界へ偏析し接合を阻害することが懸念されていた。本研究では、NP-Cu の Cu 粒界に対して、SEM, TEM による組織観察に加えて、ppm オーダーの高感度元素分析が可能な 3DAP による元素分析を実施した。その結果、C, N, O などのめっき液由来の不純物は Cu 粒界に偏析せず、NP-Cu が高純度 Cu から構成されていることが明らかとなった。これにより、NP-Cu は高さばらつき緩衝といった物理的利点に加え、従来型 Cu ピラーと同等の接合信頼性を有する接合材料として期待できる。

謝 辞

本報告は NIMS-MMC-CoE による物質・材料研究機構と三菱マテリアルの共同研究の一環であり、物質・材料研究機構の大久保忠勝氏、埋橋淳氏、鈴木恭子氏から多大なご助言・ご協力を賜った。ここに深く感謝の意を表す。

文 献

- R. Labie, P. Limaye, K. W. Lee, C. J. Berry, E. Beyne and I. De Wolf, in *Proc. 3rd Electron. Syst. Integr. Technol. Conf.*, 1–5 (2010).
- H. Y. You, Y. S. Lee, S. K. Lee and J. S. Kang, in *Proc. Electron. Components and Technology Conf.*, 608–611 (2011).
- D. Furuyama, T. Nakagawa, J. Inoue, K. Tatsumi, S. Nakagawa and T. Katase, in *Proc. 55th International Symposium on Microelectronics.*, 442–447 (2022).
- B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney and S. P. Ringer,

Atom Probe Microscopy: Atomic Resolution Microscopy and Microanalysis, Springer (2012).

- 5) J. Weber, J. Barthel, F. Brandt, M. Klinkenberg, U. Breuer, M. Kruth and D. Bosbach, *Chem. Geol.*, **424**, 51–59 (2016).
- 6) D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Springer (2009).
- 7) K. A. Hunnestad, C. Hatzoglou, F. Vurpillot, I. E. Nylund, Z. Yan, E. Bourret, A. T. J. van Helvoort and D. Meier, *Mater. Charact.*, **203**, 113085 (2023).
- 8) M. Johansen and F. Liu, *Microsc. Microanal.*, **28**(4), 1092–1101 (2022).



今 直誓 Naochika KON
開発 TMO 分析評価領域
研究員



森 優太郎 Yutaro MORI
開発 TMO プロセス領域
研究員



二田 伸康 Nobuyasu NITA
開発 PMO-B5
プロジェクトリーダー 博士（工学）