

称号及び氏名 博士（工学） 遠藤 真一

学位授与の日付 令和 6 年 3 月 31 日

論文名 「半導体パッケージ用エポキシ樹脂の表面処理における
真空紫外光の作用」

論文審査委員 主査 齊藤 丈靖 教授

副査 武藤 明德 教授

副査 安田 昌弘 教授

副査 大野 工司 教授

論文要旨

本論文は最新の半導体パッケージにおける高密度プリント基板の絶縁樹脂として使用されるエポキシ樹脂に焦点を当て、エポキシ樹脂の表面処理における VUV 光の作用について研究した結果を報告する。

本論文は、全 7 章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第 1 章は VUV 光の定義および性質、光源の動作および形態、VUV 光の計測方法など、本研究を進めるための基礎技術および半導体パッケージ技術に関する課題について記述する。

第 2 章では VUV 光を利用したコンタクトビア上のスミア除去（フォトデスミア）における平均ガス流量の最適化による面内均一度（デスミア速度のばらつき）の改善結果について記述する。

デスミアとは、高密度プリント基板の製造工程でコンタクトビア上に存在するスミア（残渣）を除去することである。一般にデスミア処理は、強アルカリ水溶液、過マンガン酸カリウム溶液、中和液に基板を順に浸漬することで、基板表面のスミアを溶解除去する処理である。スミアの除去とともに、エポキシ樹脂の表面を粗化する。粗化されたエポキシ樹脂の表面には、その後に成膜する金属配線層と密着性が向上する作用（アンカー効果）がある。しかし、薬品を用いる湿式プロセスであるために小径のコンタクトビアへの適用が難しいこと、デスミアと樹脂表面の平滑維持の両立が難しいこと、処理に時間がかかること、環境面での管理が必要であることなど、将

来のプリント基板の製造プロセスへ適用を継続することに課題がある。炭酸ガスレーザーで形成されたコンタクトビア上には約 $0.5\sim 2.0\ \mu\text{m}$ の厚さのスミア（熱分解カーボンとシリカ成分）が固着しており、スミアの除去には大きなエネルギーを必要とする。著者らは本研究に先立ち VUV 光を用いてスミアを除去する処理（フォトデスミアプロセス）を研究した結果、VUV 光の照射プロセスと VUV 光照射後の水中の超音波洗浄プロセスの組み合わせでスミア除去が可能であることを見出した。小型照射装置を試作して、高照度 ($100\text{-}400\ \text{mW cm}^{-2}$)、酸素ガス (100vol%) 雰囲気、狭照射 Gap ($0.3\ \text{mm}$)、熱アシスト (120°C) の条件で VUV 光を 100 秒間照射することと、VUV 光照射後に 25 kHz、2 分間超音波洗浄することによって、コンタクトビア上のスミアの除去が可能であることを電子顕微鏡像で確認した。

第 2 章では、はじめに VUV 照射用の小型照射装置を用いたデスミア速度の平均ガス流速依存性について記述する。エポキシ基板のコンタクトビア上のデスミア速度を VUV 光の処理時間(秒)とコンタクトビア上に残留する熱分解カーボンの存在量（エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置による C/Cu 比）で定義した。次に我々は酸素の平均ガス流速とデスミア速度の関係を調査した。デスミア速度は、VUV 光の光量と基板表面の活性酸素種濃度に依存するが、基板表面の活性酸素種濃度はガスの流速による拡散の寄与が大きいと仮定し、酸素ガスのガス流量と処理雰囲気の断面積から計算される平均流速依存性を評価し、ガスの平均流速 $49\ \text{mm s}^{-1}$ のとき、C/Cu 比によるデスミア速度の極大値 ($0.00851\ \text{s}^{-1}$) が得られた。次に基板サイズ $510\ \text{mm}\times 510\ \text{mm}$ に対応した VUV 光照射用の大型照射装置におけるデスミア速度の面内均一度の改善について記述する。小型照射装置による最適平均ガス流速を大型照射装置に適用し、実基板での面内 6 点のデスミア速度を評価したところ、デスミア速度の面内均一度（デスミア速度のばらつき）が大きい問題が顕在化した。この問題の理解のため、VUV 光照射による雰囲気ガス中のオゾン濃度を計算した結果、VUV 光照射装置においてオゾン濃度が定常状態になるまで照射開始から約 1 秒を要することが分かった。平均ガス流速が速いと気相で発生したオゾンがコンタクトビアに拡散する前に流下してしまうためデスミア速度が低下する。また平均ガス流速が遅いと、VUV 光とスミアの反応で発生した副生成物のガスのために酸素濃度が希釈されてオゾンの供給が低下するためにデスミア速度が低下することが分かった。VUV 光照射装置から排出された酸素濃度の実測により排出ガス中の酸素濃度が約 72vol%まで低下していることが分かった。これらの結果をもとに、大型基板におけるガス供給の上流と下流におけるデスミア速度分布を改善するため、平均ガス流速条件を最適化することによってデスミア速度の面内均一度（デスミア速度のばらつき）が $\pm 5\%$ になる結果を得た。この研究により、半導体パッケージ用のフォトデスミア処理装置の設計に対する重要な指針を得た。

第 3 章ではフォトデスミア処理して試作した試験用基板とウェットデスミア処理して試作した試験用基板との比較による信頼性試験結果について記述する。

高密度プリント基板を模した試験用基板を用いて大型照射装置によるフォトデスミアプロセスを評価した。評価に用いた試験用基板は $170\ \text{mm}\times 170\ \text{mm}$ のエリアにデジチェーンパターン（コンタクトビア部のめっき抵抗評価用）、櫛歯パターン（絶縁抵抗評価用）、密着強度評価部を有し、 $510\ \text{mm}\times 340\ \text{mm}$ の銅張積層板から 6 枚作製する設計をした。将来の半導体実装プロセスがドライプロセスへ転換することを考え、フォトデスミア技術と Ti/Cu スパッタシード技術を用いた試験用基板と、現行のウェットプロセス（ウェットデスミアと無電解めっき）で製作した基板とを準備した。試作した試験用基板の密着強度測定結果が基準値を上回っていることを確認した後、信頼性試験を行って電気的特性を比較した。デジチェーン回路の抵抗によるコンタクトビアの接続信頼性（抵抗変化）と櫛歯電極の絶縁抵抗の変化は高加速ストレス（HAST : High Accelerated Stress Test）条件下で 190 時間の暴露で比較した。フォトデスミア処理した試験用基板は 190 時間の高加速度ストレス(HAST)試験において、ビア接続抵抗の変化 (0.2% 以下)、絶縁抵抗の変化 ($1\times 10^7\sim 1\times 10^6\ \Omega$) の差が少なく、ウェットプロセスで試作した基板と同等の結果を示した。また、絶縁破壊までの時間はウェットプロセス処理した基板が 110 時間、フォトデスミア

処理した基板が 180 時間であり、フォトデスマ処理した基板はウェット処理した基板と比較して同等以上と結論した。

第 4 章では真空紫外分光光度計によって得られたエポキシ樹脂材料の 140 nm~220 nm における吸収特性と VUV 光を照射した樹脂の構造変化の関係を述べる。エキシマランプから放射された VUV 光は雰囲気中の酸素ガスに吸収されてオゾンを生じ、オゾンが分解してできた活性酸素種が樹脂に作用して表面を改質する。このとき樹脂の内部も VUV 光で励起されて表面改質反応に寄与するが、樹脂の表面に照射された VUV 光が樹脂に吸収される程度に関する研究は極めて少ない。本章では合成石英ガラス基板にエポキシ樹脂を貼り、エポキシ樹脂部分を研磨して薄膜試料を作製し、エポキシ樹脂の真空紫外分光透過率を評価した。エキシマランプの放射中心波長 172 nm の透過率から樹脂の吸収係数 $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ を求めた。その結果は野尻らが評価したシリコーン樹脂の吸収係数に近似していた。エポキシ樹脂の吸収係数から、VUV 光がエポキシ樹脂表面から数ミクロンレベルまで浸透していることが分かった。次に FTIR-ATR を使用して、エポキシ樹脂の熱硬化の前後、および VUV 光照射後の C-O-C エーテル基(1090 cm^{-1})のピーク面積比と変化量(エーテル結合の解離量)を評価した。また、VUV 光照射したエポキシ樹脂試料を再加熱し、C-O-C エーテル基の熱回復を確認した。

第 5 章では VUV 光照射によって表面処理したエポキシ樹脂の表面と、中真空スパッタ装置による銅スパッタ膜の密着性について述べる。VUV 光を照射したエポキシ樹脂試料に中真空スパッタ装置によって厚さ 300 nm の銅を直接スパッタしてシード層を作り、25 μm の電解めっきを施して、銅スパッタ膜とエポキシ樹脂の密着強度を評価した。VUV 光を照射しない場合の密着強度は 0.9 N cm^{-1} であったが、VUV 光を 540 mJ cm^{-2} 照射した場合に 2.1 N cm^{-1} にまで改善された。VUV 光の照射がさらに増えると密着強度は低下してしまっただ。VUV 光照射によるエポキシ樹脂と銅スパッタ膜の密着強度の差の原因を検証するため、エポキシ樹脂と銅スパッタ膜の密着界面を剥がして露出させた銅スパッタ膜側の界面を XPS によって分析し、金属酸化物と有機酸化物の存在比を評価した。O1s のピークを分離した金属酸化物と有機酸化物(金属酸素由来: 529.9 eV と有機酸素由来: 531.6 eV) の寄与をピーク分離した面積比として比較した。VUV 光照射による金属酸化物と有機酸化物の存在比($529.9 \text{ eV}/531.6 \text{ eV ratio}$)は 540 mJ cm^{-2} で極大値(0.36)を示し、VUV 光量による $529.9 \text{ eV}/531.6 \text{ eV ratio}$ と密着強度の間に相関があった。エポキシ樹脂と銅スパッタ膜の界面の断面試料を作製し、走査型透過電子顕微鏡による酸素原子のライン分析を行った結果、エポキシ樹脂と銅スパッタ膜の界面に 60 nm の厚さで酸素を含有する層が確認された。また、VUV 光を照射したエポキシ樹脂表面を化学修飾 XPS で分析し、C-O 基から COH 基濃度と C-O-C 基濃度を分離したところ、VUV 光により形成されたエポキシ樹脂表面の COH 基濃度と VUV 光照射したエポキシと銅スパッタ膜の密着強度との間により強い相関があることが分かった。

第 6 章では、VUV 光を照射するときの雰囲気ガスを 2 種類のガスに変更して VUV 光を照射したエポキシ樹脂と銅スパッタ膜の密着強度の改善について述べる。用いた雰囲気ガスは、アルゴンに水素を 5%混合したガス(以下、乾燥混合ガスとする)と、乾燥混合ガスに加湿器を用いて 30°C の純水を通させ水蒸気を添加した相対湿度 50%の湿潤混合ガスの 2 種類である。第 2 章で試作した小型照射装置を利用して、乾燥混合ガスおよび湿潤混合ガスを用いて VUV 光照射したエポキシ樹脂表面の接触角を評価した。乾燥混合ガスを用いた場合、VUV 光照射でエポキシ樹脂表面の接触角はほとんど変わらなかった。湿潤混合ガスを用いた場合、VUV 光照射量 3300 mJ cm^{-2} でエポキシ樹脂表面の接触角は 78° から 65° に低下した。次に、湿潤混合ガスを用いて VUV 光照射したエポキシ樹脂の表面と、中真空スパッタ装置による銅スパッタ膜の密着強度を評価した。湿潤混合ガスを用いて VUV 光を照射したエポキシ樹脂と銅スパッタ膜の密着強度は VUV 光照射量 1650 mJ cm^{-2} の時に極大となり 3.8 N cm^{-1} を示した。湿潤混合ガスを用いて VUV 光照射したエポキシ樹脂と銅スパッタ膜の密着界面を剥がし、銅スパッタ膜側の界面を XPS によって分析

し、第 5 章と同様に金属酸化物と有機酸化物の寄与(529.9 eV/531.6 eV ratio)をピーク分離した面積比で評価した。VUV 光照射によって変化したエポキシ樹脂と銅スパッタ膜の界面における剥離した銅表面の金属酸化物と有機酸化物の存在比は 1650 mJ cm^{-2} で極大値(0.93)を示し、密着強度との間に相関があった。湿潤混合ガス雰囲気でのエポキシ樹脂試料への VUV 光照射では、エポキシ樹脂と銅スパッタ膜の界面での酸化物形成が促進されたために、密着強度が向上したと考えられる。一方、湿潤混合ガス下での VUV 光照射では、エポキシ樹脂試料の表面の XPS 分析による官能基濃度の変化は、大気中での VUV 光照射条件のときとは異なる傾向を示した。VUV 光照射によって樹脂表面の C-C, C-H 基の濃度は増加し、C=O 基や COO 基の濃度は減少していた。COH 基の濃度と密着強度の相関に関しても、第 5 章でみられた相関はみられなかった。この相違については今後さらに実験データを重ね考察を深める必要がある。

第 7 章では本論文の結果をまとめた。第 2 章および第 3 章では VUV 光によるコンタクトビア上のスミア除去について実用基板サイズでの装置の実現のため、酸素の平均ガス流速の観点から面内均一度（デスミア速度のばらつき）を改善する設計指針を得た。また第 3 章では VUV 光を使用したデスミア処理（フォトデスミア）を適用した試験用基板が従来のウエットプロセスで試作した試験用基板と同等の特性を示し、フォトデスミアプロセスの適用に問題が無いことを示した。第 4 章では VUV 光の透過率測定から、エポキシ樹脂の吸収係数を $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と算出した。第 5 章と第 6 章では VUV 光を照射したエポキシ樹脂表面と銅スパッタ膜の密着強度を評価した。エポキシ樹脂と銅スパッタ膜の界面において XPS O1s で観測される 529.9 eV/531.6 eV ratio は密着強度と相関を示し、照射時点ではエポキシ樹脂表面のみに作用する VUV 光が銅とエポキシ樹脂の界面を形成した後、対向の銅表面にも影響を及ぼしており VUV 光の作用が界面における酸化物形成と密着強度に関わっていることを確認した。

審査結果の要旨

本論文は VUV 光を利用したコンタクトビア上のスミア除去（フォトデスミア）におけるガス流量の最適化による面内均一度（デスミア速度のばらつき）を改善すること、フォトデスミア処理して試作した試験用基板の信頼性を改善することを目的として、表面物性の評価、処理装置の解析と改良、フォトデスミア処理した表面と銅（配線層）との密着強度改善に至るメカニズム解析を行い、以下の成果を得ている。

(1) エポキシ樹脂のスミア除去(デスミア)に関して、VUV 光照射によるデスミアプロセス(フォトデスミアプロセス)のデスミア速度の面内均一度(デスミア速度のばらつき)を評価し、酸素の平均ガス流速の最適化によってデスミア速度の均一度 4.5%を得た。

(2) フォトデスミア処理および現行のウエットデスミア処理による試料を試作し、190 時間の高温高湿度環境信頼性試験において、試験前後の抵抗値変化が $-0.13 \sim 0.15\%$ であること、電気化学的マイグレーションにおける絶縁抵抗が $1 \times 10^6 \Omega$ を維持する絶縁破壊時間はフォトデスミアが 180 時間と、ウエットデスミア(110 時間)と比べて遜色ない結果を得た。

(3) 合成石英ガラス基板上に貼ったエポキシ樹脂部分を研磨した薄膜試料を用いて、エポキシ樹脂の光透過率特性(140 nm~220 nm)を真空紫外分光光度計で評価した結果から、樹脂の吸収係数を求めた。また、FTIR-ATR を使用して、エポキシ樹脂の熱硬化の前後、および VUV 光照射後の C-O-C エーテル基(1090 cm^{-1})のピークの面積比と変化量を評価した。また、VUV

光照射したエポキシ樹脂試料を再加熱し、C-O-C エーテル基の熱回復を確認した。

(4) VUV 光処理したエポキシ樹脂の表面を化学修飾 XPS で評価することで、エポキシ樹脂表面における官能基ごとの濃度変化を評価した結果、VUV 光処理したエポキシ樹脂の表面とダイレクト銅スパッタの密着強度は、表面に形成された水酸基濃度および界面の XPS O1s スペクトルにおける 529.9eV/531.6eV の比と相関があることを示した。

(5) アルゴン水素 5%混合湿潤ガスのもとで VUV 光照射したエポキシ樹脂の密着強度、COH 基濃度、XPS O1s における 529.9 eV/531.6 eV 比を評価した結果、銅スパッタ膜との密着強度は最大で 3.8N/cm に達した。また、エポキシ樹脂と銅スパッタ膜の界面における 529.9eV/531.6eV 比は最大で 0.93 であった。一方、化学修飾 XPS によって分離された COH 濃度は約 2%であり、密着強度と COH 基濃度の相関は小さいことを示した。

以上の諸成果は、VUV 光照射プロセスを利用した装置の実用化、VUV 光の活用法について科学的に検討した知見であり、材料メーカーおよびデバイスメーカーへフィードバックできる貴重なものである。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。

審査委員会は、2024 年 2 月 22 日、全委員の出席のもとに、申請者に論文内容の説明を行わせ、関連する諸問題についての試問を行った結果、合格と判定した。