ギ酸銅を用いたMOCVD法による銅膜形成プロセスの開発

DEVELOPMENT OF A COPPER FILM DEPOSITION PROCESS VIA MOCVD USING COPPER FORMATE

竹内奈々美・小澤　直人

Nanami TAKEUCHI and Naoto OZAWA

従来の真空蒸着やスパッタ法による銅成膜は，大がかりな真空設備が必要であったり，複雑な凹凸部への均一な成膜，フッ素樹脂（PTFE：ポリテトラフルオロエチレン）などの難付着材料への密着性確保に課題があった。これらの課題を解決するため，安価で安定なギ酸銅を用いた有機金属化学気相成長法（MOCVD 法）による銅薄膜形成プロセスを開発した。本プロセスは高真空を必要とせず，200～300℃の低温加熱によりギ酸銅の熱分解反応を利用して成膜を行う。成膜特性を評価した結果，アスペクト比1：40の微細溝構造における優れた段差被覆性，表面処理との併用によるPTFE基板への高い密着性，市販高周波用基板と同等の伝送特性を示した。次世代高周波通信（5G/6G）用デバイスでは，微細構造への配線形成やPTFEなどの低誘電損失基板への高い密着性が求められており，本技術は次世代基板製造の発展に貢献することが期待される。

Conventional copper film deposition methods, such as vacuum evaporation and sputtering, require large-scale vacuum systems and face challenges in achieving uniform deposition on complex, three-dimensional structures as well as ensuring adhesion to materials with poor adhesion, such as fluororesin (PTFE: polytetrafluoroethylene). To address these issues, we developed a copper thin-film deposition process using metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) with inexpensive and stable copper formate. This process operates without high vacuum, relying on the thermal decomposition of copper formate at low temperatures of 200–300°C. Characterization of the deposited films demonstrated excellent step coverage in microtrench structures with an aspect ratio of 1:40, high adhesion to PTFE substrates when combined with surface treatment, and transmission characteristics equivalent to those of commercial high-frequency substrates. Next-generation high-frequency communication devices (5G/6G) require fine-pattern wiring and strong adhesion to low-dielectric-loss substrates such as PTFE; thus, this technology is expected to contribute significantly to the advancement of next-generation substrate manufacturing.

1．まえがき

銅は優れた導電性や熱伝導性から，電気配線や放熱部材など幅広い製品に用いられている。近年，5G/6Gといった高周波通信技術の発展に伴い，信号の伝送損失を低減するため，フッ素樹脂（PTFE）などの低誘電損失基板への銅配線形成が求められている。しかし，従来の真空蒸着法，スパッタ法では，大型の高真空設備が必要なことや，微細な凹凸への成膜が困難であること，難付着材料であるフッ素樹脂（PTFE，PFAなど）への密着性確保が課題となっていた。

これらの課題を解決するため，有機金属化学気相成長法（Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD法）による銅薄膜形成プロセスを開発した。MOCVD法は，有機金属原料を気体状で供給し，基板表面での反応によって薄膜を形成する手法である。既存の銅MOCVD原料は不安定な物質が多いが，本研究では安定かつ安価なギ酸銅を採用し，その熱分解反応を利用することで高真空が不要な成膜を実現した。

本論文では，当該プロセスの原料，原理および装置構成について述べるとともに，高アスペクト比構造に対する段差被覆性，および表面処理を併用した PTFE への密着性，加えて実用化に向けた伝送損失特性の評価結果ついても報告する。
※本論文に関連する技術は，特許出願中（特願 2024-539118）。

2．ギ酸銅を用いた MOCVD 成膜技術

2.1　前駆体と成膜原理

従来の銅 MOCVD の前駆体（原料）は不安定なものが多く，取り扱いが難しい上に高価である。本プロセスで前駆体に採用したギ酸銅（II）四水和物 $(HCOO)_2Cu・4H_2O$ は室温かつ大気中で安定して存在するため，取り扱いが容易であることに加え，安価であるという大きな利点を持つ。また，一般的な銅前駆体では膜の還元のために水素ガスの導入を必要とする場合が多いが，ギ酸銅はその配位子自体に還元性があるため，外部から還元ガスを供給することなく純粋な金属銅膜を形成できる。本成膜プロセスにおける熱分解反応は，以下の 2 段階を経て進行する。

まず，減圧条件下で式(1)に示す脱水反応が起こり，水和水が脱離して無水ギ酸銅が生成される。

$$(HCOO)_2Cu・4H_2O\ (s) \rightarrow (HCOO)_2Cu(s) + 4H_2O(g) \qquad 式(1)$$

続いて，無水ギ酸銅を加熱気化させて基板表面へ供給し，200～300℃ の温度域で式(2)に示す熱分解反応を促進させることで，金属銅の堆積が行われる。

$$(HCOO)_2Cu\ (g) \rightarrow Cu(s) + 2CO_2(g) + H_2(g) \qquad 式(2)$$

このように，本プロセスは反応副生成物が二酸化炭素，水素，水蒸気といった揮発性の高いガス分子のみで構成されるため，膜中への不純物混入を最小限に抑えた高品質な銅薄膜の形成が可能である。

2.2　装置構成とプロセス条件

開発した成膜装置は，真空チャンバー内に加熱用の下部プレートと上部プレートを対向配置した構成である（**図 1**）。下部プレートには原料であるギ酸銅（II）四水和物を配置し，上部プレートの下面に成膜対象となる基板を設置する。次に成膜プロセス（**図 2**）を以下に示す。

(1)　チャンバー内を数 Pa まで減圧し，ギ酸銅の水和水の脱離を行う。
(2)　上部プレートを 200～300℃ に加熱する。
(3)　下部プレートを 200～300℃ まで昇温してギ酸銅を気化させる。このとき基板表面でギ酸銅の熱分解による膜形成が進行する。この気化・膜形成工程における到達圧力は 10^4Pa 程度である。
(4)　上下のプレートを冷却し基板を取り出す。

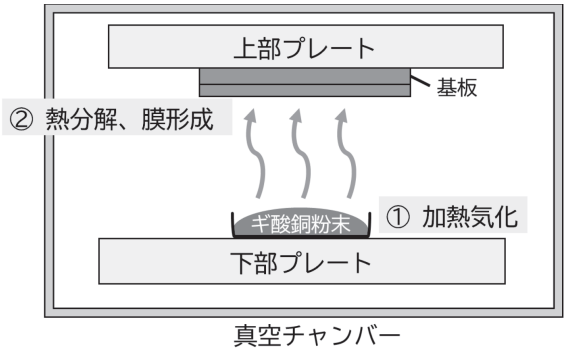


図 1　MOCVD 装置構成
MOCVD System Configuration

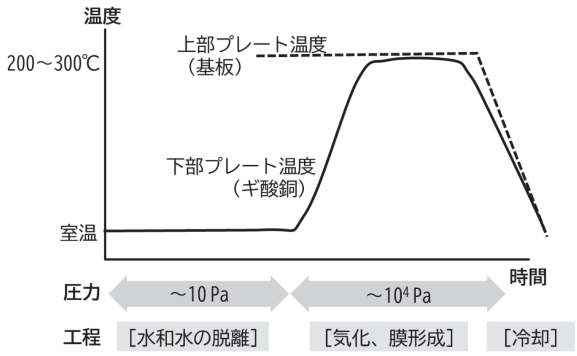


図２　成膜プロセス
Deposition Process

水和水の脱離と冷却時間を除いた実質的なプロセスタイムは約 10 分程度である。

なお，チャンバー内に残留するギ酸銅ガスは，当社がギ酸還元真空リフロー炉の開発等で培ったギ酸分解技術を用いて無害化され，安全に排気される[(1)-(3)]。

形成される銅膜の厚さは 1μm 前後で金属光沢を呈する（**図 3**）。

適用可能な基板としては 200～300℃の耐熱があればよく，Si ウエハやガラスのほか，PTFE や PFA に代表されるフッ素樹脂やポリイミドなどの樹脂材料，各種金属板など多様な基板に対して成膜が可能である。

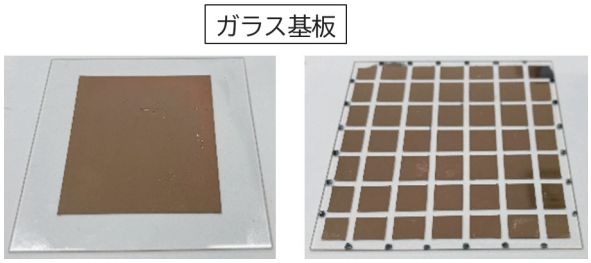


図３　ガラス基板への成膜サンプル
Copper Film Deposited on Glass Substrate

３．成膜特性の評価

本章では，成膜した銅膜の評価結果について説明する。

3.1　微細構造への段差被覆性

前述の通り，従来の真空蒸着法やスパッタ法などの物理気相成長（PVD）プロセスでは，**図４a** のような凹凸形状への均一な成膜が困難であるという課題があった。特に真空蒸着法においては，指向性が高く高真空中を原料粒子が直進的に移動するため，溝構造への成膜時に開口部付近へ優先的に堆積が進行する（図４**b**）。その結果，溝上部が塞がれる一方で，側面や底面への原料供給が不足し，内部にボイドが形成されやすいという致命的な欠点を持っていた（図４**c**）。

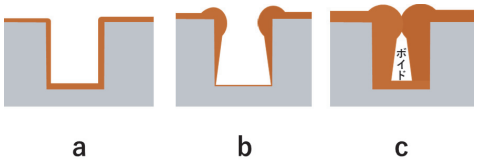


図４　薄膜形成時の段差被覆特性
Step Coverage of Thin Film

これに対して，MOCVD 法は原料を気体状態で供給し，基板表面での化学反応によって膜を形成するため，PVD 法のような指向性の制約を受けない。特に本プロセスでは，成膜条件を表面反応律速領域に制御することで，ガス状の前駆体分子を微細構造の深部まで十分に拡散・充満させることが可能である。これにより，トレンチ内部のあらゆる表面において均一な速度で熱分解反応が進行し，極めて高い段差被覆性が実現される。

本開発プロセスにおける段差被覆性（ステップカバレッジ）を評価するため，溝パターンが形成された Si ウエハを用いて成膜実験を行った。まず，溝幅 2μm，溝深さ 2μm，アスペクト比 1:1 の溝に対して成膜を行った結果，SEM（走査型電子顕微鏡）による断面観察および SEM-EDX（エネルギー分散型 X 線分析）による Cu マッピングから，表面のみならずトレンチの側面および底面に対しても均一に約 0.5μm の銅膜が形成されていることが確認された（**図５a**）。さらに過酷な条件として，溝幅 5μm，溝深さ 55μm，アスペクト比 1:11 のトレンチにおいても，同様に表面・側面・底面へ均一な成膜（膜厚約 0.2μm）が確認された（図５**b**）。限界性能の検証においては，最大で溝幅 0.5μm，アスペクト比 1:40 という極めて高アスペクト比の微細トレンチの内部深くまで成膜できることを確認しており（**図６**），本プロセスは三次元的な微細構造への配線形成に有効である。

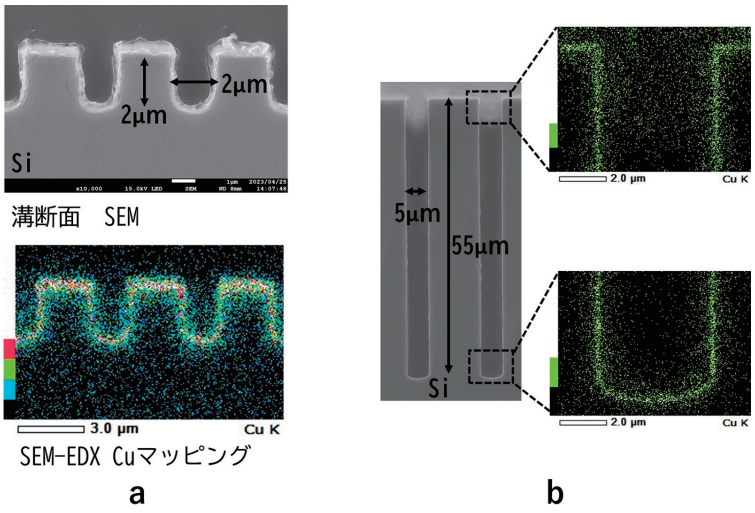


図５　段差被覆性評価（1）
Evaluation of Step Coverage (1)

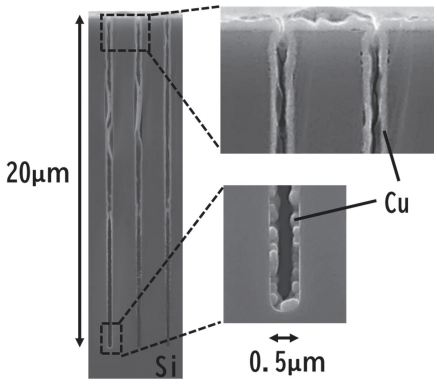


図６　段差被覆性評価（2）
Evaluation of Step Coverage (2)

3.2　難付着材料 PTFE への密着性

5G/6G やテラヘルツ波帯といった次世代高周波通信用基板においては，信号の伝送損失を抑制するため，低誘電損失特性を持つフッ素樹脂（PTFE）の利用が期待されている。しかし，PTFE はその分子構造上極めて難付着性であり，銅配線との密着性を確保することが大きな課題である。

一般的に，市販の高周波用 PTFE 基板では表面に凹凸を形成し，そのアンカー効果（物理的な引っ掛かり）を利用して銅膜との密着性を確保している。しかし，高周波帯域においては電流が導体表面の極めて浅い部分に集中する「表皮効果」が顕著となるため，密着性確保のために界面の凹凸を大きくするほど，伝送損失が増大してしまうというジレンマが存在する。したがって，過度な粗化に頼らずに高い密着性を実現する成膜プロセスが求められている。本研究では，厚み 100μm の PTFE シートに対してプラズマ処理を施した上で，銅の成膜（膜厚約 0.7μm）を行った。成膜後，セロハン粘着テープ（粘着力 3.93N/10mm）を用いたテープ剥離試験を実施した結果，銅膜の剥離は一切認められず，良好な密着性が得られることを確認した（**図 7 b**）。なお，プラズマ処理を行わない条件では密着性不良（図 7 **a**，同テープにて全面剥離）となることから，適切な前処理と本プロセスの組み合わせが，フッ素樹脂への高密着な金属膜形成において重要であると言える。

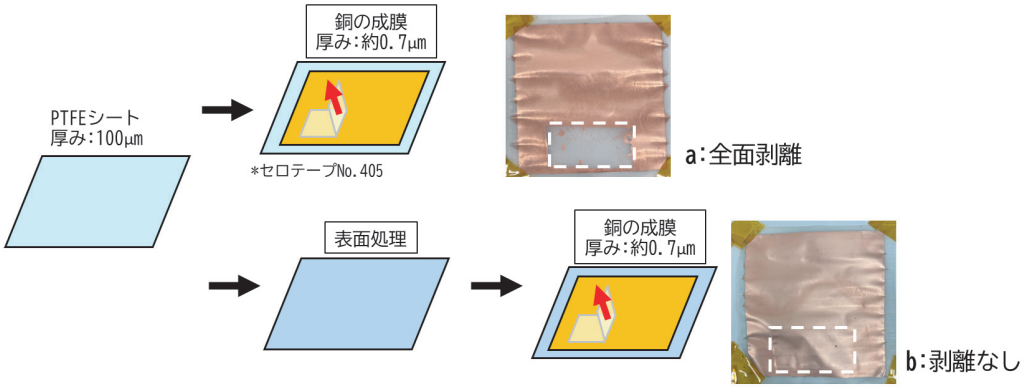


図 7　PTFE への密着性評価
Evaluation of Adhesion to PTFE

3.3　導電率と伝送損失

5G/6G 向け高周波基板においては，導体層の導電率と線路の伝送損失がデバイス性能を左右する非常に重要な指標となる。本プロセスにより作製した銅膜の高周波における伝送特性を検証するため，宇都宮大学の協力を得て，誘電体円柱共振器法を用いた界面側比導電率の評価，およびコプレーナ導波路（CPW）を用いた伝送損失の評価を実施した[(4) (5)]。

3.3.1　導電率

本プロセスで作製した銅膜（PFA 基板，銅膜厚 1.5μm）と，真空蒸着法で作製した銅膜（PFA 基板，銅膜厚 0.6μm）の界面側比導電率を測定し，比較を行った。測定には，基準となる誘電体円柱を 2 枚の測定対象（銅膜試料）で挟み込んで共振器を構成する「誘電体円柱共振器法」を用い，万国標準軟銅の導電率に対する比導電率を求めた。

20GHz，30GHz での評価結果を**表 1** に示す。本 MOCVD 法による銅膜は 20,30GHz 帯において約 60～80% の高い比導電率を示しており，これは真空蒸着法による銅膜と比較しても同等の値であり，良好な導電性を示すことが確認された。

表 1　界面側導電率の評価結果
Evaluation of Interfacial Conductivity

サンプル	20GHz での界面側比導電率%	30GHz での界面側比導電率%
MOCVD	78.6 ± 2.0	60.6 ± 2.1
真空蒸着	73.1 ± 2.6	62.7 ± 2.0

3.3.2　伝送特性の評価

本プロセスによる銅膜の伝送損失を評価するため，特性インピーダンスが 50 Ω となるコプレーナ（CPW）線路を設計・試作し（**図 8**），ネットワークアナライザを用いて 0.05〜50GHz 帯における S21 を測定した。S21 は，入力した高周波信号が線路を通過して出力側へどれだけ伝達されたかを示す指標（透過特性）であり，値が 0dB に近いほど伝送損失が少なく，信号が劣化せずに伝わることを意味する。基板には厚さ 250μm の PFA を用い，密着性確保のための前処理の後に本プロセスによる銅成膜を施した。また，比較用に市販の高周波用銅膜付 PTFE 基板 2 種を用いて同寸法を有する CPW 線路を作製した。

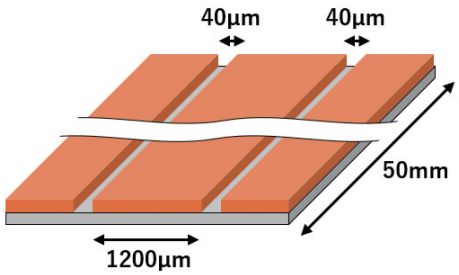


図 8　CPW 線路
Coplanar Waveguide (CPW) Line

測定の結果を**図 9** に示す。全般におけるリップル（ガタツキ）はコネクタ接続部の不整合等によるものであり MOCVD 基板だけでなく市販基板でも同様に発生している。この測定系の影響を差し引いて評価すると，MOCVD 銅膜は市販品と遜色ない伝送特性を実現できており，製法の有効性が確認された。

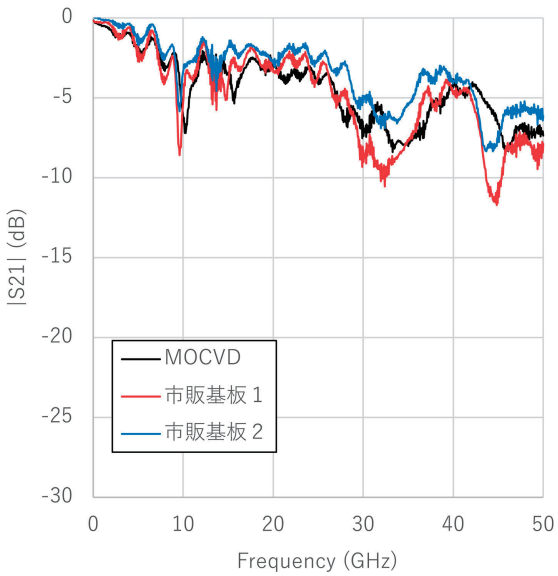


図 9　伝送損失評価結果
Evaluation of Transmission Loss

４．む す び

本稿では，安価で安定なギ酸銅を用いたMOCVD法による，銅薄膜形成プロセスの開発について報告した。本プロセスは，従来の真空蒸着法などで課題となっていた大型の高真空設備を必要とせず，200 ～ 300℃の低温加熱により成膜が可能である。成膜特性の評価を通じて，アスペクト比1：40に達する微細トレンチへの良好な段差被覆性と，表面処理の併用によるPTFEなどの難付着材料への高い密着性を確保できることが確認された。さらに，高周波帯域においても真空蒸着膜に遜色ない高い比導電率を維持し，市販の低損失基板と同等の優れた伝送特性を示すことが実証された。本手法は，5G/6G等の次世代通信デバイスにおいて求められる微細配線形成や，低損失基板の製造に向けた有用な要素技術として，今後の通信・実装技術の発展に広く貢献することが期待される 。

本研究における高周波特性の評価（界面側比導電率および伝送損失の測定）にあたり，多大なるご指導とご協力をいただいた宇都宮大学の清水隆志准教授に深く感謝する。あわせて，本プロセスの開発にご指導をいただいた山梨大学名誉教授の柴田正実先生にここに謝意を表する。

参考文献

⑴ 松本豊ほか：真空ソルダリングシステム「MP2」，オリジンテクニカルジャーナル，No.78（2015），pp. Ⅲ 8-12
⑵ 小澤直人ほか：真空ソルダリングシステム「MP2」における要素技術開発，オリジンテクニカルジャーナル，No.80（2017），pp. Ⅲ 8-12
⑶ 丸山めぐほか：真空ソルダリングシステム「MP2」における要素技術開発 第二報，オリジンテクニカルジャーナル，No.84（2021），pp. Ⅲ 9-16
⑷ 清水隆志ほか：銅張誘電体基板に挟まれた誘電体円柱共振器の共振特性解析 , 信学技報 , vol. 115, no. 141, MW2015-86, pp.233-238(2015)
⑸ 平野勇作ほか：銅張誘電体基板に挟まれた誘電体円柱共振器を用いた界面比導電率の周波数依存性測定に関する検討 , 信学技報 , vol.117, no.462, MW2017-191, pp.83-86(2018)

◇◇

竹内奈々美

研究開発本部　研究開発室
2010年入社，主に薄膜形成技術の開発，新素材の開発に従事。

小澤　直人

研究開発本部　研究開発室
2001年入社，真空はんだ付け装置の開発をはじめ，幅広く技術開発に従事。
工学博士