

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	超臨界二酸化炭素サスペンションを用いた電解銅めっき法の研究
Title(English)	
著者(和文)	清水哲也
Author(English)	unknown unknown
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9642号, 授与年月日:2014年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:曾根 正人,里 達雄,真島 豊,細田 秀樹,稲邑 朋也
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9642号, Conferred date:2014/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名		清水 哲也	
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	曾根 正人	准教授	審査員	稲邑 朋也	准教授
	審査員	里 達雄	教授			
		真島 豊	教授			
細田 秀樹		教授				

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「超臨界二酸化炭素サスペンションを用いた電解銅めっき法の研究」と題し、以下の全5章から構成されている。

第1章「序論」では、半導体配線形成技術における微細化・高集積化への要求、現行技術である電気銅めっきによる銅埋め込み配線形成の課題ならびに更なる配線微細化に向けた開発動向について述べている。超臨界二酸化炭素を半導体配線に応用する必然性や本研究の着想に至った技術的背景ならびに研究の意義についてまとめ、本論文の目的を述べている。

第2章「超臨界二酸化炭素サスペンションを用いた電解銅めっき方法の提案」では、超臨界二酸化炭素エマルションを用いた電解めっき手法 (EP-SCE) 中で観測される銅シード層の溶解について、電解質へ二酸化炭素が溶解したことで酸性度が増加するため溶解反応が促進し、二酸化炭素量の増加に伴い電気抵抗が増大し電流効率が減少することを明らかにしている。また、EP-SCE 法に銅粉体を添加することを考案し、超臨界二酸化炭素サスペンションを用いた電解めっき手法 (EP-SCS) を提案している。この方法により、使用する添加剤の使用量を大きく減らしつつ、ピンホールが無く表面もスムーズな良質な銅めっき皮膜が形成できることを示している。直径 60 nm、深さ 120 nm のナノスケールホールテスト基板に対して EP-SCS で電解銅めっきを行い、ボイドの無い銅埋め込みが可能であることを示している。埋め込まれた銅結晶の解析を行い、いずれのホールにおいても (111) 面が基板面に平行となる銅単結晶、もしくは双晶境界を持つ 2, 3 の双晶が見られる結晶構造であることを見出し、ホール内の銅電析はボトムアップ成長で行われ、自己焼なまし現象により銅結晶のサイズが急速に大きくなることを明らかにしている。

第3章「EP-SCS 法による高アスペクト比ナノスケールホールへの銅埋め込み配線」では、EP-SCS に由来する銅皮膜の表面性状やグロー放電分光法により内部の不純物を調べ、高アスペクト比のホールへの銅埋め込みを調べ、EP-SCS では、銅粉体がめっき皮膜へ取り込まれる現象、すなわち誘導共析が見られないことを確認している。また、EP-SCE 法および EP-SCS 法においては二酸化炭素の還元反応などの副反応がほとんど起こらず、炭素の不純物発生がほとんど無視できるレベルであることを実証し

ている。また、EP-SCS で使用される界面活性剤は銅めつき皮膜の不純物とはならないことを明らかにしている。同時に、従来の電解めつき法ではこの電解銅めつきを用いると直径 70 nm のホールに対してアスペクト比 1 の埋め込みしかできないが、EP-SCS 法を用いると、より高アスペクト比のホールへボイドやピンホールなどの欠陥がない銅埋め込みができることを実証している。

第 4 章「流通反応式 EP-SCS システムによる大面積ホールテスト基板への銅配線」では、EP-SCS による直径 300 nm のホールテスト基板へ電解銅めつきを実施できる流通式 EP-SCS 反応システムを提案し、設計している。更にこのシステムを用いてナノスケールホールパターンを有する直径 300 nm 基板に銅めつきを行い、電流密度を最適化することで基板全面を銅めつき皮膜で覆うための条件を見出している。この反応条件で、直径 60 nm、アスペクト比 2 および 5 のホールに対し、ボイドなど欠陥のない銅埋め込みめつきができることを実証している。

第 5 章「総括」では、各章において得られた結果をまとめ、本論文の結論を述べている。

以上を要するに、本論文では電解銅めつきを用いた従来の半導体配線形成技術に対し、超臨界二酸化炭素の低粘性、高拡散性を利用し、ナノスケールホールへの銅埋め込みめつきを実用に耐えるレベルで実現できる新規な電気化学的銅配線法 EP-SCS を提案し、実現している。埋め込まれた銅はボイドやピンホールなどの欠陥が無く、単結晶あるいは若干の双晶を含む構造であることを明らかにしている。更に直径 300 nm のナノスケールホール基板に対し銅めつきによる全面被覆が可能であること、およびナノスケールホールへの欠陥のない埋め込みが可能であることを見出し、EP-SCS が次世代半導体配線形成に適応可能な新しいめつき技術であることを明らかにしている。すなわち、本論文において提案している EP-SCS 法は次世代の半導体集積回路配線や微小電気機械システムの機械要素を開発するための新しいめつき手法であり、工学上・工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があると認める。