

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	高圧回転電極を用いた電気化学分析に基づく超臨界CO <sub>2</sub> 混合銅電解めつき反応の研究
Title(English)	
著者(和文)	樋口 和人
Author(English)	Kazuhito Higuchi
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11779号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:細田 秀樹,曾根 正人,北本 仁孝,多田 英司,CHANG TSO-FU,田原 正樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11779号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	樋口 和人		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 曾根 正人
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub) Chang, Tso-Fu Mark

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

近年、半導体集積回路の新機軸である 2.5D や 3D 実装によるヘテロジニアスな統合を可能とする先端パッケージ技術が注目されている。この技術では、積層する半導体チップやインターポーザ基板として使用される Si 基板に、垂直方向の接続を行うための Si 貫通ビア (TSV: Through Silicon Via) による接続が重要な要素技術として用いられる。また、半導体集積回路の集積度の向上や統合されるチップ数の増加に伴い、TSV の高密度化への要求が高まり、今後、TSV の微細化、高アスペクト比化が進展することは間違いない。本論文では、将来的に要求される、より微細で高アスペクト比な TSV を実現するために、TSV の核心技術である銅電解めっきによるビア・フィリングを目指し、めっき液に超臨界 CO<sub>2</sub> (Sc-CO<sub>2</sub>) を混合した電解めっき反応の基礎を研究した。特に、高圧で動作可能な回転電極装置を独自に構築することで、Sc-CO<sub>2</sub> を混合した際の対流下での電気化学測定をはじめ可能とし、その測定結果から Sc-CO<sub>2</sub> の混合による影響を電気化学的に考察した。本論文は以下の 5 章によって構成されている。

第 1 章「序論」では、半導体集積回路の微細化および高機能化に対する課題について述べ、その課題に対する施策が、2.5D 実装や 3D 実装技術を用いたシステムインパッケージ (SiP: System in a Package) 化であり、今後の半導体集積回路デバイスの新潮流であることを示した。さらに、2.5D 実装や 3D 実装技術の主要技術である TSV のプロセスの詳細と将来に向けた技術課題を提起し、その技術課題を解決する技術として超臨界 CO<sub>2</sub> (Sc-CO<sub>2</sub>) 混合銅電解めっき反応に着目した理由を述べ、本研究の着手に至った動機を述べた。

第 2 章「超臨界 CO<sub>2</sub> を混合した銅電解めっき法と高圧回転電極装置の構築」では、Sc-CO<sub>2</sub> をめっき液にエマルジョン化し混合して電解めっきを行う Sc-CO<sub>2</sub> 混合めっき法の概要と、ビア・フィリングへの適用例を提案した。また、本研究においてポイントとなる Sc-CO<sub>2</sub> 混合めっきの電気化学測定と定量的評価に必要な高圧下で動作可能な回転ディスク電極装置について、その構造や部材などの詳細について述べた。また、加圧試験および回転電極による対流下での電気化学測定の結果、本装置が有効に機能することを確認した。

第 3 章「超臨界 CO<sub>2</sub> 混合電解めっきにおける物質移動過程に関する研究」では、高アスペクト比な深い TSV のビア・フィリングでの課題として認識されているビア孔底部での金属イオンの枯渇に対し、銅電解めっきに Sc-CO<sub>2</sub> 混合めっきを用いることで、改善可能かどうかを、主に電気化学的手法を用いて検討した。具体的には、高圧下で動作可能な回転ディスク電極を備えた特別な電気化学測定装置を用い、硫酸銅電解めっき液に Sc-CO<sub>2</sub> を混合し

た場合と混合しない場合の分極特性を調べた。さらに、限界電流密度と回転電極の回転速度との関係、いわゆる Levich プロットから、Sc-CO<sub>2</sub>を混合することで限界電流が大幅に増加することがわかった。また、Levich プロットの勾配から、Sc-CO<sub>2</sub>を混合した場合の銅イオンの拡散係数とめっき液の動粘性係数を推定した結果、Sc-CO<sub>2</sub>を混合する前と比較して、拡散係数は3倍以上増加し、動粘性係数は1/3以下に減少することが明らかになった。このことから、Sc-CO<sub>2</sub>混合めっき液を用いることで、対流による銅イオンの移動が大きく促進され、従来のめっき法では困難であった対流の小さい狭小空間の電析に対しても、Sc-CO<sub>2</sub>を用いた銅電着では銅イオンの供給が改善されるため、高アスペクト比のTSVのビア・フィリングに有効であると考えられる。

第4章「超臨界CO<sub>2</sub>混合電解めっきにおける活性化過程に関する研究」では、銅電解めっき過程における電極表面での活性化過程に着目し、抑制剤として知られるポリエチレングリコール(PEG)とSc-CO<sub>2</sub>を含む硫酸銅めっき液中での銅電析活性化に対する電極表面の電気化学反応機構を、回転電極装置を用いたハイドロダイナミックボルタンメトリー測定と電気化学インピーダンス分光法により調べた。電解めっき液と混合されたSc-CO<sub>2</sub>は銅電析に対して明らかな抑制効果を有することを示し、加えて、従来の抑制剤を添加した系でのモデルを基にSc-CO<sub>2</sub>が混合された系における速度論的なモデル構築を試みた。この結果、Sc-CO<sub>2</sub>を混合した場合も、この従来モデルと同じ考え方で説明できること、及び溶液中のSc-CO<sub>2</sub>ミセルはPEG分子と同様に電極表面に吸着し、それが反応機構に影響を与えて銅イオンの還元反応を阻害していると考えた。さらに、混合されたSc-CO<sub>2</sub>は、Cu<sup>2+</sup>イオンが電極表面に吸着しCu<sup>+</sup>複合体に還元される反応を抑制し、PEGと同様に電析に有効な電極面積を減少させると結論できる。

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た。

以上を総括すると、今後の半導体集積回路デバイスの主要技術であるTSVプロセスを実現しうる超臨界CO<sub>2</sub>混合銅電解めっき反応に着目し、Sc-CO<sub>2</sub>を混合した際の対流下での電気化学測定を可能にする回転ディスク電極装置の開発に世界的に初めて成功した。また、この装置を利用して、Sc-CO<sub>2</sub>を従来の銅電解めっき液に混合した場合、電析反応の物質輸送過程においてめっき液中のCu<sup>2+</sup>イオンの輸送を促進し、特に対流の弱い狭小空間でのめっきを可能とすること、また、電極表面の活性化反応過程においては、Sc-CO<sub>2</sub>ミセルが吸着/脱着を繰り返すことで、銅電析をより抑制する効果を有することを電気化学的に示すことに成功した。これらの効果は、TSVのビア・フィリング工程に対してSc-CO<sub>2</sub>混合銅電解めっきが適用可能であり、ビア孔内の銅配線の欠陥発生を抑える効果が期待できることを示している。このように、Sc-CO<sub>2</sub>混合電解めっきは、将来のTSVの微細化・高アスペクト比化を実現する極めて有望な技術であるといえる。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース : Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野) : 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名 : Student's Name	樋口 和人		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main) 曾根 正人
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub) Chang, Tso-Fu Mark

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

In recent years, advanced packaging technology enabling heterogeneous integration through 2.5D and 3D packaging, which is a new innovation in semiconductor integrated circuits, has attracted great amount of attention. In this research, fundamentals in copper electroplating with a plating solution mixing with supercritical CO<sub>2</sub> (Sc-CO<sub>2</sub>) was studied for processing of TSV (Through Silicon Via) having a fine opening and high aspect ratio for future 2.5D and 3D packaging technology. In particular, a rotating-disk-electrode (RDE) system capable to operate under high pressure environment was constructed. By the RDE system, electrochemical measurements with the plating solution containing Sc-CO<sub>2</sub> were made possible for the first time, and from the measurement results, effects of Sc-CO<sub>2</sub> mixing on the electrical reactions were discussed.

The results revealed that the diffusion coefficient of copper ions increased by more than three times after mixing Sc-CO<sub>2</sub> with the plating solution, which greatly enhanced the supply of copper ions to the electrode surface. In addition, in the activation process of the electrode surface reaction, Sc-CO<sub>2</sub> introduced to the plating solution adsorbed on the electrode surface as well as PEG (Polyethylene Glycol), and these adsorptions caused a clear suppressing effect on copper reduction.

As a result, the mixing of Sc-CO<sub>2</sub> is expected to be effective in preventing depletion of copper ions inside TSVs with a small opening and high aspect ratio, and suppressing the occurrence of defects such as voids and seams in copper filled into the TSVs by suppressing the copper deposition on the substrate surface and at the top surface of the TSV. At the same time, a relatively higher copper deposition rate inside the via holes could be achieved. The finding demonstrate Sc-CO<sub>2</sub> mixed electroplating is a promising technology for copper wiring of TSV with small hole-size and high aspect ratio.

備考 : 論文要旨は, 和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか, もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は, 東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので, 公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).