T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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CO2混合銅電解めっき反応の研究
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, 学位の種別:課程博士, 審査員:細田 秀樹,曽根 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
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

高圧回転電極を用いた電気化学分析に基づく超臨界 CO_2 混合銅電解めっき反応の研究

Study of supercritical CO_2 mixed Cu electrodeposition by electrochemical analysis using high pressure rotating electrode

博士（工学）

東京工業大学

物質理工学院　材料コース

樋口　和人

2022 年

目次

第1章　序論

1. 1. 半導体集積回路の進展と課題 1

1. 1. 1. 半導体集積回路の微細化 1

1. 1. 2. 半導体集積回路の高機能化 3

1. 2. 半導体パッケージの進展 4

1. 2. 1. 半導体パッケージの役割 4

1. 2. 2. 半導体パッケージの高機能化 6

1. 2. 3. モア・ザン・ムーア技術 7

1. 3. TSV 技術 9

1. 3. 1. TSV の形成方法 9

1. 3. 2. ビア・フィリングめっきと技術的課題 11

1. 4. 本研究の目的および本論文の構成 15

参考文献 17

第2章　超臨界 CO_2 を混合した銅電解めっき法と高圧回転電極装置の構築

2. 1. 緒言 29

2. 2. 超臨界 CO_2 混合電解めっき 30

2. 2. 1. 超臨界 CO_2 流体 30

2. 2. 2. 超臨界 CO_2 混合電解めっきの原理 31

2. 2. 3. 超臨界 CO_2 混合電解めっきのビア・フィリングへの適用と課題 32

2. 3. 高圧回転電極装置の構築 33

2. 3. 1. 電気化学測定手法と回転ディスク電極 33

2. 3. 2. 高圧回転電極装置の構築 36

2. 4. 高圧回転電極装置の動作検証 39

2. 4. 1. 高圧容器の昇圧特性 39

2. 4. 2. 高圧回転電極装置による電気化学測定 39

2. 5. まとめ 41

参考文献 42

第3章 超臨界 CO_2 混合電解めっきにおける物質移動過程に関する研究

3. 1. 緒言 53

3. 2. 実験 55

3. 2. 1. 供試薬液の詳細 55

3. 2. 2. 電気化学測定 55

3. 2. 3. 電解めっきおよび被膜評価 56

3. 3. 結果および考察 57

3. 3. 1. 超臨界 CO_2 混合めっきの電気化学特性 57

3. 3. 2. 超臨界 CO_2 混合の効果 58

3. 3. 3. 超臨界 CO_2 混合めっきで形成された被膜の特性 61

3. 4. まとめ 63

参考文献 64

第4章　超臨界 CO_2 混合電解めっきにおける活性化過程に関する研究

4. 1. 緒言 71

4. 2. 実験 72

4. 2. 1. 供試薬液の詳細 72

4. 2. 2. 電気化学測定 73

4. 3. 結果および考察 74

4. 3. 1. 分極特性 74

4. 3. 2. EIS 分析 78

4. 3. 3. Sc-CO_2 を用いた電着の定式化 82

4. 4. まとめ 88

参考文献 89

第5章 総括

5. 1. 総括 103

5. 2. 今後の展望 107

参考文献 108

論文 109

特許 110

学会発表 111

謝辞 112

第1章

序論

1.1 半導体集積回路の進展と課題

1.1.1 半導体集積回路の微細化

ディスクリート半導体を組合せた電子回路に代わり，1958 年に米テキサスインスツルメント社の J. Kilby が半導体基板をベースとした半導体集積回路を[1]，1959 年に米フェアチャイルドセミコンダクター社の R. Noyce が半導体基板上にリソグラフィでパターニングするプレーナー技術を発案することで現在の半導体集積回路は形作られ[2]，これら技術により，世の中の電子機器の性能は飛躍的に向上し，そのサイズは急激に小型化した。しかしながら，対する電子機器側からは，逆に集積回路に対してさらなる性能向上が求められ，それに応えるように研究開発が加速し，このようなサイクルが繰り返されることで，集積回路上の回路は微細化し，集積度は年々増加してきた。1965 年に米インテル社の G. Moore が提唱した「集積回路上のトランジスタ数は 18 か月～2 年ごとに倍になる」といういわゆるムーアの法則は[3]，当初の単なる目安から，いつからか半導体業界全体の目標に変わっていった。結果，開発エンジニアによる絶え間ない技術革新が進み，現在のトランジスタ数は，

およそ 10^{10} 個/チップにまで増加している（2021 年現在，最新のアプリケーションプロセッサである Apple 社の A13 のトランジスタ数は，8.5×10^{9} 個/チップである）。

Fig. 1-1 には，チップ当たりのトランジスタ数の年毎の推移を示した[4]。集積度の向上はすなわち素子の微細化に他ならず，年々，トランジスタの寸法は縮小してきた。このような微細化の進展は，主にプロセス，装置，材料の進化により支えられてきた。微細化において最もクリティカルな工程はリソグラフィ工程であり，光学系の高解像度化として露光光の短波長化が進んだ。当初，波長 436nm の超高圧水銀灯（g 線）から始まった露光光は，365nm の i 線，248nm の KrF エキシマレーザー光源，193nm の ArF エキシマレーザー光源，134nm の液浸 ArF と進化した。この時点での解像度は 38nm であるが，しばらくは，光源はそのままに，ダブルパターニングなどのマルチパターニング技術といったプロセスの工夫によってさらなる微細化が達成された。近年では，オランダ ASML 社が開発した 13.5nm の極端紫外線（EUV：Extreme Ultra-Violet）によって，10nm 以下の解像度が達成され，2018 年後半から韓国 Samsung Electronics 社や台湾 TSMC 社で最先端ノードである 7nm（実際の配線幅あるいはゲート長とは異なる）の集積回路の量産が開始された。今後の 5nm，3nm に向けては，開発段階ではあるが，EUV 光源＋マルチパターニング技術により，その実現性が示されつつある。

このように，加工技術的には順調に進んでいるように写る微細化であるが，微細化に伴い，パーティクルの影響は増大，検査技術のハードルも高くなり，プロセスステップの増加などこれまで以上に歩留りやプロセスコスト増加の問題に対処する必要がでてきた。また，近年，加工技術以外でも様々な問題が生じている。例えば，

高度な技術の採用は，巨額な投資を要し，その割には生産性が上がらないなど，微細化による性能/コスト比の改善効果が顕著に減少している。加えて，集積度の増加は消費電力の増大を招き，様々な冷却対策を行ってもこれ以上消費電力を増やせない段階に達しつつある。さらに，そもそも Si 原子が数個レベルになってきた場合，量子効果によりトランジスタの特性が不安定化する物理限界に達すると言われ，いずれにしてもブレークスルーがなければ，近い将来に微細化の限界が訪れることが予想される。

1.1.2 半導体集積回路の高機能化

前項では半導体集積回路の集積度の向上について述べたが，集積回路の進化という点において，もう一つの軸として機能の高度化があげられる。集積回路の黎明期には，CMOS 回路を組合せたシンプルなロジック回路が主であったが，1980 年代になると集積度の向上に伴い大規模なロジックを組合せてカスタマイズされた ASIC（Application Specific Integrated Circuits）が普及することになる。ASIC は，基本的なロジック回路を多数作り込んだゲートアレイなどのマスターを予め用意しておき，顧客の設計に応じて配線層の配線で回路同士を接続し，大規模なロジック回路を形成する。すなわち，ASIC は基本的にロジック回路のみで構成される。一方，集積度の向上に伴い，他の機能を同時に搭載することが可能となり，その後，SRAM（Static Random Access Memory）等のメモリ（キャッシュ）やクロック回路，バスコントローラ等が搭載された MCU（Micro Controller Unit）や MPU（Micro Processor Unit）といったプログラムが可能なマイコンへと発展した。これらの Si チップは，一つ

のチップ内に一定のシステムが搭載されていることから，特にSoC（System on Chip）と呼ばれる。なお，一定のシステムと記載したのは，SoC の定義であるシステム規模に曖昧さがあるためである。従来，基板上で複数のチップや部品を接続して構成されていた大規模な回路は，SoC 化により，劇的に小型化し，電子機器の高性能化と低コスト化に寄与した。究極の SoC は，1 チップに全システムが搭載され，周辺チップが一切不要なものであるが，現実にそのようなチップの生産は難しい。なぜならば，チップの種類によって，プロセスが異なる場合があるからである。SRAM はロジックの組合せなので問題ないが，例えば大容量のキャパシタ構造を有する DRAM（Dynamic Random Access Memory）を混載したい場合，部分的な DRAM を作るためだけに新たなプロセスや検査が必要となるため，工程数が大幅に増加したり，余計な熱履歴が加わるなどして，生産性や歩留り悪化を招く。加えて，DRAM を作り込むための土地が必要となるため，必然的にチップサイズが大きくなり，製造コストが増大する。高速化など DRAM を混載することによる利点もあるため，実用化されているものもあるが，これらの課題が解決されたわけではない。

1.2 半導体パッケージの進展

1.2.1 半導体パッケージの役割

前節では，集積回路すなわち半導体チップの進展について述べた。これらは主に半導体の前工程に関する。本節では，半導体の後工程についての進展について述べる。半導体後工程は，回路が形成されたウエハから，ユーザーが実際にプリ

ント基板上に実装できるパッケージ状態に加工する工程を指す。一般的なモールドタイプのパッケージの場合，その工程は，Fig. 1-2 に示す通り[5]，主に，(1)ウエハ裏面研削による薄化，(2)ダイシングによる個片化，(3)リードフレームやインターポーザ基板へのダイマウント，(4)ワイヤボンディングによるチップとフレームや基板との接続，(5)樹脂によるモールドの工程からなる。半導体パッケージは，メーカーが製品として保証する最小形態であり，規定の温度，湿度，雰囲気から半導体チップを保護するとともに，チップの高集積化・高機能化により増大・微細化した入出力端子を，ユーザーが基板上に実装可能なレベルまでピッチを拡大する役割を持つ。このように，パッケージは無くてはならない重要な工程である一方，基本的にコストを要する割に性能に対する寄与がないことから，一昔前までは付加価値の無い工程と認識され，次第に半導体メーカーでは内製から外注化する傾向が進んだ。この当時の半導体パッケージでは，増大するチップの端子数に対して，多ピン化への対応に向けた開発に専念してきた。結果，パッケージの形態は従来のリードフレームを用いた QFP（Quad Flat Package）などから，インターポーザ基板を用いた PGA（Pin Grid Array）や LGA（Land Grid Array），BGA（Ball Grid Array）に発展してきた。ここで，PGA は，セラミック基板の裏面にピンをアレイ状にロウ付けしたもので，LGA および BGA は，プリント基板などの裏面にそれぞれランドパターンやはんだボールを配置したものである。特に BGA は最も多ピン化に向いており，近年では，BGA のボールピッチは最小で 0.2mm 程度まで狭小化し，数千ピンにおよぶ大規模 MPU や GPU（Graphics Processing Unit）に採用されている。

1.2.2 半導体パッケージの高機能化

前項にて，半導体パッケージの役割について述べたが，本項ではパッケージの高機能化について述べる。パッケージでは，多ピン化に併せて，CPU などの高性能集積回路を中心に，演算処理の高速化を目的として，パッケージ内に複数のチップを搭載して1つのチップのように取り扱う MCM（Multi-Chip Module）が 1990 年代に開発され，IBM 社の CPU である POWER シリーズや Intel 社の Pentium-Pro などで実用化された[6],[7]。これらの製品では，セラミック基板上に，CPU チップと複数のキャッシュメモリチップを搭載し，これらを基板内の配線により最短で接続することで，チップ間の遅延を減らして高速動作を可能とした。これらの製品は，その後，半導体チップの高集積化が進み，再び 1 チップ化されることになるが，パッケージレベルでの高性能化が実用的に可能であることが証明された。なお，このような MCM は，パッケージレベルで一定のシステムが搭載されていることから，SoC に対応して SiP（System in a Package）と呼ばれる。

パッケージ内に複数のチップを搭載するという考え方は，メモリでも採用されてきた。NAND フラッシュメモリのパッケージでは，メモリ容量の増加に対応するために，薄厚化された複数のチップを積層して一つのパッケージに搭載する多段積層パッケージ技術が開発された（Fig. 1-3）[8]。このパッケージは，研削により薄厚化したチップを，基板上に DAF（Die Attach Film）を介して接着・積層した後，それぞれのチップをワイヤボンディングで接続し，最後に樹脂モールドする工程で形成される。チップ厚さを 30μm 程度まで薄厚化して，コントローラチップと合わせて 17 段積層したフラッシュメモリのパッケージが実用化されている[9]。このように，チップを縦方

向に積層した構造のパッケージは，3D 積層パッケージや単に 3D パッケージと呼ばれる。なお，同じメモリでも DRAM の場合は，NAND に比べて高速な信号伝送が求められるため，寄生インダクタンスによる遅延が大きいワイヤボンディングではなく，Fig. 1-5 に示すようなより短い距離でチップ同士を接続可能な Si 貫通ビア（TSV：Through Silicon Via）とはんだバンプで接続した 3D パッケージが開発された［10］，［11］。この技術は，HBM（High Bandwidth Memory）と呼ばれ，CPU や GPU チップのキャッシュメモリとして，これらを SiP 化することにより，高性能なサーバーやグラフィックの低消費電力化に貢献している。

1.2.3 モア・ザン・ムーア技術

1.1.1 で述べた通り，ムーアの法則は現在も生きてはいるが，さらなる高集積化には微細化プロセス以外でも解決すべき様々な課題が生じている。ムーアの法則の限界が指摘されはじめた 2000 年代後半頃から，従来のスケーリングトレンドから一線を画したモア・ザン・ムーア（More than moore）技術が注目されてきた。Fig. 1-5 は，2007 年に ITRS（International Technology Roadmap for Semiconductors）で示された概念図である［12］。この図の縦軸はいわゆるスケーリングを示しており，下に向かうほど微細化が進むこととなる。一方，横軸は機能の多様化を示している。モア・ザン・ムーア技術は，高度化された SiP 技術と言え，単なるロジック回路を集積して集積度を高めるだけでなく，同一パッケージ内にアナログ回路やパワー素子，撮像素子などのセンサ類など様々な回路も集積して機能を追加する技術を表す。モア・ザン・ムーア技術の核心は，いかにパッケージ内に多くのチップを搭載し，これ

らを接続できるかであり，その要素技術は，2.5D 実装と 3D 実装技術である。ここで，2.5D 実装とは，前項で述べた MCM と同じ構造で，基板として TSV を形成した Si 基板（Si インターポーザ）を用いたものである。Si 基板上に LSI と同様のプロセスで微細な配線層を形成し，この配線層で様々な種類のチップ同士を高密度かつ最短で接続する。Fig. 1-4 で示した HBM を用いた SiP の例は，2.5D 実装と 3D 実装を組合せた SiP である。

このような SiP 技術は，近い将来に予想される集積回路の微細化の限界や，SoC における課題に対する一つの解として期待されている。例えば，微細化の進展に伴い，歩留りに対する対策が必要となっているが，これに対して，一つのチップを分割して製造し，検査後に良品チップを 2.5D や 3D 実装で SiP 化するチップレット技術の検討が進んでいる。本技術では，歩留り向上だけでなく，機能毎にチップを分割することで，機能向上などの設計変更が容易となり，設計期間の大幅な短縮も可能となる。また，SoC での最大の課題であった異なるプロセスで形成されるチップを混載することも当然容易である。GPU と先述の HBM を Si インターポーザ上で SiP 化した例や，CMOS イメージセンサとロジックなどの異種チップを直接積層した例がある[31]，[32]。これらの技術は，主要な CPU，GPU メーカーにおいて開発が活発化しており，半導体集積回路デバイスの新潮流となりつつある。

1. 3 TSV 技術

1. 3. 1 TSV の形成方法

モア・ザン・ムーア技術の要素技術である 2.5D および 3D 実装技術では，共に TSV 技術が用いられる。TSV は，Si チップあるいは Si 基板にドライエッチングにより貫通ビア孔を形成し，その側壁面に酸化膜による絶縁処理を施した後，ビア孔を金属等により充填した縦方向の配線であり，はんだバンプによる接続を併用することで，積層したチップ同士の接続を最短で行うことが可能となる。Fig. 1-6 には，TSV の形成プロセスフローを示した。図に示す通り，TSV の形成法は，TSV の形成をウエハの全体工程のどの段階で行うかにより，(1)ビア・ファースト，(2)ビア・ミドル，(3)ビア・ラストの 3 つに分類される。(1)ビア・ファーストは，トランジスタの形成工程である FEOL（Front End Of the Line）の前，すなわち，全工程の初めに TSV を形成する方法である。真っ新なウエハを使用して TSV を形成するため，理想的な状態で TSV を形成できるが，その後にトランジスタ素子を形成する工程があるため，ウエハの汚染レベルは厳格に管理される。このため，埋込に銅などの金属は使用できず，1000 倍程度抵抗率の高いポリ Si を使用せざるを得ない。(2)ビア・ミドルは，FEOL の後，配線形成工程である BEOL（Back End Of the Line）と同時に TSV を形成する方法である。配線は銅を用いるため，TSV のビア埋込にも銅を用いる。ビア・ファーストとビア・ミドルでは，ビア孔はウエハ表面から厚さ方向の途中まで加工し，ビア埋込後に，裏面から研削してウエハを薄化するとともにビアを露出させる。(3)ビア・ラストは，BEOL の後，つまり，前工程を最後まで流した後に TSV を形成する方法

である。TSV のビア孔は裏面から加工し，配線層までエッチング加工を行い，配線層の絶縁膜でストップさせる。ビア・ラストは，最終工程のため，TSV 形成がデバイスに与えるリスクが最も小さい方法である。但し，ウエハの裏面研削による薄化の後に形成することになるため，ウエハの反りの影響を受けやすい。また，ビア孔形成後にビア内壁に絶縁膜を形成するが，ビア底の絶縁膜にコンタクトホールを形成する工程が必要となる。コンタクトホールは，レジストパターンを形成した後にドライエッチングで加工する。特に微細で深いビア底にレジストパターンを形成することは容易でないため，ビア・ラストは，他の方法に比べ，形成できる TSV の微細化の限界が低いと言える。

次に TSV の具体的な要素工程について説明する。ビア孔加工は，先ず，ビア孔を加工するためのレジストパターンを形成し，ドライエッチングである RIE（Reactive Ion Etching）法により Si 基板に孔加工する。アスペクト比の高いビア孔加工には，RIE の中でもボッシュプロセスが用いられる。SF_6 などのガスを用いたエッチングと，C_4F_8 などテフロン系のガスによるエッチング側壁保護を繰り返しながら行うエッチング手法であり，アスペクト比の高い垂直な異方性エッチングが可能である[33]。Si 基板との絶縁のために必要なビア孔側壁への絶縁膜形成は，CVD（Chemical Vapor Deposition）法による SiO_2 膜が一般に用いられる。ビア・ファーストでは，ビア孔壁面への SiO_2 膜形成の後，CVD 法によりポリ Si 膜でビア孔を埋め込む。一方，ビア・ミドルおよびビア・ラストでは，電解めっき法による銅などの金属によりビア孔を埋め込む方法が一般的である。具体的には，先ず，スパッタ法により，Ti，Ti-W，Cr などの密着兼拡散バリア層と，電解めっきのシード層となる銅からなる積層膜を

ビア孔側壁に形成する。スパッタ法により深いビア孔の側壁に成膜するために，スパッタリングのターゲットと基板間の距離を長距離としたロング・スロー・スパッタリング法が多用される。次いで，形成したシード層の銅層をカソードとして，電解めっき法により銅めっきを行い，ビア孔の埋込を行う。なお，ビアの埋込めっきの詳細については，後述する。

1.3.2 ビア・フィリングめっきと技術的課題

TSV の形成工程における電解めっきによるビアの銅埋込は，本工程における核心技術である。金属イオンと電解質からなる溶液を用いた通常の電解めっきでは，被めっき物であるカソードの形状や，電解槽の幾何学的条件で定まる一次電流分布と，カソード分極で，その一次電流分布が補正された二次電流分布により，カソード表面のめっき成長速度分布が決定される。この機構によって，表面に凹凸のあるカソードに対する二次電流分布は，カソードの凸部では電流が集中し，凹部に比べめっき膜厚が厚くなる。したがって，従来のめっき液では，原理的にビアの埋込は不可能である。

ビア孔へのめっき埋込（ビア・フィリング）技術は，1990 年代後半に開発され，主にビア上にビアを形成するような高密度な多層配線が必要とされるビルドアップ・プリント基板に採用され，その後，半導体チップの TSV に展開された。本めっき技術は，金属イオンと電解質からなる基本のめっき液に，抑制剤や促進剤などの有機添加剤を混合し，それらの吸着挙動の違いを利用し，ビア孔の内側と外側のめっき速度を制御することでビア・フィリングを達成する。抑制剤には，ポリエチレングリコー

ル（PEG：Polyethylene glycol）やポリエチレンイミン（PEI：Polyethyleneimine），促進剤には，ビス（3-スルホプロピル）ジサルファイド（SPS：Bis (3-sulfopropyl) disulfide）などが主に用いられる。なお，これら添加剤によるフィリング機構については，過去から多くの電気化学的研究が成されており，いくつかのモデルも提唱されている[13]-[23]。Fig. 1-7 には，代表的なモデルを示した。

Fig. 1-7 では，有底のビア（ブラインド・ビア）孔に，銅シード層がコンフォーマルに形成された Si 基板に対し，銅めっきでビア・フィリングした場合の概略モデルを示している。先ず，めっき液に添加された抑制剤（PEG）と促進剤（SPS）は，シード層の銅表面に吸着する。各物質の吸着速度は拡散律速であるため，分子量が 310 の SPS と分子量が数百～数千と大きい PEG との吸着挙動は異なる。すなわち，SPS はビア底部まで拡散し吸着する一方，PEG は，ビア底部での吸着量は SPS に比べ減少する（Fig. 1-7 (a)）。ここで，PEG は Cl^-イオンを伴い銅表面に吸着し，Cu^{2+}イオンのカソード表面へのアクセスを物理的に遮断することで還元を抑制する[13]-[19]。また，添加された SPS は，チオール基同士の結合であるジスフィルド結合（S-S）が切れ，MPS の形で銅表面に吸着し，末端のスルホン酸塩の頭部基が Cu^{2+}イオン水和球を除去することで，Cu^{2+}イオンの還元を促進する効果を有する[22]，[23]。このため，定電位のシード層上では，SPS の吸着量が多いビア底部への電流集中が生じる（Fig. 1-7 (b)）。すなわち，電流集中により，ビア底部に銅めっき膜が優先的に堆積する。この際，PEG や SPS は Cu 表面に浮いている状態で存在するため，堆積する Cu には取込まれず表面に凝集する（Fig. 1-7 (c-1)）[22]。また，抑制剤が PEI の場合は，Cu に取込まれ，不活性化される（Fig. 1-7 (c-2)）[14],[22]。いずれ

にしても，ビア内への電流集中はさらに促進され，正の帰還が実現し，ボトム・アップのビア・フィリングが達成される。

Fig. 1-7 のモデルの通り，電解めっきによるボトム・アップ成長は，添加剤の拡散速度の違いを利用したプロセスである。一方で，反応種である Cu^{2+}イオンのビア内への供給も拡散が支配的である。したがって，ビアの形状や，めっき液の対流，めっき液中の Cu^{2+}イオン濃度によっても，ビア内のめっき挙動は変化する[23]。特に，アスペクト比が大きいビア孔の底部では，めっき液の対流は期待できず，イオンの供給は濃度差による拡散により決まる。したがって，Fig. 1-7 (c)のようにビア孔底部に電流集中した場合，めっき速度は拡散律速となり，実用的な電流密度では，Cu^{2+}イオン濃度を高くしても十分な成長速度が得られず，ボトム・アップ成長を達成できなくなる。すなわち，高アスペクト比のビア孔に対するビア・フィリングに実現には，ビア孔内へのイオン供給の促進と，電極表面での電析反応の抑制が必要となる。

ここで，めっき電流を断続的なパルス状に印加し，かつ，一時的に逆方向に印加する PPR（Period Pulse Reverse）電解めっき法を採用することで，ビア・ボトムでのCu^{2+}イオンの枯渇を改善できる[26],[27]。これは，めっき電流が印加されていない時間や逆方向に印加されている時間において，Cu^{2+}イオンの拡散により，ビア・ボトムでのイオン濃度が増加・回復するためである。Fig. 1-8 には，PPR 電解めっき法によるビア・フィリング機構のモデルを示した。TSV への適用に向け，本方法を用いたビア・フィリングの研究が成されており，銅によるアスペクト比 5 以上のビア・フィリングが実現されている[24]-[30]。Fig. 1-8 に示したモデルは，SPS などの促進剤を添加した場合について示している。Fig. 1-8 (a)に示すように，ビア形状に沿って

促進剤が吸着された後，Fig. 1-8 (b)-(c)に示すように還元電流を印加してコンフォーマルな電析を行う。その後，Fig. 1-8 (d)に示すように逆電解により表面に析出しためっき膜を優先的に酸化・溶解する。この際，同時に表面に吸着した促進剤は分解し不活化される[26]-[28]。次に，Fig. 1-8 (e)の電流を印加しないインターバル時間において，Fig. 1-8 (c)で消費されたビア孔底部の Cu2+イオンの濃度が回復し，以上のプロセスを繰り返すことで，ボトム・アップのビア・フィリングが達成される。

しかしながら，PPR 電解めっきにはいくつかの課題が存在する。先ず，めっきに係る電流印加以外の時間が長く，一時的な溶解も生じるため，トータルのめっき作業時間が長くなる。また，抑制剤や促進剤などの添加剤を併用する場合，銅表面に吸着した添加剤の逆電解による不活化などの影響が指摘されており[26]-[28]，同じめっき液を用いて継続的かつ安定的に作業することに困難を伴う。添加剤を用いずに PPR 電解めっきのみでビア・フィリングを行うことも可能とされるが[29]，めっき膜の表面粗さが大きく，さらに，原理的にコンフォーマルな堆積は可能であるが，ボトム・アップ堆積にはなり得ないため，特にビア孔の側壁角が垂直に近い場合は，シームの発生は避けられないと考えられる。

以上のように，従来の直流電解めっきや，PPR 電解めっきでは，今後，微細化が進みアスペクト比が高まる TSV に対しては，銅めっきによるビア・フィリングが困難となることが予想される。なお，Table 1-1 には，添加剤を用いた電解めっきと PPR 電解めっきによるビア・フィリングの特徴をまとめた。

1.4 本研究の目的および本論文の構成

様々な要因で半導体集積回路の微細化の限界が迫っている現状において，TSV を用いた 3D 実装などの先端パッケージ技術が注目されている。本研究では，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・フィリングに対し，めっき液に Sc-CO_2を混合した場合の有効性を電気化学的に検証することを目的とする。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_2 を混合した際の対流下での電気化学測定をはじめて可能とし，その測定結果から，Sc-CO_2 を混合した際のめっき液の特性や，電析反応に与える影響について定量的な考察を行う。

第 1 章では，半導体集積回路および半導体パッケージの技術の進展，TSV の概要と位置付け，技術課題について述べ，本研究の目的と解決すべき課題を示す。

第 2 章では，Sc-CO_2 混合電解めっきの概要と，TSV の形成に対して適用した際に期待される効果を述べる。加えて，Sc-CO_2 混合電解めっきの有効性を電気化学的に検証することを目的として構築した高圧で動作可能な回転ディスク電極装置の詳細について述べる。この装置は，本研究における最も重要な装置であり，これまで不明確であった Sc-CO_2 混合電解めっき液に対して対流制御下での電気化学特性データの取得に貢献する。

第 3 章では，高圧回転円板電極を用いた Sc-CO_2 の混合による銅電解めっきの電気化学的検討として，主に，Sc-CO_2 をめっき液に混合した際の Cu^{2+}イオンの物

質輸送に与える影響について調べた結果について述べる。Sc-CO_2 の混合が，めっき液の密度や Cu^{2+}イオンの拡散定数に与える影響についても言及する。

第 4 章では，高圧回転円板電極を用いて，Sc-CO_2の混合による銅電解めっきの電極表面での活性化反応に与える影響を調べた結果について述べる。対流ボルタンメトリと電気化学インピーダンス分光法（EIS：Electrochemical Impedance Spectroscopy）により，Sc-CO_2 を混合した際の電極表面での銅電析反応のモデルを推定し，従来法との差異について示す。

第 5 章では本研究全体の研究成果を総括し，本研究で得られた主要な結論をまとめる。

最後に研究業績および謝辞を述べる。

参考文献

[1] J. C. Kilby, U. S. Patent, USP3,138,743 (1958)

[2] R. N. Noyce, U. S. Patent, USP2,981,877 (1959)

[3] G. E. Moore, Electronics Magazine, 38, pp. 114-117 (1965)

[4] https://www.icinsights.com/news/bulletins/Transistor-Count-Trends-Continue-To-Track-With-Moores-Law/

[5] D. Chida and A. Happoya, Toshiba Review, 71, 6, pp. 2-7 (2016)

[6] K. Diefendorff, Microprocessor Report, 13, 13, pp. 1-8 (1999)

[7] G. Dudeck, J. Dudeck, Proc. IEEE Symposium on IC/Package Design Integration, pp. 9-15 (1998)

[8] J. Omori, Toshiba Review, 66, 9, pp. 28-31, (2011)

[9] https://www.global.toshiba/jp/news/corporate/2009/12/pr1501.html

[10] H. Jun, S. Nam, H. Jin, J. Lee, Y. J. Park and J. J. Lee, IEEE Design & Test, 34, pp. 16-25 (2016)

[11] H. Jun, J. Cho, K. Lee, H. Son, K. Kim, H. Jin and K. Kim, Proc. IEEE International Memory Workshop (IMW), pp. 99-102 (2017)

[12] The international technology roadmap for semiconductors, Executive Summary, pp. 8-9 (2007)

[13] T. P. Moffat and D. Josell, J. Electrochem. Soc., 159 (4) D208-D216 (2012)

[14] D. Josell, D. Wheeler, and T. P. Moffat, J. Electrochem. Soc., 159 (10) pp. D570-D576 (2012)

[15] J. J. Kelly and A. C. West, J. Electrochem. Soc., 145, pp. 3472-3476 (1998)

[16] J. J. Kelly and A. C. West, J. Electrochem. Soc. 145 pp. 3477-3481 (1998)

[17] Y. Jin, K. Kondo, Y. Suzuki, T. Matsumoto, and D. P. Barkey, Electrochem. Solid-State Lett., 8, pp. C6-C8 (2005)

[18] M. Hayase, M. Taketani, K. Aizawa, T. Hatsuzawa, and K. Hayabusa, Electrochem. Solid-State Lett., 5, pp. C98-C101 (2002)

[19] Z. V. Feng, X. Li, and A. A. Gewirth, J. Phys. Chem., B 107, pp. 9415-9423 (2003)

[20] K. R. Hebert, S. Adhikari, and J. E. Houser, J. Electrochem. Soc., 152, pp. C324-C329 (2005)

[21] C. C. Hung, W. H. Lee, Y. L. Wanga, D. Y. Chan, and G. J. Hwang, J. Vac. Sci. Technol., A, 26, pp.1109-1114 (2008)

[22] C. D. Bandas, R. T. Rooney, A. Kirbs, C. Jäger, R. Schmidt and A. A. Gewirth, J. Electrochem. Soc., 168, 042501 (2021)

[23] T. Tsai and J. Huang, Microelectronic Engineering, 88, pp. 195–199 (2011)

[24] J.-J. Sun, K. Kondo, T. Okamura, S. Oh, M. Tomisaka, H. Yonemura, M. Hoshino, and K. Takahashi, J. Electrochem. Soc., 150, pp. G355-G358 (2003)

[25] K. Kondo, T. Yonezawa, D. Mikami, T. Okubo, Y. Taguchi, K. Takahashi and D. P. Barkeye, J. Electrochem. Soc., 152 (11) pp. H173-H177 (2005)

[26] M. Hayase and M. Nagao, J. Electrochem. Soc., 156, pp. D198-D203 (2009)

[27] M. Hayase and K. Otsubo, J. Electrochem. Soc., 157, pp. D628-D632 (2010)

[28] T. Matsuoka, K. Otsubo, Y. Onishi, K. Amaya, and M. Hayase, Electrochim. Acta, 82, pp.356-362 (2012)

[29] Q. S. Zhu, A. Toda, Y. Zhang, T. Itoh, and R. Maeda, J. Electrochem. Soc., 161 (5) pp. D263-D268 (2014)

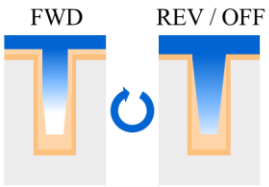
[30] Q. S. Zhu, X. Zhang, C. Z. Liu, and H. Y. Liu, J. Electrochem. Soc., 166 (1) pp. D3006-D3012 (2019)

[31] H. Tsugawa, H. Takahashi, R. Nakamura, T. Umebayashi, T. Ogita, H. Okano, K. Iwase, H. Kawashima, T. Yamasaki, D. Yoneyama, J. Hashizume, T. Nakajima, K. Murata, Y. Kanaishi, K. Ikeda, K. Tatani, T. Nagano, H. Nakayama, T. Haruta, and T. Nomoto, Proc. IEDM, pp.56-59 (2017)

[32] Y. Kagawa and H. Iwamoto, Proc. 3DIC (2019)

[33] F. Laermer and A. Schilp, German patent, DE4241045 (1992)

Table 1-1 Comparison of via filling methods by electroplating and PPR electroplating.

	Electroplating	PPR electroplating
		
Accelerate ion supply to the bottom of the via	Poor	Good
Suppression of electrodeposition on the electrode surface	Good	Good
Process time	Good	Poor
Stability of plating solution	Good	Poor
Uniformity of deposits thickness	Good	Poor

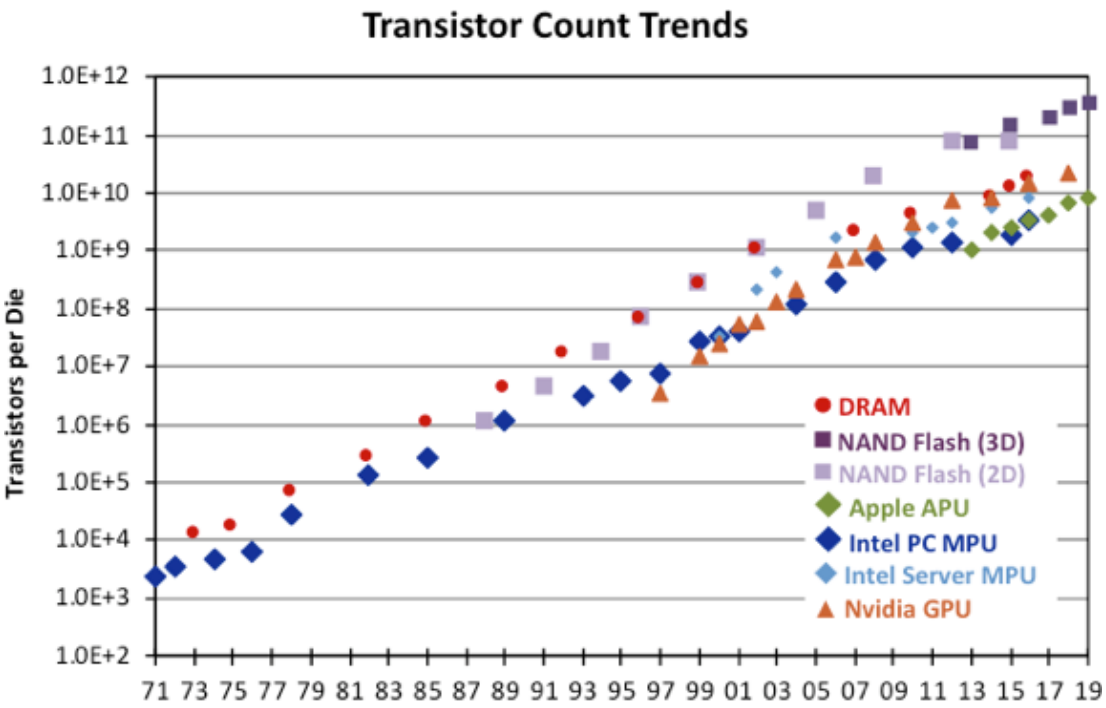


Figure 1-1. Trends in the number of transistors per chip in various semiconductor products.

Source : Web-site of IC insights.

(https://www.icinsights.com/news/bulletins/Transistor-Count-Trends-Continue-To-Track-With-Moores-Law/)

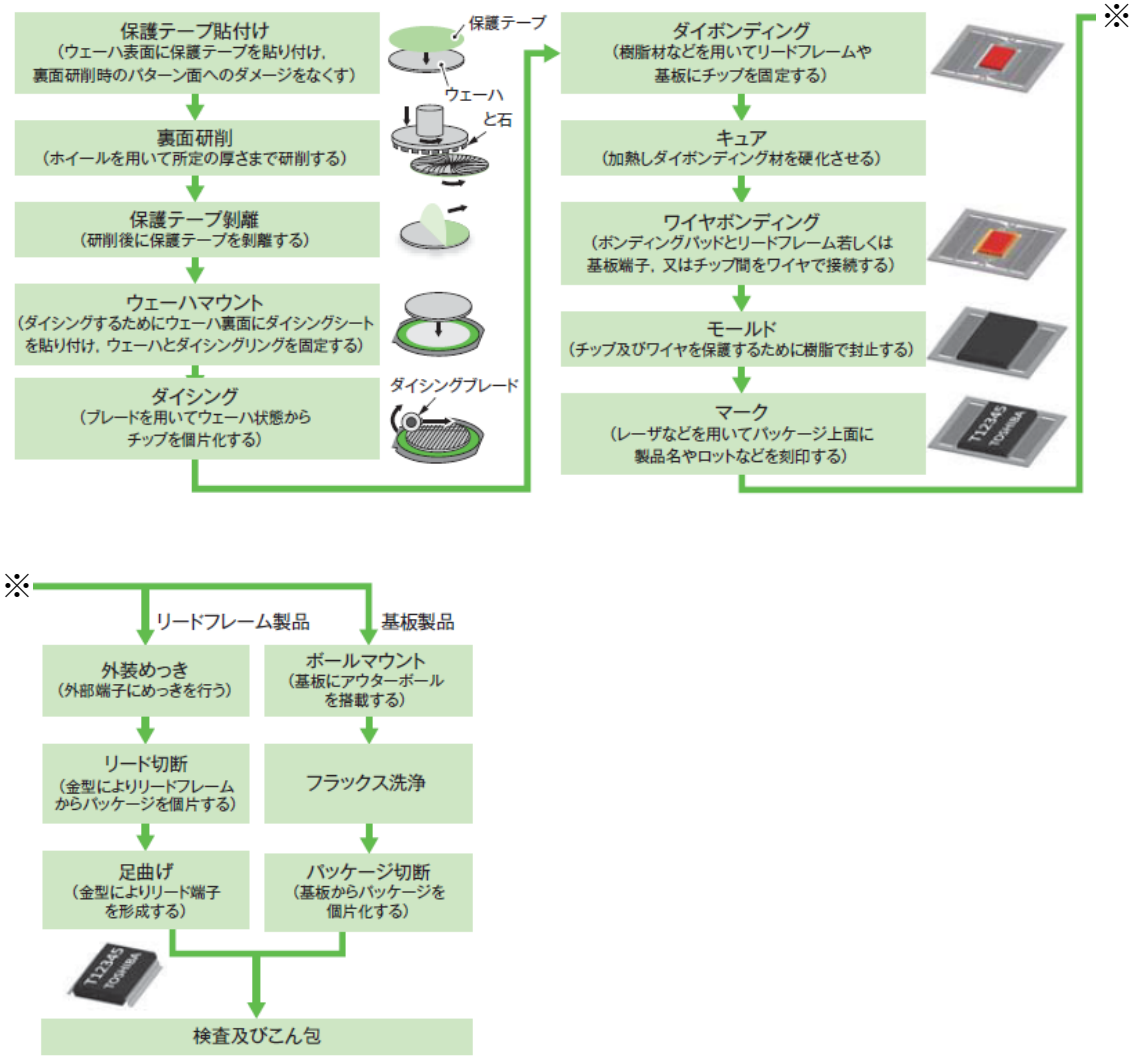


Figure 1-2. Flow diagram of the semiconductor package assembly process.

Source : D. Chida and A. Happoya, Toshiba Review, 71, 6, pp. 2-7 (2016)

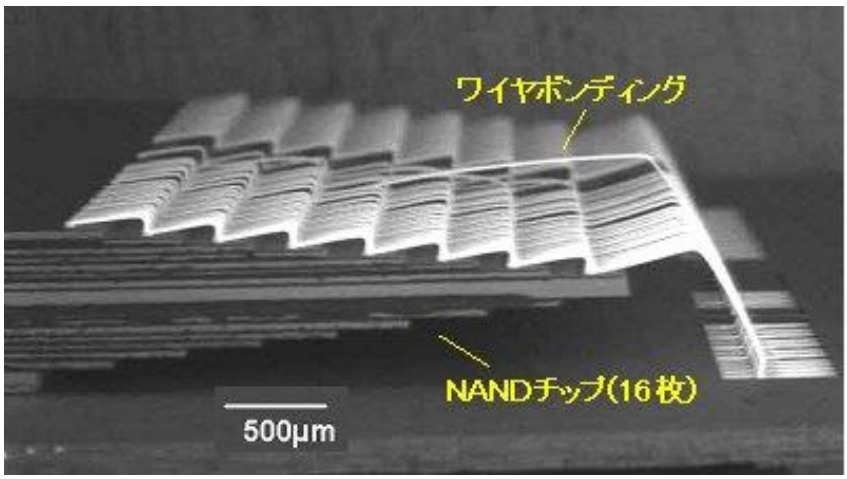


Figure 1-3. Internal structure of a 64GB flash memory package stacked with 16 pieces of 32Gbit NAND chips and one controller chip.

Source : Web-site of Toshiba corporation.

(https://www.global.toshiba/jp/news/corporate/2009/12/pr1501.html)

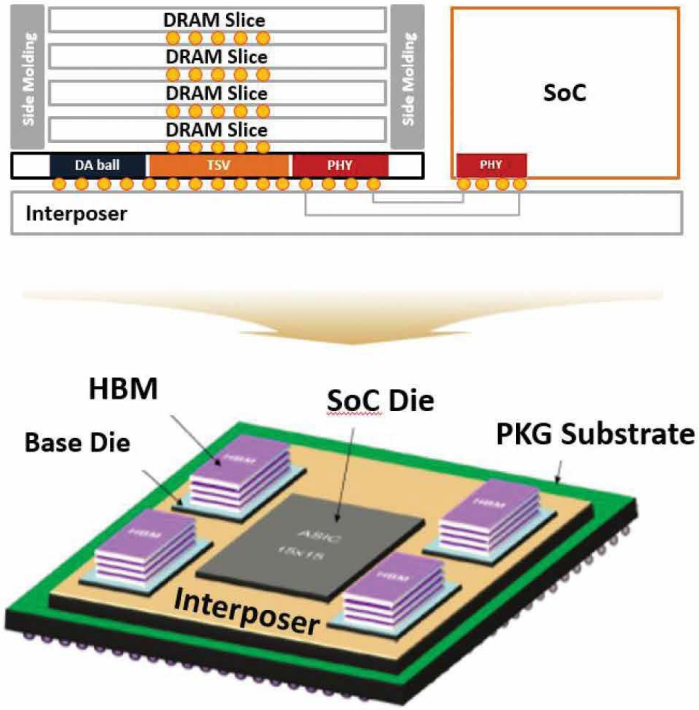


Figure 1-4. Cross-sectional structure of HBM with TSV and schematic diagram of SiP with HBM.

Source : H. Jun, S. Nam, H. Jin, J. Lee, Y. J. Park and J. J. Lee, IEEE Design & Test, 34, pp. 16-25 (2016)

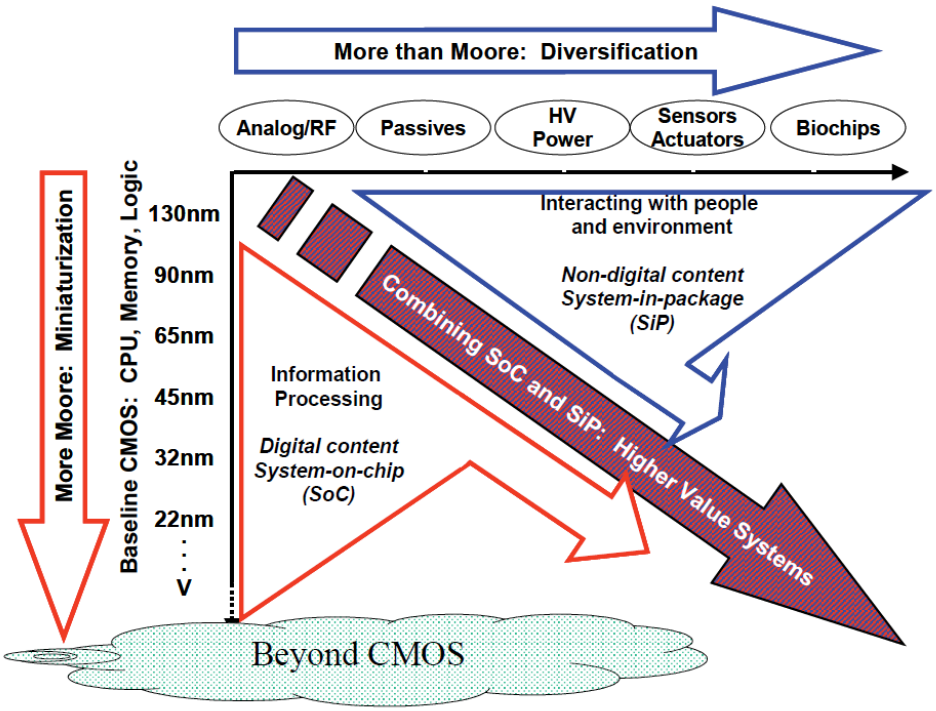


Figure 1-5. A conceptual diagram of the two-axis trends in semiconductor integrated circuits presented at the International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) : miniaturization of the digital functions ("More Moore") and functional diversification ("More-than-Moore").

Source : The international technology roadmap for semiconductors, Executive Summary, pp. 8-9 (2007)

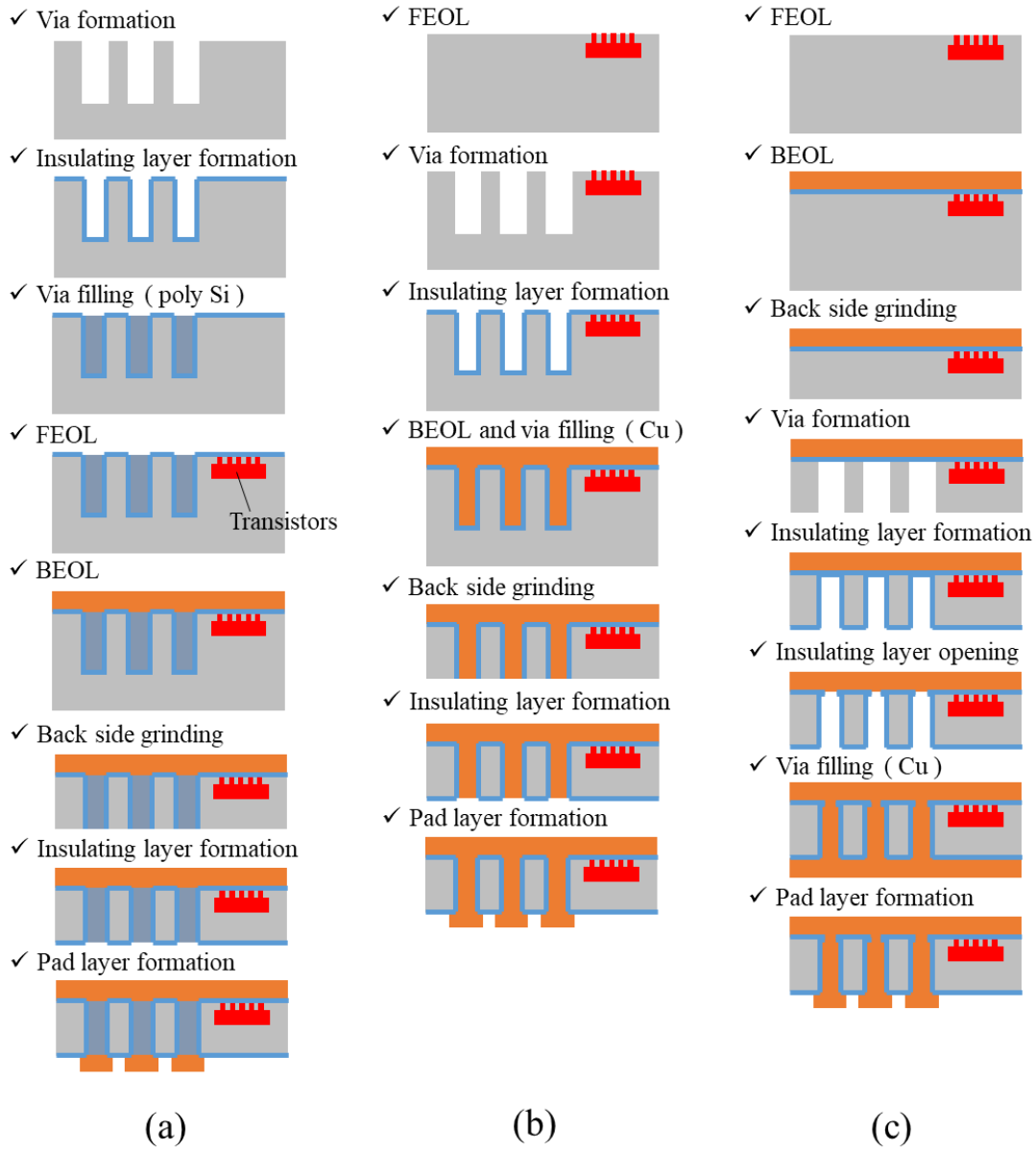


Figure 1-6. Process flow of TSV formation; (a) via fast, (b) via middle, (c) via last.

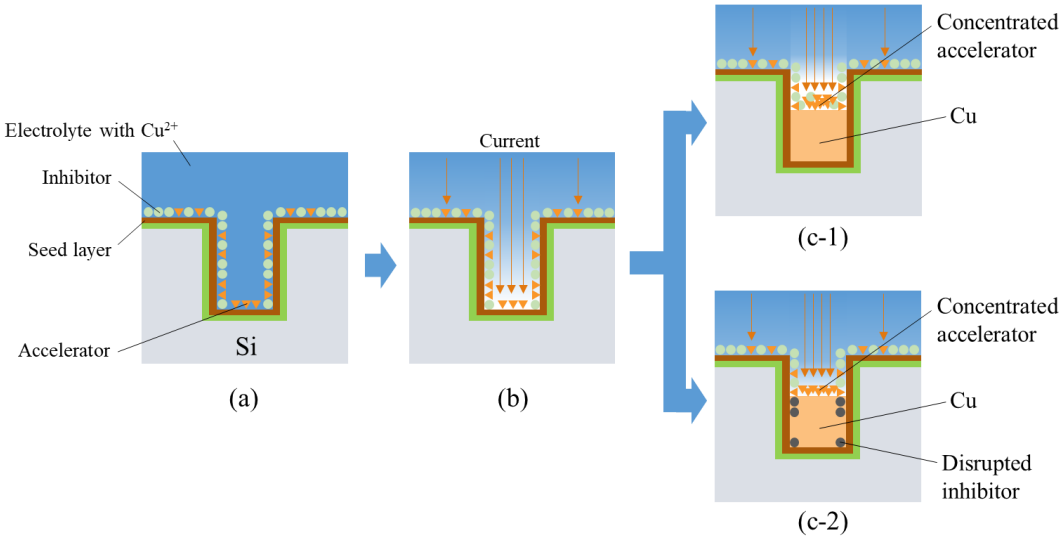


Figure 1-7. Schematic diagram of the proposed via filling mechanism.

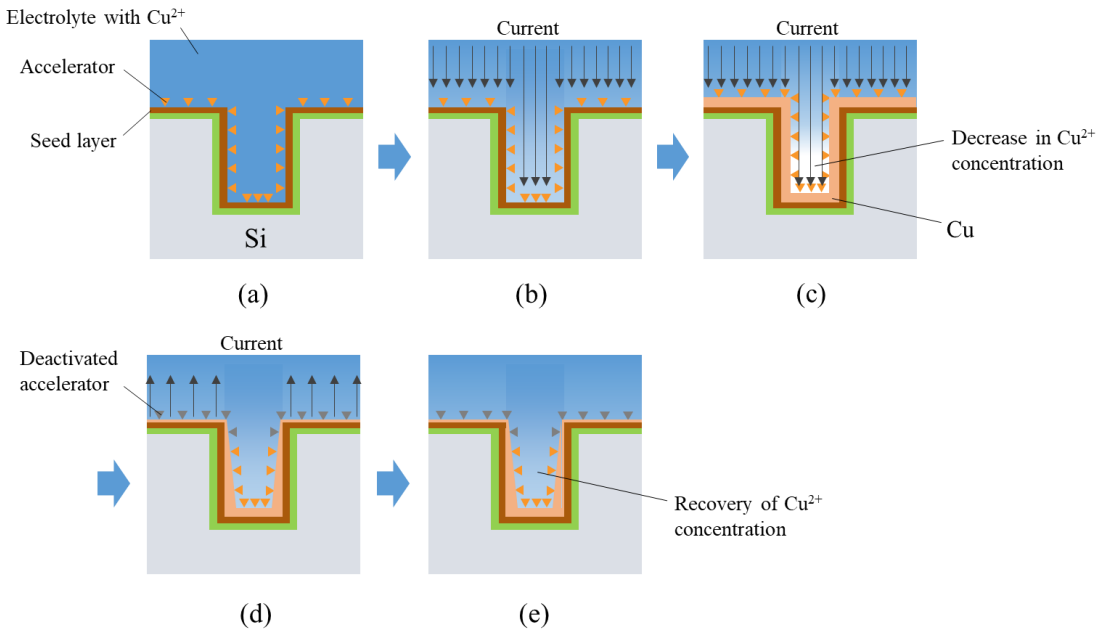


Figure 1-8. Schematic diagram of via filling mechanism by PPR electrolytic plating.

第2章

超臨界CO_2を混合した銅電解めっき法と高圧回転電極装置の構築

2.1 緒言

前章で述べた通り，今後の半導体集積回路は，TSV を用いた 3D や 2.5D 実装などのモア・ザン・ムーア技術により，微細化と多機能化の両面で進展していくと予測されている。さらに，半導体集積回路の集積度の向上に伴い，TSV のピッチも微細化が求められ，将来的には，ピッチ 10μm以下でアスペクト比 10 以上の TSV の実用化が期待されている。これに伴い，TSV 形成プロセスのコア技術である電解めっきによるビア・フィリングにおいては，高アスペクト比のビアに対するめっき埋込が必要とされる。従来の銅電解めっきでは，電析反応を阻害する抑制剤などの添加剤を添加することで，ビア孔内外のめっき速度差を生じさせ，ボトム・アップ堆積を実現する。しかしながら，溶液の対流が期待できない高アスペクト比なビア孔底においては，銅イオンの供給は拡散が主となるため，めっき堆積による銅イオンの消費量が拡散による銅イオンの供給を上回る場合にはめっき堆積が停止する。したがって，高アスペクト比のビア孔に対するビア・フィリングに実現には，ビア孔内へのイオン供給の促進と，電極表面での電析反応の抑制が重要となる。

本研究では，これら課題に対し，銅電解めっきのめっき液に超臨界 CO_2（Sc-CO_2）を混合した場合の有効性を電気化学的に検証する。このため，本章では，Sc-CO_2 混合めっきの詳細と，この Sc-CO_2 混合めっきに対して定量的な電気化学測定を可能とする高圧回転電極装置の構築，およびその性能検証を実施した結果について述べる。

2.2 超臨界 CO_2 混合電解めっき

2.2.1 超臨界 CO_2 流体

全ての純物質は，その温度と圧力によって，固体，液体，気体のいずれかの状態が決まる。Fig. 2-1 には，CO_2 の状態図を示した。図に示す通り，常温・常圧である 298K，0.1MPa においては，CO_2 は気体であり，等圧で温度が 194.6K 以下となると固体，等温で圧力が 6.7MPa 以上になると液体に変化する。但し，気液境界において，臨界点である 304.2K，7.28MPa を超えた領域では，液体でも気体でもない超臨界状態となる。超臨界状態は，液体と気体の両方の性質を持ち，高密度で高い拡散性を有する。

CO_2 は，Fig. 2-1 に示す通り，水（臨界点：647.3K，22.12MPa）に比較して，温度，圧力ともに低い臨界点を有する。また，熱力学的に安定で，無毒，不燃，不活性，廉価，高純度など扱いやすい特長を多数有することから，超臨界流体として最も広く使用されている。超臨界 CO_2 の主な概略物性値を，Table 2-1 に示した。この表からわかるように，超臨界 CO_2 の各物性は，気体と液体の間の値を示し，密度は液

体に近く，粘度は気体に近い高密度・低粘度流体であることが分かる。また，超臨界 CO_2 は，わずかな圧力や温度の変化で，その密度が大きく変化することや，ヘキサンに近い極性を持ち，低極性物質を溶解することから，グリーン・ソルベントとして抽出や洗浄に有用である。一方で，高分子などの極性物質を溶解することは困難である。

2.2.2 超臨界 CO_2 混合電解めっきの原理

超臨界 CO_2（Sc-CO2）は，前項で述べた通り，高密度で溶解性，高拡散性を併せ持つユニークな溶媒として注目されている。産業用途としては，それら特性を活かした抽出や洗浄だけでなく，近年，めっきプロセスにおいても Sc-CO_2 の適用検討がなされている。ここで，Sc-CO_2 は，低極性であるため，水のように一般的なめっき液で用いられる金属塩や電解質塩を溶解してめっき液として用いることはできず，Sc-CO_2 自体も水に溶解しない。

曽根らは，本来，電解質水溶液と混合しない Sc-CO_2 を，界面活性剤を添加することで乳化し，電解めっきや無電解めっきに応用できるようにした[1]-[11]。Fig. 2-2 には，本法の電解めっきの概略図を示した。これまでに知られている本法で形成しためっき被膜の特徴は，レベリング性が高い，ピンホールが発生しにくい，結晶粒が微細化して緻密な膜が形成できる点などである。SC-CO_2 を混合した溶液での反応場は，電解質溶液中に Sc-CO_2 のミセルが分散して流動していると考えられ，そのミセルは，被めっき基体に吸着・離脱を繰り返し，析出反応を抑制するために，結晶の成長よりも核生成速度が上回り，結晶粒が微細化するものと考えられている

[6]。このような効果に加え，Sc-CO_2 と水素は非常によく相溶することが知られており，金属の析出と同時に発生する水素が CO_2 に溶解することで気泡とならず，ピンホールの発生が抑えられると考えられている[5]。Sc-CO_2 混合めっき法を用い，高電流密度でめっきを行った場合，Sc-CO_2 ミセルの流動に伴う攪拌効果による限界電流密度の増加，および CO_2 の水素吸収による限界電流密度近傍での被膜物性の改善効果が期待でき，通常のめっき法では不可能な高電流密度を適用できる可能性も高い。これらの効果は，Sc-CO_2 を混合しためっき法が，従来のめっき法の限界をさらに拡大可能で，将来の半導体プロセスにも適用できる可能性を示している。但し，上記効果を裏付ける Sc-CO_2 混合めっきの詳細な電気化学特性は明らかにされてはいない。

2. 2. 3 超臨界 CO_2 混合電解めっきのビア・フィリングへの適用と課題

上記の通り，Sc-CO_2 を混合しためっきにより，微細で緻密なめっき膜を形成可能であることから，本法を微細化が進む半導体集積回路のナノ・スケールの配線形成に適用し，低欠陥な配線を実現する試みが成されている。[8]-[11]。具体的には，銅デュアル・ダマシン・プロセスで用いられるナノ・スケールのビア孔への埋込が可能かどうか検討された。

直径 70nm，深さ 140nm および 350nm（アスペクト比：2 および 5）のブラインド・ビア孔に対し，硫酸銅めっき液を用いて電流密度：10mA/cm^2 で電解めっきを行い，Sc-CO_2 混合有無の差異が調べられた。この結果，CO_2 を混合しない従来のめっきでは，アスペクト比が 2 のビア内部にボイドが生じた。一方，界面活性剤としてポリ

オキシエチレン・ラウリル・エーテル［$C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{15}OH$］を添加して，40vol.%の$CO_2$を混合してめっきを行った場合，コンフォーマルな成長ではなく，ボトムアップ成長が生じ，ボイドのない完全なビア・フィリングが達成された［9］。

前節でも述べた通り，Sc-CO_2を混合しためっきでは，Sc-CO_2のミセルの吸着による析出反応の抑制や，ミセルの流動に伴う攪拌効果およびめっき液の低粘度化によるイオン供給促進などの効果が期待される。1.3.2 項で述べた通り，これらの効果は，電解めっきによるビア・フィリングの必要要件でもあり，上記のビア・フィリング試験の結果もこれら効果により説明できる。しかしながら，これらの効果は明らかにされたものではなく，Sc-CO_2の寄与メカニズムやその濃度などの混合条件に対する依存性も不明であることから，プロセスの適正化や理論的考察に基づく予測は困難である。また，TSV で用いられる直径数μm～数 10μm の高アスペクト比なビア孔に対する有効性を検討するうえでも，Sc-CO_2混合によるこれら効果の発現・傾向を電気化学的に解明することが求められる。

2.3 高圧回転電極装置の構築

2.3.1 電気化学測定手法と回転ディスク電極

めっき液の分極挙動などの電気化学特性を把握するうえで最も基本的なデータは，電流-電圧特性であり，電極の電位を制御して応答電流を測定するボルタンメトリー法で測定できる。本法で得られる電流-電圧特性は，電極表面における酸化還元反応を反映したものであるため，結果から電極反応の速度論的パラメータを算出

することができる。ボルタンメトリー法は，一般に，作用極，参照極，対極からなる 3 電極法を用い，ポテンショスタットにより，参照極に対する作用極の電位を制御する[13]。なお，参照極には，飽和 KCl で液絡した銀−塩化銀電極（Ag｜AgCl）や飽和カロメル電極（SCE），飽和 K_2SO_4 で液絡した硫酸−硫酸水銀電極（Hg｜Hg_2SO_4）などがよく用いられる。それぞれの 25℃での標準電位は，水素電極（SHE）に対して，0.199V，0.2444V，0.64V である。電位制御のパターンとしては，一定の走査速度で連続的に電位を上昇/下降させるリニアスイープ法や，階段状に電位を上昇/下降させるステップ法などがある[13]。ここで，電極反応には，速い反応と遅い反応があり，電位変化に対する応答電流にはそれらが重畳して現れることに注意が必要である。

また，電極に正弦波信号を重畳印加してその周波数を制御してインピーダンスを測定する電気化学インピーダンス分光法（EIS：Electrochemical Impedance Spectroscopy）も電極反応の解析に有用である[14]。印加する正弦波の周波数を変化させることで，速い反応と遅い反応を分離することができ，電荷移動抵抗や二重層容量などの電極/めっき液界面を特徴づける種々の物理量を得ることができる。

電極表面上で生じるめっきや腐食などの電気化学反応は，イオンなどの電極表面への拡散，および電極表面からの反応生成物の拡散といった物質輸送過程と，電極表面で生じる電荷移動に伴う活性化反応過程に大別される。これらの反応過程を分けて測定・解析することにより，物質の拡散速度や電極反応の速度を定量的に論ずることが可能となる。溶液中のイオンなどの物質移動は，泳動，拡散，対流からなり，それらの速度は，いずれも活性化反応過程に比較して大幅に遅いため，

電極反応は物質移動律速になりやすい。電極反応がイオンの輸送律速である条件下では，ボルタンメトリーで電位を変化させても応答電流が変化しない限界電流密度が現れるが，対流速度の増加に伴い限界電流密度も増加する。この変化率からイオンの拡散速度や動粘度を導出することができる[12]。一方，対流速度が速く，電流の対流速度依存性が僅かな領域で，電位に対する電流変化を解析することで，電荷移動速度などの活性化反応過程での速度論パラメータが得られる。このように，電極表面の対流速度を制御する方法として，回転ディスク電極（RDE：Rotating. Disk Electrode）は有効である。

Fig. 2-3 には，回転ディスク電極を用いた電気化学測定装置の概略図を示した。回転ディスク電極は，円盤状の電極を樹脂やセラミックなど絶縁性の円柱シャフトの端部に埋め込み，溶液に浸漬して回転させることで強制対流を生じさせる。ディスク電極近傍の溶液は，回転に伴い中心から渦巻き状の対流を生じるとともに，回転中心に向かって新たな溶液が供給される。この対流は回転数に伴い増加し，物質の拡散層が薄くなり，電極表面での濃度勾配が大きくなる。なお，拡散層 δ の厚さは次の式で表され，回転数（角速度）により制御することが可能となる。

$$\delta = 1.61 D_0^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \qquad (2\text{-}1)$$

ここで，D_0 は物質の拡散定数，ν は溶液の動粘度，ω は回転電極の角速度を示す。回転数（角速度）が大きい場合は，拡散層厚さ δ が小さくなるため，このような状態では，電析により電極表面でのイオン濃度 c が変化しても，濃度勾配の変化は小さ

いため，電位を走査するボルタモグラムでは物質移動の影響は応答電流には現れず，電荷移動に伴う活性化反応のみを論ずることが可能となる。

2.3.2 高圧回転電極装置の構築

回転ディスク電極を用いた対流下での電界化学測定は，物質移動を制御しながら電気化学測定を行えるため，物質の拡散速度や電極表面の反応速度の定量評価，ビア内のめっき埋込性を評価するのに有用である。通常の大気圧下で使う回転電極装置は，回転数を制御可能なモーターの回転軸先端にディスク電極を埋め込んだ樹脂の円柱体を取付け，ビーカーに収容しためっき液に対して，ディスク電極部を下にして上部から逆さに挿入すれば，回転する電極部のみをめっき液中に浸漬することができる。なお，回転する電極からの配線は，ブラシを使用して外部に取り出す。

一方，Sc-CO_2 を混合しためっき液に対して，回転電極を用いた電気化学測定を実施するには，臨界点を超える圧力である 10MPa 程度で使用可能な回転電極装置ならびに電解セルが必要となるが，このような装置は現存しない。このため，研究者らは，圧力容器に回転軸とブラシを導入し，参照極と対極を設置した高圧下で使用可能な回転電極装置の構築を試みた。Fig. 2-4 には，本装置のガス・フローを含む回転電極装置の系全体の概略図を示した。CO_2 の臨界点を考慮して余裕を持たせ，測定系全体の設計圧力は 15MPa，設計温度は 50℃とした。

CO_2 ボンベの圧力は常温で約 6MPa 程度なので，先ず冷却器（東京理化機器（株）社製：CA-1310）を用いて 2℃まで冷却し完全に液化したうえで，昇圧ポンプ

（日本精密科学(株)社製：P-201）を用いて 10MPa まで加圧し，配管と圧力容器を含む系全体を加温できるヒーターと温調器を用いて 50±1℃に温調し，臨界点以上に維持する。配管やバルブ，背圧弁を加温するヒーターにはシリコン・コード・ヒーターを用い，各配管に巻き付け，ラバー・フォーム保温材で保温した。圧力容器は，容器外部にヒーター・ジャケットを巻き付け加温した。加熱・加圧された CO_2 ガスは，背圧弁で圧力制御され，さらに 2 分岐して圧力容器に接続される。一方は，後述する回転電極のブラシをめっき液から隔離するためのケース内に接続され，もう一方は，めっき液が含まれる圧力容器内に直接接続される。後者の分岐配管には，作動圧力約 0.1MPa の逆止弁を取り付けた。なお，配管には，SUS-316 の電解研磨品を用いた。

Fig. 2-5 には，構築した回転電極装置の電解セルである圧力容器の断面概略図を，Fig. 2-6 にはその外観を示した。圧力容器は配管と同様に耐食性の高い SUS-316 を用い，切削加工で形成した。圧力容器内のめっき液が入る内容積は 1.84L である。

従来の回転電極装置では対応できない高圧回転電極装置を実現するうえで最も重要な課題は，10MPa 以上の高圧容器への回転軸の導入と， 浸透性の高い Sc-CO_2 混合めっき液からブラシ部を隔離するためのシールである。このため，本装置では，高圧容器への回転軸の導入に対しては，シールを用いずに回転軸を導入可能な磁気結合方式の回転導入端子（日東高圧(株)社製：M-201）を用いた。回転軸との導通は，回転軸に接続した直径 750mm の純銅製の円柱を介して，2 組のカーボン・ブラシ（東炭化工(株)社製：V-50）を使用して実現した。このブラシ部分は，

高圧下でめっき液と接しないように，PEEK で形成したケースと O リングでめっき液から隔離できる設計とした。加えて，Sc-CO_2 は，その特性上，極めて浸透性が高いため，O リングを介して上記ケース内へのめっき液の流入を防ぐ目的で，ケース内も CO_2 で加圧し，逆止弁の作動圧（0.1MPa）分高い圧力を維持した。なお，通常のバイトンなどの O リングは，Sc-CO_2 が浸透して膨潤するため，フッ素ゴム O リング（ニチアス社製：No2670-FB）を用いた。以上の機構により，回転軸導入とブラシ部のシールを達成した。

なお，回転軸の先端には，PEEK（Poly Ether Ether Ketone）材に埋め込んだ直径 20mm の純銅製の回転ディスク電極を接続し，これを作用極とした。回転器には，ブラシレス・モーター（オリエンタルモーター(株)社製：BLM5120）を用いた。上記の作用極と 10mm 離間して対向する位置に，Ti 表面に IrO_2 をコーティングした不溶性電極を対極として設置した。参照極には本来，電位の再現性や精度に優れた銀-塩化銀電極（Ag｜AgCl），飽和カロメル電極（SCE），硫酸-硫酸水銀電極（Hg｜Hg_2SO_4）などが用いられるが，いずれも電解液でめっき液と液短する必要があり，高圧下での使用は困難であるため，本実験では対極と同じ材質で，対極の外側に同心円状に配置した電極を用いた。このような基準電極は，厳密な電位の絶対評価には向かないが，相対的評価には有用である。本研究に用いためっき液に対するこの電極の電位は，50℃で比較的貴な 0.5V vs. SCE を示したが，これは Ir の酸化還元反応に関連するものである[15]，[16]。

2.4 高圧回転電極装置の動作検証

2.4.1 高圧容器の昇圧特性

構築した装置を用い，問題なくCO_2を加圧可能かどうか確認するため，加圧試験を行った。Fig. 2-7 には，構築した装置を CO_2 で加圧した際の昇圧曲線を示した。図には，Fig. 2-4 内に示した P.G.2 および P.G.3 のゲージ圧とそれらの差圧を示した。P.G.2 はブラシ室内，P.G.3 はセル室内の圧力に相当する。横軸は，CO_2 ボンベに接続されたバルブを開いてからの経過時間を示す。図に示す通り，装置の温調装置により配管系内の温度を 50℃に保ち，バルブを開くと，系内の圧力は増加し，ボンベ圧である約 6MPa で一定となる。バルブを開いてから 15min 経過後，昇圧ポンプを作動させると，さらに圧力は増加した。およそ 7MPa を超えた時点で変曲点が生じ，傾きが小さくなっているが，これは，この時点でCO_2が超臨界状態となったことを示している。なお，P.G.2 と P.G.3 の差圧は，常に約 0.1MPa を保っていることから，ブラシ室のシールは有効に機能するとともに，常にブラシ室がセル室に比べ陽圧となっていることが示された。この結果，ブラシ室へのめっき液の浸透を防止することが可能となると考えられる。

2.4.2 高圧回転電極装置による電気化学測定

構築した装置を用い，実際にめっき液に Sc-CO_2 を混合した際の電気化学測定が可能かどうか確認した。めっき液には，$CuSO_4$：0.2mol/L，H_2SO_4：1.3mol/L，塩化物イオン Cl^-：60mg/L，ポリエチレングリコール（PEG）（1000MW）：20 μ mol/L を含

む水溶液を使用した。ここで，Sc-CO_2の割合を 5vol.%とするために，容器の内容積（1.84L）が 95vol.%となるめっき液（1.75L）を圧力容器に注入した。その後，装置の温調装置により配管系内および容器内のめっき液をの温度を 50℃に加熱・維持し，CO_2ボンベに接続されたバルブを開くとともに，昇圧ポンプを作動させ，圧力容器内の圧力 P.G.3 を 10MPa まで上昇させた。

次に，Fig. 2-5 に示した作用電極（電極 W），対向電極（電極 C），参照電極（電極 R）をポテンショスタット（HZ-3000，北斗電工株式会社）の各端子に接続し，自然電位に対し，-0.1，-0.3，-0.5V の過電圧を印加し，その時に流れる電流を記録した。なお，回転電極の回転数は，10～200rpm の間で変化させた。

Fig. 2-8 には，回転電極の回転数と作用電極に流れる電流密度を示した。この図に示されるように，電流密度は回転電極の回転数の増加に伴い増加する傾向が得られた。これは，本実験で用いた Sc-CO_2 混合めっき液での銅電析反応が物質移動律速であり，回転電極の回転による対流に伴いその反応速度が変化していることを示している。すなわち，構築した高圧回転電極装置を用いることで，Sc-CO_2を混合した系においても回転電極による対流制御下で電気化学測定が可能であることが示された。3 章および 4 章では，この高圧回転電極装置を用いて，Sc-CO_2混合めっきにおける物質移動過程および活性化反応過程に対し，詳細な電気化学的な解析を行う。

2.5 まとめ

Sc-CO_2 をめっき液に混合しエマルション化して電解めっきを行う Sc-CO_2 混合電解めっき法の詳細と，ビア・フィリングへの適用例を提案した。また，Sc-CO_2 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原理・構造を提案し，実際に開発した装置を示した。この装置により，Sc-CO_2 混合電解めっきの電気化学測定と定量的評価が実現できること，さらに開発したこの装置の構造や部材などを詳細に述べた。

参考文献

[1] H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, and S. Miyata, Chem. Lett., 11, pp. 1086-1087 (2002)

[2] H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, H. Yan, H. Wakabayashi, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, and S. Miyata, Surf. Coat. Technol., 173, pp. 285-292 (2003)

[3] H. Yoshida, M. Sone, H. Wakabayashi, H. Yan, K. Abe, X. T. Tao, A. Mizushima, S. Ichihara, and S. Miyata, Thin Solid Films, 446, pp. 194-199 (2004)

[4] H. Yan, M. Sone, N. Sato, S. Ichihara, and S. Miyata, Surf. Coat. Technol., 182, pp. 329-334 (2004)

[5] H. Wakabayashi, N. Sato, M. Sone, Y. Takada, H. Yan, K. Abe, K. Mizumoto, S. Ichihara, and S. Miyata, Surf. Coat. Technol., 190 pp. 200-205 (2005)

[6] T. F. M. Chang, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, and Y. Higo, Electrochim. Acta, 55, pp. 6469-6475 (2010)

[7] T. F. M. Chang, T. Tasaki, C. Ishiyama, and M. Sone, Microelectron. Eng., 88, pp. 2225-2228 (2011)

[8] T. Shimizu, H. Tajima, S. Miyata, and M. Sone, U. S. Patent Application Publication, US 2010/872 (2010)

[9] N. Shinoda, T. Shimizu, T. F. M. Chang, A. Shibata, and M. Sone, Microelectron. Eng., 97, pp.126-129 (2012)

[10] N. Shinoda, T. Shimizu, T. F. M. Chang, A. Shibata, and M. Sone, Thin Solid Films, 529, pp. 29-33 (2013)

[11] T. Shimizu, N. Shinoda, T. F. M. Chang, A. Shibata, and M. Sone, Surf. Coat. Technol., 231, pp. 77-80 (2013)

[12] A. J. Arvia, J. C. Bazan, and J. S. W. Carrozza, Electrochim. Acta, 11, pp. 881-889 (1966)

[13] M. Morimitsu, Electrochemistry, 77, pp. 838-843（2009）

[14] 板垣昌幸, “電気化学インピーダンス法・第 2 版”, (丸善出版, 2011).

[15] L. D. Burke, J. K. Mulcahy, and D. P. Whelan, J. Electroanal. Chem., 163, pp.117-128 (1984)

[16] T. Okamura, Denki Kagaku, 40, pp.796-799 (1972)

Table 2-1 Major physical properties of supercritical CO_2

	Gas	Supercritical Fluid	Liquid
Density [kg/m^3]	～1	～500	～1000
Viscosity [10^{-5} Pa・s]	～1	～10	～100
Diffusion constant [10^{-7} m^2/s]	～100	～1	～0.01

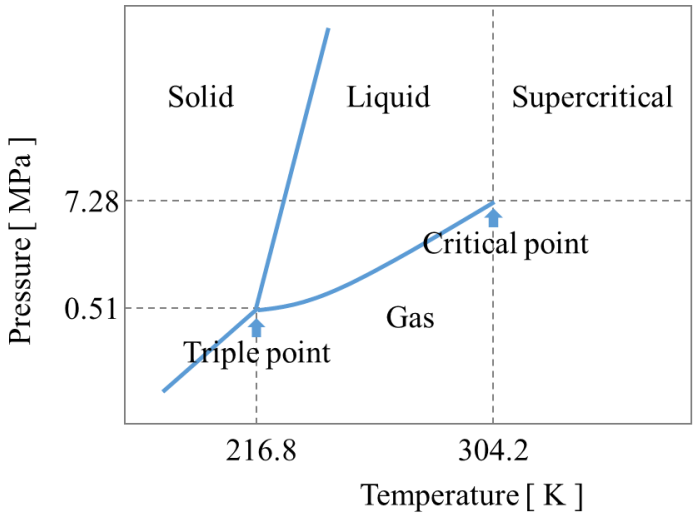


Figure 2-1. State diagram of carbon dioxide (CO_2).

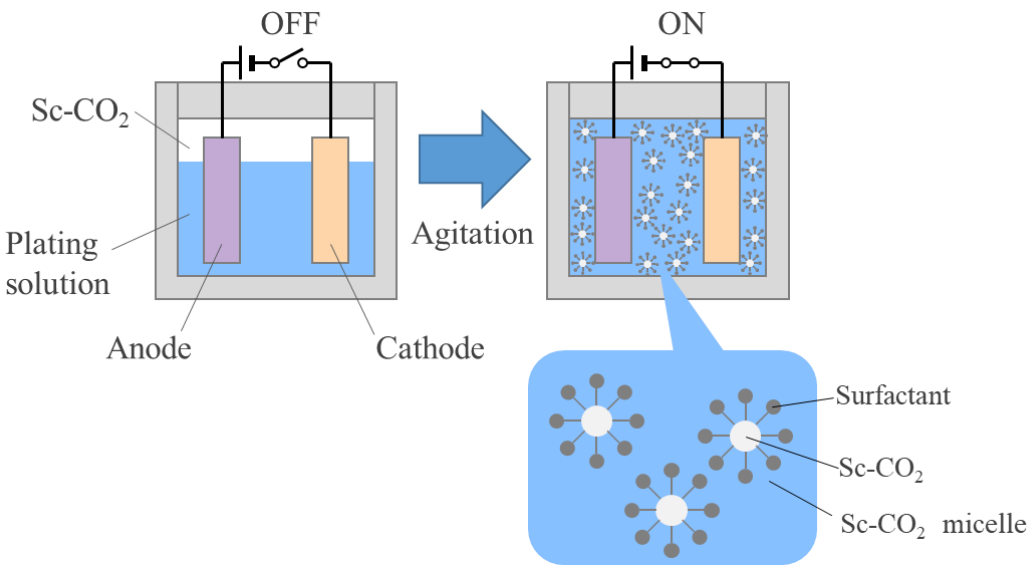


Figure 2-2. Schematic diagram of electroplating mixed with Sc-CO_2.

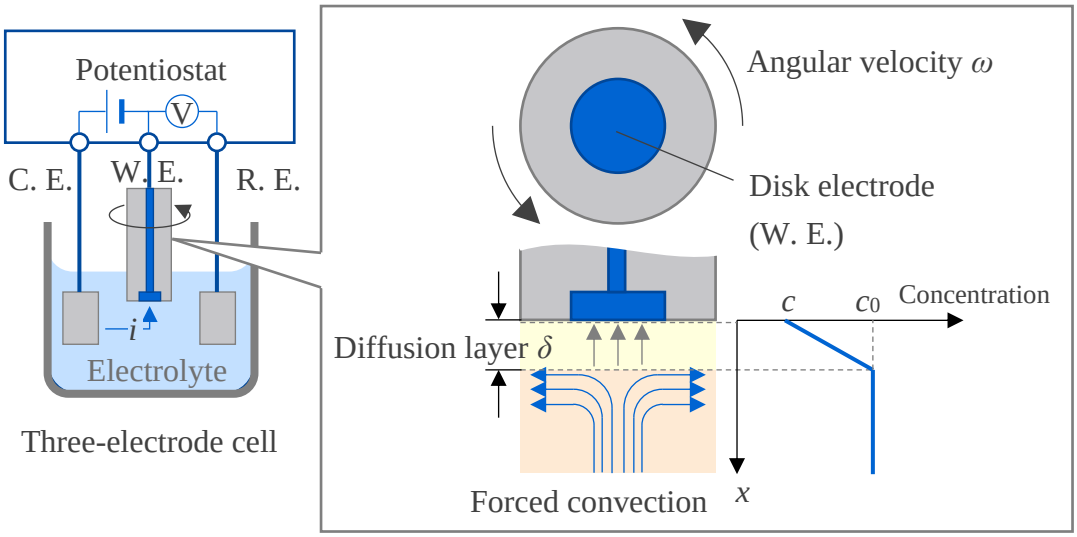


Figure 2-3. Schematic diagram of an electrochemical measurement system using rotating electrode. (W. E. : Working electrode, R. E. : Reference electrode, C. E. : Counter electrode.)

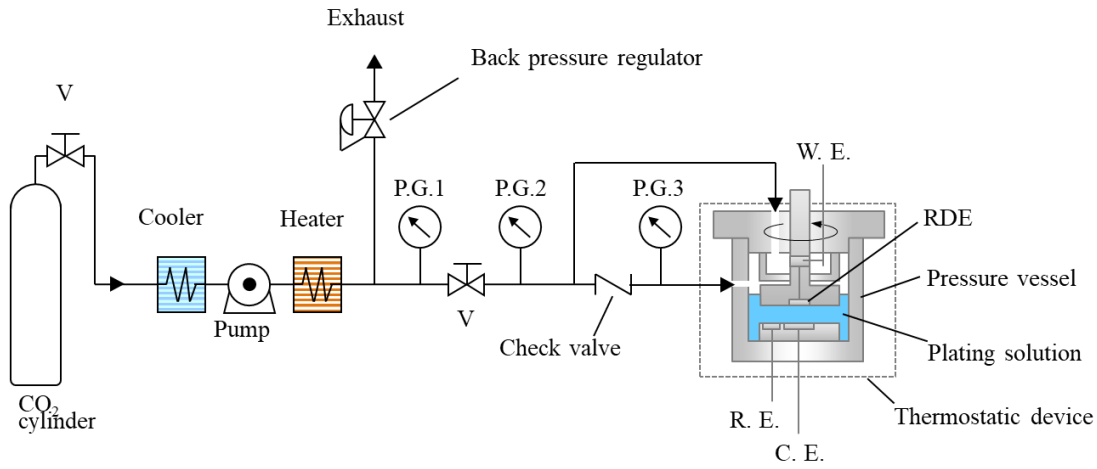


Figure 2-4. Schematic diagram of the electrochemical measurement apparatus used for the experiment. V and P.G. indicate a valve and a pressure gauge, respectively. Details of the pressure vessel with RDE are shown in Fig. 2-5.

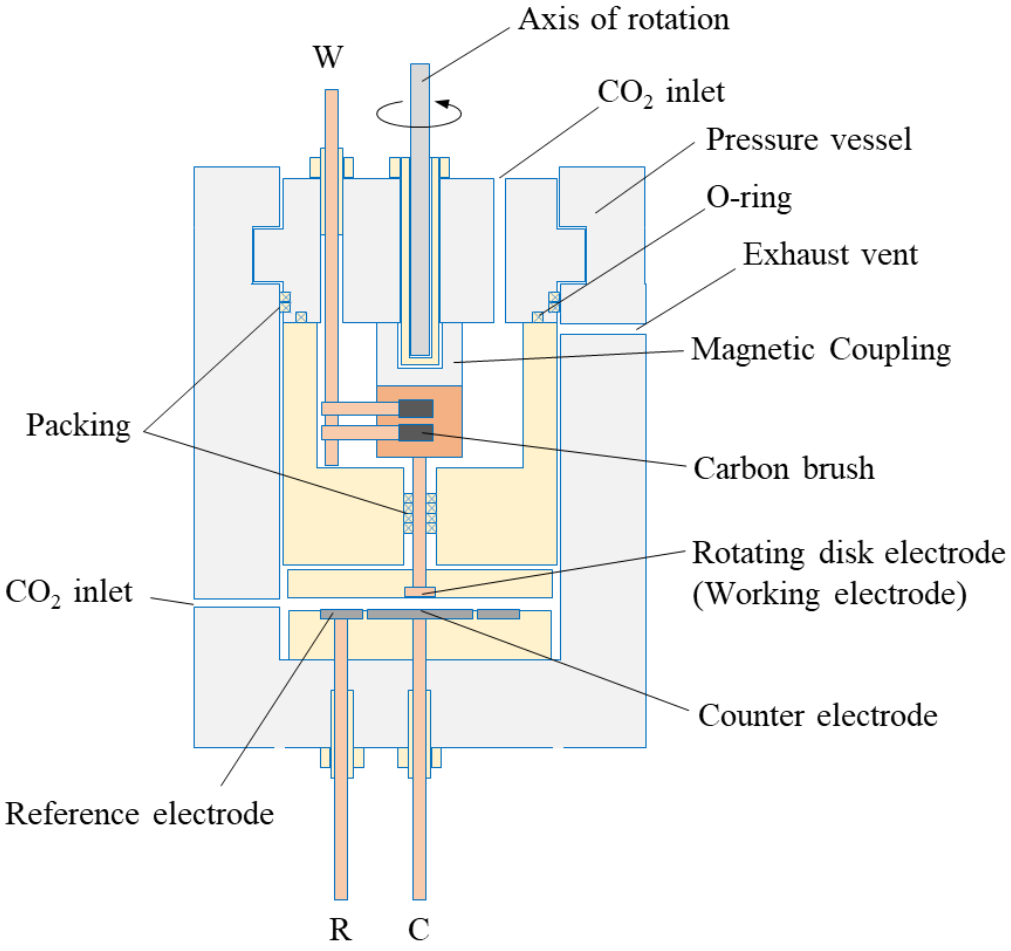


Figure 2-5. Drawing of the cross section of pressure vessel with rotating disk electrode.

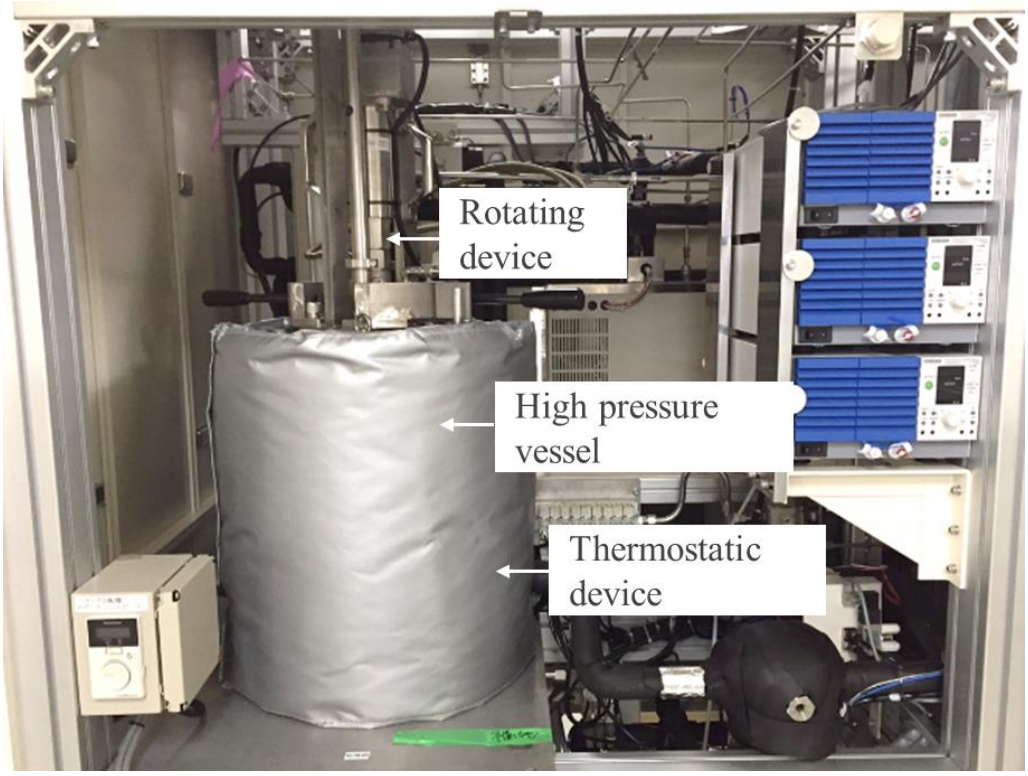


Figure 2-6. External view of the high pressure vessel in the constructed electrochemical measurement system.

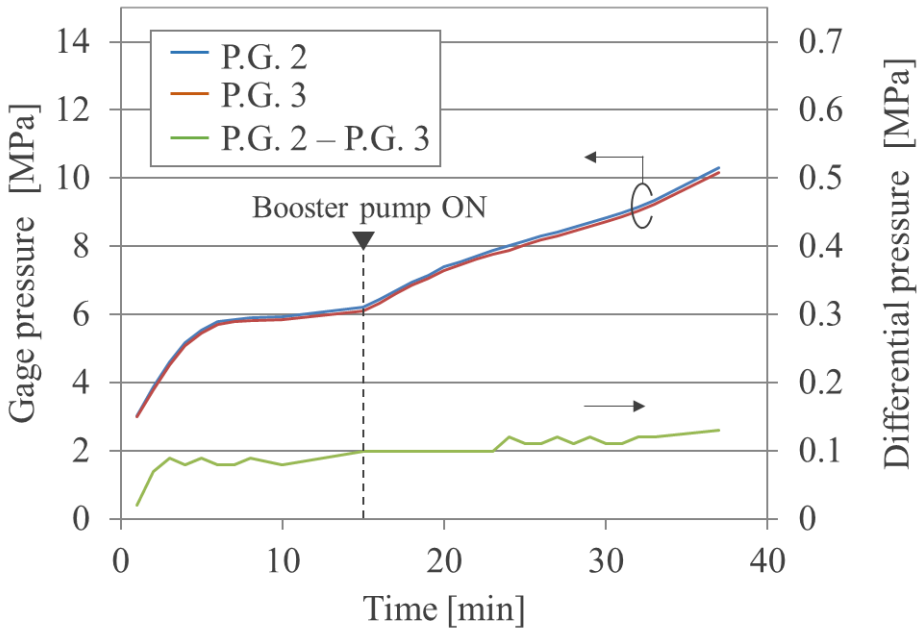


Fig. 2-7. Pressure raising curve of the constructed high pressure rotating electrode system.

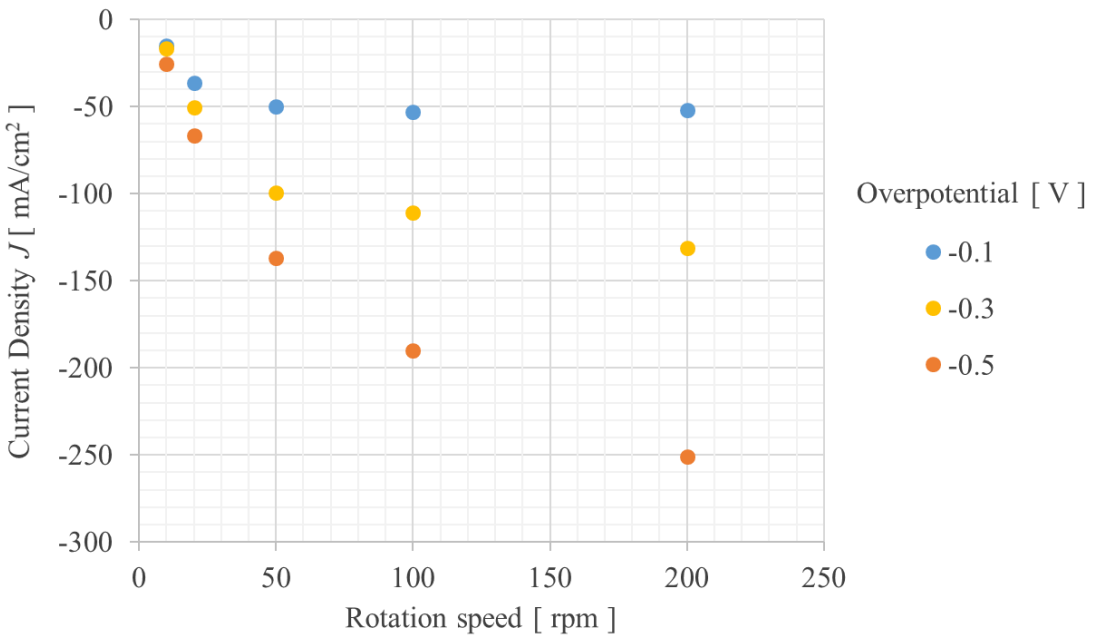


Fig. 2-8. Relationship between current density at constant overpotential and rotation speed of rotating electrode.

第3章

超臨界CO_2混合電解めっきにおける物質移動過程に関する研究

3.1 緒言

半導体チップの性能向上を目的とした配線の低抵抗化と配線層数の増加のために，抵抗率の低い銅配線が注目され，従来のドライプロセスに代わって電解めっきによる銅配線が使われるようになってきた。また，ムーアの法則に行き詰まりが見え始めてからは，半導体チップを積層して最短距離で接続する 3D 実装技術がモア・ザン・ムーア技術として期待され，Si チップに貫通ビアを形成し，その内部を銅めっきで充填する TSV（Through Silicon Via）技術が実用化されている[1]。

1 章で述べた通り，TSV の製造プロセスは，深堀り反応性イオンエッチングによるビア形成，絶縁，導体充填からなる[2]。導体充填工程では，ビアに金属を充填して表面を平滑にすることができる電解めっきがよく用いられる。例えば，添加物を加えためっき液による電解めっきを用いれば，数十～数百ミクロンの深さで銅金属の溝を充填することができる[3]-[6]。めっき速度は，金属イオンの輸送速度と還元反応速度のいずれかで決まるが，一般的に金属イオンの輸送速度は，めっき液中の対流がほとんどを占め，電気泳動や拡散の寄与は無視できる程度である。したがって，

めっき液を強制的に撹拌しても，対流の影響が及ばない領域では，めっきによる金属の析出は実質的に困難となる。

Josell らは，析出抑制吸着剤を含むめっき液を用いたビア・フィリングのプロセスを理論的に考察した[7]。このフィリングプロセスは，抑制剤の吸着により基板表面への金属析出が抑制されることで溝内への流入電流が増加するとともに，溝内への金属析出によって抑制剤が埋没・失活が進むことでさらに流入電流が増加するという正のフィードバックプロセスが成立することで達成される。溝内の金属堆積を促進するためには，溝内での金属イオンの十分な拡散と輸送が重要な前提条件となる。例えば，ビアホール径とビアホール深さの比（アスペクト比）が数十になると，物質輸送の大部分を担う溶液の対流がビアホール底部で滞り，電流密度が著しく低下する。その結果，銅めっきを行おうとしても，ビアホール底部の銅析出が不十分となり，上記の正帰還プロセスが成立せず，ビア・フィリングが困難となる。このように，従来のめっきでビア・フィリングを行う場合には，ビアの形状に制限があることに注意が必要である。

これに対し，2 章で示した通り，最近では超臨界 CO_2（Sc-CO_2）をめっき液に混合することで，従来のめっき処理にはない様々な機能を持たせることが知られている[8]-[18]。特に，超臨界流体のユニークな特性は，イオンの輸送と密接に関係する溶液の粘度等を所望の方向に変化させることも期待できる。本報告では，銅電解めっきに Sc-CO_2 混合めっきを用いることで，上記の問題が解決できるかどうかを，主に電気化学的手法を用いて検討した結果について述べる。

3.2 実験

3.2.1 供試薬液の詳細

電気化学測定には，ビア底部の流体力学的挙動の影響を強調するために，希薄な硫酸銅めっき液を用いた。具体的には，$CuSO_4$:0.2mol/L，H_2SO_4:1.3mol/L，塩化物イオン Cl^-:60mg/L，ポリエチレングリコール（PEG）（1000MW）:20 μ mol/L を含む水溶液をめっき液として使用した。ここで，Sc-CO_2 の割合を 5vol.%とするために，容器の内容積（1.84L）が 95vol.%となるめっき液（1.75L）を圧力容器に注入した。その後，容器内のめっき液を 50℃に加熱し，恒温装置でその温度を維持した。めっき液に Sc-CO_2を混合するために，Fig. 2-4 の CO_2ボンベに接続されたバルブを開き，システム全体を CO_2ガスで置換した後，昇圧ポンプで圧力容器内の圧力を 10MPa まで上昇させた。この状態で容器内の CO_2 が超臨界状態に移行し，回転電極を回転させてめっき液を撹拌することで，Sc-CO_2 ミセルがめっき液に分散してエマルジョンが形成される。

3.2.2 電気化学測定

分極測定は，2 章で説明した高圧回転電極装置を用いて次のようにして行った。まず，測定室内の圧力，温度，回転電極の回転速度が一定で安定していることを確認した。次に，Fig. 2-5 に示した作用電極（電極 W），対向電極（電極 C），参照電極（電極 R）をポテンショスタット（HZ-3000，北斗電工株式会社）の各端子に接続し，作用電極を自然電位に一定時間保持した。ここで，掃引速度は，擬似的な定常

状態が得られる程度の速度である 2mV/s とした。回転円板電極では，回転軸とカーボンブラシの接触部の抵抗が回転に伴って変化するため，測定される電流に周期的な変動が生じやすい。この変動を抑えるために，解析時にはサンプリングした電流値データに対し 15 ポイントの移動平均をとった。

3.2.3 電解めっきおよび被膜評価

Sc-CO_2 を混合しためっき液を用いて形成された析出物の特性を調べるために，実際に銅めっきを行った。前述の電気化学測定では，限界電流密度を決定するために，銅の濃度が希薄な水溶液を用いたが，今回は，一般的な条件でのめっき膜の特性を調べるために，めっき液として，H_2SO_4 と十分な銅と界面活性剤を含む市販のめっき液（JCU 社製：XP-CS）を用いた。被めっき基板には，スパッタリングにより Pd/Ni/Ti（$50nm^t$/ $500nm^t$/ $300nm^t$）の多層膜を表面に形成したシリコンウエハを用いた。この多層膜を陰極に，銅板を陽極にして，通常の電流密度（例えば $100mA/cm^2$）よりも高い $170mA/cm^2$，$250mA/cm^2$，$320mA/cm^2$ の電流密度で電解めっきを行った。電流密度に応じてめっき時間を設定し，めっき膜の厚さを10μmとした。次に，圧力容器に所定量のめっき液と CO_2 を入れ，臨界点以上の圧力と温度（15MPa，40℃）で攪拌しながら電解めっきを行った。析出物の表面形態は，光学顕微鏡（（株）キーエンス社製：VHX-5000）およびレーザー顕微鏡（（株）キーエンス社製：VK-8700）で観察し，表面粗さ Ra（絶対値の算術平均）も測定した。

3.3 結果および考察

3.3.1 超臨界 CO_2 混合めっきの電気化学特性

Fig. 3-1 は，回転電極の回転速度をパラメータにして測定したハイドロダイナミック・ボルタモグラムである。Fig. 3-1(a)は Sc-CO_2を混合しない大気圧下でのめっき液のボルタモグラム，同図(b)は 5vol.%の Sc-CO_2を混合した 10MPa 下でのボルタモグラムである。横軸は電位掃引前に測定した自然電位からの電位差を表している。また，負の電流密度は，作用極が電流の流れ込む陰極であることを示している。

Fig. 3-1 (a)に示すように，100rpm 以下の低速では，負の過電圧の増加に伴って作用電極に流入する電流密度も増加するが，さらに過電圧を増加させると，還元反応が Cu^{2+}イオンの拡散律速状態に移行し，電流密度は拡散限界電流密度と考えられる値でほぼ一定になる。一方，回転速度 200rpm では，電極表面への Cu^{2+}イオンの供給が十分に行われるため，測定の過電圧範囲では限界電流密度が観測できなかった。ここで，印加している過電圧は，作用電極である銅の水素過電圧(-1V に相当)よりも小さいため，図 3 に示す電流密度には水素発生の寄与は含まれていないと考えられる[19]。

一方，Fig. 3-1 (b)に示すように，(a)と同じめっき液に 5vol.%の Sc-CO_2を混合した場合，同じ過電圧でも(a)に比べて全般的に流入電流が増加した。この結果から，めっき液への Sc-CO_2の混合には，濃度分極を抑える効果があると考えられる。Fig. 3-1 (b)では，20rpm 以下の低回転域では過電圧が-0.2V 以下で限界電流密度が観測されるものの，50rpm 以上の回転域では負の過電圧が大きくなるにつれて電

流密度が増加し，明確な限界電流は観測されないことがわかる。 回転数が 200rpm の場合，電流密度の絶対値が 300mA/cm^2 に達しても，電流密度は限界電流密度に達していない。このことは，めっき液に Sc−CO_2 と混合することで，大電流での高速電解めっきが可能であることを示唆しており，工業的にも極めて重要なポイントである。

3. 3. 2 超臨界 CO_2 混合の効果

前節で述べたように，めっき液に Sc−CO_2 を混合することで，イオンの輸送に伴う濃度分極を大幅に低減できることが明らかになった。この Sc−CO_2 の混合効果をさらに詳しく調べるために，限界電流密度と回転電極の回転速度の関係を調べた。回転ディスク電極を作用電極として使用する場合，そこに流れ込む電流の限界電流密度 J_{lim} は，一般的に以下の Levich 式に従う。

$$J_{\mathrm{lim}} = -0.62nFD_0^{2/3}\nu^{-1/6}c_0\omega^{1/2} \qquad (3\text{-}1)$$

ここで，n は銅イオンの還元で移動する電子数，F はファラデー定数，D_0 は Cu^{2+} イオンの拡散定数，ν はめっき液の動粘度，c_0 は銅のバルク濃度，ω は回転電極の角速度である。 この式からわかるように，限界電流は角速度 ω の 1/2 乗に比例して増加する。また，その傾きは金属イオン濃度と拡散定数の 2/3 乗に比例し，めっき液の動粘度の 1/6 乗に反比例することがわかる。

Fig. 3-2 は，Fig. 3-1 から得られた限界電流密度と角速度 ω の 1/2 乗との関係を示したものである。 明確な限界電流が観察できなかった Fig. 3-1 (a)の 200rpm および(b)の 50rpm 以上では，過電圧-0.4V のときの電流密度をプロットしている。さらに，Fig. 3-2 には，Table 3-1 と式(1)に示すパラメータの値を用いて算出した限界電流密度も示した。なお，Table 3-1 に示す D_0 および ν の値は，温度 25℃，常圧での値である。Fig. 3-2 は，実験で得られた限界電流密度が，Sc-CO_2 の混合如何にかかわらず，角速度 ω の 1/2 乗に比例して増加することを表している。この図の Sc-CO_2 を含まない実験線の傾きは，計算上の傾きに近いが，わずかに大きい。この偏差は約 34%であり，実験では 50℃と高い温度であるにもかかわらず，Table 3-1 の電解液温度 25℃での D_0 と ν の値を参考にしたために生じた差であると考えられる。一方，Sc-CO_2 を混合した場合は，混合しない場合に比べて直線の傾きは約 2.2 倍となった。なお，Sc-CO_2 を混合した場合の高速回転時における限界電流密度は不明のため，実際の直線の傾きは厳密にはもっと大きい可能性がある。

以下では，Sc-CO_2 の混合により直線の傾きが大きくなる要因について考察する。Sc-CO_2 の混合前後で銅のバルク濃度に変化はなく，Fig. 3-2 の直線の傾きが明らかに大きくなることから，めっき液に Sc-CO_2 を混合することで，Cu^{2+} イオンの拡散定数が大きくなり，めっき液の動粘性係数が小さくなるものと考えられる。銅と硫酸を含む溶液中の銅イオンの拡散定数と溶液の粘度との関係は，AJ Arvia らによって詳細に調べられており，回転電極を用いた電気化学的手法により以下の関係が得られている[20]。

$$D_0\mu/T = 2.23 \times 10^{-15} \quad [\mathrm{m^2 \cdot Pa \cdot K^{-1}}] \quad (3\text{-}2)$$

ここで，μはめっき液の粘度[Pa・s]，Tは温度[K]である。この関係式は，めっき液の粘度が 8～520Pa・s，温度が 18～41℃の広い範囲で成立することが確認されている。今回の $Sc-CO_2$ を含むめっき液とその温度でもこの関係式が成立すると仮定すると，D_0＝1.9×10^{-9} m^2/s，ν＝3.6×10^{-7} m^2/s が得られ，$Sc-CO_2$ を混合しない場合に比べて，拡散定数が 3.8 倍，動粘度が 1/3 になることが予想される。単純な CO_2 超臨界流体の物性はすでに広く知られており，臨界点付近の動粘度の値は約 10^{-7} m^2/s [11]，[21]と，液体に比べて一桁小さい値を示す。この結果が示すように，水溶液中に界面活性剤と 5vol%の少量の $Sc-CO_2$ を混合することで，その粘度を CO_2 超臨界流体と同様に大幅に低下させることは極めて興味深い。しかも，この結果は，前述の TSV の形成において極めて大きな意味を持つ。すなわち，めっき液に$Sc-CO_2$を混合してイオンの拡散係数を高め，溶液の粘度を大幅に低下させる効果により，ビアホールのアスペクト比が数十以上であっても，Cu^{2+}イオンがビア孔底部に輸送されやすくなり，その結果，従来のめっきでは不可能であった高アスペクト比のビア・フィリングを実現できる可能性がある。

ここで，拡散律速の場合，電流密度 Jは下記の様に表される。

$$J = D_0 nF \frac{c_0 - c}{\delta} \quad (3\text{-}3)$$

ここで，c は電極表面のイオン濃度であり，$(c_0-c)/\delta$は拡散の駆動力となる濃度勾配の大きさを表す。孔径が 10 μm 程度で深さ h のビア孔の場合，そのビア孔内の対流は極めて小さくなるため，実質的にビア孔での拡散層の厚さは，$\delta + h$ と近似できる。さらに，h に比べ，δ が小さい場合には，拡散層の厚さはビア深さ h に近似できる。したがって，ビア孔底における電流密度は，D_0 に比例し,h に反比例することとなる。これは，大きな h に対しても D_0 が大きければ電流を維持できることを意味し，上述したように Sc-CO_2 を混合することにより，D_0 を 3.8 倍にできるということは，3.8 倍のビア深さ h に対しても同様なめっきが可能であることを示す。なお，この結果は，いくつかの仮定を前提としたものであり，電極表面での抑制効果も考慮していないため，必ずしもビア・フィリングが可能であるとは限らないが，Sc-CO_2 混合めっきは，高アスペクト比なビア・フィリングに求められる高い能力を有すると言える。また，式(3-3)右辺の c が 0 となった場合の J は限界電流密度 J_{lim} を示すため，D_0 の増加は，J_{lim} の増加をもたらし，高電流密度でのめっきを可能とする。これについては，次項で述べる。

3. 3. 3 超臨界 CO_2 混合めっきで形成された被膜の特性

以上のように，電気化学的特性の調査から，Sc-CO_2 を混合することで，限界電流密度を従来のめっき液よりも高めることができることがわかった。ここでは，実際に Sc-CO_2 混合めっきを用いて形成した析出物の特性を調べた結果について説明する。

Fig. 3-3 は，前項の方法でめっきした銅電析膜の表面形態を示し，Sc-CO_2 の混合の有無を比較したものである。また，Table 3-2 には，レーザー顕微鏡で測定した各析出物の表面粗さ Ra を示す。Sc-CO_2 を混合しない従来のめっきでは，電流密度 250mA/cm^2 で表面に異常なノジュールが成長し始め，320mA/cm^2 では表面全体に異常な成長が起こり，表面粗さ Ra が増加した。これらの現象は，限界電流に達したときに定電流源の印加電圧が上昇し，カソードの電位が水素過電圧を超えたため，銅の析出と同時に水素発生反応が起こったことを示唆している。高過電圧領域では，結晶粒の成長と銅の核生成の両方が起こり，さらに微視的には水素発生に伴う空隙が粒界に発生しやすい[22]。その結果，電流が局所的に集中し，異常なノジュールが成長する可能性がある。一方，Sc-CO_2 を混合した場合は，実験範囲内の最大値である 320mA/cm^2 でも，電流密度が低い場合と比べて堆積物の表面状態は変化せず，異常成長も見られなかった。以上の結果から，320mA/cm^2 の高電流密度であっても，Sc-CO_2 の混合により限界電流密度に達しにくいことがわかり，上項で電気化学的に明らかにした Sc-CO_2 の混合による限界電流密度の増加効果が別の側面から裏付けられた。さらに，Sc-CO_2 を含むめっき液を用いて 320mA/cm^2 でめっきした場合，析出速度は 4.8mg/min，析出効率は約 99%であった。このように，Sc-CO_2 を含むめっき液を用いることで，TSV 形成時の高アスペクト比形状へのフィリングめっきだけでなく，大電流での高速電解めっきが可能となり，この効果は工業的にも極めて有用である。

3. 4 まとめ

高圧下で動作可能な回転電極を有する電気化学測定装置を構築し，Sc-CO_2 を混合させた銅めっき液のハイドロダイナミックボルタンメトリー測定を実施した。この結果，ボルタンメトリーで観測される限界電流密度は，Sc-CO_2 とめっき液を混合することで大幅に増加することが明らかとなった。また，限界電流密度は，回転電極の回転速度に依存し，その角速度の 1/2 乗に比例して増加することから，Levich の式が成立した。この関係から，Sc-CO_2 とめっき液を混合させることで，イオンの拡散定数を高め，めっき液の動粘度を下げることができ，銅イオンの輸送能力が大きく促進されることが示唆された。これらの効果により，超臨界 CO_2 を用いた銅電着は，銅イオンの供給が困難な狭い空間でのめっきや，高電流密度での高速めっきが可能になるという優れた特徴を有するといえる。

参考文献

[1] J. U. Knickerbocker, P. S. Andry, B. Dang, R. H. Horton, M. J. Interrante, C. S. Patel, R. J. Polastre, K. Sakuma, R. Sirdeshmukh, E. J. Sprogis, S. M. Sri-Jayantha, A. M. Stephens, A. W. Topol, C. K. Tsang, B. C. Webb, and S. L. Wright, IBM J. of Res & Dev., 52(6), pp. 553-569 (2008).

[2] P. S. Andry, C. K. Tsang, B. C. Webb, E. J. Sprogis, S. L. Wright, B. Dang, and D. G. Manzer, IBM J. of Res & Dev., 52(6), pp. 571-581 (2008).

[3] J. Sun, K. Kondo, T. Okamura, S. Oh, M. Tomisaka, H. Yonemura, M. Hoshino, and K. Takahashi, J. Electrochem. Soc., 150 (6) pp. G355-G358 (2003)

[4] K. Kondo, T. Yonezawa, D. Mikami, T. Okubo, Y. Taguchi, K. Takahashi, and D. P. Barkeye, J. Electrochem. Soc., 152 (11) pp. H173-H177 (2005)

[5] R. Beica, C. Sharbono, and T. Ritzdorf, Proc. 58th ECTC, pp. 577-583 (2008)

[6] T. P. Moffat and D. Josell, J. Electrochem. Soc., 159 (4) pp. D208-D216 (2012)

[7] D. Josell, D. Wheeler, and T. P. Moffat, J. Electrochem. Soc., 159 (10) pp. D570-D576 (2012).

[8] H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, and S. Miyata, Chem. Lett., 11, pp. 1086-1087 (2002)

[9] H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, H. Yan, H. Wakabayashi, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, and S. Miyata, Surf. Coat. Technol., 173, pp. 285-292 (2003)

[10] H. Yoshida, M. Sone, H. Wakabayashi, H. Yan, K. Abe, X. T. Tao, A. Mizushima, S. Ichihara, and S. Miyata, Thin Solid Films, 446, pp. 194-199 (2004)

[11] H. Yan, M. Sone, N. Sato, S. Ichihara, and S. Miyata, Surf. Coat. Technol., 182, pp. 329-334 (2004)

[12] H. Wakabayashi, N. Sato, M. Sone, Y. Takada, H. Yan, K. Abe, K. Mizumoto, S. Ichihara, and S. Miyata, Surf. Coat. Technol., 190 pp. 200-205 (2005)

[13] T. F. M. Chang, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, and Y. Higo, Electrochim. Acta, 55, pp. 6469-6475 (2010)

[14] T. F. M. Chang, T. Tasaki, C. Ishiyama, and M. Sone, Microelectron. Eng., 88, pp. 2225-2228 (2011)

[15] T. Shimizu, H. Tajima, S. Miyata, and M. Sone, U. S. Patent Application Publication, US 2010/872 (2010)

[16] N. Shinoda, T. Shimizu, T. F. M. Chang, A. Shibata, and M. Sone, Microelectron. Eng., 97, pp.126-129 (2012)

[17] N. Shinoda, T. Shimizu, T. F. M. Chang, A. Shibata, and M. Sone, Thin Solid Films, 529, pp. 29-33 (2013)

[18] T. Shimizu, N. Shinoda, T. F. M. Chang, A. Shibata, and M. Sone, Surf. Coat. Technol., 231, pp. 77-80 (2013)

[19] A. H. Moreira, A. V. Benedetti, P. L. Cabot, and P. T. A. Sumodjo, Electrochim. Acta. 38, pp.981-987 (1993)

[20] A. J. Arvia, J. C. Bazan, and J. S. W. Carrozza, Electrochim. Acta, 11, pp.881-889 (1966)

[21] V. Vesovic, W. A. Wakeham, G. A. Olchowy, J. V. Sengers, J. T. R. Watson, and J. Millat, J. Phys. Chem. Ref. Data, 19, pp. 763-808 (1990)

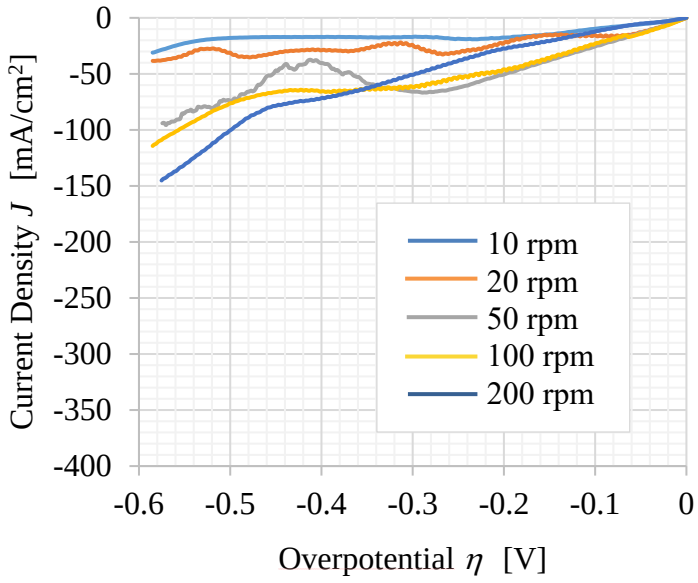
[22] C. C. Hu and C. M. Wu, Surf. Coat. Technol., 176, pp. 75-83 (2003)

Table 3-1. Values for Cu^{2+} ionic charge, Cu^{2+} bulk concentration, Cu^{2+} diffusion coefficient [6], kinematic viscosity of solution [6] for the estimation presented in this study.

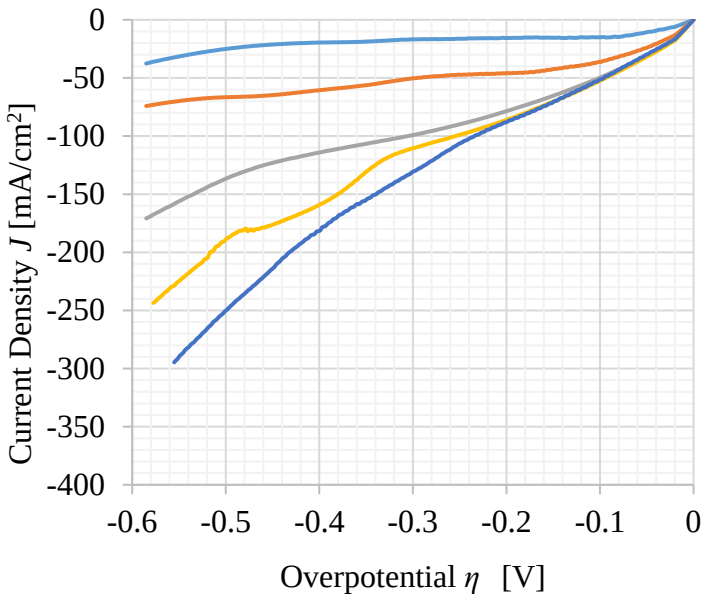
Parameter		Units	Value
Copper ionic charge	n	-	2
Faraday constant	F	s • A/mol	9.65×10^{4}
Bulk concentration, copper	C_0	mol/m^3	200
Diffusion coefficient, Cu^{2+}	D_0	m^2/s	5.0×10^{-10}
Kinematic viscosity	v	m^2/s	1.1×10^{-6}

Table 3-2. The surface roughness R_a (arithmetic average of absolute values) of Cu deposits formed by electroplating without Sc-CO_2 and with Sc-CO_2.

Current density	170 mA/cm^2	250 mA/cm^2	320 mA/cm^2
Without Sc-CO_2	0.19 μm	0.15 μm	0.27 μm
With Sc-CO_2	0.17 μm	0.18 μm	0.16 μm



(a) Without Sc-CO_2



(b) With Sc-CO_2

Figure 3-1. Hydrodynamic voltammograms measured with the electrode rotation speed as a parameter. (a) supercritical CO_2 is not mixed, (b) 5 vol.% of supercritical CO_2 is mixed.

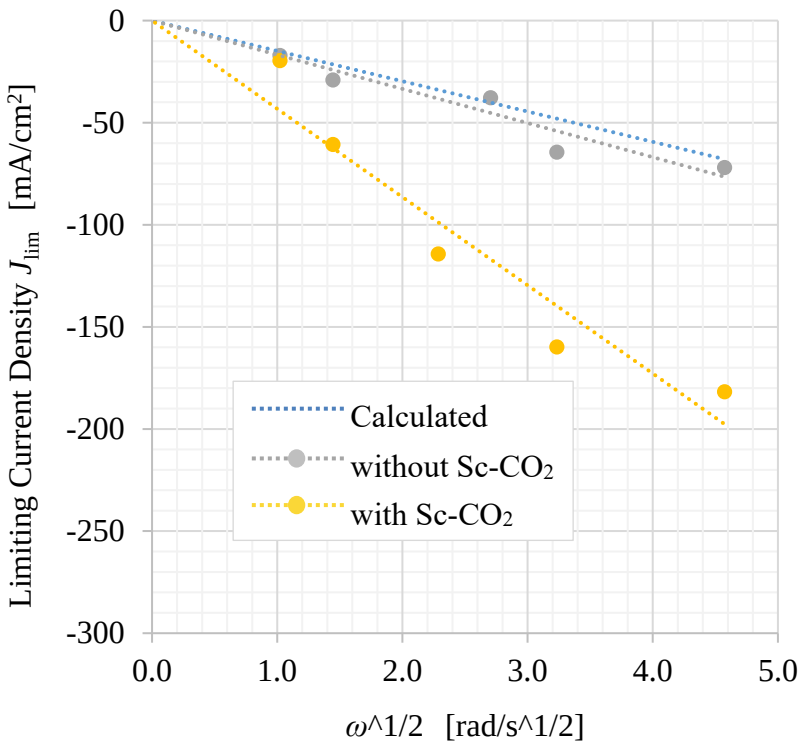
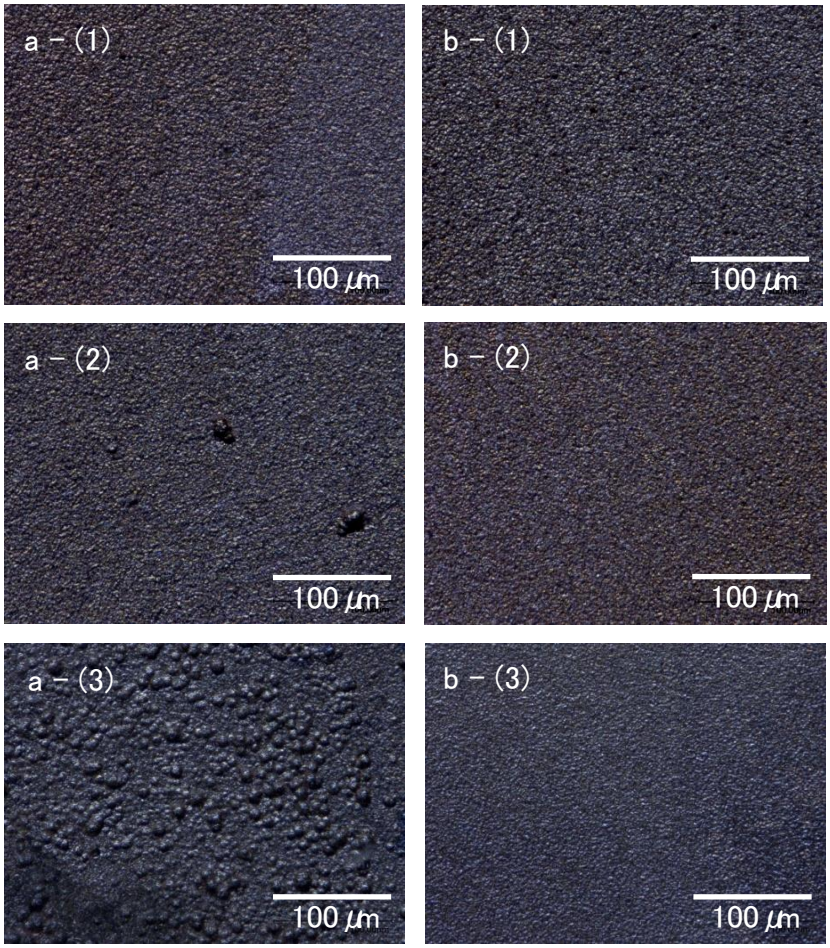


Figure 3-2. Relationship between the limiting current density J_{lim} and the 1/2 power of the angular velocity ω of electrode for the electrolyte solution with and without containing Sc-CO_2. The calculated line is calculated using Equation (1) and the values of the parameters in Table 3-1.



a Without Sc-CO_2 b With Sc-CO_2

Figure 3-3. Optical micrographs of the surface of Cu deposits formed by electroplating without Sc-CO_2 and with Sc-CO_2. The operated current densities are (1) 170 mA/cm^2, (2) 250 mA/cm^2 and (3) 320 mA/cm^2.

第4章

超臨界CO_2混合電解めっきにおける活性化過程に関する研究

4.1 緒言

銅電解めっきは，古くからエレクトロニクス業界のプリント配線工程で使用されてきた。近年では，LSI 製造における半導体ウェハの BEOL（Back End of Line）プロセスや，3 次元 LSI チップスタックのチップ間配線に用いられる TSV（Through Silicon Via）製造プロセスにおいても，重要な成膜技術となっている[1]，[2]。これらの用途では，均一な成膜速度，成膜の表面平坦化，TSV のボトムアップ成膜のために，有機および無機の添加剤を加えた銅めっき液が使用されている[3]-[7]。特に，ポリエチレングリコール（PEG）などの有機添加剤は，溶液中の塩化物イオンとカップリングして電極表面の銅に吸着し，銅イオンの還元反応を阻害する。さらに，その吸着量は電極表面およびその近傍の状態に影響され，その結果，電極表面の形状に応じて堆積速度が変化するため，これらのメカニズムは電着を利用した多くの事例で用いられている[8]-[15]。これに対し，めっき液に超臨界 CO_2（Sc-CO2）を混合し，有機添加剤を加えてエマルジョン化させた Sc-CO_2 混合めっきは，上述の添加剤の効果だけでなく，従来のめっきプロセスでは得られなかった様々な機能を実現することが報告されている[16]-[27]。

超臨界流体をめっき液に混合した場合，イオン輸送と密接に関連する溶液の動粘度を変化させる効果が期待できる。3 章で述べた通り，超臨界流体中での電気化学反応の詳細を解明するために，高圧下での回転ディスク電極を開発し，制御された対流下での Sc-CO_2 混合めっき液の電気化学測定を実施した。結果，Sc-CO_2 を混合することにより，めっき液の動粘度は低下，銅イオンの拡散定数は増加し，イオン輸送が飛躍的に改善できることが明らかとなった[27]。このように，Sc-CO_2 混合めっきにおけるイオン輸送過程に対する Sc-CO_2 の効果は明らかとなったが，電極表面での活性化機構への影響については，まだ十分に解明されていない。本章では，回転ディスク電極を用いて流体力学的な定常状態に制御されたボルタンメトリーと電気化学インピーダンス分光（EIS：Electrochemical Impedance Spectroscopy）測定の結果から，速度論的なモデル構築を試み，Sc-CO_2 を混合しためっき液中の電極表面における銅電析の反応機構を検討した。

4.2 実験

4.2.1 供試薬液の詳細

電気化学測定では，電極の活性化反応に伴う電流応答を得るために，めっき液として物質移動の影響が少ない比較的高濃度の硫酸銅めっき液を用いた。具体的には，$CuSO_4$：1.0mol/L，H_2SO_4：0.5mol/L，塩化物イオン Cl^-：60mg/L，ポリエチレングリコール（PEG）（1000MW）：2～100 μmol/L を含む水溶液を試験液として使用した。試薬はすべて関東化学株式会社の製品で，$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ と PEG は特級，そ

の他は EL 級の純度のものを使用した。この溶液に Sc-CO_2を混合するには，圧力容器の内容積（1.84L）から目標とする Sc-CO_2 比を差し引いた溶液を圧力容器内に注入し，CO_2 を加圧することで行った。例えば，Sc-CO_2 の混合比を 10vol.%にする場合は，1.84L の 90vol.%である 1.66L の溶液を圧力容器に注入した。今回の実験では，Sc-CO_2 の混合比として，主に 10，30，50vol.%を用いた。PEG は界面活性剤とは異なるが，CO_2 にも水にも溶けるため，CO_2 と水からなる系では界面活性剤と同じように界面張力を下げる効果があるため[28]，Sc-CO_2 をエマルション化させるための界面活性剤は特に添加していない。

4.2.2 電気化学測定

電気化学測定は，電解セルとして 2 章で述べた高圧下で測定可能な回転ディスク電極を備えた圧力容器を用いて実施した。電気化学測定に先立ち，Sc-CO_2 を試験溶液に混合して安定させた。試験液に Sc-CO_2 を混合するために，Fig. 2-3 に示す装置の CO_2 ボンベに接続されたバルブを開き，システム全体を CO_2 ガスで置換した後，昇圧ポンプで圧力容器内の圧力を 10MPa まで上昇させた。この状態で，50℃に加熱された容器内の CO_2 が超臨界状態に達し，回転電極を回転させて溶液を攪拌することで，Sc-CO_2 ミセルが溶液中に分散してエマルジョンを形成した。さらに，測定前には，圧力容器内の圧力や温度，回転電極の回転速度が一定で安定していることを確認した。

ボルタンメトリーの測定は以下のように行った。まず，Fig. 2-4 に示した作用電極（W），対向電極（C），参照電極（R）をポテンショスタット（VSP-300，バイオロジック・

サイエンス・インスツルメンツ社製）の各端子に接続し，作用電極を自然電位に一定時間維持した。その後，自然電位から-0.25V まで，疑似定常状態を維持できる程度に遅い-2mV/s の掃引速度で掃引し，100ms 間隔で作用極に流れる電流を記録した。さらに，回転電極の回転軸とカーボンブラシの接点で発生する変動の影響を抑えるために，状況に応じてサンプリングした電流値データの 20 ポイントの移動平均をとった。

EIS 測定は，コンピュータ制御の周波数応答解析装置を内蔵したポテンショスタット（VSP-300，バイオロジック・サイエンス・インスツルメンツ社製）を用いて，印加電圧は-0.1V，摂動振幅は 10mV で行った。また，その周波数は高周波数側の 100kHz から低周波数側の 50mHz まで掃引した。EIS 測定で得られた周波数に対するインピーダンス特性として，インピーダンス値と位相に加えて，ナイキストプロットが可能なインピーダンスの実数成分（Z_{re}）と虚数成分（Z_{im}）を記録した。

4.3 結果および考察

4.3.1 分極特性

Fig. 4-1 は，PEG 濃度をパラメータとして測定したハイドロダイナミック・ボルタモグラムである。この図は，回転電極の回転速度が 100rpm のときの結果を代表例として示している。Fig. 4-1(a)は超臨界 CO_2 を混合していない大気圧下でのめっき液のボルタモグラム，同図(b)，(c)，(d)は，圧力 10MPa，溶液中の CO_2 濃度がそれぞれ 10vol.%，30vol.%，50vol.%の場合のボルタモグラムを示す。横軸は電位掃引前に測

定した自然電位からの電位差すなわち過電圧を表している。また，縦軸は，作用極に流れる電流密度を示す。本来，これら過電圧と電流密度はともに負であるが，ここではいずれも正の値としてプロットした。

Fig. 4-1 (a) に示すように，CO_2 濃度が 0 のときは，PEG 濃度に応じて分極曲線が変化した。PEG 濃度の増加に伴い，作用極に流れる電流密度は全体的に減少し，曲線の傾きの逆数で表される分極抵抗が全体的に増加した。また，実験では，回転電極の回転速度に応じて分極曲線が変化し，回転速度が速くなるほど分極抵抗が大きくなることも確認された。これらの結果は，PEG が銅電析の抑制剤として働き，その電極表面への供給が拡散律速であることを示唆している。

一方，Fig. 4-1(b)に示すように，PEG を加えためっき液に 10vol.%の Sc-CO_2 を混合すると，Fig. 4-1(a)と比較して，どの PEG 濃度でも分極曲線の勾配が小さくなり，分極抵抗が増加した。また，PEG 濃度に対する分極曲線の勾配の変化は小さく，実験条件内での回転速度依存性は見られなかった。Sc-CO_2 濃度を 30vol.%まで増加すると，同図 (c) に示すように，分極曲線の勾配はさらに小さくなり，作用極に流れる全体の電流密度も低下した。さらに SC-CO_2 の濃度を 50vol.%まで高めたところ，同図(d)に示すように，分極曲線は図 2(c)とほぼ同様となった PEG は銅電着の抑制剤であるが，以上の結果より，溶液中の Sc-CO_2 は PEG の効果に加えて追加の抑制効果を提供すると考えられる。

ここで，Fig. 4-1 のボルタモグラムでは，電位にめっき液のバルク抵抗による iR ドロップが含まれていることに注意が必要である。特に，Sc-CO_2 の混合によりバルク抵抗が増加することが予想されるため，CO_2 濃度と分極抵抗の関係を補正する必

要がある。Fig. 4-2 および Fig. 4-3 は，後述の EIS 実験の結果から得られたバルク溶液抵抗を用いて *iR* ドロップを補正したボルタモグラムである。ここでは，Sc-CO_2 濃度をパラメータとした。Fig. 4-3 は Fig. 4-2 の縦軸を対数に変換したものである。Fig. 4-2 に示すように，*iR* 補正によって分極曲線の勾配がわずかに増加しているものの，Sc-CO_2 の混合によるこの勾配の減少，すなわち分極抵抗の増加は明らかである。

めっき液に混合した Sc-CO_2 の体積比が 50%以下の場合，Sc-CO_2 ミセルがめっき液の水相に分散することができる。このミセルは，電極や析出物の表面に吸着し，金属の電着を抑制すると考えられる[21]。つまり，Sc-CO_2 濃度の上昇に伴う分極抵抗の増加は，これらのミセルが電極表面に吸着／脱着することで説明できる。CO_2 濃度が 30vol.%以上の場合に分極抵抗の変化が見られないのは，この濃度領域ではミセルによる電極表面の平均被覆率が飽和しているためと考えられる。

Fig. 4-2 および Fig. 4-3 中の破線は，各測定データにフィットしたターフェル曲線を示している。ここで，このターフェル曲線は次のようにフィッティングされた。Fig. 4-2 のボルタモグラムは，過電圧に対する電流密度の変化率から，3 つの電位領域に分類される。0.05V 未満の低電位域は，電流密度が過電圧に比例する非 Tafel 領域である。一方，0.05～0.14V および 0.14～0.2V の領域では，Tafel 近似が可能であり，いずれも近似した Tafel 曲線の測定値に対する相関係数は 0.9 以上の高い相関を示した。 ただし，0.14～0.2V の領域で近似した近似曲線の相関係数はより高い 0.99 以上の値を示したことから，この領域で近似した Tafel 曲線が適当であると考えられる。今回の実験では，疑似定常状態を保つためにボルタモグラム測定の

電位走査速度は 2mV/s で行われたが，走査速度を大きくした場合には，領域Ⅱに銅イオン濃度に比例する電流ピークが現れる。したがって，領域Ⅱの相関係数が領域Ⅲに比べ小さい理由は，この電流ピークの残渣が影響しているためと考えられる。

Fig. 4-3 のターフェル曲線から得られた転移係数と交換電流密度の Sc-CO_2 濃度依存性を Fig. 4-4 に示す。なお，ターフェル曲線は，以下の式で表される。

$$i = i_0 \exp\left(\pm \alpha F \frac{\eta}{RT}\right) \qquad (4\text{-}1)$$

ここで，i_0，α，F は，それぞれ交換電流密度，転移係数，ファラデー定数である。Fig. 4-4(a)は，Sc-CO_2を混合しない場合の転移係数が 0.45～0.50 であることを示している。 硫酸銅めっき液からの電着では転移係数が 0.5 付近の値をとることが報告されているが[10]，[29]，本結果もこれと一致している。一方，Sc-CO_2 を混合すると，転移係数は 0.32～0.40 程度に低下した。転移係数は，電荷移動過程における過電圧の寄与度を示すパラメータであり，転移係数が小さいほど，過電圧に対するエネルギー障壁の低下が小さくなり，還元反応が起こりにくくなることを意味する。この現象は，Sc-CO_2を混合した場合の特有な特徴といえる。

Fig. 4-4(b)は，PEG 濃度をパラメータとした交換電流密度の Sc-CO_2 濃度依存性を示している。Sc-CO_2が無い場合は，PEG の添加により，交換電流密度が著しく低下する。PEG と Sc-CO_2を混合しない場合の交換電流密度を 100%とすると，PEG

100 μmol/L の添加で約 0.8%となった。Kelly らは硫酸銅めっき液における PEG 添加の効果を報告し，塩化物イオンの存在下では PEG 分子が電極表面に吸着し，電荷移動に利用可能な表面部位をブロックすると結論づけている[9], [10]。一方，100 μmol/L の PEG に 10vol.%の Sc-CO_2 を混合した場合の交換電流密度は，PEG なしの場合に比べて 1.9%となり，30vol.%を混合した場合には 0.6%以下に減少した。

4.3.2 EIS 分析

Fig. 4-5 は，PEG 濃度をパラメータとして EIS 法で測定したナイキストプロットを示す。これらの EIS スペクトルは，回転電極の回転速度を 100rpm として測定したものである。Fig. 4-5(a)，(b)は，Sc-CO_2 が混合されていない大気圧下でのめっき液のナイキストプロットである。また，同図(c)，(d)，(e)は，圧力を 10MPa，溶液中の Sc-CO_2 濃度をそれぞれ 10vol.%，30vol.%，50vol.%とした場合のナイキストプロットである。これらの図の横軸と縦軸は，それぞれ測定したインピーダンス Z の実数部と虚数部を示している。これらの図に示すように，得られたスペクトルは，ある実部を起点として，高周波数領域と低周波数領域で 2 つの連続した容量性ループを持つ。複素平面上の容量性ループは，容量成分と抵抗成分が並列接続されていることを示している。したがって，このスペクトルは，容量成分と抵抗成分で表される 2 つの反応が並列に接続されていることを意味している。一方，式(4-2)と(4-3)で表されるような銅の還元反応のように，逐次反応により，金属イオンが反応中間体を経て金属に還元する場合では，反応中間体が電極表面に吸着するとともに，その吸着状態が印加電位に依存して変調するため，その変調が時定数となり，新たなインピーダンスす

なわちファラデーインピーダンスの軌跡が生じる。すなわち，Fig. 4-5 に示されるような2つの容量性ループは，時定数が小さく速い反応と，ファラデーインピーダンスのような時定数が大きく遅い反応が連続的同時に起こっていることを示唆している。この挙動は，Sc-CO_2 の有無によらず同様に観察された。PEG と Cl^-を含む銅電着におけるこの 2 つのループは，すでに他の研究者によって詳細に調べられている[10], [15]。すなわち，一方の容量性ループは，式(4-2)および(4-3)で表される電極表面反応における二重層容量と電荷移動抵抗に関連しており，もう一方のループは，式(4-2)で表される電極表面に吸着した Cl^--Cu^+- PEG 錯体に関連している。

$$Cu^{2+} + e^- \leftrightarrow Cu^+(ad) \qquad (4\text{-}2)$$

$$Cu^+(ad) + e^- \leftrightarrow Cu \qquad (4\text{-}3)$$

Fig. 4-5(a)，(b)に示すように，Sc-CO_2 を混合しない場合，静電容量ループの直径は，PEG を含まない溶液では 0.1 Ω cm^2 以下と極めて小さい値であり，PEG を含む溶液では 5～6 Ω cm^2 であった。一方，Fig. 4-5(c)，(d)，(e)に示すように，溶液に Sc-CO_2 を混合した場合，CO_2 濃度が 10vol.%ではループの直径は一旦，小さくなり，CO_2 濃度が 30vol.%になると，再びループは大きくなった。これらの傾向は，高周波数の静電容量ループでも低周波数の静電容量ループでも同様であった。ここで，高周波数側の容量性ループの始点は，溶液のバルク抵抗 R_{sol} を示し，低周波

数側のループの終点は，全反応に寄与する抵抗成分の総和を示している。すなわち，2 つのループの直径の合計が分極抵抗に相当することから，Sc-CO_2 濃度が 10vol.%から 30vol.%以上に増加することで分極抵抗も増加しているといえる。このことは，Fig. 4-2 に示した分極特性の挙動とも一致する。

EIS スペクトルから電極反応の等価回路を推定することは，反応メカニズムの理解に役立つ。Fig. 4-6 は，PEG 濃度を 2.0 μ mol/L，Sc-CO_2濃度を 50vol.%とした場合の EIS スペクトルの実測値に対して，等価回路の各要素値をフィッティングして導出した結果である。Fig. 4-6(a)は，測定したナイキストプロットとフィッティングの結果，(b)は推定した等価回路と各素子の値を示している。他の EIS スペクトルについても，同様に各要素の値を同定した。ここで，特に Fig. 4-6 の容量性ループは，真円から外れて実数軸方向に潰れた軌跡を描いている。そのため，等価回路では，静電容量の代わりに，以下のように CPE（Constant Phase Element）で表される。

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^p Q} \qquad (4\text{-}4)$$

ここで，Z_{CPE} は CPE のインピーダンス，ωは角周波数，p は CPE 指数，Q は CPE 定数である。CPE と抵抗器のみの並列回路の場合，潰れたループの頂点が時定数 RC で決まると仮定すると，見かけ上の静電容量 C'は以下のように求められる。

$$C' = Q^{1/p} R^{(1-p)/p} \qquad (4\text{-}5)$$

Fig. 4-7 は，Fig. 4-5 の PEG 濃度 100mol/L のナイキストプロットからフィッティングして得られた，等価回路の抵抗成分 R_1，R_2，R_3 と，容量成分 C'_1，C'_2 を Sc-CO_2 濃度に対してプロットしたグラフである。一次物理量として，R_1，R_2，C'_1 はそれぞれ，溶液のバルク抵抗，電荷移動抵抗，二重層キャパシタンスを表している。また，R_3 と C'_2 は，ファラデーインピーダンスに関連した抵抗成分と容量成分に相当する。Fig. 4-7 (a) に示すように，溶液のバルク抵抗 R_1 は，Sc-CO_2 濃度の増加に伴って増加し，30vol.%以上の濃度では，Sc-CO_2 を含まない場合に比べて 3 倍に増加した。これは，すでに報告されているように，溶液中に分散している Sc-CO_2 ミセルが抵抗値上昇の原因になっていると考えられる[16]，[17]。これらの得られた抵抗値は，Fig. 4-3 の iR ドロップによる電位補正に用いた。一方，電荷移動抵抗 R_2 は，Sc-CO_2 を混合することで一旦減少するが，30vol.%以上では大きく増加することがわかった。$R_2 + R_3$ は，交換電流密度に反比例する分極抵抗に相当するが，Fig. 4-4 (b) に示した交換電流密度の Sc-CO_2 濃度に対する挙動から推測すると，その傾向は一致する。

前述したように，PEG 分子は電極表面に吸着し，電荷移動のための表面部位をブロックする。以上の結果から，PEG に加えて Sc-CO_2 を混合すると，溶液抵抗が増加するだけでなく，PEG と同様に電極表面に吸着して有効な電極表面積が減少し，その結果，銅の析出が抑制されるものと考えられる。Fig. 4-7(b)に示すように，二重層容量 C'_1 は，Sc-CO_2 濃度の増加に伴い減少し，50vol.%で約 1/5 になった。この

結果は，上記と同様に，実質的な電極表面積の減少が影響している可能性を示している。一方，C'_2 は C'_1 に比較して約 4 桁も大きい。これは，C'_1 が高分子を含む Cl^-−Cu^+− PEG 錯体と水和した Cu^{2+}イオンからなる二重層容量であるのに対し，C'_2 は電極表面に直接吸着した Cl^-−Cu^+− PEG 錯体と電極間に形成される容量であることに起因する。

4. 3. 3 Sc−CO_2を用いた電着の定式化

前節で述べた電気化学測定の結果をもとに，Sc−CO_2 を混合した銅電着反応の速度論的定式化を考えた。具体的には，従来の抑制剤を添加した系でのモデルを基に，Sc−CO_2 が抑制剤と同様なメカニズムで電析を抑制すると仮定して，Sc−CO_2 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。理論計算は次のように行った。銅電着における電極上の銅イオンの還元反応過程は，一度に Cu^{2+}イオンと 2 つの電子が結合するのではなく，上記の(4−2)式，(4−3)式の過程を経ることが知られている。

式(4−2)，(4−3)のモルレートに対応する反応速度 K_i は，電極電位 E_i の関数として次のように与えられる。

$$K_1 = k_1 \exp\left(-b_1(E_1 - E_0)\right)c_{Cu} \qquad (4\text{-}6)$$

$$K_2 = k_2 \exp(-b_2(E_2 - E_0)) \qquad (4\text{-}7)$$

ここで k_i, b_i, c_{Cu} はそれぞれ速度定数，活性化係数（ターフェル係数），電極表面の銅イオン濃度である。E_0 は原点の電位を基準に任意に選択される。さらに，式（4-2），（4-3）で表される逐次反応によって流れる電流と電極表面上の銅イオンのバランスは次のように与えられる。

$$I = -F\{K_1(1 - \theta' - \theta_{Cu}) + K_2\theta_{Cu}\} \qquad (4\text{-}8)$$

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = K_1(1 - \theta' - \theta_{Cu}) - K_2\theta_{Cu} = 0 \qquad (4\text{-}9)$$

ここで，θ_{Cu} は電極表面の Cu^+(ad)の被覆率，θ'は PEG 分子，Sc-CO_2 またはその混合物の被覆率である。θ_{Cu} と θ'の間には $0 \leqq \theta_{Cu} + \theta' \leqq 1$ の関係がある。また，βは銅原子の最大表面濃度（5.9×10^{-8} mol/cm^2）である。定常状態では $d\theta/dt = 0$ なので，定常状態の被覆率 Θ は次式で与えられる。

$$\Theta_{\mathrm{Cu}} = \frac{K_1}{K_1 + K_2}(1 - \Theta') \tag{4-10}$$

式(4−8)と(4−9)の両辺をテイラー展開し，式(4−10)を代入することで，次のようになる。

$$\frac{1}{Z_{\mathrm{F}}} = a_{\mathrm{A1}} + a_{\mathrm{A2}}\frac{\Delta\theta}{\Delta E} \tag{4-11}$$

$$a_{\mathrm{A1}} = \frac{-F(b_1 + b_2)K_1K_2}{K_1 + K_2}(1 - \Theta') \tag{4-12}$$

$$a_{\mathrm{A2}} = F(K_1 - K_2) \tag{4-13}$$

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta E} = \frac{a}{j\omega\tau + 1} \tag{4-14}$$

$$a = \frac{(b_1 - b_2)K_1K_2}{(K_1 + K_2)^2}(1 - \Theta') \tag{4-15}$$

$$\tau = \frac{\beta}{K_1 + K_2} \tag{4-16}$$

式(4-2)，(4-3)で表される電着反応の理論的な電圧-電流特性は，式(4-8)，(4-10)から得られ，任意の電位における電極のインピーダンス Z は，式(4-10)，(4-11)～(4-16)から得られるファラデーインピーダンス Z_F と，溶液の二重層容量 C_{dl}，バルク抵抗 R_{sol} を合成することで得られる。Fig. 4-8 は，これらの式を用いて計算した定常状態のボルタモグラム，Fig. 4-9 は，電極インピーダンスのナイキスト線図である。これらの結果は，パラメータの選択によって大きく変化するが，実験結果に合うようにそれらを適切に調整した。それらのパラメータを Table 4-1 に示す。

Fig. 4-8(a)は，大気圧下で PEG のみを添加した場合を示す。まず，PEG がない場合として，PEG による被覆率 Θ'を 0 とする条件で，測定データとのフィッティングにより計算パラメータを求めた。次に，PEG がある場合には，任意の PEG 濃度に対する Θ'を，実験結果にフィッティングすることで求めた。その結果，100 μ mol/L の PEG を添加した場合に Θ'=0.99 が適することがわかった。また，この結果は，従来の PEG のみを添加した場合の他の実験結果と同様に解釈することができる。

Fig. 4-8(b)には，10MPa の高圧下で，100 μ mol/L の PEG を含む溶液に，10 および 30vol.%の Sc-CO_2 を混合した場合を示した。Sc-CO_2 を混合した場合も同様の結果が期待できるが，大気圧下で Sc-CO_2 を混合しない場合に比べて転移係数の変化が認められたため，先に求めたパラメータをそのまま適用することができない。

そのため，特に転移係数に影響を与える活性化係数 b_i と速度係数 k_i を，0.99 以上の任意の Θ' でフィッティングして再度求めた。その結果，Table 4-1 に示すように，Sc-CO_2 を混合しない場合に比べ，b_1 と k_2 は低く，k_1 は高い値で測定データに近似した曲線が得られた。特に b_1 の低下は，Sc-CO_2 を混合した際に転移係数が低下する要因が，式(4-2)で表される素過程の還元反応が起こりにくくなっているためであることを示唆している。これは，Fig. 4-10 に示すように，Sc-CO_2 ミセルが基板表面に吸着している Cl^--Cu^+-PEG 錯体上に吸着し，より複雑な錯体を形成することで，溶液中の Cu^{2+} イオンの接近を阻害し，結果として Cl^--Cu^+- PEG 錯体の形成に必要な活性化エネルギーが増加するためと推定される。なお，この推定モデルは，Sc-CO_2 の混合に伴う二重層容量 C'_1 の低下が，前述した Sc-CO_2 ミセルの吸着による電極面積の減少だけでなく，二重層の厚さの増加も一因であることを示唆する。

以上のように算出した曲線と測定データを比較して Θ' を求めると，Fig. 4-7(b)に示すように，10vol.%および 30vol.%の Sc-CO_2 の場合の Θ' の値は，それぞれ 0.992 および 0.997 となった。すなわち，Sc-CO_2 の混合による電析の抑制効果は，PEG に加え，Sc-CO_2 ミセルが電極表面を覆うことで Cu^{2+} イオンの電極への接近を妨げていると推測される。なお，今回の推定では，Sc-CO_2 を混合したときのカバレッジ Θ' は，PEG と Sc-CO_2 の両方によるカバレッジの合計であり，それぞれのカバレッジを分離することはできない。

Fig. 4-9(a)および(b)は，100 μmol/L の PEG を含む溶液に，それぞれ 10 および 30vol.%の Sc-CO_2 を混合した場合の電極インピーダンスのナイキスト線図である。Fig. 4-8(a)では Θ'=0.992，(b)では Θ'=0.997 として，速度定数 k_i，二重層キャパシ

タンス C_{dl}，および溶液のバルク抵抗 R_{sol} を調整して測定データにフィッティングした。

この結果，Sc−CO_2の濃度にかかわらず，計算結果には実測値と同様に 2 つの容量ループが存在し，特に電荷移動抵抗 R_2 に相当する高周波領域でのループの実軸径は実測値をほぼ再現していることがわかる。一方，虚軸については，計算結果が実測値よりも大きな値を示した。この乖離は，電極の表面状態に伴う容量分散により，虚軸方向の容量ループが崩れるという CPE デバイスの特性から説明できる[30]。ここで，C_{dl} は，測定値 C'_1 に比べ 1 桁程小さい値となり，Sc−CO_2 濃度が 10 vol.%の場合は 1×10^{-5}F/cm^2，30 vol.%の場合は 3×10^{-6}F/cm^2 であった。この理由は，実際の電極表面の粗さが大きいことや，この様な理想と実際の表面状態の違いに伴う CPE パラメータからの変換誤差の影響により，C'_1 が本来の静電容量値よりも大きくなっているためと考えられる。

4. 4 まとめ

硫酸銅めっき液に Sc−CO_2 を混合した場合の電極表面への銅電着の反応機構を，ハイドロダイナミックボルタンメトリーと EIS 法による電気化学測定結果から検討した。その結果，めっき液に混合した Sc−CO_2 は，PEG と同様に銅イオンの還元による析出を抑制することが確認された。加えて，速度論的なモデルを構築し，測定結果との比較を行った結果，Sc−CO_2 の混合による銅析出の抑制機構は，PEG と同様に電極表面の被覆による有効な電極面積の制限により説明できることが分かった。さらに，Sc−CO_2 は，電極表面に吸着する Cl^-−Cu^{2+}−PEG 錯体を複雑化するとともに，基板表面への溶液中の Cu^{2+}イオンの電極表面への接近を阻害することで，転移係数を減少させると推定された。

なお，本研究により得られためっき液に Sc−CO_2 を混合した場合の電着機構や各パラメータは，電着物の形状のシミュレーションに利用でき，今後の Sc−CO_2 混合めっきの応用に役立つものと考えられる。

参考文献

[1] J. U. Knickerbocker, P. S. Andry, B. Dang, R. H. Horton, M. J. Interrante, C. S. Patel, R. J. Polastre, K. Sakuma, R. Sirdeshmukh, E. J. Sprogis, S. M. Sri-Jayantha, A. M. Stephens, A. W. Topol, C. K. Tsang, B. C. Webb, and S. L. Wright, IBM J. of Res & Dev., 52(6), pp. 553-569 (2008)

[2] P. S. Andry, C. K. Tsang, B. C. Webb, E. J. Sprogis, S. L. Wright, B. Dang, and D. G. Manzer, IBM J. of Res & Dev., 52(6), pp. 571-581 (2008)

[3] J. Sun, K. Kondo, T. Okamura, S. Oh, M. Tomisaka, H. Yonemura, M. Hoshino, and K. Takahashi, J. Electrochem. Soc., 150 (6) pp. G355-G358 (2003)

[4] K. Kondo, T. Yonezawa, D. Mikami, T. Okubo, Y. Taguchi, K. Takahashi, and D. P. Barkeye, J. Electrochem. Soc., 152 (11) pp. H173-H177 (2005)

[5] R. Beica, C. Sharbono, and T. Ritzdorf, Proc. 58th ECTC, pp. 577-583 (2008)

[6] T. P. Moffat and D. Josell, J. Electrochem. Soc., 159 (4) pp. D208-D216 (2012)

[7] D. Josell, D. Wheeler, and T. P. Moffat, J. Electrochem. Soc., 159 (10) pp. D570-D576 (2012)

[8] J. D. Reid and A. P David, Plat. Surf. Finish., 74, pp. 66-70 (1987)

[9] J. J. Kelly and A. C. West, J. Electrochem. Soc., 145, pp. 3472-3476 (1998)

[10] J. J. Kelly and A. C. West, J. Electrochem. Soc. 145 pp. 3477-3481 (1998)

[11] Y. Jin, K. Kondo, Y. Suzuki, T. Matsumoto, and D. P. Barkey, Electrochem. Solid-State Lett., 8, pp. C6-C8 (2005)

[12] M. Hayase, M. Taketani, K. Aizawa, T. Hatsuzawa, and K. Hayabusa, Electrochem. Solid-State Lett., 5, pp. C98-C101 (2002)

[13] Z. V. Feng, X. Li, and A. A. Gewirth, J. Phys. Chem., B 107, pp. 9415-9423 (2003)

[14] K. R. Hebert, S. Adhikari, and J. E. Houser, J. Electrochem. Soc., 152, pp. C324-C329 (2005)

[15] C. C. Hung, W. H. Lee, Y. L. Wanga, D. Y. Chan, and G. J. Hwang, J. Vac. Sci. Technol., A, 26, pp.1109-1114 (2008)

[16] H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, and S. Miyata, Chem. Lett., 11, pp. 1086-1087 (2002)

[17] H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, H. Yan, H. Wakabayashi, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, and S. Miyata, Surf. Coat. Technol., 173, pp. 285-292 (2003)

[18] H. Yoshida, M. Sone, H. Wakabayashi, H. Yan, K. Abe, X. T. Tao, A. Mizushima, S. Ichihara, and S. Miyata, Thin Solid Films, 446, pp. 194-199 (2004)

[19] H. Yan, M. Sone, N. Sato, S. Ichihara, and S. Miyata, Surf. Coat. Technol., 182, pp. 329-334 (2004)

[20] H. Wakabayashi, N. Sato, M. Sone, Y. Takada, H. Yan, K. Abe, K. Mizumoto, S. Ichihara, and S. Miyata, Surf. Coat. Technol., 190 pp. 200-205 (2005)

[21] T. F. M. Chang, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, and Y. Higo, Electrochim. Acta, 55, pp. 6469-6475 (2010)

[22] T. F. M. Chang, T. Tasaki, C. Ishiyama, and M. Sone, Microelectron. Eng., 88, pp. 2225-2228 (2011)

[23] T. Shimizu, H. Tajima, S. Miyata, and M. Sone, U. S. Patent Application Publication, US 2010/872 (2010)

[24] N. Shinoda, T. Shimizu, T. F. M. Chang, A. Shibata, and M. Sone, Microelectron. Eng., 97, pp.126-129 (2012)

[25] N. Shinoda, T. Shimizu, T. F. M. Chang, A. Shibata, and M. Sone, Thin Solid Films, 529, pp. 29-33 (2013)

[26] T. Shimizu, N. Shinoda, T. F. M. Chang, A. Shibata, and M. Sone, Surf. Coat. Technol., 231, pp. 77-80 (2013)

[27] K. Higuchi, T. F. M. Chang, and M. Sone, J. Electrochem. Soc., 167, 162506 (2020)

[28] K. L. Harrison, K. P. Johnston, and I. C. Sanchez, Langmuir, 12, pp. 2637-2644 (1996)

[29] E. Mattson and J. O'M. Bockris, Trans. Faraday Soc.,55, 1586 (1959)

[30] T. Pajkossy, J. Electroanal. Chem., 364, pp. 111-125 (1994)

Table 4-1. Parameters used in the theoretical calculations of the voltammogram and Nyquist plot.

Parameter		Without Sc-CO_2 (1 atm)	With Sc-CO_2 (10 MPa)
Activation coefficient	b_1	16.5 V^{-1}	12.1 V^{-1}
	b_2	34.0 V^{-1}	34.0 V^{-1}
Rate constant	k_1	1.1×10^{-8}	5.5×10^{-7}
	k_2	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-16}
Maximal surface concentration of Cu atoms	β	5.9×10^{-8} mol/cm^2	

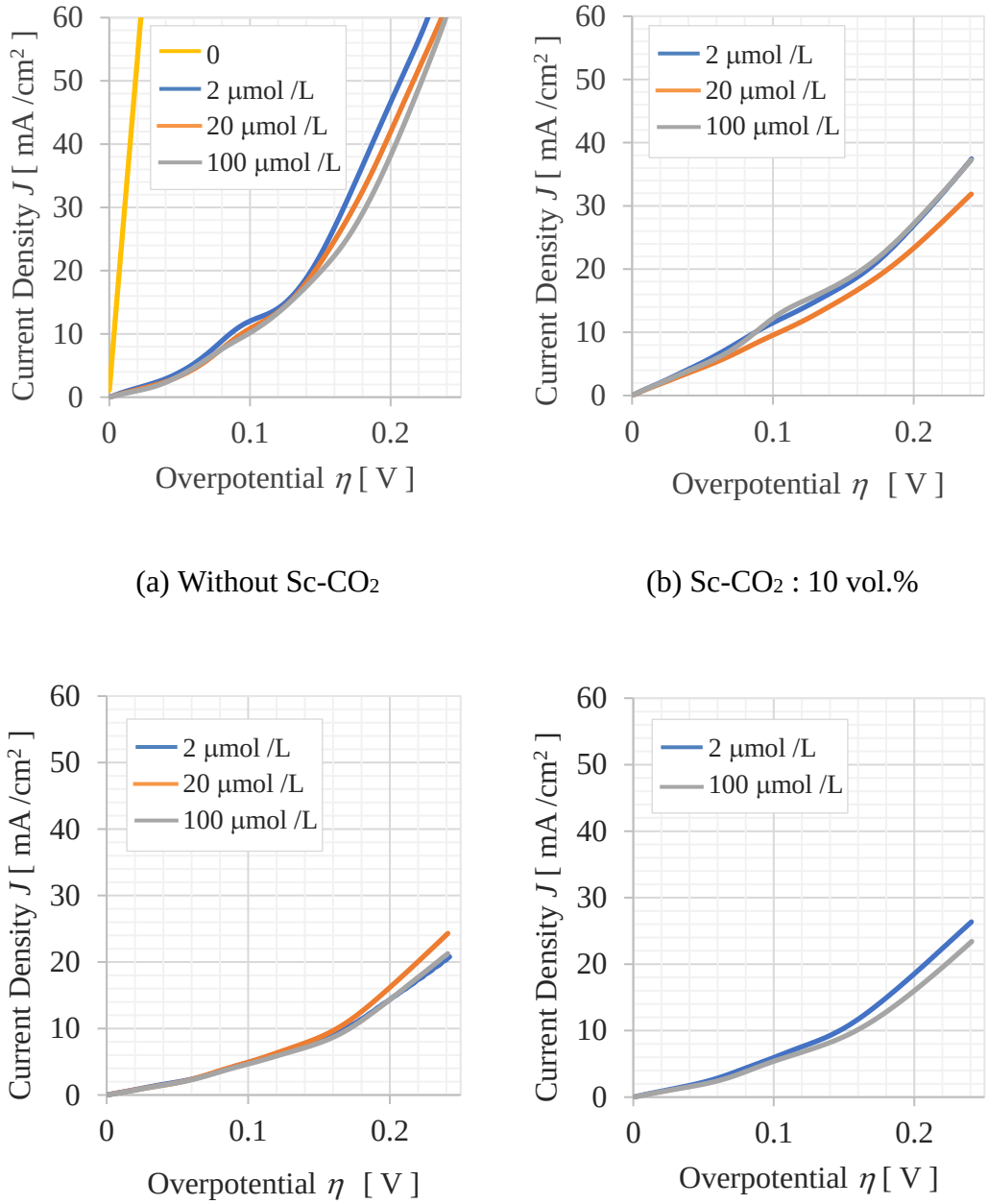
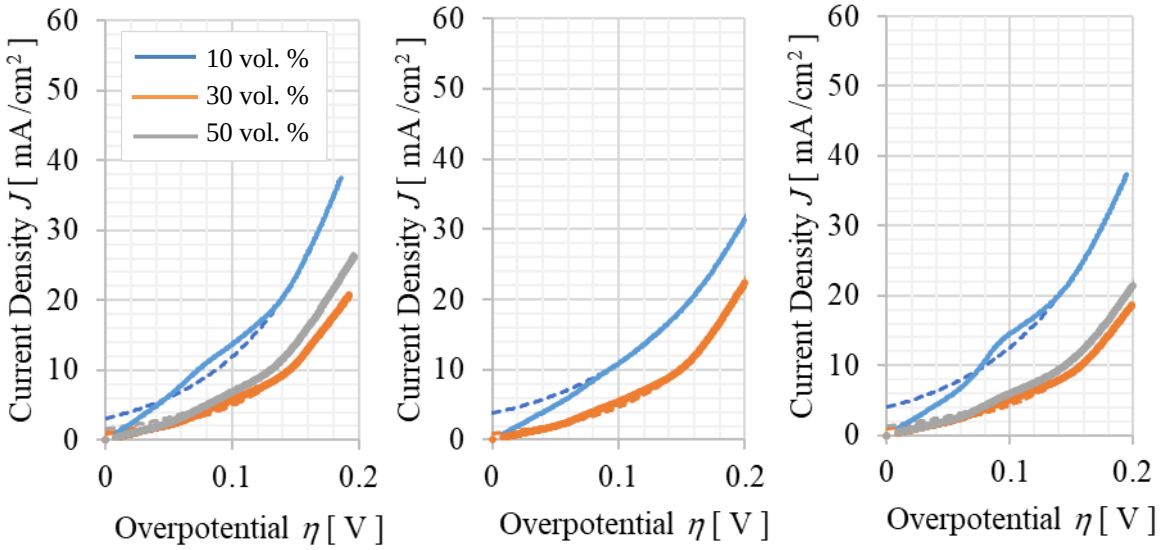
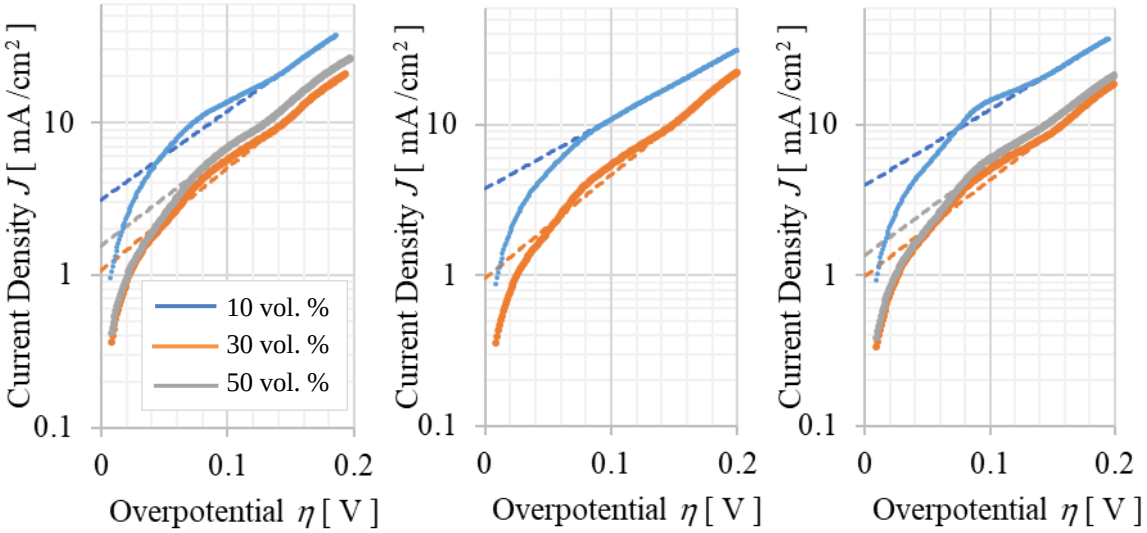


Figure 4-1. Hydrodynamic voltamograms measured at electrode rotation speed of 100 rpm with PEG concentration as a parameter. (a) Sc-CO_2 is not mixed, (b)-(d) Sc-CO_2 is mixed.



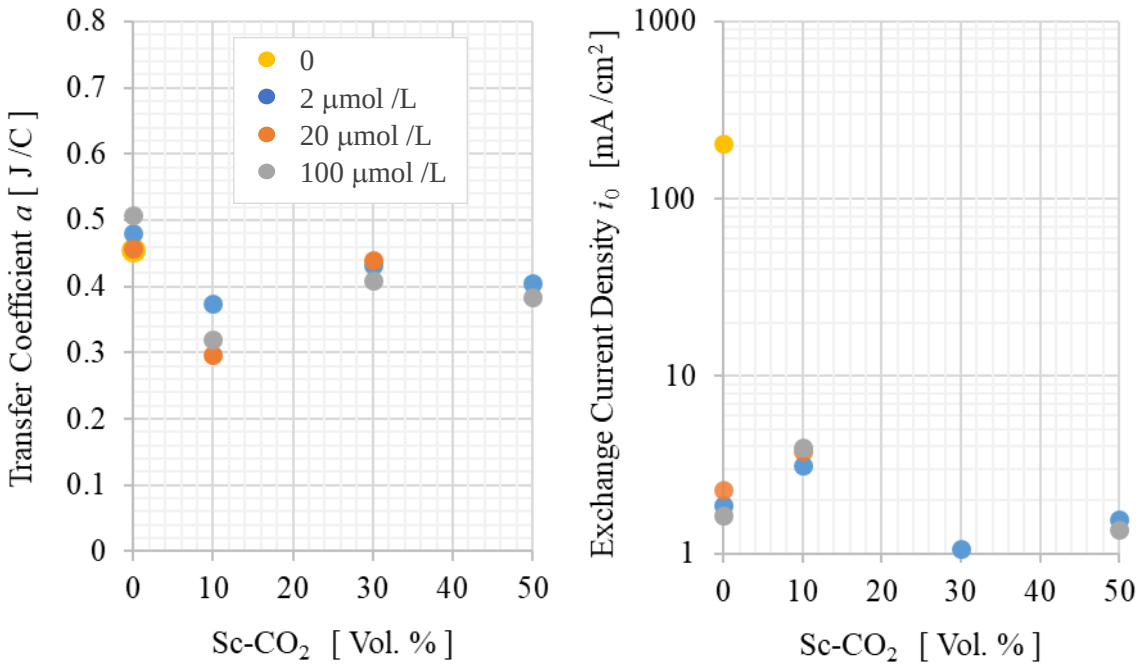
(a) PEG : 2μmol /L (b) PEG : 20μmol /L (c) PEG : 100μmol /L

Figure 4-2. Hydrodynamic voltamograms measured at electrode rotation speed of 100 rpm with the Sc-CO_2 concentration as a parameter. The vertical axes in the figures are in normal notation. The *iR* drop due to solution resistance was corrected using the resistance values identified by EIS measurements. The dashed lines in the figure show the fitted tafel curves.



(a) PEG : 2μmol /L (b) PEG : 20μmol /L (c) PEG : 100μmol /L

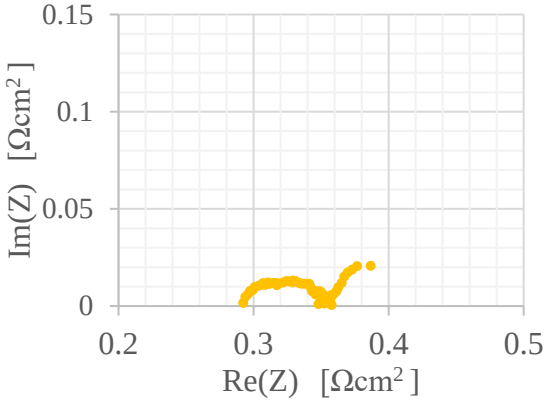
Figure 4-3. Hydrodynamic voltamograms measured at electrode rotation speed of 100 rpm with the Sc-CO_2 concentration as a parameter. The vertical axes in the figures are in exponential notation. The *iR* drop due to solution resistance was corrected using the resistance values identified by EIS measurements. The dashed lines in the figure show the fitted tafel curves.



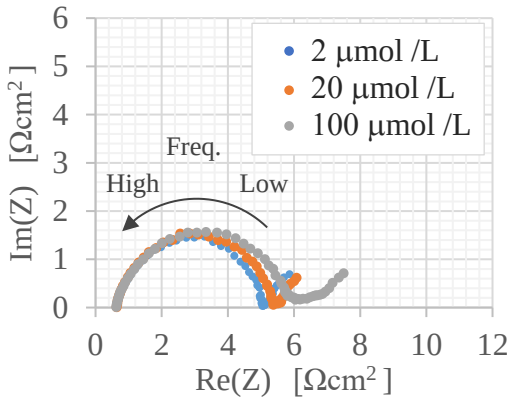
(a) Transfer coefficient

(b) Exchange current density

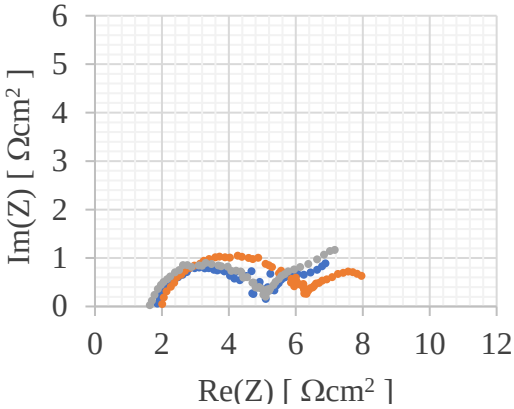
Figure 4-4. Sc-CO_2 concentration dependence of charge transfer coefficient and exchange current density obtained from tafel curve in Fig. 4-3 with PEG concentration as a parameter.



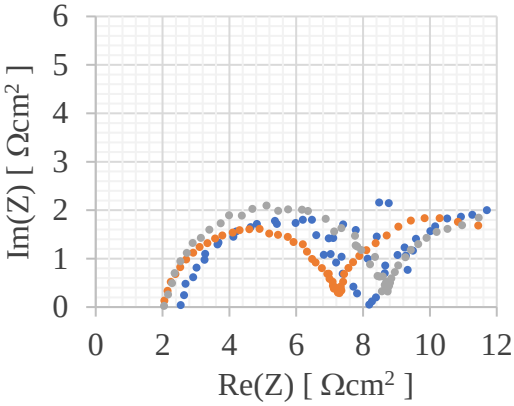
(a) Without PEG, without Sc-CO_2



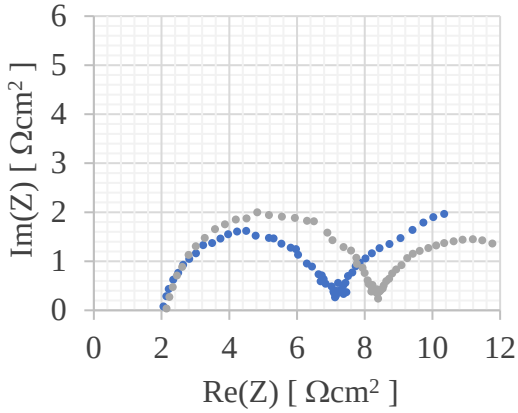
(b) Without Sc-CO_2



(c) Sc-CO_2 : 10 vol. %

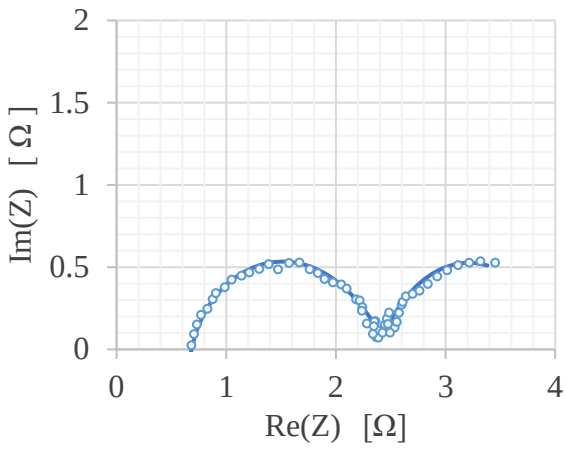


(d) Sc-CO_2 : 30 vol. %

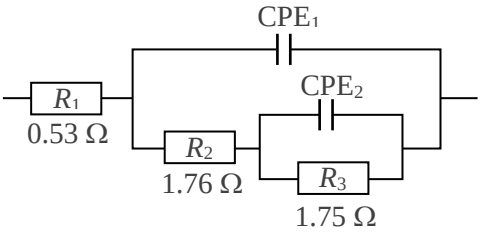


(e) Sc-CO_2 : 50 vol. %

Figure 4-5. Nyquist plots measured at electrode rotation speed of 100 rpm with PEG concentration as a parameter. (a) PEG and Sc-CO_2 are not mixed, (a) Sc-CO_2 is not mixed, (b)-(d) Sc-CO_2 is mixed.



(a) Nyquist plot

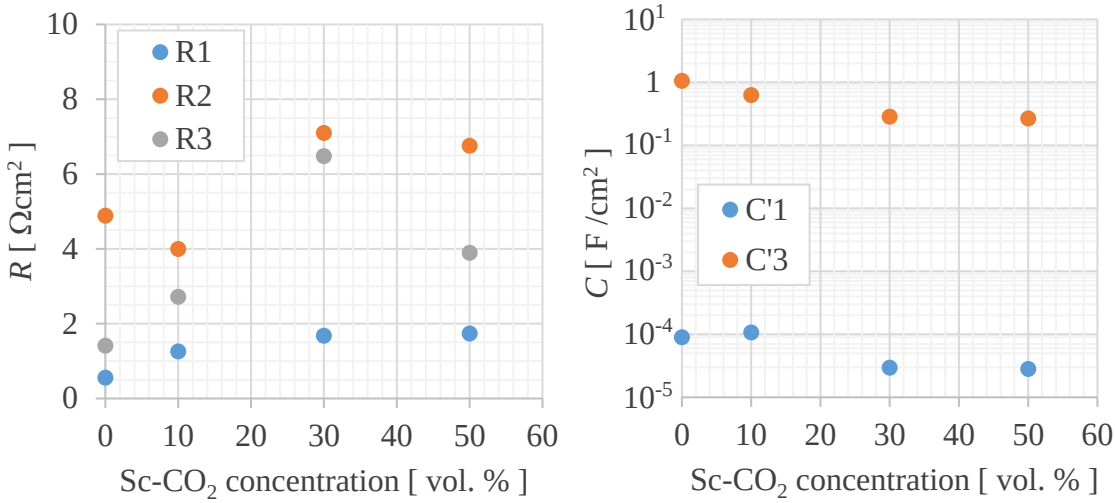


CPE$_1$ Q_1 : 0.002 Fs^{p-1}, p_1 : 0.675

CPE$_2$ Q_2 : 1.15 Fs^{p-1}, p_2 : 0.735

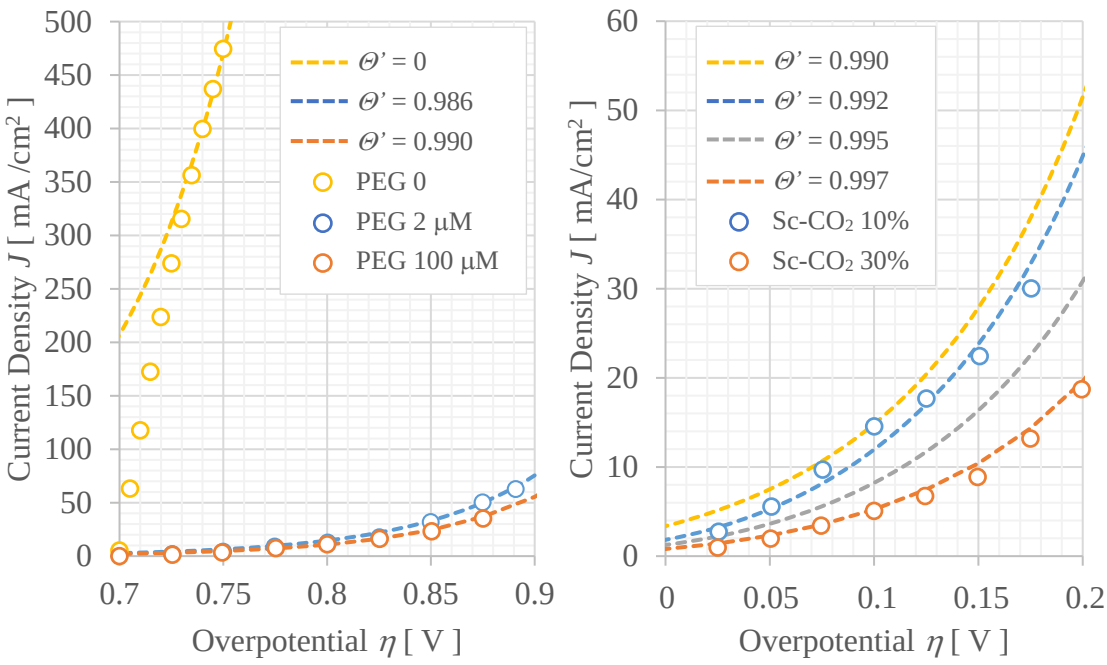
(b) Equivalent circuit

Figure 4-6. The equivalent circuit and the value of each element obtained by fitting to the measured Nyquist plot. In this figure, as an example, a case where the PEG concentration is 2 μmol / L and the Sc-CO_2 concentration is 50 vol. % is shown.



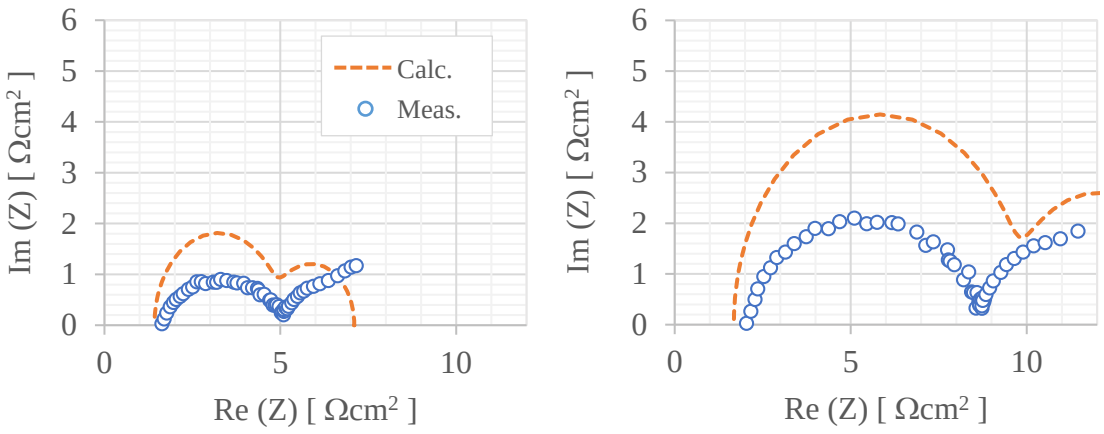
(a) Resistance component (b) Capacitance component

Figure 4-7. Sc-CO_2 concentration dependence of each element value obtained by applying the spectrum of Fig. 4-5 to the equivalent circuit shown in Fig. 4-6. In this figure, as an example, a case where electrode rotation speed of 100 rpm with PEG concentration of 100 μmol /L.



(a) Without Sc-CO_2 (b) Sc-CO_2 : 10 and 30 vol. %

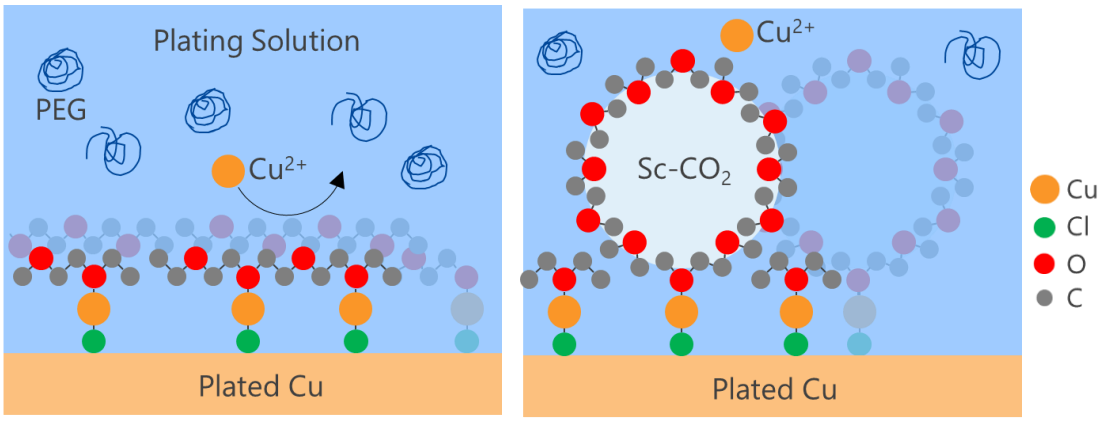
Figure 4-8. Comparison of calculated steady-state voltammograms and experimental data. The open circle represents the experimental data, and the dashed line represents the calculated results. (a) Sc-CO_2 is not mixed, (b) Sc-CO_2 is mixed and the PEG concentration is 100 μmol / L.



(a) Sc-CO_2 : 10 vol. %

(b) Sc-CO_2 : 30 vol. %

Figure 4-9. Comparison of calculated Nyquist plots and experimental data. The open circle represents the experimental data, and the dashed line represents the calculated results. In this figure, a case where the PEG concentration is 100 μmol / L and electrode rotation speed is 100 rpm is shown. (a) Sc-CO_2 concentration is 10 vol. %, (b) Sc-CO_2 concentration is 30 vol. %.



(a) Without Sc-CO_2 (b) With Sc-CO_2

Figure 4-10. Estimated model diagrams of Cl^--Cu^{2+}-PEG complex adsorbed on the electrode surface.

第5章

総括

5.1 総括

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。

本研究では，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_2（Sc-CO_2）を混合した銅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_2 を混合した際の対流下での電気化学測定をはじめて可能とし，その測定結果から Sc-CO_2 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 SiP 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_2（Sc-CO_2）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示した。

第2章「超臨界 CO_2 を混合した電解銅めっき法と高圧回転電極装置の構築」では，Sc-CO_2 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_2 混合電解めっき法の詳細と，ビア・フィリングへの適用例を示した。また，本研究においてポイントとなる Sc-CO_2 混合めっきの電気化学測定と定量的評価に必要となる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。特に，本装置を構築するうえで課題となる高圧容器への回転軸の導入と，Sc-CO_2 混合めっき液からのブラシ部のシールを実現するために，それぞれ，磁気カップリングと差圧ケースを採用した。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，それら施策が有効に機能することを確認した。

第3章「超臨界 CO_2 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よるビア・フィリングの不良に対し，銅電解めっきに Sc-CO_2 混合電解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，$CuSO_4$-H_2SO_4 電解めっき液に Sc-CO_2 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 プロットを求めた。その結果，Sc-CO_2 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_2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_2 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_2 とめっき液を混合させることで，対流による銅イオンの移動が大きく促進されることが示唆された。すなわち，Sc-CO_2 を用いた銅電析では，従来のめっきでは困難であった対流の弱い狭小空間であっても，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_2 混合電解めっきにおける活性化過程に関する研究」では，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，ポリエチレングリコール（PEG）と Sc-CO_2 を含む硫酸塩系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。結果，電解めっき液と混合された Sc-CO_2 は銅電析に対して明らかな抑制効果を有することが示された。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_2 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_2 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，溶液中の Sc-CO_2 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，銅イオンの還元反応を阻害していると考察した。さらに，混合された Sc-CO_2 は，Cu^{2+}イオンが電極表面に吸着し Cu^{+}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。

以上を総括すると，本研究で構築した高圧回転電極装置により，Sc-CO_2 混合電解めっきに対する詳細な電気化学測定がはじめて可能となり，Sc-CO_2 混合による電析反応の物質輸送過程の改善効果と，電極表面の活性化反応過程における電析抑制効果が電気化学的に明らかにされた。

Sc-CO_2 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^{2+}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。また，電極表面の活性化反応過程においては，PEG の吸着に伴う析出抑制効果と同様に，Sc-CO_2ミセルが吸着／脱着を繰り返すことで，電極表面の有効面積を減少させることで，銅析出をより抑制する効果を有することが電気化学的に示された。これらの効果は，TSV のビア・フィリング工程に対して Sc-CO_2 混合銅電解めっきを適用した場合，微小径で高アスペクト比なビア孔内での Cu^{2+}イオンの枯渇を防ぐ。特に Sc-CO_2 混合による銅イオンの拡散定数の増加による効果は大きく，試算上は，従来の 3 倍以上の深さのビア・フィリングを可能とする能力を有する。さらに，めっき液中の Sc-CO_2 は，基板表面およびビア上部での析出抑制効果をさらに高め，相対的にビア孔内の析出を促進することで，ビア孔内のボイドやシームなどの欠陥発生を抑える効果が期待できる。

5.2 今後の展望

本研究の結果より，Sc-CO_2 混合電解銅めっきによるビア・フィリング性能の向上効果が確認できた。その効果は，ビア孔内への銅イオンの拡散の促進と，電極表面の銅析出反応の抑制であり，これら効果により，従来よりも深いビア孔に対してもビア・フィリングが可能になると考えられる。

ただし，本研究では，それら効果による TSV の微細化・高アスペクト比化に対する優位性を定量的に示すまでには至っていない。前項で示した通り，Sc-CO_2 混合電解めっきでは，従来の 3 倍以上の深さのビアに対するビア・フィリング能力を有すると言えるが，これは必要条件であり，十分条件ではない。実際のビア・フィリングにおいては，完全に銅でビア孔を充填するまでのめっき工程にわたり，上部のビア孔の閉塞を生じないボトム・アップ析出が必要となる。これを検証し，Sc-CO_2混合電解めっきの TSV に対する定量的な優位性を示すためには，数値解析によるビア・フィリングの形状シミュレーションを行う必要がある。従来の抑制剤を用いた電解めっきによるビア・フィリングに対しては，4.3 項で述べた電析反応の定式化に基づくシミュレーション手法が既に研究されている[1]-[4]。一方，本研究により，Sc-CO_2 を混合した際の反応の定式化や，速度パラメータを求めることが可能となったことから，Sc-CO_2 混合電解めっきにおいてもビア・フィリングのシミュレーションは不可能ではない。今後，Sc-CO_2 混合電解めっきによる TSV に対するビア・フィリングのシミュレーション法を確立し，Sc-CO_2 混合の効果を定量的に示すとともに，TSV に応じた Sc-CO_2 濃度や添加剤の適正化を進めていく。

参考文献

[1] D. Josell, D. Wheeler, and T. P. Moffat, J. Electrochem. Soc., 159 (10) pp. D570-D576 (2012)

[2] D. Wheeler, T. P. Moffat, and D. Josell, J. Electrochem. Soc., 160 (12) pp. D3260-D3265 (2013)

[3] Y. Zhu, S. Ma, X. Sun, J. Chen, M. Miao, and Y. Jin, Microelectron. Eng., 117, pp. 8-12 (2014)

[4] T. M. Braun, S.-H. Kim, H.-J. Lee, T. P. Moffat, and D. Josell, 165 (7) pp. D291-D300 (2018)

論文

[1] K. Higuchi, T. F. M. Chang, and M. Sone, “Electrochemical investigation of Cu electroplating with supercritical CO_2 emulsion using a rotating disk electrode under high pressure”, J. Electrochem. Soc., 167, 162506 (2020)

[2] K. Higuchi, T. F. M. Chang, and M. Sone, “Electrode Kinetic Study of Cu Electrodeposition with Supercritical CO_2 by High Pressure Rotating Disk Electrode Method”, J. Electrochem. Soc., 169, 020558 (2022)

特許

[1] 樋口和人，浅野佑策，本間恭子，平栗一磨，浮田康成，内田雅之，中山俊弥，町野まゆみ，曽根正人，ツォーフマークチャン「電気めっき方法及び電気めっき装置」，P2015-054850

[2] 樋口和人，「電気めっき装置，電気めっき方法，及び半導体装置の製造方法」，P2015-178435

[3] 樋口和人，「電気めっき装置，電気めっき方法，及び半導体装置の製造方法」，P2016-176815

[4] 樋口和人，「エッチング装置及び方法，処理システム，並びに，物品，半導体装置及び半導体チップの製造方法」，P2017-184496

[5] 樋口和人，「半導体装置の製造方法」，P2021-149601

学会発表

[1] 樋口和人，「超臨界 CO_2 エマルションめっきとその可能性」，JIEP ワークショップ，No. 44　(2019)

[2] 樋口和人，「超臨界 CO_2 エマルションめっきとその可能性」，JIEP 実装フェスタ関西，No. 44　(2019)

[3] 樋口和人，「超臨界 CO_2 混合めっきの TSV への適用に向けた電気化学的考察」，マイクロエレクトロニクスシンポジウム（MES），No. 44　(2021)

謝辞

本研究は，著者が勤務する(株)東芝 生産技術センターと，東京工業大学曽根研究室との共同研究をきっかけに開始しました。本研究の開始当初から，研究手法や装置の開発，取得データの考察，論文投稿などに対し，ひとかたならないご指導・ご鞭撻を賜りました東京工業大学科学技術創成研究院曽根正人教授，ならびに同大学 Tso-Fu Mark Chang 准教授に，心より感謝を申し上げます。特に，曽根正人教授には，著者に東京工業大学の社会人博士後期課程入学の機会を与えて頂き，感謝申し上げます。また，(株)東芝 生産技術センターの清野武寿所長，佐藤強ゼネラルマネージャー（現 (株)東芝インフラサービス推進部エキスパート），舘山和樹ゼネラルマネージャーには，本共同研究遂行に際し，深いご理解と配慮を賜りました。この場をお借りして，心より感謝を申し上げます。(株)アイテックの松下馨様には，高圧装置の開発や立上げ，改善，修理などに対し，常に短い期間でご対応いただきました。御礼申し上げます。最後に，在学中の 3 年間にわたり，業務に加え，講義や論文執筆などで平日・休日を問わず多忙となり迷惑をかけたにも拘らず終始サポートいただいた家族に心より感謝いたします。