

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 ₂ 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)	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		樋口 和人	
		氏名	職名		氏名	職名	
論文審査 審査員	主査	細田 秀樹	教授	審査員	Tso-Fu Mark Chang	准教授	
	審査員	曾根 正人	教授		田原 正樹	准教授	
		北本 仁孝	教授				
		多田 英司	教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「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」と題し、全 5 章で構成されている。

第 1 章「序論」では、現在の世界的な半導体集積回路の微細化および高機能化の動向とその課題について述べ、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ている。さらに、2.5D 実装や 3D 実装技術の主要技術である Si 貫通ビア (TSV: Through Silicon Via) 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 CO₂ (Sc-CO₂) 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ている。その後、研究目的および本論文の構成を述べている。

第 2 章「超臨界 CO₂ 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-CO₂ をめっき液に混合しエマルジョン化して電解めっきを行う Sc-CO₂ 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ている。また、本研究においては、Sc-CO₂ 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を世界的に初めて提案・開発している。この装置により、Sc-CO₂ 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ている。

第 3 章「超臨界 CO₂ 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、Sc-CO₂ 混合めっき液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ている。具体的には、Sc-CO₂ を混合した硫酸銅電解めっき液における銅電析の電気化学的特性を、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-CO₂ を混合した場合と混合しない場合の分極特性から調べている。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-CO₂ を混合することで限界電流が大幅に増加すること、および

Sc-CO₂を混合する前と比較して、拡散係数は2倍以上増加し、動粘性係数は1/2以下に減少することを明らかにしている。このことから、Sc-CO₂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-CO₂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察している。

第4章「超臨界CO₂混合電解めっきにおける活性化過程に関する研究」では、銅電解めっき反応における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-CO₂を含む硫酸銅めっき液中での銅電析過程の電気化学反応機構を、回転電極装置を用いたヒドロダイナミックポ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ている。電解めっき液と混合されたSc-CO₂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-CO₂が混合された系における速度論的なモデル構築を試みている。この結果、Sc-CO₂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-CO₂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察している。さらに、混合されたSc-CO₂は、Cu²⁺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ことを示している。

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、本論文は、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CO₂混合銅電解めっき反応に着目し、Sc-CO₂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ている。また、この装置を利用して、Sc-CO₂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Cu²⁺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-CO₂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している。これらの効果は、TSVのビア・フィリング工程に対してSc-CO₂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。これらは、今後の半導体集積回路デバイスの開発と今後の発展に大きく寄与する研究といえ、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価値のあるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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。