

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
Type(English)	Doctoral Thesis

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

博士（工学）

東京工業大学

材料物理学専攻

清水 哲也

2014

# 目次

---

---

## 第1章 序論

1.1. 半導体産業における微細配線形成技術への要求 .....	1
1.2. 微細配線形成技術への新しい取り組み .....	3
1.3. 超臨界流体エマルションを用いためっき法 .....	4
1.4. 本研究の目的 .....	6
1.5. 参考文献 .....	8

## 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

2.1. 緒言 .....	18
2.2. 実験 .....	20
2.2.1. 実験材料 .....	20
2.2.2. 実験装置とプロセス .....	21
2.2.3. 銅金属組織の解析 .....	23

2.3. 結果と考察 .....	24
2.3.1. sc-CO <sub>2</sub> エマルションの観測 .....	24
2.3.2. EP-SCE 法によるホールテスト基板への銅めっき反応 .....	25
2.3.3. EP-SCE 法の電流効率における sc-CO <sub>2</sub> の効果.....	25
2.3.4. sc-CO <sub>2</sub> エマルションへの銅の溶解 .....	26
2.3.5. sc-CO <sub>2</sub> サスペンションを用いた電気めっき(EP-SCS)の提案および その電流効率 .....	28
2.3.6. ナノスケールホール銅埋め込みへの EP-SCS の適用 .....	30
2.3.7. EP-SCS によるナノスケールホールへ埋め込まれた銅の 結晶組織.....	31
2.4. まとめ .....	33
2.5. 参考文献.....	35

### 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

3.1. 緒言 .....	49
3.2. 実験 .....	52

3.2.1. 実験材料 .....	52
3.2.2. 実験装置とプロセス .....	53
3.2.3. 分析 .....	54
3.3. 結果と考察 .....	55
3.3.1. EP-SCS による銅粒子の誘導共析の有無 .....	55
3.3.2. EP-SCS 法で形成した銅皮膜のコンタミネーション .....	56
3.3.3. EP-SCS 法による高アスペクト比を有するナノスケールホールへの 銅埋め込み .....	58
3.4. まとめ .....	60
3.5. 参考文献 .....	61

## 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

4.1. 緒言 .....	70
4.2. 実験 .....	71
4.2.1. 実験材料 .....	71
4.2.2. 流通反応装置と反応工程 .....	72

4.2.3. 分析 .....	75
4.3. 結果と考察 .....	76
4.3.1. 大面積 TEG 上への銅電気堆積 .....	76
4.3.2. 流通循環装置による銅埋め込み配線形成 .....	77
4.4. まとめ .....	79
4.5. 参考文献 .....	80
<b>第5章 結論 .....</b>	<b>88</b>
<b>発表論文及び特許 .....</b>	<b>93</b>
<b>謝辞 .....</b>	<b>96</b>

# 第1章

---

---

## 序論

---

---

### 1.1 半導体産業における微細配線形成技術への要求

半導体産業は、我が国において国家を担う重要な役割を果たしており、様々な産業分野へ貢献している（図 1-1）。この発展を支えているのは半導体製造における配線回路の微細化・高密度化技術の発展である。半導体製造技術の一つである配線形成技術では、近年においては、図 1-2、1-3 に示すように、シリコン基板上の絶縁膜にナノスケールのトレンチ（溝）やホール（孔）をフォトリソグラフィおよびエッチングによって形成し、スパッタによりバリア層や銅シード層を形成した後、銅シード層をカソードとして電解銅めっきを行うことで、トレンチやホールなどのナノスケール凹部に対して銅を埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法と呼ばれる手法が主流であり、現状においては米国が主導権を握っている[1]。特に3次元（3D）構造の製作において、電気めっき技術への要求は高く、マイクロエレクトロニクスの更な

る小型化・高集積化のために、より小さな面積・より複雑な構造に対する良質な電気めっき技術の確立が強く求められている。ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductor)によると、2018年にはDRAMのハーフピッチは15.9nmと予測されている[2]。しかし、図1-4に示すように、更なる微細化への技術課題は山積している。微細埋め込みめっきにおいて、ボイドやピンホールなどの欠陥の形成を引き起こす問題の原因としては、銅シード層の溶解[3]、電流密度分布の不均一[4]、水素気泡の吸着[5]あるいは電解質溶液の高い表面張力[6]が考えられる。ボイドの形成を防ぐためには、ナノスケールホールに対してボトムアップ成長が望ましい[7]。電解銅めっきによるナノスケールホールへのボトムアップ充填に関しては、これまで多くの研究が行われている。例えば、硫酸銅ベースめっき浴へ添加されるアクセラレーター、サプレッサー、レベラーと呼ばれる添加剤は、欠陥のないボトムアップ成長を可能にするために良く用いられている[1,4]。しかし、そのような添加剤では高分子が用いられるため、めっき皮膜中にそれらが残留すると配線抵抗増大の原因になるなど、コンタミ要因として問題となる[8]。また、添加剤の効果によって銅結晶粒子の微細化が進むことで埋め込み特性が向上されるのだが、結晶界面が増加することで配線抵抗も増大してしまうため、更なる微細化を進める上で大きな障壁となる[9]。他にも、めっき液の流れ改善（基

板に対して均一流の形成) や電極配置および電源管理などによる電界の最適化などさまざまな改善報告がされているが、従来技術の延長線上における日進月歩の開発では更なる微細化への要求に対する限界が近づいている。

## 1.2 微細配線形成技術への新しい取り組み

そこで、従来のダマシン配線技術の延命に頼らない、革新的新技術の開発が切望されている。この限界を打破すべく、新規開発技術としてカーボンナノチューブ[10]や金属ナノワイヤによる配線形成などが研究されているが、既存技術とはかけ離れた材料・方式であり、未だ実用化の目処は立っていない。

その他競合技術としては、気体と液体のそれぞれの特性を併せ持ち、無毒で安価な超臨界二酸化炭素(図 1-5)を用いた金属表面処理方法の研究として、1986年 Siever らが報告した Supercritical Fluid Transported Chemical Deposition (SFT-CD)が知られている[11]。また、Watkins らはこの方法を化学流体析出法 (Chemical Fluid Deposition ; CFD) あるいは超臨界析出法(Supercritical Fluid Deposition ; SCFD)と呼び、ナノスケール皮膜の析出を可能としている[12]。しかし、この手法は金属錯体などの原料を溶解させて、半導体配線基板へ析出させた後に加熱し還元反応を用いているため、反応速度が遅く薄膜の形成に

は相当の時間を要する。また、そもそも有機金属錯体は超臨界二酸化炭素への溶解度は低く、SCFD での有機金属錯体など原料の設計が必要である。特に半導体配線技術への実用化には有機金属錯体やその分解物の銅への混入が最大の問題となっている。

### 1.3 超臨界流体エマルションを用いためっき法

筆者を含むグループは、電解質溶液と超臨界二酸化炭素のエマルションを用いた電気めっき (Electroplating with sc-CO<sub>2</sub> Emulsion : EP-SCE) 法について研究を行ってきた[13,14]。図 1-6 に EP-SCE の概念図を示す。超臨界二酸化炭素は前述のとおり気体と液体の双方の特性を併せ持ち、それらを生かして様々な分野において活用されている。しかし、純粋な二酸化炭素は電気伝導性がなく、金属溶解性も低いため、二酸化炭素を溶媒とした電気めっきを行うことはできない。そのため、電気めっき液へ界面活性剤を添加し、超臨界二酸化炭素とのエマルションを形成し、電気めっきを行えるようにした。図 1-7 に、実際に EP-SCE で電解ニッケルめっきを行った膜表面の光学顕微鏡写真を示す。このように、電解ニッケルめっきへ EP-SCE を用いると、数ナノメートルのナノ粒子が生成し、ピンホールの無い高硬度でレベリング性の高

い皮膜が形成される事を明らかにしてきた[14]。この理由は、めっき液中に分散している二酸化炭素相が陰極へ衝突することで、電流が断続することによって起こると説明でき、この反応モデルを周期的めっき特性（Periodic Plating Characteristic : PPC）と名付けている[14]。また EP-SCE 法は、レベリング効果（表面粗さを低減して平滑にする効果）及び均一電着性効果（膜厚を均一にする効果）において優れた金属めっき被膜を提供することが明らかになっている。

しかしながら、これまでの EP-SCE における研究は平板金属への一般めっきを想定したものであり、半導体配線構造のような微細構造への埋め込み銅めっきについては研究されていない。特に、めっきの対象となる金属は、ニッケルや金、パラジウムなどの研究が行われてきたが、銅を研究対象とはしておらず、この点も本研究をすすめる意義があると言える。超臨界二酸化炭素の低粘性と高拡散性、EP-SCE のレベリング効果及び均一電着性効果などの特徴は、ナノスルホールへの金属イオンの輸送とめっき後の平滑なめっき皮膜の実現など、図 1-4 で示した半導体配線形成技術が抱える問題を解決するために非常に有効であると考えられる（図 1-8）。

## 1.4 本研究の目的

本研究論文では、気体と液体の中間状態である超臨界状態の二酸化炭素を半導体銅配線に応用することを考え、超臨界流体技術とめっき技術を融合した技術である超臨界二酸化炭素エマルションを用いた電解めっき法：EP-SCEを半導体埋め込み銅配線に応用することを試み、新しい電解めっき手法である超臨界二酸化炭素サスペンションを用いた電解めっき法（**Electroplating with sc-CO<sub>2</sub> suspension : EP-SCS**）を新たに提案し、EP-SCSを半導体配線形成技術へ発展させるため、その電気化学反応の詳細と析出する銅めっきの組織解析、更に EP-SCS を大面積で実施するための反応システムの作成に関する研究をまとめている。章構成は以下の通りである。

第2章では、EP-SCEからEP-SCSへと発展させた経緯を明らかにし、実際にナノスケールホールTEGへ銅埋め込みめっきを行った結果について述べる。また、EP-SCSによってナノスケールホール内へ埋め込まれた銅の結晶組織の解析を行い、ナノスケールホール内におけるCuの結晶成長について検討を行う。

第3章では、半導体配線形成技術への実用化において重要となる、銅粉体の誘導共析現象の有無や添加剤およびエマルション形成のために添加した界

面活性剤のめっき皮膜中への残留について解析を行う。より埋め込みめっきが困難となる小径でアスペクト比の高いナノスケールホールテスト基板を用いることで、EP-SCS のナノスケールホールに対する潜在的な埋め込み能力を研究する。

第 4 章では、EP-SCS による大口径直径 300mm のナノスケールホールテスト基板に対して銅電解めっきを可能とする反応システムの設計と製作を行い、実際に直径 60nm アスペクト比 2 および 5 のホールパターンを有する直径 300mm テストホール基板に銅の埋め込みめっきを行い、そのめっき反応を研究する。

最後に、第 5 章で結論を述べる。

---

---

参考文献

---

---

- [1] O. Luhn, A. Radisic, C.V. Hoof, W. Ruythooren, J.P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) D242.
- [2] Semiconductor Industry Association, “2011 International Technology Roadmap for Semiconductor” (Semiconductor Industry Association, Incheon, Korea 2011).
- [3] S. K. Cho, T. Lim, H. K. Lee, J. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) D187.
- [4] A. De Virgiliis, O. Azzaroni, R. C. Salvarezza, E. V. Albano, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 1953.
- [5] W. L. Tsai, P. C. Hsu, Y. Hwu, C. H. Chen, L. W. Chang, J. H. Je, M. H. Lin, A. Groso, G. Margaritondo, *Nature*, **417** (2002) 139.
- [6] B. C. Baker, C. Witt, D. Josell, T. P. Moffat, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6** (2003) C67.
- [7] T. P. Moffat, L.Y. Ou Yang, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) D228.

[8] J.D. Budai, C.W. White, S.P. Withrow, M.F. Chisholm, J. Zhu, R.A. Zuhr.

*Nature*, **390** (1997) 384.

[9] M. Shimada, M. Moriyama, K. Ito, S. Tsukimoto, M. Murakami, *J. Vac. Sci.*

*Technol.*, **B24** (2006) 190.

[10] Z. Liu, N. Bajwa, L. Ci, S.H. Lee, S. Kar, P. M. Ajayan, and J.-Q. Lu,

"Densification of Carbon Nanotube Bundles for Interconnect Application", Proc.

IEEE Int. Interconnect Tech. Conf. (IEEE-IITC), 2007.11.1 (2007) pp.201-203.

[11] R. E. Sievers, B. N. Hansen, U. S. Patent 4,582,731(1986)

[12] J. J. Watkins, J. M. Blackburn, T. McCarthy, *Chem., Mater.*, 11, 213-215 (1999)

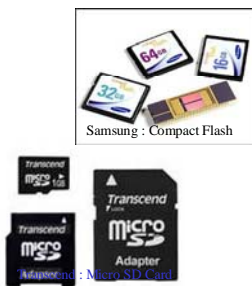
[13] H. Yan, M. Sone, N. Sato, S. Ichihara, S. Miyata, *Surf. Coat. Technol.*, **182**

(2004) 329.

[14] T. M. Chang, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, Y. Higo, *Electrochem. Acta*, **55**

(2010) 6469.

## Memory



## Mobile Device



## Automotive



## PC/Game



**Wafer-Scale Integration**  
**High functionality**  
**Reducing power consumption**

Figure 1-1. Performance enhancement of the electronic equipment by the high function of the device

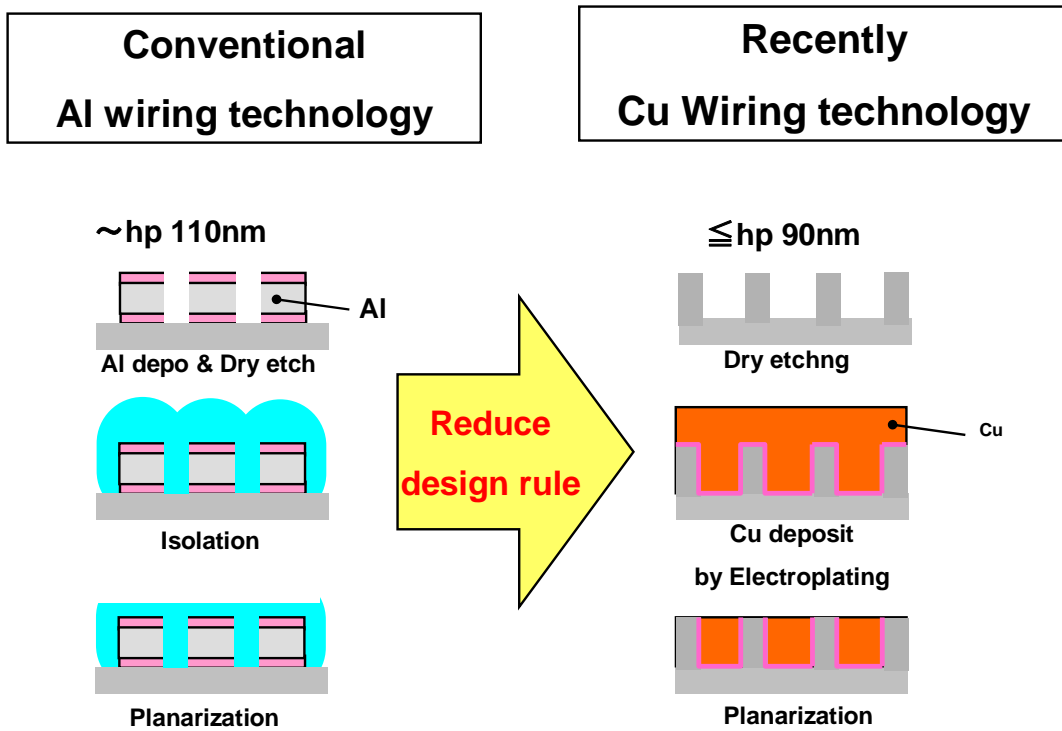


Figure 1-2. Trend of nanoscale wiring technology

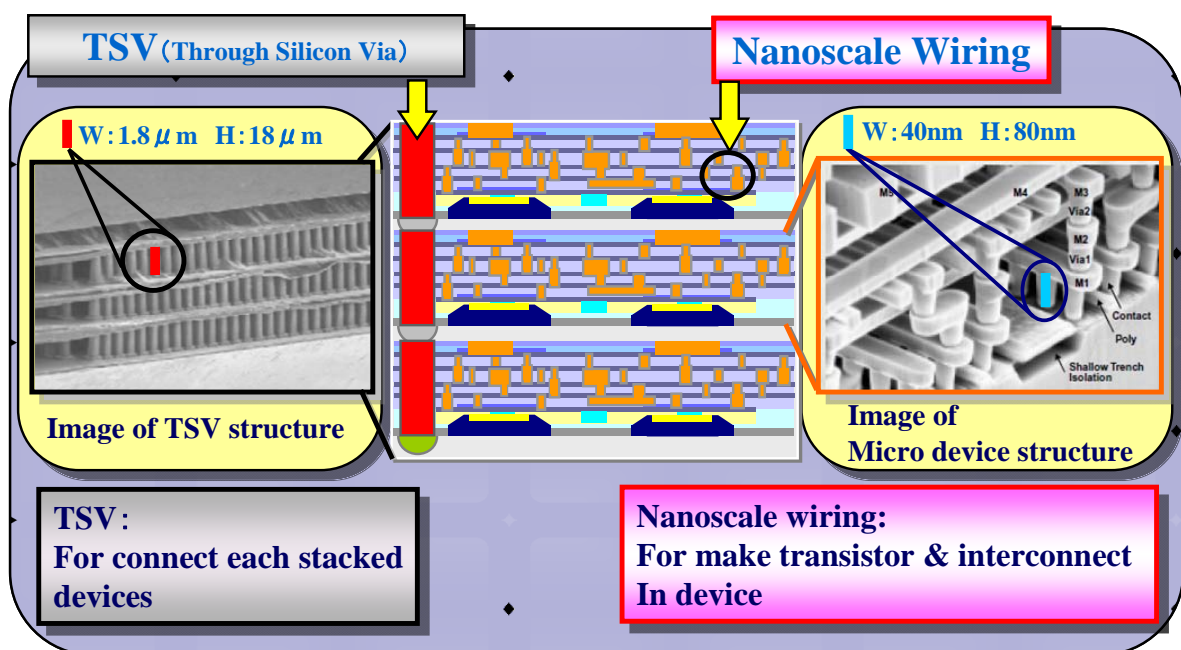


Figure 1-3. Structure of 3D stacked microdevice and Cu nanoscale wiring, and TSV

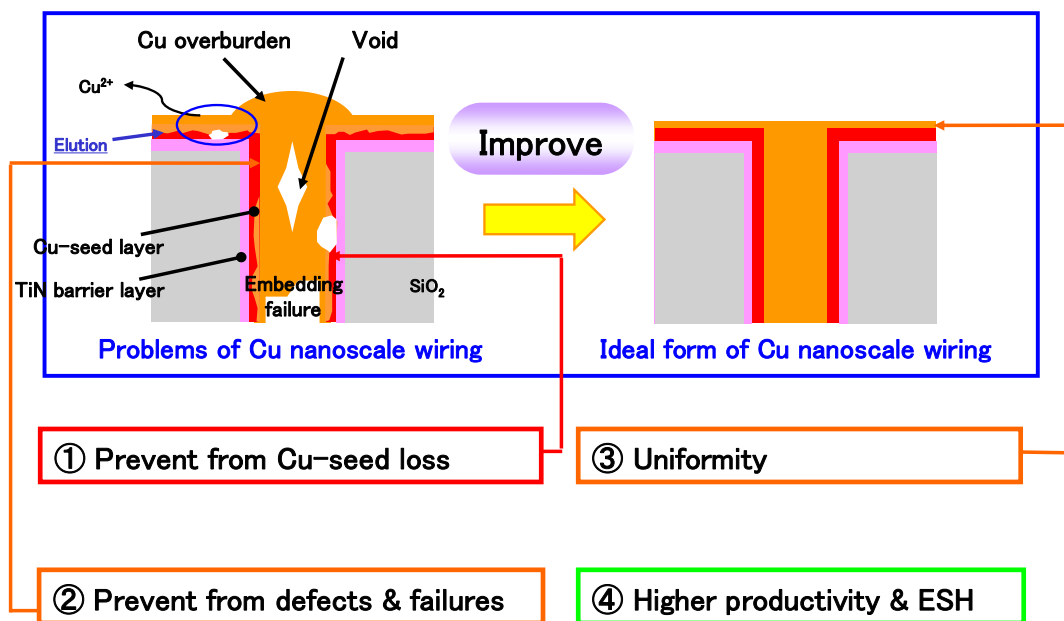


Figure 1-4. Problems of Cu nanoscale wiring technology

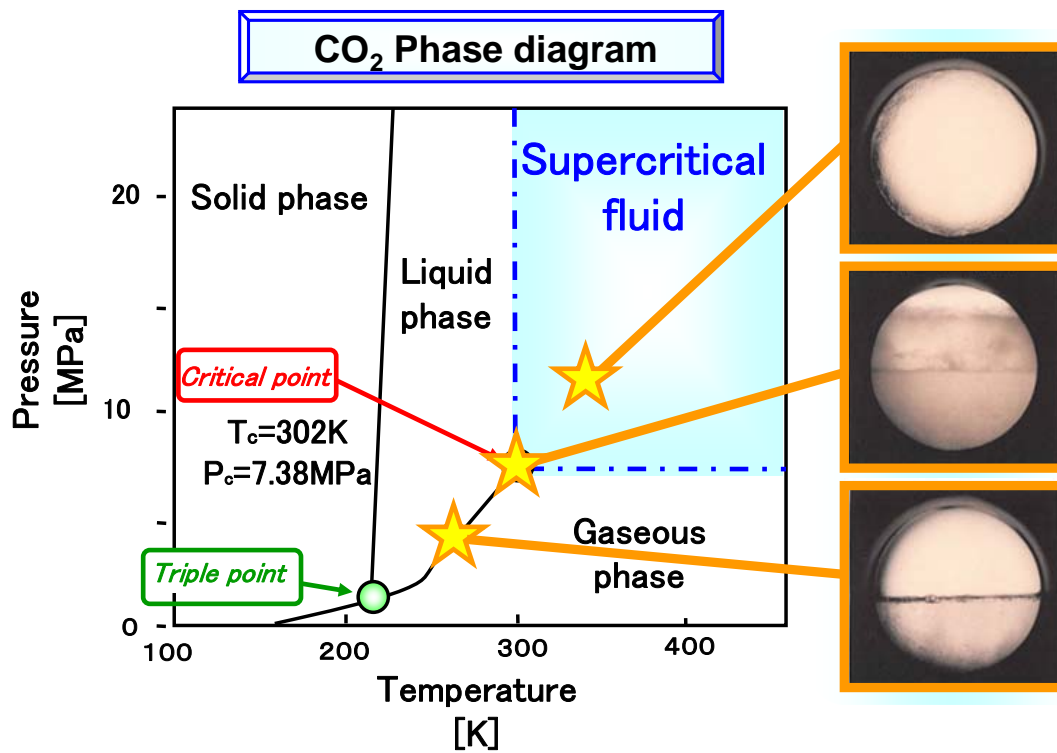


Figure 1-5. CO<sub>2</sub> phase diagram and photograph of state of CO<sub>2</sub>-air phase

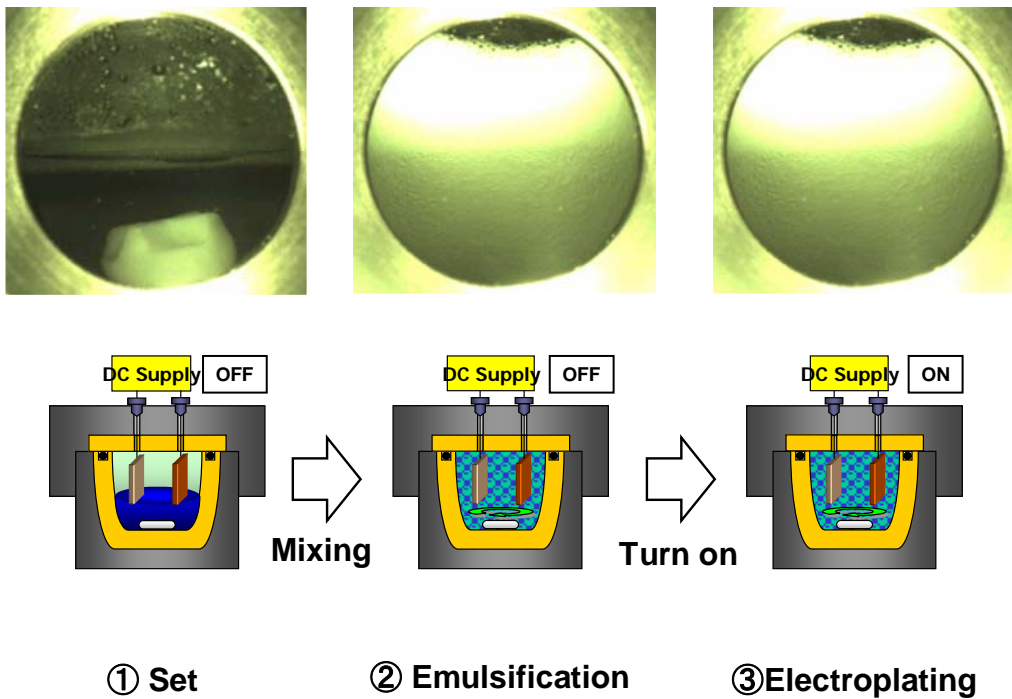


Figure 1-6. EP-SCE process flow and photograph of state of the formation of sc-CO<sub>2</sub> and Cu electrolyte.

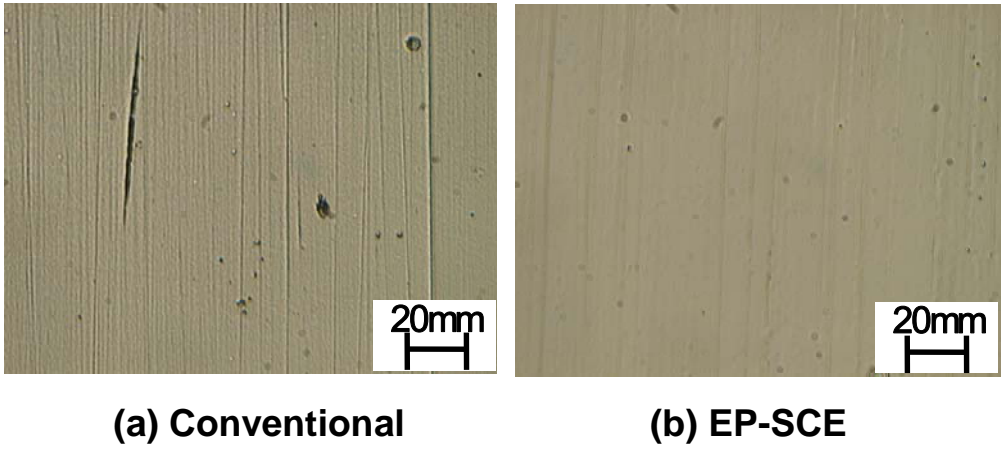


Figure 1-7. Optical microscope images of electrodeposited Ni on brass substrate

(a)by Conventional electroplating, (b)EP-SCE

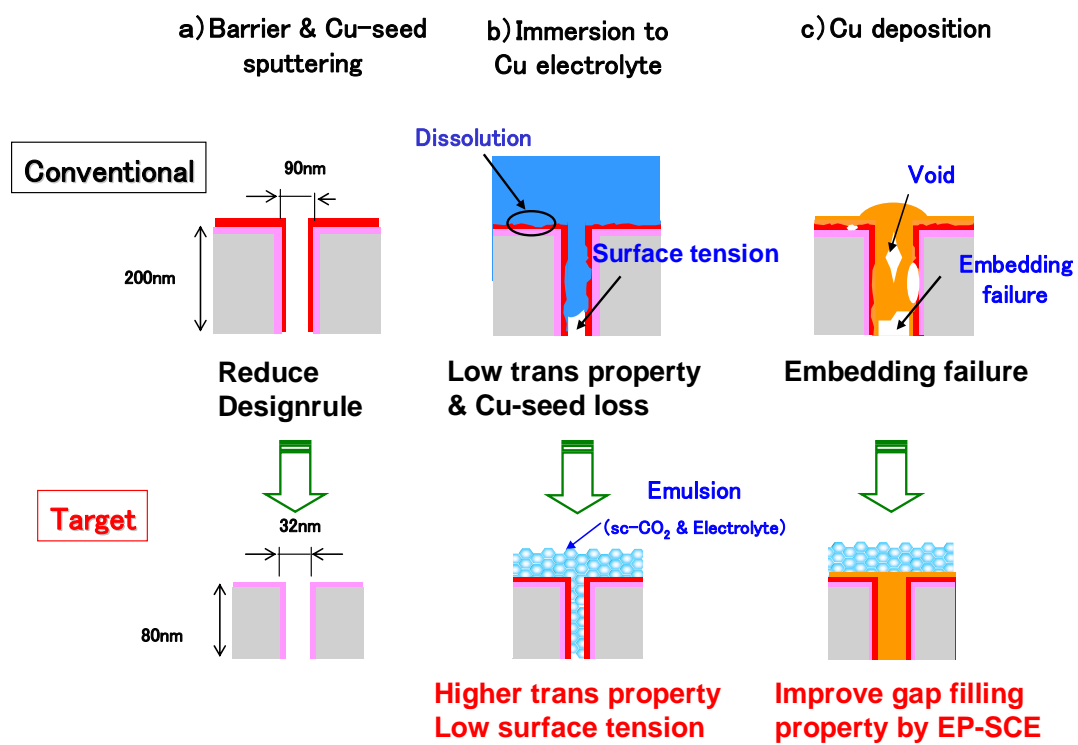


Figure 1-8. Improvement examination of Cu nanoscale wiring technology by EP-SCE

# 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

---

---

### 2.1 緒言

第1章で述べたように、半導体銅配線で見つかるボイドやピンホールは微細なデバイスで信頼性や機能に深刻な問題を引き起こす。したがって、ナノスケールかつ限られた空間に欠陥のない銅の埋め込みめっきを実現するプロセスが求められている[1]。埋め込みめっきにおいて解決すべき課題は、ボイドやピンホールなどの欠陥の抑制である。この欠陥形成の要因として、銅シード層の溶解[2]、電流密度分布の不均一[3]、水素気泡の吸着[4]あるいは電解質溶液の高い表面張力[5]が挙げられる。また、ボイドの形成を防ぐためには、ナノスケールの細孔へのボトムアップ成長が望ましい[6]。

現在の埋め込みめっきの欠陥の抑制のための代表的な対処法は、添加剤の利用である。例えば、硫酸銅ベースめっき浴へ添加されるアクセラレーター、

サプレッサー、レベラーと呼ばれる添加剤は、欠陥のないボトムアップ成長を可能にするために良く用いられている[1,3]。しかし、めっき皮膜中にそれらが残留すると配線抵抗増大の原因になるなど、コンタミ要因として問題となる[7]。また、形成されるめっき皮膜の銅粒子サイズにも影響を与える。したがって、使用する添加剤の量をなるべく少なくすることが必要とされている。

本章では、電気めっき皮膜のピンホールやボイドなどの欠陥形成を減らすため、超臨界二酸化炭素 (sc-CO<sub>2</sub>) エマルジョンでの電気めっき方法 (EP-SCE) [8,9]を半導体銅配線へ利用しようと試みる。超臨界流体は気体と液体のそれぞれの特徴を併せ持っており、気体の低粘性や高拡散性と、液体の比較的高い密度を有する反応媒体を実現できる。EP-SCE では、電気めっき液と sc-CO<sub>2</sub> とのエマルジョンを形成し、電気めっきを行えるようにしている。EP-SCE によって形成された Ni めっき皮膜は、sc-CO<sub>2</sub> [9]の高い水素ガス可溶性のため、ピンホールが形成されない。この特性により、EP-SCE を半導体銅配線形成工程へ適用することで、形成される銅中の欠陥を低減させることができると期待できる。詳細には、EP-SCE の電気化学的解析と半導体埋め込み配線への応用、得られる銅皮膜の組織やめっき成長に関して議論する。

## 2.2 実験

### 2.2.1 実験材料

超臨界二酸化炭素の原料として純度 99.99%の CO<sub>2</sub> (4N-CO<sub>2</sub>, Iwatani Co.,Ltd)を用いた。電解銅めっき液として、CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O (1.25mol/L) と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5mol/L) を含む硫酸銅浴を基本浴に用い、そこへめっき液用添加剤としてそれぞれトップルチナ  $\alpha$ -M 4.5mL/L、トップルチナ  $\alpha$ -2 1.0mL/L、トップルチナ  $\alpha$ -3 3.0mL/L (Okuno Chemical Industries Co.,LTD)、Cl<sup>-</sup> (NaCl) 8.6×10<sup>-4</sup>mol/L を加え、電解銅めっき液を建浴した。電解銅めっき液と sc-CO<sub>2</sub> とのエマルジョンを形成するために、建浴した銅めっき液中へ界面活性剤ポリオキシエチレンラウリルエーテル[C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>OH] をめっき液に対して 1.0vol% 添加した。また、EP-SCS サスペンションを作成するために、銅粒子（平均粒子径 63um、純度 99.5%、Kanto Chemicals Co.,INC.）を銅シード層溶解抑制のために添加した。EP-SCS と従来めっき法との性能を比較するために、従来法による電解めっき (CONV) と EP-SCE、EP-SCS により形成したそれぞれの銅皮膜表面形状の比較を行った。また、EP-SCS のナノスケールホールへの銅埋め込み能力を検証するために、シリコン基板に TiN バリア層を形成し、その上に銅シード層を形成したホールテスト TEG (Test Element Group) を作用電極として用いた。そのホールは直径 60nm、深さ 120nm である。そのホー

ル TEG への銅埋め込み検証では、めっき液用添加剤の標準添加量に対し、EP-SCS ではナノスケールホールへ銅埋め込みが実現できる必要最低限量との比較も行った。また、sc-CO<sub>2</sub> の効果確認を行うための比較としてヘキサンを用いた。電気めっきにおける電流効率 (CE : Current Efficiency) の計測、および電気めっきにより得られた銅皮膜の表面観察については、作用電極として、予めアセトン浸漬および超純水リンス処理を前処理として行った、めっき面積 2.0cm×1.0cm、純度 99.99wt%の銅板を用いた。対極には Pt 板を用いた。電気めっき処理を行う直前には、基板上の油脂汚れや自然酸化膜を市販脱脂洗浄液 (エースクリーン 10%希釈液, Okuno Chemical Industries Co.,LTD) および 10%希釈塩酸液 (28%HCl-ELGrade, Kanto Chemicals Co.,INC.) に浸漬して除去した。

## 2.2.2 実験装置とプロセス

図 2-1 に、本電気めっき実験にて使用したバッチ式高圧反応容器 (JASCO Corp.) を示す。この高圧反応容器は容量 50mL、SUS316 製容器に PEEK の内張りをしており、空気恒温槽により温度管理を行った。高圧反応容器内のアノード・カソードと、プログラム電源 (YAMAMOTO-MS Co.,LTD.) とを

白金ワイヤーにて接続した。このときの高圧反応容器内のホールテスト TEG の位置を示したのが図 2-2 である。カソード電流密度は直流  $1.0\text{A}/\text{dm}^2$  とした。

293K・常圧を標準条件とし、EP-SCE と EP-SCS は 323K・15MPa 条件下にて電気めっき反応を行った。最初に、基本浴となる電解質溶液と界面活性剤、銅粉末およびマグネット十字攪拌子を高圧容器へ投入した。次に、作用電極と対電極を取り付け、高圧反応容器に蓋をし、マグネット攪拌機能付き空気恒温槽へセットし、323K に調整した。そのとき、各電極はまだめっき浴に浸漬しないようにした。蓋をした後、高圧ポンプによって高圧反応容器内へ  $\text{CO}_2$  を圧力が 15MPa となるまで供給した。銅粉末を溶解させた電解質溶液を十字攪拌子にて 100rpm、20 分攪拌して安定したエマルジョン電解質とした。そして回転速度を 450rpm にし、電気めっき反応を開始させた。また、50 mL の容積の日本分光製特注サファイア窓付き高圧可視セルを用いて、硫酸銅めっき浴、sc- $\text{CO}_2$  及び界面活性剤ポリオキシエチレンラウリルエーテル [ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ ] を 1.0vol% 添加し、その分散状態を観測した。

### 2.2.3 銅金属組織の解析

電気めっき処理後の銅板上の銅膜表面には光学顕微鏡（OM、VHX-100F, KEYENCE Corp.）を用いた。また、ホールテスト TEG の断面観察を行うために、集束イオンビーム加工装置（FIB、FB-2100、Hitach high technologies Co.,LTD.）を用いて 30kV・0.4nA 条件で厚さ 1um まで薄く加工し、断面サンプルを作成した。この断面サンプルを透過型電子顕微鏡（TEM, CM200, Philips）を用いて観察した。電流効率は式（1）を用いて、めっき前後の重量差とめっき処理時間から算出した。

$$CE = \frac{(Final\_Weight - Initial\_Weight)}{(Weight\_of\_deposited\_Cu\_(100\%))} \times 100\% \quad (1)$$

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1. sc-CO<sub>2</sub> エマルションの観測

電気めっき実験に先立ち、サファイア窓付き高圧可視セルを用いて硫酸銅めっき浴、sc-CO<sub>2</sub> 及び界面活性剤ポリオキシエチレンラウリルエーテル [C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>OH] を 1.0vol% 添加して攪拌し、その分散状態を観測した。sc-CO<sub>2</sub> は 323K、15MPa であり、めっき液と二酸化炭素の割合は一対一である。図 2-3(a) に示すように、攪拌前は二酸化炭素、めっき液は完全に分離している。攪拌後すぐの状態を示しているのは、図 2-3(b) であり速やかに泡が立ち、二酸化炭素がめっき液に分散している。図 2-3(c) は攪拌時間が 10 分経ったものである。二酸化炭素はめっき液に分散し、白濁した泡が確認できる。この結果、硫酸銅めっき浴、sc-CO<sub>2</sub> 及び界面活性剤の系で均一なエマルションを形成できることが明らかになった。従って、少なくとも分散状態の議論からは EP-SCE の実験は可能であると考察される。

### 2.3.2 EP-SCE 法によるホールテスト基板への銅めっき反応

図 2-4 にホールテスト TEG 上に硫酸銅浴を用いて EP-SCE 法を行った結果を示す。図 2-4(a)はホールテスト TEG の外観であり、銅シード層が見られる。また EP-SCE を行った結果を図 2-4(b)に示している。この図から銅シード層が完全に溶解したことがわかる。この反応の詳細は以下の節で検討するものであるが、EP-SCE 法を半導体配線形成に用いることは不適であることが明らかになった。そこで、銅イオンを供給するために銅粉体を導入することを考案した。図 2-4(c)にその結果を示す。明らかに銅めっきがされていることがわかる。従って、銅粉体の導入が銅シード層の溶解の抑制に大きく寄与できることがわかる。

しかし、この溶解反応の詳細は明らかでない。そこで以下の節で反応の詳細を議論する。

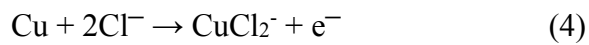
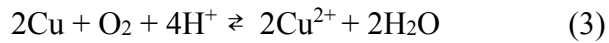
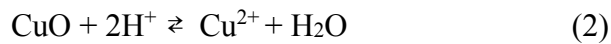
### 2.3.3 EP-SCE 法の電流効率における sc-CO<sub>2</sub> の効果

sc-CO<sub>2</sub> と類似の特徴を持つことが知られているヘキサンを sc-CO<sub>2</sub> による効果確認のために用いた[8]。図 2-5 に CO<sub>2</sub> 体積分率と CE の関係を示す。添加剤無添加の硫酸銅浴を水性電解質として用いた。CO<sub>2</sub> 体積分率がゼロの場合

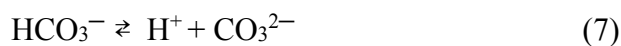
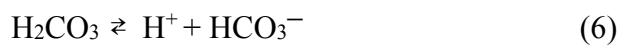
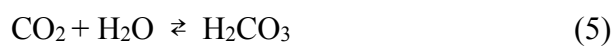
の CE は添加剤無添加の硫酸銅浴のみを用いた。CO<sub>2</sub> 体積分率の増加に伴い CE は減少した。以前の研究では、この CE 低下は H<sub>2</sub> ガスの生成によるものか、もしくは CO<sub>2</sub> のような非電解質の体積分率増加による電気抵抗の増加が原因だと考えられていた。sc-CO<sub>2</sub> エマルジョンでの CE はいずれの場合もヘキサソールエマルジョンの場合よりも低い。この現象は以前我々が行った Ni を用いた EP-SCE の研究では報告されておらず、sc-CO<sub>2</sub> エマルジョンに銅が溶解していることが CE 低下の原因だと考察される。

#### 2.3.4 Sc-CO<sub>2</sub> エマルジョンへの銅の溶解

本節では、EP-SCE への銅溶解について検討する。Martyak らは Si 基板上の銅シード層は硫酸銅基本浴によってダメージを受けると報告している[10]。図 2-6 に異なる酸性電解質に銅基板を浸漬したときの重量変化の時間依存性を示す。pH3.2 の硫酸銅浴、pH3.2 の硫酸銅浴を sc-CO<sub>2</sub> とでエマルジョンとした浴、硫酸で pH3.0 に調整した硫酸銅浴の 3 条件にて行った。どの浴条件でも浸漬時間の増加に伴い重量減少が見られた。これらの結果より、硫酸銅基本浴はいずれの場合でも銅を溶解することが示された。Cho らは硫酸銅基本浴への銅と CuO の溶解が、以下の化学反応によって起こると示している[11]。



しかしながら、本研究では、前処理で酸化膜を除去しており、 $\text{Cl}^-$ も添加していないため、式(2)と(4)の反応は起きない。それ故、銅溶解は式(3)によって起こる。一方で、図 2-6 では同じ pH3.2 の条件で比較すると、基本浴よりも sc- $\text{CO}_2$  エマルションの方が銅の溶解が早い。このことより、電解質溶液に溶解した  $\text{CO}_2$  が反応を促進していると考えられる。



$\text{CO}_2$  が電解質溶液へ溶解する反応は電解質溶液中の  $\text{H}^+$  を増加させ、pH を下げる。電解質溶液の低 pH と  $\text{O}_2$  により、式(3)の関係で銅溶解を促進す

る。図 2-6 における pH 3.0 の基本浴への銅溶解重量は sc-CO<sub>2</sub> エマルジョンと同等で、これは sc-CO<sub>2</sub> エマルジョンの pH が 3.0 に近いことを示している。

### 2.3.5 Sc-CO<sub>2</sub> サスペンションを用いた電気めっき(EP-SCS)の提案およびその電流効率

前節まで、EP-SCE を半導体銅配線形成工程へ適用することで、形成される銅中の欠陥を低減させることができると期待した。しかし、実際に EP-SCE による電解銅めっきを検証した結果、銅シード層が溶解してしまった。銅シード層の溶解を抑制するために、sc-CO<sub>2</sub> エマルジョン中での銅電気めっきにおける溶解防止について検討した。最初に、CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O を添加することによって銅シード層溶解が抑制されると期待したが、依然として溶解現象は確認された。そこで、銅微粒子を電解質溶液へ添加し、高圧エマルジョン中の銅イオン濃度を飽和濃度付近で維持することで EP-SCE における銅シード層の溶解を抑制することを考案した。CE は EP-SCE と比較して、粒子を 1.7g/L 投入したほうが増加し、図 2-7 に示すように従来電解めっきとほぼ同等であった。この結果から、銅微粒子の添加がシード層溶解を抑制可能であることが定量的に明らかになった。更に、図 2-8 に示すように、硫酸銅基本浴、CuSO<sub>4</sub>

粒子を 313K 飽和量添加した場合、硫酸銅基本浴へ銅微粒子を添加した場合とでホール TEG 表面の銅シード層が溶出し、下地の TaN バリア層が露出するまでに要する時間を比較したところ、銅微粒子を添加したことで銅シード層が溶出するまでに要する時間が約 5 倍になることを明らかにした。この銅微粒子を添加することで銅シード層の溶解抑制を実現させて EP-SCE を行う電気めっき方法を以下「sc-CO<sub>2</sub> サスペンションを用いた電気めっき (Electroplating using Supercritical Carbon Dioxide Suspension:EP-SCS)」と名づける。

図 2-9 は、銅基板上にそれぞれ従来電解めっき法—硫酸銅浴基本条件 (CONV)、EP-SCE 法—添加剤使用量を 1/3 に減らした硫酸銅浴 (EP-SCE)、EP-SCS 法—添加剤使用量を 1/3 に減らし銅粉末を添加した硫酸銅浴 (EP-SCS) の 3 条件で電気めっきした後の銅膜の光学顕微鏡像を示す。CONV (図 2-9(a)) は平滑な表面であった。興味深いのは、EP-SCE や EP-SCS 条件で電析された銅膜 (図 2-9(b)、(c)) は全くボイドのないスムーズな表面であった。このことは、EP-SCE および EP-SCS を適用した場合、添加剤の使用量を劇的に減少できることを示す。この主な要因は sc-CO<sub>2</sub> の高い H<sub>2</sub> 溶解性である。

### 2.3.6 ナノスケールホール銅埋め込みへの EP-SCS の適用

前節までの検討において、EP-SCE への銅粒子の添加によって銅シード層の溶解を抑制する方法を見出し、銅配線形成の検証を可能とした。そこで、幅 60nm、深さ 120nm のホール TEG に対し、0.6g/L の銅粒子を加えた EP-SCS により、1.0A/dm<sup>2</sup>、10min で電解銅めっき処理を行い、埋め込みの検証を行った。CONV でそのホール TEG へ埋め込みめっきを行った場合、多くの欠陥が見られた。EP-SCS では、図 2-10 に示すように、すべてのナノホールに対してボイドの無い完全な埋め込みめっきが確認された。この完璧な埋め込みめっきが促進された原因は、sc-CO<sub>2</sub> 内で H<sub>2</sub> バブル脱離の輸送特性が促進されたことと、銅粒子添加によって銅シード層の溶解が抑制されたことである。更に、銅粒子を添加したサスペンションでの通常電解めっきでは、銅粒子の共析が起こり、表面粗さの増加の要因となる。一方、本検証における EP-SCS では、銅粒子の共析は見られなかった[12]。このことについては、EP-SCS の中で使用された銅粒子は電解質中の銅イオンが飽和するまで部分的に溶解したと考えている。興味深いこととして、従来法による電解めっきの場合、結晶が微細化し多くの粒界ができることが知られているが、EP-SCS でナノスケールのホールへ埋め込みめっきされた銅は同じ結晶方位であり、微細結晶は確認されなかった。この事実は、EP-SCS のめっき成長メカニズムが従来法に

よる電解めっきと異なることを意味している。この現象は、使用する添加剤の量を削減できることや、銅のセルフアニーリングなどの原因が考えられ、それ故、銅の三次元結晶成長が促進されたと考えている[13]。しかし、この現象についてはもっと多くの研究が必要である。

### 2.3.7 EP-SCS によるナノホールへ埋め込まれた銅の結晶組織

図 2-11 に、EP-SCS 法によって直径 60nm、深さ 120nm、アスペクト比 2 のホール TEG への埋め込みめっきを行った断面 TEM 像を示す。前節までの結果と同様に、全てのホールに対してボイドなどの欠陥が無い銅電析による埋め込みが確認できた。更に興味深いことに、図 2-11 左側のホールに埋め込まれた銅は単結晶であり、右側のホールではホール底面から 2, 3 の双晶が確認できた。この双晶について、図 2-12 に示すように TEM の暗視野像と明視野像で確認を行った。これら TEM による解析によりホールに埋め込まれた銅結晶の結晶方位は  $[111]$  であることを示している。一般的なホールへの埋め込みめっき技術に関して、ボトムアップ成長やコンフォーマル成長はボイド欠陥を生じない成長機構であり、3次元成長はホール内へ銅が電析されるよりも先にホール開口部が閉じてしまうため、電解銅めっきでナノサイズのホー

ル内に銅を埋める場合の成長機構として適していない[14]。更に、コンフォーマル成長が起きた場合、ホール側の側内壁から結晶成長が起こるため、銅埋め込み結晶成長の末期ではホール内に埋め込まれた銅の中央付近にホールの深さ方向と平行な円柱の結晶粒や結晶粒界が形成されるはずである。しかし、EP-SCS法でホール内に埋め込まれた銅は、いずれも単結晶や2、3の双晶で形成されており、双晶境界はホール底面に対して平行であることが確認できた。以上のことは、EP-SCSの結晶成長はボトムアップ成長であることを示している。

## 2.4 まとめ

本章では、sc-CO<sub>2</sub> サスペンションでの銅めっき検証を行った。EP-SCE 中では銅シード層の溶解が確認され、電解質へ CO<sub>2</sub> が溶解したことで酸性度が増加することで溶解反応が促進されたと考えられる。更に、CO<sub>2</sub> 容積量を増やしていくと電気抵抗増大の影響で EP-SCE の CE は減少する。そのため、銅シード層の溶解を溶解し、CE を増加させるために EP-SCS の改良を行った。銅粒子を添加した EP-SCS での銅めっき膜はピンホールが無く表面もスムーズで、使用する添加剤の使用量も大きく減らすことができる。

さらに、直径 60nm、深さ 120nm、アスペクト比 2 のナノスケールホール TEG に対し、ボイドの無い完璧な埋め込みめっきを達成できるよう EP-SCS 技術を改善し、すべてのナノホール中の銅にボイドが無く、完全な埋め込みめっきができることを明らかにした。更に、EP-SCS 法を用いた電解銅めっき処理によって内へ埋め込まれた銅結晶の解析を行い、EP-SCS 法における銅埋め込みの成長機構について考察を行った。埋め込まれた銅はいずれのホールにおいても単結晶、もしくは 2、3 の双晶が見受けられる結晶構造であった。TEM 解析による銅結晶方位はいずれも [111] 面であり、双晶境界はホールの底面に対して水平方向であった。EP-SCS を銅埋め込みめっきへ適用した場合、

ホール内の銅電析はボトムアップ成長で行われ、銅結晶のサイズも大きくなることが示唆された。しかし、EP-SCE の反応は、周期的めっき特性という反応機構で説明されており、この場合めっき金属は細粒化する。銅における EP-SCS は単結晶あるいは双晶を含んだ結晶によるボトムアップ成長したとすると矛盾がある。EP-SCS 法により細粒化して銅は析出するが、自己焼なましが起こり単結晶化したことが示唆される。

---

---

## 参考文献

---

---

- [1] O. Luhn, A. Radisic, C.V. Hoof, W. Ruythooren, J.P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) D242.
- [2] S. K. Cho, T. Lim, H. K. Lee, J. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) D187.
- [3] A. De Virgiliis, O. Azzaroni, R. C. Salvarezza, E. V. Albano, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 1953.
- [4] W. L. Tsai, P. C. Hsu, Y. Hwu, C. H. Chen, L. W. Chang, J. H. Je, M. H. Lin, A. Groso, G. Margaritondo, *Nature*, 417 (2002) 139.
- [5] B. C. Baker, C. Witt, D. Josell, T. P. Moffat, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) C67.
- [6] T. P. Moffat, L.Y. Ou Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) D228.
- [7] M. Shimada, M. Moriyama, K. Ito, S. Tsukimoto, M. Murakami, *J. Vac. Sci. Technol.*, B24 (2006) 190.

- [8] H. Yan, M. Sone, N. Sato, S. Ichihara, S. Miyata, *Surf. Coat. Technol.*, 182 (2004) 329.
- [9] T. M. Chang, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, Y. Higo, *Electrochem. Acta*, 55 (2010) 6469.
- [10] N. M. Martyak, P. Ricou, *Mater.Sci. Semicon. Process.*, 6 (2003) 225.
- [11] E. D. Niemeyer, F. V. Bright, *J. Phys. Chem.*, 102 (1998) 1474.
- [12] A.Hovestad, L.Janssen, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 38 (2005) 475.
- [13] K. Pantleon, J. A. D Jensen, M. A. J. Somers, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) C45.
- [14] T.P.Moffat, D.Wheeler, W.H.Huber, D.Josell, *Electrochem.Solid State Lett.* 4 (2001) C26

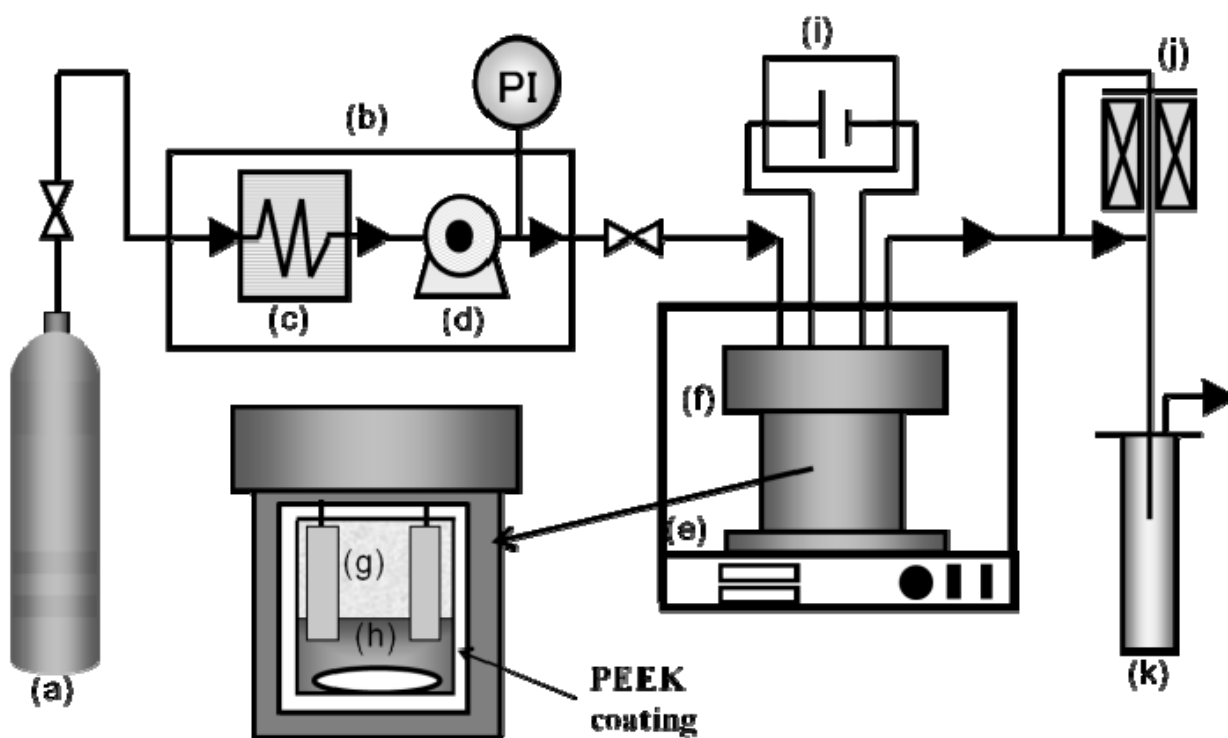


Figure 2-1. Experimental apparatus; (a)CO<sub>2</sub> gas tank, (b)CO<sub>2</sub> liquidization unit, (c)liquidization unit, (d)high pressure pump, (e)thermal bath, (f)reaction cell (SUS316L) with PEEK coating inside, (g)substrate, (h)cross stirrer, (i)power supply, (j)back pressure regulator, and (k)trap.

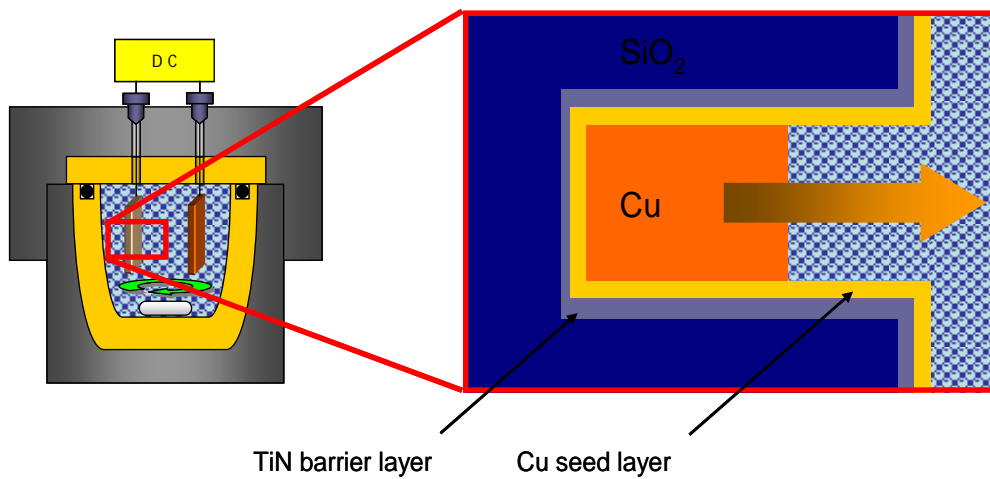


Figure 2-2. Geometry of hole-TEG in reaction cell for experiments in EP-SCE and

EP-SCS

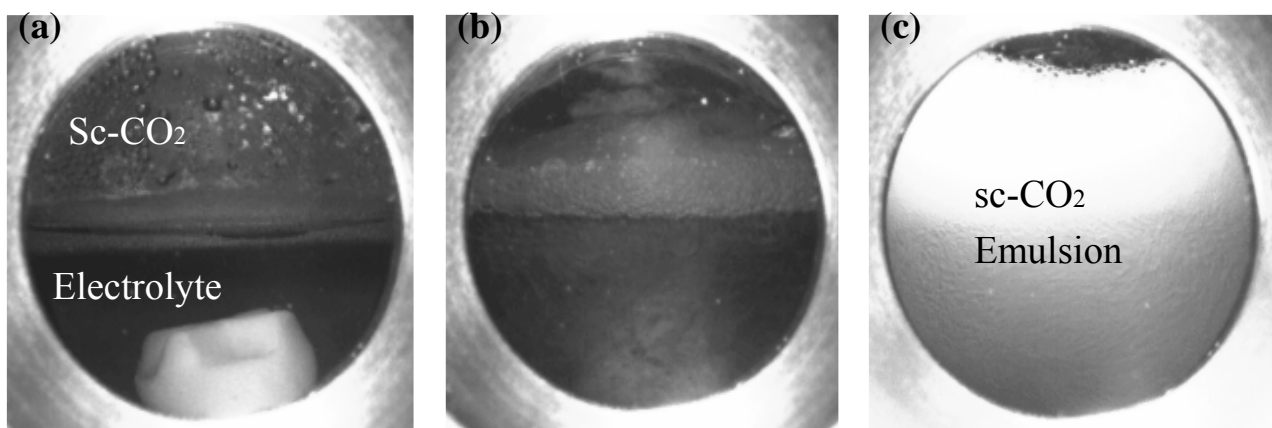


Figure 2-3. The dispersion state of EP-SCE through view cell: (a) Two separated phase of sc-CO<sub>2</sub> and the electrolyte, (b) immediately after stirring, and (c) EP-SCE.

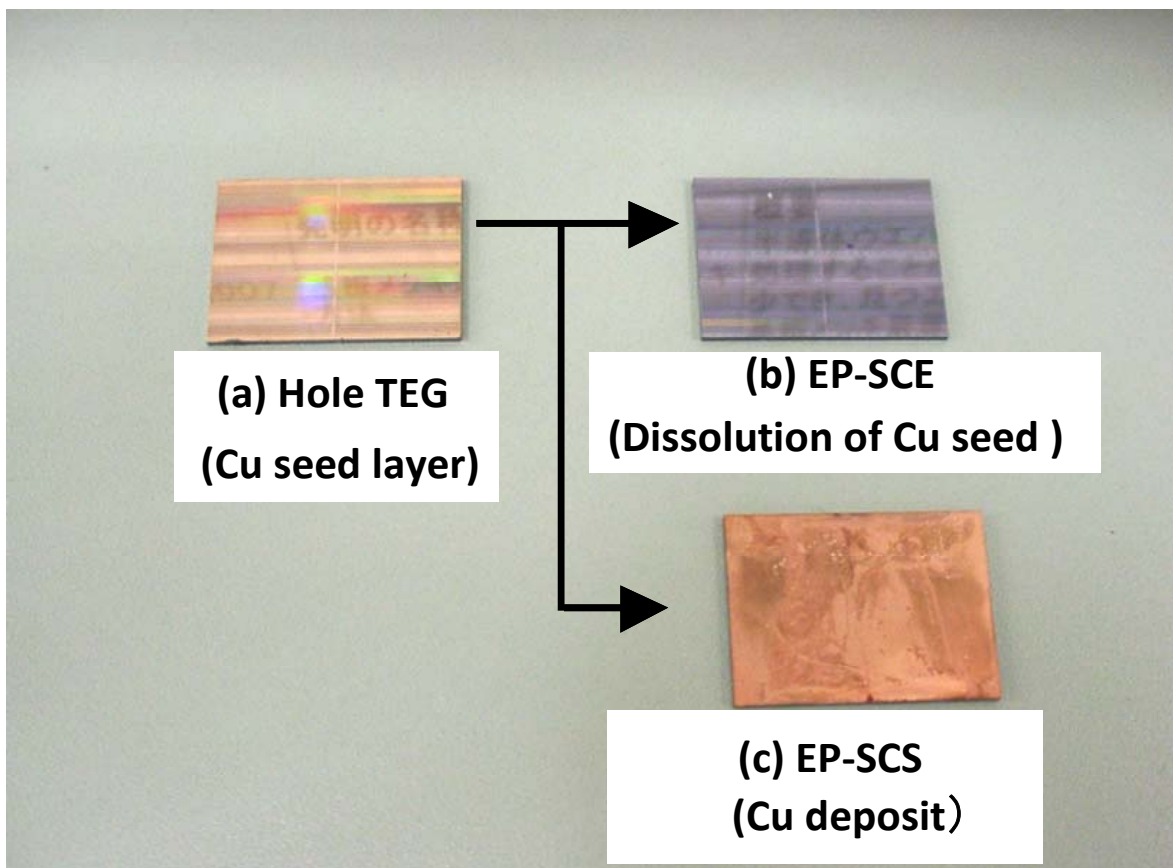


Figure 2-4. Optical microscopic images of the TEG before reaction (a), TEG without Cu seed layer after EP-SCE (b) and TEG plated by Cu after EP-SCS(c).

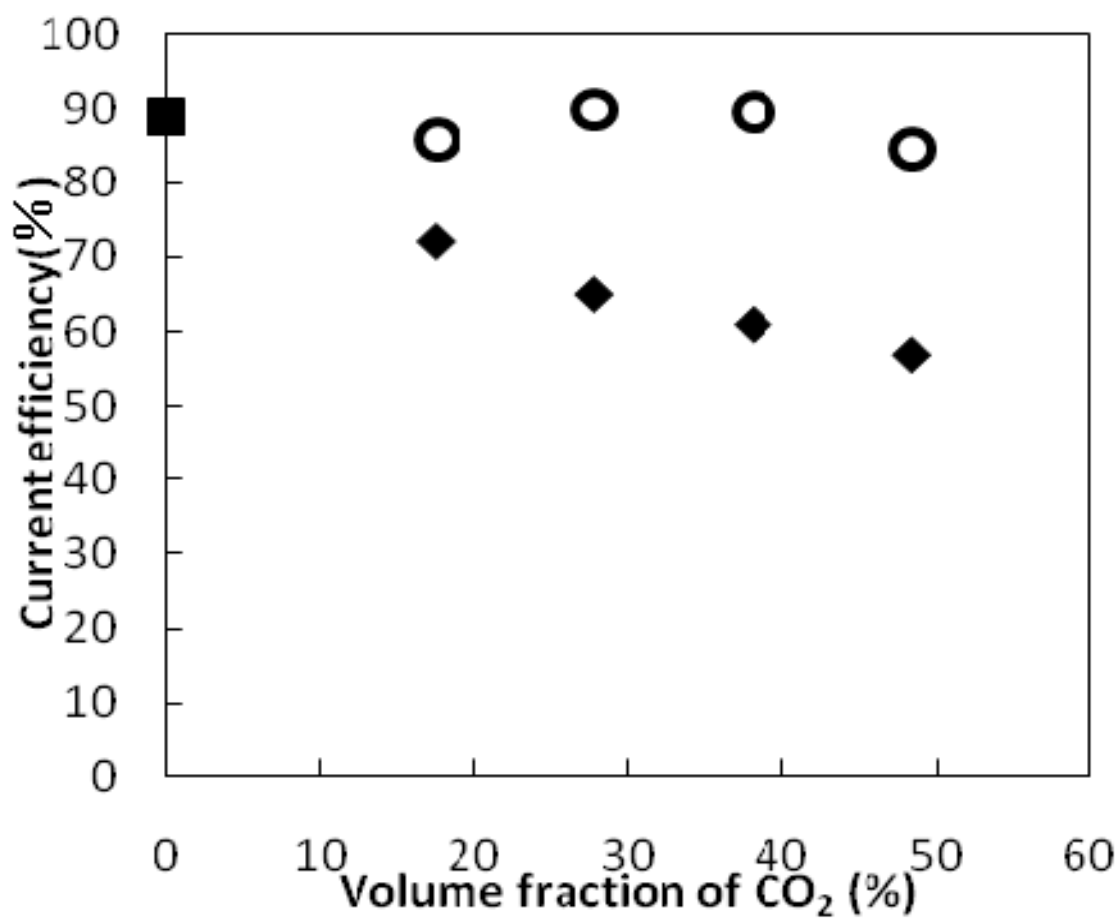


Figure 2-5. Current efficiency as a function of CO<sub>2</sub> volume fraction in hexane and sc-CO<sub>2</sub> emulsion with the additive-free base electrolyte at 1.0 A/dm<sup>2</sup> and 1 h deposition time (■:base electrolyte, ○: hexane emulsion, ◆: sc-CO<sub>2</sub> emulsion).

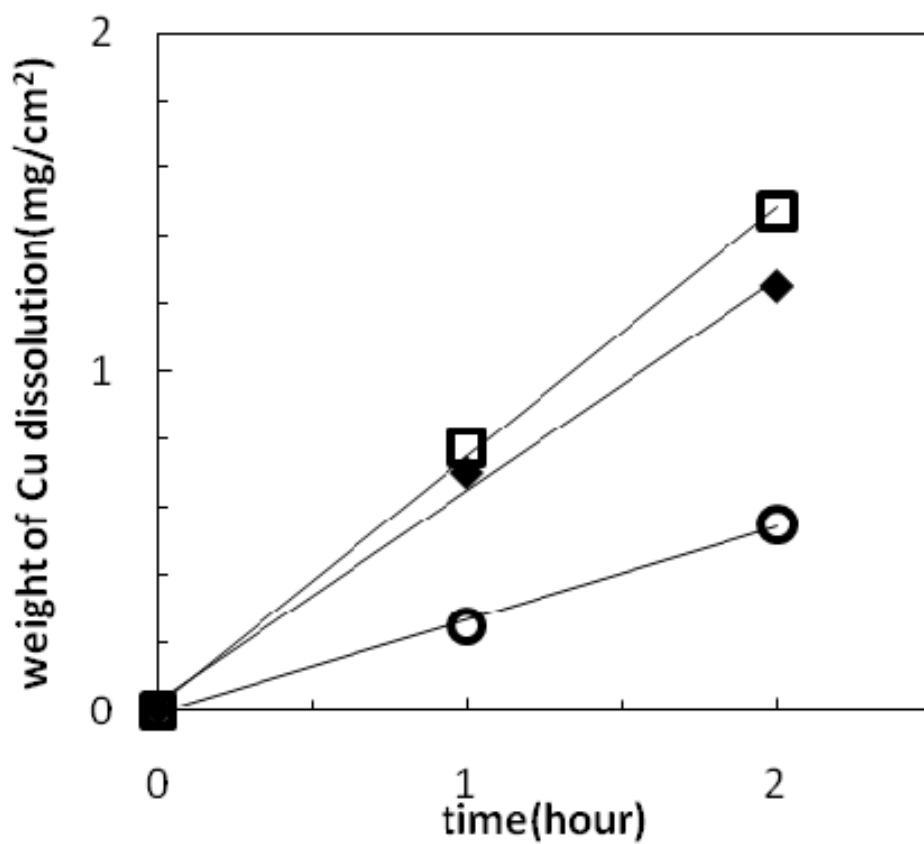


Figure 2-6. Weight loss of the Cu plate when immersed in different electrolytes with different immersion time. (○: pH 3.2 base electrolyte, ◆:sc-CO<sub>2</sub> emulsion using the pH 3.2 base electrolyte, □: pH 3.0 base electrolyte).

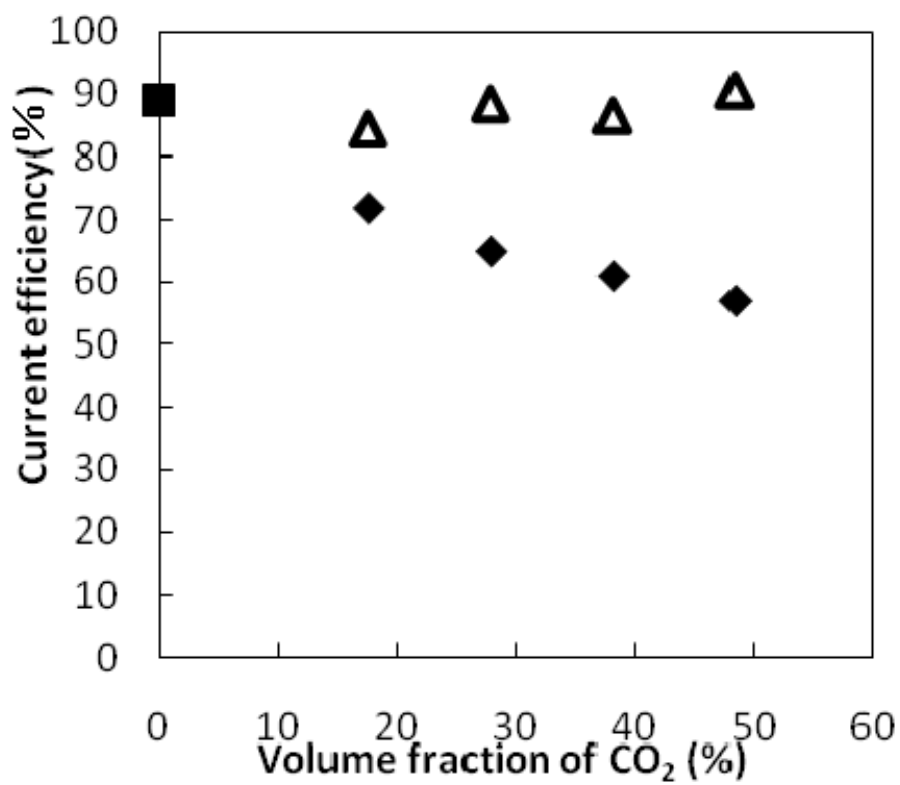


Figure 2-7. Current efficiency of CONV, EP-SCE, and EP-SCS with the Cu particles (1.7g/L) using the additive-free base electrolyte at 1.0 A/dm<sup>2</sup> and 1 h deposition time (■: CONV, ◆: EP-SCE, △: EP-SCS).

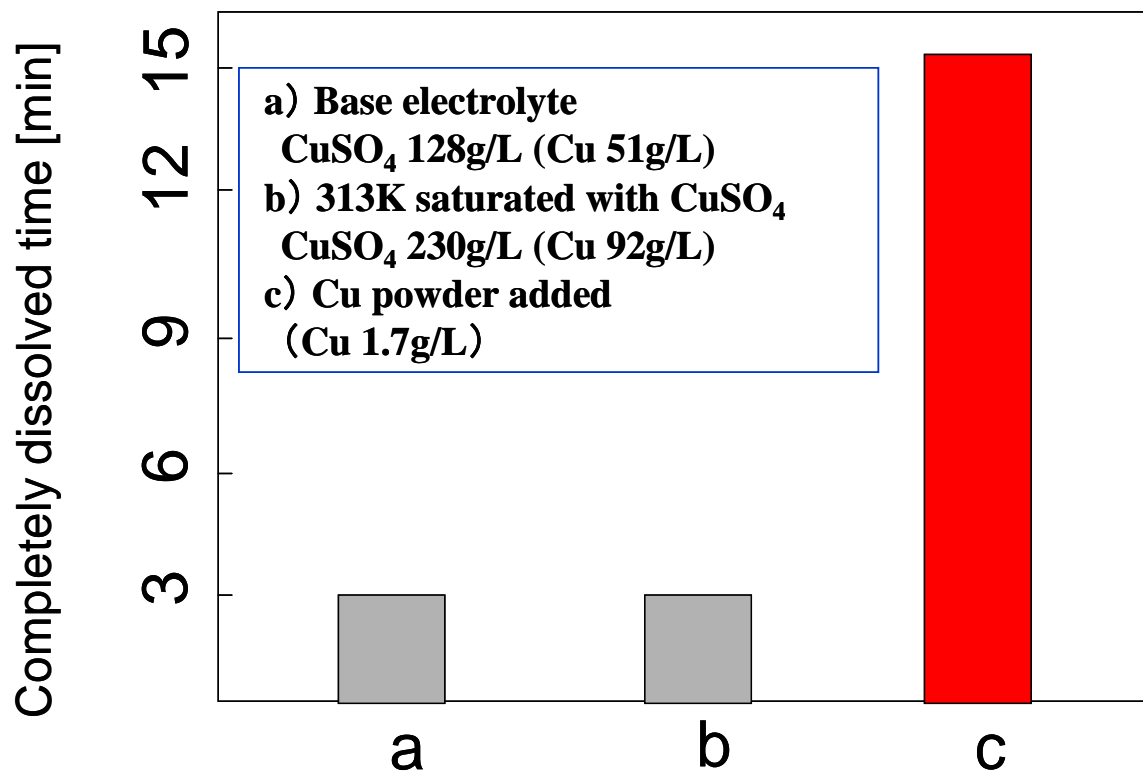


Figure 2-8. Influence of Cu powder and CuSO<sub>4</sub> on Cu-seed layer dissolution speed

(a: base electrolyte, b: 313K saturated with CuSO<sub>4</sub>, c: Cu powder added)

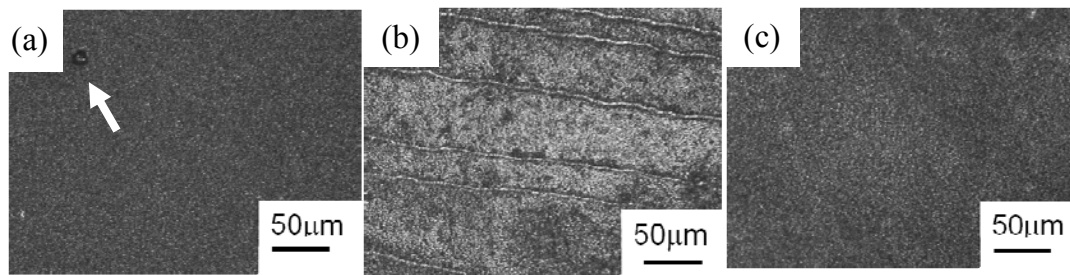


Figure 2-9. Optical microscope images of surface of electrodeposited Cu on Cu substrate at  $1.0 \text{ A/dm}^2$  for 1 h (a) by conventional electroplating method, (b) by EP-SCE (c) by EP-SCS with Cu particles of  $1.7\text{g/L}$

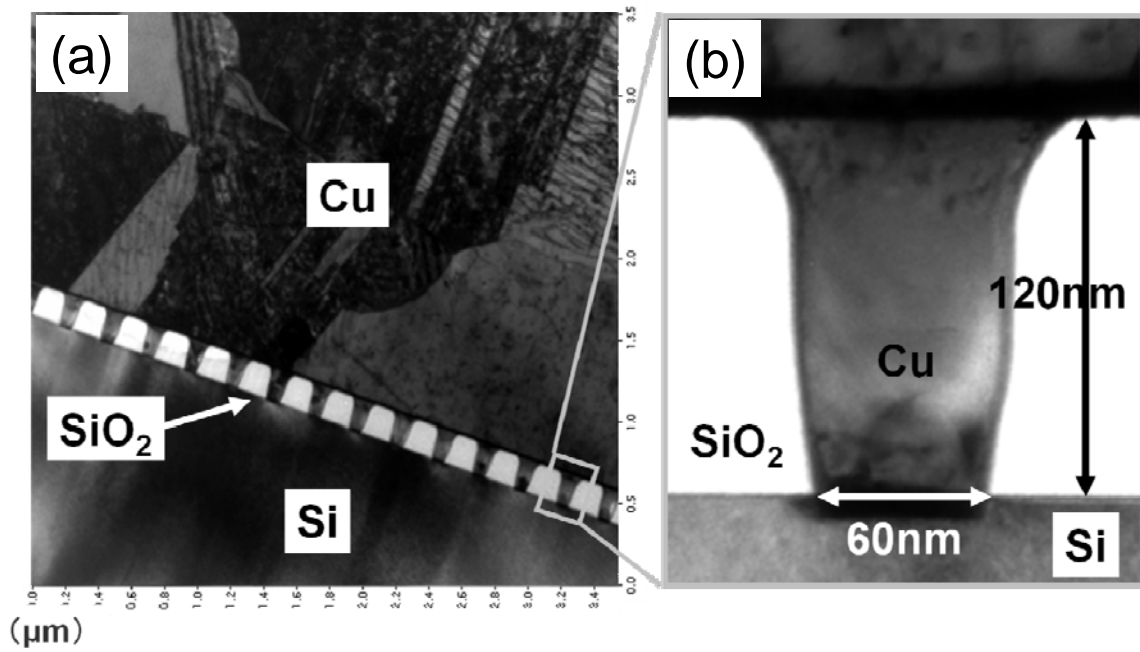


Figure 2-10. Cross sectional TEM images of (a) electrodeposited Cu filled by EP-SCS into hole TEG with 60nm in diameter and aspect ratio of 2, and (b) is magnified image of (a)

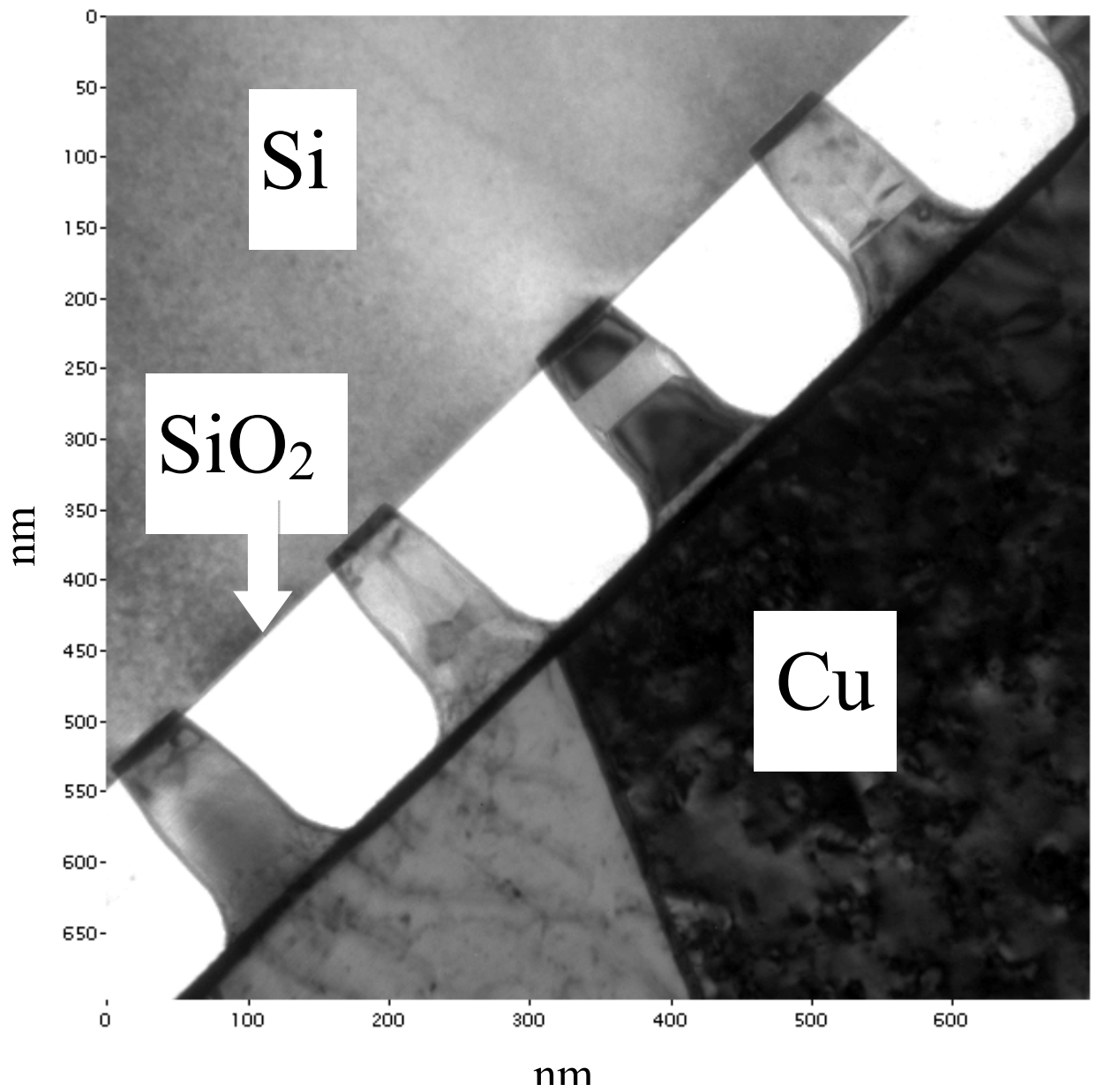


Figure 2-11. Cross-sectional TEM image of Cu filled by EP-SCS into hole TEG with 60 nm in diameter and aspect ratio of 2.

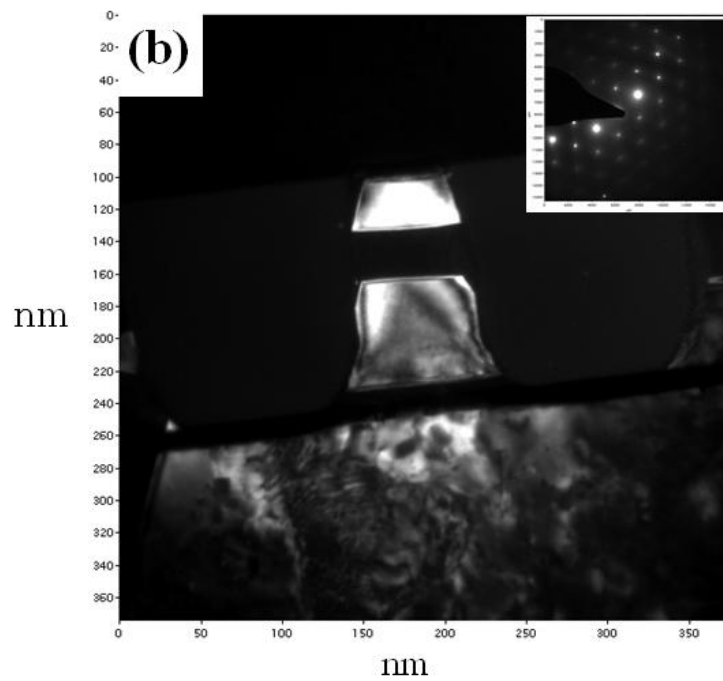
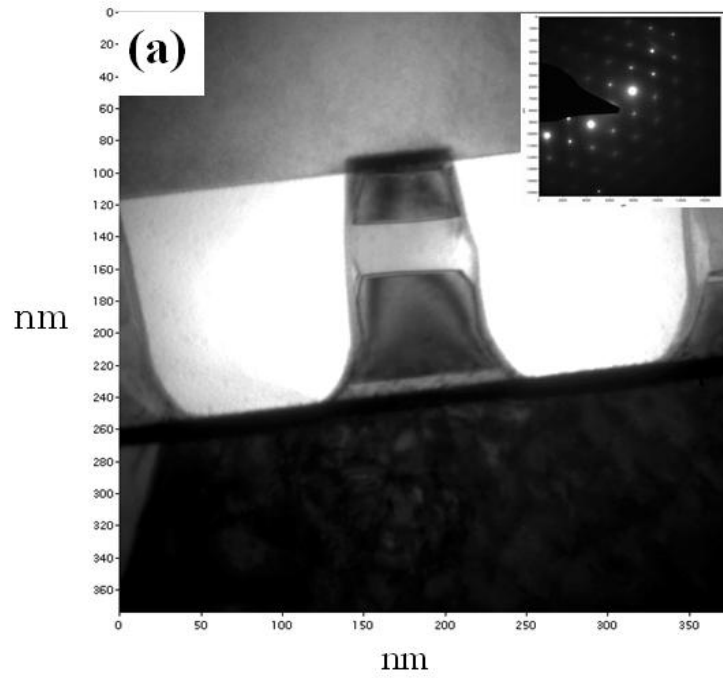


Figure 2-12. (a) Bright field and (b) dark field images of cross-sectional TEM with corresponding diffraction patterns of Cu filled into hole TEG by EP-SCS.

# 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

---

---

### 3.1 緒言

高アスペクト比のナノスケールホールへの電解銅めっきによる埋め込み配線形成は、3次元集積回路技術におけるキーテクノロジーであり、マイクロエレクトロニクスの微細化にナノスケール銅配線が必要になっている[1]。しかし、銅配線形成時に起きるボイドやピンホールといった欠陥が微細化への問題となっており、これら欠陥の発生しない電解銅めっき法が必要となっている。近年では、それら問題を解決するために、電解銅めっきに使用される添加剤の研究が行われてきた[1-3]。代表的な添加剤の組み合わせとして、アクセラレーターとしてSPS (bis(3-sulfopropyl) disulfide)、サプレッサーとしてPEG (polyethylene glycol)、レベラーとしてPEG (Polyethylene glycol) および少量のClとの組み合わせが用いられている[4]。しかしながら、銅埋め込みめっきに

用いられている添加剤は2つの問題を抱えている。ひとつめの問題は添加剤自体が配線の不純物となり、配線抵抗が高くなるという問題である。二つめの問題は、添加剤による銅核生成の増加と核成長の抑制効果によって銅結晶粒子サイズが小さくなり、ナノスケール銅埋め込みめっきを容易にするのだが、結晶粒子サイズの縮小と共に電子の移動を抑制させる結晶粒界が増加するため、配線抵抗が高くなってしまう問題である[5]。それゆえ、添加剤使用量を低減できる新たな銅埋め込みめっきの改善手法が求められている。

sc-CO<sub>2</sub> を利用した金属堆積法は近年多大な注目を集めてきた[6-9]。Watkinsらは、sc-CO<sub>2</sub> を用いて直径 100nm 以下のホールへ銅埋め込みめっきを達成したと報告している。超臨界流体は液体と気体の中間の特性を持つ特異な溶媒であり、sc-CO<sub>2</sub> を用いることで、液体よりも低い粘度と水素との高い混和性により完全に平滑な銅埋め込みめっきができる。我々は、sc-CO<sub>2</sub> エマルジョンを用いた電解めっき法 (EP-SCE) [10-12] および無電解めっき法 (ELP-SCE) を提案してきた[13-14]。sc-CO<sub>2</sub> は低粘度で水素との混和性がよい為、EP-SCE を用いた電解 Ni めっきではピンホールレスの Ni 膜が形成でき、ELP-SCE を用いた無電界 Pd めっきでは、直径 4nm のホールへの Pd 埋め込みができた。本章では、EP-SCE 法をナノスケール・高アスペクト比ホールへの銅埋め込みめっきへ適用することで、従来めっき法で問題となっているボイドやピンホ

ールの発生を解決できると考えている。更に、sc-CO<sub>2</sub> エマルジョンを銅配線の埋め込みめっきへ使用することで、添加剤の量を減らすこともできると考えられる。第2章では、硫酸銅基本浴への銅シード層溶解を抑制するために銅粒子を添加し、sc-CO<sub>2</sub> エマルジョンとして電解銅めっきを行う EP-SCS 法を見出した。また、同時に埋め込まれた銅が単結晶あるいは双晶を少し含むかなり大きな結晶であることが明らかになった。

しかしながら、本研究で最も重要な点は高いアスペクト比のナノホールに埋め込みが可能かどうかである。超臨界流体を用いた前述の Watkins らの方法は超臨界流体の低粘性から高いアスペクト比の埋め込みを可能としている [6]。EP-SCS が半導体配線に利用できるのかを確かめる必要がある。特に EP-SCS 法では、めっき反応媒体に銅粉体を導入することから、銅粒子の誘導共析が起こる可能性がある。また、同時に Watkins らの方法では有機金属錯体を利用することから、有機錯体あるいはその分解物に由来する不純物が問題となり、半導体製造への適応が進んでいない。従って EP-SCS においてこの点も明らかにする必要がある。

本章では、まず EP-SCS に由来する銅皮膜の表面性状を調べる。これにより E-SCS で銅粉体の誘導共析が起こっているかを確認する。同時にグロー放

電発光分析により銅皮膜の不純物濃度を調べる。その後、Si 基板の上に形成した直径 70nm、深さ 350nm、アスペクト比 5 のナノスケールホールに対し、従来電解めっき法ではアスペクト比 1 までの埋め込みしかできない電解銅めっき液を用いて、EP-SCS 法による埋め込みめっき検証を行い、EP-SCS の高いアスペクト比の埋め込み特性を明らかにする。

## 3.2 実験

### 3.2.1 実験材料

超臨界二酸化炭素の原料として純度 99.99% の CO<sub>2</sub>(4N-CO<sub>2</sub> , Iwatani Co.,Ltd)を用いた。電解銅めっき液として、硫酸銅基本浴（奥野製薬工業、硫酸銅五水和物(0.85mol/L)、硫酸(0.5mol/L)、Okuno Chemical Industries Co.,LTD)に対し、添加剤（トップルチナM (4.5mL/L)、トップルチナ 2 (1.0mL/L)、トップルチナ 3 (3.0mL/L)、塩酸 (11.6mmol/L)、Okuno Chemical Industries Co.,LTD)を加えて建浴したものをを用いた。sc-CO<sub>2</sub>とめっき液とのエマルションを形成するために、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<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>OH]を、めっき液に対して容積比 1 %を添加した。銅粒子（平均粒子径 63um、純度 99.5%、Kanto Chemicals Co., INC.）を銅シード層

溶解抑制のために添加した。被めっき物として、純銅基板 (99.99%、2cm×1cm) を電解めっき後の銅膜表面観察および CE (電流効率) 計測用として用いた。また、ホール埋め込みめっき評価用として、シリコン基板表面に TiN バリア層と銅シード層をスパッターで処理したホール TEG (Test Group Element) を用いた。そのホールは直径 70nm、深さ 140~350nm である。

### 3.2.2 実験装置とプロセス

図 3-1 に、本電気めっき実験にて使用したバッチ式高圧反応容器 (JASCO Corp.) を示す。この高圧反応容器は容量 50mL、SUS316 製容器に PEEK の内張りを施しており、空気恒温槽により温度管理を行った。反応容器内のアノード・カソードと、プログラム電源 (YAMAMOTO-MS Co.,LTD.) とを白金ワイヤーにて接続した。カソード電流密度は直流  $1.0\text{A}/\text{dm}^2$  とした。293K・常圧下を標準条件とし、EP-SCS は 323K・15MPa 条件下にて電気めっき反応を行った。最初に、基本浴となる電解質と界面活性剤、銅粉末およびマグネット十字攪拌子を高圧反応容器へ投入した。次に、作用電極と対電極を取り付け、高圧反応容器に蓋をし、マグネット攪拌機能付き空気恒温槽へセットし、323K に調整した。そのとき、各電極はまだめっき浴に浸漬しないようにした。

蓋をした後、高圧ポンプによって高圧反応容器内へ CO<sub>2</sub> を圧力が 15MPa となるまで供給した。銅粉末を溶解させた電解質を十字攪拌子にて 100rpm、20 分攪拌して安定したエマルジョン電解質とした。そして回転速度を 450rpm にし、電気めっき反応を開始させた。

### 3.2.3 分析

電気めっき処理後の銅板上のラフネス測定は原子間力顕微鏡（AFM、XE-100、Park Systems）を用いて、走査面積 10um×10um、5 回計測の平均値として求めた。ナノスケールホールテスト TEG の断面観察を行うために、集束イオンビーム加工機（FIB、FB-2100、Hitach high technologies Co.,LTD.）を用いて 30kV・0.4nA 条件で厚さ 1um まで薄く加工し、断面サンプルを作成した。この断面サンプルを走査型電子顕微鏡（FE-SEM、S-4300E、Hitach high technologies Co.,LTD.）を用いて観察した。また、電解めっきで形成された銅の不純物解析はグロー放電発光分析装置（GD-OES、GDA750、Rigaku）を用い、銅膜の炭素および酸素の含有量を比較した。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 EP-SCS による銅粒子の誘導共析の有無

図 3-2 に従来法、EP-SCE 法、および EP-SCS 法 (0.3g/l 銅粒子) により形成した銅めっき皮膜表面の光学顕微鏡写真を示す。図 3-2 (a) では、従来法による銅膜は平滑だがピンホールが散見された (白矢印部)。Ra は約 62nm、CE は 89%であった。一方、図 3-2 (b) の EP-SCE 法によって形成された銅膜は、外観は平滑であったが、Ra は 229nm と粗く、CE も 61%と低効率であった。一方、銅粒子を添加して懸濁させた EP-SCS 法を用いることで、図 3-2 (c) のように外観は平滑で、Ra も 32nm と低く、CE も 86%まで上昇した。EP-SCE と EP-SCS の相違点は銅粒子添加のみであることから、EP-SCE の CE が低いのは、基板の銅がめっき液に溶解したためと考えられ、銅電解めっき液は CO<sub>2</sub> が溶解することにより、より酸性度が強くなっており、銅の溶解が加速される。しかしながら、銅粒子を添加して懸濁液を形成すると基板の銅溶解を抑制し、より高い CE が得られる。ここで、従来めっき法において銅粒子を添加することで懸濁させた銅電解めっき液を用いてめっき反応を行うと、銅粒子が共析するため粗い表面になる[15]。しかし、EP-SCS で形成した銅膜ではそのような共析現象は確認されなかった。このことから、EP-SCS で添加され

た銅粒子は高圧下で電解銅めっき液中へ溶解し続け、それによって銅シード層の溶解が抑制できると確信した。

### 3.3.2 EP-SCS 法で形成した銅皮膜のコンタミネーション

第2章では、EP-SCS 法を銅配線へ適用する際の懸念事項として、以前の研究において、EP-SCE 法で形成した Ni 膜では従来めっき法と比較して炭素の含有率が高かったことを挙げた[16,17]。この炭素は、二酸化炭素の還元反応に由来すると考えられている。炭素不純物は銅配線における配線抵抗増大の問題要因となる[18]。そのため、この電気めっき方法において不純物濃度は改善する必要がある。GD-OES を膜中の不純物計測で用いた。図 3-3 には従来の電解銅めっき法(a)、従来の電解銅めっき法に界面活性剤を加えたもの(b)、EP-SCE 法(c)および EP-SCS 法(d)で作成した銅薄膜中の厚さ方向の炭素濃度分布を示している。まず、従来方法では、銅基板と析出した銅の界面で 0.1atm.% 程度の炭素濃度の増加が見られることがわかる。これは、めっき液の微量な添加物に由来するものと考えられる。界面活性剤を加えた場合、1atm.% 程度の炭素のピークが基板と皮膜界面で見られる。この結果から界面活性剤添加は不純物の点からは非常に問題のあるプロセスであるといえる。

EP-SCE と EP-SCS の結果は、従来方法とほぼ同じものとなった。この結果は非常に不思議である。EP-SCE および EP-SCS 法では共に、界面活性剤を図 3-3(b)と同じ濃度加えているのである。EP-SCE および EP-SCS 法においては界面活性剤はめっき液と二酸化炭素分散相の界面に位置しており、そのため不純物として皮膜内部に析出しないと考えられる。これら結果は従来めっき法と EP-SCS 法で形成した銅膜中の炭素不純物濃度は同等であることを示している[16,17]。この結果は Ni EP-SCS の場合と異なっている。

図 3-4 には従来の電解銅めっき法(a)、従来の電解銅めっき法に界面活性剤を加えたもの(b)、EP-SCE 法(c)および EP-SCS 法(d)で作成した銅薄膜中の厚さ方向の酸素濃度分布を示している。酸素濃度は銅皮膜中の炭素濃度と比較しほぼ 10 倍程度大きいことがわかる。従来の電解銅めっき法、EP-SCE 及び EP-SCS 法による銅皮膜中の酸素濃度の分布はお互いにほぼ等しく、皮膜表面から徐々に減少する傾向がある。このことを考えると、酸素の濃度の小さなピークは添加剤含有の酸素である可能性がある。また、従来法に界面活性剤を加えたものは、基板と銅皮膜の境界に大きな酸素ピークが見られる。この結果は、従来法に界面活性剤を加えた場合、界面活性剤そのものあるいは分解物がめっき内部に取り込まれると考えられる。

以上から二つの点が明確になった。まず、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による炭素の不純物発生は起こらない、あるいはほとんど無視できるレベルである。また、本システムで使用される界面活性剤は銅めっき膜の不純物問題を起こさない。

### 3.3.3 EP-SCS 法による高アスペクト比を有するナノスケールホールへの銅埋め込み

次に、図 3-5 に直径 70nm、アスペクト比 2 のホール TEG への従来めっき法と EP-SCS での銅埋め込みめっきを行った後の断面 SEM 像を示す。図 3-5 (a) では、従来めっき法でホール内への銅埋め込みはされているが、多数の欠陥があることが分かる。本実験で使用した電解銅めっき液は直径 70nm のホールに対してアスペクト比 1 までの埋め込みができるよう設計されたものであり、この結果はそれらと合致している。ボイドの形成要因は (1) 銅シード層の溶出、(2) 電解銅めっき液の高い表面張力に起因するホール内部の電解質の輸送問題、(3) めっき反応過程で生成する  $H_2$  ガスによる銅堆積の障害、(4) 電流分布による三次元結晶成長が考えられる。本実験にて、図 3 (a) より銅シード層は溶出していないため、考えられるボイド発生要因

は(2)、(3)もしくは(4)となる。一方、EP-SCS法によって銅埋め込みめっきを行った結果、図3-5(b)に示すように、ホール内に電気めっきされた銅はボイドやピンホールといった欠陥が無く、完全な銅埋め込みができる。

このように、EP-SCS法は従来電解めっき法と比較してナノスケールホールへの銅埋め込みに対してより効果的である。埋め込み能力を検証するために、図3-6(a)及び(b)に示すような直径70nm、アスペクト比5のホールTEGに対しても銅埋め込みめっきを行い、図3-6(c)に示すように、すべてのホールに対してボイドなどの欠陥が無い、完全な銅埋め込みが確認できた。以上のようなEP-SCSによる完全な銅埋め込みの結果は、sc-CO<sub>2</sub>の低粘性がナノスケールホール内における電解質の輸送問題を改善し、電気めっき反応によって生成されるH<sub>2</sub>とsc-CO<sub>2</sub>の混和性によりH<sub>2</sub>バブルの生成によるめっき成長阻害やボイド・ピンホールといった欠陥形成の問題を改善したことを意味する。さらに、めっき液の設計能力を超えるナノスケールホールへの埋め込み能力が確認できたことから、EP-SCS法は凹形状に対して、ボトムアップ成長やスーパーコンフォーマル成長をさせる能力が期待できる[19,20]。しかし、埋め込みメカニズムの詳細については、より詳細に解明していく必要がある。

### 3.4 まとめ

本章では、まず EP-SCS に由来する銅皮膜の表面性状や GD-OES により内部の不純物を調べた。表面性状の観察から、EP-SCS では銅粉体の銅皮膜内部への誘導共析が起こっていないことが確認できた。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による炭素の不純物発生は起こらない、あるいはほとんど無視できるレベルであること、また本システムで使用される界面活性剤は銅めっき膜の不純物問題を起こさないことが明らかになった。

従来電解めっき法では直径 70nm のホールに対してアスペクト比 1 の埋め込み能力である電解銅めっき液を用いて、EP-SCS 法を用いることにより、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確認した。このようなボイドなど欠陥がない完全な埋め込みが EP-SCS 法によってできた要因は、sc-CO<sub>2</sub> の低粘性や銅粒子の添加による銅シード層の溶出抑制による。また、EP-SCS 法は従来電解めっき法よりも銅埋め込み性能が高いため、埋め込み能力を高めるために電解銅めっき液へ添加される添加剤の量を少なくして銅配線を形成することが可能である。

---

---

## 参考文献

---

---

- [1] O. Luhn, A. Radisic, C.V. Hoof, W. Ruythooren, J.P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, 157, D242 (2010).
- [2] D. Josell, D. Wheeler, T. P. Moffat, *J. Electrochem. Soc.*, 5 (4), C49 (2002).
- [3] T. P. Moffat and L. Y. Ou Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 157, D228 (2010).
- [4] M. Stangl, M. Liprak, J. Acker, V. Hoffman, S. Baunack, K. Wetzig, *Thin Solid Films*, 517, 2687 (2009).
- [5] M. Shimada, M. Moriyama, K. Ito, S. Tsukimoto, M. Murakami, *J. Vac. Sci. Technol. B* 24 (1) (2006).
- [6] J.M. Blackburn, D. P. Long, A. Cabanas, J. J. Watkins, *Science*, 294, 141 (2001).
- [7] Y. Zong, J. J. Watkins, *Chem. Mater.*, 17, 560 (2005).
- [8] E. Kondoh, J. Fukuda, *J. of Supercritical Fluids*, 44, 466 (2008).
- [9] E. Kondoh, K. Shigama, *Thin Solid Films*, 491, 228 (2005).

- [10] H. Yoshida, M. Sone, H. Wakabayashi, H. Yan, K. Abe, X. T. Tao, A. Mizushima, S. Ichihara, S. Miyata, *Thin Solid Films* 446, 194 (2004).
- [11] H. Yan, M. Sone, N. Sato, S. Ichihara, S. Miyata, *Surf. Coat. Technol.* 182, 329 (2004).
- [12] H. Yoshida, M. Sone, A. Mizushima, H. Yan, H. Wakabayashi, K. Abe, X. T. Tao, S. Ichihara, S. Miyata, *Surf. Coat. Technol.* 173, 285 (2003).
- [13] M. Seshimo, M. Ozawa, M. Sone, M. Sakurai, H. Kameyama, *J. Memb. Sci.*, 342, 321 (2009).
- [14] H. Uchiyama, T. Endo, M. Sone, *J. Electrochem. Soc.*, 59, D114 (2012).
- [15] M. Musiani, *Electrochim. Acta* 45, 3397 (2000).
- [16] S.T. Chung, W.T. Tsai, *J. Electrochim. Soc.*, **156** (2009) D457-D461.
- [17] T. Nagoshi, T.F.M. Chang, T. Sato, M. Sone *Microelectr. Eng.*, **110** (2013) 269-272.
- [18] T. Osaka, N. Yamachika, M. Yoshino, M. Hasegawa, Y. Negishi, Y. Okinaka, *Electrochem. Solid State. Lett.*, **12** (2009) D15-D17.

[19] T. P. Moffat, J. E. Bonevich, W. H. Huber, A. Stanishevsky, D. R. Kelly, G. R.

Stafford, D. Josell, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 4524 (2000).

[20] J. Reid, *J. Appl. Phys.*, 40, 2650 (2001).

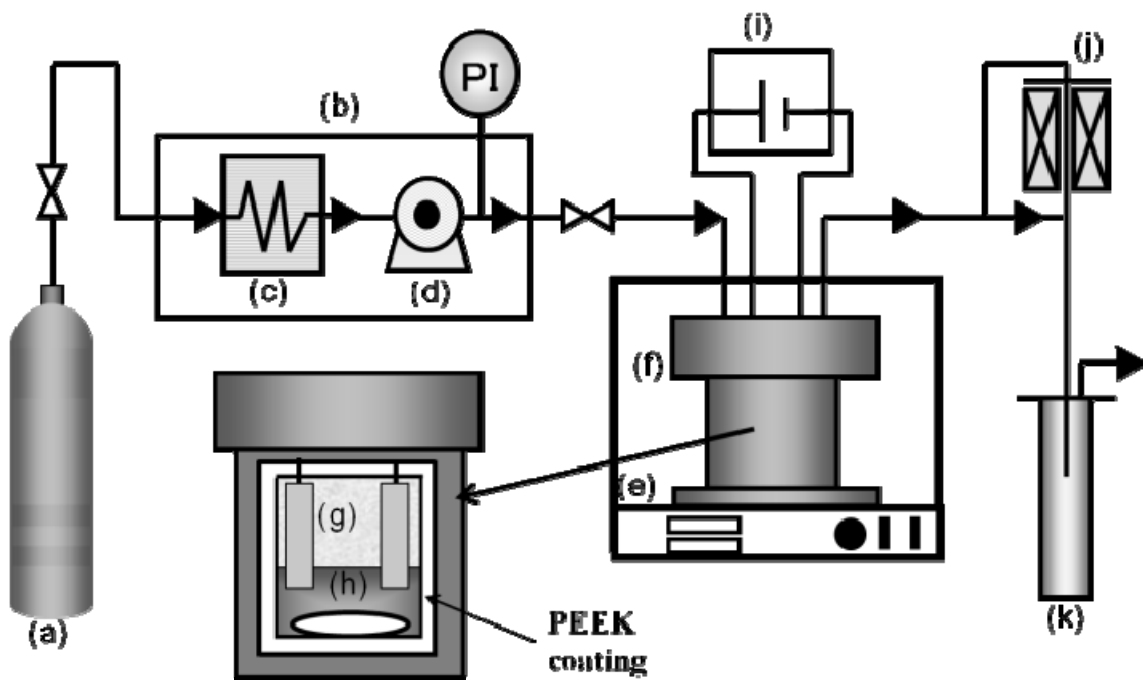


Figure 3-1. Experimental apparatus; (a)CO<sub>2</sub> gas tank, (b)CO<sub>2</sub> liquidization unit, (c)liquidization unit, (d)high pressure pump, (e)thermal bath, (f)reaction cell (SUS316L) with PEEK coating inside, (g)substrate, (h)cross stirrer, (i)power supply, (j)back pressure regulator, and (k)trap.

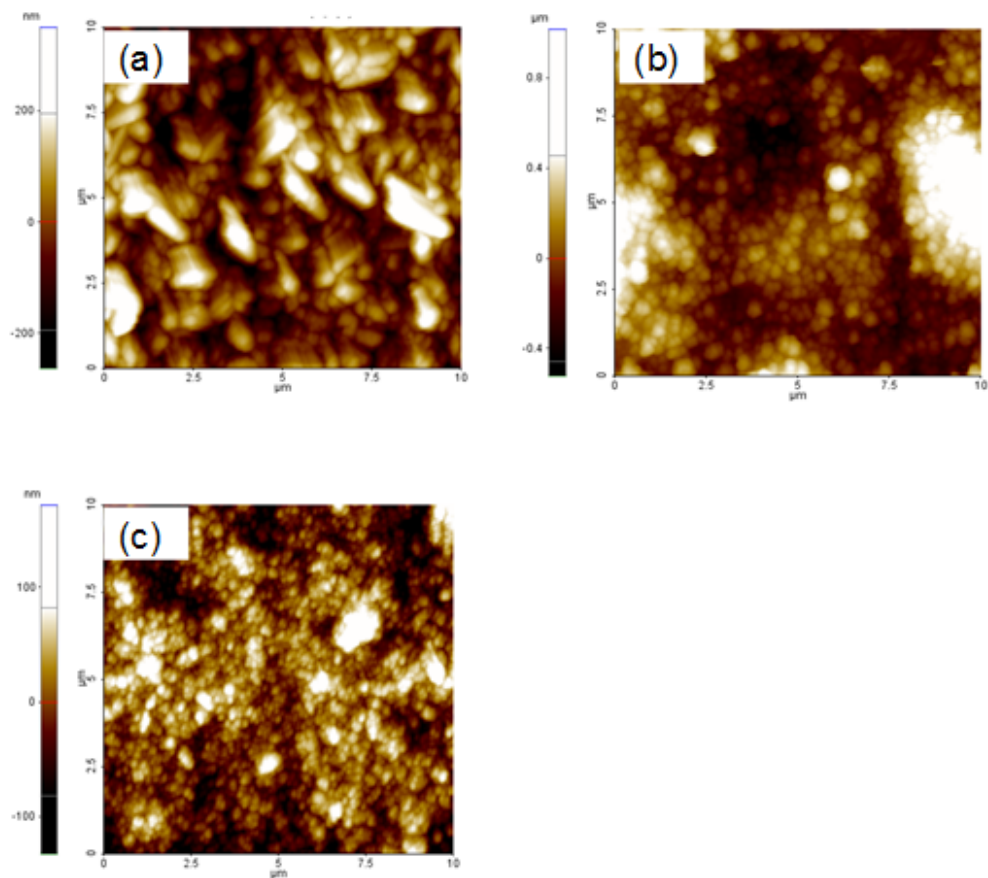


Figure 3-2. AFM microscope images of surface of electrodeposited Cu on Cu substrate at  $1.0 \text{ A/dm}^2$  and 10 min (a) by CONV, (b) by EP-SCE (c) by EP-SCS.

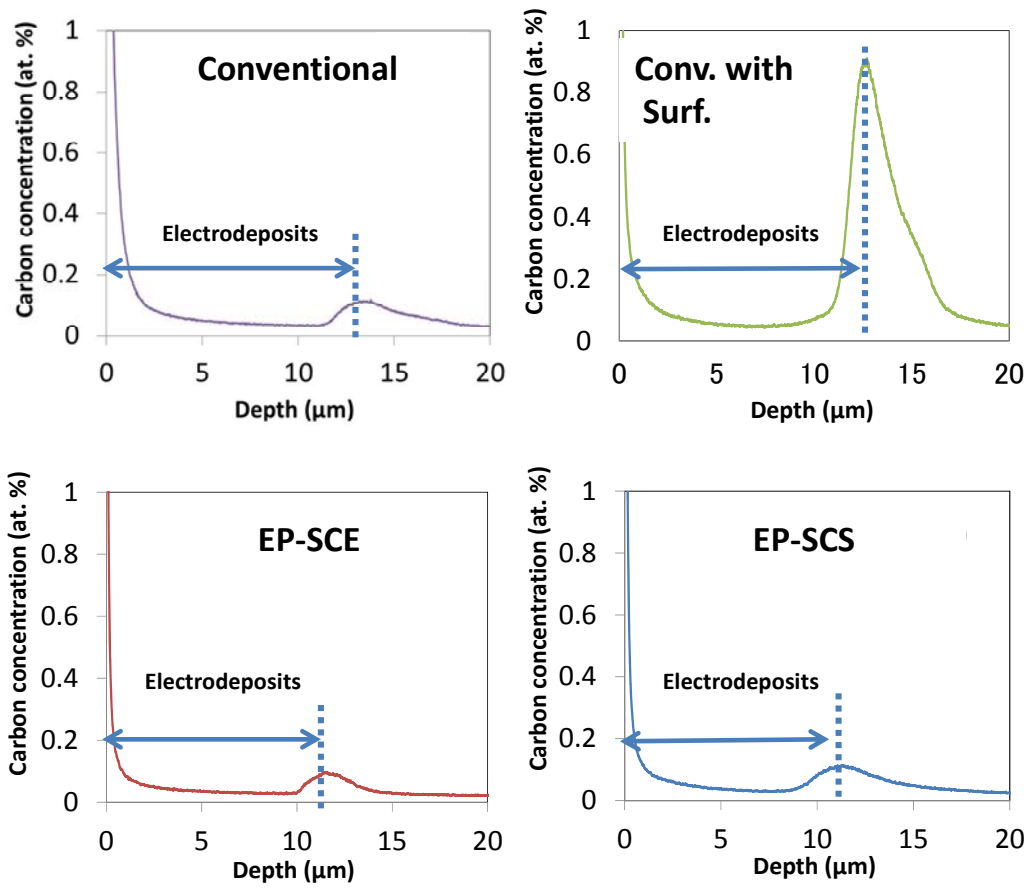


Figure 3-3. Distribution of carbon content in the films from GDOES analysis: (a) CONV, (b) CONV with surf, (c) EP-SCE, and (d) EP-SCS.

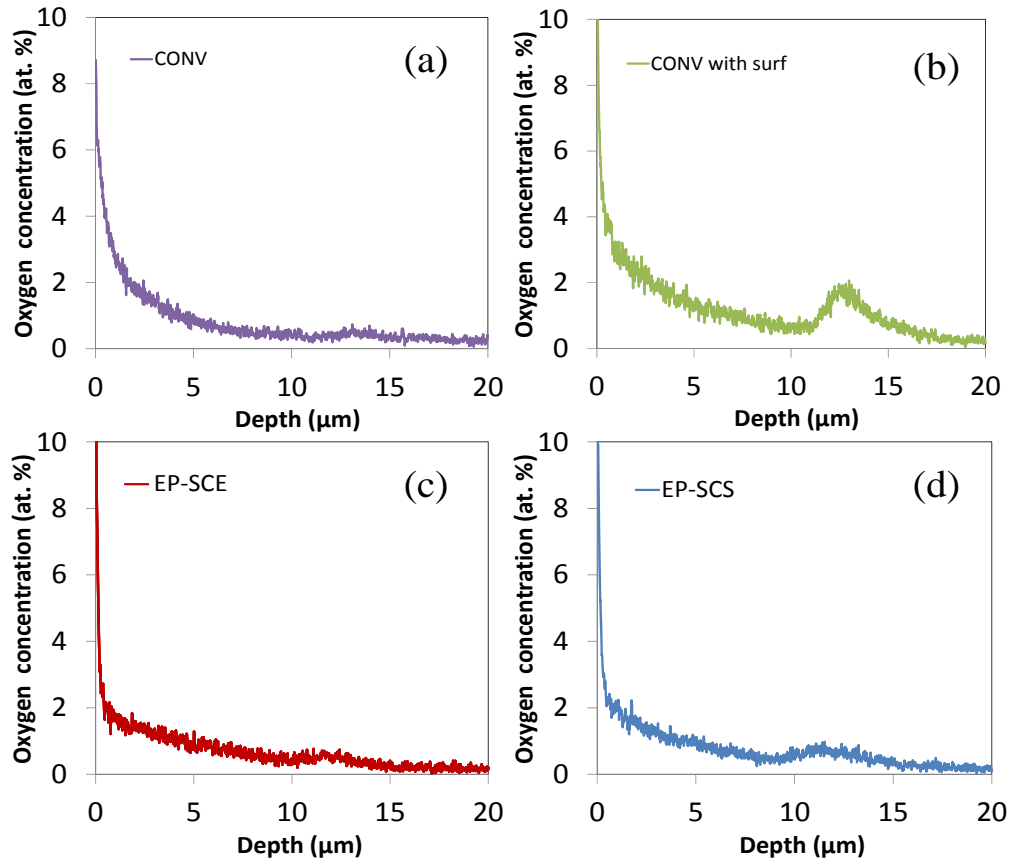


Figure 3-4. Distribution of oxygen content in the films from GDOES analysis: (a) CONV, (b) CONV with surf, (c) EP-SCE, and (d) EP-SCS.

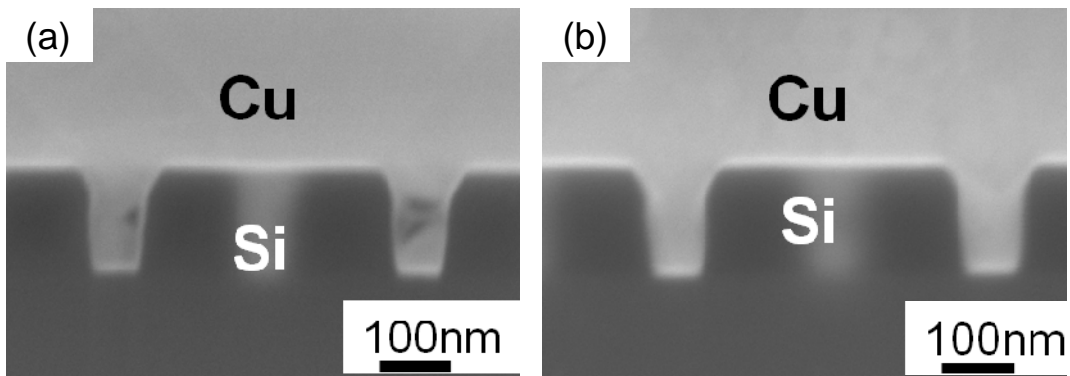


Figure 3-5. Cross sectional SEM images of hole test element group (TEG) with holes of 70 nm in diameter and aspect ratio of 5 filled (a) by conventional electroplating of Cu and (c) by EP-SCS of Cu.

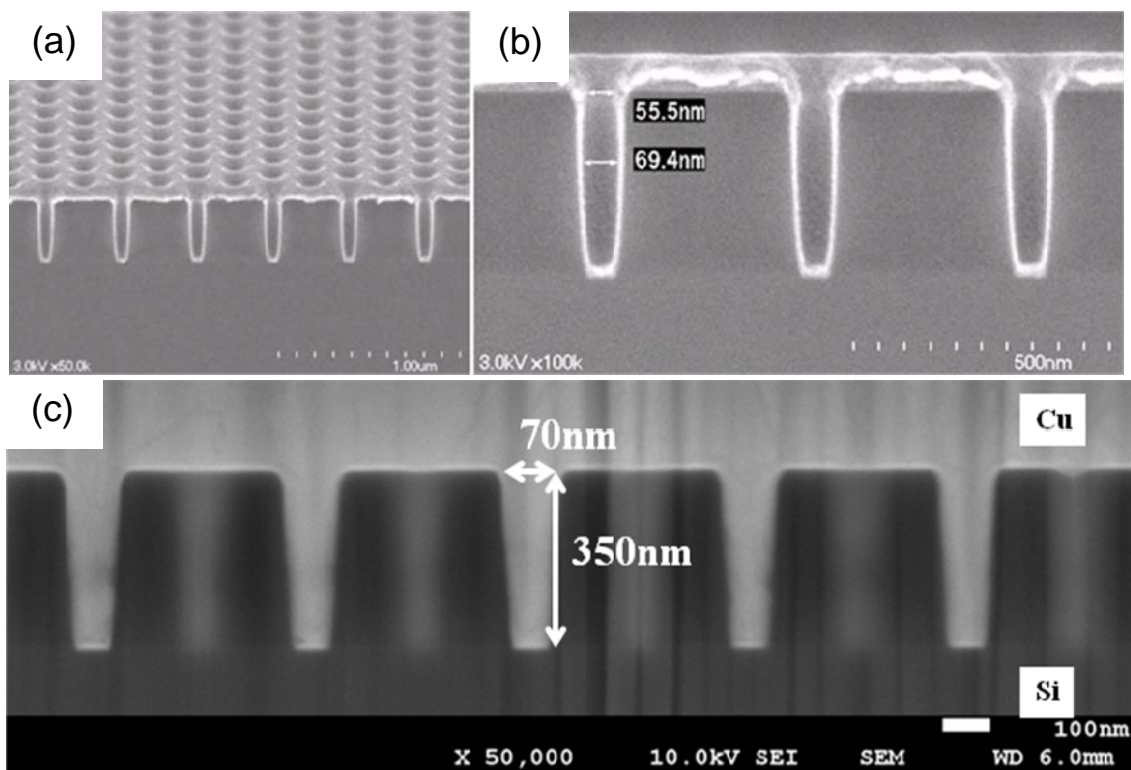


Figure 3-6. Cross sectional SEM images of (a) Hole test element group (TEG) with holes of 70 nm in diameter and aspect ratio of 5, (b) expanded image of (a), and (c) TEG filled with Cu electroplated in scCO<sub>2</sub> suspension.

# 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

---

---

### 4.1 緒言

前章までにおいて、EP-SCSによるナノスケールホールへの銅埋め込みめっきへの適用に関して述べた。しかし、いずれの検証も内容積 50mL のバッチ式高圧装置と、面積 2cm×1cm のホールテスト基板に対する小スケールで行ったものであり、実用化検証を行うためには直径 300mm の大口径基板のプロセスが可能な処理システムを開発する必要がある。

EP-SCS を大口径・ナノスケールホールテスト基板への埋め込み配線形成へ適用するには、15MPa 高圧反応チャンバー内へ配置された TEG 基板表面に対し、サスペンションを均質に循環供給する技術が重要な課題となる。これまでのバッチ式高圧装置は機械攪拌によるサスペンション形成を行っていたが、電解銅めっき液の電解質と銅粒子、および sc-CO<sub>2</sub> 間の比重が大きく異なるた

め、重力の影響で均質なサスペンションを形成するには不向きである。更に機械攪拌によりサスペンションを形成する場合、円筒状容器に攪拌羽根を導入する装置構成が考えられるが、電極と攪拌羽根の配置を考えるとデッドスペースが大きくなることが考えられる。また、大面積基板を反応容器へ脱着する都度、容器内圧を 15MPa～大気圧まで昇圧・減圧する必要があり、非常に効率が悪い。本章ではそれら課題を克服するために、流通反応式 EP-SCS システムの開発・製作を行い、それら問題を解決した上で大面積である直径 300mm ホールテスト基板への銅埋め込みめっき実験を行う。

## 4.2 実験

### 4.2.1 実験材料

超臨界二酸化炭素の原料として純度 99.999% (5N-CO<sub>2</sub> , Iwatani Co.,Ltd)の CO<sub>2</sub> を用いた。電解銅めっき液として、硫酸銅基本浴(硫酸銅五水和物(128g/L)、硫酸(50g/L)、塩酸(50mg/L)、Okuno Chemical Industries Co.,LTD)へ、添加剤(ポリエチレングリコール(分子量 8,000) 100umol/L、Janus Green B 29.4umol/L、bis(3-sulfopropyl) 21mol/L)を加えて建浴したものを標準液とした。sc-CO<sub>2</sub> とめっき液とのエマルションを形成するために、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<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>OH]を、めっき液に対して容積比1%を添加した。銅粒子(平均粒子径63μm、純度99.5%、Kanto Chemicals Co.,LTD)を銅シード層溶解抑制のために添加した。被めっき物として、直径300mmのSi基板表面に(I)直径60nm、深さ120nm、アスペクト比2、(II)直径60nm、深さ300nm、アスペクト比5のシリンダー形状ホール加工を行った後、TiNバリア層(内側壁3~4nm、上部表面15nm)と銅シード層(内側壁12~13nm、上部表面50~60nm)をスパッターで形成したホールテスト基板を用いた。対極の前洗浄には市販脱脂洗浄液(エースクリン10%希釈液、Okuno Chemical Industries Co.,LTD)を用いた。

#### 4.2.2 流通反応装置と反応工程

図4-1に従来の小スケールバッチ式高圧反応容器の概要図、図4-2に開発した流通反応装置のフロー図を示す。小スケールバッチ式反応容器では磁気攪拌子を利用してエマルジョンあるいはサスペンションを形成している。大面積での表面処理では、この磁気攪拌子を利用する方式の適用は不可能である。次に、攪拌羽根を用いた機械的攪拌装置を作成することが考えられるが、外部動力により容器中心に攪拌羽根を回す必要がある。まず外部動力を攪拌羽

根に加える場合、気密性の確保が難しい。また、機械羽根攪拌に必要となる容積が非常に大きくなってしまふ。また、直径 300mm 以上のホールテスト基板を対極との距離 20mm の条件でめっきする場合、攪拌子は非常に狭い空間を大面積で攪拌する必要があり、現実性に乏しい。そこで、流通反応装置を考案した[1,2]。流通反応装置では、そもそも反応容器で攪拌を行う必要がない。キャンドポンプで循環攪拌し、攪拌生成したエマルジョンあるいはサスペンションを反応容器に導入する形をとる。この場合、めっきする基板の形状を問わない。

もう一つこの流通反応装置における特殊な機構は、まず二酸化炭素とめっき液を循環攪拌し、その後にラインを切替えて反応容器にエマルジョンあるいはサスペンションを導入する形を取っている。このようにすると分散状態を安定化させることは容易であり、安定な分散状態に達する前に反応基板をめっき反応溶媒に曝すことがない。これにより均一な電気めっきが可能となる。

図 4-3 に流通反応装置の写真を示す。作成したこの反応装置は反応チャンバー（内容積 1.82L）、水溶性電解質用貯蔵チャンバー（容積 3.1L）、最大循環流量 50L/min のキャンドポンプ（RW99-216C2L-0204S1V-B、（株）帝国電

機製作所) とで構成されており、それぞれ直径 3/4 インチの SUS316L 配管で接続されている。電解銅めっき液との反応を避けるために、配管内壁は金でコーティングした。装置の総内容量は 15.5L である。配管 A と B はデジタル制御盤で切り替え可能である。

より詳細な構造を図 4-4 に示す。カソードとアノードはそれぞれ処理チャンバーの上面と底面に位置しており、カソードであるホールテスト基板はパターン面を下向きにして取り付けを行う。また、電極間ギャップ距離は 20mm である。反応チャンバーの内容積は 1.82L (径 340mm、高さ 20mm) である。EP-SCS は図 4-4 に示すように、反応チャンバーの 4 箇所からの供給口 (SUS316 配管、直径 3/4 インチ) から供給され、中央に位置する排出口 (直径 3/4 インチ) から排出される。

この装置の処理順序は以下のとおりである。

第一工程：基板をセットし、エマルジョン形成用のめっき液、界面活性剤、銅粒子計 12L を、システム全体容積の 77.4%になるまでライン B から装置系内へ投入する。

第二工程：CO<sub>2</sub> を設定圧力に到達するまでポンプで投入する。

第三工程：装置系内温度を設定値まで循環昇温させる。本検証では 25L/分の流速となるようポンプ出力制御を行い、ライン B を流通循環させ、均質なサスペンションもしくはエマルションを形成させる。

第四工程：反応チャンバーへ  $\phi 300\text{mm}$  基板をセットし、蓋をした後、流通循環装置のライン B からライン A へ切り替えを行うことで、反応チャンバー内へ懸濁エマルションを投入させ、EP-SCS 反応を行う。

第五工程：再度ライン A からライン B へ切り替えを行い、反応チャンバー内の大気開放を行い、蓋を開ける。この時電解銅めっき処理が行われたホールテスト基板が現れる。

連続して電解めっき処理を行う場合は、消費された  $\text{CO}_2$  やめっき液を補充し、工程 4 を繰り返す。

#### 4.2.3 分析

直径 300mm 大面積ホールテスト基板をデジタルカメラ（ソニー、サイバーショット DSC-WX5）で撮影し、観察した。銅埋め込みめっきを行ったホールテスト基板の断面観察を行うために、収束イオンビーム加工装置（FIB、

FB-2100、Hitach high technologies Co.,LTD) を用いて 30kV・0.4nA 条件で厚さ 1 $\mu$ m まで薄く加工し、断面サンプルを作成した。断面 SEM 観察には電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM、S-4300E、Hitach high technologies Co.,LTD) を用いた。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 大面積 TEG 上への銅電気堆積

図 4-5 に、流通反応装置を用いて EP-SCS 処理を行った直径 300mm ホールテスト基板のデジタルカメラ撮影像を示す。図 4-5 (a) と (b) はそれぞれ電流量が 10A (1.41A/dm<sup>2</sup>)、20A (2.83A/dm<sup>2</sup>) で電気めっき処理を行った。

(a) では部分的に銅シード層が溶出してしまい、完全な電解銅めっき皮膜は形成できなかった。一方、(b) ではホール TEG 表面全体が銅のめっき皮膜で覆われていることが確認できた。小スケールのバッチ式反応容器では電流密度 1.41A/dm<sup>2</sup> で良好な電解銅めっきができていたため、この結果は想定外であった。この現象の要因は不明であるが、バッチ式反応装置と比較し、流通循環式にしたことでホールテスト基板表面におけるサスペンション流速が早いことが影響していると考えている。そのため、電流密度 1.41A/dm<sup>2</sup> で

は流通循環システムの場合はTEGを完全に多いホールへ埋め込みするのに不十分であったと考える。同時にバッチ式反応装置と比較し、流通循環式にしたことで分散状態が変化することも考えられる。高効率に均一に分散した場合、分散する二酸化炭素の粒径が小さくなることが考えられるが、この分散状態を厳密に議論することは、二酸化炭素のめっき液への溶解度やサスペンションの粘度を厳密に測る必要があり、現時点では難しいと考えている。

#### 4.3.2 流通循環装置による銅埋め込み配線形成

銅めっき皮膜が形成できた、電流量 20A ( $2.83\text{A}/\text{dm}^2$ ) で EP-SCS 処理したナノスケールホールテスト基板における銅埋め込み状態を検証した。図 4-6 に TEG 断面 (図 4-5 (b)) の SEM 像を示す。全てのホールに対してボイドなどの欠陥がなく、完全な銅埋め込みができていたことが確認できた。それらの完全なギャップフィリング検証結果は、ナノスケールホール内に対して電解質の輸送が  $\text{sc-CO}_2$  によりなされ、サスペンション中の銅粒子が銅シード層の溶解抑制をしたために得られた結果であり、これまで行ってきた小スケールバッチ反応装置での結果と良く一致しており、EP-SCS の大面積・流通反応装置の埋め込み配線実験は成功した[3,4]。

更に埋め込み能力の検証を行うため、直径 60nm、深さ 300nm、アスペクト比 5 のホールテスト基板を準備し、大面積流通反応装置で EP-SCS 処理を行った。その際、電流量は 10A (1.41A/dm<sup>2</sup>)、20A (2.83A/dm<sup>2</sup>)、30A (4.24A/dm<sup>2</sup>) にて電解銅めっき処理を行った。図 4-7 (a) に流通反応装置で処理した TEG の断面 SEM 像をそれぞれ示す。図 4- (b) に示すように、電流量 20A (2.83A/dm<sup>2</sup>) のときに直径 60nm、深さ 300nm のホールへの完全な銅埋め込みができた。この結果は、流通反応装置によって EP-SCS の銅埋め込み能力がより高くなったことを示す。流通反応装置はサスペンションの均質安定性がこれまで用いてきた小スケールバッチ式高圧反応容器より高く、より微細で高アスペクト比のナノスケールホールへの銅埋め込みに適していると考えられる。

一方で、10A (電流密度 1.41A/dm<sup>2</sup>) 条件で電解銅めっき処理を行った場合、ナノホール内に埋め込まれた銅にはボイドが散見され、TEG 表面への銅めっき皮膜形成も被覆が不十分であった。また、30A (電流密度 4.23A/dm<sup>2</sup>) 条件においても、TEG 表面への銅めっき皮膜被覆は完全にできたものの、ホール内に埋め込まれた銅にはボイドが散見された。10A 電流条件下での不完全な銅埋め込みは、銅還元反応に消費される電流密度が不十分であったことが主要因であると理解できる。そのため、TEG 基板の大部分の表面、および各ホ

ール内面は銅が電気堆積しておらず、下地の TiN が露出してしまっていた。

30A 電流条件の場合では、ホール中央部に埋め込みされた銅を観察すると、多くの場合ボイドが形成されていた。この事は、ボトムアップ成長による埋め込みめっきが達成されるよりも早くホール開口部のめっき成長が進み、ホール開口部が閉じてしまったためと考えられる。言い換えれば、電流密度が大きすぎ、ホール開口部近傍への銅堆積を抑制する添加剤の抑制効果が失われたためと考えられる。

#### 4.4 まとめ

本章では、EP-SCS を大口径・ナノスケールホールテスト基板への埋め込み配線形成へ適用するために、流通反応式 EP-SCS システムの設計と開発を行った。直径 300mm の大面積ナノスケールホールテスト基板による EP-SCS を行い、実用化への適用性を研究した。電流密度を最適化することで直径 300mm 基板全面を銅めっき皮膜で完全に覆うことができた。更に、直径 60nm、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っきができることを明らかにした。

---

---

## 参考文献

---

---

- [1] H. Machida, M. Takesue, R.L. Smith Jr., *J. Supercritical Fluids* 60 (2011) 2– 15
- [2] J.R.Hyde, P.Licence, D.Carter, M.Poliakoff, *Applied Catalysis A: General* 222 (2001) 119–131
- [3] N.Shinoda, T. Shimizu, T.F.M. Chang, A. Shibata, M. Sone, *Thin Solid Films*, **529**, (2013) 29-33.
- [4] T. Shimizu, N.Shinoda, T.F.M. Chang, A. Shibata, M. Sone, *Surf. Coat. Technol.*, **231**, (2013) 77-80.

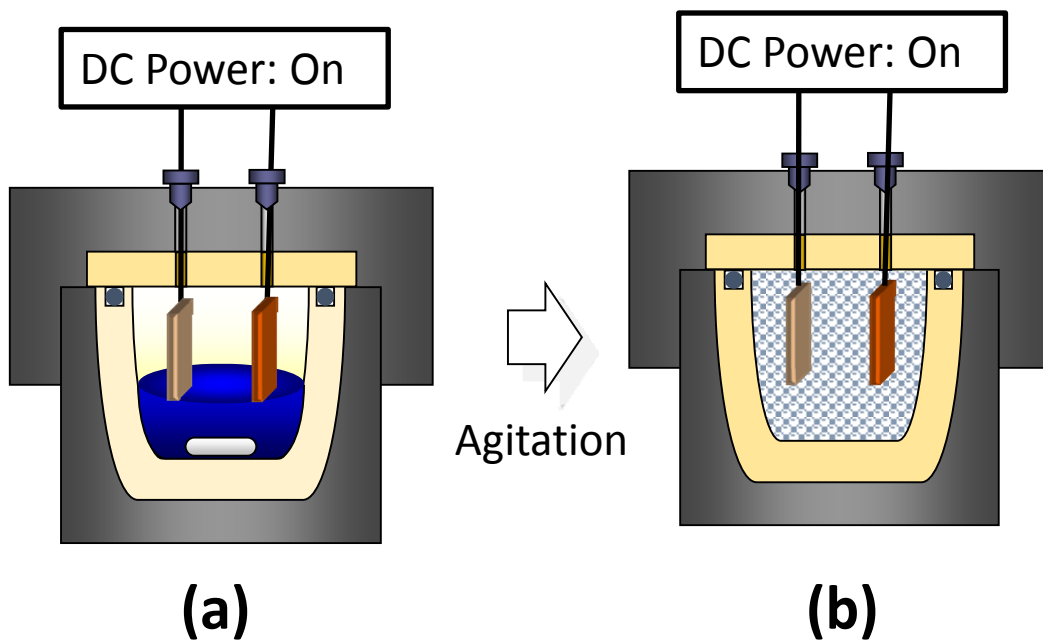


Figure 4-1. Schematic illustration of EP-SCS; (a) biphasic state before agitation, (b) electroplating in sc-CO<sub>2</sub> suspension.

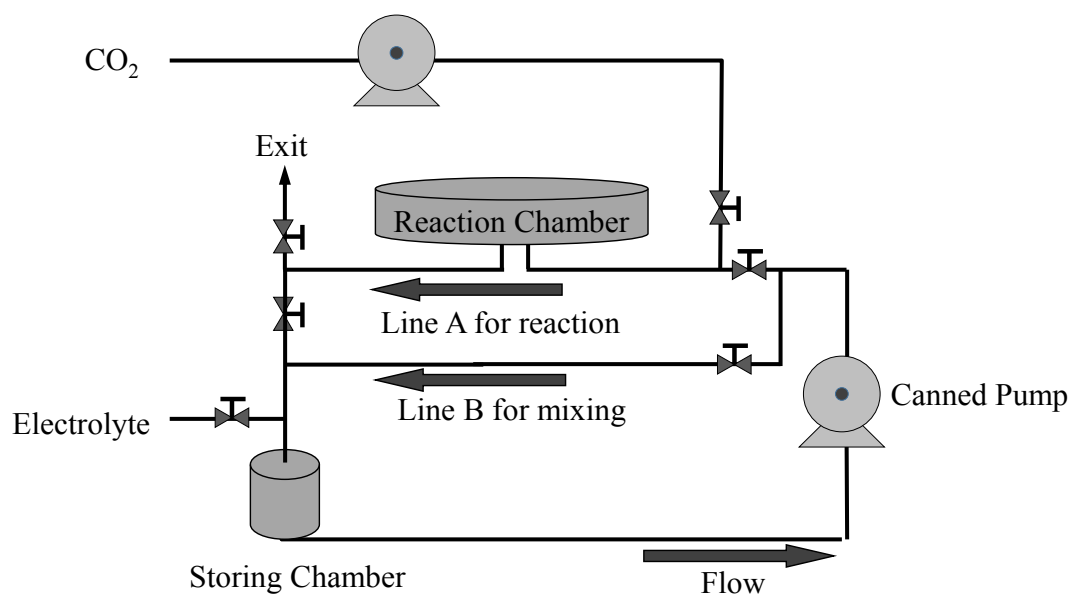


Figure 4-2 Experimental apparatus for continuous flow reaction system by using canned motor pump. This reaction system is composed of a reaction chamber, a storing chamber for electrolyte to inject into the system, and a canned pump.

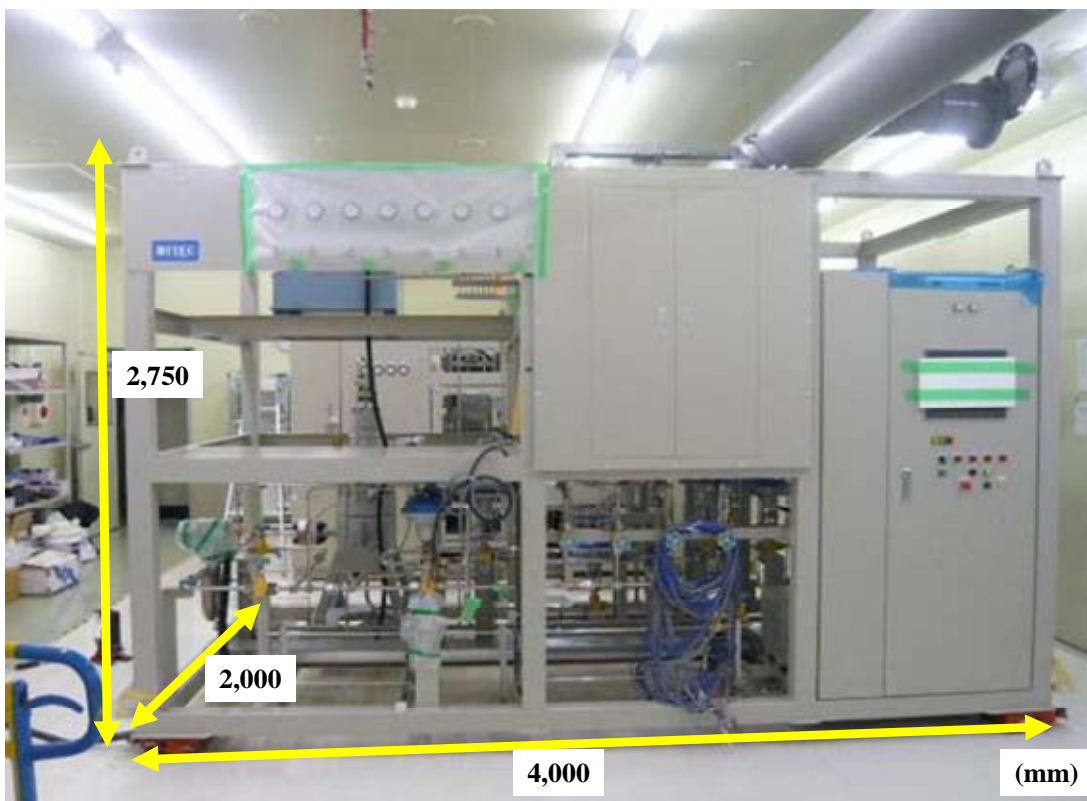


Figure 4-3. Photograph of experimental apparatus of EP-SCS for continuous flow reaction system by using canned motor pump.

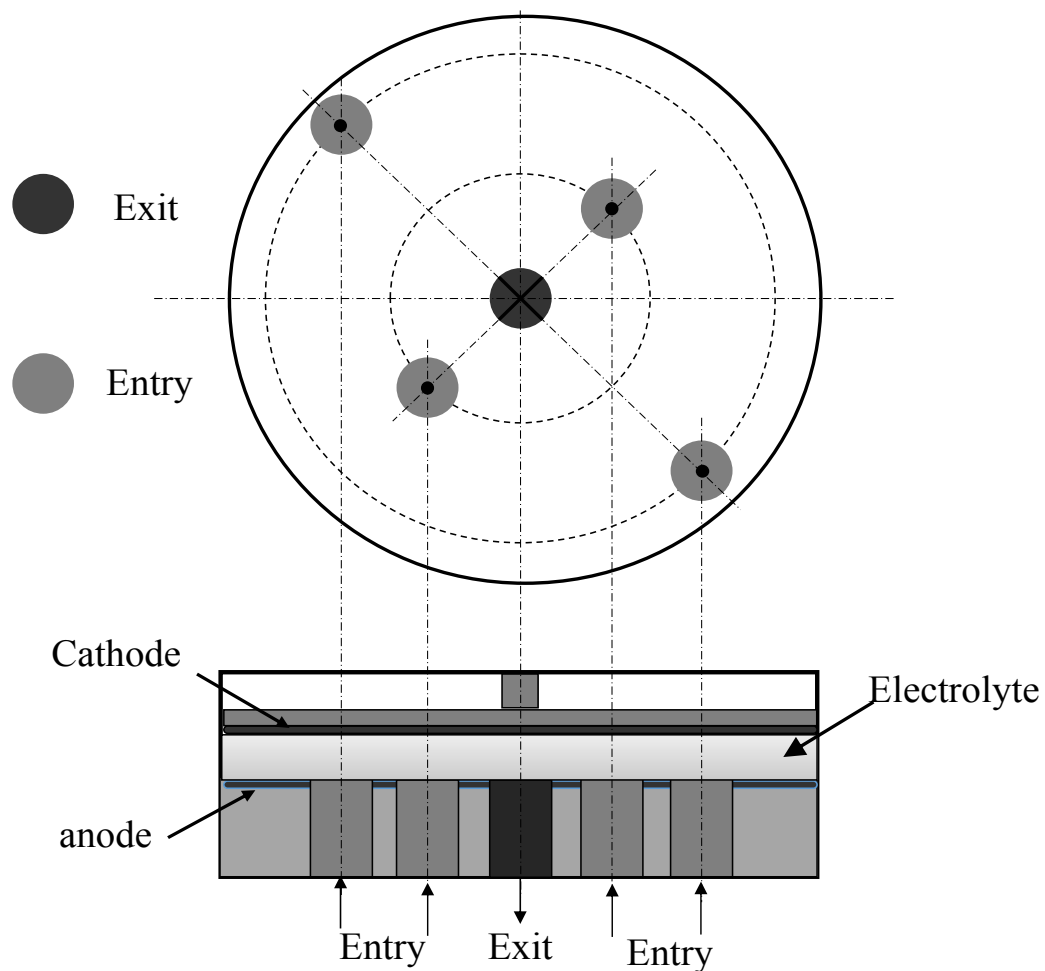


Figure 4-4. Detailed structure of the reaction chamber. Upper illustration shows anode structure and positions of entries and outlet for circulating emulsified electrolyte with  $sc\text{-CO}_2$ ; Lower illustration is cross section image of reaction chamber and shows geometry of electrodes, four entries and outlet.

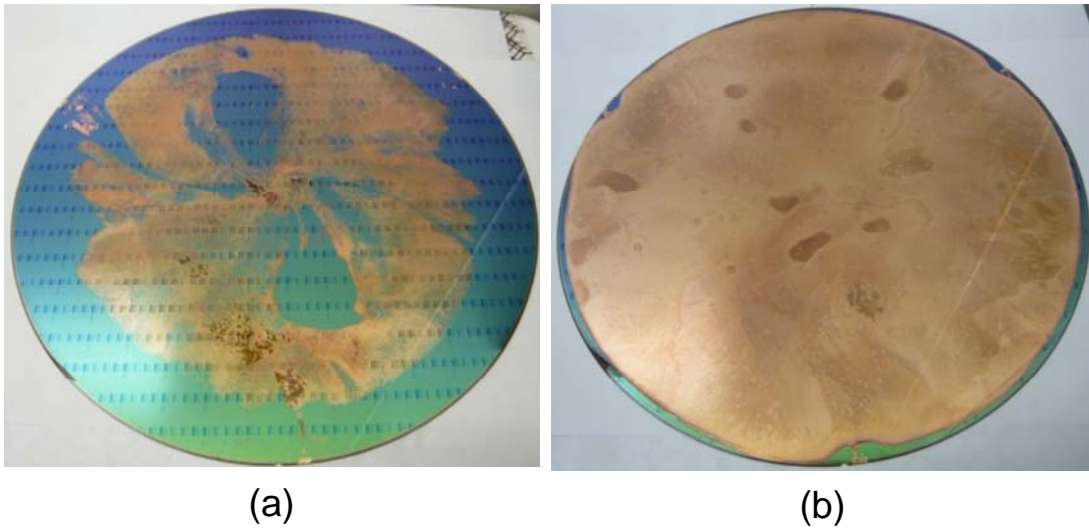


Figure 4-5 Photographic images of 300 mm diameter round-type hole TEG electroplated by Cu by EP-SCS. The applied currents are (a) 1.41 A/dm<sup>2</sup> and (b) 2.83 A/dm<sup>2</sup>.

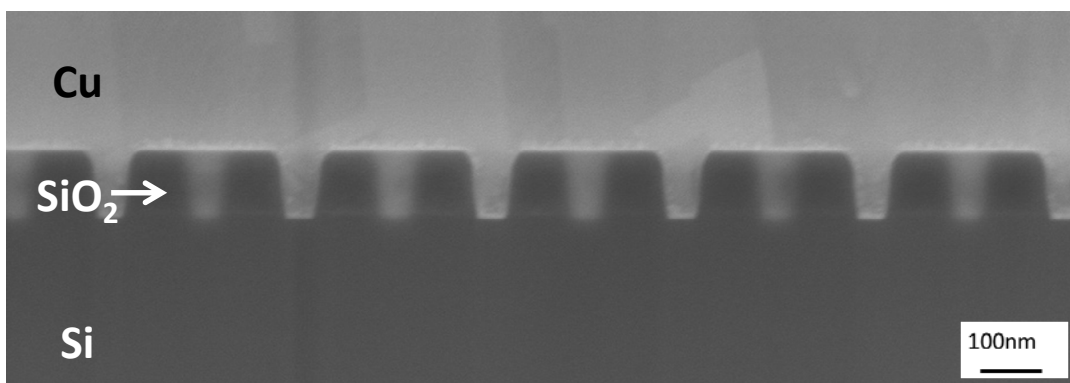


Figure 4-6. Cross sectional SEM images of electroplated Cu filled in nano-scale holes (60 nm diameter, 120 nm depth) at 20A for applied direct current on 30 cm diameter substrate by EP-SCS with continuous flow reaction system.

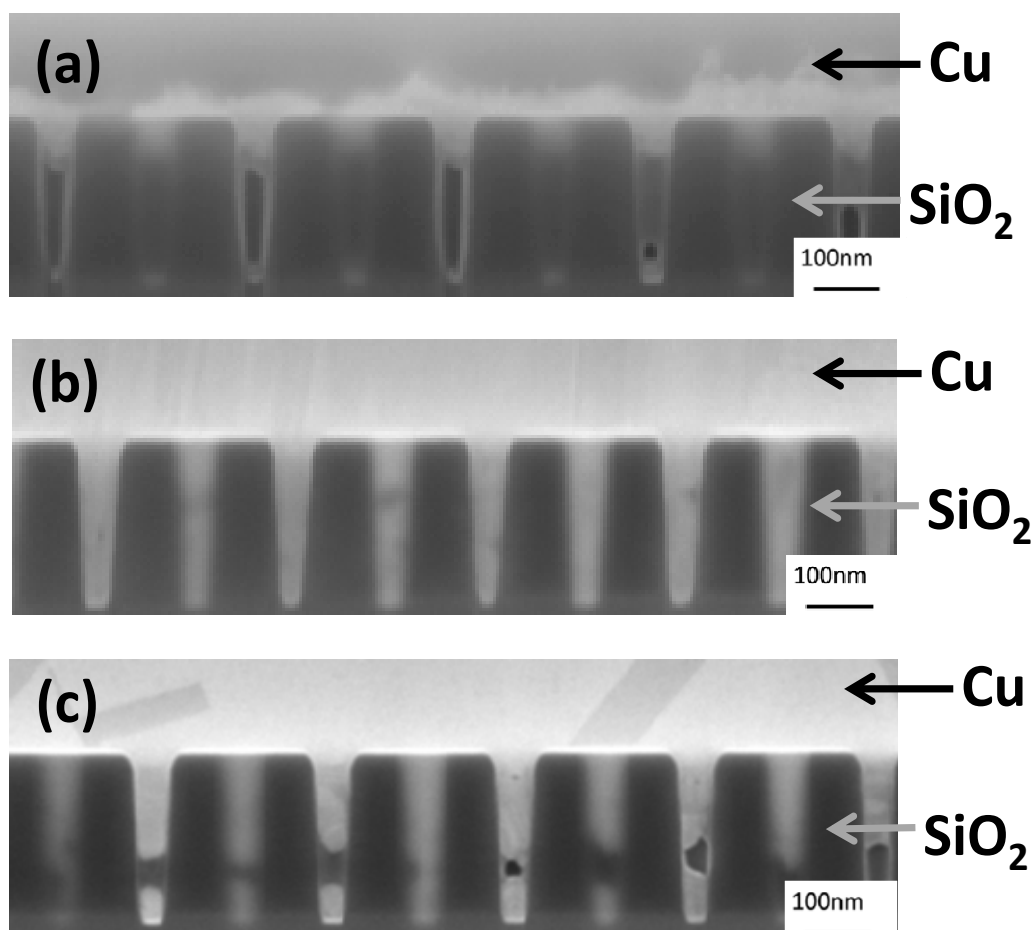


Figure 4-7. Cross sectional SEM images of electroplated Cu filled in nano-scale holes (60 nm diameter, 300 nm depth) by EP-SCS with continuous flow reaction system. (a) 10 A, (b) 20A, (c) 30A for applied direct current on 30 cm diameter substrate.

# 第5章

---

---

## 結論

---

---

現代生活はエレクトロニクスの発展に依存しているが、その中で半導体集積回路技術の革新は最も重要な役割を果たしている。この発展を支えているのは半導体製造における配線回路の微細化・高密度化技術の発展である。この半導体製造技術の一つである配線形成技術では、電解めっき法を用いて銅配線を形成するダマシン法が主流である。この方法の延長線上では更なる微細化に対する凹部への埋め込みめっきが困難となり、革新的技術の開発が切望されている。本研究論文では、気体と液体の中間状態である超臨界状態の二酸化炭素を半導体配線に応用することを考え、超臨界流体技術とめっき技術を融合した新規技術である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、その方法を半導体埋め込み配線に応用することを試みた。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、現行技術である電解銅めっきによる銅埋め込み配線形成での課題、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た。半導体配線へ超臨界流体技術の応用を議論し、本研究の着想に至った技術背景や研究の意義についてまとめた。

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）を用いて銅埋め込みめっきを行った際、銅シード層が溶出してしまう課題に直面し、銅粉末を添加し、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）を開発し、この方法を用いることにより、銅シード層の溶出を抑制させ、電解銅めっきを行えることを明らかにした。EP-SCE 中での銅シード層の溶解は、電解質へ  $\text{CO}_2$  が溶解したことで酸性度が増加し、溶解反応が促進されたと考えられ、更に、 $\text{CO}_2$  容積量の増加に伴い電気抵抗が増大し電流効率が減少する。また、EP-SCS の改良を行い、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。

更に、直径 60nm、深さ 120nm、アスペクト比 2 のナノスケールホール TEG に対して EP-SCS で電解銅めっきを行い、ボイドの無い完璧な埋め込みめっき可能であることを見出した。埋め込まれた銅皮膜の組織解析を行い、いずれのホールにおいても結晶方位[111]面の単結晶、もしくはホール底面に対して水平方向に双晶境界を持つ 2、3 の双晶が見受けられる結晶構造であった。このことから、ホール内の銅電析はボトムアップ成長で行われ、銅結晶のサイズも大きく成長することが示唆される。

第 3 章「超臨界二酸化炭素サスペンションを用いた銅電解めっきによる高アスペクト比ナノスケールホールへの埋め込み」では、EP-SCS に由来する銅皮膜の表面性状や GD-OES により銅皮膜内部の不純物を解析し、高アスペクト比のホールへの銅埋め込み特性を研究した。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による炭素の不純物発生は起こらない、あるいはほとんど無視できるレベルであること、また本システムで使用される界面活性剤は銅めっき膜の不純物問題を起こさない。また、従来電解めっき法では直径 70nm のホールに対してアスペクト比 1 の埋め込み能力である電解銅めっき液を EP-SCS において用いることにより、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。

EP-SCS 法は従来電解めっき法よりも銅埋め込み性能が高いため、電解銅めっき液へ添加される添加剤の量を少なくして銅配線を形成することが可能である。更に、EP-SCS 法で電気堆積させた埋め込み銅膜の結晶粒子は従来めっき法で形成された銅膜の結晶粒子より大きく、より少ない銅粒子でホール内の銅埋め込みが可能である。

第4章「流通反応式 EP-SCS 反応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 300mm テストホール基板の銅電解めっきを可能とする流通反応式 EP-SCS システムの設計と製作を行い、実際に直径 300mm テストホール基板に銅の埋め込みめっきを行った。電流密度を最適化することで直径 300mm 基板全面を銅めっき皮膜で完全に覆うことができる。更に、直径 60nm、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っきができる。

以上を総括すると、電解銅めっ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・高拡散性を利用可能とし、ナノスケールホ

ールへの完全な銅埋め込みめっきを実現できる新規な電気化学的銅配線法 EP-SCS を提案した。EP-SCS により高アスペクト比のナノホールへ埋め込まれた銅はボイドやピンホールといった欠陥が無く、従来法よりも大きな結晶粒子であった。ナノホールパターンがある直径 300mm テストホール基板での銅埋め込みめっきが可能な流通反応システムを設計・製作し、高アスペクト比のナノホールパターンへ欠陥なく銅埋め込みできることをしめし、次世代半導体配線形成に適合可能な革新的技術であることを明らかにした。

---

---

## 発表論文及び特許

---

---

### i 関連論文

1. 曾根正人, 清水哲也, Tso-Fu Mark Chang. 超臨界ナノプレーティング法の開発と超微細配線への応用, 精密工学会誌, 精密工学会, Vol. 78, No. 12, pp. 1030-1033, Dec. 2012. (2章)
2. Nao Shinoda, Tetsuya Shimizu, Tso-Fu Mark Chang, Akinobu Shibata, Masato Sone. Filling of nanoscale holes with high aspect ratio by Cu electroplating using suspension of supercritical carbon dioxide in electrolyte with Cu particles, Microelectronic Engineering, Elsevier, Vol. 97C, pp. 126-129, Aug. 2012. (2章)
3. Nao Shinoda, Tetsuya Shimizu, Tso-Fu Mark Chang, Akinobu Shibata, Masato Sone. Cu electroplating using suspension of supercritical carbon dioxide in copper-sulfate-based electrolyte with Cu particles, Thin Solid Films, Elsevier, Vol. 529, pp. 29-33, Jan. 2013. (2章)
4. Tetsuya Shimizu, Nao Shinoda, Tso-Fu Mark Chang, Akinobu Shibata, Masato Sone. Crystal growth on novel Cu electroplating using suspension of supercritical CO<sub>2</sub> in electrolyte with Cu particles, Surface & Coating Technology, Elsevier, Vol. 231, pp. 77-80, Aug. 2013. (3章)
5. 曾根正人, Tso-Fu Mark Chang, 清水哲也. 環境調和型ゼロエミッション次世代半導体配線形成方法の開発, 化学と工業, Vol. 65, No. 1, pp.

22-27, Jan. 2014. (4章)

6. 曾根 正人, TSO-FU MARK CHANG, 清水哲也. 超臨界二酸化炭素エマルジョンを用いためっき法における欠陥の抑制, 表面技術, 表面技術協会, Vol. 65, No. 4, pp. 167-171, Apr. 2014. (4章)
7. Tetsuya Shimizu, Yuma Ishimoto, Tso-Fu Mark Chang, Hikaru Kinashi, Takashi Nagoshi, Tatsuo Sato, Masato Sone. Cu Wiring into Nano-Scale Holes by Electrodeposition in Supercritical Carbon Dioxide Emulsified Electrolyte with a Continuous Flow Reaction System, The Journal of Supercritical Fluids, Elsevier, Vol. 60, pp. 60-64, May. 2014. (3及び4章)

ii 本論文に関わる特許

1. “電気めっき方法”清水哲也、田島永善、曾根正人、宮田清蔵、特許 4163728 (特許取得 2008 年 8 月 1 日)、特願 2006-270762 (2006 年 10 月 2 日)、特許公開 2008-88498 (2008 年 4 月 17 日)
2. “電気めっき方法”清水哲也、田島永善、曾根正人、宮田清蔵、特許 5095423 (特許取得 2012 年 9 月 28 日)、特願 2008-009151 (2008 年 1 月 18 日)、特許公開 2008-111197 (2008 年 5 月 15 日)
3. “電気めっき方法”清水哲也、田島永善、曾根正人、宮田清蔵、特許 5243832 (特許取得 2013 年 4 月 12 日)、特願 2008-095574 (2008 年 4 月 1 日)、特許公開 2009-249653 (2009 年 10 月 29 日)
4. “無電解めっき方法” 清水哲也、田島永善、曾根正人、宮田清蔵、特許 4177400 (特許取得 2008 年 8 月 29 日)、特願 2006-305738 (2006 年 11 月 10 日)、特許公開 2008-121063 (2008 年 5 月 29 日)

5. “無電解めっき方法” 清水哲也、田島永善、曾根正人、宮田清蔵、特許 4613270 (特許取得 2010 年 10 月 29 日)、特願 2007-262671 (2007 年 10 月 5 日)、特許公開 2008-121111 (2008 年 5 月 29 日)
6. “無電解めっき方法” 清水哲也、田島永善、曾根正人、宮田清蔵、特許 5291377 (特許取得 2013 年 6 月 17 日)、特願 2008-126517 (2008 年 5 月 13 日)、特許公開 2009-275253 (2009 年 11 月 26 日)
7. “被処理物の表面処理方法及び表面処理装置” 曾根正人、曾根田栄悦、清水哲也、赤坂克弥、宮内啓之、特許 4101261 (特許取得 2008 年 3 月 28 日)、特願 2005-262686 (2005 年 9 月 9 日)、特許公開 2007-77410 (2007 年 3 月 29 日)

iii 他の論文

1. Tso-Fu Mark Chang, Tetsuya Shimizu, Chiemi Ishiyama, Masato Sone. Effects of Pressure on Electroplating of Copper using Supercritical Carbon Dioxide Emulsified Electrolyte, Thin Solid Films, Elsevier, Vol. 529, pp. 25-28, Jan. 2013.

---

---

## 謝辞

---

---

本研究を遂行するにあたり、終始に渡り数々の有益な御教示、御指導をいただきました東京工業大学精密工学研究所の曾根正人准教授には、深く感謝の意を表します。

数々の貴重なご指導をいただきました、東京工業大学の肥後矢吉名誉教授、若島健司名誉教授、里達雄教授、細田秀樹教授、真島豊教授、稲邑朋也准教授に心から感謝いたします。

本研究ならびに研究生活全般に渡って、多大なるご協力を頂きました東京工業大学曾根研究室のメンバーに感謝します。特に、Tso Fu Mark Chang助教、篠田奈緒さんの親切な協力は、この研究の大きな価値でありました。同時に、貴重なご指導をいただきました石山千恵美助教、京都大学の柴田暁伸助教に心から感謝いたします。事務処理などで大変お世話になりました、戸田香里様に心から感謝いたします。

超臨界流体エマルション形成における界面活性剤の検討について数々の貴重なご指導をいただきました、東京理科大学の大竹勝人教授、近藤行成准教授に心から感謝いたします。

超臨界流体の流体シミュレーションについて数々の貴重なご指導をいただきました、千葉大学の西川進栄教授、三神史彦准教授に心から感謝いたします。

電極配置および電界シミュレーションについて数々の貴重なご指導をいただきました、千葉大学の八代健一郎教授に心から感謝いたします。

流通反応式 EP-SCS システムの製作において多大なるご協力を頂きました、(株) アイテックの飯田勝康社長および社員の皆様に心から感謝いたします。

本研究のめっき実験にあたり、多大なるご支援、ご協力を頂きました、曾根田栄悦氏、田島永善氏、渡瀬正行氏、宋利国氏に、心から感謝いたします。

本研究を行う機会を与えてくださった、藤村忠正会長、秋田政一氏をはじめとする、ビジョン開発株式会社の皆様に心よりの感謝の意を表します。

同時に、後藤孝浩所長、榎戸雅史部長、稲葉正マネージャー、嶋田和人マネージャー、西脇良典マネージャーをはじめとする、株式会社富士フィルムの皆様に心よりの感謝の意を表します。

本研究はこのように多くの方々の御指導、御協力のもとになされたものであり、諸氏に改めて厚く御礼申し上げます。

最後に、本研究期間中、常に私を励ましてくれた妻 美絵、家族に感謝します。

**清水 哲也**