

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

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

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	材料物理学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	（ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	清水 哲也		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	曾根 正人
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	里 達雄

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

現代生活はエレクトロニクス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、現行技術である電気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。超臨界二酸化炭素を半導体配線に応用する必然性や、本研究の着想に至った技術背景や研究の意義についてまとめ、本論文の目的を示した。

第2章「超臨界二酸化炭素サスペンションを用いた電解めっき方法の提案」では、超臨界二酸化炭素エマルションを用いた電解めっき手法 (EP-SCE) 中で観察された銅シード層の溶解は、電解質へ二酸化炭素が溶解したことで酸性度が増加し、溶解反応が促進され、更に、二酸化炭素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ことを明らかとした。そこで、EP-SCE 法に銅粉体を添加することを考案し、超臨界二酸化炭素サスペンションを用いた電解めっき手法 (EP-SCS) を提案した。この方法により、使用する添加剤の使用量を大きく減らしつつ、ピンホールが無く表面もスムーズな良質な銅めっき皮膜が形成できることを述べた。実際に、直径 60nm、深さ 120nm、アスペクト比 2 のナノスケールホールテスト基板に対して EP-SCS で電解銅めっきを行い、ボイドの無い完璧な銅埋め込みが可能であることを示した。埋め込まれた銅結晶の解析を行い、いずれのホールにおいても結晶方位 [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とから、ホール内の銅電析はボトムアップ成長で行われ、自己焼きなまし現象により銅結晶のサイズが急速に大きくなることを明らかにした。

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

た。また EP-SCS で使用される界面活性剤は銅めっき膜の不純物とはならないことを明らかとした。同時に、従来の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 の埋め込みしかできない電解銅めっき液で、EP-SCS 法を用いると、より高アスペクト比のホールへボイドやピンホールなどの欠陥がない銅埋め込みができることを実証した。

第 4 章「流通反応式 EP-SCS システムによる大面積ホールテスト基板への銅配線」では、EP-SCS による直径 300mm ホールテスト基板への電解銅めっきを実施できる流通式 EP-SCS 反応システムを提案し、設計した。更にこの反応システムを用いて、ナノスケールホールパターンを有する直径 300mm 基板に銅めっきを行い、電流密度を最適化することで基板全面を銅めっき皮膜で完全に覆うことができる条件を見出した。この反応条件で、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実証した。

第 5 章「総括」では、本論文の研究結果を総括し、本論文で提案した新規な電気化学的銅配線法 EP-SCS の導体配線形成への応用についてまとめた。

以上を総括すると、本論文では、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・高拡散性を利用し、ナノスケールホールへの銅埋め込みめっきを実用に耐えるレベルで実現できる新規な電気化学的銅配線法 EP-SCS を提案かつ研究した。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、単結晶あるいは若干の双晶を含む構造であることを明らかにした。更に直径 300mm ナノスケールホール基板に対し銅めっきによる全面被覆とナノスケールホールへの欠陥のない埋め込みが可能であることを見出し、次世代半導体配線形成に適合可能な新めっき技術であることを明らかにした。

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

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

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

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

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	材料物理学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)
学生氏名 : Student's Name	清水 哲也		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	曾根 正人
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	里 達雄

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis describes an application of supercritical carbon dioxide (sc-CO<sub>2</sub>) into Cu wiring for integrated circuit technology and has proposed novel electroplating method with sc-CO<sub>2</sub> suspension, which is named EP-SCS.

Firstly, application of sc-CO<sub>2</sub> emulsion in electroplating (EP-SCE) has been reported to be effective in reducing defects found in the plated materials, because sc-CO<sub>2</sub> has low viscosity and compatibility of hydrogen. However, dissolution of the Cu seed layer was observed in the attempt to fill the nanoscale holes on a hole test element group (TEG), which has an integrated structure of Cu seed layer on TiN barrier layer sputtered on Si substrates. Therefore, Cu particle was added to form a suspension to inhibit the dissolution of the Cu seed layer. This method is denoted as electroplating method with sc-CO<sub>2</sub> suspension (EP-SCS). Electroplated Cu film obtained by this method was a smooth film without pinhole.

Secondly, I applied EP-SCS technique into filling of hole TEG with holes having 60 and 70 nm in diameter, and complete filling of all the holes with electrodeposited Cu without any void was obtained. Moreover, I found usage of the additives in the Cu damascene process can be reduced significantly by application of EP-SCS. The Cu filled into the holes was found to be single crystal or had only a few twin boundaries parallel to the surface of TEG. The crystal growth in EP-SCS could be bottom-up growth along [111] crystallographic orientation of Cu. Gap-filling capability of the EP-SCS is high for the nanoscale holes with high aspect ratio in even when using Cu electrolyte originally designed to fill holes with 70 nm diameter and aspect ratio 1 by conventional method.

Thirdly, a continuous-flow reaction system was proposed and examined for filling of Cu into nanoscale holes with 60 nm in diameter and aspect ratio of 5 by an electroplating method with EP-SCS on a round-type large-area hole TEG with diameter of 300 mm. The TEG was found to be completely covered by electrodeposited Cu. All of the holes were filled by Cu without any voids. Moreover, a contamination of carbon was not detected by glow discharge optical emission spectroscopy and the reaction was suggested to be feasible to apply into Cu wiring.

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

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

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