

機関番号：12608
研究種目：基盤研究(B)
研究期間：2008～2010
課題番号：20360325
研究課題名(和文) 超臨界ナノプレーティング法による細密高段差被覆性の結晶学的研究
研究課題名(英文) Crystallographic study of superfine step coverage in Supercritical Cu nanoplating
研究代表者 曾根 正人(Sone Masato)
東京工業大学・精密工学研究所・准教授
研究者番号：30323752

研究成果の概要(和文)：電解質溶液と超臨界二酸化炭素のエマルジョンを形成して電気めっきを行うことにより SNP 技術を開発し、その技術をナノ粒子工学と融合することにより新規な半導体配線技術、発展型 SNP (M-SNP) 法に発展させた。本研究では、M-SNP の電気化学反応および金属の核発生・成長の基礎を解明することを目的とし、細密高段差被覆性の結晶学的な解析を行った。この研究により、直径 60nm、高アスペクト比のホールに銅を埋め込むことに成功し、埋め込まれた銅が欠陥なしであり単結晶であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We developed a new electroplating technology, “Supercritical Nanoplating (SNP)” that combines the merits of traditional electroplating and supercritical CO₂ techniques and can provide high uniform metal films. Moreover, we applied nanoparticle technology into SNP in order to conduct integrated circuit wiring, and denoted it as modified-SNP (M-SNP). The aim of this project is to clarify these elemental phenomena and extend crystallographic study of superfine step coverage of integrated circuit wiring. In this project, we succeeded in wiring Cu into 60nm hole with high aspect ratio, and found that the wired Cu formed single crystal without void.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,700,000	2,310,000	10,010,000
2009年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2010年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：精密造形プロセス

1. 研究開始当初の背景

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いる。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Cu配線を形成す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が、更なる微細化への技術課題が山積している。

申請者である曾根は、電解質溶液と超臨界二酸化炭素のエマルジョンを形成して電気めっきを行うと、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た。この技術を超臨界ナノプレーティング法(SNP法)と呼ぶ。またSNP法は、レベリング効果及び均一電着性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、実際にSNP技術の半導体配線形成技術への応用を試みたが、SNP法による銅の配線は電気化学的素反応レベルで極めて困難であることが分かった。そこで曾根らのグループは、SNP技術をナノ粒子工学と融合することにより、金属ナノ粒子を活用した発展型SNP技術(M-SNP)を開発した。銅イオン濃度を均一にするためにSNP反応場に銅微粒子を導入するのである。直径120nm、深さ500nmの半導体用埋め込みテストチップに埋め込んだ結果、M-SNPでは埋め込み穴にボイドや埋め込み不良無く完全に銅が埋め込まれていることが分かった。このM-SNP技術は、世界的に見て次世代半導体製造技術開発において画期的なものであるといえる。

2. 研究の目的

上記のようにM-SNP技術という独創的な配線技術が開発されたが、このM-SNP技術は、(i)反応機構、(ii)金属の核発生過程、(iii)金属の成長過程はいまだ明確ではなく、均一な電気化学反応場を形成させることによる全ホールの無欠陥化など、技術の更

なる洗練化を図るためには反応の基礎を理解する必要がある。その反応機構解明により、0次成長や1次成長といった結晶成長次元の制御あるいは結晶粒子のサイズの制御すなわち粒界制御が可能となる。これら三つの問題を解決することを本プロジェクトの目的とする。

3. 研究の方法

本提案では、この3つの問題を解決するために、様々な反応条件でテストチップに表面処理を行い、集束イオンビーム(FIB)加工機でサンプルを加工し、走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で段差被覆性の定量的な解析を行うことにより反応条件と段差被覆性の定量的解析を行う。同時に透過型電子顕微鏡(TEM)・EBSD解析装置により細孔内の金属結晶組織の解析を行うとともに、試料水平型X線装置でシリコン基板との界面の接合を結晶学的に解析する。シリコン基板との界面の接合については同時に接合力の定量的測定を行い、接合力と金属結晶組織との相関を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 平成20年度は $\phi 70\text{nm}$ ・アスペクト比2のスケールのホールを有するTEG(Test Element Group:評価用素子)への電気化学的M-SNPによる埋め込み銅配線を行ない、埋め込み不良などの欠陥が出ないことが見出された。

(2) 平成21年度は $\phi 70\text{nm}$ ・アスペクト比5のスケールのホールを有するTEGへの埋め込み銅配線を行ない、高いアスペクト比の微細ホールTEGにおいても電気化学的M-SNPでは埋め込み不良などの欠陥が出ないことが見出された。

(3) 平成22年度は、めっき反応溶媒中の

二酸化炭素組成比を変化させて電気化学的 M-SNP による埋め込み銅配線を行ない、二酸化炭素組成比が大きい場合はコンフォーマル成長、二酸化炭素組成比が小さい場合はボトムアップ成長(底面からの成長)することを明らかにした。また、ボトムアップ成長の場合結晶は基板に対し(111)面が平行に配向した単一結晶粒として埋め込まれている事実を確認した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 22 件)

- (1) B. H. Woo, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, Susumu Edo, M. Shi Tokita, Junji Watanabe and Y. Higo, "Impregnation of Ni-P Metal into Polymer Substrate via Catalyzation in Sc-CO₂ and Electroless Plating in Sc-CO₂ Emulsion" *Surface & Coatings Technology* Vol. 204, pp. 1785-1792, (2010) 査読有
- (2) H. Uchiyama, A. Shibata, M. Sone, Y. Higo, Effects of CO₂ on Ni-P Electroless Plating in an Emulsion of Supercritical CO₂, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 10, pp. D550-D552, (2010) 査読有
- (3) A. Shibata, H. Noda, M. Sone, Y. Higo, Microstructural development of an electrodeposited Ni layer formed from an additive-free Watts, *Thin Solid Films*, Vol. 518, pp. 121-126, (2010) 査読有
- (4) A. Shibata, T. Nagoshi, M. Sone, S. Morito, Y. Higo, Evaluation of the block boundary and sub-block boundary strengths of ferrous lath martensite, *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 7538-7544, (2010) 査読有
- (5) M. Seshimo, Minoru Ozawa, M. Sone, M. Sakurai, Hideo Kameyama, Hydrogen Permeability and Membrane Durability of Novel Pd/γ-alumina Graded Membrane, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 43, No. 11, pp. 932-937, (2010) 査読有
- (6) Mark Chang, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, Y. Higo, Bright nickel film deposited by supercritical carbon dioxide emulsion using an additive-free Watt, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, pp. 6469-6475, (2010) 査読有
- (7) M. Sone, Electrochemical Nanoplatting Using Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, Vol. 61, No. 8, pp. 561-565, (2010) 査読有
- (8) C. Ishiyama, A. Shibata, M. Sone, Y. Higo, Effects of Aspect Ratio of Photoresist Patterns on Adhesive Strength between Microsized SU-8 Columns and Silicon Substrate under Bend Loading Condition, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 49, pp. 06GN14-1-06GN14-5, (2010) 査読有
- (9) B. H. Woo, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, S. Edo, M. Shi Tokita, Junji Watanabe, Y. Higo, Impregnation of Ni-P Metal into Polymer Substrate via Catalyzation in Sc-CO₂ and Electroless Plating in Sc-CO₂ Emulsion, *Surface & Coating Technology*, ELSEVIER, Vol. 204, pp. 1785-1792, (2010) 査読有
- (10) A. Shibata, H. Noda, M. Sone, Y. Higo, Microstructural development of an electrodeposited Ni layer formed from an additive-free Watts bath, *Thin Solid Films*, Volume 518, Issue 18,

- pp. 5153-5158, (2010) 査読有
- (11) B. H. Woo, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, K. Masuda, M. Yamagata, and Y. Higo, "Metallization on polymer via quantitatively controlled catalyzation in Sc-CO₂ and electroless plating with Sc-CO₂ emulsion for micro and nano device", *Microelectronics Engineering*, 86, pp. 1179-1182, (2009) 査読有
- (12) B. H. Woo, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, K. Masuda, M. Yamagata, and Y. Higo, "Effects of Sc-CO₂ Catalyzation in Metallization on Polymer by Electroless Plating", *Surface & Coating Technology*, 203, pp. 1971-1978, (2009) 査読有
- (13) M. Seshimo, T. Hirai, Md. Mizanur Rahman, Minoru Ozawa, M. Sone, M. Sakurai, Y. Higo, and Hideo Kameyama, Functionally graded Pd/g-alumina composite membrane fabricated by electroless plating with emulsion of supercritical CO₂, *Journal of Membrane Science*, Vol. 324, pp. 321-326, (2009) 査読有
- (14) A. Shibata, Y. Ogawa, M. Sone, Y. Higo, Direct Observation of the Change in Microstructure with Deformation in Ferrous Lath Martensite by Using Micro-Sized Specimen, *Material Science Forum* vol. 638-642, 3514-3519, (2009) 査読有
- (15) A. Shibata, Y. Imamura, M. Sone, C. Ishiyama, Y. Higo, "Pd-Ni-P metallic glass film fabricated by electroless alloy plating", *Thin Solid Films* 517 pp. 1935-1938, (2009) 査読有
- (16) B. H. Woo, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, K. Masuda, M. Yamagata, Tatsuro Endo, Takeshi Hatsuzawa and Y. Higo, "Metallization on Polymer by Catalyzation in Supercritical CO₂ and Electroless Plating in Dense CO₂ Emulsion" *Surface & Coating Technology*, 202/16 pp. 3921-3926, (2008) 査読有
- (17) M. Seshimo, Minoru Ozawa, M. Sone, M. Sakurai and Hideo Kameyama, Fabrication of a Novel Pd/ γ -Alumina Graded Membrane by Electroless Plating on Nanoporous γ -Alumina, *Journal of Membrane Science*, 324, 181-187, (2008) 査読有
- (他5件)
- [学会発表] (計42件)
- (1) M. Sone, Metallization for Integrated Circuits via Electroplating in Sc-CO₂ Emulsion (Invited Lecture), *Advanced Metallization Conference 2010*, pp. 62-63, Oct 19-22 2010
- (2) E. Shinada, Mark Chang, A. Shibata, M. Sone, Self-annealing at room temperature of Copper electroplating by additive free bath, *Advanced Metallization Conference 2010*, pp. 94-95, Oct 19-22 2010
- (3) M. Sone, Electrodeposition using Supercritical Carbon Dioxide Emulsion (Invited Lecture), *13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2010)*, Vol. 205, Oct 5-8 2010
- (4) Mark Chang, C. Ishiyama, M. Sone, Electroplating of Nickel in Supercritical Carbon Dioxide Emulsion Using Additive-Free Watts Bath, *13th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2010)*,

- pp. 160, Oct 5-8 2010
- (5) Mark Chang, T. Tasaki, C. Ishiyama, M. Sone, Void-free nickel pattern electroplated with supercritical carbon dioxide emulsions, MNE 2010, p. P-MEMS-9, Sep 19-22 2010
- (6) Nobuyuki Yoshida, T. Tasaki, Mark Chang, A. Shibata, C. Ishiyama, M. Sone, Pd-Ni-P metallic glass pattern with controllable microstructure fabricated by electroless alloy plating, MNE 2010, pp. P-MEMS-12, Sep 19-22 2010
- (7) A. Shibata, T. Nagoshi, M. Sone, S. Morito, Y. Higo, Characterization of local deformation behavior of martensitic steel using a micro-sized cantilever-beam specimen, 31st Risoe International Symposium on Materials Science, Sep 19-22 2010
- (8) C. Ishiyama, Mark Chang, M. Sone, Effects of supercritical carbon dioxide treatment on bending properties of micro-sized SU-9 specimens, MNE 2010, p. P-LITH-59, Sep 19-22 2010
- (9) Joao Gasper, C. Ishiyama, M. Sone, Y. Higo, Oliver Paul, Characterization of the Elastic Properties of SU-8 Microposts and Their Adhesion Strength to Silicon Substrates, Proceedings of MRS fall meeting 2009, Nov30-Dec4 2009
- (10) 曾根正人「超臨界流体を用いた電気めつき技術」(招待講演)、表面技術協会めつき部会、銀座ブロッサム中央会館、2009年7月24日
- (11) 曾根正人「超臨界CO₂を利用しためつき技術」(招待講演)、表面技術協会第119回講演大会、山梨大学、2009年3月16-18日
- (12) H. Noda, C. Ishiyama, A. Shibata, M. Sone, Y. Higo, Characterization of texture and microstructure of electrodeposited Ni layer, MRS2008 Fall Meeting, Hynes Convention Center & Sheraton Boston Hotel Boston, MA, Dec 1-5 2008
- (13) A. Shibata, Y. Imamura, C. Ishiyama, M. Sone, Y. Higo, Microstructure of Pd-Ni-P metallic glass film fabricated by electroless alloy plating, MRS2008 Fall Meeting, Hynes Convention Center & Sheraton Boston Hotel Boston, MA, Dec 1-5 2008
- (14) C. Ishiyama, A. Shibata, M. Sone, Y. Higo, Effects of Aspect Ratio of Micro-sized Photoresist Patterns on Bond Strength between the Photoresist and Si Substrate, MRS2008 Fall Meeting, Dec1-Dec5 (2008) Hynes Convention Center & Sheraton Boston Hotel Boston, MA, Dec 1-5 2008
- (15) B. H. Woo, M. Sone, A. Shibata, C. Ishiyama, M. Yamagata, K. Masuda, Y. Higo, "Metallization on polymer via quantitatively controlled catalyzation in Sc-CO₂ and electroless plating with Sc-CO₂ emulsion for micro and nano device", 34th International Micro - Nano Engineering Conference (MNE 2008), Athens - Greece, Sep 15-18 2008
- (16) C. Ishiyama, A. Shibata, M. Sone, Y. Higo, "Improvement of Bond strength between Micro-sized photoresist components and silicon substrate using supercritical carbon dioxide cleaning", 34th International Micro - Nano Engineering Conference (MNE 2008), Athens - Greece, Sep 15-18 2008

(17) B. H. Woo, M. Sone, A. Shibata, K. Masuda, M. Yanagida, C. Ishiyama, Y. Higo, "Hybrid Technology of Supercritical Fluid Catalyzation and CO₂ Emulsion Electroless Plating for Metallization on Polymer" The 1st International Symposium on Supercritical Fluid in Fiber and Textile Science 2008 (ISSF2008), Tower Hoall Funahori, Japan, June 17-18, 2008

(18) H. Uchiyama, M. Sone, A. Shibata, Y. Higo, "Uniform Metal-Film Fabricated by Novel Electroless Plating Method with an Emulsion of Supercritical Carbon Dioxide", The 1st International Symposium on Supercritical Fluid in Fiber and Textile Science 2008 (ISSF2008), Tower Hoall Funahori, Japan, June 17-18, 2008

(他24件)

[図書] (計5件)

- (1) 曾根正人(分担), 「化学工学会・超臨界流体部会活動成果集2009(ワーキンググループ活動報告書 no.6)」 178-187 (2009), (社)化学工学会、超臨界流体部会
- (2) 曾根正人, 超臨界流体入門, 7章7. 9 ナノプレーティング, pp. 196-204, 2008/12/31発行, 丸善株式会社
- (3) 曾根正人, 超臨界流体技術の開発と応用, 第3章6, pp. 124-134, 2008/9/30第1刷発行、(株)CMC出版
- (4) 曾根正人, 超臨界流体技術を用いたナノ組織金属材料の創製, 鍍金の世界 No. 485 (2008, 6), pp. 30-34

[その他] ホームページ等

<http://www.ames.pi.titech.ac.jp/index.h>

tml

6. 研究組織

(1) 研究代表者

曾根 正人 (Sone Masato)

東京工業大学・精密工学研究所・准教授

研究者番号 : 30323752

(2) 研究分担者

肥後 矢吉 (Higo Yakichi) (H20年度のみ)

東京工業大学・精密工学研究所・教授

研究者番号 : 30016802

石山 千恵美 (Ishiyama Chiemi.)

東京工業大学・精密工学研究所・助教

研究者番号 : 00311663

柴田 暁伸 (Shibata Akinobu.)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号 : 60451994