

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709075

研究課題名(和文)3次元実装における極微細縦方向配線のシングルステップ形成

研究課題名(英文)Single-step fabrication of ultra narrow through silicon via for 3-dimensional integration of electronic devices

研究代表者

百瀬 健 (Momose, Takeshi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：10611163

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,500,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界流体中における化学反応を利用した製膜技術(SCFD)を活用し、超高アスペクト比かつ微細なシリコン貫通電極(TSV)を形成する技術を検討した。絶縁性表面への膜形成と埋め込み性の向上がポイントであり、流通式製膜装置の新規開発による傾斜組成CuMnOxバッファ層と原料溶解度測定を通じた高埋め込み性製膜条件の検討を行った。結果として、アスペクト比が100を超えるシリコントレンチ構造へのCuの埋め込みに成功した。

研究成果の概要(英文)：To fabricate through silicon via (TSV) into ultra narrow and high-aspect-ratio features, supercritical fluid deposition (SCFD), which utilizes chemical reactions in supercritical fluid, was studied. Deposition of metal films on insulative surface and improvement of filling capability are the issues, and were solved by development of composition-modulated CuMnOx buffer layer that was enabled by newly developed continuous reactor and optimization of the deposition conditions to maximize filling capability based on the solubility of source precursors in supercritical fluid. We eventually succeeded to fill Cu into silicon trench structure with aspect ratio exceeding 100.

研究分野：プロセス工学

キーワード：超臨界流体 製膜 3次元実装 Cu

## 1. 研究開始当初の背景

LSIの微細化による高集積化によって今日の電子デバイスは多機能化、高速化、小型化を果たしてきた。しかしながら、量産ベースの最小素子寸法は20nm程度まで縮小し設備投資の巨額化と相まって手法限界を迎えつつある。そのため、微細化と組み合わせ、あるいは微細化に変わる性能向上手法として、回路を搭載したチップを立体的に積層する3次元実装技術が注目を集めている。本技術は微細化に頼ることなく単位面積あたりの集積度の向上が可能であり、また、チップを平面上に配していた従来構造と比べると、チップ間距離の短縮による高速化、小型化、省エネルギー化が見込める。実際、3次元実装技術を用いたCMOSカメラや積層DRAMなどが実用秒読み段階まで来ている。とはいえこれらの事例は3次元実装の小規模適用に過ぎず、3次元配線数をさらに増大できればGPU(画像処理プロセッサ)やパソコンなどの性能が数十%向上すると試算されている。さらに、LSIにMEMS、フォトニクスなどの異種機能チップを積層することにより、さらなる多機能化も期待される。

3次元実装の鍵はチップ間の電気的接続にかかっており、現在は積層チップに貫通孔を開け接続するシリコン貫通電極(TSV)が実用化に最も近い。性能向上に向けては3次元配線数の増大が必須であり、TSV径の縮小化が叫ばれている。これはTSV自身の占有面積削減に留まらず、レイアウト面からも望ましい。というのも、チップ貼り合わせ時の熱処理により生じる熱応力はTSV周辺に配置されたトランジスタの動作特性を低下させてしまうが、TSV径の縮小により応力発生範囲を縮小できるためである。このように、TSVの有用性は報告されているが、極微細TSV形成技術が確立されていない。

## 2. 研究の目的

TSVはエッチングにより形成した高アスペクト比(縦横比)貫通孔に絶縁膜、バリア膜(Si中へのCuの拡散防止)、密着膜、シード膜(埋め込み用めっき電極)を順次製膜した後Cuを埋め込むことで形成されるが(図1.)、TSV径縮小に伴い超高アスペクト比化した構造に均一に薄膜を堆積する技術が開発されていない。本研究では、絶縁層、バリア層、密着層、シード層を微細高アスペクト比構造へ均一に形成する製膜技術の構築を目的とする。具体的には、超臨界流体を用いた薄膜堆積プロセス(Supercritical Fluid Deposition; SCFD)を応用し、高アスペクト比溝に均一に絶縁層、バリア層、密着層、シード層を形成する手法を開発する。SCFDとは、超臨界流体中において金属錯体を酸化あるいは還元し薄膜を堆積する手法である。反応場である超臨界流体が気体と液体の中間

的な性質を示すため、溶解能と拡散能を高いレベルで両立でき、原料物質を高濃度かつ高速に供給できることから、高い回り込み性が得られる。実際、Cu製膜に関しては多くの報告があり、TSVへの応用も可能と思われる。SCFDは下地の触媒作用が製膜に関与しており、絶縁体下地への製膜は難しいが、申請者はCu原料とMn原料を同時に供給すると、CuとMnO<sub>x</sub>のコンポジット膜が製膜でき、本薄膜は絶縁性基板上に形成できるだけでなく、Cu製膜における下地触媒としても機能することを見出した。さらに、MnO<sub>x</sub>リッチ膜では下地との密着性が高く、Cuリッチ膜では触媒機能が高いことも実験的に明らかにした。他方、MnO<sub>x</sub>は高いバリア性を示すため、絶縁膜兼バリア膜として期待できる。以上を考え併せ、申請者は、本質的に高回り込み性プロセスであるSCFDを用い、さらに、Cu原料とMn原料の供給比率を時間に対して変調し、膜厚方向にMnO<sub>x</sub>からCuへと組成が変化する薄膜を形成できれば、MnO<sub>x</sub>層の絶縁性とバリア性、CuMnO<sub>x</sub>層の密着性と触媒作用、Cu層のシード機能を同時に得られる傾斜組成CuMnO<sub>x</sub>膜を高アスペクト比TSV内に形成できると着想した。

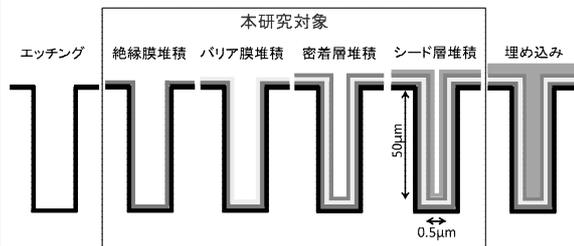


図1. TSV形成手順と本研究対象

## 3. 研究の方法

### 1) 新たな製膜装置の設計, 作製

申請者はこれまでバッチ式(閉鎖系)製膜法によりCuMnO<sub>x</sub>を製膜してきた。本法は、リアクタ内に原料、基板を封入した後に昇温し製膜を促すものであり、装置構成が簡便なためアイデア検証に適している。しかし、製膜中に原料濃度を操作することは難しく、膜厚方向に組成を変調することができない。本研究では、成長基板表面に連続的に原料と超臨界流体を供給することにより製膜を促すフロー式(流通系)製膜法を用いる(図2.)。加えて、原料供給シーケンスを組み、供給原料濃度を変調することにより、CuMnO<sub>x</sub>の膜厚方向の組成制御を試みる。SCFDによるフロー式製膜には数件の報告があるがいずれも単一原料を一定濃度で供給したものであり、原料供給シーケンスを用いる手法は初めての試みであるため、最適な装置構築が本研究の成否を分ける。下図に装置構成を示す。装置は超臨界流体を形成する二酸化炭素と原料の供給系、還元剤であるH<sub>2</sub>供給系、反応器からなる。

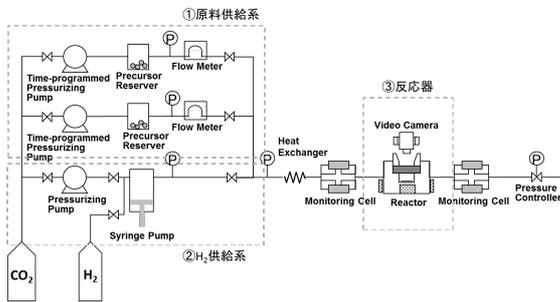


図 2. 装置系統図

## 2)原料供給系の構築

原料供給は固体原料を内包したリザーバに超臨界 CO<sub>2</sub> を流通させ行う。このとき原料は飽和溶解し濃度を任意に制御できないため、H<sub>2</sub> 供給系の超臨界 CO<sub>2</sub> 流速を制御し、適宜希釈することにより供給原料濃度を制御する。リザーバを出た原料は反応器に達する前に H<sub>2</sub> と混合された後に予熱が加えられるが、超臨界 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合時に原料が析出し、原料が予定通りの濃度で供給できない可能性や配管が詰まる可能性がある。そのため、Cu 原料、Mn 原料の溶解度を評価し、安定した原料供給系の構築を目指す。

## 3)CuMnOx 製膜特性の把握と傾斜組成膜の作製

CuMnOx の製膜は、単純に考えると、2) で得られた MnOx の製膜特性と Cu の製膜特性の内挿により結果が予想できる。しかし、傾斜組成膜は成長中に刻々と組成の変化する下地表面に対して原料供給比率を変調しながら製膜を行うことを意味し、SCFD のように下地に敏感なプロセスの場合には、各原料比率において各下地組成に対する成長特性を把握しプロセスを制御する。

## 4. 研究成果

### 1)新たな製膜装置の設計，作製

研究方法欄に記載した通り、従来装置を増築し原料を連続供給できる装置を作製した。これにより、Cu 原料濃度および Mn 原料濃度を時間に対して変調させることが可能となった。

### 2)原料供給系の構築

CO<sub>2</sub> 流体および CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合流体に対する Cu(tmhd)<sub>2</sub> および Mn(pmcp)<sub>2</sub> の溶解度を測定した。図 3, 4 に一例を示す。Cu 原料は H<sub>2</sub> を添加することにより原料溶解度が大幅に低下する傾向を確認した。本測定は全圧を 15MPa で一定として行ったため、H<sub>2</sub> を添加することにより主たる溶媒である CO<sub>2</sub> 密度が低下したことに起因し、溶解度が低下した可能性もあったため、圧力の依存性も検討したところ(データ未掲載)、同一 CO<sub>2</sub> 密度においても、H<sub>2</sub> を加えた場合に溶解度が低下している傾向がみられた。このことは、H<sub>2</sub> は Cu 原料に対して溶媒能を持っていないだけ

でなく、溶媒能を阻害することを意味している。これは、H<sub>2</sub> が CO<sub>2</sub> による溶媒和の形成を阻害していることを示しているが、詳細なメカニズムの解明には至っておらず継続的な研究が必要である。一方で、Mn(pmcp)<sub>2</sub> は Cu(tmhd)<sub>2</sub> とは大きく異なる挙動を示した。CO<sub>2</sub> 中においても CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合流体においても溶解度の温度依存性がなく、また、H<sub>2</sub> の添加に対しても依存性を示さなかった。超臨界流体中における物質の溶解度は原料の蒸気圧と溶媒との親和性により決まるが、この場合、主として蒸気圧に依存して溶解度が決まっていると思われる。以上より、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合流体は混合物溶媒ではなく、CO<sub>2</sub> 溶媒に溶媒能のない H<sub>2</sub> が添加された流体と理解するのが妥当である。

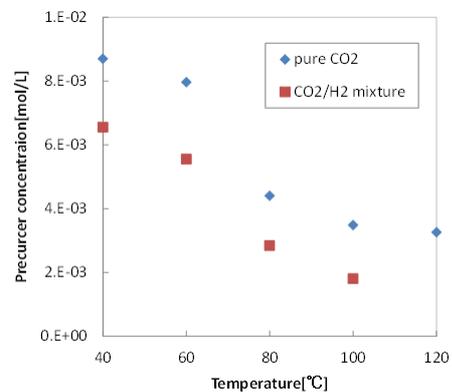


図 3. CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 中における Cu(tmhd)<sub>2</sub> の溶解度

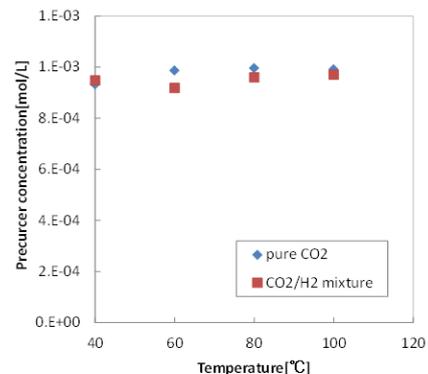


図 4. CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 中における Mn(pmcp)<sub>2</sub> の溶解度

温度、圧力などを変数とし得られた溶解度データは下記の Modified Mendez-Santiago-Teja 式 (MMST 式) により高い精度で相関できることを確認した(図 5, 6)。これにより、測定条件以外の条件においても濃度予測が可能となった。

$$T \ln(y_2 P) = A' + B' \rho_1 + C' T$$

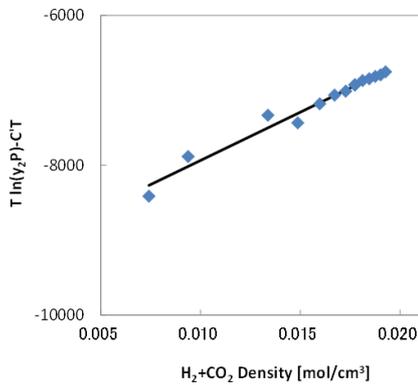


図 5. MMST による CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合流体中における Cu(tmhd)<sub>2</sub> の溶解度の相関

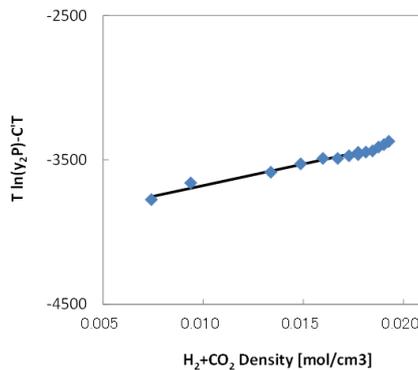


図 6. MMST による CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合流体中における Mn(pmcp)<sub>2</sub> の溶解度の相関

量産型 SCFD 装置では、原料を溶解した scCO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> を予混合した後に供給すると予想されるが、Cu(tmhd)<sub>2</sub> に関しては予想通り、原料/H<sub>2</sub> 予混合時、反応器導入前の昇温時のいずれの状況においても原料析出の可能性を示唆している。一方で、Mn(pmcp)<sub>2</sub> は温度依存性をほとんど持たないため、H<sub>2</sub> 混合、予熱などによる原料析出は考慮する必要はないと言える。以上の結果を用いることにより、析出なく導入可能な原料濃度の選定基準を確立した。

他方、超臨界流体は理想気体ではないため、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> の混合時の体積流量は個々の体積流量の和とはならない。そこで、2 台の高圧対応シリンジを用意し、混合時の体積変化を測定した。図 7 は理想気体と仮定した混合時の体積に対する実際の体積のずれを示したものであるが、H<sub>2</sub> 導入量の増加に伴い、体積が膨張する傾向を示した。これは両物質間での分子反発によるものと考えられる。このことは、H<sub>2</sub> 混合により CO<sub>2</sub> 密度が必要以上に低下することを意味し、原料溶解度の低下を引き起こすだけでなく、反応器内での線速度つまりは滞留時間が予想とずれてくることを意味している。ただし、本検討で典型的に用いている 15MPa 前後の圧力領域では、影響は限定的であり、特段の対応は不要と判断できる。

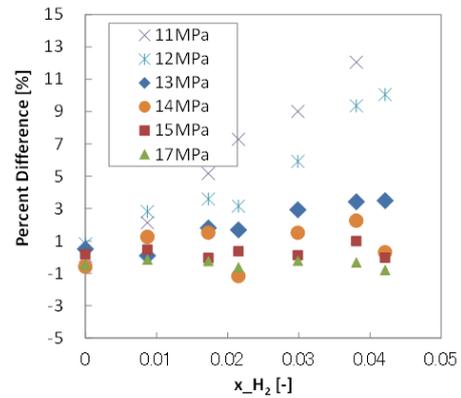


図 7. 理想気体を基準とした CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 混合時の体積変化率

ここまでの検討により、物性面から原料供給系の設計指針および運用方針が見えてきた。一方で、実際の流通式 SCFD 装置では、連続的に供給される CO<sub>2</sub> 中に連続的に固体状態の原料を溶解しなければならず、溶解機構の構築も必須である。本研究では、円筒形上の溶解槽、原料カラムなどを検討したが、ガラスビーズを充填した原料カラム内に固体原料を分散させることで、豊和溶解した原料を長時間定常的に供給できることを確認した。以上より、原料供給の安定供給が可能となった。

### 3) CuMnO<sub>x</sub> 製膜特性の把握と傾斜組成膜の作製

流通式 SCFD を使用しての Cu 膜および CuMnO<sub>x</sub> 膜の堆積を行った。検討開始当初は 30 分製膜を行っても膜が堆積されないなどバッチ式とフロー式の違いに苦しんだが、50 の原料を含む供給流体が基板に触れると基板極表面の温度を低下させ、実効的な基板温度が低下していることが分かった。そのため、反応器に導入する直前に熱交換器を設置し 150 まで昇温することでこれを解決した。なお、200 まで昇温してしまうと、熱交換器内にて製膜が進行し原料が消費されてしまうことも確認した。理想的には、原料を溶解した流体と H<sub>2</sub> を含んだ流体は別個の供給ラインとし、反応器直前に、あるいは反応器内で混合することが望ましい。

次に、CuMnO<sub>x</sub> の製膜に移行した。供給濃度を時間に対して一定とし、Cu 原料濃度、Mn 原料濃度を変化させて製膜を試みた。バッチ式での結果と同様に、Cu 原料リッチの場合には、膜中の Cu 比率が高く絶縁膜上では凝集し大きな凹凸がみられた。一方で、MnO<sub>x</sub> リッチの場合には、絶縁性薄膜にみられる平坦な連続膜が形成されるものの、その後の Cu 膜成長への触媒作用が十分ではなかった。製膜挙動は総じてバッチ式とフロー式で差異がなかったことから、計画通り、バッチ式では困難な傾斜組成膜の検討を行った。絶縁膜下地付近では MnO<sub>x</sub> リッチとし、膜厚とともに Cu リッチとした。原料の変調のさ

せ方，濃度比率，絶対濃度などを変化させ最適化させたところ，図 8. に示すように，絶縁下地に対し連続かつ平坦な膜を得るに至った。

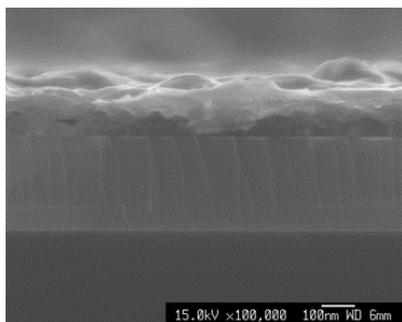


図 8. 原料濃度の時間変調により形成した傾斜組成  $\text{CuMnO}_x$  膜

以上，新たに作製した流通式 SCFD 装置の原料濃度の制御性を活用し，原料濃度の時間変調操作をかけることにより  $\text{CuMnO}_x$  の傾斜組成薄膜を得るに至った。最後に，微細 TSV を想定し，極微細高アスペクト比トレンチへの埋め込み特性を検討した。TSV の形状はビアホールであるが，壁開による埋め込み性確認のため，本研究ではトレンチを用いた。埋め込み特性に優れた SCFD においてもアスペクト比が 100 を超える超高アスペクト比構造の場合には，製膜条件を十分に検討する必要がある。0 次反応を利用する本法におけるステップカバレッジの向上には，原料濃度を上げることと成長速度を抑えることにある。原料溶解度の測定結果から， $\text{H}_2$  濃度の低減は溶解度の向上と成長速度の抑制の両面に効果があることが分かっており，この知見を活かし条件を最適化したところ，図 9 に示すように超高アスペクト比構造に均一な薄膜形成が可能となった。

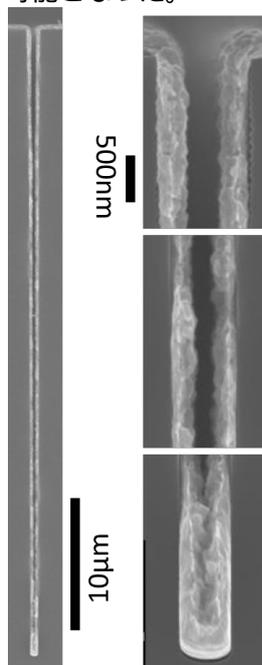


図 9. 高アスペクト比トレンチへの

## Cu 埋め込み性

最後に，埋め込み性を検討したところ，図 10 に示すように，良好な埋め込み性を確認し，極微細 TSV の SCFD により形成できる可能性を示した。中央部にはシームと呼ばれる埋め残し箇所がみられるが，これは左右から成長した薄膜の平坦性が低い場合にみられる現象であり，今後膜の平坦化を含めた製膜条件の見直しが必要であるが，アスペクト比 100 を超える構造に構造に対する実現可能性を示したことは TSV 作製における SCFD 技術の可能性を示したことは大きな成果と言える。

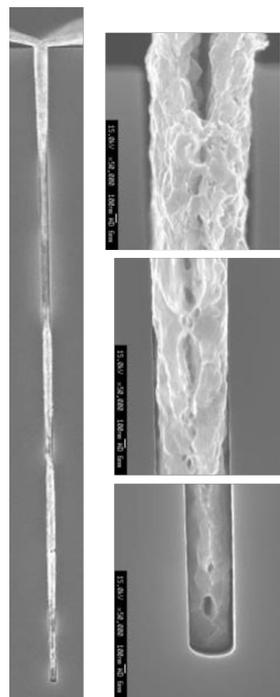


図 10. 高アスペクト比トレンチへの Cu 埋め込み

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

・(査読有) Takeshi Momose, Aiko Kondo, Hideo Yamada, Junji Ohara, Yasuhiro Kitamura, Hirohisa Uchida, Yukihiro Shimogaki, and Masakazu Sugiyama : "Solubility of bis-(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)copper(II) in mixed supercritical  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  systems for application in supercritical fluid deposition of Cu", J. Supercrit. Fluids, 105 (2015) 193-200.

[学会発表](計 4 件)

・ Takeshi Momose : "Supercritical fluid deposition of metals and metal oxides for electronic device applications",

The 7th China-Japan Symposium on Chemical Engineering, Oct. 16-18, 2015, Beijing, China.

- Takeshi Momose, Shigeru Ohtsuka, Aiko Kondo, Hirohisa Uchida, Yusuke Shimoyama, Katsuto Ohtake, and Yukihiro Shimogaki: "Solubility of anthracene in supercritical carbon dioxide at high temperature conditions" , 11th International Symposium on Supercritical Fluids, Oct. 11-14, 2015, Seoul, Korea.
- Takeshi Momose, Aiko Kondo, Tatsuya Kamiya, Hideo Yamada, Junji Ohara, Yasuhiro Kitamura, Hirohisa Uchida, Yukihiro Shimogaki, and Masakazu Sugiyama: "Solubility measurement and correlation of Cu(tmhd)<sub>2</sub> and Mn(pmcp)<sub>2</sub> in mixture of scCO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> for supercritical fluid deposition" , 14th Euro Meeting on Supercritical Fluids, May 18-21, 2014, Marseille, France.
- Takeshi Momose, Aiko Kondo, Hideo Yamada, Junji Ohara, Yasuhiro, Kitamura, Hirohisa Uchida, Yukihiro Shimogaki, and Masakazu Sugiyama: "Solubility measurement of Cu(tmhd)<sub>2</sub> and Mn(pmcp)<sub>2</sub> in supercritical CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> mixture for supercritical fluid deposition" , 9th World Congress of Chemical Engineering (WCCE9), Aug. 18-23, 2013, Seoul, Korea.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

百瀬 健(MOMOSE, Takeshi)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号: 10611163