

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：13501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820122

研究課題名(和文) 超臨界流体中の拡散加速現象の解明と複合マルチスケール材料集積系への応用

研究課題名(英文) Investigation of diffusion mechanism in supercritical fluid and application to multi-scale material systems

研究代表者

渡邊 満洋 (WATANABE, Mitsuhiro)

山梨大学・総合研究部・助教

研究者番号：90532036

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超臨界CO<sub>2</sub>流体中アニールによって生じるCu薄膜の凝集ならびに拡散挙動について調べた。Cuはトレンチパターンを有する基板上に直流マグネトロンスパッタリングを用いて堆積した。アニールを4種類の異なる雰囲気で行い、Cu薄膜の挙動を観察、分析した。その結果、H<sub>2</sub>を添加した超臨界CO<sub>2</sub>流体雰囲気で行ったとき、Cu薄膜の顕著な凝集が認められた。これはCu薄膜表面において同時に生じる酸化ならびに還元反応によってCuの拡散が促進されることが原因であると考えられる。また、超臨界流体中アニールにおけるCu薄膜の凝集は、下地層を適切に選定することによって抑制できることがわかった。

研究成果の概要(英文)：This study deals with Cu agglomeration and diffusion that occur in Cu thin films during annealing in supercritical CO<sub>2</sub> fluid. Cu was deposited by using direct current magnetron sputtering on trench-patterned substrates. Annealing was performed in different atmospheres, namely, pure CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> mixed with H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> mixed with hexafluoroacetylacetone (Hhfac), and CO<sub>2</sub> mixed with H<sub>2</sub> and Hhfac. The conspicuous agglomeration of Cu films was observed after annealing in the H<sub>2</sub>-mixed supercritical CO<sub>2</sub> fluid. This is because Cu diffusion is accelerated by reduction and oxidation that proceed simultaneously on the Cu surface. In addition, Cu agglomeration during supercritical CO<sub>2</sub> annealing can be prevented by using a suitable interlayer between Cu films and glass substrate.

研究分野：材料工学

キーワード：超臨界流体 薄膜 銅 凝集 拡散

### 1. 研究開始当初の背景

近年、電子機械部品の小型化かつ多機能化に伴い、機械要素部品や電子回路などを1つの基板上にマイクロ・ナノレベルに集積化した微細電子機械システム (MEMS) や3次元実装・集積回路 (3D-IC) の要素技術開発が世界的な規模で行われている。超臨界流体中薄膜堆積法は薄膜堆積法の一つであり、この手法は段差被覆性に優れるため、高アスペクト構造への材料堆積に有効な手法である。一方、超臨界流体中アニールでは極低温域 (160°C程度) で Cu 薄膜の凝集が認められている (引用文献①)、この温度域では通常 Cu 原子の拡散は起こりえない。すなわち、超臨界流体プロセス特有の加速拡散現象と捕らえることだし、興味深い現象である。この凝集は、薄膜の破断ならびに薄膜/基板界面におけるボイド形成を導き、密着性の低下につながるため制御する必要があるが、詳細な検討はほとんど行われていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、MEMS や 3D-IC 形成のために有効な超臨界流体中薄膜堆積法による健全な Cu 薄膜堆積を行うために、超臨界流体中で生じる加速拡散に着目した。そこで、超臨界流体中アニールにおける Cu 薄膜の凝集ならびに拡散挙動を系統的に検討し、加速拡散のメカニズムを明らかにすることを目的とした。さらに、加速拡散メカニズムを考慮した Cu 薄膜の凝集抑制手法も検討した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 超臨界流体中における Cu 薄膜凝集メカニズムの検討

Fig. 1 にフロー式超臨界流体中アニール装置の模式図を示す。この装置は CO<sub>2</sub> や添加物を一定速度で流入させることができ、さらに温度や圧力を個別に制御することができるため、Cu 薄膜の凝集に及ぼす物理的または化学的作用をそれぞれ検討できる。基板にはガラス基板を用いた。この基板の表面には平坦部とナノ構造が施された部分が存在し、ナノ構造の形状は開口幅が数百 nm から数十 nm、深さが数百 nm である。このようなナノ構造を有する基板に対して、直流マグネトロンスパッタリング装置を用いて 30~250 nm の厚さを有する Cu 薄膜を堆積した。その後、これらの構造を超臨界 CO<sub>2</sub> 流体 (scCO<sub>2</sub>) 中にてアニール処理を施した。一般に、scCO<sub>2</sub> 中にて薄膜を堆積する際には有機金属錯体原料の H<sub>2</sub> 還元を用いるため、scCO<sub>2</sub> に H<sub>2</sub> を混合する。そこで本実験では、Cu 薄膜凝集に及ぼすアニール雰囲気の影響を検討するため、4 種類の雰囲気、すなわち scCO<sub>2</sub> のみ、H<sub>2</sub> を添加した scCO<sub>2</sub>、Hhfac を添加した scCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> ならびに Hhfac を共添加した scCO<sub>2</sub> で超臨界流体中アニールを施した。アニールの温度は 140~300°C、時間は 60 min、全圧力は 10 MPa、H<sub>2</sub> 圧力は 1 MPa である。

#### (2) 超臨界流体中における Cu 薄膜の凝集抑制の検討

凝集抑制手法としては、Cu 薄膜の下地層を検討した。下地層には、二元系平衡状態図において Cu と全率固溶する Ni と、Cu と固溶しない Fe を用いた。下地層の堆積にはスパッタリングまたは電子ビーム蒸着を用い、堆積厚さは 0.5~50 nm である。下地層の堆積後、スパッタリングを用いて厚さが 50 nm の Cu 薄膜を堆積し、超臨界流体中アニールを施すことにより Cu 薄膜の挙動を検討した。

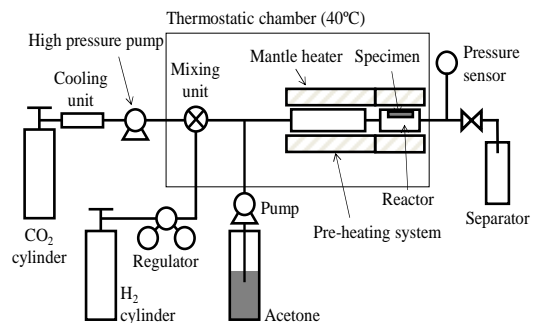


Fig.1 Schematic diagram of the equipment used for supercritical CO<sub>2</sub> annealing.

### 4. 研究成果

#### (1) H<sub>2</sub> ならびに Hhfac を添加した scCO<sub>2</sub> 中における Cu 薄膜の凝集ならびに拡散

Fig. 2(a) に、スパッタリングを用いて厚さが 150 nm の Cu 薄膜を堆積した開口幅が 150 nm のトレンチ構造の断面走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。基板表面の Cu 薄膜は平坦であり、均一な厚さを有していることがわかる。トレンチ構造の側壁に堆積された Cu 薄膜の厚さは非常に薄く、その厚さはトレンチ構造の開口部から底部に向かうにつれて薄くなっていった。トレンチ側壁に堆積された Cu 薄膜は、トレンチ開口部から約 200 nm の深さまで堆積されていた。トレンチ底部における Cu 堆積は SEM による観察では確認されなかった。

Fig. 2(a) に示した状態を初期状態として、まず SFCO 環境に最も近い H<sub>2</sub> と Hhfac を添加した scCO<sub>2</sub> 中におけるアニールによる Cu 薄膜の挙動を調べた。その結果を Fig. 2(b) に示す。H<sub>2</sub> と Hhfac を添加した scCO<sub>2</sub> 中におけるアニールを行った結果、トレンチ側壁ならびに底部に Cu の存在が認められ、それらの Cu は連続膜状ではなく孤立した粒状であった。これは、Cu がトレンチ底部に向かって拡散し、凝集したことを示している。また、アニール処理を施すことによって基板表面に堆積された Cu 薄膜の表面にも明らかな粗さ増加が観察された (Fig. 3(b))。我々はこれまでに scCO<sub>2</sub> 中堆積法による Cu シード層上への Cu 薄膜堆積を行った場合、Cu 薄膜が凝集することを報告してきたが、今回得られた結果は、超臨界流体中における Cu 薄膜の凝集は、金属錯体ならびに Cu 薄膜堆積反応の有無に関わらず

生じるものであることが明らかになった。

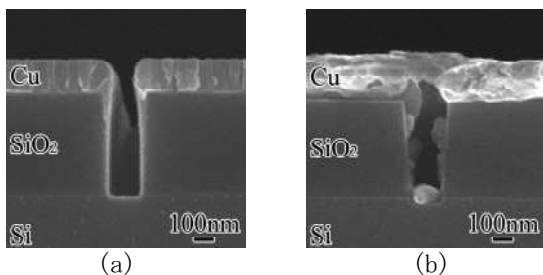


Fig. 2 Cross-sectional SEM images of Cu thin films deposited to a nanotrench (a) before and (b) after annealing in scCO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + Hhfac environment.

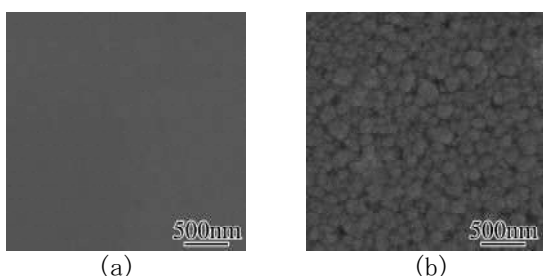


Fig. 3 SEM images of surface of Cu films (a) before and (b) after annealing in scCO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + Hhfac environment.

### (2) 凝集ならびに拡散に及ぼすアニール雰囲気の影響

超臨界流体中における Cu 薄膜の凝集ならびに拡散に及ぼす雰囲気の影響を検討するため、3 種類の雰囲気 (scCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> を添加した scCO<sub>2</sub>, Hhfac を添加した scCO<sub>2</sub>) にて Cu 薄膜にアニール処理を施し、Cu 薄膜の拡散ならびに凝集状態を観察した。アニール温度は 240 °C で固定した。また、アニール前の Cu 薄膜の厚さは、scCO<sub>2</sub> または H<sub>2</sub> を添加した scCO<sub>2</sub> 中におけるアニールの場合には 250 nm, Hhfac を添加した scCO<sub>2</sub> 中におけるアニールの場合には 150 nm とした。この Cu 薄膜の厚さによる凝集挙動の違いは前実験を行っており、60 nm 以上の膜厚であれば拡散ならびに凝集挙動に影響を与えないことがわかっているため問題はない。

scCO<sub>2</sub> 中でアニール処理を施しても Cu 薄膜の表面は比較的スムーズであった (Fig. 4(a) ならびに Fig. 5(a))。一方、H<sub>2</sub> を添加した scCO<sub>2</sub> 中でアニール処理を施すと、トレンチ側壁ならびに底部に粒状 Cu が観察され (Fig. 4(b))、基板表面の Cu 薄膜は凝集によるポイド形成が観察された (Fig. 5(b))。Hhfac を添加した scCO<sub>2</sub> 中でアニールした場合は、トレンチ側壁ならびに底部に Cu が認められたが、その量は H<sub>2</sub> を添加した場合よりも非常に少なかった (Fig. 4(c))。また、表面には溝が形成されていた (Fig. 5(c))。これは Hhfac によるエッチング効果によるものであると考えられるため、Cu 薄膜の凝集はほとんど起こらなかったものと考えられる。したがって、scCO<sub>2</sub>

中における Cu 薄膜の凝集は H<sub>2</sub> による影響が最も強いことが明らかになった。

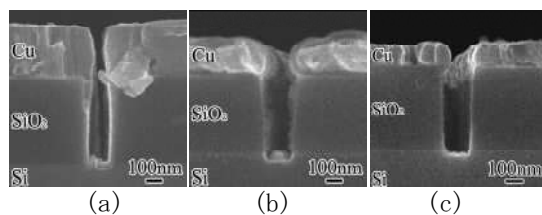


Fig. 4 Cross-sectional SEM images of Cu films annealed in (a) (pure) scCO<sub>2</sub>, (b) scCO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, and (c) scCO<sub>2</sub> + Hhfac environments.

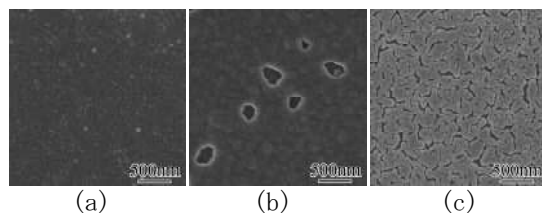


Fig. 5 Top-view SEM images of Cu films annealed in (a) scCO<sub>2</sub>, (b) scCO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>, and (c) scCO<sub>2</sub> + Hhfac environments.

### (3) Cu 薄膜の凝集における酸化・還元的作用

超臨界流体中における Cu 薄膜の凝集メカニズムを理解するため、透過型電子顕微鏡 (TEM) ならびに走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いた凝集 Cu 粒の観察、STEM 付属のエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDX) による組成分析を行った。Fig. 6 に、scCO<sub>2</sub> 中アニールによって形成された Cu 粒の TEM 断面像ならびに STEM-EDX マップを示す。超臨界流体中アニールによって形成された粒状 Cu の組織は均一ではなく、Cu 粒を覆う外周部に高いコントラストを有する組織、そして内部に低いコントラストを有する組織が観察された。その高コントラスト部は Cu と O で構成され、低コントラスト部は Cu で構成されることが STEM-EDX 分析により明らかになった。さらに、その O 濃度が高い領域は、Cu/基板界面にも形成されていた。これは、Cu 薄膜の凝集と O 混入が同時に起こり、さらに Cu 粒は基板表面上を転がりながら移動することを示していると考えられる。

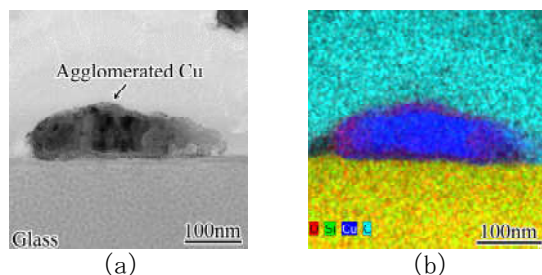


Fig. 6 Cross-sectional (a) TEM bright-field image and (b) STEM-EDX map of an agglomerated Cu formed by annealing in scCO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> environment.

超臨界流体中アニールによる Cu 表面粗さの増大は、Cu 薄膜表面の酸化・還元によるものであると考えられる。Cu 表面は CO<sub>2</sub> 内の不純物や反応系内の残留 O<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O によって酸化される。Cu 表面において酸化と還元が競合すると、Cu 内に多くの空孔が導入される。空孔は Cu 薄膜内を容易に拡散するため、Cu 表面における拡散係数が増大する。この増大した拡散係数と Cu とガラス基板の濡れ性の悪さによって Cu 薄膜は凝集すると考えられる。

#### (4) Cu 薄膜の下地層を用いた凝集抑制

Fig. 7 に、各種下地層を用いた Cu/下地層/ガラス構造の超臨界流体中アニール後の表面 SEM 像を示す。超臨界流体中アニールにおけるアニール雰囲気は Cu 薄膜の顕著な凝集が認められた H<sub>2</sub> を添加した超臨界流体であり、温度は 240°C である。下地層に Ni を用いたとき、アニール後の Cu 表面粗さはアニール前のものに比べてほとんど変化は認められなかった (Fig. 7(a))。一方、下地層に Fe を用いた場合は、アニール後の Cu 薄膜表面は顕著に粗くなり、ボイド形成が認められた (Fig. 7(b))。Table 1 に、各種下地層を用いた Cu/下地層/ガラス構造の超臨界流体中アニール前の密着性を示す。スクラッチ試験機を用いた密着性評価では、Cu/Ni/ガラス構造の密着強度は 500 mN 以上と基板であるガラスが Cu との層間剥離を生じる前に破断してしまうほどの高強度を示した。Cu/Fe/ガラス構造の平均密着強度は 1.8 mN であり、この値は Cu/ガラス構造の密着性と同等な低い値であった。これらの結果により、超臨界流体中アニールによる Cu 薄膜の凝集抑制には Ni 下地層の導入が有効であり、これは Cu 薄膜との密着性が良好であることに起因すると考えられる。

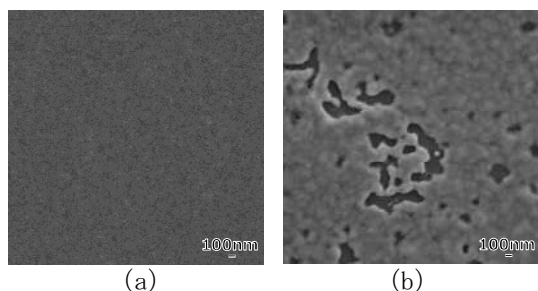


Fig.7 SEM images of surface of Cu films annealed in scCO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> environment. (a) Cu/Ni/glass stacks. (b) Cu/Fe/glass stacks.

Table 1 Average adhesion strengths (mN) of Cu/interlayer/glass stacks before supercritical annealing.

Cu/Ni/glass	Cu/Fe/glass
>500	1.8

#### <引用文献>

① Eiichi Kondoh, Masahiro Matsubara,

Kakeru Tamai, and Yukihiro Shimogaki, Initial Cu Growth in Cu-Seeded and Ru-Lined Narrow Trenches for Supercritical Fluid Cu Chemical Deposition, Vol. 49, 2010, 06FA07.

#### 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4件)

① Yoshiki Nakamura, Mitsuhiro Watanabe, and Eiichi Kondoh, Agglomeration and diffusion in Cu thin films under supercritical CO<sub>2</sub> annealing, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 54, 2015, 05EA03. DOI: 10.7567/JJAP.54.05EA03

② Mitsuhiro Watanabe, Shigeaki Tamekuni, and Eiichi Kondoh, Formation of zinc oxide thin film using supercritical fluids and its application in fabricating a reliable Cu/glass stack, Microelectronic Engineering, Vol. 141, 2015, 184-187. DOI: 10.1016/j.mee.2015.03.031

③ Mitsuhiro Watanabe, Akira Teraoka, and Eiichi Kondoh, Room-temperature intermixing for adhesion enhancement of Cu/SiO<sub>2</sub> surface dope and noble metal catalyzation, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 53, 2014, 05GA02. DOI: 10.7567/JJAP.53.05GA02

④ Md Rasadujjaman, Mitsuhiro Watanabe, and Eiichi Kondoh, Codeposition of Cu/Ni thin films from mixed precursors in supercritical carbon dioxide solutions, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 53, 2014, 05GA07. DOI: 10.7567/JJAP.53.05GA07

[学会発表] (計16件)

① Mitsuhiro Watanabe, Shigeaki Tamekuni, Koumi Koike, and Eiichi Kondoh, Versatility of ZnO as a room-temperature adhesion promoter for Cu/glass stacks, Advanced Metallization Conference 2015: 25<sup>th</sup> Asian Session (ADMETA<sup>Plus</sup>2015), 2015.9.17, Seoul, Korea.

② 渡邊満洋, 近藤英一, 高密着性 Cu/ガラス構造の常温形成, 2015年度第2回 TSV 応用研究会, 2015.9.16, 主婦会館プラザ

エフ（東京都千代田区）。

- ③ 渡邊満洋，近藤英一，高密着性 Cu/ガラス構造の常温形成，2015 マイクロエレクトロニクスショー アカデミックプラザ，2015.6.4，東京ビッグサイト（東京都江東区）。
- ④ 渡邊満洋，爲國成昭，近藤英一，超臨界流体を用いた ZnO 薄膜の堆積とそれを用いた Cu/ガラス構造の高密着化，日本機械学会関東支部第 21 期総会講演会，2015.3.20，横浜国立大学（神奈川県横浜市）。
- ⑤ 渡邊満洋，小池光海，近藤英一，高密着性 Cu/ガラス構造における ZnO 堆積手法の影響，表面技術協会第 131 回講演大会，2015.3.5，関東学院大学（神奈川県横浜市）。
- ⑥ 中村良輝，渡邊満洋，近藤英一，超臨界 CO<sub>2</sub> 流体中における Cu 薄膜の凝集ならびに拡散挙動，応用物理学会 SC 東海地区学術講演会 2014，2014.11.8，名古屋大学（愛知県名古屋市）。
- ⑦ Yoshiki Nakamura，Mitsuhiro Watanabe，and Eiichi Kondoh，Agglomeration and diffusion in Cu thin films under supercritical CO<sub>2</sub> annealing，Advanced Metallization Conference 2014: 24<sup>th</sup> Asian Session (ADMETA<sup>Plus</sup>2014)，2014.10.23，Tokyo，Japan.
- ⑧ 爲國成昭，渡邊満洋，近藤英一，超臨界流体を用いた ZnO 薄膜堆積とその Cu 密着層としての利用，表面技術協会第 130 回講演大会，2014.9.23，京都大学（京都府京都市）。
- ⑨ Mitsuhiro Watanabe，Shigeaki Tamekuni，and Eiichi Kondoh，Reliable glass metallization for 3D MEMS with using supercritical fluids，40<sup>th</sup> International Conference on Micro and Nano Engineering (MNE2014)，2014.9.24，Lausanne，Switzerland.
- ⑩ 渡邊満洋，近藤英一，新しい金属薄膜・ガラス常温接合，平成 26 年電気学会電子・情報・システム部門大会，2014.9.4，島根大学（島根県松江市）。
- ⑪ 渡邊満洋，中村良輝，近藤英一，超臨界 CO<sub>2</sub> 流体中における Cu 薄膜の凝集ならびに拡散挙動，応用物理学会第 61 回応用物理学会春季学術講演会，2014.3.19，横浜国立大学（神奈川県横浜市）。
- ⑫ 寺岡暁，渡邊満洋，近藤英一，Zn ドープと貴金属触媒効果による拡散加速を利用した Cu/ガラス界面の常温接合，第 28 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会，2014.3.5，拓殖大学（東京都文京区）。
- ⑬ Mitsuhiro Watanabe，Akira Teraoka，and Eiichi Kondoh，Interfacial reaction in Cu/noble metal/Zn-doped glass stacks，Materials for Advanced Metallization 2014 (MAM2014)，2014.3.4，Chemnitz，Germany.
- ⑭ Md Rasadujjaman，Mitsuhiro Watanabe，and Eiichi Kondoh，Deposition of Cu-Ni Alloy Thin Films in Supercritical Carbon Dioxide Solutions，Advanced Metallization Conference 2013: 23<sup>st</sup> Asian Session (ADMETA<sup>Plus</sup>2013)，2013.10.9，Tokyo，Japan.
- ⑮ Mitsuhiro Watanabe，Akira Teraoka，and Eiichi Kondoh，Room-temperature intermixing at Cu/SiO<sub>2</sub> interface in reliable metallization by adopting SiO<sub>2</sub> surface dope and noble metal catalyzation，Advanced Metallization Conference 2013: 23<sup>st</sup> Asian Session (ADMETA<sup>Plus</sup>2013)，2013.10.9，Tokyo，Japan.
- ⑯ 渡邊満洋，寺岡暁，近藤英一，Cu/ZnO/ガラス構造の高密着化における ZnO/ガラス界面の影響，表面技術協会第 128 回講演大会，2013.9.24，福岡工業大学（福岡県福岡市）。

〔その他〕

<http://www.szzr.yamanashi.ac.jp/lab/kw/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

渡邊 満洋 (WATANABE, Mitsuhiro)  
山梨大学・大学院総合研究部・助教  
研究者番号：90532036

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし