様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　７ 年　 ６ 月 １６ 日現在

機関番号：１３５０１
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2022～2024
課題番号：２２Ｋ０４１８２

研究課題名（和文）次世代集積回路配線と液体／金属接面in-situ計測：どこまでわかりどう使うか？

研究課題名（英文）Next-generation integrated circuit wiring and in-situ measurement of liquid/metal interface: How much do we understand and how should we use it?

研究代表者
近藤　英一（Kondoh, Eiichi）

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：７０３０４８７１

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　1,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はCuや新配線材料の直接接合を常温で行うための基礎的な知見を得ることを目的として実施した。常温直接接合には力学的・冶金的評価が欠かせない。ナノインデンテーション装置を用いて常温、圧着のみで金属同士を直接接合すると同時に金属の接合特性、界面特性を評価する新しい実験的手法を構築した。また、集積回路配線金属としてCu, Co, Mo, Co-TiについてSAM膜やBTA系保護膜の形成脱離過程をエリプソメトリin-situ観察により評価できた。これら金属の積層構造の評価には至らなかったものの、ナノインデンテーション手法の構築や、接合前保護膜としてのSAM膜利用という新しい提案を行うことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義
集積回路の高集積化・微細化に伴い、ウェハを積層しその間を微小な金属配線で接合する三次元的構造デバイスの形成が必要となっている。常温接合ができれば熱負荷やストレス負荷を低減できるが、in-vacuoプロセスは現実的でない。本研究ではウェット処理環境で清浄金属表面を形成・評価する手法と、清浄／非清浄界面を有する金属接合構造の力学的評価を行う手法を構築した。半導体プロセス工学において新しい学術的視点を提供するとともに、金属表面・界面の新しい評価技術を開発できた。

研究成果の概要（英文）：This study was carried out with the aim of obtaining basic knowledge for direct bonding of Cu and new wiring materials at room temperature. Mechanical and metallurgical evaluation is essential for room temperature direct bonding. Using a nanoindentation device, we directly bonded metals to each other at room temperature using only pressure bonding, and at the same time developed a new experimental method to evaluate the bonding and interface characteristics of the metals. We also evaluated the formation and desorption process of SAM films and BTA-based protective films for Cu, Co, Mo, and Co-Ti as integrated circuit wiring metals by in-situ ellipsometry observation. Although we were unable to evaluate the layered structures of these metals, we were able to develop a nanoindentation method and make new proposals such as the use of SAM films as protective films before bonding.

研究分野：電気電子材料工学

キーワード：半導体配線材料　エリプソメトリ　ナノインデンテーション

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１（共通）

１．研究開始当初の背景

トランジスタを 2 次元領域に微細化することが難しくなる中、IC チップを 3 次元に積層することが解決策として提案されている。しかし、3 次元積層 IC の実用化にあたっては、薄いウェハの取り扱い、ウェハボンディングやスタッキングなど解決しなければならない問題がある。特に、ウェハやチップの接合と積層が重要である。積層接合の際に温度を低く抑えつつ、電極の接合を行うことが重要になっている。また、集積回路配線金属としてこれまでの Cu に代わる新しい材料が提案されている。Cu は電子の平均自由行程が小さく、微細化した場合に比抵抗が上昇してしまうためである。そこで Co や Mo や合金系が提案されている。

２．研究の目的

本研究の目標として、１）金属の低温・常温接合を高真空系を用いず実現する、そのためにウェット系で金属表面を保護・調製する手法、２）金属・金属直接接合を行って界面の性状性との対応を図ること　の二つを目標として設定した。

３．研究の方法

集積回路金属の配線材料の湿式清浄化処理として、chemical mechanical polishing に用いられているものがある。金属 CMP では酸化・錯化剤、表面層の除去が行われる。それを参考に表面自然酸化膜の除去にはクエン酸を用い、表面保護層には benzotriazole (BTA)水溶液ないしＢＴＡ-H_2O_2 混合水溶液を用いることとした。評価金属にはスパッタ Cu、Co、Mo、Co-Ti を用いた。試料を rapid flow 型光学セルに入れてシリンジポンプで処理溶液を順次送液し、分光エリプソメトリを用いて in-situ 測定を行った。

近年の高機能装置では半導体デバイスを高密度で集積し、実装することが高機能化低コストの鍵を握ると言われている。従来タイプの Si ウェハ接合は大気中で仮接合を行ったのち、300℃以上の高温加熱処理をすることにより接合を実現するが、熱膨張の異なる材料を高温で接合すると、熱膨張の差で大きなひずみが生じ、そのままでは接合できない場合や、強度が不十分、信頼性が確保できない場合などがある。したがって、低温接合、特に常温接合へのニーズが大きくなっている。できるだけ小さな力でひずみを生じさせず、常温で界面を清浄に保つことが必要な接合技術である。ナノインデンテーション装置は常温、微小な荷重で薄膜の機械的性質を評価実験することができる。本研究ではナノインデンテーション装置を用いて常温、圧着のみで金属同士を直接接合すると同時に、金属の接合特性を評価した。ナノインデンテーション法は、装置によって計測される荷重と押込み深さから、ヤング率を評価する手法である。本研究では供試材として Cu を用い、表面処理した Cu 薄膜ならびに表面処理後にさらに Cu を積層した構造体をこの積層構造を接合構造にみたてて力学的な評価を行った。

４．研究成果

BTA 系の処理の場合には、Cu，Co，Co-Ti，Mo いずれも同様の挙動を示し、クエン酸水溶液（0.1 M）導入時には直ちに自然酸化膜が除去され、BTA ないしはＢＴＡ-H_2O_2 溶液導入に伴い表面層の形成が見られた。後者の層は安定であるが BTA 層は続くクエン酸処理により除去できた。BTA 層は金属錯体層でありさらに緩やかに金属表面と相互作用することが期待される自己集積化単分子膜(Self-Assembled Monolayer)を新たに導入した。金属や酸化物などに親和性のある有機分子は、溶液中で表面に化学吸着する。その際、吸着した分子は配向、配列が規則的な構造をとり、分子同士が密になることで単分子の膜となる。SAM 膜形成の有機溶液にはアルカンチオール($CH_3(CH_2)_{11}SH$, $CH_3(CH_2)_{15}SH$)を用いた。結果の一例として図１に $CH_3(CH_2)_{11}SH$ 溶液中での in-situ 測定の偏光パラメータ Delta の経時変化を示す。図中 7～10 min の偏光パラメータ Delta の減少は表面層の形成を表している。Delta が大きく減少し始めるまでの時間を潜伏時間とした。なお、初期の Delta は試料毎に異なる。潜伏時間は濃度が高いほど短くなる傾向が得られた。高濃度の溶液ほど反応性分子の密度が高いため、Cu 表面での化学吸着が起こりやすく潜伏時間は短くなると考えた。

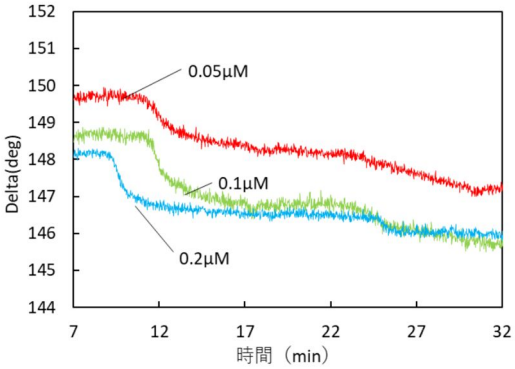

図１　In-situ 測定中の SAM 膜形成による Delta の経時変化

Mo 膜を BTA 処理した場合には、クエン酸処理により２°程度の Delta の増加がみられこれは 3Å程度の自然酸化膜が除去されたことを示す。すなわちクエン酸処理による洗浄効果が確認できた。さらに BTA 処理では 10Å程度の保護膜の確認ができた。これを除去するためには酸化剤が有効で、BTA と H_2O_2 を同時に添加することで酸化反応による BTA 膜除去と BTA による保護効果を併行させて効率的に表面を清浄化できることがわかった。本研究では湿式環境から大気暴露せず電子光学的表面分析を行うことは行っていないが、今後検討が必要であろう。

合金系での挙動として、Co-10%Ti 合金上での BTA 膜形成の in-situ 処理の測定結果を図２に示す。Co-10%Ti と注のないものは Cu である。処理溶液に応じて Delta 変化つまり膜除去・形成が明瞭な Cu に対し、Co-10%Ti ではほとんど変化がなかった。Co-Ti 表面では堅牢な Ti 酸化物が形成され不活性化（不働態化）しているためと考えられる。配線新金属の接合形成にあたっては Cu とは異なるアプローチが必要であることがわかった。

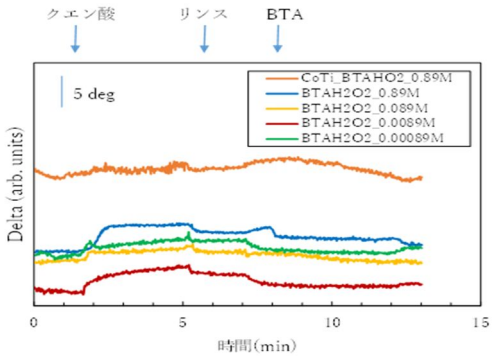

図２　In-situ 測定中の BTA 膜形成による Delta の経時変化

次に、ナノインデンテーション法による接合特性評価について述べる。

測定に先立ち、Cu 薄膜を非加熱ないし低温で試料台に固定・剝離できる実験手法を確立した。実験には厚さ 1500 nm のめっき Cu 薄膜を用いた。基板は Si ウェハである。試料台に試料を固定する際は銀ペーストを用いた。接着温度は 40°Cとした。

Cu 薄膜の処理は、未処理、大気中加熱(CuO 形成)、BTA 膜、BTA-H_2O_2 混合水溶液の４種とし、加えてそれらの処理後に真空中で Ar プラズマクリーニングを行ったのち真空一貫で Cu スパッタ膜を堆積したものを用意した。（実際はさらに細かく水準設定を行っている）。

図３に後者（プラズマクリーニングあり）の Cu/200nmCu 積層構造のインデンテーション特性を示す。１～５分のクリーニングでヤング率が低下し、その後上昇しバルク値に近づく。ヤング率は構造の健全性に対応する。全体の界面の清浄度が低い場合にはヤング率が低下することになる。一方自然酸化膜が界面に存在する場合（0min）でもヤング率は高くなる。これはスパッタ膜質に影響を及ぼすためと考える。

図４に Cu 表面処理を行ったのち Cu スパッタ膜を堆積しインデンテーション処理を行った結果を示す。顕著に表面（界面）が酸化している場合、みかけヤング率が低下する。図４でスパッタ時間が長い場合には健全な界面が形成されているとみなせるが、保護膜（BTA）を形成した場合には同様の数値を示し、少なくとも酸化による劣化は防止することができたと考えている。

今後は金属組織、断面と数値の対応を図るとともに、ヤング率連続測定モードを用いて、圧子が界面に到達した時点での力学特性を正確に把握するようにしたい。

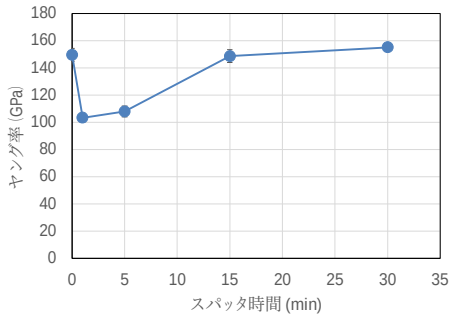

図３　Cu 積層構造のインデンテーション特性におよぼす界面クリーニング効果

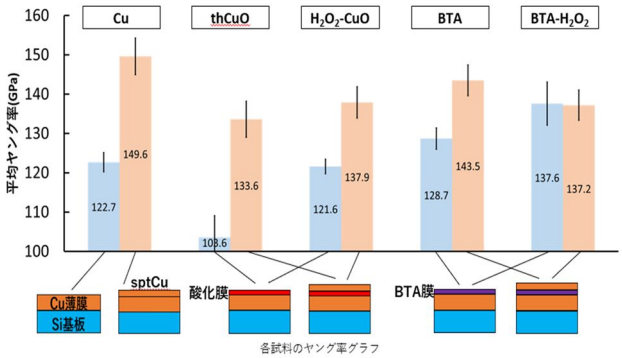

図４　Cu 積層構造の Cu 処理とインデンテーション特性

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計2件（うち査読付論文　2件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　1件）

１．著者名 Jin Lianhua、Kitamura Yoriatsu、Kondoh Eiichi、Gelloz Bernard	４．巻 62
２．論文標題 Maximum thickness determinable by imaging ellipsometry	５．発行年 2023年
３．雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	６．最初と最後の頁 108003～108003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/acff31	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

１．著者名 Kondoh Eiichi、Takeuchi Shota、Jin Lianhua、Koshino Ryota、Hamada Satomi、Hiyama Hirokuni	４．巻 61
２．論文標題 Thin layer growth on cobalt surface in solutions simulating slurry chemistry for chemical mechanical polishing	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	６．最初と最後の頁 SJ1003～SJ1003
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/ac6219	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 －

〔学会発表〕　計7件（うち招待講演　1件／うち国際学会　0件）

１．発表者名 大岡洋佑，近藤英一
２．発表標題 多元同時スパッタリング装置を用いたCo-Ti合金薄膜の作製と評価
３．学会等名 第88回半導体・集積回路技術シンポジウム
４．発表年 2024年

１．発表者名 山中雅斗，　近藤英一
２．発表標題 ナノインデンテーション法を用いたCu薄膜界面層の評価
３．学会等名 第88回半導体・集積回路技術シンポジウム
４．発表年 2024年

１．発表者名
榊原　潤紀，近藤　英一

２．発表標題
超臨界CO2を用いたCuエッチングにおけるプロセス条件依存性の検討

３．学会等名
電気化学会第92回大会

４．発表年
2025年

１．発表者名
金 蓮花，北村 賢功，近藤 英一，ジェローズ ベルナール

２．発表標題
イメージングエリプソメトリーによる計測可能な最大膜厚

３．学会等名
第84回応用物理学会秋季学術講演会(2023年9月19－23日)

４．発表年
2023年

１．発表者名
Yoriatsu Kitamura, Sota Mogi, Tsutomu Muranaka, Keisuke Arimoto, Eiichi Kondoh, Lianhua Jin, and Bernard Gelloz

２．発表標題
Reflection and transmission ellipsometry measurement under incoherent superposition of light

３．学会等名
Optical Technology and Measurement for Industrial Applications Conferenc

４．発表年
2023年

１．発表者名
長瀬 仁，北村 賢功，有元 圭介，近藤 英一，金 蓮花，ジェローズ ベルナール

２．発表標題
透過型ミューラー行列顕微鏡による薄膜膜厚分布計測

３．学会等名
第70回応用物理学会春季学術講演会

４．発表年
2023年

１．発表者名 近藤英一
２．発表標題 ドライプロセスへの超臨界CO2流体の応用
３．学会等名 化学工学会CVD反応分科会 第9回講演会（招待講演）
４．発表年 2022年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

―

６．研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究分担者	金　蓮花 (Jin Lianhua) (40384656)	山梨大学・大学院総合研究部・教授 (13501)	

７．科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕　計0件

８．本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関