

平成 21 年 5 月 18 日現在

研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2006～ 2008  
 課題番号：18560059  
 研究課題名 (和文) 分子動力学法とモンテカルロ法を統合しためっきのシミュレーションシステムの開発  
 研究課題名 (英文) Studies on the Hybrid Simulation System of Molecular Dynamics and Monte Carlo Methods for Electrodeposition

研究代表者  
 金子 豊 (KANEKO YUTAKA)  
 京都大学・大学院情報学研究科・助教  
 研究者番号：00169583

## 研究成果の概要：

分子スケールでのめっきの新しいシミュレーション法として分子動力学法とモンテカルロ法を統合した方法を開発し、表面処理分野に必要なめっきのシミュレーションシステムを構築した。このシステムを用いて、溶液中の添加剤の作用を解析し、添加剤の平滑作用と孔埋め込みへの影響について多くの知見を得た。さらに、めっきによる LSI 配線作成の動的モンテカルロ計算のプログラムを開発し、欠陥を含まない配線作成に最適な添加剤の条件の探索を可能とした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1900000	0	1900000
2007 年度	800000	240000	1040000
2008 年度	700000	210000	910000
年度			
年度			
総計	3400000	450000	3850000

研究分野：応用物理学・工学基礎

科研費の分科・細目：工学基礎

キーワード：めっき、分子動力学法、モンテカルロ法、添加剤

## 1. 研究開始当初の背景

電気めっきの工学的応用は半導体の分野で著しい。近年、電子機器の小型化、軽量化が進むに伴い、搭載されている LSI の配線も高密度化が要求されている。これまで LSI 配線の作成にはアルミ系合金が用いられてきたが、配線抵抗に限界があるため、比抵抗の小さい銅の微細配線が必要とされている。1997 年に IBM により発表されたダマシンプロセスによる銅微細配線技術は、基板上に形成

された配線の溝を電気銅めっきで埋め込んで配線を形成するものであり、現在では線幅がマイクロオーダーの配線が可能となっている。

めっきを制御する上で特に重要なことは、水溶液中の添加剤の効果である。添加剤は高分子化合物が多く用いられ、金属表面を平滑化したり光沢を出したりする作用を持つ。添加剤の金属表面での振舞いは実験で直接観察することが困難であるため、その使用は試行実験の繰り返しによる経験に頼るところ

が多く、現在使用されている添加剤の物理、化学的作用についてはよく理解されていない問題が多く残されている。今後、微細領域でのめっき技術を確立するためには、分子スケールでの添加剤の物理、化学的性質の理解が不可欠である。

このようなイオン、原子、高分子化合物の動的振舞いの解析には、分子シミュレーションが有力な手段である。分子シミュレーションは大きく分けて、分子動力学法とモンテカルロ法の2つの方法がある。分子動力学法は、粒子間に相互作用ポテンシャルを設定して、すべての粒子の運動方程式を数値積分してダイナミクスを解析する方法であり、物理、化学の広い分野で用いられている。しかし、分子動力学法では化学反応を直接扱うことが出来ないため、めっきの分野ではほとんど用いられていない。一方、モンテカルロ法は与えられた遷移速度に従い、乱数を用いて系の状態変化をシミュレートする方法である。モンテカルロ法では、系のダイナミクスを直接扱うことはできないが、化学反応を扱うことができるため、結晶成長や電子移動反応などの研究に用いられている。

## 2. 研究の目的

本研究では、分子動力学法の中にモンテカルロ法によって確率的に電析反応を組み込むことにより、電気的析出を伴うめっきの分子動力学シミュレーション法を開発し、それをLSI配線形成に応用して、半導体工学に必要なめっきのシミュレーションシステムを構築することを目的とする。また、現実のデバイスの長さスケールの物理量を扱うためには、分子動力学法では計算時間が膨大となるので動的モンテカルロ法の応用が必要である。よって、分子動力学法で計算したミクロな物理量を入力として、粗視化したモデルにより現実の長さスケールのシミュレーションを動的モンテカルロ法でシミュレートする計算システムの開発も同時に行う。このように分子動力学法の枠組みの中に電析反応を確率的に組み込んだミクロスケールのシミュレーション法と動的モンテカルロ法によるマクロスケールのシミュレーション法を開発することにより、めっきの薄膜物性を予測するシミュレーションシステムを開発することが本研究の最終目標である。

## 3. 研究の方法

### (1) 基本モデル

ハイブリッド法は、溶液-電極界面の原子、イオンの振舞いを分子動力学法(MD法)でシミュレーションを行いながら、電極表面での還元反応をモンテカルロ法(以下、MC法)

で確率的に実現する方法である。図1にモデルの模式図を示す。

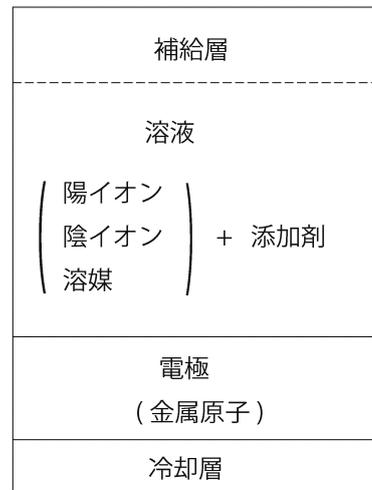


図1

上から補給層、溶液層、電極となっており、電極の下には反応による潜熱を除去するための冷却層が設定されている。冷却層は金属原子からなり、その温度は室温より低温に保たれる。溶液層は陽イオン、陰イオン、及び溶媒粒子を含み、電極は金属原子からなる。補給層は陽イオンと補給粒子からなり、溶液層との間には陽イオンのみを通す半透膜が設けられている。補給層は、析出反応により溶液中の陽イオン濃度が低下した時にイオンを補給するための装置であり、沖合からのイオンの供給をシミュレートするものである。

ハイブリッド法ではこの系の中のすべての粒子の運動をMD法でシミュレーションを行い、ある時間間隔ごとに電極表面での析出反応を実現する。反応は原子の「吸着」と「離脱」の2種類を考え、「吸着」は電極付近の陽イオンが金属原子に変わる反応、「離脱」は表面の金属原子が陽イオンとなって溶液内に溶け出す反応とする。単位時間当りの吸着頻度  $k_n^+$  と離脱頻度  $k_n$  は、各原子の最近接原子の数  $n$  に依存し、以下の関係を満たす。

$$\frac{k_n}{k_n^+} = \exp \left[ (n_k - n) \frac{\phi}{k_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \right]$$

ここで、 $\phi$ は原子間の結合エネルギーであり、 $T$ は温度である。 $\mu$ は電気化学ポテンシャルを表す。 $m_k$ はキルク位置での結合数であり、面心立方(FCC)格子の場合は6である。

## (2) シミュレーション法

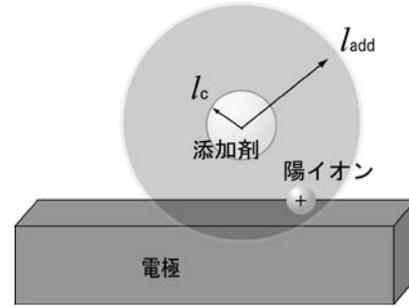
MD法でダイナミックスのシミュレーションを行いながら、ある時間ごとに表面原子とその付近の陽イオンを探索し、上式に従って粒子を析出（または溶解）させるのがハイブリッド法の基本的な手順である。アルゴリズムを以下に示す。

- i) 反応を伴わない溶液 - 電極界面の MD シミュレーションを行い、粒子の初期分布を作成する。
- ii) MD シミュレーションを Nr ステップ実行する。Nr 番目ステップを反応ステップとする。
- iii) 反応ステップでは、以下の手順で反応を起こす。
  1. 表面金属原子と表面近傍の金属イオンを探索し、反応の候補の表を作成する。
  2. 反応速度式と  $[0,1]$  の乱数を用いて反応の種類（析出または溶解）を決める。
  3. 作成した表の中から、反応を起こす粒子を選ぶ。
  4. 選んだ粒子の種類を変える。
- iv) 溶液層上部の陽イオン濃度が設定値より低くなると、補給層の中の補給粒子を陽イオンに変え、溶液中へと拡散させる。これは沖合から電極表面への陽イオンの供給が速やかに行われるための操作である。
- v) ii) へ戻る。

系の温度制御は能勢の方法を用いて行う。また、電極下部の冷却層の温度は室温よりも低く設定され、系全体の平均温度はほぼ室温に保たれるよう工夫されている。また、運動方程式の数値積分は、速度 Verlet 法により行う。

## (3) モデルの拡張

上で説明した基本モデルに添加剤を導入する。添加剤として抑制効果を持つ高分子添加剤を想定する。添加剤は球形とし、溶液中に分布するとする。各添加剤は、その周りに作用範囲を持ち、作用範囲内では金属イオンの析出は禁止されるとする。つまり、作用範囲は高分子の広がりに対応すると考える。電析による金属表面の形態は、添加剤の分布に大きく依存する。この様子の模式図を以下に示す。



本研究では、 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$  からの銀電析を考え、電極は銀原子とする。つまり、溶液中には、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  が存在する。溶液濃度は、 $1.0[\text{mol/l}]$ 、温度は  $T=300[\text{K}]$  とする。粒子間ポテンシャルは、12-6 Lennard-Jones ポテンシャル、ソフトコアポテンシャル、及び遮蔽されたクーロンポテンシャルを組み合わせたものを仮定した。

電極を銀原子としたので、結合エネルギー  $\phi$  は、銀原子の最近接距離でのポテンシャルとし、 $\phi/k_B T = 12.8$  ( $T=300[\text{K}]$ ) とした。これまでの研究により、電気化学ポテンシャル  $\mu$  が小さいとき表面平坦になり、 $\mu$  が増加するにつれて表面が粗くなることがわかっている。本研究は、添加剤による平滑効果を調べるのが主目的であるので、表面が粗くなる値  $\mu/k_B T = 40$  を採用した。

## 4. 研究結果

### (1) 平坦な表面からの成長

まず、平坦な FCC (111) 平面を初期基板とした場合について考察する。図2は無添加剤の場合のシミュレーションの最終状態の様子を示す。図で、灰色の粒子は初期基板の金属原子、赤い粒子は析出した金属原子を表す。また、オレンジ色と緑色の粒子は、それぞれ陽イオンと陰イオンを表し、溶媒と補給粒子はプロットされていない。

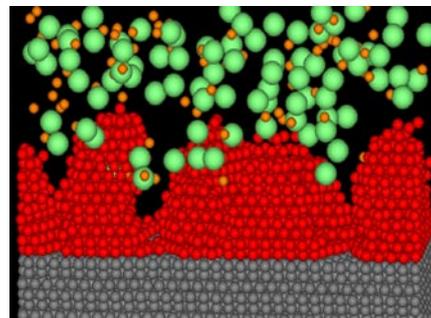


図2

図からわかるように表面は粗い構造を示し先端部分の吸着が優先的に起こっている。これは成長速度が速く、成長が拡散律速にな

っているためであり、このままシミュレーションを続けるとデンドライト構造になると考えられる。

次に、添加剤を入れた場合の結果を図3に示す。図で黄色の球は添加剤で、その周囲の淡い黄色の領域は作用範囲を示す。いずれの場合も、無添加剤の場合に比べて表面の粗さが小さくなっていることが分かる。これは、添加剤の抑制効果により過剰な核生成が妨げられたためと考えられる。作用範囲が大きいほうが、小さい場合よりも平滑効果が大きい。また、添加剤と電極の引力が小さい場合、添加剤は電極表面ではなく少し離れた溶液中に分布する。この場合、添加剤は表面の突出部分の成長を抑制し、表面を平滑にする効果を持つ。添加剤と電極の引力が大きい場合は、添加剤は表面上に吸着し、核生成のみならず核成長も抑制する。

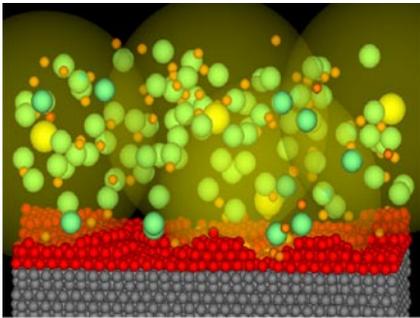


図3

## (2) 溝の埋め込み

初期表面がV字型の溝を持つ場合の平滑効果について考察する。現実のめっきの場合、初期表面は凹凸があるのが普通であり、それをいかに埋めるかが、皮膜の性質を作用する。ここでは、アスペクト比が0.5の溝の埋め込みに対する添加剤の効果を調べた。図4は無添加剤の場合の埋め込みのシミュレーション結果である。成長初期は、膜厚は均一であるが、埋め込みが進むにつれて、溝上部の成長が優先的に起こり、底部が埋まっていないことが分かる。最終段階では、溝底部には陽イオンはほとんど存在しない。

これは、成長が拡散律速型であるので、沖

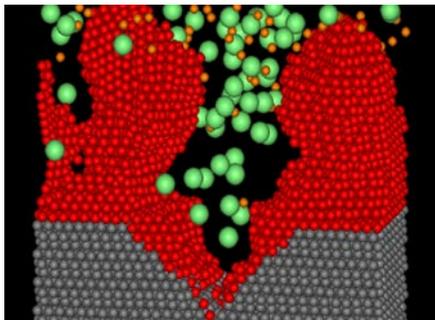


図4

合から拡散したイオンは皮膜の上部に吸着し、底の部分には到達しないためである。このまま成長を続けると、溝の上部に大きな空孔が現れると考えられる。

次に添加剤を入れておこなったシミュレーションの結果を図5に示す。添加剤は溝の上部の成長を抑制し、無添加剤の場合に比べて埋め込み性は、改善されている。添加剤は電極と強く結合するため、添加剤は溝上部に吸着して金属原子の析出を強く抑制する。その結果、金属イオンが溝の底部に拡散し底部の成長が相対的に促進される。膜厚はほぼ均一となり、良好な埋め込みが実現されている。このように、最適な添加剤の性質が、このシミュレーションにより明らかにすることが可能である。

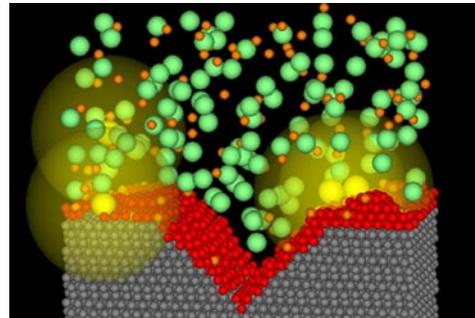


図5

## (3) LSI 配線作成のシミュレーション

本研究ではLSI銅微細配線作成への応用として、これまでの研究で開発したSolid-by-Solid (SBS) モデルを用いた動的モンテカルロ法による配線埋め込みのシミュレーションも同時に行った。抑制剤、促進剤、平滑剤の3種類の添加剤を導入し、配線埋め込みに対する添加剤の効果と空孔のない埋め込み (superfilling) の可能性について検討した。特に、埋め込み性に対する塩化物イオンの効果を検討した。SBSモデルに抑制剤、促進剤、平滑剤、塩化物イオンの4種類を添加剤として導入し、抑制剤、促進剤の電極への吸着は表面に特異吸着した塩化物イオンを媒介として起こるとし、塩化物イオンと促進剤との結合は抑制剤との結合よりも強いとした。このモデルを用いてモンテカルロシミュレーションを行った結果、抑制剤が孔上部の成長を阻害し、促進剤が孔内部に分布して底部の成長を促進する、良好な埋め込みが実現できることが分かった。

#### (4) 結論

本研究では、電析反応を実現する新しい分子シミュレーション法として分子動力学法とモンテカルロ法を統合した方法を開発した。さらに、抑制作用を持つ添加剤を導入し、表面構造への影響を調べた。それにより、以下の結果が得られた。

##### 1) 平坦な表面からの成長

- 抑制剤を入れた多くの場合で、平滑効果が確認された。
- 過剰な核生成を抑制すると、層成長となる。

##### 2) V字型表面からの成長

抑制剤を入れた場合、無添加剤の場合に比べて、膜厚が均一となり埋め込み性に改善が見られた。

本研究では、添加剤をその性質に応じて、いくつかのカテゴリに分類した。実験で用いられる添加剤が、このいずれかのカテゴリに属することが分かれば、その電析への影響をシミュレーションにより予測することができる。シミュレーションにより最適な添加剤の性質を絞り込むことができれば、試行実験の回数を大幅に減らすことができる。これにより、コストダウンにつながり、また、排出する廃液の量を減らすことができるなど、期待される効果は大きい。このように、本研究で開発したシミュレーションシステムは、現実のめっき技術の分野で大いに役立つことが期待される。

#### 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 3 件)

- ① S. Nishimura, Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa, "Molecular Simulation Approach to the Effects of Additives in Electrodeposition Process", ECS Transaction - Honolulu HI, Vol. 16 (2009) 査読有
- ② Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa, "Monte Carlo and Molecular Dynamics Studies of the Effects of Additives in Electrodeposition", Journal of Korean Physical Society, Vol. 54, No. 3, 1207-1211 (2009) 査読有
- ③ Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa : "Kinetic Monte Carlo Simulation of Via Filling : Role of Chloride Ions", ECS Transaction - Phoenix AZ, Vol. 13 No. 12, 1-9 (2008). 査読有

[学会発表] (計 7 件)

- ① S. Nishimura, Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa, "Molecular Simulation Approach to the Effects of Additives in Electrodeposition Process", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (Joint international meeting ; 214th Meeting of ECS and 2008 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan) (Honolulu, HI, USA) 2008 年 10 月 15 日.
- ② Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara and F. Asa : "Monte Carlo and Molecular Dynamics Studies of the Effects of Additives in Electrodeposition", 17th World Interfinish Congress and Exposition (Interfinish2008), (Pusan, Korea), 2008 年 6 月 18 日.
- ③ 金子豊, 西村修一, 樋渡保秋, 小原勝彦, 浅富士夫 : "電気的析出における抑制効果を持つ添加剤の効果 : 分子動力学法とモンテカルロ法の統合シミュレーション", 電気化学会 第 75 回大会 (山梨大学) 2008 年 3 月 31 日.
- ④ 金子豊, 樋渡保秋, 小原勝彦, 浅富士夫 : "電気銅めっきによる孔埋め込における塩化物イオンの効果 - 分子シミュレーションによるアプローチ -", 表面技術協会第 117 回講演大会 (日本大学津田沼) 2008 年 3 月 13 日.
- ⑤ 西村修一, 金子豊, 樋渡保秋, 小原勝彦, 浅富士夫 : "電気めっきによる皮膜生成に対する添加剤の効果 ; 分子動力学法とモンテカルロ法の統合手法", 第 21 回分子シミュレーション討論会 (金沢歌劇座、金沢市) 2007 年 11 月 28 日.
- ⑥ 金子豊, 樋渡保秋, 小原勝彦, 浅富士夫 : "めっきによる LSI 配線作成における添加剤の効果と埋め込み性 - 動的モンテカルロシミュレーション -", 第 21 回分子シミュレーション討論会 (金沢歌劇座、金沢市) 2007 年 11 月 26 日.
- ⑦ 金子豊, 樋渡保秋, 小原勝彦, 浅富士夫 : "ビアフィリングにおける添加剤の相互作用と埋め込み性 - 動的モンテカルロシミュレーション -", 表面技術協会第 116 回講演大会 (長崎大学) 2007 年 9 月 19 日.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

金子豊 (KANEKO YUTAKA)  
京都大学・大学院情報学研究科・助教  
研究者番号：00169583

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者