

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600126

研究課題名(和文)液中プラズマを用いたミクロンサイズの穴への銅ナノ粒子埋め込みプロセスの創成

研究課題名(英文)Deposition of Cu nanoparticles produced by plasmas in liquid to fine structure

研究代表者

古閑 一憲 (Koga, Kazunori)

九州大学・システム情報科学研究科(研究院・准教授)

研究者番号：90315127

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、液中プラズマプロセスを用いてサイズ制御した銅ナノ粒子を生成し、液中でイオン化した銅ナノ粒子を、表面張力による浮力と静電力を利用して、自動的に微細穴に埋め込む新しいプラズマプロセスを創成することを目的としている。

研究期間内に以下の2項目について研究した。(1)微細穴への銅の埋め込み実現に必須のプラズマ異方性CVDに関する原理検証では、高密度かつ高速製膜を実現するための重要なパラメータを明らかにした。(2)液中プラズマを用いたナノ粒子作製では、Inを初めとして、Cu,Au,Pt等の金属ナノ粒子を液中プラズマを用いて作製することに成功した。

研究成果の概要(英文)：High speed deposition of metal in fine structure is an important issue for Cu interconnects in semiconductor fabrication. In this study we have studied process kinetics of plasma anisotropic CVD, which is a key process to establish Cu deposition in fine structure, and produced metal nanoparticles using plasmas in liquid. For plasma anisotropic CVD, we have found process pressure, distance between a discharge electrode and substrates, and energy of ions impinging to substrates to deposit high density films at high deposition rate. For nanoparticle fabrication using plasmas in liquid, we have succeeded in generating In, Cu, Au, and Pt nanoparticles using 7.6 kHz pulsed discharges of 15.2 kV in discharge voltage. Production yield was quite high of 42 mg/min for In nanoparticles.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：ナノ粒子 異方性製膜 液中プラズマ 微細構造 埋め込み

1. 研究開始当初の背景

従来、LSIは微細化による高性能化を実現してきた。しかしながら、加工寸法が短くなるにつれて、プロセスの揺らぎが無視できなくなり、微細化による高性能化の限界に直面している。このため、LSIの高性能化を図る新しいデバイス構造の一つとして、チップを積層する3次元ICが注目されている。この構造では、チップ間をワイヤボンディングする従来型に比べ、チップ間の配線長を1/100程度に短縮できるため、信号伝搬遅延を激減できる。チップ間の信号伝達のため、チップを貫通する銅配線形成が重要である。現在は基板にエッチングで直径10ミクロン程度の穴を開け、ここにシード層を形成し電気メッキで銅を埋め込む。均一なシード層形成のためには、高精度の垂直加工エッチングが必要となる。プロセス時間の目標は1分であるのに対して、電気メッキの埋め込みには、最短で60分、通常で12時間必要であり、プロセス時間の大幅な短縮が重要課題である。

これに対して、微粒子プラズマにおいて帯電微粒子が重力と静電力により穴の中に入る現象にヒントを得て、

(1) 液中プラズマプロセスを用いてサイズ制御した銅ナノ粒子を生成し

(2) 液中でイオン化した銅ナノ粒子を、表面張力による浮力と静電力を利用して、自動的に穴に埋め込むことで、加工形状の良くない穴にも銅を高速に埋め込む事ができると着想し本研究を立案した。

2. 研究の目的

本研究では、3次元IC作製プロセスの重要課題である、微細穴への銅の高速埋め込みを実現するため、液中プラズマプロセスを用いてサイズ制御した銅ナノ粒子を生成し、液中でイオン化した銅ナノ粒子を、表面張力による浮力と静電力を利用して、自動的に微細穴に埋め込む新しいプラズマプロセスを創成することを目的とした。

本研究期間で行った研究項目は以下の通り。

微細穴への銅の埋め込み実現に必須のプラズマ異方性CVDに関する原理検証。

液中プラズマを用いたナノ粒子作製。

3. 研究の方法

プラズマ異方性CVDに関する実験に用いた水素原子源付プラズマCVD法の概要を図1に示す。内径250mm、高さ315mmのステンレス製の反応容器を装置中央付近に設置した接地メッシュ電極(30 mesh)により水素原子源部と主放電部に分けて、材料の解離と水素原子の供給を独立に制御する。装置上部に設置した水素原子源では、接地メッシュ電極上30mmに設置した直径100mmの一巻きコイルに13.56MHzの高周波電圧を印加してプラズマを生成した。水素原子源で発生した水素原子は、メッシュ電極を通して製膜領域に拡散し

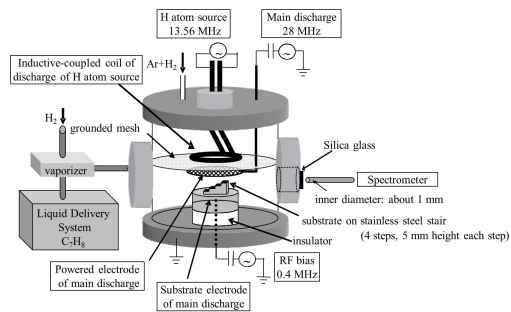


図1. 水素原子源付プラズマCVD法。

基板へと輸送される。装置下部に設置した主放電部では、直径85mmのステンレス製メッシュ電極(30 mesh)とメッシュ電極から33mm下に設置した基板設置電極の間に28MHzの高周波電圧を印加してプラズマを生成した。電子衝突により材料ガス分子を解離して製膜前駆体を生成し基板へと輸送して薄膜堆積した。また、異方性製膜で重要なパラメータの一つである基板に照射するイオンエネルギーの制御のため、400kHzの高周波電圧を基板設置電極に印加した。用いたガスは水素希釈したアルゴンガスで、材料分子としてトルエンを気化して用いた。トルエンの流量は2.5-5sccm、水素とアルゴンの合計流量は90sccmとした。全ガス圧力は0.1-5Torrとした。

液中プラズマを用いたナノ粒子作製の実験では、純水中に挿入した棒電極の先端及び平板電極の間に電圧をかけることで放電を形成させることにより行った。放電電圧は15.2kV、放電周波数は7.6kHzとした。電極材料としてIn, Cu, Au, Ptを用いた。

4. 研究成果

プラズマ異方性CVDの原理検証

従来のプラズマ異方性CVDでは、実プロセスで要求されている100nm/minに対して、製膜速度は10nm/min程度であり更なる製膜速度の高速化が求められている。そこで、製膜速度の向上を目的に、製膜速度と膜密度のガス圧力、電極基板距離依存性を調べた。結果を図2に示す。放電電極から13mmの位置において圧力の増加と共に製膜速度が増加し5Torrにおいて40.5nm/minを実現した。これに対して、膜密度は1.5g/cm³の比較的高密度を維持している。この結果は、ガス圧力と電極基板間距離が重要なパラメータであることを示している。

製膜速度向上のメカニズムを明らかにするため、プラズマからのArI(波長425.9, 750.4, 811.5nm)およびHα(波長656.3nm)の発光強度を計測した。得られた結果から、電子温度とAr準安定状態密度の情報を得るために、それぞれ、波長425.9nmと750.4nmの発光強度比 $I_{425.9}/I_{750.4}$ と、波長811.5nmと750.4nmの発光強度比 $I_{811.5}/I_{750.4}$ の圧力依存性を評価した。2つの発光強度比共に、圧力の増加とともに単調減少する。また電極基板

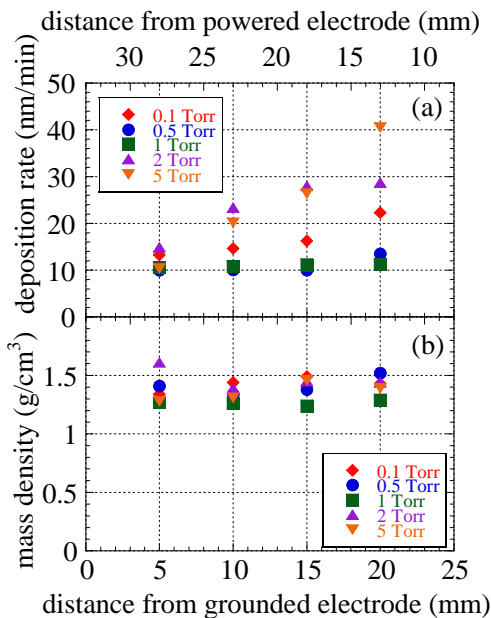


図2 .プロセスガス圧力をパラメータとした (a)製膜速度、(b)膜密度の電極基板間距離依存性。

間距離を変えてもほとんど同じ値である。この結果は、電子温度や Ar 準安定状態密度は圧力の増加と共に単調減少するが、放電電極からの距離 13mm から 28mm までの空間分布はほぼ一定であることを示す。次に $H\alpha$ の圧力をパラメータとした発光強度の空間分布を調べた。放電電極に近づくにつれて発光強度は単調増加するものの、圧力の増加とともに単調減少する。これらの結果より、電極基板間距離が短くなるとともに高エネルギー電子密度の増加によるラジカルの生成レートが増加し、製膜速度が増加したものと考えられる。

製膜速度のガス圧力や電極基板間距離依存性により得られた高密度、高速製膜の席膜機構の解明とさらなる高密度化のため、膜中水素量および膜密度のイオンエネルギー依存性を調べた。イオンエネルギー 25eV で膜密度は 1.4g/cm^3 であるのに対して、100eV で 1.98g/cm^3 まで向上した。また、FTIR で計測

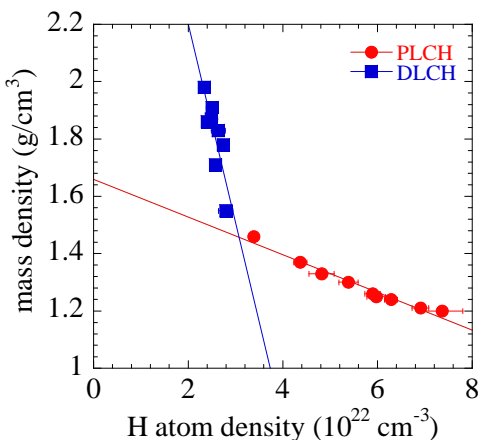


図3 .膜密度の膜中水素量依存性。

した膜中水素量のイオンエネルギー依存性から、図3に示す、膜密度の膜中水素量依存性を評価した。得られた結果は2つの傾向を示し、膜密度 1.5g/cm^3 以下で水素量 $3 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ 以上のポリマライクカーボンと、 1.5g/cm^3 以上で $3 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ 以下のダイヤモンドライクカーボンに分かれることを明らかにした。

これらの結果は、高密度かつ高速製膜を実現するためには、製膜時のガス圧力、電極基板間距離、イオンエネルギーが重要なパラメータであることを示している。

液中プラズマを用いたナノ粒子作製

図4にInを電極とした場合の放電前及び3分間の放電後の変化を示す。水中放電によりナノ粒子が発生して純水中に分散し、溶液の色が茶色に濁ることを確認した。このとき、電子天秤を用いて計測した生成物の作製速度は 42mg/min であった。

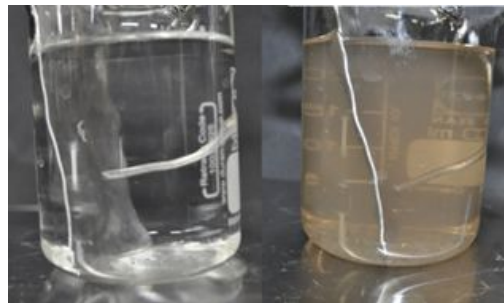


図4 .放電前の水中放電装置(左)と放電後(右)の写真。

図5に放電中の発光分光スペクトルを示す。発光からは、水由来の O、H の発光の他に、電極材料由来の In からの発光が確認された。この結果は、放電プラズマにより電極からプラズマ中に発生した In 原子の存在を示唆するものであり、プラズマ中 In 原子がナノ粒子の生成に関与していることを示唆する結果である。また、水素の発光スペクトルのシュタルク広がりから推定した電子密度は $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ であった。

得られたサンプルを TEM(JOEL 製 JEM-2100) および動的散乱法 (Otsuka

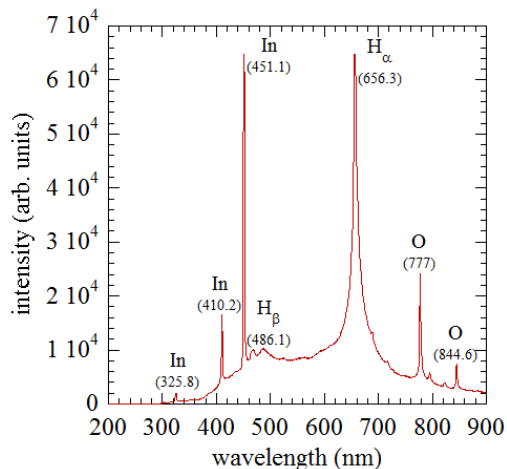


図5 .液中プラズマの発光分光スペクトル。

Electronics 製 ELSZ-0S)を用いてサイズ分布を評価した結果を図6に示す。ナノ粒子は1次粒子の凝集体として存在しており、図6(a)に示す1次粒子のサイズは約7nmであった。これに対して図6(b)に示す2次粒子のサイズは約315nmであった。得られたナノ粒子の元素組成をEDXで調べたところ、生成ナノ粒子内にInとOの存在を確認した。また、ナノ粒子のXRD分析を行った結果、XRDスペクトルから、生成したナノ粒子はIn及びIn(OH)₃であると考えられる。

本実験では、液中プラズマを用いることで、1次粒子が7nmのInナノ粒子を高速に作製することに成功した。同様の結果がCu, Au, Ptでも得られている。またトレンチ基板への埋め込み条件の探索を行っている。

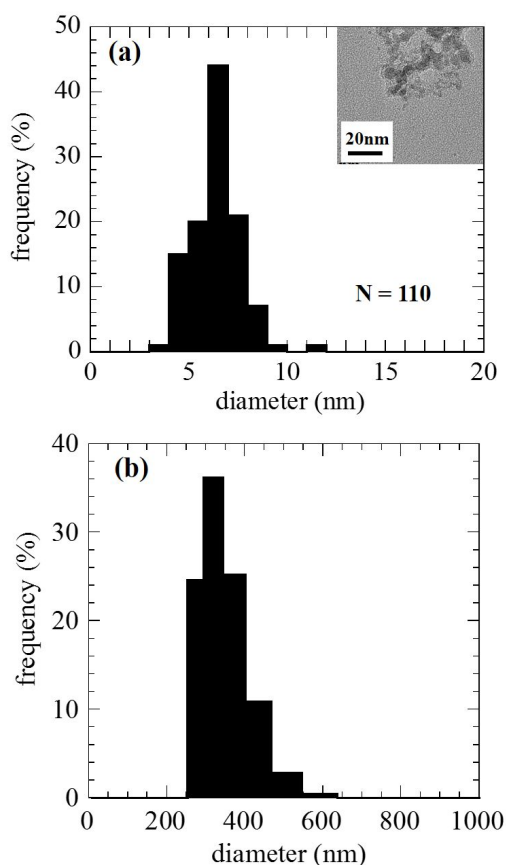


図6．生成したナノ粒子の(a)1次粒子と(b)2次粒子のサイズ分布。

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)

- X. Dong, K. Koga, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, M. Shiratani, Y. Setsuhara, M. Sekine and M. Hori, Emission spectroscopy of Ar + H₂ + C₇H₈ plasmas: C₇H₈ flow rate dependence and pressure dependence, J. Phys.: Conf. Series, Vol. 58, 2014, 12010.
X. Dong, R. Torigoe, K. Koga, G. Uchida,

N. Itagaki, M. Shiratani, K. Takenaka, Y. Setsuhara, M. Sekine, and M. Hori, Deposition of Carbon Films on PMMA Using H-assisted Plasma CVD, JPS Conf. Proc. Vol. 1, 2014, 015072.

X. Dong, K. Koga, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, M. Shiratani, K. Takenaka, Y. Setsuhara, M. Sekine, and M. Hori, Pressure dependence of carbon film deposition using H-assisted plasma CVD, Proc. 8th International Conference on Reactive Plasmas and 31st Symposium on Plasma Processing, 2014, 5P-PM-S08-P14.

〔学会発表〕(計8件)

X. Dong, K. Koga, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, and M. Shiratani, Effects of ion irradiation on mass density of carbon films deposited by H-assisted plasma CVD, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterial/8th International Conference on Plasma Nanotechnology and Science, 2015年03月30日, Nagoya University

董ショウ, 古閑一憲, 山下大輔, 徐鉉雄, 板垣奈穂, 白谷正治, Contributions of ion irradiation to the characteristics of a-C:H films deposited by H-assisted plasma CVD method, 平成26年度応用物理学会九州支部学術講演会, 2014年12月06日, 大分大学

T. Amano, K. Koga, M. Shiratani, and A. Tanaka, Indium nanoparticle synthesis using plasmas in water for nanoparticle transport analysis in living body, 26th Symposium on Plasma Physics and Technology, 2014年06月17日, Czech Technical University, Prague

董ショウ, 古閑一憲, 山下大輔, 徐鉉雄, 板垣奈穂, 白谷正治, 水素原子源付きプラズマCVDで作製した炭素薄膜の堆積速度:圧力と電極間距離への依存性, 2014年第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014年03月17日, 青山学院大学

X. Dong, K. Koga, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, and M. Shiratani, Effects of Gas Pressure on Deposition Rate of Anisotropic Plasma CVD, 18th Korea - Japan Workshop on Advanced Plasma Processes and Diagnostics, 2014年02月08日, NISHIJIN PLAZA, Fukuoka
X. Dong, K. Koga, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, M. Shiratani, K. Takenaka, Y. Setsuhara, M. Sekine, and M. Hori,

Pressure dependence of carbon film deposition using H-assisted plasma CVD, 8th International Conference on Reactive Plasmas and 31st Symposium on Plasma Processing, 2014年02月05日, Fukuoka International Congress Center, Japan

X. Dong, K. Koga, D. Yamashita, H. Seo, N. Itagaki, and M. Shiratani, Time Evolution of Ar Emission Intensities of Ar + H₂ + Toluene Plasmas in H-assisted Plasma CVD Reactor, The 26th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM-26), 2013年09月23日, Centennial Hall Kyushu University School of Medicine, Japan

X. Dong, R. Torigoe, K. Koga, G. Uchida, M. Shiratani, Y. Setsuhara, K. Takenaka, M. Sekine, and M. Hori, Deposition of carbon films on PMMA using H-assisted plasma CVD, The 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12), 2013年07月15日, Makuhari, Chiba, Japan

〔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

<http://plasma.ed.kyushu-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古閑 一憲 (KOGA, Kazunori)

九州大学・大学院システム情報科学研究
院・准教授

研究者番号：90315127

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者