超臨界ナノプレーティング法の 開発と超微細配線への応用*

Development of Supercritical Nano Plating and the Application into Superfine Wiring

曾根正人** 清水哲也** ツォーフ・マーク・チャン**
Masato SONE, Tetsuya SHIMIZU and Tso-Fu Mark CHANG

Key words plating, supercritical fluid, carbon dioxide, integrated circuit wiring, copper, defect

1. はじめに

半導体産業は、わが国において国家を担う重要な役割を果たしている。この発展を支えているのは半導体製造における配線回路の微細化・高密度化技術の発展である¹⁾²⁾。そして、半導体技術はさまざまな分野に応用されており、その技術的展開として微小電気機械システム (MEMS) やマイクロマシンが挙げられる。この半導体製造技術の一つである配線形成技術では、電解めっき法を用いて銅配線を形成する手法が主流であるが、さらなる微細化への技術課題が山積している。当該技術の延長線上ではさらなる微細化に対する凹部への埋め込みめっきが困難となり、革新的技術の開発が切望されている。また、半導体産業で重要なめっきプロセスでは、環境基本法、下水道法および関連条例における規制基準の強化に対し、環境対策設備や代替技術開発への投資を余儀なくされている³⁾⁴⁾。したがって、恒久的な環境保全・省エネルギーを両立した革新的なめっき技術の出現が期待されている。

超臨界流体のナノテクノロジーへの展開は世界的な規模で進んでいる。この中で、近年超臨界二酸化炭素技術のめっき方法への展開がさまざまなグループにより報告されている¹⁾²⁾。これは、超臨界流体が気体と液体の中間状態であり、低粘性でかつ高拡散性のために浸透性に優れナノレベルの微細構造への高い物質移動速度が期待できることにある。また、超臨界状態は気液平衡を生じないために従来の乾燥において最大の問題であった界面張力を発生させず、ナノ領域の破壊や凝集を免れることができるためである。半導体配線技術に関しては現在、回路幅 32 nm さらには 22 nm、高アスペクト比の配線技術が必要とされており、この状況において超臨界流体洗浄を含む超臨界流体技術が再評価されている。筆者は近年この超臨界流体技術とめっき技術を融合した新規技術「超臨界ナノプレーティング」に関して研究を進めてきた^{5)~13)}。本論文では、まず

精密めっきに関して解説する。その後、筆者が開発してきた超臨界ナノプレーティングについて記述し、最後に半導体配線技術への応用について解説する。

2. 精密めっきとは

「めっき」とは広義には、金属の薄膜を他のものの表面にかぶせることおよびその方法を用いたものであり、電気めっき法の他に溶融めっき法や蒸着法も含まれる³⁾。本論文ではこのうち狭義の「金属イオンを還元して金属皮膜を形成する」ことを議論する。この意味でめっき技術はそもそも装飾・防錆・耐摩耗のために用いられることが知られている。ここで近年では、プリント配線や半導体配線に利用されており、その用途は既存の精密部品からナノテクノロジーへと展開している。ここで近頃良く見かけるようになった「精密めっき」とは、なにかを議論する。精密めっきとは「めっき皮膜が組成・形状・膜厚などにおいて精密に制御されためっき方法」であることは自明であるが、この定義は実現に非常に大きな障壁が存在する。この説明をするために、めっきを記述する三つの因子「均一電着性 (スローイングパワー)」、「レベリング」「微視的均一電着性 (マイクロスローイングパワー)」を挙げる⁴⁾。「均一電着性」とは、厚さが均一にめっきされる能力である。「レベリング」とは、10 マイクロメートル以下の表面の凹凸や研磨の条痕などを平滑にするめっきの作用である。高いレベリング性を有するめっき液を用いると表面粗さは減少するといえる。「微視的均一電着性」とは、穴とか細い溝などにも十分めっきさせうる浴の能力であり、微視的段差被覆性とも表現される。この三つの言葉の意味を理解していただくと、互いに矛盾しており同時に成立することが不可能な概念であることが理解できる。上記で精密めっきの定義について説明したが、精密めっきとはその基板形状と被覆が完成された形状に合わせてめっき反応を制御する技術なのであり、均一電着性とレベリングといった一見矛盾した要求に応えることを求められる技術概念である。

*原稿受付 平成 24 年 9 月 7 日

**東京工業大学精密工学研究所 (横浜市緑区長津田 4259-R2-35)

3. 超臨界ナノプレーティング

超臨界流体のナノテクノロジーへの展開の一つである超臨界二酸化炭素溶媒を用いためっき方法の研究は Watkins ら⁹⁾ および近藤ら¹⁰⁾ による化学流体析出法 (Chemical Fluid Deposition: CFD) が知られている。この手法は、基本的には超臨界二酸化炭素に溶ける有機金属錯体を表面に担持させ、還元処理により表面を金属で被覆することが特徴である。言い換えれば、超臨界二酸化炭素を媒体とした無電界めっきということができ、ナノスケールの皮膜の析出を可能としている。

筆者らは、超臨界二酸化炭素は電解質溶液と混合しないが界面活性剤を添加することにより乳濁化が可能であることに着目し、超臨界二酸化炭素/電解質溶液のエマルジョン状態を電気化学反応の反応場に応用することを提案した⁵⁾⁶⁾。図 1 に示したように、この乳濁化により液面が上昇し、系全体が通電し、電気化学反応を行うことができる。電気めっき反応は極めて制御性の高い高効率な電気化学反応であり、超臨界流体という低粘性媒体で行うことができればさまざまな利点が埋められることは明白である。この超臨界二酸化炭素を含むエマルジョンを用いた新規めっき反応は、超臨界ナノプレーティング (SNP) と命名された。

SNP でめっきされた試験片の反射型光学顕微鏡写真を図 2 に示す。従来法によるめっきと SNP 法により得られたためっきの違いは明らかである。従来法によるめっきでは、水素発生に由来すると考えられる $5\mu\text{m}$ 前後のピンホ

図 1 SNP の各工程と高圧可視セルによる二酸化炭素エマルジョンの様子

図 2 従来めっきおよび SNP による Ni 表面の光学顕微鏡観察

ールが見られるのに対し、SNP 法では素材表面が均一にめっきされている。また、従来法は素地の粗さに由来する線状の溝が多く見られるのに対して、SNP 法では平滑になっている。このことから SNP 法は、ピンホールがないめっき皮膜が得られ、その皮膜のレベリング効果が高いことが明らかになった⁶⁾。

ピンホールは、めっき浴中の水の電気分解により陰極板表面に発生した水素ガスが原因であることが知られている。そして加圧下においては、発生する水素気泡の浮力の低下により、ピンホールが粗大化することが明らかになっている⁶⁾。SNP 法では、10 MPa 以上の高い圧力下においてめっき反応を行っており、ピンホールという観点では SNP 法は不利なはずである。しかし、得られた金属皮膜にはピンホールが存在しない。この理由としては、超臨界二酸化炭素と水素は非常に良く相溶することが挙げられる。SNP 法では、電気化学反応場は超臨界二酸化炭素とめっき液のエマルジョンであることから、金属の析出反応と同時に発生する水素が超臨界二酸化炭素に相溶することが考えられる。この析出反応とはほぼ同時に行われる基板上の水素気泡の洗浄により、ピンホールおよびクラックの発生が抑えられたものと考えられる。水素気泡の発生はめっき表面粗さの最大の原因であり、これを抑制することから、SNP 法は革新的技術といえる。また、水素ガスの発生に起因するピンホールおよびクラックが発生するために、従来めっきは金属皮膜の膜厚をより大きくする必要があったが、本方法ではその問題を解決することにより省資源化・薄膜化が達成できると考えられる。皮膜表面の均一性を定量的に解析するために、図 2 のサンプル (膜厚 $15\mu\text{m}$) の表面粗さを超深度形状測定顕微鏡で測定した。基板の面粗度は 32 nm である。従来めっきの面粗度は 30 nm であり、基本的に基板の面粗度と比較して大きく変化しない。これに対し、SNP 法では 20 nm となった。定量的にも SNP 法は極めてレベリング効果が大いことが明らかになった。

SNP 反応では、レベリング性が高いこと、ピンホールが発生しないことや、結晶粒が微細化することなどが特徴として挙げられる⁷⁾。このことは、その電気化学反応に由来すると考えるのは理にかなっているはずである。SNP 反応場は、電解質溶液中に CO_2 相が分散して流動していると考えられる。この事実から図 3 のようなモデルを提案することができる⁸⁾。SNP 反応場では、陰極とめっき液が接触している界面では結晶核が発生しているが、 CO_2 相が接触している場所では核発生しない。また、陰極表面に接触している CO_2 相は速やかに離脱し、同時に他の場所に CO_2 相が接触する。めっき反応で核発生し結晶成長している場所に、この CO_2 相が接触すると一時的に結晶成長は停止する。このようにして結晶が微細化したと考えることができる。

このモデルはピンホールの抑制に関しても説明することができる。電気分解により発生した水素気泡が分散してい

図3 SNPの反応モデル

るCO₂相に溶解することにより、ピンホールが抑制されるのである。

4. 半導体配線技術への応用

われわれは、電解質溶液と超臨界二酸化炭素のエマルジョンを形成して電気めっき（SNP法）を行うと、数ナノメートルのナノ粒子が生成し、ピンホールのない高硬度でレベリング性の高い皮膜が形成されることを明らかにした。しかしながら、図4に示すような実験系でSNP技術を半導体配線形成へ応用できるかを試みたが、SNP法による銅の配線は電気化学的素反応レベルで極めて困難であることが分かった。具体的には、微細凹部への埋め込み不良やシード層溶出によるめっき不良などさまざまな課題に直面した¹¹⁾¹²⁾。

そこでわれわれはSNP技術をナノ粒子工学と融合することにより、金属ナノ粒子を活用した改良型SNP技術（M-SNP）を開発した¹¹⁾¹²⁾。銅イオン濃度を均一にするためにSNP反応場に銅微粒子を導入するのである。図5に直径60 nm、深さ120 nmの半導体用埋め込みテストチップに埋め込まれた銅の電子顕微鏡写真を示してある。この図より、M-SNPでは、実用レベルの埋込配線チップの埋込穴に、ボイドや埋込不良がなく完全に銅が埋め込まれている。また、M-SNPによって埋込穴内部で銅はボトムアップ成長（底面からの一次元成長）が起こっており、さらに（111）面に配向した単一結晶粒として埋め込まれている。これは半導体の埋込配線にとっては非常に好ましい結果である¹¹⁾。またこの実験結果は、特に結晶成長に関して今までのわれわれの研究成果に基づく予想とは大きく異なったものとなった。ニッケル・金あるいはパラジウムの場合、SNP法によって金属結晶の微細化が観測された。これは図3の反応モデルの説明で述べたとおりである。一方

図4 半導体基板へSNP方法を用いる実験図

図5 M-SNP法による直径60 nmホール・深さ120 nmへの半導体埋め込み配線の透過型電子顕微鏡写真

M-SNPによって埋め込まれた銅には結晶微細化は見られない。さらに、埋込穴内部で銅はボトムアップ成長（底面からの一次元成長）して（111）面に配向した単一結晶粒として埋め込まれていた。超臨界二酸化炭素における金属の無電解析出の場合にはコンホルマル成長（壁面からのゼロ次元成長）することが知られている¹⁰⁾。それに対し、M-SNPによって埋め込まれた銅はボトムアップ成長している。ホールの壁面のシード層はアモルファスでありエピタキシャル成長は考えられない。また、本方法では熱処理を行っていないためアニーリング（再結晶化）をさせてはいない。結晶微細化が起こっていない実験事実、そしてボトムアップ成長して（111）面に配向した単一結晶粒が見られた結果は、M-SNPにおいて別のメカニズムが働いていることを示唆している。図6には、直径70 nm、深さ350 nmの半導体用埋め込みテストチップに埋め込まれた銅の走査型電子顕微鏡写真を示してある。この結果もM-SNPが高いアスペクト比を有するナノサイズの孔に銅を無欠陥で埋め込むことを示している。これらの結果からM-SNPは低粘性の超臨界エマルジョンにより高い微視的段差被覆性を有していることがわかる¹²⁾。

以上のようにこのM-SNP技術の特性を議論したが、このM-SNPの反応機構、金属の核発生過程、金属の成長過程は解明されておらず、均一な電気化学反応場を形成させることによる全ホールの無欠陥化など、技術のさらなる洗練化を図るためには反応の基礎を理解する必要がある。その反応機構解明により、コンホルマル成長やボトムアップ成長といった結晶成長次元の制御が可能となる。プロセ

図6 M-SNP法による直径70 nm・深さ350 nmホールへの半導体埋め込み配線の走査型電子顕微鏡写真

ス研究としては、大面積基板を含む反応容器中で超臨界エマルジョンをいかに均一に分散させるか、また、大面積基板に対しどのように均一に電位分布を実現するかが重要な課題である。

5. ま と め

本論文は、精密めっきの概論と、超臨界流体技術とめっき技術を融合させた表面処理法である SNP 法について記述した。この方法は超臨界二酸化炭素と電解質溶液を攪拌により乳濁状態を形成させ、めっき反応をすることで、つきまわり性・レベリングを向上させることができる。また、水の電気分解に由来する水素の気泡を二酸化炭素に溶解することで、ピンホールレス金属皮膜を作製することができる。

また、SNP 法をナノ粒子工学と融合することにより、半導体銅配線形成技術へ応用可能な発展型 SNP 法 (M-SNP) を開発した。この M-SNP 法を用いることにより 70 nm の直径を有する高いアスペクト比を有する細孔に無欠陥で銅めっきを埋め込むことができ、さらに埋め込まれた銅は単結晶であることがわかった。

この M-SNP 法は、二酸化炭素を利用することで廃液をゼロエミッションとするグリーンイノベーションを達成し、同時に、欠陥のない完全平滑かつ均一な銅配線を微細かつ高密度に配線形成可能とする次世代型高信頼性高効率半導体配線形成法へと発展する可能性を秘めている。われわれは、電気化学的・化学工学的および材料組織学的に M-SNP の素反応を解析すると同時に、大面積で超臨界洗浄と超臨界乾燥、M-SNP を連続で実行できる「小型 M-SNP 装置」を開発し、プロセス工学的な課題を解決し、技術イノベーションとグリーンイノベーションを同時に達成する新技術を完成させることを目指している。

6. 謝 辞

本研究は、内閣府・最先端・次世代研究支援プログラム (NEXT-GR037) および NEDO・イノベーション実用化

助成事業の助成を受けたものです。

参 考 文 献

- 1) 近藤英一編著：半導体・MEMS のための超臨界流体，コロナ社，(2012)。
- 2) 阿尻雅文監修：超臨界流体とナノテクノロジー，シーエムシー出版，(2010)。
- 3) 斉藤 圃，本間英夫，山下嗣人，小岩一郎共著：入門めっき技術，工業調査会，(2007)。
- 4) 丸山清，毛利秀明著：めっき用語辞典，日刊工業新聞社，(1994)。
- 5) M. Sone and S. Miyata: Supercritical Nano Plating System, Material Chemistry in Supercritical Fluids (edited by H. Wakayama) Research Signpost, Chapter 2 (2005) 9-22.
- 6) H. Yoshida et al.: New Electroplating Method of Nickel in Emulsion of Supercritical Carbon Dioxide and Electrolyte Solution to Enhance Uniformity and Hardness of Plated Film, Thin Solid Films, **446** (2004) 194-199.
- 7) H. Wakabayashi et al.: Nano-Grain Structure of Nickel Films Prepared by Emulsion Plating with Dense Carbon Dioxide, Surface & Coating Technology, **190** (2004) 200-205.
- 8) T.-F.M. Chang et al.: Function and Mechanism of Supercritical Carbon Dioxide Emulsified Electrolyte in Nickel Electroplating Reaction, Surface & Coatings Technology, **205** (2011) 3890-3899.
- 9) J.J. Watkins et al.: Chemical Fluid Deposition: Reactive Deposition of Platinum Metal from Carbon Dioxide Solution, Chem. Mater., **11** (1999) 213-215.
- 10) E. Kondoh et al.: Deposition Kinetics and Narrow-gap-filling in Cu Thin Film Growth from Supercritical Carbon Dioxide Fluids, The Journal of Supercritical Fluids, **44** (2008) 466-474.
- 11) T. Shimizu et al.: Crystal Growth on Novel Cu Electroplating Using Suspension of Supercritical CO₂ in Electrolyte with Cu Particles, Surface & Coating Technology, (2012) (DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.058).
- 12) N. Shinoda et al.: Filling of Nanoscale Holes with High Aspect Ratio by Cu Electroplating Using Suspension of Supercritical Carbon Dioxide in Electrolyte with Cu Particles, Microelectronic Engineering, **97C** (2012) 126-129.

曽根正人

1996 年東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。博士 (工学) 取得。同年、日本石油株式会社 (現 JX 日鉱日石エネルギー株式会社) 勤務。2000 年東京農工大学工学部助手。2005 年東京工業大学精密工学研究所准教授。専門分野は材料工学。

清水哲也

2012 年現在、東京工業大学大学院総合理工学研究科博士後期課程在学中。

ツォーフ・マーク・チャン

2012 年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了。博士 (工学) 取得。同年東京工業大学精密工学研究所助教。専門分野は材料工学、化学工学。