

様式 I

博士學位論文調査報告書

論文題目

LOW THERMAL EXPANSION OF ELECTRODEPOSITED COPPER

IN THROUGH SILICON VIAS

申請者 Dinh Van Quy (ディン ヴァン クイ)

最終学歴 令和 2年 3月
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻博士課程
(卒業、修了、研究指導認定見込、研究指導認定退学等)

学識確認 平成 年 月 日 (論文博士のみ)

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 教授 平藤 哲司

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 馬淵 守

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 土井 俊哉

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Dinh Van Quy (ディン ヴァン クイ)
論文題目	LOW THERMAL EXPANSION OF ELECTRODEPOSITED COPPER IN THROUGH SILICON VIAS (シリコン貫通電極での銅めっきと低熱膨張特性)		
(論文内容の要旨)			
<p>集積回路の高密度化、高速化、エネルギー消費の低減を実現する三次元集積回路(3DIC)の製造プロセスにおける高効率化にとって最も重要なプロセスであるシリコン貫通孔への銅電気めっきプロセスに関して、銅電析の電流密度の増大によるプロセス時間の短縮および電析銅とシリコンの熱膨張長率の相違がもたらす熱ストレスによって生じる信頼性低下の問題の解決をめざした研究をまとめたもので、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、集積回路の高密度化、高速化、エネルギー消費の低減を実現する3DIC製造プロセスにおける、キーテクノロジーであるシリコン貫通孔への銅電気めっきプロセスを紹介し、3DIC製造プロセスコストに占める銅電析プロセスコストの高さを示している。さらに、シリコン貫通孔への銅めっき機構を示し、銅析出の抑制効果、促進効果、平滑化のそれぞれの機能を持つ添加剤を組み合わせることで貫通孔に銅充填が実現できることを説明している。これらをもとに、解決すべき課題として、低コスト化と信頼性の向上を挙げている。低コスト化のために銅電析プロセスの時間短縮を目指して銅電析の電流密度を増大すると電析銅に空隙などの欠陥が生じやすくなること、電析銅の熱膨張長率がシリコンのそれに比べ大きいこと、アニール時に熱ストレスが生じ、電析銅の貫通孔からの突出、空隙の生成、シリコンからの剥離、貫通孔周囲のシリコンのクラック生成などが生じ信頼性を損なうことを挙げている。これらの問題の解決策として、以下の章での本研究の取り組みについて紹介している。</p> <p>第2章では、平滑剤として、スルホン化ジアリルジメチルアンモニウム臭化物共重合体(SDDABC)を提案し、回転電極を用いたサイクリックボルタンメトリーストリッピング法(CVS)により、その効果の添加剤SDDABC濃度依存性と回転電極の回転速度依存性を評価した。添加剤SDDABC濃度16ppmで、SDDABCが銅表面に強い電析抑制層を形成することを示した。添加剤SDDABC濃度16ppmで、スーパーボトムアップ貫通孔充填電析が達成され、従来法の5分1程度の短時間で、20μm x 45μmのシリコン貫通孔に、銅を欠陥無く充填できることを示した。</p> <p>第3章では、パイプ形状に電析した銅を用いて、電析銅の熱膨張長率を測定し、熱膨張率低減に効果のある添加剤として、2-メルカプト-5-ベンジイミダゾルスルホン酸ナトリウム塩2水和物(2M5S)を見いだした。さらに、電析銅をSEM、FE-Auger、X線回折などを用いて解析し、電析銅に存在する共析炭素が高温では拡散消失することを見出した。この観察に基</p>			

づき、熱膨張率低減の機構として、非平衡な析出炭素が熱平衡により消失することで電析銅の収縮をもたらす機構を提案した。

第4章では、大気圧下化学蒸着法(APCVD)を用いて絶縁層として SiO₂ 層を形成したシリコン貫通孔に、第3章で見いだされた添加剤 2M5S を用いて銅電析を行い、加熱ステージを用いた SEM 観察により、加熱膨張による銅突出を評価した。500°Cにおいて、シリコン貫通孔からの銅の突出高さは、従来法では 12μm であったが、添加剤の効果により 0.3μm に低減され、銅の熱膨張によるシリコンのクラック生成も抑制できることを示した。さらに、種々の温度でアニール後、電析銅の電気抵抗が従来法より低減されることも明らかにした。

第5章では、添加剤 2M5S の電気化学的挙動を調査し、他の添加剤である Cl⁻の有無にかかわらず、銅の析出抑制効果があることを示した。添加剤 2M5S と平滑剤 SDDABC および促進剤 SPS を組み合わせることにより、電析銅の熱膨張率を低減し、欠陥なくシリコン貫通孔を充填できることを示した。プラズマ強化化学蒸着法(PECVD)で絶縁層として SiO₂ 層を形成したシリコン貫通孔を、従来法と従来法に添加剤 2M5S を添加して電析銅で完全充填した後、両者の銅突出量を比較測定するとともに電析銅周辺のシリコンへの応力の影響をマイクロ Raman 測定で評価した。シリコン貫通孔からの銅の突出高さは、従来法では 2μm であったが、添加剤の効果により 0.5μm に低減された。さらに、電析銅周辺のシリコンへの応力の影響する範囲が従来法の約 2μm から約 1μm に低減された。

第6章は総括で、本論文で得られた成果を要約している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、集積回路の高密度化、高速化、エネルギー消費の低減を実現する三次元集積回路の製造プロセスにおける高効率化にとって最も重要なプロセスであるシリコン貫通孔への銅電気めっきプロセスに関して、銅電析の電流密度の増大によるプロセス時間の短縮および電析銅とシリコンの熱膨張長率の相違がもたらす熱ストレスによって生じる信頼性低下の問題の解決をめざした研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

シリコン貫通孔への銅電気めっきは、銅析出の抑制効果、促進効果、平滑化のそれぞれの機能を持つ添加剤を組み合わせることで実現できる。本論文では、平滑剤として新たな共重合体を提案し、その作用機構を明らかにするとともに、少量の添加で、従来法の5分1程度の短時間で、 $20\mu\text{m} \times 45\mu\text{m}$ のシリコン貫通孔に、銅を欠陥無く充填できることを示した。

パイプ形状に電析した銅を用いて、電析銅の熱膨張長率を測定し、熱膨張率低減に効果のある添加剤を見だし、その熱膨張率低減の機構として、炭素の共析と加熱による析出炭素の拡散からなる機構を提案した。この添加剤を用いて、絶縁層に SiO_2 を用いたシリコン貫通孔に銅電析を行うことにより、 500°C において、シリコン貫通孔からの銅の突出および銅の膨張によるシリコンのクラック生成を抑制できることを示した。

さらに、この添加剤の電気化学的挙動を調査し、他の添加剤である Cl^- の有無にかかわらず、銅の析出抑制効果があることを示した。この添加剤と他の添加剤（平滑剤および促進剤）を組み合わせることにより、電析銅の熱膨張率を低減し、欠陥なくシリコン貫通孔を充填できることを示した。

これらの成果は、三次元集積回路製造プロセスにおける高効率化に大きく寄与するものである。

よって、本論文は博士（エネルギー科学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年4月21日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： _____ 年 _____ 月 _____ 日以降