

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	Tran Van Nhat Anh (トラン バ ン ナト アン)
論文題目	<u>MONITORING OF SULFUR – CONTAINING ADDITIVES IN COPPER</u> <u>ELECTRODEPOSITION BY ROTATING RING – DISK ELECTRODE AND COPPER</u> <u>ELECTRODEPOSITION FOR HYBRID BONDING (イオウを含有する添加剤の回転リ ング-ディスク電極によるモニタリングとハイブリッド接合のための電気銅めっき)</u>		
(論文内容の要旨)			
<p>集積回路の銅配線において重要な銅めっきプロセスに関し、銅めっき速度を制御する添加剤の回転リング-ディスク電極 (RRDE) によるモニタリングおよび三次元集積回路の層間接合のための銅めっきについての研究をまとめたものであり、6章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、集積回路形成に用いられるボトムアップ銅電析における添加剤の重要性と銅電析機構を述べるとともに銅電析過程で中間生成物として生じる Cu<sup>+</sup>イオンおよびその錯体 (Cu(I)) の重要性について述べている。RRDE を用いたサイクリックボルタメトリーストリッピング法(CVS)を紹介し、この方法により Cu(I)をモニタリングする原理を説明している。また、添加剤の化学について述べており、Cl<sup>-</sup>イオンの役割と他の添加剤との相乗効果、電析抑制剤と Cl<sup>-</sup>イオンおよび Cu(I)との相互作用、電析促進剤であるイオウを含む化合物の作用機構について述べ、これら添加剤は電析中に分解することから、その効果をモニタリングすることの必要性について述べ、これまでの研究例を紹介している。これに加えて、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形成技術を紹介し、三次元集積回路形成の新しい手法である銅電析を用いるハイブリッド層間接合法について紹介している。この方法での解決すべき問題点として、ダマシン配線の研磨 (CMP) プロセスにおいて、銅配線に比べ酸化物層間絶縁膜が硬いため、銅配線の中央部がへこむ現象 (ダイシング) をあげている。これらの課題の解決策として、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、イオウを含む添加剤とハロゲンイオン (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>) との相互作用について調べ、Cu(I)中間生成物のモニタリングを RRDE を用いて行った。その結果、イオウを含む添加剤のなかで、プロパン-1-3-ジスルホン酸(PDSA)が最も高い促進効果を示した。また、ハロゲンイオンの比較では、Br<sup>-</sup>がより高い促進効果を示した。シリコン孔の完全な銅電析充填が達成できる添加剤の組み合わせを見いだした。</p> <p>第3章では、銅ディスク電極の溶解を伴う新しい RRDE モニタリング法を開発した。リング電流は添加剤ビス-(3-スルホプロピル)-二硫化物(SPS)濃度に比例した。モニタリング時のリング電流に及ぼす他の添加剤の影響を最小限にすることで、他の添加剤の量を評価した。シリ</p>			

コン孔充填電析を 96 時間行い、その結果、添加剤が劣化し、充填銅に欠陥生じるようになった電解液を RRDE によりモニタリングし、電解液に添加剤を適量再添加することにより、欠陥のない充填銅を得ることに成功した。これにより、開発したモニタリング法は、3 種の添加剤を含む電解液の長期使用における性能維持に適用可能であることを示した。

第 4 章では、電析銅の熱膨張率低減に効果のある添加剤(2M5S)の CVS 法によるモニタリング法を開発した。リング電流と 2M5S 濃度の関係から、電解液の劣化の程度を評価した。20 時間電解後の 2M5S 量をモニタリングし、消耗量を添加することにより、電解液の再生に成功した。

第 5 章では、低温でのディッシング効果を克服するため、熱膨張率の高い電析銅を得るための、電解液と電解条件の最適化を行った。電析銅の熱膨張率を著しく高める添加剤を見だし、熱膨張率  $25.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  と従来の電析銅より 46% 高い熱膨張率を持つ電析銅を得た。これを用いた電析により銅配線を形成することにより、ディッシングによる欠陥生成を低減できる可能性が示された。

第 6 章は総括で、本論文で得られた成果を要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、集積回路の銅配線において重要な銅めっきプロセスに関し、銅めっき速度を制御する添加剤の回転リング-ディスク電極によるモニタリングおよび三次元集積回路の層間接合のための銅めっきについての研究をまとめたものであり、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の高効率化にとって有益な知見を得ている。得られた主な成果は次の通りである。

銅電析の過程で生じる中間体である Cu(I)イオンを回転リング-ディスク電極を用いてモニターすることにより、イオンを含有する添加剤の効果を評価した。添加剤と Cl<sup>-</sup>イオンあるいは Br<sup>-</sup>イオンの相互作用を評価し、パルス電解の逆電流時に生成する Cu(I)イオン錯体がシリコン孔での銅析出を促進することを見いだした。微量の銅電析促進剤を多量の他の有機物添加剤(平滑剤)の存在下で評価し、電解で消耗した添加剤を再添加することで、電解液が再生でき、シリコン孔を欠陥なく電析銅で充填できることを示した。さらに、電析銅の熱膨張率低減に効果のある添加剤(2M5S)の電解中の消耗をモニターすることで、電解液の劣化程度を評価できることを示した。さらに劣化した電解液に適量の 2M5S を添加することで、電解液が再生できることを示した。

ダマシン配線の研磨 (CMP) プロセスにおいて、銅配線に比べ酸化物層間絶縁膜が硬いため、銅配線の中央部がへこむ現象 (ディッシング) がある。これによって生じたへこみが層間接合において欠陥を生じる原因となる。本論文において、電析銅の熱膨張率を高める添加剤が新たに見いだされ、これを用いた電析により銅配線を形成することにより、ディッシングによる欠陥生成を低減できる可能性が示された。

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 3 年 4 月 26 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