

課題番号	GR037
------	-------

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成 25 年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	環境調和型ゼロエミッション次世代半導体配線形成方法の研究開発
研究機関・ 部局・職名	東京工業大学・精密工学研究所・准教授
氏名	曽根 正人

1. 当該年度の研究目的

平成24年度では、「平成23年度で完成した小型 M-SNP 装置」を用いて、M-SNP 反応のめっき成長制御の研究および半導体配線実験」及び「反応容器中の超臨界エマルジョンおよび超臨界二酸化炭素の流体力学解析」を行っている。研究は平成24年度計画の通りに進んでおり、平成24年度は13報の学術論文(総和は25報)、17件の国際学会発表(総和は36件)、国内外の招待講演8件、著書(分担・1冊)を発表することができた。本年度においては、本技術の実用化へつなぐ技術開発として、「小型 M-SNP 装置および50mL スケール装置を用い、界面活性剤研究の知見を基にした反応解析」および「流体力学及び電位分布における反応シミュレーション」更には「M-SNP プロセスの全プロセスの洗練化」のテーマとして研究を進め、本技術の完成を図る。同時に量子科学計算を用いた反応解析の研究を進める。

2. 研究の実施状況

1. 流体力学及び電位分布における反応シミュレーションと実際の銅めっき被覆の比較: 超臨界二酸化炭素エマルジョンの流体力学及び電位分布における反応シミュレーションとアルキル系界面活性剤を用いたナノホール埋込パターンを有する基板への M-SNP めっき被膜形状を比較した。この結果、①銅めっき被膜はエマルジョンの流れと電流密度に共に依存する、②低電流密度側では十分な銅めっき被膜の被覆が起こらない、③電流密度を増加すると基板全体を覆う銅めっき被膜の被覆が見られることがわかった。特に、シミュレーションは流体の流れを予測可能であるが、電流密度分布との組み合わせが重要である。

2. 小型 M-SNP 装置および50mL スケール装置を用いた反応解析: アルキル系界面活性剤を用いた場合、電流密度の上昇と共に基板全体の被覆が実現することがわかった。しかし、ナノホールへの銅めっきの埋め込みに関しては、中程度の電流密度側では完全な埋め込みが実現した。更に高電流密度側ではボイドが発生することがわかった。グロー放電分光の結果により、M-SNP により得られる銅皮膜への不純物濃度は既存の溶液系の銅めっきプロセスと同等であることがわかった。

3. M-SNP プロセスの全プロセスの洗練化: 本プロジェクトにより、二酸化炭素と水、界面活性剤によってなる二酸化炭素エマルジョン洗浄が開発された。この技術により二酸化炭素のみの洗浄より効果的に洗浄可能であることがわかった。

4. SNP 法によりセラミックスの電析の開発: SNP 法により高機能セラミックスである酸化スズ、酸化チタン、酸化亜鉛の電気めっきを開発できた。そして、得られた皮膜が通常の電析法と比較し微細で均一な皮膜となることが明らかになった。

5. 量子科学計算を用いた反応解析: 本年、6-311G 基底を用いためっき溶液構造の詳細な解析をおこなった。

6. めっき皮膜の材料評価法の開発: めっき金属の一部分から10~40マイクロメートルオーダーの角柱試験片、片持ち梁試験片および引っ張り試験片の作成技術を開発し、それらの試験片を用いて本研究室が有している超精密マイクロ材料評価装置による材料評価技術を確立した。

3. 研究発表等

雑誌論文 計 19 件	(掲載済み一査読有り) 計 19 件 1. Eri Shinada, Takashi Nagoshi, Tso-Fu Mark Chang, Masato Sone, "Crystallographic Study on Self-Annealing of Electroplated Copper at Room Temperature [cited by 1]", <i>Materials Science in Semiconductor Processing.</i> , 16, 633-639, Apr-2013 2. Takashi Nagoshi, Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, "Mechanical Properties of Nickel Fabricated by Electroplating with Supercritical CO2 Emulsion Evaluated by Micro-Compression Test Using Non-Tapered Micro-sized Pillar", <i>Microelectronic Engineering.</i> , 110C, 269-272, Jun-2013 3. Tso-Fu Mark Chang, Chiemi Ishiyama, Tatsuo Sato, Masato Sone, "Quantitative Study on Removal of SU-8 Photoresist Patterns by Supercritical CO2 Emulsion", <i>Microelectronic Engineering.</i> , 110C, 204-206, Jun-2013 4. Junpei Matsuzaki, Chiemi Ishiyama, Masato Sone, Yakichi Higo, "Effects of Chemical Components on the Bending Properties of Micro-sized Cantilevers in three types of SU-8", <i>Microelectronic Engineering.</i> , 110C, 108-111, Jun-2013 5. Tso-Fu Mark Chang, Wei-Hao Lin, Yung-Jung Hsu, Tatsuo Sato, Masato Sone, "Cathodic Deposition of TiO2 Thin Films with Supercritical CO2 Emulsified Electrolyte", <i>Electrochemistry Communications.</i> , 33, C, 68-71, Jun-2013 6. Masahide Mutoh, Takashi Nagoshi, Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, "Micro-compression test using non-tapered micro-pillar of electrodeposited Cu", <i>Microelectronic Engineering.</i> , 111, 118-121, Jun-2013 7. Rina Khanum, Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, "Control of Pore Structure in Porous Nickel Films Fabricated by Electroplating with Supercritical CO2 Emulsion", <i>ECS Electrochemistry Letters.</i> , 2, 10, D43-D44, Jul-2013 8. Tetsuya Shimizu, Nao Shinoda, Tso-Fu Mark Chang, Akinobu Shibata, Masato Sone, "Crystal growth on novel Cu electroplating using suspension of supercritical CO2 in electrolyte with Cu particles", <i>Surface & Coating Technology.</i> , 231, 77-80, Aug-2013 9. Akinobu Shibata, Takashi Nagoshi, Masato Sone, Yakichi Higo, "Micromechanical characterization of deformation behavior in ferrous lath martensite", <i>Journal of Alloys and Compounds.</i> , 577, S1, 555-558, Oct-2013 10. Wei-Hao Lin, Tso-Fu Mark Chang, Yi-Hsuan Lu, Tatsuo Sato, Masato Sone, Kung-Hwa Wei, Yung-Jung Hsu, "Supercritical CO2-Assisted Electrochemical Deposition of ZnO Mesocrystals for Practical Photoelectrochemical Applications", <i>The Journal of Physical Chemistry, C.</i> , 117, 48, 25596-25603, Dec-2013 11. 曾根正人, Tso-Fu Mark Chang, 清水哲也, "環境調和型ゼロエミッション次世代半導体配線形成方法の開発", <i>化学と工業.</i> , 65, 1, 22-27, Jan-2014 12. Tso-Fu Mark Chang, Wei-Hao Lin, Yung-Jung Hsu, Tatsuo Sato, Masato Sone, "Effects of Fluorinated Surfactant in Cathodic Deposition of TiO2 Films with Supercritical CO2 Emulsified Electrolyte", <i>ECS Electrochemistry Letter.</i> , 3, 4, D1-D2, Jan-2014 13. Takashi Nagoshi, Masahide Mutoh, Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, "Sample size effect
----------------	--

	<p>of electrodeposited nickel with sub-10 nm grain size”, Materials Letters., 117, 256-259, Jan-2014</p> <p>14. Rina Khanum, Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Porous nickel films plated in supercritical carbon dioxide emulsified electrolyte using a series of fluorinated nonionic surfactants”, Surface & Coating Technology., available in electronic file, Jan-2014</p> <p>15. 曾根 正人, TSO-FU MARK CHANG, 清水 哲也, “超臨界二酸化炭素エマルションを用いためっき法における欠陥の抑制”, 表面技術., 65, 4, 167-171, Feb-2014</p> <p>16. Tetsuya Shimizu, Yuma Ishimoto, Tso-Fu Mark Chang, Hikaru Kinashi, Takashi Nagoshi, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Cu Wiring into Nano-Scale Holes by Electrodeposition in Supercritical Carbon Dioxide Emulsified Electrolyte with a Continuous Flow Reaction System”, The Journal of Supercritical Fluids., 60, 60-64, Feb-2014</p> <p>17. Hikaru Kinashi, Takashi Nagoshi, Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Mechanical Properties of Cu Electroplated in Supercritical CO2 Emulsion Evaluated by Micro-Compression Test”, Microelectronics Engineering., 121, 83-86, Feb-2014</p> <p>18. Takashi Nagoshi, Akinobu Shibata, Yoshikazu Todaka, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Mechanical behavior of micro-sized pillar fabricated from ultra-fine grained ferrite evaluated by micro-compression test”, Acta Materialia., 73, 12-18, Feb-2014</p> <p>19. Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Fabrication of TiO2 Micro-Structures by Cathodic Deposition”, Microelectronics Engineering., 121, 80-82, Mar-2014</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 0 件</p>
<p>会議発表 計 20 件</p>	<p>専門家向け 計 20 件</p> <p>1. Wei-Hao Lin, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Yung-Jung Hsu, “Preparation of Uniform TiO2 Thin Films by Supercritical Carbon Dioxide”, 223rd ECS Meeting, May-2013</p> <p>2. Masato Sone, Byung-Hoon Woo, Tso-Fu Mark Chang, “Penetration of Ni-P Metal into Polymer by Electroless Deposition Utilizing Supercritical Carbon Dioxide (Invited Lecture)”, Biosensors & Bioelectronics-2013., Jun-2013</p> <p>3. Takashi Nagoshi, Masahide Mutoh, Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Sample size effect of electrodeposited nanocrystalline nickel”, Program & Abstracts of Intenational Symposium on Strength of Fine Grained Materials - 60 years of Hall-Petch-, Jun-2013</p> <p>4. Masato Sone, Byung-hoon Woo, Tso-Fu Mark Chang, Hiroki Uchiyama, “Application of supercritical carbon dioxide into 3d integration of metal oxide/metal on polymer for biosensor and bioelectronics (Invited Lecture)”, Integrative Biology-2013., Aug-2013</p> <p>5. 曾根正人, “超臨界ナノプレーティングを用いたセラミックス/金属薄膜積層技術 (招待講演)”, 新学術領域研究「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」., Sep-2013</p> <p>6. Takashi Nagoshi, Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Effect of Pressure on Mechanical Properties of Nickel Film Electrodeposited Using Supercritical CO2 Emulsion Evaluated by Micro-Compression Test”, MNE2013., Sep-2013</p> <p>7. Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Fabrication of TiO2 Micro-structure by Cathodic Deposition”, MNE2013., Sep-2013</p> <p>8. Hikaru Kinashi, Takashi Nagoshi, Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Mechanical Strength of Cu Electroplated in Supercritical CO2 Emulsion Using Micro-Compression Test”, MNE2013., Sep-2013</p> <p>9. Wei-Hao Lin, Tso-Fu Mark Chang, Yung-Jung Hsu, Chun-Yi Chen, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Cathodic Deposition of TiO2 and ZnO with Supercritical CO2 Emulsified Electrolyte”, SuperGreen 2013, The 8th International Conference on Supercritical Fluids., Oct-2013</p> <p>10. Tso-Fu Mark Chang, Takashi Nagoshi, Nao Shinoda, Hikaru Kinashi, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Application of Supercritical CO2 in Electroplating of Ni and Cu”, SuperGreen 2013, The 8th International Conference on Supercritical Fluids., Oct-2013</p> <p>11. Yuma Ishimoto, Tetsuya Shimizu, Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Cu Wiring by Electrodeposition in supercritical CO2 Emulsified Electrolyte using Continuous flow reaction system”, TACT2013., Oct-2013</p> <p>12. Wei-Hao Lin, Mana Tanabe, Tso-Fu Mark Chang, Yung-Jung Hsu, Tatsuo Sato, Masato Sone, “Preparation of ZnO Thin Films by Sc-CO2 Emulsion-Assisted Electrochemical Deposition”, TACT2013., Oct-2013</p>

様式19 別紙1

	<p>13. Hikaru Kinashi, Tetsuya Shimizu, Takashi Nagoshi, Tso-Fu Mark Chang, Tatsuo Sato, Masato Sone, "Glow discharge optical emission spectroscopic study of Cu film fabricated by electrodeposition using supercritical CO2 emulsified electrolyte", TACT2013., Oct-2013</p> <p>14. Tso-Fu Mark Chang, Wei-Hao Lin, Yung-Jung Hsu, Tatsuo Sato, Masato Sone, "Effects of Fluorinated Surfactant in Cathodic Deposition of TiO2 Thin Films with Supercritical CO2 Emulsified Electrolyte", TACT2013., Oct-2013</p> <p>15. Rina Khanum, Tso-Fu Mark Chang, Takabumi Nagai, Tatsuo Sato, Masato Sone, "Porous Nickel Films Plated in Supercritical Carbon Dioxide Emulsified Electrolyte Using a Series of Fluorinated Nonionic Surfactants", TACT2013., Oct-2013</p> <p>16. 曾根正人, "平滑なNi-P無電解めっき皮膜を実現する前処理手法", CIC東京新技術説明会., Nov-2013</p> <p>17. 青木拓朗, Tso-Fu Mark Chang, 曾根正人, 小林郁夫, 里達雄, "高濃度鉄を含むAl-Zn-Mg合金の加工-半熔融成型組織および機械的性質", 軽金属学会., Nov-2013</p> <p>18. 永井宏明, Tso-Fu Mark Chang, 曾根正人, 小林郁夫, 里達雄, "半熔融鑄造したAl-7%Si-0.6%Mg合金段付き鑄物材のマイクロ組織と機械的性質", 軽金属学会., Nov-2013</p> <p>19. 名越貴志, 木梨光, 武藤雅英, Tso-Fu Mark Chang, 里達雄, 曾根正人, "マイクロ圧縮試験を用いた銅めっき膜の力学的特性評価", 日本銅学会第53回講演大会., Nov-2013</p> <p>20. Masato Sone, Tetsuya Shimizu, Tso-Fu Mark Chang, Yuma Ishimoto, Hikaru Kinashi, Takashi Nagoshi, Tatsuo Sato, "Nanoscale Wiring By Cu Electrodeposition in Supercritical Carbon Dioxide (Invited Lecture)", ECS., Nov-2013</p> <p>一般向け 計0件</p>
<p>図書</p> <p>計0件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状 況</p> <p>計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計0件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>里・曾根研究室ホームページ http://www.ames.pi.titech.ac.jp/</p>
<p>国民との科 学・技術対話 の実施状況</p>	<p>「環境にやさしくコーティング –最先端材料を生み出す『めっき技術』–」 2013年7月26日 東京工業大学大岡山キャンパス(西9号館2階コラボレーションルーム) 高校生向け公開講演会 参加者 34名</p>
<p>新聞・一般雑 誌等掲載</p> <p>計0件</p>	
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

