



Title	真空紫外光を用いた銅の超平滑化技術の開発
Author(s)	桐野, 宙治
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2818">https://hdl.handle.net/11094/2818</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

博士学位論文

真空紫外光を用いた銅の超平滑化技術の開発

平成23年

大阪大学大学院工学研究科

桐野 宙治

# — 目次 —

第1章 緒論	
1.1 金属材料の超平滑化に関する研究の背景	1
1.2 真空紫外光の特性	7
1.2.1 紫外光の種類と産業利用	7
1.2.2 真空紫外光の特性	9
1.3 既往の研究	12
1.3.1 硬脆材料の超平滑化技術	12
1.3.2 金属材料の超平滑化技術	18
1.3.3 紫外光を用いた平滑化技術	27
1.4 本研究の目的と構成	35
1.4.1 銅の平滑化における問題点と課題	35
1.4.2 本研究の目的	37
1.4.3 本論文の構成	38
第1章 参考文献	39
第2章 銅の平滑化に真空紫外光を適用した基礎検討	
2.1 緒言	46
2.2 銅への真空紫外光照射	47
2.3 真空紫外光照射と硬質パッドを用いた砥粒フリー研磨	51
2.3.1 加工液に純水を用いた研磨	51
2.3.2 加工液に電解水を用いた研磨	54
2.4 結言	61
第2章 参考文献	62
第3章 真空紫外光照射を用いた銅の超平滑化技術	
3.1 緒言	63
3.2 真空紫外光照射と軟質パッドを用いた砥粒フリー研磨	63
3.2.1 加工液に純水を用いた研磨	64
3.2.2 加工液に電解水を用いた研磨	65
3.2.3 加工液にオンパ水を用いた研磨	70
3.3 結言	73
第3章 参考文献	74

第4章 真空紫外光の仕上げ研磨への適用 — 圧延銅の超平坦・超平滑化技術 —	
4.1 緒言	75
4.2 圧延銅と砥粒を用いた Cu-CMP の特性	77
4.3 加工液に電解水を用いた仕上げ研磨	83
4.3.1 真空紫外光照射を用いない研磨	85
4.3.2 真空紫外光照射を用いた研磨	88
4.4 結言	94
第4章 参考文献	95
第5章 ナノバブル水と真空紫外光照射を用いた銅の仕上げ研磨	
5.1 緒言	96
5.2 ナノバブル水と人工突起の適用	97
5.2.1 加工液としてのナノバブル水の特性	97
5.2.2 前加工面への人工突起の適用	98
5.3 ナノバブル水と真空紫外光照射を用いた仕上げ研磨	100
5.3.1 加工液に水素および酸素ナノバブル水を用いた研磨	100
5.3.2 加工液に窒素ナノバブル水を用いた研磨	106
5.4 銅の仕上げ研磨に求められる特性	109
5.5 結言	111
第5章 参考文献	112
第6章 結論	
6.1 研究成果の概要	113
6.2 今後の課題と展望	116
研究業績	117
謝辞	119

# 第1章 緒論

## 1. 1 金属材料の超平滑化に関する研究の背景

表面の凹凸(粗さ)を小さくする平滑化は、通常、研削や研磨加工で行われることが多く、有史以来、例えば石器の研磨加工などは、現生人類の最初の「モノづくり」など呼ばれ、その歴史は非常に古い。

本論文では、表面粗さを向上させる意味合いで平滑化と平坦化という言葉を用い、それぞれの度合いを表 1.1 のように定義する。平滑度は  $100 \times 100 \mu\text{m}$  以内の比較的狭い範囲での表面粗さを指し、これに対して平坦度は  $100 \times 100 \mu\text{m}$  から  $5 \times 5 \text{mm}$  という比較的広い範囲での表面粗さを指す。また、これらにはうねり成分も含む、すなわち、本論文で測定したデータでは、ハイパスフィルタなどの周波数による処理は行わない。また、超平滑化や超平坦化とは、これらの範囲で“ $1 \text{ nm Ra}$  (算術平均面粗さ) 以下に表面粗さを向上させること”と同時に定義する。これまで、金属材料の鏡面仕上げの目安が  $10 \text{ nm Ra}$  以下であったことより、 $1 \text{ nm Ra}$  以下の値は、これらを大きく越える”超鏡面仕上げ”と呼ぶことも可能であろう。

平坦度と平面度は混同しがちであるが、表 1.2 に示すように平面度は加工面の形状の精度を表す概念であり、表面粗さとは意味合いが異なる。光学ミラーやレンズの形状は、非球面や自由曲面などの形状もあり、これらの精度に関しては、表 1.2 のような一般的パラメータは存在しない。そこで、設計値からの面全体の誤差量を総じて形状精度と呼ぶのが通常である。図 1.1 にこれらの概念図を示すが、平坦度は表面粗さの定義のため、「本球面レンズの表面粗さの平坦度は  $1.5 \text{ nm Ra}$  となる。」という説明が起こりうる。

Table 1.1 Classification of surface roughness

名称	英訳	範囲	備考
平滑度	smoothness	$\sim \square 100 \mu\text{m}$	うねり成分も含む (周波数フィルタを用いない)
平坦度	flatness	$\square 0.1 \sim 5 \text{mm}$	

Table 1.2 Classification of form accuracy

名称	英訳
平面度	flatness
真円度	circularity
真球度	sphericity
円筒度	cylindricity

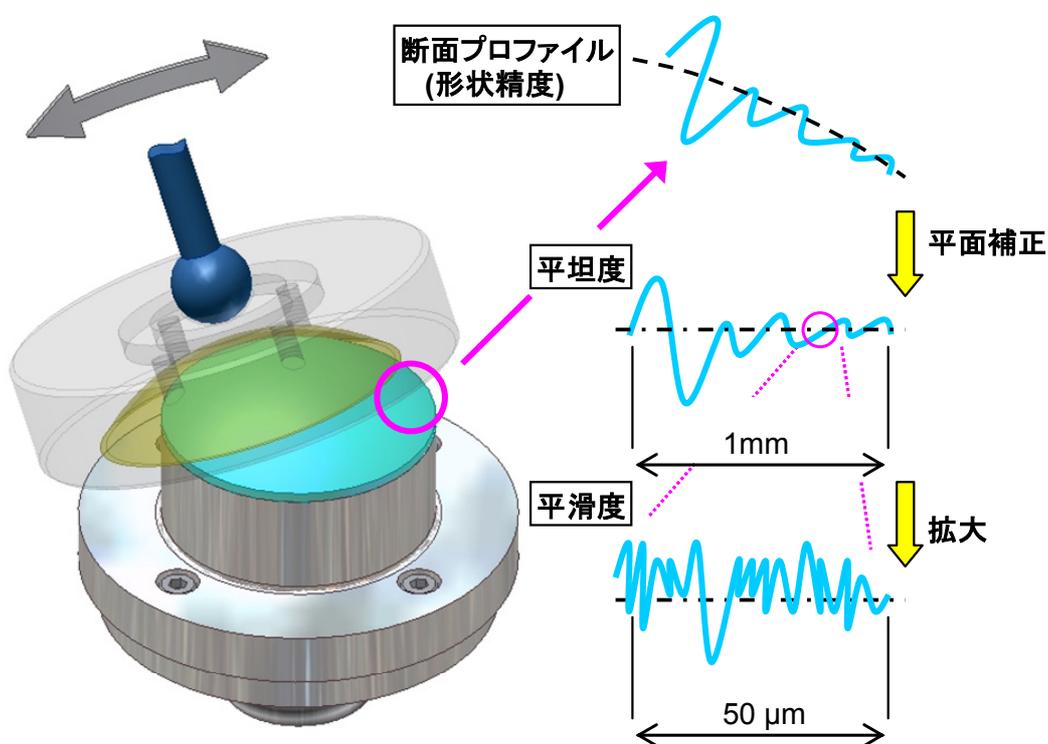


Fig. 1.1 Basic concept of definition of surface roughness

平滑化技術としての研磨加工の背景として、河西<sup>1-1)</sup>がまとめた研磨技術の発展過程を、表 1.3 を基に説明する。この表に示される、第2世代までは、工具としての切れ味の向上や、外観・美観の向上が目的であった研磨加工も、中世以降、望遠鏡や顕微鏡などの光学機器が登場し、第3世代として幾何光学的精度を伴う研磨技術の必要性が生まれた。さらに20世紀後半以降、エレクトロニクス、メカトロニクス、オプトロニクスなどの超精密技術の急速な進展を支える必要性から、第4世代としての超精密研磨技術が発展した。

この第4世代の中心として、超精密研磨技術の発展に貢献したメインプレイヤーとして、半導体製造技術が筆頭に挙げられる。「半導体の集積密度は、およそ3年で倍増する」とした Moore の法則<sup>1-2)</sup>に従い、急速に微細化や高集積化が進められ、露光技術で必要とされるレンズや、基板となるシリコンウエハには超平滑・超平坦な表面と、非常に高い形状精度が求められ、これに伴い加工技術も発展してきた。しかしながら、これらの加工対象となる材料はガラスやシリコンといった硬脆材料であった。

Table 1.3 Development of polishing technology<sup>1-1)</sup>

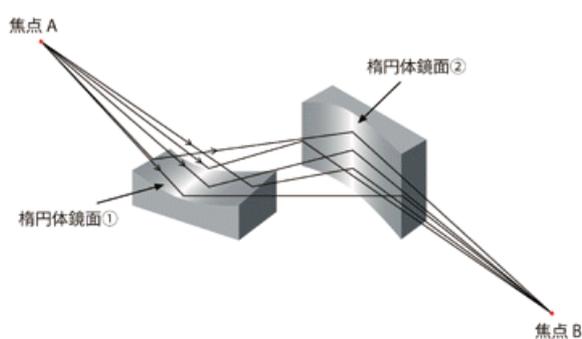
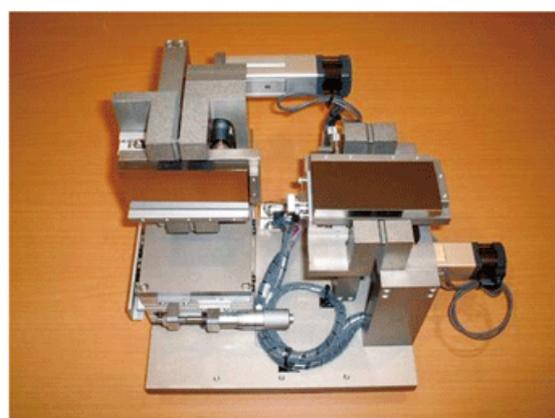
世代		特徴	適用対象
第1世代		梨地面	無光沢磨製石器
第2世代		光沢面, 鏡面	光沢磨製石器, 玉, 勾玉, 菅玉, 青銅鏡
第3世代		鏡面, 形状精度, 寸法精度	一般レンズ, プリズム鏡, 金属反射鏡, ブロックゲージ, 定盤類
第4世代	-1	超精密研磨加工 加工変質層の僅少化	水晶発振基板, 磁気ヘッド, シリコンや GsAs ウエハ, レーザロッド, 各種標準器
	-2	研磨加工の自動化	各種量産用レンズ類, シリコンウエハ, フォトマスク用ガラス基板, 磁気ディスク用基板
	-3	電算機制御	レーザ核融合用大口径レンズ, X線光学用非球面反射鏡, 超精密光学用金型

金属材料の研磨加工では、一般に金属材料は組成変形を起こしやすく、特にアルミや銅などの軟質金属は変形量が大きく、遊離砥粒を用いた研磨加工では、金属表面に砥粒が埋め込まれる不具合が起こりやすい。これらの理由により、おもに非鉄金属の反射ミラー製造を目的とした最終仕上げ加工は、単結晶のダイヤモンドバイトを用いた切削(以降、超精密切削と表記)が用いられ、その表面粗さは5~10 nm Ra 程度の値であった。常識的にアルミや銅といった軟質金属は、研磨加工での鏡面仕上げが行えない材料でもあった。

近年、集積されたLSIの配線幅(デザインルール)は50 nm以下に突入し、極端紫外線(Extreme Ultra-Violet:以降EUVと表記)露光技術<sup>1-3)</sup>の実用化が進められている。また、X線自由電子レーザー(X-ray Free Electron Laser:以

降XFELと表記)などX線の産業利用が本格化<sup>1-4)</sup>しつつある現在, 光学系にもより短波長に対応する必要性が生じている. ここで, 重要なのは, これまではレンズを用いた透過型集光光学系が用いられていたが, これらの短波長となると透過での集光は不可能となり, 反射型の集光光学系が必須となることである. すなわち表面が金属製の超平滑反射ミラーが必要となることである.

XFELの実用例では, 図1.2に示すような2枚の超高精度の楕円形状の反射ミラーを用いて, 波長10 nm以下のX線を100 nm以下のスポットに集光することが可能となった<sup>1-5,1-6)</sup>. しかしながら, このミラーの基材は高純度の単結晶シリコンであり, この上に蒸着で金属製の多層反射膜を形成<sup>1-7)</sup>している. これは, 表面粗さも形状精度もシングルナノメートルの超精度が必要なこのミラーでは, 材料の安定性や, 加工技術の観点から, また現在の技術では, 合成石英ガラスや単結晶シリコンなどの高品質な硬脆材料でしか製作できないことが理由である. しかしながら, 一つのミラーを完成させるのに非常に多くの工程や, 数ヶ月というタクトタイムが必要となり, 結局のところコストアップにつながり, このような短波長光学系製品の普及の妨げとなっている. 比強度や熱伝導性に優れるアルミや銅でこれらのミラーが製作可能であれば, 物理特性の利点だけでなく, ダイヤモンドバイトでの超精密切削加工を用いた形状創成が可能となるため, 大幅な納期短縮やコストダウン, すなわち短波長光学系の本格普及につながる. そのためには, 超精密切削後の超平滑化技術を確立する必要がある.



(独)理化学研究所WEBより抜粋

Fig. 1.2 Photograph and schematic of X-ray collection mirror

この技術の先行例として、X線望遠鏡用ミラー金型としてのマンドレル製造技術が挙げられる。X線の反射は低入射角度での全反射を利用して集光する必要があり、図 1.3 に示すような、瓦状の薄型ミラーを積層して一つの望遠鏡が完成する。このミラーの製造方法として、レプリカ法という金型を用いて転写する方法が提案され、研究開発が行われている。この金型は回転放物面と回転双曲面を合わせた2段階の自由曲面形状であり、材質は当初は合成石英ガラスで製造されていたが、一つの望遠鏡に100種類以上の金型が必要となるため、コストとタクトタイムを下げることを目的に、アルミ基材にニッケル-リン(以降 Ni-P と表記)めっきをした金型に置き換える研究が行われている。この技術は前述したように、超精密切削加工で形状創成後に、研磨加工にて超平滑化を行い 5 nm RMS (二乗平均平方根高さ)程度であった超精密切削加工面が、0.3 nm RMS 以下へと超平滑化されると報告<sup>1-8,1-9,1-10)</sup>している。

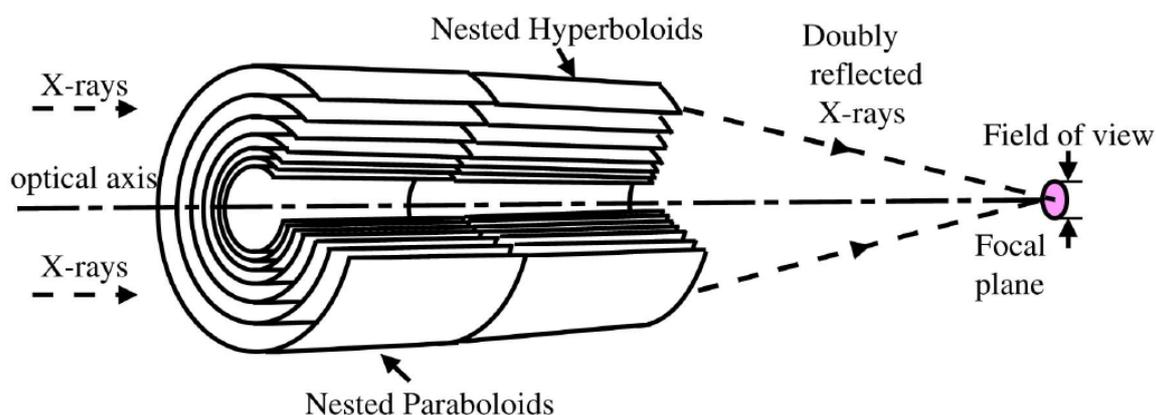


Fig. 1.3 Cross section drawing of X-ray telescope

一方、半導体製造工程において、シリコンウエハやその上に積層した層の平坦化加工は数多く研究され、実践されてきた。近年では、発光ダイオード(Light Emitting Diode:以降 LED と表記)などの素子製造技術として、これらの基板上へ薄膜形成が行われるため、その表面には超平滑だけでなく、加工変質層のない超高品質の面が求められるようになっている。

熱的特性に優れる銅を、分子間力を利用した新たな接合技術<sup>1-11)</sup>用途の基板材料として用いることが期待されている。この接合技術の概略を図 1.4 に示すが、LED 素子などの薄膜を形成・成長させた元基板から引き剥がし、別の基板へ、分子間力のみを用いて接合するというものである。例えば銅のように放熱特性に優れた別の基板に、LED 素子を高密度に集積することで、デバイスの特性を飛躍的に向上させることが可能となる。この基板としての銅

表面には、元基板(例えば砒化ガリウム(GaAS))同等の表面品質が必要となり、超平滑化および超平坦化技術が求められる。

以上のように、近年では金属材料の超平滑化や超平坦化の必要度が増しているが、関連する研究報告の大半は半導体製造工程で用いられる超精密研磨であり、光学機器向け用途や分子間力接合を可能とする超平滑基板を目的とした研究はほとんど行われていない。表 1.3 に照らし合わせると、第5世代の研磨技術開発がこれから始まるうとしている段階である。

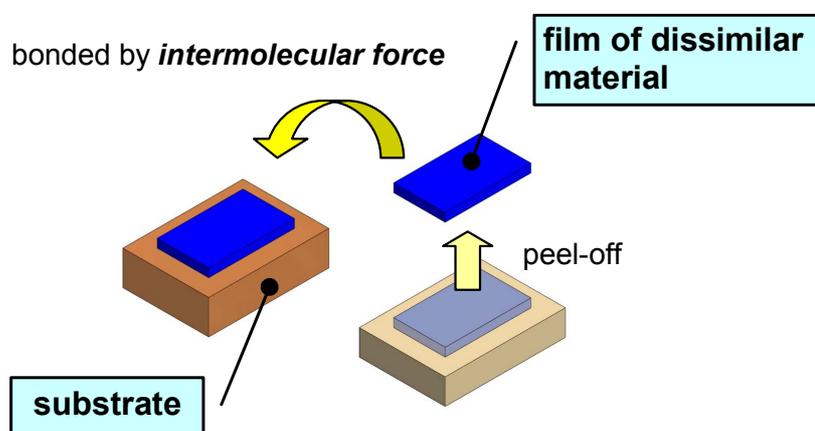


Fig. 1.4 Schematic illustration of newly developed bonding technology

## 1. 2 真空紫外光の特性

### 1. 2. 1 紫外光の種類と産業利用

紫外光(線)は1801年にドイツで発見された、赤外光(線)が発見された翌年のことであるという。

赤外光は1800年にプリズムによって太陽光を分光し、赤色光を越えたスペクトル位置に熱線があることにより発見された。同様に紫外光の発見も、赤外光のスペクトルの反対側にある、紫よりもスペクトルの短い、目に見えない光を発見したことによる。英語でもUltraViolet-ray(直訳で”紫を越えた線”), 赤外光もInfraredが通常用いられるが、Ultrared-rayでも通用する。ガラスの研磨技術が発展した結果としてプリズムが製作され、これらの光の発見につながったことは興味深い。真空紫外光(Vacuum Ultra-Violet, 以後の図中VUVと表記)が発見されたのは、これらより約百年遅い1893年のことである。

赤外光は熱的作用が著しいことから熱線と呼ばれるのに対して、紫外光は化学的作用が強いことから化学線と呼ばれることもある。一般的な紫外線の効果としては、殺菌作用や、日焼けなど皮膚への作用が有名である。紫外光は波長10~380nm範囲の光であり、その波長領域により、表1.4のように分類される。

真空紫外光とは、波長10~200nmの高エネルギーの光であり、この波長帯は酸素分子や窒素分子の吸収帯にあたるため大気を通過できず、真空中でないと伝播しないことより、真空紫外光と呼ばれている。紫外光の分類は未だ不確定な部分も多く、例えば波長10nm以下のEUVは、より波長の短いX線との境界もあいまいであり、また、半導体業界では波長13.5nmの光源をEUVと呼ぶ。フォトリソグラフィ技術やレーザー技術では、波長300nm以下の光を遠紫外線と表現することもある。

これら紫外光は、十数年前までは「日焼けは体に良い」と良い光のイメージが一般的であったが、近年では、皮膚ガンの原因や肌の老化につながるという危険な光と忌み嫌われる場面が多い。しかし実際には、次頁に示すように様々な分野で利用されている。

Table 1.4 Classification of ultra-violet ray

波長(大分類)	波長(小分類)	名称
200~380 nm		近紫外線
	315~380 nm	UV-A
	280~315 nm	UV-B
	200~280 nm	UV-C
10~200 nm		真空紫外光
~10 nm		極端紫外光

## a) フォトリソグラフィ

半導体の露光工程において、微小パターンを形成するために、波長の短い紫外光が用いられる。一般的に波長が短い程、より微細なパターンニングが可能となるため、光源は初期のg線(436 nm)からi線(365 nm)、KrF エキシマレーザ(248 nm)へと短波長化が進み、現在では、ArF エキシマレーザ(193 nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザ(157 nm)と真空紫外領域まで短くなっている。近い将来には EUV (13.5 nm)の領域が実用化される見込みである。

## b) 紫外線硬化樹脂

特定波長の紫外光を適切な量と強さで照射することにより、光反応(重合)を利用した接着技術が実用化されている。この反応は非常に早く進展することが特徴で、ガラスやプラスチックの接着や、電子部品等の基板を切断用(ダイシング)フレームに固定するための粘着テープなどに用いられる。接着だけでなく、接着物を瞬時にテープから剥がすために利用されることもある。波長としては、365nm 前後の UV-A が一般的に用いられている。

## c) 殺菌・滅菌技術

波長 300 nm 以下の紫外線は単独照射でも効果的な殺ウイルス、殺菌・滅菌効果を有しているが、通常の殺菌装置としてはオゾンを利用したものが多い。240 nm 以下の波長の紫外光を大気や酸素に照射することで酸素を分解し、オゾンを生成する。オゾンは自己分解により強力な酸化作用を発し、この作用で殺菌が行える。

## d) 偽造防止技術

紙幣やパスポートなどの重要書類では、紫外線感度の高い蛍光物質を含むインクで偽造防止の細かい線を描く。通常のカラーコピーではこれらの複写は行えないため、有効な偽造防止手段となる。

## e) 天文学分野

天文学の分野において、熱い天体は紫外線を放射することが知られている。紫外線で観測する宇宙では、初期や晩期の恒星の姿が多く見られる。ただし、これらは地上ではオゾン層に阻まれてほとんど観察できないので、通常の観察は宇宙空間で行われる。

## 1. 2. 2 真空紫外光の特性

図 1.5 に真空紫外光の波長と結合エネルギーの関係および代表的な原子間結合をプロットして示す<sup>1-12)</sup>。同図からわかるように、波長 200 nm 以下の真空紫外光(ハッチング箇所)は、ほとんどの物質の原子間結合を切断する能力を持つ。直射日光下の塗料やプラスチック材料などが劣化する、樹脂材料の紫外光劣化は良く知られているが、真空紫外光の照射下では、より激しい材料劣化が発生することになる。また、酸素が存在する雰囲気下での照射は、酸素を分解しオゾンを生産する<sup>1-13)</sup>。このオゾンが自己分解することで、ヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ , 以後OHラジカルと表記)などのフリーラジカルを発生し、強力な酸化作用が照射点近傍で得られるなどの特徴を持つ。

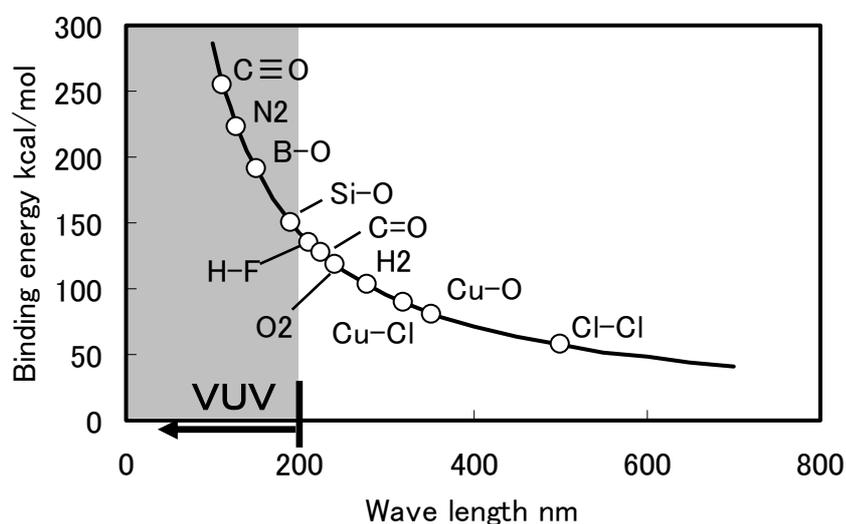


Fig. 1.5 Relationship between wavelength and binding energy

また、真空紫外光のような高エネルギー光を照射すると、照射された物質には、電離や励起といった光電効果が発生する。なかでも、光を受けた物質の表面から電子(光電子とも呼ばれる)が放出される外部光電効果は、光化学反応でもあり、材料の溶解作用にもつながるため、本研究では重要な現象である。この外部光電効果の概略図を図1.6に、その特徴を下記に示す。

- 1) 電子の放出は、ある一定以上の大きな振動数(波長が短い)光でない起こらず、振動数の小さな光をいくら照射しても電子放出は起こらない(図1.6(b))
- 2) 強い(照度の高い)光を照射するとたくさんの電子が飛び出すが、飛び出す電子1個あたりのエネルギーは変わらない(図1.6(c))
- 3) 振動数の大きい(波長が短い)光を照射すると、飛び出す電子のエネルギーが大きくなるが、飛び出す電子の数は変わらない(図1.6(d))

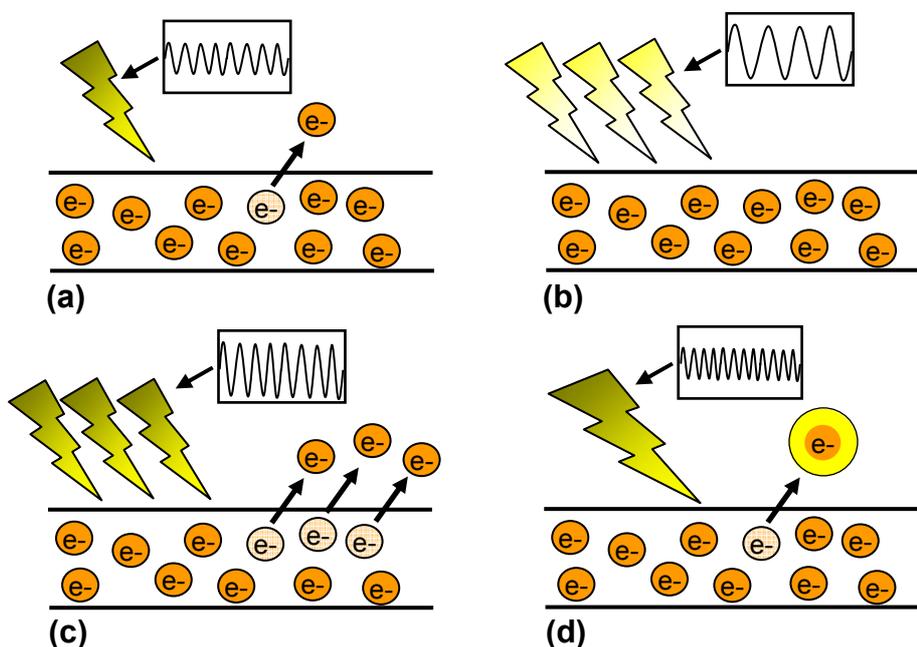


Fig. 1.6 Schematic illustration of photoelectric effect

ここで、1) の外部光電効果を発生させるのに必要な振動数のしきい値は限界振動数と呼ばれ、この値は物質により異なり、仕事関数という数値で表される<sup>1-14)</sup>。図 1.7 には、仕事関数を縦軸に、横軸にしきい値となる光の波長を表し、代表的な金属材料の値をプロットした。この図より、波長 200 nm 以下の真空紫外光は、ほとんど全ての金属材料で外部光電効果を発生させられることがわかる。

なお、半導体製造工程において Cu-CMP 終了後のウエハに照明などの光が当たると、pn 接合部の物質内部の伝導電子が増加し(この現象を内部光電効果という)、光誘起電流が流れ、配線材料である Cu イオンの溶出につながる。この現象は光腐食<sup>1-15)</sup>と呼ばれ、遮光などで対策がとられている。この説明では、半導体製造工程において紫外光照射は悪影響のみ及ぼす現象とも受け取れるが、一方、前述した low-k 材料の機械的強度不足の対策として、これまでの熱キュア(硬化)手法から紫外光照射キュアに置きかえられる可能性も報告<sup>1-16)</sup>されており、紫外光照射はメリット・デメリットのある、状況に応じた使い分けが必要ということである。

その他の特性として、真空紫外光は透過する材料が限られるので光学系の設定には注意が必要である。波長 170 nm までの光であれば高純度の合成石英ガラスが、波長 120 nm までの光でフッ化カルシウムやフッ化マグネシウムなどのフッ化物が用いられる。それ以下の波長、特に EUV に近い領域などでは透過型の集光光学系が成り立たなくなるので、反射系の光学系が必要となることは、前節で述べたとおりである。

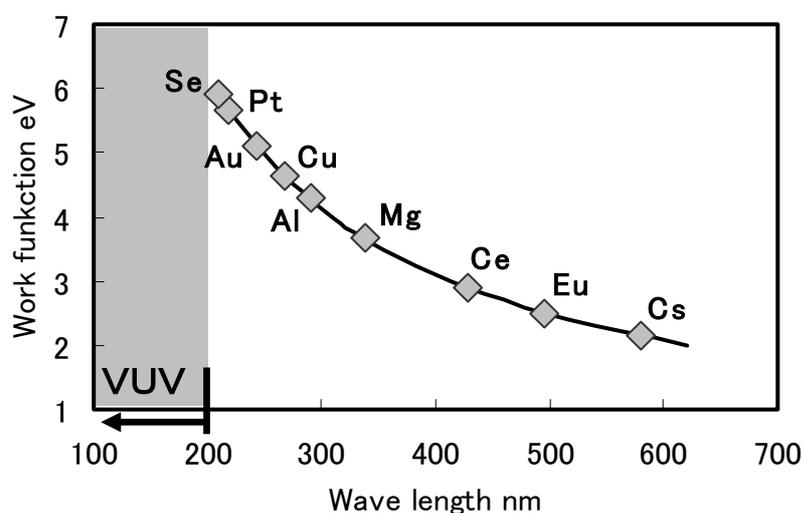


Fig. 1.7 Relationship between wave length and work function

## 1. 3 既往の研究

### 1. 3. 1 硬脆材料の超平滑化技術

ガラスやシリコンなどの硬脆材料の超平滑化は、材料の硬度が高いゆえに加工量の単位を極小化でき、軟質な金属材料の場合と比べると容易に行える。望遠鏡のガラス製レンズ研磨という形で、表 1.3 で言う第 3 世代の頃より行われてきた。

平滑化のレベルによっては、いわゆる鏡面仕上げであれば研磨加工でなく、研削加工で行える技術が報告されている。より平滑な面を得るためには、用いる砥粒の粒径を小さくしていけば良いが、目詰まりなどの悪影響が生じるため、使える砥粒径のサイズには限界がある。この対策として、「ELID 研削」<sup>1-17)</sup>では、メタルのボンド材を電解作用で *in-situ* で溶解させながら加工することで、砥石の目潰れや切りくずによる目詰まりを防止し、微細砥粒での高効率な鏡面研削を実現している。また、この他にも、砥石に超音波振動を与えて研磨までを行う「超音波振動研削法」<sup>1-18)</sup>やマイクロカプセルを利用した砥石<sup>1-19)</sup>、軟質ボンド砥石を用いた「MAGIC 砥石」<sup>1-20)</sup>、「EPD ペレット研磨」<sup>1-21)</sup>などの固定砥粒を用いた研磨法なども提案されている。しかしながら、これらの技術で得られる表面粗さは、超精密研削といえども、シングルナノメートルのオーダーであり、1 nm Ra 以下の超平滑化、超平坦化を達成するには、遊離砥粒を用いた超精密研磨加工が必要となる。

超精密研磨としてガラスの研磨では、20 世紀前半までは酸化鉄砥粒を用いたスラリーとピッチポリッシュを組み合わせた研磨手法が主体であったが、酸化セリウム砥粒がガラスに対して優れた研磨特性を示すことが発見された 1950 年代後半より、適切な研磨パッドとの組み合わせにより、水晶などの超平滑化が可能<sup>1-22)</sup>となった。

一方、シリコンやゲルマニウムのような半導体材料における超平滑化は、単なる物理的な表面凹凸の問題ではなく、加工による表面ダメージ層である加工変質層を無くすことを目的として開発が進められた。当初は、酸化クロムやアルミナを砥粒に用いて平滑化<sup>1-23,1-24)</sup>を行っていたが、当初、これらの機械的研磨だけでは、加工変質層を 1  $\mu\text{m}$  以下に抑えるのが困難であった。その後、本手法の究極的な形として、粒径 100 nm 以下の微細砥粒を分散させたスラリー中に浸漬させた状態で研磨を行う「液中研磨法」<sup>1-25)</sup>や「Bowl Feed Polishing」<sup>1-26)</sup>といった手法が開発され、1960 年代後半には、機械的研磨のみを用いても、加工変質層を当時の測定機では検出不可能なレベルまで除去可能となった。なお、この時の工作物の仕上げ面粗さは当時の測定機を用いて 0.7 nm RMS 以下であったと報告<sup>1-26)</sup>されている。

1960 年代からは、トランジスタや IC といった電子デバイスとしての製造が増え始め、当初の製造ラインでは、機械研磨の後工程として、フッ酸などを用いた化学的エッチングを利用して加工変質層を除去していた。ただし、この手法では、せっかく機械的研磨で達成した、平滑度などの表面粗さや、平面度といった形状精度を、後工程での化

学研磨で悪化させてしまうといった問題点が指摘されていた。そこで、IBM 社は粒径 10~50 nm のシリカ(SiO<sub>2</sub>) 微粒子を、pH 10~11 の水酸化ナトリウム(NaOH) 水溶液中に混合したスラリーを用いて機械的研磨と化学的研磨を同時に作用させるという画期的な複合研磨方式を提案した。この方式は CMP (Chemical Mechanical Polishing; 化学的機械研磨) と呼ばれ、その後、水酸化ナトリウムから水酸化カリウム(KOH) へ置き換えられるなど時代とともに高度化が図られながら、現在も、大口径・高平坦化が進むシリコンウエハの仕上げ技術としてスタンダードになっている。なお、CMP の“P”は Polishing だけでなく Planarization (平坦化) として用いられることも多い。この平坦化の明確な定義は定められていないが、ウエハや積層された各層の厚みばらつきを少なくする平面度向上としての意味合いが強いように思われる。また、本論文では化学的研磨と機械的研磨の複合研磨を全て CMP と定義し、ケモメカニカルポリッシングやメカノケミカルポリッシングなどの厳密な使い分けは行わない。

本論文のテーマは最終仕上げ工程としての超平滑化であるが、前述したシリコンやゲルマニウムなどのウエハや、超短波長向け光学ミラーの最終仕上げ面には、サブミクロンレベルの形状精度と原子オーダの超平滑面、および加工変質層の無い超高品位表面が同時に求められる。これらを全て同時に満足できる加工方法が存在すれば良いのだが、実際には難しく、一般的なウエハの製造工程は、形状精度を確保するための 1 次ポリッシング、超平滑表面を達成する 2 次ポリッシング、付着した汚染物質の除去(洗浄)を目的とした 3 次ポリッシングなどの、複数の加工プロセスを適用するのが現実的である。

これら化学薬品を含んだスラリーと研磨パッドの組み合わせという典型的な CMP 以外で、近年開発され、応用が進んでいる超平滑・超平坦化手法について、以下に加工原理ごとに分けて幾つかの例を紹介する。

#### a) EEM (Elastic Emission Machining)

工作物を研磨工具(ポリッシャ)から浮かせて非接触状態とし、微小間隙に超微細砥粒を接線方向から作用させることで、工作物表面と砥粒が化学結合し、砥粒の流れによって工作物の表面原子が持ち去られることで、原子オーダの微小除去加工が可能となる。この研磨手法を EEM<sup>1-27,1-28)</sup> と呼び、図 1.8 に加工概念図を示す。通常の CMP は高い接触圧力下で砥粒と工作物表面の反応を利用しているのに対し、本手法では塑性変形が生じない弾性変形領域での接触反応をベースとする研磨法と解釈できる。研磨工具であるウレタン球を NC 制御することで任意の三次元形状の加工が可能となり、近年では XFEL の反射ミラー製造の仕上げ工程に用いられている<sup>1-5,1-29)</sup>。また、次世代の半導体基板である炭化珪素(以降 SiC と表記)単結晶の超平滑化にも適用され、0.6 nm Ra の前加工面が EEM によって 0.05 nm Ra 以下に加工可能であり、結晶学的に乱れの無い表面が得られたとの報告<sup>1-30)</sup>がある。本手法はナノメートルオーダの形状精度と超平滑化が可能となる、非常に優れた加工法であるが、加工速度が低いのが課題である。そのため実用上は ELID 研削などと組み合わせ、前加工で精度を十分に上げておく必要がある<sup>1-5)</sup>。

この EEM 原理を発展させ通常の研磨方式での平面研磨へ適用したのが「非固体接触研磨<sup>1-31,1-32)</sup> (図 1.9)」と「フロートポリッシング<sup>1-33,1-34)</sup> (図 1.10)」である。工作物(ポリッシャ)との直接接触がないため、ふちダレなどが生じ難く、高精度が必要とされる光学結晶や半導体ウエハへの適用が報告されている。

また、工具との非接触研磨手法としては QED 社が製品化している磁性流体を用いた研磨手法である MRF (Magneto-rheological Finishing, 図 1.11) が超平滑化とサブナノメートルの形状精度を達成する方法として挙げられる。この手法は、砥粒を含んだ磁性流体をホイール状の回転工具で保持し、この流体部と工作物を接触させて加工する方法である。工作物が非磁性体であれば加工可能で、おもにガラスレンズなどの最終の形状補正加工に用いられる。

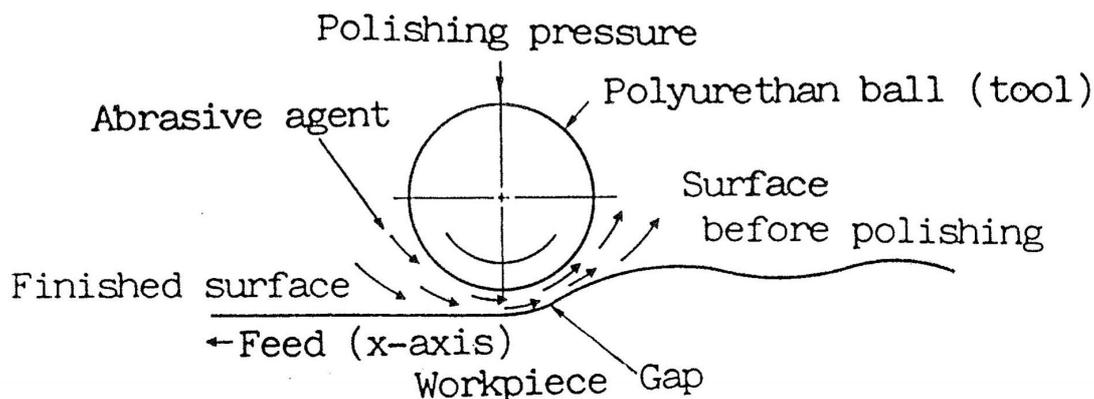


Fig. 1.8 Schematic of Elastic Emission Machining<sup>1-27)</sup>

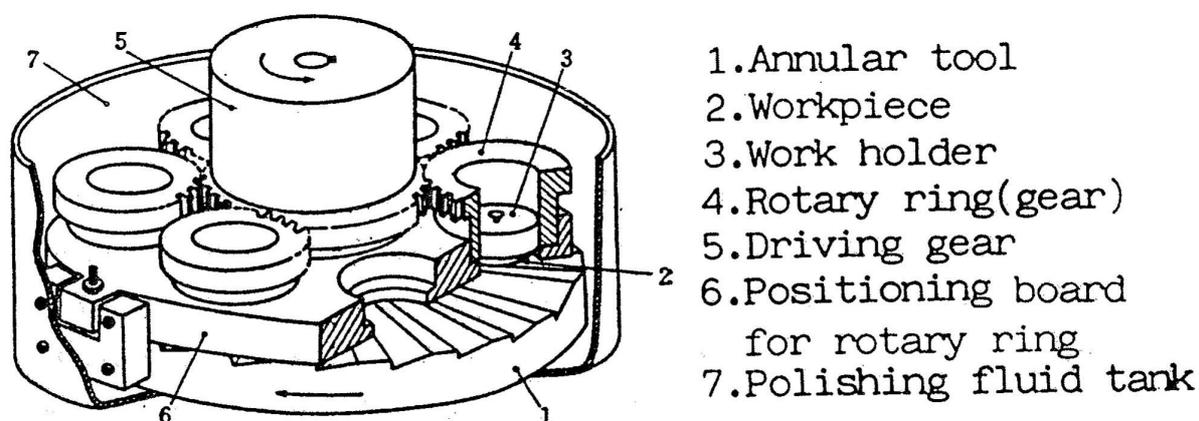


Fig. 1.9 Schematic of high precision polishing using Hydrodynamic Principle<sup>1-31)</sup>

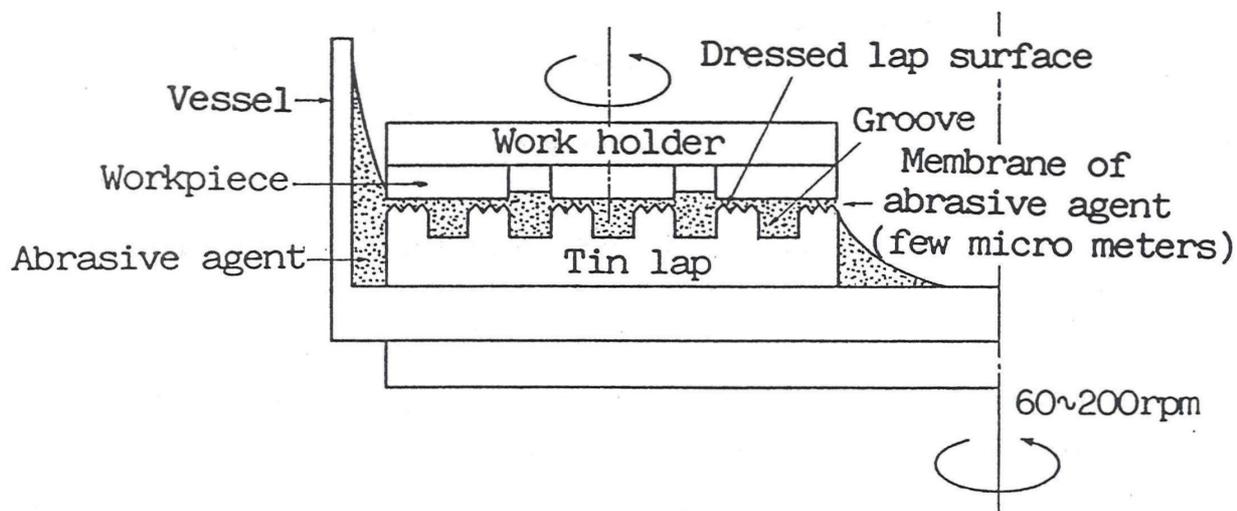


Fig. 1.10 Schematic of Float Polishing machine<sup>1-33)</sup>

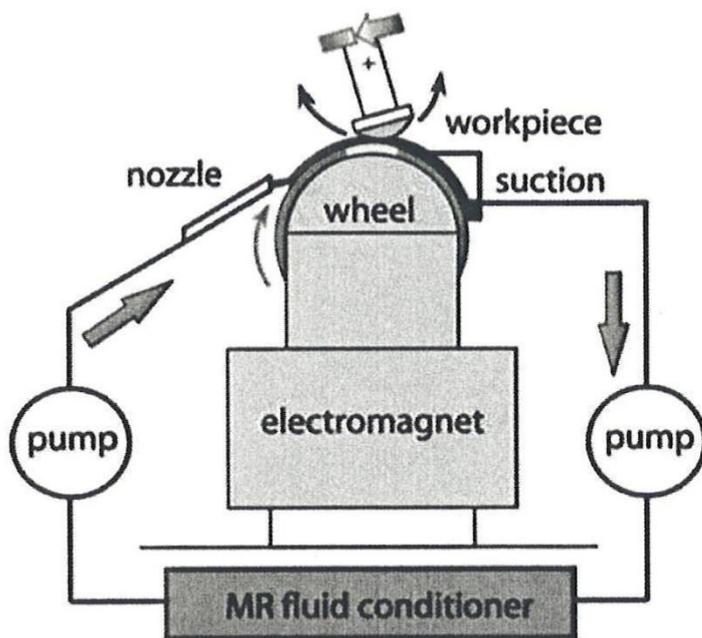


Fig. 1.11 Schematic of Polishing machine using MRF

## b) プラズマを利用した加工技術

プラズマを利用した加工技術として PACE<sup>1-35)</sup> (Plasma Assisted Chemical Etching) やプラズマ CVM<sup>1-36)</sup> (Chemical Vaporization Machining) が挙げられる。この手法は、プラズマ中の中性ラジカルと加工物表面の化学反応を利用した非接触かつ、砥粒フリー（砥粒を用いない）の超精密加工法である。高い加工能率と形状創成能力を持っている。プラズマ CVM の概念図を図 1.12 に示す。プラズマ発生源となる工具と滞在時間を制御することで任意の形状に加工が可能である。水晶ウエハの形状補正を行い、32 x 32 mm の範囲の厚みばらつきを、加工前の 67.3 nm から 11.5 nm へ改善した例などが報告<sup>1-37)</sup>されている。

また、近年では本手法を研磨加工へ応用し SiC 基板の超平滑化に適用している。プラズマの作用により、非常に硬度の高い SiC の表面を SiO<sub>2</sub> に酸化させ、それを酸化セリウム砥粒で研磨することで、高い加工能率と超平滑面が得られたとの報告<sup>1-38)</sup>がある。この SiC の表面を酸化させる手法としては紫外光照射<sup>1-39)</sup>も挙げられるが、これに関しては 1.3.3 項で後述する。

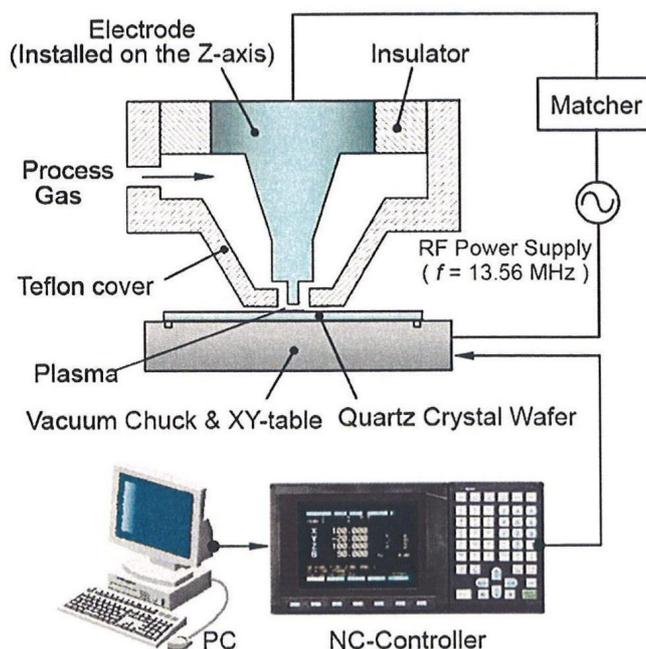


Fig. 1.12 Schematic diagram of the NC-PCVM system<sup>1-37)</sup>

c) エッチングを利用した加工技術

化学研磨(エッチング)を利用した砥粒フリー研磨も開発されている。LWE(Local Wet Etching)法<sup>140)</sup>は合成石英ガラス基板の形状補正加工として、強いエッチング作用を持つ高濃度フッ酸を、図 1.13 に示すような装置を用いて局所的に作用させることで、高い平面度が得られる加工技術である。

また、触媒効果を重複させることにより、高い平面度と超平滑面が同時に達成可能な触媒基準エッチング法(CATalyst Referred Etching : CARE)<sup>141)</sup>が報告されている。この技術は工具(ポリッシャ)としての触媒基準板にワークを押し付けた際に、基準板との真実接触点でのみワークがエッチングされる現象を利用した研磨法である。その概念図を図 1.14 に示す。基準面の形状(平面度)や平滑度が転写され、SiC や窒化ガリウム(以降 GaN と表記)基板において 0.4 nm RMS 以下という超平滑面の達成が報告されている。

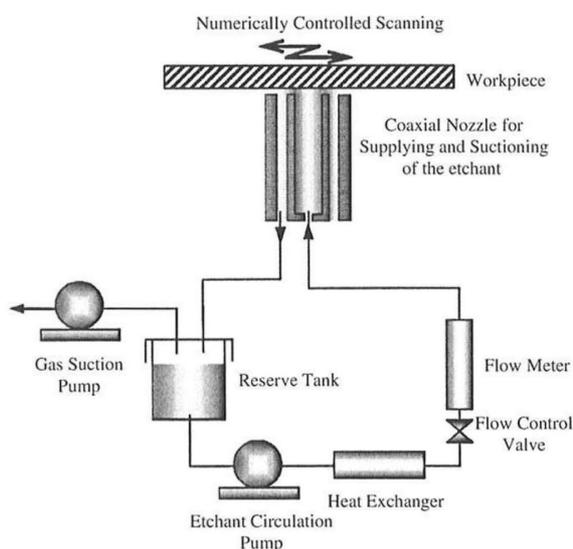
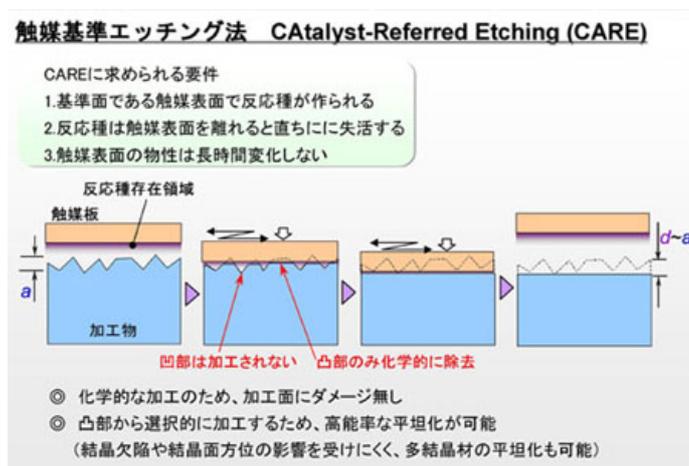


図 1.13 Schematic diagram of the NC-LWE system<sup>1-40)</sup>



大阪大学 山内研WEB より抜粋

Fig. 1.14 Schematic of CARE mechanism<sup>1-41)</sup>

### 1. 3. 2 金属材料の超平滑化技術

金属材料の平滑化, すなわち鏡面加工はさまざまな目的で数多く行われている。従来は装飾のために光沢度を上げたり, 機械部品の摺動性を良くしたりすることが目的であったが, 近年では, 精密機械部材の運動精度の高度化, 金型・反射ミラーの形状精度の高度化, 半導体製造装置用部品のクリーン度向上など, そのニーズが広がっている。

対象材料としては, 耐食性に優れるステンレス系の材料が多い。ステンレス鋼はダイヤモンド砥粒を用いたポリッシングで鏡面化は容易に行えるが, それ以外の方法も数多く報告されており, 例えばプラスチック樹脂製品向けの金型材料などでは, 楕円振動切削法<sup>142)</sup>を用いたダイヤモンドバイトでの超精密切削や, ELID 研削法の金属材料への適用<sup>143)</sup>, 大面積の電子ビームをパルス状に照射することできわめて短時間に鏡面化を行う電子ビームポリッシング法<sup>144)</sup>などが挙げられる。また, 半導体製造装置用部品として, 例えばパイプ内面のクリーン度向上としての鏡面化などでは, 磁気を利用した磁気援用研磨法<sup>145)</sup>や電解研磨などが行われている。

ガラスのプレス金型用材料としては, タングステンカーバイド(WC)の焼結体である超硬合金がおもに用いられている。この材料はステンレス鋼よりも硬度が高いため, 鏡面化はポリッシングにより容易に行えるが, 近年, 多結晶ダイヤモンド (Poly Crystal Diamond, 以降 PCD と表記) の多刃エンドミルを用いた切削加工にて, 光学部品に適用可能な鏡面仕上げが行えるといった技術<sup>146)</sup>も報告されている。

しかしながら, これらの技術で達成された表面粗さ Ra は, やはりシングルナノメートルのオーダーであり, 1 nm Ra 以下の超平滑化・超平坦化の領域までは到達できていない。超鏡面領域では工作物の材料品質も非常に重要な要因であり, ステンレス鋼は合金材料, 超硬合金は焼結材料であるため, 超平滑化を目指した場合に, 結晶粒界やポーラスの影響が顕著に表れることも, これらの加工を困難にさせている大きな要因である。

以下に, これまでに達成された金属材料の超平滑化・超平坦化の事例を, 材料ごとに分けて説明する。

#### a) Ni-P めっき面の超平滑化技術

Ni-P めっきは無電解で皮膜が形成され, その膜はアモルファス(非晶質)となる。ピンホールなどの欠陥が無ければ非常に高品質な仕上げ面が得られること, およびダイヤモンドバイトを用いた超精密切削での鏡面仕上げと形状創成が可能のため, 超精密金型などの材料として数多く用いられている。

超平滑面が実用化された例として, ハードディスクドライブに用いられる磁気ディスク基板が挙げられる。この基板には, 磁気記録密度を上げるため非常に高品質の表面が求められる。基材材質はアルミ合金が用いられるが, 機械的強度を補強すると同時に遊離砥粒を用いた仕上げ研磨を適用するため, Ni-P めっきが行われ

ている。3.5inch(約φ90mm)の基材に、コロイダルシリカ砥粒とスウェードタイプの研磨パッドを用いたCMPの両面ポリッシュで行うことで、上下面ともに、1 nm Ra 以下の超平滑面、かつ超平坦面を得ることができる<sup>147)</sup>。

また、Ni-Pの無電解めっきは、携帯電話のカメラなどに用いられるプラスチック製の非球面レンズや、反射ミラーなどの超精密金型にも多く用いられている。この金型はステンレス系の基材にNi-Pを100 μm程度厚めつきし、超精密切削加工で仕上げられる。この時、ダイヤモンド切削による同一方向の加工痕(ツールマーク)は、回折現象などの光学的不具合に直結するため、超精密切削後にダイヤモンド砥粒などを用いてハンドポリッシング(人間の手で行う研磨)することが多い。ただし、この研磨加工の目的は表面粗さを向上させることでなく、加工痕を無くすことであり、超平滑面までの仕上げ加工は行えていなかった。

この金型の表面粗さを超平滑化領域まで上げる試みが、1.1節で説明したX線望遠鏡用ミラー金型で行われている。アルミの基材にNi-Pめっきをしたφ200~600mmという大型のマンドレル金型の円筒面を、超精密切削で得られた自由曲面の形状精度を崩すことなく、ハンドポリッシュにて超精密研磨を行うことで0.3 nm RMS以下の超平滑表面が得られるとの報告<sup>149)</sup>がある。ただし、このハンドポリッシュという方法は作業者の熟練度による部分が大きいので、この超平滑化を7軸の加工機を用いて、流体ジェット(図1.15(a))やバルーン状の研磨工具(図1.15(b))を用いたポリッシング法<sup>148)</sup>など、さまざまな加工法で自動化に向けた研究開発が進められている。



(a) fluid jet polishing



(b) bonnet polishing

Fig.1.15 Photograph of fluid jet polishing and Bonnet on 7-axis CNC machine<sup>148)</sup>

## b) アルミの超平滑化技術

アルミは光学材料として極めて魅力的な材料である。紫外から可視光、赤外におよぶ広いスペクトル領域において非常に高い反射率をもち、軽量で、加工が容易で安全であり、材料も安価、熱伝導率も比較的高いなど、数多くの利点を持つ。よって、アルミ表面の超平滑化が可能となれば、これまで以上に、さまざまな反射鏡アプリケーションへ導入可能となり、光学アプリケーションの普及、発展につながる。

前述したように、通常ダイヤモンドバイトを用いた超精密切削で仕上げられる反射ミラーでは、ツールマークに起因する回折現象が避けられないため、また、X線ミラーなどの超短波長光学系に対応するためにも、超精密切削後の超平滑化が求められている。これまでは、超精密切削後の研磨加工は、砥粒の埋め込みなどかえって表面粗さを悪化させてしまうのが常識であったが、近年では、化学反応と機械研磨のバランスを適切に配合したスラリーを用いたCMPにて、超平滑化を達成した「Scatter Stop (散乱防止) 鏡<sup>1-49)</sup>の開発が報告されている。この鏡では、超平滑化に仕上げたガラス上にアルミ蒸着した反射ミラーと同等な光学性能である0.7 nm RMSの表面粗さが得られたとしている。本報告は米国のスラリーメーカーであるキャボット社からのものであり、半導体基板においても、アルミ配線が見直されている現在、アルミのCMP専用スラリーの開発および超平滑化技術も今後、進んでいくと思われる。なお、半導体製造工程における配線材料としてのアルミのCMPは、1990年代前半より幾つかの報告<sup>1-50)</sup>があったものの、その後、Cu配線が主流となり、研究対象が銅のCMP (Cu-CMP)に移ったゆえに、報告が少なくなった経緯がある。

## c) 銅の超平滑化技術

銅を用いた反射ミラーアプリケーションとしては、図 1.16 に示すような炭酸ガスレーザー加工機などの集光用軸外し放物面ミラーなどが挙げられる。高出力のレーザーを反射させるため、放熱性に優れる銅は適した材料である。この場合、用いられる波長が数  $\mu\text{m}$  と比較的長波長であるため、超平滑面のような高い表面粗さは必要とされない。よって、この場合の仕上げ加工としては超精密切削での  $5\sim 10\text{ nm Ra}$  の平滑面で十分であった。

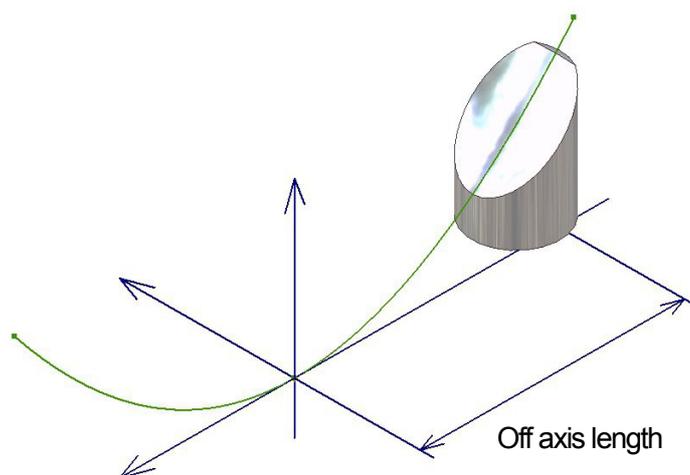


Fig. 1.16 Schematic of off axis mirror

銅の超精密研磨技術としては、半導体製造工程で現在用いられている Cu-CMP が代表的である。1990 年代後半には、半導体の金属配線への CMP 技術の適用とその有効性が IBM 社から報告され、図 1.17 に示されるような、埋め込みめっきプラス平坦化による”ダマシシ法”が定着し、配線材料も従来のアルミから電気抵抗のより低い銅へと変化していった。一般的に Cu-CMP は 2 種類のスラリーを使って、2 段階で行われる。第 1 段階(1<sup>st</sup>-step, 図 1.17(c)～(g))では余剰の銅を除去し、第 2 段階(2<sup>nd</sup>-step, 図 1.17(h))では配線溝内部の銅膜とバリアメタル、場合によっては酸化膜を同時に研磨し、最終的には図 1.17(i)のような平坦面に仕上げられる。

第 1 段階の研磨に用いられるスラリーは単純に Cu-CMP スラリーと呼ばれ、 $500\sim 1,000\text{ nm/mi}$  という高い除去能率と研磨の面内均一性が求められる。第 2 段階の研磨に用いられるスラリーはバリアメタル膜スラリーと呼ばれ、バリアメタル膜や層間絶縁膜などの異なる膜を同時研磨し、図 1.17(i)に示されるようなフラットな仕上げ面を得ることが求められる。よって材料選択性(材料による除去能率の適正制御)が必要となる。図 1-18 に銅配線の CMP 技術における欠陥を示すが、この図に示されるオーバー研磨(図 1.18(a) (b))やアンダー研磨(図

1.18(c)が起こらない研磨条件が必要である。どちらの段階の研磨でも、最終目的は欠陥の無い均一な平坦化であり、光学表面に求められるような超平滑表面ではないことは重要な点であろう。

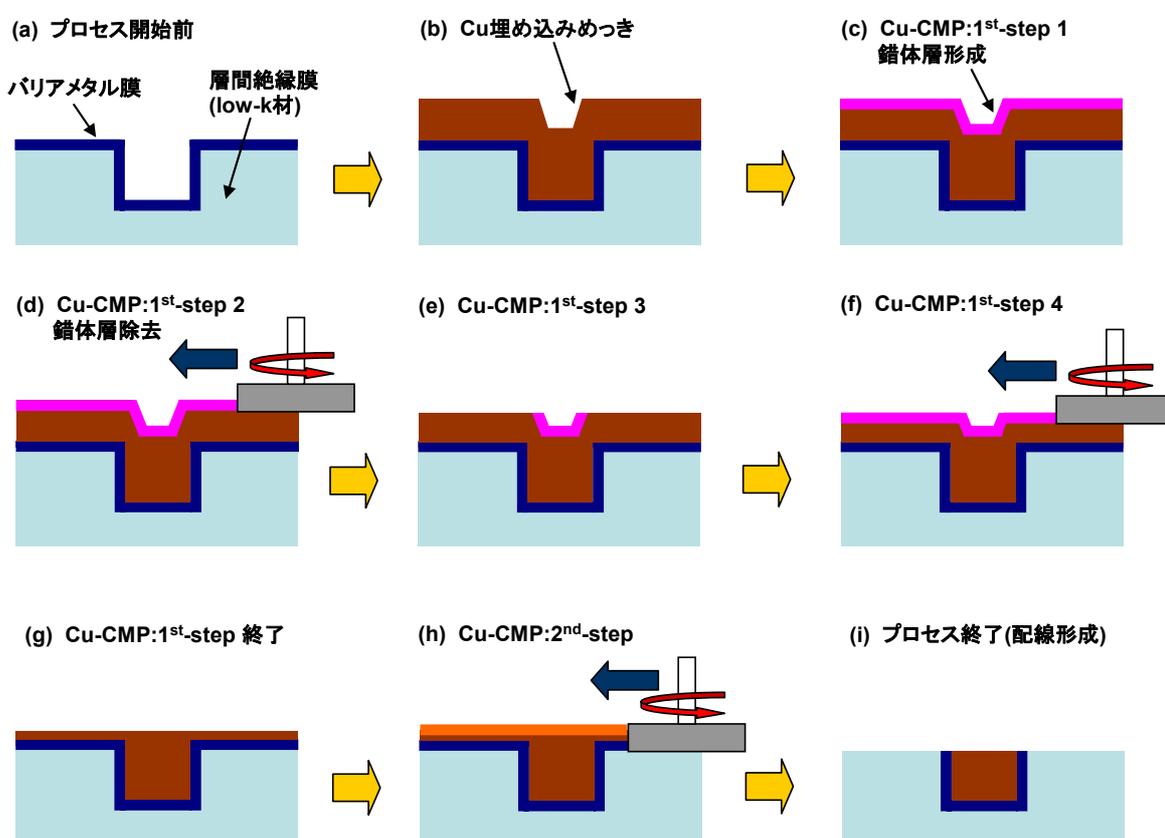


Fig. 1.17 Schematic illustration of damascene interconnect process

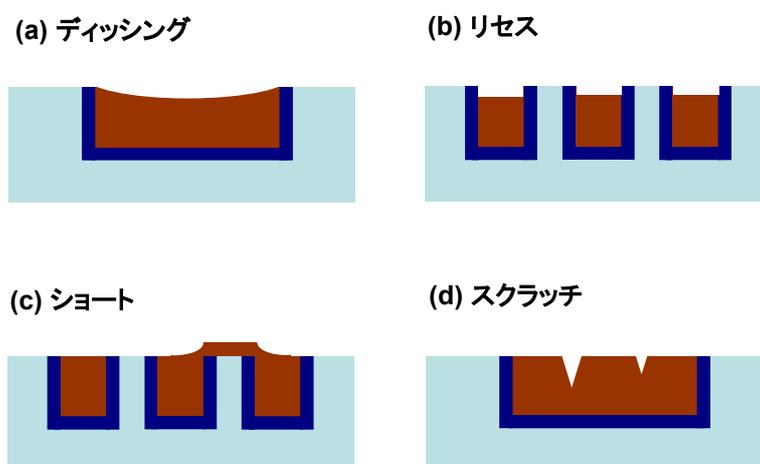


Fig. 1.18 Defects of damascene interconnect process in Cu-CMP

本論文の主題は銅表面の超平滑化であるため、単純な銅膜のみを対象とした第1段階のCu-CMPスラリーを中心に議論する。このスラリーでの現在想定されている研磨メカニズムを、図1.17を用いて以下のように説明する。はじめに、スラリー中の酸化剤と反応層形成剤の作用で銅膜の表面に反応膜が形成される<sup>1-51)</sup>(図1.17(c))。この反応層は銅酸化物、もしくは銅と反応層形成剤との化合物からなる。つぎに、この反応層を研磨パッドによる機械的研磨で除去する(図1.17(d))。後はこの繰り返しで(図1.17(e) (f))、最終的にバリアメタル膜が完全に露出した時点、もしくはバリアバリアメタル膜の露出直前で研磨を終了する(図1.17(g))。

図1.17(c)の反応層の形成には有機酸が用いられることが多く、銅の水和膜と反応し、銅のキレート錯体を形成する。有機酸としてはグリシン、キナルジン酸、酒石酸、クエン酸、マロン酸などが一般的に用いられる<sup>1-52)</sup>。また、銅の水和物の形成促進に酸化剤として過酸化水素水が用いられることが多い。しかし、この過酸化水素水は加水分解を起こすために、使用する直前に混入する必要がある、この作業性の悪さがCu-CMPスラリーの欠点として指摘されることも多い。

Cu-CMPスラリーの特徴として、これら反応促進剤の他に防食剤が必要であることである。これは、図1.17(c)で形成された反応層は、パッドでの機械的研磨のみで除去されるべきであり、溶解などが進展してしまえば、エッチピット(孔食)やディッシング(配線の窪み、図1.18(a))などの欠陥発生要因になってしまうからである。一般的なCMPスラリーでは図1.19(a)に示すように、機械的作用と化学的作用の2つのバランスだけを考慮したスラリー調整を行えば良いが、Cu-CMPスラリーでは溶解作用の反応促進と防食という、相反する化学作用を含む、3つのバランスを考慮したスラリー調整が必要となる(図(1.19(b)))。この複雑さが、一般にCu-CMPスラリーが高価で、多くのメーカーから、複数種類販売されている原因となっている。なお、防食剤としてはBTA(ベンゾトリアゾル)が一般的に用いられているが、このBTAは、生分解性がなく、環境だけでなく、生態系への悪影響も指摘される<sup>1-53)</sup>など、Cu-CMPスラリーの問題点の一つとして挙げられることも多い。

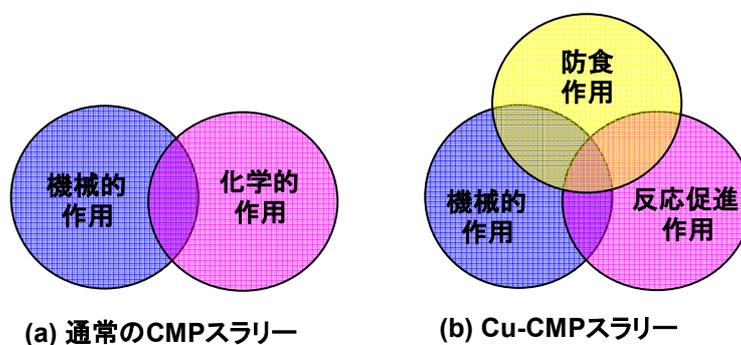


Fig. 1.19 Component of CMP slurry

図 1.17(c)に示される反応層を除去するための砥粒は通常コロイダルシリカが用いられる。この反応層が軟質な場合では高分子のポリマー微粒子や、研磨粒子を用いない砥粒フリー研磨でも除去が可能である<sup>1-54,1-55,1-56)</sup>。近年では、この粒子にナノ分散砥粒<sup>1-57)</sup>や水酸化フラーレン<sup>1-58,1-59)</sup>を用いるなどの研究報告も行われている。砥粒の凝集はスクラッチ(微細な引っかき傷, 図 1.18(d))の原因となるため、また、後工程の洗浄の簡便さも考慮すると、砥粒フリー研磨というのは多くの利点を含んでいる。

現在、バリア金属膜スラリーも含めて考えると、Cu-CMP には、超低压研磨が求められている<sup>1-60)</sup>。これは、図 1-17などで銅配線と一緒に研磨する必要のある層間絶縁膜である low-k(低誘電率)材料の機械的強度が低いために、CMP 時に図 1.20 に示すような剥離などの欠陥が発生してしまう<sup>1-61)</sup>ためである。素子の微細化が進むため、low-k 材料は今後、抵抗(k 値)の低い、より脆弱な方向へ進んでいくため、この低压研磨の必要性は更に増すと予想される。

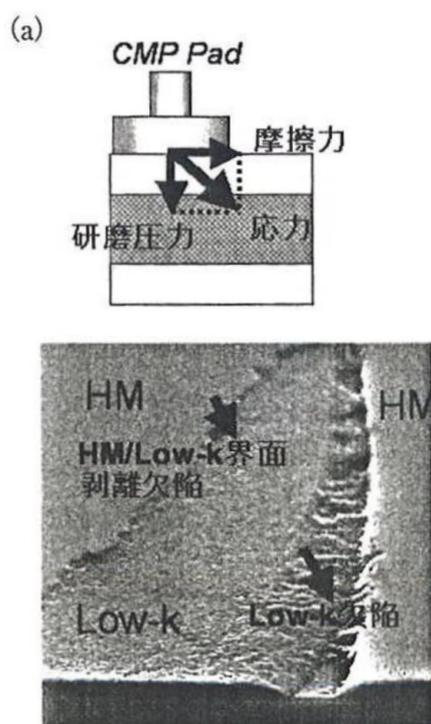


Fig. 1.20 SEM image of Cu/low-k delamination<sup>1-61)</sup>

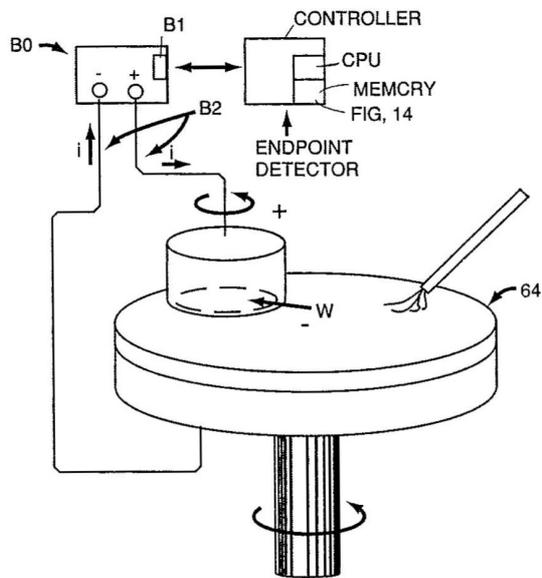
この対策として、超低圧力下での高能率加工を可能とするために、砥粒濃度を極端に高める研究<sup>1-62)</sup>や、スラリー構成物質の最適化<sup>1-63)</sup>などが行われているが、その他の加工法として、電解複合研磨技術を導入した ECMP (Electro Chemical Mechanical Polishing)<sup>1-64,1-65)</sup>が提案されている。この ECMP は、図 1.21 に示すように外部の電極電源により金属表面をアノード反応させて研磨を行う方法である。この ECMP の加工メカニズムに着目すると、外部電極による電解作用は、以下の 2 点に分けられる<sup>1-66)</sup>。

- 1) ケミカルエッチングに相当する電解溶出型の材料除去
- 2) 電解陽極酸化(通常の CMP における酸化剤の替わり, 図 1.21 (下段))

1) の電解溶出では、低圧力下においても電流密度に比例して加工能率を上げられるため、一見、優れた手法ではあるが、表層からの一様な材料溶出が起るため、Cu-CMP へ適用すると配線部分のディッシング(図 1.18 (a))などの欠陥が問題となる。現状では、電解作用としては 2) の電解陽極酸化として用いられることが多い。この場合、Cu-CMP と ECMP の違いは、表面酸化の反応種移動の駆動力が、化学ポテンシャルによるか、電気ポテンシャルによるかといったところである。ECMP の方が制御性の高く、反応皮膜形成速度を容易に高めることが可能であるため、2000 年代前半では次世代の CMP 技術として、大変着目を浴びていた技術であるが、装置などの制御系や、スラリー開発などのコスト増大につながることもあり、最近では研究報告が少なくなっている。

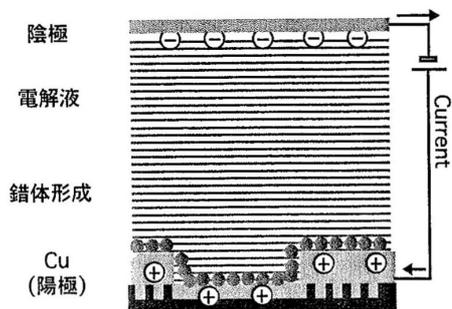
以上、Cu-CMP 技術についてまとめる。

Cu-CMP 技術はめっき銅膜を高い除去能率で、高品位に面内均一性(膜厚のばらつき)を高められる優れた精密研磨手法である。しかし、研磨対象が、結晶粒が 1  $\mu\text{m}$  程度と微細で化学的に安定しためっき銅であり、通常の光学部品や高熱伝導基板に用いられるバルクや圧延材料の銅とは大きく異なる。一般的にめっき銅では、溶解を主体とした化学的研磨作用の効果を高めることで除去能率を上げることが可能となり、得られる表面粗さも、1 nm Ra 以下の超平滑面が達成可能である。しかしながら、これら研究で報告されている事例のほとんどは、測定範囲が 1 x 1  $\mu\text{m}$  という極小範囲内での議論である。そもそも、(図 1.17 (i))に示される配線材料の幅としては 100nm 以下が現状であり、この範囲で確認できていれば十分ということであろう。全体としては更なる高研磨レートと超低圧研磨の要求が高く、用いられる化学薬品の環境負荷や生態系への影響が、依然として問題点として指摘されている。



平坦化電解研磨 ECMP

(1) 銅接液表面の酸化



(2) 銅酸化物の不溶性錯体化

(3) 銅錯体の機械的除去

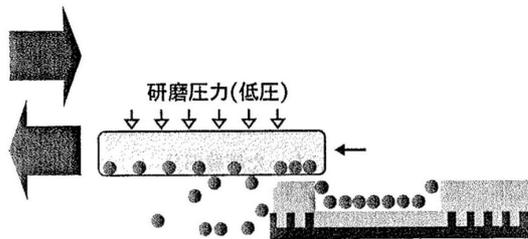


Fig. 1.21 Schematic of ECMP system (upper) and mechanism (lower)<sup>1-6)</sup>

### 1. 3. 3 紫外光を用いた平滑化技術

紫外光を利用した平滑化技術は、ここ数年で研究開発が加速した。この紫外光を利用した加工技術を強力に推進したのは、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を用いた光触媒<sup>1-67)</sup>技術であったと言える。光触媒とは光を受けて「酸化還元作用」と「超親水作用」の2つ触媒効果を引き起こす現象であり、光触媒作用を強く持つアナターゼ型の酸化チタンが一般的な材料となった2000年代初頭では、これらの効果を発現するには紫外光の照射が必須であったことがその原因である。当初は「酸化チタン+紫外光照射」の組み合わせで平滑化を行っていたが、酸化チタンの存在がなくても、紫外光照射のみでも効果があることがわかってきたという経緯である。なお、現在は、添加物により可視光領域でも光触媒作用を発現する新たな酸化チタン材料が開発されている。

光触媒作用で最も有名な現象の一つとして、材料表面に付着した有機汚れや排ガス成分である $\text{NO}_x$ などを、光の作用で自然に分解する、「セルフクリーニング効果」が挙げられる。この現象は、紫外光を受けた酸化チタンが付近にフリーラジカルを発生させ、その強力な酸化作用で有機物を分解すること、加えて、超親水化により表面に薄い水和膜を形成することで汚れを洗い流すというメカニズムとして知られている。しかし、この有機物の分解作用はデメリットとしての側面もある。塗料として樹脂材料中に酸化チタンを分散させて塗装すると、この分解作用で酸化チタンを保持している樹脂までを分解し、塗料がボロボロに剥がれてしまう”チョーキング現象”を引き起こす。

これらの機能を平滑化技術に適用すべく、研削砥石や研磨パッドなどの工具に酸化チタンを含有させる研究が行われた。この狙いとして、酸化還元作用であれば、工作物表面の酸化促進が可能であり、チョーキング現象を結合剤が樹脂である研削砥石や樹脂製の研磨パッドに適用すれば、適宜、紫外光を照射することで、ELID研削に似た、砥石の自生発刃作用や、研磨パッドのセルフドレッシング機能などが期待できる。また、超親水作用は研削液や研磨スラリーの保持力向上につながるため、加工能力の向上にもつながると期待できる。

実際の研究報告例として、軟質金属であるアルミの固定砥粒研磨パッドの開発として、酸化チタンを含有した多孔質ポリウレタンパッドを開発した報告<sup>1-68)</sup>がある。酸化チタンはパッド製造時に発泡剤としての役割で用いていたが、パッドに含有された酸化チタンに紫外光を照射することで、セルフドレッシング機能や、酸化剤としての機能の可能性が示され、光触媒作用によって除去能率が向上したと報告されている。

また、酸化チタンを用いなくても、ステンレス鋼の研削加工用のレジン(樹脂)ボンド砥石に、加工機上で紫外光を直接照射することで、ボンド材であるレジンを劣化させ、砥粒の保持特性や、砥石の切れ味といった研削能力を調節できるといった報告<sup>1-69)</sup>もされている。

以下、材料ごとに紫外光照射を利用した平滑化技術の研究を紹介する。

#### a) 酸化作用の促進による SiC 表面の超平滑化

光触媒の「酸化還元作用」では、紫外光を照射された酸化チタンが酸化剤として作用し、周りの物質を強力に酸化する。SiCに代表される非酸化物系セラミックスのCMPでは、スラリー中の化学薬品やプラズマなどの化学的作用にて、工作物表面を酸化させ、その酸化膜を機械的研磨で除去することで平滑化が進展すると考えられている。よって、この加工の酸化促進の役割を「酸化チタン+紫外光照射」が代用できると考え、いくつかの研究が行われた。SiCは硬度が非常に高く、化学的にも安定しているため、現状の仕上げ研磨で1 nm Ra以下の超平滑面が得られるものの、除去能率が100 nm/hr程度と非常に遅いことが課題となっている。

シリカ砥粒を用いたSiCの仕上げ研磨加工において、スラリーや研磨パッドに酸化チタンを混入させ、図1.22に示すように回転中の研磨パッドに工作物の反対側で、研磨中にin-situで紫外光を照射することで、仕上げ面粗さや除去能率を向上したという報告<sup>1-70)</sup>がされている。この現象は、紫外光を受けた酸化チタンがフリーラジカルを生成し、その作用で酸化が促進されると推察されるが、これらラジカルの寿命は非常に短いため、定盤の回転で加工ポイントまで運ばれるまでフリーラジカルが存在し、有効に作用していたかは検討の余地がある。同研究グループは、その後、同系での実験でOHラジカルの濃度測定を行い、紫外光照射された酸化チタンよりも、過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)や過マンガン酸カリウム(KMnO<sub>4</sub>)の方が、OHラジカルの濃度が高く、除去能率も比例して高くなることを報告<sup>1-71)</sup>している。この結果は、加工ポイント外での紫外光照射では、光触媒の効果が十分に発揮されていない可能性を示唆している。

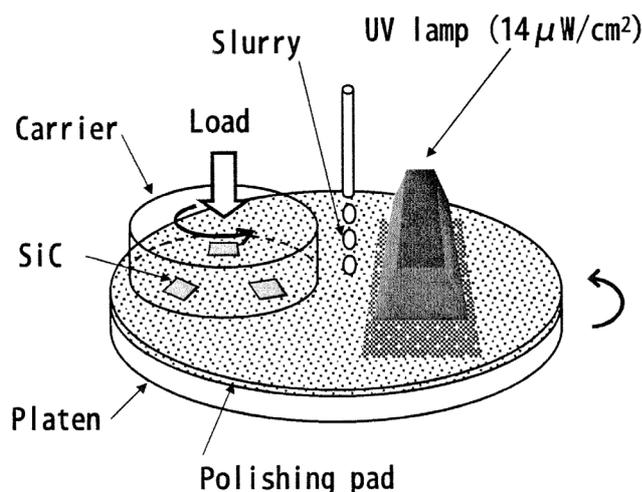


Fig. 1.22 Schematic of polishing experiment utilizing UV light<sup>1-70)</sup>

反対に、工作物に紫外光を照射した研究事例として、渡邊らのグループは、以下のような経緯で、SiCの超平滑化技術を達成した。はじめに、固体接触間においても光触媒による酸化作用が発生することを、SiCと酸化チタンの接触部に紫外光を照射することで確認した(図 1.23(a))。次に、この原理を研磨加工へ適用するには酸化作用を加速する必要がある、紫外光を透過する合成石英のガラス定盤にて SiC を摩擦摺動し(回転する定盤を SiC へ押しつける)、この接触部に酸化チタン粉末を投入すると同時に紫外光照射を行った(図 1.23(b))。この手法で、SiC 表面の酸化作用は確認できたものの、酸化チタン粉末では、得られた酸化皮膜の十分な平滑化が行えなかった。そこで、酸化チタンではなく、ガラス研磨に優れた効果を発揮する酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )粉末を接触部に投入することで図 1.23(c)で、超平滑化が行われた<sup>1-39,1-72,1-73,1-74</sup>。SiC の酸化皮膜は  $\text{SiO}_2$  膜となっており、ガラスに近い状態になっているためと考えられる。

この方法は、0.1 nm Ra の超平滑面と、1.0~1.6  $\mu\text{m/hr}$  と通常 CMP の 10 倍以上という非常に高い除去能率、加えて、表面ダメージ層のほとんど無い高品質表面が得られる、非常に優れた超平滑化手法である。

また同じ実験系にて、紫外光照射を援用して化合物半導体基板である GaAs 基板を研磨した結果も併せて報告<sup>1-75</sup>している。他の研究グループからも、GaN 基板に対しても、紫外光照射による表面の酸化促進現象と石英定盤との摩擦を利用した同様の系で、0.4 nm RMS 以下の超平滑面が得られた報告<sup>1-76,1-77</sup>もされている。

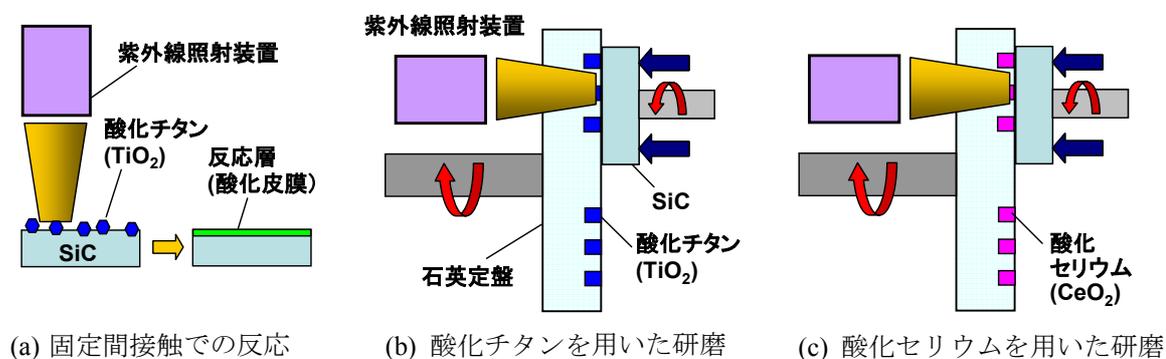


Fig. 1.23 Schematic diagram of development of UV assisted polishing

## b) ダイヤモンドの紫外光援用研磨技術

渡邊らの研究グループは SiC だけでなく、同じ装置系を用いて、ダイヤモンド単結晶の紫外光援用研磨を行い、通常の研磨手法よりも格段に優れた超平滑化技術を達成している。ダイヤモンド材料は、バイトなどの工具用途だけでなく、最近では高強度、耐薬品性、放射線耐性の高い次世代の半導体素子基板として、また金型材料としても注目されている。

この系の研磨では、図 1.23 (c) から砥粒も除いた、完全な砥粒フリーのドライ研磨で加工が行える。その加工メカニズムは未だ不明な部分も多いが、紫外光照射と石英ガラスとの摩擦摺動により改質されたダイヤモンド表面の変質層を石英定盤で除去する加工構造で、バンドギャップ以上の高エネルギー光照射を受けたダイヤモンドにおいて、表面での励起現象やフリーラジカルの関与により原子オーダーで平滑化が進展すると推測されている。従来のダイヤモンドの研磨技術は、ダイヤモンドとの反応性が高い铸铁定盤にダイヤモンド砥粒を拭きつけながら加工する、いわゆる”スカイフ研磨”がその方法である。この加工方法でも化学的作用が働いているが、その仕上げ面は図 1.24 (a) に示すように方向性のある加工痕を残す機械的作用が強いことが特徴であり、表面粗さも 2~5 nm Ra といった程度である。この状態から、紫外光照射を援用した研磨を行うことで、図 1.24 (b) に示すように 0.2~0.4 nm Ra の超平滑化仕上げが可能となる<sup>1-78)</sup>。この研磨法では化学的作用が主体で加工が進展するため、通常、機械研磨が不可能といわれる単結晶ダイヤモンドの結晶方位<111>面においても、0.4~0.6 nm Ra の超平滑化が行える。また、SiC の場合と同様に、研磨後の表面にはダメージ層がほとんど存在しない、高品質な仕上げ面が得られている。

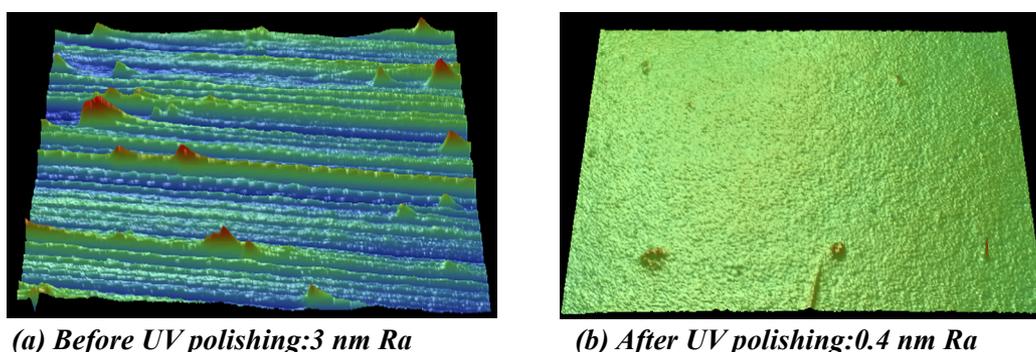


Fig. 1.24 Surface images before (a) and after (b) UV assisted polishing with diamond

なお、筆者も本研究に関する共同研究者の一人であり、おもに装置開発を担当した。本研究では、当初、波長 220~420 nm(図 1.25 (a))の水銀キセノンランプを光源として実験を行っていたが、筆者の発案により、途中より本論文で用いた波長 172 nm の真空紫外キセノン(以降 Xe と表記)エキシマランプ(図 1.25 (b))を光源に使った装置でも実験を行った。その結果、光源の照射強度が水銀キセノンランプが10倍程度高いにも関わらず、真空紫外光のXeエキシマランプの方が、早い時間で良好な仕上げ面が得られた結果が報告<sup>1-79)</sup>されている。異なる実験装置を用いているため単純比較はできないが、光源の波長(照射エネルギー)が強度(照度)以上に研磨結果に影響する可能性が示唆された、興味深い結果である。

本手法を用いれば、単結晶ダイヤモンドだけでなく、多結晶ダイヤモンドの焼結体<sup>1-80)</sup>やCVDダイヤモンド膜に対しても優れた研磨効果が発揮されることが確認されている。

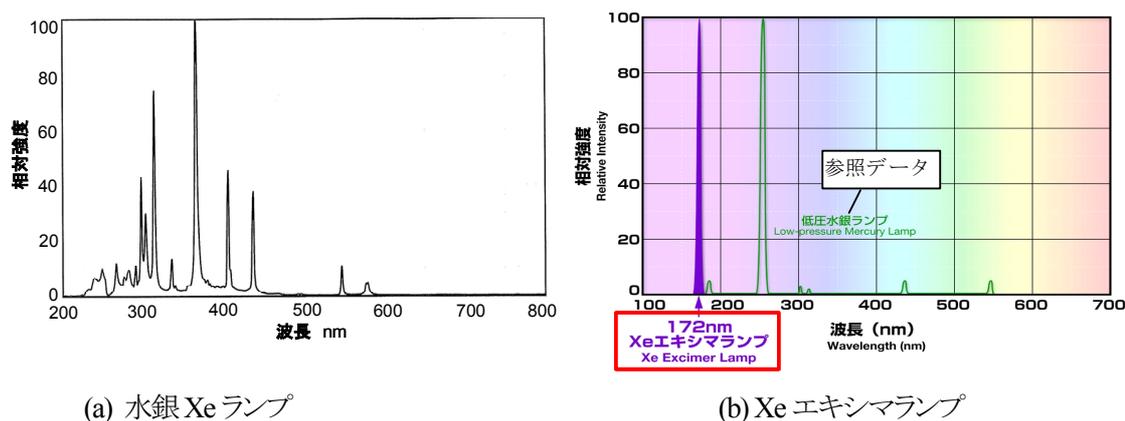


Fig. 1.25 Spectrum of UV lamp (a) mercury Xe lamp and (b) Xe excimer lamp

## c) 紫外光照射を適用した銅の平滑化技術

銅の平滑化技術においても、紫外光照射を利用した研究報告が行われている。

田中らのグループは、無酸素銅を工作物として、銅と反応性がある蛍光材料を用いた水溶液中に銅を浸漬し、この蛍光材料を励起可能な波長 254 nm の紫外光を照射することで、化学エッチングが行われることを確認した<sup>1-81)</sup>。その後、この水溶液と WA 砥粒を用いて、図 1.26 に示すような in-situ で研磨面に下方から紫外光照射が行える加工機を用い、紫外光照射を適用した研磨試験を行った。その結果、粒径 0.1 μm の WA 砥粒を用いた場合で、前加工面粗さ 20 nm Ra の工作物表面を 4 nm Ra に平滑化できること、このスラリー中に蛍光材料を添加し紫外光照射を行った場合に、表面粗さがより向上したと報告している<sup>1-82)</sup>。なお、この研究では、これらのスラリーに酸化チタンを混入し同様の実験を行っているが、酸化チタンが存在する場合は腐食が激しくなり、結果として表面粗さが悪化したと報告されている。

これに対し木村らのグループは、超高圧水銀ランプを用いてより照度の高い、また銅に外部光電効果を発現させる波長 260 nm 以下の紫外光を照射することで、純水中のみへの浸漬においても銅の溶解作用が紫外光照射によって促進されることを確認した<sup>1-83)</sup>。その後、めっき銅膜の Cu-CMP 試験へ紫外光照射を適用し、加工面への in-situ での紫外光照射で除去能率が向上すると報告<sup>1-84)</sup>した。また、真空紫外領域の ArF エキシマレーザ(波長 193 nm)を光源に用い、シリカ砥粒と、過酸化水素水やクエン酸、水酸化アンモニアなどを用いたスラリー中での Cu-CMP 試験を行い<sup>1-85,1-86)</sup>、その反応メカニズムについても考察した。この研究成果では、紫外光照射の有効性や Cu-CMP への適用可能性について言及されているが、具体的に銅の平滑化がどの程度まで可能になったかは報告されていない。

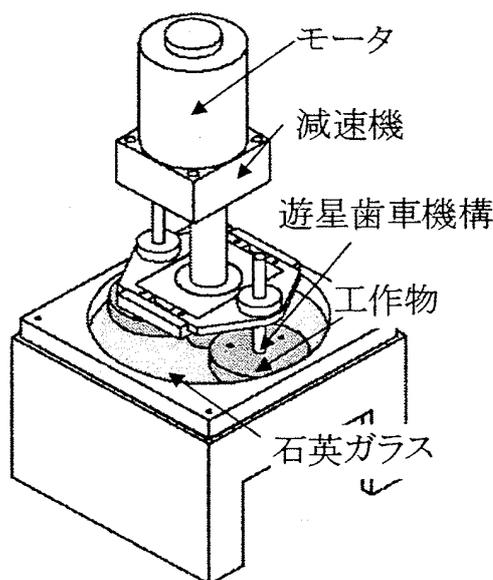


Fig. 1.26 Schematic of UV assisted polishing machine<sup>1-82)</sup>

表 1.5 は、本論文で用いた真空紫外光光源と、これらの研究で用いられた光源を比較した表である。田中らが用いた光源は、波長 254 nm と銅の外部光電効果の発生が可能なものであるが、その照度が  $0.6 \text{ mW/cm}^2$  と極端に低いものであった。これに対し、木村らが用いた超高压水銀ランプは照度が強く、また、ArF エキシマレーザは真空紫外領域の高エネルギー照射が可能で興味深いものであるが、どちらの光源ともに照射形式がスポット型であり、in-situ の研磨加工へ適用するには拡散光学系などの更なる工夫が必要となる。なお、ArF エキシマレーザの照射エネルギーは 100 Hz のパルス照射であることより、時間換算すると本論文で用いた、Xe エキシマランプと同程度であった。この比較表からわかるように、本論文で用いた光源は、波長 172 nm と最も高エネルギーであり、かつ形状が直管タイプであるため比較的広範囲に均一な照射が可能となる。よって、研磨加工への適用性が高いと言える。

この2つのグループが行った研究は、砥粒を用いた研磨加工であり、また蛍光物質や酸化チタン、化学薬品を添加したスラリーを用いたため、反応系が複雑となり、紫外光照射の効果を推察し、研究を発展させるには、多くの検討課題がある。また、肝心の平滑化に関しては、これまでに達成された表面粗さ内での議論でしかなく、超平滑化領域までは踏み込んでいないのが現状である。

Table 1.5 Characteristic of ultra-violet lamp

光源の名称	使用グループ	照射形式・サイズ	波長領域	照度/エネルギー
Xe エキシマランプ	本論文	直管タイプ・200x30mm	172 nm	$50 \text{ mW/cm}^2$
高压水銀ランプ	立命大・田中	直管タイプ・ サイズ未記載	254 nm	$0.6 \text{ mW/cm}^2$
超高压水銀ランプ	九州工大・木村	スポットタイプ・拡散型	220 ~ 450 nm	$1,300 \text{ mW/cm}^2$
ArF エキシマ レーザ	九州工大・木村	スポットタイプ・7x3mm	193 nm	$0.25 \text{ mJ/mm}^2$

## d) 樹脂材料の表面改質技術

平滑化とは直接の関係が無いが、紫外光照射による樹脂材料の表面改質に関する研究報告は数多くある。紫外光の照射エネルギーで樹脂の分子間結合を分解する、または原子状酸素の酸化作用を利用するといった研究は、1972年より行われている<sup>1-87)</sup>。紫外光源としては低圧水銀ランプが一般的であったが、近年、シャープピークを持つ真空紫外領域のエキシマランプが開発されたことにより、これらの技術の産業利用が加速している側面もある。

樹脂材料の表面改質の目的の多くは接着力の向上である。例えば、樹脂材料のコーティングの前処理として、撥水性表面から親水性表面に変化させる例が一般的であり、最も安定しているPTFE(テフロン)などもこの方法で改質が可能である。この技術を平滑化技術へ応用して、フッ素樹脂製のパッドにArFエキシマレーザを照射し、フッ素樹脂が分解されることで、その場でガラスへの反応性が高いフッ酸を生成し、合成石英ガラスを砥粒フリーかつ水だけで研磨するPCP(Photo Chemical Polishing)加工法<sup>1-88)</sup>などが報告されている。この研究は、工作物がガラスと異なるが本論文の目的にも近い、興味深い研究である。

また、樹脂以外でも、ガラスやセラミック基板上に付着した有機汚れを真空紫外光照射によって直接分解する、または原子状酸素で除去するドライ洗浄技術などが実用化されている。

## 1. 4 本研究の目的と構成

### 1. 4. 1 銅の平滑化における問題点と課題

本項では銅の平滑化, 特に超平滑化と超平坦化を目的とした仕上げ研磨加工における材料としての銅の問題点と, 既存の平滑化技術である Cu-CMP の問題点と課題についてまとめる。

はじめに, 平滑化技術における材料としての銅の問題点として, 硬度と耐食性の低さが挙げられる。銅は軟質材料と分類されることが多く, 一般的な刃物で容易に加工でき, また単結晶ダイヤモンドバイトで鏡面仕上げも行えることより, セラミックやステンレス鋼などの難削材と比べ, 加工性の高い金属であり快削材とも言われる。しかしこれは切削加工における話であり, 1 nm Ra 以下を目的とする研磨加工においては全く異なる話となる。超平滑化のメカニズムは, 遊離砥粒による除去加工の単位量をサブナノメートルオーダーまで極小化し, この現象を凸部などで優先的に制御することで行われる。よって, ガラスやシリコンなどの硬脆材料は, 表面の硬度が高いため加工量の単位を極小化でき, 超平滑化が比較的容易に行える。これに対して, 銅の場合は表面が軟質であるがゆえ, 塑性変形が起こるために加工量が安定せず, また硬く鋭利な砥粒を用いると, 表面への砥粒の埋め込みやスクラッチといった不具合が容易に発生してしまう。加えて銅は, 不動態皮膜がステンレス鋼などと比べて不安定であるため, エロージョン等の腐食が問題となるなど耐食性の低い材料である。よって, 化学的に安定せず, 仕上げ研磨においてはスラリー中の化学薬品と材料表面が敏感に反応し, うねりの発生など悪影響につながる。

Cu-CMP はこれらの問題点を鑑みて開発された, 半導体製造工程で用いられる銅の超精密研磨手法であるが, 以下に示すような問題点と課題が残存する。また, Cu-CMP の研磨対象はめっき銅であり, 通常は無酸素銅とは異なる。めっき銅は一般材料と比較して結晶粒が微細であるため, 化学的に安定しており, 上記のように平滑化にとっては有利な材料となる。

#### 【Cu-CMP の問題点と課題】

##### 1. スラリーの取り扱いに関する複雑さ

多くのスラリーで酸化剤として過酸化水素水が用いられているが, これは加水分解を起こすため, 使用する直前に過酸化水素水を混入する必要がある。またスラリーによっては純水で希釈するものもあり, これらの手間がかかること。

##### 2. スラリー成分の環境や生態系への負荷

スラリー成分である有機酸などの環境への負荷や, 防食剤の生態系への負荷が問題点として指摘されている。また, これらの廃棄に関わるコストも考慮する必要がある。

### 3. 砥粒フリー研磨の必要性

スラリー中の砥粒に起因するスクラッチなどの欠陥防止のため、また、砥粒の製造や廃棄に関わる環境負荷およびコスト低減のため、課題として砥粒フリー研磨が求められている。

### 4. 超低圧研磨の必要性

同時に研磨する脆弱な low-k 材の剥離などの欠陥を防ぐために、課題として超低圧での研磨技術が求められている。今後、ますます微細化が進む半導体集積回路において、この課題に対する要望は高まると予想される。具体的には通常 20 kPa 程度で行われている研磨圧力を 3.5 kPa (0.5 psi) 以下に下げることが、一つの目安となっている。

なお、1.3.3 項で説明した”紫外光照射を適用した銅の平滑化技術”の研究では、これら Cu-CMP の問題点や課題を克服することを目的と掲げているものが多い。純水のみでの加工など問題点の克服につながる可能性も示されているが、その成果は加工能率の若干の向上や溶液への溶解促進を確認したのみであり、超平滑化の達成にはほど遠いものである。

## 1. 4. 2 本研究の目的

以上、本章で説明してきたように、近年、金属材料の超平滑化が求められているが、この分野の研究は、半導体製造工程におけるCMP技術以外では、ほとんど行われていない。銅の超精密研磨技術は、Cu-CMPが当たり前となっているが、そもそもこの技術は、高い加工能率と、欠陥の無い一様な平坦化を目的としており、超平滑化が目的ではない。また、加工対象としての銅材料も、一般的な材料ではない高品質のめっき銅であり、無酸素銅などの研磨とは条件が大きく異なる。分子間力接合を利用した新たな接合技術用途として、放熱性の高い銅を用いた超精密基板の製造という明確なニーズが存在するにも関わらず、目的の異なるCu-CMPの研究にのみ頼っているのは、この分野の技術発展も望めない。

そこで本論文では、無酸素銅の圧延材を1 nm Ra以下の超平滑表面に加工することを目的として、平面の超精密研磨技術を検討した。同時に、比較的広い範囲でのうねりも抑えた超平坦表面の達成も目的とする。具体的には、シリコンウエハやガラスなどセラミックス表面で達成されている超鏡面に少しでも近づけることを目標の一つとした。

その手法は、高エネルギーの紫外線である真空紫外光の照射を用いた砥粒フリー研磨法で行う。CMPは化学的作用と機械的作用の相乗効果で加工が進展し、スラリー中の化学薬品がこの化学作用を担っている。本研究では、この作用を真空紫外光照射にて代替すること、もしくは補うことでスラリーフリーの研磨を行う。Cu-CMPには前節で述べた問題点や課題が残存しているが、真空紫外光照射を適用した砥粒フリーおよびスラリーフリーの超精密研磨が可能となれば、文字通り光と水だけの研磨が可能となり、環境負荷の限りなく少ない研磨が行える。また、これらCu-CMPの問題点や課題の克服につながる可能性もある。

紫外光は“化学線”とも呼ばれ、その高エネルギーに起因して、照射された物体に光電効果などの化学変化を引き起こす。その中でも波長200 nm以下の真空紫外光は、より高いエネルギーを持つため、ほとんど全ての有機物を分解し、その場で酸素に吸収されオゾンの生成・分解を行うなど、通常の紫外光には無い大変興味深い特性を持つ。この真空紫外光は、近年エキシマランプなどの光源が市販され一般的になったこともあり、これまでに真空紫外光照射を研磨などの平滑化加工に適用した研究事例は報告されていない。

波長200 - 400nmの紫外光を利用した研磨技術は、これまでにSiCやダイヤモンドなどの化学的に安定した硬脆材料の研磨へ適用した研究報告がある。化学的に安定し、硬度が高いがゆえに加工能率が極端に低い研磨を、紫外光照射の外部エネルギーで化学反応を促進することで、高能率かつ高品質な研磨が行えるといった成果が報告されている。本研究では、これらの材料とは異なり、軟質で保護皮膜である不動態皮膜が脆弱なため化学的に非常に不安定な銅に対して、紫外光照射を適用した研磨を行った。この技術を最終の仕上げ工程にまで適用することで、銅での超精密研磨に求められる加工液などの条件の検討も同時に行える。

### 1. 4. 3 本論文の構成

本論文の構成と、各章ごとの概要を以下のようにまとめた。

第1章「緒論」では、はじめに金属材料の超平滑化が求められている背景と真空紫外光の特性について説明し、既往の研究として、これまでに行われている硬脆材料と金属材料の超平滑化、および紫外光を利用した平滑化技術について触れ、銅の平滑化における問題点を明らかにしたうえで、本論文の目的を述べた。

第2章「銅の平滑化に真空紫外光を適用した基礎検討」では、真空紫外光照射を用いた銅の平滑化の可能性を検討するための基礎検討を行う。はじめに、工作物となる無酸素銅へ真空紫外光を照射し、表面改質や溶解反応の促進など光化学反応について検討する。次に、砥粒フリー研磨を目的として、新たに開発した研磨装置を用いて in-situ での真空紫外光照射を適用した研磨実験を行う。

第3章「真空紫外光照射を用いた銅の超平滑化技術」では、銅表面の超平滑化を目的として、真空紫外光照射と仕上げ研磨用の軟質パッドを用いて、電解水やオゾン水などおもに加工液に着目し、砥粒とスラリーを用いない超平滑化技術について検討する。加工液の特性により得られた結果から、本系の研磨における真空紫外光照射の効果について考察を行う。

第4章「真空紫外光の仕上げ研磨への適用—圧延銅の超平坦・超平滑化技術—」では、圧延銅基板において超平坦かつ超平滑表面を得るために、砥粒を用いた Cu-CMP と真空紫外光を用いた砥粒フリー研磨技術を組み合わせた加工プロセスについて検討する。はじめに、圧延銅への砥粒を用いた Cu-CMP の加工条件について検討し、次にこの後工程として真空紫外光照射を用いた研磨実験を行う。この結果より、真空紫外光照射を仕上げ研磨に適用した場合の、微小凸部の除去メカニズムや、反対に仕上げ研磨での欠陥である銅の再付着のメカニズムについて考察する。

第5章「ナノバブル水と真空紫外光照射を用いた銅の仕上げ研磨」では、真空紫外光照射を用いた銅の仕上げ研磨における酸化還元反応に着目し、加工液に微小気泡を注入したナノバブル水を適用することで、pH や酸化還元電位の異なる加工液での研磨実験を行う。これらの条件や溶存気体の種類といった、異なる加工液から得られた結果より、銅の仕上げ研磨における真空紫外光照射の効果と加工液の条件について考察し、銅の仕上げ研磨に求められる条件についてまとめた。

第6章「結論」では、各章で得られた知見をまとめ、おもに本系の加工における真空紫外光の照射効果について考察する。最後に本技術の今後の課題と展望について述べる。

## 第1章 参考文献

- 1-1) 河西 敏雄, 超精密生産技術大系, 第1巻基本技術(1995), p.267, フジ・テクノシステムズ.
- 1-2) Moore G. E., "Cramming more Components onto Integrated Circuits, Electronics", Vol.38, No.8 (1965), April 19.
- 1-3) 岡崎 信次, "光リソグラフィ技術の進展と今後の展開", 電気学会誌, Vol.128, No.3 (2008), pp160-162.
- 1-4) 富樫 格, 矢橋 牧名, 石川 哲也, "X線自由電子レーザーがもたらす新しい科学", レーザ研究, vol.38, No.12 (2010), pp944-948.
- 1-5) 三村 秀和, 山内 和人, 大森 整, "X線自由電子レーザー用大型集光ミラーの開発", 精密工学会誌, Vol.75, No.12 (2009), pp1387-1390.
- 1-6) 今井 将太, 山川 大輔, 木村 隆志, 八須 洋輔, 大森 整, 山内和人, "大型ミラーによる硬X線集光システムの開発と集光特性の評価", 2010年度精密工学会春季大会学術論文集, pp289-290.
- 1-7) 横山 光, 半田 宗一郎, 三村 秀和, 木村 隆志, 松山 智至, 佐野 泰久, 山内 和人, "硬X線ミラー用多層膜の作製と評価", 2010年度精密工学会春季大会学術論文集, pp287-288.
- 1-8) 山下 広順, 国枝 秀世, 田原 譲, 難波 義治, "多層膜スーパーミラー硬X線望遠鏡", 日本物理学会誌, Vol.59, No.2 (2004), pp77-83.
- 1-9) Namba Y., Shimomura T., Fushiki A., Beaucamp A., Inasaki I., Kunieda H., Ogasaka Y., Yamashita K., "Ultra-precision Polishing of Electroless Nickel Molding Dies for Shorter Wavelength Applications", *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, 57 (2008), pp.337-340.
- 1-10) 難波 義治, 国枝 秀世, 高橋 忠幸, "次世代硬X線望遠鏡と精密", 精密工学会誌, Vol.77, No.4 (2011), pp349-353.
- 1-11) Ogihara, M., Sagimori, M., Mutoh, M., Furuta, H., Suzuki, T., Sakuta, M., "Single-Crystal Thin Film Bonding on Diamond-Like Carbon Film by Intermolecular Force for Super High-Density Integration of High-Power LEDs", *Technical Digest of International Electron Device Meeting 2008, San Francisco, CA, December 15-17*, (2008), pp.477-480.
- 1-12) 筒井 正道, 武貞 啓子, "化学結合と結合エネルギー", (1979), p.146, 株式会社講談社
- 1-13) 藤井 定美, "表面・界面工学大系：上巻 基礎編", (2005), P.660, フジテック株式会社
- 1-14) Michaelson H. B., "The Work Function of the Elements and Its Periodicity", *Journal of Applied Physics*, Vol.48, (1977), pp.4729-4733.

- 1-15) Homma Y., Kondo S., Sakuma N., Hinode K., Noguchi, Ohashi N., Yamaguchi H., Owada N., “Control of Photocorrosion in the Copper Damascene Process”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.147, No.3 (2000), pp.1193-1198.
- 1-16) 柴田 英毅, “65nm 世代以降の Cu/Low-k 多層配線プロセスインテグレーションと CMP 技術への要求”, 砥粒加工学会誌, Vol.50, No.8 (2006), pp.436-439.
- 1-17) Ohmori, H., Nakagawa T., “Mirror Surface Grinding of Silicon Wagers with Electrolytic In-Process Dressing”, *Annals of CIRP*, Vol.31, No.1 (1990), pp.329-332.
- 1-18) 鈴木 清, 精密加工用実用便覧, 精密工学会編, 日刊工業新聞社, (2000), pp.563.
- 1-19) 榎本 俊之, 島崎 裕, 谷 泰弘, 江藤 桂, 日暮 久及, 山口 幸男, 酒井 安昭, “マイクロカプセルを利用したラッピング砥石によるメカノケミカル研磨”, 日本機械学会論文集(C編), Vol.65, No.632 (1994), pp.1698-1703.
- 1-20) 荻原 親作, “金型研磨における MAGIC 砥石の適用”, 砥粒加工学会誌, Vol.48, No.6 (2004), pp.303-306.
- 1-21) 池野 順一, 藤木 弘栄, “水晶ウエハのダメージレス鏡面研削に関する研究: EPD 砥石の研削性能とウエハ品位の評価”, 砥粒加工学会誌, Vol.52, No.11 (2008), pp.657-662.
- 1-22) 井田 一郎, 新井 涌三, “VHF 帯水晶発振子の精密加工に関する研究”, 精密機械, Vol.28, No.12 (1962), pp.676-684.
- 1-23) 井田 一郎, 新井 涌三, “半導体結晶のポリシ加工に関する研究(第1報)”, 精密機械, Vol.28, No.11 (1962), pp.651-659.
- 1-24) 井田 一郎, 新井 涌三, 鈴木 誠, “半導体結晶のポリシ加工に関する研究(第2報)”, 精密機械, Vol.28, No.12 (1962), pp.719-727.
- 1-25) 津和 秀夫, 肥田 満, “半導体材料の鏡面加工”, 機械の研究, Vol.21, No.10 (1969), pp.1380-1386.
- 1-26) Dietz R. W., Bennett, M. J., “Bowl Feed Technique for Producing Supersmooth Optical Surfaces”, *Applied Optics*, Vol.5, No.5 (1966), pp.881-882.
- 1-27) 森 勇三, 津和 秀夫, 杉山 和久, “EEM (elastic emission machining) との基礎研究(第1報)”, 精密機械, Vol.43, No.5 (1977), pp.542-548.
- 1-28) 森 勇三, 井川 直哉, 奥田 徹, 杉山 和久, “EEM (Elastic Emission Machining) に超精密数値制御加工法, 精密機械, Vol.46, No.12 (1980), pp.1537-1544.
- 1-29) 三村 秀和, 湯本 博勝, 松山 智至, 佐野 泰久, 山内 和人, “X 線ミラー用ナノ精度表面創成法の開発”, 精密工学会誌, Vol.76, No.3 (2010), pp.338-342.

- 1-30) 久保田 章亀, 三村 秀和, 佐野 泰久, 山村 和也, 山内 和人, 森 勇蔵, “EEM(Elastic Emission Machining)による4H-SiC(0001)表面の平滑化”, 精密工学会誌, Vol.71, No.4 (2005), pp.477-480.
- 1-31) 渡邊 純二, 鈴木 淳平, 大平 文和, “半導体基板の非接触研磨技術”, 精密機械, Vol.49, No.5 (1983), pp.655-660.
- 1-32) Watanabe J., Suzuki J., ”High Precision Polishing of Semiconductor Materials using Hydrodynamic Principle”, *Annals of the CIRP*, Vol.30, No.1 (1981), pp.91-95.
- 1-33) Namba Y., Tsuwa H., ”Ultra-Fine Finishing of Sapphire Single Crystal”, *Annals of the CIRP*, Vol.26, No.1 (1977), pp.325-329.
- 1-34) Namba Y., Tsuwa H., ”Ultra-Precision Float Polishing Machine”, *Annals of the CIRP*, Vol.36, No.1 (1987), pp.211-214.
- 1-35) Gaddopee G. J., Mumola P. B., Clapis P. J., Zarowin C. B., Bollinger L. D., Ledger A. M., “Plasma Thinning of Silicon-on-insulator bonded Wagers”, *Microelectronic Engineering*, Vol.22, Issues 1-4, August (1993), pp.347-350.
- 1-36) 森 勇蔵, 山内 和人, 山村 和也, 佐野 泰久, “プラズマ CVM の開発”, 精密工学会誌, Vol.66, No.8 (2000), pp.1280-1285.
- 1-37) Yamamura K., Shimada S., Mori Y., “Damage-free Improvement of Thickness Uniformity of Quartz Crystal Wafer by Plasma Chemical Vaporization Machining”, *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, 57 (2008), pp.567-570.
- 1-38) 山村 和也, 瀧口 達也, 上田 真己, 鄧 輝, 服部 梓, 是津 信行, “プラズマ援用研磨による4H-SiC(0001)表面の高品位仕上げ加工, 砥粒加工学会誌, Vol.55, No.9 (2011), pp.534-539.
- 1-39) 山口 桂司, 峠 睦, 久保田 章亀, 中野 貴之, 渡邊 純二, “単結晶 SiC 基板の高効率鏡面仕上げ技術に関する研究:一定圧研削および紫外光支援研磨による鏡面仕上げ加工—”, 精密工学会誌, Vol.77, No.1 (2011), pp.116-120.
- 1-40) Yamamura K., “Development of Numerically Controlled Local Wet Etching”, *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol.8, Issue 3, April (2007), pp.158-161.
- 1-41) 原 英之, 佐野 泰久, 有馬 健太, 山内 和人, “触媒基準エッチング法”, 応用物理, Vol.77, No.2 (2008) pp.168-171.
- 1-42) 社本 英二, 鈴木 教和, 森脇 俊道, 直井 嘉和, “楕円振動切削加工法(第4法) – 工具振動制御システムの開発と超精密切削への適用—”, 精密工学会誌, Vol.67, No.11 (2001), pp.1871-1877.

- 1-43) 片平 和俊, 永田 仁, 大森 整, 小茂鳥 潤, “金属系生体材料(SUS316)の ELID 研削特性と耐食性評価, 砥粒加工学会誌, Vol.46, No.5 (2002), pp.245-249.
- 1-44) Uno Y., Okada A., Uemura K., Raharjo P., Furukawa T., Karato K., “High-efficiency Finishing Process for Metal Mold by Large-area Electron Beam Irradiation”, *Precision Engineering*, Vol.29, (2005), pp.449-455.
- 1-45) 進村 武男, 山口 ひとみ, “磁気研磨法による内面の平滑加工に関する研究(ステンレス鋼円管内面およびクリーンガスボンベ内面の精密研磨), 日本機械学会論文集(C編), Vol.59, No.560 (1993), pp.1261-1267
- 1-46) 鈴木 浩文, “PCD フライス工具による超精密・微細加工(特集ナノレベルに挑戦! 微細・精密加工)”, 機械技術, Vol.57, No.6 (2009), pp.18-23.
- 1-47) 安井 平司, 山口 寛太, 栗林 将司, “新概念高能率超平滑両面ポリッシング盤の開発(第1報) —装置の試作と, 一, 二の実験結果—”, 精密工学会誌, Vol.73, No.12 (2007), pp.1325-1329.
- 1-48) Beaucamp A., Freeman R., Matsumoto A., Namba Y., “Fluid Jet and Bonnet Polishing of Optical Moulds for Applications from Visible to X-Ray”, Proc. of 11<sup>th</sup> euspen international conference-come, vol.1 (2011), pp.29-32.
- 1-49) Moeggenborg, K., Batllo, F., McMullen, D., and Reggie, S.,” Low-scatter optical science-chemical mechanical polishing shines mirrors”, *Laser Focus World Japan*, Vol.8 (2008), pp.46-49.
- 1-50) Yun S., Park J. H., Han S. H., Lee J. D., Hong C., Cho H., Moon J. T., “Advanced Al Damascene CMP Process for sub-100nm Metallization”, *Proc. Of the 1st Pac-Rim International Cong. On Planarization CMP and Its Application Technology*, (2004), pp.23-30.
- 1-51) Carpio R., Farkas J., Jairath R., “Initial Study on Copper CMP Slurry Chemistries”, *Thin solid Films*, Vol.266, (1995), pp.238-244.
- 1-52) 平林 英明, 桜井 直明, 間瀬 康一, 松井 嘉孝, “キナルジン酸を用いた Cu-CMP 用研磨液の開発”, 応用物理学会学術講演会予稿集, Vol.59, No.2 (1998), pp.749-750.
- 1-53) 小糸 達也, 平野 啓二, 位地 正年, 青木 秀充, 笠間 佳子, “Cu/Low-k デバイスに対応した環境適合型の有機剥離液の開発”, 表面技術, Vol.56, No.7 (2005), pp.415-419.
- 1-54) Kondo, S. et al, Abrasive-Free Polishing for Copper Damascene Interconnection, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.147, (2000), pp.3907-3913.
- 1-55) Pandija S., Roy D., Babu S. V., “Chemical Mechanical Planarization of Copper using Abrasive-free Solutions of Oxalic acid and Hydrogen Peroxide”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.102, (2007), pp.144-151.

- 1-56) Ramakrishnan S., Janjam S. V. S. B., Patri U. B., Roy D., Babu S. V., “Comparison of Dicarboxylic Acids as Complexing Agents for Abrasive-free Chemical Mechanical Planarization of Copper”, *Microelectronic Engineering*, Vol.84, (2007), pp.80-86.
- 1-57) Zhang K., Song Z., Lin C., Feng S., Chen B., “Colloidal Nano-abrasives and Slurry for Chemical-mechanical Polishing of Semiconductor Materials”, *Journal of Ceramic Processing Research*, VOL.8, No.1 (2007), pp.52-55.
- 1-58) Takaya Y., Tachika H., T. Hayashi, Kokubo K., Suzuki K., “Performance of Water-soluble Fullerenol as Novel Functional Molecular Abrasive Grain for Polishing Nanosurfaces”, *CIRP Annals –Manufacturing Technology*, Vol.58, No.1 (2009), pp.495-498.]
- 1-59) Takaya Y., Kishida H., Hayashi T., Michihata M., Kokubo K., “Chemical Mechanical Polishing of Patterned Copper Wafer using Water-soluble Fullerenol Slurry”, *CIRP Annals –Manufacturing Technology*, Vol.60, Issue 1 (2011), pp.567-570
- 1-60) 星野 進, 宇田 豊, 山本 栄一, 林 豊, 宇根 篤暢, “次世代 CMP 装置の開発(超低圧研磨, ローカル研磨技術の開発)”, *精密工学会誌*, Vol.70, No.6 (2004), pp.742-745.
- 1-61) 林 喜宏, *CMP 技術大系, 第1編—基礎・応用編—* (2006), p.44, グローバルネット株式会社
- 1-62) Liu X., Liu Y., Liang Y., Liu H., Zhao Z., Gao B., “Effect of Slurry Components on Chemical Mechanical Polishing of Copper at Low Down Pressure and a Chemical Kinetics Model”, *Thin Solid Films*, 現在発行中
- 1-63) Liu X., Liu Y., Liang Y., Liu H., Hu Y., Gao B., “Optimization of Slurry Components for a Copper Chemical Mechanical Polishing at Low Down Pressure using Response Surface Methodology”, *Microelectronic Engineering*, Vol.88, Issue 1, January (2011), pp.99-104.
- 1-64) 土肥 俊郎, 檜山 浩国, 福田 明, 黒河 周平, “半導体デバイスと平坦化加工技術の動向と今後の展開”, *精密工学会誌*, Vol.73, No.7 (2007), pp.745-750.
- 1-65) Goonetilleke P. C., Roy D., “Electrochemical-mechanical Planarization of Copper : Effects of Chemical Additives on Voltage Controlled Removal of Surface Layers in Electrolytes”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol.94, (2005), pp.388-400.
- 1-66) 福田 明, 小寺 章, 當間 康, 鈴木 作, 檜山 浩国, 斎藤 孝行, 土肥 俊郎, 黒河 周平, “電解複合 CMP の加工レートシミュレーション手法の構築”, 2009 年度精密工学会春季大会学術講演論文集, (2009), pp.1023-1024.
- 1-67) Fujishima A., Honda K., “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode”, *nature*, Vol.238, (1972), pp.37-38.

- 1-68) 高 綺, 立石 智隆, 竹之内 研二, 谷 泰弘, 榎本 俊之, 河田 研治, “酸化チタンの添加による高気孔率固定砥粒研磨パッドの開発”, 日本機械学会論文集(C編), Vol.71, No.701 (2005), pp.286-291.
- 1-69) 谷 泰弘, 金 泰元, 澤山 翔, 蔦中 孝丞, 山口 幸男, 佐藤 康治, “レジンボンド砥石の研削能力調整法”, 日本機械学会論文集(C編), Vol.76, No.762 (2010), pp.453-458.
- 1-70) 佐藤 誠, 奥田 和弘, “砥粒内含研磨パッドの開発(5)”, 2007 年度精密工学会春季大会学術講演論文集, (2007), pp.219-220.
- 1-71) 佐藤 誠, 蛭子 博志, 野浪 亨, “SiC 単結晶研磨におけるヒドロキシルラジカルの影響”, 2008 年度精密工学会春季大会学術講演論文集, (2008), pp.207-208.
- 1-72) Watanabe J., Fujimoto M., Matsumoto Y., Kuroda N., Eryu O., “Evaluation of Surfaces of Single SiC Crystal Polished with Various Kinds of Particles”, *Key Engineering Materials*, Vol.238-239, (2003), pp.175-182.
- 1-73) 渡邊 純二, 洪 錫亨, 山口 桂司, 峠 睦, 黒田 規敬, “SiC 半導体表面の紫外光照射加工への TiO<sub>2</sub> 粒子および CeO<sub>2</sub> 粒子の影響”, 砥粒加工学会誌, Vol.52, No.8 (2008), pp.459-463.
- 1-74) 山口 桂司, 峠 睦, 久保田 章亀, 室田 忠俊, 渡邊 純二, 豊福 陽樹, 沢見 有輝, “単結晶 SiC 基板の紫外光支援研磨特性における粒子の影響”, 砥粒加工学会誌, Vol.55, No.4 (2011), pp.220-225.
- 1-75) 洪 錫亨, 渡邊 純二, 峠 睦, “GaAs ウェハの微粒子 TiO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による CMP 技術の研究”, 砥粒加工学会誌, Vol.50, No.7 (2006), pp.391-396.
- 1-76) Murata J., Sadakuni S., Yagi K., Sano Y., Okamoto T., Arima K., Hattori A., Mimura H., Yamauchi K., “Planarization of GaN(0001) Surface by Photo-electrochemical Method with Solid Acidic or Basic Catalyst”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol.48, (2009), pp.121001-1 – 121001-4.
- 1-77) Murata J., Shirasawa J., Yasuhisa S., Sadakuni S., Yagi K., Okamoto T., Hattori A., Arima K., Yamauchi K., “Improved Optical and Electrical Characteristics of Free-Standing GaN Substrates by Chemical Polishing utilizing Photo-electrochemical Method”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 11, No.4 (2011) pp.2882-2885.
- 1-78) 渡邊 純二, 峠 睦, 柏木 啓伸, 横井 裕輔, 桐野 宙治, 江龍 修, “ダイヤモンド単結晶の超精密研磨技術に関する研究”, 2008 年度精密工学会春季大会学術講演論文集, (2008), pp.813-814.
- 1-79) 峠 睦, 久保田 章亀, 阿南 悟, 和田 掛吾, 中西 義孝, “石英定盤を活用した単結晶ダイヤモンド基板の精密研磨技術”, 2010 年度精密工学会春季大会学術講演論文集, (2010), pp.295-296.
- 1-80) 中野 貴之, 峠 睦, 渡邊 純二, “定圧乾式研削による PCD の鏡面加工に関する研究”, 砥粒加工学会誌, Vol.52, No.7 (2008), pp.400-405.

- 1-81) 千巖 吉彦, 田中 武司, “紫外線により励起された蛍光材料による銅表面のケミカルエッチングについて: 紫外線励起加工の研究”, 精密工学会誌, Vol.73, No.4 (2007) pp.444-449.
- 1-82) 千巖 吉彦, 田中 武司, “紫外線により励起された蛍光材料と光触媒による銅の研磨現象について—紫外線励起加工の研究—”, 砥粒加工学会誌, Vol.51, No.4 (2007) pp.232-237.
- 1-83) 久津摩 勇人, 木村 景一, パナート カチオンルンルアン, 福田 純也, “紫外光照射 CMP の研究—第1報 紫外光照射による加工特性—”, 2006 年度精密工学会春季大会学術講演論文集, (2006), pp.523-524.
- 1-84) パナート カチオンルンルアン, 木村 景一, 李木 宣考, 森 主悦, “紫外光照射 Cu-CMP に関する研究(第1報)—超純水における紫外光の効果—”, 2008 年度精密工学会秋季大会学術講演論文集, (2008), pp.835-836.
- 1-85) 李木 宣考, パナート カチオンルンルアン, 木村 景一, “紫外光照射 CMP 加工の研磨特性に関する研究”, 2008 年度精密工学会秋季大会学術講演論文集, (2009), pp.305-306.
- 1-86) ムラリ ラオ アパラサミ, 李木 宣考, 木村 景一, パナート カチオンルンルアン, “紫外光照射 Cu-CMP に関する研究—紫外光照射によって Cu ウェーハ表面に起こる諸現象の観察と考察”, 2009 年度精密工学会春季大会学術講演論文集, (2009), pp.1015-1016.
- 1-87) Bolon, D. A., Kunz C. O., “Ultraviolet Depolymerization of Photoresist Polymers”, Polymer Engineering and Science, Vol.12, No.2 (1972), pp.109-111.
- 1-88) 林原 正隆, “エキシマレーザによるプラスチックの表面機能化と合成石英ガラスの PCP 加工”, 光技術コンタクト, Vol.40, No.11 (2002), pp.666-671.

## 第2章 銅の平滑化に真空紫外光を適用した基礎検討

### 2. 1 緒言

近年、紫外光を利用した加工技術が報告されている。光を用いた加工では、レーザ光のような高出力のビームを用いた切断加工や、光反応樹脂を用いた光造型技術などが実用化されており一般的であるが、本研究では、高エネルギーの紫外光照射を平滑化技術へ適用した。

平滑化技術である研磨加工では、図 2.1 に示すように仕上げ研磨に近づくにつれ、研磨を進展させる効果のうち、化学的作用の割合が大きくなる傾向がある。除去加工を用いて、金属材料の 1 nm Ra 以下の超平滑面を得るためには、CMP が必須となるが、通常の CMP であれば、この化学的作用の効果発現をスラリー中の化学薬品が担い、前章で説明した ECMP では、外部から供給される電気エネルギーが担うことになる。本研究では、この化学的作用の効果発現を、加工点に紫外光を外部から照射することで、代替することや補うことを検討する。このことが可能となれば、砥粒だけでなく、化学薬品も用いない、環境負荷の限りなく少ない光と水だけでの加工が行える。

そこで本章では、はじめに本論文の加工対象材料である無酸素銅に真空紫外光を照射し、光化学反応の基礎検討を行うことで、金属材料である銅の平滑化技術への適用可能性について検討した。次に、機械研磨力の高い硬質パッドを用いて、in-situ の真空紫外光照射を適用した砥粒フリー研磨実験を行った。

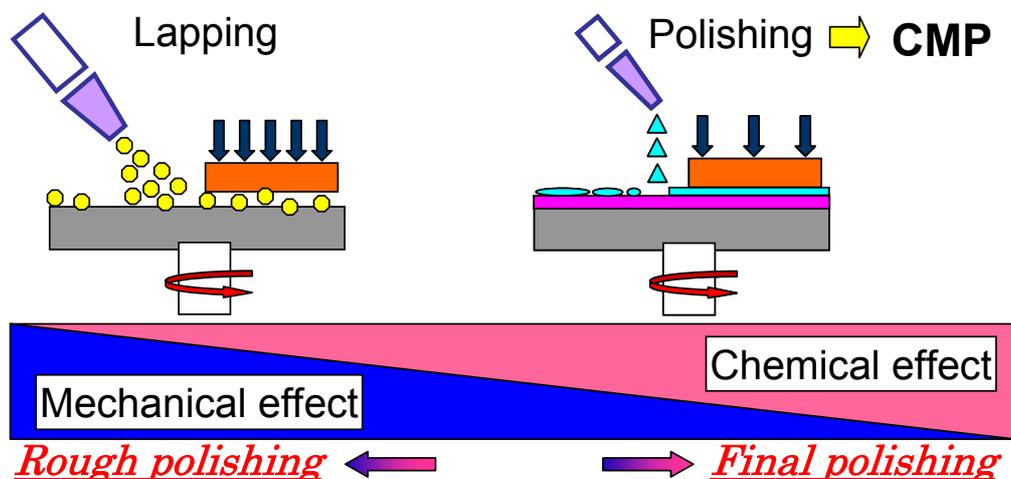


Fig. 2.1 Relationship between mechanical effect and chemical effect in polishing

## 2. 2 銅への真空紫外光照射

本節では、本論文で用いた波長 172 nm の Xe エキシマランプを光源として、真空紫外光を無酸素銅の工作物に照射し、表面改質などの基本特性を検討し、紫外光照射を利用した銅の超平滑化技術への適用可能性について検討した。

### a) 純水に浸漬した銅への真空紫外光照射

はじめに、純水中に浸漬させた無酸素銅へ真空紫外光を照射する基礎実験を行った。実験方法を 図 2.2 に示す。試験片は無酸素銅とし、ダイヤモンド単結晶バイトを用いた超精密切削にて 3~5 nm Ra に鏡面仕上げを行った後、24 時間以上、大気中で放置(自然酸化皮膜を成長)したものとした。この鏡面部の半分に保護テープを貼り、テフロン容器内の純水に浸漬させた。試験片は密封した容器内に設置し、この容器および真空紫外光のランプボックス内に窒素ガスをパージしながら 30 分間の真空紫外光照射を行った。なお、ランプ下の石英窓面から試験片までの距離は 12mm であり、このうち純水の液層の厚みは約 3 mm であった。

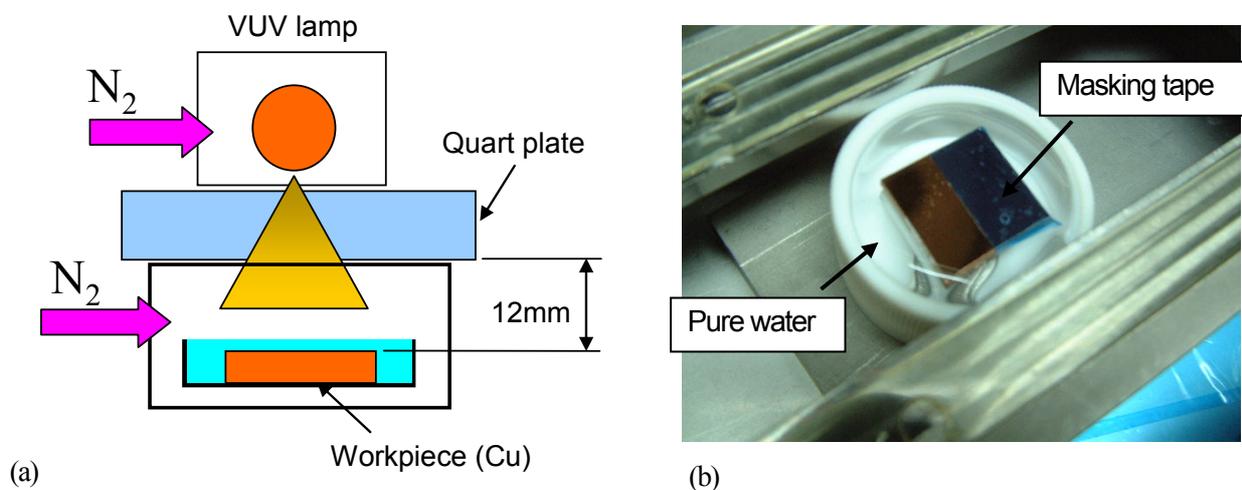


Fig. 2.2 Schematic illustration of experimental setup (a) and photograph of workpiece (b) [exp 2.2-a]

図 2.3 に実験結果を示す。この写真に示されるように、真空紫外光照射部分はテープでの保護部分と比べ、色が薄くなり、撥水表面から親水表面へと変化した。この結果は、自然酸化皮膜が真空紫外光照射によって分解されたものと考えられる。通常、銅は大気放置で自然酸化皮膜が成長すること、酸化皮膜の成長につれ表面の色が濃い赤銅色へと変化する<sup>2-1)</sup>、自然酸化皮膜を持つ金属表面は撥水性を示すことより、酸化皮膜の分解と推察した。

この結果より、真空紫外光照射により純水中に浸漬させた無酸素銅の表面改質が行えることがわかった。

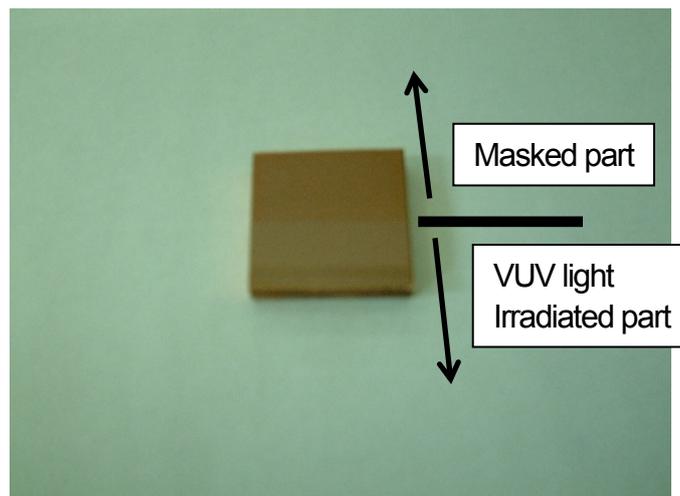
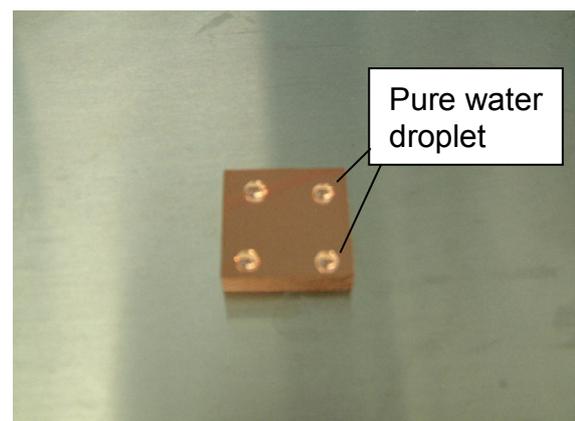
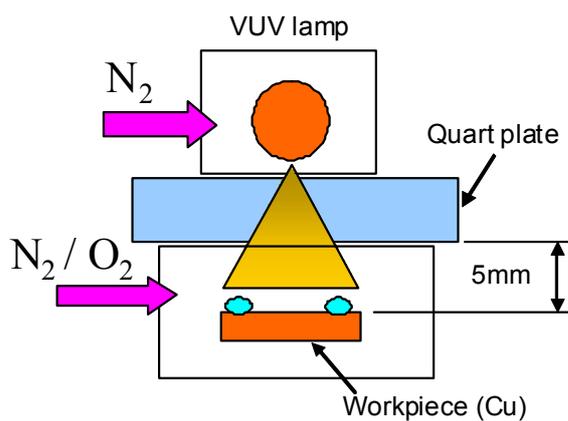


Fig. 2.3 Photograph of workpiece surface after VUV light irradiation [exp 2.2-a]

b) 真空紫外光照射による溶解反応の促進

次に真空紫外光照射による銅表面での溶解反応を検討するため、図 2.4 に示す状態で照射試験を行った。a) の実験と同じ前加工をした無酸素銅の試験片を用い、純水の液滴を 4 隅に滴下し、真空紫外光のランプ下に地面と平行に設置した。ランプ下に設置された石英窓の下面から試験片までの距離は 5 mm とし、ランプボックス内には窒素ガスをパージし、試験片を設置した容器内の雰囲気は窒素ガスと酸素ガス、およびそれらの混合気体を異なる分圧でパージした。照射時間は 30 分である。



(a)

(b)

Fig. 2.4 Schematic illustration of experimental setup (a) and photograph of workpiece (b) [exp 2.2-b]

図2.5に、試験片の容器内に窒素ガスをパージし、真空紫外光ランプの照射強度を強弱2段階で照射した結果を示す。この写真において茶色に変色した箇所が、溶解反応が起きた部分である。この結果より、照度が強いほど、すなわち到達エネルギーが多いほど、より多くの溶解反応が起こっていることがわかり、真空紫外光照射にて銅表面での溶解反応が促進されることが確認できた。

図2.6には試験片を設置した容器内の雰囲気、窒素ガスと酸素ガスの混合気体とし、分圧を変化させた場合での実験結果を示す。この写真より、酸素分圧が高いほど溶解反応が多く起きていることがわかる。しかし、一番右側の酸素ガスのみをパージした結果は、溶解反応がもっとも少なかった。この結果は容器内の雰囲気が酸素のみであると、5 mmという照射距離の場合でも真空紫外光が酸素に吸収され、純水や銅へ到達するエネルギー量が極端に下がったためと推察される。図中に示すように、酸素濃度と到達エネルギーは反比例の関係にある。この実験結果からは、この溶解反応には酸素の存在が必要となることが示された。

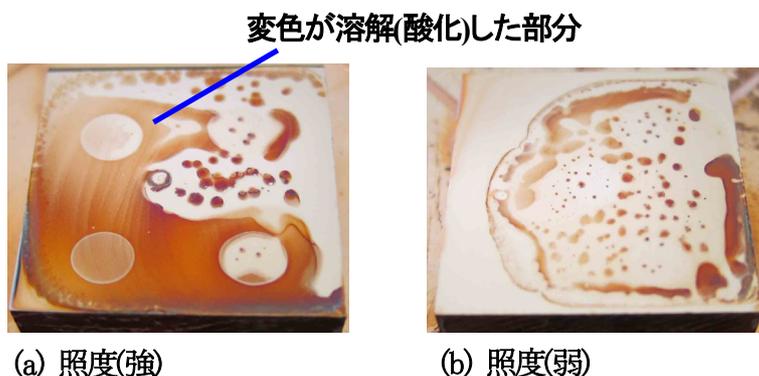


Fig. 2.5 Photograph of workpiece surface after VUV light irradiation at high (a) and low (b) illumination intensity

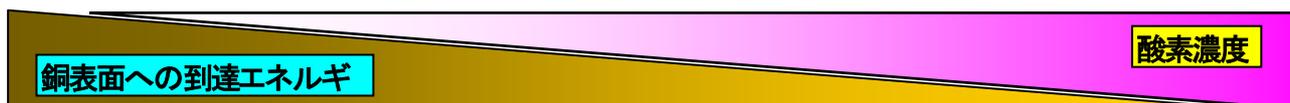
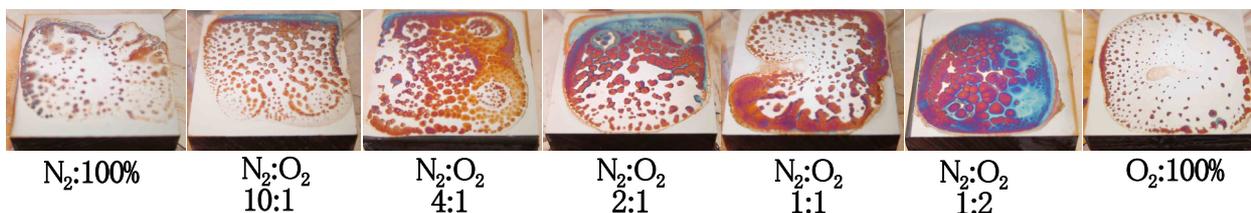
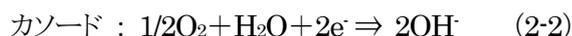
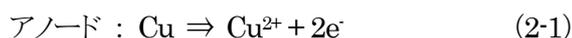


Fig. 2.6 Photograph of workpiece surface after VUV light irradiation at different partial pressure of oxygen

そもそも銅の溶解反応は下式に示されるように、カソードでの酸素消費型の反応であり、例えば水中の溶存酸素量を減らすことで、腐食反応は抑制できることが<sup>22)</sup>知られている。図 2.6 では窒素ガスだけのページでも溶解反応は起こっているが、これは純水液滴中の溶存酸素の存在や、また、水自身も 172 nm の紫外光で直接光分解されるので、これらの影響であると考えられる。



この実験結果から、真空紫外光の照射で銅の水による溶解反応が促進されることが確認された。図 2.7 に想定される概念図を示すが、この現象は外部光電効果により光電子が放出されること、すなわち酸化反応（銅にとって電子が奪われる）によって溶解反応が促進された結果と考えている。またこの溶解反応には酸素の存在が不可欠であり、その割合は照射する紫外光の照射強度に比例して大きくなるのではなく、付近の酸素量の影響を受けて変化することがわかった。

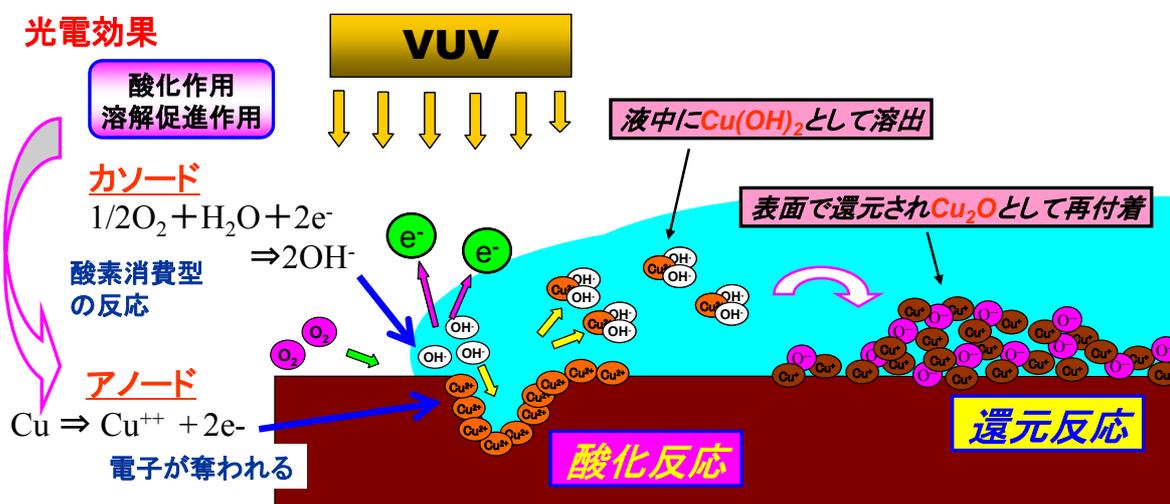


Fig. 2.7 Schematic illustration of dissolution reaction of Cu accelerated by VUV light irradiation

## 2. 3 真空紫外光照射と硬質パッドを用いた砥粒フリー研磨

### 2. 3. 1 加工液に純水を用いた研磨

前節の基礎実験にて、真空紫外光照射によって銅の酸化皮膜除去が行えること、および溶解反応が促進されることが確認できた。研磨加工のメカニズムは、工作物の凸部が優先的に除去されることで進展するため、この考え方によれば、凸部で選択的に溶解反応を発生させれば良い。もしくは、図 1.17 に示すように真空紫外光照射によって表面に反応層(不動皮膜)が形成され、機械的研磨によって凸部から優先的に反応層を除去できれば、研磨による平滑化が行えることになる。

そこで比較的機械研磨力が高い硬質の人工シルク製織物研磨パッドを用いて紫外光照射を用いた研磨の実験を行った。用いた研磨パッドの表面拡大写真を図 2.8 に示す。このパッドを用いた理由として、砥粒を用いずに、また、できるだけ低い圧力での研磨を可能とするには、研磨パッドには機械研磨力が高いものが必要と考えたことによる。加えて、前節にて真空紫外光照射が銅の溶解反応を促進することが確認されたため、この加速される化学的作用と、バランスがとれる機械的研磨作用が必要となると考えたためである。

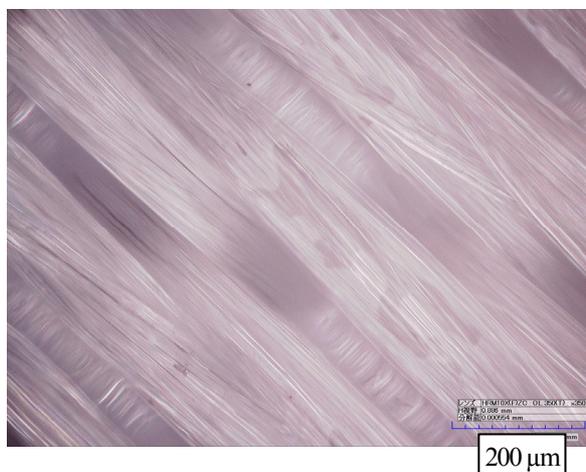


Fig. 2.8 Photograph of textile type polishing pad

#### 【実験および評価方法】

図 2.9(a)に開発した真空紫外光照射を適用した研磨装置の概略図を、表 2.2 に研磨加工の条件を示す。本論文での真空紫外光の光源は、全て Xe エキシマランプ(株)エムディエキシマ社製、直管タイプ、有効長 200 mm x φ 30mm, 波長 172 nm, 照度 50 mW/cm<sup>2</sup>)を用いた。この光源を研磨定盤の裏面側に、照射方向を上向きとして設置した。工作物の研磨面へ真空紫外光を直接照射するため、合成石英ガラス(φ 200 mm, 厚さ 14 mm, 厚さ

14mm での透過率 60% @ 172 nm) を両面光学研磨したものを定盤とした。そしてその上に  $\phi 10$  mm の孔を 60 箇所あけた研磨パッドを貼り付け、定盤裏面側より真空紫外光照射を行った。照射部の詳細な構造は図 2.9 (b) に示すとおりである。工作物には丸棒から切り出した無酸素銅 ( $\phi 50$  mm x 10 mm t) を用い、前加工として単結晶ダイヤモンドバイトを用いた超精密切削により鏡面に予め仕上げた。この無酸素銅の結晶粒の大きさは直径 100  $\mu$ m 前後であった。加工液には純水 (pH 7.0~7.5) を用い、定盤中央部より 0.5 mL/min の流量で滴下した。研磨圧力は 3.5 kPa と通常 Cu-CMP で適用される値 (20 kPa 前後) と比較して、低い圧力で研磨実験を行った。

加工面の評価は、表面粗さとして測定範囲 1.2 x 0.9 mm という比較的広い範囲での平坦度を、光学式表面粗さ計 (Veeco 社製, WYKO-HD3300, 垂直方向分解能 0.1 nm) で測定した。表面状態の観察は、微分干渉実体顕微鏡で行った。

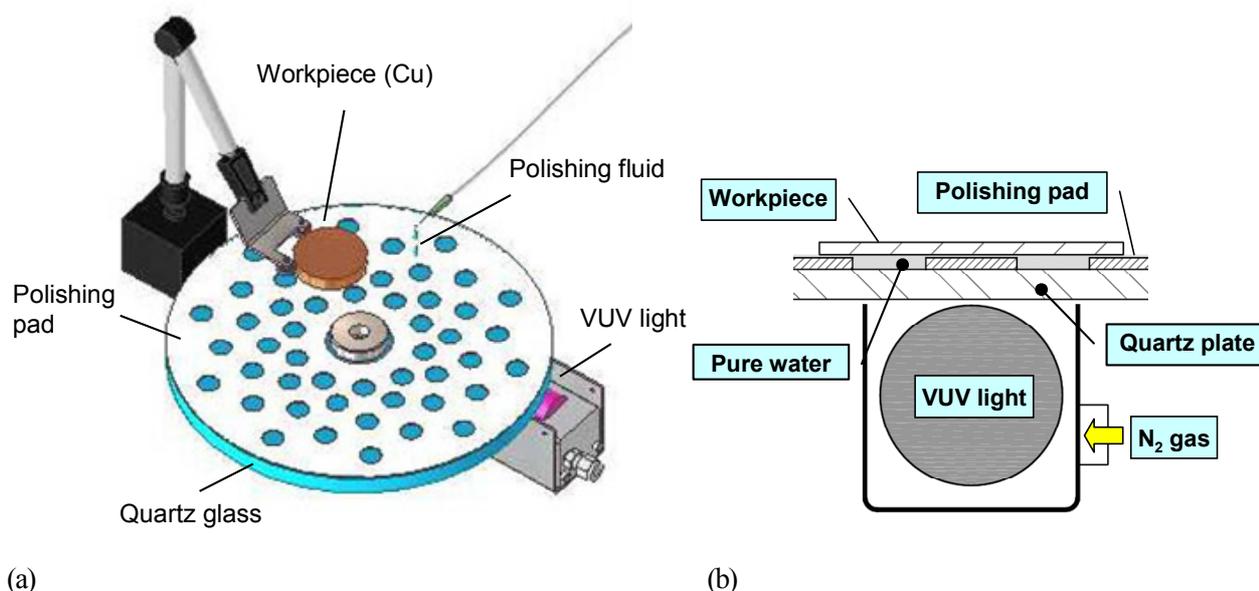


Fig. 2.9 Schematic illustration of experimental setup (a) and VUV light irradiation (b)

Table 2.2 Polishing conditions

Workpiece	Oxygen-free Copper $\phi 50$ mm – 10 mm t
Polishing pad	Textile type
Diameter of pad	$\phi 200$ mm
Polishing pressure	3.5 kPa
Rotation of workpiece	Free (rotate with pad)
Rotation of pad	30 rpm
Polishing fluid	Pure water (pH 7.0~7.5)
Supply rate	0.5 mL/min

## 【実験結果および考察】

真空紫外光を in-situ で照射しながら行った研磨実験の結果として、図 2.10 に表面粗さ Ra (測定ポイント 5 箇所 の平均値) の経時変化と研磨時間ごとの表面状態の顕微鏡写真を示す。平坦度を表す Ra は研磨時間とともに悪化し、研磨開始前 3.0 nm Ra の表面粗さが 120 分の研磨後には 4.4 nm Ra まで悪化した。研磨時間 0 分の顕微鏡写真で観察される左上から右下方向の加工痕は、前加工である超精密切削のツールマークである。顕微鏡観察では、研磨時間 30 分より幅 1  $\mu\text{m}$  以上の大きなスクラッチや、直径 5~20  $\mu\text{m}$  程度のエッチピット (120 分の写真で観察される白い点) が発生し、それらは研磨時間の経過につれ多くなった。120 分の研磨後の表面状態は前加工のツールマークが完全に消えるものの、研磨による表面平坦化は確認できず、むしろ粗れていることがこの写真から観察される。

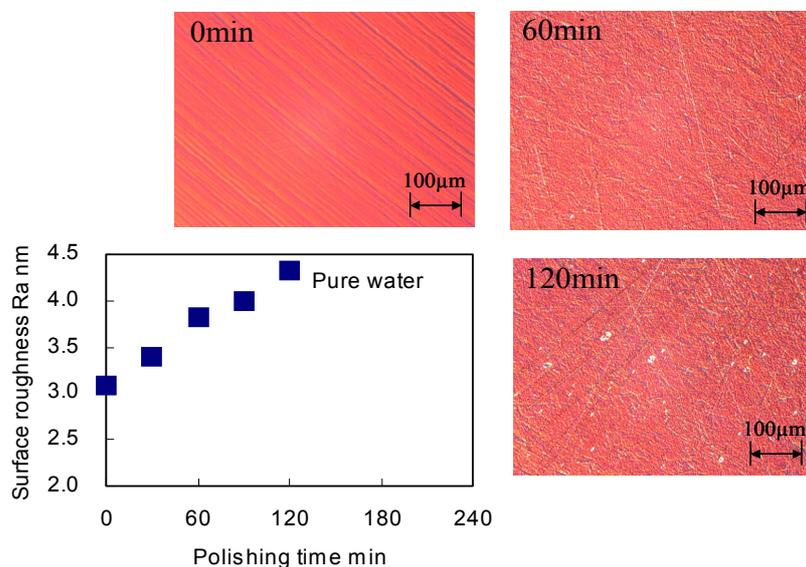


Fig. 2.10 Change in surface roughness as a function of polishing time, and microscope images [pure water, 3.5 kPa, with VUV]

この表面粗さの悪化は、同じ実験を真空紫外光照射無しで行うと、Ra がほとんど変化しないことから、真空紫外光の照射効果によると考えられる。図 2.11 に Cu-H<sub>2</sub>O 系の pH-電位線図<sup>2,3)</sup>を示す。銅は酸化還元電位がプラスの範囲で、加えて酸性および強アルカリでは溶解領域となり溶液中に溶解することが知られている。また、pH 7.5~12.5 の範囲は不動態領域であるが、スラリーの pH がこの二つの領域の境界である 7.5 付近であると、溶解領域と不動態領域をまたぐため、不動態皮膜の状態が安定せずにエッチピットが発生しやすいこと<sup>2,4)</sup>が報告されている。よって本実験では、加工液が純水のため pH が 7.5 近辺であったことで、真空紫外光照射の化学作用と研磨パッドの摩擦による機械作用の相互作用が悪い方向に働き、エッチピットや幅の大きいスクラッチを量産し、表面粗さの悪化につながったと推察される。

そこで、次項では pH を制御する目的で、加工液に電解水を用いて同様の実験を行った。

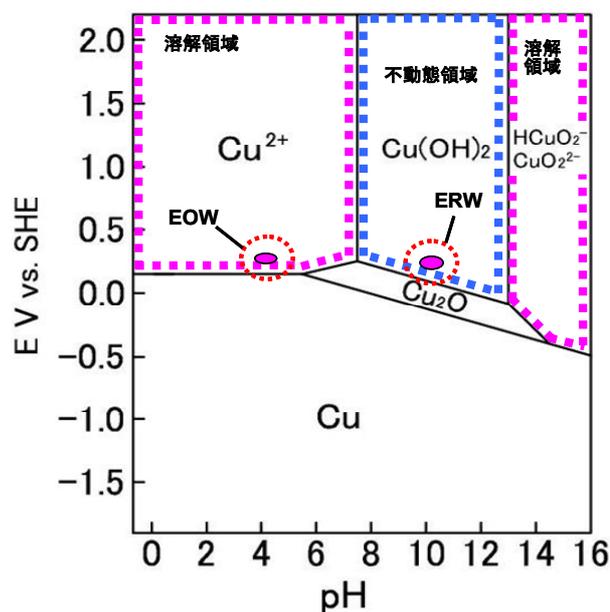


Fig.2.11 Pourbaix diagram for Cu-H<sub>2</sub>O

### 2. 3. 2 加工液に電解水を用いた研磨

#### 【実験および評価方法】

本項の実験条件は、加工液に電解水を用いたことのみ異なり、それ以外の方法は前項と同じである。電解水は電解水生成装置(株)日本トリム社製、TI-8000)を用いて生成した。水道水をフィルタ(マイクロカーボンカートリッジ)で濾過した後に、乳酸カルシウムを触媒として電気分解することで、両極でそれぞれ電解還元水(Electrolyzed Reduced Water:以降の図中 ERW と表記)と電解酸性水(Electrolyzed Oxidized Water: 以降の図中 EOW と表記)が得られる。これらの電解水は最終的には水に戻るため、環境負荷が極めて少ない、いわゆる機能水と言える。その他の特徴を以下に示す。

- ・ 電解還元水 : pH 9.5~10.8, 液中に OH<sup>-</sup>イオンおよび溶存 H<sub>2</sub> を多く含む
- ・ 電解酸性水 : pH 4.5~6.0, 液中に H<sup>+</sup>イオンおよび溶存 O<sub>2</sub> を多く含む

図 2.11 には、真空紫外光照射を受けた銅における両電解水が占める領域をハッチング部で示した。この電位は、別実験で事前に調べた値である。この図に示すように、電解還元水と電解酸性水を加工液に用いることで、それぞれ不動態領域と溶解領域での研磨加工が期待できる。

## 【実験結果および考察】

はじめに、加工液に電解還元水を用いて行った実験結果を図 2.12 に示す。60 分研磨後の顕微鏡写真において、前加工のツールマークが 0 分よりも薄くなっているように、90 分の結果までは研磨による平坦化効果が確認でき、Ra の値も低くなった。しかしながら、この系においてもエッチピットが発生し、120 分研磨後の表面状態はこの影響で Ra の値が初期値よりも悪化した。

この結果は、電解還元水では不動態領域で加工が進展するため、純水とは異なり表面が不動態皮膜で保護されながら平坦化が行われるものの、硬質パッドとの摩擦による機械的研磨作用により不動態皮膜が局所的に破れ、そこでエッチピットが成長したものと推察される。

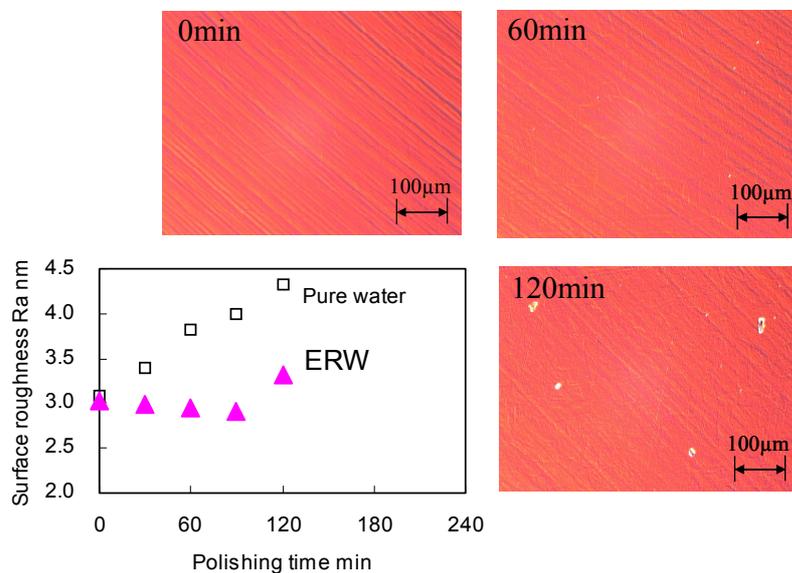


Fig. 2.12 Change in surface roughness as a function of polishing time, and microscope images [ERW, 3.5 kPa, with VUV]

そこで次に、溶解領域で加工が進展する電解酸性水を用いて実験を行った。結果を図 2.13 に示す。加工液が電解酸性水の場合、エッチピットの発生が起こらず、表面粗さは時間の経過と共に向上し、120 分後に 2.6 nm Ra に達し、研磨による平坦化が確認された。Ra の推移を観察するため、この実験では 240 分まで加工を延長して行った。Ra の値は 120 分以降で 2.5 nm 前後で安定し、240 分研磨後の顕微鏡観察では工作物全面でツールマークのほとんどが消失した。また、この図には光学式表面粗さ計で測定した表面状態の等高線図も示しているが、ツールマークが明確に観察される 0 分の状態から、240 分研磨後にはそのほとんどが消失していることが、この図からも確認することができる。

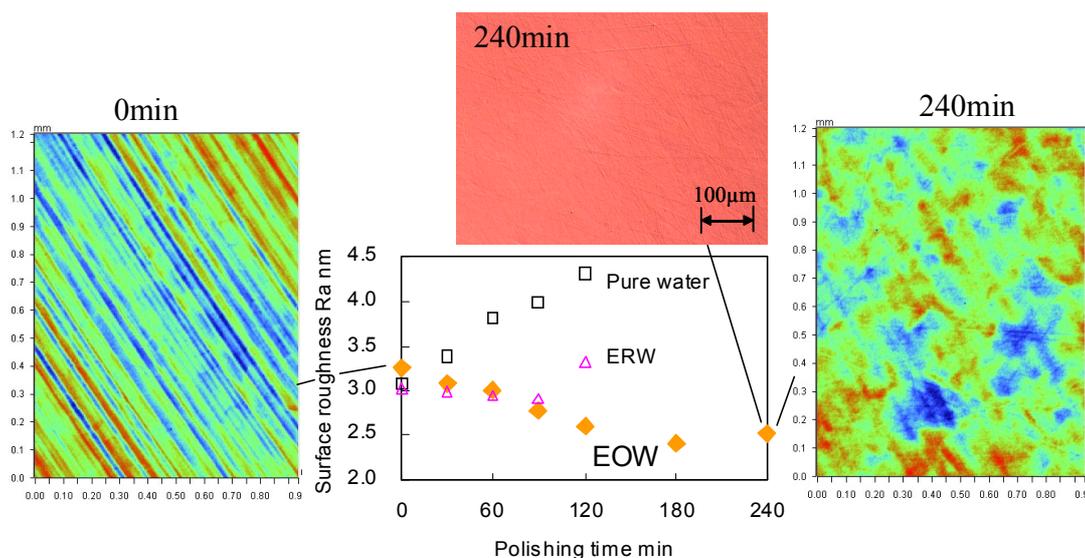


Fig. 2.13 Change in surface roughness as a function of polishing time, and microscope and WYKO images [EOW, 3.5 kPa, with VUV]

この結果は、加工液が酸性のため溶解領域で加工が進展したことに加えて、真空紫外光照射による溶解反応の促進が有効に作用した結果であると考えられる。そこで、これらの効果を確認するために、加工液に電解酸性水を用い、真空紫外光照射を行わずに同様の実験を行った。その結果を図 2.14 に示す。240 分研磨後の顕微鏡写真と光学式表面粗さ計の等高線図では、ツールマークが残っているものの、結晶粒界が観察されることより、この系においても工作物表面の銅イオン溶出を確認することができる。しかし、グラフに示されるように真空紫外光照射を行わないと、表面粗さ Ra の変化はなく、研磨効果としての平坦化は行えない。この実験で着目すべきは、顕微鏡観察においてスクラッチが発生していたことである。すなわち、本節で用いた硬質の織布パッドでは 3.5 kPa という低圧力下においても、機械的研磨作用で銅表面に傷が入ることが確認された。

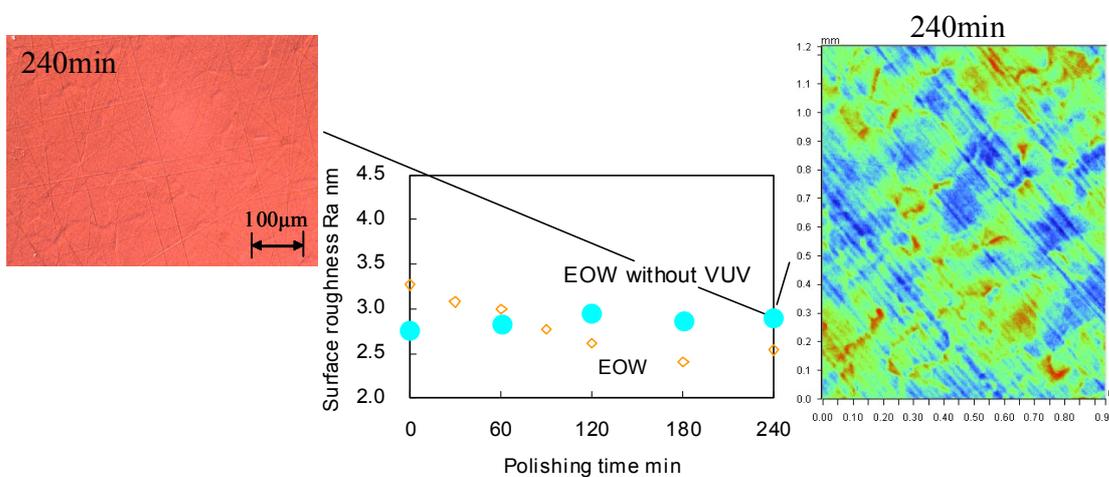


Fig. 2.14 Change in surface roughness as a function of polishing time, and microscope and WYKO image [EOW, 3.5 kPa, without VUV]

【加工メカニズムに関する考察】

以上、これまでの結果より本系の加工メカニズムについて以下のように考察した。前述したように人工シルク製の硬質織布パッドを用いたことで、3.5 kPaの低圧力下でも機械的研磨作用が大きく、銅表面に塑性変形であるスクラッチが発生する。図2.15に概略図を示すが、このスクラッチにより露出した新生面で、真空紫外光照射によって溶解反応が促進され、その結果銅イオンが加工液に溶出する“スクラッチ&溶出”のモデルによって平坦化が進展すると考えられる。図2.14のグラフに示されるように真空紫外光照射が無ければ平坦化は起こらない。

図2.16(a)に示すように、加工液が純水や電解還元水の場合では、pHが溶解領域でないため、銅イオンの溶出が不動態皮膜(Cu(OH)<sub>2</sub>)で抑制され、その結果エッチピットなどの局所溶解が発生し、表面粗さが悪化すると考えられる。反対に加工液が電解酸性水の場合では、溶解領域での加工となるため、表面に不動態皮膜が形成されず平坦化が可能となったと考えられる。(図2.16(b))

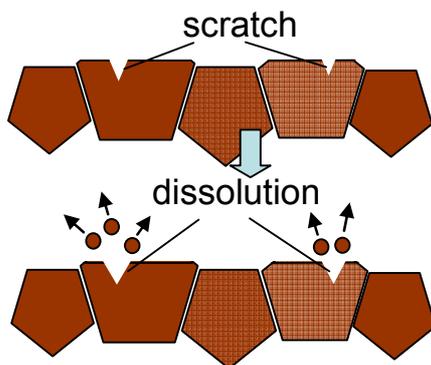
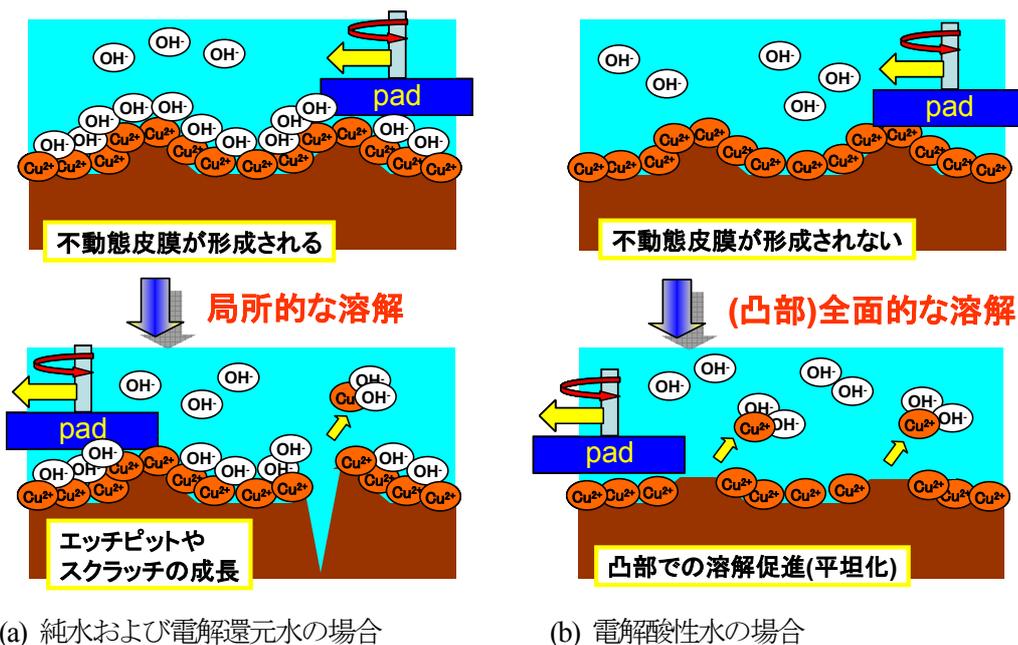


Fig. 2.15 Schematic illustration of scratch generation and dissolution



(a) 純水および電解還元水の場合

(b) 電解酸性水の場合

Fig. 2.16 Schematic illustration of etch pit growth mechanism (a) and surface smoothing mechanism (b)

次に、この系の研磨での加工能率の向上を試みた。本加工は銅イオンの溶出が主体と考えられるため、加工要素としては図 1.19(b)のような防食を考慮した三元系ではなく、図 1.19(a)の二元系で考えればよい。よって研磨作用のうち、機械的作用か化学的作用のどちらかを高めれば加工能率を向上できると考えた。

機械的作用を高める目的で、研磨圧力を3.5 kPaから8.0 kPaに高め、加工液を電解酸性水として研磨実験を行った結果が図 2.17 である。表面粗さは60分の時点で2.5 nm Raに達し、120分の時点で前加工のツールマークのほとんどが消失した。すなわち、図 2.13の研磨圧力3.5 kPaの結果より、加工能率が約2倍に向上した。到達表面粗さの値は、研磨圧力を3.5 kPaと同様に2.5 nm Ra前後であった。この結果は、研磨圧力が高まったことでスクラッチの発生数が増え、その分、平坦化能力が向上したと考えることができる。

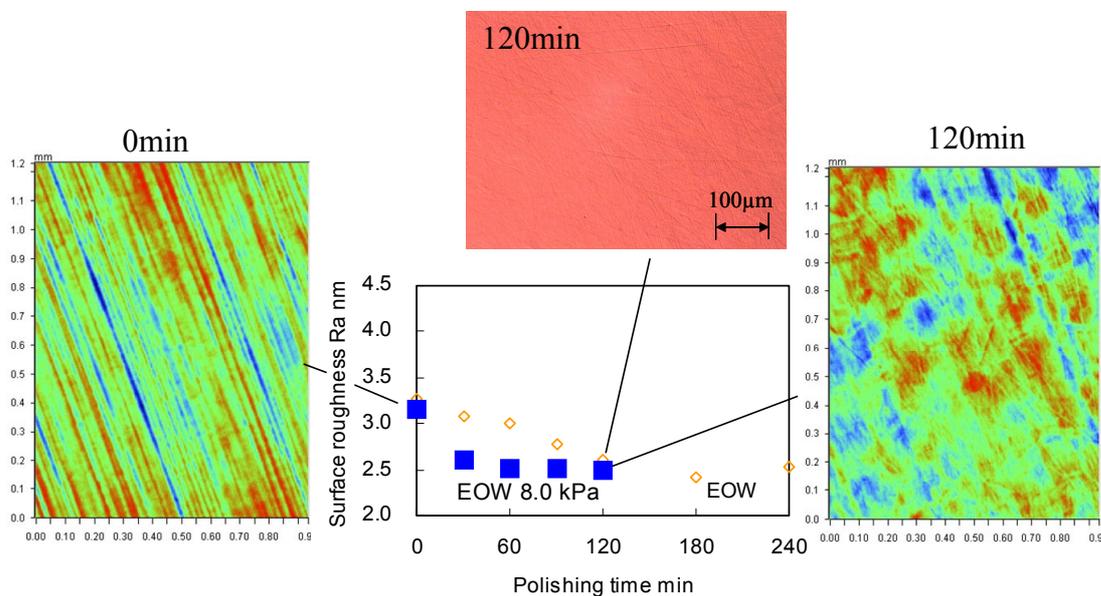


Fig. 2.17 Change in surface roughness as a function of polishing time, and microscope and WYKO image [EOW, 8.0 kPa, with VUV]

反対に、化学的作用を高める目的で、加工液に塩化ナトリウム(NaCl)溶液から生成した電解強酸性水を用いてpHを4.5~6.0の状態から3.0に下げた条件で実験を行った。研磨圧力は初期状態と同じ3.5 kPaである。強電解水は通常の電解水よりpHが低く(強還元水ではよりpHが高くなる)ことが特徴である。この実験では、研磨開始10分後に図2.18に示すような激しい表面凹凸が発生し、表面粗さは8.0 nm Raへと著しく悪化した。この表面凹凸は、結晶粒ごとの溶出速度差によって発生するエッチングであり、その概念図を図2.19に示す。もとより、pHが3.0であり銅イオンの溶出が激しく起きる溶解反応を、真空紫外光の照射がさらに加速した結果と考えられる。

この結果から、本系の加工においてpHを下げることにより化学的作用を高めることは、図2.18に示すようなエッチングなど制御が難しい活発な溶解反応につながるため、超平滑化を目的とする本研究には不適であると判断した。なお、この電解強酸性水は塩化ナトリウム溶液を電気分解した陽極側で得られるため、塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)を多く含んでいる。銅は塩化物イオンの存在下で激しくエッチングすることが報告<sup>2-5)</sup>されており、この影響も大きいと考えられる。他の実験で用いた電解強酸性水は乳酸カルシウムを触媒としているため、塩化物イオンの含有は極めて少ないと考えられる。

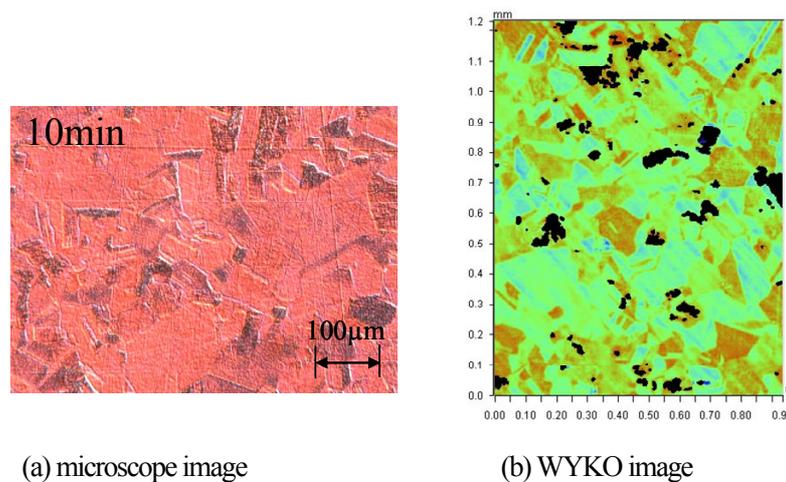


Fig. 2.18 Microscope and WYKO image of etching surface caused by VUV light irradiation

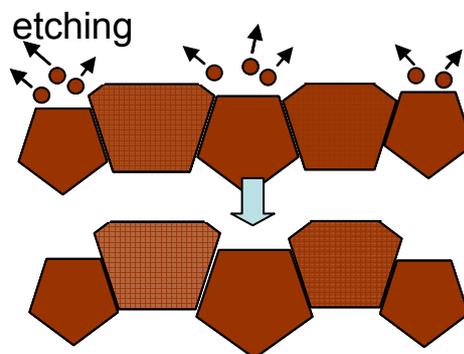


Fig. 2.19 Schematic illustration of etching progress mechanism

## 【本節のまとめ】

本節では、人工シルク織物の硬質研磨パッドと真空紫外光照射を用いて、加工液に純水もしくは電解水を用いて、銅の砥粒フリー研磨を試みた。その結果、加工液に電解酸性水を用い、真空紫外光照射を行った場合で、前加工面  $3.0\sim 3.5\text{ nm Ra}$  の表面粗さを  $2.5\text{ nm Ra}$  へ平坦化が行え、前加工面のツールマークを無くすことができた。なお、本系の加工では、機械的作用である研磨圧力を高めることで、加工能率を向上させることが可能である。

しかし、この加工の前後をAFM(NanoSruF社製, Nanite, 垂直方向分解能 $0.027\text{ nm}$ , 測定範囲 $9\times 9\text{ }\mu\text{m}$ )で測定した結果(微分データイメージ図)を図2.20に示す。この図に示すように、表面粗さRaの値は、光学式表面粗さ計で測定した $1.2\times 0.9\text{ mm}$ の広い範囲での平坦度は向上しているものの、AFMで測定した狭い範囲での平滑度に関しては反対に悪化している。これは、硬質パッドを用いて表面に傷を付けながら加工している本系の加工では避けられない現象であり、 $1\text{ nm Ra}$ 以下の超平滑化を目指すには本節で用いた硬質の研磨パッドは不適であると判断される。そこで次章では、真空紫外光照射と仕上げ研磨に用いられる軟質パッドを用いて、超平滑化技術について検討した。

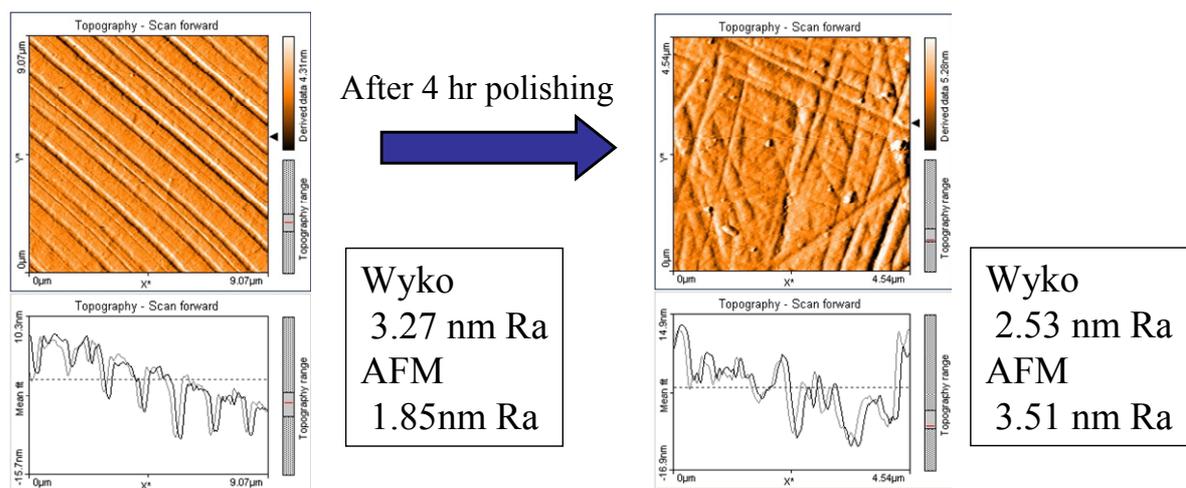


Fig. 2.20 AFM images of before and after polishing with VUV light irradiation

## 2. 4 結 言

本章では真空紫外光を用いた銅の平滑化技術に関する基礎的な検討を行った。はじめに、実際の工作物となる無酸素銅へ真空紫外光照射を行い、超平滑化技術への適用可能性について検討した。その結果、自然酸化皮膜の除去や溶解反応の促進など、真空紫外光照射による光化学反応の発現を確認することができた。

次に、工作物表面に in-situ で真空紫外光を照射できる研磨装置を開発し、この装置と機械研磨力の高い硬質パッドを用いて砥粒フリー研磨実験を行った。はじめに加工液に純水を用いたところ、研磨時間とともに工作物表面には幅の広いスクラッチやエッチピットが発生し、表面粗さは悪化した。これは、加工液の pH が 7.5 付近であるため、エッチピットの発生が起りやすく、真空紫外光の照射効果が悪い方向に影響した結果と考えられた。

そこで、pH を調整する目的で、加工液に電解水を用いて同様の実験を行った。その結果、不動領域で加工が進展する電解還元水では、純水同様にエッチピットが発生し表面粗さは悪化した。溶解領域で加工が行える電解酸性水の場合では、平坦化効果が確認でき、研磨時間とともに前加工のツールマークが消失し、表面粗さが良くなることが確認できた。この平坦化は、凸部で硬質研磨パッドとの摩擦によりスクラッチが発生し、そのスクラッチ部分で真空紫外光の照射効果で溶解反応が促進されることで進展すると考えられ、実際に研磨圧力を高めることで、スクラッチの発生数を増やし、加工能率を向上できることもわかった。

以上のように、真空紫外光照射を用いることで、比較的広い範囲での平坦化加工を砥粒およびスラリーフリーで行えることが確認できた。しかし、本論文の目的である超平滑化は、硬質パッドを用いる本系の研磨では、微細なスクラッチが多数発生するため行えなかった。そこで次章では、仕上げ用の軟質パッドを用いて、本章と同様に純水と電解水を加工液として、超平滑化を目的とした研磨実験を行った。

## 第2章 参考文献

- 2-1) 配島 雄樹, 松村 綾香, 杉山 武晴, 朝長 咲子, 土橋 誠, 小岩 一郎, “変色した銅箔表面の解析”, 表面技術, Vol.59, No.12 (2008), pp.920-924
- 2-2) 電気化学会編, 電気化学便覧, 第5版 (2000), p.438, 丸善株式会社
- 2-3) 電気化学会編, 電気化学便覧, 第5版 (2000), p.75, 丸善株式会社
- 2-4) Wranglen, G., 金属の腐食防食序論, (1973), P.55, 株式会社 化学同人
- 2-5) 竹ノ内 敏一, 片桐 広子, 岩野 恵子, 中村 敦子, “NaCl 水溶液から生成した酸性電解水と同じ組成を有する酸性合成水の調整と特性, およびこれらに浸漬した銅の溶解挙動”, 表面技術, Vol.61, No.9 (2010), pp.658-664.

## 第3章 真空紫外光照射を用いた銅の超平滑化技術

### 3. 1 緒 言

前章では in-situ の真空紫外光の照射と硬質の研磨パッドを用いて砥粒フリーでの平坦化が可能となることを示した。本章では、本論文の目的の一つである銅表面の超平滑化を、真空紫外光照射を用いた砥粒フリー研磨で行うことを目的とし、研磨パッドを前章で用いた硬質パッドから、仕上げ研磨に用いられる軟質の不織布パッド(表面の拡大図を図3.1に示す)に替えて、前章と同様の研磨実験を行った。

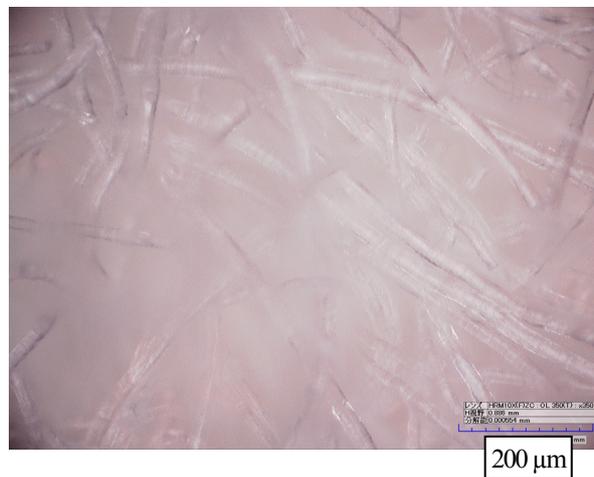


Fig. 3.1 Photograph of non-woven polishing pad

### 3. 2 真空紫外光照射と軟質パッドを用いた砥粒フリー研磨

#### 【実験および評価方法】

本章で行った実験は、研磨パッドを不織布の軟質パッドに変更したのみで、それ以外の条件は前章の表 2.2 と同じである。前章同様に加工液には、はじめに純水を用い、次に電解水とオゾン水を用いて実験を行った。

本章の実験では超平滑化表面の達成を目的としているため、表面粗さの測定は  $9 \times 9 \mu\text{m}$  の狭い範囲を、AFM を用いて測定し、表面観察は微分干渉実体顕微鏡で行った。工作物の前加工面は、2.3 節同様に超精密切削で鏡面に仕上げているが、表面粗さの値は測定機と範囲が異なるため  $1.5 \text{ nm Ra}$  前後であった。

### 3. 2. 1 加工液に純水を用いた研磨

#### 【実験結果および考察】

加工液に純水を用いた研磨実験の結果として、図3.2に表面粗さ Ra (測定ポイント 5 箇所 x 5 ライン = 25 点の平均値) の経時変化と AFM のイメージ (微分データ) 図を示す。Ra は研磨時間と共に向上し、90 分後には研磨前の 1.7 nm Ra から 0.7 nm Ra まで良くなった。AFM 像に観察される左上から右下方向への加工痕は前加工のツールマークであり、これは研磨時間とともに消失し、120 分後にはそのほとんどが無くなった。この加工マークの溝深さは約 10 nm であるため、加工能率は 5 nm/hr 程度と算出される。

加工終了後に目視や顕微鏡で表面観察を行ったところ、全的にわずかな量ではあるが、エッチングが発生していた。しかしそれ以外の部分ではエッチピットや付着物の発生はほとんど無く、良好な仕上げ面が得られた。このことから前加工の鏡面状態を保ったまま極めて狭い領域において表面平滑化が進んだものと考えられる。

本実験結果から、軟質研磨パッドと加工液に純水を用いて真空紫外光照射を適用した研磨を行うことで、3.5 kPa の低圧力下においても砥粒およびスラリーフリーで 0.7 nm Ra の超平滑化加工が行えることがわかった。しかしながら加工能率が非常に低いため、次項では純水より活性である電解水を加工液に用いて、その向上を試みた。

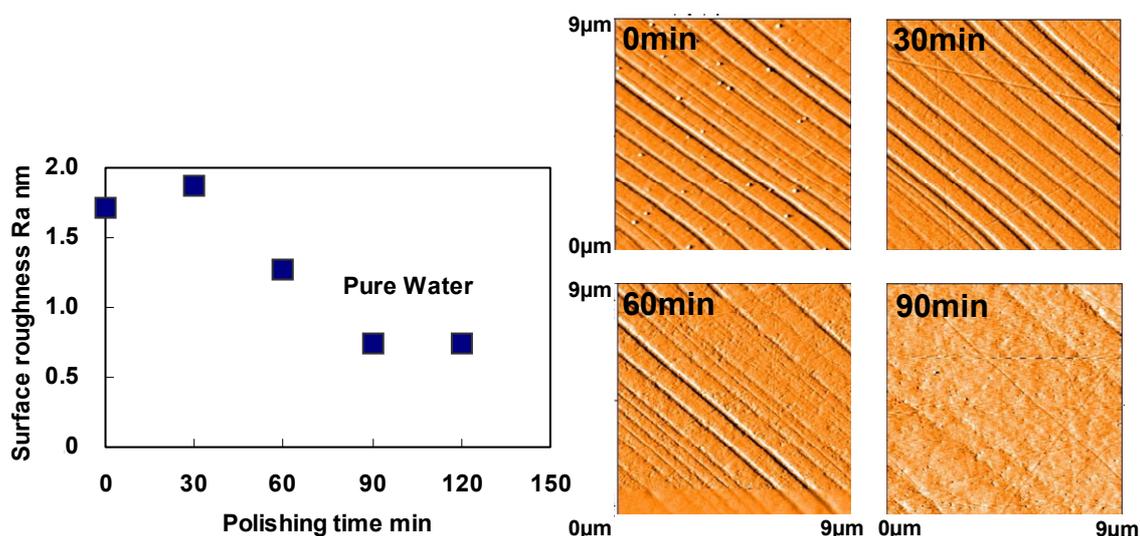


Fig. 3.2 Change in surface roughness as a function of polishing time, and AFM images [pure water, 3.5 kPa, with VUV]

### 3. 2. 2 加工液に電解水を用いた研磨

#### 【実験結果および考察】

図 3.3 に加工液を電解還元水と電解酸性水を用いて行った実験結果を示す。両実験ともにほぼ同じレートで表面粗さが向上し、60 分後には 0.6 nm Ra に達し、それ以降は安定した。前加工のツールマークは 60 分の研磨後にそのほとんどが無くなったことより、加工能率は 10 nm/hr 程度となり、加工液に純水を用いた時の約 2 倍に向上した。また、120 分研磨後の表面観察では、両実験ともにエッチピットやエッチングの発生は無く、 $9 \times 9 \mu\text{m}$  の測定範囲内、面全体の PV (Peak to Valley) 値が 3 nm 以下 という超平滑面が得られた。

電解水を用いることで純水よりも加工能率が向上した理由としては、電解還元水では液中の OH イオンの量が多いこと、電解酸性水では液中の溶存酸素量が多いことが挙げられる。しかし、電解酸性水を用いた研磨面では、同じ研磨条件でもエッチングが発生した事例もあり、全体的に安定性に欠けるため、仕上げ研磨の加工液としては電解還元水の方が適していると考えられる。

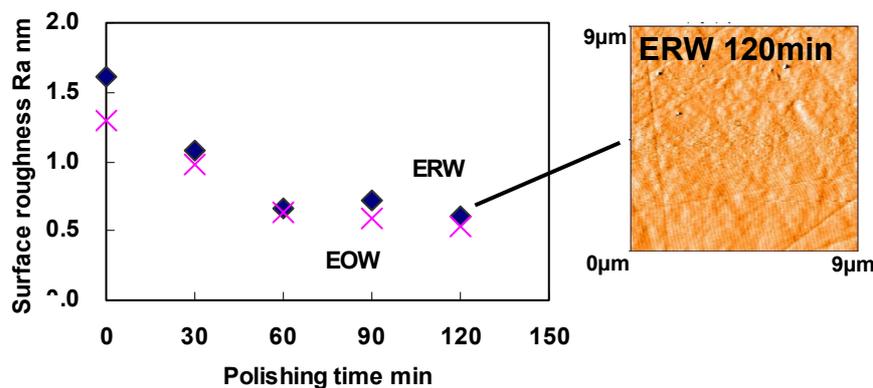


Fig. 3.3 Change in surface roughness as a function of polishing time, and AFM image [ERW and EOW, 3.5 kPa, with VUV]

次に本系の加工における機械的研磨作用を確認するために加工液に電解還元水を用い、真空紫外光照射を行いながら研磨圧力を 3.5 kPa から 0.9 kPa に下げた条件で実験を行った。また真空紫外光の照射効果を確認するため、加工液に電解還元水を用い、研磨圧力を 3.5 kPa の条件にて真空紫外光照射無しで実験を行った。

図 3.4 に結果を示す。両条件ともに 60 分研磨後の表面粗さは加工前よりも 0.2~0.4 nm Ra 向上したことより平滑化効果を確認できた。しかし AFM 像に示すように、120 分の研磨終了後にも前加工のツールマークが残っており加工能率は著しく低い結果であった。

120分研磨後の加工面観察において、0.9 kPaと研磨圧力が低い場合には工作物の外周部(φ50 mm)付近でエッチングが生じていた。これは機械的作用が弱くなり、化学的作用が支配的になった結果と考えられる。また、真空紫外光照射無しの研磨後表面では、顕微鏡や目視での観察で特に表面状態が悪化することはなかったが、AFM像の観察では全体に凹凸が多いぼやけた感じの画像であり、直径1 μm程度の微小凸部も観察された。これらは60分研磨後よりも、120分研磨後の画像で多く観察され、その影響でRaも悪化した。

これまでの実験結果より、本章で用いた軟質研磨パッドは前章での硬質研磨パッドとは異なり、3.5 kPaの低研磨圧力下において銅表面に定常的に傷を付け、AFMで測定した表面粗さを悪化させるだけの機械的研磨能力が無いことが確認された。しかしながら、この研磨パッドを用いた場合でも、研磨圧力が加工能率に影響すること、すなわち本系の加工における機械的研磨作用の関与を確認できた。加えて、真空紫外光の照射は、加工能率の向上と表面平滑化の両者に有効に作用していることがわかった。

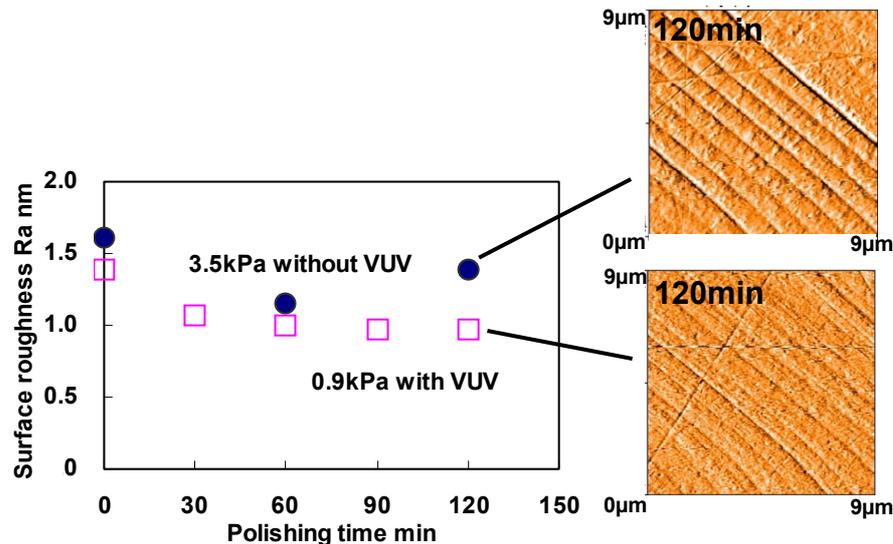


Fig. 3.4 Change in surface roughness as a function of polishing time, and AFM image [ERW, 3.5 kPa, without VUV / ERW, 0.9 kPa with VUV]

#### 【加工メカニズムに関する考察】

以上の結果より、軟質パッドと真空紫外光照射を適用した砥粒フリー研磨にて、無酸素銅の超平滑化が可能となることが明らかになった。本節の実験では、加工液が不動態領域での加工となる電解還元水でも、溶解領域での加工となる電解酸性水でも、研磨結果に大きな違いはなく、ともに良好な仕上げ面が得られた。このことより、本系での加工進展は、2.3節とは異なり真空紫外光照射による溶解反応の促進現象が主体ではないと考えられる。では、どのように平滑化が進展するのか。本章での真空紫外光照射を適用した軟質パッドによる超平滑化のメカニズムについて考察した。

本章の実験条件と2.3節での実験条件では研磨パッドのみ異なる。2.3節で用いた硬質パッドでの表面摩擦は、銅表面に定常的に傷を付けながら加工する比較的激しい加工であったが、本章での軟質パッドの場合では傷を付けずに表面を物理的に摩擦するのみ、いわば撫でているような比較的穏やかな加工となる。この軟質パッドでの表面摩擦の効果を検討するために以下の追加実験を行った。

図3.5(a)に示すように、リング状の研磨パッドを2枚組み合わせ、同様に真空紫外光照射を適用した実験を行った。この方式では、工作物の中央部でパッドでの摩擦が無い状態で加工が行われる。研磨圧力は3.5 kPa、加工液には電解還元水を用いた。結果は機械的研磨作用が大きい工作物外周部付近においてのみ、図3.3と同様にエッチピットの発生が無い超平滑化が行え、本実験においてもパッドでの摩擦による機械的研磨作用の効果を確認できた。しかし、パッドでの摩擦が無い工作物中央部では、30分の研磨で図3.5(b)に示すようなエッチピットが発生した。この結果より、本系の加工における軟質研磨パッドでの摩擦による効果は、表面平滑化だけでなく、エッチピットの抑制という、図1.19(b)でいう防食作用の役割も担っていることが明らかになった。

なお、機械的研磨作用は高ければ高いほど良いわけではなく、例えば20 kPaまで研磨圧力を上げると、軟質パッドにおいてもスクラッチが発生する。また、相対速度を高める目的で、定盤回転数を上げると加工液が十分に供給されずヤケ(黒色の変色)やエッチピットといった表面欠陥が発生する。これらの不具合が起きない範囲内で、機械的研磨作用を高める必要がある。

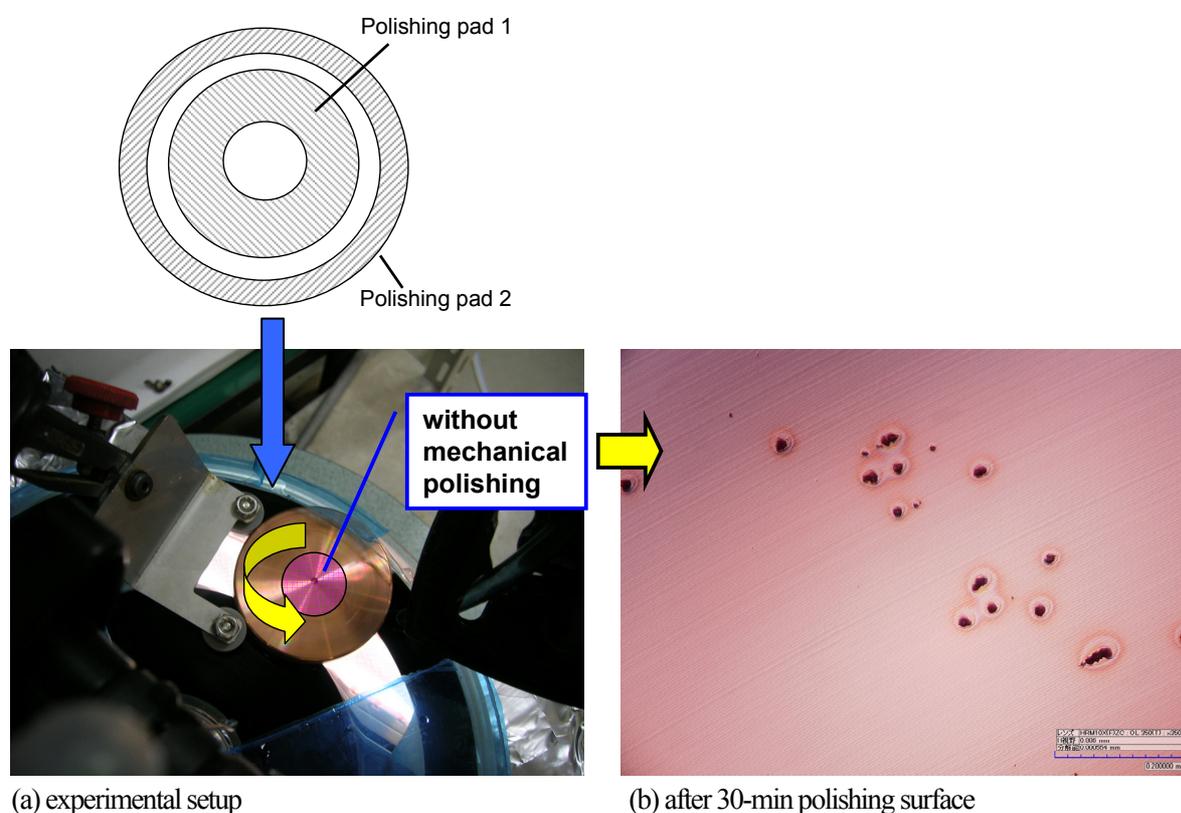


Fig. 3.5 Photograph of experimental setup (a) and after 30-min polishing surface (b)

水中での銅表面では、図 3.6 に示すような不動態皮膜の形成と除去が常に起きており、この不動態皮膜は銅配管のエロージョン・コロージョン<sup>3,4)</sup>などで知られるように、液の流れで除去されるほど不安定である。一般的に、不動態皮膜の形成速度よりも除去速度が速い場合において銅の溶解が発生し、不動態皮膜の状態によって全面腐食や、局部腐食が発生する。図 3.5 (b) に示されるようなエッチピットは不動態皮膜が破れ溶解反応が局所的に加速された結果であり、金属イオンの溶出点であるアノードが固定されることが原因の一つである。本系の加工ではパッドとの物理的な摩擦により、このアノード溶解点の固定が解消され、エッチピットの発生を抑制できたと考えられる。

本章で用いた軟質の不織布パッドでは、3.5 kPa の低圧力下において銅表面に傷を付けるだけの機械的研磨作用は無いものの、圧力や相対速度など一定の条件以上にて、図 3.7 に示すように銅表面の不動態皮膜を除去する能力は十分に持っていると考えられる。

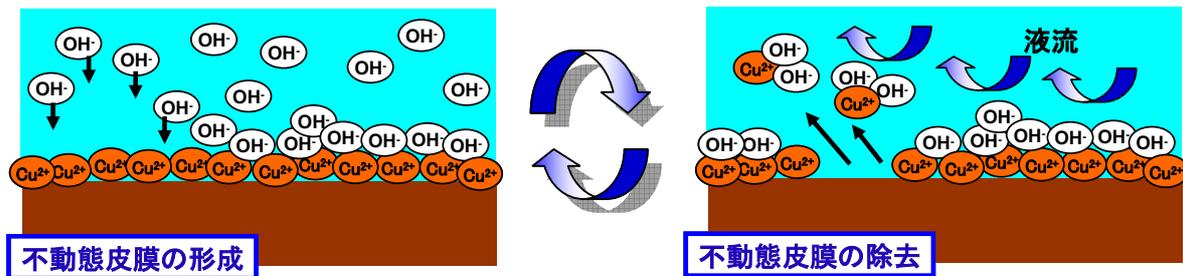


Fig. 3.6 Schematic illustration of passivation film formation and removal

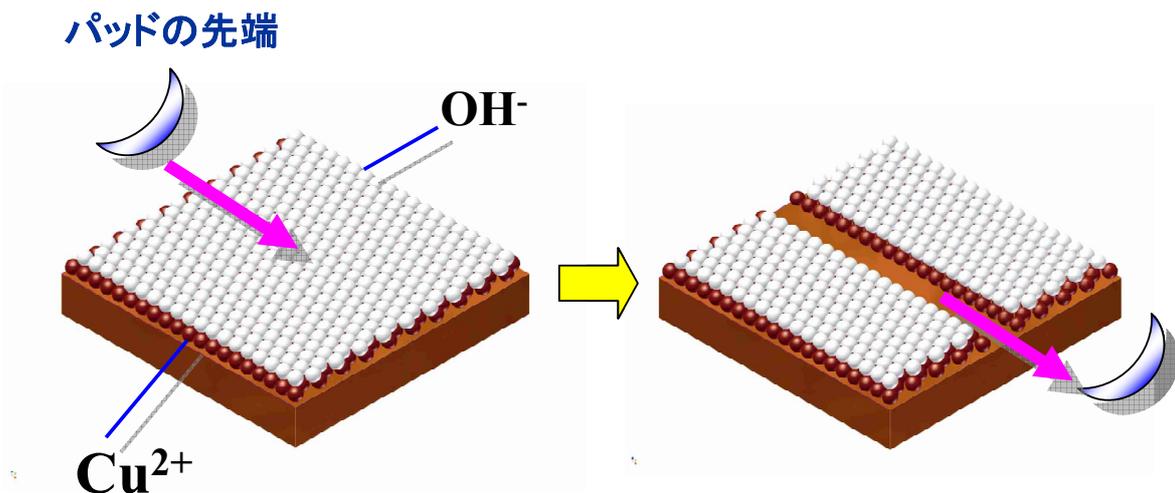


Fig. 3.7 Schematic illustration of passivation film removal by polishing pad

銅表面の材料除去は、表面に析出した  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが、 $\text{OH}^-$  イオンの作用により  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  として溶液中へ溶出する現象<sup>3,2)</sup>で行われると考えている。これは図 3.4 の pH の高い ( $\text{OH}^-$  イオンを多く含む) 電解還元水で真空紫外光照射を行わない実験でも、平滑化効果が確認されたことより明らかである。よって、図 3.7 で示される研磨パッドによる不動態皮膜の除去は、銅イオンを除去することを意味する。図 3.8 に概略図を示すが表面平滑化のメカニズムは、このパッドでの摩擦が銅表面の高い部分において必然的に多く発生することで、凸部で優先的に銅イオンが除去されることで進展すると考えられる。

この系の加工における真空紫外光のおもな照射効果としては、その場でオゾンを生じ、オゾンの自己分解などで発生した  $\text{OH}^\cdot$  ラジカルや  $\text{OH}^-$  イオンの作用で不動態皮膜の形成を補強することであると推察した。具体的には、外部光電効果や  $\text{OH}^\cdot$  ラジカルといったフリーラジカルの作用で銅の酸化が進み  $\text{Cu}^{2+}$  イオンがより多く表面に析出し、液中に多く発生した  $\text{OH}^-$  イオンが強固な不動態皮膜を形成する。溶解領域での加工となる電解酸性水を用いた実験でも、溶解反応が主体とならず良好な仕上げ面が得られた結果もこの仮説を支持している。図 3.6 に示される、不動態皮膜の形成を真空紫外光の照射効果が補助し、不動態皮膜の除去をパッドでの摩擦が補助する。この形成と除去のサイクルが適切なバランスで頻繁に行われた結果、銅表面での一様な溶解が行われ、特に凸部で優先的に材料除去が行われた結果、超平滑化が可能となったと考えられる。

次項では、この推定したメカニズムを確認する目的も含め、加工点近傍のオゾン濃度を高めることで加工能率をさらに向上できると考え、加工液にオゾン水を用いた研磨実験を行った。

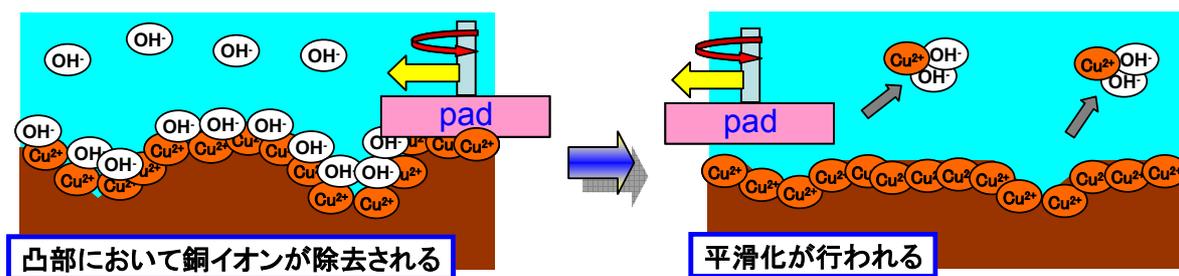


Fig. 3.8 Schematic illustration of surface smoothing mechanism

### 3. 2. 3 加工液にオゾン水を用いた研磨

#### 【実験方法1】

加工液に高濃度オゾン水(オゾン濃度 30 ppm, pH 7.2, 液温 20 °C)を用いて, 真空紫外光照射の有りと無しとの2通りの実験を行った. 通常オゾン水は, その寿命が常温で大気開放下では極端に短く, すぐに自己分解し濃度が低下してしまうため, 30 分ごとに新たに生成したものを加工液として供給した. 他の加工条件は, これまでどおり表 2.2 と同じである.

#### 【実験結果および考察1】

図3.9に真空紫外光照射有りと無しの結果を併せて示す. 両実験ともに加工時間30分までは表面粗さが向上し, 真空紫外光照射を行わない場合でも, 研磨による平滑化効果を確認できた. 特に, 真空紫外光照射を行うと加工能率は大きく向上し, 図 3.9 の AFM 像に示すように, 30 分の研磨で前加工のツールマークのほとんどが消えるほど能率の高い加工が行えた. しかし, 表面観察の結果では真空紫外光の照射有無に関わらず, 30 分研磨後よりエッチピットが発生し, 120 分研磨後には図中に示すように研磨面に多量の付着物やマイクロメートルオーダーのスクラッチが観察され, 表面粗さは悪化した.

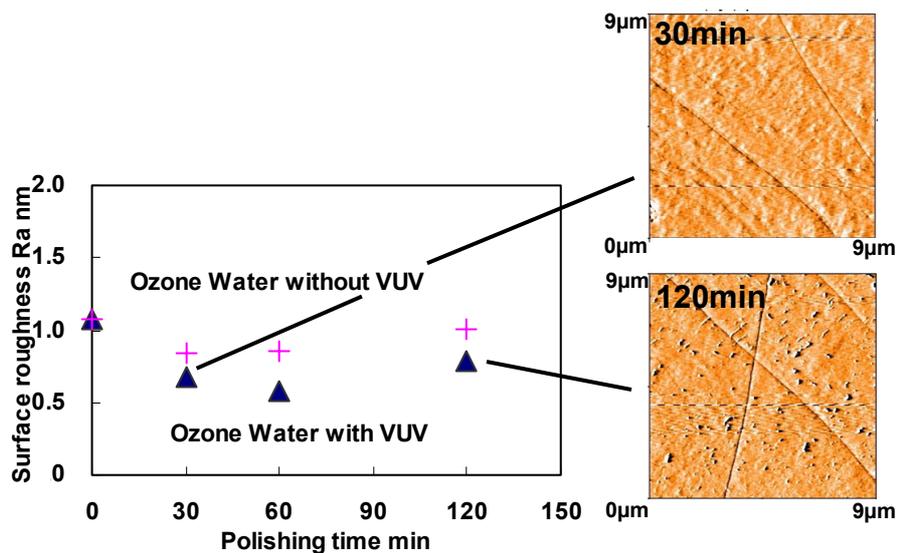


Fig. 3.9 Change in surface roughness as a function of polishing time, and AFM images [ozone water, 3.5 kPa, without / with VUV]

この結果より、加工液にオゾン水を用いることで加工能率を向上できること、すなわち本系の加工へのオゾンの関与が確認できた。しかしながら、オゾン濃度が高すぎたためか、エッチピットや付着物が発生し、表面粗さの悪化につながった。これは、オゾン水の強力な酸化作用が銅表面への反応だけでなく、配管やパッドの材質である樹脂に作用し、それらを分解させてしまった結果と考えられる。そこで工作物への真空紫外光の照射部に、外部から酸素を供給することで、加工点近傍でのみ発生するオゾン量を増加させる目的で、酸素濃度を高めた条件下で研磨実験を行った。

### 【実験方法2】

加工点近傍でのオゾン発生量を増やす目的で、加工液に電解還元水を用い、図3.10に示すように真空紫外光照射部にパッド上部より酸素ガスを0.5 L/minの流量で供給しながら実験を行った。この実験では真空紫外光をこれまでと同様に工作物に直接照射した場合と、工作物には照射せず研磨部付近の電解還元水に照射した場合の2通りの実験を行った。

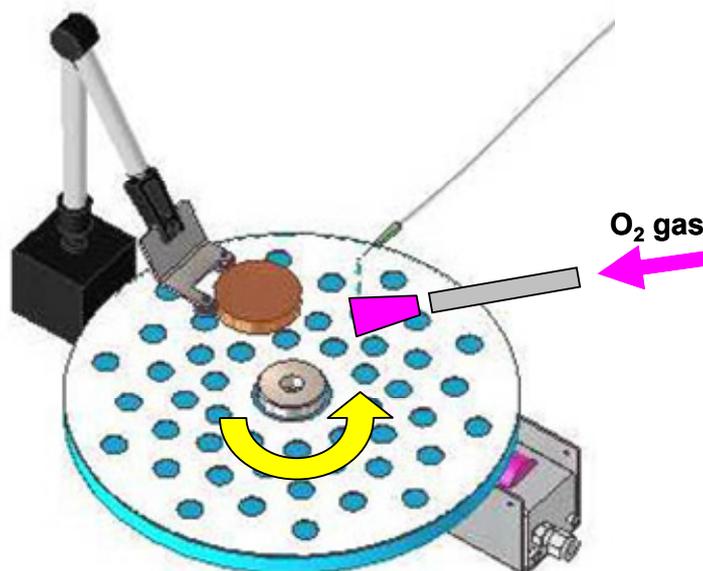


Fig. 3.10 Schematic illustration of experimental setup utilizing VUV light irradiation and O<sub>2</sub> gas supply

## 【実験結果および考察2】

実験結果を図 3.11 に併せて示す。両実験ともに研磨時間とともに表面粗さは向上し、60 分研磨後で 0.6 nm Ra の良好な仕上げ研磨が行えた。表面観察では前述のオゾン水の場合とは異なり、120 分研磨後にもエッチピットや付着物は観察されなかった。このグラフにおいて、表面粗さ Ra の変化の割合は両者でほぼ同じであるが、工作物に直接真空紫外光を照射した場合は、図中の AFM 像で比較して示しているように 30 分でツールマークが消失するほど加工能率が高く、本章で行った加工条件の中で最も良い結果であった。このときの加工能率は約 20 nm/hr となり、加工液に純水を用いた場合より 4 倍向上したことになる。電解還元水にのみ真空紫外光を照射した場合は、酸素を供給せずに工作物へ直接真空紫外光を照射した結果と同等の加工能率であった。

本項の結果より、加工点近傍の酸素濃度を高めることで加工能率を向上できること、すなわち、本系の加工に酸素とオゾンが大きく関与していることを確認できた。また、図 3.11 の結果では、真空紫外光を工作物に照射せず、加工液にのみ照射した場合でも平滑化効果を確認できた。これは酸素が多い雰囲気下での真空紫外光の照射で、加工液中により多くのオゾンが生成され、加工点で効果的に作用した結果であると考えられる。

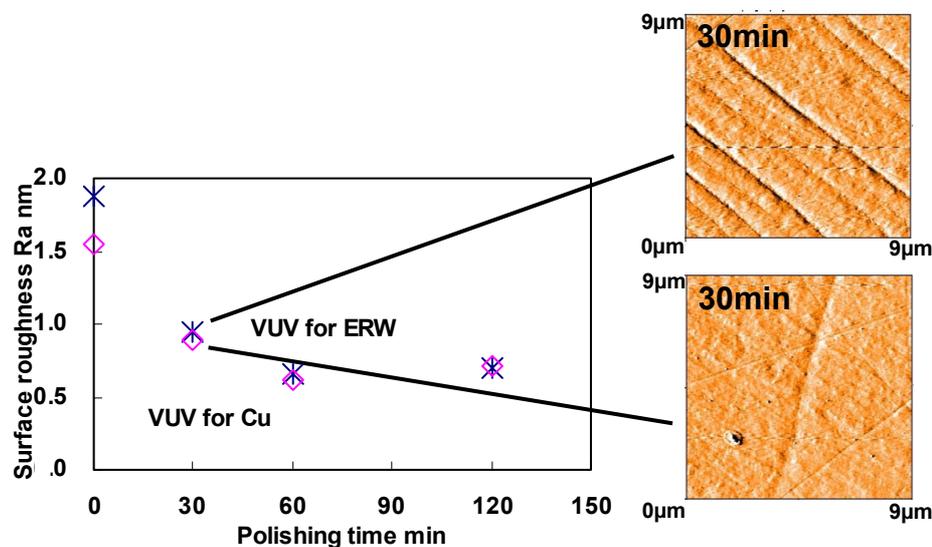


Fig. 3.11 Change in surface roughness as a function of polishing time, and AFM images [ERW, 3.5 kPa, with VUV irradiation for ERW / Cu under O<sub>2</sub> gas supplying]

### 3.3 結 言

本章では、仕上げ研磨用の軟質パッドと真空紫外光照射を用いて、加工液に純水と電解水、およびオゾン水を用いて、無酸素銅の超平滑化仕上げを検討した。その結果、電解水と真空紫外光照射の組み合わせで、3.5 kPaという低圧研磨条件で0.6 nm Raの超平滑表面を達成した。この方法は砥粒だけでなく化学薬品も用いないため、本論文の目的でもある砥粒およびスラリーフリーの超平滑化が達成できたとと言える。

本系の平滑化のメカニズムに関しては、酸素の分解によってその場で生成されたオゾンの作用が大きいと考えている。オゾンの自己分解などによってOH<sup>-</sup>イオンが多く生成され、このOH<sup>-</sup>イオンによる銅イオンの溶出現象が、パッドでの不動態皮膜の除去が優先的に起こる凸部で促進されることで平滑化が進展する。この理論に基づき、本章ではオゾン水のみでの加工でも平滑化が可能であることを実験で確認した。しかし、オゾン水は寿命が極端に短いことや、配管や研磨パッドなどの周辺機器の樹脂材料を分解してしまうなど、取り扱いが難しく、加工点近傍でオゾンを生産する真空紫外光照射適用した研磨の方が優れていると判断する。

本手法を前加工も含めた一連のプロセスとして考えると、無酸素銅をダイヤモンドバイトでの超精密切削後に光と水だけを用いた研磨での超平滑化が可能であり、非常にクリーンな加工プロセスと言える。しかしながら、加工能率が極端に低いことが課題として挙げられる。本章の結果では、加工液を純水から、外部から酸素を供給した電解還元水に変更することで、その能率を4倍に高められたものの、20 nm/hrと未だに低い。また、セラミックス基板で得られる超高品質面と同等の表面仕上げを目指すには、比較的広い範囲での平坦度に関して、前加工に起因するうねり成分が除去されておらず、大きく劣る結果しか得られていない。本章の結果で、9 x 9 μmという狭い範囲での超平滑化は達成できているが、結晶粒界をまたぐ1 x 1 mmといった広い範囲での平坦化に関しては、現状では期待できるほどの能力は無い。

この範囲での超平坦表面を目指すには、他の研磨技術との併用が必要となる。次章では、より具体的な目標として、分子間力接合用途の圧延銅基板の製造技術を確立するため、この真空紫外光照射を適用した研磨技術を、砥粒を用いたCu-CMPと組み合わせることで、超平坦・超平滑表面の達成を試みた。

### 第3章 参考文献

- 3-1) 電気化学会編, 電気化学便覧, 第5版 (2000), p.430, 丸善株式会社
- 3-2) 森田 健一, 後藤 英和, 山内 和人, 遠藤 勝義, 森 勇蔵, “超純水・高速せん断流による洗浄法の開発 (第1報): Si 基板表面の Cu 汚染の洗浄効果”, 精密工学会誌, Vol.72, No.1 (2006), pp.89-94.

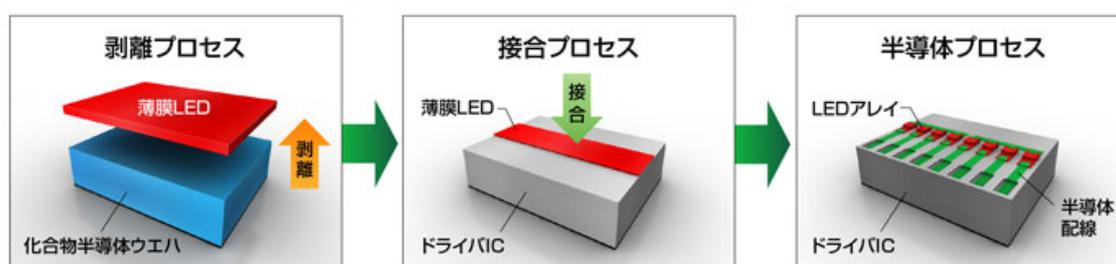
## 第4章 真空紫外光の仕上げ研磨への適用

### — 圧延銅の超平坦・超平滑化技術 —

#### 4. 1 緒言

前章において、加工液に電解水を用い真空紫外光照射を適用することで、無酸素銅の超平滑化仕上げが可能となることがわかった。本章ではより実践的な応用技術として、超平坦かつ超平滑表面が求められる分子間力接合用途の圧延銅基板の製造に、この研磨手法を適用した。

分子間力を利用した新しい接合技術<sup>4)</sup>に関しては、第1章で前述しているが、ここで詳細を説明する。図4.1は、この接合技術を適用したLEDプリンタヘッドの製造工程を示した概略図である。薄膜化した半導体材料であるLED素子を、薄膜化した基板とは異なる基板上に、常温、接着剤を使わずに材料間の分子間力のみによって接合する技術であり、例えば図4.2(a)に示すような発光デバイスと駆動回路を一体にした新しいデバイス製造が可能となる。この技術を応用すれば、図4.2(b)，(c)に示すような“高密度・高精細な発光部”を持つ表示デバイスの製造が期待される。また、本技術は既にシリコンやガラス、樹脂などの基板で実用化されているが、この接合される側の基板が銅のように放熱性に優れた材料であれば、熱対策が課題であるLEDアプリケーションなどでは格段に優れた性能が引き出せる。

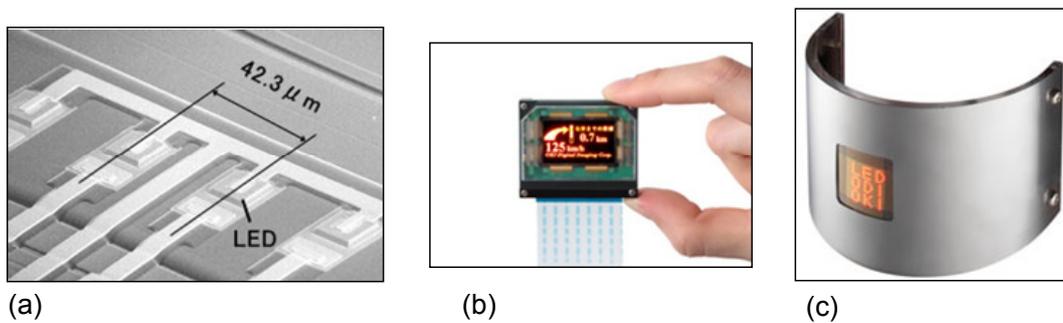


(株)OKI デジタルイメージング WEB より抜粋

Fig. 4.1 Schematic illustration of LED manufacturing process utilizing newly-bonding technique

この基板の表面には、分子間力のみでの接合を可能とするため、化合物ウエハといった元基板と同等の超平滑面が求められる。同時に、接合する薄膜のサイズが10~100 μmであるため、このサイズの同等以上という比較的広い範囲での超平坦面も求められる。また、面と面の距離を少しでも近づけるためには、図4.3(a)に示すような凸形状の存在は、例えばナノメートルオーダーのサイズであろうとも重大な欠陥となるため最も望ましくない。反対にスクラッチのような局所的な凹形状に関してはナノメートルオーダーであれば許容される(図4.3(b))。

以上より、本章ではこの分子間力接合を可能とするための基板製造技術として、製造コストを考慮し、一般的な材料である無酸素銅の圧延材の表面を、超平坦化および超平滑化に仕上げることが目的とする。はじめに砥粒を用いたCu-CMPにて超平坦表面を達成し、次工程として真空紫外光照射を用いた砥粒フリー研磨にて前工程の欠陥である凸部を除去することで、超平滑表面を達成することを試みた。



(株)OKI デジタルイメージング WEB より抜粋

Fig. 4.2 Photograph of LED application case utilizing newly bonding technique

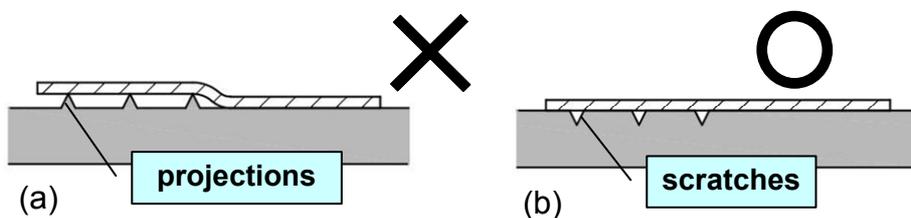


Fig. 4.3 Magnified view of bonded film

## 4. 2 圧延銅と砥粒を用いた Cu-CMP の特性

本節では、真空紫外光照射を用いた仕上げ研磨の前工程として、砥粒を用いた Cu-CMP で超平坦表面を得ることを目的とし、材料である圧延銅の特性と、Cu-CMP の研磨条件について検討した。

図 4.4 には、本研究の目標である超鏡面仕上げをした SiC 基板を、光学式表面粗さ計(Zygo 社製, NewView 7200, 垂直方向分解能 0.1 nm)を用いて、異なる倍率で測定した三次元鳥瞰図を示す。この図に示すように、硬脆材料である SiC では、左上の高倍率(70 x 50  $\mu\text{m}$ )から、右下の低倍率(1.4 x 1.0 mm)まで、どの倍率においても 1 nm Ra 以下の超平坦かつ超平滑面が比較的容易に得ることができる。なお、倍率により Ra 値に差があるが、これはレンズ補正をかけていないための測定機側の誤差であり、実際ではもっと良い面が得られている。

これに対して図 4.5 は無酸素銅の圧延材を、砥粒を用いた Cu-CMP で鏡面に仕上げた結果である。Cu-CMP 向けのスラリーや研磨パッドは市販品が数多く存在し、目的に応じて選択することが可能である。超平滑仕上げ面が期待できる 1<sup>st</sup>-step 用スラリーと研磨パッドの組み合わせを選択し、メーカーの推奨研磨条件(定盤径  $\phi$  400 mm, 研磨圧力 4 kPa, 定盤回転数 30 rpm)で Cu-CMP を行った工作物での結果である。

図 4.5 では、左上の高倍率(70 x 50  $\mu\text{m}$ )の結果で 1 nm Ra 以下の超平滑面が達成され、加えて 9 x 9  $\mu\text{m}$  という狭い範囲の AFM(NanoSurf 社製, Nanite, 垂直方向分解能 0.027 nm)観察においても、表面にはコンタミ付着なども無く、高品質で面全体で均質な仕上げ面が得られた。しかしながら、この図に示すように測定範囲を広げていくと表面にうねりが発生し、右下の低倍率(1.4 x 1.0 mm)では 100 nm に達する大きなうねりが発生し、面全体の表面粗さが 15 nm Ra という結果であった。

研磨条件の変更や、他のスラリー・研磨パッドの組み合わせでも、同様のうねりが発生し、これらの条件下では、広い範囲で 1 nm Ra 以下の超平坦面を得ることはできなかった。すなわち、一般的な Cu-CMP の研磨条件では、超平滑面が得られるものの、超平坦面は達成できない結果であった。

圧延銅において、図 4.4 に示される SiC 基板と同等な、測定範囲によらない超平坦面と超平滑面を達成することが本章の目的である。

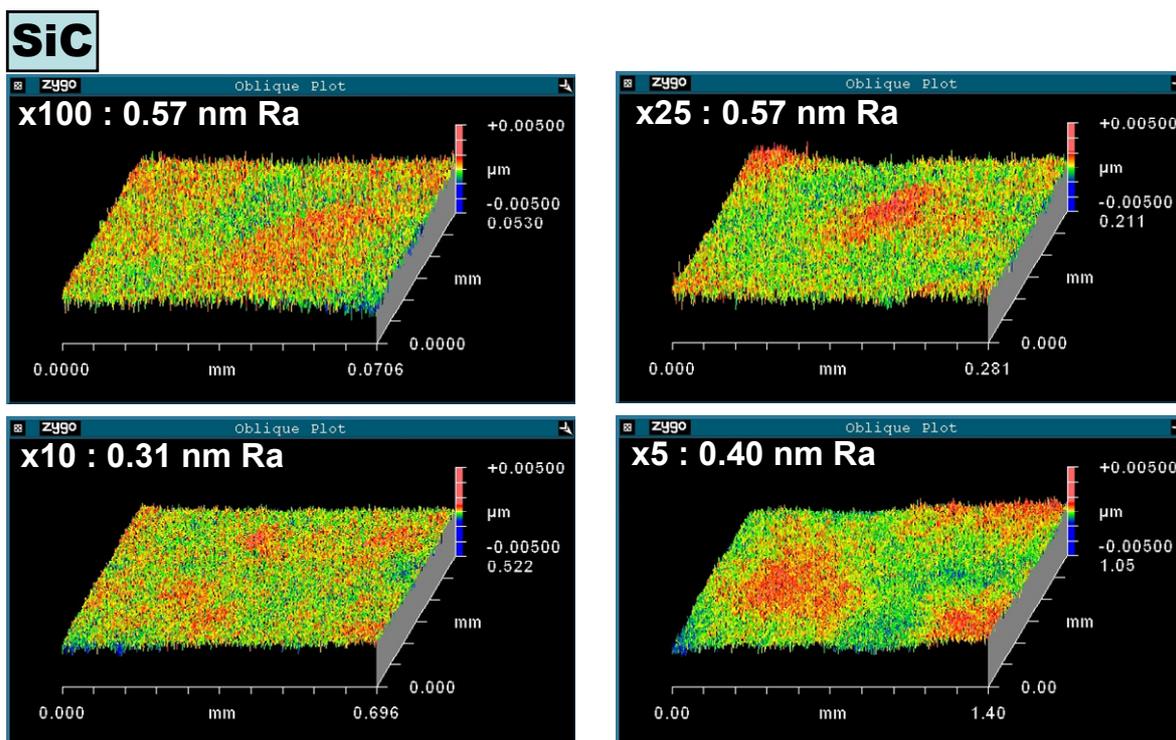


Fig. 4.4 Surface images of polished SiC

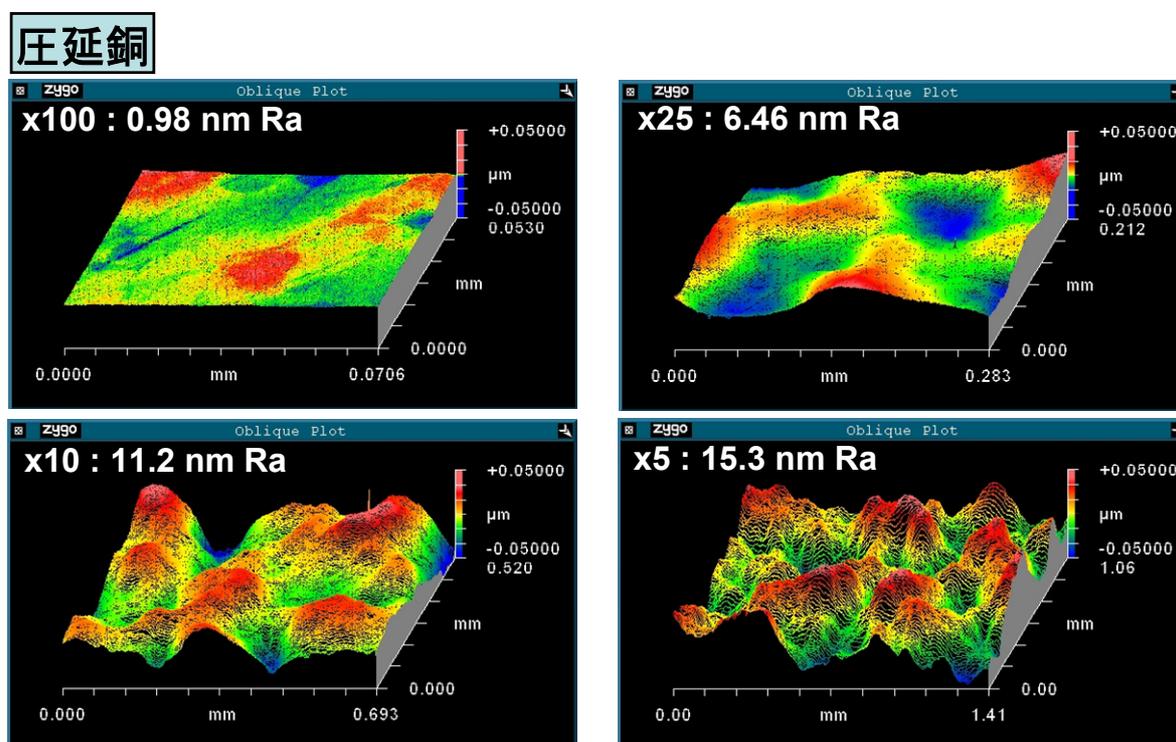


Fig. 4.5 Surface images of polished rolled Cu, utilizing conventional Cu CMP slurry

図4.5でのうねりの発生原因としては、半導体製造工程での1<sup>st</sup>-stepのCu-CMPでは、少なくとも500 nm/minの加工能率が必要とされ、これらCu-CMPスラリーでは化学的作用を高めることで、銅イオンの溶解を加速することで高加工能率を達成しているためと推察される。すなわち化学的作用が強すぎる結果である。また、本論文では工作物に圧延銅を用いているため、半導体製造工程で用いられるめっき銅より、うねりなどの悪影響が発生しやすいことも原因として挙げられる。これらダマシンプロセスで用いられるめっき銅は結晶粒の大きさが約1  $\mu\text{m}$ と微細で化学的作用に耐性があり、エッチングやうねりなどの悪影響が出にくい材料である。なお、本章で用いた圧延銅材料の結晶粒の大きさは約10~20  $\mu\text{m}$ であり、図4.6には、研磨後のめっき銅と圧延銅の三次元等高線図を示すが、この図からも結晶粒の大きさの違いが観察される。

このめっき銅の圧延銅材料の違いによる加工特性を確認するため、以下の基礎研磨実験を行った。図4.5で用いたスラリーと異なるCu-CMPスラリーで研磨を行い、前加工の超精密切削によるツールマークが消えるまでの表面状態を観察した。表面粗さは、光学式表面粗さ計(Veeco社製, WYKO-HD3300, 垂直方向分解能0.1 nm)を用い、測定範囲1,200 x 900  $\mu\text{m}$ と70 x 50  $\mu\text{m}$ の2種類の倍率で測定した。

低倍率で観察した等高線図での経時変化を、図4.7にめっき銅での結果を、図4.8に圧延銅での結果を示す。めっき銅ではツールマークが消失するのに180秒の研磨時間が必要であったが、圧延銅ではわずか30秒でその全てが消える結果であった。これは、圧延銅の方がスラリー成分中の化学薬品に敏感に反応し、銅イオンの溶解がより早く、多く発生した結果と考えられる。ツールマークが消えた圧延銅の30秒の画像と、めっき銅の180秒の画像を比較すると、圧延銅の方が化学的研磨作用の影響が大きいコントラストの強い画像となっている。

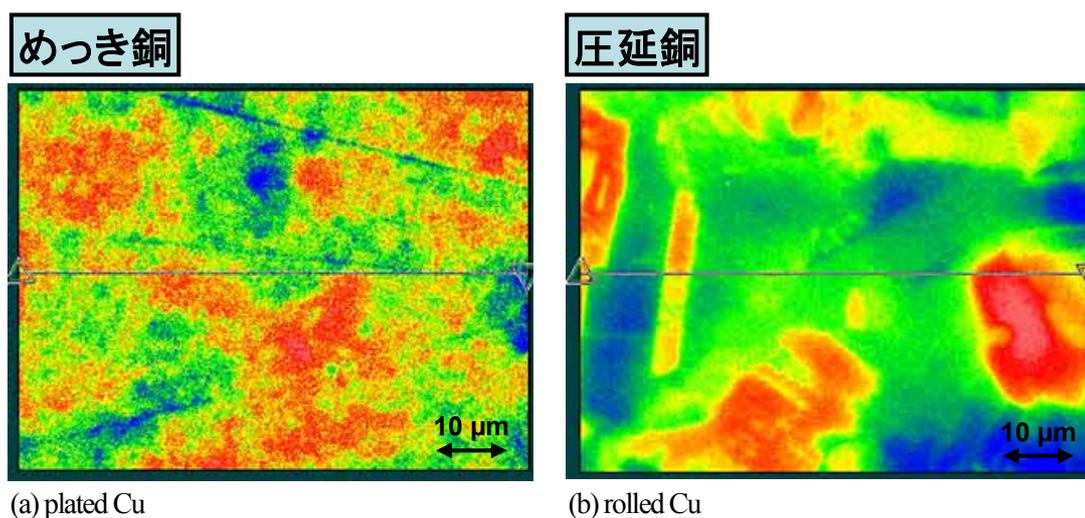
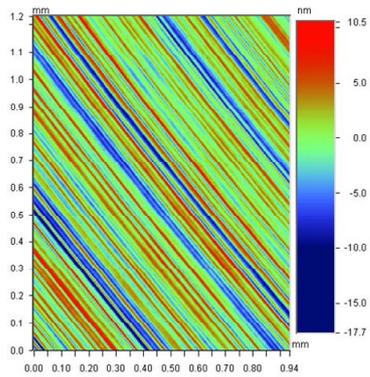
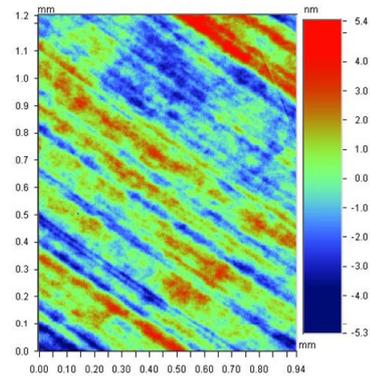


Fig. 4.6 Surface images of polished plated Cu (a) and rolled Cu (b)

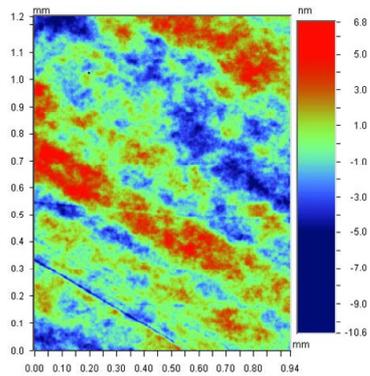
めっき銅



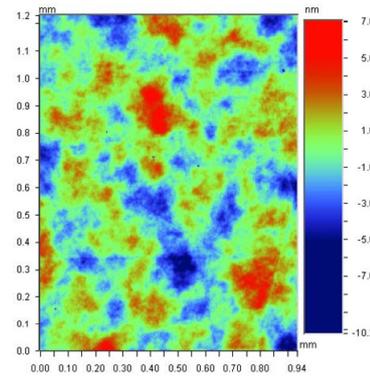
(a) 0 s



(b) 30 s



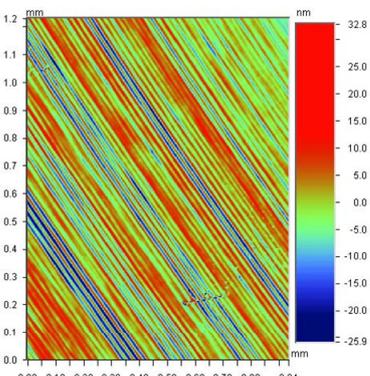
(c) 60 s



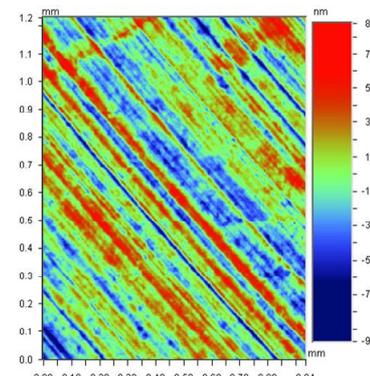
(d) 180 s

Fig. 4.7 Change in surface profile as a function of polishing time, in case of plated Cu

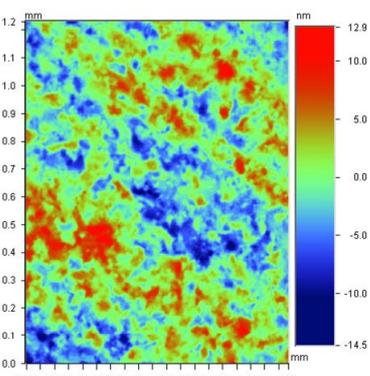
圧延銅



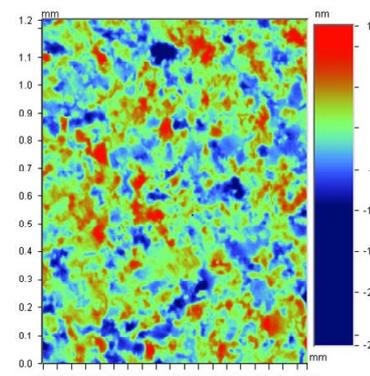
(a) 0 s



(b) 10 s



(c) 20 s



(d) 30 s

Fig. 4.8 Change in surface profile as a function of polishing time, in case of rolled Cu

図4.9には表面粗さRaの経時変化を両倍率に分けて示す。(a)の低倍率では、材料の違いで到達表面粗さに大きな差がついている。また、圧延銅は研磨開始後10~20秒で最も良いRa値を示すが、ツールマークが消える30秒では、すでに表面粗さの悪化が始まっていることがわかる。加えて、めっき銅では(a)と(b)で倍率による表面粗さの差が小さく、一様な研磨が行えているが、圧延銅ではより多くの差が見られる。この結果は、エッチングやうねりなどの悪影響は、広い範囲での観察で顕著に表れることより、圧延銅ではそれら化学的研磨作用による悪影響がより顕著に表れたことを示している。

以上の結果から、圧延銅はめっき銅に比べて化学的作用に非常に敏感なことが確認できた。この結果からも、めっき銅向けに調合されたCu-CMPスラリーを圧延銅の研磨に適用しても、化学的作用が強くなりすぎるため、超平坦表面を得られないと考えられる。すなわち本系のスラリーには適さないと判断した。

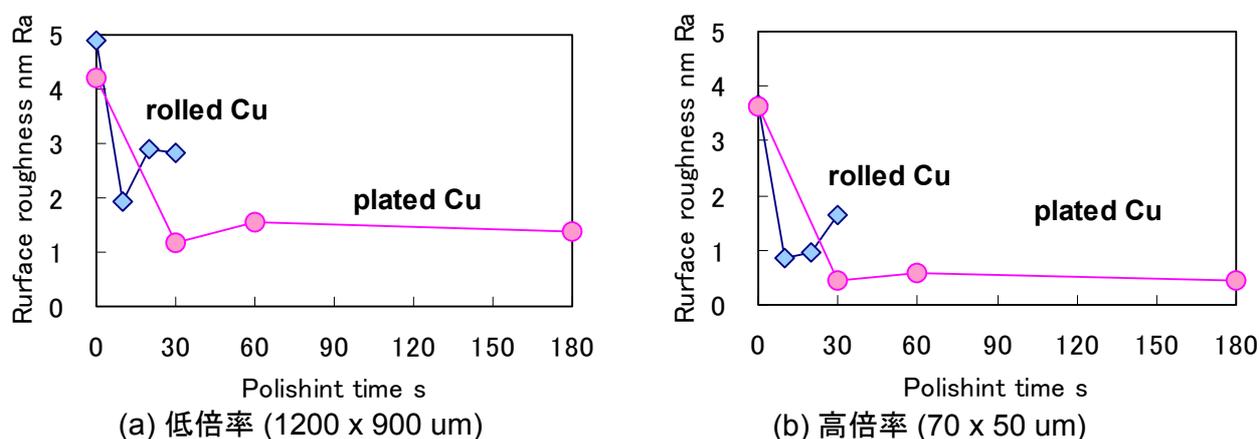


Fig. 4.9 Change in surface roughness as a function of polishing time, for different Cu material

そこで、広い範囲での超平坦面を達成するために、銅専用ではない一般的な金属研磨用スラリーを用い、研磨条件の機械的作用を高めた条件でCu-CMPを行った。諸条件を鋭意検討した結果、図4.10に示すように700 x 500 μmの広い範囲で0.8 nm Raという超平坦面が達成された。しかしながら、この面には砥粒に起因する多くのスクラッチが存在し、高倍率(70 x 50 μm)の観察ではライン状の凸形状(図4.11(a))や、局所的な凸部(図4.11(b))が観察された。加えて、AFMによる観察では、残留砥粒も確認された。

以上のように、この超平坦表面には数多くの微小な凸部が存在する。これらは、砥粒の残渣やコンタミ、スクラッチ端部分の隆起、局所的な酸化皮膜の成長などによると考えられる。これらは例え10 nm以下の大きさであろうが、分子間力での結合にとっては重大な欠陥となるため除去されなければならない。本工程で得られた超平坦面を損なわずに、これらの凸部のみを除去する超平滑化技術が求められる。

そこで、この Cu-CMP 工程の後で、前加工の超平坦面を維持したまま、狭い範囲での超平滑化が期待できる真空紫外光照射を用いた砥粒フリー研磨を適用し、圧延銅基板の超平坦・超平滑面の達成を試みた。

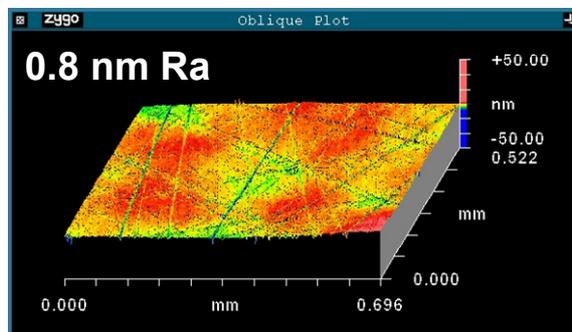
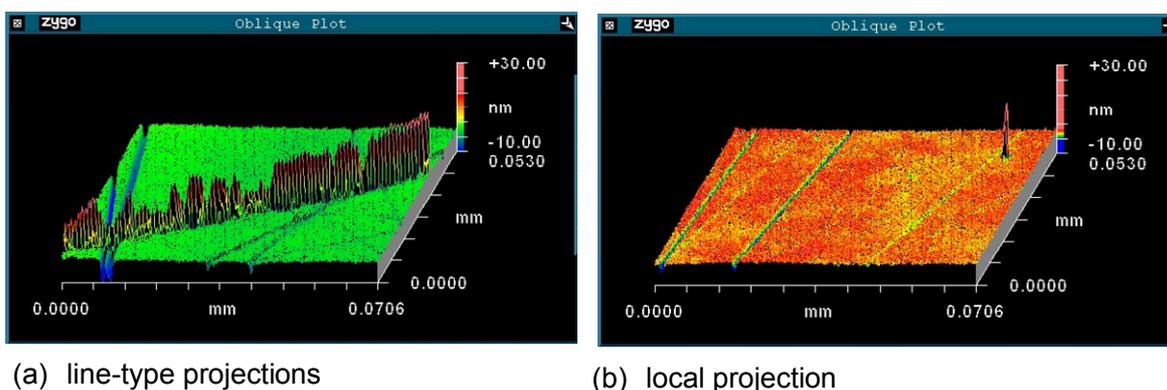


Fig. 4.10 Surface image after Cu CMP with abrasives, in advanced Cu CMP condition



(a) line-type projections

(b) local projection

Fig. 4.11 Surface defect caused by Cu CMP with abrasives

### 4. 3 加工液に電解水を用いた仕上げ研磨

本節では、砥粒を用いた Cu-CMP 後の仕上げ工程として真空紫外光照射を用いた研磨を検討した。この工程での最大の目的は、分子間力接合の障壁となる微小凸部を除去することである。同時に、前加工で得られた超平坦面を維持したまま、これらの加工を行うことも非常に重要となる。化学的作用に非常に敏感な圧延銅材料で、超平坦面であり、かつ微小凸部などの欠陥を除けば超平滑面に対しての仕上げ研磨となる。また、本工程では表面に残留した砥粒の除去など、超精密洗浄の意味合いも含まれる。

実験方法を以下に示す。本実験では3章までで用いた研磨装置を改良し、新たに開発した紫外光照射を適用した研磨装置を用いて実験を行った。実験装置や研磨条件のおもな変更点としては、装置系での機械的作用を強める目的で定盤径の拡大とこれに伴い光源ランプの数を増やしたこと。および工作物の強制回転機構を追加したこと、仕上げ研磨であるため、研磨圧力を 3.5 kPa より 1.0 kPa へ下げ、超低压研磨へと変更したことである。また、除去された砥粒や加工液に溶出した銅イオンの再付着を防ぐために、加工液の流量を 50 ml/min と3章まででの量よりも大幅に増やした。また、前節で検討したように、本実験での工作物は無酸素銅の圧延材料を用いた。これは、分子間力を利用した接合技術用途の基板材料として、放熱性とコストに優れた圧延銅を最終製品の目標としたためである。3章までで用いた丸棒から切り出した無酸素銅(結晶粒の大きさ約 100  $\mu\text{m}$ )から圧延材(結晶粒の大きさ 10~20  $\mu\text{m}$ )へ変更した。

#### 【実験および評価方法】

図 4.12 に新たに開発した紫外光照射を適用した研磨装置の概略図を、表 4.1 に研磨条件を示す。真空紫外光の光源にはこれまでと同じ Xe エキシマランプを 2 本用い、研磨定盤の裏面側に設置した。加工面へ真空紫外光を直接照射するため、合成石英ガラス( $\phi$  400 mm, 厚さ 14 mm, 厚さ 14mm での透過率 60% @ 172 nm)を両面光学研磨したものを定盤とした。そしてその上に  $\phi$  10 mm の孔をあけた軟質研磨パッドを貼り付け、定盤裏面側より真空紫外光照射を行った。研磨パッドは3章で用いたものと同じ軟質の不織布パッドを用いた。定盤の回転数は 20 rpm, 工作物は 80 rpm で強制回転させた。

加工液は電解酸性水と電解還元水を用い、定盤中央部より 50 mL/min の流量で滴下した。研磨圧力は 1.0 kPa と超低压研磨の条件で実験を行った。工作物は無酸素銅の圧延材( $\phi$  50 x 1 mm t)を用い、前加工として前節で検討した砥粒を用いた Cu-CMP を行い、700 x 500  $\mu\text{m}$  の広い範囲で 1 nm Ra 以下の超平坦面に仕上げた。

加工面の評価は光学式表面粗さ計(Zygo 社製, NewView 7200, 垂直方向分解能 0.1 nm)と AFM(Nanosurf 社製, Nanite, 垂直方向分解能 0.027 nm, 測定範囲 9 x 9  $\mu\text{m}$ )で行った。

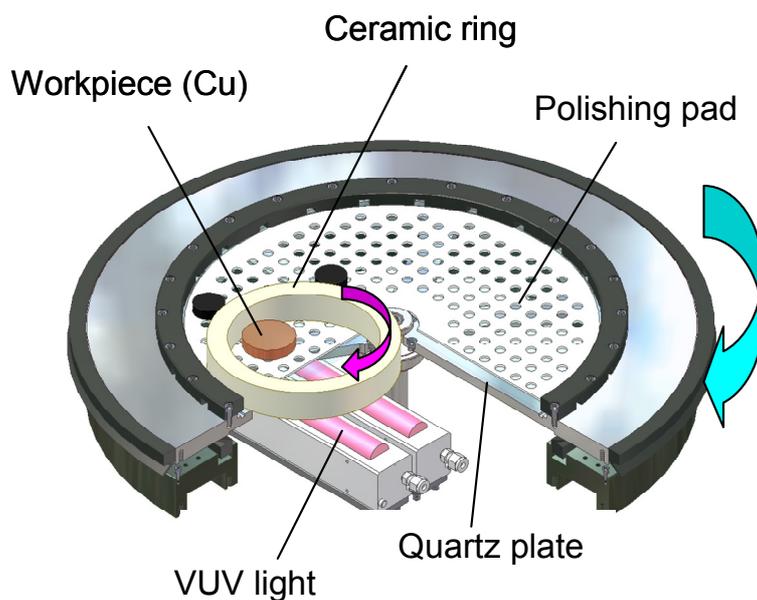


Fig.4.12 Schematic of newly polishing machine utilizing VUV light irradiation

Table 4.1 Polishing conditions

Workpiece	Oxygen-free rolled Copper $\phi$ 50 mm – 1 mm t
Polishing pad	Non-woven type
Diameter of pad	$\phi$ 400 mm
Polishing pressure	1.0 kPa
Rotation of workpiece	80 rpm
Rotation of pad	20 rpm
Polishing fluid	EOW / ERW
Supply rate	50 mL/min

#### 4. 3. 1 真空紫外光照射を用いない研磨

本項では、真空紫外光照射を行わずに、電解水のみでの仕上げ研磨実験を行った。この実験の目的は、対象とする微小凸部は100 nm以下の大きさであり、電解酸性水であればエッチングでの溶解作用で、電解還元水であればOHイオンの除去作用により、銅表面での凸部の除去および洗浄が行えると考えたからである。

##### 【実験結果および考察】

はじめに加工液に電解酸性水を用いて実験を行った。図4.13に表面粗さの経時変化と60分研磨後の表面状態(光学式表面粗さ計での三次元鳥瞰図)を示す。これらグラフの値での測定範囲は700 x 500  $\mu\text{m}$ であり、測定は光学式表面粗さ計で行い、10箇所を測定した平均値を示している。図中の棒グラフは面全体のRaすなわち平坦度を表し、図中のプロットされた点は基準面からの最大ピーク高さRp、すなわち凸形状の高さを表す。本実験の目的は平坦度を保ったままの凸部の除去であり、この図では棒グラフの値を上昇させずに、点グラフの値を極小化できれば良いことになる。なお、図中の鳥瞰図に関しては表面状態を詳細に観察するため、70 x 50  $\mu\text{m}$ の測定範囲の高倍率での画像である。

電解酸性水の場合、実験開始直後より $\phi$ 1~10  $\mu\text{m}$ の大きさのエッチピット(孔食)が数多く発生し、表面粗さが悪化した。エッチピットが発生すると図4.14に示すように、その近辺で凸形状が観察され、Rpも悪化することが多い。Raの値も60分の研磨後に研磨前と比較して約2倍に悪化した。10箇所の観察結果より、図4.13の鳥瞰図に示されるようにエッチピットは前加工で発生したスクラッチや結晶粒界の近辺で発生していることがわかった。

次に不動態領域での加工となる、電解還元水を用いて実験を行った。その結果、図4.15に示すように電解還元水を用いた場合でも、エッチピットが発生しこれに伴いRpは悪化した。ただし、電解酸性水と比較すると表面粗さの悪化の度合いは小さく、Raの値は90分の研磨後でようやく1.0 nmを超える程度であった。エッチピットの発生は電解酸性水の場合とは異なり、スクラッチや結晶粒界とは関係ない箇所でランダムに発生していた。

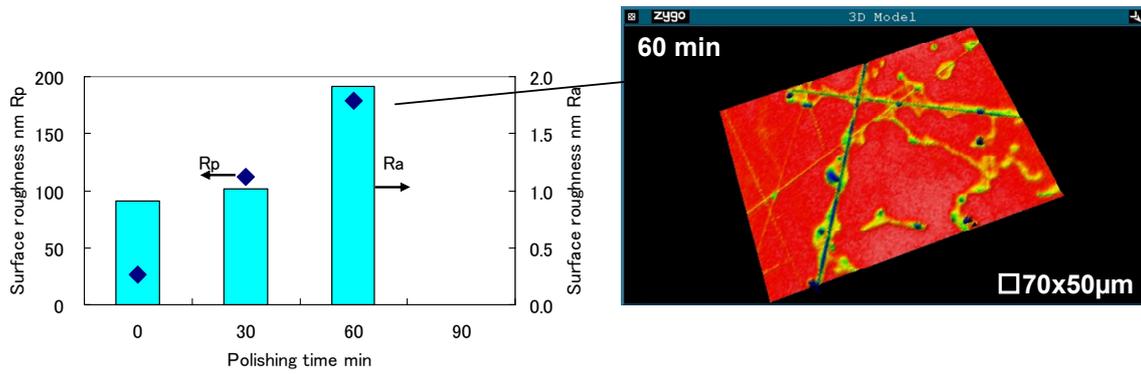


Fig.4.13 Change in surface roughness as a function of polishing time [EOW, without VUV]

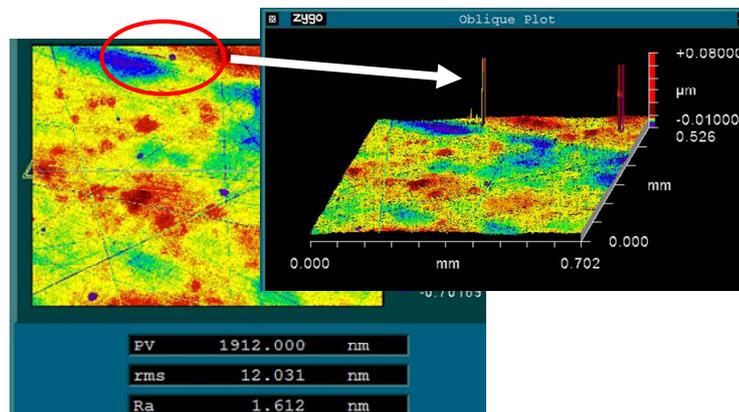


Fig.4.14 Surface image of etch pit and projection

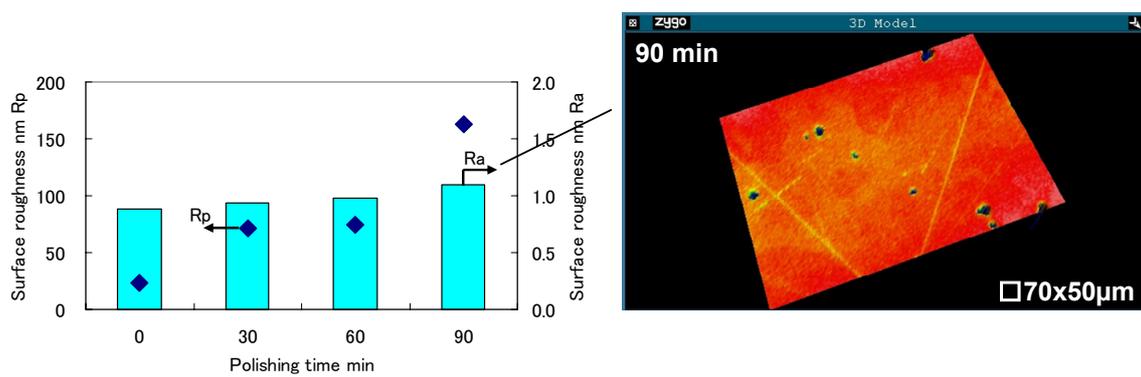


Fig.4.15 Change in surface roughness as a function of polishing time [ERW, without VUV]

図4.16に両電解水における、これらエッチピット発生のメカニズムの模式図を示す。加工液が電解酸性水の場合(図4.16(a)), 溶解領域での加工となるため、エッチピットの発生は、スクラッチや結晶粒界といった物理的構造や化学的構造が不安定で不連続な箇所を基点として溶解が局所的に進化したものと考えられる。

これに対し加工液が電解還元水の場合では(図4.16(b)), 不動態領域での加工となるため、工作物表面には $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の不動態皮膜が形成される。この不動態皮膜が、研磨パッドとの摩擦で破れ、その箇所で局所的に溶解が進んだ結果、エッチピットがランダムな場所で発生したと推察される。

3章においても、同条件(加工液に電解還元水を用い、真空紫外光照射無し)の研磨実験を行っているが、この場合、圧力や相対速度などの条件に多少の違いがあるものの、エッチピットは観察されなかった。この理由は、3章での前加工面が超精密切削面であり表面粗さが本実験の3倍以上悪かったためと考えられる。本研究での前加工面は超平坦面であり、かつ微小凸部を除けばほぼ超平滑面でもあるため、化学的作用に非常に敏感で、エッチピットの発生が大変起こりやすいことが確認された。

これらの結果より、本研磨実験の条件においても電解酸性水では溶解領域で、電解還元水では不動態領域で加工が進展することを確認できた。しかしながら、両加工液でエッチピットが発生し、この発生に伴い図4.14に示すような凸形状が観察され、その結果 $R_p$ が著しく上昇し、平坦度を示す $R_a$ も悪化した。また、本来の目的である凸部の除去も行えていないことより、真空紫外光照射無しの研磨は仕上げ工程には不適と判断する。そこで次節ではエッチピットの発生を抑制し、表面平滑化が可能である真空紫外光照射を用いて研磨実験を行った。

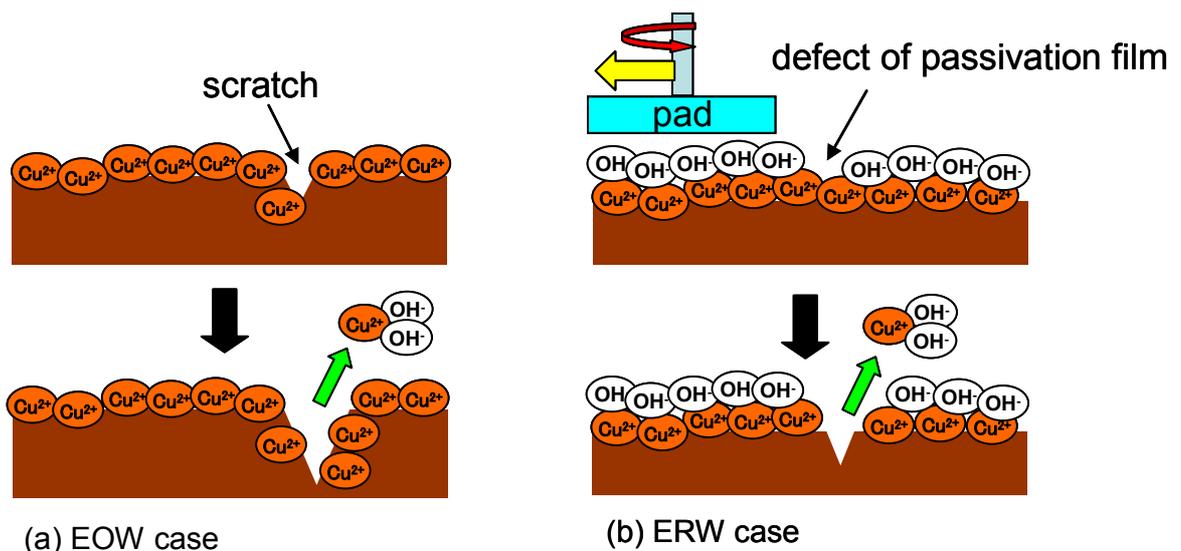


Fig.4.16 Schematic illustrations of etch pit growth mechanism

### 4. 3. 2 真空紫外光照射を用いた研磨

#### 【実験結果および考察】

図4.17に加工液に電解酸性水を用い、真空紫外光照射を行った研磨実験の結果を示す。この図の結果は図4.13と同様にグラフの値は700 x 500  $\mu\text{m}$ の比較的広い範囲での測定値を、鳥瞰図は表面の詳細な観察のため高倍率の表面状態を示してある。実験条件は表4.1と同じである。

結果は真空紫外光照射を行うことでエッチピットの発生を抑制でき、研磨による平滑化効果を確認することができた。研磨後10分の工作物表面では、残留砥粒や図4.11(b)に示されるような局所的な凸部がほとんど観察されなかった。Rpも下がり、表面の洗浄効果が確認できた。しかし、研磨時間30分より、図4.17(a)に示すようなエッチングによる結晶粒の凹凸と多数の局所凸部が観察されるようになり、表面粗さRaとRpはこれ以降悪化し、60分の研磨後には1.5 nm Raと50 nm Rp近くまで値が増加した。また、図4.17(b)に示すようなライン状の凸形状が研磨前よりも多く観察された。

図4.18にはライン状の凸形状の経時変化を定点観察した結果を示す。この図から研磨前には2~3 nm程度の高さのライン状の凸形状が、60分の研磨後には10 nm程度まで成長していることが明らかになった。これらの凸部除去が本仕上げ研磨の目的であることより、この結果は、逆効果であると言える。

以上の結果より、電解酸性水と真空紫外光照射を用いた研磨は、短時間の研磨においては表面の洗浄作用が認められるが、微小凸部の除去能力はないことがわかった。

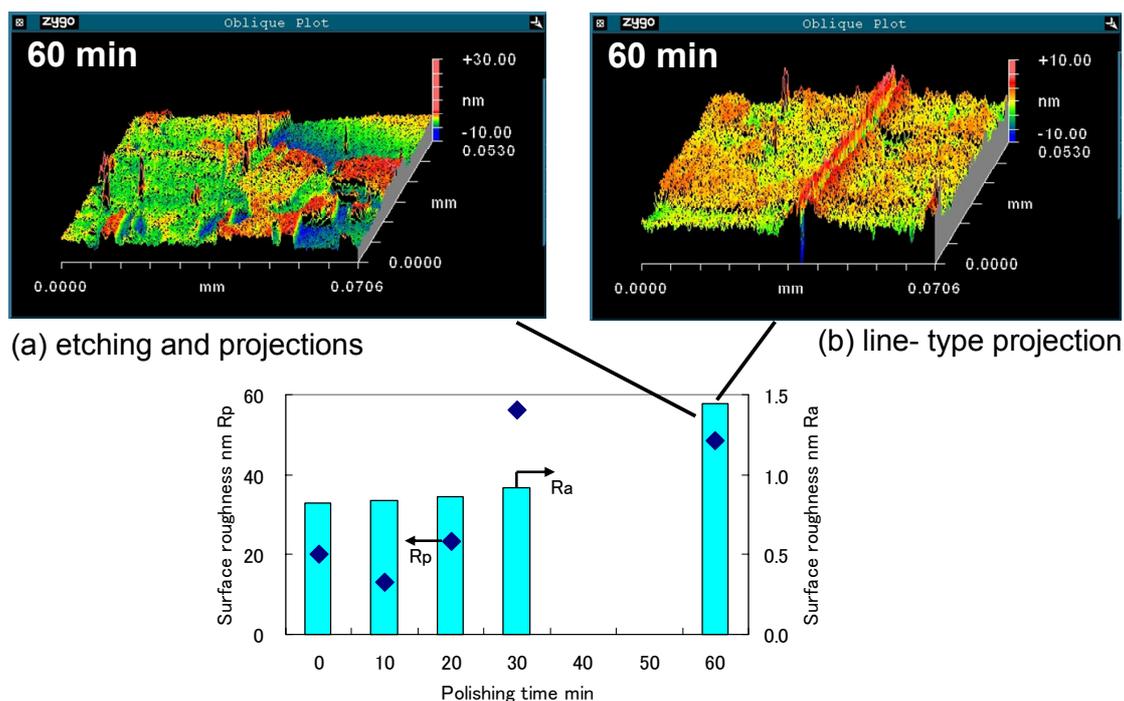


Fig.4.17 Change in surface roughness as a function of polishing time, and surface images [EOW, with VUV]

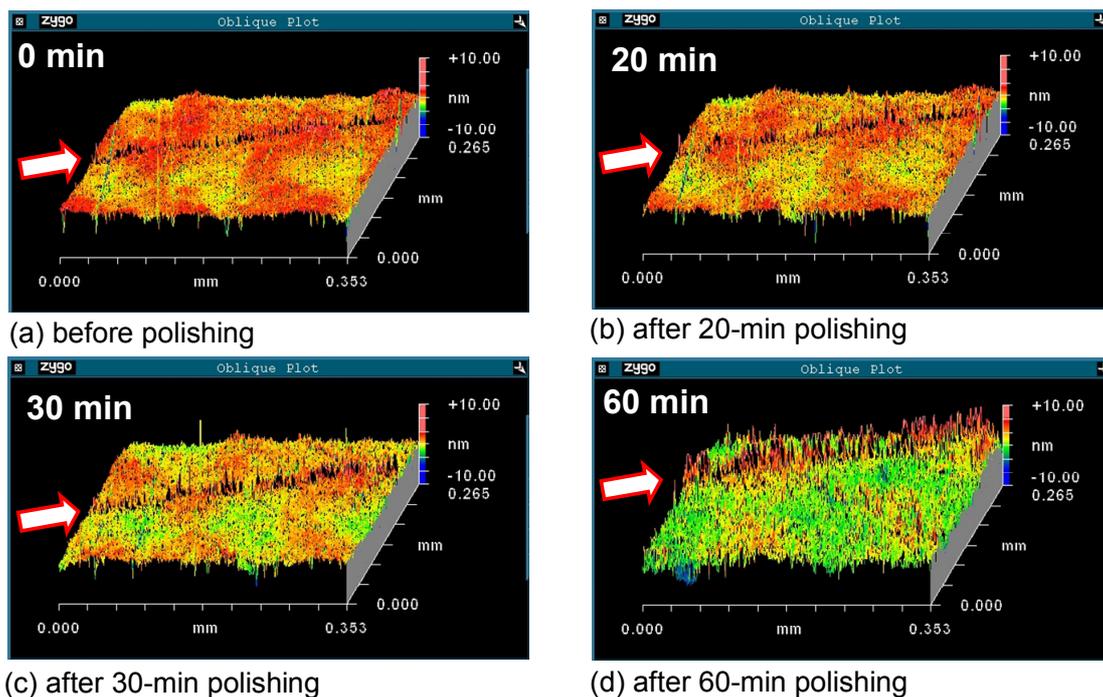


Fig.4.18 Change in line type projection as a function of polishing time [EOW, with VUV]

次に電解還元水と真空紫外光照射を用いて研磨実験を行った。図 4.19 に結果を示す。電解酸性水と同様に、電解還元水を用いた場合でもエッチピットの発生は抑制でき、洗浄作用と平滑化効果を確認することができた。本実験での研磨開始前の工作物表面には、目視でも多数のスクラッチが観察されたが、研磨時間とともに消失し、90 分の研磨後にはその全てが消失した。研磨時間 60 分で  $R_p$  が極小となり、 $700 \times 500 \mu\text{m}$  という広い範囲での最大凸部高さの平均値が  $10 \text{ nm}$  以下という超平坦面が達成された。図 4.19 (a) には、各研磨時間での高倍率 ( $70 \times 50 \mu\text{m}$ ) で観察した表面状態を示すが、60 分研磨後の表面では  $0.46 \text{ nm Ra}$  および  $2.5 \text{ nm Rp}$  と超平滑面が得られていることがわかる。

しかしながら、90 分後からはエッチングによる結晶粒の凹凸や微小凸部が観察され(図 4.19 (b))、表面粗さは  $Ra, Rp$  共に悪化した。

図 4.20 には図 4.18 と同様にライン状の凸形状の経時変化を示すが、この図では、電解酸性水の場合とは異なり研磨時間とともにライン状の凸形状が消失した。すなわち微小凸部の除去能力を確認することができた。また、図 4.21 には、 $700 \times 500 \mu\text{m}$  の範囲を定点観察した表面状態として、三次元鳥瞰図と断面プロファイルとその  $Ra$  値の経時変化を示すが、この図からは 60 分の研磨までは研磨時間に伴い  $Ra$  の減少と、うねり成分が除去されていること、すなわち平坦化効果を確認することができる。本実験では、 $1.0 \text{ kPa}$  の超低圧条件で研磨を行っているが、おもに微小凸部を除去する仕上げ研磨であり、前加工面が超平坦面であるため、これら平坦化と平滑化が行えたと考えている。

以上の結果から、電解還元水と真空紫外光照射を用いた研磨にて、超平坦表面を維持したまま微小凸部の除去が行えることがわかった。

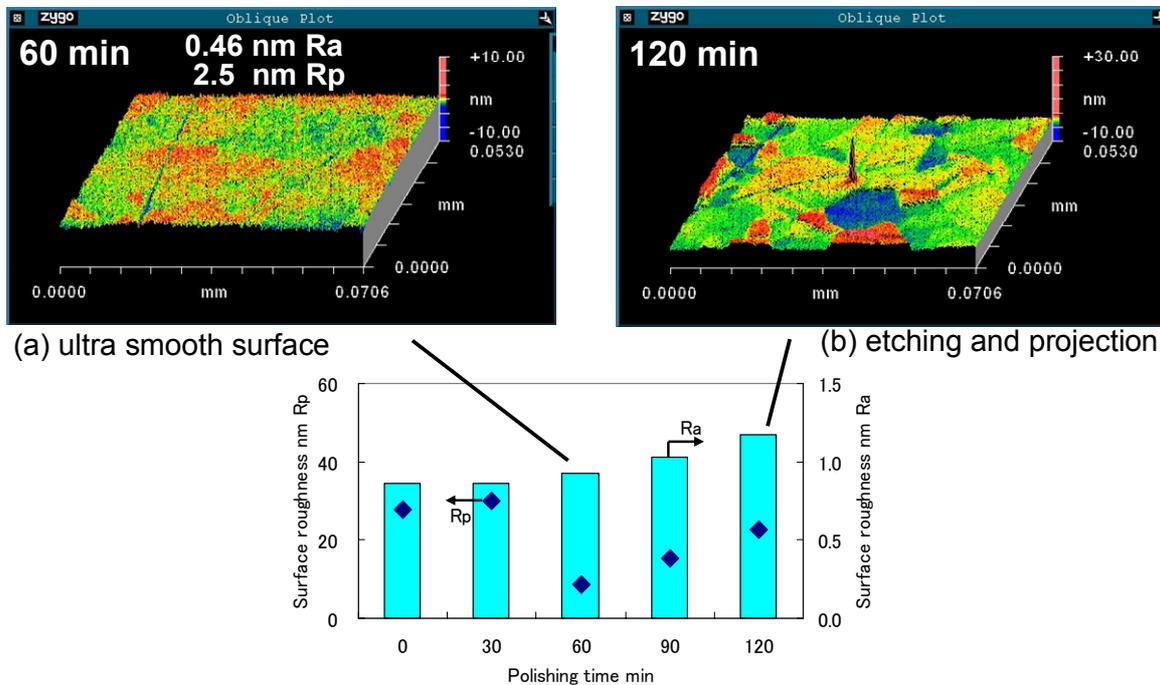


Fig.4.19 Change in surface roughness as a function of polishing time, and surface images [ERW, with VUV]

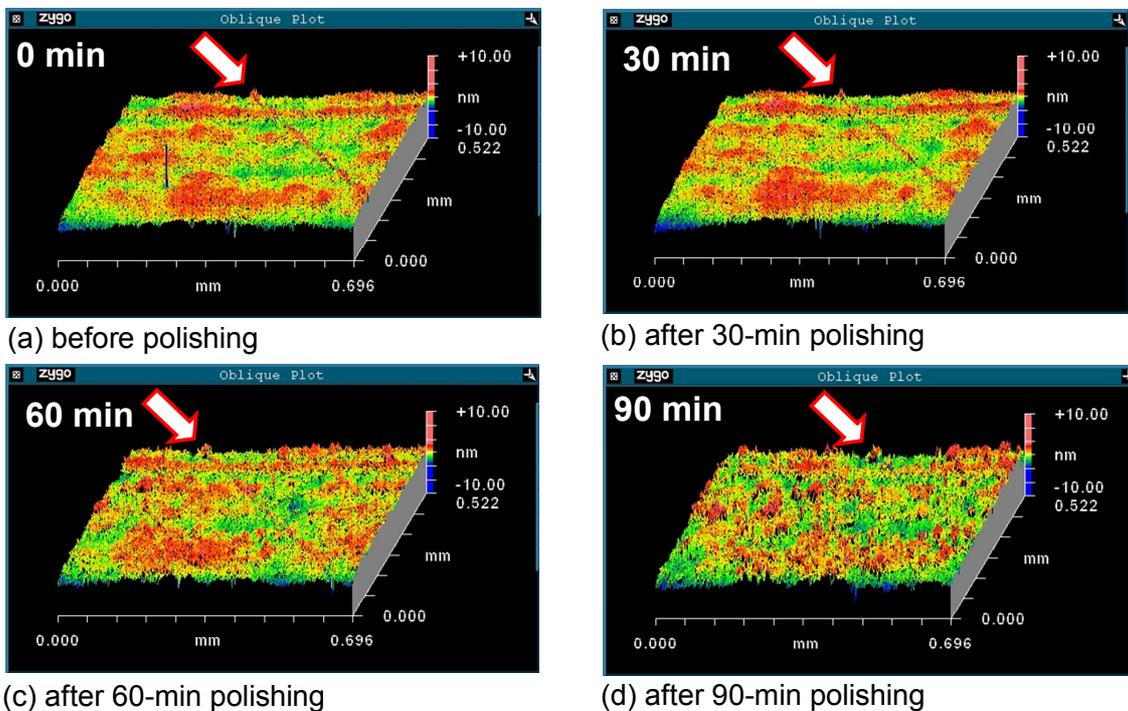


Fig.4.20 Change in line type projection as a function of polishing time [ERW, with VUV]

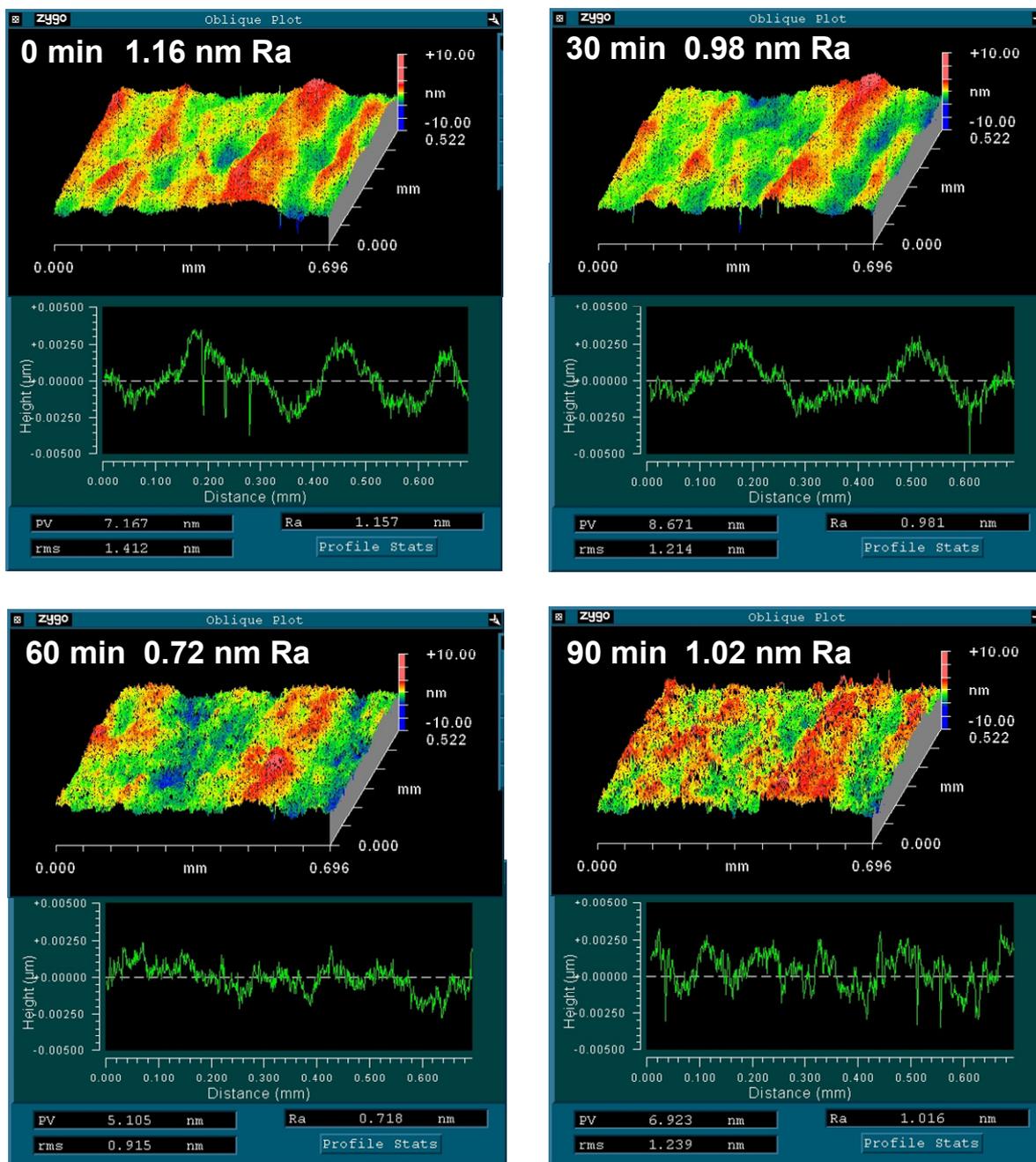


Fig.4.21 Change in surface profile as a function of polishing time [ERW, with VUV]

## 【微小凸部の除去と成長メカニズムに関する考察】

本章の実験結果より、おもに微小凸部の除去と成長のメカニズムについて以下のように考察を行った。

微小凸部の除去メカニズムは基本的に3章で考察した平滑化メカニズムと同じと考えられる。ただし、本章の実験では前加工面が超平坦(3章よりも表面粗さRaで3~5倍良い)面であるため、エッチピットやエッチングなどの表面欠陥が発生しやすい状態であった。真空紫外光照射無しの研磨ではエッチピットが発生したが、照射により不動態皮膜が補強され、エッチピットの発生を抑制できた。また、真空紫外光照射を行い、溶解領域での加工となる電解酸性水を加工液に用いると、エッチングが激しく発生した。これらの結果は3章で推察したメカニズムに沿うものである。

真空紫外光照射を行い、加工液に電解還元水を用いることで微小凸部の除去が行えたが、この系においても研磨時間が長くなるとエッチングが発生した。エッチングの発生は、前加工面が超平坦面であるため、図4.7で示されるパッドの摩擦による不動態皮膜の除去が全面的に行われ、表面全体での均質で緩やかな溶解が起きた結果と考えられる。なぜなら、工作物が多結晶であり結晶ごとに溶解速度が異なるためである。このエッチングは、前加工のCu-CMPで得られた超平坦面を悪化させるだけでなく、望まれていない新たな凸部を生み出す要因にもなる。この概念図を図4.22(a)に示す。

また、加工液が電解酸性水の場合では、溶解領域で加工が進行するため、溶解現象が支配的となる。その結果、図4.17に示されるように、エッチングと凸部の成長が研磨の早い段階で起きる。また、図4.22(b)に概念図を示すが、あらかじめ存在するスクラッチ内部ですきま腐食が発生し、溶出した銅イオンがスクラッチの端部で再付着することで図4.18のようなライン状凸形状の成長が起こると考えられる。

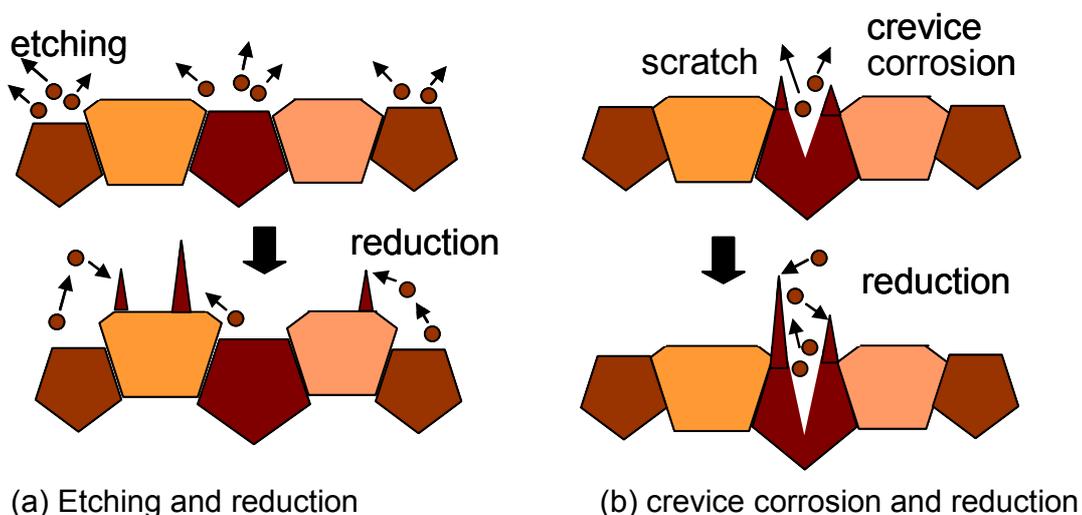


Fig.4.22 Schematic illustration of projection growth mechanism

なお、凸部の成長は図2.7に示されるように、液中に  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  として溶出した銅イオンが、表面で還元されて  $\text{Cu}_2\text{O}$  として再付着することで発生すると考えられる。図4.23に本系の加工での銅に着目した酸化還元反応を示すが、再付着による凸部の成長を防ぐには銅の還元反応を起こさせない酸化作用が求められる。この酸化還元反応の度合いを表すパラメータが酸化還元電位(Oxidation-Reduction Potential, 以後 ORP と表記)であり、図4.24に本研究で用いた純水と電解水の pH と ORP の実測値の範囲を示す。電解還元水は名前のとおり ORP がマイナスの値を持つ還元作用のある加工液である。電解還元水中での銅の電位は実測値で 170 mV 程度であり、これは図2.11にも示してあるが pH-電位線図において  $\text{Cu}_2\text{O}$  との境界に近い範囲となっている。本系の加工では真空紫外光照射による酸化作用にて、この電位をプラス方向に 50 mV 程度あげることが可能であるが、銅の再付着による凸部の成長を防ぐには、加工液にはより大きい酸化作用、すなわち高い ORP が求められる。そこで、次章では加工液の ORP に着目して実験を行った。

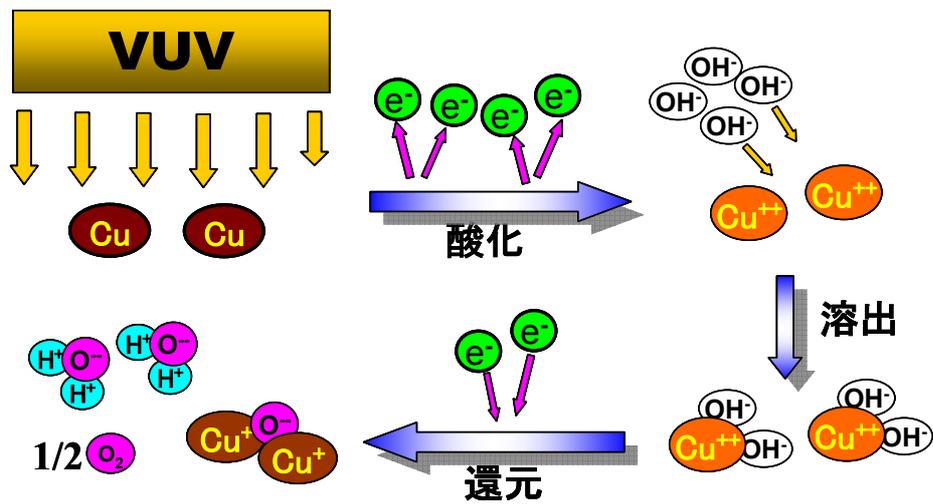


Fig.4.23 Schematic illustration of oxidation-reduction reaction of Cu

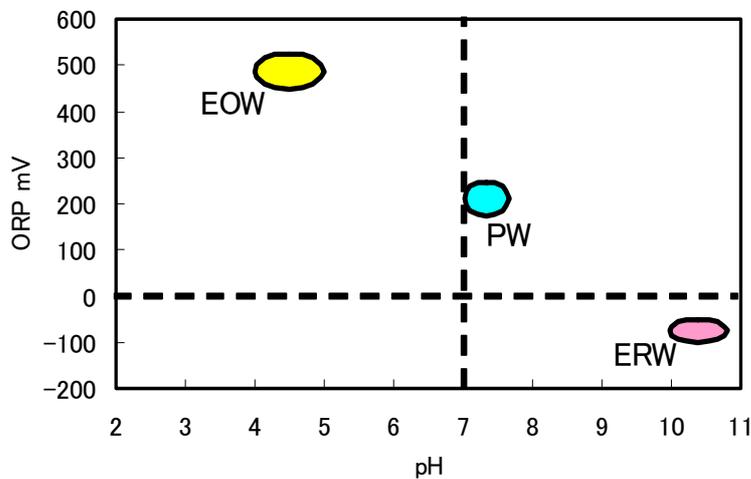


Fig.4.24 Relationship between pH and ORP of pure water and electrolyzed water

## 4. 4 結 言

本章では、新たな接合技術用途の圧延銅基板の超平坦化・超平滑化技術の開発を目的として、砥粒を用いた Cu-CMP と真空紫外光照射を適用した研磨を組み合わせた加工プロセスを検討した。

砥粒を用いた Cu-CMP では、はじめに半導体製造工程で一般的なスラリーを用いて研磨を行ったが、これらのスラリーは化学的作用が強すぎるため大きな表面うねりが発生し、超平坦面を得ることが出来なかった。そこで研磨条件を検討し、機械的作用を高めることで  $700 \times 500 \mu\text{m}$  の広い範囲で  $1 \text{ nm Ra}$  以下の超平坦面が達成された。しかしこの工作物表面には多数の欠陥が微小凸部として存在し、この基板上での分子間力接合を可能とするには、これらの凸形状を除去する必要がある。そこで真空紫外光照射を適用した研磨を、この後工程としての仕上げ研磨に適用し、研磨条件を検討した。以下にその要約を示す。

- a) 前加工で達成された銅の超平坦面は化学的作用に非常に敏感であり、加工液に電解水を用いて真空紫外光照射を行わない研磨では、工作物表面に多数のエッチピットが発生し、表面粗さは悪化した。
- b) これらのエッチピットは真空紫外光照射を行うことで抑制される。しかし加工液が電解酸性水の場合では、残留砥粒の除去などの洗浄効果は確認できたものの、微小凸部の除去は行えなかった。
- c) 真空紫外光照射と加工液に電解還元水を用いた仕上げ研磨で、前加工の超平坦面を維持したまま微小凸部の除去が行えた。その結果、 $700 \times 500 \mu\text{m}$  の比較的広い範囲内で  $1 \text{ nm Ra}$  以下、 $10 \text{ nm Rp}$  以下の超平坦面が達成された。同時に  $70 \times 50 \mu\text{m}$  の狭い範囲内でも  $1 \text{ nm Ra}$  以下の超平滑面が得られた。

以上のように、本章では圧延銅基板の超平坦化および超平滑化を同時に達成できる加工プロセスを確立し、本論文の目的である、セラミックス基板で得られる超高品質な仕上げ面に(図 4.4 参照)、より近づいた銅の超精密研磨が可能となった。真空紫外光の照射を仕上げ研磨に適用することで、前加工面の鏡面状態を保ったまま、ミクロな範囲での超平滑化を可能とするといった本手法の特性を生かした、より実践的な加工が行えた。

しかし、仕上げ研磨に真空紫外光照射を適用すると、微小凸部の成長という 3 章では観察されなかった、克服すべき新たな課題が発覚した。この微小凸部は研磨作用にて溶液中に溶出した銅イオンが、銅表面で還元されることで成長すると考えられる。このように真空紫外光照射を適用した研磨では工作物表面での酸化還元反応が大きく関与しているにも関わらず、これまでの研究では、加工液の pH にのみ着目して研究を行っていた。

そこで次章では、加工液の ORP に着目し、ナノバブリング技術を併用することで、加工液の pH と ORP を制御しながら、真空紫外光照射による仕上げ研磨を検討した。

## 第4章 参考文献

4-1) 文献, 1-11)と同じ

## 第5章 ナノバブル水と真空紫外光照射を用いた銅の仕上げ研磨

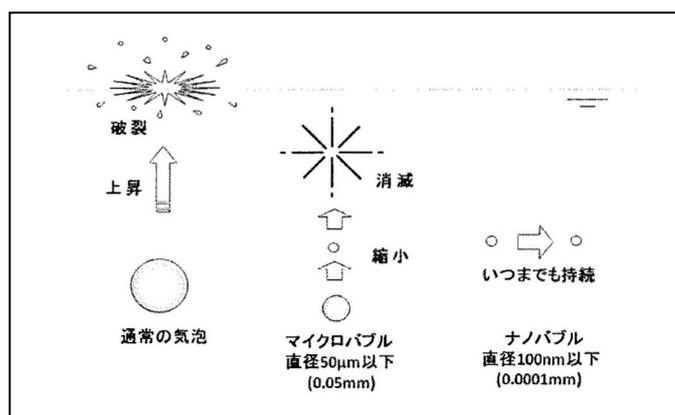
### 5. 1 緒言

本章では、無酸素銅の圧延材の仕上げ研磨に、これまでどおり純水や電解水と真空紫外光の照射、これに加えてナノバブリング技術を適用したナノバブル水を用いた研磨実験を行った。

ナノバブリングは液中で発生させる微小気泡の技術であり、これまでの研究としてマイクロバブルやナノバブルといった技術が報告<sup>5-1)5-2)</sup>されている。図5.1に通常気泡との違いを示すが、水中での気泡発生時の直径が50 $\mu\text{m}$ 以下であるマイクロバブルは、水中での挙動が通常気泡と異なり、水中で縮小し消滅する。この消滅時にフリーラジカルを発生し、同時に気泡径1 $\mu\text{m}$ 以下のナノバブルを残存させる。このナノバブルは、長時間水中に存在しているため、例えば酸素をバブリングした酸素ナノバブル水では水生生物への活性効果が、反対にオゾン进行バブリングしたオゾンナノバブル水では微生物の殺菌効果などがあることが確認されている。

このように、バブリングする気体の種類によって、酸化還元力や溶存気体が異なる水が生成可能である。さまざまな応用が期待できる技術であるが、この分野の研究は、湖・河川の浄化や水産物の養殖などの方面で活発に行われているものの、工業へ応用した研究はほとんどない。ましてや、超精密研磨へ適用した研究は現在では報告されていない。

そこで本章では、このナノバブル水を、真空紫外光照射を適用した研磨の加工液として適用し、圧延銅の仕上げ研磨実験を行った。もちろん、これまで用いてきた電解水へのバブリングも可能であり、複数種類の気体との組み合わせによって、pH や酸化還元電位、溶存気体などの異なる加工液が生成できる。これらの実験の結果、銅の超平滑化技術に求められる特性が明らかになった。



産業総合研究所 WEB より抜粋

Fig. 5.1 Difference between conventional bubble and micro/nano bubble

## 5. 2 ナノバブル水と人工突起の適用

### 5. 2. 1 加工液としてのナノバブル水の特性

はじめに、純水と電解還元水に水素と酸素のバブリングを行い、ナノバブル水を製造した。ナノバブル水は、バブリング装置(㈱ピーエムティー社製, ナノキュービックNC-6)にて、2Lの液に50 mL/minの流量で20分間バブリングを行い製造した。本装置を用い、この割合でバブリングを行えば10分過ぎに溶存気体は飽和すること、その特性も少なくとも30分は維持可能であることを確認している。

図5.2は本実験で用いた加工液のpHとORPの範囲と溶存酸素量を示す。これらの値は、30分の研磨ごとにナノバブル水を製造し、研磨前後で実験装置の加工液供給口で採取した液で測定した範囲で示した。図5.2よりナノバブリングと溶存気体の種類によってpHとORPが大きく変化することがわかる。例えば電解還元水では、水素バブリングによりORPは低電位に変化、すなわち還元作用がより大きい加工液に、酸素バブリングによりORPは高電位に変化、すなわち銅の還元による再付着の抑制が期待できる酸化作用のある加工液に変化した。

純水のナノバブル水は両液ともpHが上がっているが、これはバブリングにより液中の二酸化炭素量が減ること、およびマイクロバブルやナノバブルは強酸性以外でマイナス帯電することが報告<sup>5)</sup>されており、この影響で液中の水素イオンが消費されることが理由として挙げられる。図5.2の溶存酸素において、酸素バブリングで溶存酸素が増える(図中、"> 20"は測定限界値以上を表す)こと、および、水素バブリングで溶存酸素が減少することも確認できた。水素ナノバブル水の溶存酸素量は、通常、図5.2の値よりもさらに低い値を示すが、この場合では、ローラーポンプを介してタンクから供給された液滴を集めて測定しているため、それらの作用で雰囲気中の酸素を取り込んだ結果と考えている。

これらのpHやORP、溶存酸素およびその他の溶存気体の量は、投入する気体の種類、流量や時間により調整が可能である。また、電解酸性水にナノバブリングを行うことで、酸性領域でも酸化作用や還元作用のある液が製造できることを確認している。

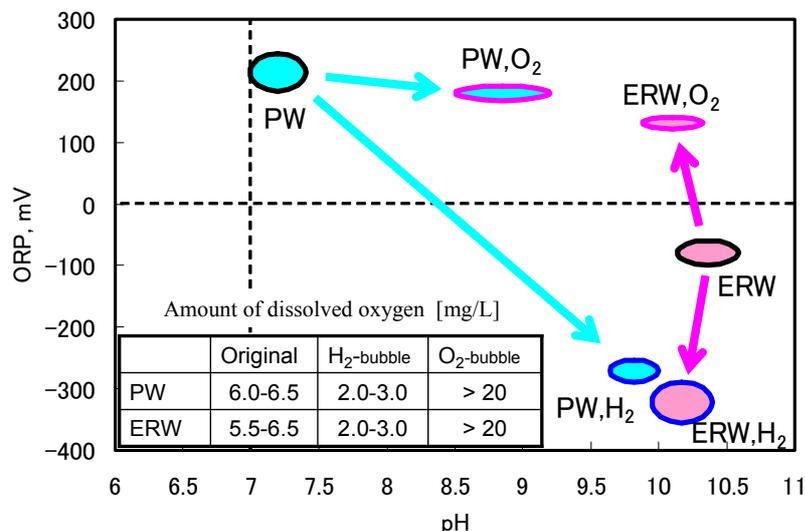


Fig. 5.2 Relationship between pH and ORP of nano-bubble water [pure water & ERW, H<sub>2</sub> & O<sub>2</sub> bubbled]

### 5. 2. 2 前加工面への人工突起の適用

本研究での、研磨実験の位置づけは、圧延銅基板の仕上げ工程としての真空紫外光照射を用いた研磨であり、前述したように前加工は砥粒を用いた Cu-CMP である。この Cu-CMP での欠陥である微小凸部を、前加工で得られた超平坦面を維持したまま、除去することが本研磨実験での目的であり、評価項目となる。

この微小凸部の除去をより定量的に評価するため、前処理として Cu-CMP で表面を超平坦化した後に、超精密測定機のプローブを用い、工作物の表面にナノメートルオーダーのスクラッチを入れ、塑性変形(傷の両側の盛り上がり)による人工突起の生成を試みた。図 5.3 にその概略図と、十字に入れたスクラッチ部分を光学干渉式表面粗さ計 (Zygo 社製, NewView 7200, 垂直方向分解能 0.1 nm) で 140 x 100 μm の範囲で観察した三次元鳥瞰図を示す。この図に示されるように、本方式にて高さ 50~100 nm のライン状の人工突起を再現性良く生成可能であった。そこで、工作物中心より 10 mm 離れた箇所に 1 mm ピッチで 5 x 5 ラインの人工突起を生成し、研磨時間ごとに突起高さを評価した。なお、本手法を取り入れたことで定点観察の位置精度も同時に高めることができた。

表面状態の評価は光学式表面粗さ計を用い、突起部分は図5.3に示すように50倍(140 x 105  $\mu\text{m}$ )の倍率で測定した。評価パラメータは基準面からの最大ピーク高さ、すなわち人工突起の高さを表す  $R_p$  であり、5箇所での平均値で突起除去能力を評価した。測定は定点観測で同じ突起部を観察し、一例を図5.4に示すが、仕上げ研磨前である図5.3の73 nm  $R_p$ の突起高さが、真空紫外光照射を適用した研磨での時間の経過とともに、60分後に40 nm  $R_p$ (図5.4(a))、120分後に26 nm  $R_p$ (図5.4(b))と減少していることが観察できる。このように突起除去能率を精度よく評価できた。

突起部以外の表面状態の観察は10倍(700 x 500  $\mu\text{m}$ )の倍率で行い、同様に5箇所定点観測の平均値を算出した。評価パラメータは  $R_a$  と  $R_p$  である。全てのデータ解析は周波数フィルタを用いずに行った。前加工面は1 nm  $R_a$  前後の超平坦面であり、もとより化学的に鋭敏な材料であるため、仕上げ研磨において、エッチングやエッチピットなどの欠陥が発生しやすい。エッチングが発生すると  $R_a$  の値が増大し、エッチピットが発生するとその付近で銅の再付着により凸部が成長することが多く、 $R_p$  の値が大きくなる。

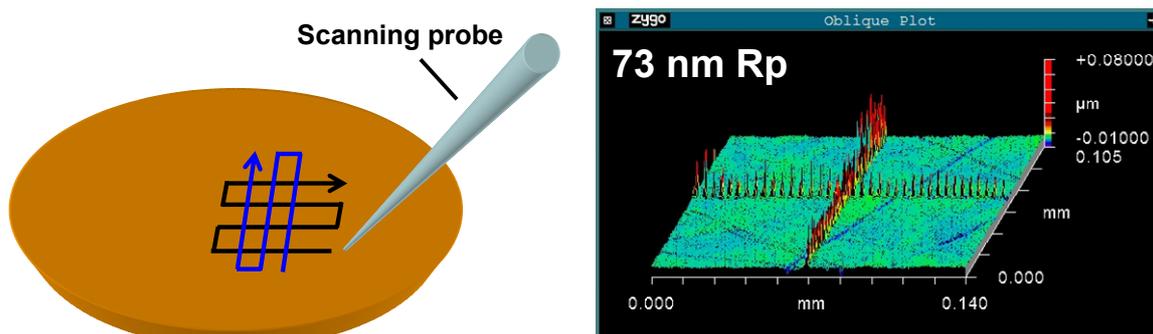
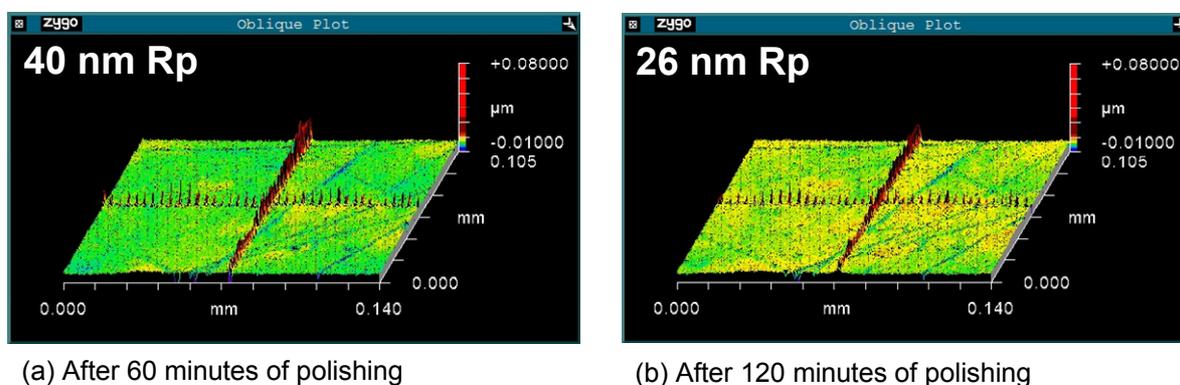


Fig. 5.3 Schematic of artificial projections generation and surface image



(a) After 60 minutes of polishing

(b) After 120 minutes of polishing

Fig. 5.4 Change of artificial projections with polishing time

### 5. 3 ナノバブル水と真空紫外光照射を用いた仕上げ研磨

#### 5. 3. 1 加工液に水素および酸素ナノバブル水を用いた研磨

##### 【実験および評価方法】

前節で説明したナノバブル水と、表面に人工突起を生成した圧延銅の工作物を用い、真空紫外光照射を適用した仕上げ研磨実験を行った。表 5.1 に研磨条件を示す。用いた研磨装置は 4.3 節(図 4.12)と同じものである。研磨条件で 4.3 節より異なるのは、研磨圧力を 1.9 kPa に上げたこと、および工作物を強制回転とせずに連れまわりに変更したことである。加工液は図 5.2 に示されるナノバブル水を含んだ 6 種類とし、30 分ごとの研磨ごとに新たに製造し、定盤中央部より 50 mL/min の流量で滴下した。

本実験では真空紫外光の照射を図 5.5 に示すように、照射無し(図 5.5(a))、工作物に直接照射する場合(2 本照射, 図 5.5(b))、加工液にのみ照射する場合(1 本照射, 図 5.5(c))の三種類の条件で行った。なお、図 5.6(c) の場合は工作物よりも回転半径が内側部分で照射しているため、真空紫外光の照射効果で活性化された加工液が研磨部へ供給される。

Table 5.1 Polishing conditions

Workpiece	Oxygen-free rolled Copper $\phi$ 50 mm – 1 mm t
Polishing pad	Non-woven type
Diameter of pad	400 mm
Polishing pressure	1.9 kPa
Rotation of workpiece	Free (rotate with pad)
Rotation of pad	20 rpm
Polishing fluid	Pure water / EOW / ERW
Supply rate	50 mL/min

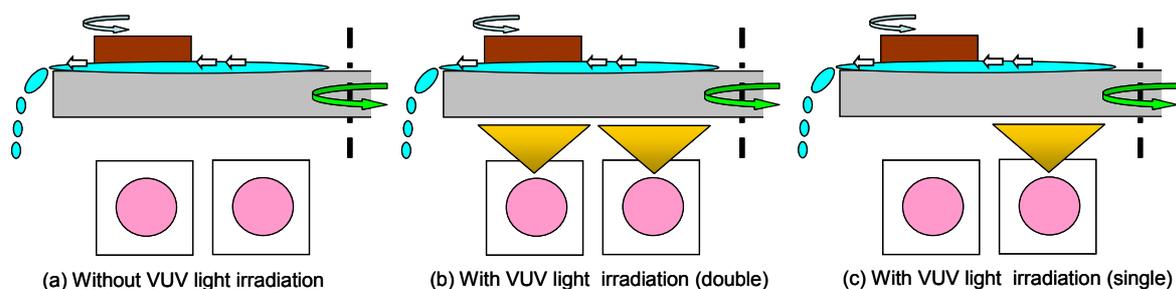


Fig. 5.5 Schematic illustration of VUV light irradiation

【実験結果および考察】

a) 加工液に純水と純水のナノバブル水を用いた実験

はじめに、加工液に純水と純水のナノバブル水を用いて研磨実験を行った。図 5.6 に真空紫外光照射を行わない場合での、研磨時間による表面粗さ Ra と Rp の経時変化を示す。図 5.6(a)のグラフは、人工突起外の超平坦面を 10 倍(700 x 500 μm)で測定した表面粗さ Ra の経時変化であり、おもに広範囲でのエッチングの目安となり、エッチングが発生するとこのグラフが悪化する。同様に図 5.6(b)のグラフは、人工突起外を 10 倍(700 x 500 μm)で測定した突起高さ Rp 経時変化であり、広範囲での凸部の成長やエッチピット発生を目安となり微小凸部が成長するとこのグラフが悪化する。これに対し、図 5.6(c)のグラフは、人工突起部の 50 倍(140 x 100 μm)での観察であり(図 5.4 参照)、突起高さ Rp の経時変化であるため、最も重要な突起除去能力を表す。よって、本実験では(a)と(b)の値を悪化させずに、(c)の値をより多く下げられる条件が、目指すべき良い条件となる。これらの測定は全て定点観測で、同じ部分を観察した。

図 5.6において、(a)のグラフでは変化が無く良い状態であるが、(b)と(c)の結果では水素ナノバブル水以外で 60 分の研磨以降で、エッチピットの発生とそれに伴う微小凸部が成長し値が悪化した。図中には 120 分研磨後の純水での人工突起部の状態を示しているが、エッチピットが発生し、Rp が大きくなっていること、および人工突起の高さが変化していないことがわかる。この結果は 4.3.1 項の結果と同じである。しかしながら、水素ナノバブル水では、エッチピットなどが発生しなかったため(a)と(b)の値が悪化せずに、(c)のグラフでは 10 nm/hr と能率が低いながら突起除去能力が確認された。

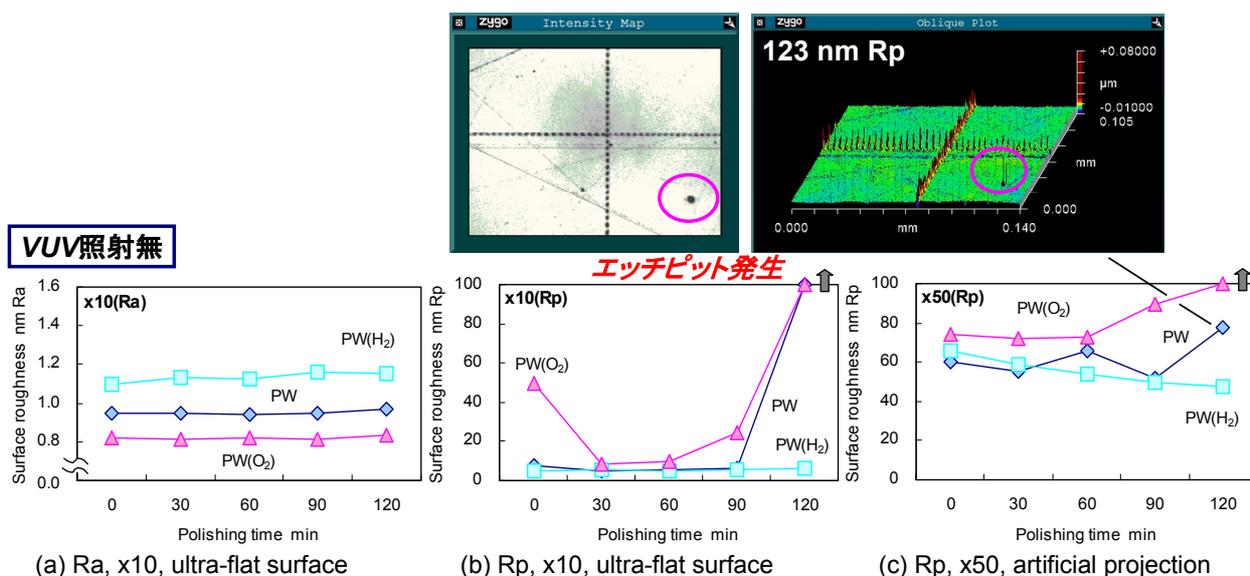


Fig. 5.6 Change in surface roughness as a function of polishing time and surface picture and image [Pure water, without VUV]

次に、真空紫外光を工作物表面に直接照射しながら(図5.5(b)の条件で)、研磨実験を行った。図5.7にその結果を示す。(a)のグラフでは全体的に右肩上がりに悪化し、特にバブリング無しの純水のみで上昇が大きい。これはエッチング発生したためであり、(b)のグラフにおいてもエッチピット発生に伴う凸部の成長でRpが大きくなり悪化した。酸素ナノバブル水でもエッチングは発生しているが、その度合いは純水のみの方が大きい。これらのエッチング発生は、図5.2で示される結果より、pHが低いことやORPが高いことが原因であると考えられる。真空紫外光の照射効果によって、酸素ナノバブル水でも加工点近傍のpHは7.5以下の溶解領域まで下がって加工が行われている可能性も考えられる。これらに対して、水素ナノバブル水では、(a)のグラフではRaの上昇がわずかにあり、(b)のグラフでは120分研磨後にRpはエッチピット発生で悪化したものの、(c)のグラフでは高い突起除去能力を示し、15 nm/hrの能率が確認できた。なお、酸素ナノバブル水においても、水素ナノバブル水同等の突起除去能力が確認されたが、凸部の成長も同時に起こるため90分研磨以降ではグラフが下降していない。

銅の研磨では、加工液のpHが溶解領域と不動態領域の境界となる7.5付近であると、加工が不安定となりエッチピットの発生が起りやすいとの報告<sup>53)</sup>がある。本実験でも純水のみでの加工液では、真空紫外光照射無しでエッチピットの発生が確認された。また、真空紫外光を照射するとエッチングの発生が観察されたことより、純水は本系の仕上げ研磨の加工液として不適と判断した。純水での酸素ナノバブル水では、pHが8以上まで上がるため、エッチングの度合いは抑制されるものの、全体的な傾向は同じであった。これに対して、水素ナノバブル水では、図5.2に示されるように、pHとORPを、前章までで良い結果が得られた電解還元水と近い領域に変化させられるため、図5.6と図5.7においても、突起除去能力などで良いデータが得られたものと考えている。

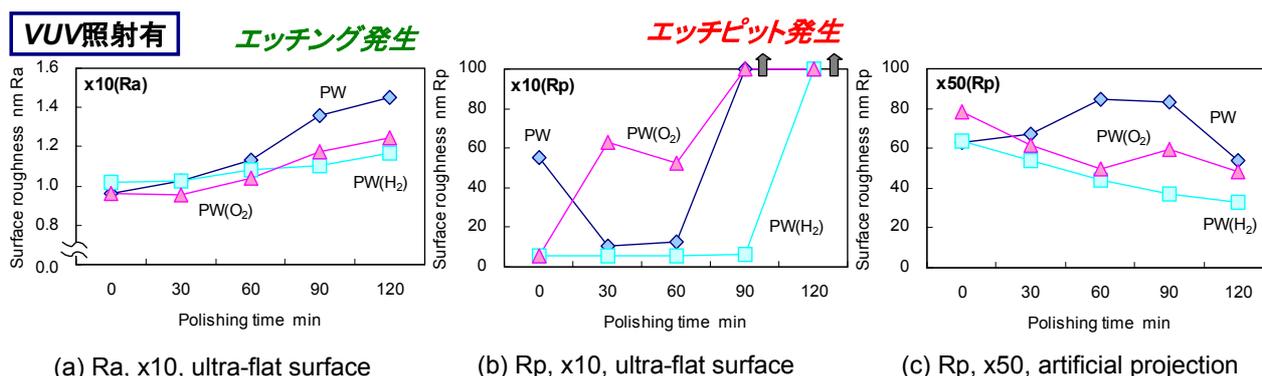


Fig. 5.7 Change in surface roughness as a function of polishing time [Pure water, with VUV]

次に、加工液に電解還元水とそのナノバブル水を用いて研磨実験を行った。図 5.8 に真空紫外光照射を行わない場合の結果を示す。この系においては、バブリング無し電解還元水で良い結果が得られた。(b)のグラフではRpの悪化がなく、(c)では突起除去が確認できた。しかし、(a)のグラフにおいてRaは120分の研磨で0.2nm悪化した。このRaの上昇は、図 3.4 で真空紫外光照射無しで研磨した実験結果と同様で、溶出した銅イオンの表面還元による再付着を表していると考えられる。なお、(b)のグラフにおいて、水素ナノバブル水でRpが悪化したのは、エッチピットを伴わない微小凸部が成長した結果であり、還元作用が強いため、溶出した銅イオンの還元による再付着と考えられる。

図5.9には、図5.7同様に真空紫外光を工作物表面に直接照射しながら実験を行った結果を示す。真空紫外光を照射することで、(a)のグラフではRaの悪化がほとんどなく無くなり、(c)のグラフでは全ての加工液で20-25 nm/hrと高い突起除去能率が確認された。しかしながら、(b)のグラフではエッチピット発生に伴う微小凸部の成長によりRpが悪化した。特にナノバブル水で激しいエッチピット発生が観察された。

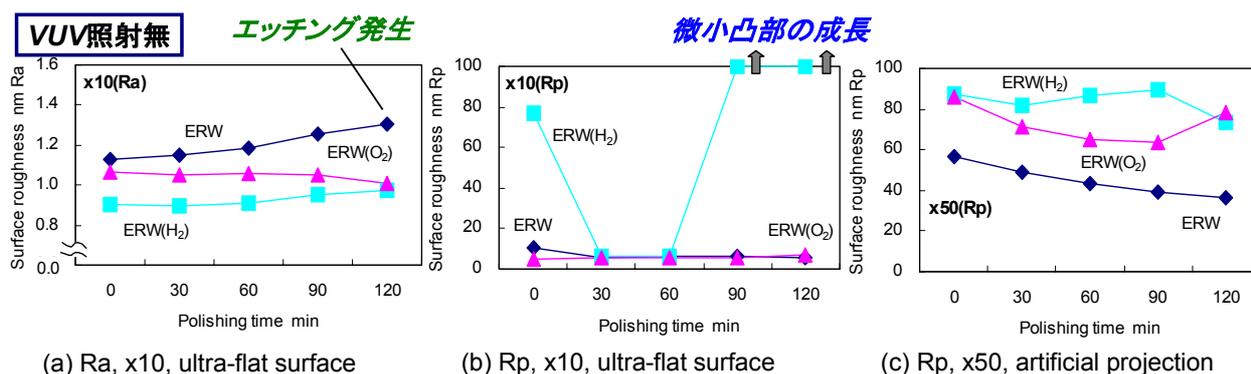


Fig. 5.8 Change in surface roughness as a function of polishing time [ERW, without VUV]

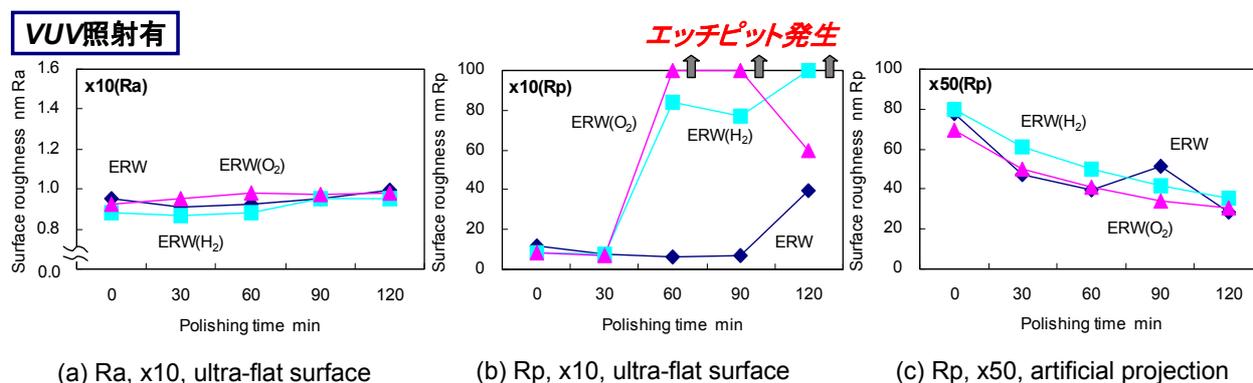


Fig. 5.9 Change in surface roughness as a function of polishing time [ERW, with VUV]

加工液が電解還元水の場合、pHが高いため真空紫外光照射が無くても図 5.8(c)に示されるように突起除去能力が得られた。これまでの結果と同じで、OH<sup>-</sup>イオンによる銅イオンの除去と、研磨パッドによる機械摩擦との相互作用の効果と考えられる。同図のナノバブル水においても測定箇所によっては人工突起の除去は行っていた。しかし、(b)のグラフも含めてそれ以上の凸部が成長したため Rp は悪化した。これらの凸部の成長は、溶液中に Cu(OH)<sub>2</sub>として溶出した銅イオンが、工作物表面で還元されることで再付着した結果であると考えられる(図 4.22(a)参照)。

これに対して真空紫外光照射を行うと、その強力な酸化作用によって、上記課題である表面での還元による再付着を防ぐことができる。実際に、図 5.9(a)では Ra の上昇がほとんど起こっていない。また、図 5.9(c)より、全ての加工液で突起除去能力も上がる事が確認できた。しかしながら、図 5.9(b)に示されるようにエッチピットが発生しこれに伴う微小凸部の成長で Rp の悪化につながる。

特にナノバブル水でエッチピットが多く発生したことより、真空紫外光照射によるエッチピット発生メカニズムを以下のように推察した。図 5.10 に概略図を示す。マイクロバブルやナノバブルは、強酸性以外の領域でゼータ電位がマイナスの値をとるため、真空紫外光照射の酸化作用にてプラスに帯電した銅表面近傍に、これらの微小気泡が引き寄せられる。水素分子や酸素分子は真空紫外光の照射エネルギーで分解されるため、表面近傍でフリーラジカルが発生する。これらフリーラジカルが銅表面で特異点を形成し、不動態皮膜を局部的に破壊し、エッチピット発生を誘発するものと考えられる。

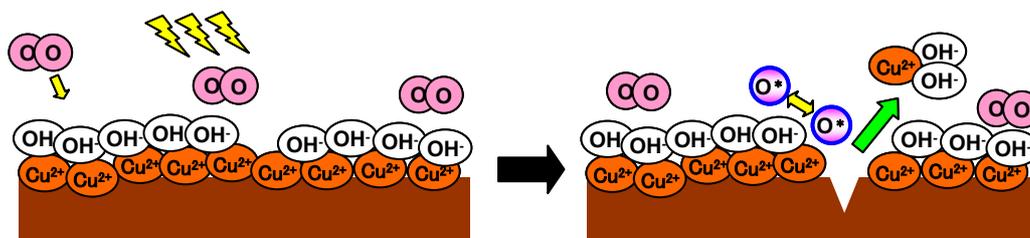


Fig. 5.10 Schematic illustration of the projection growth mechanism

そこで照射効果を弱める目的で、真空紫外光を加工液にのみ照射(図 5.5(c))し、研磨実験を行った。結果を図 5.11 に示す。全体的な傾向としては、真空紫外光照射有無の中間という狙い通りの結果が得られた。(a)では Ra の悪化がほとんど起こらず、(b)では Rp の悪化も抑制できた。その替わり(c)では、突起除去能力が図 5.9(c) と比べて低下した。図 5.11 (b)において、電解還元水や水素ナノバブル水で Rp が悪化した。これはエッチピット発生を伴わない微小凸部の成長によるものである。すなわち真空紫外光照射による酸化作用が弱くなり、表面還元による再付着が発生した結果と考えられる。

これまでの結果より、水素ナノバブル水は ORP が低く還元力が強い。系全体の酸化作用を高めなければ、溶出した銅イオンの表面還元による再付着で微小凸部の成長が起こりやすいと判断できる。これに対して酸素ナノバブル水では、ORP が高く酸化力があるため還元による凸部の成長は起こりづらい。すなわちナノバブル水を適用した狙い通りの結果が得られた。しかし、酸素ナノバブル水の突起除去能力は、バブリング無しの電解還元水よりも若干劣る。この結果は、3.2.3 項の外部から酸素を供給し、加工能率が上昇した結果とは異なるが、この違いは酸素ナノバブル水では液中への酸素供給で、図 5.2 に示すように pH が下がっていることに起因すると考えている。

真空紫外光を工作物に直接でなく、加工液にのみ照射することで、ナノバブル水でも、エッチピットの発生を抑制することができた。しかし、系全体の酸化作用が弱くなった結果、ORP がマイナスの値を持つ電解還元水や水素ナノバブル水では、銅の再付着による凸部の成長が発生した。

本節では、水素と酸素を用いてナノバブル水を製造し、これらを加工液とすることで、pH や ORP などの特性が異なる加工液にて研磨実験が行えた。純水への水素バブリングでは加工液の特性を仕上げ研磨に適したものに変えられることがわかった。しかしながら、これらの気体は真空紫外光照射により分解され、エッチピットの発生要因となりうることが判明した。そこで、次節では真空紫外光照射で分解されない窒素を用いてナノバブル水を製造し、研磨実験を行った。

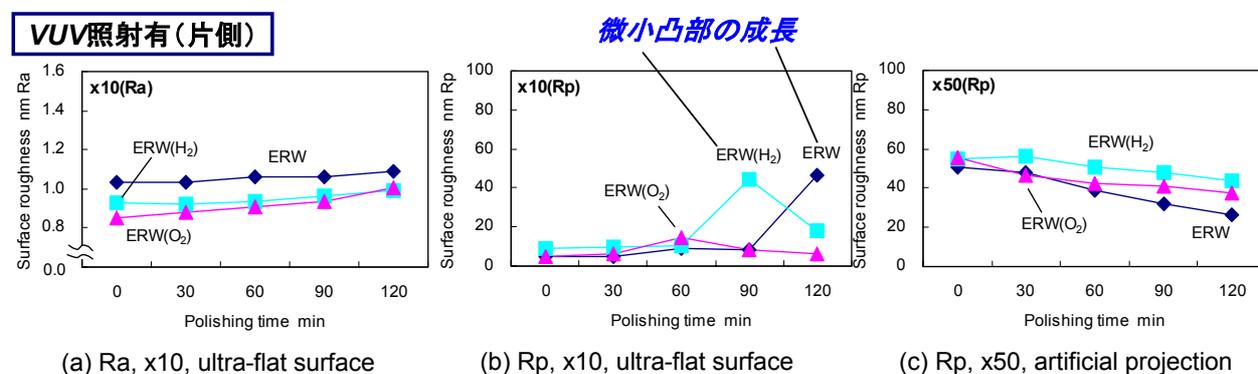


Fig. 5.11 Change in surface roughness as a function of polishing time [ERW, with VUV irradiated for ERW]

### 5. 3. 2 加工液に窒素ナノバブル水を用いた研磨

#### 【実験および評価方法】

窒素ナノバブル水の製造は、5.2.1 項と同様に 2L の液に 50 mL/min の流量で窒素を 20 分間バブリングして製造した。図 5.12 に窒素ナノバブル水の pH と ORP を示す。純水と電解還元水にそれぞれバブリングを行ったところ、pH が 9.8~10.4、ORP が 40~120 mV と近い値の範囲内にまとまった。図中には溶存酸素量も示しているが、水素ナノバブル水と同様に 2~3 mg/L と低い値となっていた。また、溶存水素量も同様に減っていると考えられる。この加工液を用い、表 5.1 の研磨条件にて真空紫外光照射を適用した研磨実験を行った。真空紫外光の照射は工作物表面に直接照射(図 5.5 (b))する形とした。

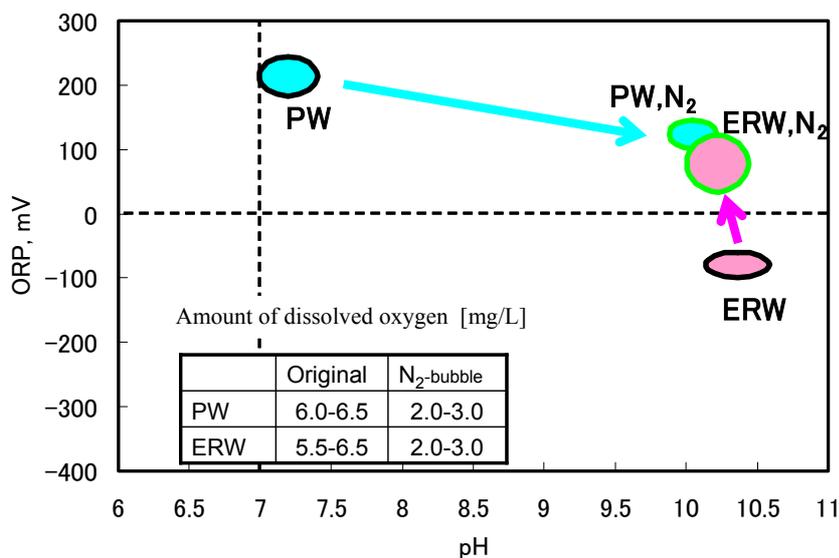


Fig. 5.12 Relationship between pH and ORP of nano-bubble water [pure water & ERW, N<sub>2</sub> bubbled]

【実験結果および考察】

実験結果を図 5.13 に示す。本実験ではエッチングやエッチピット、および凸部の成長が全ての測定点で観察されず、(a)と(b)のグラフでは値の悪化がない。また、(c)のグラフでは突起除去能力が確認された。純水の窒素ナノバブル水は能率が低いものの、電解還元水の窒素ナノバブル水では 17 nm/hr の高い能率が得られた。この突起除去能力の差は加工液の pH によるものと考えている。

本実験結果より、窒素ナノバブリングを行うことで、加工液中の溶存水素や溶存酸素の量を減らすことが可能となり、エッチピットの発生要因となりうるフリーラジカルの発生を抑制できたと考えられる。また、窒素ナノバブル水は ORP が高いため、還元による再付着も起こりづらい。本実験では、電解還元水から製造した窒素ナノバブル水が、仕上げ研磨に最も適した加工液であると結論づけられた。

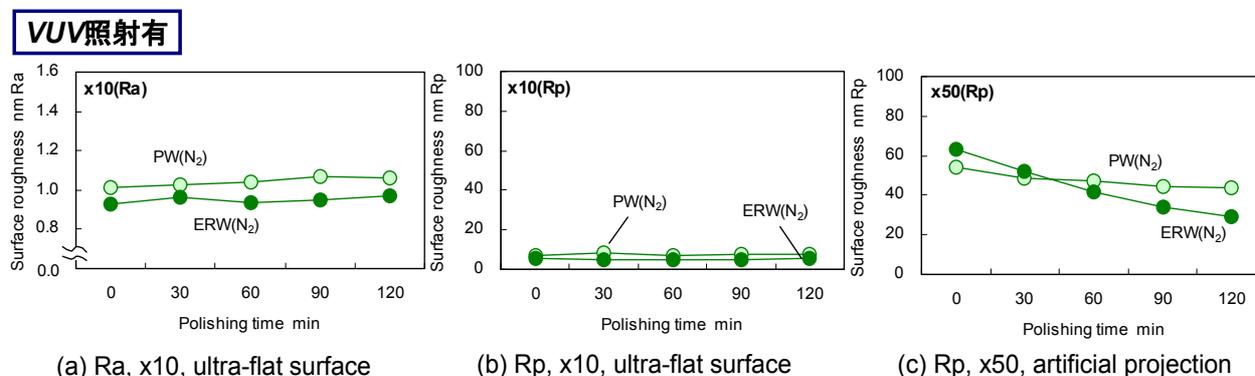


Fig. 5.13 Change in surface roughness as a function of polishing time  
[Pure water N<sub>2</sub>-bubbled / ERW N<sub>2</sub>-bubbled, with VUV]

この窒素ナノバブル水によるエッチピットの抑制効果を確認するために、電解酸性水を用いて追加実験を行った。電解酸性水は pH が 4.0~5.0, ORP が 450~520 mV, 溶存酸素量が 8.0~10.0 mg/L という非常に酸化力の強い特性を持ち、先に加工液として研磨実験を行ったところ、真空紫外光照射の有無に関わらず、120 分の研磨後には 5 nm Ra を越える激しいエッチングが発生し、前加工面が大きく粗れた。4 章での結果のとおり、溶解領域での加工となる酸性の加工液は、銅の仕上げ研磨には不適である。電解酸性水に窒素のナノバブリングを行い、加工液として研磨実験を行った。

図5.14に電解酸性水から製造した窒素ナノバブリング水のpHとORP、および溶存酸素量を示す。図中には比較対照として、純水の範囲も示している。窒素バブリング水のpHとORPは純水よりも少し高く、また、溶存酸素量も減っていることも確認できた。そこで、この窒素ナノバブリング水を加工液として、これまでと同じ研磨条件にて真空紫外光照射を適用した研磨実験を行った。紫外光照射は工作物表面に直接照射(図5.5(b))する形とした。

図5.15に結果を示す。この図にも図5.14同様に比較対照として純水での結果(図5.7と同じ)も併記した。(a)のグラフに示されるように、電解酸性水から製造した窒素ナノバブリング水でもエッチングが発生し、120分の研磨でRaは0.8nmと大きく悪化した。ここで着目すべきはRaの悪化が、pHが低い純水よりも大きいという結果である。よって、真空紫外光照射を用いた研磨で発生するエッチングの度合いは、pHよりもORPの値が大きく影響すると考えられる。また、(b)と(c)のグラフにおいて、純水ではエッチングと同時にエッチピットが発生したため、それに伴う凸部の成長が起こり、Rpが悪化した。EOW(N<sub>2</sub>)ではエッチピットの発生がなく、(b)ではRpの上昇はエッチングに伴う悪化だけにとどまり、(c)では突起除去能力が観察された。この実験結果からも、窒素をバブリングすることで、エッチピットの抑制が可能となることを確認できた。

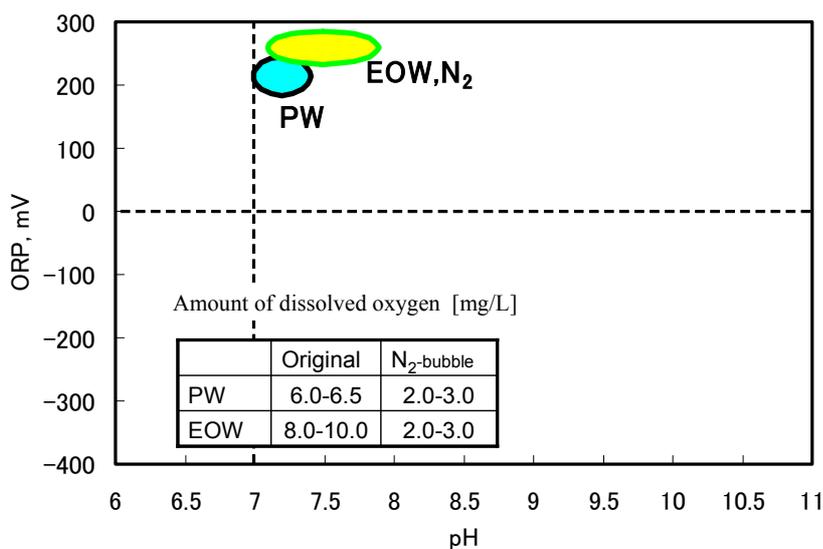


Fig. 5.14 Relationship between pH and ORP of nano-bubble water [EOW, N<sub>2</sub> bubbled]

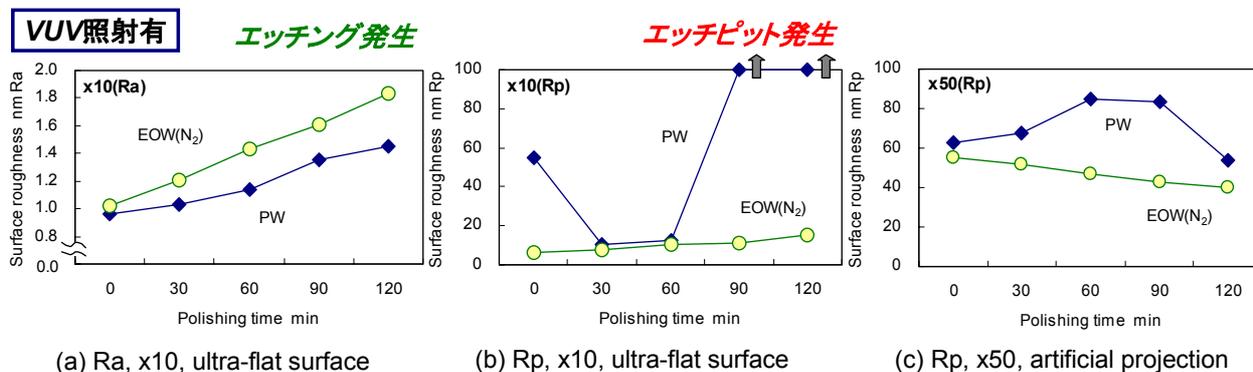


Fig. 5.15 Change in surface roughness as a function of polishing time [Pure water / EOW N<sub>2</sub>-bubbled, with VUV]

## 5. 4 銅の仕上げ研磨に求められる特性

以上より、圧延銅表面の超平滑化を達成するための、真空紫外光照射を用いた仕上げ研磨に求められる条件と、本章での実験結果を、おもに加工液に着目して以下にまとめた。

### a) アルカリ性の加工液

酸性の加工液ではエッチングが発生し表面が粗れてしまうため、加工液には不動態領域で加工が行われるアルカリ性が求められる。また、銅イオンの除去はOH<sup>-</sup>イオンで行われるため、pHはより高い方が望ましい。ただし、pH 13以上の強アルカリ領域では溶解領域となること、およびpH 7.5付近では不安定でエッチピットの発生が起りやすいなど、本研究では、pH 9.5~11の範囲が適している結果であった。

### b) 酸化作用

銅の除去は、OH<sup>-</sup>イオンの作用により、加工液中にCu(OH)<sub>2</sub>として溶出することで行われる。加工液のORPが低く還元作用が強い状態であると、これら溶出した銅イオンが工作物表面で還元され再付着し、結果として凸部の成長につながる。よって、系全体で何らかの酸化作用が必要となる。本研究では、プラスのORPを持つ加工液およびin-situでの真空紫外光照射で強力な酸化作用を発現させ、これらの再付着を防止した。また、真空紫外光照射にて、微小凸部の除去能力、すなわち加工能率が高くなることも同時に確認できた。

### c) 溶存気体の制御(脱水素, 脱酸素)

真空紫外光照射のデメリットとして、加工液中の溶存水素や溶存酸素を分解し、フリーラジカル発生させることが判明した。これらフリーラジカルは、エッチピットの発生要因となる。そこで、真空紫外光照射で分解されない窒素を電解還元水へ注入した窒素ナノバブル水を用いることで、加工液中の溶存水素と溶存酸素の量を減らし、エッチピット抑制が可能となり、最終的に優れた仕上げ研磨が行えた。

最後に、本論文で行った真空紫外光照射を用いた研磨の各実験における研磨進展の概念図を図 5.16 にまとめ、この図を基に、真空紫外光照射の効果による化学的作用を時系列的に考察した。

はじめに、2.2節で行った基礎実験の結果から真空紫外光照射により溶解反応が促進されることが確認され、この溶解現象を利用することで砥粒フリー研磨が行えると考え、2.3節では硬質パッドを用いた研磨実験を行った(図 5.16(a))。その結果、溶解領域での加工となる電解酸性水を加工液に用いた場合で、表面平坦化の効果が確認された。この加工での研磨進展は、研磨パッドによる機械的研磨作用と、真空紫外光照射による溶解促進で行われた。

図 5.16(a) 上部の三元系中の赤丸は、照射効果の占めるべき位置を示しているが、得られた表面粗さの平坦度が 2.5 nm Ra 程度と比較的粗い研磨であるこの加工では、溶解の反応促進がそのほとんどであった。

次に 3.2 節では銅表面の超平滑化を達成するために、仕上げ用の軟質パッドを用いた実験を行った。図 5.16(b) に示すように、この時の前加工は超精密切削であり、この加工に起因したうねり成分が残したうえで、狭い範囲内での超平滑化を達成した。この加工での研磨は OH イオンによる銅イオンの除去作用が、凸部でパッドでの機械的摩擦により選択的に促進されることで進行すると考えられた。真空紫外光の照射効果は外部光電効果による直接の酸化作用と、オゾンを生じさせその自己分解で OH イオンや OH ラジカルを増加させることがおもであった。また、この実験では加工部付近の酸素濃度を高めることで加工能率が向上した。この結果は本章の結論とは異なるが、これは前加工面が粗い状態からの研磨であるため、本章で課題となった、微小凸部の成長やエッチピット発生が現象として表れなかったためと考えている。

最後に 4 章や本章では図 5.16(c) に示すように、前加工面が超平坦面からの仕上げ研磨を行った。この系での加工では、フリーラジカルの発生や表面での一様な溶解現象は、エッチピット発生や凸形状の成長につながるため抑制しなければならない現象とされた。真空紫外光照射の効果は防食作用がおもであり、凸部以外では溶解を極力抑えた加工が望まれる。このメカニズムは図 1.17 に示される Cu-CMP と同じ概念である。

以上の結果より、真空紫外光の照射効果で求められる化学作用は、比較的粗い研磨では溶解を主体とした反応促進モデルとなるが、仕上げ研磨に近づくにつれ、溶解を抑える防食作用がおもになると結論付けられる。

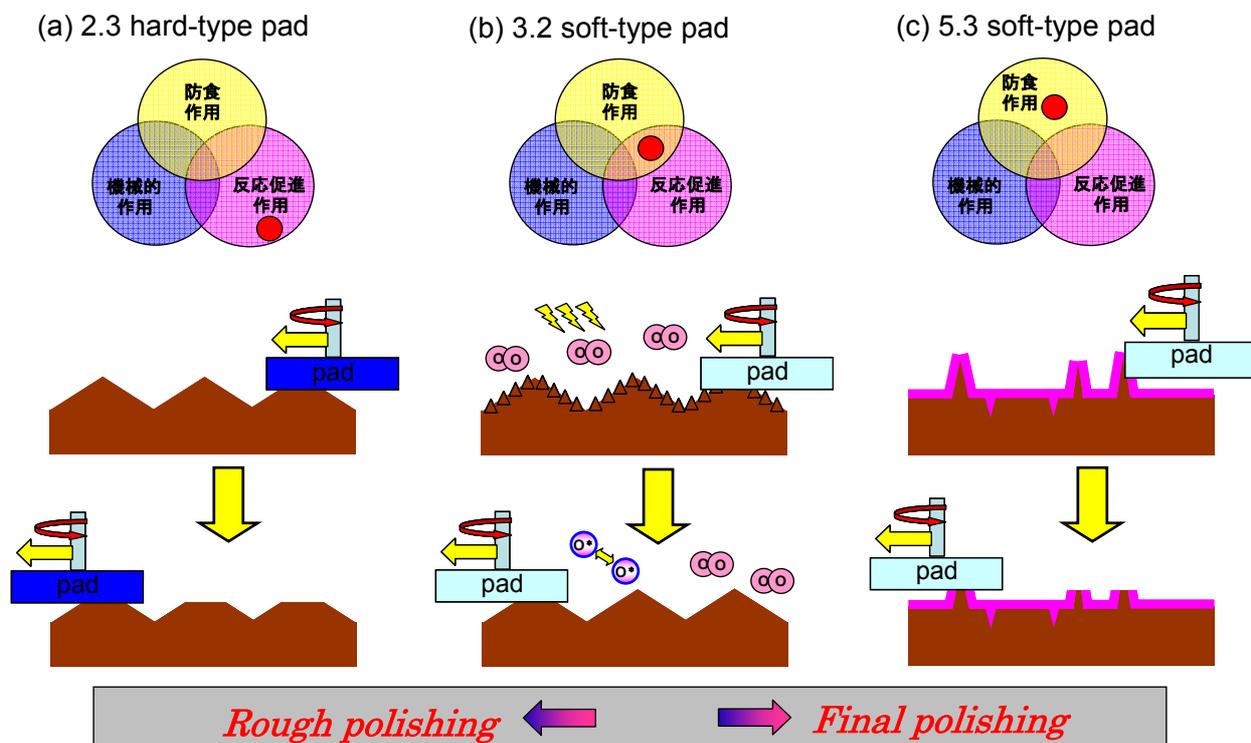


Fig. 5.16 Schematic illustration of polishing technique utilizing VUV light irradiation

## 5. 5 結 言

本章では、圧延銅の超平滑化表面を目標とした仕上げ研磨に、真空紫外光の照射と、加工液としてナノバブル技術を適用したナノバブル水を検討した結果、以下のような結論を得た。

- (1) 純水や電解水に対して、水素や酸素、窒素などの気体を用いてナノバブリングを行うことで、pH や ORP などの特性と、かつ溶存気体の異なるナノバブル水を製造することができた。これらを加工液に用いることで、研磨加工における酸化作用や還元作用を制御可能なことがわかった。
- (2) 加工液の pH が高いと OH イオンの作用により、本仕上げ研磨の目的である凸形状の除去が行える。しかしながら、電解還元水などの還元作用が強い (ORP が低い) 加工液では、溶液中に溶出した銅イオンが、工作物表面で還元されることで再付着し、凸部の成長も同時に起きてしまうことがわかった。すなわち、加工液としては pH と ORP の両方が高い液が望ましい。
- (3) 研磨中に工作物や加工液に対して真空紫外光照射を行うことで、人工突起の除去能力を向上可能なことが確認できた。また、真空紫外光の照射や生成されるオゾンによる強力な酸化作用で、(2)での還元による銅イオンの再付着を防ぐことができる。
- (4) 加工液中に存在する、溶存水素や溶存酸素の微小気泡は、真空紫外光の照射によって分解され、フリーラジカルを発生する。このフリーラジカルは銅表面でのエッチピット発生要因となり、凸部の成長につながる。
- (5) 真空紫外光で分解されない窒素で生成したナノバブル水は、液中の溶存水素や溶存酸素の量を減らすことができ、エッチピットの発生を抑制可能であった。同時に、人工突起の除去能力も確認できたことより、仕上げ研磨の加工液として適している。
- (6) 真空紫外光照射を用いた研磨において、加工液の pH が 9 以下であると、エッチングが発生し表面が粗れる。特に酸化作用が強い (加工液の ORP が高い) と、その度合いが大きくなる。

## 第5章 参考文献

- 5-1) Takahashi, M., “The  $\zeta$  Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions -- Electrical Property of the Gas-water Interface--”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 109 (2005), pp.21858-21864.
- 5-2) Takahashi, M., Chiba K., Li P., ”Free-Radical Generation form Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 111-6 (2007), pp.1343-1347.
- 5-3) 文献, 2-4)と同じ

## 第6章 結論

### 6. 1 研究成果の概要

本論文では、無酸素銅の表面を Ra を 1 nm 以下の超鏡面に仕上げる、超平滑化技術に関して研究を行った。近年、X線の産業利用の加速に伴い、短波長光学系に対応可能な金属製反射ミラーの必要性が増している。また、分子間力を利用した新たな接合技術が開発され、この技術に適用される精密金属基板など、金属材料表面の超平滑化が求められている。本論文では、この接合技術向けの基板材料として期待される銅を加工対象とした。しかしながら、この分野の研究は、目的や材料の異なる半導体製造工程での Cu-CMP に関するものが大半で、光学部品や精密基板の製造技術を対象とした超平滑化に関する研究はほとんど行われていない。

この Cu-CMP に関する研究は、高加工能率で欠陥の無い均一な平坦面を目的として、有機酸や防食剤などのスラリー成分中の化学薬品について検討するものが多い。この技術の問題点として、これら化学薬品やスラリーに含まれる砥粒の環境や生態系への影響が指摘されている。また、今後の課題として、超低压研磨が求められている。そこで本論文では、新たな試みとして砥粒や化学薬品を用いずに、銅の超平滑化を、高エネルギーの真空紫外光照射と電解水を用いて光と水だけで行う砥粒およびスラリーフリーの研磨法を開発した。この手法は超低压研磨下での加工が可能であり、様々な応用が期待される。各章で得られた概要を以下のように要約する。

第1章「緒論」では、金属材料の超平滑化が求められる背景と真空紫外光の特性について触れ、これまでに行われた硬脆材料と金属材料の超平滑化技術、および紫外光を利用した平滑化技術について検討した。その結果、セラミックスなどの硬脆材料では比較的容易に超平滑化が行えるものの、軟質な金属材料では難しく、特に銅では超平滑化を目的とした研究はほとんど行われていないことが判明した。最後に、銅の精密研磨技術である Cu-CMP の問題点と課題を指摘し、本論文の目的を明確にした。

第2章「銅の平滑化に真空紫外光を適用した基礎検討」では、はじめに銅へ真空紫外光を照射した基礎実験を行い、表面酸化皮膜の除去と溶解反応の促進といった光化学反応の発現を確認した。次に、研磨中に in-situ で加工点となる工作物表面に直接真空紫外光を照射できる研磨装置を開発し、加工液に純水と電解水を用いた砥粒フリーの研磨実験を行った。機械的研磨作用の大きい人工シルク製の硬質パッドを用いて砥粒フリー研磨を行ったところ、加工液に電解酸性水を用いた場合で、1.2 x 0.9 mm の広い範囲で測定した表面粗さの平坦度が 3.2 nm Ra から 2.5 nm Ra へ向上し、前加工のツールマークを除去できることがわかった。電解酸性水は、pH が低く溶解領域で

の加工となるため、本系の平坦化は真空紫外光照射の効果によって溶解反応が促進された結果によると考えられた。

第3章「真空紫外光照射を用いた銅の超平滑化技術」では、銅表面の超平滑化を目的として、真空紫外光照射と仕上げ研磨用の軟質不織布パッドを用い、加工圧力を 3.5kPa の低圧力下で研磨実験を行った。その結果、加工液が純水と電解水のどちらの場合でも、 $9 \times 9 \mu\text{m}$  の狭い範囲での表面粗さが 0.7 nm Ra 以下の超平滑面が達成された。この手法は砥粒だけでなく化学薬品も用いないため、本論文の目的でもある砥粒およびスラリーフリーの超平滑化手法が達成できたと言える。

本手法による平滑化は、表面に析出した  $\text{Cu}^{2+}$  イオンが、OH<sup>-</sup> イオンの作用で溶液中へ  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  として溶出する現象が、圧力が集中する凸部においてパッドでの機械的摩擦により促進されることで進行すると考えられた。真空紫外光の照射効果は、加工点近傍でオゾンを生じ、その自己分解により加工液中の OH<sup>-</sup> イオンや OH ラジカルを増やすことがおもであるとされ、加工液には電解還元水が最も適している結果となった。本系では、低圧力下で機械的研磨力の弱いパッドを用いているが、パッドでの表面摩擦による機械的研磨作用と防食効果が確認され、真空紫外光照射の化学的研磨作用とのバランスのとれた超平滑化が行えた。この加工では、加工液中のオゾン濃度を高めることで能率をさらに向上させることができ、その値は 20 nm/hr と算出された。

第4章「真空紫外光の仕上げ研磨への適用—圧延銅の超平坦・超平滑化技術—」では、3章で開発した超平滑化技術を、新しい接合技術用途の精密基板の製造技術に適用した。圧延銅の超平坦・超平滑表面を目的として、砥粒を用いた Cu-CMP と真空紫外光を用いた砥粒フリー研磨法を組み合わせた加工プロセスを開発した。はじめに、砥粒を用いた Cu-CMP の加工条件について検討し、研磨条件の機械的作用を高めることで  $700 \times 500 \mu\text{m}$  の広い範囲で 1 nm Ra 以下の超平坦面が達成された。しかしこの工作物表面には微小凸部や残留砥粒などの欠陥が存在し、この基板上での分子間力接合を可能とするには、これらの凸形状を除去する必要がある。

そこで真空紫外光照射を用いた砥粒フリー研磨をこの後工程に適用し、微小凸部の除去を目的とした実験を行った。その結果、前加工で達成された銅の超平坦面は化学的作用に非常に敏感であり、真空紫外光照射を行わない研磨では、工作物表面に多数のエッチピットが発生した。これらのエッチピットは真空紫外光照射を行うことで抑制される。しかし加工液が電解酸性水の場合では、残留砥粒の除去などの洗浄効果は確認できたものの、凸部の除去は行えず、反対に凸部が成長する結果となった。これに対して、加工液に電解還元水を用いた仕上げ研磨では、前加工の超平坦面を維持したまま前加工の欠陥である微小凸部の除去が行えた。その結果、 $700 \times 500 \mu\text{m}$  の比較的広い範囲と  $70 \times 50 \mu\text{m}$  の狭い範囲の両方で 1 nm Ra 以下、10 nm Rp 以下の超平坦および超平滑面が達成された。

第5章「ナノバブル水を用いた銅の仕上げ研磨」では、真空紫外光照射を適用した研磨における銅表面での酸化還元反応に着目し、加工液にナノバブル水を適用することで、酸化還元電位や pH の異なる加工液で人工突起を除去する目的の仕上げ研磨を行い、その効果について検討した。その結果、系全体の酸化力が弱い(加工液の ORP が低い)と、溶液中に溶出した銅イオンが、工作物表面で還元されることで再付着し、微小凸部の成長が起きることがわかった。そこで真空紫外光の照射を行うことで、系全体の酸化力を高め再付着を防げること、および人工突起の除去能力を向上できることが確認された。しかし、真空紫外光照射は加工液中に存在する溶存水素や酸素を分解し、エッチピットの発生要因となるフリーラジカルを発生させるデメリットがあることが判明した。この対策として、電解還元水に真空紫外光照射で分解されない窒素をバブリングした窒素ナノバブル水を用い、加工液中の溶存水素や酸素の量を減らすことで、エッチピットの発生を抑制し、同時に突起除去も高能率で行えた。

最後に、これらの結果より、真空紫外光照射を適用した銅の仕上げ研磨に求められる条件について考察した。また、本章では本論文で行った真空紫外光照射を用いた実験結果についてまとめ、その照射効果に関する全体的な考察を行った。

以上のように本論文では、真空紫外光の照射を適用した砥粒およびスラリーフリーの銅の超平滑化技術を開発し、砥粒を用いた Cu-CMP 技術と組み合わせることで、無酸素銅の圧延材を  $700 \times 500 \mu\text{m}$  の広い範囲においても  $1 \text{ nm Ra}$  以下、 $10 \text{ nm Rp}$  以下の超平坦および超平滑面に加工することに成功した。この砥粒フリー研磨法は、最終洗浄技術としても展開可能である。また、分子間力を利用した接合技術用途の精密基板の製造技術や半導体製造プロセス、X 線ミラーなどの短波長光学系への応用が期待できることより、将来性のある工業的有用性に優れた技術であり、意義のある研究開発が行えたと考えている。

## 6. 2 今後の課題と展望

本論文では、開発した真空紫外光照射を用いた超平滑化技術を、原理や加工メカニズムの確認・実証だけでなく、砥粒を用いた Cu-CMP と組み合わせることで超平坦面までも含めたプロセス開発を行い、より実践的な検討が行えた。しかしながら、本技術を実用化まで進めるには、まだまだ乗り越えるべき課題が残存する。

その一つは加工能率の問題である。これは本来、前加工も含めた議論が必要であるが、仕上げ工程に本技術を用いるとしても、より高い加工能率やより早い研磨・洗浄の効果発現が必要となる。本論文でも、実験ごとに最適な加工条件を選定しながら行ったが、研磨パッドの種類や相対速度などの機械加工条件、真空紫外光の照度などの化学的作用などの最適化は、まだまだ検討の余地を残す。加工能率向上を目的とすれば、砥粒フリーにこだわる必要もなく、固定砥粒パッドを用いた研磨や、砥粒や微粒子ポリマーなどを用いた化学薬品フリーの研磨などで、本技術のメリットだけを抽出し、加工能率を向上させることは十分に期待できる。

銅を加工対象とした本技術の今後の展望としては、洗浄までを含めた仕上げ工程への適用が期待される。なぜなら、砥粒も化学薬品も用いない本技術で仕上げられた工作物の表面は、純粋な銅もしくは銅の酸化物となるからである。今後、圧延銅材を対象として調査された Cu-CMP スラリーが開発され、これを用いた超平滑化の可能性は十分に考えられるが、このスラリーで仕上げた工作物表面には銅の有機錯体が形成される。分子間力接合や薄膜形成を目的とした下地としての超精密基板にこれら有機薄膜の存在が許されるとは考えにくいためである。これらの薄膜は、アルゴンプラズマ処理などで除去可能であるが、これらの工程を省けるメリットがある。

また、真空紫外光照射を適用した研磨技術に関しては、今後、更なる研究領域の拡大や応用が期待できる。この技術の有効性は、前述しているように、すでに波長 200nm 以上の紫外光照射を用いて、SiC やダイヤモンドで実証されているが、真空紫外光はより高エネルギーの光となるため、より活性な加工が行えると期待できる。本技術は、工作物と加工点に直接真空紫外光を照射できるため、フリーラジカルの中でも極端に寿命の短く、酸化作用が強力な OH ラジカルが期待できるのが利点である。本技術を銅だけでなく、アルミやチタンといった現状技術では研磨での鏡面仕上げが困難な金属材料へ適用することも興味深い。

加えて、ナノバブル水を加工液として超精密研磨へ適用したのも初めての試みであり、この技術は酸化還元反応の制御や、溶存ガスによる化学反応の促進などが行えることより、化学的作用が主体的となる仕上げ研磨に近い分野での応用が期待される。

以上、本論文で開発・検討した圧延銅の超平滑化技術、および得られた知見が、本分野および関連技術の進歩・発展に貢献することを信じ、本論文の締めとする。

# 研究業績

## a) 投稿論文

1. 桐野 宙治, 榎本 俊之, “真空紫外光を用いた銅の砥粒フリー研磨法の開発”,  
日本機械学会論文集(C編), Vol.74, No. 742 (2008) pp.1656-1661.

[第3章に関連]

- 1'. Okiharu KIRINO, Toshiyuki ENOMOTO, “Development of Abrasive-Free Polishing Method for Cu utilizing Vacuum Ultra-Violet Light”, *Journal of Environment and Engineering*, Vol.4, No. 3 (2009) pp.539-547.

[上記1番の英訳論文, 第3章に関連]

2. Okiharu KIRINO, Toshiyuki ENOMOTO, “Ultra-Flat and Ultra-Smooth Cu Surfaces Produced by Abrasive-Free Chemical-Mechanical Planarization/Polishing using Vacuum Ultraviolet Light” *Journal of the International Societies of Precision Engineering*, Vol.35 (2011), pp.669-676.

[第4章に関連]

3. 桐野 宙治, 榎本 俊之, “銅の超平滑化技術に関する研究-ナノバブル水と真空紫外光を用いた仕上げ研磨-”, 砥粒加工学会誌, (現在, 印刷中).

[第5章に関連]

## b) 国際学会発表

4. Okiharu KIRINO, Toshiyuki ENOMOTO, “Development of Abrasive-Free CMP Method of Cu utilizing Vacuum Ultra-Violet Light” *Proceedings of the 10th anniversary international conference of european society for precision engineering and nanotechnology*, Vol.1 (2008), pp.135-138.
5. Okiharu KIRINO, Toshiyuki ENOMOTO, “Achievement of Super-Smooth Surface of Cu by Abrasive-Free CMP utilizing Vacuum Ultra-Violet Light” *Proceedings of the 10th international conference of european society for precision engineering and nanotechnology*, Vol.2 (2010), pp.212-215.

## c) 国内学会発表

6. 桐野 宙治, 榎本 俊之, “真空紫外光を用いた銅の砥粒フリー研磨法の提案”, 2007年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2007) pp.719-720.
7. 桐野 宙治, 榎本 俊之, “真空紫外光を用いた銅の砥粒フリー研磨法の提案(第2報)ー加工能率の向上に関する検討”, 2008年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2008) pp.273-274.
8. 桐野 宙治, 榎本 俊之, “真空紫外光を用いた砥粒フリー研磨により達成した銅の超平坦・超平滑表面”, 日本機械学会 第8回生産加工・工作機械部門講演会, No.8 (2010) pp.141-142.

## d) 出願特許

9. 桐野 宙治, 渡邊 純二, “研磨装置”, 特許出願 2011-112080

## 謝 辞

本研究の遂行にあたり多大なる御教示を頂くとともに、本論文を草するにあたり熱心な御指導を賜った大阪大学大学院工学研究科 榎本 俊之 教授に謹んで感謝の意を表します。

また、本研究をまとめるにあたり、貴重なご助言と御教示を賜った大阪大学大学院工学研究科 高谷 裕 浩 教授、大阪大学大学院工学研究科 藤原 順介 准教授、大阪大学大学院工学研究科 山村 和也 准教授に感謝の意を表します。

本研究の一部について、御指導ならびに御討議を賜った熊本大学 渡邊 純二 教授、財団法人応用科学研究所 室長 鄭 容宝 博士、立命館大学 谷 泰弘 教授、熊本大学 峠 睦 教授、中部大学 竹内 芳美 教授、徳島大学 石田 徹 教授、大阪大学 林 照剛 准教授、東京工業大学 水谷 義弘 准教授に深く感謝いたします。

また、苦楽をともに同時期に研究をまとめ、論文作製などでお手伝いいただいた、株式会社ネオス 山本 修太郎 氏、大阪大学大学院 杉原 達哉 君に御礼申し上げます。

最後に本研究を遂行する機会を与えてくださった株式会社クリスタル光学の全ての役員と従業員に深謝いたします。加えて、様々な面で最大限の理解と協力をしてくれた家族に心より感謝いたします。

2011年12月  
桐野 宙治