

平成22年3月修了
博士（工学）学位論文

次世代デバイス基板及び配線の高速、高精度 CMP 技術の研究開発
Development of High Removal Rate and High Planarization CMP Technologies
for Next-Generation Device Wafers and Wires

平成21年12月11日

高知工科大学大学院 研究工学科 基盤工学専攻 (基盤工学コース)

学籍番号 1116003

新田 浩士

Hiroshi Nitta

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	
1.2 配線材料の高速加工に対する必要性と課題	
1.2.1 3次元実装	
1.2.2 3次元実装における厚膜銅基板に対する高速加工の必要性	
1.3 単結晶炭化ケイ素基板の高速加工に対する必要性と課題	
1.3.1 炭化ケイ素(SiC)	
1.3.2 SiC 基板	
1.3.3 SiC パワーデバイス	
1.3.4 SiC 基板に対する高速加工の必要性	
1.4 本研究の目的と構成	
第2章 実験方法及び評価方法	14
2.1 緒言	
2.2 化学的機械的研磨 (Chemical Mechanical Polishing ;CMP)	
2.3 実験方法	
2.4 評価方法	
第3章 厚膜銅配線材料の高速研磨	28
3.1 緒言	
3.2 厚膜銅の高速研磨を可能とする Chemical Enhanced Planarization	
3.3 高速化に寄与する反応種による研磨速度の研磨荷重依存性	
3.4 高速化に寄与する銅表面反応膜の解析	

3.5 銅配線基板の研磨性能

3.6 まとめ

第4章 単結晶 SiC 基板の高速、高精度研磨 41

4.1 酸化剤及びアミンの高速研磨に及ぼす影響 42

4.1.1 単結晶 SiC-CMP への Chemical Enhanced Planarization の適用

4.1.2 酸化剤の SiC-CMP における効果

4.1.3 アミンの SiC-CMP における効果

4.1.4 酸化剤及びアミン濃度と研磨速度の関係

4.1.5 SiC-CMP における表面反応層の構造解析

4.1.6 まとめ

4.2 酸化剤及びアミンの基板表面高精度化との相関 60

4.2.1 市販品 4H-SiC on-axis 基板の表面解析

4.2.2 アミン添加スラリー研磨後の基板表面解析

4.2.3 研磨除去量と基板表面粗さの関係

4.2.4 基板表面粗さと研磨速度の関係

4.2.5 まとめ

4.3 SiC 基板の CMP による加工変質層除去に関する解析 71

4.3.1 CMP 加工前後の加工変質層解析

4.3.2 まとめ

第5章 SiC基板のオフ角度とCMP研磨性能との相関・・・・・・・・・・・・・・78

5.1 緒言

5.2 As Received 4° off 基板の表面測定

5.3 on-axis 及び 4° off 基板での研磨速度

5.4 on-axis 及び 4° off 基板での研磨後の基板表面粗さ

5.5 4° off 基板の表面解析

5.6 まとめ

第6章 総括・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・87

参考文献

研究業績

謝辞

第1章 序論

1.1 緒言

2008年度は、石油価格高騰、世界同時不況という世界経済への大打撃を受けた時期であり、2009年もその影響は色濃く残っている。日本国内では、半導体デバイスメーカーや自動車メーカーに対する打撃が非常に強かった。半導体では DRAM (Dynamic Random Access Memory) が、台湾、韓国メーカーからのロースペック品や低価格、且つ大容量メモリーが出回るようになり、日本メーカーの高品質、大容量をコンセプトとした製品では、価格メリットが見出せず、更にはコスト抑制に限界が見え始めていた。その中で世界同時不況であった。しかし近年、これまでの DRAM チップの容量を画期的に増大することが可能な技術が現れた。元々は 100 ミクロン以上の厚みであった DRAM 構造を形成したシリコン(Si)ウエハを 30-50 ミクロン以下の厚みにまで薄片化する技術と、これら薄片化したウエハを数～十枚単位に積層させる技術である。つまり、これまでと同じサイズで更なる容量拡大した DRAM チップの製造が可能となっているのである。この新たな技術には、過去に取り組まれてきた半導体配線加工技術が欠かせない工程要素である。

自動車メーカーでは、デザインや利便性を重視したコンセプトの製品が主流であった。また、過去から環境に配慮した自動車としてガソリンとモーターを併用したハイブリッド車(HV)は少なからず販売されだしていたが、顧客側でも利便性を重視した志向があったため、環境配慮のコンセプトは注目度が低かった。その中で石油価格の高騰と世界同時不況であった。日本国内メーカーは挙って HV、電気自動車(EV)、ハイブリッド電気自動車(HEV)の開発ピッチを急加速させている。また日本国内では、景気対策の一環としてエコカー減税などの補助金を政府支援策として進め、これをきっかけに消費者の間でも環境配慮の意識がやっと芽生え出している。これは、アメリカ、ヨーロッパ、中国でも傾向は同じであり、国を挙げて HV、EV、HEV の市場が拡大している。これは新たな自動車においては、インバータ、コンバータ、モーター、燃料電池がキーテクノロジーとなる。特にインバータ、コンバータなど

に搭載されるパワーデバイスは、自動車という環境上、温度環境での耐性が重要である。太陽光といった自然環境起因による温度上昇のみならず、センサーなどの搭載数が増える中、電子部品を制御するためにパワーデバイス素子への負担がかかることや、更には Si のパワーデバイス素子の自らの電力損失に起因した発熱があるため、問題である。その中、低損失、且つ 200°C 以上という高温環境下でも動作が可能である炭化ケイ素 (Silicon carbide :SiC) を基板材料とするパワーデバイスの開発が期待されている。しかし、SiC は、ダイヤモンドに次ぐモース硬度を有し、且つ脆いという特徴があるため、加工難が課題である。

本研究では、これらの期待されている次世代デバイスの配線技術、及び素子形成技術の課題に対して、求められている加工技術における高速研磨に焦点を絞り、配線材料としては銅(Cu)、基板材料としては SiC に対して、化学的機械的研磨 (Chemical mechanical polishing :CMP) の思想を基とした高速研磨スラリーの開発を行った。また、SiC については、単結晶材料であるため、これまでは化学的反応が高温、または真空下でしか進まないと考えられてきたことに対して、CMP の思想で研磨速度が変化した結果を各種表面解析を行なうことで明らかにする評価を行なった。

本章では、配線材料である Cu の高速加工に対する必要性と課題を背景技術と共に述べ、単結晶 SiC 基板の高速加工に対する必要性と課題を SiC がパワーデバイスとして適用された背景と共に述べる。

1.2 配線材料の高速加工に対する必要性と課題

1.2.1 3次元実装

携帯電話などに代表されるデジタル機器の発展は、多機能化や高機能化という内部的な性能の向上に加え、小型化、薄型化という外部的な付加価値が求められ続けている。この要求は、内蔵される電子部品に対する性能の向上、小型化、薄型化への要求を意味する。これらの要求を満たす技術として、システムインパッケージ (System in Package:SiP) が開発された。これまでいくつかの半導体素子をマザ

ーボード上でシステム化した機能ブロック部分を一つの半導体素子上で実現したシステムオンチップ (System on Chip:SoC) に開発が注力されてきたが、近年の開発期間の短縮や、開発費用の観点からSiP の需要が急増している。SiPは、すでに開発が終了している複数の既存チップを低コストで1パッケージ化する。これはパッケージの小型化、薄型化の要求を満たすことができる。SiP は、大別すると表面実装型と3次元積層型があり、前者は、多種のIC チップをひとつのパッケージにして機能化させる技法である。また後者は、10枚以上のIC チップを立体的に積層する技法でパッケージサイズがチップサイズまで小型化することが可能で、チップサイズパッケージ(Chip sizepackage: CSP)が実現できるため画期的な技術である。この技法を実現するには、ウエハ薄片化技術や積層するチップ間の配線技術が重要になってくる。ウエハ薄片化技術は、2001年までに25 (μm) 厚の技術開発が完了されており、製品レベルでは60 μm 厚チップが搭載されたパッケージが製造されている⁽¹⁾。また、これまでに配線技術では、チップ間を金ワイヤーにより結線する技法 (ワイヤーボンディング) が、確立されており、3次元積層に適用することが可能である。図1にICチップが金ワイヤーにて接合された写真を示す。

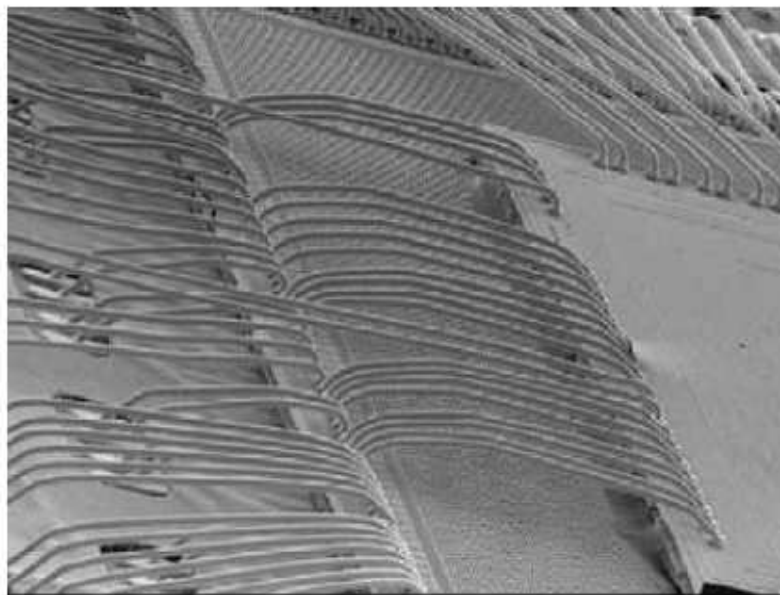


図1 金ワイヤーによって接続ボンディングされたICチップ

しかしながら、複数のICチップを積層する場合、立体的なワイヤー構成や端子数の増加により、その配線方法には限界がある。また、プリント基板との接合には、Au-Au接合やAu-はんだ接合を用いたフリップチップ工法が用いられてきた。しかし、今後のSiPの多ピン化、及び薄化に対して新しい技術が求められている。そこで、ワイヤー・ボンディングに代わる新しい配線方法として、積層するICチップ間をダイレクトに接合させる貫通電極(Through Silicon Via ;TSV)技術が開発された。⁽²⁾ TSV技法を用いれば、ワイヤーなどの取り回し問題が解消されるだけでなく、ワイヤーや、ボンディングパッドなどのエリアが不要となるため、更なる小型化を実現できる。貫通電極技術は、ICチップ内の上下を貫通する配線を形成し、さらにICチップとプリント基板とのコネクタとなる配線回路とバンプを形成させたインターポーザを接合することで構成される。図2に3次元実装(3D-IC)によるICチップの積層方法とその断面構造を示す。また、図3に超先端電子技術開発機構(Association of Super Advanced Electronics Technologies:ASET)で実施された3D-IC技術を用いた3層のシリコンウエハおよびインターポーザの積層実施例のSEM断面写真を示す。

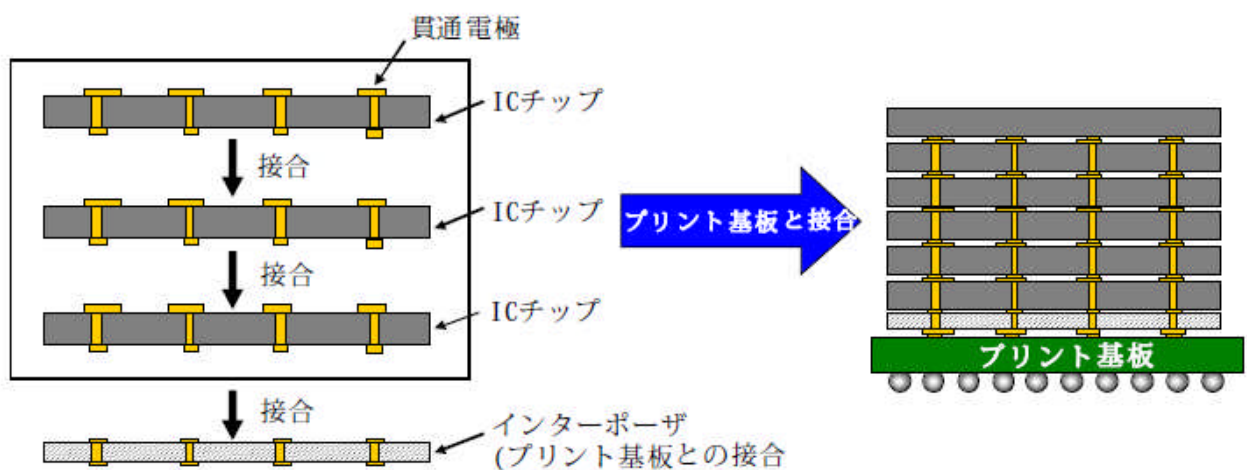


図2 3次元実装によるICチップの積層方法とその断面構造

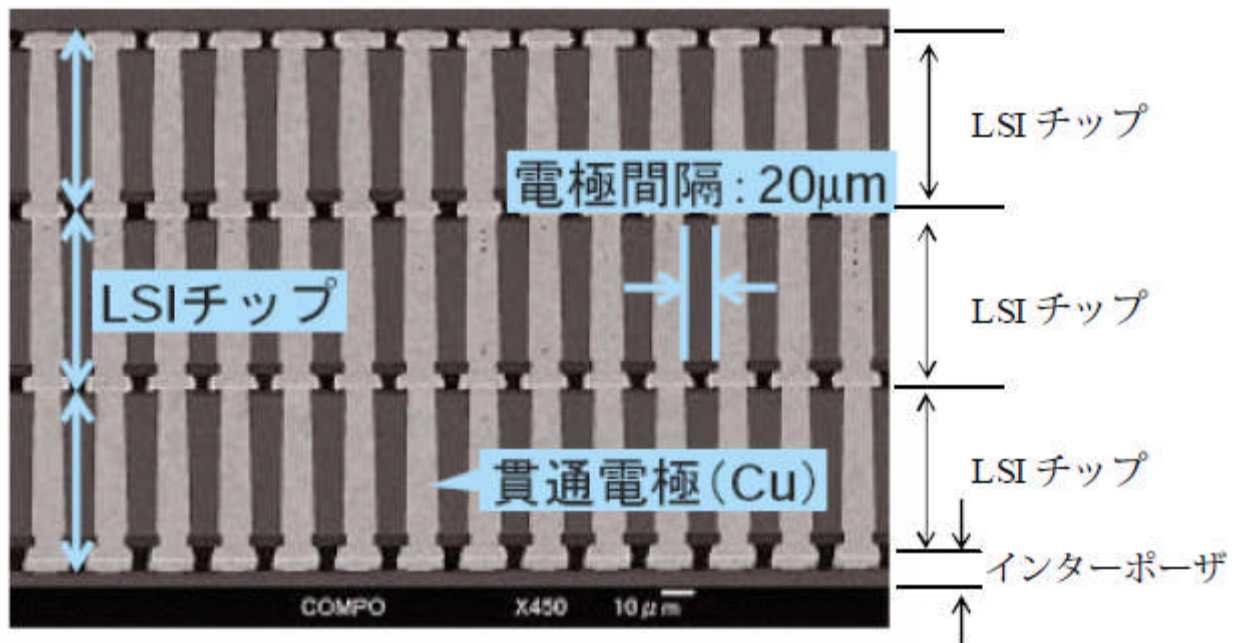


図3 シリコンウェハにインターポータ配線を形成された断面写真 (ASET)

1.2.2 3次元実装における厚膜銅基板に対する高速加工の必要性

3D-ICの製造プロセスにおいて、Cu-TSVが適用される場合の製造フローについて述べる。まず、シリコン基板の上の数 μm の表層にデバイス層が形成される。次に、デバイスが形成されたシリコン基板の表面側からTSVを形成するためにシリコンの深掘りエッチングによって、数十 μm のビアを形成し、電極形成のためにCuをめっきする。⁽³⁾ここで課題となることは、深いビアへCuがめっきされると同時に、ビア以外のフィールド部分に余分なCuがめっきされることである⁽⁴⁾。そして、この余分なCuを化学的機械的研磨(Cheical Mechanical Polishing ;CMP)で除去する必要がある。CMP後は、シリコン基板を裏面側からダイヤモンド砥石によるバックグラインディング(BG)、更には裏面研磨(Back Side Polishing :BSP)を行い、シリコンを数十 μm 程度の厚みまで薄化する。そして、薄化された複数のICチップ同士が接合される手順となる。このCuをCMP加工する際、従来からある一般的なデバイス用Cu研磨スラリーを用いた場合は、それらの研磨速度がせいぜい $1.0\mu/\text{min}$.程度であるため、

長時間研磨が必要になるという問題があった。⁽⁵⁾ 研磨速度を上げるために研磨条件(研磨荷重やプラテン回転数)の負荷を高めていく方法もあるが、Cu 配線層の Dishing 量が増加する恐れがあった。そこで、1 μ m/min を超える高速加工でありながら、配線不良の原因となる Dishing 量低減を可能とする CMP スラリーが期待されている。

1.3 単結晶炭化ケイ素基板の高速加工に対する必要性と課題

1.3.1 炭化ケイ素(SiC)

SiC は原子対あたり 8 個の価電子を持った一連の二元化合物であり、常圧では液相が存在せず、約 2000-2200[°C]以上の高温で昇華するという熱的安定性に加え、化学的、機械的安定性を有する材料である。また、SiC は 6H-SiC では 3.02eV、4H-SiC で 3.26eV という広い禁制帯幅を持つIV-IV族化合物半導体として古くから知られている。それぞれの原子の周りに異なる4個の最近接原子が正四面体配位をしている構造を持つ。Si と C はいずれもIV族原子であるため、それらの間の結合は基本的には Si と C が 1:1 の定比例化合物で、その結合は強固な共有結合である。しかし、Si が C よりも電気陰性度が大きいことから 18% のイオン結合性を持っている。Si-C の正四面体の配列に六方最密充填構造と立方構造とがある。六方最密充填構造では、繰返し周期の異なるものが多く存在するため、200 種類以上の結晶多形(ポリタイプ)が存在する。つまり、ポリタイプが生じる現象は、Si、C 原子単位層の最密充填構造を考えたときの原子の積み重なりの違いにより記述できる。⁽⁶⁾ 最初の数字は結晶の 1 単位胞に含まれる分子単位層の数を示し、後のアルファベットは結晶系を表している。立方晶系(Cubic)は 3C、六方晶系(Hexagonal)は 4H、6H である。菱面体晶系(Rhombohedral)では 15R が存在する。結晶成長において発生確率が高く、且つ重要となるポリタイプは、3C、4H、6H、15R-SiC である。ポリタイプの成因としては、各ポリタイプの自由エネルギーという熱力学的な側面と、結晶欠陥や渦巻成長機構などといった運動的な側面から考察されている。表 1 に Knippenberg により調査されたポリタイプ発生確率の温度依存

性を示すとおり、ポリタイプと成長温度には密接な関係がある。SiC はポリタイプによって熱安定性や発生確率が異なり、高温(約 2000[°C]以上)では、6H、15R、4H-SiC の発生確率が高く、低温(約 1800[°C]以下)では 3C-SiC が発生しやすい。SiC は各ポリタイプで禁制帯幅だけでなく移動度や不純物準位などの物性が異なるので、基礎物性の分野でも興味深い材料として注目されている。表 1 に代表的な SiC ポリタイプの主な物理的性質を示す。^{(7) (8)}

表 1 SiC ポリタイプの主な材料物性

	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC
格子定数 [[Å]	4.366	a=3.09 c=10.08	a=3.09 c=15.12
禁制帯幅 [eV]	2.23	3.26	3.02
電子移動度 [cm ² /Vs]	1000	1000	450
正孔移動度 [cm ² /Vs]	50	120	100
絶縁破壊電界 [MV/cm]	1.5	2.8	3
飽和ドリフト速度 [cm/s]	2.7×10^7	2.2×10^7	1.9×10^7
熱伝導率 [W/cmK]	4.9	4.9	4.9
比誘電率	9.72	9.7	9.7

1.3.2 SiC 基板

大きな炉内に SiO₂ とコークス(C)を詰め、中心部の電極に大電流を流して発熱させ、2000[°C]以上の高温で反応させると SiO₂ が還元されて SiC 基板が合成される方法である。モース硬度がダイヤモンドに次いで高いことを利用して研磨剤として、また高温耐性を利用して高温炉壁など、強度や構造材料として実用化されてきた。この場合、多くは 6H-SiC である。1955 年、Lely が昇華法を活用して、高純度 SiC 単結晶を製造する方法を報告⁽⁹⁾ してから、世界的規模で研究、開発が進められた。特に、Ge トランジスタでは使用温度の上限が 60°C 程度とされることから、高温で使用する電子デバイス開発の強い動機付けを受け、アメリカ合衆国政府が強い支援を始めた。しかし、Lely 法は自然核発生を利用する結晶成長技術であるため、形の揃わない単結晶が作製される。また、材料特有の結晶多形(ポリタイプ)現象に起因して、各種の多形が混在する問題があり、技術として進展が見えないまま実用されてこなかった。その後、Ge から Si デバイスへの時代が訪れ、現在に至っている。すでに、Schockley が SiC の優れた物性を認識し、Si の限界を打破する高性能デバイス実現の可能性があると予言していた。⁽¹⁰⁾ そして、ブレイクスルーとなった技術は 1981 年、Tairov らによって開発された改良 Lely 法⁽¹¹⁾ である。Lely 法では坩堝の壁に自然発生した核からの結晶成長であったが、改良 Lely 法では種結晶を用いることで、その種結晶に単結晶が成長する。この方法によって、直径 14mm のロッド状の 6H-SiC を得た。その後 1990 年以降から SiC がパワーデバイスとしての研究ターゲットとなり、現在に至る。

1.3.3 SiC パワーデバイス

全ての SiC ポリタイプは、Si と同様に間接遷移型のバンド構造を有する。数多くの SiC ポリタイプの中でも、デバイスへの応用に適していると考えられているポリタイプは、4H-SiC である。理由として、電子移動度、禁制帯幅や絶縁破壊電界が大きいこと、電気伝導の異方性が小さいこと、ドナーやアクセプタ準位が比較的浅いこと、良質の単結晶ウエハが入手でき、その上に高品質なエピタキシャル成長層を形成できるなどが挙げられる。表 2 に 4H-SiC、Si、GaN、ダイヤモンドの主な物性値と、それを基に計算した Johnson の性能指数は、高周波デ

バイス⁽¹²⁾、及び Baliga の性能指数は、パワーデバイス⁽¹³⁾を示す。それぞれ Si の値で規格化されている。4H-SiC の注目すべき物性は、絶縁破壊電界が Si の約 10 倍、電子の飽和ドリフト速度が約 2 倍、熱伝導率が Si の約 3 倍と高いことである。

表 2 4H-SiC、Si、GaN、及びダイヤモンドの主な材料物性と、性能指数

	4H-SiC	Si	GaN	ダイヤモンド
禁制帯幅 [eV]	3.26	1.12	3.42	5.47
電子移動度 [cm ² /Vs]	1000	1350	1200	2000
絶縁破壊電界 [MV/cm]	2.8	0.3	3	8
飽和ドリフト 速度 [cm/s]	2.2×10^7	1.0×10^7	2.4×10^7	2.5×10^7
熱伝導度 [W/cmK]	4.9	1.5	20	20
Johanson 性能指数 M_B	420	1	580	4400
Baliga 性能指数 M_J	470	1	680	13000
Key's 指数 M_K	8.9	1	6.9	35

上述したように SiC は Si の約 10 倍の絶縁破壊電界を有するので、Si の理論限界を大幅に超える高性能パワーデバイスを実現することが可能である。また、次世代基板としては、ダイヤモンドや窒化ガリウム(GaN)も物性値からみると期待できる材料であるが、SiC は他のワイドギャップ半導体と異なり、p 型及び n 型の伝導性が容易に制御できることや、Si と同様の熱酸化で Si 酸化膜が得られ、MOS 構造の作成が可能なのも、デバイス作製上極めて大きな利点である。現在では 4 インチ径までの単結晶基板が既に市販されており、その上へのホモエピタキシャル成長で素子化が可能であることも、他のワイドギャップ半導体にはない特徴であり、SiC がワイドギャップ半導体の中で、最も素子化研究が進んでいる所以でもある。

⁽¹⁴⁾ 現在、Si によるパワーデバイスの性能は、その材料本来の物性で決まる理論限界に近づいており、ブレイクスルーが強く求められている。特に、各種の汎用モーターやインバータ制御、電気自動車(EV)、高速鉄道やスイッチング電源などの分野で高性能パワーデバイスのニーズが大きい。また、SiC は温度耐性にも優れているため、パワーデバイスに用いることで 200°C 以上の高温環境においても動作が可能であり、冷却装置の大幅な小型化が期待されている。

1.3.4 SiC 基板に対する高速加工の必要性

SiC は熱的及び化学的にも安定であるため、素子の基板材料としては非常に期待されている。しかし、その物性上の特徴は、素子を形成するための基板形成までのプロセスにおいては加工難という問題を持つ。形成されたインゴットをマルチワイヤソーにて円盤状にスライスする工程で表層から深さ方向の数～数十[μm]に生ずるクラックやスクラッチなどの変質層が発生する。この加工変質層を除去するために粒子径 $1\ \mu\text{m/h}$ 以上の SiC やアルミナ粒子と金属定盤によるラッピングや、ダイヤモンド砥石によるグラインディング、ダイヤモンドポリッシングを行い、最終の表面仕上げに CMP が行なわれている。⁽¹⁵⁾ 図 4 に単結晶インゴットから素子形成までのプロセスを示す。

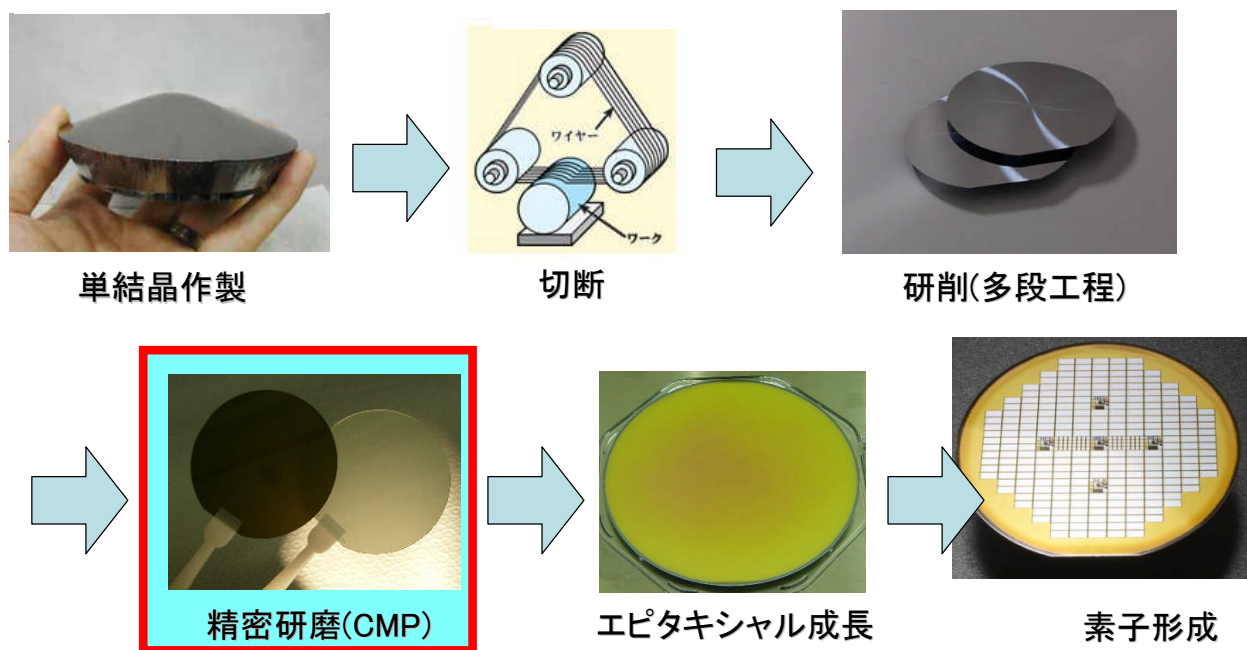


図4 SiCの単結晶インゴット作成から素子化までのプロセスフロー^{16),17),18),19)}

しかし、これらの加工は、基板スライスによって発生した加工変質層を速く除去したいがための手法であるため、初期の加工変質層を除去することは可能であるが、自らの加工起因による新たなスクラッチや表面粗さを生じる。スクラッチでは1-10nm深さ、表面粗さ(Ra)は約0.5-2nmと粗い表面となる。したがって、CMP研磨は、ダイヤモンドポリッシングまでの工程で生じたスクラッチと表面粗さを除去し、平坦、及び平滑性の高い表面を形成するため、重要な工程とされている⁽²⁰⁾。しかし、これまでのCMPでは、研磨速度が20-60nm/hと、非常に遅く、また、CMPの研磨性能を決定する研磨スラリーの反応機構が酸化反応を利用していることに起因して、基板全面での均一な平坦化性能が乏しく、表面粗さとスクラッチを除去するためには少なくとも6-10時間、長い場合は24時間のCMP研磨が必要であった。したがって、CMP工程は高コストであり、また長時間かけてCMP加工した表面が必ずしも平滑

性とスクラッチ除去が伴っていないこともあり、最終的にデバイス不良を招く原因とも言われてきた。

1.4 本研究の目的と構成

以上の背景を纏め、本研究の目的と構成を示す。

次世代半導体デバイスとして注目されている DRAM の薄片化、及び積層化で適用された TSV 技術における Cu の高速研磨、及びパワーデバイス用基板として耐熱性、耐圧性に優れた SiC 基板の高精度、且つ高速研磨を目的とした研究を纏めたものである。

第1章は緒論であり、配線材料である Cu の高速加工に対する必要性と課題を背景技術と共に述べる。さらに単結晶 SiC 基板の高速加工に対する必要性と課題を、SiC がパワーデバイスとして適用される背景と共に説明し、本研究の位置づけを明確にする。

第2章では、まず CMP 技術の概念について述べ、本研究で行なった CMP 手法、及び各研磨条件について説明した。また、Cu 及び SiC の表面解析に用いた装置について説明する。

第3章では、厚膜 Cu の高速研磨に関して、Chemical Enhanced Planarization (CEP) という概念を考案し、金属材料である Cu のエッチング性と溶解保護性を兼ね備えた研磨スラリーの開発を行い、更にもその特徴を研磨荷重及び研磨中の研磨挙動から考察し、CEP 概念で形成した溶解保護膜を解析した結果について明らかにする。また、実際の厚膜銅めっき配線パターン基板を研磨し、CEP の今後の高速 Cu 研磨スラリー開発に対する方向性を示す。

第4章では、単結晶 SiC に高速 Cu 研磨の思想を適用し、従来の SiC 研磨スラリーの酸化反応を利用した研磨メカニズムの挙動を解析すると共に、新たに考案したアミンを用いた研磨スラリーによる高速研磨の特徴を研磨挙動から説明し、SiC と研磨スラリーの界面で新たな反応機構を提案する。また、これを実証すると共に、高精度研磨を両立する機構について論ずる。

第 5 章では、実際にパワーデバイス用基板として主流になりつつある off-axis の 4H-SiC 4° off 基板の研磨性能を、第 4 章で考案した研磨スラリーと、従来型の酸化剤である過酸化水素(H₂O₂)を利用したスラリーとで比較評価する。更に、4° off 基板の CMP における研磨挙動を考察することで第 4 章にて論ずる基板表層の結晶構造領域について更に述べ、CMP 研磨が結晶へ及ぼす効果を明らかにする。

第 6 章では、総括であり、高速、高精度研磨を目的とした本研究の結論を述べるとともに研究成果の継承、並びに将来展望について述べる。

第 2 章 実験方法及び評価方法

2.1 緒言

Cu、及び SiC 材料の高速高精度加工を目的として CMP 技術を本研究では用いた。CMP は、化学種の要素と物理的な機械的要素が組み合わされることによる相乗効果によって研磨速度や平坦性などの研磨性能を向上することができる技術である。本章では、CMP の原理について説明し、本研究に用いた研磨装置、研磨消耗材料、分析、及び解析装置について説明する。

2.2 化学的機械的研磨(Cheical Mechanical Polishing)

CMP 加工技術は、微細化、高速、高精度加工という課題に対して、未だ発展途上の段階である。現在の CMP における要求性能としては、研磨後のウエハ表面精度の向上、高スループット化に伴う研磨レートの向上が挙げられ、CMP に用いる研磨装置、研磨パッド、及び研磨スラリーのような消耗材の改良がそれらのキーポイントになっている。図 5 に CMP に用いられる各研磨消耗材と CMP 機構の概念図を示す。

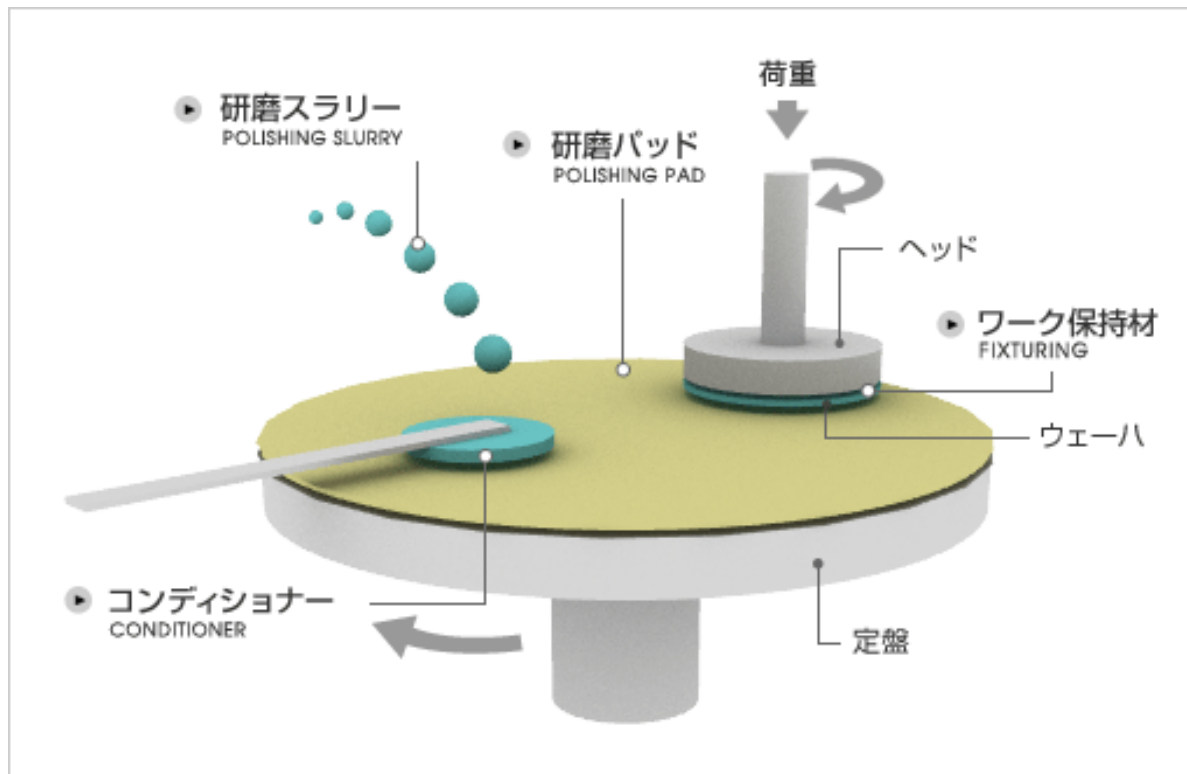


図 5 CMP 消耗資材と CMP 機構

$$M = k \cdot p \cdot v \cdot t \quad (1)$$

M : CMP 研磨除去量、 k : プレストン係数

p : 加工荷重、 v : 相対速度、 t : 加工時間

図 5 の CMP 研磨装置によりウェーハ加工するときの CMP 研磨除去量 M は、次いで表されるプレストンの式によって示される。ウェーハ面内の研磨荷重、相対速度をウェーハ全面にわたり均一にすることが、重要な課題となる。ウェーハの均一性及び加工能力を同時に確保するために最も重要な要因となるのが、消耗資材である研磨スラリーと研磨パッドである。化学的作用が複合化された研磨スラリーでは、プレストン係数 k により加工量 M が大きく変動する。プレストン係数の値は、スラリーの化学液、スラリー中に含まれるコロイダルシリカ砥粒、 pH 、

温度、パッドの表面状態、基板表面の凹凸状態などの変化の影響を大きく受けるとされている。特に CMP に使用されるスラリーは、研磨に対して最も直接的に寄与するとされているため、超微細化、高精度化に伴い、研磨対象物となるワークに対するケミカル的な反応メカニズムや砥粒によるメカニカル的な作用が解析され、更に高性能化が進んでいる。⁽²¹⁾

2.3 実験方法

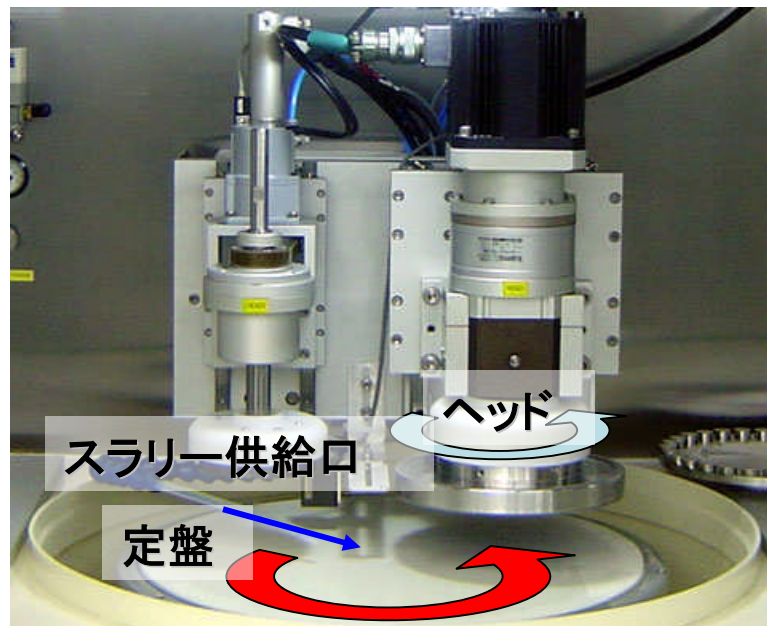
CMP 研磨評価では研磨装置として ECOMET4(Buehler 社)及び Poli500(G&P 社)を用いた。ECOMET4 は、定盤サイズ 300[mm]、ヘッドサイズ 150[mm]に対して、第 3 章では ϕ 100[mm]のガラスエポキシ樹脂板上に 70[μ m]の銅箔をラミネートした基板をテンプレートアッセンブリー (T/A ニッタハース社)上に保持し研磨に用いた。第 4 章以降では Cree 社が市販しているシリコン(Si)面が Epitaxial Ready (Epi Ready) の直径 75[mm]単結晶 4H-SiC の on-axis、及び 4° off 基板を固形ワックスによって直接固定することで研磨評価を行なった。Poli500 は、定盤サイズ 500[mm]、ヘッドサイズ 150[mm]に対して、研磨に用いた基板は、第 3 章ではラミネートされた銅箔基板、第 4 章では単結晶 SiC 基板をそれぞれが上記と同様の方法によって保持、または固定することで研磨に用いた。図 6 に本研究で用いた研磨装置の概観図を示す。



(a) ECOMET4



(b) Poli500



(c) Poli500 の研磨定盤及びヘッドの配置

図 6 研磨装置の概観図

研磨において、基板の保持方法は研磨による平坦性に対する精度と密接に関係する。CMP における基板保持方法は、T/A とワックスマウントの 2 つに大別される。T/A とは、ミクロで無数の吸盤構造を有したポリウレタン製のシートであり、これに研磨中に基板の飛び出しを防止する目的のガイドリング状のリングが接着されたものである。T/A の場合、基板に反りがある場合や、T/A と密着するワークの表面粗さやうねりなどの形状によっては、研磨中に研磨対象物が離脱する可能性が高くなる。また、数時間単位の長時間研磨を行なう場合、ポリウレタン製シート部分への研磨スラリーの混入により、ポリウレタンの劣化が加速させ、同じく研磨対象物を離脱させる原因となるため、T/A は不向きである。ワックスは、基板対象物の形状や表面状態、長時間研磨に対しても、保持性が非常に高くなる。しかし、ワックス塗布、及び溶解でのワックスの厚み斑が、保持されたワークの加工精度に直接影響するという問題もある。したがって、加工プロセス前のワークの状態によって保持方法を選択する必要があるといえる。本稿での銅ラミネート基板は、加工での高精度が求められるため、ウエハ保持材である T/A を選んだ。単結晶 SiC では数時間の連続研磨を行うため、ワックスによる保持方法を選定した。

本研究第 3 章では、マウンティングフィルムとして R303 (ニッタハース社)、ガイドリング材としてはガラスエポキシ樹脂を採用した構造体を用いた。R303 は、強固にワークを保持することができ、研磨中の圧力変化や凹凸に対する追従性能が優れているため採用した。またブランク材として採用したガラスエポキシ樹脂は、その強度から研磨応力に対する磨耗性が低いため、ウエハの離脱防止に期待できるので採用した。図 7 にこれを示す。

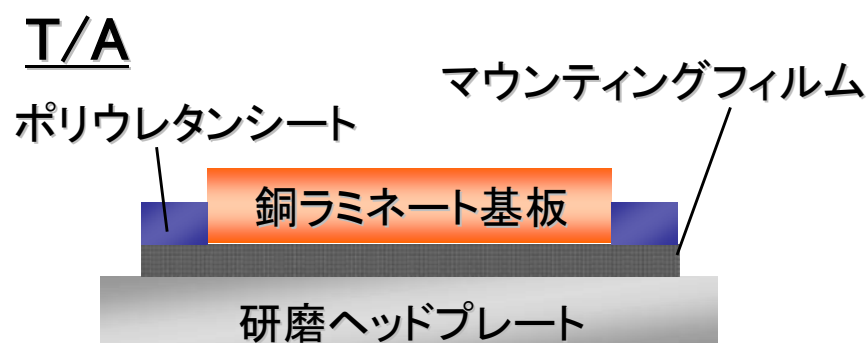


図 7 T/A の構成図と Cu 基板の保持

ワックスとは、広義にロウ状物質の総称で、一般的にはツヤ出しや表面保護などを目的とする固形状や液状の材料全般を指すことが多い。精密加工の分野では、切断・研削・研磨などの加工の際、機械的なチャックが困難な場合に用いる「仮止め用接着剤」を、その原料が主にロウ状の物質であったことからワックスと呼ばれるようになった。⁽²²⁾ 接着剤の分類では、「ホットメルト系」に属す。構成成分は、ワックス分、樹脂分、添加剤である。ワックス分は主に塗布による厚み精度に関わる粘度、伸び及び可撓性等をコントロールする。主に、油脂、カルナバ、パラフィン、木ロウ、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)を指す。樹脂分は主に保持力に関わる接着力、耐衝撃性、硬度等をコントロールする。ロジン、シェラック、酢酸ビニル、ナイロン、アクリルなどの各種ポリマーがある。添加剤は主に洗浄性、酸化防止、耐熱性、及びぬれ性などを調整するために添加される。これには界面活性剤が用いられている。本研究においては第4章、5章及び6章にて固形ワックス(ABR-30 ;日化精工社)を採用した。固定方法を以下に述べる。脱着可能なヘッドをCMP装置から取り外し、ホットメルトで100-120℃まで加熱し、ヘッドの表面温度が安定するまで5min精置した。加熱したヘッドに固形ワックスであるABR-30を溶かし、SiC基板を置いた。これをプレス機で3min加圧後、60min冷却した。冷却後、余分にはみ出したワックスをアセトンで拭き取りヘッドへの基板固定を完了とした。基板を固定したヘッドは、研磨装置の取り付け部に固定した。図8にこれを示す。

固形ワックス

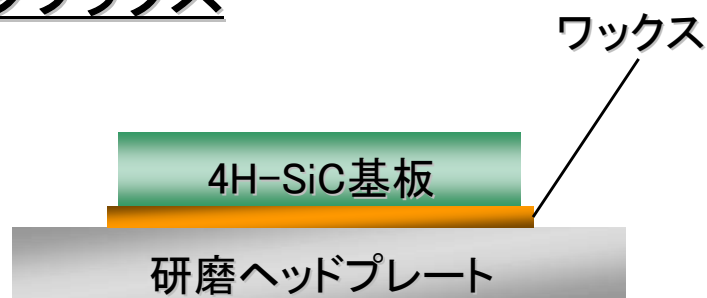


図8 ワックス保持の構成図と4H-SiC基板の保持

定盤に貼り付ける研磨パッドは、加工後の対象物基板の厚み平坦性や表面粗さ状態と密接する重要な材料である。第3章ではマイクロポアを含むポリウレタン製研磨パッドに同心円上の溝を加工した IC1400 (ニッタハース社)を選定した。第4、5、6章では、涙的構造を有し、且つエンボス加工を施した Supreme RN-H (E) (ニッタハース社)を選定した。これらパッドは研磨前に Break In と呼ぶ前処理を行なった。IC1400 では、ミクロンサイズのダイヤモンドが電着により固定されたコンディショナーを研磨パッド表面と擦り合わせることでパッド表面粗さと厚み斑を整えるコンディショニング工程を施した。⁽²³⁾ コンディショナーは、ディスクプレート上に直径 150 μ m のダイヤモンドが 550 μ m 間隔で正配列された AD3BG-150855(KINIK 社)を用いた。Supreme RN-H (E)では、パッド表面のクリーニングを行なうブラッシング工程を施した。コンディショニング及びブラッシング条件は表3に示す。また、例として、IC1400 を Break In 処理前後で変化したパッドの表面 SEM 像を図9に示す。

Break In は、研磨パッド表面のマクロ領域のうねりを除去し平坦面にすることや、ミクロ領域ではパッド表面に1ミクロン以下の表面粗さを形成するために行なう。これらは、研磨スラリーのコロイダルシリカがパッド上で効率的な仕事を行なうために重要である。⁽²⁴⁾ これら準備の完了後、研磨を開始した。表3に Cu、及び SiC の研磨の Break In 条件を示す。

表3 研磨評価における Cu、及び SiC 研磨での Break In 条件一覧

Cu Polishing			SiC Polishing		
polisher	ECOMET4 , Poli500		polisher	ECOMET4 , Poli500	
pad type	IC1400		pad type	Supreme RN-H (E)	
Break In item	AD3BG-150855 (KINIK)		Break In item	Nyron Brush	
Break In Process time	[min.]	10	Break In Process time	[min.]	10
Conditioning Process time	[min.]	0.25	Conditioning Process time	[min.]	10

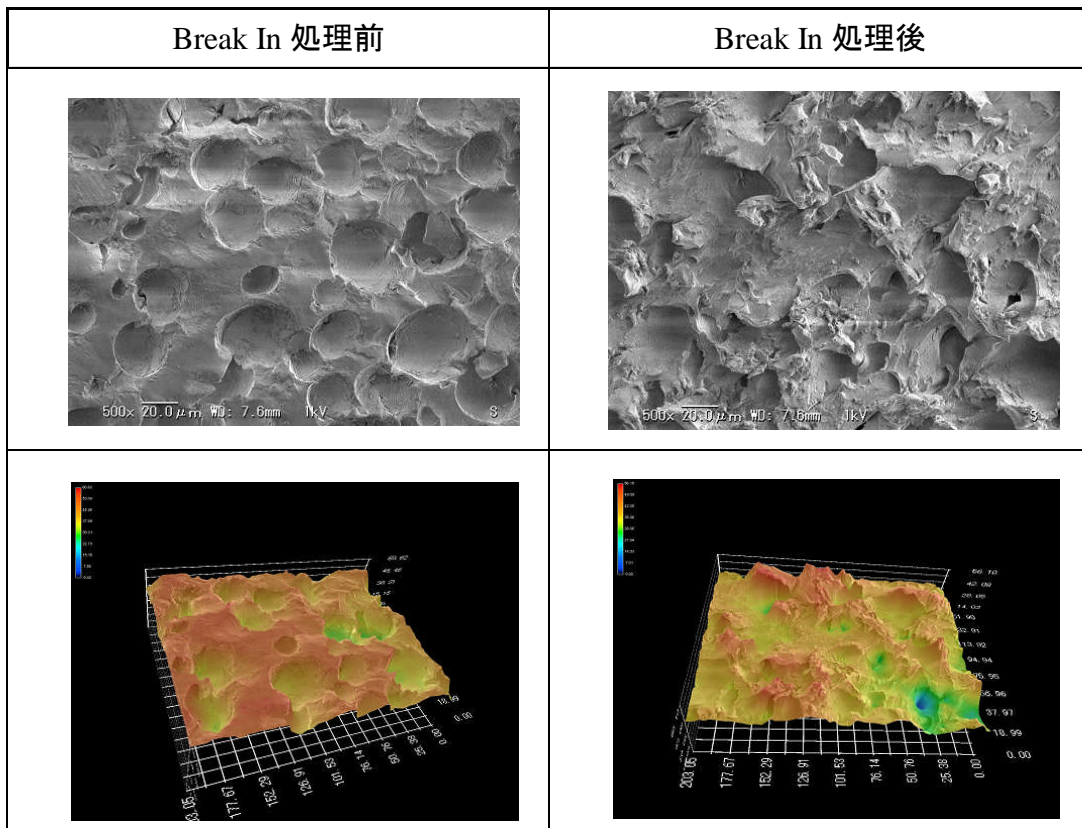


図 9 Break In 処理によって変化したパッド表面の SEM 像

研磨では、研磨パッドが貼り付けられた定盤を回転させながら研磨を行なう。Cu、及び SiC での研磨条件は表 4 に纏めた。

表 4 Cu、及び SiC-CMP での標準とした研磨条件

Cu Polishing			SiC Polishing		
Polishing pad	IC1400		Polishing pad	Supreme RN-H (E)	
Down force	[hPa]	---	Down force	[hPa]	300
Velocity	[rpm]	100	Velocity	[rpm]	130
Slurry flow rate	[ml/min.]	50 (Non recyle)	Slurry flow rate	[ml/min.]	100 (Recyle)
Polishing time	[min.]	1	Polishing time	[min.]	180

第3章のCu研磨では、1minあたりに除去された厚み変化量を研磨速度として評価している。研磨装置はPoli500を使用し、パッドはIC1400を用いた。定盤及びヘッドの回転数は72rpm、スラリー流量は100ml/minとした。研磨ウエハは、研磨対象物であるCuが20 μ mめっきされた膜厚ウエハを使い、60s研磨した。研磨速度(R.R.)は、四探針法を用いたSRスコープRPM30-S(Fisher社)にて測定した。四探針法とは、導電性薄膜のシート抵抗を測定する手法で、イオン注入、メタルCVD、シリコン基板など、半導体プロセスの評価及び管理に幅広く使用されている。薄膜の電気的特性を評価する際、シート抵抗による測定を行う。ここで、シート抵抗の定義を下式2に示す。

$$\rho_s [\Omega/\square] = \rho / t. \quad (2)$$

ρ_s :シート抵抗 ρ :抵抗率 t:膜厚

実際の測定には、シート抵抗値を求め、Cuの膜厚に変換して出力する。測定は、基板表面をX方向に10点測定し、研磨速度は、研磨前後の膜厚変化から1分単位の除去量を算出した値となる。また、研磨後のウエハの表面状態を金属顕微鏡で観察した。パターンウエハは、配線深さ20 μ m、配線幅が100 μ mに20 μ mのCuがめっきされた基板を140 g/cm²の荷重で研磨し、その段差解消性、及びDishing量を接触式プローブ測定器(東京精密社製)で測定した。また、研磨後の断面写真をSEMにて観察した。

Cu-CMPでは、平均粒子径70nmの真球状、または真球に近い形状のコロイダルシリカが分散された分散液を用いた。第3章では、エッチング性とエッチングに対する保護性についての研究となるため、アンモニアと過酸化水素及びコロイダルシリカ分散液で構成されたエッチング液をベースとして、一般的にCuのエッチング防止剤として使われているBTAをベーススラリーに添加したものをSlurry-Aとした。また、ベーススラリーに本研究で提案するChemical Enhanced Planarization (CEP)を可能とするエッチング防止材料としてNHM (New Hydrophobic Molecular (NHM))を添加した。これをSlurry-Bと称した。

第4章では、研磨装置として Poli500 及び ECOEMT4 を用いた。パッドは、Supreme RN-H (E)である。研磨装置が Poli500 の場合、定盤及びヘッド回転数は、100rpm、スラリー流量は 100ml/min とした。研磨ウエハは 3 インチの 4H-SiC N 型 on-axis 基板、または同 4° off 基板である。On-axis 基板に関しては、第4章、4° off 基板に関しては第5章にて研究結果を述べる。

SiC-CMP においてもコロイダルシリカは第3章と同様のものを用いた。第4章以降では、2種の酸化剤、及びアミン、アンモニウム塩をそれぞれ1種選び、コロイダルシリカが分散された分散液にそれぞれ添加、研磨を行なった。各添加剤の特徴と目的を以下に記す。酸化剤は、酸化作用によって SiC を酸化し、研磨を促進する効果のある材料である。酸化剤は、平均粒子径 70[nm]のコロイダルシリカが分散された分散液にそれぞれ所定の濃度を添加、溶解させて、評価を行なった。酸化剤には、過酸化水素水、過ヨウ素酸をそれぞれ選んだ。本研究において、SiC-CMP 系内において SiC が活性となることがわかるため、活性化した SiC の研磨速度向上を目的として、活性化した SiC、つまり Si*または Si-O-C*と反応が期待できる材料として、シリコンのエッチングやシリコンとのキレート形成で知られている、アンモニウム塩⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ 及びアミンを用いた。アンモニウム塩としては、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、アミンとしては、ピペラジンをを用いた。TMAH はシリコン(Si)のエッチャントとして広く利用されている。ピペラジンは、低温状態ではシリコンに対してエッチングせず、CMP などの研磨による摩擦熱によってシリコンとエッチング、もしくはキレートを形成することで知られる。R.R. は研磨前後の重量変化と比重、及び総研磨時間と基板表面積から 1h あたりの厚み変化を算出した。

$$R.R. [nm/h] = W d / S t . \quad (3)$$

CMP 研磨前後の重量変化 : W

研磨対象物の比重 : d

研磨時間 : t

基板面積 : S

表 5 に第 3 章、表 6 には 4 章以降で用いたそれぞれのスラリー組成一覧について示す。

表 5 Cu-CMP 評価に用いたスラリー組成一覧

	H ₂ O ₂ (0.58mol/L)	NH ₄ OH (1.17mol/L)	Enhancer	Colloidal Silica (5wt%)
Etchant	○	○	---	○
Slurry-A	○	○	BTA (0.15mol/L)	○
Slurry-B	○	○	NHM (0.15mol/L)	○

表 6 SiC-CMP 評価に用いたスラリー組成一覧

	H ₂ O ₂ (1.44mol/L)	H ₅ IO ₆ (1.44mol/L)	TMAH (0.1mol/L)	Piperazine (0.1mol/L)	Colloidal Silica (30wt%)
Non add.	---	---	---	---	○
H ₂ O ₂	○	---	---	---	○
H ₅ IO ₆	---	○	○	---	○
TMAH	○	---	○	---	○
Piperazine	○	---	---	○	○
H ₂ O ₂ +Piperazine	○	---	---	○	○

2.4 評価方法

第 3 章では、銅表面反応層をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)にて解析した。また、研磨中の摩擦力測定を研磨装置 Poli500 に備え付けられたフリクション解析装置にてモニタリングした。フリクション測定は、研磨ヘッドにかかる研磨中のせん断力をヘッド内に内蔵したセンサーからの電流値から算出している。

第 5 章以降の表面観察に関し 100×100 μm 視野では、非接触三次元平面度測定装置 (Wyko NT-1000 ;Veeco)にて観察を行い、10×10 μm、及び 2×2 μm では、原子間力顕微鏡(SPI-465 ;セイコーインスツルメンツ)にて観察を行なった。NT-1000 は、光源から発せられた光が、ビームスプリッターでサンプル側とリファレンス側に分けられる。サンプル側で反

射した光とリファレンスマirror側で反射した光とによって干渉縞が発生し、この干渉像(位相情報)を高さ情報に変換し三次元形状像として表示する。光の波長のズレを利用しているため垂直分解能が非常に良く(1nm 以下)、垂直分解能がレンズの倍率に直接依存しないため、高分解能を維持したまま低倍率レンを使用でき、本研究のような SiC 表面状態の 100 μ m 程度の範囲についての凹凸形状を精度よく観察するためには非常に適した装置である。図 10 に測定装置機構のイメージを示す。SPA-465 は、走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope :SPM) の一種であり、大気圧下で数 μ m 程度の極微小な領域での凹凸やスクラッチ、原子レベルでの表面粗さをカンチレバーと呼ばれる 1 μ m 程度の微小な先端をもつ探針と、試料との間に働く原子間力を検出することで、正確に観察、及び数値化するには最も重要なツールである。カンチレバーには SI-DF40P(シリコン製)を使用した。

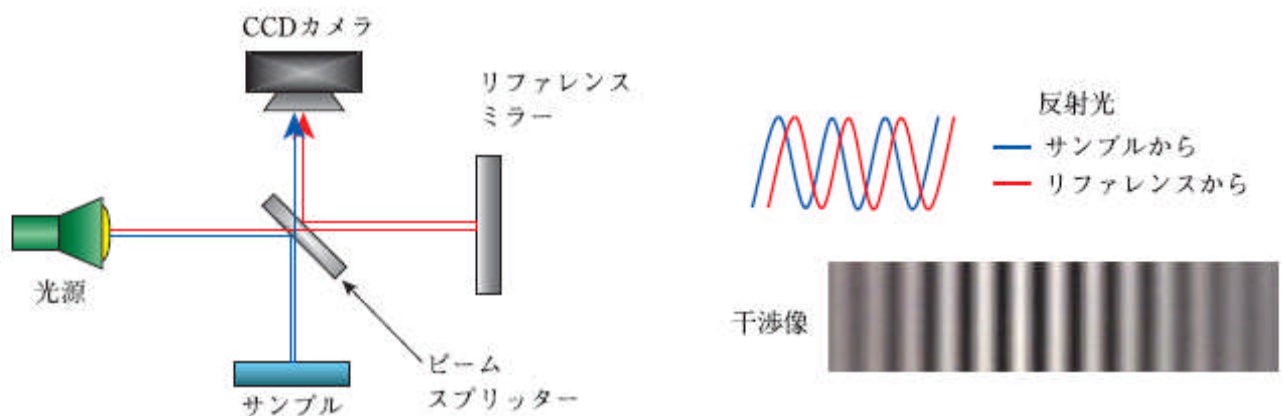


図 10 非接触三次元平面度測定装置の原理図

次いで第 6 章以降では、SiC 基板表層の欠陥準位や加工変質層と CMP の関係性を評価するために、ラマン分光法、フォトルミネッセンス法、X 線反射率法、X 線回折法を用いた。以下にそれぞれの分析法について述べる。

ラマン分光法

SiC は多くのポリタイプを有していることは第 1 章でも述べた。各ポリタイプに特有な折り返しモード(Folded mode)と呼ばれるラマンバンドが観測されるので、このバンドの測定からポリタイプの判定ができる。また、これらのラマンバンドは欠陥の影響を受け、強度、形状が変化するので欠陥の評価に用いられる。これまで欠陥の検出には X 線回折、High Resolution TEM、ラマン分光法などが主に使われてきた。その中でも、ラマン散乱分光法は SiC 結晶の構造と電気特性の両者についての情報を得ることができ、且つマイクロアナリシスが可能なので、X 線、粒子線を用いた解析と並んで、広く用いられるようになった。^{(27) (28)}

欠陥を含まない完全結晶に対するラマン散乱過程では、フォノンと入射光、散乱光との間で波数ベクトル保存則が成立する。欠陥が存在して周期性が失われると、この保存則が部分的に破れ、新たなラマンバンドが観測されたり、バンドの形状がゆがんだり、広がったりする。

本研究においては、研磨面に対してラマン測定を行うことで極表層に存在する加工変質層や基板自体に存在する欠陥を研磨で除去されるかを評価するために用いた。また、光源は、試料の表層 100nm 以下の結晶情報取得を目的とするため近紫外光源を選んだ。

フォトルミネッセンス (PL)

半導体結晶を光で刺激した際に結晶から放出される光がフォトルミネッセンス(PL)であり、結晶の様々な性質が反映されている。これを利用して PL 光の分析から結晶の評価を行なうことを PL 法という。PL 法では、不純物または欠陥が形成する電子準位を経由する再結合過程に着目する。半導体結晶に禁制帯バンドよりも大きい光子エネルギーの光を照射すると、伝導帯・価電子帯には過剰の電子・正孔が生じる。これらは再結合によってはじめの熱平衡状態に戻るが、発光性最結合過程において PL 光が放出される。SiC 結晶は間接遷移型半導体であるため、一般に発光再結合過程では運動保存のためのフォノン放出が必要となる。したがって、発光効率は低くなる。本研究で用いた 4H-SiC では、Si-site と C-site の各サイトにおいて hexagonal-site と、cubic-site が存在し、これらによっても電子準位が異なってくる。その他、Si 面、C 面によっても電子準位が異なることもあり、PL スペクトルには単一

の不純物に起因するものであっても、スペクトルを複雑にする原因でもある。本研究においては 325nm の He-Cd レーザーを励起光源として用いる。近年、積層欠陥など結晶に起因する欠陥を解析するためには、より低波長の例えば 244nm の遠紫外(DUV)光源などを用いることが望ましいとされている⁽²⁹⁾ が、本研究では CMP 研磨による表面の加工変質層を目的とするため、近紫外領域の He-Cd レーザーを選んだ。

X 線電子分光法(XPS)

サンプル表面に X 線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、対象物の極表面層数ナノの構成元素とその電子状態を分析することができる。本研究では第 4 章において、新提案した反応機構を調査するために SiC 基板表面層の分析に用いた。

第3章 厚膜銅配線材料の高速研磨

3.1 緒言

これまでの一般的なデバイス用 Cu 研磨スラリーでは、Cu の溶解(エッチング作用)を極力抑制させた特徴を持つスラリーが多く考案されてきた。そのため、ほとんどの Cu スラリーでは、防食剤や耐食剤によって Cu 表面に防食膜を形成させている。防食膜を形成する材料としては、特にベンゾトリアゾール(BTA)が有名且つ一般的である。例えば、この BTA は Cu に対して、結合が非常に強固なため、エッチングの防止効果の高い研磨スラリーとなり、研磨後の平坦性は良好となる。しかし、形成される防食膜の吸着性が強いため、強固な膜となり、研磨での除去が困難となってしまう。したがって研磨速度が低くなる問題があった。⁽³⁰⁾一方で、高速加工が可能な手法として“ウェットエッチング”がある。ウェットエッチングは、過去より Cu の加工方法において一般的に用いられてきた手法であり、容易に数～十数 $\mu\text{m}/\text{min}$ 以上の高速加工が可能である。しかし、問題はウェットエッチングが化学反応のみに依存するので、加工が等方的に進行する。したがって、半導体の微細研磨や、貫通電極(Through Silicon Via :TSV)の平坦性が要求される工程では、適用が困難とされてきた。このように、高速研磨と高平坦、高平滑化の両立は非常に困難であった。そこで、新しいコンセプトとなる“Chemical Enhanced Planarization (CEP)”を提案する。

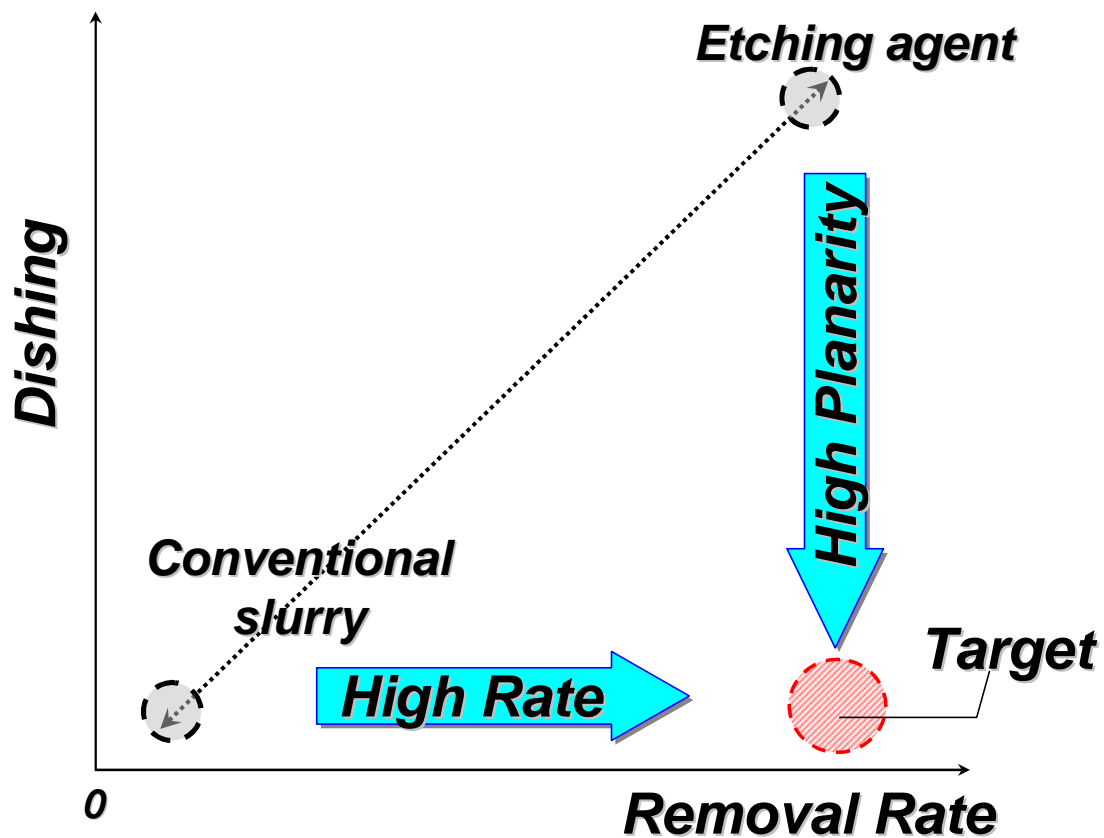


図 11 一般的な研磨速度と Dishing の関係と、目標とした研磨性能のイメージ図

3-2 厚膜銅の高速研磨を可能とする Chemical Enhanced Planarization(CEP)

CEP は、エッチングと同等の加工速度でありながら、エッチングで発生する Dishing などの加工不良が起こらない新たな概念となる。図 11 に研磨速度と Dishing の関係から目標とする研磨性能領域を示す。CEP では、銅表面に特殊な反応膜を形成させることで、ウェットエッチングレベルの高速研磨速度でありながら、高平坦性及び高平滑化が実現できる。つまり、“エッチングを抑制させながらエッチングする”という新しい試みのコンセプトである。図 12 に CEP の概念図を示し、以下にそれぞれの工程で起こる反応機構について説明する。

1. Cu 表面にエッチングを防止する反応膜を形成させる。この反応膜は圧力感応型の特殊な膜である。
2. 形成された反応膜は、研磨パッドとの接触摩擦および所定の荷重以上でのみ脱離するため、凸部から選択除去される。
3. 反応膜が脱離除去された箇所から Cu のエッチングが開始される。
4. 所定の荷重以下または接触摩擦力が低くなることで、再びエッチングを防止する反応膜が形成される。

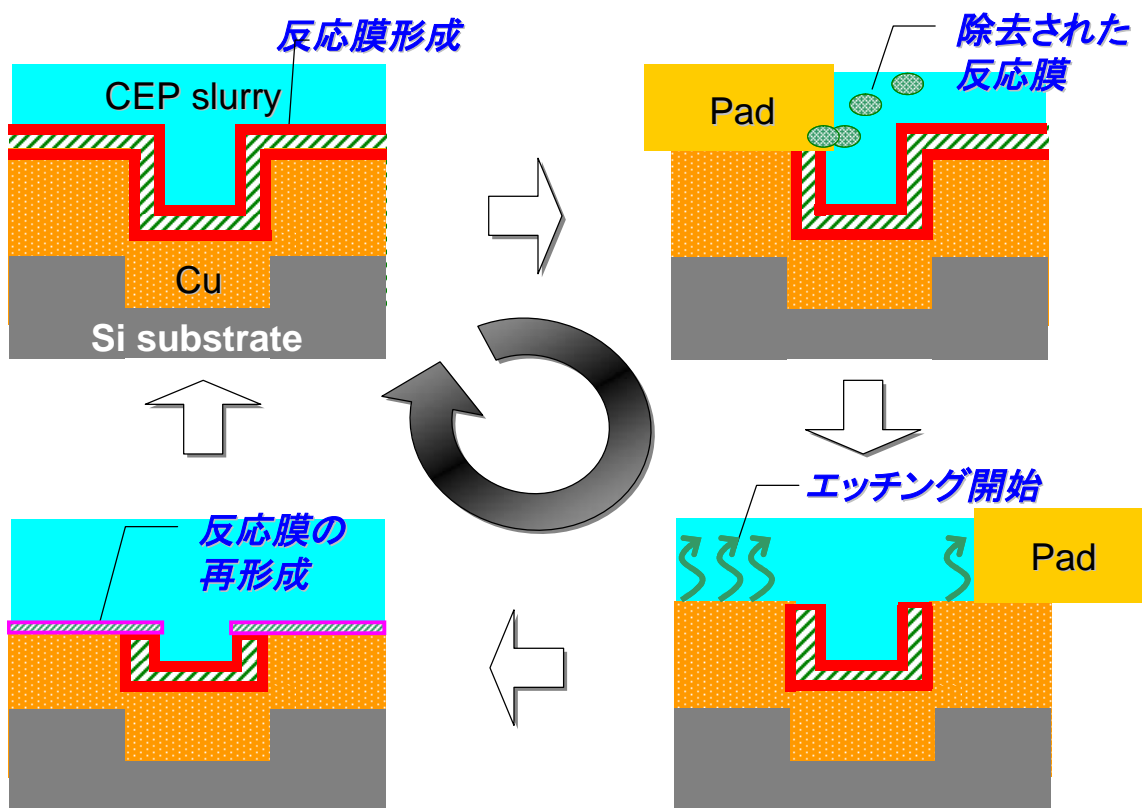


図 12 提案する CEP サイクルイメージ図

図 13 は、CEP スラリーと研磨荷重の関係についての理想となる挙動のモデルである。本モデルでは、CEP を実現させるために重要となる 3 つの特徴的な効果が、それぞれの研磨荷重領域にある。1 つ目は、低荷重で研磨速度が低い領域である。この領域は、反応膜が

エッチングから Cu 表面を保護する領域であり、研磨速度は極力ゼロであることが望ましい。何故ならば、研磨の状態において、研磨対象物とパッドの接触は、設定した荷重を中心に圧力の分布がある。そして、凹部では設定荷重以下の圧力が負荷されるので、この圧力領域において反応膜は除去され難いことが、高平坦化にとって重要な要素となる。2つ目は、研磨が進行する荷重領域であり、エッチング性能の高さを意味する。つまり、反応膜が除去された状態となるので、この領域で研磨速度が高ければ、高速研磨が期待される。そして、3つ目は、上記2つの荷重領域の間に存在する閾値(スレッシュホールド)の領域である。この領域は、反応膜の膜質を意味していると考えられる。スレッシュホールドの範囲が狭ければ、圧力に対して反応膜が容易に脱離できることを表し、圧力感応性に優れた膜であるといえる。これら3つの要素を備えれば、優れた研磨速度と平坦、及び平滑性を実現できるのである。

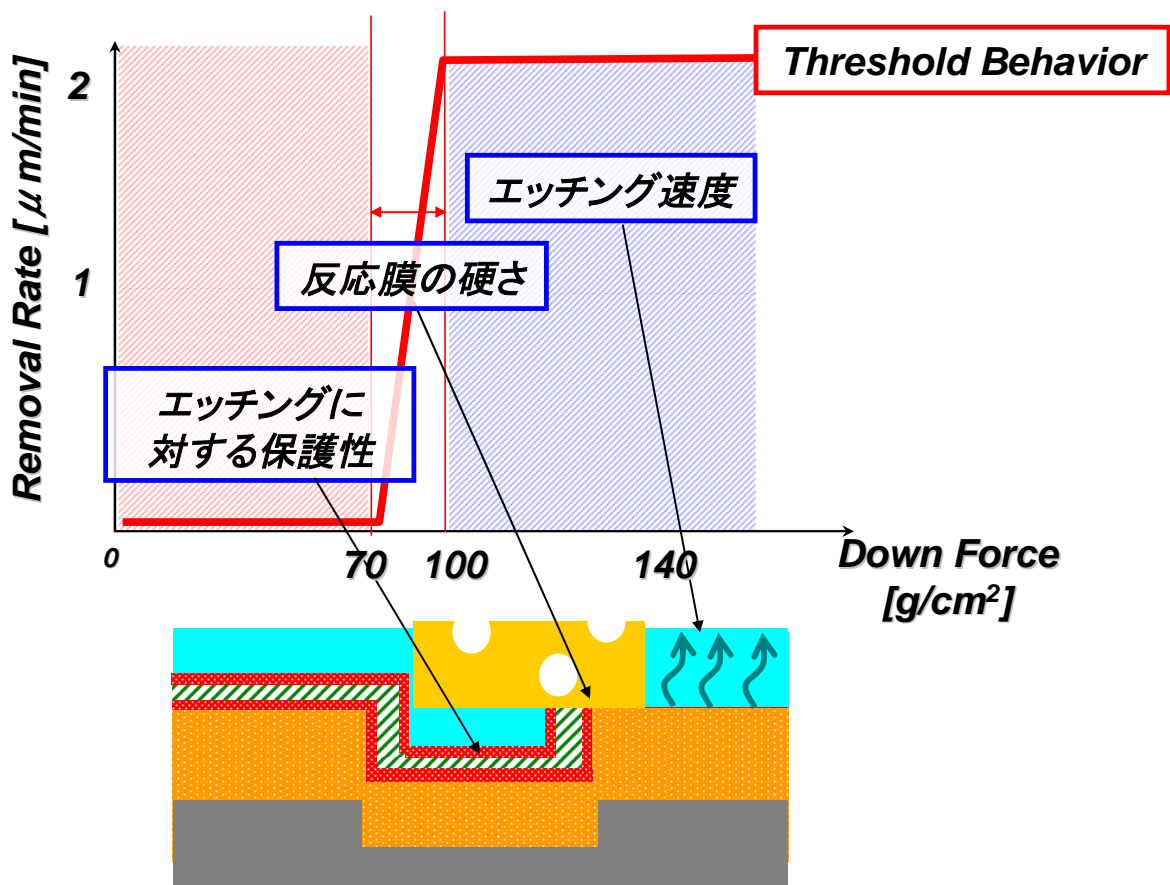


図 13 CEP を可能とするスラリーと研磨荷重との目標とする関係

3-3 高速化に寄与する反応種による研磨速度の研磨荷重依存性

CEP コンセプトの研磨性能を知るために、スラリーの研磨荷重と研磨速度の関係を評価した。結果を図 14 に示した。本項で評価に用いたスラリーは第2章の表 5 に示している。

Etchant を用いた場合の研磨速度は、荷重に対して依存性が無く、いずれの荷重においても $2.0 \mu\text{m}/\text{min}$ 程度となった。BTA を添加した Slurry-A の研磨速度は、70、140 及び $350\text{g}/\text{cm}^2$ の研磨条件において、いずれも $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ 以下と低く、荷重に対して研磨速度は増加しなかった。NHM を添加した研磨スラリーの研磨速度は、荷重 $70\text{g}/\text{cm}^2$ 以下で $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ 程度である。一方、 $140 \text{g}/\text{cm}^2$ 以上では $2.5 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上の研磨速度となり、 $70\text{-}140\text{g}/\text{cm}^2$ の間に急激な研磨速度上昇が起こる閾値(スレッシュホールド)が見られ、CEP コンセプトの NHM を添加したスラリーが高い圧力感応性を持つ結果を得た。

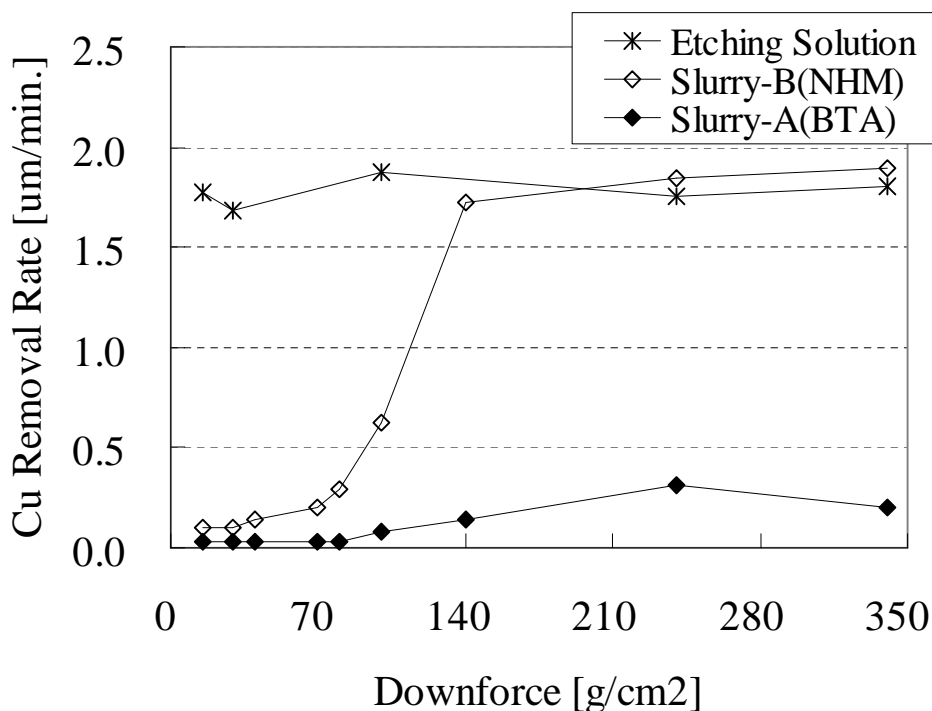


図 14 研磨荷重と研磨速度の関係

3-4 高速化に寄与する銅表面反応膜の解析

FT-IR による CEP 反応膜の解析

次に、研磨した Cu 基板表面に形成された反応膜の状態を知るため、荷重 $35\text{g}/\text{cm}^2$ 及び $240\text{g}/\text{cm}^2$ で研磨した基板表面を FT-IR 測定装置 NEXUS 670(Thermo Electron Corp)によって解析した。図 15 に Slurry-A で研磨した各基板の解析結果を示し、図 16 では同様に Slurry-B についての解析結果を示す。Slurry-A では、 35 、 $240\text{g}/\text{cm}^2$ のいずれの荷重で研磨した基板においても 800cm^{-2} 付近に置換ベンゼンの特徴的なピークが見られた。一方、Slurry-B では、荷重 $35\text{g}/\text{cm}^2$ の研磨を行った基板でのみ、 1200cm^{-2} 付近に NHM の特徴的なピークが見られた。これは $240\text{g}/\text{cm}^2$ で研磨された基板では見られないため、NHM の反応膜が研磨によって除去されていることを示している。つまり、低荷重の領域では、Cu 表面に反応膜が存在し、エッチングから表面を保護していることを示した。

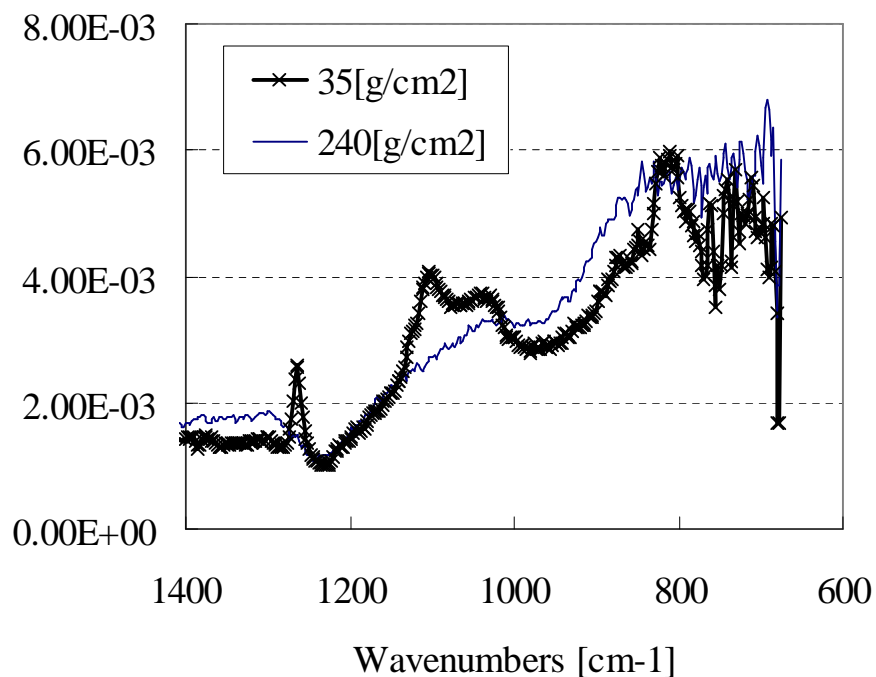


図 15 Slurry-A で研磨した基板の表面 FT-IR 測定結果

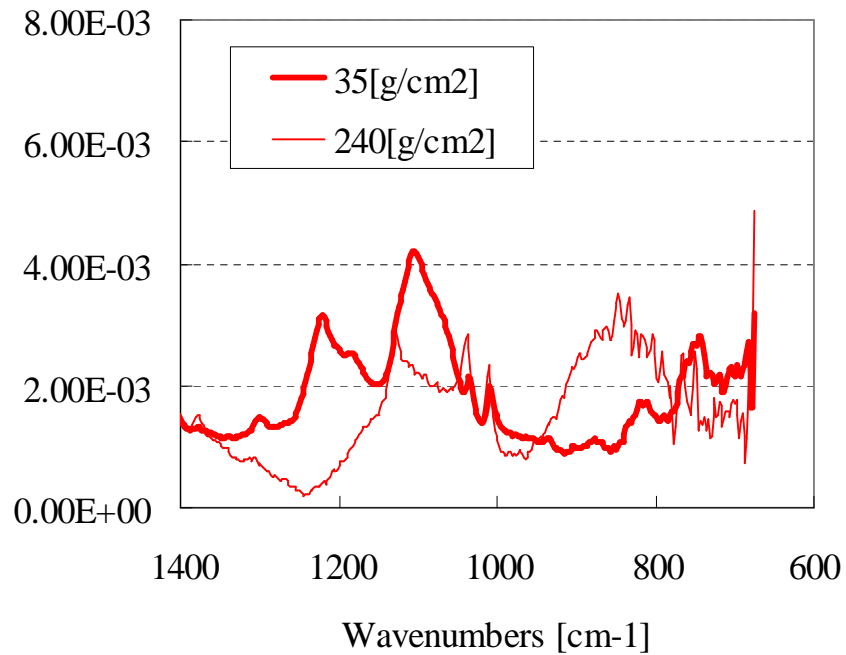


図 16 Slurry-B で研磨した基板の表面 FT-IR 測定結果

フリクション解析による CEP 反応膜の脱離性評価

反応膜は、研磨において縦方向の負荷である荷重、並びに横方向の負荷である回転を受け、これらの負荷を受けるため、一般的には研磨において摩擦力が高いほど、研磨速度も高くなると考えられている。図 17 に本章にて測定した摩擦力測定装置の機構を示した。

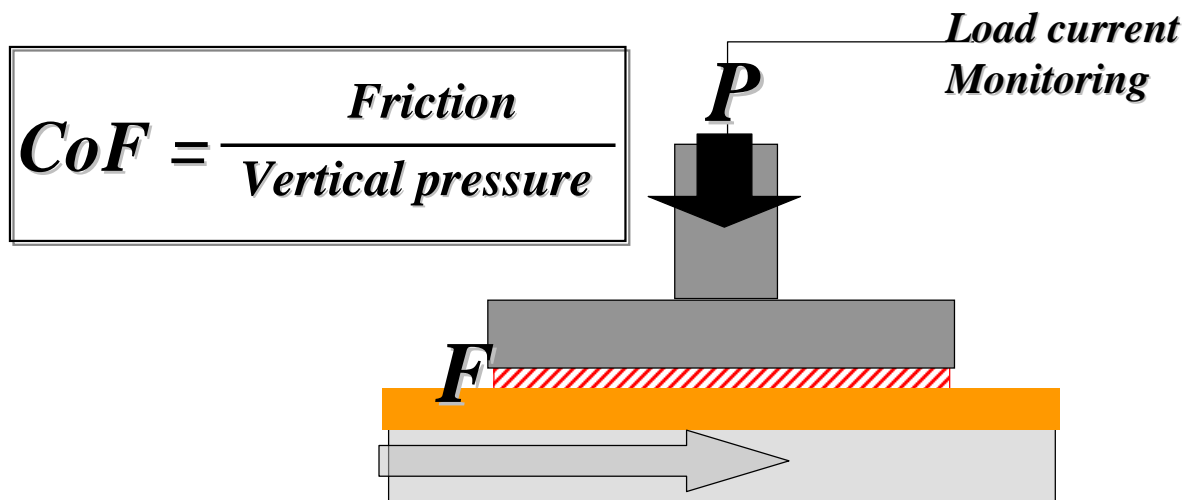


図 17 摩擦係数(CoF)のモニタリング図

摩擦係数(CoF)の値は、研磨での摩擦力と圧力の関係で表されるため、通常の研磨では全ての荷重で一定の値となる。本章では、各研磨荷重で研磨した際の基板にかかる摩擦力から算出した CoF と研磨速度の関係から CEP スラリーで形成した反応膜の脱離性を擬似的に解析した。

図 18 に、CoF と研磨速度の関係を示した。Slurry-A では、研磨荷重と共に CoF が上昇した。これは、潤滑な研磨が行えていないといえる。一方 Slurry-B では、各荷重で一定の CoF であるため、潤滑な研磨が進行していると考えられる。

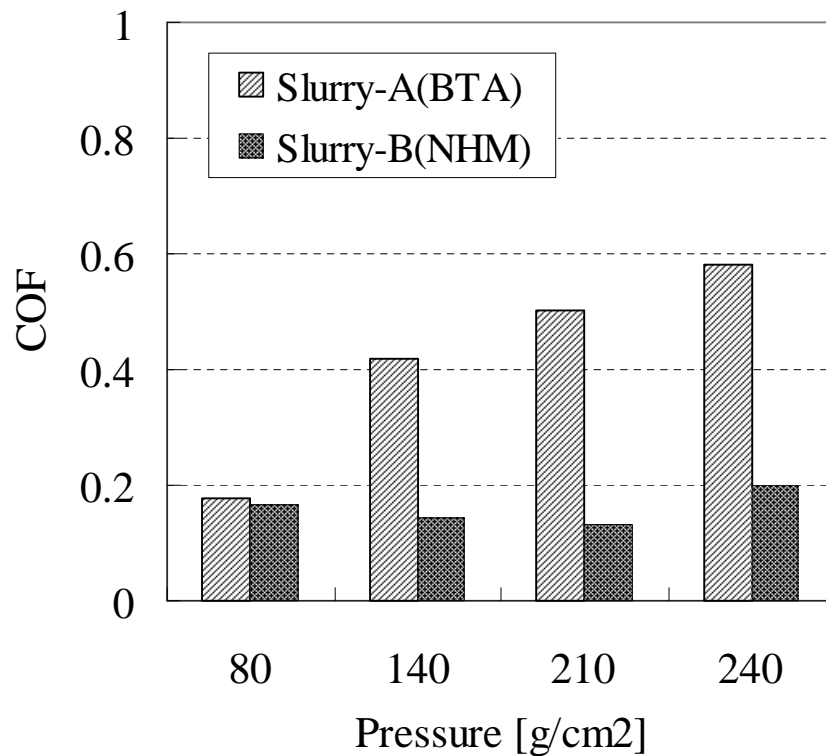
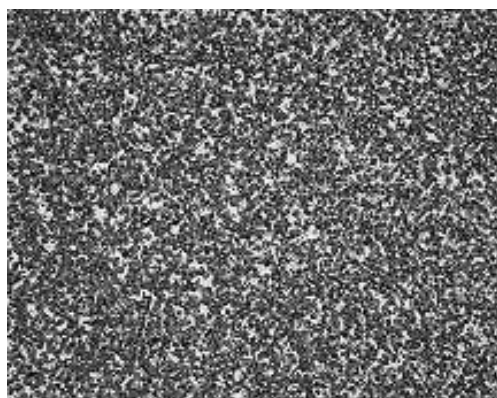


図 18 Slurry-A 及び Slurry-B に対する CoF の荷重依存性

図 19 に 240g/cm^2 で研磨した基板の表面写真を示す。Slurry-A では、エッチング作用によって Cu が部分的に侵食されたと推測されるピットが無数に確認された。CoF の結果及び表面状態の結果から、Slurry-A は、強固に形成された反応膜の防食と脱離のバランスが悪いため、反応膜が摩擦力に耐えられず欠落する現象(ピーリング)が発生したと考えられる。一方、Slurry-B では、Cu 表面でピーリングが見られず、高平滑面を得ることができた。CoF 及び表面状態の結果から、Cu 表面に形成された反応膜の保護、脱離のサイクルが潤滑に進行していたことがわかった。



(a) Slurry-A



(b) Slurry-B

図 19 Slurry-A、及び Slurry-B で $240\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重研磨後の表面の顕微鏡写真(200 倍)

3-5 銅配線基板の研磨性能

図 20 に、実際のパターン基板を研磨した際の段差解消性、及び Dishing 耐性の結果を示す。研磨した基板の Cu 膜厚は $25\ \mu\text{m}$ 、Line and Space (L/S)は $100\ \mu\text{m}$ 、研磨荷重は $140\text{g}/\text{cm}^2$ である。Slurry-A の研磨速度は、 $0.6\ \mu\text{m}/\text{min}$ であったことに対して、Slurry-B は、 $2.0\ \mu\text{m}/\text{min}$ となった。Slurry-A は研磨速度が遅いため、 $25\ \mu\text{m}$ の Cu バルクをクリアするために 42min を要した。そして、Dishing 評価のために行った過剰研磨(OP)50%に 17min の研磨を追加で要した。一方、Slurry-B は $25\ \mu\text{m}$ 研磨に 10min を要し、OP50%は 6min のみの研磨時間となった。

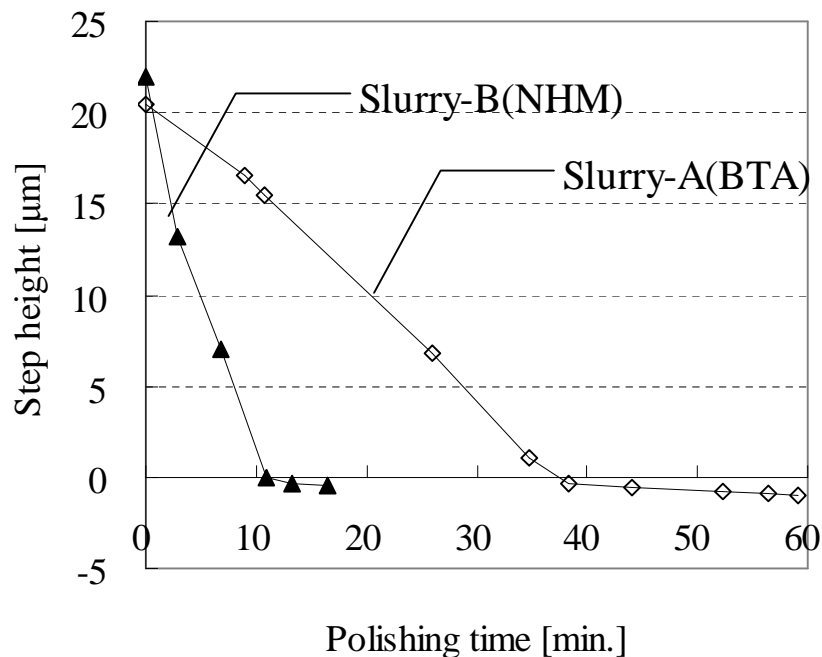


図 20 Slurry-A、及び Slurry-B によるパターン基板の段差解消性結果

図 21 に OP と Dishing 量 の 関 係 に つ い て 詳 し く 示 す 。 同 じ OP50% の Dishing 量 を 比 較 し た 場 合 、 Slurry-A が $0.99 \mu\text{m}$ 、 Slurry-B で は 、 $0.44 \mu\text{m}$ と な り 、 Slurry-B が 低 い 値 を 示 し た 。 こ の Dishing 量 の 差 が 何 に 起 因 し て い る か に つ い て 、 以 下 に 考 察 す る 。 ま ず 、 静 的 エ ッ チ ン グ 速 度 (Static Etching Rate ;SER) で 考 え た 。 SER は 60min の 浸 漬 試 験 を 行 っ た 結 果 、 Slurry-A で $0.01 \mu\text{m}/\text{min}$ 、 Slurry-B は $0.02 \mu\text{m}/\text{min}$ と な り 、 こ の 値 で は Dishing 量 に つ い て 説 明 で き な か っ た 。 し か し 、 動 的 エ ッ チ ン グ 速 度 (Dynamic Etching Rate ;DER) と の 関 係 で 考 え た 場 合 、 ス ラ リ ー の 違 い に よ る Dishing 量 の 差 が 説 明 で き る の で 、 理 由 を 以 下 に 述 べ る 。 OP の よ う に 研 磨 対 象 物 と 研 磨 パ ッ ド 、 及 び 研 磨 ス ラ リ ー の 接 触 状 態 が 極 端 に 低 圧 力 状 態 に な る 場 合 、 研 磨 対 象 物 と 研 磨 ス ラ リ ー の 接 触 が 静 的 な 状 態 で は な く 、 常 に ス ラ リ ー が 流 動 的 な 動 的 状 態 と な る 。 つ ま り 、 ス ラ リ ー が 流 動 す る 状 態 で の エ ッ チ ン グ 速 度 が 、 OP 中 に 最 も 近 い 状 態 と な る た め 、 DER の 値 が 有 効 的 で あ る と 考 え ら れ る 。 DER の 測 定 は 、 100ml の 研 磨 ス

ラリーに 30mm 角の Cu 基板を浸漬させ、これを小型シェーカー器で 60sec、1500rpm で振とうした時の Cu のエッチング速度を算出した。結果は、Slurry-A、及び Slurry-B のいずれも DER が、 $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$ となり、SER の 1 桁大きいエッチング速度となった。したがって、DER で Dishing 量を考えられると OP 時間が長い程、Dishing 量も増加することがわかった。

次いで、図 22 に Slurry-B で OP50%の研磨を行った後のパターン基板表面の SEM 像を示す。Slurry-B では、Cu 配線部にコロージョンなどの加工不良も無く、平滑な加工面を得ることができた。但し、配線側壁に見られる粗れたような形状は、パターン形成をサンドブラスト法によって行ったためであり、スラリー性能によるものではない。

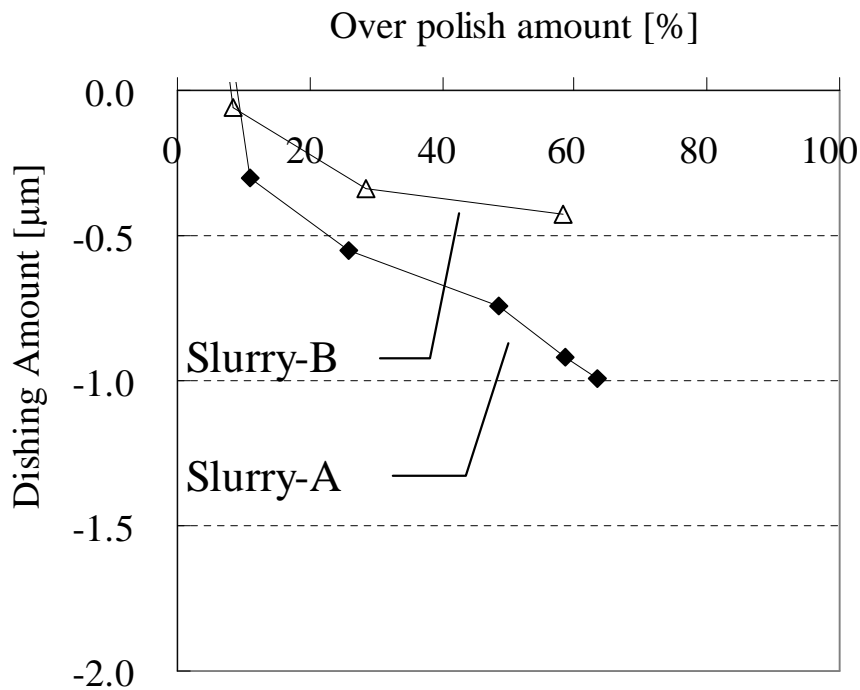


図 21 OP と Dishing 進行量の関係

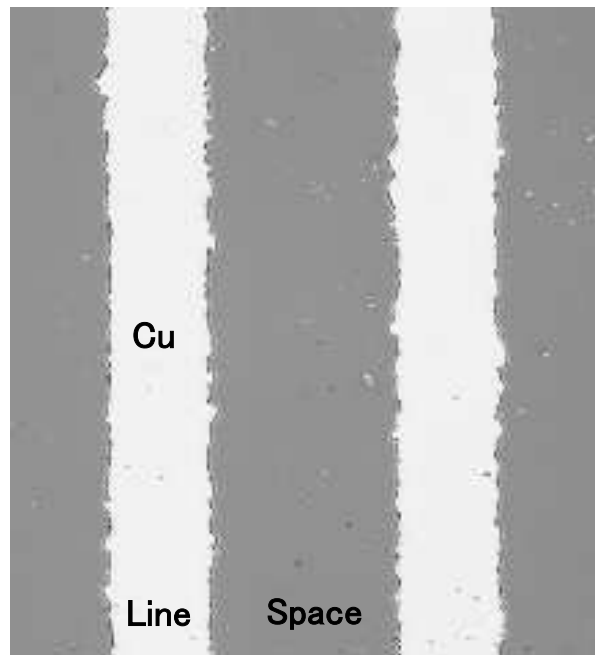


図 22 SlurryB にて OP50% 行なった後の配線基板 L/S の表面写真

5. まとめ

3D-IC における TSV プロセスでの厚膜銅の高速、及び高平坦、平滑化加工に対して、CEP という新しいコンセプトの研磨スラリーを提案した。また、CEP コンセプトに基づいた研磨スラリーの一例を挙げ、圧力応答性が如何に重要であることを示した。更に、形成される Cu 表面の反応膜の膜質について解析を行い、これまでのデバイス研磨用スラリーとの差を明らかにし、CMP の化学種の選定によって、高速化、及び高平坦、平滑化が可能であることを示した。

第4章 単結晶 SiC 基板の高速、高精度研磨

4.1 酸化剤及びアミンの高速研磨に及ぼす効果

これまでの SiC のコロイダルシリカを用いた精密研磨(SiC-CMP)は、第 1 章で示したように、加工難が問題である。たとえ基板を作成できたとしても、加工コスト、加工時間の問題から基板価格が非常に高価となる。また、研削によって発生したスクラッチや表面粗さが、この CMP 工程で完全に除去できず、高品質な基板が得られにくいことは、基板の結晶転移と同じ課題であった。^{(31), (32)} CMP は、エピタキシャル成長の前プロセスにあたるため、CMP が完了した時点での基板表面の平滑性、平坦性⁽³³⁾ が重要となる。これまでの CMP においては、SiC 基板表面を酸化させることで研磨を促進させる機構が主な特徴であった。⁽³⁴⁾ したがって、酸化反応を促進させるために、酸化剤として H₂O₂⁽³⁵⁾ やフッ化水素⁽³⁶⁾ を用いることや、スラリー中に酸化剤と共に触媒を混ぜることで酸化剤の分解促進過程を利用したもの、ハロゲン系の酸化剤⁽³⁷⁾ を用いたスラリーがこれまで発表されてきた。しかし、いずれの手法においても 1 時間当りの研磨除去量が 20-50nm (nm/h) と非常に遅かった。

そこで、本章においては、まず加工時間の短縮を実現するために、研磨工程における CMP の研磨速度向上を目的とした研磨スラリーの研究を行なった。第一に、現在 SiC のコロイダルシリカによる CMP スラリーでの SiC の酸化反応を利用した研磨機構の有用性を確認した。次に、酸化反応によって酸化膜を形成することで研磨が進行する従来の反応とは異なったアプローチとして、酸化過程において SiC 表面が活性化することに着目し、活性化によって励起した SiC の研磨速度向上を可能にするための効果を有する添加剤の検討を行なった。また、添加剤の効果についての検証を行なった。

4.1.1 単結晶 SiC-CMP への Chemical Enhanced Planarization の適用

前述のように、これまでの CMP スラリーによる単結晶 SiC の研磨速度は 20-50nm/h 以下であった。更に過去には、研磨速度 10nm/h 程度と非常に遅いコロイダルシリカのみでの加工も行なわれていた。つまり、研磨では SiC 基板表面と、接触する研磨パッド及びコロイダルシリカの機械的要素が混在する系で、これらの接触による界面反応によって Si と C の強固な共有結合が脆化し、研磨されると考えられる。

そこで、シリコン(Si)-CMP の概念を適用した。Si 研磨ではコロイダルシリカと共に、アミンやアンモニウム塩がスラリー内に存在することで、Si をエッチング、もしくはキレート化させ、共存しているコロイダルシリカが Si 表面のこれら反応層を除去することで平坦且つ平滑に研磨できることが知られている。もし、SiC の研磨においても同様の反応機構が適用されれば、界面で SiC の共有結合が脆化され、上述した添加剤と SiC 界面での化学的な反応が起こり、研磨速度の向上が期待できる。また、酸化剤については、通常 Si-CMP においては Si 表面に緻密な SiO₂ 膜を形成させる、つまり Passivation 膜を形成するため、逆に研磨速度が低下するとされてきた。しかし、SiC-CMP においては、強固な Si と C の結合と比較して脆弱な SiO₂ の酸化膜を形成させた場合、研磨速度が向上できると考えられる。本研究では、酸化剤としては H₂O₂ に着目した。H₂O₂ は自らの分解反応の過程でラジカル種となる。これは SiC の共有結合の脆化を加速していると考えられる。また、脆化されたことにより、SiC はそれぞれ活性な Si[•] 及び C[•] となる。したがって、この状態が前述したアミンやアンモニウム塩の反応が寄与しやすい表面状態であると考えた。

本研究では更に 2 種の酸化剤及びアミンとしてはピペラジンを選んだ。ピペラジンは、低温状態ではシリコンに対してエッチングせず、CMP などの研磨による摩擦熱によってシリコンとエッチング、もしくはキレートを形成することが知られる。アンモニウム塩としては水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を用いた。TMAH はシリコン(Si)のエッチャントとして広く利用されているためである。

4.1.2 酸化剤の SiC-CMP における効果

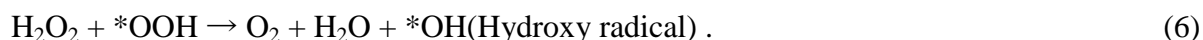
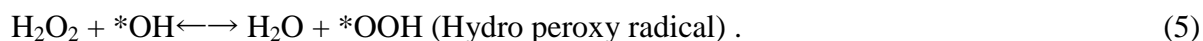
(実験 1 酸化剤と研磨速度の相関)

コロイダルシリカ分散液に各種酸化剤を添加し、酸化剤と研磨速度の関係を評価した。酸化剤は、 H_2O_2 、 H_5IO_6 をそれぞれ 1.44mol/L、粒子径 70nm で固形分濃度 30wt% のコロイダルシリカ分散液に添加し、実験の部で述べた 4H-SiC on axis 基板を CMP 加工した。表 7 に評価したスラリーの組成を示す。

表 7 酸化剤評価に使用したスラリー組成

	H_2O_2 (1.44mol/L)	H_5IO_6 (1.44mol/L)	Colloidal Silica (30wt%)
Non add.	---	---	○
H_2O_2	○	---	○
H_5IO_6	---	○	○

結果を図 23 に示す。コロイダルシリカスラリーでは研磨速度が 16nm/h 程度となった。これに対して、 H_2O_2 スラリー及び H_5IO_6 スラリーでは、研磨速度が向上する結果となった。つまり、SiC の研磨速度向上には酸化剤が必要不可欠なファクターであることがわかった。 H_2O_2 は、通常弱い酸化剤である。しかし、 H_2O_2 自体は、酸化力の高いヒドロペルオキシラジカル (OOH^*) やヒドロキシラジカル (OH^*) の前駆体である。(4)、(5) 及び (6) に示すように H_2O_2 はアルカリ性領域では自己分解が起こりやすく、その際に前述したラジカルが発生するため、強力な反応性を示す。



この自己分解は自らを安定な H_2O と O_2 の状態にするために発生する。この分解の過程で生ずる不安定なヒドロペルオキシラジカル(OOH^*)や、ヒドロキシラジカル(OH^*)が、 Si と C の共有結合から電子を奪うことで、自らは安定化する反応が起こっている。つまりラジカル反応によって SiC の共有結合が脆化することで励起され、活性な Si^* または Si-O-C^* となると考えられる。更に溶液内では常にラジカルが発生しているため、溶存ラジカルが豊富に存在することで、励起された Si^* または Si-O-C^* に、スラリー中に溶存するラジカル種、または分解過程で生成される OH^- か O_2 が作用して SiO または SiO_2 が形成される。この現象により結果的には研磨速度が高くなったと考えられる。

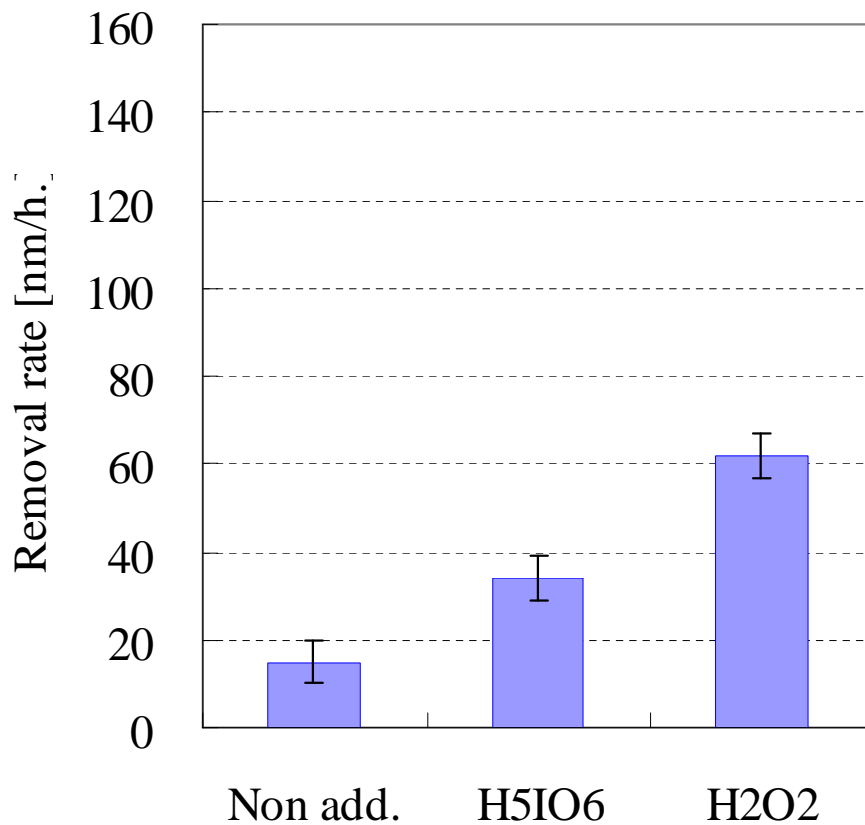


図 23 H_5IO_6 、及び H_2O_2 の酸化剤種による研磨速度

これに対して、 H_5IO_6 は、アルカリ性であるからといって、分解が促進されるという報告もされておらず、 H_5IO_6 の反応は、酸化力が支配的である。つまりラジカル種の絶対量を考えた場合、 H_2O_2 スラリーで研磨速度が高くなったことも説明できる。また、本来なら酸化力で議論できるとも考えられるが、これから述べる理由により上述の仮定が現実的であると考えられる。

本研究で作成された H_2O_2 スラリーと H_5IO_6 スラリーの酸化還元電位は、 H_2O_2 スラリーで +70mV、 H_5IO_6 スラリー+420mV となった。この値から考えると、 H_5IO_6 スラリーの方が +350mV と酸化還元電位が高いため、酸化力は高い。従来から考えられている SiC の研磨中のケミカル反応理論は、SiC の酸化による酸化層形成であるため、酸化が研磨にとって支配的なのであれば、 H_5IO_6 スラリーの方が研磨速度は高くならなければならないはずである。しかし、結果からは酸化力の弱い H_2O_2 の研磨速度が H_5IO_6 の研磨速度を上回っていることから、酸化力による議論では説明されない。したがって、 H_2O_2 と H_5IO_6 で起こる研磨速度の差は、酸化剤の分解過程で発生するラジカルに起因するものと考えの方が適当である。

(実験2 酸化剤濃度による研磨速度)

前述の SiC 表面の活性化と研磨速度の関係を実証するために、酸化剤が SiC 表面に作用して表面を励起させる確率を高めるために、溶液中のラジカル量を増加させた。つまり酸化剤濃度と研磨速度との関係を評価した。これらの関係が比例関係であれば、SiC 表面の励起状態が研磨促進に寄与していることがいえると考えたからである。結果を図 24 に示す。

いずれの酸化剤においても 0.88mol/L までは、研磨速度はそれぞれが誤差範囲で比例的に上昇した。この状態では、 H_2O_2 、及び H_5IO_6 起因のお互いのラジカル種が SiC 表面で作用する確率が低いため、同等の研磨速度になったと考えられる。1.44mol/L では、いずれのスラリーでも研磨速度の上昇が見られたが、異なる上昇傾向を示した。 H_2O_2 スラリーの場合、添加濃度による研磨速度の上昇が著しくなった。これに対して H_5IO_6 スラリーの研磨速度の上昇は比較的低くなった。この H_2O_2 と H_5IO_6 での研磨速度の差は、予測したようにラジカルが SiC 表面に作用する反応量、もしくは反応される確率の差であると考えられる。前述

したように H_2O_2 は溶液中で分解される際にラジカルが発生され、添加濃度の上昇と共に溶液内に存在するラジカル量も増加するため、結果的に SiC 表面に対する反応確率が高まり SiC 表面を励起状態にさせる。したがって、研磨速度に差が見られたと考えられる。また、励起されて活性になった SiC は、溶液に存在している OH^- や O_2 成分、または OH^* が活性面と反応することで酸化層である SiO_2 が形成される。これをコロイダルシリカで除去することで研磨が進行していると考えられる。

本結果から、ラジカルが SiC の励起には重要で、且つ酸化剤の分解によってラジカルが発生しやすい H_2O_2 が酸化剤としては効果的であることがわかった。また、 H_5IO_6 のモル数を 0.144mol/L 以上に高めることは、スラリーに分散されたシリカの凝集、ゲル化を発生させるため、スラリーの安定性も加味すると、 H_2O_2 を酸化剤として用いることが最適であるといえる。

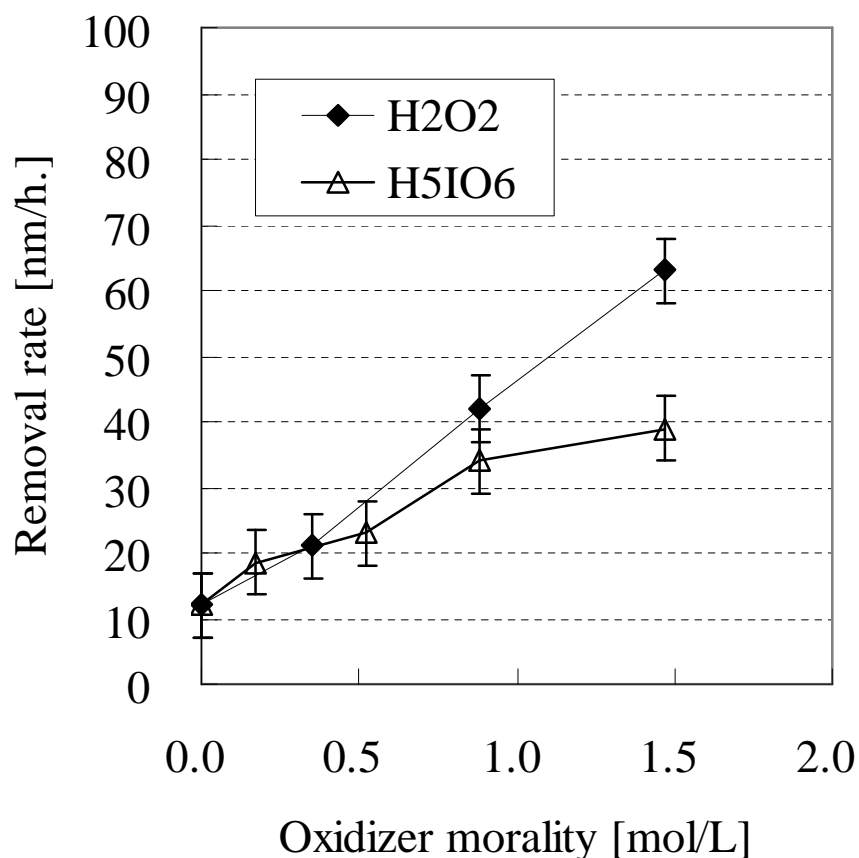


図 24 H_5IO_6 、及び H_2O_2 のモル濃度と研磨速度の関係

4.1.3 アミンの SiC-CMP における効果

酸化剤を用いた SiC-CMP におけるケミカルの反応機構は上述までの現象のように最終的には SiO₂ が関連する。しかし、形成された Si O₂ は Si と O の酸化による結合であるため、比較的硬質な膜質になっていたと考えられる。そこで、SiC と酸化剤との反応における酸化過程で SiC 表面が励起されて活性化する反応を用い、SiC-CMP での一層の研磨速度向上を図った。SiC が活性な励起状態では、シリコン原子との反応が期待できる反応種が存在すれば Si O₂ 以外の反応層が形成できると考えた。そこで、シリコン研磨において、シリコン研磨速度を向上させる効果を持つアンモニウム塩、及びアミンを研磨スラリーに添加する評価を行なった。アンモニウム塩及びアミンをそれぞれ 0.1mol/L 添加して評価した。スラリー組成を表 8 に示す。

表 8 アンモニウム塩、及びアミンの評価として作成したスラリー組成

	H ₂ O ₂ (1.44mol/L)	TMAH (0.1mol/L)	Piperazine (0.1mol/L)	Colloidal Silica (30wt%)
H ₂ O ₂	○	---	---	○
TMAH	○	○	---	○
Piperazine	○	---	○	○

図 25 に TMAH 及びピペラジンを添加したスラリーでの研磨速度の比較結果を示す。TMAH を添加したスラリーでは、H₂O₂ のみのスラリーと同等の研磨速度となったことに対して、ピペラジンを添加したスラリーでは、研磨速度が向上した。SiC の研磨速度向上にはアミンが有効的であることがわかった。

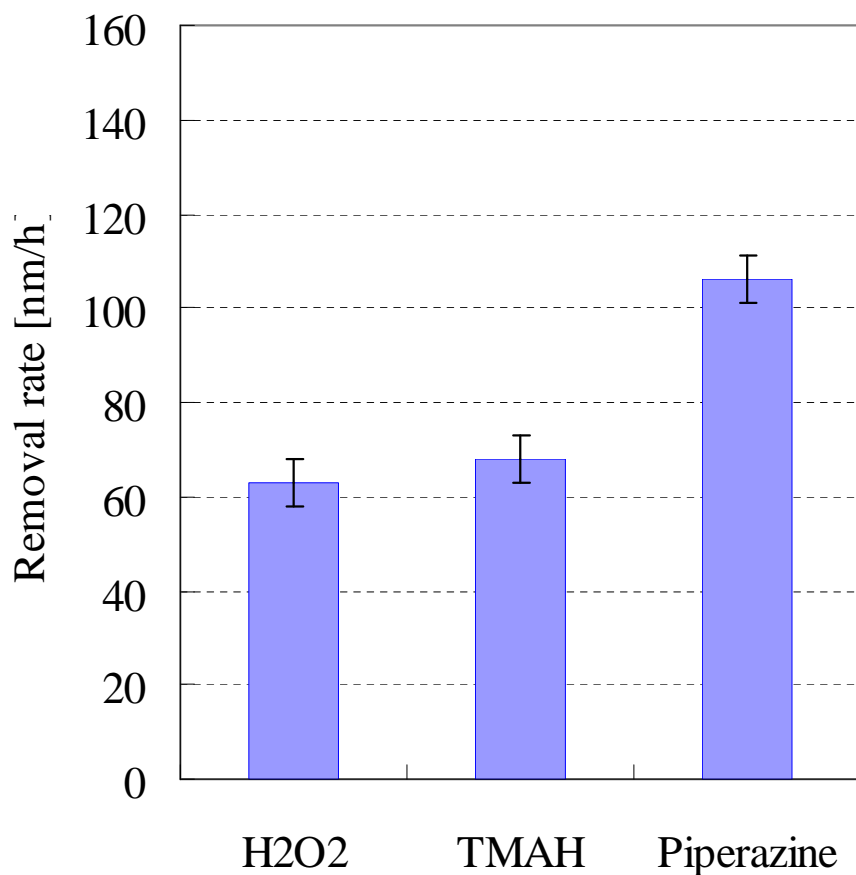


図 25 TMAH、及びピペラジンの研磨速度への効果

次に新提案の効果がアミンだけによるものか、もしくは、酸化剤によって励起されなければこの効果は生じないのかを検討した。つまり表面にアミンによる反応層と、スラリー中の溶存酸素、またはラジカル種による Si O₂ 形成という共存反応が起こっているかを調べるために、コロイダルシリカのみの研磨速度に対して、H₂O₂のみ 1.41mol/L、ピペラジンのみ 0.11mol/L、H₂O₂とピペラジンをいずれも添加したスラリーを作成した。各スラリーのスラリー組成は表 9 に示し、研磨速度を比較した結果を図 26 に示す。

表 9 ピペラジン効果の酸化剤の必要性評価に使用したスラリー組成

	H ₂ O ₂ (1.44mol/L)	Piperazine (0.1mol/L)	Colloidal Silica (30wt%)
Non add.	---	---	○
Piperazine	---	○	○
H ₂ O ₂	○	---	○
H ₂ O ₂ +Piperazine	○	○	○

コロイダルシリカのみでの研磨速度は、12nm/hとなった。これは研磨における SiC 基板と研磨パッドが接触摩擦されることで生ずる Si と C の共有結合の歪みに起因する。これはラジカル種の反応は寄与されていない。そして、ピペラジンのみでのスラリーでこの研磨速度とほぼ同等であることから、アミンのみでは反応層が形成されていないと考えられる。しかし注目すべき点は、酸化剤のみを含有したスラリーの 47nm/h という研磨速度と比較して、H₂O₂ とピペラジンを同時に含んだスラリーで 106nm/h の研磨速度へと飛躍的に上昇したことである。この現象から、酸化剤である H₂O₂ によって SiC 表面を励起させることがアミンと SiC の反応でも必須であることがわかる。前項の酸化剤濃度と研磨速度との関係からもいえるように、SiC 表面の励起状態を如何に多く表面上で形成するかが、1 つ重要であり、更にアミンが、励起された SiC 表面、つまり Si*、Si-O-C*との反応で反応層を如何に効率的に形成するかによって研磨速度が関係してくると考えられる。

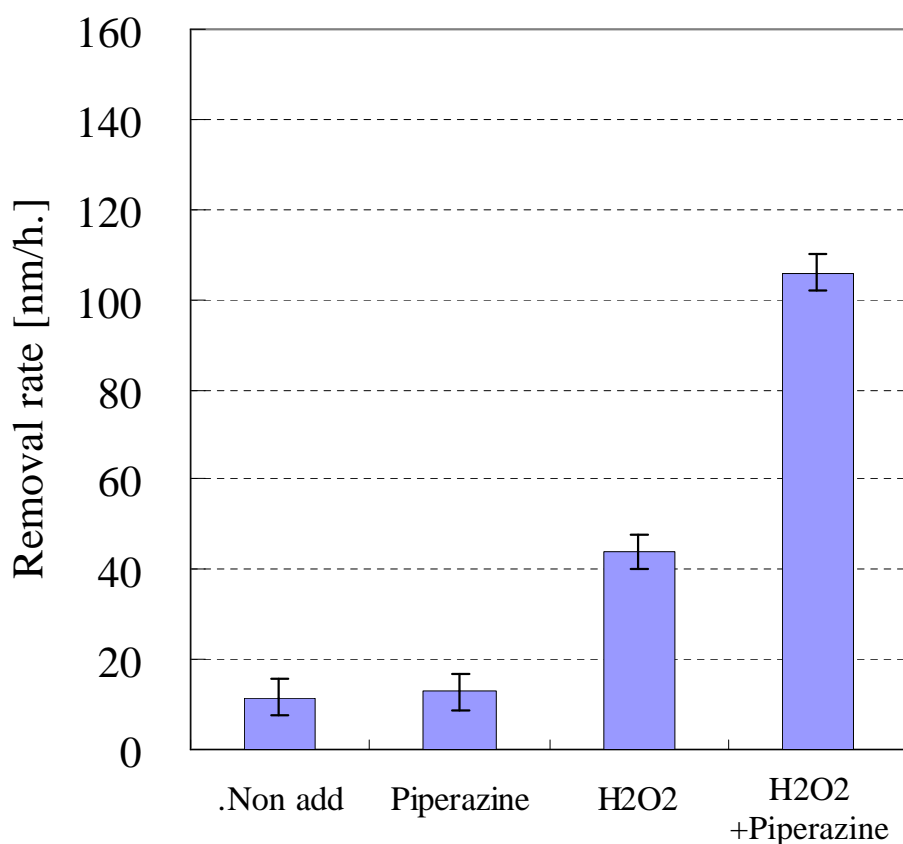


図 26 ピペラジンの酸化剤有無による研磨速度

4.1.4 酸化剤及びアミン濃度と研磨速度の関係

酸化剤によって SiC 表面を励起状態することでアミンによる反応層が形成されることは推測された。そこで、アミンの有無のスラリーにおける酸化剤濃度と研磨速度の関係について調査を行なった。ピペラジン濃度は 0.11mol/L で固定した。結果を図 27 に示す。アミンを含むスラリーはピペラジンを含まない、つまり酸化剤のみのスラリーの研磨速度と比較して、 H_2O_2 濃度に対する研磨速度の上昇が著しくなる傾向となった。 H_2O_2 濃度が 0.3mol/L の時点では研磨速度が同等であったが、 H_2O_2 の濃度上昇と共にアミン有無の効果が現れるようになり、 H_2O_2 添加濃度 1.44mol/L で、ピペラジン無しの場合の研磨速度が 58nm/h に対して、アミン有りの研磨速度が 99nm/h となった。 H_2O_2 が 0.3 mol/L の場合、スラリー中の H_2O_2 量の

不足によって基板面積に対して反応に寄与するラジカルが同時に不足していることが考えられる。そのため、反応層となる形成された Si O_2 及びピペラジンと励起された活性な SiC との反応層がコロイダルシリカのメカニカル作用で潤滑に除去されたと考えられる。したがってアミン有無に関係なく研磨速度が同等となったと考えられる。つまり、 SiC を励起させるラジカル量が律速の状態であったと考えられる。これに対して、 H_2O_2 濃度が 0.3 mol/L 以上では、ピペラジンが存在することで研磨速度が大幅に上昇した。まず、ピペラジン無しの場合の研磨速度については、 H_2O_2 による SiC の励起される確率、もしくは励起された表面に Si O_2 が形成される確率、またはこれら酸化層を研磨するコロイダルシリカのメカニカル作用のいずれかの律速が起こっていると考えられる。対照的にピペラジンが存在する場合、特に Si O_2 の酸化層形成以外にピペラジンによる反応層が同じ反応系内で形成されることで、コロイダルシリカのメカニカル作用が効率的に研磨を進行させたか、ピペラジンによる反応層が酸化層と比較して脆弱であったためかのいずれかの要因によって、結果的に研磨速度の差が生じたと考えられる。つまり、ピペラジンは、酸化剤による SiC の励起過程で、活性化された Si^* 、及び Si-O-C^* が形成されることにより反応に寄与することができ、研磨速度が向上されるといえる。

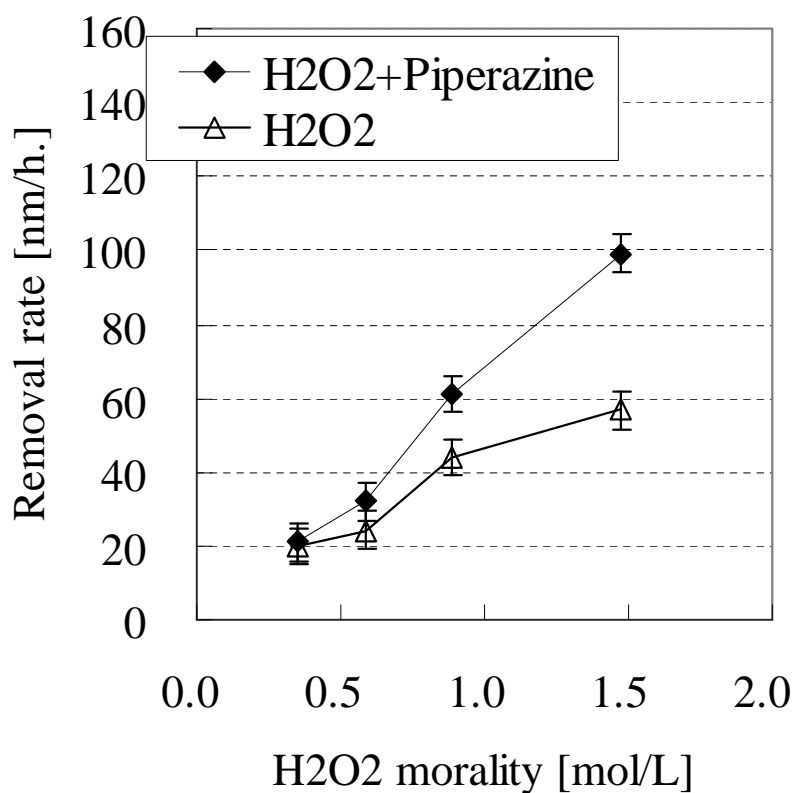


図 27 ピペラジン有無による H₂O₂ モル濃度と研磨速度の関係

次に、H₂O₂濃度を 1.47mol/L に固定し、アミン量と研磨速度の関係を調査した。アミンとしてピペラジン、0, 0.01, 0.02, 0.06 及び 0.1 mol/L とした。結果を図 28 に示す。本結果からも、H₂O₂ によって励起された SiC 表面にアミンが作用していることは明らかである。しかし、ピペラジンの添加濃度が 0.01, 0.02mol/L までは研磨速度が上昇したことに對して、0.06, 0.1mol/L では研磨速度が飽和する結果となった。研磨速度が飽和した現象は H₂O₂ による励起が律速するためと考えられる。つまり、H₂O₂ による励起と励起した表面に反応層を形成する確率の相互関係で SiC の研磨速度が決定されると考えられる。

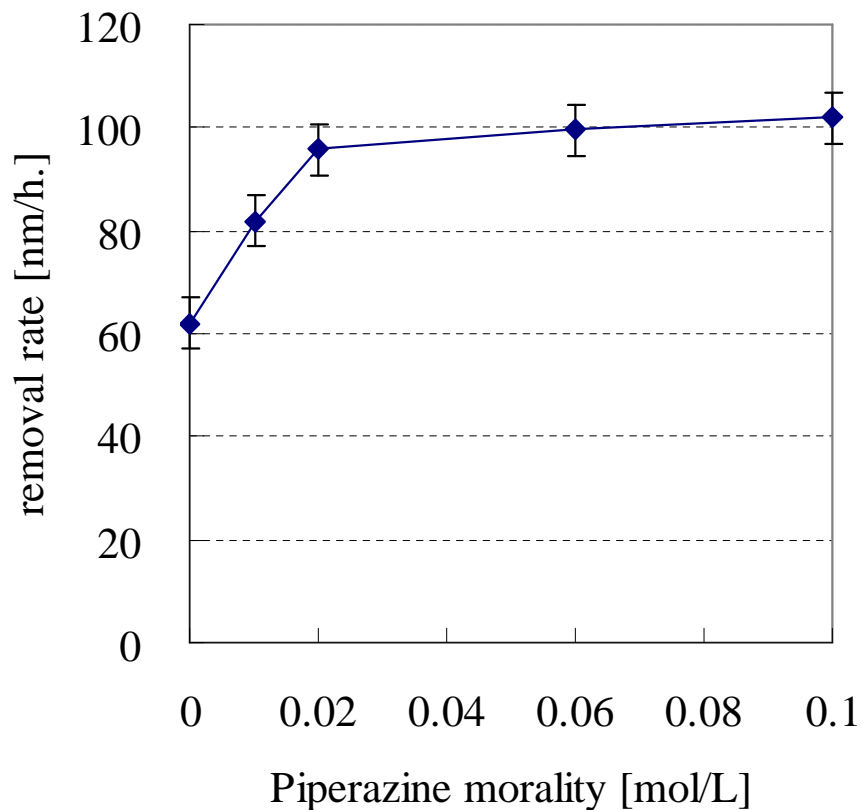


図 28 ピペラジン濃度と研磨速度の関係

酸化剤 (H_2O_2) の効果は、 SiC の結晶構造を励起させることであり、この励起は酸化剤の分解過程で発生するラジカルによってもたらされている。スラリー中のケミカル組成が酸化剤のみの場合は、励起された Si^* または Si-O-C^* が安定化するために酸化剤のラジカルか酸化剤の分解によって生成される OH^- または O_2 が反応種として作用し、 SiO_2 を形成する反応機構をとると考えられる。

本研究において、まずは SiC 研磨における化学反応機構を新たに推測した。従来からいわれていたような酸化剤の酸化作用によって SiC 表面を SiO_2 の酸化層を形成するといった単純なモデルではなく、酸化剤の分解過程で生成されるラジカル種が SiC の共有結合に作

用し、 Si^* または Si-O-C^* といった形に SiC が励起されるという第一段階の反応を経ていると考えた。

また、酸化剤は SiC の研磨にとっては必須であるが、酸化剤での研磨速度を更に向上させるために、シリコンに対してキレート効果のあるアミンが酸化剤で励起した表面と反応することが推測された。但し、酸化剤のみにおいても研磨が進行することから、 $\text{Si}[\text{X}]_y$ のような層が反応系では同時に形成されていると考えられる。これは、図 28 のアミン有無での酸化剤濃度と RR の関係からも推測される。励起状態にある SiC 表面に同じ酸化剤で研磨除去層の Si O_2 を形成する酸化剤のみの従来型反応では下記に示すように SiC 励起表面と酸化剤 (H_2O_2) の反応率で律速される。一方アミンを加えた新提案スラリーでは SiC 励起表面としか反応しないアミンを加えることにより、 SiC 励起表面とアミンの反応が起こり、アミンのキレート効果による脆弱な反応層が形成される考えられる。結果として、この反応に従来の酸化剤反応が加わり研磨速度が上昇したと理解できる。図 28 はこの現象をよくあらわしており、アミン濃度増加にともなう研磨速度の飽和値は酸化剤の SiC 励起反応による励起状態生成率に制限されていると推察される。

4.1.5 SiC-CMP における表面反応層の構造解析

アミンであるピペラジンが形成すると考えた反応層の層構造を XPS にて分析した。解析には、10mm 角に切断した 4H- SiC on-axis 基板をスラリーの化学種のみで作成した溶液に 24h 室温環境下で浸漬させ、その後純水とナイロンブラシ洗浄を施した基板を分析した。作成した溶液の一覧を表 10 に示した。また、 H_2O_2 +ピペラジンスラリーについては、浸漬後、コロイダルシリカのみで研磨を行い、形成された反応層の変化を評価した。

表 10 XPS 測定用の浸漬試験に使用したスラリー組成

	H ₂ O ₂ (1.44mol/L)	Piperazine (0.88mol/L)	DI Water
H ₂ O ₂	○	---	○
H ₂ O ₂ +Piperazine	○	○	○
Piperazine	---	○	○

いずれのサンプルにおいても主に Si、C、O を主体とした元素で構成されている結果となった。図 29 は、SiC 及び SiO₂ に起因する Si_{2p} 軌道での結合エネルギー結果であり、表層の酸化の状態が理解できる。103-104eV に SiO₂ 起源のピークが見られる。これは、H₂O₂ に浸漬した基板が、H₂O₂+ピペラジンまたはピペラジンスラリーと比較して若干ではあるが酸化が進んでいる結果を示している。次に、図 30 に示した SiC、C-C、及び C=O に起因する C_{1s} 軌道では、特徴的な差は見られなかった。しかし、Si_{2p} 及び C_{1s} 軌道では、ピペラジンスラリーで浸漬した基板において SiC 結合に起因するピークが顕著に見られたため、SiC が化学種によって反応されていないことが考えられる。また、86-290eV に検出された C-C、C-H に起因するピークは、炭素源の付着によるものである。

図 31 では、H₂O₂+ピペラジンスラリーで大きな差が見られた。C-N に起因する N_{1s} 軌道での結合エネルギーでピークが見られた。これは、他のスラリーでは見られない。この領域は、NO や N₂O で熱処理した SiC のゲート酸化膜について、酸化膜中に存在する C クラスタが N と反応し、一部が C-N 結合を形成しているためであると、報告されていることから、ピペラジン起因の N が Si-O-C*と反応していることが示唆された。本結果から、SiC においては、SiC が励起することで Si-O-C*が形成され、C を介してアミンがキレート化しているといえる。また、これまで、Si とピペラジンなどのアミン種の反応機構はエッチングであるのか、キレート

効果であるのかは、過去にも報告されておらず明確化されていなかったが、本結果によって、アミンが Si 表面に反応層を形成する、つまりキレートを形成している可能性が示唆される結果となった。

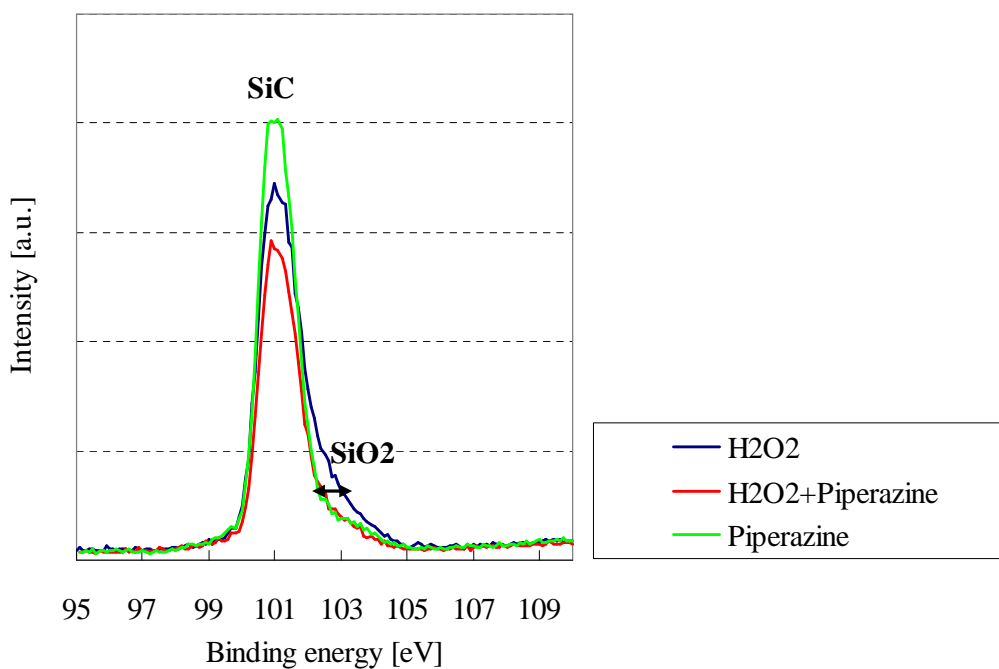


図 29 SiC 及び SiO₂ に起因する Si_{2p} 軌道での結合エネルギー結果

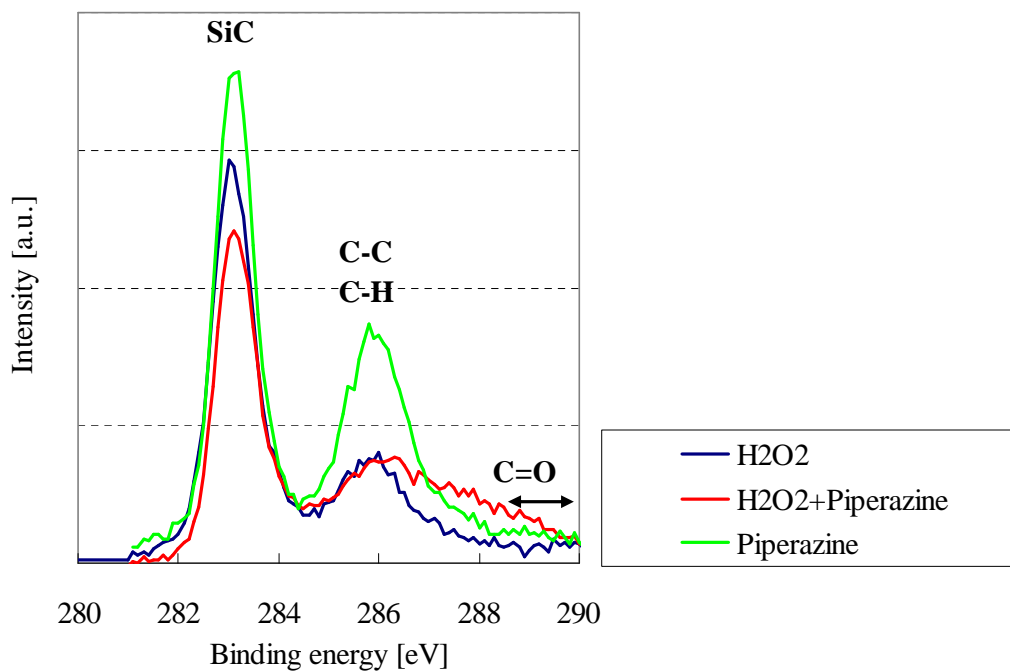


図 30 SiC、C-C 及び C=O に起因する C_{1s} 軌道での結合エネルギー結果

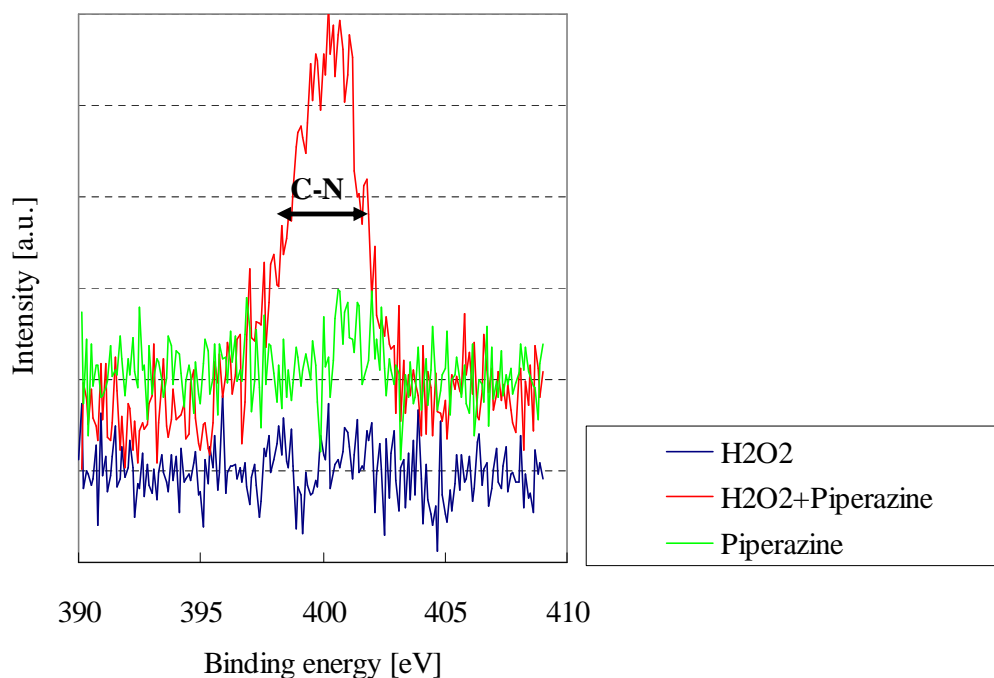


図 31 C-N に起因する N_{1s} 軌道での結合エネルギー結果

次に、 H_2O_2 +ピペラジンで浸漬のみを行なった基板を粒子径 70nm、pH=10.0 のコロイダルシリカのみでスラリーで研磨し、図 31 で見られた C-N のピークの変化を評価した。研磨時間は 180min であり、研磨除去量は 10nm/h 以下であった。研磨速度の低さは、用いたスラリーには化学種が含まれていないためである。

180min の研磨によって C-N の信号が弱まる結果となったことから、表層のアミンと励起された SiC が反応した層が除去される傾向にあることが示唆される結果となった。

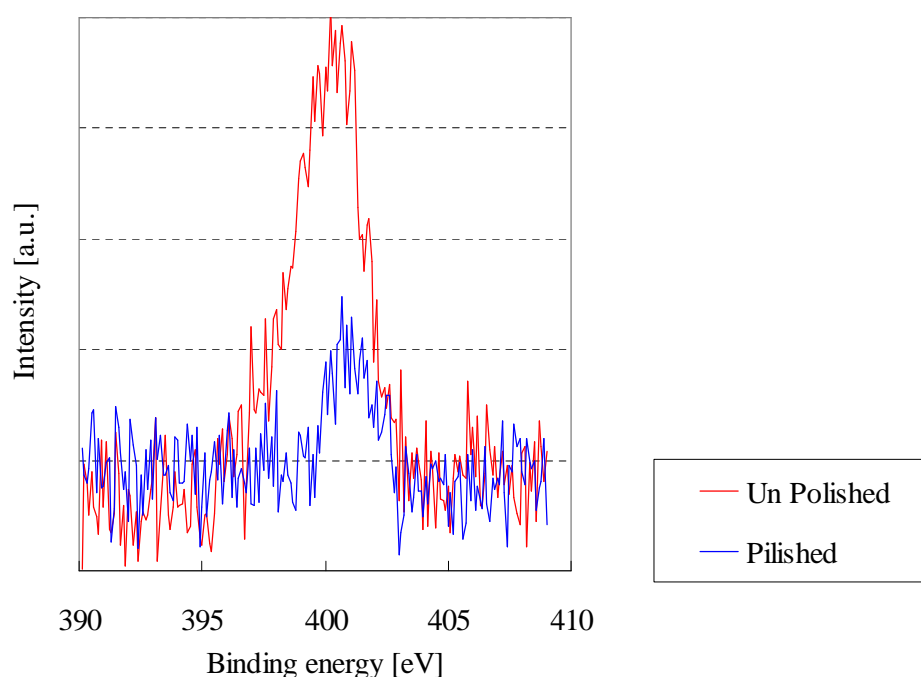
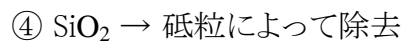
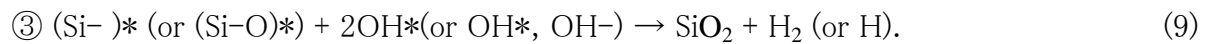
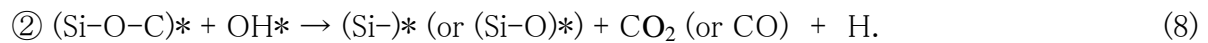


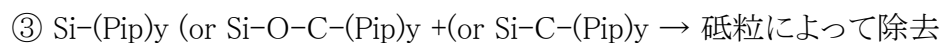
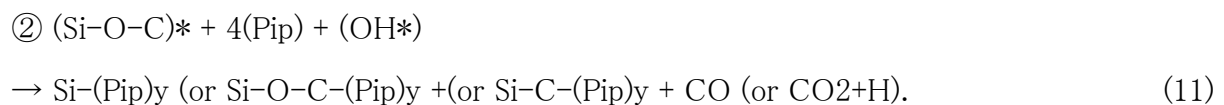
図 32 浸漬、及び研磨による表面結合エネルギーの変化

図 26～28 までについての過酸化水素水のみがケミカル成分として効果を持つ従来の酸化剤スラリーと、酸化剤+ピペラジンによる新提案のスラリーの研磨結果及び図 29～32 の XPS での SiC 基板表層の解析結果から、従来と新提案での推測する反応は以下ようになる。

従来の酸化剤スラリー



新提案スラリー



※(Pip)はピペラジンを意味する。

4.1.6 まとめ

本研究において、SiC 研磨におけるスラリーの化学反応機構についての効果を調査し、アミンを用いた新規 SiC-CMP スラリーを提案し、研磨速度の高速化のメカニズムを明らかにした。まず、SiC-CMP においては酸化剤のラジカルによる SiC の活性化過程が研磨されるためには非常に重要な過程であることがわかった。また、SiC の酸化剤による研磨が単なる SiC の酸化反応ではなく、2 段階の反応を経ていることがわかった。そして、第二段階の反応として、ケミカル成分が酸化剤のみのスラリーにおいては、SiO₂ が形成されていると推測できた。更に、本章において、励起により活性化された Si*、または Si-O-C* 表面にシリコンに対してキレート形成するようなアミンであるピペラジンを添加することで SiC-CMP での研磨速度向上を可能とした。また、酸化剤ならびにアミン濃度による試験の結果から、反応系として酸化剤による SiO₂ 形成と、アミンによるキレート形成と考えられる反応層が同時に形成されていると推測される結果を得て、従来の酸化剤スラリーによる反応モデルと比較して、アミンが SiC の研磨を加速させる反応モデルを立てた。

反応モデルを立証するために表面の反応層を XPS にて解析した結果、まず 1 つは、従来型の酸化剤である H_2O_2 のみで浸漬した基板には、Si-O の結合が特徴的であり、これまで報告されてきたように、酸化剤が Si-O₂ の酸化層を形成している機構が正しいことを実証した。次に、 H_2O_2 とアミンを含有したスラリーでは、新提案した反応機構に対して、アミンであるピペラジンが Si \cdot 、SiO \cdot 、または SiC \cdot を介してキレート反応していることを示唆する結果を得て、提案した反応モデルを立証した。

4.2 酸化剤及びアミンの基板表面の高精度化に及ぼす効果

SiC パワーデバイスの作製工程においては、SiC 基板にエピタキシャル膜の成長が必要となる。そして、エピタキシャル成長前までの工程では、第 1 章でも述べたように、インゴットからスライス、研削、ラッピング、そして研磨工程と多段で加工が施されてくる。これら工程の目的には、基板厚みの均一化と、基板表面の加工変質層除去、そしてマイクロな領域での平坦化がある。そして、エピタキシャル成長での問題については、これまでは SiC の結晶成長の際に発生するマイクロパイプやらせん転移が大きな欠陥を生ずる因子と考えられてきた。しかし昨今ではエピタキシャル成長前の基板の表面粗さやパーティクル、スクラッチの影響でエピタキシャル膜内、または成長後の表面に欠陥が生じるという議論もされている。⁽³⁸⁾ 一般的な SiC 基板は、Epi Ready (エピタキシャル可能) 基板として市販されているものが多い。しかし、前述したようにエピタキシャル成長膜での問題点は、下地となる SiC 基板の最表面の状態や基板表層の結晶性を転写、または極微小な転移などを助長して写し出すかのよう、エピタキシャル成長後に、想定していなかったような欠陥が現れる現象である。問題は、基板自体が持つポリタイプや結晶欠陥や転移欠陥など結晶成長の過程で生ずる先天的な問題と、エピタキシャル成長以前の工程で発生するスクラッチ、クラック、表面粗さといった加工変質層である後天的な問題が挙げられる。現在は、CMP 加工後の表面をエピタキシャル成長用基板として使用するために、高温水素アニールを行なう方法

(37) が利用されている。しかし、このプロセスは、1500°C程度の高温プロセスであることと、平坦度の向上は望めないという問題がある。したがって、効率的な平坦化加工方法の開発が望まれる。研磨速度が遅いことは、SiC 表面が CMP スラリーとパッドによって効率的に研磨されていない結果である。この現象は、CMP のケミカル要素とメカニカル要素のいずれかが律速しているため、バランスの悪い研磨状態であることを示している。したがって、表面の数ナノメートルという極僅かな深さのスクラッチを除去するために、そのスクラッチ深さの数十～数百倍もの量を研磨して、表面の仕上げを行なうことが必然となってしまふ。研磨速度が遅い理由は、前章でも述べた通り酸化剤が SiC 表面を励起状態である Si*、または Si-O-C*から Si O₂ の反応層で変化させることで、研磨されることが一因である。つまり、SiC 表面が硬質な反応層であるためか、反応層が形成されずメカニカル要素で研磨されているためであり、研磨後の表面が均一に加工されず、特に基板中心部の表面状態が改善されるまでには、表面粗さやスクラッチの深さ以上の研磨除去量が必要とされる。本章では、前述の過酸化水素+アミンで作成したスラリーを用いて、SiC 基板表面と研磨速度の関係を評価し、新提案した反応機構の優位性を示す。

4.2.1 市販品 4H-SiC on-axis 基板の表面解析

Cree 社が市販している 3 インチ 4H-SiC on-axis N 型基板の表面状態を観察した。100 × 100 μm 視野では、非接触三次元平面度測定機(Wyko NT-1000 ;Veeco)にて観察を行い、10 × 10 μm、及び 2 × 2 μm では、原子間力顕微鏡(SPI-465 ;セイコーインスツルメンツ)にて観察を行なった。図 33 に観察結果を示す。NT-1000 にて観察した表面からは広域でスクラッチが観察され、これは AFM 像で拡大した場合にも無数に確認された。2 × 2 μm 視野におけるスクラッチ深さは図 34 に示すように測定領域の最大高低差(P-V)で表し、3.24nm であった。

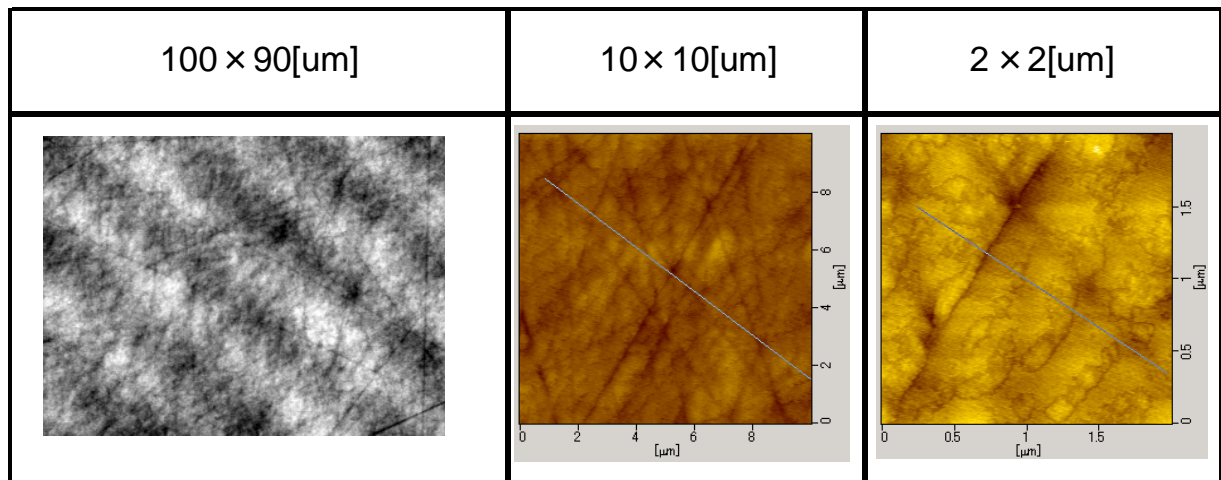


図 33 Cree 社市販の Epi Ready 基板表面の表面観察像

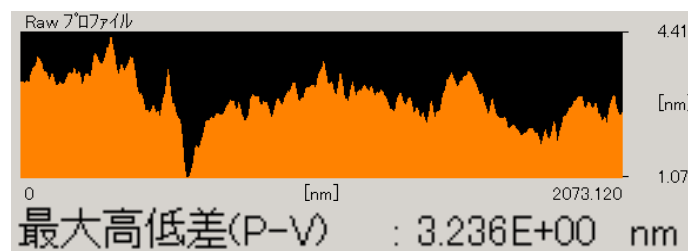


図 34 Epi Ready 基板の 2 × 2[μm]領域でのスクラッチ深さ断面図

4.2.2 アミン添加スラリー研磨後の基板表面解析

本試験においては、ベースのコロイダルシリカ分散液に酸化剤として H_2O_2 (1.44mol/L)のみを添加したスラリー、 H_2O_2 (1.44mol/L)に加えてアミンとしてピペラジン(0.1mol/L)を添加したスラリー、酸化剤の H_5IO_6 (0.88mol/L)添加したスラリーにて表面粗さの変化を比較した。研磨時間は、各 180min とした。また、CMP 研磨の前処理としては、第 2 章にて記載した粒子径 500nm コロイダルシリカを用いた加工を施した。前処理前後の基板表面を図 35、及び 36 に示す。表 11 には本評価に使用したスラリーの組成を示す。

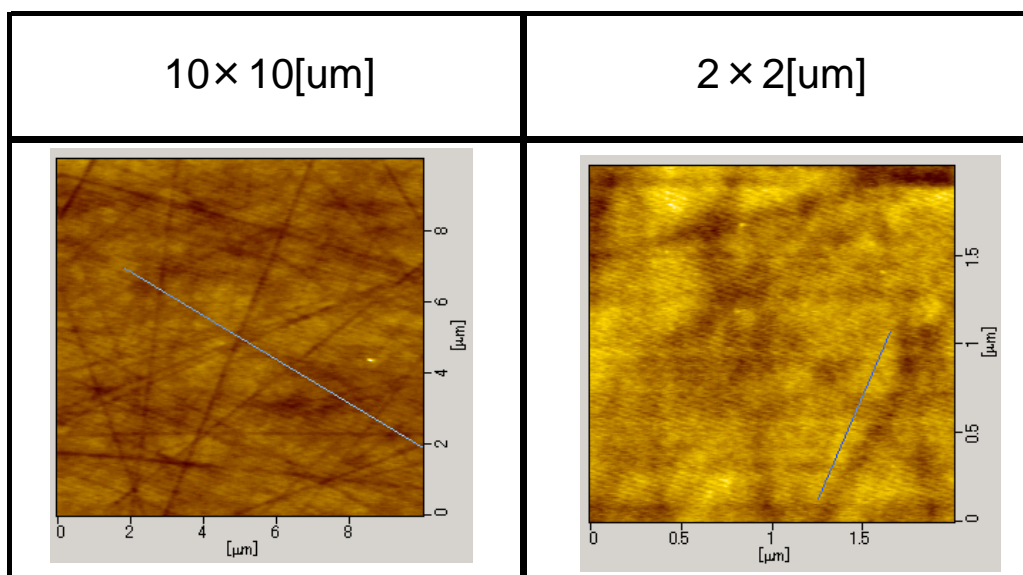


図 35 粒径 500nm コロイダルシリカで前処理後の SiC 基板表面観察

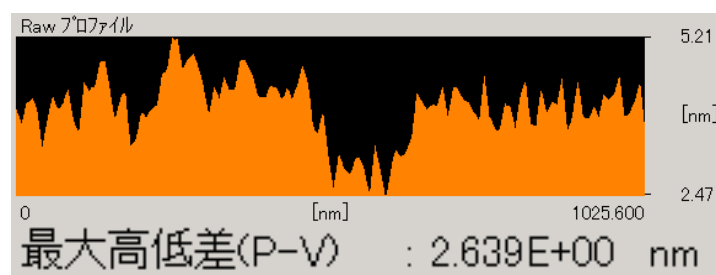


図 36 前処理後の 2 × 2 μm 領域でのスクラッチ深さ

表 11 スラリー組成

	H ₂ O ₂ (1.44mol/L)	Piperazine (0.88mol/L)	Colloidal Silica (30wt%)
H ₂ O ₂	○	---	○
H ₂ O ₂ +Piperazine	○	○	○

各スラリーで研磨を行なった後の基板表面状態を AFM にて測定した。結果を図 37 に示す。 H_5IO_6 、及び H_2O_2 スラリーでは表面に形成されていたスクラッチが完全に除去されていないことがわかる。また、各研磨スラリーでの研磨速度は、表 12 に示す。全てのスラリーで 180min の研磨を行っているため、各表面状態に至るまでの総研磨量は、それぞれ異なることから、これら表面状態が研磨除去量に依存することも考えられる。

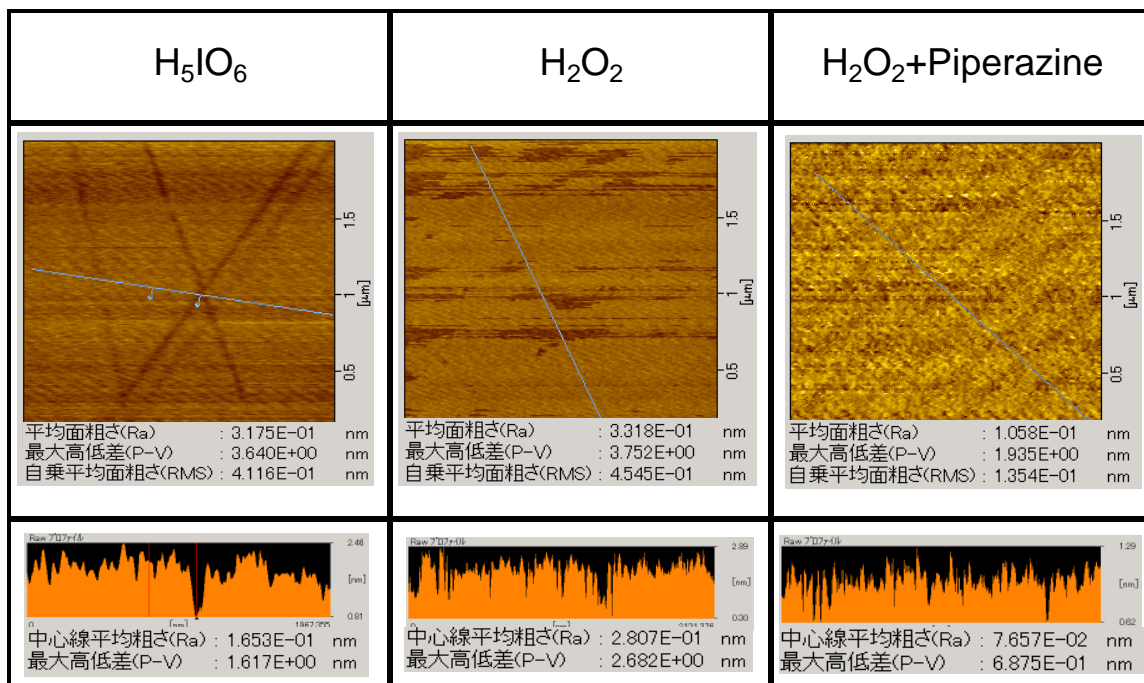


図 37 各スラリーで研磨後の表面状態観察結果と断面図

表 12 各スラリーでの研磨速度結果

	H_5IO_6	H_2O_2	H_2O_2 +Piperazine
R.R. [nm/h]	42	62	82

そこで、総研磨除去量と表面粗さの関係を図 38 に示した。 H_2O_2 スラリーでは、研磨量に対する表面粗さ解消性が低いことがわかる。これに対して、 H_5IO_6 及び H_2O_2 +ピペラジンスラリーは、表面粗さ解消性が誤差の範囲でほぼ同等であることがわかった。しかし注目すべきは、 H_2O_2 +ピペラジンスラリーであり、研磨速度は H_5IO_6 と比較して、40nm/h 速いことである。つまり H_5IO_6 に対して約 2 倍の高速研磨速度であり、且つ研磨量に対する表面粗さの解消性が H_5IO_6 スラリー同等であることから、実プロセスでの工程時間低減を目的とした場合、 H_2O_2 +ピペラジンスラリーの優位性が本結果から示唆された。

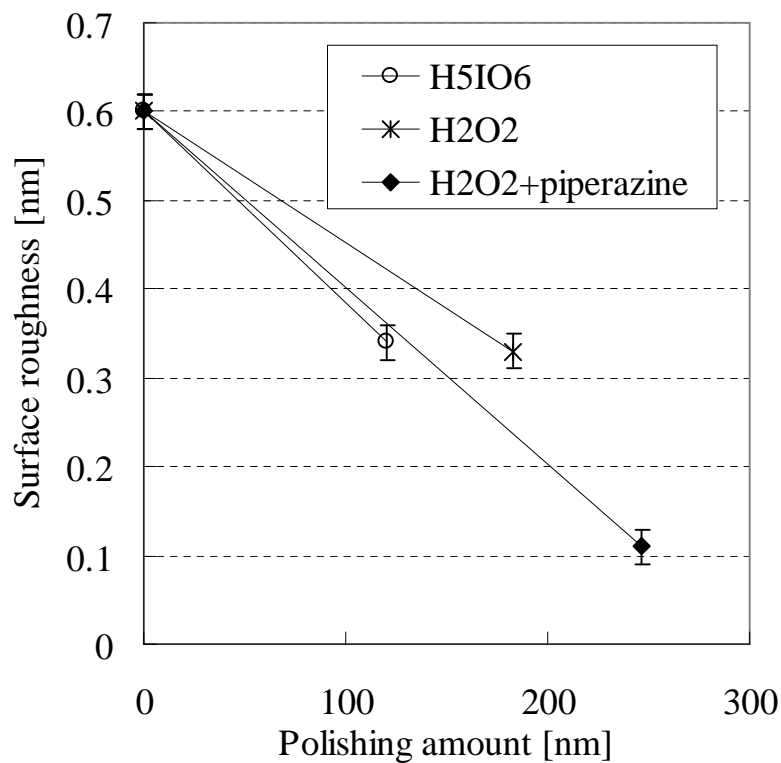


図 38 各スラリーの 180min での総研磨量と基板表面粗さ解消性との関係

4.2.3 研磨除去量と表面粗さの関係

次いで、本章 4.2 にて観察した市販 Epi Ready ウエハを H_2O_2 +ピペラジンスラリーにて研磨した場合の As received 状態からの研磨除去量に対する表面粗さの関係を図 39 に示した。As Received の表面粗さが 0.97nm であったことに対して、100nm の研磨によって表面粗さは 0.26nm にまで解消した。その後 100nm 研磨以降 1000nm の研磨までは研磨除去に対する表面粗さの解消性は As Received 初期から 100nm 研磨での表面粗さ解消性と比較して解消性が低下したが、研磨除去量と表面粗さ解消性は比例関係を示した。しかし、1000nm 以降では表面粗さ解消性が飽和し、表面粗さは 0.1nm に留まった。図 40 に Epi Ready から 130nm 研磨した直後、350-700nm 研磨した直後、及び 1300-1500nm 研磨した直後の各表面観察結果を示す。

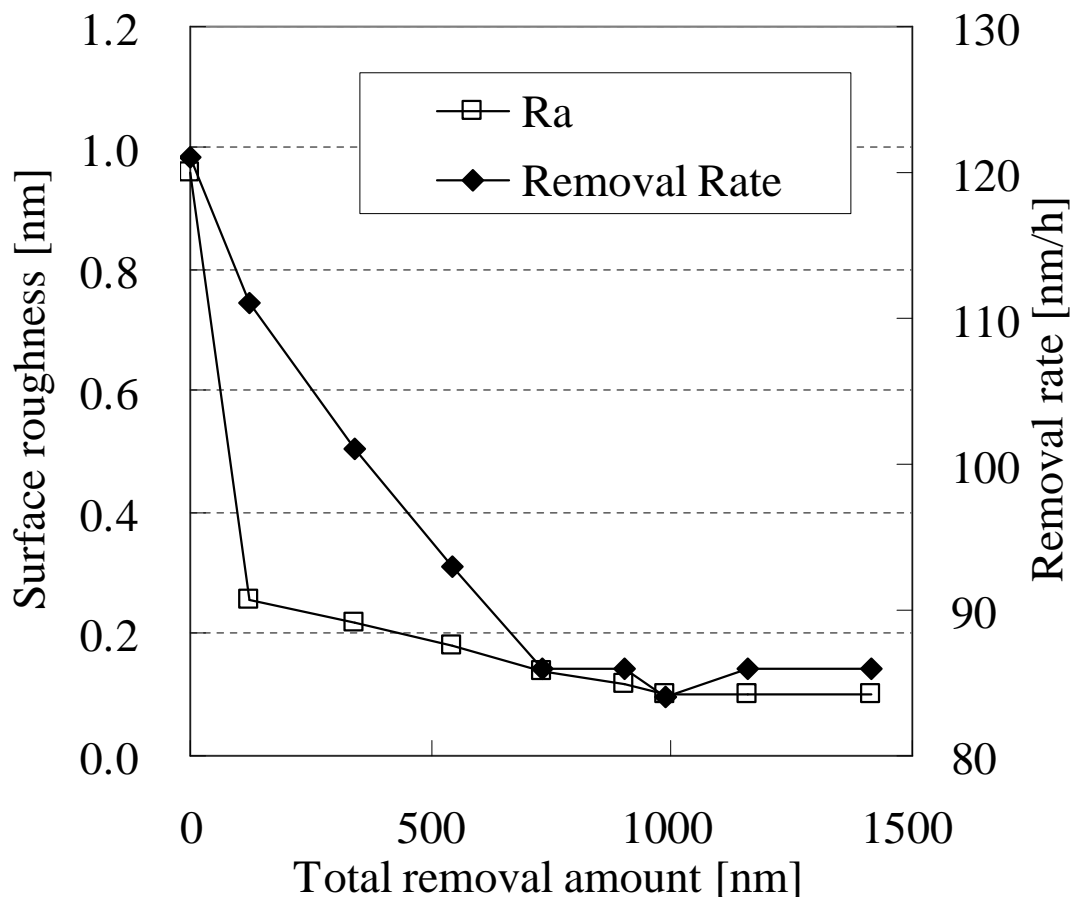


図 39 As Received 状態からの総研磨除去量と表面粗さ解消性、及び研磨速度の変化

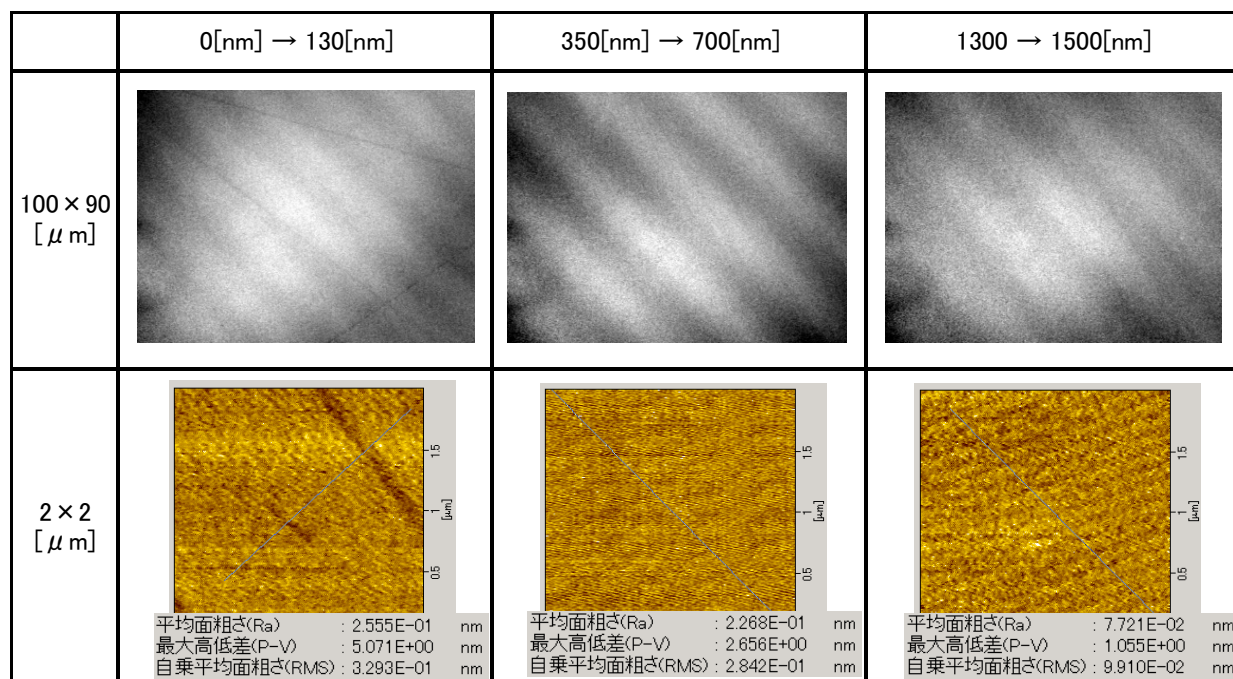


図 40 As Received 状態からの研磨による表面状態の変化

本結果から、SiC 表面の表面粗さ、及び変質層と研磨についてのモデル図を考え、研磨が進行するモードは 3 つの領域に分離されると考えた。図 41 にモデル図を示す。

まず第 1 のモードは、As Received 状態の基板極表層付近に高い表面粗さと基板表層付近の加工変質層が共存する領域である。この領域では、2 つの因子が研磨対象となり、表面粗さの解消性が速く、研磨速度も速い領域である。この要因は、加工歪や表面粗さ、スクラッチが存在することによる結晶性の低さに起因すると考えられる。第 2 のモードは、初期の高い表面粗さが解消されているが、未だ加工変質層が存在する領域である。この領域ではインゴットスライス時の高負荷加工で基板内部にまで生じた上述の歪などの加工変質層が未だ存在しているが、第 1 の領域とは異なり、大きな表面粗さは無く、加工変質層も徐々に解消されている。この領域は研磨除去量とともに、上述の変質層因子が減少していくため研磨速度が徐々に低下していく。研磨速度と研磨による表面粗さには相関があるので、研磨速度と表面粗さが同様の傾向で低下していくことが理解できる。最終的な第 3 のモードは、

加工変質層が除去された単結晶層である。この領域では結晶が正配列した領域であるので、スラリー内の化学種の反応性、及びコロイダルシリカなどの機械的研磨性が律速する状態となるために、研磨速度、及び表面粗さの解消性が飽和する傾向になったと考えられる。つまり、飽和した領域が結晶面と考えられる。

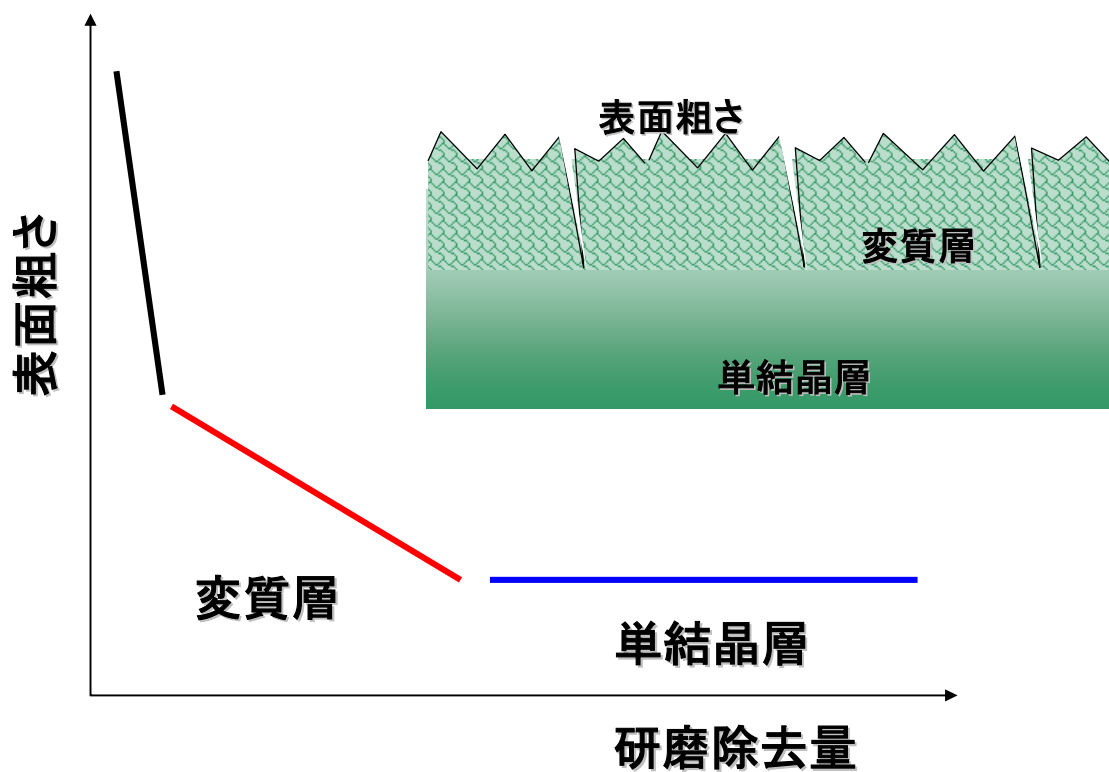


図 41 市販品 4H-SiC 基板の表層部の構造モデル

4.2.4 基板表面粗さと研磨速度の関係

次に、単結晶層領域での表面粗さと研磨速度の関係を評価した。前項では加工変質層と表面粗さの 2 つの因子が混在していたが、4.2.4 では加工変質層の因子のみを分離し、表面粗さについてのみ議論するために、表面粗さと研磨速度の関係を評価した。また、更にア

ミンの化学種としての反応性効果を調査するために、 H_2O_2 +ピペラジンスラリーを用いて、比較対照には H_2O_2 スラリーを用いた。スラリーの組成を表 13 に示し、結果を図 42 に示す。

表 13 スラリー組成

	H_2O_2 (1.44mol/L)	Piperazine (0.1mol/L)	Colloidal Silica (30wt%)
H_2O_2	○	---	○
H_2O_2 +Piperazine	○	○	○

H_2O_2 スラリーでは表面粗さ 0.3nm から 2.5nm までは研磨速度は飽和しており、最大で 81nm/h となった。また、逆に 0.3nm 以下の表面粗さからは急激に研磨速度が低下し、表面粗さ 0.1nm での研磨速度は、42nm/h となった。 H_2O_2 +ピペラジンスラリーでも似たような傾向を示すが、若干異なる挙動を示した。まず、表面粗さが 0.39nm から 2.5nm では、研磨速度が上昇を続け、101nm/h が 139nm/h となった。表面粗さが 0.39nm 以下からは、 H_2O_2 スラリーと同じく研磨速度が低下し、表面粗さ 0.1nm での研磨速度は 72nm/h となった。

したがって、研磨速度を表面粗さとの関係のみで論じた場合、表面粗さと研磨速度は密接な関係にあることが本結果から示された。また、 H_2O_2 +アミンスラリーでの表面粗さ 0.1nm での研磨速度が、 H_2O_2 スラリーでの表面粗さ 0.3nm 以上の研磨速度と誤差範囲で同等であることから、本章 4.1 で論じたアミンの効果が示されている。この結果は、ピペラジンが関与した反応層の性質が酸化剤で形成する酸化層とは異なった膜質であり、除去速度が速い可能性を示唆している。

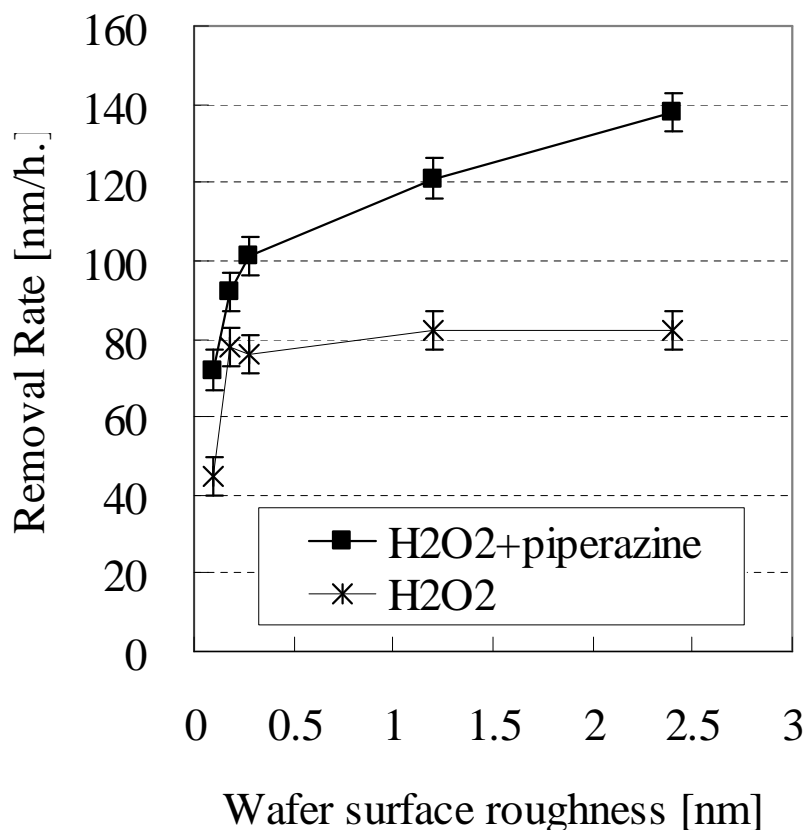


図 42 基板表面粗さと研磨速度の関係

4.2.5 まとめ

4H-SiC on-axis 基板の研磨において、従来の酸化剤を用いたスラリーと比較して H_2O_2 +ピペラジンスラリーにて研磨を行った。CMP 前後の基板の表面粗さ、及びスクラッチの観察を行なった結果、ピペラジンを含むスラリーにおいて表面粗さが 0.077nm と最も良好な結果が得られた。また、スクラッチについても従来スラリーと比較して完全に除去される結果となった。そこで、これらスラリーでの研磨除去量を統一し、研磨除去量と表面粗さ解消性について評価した結果、 H_2O_2 +ピペラジンスラリーの表面粗さ解消性は早くなった。つまり、アミ

ンであるピペラジンを含有したスラリーでは、高速性と高精度研磨が両立できることがわかった。

次いで、As received 状態から基板を研磨し、研磨除去量と研磨速度、及び表面粗さの関係を評価することで、SiC 基板の表面状態、及び結晶性と CMP との関係についてモデルを立て、基板には 3 つのモードが存在すると仮定した。更に、上記を実証するために、基板表面粗さと研磨速度の関係を評価し、表面粗さが約 0.3nm 以下では研磨速度が急激に低下する結果を得て、モデルの実証を行なった。また同時に、アミンを含有したスラリーの有効性を実証した。

4.3 SiC 基板の CMP による加工変質層除去に関する解析

4.2 までにアミンが研磨速度及び平坦性に対して有効的である結果を得た。その中で、表面の研磨では、表面粗さと加工変質層、結晶層が混在した反応系であるというモデルを立てた。本章においては、購入前に Cree 社にて CMP 加工されている Epi Ready (エピタキシャル成長可能な表面として販売している)基板を CMP 研磨し、CMP 前後の基板をラマン分光法、及び PL 法にて解析することで基板表層に存在していると推測される加工変質層、または欠陥準位が CMP によって除去されるかを評価した。

4.3.1 CMP 加工前後の加工変質層解析

As Received 状態の 4H-SiC on-axis 基板を本章 4.1 で作成した H_2O_2 (1.44mol/L) + ピペラジン(0.1mol/L)スラリーで 6h CMP 研磨した。CMP 研磨前後の 4H-SiC 基板の表層を 266nm YAG レーザーのラマン分光法で測定し、基板表層の欠陥準位と CMP との関係について解析を行なった。図 43 に全域でのラマンシフト結果を示す。

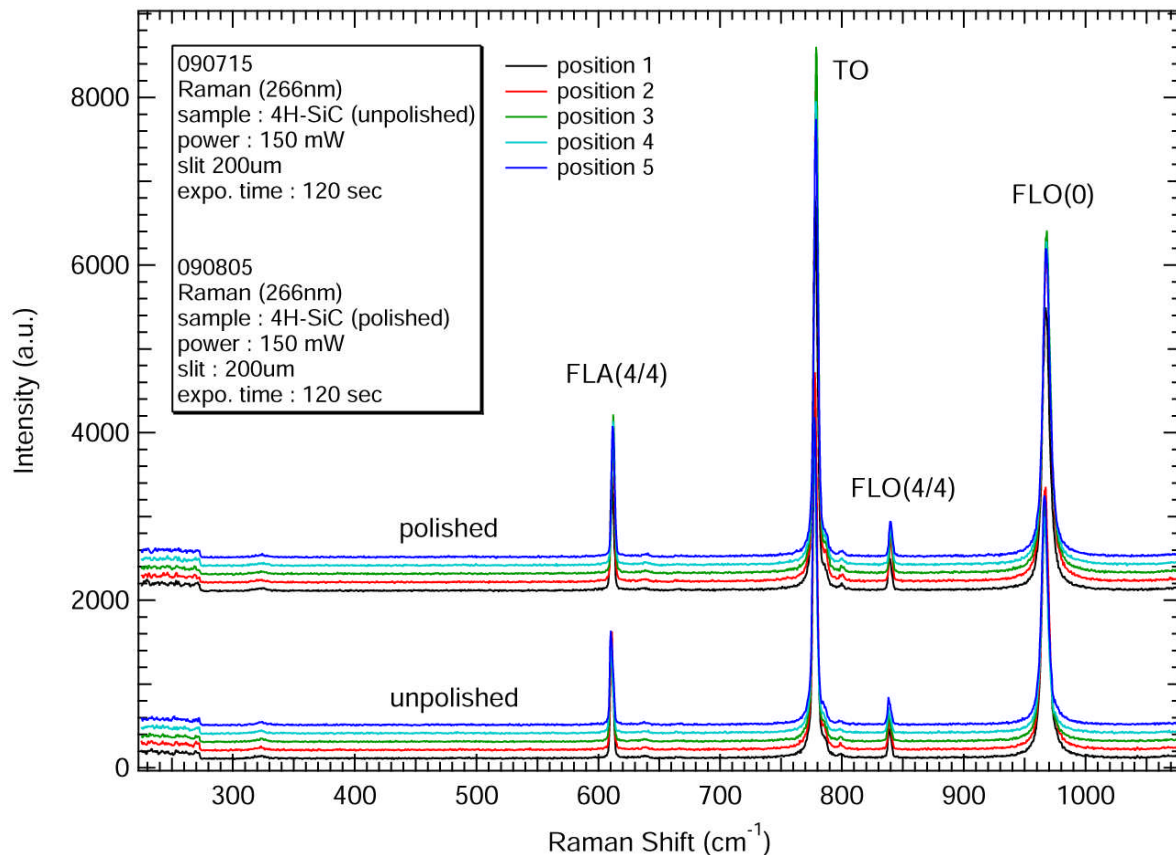


図 43 研磨前後のラマンスペクトル結果

まず、前提として、レーザーの励起光が 266nm を用いているため、本結果には基板表層からの深さ方向 100nm 程度の発光を検出している。図 44 に FTO(0)フォノン($\sim 777\text{cm}^{-1}$)の半値幅は、研磨前(unpolished)では測定箇所によらず、ほぼ一定の値($\sim 3.6\text{cm}^{-1}$)を示しているものと考えられる。これと比較して、研磨後(polished)の各箇所での半値幅は、position 1 ではわずかに大きくなり、position 2、及び 3 では小さくなり、position 4 と 5 では、変化無しという結果となった。4H、及び 6H-SiC のポリタイプにおいては、FTO(0)フォノンのバンドが積層欠陥のモニターバンドとして使える。⁽³⁹⁾ (0001)面を用いた後方散乱配置では、FTO(0)はラマン活性ではない。しかし、積層欠陥の濃度が増加するにしたがってこの禁制バンドの強度が増加することが認められている。したがって、半値幅が小さくなることは結晶性高くなるといえるので、図 44 の結果からは position 2、3 では結晶性が良くなっていると解釈できる。

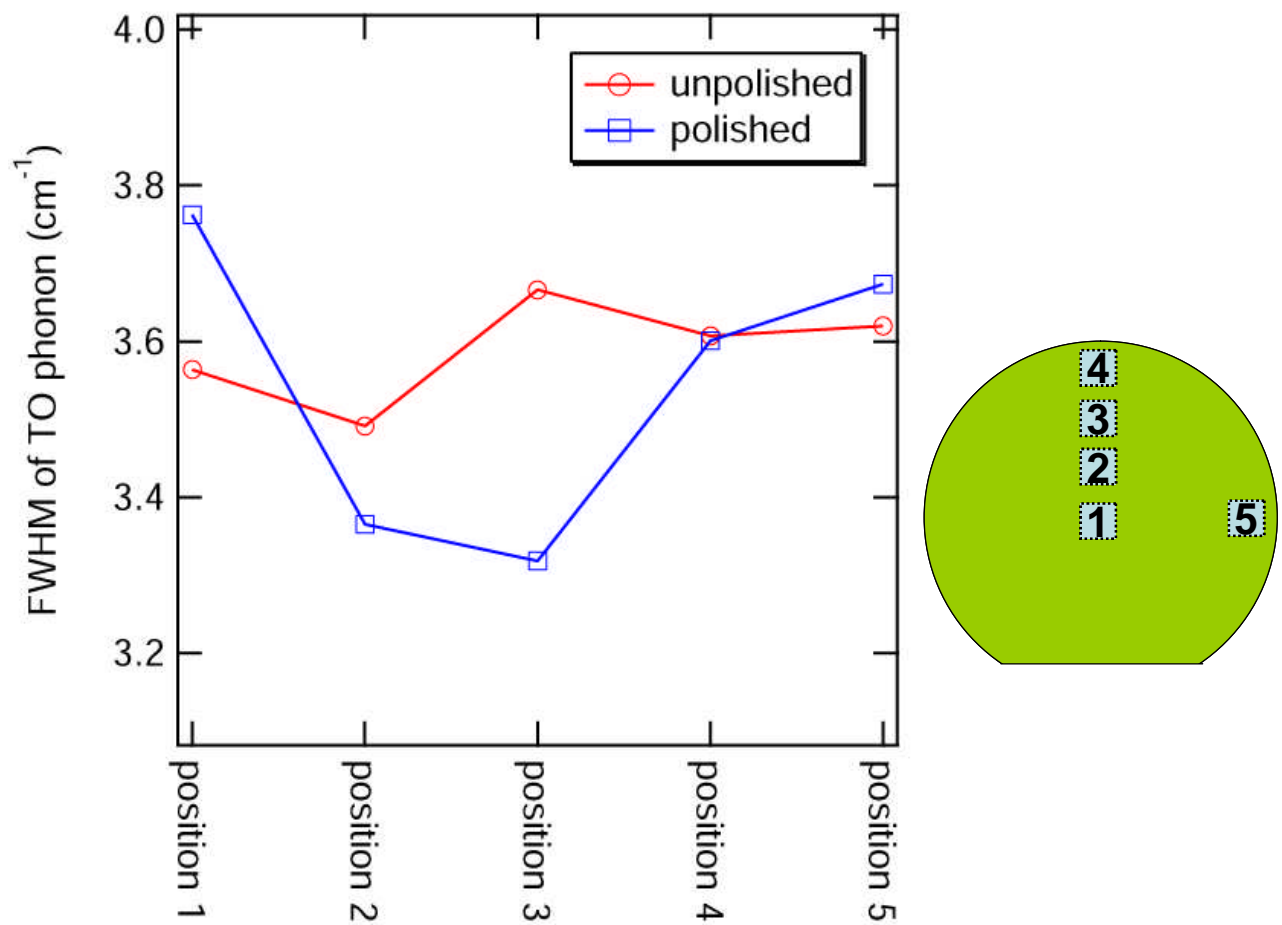


図 44 FTO(0)フォノンの研磨前後変化、及び各測定箇所

次に FLO(0)フォノン($\sim 967\text{cm}^{-1}$)に関する結果を図 45 に示す。FLO(0)フォノンについては、研磨後の全ての Position にて研磨前に比べて半値幅が広がる結果となった。前述と同様に半値幅が小さくなるのが、結晶性が良くなると考えた場合、全ての箇所では結晶性が悪くなったということになり、図 44 の FTO(0)フォノンでの結果と解釈が矛盾することとなる。しかし、965[nm]に見られる FLO(0)フォノンについては、LO フォノンと自由キャリアが作るプラズモンが結合した LOPC(LO-phonon Plasmon Coupled)モードである。⁽⁴⁰⁾ 測定レーザーの光源が長波長の場合、FLO(0)フォノンである LO フォノン-プラズモン結合はモードが強く

観察される。しかし、本研究では、低波長の 266[nm]の極紫外ラマンを用いていることもあり、LOPC モードは、この FLO(0)ラマンバンドにおいて、キャリア濃度、及び移動度の推定が行なわれるバンドである。つまり、N 型の SiC で、同程度の結晶性を有する試料においても、キャリア濃度の分布の違いにより、ピーク周波数と半値幅が変化する。キャリア濃度が高いとピーク周波数が高くなり、同時に半値幅も大きくなる。⁽⁴¹⁾したがって、FLO(0)の信号については、上記の影響を考慮する必要があるため、結晶性についての議論はできないと考えられる。

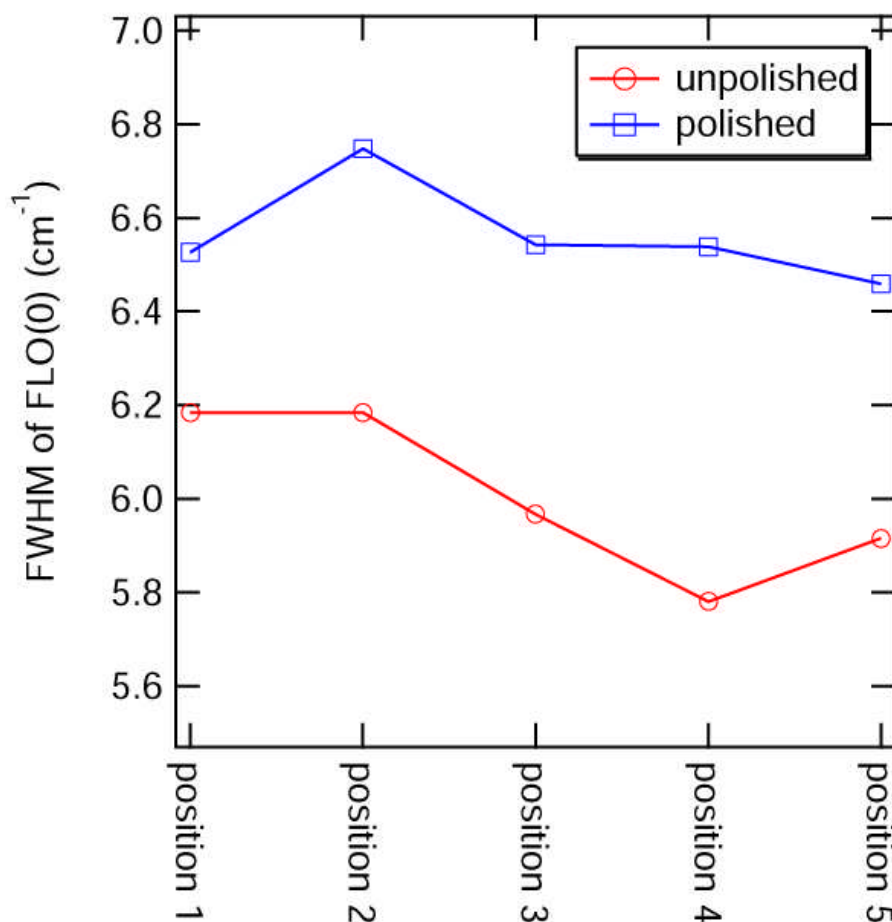


図 45 FLO(0)フォノンの研磨前後変化

加工応力による変質層の解析については、研磨砥粒径が大きい場合、FLA、及び FLO フォノンの半値幅が広くなり、またその強度も弱くなるという報告がある。⁽⁴²⁾ つまり、高密度欠陥が存在していることを意味する。これに対して、砥粒が小さくなれば半値幅は狭くなり、つまり欠陥密度が低くなる。また、小径砥粒で CMP を行なった場合、FLA フォノンの振動数が低波数側にシフトするという報告もあり、これは CMP によって基板結晶にかかっている歪が小さくなっていくことを表しているが、本試験においては、CMP によって、若干の結晶面改善があるかのように示唆されるが、元々が CMP を施した Epi Ready 基板であるため、本試験での研磨前後で、この FLA フォノンが移動していなかったことから、基板結晶に過剰な歪は元々存在していなかったことがわかった。

次いで、PL 法にて SiC 基板表面の欠陥準位を CMP 前後で比較した。スポット径は 100 μm 以下で、レーザー波長 325nm の He-Cd レーザーを用いて測定を行った。いずれも 3inch 基板の中央付近を測定している。また、本試験での研磨量は、100nm/h を 6h 加工で、約 500nm 除去された面の測定である。図 46 に結果を示す。まず、注目されるのは CMP 前に見られた 1.8eV を中心としたブロードな発光はである。これは微小欠陥、あるいは不純物の集団による発光であることが報告されている。CMP を行なうことで、1.8eV の発光が消失している。これは、As Received 状態の基板表層に存在していた加工変質層が CMP によって除去されていることが示唆される。また、CMP 前には見られた 2.8-3.02eV 付近の発光が CMP 後には見られない結果については原因が不明ではある。しかし、この領域は He-Cd 起因の 3.8eV の発光と、積層欠陥由来の発光群⁽⁴²⁾ が重なるエネルギーバンドである。おそらく、CMP によって極表層の結晶欠陥が除去されたことで、CMP は欠陥準位に隠れていた積層欠陥が PL で見られるようになったかと考えられる。なぜならば、CMP を行なうことで 3.4eV の炭素アンイサイト(C .Si)の PL 発光強度が増しているからである。つまり、CMP を行なうことでこれまでは見られなかった SiC 結晶自体が持つ欠陥準位が際立って見えるようになったと考えられるが、更なる調査が必要な項目である。

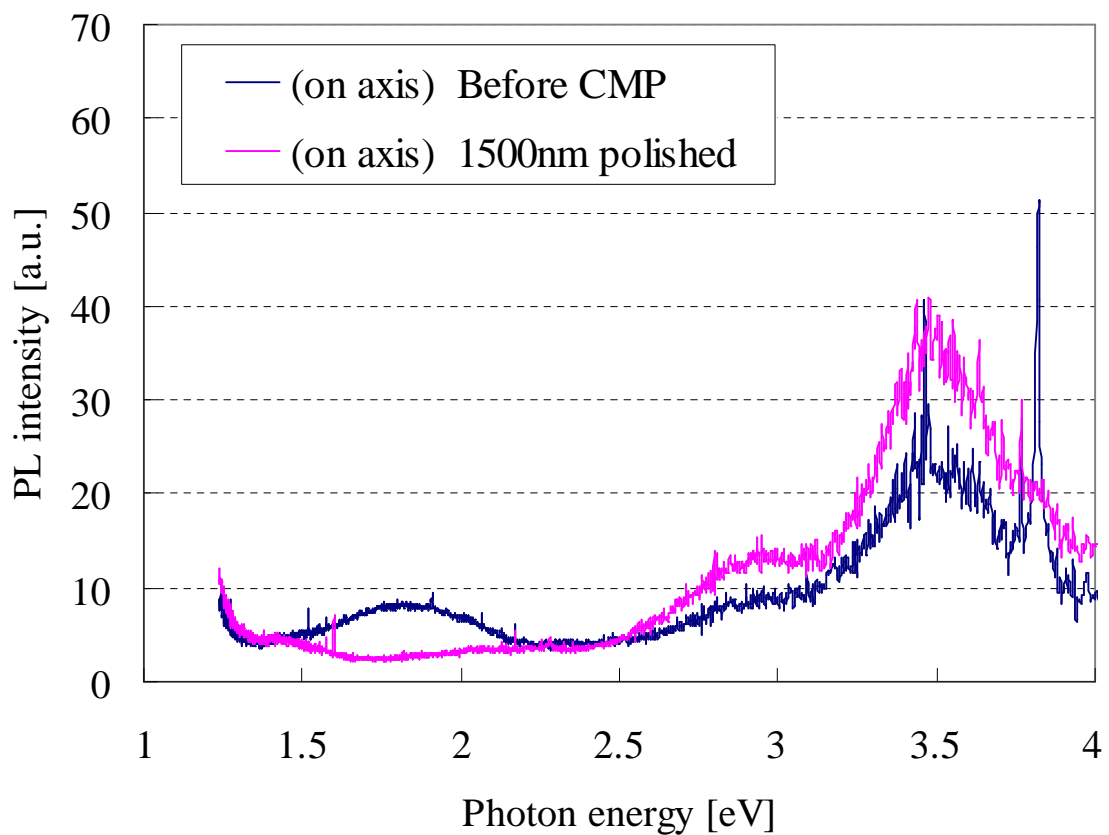


図 46 CMP 前後のフォトルミネッセンス結果

4.3.2 まとめ

CMP が基板表層に存在する欠陥準位、及び加工変質層に及ぼす効果を評価するため、Epi Ready 基板からの CMP 前後の基板表層を 266nm の光源を用いたラマン分光法、及び 325nm の光源を用いた PL 法にて解析を行なった。ラマン分光法では、基板の結晶性についての信号である FTO(0)フォノン($\sim 777\text{cm}^{-1}$)の半値幅が測定箇所によって狭くなる、つまり結晶性が改善される傾向が見られた。また、PL 法では、微小欠陥、及び不純物集団に起因する 1.8eV の発光が CMP によって消失していたこと、CMP 前は見られなかった 2.8-3.01eV の積層欠陥に起因する発光群が CMP 後に強調されて見られるようになったこと、更

には 3.4eV の炭素アンチサイトについても CMP 後に強調されたことから、CMP によって基板表層の欠陥が除去され、結晶性が改善されたことが考えられるが、引き続きの評価が必要と考えられる。また、研磨後の測定にて、He-Cd 起因の 3.8eV の発光が観測されなかったこともあり、更なる解析が必要である。

第 5 章 SiC 基板のオフ角度と CMP 研磨性能の相関性

5.1 緒言

SiC パワーデバイスの作製には 4H-SiC 4° off ウエハを基板として用いることが現在主流となっている。この理由は、単結晶 SiC 基板上に形成するエピタキシャル膜のプロセスにおいて、安定なポリタイプを形成することが困難なことにある。第 1 章において、SiC のポリタイプとして重要なものは 3C、4H、6H、15H と、述べた。4H、6H、15H-SiC は六方晶であり、2000°C 以上が成長の安定領域であることに対して、3C は立方晶であり、2000°C 以下でも成長する。したがって、3C-SiC の作製が容易に思えるが、ヘテロエピタキシャル成長手段として 4H-SiC などでも一般的に用いられている CVD 法が、3C-SiC では成長速度が数 μ m/h 程度と遅く⁽⁴³⁾、デバイス製造に必要とされるフリースタANDING基板 (デバイス製造に耐える機械強度を確保するために板厚 100 μ m 以上のエピタキシャル膜を持つ基板) の製造が困難であるため、4H などの六方晶基板でのパワーデバイス開発が先行している。また、4° のオフ角度基板が主流となった理由は、エピタキシャル成長での成長温度を 300°C 程度低温領域で可能にし、低温度で混入しやすい 3C-SiC の混入を防ぎ、六方晶の単結晶 SiC ポリタイプの成長を制御することができるためである。これをステップ制御エピタキシー法⁽⁴⁴⁾ という。本章では、4H-SiC の 4° off 基板を第 4 章で作成した H₂O₂+アミンスラリーにて研磨を行い、研磨速度、及び表面粗さとの関係性を評価する。更に、基板表層の加工変質層を PL 法にて解析し、on-axis 基板との相違点について考察する。

5.2 As Received 4° off 基板の表面測定

Cree 社から購入した 4H-SiC N 型 3 inch の 4° off、Epi Ready 基板の As Received 状態での表面状態を AFM にて 10×10 μ m、及び 2×2 μ m エリアを測定した。結果は図 47 に示すように、表面にはスクラッチが存在し、表面粗さも 2×2 μ m エリアで 0.83nm であった。

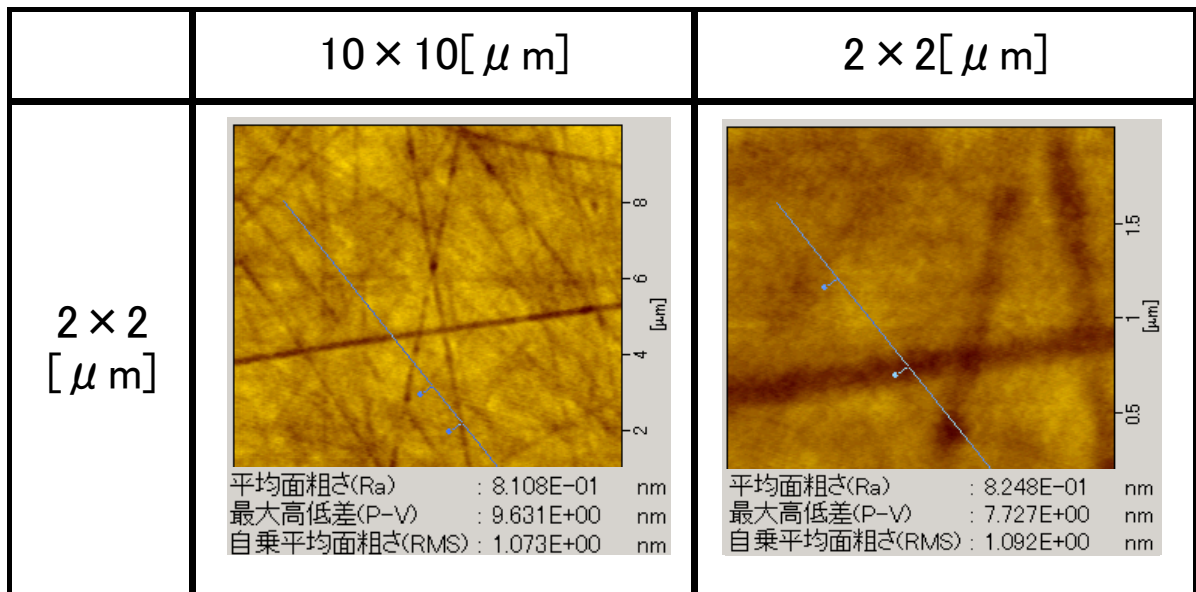


図 47 As Received 4° off 基板の表面状態

5.3 on-axis 及び 4° off 基板での研磨速度

As Received の 4° off 基板(Epi Ready)を研磨し、比較として on-axis 基板も同様に As Received の基板から研磨した。図 48 に As Received からの研磨時間と研磨速度の関係を示す。まず注目すべきは、As Received 状態の研磨速度であり、4° off で 346nm/h となる。これは on-axis 基板の 180nm/h の約 2 倍である。次にいずれの基板においても研磨速度は、研磨時間と共に低下していく傾向にある。しかし、4° off 基板は 630min. 以降で研磨速度が約 200nm/h まで低下し、630min 以降の研磨速度は安定した。これに対して、on-axis 基板は、初期の 180nm/h の研磨速度から研磨時間と共に緩やかに研磨速度が低下し、1400min 以降で研磨速度が 70nm/h で安定した。

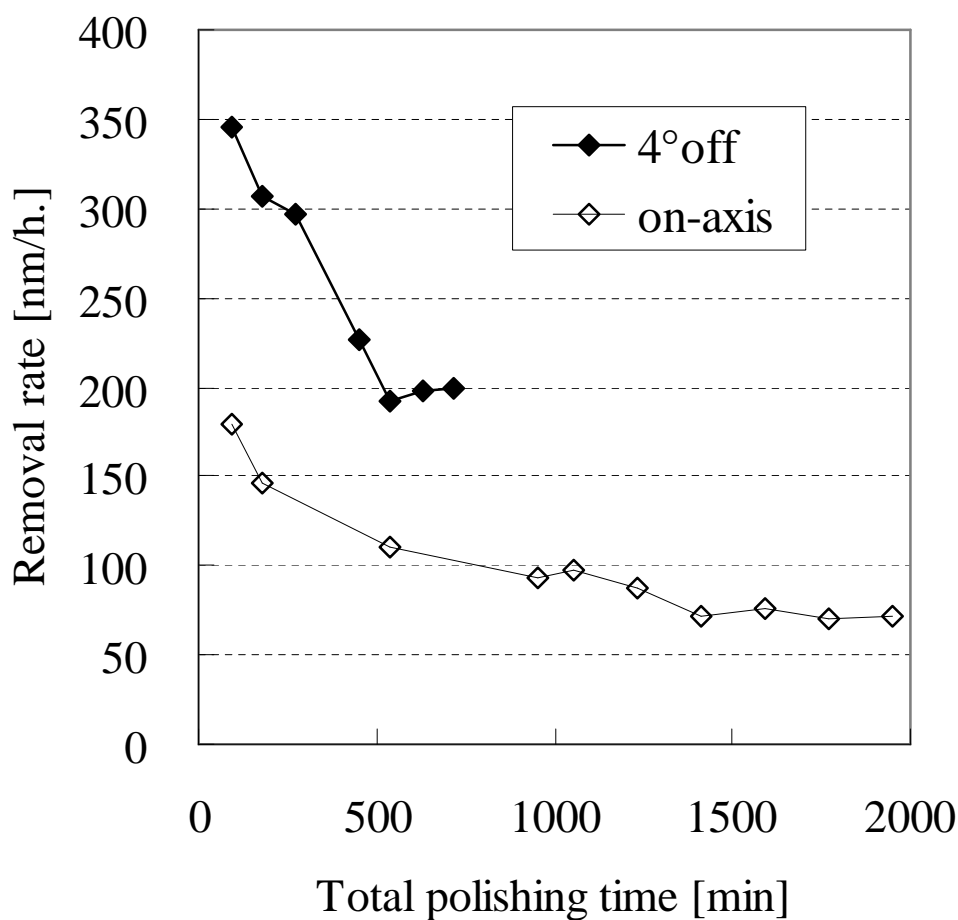


図 48 As Received 状態からの総研磨時間に対する研磨速度の変化

ここで、本結果を As Received からの総研磨除去量と研磨速度との関係として、図 49 にこれを示した。As Received からの研磨量で見た場合、on-axis、及び 4° off 基板共に、約 2000nm 研磨除去後から研磨速度が安定していることがわかる。基板表層と研磨速度の関係は、第 5 章にて論じた。前章での議論によれば、研磨速度が安定、または飽和した時点が加工変質層を完全に除去した状態である。つまり、CMP 研磨で必要とされる加工の終点といえ、市販 Epi Ready 基板の As Received 状態では、表層から約 2000nm 付近まで加工変質層が存在していると推測できる。

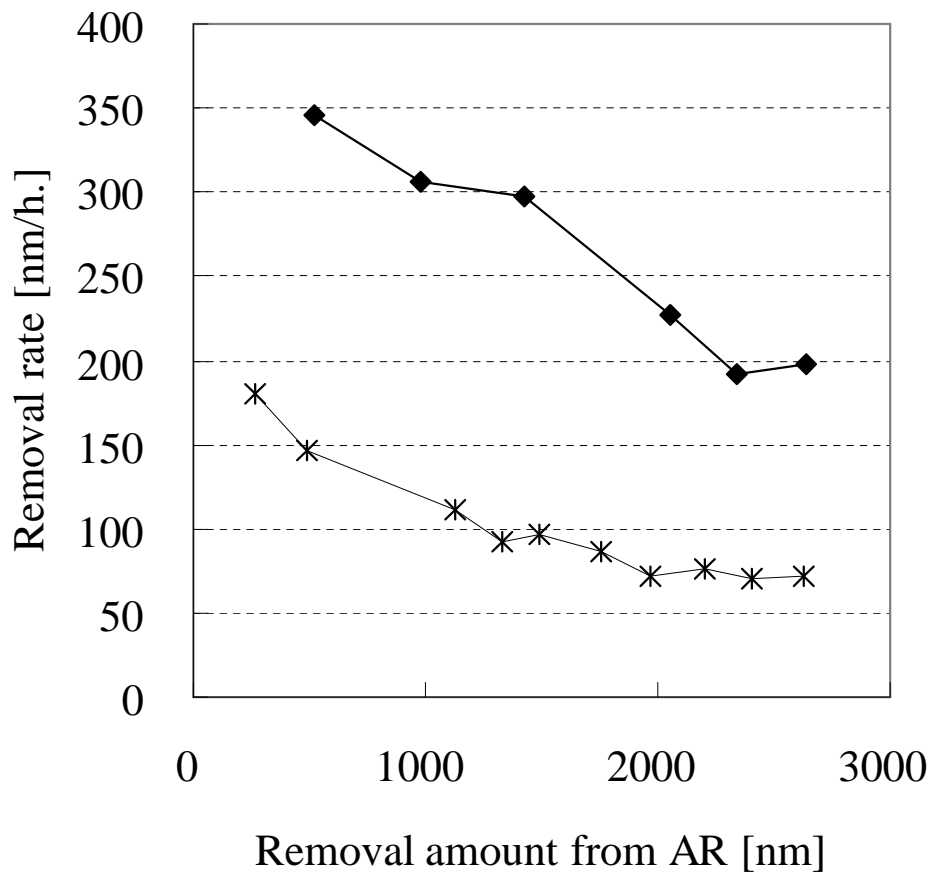


図 49 As Received 状態からの総研磨除去量に対する研磨速度の変化

この結果により、いずれも、研磨にて表面の加工変質層が除去されたと考えられる。4H-SiC 基板を第 2 章記載の粒子径 500nm コロイダルシリカによる前処理を行い、表面粗さ (Ra) が約 0.5nm となった状態から、研磨速度を評価した結果を図 50 に示す。ここでは、加工変質層の要因を除去して、基板表面粗さと研磨速度の関係が示されている。On-axis 基板の研磨速度が 97nm/h であることに対して、4° off 基板では 297nm/h の研磨速度となった。オフ角度と研磨速度の関係はこれまでも報告されており、主な要因は、オフ角基板のステップテラスによるものとされている。つまり、4° off にて研磨速度が高くなったことは、ステッ

プによる表面積、またはステップテラスの Cubic、または Hexagonal 面でのエッチング性と関係するとされている。⁽⁴⁵⁾

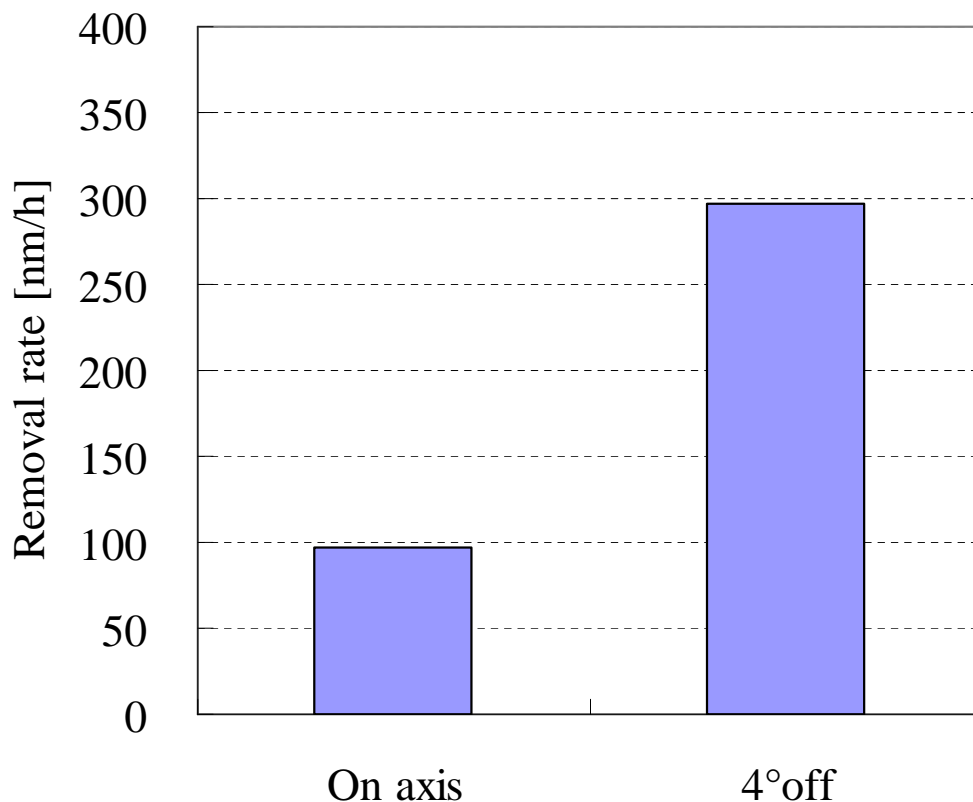


図 50 H₂O₂+ピペラジンスラリーによる表面粗さ 0.5nm 基板のオフ角による研磨速度比較

5.4 on-axis 及び 4° off 基板での研磨後の基板表面粗さ

As Received から約 1500nm の CMP 研磨除去を行った On-axis 及び 4° off 基板のそれぞれの表面状態を AFM にて観察した。比較結果を図 51 に示す。同様の条件にて同様の研磨除去量の 1500nm を研磨除去した基板表面ではあるが、4° off 基板の表面粗さは、0.199nm となり、on-axis 基板の 0.077[nm]と比較して、粗い表面となった。4° off 基板の表面粗さについては、研磨速度が速いために表面粗さを解消しながら粗さを形成すると考えら

れる。したがって、研磨速度と表面粗さのトレードオフ関係が生じていると考えられる。これが、 4° off の表面粗さが、on-axis の表面粗さに劣る原因と考えられる。

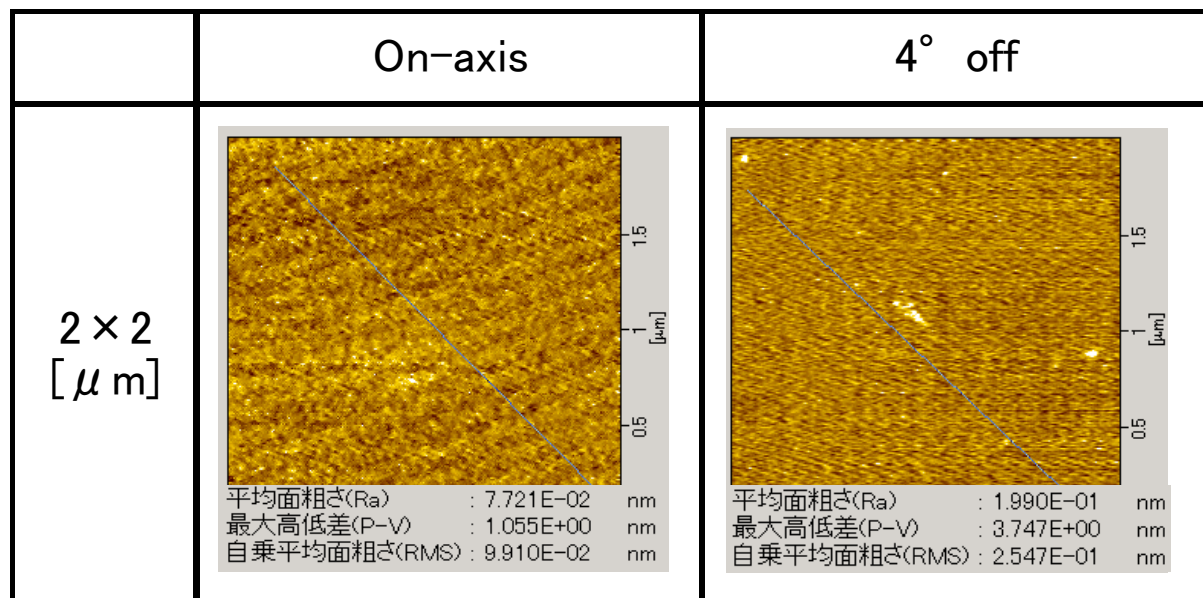


図 51 As Received から 1500nm 研磨除去した時点での各基板の表面状態

On-axis と 4° off 基板による研磨除去量と表面粗さ解消性の関係を図 52 に示す。On-axis 基板の As Received から約 500nm 研磨する研磨初期では、表面粗さの解消性は基板に優位差なく同等であったといえる。約 500nm 以降の研磨除去量では、on-axis 基板は表面粗さが研磨除去量と共に徐々にではあるが解消され、約 1000nm 処理以降で表面粗さが約 0.1nm で飽和した。対して、 4° off 基板ではその後も除去量が、約 1000、1750、2300nm の時点においても表面粗さは、約 0.2nm となり、約 500nm 処理して以降、既に表面粗さ解消性は飽和状態であったといえる。したがって、上述したように研磨速度が速いために研磨除去量が増しても表面粗さが解消されない状態になっていることがわかった。つまり、研磨速度と表面粗さの関係が密接であることがわかった。

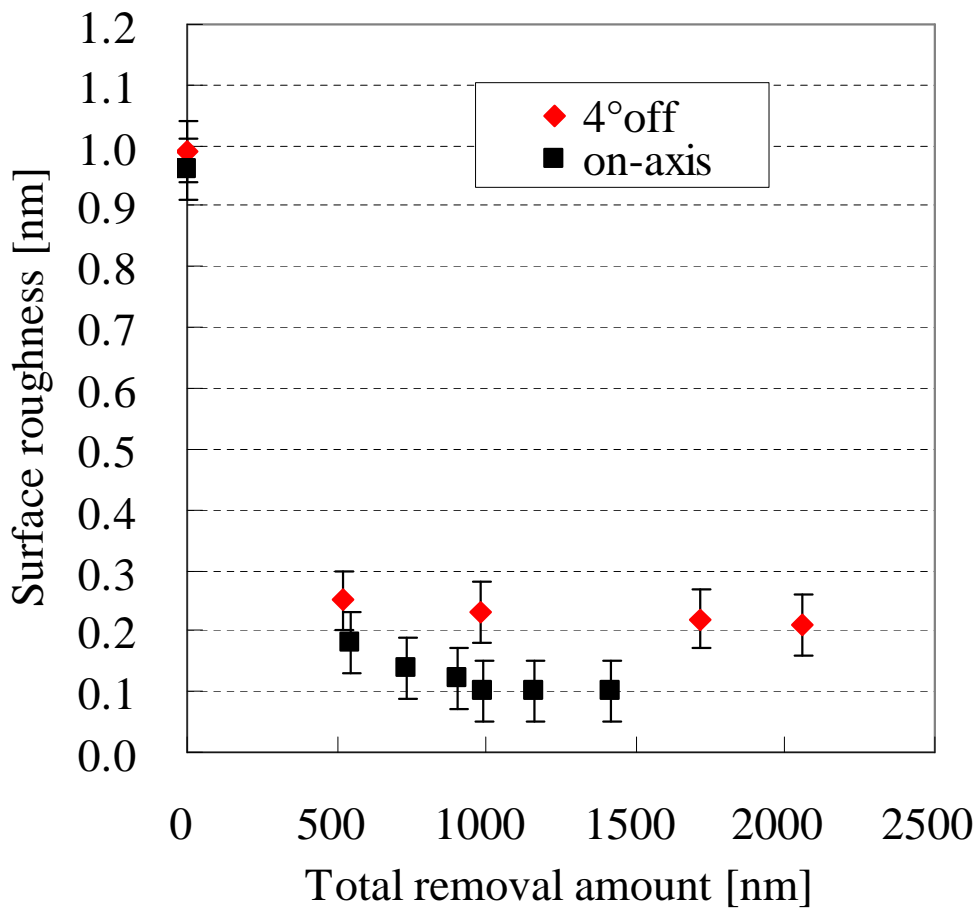


図 52 オフ角による As Received 状態からの総研磨除去量と表面粗さ解消性の関係

5.5 4° off 基板の表面解析

4° off の Epi Ready 基板について、As Received 状態で表層の欠陥準位をフォトルミネッセンスにて測定した。測定は、前章の On-axis 基板と同様の装置、及び条件で、He-Cd の波長 325nm レーザーを用いて測定を行った。結果を図 53 に示す。4° off 基板で発光するフォノンエネルギーバンドは、on-axis 基板で見られた 1.8eV の発光線は同様であった。しかし、On-axis 基板の CMP 前後では消失していたが、微小欠陥、あるいは不純物に起因する 1.8eV の発光が、4° off 基板の研磨前後共に見られたことが相違点である。また、As

Received 表面から約 2500nm 研磨後の PL 発光強度に差異が見られなかったことから、4° off 基板で見られた 1.8eV の発光は、加工変質層起因ではなく基板本来が有する不純物準位による発光の可能性はある。また、同じく基板表面準位の可能性もある。これは、研磨によって表面粗さが 0.2nm ほどあるため、その影響が関与していると考えられるからである。4° off 基板では 3.2eV のバンド端発光が見られたことも on-axis 基板とは異なる結果となった。

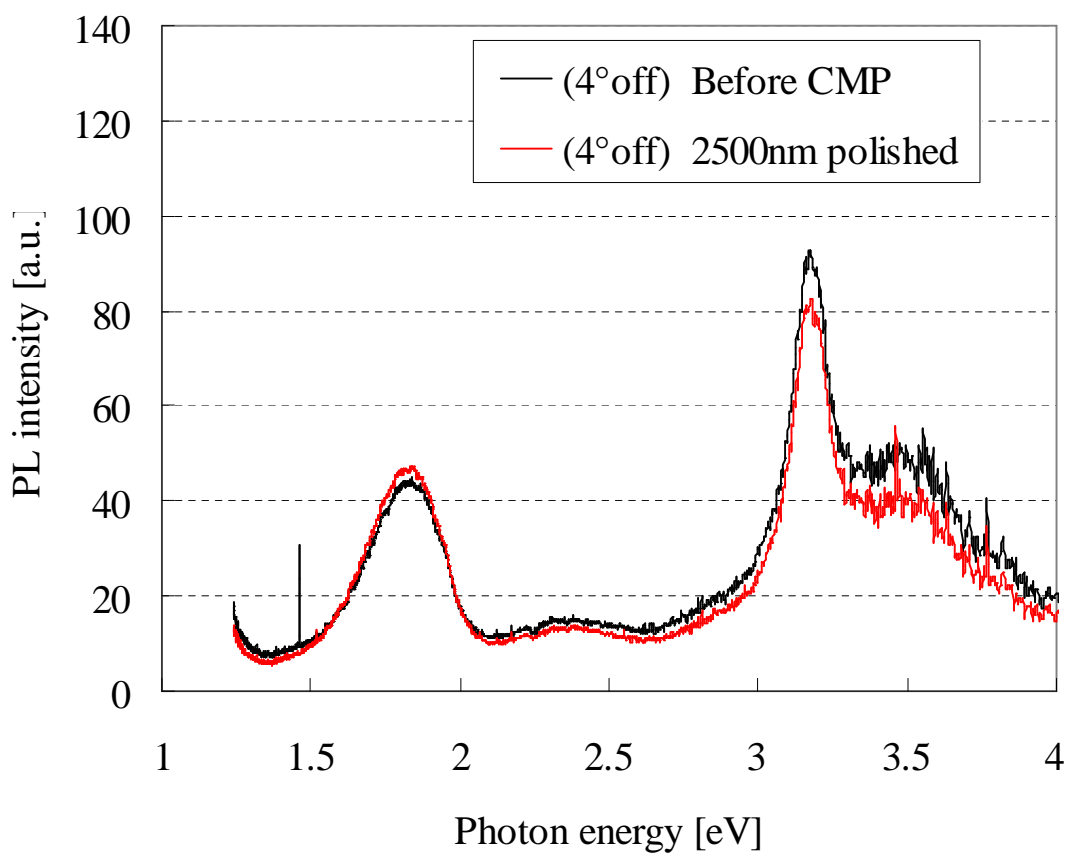


図 53 4° off 基板の As Received 状態から 2500nm 研磨除去前後の表面の PL 結果

5.6 まとめ

SiC パワーデバイス用として、最も研究が進められている 4H-SiC 4° off 基板を Epi Ready として市販されている状態から CMP 研磨を行った。研磨には第 4 章で作成した H_2O_2 +アミンスラリーを用いた。結果として研磨速度は 346nm/h となり、on-axis 基板の 180nm/h と比較して約 2 倍の研磨速度となった。研磨速度が異なる要因は基板のオフセットによるステップテラス存在によってスラリー内の反応種が効率的に反応できるためと考えられ、スラリーの化学種が研磨速度向上に大きく影響していることが本章からも示唆された。

しかし、表面粗さと研磨速度の関係から、 4° off 基板の表面粗さ解消性が低く、研磨速度と表面粗さ解消性は相反する関係にあることが推測できた。今後は、 4° off 基板についても表面粗さと研磨速度の関係を詳細に調査し、高速性と高精度の両立化を検討する必要がある。更に、基板表層の加工変質層をフォトルミネッセンス法にて解析したが、本章での加工による効果は見出せなかった。

第6章 総括

次世代デバイスとして期待されている3D-ICによるメモリーの高性能、小型化に伴う配線技術及びパワーデバイス用途の基板形成の課題に対して、求められている加工技術の課題であるCMP工程での高速、高精度研磨に焦点を絞った。配線材料としてはCuが3D-ICのTSV技術で適用されつつあるが、従来のCu-CMPでの加工速度が $1.0\ \mu\text{m}/\text{min}$ 程度であったため、生産性の低さが特に懸念されている。従来は、これ以上の加工速度を求めた場合、加工後に配線部においてDishingという配線不良を助長するため、高速加工が非常に困難であった。次いで、基板材料としては単結晶SiCが、高性能であり、且つ高耐圧、高温環境下でもデバイスとして使える可能性を秘めているが、材料の物性としてダイヤモンドに次ぐモース硬度のため、加工が非常に困難なため、加工速度が $5\text{--}50[\text{nm}/\text{h}]$ と非常に遅く、将来的に生産性能低さが懸念されていた。本研究では、これらそれぞれの材料に対する共通した課題である、高速、高精度加工に関して研究を行なったものである。

第1章では、配線材料であるCuの高速加工に対する必要性と課題を背景技術と共に述べ、次いで単結晶SiC基板の高速加工に対する必要性と課題を、SiCがパワーデバイスとして適用された背景と共に述べ、本研究の位置づけを明確化した。

第2章では、CMP技術の概念について述べ、本研究で行なったCMP手法、及び各研磨条件について説明した。また、本研究ではいずれの研磨対象物についてもそれぞれ表面に研磨スラリーの化学種によって反応層を形成させたため、この反応層の解析を各種表面解析装置を用いたので、これら評価装置についても説明した。

第3章では、厚膜Cuの高速研磨に関して、Chemical Enhanced Planarization (CEP)という概念を考案し、金属材料であるCuのエッチング性と溶解保護性を兼ね備えた性能をNHMという添加剤を用いて達成した。NHMを添加した研磨スラリーのは、約 $2\ \mu\text{m}/\text{min}$ の高速加工を可能とした。また、その研磨挙動、及び溶解保護膜の解析結果について明らか

にし、CEP 概念の有効性を述べることで、今後の高速 Cu 研磨スラリー開発に対する方向性を示した。

第4章では、共有結合性が高く、且つ高硬度な単結晶 SiC に対して、CEP の思想から発展させ、更には Si 研磨の思想を用いて、従来の SiC 酸化のメカニズムとは異なった SiC 共有結合の脆化とキレート作用によって高速且つ高平坦、高平滑化を可能とする研磨スラリーを作成し、高速研磨速度を実現するとともに界面反応での反応モデルについて提案した。更に、提案した反応モデルの実証を行い、XPS によって SiC とアミンが反応していることを示唆する結果を得た。また、提案したスラリーによって高精度研磨を可能とするメカニズムを評価し、同時に SiC 基板表面では表面粗さ、加工変質層、結晶層があり、それぞれで研磨性能がことなることをモデル化すると共に実証した。

第5章では、実際にパワーデバイス用基板として主流になりつつある 4H-SiC 4° off 基板の研磨性能を、第4章で考案した研磨スラリーと、従来型の過酸化水素(H₂O₂)を利用したスラリーとで比較評価し、4° off 基板では on-axis 基板と比較して、研磨速度が速くなる結果となった。しかし、研磨除去量と表面粗さの関係を評価することで 4° off 基板が on-axis 基板と比較して表面粗さの解消性が悪い結果となった。これら結果から、化学種の効果がおフ角度によって助長されるのではないかと推測した。更に、加工された 4° off 基板表面については、フォトルミネッセンス法で表面欠陥準位について分析したが、明確な結果が得られていない。しかし、パワーデバイス用基板として使われている 4° off 基板においては、今後も高速研磨速度を確保しながら、高平坦、高平滑化を可能とする化学種の調査が必要である。

本研究によって、高速、高精度研磨に対する反応思想を得ることができた。また、提案した反応機構と作用効果を解析するで得られた知見を基に、いかなる材料においても高速、高精度化の両立が可能であることが明らかになった。

参考文献

- (1) 丸崎, 他 : 第 18 回エレクトロニクス実装学術講演大会論文集 Cu 貫通電極つきウエハの裏面突起電極形成
- (2) T. Bauer : NSTI Nanotech (2007) 116
- (3) Q.Luo, D.R.Campbell, S.V.Babu: Thin Solid Films (1997), pp.177-182
- (4) Y.Nagendra Prasad, S.Ramanathan: Electrochemica Acta 52 (2007) pp.6353-6358
- (5) H.Hirabayashi, M.Higuchi, M.Kinoshita, H.kaneko, N.Hagasaka, K.Mase, J.Oshima: Proceeding of the 1st International VMIC Specialty conference on CMP Planarization
- (6) A.R.Verma and K.Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals (Wiley, New York,966).
- (7) O.Madelung ed.,Data in Science and Technology, Semiconductors, Group IV Elements and III-V compounds
- (8) Springer-Verlag, Berlin,1991) ,4 ;W.J.Choyke, H.Matsunami, and G.Pensl, eds., Silicon Carbide, A Review of Fundamental Questions and Applications to Current Device Technology, Vol. I & II (Akademie Verlag,Berlin,1997).
- (9) J. A. Lely : Ber. Deut. Keram. Ges. , 32 (1955) 229.
- (10) W.Scholckley, Silicon Carbide-A High Temperature Semiconductor (Pergamon Press, 1960),p.xv i i i
- (11) Yu. M. Tairov and V. F. Tsverkov : J. Cryst. Growth, 52 (1981) 146.
- (12) E. O Jhonson : RCA Rev. 26 (1965) 163 .
- (13) *J. Baliga : IEEE Electron Device Lett. 10 (1989) 455.
- (14) 吉田貞史 : 電子情報通信学会誌, 79 (1996) 1219, 表面化学, 21 (2000) 764 .
- (15) 荒井和雄, 吉田貞史 : SiC 素子の基礎と応用
- (16) <http://unit.aist.go.jp/eserl/ci/unit/introduction/waferteam.htm>
- (17) <http://www.joho-shimane.or.jp/p/service/case/7>

- (18) <http://innovation.nikkeibp.co.jp/etb/20080919-00.html>
- (19) http://www.rohm.co.jp/articles/090605_gdm/p1.html
- (20) L. Zhou, V. Audurier and P. Pirouz : J. Electrochem. Soc., 144, L161 (1997).
- (21) 土肥:半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.29 (2000)
- (22) <http://www.nikkaseiko.co.jp/products/wax1.html>
- (23) Thin Solid Films, Vol.270, Issues 1-2, 1 Dec. (1995), pp. 612-615
- (24) H.D. Jeong, K.H. Park and K.K. Cho : Manufacturing Technology Vol.56, Issue 1, (2007), pp. 357-360
- (25) H. Seidel et al., J of Electrochemical Soc., 137, 3612 (1990)
- (26) O. Tabata: Sens. Schtuators, A, 53, 335 (1996).
- (27) S. Nakashima and H. Harima : Handbook of avibrational Spectroscopy vol. 4, p. 2637, ed. By J. M. Chalmers and P. R. Griffiths (John Willey \$ Sons, Chichester 2002.
- (28) S. Nakashima and M. Hangyo : IEEE J-QE 25 (1989) 965.
- (29) SiC 技術と応用 松波弘之氏 p.96
- (30) H.Hirabayashi, M.Higuchi, M.Kinoshita, H.kaneko, N.Hagasaka, K.Mase, J.Oshima: Proceeding of the 1st International VMIC Spe
- (31) Canhua Li, Ishwara B. Bhat, Rongjun Wang, and Joseph Seiler, J. Electron. Mater., 33, 481-486 (2004).
- (32) P. R. Tavernier, T. Margalith, L. A. Coldren, S. P. DenBaars, and D. R. Clarke, Electrochemical and Solid-State Letters, 5, G61-G64 (2002).
- (33) K.Kurosawa, W.Sasaki, M.Okuda, Y.Takigawa, K.Yoshida, E.Fujiwara and Y.Kato : Rev. Sci. Instrum., Vol.61 (1990), p.728
- (34) H.Tsuchida, T.Jikimoto, I.Kamata and K.Izumi: The Surface Sci., Vol.21, No.12, (2000) pp.784-790
- (35) J.Murata, A. Kubota, K.Yagi, Y.Sano, H.Hara, K.Arima, T.Okamoto, H.Mimura and K.Yamauchi: Materials Sci. Forum. Vol.600-603 (2009) pp.815-818

- (36) H.Hara, Y.Sano, J.Murata, H.Mimura, K.Arima, A.Kubota, K.Yagi, J.Murata and K.Yamauchi: J.Electron.Mater. Vol.35 (2006) p.L11
- (37) C. Hallin, F. Owman, P. Mårtensson, A. Ellison, A. Konstantinov, O. Kordina and E. Janzén, J.Cryst. Growth, 181, 241-253 (1997).
- (38) 半導体SiC技術と応用 松波弘之氏 p.83
- (39) 半導体SiC技術と応用 松波弘之氏 p.84
- (40) SiC素子の基礎と応用 荒井和雄氏 p.149
- (41) 分光研究 第55巻 第5号 (2006) p.304: “極紫外顕微ラマン分光法の開発“
- (42) Identification of surface polarity of SiC{0001} face by DUV raman scattering
- (43) T.Kimoto, S.Tamura, Y.Chen, K.Fujihira, and H.Matsunami, “Fast epitaxial growth of 4H-SiC by chemney-type vertical hot-wall chemical vapor deposition,” Jpn.J.Appl.Phys., Vol.40. (2001) pp.L374-376
- (44) H.Matsunami and T.Kimoto, “Step-controlled epitaxial growth of SiV : High quality homoepitaxy,” Mat.Sci. & Eng., Vol.R20, (1997) pp.125-166
- (45) 2009年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 原 英之、佐野 泰久、森川 良忠、岡本 武志、八木 圭太、村田 順二、定国 峻、有馬 健太、山内 和人：“触媒エッチング法による4H-SiCの加工 (第5報) -加工原理の考察-

研究成果

【査読論文】	英語 4 件 内 1 件投稿予定
【国際会議発表】	4 件、内招待講演 1 件、受賞 1 件
【査読あり著作】	1 件
【査読なし著作】	1 件
【日本語発表】	4 件

【発表論文】4 件

1. **Hiroshi Nitta**, Isobe Akira, Jaehong Park, Takashi Hirao, “Research on Reaction Method of High Removal Rate CMP Slurry for 4H-SiC Substrate” Jpn, J. Appl. Phys, full paper. Submitted
2. Takahiro Hiramatsu, Tokiyoshi Matsuda, Hiroshi Furuta, **Hiroshi Nitta**, Toshiyuki Kawaharamura, Chaoyang Li, Mamoru Furuta, and Takashi Hirao “Effect of Pulsed Substrate Bias on Film Properties of SiO₂ Deposited by Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition”, Jpn. J. Appl. Phys., Communicated.
3. Satoshi Aihara, Hokuto Seo, Masakazu Namba, Toshihisa Watabe, Hiroshi Ohtake, Misao Kubota, Norifumi Egami, Takahiro Hiramatsu, Tokiyoshi Matsuda, Mamoru Furuta, **Hiroshi Nitta**, and Takashi Hirao, “Stacked Image Sensor With Green- and Red-Sensitive Organic Photoconductive Films Applying Zinc Oxide Thin-Film Transistors to a Signal Readout Circuit”, IEEE Trans. Electr. Dev., vol. 56, No. 11, (2009), pp. 2570-2576.
4. Yudai Kamada, Shizuo Fujita, Takahiro Hiramatsu, Tokiyoshi Matsuda, **Hiroshi Nitta**, Mamoru Furuta, and Takashi Hirao, “Photo Leakage Current of Zinc Oxide Thin Film Transistors”, Jpn. J. Appl. Phys. in press.

【国際会議発表】5 件、内招待講演 1 件、受賞 1 件

1. **Hiroshi Nitta**, Akira Isobe, Jaehong Park, Takashi Hirao, “CEP (Chemical Enhanced Planarization) Slurry for Thick Copper Process”. International Conference on Planarization CMP Tech. (2008), November 10-12, 2008, Taiwan

2. Invited talk, Mamoru Furuta, Y. Hiramatsu, Tokiyoshi Matsuda, **Hiroshi Nitta**, Hiroshi Furuta, Chaoyang Li, and Takashi Hirao, “Stability of Zinc Oxide Thin-Film Transistors (ZnO TFTs)”, 16th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD 09), July 1-3, (2009) Nara, Japan.
3. Takahiro Hiramatsu, Tokiyoshi Matsuda, Hiroshi Furuta, **Hiroshi Nitta**, Toshiyuki Kawaharamura, Chaoyang Li, Mamoru Furuta, and Takashi Hirao, “High Quality SiO₂ deposited at 150°C by Inductively Coupled Plasma Chemical Vapor Deposition with Pulsed Substrate Bias”, 16th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD 09), July 1-3, (2009) Nara, Japan.
4. Student Award, Yudai Kamada, Shizuo Fujita, Takahiro Hiramatsu, Tokiyoshi Matsuda, **Hiroshi Nitta**, Mamoru Furuta, and Takashi Hirao, "Photo Leakage Current of Zinc Oxide Thin Film Transistors in the Visible Light", 16th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD 09), July 1-3, (2009) Nara, Japan.
5. Mamoru Furuta, Takahiro Hiramatsu, Tokiyoshi Matsuda, **Hiroshi Nitta**, and Takashi Hirao, “Investigation of Instability Mechanisms in Zinc Oxide Thin-Film Transistors under Bias Stress”, 15th International Display Workshops 08 (IDW'08), Dec. 3-5, (2008) Niigata, Japan.

【査読あり著作】1件

1. **新田 浩士** “厚膜銅の高速 CMP を実現する CEP(Chemical Enhanced Planarization)”
Electrochemistry(電気化学および工業物理化学) 会誌 Vol.77No.12 pp.

【査読なし著作】1件

1. 古田 守、平松 孝浩、松田 時宜、**新田 浩士**、平尾 孝, “次世代ディスプレイに向けた酸化亜鉛薄膜トランジスタ技術”, 高知工科大学 紀要 vol. 6, No. 1, (2009) pp. 41-45.

【日本語発表】4件

1. 口頭発表；新田 浩土、平尾 孝，“エッチング液を応用した高速銅研磨スラリーの可能性”，2007年秋季第67回応用物理学会学術講演会，(2007)
2. 口頭発表；新田 浩土、平尾 孝、磯部 晶，“厚膜銅の高速研磨における高速スラリーと研磨パッドの研究”，2008年春季第68回追うよう物理学会学術講演会，(2008).
3. ポスター発表，鎌田 雄大、藤田 静雄、平松 孝浩、松田 時宜、新田 浩土、古田 守、平尾 孝，“ZnO-TFTの光感度特性”，薄膜材料デバイス研究会第5回研究集会，(2008)
4. 口頭発表，平松 孝浩、古田 守、松田 時宜、新田 浩土、平尾 孝，“ZnO 薄膜ドライエッチングの ZnO-TFT への応用”，2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会，(2008).

謝辞

本論文の執筆にあたり、終始懇切なるご指導とご助言、ご鞭撻頂きました高知工科大学 ナノデバイス研究所 平尾 孝 教授に対しまして、心から感謝の意を表します。また、本論文の構成等についてご教示、ご討論頂きました成沢 忠 教授、八田 章光 教授、蝶野 成臣 教授、古田 守 准教授に深く感謝致します。そして、このような貴重でなチャンスを与えて頂きましたニッタ・ハース株式会社 故 青木 勝詔 社長、木下 正治 社長に心から深く感謝致します。

本研究は、主にニッタ・ハース株式会社京都工場にて行われたものであり、ご指導及びご支援下さいました繁田 好胤 本部長、山本 和正 部長、井内 猛 次長、磯部 晶 部長、森岡 善隆 部長、朴 裁弘 課長、羽場 真一 課長、西澤 秀明 課員をはじめとするニッタ・ハース社員の皆様、ニッタ株式会社 吉田 博幸 部長、小向 拓治 課長、鈴木 恵友 氏に心より感謝致します。

本研究におけるラマン分光評価では、京都工芸繊維大学 播磨 弘 教授、蓮池 紀幸 氏、Jung-Gon Kim 氏にはご指導、ご討議ならびに多大なるご協力を賜りましたこと、深く御礼申し上げます。重ねまして、高知工科大学 ナノデバイス研究所、李 朝陽 准教授、古田 寛 助教、松田 時宜 助教、川原村 敏幸 助教、平松 孝浩 助手には、XRR、フォトルミネッセンス評価にて懇篤なるご指導とご高閲を承りましたこと、心から御礼申し上げます。

本研究は、以上に書き切れない程の多くの方々のご協力、ご鞭撻があったからこそ成し得たものであり、ここに改めまして心より厚く御礼申し上げます。

最後に、本研究生生活を理解し支えてくれた父 新田 精一、母 新田 任子、そして、日々支えてくれた妻 欣怡に心から深く感謝を捧げる次第です。