

6.4 半導体デバイス製造のための超純水のみによる低環境負荷型加工・洗浄技術の開発

6.4.1 研究の背景と目的

現在の半導体デバイス製造プロセスでは、薬液や研磨剤を含む加工液が大量に使用されている。また、これによって汚染されたウエハを洗浄するためにも大量の超純水が必要であり、コストや環境面での問題点となっている。文部省 COE「完全表面の創成」(平成 8~14 年度)において研究・開発が進められた「超純水のみによる電気化学加工」では、超純水中の OH^- イオンの化学的作用のみを利用して、超平坦面や任意曲面の創成加工が実用速度で可能であることが明らかにされ、また、超純水超高速せん断流との併用による、新しい洗浄プロセスの提案と研究開発も行われた [6.4.1-2]。そこで本プロジェクトでは、超純水のみによる新しい表面創成プロセスを、半導体デバイス製造プロセスにおける配線パターン形成、平坦化、洗浄などの実用プロセスへの適用可能性を調査するとともに、ナノストラクチャーやマイクロ金型形成プロセスへの応用を目的とした研究・開発も試み、超純水のみによるクリーンで環境に優しい次世代生産技術の確立をめざした。

6.4.2 超純水のみによる低環境負荷型電気化学加工プロセスの開発

(1) 水分子を解離する機能を有する表面修飾電極の開発 [6.4-3~5]

これまで研究開発を行ってきた超純水電解加工法では、繊維状の触媒材料を加工物と対向電極の間に挟みこむ方法を用いていた [6.4-3]。この方法では、大きな電解電流を得ることができるが、加工物と触媒材料を接触・しゅう動させるため、加工物表面への物理的損傷の可能性は避けられず、触媒材料の劣化や不均一性などの問題点もあった。そこで本研究では、官能基で表面を修飾した電極を用いる方法を提案した。表面修飾電極を陰極、加工物を陽極として超純水中で電圧を印加すると、陰極表面の官能基近傍で水分子の解離が促進され、 OH^- イオンと H^+ イオンが生成する。このうち OH^- イオンが電界によって陽極に移動し、表面原子と反応して水酸化物が生成され陽極表面が加工されるものと予測し、官能基修飾電極の作製と超純水中での電解加工実験を行った。

まず、スルホン酸基で表面修飾されたグラファイト電極を作製した。端部が球面状の $\phi 6\text{mm}$ の棒状グラファイトを高温の濃硫酸に浸漬させることで表面をスルホン化し、端部を電極表面として用いた。平板状の Pt 陽極を用いた超純水の電気分解実験、および陽極 Cu の電解加工実験も行い、加工速度、電流効率、加工表面性状などを評価した。

スルホン化したグラファイト電極を陰極として超純水の電気分解を行ったところ、未処理の電極を用いた場合の電解電流値と比較して、6.3 倍の増加が確認できた。さらに、陽極に Cu を用い

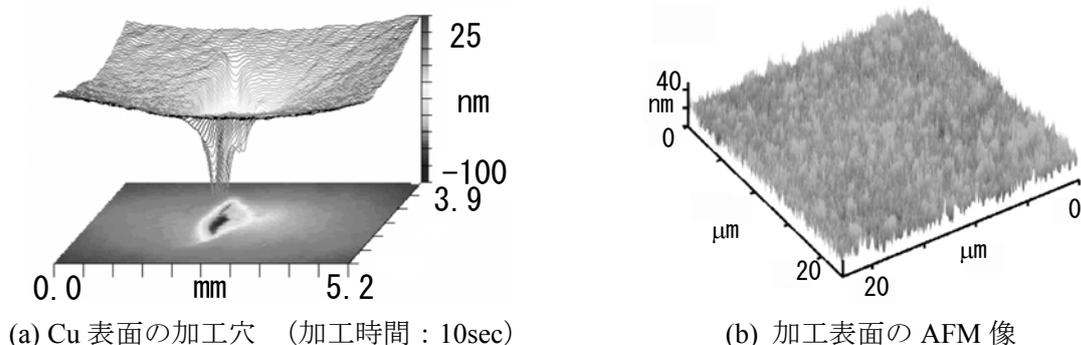


図 6.4.1 表面スルホン化グラファイト電極による Cu の加工実験結果

て加工実験を行った結果（図 6.4.1）、100%に近い電流効率で、 $Ra=4nm$ の加工表面(図 1(b))を得ることに成功した。これは、官能基で修飾された陰極表面で生成した OH^- イオンが、陽極である Cu 表面に供給されることで、Cu 表面がアルカリ性になり、酸素の発生を伴わずに Cu 表面原子が $Cu(OH)_2$ となって加工されるためであることを明らかにした。

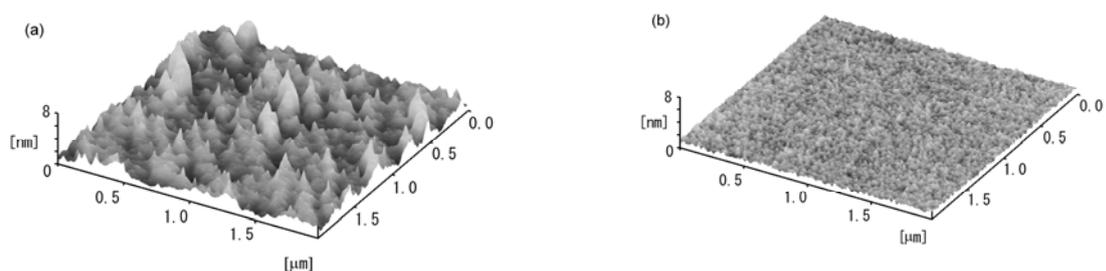
このような表面修飾電極を用いた超純水中での電解加工法は、超平坦面の創成加工やナノストラクチャーの転写加工、超 LSI の Cu ダマシン配線形成プロセスなどに応用できるものと考えられる。

(2)官能基修飾微粒子を分散させた超純水を用いる新しい電気化学加工法の開発[6.4-6,7]

上記(1)では、官能基で表面を修飾した電極を用いる新しい方法を提案し、100%に近い電流効率で、ナノレベルの超平坦面を得ることに成功した。そこで、さらに加工速度を増加させ、かつより平滑な表面を得ることが可能な方法として、水分子を解離する機能を有する官能基により修飾された微粒子を超純水中に分散させ、これを加工液として用いる新しい電気化学加工法を提案した。超純水中に分散した微粒子は、直接加工表面に作用するため電解電流密度が増加し、大きな加工速度が期待できる。また、微粒子と不純物イオンとは大きさが著しく異なるため、ろ過や透析などの簡便な方法で超純水中の不純物、特に Si ウエハの加工表面粗さに影響を与えるとされている金属イオンを除去することが可能となる。

4 級アンモニウム基で修飾された平均粒径 30nm の超微粒子を超純水に分散させ、さらにこれを透析膜によりろ過することで分散液内の不純物金属イオン濃度を ppb オーダにまで低減した。この加工液を用いて、Si ウエハの平滑表面創成実験を行ったところ、(001)表面では市販ウエハと同等の $Ra=0.1228nm$ の粗さ ($2\mu m \times 2\mu m$)、(111)面においては市販ウエハよりもより平滑な $Ra=0.064nm$ の粗さ ($64\mu m \times 48\mu m$) の加工面が得られ、本研究で提案した電気化学加工法により従来技術と同等以上の超平滑表面を創成できることを実証した。加工例として、陰極エッチングした p-Si(001)表面の AFM (Atomic Force Microscope : 原子間力顕微鏡) 像を図 6.4.2 に示す。加工液の透析処理により不純物濃度が低減し、より平滑な加工面が得られていることがわかる。

本加工法では、ろ過後の超純水には不純物イオンが含まれているだけであり、容易に再精製することが可能である。従って、化学薬品を使用せずかつ加工液（超純水）を排出しない、低コスト低環境負荷型の新しい加工法として期待できる。



(a)未透析の加工液を使用

(b)透析後の加工液を使用

図 6.4.2 陰極エッチングした p-Si(001)表面の AFM 像

6.4.3 超純水・高速せん断流による低環境負荷型基板洗浄プロセスの開発

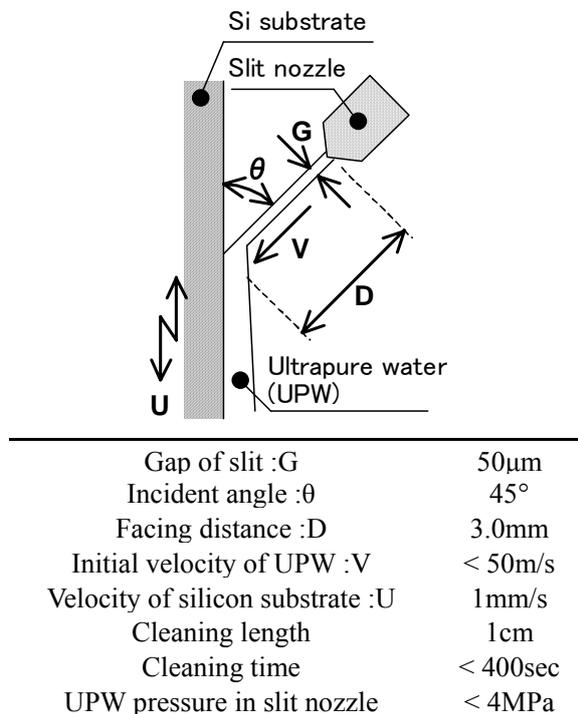
化学薬品を使用しない、低コスト・低環境負荷の新しい基板洗浄プロセスの確立を目的として、超純水・高速せん断流による洗浄プロセスの研究開発を行った。これは、高圧の超純水をスリット状のノズルから吐出させることで基板表面に沿う高速のせん断流れを発生させ、基板表面に物理的損傷を与えることなく微粒子、金属元素、有機分子などの汚染物質を除去しようとするもの

である。本プロジェクトでは、超純水の化学的効果による金属汚染に対する洗浄効果を調査するため、Si ウエハ上の Cu 元素汚染と有機分子汚染の洗浄実験を行った。

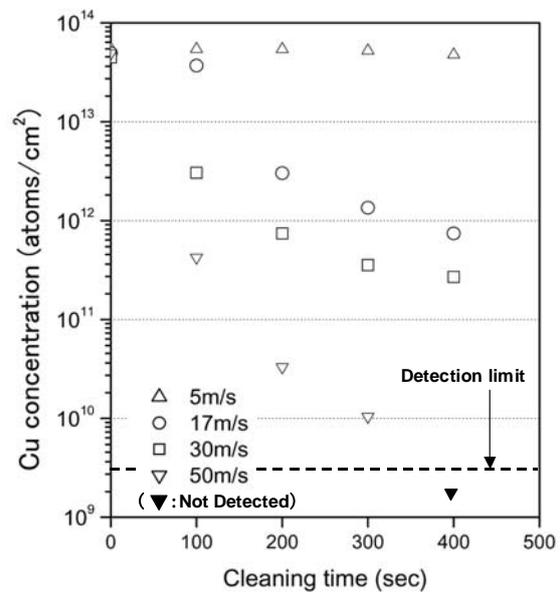
(1)Si ウエハ上の Cu 元素汚染の洗浄実験[6.4-8~10]

HF と CuCl_2 の混合水溶液に Si ウエハを浸漬することで、ウエハ表面を Cu 元素で強制汚染し、洗浄実験の試料とした。洗浄条件は図 6.4.3(a)に示す。また、洗浄実験前後の Si ウエハ上の Cu 元素濃度は、TRXF (total reflection X-ray fluorescence) 分析装置 (Technos 社製 TREX610Tx) を用いて測定した。

図 6.4.3(b)に、洗浄時間と Cu 元素濃度との関係を示す。超純水のノズルからの平均吐出速度が 50m/s の場合、400 秒の洗浄時間で分析装置の検出限界以下の Cu 元素濃度まで洗浄できることがわかる。この結果から、化学薬品を用いずとも超純水だけで金属元素汚染の洗浄が可能であることがわかった。また、超純水の吐出速度を増大させることで、洗浄時間の短縮が可能である。



(a) 洗浄実験条件



(b) 洗浄時間と Cu 元素濃度との関係

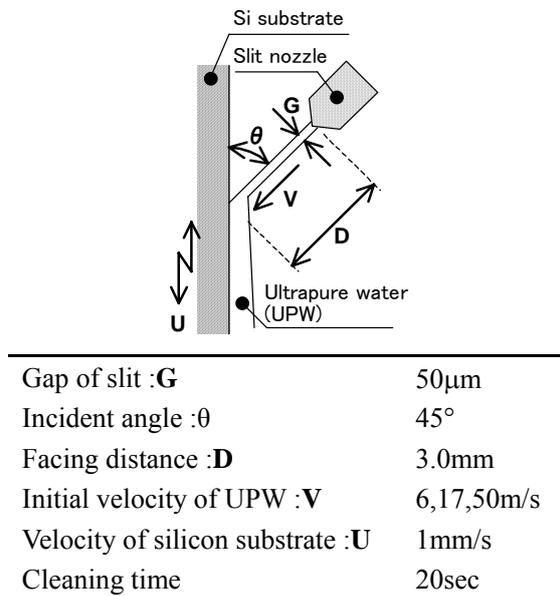
図 6.4.3 Cu 汚染洗浄実験の洗浄条件と洗浄結果

(2)Si ウエハ上の有機分子汚染の洗浄実験[6.4-9]

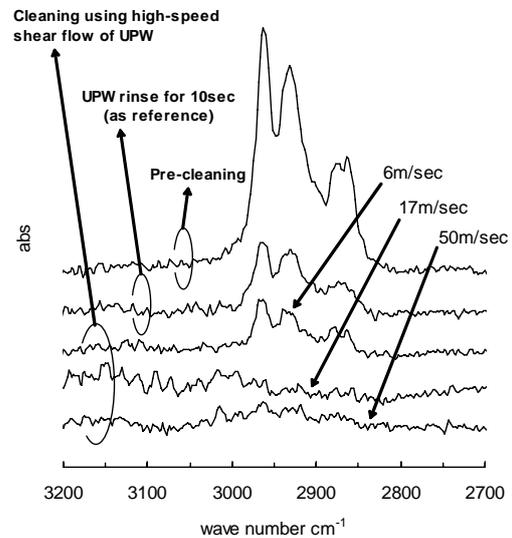
上記(1)の研究では、Si ウエハ上の Cu 元素汚染を検出限界以下まで洗浄可能であることがわかった[6][8]。そこで、有機分子汚染に対する洗浄効果を確認する実験を行った。図 6.4.4(b)は、Si 基板上の DOP (Diocetyl Phthalate) 汚染の洗浄効果を FTIR-ATR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Attenuated Total Reflection)法により評価した結果の一例であり、17m/sec 以上の流速において検出限界以下まで洗浄可能であることが示されている。今回の実験により、Si 上の有機汚染についても実用的な洗浄が可能であることがわかった。

以上の研究結果から、本プロジェクトで提案、研究・開発を行った加工・洗浄方法を用いれば、化学薬品を使用しなくとも従来技術に匹敵する高精度・高能率加工および高能率洗浄が可能であることが明らかになり、「超純水のみを利用した低環境負荷型加工・洗浄プロセス」が実用化可能

な生産プロセス技術であることが実証できた。



(a) 洗浄実験条件



(b) 流速と洗浄効果との関係

図 6.4.4 DOP 汚染洗浄実験の洗浄条件と洗浄結果

発表論文

- [6.4-1] Yuzo Mori, Kikuji Hirose, Kazuto Yamauchi, Hidekazu Goto, Kazuya Yamamura, Yasuhisa Sano, *Ultraprecision Machining based on Physics and Chemistry, Sensors and Materials*, **15**, 1, pp.1-19. (2003).
- [6.4-2] Y.Mori, K.Yamamura, K.Endo, K.Yamauchi, K.Yasutake, H.Goto, H.Kakiuchi, Y.Sano and H.Mimura, *Creaction of perfect surfaces, Journal of Crystal Growth*, 275, pp.39-50. (2005).
- [6.4-3] 森 勇藏, 後藤英和, 広瀬喜久治, 當間 康, 小畠巖貴, 森田健一, *超純水のみによる電気化学的加工法のダマシン配線形成プロセスへの応用*, *精密工学会誌*, 70 (2004) pp.666-670.
- [6.4-4] Yoshio Ichii, Yuzo Mori, Kikuji Hirose, Katsuyoshi Endo, Kazuto Yamauchi, Hidekazu Goto, *Electrochemical etching using surface carboxylated graphite electrodes in ultrapure water*, *Electrochimica Acta* 50, pp.5379-5383, (2005).
- [6.4-5] Yoshio Ichii, Yuzo Mori, Kikuji Hirose, Katsuyoshi Endo, Kazuto Yamauchi and Hidekazu Goto, *Electrochemical Etching Using Surface-Sulfonated Electrodes in Ultrapure Water*, *Journal of The Electrochemical Society*, 153(5), C344-C348, (2006).
- [6.4-6] Yoshio Ichii and Hidekazu Goto, *Development of Eco-Friendly Electrochemical Etching Process of Silicon on Cathode*, *Journal of The Electrochemical Society*, 153(10), C694-C700, (2006).
- [6.4-7] Yoshio Ichii and Hidekazu Goto, *Fabrication of flat silicon surfaces using ion-exchange particles in ultrapure water*, *Electrochimica Acta*, 52(8), 2927-2932, (2007).
- [6.4-8] 森田健一, 後藤英和, 山内和人, 遠藤勝義, 森勇藏, *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-*, *精密工学会誌論文集*, 72(1), 89-94, (2006).
- [6.4-9] 森田健一, 後藤英和, 山内和人, 遠藤勝義, 森勇藏, *超純水・高速せん断流による Si 基板洗*

浄法の研究 -Si 基板表面の DOP 汚染の洗浄効果-, 精密工学会誌論文集, 72(3), 387-392, (2006).

- [6.4-10] 森田健一, 後藤英和, 山内和人, 遠藤勝義, 森 勇藏, 超純水・高速せん断流による洗浄法の開発 (第 2 報) -超純水・高速せん断流による Cu 除去メカニズムの研究-, 精密工学会誌論文集, 72(4), 529-533, (2006).