

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06110

研究課題名(和文) 計算科学手法に基づく難加工基板の高効率な化学機械研磨シミュレータの開発

研究課題名(英文) Development of Simulator for High Efficient Chemical Mechanical Polishing of Hard-to-Process Materials by Computational Method

研究代表者

尾澤 伸樹 (Ozawa, Nobuki)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：60437366

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：SiC及びAlN基板といった難加工材料に対する高効率な化学機械研磨のため、近年ナノバブルが利用されている。溶媒中のナノバブルを衝撃波で崩壊させると、ナノスケールのジェット流が発生し、研磨しやすいように基板を酸化すると考えられる。本研究では、化学反応を考慮可能な反応分子動力学シミュレーションを用いて、ナノバブルによる基板の酸化反応ダイナミクスを検討した。ナノバブルを圧壊させた時に生じるジェット流の衝突が、水による基板の酸化反応を促進することを明らかにした。また、研磨後に高い平坦性を有する基板を得るための、酸化量と酸化膜の均一性を満たすナノバブルのサイズと個数の適正值があることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パワー半導体素子材料の成長基板に用いられるAlN及びSiC基板は高硬度と高い化学安定性を有する難加工材料であり、少ない欠陥かつ高効率に研磨する手法の開発が強く求められている。研磨には化学機械研磨という手法が用いられており、スラリーにナノバブルを導入することで、研磨速度及び平坦度が向上することが実験的に報告されている。そこで、さらなる化学機械研磨の高効率化には、ナノバブルが研磨速度を向上させるメカニズムを解明する必要がある。本研究では、さらなる難加工材料の加工速度と高品質化に貢献するため、化学反応を取り扱った可能な反応分子動力学法に基づき、ナノバブルが研磨速度を向上させるメカニズムを検討した。

研究成果の概要(英文)：A nano-bubble is recently utilized for highly efficient chemical mechanical polishing (CMP) of hard-to-process materials such as SiC and AlN substrates. Collapse of nano bubble by shock wave in solvent generates a jet flow at a nano scale, which oxidizes the substrates to be easily polished during CMP. In this study, the oxidation dynamics of the Si(001) and AlN(0001) substrates induced by nano bubble collapse was investigated by reactive molecular dynamics simulation, which is possible to deal chemical reactions. It is revealed that the impact of the jet flows enhances the oxidation of the substrates by water molecules. Moreover, it is suggested that there is the proper value of size and the number of a nano bubble, which satisfies amount of the oxidation and homogeneity of the oxide layer for a highly planarized substrate after polishing.

研究分野：計算科学

キーワード：分子動力学法 化学機械研磨 難加工材料 ナノバブル マルチフィジックス現象 シミュレーション 反応力場

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

次世代半導体素子材料である AlN 及び SiC は、高硬度かつ高い化学的安定性を有している難加工材料であるため、従来の化学機械研磨 (CMP) 技術では精密加工に多大な時間とコストがかかることが問題となっている。一般に、研磨速度の向上のためには、荷重の増加及び強酸化剤の使用が考えられる。しかし、高荷重は研磨後の基板にスクラッチを増やす原因となり、また強酸化剤は研磨装置に多大な負荷をかける問題がある。そのため、上記の難加工基板に対して、高い研磨速度と原子レベルの平坦性を同時に実現可能な、高効率の難加工材料に対する CMP 手法を開発することが強く求められている。ここで、CMP 手法の迅速な確立には、基板に対して研磨しやすいように変質させる研磨液中の酸化剤・ラジカルなどの反応活性種による化学反応と、砥粒との摩擦による機械的作用が複雑に絡み合った CMP メカニズムを詳細に理解し、高効率な研磨手法を理論的に設計することが有効である。

近年、高荷重や強酸化剤を使わずに研磨速度を向上させるため、ナノバブルを活用した CMP 技術が着目されている。水環境において超音波を与えるとキャビテーションが起こり、基板上にナノバブルが生成する。一般にナノバブルは崩壊しにくく、衝撃波を与えて圧壊させることで OH ラジカルの生成及びジェット流が発生し、それらが基板上に衝突することで基板の変形及び酸化が起こることが知られている(図 1)。ここで、CMP プロセスは「化学反応」と「摩擦、応力、流体」が複雑に絡み合ったマルチフィジックス現象であり、酸化剤による基板の酸化反応と砥粒からの摩擦の連成現象であると広く認識されている。このことから、ナノバブルの圧壊プロセス中に起こる「応力、流体、拡散」と「化学反応」のマルチフィジックス現象が CMP に必要な基板の酸化を促進すると考えられる。また、生成するナノバブルのジェット流が強すぎれば基板の変形が大きくなるため平坦度が低下し、弱ければ酸化反応活性が低下し CMP 効率が向上しない。つまり、CMP 効率の向上及び、低スクラッチ・高平坦度を満たす高品質な難加工材料基板を実現するためには、ナノバブルを研磨液中の反応活性種とし、ナノバブルの密度、大きさ、内包する活性ガス種などといった要素が、ナノバブルの圧壊に伴う基板の酸化反応に与える影響を解明可能なシミュレータを開発する必要がある。

2. 研究の目的

AlN や SiC といった難加工材料における CMP に対して研磨速度を向上させるため、ナノバブルが誘起する化学反応を解明可能な反応分子動力学法に基づき、ナノバブルによる精密加工シミュレータを開発することを目標とする。そして開発したシミュレータを用い、基板上のナノバブルが示すマルチフィジックス現象を解明し、サイズ、密度、内包するガス種といったナノバブルの導入条件を最適化し、高効率な CMP 手法の提案を可能とする。

3. 研究の方法

これまででは、CMP 中に起こる化学反応ダイナミクスを解明可能な Tight-binding 量子分子動力学法に基づく CMP シミュレータを用いて、様々な基板の CMP プロセスを解明してきた[1-4]。しかし、Tight-binding 量子分子動力学法は 1000 原子程度までしか取り扱えず、数 nm の砥粒や基板のモデル化に限界があった。しかし、近年注目されている Reaxff 力場を用いた分子動力学法は、計算コストが低だけでなく、電荷平衡法に基づく電荷の計算に加えて、原子間の結合エネルギーを距離や角度の関数ではなく結合次数の関数として表すことにより結合の生成・解離を扱うことができるため、数百万原子の界面モデルにおける化学反応ダイナミクスのシミュレーションが可能となっている。本研究では、10nm のナノバブルと、より大きい基板モデルを取り扱うため、Reaxff 力場を用いた分子動力学法に基づく基板上におけるナノバブルの圧壊シミュレーションを行った。分子動力学計算において、温度は 300 K、アンサンブルは NVT、タイムステップは 0.25 fs とした。

4. 研究成果

(1) ナノバブルの圧壊が基板の酸化プロセスに与える影響の解析

ナノバブルが圧壊した時に生じるジェット流が基板に衝突した時の化学反応ダイナミクスを解明するため、比較的酸化しやすい Si 基板上におけるナノバブルの圧壊シミュレーションを行

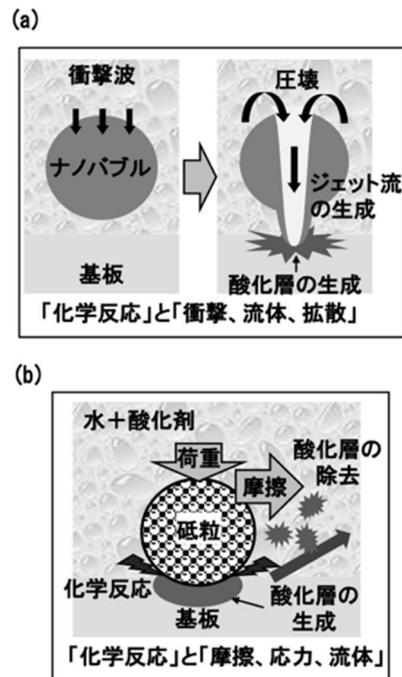


図 1 (a) 研磨液中のナノバブルの挙動と
(b) 化学機械研磨(CMP)の概図

った。ここで、ナノバブルの寿命は長く、実験的に衝撃波を与えることでナノバブルが圧壊させている。そこで本シミュレーションでは、Si(001)基板上に水分子を配置し、水の中にナノバブルを作成した(図 2(a))。ここで、ナノバブルの中は真空である。このナノバブルに対して衝撃波を与えるシミュレーションを行うことで、ナノバブルを圧壊させた。ここで、モデル全体に対して上方に 3.0 km/h の速度を与えるが、モデルの上部に速度を反転させる Momentum mirror を設置することで、衝撃波を表した。衝撃波を与えた時の、水分子の速度変化を図 2(b)に示す。青が基板に向かう速度を持つ水分子を表しており、青色が濃いほど大きな速度を示す。図 2b より、0.3 ps で衝撃波によって大きな速度を持った水分子がナノバブル内に流れ込み、1.0 ps では、ジェット流を形成している様子が観察された。さらにジェット流は Si(001)基板上に衝突した。1.57 ps 後の Si 基板の構造変化を図 2(c)に示す。図 2(c)で示す様に、ジェット流が衝突した基板中心部に近いほど凹型に大きく変化した。また、ジェット流が衝突後の基板の構造を調べた結果、酸化による表面改質層の生成が確認された。そこで、表面改質層生成プロセスを検討するため、図 3 に本シミュレーションで見られた化学反応ダイナミクスを示す。1.40 ps では、Si 基板表面部に終端された水素が OH 基に置換された様子が観察された。その後、1.43 ps において、置換された OH 基が終端した Si 原子と隣り合う Si 原子間に移動し、Si-O-Si 結合が生成した。また、比較のため、ナノバブルがない Si 基板上の水の層に衝撃波を与えたが、ナノバブルがある場合ほどの改質層の生成は見られなかった。これらの結果より、ナノバブルが圧壊する時に生じるナノジェットが衝突することで、水が基板を酸化する化学反応ダイナミクスをシミュレーションすることができた。

(2) ガスを内包したナノバブルの圧壊による基板酸化反応の解析

CMP プロセス中のスラリーに O_3 といった活性ガスを内包するナノバブルを導入することで、SiC 基板の CMP 速度が向上することが実験的に明らかにされている。そこで本研究では、活性ガスとして O_2 、不活性ガスとして N_2 を含むナノバブルの Si(001)上における圧壊シミュレーションを行い、内包ガスがジェット流による基板の酸化反応に与える影響を解析した。ここで、Young-Laplace の式に従ってナノバブル内部の圧力と溶媒より受ける圧力の差を計算し、図 2a に示すようにナノバブルに内包される分子数を計算した。初期モデルと、ナノバブル圧壊後にジェット流が衝突した後の構造を図 4 に示す。 O_2 及び N_2 を含むナノバ

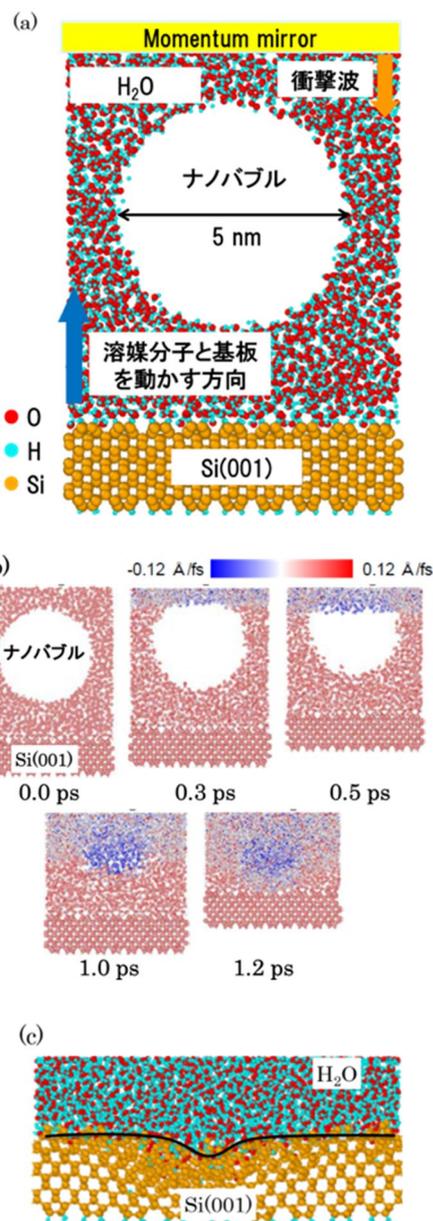


図 2 (a) Si(001)基板上におけるナノバブルの圧壊シミュレーションモデル。(b) ナノバブル圧壊時の速度分布。赤と青がそれぞれ基板に対して上向きと下向きの速度を持つ原子を表す。(c) ナノバブル圧壊後における Si(001)基板の構造変化。

と、ナノバブル圧壊後にジェット流が衝突した後の構造を図 4 に示す。 O_2 及び N_2 を含むナノバ

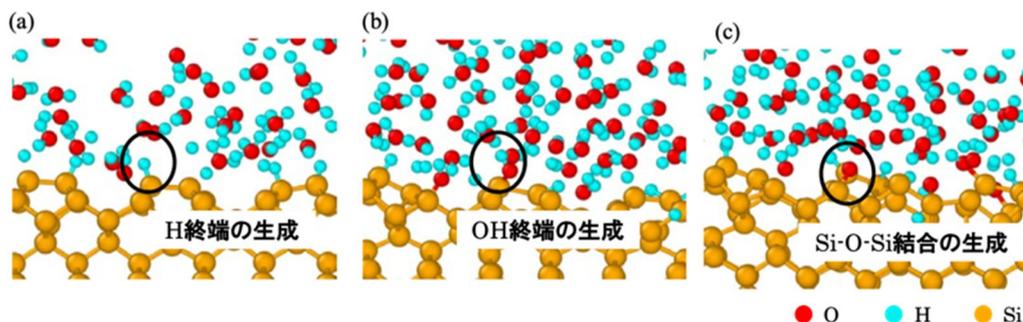


図 3 ジェット流の衝突時における Si(001)基板と H_2O との化学反応による Si-O-Si 結合生成プロセス [(a) 1.275, (b) 1.4000, (c) 1.425 ps]

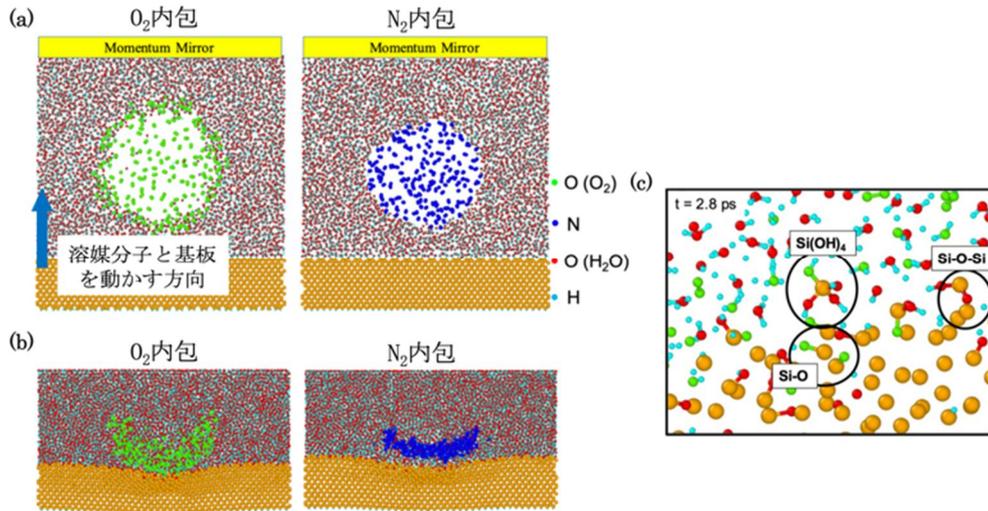


図 4 (a) Si(001)上のガス内包ナノバブルモデル。(b) ガス内包ナノバブル圧壊後の構造。(c) 酸素内包ナノバブルの圧壊における化学反応プロセス。

ブルの圧壊後、どちらの場合も Si 基板中心部において凹型に大きく変化した。しかし、変化した基板表面周辺の構造を解析すると、活性ガスである O₂ を内包した場合に、溶媒の水分子だけでなく、ナノバブル内部の O₂ ガスに起因する Si-O 結合、Si-O-Si 結合や Si(OH)₄ の生成が確認された(図 4c)。この結果より、酸素ガスのように活性なガス種をナノバブル内に導入することで Si 基板の酸化が促進されることが示唆された。

(3) 溶媒分子の流れが研磨速度に与える影響の検討

これまでのシミュレーションは、ナノバブル圧壊により生じたジェット流が基板に垂直に衝突するプロセスしか考えていなかった。しかし、ナノバブルを用いた CMP では、研磨パッドの回転により溶媒分子の水平方向の流れが加わっており、実際のジェット流は基板に対して垂直には衝突しないと考えられる。そこで、溶媒分子の流れが CMP の研磨速度に与える影響を検討するため、ナノバブル圧壊シミュレーションにおいて AlN(0001)基板に水平方向の速度を追加し、ナノバブルの圧壊によって生成したジェット流を基板に対して斜めに衝突させるシミュレーションを行なった。図 5 に斜め方向のナノバブル圧壊シミュレーションにおけるナノジェットが基板に衝突した際の基板表面の原子挙動を示す。2.950 ps で、AlN 基板表面に終端された OH 基がジェット流により基板内部に押し込まれる様子が観察された。その後、2.975 ps において、基板内部に押し込まれた OH 基が隣接する Al 原子との間で Al-O-Al 結合を生成する様子が観察された。これらの挙動はジェット流が表面垂直方向に衝突した時も見られたが、本シミュレーションではジェット流が斜めに基板と衝突することで 3.750 ps において Al 原子が脱離の様子が観察された。この結果より、ジェット流の速度に表面水平方向の成分があると Al 原子の脱離に有効であり、CMP プロセスの進行を促進させることが示唆された。

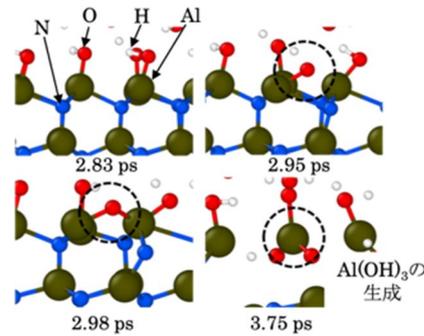


図 5 斜め方向に衝撃波を与えた場合のナノバブル圧壊時における AlN(0001) 基板における化学反応プロセス。

(4) 複数のナノバブル圧壊シミュレーション

これまででは、基板の上にナノバブルを 1 個置いたシミュレーションを行ってきたが、サイズ、密度などの導入条件が基板の酸化プロセスに与える影響を検討できていなかった。そこで、異なるサイズと数のナノバブルを導入したモデルにおける圧壊シミュレーションを行い、ナノバブルのサイズと個数が AlN 基板の酸化プロセスに及ぼす影響を解析した。ナノバブルの密度が一定となるように直径 10.4 nm を 1 個と、直径 6 nm のナノバブルを 5 個配置したモデルにおいてシミュレーションを行った(図 6(a))。1 個の大きなナノバブルの場合は、セルの中央に大きなジェット流が生成し、基板中央部が凹型に変形した。一方で、5 個の小さなナノバブルの場合はナノバブルが上段、中段、下段のナノバブルと連鎖的に圧壊しセル全体に広がったジェット流が生成し、基板全体が広く変形した。また、どちらの AlN 基板上においても Al-O 結合の生成が見られた。ナノバブルのサイズが AlN 基板の酸化プロセスに与える影響の違いを評価するため、ナノジェット衝突後の基板表面における Al-O-Al 結合数を解析した(図 6(b))。1 個の大きなナノバブルの場合は中央部に Al-O-Al 結合数が多いが、中央付近 (x = 7 Å 及び 23 Å) で全く酸化されていない部位が確認された。また、5 個の小さなナノバブルの場合は基板表面全体で均一に Al-O-

Al 結合が生成していることが明らかとなった。この原因を明らかにするため、基板に衝突する前のジェット流の速度分布を解析した(図 6(c))。小さなナノバブル 5 個の場合は、それぞれのナノバブルから生成したジェット流が打ち消し合い減衰して、全体に遅いジェット流が生成することがわかった。また、大きなナノバブル 1 個の場合は、最初に中央に速いジェット流が生成する。また、興味深いことに中央付近の一部のジェット流が逆流し、速度を打ち消し合い、ジェット流が消滅する挙動が見られた。そのため、1 個の大きなナノバブルの場合は、局所的に基板深くまで酸化層が生成し、酸化層に不均一性が生じる一方で、小さいバブルを複数導入すると基板表面に薄い酸化層が均一に生じることが明らかとなった。研磨後において高品質を得るためには基板全体を均一に酸化することが望ましく、本シミュレーションの結果より、酸化量と均一な酸化層を両立するナノバブルのサイズと個数の適正値があることが示唆された。

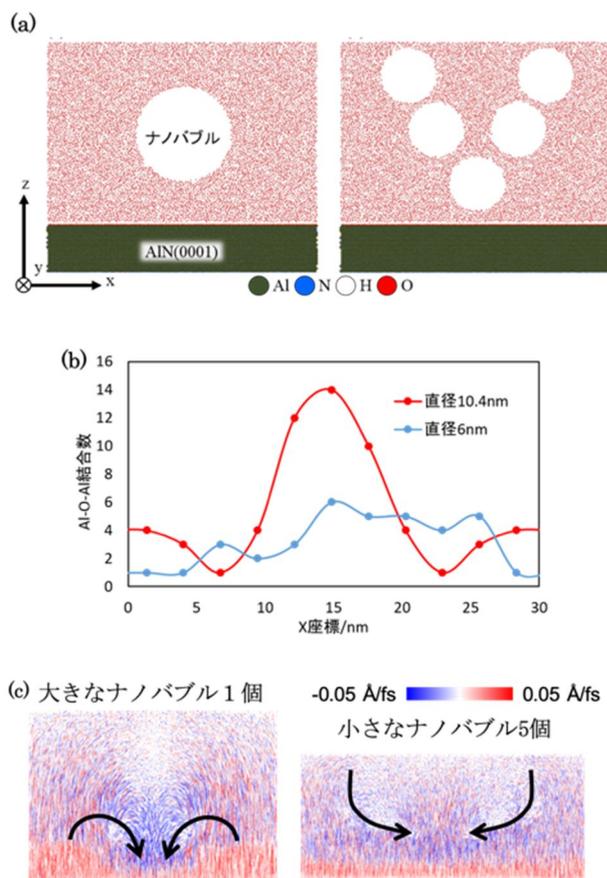


図 6 (a) AlN(0001)上に 1 個の 10.4 nm のナノバブル(左)と 5 個の 6 nm のナノバブル(右)を置いたモデル。(b) ジェット流衝突後における基板水平方向の座標に対する Al-O-Al 結合数。(c) 基板への衝突前におけるジェット流の速度分布。赤が表面に対して上方向、青が下方向の速度を持つことを表す。

(5) 得られた成果の国内外における位置づけとインパクト

国内において、ナノバブルを援用した研削や研磨加工プロセスの高効率化に関する研究が行われており、特にナノバブルに内包する活性ガス種や添加物などが検討されている。また、従来のナノバブルに関するシミュレーションにおいては、基板上におけるナノバブルの吸着、成長、寿命といった基本的な性質に着目しており、基板の精密加工といった工学的な観点からは行われておらず、どのようなナノバブルの導入環境が基板の研磨速度向上に寄与するかの知見が不足している。本研究は、ナノバブルが化学機械研磨プロセスを高効率化するメカニズムを明らかにするため、ナノバブルに内包されるガス種や密度などの導入条件が、基板の変質・変形に与える影響を検討しており、低スクラッチ・高平坦度の高品質な基板を得るための、高効率な CMP 手法の理論設計に寄与するものである。

(6) 今後の展望

ナノバブルの圧壊は、CMP におけるにおいて、低スクラッチ・高平坦度を満たす高品質な難加工材料基板を実現するためには、ナノバブルの圧壊プロセス中に起こる「応力、流体、拡散」と「化学反応」のマルチフィジックス現象を解明することが重要である。そこで、化学反応を取扱い可能な反応分子動力学法に基づき、ナノバブルの密度、大きさ、内包するガス種、添加剤などが、基板の酸化に与える影響を解明可能なシミュレーションを引き続き推進する。また、ナノバブルは衝撃波無しでは圧壊しないため、より壊れやすくする内包ガス種や添加物の検討を行う。そして、本シミュレーションでは 10 nm のナノバブルを扱っているが、現実のナノバブルは 100 nm とサイズが大きく異なっている。そこで、スーパーコンピュータの活用や並列化効率の向上など計算手法の高度化を行い、現実に近い 100 nm のナノバブルのシミュレーションを実現し、高品質な基板を得るための最適なナノバブル導入条件の理論的設計を可能とすることを目標とする。

[1] 尾澤伸樹他, 精密工学会誌, 78, 941-946 (2012).

[2] 尾澤伸樹他, トライポロジスト, 58, 616-621 (2013).

[3] 河口健太郎, 尾澤伸樹他, トライポロジスト, 59, 780-786 (2014).

[4] K. Kawaguchi, N. Ozawa, et. al, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 11830-11841, (2016).

[5] A.C.T. van Duin, et. al, J. Phys. Chem. A 105, 9396-9409 (2001).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 尾澤伸樹, 青山義昌, 木村颯太, 久保百司
2. 発表標題 異なるナノバブルの導入条件が半導体基板の加工プロセスに与える影響の反応力場分子動力学法による検討
3. 学会等名 精密工学会2019年度秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村颯太, 王楊, 宮崎成正, 大谷優介, 尾澤伸樹, 久保百司
2. 発表標題 複数のナノバブルを用いたAIN基板の 化学機械研磨における大規模分子動力学 シミュレーション
3. 学会等名 精密工学会2019年度秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sota Kimura, Narumasa Miyazaki, Yusuke Ootani, Nobuki Ozawa, Momoji Kubo
2. 発表標題 Nanobubble Collapse Simulation for Efficient Chemical Mechanical Polishing of Aluminum Nitride by Molecular
3. 学会等名 Tribochemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sota Kimura, Narumasa Miyazaki, Yusuke Ootani, Nobuki Ozawa, Momoji Kubo
2. 発表標題 Chemical Mechanical Polishing Process with Nanobubbles of Nitride Semiconductor Substrate: Molecular
3. 学会等名 ITC2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sota Kimura, Wang Yang, Narumasa Miyazaki, Yusuke Ootani, Nobuki Ozawa, Momoji Kubo
2. 発表標題 Large-scale Molecular Dynamics Simulations on Chemical Mechanical Polishing Process of AlN Substrate with Nanobubbles
3. 学会等名 WINDS2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾澤伸樹, 久保百司
2. 発表標題 化学機械研磨プロセスにおけるマルチフィジックス現象の計算科学シミュレーションによる解明
3. 学会等名 第28回 格子欠陥フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木村颯太, 青山義昌, 宮崎成正, 大谷優介, 尾澤伸樹, 久保百司
2. 発表標題 計算科学手法を用いた窒化物半導体基板の化学機械研磨プロセスの検討
3. 学会等名 トライボロジー会議2018秋
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshimasa Aoyama, Jingxiang Xu, Yusuke Ootani, Nobuki Ozawa, Momoji Kubo
2. 発表標題 Effects of Shockwave-Induced Nanobubble Collapse on Precision Polishing : Molecular Dynamics Study
3. 学会等名 the 9th Multiscale Materials Modeling (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshimasa Aoyama, Jingxiang Xu, Yusuke Ootani, Nobuki Ozawa, Momoji Kubo
2. 発表標題 Molecular Dynamics Investigation for Chemical Effects of Nanobubble Collapse on Precision Polishing
3. 学会等名 Pacsurf2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Souta Kimura, Narumasa Miyazaki, Yusuke Ootani, Nobuki Ozawa, Momoji Kubo
2. 発表標題 Molecular Dynamics Simulations on Chemical Mechanical Polishing Process of Nitride Substrate with Nanobubble
3. 学会等名 ICACC19 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 木村颯太, 宮崎成正, 大谷優介, 尾澤伸樹, 久保百司
2. 発表標題 反応力場分子動力学シミュレーションによる窒化物半導体基板のナノバブルを用いた化学機械研磨プロセスの検討
3. 学会等名 2019年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾澤伸樹, 河口健太郎, 久保百司
2. 発表標題 計算科学シミュレーションによる化学機械研磨プロセスにおけるマルチフィジックス現象の解明
3. 学会等名 精密工学会2017年度秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 五十嵐拓也, 大谷優介, 尾澤伸樹, 久保百司
2. 発表標題 ステップを有するGaN基板モデルを用いた化学機械研磨プロセスの計算化学的検討
3. 学会等名 精密工学会2017年度秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 青山義昌, 許競翔, 大谷優介, 尾澤伸樹, 久保百司
2. 発表標題 ナノバブルが半導体基板の精密研磨に与える影響：ナノバブル圧壊プロセスの分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 トライボロジー会議2017秋
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Takuya Igarashi, Jingxiang Xu, Yusuke Ootani, Nobuki Ozawa, Momoji Kubo
2. 発表標題 Computational Analysis of Chemical Mechanical Polishing Process for GaN Substrate with Step Structure
3. 学会等名 WINDS17 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yoshimasa Aoyama, Jingxiang Xu, Yusuke Ootani, Nobuki Ozawa, Momoji Kubo
2. 発表標題 Effects of Nanobubble Collapse on Precision Polishing : Molecular Dynamics Study
3. 学会等名 42nd International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青山義昌, 許競翔, 大谷優介, 尾澤伸樹, 久保百司
2. 発表標題 ナノバブル圧壊時に生じるジェット流が半導体基板研磨に及ぼす影響の分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 2018年度精密工学会春季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考