

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360064

研究課題名（和文）

デジタルナノパターニング技術開拓のための水酸化フラーレン分子加工原理に関する研究

研究課題名（英文）

Study on molecular processing by using fullerene for digital nano-patterning

研究代表者

高谷 裕浩（TAKAYA YASUHIRO）

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：70243178

研究成果の概要（和文）：本研究において独自に開発された、水酸化フラーレンによる銅薄膜のナノ研磨加工技術および光応用ナノ加工表面計測技術によって、分子レベルの加工現象解析を行った。それによって得られた化学的材料除去過程の知見に基づき、フラーレン単分子加工現象の化学反応過程を制御することにより、フラーレン 1 分子を加工機能性超微粒子として利用するナノデジタルパターニングの加工制御が実現できる可能性を見いだした。

研究成果の概要（英文）：The material removal mechanisms with the chemical and mechanical effects in molecular level was revealed by the Cu-CMP using the water-soluble fullerene slurry and the optical surface measurement using in situ Raman analysis method that are originally developed in this study. Based on these fundamental knowledges, it is found that the controllability of chemical reactive effect by single fullerene molecule makes it possible to achieve the digitally nano-controlled patterning process technique using a functional particle as a molecular machining tool.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|------------|-----------|------------|
| 2009 年度 | 9,700,000 | 2,910,000 | 12,610,000 |
| 2010 年度 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |
| 2011 年度 | 2,100,000 | 630,000 | 2,730,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 15,100,000 | 4,530,000 | 19,630,000 |

研究分野：光応用ナノ計測、光応用ナノ・マイクロ加工

科研費の分科・細目：機械工学，生産工学・加工学

キーワード：水酸化フラーレン，加工機能性超微粒子，ナノデジタルパターニング，材料除去過程，分子加工原理，表面増強ラマン散乱法，加工現象計測・解析

1. 研究開始当初の背景

近年の半導体デバイスは、回路の多層配線化による高集積化が進んでいる。これまで研究代表者は、超 LSI デバイスの次世代超微細・多層配線を実現するため、ナノ砥粒として極めて理想的な条件を有するフラーレンを利用した、新たな銅配線層表面の平坦化技術（Cu-CMP：Chemical Mechanical

Polishing）を開発している。連携研究者らが合成した水酸化フラーレン（ $C_{60}(OH)_x$ ）を用いて、最高 0.34nmRMS という超精密な平坦化面を実現し、優れた研磨特性を有することを実証した。

そこで本研究は、これらの平坦化加工プロセスにみられる分子加工現象による表面加工原理を解明し、水酸化フラーレンの 1 分子

による化学的材料除去量をナノ加工単位とする、新たなデジタルナノパターニング技術の実現を目指すものである。

2. 研究の目的

本研究は、フラーレン単分子のラマン分光を可能とする独自の計測・解析技術に基づき、フラーレン単分子による加工メカニズムの詳細な解明、加工促進技術の開発および分子集積による加工量の制御性の検証によって、デジタルナノパターニング技術における基本原理の確立を目的とするものである。

3. 研究の方法

(1) $C_{60}(OH)_x$ スラリーを用いた Cu-CMP 研磨加工実験と加工特性解析

$C_{60}(OH)_x$ には水酸基が 6~44 個修飾した複数の種類が存在しており、それぞれ溶液中で異なる粒径（凝集粒径）を持っている。研磨砥粒として用いた水酸化フラーレンは、 $C_{60}(OH)_{12}$ 、 $C_{60}(OH)_{16}$ 、 $C_{60}(OH)_{26}$ 、 $C_{60}H_4(OH)_{32}$ 、 $C_{60}(OH)_{36}$ 、 $C_{60}(OH)_{40}$ 、 $C_{60}(OH)_{44}$ の 7 種類であり、表 1 の構成でスラリーを作製した。研磨対象には初期粗さ 19.6 nm RMS (Root Mean Square) を持った $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の銅ウェハを使用し、パッドには SUBA400(Nitta Haas) を使用した。研磨圧力は 25kPa、パッドとウェハの回転数は 60rpm とした。加工表面は原子間力顕微鏡 Dimension 3100 (Digital Instrument) を用いて計測し、自乗平均平方根粗さ (RMS) を用いて平坦化特性を評価した。また、それぞれの水酸化フラーレンの粒径は、粒度分布測定装置 Zetasizer Nano ZS (Marlvern Instruments) を用いて計測した。

表 1 水酸化フラーレンスラリーの構成

| 濃度 Wt % | キレート剤 | | 腐食防止剤 | 酸化剤 | 研磨砥粒 |
|---------|-----------------|----------------|-----------|----------|----------|
| | クエン酸 3アンモニウム | リン酸 3アンモニウム | | | |
| | 0.5 | 0.5 | 1,2,3-BTA | H_2O_2 | 水酸化フラーレン |
| | | | 0.12 | 1.6 | 0.1 |

(2) in situ ラマン分光分析による $C_{60}(OH)_x$ による材料除去プロセスの化学的作用の解析

原子オーダの分解能による加工表面計測と、化学的材料除去過程の知見に基づいた解析的な加工量評価方法を確立するためには、水酸化フラーレンによる銅薄膜のナノ領域における加工現象解析を必要とする。そこで、フラーレン単分子による材料除去量の定量的評価と化学反応層の解明およびフラーレン単分子に励起された局在表面プラズモンによる増強電場と加工特性の関係を定量的に解析する。原子レベルの表面近傍における、

フラーレン単分子と表面物質の化学的相互作用の分析を可能とする、表面増強ラマン分光 (SERS: Surface Enhanced Raman Spectroscopy) を利用した新たな加工現象解析手法の開発を行った。図 1 はガラス基板上に銅薄膜が蒸着され、その上にスラリーとの化学反応物が形成されている様子を示している。臨界角以上の角度で銅薄膜をガラス側からレーザーで照射すると、金属表面に表面プラズモンと呼ばれる強力な電場が発生する。この電場増強によりラマン散乱光が増強され、表面の微少な生成物の検出が可能となる。また表面プラズモンの電場強度は、表面からの距離に対して指数関数的に減少し、数 10 nm の領域に局在化する。そのため表面近傍の物質のみ分析が可能となる。表面プラズモンにより散乱光を増強させ、高感度にラマン分光を行う SERS 法を適用している。Cu-CMP 研磨加工の知見に基づき、銅と水酸化フラーレンの化学反応過程を in-situ で解析する新たな計測評価手法として、図 2 の照明機構を有する in-situ ラマン分光分析装置を開発した。

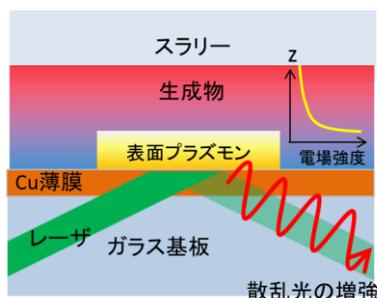


図 1 銅薄膜を用いた近接場照明

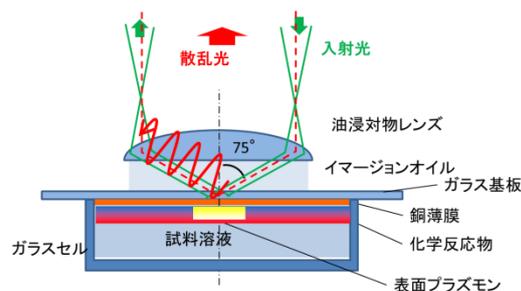


図 2 分析システムにおける照明機構

4. 研究成果

(1) Cu-CMP における研磨加工特性と $C_{60}(OH)_x$ によるマクロな加工モデルの概要
 一般にスラリーの研磨特性は研磨中に形成される酸化膜の組成に大きく影響を受けることが知られている。そこで、研磨特性の異なる $C_{60}(OH)_{26}$ と $C_{60}(OH)_{36}$ と加工液のみの 3 種類の溶液を用いてエッチング実験を行

い、研磨中に形成される酸化膜の組成の違いを比較した。エッチング溶液には表1の構成から BTA を除いたものを使用した。これは酸化防止膜 (BTA 膜) が形成されて酸化膜の組成変化が見られなくなるのを防ぐためである。エッチング対象には $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の銅ウェハを使用した。溶液はそれぞれ 10ml 作製し、20 分エッチングを行った。エッチング後の酸化膜の組成は XPS (X 線光電子分光分析装置) を用いて調べた。

得られたスペクトルを図3に示す。化学作用の強い $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ スラリーは他の2つの溶液とは異なり、ピークが2つしかないことから、酸化膜の組成が異なることが分かる。これらのピークは $\text{C}_{60}(\text{OH})_{26}$ スラリーと加工液のみの時は CuO が、 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ スラリーの時は Cu_2O が形成されていることを示している。 Cu_2O は CuO に比べて研磨が容易であることが指摘されているが、水酸化フラーレンスラリーに関しても研磨特性の高い $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ の時に研磨が容易な Cu_2O が、研磨特性の低い $\text{C}_{60}(\text{OH})_{26}$ の時に研磨が難しい CuO が形成されており、研磨特性と酸化膜組成の関係がよく一致する。つまり、水酸化フラーレンの化学作用が強いと、表面に研磨が容易な酸化膜が形成されるため、スラリーの研磨特性が高くなると考えられる。また、水酸化フラーレンの化学作用による BTA 膜の除去作用についても検証したが、化学的に除去されるような傾向は見られなかった。このことから水酸化フラーレンの化学作用は BTA 膜には作用せず、BTA 膜は機械的作用が働かなければ除去されないことが分かる。

以上の結果より、水酸化フラーレンスラリーでは次のように研磨が進んでいると考えられる。凸部ではウェハ表面に形成された BTA 膜は水酸化フラーレンの機械作用によって取り除かれ、酸化膜が露出する。化学作用の強い水酸化フラーレンの場合、研磨が容易な Cu_2O が形成されるため研磨量は多くなる。しかし化学作用の弱い水酸化フラーレンでは CuO が形成されるため研磨量は少なく、研磨は進まない。これが水酸化フラーレンの種類によって研磨特性が異なる要因であると考えられる。また、凹部は表面に BTA 膜が形成されており、水酸化フラーレンスラリーに関しても圧力が作用しなければ除去されないため、研磨量は非常に少ない。よって化学作用の強い水酸化フラーレンを用いると凹部と凸部の研磨選択比が高くなり、平坦化が達成されていると考えられる。

(2) $\text{C}_{60}(\text{OH})_x$ による材料除去メカニズム

① 水酸化フラーレン錯体膜の生成

加工速度の変化要因として、水酸化フラーレンの作用によって銅表面に生成される反

応層について調べた。酸化還元電位 (酸化作用の強さ) が異なる3種類の水酸化フラーレン $\text{C}_{60}(\text{OH})_{26}$, $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$, $\text{C}_{60}(\text{OH})_{44}$ 0.1 wt% と過酸化水素水 0.8wt% をからなる水溶液を作成し、銅ウェハを1hエッチングした。エッチング後のウェハの断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察すると、図4に示すような特徴的な反応層が生成されていることが確認された。膜厚をそれぞれ計測し、酸化還元電位との関係を示すと図5のようになる。水酸化フラーレンの酸化還元電位が高いほど、厚い反応層が生じることが確認できる。

次に、反応層と水酸化フラーレンの作用の関係を調べるために、反応層の組成を、X 線光電子分光によって調べた。C 1s 軌道のスペクトルを図6(a)、Cu 2p スペクトルを図6(b)に示す。特徴的な反応層を生じていた $\text{C}_{60}(\text{OH})_{44}$, $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ を用いた場合には、C 1s 軌道のスペクトルにおいて、C-C, C=C 結合と C-O 結合が検出され、水酸化フラーレンが存在すると考えられる。Cu 2p 軌道を見ると、表面の銅原子が Cu(II) の状態で結合していることを示している。以上を総合すると、表面の特徴的な反応層は、水酸化フラーレンと銅の錯体であると考えられる。一方、 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{26}$ の場合には C-O 結合が検出されず、酸化銅 (CuO) が生成されていると考えられる。

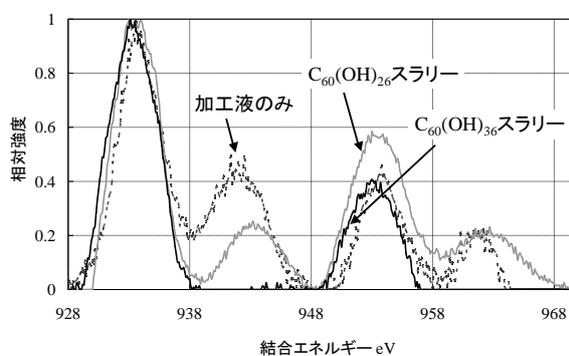


図3 BTA を除いた水酸化フラーレンスラリーによる反応表面の XPS 解析結果

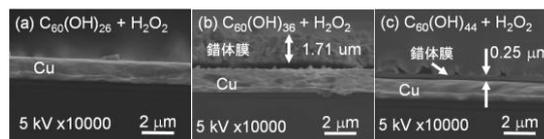


図4 水酸化フラーレンと過酸化水素水によるエッチング後の銅膜

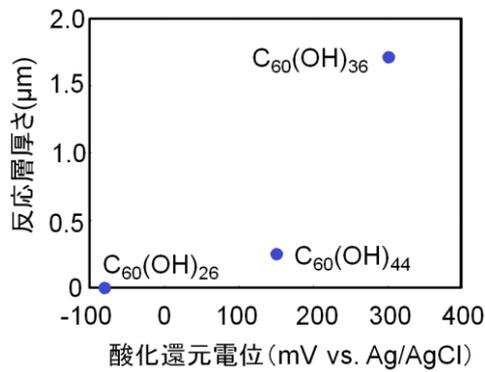
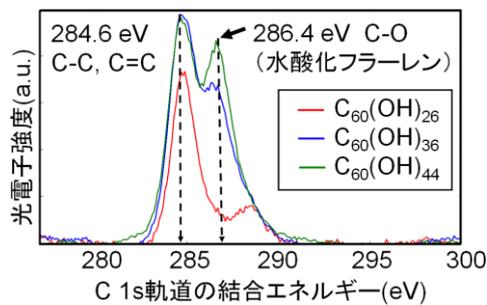
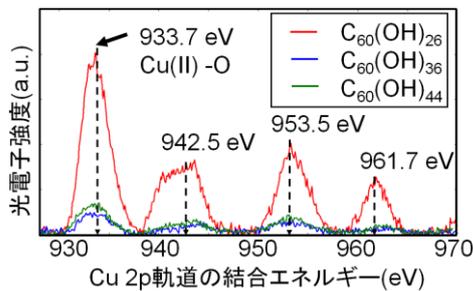


図5 酸化還元電位と反応層厚さの関係



(a) C 1s 軌道



(b) Cu 2p 軌道

図6 エッチング後のCu表面のXPSスペクトル

② ミクロ材料除去メカニズムの概要

水酸化フラーレンの酸化還元電位が高いと、厚い銅と水酸化フラーレンの錯体膜が生成された。その錯体膜は砥粒の作用を用いずに、研磨パッドの作用のみで機械的に除去でき、錯体膜厚が厚いほど除去される銅も多くなった。以上の錯体膜の生成と除去のプロセスが加工に与える影響を調べるために、それぞれの水酸化フラーレンを用いた時にエッチングによって生じる錯体膜厚と、スラリーとして用いて研磨加工実験を行ったときの加工速度の関係を調べた。その結果を図7に示す。生じる錯体膜厚が厚いと加工速度が大きくなっていることが確認される。さらに、水酸化フラーレン濃度を変化させることで、酸化還元電位を変化させ、生成される錯体膜厚およびスラリーの加工速度の関係を調べ

た結果を図8に示す。酸化還元電位が上昇すると生じる錯体膜厚が厚くなり、スラリーの加工速度が上昇する傾向が見られる。以上の結果から、水酸化フラーレンの持つ化学的な作用により生じた錯体膜の生成と除去が銅の除去メカニズムに影響すると考えられる。

水酸化フラーレンスラリーの銅除去メカニズムは以下のように考えられる。酸化剤の作用で銅が酸化され、さらに水酸化フラーレンと反応して銅と水酸化フラーレンの錯体膜を生じる。生じた錯体膜は、研磨パッドの作用によって、機械的に除去される。このとき、錯体膜厚が厚いほど、除去される銅が多くなり、加工速度が上昇する。このように、従来とは異なる除去メカニズムによって、砥粒の切り込み量にほとんど依存せず加工速度を上げるために、コロイダルシリカスラリーと比較して砥粒の切り込み量に依存するディッシング量を抑えつつも、加工速度を同等にできるという優れた加工特性を実現できると考えられる。

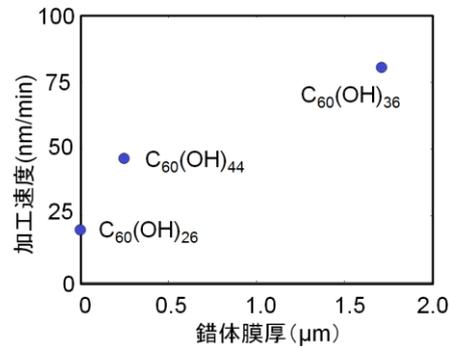


図7 錯体膜厚とスラリーの加工速度の関係

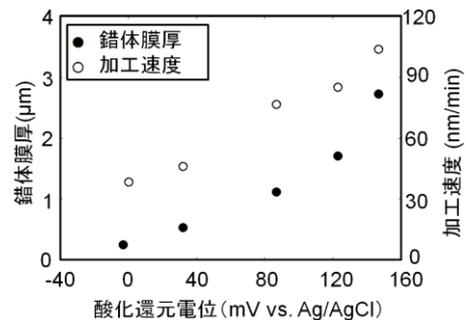


図8 酸化還元電位と生成される錯体膜厚、スラリーの加工速度の関係

(3) $C_{60}(OH)_x$ の化学的作用

① 酸化剤との化学的相互作用

スラリー中の成分において、酸化剤 H_2O_2 および防腐剤 BTA と水酸化フラーレン $C_{60}(OH)_{36}$ を含んだ水溶液を試料溶液として用いることで、酸化剤・防腐剤と水酸化フラーレンが銅表面においてどのような反応を

するののかについて検証した。表2に試料溶液の構成を示す。溶液(a)は酸化剤 H_2O_2 のみであり、(b)は水酸化フラーレン $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ のみ、(c)は両方を含んでいる。

レーザーパワー5 mW、積算時間 60 s として測定した結果を図9に示す。図9(a), (b), (c)はそれぞれ表2の溶液(a), (b), (c)に対応している。 H_2O_2 、 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ を単独で用いた図9(a), (b)には特にピークは現れなかった。一方 H_2O_2 と $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ を混合させた図9(c)においては 400, 1440, 1580 cm^{-1} の3箇所にピークが現れている。400 cm^{-1} のピークはCu-O伸縮振動、1440, 1580 cm^{-1} の2つのピークはC=C伸縮振動を表すピークである。このことから H_2O_2 と $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ を混合した溶液において銅と水酸化フラーレンは生成物を作り、また銅と水酸化フラーレンはCu-Oの結合で吸着していると考えられる。

表2 酸化剤との化学的相互作用における溶液組成

| | H_2O_2 | $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ |
|-------|------------------------|---------------------------------|
| 溶液(a) | 35 mM | - |
| 溶液(b) | - | 1 mM |
| 溶液(c) | 35 mM | 1 mM |

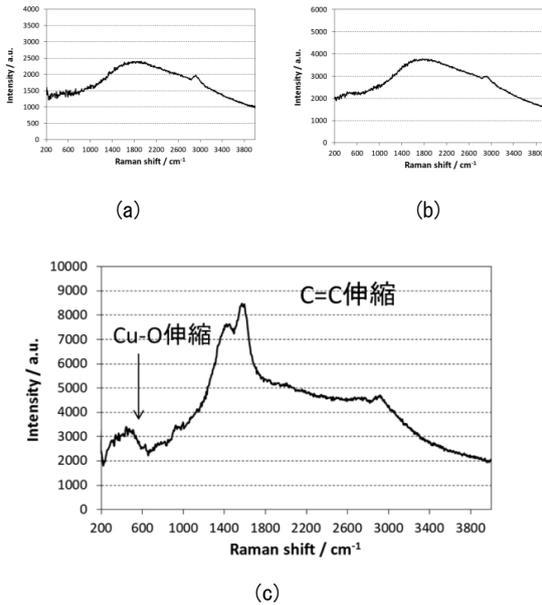


図9 酸化剤との化学的相互作用におけるラマンスペクトル

(a) H_2O_2 のみ、(b) $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$ のみ、(c) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$

② $\text{C}_{60}(\text{OH})_x$ の化学的作用に基づく分子加工モデル

防錆剤となるBTAは銅表面に図10(a)のような分子膜を形成する。BTAの持つ六員環は疎水性を持つため、酸化剤・キレート剤は銅と接近できずに化学反応はストップする。し

かし、実験結果から水酸化フラーレンはBTAを含む場合においても銅表面に吸着可能であることが確認できた。水酸化フラーレンは親水基であるOH基を複数持つため、図10(b)のように親水性の膜を作ると考えられる。親水性の物質に対しては酸化剤・キレート剤は接触可能であり、銅表面の反応が進む。CMPプロセスにおいて水酸化フラーレンは化学反応の起点となり、これが加工レートの上昇に寄与していると考えられる。

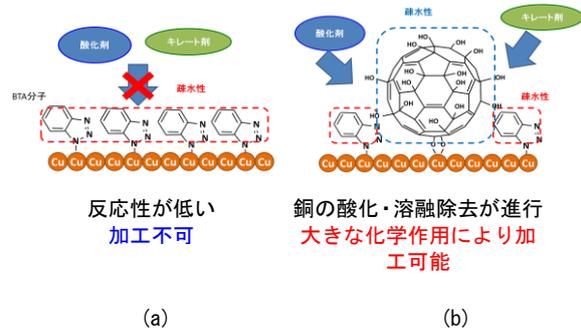


図10 Cu-CMPにおける銅表面の分子加工モデル

(4) 研究成果のまとめと今後の展望

本研究において独自に開発された、水酸化フラーレンを用いたCu-CMP技術およびin-situラマン分光分析技術によって、分子レベルの加工現象解析を行った。研磨加工特性の解明によって得られたマクロな化学的材料除去過程の知見に基づき、銅-水酸化フラーレンの化学反応過程において、伝搬型表面プラズモンによって励起されたラマンスペクトル解析を遂行し、水酸化フラーレンは銅表面にCu-O-Cの結合で吸着し、Cu-fullerenol錯体による分子レベルの除去作用を担うことを明らかにした。その結果、フラーレン単分子加工現象の化学反応過程を制御することにより、フラーレン1分子を加工機能性超微粒子として利用するナノデジタルパターニングの加工制御が実現できる可能性を見いだした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

1. Yasuhiro Takaya, Hirotaka Kishida, Terutake Hayashi, Masaki Michihata, Ken Kokubo, Chemical mechanical polishing of patterned copper wafer surface using water-soluble fullereneol slurry, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2011, Vol. 60, Issue.1, pp.567-570
2. Yasuhiro Takaya, Hideaki Tachika, Terutake Hayashi, Ken Kokubo, Keisuke Suzuki, Performance of water-soluble fullereneol as novel functional fullereneol as novel functional molecular abrasive grain for polishing

nanosurfaces, The 59th CIRP general assembly, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2009, Vol. 58 Issue 1, pp. 495-498

3. 田近 英之, 高谷 裕浩, 林 照剛, 田名田祐樹, 小久保 研, 鈴木恵友, 水酸化フラーレンスラリーを用いた Cu-CMP 加工法に関する研究-研磨特性の検証-, 精密工学会誌論文集, 精密工学会誌, 2009, Vol. 75, No. 4, pp. 489-495

[学会発表] (計 9 件)

(国際会議)

1. Kazumasa Kano, Yasuhiro Takaya, Terutake Hayashi, Masaki Michihata and Ken Kokubo, In Situ Raman Analysis of Chemical Reaction for Copper CMP Using Water-soluble Fullerenol, Asian Symposium for Precision Engineering and Nanotechnology 2011, China, Hong Kong, 17th November, 2011, P025
2. Kazumasa Kano, Terutake Hayashi, Yasuhiro Takaya, Ken Kokubo, Verification of Generation and Removal Process of Surface Brittle Film, In Polishing Water Soluble Fullerenol, Proc. 10th International Symposium on Measurement and Quality Control (ISMQC), 8th September 2010, Osaka, Japan, D6-136.
3. Hirotaka Kishida, Terutake hayashi, Yasuhiro Takaya, Effect of Fullerene Poly-hydroxide on Cu-CMP Process, The 5th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century, Japan, 3rd December, (2009), pp. 391-394
4. Hirotaka Kishida, Yasuhiro Takaya, Terutake Hayashi, Masaki Michihata, Ken Kokubo, Weakly Copper-Fullerenol Layer on Chemical Mechanical Polishing Using Water Soluble Fullerenol, Proc. 2010 American Society for Precision Engineering (ASPE), 2nd November, 2010, Atlanta, USA, pp. 293-296.
5. Yasuhiro Takaya, Hideaki Tachika, Terutake Hayashi, Ken Kokubo, Keisuke Suzuki, Performance of water-soluble fullerenol as novel functional molecular abrasive grain for polishing nanosurfaces, The 59th CIRP general assembly, Boston, USA, August 26th, 2009, pp. 495-498

(国内発表)

6. 鹿野和昌, 高谷裕浩, 林 照剛, 道畑正

岐, 小久保 研, 水酸化フラーレンを用いた Cu-CMP における化学反応過程の解明(第一報)-In-situ ラマン分光分析装置の開発-, 精密工学会, 2012 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, 2012, pp. 1025-1026, 首都大学東京, 3 月 15 日

7. 岸田裕貴, 高谷裕浩, 林 照剛, 道畑正岐, 小久保研, 水酸化フラーレンを用いた Cu - CMP 加工に関する研究(第 3 報) - パターンウエハの研磨特製の評価 -, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 (JSPE), 2011, pp. 293-294, 東洋大学, (大震災により講演中止) .
8. 岸田裕貴, 高谷裕浩, 林 照剛, 道畑正岐, 小久保研, 水酸化フラーレンを用いた Cu - CMP 加工における表面反応層の形成, 2010 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集 (JSPE), 2010, pp. 341-342., 名古屋大学, 9 月 27 日
9. 鹿野和昌, 高谷裕浩, 林 照剛, 水酸化フラーレンにおける脆性膜の生成および除去過程の検討, 精密工学会 2010 年度関西地方定期学術講演会, 2010, 30-F, 京都大学, 5 月 28 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高谷 裕浩 (TAKAYA YASUHIRO)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70243178

(2) 研究分担者

林 照剛 (HAYASHI TERUTAKE)
大阪大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：0033401

道畑 正岐 (MICHIHATA MASAKI)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70588855

(3) 連携研究者

小久保 研 (KEN KOKUBO)
大阪大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：20304008