

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656104

研究課題名(和文) 局在・伝搬型表面プラズモン励起ラマン計測による反応性ナノ粒子研磨プロセスの可視化

研究課題名(英文) Analysis of polishing mechanism using chemical reactive nanoparticles based on Raman spectrum enhanced by localized and propagating surface plasmon resonance

研究代表者

高谷 裕浩 (Takaya, Yasuhiro)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70243178

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：次世代半導体デバイスなどの高度化のための基盤技術である化学機械研磨(CMP)の高効率・高精度化に不可欠な、反応性ナノ粒子によるナノ研磨プロセスの解明を目的として、本研究独自の局在・伝搬型SERS計測基本光学系を設計・試作し、基礎的なSERS計測によって実験装置の基本性能を検証した。さらにそれを用いて、反応性ナノ粒子としての水酸化フラーレンを分散させた溶液中にて、厚さ25nmの銅薄膜を成膜したガラス基板を試料として、水酸化フラーレン分子による局在型および伝搬型表面プラズモン増強ラマンスペクトルの計測に成功し、水酸化フラーレン-銅錯体の形成によって材料除去が進行する化学的相互作用を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The chemical reactivity between copper surface and fullerene molecule as chemical reactive nanoparticle was analyzed based on measurement of localized and propagating surface plasmon enhanced Raman scattering (SERS) to understand the material removal mechanism in chemical mechanical polishing (CMP). A Raman spectrometer specialized for copper/fullerene reaction system has been developed. This spectrometer is based on SERS technique using copper thin film, so that molecular-level interaction between copper and fullerene molecules can be detected in near-surface region. The fullerene/copper interaction was experimentally investigated using the SERS substrate that the 25 nm copper film was evaporated onto the glass substrate. Cu-O vibration in the spectrum indicates the possibility that copper/fullerene adhesion contributes to form the complex layer on the copper surface and remove the copper smoothly. The measurement results gave us qualitative insights during copper CMP process.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学(5002)

キーワード：伝搬型表面プラズモン 局在型表面プラズモン 表面増強ラマン散乱 ナノ研磨プロセス 表面微細構造 クラスター 反応性ナノ粒子 化学的相互作用 水酸化フラーレン

1. 研究開始当初の背景

近年の半導体デバイスにおける集積回路は高集積化のため、微細配線・多層構造を形成している。形成プロセスには各配線層の平坦化工程があり、化学機械研磨(CMP: Chemical Mechanical Polishing)が用いられている。我々は次世代のCu-CMP 砥粒として粒径 1nm の水酸化フラーレン(C<sub>60</sub>(OH)<sub>36</sub>)を提案している。水酸化フラーレンスラリー(表1)を用いた場合、5分間の研磨で初期粗さ 20nm RMS から 1nm RMS 以下へ平滑化する高い研磨特性を有している。これは反応性ナノ粒子としての水酸化フラーレン自体が持つ化学反応性が材料除去に寄与していると考えられる。しかし、その材料除去過程については未知な部分が多く、特に水酸化フラーレン分子と銅表面との化学的相互作用は明らかになっていない。

研磨加工時には銅表面に微量な反応膜が生成され、研磨パッドにより除去される。つまり、水酸化フラーレン分子と銅表面との化学的作用による研磨プロセスを解明するためには、ナノレベルの加工表面近傍における、分子レベルの高感度計測が必要である。

表1 水酸化フラーレン・スラリーの構成

	Chelating agent		Inhibitor	Oxidant	Abrasive
	Tri-ammonium citrate	Triammonium Phosphate Tri-hydrate	1,2,3-benzotriazole (BTA)	Hydrogen peroxide (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Polyhydroxylated fullerenes; C <sub>60</sub> (OH) <sub>n</sub>
Concentration weight %	0.5	0.5	0.12	1.6	0.1

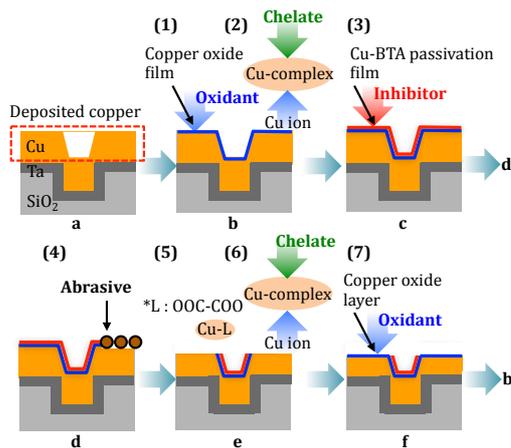


図1 Cu-CMP の研磨メカニズムモデル

2. 研究の目的

砥粒による機械的材料除去作用に基づいた従来のCu-CMPにおける平坦化メカニズムは、図1に示すように、次の1)~7)のプ

ロセスに要約される。1) 酸化剤によって銅表面が酸化され、脆性の酸化銅膜が生成する。また、一部はさらに酸化されて銅イオンとなって溶液中に溶け出す。2) 溶液中に溶け出した銅イオンは、キレート剤と結合して錯イオンを形成し、溶液中に安定する。3) 酸化銅膜と防錆剤が結合して、酸化膜上に脆性の不動態膜を生成する。4) 凸部では、不動態膜は砥粒および研磨パッドに機械的な作用によって除去されるが、凹部では研磨パッドが当たらず、機械的な作用を受けないので加工が行われない。5) 機械的に除去された物質は、破片同士が集まって重合体を形成し、銅イオンとして存在する。6) 溶液中に溶け出した銅イオンは、キレート剤と結合して錯イオンを形成し、溶液中に安定する。7) 機械的な除去作用によって表面の脆性膜が除去されて露出した凸部の銅は、酸化剤によって再び酸化され、表面に酸化膜を生成する。また、一部は銅イオンになる。

一方、反応性ナノ粒子を砥粒とするCu-CMPにおいては、水酸化フラーレンと加工表面との化学的作用による、銅の溶解もしくは脆性膜の生成が銅除去の主要因であると考えられている。そこで本研究では、光と銅表面との相互作用によるプラズモン共鳴と、そのときの化学的状態を反映したラマン散乱光に注目した。すなわち、微弱なラマン散乱光を表面プラズモンによって増強し、ラマン分光を高感度化する表面増強ラマン分光(SERS: Surface Enhanced Raman Spectrometry)を利用し、水酸化フラーレンと加工表面との化学的作用を解析する手法を提案している。本研究の目的は、銅表面近傍の化学種を選択的かつ高感度に検出できるという特徴を持つ本手法を、反応性ナノ粒子を利用した研磨プロセスにおける化学的反應特性の可視化手法に適用し、その有効性を検証することである。そのため、独自に構築した分析装置を用いてラマンスペクトルを測定し、水酸化フラーレン分子と銅表面の化学的作用による加工メカニズムを解明することによって、その有効性を実証する。

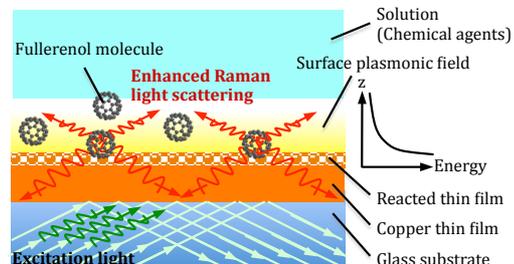


図2 伝搬型表面プラズモン励起ラマン計測に基づく反応性ナノ粒子によるCu-CMP化学研磨プロセス解析の原理

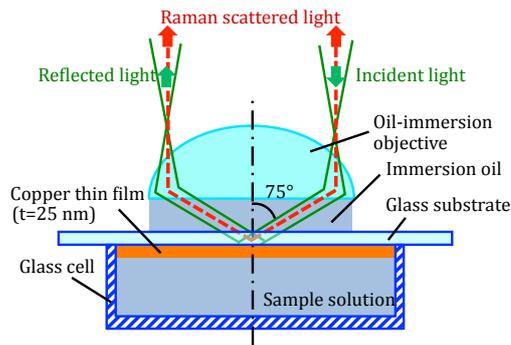


図3 伝搬型表面プラズモン励起ラマン計測の照明光学系構成

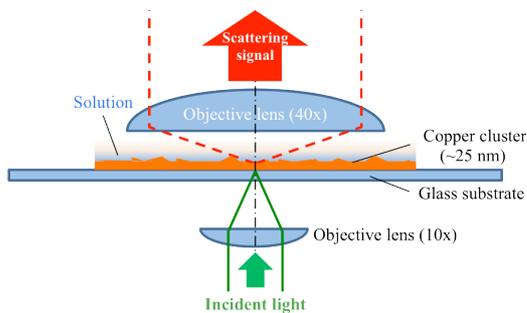


図4 局在型表面プラズモン励起ラマン計測の照明光学系構成

### 3. 研究の方法

反応性ナノ粒子と加工表面との化学的相互作用によって材料除去が進行すると、表面微細構造クラスター状に変化する。このときエバネッセント光と結合していた伝搬型表面プラズモンは、局在型表面プラズモンへ移行すると考えられる。従って、反応性ナノ粒子のラマン散乱光が、伝搬型表面プラズモンおよび局在型表面プラズモンのどちらによって励起されたものであるかを識別すれば、加工過程における反応性ナノ粒子の化学的作用と表面状態の両方が同時にわかる。

そこで本研究では、銅表面の自由電子を励起し、表面プラズモンを利用することで、ラマン散乱光強度の高感度化を狙っている。表面プラズモンは銅の表面構造によって伝搬型と局在型に大別され、励起方法が異なる。

まず、伝搬型は全反射によって得られるエバネッセント光で平坦な銅薄膜の自由電子を励起する。具体的には、図2に示すように、ガラス基板に銅薄膜を蒸着した表面に水酸化フラーレン水溶液 ( $C_{60}(OH)_{36} + H_2O_2$ ) を滴下し、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、表面プラズモンが発生し、この電場に接触した水酸化フラーレン及び反応物からは通常の照明方法と比較して  $10^6$  倍程度の強いラマン散乱光が発生する。表面プラズモン場は界面から離れるに

つれ強度が指数関数的に減少し、数 10 nm の領域に局在化するため、界面の物質のみラマン散乱光が増強されることになる。

一方、局在型はクラスター状の微細表面構造により、近傍領域に局在化した表面プラズモンが発生する。図2において、水酸化フラーレンと銅との反応が進むと、数分間で表面微細構造が平滑面からクラスター状へと変化する。つまり、銅薄膜が平滑である反応初期は伝搬型、クラスター状に変化した反応過渡期は局在型の表面プラズモンを発生することでラマン散乱光強度を増強し、研磨プロセスにおける高感度な分析を実現できる。

#### (1) 伝搬型表面プラズモン励起ラマン計測

試料の照明機構を図3に示す。試料は厚さ 25 nm の銅薄膜および水酸化フラーレン水溶液である。銅は水溶液と接触しており、研磨時と近い状態を保っている。波長  $\lambda = 532$  nm の励起光は銅薄膜に対して P 偏光であり、平行光として臨界角以上の入射角で入射する。入射光はガラス基板で全反射し、発生したエバネッセント光により伝搬型表面プラズモンが励起される。伝搬型表面プラズモンにより増強されたラマン散乱光は同一対物レンズを通して後方散乱光として取得する。

#### (2) 局在型表面プラズモン励起ラマン計測

試料の照明機構を図4に示す。試料は水酸化フラーレンとの反応が進行した銅薄膜であり、表面構造はナノメートルオーダーのクラスター状態である。局在型表面プラズモンは伝搬光と結合するため、対物レンズによって集光した励起光を入射する。表面微細構造によって局在型表面プラズモンが発生すると、銅クラスターに吸着した分子のラマン散乱光が増強される。局在型表面プラズモンにより増強されたラマン散乱光は前方散乱光として取得し、伝搬型と同じ処理を行い、ラマンスペクトルを得る。

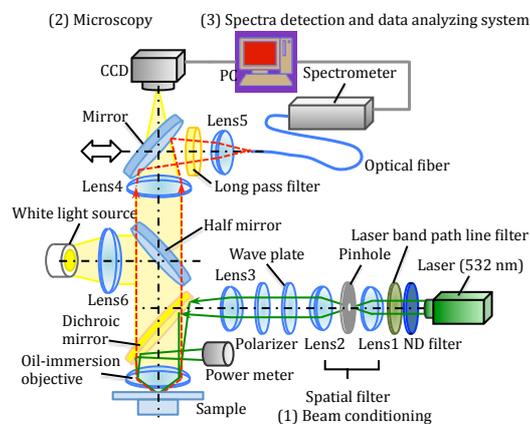


図5 伝搬型 SERS スペクトル測定光学系

#### 4. 研究成果

##### (1) 水酸化フラーレンの銅反応層形成作用 (伝搬型 SERS)

伝搬型 SERS スペクトルによる水酸化フラーレンスラリーと銅との化学研磨プロセスの解析を行うため、図5に示す伝搬型 SERS 測定光学系を構築した。伝搬型表面プラズモンを励起し得られたラマンスペクトルを図6に示す。蒸留水のみときピークは現れないが、水酸化フラーレンを加えると  $2019\text{ cm}^{-1}$  および  $3330\text{ cm}^{-1}$  にピークが見られる。これは水酸化フラーレン分子に含まれる C-O 結合および O-H 結合を反映していると考えられる。また過酸化水素を加えると、わずかながら  $3300\text{ cm}^{-1}$  に O-H 結合のピークが見られる。過酸化水素と水酸化フラーレンをともに加えると  $500\text{ cm}^{-1}$  以下にピークが確認できる。これは Cu-O 結合に由来するものである。このとき、 $2019\text{ cm}^{-1}$  に C-O 結合のピークも存在することから、図7に示すように、銅表面に水酸化フラーレン分子が吸着し、反応層 (錯体膜) を生成していると推測される。そこで反応層の生成を検証するため、銅ウエハを、BTA と過酸化水素の水溶液に、 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$  を加えない場合と、加えた場合の溶液に浸漬し、反応後の表面を XPS (X 線光電子分光分析装置) により元素分析を行った。図8に C 1s 軌道の XPS スペクトルを示す。 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$  を加えた場合に検出された Peak2 は、 $\text{C}_{60}(\text{OH})_{36}$  の C-O 結合の存在を示しており、ラマンスペクトルと同様に、水酸化フラーレンの化合物が検出された。

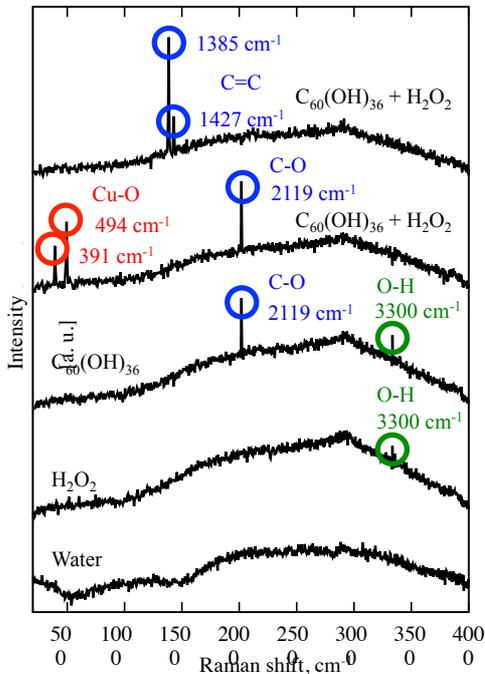


図6 反応層形成時の伝搬型 SERS スペクトル

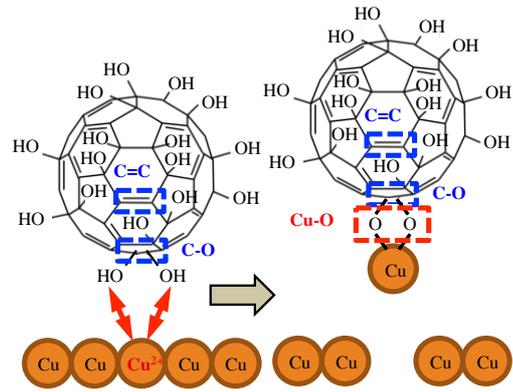


図7 水酸化フラーレンの銅吸着モデル

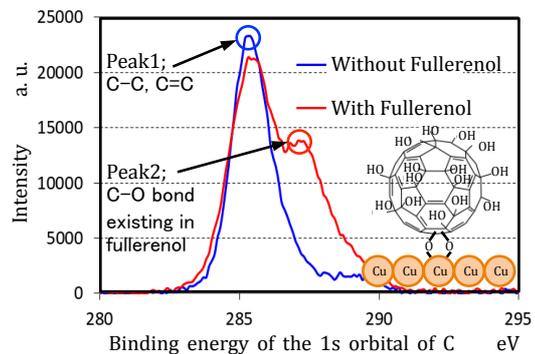


図8  $\text{Cu-C}_{60}(\text{OH})_{36}$  反応層における C1s 軌道の XPS 表面解析結果

##### (2) 水酸化フラーレンの銅溶解作用 (局在型 SERS)

次に、局在型表面プラズモンによる SERS のスペクトル計測を行うため、図9に示す局在型 SERS 測定光学系を構築した。過酸化水素と水酸化フラーレを蒸留水に加えた溶液を、ガラス基板に銅薄膜を蒸着した表面に滴下してから数分後の表面を AFM (原子間力顕微鏡) で計測した結果を図10に示す。

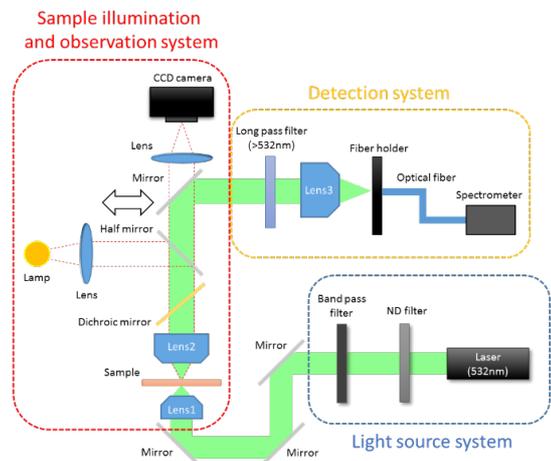


図9 局在型 SERS スペクトル測定光学系

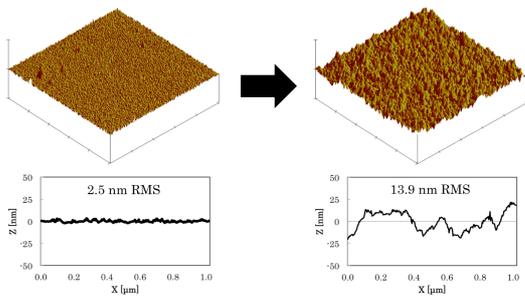


図 10 水酸化フラーレンによる表面微細構造の変化

表面微細構造が、二乗平均平方根粗さ (RMS) 2.5nm の平滑面から 13.9nm RMS のクラスター状へと変化しており、水酸化フラーレンは酸化剤の存在下で銅と活発な反応を示すことがわかる。

銅との化学的相互作用を経時的に観察して得られた局在型 SERS スペクトルを図 11 に示す。銅と水酸化フラーレンの反応が開始してから 2 分、5 分、10 分が経過したときに測定を行った。2 分経過時には  $500\text{ cm}^{-1}$  付近に Cu-O 結合、 $1600\text{ cm}^{-1}$  付近に C=C 結合ピークが見られる。これは伝搬型 SERS スペクトルでも得られたように、銅薄膜に水酸化フラーレンが吸着し、反応層を形成していると推察できる。5 分が経過すると水酸化フラーレンの銅吸着に関するピークが消え、水溶液によるブロードなバックグラウンドだけが残る。10 分が経過すると全てのピークは消失する。このとき、試料には銅薄膜がほとんど残っていないことが確認できた。これより、水酸化フラーレンおよび過酸化水素の化学的作用で銅がイオン化して溶液中に溶解したと考えられる。その後、水酸化フラーレン-銅錯体で現れる  $1580\text{ cm}^{-1}$  のピーク (C=C 結合) が検出された。これは水酸化フラーレン水溶液中に溶解した銅が錯体の状態で安定化し、分散していると推測される。図 12 に溶液中における銅の溶解モデルを示した。水酸化フラーレンは隣り合う炭素に水酸基が修飾されており、この結合は十分に実現可能だと考えられる。

### (3) まとめ

局在・伝搬型 SERS 計測基本光学系の設計・試作を行い、さらにそれを用いて SERS 計測を遂行し、実験装置の基本性能を検証した。まず、銅表面近傍のマイクロな現象を観察するために、近接場照明により表面から 70 nm の局所領域の分析に特化した伝搬型 SERS 測定光学系を構築した。厚さ 10 nm 以下の銅フタロシアニン薄膜を検出試料として用いた検証実験によって、本装置は金属薄膜による電場の増強効果により、界面の微小な生成物を検出することが可能であることを確認した。

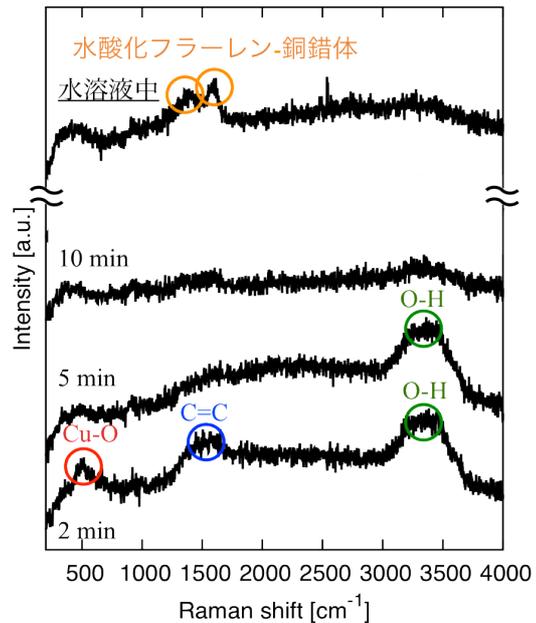


図 11 銅溶解過程の局在型 SERS スペクトル

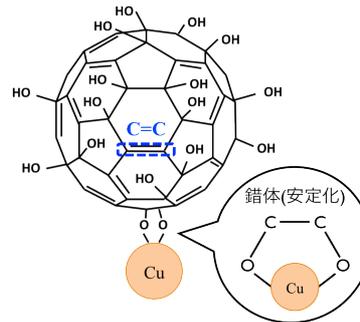


図 12 水酸化フラーレンの銅溶解モデル

まず、伝搬型表面プラズモンによるラマン散乱光増強効果を用いて、銅表面と水酸化フラーレンとの化学的相互作用を調べた。水酸化フラーレンは過酸化水素の存在下で銅に吸着し化学反応の起点となることがわかった。また、銅をイオン化し溶液中に溶解させる作用を持つことが示された。水溶液中に溶解した銅は錯体状態で安定分散していると考えられ、水酸化フラーレンの化学反応性が銅の材料除去に大きく寄与していることが確認された。

次に、水酸化フラーレンによる化学的な研磨が進行し、銅表面の微細構造が変化する過程において、局在型表面プラズモンによって励起された、表面近傍の水酸化フラーレンによる表面増強ラマンスペクトルを選択的かつ高感度に計測することに成功した。また、スペクトルの時間変化が水酸化フラーレンと銅との反応過程における表面微細構造変化を反映していることを示した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① Yasuhiro Takaya, Masaki Michihata, Terutake Hayashi, Ryota Murai, Kazumasa Kano, Surface analysis of the chemical polishing process using a fullereneol slurry by Raman spectroscopy under surface plasmon excitation, *Annals of the CIRP*, 査読有, Vol. 62, Issue 1, 2013, pp. 571-574, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cirp.2013.03.019>
- ② 村井亮太, 高谷裕浩, 林 照剛, 道畑正岐, 小松直樹, ポリグリセロール修飾ナノダイヤモンドを用いた銅膜の平坦化加工に関する研究, 砥粒加工学会誌, 査読有, Vol. 58, No. 2, 2014, pp. 97-102

〔学会発表〕(計4件)

- ① 村井亮太, 高谷裕浩, 林 照剛, 道畑正岐, 表面プラズモン励起ラマン計測による水酸化フラーレン分子加工原理に関する研究, 2014年度精密工学会春季大会学術講演会, 2014年3月20日, 東京大学(東京都)
- ② 旭真史, 高谷裕浩, 林照剛, 道畑正岐, 局在型表面プラズモン励起ラマン分光による水酸化フラーレンのCu-CMP加工特性解析, 日本機械学会関西支部学生員卒業研究発表講演会, 2014年3月17日, 大阪府立大学(堺市)
- ③ Ryota Murai, Yasuhiro Takaya, Terutake Hayashi and Masaki Michihata, Study on material removal mechanism by reactive fullereneol molecules in Cu-CMP using high-sensitive Raman spectroscopy, 5<sup>th</sup> International Conference of Asian Society for Precision Engineering and Nanotechnology, 2013年11月12-15日, Taipei (Taiwan) Howard Civil International Centre
- ④ Yasuhiro Takaya, Masaki Michihata, Terutake Hayashi, Fundamental Study on Chemical Mechanical Polishing of Copper Wafer Surface using Water-soluble Fullereneol as a Functional Molecule, The collaborative conference on Materials Research (CCMR) 2013 (招待講演), 2013年6月24-28日, Jeju Island (South Korea)

## 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：00334011

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