

平成21年 5月 1日現在

研究種目： 基盤研究（C）  
 研究期間： 2005 ～ 2008  
 課題番号： 17560630  
 研究課題名（和文） 電解水を用いた電子・電気材料の超精密洗浄  
 研究課題名（英文） Ultra-precise Wash about Electron and Electric Material Using Electrolyzed Water  
 研究代表者  
 佐藤 運海（SATO UNKAI）  
 信州大学・教育学部・准教授  
 研究者番号： 30345730

研究成果の概要：本研究は、環境および人体に悪影響を与えない希薄電解質塩溶液の電解水を電子・電気材料の表面洗浄に応用することを目的としている。まず、電解還元水のシリコン材表面に与えている影響、シリコンウエハの超精密洗浄および研磨における基本特性を解明した。つぎに、電解酸化水の Cu, Ni, Al およびその合金の表面に及ぼす影響、これらの純金属の表面に対するエッチング、酸化皮膜除去などについて検討した。本研究によって、電解水は、充分に電子・電気材料の表面洗浄に応用できることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	1,400,000	0	1,400,000
2006年度	700,000	0	700,000
2007年度	700,000	210,000	910,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	3,400,000	390,000	3,790,000

研究分野：環境負荷を軽減すると同時に、電子・電気材料の表面洗浄に有効となる電解水の特  
 性解明、すなわち、環境を考慮した超精密洗浄技術の開発となる。

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：シリコンウエハ、配線パターン、超精密洗浄、金属イオン残渣除去、CMP、酸化皮膜除去、電解水、環境負荷軽減

#### 1. 研究開始当初の背景

シリコンウエハや半導体デバイスの製造プロセスにおいて、洗浄工程が40%以上に占められている。これらの洗浄工程において多量な化学薬液を使用しており、環境および人体に悪影響を与える可能性がある。また、廃棄溶液の処理によって製造コストも高くなっている。例えば、研磨直後のシリコンウエハ上の微粒子除去洗浄においてアルカリ性溶液(NH<sub>4</sub>OH・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O)、デバイス上の金属イオン残渣除去にはHCl・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、フ

ッ酸などを使用している。化学薬液による環境汚染の軽減および製造コストの削減は大きな研究課題となっている。

#### 2. 研究の目的

シリコンウエハや半導体デバイスなどの精密洗浄工程において、化学薬液の代わりに希薄電解質塩溶液を使用するために、電解水が電気・電子材料に及ぼす影響などの解明が本研究の目的である。

具体的に、シリコンウエハの表面に及ぼす

電解還元水の影響の解明、電解還元水を用いた研磨微粒子の除去効果、金属配線パターンの表面に及ぼす電解酸化水の影響の解明、金属表面に対して電解酸化水のエッチング作用などを明らかにするのは、本研究の主な目的である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 電解還元水によるシリコンウエハの精密洗浄について

表面分析 (AES など) により、電解還元水および電解酸化水がシリコンウエハの表面層に及ぼす影響を解明する。

浸漬実験により、電解水がシリコンウエハの表面に対するエッチング作用を定量的に評価した。

洗浄実験により、電解還元水の研磨微粒子除去、および電解還元水と電解酸化水のイオン残渣除去機能を評価した。

さらに、研磨スラリーの代わりに、電解還元水のみを用いて、シリコンウエハの精密研磨を行った。

#### (2) 金属配線パターン表面への影響について

表面分析 (AES, ESCA など) によって、電解水が Cu, Fe, Ni およびその合金の表面層に及ぼす影響を解明した。

浸漬実験によって、これらの金属表面に対する電解酸化水のエッチング作用を定量的に評価した。

表面形状の観察、表面あらかの測定によって、電解酸化水はこれらの金属表面の形状に及ぼす影響を解明した。

### 4. 研究成果

#### (1) シリコンウエハの洗浄

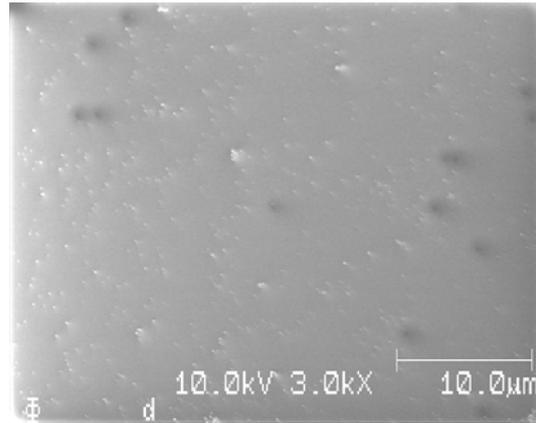
電解還元水および電解酸化水はシリコンウエハの表面層の化学組成に悪影響を与えず、洗浄工程への応用が可能である。電解還元水は、微粒子およびイオン残渣除去に有効であるが、電解酸化水はイオン残渣除去のみに有効である。図1は洗浄後の SEM 画像、図2はイオン残渣除去結果を示す。

図1に示している実験結果から、電解還元水は、製造プロセスに使用されている化学薬液と同様な洗浄機能があると判断した。

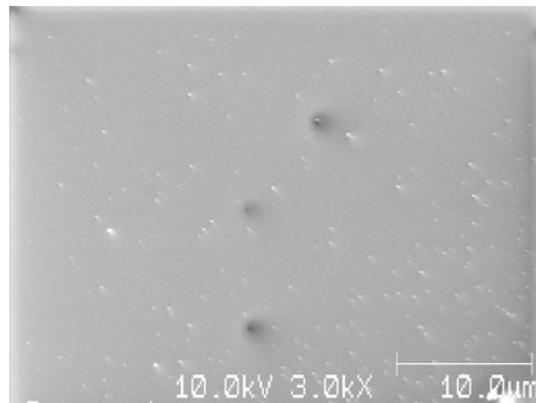
図2に示している実験結果から、電解還元水及び電解酸化水のどちらを用いても、現状の化学洗浄溶液より高精度的にシリコンウエハ上のイオン残渣を除去できると言える。

電解水を用いれば、洗浄溶液の購入コストのみではなく、洗浄後の廃液処理を必要としないため、製造コストの削減に大きく期待できる。また、環境負荷の軽減にも直結でき、優しい洗浄溶液及び洗浄方法と言われている。この成果は著者が初めて提案したもので、

国内外においても極めて優れている研究と



(a) 電解還元水(60 秒)



(b) 洗浄薬液 (120 秒)

Fig.1 SEM image of samples surface after washing

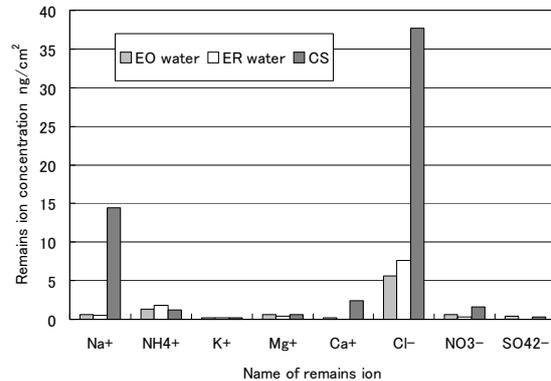


Fig.2 The comparison about washing effect of ion (EO water, ER water および CS はそれぞれ電解酸化水、電解還元水および洗浄薬液である.)

評価されている (日経新聞など)。

#### (2) シリコンウエハの精密研磨について

電解還元水はシリコンウエハの表面に対して高いエッチング性能を持っている。浸漬時間とエッチング深さとの関係を図3に示す。

電解還元水のエッチング性能に着目して、研磨スラリーの代わりに、電解還元水を用いてシリコンウエハのポリシングについて実験的な検討を行った。

電解還元水、NaOH 溶液および純水の研磨性能に関する実験結果を図 4 に示す。これはシリコンウエハ表面酸化皮膜を除去した試料について研磨した結果である。この実験結果から、NaOH 溶液および純水では殆ど研磨できないことに対して、電解還元水を用いれば、高い研磨レートが得られる。これは電解還元水中の溶存水素に起因している。

電解還元水を用いた場合、研磨圧力と研磨レートとの関係に関する実験結果を図 5 に示す。ほぼプレストンの法則と一致していることがわかる。

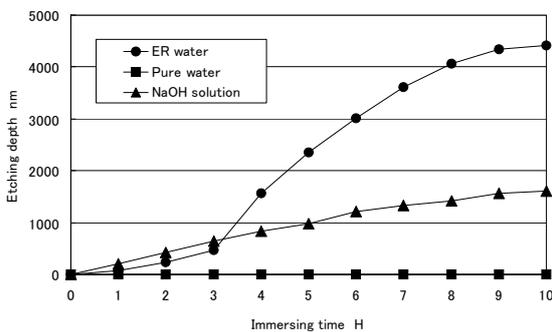


Fig.3 The relation between etching depth and immersing time

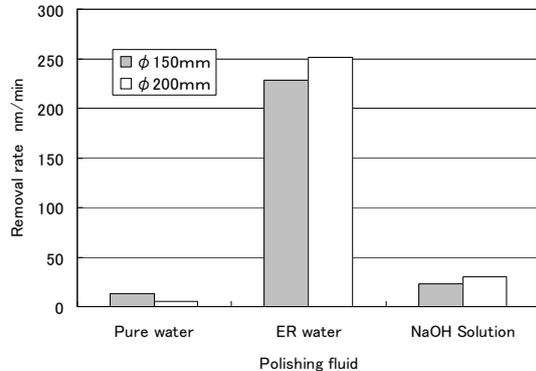


Fig.4 Removal rate (Silicon wafer with oxide layer)

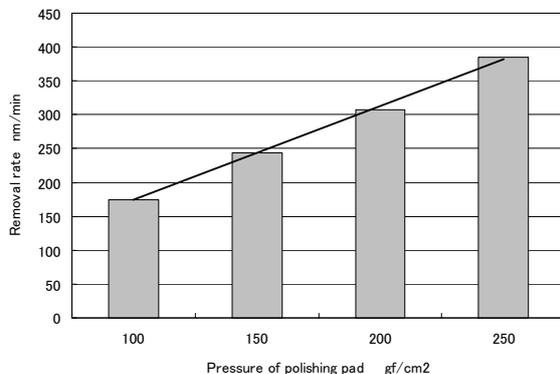


Fig.5 The relation between removal rate and pressure of polishing pad  
(3) ポリシリコン薄膜の平滑化研磨について

ポリシリコン薄膜の平滑化研磨においては、薄膜の厚さが 50nm しかないため、研磨スラリーを使用すれば、除去量が大きくなり、薄膜自体が取られてしまう。すなわち、薄膜の平滑化できると同時に、除去量をなるべく小さく抑える必要がある。

電解還元水を用いて、研磨を行った場合の低温ポリシリコン薄膜の除去量、表面あらさ Rmax の改善結果を図 6 に示す。また、AFM による測定した結果を図 7 に示す。この実験結果から電解還元水は低温ポリシリコン薄膜の平滑化研磨に有効性であると判断した。

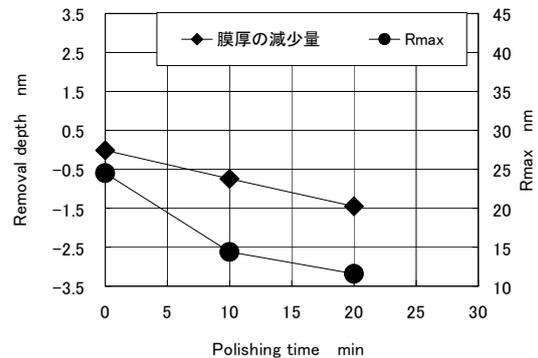
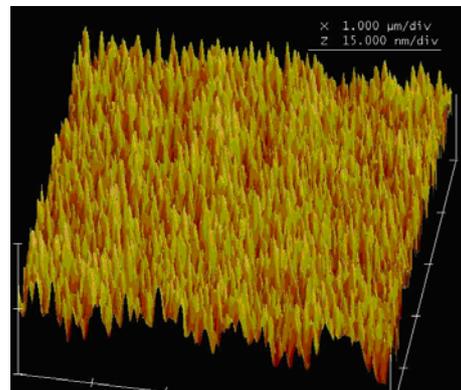
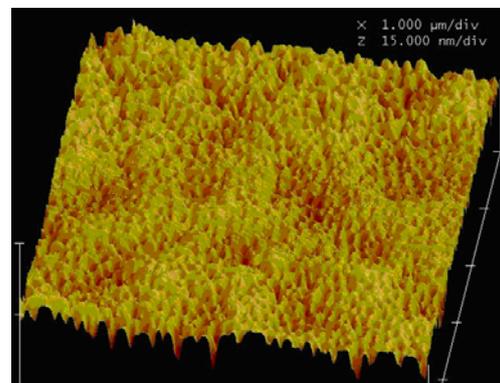


Fig.6 Polishing about poly-silicon layer by ER water



(a) Before polishing process



(b) After polishing process

Fig.7 AFM image of poly-silicon layer

(4) 純銅および銅合金の表面への影響

無酸素銅材，銅電解めっき面，銅無電解めっき面，および Cu-2.3wt%Fe, Cu-3.0wt%Ni 合金などについて検討を行った。電解還元水はこれらの銅材の表面に悪影響を一切与えず，表面洗浄に使用できる。電解酸化水は同 pH を有する HCl 溶液よりもエッチング速度が速く，銅材の表面自然酸化皮膜除去に使用できる。

無酸素銅材の表面に対するエッチング実験結果を図 8 に示す。また，電解酸化水および HCl 溶液に浸漬した無酸素銅材のオージェデプス分析結果を図 9 に示す。これらの実験結果から，電解酸化水は HCl 溶液より無酸素

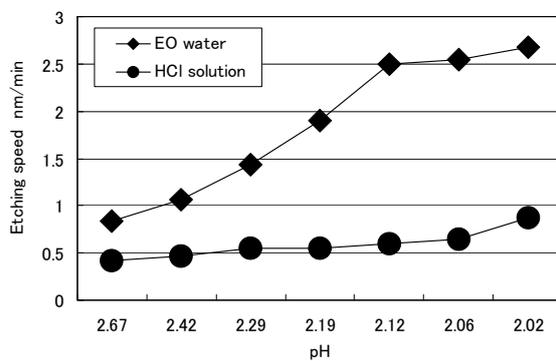
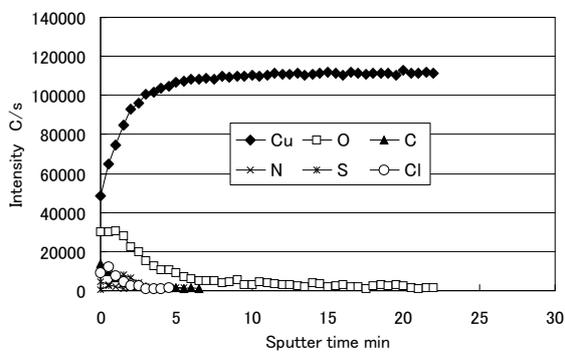
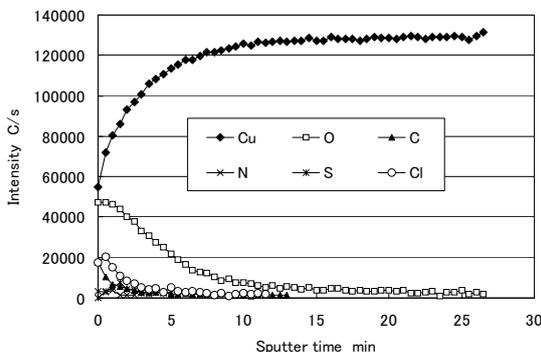


Fig.8 Comparison of etching performance to copper of EO water and HCl solution



(a) Immersed into EO water for 3 minutes



(b) Immersed into HCl solution for 20 minutes

Fig.9 The results of auger depth profile analysis 銅材に対してエッチング性能が強く，イオン残渣除去洗浄，および酸化皮膜除去に使用できると判断した。

(5) 純鉄材表面への影響

純鉄材は磁気材料としてよく使用されている。電解還元水は純鉄材の表面に悪影響を与えず，表面洗浄に使用することができる。電解酸化水は純鉄材の表面に対して，同 pH 値を有する HCl 溶液より高いエッチング能力を持っている。また，処理時間を制御すれば，電解酸化水は純鉄材の表面酸化皮膜を除去できる。

純ニッケル材およびニッケルと鉄の合金 (Fe-42wt%Ni) についても検討を行い，鉄材と同様な結果を得ているが，詳細な記述を省略する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① 佐藤運海，竹ノ内敏一，若林信一，佐藤元太郎：工業用純鉄材の表面に及ぼす希薄 NaCl 電解水の影響，精密工学会誌，75 巻 6 号，2009 年 6 月，pp. 747-751 (査読あり)。
- ② 佐藤運海，竹ノ内敏一，若林信一，佐藤元太郎：リードフレーム用銅合金の表面に及ぼす希薄 NaCl 電解酸化水の影響，精密工学会誌，74 巻 9 号，2008 年 9 月，pp. 949-953 (査読あり)。
- ③ 佐藤運海，竹ノ内敏一，若林信一：Fe-42wt%Ni 合金の表面に及ぼす希薄 NaCl 電解水の影響，精密工学会誌，74 巻 8 号，2008 年 8 月，pp. 820-824 (査読あり)。
- ④ 佐藤運海，竹ノ内敏一，南正良，若林信一：半導体デバイス上の金属イオン残渣除去洗浄における電解酸化水の基本性能，精密工学会誌 (73 巻 8 号)，2007 年 8 月，pp. 924-928 (査読あり)。
- ⑤ 佐藤運海，竹ノ内敏一，若林信一，佐藤元太郎「無酸素銅材の表面に及ぼす希薄 NaCl 電解水の影響」『精密工学会誌論文

集』72巻12号, 2006年12月, pp. 1499-1504 (査読あり).

- ⑥ 佐藤運海, 市川浩一郎「希薄 NaCl 電解還元水を用いたシリコンウエハの精密研磨」『精密工学会誌論文集』72巻10号, 2006年10月, pp. 1247-1252(査読あり).
- ⑦ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 若林信一, 佐藤元太郎「ニッケル材の表面に及ぼす希薄 NaCl 電解水の影響」『精密工学会誌論文集』72巻4号, 2006年4月, pp. 499-503 (査読あり).
- ⑧ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 若林信一, 佐藤元太郎「電解水を用いたシリコンウエハの超精密洗浄」『精密工学会誌論文集』71巻6号, 2005年6月, pp. 756-761(査読あり).

[学会発表] (計12件)

- ① 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 山崎隆夫:「工業用純鉄の表面に及ぼす希薄 NaCl 電解水の影響」, 2009年度精密工学会春季大会(中央大学 後楽園キャンパス), 2009年3月11日~13日.
- ② 中村耕介, 佐藤運海:「希薄 NaCl 電解酸化水の特性及び金属に及ぼすエッチング作用」, 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部平成20年度連合講演会概要集(信州大学工学部)2008年12月6日.
- ③ 佐藤運海, 伊藤淳, 宇都宮純夫:「電解還元水を用いた低温ポリシリコンの精密研磨」, 2008年度精密工学会秋季大会学術講演会(東北大学 川内北キャンパス), 2008年9月17日~19日.
- ④ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 若林信一:「Fe-42wt%Ni 合金の表面に及ぼす希薄 NaCl 電解水の影響」, 2008年度精密工学会秋季大会学術講演会(東北大学 川内北キャンパス), 2008年9月17日~19日.
- ⑤ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 南 正良:「リードフレーム銅合金の表面に及ぼす希薄 NaCl 電解酸化水の影響」, 2008年度精密工学会春季大会(明治大学 生田キャンパス), 2008年3月17日~19日.
- ⑥ 酒井祥博, 石澤昌史, 佐藤運海:「シリコンウエハの表面に及ぼす KCl 電解還元水のエッチング作用」, 日本産業技術教育学会第20回北陸支部大会講演論文(福井大学文京キャンパス), 2007年11月17日.
- ⑦ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 南 正良「半導体デバイス上の金属イオン残渣除去洗浄における電解酸化水の基本性能」2007年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集(芝浦工業大学豊洲キャンパス), 2007年3月20日~22日.
- ⑧ 石澤昌史, 佐藤運海:「シリコンウエハの表面に及ぼす希薄 NaCl 電解還元水のエッチング作用」日本産業技術教育学会第19回北陸支部大会講演論文(信州大学教育学部), 2006年11月11日.
- ⑨ 藤澤麻里子, 佐藤運海:「電気・電子材料の表面に及ぼす電解酸化水のエッチング作用」日本産業技術教育学会第19回北陸支部大会講演論文(信州大学教育学部), 2006年11月11日.
- ⑩ 佐藤運海, 市川浩一郎「電解還元水を用いたシリコンウエハの精密研磨」2006年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集(東京理科大学工学部)2006年3月15日~17日.
- ⑪ 成木信人, 佐藤運海:「シリコンウエハ表面に対する電解還元水のエッチング作用」日本産業技術教育学会第18回北陸支部大会講演論文(信州大学教育学部), 2005年11月26日.
- ⑫ 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 若林信一, 南正良「ニッケル材の表面に及ぼす希薄 NaCl

電解水の影響」2005年度精密工学会秋季  
大会学術講演会講演論文集（京都大学工  
学部），2005年9月15日～17日。

〔図書〕（計1件）

佐藤運海，他19名「（超）精密洗浄と清浄  
度評価」（共著）技術情報協会，2005年8  
月，担当頁：261-269.

〔産業財産権〕

○出願状況（計2件）

① 佐藤運海，他6名：ワーク研究装置およ  
びワーク研磨方法 特願2005-330362（国内，  
出願日程：2006年10月16日；権利者：信州  
大学（50%），不二越機械工業株式会社（50  
%），2006-280840（海外，出願日程：2006  
年11月10日；権利者：不二越機械工業株式  
会社）.

② 佐藤運海，他2名（セイコーエプソン  
社）：半導体装置の製造方法および電気工学  
装置，特願：2008-116760. 出願日程：2008  
年4月28日；権利者：信州大学（50%），セ  
イコーエプソン株式会社（50%）

〔その他〕

産学官連携発表，研究シーズ講演会は10  
回程度であった。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 運海（SATO UNKAI）  
信州大学・教育学部・准教授  
研究者番号：30345730

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし.