九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

Study of Manganese Oxide Slurries for Chemical Mechanical Polishing

岸井, 貞浩
九州大学大学院工学府

https://doi.org/10.15017/21741

出版情報：九州大学, 2011, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：

KYUSHU UNIVERSITY

博士学位論文

新しい固体酸化剤スラリーによる平坦化 CMPプロセスとその応用に関する研究

2012 年 3 月

九州大学大学院工学府　機械工学専攻

岸 井 貞 浩

九州大学大学院工学府　機械工学専攻　岸井貞浩　博士学位論文　2012 年 3 月
『新しい固体酸化剤スラリーによる平坦化 CMP プロセスとその応用に関する研究』

第 1 章　緒論 1
1-1　はじめに 1
1-2　CMP プロセスが導入された経緯 2
1-2-1　配線形成プロセス 2
1-2-2　W プラグの形成（W-CMP） 3
1-2-3　層間絶縁膜の平坦化(SiO_2-CMP) 5
1-3　従来のCMPプロセス 9
1-3-1　CMP 方法 9
1-3-2　W-CMP 11
1-3-3　SiO_2-CMP 12

第 2 章　本研究のコンセプト 23
2-1　W-CMP に適した砥粒の検討 23
2-2　SiO_2－CMP に適した砥粒の検討 25
2-3　Mn 資源 27

第 3 章　W-CMP 用の酸化マンガンスラリー(MnO_2) 32
3-1　緒言 32
3-2　実験 32
3-2-1　スラリーの作製方法 32
3-2-2　実験方法 34
3-3　結果及び考察 35
3-3-1　研磨特性 35
3-3-2　CMP メカニズムの考察 36
3-3-3　研磨後のプラグ形状 37
3-3-4　研磨後の洗浄 39
3-4　小括 41

第 4 章　SiO_2-CMP 用の酸化マンガンスラリー(MnO_2) 44
4-1　緒言 44
4-2　実験 44
4-2-1　スラリーの作製方法 45
4-2-2　実験方法 46
4-3　結果と考察 47
4-3-1　研磨速度 47

4-3-2　平坦化効果 49
4-3-3　CMP メカニズムの考察 53
4-3-4　SiO_2-CMP 後の洗浄 54
4-3-5　洗浄メカニズムの考察 55
4-4　小括 57

第 5 章　SiO_2-CMP 用の酸化マンガンスラリー(Mn_2O_3) 60
5-1　緒言 60
5-2　予備実験 61
5-3　実験 61
5-3-1　Mn_2O_3 スラリーの作製方法 61
5-3-2　実験方法 62
5-3-3　スラリーの回収再生 63
5-4　結果及び考察 63
5-4-1　熱処理による砥粒の作製 63
5-4-2　研磨速度及び CMP メカニズムの考察 66
5-4-3　スラリーの回収再生 70
5-4-4　回収再生後スラリーの研磨速度及び回収再生メカニズムの考察 72
5-5　小括 73

第 6 章　SiO_2-CMP 用の酸化マンガンスラリー(Mn_2O_3)循環研磨 78
6-1　緒言 78
6-2　実験 78
6-3　結果及び考察 80
6-3-1　研磨速度 80
6-3-2　循環研磨に伴うスラリーの pH 及び砥粒濃度変化 81
6-3-3　循環研磨中の CMP メカニズムの考察 83
6-4　小括 86

第 7 章　総括. 88

謝辞 91

研究業績目録 93

第 1 章 緒論

1-1　はじめに

情報のデジタル化によって、不特定多数の方々が、音楽、映像、文字等の情報を瞬時に通信、或いは、加工できる時代になった。半導体デバイスが『産業の米』といわれる以前、すなわち　1980 年以前、これらの情報は、ほとんどアナログで記録されたいた[(1)]。これらの情報がデジタル化されて‘0’ または‘1’の配列、または、組み合わせにしか過ぎなくなり、情報の通信及び加工が容易になった。このようなデジタル情報社会を大容量のデジタル情報を高速且つ高信頼で演算する半導体デバイスが可能にしている[(2)]。

半導体デバイスは、世代が変わるごとに、微細化は 70%縮小し、集積度は同じ面積では約 2 倍向上する。微細化が進むにつれ、演算速度も向上する。過去、40 年間、半導体デバイスは、おおむね、ムーアの法則、に従って進歩してきた[(3)]。ムーアの法則とは､インテルの創業者の一人である Gordon Moore 博士が 1965 年に経験則として提唱し、18～24 カ月でチップあたりの集積度が 2 倍となるという内容である。つまり、1 年半たてば同じ面積内に 2 倍、3 年で 4 倍、4 年半で８倍……とねずみ算式に素子が配置できるようになることを意味する。驚嘆すべき進歩の予想ではあったが、実際の代表例を振り返ると、1993 年に出た最初のペンティアムはトランジスタの数が約 310 万個であったが、1997 年に登場したペンティアム II は約 750 万個、さらに、2000 年に登場したペンティアム 4 では 2000 万個以上と内蔵されているキャッシュメモリーを合わせると 4000 万個を超えているので、ほぼ、ムーアの法則に従って、半導体デバイスが進歩してきたことになる。

このように、半導体デイバスに要請される進化を実現するため、各種の新規プロセスの導入或いは従来プロセスの改良が行われてきた。新規プロセスのひとつとして Chemical Mechanical Polishing (CMP)プロセスが導入された。半導体デバイスの基板であるシリコンウエハの表面は、古くから CMP によって形成されてきた[(4)]。しかし、CMP では砥粒を含むスラリーを使用するので、ゴミを極端に嫌う半導体デバイスのプロセスには、なかなか導入されなかった。IBM が 1985 年に最初にこのプロセスを導入し、その後、多くの企業に採用された[(5-7)]。筆者が半導体デバイスのプロセスに CMP をの導入の検討開始したのは、1989 年から 1990 年であるが、当時開発していたロジックデバイス(出荷年度 1994 年)でも配線層は 4 層程度であったと記憶している。ところが、2001 年以降 8 層以

上になり、2009 年には 12 層になり、更なる増加が予想されている[8, 9]。配線層の増大と微細化に伴う平坦度のへの要求の増大により、半導体デバイス作製の必須の技術となった。CMP の正確な日本語訳は、『化学的機械研磨』であるが、日本語では一般に『研磨』と言われていることが多いので、本論文では、研磨を CMP と 同じ意味に用いる。

しかし、CMP プロセスにも課題は多い。半導体デバイスの信頼性向上、性能向上させるために要請されている課題だけでなく、コスト低減[10]、スループット向上、産業廃棄物の低減も求められている。特に、産業廃棄物の低減の点から、CMP に使われているスラリーの回収再生技術の確立も必要になってくると考えらる[11, 12]。実際、2009 年度の ITRS の報告書においても、スラリーの回収再生技術は、取り組むべき技術として上げられている[13, 14]。

これらの課題を解決するために、スラリーの改良に取り組み、酸化マンガンスラリーを世界で初めて半導体プロセスへの適用を試み、W プラグの埋め込み及び層間絶縁膜の平坦化に使えることを示してきた[15-24]。本学位論文では、W-CMP 及び SiO_2-CMP が採用されるにいたった経緯、現在の W-CMP、及び、SiO_2-CMP の概要を説明後、筆者が共同研究者らとともに研究開発してきた酸化マンガンスラリーについて述べる。Cu 配線については、酸化マンガンスラリーを使った研究を行っていないので、本論文では触れない。

1-2　CMP プロセスが導入された経緯

1-2-1　配線形成プロセス

図 1.1 に CMP を使った配線形成方法の一例を示す。シリコン基板上に素子を形成後、層間絶縁膜を堆積し、研磨による平坦化が終了した工程以後のプロセスを示している。層間絶縁膜の材料は SiO_2 が一般的である。平坦化された層間絶縁膜上に配線材料を堆積する。この配線材料の主成分は Al で、Si または、Cu が添加されている。Al の上に TiN 層、下に TiN、Ti 層が形成されることが多い(図 1.1(a))。エッチングは Cl_2 に BCl_3 を添加したガスを使用する[25, 26]。その後、層間絶縁膜を堆積する(図 1.1(b))。層間絶縁膜としては、通常、CVD (Chemical Vapor Deposition)により形成した SiO_2 膜が用いられる。CVD では、例えば TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$) と O_2 の混合ガスを用いて形成している [27]。次に研磨で層間絶縁膜を平坦化する(図 1.1(c))。その後、層間絶縁膜をエッチングしてプラグのパターンを形成する(図 1.1(d))。層間絶縁膜のエッチングでは、CF_4 と H_2 の混合ガスを使っている[26, 28]。Al 上部に堆積している TiN がエッチングストッパーの役割をしている。次に、スパッタにより TiN を堆積し(図 1.1(e))、CVD によりウェハ全面に W を堆積する(図 1.1(f))。W の堆積では、WF_6 、SiH_4 、及び、H_2 の

混合ガス、または、WF_6 と H_2 の混合ガスを使う[29]。TiN は W と酸化膜との密着性を向上させている。その後、研磨により、プラグパターン以外の W を除去する(図 1.1(g))。最後に、洗浄を行う。以後、図 1.1(a) から図 1.1(g) のプロセスを繰り返し、多層配線を形成する。以上示してきたように図 1.1-c の層間絶縁膜の平坦化と、図 1.1(g) の W の埋め込みに CMP が使われている。

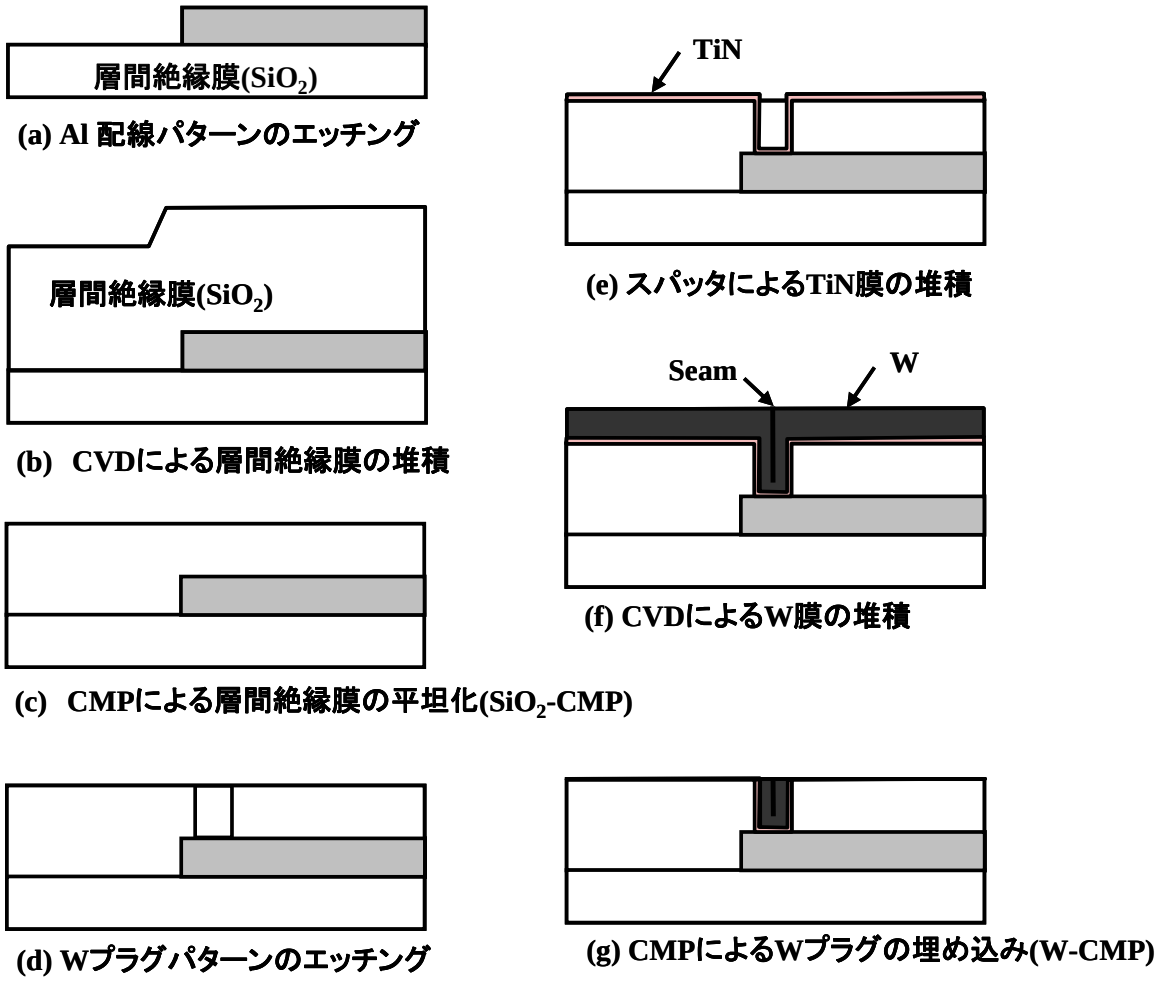


図 1.1 CMPを使った配線形成方法.

1-2-2　W プラグの形成（W-CMP）

W プラグの形成では、従来、エッチバックでプラグ以外の W を除去していた。図 1.2 にエッチバックを使ったプラグ形成方法、及び、その後の配線形成プロ

セスを示す。層間絶縁膜をエッチングし(図 1.1(d))、TiN を堆積後(図 1.1(e))、CVD により、W 膜を堆積する工程までは、CMP を用いてプラグを形成する方法

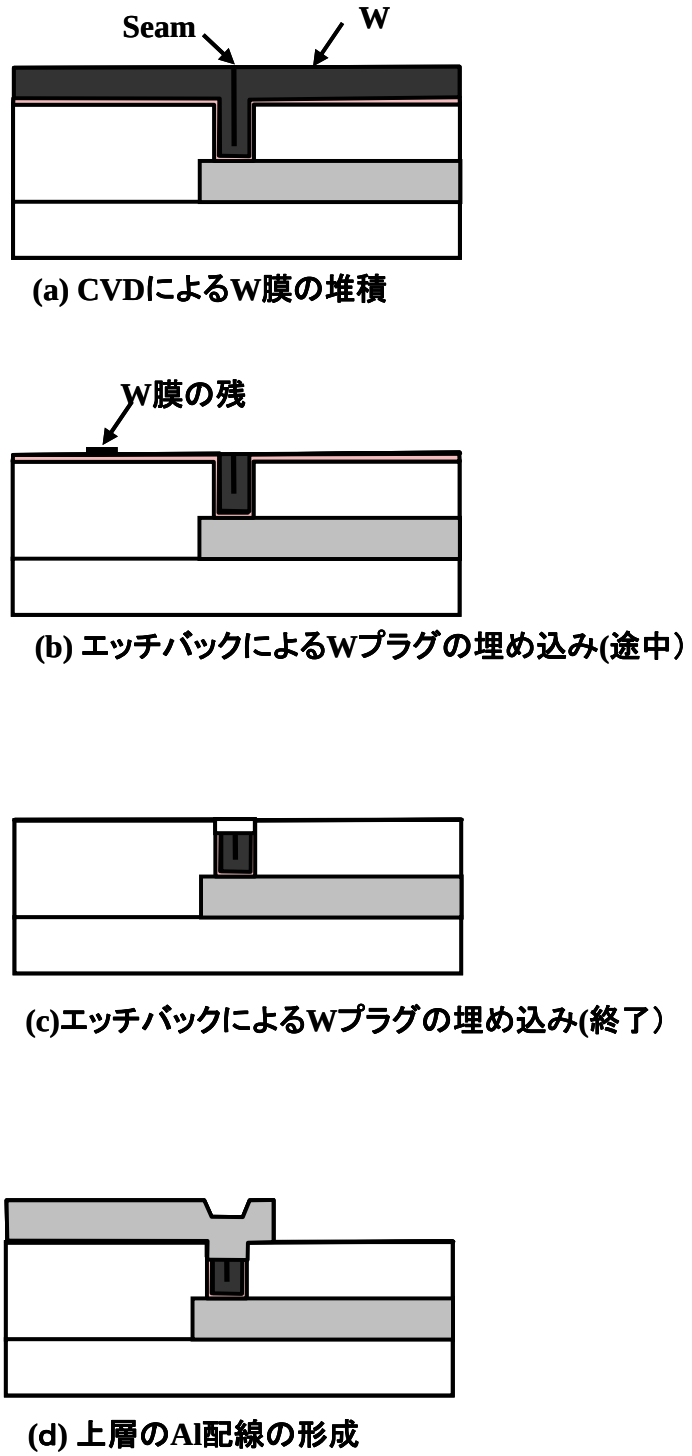


図 1.2 エッチバック法を使った配線形成方法.

と同じである。図 1.2-a は、CVD W の堆積直後の状態を示す。エッチバックでは、表面の W をドライエッチングにより除去していく。SF_6 と N_2 の混合ガスを使っており、エッチング速度は約 1μm/min [30] と CMP の除去速度と比較して、4 倍～10 倍である。エッチバック法の場合、エッチング条件により TiN がストッパとなることも[30]、その下の層間絶縁膜がストッパとなることもあるある(図 1.2(b))。W がウェハ面内に残留すると、のちの配線形成後にショート不良になるので、少し、過剰にエッチングする。このため、エッチバック終了後のプラグ上部はエッチングされてしまう(図 1.2(c))。このへこみをリセスと呼んでいる。このリセスが存在するため、その後に、Al 配線を形成すると、プラグ上の Al 配線にへこみが生じてしまう(図 1.2(d))。

このへこみが原因で、スタックドビアを形成できなかった [31]。スタックドビアは、2 つ以上のプラグ(ビア) が同じ場所の上に形成されたプラグ(ビア)である。スタックドビアの効果の一例を図 1.3 を使って説明する。図 1.3-a は 3 層の Al 配線間を 2 個のプラグにより接続している配線構造である。1 層目と 3 層目の配線は平行であるが、2 層目の配線は 1 層目と 3 層目と直行するように形成されている。スタックドビアが可能な場合の配線レイアウトを図 1.3-b に、スタックドビアが不可能な場合のレイアウトを図 1.3-c に示す。図 1.3-b と図 1.3-c を比較すると明らかなように、スタックドビアが可能な方が 2 層目のプラグの面積に相当する配線面積を縮小できることが分かる。このため、更なる微細化のためには、スタックトビアの形成が必須になってきた。スタックドビアを実現させるために、プラグ上部のリセスを大幅に低減する必要がある。W 膜の研磨では、エッチバックと比較して劇的にリセスを低減できる。以上の理由により、W プラグの形成に W-CMP が使われるようになってきた。

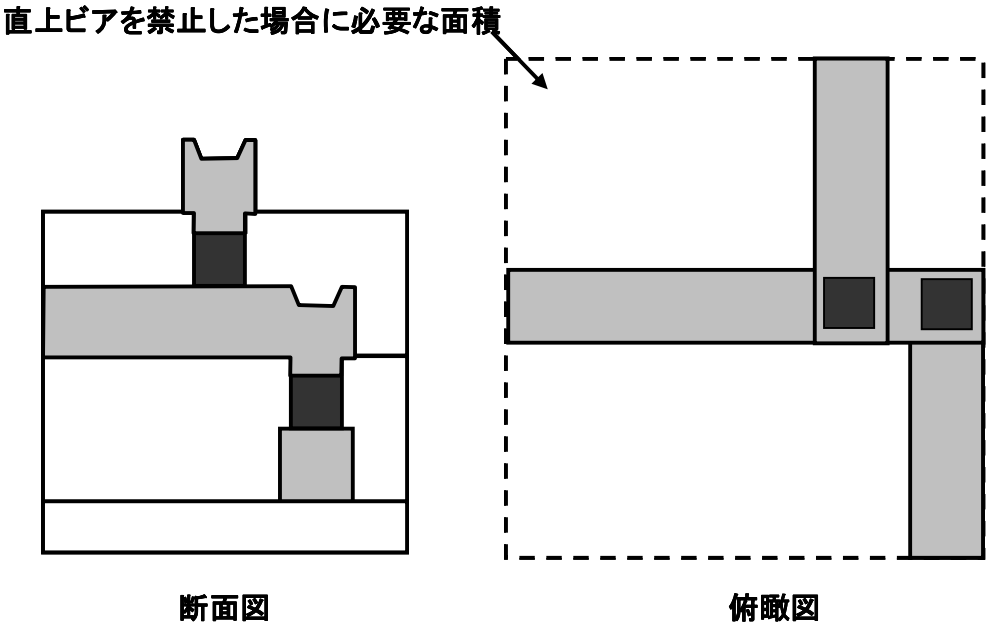
1-2-3　層間絶縁膜の平坦化(SiO_2-CMP)

微細化を実現するためには、露光において解像度を向上させる必要がある。解像度(Resolution)と焦点深度(Depth of Focus ： DOF) には、レイリーの式と言われる以下の関係がある[32]。

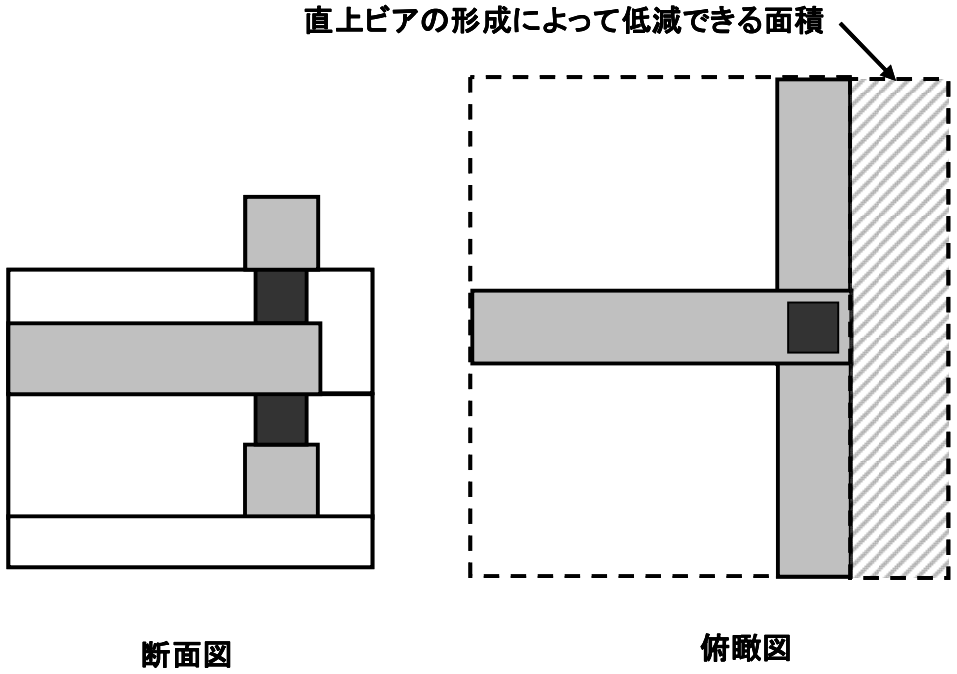
$$R=k_1\lambda/NA \qquad (1)$$
$$DOF=k_2\lambda/NA^2 \qquad (2)$$

解像度(R)とは、どの程度の細かい微細なパターンがウェハ上に転写できるかを示したものど、小さいほど高解像力となる。焦点深度(DOF)とは、焦点をずらした時、許容できる解像力の範囲を表したものである。焦点深度(DOF)が大きいほどピント(焦点)合わせの範囲が広くなる。λは露光波長、NA はレンズ開口数を

それぞれ示す。k_1 及び k_2 は、k_1 ファクター及び k_2 ファクタと呼ばれる定数であ



(a) 直上ビアを禁止した多層配線



(b) 直上ビアを採用した多層配線

図 1.3 W-CMPで形成した配線のメリット.

る。式(1)の解像度(R)を向上させるためは、g 線(436 nm)、i 線(365 nm) 、KrF 線(249 nm)、ArF 線(193 nm) と次第に小さい波長の光で露光する必要がある。一方、式(2)の焦点深度(DOF)は、波長に比例して小さくなる。図 1.4 に解像度と焦点深度(DOF)との関係を示す。k_1、k_2、及び、NA は、世代及び露光装置により変化するが、図 1.4 では、各々、0.5 [33]、0.6 [33]、及び、0.7 [34]とした。解像度を向上させるためには、焦点深度(DOF)も小さくなることが分かる。これは、解像度を向上させるために、ますます厳しい平坦度が必要になることが分かる。

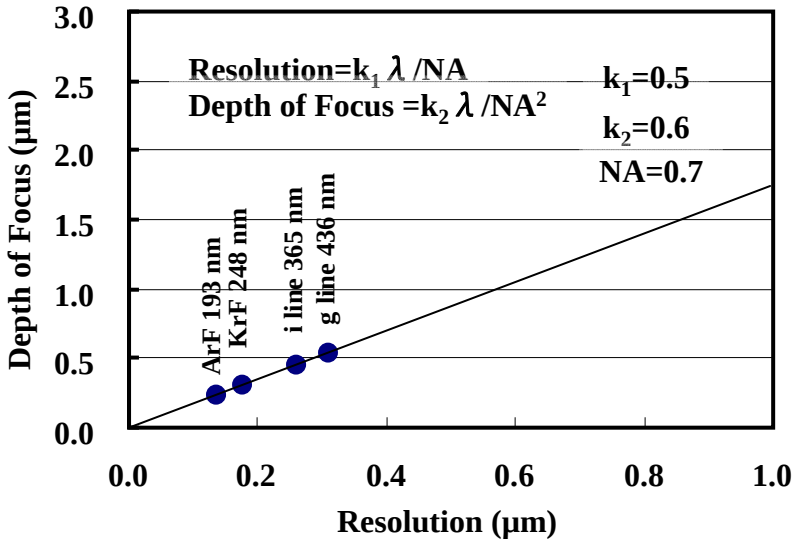


図 1.4 解像度と焦点深度との関係.

層間絶縁膜の平坦化では、配線においては、SOG (Spin On Glass)が広く使われていた[35]。SOG はある程度粘性のある液をウェハ表面に回転しながら塗布し、ウェハ表面の段差を低減する方法である。図 1.5 に SOG による平坦化のデメリットを示す。密度の高い配線領域の面積が小さいところでは、SOG によって堆積される層間絶縁膜厚みが、配線の無い領域と比べて薄いため、平坦化が可能である。しかし、密度の高い配線領域の面積が広いところでは、配線の無い領域とほぼ同じ SOG 膜が堆積されるため、段差の低減ができない。このように SOG による平坦化では、広い凸部には、広い凹部と同じ厚みの SOG が堆積されてしまい、平坦化できない。

CMP はこの SOG と比較して、より広い凸部を平坦化できる。Renteln らは、

図 1.5 に示すような断面構造のウェハを SOG と CMP で各々、平坦化してその平坦化能力を比較した[36]。その結果を図 1.6 に示す。図 1.6 より SOG は 10 μm 以下の幅(=W)の凸部しか平坦化できない。これに対し、研磨は 100 倍の幅 (W) 1 mm までの凸部を平坦化できることを示している。このように CMP は SOG と比較して、広い凸部を平坦化できるため、層間絶縁膜の平坦化に CMP が採用された。

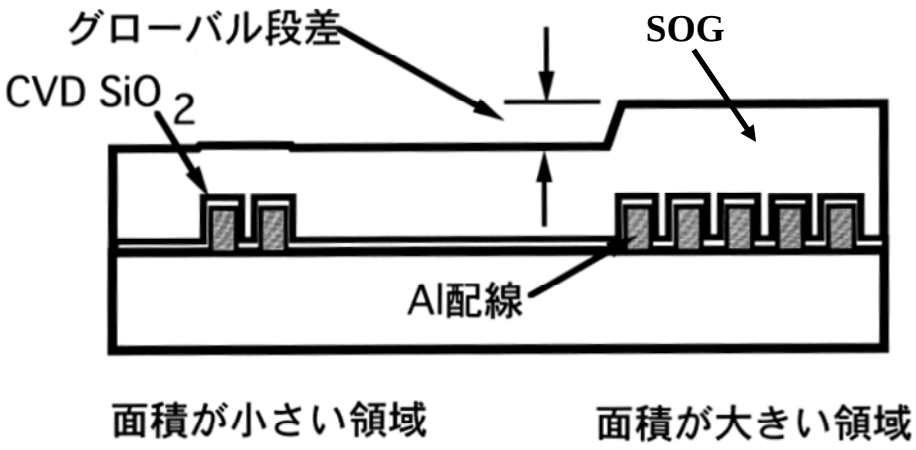


図 1.5 SOGによる平坦化のデメリット.

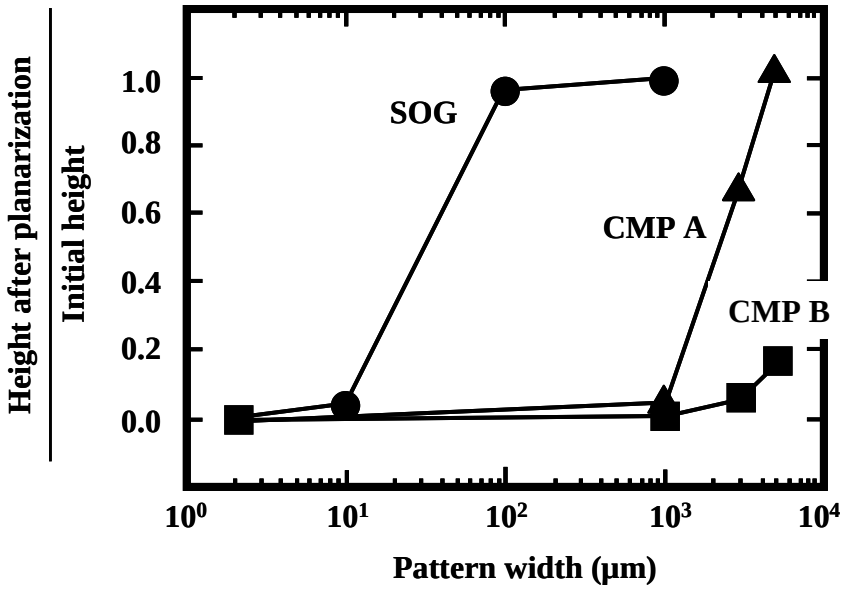


図 1.6 平坦化能力の比較.

出典: P. Renteln et al., Proc. VMIC、1990, p57.

1-3　従来のCMPプロセス

1-3-1　CMP 方法

CMP の歴史は古く、今から、150 万年前、石器を磨くことから始まったようである。日本では、南北朝時代(14 世紀)刀を研ぐ技術として、記録が残っている。砥粒で表面の凹凸を低減する単純な方法であるので、半導体以外の分野で広く使われてきた。現在でも、ガラス研磨、フェライト研磨等、色々な分野で使われている。ここでは、半導体プロセスにし採用されている CMP について述べる。

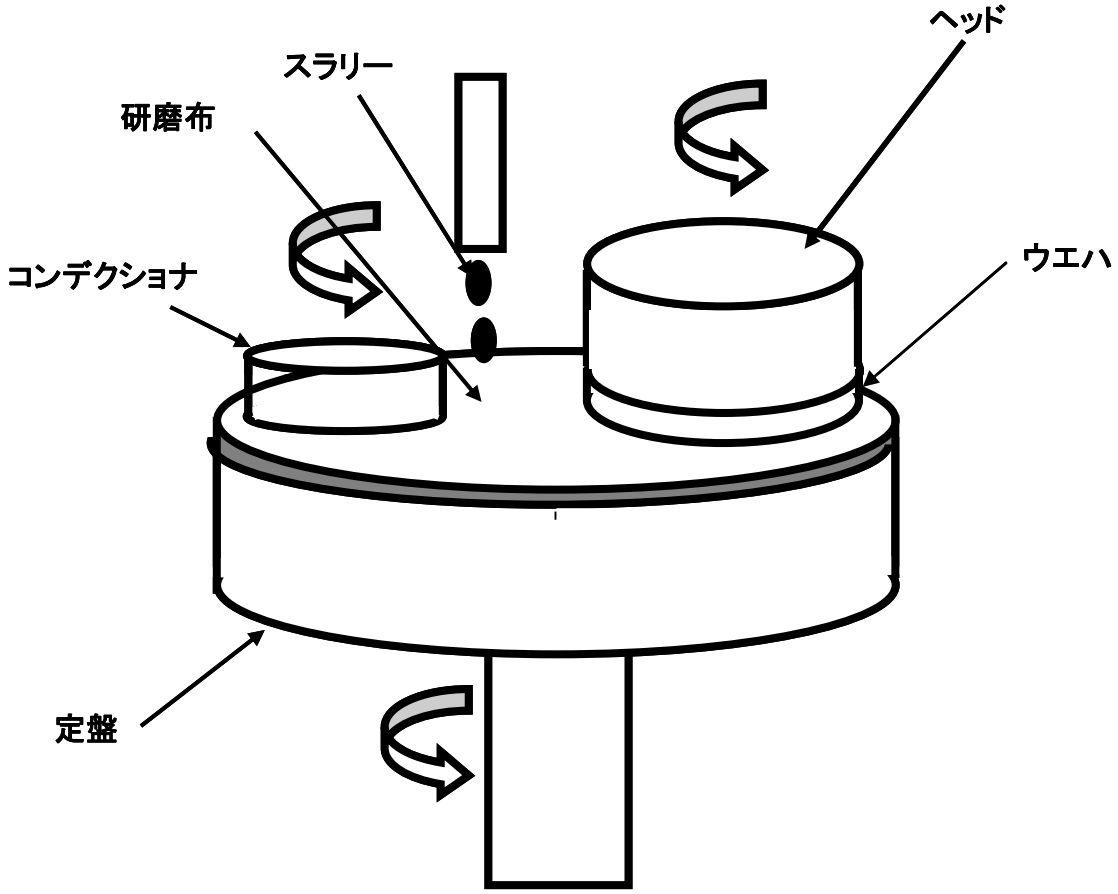


図 1.7 研磨方法.

図 1.7 に一般的に使われている CMP 方法を簡単に示す。CMP では研磨布とスラリーの作用で研磨が進行する。研磨布は定盤の上に張りつけられている。6 インチから 8 インチのウェハをする場合、定盤径は通常、20～24 インチである。ウェハはヘッドと呼ばれる上定盤に吸着されている。研磨中は、スラリーを供給しながら、ヘッドを介してウェハを研磨布に押しつけ、下定盤とヘッドを同

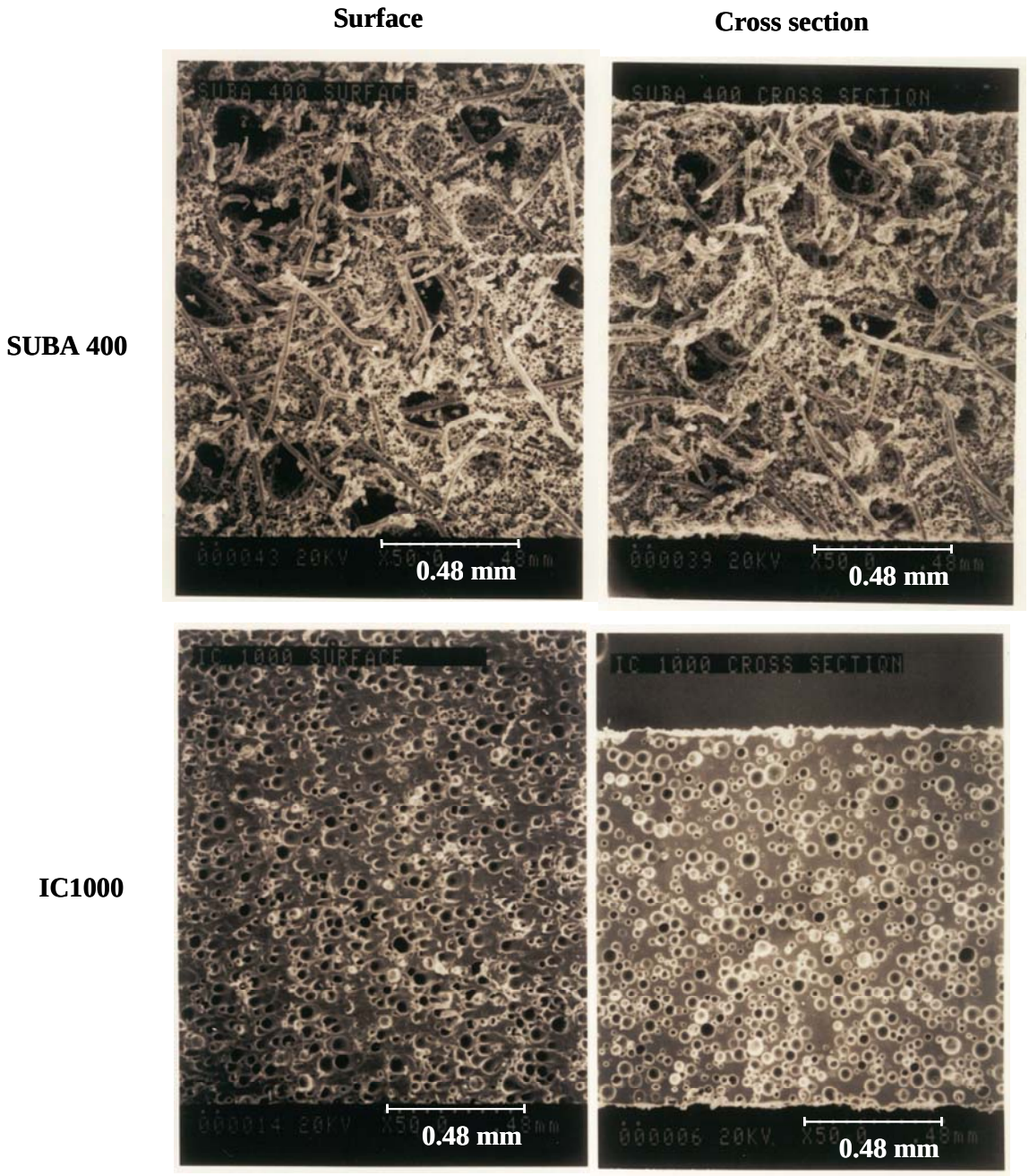


図 1.8 研磨布の表面及び断面SEM写真.

提供:Nitta Haas 掲載了承済み(2011年12月22日)

時に回転しながら、研磨を行っている。回転速度はヘッド、下定盤とも、20～150 rpm で、圧力は、0.1 kg/cm^2～1.0 kg/cm^2 である。代表的な研磨布は、SUBA400 及び、IC1000 (Supplier: Nitta Haas)である。これらの研磨布の表面 SEM 写真、及び断面写真を図 1.8 に示す。SUBA400 (Supplier: Nitta Haas)は、不織布で、柔らかく、スラリーの保持能力が高い。IC1000 は硬く、スラリーの保持能力が弱い。SUBA400 は、キズの低減、及び、研磨速度の低下の抑制に効果がある。また、これらの研磨布を積層させた研磨布も広く使われている。スラリーについては、以下の W-CMP、及び、SiO_2-CMP の項で述べる。

1-3-2　W-CMP

W プラグの形成に使用する W-CMP のメカニズムを図 1.9 に示す[15, 37]。W 用のスラリーの砥粒としては当初、アルミナ(Al_2O_3)が主流であった[38]。Al_2O_3 は硬度が大きいので、スクラッチの発生が問題になることが多くなり、シリカを砥粒とするスラリーも広く採用されている[39]。これらの砥粒は共に、液体の酸化剤が添加されている。主な酸化剤は H_2O_2 や $Fe(NO_3)_3$ である。$Fe(NO_3)_3$ を酸化剤とすると、pH が 1.5 程度の強酸になる。H_2O_2 を使う場合は、弱酸性である。これらの酸化剤により W 表面を酸化し、表面に脆い酸化物を形成する。この酸化物を砥粒である Al_2O_3 が除去することによって研磨が進行していく(図 1.9(a))。研磨は層間絶縁膜である SiO_2 で停止させる(図 1.9(b))。W を研磨で除去後、SiO_2 で研磨を停止させるためには、SiO_2 の研磨速度を低下させる必要がある。これを実現するためにスラリーの pH を酸性にしたり、薬品が添加されている。プラグ内の W は、研磨布と接している部分までしか研磨が進まないので、少し過剰に研磨してもへこみは小さい。従って、エッチバックと比較してリセス(研磨の場合、

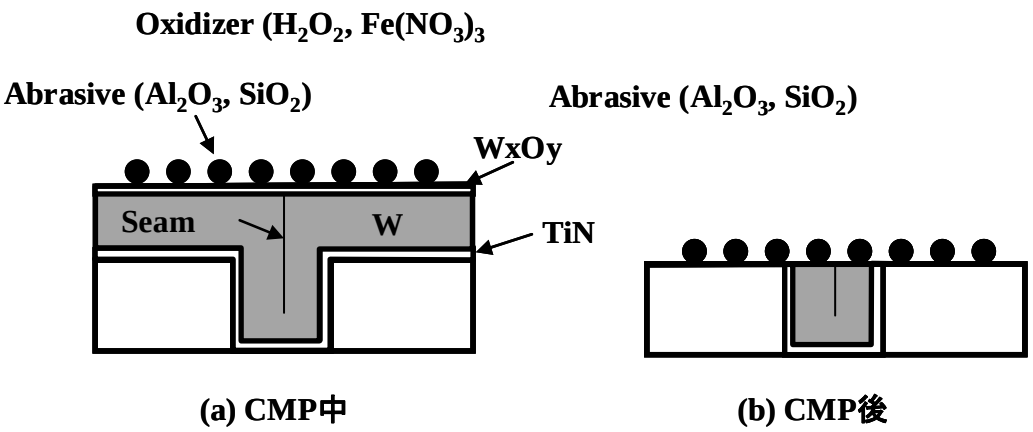


図 1.9 W-CMPのメカニズム.

ディッシングという表現が用いられている）は小さい。なお、現在も砥粒として Al_2O_3 も使用されている。これは硬度が大きいため(モース硬度 8～9)、シリカと比較して、W 酸化物の除去能力が高く、大きな研磨速度が得られるめメリットがある。

このプロセスではキーホール(keyhole) が発生する、洗浄後の砥粒が十分に除去できない、キズが発生する等の問題が生じる場合がある[31, 40]。以下にこれら問題点を図 1.10 に示す。キーホールとは、スラリーの中に含まれている酸化剤でシーム(seam)がエッチングされ、プラグの中心に穴があいてしまった状態をいう[15, 41]。W 膜は通常、CVD によってウェハ全面に堆積される。この際、W 膜は表面にコンフォーマルに堆積していくので、プラグ中心にシームと呼ばれる継ぎ目ができる。この領域は、膜の堆積中、十分にガスが供給されないところであるため、エッチングされやすい。エッチングされた穴の形が鍵穴に似ているため、一般的にキーホールと呼ばれている。酸化剤として H_2O_2 が広く使われているが、キーホールが発生してしまうことがある。研磨では砥粒を使うため、研磨後、砥粒を除去する必要がある。通常は、ブラシを使ってウェハ表面を擦って砥粒を除去後、HF 等の薬液洗浄することにより表面を清浄化している。しかし、洗浄後に砥粒である Al_2O_3 が残留することがある[15]。

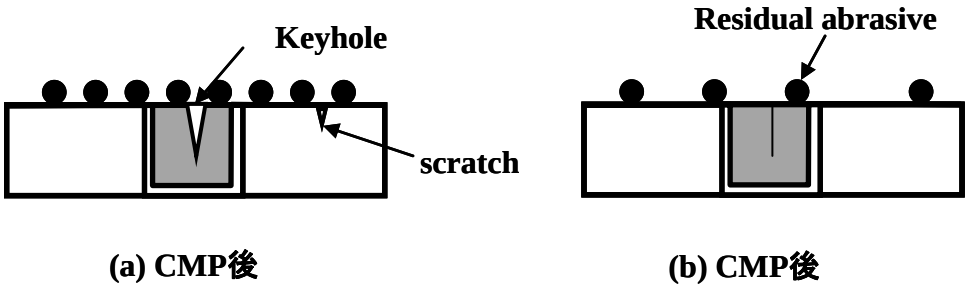


図 1.10 W-CMPの課題.

1-3-3　SiO_2-CMP

ガラス研磨の歴史は古く、従ってその平坦化機構に関して多くの研究がなされている[42]。スラリーは、砥粒であるシリカと KOH の入ったアルカリ溶液とで構成されている。SiO_2 研磨メカニズムは、砥粒であるシリカ(SiO_2)と層間絶縁膜である SiO_2 との間でスラリー中の水を介して、分子結合が形成され、砥粒の移動に伴いある確率で層間絶縁膜表面の Si、O が除去されていくと考えられている[43, 44]。この様子を模式的に図 1.11 に示す。

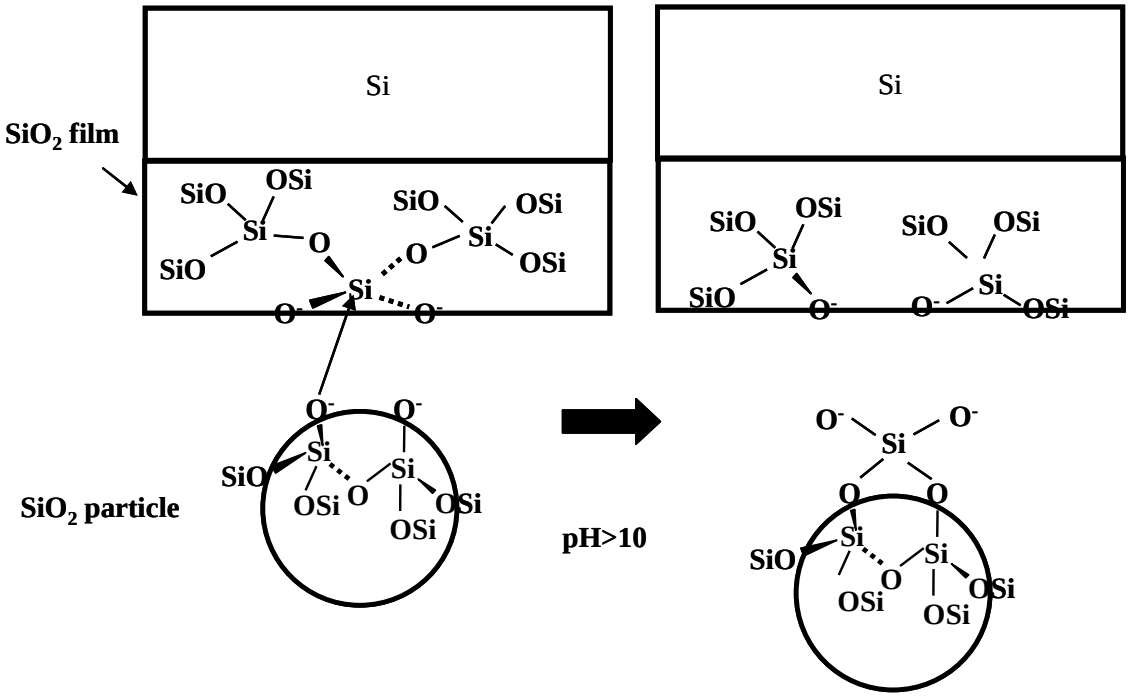


図 1.11 SiO_2-CMPのメカニズム.

出典: S. Li et al: J. of the Electrochem. Society 157 [11] (2010) H1061.

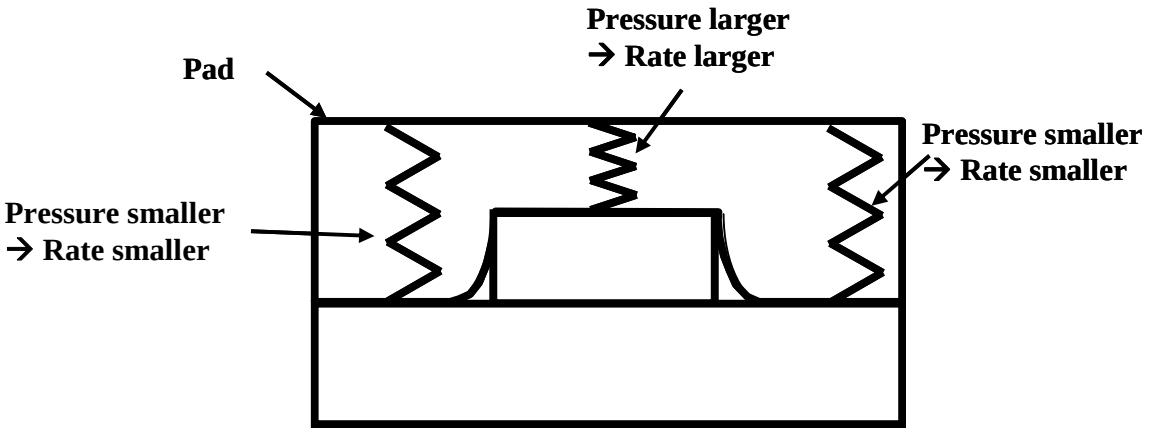


図 1.12 SiO_2-CMPの平坦化のメカミズム.

研磨速度は圧力の増大に従い、大きくなる。図 1.12 に示すように凹凸が存在すると、凸の部分の方が凹部より大きな圧力がかかるため、凸部の研磨速度が凹部の研磨速度より大きくなり平坦化が進む。ここで、軟らかい研磨布を使うと凹部と凸部で圧力の差が少なくなるため平坦化効率は著しく低下する。また、硬い研磨布のみを使用するとウェハ面内の研磨速度のばらつきを生じる。図 1.8 に示す研磨布において、柔らかい研磨布(SUBA400)の上に硬い研磨布(IC1000)を張り合わせた研磨布が一般的に使われている。これは、下部に柔らかい研磨布により、研磨速度の面内ばらつきを低減するためである。柔らかい研磨布(SUBA400)の性能を向上させるために、現在、柔らかいシート上に硬い研磨布(IC1000)を貼り付けているものが主流になってきている。

図 1.12 に示すように、CMP では、凸部より凹部の研磨速度が大きいため、層間絶縁膜が平坦化される。図 1.13 に CMP による平坦化の経過の一例を示す。初期段差が 1.2 μm で 100 μm の line and space を CMP により平坦化した例である。CMP 初期には、高い領域が選択に研磨されるが、CMP が進むにつれ、低い領域も研磨されて平坦化される。CMP では、凹部も研磨されるので、研磨される量を計算して、絶縁膜を堆積しなくてはならない。

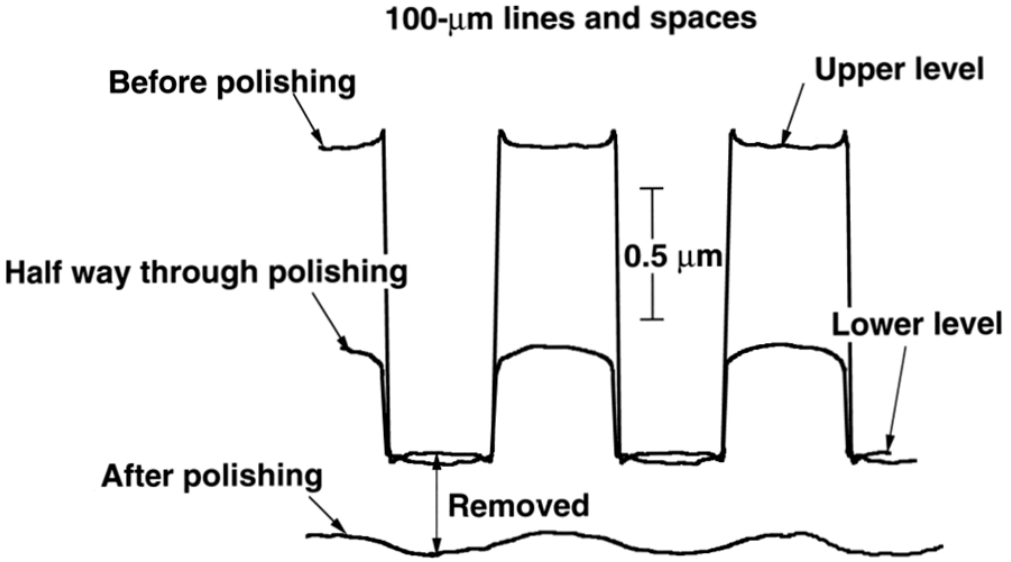


図 1.13 SiO_2-CMPによる平坦化の経過 （line and space :100 μm).

CMP は SOG と比較して、格段に広い範囲の凸部を平坦化できるが、平坦化特性には、凸部の面積依存性がある。その一例を図 1.14 に示す。5000 μm の line and space と 100 μm の line and space の平坦化を比較している。100 μm 幅では、充分に平坦化できているが、5000 μm 幅になると、平坦化が困難であることがわかる。このように凸部の面積が大きくなると、CMP においても平坦化が困難になってくる。このパターン依存性を低減するため、様々な方法が検討されている。最も簡単と思われる方法はメタルのダミ配線を形成し、チップ面内の広い凹部をなくす方法である(図 1.15)。この方法以外にも、配線の無い領域に SiN 膜をパターニングにより形成し、この SiN 膜を CMP のストッパとする方法や[45]、層間絶縁膜の上に研磨速度の遅い膜を堆積する方法が提案されている[46]。

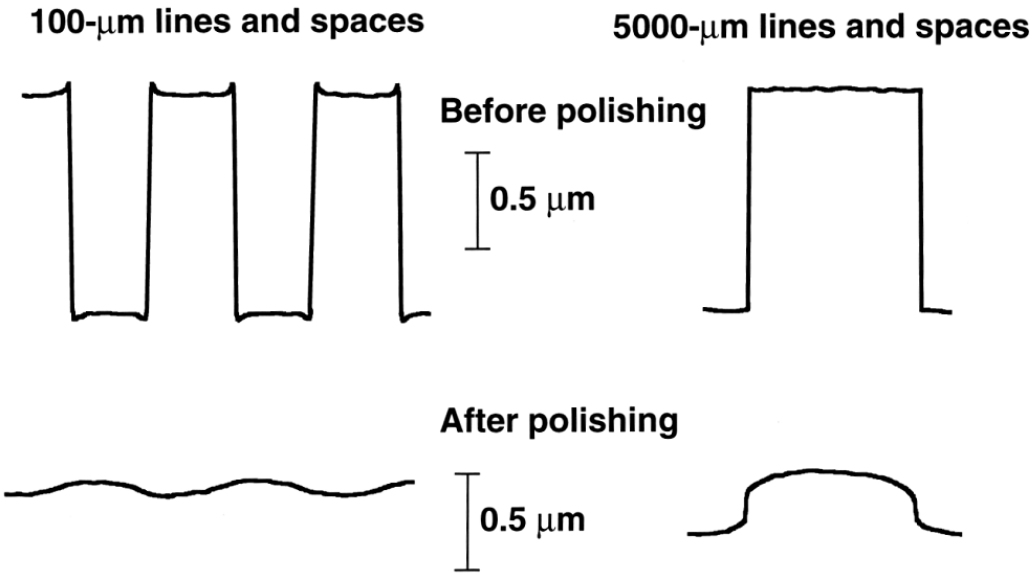


図 1.14 SiO_2-CMPによる平坦化のパターン依存性.

このような工夫以外にも、CMP 条件の改善による平坦化の向上も試みられている。研磨圧力を低下させるに従って、凸部をより選択に研磨できるようになり、平坦化効率が向上することが明らかになった[36]。しかし、圧力を低下させると研磨速度が低下するため、スループットは低下してしまう。従って、より大きい研磨速度が可能なスラリーが開発されることによって平坦化効率もスループットも向上する。

九州
『新し　　』

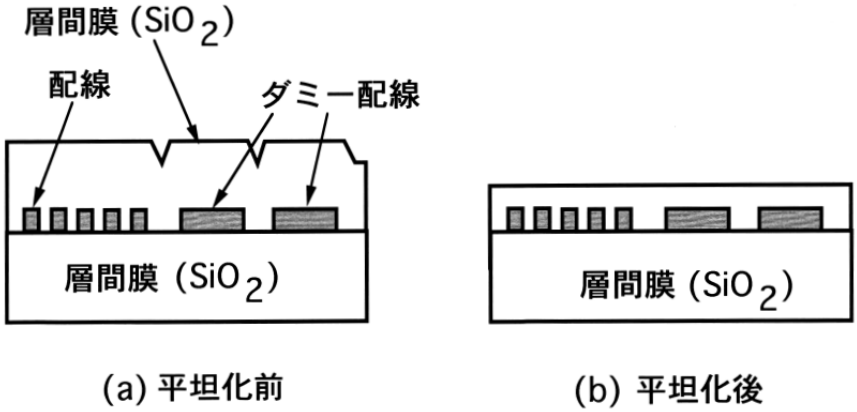


図 1.15 ダミー配線形成によるパターン依存の低減.

SiO_2研磨では、図 1.16 に示すように、研磨時間の増大に伴い研磨速度が低下することが知られている[17, 18, 19, 47]。SiO_2 研磨で使用されている硬い研磨布(IC1000)では、研磨中に研磨布表面が劣化するためである。このため、一般に従来のスラリーを使用する場合には、研磨を行う毎に、ダイヤモンドの砥石で研磨布表面を削りとる(このプロセスをドレスまたはコンディショニングと呼んでいる）必要がある[47]。ドレスにより研磨布表面を削り取っていくので研磨布の寿命も低下してしまう。また、削り取られた研磨布のカスが、スラリーのコスト削減に有効な循環研磨の実現を妨げている要因にもなっている。

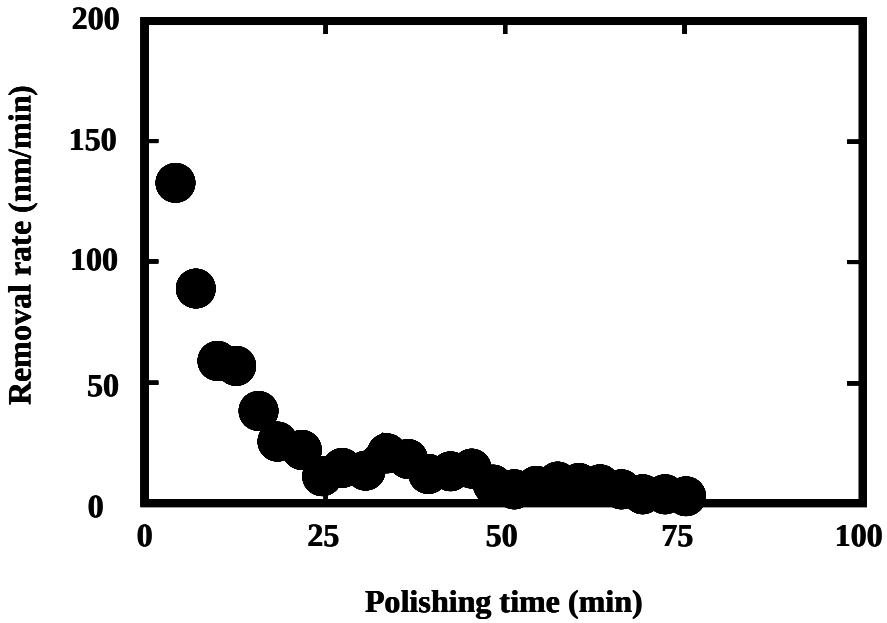
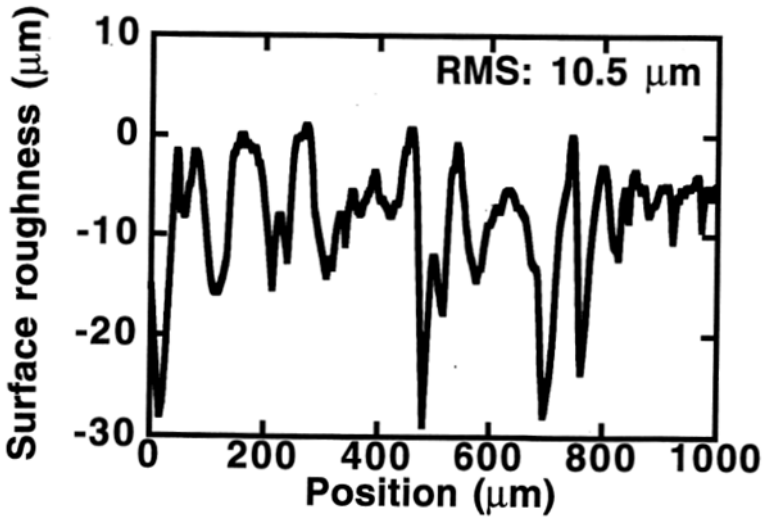
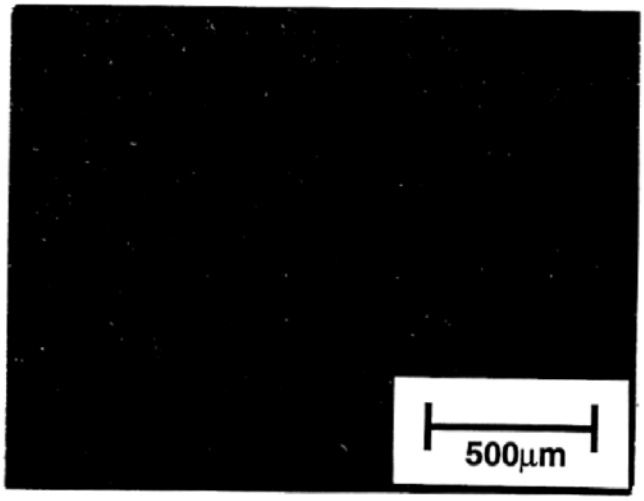


図 1.16 研磨回数増大に伴う研磨速度の低下.

出典: Nakamura et al., J. Appl. Phys. Vol. 36 (1997) 1525.



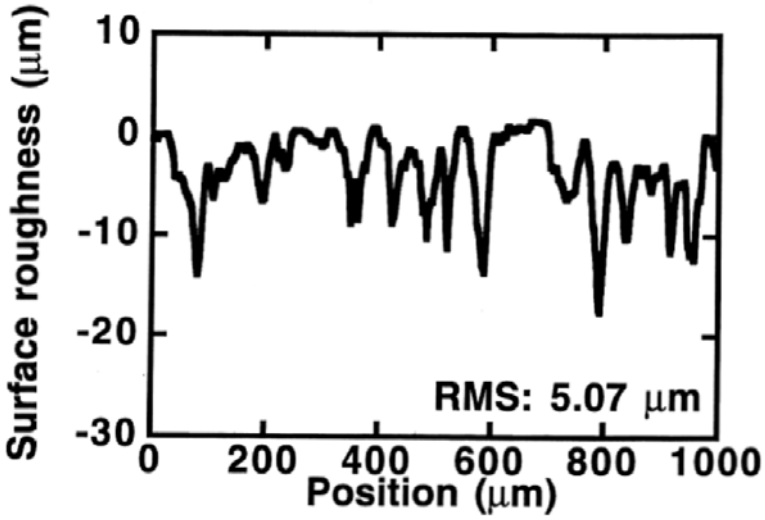
(a) 研磨布の断面形状



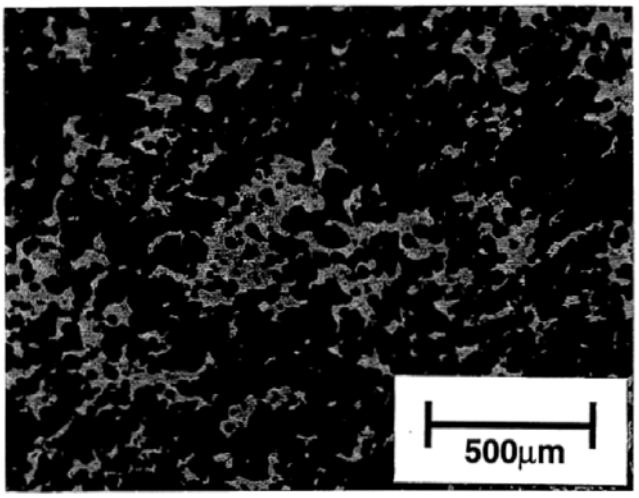
(b) 研磨布の表面写真(光学顕微鏡)

図 1.17 研磨前の研磨布状態.

つまり、SiO_2 の CMP では研磨速度の向上と研磨布の劣化抑制が重要な課題であると考えた。この研磨布劣化原因を共同研究者らと調べた結果を以下に示す。研磨前の研磨布表面凹凸(図 1.17(a)) と状態の光学顕微鏡写真(図 1.17(b)) を示[17, 18]。表面写真(図 1.17(b)) で黒く見えている領域は、凹凸が存在しているところである。研磨前では、凹凸が存在しているため、光学顕微鏡写真では、全面黒く見えている。



(a) 研磨布の断面形状

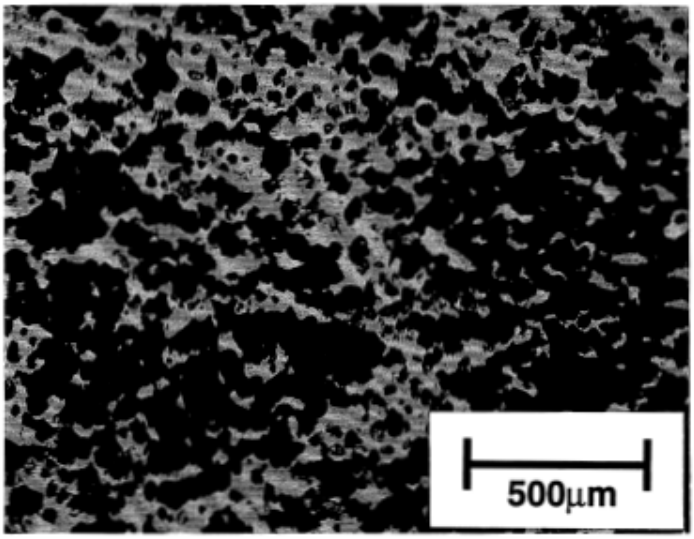


(b) 研磨布の表面写真（光学顕微鏡）

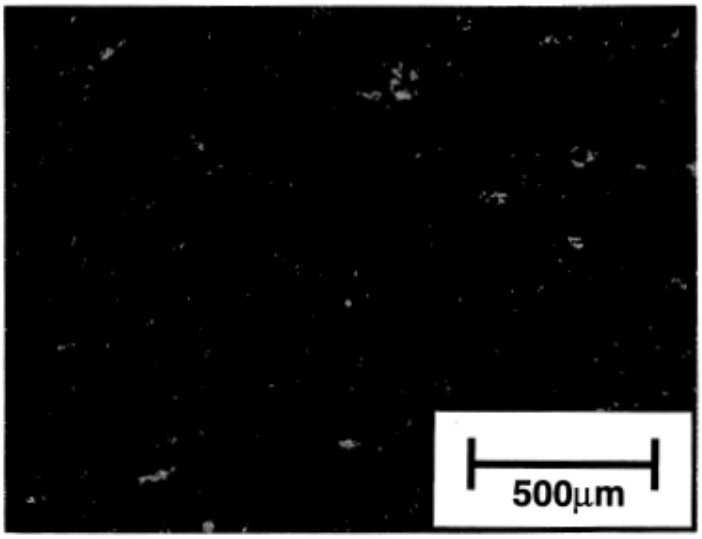
図 1.18 従来のfumed silica スラリーを長時間（75分）コンディショニング無しで研磨した後の研磨布状態.

従来のスラリーで長時間(75 分間)、コンディショニングすることなく研磨した後の研磨布表面を図 1.18 に示す[17, 18]。従来スラリーで長時間研磨すると、研磨布表面の凹凸が低減していることが分かる(図 1.18(a))。凹凸の無い領域は、光学顕微鏡写真では白い領域となっている(図 1.18(b)) [17, 18]。研磨布表面が平坦になってくると研磨速度が低下する。さらに、この凹凸の減少が発生する原因を調べた。従来のスラリーでは KOH を添加して、pH が 10-11 に調整されてい

る[44]。砥粒をいれず KOH のみで 75 分間研磨し、研磨布表面を観察すると表面の凹凸が無くなり、平坦になっている領域が広く存在することが分かった(図 1.19(a)) [17, 18]。平坦になった領域はスラリーで研磨した研磨布表面より広い。これに対し、水のみで 75 分間研磨した場合では、研磨前後の研磨布表面の凹凸はほとんど減少していない(図 1.19(b))。以上の結果から、スラリーに含まれている KOH が研磨布の劣化の主な原因であると判断した。



(a) KOHで研磨した場合



(b) 水で研磨した場合

図 1.19 従来スラリーに添加されているKOHのみで研磨した場合と、水のみで研磨した場合の研磨布表面状態の比較.

参考文献

1) http://www.mizuho-ir.co.jp/publication/column/2010/0309.html.
2) Y. Hayashi: in *Libraty of CMP Planarization Technology & Application*, ed. T. Doi and M. Kinoshita (Global net, Tokyo, 2006) p.44 [in Japanese].
3) International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009 edition, Executive Summary, p. 1.
4) E. Mendel: SCP Solid State Technol., Vol. **10** (No. 8), 1967, p 27.
5) M.Krishnan, J. Nalaskowski, and L. Cook: Chemical reviews, **110** (2010) 178.
6) H. Landis, P. Burke, W. Cote, W. Hill, C. Hoffman, C. Kaanta, C. Koburger, W. Lange, M. Leach, and S. Luce: Thin Solid Films, Volume 220 (1992), 1.
7) R. R. Uttecht and R. M. Geffken: Proc. VLSI Multilevel Int. Conf. (1991), 20.
8) International Technology Roadmap for Semiconductors, 2001 edition, Interconnect, p. 5.
9) International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009 edition, Interconnect, p. 5.
10) A. Philipossian: Proc. 2nd Int. CMP Symposium (International CMP Committee, Tokyo) (1996), p.3.
11) 川根利昭:月刊 Semiconductor World, **2** (1996), p. 22.
12) 松下晋司, 川根利昭: 月刊 Semiconductor World, **12** (1996) 74.
13) International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009 edition, Interconnect, p. 62.
14) International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009 edition, Environment, Safety, and Health p. 7.
15) S. Kishii, A. Ohishi, Y. Okui, R. Suzuki, and Y. Arimoto: IEDM Tech. Dig., 1995, p. 465.
16) S. Kishii, K. Nakamura, A. Ohishi, Y. Okui, R. Suzuki, and Y. Arimoto: Proc. VLSI Sympo., 1996, p. 74.
17) K. Nakamura, S. Kishii, and Y. Arimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 1525.
18) K. Nakamura, S. Kishii, and Y. Arimoto: Ext. Abst. Int. Conf. Solid State Devices and Materials, 1996, p. 142.
19) S. Kishii, K. Nakamura, and Y. Arimoto: Proc. VLSI Sympo., 1997, p. 27.
20) S. Kishii, A. Hatada, Y. Arimoto, S. Kurokawa, and T. K. Doi: Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 076502.
21) S. Kishii, K. Nakamura, K. Hanawa, S. Watanabe, Y. Arimoto, S. Kurokawa, and T. K. Doi: Ext. Abst. Int. Conf. Solid State Devices and Materials, 2011, p. 52.
22) S. Kishii, K. Nakamura, K. Hanawa, S. Watanabe, Y. Arimoto,

S. Kurokawa, and T. K. Doi: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 016501.
23) S. Kishii, K. Nakamura, K. Hanawa, S. Watanabe, Y. Arimoto, S. Kurokawa, and T. K. Doi: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 046506.

24) S. Kishii, K. Nakamura, K. Hanawa, S. Watanabe, Y. Arimoto, S. Kurokawa, and T. K. Doi: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 04DB07.
25) 堀池靖浩,林俊雄:*超微細加工技術* (オーム社, 東京, 1997), p220.
26) 有門経敏,岡野晴雄: *1990 最新半導体プロセス技術* (プレスジャーナル, 東京, 1990), p145.
27) 菅原活郎: *1990 最新半導体プロセス技術* (プレスジャーナル, 東京, 1990), p. 291.
28) 吉田幸正: *1994 最新半導体プロセス技術* (プレスジャーナル, 東京, 1994), p. 145.
29) 松井功: *CVD ハンドブック(化学工学会編)* (朝倉書店, 東京, 1991), p.175.
30) 東京エレクトロン:*1994 最新半導体プロセス技術* (プレスジャーナル, 東京, 1994), p.152.
31) N. Elbel, B. Neureither, J. Muller, B. Ebersberger: Proc. 2nd Int. Chemical-Mechanical Polish for ULSI Mulitilevel Interconnection Conf., 1997, p. 75.
32) 岡崎信次:*超微細加工技術* (オーム社, 東京, 1997), p. 28.
33) 中野朝安, 星野洋, 小松良策: *微細加工* (東京電気大学出版局, 東京, 1989), p. 147.
34) http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%95%E3%82%A9%E3%83%88%E3%83%AA%E3%82%BD%E3%82%B0%E3%83%A9%E3%83%95%E3%82%A
35) H. Fukuda: in *Handotaikenkyu **41** (Semiconductor Research **41**)*, ed. J. Nishizawa (Kogyo Chosakai, Tokyo, 1995) p. 245 [in Japanese].
36) P. Renteln, M. E. Thomas, and J. M. Pierce: Proc. VLSI Multilevel Interconnection Conf., 1990, p.57.
37) F. B. Kaufman, D. B. Thompson, R. E. Broadie, M. A. Jaso, W. L. Guthrie, D. J. Pearson, and M. B. Small: J. Electrochem. Soc., **138** (1991) 3460.
38) D. Hetherinton, R. Timon, B. Draper, J. Wang, Z. Liu, J. Currie, C. Fawcett, L. Cook, and J. Koppenbrink: Tungsten Chemical-Mechanical Polishing for ULSI Via Formation, Surface Technology (Rodel Corp. publication), Vol. 2 (1995) 2.
39) E. A. Kneer, C. Raghunath, and S. Raghavan: J. Electrochem. Soc. **143** (1996) 4095.
40) T. Myers, J. Li, C. Streinz, B. Mueller, G. Grover, S. Grumbine, and C. Yu: 1997 Proceedings of 2nd Int. Chemical-Mechanical Polish for ULSI Mulitilevel

Interconnection Conf., 1997, p. 99.

41) Kassab, L. Witters, D. Dornisch, L. Camilletti, D. Teets, R. Li, M. Denham, and R. Viswanathan: Proc. VLSI Multilevel Interconnect Conf., 2000, p. 189.

42) 泉谷徹郎:*精密研磨・鏡面加工技術* (経営開発センター出版部, 東京, 1987), p. 427.

43) L. M. Cook: J. Non-Crystal Solids, **120** (1990) 152.

44) S. Li, G. Gaudet, F. Sun, and A. Naman: J. of the Electrochem. Society **157** [11] (2010) H1061.

45) Y. Hayashi and S. Takahashi: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 1060.

46) S. Kishii, H. Horie, M. Hoko, Y. Arimoto, and T. Itoh: Extended Abstract of Int., Conf. on Solid State Devices and Materials, 1993, p. 189.

47) D. Stein, D. Hetherinton, M. Dugger, and T. Stout: J. of Electronic Materials, **25**[10] (1996) p.1623.

第 2 章　本研究のコンセプト

本章では、世界に先駆けて、酸化マンガンを砥粒とするスラリーに注目し、半導体デバイスの作製に使用した理由を述べる。

2-1　W-CMP に適した砥粒の検討

弟一章で述べたように、W-CMP では、従来スラリーには、液体の薬品を使用している。液体の薬品を利用することにより、W-CMP では、プラグのシーム部分をエッチングしてしまう。これは、酸化剤が液体であるため、微小な領域でも入り込んでしまうためと予想した。すなわち、砥粒自身にも酸化作用があれば、液体の酸化剤が不要であると考えた。

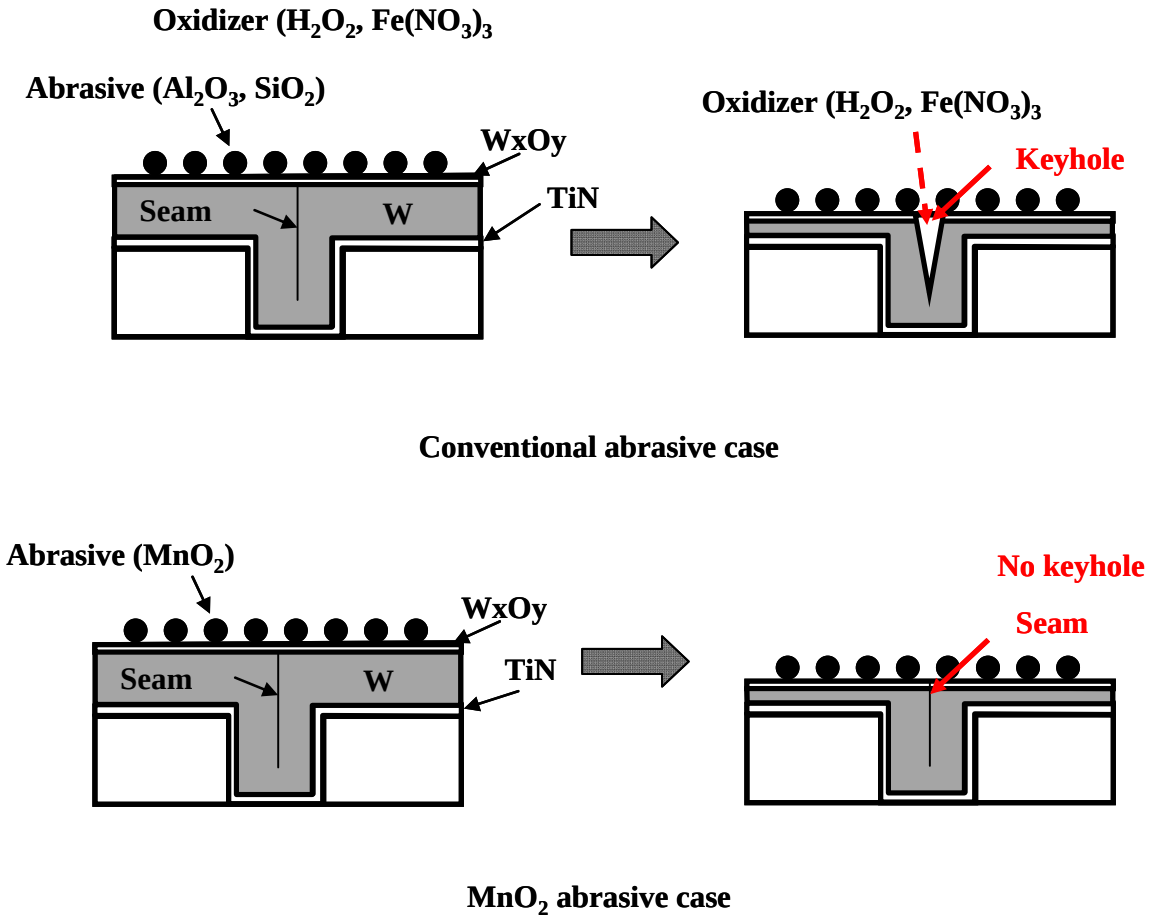


図 2.1 酸化作用を持つ砥粒MnO_2を使用するメリット.

例えば、酸化マンガンには、MnO、Mn_3O_4、Mn_2O_3、MnO_2、及び、Mn_2O_7 の酸化物が存在する[1]。各マンガン酸化物の Mn の価数は、MnO では 2、Mn_3O_4 では 2.67、Mn_2O_3 では 3、MnO_2 では 4、Mn_2O_7 では 7 である。すなわち、Mn_2O_7、MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、MnO の順に酸化作用が小さくなる。Mn_3O_4 では、Mn が 2 価と 3 価が混在しているため、Mn の価数が整数でない。Mn:O の比率が大きい物質は、比率が小さい物質に変化する可能性があるので、酸化力があると考えた。Mn_2O_7 は酸化マンガン酸化物の中では、最も強い酸化作用を持つ。しかし、Mn_2O_7 は、酸化作用が強く、不安定なので、スラリーとして使用すると危険である。MnO_2 は、乾電池の材料として、古くから全世界で使用されているので、通常の取り扱いでは、危険ではない。このように考えると、酸化マンガンの中では、MnO_2 が砥粒として使用できると考えた。

酸化作用を持つ MnO_2 で W 膜を研磨する場合に期待できるメリットを図 2.1 に示す。第一章で述べたように CVD により W 膜を堆積すると、プラグの中央にシームとよばれる、結合の弱い不完全な W 膜が形成される。スラリーに液体の酸化剤が入っていると、液体は、狭い領域にも容易に入り込んでいき、シームをエッチングしてしまい、キーホール(keyhole)が発生する。これに対し、砥粒自身に酸化作用をもつ MnO_2 では、砥粒シームに入り込むことがないので、シームをエッチングしないため、キーホール(keyhole)が発生しないと期待した。

表 2.1 に主要な酸化物を示す[2-24]。これらの金属酸化物の中で、金属と酸素の比率が、大きい金属酸化物は、酸化作用を持ち、砥粒自身に酸化作用を持つ可能性があると考えた。このため、表 2.1 では、特に、複数の酸化物を持つ可能性が高い、遷移金属を主に検討した。筆者が、本学位論文で、検討した Mn 以外にも、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Ru、Rh、Sn、及び、Ce の酸化物も砥粒として使える可能性がある。

これらの砥粒に対して、従来スラリーの砥粒として、広く、使われているシリカ(SiO_2)やアルミナ(Al_2O_3)が使われている。Si には、SiO_2 以外に SiO が存在する。しかし、SiO は、1200℃以上の高温では、存在するが、冷却されると以下の反応が進み、固体として、SiO は存在しない。

$$SiO \rightarrow SiO_2 + Si$$

このため、SiO_2 が酸化作用を持つことは、不可能である。Al の酸化物は、Al_2O_3 しか存在しない。従って、従来の SiO_2 或いは Al_2O_3 を砥粒とするスラリーでは砥粒自体に酸化作用を持たせることはできないと考えた。

表 2.1 主要な元素の酸化物.

Element	Valence number										Ref.
	1	2	2.67	3	3.33	4	5	6	7	8	
Al				Al_2O_3							2
Si						SiO_2					3
Sc				Sc_2O_3							4
Ti		TiO		Ti_2O_3	Ti_3O_5	TiO_2					5
V		VO		V_2O_3		VO_2	V_2O_5				6
Cr			Cr_3O_4	Cr_2O_3		CrO_2		CrO_3			7
Mn		MnO	Mn_3O_4	Mn_2O_3		MnO_2			Mn_2O_7		1
Fe		FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3							8
Co		CoO	Co_3O_4	Co_2O_3							9
Ni		NiO		Ni_2O_3							10
Cu	Cu_2O	CuO									11
Zn		ZnO				ZnO_2					12
Y				Y_2O_3							13
Zr						ZrO_2					14
Nb		NbO				NbO_2	Nb_2O_5				15
Mo				Mo_2O_3		MoO_2		MoO_3			16
Tc											17
Ru						RuO_2				RuO_4	18
Rh				Rh_2O_3		RhO_2					19
Pd		PdO									20
Ag											21
Cd		CdO									22
Sn		SnO				SnO_2					23
Ce				Ce_2O_3		CeO_2					24

注: Tc、及び、Agは、常温において、安定な酸化物がない、或いは、確認されていない。

2-2　SiO_2－CMP に適した砥粒の検討

SiO_2-CMP では、半導体デバイスの層間絶縁膜(ILD)の平坦化が採用される前には、主として、ガラス(主な成分 SiO_2)の研磨が工業分野で使われいた。1950 年から 1960 年代にかけて、ドイツの研究者が、研磨できる物質を熱心に研究している [25-39]。これらの研究成果を今中、及び、土肥がレビューしている [40-43]。もちろん、ガラス加工の被加工物であるガラスは、半導体に使われるように純粋な SiO_2 ではなく、不純物も多く含まれていたと思われる。用途に合わせて、SiO_2

にある種の添加材が入っていと思われる。また、1950 年から 1960 代では、鉱物を粉砕して砥粒を作製した可能性が高いので、砥粒においても、不純物が高濃度に含まれていた可能性はある。図 2.2 に砥粒のモース硬度と研磨速度の関係を示す[27, 41, 43]。図 2.2 より、これらの研究で、砥粒の硬度と研磨速度との間にあまり相関がないことが分かった。彼らは、理由は明確ではないが、研磨速度の高い砥粒では、砥粒とガラスとの間で何らかの反応が進んでいる可能性が高いことを述べている。CeO_2、Cr_2O_3、及び、Fe_2O_3 の研磨速度が大きい。

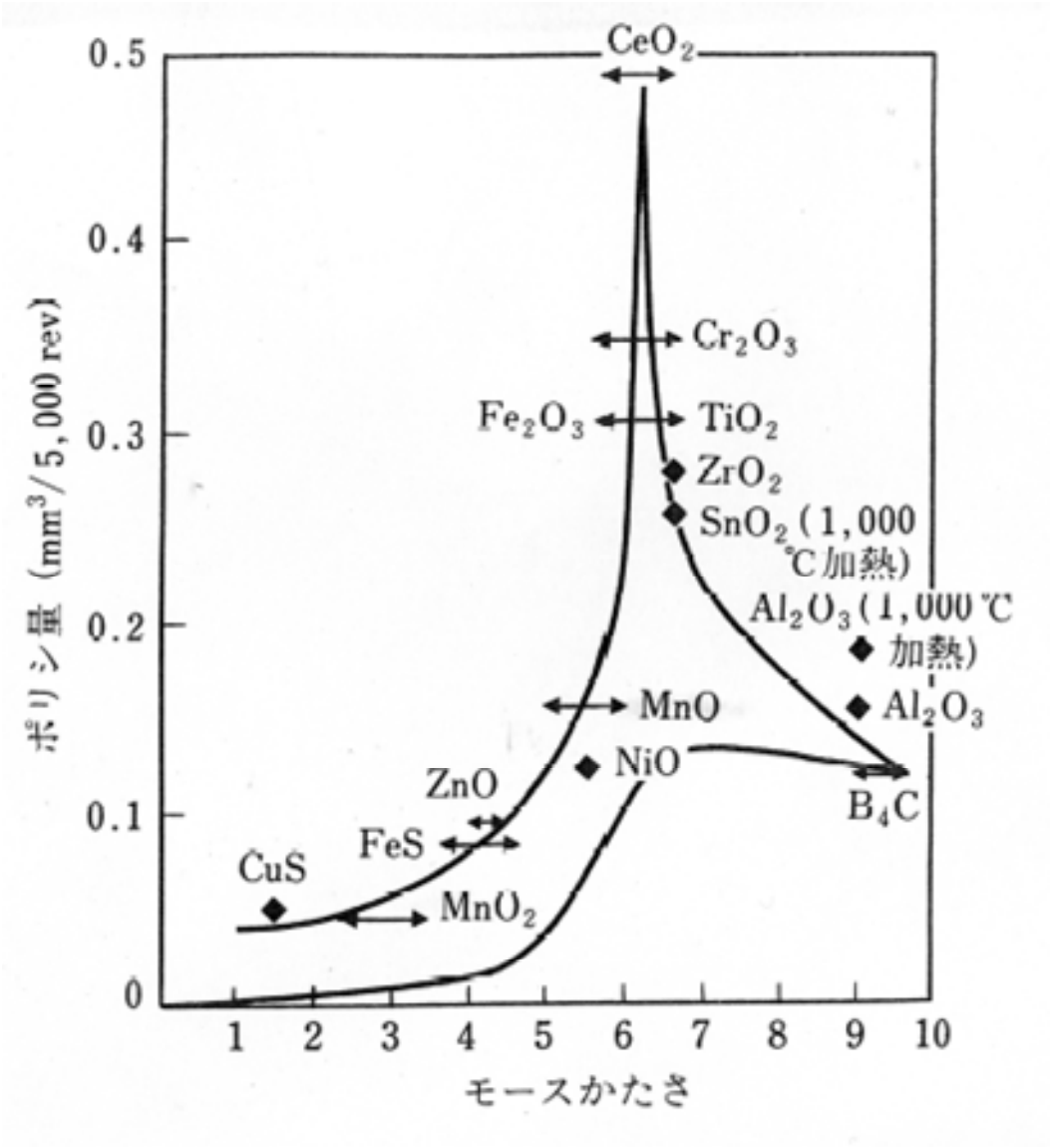


図 2.2 各種砥粒と研磨速度の関係.

出典: 土肥俊郎: 詳細半導体CMP技術(工業調査会, 東京, 2001), p.79.

表 2.1 に、主要な酸化物を示し、金属を研磨する際には、酸化作用が高い物質が有効であると考えた。しかし、SiO_2 の研磨では、複数の酸化状態を持つことが研磨速度を大きくする要因である可能性が高いことは、今までの経験で予想されるが、砥粒が酸化作用を持つことは必須ではない。実際、図 2.2 では、CeO_2 を砥粒とする研磨速度は報告されているが、Ce_2O_3 を砥粒とする研磨速度は小さいことが別の研究で報告されている[44]。表 2.1 において、Mn は、5 つの価数を持ちので、マンガン酸化物は SiO_2 研磨に有望であると考えた。

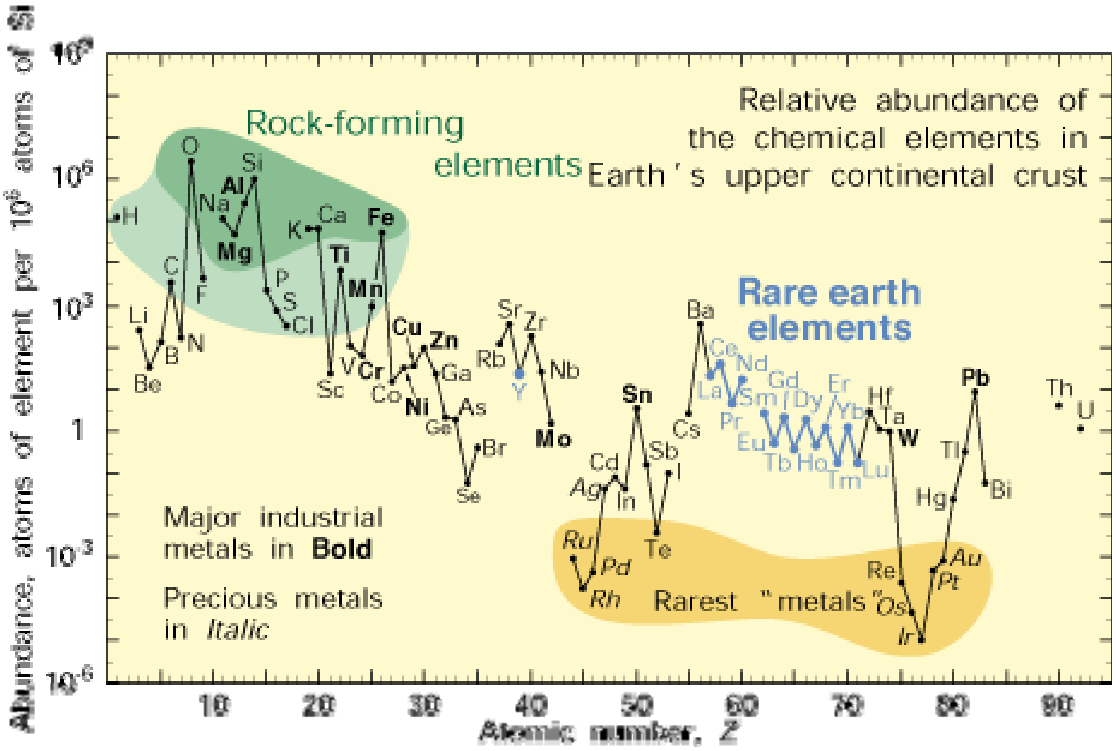


図 2.3 各元素の存在比率.

出典:http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/

2-3　Mn 資源

砥粒は大量に使用されるため、安価な材料でないと広く使用されない。米国の調査機関が、地球上の資源を調査した結果を報告している。大陸、及び、その近くの浅い海は、火成岩(マグマが固まってできた岩石)、堆積岩(堆積物が続

成作用を受けてできた岩石)、及び、変成岩(既存の岩石が変成作用を受けてできた岩石)によって構成されている。これらの中に含まれている各元素と Si 元素 10^6atoms の割合を図 2.3 示す[45]。O 及び Si は地殻付近で最も多く存在する元素である。図 2.3 より、Mn は比較的、地殻付近に多く存在していることが分かる。

古くは、クラークが地殻付近の各元素の割合を産出しているが、クラークの報告では、Mn は 12 番目に多く存在している[46]。また、海底には、Ni、Cu、Co、Mn を含むマンガン団塊やコバルト・リッチ・クラスト、Cu、Pb、Zn、Au、Ag に富む海底熱水鉱床があり、地球上に残された最大の鉱物資源として注目されている[47]。海底にも Mn が多く存在しているので、利用可能な資源として豊富に存在している元素だと考えている。

参考文献

1) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-69.
2) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-82.
3) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-39.
4) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-81.
5) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-91.
6) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-93.
7) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-52.
8) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-63.
9) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-54.
10) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-72.
11) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-55.
12) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-95.
13) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-95.
14) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-96.
15) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-72.
16) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-70.
17 D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-88.

18) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-80.
19) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-79.
20) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-73.
21) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-83.
22) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-49.
23) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-90.
24) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 4-51.
25) A. Kaller: Jenaer Jahrbuch, Carl Zeiss (1957), 145 [in German].
26) A. Kaller: Jenaer Jahrbuch, Carl Zeiss (1959), 181 [in German].
27) A. Kaller: Monatsschr. Feinmech. u. Optik, **79** [5] (1962) 135 [in German].
28) E. Bruche and H. Poppa: Glastech, Ber., **28** (1955) 232 [in German].
29) E. Bruche and H. Poppa: Silikattechnik, **6** (1955) 378 [in German].
30) E. Bruche and H. Poppa: Glastech, Ber., **29** (1956) 183 [in German].
31) E. Bruche and H. Poppa: Z. Angew, Pys. **8** (1956) 486 [in German].
32) E. Bruche and H. Poppa: J. Soc., Glass Tech., **40** (1956) 513.
33) E. Bruche and H. Poppa: Glastech, Ber., **30** (1957) 163 [in German].
34) H. Poppa: Glastech, Ber., **30** (1957) 387 [in German].
35) E. Bruche and H. Poppa: Ind. Dia, Rev., **18** (1958) 29 [in German] .
36) E. Bruche and K. Peter: Glastech, Ber., **33** (1960) 37 [in German].
37) E. Bruche: Ind. Dia., Rev., **22** (1962) 46 [in German].
38) E. Bruche, A. Kaller, and H. Poppa: Silikattechnik, **10** (1959) 213 [in German].
39) A. Kaller,: Silikattechnik, **9** (1958) 320 [in German].
40) 今中治: 機械の研究, 第 20 巻,　第 1 号, (1968) p. 60.
41) 今中治: 機械の研究, 第 20 巻,　第 2 号, (1968) p. 73.
42) 今中治: 機械の研究, 第 20 巻,　第 3 号, (1968) p. 77.
43) 土肥俊郎: 詳細半導体 CMP 技術(工業調査会, 東京, 2001), p.79.
44) C. A. Hampel: Glass Ind., **41** [2] (1960) 82.
45) http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/.
46) F. W. Clarke and H. S. Washington: “The composition of the eath’s crust”, US. Geol.

Suv. Prof. Paper (1924) 127.
47) H. Kawamoto: Quarterly review No. 27 (2008) 57.

第 3 章 W-CMP 用の酸化マンガンスラリー(MnO_2)

3-1　緒言

0．75 μm ルール以下の DRAM やロジックデバイスの層間絶縁膜の平坦化で CMP が採用された[1,2]。その後、層間絶縁膜の平坦化として必須の技術として採用されると W プラグの形成においても、従来のエッチバックにかわって CMP が採用された[3, 4, 5, 6]。W-CMP には、研磨速度が遅い、キーホールが発生する、研磨後の洗浄に砥粒が残る等の問題がある。

従来の W-CMP のスラリーには、Al_2O_3 を砥粒とするスラリーと SiO_2 を砥粒とするスラリーがある。どちらの砥粒も液体の酸化剤をスラリーに添加する必要がある。酸化剤として、H_2O_2[7, 8]、$Fe(NO_3)_3$[8, 9, 10]、KIO_3[9, 10]、$(NH_4)_2S_2O_8$[9]、$KMnO_4$[10]、及び、KNO_3[10] が、検討されてきた。W 膜は CVD により形成されているので、プラグの付近に W 同士の結合が弱い、シームとよばれる領域が存在する。Kassab らは、これらの酸化剤がシームをエッチングする可能性があると報告している[11]。しかし、研磨速度を上げるには、液体の酸化剤の濃度を上げる必要がある。筆者は、液体の酸化剤を添加すると、シームのエッチングが加速されると考えた。そこで、砥粒に酸化作用がある物質で研磨すると液体の酸化剤を添加する必要がなくなり、シームをエッチングしてキーホールが発生しないと考察した。第 2 章で酸化作用を持つ可能性の物資を列挙したが、その中で、MnO_2 は、乾電池の酸化剤として広く世界で使われていて、比較的安全で、資源も豊富なので、MnO_2 を砥粒するスラリーを W-CMP に使用することにした[12-15]。

3-2　実験

3-2-1　スラリーの作製方法

図 3.1 に MnO_2 スラリーの原料である MnO_2 の作製方法を示す。Mn イオンを含む硫酸を電気分解して陽極に MnO_2 を形成する。電気分解に際して、陰極に炭素電極、陽極に Ti 電極を用いた。陽極(anode)及び陰極(cathode)では、各々、以下の反応が起こる。

$$\text{陽極：} Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$$
$$\text{陰極：} 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

MnO_2 は酸化物ではあるが導体であるため、陽極表面に MnO_2 が形成されても電気

分解は進行する。$MnSO_4$ の濃度は 0.5-1.2 mol/l 、硫酸の濃度は 0.5-1.2 mol/l 、液温は 90～98 ℃、電流密度は 50～120 A/m^2 である。このように、Mn を H_2SO_4 に溶解して電気分解させると陽極に MnO_2 が板状で形成される。

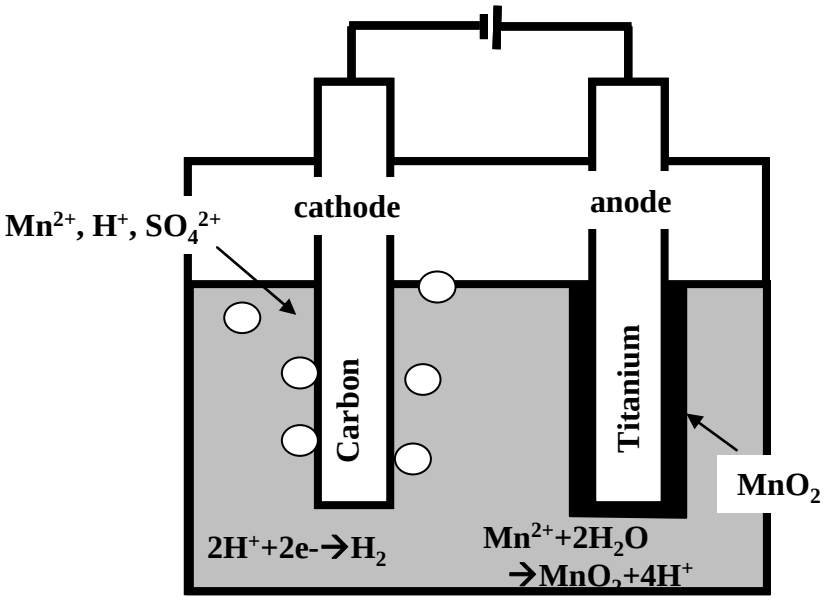


図 3.1 MnO_2 の形成方法.

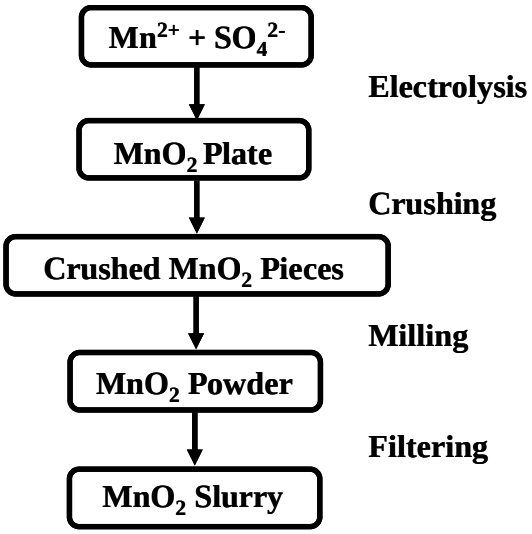


図 3.2 MnO_2 スラリーの作製方法.

図 3.2 に砥粒の原料である電解 MnO_2 からスラリーができるまでの簡単なプロセスフローを示す。陽極に板状に形成された MnO_2 の固まりを粗粉砕する。水と粗粉砕した MnO_2 とを混合した後、微粉砕を行う。最後にフィルターにより大きい砥粒を除去してスラリーができる。

図 3.3 にスラリーの SEM 写真を示す。砥粒の粒子径は 0.1 から 0.3 μm であることが分かる。MnO_2 スラリーの色は黒色、pH は 6 程度である。

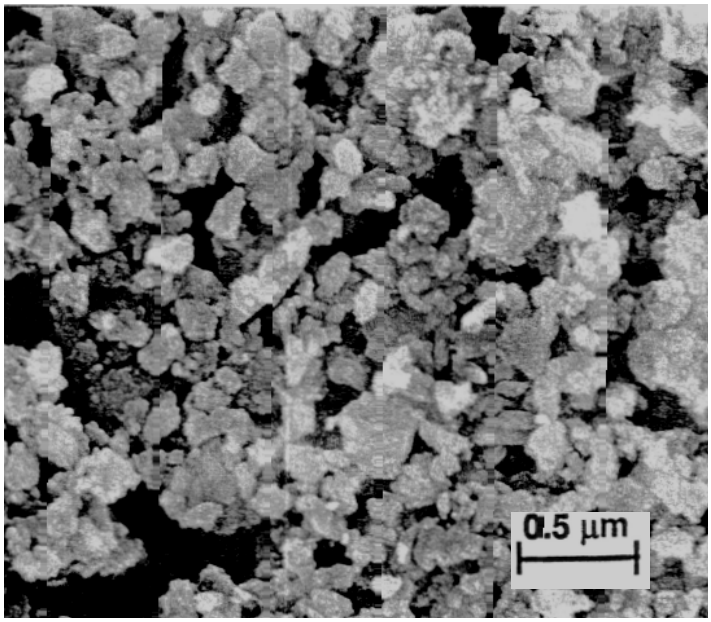


図 3.3　MnO_2 砥粒のSEM像.

3-2-2　実験方法

表 2.1 に研磨条件を示す。最初にパターンの形成されていない W 膜を研磨し、プラグのエッチング状態を調べた。パターンが形成されていないウエハでは、ウエハ表面に熱酸化(SiO_2)膜を形成後、スパッタにより TiN 膜を堆積し、W を CVD により形成した。パターンを形成されていない膜を研磨後に、プラグのパターンを形成したウエハを研磨した。

次に、洗浄実験を行った。研磨後の洗浄では、スクラビング処理→0.5%HF 浸漬処理と $HCl+H_2O_2+H_2O$ 浸漬処理→スクラビング処理→0.5%HF 浸漬処理の洗浄方法を検討し、全反射蛍光 X 線、及び、Inductively Coupled Plasma mass Spectrometry (ICP-MS)で汚染を評価した。

表 3.1　CMP条件.

Turntable diameter (in.)	12
Downforce (kg/cm^2)	0.378
Polishing pad	SUBA400
Head/turntable speed (rpm)	40/40
Slurry flow rate (MnO_2, conventional) (cm^3/min)	100
Wafer diameter (in.)	6

3-3　結果及び考察

3-3-1　研磨特性

研磨速度の砥粒依存性を図 3.4 示す。図中 Conventional(従来)は、Al_2O_3 の砥粒で、濃度は、7 wt%である。砥粒濃度 7 wt%は、H_2O_2 を添加後の砥粒濃度である。MnO_2 においては、砥粒濃度、3.5、7、及び、24　wt%の研磨速度を評価した。同じ砥粒濃度 7 wt%で比較すると、MnO_2 の研磨速度が 1.5 倍高い。MnO_2 スラリーは、MnO_2 以外の薬液は添加していない。MnO_2 自体に酸化作用があるために、従来の Al_2O_3 スラリーと同等以上の研磨速度が得られたと考えられる。

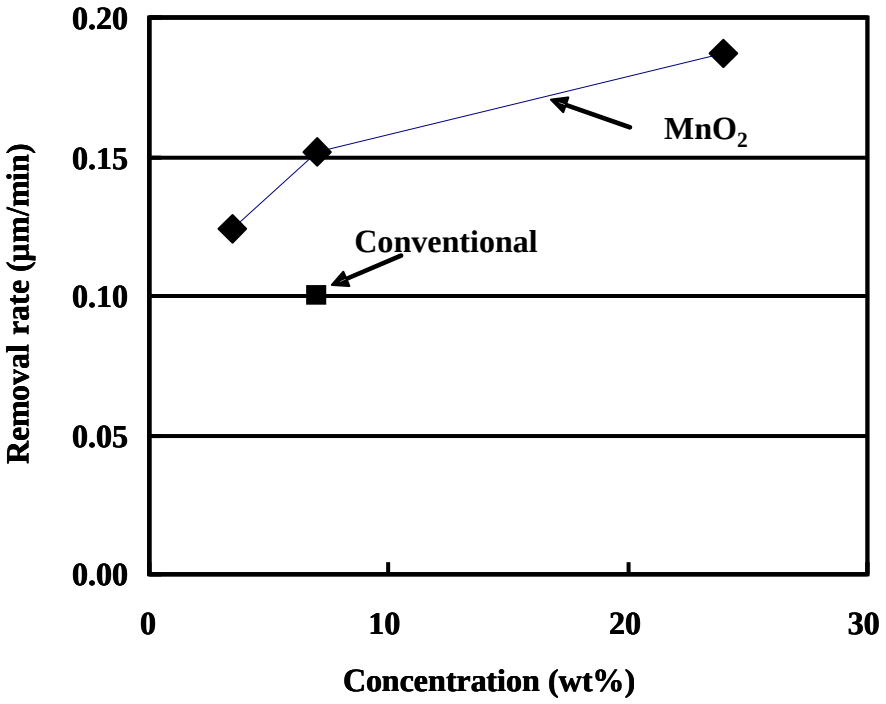


図 3.4　研磨速度の砥粒濃度依存性.

3-3-2　CMP メカニズムの考察

以下に、ギブズの自由エネルギとモース硬度に基づいて CMP メカニズムを考察する。

Kaufman らは、$Fe(NO_3)_3$を酸化剤として使用して、W膜を研磨した[17]。Kaufmanらは、酸化剤がWの表面を酸化してW_xO_yを形成しこれを砥粒であるAl_2O_3が除去し、且つ、液体による酸化は限定された厚みだけだとした。そして、液体による酸化と砥粒による除去が連続的に進むと考えた[17]。

現在は、液体の酸化剤としては、H_2O_2が主流である。液体である酸化剤によって、形成される酸化されたW膜の厚みが限定的であるとするkaufmanのモデルに対して、Kneerらは、少なくとも、酸化剤がH_2O_2である場合については、H_2O_2 は、Wを溶解すると主張した。つまり、つまり、酸化したW膜は、パシベーション膜としてではなく、スラリー中に溶けてゆくと考えた[7]。どちらの主張にしても、H_2O_2なしでは、Wの十分な研磨速度を得られない[8]。

MnO_2 のモース硬度は、6-7 で Al_2O_3 のモース硬度は、9 である [18, 19]。Al_2O_3 は、MnO_2 より硬度が高いにもかかわらず、MnO_2 の方が、研磨速度が高い。W は、WO_2 や WO_3 のように複数の酸化物になりえる[20]。Ong らの研究によると、酸化数の大きい W の酸化物の方が、モース硬度が小さい傾向がある[21]。WO_3 モース硬度は、5-6 であるので[21]、W の酸化物は、MnO_2 と同等以下のモース硬度になると考えられる。

これらの事実は、MnO_2 が砥粒としてだけでなく、酸化剤として作用していることを暗示している。W が MnO_2 によって酸化される可能性をギブズの生成エネルギから調べた。つまり、以下の反応の可能性を調べた。

$$6\ MnO_2 + W \rightarrow 3\ Mn_2O_3 + WO_3 \quad (1)$$

ここで、MnO_2 [23-26]、Mn_2O_3 [23-26]、及び、WO_3 [23, 24, 27]のギブズの標準生成エネルギ$\Delta_f G^0$は、各々、-465.17 kJ/mol、 -881.1 kJ/mol、 及び、-764.08 kJ/mol である。

$Mn + O_2 \rightarrow MnO_2$	$\Delta_f G^0(MnO_2)$	-465.17 kJ mol	(2)
$2Mn + 3/2O_2 \rightarrow Mn_2O_3$	$\Delta_f G^0(Mn_2O_3)$	-881.1 kJ/mol	(3)
$W + 3/2O_2 \rightarrow WO_3$	$\Delta_f G^0(WO_3)$	-764.08 kJ/mol	(4)

式(2)、(3)、(4)より、式(1)のギブズの生成エネルギの変化ΔG は、以下のように示せる。

$$\Delta G = 3\Delta_f G^0(Mn_2O_3) + \Delta_f G^0(WO_3) - 6\Delta_f G^0(MnO_2)$$

$=-616.36$ kJ/ mol

ここで、$\Delta_f G^0(Mn_2O_3)$、$\Delta_f G^0(WO_3)$、 及び、$\Delta_f G^0(MnO_2)$は、各物質のギブズの標準生成エネルギを示す。 式(1)のギブズの自由エネルギの変化はマイナスなので、式(1)の反応は右方法に進むと推測される。従って、MnO_2は、W を酸化すると推測される。MnO_2は、固体の砥粒であり一定の大きさを持っているため、W プラグのシームに入り込んでキーホールを発生することはない。

図 3.5 は、TiN の研磨量と研磨時間の関係を示す。図 3.5 より、4 分間研磨しても 0.002μm しか研磨されていない。これは、TiN が MnO_2 スラリーにおいて、ストッパとして機能することを示す。TiN のモース硬度は、8-9 [22]であるため、MnO_2 砥粒は TiN 膜を研磨しないと考えている。

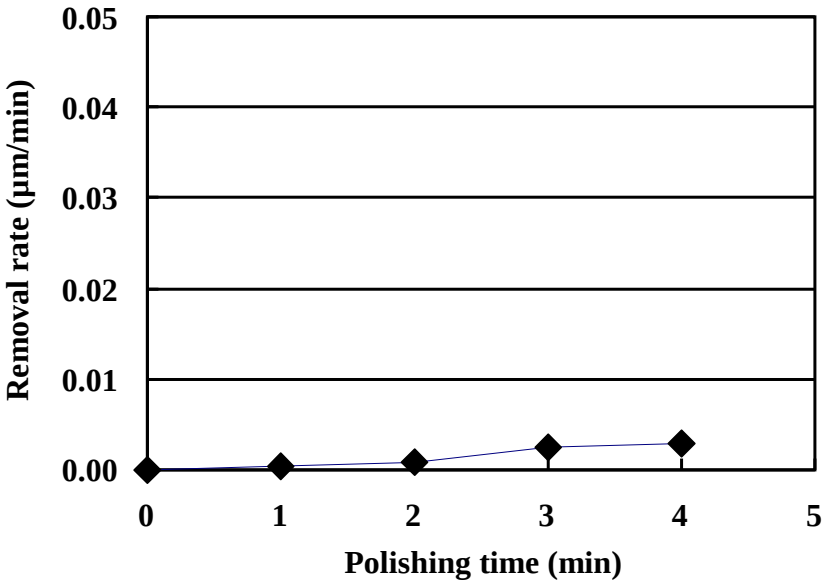


図 3.5 TiN 膜の研磨量.

3-3-3　研磨後のプラグ形状

図 3.6 は、MnO_2 スラリーで、W 膜が除去されてから、1 分間のオーバ研磨をした場合のプラグの断面図である。研磨量換算で 0.15 μm のオーバ研磨に相当する。CVD により堆積した W 膜厚は、0.5 μm であった。正常ば W プラグが形成されている。

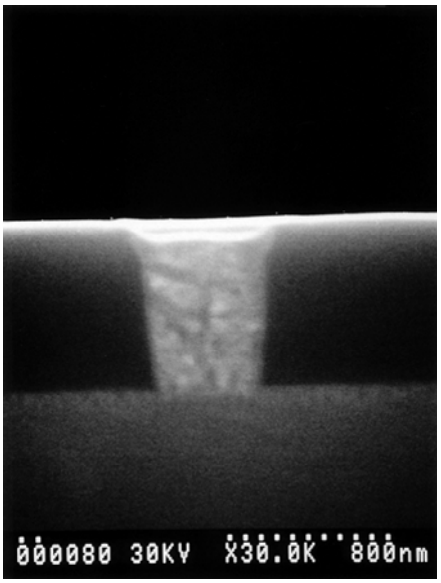
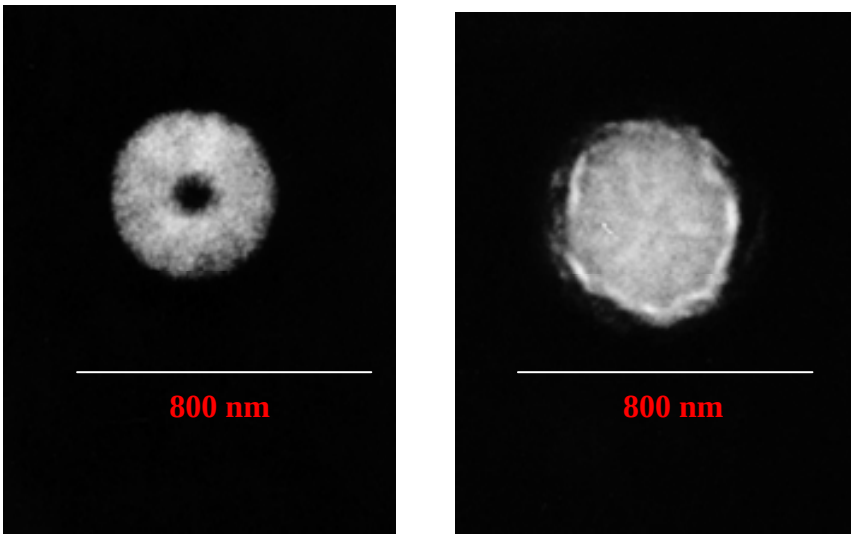


図 3.6　MnO_2スラリーで1分間オーバ研磨したWプラグの断面形状（0.15 μ mのオーバ研磨量に相当）.



Conventional　　MnO_2

図 3.7　従来のAl_2O_3スラリーとMnO_2スラリーでWプラグを各々4分間オーバ研磨した場合のプラグ表面形状（従来のAl_2O_3スラリーは、0.4 μm、MnO_2スラリーは、0.6 μmのオーバ研磨量に相当する）.

図 3.7 は、従来の Al_2O_3 スラリーと MnO_2 スラリーで、ウエハ表面上の W がなくなってから、4 分間オーバ研磨した時のプラグ表面の SEM 像である。MnO_2 スラリ

ーの研磨速度が従来スラリーの研磨速度より 1.5 倍大きいため MnO_2 スラリーでは、0.6 μm のオーバ研磨量、従来スラリーでは、0.4 μm のオーバ研磨量に相当する。図 3.7 より、従来スラリーでは、従来スラリーでは、プラグのシームをエッチングしてキーホールが発生していることが分かる。これに対して、MnO_2 スラリーでは、液体のエッチング剤が添加されていなく、固体である MnO_2 砥粒は、シームの中に入り込まないため、キーホールが発生しないと考えられる。

3-3-4　研磨後の洗浄

表 2.2 は、TiN 膜を MnO_2 スラリーで研磨後の洗浄を検討した結果である。全反射蛍光 X 線で評価した。MnO_2 で研磨後、スクラビング処理→0.5%HF 浸漬処理、$HCl+H_2O_2+H_2O$ 浸漬処理→スクラビング処理→0.5%HF 浸漬処理の洗浄方法を検討した。Control として、研磨前の TiN 膜を示す。HCl、H_2O_2、及び、H_2O の混合液の濃度比率は 1:1:48 (volume)である。この薬液による W 膜、及び、TiN の膜のエッチング速度は、各々、0.0051 μm/min、0.0054 μm/min であった。$HCl+H_2O_2+H_2O$ 浸漬処理、及び、0.5%HF 浸漬処理の浸漬時間はともに、1 分間である。

表 3.2　研磨後の洗浄方法検討（MnO_2 スラリー）.

	Mn $\times 10^{10}$ (atoms/cm^2)	Fe $\times 10^{10}$ (atoms/cm^2)	Ni $\times 10^{10}$ (atoms/cm^2)	Cu $\times 10^{10}$ (atoms/cm^2)
Before polishing	<1	<0.8	<1	<1
Scrubber→0.5%HF	140000	<0.8	<1	<1
$HCl+H_2O_2+H_2O$ →Scrubber→0.5%HF	<1	<0.8	<1	<1

$HCl+H_2O_2+H_2O$ 浸漬処理 HCl+ $H_2O_2+H_2O$ 浸漬処理→スクラビング→0.5%HF 浸漬処理をすると、研磨前の清浄度のなることが分かった。スクラビング処理前に HCl+ $H_2O_2+H_2O$ に浸漬して、MnO_2 を溶解することが有効であることが分かった。しかし、

高い清浄度を実現するためには、洗浄の最後に、HF 処理をして、TiN の膜を少しエッチングして、MnO_2を除去する必要があることが分かる。

次に、従来の Al_2O_3 スラリーと MnO_2 の清浄度を比較するために、熱酸化膜を従来の Al_2O_3 スラリー、MnO_2 スラリーで研磨して、洗浄し、清浄度を inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)で比較した。

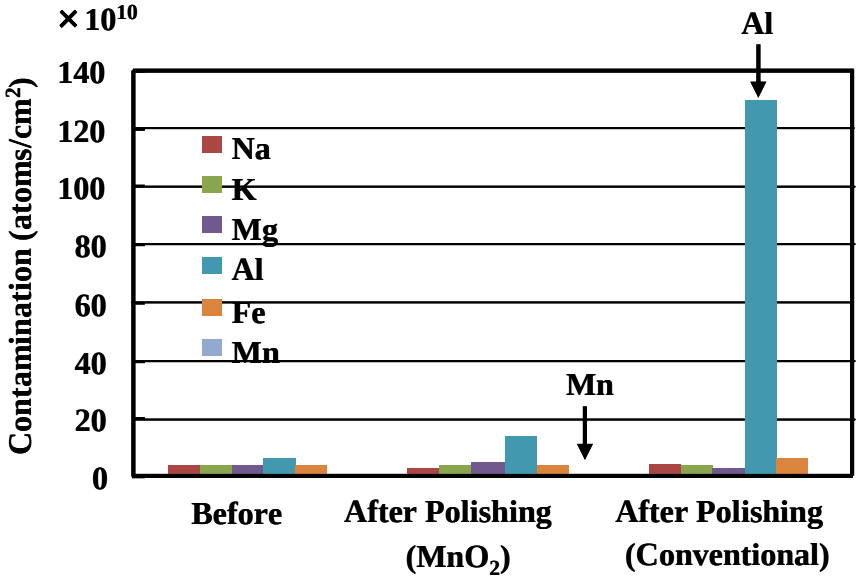


図 3.8　従来のAl_2O_3スラリーとMnO_2スラリーの研磨後の洗浄比較.

従来の Al_2O_3 スラリーで研磨した場合、洗浄後に砥粒成分である Al が 1.3×10^{12} atoms/cm^2 残っている。これに対して、MnO_2 で研磨した場合、洗浄後のウエハ上に、砥粒成分である Mn は、1×10^{10} atoms/cm^2 以下である。これは、研磨前の状態より少ない。図 3.8 より、MnO_2 は、洗浄により、完全に除去されたと考えられる。これに対し、Al_2O_3 は、安定な物質であるため、Al_2O_3 を容易に溶解できる薬液がない。このため、従来の Al_2O_3 スラリーでは、Al_2O_3 を効果的に溶解する洗浄方法がないため、ウエハ上に洗浄後でも残ってしまう。これに対し、MnO_2 では、HCl+ H_2O_2+H_2 (volume:1:1:48)の混合液に容易に溶解するので、砥粒の除去が容易である。

3-4 小括

世界に先駆けて、MnO_2 スラリーにより W 膜を研磨し、以下のことが分かった。

①MnO_2 スラリーは、液体の酸化剤を添加しなくとも、W 膜を研磨できる。

②従来の Al_2O_3 のスラリーと比較して、同じ砥粒濃度で、1.5 倍の研磨速度を得られた。

③従来の Al_2O_3 スラリーを使った場合は、キーホールが発生したが、MnO_2 を使った場合は、キーホールが発生しなかった。これは、MnO_2 スラリーでは、液体の酸化剤が必要ないため、研磨中にシームをエッチングして、キーホールを発生しないためであると考えられる。

④洗浄においては、MnO_2 は、HCl+ H_2O_2+H_2O の酸と過酸化水素水の溶液に容易に溶解するので、砥粒を研磨後の洗浄で除去できた。これに対し、従来の Al_2O_3 スラリーでは、Al_2O_3 は非常に安定な物質であるので、容易に溶解できる洗浄液がないため、洗浄後に Al_2O_3 が残ってしまう。

⑤ギブズの自由エネルギの比較により、MnO_2 は、W と反応して、WO_3 の酸化物を形成する可能性が高い。W は酸化物となるとモース硬度が低下するため、W は酸化することにより、より研磨が進行すると考えられる。

参考文献

1) P. Renteln, M. E Thomas, and J. M. Pierce: Proc. VLSI Multilevel Interconnect Conf., 1990, p. 57.
2) K. Maeda, T. Kozuki, Y. Yamamoto, and S. Kadomura: Proc. Pacific-Rim CMP Int. Conf. Planarization/CMP Technology, 2004, p. 45.
3) C. W. Kaanta, W. J. Cote, J. E. Cronin, K. L. Holland, P. I. Lee, and T. M. Wright: IEDM Tech. Dig., 1987, p. 209.
4) M. Rutten, P. Feeney, R. Cheek, and W. Landers: Proc. VLSI Multilevel Interconnect Conf., 1995, p. 491.
5) H. Landis, P. Burke, W. Cote, W. Hill, C. Hoffman, C. Kaanta, C. Koburger, W.r Lange, M. Leach, and S. Luce: Thin Solid Films, **220** (1992) 1.
6) R. R. Uttecht and R. M. Geffken: Proc. VLSI Multilevel Interconnect Conf., 1991, p. 20.
7) E. A. Kneer, C. Raghunath, and S. Raghavan: J. Electrochem. Soc. **143** (1996) 4095.
8) G. Lim, J. H. Lee, J. Kim, H. W. Lee, and S. H. Hyun: Wear **257** (2004) 863.
9) D. Stein, D. Hetherington, M. Dugger, and T. Stout: J. Electronic Materials **25** (1996) 1623.
10) E. A. Kneer, C. Raghunath, V. Mathew, and S. Raghavan, J.S. Jeon: J. Electrochem. Soc. **144** (1997) 3041.
11) Kassab, L. Witters, D. Dornisch, L. Camilletti, D. Teets, R. Li, M. Denham, and R. Viswanathan: Proc. VLSI Multilevel Interconnect Conf., 2000, p. 189.
12) L. David: *Handbook of Batteries* (McGraw-Hill, New York, 2002) 3rd ed.
13) S. Parker: *McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology 10* (McGraw-Hill, New York, 1992) 7th ed., p. 369.
14) A. Kozawa and R. A. Powers: J. Chem. Education **49** (1972) 587.
15) D. M. Holten and F. L. Tye: MnO_2 Symp. Proc. Tokyo. Jpn., **2** (1980) 244.
16) S. Kishii, R. Suzuki, A. Ohishi, and Y. Arimoto: IEDM Tech. Dig., 1995, p. 465.
17) F. B. Kaufman, D. B. Thompson, R. E. Broadie, M. A. Jaso, W. L. Guthrie, D. J. Pearson, and M. B. Small: J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 3460.
18) Walter Schumann: *Minerals of the World* (Sterling Publishing, New York, 2008) 2nd ed., p. 176.
19) http://www.webmineral.com/data/Pyrolusite.shtml.
20) S. Parker: *McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology 18* (McGraw-Hill, New York, 1992) 7th ed., p. 602.

21) C. W. Ong, H. Y. Wong, G. K.H. Pang, K. Z. Baba-Kishi, and C. L. Choy: J. Mater. Res. **16** (2001) 1541.
22) J. N. Plendl and Peter J. Gielisse: Phys. Rev. **125** (1962) 828.
23) Y. Ishizawa: *Kagakubinran Kisohen 2 kaitei 5han* (Handbook of Chemical Basic), (Maruzen, Tokyo, 2004), 2nd. p. 291 [in Japanese].
24) http://webbook.nist.gov/chemistry.
25) D. R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 2004) 85th ed., p. **5**-21.
26) M. W. Chase Jr.: Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph No. 9 NIST. JANAF Thermochemical Tables (1998) 1571.
27) M. W. Chase Jr.: Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph No. 9 NIST. JANAF Thermochemical Tables (1998) 1925.

第 4 章　SiO_2-CMP 用の酸化マンガンスラリー(MnO_2)

4-1　緒言

層間絶縁膜(Inter-Layre- Dielectric: ILD)を平坦化するために、従来は、spin-on-glass (SOG)によって平坦化されていた[1-4]。ILDは、典型的には、SiO_2より形成されている。SOG 溶液はシロキサン(siloxane)とアルコールの混合液である。微細化が進むにつれ、SOGによる平坦化では、微細化が要求する平坦度を達成できなくなってきた。1990年にRentelnらは、SOGでは、10-100 μm 以上の広い領域を平坦化できないことを示した[5]。また、彼らは、chemical mechanical polishing (CMP)が、より広い表域を平坦化できることを示した。UttechtとGeffken[6]、Landisら[7]、及び、 Patrickらは[8]、CMPが実際の半導体プロセスで採用可能であることを示した。

更に、Rentelnらは、研磨圧力を低くするにつれ、平坦化効率が向上することを明らかにした[5]。しかし、研磨圧力を低下すると研磨速度が低下するため、スループットが低減する。従って、より高い研磨速度を達成できるスラリーが求められる。現在では、ILDの平坦化のスラリーではfumed silica が砥粒として使われている。fumed silica では、pH 6-8において、高い研磨速度が得られないことが知られている。高い研磨速度を実現するために、pHは10-11にあげている[9]。しかし、高いpHにすると、研磨布を劣化させ、結果として研磨速度を低下させる[10-12]。このため、中性付近(pH 7付近)で高い研磨速度が得られるスラリー砥粒が、より高い平坦化効率を得るためには必要である。

従来の fumed silica スラリーで SiO_2 膜を研磨する場合は、砥粒である SiO_2 と被加工物がともに同じ物質 SiO_2 である。SiO_2 は安定な物質であるので、SiO_2 同士が化学的に反応することはないと考えられる。研磨速度を大きくするために、スラリーに KOH が添加されている[12, 13]。しかし、pH を高くすると、CMP 中に、研磨布を劣化させてしまう。シリカは、pH 9 以上では、$(HO)_3SiO^-$になり、更に高い pH では、$(HO)_2SiO_2^{2-}$となる[17]。従来の fumed silica スラリーでは、KOH により研磨布が劣化してしまうため、パッドコンディショニングが必要である[14-15]。このため、fumed silica スラリーは、高い研磨速度を実現することは、根本的に困難に思える。同様にパッドコンディショニング無しで研磨する或いは減少させることは困難と考えられる。

4-2　実験

4-2-1　スラリーの作製方法

図 4.1 に MnO_2 の形成方法を示す。硫酸に Mn を溶解した溶液を電気分解することにより、MnO_2 が陽極に板状に形成される[15-16]。この MnO_2 のプレートは、粉砕されて水と混合される。これらを微粉砕(ミリング)し、フィルタリングにより大きな粒子を除去したものをスラリーの砥粒として使用した。図 4.2 に、MnO_2 の SEM 像を示す。砥粒の大きさは、0.1～0.3 μm である

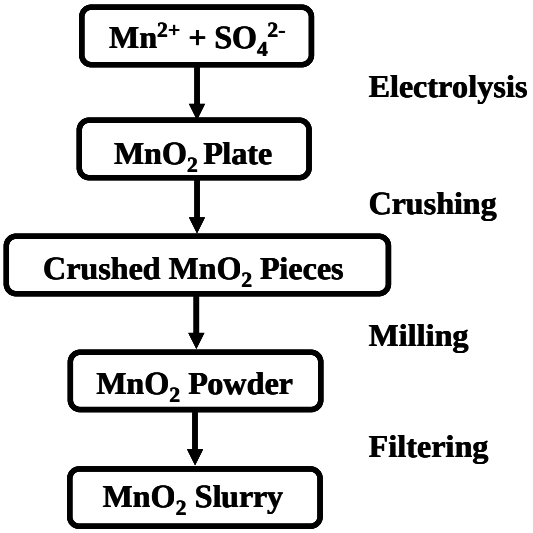


図 4.1 MnO_2 スラリーの作製方法.

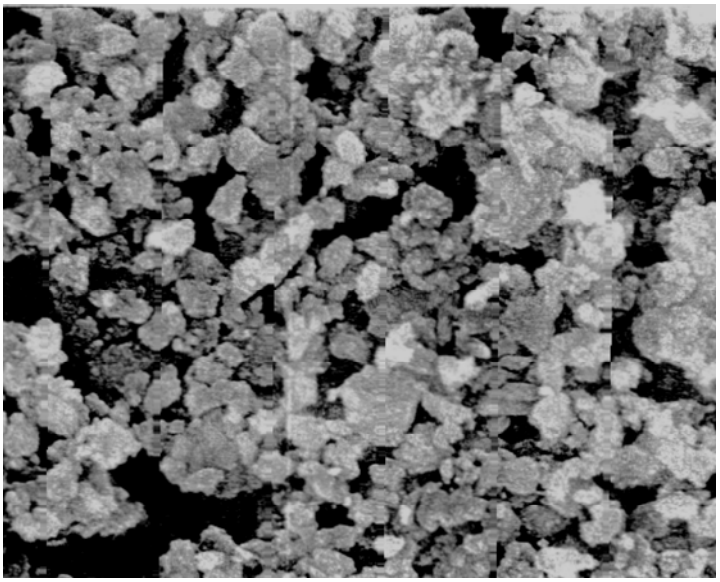


図 4.2 MnO_2 砥粒のSEM像.

4-2-2　実験方法

研磨速度と研磨の平坦化効率を調べた。MnO_2 スラリーと従来の fumed silica スラリーの特性を IC1000/SUBA400 研磨布(Supplier: Nitta Haas)を使って評価した。研磨装置のヘッドとターンテーブルの回転速度は今回の実験ではすべて同じにした。研磨圧力(Down force)は、0.14 から 0.84 kg/cm^2 、回転速度は 20 から 100 rpm まで振った。コンディショニングは in-situ ではなく、ex-situ コンディショニングを行った。なお、in-situ とは研磨中に行うコンディショニングで、ex-situ とは、研磨中にはコンディショニングを行わず、各研磨が終了毎にコンディショニングをすることである。

研磨速度を評価するため、厚みが 0.5 μm の熱酸化膜(SiO_2 膜)を wet 酸化によりシリコンウエハ上に形成した[17]。熱酸化膜によって形成された膜は安定で且つ、熱酸化のプロセスにより膜質の変化が少ないため、研磨速度の評価には、適した膜である。

図 4.3 には、平坦化効率を調査するために形成したパターンである。SiO_2 膜は、tetraethoxysilane (TEOS)ガスを使って Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)法により形成した[18]。テストパターンは、正方形のステップの幅と同じスペースを形成し、ステップの正方形の面積は、0.5 × 0.5、1 × 1、2 × 2、及び、4 × 4 mm^2 である。ステップの初期高さは、0.8 μm である。研磨後に高い領域の残膜(T_H)と低い領域の残膜(T_L)を測定し、ステップの高さ($=T_H-T_L$)を算出した。

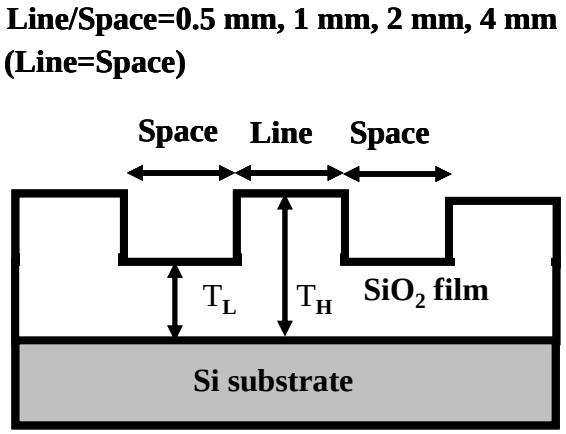


図 4.3　平坦化効率評価用パターン.

さらに、MnO_2 スラリーについて使用した場合のクリーニング方法を検討した。まず、①スクラビング→1% v/v HF 1 分間浸漬、②$HCl+H_2O_2+H_2O$ (volume ratio 1:1:48)スクラビング→1% v/v HF 1 分間浸漬の 2 通りの洗浄を比較した。①は、従来の fumed silica スラリでは、広く使われている洗浄である。

MnO_2 は、酸と H_2O_2 の混合液に容易に溶解するので、以下の洗浄についても検討した。

①$HCl+H_2O_2+H_2O$ dipping →scrubbing→HF dipping
②$HNO_3+H_2O_2+H_2O$ dipping→scrubbing→HF dipping
③$H_2SO_4+H_2O_2+H_2O$ dipping→scrubbing→HF dipping
④$HCl+H_2O_2+H_2O$ dipping→scrubbing→$HCl+H_2O_2+H_2O$ dipping
⑤$HNO_3+H_2O_2+H_2O$ dipping→scrubbing→ $HNO_3+H_2O_2+H_2O$ dipping
⑥$H_2SO_4+H_2O_2+H_2O$ dipping→scrubbing→$H_2SO_4+ H_2O_2+H_2O$ dipping

汚染評価は、砥粒成分である Mn 元素のみ Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)を使って評価した。HCl、HNO_3、H_2SO_4、HF、及び、 H_2O_2 半導体製造プロセスでは広く使われている薬品である。HCl、HNO_3、H_2SO_4、HF、及、H_2O_2 の原液の濃度は、各々、11.6、13.4、18.1、27.2、及び、10.1 mol/L である。

4-3 結果と考察

4-3-1　研磨速度

図 4.4 は、MnO_2 スラリー、及び、従来の fumed silica スラリーで研磨した時の研磨速度の圧力依存性である。回転速度は、40 rpm である。MnO_2 スラリーは、Preston の経験則には、高い圧力(0.4 kg/cm^2 以上)では従わない[19]。しかし、MnO_2 の研磨速度は 0.7 kg/cm^2 以下では、従来の fumed silica スラリーの研磨速度より大きい。一般的に、研磨圧力を低下させると高い平坦化効率が得られる。従って、MnO_2 スラリーは、従来スラリーより低い圧力で研磨できるので、高い平坦化効率が得られると考えた。

図 4.5 は、研磨圧力 0.56 kg/cm^2 における研磨速度の回転速度依存性を示す。横軸の回転速度を縦軸に研磨速度を示している。上定盤と下定盤の回転数は同じ値にした。MnO_2 スラリーの場合も従来スラリーの場合も、回転速度の上昇に従って研磨速度が向上している。

図 4.6 は、研磨圧力 0.21 kg/cm^2 における研磨速度の回転速度依存性を示す。MnO_2 スラリーの場合は、回転速度の上昇に従って研磨速度が向上している。しかし、従来の fumed silica スラリーでは、回転速度を上げても、研磨速度はほ

とんど上昇しない。これは、MnO_2 スラリーでは、低い圧力でも回転速度を大きくすると、研磨速度を十分上げることができるが、従来スラリーでは、低い圧力では研磨速度を向上できないことを示す。

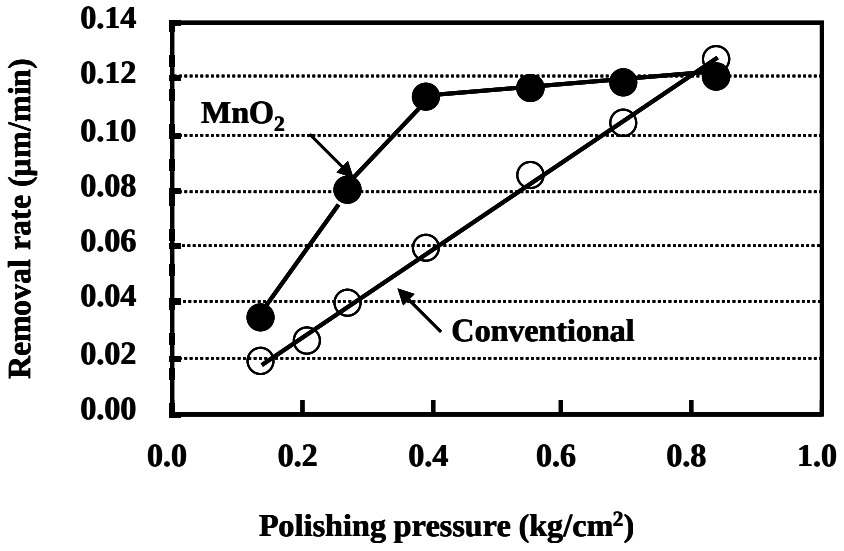


図 4.4　研磨速度の圧力依存性（回転数　40 rpm).

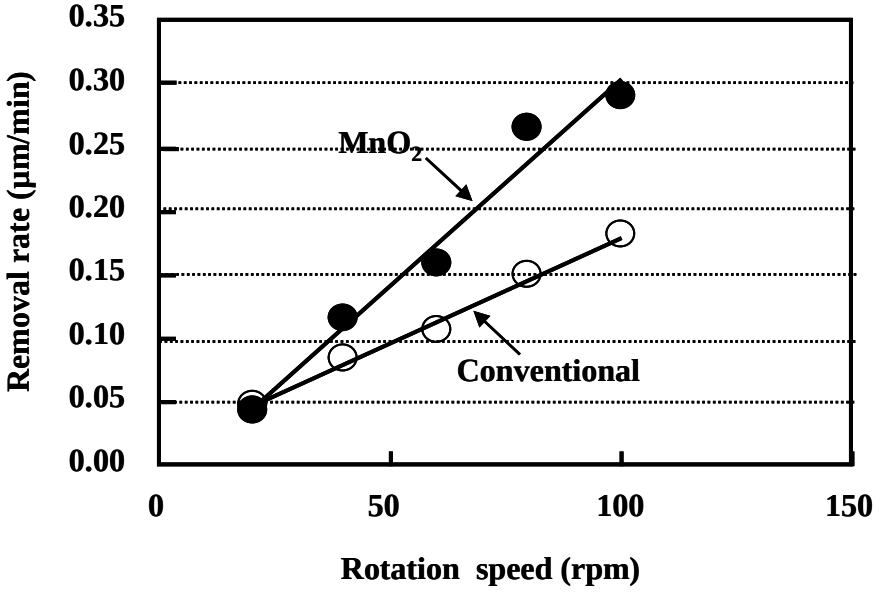


図 4.5　研磨速度の回転速度依存性（圧力 0.56 kg/cm^2).

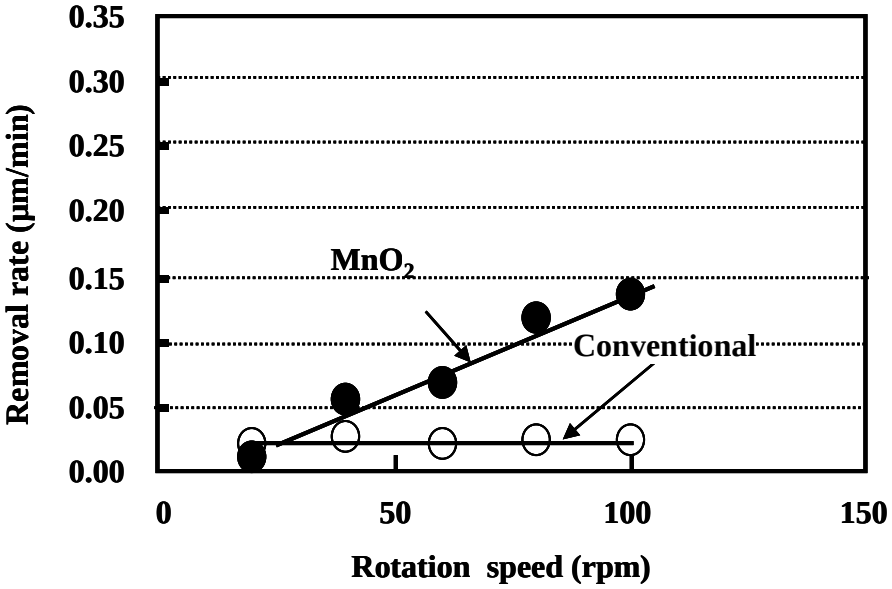


図 4.6 研磨速度の回転速度依存性 （圧力 0.21 kg/cm^2 ）.

4-3-2　平坦化効果

図 4.7 は、MnO_2 スラリーと従来の fumed silica スラリーについて、圧力 0.21 kg/cm^2、回転数 80 rpm で、評価用パターンを研磨した時の段差の変化を示す。面積 2 × 2 mm の段差を評価した。図 4.7 より、MnO_2 では、研磨時間　5 分間で、段差が 0.1 μm 以下に低減しているが、従来スラリーでは、研磨時間を 12 分間に増大しても段差が 0.35 μm 以下に低減できない。これは、MnO_2 スラリーでは、圧力　0.21 kg/cm^2 でも、十分な研磨速度を得られるが、従来スラリーでは、十分な研磨速度が得られないためであると考えた。

低い研磨圧力で研磨すると、段差の高い領域を選択的に研磨できることが知られている[5, 8]。しかし、従来スラリーでは、低い圧力で十分な研磨速度を得られない。従って、MnO_2 スラリーでは、0.21 kg/cm^2 従来スラリーでは、0.56 kg/cm^2 で研磨して平坦化能力を比較した。MnO_2 スラリーと従来スラリーの研磨速度が、ほぼ同じ(0.12 μm/min)になるように回転速度を調整した。MnO_2 スラリーの場合は、回転速度 80 rpm、従来スラリーの場合は、60 rpm である。この条件で研磨した時の段差、及び、下部の SiO_2 膜の研磨量と研磨時間の関係を図 4.8 に示す。横軸は研磨時間、左の縦軸は段差、右の縦軸は、ステップの低い領域(図 4.3 における T_H の減少量)の研磨量を示す。●は MnO_2、○は従来スラリーを示す。実線は段差を、点線は下部領域の研磨量を示す。実線で結んだ● (MnO_2)、及び、実線で結んだ○ (従来スラリー)より、研磨時間が増大するにつれ、段差は減少していることが分かる。MnO_2 スラリーの方が従来スラリーより速く段差が低減し

ている。点線で結んだ●（MnO_2）と点線で結んだ○（従来スラリー）より、両方のスラリーとも、下部領域の研磨量も研磨時間の増大とともに、増大している。しかし、MnO_2 スラリーで研磨した場合の方が従来スラリーの場合より、下部領域の研磨量が大きい。

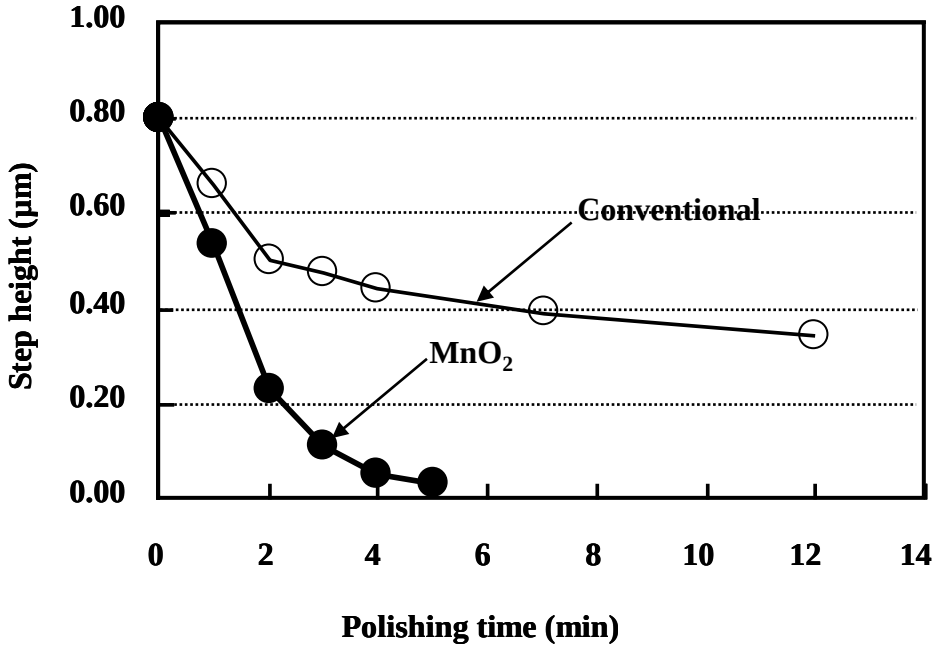


図 4.7　研磨時間の増大に伴う段差の低減比較　(0.21 kg/cm^2).

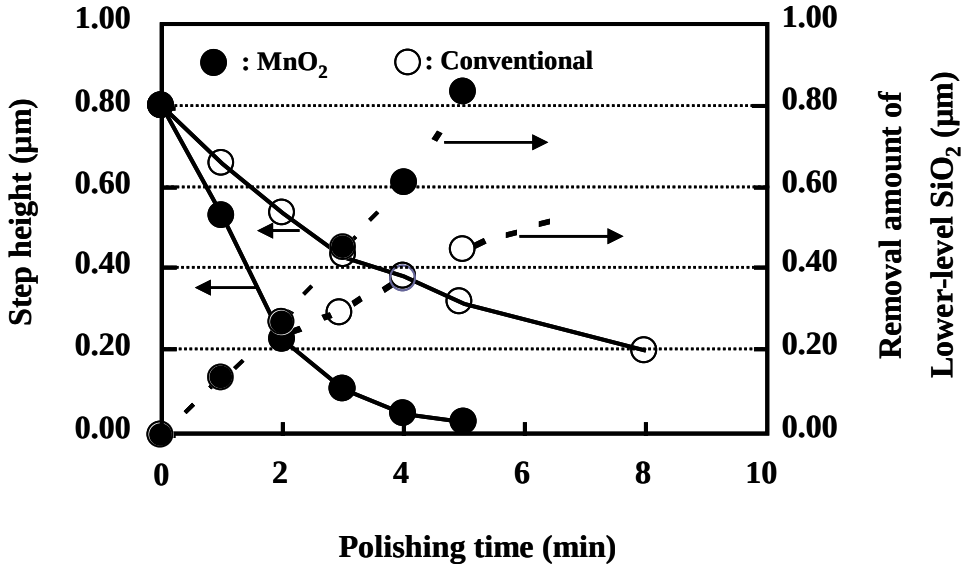


図 4.8 段差及び凹部のSiO_2膜の研磨量と研磨時間の関係
(MnO_2スラリー　0.21 kg/cm^2、従来スラリー　0.56 kg/cm^2).

MnO_2 スラリーと従来スラリーで研磨した場合の平坦化効率を明らかにするために下部領域の研磨量と段差の関係を図 4.9 にプロットした。図 4.9 より、明らかに、MnO_2 スラリーの方が従来スラリーより、少ない下部領域の研磨量で低い段差まで低減できることが分かる。更に、MnO_2 の方が低い段差まで低減できている。

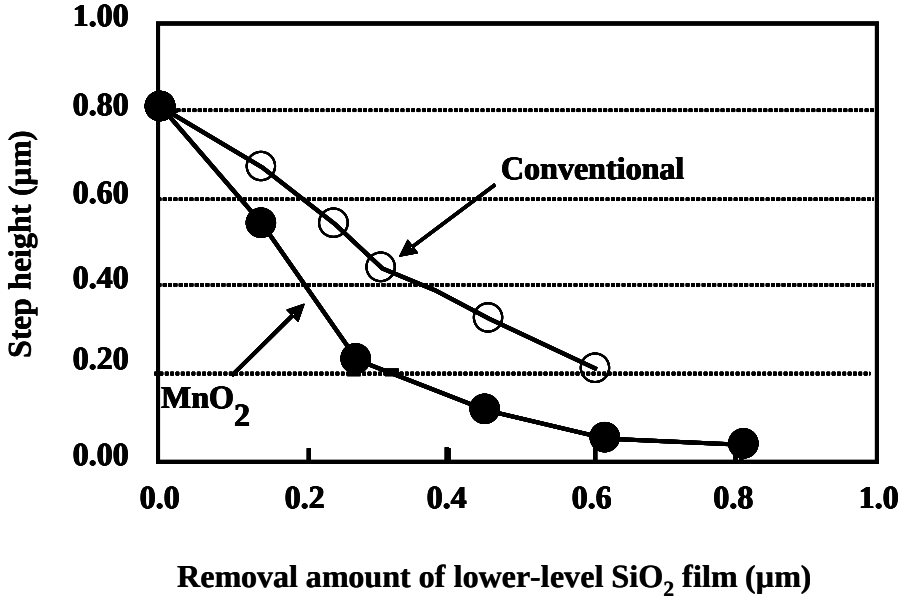


図 4.9 段差及び凹部のSiO_2膜の研磨量の関係
(MnO_2スラリー　0.21 kg/cm^2、従来スラリー　0.56 kg/cm^2).

図 4.10 は、MnO_2 スラリーで研磨した際の、平坦化の面積依存性を示す。評価した面積は、0.5 × 0.5、1 × 1、2 × 2、及び、4 × 4 mm^2 である。図 4.10 より、圧力　0.21 kg/cm^2 において、MnO_2 スラリーは、2 × 2 mm^2 以下の面積は、平坦化できるが、4 × 4 mm^2 以上の面積の段差は、十分平坦化できないことを示す。更に広い面積の段差を低減するためには、MnO_2 より研磨速度の大きいスラリーを開発する必要がある。

図 4.11 は、Al 配線上の層間絶縁膜(ILD)を MnO_2 スラリーで平坦化した後の断面 SEM 写真である。表面は平坦になっていることが分かる。スクラッチは確認されなかった。MnO_2 のモース硬度は、6-7 である[20-22]。fumed silica (SiO_2)のモース硬度は 6.5-7.0 [23]である。従来の fumed silica スラリーで PECVD の SiO_2 膜を研磨した場合において、通常、スクラッチは発生しない。MnO_2 は、fumed silica と同等或いは少し低いモース硬度なので、スクラッチは入らないのは合理的だと考察できる。

MnO_2 と SiO_2 のモース硬度がほぼ同じであるにもかかわらず、MnO_2 の方が、研磨速度が大きい。これは、MnO_2 が被加工物である SiO_2 と直接、何らかの反応をしていることを示唆している。

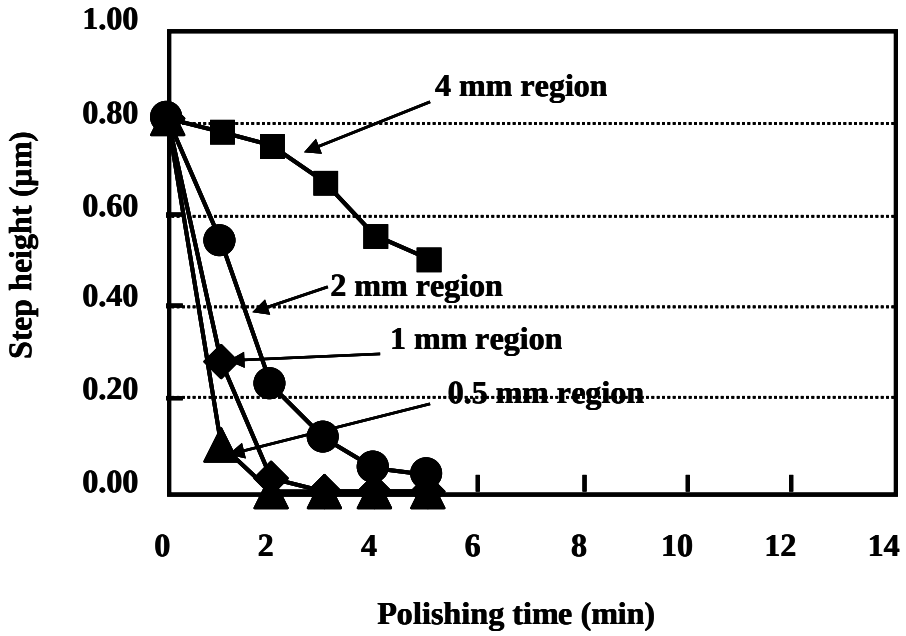


図 4.10　平坦化の面積依存性（MnO_2スラリー）.

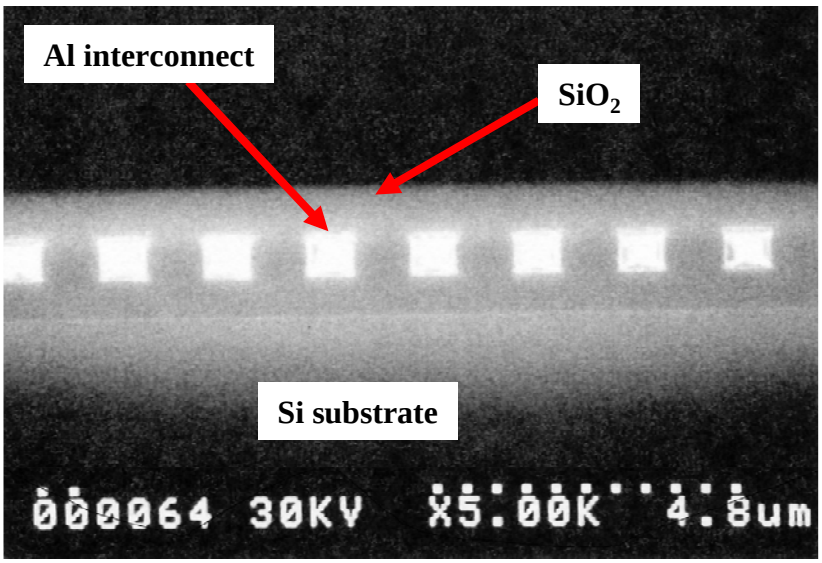


図 4.11 アルミ配線上の層間絶縁膜（ILD）平坦化後の断面SEM像.

4-3-3　CMP メカニズムの考察

ギブズ自由エネルギの比較により、MnO_2 が被加工物である SiO_2 と直接、反応する可能性を検討した。自然界には、$Mn_xSi_yO_z$ マトリックスとして、MnO_3Si、及び、Mn_2O_4Si が存在している[24]。MnO_2 と SiO_2 が反応して、MnO_3Si が生成する以下の式(1)の可能性を調べた。

$$MnO_2 + SiO_2 + H_2 \rightarrow MnO_3Si + H_2O \quad (1)$$

本章で使用する各物質の標準モル生成ギブズ自由エネルギ($\Delta_f G^0$) を表 1 に示す[24-28]。MnO_2、SiO_2、MnO_3Si、 及び、H_2O の標準モル生成ギブズ自由エネルギ ($\Delta_f G^0$)は、−465.1、−856.3、−1240.5、及び、 −237.1 kJ/mol である。 式(1)における H_2 は、スラリーの構成成分である水より供給されていると考えている。この反応式(2)のΔG は 0 kJ/mol である[42, 46]。

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (2)$$

表 4.1 標準モル生成ギブズ 自由エネルギ.

Substance	Standard ΔG_f (kJ/mol)	Ref.
MnO_2	-465.1	24
MnO_3Si	-1240.5	24
MnO_2Si_4	-1632.1	24
SiO_2	-856.3	25
H_2O	-237.1	26
O_2	0	26
H^+	0	27
H_2	0	27
Mn^{2+}	-228.1	27
H_2O_2	-120.4	28

従って、式(1))のΔG は、以下のように表せられる。

$$\Delta G = \Delta_f G^0\ (MnO_3Si) + \Delta_f G^0\ (H_2O) - \Delta_f G^0\ (MnO_2) - \Delta_f G^0\ (SiO_2)$$

$= -156.2$ kJ/mol

式(1)のΔG が 0 kJ/mol 以下であるので、式(1)は、右方向に進むと考えられる。従って、CMP 中に MnO_2 が SiO_2 と反応して MnO_3Si が生成していると予想される。MnO_3Si は砥粒である MnO_2 によって除去されると考えている。

更に、MnO_2 と SiO_2 と反応して Mn_2O_4Si が生成する式(3)の可能性を調べた。

$$2MnO_2 + SiO_2 + 2H_2 \rightarrow Mn_2O_4Si + 2H_2O \quad (3)$$

Mn_2O_4Si の$\Delta_f G^0$ は 1632.1 kJ/mol である。従って、式(3)のΔG は、以下のように算出される。

$$\Delta G = \Delta_f G^0\ (Mn_2O_4Si) + 2\Delta_f G^0\ (H_2O) - 2\Delta_f G^0\ (MnO_2) - \Delta_f G^0\ (SiO_2)$$
$$= -82.7 \text{ kJ/mol}$$

式(3)のΔG が0 kJ/mol以下である。これは、MnO_2が CMP中、SiO_2膜と直接反応してMn_2O_4Sが生成される可能性が高いことを示す。

筆者は、MnO_2スラリーでは、MnO_2がSiO_2と直接反応して、MnO_3Si 或いはMn_2O_4Sが生成され研磨が促進していると考えている。しかし、ギブズの自由エネルギの比較では、反応が必ず、起こることは証明できない。定量的に議論できる評価方法を今後、検討してゆきたい。

4-3-4　SiO_2-CMP 後の洗浄

図 4.12 は、post-CMP 後の洗浄の汚染評価結果である。Scrubbing→ HF dipping は、研磨後に scrubbing して 1% v/v HF の溶液に 1 分間浸漬したことを示す。HCl+H_2O_2 dipping→scrubbing →HF dipping は、研磨後に HCl と H_2O_2 の混合液(HCl ： H_2O_2 ： H_2O =1:1:48)に 1 分間浸漬し、scrubbing して 1% v/v HF の溶液に 1 分間浸漬したことを示す。図 4.12 より研磨後に HCl と H_2O_2 の混合液(HCl：H_2O_2 ： H_2O=1:1:48)に 1 分間浸漬し、scrubbing して 1% v/v HF の溶液に 1 分間浸漬すると、CMP 前の状態と同等或いはそれ以下の清浄度になることが分かる。

以下に示す他の可能な洗浄を検討した結果を図 4.13 に示す。

①HCl+H_2O_2+H_2O dipping→scrubbing→HF dipping
②HNO_3+H_2O_2+H_2O dipping→scrubbing→HF dipping
③H_2SO_4+H_2O_2+H_2O dipping →scrubbing→HF dipping
④HCl+H_2O_2+H_2O dipping→scrubbing→ HCl+H_2O_2+H_2O dipping
⑤HNO_3+H_2O_2+H_2O dipping→scrubbing→ HNO_3+H_2O_2+H_2O dipping

⑥H_2SO_4+H_2O_2+H_2O dipping →scrubbing→ H_2SO_4+H_2O_2+H_2O dipping

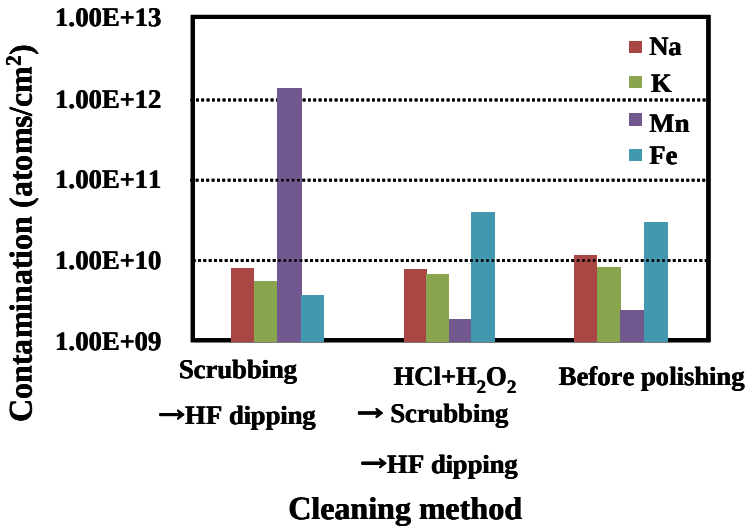


図 4.12 post-CMP 後の洗浄評価.

図 4.13 では、砥粒成分である Mn 元素のみ、ICP-MS で評価している。① HCl+H_2O_2+H_2O dipping→scrubbing→HF dipping 、② HNO_3+H_2O_2+H_2O dipping→scrubbing→HF dipping、③H_2SO_4+H_2O_2+H_2O dipping →scrubbing→HF dipping、及び、研磨前の砥粒成分である Mn の濃度は、9.90×10^8、3.60×10^9、1.70×10^9、及び、 1.60×10^9 atoms/cm^2 である。 今回行った ICP-MS では、1.0×10^{10} atoms/cm^2 以下の定量評価は、困難なので、①から③の洗浄方法を実施すると、研磨前の状態になるとみなしてよい。また、④から⑥の洗浄により、1.5×10^{11} atoms/cm^2 レベルまで砥粒は除去できるが、それ以上の砥粒の低減は、下地の SiO_2 膜を HF によりごくわずかエッチングしないと低減できないことが分かった。

4-3-5　洗浄メカニズムの考察

MnO_2 が、HCl と H_2O_2 の混合液に容易に溶解することが目視で確認できるので、式(4)の反応が進んでいると予想した。

$$MnO_2 + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2\ H_2O + O_2 \qquad (4)$$

この反応が妥当か否かを考察するために、式(4)のΔG を算出した。MnO_2、H_2O_2、H^+、Mn^{2+}、H_2O、及び、O_2 の$\Delta_f G^0$ は 各々、−465.17、−120.4、0、−228.1、−237.1、及び、0 kJ/mol である。従って式(4)のΔG は、以下のように算出される。

$$\Delta G = \Delta_f G^0\ (Mn^{2+}) + 2\Delta_f G^0\ (H_2O) + \Delta_f G^0\ (O_2) - \Delta_f G^0\ (MnO_2) - \Delta_f G^0\ (H_2O_2) - 2\Delta_f G^0\ (H^+) = -116.8\ \mathrm{kJ/mol}$$

式(4)のΔG が、0 kJ/mol 以下であるので、式(4)の反応は右方向に進むと考えられる。ギブズ自由エネルギの比較より、研磨後のウエハ表面の MnO_2 砥粒が HCl と H_2O_2 の混合液に容易に溶解することが、ΔG の比較より、可能であることが分かった。

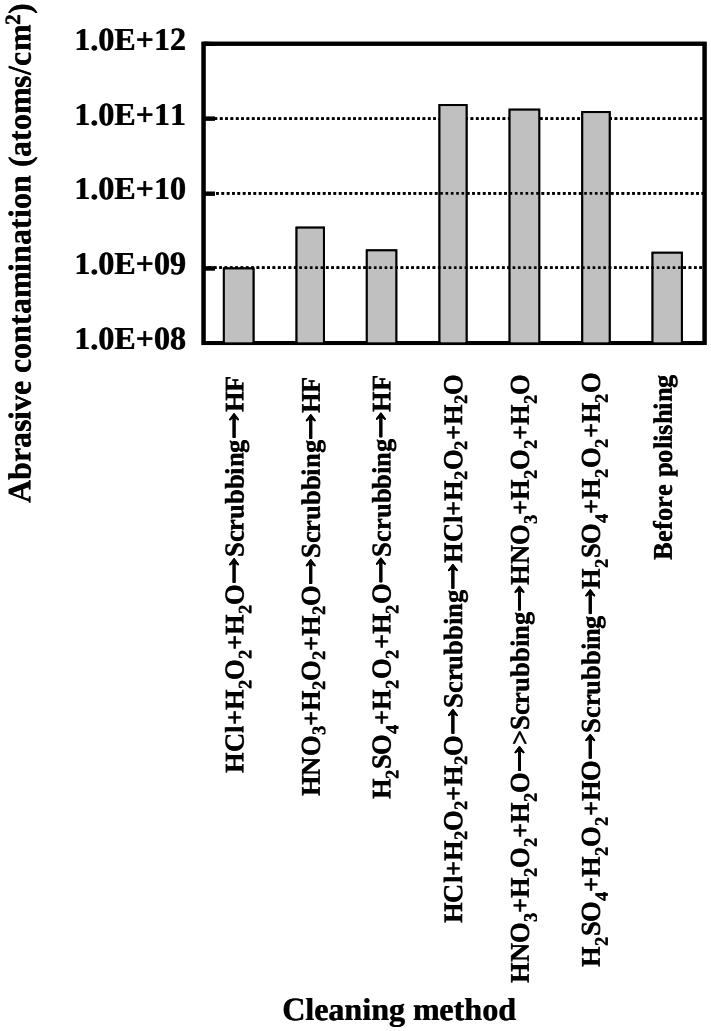


図 4.13 各種洗浄による砥粒の除去評価.

4-4　小括

世界に先駆けて、MnO_2 スラリーにより SiO_2 膜を研磨し、以下のことを明らかにした。

① MnO_2 は、低い圧力(0.21 kg/cm^2)でも十分な研磨速度を有するのが、従来の fumed silica スラリーは、十分な研磨速度を実現できない。

②MnO_2 スラリーは、面積 2.0×2.0 mm^2 までは、従来の fumed silica スラリーより下部領域の少ない研磨量で凸部を選択的に研磨できる.

③ギブズ自由エネルギの比較より、MnO_2 は、SiO_2 と CMP 中、直接反応しているために研磨速度が大きい可能性が高い。

④Post-CMP の洗浄では、酸と H_2O_2 の混合液により、砥粒成分を除去後、scrubbing を行い、HF に浸漬することにより、研磨前の清浄度になる。ギブズ自由エネルギの比較により、MnO_2 が酸と H_2O_2 の混合液に溶解することは、矛盾しない。

参考文献

1) J. K. Chu, J. S. Multani, S. K. Mitta, J. T. Orton, and R. Jecmen: Proc. VLSI Multilevel Interconnection Conf., 1986, p. 474.
2) Y. Misawa, N. Kinjo, M. Hirao, S. Numata, and N. Momma: IEEE Trans Electron Devices **34** (1987) 621.
3) P. L. Pai, A. Chetty, R. Roat, N. Cox, and C. Ting: J. Electrochem. Soc. **134** (1987) 2829.
4) H. Kojima, T. Iwamori, Y. Sakata, T. Yamashita, Y. Yatsuda: Proc. VLSI Multilevel Interconnection Conf., 1988, p. 390.
5) P. Renteln, M. E. Thomas, and J. M. Pierce: Proc. VLSI Multilevel Interconnection Conf., 1990, p. 57.
6) R. R. Uttecht and R. M. Geffken: Proc. VLSI Multilevel Interconnection Conf., 1991, p. 20.
7) H. Landis, P. Burke, W. Cote, W. Hill, C. Hoffman, C. Kaanta, C. Koburger, W. Lange, M. Leach, and S. Luce: Thin Solid Films **220** (1992) 1.
8) W. J. Patrick, W. L. Guthrie, C. L. Standley, and P. M. Schiable: J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 1778.
9) L. M. Cook: J. Non-Cryst. Solids **120** (1990) 152.
10) K. Nakamura, S. Kishii, and Y. Arimoto: Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 1525.
11) K. Nakamura, S. Kishii, and Y. Arimoto: Ext. Abst. Int. Conf. Solid State Devices and Materials, 1996, p. 142.
12) D. Stein, D. Hetherington, M. Dugger, and T. Stout: J. of Electron. Mater. **25** (1996) 1623.
13) S. Kishii, K. Nakamura, A. Ohishi, Y. Okui, R. Suzuki, and Y. Arimoto: Proc. VLSI Symp., 1996, p. 74.
14) L. David: *Handbook of Batteries* (McGraw-Hill, New York, 2002) 3rd ed., p. 1.
15) S. Parker: *McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology* (McGraw-Hill, New York, 1992) 7th ed., vol. **10**, p.369.
16) A. Kozawa and R. A. Powers: J. Chem. Edu. **49** (1972) 587.
17) R. K. Iler: *The Chemistry of Silica* (John Wiley & Sons, New York, 1979) p. 11.
18) W. Kulisch, T. Lippmann, and R. Kassing: Thin Solid Films **174** (1989) 57.
19) F. W. Preston: J. the Soc. of Glass Technol. **XI** (1927) 214.
20) W. Schumann: *Minerals of the World* (Sterling Publishing, New York, 2008) 2nd ed., p. 176.
21) J. N. Plendl and P.J. Gielisse: Phys. Rev. **125**, (1962) 828.

22) S. Kishii, A. Hatada, Y. Arimoto, S. Kurokawa, and T. K. Doi: Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 076502-1.
23) H. S. Lee, D. I. Kim, J. H. An, H. J. Lee, K. H. Kim, and H. Jeong: Manuf. Technol. **59** (2010) 333.
24) D. R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 5-21.
25) D. R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 5-84.
26) D. R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 5-76.
27) D. R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 5-85.
28) D. R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 5-18.

第 5 章　SiO_2-CMP 用の酸化マンガンスラリー(Mn_2O_3)

5-1　緒言

前章において、SiO_2膜を MnO_2 で研磨できることを明らかにした。第 2 章で示したように酸化マンガンは、Mm_2O_7、MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、及び、MnO の 5 種類の化合物が存在する。更に、高い研磨速度を得られる可能性を検討した。Mm_2O_7 は、非常に酸化作用が高いため、スラリーとしては、危険だと判断し、安定な物質として存在する MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、及び、MnO を砥粒とするスラリーの研磨速度を予備実験で評価した。Mn_2O_3 がもっとも高い研磨速度を実現できることを明らかにし、この砥粒について、従来の fumed silica スラリーと比較した。

最近、半導体ビジネスの持続可能な発展を実現するために、産業廃棄物の低減の重要性が議論されている。ＣＭＰプロセスにおいても、使用済みスラリーの低減が必要であると議論されている[1-3]。SiO_2膜の研磨では、従来 fumed silica (SiO_2)スラリーが広く使われており[4-8]。従来スラリーにおいても、使用済みスラリーの低減のため、スラリーの循環使用によるリユース、及び[9-13]、回収再生(英語文、re-manufacturing と表現)[14, 15]の研究がなされている。 本章では、リユースはＣＭＰプロセス中において、循環使用により複数回使用することを意味し、回収再生は、使用済みスラリーからスラリーを新たに作製することと定義する。リサイクル(英語では recycle と表記)は、二つの意味を含むことがあるので、本章では使用しない。

しかし、実際の生産現場では、新しいスラリーを一回きりしか使用しない。つまり、リユースはされず、また、回収再生もなされていない。従来の fumed silica スラリーでは、スラリーの循環使用によるリユース中にスラリーが純水により薄まるので、リユースの実現は困難である。更に、従来 fumed silica スラリーでは、使用済みスラリーからシリカ砥粒成分だけを取り除くのが至極困難なため、従来 fumed silica スラリーでは、回収再生が極端に困難である。

fumed silica スラリーは広く使われているが、シリカという材料に起因した特性により、研磨速度の向上、回収再生の実現、循環利用によるリユースの実現が困難である。高い研磨速度が実現すると、スループットの向上だけでなくスラリーの使用量が低減する、スラリーの再利用が可能になると、スラリーの使用量が低減する、また、回収再生が実現すると更に産業廃棄物が低減する。酸化マンガンスラリーがこれらの要求を満たす可能性があると考え、世界で初めて、Mn_2O_3 を砥粒とするスラリーを作製して、SiO_2-CMP を行った[16-18]。

5-2　予備実験

スラリーとして使用できる 4 種類の酸化マンガン（MnO_2、 Mn_2O_3、 Mn_3O_4、MnO）の研磨速度を評価した。MnO_2は、電解によって形成した。Mn_2O_3は、MnO_2を 900℃の熱処理をして形成したもの、Mn_3O_4は、MnO_2を 1000℃の熱処理をしたものである。MnO は、試薬品である MnO を評価した。試薬品の MnO の作製方法は不明である。各スラリーの研磨速度を図 5.1 に示す。メカニズムは、分からないが Mn_2O_3を砥粒とするスラリーが一番大きい研磨速度が得られると判断し、Mn_2O_3 スラリーの作製条件の最適化を行い、以下の実験を行った。

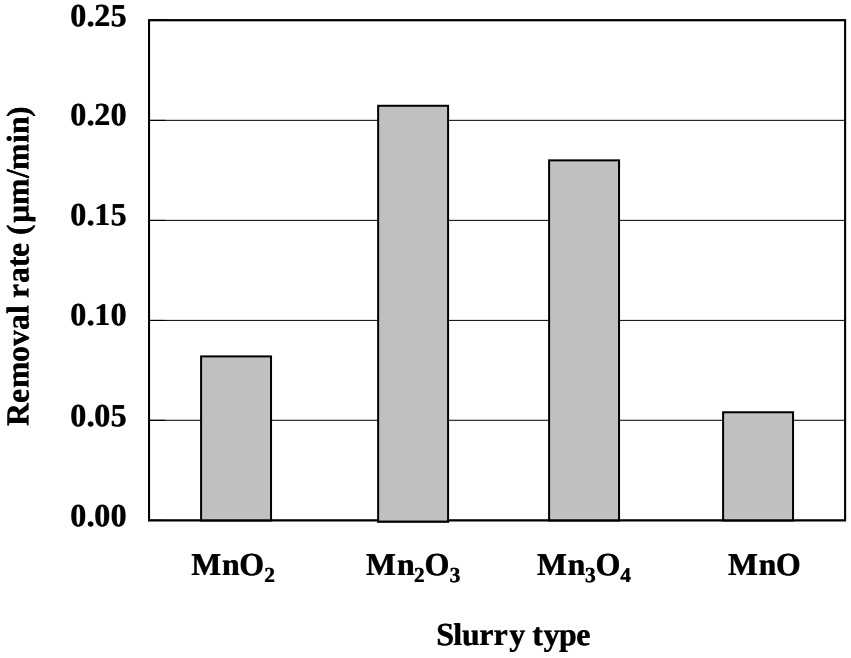


図 5.1　各種酸化マンガンスラリーの研磨速度比較.

5-3 実験

5-3-1　Mn_2O_3スラリーの作製方法

図 5.2にMn_2O_3スラリーの作製方法を示す。Mn^{2+}を硫酸溶液に溶解させて、電気分解をして陽極にMnO_2を形成する。Mn_2O_3を得るために、このMnO_2を空気中で900℃に加熱した[19-21]。これを微粉砕(ミリング)して、スラリーの砥粒とした。

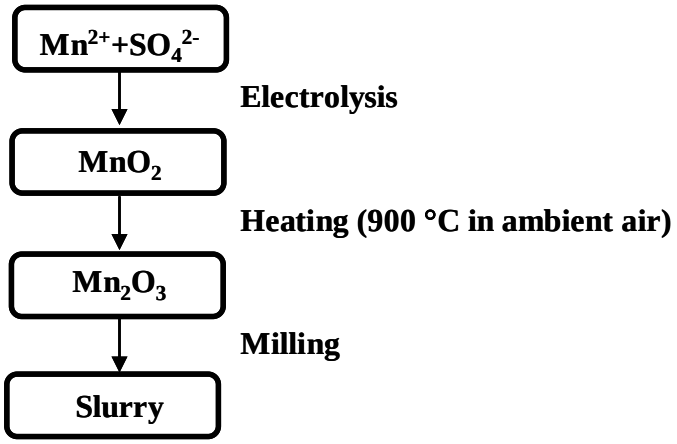


図 5.2　Mn_2O_3スラリーの作製方法.

5-3-2　実験方法

表5.1に、CMP条件を示す。下定盤の大きさは、12インチ、研磨布は、IC1000/SUBA400 (Supplier: Nitta Haas)を使った。圧力(downforce)は0.21 kg/cm^{2}である。研磨したウエハは、6インチウエハで、これをwet酸化して形成した酸化膜(SiO_2)を研磨した。Mn_2O_3とMnO_2、及び、従来のfumed silicaスラリーの研磨速度を比較した。次に、各スラリーの研磨速度の濃度依存性を調べた。濃度は各スラリーを純水により薄めて砥粒濃度を低下させて研磨速度を評価した。次に、パッドコンディショングをせず連続研磨を行った。

表 5.1 CMP条件.

Turntable diameter (in.)	**12**
Downforce (kg/cm^2)	**0.21**
Polishing pad	**IC1000/SUBA400**
Head/turntable speed (rpm)	**60/60**
Wafer diameter (in.)	**6**
Film	**Thermally grown SiO_2**

5-3-3　スラリーの回収再生

図 5.3は、本論文で提案している使用済み酸化マンガンスラリーからの再生純化プロセスである。回収した使用済みスラリーの中には、Mn_2O_3、及び、MnO_2の使用済みスラリーに加えて、他のプロセスで使用しているシリカスラリ、コンディショニングで発生した研磨布のパッドのカス、破損したウエハが含まれている。これらをH_2SO_4、及び、H_2O_2の混合液にいれた。図 5.3に示すように、MnO_2とMn_2O_3は、以下の式に示すように容易に溶解すると考えた。

$$Mn_2O_3 + 4H^+ + H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + O_2$$
$$MnO_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + O_2$$

溶解すると、Mn^{2+}になると考えられる。シリカスラリ、コンディショニングで発生した研磨布のパッドのカス、破損したウエハは、H_2SO_4、及び、H_2O_2の混合液に容易には溶解しない。フィルタリングにより、Mn^{2+}以外の成分(シリカ、研磨布のカス、及び、ウエハの破片)は、フィルターを通過できないので除去されるが、Mn^{2+}は、通過する。フィルタリング後、硫酸の濃度を調整し、図 5.2に示す方法でMn_2O_3を作製し、研磨速度を評価した。

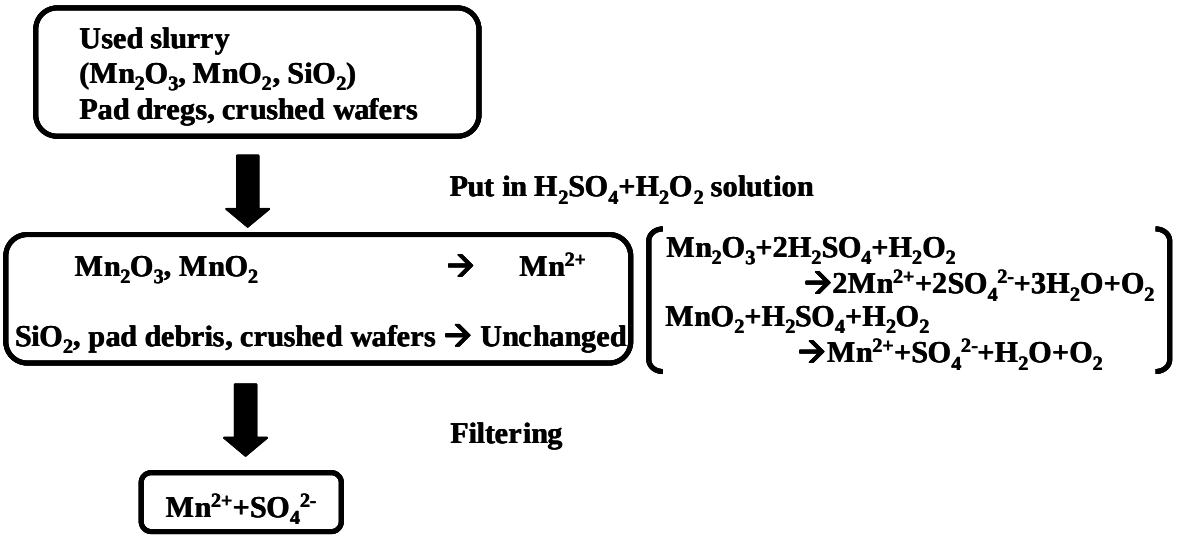


図 5.3 使用済みスラリー再生のための純化プロセス.

5-4　結果及び考察

5-4-1　熱処理による砥粒の作製

図 5.4は、原料であるMnO_2 (a)とそれを大気中で、900℃で熱処理したサンプ

ル(b)のXRDの結果を示す。MnO_2 [22]とMn_2O_3 [23]のXRDのピークを図 5.4に示している。図 5.4 (a)より熱処理前のサンプルは、MnO_2であることが、図 5.4(b)より、熱処理後のサンプルがMn_2O_3であることが確認できる。図 5.4(b)において、MnO_2のピークは確認されない。従って、熱処理後のサンプルでは、MnO_2は、XRDの検出限界以下レベルであると考えられる。一般にXRDの検出限界は、1%以下である。図 5.2に示すように本実験では、MnO_2を900℃で熱処理後、室温にまで冷却しているが、昇温後にMn_2O_3になったサンプルが、冷却中にMnO_2には、変化していないことが分かる。

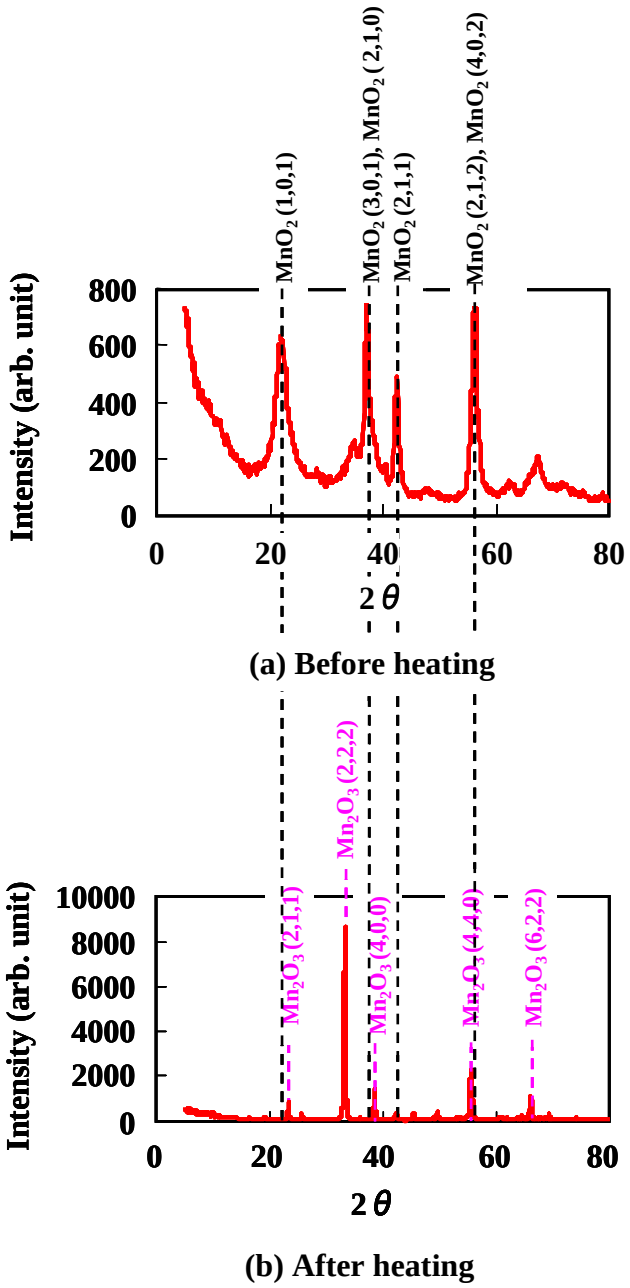


図 5.3　熱処理前のMnO_2 (a)及び、900度の熱処理後のサンプル(b)の X-ray diffraction (XRD).

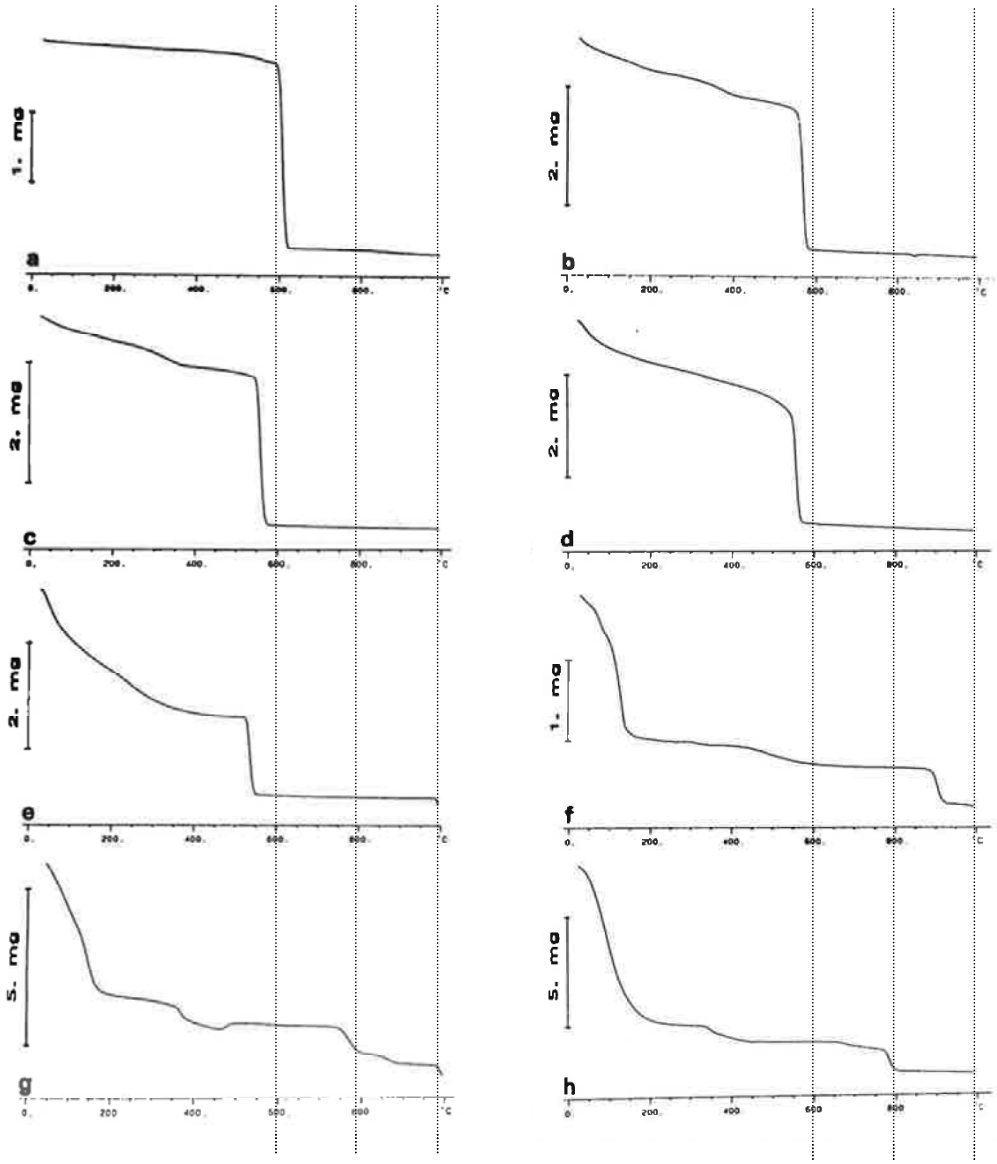


図 5.5 各種酸化マンガンのThermogravimetry (TG) カーブ
((a) β-MnO_2 (refluxed), (b) γ-MnO_2 (Faradiser WS), (c) γ-MnO_2 (refluxed), (d) ε-MnO_2 (Faradiser M) (e) ε-MnO_2 (ozone method), (f) $Na_4Mn_{14}O_{27}$-$9H_2O$, (g) Glemser's "δ-MnO_2, (h) Z disordered phyllomanganate after Murray).

出典：R. Giovanoli: Thermochimica Acta **234** (1994) 303.

図5.5に各種酸化マンガンの典型的なThermogravimetry (TG)カーブを示す[19]。MnO_2を昇温しながら、MnO_2の質量の変化を評価している。横軸に昇温時の温度、

縦軸に、サンプルの質量を示す。8種類すべてのサンプルにおいて、昇温中、質量が急激に低下する温度が存在する。これは、MnO_2が、昇温中のある一定の温度で還元されて、Mn_2O_3になったためである。典型的なMnO_2であるサンプルa、b、c、d、eでは、今回、筆者が行った900℃の熱処理により、MnO_2からMn_2O_3に変化していると考えれらる。図 5.6にMn_2O_3砥粒のTEM像を示す。一次粒子径は、約 0.2 μmである。

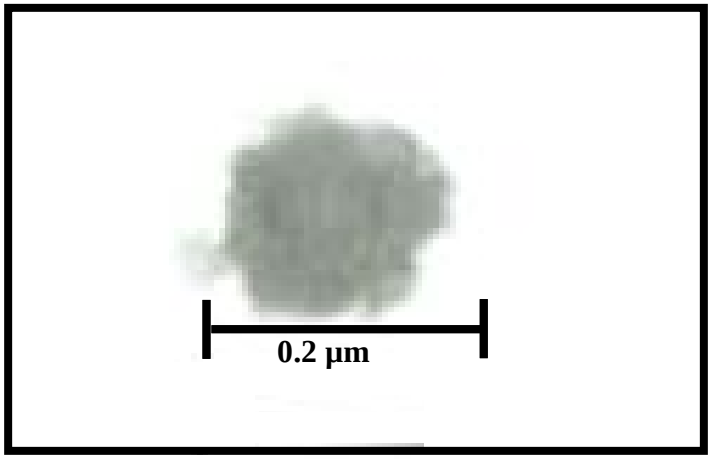


図 5.6 Mn_2O_3 砥粒のTEM像.

5-4-2　研磨速度及び CMP メカニズムの考察

図 5.7に、Mn_2O_3、MnO_2、及び、従来のfumed silica スラリーの研磨速度を示す。Mn_2O_3は従来のfumed silica スラリと比較して4倍、MnO_2スラリーの3倍の研磨速度を実現できる。Mn_2O_3スラリーは、従来のfumed silica スラリーと比較して4倍程度の研磨速度を実現できるので、Mn_2O_3とSiO_2の間でCMP中に化学反応が起こる可能性を調べた。

Mn_2O_3 (bixbyite)と SiO_2 (quartz)のモース硬度は、各々、6-6.5 [24]と 7 [25]である。 Mn_2O_3 と SiO_2 のモース硬度が同等であるにもかかわらず、Mn_2O_3 の研磨速度が、4 倍大きい理由は、CMP 中に直接 SiO_2 膜と反応しているとためであると推測した。自然界には、$Mn_xSi_yO_z$ マトリックスとして、MnO_3Si と Mn_2O_4Si が存在する[26]。Mn_2O_3 と SiO_2 が反応して MnO_3Si が生成して研磨が進む可能性を調べるため、式(1)のギブズ自由エネルギのΔG の比較を行った。

$$Mn_2O_3 + 2SiO_2 + H_2 \rightarrow 2MnO_3Si + H_2O \quad (1)$$

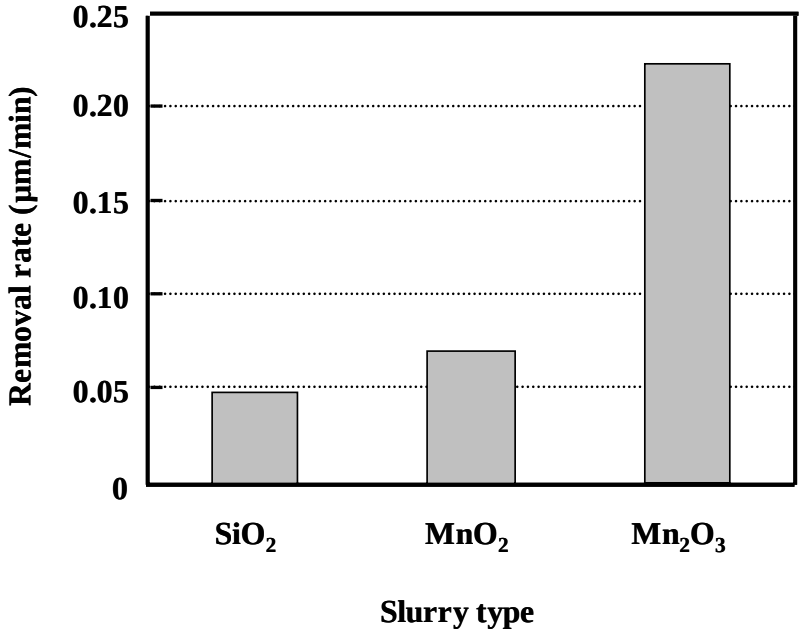


図 5.7 従来スラリー（SiO_2), MnO_2スラリー及び, Mn_2O_3スラリーの研磨速度.

この章で利用する各物質の標準ギブズ生成エネルギ($\Delta_f G^0$)を表 5-2 に示す[27-31]。Mn_2O_3、SiO_2、MnO_3Si、及び、H_2O の$\Delta_f G^0$は、各々、 −881.1 [26]、−856.288 [27]、−1240.5 [26]、及び、−237.1 kJ/mol [28]である、式(1)において、H_2 は、式(2)に示すように水に存在している H^+から供給されると考えた。

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (2)$$

式(2)において、ΔG は 0 kJ/mol である[28]。式(1)におけるΔG は、以下のようにあらわされる。

$$\Delta G = 2\Delta_f G^0(MnO_3Si) + \Delta_f G^0(H_2O) - \Delta_f G^0(Mn_2O_3) - \Delta_f G^0(SiO_2)$$
$$= -124.4 \text{ kJ/mol}$$

式(1)のΔG が 0 kJ/mol 以下であるので、Mn_2O_3 が SiO_2 と反応して、MnO_3Si が生成していると、考えられる。MnO_3Si は、CMP 中に Mn_2O_3 砥粒に除去されると推測できる。

更に、Mn_2O_4Si が生成される可能性も、式(3)のΔG を計算して調べた。

$$Mn_2O_3 + SiO_2 + H_2 \rightarrow Mn_2O_4Si + 2H_2O \quad (3)$$

表 5.2 標準モル生成ギブズ自由エネルギ.

Substance	Standard Gibbs Free energy (kJ/mol)	Ref.
Mn_2O_3	-881.1	26
MnO_3Si	-1240.5	26
MnO_2Si_4	-1632.1	26
SiO_2	-856.3	27
H_2O	-237.1	28
H^+	0	29
H_2O_2	-120.4	30
Mn^{2+}	-228.1	29
O_2	0	31
MnO_2	-465.1	26

Mn_2O_4Si の$\Delta_f G^0$は、1632.1 kJ/mol [26]であるので、式(3)のΔG は、以下のように算出される。

$$\Delta G = \Delta_f G^0(Mn_2O_4Si) + \Delta_f G^0(H_2O) - \Delta_f G^0(Mn_2O_3) - \Delta_f G^0(SiO_2)$$
$$= -131.9 \text{ kJ/mol}$$

式(3)のΔGは0 kJ/mol以下であるので、 これは、Mn_2O_3 砥粒は、化学的にSiO_2 膜と反応して、Mn_2O_4Siを生成する可能性が高いことを示す。Mn_2O_4Si は、CMP中に、Mn_2O_3 砥粒により除去されると考えられる。筆者は、Mn_2O_3とSiO_2との間で化学反応が起こることにより、Mn_2O_3スラリーの研磨速度が向上していると考えている。Mn_2O_3でSiO_2膜を循環研磨により研磨すると、わずかであるが、Mn_2O_3スラリーのpHが上昇している[53]。この実験では、式(2)の反応が研磨中に起こり、pHが上昇しているとは、特定できないが、式(2)の反応が研磨中に起こることが合理的であると考えられる。ギブズの自由エネルギの比較では、反応が必ず、起こることは証明できない。定量的に議論できる評価方法を今後、検討してゆきたい。

図 5.8に研磨速度の砥粒濃度依存性を示す。薄める前の従来のfumed silicaスラリーの砥粒濃度は、12 wt%である。薄める前のMn_2O_3とMnO_2スラリーの砥粒濃

度は、ともに、10 wt%である。従来のfumed silica スラリーの研磨速度は、砥粒濃度の減少に伴いほぼ比例して研磨速度が低下する。MnO_2の研磨速度は、砥粒濃度　7 wt%.以下で低下する。これらのスラリーに対して、Mn_2O_3 スラリーの研磨速度は、砥粒濃度が 1 から10 wt%までの間でほぼ、一定である。Mn_2O_3 スラリーは、細かい砥粒濃度の制御なしにほぼ一定の研磨速度を実現できる。この特性は、循環研磨のスラリーの再利用に特に有効である。

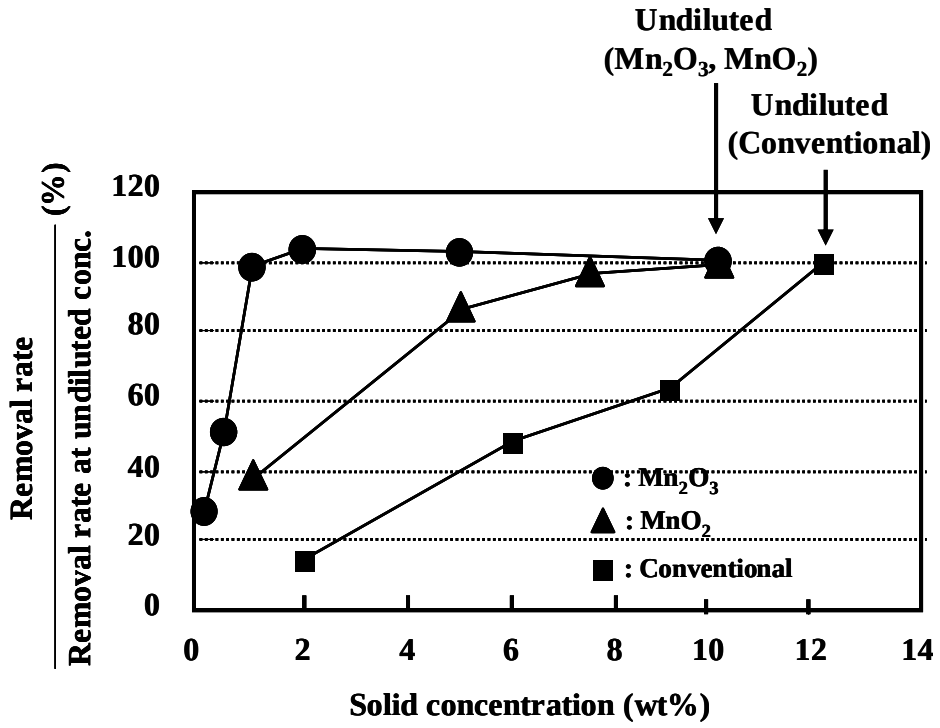


図 5.8 研磨速度の砥粒濃度依存性 .

図 5.9に従来のfumed silicaスラリーとMn_2O_3スラリーを　パッドコンディシニングをせず、連続研磨した研磨速度の変化を示す。従来のfumed silica スラリーの研磨速度は、研磨回数が増大するにつれて、研磨速度が低下するが、Mn_2O_3スラリーの研磨速度は、一定の高い値を維持している。これは、Mn_2O_3スラリーは、パッドコンディショニングを劇的に低減できることを意味する。パッドコンディショニングの低減は、循環研磨によるスラリーの再利用に有効である。これは、循環研磨中にパッドコンディショングによって削り取られた研磨布のカスを除去することが困難なためである。更に、パッドコンディショングの低減は、研磨布の寿命を延ばしコストを削減し、スループットを向上する。Mn_2O_3スラリーのpH は6-7 であるため[32]、Mn_2O_3 スラリーでは、パッドを劣化させて

いないと考えている。従来のfumed silicaスラリーでは、コンディショニングをしないと研磨速度が低下することは公知である。筆者は、従来のfumed silicaスラリーでは、アルカリに調整するために添加しているKOHにより、研磨布表面が研磨中に劣化すると考えている[33-35]。

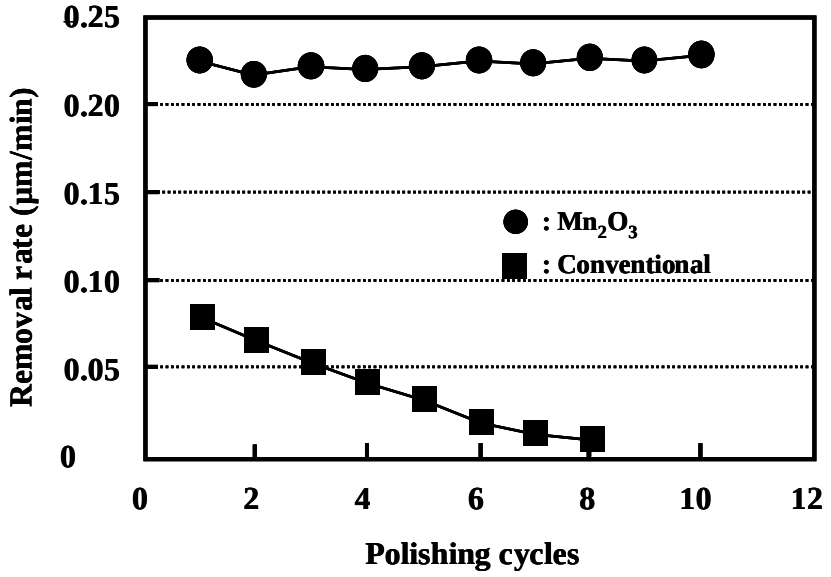


図 5.9 連続研磨した場合の研磨速度の変化（パッドコンディシニング無し）.

5-4-3　スラリーの回収再生

図 5.10(a)から(c)は、(a) 使用済みスラリーを回収後、(b) H_2SO_4+H_2O_2 混合液に溶解後、(c)フィルタリングにより不純物を除去後の目視写真を示す。図 5.10(a)における黒い領域は、MnO_2、及び、Mn_2O_3スラリーの色である。図 5.10(b)が濁っているのは、MnO_2及びMn_2O_3は、H_2SO_4+H_2O_2 混合液に溶解しているが、使用済みスラリーの中にシリカや研磨布のカスは、H_2SO_4+H_2O_2 混合液に溶解しないためである。図 5.10(c)では、フィルタリング後に透明な液が得られている。注意深くみると、Mn^{2+}の色であるピンク色が確認できる。使用済みスラリーに含まれていたシリカや研磨布のカスは、H_2SO_4+H_2O_2 混合液に溶解しないため、フィルタリングによって除去されている。図 5.10に示すように、Mn_2O_3及びMnO_2は、H_2SO_4+H_2O_2によって、容易に溶解するので、このような手法で砥粒成分を回収することができる。しかし、従来のスラリーに使われているfumed silica (SiO_2)或いは、アルミナ(Al_2O_3)は、非常に安定な物質であるため、使用済みスラリーに研磨布カス、破損したウエハの破片が存在すると、砥粒成分のみを回収することができない。フィルタリングによって回収された液の中には、H_2O_2

が含まれているが、これは加熱することにより、除去できる。その後、H_2SO_4及びMn^{2+}の濃度調整を行った後、図 5.2に示す手順でスラリーの再生が可能となる。

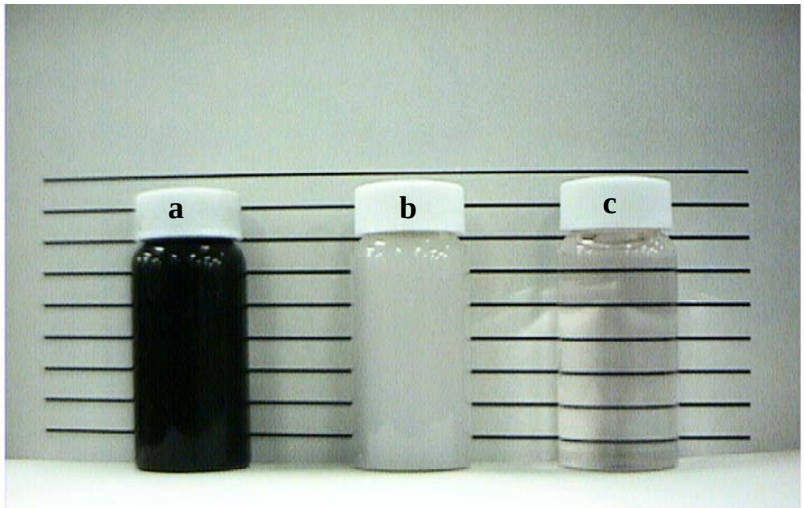


図 5.10 使用済みスラリー回収後の純化中の写真
(a) 使用済みスラリー回収直後, (b) H_2SO_4+H_2O_2 浸漬後, (c)フィルタリリング後.

図 5.11は、フィルタリングによって除去された不純物を示す。フィルタリングによって、実際にMnO_2及びMn_2O_3以外の成分が除去できていることが分かる。図 5.10及び図 5.11は、たとえ使用済みスラリーに酸化マンガンスラリーの成分、シリカスラリ、研磨布カス、破損したウエハが混入していても、使用済みスラリーから除去し、Mn_2O_3 或いはMnO_2 を回収再生できること示す。

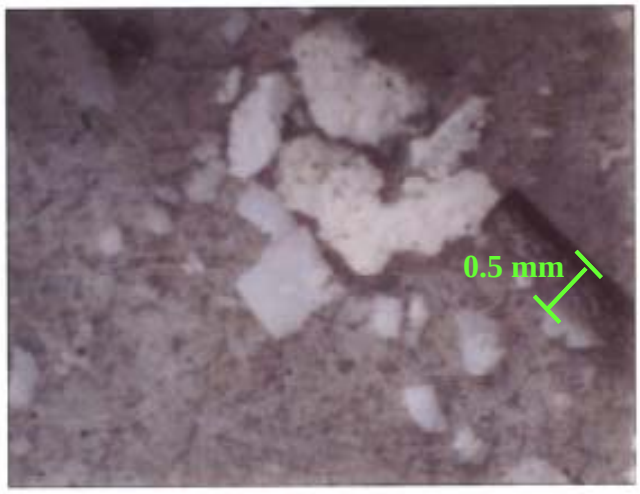


図 5.10 フィルタリングによって除去された不純物の光学顕微鏡写真.

5-4-4　回収再生後スラリーの研磨速度及び回収再生メカニズムの考察

Mn_2O_3 及び MnO_2 が、化学的に H_2SO_4 と H_2O_2 の混合液に溶解する反応が式(4)及び式(5)により溶解しているか否かを検討するために、式(4)及び式(5)のギブズ自由エネルギの変化 ΔG を算出した。

$$Mn_2O_3 + 4H^+ + H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 3H_2O + O_2 \quad (4)$$
$$MnO_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + O_2 \quad (5)$$

Mn_2O_3、H^+、 H_2O_2、Mn^{2+}、H_2O、O_2 、及び、MnO_2 の標準自由ギブズエネルギ$\Delta_f G^0$は、各々、−881.1 [26]、0 [29]、 −120.4 [30]、 −228.1 [31]、 −237.1 [28]、 0 [31]、 及び 、−465.1 kJ/mol である[26]。従って、式(4)及び式(5)のΔG は、以下のように算出される。

$$\begin{aligned}
\text{式(4)の}\Delta G &= 2\Delta_f G^0(Mn^{2+}) + 3\Delta_f G^0(H_2O) + \Delta_f G^0(O_2) \\
&\quad - \Delta_f G^0(Mn_2O_3) - 4\Delta_f G^0(H^+) - \Delta_f G^0(H_2O_2) \\
&= -2 \times 228.1 - 3\times 237.1 - 0 + 881.1 + 0 + 120.4 \\
&= -166.09
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{式(5)の}\Delta G &= \Delta_f G^0(Mn^{2+}) + 2\Delta_f G^0(H_2O) + \Delta_f G^0(O_2) \\
&\quad - \Delta_f G^0(MnO_2) - 2\Delta_f G^0(H^+) - \Delta_f G^0(H_2O_2) \\
&= -2 \times 228.1 - 2\times 237.1 - 0 + 465.1 + 0 + 120.4 \\
&= -116.86
\end{aligned}$$

式(4)及び式(5)のΔG はともに　0 kJ/mol 以下であるので、式(4)及び式(5)の反応は進んでいると考えられる。実際に反応している様子を観察すると、気体が発生し、且つ Mn_2O_3 及び MnO_2 の黒い色が透明になっていくことが確認できるので、式(4)及び式(5)の反応が実際に起こっていると考察できる。これに対し、silica [36]及び Si [37]は、pH 6 以下では反応しない。このため、使用済みスラリーから酸化マンガンスラリーの成分である Mn^{2+} を容易に抽出できる。

使用済みスラリーから回収再生したスラリー (re-manufactured slurry)と回収再生品でない新しいスラリー(fresh slurry)の研磨速度を評価した。パッドコンディショニングをせず10回連続で各々研磨した。この結果を図 5.12に示す。両方のスラリーの研磨速度は、ほぼ完全に一致する。これは、図 5.10及び図 5.11に示す簡単な純化を行った後、再生をしても、新規のスラリーと同じ研磨特性を示している。この回収再生方法は、原理的に再生回数に制限はないと考

えている。使用済みスラリーの回収再生は、使用済みスラリーの量を劇的に低減できる。

本章では、SiO_2-CMPの回収再生の実験結果である。しかし、各種の酸化マンガンにより、SiC、低誘電率絶縁膜、Cu、Cuのバリア膜、及び、ガラスを研磨できることが報告されている。これらの用途においても、回収再生が可能であると期待できる[38-46]。

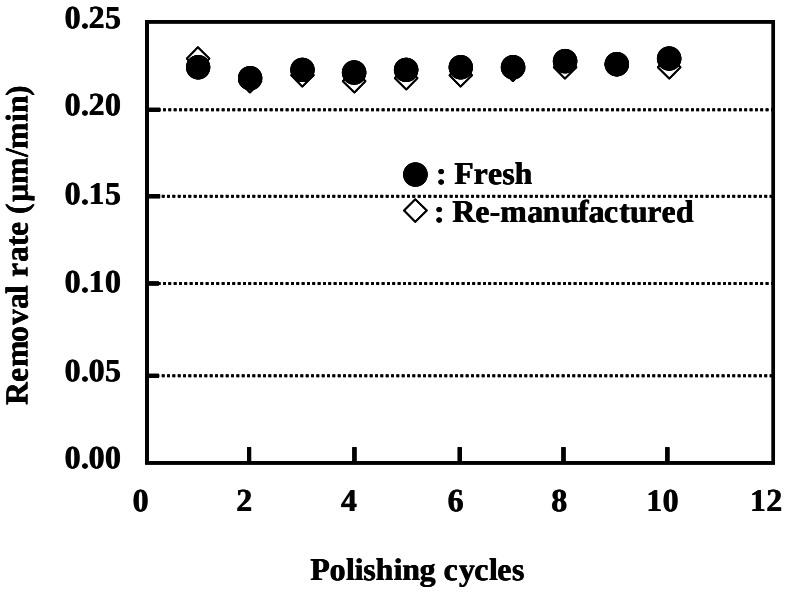


図 5.12 回収再生したスラリー (re-manufactured slurry)と新しいスラリー(freshスラリ)の研磨速度.

5-5 小括

世界に先駆けて、SiO2膜を各種の酸化マンガンスラリー(MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、MnO) で研磨し、Mn_2O_3が最も高い研磨速度を実現できることを明らかにし、以下のことが分かった。

① MnO_2を、900℃に加熱するとMn_2O_3を作製できる。

② Mn_2O_3スラリーの研磨速度は、従来のfumed silicaスラリーより、4 倍大きい。

③ Mn_2O_3 スラリーは、砥粒濃度が 1 から 10 wt%の範囲において、ほぼ一定の研磨速度を実現できる。従来の fumed silica スラリーは、砥粒濃度の低減とともに研磨速度は、低減する。

④ Mn_2O_3 スラリーは、連続 10 回の研磨では、コンディショニングをせずとも、一定の研磨速度を実現できる。従来の fumed silica スラリーは、パッドコ

ンディショニングをしないと、研磨速度が単調に減少する。
③及び④の特徴は、スラリーの循環使用のリユースに適している。

さらに、fumed silica スラリー、研磨布のカス、及び、破損したウエハを含む使用済みスラリーを回収して、Mn_2O_3スラリーを再生し以下のことが分かった。
⑤Mn_2O_3 とMnO_2は、H_2SO_4 と H_2O_2 の混合液に容易に溶解するので、使用済みスラリーから酸化マンガンスラリーの成分であるMn^{2+}を容易に抽出できた。
⑥使用済みスラリーから回収再生したスラリーと新規に作製したスラリーと研磨速度を比較した結果、10回の連続研磨で、同じ研磨速度を再現した。
⑤ 及び⑥のより、酸化マンガンスラリーは回収再生が容易だといえる。

ギブズ自由エネルギの比較により、以下のことが分かった。
⑦Mn_2O_3 は、SiO_2膜と直接化学反応をおこしているため、従来スラリーと比較して高い研磨速度を実現できると考えられる。
⑧MnO_2 及びMn_2O_3は、酸と過酸化水素水の混合液に容易に溶解できるのは、合理的である。

参考文献

1) International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009 edition, Interconnect, p. 62.
2) International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009 edition, Environment, Safety, and Health p. 7.
3) J. M. Dietrich: Proc. of the International Symposium on Electronics and Environment, 2004, p. 168.
4) M. Krishnan, J. W. Nalaskowski, and L. M. Cook: Chem. Rev. **110** (2010) 178. (1)
5) M. R. Oliver: in *Chemical Mechanical Planarization of Semiconductor Materials* ed. M. R. Oliver (Springer-Verlag, Berlin, 2004) p. 12.
6) S. Li, G. Gaudet, F. Sun, and A. Naman: J. of the Electrochem. Society 157 [11] (2010) H1061.
7) L. M. Cook: J. Non-Crystal Solids 120 (1990) 152.
8) M. Tomozawa: Solid State Technol. **40** [7] (1997) 170.
9) M. Sugiyama, D. King, L. Chans, J. Degraffeneid, H. Nguyen-Ngoc, and A. Philipossian: Microelectronic Engineering **77** [3-4] (2005) 266.
10) P. Levy, S. Rader, P. Lefevre, K. Ina, F. Shadman, M. Sugiyama, and A. Philipossian: Extended abstracts of 204th　ECS, 2003, p. 928.
11) T. F. A. Bibby, J. A. Adams, K. Holland, G. A. Krulik, and P. Parikh, Thin Solid Films **308-309** (1997) 538.
12) J. G. Park, K. J. Lee, and M. S. Kim: Extended abstracts of 204th　ECS, 2003, p. 914.
13) J. Hsu, Y. J. Wann, and I.R. Pai: Proc. of International Symposium on Semiconductor Manufacturing, 2010, p. 1.
14) Y. J. Seo, N.H. Kim and W.S. Lee: Electronics Letters **4** [24] (2004) 1553.
15) Y. J. Seo, S. W. Park, N. H Kim, E.G. Chang, and W. S. Lee: Microelectronic Engineering **77** [3-4] (2005) 358.
16) S. Kishii, K. Nakamura, and Y. Arimoto: Proc. VLSI Symp., 1997, p. 27.
17) S. Kishii, K. Nakamura, and Y. Arimoto: in *Handotaikenkyu **44** (Semiconductor Research **44**)*, ed. J. Nishizawa (Kougyo Chosakai, Tokyo, 1998) p.245 [in Japanese].
18) S. Kishii, K. Nakamura, K. Hanawa, S. Watanabe, Y. Arimoto, S. Kurokawa, and T. K. Doi: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 046506.
19) R. Giovanoli: Thermochimica Acta **234** (1994) 303.
20) W. Feitknecht: Pure Appl. Chem. **9** (1964) 423 [in German].
21) E. R. Stobbe, B. A. de Boer, and J. W. Geus: Catalysis Today **47** [1-4] (1999) 161.

22) Int. Centre of Diffraction Data, PDF 44-0142: MnO_2.
23) Int. Centre of Diffraction Data, PDF 41-1442: Mn_2O_3.
24) W. Schumann: *Minerals of the world Sterling* (New York, 2008) 2nd ed., p. 172.
25) W. Schumann: *Minerals of the world Sterling* (New York, 2008) 2nd ed., p. 120.
26) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 5-21.
27) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 5-84.
28) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 5-76.
29) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 5-85.
30) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 5-18.
31) D.R. Lide: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2004) 85th ed., p. 5-23.
32) S. Kishii, K. Nakamura, K. Hanawa, S. Watanabe, Y. Arimoto, S.Kurokawa, and T. K. Doi: Extended Abstracts of International Conference on Solid State Devices and Materials, 2011, p. 52.
33) K. Nakamura, S. Kishii, and Y. Arimoto: Extended Abstracts of International Conference on Solid State Devices and Materials, 1996, p. 142.
34) K. Nakamura, S. Kishii, and Y. Arimoto: Jpn. J. Appl.Phys. **36** (1997) 1525.
35) D. J. Stein, D. Hetherington, T. Guilinger, and J. L. Cecchi: J. Electrochem. Soc. **145** (1998) 3195.
36) R. K. Iler: *The chemistry of silica* (John Wiley & Sons, New York, 1979) p. 42.
37) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions* (NACE, Houston, TX, 1966) p. 58.
38) T. Hasegawa, T. Doi, S. Kurokawa, O. Ohnishi, T. Yamazaki, Y. Kawase, Y. Yamaguchi, and S. Kishii: Proc. of International Conference on Planarization/CMP Technology, 2010, p. 328.
39) T. K. Doi, T. Yamazaki, S. Kurokawa, Y. Umezaki, O. Ohnishi, Y. Akagami, Y. Yamaguchi, and S.Kishii: 12th International Ceramics Congress Part C, 2010, p. 65.
40) T. Hasegawa, T. K. Doi, S. Kurokawa, O. Ohnishi, Y. Kawase, Y. Yamaguchi, and S. Kishii: Proc. of Extended Abstracts of Advanced Metallization Conference 2010 (20th Asian Session), 2010, p. 22.
41) T. Hara, T. Tomizawa, T. Kurosu, and T. K. Doy: Electrochem. Solid-State Lett. **2**

[7] (1999) 339.

42) T. Hara, T. Tomizawa, T. Kurosu, and T. K. Doy: J of Electrochem. Soc. **147** [6] (1999) 2333.

43) T. Hara, Toshiaki Kurosu, and T. Doy: Electrochem. Solid-State Lett. **4** [12] (2001) G109-G111.

44) R. Sato, Y. Ichida, Y. Morimoto, and K. Shimizu: Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing **2** [4] (2008) 685.

45) R. Sato, Y. Ichida, Y. Morimoto, and K. Shimizu: Key Engineering Materials **389-390** (2009) 515.

46) T. Yamazaki, T. K. Doi, S. Kurokawa, S. Isayama, Y. Umezaki, Y. Matsukawa, H. Kono, Y. Akagami, Y. Yamaguchi, and Y. Kawase: Key Engineering Materials **447-448** (2010) 141.

第 6 章　SiO_2-CMP 用の酸化マンガンスラリー(Mn_2O_3)循環研磨

6-1 緒言

前章において、SiO_2膜を世界で初めてMn_2O_3スラリーで研磨できることを明らかにした。その中で、研磨速度の砥粒濃度依存性が小さい、及び、パッドコンディショニングをせずとも、研磨速度が変化しないことを示した。これらの特性は、スラリーのリユースに有効な特徴であると考えられる。本章では、実際にスラリーの循環利用を行い、従来のfumed silicaスラリーとの比較を行った内容を示す。

6-2 実験

Mn_2O_3 スラリーの作製方法は第5章と同様である。図 6.1に循環利用によるスラリーの再利用方法を示す。fumed silicaスラリーとMn_2O_3スラリーを各々、135分間及び155分間、循環利用して再研磨した。スラリーのトータル量はMn_2O_3スラリー、従来スラリーとも2 Lである。研磨圧力(downward force)及びスラリーの流量(slurry flow rate)は、0.36 kg/cm^2 及び80 cc/minである。上定盤(head)及び下定盤(platen)の回転速度は、ともに、60 rpmである。研磨布は、IC1000/SUBA400 (Supplier: Nitta Haas)を使用した。各研磨時間は、Mn_2O_3は、1分間、従来のfumed silicaスラリーは、5分間である。6インチのシリコンウエハにSiO_2の熱酸化膜を1 μm形成し、これらのウエハを研磨した。従来fumed silicaスラリーは、コンディショニングを行わないと研磨速度が低下するので、コンディショングを行い、Mn_2O_3スラリーは、コンディショニングを行わなかった[1-3]。従来fumed silicaスラリーの砥粒濃度をできるだけ、低下させないため、ex-situのコンディショニングにおいて、純水ではなく、スラリーを供給した。従来のfumed silicaスラリーを利用する場合には、コンディショニングにより発生した研磨布のカスを除去するため、フィルタを通した。Mn_2O_3は、パッドコンディショニングを行わないので、パッドのカスを除去する必要がないため、フィルタを通さなかった[4, 5]。両方のスラリーについて、各スラリーの再利用中の研磨速度、pH、 比重(specific gravity)の経時変化を測定した。また、各スラリーの再利用前後の二次粒子径を測定した。比重の変化は、砥粒濃度の変化(solid concentration)を評価できる。二次粒子径及びパッドコンディシニングで発生したパッドのカスの大きさは、ともに、laser diffraction法で測定した。

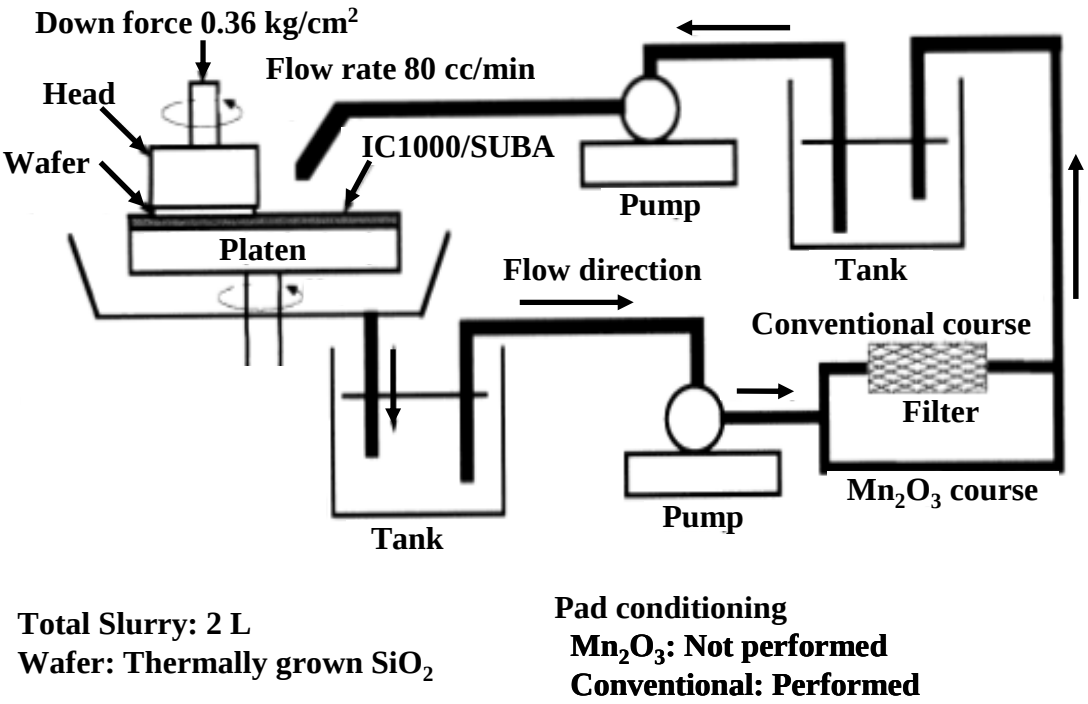


図 6.1 循環利用によるスラリーの再利用方法.

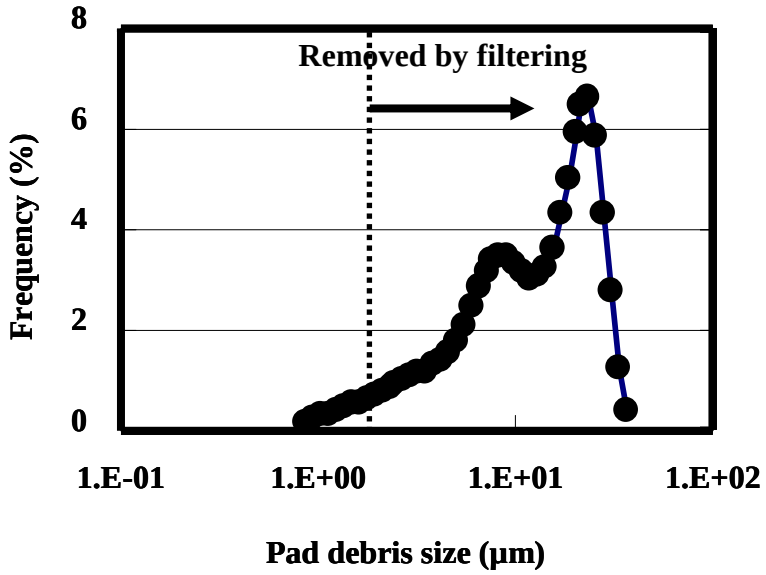


図 6.2 コンディショニングで発生した研磨布のカスの大きさ分布.

6-3 結果及び考察

6-3-1　研磨速度

5章で示したように一次粒子径は、約 0.2 μm である。図 6.2にコンディショニングで発生した研磨布のカスの大きさ分布を示す。サイズは、0.89 μmから37 μmである。コンディショニングによって発生する研磨布のカスを除去するため、2 μmのフィルタを設置した。2 μmのフィルタを取り付けることにより、コンディショニングにより発生する研磨布のカスの95%程度を除去できると見積もれる。

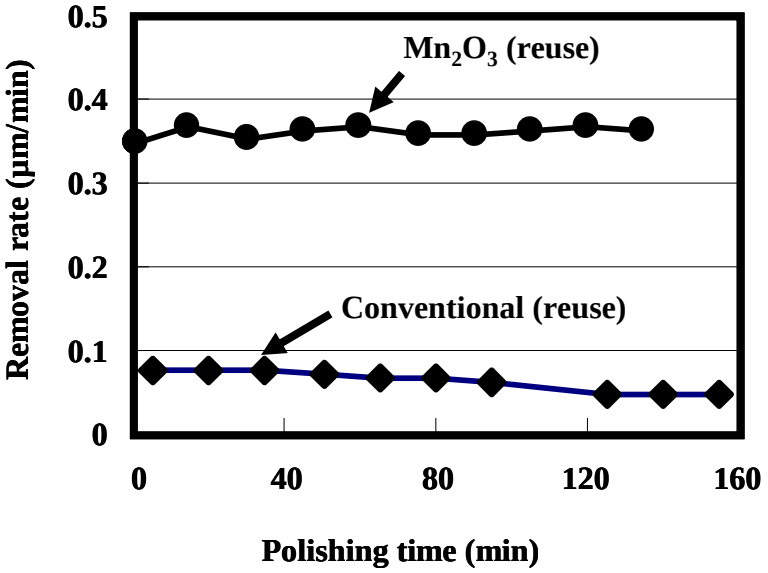


図 6.3 研磨速度と循環研磨回数との関係.

図 6.3は、Mn_2O_3 及び従来スラリーのfumed silicaスラリーの研磨速度と循環研磨回数との関係を示す。両方のスラリーともスラリーは循環使用した。Mn_2O_3 スラリーの研磨速度は、パッドコンディショニングを行わなくとも、従来スラリーの4倍程度の研磨速度を維持している。リユースに伴う研磨速度の変動は(=(maximum-minimum)/average) は 5.4%である。トータルの研磨時間、総スラリー量、及び、スラリーの流量は、各々、135 min、2 L、及び、80 /minである。Mn_2O_3 スラリーは5回以上、使用された計算になる(=80 cc/min ×135 min / 2000 cc)。 Mn_2O_3は、少なくとも5回は、再利用が可能なので、Mn_2O_3 のリユースにより、スラリーの廃棄量は、20%以下に削減できると期待できる。これに対して、従来のfumed silica スラリーは、初期の研磨速度から循環研磨を増やすに従い、初期の研磨速度の64% まで低減している。両方のスラリーとも、スクラッチは

確認されなかった。Mn_2O_3 (bixbyite)のモース硬度、及び、SiO_2 (quartz)のモース硬度は、各々6-6.5 [6]、及び、 7 [7]である。従来のfumed silicaスラリーでは、スクラッチの問題はほとんど問題になっていないので、それとほぼ同じ硬度であるMn_2O_3 で研磨してもスクラッチが発生しないと思われる。

図 6.4は、従来スラリーにおいて、新規のスラリーのみを使用した場合と循環利用して研磨した場合における研磨速度と研磨回数との関係を示す。新規スラリーを利用すると、研磨速度はほぼ一定である。これは、コンディショニングが適切に行われていることを示す。従って、図 6.3において、従来スラリーが低下する理由は、コンディショニングが不適切なためではなく、循環研磨に伴う研磨速度の低下である。

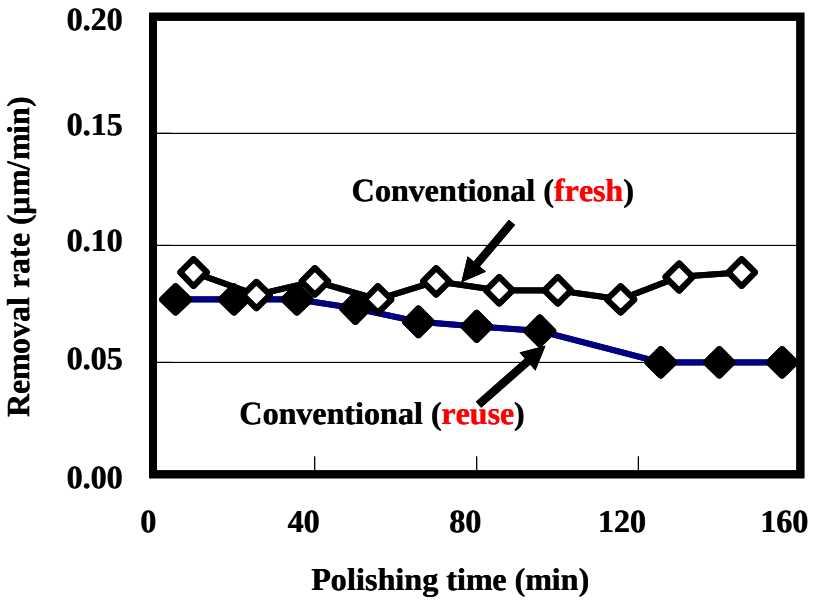


図 6.4 新規のスラリーのみを使用した場合と循環利用して研磨した場合の研磨速度と研磨回数との関係(従来スラリー).

6-3-2　循環研磨に伴うスラリーの pH 及び砥粒濃度変化

図 6.5に、循環研磨に伴うpHの変化を従来スラリー及びMn_2O_3スラリーについて示す。従来のfumed silicaスラリーにおいて、研磨回数の増大に伴い、pHが少し低下しているが、Mn_2O_3スラリーでは、ほんのわずかに上昇しているだけでほぼ一定である。従来スラリーのおけるpHの低下は、循環研磨中にOH^- が消費されているためだと考えている[8, 9]。

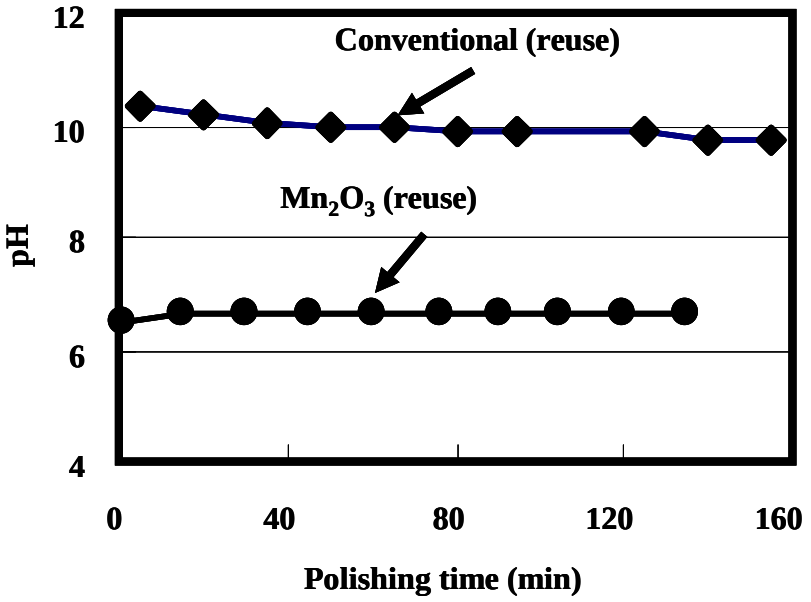


図 6.5 pHと循環研磨回数の関係.

図 6.6は、二つのスラリーの研磨回数増大に伴う比重(specific gravity)の変動を示す。両方のスラリーとも、研磨回数が増大すると、比重は、低下している。これは、循環研磨中に砥粒が研磨装置或いは、配管内で付着して砥粒濃度が低下していると思われる。或いは、制御が困難な純水の混入が原因と思われる。他の研究者もスラリーの再利用中に比重が低下することを報告している[10]。従って、リユース中に砥粒濃度を維持することはかなり困難であると思われる。

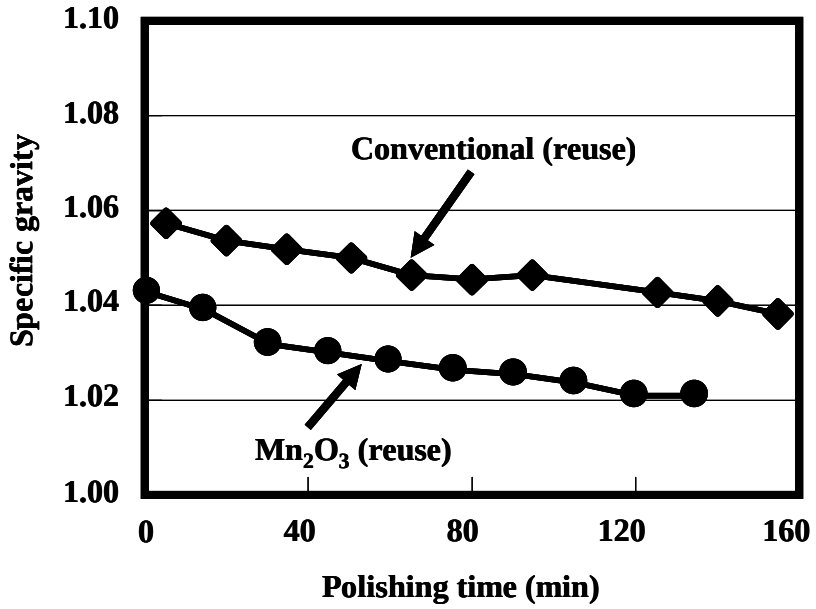


図 6.6 比重と循環研磨回数の関係.

図 6.7は、Mn_2O_3スラリーと従来スラリーの研磨速度の砥粒濃度依存性を示す。従来スラリーの砥粒濃度は、12 wt%でMn_2O_3スラリーの砥粒濃度は、10 wt%である。スラリーは、純水により薄めた。従来スラリーの研磨速度は、スラリーを薄める従って、単調に、研磨速度が低下している。Li らは従来スラリーの研磨速度のpH及び砥粒濃度(solid concentration)を独立にコントロールしてpH及び砥粒濃度依存性を調べた[9]。薄める前のpH及び砥粒濃度は、各々12 wt% 及び 11である。彼らは、pHを11に調整しながら、砥粒濃度を低下させ、砥粒濃度が低下すると、研磨速度が低下することを明らかにした。また、砥粒濃度を12 wt%に制御し、pHのみ低下させて、研磨速度を評価し、砥粒濃度が一定であっても、pHが低下すると、研磨速度が低下することを明らかにした。従って、従来スラリーを純水で薄めると研磨速度が低下することは合理的である。

Mn_2O_3スラリーは、砥粒濃度が1 wt%から10 wt%の間で研磨速度がほぼ一定であるので、リユース中に砥粒濃度が低下しても、循環研磨中の研磨速度がほぼ一定になると考察している。

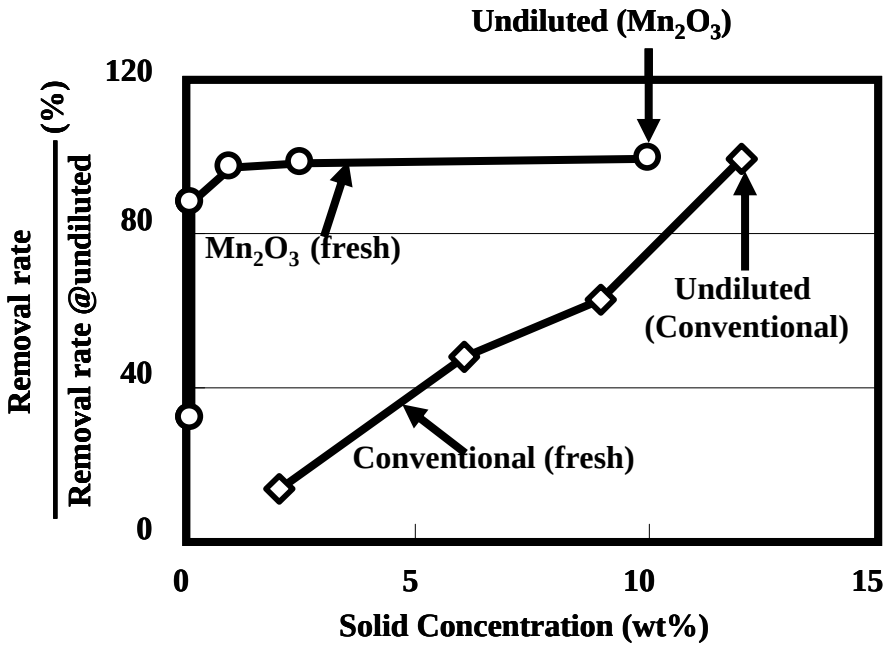


図 6.7 研磨速度の砥粒濃度依存性 .

6-3-3　循環研磨中の CMP メカニズムの考察

砥粒濃度が低下しても研磨速度が一定である理由を以下のように考察した。MnO_2 を900 ℃まで昇温後、室温まで冷却してMn_2O_3を形成している。MnO_2のMnと0の比は、1:2である。Mn_2O_3のMnと0の比は、1:1.5である。つまり、熱処理により、

MnO_2は還元されて(Oが除去されて)、Mn_2O_3が形成される。このため、Mn_2O_3は、容易に砕けると思われる。従って、Mn_2O_3 は、研磨中にすぐに砕けて、SiO_2膜と反応していると推測している。研磨中、容易に、小さな粒となるので、SiO_2膜に十分な砥粒が供給されるため、砥粒濃度が低下しても一定の研磨速度が維持されると考察した。

図 6.8に、従来スラリーの循環研磨前後の二次粒子径分布を示す。循環研磨後は、155 分後である。従来スラリーは、約6回研磨した計算になる(80 cc/min ×155 min÷2000 cc)。従来スラリーの砥粒分布は、循環研磨前後で変化しないことが分かる。これは、使用したフィルタで、スラリーの砥粒はほとんど除去されないと考えられる。また、図 6.8において2 μm以上の粒子を確認できないので、研磨布のカスは、除去されていると考えられる。

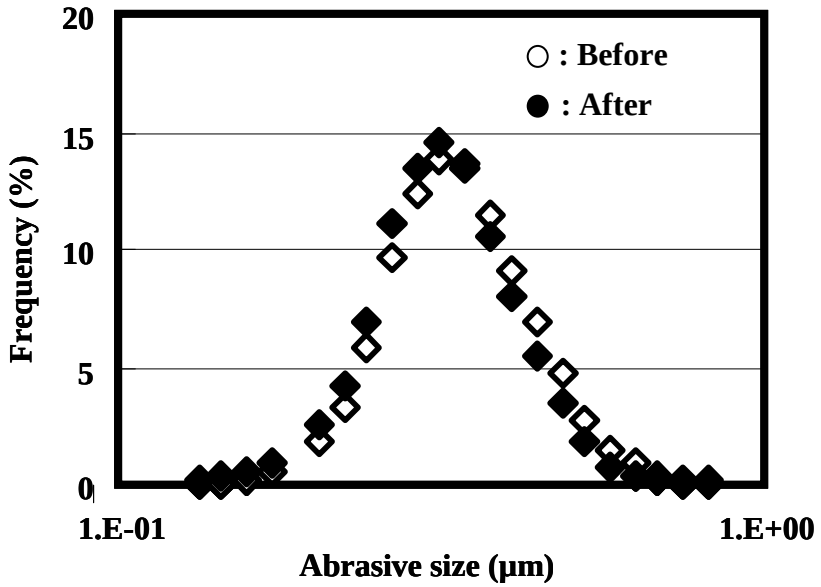


図 6.8 従来スラリーの循環研磨前後の二次粒子径分布.

図 6.9にMn_2O_3スラリーの循環研磨前後の二次粒子径分布を示す。循環研磨後は、135 分後である。Mn_2O_3スラリーは、約5回研磨した計算になる(80 cc/min× 135 min÷2000 cc)。図 6.3において、リユース中、研磨速度が一定であるので、研磨速度は、砥粒の二次粒子径に依存しないことが分かる。一次粒子と一次粒子との結合力はたいへん小さいので、二次粒子の大きさは、ほとんど、研磨速度に影響を与えないと考えられる。

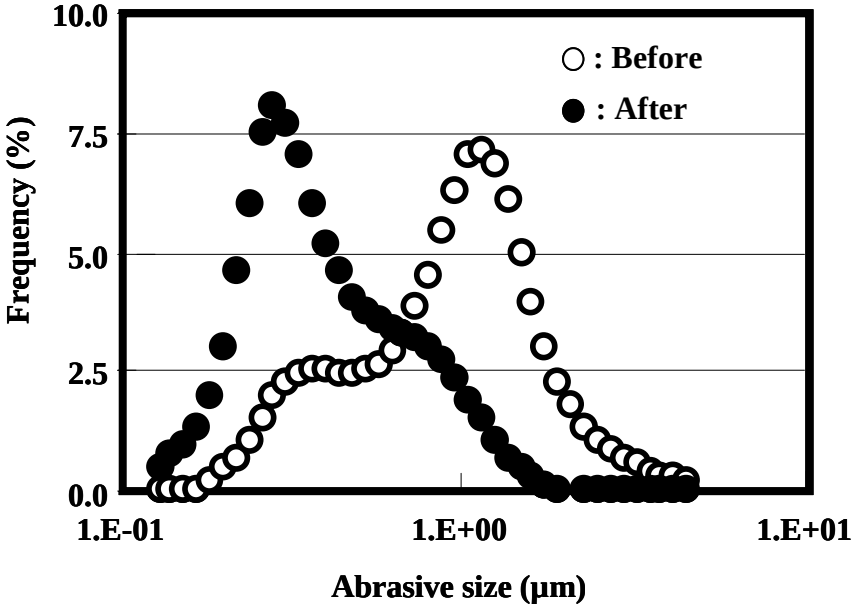


図 6.9 Mn_2O_3スラリーの循環研磨前後の二次粒子径分布.

実際にMn_2O_3作製条件の検討時ににおいて(図5.2　Mn_2O_3 スラリー作製方法のmilling参照)、ミリング回数を1回から10回まで振って研磨速度の変化を調査した。その結果を図 6.10に示す。微粉砕(ミリング)回数が増大すると、砥粒の大きさは低減してゆく。本実験で使用したスラリーの微粉砕(ミリング)回数は3回である。微粉砕(ミリング)回数を3回から10回の間では、研磨速度の変化は、0.3%以内である。他の研究者の研究を調べると、粒子径の大きさと研磨速度の関係は、定性的にも相反するデータが存在する[11-13]。すなわち、①粒子径が大きくなるにつれて、研磨速度が上昇する、②粒子径が大きくなるにつれて、研磨速度が減少する、データが報告されている。このため、一般的な議論はできないが、少なくとも、本章で実験したMn_2O_3スラリーでは、粒子径の大きさと研磨速度の関係はほとんど無いと考えられる。このため、循環研磨において、使用時間が増大しても研磨速度は変化しないと考えている。

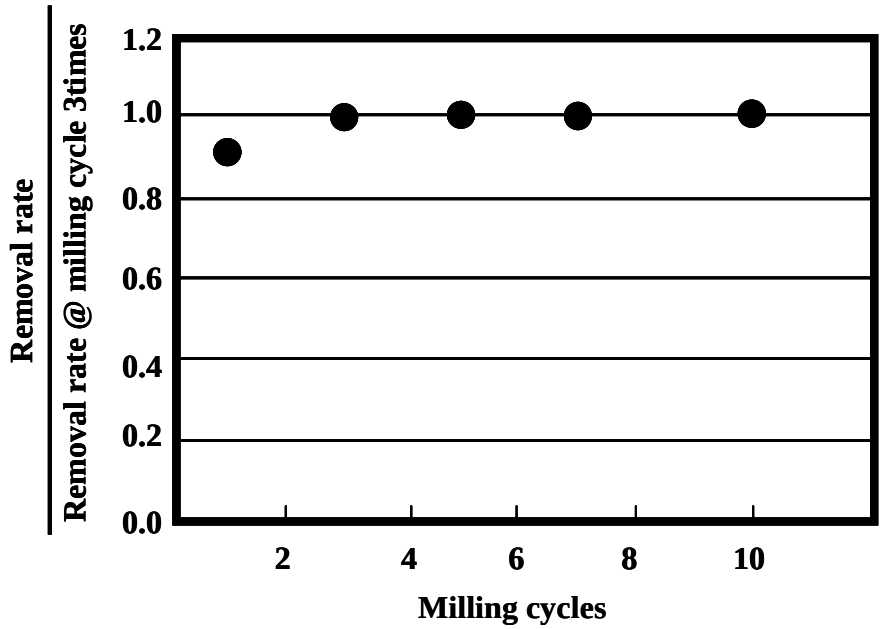


図 6.10 Mn_2O_3スラリーの作製プロセス中のミリング回数と研磨速度の関係.

6-4 小括

Mn_2O_3 スラリーを循環使用して、SiO_2膜を研磨し、以下のことが分かった。

① Mn_2O_3スラリーの研磨速度は、従来のスラリーより4倍高い研磨速度が得られた。

② パッドコンディショニング無しで135分間の研磨中(同じスラリーの5回使用に相当)、一定の研磨速度が得られた。研磨速度の変動((maximum-minimum)/average)は、5.4%である。これに対して、従来スラリーの研磨速度は、研磨回数の増大とともに減少し、155分後の研磨速度は、初期の研磨速度の64%まで低減した。

③ Mn_2O_3スラリーは、砥粒濃度1.0 wt% から 10 wt%の間で一定の研磨速度が得られるため、スラリーの再利用をして、砥粒濃度が低減しても、一定の研磨速度が実現できると考えられる。

以上より、Mn_2O_3 スラリーは、研磨剤の使用を低減できる循環研磨に適したスラリーであると考えられる。

参考文献

1) K. Nakamura, S. Kishii, and Y. Arimoto: Extended Abstracts of International Conference on Solid State Devices and Materials, 1996, p. 142.
2) K. Nakamura, S. Kishii, and Y. Arimoto: Jpn. J. Appl.Phys. **36** (1997) 1525.
3) D. Stein, D. Hetherington, M. Dugger, and T. Stout: J. of Electronic Materials **25** (1996) 1623.
4) S. Kishii, K. Nakamura, and Y. Arimoto: Proc. of Symposium on VLSI Technology, 1997, p. 27.
5) S. Kishii, K. Nakamura, and Y. Arimoto: in *Handotaikenkyu* **44** (*Semiconductor Research* **44**), ed. J. Nishizawa (Kogyo Chosakai, Tokyo, 1998) p. 245 [in Japanese].
6) W. Schumann: *Minerals of the world* (Sterling, New York, 2008) 2nd ed., p. 172.
7) W. Schumann: *Minerals of the world* (Sterling, New York, 2008) 2nd ed., p.120.
8) L. M. Cook: J. Non-Crystal Solids, **120** (1990) 152.
9) S. Li, G. Gaudet, F. Sun, and A. Naman: J. of the Electrochem. Society **157** [11] (2010) H1061.
10) P. Levy, S. Rader, P. Lefevre, K. Ina, F. Shadman, M. Sugiyama, and A. Philipossian: Extended abstracts of 204th ECS, 2003, p. 928.
11) T. Izumitani: in *Treatise on Materials Science and Technology*, ed. M. Tomozawa and R. H. Doremus (Academic Press, New York, 1979), Vol. **17,** p. 115.
12) C. J. Evans, R. E. Parks, Roderick, and M. L. McGlauflin: Annal. CIRP, Vol. **47** [1] (1998) 239.
13) G. Fu, A. Chandra, S. Guha, and G. Subhash: IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, **14** (2001) 406.

第 7 章　総括

酸化マンガンを砥粒とするスラリーを作製し、世界で初めて、半導体デバイスの作製プロセスに使って、以下の知見を得た。

W-CMP について

①MnO_2 スラリーは、液体の酸化剤を添加しなくとも、W 膜を研磨できる。
②従来の Al_2O_3 のスラリーと比較して、同じ砥粒濃度で、1.5 倍の研磨速度を得られた。
③従来の Al_2O_3 スラリーを使った場合は、キーホールが発生したが、MnO_2 を使った場合は、キーホールが発生しなかった。これは、MnO_2 スラリーでは、液体の酸化剤が必要ないため、研磨中にシームをエッチングして、キーホールを発生しないためであると考えられる。
④ギブズの自由エネルギの比較により、MnO_2 は、W と反応して、WO_3 の酸化物を形成する可能性が高い。W は酸化物となるとモース硬度が低下するため、W は酸化されて膜が脆弱になり、より研磨が進行すると考えられる。

SiO_2-CMP について

まず、MnO_2 スラリーにより SiO_2 膜を研磨できることを示し、更に、スラリーとして使用可能な 4 種類の酸化マンガン(MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、MnO)の研磨速度を評価し、Mn_2O_3 が最も高い研磨速度を実現できる可能性が高いことを示した。次に Mn_2O_3 スラリーについて実験及び考察をした。以上の実験および考察の結果、以下のことを明らかにした。
MnO_2 スラリーで得られた知見を以下に示す。
① MnO_2 は、低い圧力（0.21 kg/cm^2）でも十分な研磨速度を有するのが、従来の fumed silica スラリーは、十分な研磨速度を実現できない。
② MnO_2 スラリーは、面積 2.0×2.0 mm^2 までは、従来の fumed silica スラリーより下部領域の少ない研磨量で凸部を選択的に研磨できる.
③ ギブズ自由エネルギの比較より、MnO_2 は、SiO_2 と CMP 中、直接反応しているために研磨速度が大きい可能性が高い。
④ Post-CMP の洗浄では、酸と H_2O_2 の混合液により、砥粒成分を除去後、scrubbing を行い、HF に浸漬することにより、研磨前の清浄度になる。ギブズ自由エネルギの比較により、MnO_2 が酸と H_2O_2 の混合液に溶解することは、矛盾しない。

Mn_2O_3スラリーで、得られた知見を以下に示す。

① MnO_2を900℃に加熱してMn_2O_3を作製し、これを砥粒とすることで、SiO_2 膜を研磨できる。

② Mn_2O_3 スラリーの研磨速度は、従来のfumed silicaスラリーより、4 倍大きい。これは、従来スラリーより、使用済みスラリーの廃棄量を従来のfumed silicaスラリーの25%にできると見積もれる。

③ Mn_2O_3 スラリーは、砥粒濃度が 1 から 10 wt%の範囲において、一定の研磨速度を実現できる。従来の fumed silica スラリーは、砥粒濃度の低減とともに研磨速度は、低減する。

④ Mn_2O_3 スラリーは、連続 10 回の研磨では、コンディショニングをせずとも、一定の研磨速度を実現できる。従来の fumed silica スラリーは、パッドコンディショニングを実施しないと、研磨速度が単調に減少する。

⑤ Mn_2O_3 と MnO_2 は、H_2SO_4 と H_2O_2 の混合液に容易に溶解するので、使用済みスラリーから酸化マンガンスラリーの成分である Mn^{2+}を容易に抽出できた。

⑥使用済みスラリーから回収再生したスラリーと新規に作製したスラリーと研磨速度を比較した結果、10回の連続研磨で、同じ研磨速度を再現した。

⑦ギブズ自由エネルギの比較よりMn_2O_3 は、SiO_2膜と直接化学反応をおこしているため、従来スラリーと比較して高い研磨速度を実現できる。

⑧循環研磨によるリユースを実際に実践した結果、スラリーの砥粒濃度が低下しているにもかかわらず、同じスラリーを 5 回使用しても、研磨速度が変化しない。

以上の結果より、酸化マンガンスラリーは研磨特性が従来スラリーと比較して優れているだけでなく、使用済みスラリーの劇的な低減可能である。

今後の課題

酸化マンガン系スラリーの研究開発では、Cu-CMP 及び STI-CMP に関する研究が残されている。Cu-CMP においては、W-CMP において本研究で示した MnO_2 の酸化作用を生かした CMP が可能か否かを確認し、CMP が可能なことが実証されることを期待したい。STI-CMP においては、従来スラリーでは、CeO_2 が使用されている。高い研磨速度を実現できる CeO_2 砥粒に薬品を添加して、研磨速度を低減させ、凸部の研磨速度と凹部の研磨速度の選択比を上げている。Mn_2O_3 スラリーでも CeO_2 と同様に高い研磨速度を有しているので、STI-CMP に使用することは可能だと期待している。

本学位論文では、硬度として、モース硬度で議論した。多種多様な物質の硬

度のデータが存在している評価項目がモース硬度であったためである。もともと、モース硬度は、鉱石の硬度比較の指標であった。より正確な議論をするためには、学術的にもっと正確な硬度の指標をで議論されることが望まれる。

反応が進むか否かをギブズの自由エネルギをもとに議論したが、この比較では、反応が進むと考えても矛盾しないというレベルまでしか議論できない。更に、厳密に議論できる指標、評価方法の検討が望まれる。まだ、メジャーにはなっていない酸化マンガンスラリーであるが、他の多くの方々も実用化に向けた多くの研究開発がなされることを祈念している。

謝辞

本研究内容を学位論文としてまとめるように勧めてくださり、且つ、本研究内容を論文にまとめるにあたり、ご指導とご助言を賜った九州大学大学院の土肥俊郎教授に深甚なる感謝の意を表します。また、貴重なご助言を頂いた九州大学大学院の浅野種正教授、黒河周平准教授、大西修准教授、畝田道雄客員准教授に深く感謝致します。

日頃の研究活動を支え、御指導を頂いている富士通株式会社の石川元専務、矢野映取締役、伊藤隆司元所長（東北大学教授→東京工業大学教授）、有本由弘部長、土川春穂元取締役、田中均部長、佐々木伸夫部長（現在、三星取締役）、中村友二部長、作山誠樹部長、中田義弘主任研究員、渡辺義雄部長、宮島基守統括部長代理、金田寛主任研究員（現在、新潟大学教授）に深く感謝いたします。

共同研究開発者である三井金属鉱業株式会社の塙健三氏（現在、昭和電工）、鈴岡健司氏、加藤和彦氏、坂上貴彦氏、伊東純一氏、植田成生氏（現在、コニカミノルタホールディングス株式会社）、富士通株式会社の中村亘氏、畑田明良氏、鈴木隣太郎氏、渡辺悟氏に深く感謝いたします。

また、ＮＴＴアドバンステクノロジ株式会社の澤田雅弘氏、日本重化学工業株式会社の藤沼龍彦氏、高橋恒氏、高橋学氏、細谷一雄氏、、富士通株式会社の堀江博氏、中村誠氏、徳永奈緒美氏、荒木信氏、江口伸氏、奥井芳子氏（ご退職）、片岡祐治氏、前多宏志氏、水戸部善弘氏、高橋英樹氏、倉林陽氏、伊藤昭男氏、白数哲哉氏、赤星文彦氏、大塚敏志氏、東京大学の谷泰弘教授（現在、立命館大学教授）、中央電気工業株式会社の宮下孝洋氏（ご退職）、三井金属鉱業株式会社の山口靖英氏、株式会社エムー・エー・ティーの中原司氏にも、貴重なアドバイスや協力をして頂いた。

1994 年に、三井金属鉱業株式会社に勤務されていた植田成生氏と塙健三氏が、富士通株式会社に在籍されていた金田寛氏にセリアスラリーを紹介に来られた。その時、金田氏が、富士通株式会社の CMP 担当者として筆者を紹介してくださったことが、機縁となり、本研究の酸化マンガンスラリーの研究開発が可能になった。三井金属鉱業株式会社は、乾電池に使用されている酸化マンガン及びガラス研磨に使用されているセリアスラリーのトップメーカである。三井金属鉱業株式会社は、ガラス用のセリアスラリーを半導体デバイスプロセスの CMP に採用させるため営業活動をされていたのである。当時、W-CMP で発生するプラグのシームのエッチングに困っていた筆者は、酸化作用のある砥粒を検討して

いたので、三井金属鉱業株式会社と富士通株式会社とが、共同で酸化マンガンを砥粒とするスラリーの研究開発をすることになった。必ず商品化できると信じて、研究開発してきた。研究開発中、研磨したウエハを見て、或いは、データを見て、何度か、心から感動したことがあった。塙健三氏には、実に多くのことを教えて頂いた。富士通株式会社の研究開発の中心が、半導体デイスのプロセスからインテグレーションに移ったため、常に、テーマ廃止の危機にさらされながら、研究開発してきたため、苦しさも感じてきたが、このような感動を実感できたことは、筆者にとっては大きな財産である。その後、何度も、研究開発が完全に潰れる可能性があったにもかかわらず、なんとか、ほそぼそとでも、ここまで、やって来られたのは、上記の方々の公私にわたるご支援があったからである。

本研究を学位論文としてまとめるために過去の資料を調査した結果、400 種類以上の酸化マンガンスラリーを三井金属鉱業株式会社の方々に作製していただいたことが分かった。富士通株式会社においても、上司の方々には、ご配慮を頂き、研究テーマとして正式には、認められなくなった後も、アンダデスクで仕事をさせて頂だいた。また、数社のベンチャキャピタルの方々と交渉する機会も与えていただいた。このように多くの方々に支援をしていただきながら、まだ、事業化に成功していないことに悔しさとともに、自らの能力不足と責任を痛切に感じる。本学位論文をまとめる機会を得て、過去のデータを振り返ると、もう少し、科学的知識を吸収しながら、データを解析して研究開発を進めていればよかったと感じるところがいくつかあった。いい機会に学位論文としてまとめることができたと思う。最後の力を振り絞り、事業化までこぎつけたい。

最後に、本論文をまとめるにあたり、会社での仕事がおろそかになってしまったことにご配慮してくださった同僚の方々に感謝いたします。

研究業績目録

本研究に直接関係する学術雑誌（査読あり）

1. Conditioning-free polishing for inter-layer-dielectric planarization
   K. Nakamura, S. Kishii, and Y. Arimoto
   Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997), p. 1525.
2. Tungsten Film Chemical Mechanical Polishing Using MnO_2 Slurry
   S. Kishii, A. Hatada, Y. Arimoto, S. Kurokawa, and T. K. Doi
   Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 076502.
3. Dielectric SiO_2 Planarization Using MnO_2 Slurry
   S. Kishii, K. Nakamura, K. Hanawa, S. Watanabe, Y. Arimoto, S. Kurokawa, and T. K. Doi
   Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 016501.
4. Mn_2O_3 Slurry Achieving Reduction of Slurry Waste
   S. Kishii, K. Nakamura, K. Hanawa, S. Watanabe, Y. Arimoto, S. Kurokawa, and T. K. Doi
   Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 046506.
5. Mn_2O_3 Slurry Reuse by Circulation Achieving High Constant Removal Rate
   S. Kishii, K. Nakamura, K. Hanawa, S. Watanabe, Y. Arimoto, S. Kurokawa, and T. K. Doi
   Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 04DB07.

本研究に直接関係する国際会議発表（審査あり）

1. Completely Planarized W Plugs Using MnO_2 CMP
   S. Kishii, K. Nakamura, A. Ohishi, Y. Okui, R. Suzuki, and Y. Arimoto
   Technical Digest of the International Electron Devices Meeting, 1995, p. 465.
2. Wide Feature Dielectric Planarization Using MnO_2 Slurry
   S. Kishii, K. Nakamura, A. Ohishi, Y. Okui, R. Suzuki, and Y. Arimoto
   Digest of Technical Papers, Symposium on VLSI Technology, 1996, p. 74.
3. Reconditioning-free polish for inter-Layer-Dielectric Planarization
   K. Nakamura, S. Kishii, and Y. Arimoto
   Extended Abstracts of International Conference on Solid State Devices and Materials, 1996, p. 142.
4. Dielectric Planarization using Mn_2O_3 Slurry
   S. Kishii, K. Nakamura, and Y. Arimoto
   Digest of Technical Papers, Symposium on VLSI Technology, 1997, p. 27.

5. Mn_2O_3 Slurry Reuse for SiO_2 Film CMP
   S. Kishii, K. Nakamura, K. Hanawa, S. Watanabe, Y. Arimoto, S. Kurokawa, and T. K. Doi
   Extended Abstracts of International Conference on Solid State Devices and Materials, 2011, p. 52.

本学位論文と直接関係しない国際会議発表（審査あり）

1. Degradation of time-dependent dielectric breakdown characteristics of MOS capacitors by silicon surface roughness
   T. Nakanishi, S. Kishii, A. Ohsawa, and K. Honda
   Proceedings of VLSI Technology, Systems and Applications, 1989, p.79.
2. High Performance Planarized CVD-Cu Multi-interconnection
   N. Misawa, S. Kishii, T. Ohba, Y. Arimoto, Y. Furumura, and H. Tsutikawa
   Proceedings of VLSI Multilevel Interconnection Conference, 1993, p.353.
3. 5000-nm line-and-space planarization using chemical mechanical polishing
   S. Kishii, H. Horie, M. Hoko, Y. Arimoto, and T. Ito
   Extended Abstracts of International Conference on Solid State Devices and Materials, 1993, p.189.
4. Grooving on Polishing pads effects for Tungsten Polishing
   S. Kishii, A. Ohishi, T. Muramatsu, M. Murazumi, F. Sugimoto, and Y. Arimoto
   Proceedings of VLSI Multilevel Interconnection Conference, 1995, p. 498.
5. Fully functional 0.5-μm 64-kbit embedded SBT FeRAM using a new low temperature SBT deposition technique
   T. Eshita, K. Nakamura, M. Mushiga, A. Itoh, S. Miyagaki, H. Yamawaki, M. Aoki, S. Kishii, and Y. Arimoto
   Digest of Technical Papers, Symposium on VLSI Technology, 1999, p. 139.
6. Al-Interconnect/Cu-Plug Structure for FeRAM Multilevel Interconnect
   S. Kishii, H. Miyazawa, Y. Katoh, N. Misawa, T. Eshita, and Y. Arimoto
   Digest of Technical Papers, Symposium on VLSI Technology, 1999, p. 143.
7. New self-aligned metal-gate MOSMOSFETs using aluminum substitution technology
   S. Nakamura, H. Shido, T.Kurahashi, S. Kishii, T. Nagata, B.Kumasaka, T. Usuki, S. Sato, and Y. Mishima
   Extended Abstracts of International Conference on Solid State Devices and Materials, 2003, p. 10.

8. 45-nm node CMOS integration with a novel STI structure and full-NCS/Cu interlayers for low-operation-power (LOP) applications
   M. Okuno, K. Okabe, T. Sakuma, K. Suzuki, T. Miyashita, T. Yao, H. Morioka, M. Terahara, Y. Kojima, H. Watatani, K. Sugimoto, T. Watanabe, Y. Hayami, T. Mori, T. Kubo, Y. Iba, I. Sugiura, H. Fukutome, Y. Morisaki, H. Minakata, K. Ikeda, S. Kishii, N. Shimizu, T. Tanaka, S. Asai, M. Nakaishi, S. Fukuyama, A. Tsukune, M. Yamabe, I. Hanyuu, M. Miyajima, M. Kase, K. Watanabe, S. Satoh, and T. Sugii
   Technical Digest of the International Electron Devices Meeting, 2005, p.57.
9. Chemical Mechanical Polishing (CMP) of Silicon Carbide (SiC) with Manganese Oxide Slurry ---Polishing Characteristics under High Pressure Gas Atmosphere Inside the Bell-Jar (Chamber) Shaped CMP Machine---
   T. Hasegawa, T. Doi, S. Kurokawa O. Ohnishi T. Yamazaki Y. Kawase,
   Y. Yamaguchi, and S. Kishii
   Proceedings of International Conference on Planarization/CMP Technology, 2010, p. 328.
10. Study on the Development of Resource-Saving High Performance Slurry Polishing/CMP for Glass Substrates in a Radical Polishing Environment, Using Manganese Oxide Slurry as an Alternative for Ceria Slurry
    T. K. Doi, T. Yamazaki, S. Kurokawa, Y. Umezaki, O. Ohnishi, Y. Akagami,
    Y. Yamaguchi, and S. Kishii
    Proceedings of 12th International Ceramics Congress Part C, 2010, p. 65.
11. SiC-CMP characteristics under high pressure gas atmospheres using manganese slurry
    T. Hasegawa, T. K. Doi, S. Kurokawa, O. Ohnishi, Y. Kawase, Y. Yamaguchi, and S. Kishii
    Extend Abstracts of Advanced Metallization Conference (20th Asian Session), 2010, p. 22.

外国特許（登録済み）

1. Sadahiro Kishii, Yoshihiro Arimoto, Hiroshi Horie, Fumitoshi Sugimoto
   Method of manufacturing semiconductor substrate and method of manufacturing semiconductor device composed of the substrate
   US patent: 5227339 (1993)
2. Sadahiro Kishii, Yoshihiro Arimoto, Hiroshi Horie, Fumitoshi Sugimoto
   Apparatus and method for uniformly polishing a wafer

US patent: 5,562,529 (1996)

3. Sadahiro Kishii, Yoshihiro Arimoto
   Apparatus and method for uniformly polishing a wafer
   US patent: 5,624,300 (1997)
4. Sadahiro Kishii, Akiyoshi Hatada, Rintaro Suzuki, Hiroshi Horie, Yoshihiro Arimoto, Ko Nakamura
   Fabrication process of a semiconductor device using a slurry containing manganese oxide
   US patent: 5,763,325 (1998)
5. Sadahiro Kishii, Akiyoshi Hatada, Rintaro Suzuki, Hiroshi Horie, Yoshihiro Arimoto, Ko Nakamura
   Slurry containing manganese oxide
   US patent: 5,877,089 (1999)
6. Sadahiro Kishii, Akiyoshi Hatada, Rintaro Suzuki, Hiroshi Horie, Yoshihiro Arimoto, Ko Nakamura
   Slurry containing manganese oxide
   Korean patent: 206663 (1999)
7. Sadahiro Kishii, Akiyoshi Hatada, Rintaro Suzuki, Hiroshi Horie, Yoshihiro Arimoto, Ko Nakamura
   Slurry containing manganese oxide
   Taiwan patent: 116011 (2000)
8. Ko Nakamura、Sadahiro Kishii、Yoshihiro Arimoto
   Polishing cloth for use in a CMP process and a surface treatment thereof
   US patent: 6,114,247 (2000)
9. Sadahiro Kishii、Ko Nakamura, Yoshihiro Arimoto, Akiyoshi Hatada, Rintaro Suzuki, Naruo Ueda, Kenzo Hanawa
   Slurry containing manganese oxide and a fabrication process of a semiconductor device using such a slurry
   US patent: 6,159,858 (2000)
10. Hiroshi Kudo, Junko Naganuma, Sadahiro Kishii
    Semiconductor device and method for fabricating the same
    US patent: 7,064,038 (2006)
11. Masaki Okuno, Sadahiro Kishii, Hiroshi Morioka, Masanori Terahara, Shigeo Satoh, Kaina Suzuki
    Semiconductor device and method for manufacturing the same
    US patent: 7,501,686 (2009)

12. Sadahiro Kishii, Hirofumi Watatani, Masanori Terahara, Ryo Tanabe, Kaina Suzuk, Shigeo Satoh
Semiconductor device having device characteristics improved by straining surface of active region and its manufacture method
US patent: 7,701,016 (2010)
13. Sadahiro Kishii, Hirofumi Watatani, Masanori Terahara, Ryo Tanabe, Kaina Suzuk, Shigeo Satoh
Semiconductor device having device characteristics improved by straining surface of active region
US patent: 7,951,686 (2011)

国内特許（登録済み）

1. 竹井美智子，原明人，有本由弘，岸井貞浩
多結晶シリコン膜の作製方法
特許第 004063986 号
2. 嶋津正，河野雄一，井上雅彦，上田憲照，岸井貞浩，宮垣真治
プラズマ成膜方法及びプラズマＣＶＤ装置
特許第 003482199 号
3. 工藤寛，長沼順子，岸井貞浩
半導体装置の製造方法
特許第 004209206 号
4. 岸井貞浩，滝沢律夫
半導体ウエハ表面のヘイズ評価法
特許第 002615903 号
5. 岸井貞浩
ウェーハの加工方法
特許第 002636383 号
6. 岸井貞浩
ウェーハ研磨方法
特許第 002782868 号
7. 岸井貞浩，杉本文利
ＳＯＩ基板の製造方法
特許第 002850502 号
8. 岸井貞浩，有本由弘，宮保徹，清川義弘
半導体基板の製造方法

特許第 003119924 号

9. 岸井貞浩，堀江博
半導体ウェハの研磨方法および研磨装置
特許第 003276409 号

10. 岸井貞浩，有本由弘
研磨装置及び研磨方法
特許第 003153018 号

11. 岸井貞浩，有本由弘，堀江博，杉本文利
研磨装置及び半導体装置
特許第 003187162 号

12. 有本由弘，堀江博，杉本文利，清川義弘，岸井貞浩
ウエハの洗浄方法
特許第 003324181 号

13. 岸井貞浩，堀江博，杉本文利，大石明良，有本由弘，今井雅彦
研磨方法及び研磨装置
特許第 003189076 号

14. 堀江博，今井雅彦，岸井貞浩
半導体装置およびその製造方法
特許第 003484726 号

15. 有本由弘，堀江博，岸井貞浩，鉾宏真，大石明良
ウェハ研磨装置及びウェハ研磨方法
特許第 003362478 号

16. 岸井貞浩，伊藤昭男，堀江博，今井雅彦，鉾宏真，大石明良，原田秀樹，大倉嘉之
半導体装置の製造方法
特許第 003694904 号

17. 岸井貞浩，星野雅孝，三沢信裕，大倉嘉之，原田秀樹，今野靖彦，今井雅彦
半導体装置及びその製造方法
特許第 003396790 号

18. 岸井貞浩，原田秀樹，佐藤幸博，井上憲一，柄沢章孝，大倉嘉之，伊藤昭男，中村亘，大石明良
配線形成方法
特許第 003557700 号

19. 岸井貞浩，大石明良，鈴木隣太郎，塙健三，植田成生
半導体装置の製造方法

特許第 003529902 号

20. 岸井貞浩，堀江博，大石明良，有本由弘，鈴木隣太郎
研磨方法および半導体装置の製造方法
特許第 003531079 号

21. 岸井貞浩，大石明良，鈴木隣太郎，有本由弘，中村亘
研磨方法および半導体装置の製造方法
特許第 003529926 号

22. 岸井貞浩，畑田明良，中村亘，有本由弘，鈴木隣太郎，植田成生，塙健三
Ｍｎ酸化物を砥粒とする研磨剤の製造方法および半導体装置の製造
特許第 003778386 号

23. 岸井貞浩，中村亘，畑田明良，有本由弘，植 成生，塙健三
研磨剤，　研磨方法および半導体装置の製造方法
特許第 003927270 号

24. 岸井貞浩，中村亘，有本由弘，塙健三，加藤和彦
ウェハの製造方法および半導体装置の製造方法
特許第 003854353 号

25. 岸井貞浩，中村亘，有本由弘，畑田明良，鈴木隣太郎，植田成生，塙健三
研磨剤，　研磨方法，　および半導体装置の製造方法
特許第 004083838 号

26. 岸井 貞浩，有本 由弘
配線形成方法
特許第 003887737 号

27. 岸井 貞浩
半導体装置の製造方法
特許第 004282842 号

著書

岸井貞浩，中村亘，有本由弘

半導体研究 44 巻，西澤潤一編，工業調査会（1998）
第 7 章　酸化マンガン研磨剤を用いた CMP 技術 担当（p. 245-276）

本研究に対する受賞

1998 年度（第 25 回）環境賞 優良賞受賞
主催：財団法人環境調査センター，日刊工業新聞社　後援：環境庁
リサイクルが可能な酸化マンガン研磨剤の開発
有本由弘，岸井貞浩，中村亘，畑田明良，鈴木隣太郎