

CMP 用スラリーにおける界面活性剤の加工特性に及ぼす挙動

Influence of Surfactants on Polishing Performances of CMP Slurry

浜元 伸二^{1*}、土肥 俊郎²、横山 健三¹
Shinji Hamamoto¹, Toshiroh Doy², Kenzo Yokoyama¹

¹ ユシロ化学工業株式会社

Yushiro Chemical Industry Co., Ltd.

² 埼玉大学 教育学部 機械技術研究室

Mechanical Engineering Lab., Faculty of Education, Saitama University

Abstract

The influence of three different ion type surfactants on fumed silica slurry was studied. The increase of removal rate was observed when the small amount of longer alkyl chain anionic surfactant was added to the slurry. The addition of cationic surfactant caused the significant decrease of removal rate. The addition of nonionic surfactant showed the moderate decrease of removal rate. These differences of polishing performances are considered to be caused by the interaction between surfactants and abrasives/SiO₂ film formed over silicon wafer.

Key Words: CMP, Slurry, Surfactant, Anion, Cation, Nonion

1. 緒言

超 LSI デバイスの高速化・高集積化が進む中で、配線の多層化が重要となっている。この多層配線を実現するためのキーテクノロジーとして平坦化(Planarization) 加工技術があり、中でも CMP (Chemical Mechanical Polishing) 技術が数多く導入されている¹。今後超 LSI デバイスの高速化・高集積化がますます進行する中で CMP 加工における加工レートや表面粗さに対する要求もますます厳しいものとなってきている。

CMP 加工用スラリーは一般的に水、砥粒および添加剤から構成されている。添加剤の一つである界面活性剤は、その添加により加工性能を大きく変化させることが知られている。このような変化を引き起こす要因としては、界面活性剤の添加によりスラリーの湿潤性・浸透性・分散性・研磨粉

の排出性などの変化および被研磨材料や砥粒への吸着が考えられる。従って、界面活性剤を添加したスラリーの CMP 加工性能を明確にすることにより、加工レートや表面粗さを自由にコントロールできるスラリーの開発が可能となると考える。

本研究では、代表的なアニオン界面活性剤、カチオン系の官能基を有する添加剤およびノニオン界面活性剤をヒュームドシリカ分散スラリーに添加した場合の加工特性に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法と加工条件

(1) 界面活性剤

表 1 に検討に用いた界面活性剤および添加剤を示す。アニオン界面活性剤としては、アルキル鎖長の異なる 3 種類の脂肪酸せっけんを選定した。カチオン系添加剤としてはカチオン系の高いアミノ基を有するポリエチレンジアミンを選定した。ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型ノニオン界面

* 〒253-0193 神奈川県高座郡寒川町田端 1580
電話：0467-75-0175 FAX：0467-75-0157
E-Mail：s-hamamoto@yushiro.co.jp

活性剤を選定した。

表1 実験でとりあげた界面活性剤

分類	化合物
アニオン界面活性剤	カプリル酸ナトリウム ラウリン酸ナトリウム オレイン酸ナトリウム
カチオン系添加剤	ポリエチレンイミン (分子量=1800)
ノニオン界面活性剤	ポリオキシエチレンアルキルエーテル (エチレンオキシド付加モル数 3, 5, 7, 9, 12, 15, 20 モル)



図1 加工装置外観

(2) 実験方法・装置と評価方法

表2に加工条件を、図1に加工装置の外観写真、図2に加工装置の概略図を示す。スラリーは、表1に示した界面活性剤と純水およびヒュームドシリカ分散スラリー濃厚液(SiO₂ 25wt.%)を混合することにより、所定の砥粒濃度(SiO₂ 12.5wt.%)と界面活性剤濃度になるよう調製した。

加工レートは、加工前後の酸化膜の厚さを干渉式膜厚計(SENTECH 社製 FTP500)を用いて測定し、膜厚の変化を加工時間で割ることで算出した。

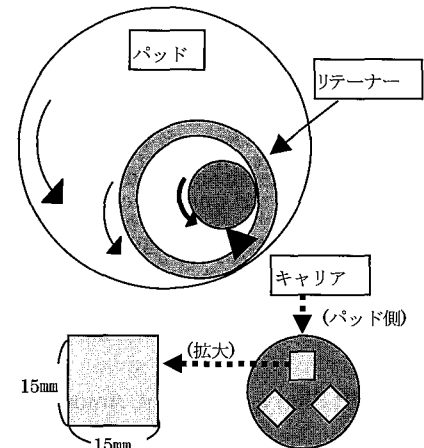


図2 加工装置概略図

表2 加工条件

項目	条件
被研磨材料	酸化膜 (P-TEOS 膜)
パッド	IC1000/SUBA400
スラリー	ヒュームドシリカ分散スラリー (SiO ₂ 12.5wt.%, pH 10.8)
加工装置	小型修正リング式研磨装置 (ラップマスター15)
加工圧力	500g/cm ²
定盤回転数	30rpm
スラリー流量	10ml/min

3. 実験結果

(1) アニオン界面活性剤の影響

図3にアニオン界面活性剤の添加量を変えて調製したスラリーの加工レートを示す。スラリーにアルキル鎖長の異なる脂肪酸せっけんを添加すると、アルキル鎖長の短いカプリル酸ナトリウムでは加工レートはほとんど変化しないが、アルキル鎖長が長いラウリン酸ナトリウムとオレイ

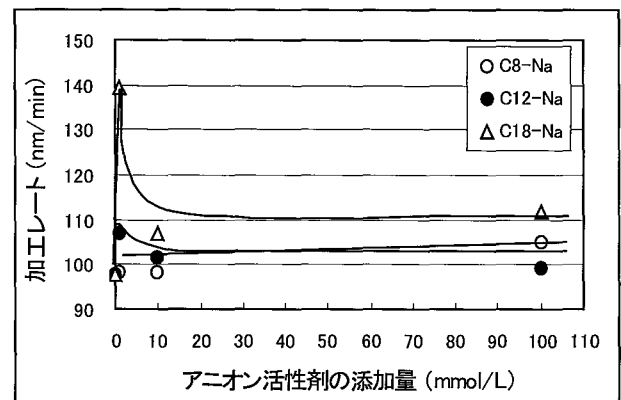


図3 加工レートに及ぼすアニオン界面活性剤の影響

ン酸ナトリウムでは、低添加量で加工レートが高くなり、添加量が増えると再度低下する傾向が認められた。今回検討した脂肪酸せっけんにおいては、カプリル酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムの順に表面張力が下がる、分散力や可溶化力が向上するなど界面化学的能力は強くなる²⁾。従って、低添加量時に加工レートが高くなったのはアニオン界面活性剤の添加によりスラリーの界面化学的作用が高くなったためと考えられる。その後、添加量の増加に伴い加工レートが低下したのは砥粒および被研磨材への界面活性剤の吸着によると考える。

(2) カチオン系添加剤の影響

図4にカチオン系添加剤の添加量を変えて調製したスラリーの加工レートを示す。カチオン系添加剤を少量添加しただけで、加工レートは著しく低下した。これはカチオン性の強いアミノ基が砥粒または被研磨材表面に存在するシラノール基と強い吸着力で結合し、スラリーの化学的作用や機械的作用が妨害されるためと考える。

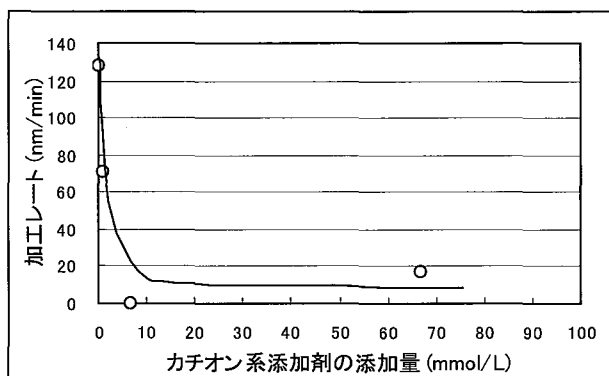


図4 加工レートに及ぼすカチオン系添加剤の影響

(3) ノニオン界面活性剤の影響

図5にノニオン界面活性剤の添加量を変えて調製したスラリーの加工レートを示す。加工レートはエチレンオキサイド付加モル数の増加および添加量の増加に伴い低下した。この理由としてはノニオン界面活性剤が砥粒および被研磨材に吸着するためと考える。特に添加量が少ない試料での加工レートの低下が大きいことより、低添加量での検討をより広いエチレンオキサイド付加モル数において行なった。

図6に横軸にエチレンオキサイド付加モル数(グラフ中ではEOと略す)を取ったものを、図7に横軸に界面活性剤添加量を取ったものを示す。検討結果より、以下のことが分かった。

- ① エチレンオキサイド付加モル数が5モルから9モルまでの加工レートは添加量にかかわらず直線的に低下し、7~9モル以上の付加モル数ではほぼ横ばいとなる。つまり、親水性が低い方が加工レートの低下は少ない。この理由としては、砥粒であるシリカや被研磨材であるシリコン酸化膜の親水性が高いために、親水性の高いエチレンオキサイド付加モル数の多いノニオン界面活性剤の方がより強く吸着するためと考える。
- ② エチレンオキサイド付加モル数が7モル以上のノニオン界面活性剤を添加した場合、添加量が0.1%までは加工レートは急激に低下し、その後はほとんど変化しない。これは界面活性剤の添加量が増えるに伴い、砥粒や被研磨材に吸着する界面活性剤が増加し、0.1%付近で飽和に達するためと考えられる。また、界面活性剤の添加に伴い、スラリー液の界面活性能力が高まっていくが、0.1%付近で臨界ミセル濃度に達するためにその後変化しなくなる可能性も考えられる。

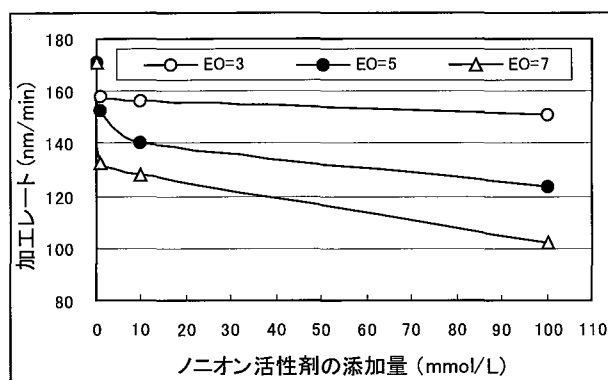


図5 加工レートに及ぼすノニオン界面活性剤の影響

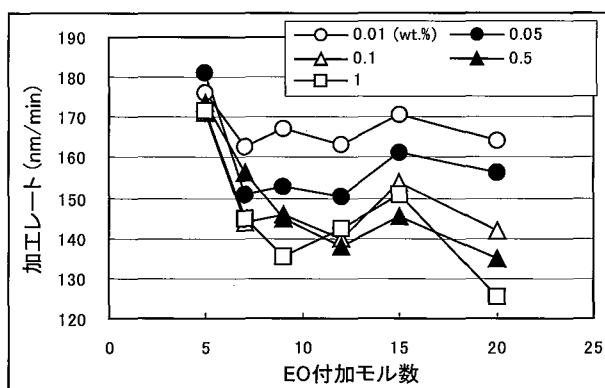


図6 加工レートに及ぼすノニオン界面活性剤の影響 - EO付加モル数 -

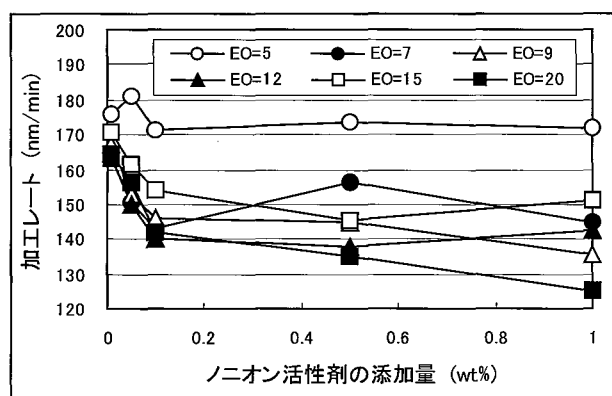


図7 加工レートに及ぼすノニオン界面活性剤の影響 - 活性剤添加量 -

4. 考察

ヒュームドシリカを分散した CMP 用スラリーにイオン性の異なる界面活性剤を添加した場合の加工特性への影響について検討を行った結果、界面活性剤添加時の加工レートへの影響については、そのイオン性により大きく異なることが分かった。この理由としては、活性剤と砥粒/被研磨材表面との相互作用によるものと考えられる(図8)。今回の検討に使用したスラリーはアルカリ性であるため、砥粒や被研磨材である SiO_2 表面のシラノール基はマイナスの電荷を帯びている。一方、アニオン活性剤は水中で解離し、マイナスの電荷を帯びるため、 SiO_2 表面のマイナスの電荷とは反発する。これに対して、カチオン系添加剤は水中でプラスの電荷を帯びるため、 SiO_2 表面のマイナスの電荷と引き合い、強固に結合してしまう。ノニオン活性剤は水中で帯電しないことより、 SiO_2 表面との相互作用は少ない。

これらのことから、砥粒や被研磨材表面に最も吸着しづらいアニオン活性剤の影響が最も少

なく、次いでノニオン活性剤の影響が少ないものとする。砥粒や被研磨材表面と強固に結合してしまうカチオン系添加剤は、結合した膜が保護膜のような作用をするため、加工を阻害してしまうものと推察する。

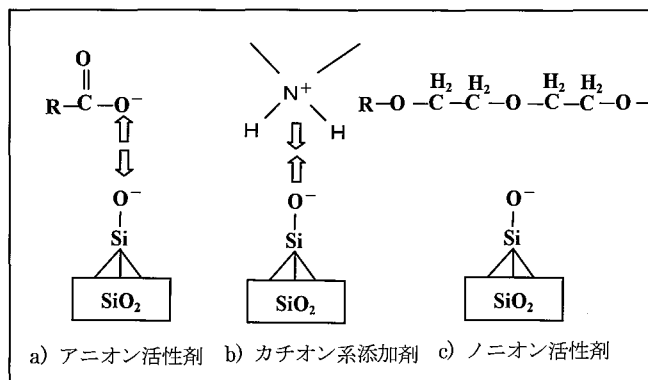


図8 界面活性剤の種類と砥粒/被研磨材表面との相互作用

5. 結言

研磨レートや表面粗さを調整可能なスラリーの開発を目的として、各種界面活性剤をシリカ分散スラリーに添加した場合の加工特性について検討を行った。その結果、研磨レートは界面活性剤のアルキル鎖長やエチレンオキシド付加モル数、添加量に大きく依存することが判明した。

今後は界面活性剤添加時のスラリー液性状や砥粒への吸着挙動と加工性能との関係を明確化する方向で、検討を行なっていく予定である。また、シリカ系以外の砥粒分散スラリーについても同様の検討を行なう。

[謝辞]

本研究を遂行するにあたり、ご協力戴きました浮穴仁氏をはじめとする埼玉大学 土肥研究室の方々、ならびにユシロ化学工業㈱の武藤俊美氏をはじめ関係者の方々に深く感謝いたします。

<参考文献>

- 1) 土肥俊郎：詳説半導体 CMP 技術，2001，工業調査会
- 2) 稲葉恵一ら：脂肪酸化学，1981，幸書房
- 3) 浜元，土肥ら：2001年精密工学会東北支部学術講演会講演論文集，p39 (2001)
- 4) 浮穴，浜元，土肥ら：2001年精密工学会東北支部学術講演会講演論文集，p41 (2001)

以上