

# Cu-CMP 用スラリーにおける界面活性剤の効果

## Influence of Surfactants on Polishing Performances of Cu-CMP Slurry

浜元 伸二<sup>1\*</sup>、上田 真司<sup>1</sup>、横山 健三<sup>1</sup>、土肥 俊郎<sup>2</sup>  
Shinji Hamamoto<sup>1</sup>, Shinji Ueda<sup>1</sup>, Kenzo Yokoyama<sup>1</sup>, Toshiroh Doi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ユシロ化学工業株式会社

Yushiro Chemical Industry Co., Ltd.

<sup>2</sup>埼玉大学 教育学部 機械技術研究室

Mechanical Engineering Lab., Faculty of Education, Saitama University

### 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 CMP (Chemical Mechanical Polishing) 技術がプロセスに数多く導入されている<sup>1)</sup>。今後、超 LSI デバイスの高速化・高集積化が計画されている中で、平坦化 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になってきている。

一般的に CMP 用スラリーに界面活性剤を添加すると、加工特性が大きく変化す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・加工粉排出性などの変化および加工材料や砥粒への吸着が考えられる。

本研究では、界面活性剤として分類したアニオン系、カチオン系、ノニオン系に着目して、Cu-CMP 用アルミナスラリーにそれぞれ添加した場合の加工特性を把握し、加工特性をコントロールし得る新しい Cu-CMP 用スラリーの開発を目指す。

### 2. 検討に用いた界面活性剤と実験方法

#### (1) 検討に用いた界面活性剤

界面活性剤としては、表 1 に示す様に、①アニオン界面活性剤としてアルキル鎖長の異なる 3 種類の脂肪酸せっけんを、②カチオン界面活性剤として第四級アンモニウム塩の 4 種類を、③ノニオン界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテルをそれぞれ選定した。

\* 〒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

表 1 検討に用いた界面活性剤

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
カチオン界面活性剤	・ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド(カチオン A) ・ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド(カチオン B) ・オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド(カチオン C) ・ドコセニルトリメチルアンモニウムクロライド(カチオン D)
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 (エチレンオキサイド付加モル数 3, 5, 7, 9, 12 モル)

#### (2) 実験方法

表 2 に加工条件を示す。スラリーには、Cu 用のアルミナスラリーを基準とし、表 1 に示した界面活性剤と、過酸化水素水および純水を混合し、砥粒濃度 12.5wt%、過酸化水素水 2.5% となるように調製した。

表 2 加工条件

項目	条件
加工材料	Cu 膜付き基板 (□15mm)
パッド	IC1000/SUBA400(φ300mm)
スラリー	Cu 用アルミナスラリー(pH8.0)
加工装置	小型修正リング式加工装置 (ラップマスター-LM15)
加工圧力	300 g/cm <sup>2</sup>
定盤回転数	30 rpm

加工レートは、加工前後の Cu 膜の厚さを抵抗率測定装置(三菱化学社製 Loresta-GP)で測定・算出した。加工面の表面粗さは、非接触干渉式表面粗さ測定機(WYKO 社製 TOPO-2D)を用いて測定を行った。

### 3. 実験結果ならびに考察

図1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ン酸ナトリウムでは、0.05%までは低下を示し、0.05%以上ではほぼ横ばい傾向であることがわかる。これは界面活性剤の添加量が増えるに伴い、砥粒または加工材料に吸着する界面活性剤が増加し、0.05%付近で飽和に達したところで、スラリーの化学的作用や機械的作用が妨害されたためと考える。

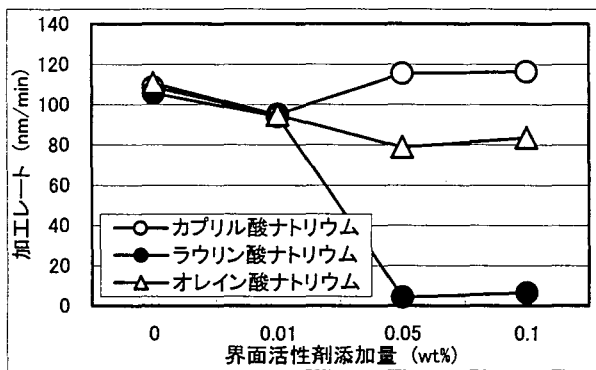


図1 アニオン界面活性剤の影響

図2に、カチ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。カチオン界面活性剤の添加量の増加に伴い、加工レートが向上する傾向が認められた。これはカチオン活性剤が加工材料表面に吸着することなく、砥粒の分散性や切り屑の排出性を促進させたためと考える。アルキル基の鎖長による違いは認められなかった。

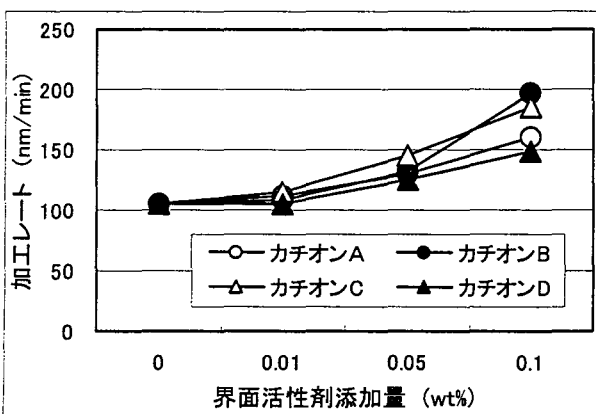


図2 カチオン界面活性剤の影響  
(カチオンA,B,C,Dは表1参照)

図3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。

加工レートはノニオン界面活性剤の添加量の増加に伴い徐々に向上する傾向が認められた。これはカチオン活性剤と同様にノニオン界面活性剤が砥粒の分散性や切り屑の排出性を促進させたためと考える。なお、エチレンオキサイド付加モル数による違いは認められなかった。

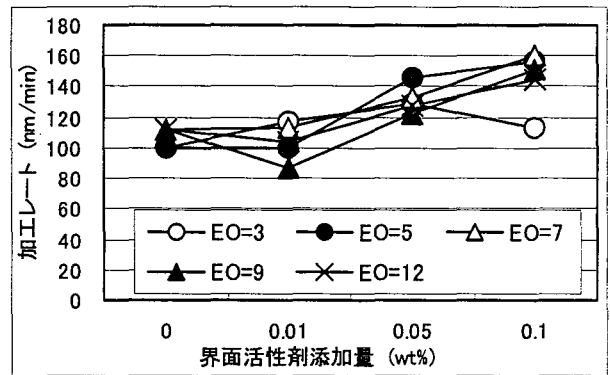


図3 ノニオン界面活性剤の影響 (EOの後ろの数字はエチレンオキサイド付加モル数)

以上の結果より、アニオン活性剤は添加量の増加に伴い加工レートが低下し、表面粗さも若干粗くなるが、カチオン活性剤とノニオン活性剤は加工レートが向上し、表面粗さも良好となることがわかった。

従って、Cu-CMPにおいてはカチオンおよびノニオン界面活性剤を使用することで加工特性を向上させることができる可能性が認められた。

### 4. 結言

加工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、Cu用アルミナスラリーに各種界面活性剤を添加した場合の基本的加工特性を把握した。その結果、加工レートは界面活性剤の種類や添加量に大きく依存することが判明した。

今後は、界面活性剤を添加した場合のスラリー液性状の変化や砥粒・加工材料への吸着挙動と加工性能との関係を明確にする方向で、検討を行っていく。

【謝辞】

本研究を遂行するにあたり、ご協力戴きました金沢有祐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(株)の武藤俊美氏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：詳説半導体CMP技術,2001,工業調査会
- 2) 浜元,土肥他：2001年精密工学会東北支部講演会
- 3) 浮穴,浜元,土肥他：2001年精密工学会東北支部講演会