

セリアスラリーによる酸化膜の平坦化 CMP に関する基礎的検討 Basic Study Of Oxide Film Planarization –CMP With Ceria Slurry

ベルナール・パコ、土肥俊郎、植木由佳子、エマニエル・ロアート
Bernard Pacaud*¹, Toshiro. K. Doi², Yukako Ueki², Emmanuelle.Rohart¹

ローディア エレクトロニクス カタリシス

¹Rhodia Electronics & Catalysis in France in France

埼玉大学 教育学部

Faculty of Education, Saitama University

[要旨]

In this study, ceria slurries (CeO₂) for oxide films are applied for planarization CMP for high performance and high-grade polishing. The investigation on ceria slurry focused on calcination temperature was carried out. Polishing characteristics of oxide films to disperse ceria particles, which is necessary to make ceria slurry work efficiently, were found. The results indicate that the dispersibility and the removal rate of ceria slurry are affected by pH and the additive rate, and in particular, the removal rate is on the decrease especially by adding the additives.

Key words : CMP, ceria slurry, removal rate, isoelectric point, zeta potential, particle size, anion surfactant, stability

1. 緒言

ULSI デバイスは、高性能・高速化が要求され、配線の多層化は重要な課題である。この多層配線を実現するために、各種構成材料の超精密平坦化・平滑化が必要不可欠なものとなった現在、この超精密平坦化・平滑化を行うためのキーテクノロジーとして CMP (Chemical Mechanical Polishing) 技術が定着してきた。今後、CMP 加工における平坦化・平滑化をはじめ加工能率の改善がますます要求されていくものと考えられる。中でも酸化膜の CMP では高い加工能率が期待できるセリア系スラリーが CMP プロセスの中で注目されている。しかし、セリア粒子は元来粒径が大きく不純物が多いため、さらなる高品位

加工に供することが難しかった。本研究では、セリア粒子の生成プロセスと焼成温度に着目して3種のスラリーを試作し、高品位・高能率化を実現できるスラリーの作成条件と加工条件の最適化を目指す。

一般的に、微粒のセリア粒子は凝集を起こしやすいので粒子が CMP に有効に作用するためには、砥粒の分散が必要不可欠である。凝集は加工面へのスクラッチや傷を生成することや、スラリーの安定性や分散性を損ねるため、本研究では粒子の凝集防止の対策を念頭に、スラリーの pH 調整をおこなった時と添加剤を加えた時のスラリーの性状を観察し、これらの加工特性について検討する。

〒774-0022 徳島県阿南市大湊町 210 番 51 号

阿南化成株式会社

電話 (0884) 21-7650

E-mail bernard.pacaud@ap.rhodia.com

2. 実験方法と加工条件

実験に用いた試料と加工条件を Tab.1 に示す。また、実験に使用した加工装置 (LM-15) を Fig. 1 に示す。加工対象とした試料には 15[□]mm の酸化膜を用いた。実験に供したセリア粒子は、それぞれ異なる温度で焼成された高純度セリア粒子(以降これらのセリア粒子を A, B, C と称す)である。まず、それぞれのセリア粒子を超純水によって調合・分散したものを基本のスラリーとした。さらに、アンモニアあるいは硝酸によって pH 調整をした後、それぞれのスラリーに周波数 38kHz の超音波振動処理を 3 分間施したスラリーを製作した。また、比較として、市販セリアスラリーを用いた。添加剤は、予備実験での結果を基に、酸化膜の CMP 加工においても加工への影響が少ないと考えられた、アニオン性界面活性剤(Rhodia 日華)を用いた。

Tab.1 Experimental conditions

Work piece	SiO ₂ film(15 [□] mm)
Apparatus for polishing	LM-15(Ring type)
Slurry	Slurry A,B,C (Different calcination temperature) Commercial slurry
Additive agent	Surfactant(Rhodia 日華)
Pad	IC1000(Φ 340mm)
Rotation speed	30 rpm
Polishing pressure	300g/cm ²
Measurement of zeta potential	ESA9800 (Matec Applied Sciences)
Measurement of particle size	LB-500(Horiba)
Measurement of roughness	Interferometer(WYKO)
Measurement of SiO ₂ film thickness	FTP-500(SENTECH)

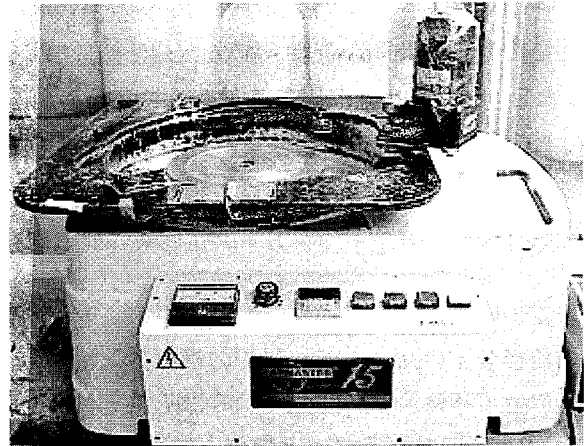


Fig.1 加工装置 LM-15 (Ring type)

3. 実験結果とその考察

3.1 加工レートに及ぼす pH の影響

それぞれ pH3.5、7.6、10 に調整した 3 種のスラリーを用いて加工したときの加工レートを Fig.2 に示す。

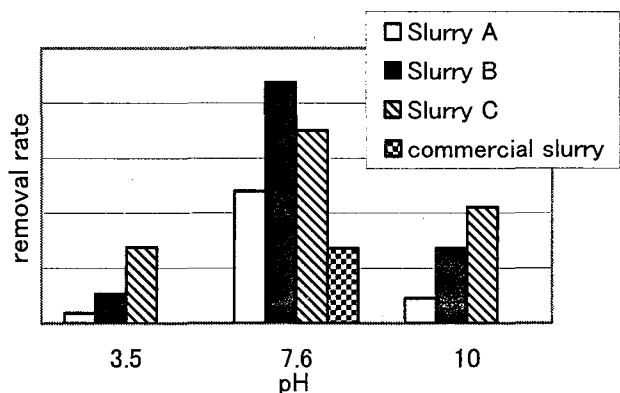


Fig.2.The influence of pH on removal rate

pH7.6 の時に、焼成温度を変化させて処理したスラリー A、B、C とも、最も高い加工レートが得られている。とくに焼成温度が中程度のスラリーが最も高い加工レートになっている。これは、もともとのセリア粒子の等電点が pH7 付近であることに起因していると考えられる。等電点とはその物質特有の性質が安定する点である。セリア粒子の等電点である pH7 の時最も高い加工レートが得られるという報

告²⁾がある事からも、調査したスラリーの pH が、もともとのセリア粒子の等電点である pH7 に近づくほど、加工レートに良好な結果を与えることがわかる。

3.2 ゼータ電位と粒径分布の相関

次に、それぞれの試作スラリーを用い、ゼータ電位と粒径分布の面から各 pH での電位差と粒子の状態について考察する。Fig3、4、5 はそれぞれスラリー A・B・C におけるゼータ電位と粒径分布を示す。

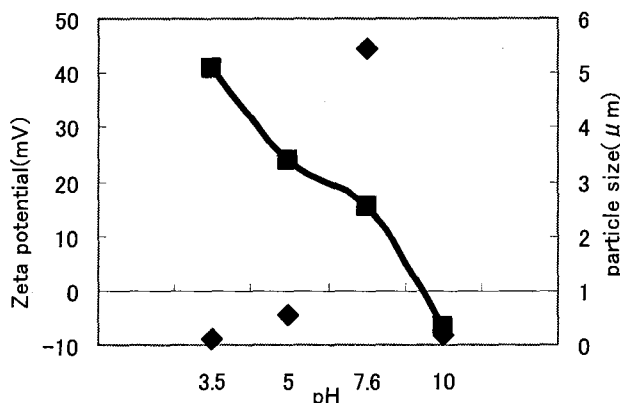
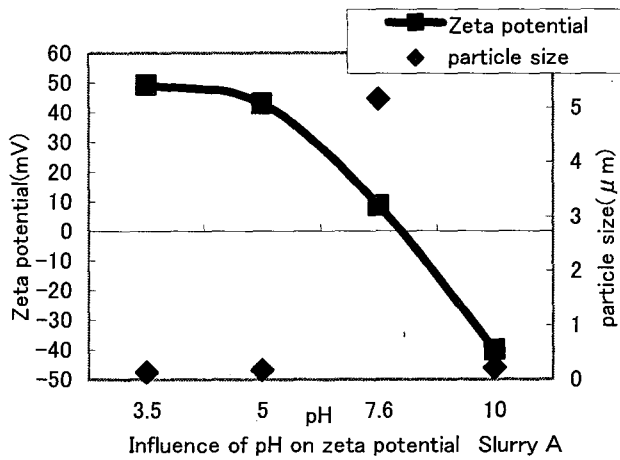


Fig.4 Influence of pH on zeta potential Slurry B

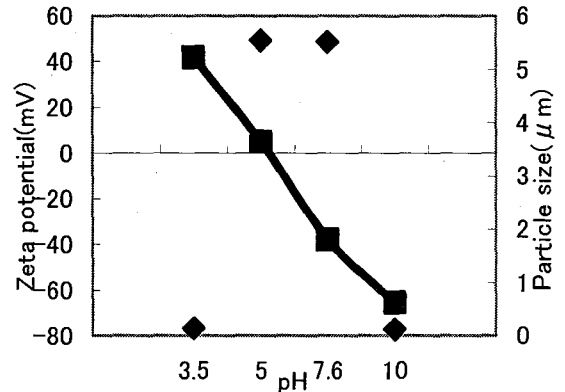


Fig Influence of pH on zeta potential Slurry C

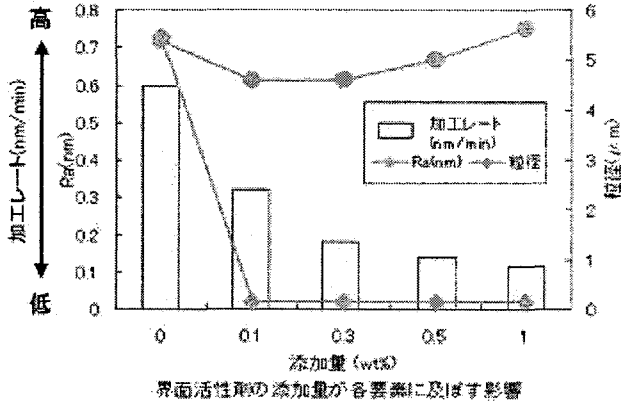
Fig.3 のように、スラリーB では pH7.6 において凝集が起こり粒径が大きくなっている、スラリーA、ならびに C においても、pH7.6 付近において粒径が大きくなる傾向にあった。その時のゼータ電位はいずれも 0mV 付近であり、ゼータ電位が 0 から遠ざかると粒径の大きさも小さくなる傾向が見られる。例外として、スラリーB においてもっともゼータ電位が 0 に近づく pH10 付近の粒子が、1 μm 以下の微粒子であると確認できるが、これについては 5 μm 以上の大変大きな粒子が存在し、急激に沈殿を起こすために測定が出来ず、微粒子のみが測定されたことが目視より確認できている。これらのことから、粒子間の電位差と凝集に関係があること、スラリーの pH と粒径に相関があること、などが明らかとなった。しかし、セリア系スラリーにおいて、凝集が解消されると加工レートがさらに向上するはずである。そこで、この問題に対して次の検証実験を行った。

3.3 界面活性剤の影響

粒子の凝集を防ぎ、分散性を改善する方法の一つに添加剤を加える方法がある。本実験では添加剤としてアニオン系界面活性剤(Rhodia 日華製)を用いた。通説ではセリアスラリーは界面活性剤を添加すると凝集が改善されて一つ一つのセリア粒子が有効に作用する¹⁾と言われている。また、使用したアニオン

性界面活性剤は、加工に影響を及ぼしにくいことが明らかとなっている。

スラリーは、界面活性剤を0.1~1wt%を添加した後に、pHを7.6に調整し超音波処理を3分間施した。Fig. 6に界面活性剤の添加量による加工レートと表面粗さへの影響を示す。



ここで用いた試作スラリーにおいては、添加量の増加に伴い加工レートの低下と、さらに表面粗さが悪化する傾向を示した。一般的に、界面活性剤は加工時に粒子の分散と粒子周辺への保護膜形成などの役割を果たすと考えられている。しかし、今回用いた界面活性剤は高分子であることから、添加することにより界面活性剤の粒子と被加工面への吸着面積が著しく増えた。よって、界面活性剤がスラリー本来の性状を損なわせ、加工を著しく阻害したものと考えられる。これらのことから、界面活性剤の添加で凝集は改善されるが、必ずしも加工レートや表面粗さへの影響を軽減できないといえる。

4. 結言

本研究では、セリア粒子生成時の焼成温度に着目して試作したスラリーの適切な条件を検討し、より高性能なスラリーの実現を目指した。本研究から、試作したスラリーにおいて、pH と加工レートには関連が見られ、セリア粒子の等電点でもある pH7 付近

でもっとも高い加工レートを得ることができた。また、セリア粒子の凝集を防ぎ、より高加工レートを得ることを目的としアニオン性の界面活性剤を添加したが、必ずしも高分子界面活性剤を用いた凝集の改善が加工レートに有効に作用するとは限らないことを確認した。今後は、粒子の状態をいかに調整するか、他の界面活性剤においても検討していく。

《参考文献》

- 1)土肥ら;「詳説 半導体 CMP 技術」工業調査会 (2001)
- 2) Lee M. COOK “CHEMICAL PROCESS IN GLASS POLISHING” Journal of Non-Crystalline Solids 120(1990)152-171 North-Holland
- 3)笹川、土肥ら;「プラナリゼーション CMP 用スラリーに関する基礎的検討」2002年精密工学会東北支部講演会 P91-92