

パッド表面分析による研磨メカニズムの検討(第5報)

石倉美奈子 1)、藤田 隆 2)、河井奈緒子 1)、森岡善隆 1)、木下 修 2)、宮本一隆 1)

1)ニッタ・ハース株式会社

2)株式会社 東京精密

Study on polishing mechanism by pad surface analysis(5th report)

Nitta Hass Incorporated, Minako Ishikura, Naoko Kawai, Yoshitaka Morioka, Kazutaka Miyamoto
Tokyo Seimitsu Co.,Ltd. Takashi Fujita, Osamu Kinoshita

It is thought that the polishing mechanism of CMP(Chemical Mechanical Polishing) depends on the chemical and physical aspects of wafers, slurry and pad. In this study we have paid attention to silanol in slurry and urea in polyurethane pad and the polishing mechanism was investigated through pad clogging phenomena, which was analyzed by FT-IR.

1. はじめに

CMP(Chemical Mechanical Polishing)において、各々の研磨対象ウェハや、それを研磨する研磨材料のスラリーやパッドの化学的構造、物理的構造によって、研磨のメカニズムは異なると思われる。

本報においては、特に、スラリーのシラノール基、ポリウレタンパッド中のウレア基に着目し、シラノール量の違うスラリーを使用し、研磨試験を実施し、研磨メカニズムを考察した。

3. 試験方法と結果

3-1. サンプルの評価

2種類のスラリーを pH4 ~ pH9 の範囲で 0.1N NaOH によって滴定し、0.1N NaOH 使用量からシラノール数を求めた。¹⁾

結果は、Table.1 に示す。

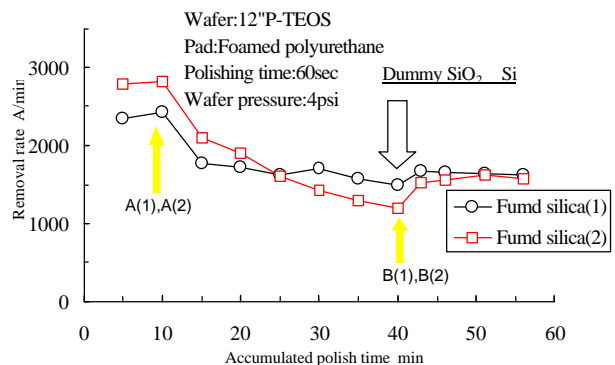
Table.1 各スラリーの単位面積当りのシラノール基数、比表面積と粒子サイズ

	The amount of silanol bonds (counts/nm ²)	Specific surface area (m ² /g)	Particle size (nm)
Fumed Silica(1)	3	90	90
Fumed Silica(2)	10	50	125

3-2. 研磨試験

研磨メカニズムを解明するために、酸化膜のウェハを、レートが低下し、パッドが目詰まった状態になるまで研磨した。さらに、その状態からダミー研磨にシリコンを使用し、研磨レートの回復度合いを確認した。この時、上記滴定で確認したシラノール量の違う2種類のスラリーを使用し、シラノールの研磨状態の違いを観測した。

Figure.1 にその研磨結果のグラフを示す。シラノールの少ないスラリーは研磨レートの低下がゆるやかで、シリコンのダミー研磨におけるレート回復はほとんどなかった。一方、シラノールの多いスラリーは研磨レートの低下がはげしく、回復度合いも大きかった。従って、シラノール基がパッドの目詰まりを促進すると考えられ、回復量から目詰まりの度合いが窺える。この結果から、シラノールの量が研磨レートに大きく影響することが予想される。これらの現象を解析するために以下の試験を行った。



3-3. 目詰まり部分の FT-IR データ

上記シラノールの量の違うスラリーで研磨した研磨前後のポリウレタンを FT-IR(フーリエ赤外分光法)測定した。

その結果は Figure.2 に示す。結果、研磨前後を比較すると、1710cm⁻¹ の C=O、1540cm⁻¹ の N-H のピークが減少し、1250cm⁻¹ のエステル、1160cm⁻¹ の Si-O をピークが増加する。そして、C=O と N-H 基の減少の傾向は、シラノールの多いスラリーの方が顕著であった。このことは、シラノールの多いスラリーがより多くポリウレタンのウレア基に結合していることを示唆している。

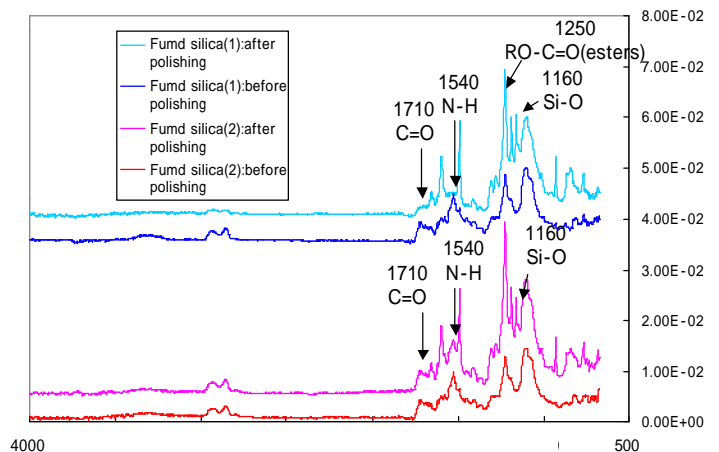


Figure.2 FT-IR data of before and after polishing

3-4. ウェハの固体のゼータ電位

サンプルは、平板試料用セルに密着させ、セル内に電気泳動させる。モニター粒子(大塚電子製)を注入した。セル深さ

方向の各レベルでモニター粒子の電気泳動測定を行い、得られたセル内部のみかけの速度分布を森・岡本の式で解析し、サンプル表面のゼータ電位を求めた。結果は pH13 で-90mV 値を示した。

4. 考察

ポリウレタンのウレア基には極性があり、求電子性のあるシラノールがきた場合、求核性をもつ可能性がある。FT-IR 測定における研磨前後の N-H 基の減少から、ウレア基の一部が切れて一方は N-H 基がアミノ基(-NH₂)に変化しさらに、変化したアミノ基にシラノールが反応すると推測した(Figure.3-a 参照)。1710cm⁻¹の C=O、1540cm⁻¹の N-H のピークが減少し、また 1250cm⁻¹のエステル、1160cm⁻¹の Si-O のピークが増加する傾向から、もう一方のウレア基の一部は、カルボン酸の形をとり、シラノール基と反応してエステル形をとると思われる(Figure.3-b 参照)。この傾向は、シラノールが多いスラリーに顕著にみられ、パッドの極性基とより多くのシラノールが結びついたと考えられる。

一方、固体のゼータ電位の結果から、アルカリスラリー中で、TEOS のウェハ表面はマイナスにチャージした状態で安定している。シラノールもまた SiOH の H⁺がとれて、SiO⁻の状態に安定している。そのためシラノール基が多いとウェハとはより反発する関係となる。これらの結果から、ウェハと反発関係にある余剰のシラノールが多いとよりパッドの極性基と結びつきやすく、パッドの目詰まりを促進すると思われる。

5. まとめ

シラノール量の異なるスラリーを用いて研磨した結果、研磨現象の一つとして、シラノールがポリウレタンパッドのウレア基と反応するため、シラノール量が少ない方が目詰まりしにくいことが考えられる。今後は、ポリウレタンのウレア基の量に着目して、研磨挙動を検討していきたい。

(参考文献)

- 1) G. W. Sears, Jr.: Anal. Chem. **28** (1956) 1981.
- 2) ポリウレタン/ブリヂストン株式会社技術本部, 日本トレーディング株式会社企画部 共編 横書店発行
*2004 年度精密工学会秋季大会講演論文集”藤田他:パッド表面分析による研磨メカニズムの検討(第3報)”
*2003 年度精密工学会秋季大会講演論文集”藤田他:パッド表面分析による研磨メカニズムの検討(第2報)”

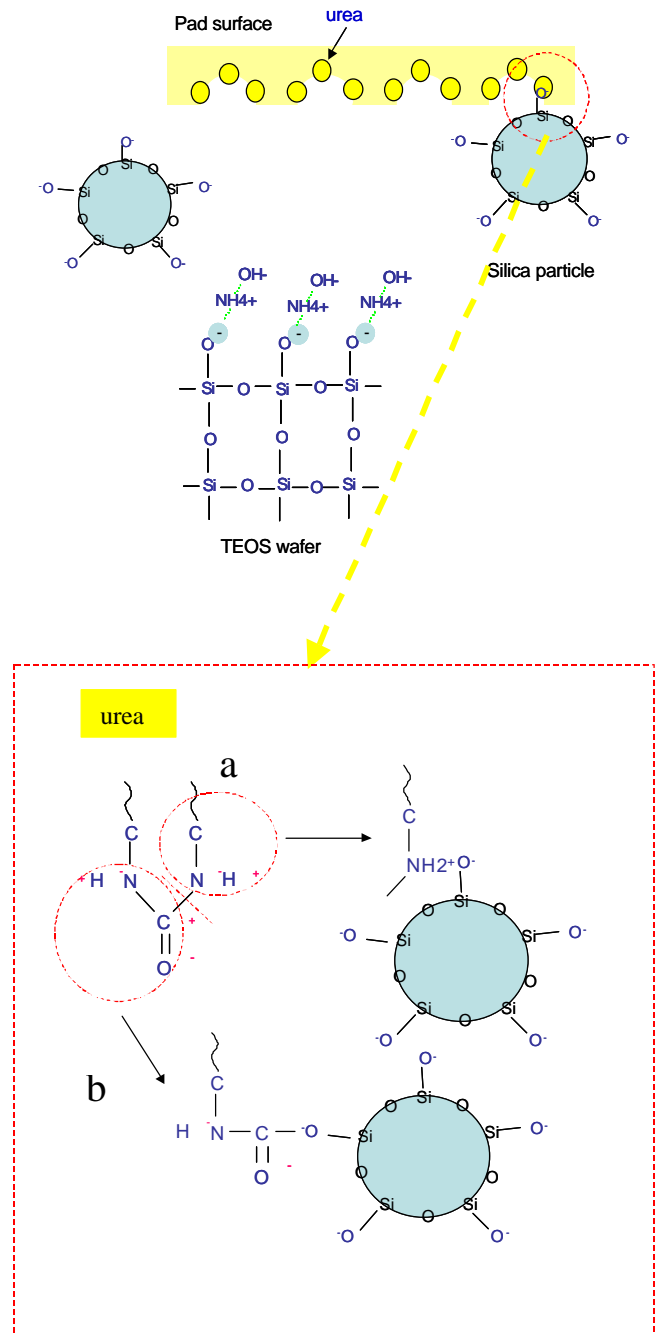


Figure.3 Polishing mechanism