

半導体集積回路プロセス用 研磨剤の開発

高知工科大学 基盤工学専攻

電子・光エレクトロニクスコース

博士課程後期 3年

学籍番号 1056003

羽場 真一

- 目次 -

第1章 序論

- 1.1 緒言
- 1.2 化学的機械的研磨装置と消耗資材の重要性
- 1.3 化学的機械的研磨のメカニズム
- 1.4 本研究の背景と内容

第2章 フュームドシリカの粗大粒子低減と酸化膜研磨への影響

- 2.1 フュームドシリカスラリーの粗大粒子除去方法
- 2.2 静置沈降による粗大粒子除去の評価方法
- 2.3 粒子の臨界粒子径による静置沈降への影響
- 2.4 静置沈降によるシリカ濃度及び粒度分布への影響
- 2.5 粗大粒子除去後のフュームドシリカによる酸化膜研磨への影響
- 2.6 まとめ

第3章 こぶ型コロイダルシリカにおける酸化膜研磨への影響

- 3.1 こぶ型コロイダルシリカの特徴
- 3.2 こぶ型コロイダルシリカの表面分析
- 3.3 こぶ型コロイダルシリカの pH による形状変化とその原因
- 3.4 こぶ型コロイダルシリカを用いた酸化膜研磨
- 3.5 まとめ

第4章 こぶ型コロイダルシリカを用いたタングステン用研磨剤の開発

4.1 現状のタングステン用研磨剤

4.2 酸化剤の選定

4.3 こぶ型コロイダルシリカの適用

4.4 ヨウ素酸カリウム + こぶ型コロイダルシリカを用いたタングステン研磨

4.5 まとめ

第5章 こぶ型コロイダルシリカを用いた銅配線用研磨剤の開発

5.1 銅研磨の必要性

5.2 現状の銅配線研磨工程

5.3 銅研磨のメカニズム

5.4 銅配線用高速研磨スラリーに対する添加剤の検討

5.5 銅表面への腐食評価

5.6 リン酸塩及び水溶性ベンゾトリアゾールによる銅の研磨レートへの影響

5.7 低圧研磨における段差解消性評価

5.8 こぶ型コロイダルシリカ砥粒の添加による銅研磨への影響

5.9 まとめ

第6章 総括

6.1 総論

6.2 今後の化学的機械的研磨用スラリーについて

参考文献

謝辞

第1章 序論

1.1 緒言

米国 IBM 社の Kaufman らはデバイス領域での超精密研磨加工技術を早くから検討し、1991 年にこれらの技術を化学的機械的研磨(CMP)として発表して以降、重要な LSI プロセス技術の一つとして発展している。特に近年、半導体技術ロードマップに示されるように CMOS デバイスの高集積化、多層配線化によって、その CMP の高精度化が重要視されている。CMP 以前の平坦化技術にもエッチバック法、成膜法、流動化法など様々なプロセスがあった。¹⁾ エッチバック法は、金属や絶縁膜の膜堆積とスパッタや RIE (反応性イオンエッチング) などのエッチングと組み合わせて 2 段階で行う。流動化法は、PSG (高温リフロー)、BPSG (低温リフロー) 並びに無機、有機 SOG などを塗布してから熱処理によって平坦化する。²⁾ しかしこれらの平坦化手法は、金属膜、絶縁膜などの膜種によって加工の適否があり、平坦化領域が数 μm ~ 数十 μm と狭小な領域でしか使用できなかった。表 1 に、従来の平坦化加工の種類と手法を示す。³⁾ しかし、CMP プロセス技術においては、ほとんどが枚葉式ではあるが、ウエハー 1 枚分の平坦化加工が可能である。特にウエハー全面の均一性が保たれ、他の平坦化技術より優れているため積極的に LSI プロセスに採用されるようになった。LSI 設計において、特に平坦化を行わない限り、配線を行う毎にウエハー表面の凹凸が増し、微細なパターン形成が困難となり、多層配線の上層になるにつれパターン寸法を大きくされることが要求される。従い、一般的な LSI 設計においては、CMP が非常に重要でありデザインルールに適合した露光プロセスへの適用が CMP の最大の役割である。光を用いる露光方式には、マスクパターンとシリコンウエハーを近接して配置して平行度の高い紫外光を用いて露光する近接露光方式、両者を接触させるコンタクト露光方式、レンズを用いて縮小投影する露光方式等がある。一般的に精度の観点から投影露光方式が積極的に用いられている。投影露光方式に

表1 従来のプラナリゼーションの種類・手法と特徴

	種類	手法例	特徴
(a)	エッチバック法	スパッタ、RIE、プラズマエッチング	工程容易、エッチングの制御性に難
(b)	成膜法	バイアススパッタ法、バイアス-ECR、プラズマCVD、RFプラズマCVD	成膜と同時に平坦化、ダメージの心配、ダストが多い
(c)	流動化法	リフロー、SOG(Spin on Glass) (FBスパッタ)	使いやすい、膜質が疎・不安定、マイグレーション促進
(d)	選択成長	選択CVD (プラグ法)、選択エピタキシャル成長	必要部分 (穴の部分) だけの埋め込み可能、選択成長の制御性が低い、不安定

表2 $k_1=0.5$ の場合の解像度例

λ \ NA	0.55	0.60	0.65
248nm	0.23	0.21	0.19
193nm	0.18	0.16	0.15

おいてのパターン精度は、紫外光波長とレンズの開口数に依存し、約波長の半分程度の分解能を有する。解像度と焦点深度は、露光に用いる光の波長を λ 、レンズの明るさを表す開口数を NA とすると、解像度 $= k_1 \cdot \lambda / NA$ 、焦点深度 $= k_2 \cdot \lambda / NA^2$ という関係が成り立つ。ここで解像度を上げるためには、短波長の光を使用するか、開口数 NA でより大きな工学系にする必要がある。しかし、 λ を小さく NA を大きくすると焦点深度が浅くなり、凹凸のある表面に対して露光が困難となる。従って、露光精度を上げるには、ウエハー表面の凹凸をなくすことが重要でありウエハーが、全体的に均一でなくてはならない。⁴⁾ 表 2 に $k_1=0.5$ の場合における解像度の例を示す。

1.2 化学的機械的研磨装置と消耗資材の重要性

CMP の技術に関しては、未だ発展途上の段階であるが、現在の CMP における要求性能としては、研磨後のウエハー表面精度の向上、高スループット化に伴う研磨レートの向上が挙げられ、CMP に用いる研磨機、研磨布及び研磨剤のような消耗資材の改良がそれらのキーポイントになっている。一般的に CMP を行うには、図 1 のような研磨機及び図 2 に示される消耗資材が必要である。従来の Si 研磨等においては、現在では両面型の研磨機が用いられるが、CMP の場合は、片面研磨機が用いられ、枚葉式で行われる。また圧力は、上方からキャリアヘッド部分にかけられ、ポリウレタン製のウエハー保持材であるバックングフィルムに保持された研磨対象物であるウエハーに圧力が与えられる。このキャリアヘッドは、研磨中、下定盤であるプラテンと同一方向に回転する。一方、ウエハーに直に接して、平坦性や表面精度をコントロールするポリウレタン等の弾性の高い研磨布がプラテン上に貼られ、さらに研磨中に、研磨屑等の残渣が、研磨パッドに堆積しないよう、ダイヤモンド粒子が電着されたコンディショナーによって、研磨パッド上を常にドレッシングする様になって

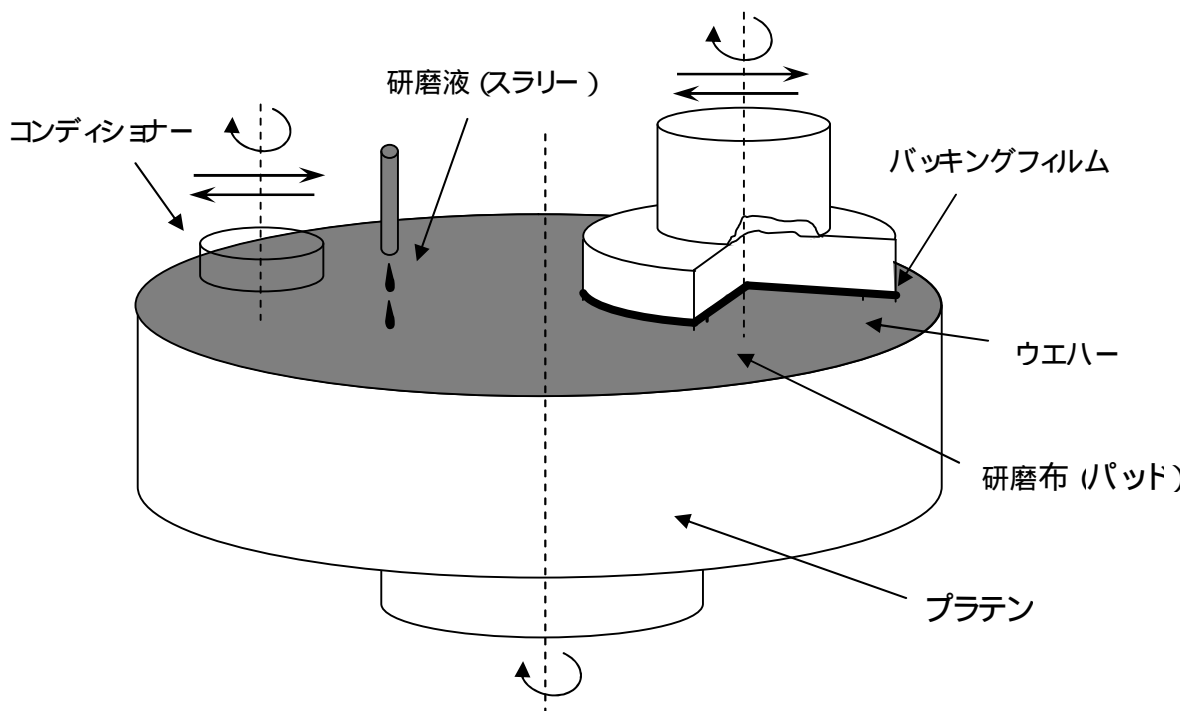
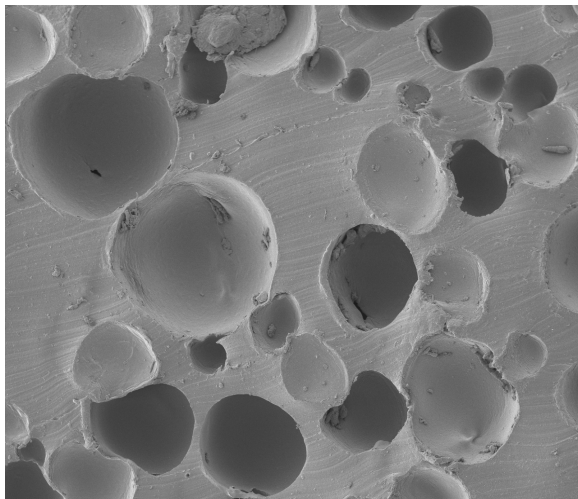
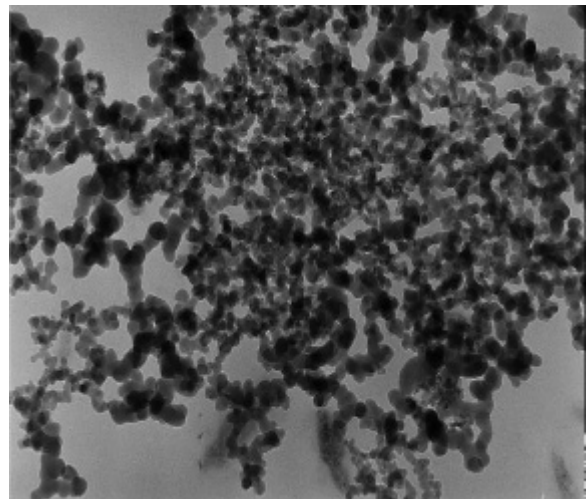


図1 CMP装置概略図



ポリウレタン製研磨布



研磨剤に使用されるシリカ砥粒

図2 CMPに使用される消耗資材

いる。しかしウエハー表面を研削加工するためには、直接ウエハーと接する研磨液（スラリー）が必要となる。スラリーは、ある一定の流量で研磨パッド上に流され、研磨パッド表面に存在する同心円状あるいは格子状の溝に保持されることによって、研磨に寄与するとされている。⁵⁾

1.3 化学的機械的研磨のメカニズム

デバイスウエハーの平坦化加工を行う上で、ウエハー全面にわたって均一性を確保するためには、式1のプレストンの式で示されるように、

$$M = k \cdot p \cdot v \cdot t \quad (1)$$

M: 研磨加工量、 k: プレストン係数

p: 加工圧力、 v: 相対速度、 t: 加工時間

ウエハー面内の研磨圧力、相対速度をウエハー全面にわたり、均一にすることが、最重要課題となる。一方、ウエハーの均一性及び加工能力を同時に確保するために、最も重要な要因となるのが、消耗資材であるスラリーと研磨パッドである。化学的作用が複合化されたCMPでは、プレストン係数kにより加工量Mが大きく変動する。プレストン係数の値は、スラリーの化学液、スラリー中に含まれる砥粒、pH、温度、パッドの表面状態、デバイス表面の凹凸状態、パターン密度などの変化の影響を大きく受けるとされている。⁶⁾ 特にCMPに使用されるスラリーにおいては、研磨に対して最も直接的に寄与するとされているため、ICの超微細化に伴い、研磨対象物に対する化学的な反応メカニズムや砥粒による機械的な作用が解析され、更に高性能化が進んでいる。図3に、研磨に対する消耗資材の寄与を示す。CMPが必要とされる

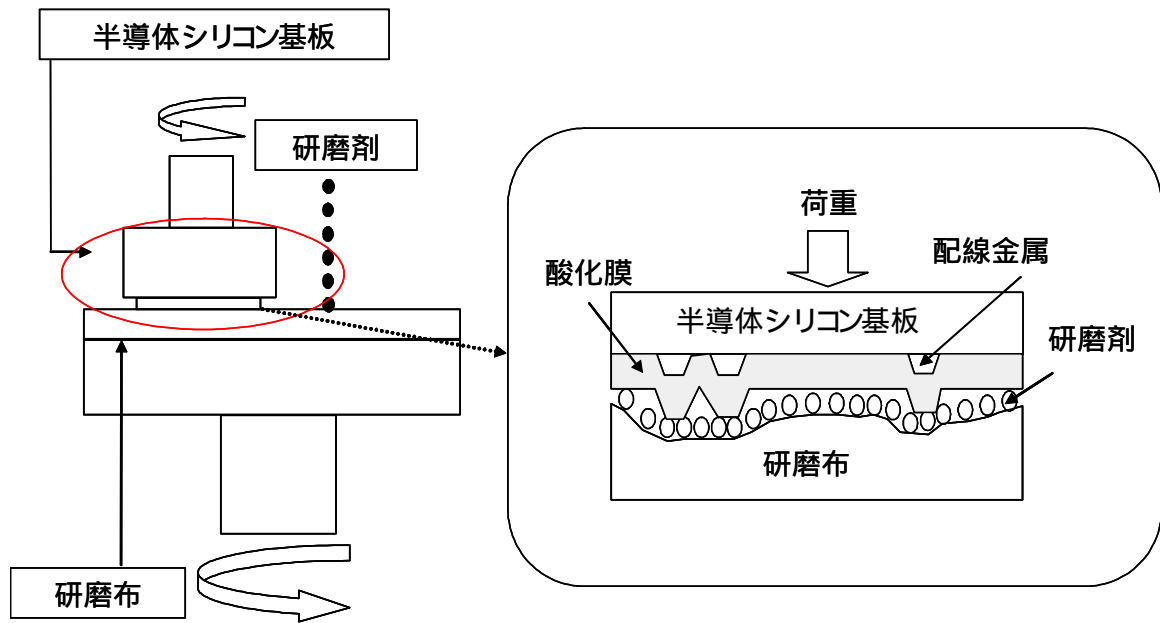


図3 研磨への消耗資材の寄与

対象材料は、プロセス毎に多種多様であり、研磨のメカニズムが異なる。半導体プロセスに対する CMP 工程以前には、ガラスや Si に対する研磨方法が確立され、研磨メカニズムが解析されてきた。1960 年代に Kaller らは、ガラスの研磨結果から、砥粒の硬さは、研磨に本質的な影響を及ぼさず、砥粒の活性が重要なファクターであるとした。⁷⁾ 図 4 に、各種砥粒によるモース硬さとガラスに対するポリシ量を示す。ガラスの研磨に関しては、ガラス表面のシラノール層と反応する活性な粒子の研磨性能は著しく高くなる。特に、 CeO_2 においては、モース硬度が 6 と比較的柔らかい粒子であるにも拘らず、ガラスに対する研磨速度は圧倒的に速い。これは、 CeO_2 自体が、ガラス表面に突出しているシラノールと結合し、表面が研削されていく特異的なメカニズムによるものであり、粒子自体が研磨対象物に対して化学的機械的研磨を施している特異的な現象である。⁸⁾ しかし、今日の CMP においては、スラリーのコストパフォーマンスが重要であり、比較的安価な砥粒が使用されるようになっている。また、研磨後に付着した金属の拡散を防止する意味でも、金属が混入しないよう、研磨対象物と同等の成分を持つ砥粒が好まれ、特にシリカ砥粒の使用頻度が高まってきている。

1.4 本研究の背景と内容

各 CMP プロセスに用いられるスラリー材料においては、圧倒的にシリカの頻度が高く、それぞれ特異的な化学反応を上手く利用することによって、砥粒をシリカに限定化させている。酸化膜が研磨対象物である層間絶縁膜 (ILD) や素子分離絶縁膜 (STI) の CMP においても基本的には、シリカ砥粒が使用される。酸化膜の研磨には、アンモニアや KOH 等のアルカリ性物質とシリカ砥粒を混合させたスラリーが用いられるが、これは酸化膜表面をアルカリ性物質によって化学的に脆弱化させ、シリカの機械的な研磨と融合させるというコンセプトに基づいて開発されたものである。

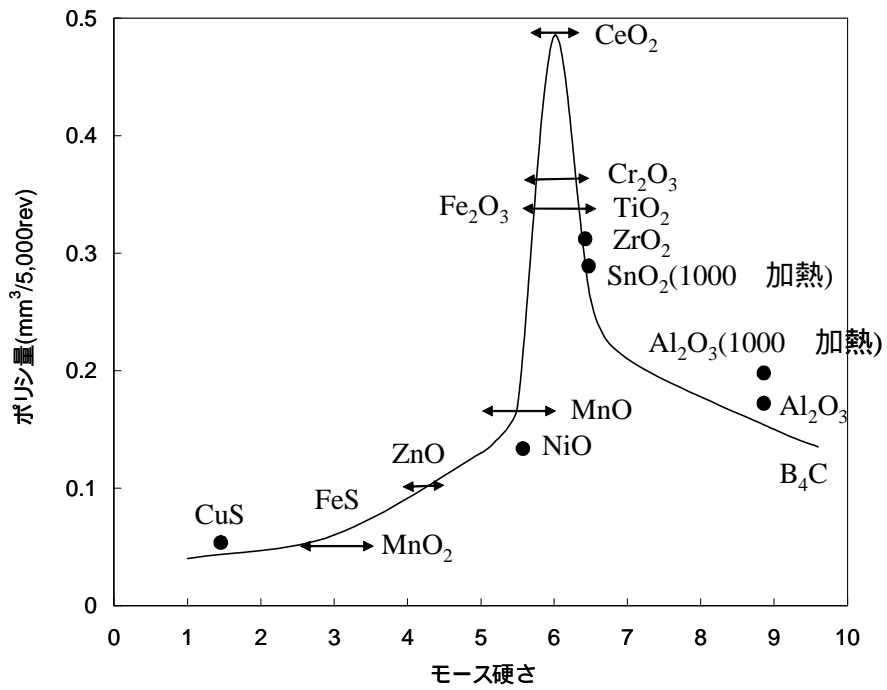


図4 各種砥粒によるモース硬さとガラスに対するポリシ量

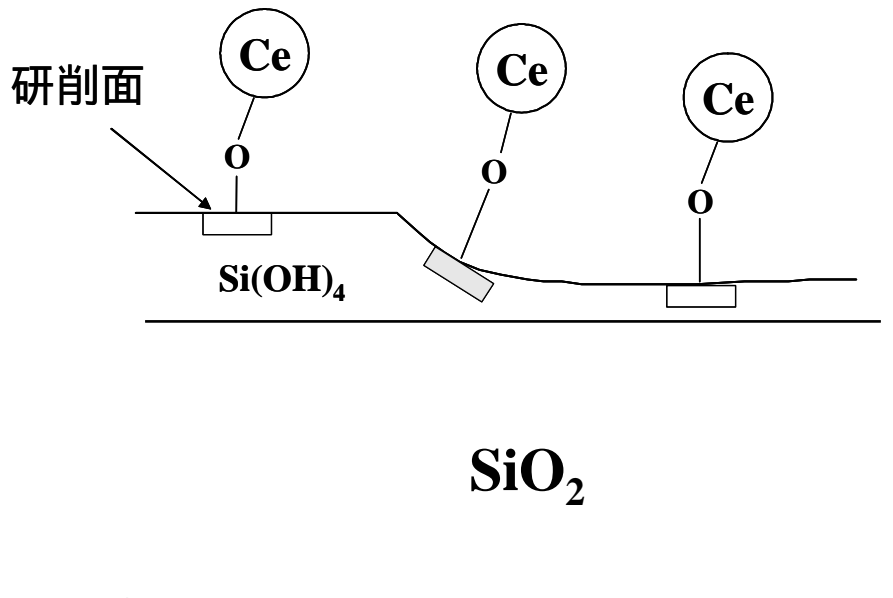


図5 酸化セリウムスラリーによるガラス研磨機構

しかし、ICの超微細化が進化していく中、酸化膜CMPに対するスペックも厳しさを増してきており、多くの問題が浮上している。特にCMPスラリーに対する課題としては、高スループット化に伴う、高研磨レートシリカスラリーの開発、及び酸化膜表面への欠陥改善等が挙げられる。現在、酸化膜CMPで高研磨レート用のスラリーとして主に用いられているのはフュームドシリカスラリーであるが、酸化膜表面に対してスクラッチや表面荒れを多く生じさせることが知られている。一般的にスクラッチ欠陥は、主に研磨パッド、スラリー、コンディショナーが要因になっていると考えられるが、スラリー中の砥粒によるスクラッチ欠陥を特にマイクロスクラッチと類別している。しかし、CMP後の過剰なマイクロスクラッチは、ICの歩留まりを著しく低下させる原因となるため、スラリー側から改善が必須となっている。図6に、酸化膜CMP後のマイクロスクラッチを示す。西口らは、研磨後に発生するマイクロスクラッチは、スラリー中に存在する粗大化したミクロンサイズのシリカ砥粒が原因であると指摘し、特に、フュームドシリカ系砥粒を用いた時に、粗大化した粒子が多く発生する傾向があり、粒子の凝集性と分散性に関係しているとしている。砥粒であるフュームドシリカは、四塩化珪素を出発原料として、火炎中酸化・脱塩・精製の工程を経て得られる。精製されたフュームドシリカは、非常に高純度で、比較的安価に入手できることから、特にコストパフォーマンスが重要な、シリコンウエハー研磨や酸化膜CMPに多く使用されている。フュームドシリカは、火炎酸化中で精製されるため、生成時点から固体状粒子(粉末)として構成され、粒子自体の構造は、図7の様に、10nm ~ 20nmの不均一な形状をした微小粒子が凝集し合い、鎖状の二次凝集体になっている。⁹⁾ このフュームドシリカ砥粒をスラリーに用いる場合、図8に示すビーズミルや圧力ホモジナイザーのような強力な分散装置を使用することによって機械的に水へ分散させてやるのが一般的な手法である。しかしながら、既知の分散機においては、個々の砥粒を完全に分散させることは不可能であり、分散

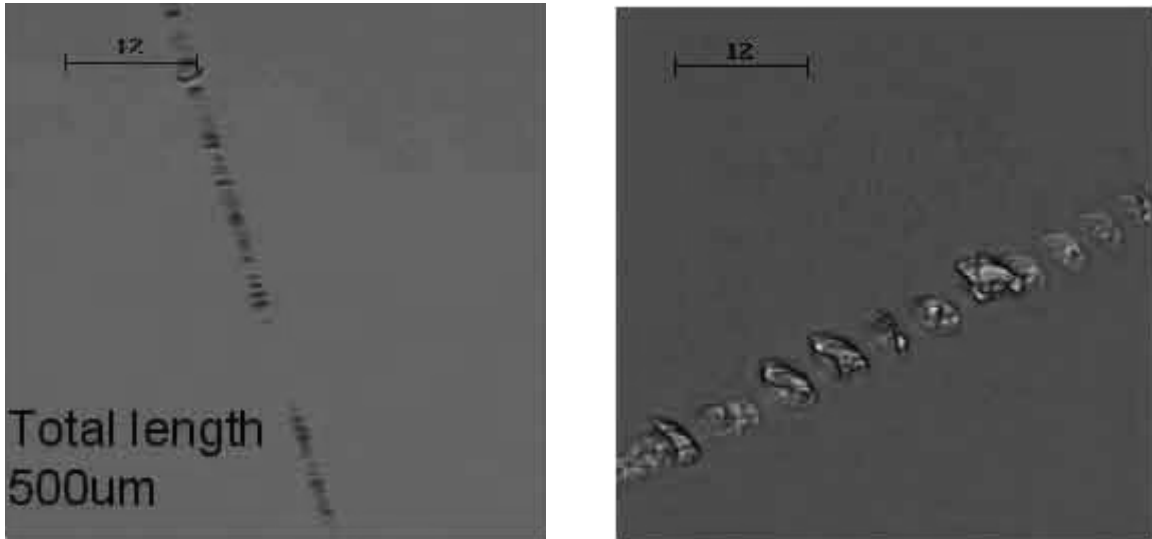
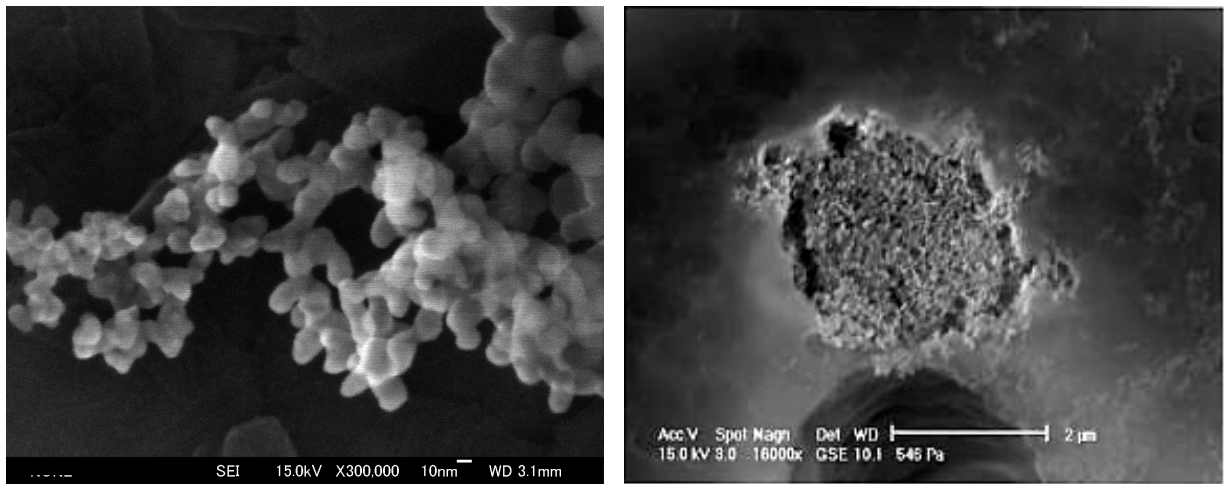


図6 フュームドシリカスラリーによる酸化膜表面のマイクロクラッチ



分散後のフュームドシリカ砥粒

分散後に存在する粗大粒子

図7 分散後のフュームドシリカと粗大粒子の形状

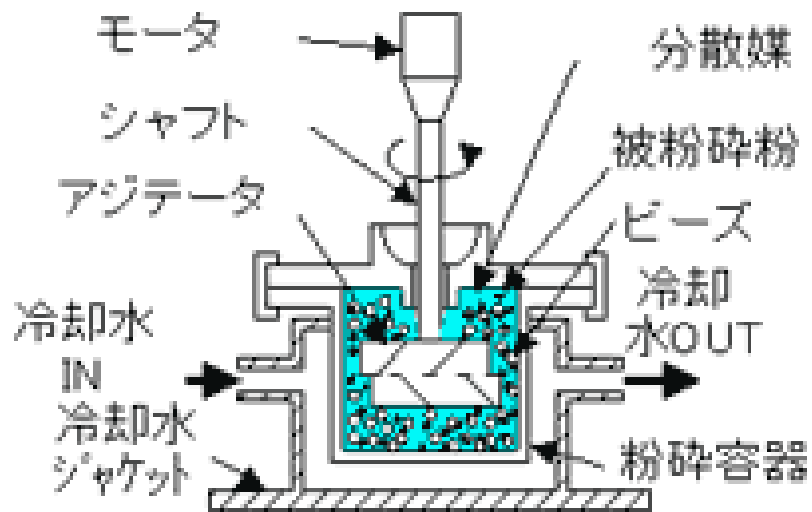


図8 フュームドシリカスラリーの分散装置（ビーズミル）

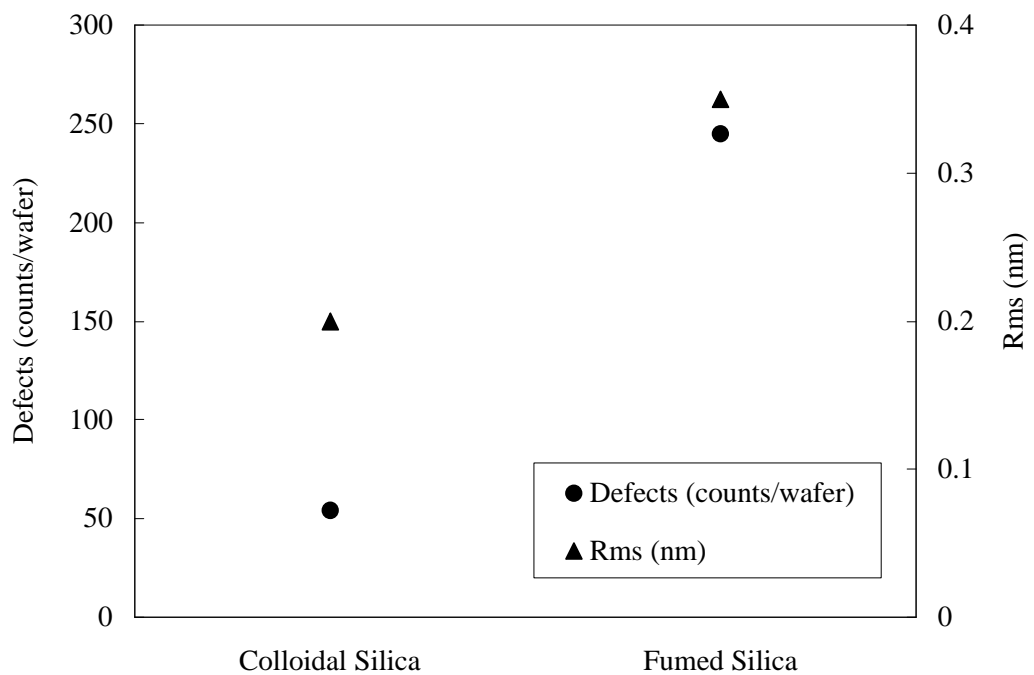
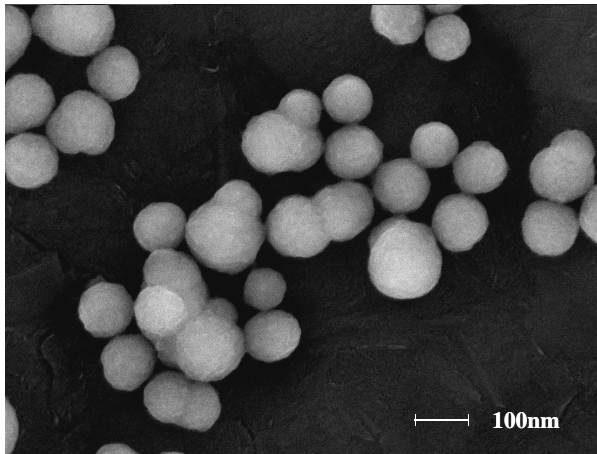


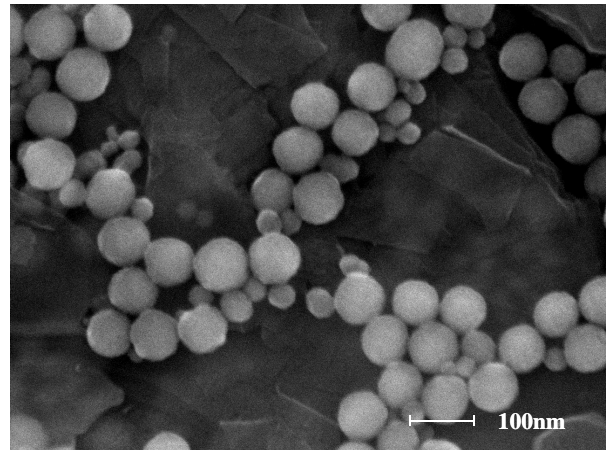
図9 コロイダルシリカとフュームドシリカのディフェクト数及び表面粗さ比較

後の溶液中には、分散不良物が多く残存している。一方、シリカの分散には、砥粒表面のゼータ電位も大きく影響するため、比較的ゼータ電位が高くなるアルカリ領域に持っていくことが重要である。一般的には、分散液にアンモニア水や水酸化カリウムを添加し、pH を 10 から 11 付近に調整することによって、安定な分散性を得ることができるが、分散剤の濃度が高すぎても、逆に凝集性が高まり、粒子が粗大化する可能性が有るため、シリカ濃度と分散剤の量的な比率を最適化する必要がある。つまり、現状 CMP に使用されるフュームドシリカスラリーにおいては、最適な分散装置によって砥粒を分散させ、分散性を高める化学的な作用を組み合わせることによって、均一な分散状態を有するスラリーの精製が重要である。しかし現状では、フュームドシリカスラリー中には、研磨に悪影響を及ぼすミクロンサイズの粗大粒子が多く含まれており、これを除去する方法が多く用いられている。除去方法としては、フィルトレーション、遠心分離、静置沈降法による分級が考えられるが、フィルトレーションによる工程においては、多くの不均一な分散不良物である粗大粒子を除去するために、フィルターに対して目詰まり生じ、安定した分級性能を得ることができない。一方、遠心分離による分級においても、装置自体が、一度除去した粗大粒子が再度分離された液に混入しやすい構造になっているため、精度の高い分級を行うことは不可能である。¹⁰⁾ 従って、この粗大粒子をいかに効率良く、安定した除去を行うかが、酸化膜 CMP 用のフュームドシリカスラリーを開発するキーポイントとなっている。本研究においては、第 2 章の中で、ビーズミルで機械的に分散されたフュームドシリカスラリー中の粗大粒子を静置沈降法によって分級することについて検討し、精製されたフュームドシリカスラリーを用いることによって、酸化膜に対する研磨パフォーマンスへの影響を確認している。一方、近年、フュームドシリカの様な凝集性の高い砥粒に代わって、安定分散性を有するコロイダルシリカが、CMP スラリー材料として注目されている。一般的なコロイダルシリカは、フュームドシリカ

と異なり、均一な単一球状のシリカであり、酸化膜 CMP に対する研磨精度は、非常に高い。 図 9 は、一般的なフュームドシリカとコロイダルシリカによる酸化膜 CMP 後の表面欠陥数、表面粗さの比較であるが、共に、コロイダルシリカの方が、優れていることが伺える。 しかし、研磨レートに関しては、フュームドシリカの方が高くなる傾向が有り、各種シリカ砥粒における CMP の性能には、一長一短があると考えられる。 そのような背景を元に、近年、コロイダルシリカでありながら、形状が不均一な Nodular (こぶ型) コロイダルシリカが開発され注目を浴びている。 図 10 にこぶ型コロイダルシリカと球状コロイダルシリカの比較写真を示す。 この砥粒は、TMOS (テトラメトキシシラン) や TEOS (テトラエトキシシラン) 等の不純物金属を含まないアルコキシシランを出発原料とし、合成方法としては、水及びアンモニア触媒による加水分解反応を促進させることによって、粒子同士が会合した不均一な形状のコロイダルシリカ粒子が得られる。 図 11 に各種シリカの合成経路を示す。 こぶ型コロイダルシリカ砥粒を研磨に用いた研究としては、2001 年に板井らがタングステン(W) CMP の分野において、高い研磨パフォーマンスを有することが確認された。¹¹⁾ 特に、研磨レートにおいては、球状コロイダルシリカよりも高くなる傾向が見られている。 またフュームドシリカとの欠陥比較においても、改善の傾向が見られていることから、こぶ型シリカは、球状コロイダルシリカとフュームドシリカとの中間的な存在として位置づけられている。 本研究においては、TMOS から合成されたこぶ型コロイダルシリカを用いることによって、第 3 章の中では、酸化膜 CMP への影響を確認することにより、酸性条件において、特異的に、研磨レートが向上することについて述べている。 また、第 4 章では、酸性条件を必要とする W CMP について、W への腐食性を考慮し最適化された、新しい腐食液とこぶ型コロイダルシリカを組み合わせることによって、高研磨レート・低ディッシングを目的としたスラリーの開発を行ったことについて述べている。 第 5 章においては、新しい配線材料として注目



こぶ型コロイダルシリカ



球状コロイダルシリカ

図 10 こぶ型コロイダルシリカと球状コロイダルシリカの形状比較

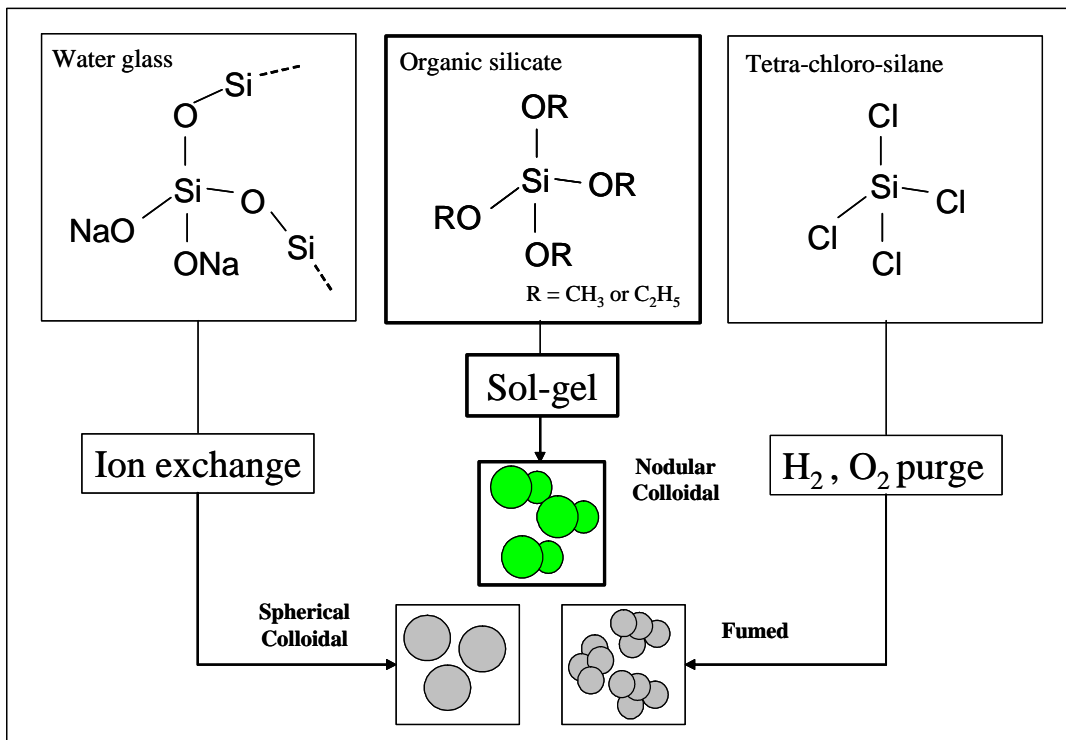


図 11 各種シリカ砥粒の合成経路

されている Cu に対する CMP スラリーの開発について述べている。 Cu CMP においては、下層の低誘電率膜(Low-K)との組み合わせが一般的になっており、低圧条件下で高研磨レート・低ディッシングの研磨パフォーマンスが求められている。¹²⁾ そこで、Cu をエッチングさせずに、不溶性の腐食防止剤と Cu との錯体膜を形成させるような、新しい Cu 腐食液を開発し、そこへこぶ型コロイダルシリカを添加することによって、2psi という低い圧力においても、高い研磨レートを示すスラリーの開発を行ったことについて報告する。

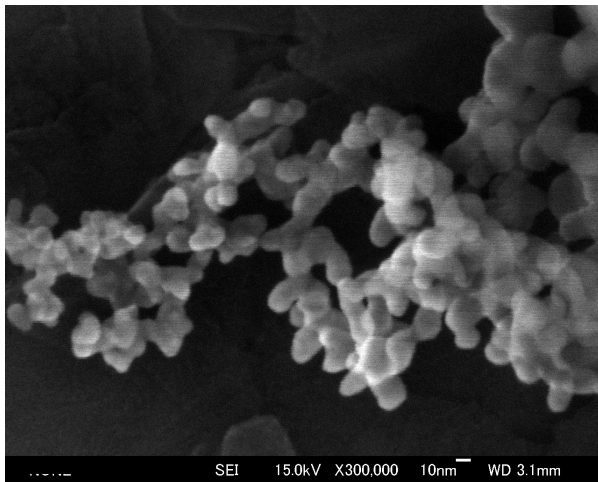
第2章 フュームドシリカスラリーの粗大粒子低減と酸化膜研磨への影響

2.1 フュームドシリカスラリーの粗大粒子除去方法

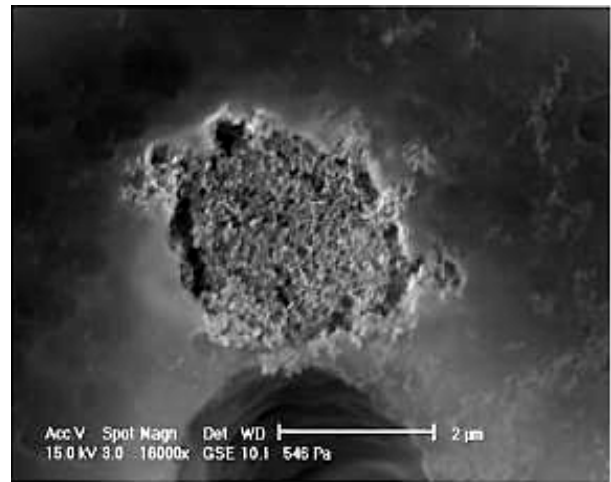
前章でも述べたように、フュームドシリカは、CMP 用スラリーの典型的な原料として多く使用されている。フュームドシリカは、粉末であり、砥粒を溶媒に均一分散させたスラリー状態にするためには、ビーズミルや高圧ホモジナイザーのような分散装置を用いる必要がある。しかし、分散後のスラリー中には、分散不良物あるいは、精製後の凝集によって生じる粗大粒子が、多く含まれているケースが非常に多い。これらの粗大粒子は、CMP 中に、研磨対象物表面に対して、マイクロスクラッチ欠陥を引き起こす原因となりうるため、フュームドシリカスラリーの精製過程においては、必ず粗大粒子の除去工程を取り入れられている。現在、粗大粒子除去工程において最も汎用的な方法は、フィルトレーションであり、フィルトレーションによって粗大粒子が除去されたスラリーを酸化膜 CMP に使用した場合、研磨対象物表面の欠陥が大幅に低減されるということが報告されている。¹³⁾ しかし、フィルトレーションにおいては、多くの粗大粒子が、フィルター内に蓄積されていくために、目詰まりを引き起こし、安定な分級を長時間持続することが困難である。一方、遠心分離による粗大粒子の分級も効果的である。最近、遠心効果が 10,000G を越えるような超高速遠心分離機が開発され、ミクロンサイズの非常に軽い粒子に対しても簡便に分級することが可能になっている。しかし、遠心分離機においては、除去すべき粗大粒子だけでなく、超微粒子まで、同時に分級してしまうため、分級点を制御することが困難であるという問題点があり、実用化することは難しい。従って、フィルトレーションよりも長時間安定な分級が可能で、分級点をコントロールできる新しい粗大粒子の分級方法が望まれている。そこで、フィルトレーション及び遠心分離に代わる方法として、静置沈降法による粗大粒子の分級について評価を行った。

2.2 静置沈降による粗大粒子除去の評価方法

図 12 に、フュームドシリカスラリー中のメインパーティクルと粗大粒子の SEM 像を示す。メインパーティクルは、日本電子製 FE-SEM によって撮影され、粗大粒子は、ニコン製 ESEM によって撮影されたものである。フュームドシリカのメインパーティクルは、全ての砥粒が、鎖状に結びつき、凝結した構造をしている。分散不良物として存在する粗大粒子は、フュームドシリカの一次粒子が凝集し、ミクロンサイズの不均一な粒子形状になっていることが伺える。¹⁴⁾ 一般的な分散機であるビーズミルを用いてフュームドシリカを分散させた場合、この凝集粒子は、通常スラリー中に数 ppm 程度の濃度で混入していることが、粒度分布及びパーティクルカウンターの測定結果から確認できる。しかし、粗大粒子数を個数として測定した場合、研磨に悪影響を及ぼすとされる $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子については、約 1,000,000 個/0.5cc 混入していることが報告されている。¹⁵⁾ そこで、研磨に悪影響を及ぼさないとされる $0.5\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の粗大粒子と研磨に悪影響を及ぼすとされる $1.0\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ の粗大粒子に分割し、静置沈降法によって、それぞれの粒子径に対する分離性について評価を行うこととした。表 3 に、静置沈降評価に用いたスラリーの詳細を示す。スラリーは、フュームドシリカパウダーをビーズミルによって水に分散させ、そこへ、29%アンモニア水を添加することにより、pH を 10.0、10.5、10.7 に調整されたものを用いた。全てのスラリーにおいては、シリカ濃度を約 10%、粘度を、約 $1.25\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、粒子のメジアン径を、約 155nm と均一な物性値に調整された。図 13 に評価に使用した静置沈降システムを示す。静置用の養生容器には、高さが 0.18m のポリプロピレン製ボトルが用いられ、各スラリーは、養生容器の 0.1m の高さになる様に加えられた。静置沈降における粒度分布及び粗大粒子の経時的な変化については、各日毎に、ボトル底面から 0.1m の高さからスラリーのサンプリングを行い、HOLIBA 製 LA910 粒度分布測定器及び PSS 社製 Accusizer 780A パーティクルカウンターによっ



メインパーティクル (FE-SEM 像)



粗大粒子 (E-SEM 像)

図 12 フュームドシリカスラリー中のメインパーティクルと粗大粒子

表 3 静置沈降試験に用いたフュームドシリカスラリーの静物性

pH	Silica solid concentration (%)	Viscosity (mPa · s)	Median particle size (nm)
10.0	10.01	1.25	155
10.5	10.04	1.25	156
10.7	10.04	1.24	155

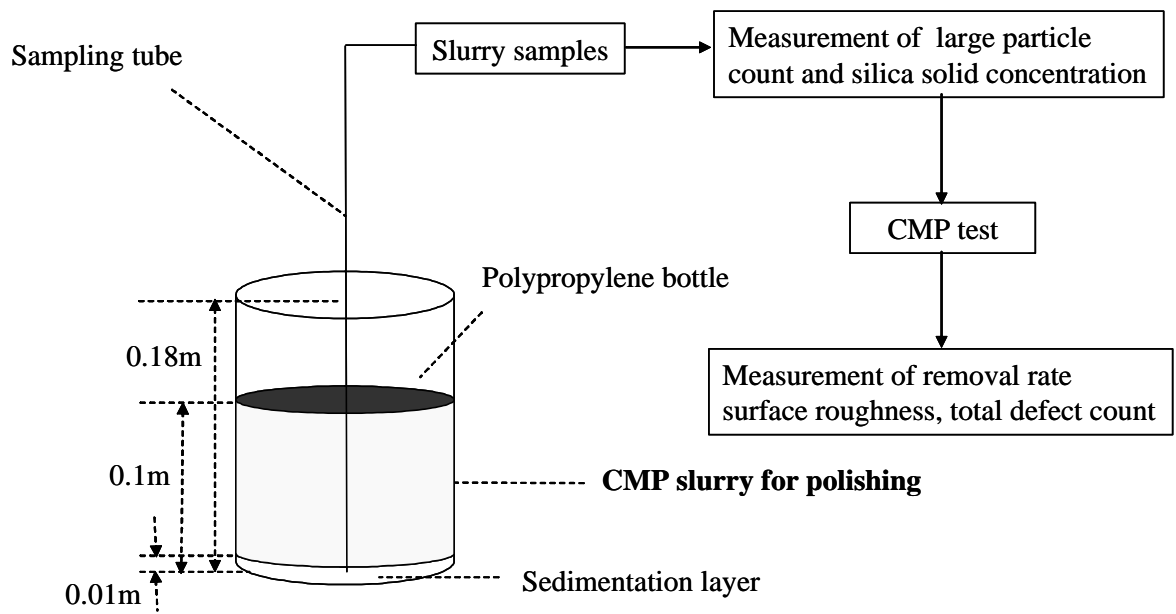


図 13 静置沈降システムと評価フロー

て計 7 日間測定が行われた。一方、スラリー中のシリカ濃度変化については、スラリーサンプリング後、スラリーを 185 に加熱処理し、重量変化を測定することによって確認された。

2.3 粒子の臨界粒子径による静置沈降への影響

粒子に対する分散性については、一般的に臨界粒子径に依存することが知られている。臨界粒子径とは、ストークスの沈降式から求められる沈降速度と粒子のブラウン運動による拡散速度が等しくなる時の粒子径であり、粒子の真比重、溶媒の比重、スラリーの粘度、スラリーの温度を代入することにより容易に計算から求めることができる。ストークスの沈降式から求められる沈降速度及びブラウン運動による拡散速度の計算式を式 2-(1)、式 2-(2)に示す。¹⁶⁾

$$U = \frac{d_p(\rho_o - \rho_p)g}{18\eta} \quad (1)$$

$$\langle \Delta x^2 \rangle = \frac{2RT}{3d_p N \pi \eta} \quad (2)$$

式 2 粒子に対するストークスの沈降式及びブラウン運動の式

U：沈降速度、 d_p ：粒子径、 ρ_o ：スラリーの比重、 ρ_p ：シリカの真比重
 η ：スラリーの粘度、 $\langle \Delta x^2 \rangle$ ：拡散速度、R：気体定数、T：絶対温度、
N：アボガドロ数

今回の静置沈降評価に用いたフュームドシリカにおいて、特に pH 10.7 のスラリーを

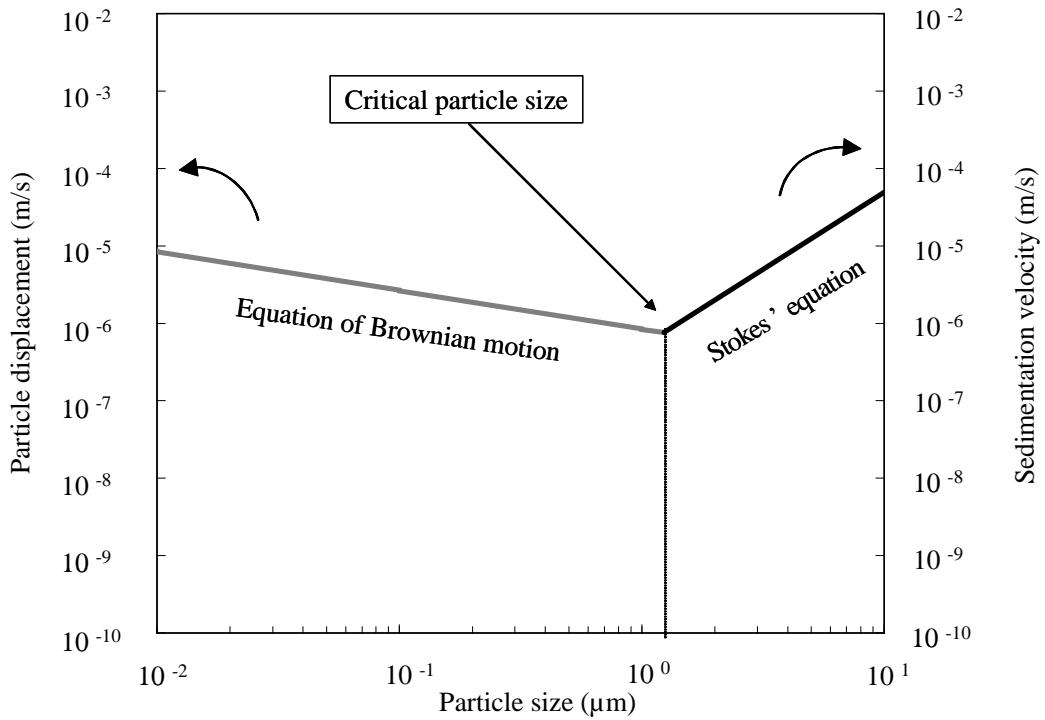


図 14 フュームドシリカスラリー (pH 10.7) のブラウン運動による拡散速度及びストークスの沈降式による沈降速度と粒子径との関係

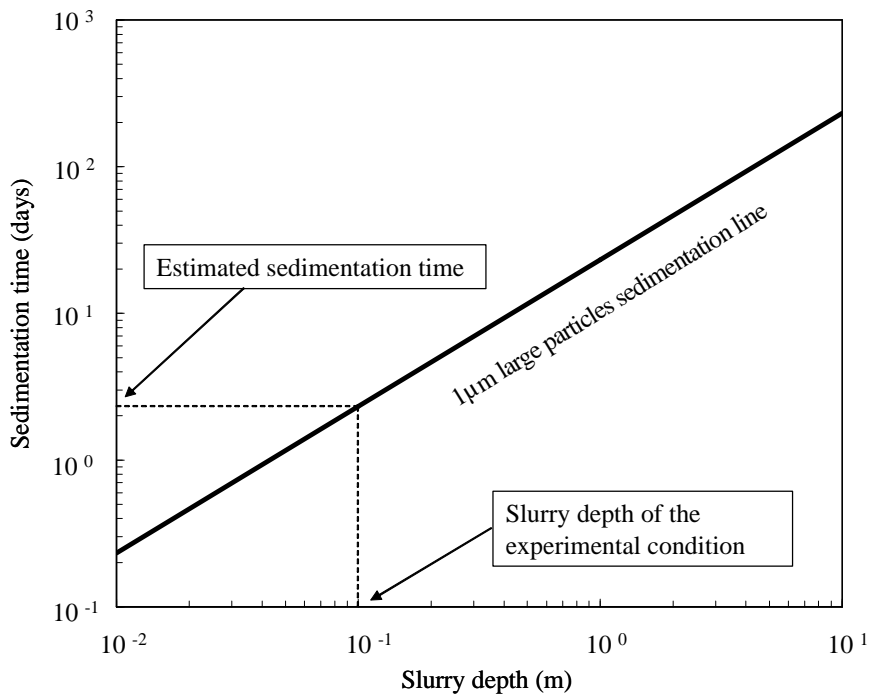


図 15 スラリー高さ と 1 μ m の粗大粒子が容器底面に到達する時間の関係

対象にした場合、表3の各静物性値を式2に代入し計算すると、臨界粒子径は、約 $1.1\mu\text{m}$ となった。図14に、pH 10.7のフュームドシリカスラリーのブラウン運動による拡散速度及びストークスの沈降式による沈降速度と粒子径との関係を示す。図14から、フュームドシリカスラリーにおいては、 $1.1\mu\text{m}$ の臨界粒子径を境界点とし、 $1.1\mu\text{m}$ 以下の粒子に関しては、ブラウン運動の拡散が支配的となり、非常に沈降しにくい粒子径の領域であることが分かるが、逆に $1.1\mu\text{m}$ 以上の粒子に関しては、ストークスの沈降式による重力沈降が支配的となり、非常に沈降しやすい粒子径の領域であることが確認できる。従って、評価に用いる静置沈降システムにおいては、マイクロスクラッチの原因となる $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を効果的に除去できることが考えられる。そこで、静置沈降によって分級する粗大粒子のターゲットを $1\mu\text{m}$ に設定し、養生容器中のスラリー高さとして $1\mu\text{m}$ の粗大粒子を完全に除去できるまでの時間について計算を行った。フュームドシリカの $1\mu\text{m}$ の粒子に対する沈降速度は、式2-(1)のストークスの沈降式から求められ、容器底面に到達する時間は、スラリーの高さに依存する。図15に、静置沈降システムにおけるスラリー高さとして $1\mu\text{m}$ の粗大粒子が、容器底面に到達する見積もり時間の関係を示す。ここでは、図13の静置沈降システムを用いて、 $1\mu\text{m}$ の粗大粒子を完全に除去するに日数が、約2.3日であることが確認できる。そこで、静置沈降システムを用いることによって、合計7日間の静置沈降における粗大粒子の実際の粒子数変化について観察することにした。図16に、 $0.5\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の粒子数と静置沈降日数の関係、図17に、 $1.0\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ の粒子数と静置沈降日数の関係を示す。 $0.5\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の粗大粒子において、2日間の静置での粒子の除去率は、0%、7日間の除去率は、40%であり、 $0.5\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ の粗大粒子は、非常に分散性が高く、沈降しにくいことが伺える。一方、 $1.0\mu\text{m} \sim 2.0\mu\text{m}$ の粗大粒子においては、2日間の静置での粒子の除去率は、95%、7日間の除去率は、99%となり、図13に示した沈降見積もり時間とほぼ一致することが確認された。従って、静置

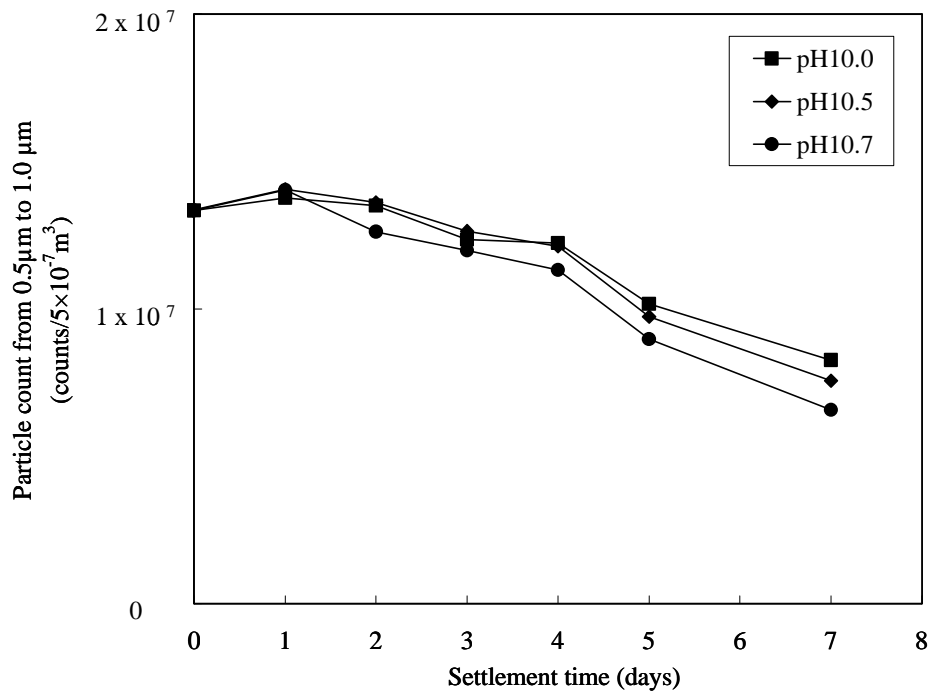


図 16 0.5μm ~ 1.0μm の粒子数と静置沈降日数の関係

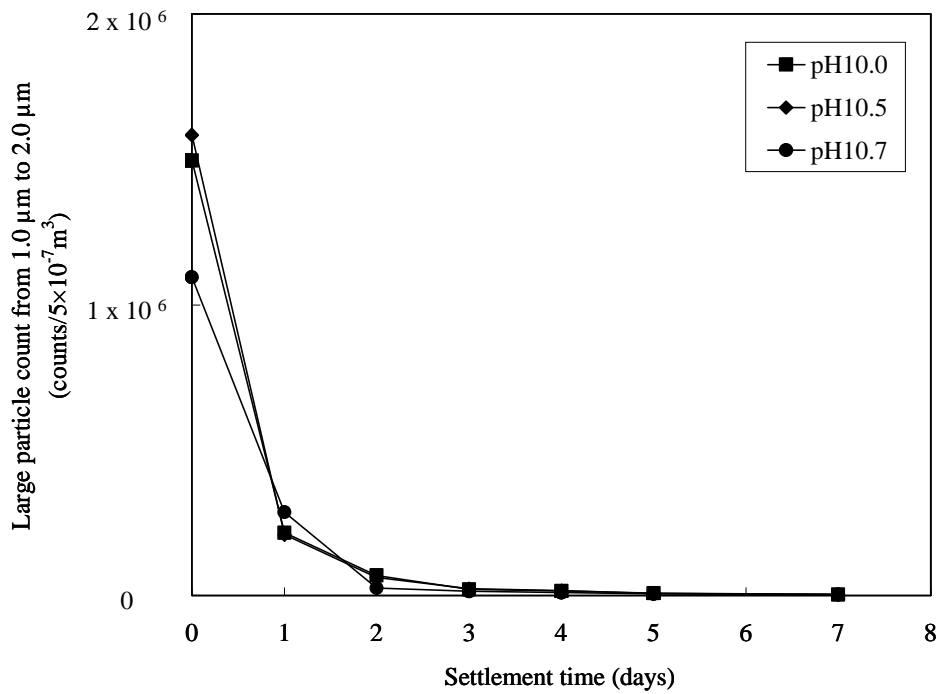


図 17 1.0μm ~ 2.0μm の粒子数と静置沈降日数の関係

沈降システムが、フュームドシリカの臨界粒子径である $1.1\mu\text{m}$ 付近を境界とし、選択的な粗大粒子の分級が可能であることが確認された。しかし、 $\text{pH}10.0$ 、 10.5 、 10.7 の pH が異なるスラリーにおいては、粒子の沈降性に違いは見られないことから、静置沈降法を用いて粗大粒子を分級する場合、 pH による影響は小さく、粒子径による影響が極めて大きいことが確認された。

2.4 静置沈降によるシリカ濃度及び粒度分布への影響

図 18 に、静置沈降日数とシリカ濃度の関係、図 19 に各静置沈降時間による粒度分布変化を示す。シリカ濃度については、粗大粒子が除去されているにも関わらず、7 日間の静置においても、ほぼ 10% の濃度を保持していた。またスラリー中のメインパーティクルに存在比を示す粒度分布についても、静置による変化が見られず、スラリー自体の物性は、静置前と静置後でほとんど変化していないことが確認できた。従って、静置によって変化するのは、スラリー中に数 ppm 程度しか含まれない $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子に限られていることが推測できる。図 20 に、各静置沈降時間による $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子分布変化を示す。静置していない生成直後のフュームドシリカにおいては、 $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子が約 1,000,000 個/0.5cc あったが、静置 4 日目、7 日目では、粒子数が急速に減少し、静置 7 日目の $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子数は、99% 減の約 2000 個/0.5cc になり、粗大粒子に関しては、スラリー中で効果的に除去されていることが確認できる。以上の静置沈降による評価においては、通常、研磨レートに影響するシリカ濃度及びメインパーティクルの粒子径は変化せず、マイクロスクラッチに寄与する $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子だけが減少し、静置を 7 日間することによって、生成直後のスラリーの粗大粒子数に対して 99% 低減させたスラリーを精製することができた。

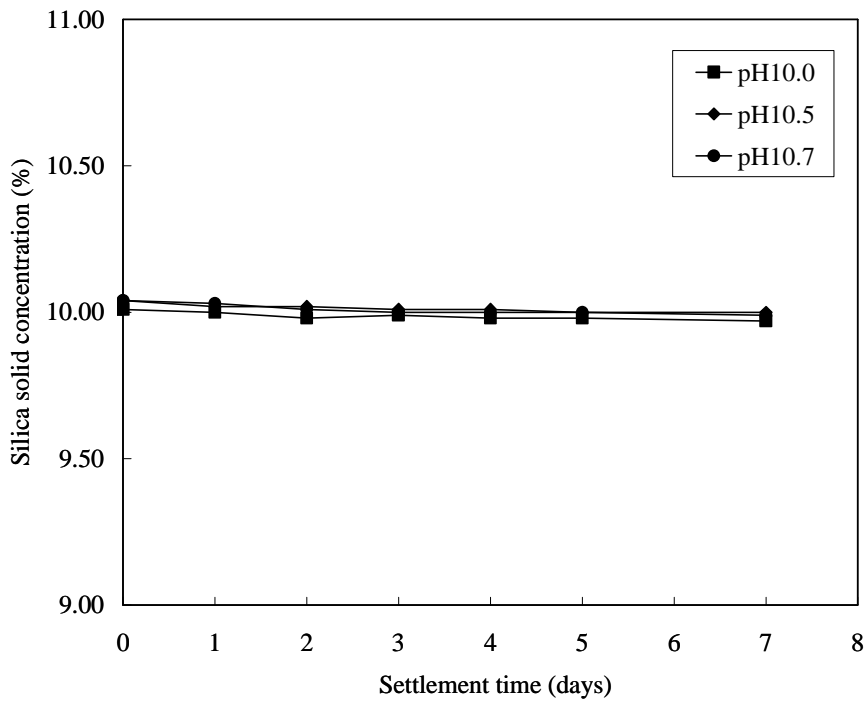


図 18 シリカ濃度と静置沈降日数の関係

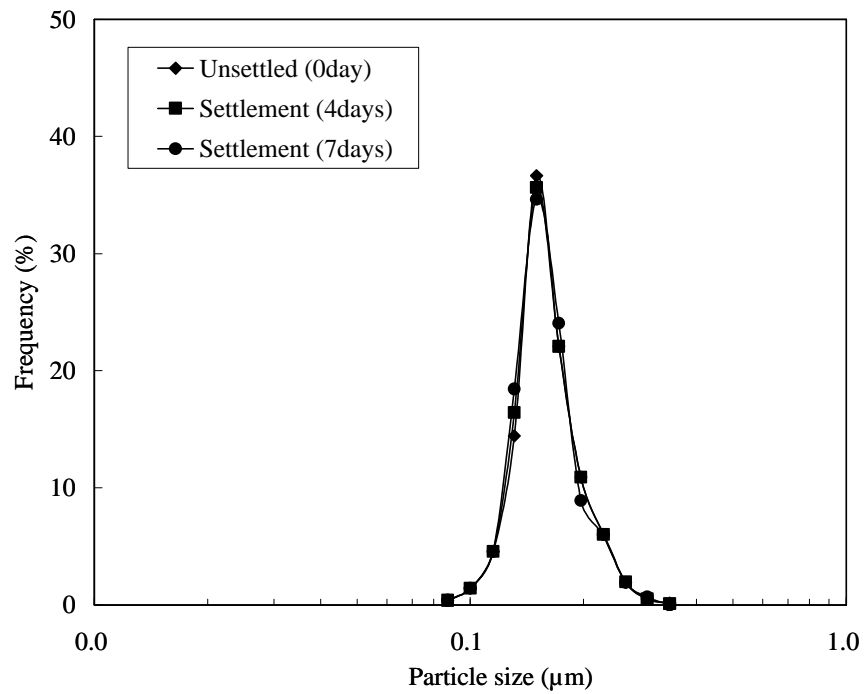


図 19 各静置沈降時間による粒度分布変化

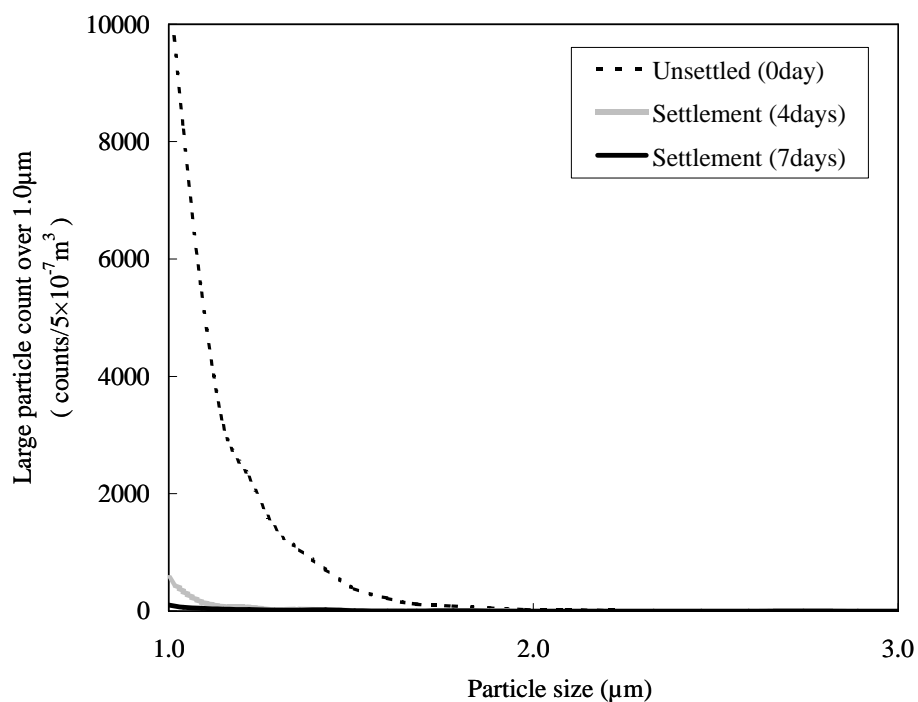


図 20 1 μm 以上の粗大粒子分布変化

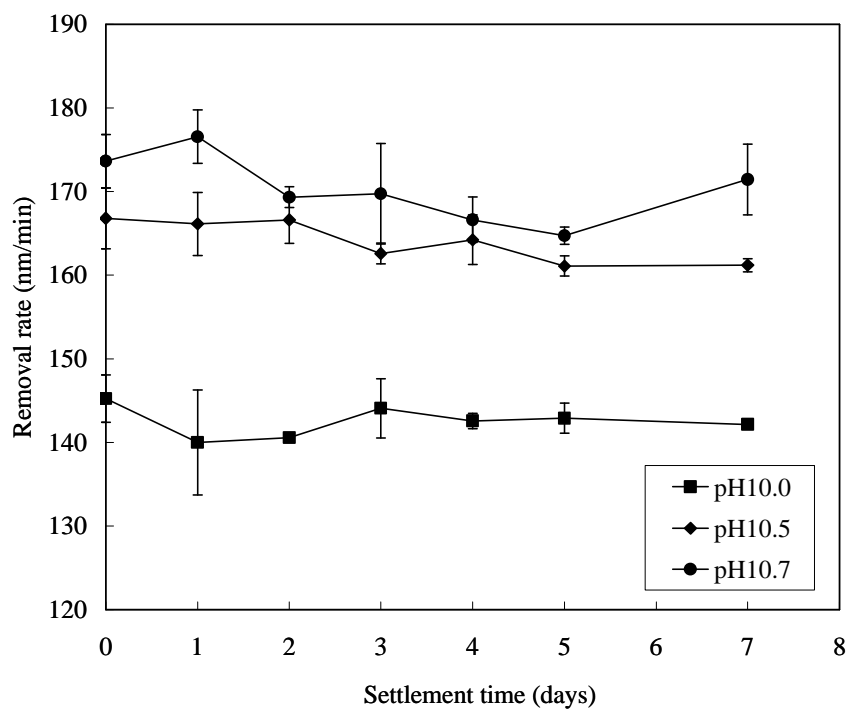


図 21 静置沈降日数と酸化膜に対する研磨レートの関係

2.5 粗大粒子除去後のフュームドシリカによる酸化膜研磨への影響

静置沈降によって分級されたフュームドシリカスラリーを用い、実際に酸化膜に対する CMP を行い、研磨レート、酸化膜表面の表面粗さ、欠陥の評価を行った。各研磨評価において、研磨対象物には、膜厚 800nm の p-TEOS 酸化膜ウエハーを用い、研磨パッドには、ロデル・ニッタ製 IC1400-kgroove を使用した。研磨機には、ストラスポー製 8inch 用片面研磨機 6DS-SP を用い、CMP 後のウエハー洗浄においては、CMP 用洗浄機 Ontrak を使用した。研磨後のウエハー評価として、研磨レート測定には、ナノスペック製 AFT5100 を使用することによって酸化膜の研磨前後の膜厚変化を測定した。一方、研磨後のウエハー表面粗さにおいては、原子間力顕微鏡 (AFM) を使用することにより、各ウエハー表面の Rms 値を比較評価した。ウエハー表面の欠陥については、KLA – Tencor 製 AIT – 1 を用い、ウエハー一枚当りの欠陥数について測定を行った。測定感度は、0.2 μ m に設定された。研磨に用いたスラリーにおいては、研磨レート評価の場合、pH 10.0、10.5、10.7 のフュームドシリカスラリーを 7 日間静置し、各日毎にサンプリングしたものをを用いた。一方、表面粗さ、欠陥評価においては、標準的な酸化膜 CMP スラリーのアンモニア濃度を有する pH 10.7 のフュームドシリカスラリーを 7 日間静置し、それぞれ 0、1、4、7 日毎にサンプリングしたものをを用いた。図 21 に、静置沈降日数と酸化膜に対する研磨レートを示す。各 pH 値によって研磨レートが大きく異なっているが、これは、各スラリーのアンモニア添加量が異なることによる、酸化膜研磨に対する化学的作用の違いが原因である。¹⁷⁾ 一方、静置沈降日数による研磨レート変化は、各スラリー共に小さく、pH 10.7 のスラリーの場合、生成直後のスラリーの研磨レートは、173nm/min であったのに対し、7 日間静置したスラリーにおいては、171nm/min と安定した値を示していることから、1 μ m 以上の粗大粒子を除去しても、研磨レートには大きな影響がないことが確認された。図 22 に、フュームドシリカの静置沈降日数と表面粗さ及び

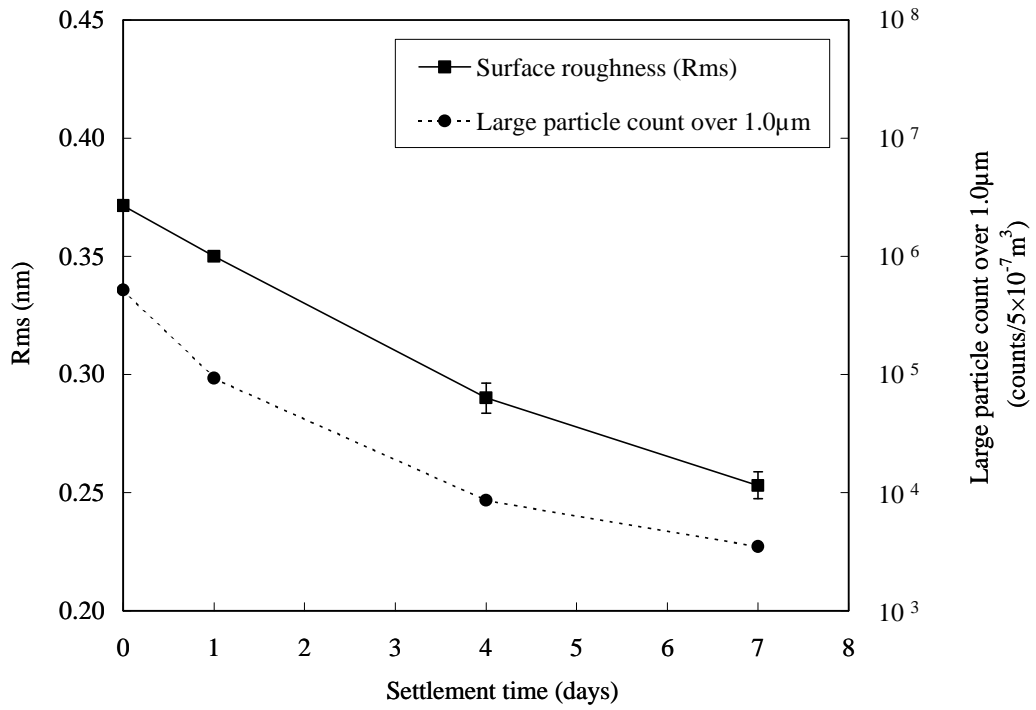


図 22 静置沈降日数と表面粗さ及び 1μm 以上の粗大粒子数との関係

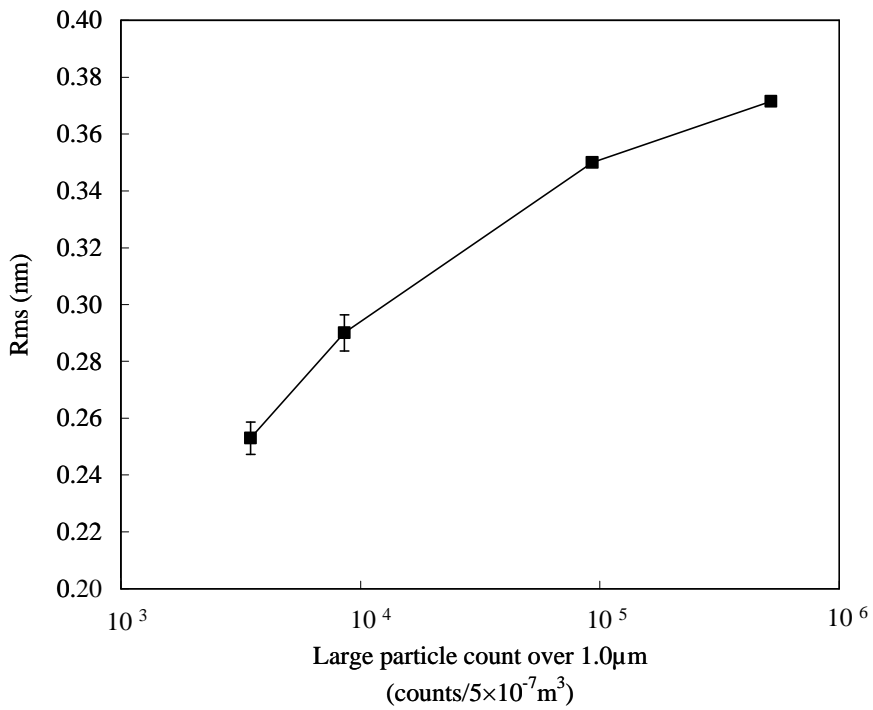


図 23 Rms 値と 1μm 以上の粗大粒子数の関係

1 μ m 以上の粗大粒子数との関係を示す。生成直後のスラリーに含まれる粗大粒子数は、520,000 個/ 0.5cc で、研磨後の Rms 値は、0.37nm であったのに対し、7 日間静置沈降させたスラリーにおいては、粗大粒子数が 3500 個/ 0.5cc に低減され、研磨後の Rms 値も 0.22nm に減少した。一般的に、研磨後の表面精度が比較的良いとされる球状のコロイダルシリカにおいては、Rms 値が、約 0.2nm である。¹⁸⁾ 従って、不均一なフュームドシリカによって、0.2nm 程度の Rms 値が得られたことは、非常に興味深い。図 23 に、Rms 値と 1 μ m 以上の粗大粒子数の関係を示す。Rms 値と 1 μ m 以上の粗大粒子数には、高い相関関係が成り立ち、静置沈降によって、1 μ m 以上の粗大粒子を低減することにより、Rms 値を大幅に低減することが確認された。図 24 は、生成直後及び 7 日間静置させたフュームドシリカスラリーの CMP 後の酸化膜表面状態の AFM 像を示している。酸化膜表面の AFM 像は、ウエハー中央部で測定されたが、生成直後のスラリーを用いた場合、表面に多くのマイクロスクラッチが発生していることが伺える。しかし、7 日間静置させたスラリーを用いた際の酸化膜表面には、マイクロスクラッチが観察されず、エッチピット等のアンモニアによる欠陥も見られなかった。一方、欠陥数への影響については、図 25 に、静置沈降日数と欠陥数及び 1 μ m 以上の粗大粒子数との関係を示す。生成直後のスラリーにおける 1 μ m 以上の粗大粒子数は、表面粗さ評価時と同様、520,000 個/ 0.5cc であり、ウエハー一枚当りの欠陥数は、1036 個/ wafer であった。それに対し、7 日間静置させたスラリーの 1 μ m 以上の粗大粒子数は、3500 個/ 0.5cc で、欠陥数は、67 個/ wafer に低減された。図 26 に欠陥数と粗大粒子数の関係を示すが、欠陥数も表面粗さと同様、1 μ m 以上の粗大粒子数に高い相関関係が成立し、長時間静置沈降させ 1 μ m 以上の粗大粒子数を多く除去することによって、研磨後のウエハーに対し、表面粗さ、欠陥数を改善できることが確認された。

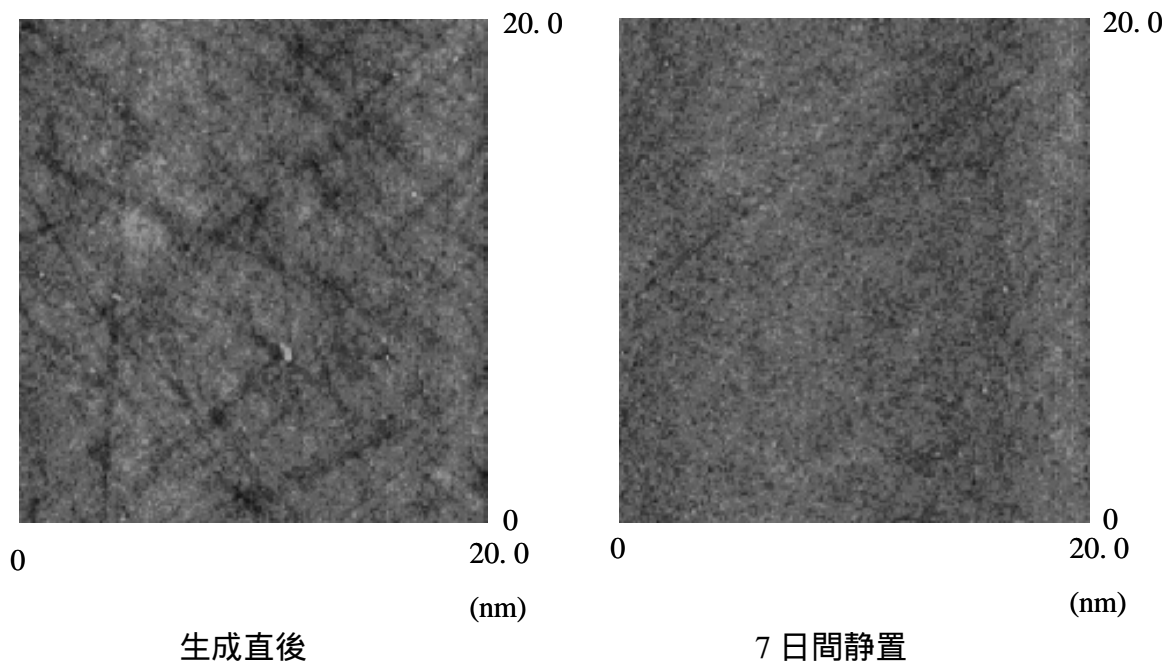


図 24 生成直後及び 7 日間静置させたフュームドシリカスラリーの CMP 後の酸化膜表面状態 (AFM 像)

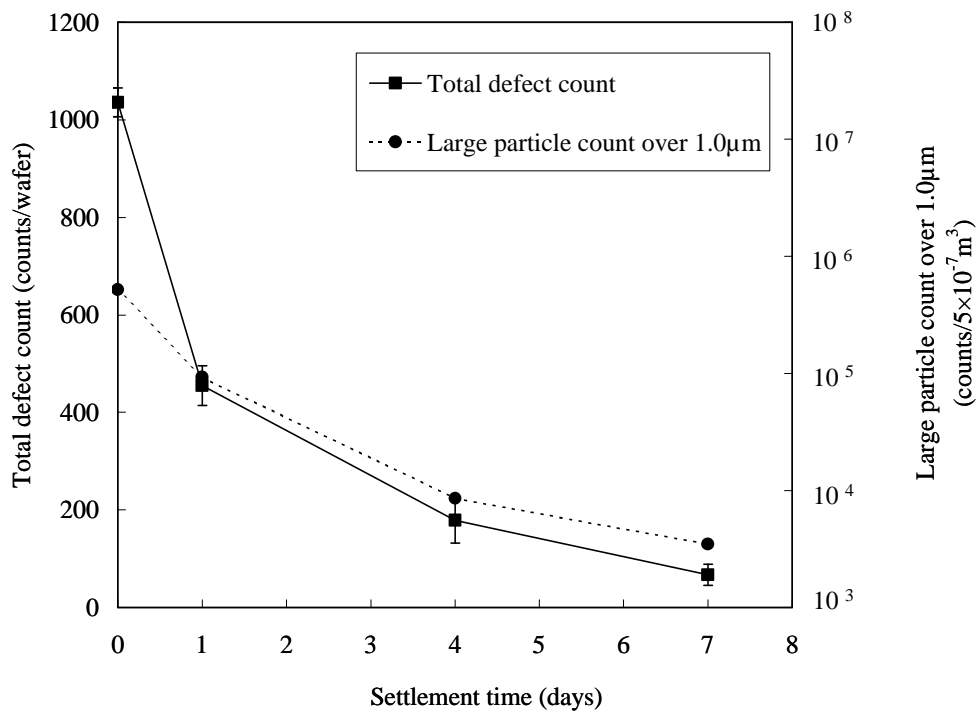


図 25 静置沈降日数と欠陥数及び 1µm 以上の粗大粒子数との関係

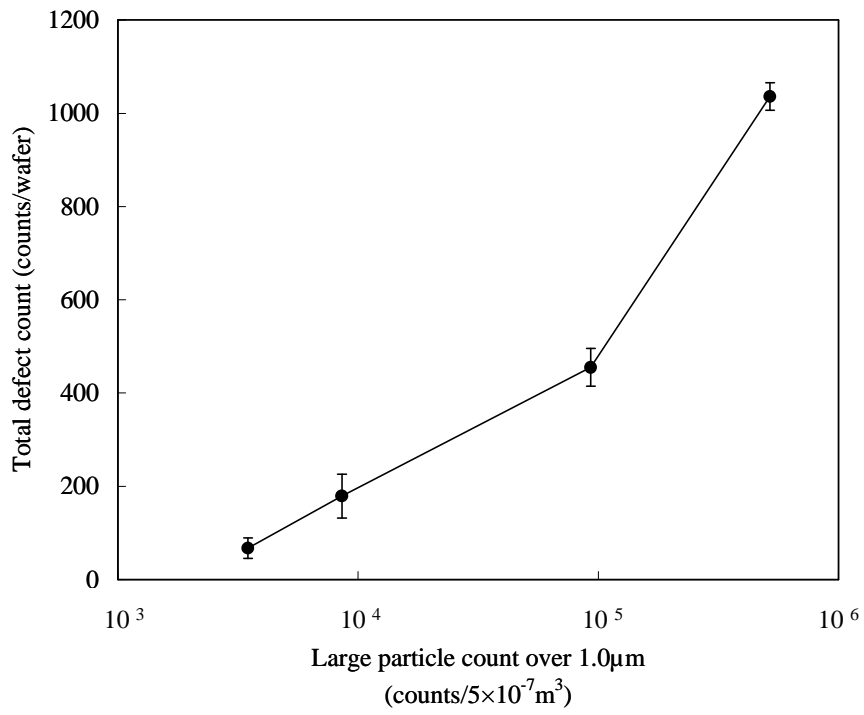


図 26 欠陥数と 1μm 以上の 粗大粒子数の関係

2.6 まとめ

フュームドシリカスラリーの粗大粒子除去に対し、静置沈降法を用いることによって、 $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を選択的に除去できることが確認できた。この $1\mu\text{m}$ という粗大粒子の粒径については、従来から酸化膜CMPに対し、表面に発生するマイクロスクラッチや表面荒れの原因とされてきたが、一方では、一般的なフュームドシリカスラリーの分散性と沈降性の境界点にあたる臨界粒子径と一致する。従って、ストークスの沈降式から導かれる重力沈降を応用した静置沈降システムが、フュームドシリカスラリーの分級方法に非常に適していることが確認できた。また、この静置沈降システムにおいては、スラリー中に数ppm程度しか含まれない粗大粒子だけを除去する特徴を持ち、研磨レートに大きな影響を及ぼすスラリー中のシリカ濃度や粒度分布等の静物性には直接影響しないことも確認された。従って、静置沈降法は、酸化膜に対して高い研磨レートを維持しながら、高い表面精度を得ることが可能なフュームドシリカスラリーの分級方法として非常に有用であると考えられる。しかしながら、実際のスラリー生産のプロセス上において数日間静置させることは、困難であり、速く粗大粒子を沈降させる静置沈降システムが必要である。一般的に、重力沈降の場合、スラリー高さを低くすることによって、静置時間の短縮化は可能であると考えられるが、より効率的な静置方法の一例として、養生容器中に階段状の層を設け、粗大粒子の沈降層を多く設けること等、様々な静置方法が現在でも検討されており、今後は、静置の時間短縮と性能向上が課題となる。

(第2章のキーポイント)

1. フュームドシリカの沈降性と分散性の境界点を示す臨界粒子径は、 $1.1\mu\text{m}$ である。
2. 静置沈降法によって、容易に臨界粒子径以上の粗大粒子を選択的に除去することが可能である。

3. 静置沈降法によって分級されたフュームドシリカスラリーは、粒度分布、シリカ固形分共に変化せず、研磨レートの低下は見られない。
4. 静置沈降によって粗大粒子が除去されたフュームドシリカスラリーは、研磨後の表面粗さやマイクロクラッチが大きく減少させ、高精度な表面が得られる。

第3章 こぶ型コロイダルシリカにおける酸化膜研磨への影響

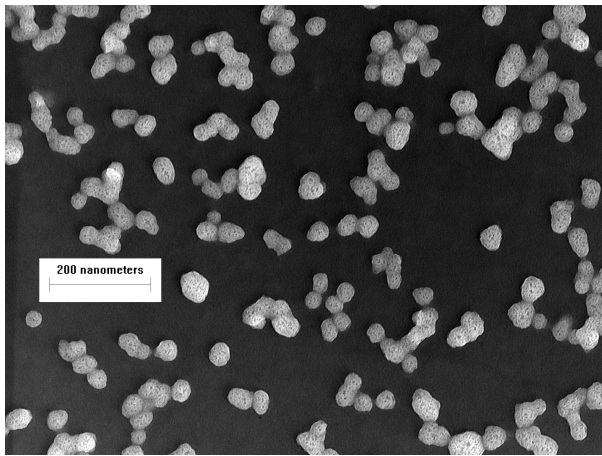
3.1 こぶ型コロイダルシリカの特徴

こぶ型コロイダルシリカは、ゾルーゲル法により、不純物金属を含まない有機シリケートから、アンモニアや水の加水分解を受け容易に水溶液中で合成される。⁽¹⁹⁾ 図27にこぶ型コロイダルシリカのTEM像及びSEM像を示すが、こぶ型コロイダルシリカは、水ガラスから合成される球状コロイダルシリカと形状が異なり、粒子同士が会合したような不均一な形状をした粒子である。また比較的多孔質な層が表面に広がっており、細孔が多い粒子である。これまで、こぶ型コロイダルシリカの合成においては、多く報告があるが、未だ明確な成長メカニズムは、解明されていない。P. Wrschkaらによると、図28に示されるよう、粒子の成長メカニズムは、三段階に分けられ、第一段階で、粒子の核化が生じ、第二段階で粒子同士が融合する。第三段階で、粒子は融合した状態で成長することによって、最終的に不均一なこぶ型形状シリカ粒子になるというモデルを立てている。⁽²⁰⁾ 今回、評価に用いたこぶ型コロイダルシリカにおいては、テトラメトキシシランを出発原料とした。反応式を下記の式3に示す。⁽²¹⁾

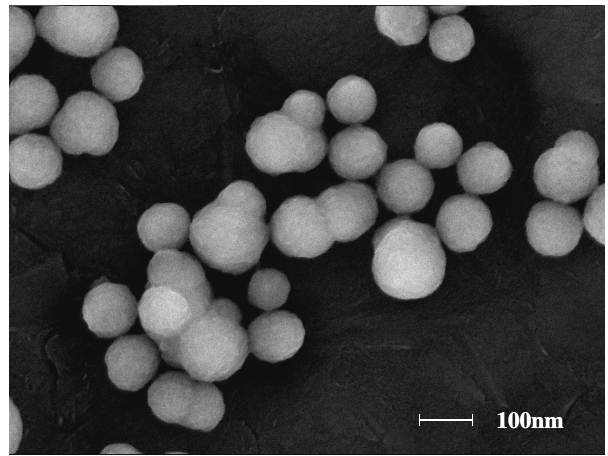


式3 こぶ型コロイダルシリカの反応式

こぶ型コロイダルシリカスラリーにおいては、未だ砥粒としての特徴が明確に解明されていないため、始めに、球状コロイダルシリカとフュームドシリカをリファレンスとして砥粒の性質について評価を行った。



平均粒子径 70nm (TEM 像)



平均粒子径 200nm (SEM 像)

図 27 形状の異なるコロイダルシリカ

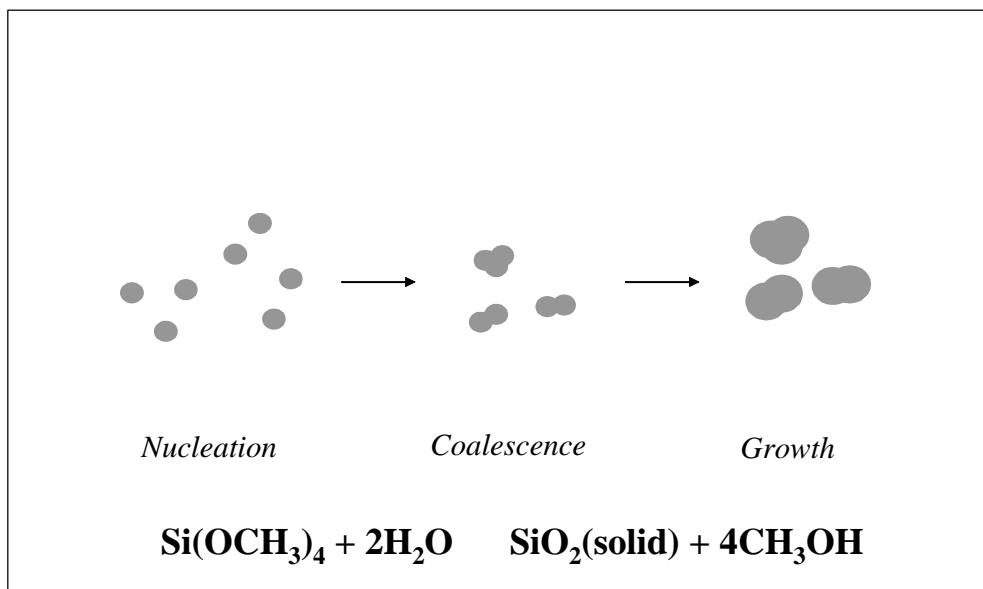


図 28 こぶ型コロイダルシリカの成長メカニズム

3.2 こぶ型コロイダルシリカの表面分析

CMP スラリー中の砥粒の性質を最も簡便に確認する方法としては、スラリーの分散性、表面状態の評価が可能なゼータ電位の測定である。ゼータ電位は、粒子表面に存在する電気二重層のすべり面における電位のことであり、通常、粒子表面の活性基と水溶液中に存在するイオンとの相互関係によって値が変化する。⁽²²⁾ シリカ砥粒の場合、表面に多くの活性なシラノール基が存在するため、このシラノールと水溶液中の正電荷を持つイオンとの電気的な相互作用がゼータ電位の値として支配的になっていると考えられる。表4に示す各種シリカスラリーについてゼータ電位測定を pH 2 から pH 11 の領域で確認することとした。ゼータ電位評価においては、日本ルフト製の DT-1200 を使用した。また pH 調整では、酸側の調整には、0.1N の塩酸、アルカリ側の調整では、0.1N の水酸化ナトリウムが用いられた。こぶ型コロイダルシリカの評価には、平均粒子径が、70nm で、粒子会合比が 2.0 の砥粒が用いられた。球状コロイダルシリカにおいては、平均粒子径が、こぶ型コロイダルシリカと同粒子径の 70nm で、粒子会合比が 1.0 の砥粒が用いられた。また、一般的に酸化膜 CMP に最も汎用的なシリカ砥粒であるフュームドシリカを比較砥粒として用いることとした。使用された各種砥粒は、純水で希釈され 15wt%シリカ固形分のスラリー状態で評価された。ここで、粒子会合比は、図 29 に示すように、比表面積測定によって球状の粒子と仮定することにより計算で割り出された単一砥粒である一次粒子径と、粒度分布測定器によって測定された、実在の形状である二次粒子径との比であり、つまり、こぶ型コロイダルシリカにおいては、会合比が 2.0 ということで、2 個の粒子が会合していることが分かる。それに対し、球状コロイダルシリカにおいては、会合比が 1.0 であり、完全な単一球状の独立した粒子であることが確認できる。図 30 にゼータ電位の測定結果を示す。こぶ型コロイダルシリカは、pH 2 から pH 11 の間では、等電点が無いことが確認され、pH 8.8 で、-71.8mV と、他のシリカスラリーと

表 4 評価に用いた各種シリカ砥粒

Slurries	Specific surface area (m ² / g)	Calculated primary particle size (nm)	Measured secondary particle size (nm)	Associative ratio of particle
Nodular colloidal silica	76	36	72	2.0
Spherical colloidal silica	38	72	72	1.0
Fumed silica	93	29	212	7.2

比表面積測定から計算された一次粒子径

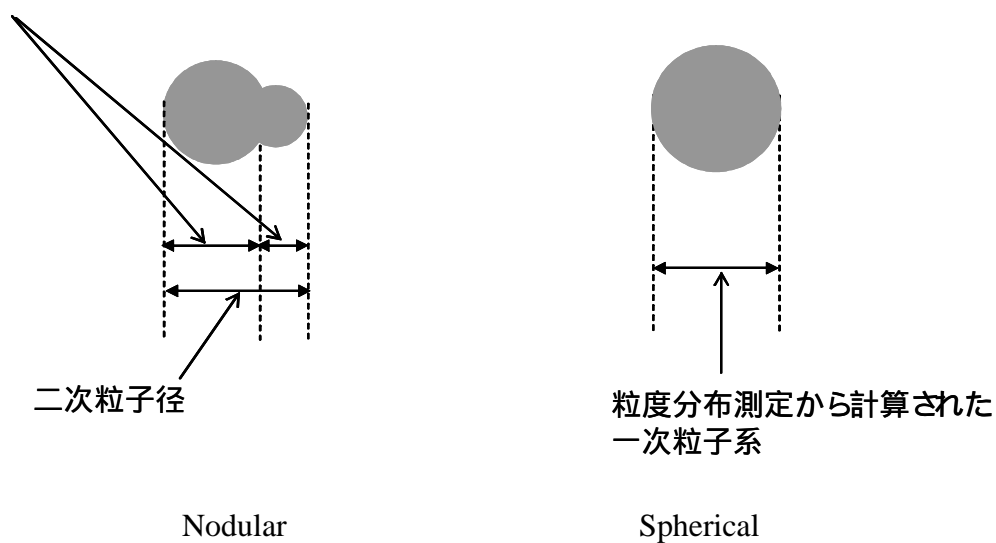


図 29 各種コロイダルシリカの粒子径測定方法

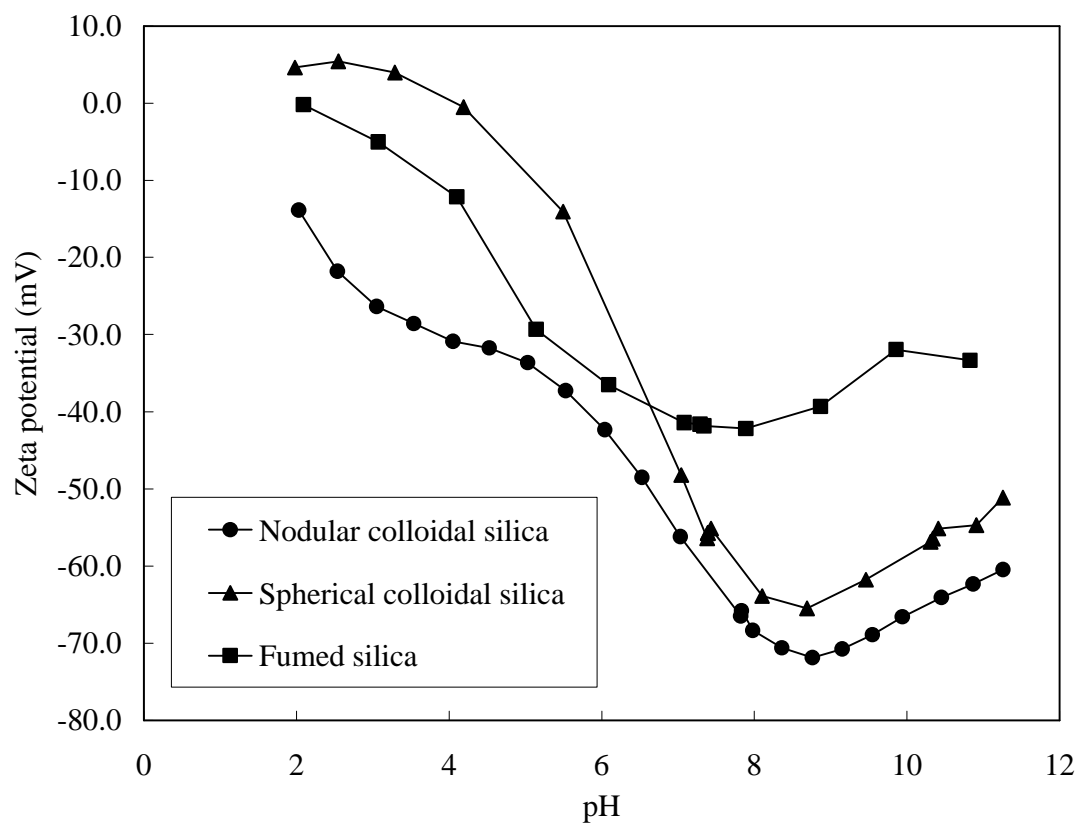


図 30 各種シリカスラリーのゼータ電位測定結果

比較しても最も高い電位を示した。こぶ型コロイダルシリカの場合、ゼータ電位の測定結果から、粒子表面に比較的大きな負電荷を有しており、他のシリカ砥粒に比べ、表面に多くの活性なシラノール基を有していることが推測される。そこで、各種シリカ砥粒の表面に存在する活性なシラノール基について、定量分析を行うことで、砥粒の活性度を評価することにした。定量方法は、図 31 に示す装置を用いた。測定方法は、pH 4 に調整された 1%シリカ + 塩酸 + 2%食塩溶液に、0.1N の水酸化ナトリウムを滴下させ、pH 9 を滴定終了点とした。使用した水酸化ナトリウムの量を、下記に示す式 4 のシラノール密度換算式に代入することにより、各種シリカの 1nm^2 中のシラノール数に換算した。⁽²³⁾

$$r_{Si-OH} = \frac{a \cdot N}{c \cdot S}$$

r_{Si-OH} : シラノール密度(個/ nm^2) a: NaOH 量(g)

N : アボガドロ数 c: SiO_2 量(g)

S : SiO_2 の BET 面積(nm^2)

式 4 シリカ表面上に存在するシラノール密度の換算式

水溶液中シラノールは、弱酸性を示すことから、アルカリ物質と容易に中和反応する。従って、水酸化ナトリウムを加えることにより、シラノール基中の水素がナトリウムに置換されるため、定量が可能となる。⁽²⁴⁾ 図 32 に各種シリカ砥粒の滴定結果を示す。その結果、こぶ型コロイダルシリカにおいては、13.2ml、球状コロイダルシリカにおいては、3.9ml、フュームドシリカにおいては、6.2ml の 0.1N NaOH の滴定量が測定された。表 5 に各種シリカ砥粒のシラノール密度を示す。こぶ型コロイダルシ

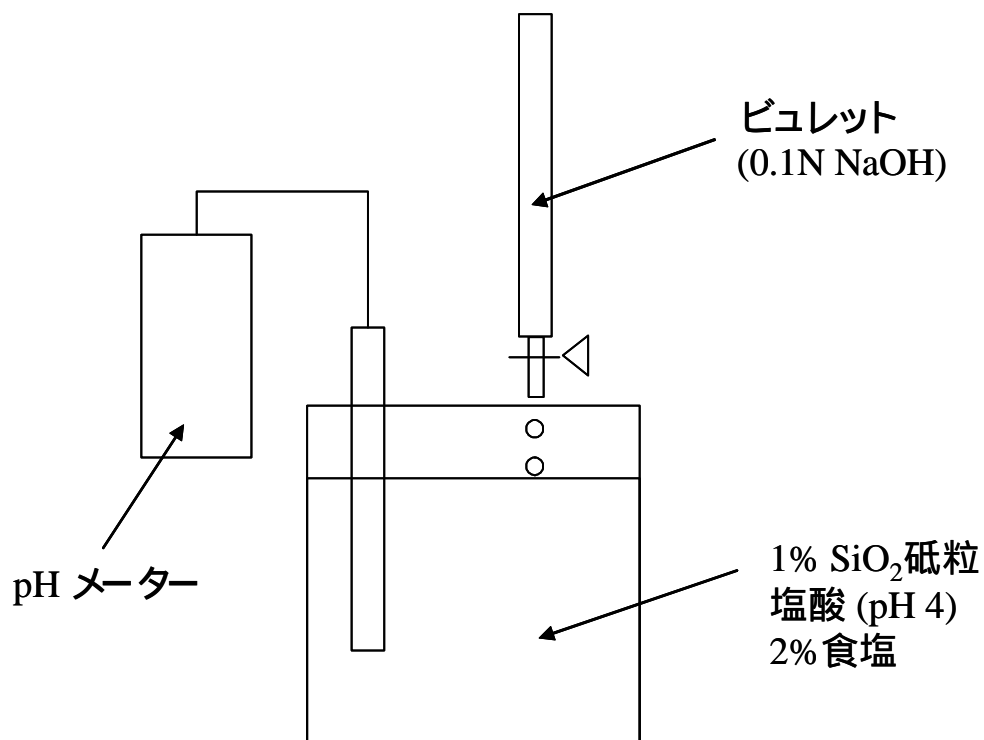


図 31 各種シリカスラリーのシラノール定量分析評価装置

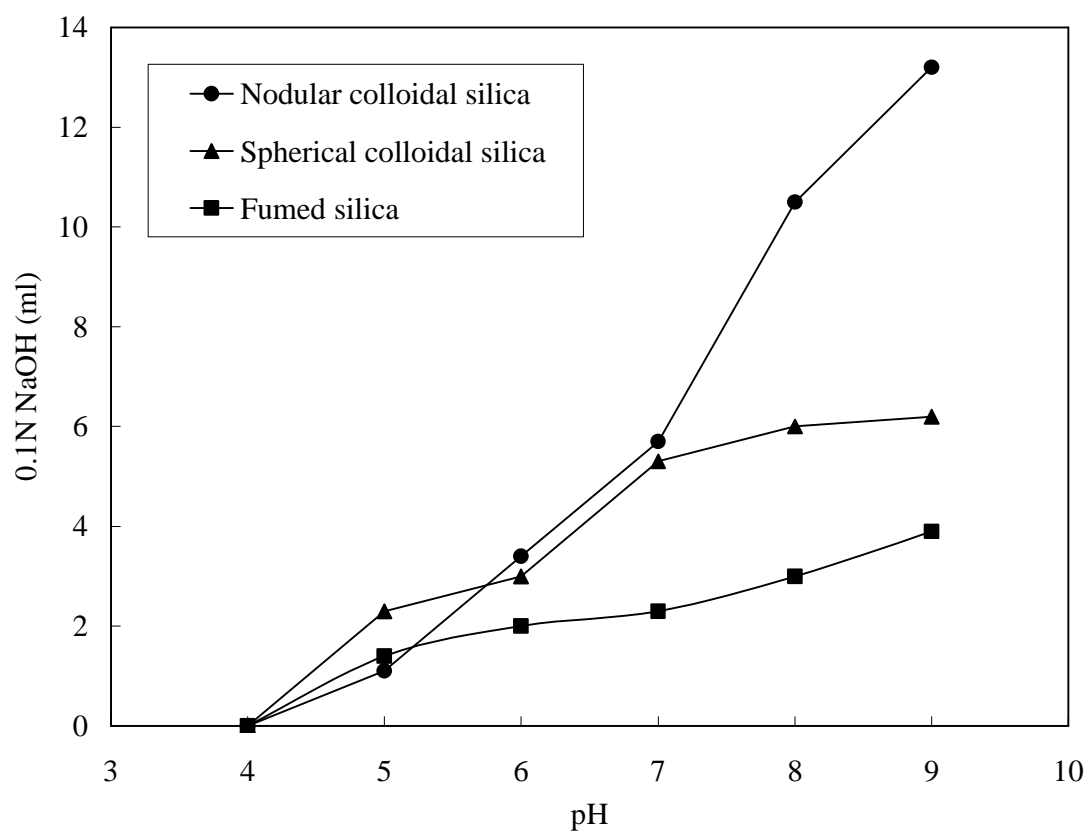


図 32 各種シリカスラリーの滴定結果

表 5 各種シリカ砥粒のシラノール密度

Silica particles	The amount of 0.1N NaOH (ml)	The number of silanol bonds (counts/nm ²)
Nodular colloidal silica	13.2	5.3
Spherical colloidal silica	3.9	3.1
Fumed silica	6.2	2.0

リカにおいては、5.3 個/nm²、球状コロイダルシリカにおいては、3.1 個/nm²、フュームドシリカにおいては、2.0 個/nm² のシラノール密度が、定量化され、こぶ型コロイダルシリカの表面には、非常に多くの活性なシラノール基が存在していることが確認された。

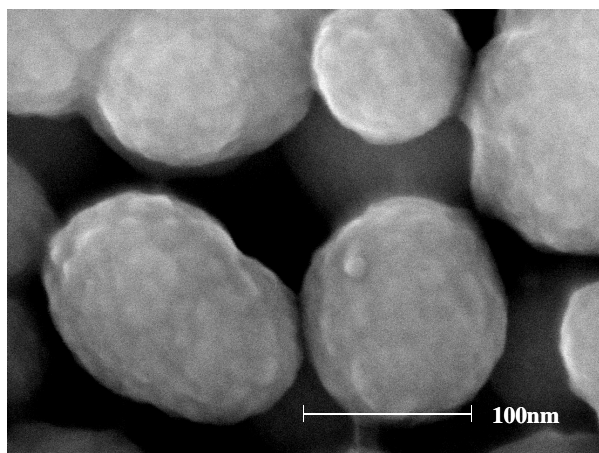
3.3 こぶ型コロイダルシリカの pH による形状変化とその原因

こぶ型コロイダルシリカ表面には、多くの活性なシラノール基が存在することが確認されたが、これにより、pH の変化に伴い、表面形状が変化しやすい砥粒であることが推測される。そこで、pH の変化によるこぶ型コロイダルシリカ砥粒の形状変化を確認することにした。図 33 に 0.1N 塩酸によって pH 2 に調整した時のこぶ型コロイダルシリカ及び 29%アンモニア水によって pH10.5 に調整した時のこぶ型コロイダルシリカの FE-SEM 像を示す。FE-SEM には、日本電子製 JSM-6700F が使用された。酸性側に調整されたこぶ型コロイダルシリカにおいては、粒子界面が明確であり、粒子形状が保持されているのが伺える。しかし、一方のアルカリ側に調整されたこぶ型コロイダルシリカにおいては、元来存在する表面の細孔が不明確となり、粒子自体が膨潤しているのが伺える。アルカリ側で生じるアンモニアとシリカの反応は、下記の式 5 の反応式で示される。⁽²⁵⁾

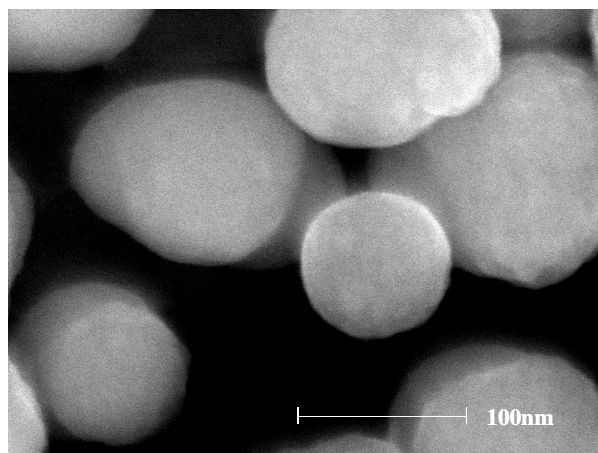


式 5 シリカとアンモニアの反応式

アンモニアとシラノールの中和反応によって生じたアンモニウム塩は、比較的水に溶けやすい。従って、こぶ型コロイダルシリカの様なシラノールの多いシリカにおい



pH 2 (HCl)



pH 10.5 (NH₃aq)

図 33 酸、アルカリ雰囲気下におけるこぶ型コロイダルシリカの FE-SEM 像

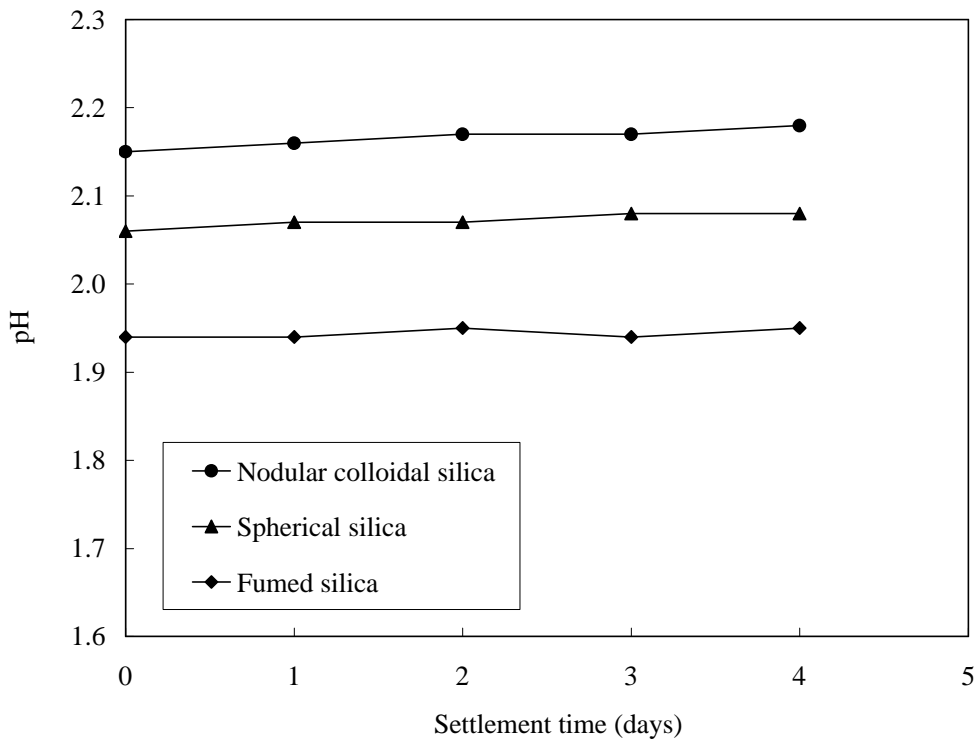


図 34 酸雰囲気下における各種シリカスラリーの pH 変化

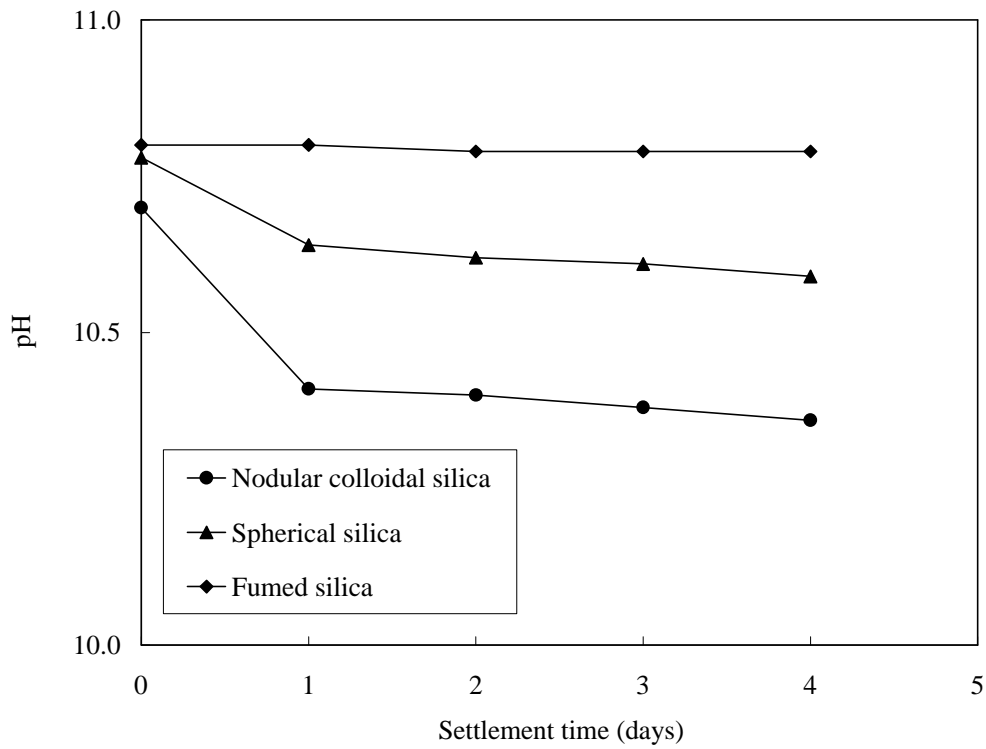


図 35 アルカリ雰囲気下における各種シリカスラリーの pH 変化

ては、その表面で水に可溶なアンモニウム塩の密度が高くなり、表面が膨潤しやすくなることが考えられる。そこで、シラノール密度の異なる各種シリカスラリーを用い酸性雰囲気下及びアルカリ雰囲気下における、各種シリカスラリーの pH 変化を確認した。酸性側への pH 調整には、0.1N 塩酸を用い pH 2 付近に調整し、アルカリ側への pH 調整には、29% アンモニア水によって、pH 10.5 付近に調整した。試験方法としては、各種シリカスラリーを各条件で 4 日間静置させ、1 日毎に pH 変化を観察し、各種砥粒の反応性について確認することとした。図 34、図 35 に酸性条件及びアルカリ条件における各種シリカ砥粒の pH 変化を示す。各種シリカ共に、酸性条件における pH 変化は、ほとんど見られなかったが、アルカリ条件における pH 変化には、大きな差が見られた。フュームドシリカ場合、ほとんど変化しなかったが、コロイダル系のシリカは、変化することが確認された。特にこぶ型コロイダルシリカにおいては、初期 pH が 10.7 であったのが、4 日間の静置において pH 10.45 まで低下した。これは、こぶ型コロイダルシリカに多くのシラノール基が存在するため、アンモニアと多くの中和反応が起きていると考えられる。従って、中和反応時に生じる、表面のアンモニウム塩は可溶性であるため、粒子自体が膨潤しやすい状態になっていることは納得できる。次に、pH の変化によって、各種シリカ砥粒の粒度分布に変化があるか確認した。粒度分布測定には、BECKMAN CORTER 製の粒度分布測定器 N4 plus を用い、25 の一定条件で測定を行った。一方、pH の調整には、0.1N 塩酸と 29% アンモニア水を用いた。図 36、図 37、図 38 に、各種シリカ砥粒における粒度分布測定結果を示す。フュームドシリカにおいては、酸性条件にすることにより粒度分布が大粒子側にシフトした。これは、粒子同士が、凝集したことが要因であると推測される。一方、こぶ型コロイダルシリカや球状コロイダルシリカにおいては、アルカリ条件において粒子自体が若干膨潤することから、粒子径が増大すると予想されたが、実際には pH の変化によって粒子径は、ほぼ変化しないことが

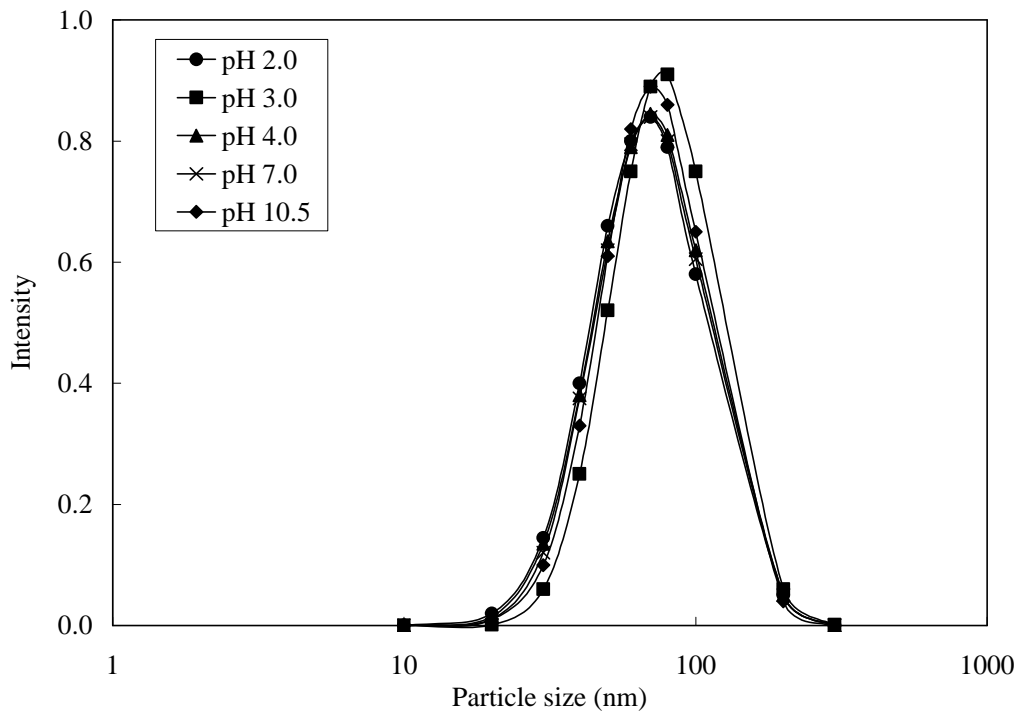


図 36 こぶ型コロイダルシリカの pH による粒度分布変化

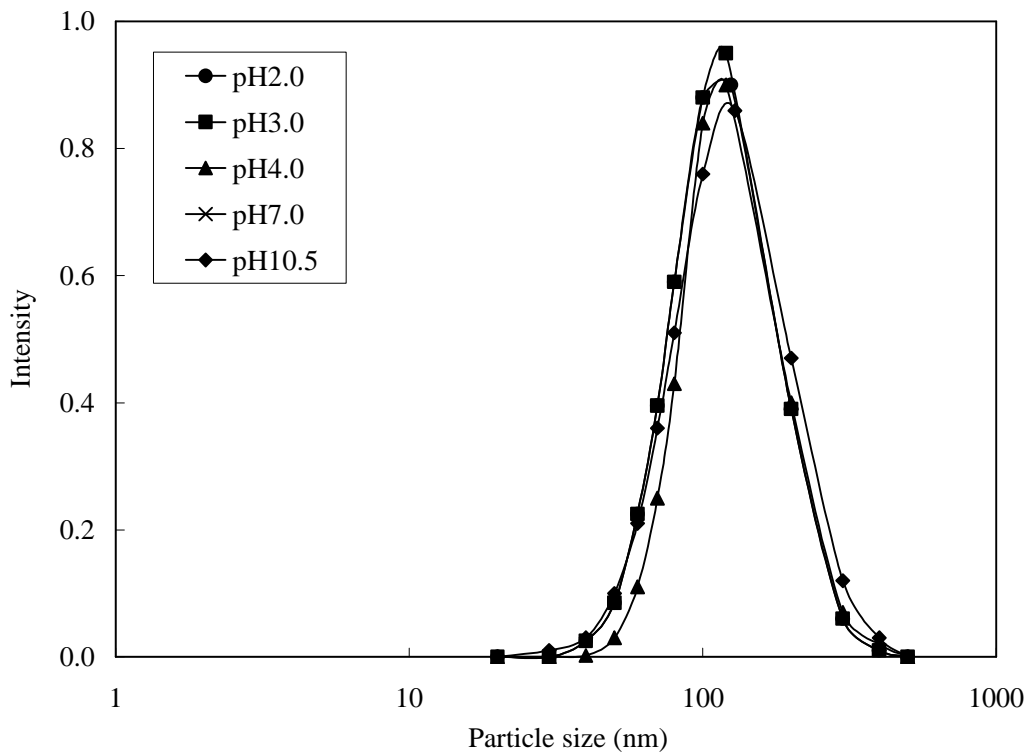


図 37 球状コロイダルシリカの pH による粒度分布変化

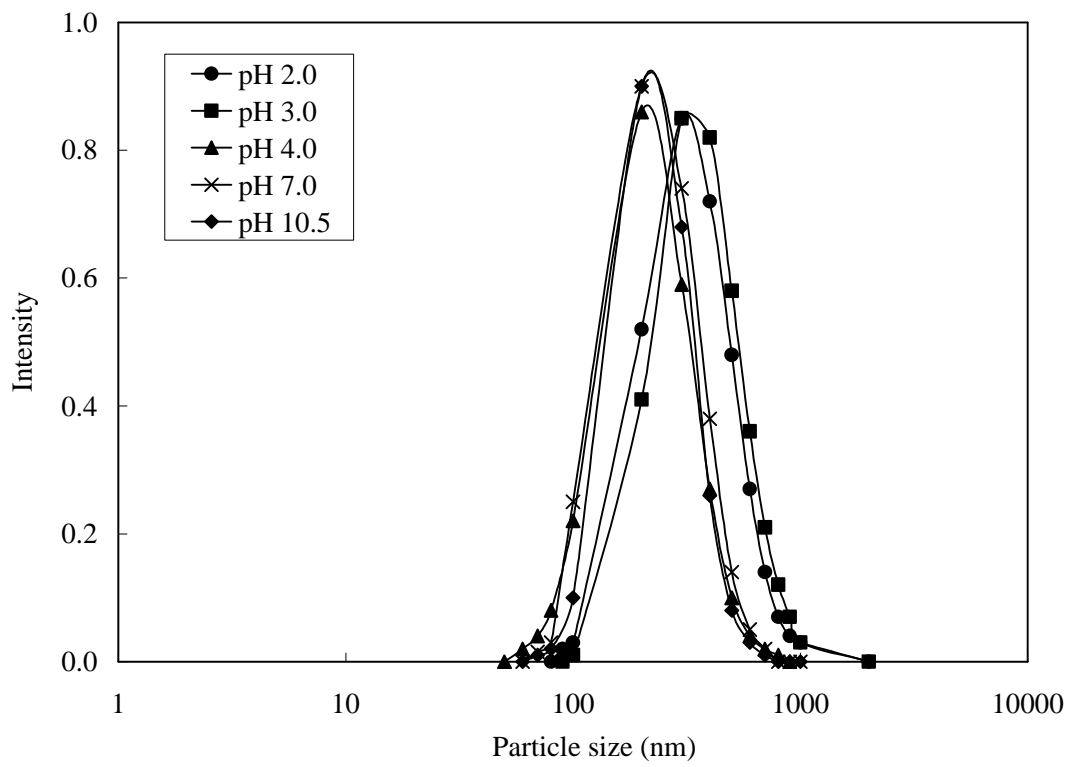


図 38 フュームドシリカの pH による粒度分布変化

確認された。従って、こぶ型コロイダルシリカの膨潤は、粒子径に変化を及ぼさない程度であり、粒子表面のごく近傍で生じていると推測される。

3.4 こぶ型コロイダルシリカを用いた酸化膜研磨

ここまで、こぶ型コロイダルシリカを用い、砥粒自体の特徴について確認してきたが、こぶ型コロイダルシリカにおいては、その表面に多くの活性なシラノール基が存在することが確認された。その結果、通常 CMP に用いる球状コロイダルシリカやフュームドシリカに比べ、粒子自体が活性であるために、研磨の性能も異なることが考えられる。そこで、こぶ型コロイダルシリカ砥粒を用いることによって、酸化膜研磨への影響を確認することにした。通常、シリカスラリーを用いた酸化膜 CMP においては、研磨レートの高いアルカリ領域が用いられる。特に、シリカが安定する領域である pH10 ~ pH10.5 付近で研磨が行われるが、これは、フュームドシリカを用いた場合だけである。フュームドシリカは、アルカリ側で非常に高い研磨能力を示し、現在、酸化膜 CMP に最も使用されているシリカ砥粒である。⁽²⁶⁾ しかし、今回用いるこぶ型コロイダルシリカにおいては、酸性条件下とアルカリ条件下で砥粒の形状が異なり、特にアルカリ条件下では、粒子自体が膨潤することが確認されているため、pH 変化によっても、研磨性能が異なる可能性が高い。そこで、各種シリカ砥粒を用い、酸性条件における研磨性能、及びアルカリ条件における研磨性能について、研磨対象物に p-TEOS ウエハーを用い評価することとした。各種スラリーは、研磨直前に 0.1N 塩酸及び 29% アンモニア水を用い pH 2、3、4、8、10.5 に調整された。またシリカ濃度においては、全て 12.0% に固定された。研磨機には、ビューラー社製 ECOMET 3 が用いられた。研磨パッドには、ロデール・ニッタ製のポリウレタン研磨布である IC1000/SUBA400 K-groove が用いられた。研磨条件は、表 6 に示されるように、研 5psi の研磨圧力、120 秒の研磨時間、120rpm のプラテン速度及び 11ml/min

表 6 酸化膜研磨評価の条件

Down Force	5psi
Polishing Time	120s
Platen Speed	120rpm
Slurry Flow Rate	11ml/min

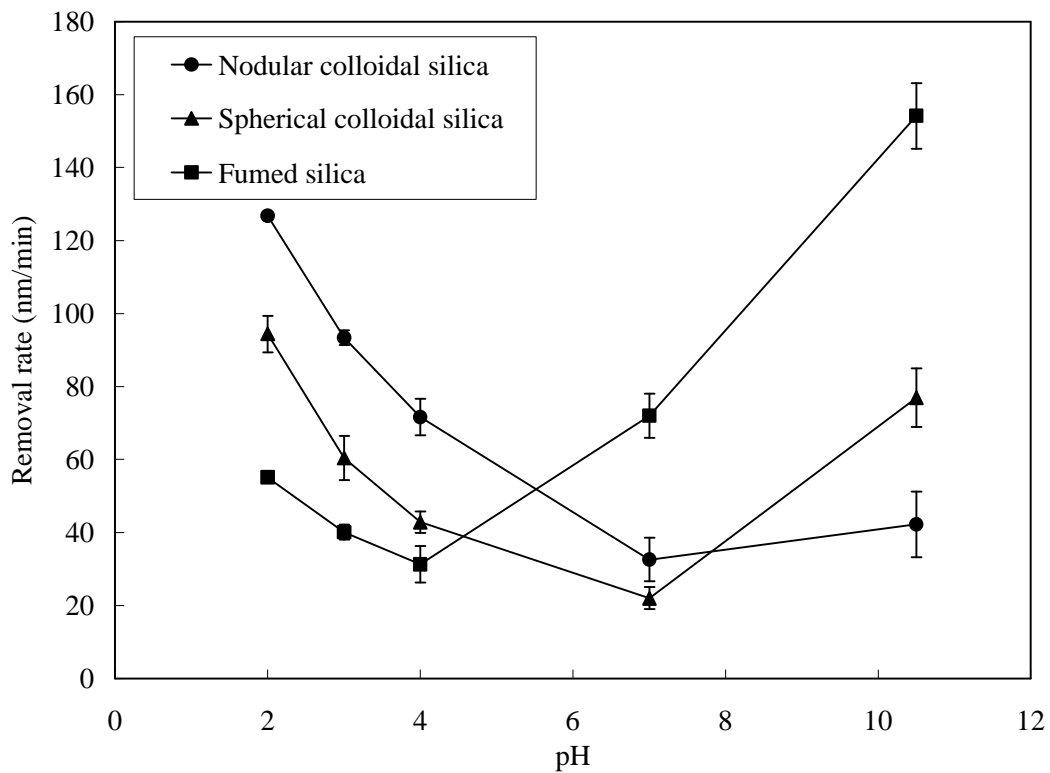


図 39 フュームドシリカの pH による粒度分布変化

のスラリー流量が用いられた。 図 39 に各種シリカスラリーを用いたときの pH と p-TEOS の研磨レートの関係を示す。 pH10.5 のアルカリ条件下における各種シリカの研磨レートを比較すると、フュームドシリカにおいては、154nm/min と高い研磨レートを示しているが、コロイダルシリカ系スラリーにおいては、研磨レートはかなり低く、特にこぶ型コロイダルシリカスラリーにおいては、40nm/min とフュームドシリカの約 1/4 程度の研磨レートに留まっている。 一方、酸性条件下では、アルカリ条件における関係が逆転し、pH 2 におけるこぶ型コロイダルシリカスラリーの研磨レートは、127nm/min でフュームドシリカスラリーの研磨レートは、55nm/min。 球状コロイダルシリカスラリーの研磨レートは、94nm/min であった。アルカリ条件下における研磨においては、これまで数多くの研磨メカニズムに対する報告がされている。アルカリ条件下における研磨メカニズムは、図 40 に示すように、まずスラリー中に含まれるアンモニアや水酸化カリウムが、研磨対象物である酸化膜表面のシラノールに配位することから始まる。 その結果、酸化膜表面は、連続的に脆弱化され、スラリー中に多量に存在する比較的硬いシリカ砥粒が機械的にその酸化膜表面を研削することによって平滑な表面を得ることができるとされている。⁽²⁷⁾ これまで、酸化膜研磨に用いられてきたフュームドシリカや球状コロイダルシリカは、アルカリ条件において機械的な研削能力があったために非常に高い研磨パフォーマンスを得ることができたが、こぶ型コロイダルシリカにおいては、アルカリ条件下にした場合、表面に多くの活性なシラノール基を有するために、砥粒自体が膨潤し、逆に機械的な研削能力が減少し、研磨レートが低下したと推測される。 しかし、今回の評価においては酸性条件において、逆にこぶ型コロイダルシリカの研磨レートが向上している。これまで、酸性条件下におけるシリカ砥粒を用いた酸化膜 CMP においては、アルカリ条件のような研磨機構が働かないために、不可能であるとされていた。これは、こぶ型コロイダルシリカのその活性な表面が大きく関与していると考えられる。 前章

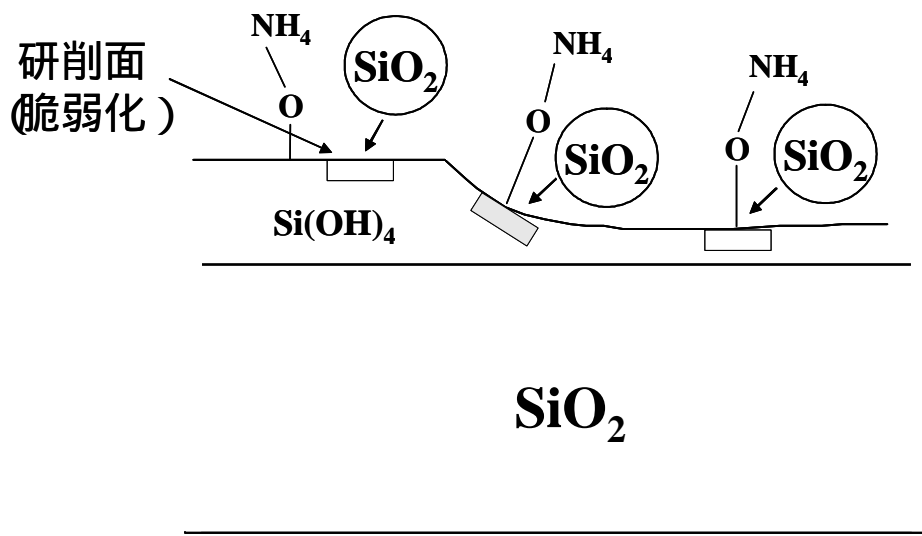


図 40 アルカリ条件における酸化膜 CMP のメカニズム

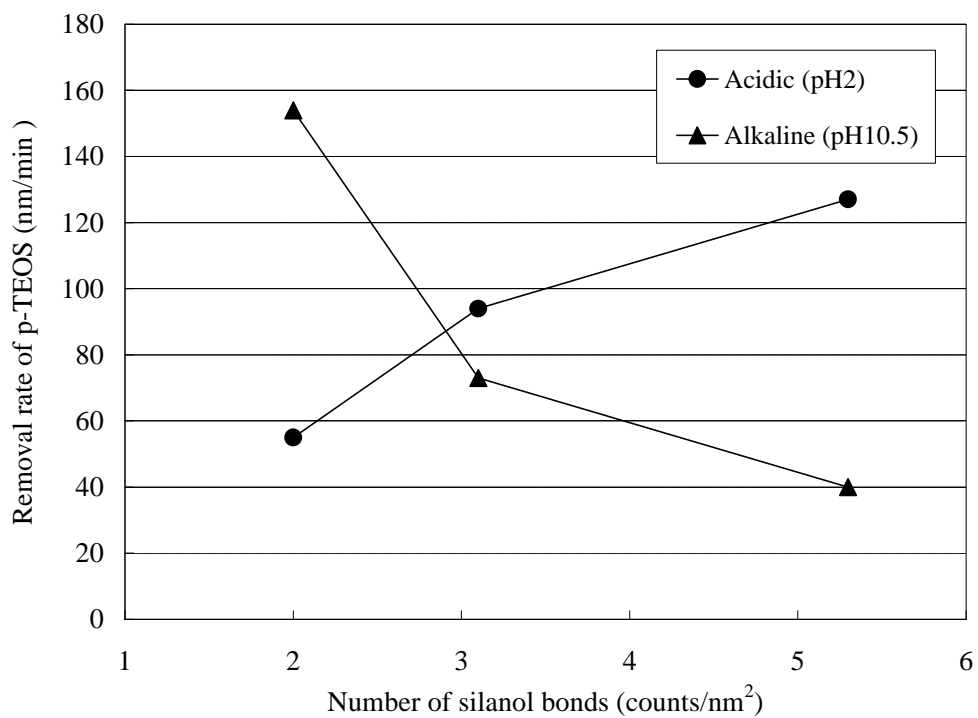


図 41 酸性及びアルカリ条件下におけるシラノール密度と酸化膜研磨レートの関係

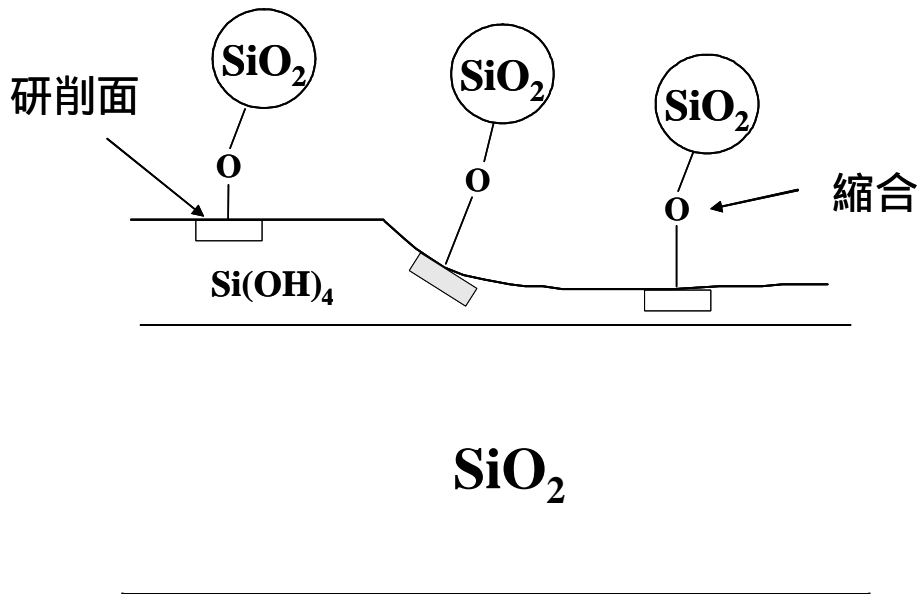


図 42 酸性条件における酸化膜 CMP のメカニズム

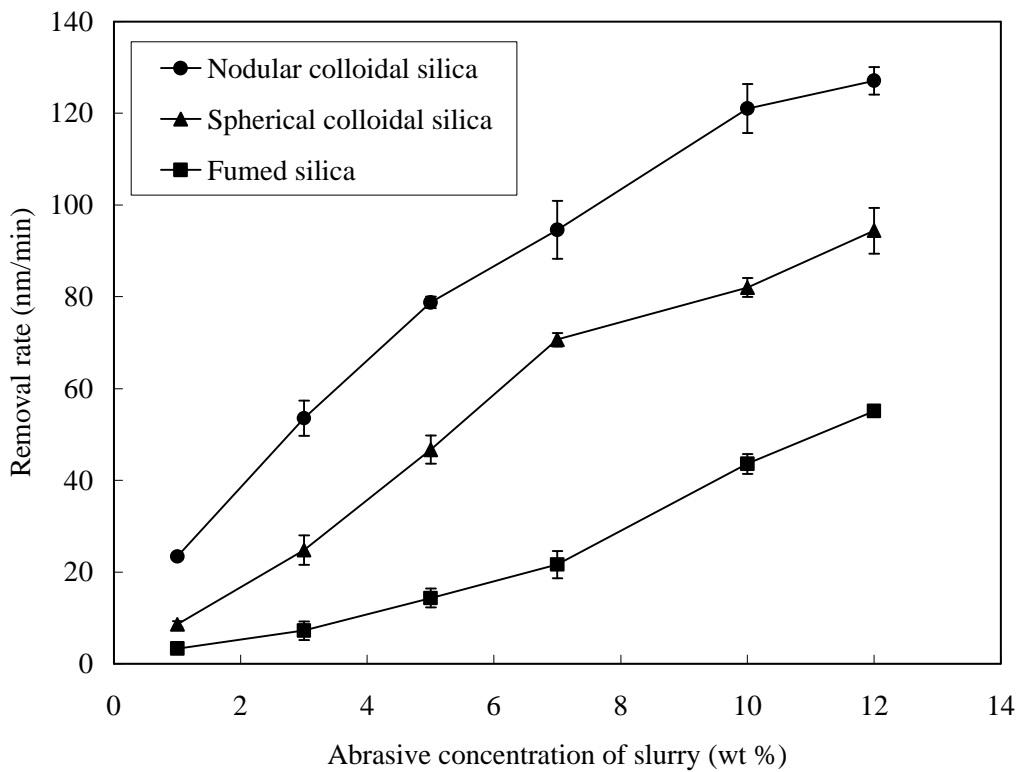


図 43 各種シリカの濃度と酸化膜研磨レートの関係

において考えられる。前章において、ガラスに対する酸化セリウムの研磨メカニズムを説明したが、こぶ型コロイダルシリカにおいても、同様の化学的な研磨機構が働いていると推測される。特に酸性条件下における研磨レートを見ると、図 41 のようなシラノール密度と研磨レートに相関があることが分かる。酸性条件下においては、図 42 に示すような研磨モデルが推測される。ここでは、酸化セリウムと同様に、砥粒自体が、研磨対象物である酸化膜表面に化学的に配位し、砥粒と酸化膜表面の間で、縮合反応が引き起こされることによりシロキサン結合が生じ、その結果、研磨中の圧力によって、酸化膜中の Si-O-Si 結合が切断され、連続的に表面が研削されていくというものである。⁽²⁸⁾ 今回用いたこぶ型コロイダルシリカの場合、シラノール密度が他のシリカ砥粒に比べ非常に高いことから、酸性条件下において酸化膜に対してより多くのシロキサン結合を生じたため非常に高い研磨レートが生じたと考えられる。図 43 は、各種シリカ砥粒を pH 2.0 に調整し、シリカ濃度を变化させた時の研磨レートの比較を示している。シリカ濃度を高くすると機械的な研削能力が向上するため、各種砥粒とも研磨レートは増加傾向であることが分かる。ただこの場合においても、こぶ型コロイダルシリカと他のシリカ砥粒の研磨レートの差は変化せず、こぶ型コロイダルシリカは、非常に高い研磨レートを与えることが確認された。こぶ型コロイダルシリカは、砥粒形状が、不均一であることからあらゆる条件においても機械的な研磨に大きく寄与するとこれまで考えられてきた。しかし、実際はこぶ型コロイダルシリカ表面に多くのシラノール基が存在し、pH の値によっては、砥粒形状が大きく変化し、研磨能力の低下の要因になっていることが分かった。また、酸性条件下における研磨作用は、これまで使用されてきたシリカには見られないような特徴があり、機械的な研削作用よりも、むしろ化学的な研削作用が強く働いている可能性があることが確認された。従って、こぶ型コロイダルシリカにおいては、pH に対する粒子上の変化がどの程度生じるのかを把握することが非常に重要であり、今

後、砥粒を合成する時点で、粒子表面の活性なシラノール密度をどの程度、制御できるか検討する必要がある。

3.5 まとめ

ゾルーゲル法によって合成されたこぶ型コロイダルシリカは、水ガラスから合成された球状コロイダルシリカ及び火炎酸化によって合成されたフュームドシリカに比べ、粒子表面に多くの活性なシラノール基を有していることが、ゼータ電位測定及びシラノール滴定による定量結果から確認された。しかし、こぶ型コロイダルシリカは、シラノール密度が非常に高いため、pH 変化に対して、砥粒の表面が不安定となり、特にアルカリ雰囲気下においては、粒子表面のシラノールとアンモニアが中和反応することで砥粒自体が水和され、砥粒の表面近傍が膨潤する傾向がスラリーの pH 変化及び SEM 像から確認された。従って、アルカリ条件下の酸化膜 CMP においては、こぶ型コロイダルシリカの砥粒としての機械的研磨能力が失われ、他のシリカ砥粒に比べ、研磨レートが低下する傾向が見られた。しかし、一方で、酸性条件下のこぶ型コロイダルシリカは、スラリー状にした時の pH 変化及び SEM 像による粒子表面の変化は、ほとんど確認されなかったことから、酸性条件下においては、こぶ型コロイダルシリカ砥粒の表面は、活性なシラノール基を多く有するにも関わらず、非常に安定な状態を維持していることが確認された。酸性条件下におけるこぶ型コロイダルシリカと他のシリカ砥粒の酸化膜の研磨レート比較においては、こぶ型コロイダルシリカの場合、非常に高い研磨レートを生じることが確認された。酸性条件下における各種シリカの研磨パフォーマンスにおいては、シリカ砥粒のシラノール密度と研磨レートとの間に高い相関関係が成立することが確認され、砥粒表面のシラノールと研磨対象物である酸化膜とが、脱水縮合反応を引き起こしながら研磨が進行していく、いわば化学的な研磨作用が非常に強く働いていることが推測される。従って、粒子

表面に多数のシラノール基を有するこぶ型コロイダルシリカの場合、アルカリ条件下よりも、酸性条件下で行われる CMP に対し非常に有用であると考えられる。

(第3章のキーポイント)

1. こぶ型コロイダルシリカの表面には、多くの活性なシラノール基が存在している。
2. こぶ型コロイダルシリカは、アルカリ条件下で表面近傍が膨潤し、砥粒自体の機械的研磨特性が失われる。
3. 酸性条件下におけるこぶ型コロイダルシリカは、砥粒の表面活性が保持されるために、酸化膜に対して高い研磨レートを得ることができる。
4. 酸化膜に対する研磨レートは、シリカ砥粒のシラノール密度と相関がある。
5. こぶ型コロイダルシリカの酸性条件下における研磨メカニズムは、従来からガラス研磨に使用されてきた酸化セリウムの砥粒自体が引き起こす化学的研磨メカニズムに似通っていると推測される。

第4章 こぶ型コロイダルシリカを用いたタングステン用研磨剤の開発

4.1 現状のタングステン用研磨剤

多層配線の集積回路においては、各層間のプラグとしてタングステン(W)が埋めこまれる。Wは、一般的に Chemical Vapor Deposition (CVD)によって埋め込まれるが、CVD後のW薄膜には凹凸が生じており、配線を多層化していく上で平坦化加工する必要がある。⁽²⁹⁾ CMPの研磨対象物がWの場合、W自体が非常に硬い材質かつ耐腐食性に富むため、一般的に、強力な酸化剤やエッチング剤が必要となる。現状で使用頻度の高いW CMP用のスラリーは、酸化剤及び触媒として働く過酸化水素水や硝酸鉄をベースとした、金属に対して非常に高い腐食性を示す組成で構成されている。図44に過酸化水素水と硝酸鉄ベースのスラリーを用いた際のWに対する腐食メカニズムを示す。特に、過剰の過酸化水素水に対して極微量の硝酸鉄を加えることにより、非常に高い酸化性を示すOHラジカルが発生し、強固なWに対し高腐食性を示すことが報告されている。⁽³⁰⁾ しかしながら、強力な酸化剤を用いることにより、研磨後の表面精度に悪影響を及ぼすことも報告されている。図45にW配線のSEM像を示す。溝に埋め込まれたWには、多くの粒界が存在している。⁽³¹⁾ しかし強力な酸化剤を含んだスラリーを接触させると、この粒界の隙間に液が流れ込み、エッチピット(キーホール)が生じる。また、バリアメタルであるチタンや窒化チタン及び絶縁層である酸化膜との研磨選択性が向上し、図46に示すようなディッシングやエロージョンといったWが削れ過ぎた時に生じる欠陥が多く見られるようになる。最近では、W CMPを行った後、銅を施すケースが多くあるが、W配線上でディッシングやエロージョンが存在していると、プラグ部分に銅が蓄積され、欠陥の原因となりうる。従って、現在のW CMPにおいては、Wの削れ過ぎを防止できるようなスラリーの開発が望まれている。⁽³²⁾

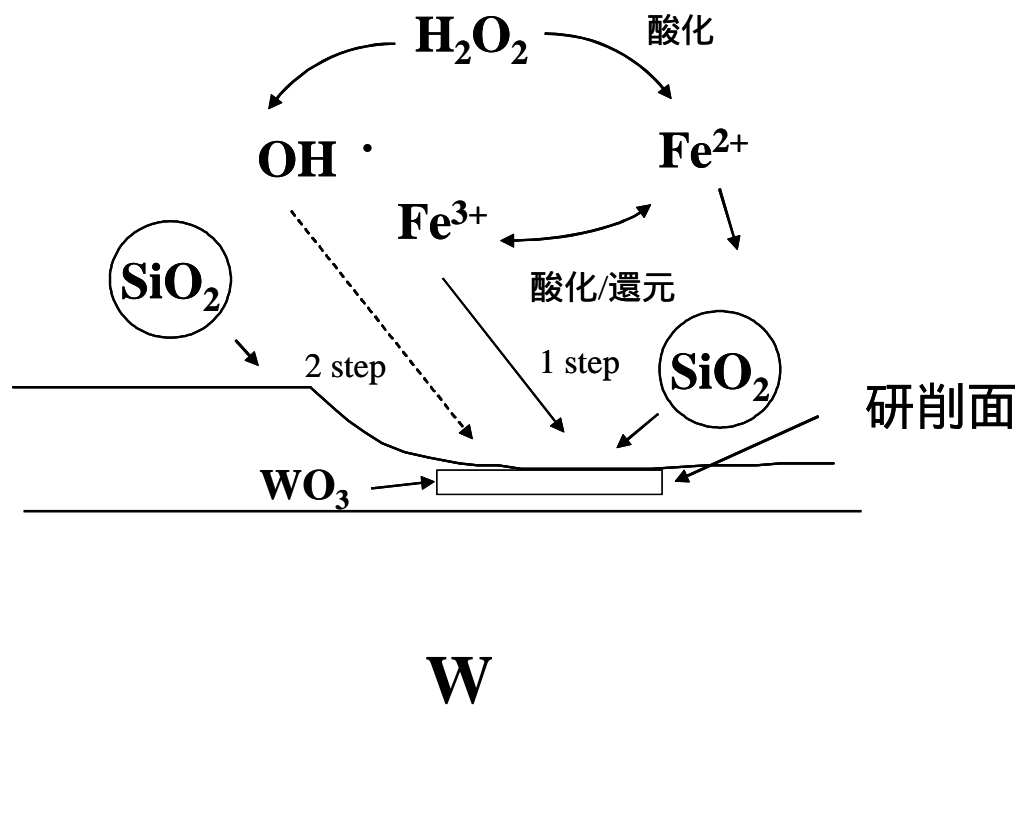


図 44 過酸化水素水、硝酸鉄ベーススラリーの W CMP メカニズム

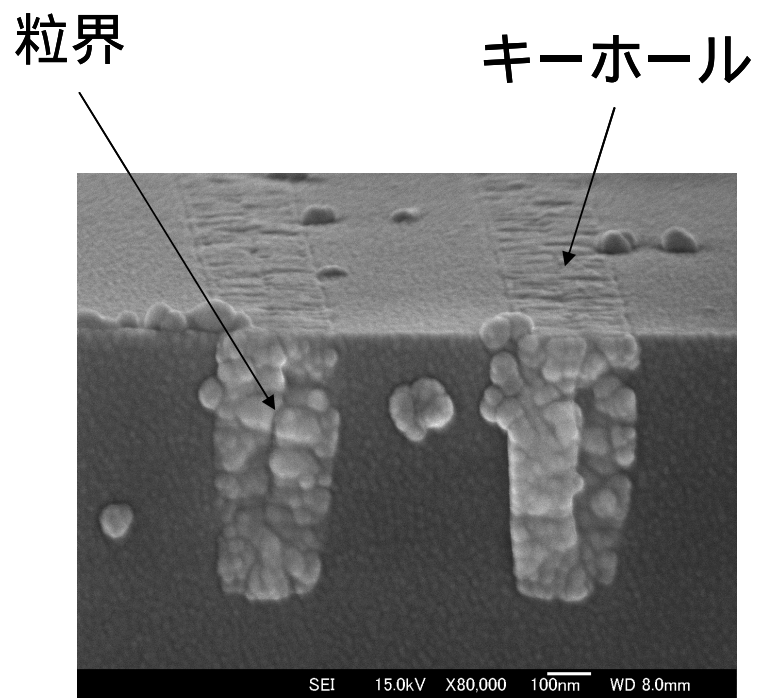


図 45 W パターンの断面 SEM 写真 (CMP 後)

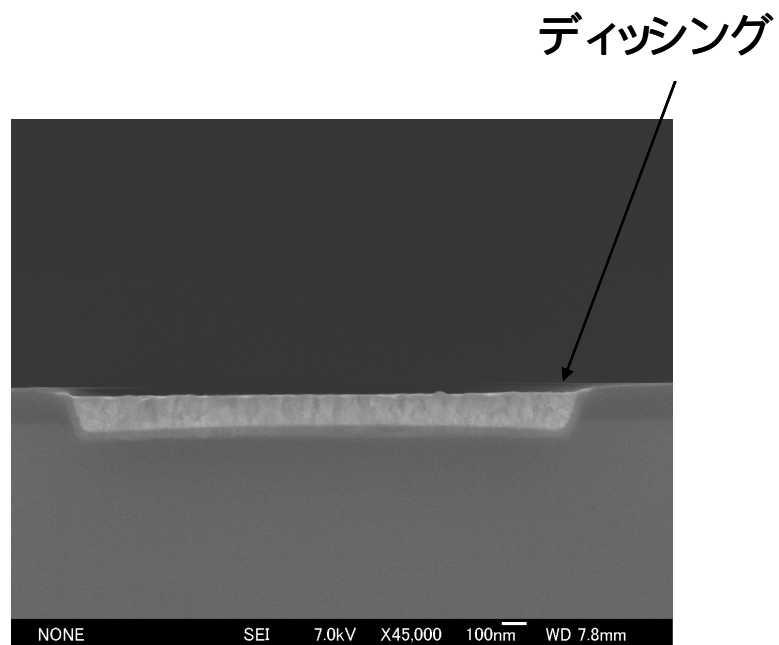


図 46 過酸化水素水 + 硝酸鉄溶液による CMP 後のディッシング

4.2 酸化剤の選定

過酸化水素水と硝酸鉄による組み合わせ以外の酸化剤としては、ヨウ素酸カリウム (KIO_3) や硝酸鉄()、次亜塩素酸等の酸化剤⁽³³⁾ が考えられるが、この中でも、 KIO_3 の標準電極電位が、1.34 V⁽³⁴⁾ と比較的腐食性の高い酸化剤であることから、酸化剤としては、 KIO_3 を選定することとした。しかし、 KIO_3 の場合、酸性条件では、高い酸化性を示すが、アルカリ条件においては、極端に酸化能力が低下することから、pH4 以下の酸性条件にすることについて検討した。Stein らは、 KIO_3 に対して、水素イオンの供給があると、W の酸化が進行しやすいと報告している。⁽³⁵⁾ そこで、 KIO_3 に対して、乳酸 (Lactic acid)、マロン酸(Malonic acid)、クエン酸(Citric acid)、フタル酸(Phthalic acid)、フタル酸水素カリウム(KHP)等の各有機酸を 0.024mol/l 加えることによって、W に対する腐食性を確認した。この腐食テストにおいては、北斗電工製ポテンショスタット HSV-100 を用い、各腐食液に対するターフェルプロットを確認することにより、腐食電位と腐食電流の定量を行った。図 47 に W に対する腐食試験の模式図を示す。試料には、 1cm^2 の面積を有した膜厚 800nm の W ウエハーを作用極とし、対極電極に白金、参照電極に AgCl 電極を用いた。表 7 に、試験に用いた腐食液の組成を示す。本試験においては、3% KIO_3 粉末を水に溶解させた水溶液に作成し、0.024mol/l の各有機酸を加えたものを使用した。表 8 に腐食評価の測定条件を示す。本試験における電圧は、-0.5V ~ 0.5V とし、電圧上昇速度を 20mV/min に設定した。金属に腐食を評価する場合、一般的にターフェルプロットのグラフから腐食電位と腐食電流を測定することが可能である。図 48 は、ターフェルプロットからの腐食電流と腐食電位の評価方法を示しているが、これによると、アノード側とカソード側における、電流? 電位曲線の交点を腐食電位と定めそれぞれの曲線に対する接線と腐食電位から伸ばした直線との交点における電流を腐食電位と定めている。

⁽³⁶⁾ 一般的には、腐食電流の高い液の方が、金属の腐食がより進行していることを意

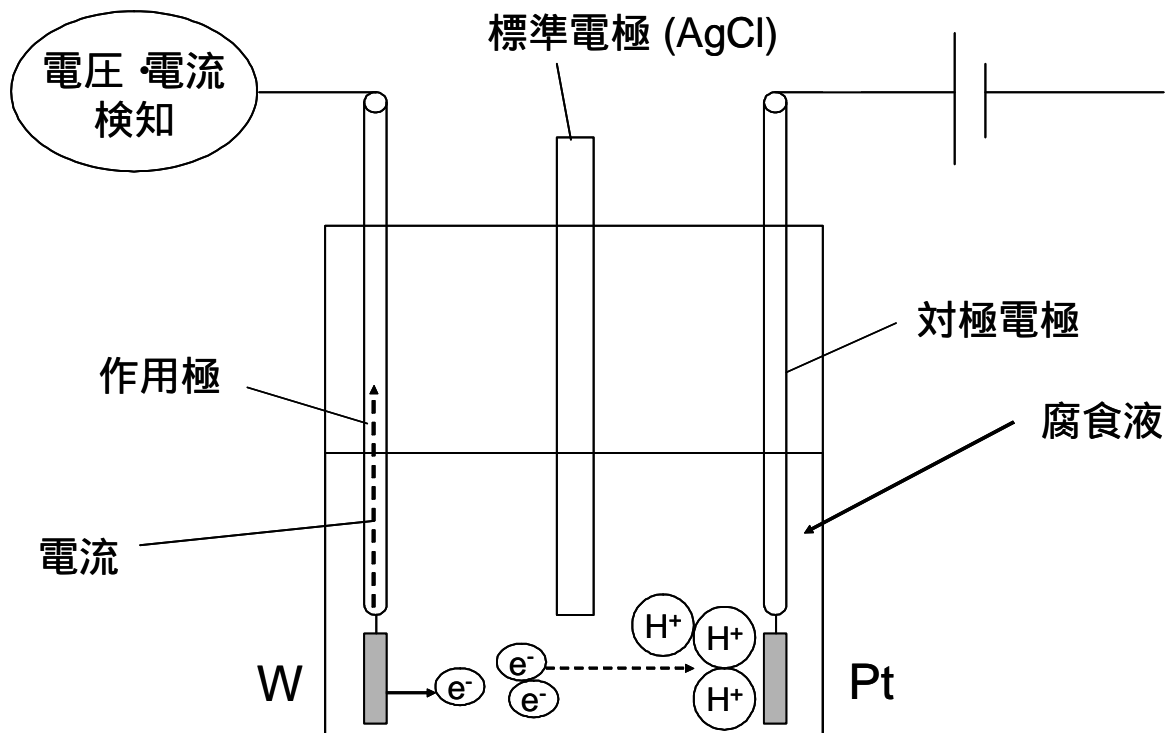


図 47 W に対する腐食試験の模式図

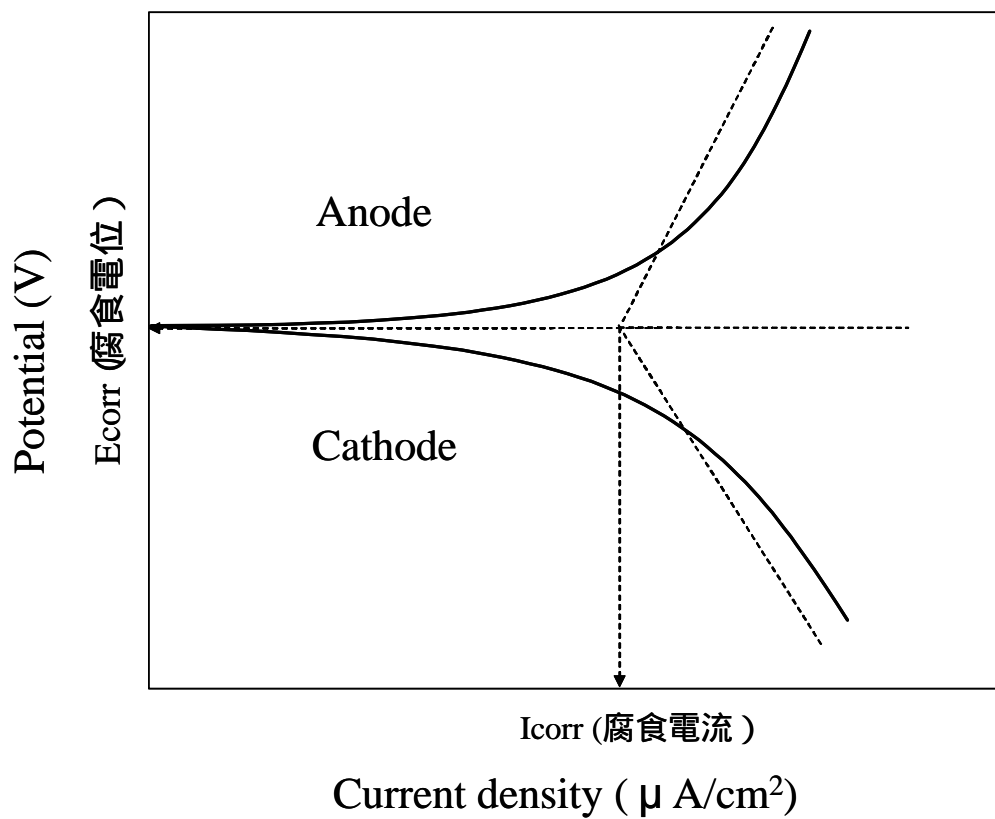


図 48 ターフェルプロットから判別する腐食電流と腐食電位の評価方法

表 7 W 腐食試験の研磨液の組成

Run#	Oxidaizer	Ox conc.	Acid	Acid conc.	pH
1	KIO ₃	3%	None	0.024mol/l	6.0
2	KIO ₃	3%	KHP	0.024mol/l	4.2
3	KIO ₃	3%	Citric Acid	0.024mol/l	2.2
4	KIO ₃	3%	Lactic Acid	0.024mol/l	2.1
5	KIO ₃	3%	Malonic Acid	0.024mol/l	2.3

表 8 W 腐食試験の評価条件

測定初期電圧	-0.5V
測定終了時電圧	0.5V
電圧上昇速度	20mV/min
使用参照電極	Ag/AgCl (0.197V)

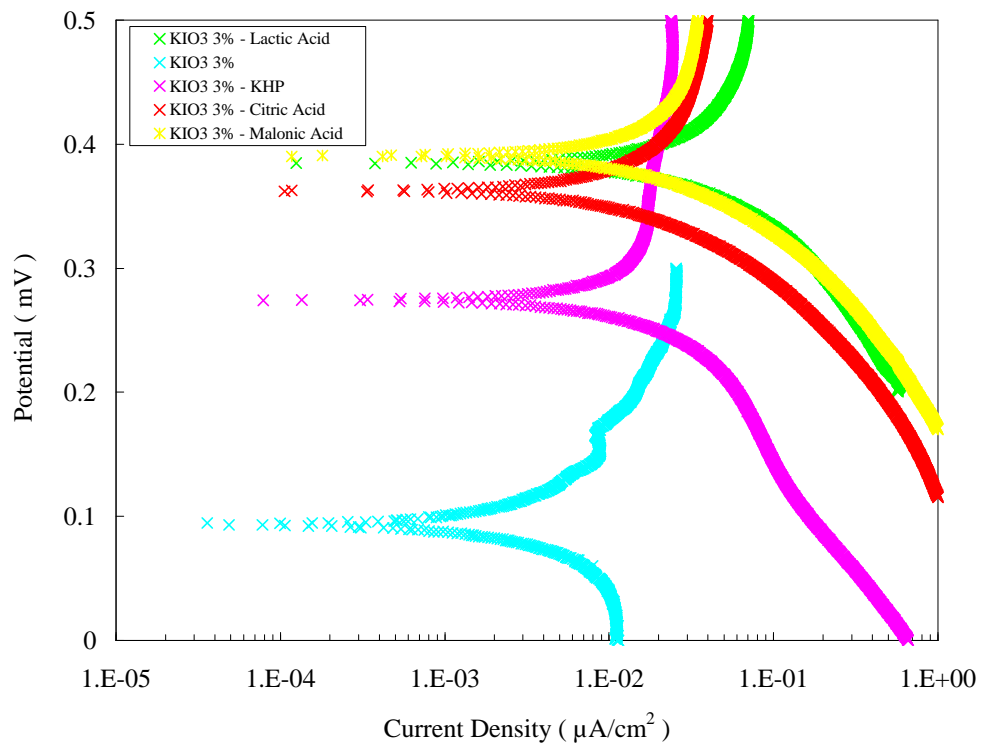


図 49 KIO₃ 溶液+各種 2%有機酸によるターフェルプロット評価結果

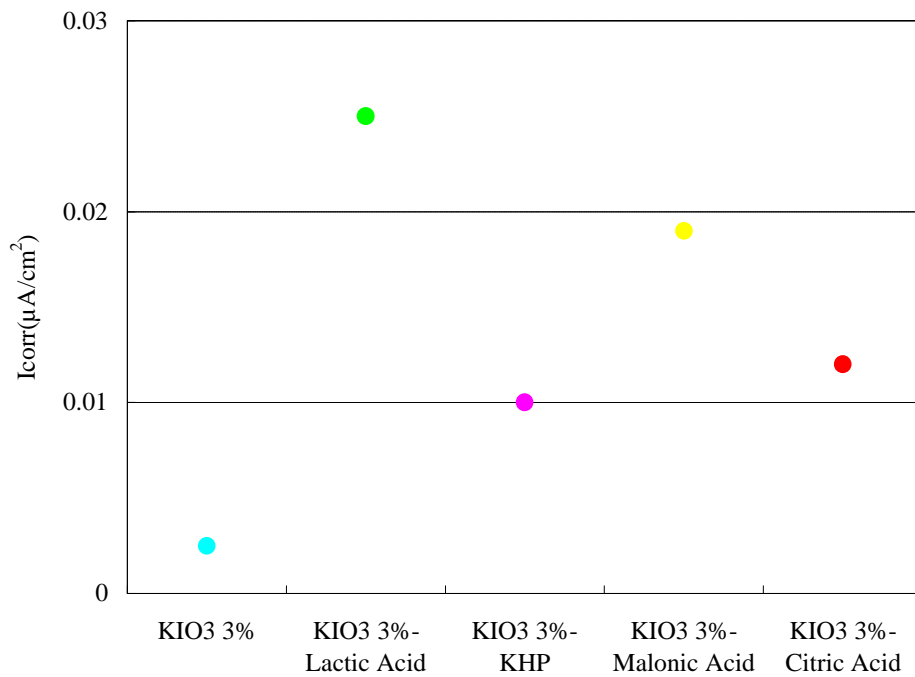


図 50 KIO₃ 溶液+各種 2%有機酸による腐食電流比較

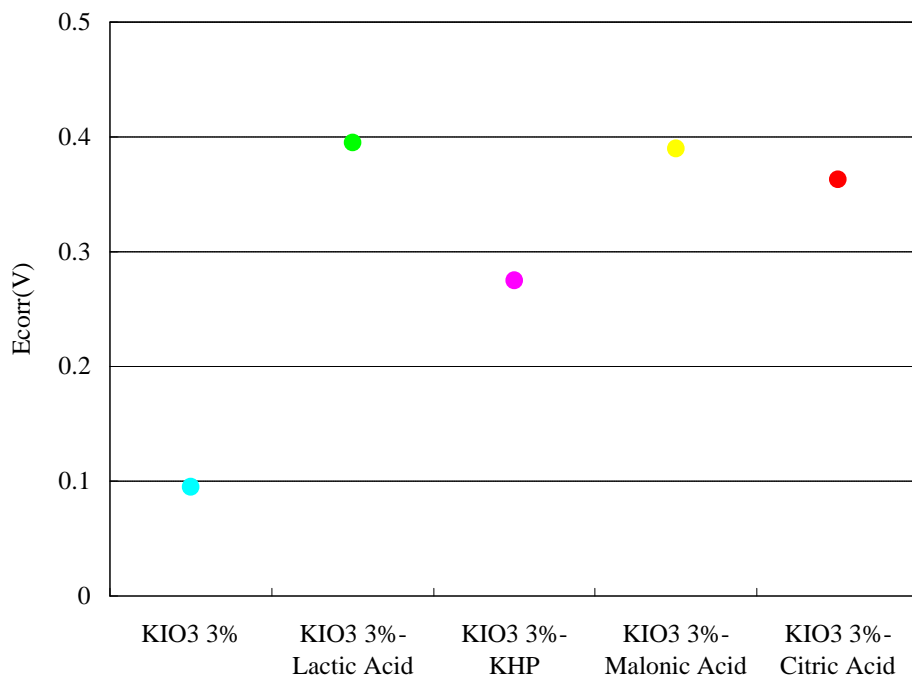


図 51 KIO₃ 溶液 + 各種 2%有機酸による腐食電位比較

味し、金属表面で溶解や不動態化することが考えられる。一方、腐食電位の上昇は、金属表面に酸化膜のような反応層が広がることに起因していると考えられ、溶解よりもむしろ不動態化が進行していると考えられる。⁽³⁷⁾ 図 49 に W に対するターフェルプロットの評価結果を示す。KIO₃ に有機酸を加えない時のターフェルプロットは、低電位、低電流が確認されるが、ここへ各有機酸を加えることにより、全体的に、高電位、高電流側へシフトしていくのが確認される。図 50 にこのターフェルプロットの結果から判別した各液の腐食電流値比較を示す。3% KIO₃ + 2% 乳酸を加えた時の腐食電流値は、0.025 μA/cm² と最も高く、それに対し、有機酸を加えない液及び pH 4.2 の KHP が添加された液による腐食電流は、0.01 μA/cm² 以下と低い値に留まっていることが伺える。一方、腐食電位においても、有機酸を加えない液及び KHP 添加された液は、低い腐食電位値を示した。一方、乳酸、マロン酸、クエン酸添加液の腐食電位は、それぞれ高い値を示し、特に乳酸添加時の腐食電位値は、0.4 V となった。この結果から、KIO₃ 系の液に対しては、有機酸を加え、pH を低くすることにより、W に対して、腐食電位及び腐食電流を上昇させる効果が確認された。特に、乳酸を加えた時の腐食性は、他の有機酸よりも高く、W 表面に対し、溶解層と不動態層が他の液を使用したときよりも多く発生していると考えられ、非常に研磨に適した条件になっていると推測される。次に、現状で最も使用頻度の高い、過酸化水素水 + 硝酸鉄系の液と KIO₃ 系の液による腐食性比較について確認した。過酸化水素水 + 硝酸鉄系及び KIO₃ 系の液の組成を表 9 に示す。KIO₃ 系の液については、3% KIO₃ に 2% の乳酸を添加したものの、過酸化水素水 + 硝酸鉄系の液に関しては、過酸化水素水を 4%、硝酸鉄を 0.005%、マロン酸を 0.01% 添加した腐食性の高い液をそれぞれ作成し、上述した腐食試験方法と同等の評価により腐食電位と腐食電流について比較を行った。図 52 にターフェルプロットの結果、図 53、図 54 に、各液の腐食電流比較と腐食電位比較を示す。前記で示した KIO₃ 系においては、今回の試験にお

表9 W 腐食試験の評価条件

Run#	Oxidizer 1	Ox 1 conc.	Oxidizer 2	Ox 2 conc.	Acid	Acid conc.	pH
1	KIO ₃	3%	-	-	Lactic Acid	2%	2.1
2	H ₂ O ₂	4%	Fe(NO ₃) ₃	0.005%	Malonic Acid	0.01%	2.1

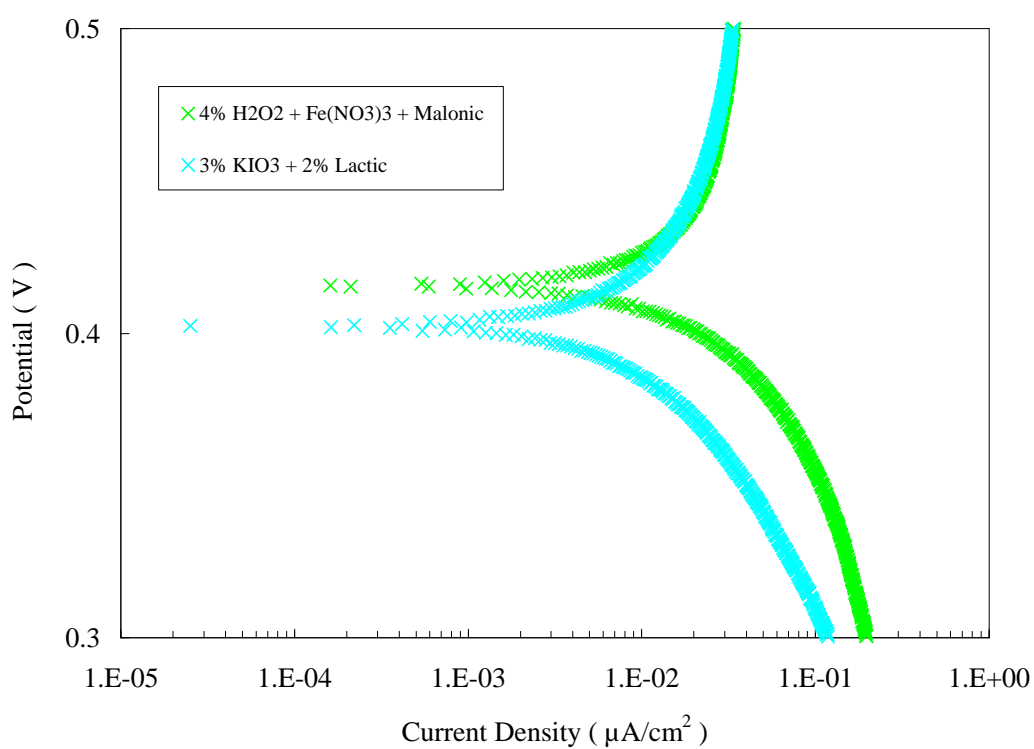


図52 KIO₃系腐食液と過酸化水素水 + 硝酸鉄系腐食液におけるターフェルプロット

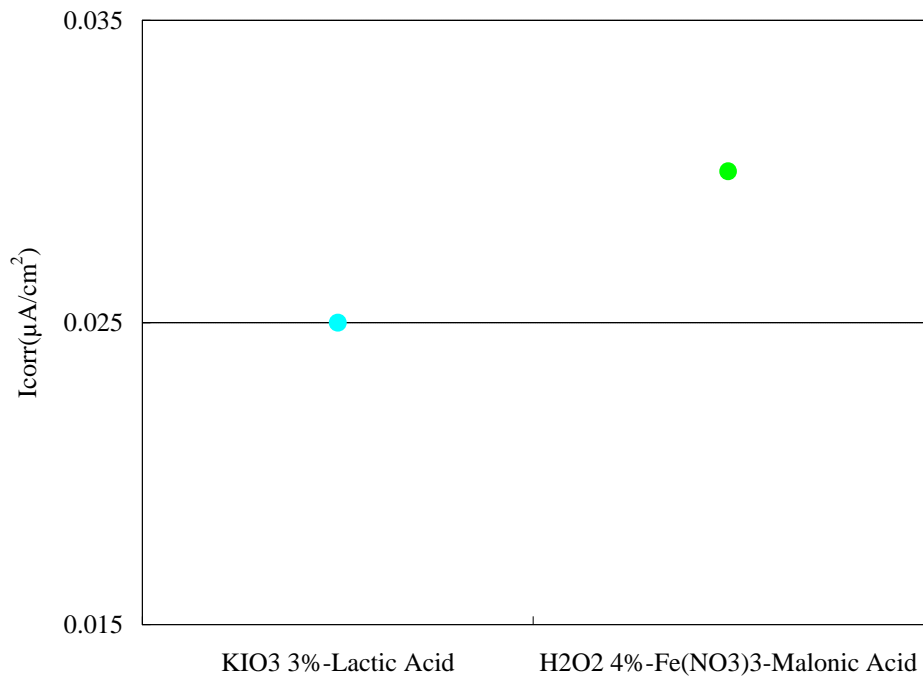


図 53 KIO₃系腐食液と過酸化水素水 + 硝酸鉄系腐食液における腐食電流比較

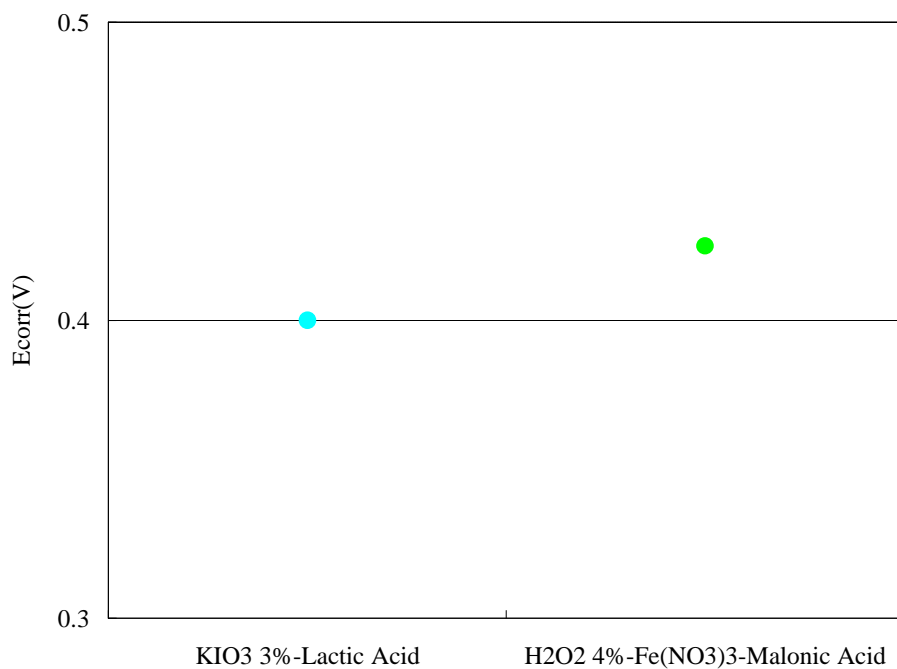


図 54 KIO₃系腐食液と過酸化水素水 + 硝酸鉄系腐食液における腐食電位比較

いても酸添加によって、W に対する腐食がより進行しやすいことが確認されたが、過酸化水素水 + 硝酸鉄系の腐食液の方が、腐食電流、腐食電位共に、高くなる傾向が確認された。従って、過酸化水素水 + 硝酸鉄系の腐食液を用いた場合においては、CMP においても高い研磨レートが予測されるが、研磨後のディッシングに対する問題については、 KIO_3 系の腐食液の方が良くなると推測する。 KIO_3 系の腐食液においては、今回の試験において、pH 2 付近で高い腐食性を示すことが確認されたが、Kneer によると、pH 2 における W の状態としては、W 表面は酸化されて WO_2 と WO_3 が混在した酸化膜を生じ、最も厚い不動態膜を形成するとある。⁽³⁸⁾ 従って、 KIO_3 系の酸化剤に対して、酸を添加することによって pH 2 付近にした時、腐食性が向上することは納得できる。また、 KIO_3 系の酸化剤を用いた場合、酸を添加することによって、W に対し酸化反応が向上すると、Stein らは報告している。⁽³⁹⁾ この現象については、未だ報告はされていないが、酸化剤を HIO_3 にした場合、酸条件下によって段階的に崩壊していくとされている。しかも、その崩壊していく段階で生じる中間体 HIO においては、初期の HIO_3 よりも高い標準電極電位を示し、高い酸化性を生じるとされている。⁽⁴⁰⁾ 従って、酸添加による腐食性向上は、この W 膜の pH による腐食性と腐食液中で行われる触媒的な反応とが、組み合わせられたと推測される。

4.3 こぶ型コロイダルシリカの適用

前章で、酸化膜 CMP にこぶ型コロイダルシリカを用い、酸性条件下で酸化膜に対し非常に高い研磨パフォーマンスを示すと記した。また、前節の酸化剤の選定では、W CMP の場合、pH 2 付近の酸性条件下で最も腐食性が高まり、研磨に適する WO_2/WO_3 の W 酸化膜が最も多く発生する領域でもあることから、こぶ型コロイダルシリカを用いることにより、研磨レートが向上することが考えられる。そこで、 KIO_3 系の腐食液に対し、実際にこぶ型コロイダルシリカ砥粒を含有させることにより、そ

の他のシリカ砥粒を用いた場合の研磨レート比較について評価を行った。表 10 に評価に用いた各シリカスラリーの組成、表 11 に W 研磨評価条件を示す。この時の腐食液には、pH 4.2 で有機酸を含む KIO_3 系の Rodel 社製 MSW2000B を用いた。シリカ砥粒には、前章の酸化膜 CMP の評価に用いたものと同様の 70nm のこぶ型コロイダルシリカ、70nm の球状コロイダルシリカを使用した。研磨機には、ビューラー社製の Ecomet 3 を用い、研磨パッドには、ロデル・ニッタ製の IC1400-k-groove を用いた。また研磨対象物としては、800nm の膜厚を有する W ウエハーを用い、研磨レートを測定には、PROMETRIX 社製のシート抵抗器 OMNIMAP RS35C を使用した。図 55 に、こぶ型コロイダルシリカと球状コロイダルシリカを用いた時のシリカ濃度別の研磨レート比較を示す。3%シリカ濃度において、こぶ型コロイダルシリカの研磨レートは、115nm/min を示し、一方、球状コロイダルシリカにおいては、52nm/min の研磨レートを示した。さらに、それぞれシリカ濃度を 5%、10% に上げて、同等の研磨レート比較を行ったが、こぶ型コロイダルシリカにおいては、球状コロイダルシリカの倍程度の研磨レートを有することが確認され、W CMP に対しても、こぶ型コロイダルシリカは、研磨レートを向上させるために非常に有用であることが分かった。次に、粒子径の異なるこぶ型コロイダルシリカを用い、研磨レートの確認を行った。こぶ型コロイダルシリカにおいては、各平均粒子径が、70nm、120nm、200nm の粒子を用いることとした。図 56 に、こぶ型コロイダルシリカによる粒子径別の W 研磨レートを示す。特にこれまで使用してきた 70nm の平均粒子径を有するこぶ型コロイダルシリカにおいては、120nm や 200nm 等の大粒子に比べ、研磨レートが高くなる傾向が見られた。Bielmann らによれば、W CMP の場合、使用するスラリー中の砥粒サイズが小さくなるに従い、逆に研磨レートは向上し、特に、W 表面への砥粒の接触面積が関与していると報告している。⁽⁴¹⁾ 今回の粒子径別の評価において、70nm、120nm、200nm のこぶ型コロイダルシリカによる W への接触面積は、

表 10 W 研磨試験のスラリー組成

Run#	Oxidaizer	Acid	Abrasive	pH
1	MSW2000B (KIO ₃)	Organic Acid	Nodular (70nm)	4.2
2	MSW2000B (KIO ₃)	Organic Acid	Sperical (70nm)	4.2

表 11 W 研磨評価条件

Down Force	5psi
Polishing Time	60s
Platen Speed	100rpm
Slurry Flow Rate	11ml/min

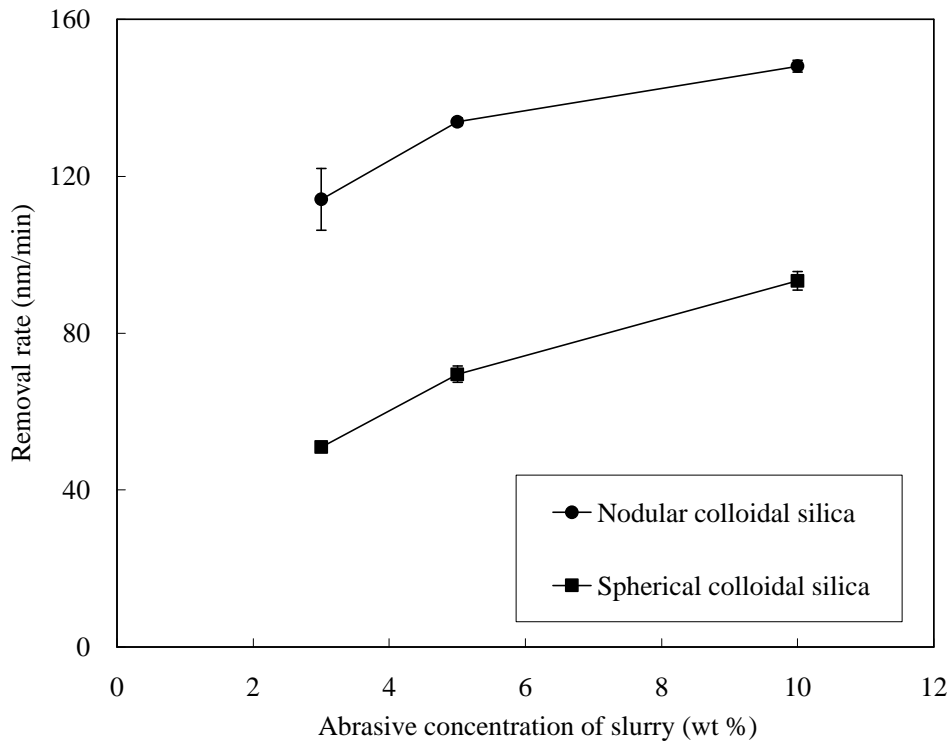


図 55 各種シリカスラリーによる W に対する研磨レート比較

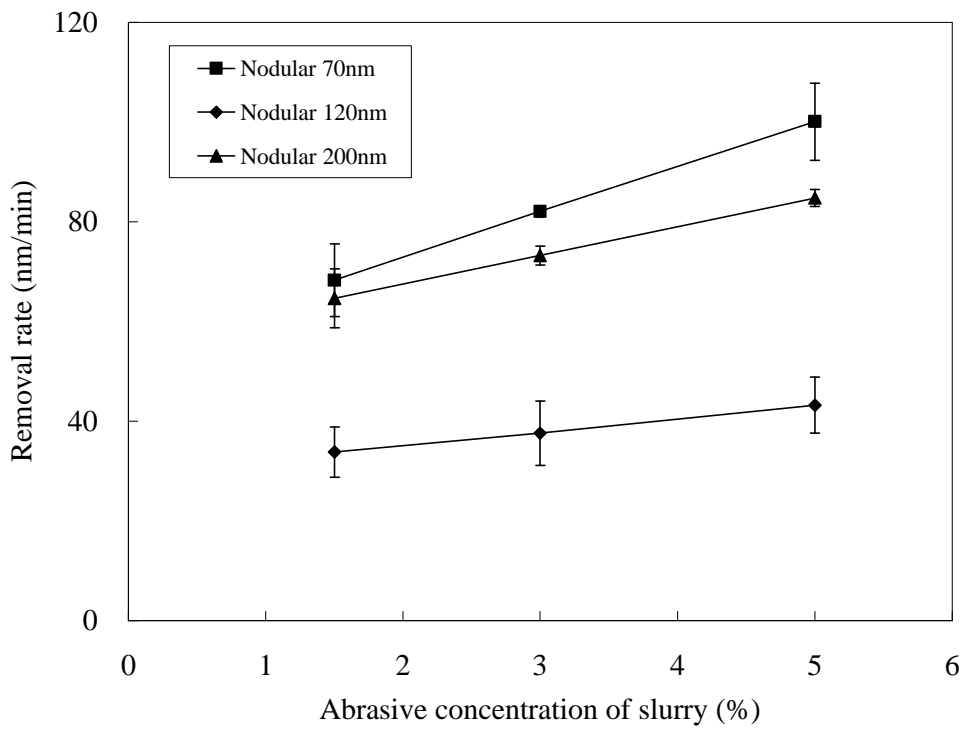


図 56 こぶ型コロイダルシリカの粒子径別 W 研磨レート

圧倒的に 70nm の砥粒が大きくなることから、研磨レートが最も高くなったと考えられる。以上の結果から、W CMP 用の砥粒の選定においては、70nm のこぶ型コロイダルシリカを採用することとし、 KIO_3 系の酸化剤 + 乳酸の腐食液と混合させることにより、実際に W CMP の評価を行うこととした。

4.4 ヨウ素酸カリウム + こぶ型コロイダルシリカを用いたタングステン研磨

新規の W CMP 用研磨剤として、 KIO_3 系の酸化剤、有機酸、小粒子径のこぶ型コロイダルシリカを用いることにより、これまで多く使用されてきた、過酸化水素水 + 硝酸鉄系と匹敵する高い研磨レートを出せることが確認された。そこで、実際に 8 インチサイズの W ブランケットウエハーとパターンウエハーを用いることにより、研磨レート、不均一性、研磨後のディッシングについて確認することにした。同時に、バリアメタルに対する研磨レートと W とバリアメタルの研磨選択比についても確認した。図 57 に使用した W パターンウエハーの断面模式図を示す。研磨後のディッシング評価には、ウエハーセンター部分における $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ の 50% 密度部位のパターンを用い、KLA-Tencor 製の表面プロファイラー P-12 による段差測定と FE-SEM による断面 SEM 評価が行われた。研磨機には、スピードファム製の IPEC 472 を用い、研磨布には、ロデル・ニッタ製の IC1400-kgroove を使用した。IPEC 472 による研磨条件を表 12 に示す。一方、使用した研磨液の組成を表 13 に示す。比較された研磨液は、 KIO_3 系のこぶ型コロイダルシリカスラリーと一般的に用いられている過酸化水素水 + 硝酸鉄系のフュームドシリカスラリーである。 KIO_3 系のこぶ型コロイダルシリカスラリーにおいては、シリカ濃度が、1.5%、3.0%、6.0% の液を用いることとした。一方、過酸化水素水 + 硝酸鉄系のフュームドシリカスラリーにおいては、過酸化水素水濃度を 2%、4% の液を用いることとした。図 58 に、各スラリーにおける研磨レートと不均一性 (Non-Uniformity) の結果を示す。 KIO_3 系で

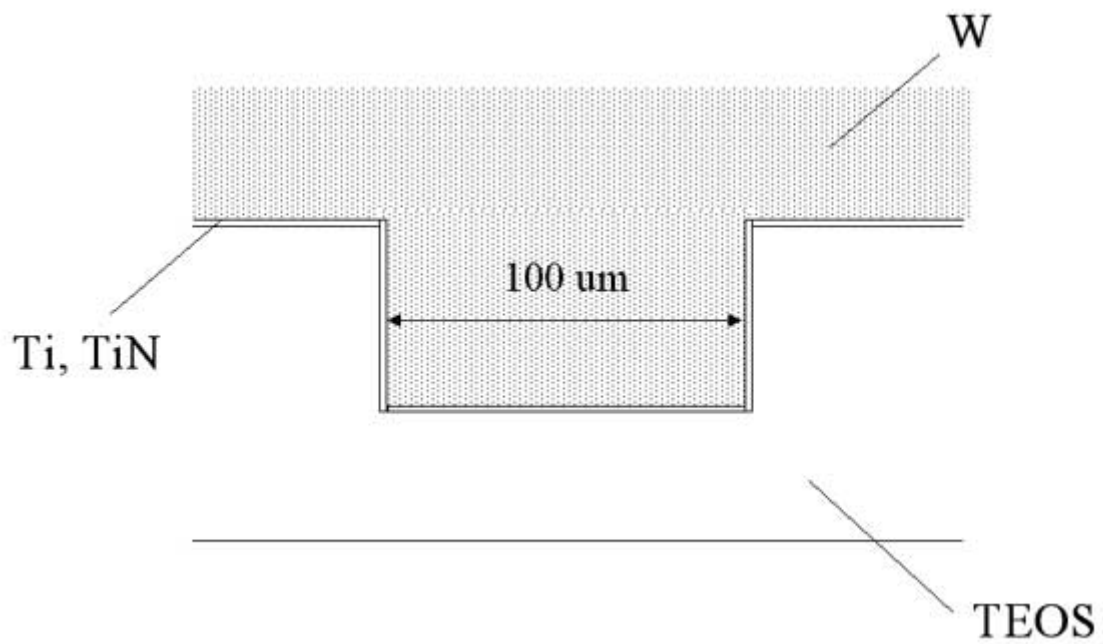


図 57 W パターンの断面模式図（ディッシング測定パターン）

表 12 W パターンウエハーの研磨条件

Down Force	5psi
Platen Speed	93rpm
Carrier Speed	87rpm
Slurry Flow Rate	150ml/min

表 13 W パターンウエハーの研磨に用いた液組成

Run#	Oxidaizer 1	conc.	Oxidaizer 2	conc.	Acid	conc.	Abrasive	conc.	pH
1	KIO ₃	3%	-	-	Lactic	2.0%	Nodular	1.5%	2.1
2	KIO ₃	3%	-	-	Lactic	2.0%	Nodular	3.0%	2.1
3	KIO ₃	3%	-	-	Lactic	2.0%	Nodular	6.0%	2.1
4	H ₂ O ₂	4%	Fe(NO ₃) ₃	0.005%	Malonic	0.01%	Fumed	3.0%	2.0
5	H ₂ O ₂	2%	Fe(NO ₃) ₃	0.005%	Malonic	0.01%	Fumed	3.0%	2.0

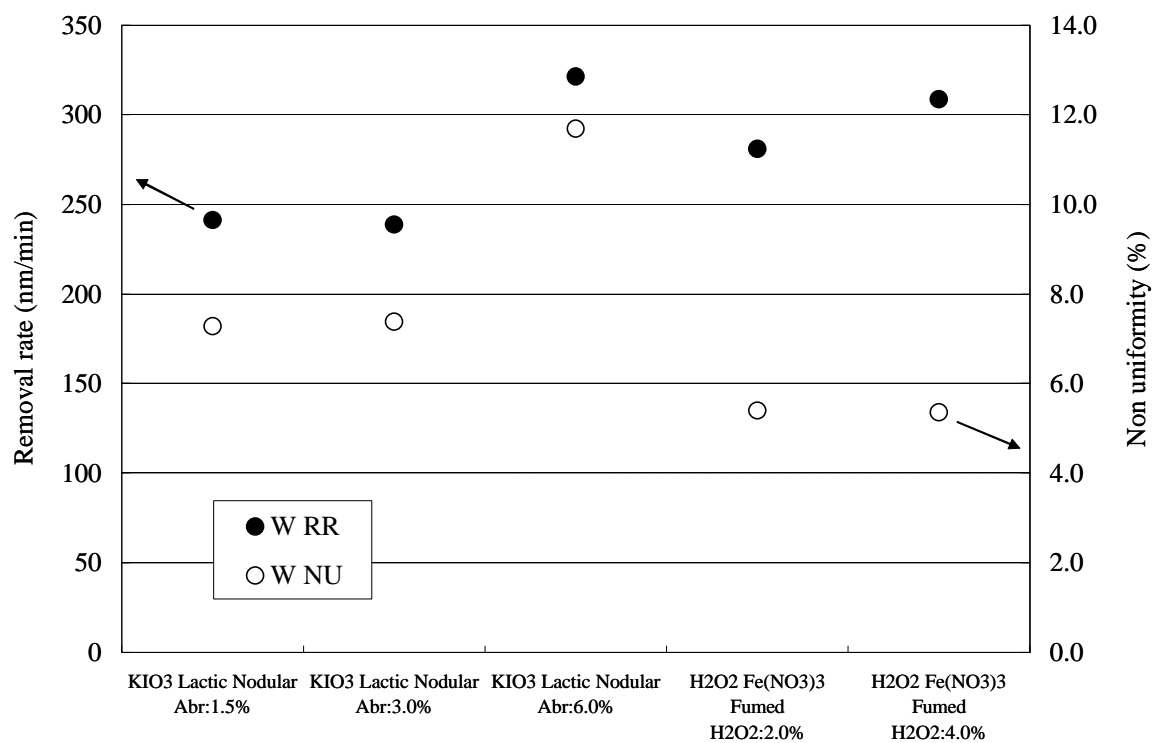
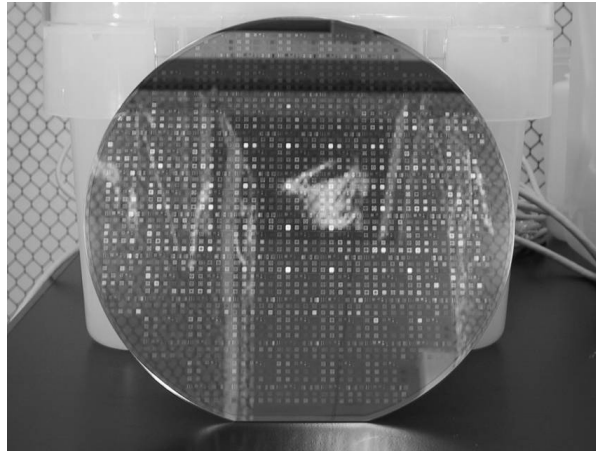
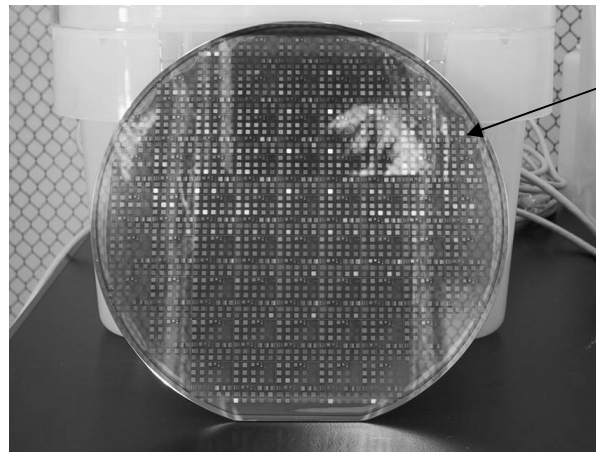


図 58 各スラリーによる W への研磨レートと不均一性

こぶ型コロイダルシリカを 1.5%及び 3.0%含有するスラリーに関しては、研磨レートがそれぞれ 241nm/min、238nm/min。不均一性に関しては、7.3%、7.4%とシリカ濃度による研磨レート、不均一性の相違は確認されなかった。しかしシリカ濃度を 6%にした場合、321nm/min と非常に高い研磨レートを得た。ただ不均一性は逆に増加し、砥粒濃度の増加に伴って、表面平坦性が悪化していくことが確認された。過酸化水素水 + 硝酸鉄系のフュームドシリカスラリーにおいては、過酸化水素水濃度を 2%から 4%にすることで、308nm/min の研磨レートを得ることができ、不均一性においては、評価したスラリーの中でも最も低い 5.4%で、非常に均一な表面状態が得られた。図 59 に、 KIO_3 系の 1.5%、6.0%シリカ濃度スラリー、及び過酸化水素水 + 硝酸鉄系の 4%過酸化水素水濃度スラリーを用い、パターンウエハーを 150%オーバー研磨した時の表面写真を示す。 KIO_3 系の 1.5%シリカ濃度スラリー及び過酸化水素水 + 硝酸鉄系の 4%過酸化水素水濃度スラリーにおいては、均一性を保持しながら研磨が進行したために、研磨終了時（オーバー研磨 150%）においては、ウエハーエッジからセンター部分において、W や Ti、TiN の残膜が存在していないことが伺える。しかし、不均一性値が非常に高かった KIO_3 系の 6.0%シリカ濃度スラリーにおいては、研磨後のウエハーエッジ部分において、Ti、TiN の残膜が存在し、センター部分においては、下層の TEOS 膜に対して均一性が悪化しているのが観察できる。つまり、研磨当初から W に対する均一性が非常に悪く、表面が研磨されるに従い、図 59 の中央部写真に見られるような島状バリアメタル残膜やセンターファーストの現象が見られたと推測される。図 60、図 61 に、各スラリーによる TiN 及び Ti の研磨レート及び不均一性示す。TiN においては、過酸化水素水 + 硝酸鉄系のスラリーの方が、 KIO_3 系のスラリーに比べ高い研磨レートが生じている。しかし不均一性においては、逆に過酸化水素水 + 硝酸鉄系のスラリーの方が、良くなる傾向が見られる。

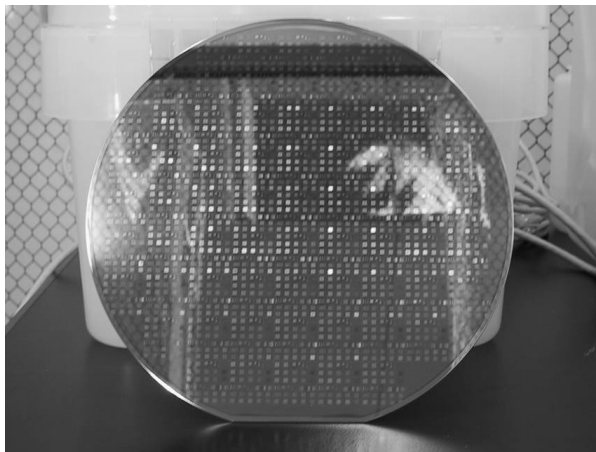


3.0% KIO_3 + 2.0% Lactic Acid + 1.5% Nodular colloidal silica(150% over polish)



Ti, TiN 残膜

3.0% KIO_3 + 2.0% Lactic Acid + 6.0% Nodular colloidal silica (150% over polish)



4.0% H_2O_2 + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 0.01% Malonic Acid + 3.0% Fumed (150% over polish)

図 59 各種スラリーにおけるパターンウェハー研磨後の表面状態

一方、Ti においては、TiN の研磨傾向とは異なり、 KIO_3 系のスラリーの方が、研磨レートは高く、不均一性は悪化する傾向が見られる。いずれの場合も、 KIO_3 系のスラリーは、不均一性において良い傾向が見られず、特にウエハーエッジ部分においては、不均一性が非常に悪化する傾向が見られる。しかしながら、図 62 に示す、W と最下層の TEOS 膜に対する研磨選択性では、 KIO_3 系のスラリーの方が、研磨選択比が低くなっていることが伺える。通常、最下層に存在する TEOS 膜は、W CMP において研磨終了点となる。 KIO_3 系のスラリーの場合、図 59 に示すように、ストップ層になる TEOS 膜まで研磨され、W 膜と TEOS 膜間で段差が生じにくくなると推測される。図 63 に各スラリーによる研磨後のディッシング量比較を示す。ストップ膜となる TEOS 膜までのジャスト研磨時間を 100% として研磨レートから計算し、オーバーポリッシュを 30% 及び 50% まで行った時のディッシング量を測定したが、予測通り、 KIO_3 系スラリーにおいては、100nm 前後、過酸化水素水 + 硝酸鉄系スラリーの場合は、300nm ~ 350nm のディッシングが生じ、 KIO_3 系スラリーによって、ディッシング量が低減されることが確認された。図 64、図 65 に KIO_3 系スラリーによるディッシング及び過酸化水素水 + 硝酸鉄系スラリーによる研磨後のウエハー断面 SEM 写真を示す。W CMP においては、これまで過酸化水素水 + 硝酸鉄系スラリーによって W を高速で研磨するために、TEOS 膜との研磨選択性が向上し、研磨終了時点で W 膜と TEOS 膜の段差(ディッシング)が生じていた。ディッシングの対処方法として、以前から W 研磨後に仕上げ研磨を導入し、ストップ膜となる TEOS 膜を研磨することによって、1 段階目の研磨で生じていた段差を低減する工程を強いられていた。しかし、酸化剤として KIO_3 、pH 調整剤である乳酸、酸性条件下において高い研磨パフォーマンスを示すこぶ型コロイダルシリカを組み合わせるにより、過酸化水素水 + 硝酸鉄系スラリーと同等の W に対する研磨レートを保持しながら、1 段階研磨で W のディッシングを抑制できることが確認された。

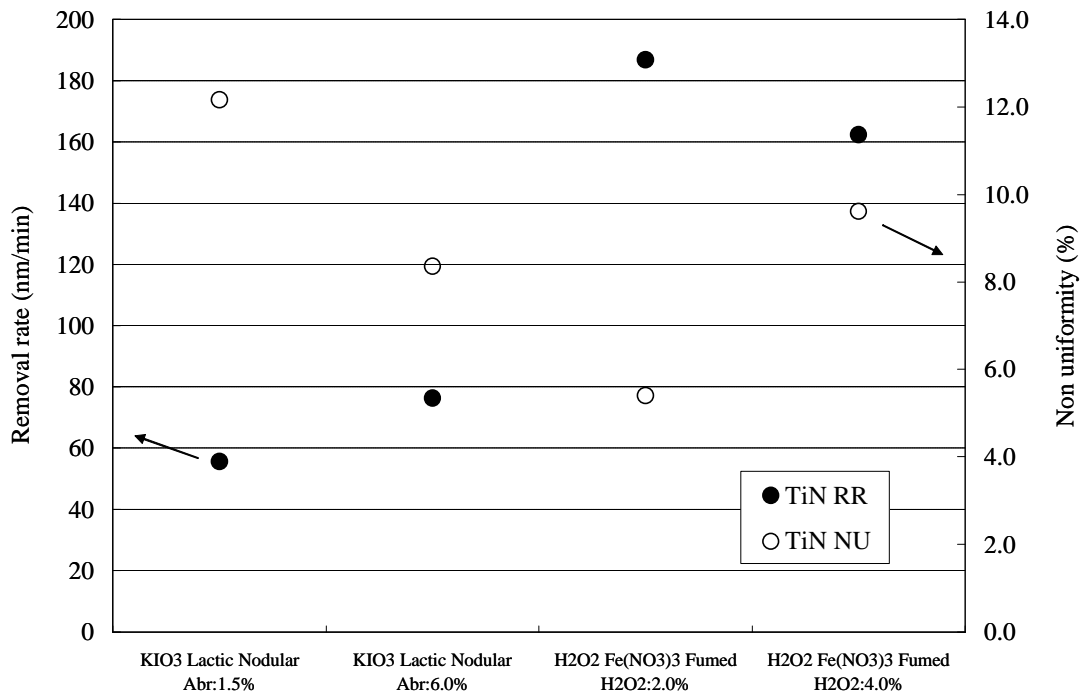


図 60 TiN の研磨レートと不均一性

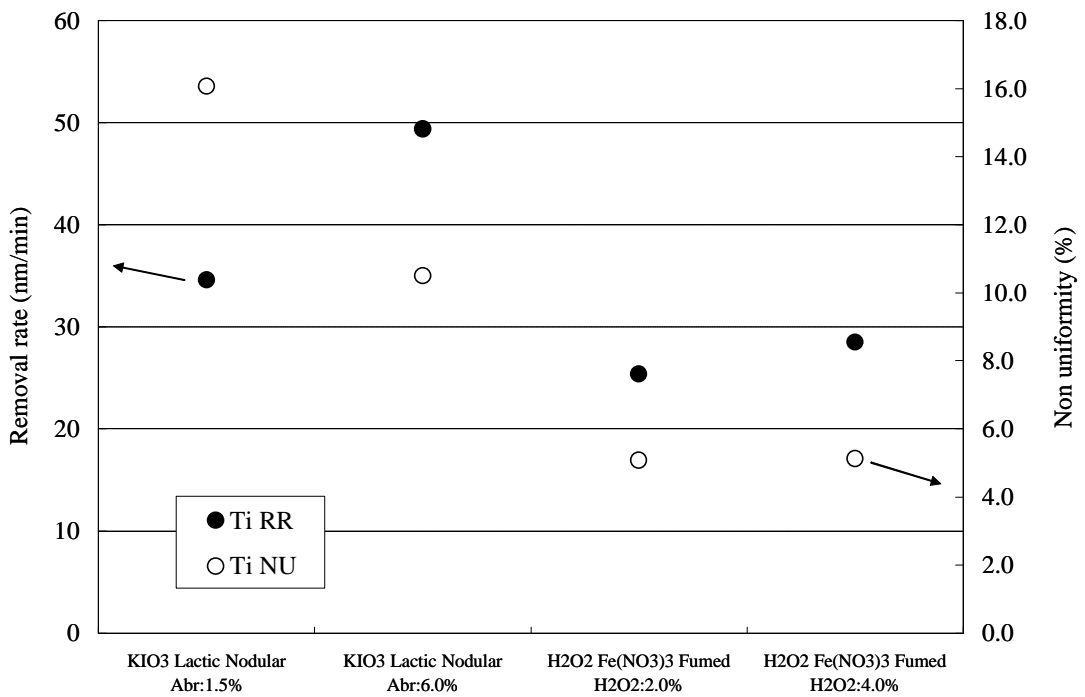


図 61 Ti の研磨レートと不均一性

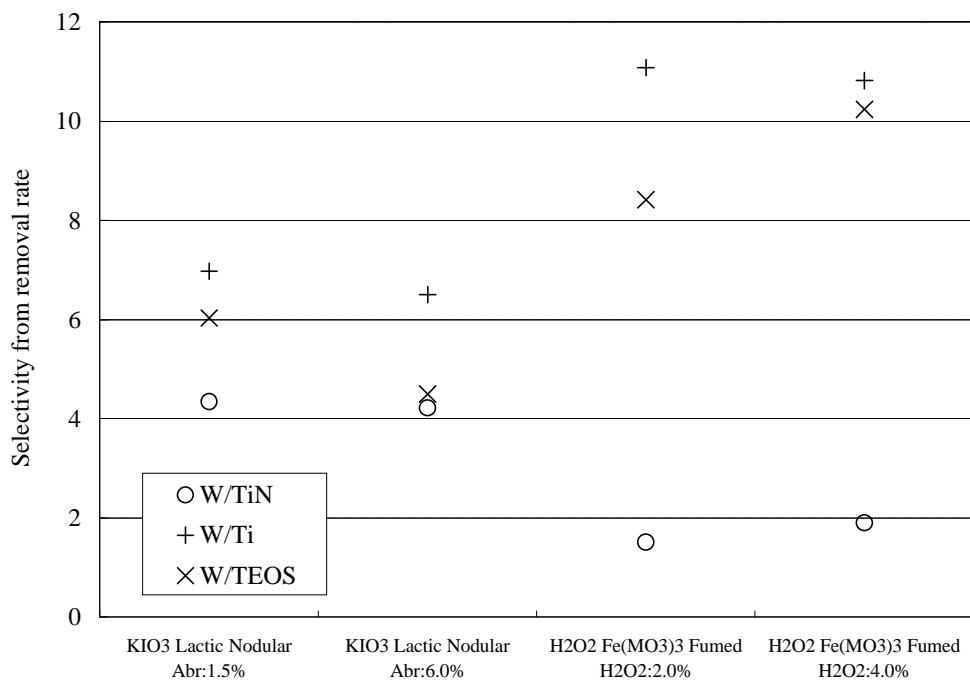


図 62 W とバリアメタル及び酸化膜との研磨選択比

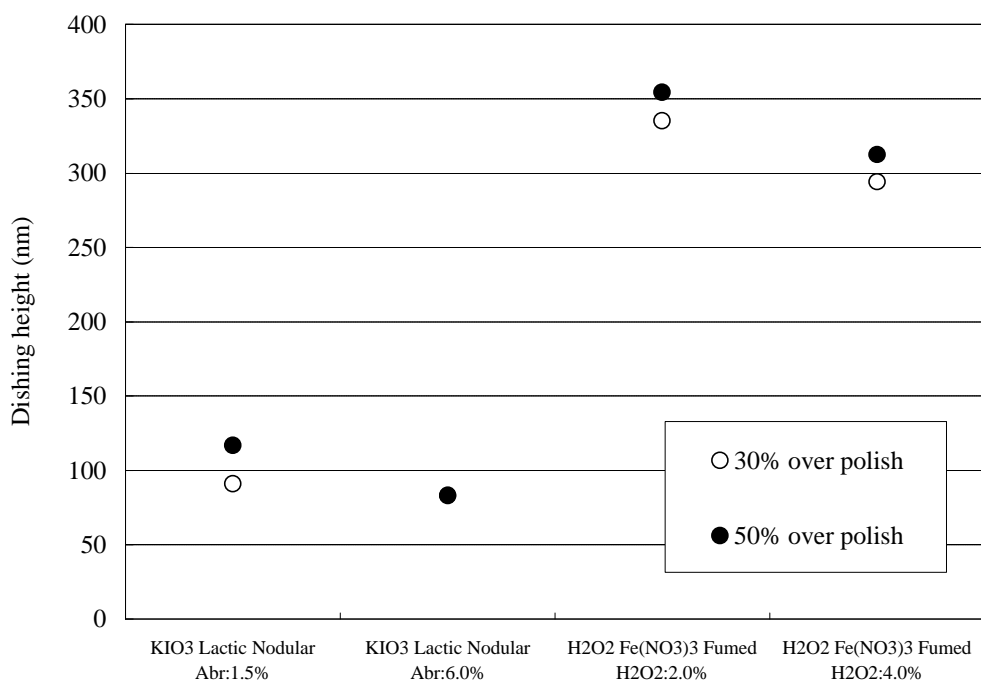


図 63 各種スラリーによる L/S=100 μ m/100 μ m 配線部のディッシング

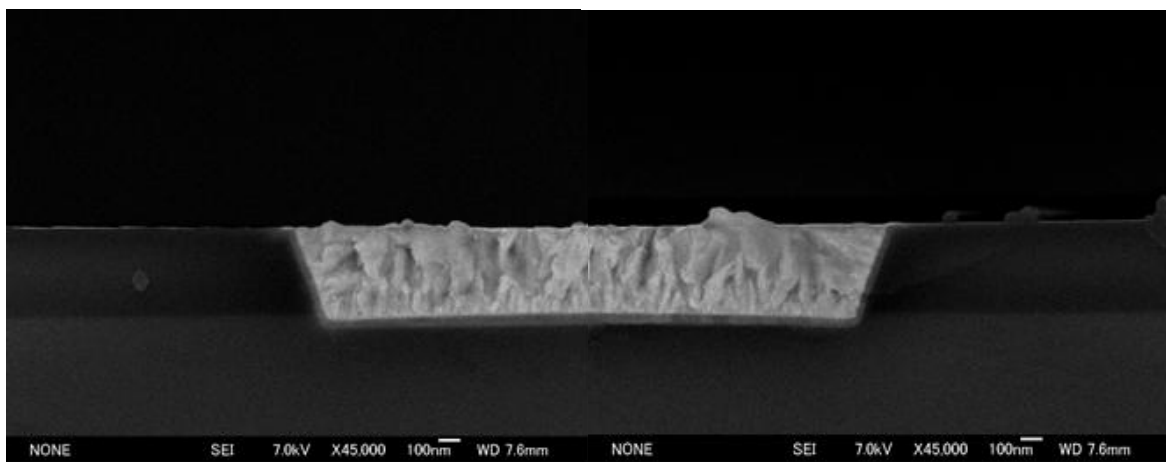


図 64 3.0% KIO_3 + 2.0% Lactic Acid + 1.5% Nodular colloidal silica
による研磨後ウエハー断面図 (線幅 1.5 μm)

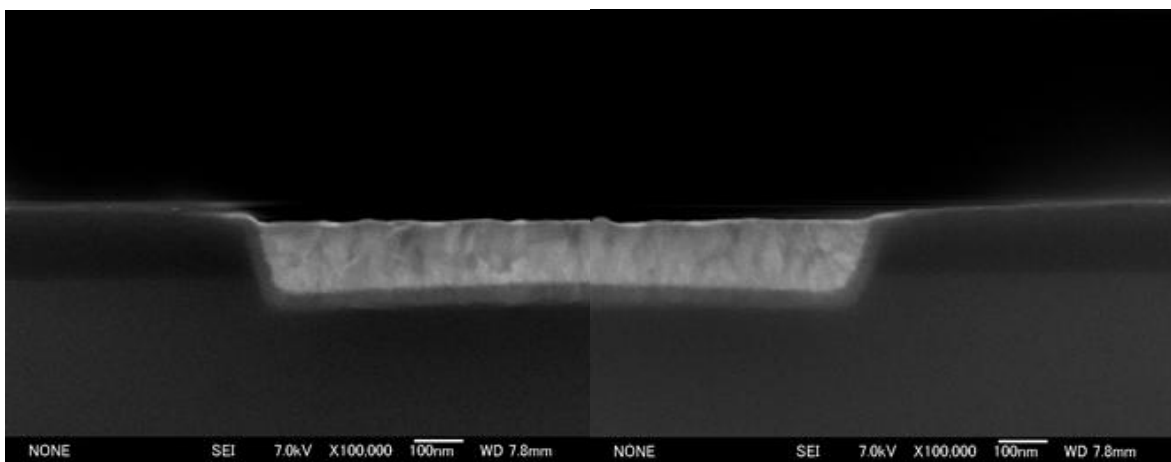


図 65 4.0% H_2O_2 + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + Malonic Acid + 3.0% Fumed Silica
による研磨後ウエハー断面図 (線幅 1.5 μm)

ただ、ウエハー表面の均一性については、W に対し化学的な高い腐食性を示す過酸化水素水 + 硝酸鉄系スラリーの方が良い傾向がある。一般的に、化学的研磨（エッチング）作用が強いスラリーを用いた方が、ウエハー平面方向の均一性は良化し、逆に垂直方向への段差は広がるとされている。つまり、 KIO_3 系スラリーにおいては、過酸化水素水 + 硝酸鉄系スラリーよりも機械的作用が強いスラリーであるために、段差解消性は良化する半面、均一性が悪化したと考えられる。今回の研究においては、W CMP に対し、 KIO_3 と有機酸及びこぶ型コロイダルシリカスラリーという、新しいスラリー組成について評価を行ってきたが、さらに研磨レート、均一性及びディッシングを最適化できる領域があると考えられ、特に、今回の組成に対し、W へのエッチング作用を持たせるような薬品を添加することによって、均一性とディッシングのバランスが取れるスラリーが開発できると考えられる。

4.5 まとめ

W CMP 用スラリーにおいては、耐食性の高い W に対し、腐食を向上させる酸化剤と機械的研磨作用の強い砥粒の選定が重要であることが確認された。従来の過酸化水素水 + 硝酸鉄系のスラリーは、酸化剤の触媒的な作用によって高い腐食性を有していたが、新しい酸化剤である KIO_3 に乳酸を pH 2 の条件で組み合わせることにより、ターフェルプロットによる W への腐食電位、腐食電流の評価から、従来の過酸化水素水 + 硝酸鉄系と同等の高い腐食作用が確認された。一方、砥粒においては、酸性側で高い研磨パフォーマンスを示すこぶ型コロイダルシリカが評価され、W CMP の分野においても、球状コロイダルシリカより高い研磨レートを示すことが確認された。また、研磨面に対して接触面積が大きくなる小粒子径のこぶ型コロイダルシリカが、研磨レートを向上させる上で非常に有利であることも確認された。そこで、高い腐食性が確認された KIO_3 + 乳酸の腐食液と機械研磨作用の高い 70nm のこぶ型コロイダ

ルシリカを組み合わせたスラリーを用い W CMP が行われた。その結果、W に対する研磨レートは、従来の過酸化水素水 + 硝酸鉄系スラリーと同等であり、下層の TEOS の研磨レートも非常に高くなることが確認された。従って、W とストッパ膜である TEOS との研磨選択比が低くなることによって、ディッシング量が小さい、良好な研磨面を得ることが出来た。従来の過酸化水素水 + 硝酸鉄系スラリーにおいては、化学研磨作用が強過ぎることで、初期表面の段差解消性は、低くなる傾向にあったが、新たな KIO_3 + 有機酸 + こぶ型コロイダルシリカの組み合わせでは、高い化学研磨作用を維持しながら、機械的な研磨作用が加わることにより、垂直方向の段差解消性は向上し、ディッシング量が従来よりも低くなる傾向が見られた。しかし、機械研磨性能が高くなることにより、ウエハー面上の均一性は、従来の過酸化水素水 + 硝酸鉄系スラリーに比べ若干劣る。従って、今後の KIO_3 系スラリーにおいては、研磨面に対する均一性向上を図るため、さらに化学作用の高い液を開発する必要があると考える。

(第 4 章のキーポイント)

1. KIO_3 を酸化剤として用いた場合、有機酸を組み合わせることによって W への腐食効果が向上する。
2. 有機酸の中でも乳酸を添加することによって、W に対し高い腐食効果を示す。
3. KIO_3 + 乳酸の腐食液は、pH 2 において W に対し高い腐食効果を示す。
4. KIO_3 + 乳酸 + こぶ型コロイダルシリカ系スラリーにおいては、従来の過酸化水素水 + 硝酸鉄系スラリーと同等の研磨レートが見られる。
5. KIO_3 + 乳酸 + こぶ型コロイダルシリカ系スラリーは、ストッパ膜となる TEOS 膜に対しても研磨レートが高く、W と TEOS の研磨選択性が低くなり、ディッシングが生じにくい。

第5章 こぶ型コロイダルシリカを用いた銅配線用研磨剤の開発

5.1 銅研磨の必要性

デバイスの信号の遅延は、トランジスタの遅延時間と配線遅延時間の和で表示され、微細化とともにトランジスタの遅延時間は改善される反面、配線の狭ピッチ化が急速に進むにつれて、 $0.18\mu\text{m}$ 以降のデバイスでは、配線遅延の影響が大きくなって来る。そこで、配線遅延を低減するためには、配線抵抗を低くするか、あるいは配線間容量を小さくすることが必要である。⁽⁴²⁾ 図 66 に、配線世代と信号遅延時間の関係を示す。⁽⁴³⁾ 表 14 に配線材料と絶縁材料の抵抗値及び比誘電率の比較を示す。⁽⁴⁴⁾ 最近、配線材料においては Al、W 配線に代わり、Cu が用いられるようになってきたが、Cu は、低抵抗 ($\rho = 1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) の金属であり、配線遅延の低減に対し、非常に効果的な配線材料の一つである。Cu の採用に伴い、絶縁材料も変化しつつある。特に、配線間容量を小さくする低誘電率膜 (Low-K 膜) が採用され、Cu 配線 + Low-K 膜といった新しいデバイス構造が確立されている。図 66 によれば、線幅 100nm の世代において Cu と比誘電率 2.0 の層間絶縁膜の組み合わせを導入することによって、従来の Al & SiO₂ に比べ、配線遅延は、1/4 ~ 1/3 に低減されている。⁽⁴⁵⁾ Cu の場合、ドライエッチングによる加工が困難であることから、必然的に Cu CMP を必要としたデュアルダマシン配線化が行われている。⁽⁴⁶⁾ Cu は、W と比較して軟質であり、Al と比較して、安定な表面酸化膜を形成しないことから、CMP による加工が容易であるとされている。⁽⁴⁷⁾ しかし、その反面 CMP 中あるいは、CMP 後に腐食されやすい特徴を持っているため、後で経時変化するような腐食を極力低減できる環境を作ることが、Cu 配線製造工程において重要となっている。図 67 に一般的な Cu 配線断面図を示す。⁽⁴⁸⁾ 現状の Cu 配線下においては、W プラグを使用せず、そのほとんどが、デュアルダマシン構造となっている。Cu 膜は、これまでの Al や W と異なり、イオン化スパッ

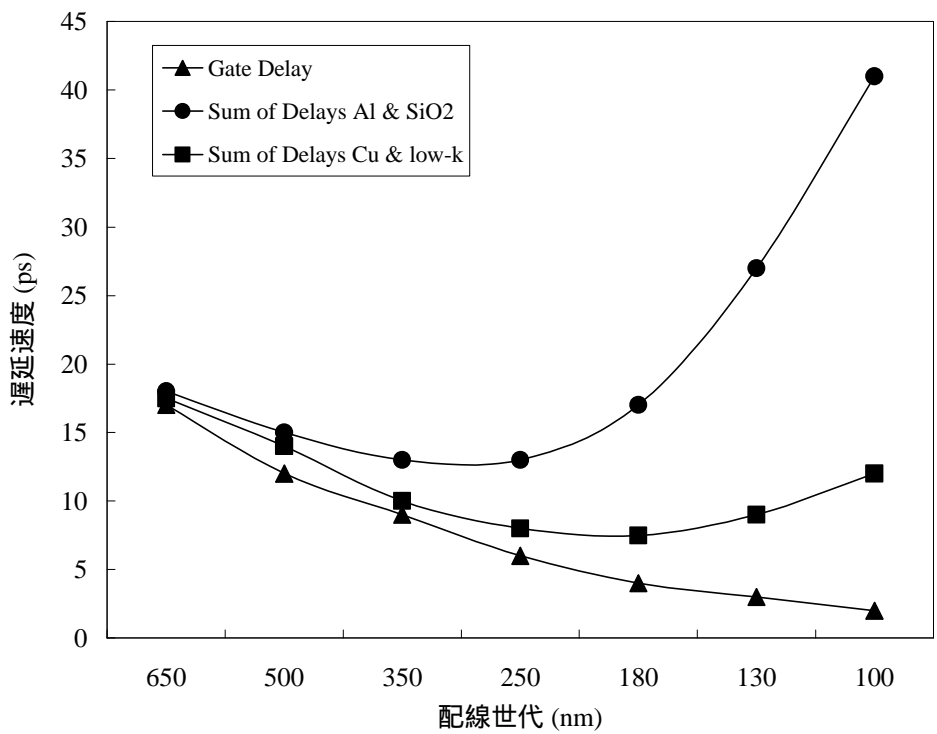


図 66 配線世代と信号遅延時間の関係

表 14 配線材料と絶縁材料の抵抗値及び比誘電率の比較

Al	3.0 μ cm
Cu	1.7 μ cm
SiO ₂	k = 4.0
low-k	k = 2.0
Al & Cu	0.8 μ thick
Al & Cu Line	43 μ Long

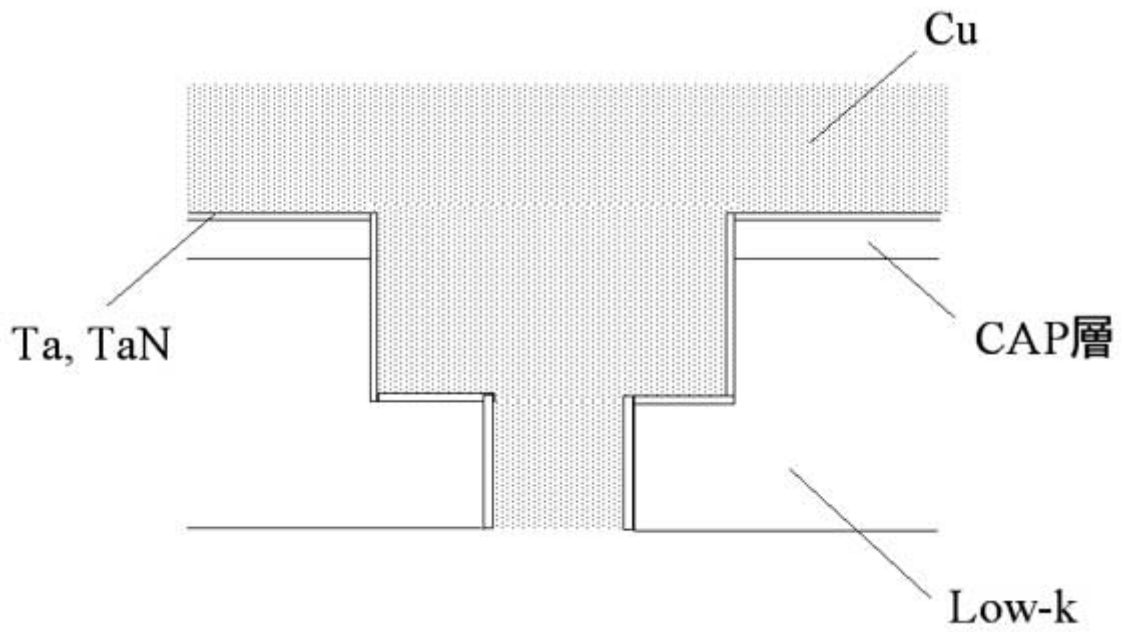


図 67 Cu / Low-K 配線断面図

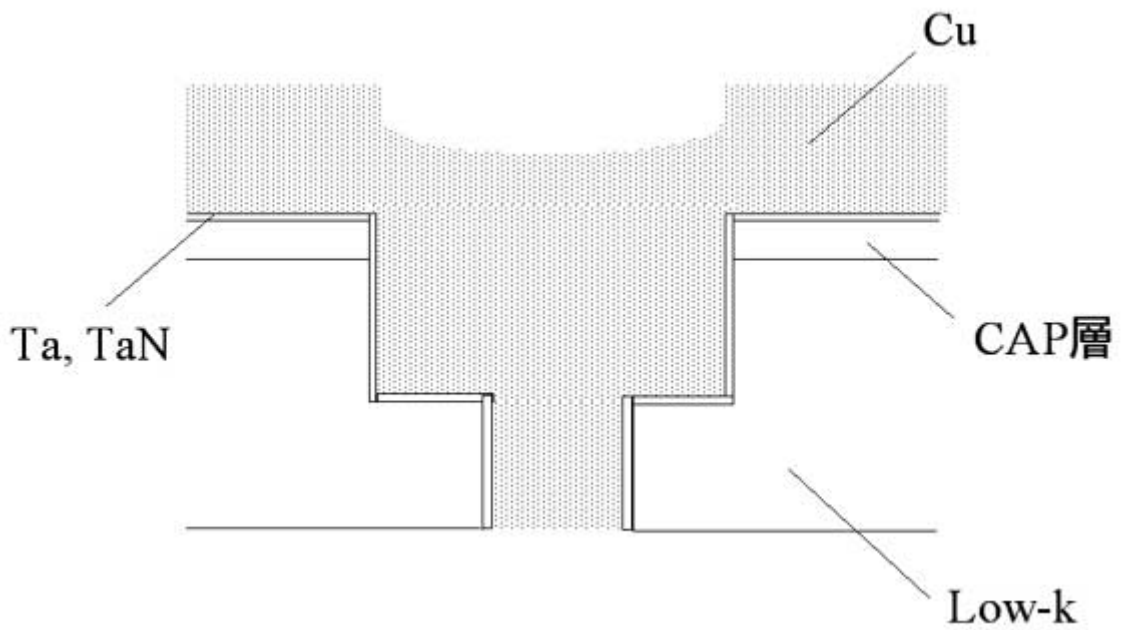


図 68 電解メッキ後の Cu 配線断面図

タ法によるシード Cu 膜を電極として、電解メッキ法により埋め込まれている。その下層には、拡散防止層として、Ta₂N、Ta 等のバリアメタルが埋め込まれ、さらにその下層には、吸湿性のある Low-K 膜を遮断するために、Cap 層が施されている。図 68 は、電解メッキ後の Cu 表面を示すが、電解メッキ法によって埋め込まれた Cu においては、その配線密度の違いにより、表層に多くの凹凸が生じ、確実に CMP によって、表面を平坦化する必要がある。⁽⁴⁹⁾ またこれまでの多層配線とは異なり、層数も 8 層 ~ 10 層に増加しており、CMP による平坦化においては、非常にスペックが厳しくなっているのが現状である。⁽⁵⁰⁾

5.2 現状の銅配線研磨工程

現状の Cu CMP においては、3 段階の工程が必要である。図 69、図 70、図 71 に工程別の Cu CMP の Cu 断面模式図を示す。1 段階目としては、Cu 膜だけの高速研磨であり、1000nm 程度の Cu 膜に対しての 1 分間に約 500nm ~ 1000nm 程度の研磨レートが必要となる。2 段階目としては、初期に 500nm 程度存在していた Cu の段差をほぼ完全に無くす精密研磨がメインであり Cu 膜の下層に存在するバリアメタルをエンドポイントとして行われる。最後の 3 段階目は、バリアメタルを完全に除去する仕上げ研磨であり、Cu の高さや Cap 層あるいは Low-K 層の高さを均一にすることが重要である。前節で述べたが、Cu CMP においては、いずれの工程においても CMP 中あるいは、CMP 後の Cu 膜への腐食性を十分配慮する必要がある。上記の 3 段階の CMP 工程においては、それぞれ Cu への腐食性を十分配慮されたスラリーが用いられている。Cu CMP において避けるべき欠陥としては、Cu 表面のエッチピット、砥粒の残存、ディッシング、エロージョン等が挙げられるが、特に 3 段階目の仕上げ工程においては、1、2 段階の工程に比べ全ての欠陥のレベルは、最も低く抑制される。しかしながら、1、2 段階に工程においても、欠陥が多く存在すると、

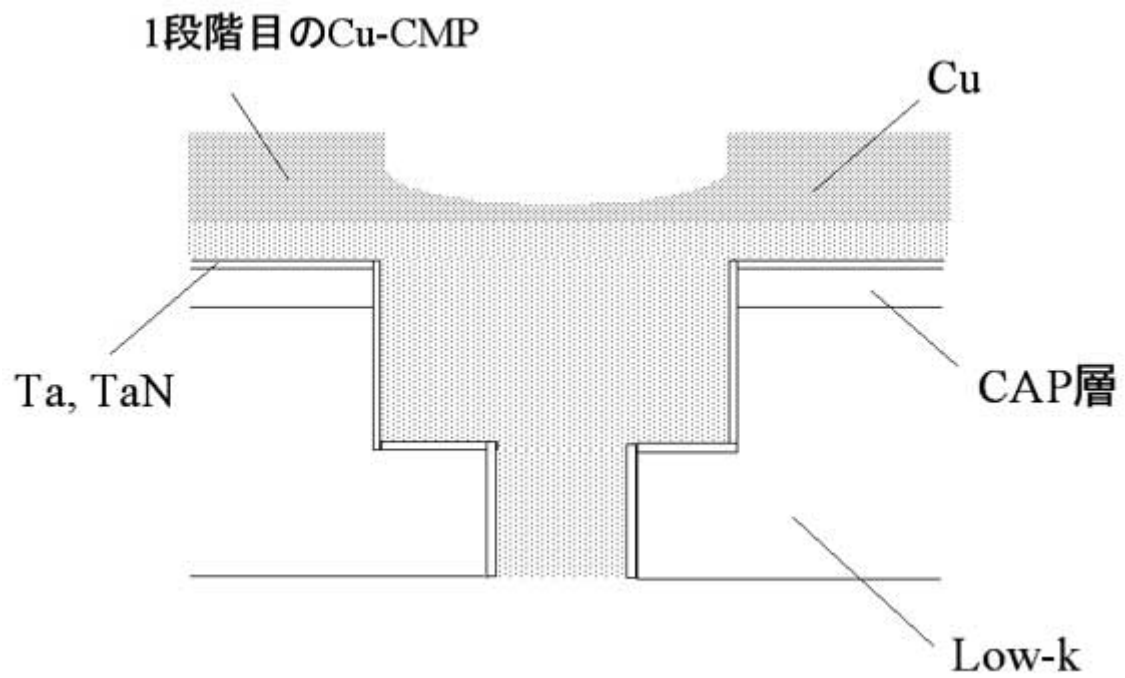


図 69 1 段階目の Cu CMP (高速研磨)

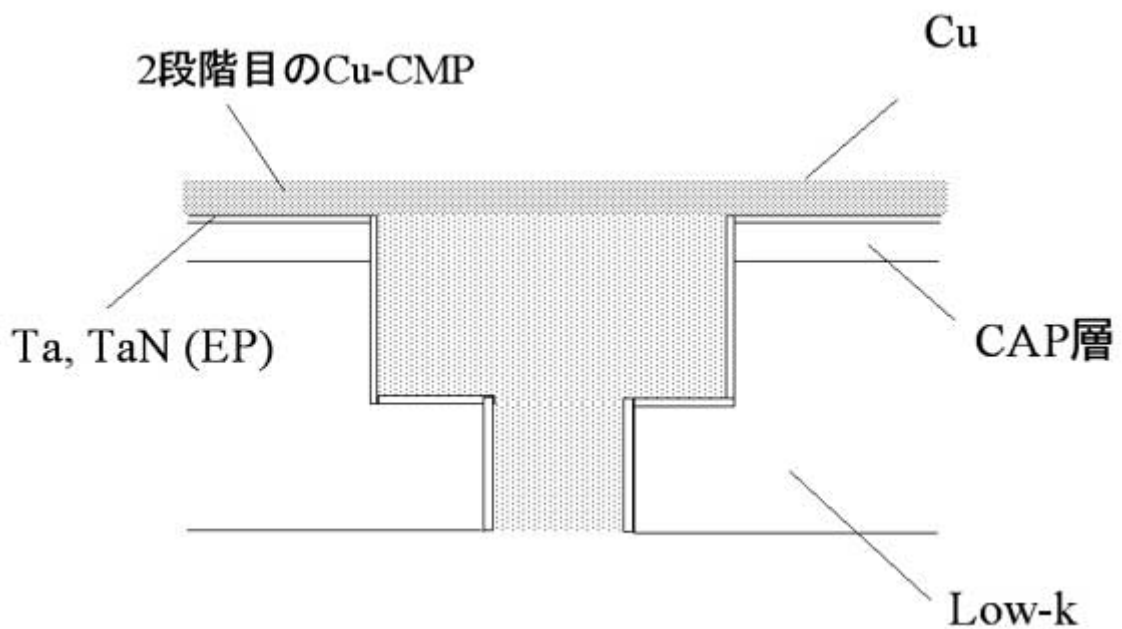


図 70 2 段階目の Cu CMP (精密研磨・・・バリアメタル終点)

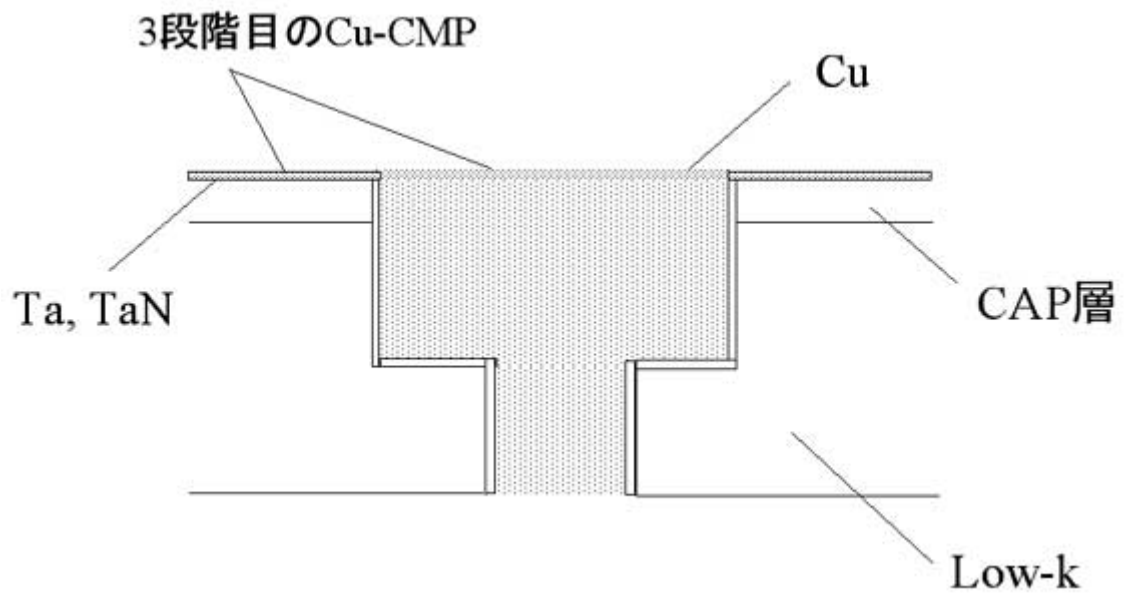


図 71 3段階目の Cu CMP (仕上げ研磨・・・バリアメタル除去)

仕上げ研磨に大きな影響を及ぼす可能性があるため、極力、欠陥を抑制することが望まれる。

5.3 銅研磨のメカニズム

前章までにも、酸化膜や W の CMP に対する研磨メカニズムについて述べてきたが、Cu CMP の研磨メカニズムにおいても、大きな相違点は無く、基本的には、スラリーを用いることによって Cu 表面に脆弱化させ、砥粒、圧力及び研磨速度を与えることによって機械的に研磨を進行させていると考えられている。⁽⁵¹⁾ しかしながら、Cu の場合、膜自体が腐食しやすく、エッチング性の高い液が用いられると、研削能力は向上する反面、表面精度の悪化が生じる。図 72 に Cu-H₂O 系のプールベダイアグラムを示すが、一般的に、Cu CMP スラリーにおいては、pH や研磨中の酸化還元電位によって、銅のエッチング作用が異なることが知られている。プールベダイアグラムにもあるように、Cu の状態においては、水溶性のイオンが生じる pH 領域や不溶性の酸化膜を生じる pH 領域が存在することが分かる。従って、エッチングを抑制するためには、このような Cu の状態図を把握し、エッチングされにくい領域、つまりは、Cu 膜が水溶性になりにくい pH 領域を見出すことが重要になってくる。⁽⁵²⁾ しかしながら、現在の Cu CMP に対して、特に一次研磨においては、非常に高い研磨レートが要求されており、単に pH をコントロールするだけでは、高い研磨パフォーマンスを生み出すことが出来ない。そこで、最近注目されているのが、Cu の防食剤をスラリーに添加することである。Cu に対する防食剤には、様々な化学種が存在するが、最も代表的なのが、ベンゾトリアゾール(BTA)である。⁽⁵³⁾ 図 73 に BTA 添加による Cu CMP の研磨メカニズムを示す。BTA は、Cu 表面に容易に錯体形成を促し、 $[\text{Cu}(\text{BTA})_4]^{2+}$ という水に不溶性の錯体を形成する。そのため、ある程度の量のエッチング剤が混入していても、Cu 表面は腐食されない非常に優れたケミカルである。⁽⁵⁴⁾

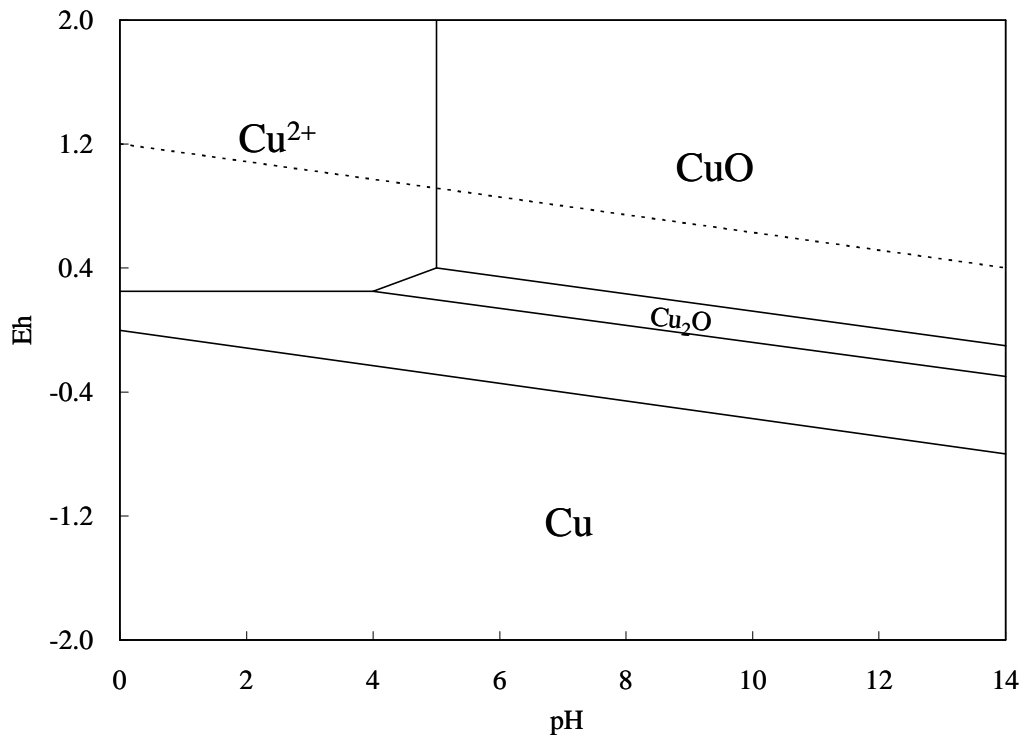


図 72 Cu-H₂O 系のプルベダイアグラム

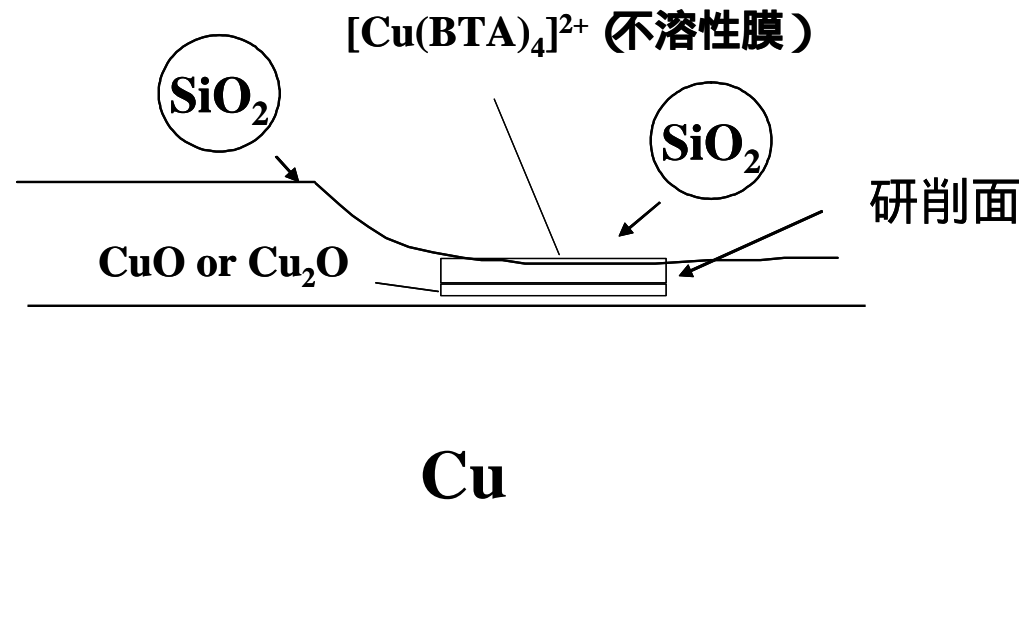


図 73 BTA 添加による Cu CMP の研磨メカニズム

図 74 に示すように、Wegb らは、硝酸が添加された酸性下のスラリーに対し BTA を添加し、Cu のエッチングレートの変化を測定しているが、0.01M といた極少量の BTA の添加で Cu のエッチングレートが、10 分の 1 程度まで抑制されていると報告している。⁽⁵⁴⁾ また Luo らは、0.3% ~ 3.0% のアンモニアが添加されたスラリーに対する BTA 添加の効果について検討しているが、表 15 に示すように、BTA の添加により銅の研磨レートはほとんど変化していないにもかかわらず、Cu のエッチングレートは、0.01M の BTA 添加で 10 分の 1 程度まで低減されている。⁽⁵⁵⁾

5.4 銅配線用高速研磨スラリーに対する添加剤の検討

現在の Cu CMP においては、下層の絶縁膜に Low-K 材を使用するケースが増加しているが、以前、絶縁膜に TEOS が採用されていた時代に用いていた高い圧力条件において、1 段階目の Cu CMP を行うと、バリアメタルと Low-K 膜の界面で、剥離が生じ、Cu 膜とバリアメタルが全面にわたって、剥がれ落ちる問題が指摘されている。従って、現在の Cu CMP においては、非常に低い圧力で、高い研磨レートを保持しながら、初期に存在する 500nm 程度の Cu 膜による段差を解消できる様なスラリーが必要とされている。そこで、本研究においては、1 段階目の Cu CMP に対し、低い圧力でも高速研磨を保持しながら段差解消性の優れる新しい Cu 用スラリーの開発を行うことにした。低圧条件において、高速研磨且つ段差解消性を得るために最も重要になるのが、スラリー中に含まれる腐食防止剤とキレート剤の種類と配合比である。これまで最も汎用的な Cu 用スラリーの腐食防止剤は、Cu に対して非常に強い不溶性の保護膜を形成する BTA である。しかし、BTA を使用すると、BTA による保護膜の密度が高くなり、研磨レートが極端に減少する傾向があったために、これまで BTA の溶液に対して、水溶性キレート剤である有機酸、アミノ酸及びアミン類等を添加することにより、Cu 表面を柔軟な膜にすることで高研磨レートを得ていた。⁽⁵⁶⁾

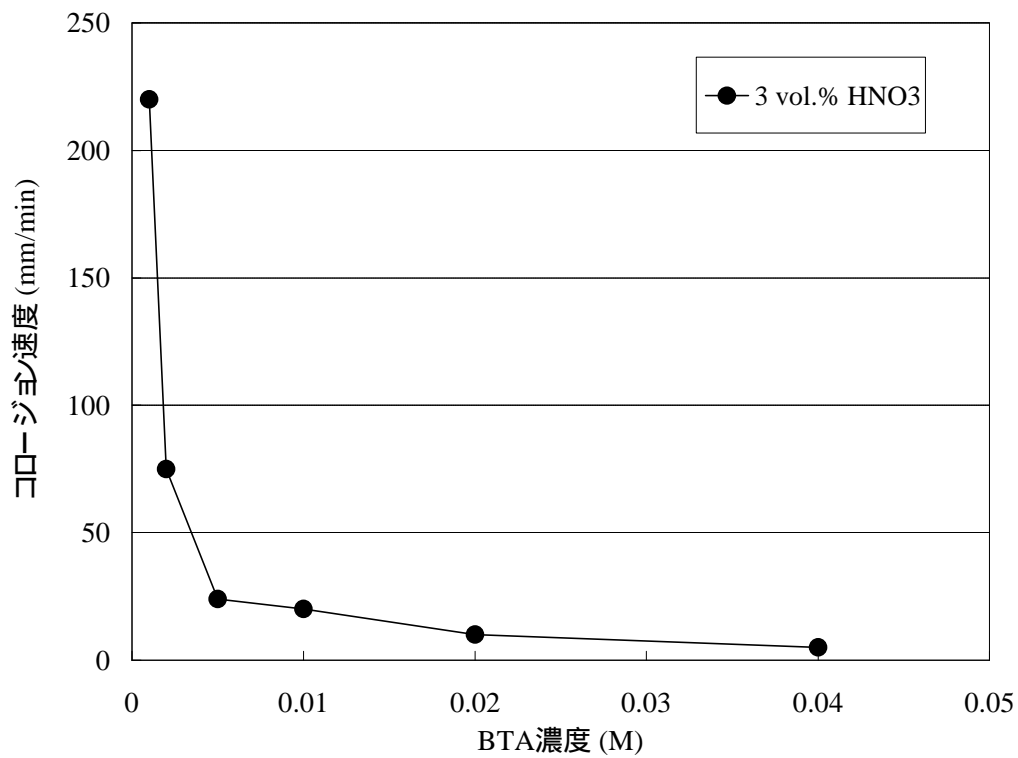


図 74 BTA 濃度と Cu 腐食速度の関係

表 15 BTA 濃度と Cu 腐食速度の関係

NH ₄ OH濃度 (%)	0.3	1.5	3	3	3	3
BTA濃度 (M)	0	0	0	0.001	0.005	0.01
研磨速度 (nm/min)	212	207	214	229	210	200
溶解速度 (nm/min)	12	30	29	8	3	3

しかし、現行の BTA と水溶性キレート剤の組み合わせにおいては、3psi 程度の研磨圧力で得ていた高研磨レートを 2psi 程度の低圧力で実現することが困難になってきたため、最近では水溶性キレート剤を多く添加する傾向がある。しかし、水溶性キレート剤を多く添加することで逆に、Cu に対するエッチング量を増加させ、Cu 表面の初期段差解消性を悪化させることが問題視されている。⁽⁵⁷⁾ そこで、BTA と組み合わせる新しいキレート剤として、以前から Cu の腐食防止剤として多く使用されてきたリン酸塩を採用し、Cu に対する腐食性の観点から腐食電流、腐食電位の評価を行い、圧力可変による研磨レート等の確認も同時に行うこととした。

5.5 銅表面への腐食評価

表 16 に各評価に用いた腐食防止剤と添加剤の組み合わせを示す。評価には、Cu CMP に対して、標準的なフォーミュレーションである過酸化水素水、BTA、リンゴ酸 (Malic acid) 及び球状コロイダルシリカを組み合わせたものを比較スラリーとし、新たにリン酸塩を添加したスラリー及び、腐食防止剤に水溶性の BTA 誘導体を添加したスラリーをそれぞれ用いた。図 75 に各スラリーによる Cu に対する腐食電流、腐食電位の評価模式図を示す。腐食電流、腐食電位の評価には、ポテンシostatとして北斗電工製 HSV-100 が用いられ、作用電極には、 1cm^2 の Cu ディスクと電極が一体となった EG&G 製の回転電極ローテータ Model 616 が用いられた。測定電位領域は、 $0.3\text{ V} \sim 0.5\text{ V}$ の範囲で行われ、 $20\text{mV}/\text{min}$ の電圧上昇速度におけるターフェルプロットを測定した。図 76 に、各スラリーの Cu に対するターフェルプロットを示す。また、表 17 に各スラリーの腐食電流、腐食電位を示す。BTA に対してリンゴ酸を加えたスラリーは、腐食電位が 0.47 V と最も高い値を示した。一方の腐食電流は、逆に $0.004\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と最も低く、Cu 表面に不溶性 BTA 膜が高密度で付着し、エッチングされにくい表面が生成されたことが考えられ、この条件では、研磨レートを向上させ

表 16 Cu に対する各評価に用いた腐食防止剤と添加剤の組み合わせ

Run#	Oxidizer	conc.	Inhibitor	conc.	Acid	conc.	Additive	conc.	Abrasive	conc.	pH
1	H ₂ O ₂	9.0%	BTA	0.3%	Malic	0.2%	-	-	Spherical	1.0%	3.1
2	H ₂ O ₂	9.0%	BTA	0.3%	Malic	0.2%	Phosphate	1.0%	Spherical	1.0%	3.1
3	H ₂ O ₂	9.0%	BTA derivatives	0.3%	Malic	0.2%	Phosphate	1.0%	Spherical	1.0%	3.1

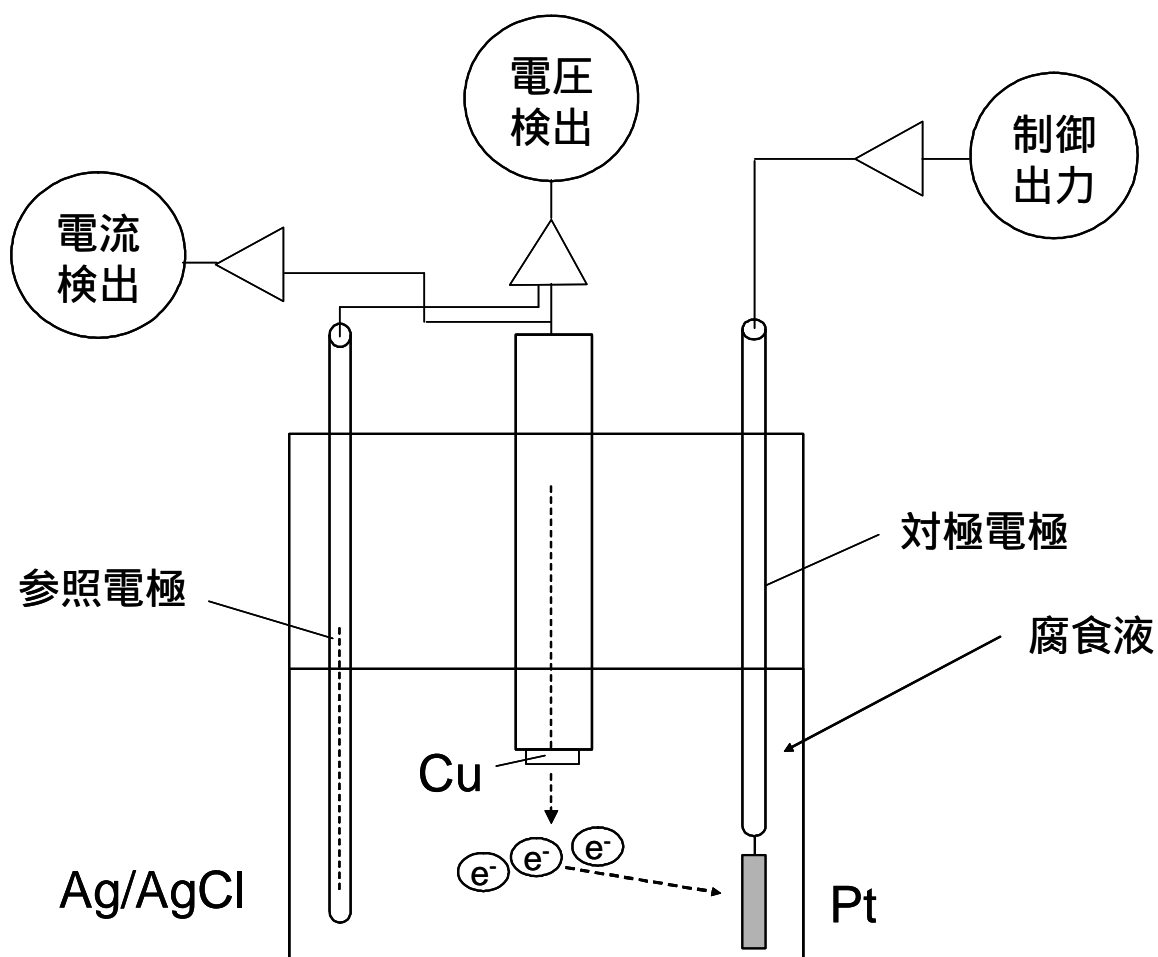


図 75 Cu の腐食電流、腐食電位測定装置の模式図

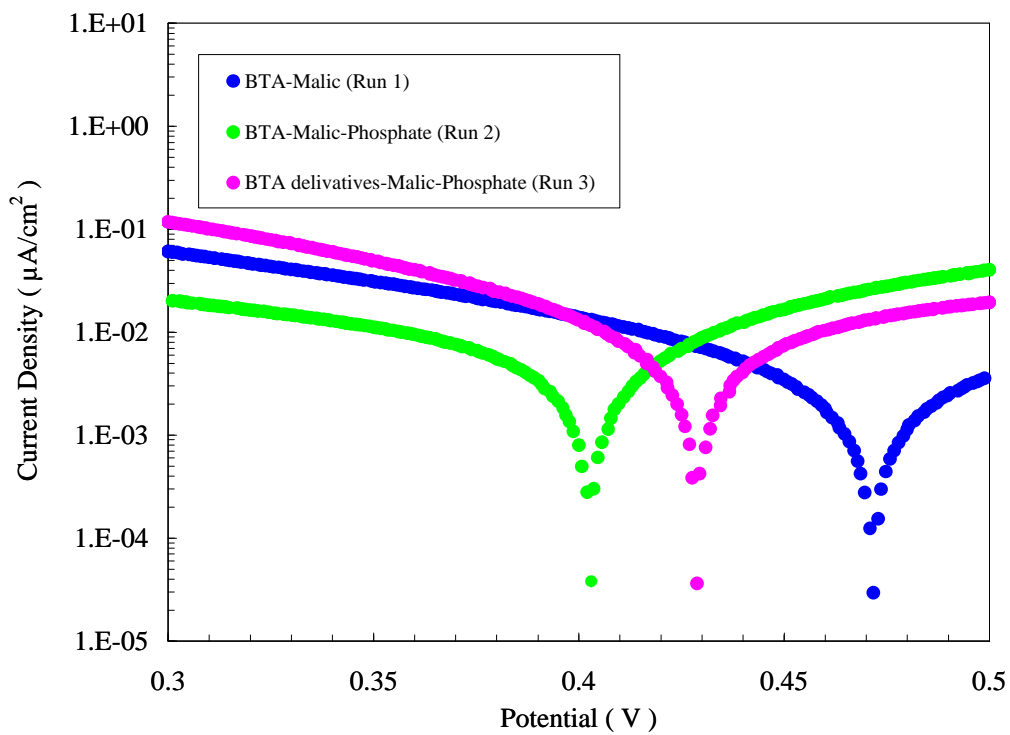


図 76 各スラリーの Cu に対するターフェルプロット

表 17 各スラリーによる Cu に対する腐食電位及び腐食電流

Run #	Slurry	E _{corr} (V)	I _{corr} (uA/cm ²)
1	BTA - Malic	0.47	0.004
2	BTA - Malic - Phosphate	0.40	0.006
3	BTA delivatives - Malic - Phosphate	0.43	0.01

ることが不可能であると推測される。次に、このスラリー組成に対し、1.0 %のリン酸塩を添加した時の腐食電位は、0.40 V とリン酸塩添加によって電位は低下し、腐食電流においては、 $0.006 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と向上し、リン酸塩添加によって、Cu 表面の BTA 層の密度が若干低下したことが推測される。一方、BTA の代わりとして、水溶性の BTA 誘導体を添加し、リンゴ酸及びリン酸塩を添加したスラリーに関しては、腐食電位は、0.43 V であったのに対し、腐食電流は、 $0.010 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とさらに向上していることから、Cu 膜表面において、高い密度で BTA 誘導体の保護膜が形成される一方、エッチングされやすい表面も同時に形成されていることが推測される。

5.6 リン酸塩及び水溶性ベンゾトリアゾールによる銅の研磨レートへの影響

次に、これらのスラリーを用いて、Cu の研磨レートの評価を行うことにした。研磨評価に対する研磨条件を表 18 に示す。研磨サンプルに 4cm X 4cm の Cu ブランケットウエハーを用い、2.2psi から 4.4psi の研磨圧力による Cu の研磨レートを測定することにより、研磨レートの圧力依存性について評価を行った。図 77 に、各スラリーによる研磨レートの圧力依存性を示す。BTA - リンゴ酸によるスラリーにおいては、低圧側で研磨レートは低く、圧力が高くなるに従い急激に研磨レートが上昇する特徴が見られる。BTA - リンゴ酸に、リン酸塩を添加したスラリーにおいては、低圧側で高研磨レートが見られ、圧力が上昇するに従い、直線的に研磨レートが向上している。BTA 誘導体を用いたスラリーは、低圧側で最も高い研磨レートがでているが、圧力に対する依存性は小さく、圧力増加に伴う研磨レートの増加率が、最も低くなることが確認された。以上の結果から、2psi 前後の低圧側で高速研磨できるスラリーの組成としては、BTA に対し、有機酸及びリン酸塩を添加したスラリー及び水溶性 BTA に有機酸及びリン酸塩を加えたスラリーが有用であることが分かった。図 78 に、腐食防止剤である BTA と有機酸及びリン酸塩が添加されたスラリーによる Cu

表 18 各スラリーの圧力依存性評価に対する研磨条件

Down Force	2.2 psi ~ 4.4psi
Platen Speed	100 rpm
Carrier Speed	60 rpm
Slurry Flow Rate	30ml/min

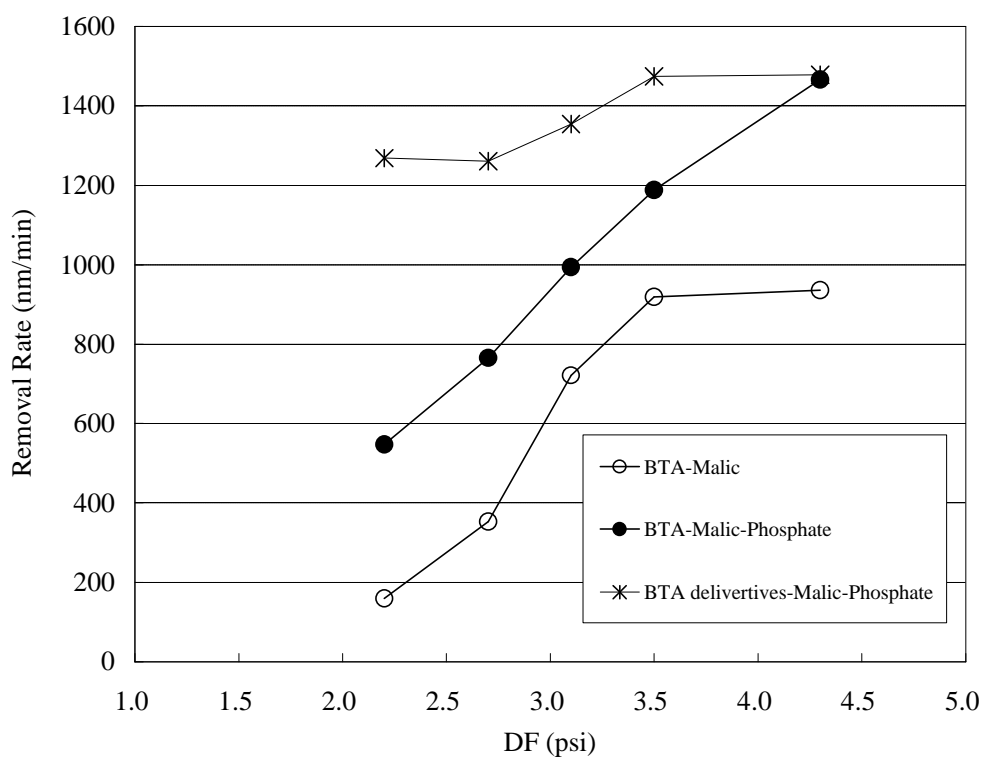
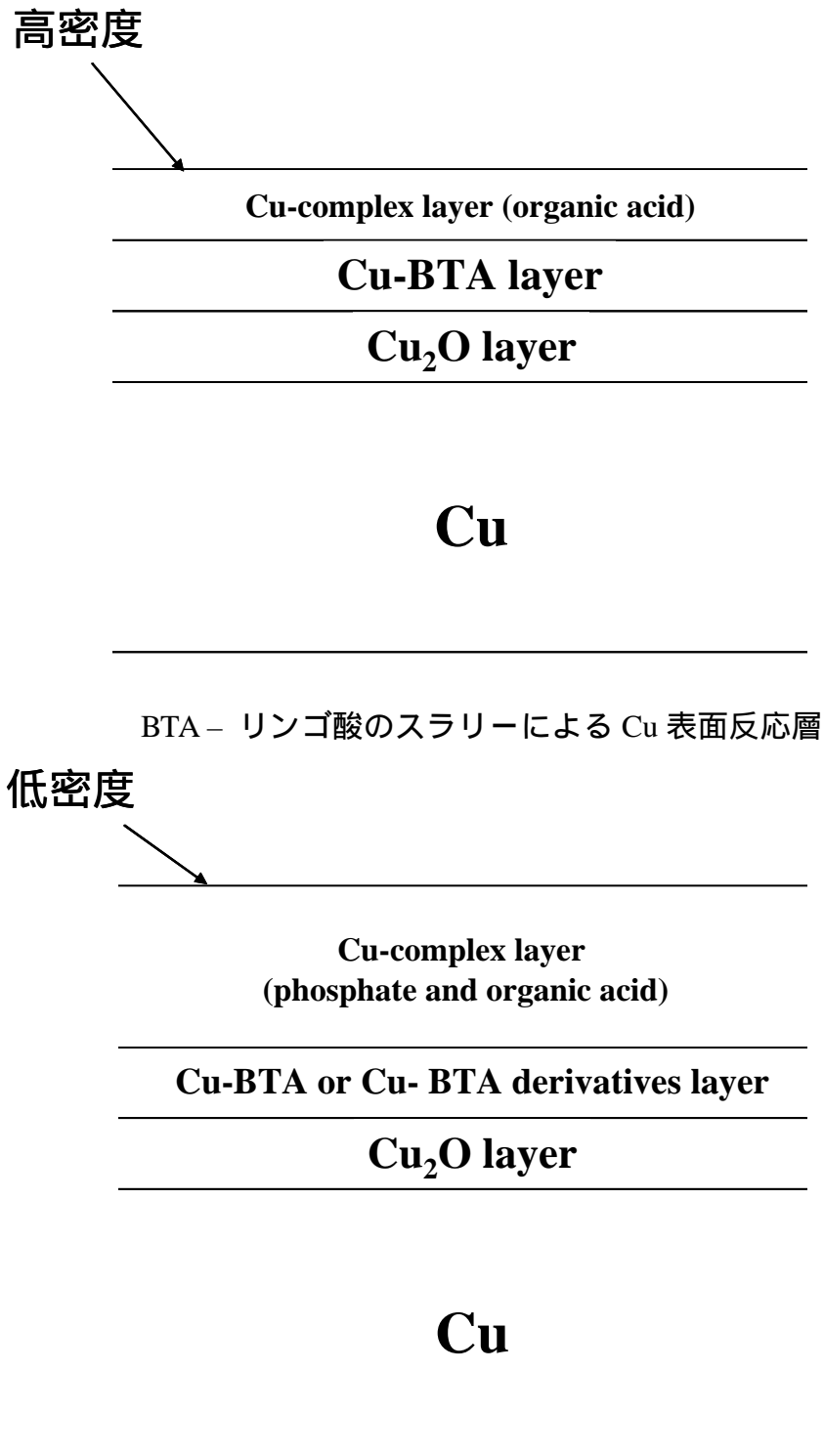


図 77 各スラリーの研磨レートの圧力依存性



BTA または BTA 誘導体 – リンゴ酸にリン酸塩が添加された時の Cu 表面反応層

図 78 腐食防止剤にキレート剤が添加されたスラリーによる Cu 表面の腐食状態

への腐食に対する模式図を示す。 BTA 系の Cu スラリーによる Cu 表面反応層の構造解析は、多く報告されており、中でも齊藤らは、過酸化水素水に BTA、有機酸等を添加した時に生成される最も下層の反応層は、 Cu_2O であり、その酸化された Cu の界面から Cu-BTA 層が生じ、最表面に比較的密度の低い Cu-有機酸の錯体層が広がると分光エリプソメータによる屈折率測定から分析している。⁽⁵⁸⁾ 従って、低圧においても比較的高い研磨レートが確認された BTA - リンゴ酸にリン酸塩を添加したスラリーや BTA 誘導体を用いたスラリーの場合、研磨中の Cu 表面状態としては、低圧研磨に適した低密度の Cu 反応層が生成されていると考えられる。

5.7 低圧研磨における段差解消性評価

前節で、BTA - リンゴ酸にリン酸塩を添加したスラリーや BTA 誘導体を用いたスラリーにおいては、低圧側で高研磨レートが確認されたが、一方、圧力の増加に対する研磨レートの上昇率が大きく異なることから、研磨前に段差が存在しているパターンウエハーの研磨において、段差解消性に影響すると推測される。 図 79 に、Cu 表面に存在する凹凸部に加わる圧力の関係を示す。 Cu 表面に存在する凹凸において、凸部に加わる外部からの圧力 P_1 と凹部に加わる圧力 P_2 との関係は、 $P_1 > P_2$ が成り立つ。 従って、圧力依存性の高いスラリーを用いて研磨すれば、凸部の研磨レートと凹部の研磨レートの差が大きくなり、確実に段差が早期に解消される。 しかし、圧力依存性の低いスラリーを用いた場合、凹部の研磨レートと、凸部の研磨レートの差は小さく、初期段差の解消性が遅くなることが分かる。 そこで、圧力依存性の異なる 2 つのスラリーを用い、8 インチ Cu パターンウエハーを研磨することによって、初期段差の解消性について評価を行うことにした。 研磨条件を表 19 に示す。 研磨圧力は、低圧の 2psi に固定された。 段差測定点は、ラインアンドスペースが、 $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ の Cu 配線密度が 50% のパターンで行われ、表面から各 300nm、700nm

表 19 段差解消性評価の研磨条件

Down Force	2 psi
Platen Speed	80 rpm
Carrier Speed	60 rpm
Slurry Flow Rate	150 ml/min

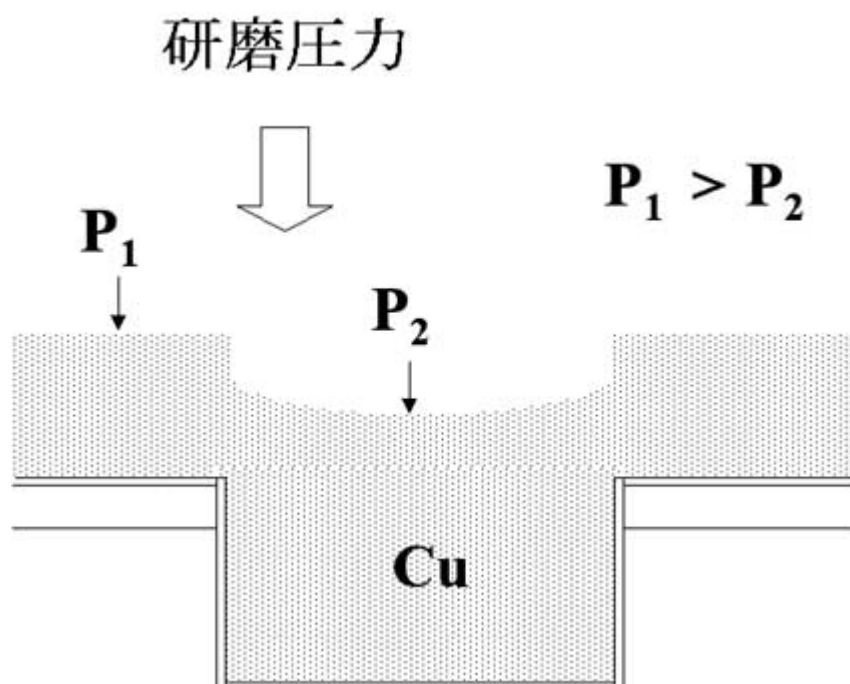


図 79 Cu 表面の凹凸部に加わる圧力の関係

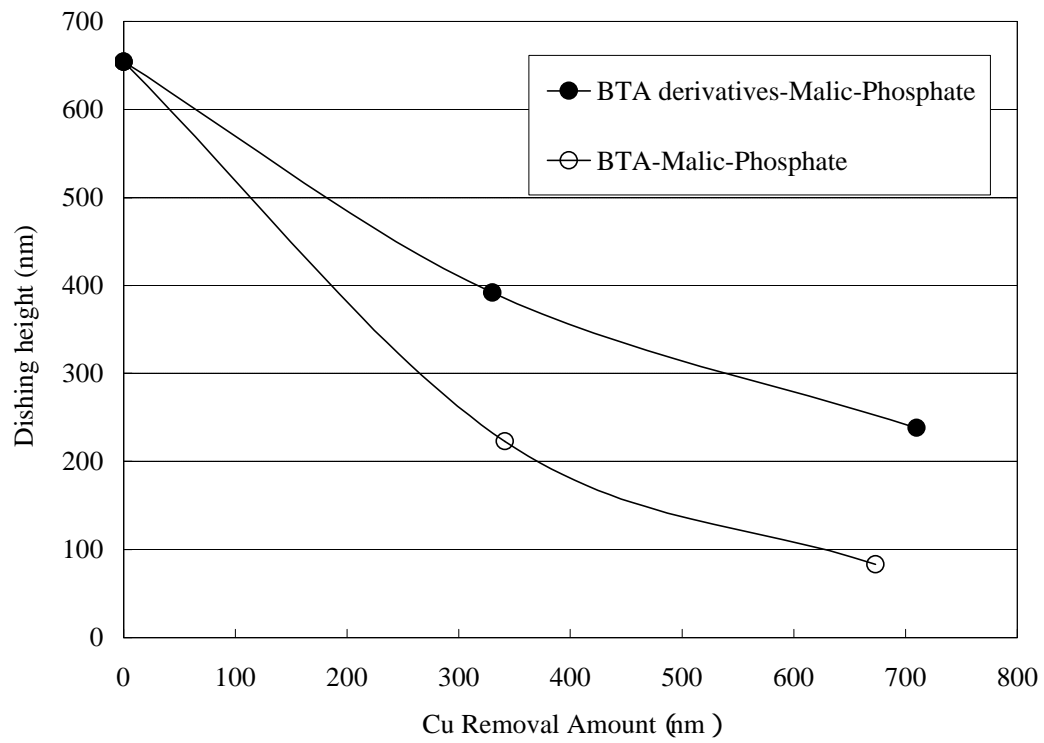
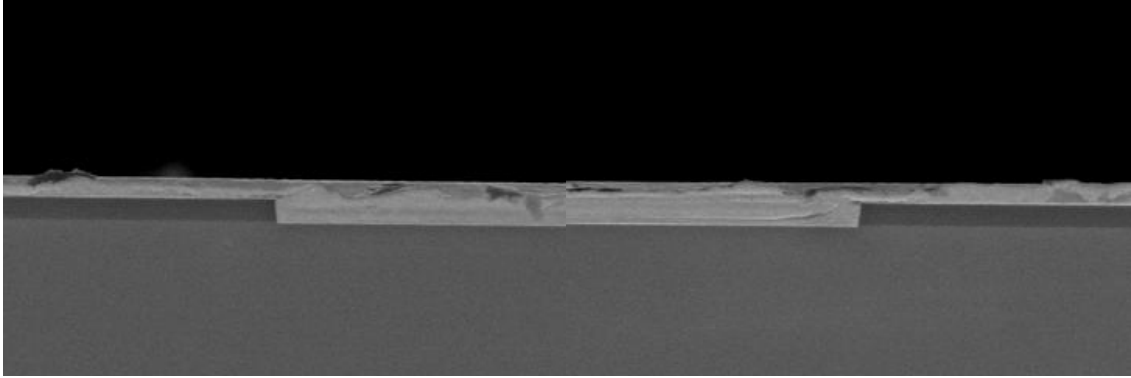


図 80 BTA 誘導体及び BTA 系スラリーによる Cu の初期段差解消性

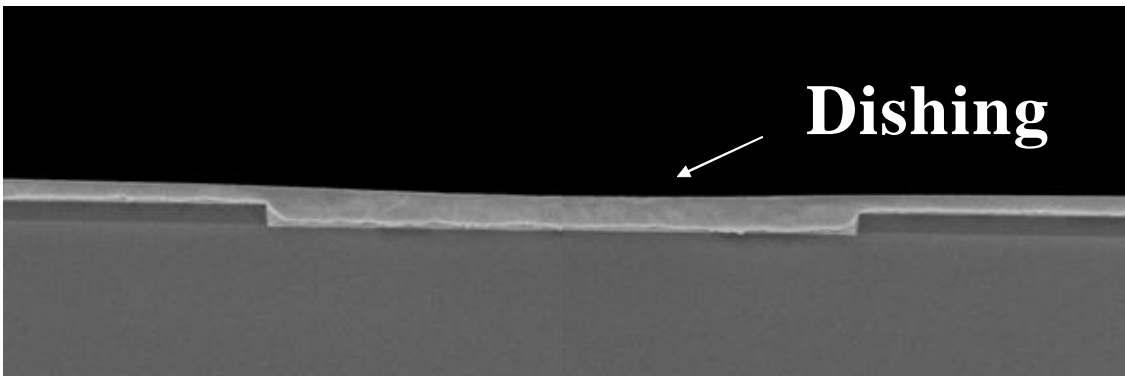
研磨した時点における配線部の段差を KLA-Tencor 製の表面プロファイラー P-12 によって測定した。図 80 に 100 μ m/100 μ m の Cu 配線における段差解消性の評価結果を示す。BTA 系スラリーを用いた場合には、初期段差の解消性が顕著であり、700nm 研磨時には、620nm の初期段差に対し、83nm の段差しか残っておらず、図 81 の断面写真からも、Cu パターン部における均一性が非常に良いことが確認された。一方、水溶性の BTA 誘導体系スラリーを用いた場合、BTA 系スラリーに比べ、段差解消性が悪く、700nm 研磨時に残った段差は、238nm であり、図 81 の断面写真から、皿型の形状をしたディッシングが生じることが確認された。従って、圧力依存性の高い BTA - リンゴ酸にリン酸塩を添加したスラリーは、低圧条件における研磨レートが高く、段差解消性においても非常に優れていることが分かった。

5.8 こぶ型コロイダルシリカ砥粒の添加による銅研磨への影響

こぶ型コロイダルシリカは、酸性条件下における酸化膜 CMP、タングステン CMP における研磨レートを向上させる砥粒として非常に有用である。従って、酸性条件を必要とする Cu CMP に対しても研磨レートを向上させることが可能であると推測する。そこで、これまで評価してきた BTA - リンゴ酸にリン酸塩を添加した Cu 腐食液に対し、こぶ型コロイダルシリカを添加し、球状コロイダルシリカとの研磨レート比較を行うことにした。評価に用いたスラリーの組成を表 20、研磨条件を表 21 に示す。研磨試料には、4cm X 4cm の Cu プランケットウエハーを用い、評価においては、1psi ~ 7psi の圧力を変化させることにより、各スラリーの研磨性能を確認した。図 82 に、こぶ型コロイダルシリカと球状コロイダルシリカによる研磨レート比較を示す。最も低圧である 1psi においては、研磨レートの差はほとんど見られないが、研磨圧力が上昇するに伴い、こぶ型コロイダルシリカと球状コロイダルシリカの研磨レート差が大きくなっていることが確認できる。Cu CMP においては、機械的な研磨作用よ



BTA - Malic - Phosphate 系スラリー



BTA derivatives - Malic - Phosphate 系スラリー

図 81 高速研磨スラリーによる 700nm 研磨時の Cu パターン断面写真

表 20 Cu 評価に対するこぶ型シリカと球状シリカのスラリー組成

Run #	Liquid	Abrasive (silica)	conc.	pH
1	BTA - Malic acid - Phosphate	Nodular	1%	3.1
2	BTA - Malic acid - Phosphate	Spherical	1%	3.1

表 21 こぶ型シリカと球状シリカの Cu 研磨評価条件

Down Force	1 psi ~ 7 psi
Platen Speed	100 rpm
Carrier Speed	60 rpm
Slurry Flow Rate	30 ml/min

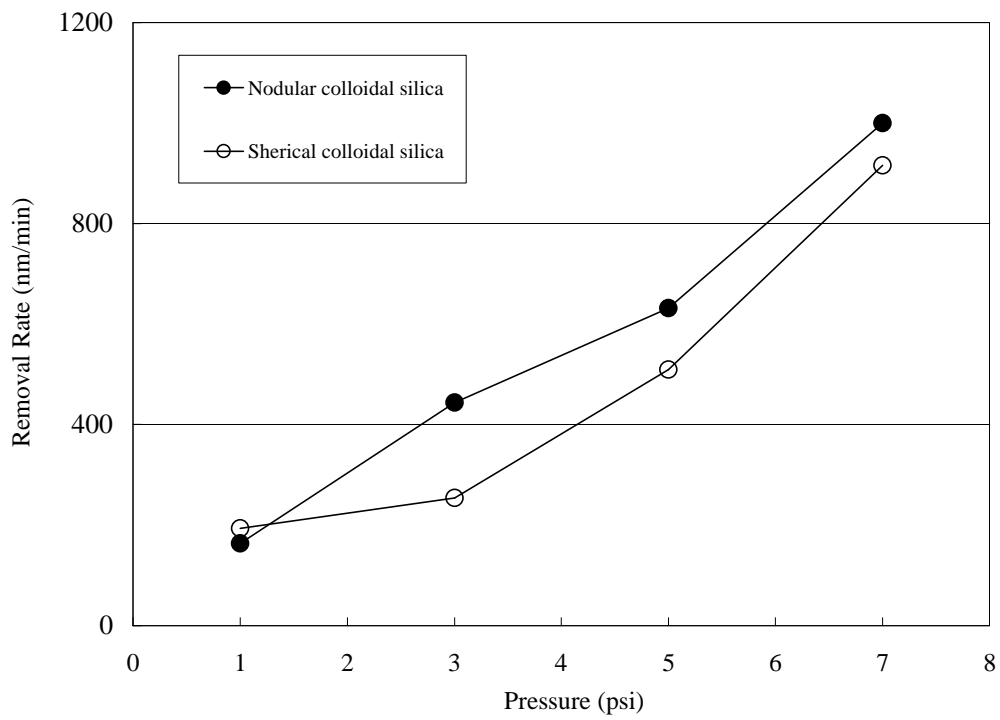


図 82 こぶ型シリカと球状シリカの Cu 研磨レート比較

りも化学的に Cu 表面を脆弱化させて研磨する作用が支配的であるため、Cu スラリー中の砥粒濃度は、他の CMP スラリーに比べ低く抑えられている。今回の試験においても、砥粒濃度は 1% 程度の低濃度に抑えられており、低圧側では、砥粒による研磨の寄与は、非常に小さいと考えられる。しかし、高圧側になると、砥粒による研磨の寄与が大きくなるため、特に酸性条件下で機械的研磨作用が強くなるこぶ型コロイダルシリカの方が、球状コロイダルシリカよりも高い研磨レートを示すと考えられる。

5.9 まとめ

Cu CMP においては、下層の Low-K 材が、従来の TEOS に比べ元来脆弱な材質であることから低圧での CMP が必要とされている。しかし、従来からスラリー中に含有されている BTA と水溶性キレート剤の組み合わせにおいては、低圧下での高速研磨が困難であるため、本試験においては、リン酸塩、水溶性の BTA 誘導体及び酸性条件下で高い研磨性能を示すこぶ型コロイダルシリカをスラリーに添加することで、研磨中、Cu 表面上で生成される反応層を柔軟な層にして機械的に研磨するといった新しい Cu CMP コンセプトを提案し、次世代の Cu CMP に対するスラリーフォーミュレーションの検討を行った。腐食液の選定においては、BTA - リンゴ酸系の液に対し、リン酸塩を添加した腐食液と水溶性の BTA 誘導体が添加された腐食液が評価されたが、リン酸塩を添加した腐食液に関しては、Cu に対する腐食電流が若干増加し、腐食電位は、大きく低下することが確認された。一方、水溶性の BTA 誘導体が添加された腐食液に関しては、腐食電流が大きく増加し、腐食電位は、若干減少する傾向が見られた。従って、リン酸塩が添加された腐食液は、Cu に対してエッチングを与えないが、Cu 表面に研磨されやすい脆弱な Cu 錯体層を与える効果があり、水溶性の BTA 誘導体を用いた場合は、Cu 表面に水溶性の錯体が生成され、若干ではあるが

エッチング効果が伴うことが確認された。次に、リン酸塩及び水溶性の BTA 誘導体をそれぞれ添加した腐食液に、球状のコロイダルシリカが添加されたスラリーを用い研磨レート評価を行ったところ、リン酸塩を添加したスラリーに関しては、研磨圧力に対し研磨レートが直線的に向上するプレストニアンの関係が確認された。しかし、一方で、水溶性の BTA 誘導体が添加されたスラリーは、研磨圧力に対する研磨レートの増加傾向が低く、圧力依存性の低いスラリーであることが確認された。さらに、Cu のパターンウエハーを用いた研磨試験では、Cu の初期段差解消性について評価が行われ、リン酸塩が添加されたスラリーは、高い段差解消性を示し、BTA 誘導体を添加したスラリーの場合は、低い段差解消性を示すことが確認された。研磨後のパターン断面 SEM 像からも、リン酸塩添加スラリーにおいては、比較的均一な研磨がされることが確認されたが、水溶性の BTA 誘導体を添加したスラリーの場合、200nm 程度の大きなディッシングが観察された。従って、水溶性の BTA 誘導体が添加されたスラリーは、Cu に対して化学的な研磨作用の強いスラリーであるために、研磨レートは高い値を示すが、研磨後の表面精度は悪くなるスラリーであると言える。一方で、BTA - リンゴ酸系の腐食液にリン酸塩を添加したスラリーは、2psi という従来よりも低い圧力において高い研磨レートを示す一方で、段差解消性も非常に良好であることから、機械的研磨作用と化学的研磨作用が、上手くかみ合ったスラリーであると言える。さらに、酸性領域で非常に高い研磨作用を示すこぶ型コロイダルシリカをリン酸塩が添加された腐食液に添加し、Cu CMP に対して研磨レートの評価を行った。Cu CMP に使用する砥粒濃度は、通常 1% 程度であり、砥粒における研磨への影響は非常に小さいとされているが、こぶ型コロイダルシリカを用いることによって研磨レートは 10% ~ 20% 向上することが確認され、リン酸塩と共に加えることにより、低圧においても、初期段差を解消しながら高い研磨レートを示すスラリーであることが確認された。

(第5章のキーポイント)

1. BTA + リンゴ酸 + リン酸塩系の腐食液は、銅に対し高い腐食効果がある。
2. BTA + リンゴ酸 + リン酸塩系の腐食液は、銅表面に不溶性膜を作る。
3. 水溶性 BTA + リンゴ酸 + リン酸塩系の腐食液は、高い腐食効果を示すが、若干エッチング作用が見られ、不溶性の膜を作りにくい。
4. BTA + リンゴ酸 + リン酸塩系の腐食液は、研磨レートに関して圧力依存性があり、段差解消性に富む。
5. 水溶性 BTA + リンゴ酸 + リン酸塩系の腐食液は、化学的作用が強く働き、研磨レートに対する圧力依存性が低く段差解消性が悪い。
6. 砥粒にこぶ型コロイダルシリカを添加することにより、研磨レートは 10% ~ 20% 向上する。

第6章 総括

6.1 結論

1990年代に半導体プロセス加工の一つとしてCMPが開発されて以来、デバイスに対する高集積化、多層配線化がますます高まってきている。近年、CMPの高精度化は、絶縁膜や金属配線材料に対して多く見られるようになり、研磨装置、研磨スラリー及び研磨パッドの高性能化が図られるようになった。高精度・高研磨レートのCMPによる研磨性能を確保するためには、特にスラリーの高性能化を図る必要があり、スラリー中に含まれる砥粒と化学液を改善していく必要がある。このような背景から、本研究においては、CMP用スラリーに最も多く使用されるシリカ砥粒に着目し、酸化膜CMP用として典型的なフュームドシリカスラリーの粗大粒子除去方法に対する検討及び最近開発され注目されているこぶ型コロイダルシリカをベースとした酸化膜、W、Cu用スラリーの開発を行った。第1章では、現状のCMP技術の問題点について詳細に説明し、本研究の目的と本論文の構成について述べた。第2章では、酸化膜CMPに使用するフュームドシリカの各粒子径に対する沈降性と分散性の違いに着目し、スクラッチ欠陥に悪影響を及ぼす $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を静置沈降させることについて検討を行った。静置沈降法においては、 $1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子を選択的に除去することが可能であり、従来のフィルトレーション法より安定な分級性能が確認された。静置沈降によって粗大粒子が除去されたフュームドシリカスラリーの酸化膜に対する研磨性能においては、高研磨レートを保持しながら、研磨後のスクラッチを大幅に低減することが確認され、酸化膜用スラリーのスクラッチ対策としての非常に有用な精製方法であることが分かった。第3章では、ゾルーゲル法によって合成されたこぶ型コロイダルシリカ砥粒の特異的な性質とCMPへの影響について評価を行った。こぶ型コロイダルシリカは、球状コロイダルシリカやフューム

ドシリカに比べ、粒子表面に多くの活性なシラノール基を有するために、アルカリ雰囲気下で、砥粒の表面近傍が膨潤する傾向が見られた。従って、アルカリ条件下の酸化膜 CMP においては、こぶ型コロイダルシリカの砥粒としての機械的研磨能力が失われ、研磨レートが低下する傾向が確認された。一方、酸性条件下におけるこぶ型コロイダルシリカは、アルカリ雰囲気下における粒子状態と異なり、非常に安定な状態を維持し、酸化膜に対する研磨レートが高くなることが確認された。また、酸性条件下における各種シリカの研磨性能では、シラノール密度と研磨レートに高い相関関係が成立することが確認され、酸性条件下で行われる CMP に対しては、シラノール密度の高いこぶ型コロイダルシリカが有効であること結論した。第 4 章においては、新しい酸化剤と有機酸の組み合わせによる W の腐食評価とこぶ型コロイダルシリカを用いた低ディッシング W CMP 用スラリーの開発について述べた。耐食性の高い W に対し、従来の過酸化水素水 + 硝酸鉄系のスラリーは、硝酸鉄の触媒作用により高い腐食作用を生じ、高い研磨レートを得ていたが、その反面、研磨後のディッシングが問題視されていた。そこで、新たな酸化剤として KIO_3 を使い、乳酸を添加して pH 2 にすることで液自体の酸化力が向上し、従来の過酸化水素水 + 硝酸鉄系のスラリーと同等の W に対する腐食作用が確認された。一方、砥粒においては、こぶ型コロイダルシリカについて評価され、W CMP の分野においても、球状コロイダルシリカより高い研磨レートを示すことが確認された。また、研磨面に対して接触面積が大きくなる小粒子径のこぶ型コロイダルシリカが、研磨レートを向上させる上で非常に有利であることも確認された。高い腐食性が確認された KIO_3 + 乳酸の腐食液と機械研磨作用の高い 70nm のこぶ型コロイダルシリカを組み合わせたスラリーは、W に対する研磨レートを向上させ、従来の過酸化水素水 + 硝酸鉄系スラリーと同等であり、下層の TEOS の研磨レートも非常に高くなることが確認された。また、W とストッパ膜である TEOS との研磨選択比が低くなることにより、ディッシング量

が小さい良好な研磨面を得ることが出来た。従来の過酸化水素水 + 硝酸鉄系のスラリーにおいては、化学研磨作用が強過ぎることで、初期表面の段差解消性は、低くなる傾向にあったが、 KIO_3 + 乳酸 + こぶ型コロイダルシリカの組み合わせでは、腐食液の高い化学研磨作用とこぶ型コロイダルシリカの機械的な研磨作用が加わることにより、垂直方向の段差解消性は向上し、ディッシング量が状来よりも低くなることが確認された。第5章では、低研磨圧力で高研磨レートを与え、段差解消性に優れるCu CMP用スラリーの開発について述べた。従来のCu用スラリーは、腐食防止剤であるBTAとエッチング性の高い有機酸との混合液が用いられていたが、低い研磨圧力条件で研磨レートを出すことが困難であるため、Cuに対しエッチング性が低く、キレート性の高いリン酸塩を添加した腐食液と水溶性のBTA誘導体にリン酸塩を添加した腐食液について検討が行われた。BTA + リン酸塩系の混合液の場合、Cuに対する腐食電位が低下し、Cu表面に研磨されやすい不溶性のCu錯体が生じていると考察した。一方、水溶性のBTA誘導体 + リン酸塩系の混合液の場合は、腐食電流が大きく上昇し、腐食電位も低下したことから、腐食が進行し過ぎてCu表面がエッチングされ不溶性のCu錯体が生成されにくいことが確認された。研磨への影響については、各腐食液に対して、球状のコロイダルシリカが添加され、圧力変化に伴う研磨レート変化と段差解消性の評価が行われた。BTA + リン酸塩系のスラリーは、低圧でも高い研磨レートを示し、研磨圧力に対して研磨レートが直線的に向上するプレストニアン関係が明らかになった。従って、機械的な研磨作用が強くなり、高い段差解消性も確認された。更に、高い研磨レートを得るため、BTA + リン酸塩系の腐食液にこぶ型コロイダルシリカを添加したスラリーの検討も行った。その結果、砥粒にこぶ型コロイダルシリカを用いることにより、研磨レートが、10% ~ 20%向上することが確認され、BTA + リン酸塩系の腐食液にこぶ型コロイダルシリカを添加することが、低研磨圧力でも高い研磨レートを示し、段差解消性に優れる有効な組成で

あることと結論した。

6.2 今後の化学的機械的研磨用スラリーについて

CMP プロセスで必要とされるスクラッチ欠陥の改善、研磨レートの向上、ディッシングの低減、段差解消性の改善については、第 2 章～第 5 章で検討した。しかし、今後、デバイスの高速化と多層化が進むにつれて、主体になっていくのは Cu CMP の分野である。Cu が配線材料として採用され、絶縁層においては、CMP が困難な低誘電率膜に、従来の W プラグは、Cu のデュアルダマシン構造に転換され、今後は、素子分離 STI、Cu / low-K を用いたデュアルダマシンを中心にした CMP が適用されていくことが考えられる。研磨消耗資材においても、より低コストで高い研磨性能を与えるようなスラリーが適用されることが考えられ、更に高性能化していく可能性が高い。従来の CMP スラリーに対する開発コンセプトは、腐食液による酸化作用によって、研磨対象物の表面を脆弱化させ、そこへシリカの様な砥粒を用いることによって、機械的に研磨することが一般的であった。しかし、砥粒を用いた CMP においては、研磨精度の面でデメリットが多く、コスト面においても不利である。例えば、砥粒をスラリーに添加することで、研磨対象物にはスクラッチ欠陥や洗浄残りが必然的に発生し、90nm 以下のデバイスに対しては、大きな課題となっている。最近になって、完全に砥粒が除かれた砥粒レススラリーが開発され注目を浴びている。研磨レートにおいては、従来の砥粒が添加されているスラリーとほぼ同等であり、研磨後の表面精度も良好で、砥粒を省くことによって得られるメリットは非常に大きい。従って、今後の CMP は、腐食液による化学的な作用によって制御されるものが中心となり、特に砥粒を除いたスラリーの開発が中心となっていくと考えられる。

参考文献

- (1) F. Kaufman et al : Chemical-Mechanical Polishing for Fabricating Patterned W Metal Feature as Chip Interconnects, J. Electrochem. Soc, 38, 11, p.3460 (1991)
- (2) 前田 : ULSI と CVD, 槇書店, p.308 (1997)
- (3) 土肥 : 半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.29 (2000)
- (4) 辻田 : 0.15 ~ 0.3 μm 実用リソグラフィの展望、ULSI 技術セミナー講演予稿集, p. 4-1 (2000)
- (5) 土肥 : 半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.52 (2000)
- (6) F. W. Preston : The theory and design of plate glass polishing machines, J. Society of Glass Tech., pp.214 ~ 256 (1972)
- (7) A. Keller : Monatsschr. Feinmech. u Optik, 79, 5, p.135 (1962)
- (8) Tetsuya Hashino et al : Mechanism of Polishing of SiO₂ films by CeO₂ particles, J. Non-Crystalline Solids 283 pp. 129 ~ 136 (2001)
- (9) 土肥 : 半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.91 (2000)
- (10) 羽場 : 遠心分離によるフェームドシリカスラリーの粗大粒子除去 秋季精密工学会講演予稿集 pp.410 (2002)
- (11) 板井 : W スラリーにおける研磨特性の向上, 春季精密工学会講演予稿集 pp.507 (2002)
- (12) 青木 : Cu-CMP 後の防食 (BTA) 溶液保管の検討, 第 60 回応用物理学会学術講演会予稿集, 721 (1999)
- (13) 福田 : 高分散 ILD- CMP スラリーの開発, 春季精密工学会大会学術講演会講演論文集 pp.490 (2001)
- (14) 北原 : 超微粒子ハンドブック, 第 3 編, 第 1 節, p. 310 (1990)

- (15) J. H. Westbrook : Phys. Chem. Glasses, 2, p.32 (1960)
- (16) 森山 : 分散・凝集の化学, 産業図書, 第 1 章, p.23 (1995)
- (17) Y. Hayashi et al : Ammonium salt added silica slurry for the chemical mechanical polishing of the interlayer dielectric film planarization in ULSIs, Jpn. J. Appl. Phys., 34, pp.1037 ~ 1042 (1995)
- (18) 滝沢 : 超精密研磨・鏡面加工技術, 経営開発, 第 1 章, p.23 (1995)
- (19) 酒井 : フジミンコーポレーテッドの CMP 用スラリー, 電子材料, p.61 (2000)
- (20) P. Wrschka et al : Development of a Slurry Employing a Unique Silica Abrasive for the CMP of Cu Damascene Structure, J. Electrochem. Soc. 148. G321 (2001)
- (21) P. Wrschka et al : Development of a Slurry Employing a Unique Silica Abrasive for the CMP of Cu Damascene Structure, J. Electrochem. Soc. 148. G321 (2001)
- (22) John de Larios : Pro of The 2nd Int'l CMP Symposium, p.171 (1996)
- (23) G. W. Sears, Jr. : Anal. Chem. 28. pp.1981 (1956)
- (24) R. K. Iler : The Chemistry of Silica (John Wiley & Sons, New York) Chap. 4. p.350
- (25) 土肥 : 半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.94 (2000)
- (26) S. Saitoh et al : Planarization for the Formation of Shallow Trench Isolation Structure Using Nitride Masked Polishing, Jpn. Soc. Appl. Phys, Vol. 2, No. 28 p-PC-5 (1995)
- (27) M. Tomozawa : Oxide CMP mechanisms, Solid State Technology, pp.169 ~ 175 (1997)
- (28) 土肥 : 半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.146 (2000)
- (29) C. Kouburger et al : Simple, fast, 2.5 V CMOS logic with 0.25 μ m channel lengths and damascene interconnect, Symp on VLSI Tech. Digest of Technical Paper, pp.85 ~ 86 (1994)
- (30) 土肥 : 半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.93 (2000)

- (31) B. Kassab et al : Process methodologies to reduce rework and plug corning in sub-quarter micron tungsten chemical mechanical planarization using H₂O₂ containing slurries, 2000 VLSI Multilevel Interconnect Conference (V-MIC), pp.189 ~ 194 (2000)
- (32) M. Rutten et al : Pattern density effects in tungsten CMP, 1995 VLSI Multilevel Interconnect Conference (V-MIC), pp.491 ~ 497 (1995)
- (33) 土肥 : 半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.93 (2000)
- (34) 久保 : 理化学辞典, 岩波書店, p.1319 (1987)
- (35) D. J. Stein et al : Investigation of the Kinetics of Tungsten Chemical Mechanical Polishing in Potassium Iodate-Based Slurries, J. Electrochem. Soc. 146(5) pp.1934 ~ 1938 (1999)
- (36) E. A. Kneer et al : Electrochemical Measurements during the Chemical Mechanical Polishing of Tungsten Thin Films, J. Electrochem. Soc. 144(9) pp.3041 ~ 3049 (1997)
- (37) E. A. Kneer et al : Electrochemistry of Chemical Vapor Deposited Tungsten Films with Relevance to Chemical Mechanical Polishing, J. Electrochem. Soc. 143(12) pp.4095 ~ 4100 (1996)
- (38) E. A. Kneer et al : Electrochemistry of Chemical Vapor Deposited Tungsten Films with Relevance to Chemical Mechanical Polishing, J. Electrochem. Soc. 143(12) pp.4095 ~ 4100 (1996)
- (39) D. J. Stein et al : Investigation of the Kinetics of Tungsten Chemical Mechanical Polishing in Potassium Iodate-Based Slurries, J. Electrochem. Soc. 146(5) pp.1934 ~ 1938 (1999)
- (40) 久保 : 理化学辞典, 岩波書店, p.1319 (1987)
- (41) M. Biemann et al : Effect of Particle Size during Tungsten Chemical Mechanical

- Polishing, *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2(8) pp.401 ~ 403 (1999)
- (42) 土肥：半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.27 (2000)
- (43) S. Venlatesan et al : Proc of Int'l. Electron Device Meeting Technical Digest/ IEEE, p.769 (1997)
- (44) SIA National Technology Roadmap for Semiconductor (1997)
- (45) 林:超高速 ULSI 実現に向けた多層配線技術, 半導体研究 45, 超 LSI 技術(23), 工業調査会, pp.91 ~ 121 (1999)
- (46) 土肥：半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.284 (2000)
- (47) 土肥：超精密ポリシング/CMP のメカニズムと半導体プロセスへの適用, 半導体研究 45, 超 LSI 技術 23, 工業調査会, pp.57 ~ 90 (2000)
- (48) C. W. Kaanta et al : DUAL DAMASCENE, A ULSI WIRING TECHNOLOGY, Proc. IEEE VLSI Multilev. Interconn. Conf. (V-MIC), pp. 144 ~ 152, Santa Clara (1991)
- (49) 土肥：半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.285 (2000)
- (50) 土肥：半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.25 (2000)
- (51) 本間：ダマシン配線のための CMP 技術, 38, 2, pp.102 ~ 107 (2000)
- (52) M. Prourbaix et al : Atlas of Electro-Chemical Equilibrium, Pergamon Press-CEBELCOR (1996)
- (53) 青木：Cu-CMP 後の防食 (BTA) 溶液保管の検討, 第 60 回応用物理学会学術講演会予稿集, 721 (1999)
- (54) M. T.Wabg et al : Thin Solid Films, 308-309 pp.518 ~ 522 (1997)
- (55) Q. Luo et al : Thin Solid Films, 311, pp.177 ~ 182 (1997)
- (56) 土肥：半導体 CMP 技術, 工業調査会, p.82 (2000)
- (57) 平林 他：キナルジン酸を用いた Cu-CMP 用研磨液の開発, 第 59 回応用物理学会学術講演会 (1998)

- (58) 齊藤 他 : 分光エリプソメトリーによる CMP プロセスにおける銅表面反応層の
解析, 第 54 回応用物理学会学術講演会 (2003)

研究業績

論文（学位論文関係）

(1) S. Haba, K. Fukuda, Yoshiharu Ohta, Yasushi Kobuchi and Takashi Katoda

“ Fumed silica stabilizing methods for chemical mechanical polishing”, Jpn. J. Appl. Phys.

Vol. 42 (2003) pp. 418-423

(2) S. Haba, G. Hong, Y. Morioka, Y. Kobuchi and Takashi Katoda

“ The effect of nodular colloidal silica on chemical mechanical polishing ”, Jpn. J. Appl. Phys.

Vol. 42 (2003) pp. 4992-4997

講演（学位論文関係）

(1) 羽場真一、福田啓司、太田慶治、吉田光一、森岡善隆、木下正治、河東田隆

“遠心分離によるフュームドシリカスラリーの粗大粒子除去” 熊本大学 2002 年度

秋季精密工学会講演予稿集 pp.410

(2) 羽場真一、洪琪植、森岡善隆、河淵靖、木下正治、河東田隆

“こぶ型コロイダルシリカスラリーによる酸化膜 CMP への影響” 富山大学 2003 年

度 秋季精密工学会講演予稿集（CD LOM）

特許（本研究に関するもの 計 7 件）

(1) 特開 2001-198797 研磨布

(2) 特願 2002-076392 高安定ヒュームドシリカ分散液とその製法

(3) 特願 2002-070038 高安定ヒュームドシリカ分散液とその製法

(4) 特願 2003-031056 研磨用シリカスラリー（粗大粒子除去方法）

(5) 特願 2003-102080 研磨用シリカスラリー（こぶ型シリカ関係）

(6) 特願 2003-076332 半導体用研磨スラリー (タングステン関係)

(7) 特願中 銅研磨用スラリー

謝辞

本論文の執筆につきましては、高知工科大学 大学院 工学研究科 河東田 隆 教授、神戸 宏 教授、河田 耕一 教授、山本 哲也 教授、成沢 忠 教授には長期間に渡り、親身のご指導とご助言を頂きました。ここに心から感謝の意を表します。

また、本論文の構成等についてご教示、ご討論頂きました高知工科大学 工学部 西田 謙 助手、ニッタ株式会社 テクニカルセンター 河淵 靖 副事業部長に深く感謝いたします。本研究は、ロデール・ニッタ株式会社において行われたものであり、長期に渡って本研究を遂行する機会を与えて頂いた青木 勝詔 社長、木下 正治 シニアバイスプレジデント、今牧 捷治 バイスプレジデント、中井 健 バイスプレジデント、華園 雅信 技術顧問、山本 和正 部長、坂本 公則 部長、繁田 好胤 部長、森岡 善隆 部長、加藤 宏樹 次長、堅尾 吉明 次長、吉田 光一 次長、西田 芳和 課長、久保 直人 様、に深く感謝いたします。さらに、本研究については次に記する方々のご指導とご協力なくしてはあり得なかったものであり、心から御礼申し上げます。スラリーの作成、物性測定につきましては、太田 慶治 課員、寺本 匡史 課員、玉川 智史 課員、福田 啓司 課員、木寺 誠司 課員、技術開発部及び三重工場製造 3 課の方々、研究用研磨布の供給につきましては、後藤 公寿 係長、研磨試験におきましては、小向 拓治 課員、洪 琪植 課員、朴 栽弘 課員、松村 義之 課員に多大なご協力を頂きました。

以上、記して深く感謝の意を表す次第であります。