パッド表面分析による研磨メカニズムの研究(第2報)*

—ドレッシング無しの研磨過程におけるパッド表面状態の解析—

藤田 隆** 石倉 美奈子*** 河井 奈緒子† 森岡 善隆***

Study on Polishing Mechanism by Pad Surface Analysis (2nd report)
— Analysis on Pad Surface Condition using No Conditioning Pad —

Takashi FUJITA, Minako ISHIKURA, Naoko KAWAI and Yoshitaka MORIOKA

In order to evaluate pad surface condition to stabilize removal rate in oxide-CMP(Chemical Mechanical Polishing), chemical modification on pad surface was evaluated under no conditioning process as an opposite phase. As the result, the pad surface was hydrolyzed in accordance with no conditioning process proceeding. Silanol groups contained in slurry or generated by oxide polish combined with polarized molecules in poly-urethane material of the pad by a hydrogen bond. The pad surface stacked silica component with the silanol groups leads to removal rate drop due to inhibition of chemical reaction to polish oxide film. The pad treatment by means of the following Si substrate polish contributed to removal rate recovery of oxide film. The behavior suggested that not only geometrical factor of pad surface such as asperity or roughness but also chemical factor of pad surface such as hydrophilicity or hybrid formation has an influence on keeping removal rate. The removal rate recovery of oxide film after Si substrate polish was attributed to silanol groups elimination on pad surface which was caused by condensation between silanol groups on pad surface and hydroxyl groups on Si surface.

Key words: CMP, no conditioning process, polarized molecules, silanol groups, hydrolytic cleavage, hydrogen bond

1. 結 言

CMP(Chemical Mechanical Polishing)技術において、パッドの表面状態の安定化は、研磨レート安定性およびウェハ面内の研磨レートの均一性を確保する上で重要である。パッドの表面状態を安定化するには、その表面状態を定量的に把握することが将来的に望まれる。従来、パッド表面の定量化として、主に表面の幾何学的な形状の定量化が試みられてきたが、研磨レートの安定化を図る上では、パッド表面におけるスラリー保持性などに影響する化学的要素の定量化も必要である。

前報では研磨レートが安定したパッド(以下、立ち上げパッドとする)を用いて、パッド表面状態の親水化過程におけるポリウレタンの分子構造の評価を行った¹⁾。立ち上げパッドでは、パッド立ち上げとともに、表層に吸湿水が残り、それがパッド表面の親水化に影響することを示唆する結果を得た。

本報では、立ち上げパッドの表面状態を更に詳しく評価するにあたり、その対極となるドレッシング無しで研磨した状態のパッド表面に着目した。安定した研磨レートを維持する上で、研磨レートの安定化を阻害するパッド表面の化学的要素を評価したので報告する。

2. ドレッシング無しの研磨過程における研磨レート変化

図1に、ドレッシングを止めて研磨した場合の研磨レートの変化を示す。表1に、研磨条件を示す。研磨対象材料は、シリコン酸化膜(SiO₂)とし、その膜厚は、光学干渉式膜厚測定装置(Nanometrix 社製 8300, 測定精度 0.5nm)により、ウェハ面内 81点で測定した。研磨レートは、研磨前後で測定した平均膜厚から求めた。レートが安定している状態からドレッシングを止め

て研磨レート変化を評価した結果、30枚の研磨処理の間に、290nm/min から 110nm/min へ低下した。次に、ドレッシングを

Fig. 1 Removal rate change under no conditioning process

Table 1 Experimental condition

Polishing pressure	28kPa
Retainer pressure	21kPa
Platen rotation	0.83s ⁻¹
Wafer rotation	0.83s ⁻¹
Platen diameter	770mm
Pad	Foamed polyurethane pad IC1400-A21 (Nitta Haas, Inc.)
Slurry	Fumed silica slurry 1:1 diluted
Slurry flow rate	150ml/min
Wafer diameter	300mm
Monitor wafer type	P-TEOS on Si
Dummy wafer type	P-TEOS on Si (from A to C) Bare Si wafer (from C to D)
Dresser	Diamond dresser 100mm diameter
Dressing force	34.3N
Polishing time	60s

* 原稿受付 平成 19 年 9 月 18 日

** 正 会 員 (株)東京精密 (東京都八王子市石川町 2968-6)

*** ニッタハース(株) (京都府京田辺市甘南備台 3-17-1)

† 正 会 員 ニッタハース(株) (京都府京田辺市甘南備台 3-17-1)

Fig. 2 SEM photograph of pad surface with no-conditioning process

止めた状態のまま、研磨対象をシリコン(Si)に変更するため、ダミーウェハとして鏡面シリコン(Si)ウェハを研磨し、再度シリコン酸化膜(SiO_2)の研磨レートの評価した。その結果、ドレッシングを止めた状態であるにもかかわらず、15枚後の研磨レートは160nm/minと、最も低い110nm/minと比して50nm/min回復した。

図2に、図1のそれぞれの状態に対応したパッド表面のSEM観察結果を示す。評価用のパッドサンプルは、各モニターウェハを研磨した直後、一時的に装置を停止してパッドの一部(口15mm)をカッターナイフで切り取り、純水でリンス後、自然乾燥して作製した。パッドの表面状態は、ドレッシング直後のAから、ドレッシングを止めて10分後のBや、30分後のCと、研磨が進むにしたがって表面の細かい凹凸はつぶれている。鏡面Siウェハを研磨した後のDも同様に、表面の細かい凹凸は、つぶれたままで物理的に削られた痕跡はない。

研磨レートに影響する要因がパッド表面の幾何学的形態のみに依存するのであれば、研磨対象材料によらず、研磨レートは減少するはずである。しかし、鏡面Siウェハを研磨後、研磨レートは上昇した。これは、研磨レートがパッド表面の幾何学的形態だけではなく、化学的状态にも依存することを示している。

そこで、本研究では、この特異な事象を基に、従来試みられていないパッド表面の化学的特性に着目し、研磨特性に影響するパッド表面状態を評価した。

3. パッド表面の化学的な特性評価

3.1 FTIRによる目詰まりパッド状態の表面分析

パッド表面状態の評価には、フーリエ赤外分光法(FTIR)における全反射減衰法(ATR: Attenuated Total Reflection)を使用した¹⁾。図3に、図1のA,B,C,Dに対応したパッド表面のFTIRスペクトル結果を示す。パッドサンプルは、図2と同様に作製した。FTIRは、Thermo Nicolet 社製 Magna860 を使用し、ATR 結晶はGe(ゲルマニウム)を使用した。ドレッシングを止めた状態で研磨を行うと、 1540cm^{-1} のNH変角振動成分、 1710cm^{-1} のC=Oカルボニル結合は減少する一方、 1250cm^{-1} のエステル結合や 1100cm^{-1} のエーテル結合は増大した。 1050cm^{-1} のSi-O結合は、 1100cm^{-1} のエーテル結合と重なっているため、増加の判断は難しい。

以上のパッド表面状態の変化に対して、スラリー成分との関連性が考えられるため、スラリー単体の分析評価を行った。図4に、使用したスラリー成分のFTIRスペクトルを示す¹⁾。スラリーのFTIRスペクトルでは、 1050cm^{-1} に SiO_2 砥粒成分は存在するが、図3に示した 1540cm^{-1} のNH変角振動成分、 1710cm^{-1} のC=Oカルボニル結合の減少および 1250cm^{-1} のエステル結合の増大を示唆する成分は見られない。これより、図3のパッド表面の変化は、スラリーがパッド表面に付着した結果ではなく、パッド自身が改質した結果と考えられる。

Fig. 3 FTIR spectra on pad surface corresponding to Fig. 1

Fig. 4 FTIR spectra on slurry ingredient

Fig. 5 Thermal analysis on poly- urethane material as a pad

3.2 ドレッシング無しの研磨過程におけるパッド表面評価

図3に示したドレッシング無しで研磨したパッドの改質状態の検証を試みた。まずは、研磨時の熱を受けて、パッドがスラリーと化学反応したと仮定した。図5に、パッドの熱重量の差分変化を示す。パッド材料であるポリウレタンは250℃前後で軟化を開始してポリウレタン分子自身に変質する。よって、パッド表面の加熱方法として、スラリー付着後、ポリウレタン自身が熱で変質しない程度の250℃で維持して、研磨時間に相当する30分間加熱した。図6に、そのように作製したパッド表面のFTIRスペクトルを示す。表面のスラリー成分を取り除くため十分に洗浄して測定した。結果は、パッド自身のスペクトルしか現れず、図3に示したパッドの改質を示唆する変化はなかった。

次に、ポリウレタン分子自身が変質する場合に考えられる要因として、加水分解がある²⁾。そこで、パッド表面のポリウレタン分子を、故意に加水分解させるため、3%のKOH水溶液中でパッドを3日間煮沸還流させ、パッド表面のスペクトル変化を評価した。3日間煮沸還流したパッドは、明らかに分子状態が変化し、その状態は、先に示したドレッシングを施さずに研磨したパッド表面の状態と定性的に一致する。すなわち、1540cm⁻¹のNH変角振動の減少、1250cm⁻¹のエステル結合の増大などより、パッド表面の分子が加水分解していることを確認した。

ポリウレタンの加水分解は、ウレタン結合やウレア結合などの極性分子で起こる。加水分解しない状態では、ウレタン結合などの極性分子は、同じ極性分子である水を、水素結合により吸湿水とする。その吸湿水を核としてパッド表面は親水化される。しかし、加水分解の進行で極性分子が減少すると、パッドの親水性は低下し、スラリー保持能力は低下すると考えられる。

また、ドレッシングを行わずに研磨した場合は、KOH溶液内で還流した場合と比べ、パッド表面は、はるかに加水分解が進行している。これは、ドレッシングをせずに研磨したパッドでは、研磨による摺接で、局所的に高圧かつ高温環境が形成され、パッド表面の改質が効率的に進行したためと考えられる。

3.3 鏡面Siウエハ研磨後の研磨レート回復挙動に対する考察

ドレッシングをしない状態で研磨を行った場合、パッド表面は加水分解することを示した。次に、図1で、ダミーウエハとして途中に鏡面Siウエハを研磨すると、ドレッシングをしていないにもかかわらず研磨レートが160nm/minまで回復する結果を得た。この挙動は、図2に示したように、パッド表面の幾何学的形態の変化ではなく、パッド表面の化学状態の変化に起因する。以上の現象の解明は、パッド表面の化学的状態の把握と、研磨レートに影響する化学的要因を解明する上で有用である。

パッド材料内のウレタン結合やウレア結合の部分は、ポリウレタン分子の中で極めて極性が大きく、先に示したように加水分解性もあるため、パッド表面の化学的な特性を最も支配する部分である。表2に、ポリウレタンに含まれる官能基の凝集エネルギー密度(C.E.D.)を示す¹⁾。

鏡面Siウエハを研磨することで研磨レートが回復する現象は、ポリウレタン分子内の極性分子の状態が、研磨対象材料で異なることに起因すると考えられ、シリコン(Si)とシリコン酸化膜(SiO₂)の研磨メカニズムの差に由来すると捉えることができる。

そこで、シリコン(Si)とシリコン酸化膜(SiO₂)の研磨における化学反応に着目した。SiO₂の研磨では次の反応が進行する³⁾。

Fig. 6 Pad surface modification with both slurry drop and heating

Fig. 7 FTIR spectra of a modified pad circulated in boiling KOH solution

Table 2 Cohesive energy density on function groups in poly-urethane

Function group	Cohesive energy density (C.E.D) KJ/cm ³
Urea(-NHCONH-)	0.98
Urethane(-NHCOO-)	0.84
Ether(-COC-)	0.58
Carbonyl(-CO-)	0.51
Ester(-COO-)	0.42
Phenylene(-C ₆ H ₄ -)	0.19
Methylene(-CH ₂ -)	0.13

研磨による引張り・圧縮応力下で、SiO_xは水和状態になり、シラノール基(≡Si-OH)が形成される。シラノール基が多量にある場合、上式の(1)の右方向への反応は阻まれる。

一方、Siの研磨過程において、Si表面はアルカリ水溶液中でシラノール基≡Si(OH)が形成されるため、次の反応が進行する。

Si表面は、スラリー中にあるシラノール基(≡Si-OH)と反応して

シロキサン結合(Si-O-Si)を形成して除去される。双方の研磨の化学反応において、 SiO_x を研磨する場合、シラノール基は、研磨進行を抑制する因子として作用するのに対し、Siの研磨では、シラノール基は研磨時の化学反応に使用され、研磨を促進する因子となる。この SiO_x およびSiの研磨時の化学反応に基づく、ドレッシングをしない場合のレート低下、及び鏡面Siウェハを研磨した後のレート回復挙動は、双方の反応で効果が逆転するシラノール基と、パッド材料であるポリウレタン分子との結合に起因していると推察される。

一般にシリカ(SiO_2)などの無機材料とポリウレタンのような有機材料とが結合する場合、結合様式は、共有結合型と水素結合型に分けられる⁴⁾。特に、シリカとポリウレタン材料においては、水素結合によるハイブリッド化が報告されているが⁵⁾、ここで確認のため、ドレッシングを行わずに研磨したパッドを使用して共有結合性を評価した。図8に、光電子分光法(X-ray Photo Spectroscopy)により得た O_{1s} 軌道における状態について、未処理パッドとドレッシングを行わずに研磨処理したパッドの二つを比較して示す。 O_{1s} 結合の結合エネルギーは定性的に変化しておらず、有機材料のポリウレタンと無機材料のシリカを橋渡しする酸素原子は存在せず、共有結合性は認められない。

次に、両者が水素結合により付着していることを前提に、研磨後のパッド表面に残留するSi濃度についてICP発光分析(日本ジャーレルアッシュ社製ICAP577)により評価した。表3に、図1のA, Cに相当するパッド部分のSi濃度結果を示す。パッドは、研磨終了後1.5mm 区画に切り取り、十分に超純水で流水洗浄した後、10gの超純水の中に入れて1時間超音波洗浄を行い、その超純水に含まれるSi濃度を測定した。ドレッシングを行ったPad Aでは、Siはほとんど検出されなかったが、ドレッシングをせずに処理したPadCは、Siが0.31ppm前後検出された。これより、ドレッシングを行わずに研磨処理したパッドでは、表面にシリカ(シラノール基)が水素結合していることが示唆される。

以上より、図9に、ドレッシングを行わずに研磨した場合における研磨レート低下状態(a)、およびその後のSi研磨過程におけるパッド表面の回復状態(b)の想定される模式図を示す⁶⁾。

ドレッシングをせずに研磨する状態では、パッド表面の極性分子は自身の加水分解が進む一方、研磨により分解されたシリコン酸化膜表面で生じた余剰シラノール基と水素結合する。これにより、パッド表面はシラノール基を有するシリカで覆われるため、シリコン酸化膜(SiO_x)研磨時の化学反応式(1)の進行が抑制され研磨レートは低下する。また、パッドの極性分子は、シラノール基により水分子との水素結合が阻まれるためスラリー保持性も低下し、研磨レートは低下する。ここで、パッド内の極性分子の加水分解が進行して、その分断点に、研磨で生成されたシラノール基が水素結合するの、もしくはシリコン酸化膜の研磨でシラノール基の生成され、それによりパッドの加水分解が進行するの、そのメカニズムや順序は明らかではない。

次に、この状態で鏡面シリコン(Si)ウェハを研磨すると、上式(2)に示すように、アルカリ性溶液中でのシリコン(Si)上に形成された水酸基は、パッドの極性分子と水素結合するシラノール基と縮合してシロキサン結合を形成して除去される。結果として、パッド表面から、シラノール基を有するシリカ成分が取り除かれるため、上式(1)に示すシリコン酸化膜研磨時の反応が回復する。また、同時にパッド表面の極性分子も部分的に回復するため、パッド表面は一部親水性が回復し、研磨レートが回復する。

Fig. 8 Binding energy between pad molecules and silica component by XPS

Table 3 Si concentration remained on the pad surface

Pad sample referred to Fig. 1	Si concentration ppm	
A	<0.07	<0.07
with conditioning		
C	0.31	0.23
with no conditioning

(a) Surface modification in the process of pad conditioning OFF

(b) Surface modification in the process of dummy Si polish

Fig. 9 Mechanism on surface modification of pad in the process of both the pad conditioning OFF and dummy Si polish

3.4 パッド内の極性分子とシラノール基の結合の検証

以上の仮説を検証するため、シラノール基の含有量が異なるスラリーを使用して、ドレッシングをしない状態でシリコン酸化膜研磨した場合の研磨レート低下と、その後の鏡面Siウェハ研磨による研磨レート回復過程を評価した。表4に、シラノール基の含有量が異なる二つのスラリーの特性を示す。シラノール基量は滴定により測定した⁷⁾。

図10に、シラノール基量の含有量が異なるスラリーを使用し

Table 4 Slurry characteristics on different amounts of silanol bonds

	Amount of silanol bonds count/nm ²	Specific surface area m ² /g	Particle size nm	pH
Slurry 1	3	90	90	10.5
Slurry 2 (used in Fig.1)	10	50	125	11.1

て、ドレッシングをしない状態でシリコン酸化膜を研磨し、その後、鏡面 Si ウェハを研磨した場合の研磨レート変化を示す。シラノール基を多く含むスラリーは、シラノール基が少ないスラリーと比較して、シリコン酸化膜を研磨した場合の研磨レートは大幅に低下するとともに、その後の鏡面 Si ウェハを研磨した場合の研磨レートは大幅に回復した。これは、一連の研磨レート変化挙動がシラノール基量に依存していることを示している。また、パッドの極性分子とシラノール基を有するシリカ成分が水素結合することで、シリコン酸化膜研磨時の化学反応が阻まれ、研磨レートが低下するとの先の仮説を一部裏付ける。

さらに、鏡面 Si ウェハ研磨後の最終研磨レートは、双方のスラリーで 143nm/min 付近と同等になった。これは、鏡面 Si ウェハの研磨により、パッドの極性分子と水素結合したシラノール基が除去されて、シリコン酸化膜の研磨進行を阻む化学的要因が排除されたためと推察される。

図 11 に、研磨レートが最も低下した状態(図 10 の B)におけるパッドの改質状態について、FTIR を使用して比較評価した。シラノール基が多く含まれるスラリーほど、パッド表面は大きく改質され、定性的には図 3 と同様に加水分解が進行している。パッド表面の加水分解と、シラノール基とパッド極性分子の水素結合は並行して起きていると推察される。

以上より、シリコン酸化膜研磨時の研磨レートの低下量とパッド表面状態の変化量は、対応していることを示し、先に述べたシラノール基とパッド極性分子の結合により、シリコン酸化膜の研磨進行を阻害したとするメカニズムを部分的に立証した。

4. 結 言

- (1) ドレッシングをしない状態でシリコン酸化膜を研磨した場合、研磨レートは急激に減少する。このときパッド材料であるポリウレタン分子は、加水分解が進行している。
- (2) ドレッシングをしない状態でシリコン酸化膜を研磨した後、鏡面 Si ウェハを研磨すると、シリコン酸化膜の研磨レートが回復する挙動を得た。Si と SiO_x の研磨における化学反応の違いから、この挙動は、次の研磨メカニズムによると推察される。
 - ①シリコン酸化膜研磨時には、シリコン酸化膜研磨時に生じるシラノール基とパッド材料であるポリウレタン内の極性分子が水素結合し、シリコン酸化膜研磨時の化学反応を妨げて、レートが低下する。
 - ②鏡面 Si ウェハ研磨時には、パッド分子と水素結合したシラノール基は、研磨対象の Si と化学結合して除去され、パッド表面が化学的に回復してレートは一部回復する。
- (3) シラノール基の含有量が異なるスラリーを使用して研磨レートの変化を評価した。シラノール基を多く含むスラリーは、シリコン酸化膜を研磨した場合、レートは大幅に低下し、その後、鏡面 Si ウェハを研磨すると、レート

Fig. 10 Removal rate change under no-conditioning process by two types of slurry with different amounts of silanol bonds. **Fig. 11** FT-IR spectra of pad surface corresponding to Fig. 10

は大幅に回復した。パッド表面の FTIR 結果も、そのレート変化に対応して変化したことから、先の研磨メカニズムを部分的に裏付ける結果を得た。

参 考 文 献

- 1) 藤田 隆: パッド表面分析による研磨メカニズムの研究(第1報)-FT-IR およびラマン散乱分光分析による立ち上げパッド表面状態の解析-, 精密工学会誌, 73, 9 (2007)1014.
- 2) 松永勝治, 機能性ポリウレタンの基礎と応用, シーエムシー (2000)103.
- 3) L.Cook: Chemical Processes in Glass Polishing, Journal of Non-crystalline Solids 120 (1990)152.
- 4) 中條 澄, ポリマー系ナノコンポジットの最新技術と応用, シーエムシー(2001)171.
- 5) 山崎伸助, ポリウレタン樹脂-シリカガラスハイブリッド体の合成と性質, 物質工学工業技術研究所報告, 4.1(1996)41.
- 6) 藤田 隆, 石倉美奈子, 河井奈緒子, 森岡善隆: パッド表面分析による研磨メカニズムの検討(第4報)-目詰まり過程におけるパッド表面の化学的状態の評価, 2005 年度精密工学会春季大会学術講演会講演予稿集(2005)845.
- 7) S.Haba, G. Hong, Y. Morioka, Y. Kobuchi and T. Katoda, The Effect of Nodular Colloidal Silica on Chemical Mechanical Polishing, Jpn. J. Appl. Phys. 42. 8 (2003) 4992.