

●CMP用ポリマー添加剤の開発

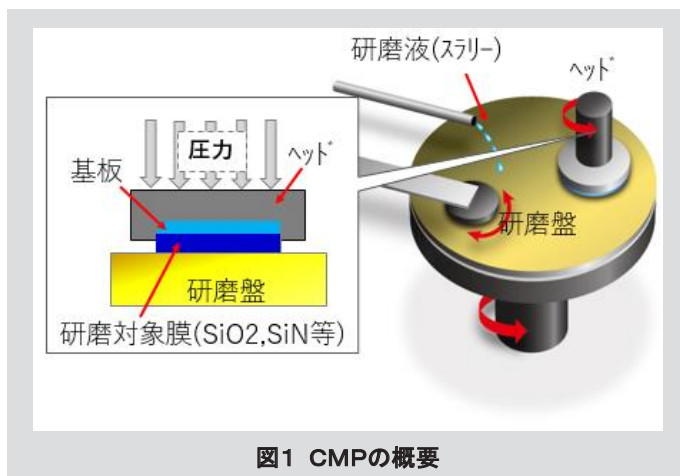
Development of Polymer Additive for CMP

藤本 悠椰
Yuuya Fujimoto

Keywords : Living Polymerization, Acyclic, CMP, Slurry, Cleaning

1 緒言

CMP (Chemical Mechanical Polishing, 化学的機械研磨) は、化学的な反応と機械的な研磨を組み合わせることで対象物の表面を高精度に平坦化する技術である (図1)。半導体製造の積層工程ごとに、このCMPによる平坦化 (表面の微細な凹凸の除去) を行うことで各層の均一性が確保され、半導体デバイスの高機能化・信頼性の向上が達成できる。このように、CMPは多層化・複雑化した半導体製造プロセスにおいて必要不可欠な技術となっている¹⁾²⁾。

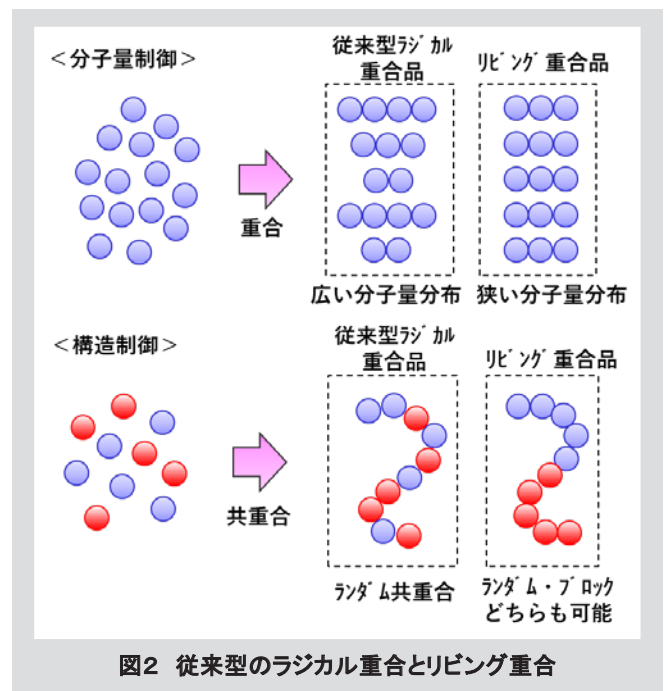


CMPにはスラリーと呼ばれる化学薬剤が使用される。スラリーの組成は研磨対象ごとに様々であるが、一般には研磨粒子 (アルミナ、シリカ、セリアなど)、pH調整剤、酸化剤、安定剤などが含まれる。さらに、各種研磨性能の調整のために界面活性剤やポリマー添加剤などが使われる。例えば、当社の水溶性ポリマー製品でもあるポリアクリル酸は、研磨速度の調整剤 (研磨速度を抑えることで平坦性を向上させる薬剤) として利用されることがある。

しかし、近年の半導体の高性能化と需要増加に伴い、スラリーには平坦性の向上と研磨速度の確保という、ある種相反する特性が同時に求められるようになってきている。これを達成するためには、研磨中の特定条件のみで研磨速度を抑えるような働きが必要になる。従来型のポリマー添加剤は分子量・組成に広い分布がある不均一なものであり高レベルの条件応

答性を付与するのは難しい。

そこで我々は、リビング重合技術を用いたCMP用ポリマー添加剤の開発を行うこととした。リビング重合技術は、特定構造の重合制御剤を用いることで分子量・組成分布が比較的均一なポリマーを得ることができるとされており、さらに特定構造をポリマーの一部に集中させたブロック型ポリマーの設計も可能である³⁾。このリビング重合技術を用いたポリマー (以下「リビング重合品」と称する) には当社でも様々な応用例がある⁴⁾⁵⁾。



2 研磨評価

本稿では、シリカスラリー向けに開発したCMP用のアクリル系リビング重合品を紹介する。ポリマー添加剤としての研磨性能 (平坦性、研磨速度) は、社内で卓上研磨装置を用いて評価を行った。評価指標としては、主に「圧力応答性」および「研磨選択性」の2つを用いた。(図3)

「圧力応答性」は、研磨圧力に対して研磨速度がどう変化するかを表す指標である。一般的な経験則として、研磨量は

東亜合成株式会社 名古屋クリエイシオR&Dセンター 製品研究所
New Products Research Laboratory, Nagoya Creatio R&D Center, Toagosei Co., Ltd.

(1) で与えられるように圧力に比例するというプレストンの式で表される⁶⁾。

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

RA：研磨量、k：プレストン係数、p：研磨圧力、
v：相対速度、t：研磨時間

これに対して、CMP後の膜平坦性を向上させるには、一般に研磨量に対して圧力が1乗より大きく影響する関係性（非プレストニアン性）を示す添加剤が有効とされる。すなわち、低圧部では膜に吸着保護することで研磨速度を低下させ、高圧部では膜から剥がされることで元の研磨速度を維持できる添加剤が望まれる。

「研磨選択性」は、特定の膜だけを削る、もしくは削らないCMPスラリーを選択する上で着目される指標である。CMP工程では、複数種類の膜が混在する面を同時に研磨するケースがしばしば発生する。その際、特定の膜に特異的に吸着して保護する添加剤であれば、研磨選択性を調整する薬剤として機能することが可能である。

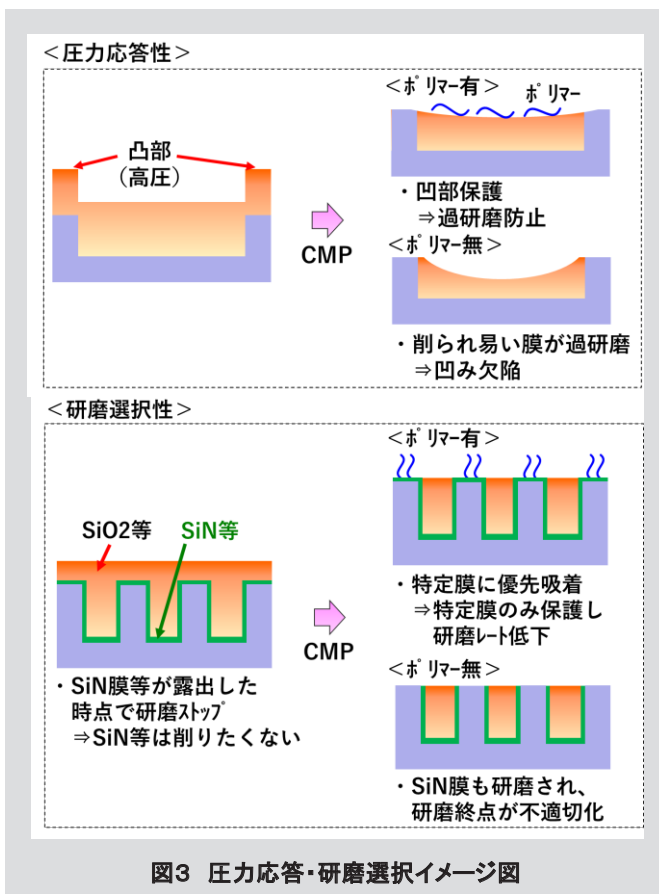


図3 圧力応答・研磨選択イメージ図

2.1 ポリマー添加剤

表1に今回評価を行ったポリマー添加剤の概要を示す。ポリマー構造と研磨特性の関係を確認するため、以下の因子を変えたポリマーを評価に用いた。

<確認因子>

①モノマー種：アクリル酸またはスルホン酸モノマー

②重合方法：従来型ラジカル重合またはリビング重合

③疎水ユニットの導入：有りまたは無し

表1 ポリマー添加剤概要

分類	名称	モノマー種	重合方法	分子量分布	疎水ユニットの導入	構造イメージ(分子量)
従来型重合品	従来型A	アクリル酸	従来型	広い	無し	(3,000)
	従来型B	スルホン酸	従来型	広い	無し	(12,000)
	従来型C	カボキシ酸	従来型	広い	有り (ブタジウム共重合)	(5,000)
リビング重合品	PP-30	アクリル酸	リビング	狭い	無し	(5,000)
	PP-30L	アクリル酸	リビング	狭い	無し	(30,000)
	PP-40H	スルホン酸	リビング	狭い	無し	(N.D.)
	PP-40HD	スルホン酸	リビング	狭い	有り (ブタジウム共重合)	(N.D.)

※PP-40H、PP-40HDは正確な実測分子量の測定は出来ないが、重合法・設計面から分子量分は狭いものと推定。

2.2 評価条件

CMP用ポリマーの性能評価で用いた装置および評価条件を以下に示す。

<研磨条件>

研磨装置：Engis製 EJ-380CH-Y

研磨盤回転数：60rpm

研磨時間：2min

研磨荷重：1kg、6kg

研磨パッド：IC1000™/SUBA™400

研磨対象：SiO₂、SiN膜

ウェハサイズ：30mm×30mm

<スラリー配合>

シリカ：高純度コロイダルシリカ 一次粒径80nm

濃度：シリカ10wt%、ポリマー0.05wt%

pH：11 (KOHにより調整)

<膜厚測定>

膜厚計：大塚電子製 OPTM-A1

研磨量は研磨前後の膜厚変化から算出。

2.3 評価結果

CMP用ポリマーの研磨評価結果を表2に示した。なお、「blank」はポリマー無添加時の研磨結果である。高圧条件である6kg研磨と、低圧条件である1kg研磨における研磨速度の比6kgf/1kgfが「圧力応答性」を示し、SiO₂膜とSiN膜の研磨速度の比SiO₂/SiNが「研磨選択性」を示している。

アクリル酸系において、従来型ラジカル重合品とリビング重合品を比較すると、いずれもリビング重合品の方が低圧条件で研磨速度が低下しており、圧力応答性に優れる結果とな

った。スルホン酸系ホモポリマーにおいても、リビング重合品の方が圧力応答性に優れる傾向を示した。

また、疎水ユニットを導入したポリマーである従来型CとPP-40HDを比較すると、ブロックポリマーであるPP-40HDが非常に優れた圧力応答性を示した。研磨選択性に関しては、PP-40HDのみがSiNの研磨速度を低下させ、研磨選択性を大きく変化させた。

表2 シリカスラリーを用いた研磨評価

名称	組成	SiO ₂ RR (nm/min)		SiN RR (nm/min)	圧力 応答性	研磨 選択性
		1kgf	6kgf	6kgf		
blank	-	14.7	64.5	11.0	4.4	5.9
従来型A	ポリアクリル酸	14.5	65.4	9.5	4.5	6.9
従来型B	ポリスルホン酸	21.0	61.9	11.1	2.9	5.6
従来型C	カルボキシル基疎水変性品 (ランダム共重合)	12.8	63.7	10.4	5.0	6.1
PP-30	ポリアクリル酸	6.5	53.5	9.2	8.2	5.8
PP-30L	ポリアクリル酸	5.7	52.7	8.4	9.2	6.3
PP-40H	ポリスルホン酸	11.9	56.8	10.5	4.8	5.4
PP-40HD	ポリスルホン酸疎水変性品 (ブロック共重合)	5.5	63.5	7.5	11.5	8.5

2.4 考察

研磨評価結果を基に、研磨中におけるポリマーの働きについて図4のようなモデルを推定した。

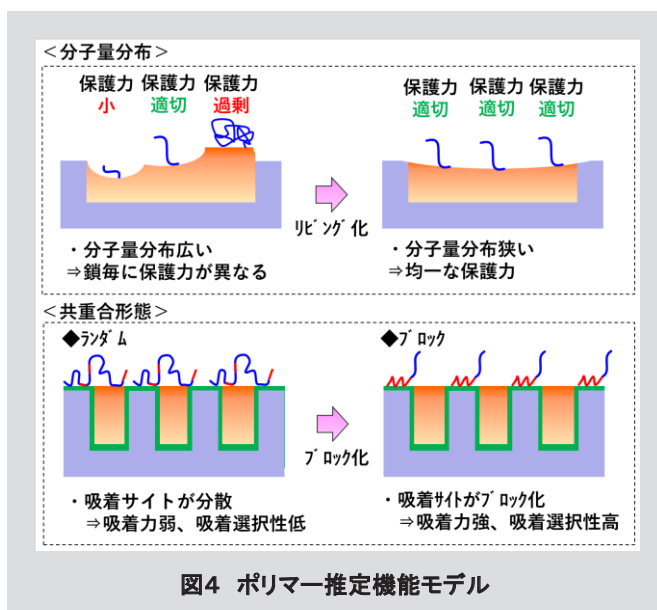


図4 ポリマー推定機能モデル

リビング重合品が優れた圧力応答性を示す傾向にあるのは、分子量分布の狭さが大きく影響していると考えられる。リビ

ング重合によって得られるポリマーは、大半が同程度の鎖長であり、膜や砥粒へ吸着した際の保護作用が均一となる。一方、従来型ラジカル重合品は分子量分布が広く、鎖長が短く吸着してもほとんど研磨に影響しないものや、鎖長が長く過剰に膜を保護してしまうなど、ネガティブな影響を及ぼす物が混在してしまう。これらの影響により、研磨結果に差が出たものとする。

また、ブロックポリマーがランダムポリマーよりも優れた研磨選択性を示したのは、ポリマー鎖中における疎水ユニット配置の差が影響していると推測される。ブロックポリマーにおいては、疎水ユニットはブロック状に存在しており、ランダムポリマーと比べて膜により強固に吸着すると考えられる。また、疎水性の膜に対しては、疎水ブロックと膜の間で相互作用が働くことで、より選択的な吸着が可能になると推測される。

3 吸着評価

研磨評価に加えて、各CMP用ポリマーが研磨対象膜（SiO₂、SiN）に対してどのような吸着特性を示すかを評価した。

3.1 吸着評価の概要・条件

ポリマーの吸着特性を評価するにあたっては、QCM-D装置を用いた。QCM-Dは、「水晶振動子マイクロバランス法」を意味しており、水晶センサーの振動状態の変化からセンサーへの微量な吸着量を見積もる評価方法である（図5）。

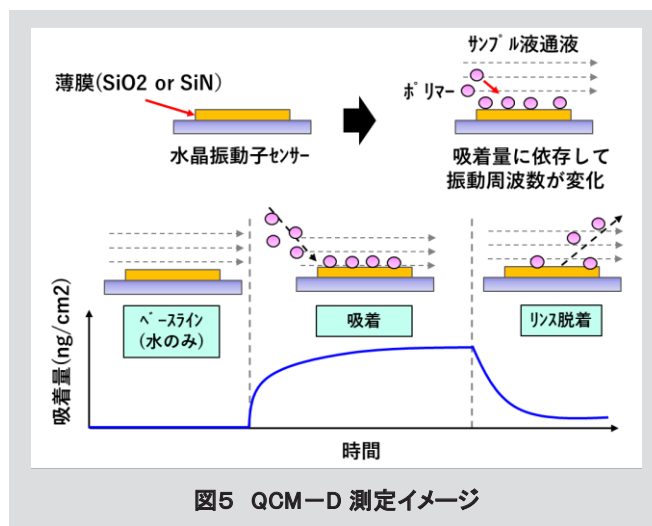


図5 QCM-D測定イメージ

用いた評価装置と測定条件は以下の通りである。

<QCM-D評価条件>

装置：Biolin製 Qsense Explorer

センサー膜：SiO₂、SiN

サンプル濃度：0.05wt%（ポリマー水溶液）

サンプル流量：0.1mL/min

リンス流量：1.0 mL/min（純水）

3.2 評価結果

測定結果を表3に示した。

表3 QCM-D 評価結果

名称	組成	吸着量 (ng/cm ²)		リンス後残留量 (ng/cm ²)	
		SiO ₂	SiN	SiO ₂	SiN
従来型A	ポリアクリル酸	29.1	6.5	0.0	0.0
従来型B	ポリスルホン酸	0.0	3.6	0.0	0.0
従来型C	カルボン酸疎水変性品 (ランダム共重合)	35.6	65.1	11.4	41.4
PP-30	ポリアクリル酸	7.1	20.2	0.0	0.0
PP-30L	ポリアクリル酸	16.1	35.0	0.2	0.0
PP-40H	ポリスルホン酸	0.0	0.0	0.0	0.0
PP-40HD	ポリスルホン酸疎水変性品 (ブロック共重合)	134.5	127.4	77.6	61.3

アクリル酸・スルホン酸系のホモポリマーは、いずれも膜への吸着量は少なく、リンス後は膜上にほとんど残留しない結果となった。これは、ポリマー自体の親水性が非常に高く、溶媒である水中に存在する方が安定であるためと推測される。

一方、疎水ユニットの導入を行ったポリマーについて着目すると、ランダムポリマー（従来型C）は膜に対してある程度の吸着量と残留量を示すようになり、ブロックポリマー（PP-40HD）はさらに大きな吸着量・残留量を示した。このことから、ポリマーに導入された疎水ユニットが膜への吸着サイトとして有効に機能し、ブロックポリマーがランダムポリマーよりも強い膜への吸着性を示すことが確認できた。

3.3 考察

CMPが行われる際、研磨されている膜上は盤の回転や研磨圧力の影響により、高い剪断力を受ける環境となっている。そのため、高流量（高剪断力）でリンスをかけた後のポリマー残流量について着目することで、より研磨環境に近い条件で吸着特性を比較することが可能と考えられる。先に述べた通り、ブロックポリマーであるPP-40HDは膜に対して大きな吸着量を示すだけでなく、リンス後も膜に残留していることから、研磨中のような高剪断力下でも膜へ吸着し、保護効果を発揮することで圧力応答性・研磨選択性を向上させたと考えられる。

一方、ポリアクリル酸系のリビング重合品（PP-30、PP-30L）はリンス後に膜上に残留しない結果となったが、研磨評価では圧力応答性を向上させる傾向を示した。これは、「研磨スラリーのように、砥粒や他の添加剤が共存する場合に膜への吸着性が変化する」もしくは、「膜ではなく砥粒へ吸着し作用している」といった別要因の影響が関わっている

ものと推測される。

4 まとめ

今回、シリカスラリー向けに開発したCMP用リビングポリマーについて、社内評価結果を交えて紹介した。分子量分布を制御し、疎水ブロックを持たせる構造制御を行うことで、圧力応答性と研磨選択性に優れたポリマーを開発することができた。

今後、他の組成を持つポリマーについても研磨・吸着評価を進めていく。また、砥粒共存下でのポリマーの吸着特性や、ポリマーが砥粒へ与える影響を確認する検討を進め、研磨評価と吸着評価の相関性を明らかとし、ポリマー設計の幅を広げていく。

5 最近の取り組み

CMPスラリー向け添加剤として開発しているポリマーの一部は、CMP後洗浄剤用の添加剤としても展開可能性が期待される。特定の工程のみにフォーカスせず、幅広い工程への適用可能性も視野に入れつつ開発を進めていく。

しかし、後洗浄剤用途はCMPスラリー向けよりも金属含有量の厳しい制限要求がある。金属不純物の低減技術についても並行して確立を進めていく。

引用文献

- サイエンス&テクノロジー，“半導体デバイス製造を支えるCMP技術の開発動向”（2023）
- 産業タイムズ，“半導体ハンドブック 2023”（2023）
- 澤本光男“ラジカル重合ハンドブック新訂三版”（2010）
- 中村賢一，東亜合成グループ研究年報 TREND 第11号(2023)
- 竹谷伸幸，東亜合成グループ研究年報 TREND 第30号(2020)
- F.W. Preston J.Soc. Glass Tech., 11 214-256 (1927).