

CMPにおけるCeO₂およびポリアクリル酸スラリーの化学構造解析Chemical structure analysis of CeO₂ and polyacrylic acid slurry in CMP

早大・先進（正）*元川 龍之介 早大・ナノライフ（正）柳沢 雅広 レゾナック（非）織田明博

レゾナック（非）野村 理行 早大・先進（非）國本 雅宏 早大・先進（非）本間 敬之

*Ryunosuke Motokawa, Masahiro Yanagisawa, Akihiro Orita**, Satoyuki Nomura**, Masahiro Kunimoto*, Takayuki Homma*

*Waseda University, **Resonac corporation

1. 緒言

CMP (Chemical Mechanical Polishing ; 化学機械研磨) は半導体集積回路の微細化に不可欠な技術である。その製造プロセスにおける素子分離工程と呼ばれる段階では、絶縁膜としてコーティングされたシリカ膜 (SiO₂) 上の凹凸をナノレベルの精密さで平坦化する必要があり、セリア (CeO₂) 砥粒を含むスラリーが一般的に用いられている。その際、シリカ表面を過度に研磨してしまうディッシングと呼ばれる現象が問題視されており、これを防ぐためにポリアクリル酸 (PAA) の添加が有効とされている。しかし、その作用メカニズムは未解明な部分が多く、その解明が求められてきた。これに対し我々は、研磨中に PAA がセリアおよびシリカ表面に吸着することでディッシングを抑制するモデルを提唱し、実際に静的な系では PAA がセリア表面に吸着することを報告した¹⁾。今回はそれに続くものとして、ナノスケールかつ in-situ 測定が可能な表面増強ラマン分光法 (SERS) を用いることにより、摺動中、つまり動的な系でのセリアに対する PAA 分子の吸着挙動について分析した。得られたスペクトルを分析したところ、摺動に伴い PAA の OH 基に由来するピークが低波数側にシフトすることが確認された。これにより、摺動中に PAA がセリア表面に吸着することが示唆された。

2. 実験方法

Fig. 1 に本検討に用いた実験装置の模式図を示す。回転ステージ上に固定したセリア焼結体上にスラリーに見立てた水溶液を滴下し、上からΦ5 の半球ガラスレンズを接触させるモデルとなってい。レンズのセリア接触面側には銀ナノ粒子が埋め込まれており、これによって摺動界面の SERS 測定が可能となっている²⁾。また、センサを固定したホルダは上下に移動可能である。今回はロードセルによる荷重測定値が 2.0 N となる点で固定した。試料とセンサの接触面の中心に対して 532 nm の励起光を照射し、接触面近傍の増強ラマン散乱光を取得した。測定中、セリア基板を装着した回転ステージを回転させることにより、摺動中の固液界面のスペクトル取得を試みた。回転速度は 2.0 rpm とした。

3. 実験結果・考察

3.1. PAA 水溶液の SERS スペクトル

摺動時における PAA 水溶液のスペクトル変化を分析するにあたり、あらかじめ PAA 水溶液のピークを帰属しておく必要がある。Fig. 2 は SERS 測定によって得られた 0.1 wt% PAA 水溶液のスペクトル (0.1 wt% PAAaq) を通常のラマン測定によって得られた PAA 粉末単体のピーク (pure PAA) と比較したものである。SERS 測定は、Fig. 1 に示した系を用いて行った。ただしこの結果は未摺動時のものである。比較の結果、PAA 単体が有する OH 基の bending に帰属される振動ピーク (823 cm⁻¹) や CH₂ の対称伸縮運動に帰属されるピーク (850, 1353, 1455 cm⁻¹) はいずれも水溶液中で観察可能であることを確認した。また、SERS 測定では 0.1 wt% という希釈な条件下でも PAA 分子の振動ピークを観察可能であることも併せて確認した。

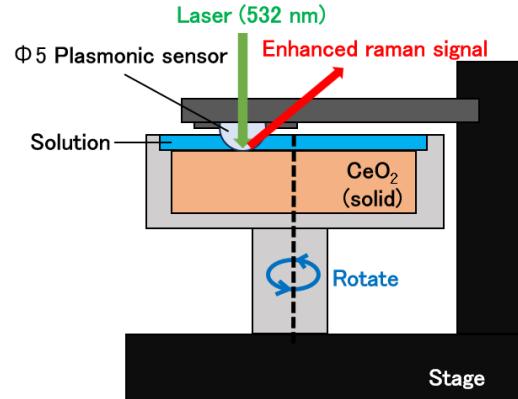


Fig. 1 Schematic image of experimental setup for SERS measurement

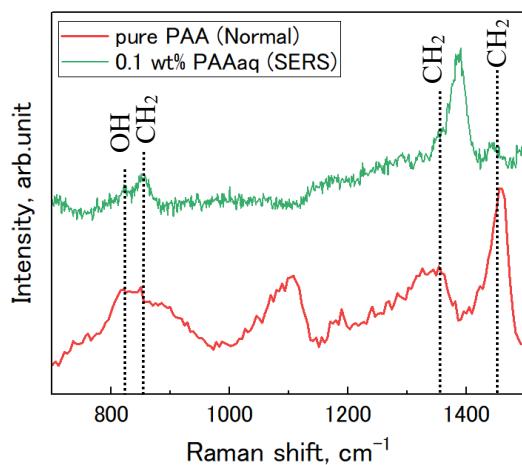


Fig. 2 Raman spectra of PAA

3.2. 摺動界面でのスペクトル変化

PAA 水溶液のスペクトルが帰属できたところで、実際の摺動試験を行った。Fig. 3 はセリア焼結体の上に 0.1wt%PAA 水溶液を滴下して回転摺動を行った際のスペクトルの時間変化である。図の下から上に向かって時間が経過していく、初めの 0~10 秒間は静止状態、10~130 秒が摺動時、そして 130~140s が摺動後の静止状態のスペクトルをそれぞれ示している。この結果から、摺動中にスペクトルに変化が生じている箇所が確認された。そこで、823 cm⁻¹ 付近の OH bending に帰属されたピーク (Fig. 3 における青色で囲った部分) の詳細な分析を行った。Fig. 4 は摺動中における 823 cm⁻¹ ピークの波数変化を示した結果である。この結果から、摺動が始まると、ピーク位置が低波数側へとシフトしていることが確認された。一般的に分子が他の物質に吸着すると、結合に関与した部分のラマンピークは低波数シフトすることが知られている。これは、もともと存在した結合に新たな原子との分子間結合が形成されることによってラマンスペクトルの理論式 (3.1)³⁾ における換算質量 μ の値の増大から説明できる。

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.1)$$

ν : 振動数(cm⁻¹), k : ばね定数 (結合強度), μ : 換算質量

これを今回の結果に照らし合わせると、OH 振動に由来するピークが低波数シフトしたという結果は、摺動中に PAA がセリア表面に対して OH 基を起点に吸着していることを示唆している。これを踏まえ、改めてセリア砥粒による研磨メカニズムについて考察を行う。PAA を用いるとディッシングが抑制されるのは、当初のモデル通り、セリア表面への PAA の吸着により抑制されると考えられる。PAA が存在しない系では研磨を遮る物質が存在しないため、研磨後のシリカ表面にディッシングが生じてしまう。しかし、PAA 水溶液の場合は PAA がセリアに吸着することによって、セリアによるシリカ表面の結合を弱める働きが阻害され、ディッシングが抑制されているのではないかと思われる。セリアによるシリカ研磨のメカニズムとして、セリア砥粒表面のセリウムイオン (Ce³⁺) がシリカ表面の Si-O 結合に電子供与することによって一時的に Si-Ce-O 結合を形成し、それが表面の結合を弱めることによって研磨を促進させるモデルが計算化学を用いたシミュレーションによって実証されている⁴⁾。これをもとに考えれば、セリア表面に PAA が吸着すると、セリア砥粒はシリカ膜表面との相互作用が妨げられ、それがディッシングの抑制につながっているのではないかと考えられる。今後は、これをもとに吸着の荷重依存性や回転速度による摩擦係数との相関について調べることにより、実際の CMP 環境下での PAA のセリアに対する吸着挙動がより明確になると思われる。

4. 結言

SERS 測定を応用することにより、摺動中の固液界面における分子吸着を観察することに成功した。これによって、動的な界面現象の観察に SERS が効果的であることが実証され、今後の CMP 中の界面反応のより詳細な解明の一助になると期待される。

文献

- 李・野村・柳沢・本間：表面増強ラマン散乱を用いたセリア表面の吸着ポリマの水中観察、トライボロジー会議 2021 春 東京 予稿集
- 國本雅宏、本間敬之、”計算化学と分光分析を組み合わせた電解めつき・無電解めつきの解析手法“、J-stage, <https://doi.org/10.5796/denkikagaku.20-TE0003>
- 西岡利勝、高分子赤外ラマン分光法、講談社、2016,3, p137-138
- Tasuku Onoderaa, Hitomi Takahashia, Satoyuki Nomura, First-principles molecular dynamics investigation of ceria/silica sliding interface toward functional materials design for chemical mechanical polishing process, *Applied Surface Science*. 530, 147259, 2020

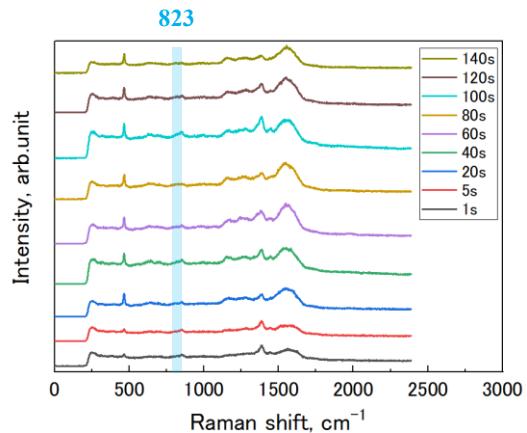


Fig. 3 Spectral changes during sliding

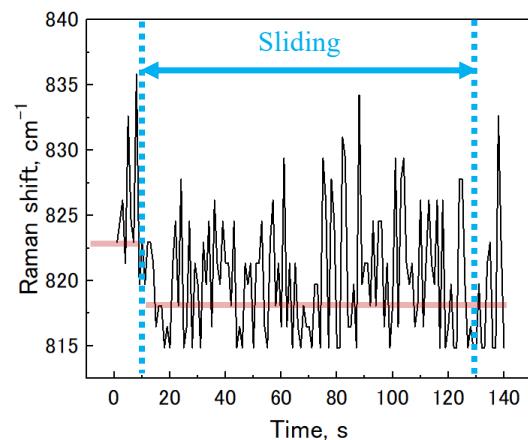


Fig. 4 Peak shift of OH (823 cm⁻¹)