Spheryx

Application Note



トータルホログラフィックキャラクタリゼーション(THC) を用いた CMP スラリー中のパッドデブリの定量測定

概要

ポリマーパッドは、半導体製造プロセスでの化学機械研磨(CMP)に広く使われています。研磨プロセスでは、パッドデブリが含まれたスラリーが生成されます。このパッドデブリは、研磨面に欠陥を生じさせる可能性があり、プロセスを妨げる要因となります。しかし、CMP業界では、研磨中のパッドデブリを正確に評価する方法が確立されていません。このアプリケーションノートでは、THC 法を用いたCMP スラリー内のパッドデブリを検出した実例を紹介します。パッドデブリのような汚染大粒子の検出は、ほとんどの光学技術で難しいとされていますが、我々は以前のアプリケーションノートで、THC がCMP スラリー内の凝集物やコンタミを効果的に特性評価できる技術であることが示しています。本アプリケーションノートでは、THC がパッドデブリを検出し、1回の測定でスラリー中の他の粒子とパッドデブリを反別できることを示しています。パッドデブリは形状が不規則であるため、さまざまな屈折率を持つTHC信号が生成されます。このアプリケーションノートでは、研磨後のCMP スラリーを測定し、パッドデブリと他の粒子を区別した実例も紹介します。

イントロダクション

CMP パッドは、ポリウレタンで作られた高性能な材料で、研磨プロセスにおいて重要な役割を果たしています。CMP では、スラリーやダイヤモンドパッドコンディショナー、研磨パッド、ウエハーの表面が相互に作用し、材料除去率(RR)、表面均一性など最終的なウエハーの品質に影響を与えます[1,2,3]。研磨中、パッドが摩耗すると、デブリが発生し、ウエハー表面に傷などの欠陥を引き起こす可能性があります[2,4]。したがって、スラリー中のパッドデブリを定量化することで、CMP プロセスにおけるパッドとスラリーの品質を監視できます。

CMP スラリーの光学密度は、多くの光学技術にとって課題となります。パッドデブリを検出するため には、レーザー回折[2]、光遮蔽粒子計数法[5]、液中ナノパーティクルサイザー[6]、動的光散乱法[7]な どの技術が市販されていますが、これらは測定前に大幅な希釈が必要です[8]。また、高濃度のナノ粒子 中に含まれる少量のパッドデブリを検出するための感度が必要であるため、これらの方法には限界があ ります。電子顕微鏡[9,10]やエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) [2]を用いてパッドデブリを定量化する ことも可能ですが、これらの方法では液体サンプルを乾燥させる必要があり、その結果、粒子が凝集す る可能性があります。そのため、CMP 中のパッドデブリの特性を正確に反映できないことがあります。 このアプリケーションノートでは、THC を使用して、CMP スラリー中の粒子の凝集体とパッドデブリ を同時に測定します。THC は、スラリーの希釈や特別なサンプル準備を必要とせずに使用できるため、 現在使われている他の技術とは異なります[8]。THC は個々の粒子のホログラムを記録し、その情報をも とに粒子径と屈折率を測定します。これまでの研究でも、THC は濁った媒体内の粒子の定量分析や、さ まざまな CMP スラリーの凝集体の特性評価に成功しています[8,11-13]。また、過マンガン酸カリウム (KMnO4) 添加剤を含むスラリーのモニタリングにも効果的であることが確認されています[14]。

Spheryx

THC は屈折率を利用して異なる種類の粒子の組成を識別します。パッドデブリは、固有のスラリーナノ粒子やナノ粒子の凝集体とは異なる特性の屈折率を持つパッド素材から構成されています。例えば、ポリウレタンはシリカナノ粒子とは異なる屈折率を持っています。凝集体は主に溶媒で構成される多孔 質粒子であるため[15]、媒体の屈折率に近い屈折率を持ち、パッドデブリ粒子と簡単に区別できます。 これらの実験は、パッドデブリ粒子を他の大きな粒子汚染物質と屈折率情報を用いて区別することで、 THC のパッドデブリ検出能力を実証しています。



図 1 (a) 実験装置の概略図 (b)CMP スラリー中のパッドデブリの実験ホログラム (c)CMP スラリー中の凝集体の実験ホログラム

THC は、図1に示すように、コヒーレントレーザーを使用してビーム(波長 450 nm)をサンプルに照 射します。測定に必要なサンプル量は 30uL です。サンプルは、最大 8 回の独立した測定に使用できる使 い捨てのマイクロ流体セル(xCell8、Spheryx, Inc.)にロードします。マイクロ流体セルにはいくつかの 利点があります。測定中、サンプルはマイクロ流体チップ上に留まり、サンプルが装置に触れることは ありません。その結果、サンプル間の洗浄は不要で、サンプル間の相互汚染の可能性が排除されます。 この利点は、サンプルが使い捨てのマイクロ流体セルとのみ接触するため、過マンガン酸カリウムなど の汚れがつきやすいサンプルに特に役立ちます。また、ロボットサンプル処理システム型オートサンプ ラー(xStream、Spheryx, Inc.)を使用すると、自動サンプルローディングが実現され、変動性が低減し、 再現性が向上します。

各測定では、正確な量のサンプルがマイクロ流体セルのマイクロ流体チャネルを通って引き込まれ、 検出領域を通過する際に、レーザー光を照射された個々の大きな粒子が光散乱します。入射レーザービ ームによる散乱光は入射レーザービームと干渉してホログラムと呼ばれる干渉パターンを形成します (図 1(b))。素の CMP スラリーナノ粒子は通常小さすぎて検出できず、バックグラウンドのスペックル ノイズとしてのみ現れます[8]。顕微鏡対物レンズは各ホログラムを拡大し、CCD カメラを介して記録し ます。記録された各ホログラムは、ローレンツ・ミー理論により予想される画像から複数のパラメータ ーを最適化することにより分析され、粒子の大きさと屈折率を提供します[8]。サンプルが分析されると、 粒子径と屈折率の両方の分布が得られ、サンプル中の粒子の集団を表します。粒子の屈折率と粒子径の 散布図の例は図 2 のようなものになります。粒子径分布は CMP スラリー内に存在する粒子の粒子径に関 する情報を提供し、屈折率分布は粒子の組成に関する情報を提供します。粒子径分布と屈折率分布の両 方の組み合わせは、サンプル内の粒子集団の固有の特長を示します。THC は、500 nm から 10 µm の粒 子径範囲で 1x10⁻⁴ 粒子/mL から 1x10⁻⁷ 粒子/mL の定量濃度を提供します。

Website: <u>www.spheryx.solutions</u> Email: <u>info@spheryx.solutions</u> Tel: +1 607.738.0100

Spheryx

このアプリケーションノートでは、2 種類のポリウレタン CMP パッドを評価しています。パッド A は 半導体産業の BEOL Cu 研磨に広く使用されており、パッド B はハイブリッド Cu-to-Cu 接合アプリケーシ ョンに広く使用されています。両方のパッドを Applied Materials ReflexionLK3.0 CMP ツールに取り付け、 サンプル収集を行いました。特別なサンプル収集機構をプラテンの近くに配置し、プラテンから直接出 てくる「新鮮な」液体を収集しました。CMP 業界でも広く使用されているスラリーA は、SiO2 ウエハー の研磨に使用されます (SiO2 は、テトラエチルオルトシリケート (TEOS) を前駆体として CVD チャンバ ーを使用して堆積されます)。

実験コントロールとして、パッドデブリのみを特性評価するために、ウエハーを研磨せずに新しいパ ッドを脱イオン水 (DIW) でコンディショニングしました。このアプリケーションノートでは、2 つの CMP パッド (パッド A とパッド B) を使用しました。パッド A は方法 1 でコンディショニングし、パッ ド B は 2 つの異なる方法 (方法 1 と方法 2) でコンディショニングしました。これらの実験で使用した コンディショニングディスクも業界標準であることに注意してください。異なるパッドのパッドコンデ ィショニングから生じた残留物を収集し、THC で測定しました。これらのコントロール実験ではスラリ ーもウエハーも使用していない為、この実験セットからのサンプルはパッドデブリのみが含まれている と考えられます。

次の実験では、パッド B を使用して 0.5% H202 でアルカリ pH に調整したシリカナノ粒子を含むスラ リーで SiO2 ウエハーを研磨しました。研磨プロセスは、100% in-situ パッドコンディショニングで実行 しました。研磨中に研磨残留スラリーをプラテンから直接採取することで、in-situ 収集し、THC 測定を 行いました。採取した全てのサンプルは、希釈せず、3 回測定しました。

結果と考察

THC によるスラリー粒子凝集体とパッドデブリの識別能力を実証するために、広く使用されている Cu CMP スラリー(スラリーB)のTHC 測定を実施しました。図2に、使用前のシリカスラリーB(図2(a))と CMP パッドA(図2(b))のTHC 測定結果を示しています。一般的な市販のシリカスラリーには粗大粒子はあまり含まれておらず、検出された粒子のほとんどは、図2(a)に示すように、比較的低い屈折率(n < 1.42)であることが判ります。パッドデブリを含むサンプルの場合、図2(b)に示すように、屈折率範囲 1.34~1.6、直径範囲 0.5~6µm で多くの「粒子」が検出されました。粒子は、2 つの主要な集団に分類できます。領域1の粒子の屈折率は1.42~1.6の範囲で、領域2の粒子の屈折率は1.34~1.42の範囲です。

粒子径と屈折率に加えて、THC は粒子形態に関する情報も提供します。粒子形態は、粒子のホログラ ムの対称性に反映されます。ビーズやエマルジョン液滴などの球状粒子は完全な球体であり、円形対称 のホログラムを持ちます(図1(b))。棒状粒子のホログラムには、2つの対称軸があります。一方、不規 則な形状の粒子は不規則なホログラムを示します(図1(c))。形態プロット(図2(d))によれば、領域1 に存在する高屈折率粒子のほとんどは球形であり、領域2 に存在する低屈折率粒子は主に非球形です。 これらの低屈折率粒子は、以前の研究で説明されている緩い凝集体と一致しています[16]。

2 つの独特な粒子集団の存在は、有効球モデルによって説明できます[15]。このモデルは、マクスウェ ル・ガーネット有効媒質理論に基づいています[17]。この理論によると、実験ホログラムをローレン ツ・ミー理論により解釈される屈折率 nmの媒体に分散するバルクの屈折率 noの多孔質もしくは不規則な 形状の粒子は、有効直径 dp と有効屈折率 np を持ちます。よって、不規則な形状の粒子は有効直径と有効 屈折率を有する球に包まれているものと考えられ、計測されたホログラムを生成する粒子を説明できま す。例えば、バルクシリカの屈折率は 1.52 です。シリカナノ粒子凝集体は、粒子間の隙間をバッファー が埋めたまばらに詰まったシリカナノ粒子で構成されています。これらのナノ粒子凝集体の測定屈折率 は、バルクシリカよりも大幅に低く、図 2(a)に示されているように媒体の屈折率(1.34)に近い値を示 します。(c)に示されているように、これらの粒子の形状は主に非球形です。

Website: <u>www.spheryx.solutions</u> Email: <u>info@spheryx.solutions</u> Tel: +1 607.738.0100

Spheryx



図2 (a):スラリーBのTHC 測定結果 (b):DIW パッドコンディショニング後のAのパッドデブリのTHC 測定結果 (パッド上にスラリーが流れず、パッドでウエハーが研磨されていない状況。着目する領域は2つ(領域1と領域2)に分けています。プロット(c)と(d)は、(a)と(b)の同じデータに対応する形態プロットです。青い点は球状粒子、黄色の点は棒状粒子、オレンジ色の点は複雑な形状の粒子を表し、灰色の点は形態情報を判断できないホログラムを示します。)

研磨パッドの表面は主にポリウレタンで構成されています。ポリウレタンのバルク屈折率は 1.67 です [19]。THC は n=1.67 で球状粒子を検出しませんでした。代わりに、図 2(b)に示されるように、屈折率が 1.34~1.6 の範囲で、サイズが 0.5 µm~5 µm の粒子が存在しました。測定された高屈折率デブリ「粒子」 は主に球形または球形に近い形状(図 2(d)のシアン色の点)で、屈折率は 1.42~1.67(領域 1)の範囲で す。屈折率が 1.42 未満の粒子は、図 2(d)に示されるように主に非球形で、パッドデブリ粒子の棒状(黄 色の点)や複雑な形状(オレンジ色の点)の凝集体です。

次に、同じコンディショニングを施した 2 つの異なる CMP パッド (パッド A とパッド B) を測定しました。結果を表 1 にまとめ、図 3 に示しています。図 2 に示された結果と同じ着目領域が特定されています。パッド A (図 3(a)) はパッド B (図 3(b)) よりも多くのパッドデブリを生成することが明らかになりました。図 3(d)の屈折率分布プロットは、パッド B からのパッドデブリと比較して、パッド A (図 3(a))の方が多くの高屈折率パッドデブリ (n > 1.42) を検出されたことを示しています。図 3(e)の粒子径分布プロットは、パッド B と比較してパッド A から検出された小さな粒子 (< 2 μ m) が多いことを示しています。

表1における、領域1と領域2に検出された粒子数の比率は、低屈折率非球状粒子と比較した高屈折 率球状粒子の相対濃度を示しています。この場合、パッドAはパッドBと比較して約5倍の球状高屈折 率デブリを生成することが示されています。

別の実験では、同じCMPパッドBを、図3(b)と図3(c)に示す2つの異なる方法でコンディショニングしま した。方法1で生成されるパッドデブリの総量は、方法2よりわずかに多いだけです。領域1と領域2の比 率から、両方のコンディショニング方法で放出される粒子の量は、同様であることがわかります。





図3上:パッドデブリの屈折率と粒子径の散布図 (a)、(b):方法1でコンディショニングを行った パッドA及びB (c):方法2でコンディショニングを行ったパッドB(全てのサンプルはDIW コンディ ショニングのみでパッド上へのスラリーフローやウエハーの研磨は行っていません。) (d)、(e):各々(a)~(c)の屈折率分布と粒子径分布

表1:異なるパッド、コンディショ	ニング方法、および CM	AP プロセスで検出された粒子の濃度
------------------	--------------	--------------------

Sample	Concentration Region 1 [10 ⁵ #/mL]	Concentration Region 2 [10 ⁵ #/mL]	Ratio (Region1/Region2)	Concentration Total [10 ⁵ #/mL]
Pad A Method 1	8.27 ± 0.4	1.5 ± 0.1	5.5	14 ± 0.1
Pad B Method 1	2.37 ± 0.1	2.47 ± 0.2	0.96	4.9 ± 0.1
Pad B Method 2	1.7 ± 0.3	1.9 ± 0.3	0.89	3.77 ± 0.6
Slurry (Before Polishing)	0.98 ± 0.1	19 ± 1	0.05	20 ± 1.2
Slurry (Polished)	6.8 ± 0.1	15 ± 1	0.44	24 ± 1.5

上記の実験では、パッドデブリが DIW 中に分散されており、THC が、DIW 中のパッドデブリを測定 し、特性を分析するのに十分な感度を持っていることが示されています。次の実験では、パッド B を用 いてスラリー A で SiO₂ ウエハーの研磨を行いました。サンプルは研磨中にその場で収集し、プラテンか ら直接採取しました。採取後、サンプルを THC で分析し、結果を図 4 と表 1 に示しました。図 4(a) では、 研磨前のネイティブ CMP スラリーの領域 1 に粒子がほとんど存在しないことが示されています。一方、 研磨後のスラリーは、図 4(c) に示すように、領域 1 の粒子濃度が増加していることがわかります。また、 表 1 の領域 1 と領域 2 の比率から、ネイティブスラリーにはパッドデブリ図 4(b)に比べて低屈折率の粒 子が多く含まれていることが確認できます。研磨後のスラリーには、サンプル中のパッドデブリの存在 を示す領域の比率も大幅に増加していることを確認できます。さらに、屈折率分布図(図 4(d))からも、 CMP 研磨後に高屈折率の粒子 (n > 1.42)が大幅に増加していることがわかります。図 4(e) は、研磨後の スラリーサンプル中のパッドデブリの濃度が研磨前の 7 倍に増加していることを示しています。

SpheryX



図 4 上段:粒子径対屈折率の散布図 (a)使用前のシリカ CMP スラリー A、(b) DIW 中の B のパッドデ ブリ、(c)研磨後にパッドデブリが存在するシリカスラリー、(d):(a)~(c)のデータの屈折率分布、(e): (a)~(c)の領域1の各サンプルにおけるパッドデブリ濃度の棒グラフ

今後の研究では、THCを用いて、パッドデブリの存在が研磨パッドの摩耗とどのように相関している か、また、パッドデブリの濃度が研磨の欠陥や材料除去率とどのように関連しているかを調査すること が可能になります。CMPの進行中に、THCを使用して、CMPスラリーを検査することで、プラテンの状 態、パッドの寿命、スラリーの品質を監視するのに役立ちます。より環境に優しいCMPプロセスの実現 に向けて、THCはスラリーのリサイクル前後のCMP廃棄物の特性評価方法を提供します。これにより、ス ラリーとパッドの廃棄物を削減しながら、製造コストを最小限に抑え、品質を向上させることが可能に なります。

結論

パッドデブリは、CMP プロセスにおける副産物であり、これが研磨プロセスを妨げることがあり、欠 陥の増加につながる可能性があります。このアプリケーションノートでは、THC の有効性が実証されて おり、パッドデブリを検出し、他の大きな粒子汚染物質と区別することができることが示されています。 さらに、THC は希釈を必要とせず、CMP スラリー内のパッドデブリを検出し、その特性評価に成功して います。屈折率と大きな粒子汚染物質の形態の双方の情報から、CMP スラリー内の凝集体とパッドデブ リ粒子を区別することが可能です。THC はまた、廃液内のデブリから処理の状態を監視することができ、 研磨プロセス中に存在するパッドデブリ濃度を定量的に測定することで、CMP プロセス中のパッドの品 質とスラリーの状態の両方を監視する手段を提供します。このように、THC はプロセスの管理と品質保 証において重要な役割を果たします。

著者:

Fook Chiong Cheong¹, Juli アプリケーションノート a Lumer¹, Tiff アプ リケーションノート y Markus¹, Laura Philips¹, Yongneng Wu², Nai-Chieh Hu アプリケーションノート g², Max Gage², アプリケーションノート d Ji アプリケーションノート she T アプリケ ーションノート g²

Spheryx Senior Scientist II & Director of Scientific Communications

日木語訳・四半サイエンス株式会社

xSight Application note



参考文献

1.Jae-Gon Chio, Y. Negendra Prasad, In-Kwon Kim, Woo-Jin Kim, アプリケーションノートd Jin-Goo Park, "The Synergetic Roles of Pores アプリケーションノートd Grooves アプリケーションノートd the Pad on the Scratch Formation during STI CMP," J. Electrochem. Soc., 157, H806 (2010)

2.Tae-Young Kwon, Byoung-Jun Cho, R. Prasアプリケーションノートna Venkatesh, アプリケーションノートd Jin-Goo Park, "Correlation of Polishing Pad Properties アプリケーションノートd Pad Debris on Scratch Formation during CMP, "ICPT 2012, Grenoble, Frアプリケーションノートce, 1-6, (2012)

3.Y.Nagendra Prasad, Tae-Young Kwon, In-Kwon Kim, In-Gon Kim, アプリケーションノートd Jin-Goo Park, "Generation of Pad Debris during Oxide CMP Process アプリケーションノートd Its Role in Scratch Formation," J. Electrochem. Soc.,158(4) H394-H400 (2011)

4.In-Ha Sung, Hong Jin Kim, Chアプリケーションノートg Dong Yeo, "First observation on the feasibility of scratch formation by pad-particle mixture in CMP process," Applied Surface Science, 258 (20), 8298-8306, (2012)

5.Edward E. Remsen, Sriram アプリケーションノートjur, David Boldridge, Mungai Kamiti, Shoutiアプリケーシ ョンノート Li, Timothy Johns, Charles Dowell, Jaishアプリケーションノートkar Kasthurirアプリケーションノ ートgアプリケーションノート アプリケーションノートd Paul Feeney, "アプリケーションノートalysis of Large Particle Count in Fumed Silica Slurries アプリケーションノートd Its Correlation with Scratch Defects Generated by CMP," J. Electrochem. Soc., 153, G453 (2006) DOI 10.1149/1.2184036

6.Jihyeon Lee, Siqin He, Guアプリケーションノートyu Song, Christopher J. Hogアプリケーションノート, "Size distribution monitoring for chemical mechアプリケーションノートical polishing slurries: アプリケーションノート intercomparison of electron microscopy, dynamic light scattering, アプリケーションノートd differential mobility アプリケーションノートalysis," Powder Technology, 396 (A), 395-405 (2022)

7.G. B. Basim, J. J. Adler, U. Mahajアプリケーションノート, R. K. Singh, アプリケーションノートd B. M. Moudgil," Effect of Particle Size of Chemical Mechアプリケーションノートical Polishing Slurries for Enhアプリケーションノートced Polishing with Minimal Defects," J. Electrochem. Soc.,147 (9), 3523, (2000)

8.Fook Chiong Cheong, Priya Kasimbeg, David B. Ruffner, Ei Hnin Hlaing, Jaroslaw M. Blusewicz, Laura A. Philips, ア プリケーションノートd David G. Grier, "Holographic characterization of colloidal particles in turbid media," Applied Physics Letters 2017, 111:15

9.Ji Chul Yアプリケーションノートg, Hojoong Kim, Dong Won Oh, Jai-Hyung Won, Chil-Gee Lee アプリケーショ ンノートd Taesung Kim, "Experimental Evaluation of the Effect of Pad Debris Size on Microscratches during CMP Process," Journal of Electronic Materials, 42 (1), 97-102 (2013)

10.H Lu, B Fookes, Y Obeng, S Machinski, K.A Richardson, "Quアプリケーションノートtitative アプリケーショ ンノートalysis of physical アプリケーションノートd chemical chアプリケーションノートges in CMP polyurethアプリケーションノートe pad surfaces," Materials Characterization, 49 (1), 35-44 (2002)

11. Fook Chiong Cheong, Priya Kasimbeg, アプリケーションノートnemarie Winters, Jaroslaw M. Blusewicz, Ei-Hnin Hlaing, David B. Ruffner, Robin V. Ihnfeldt, David G. Grier, Laura A. Philips, "Holographic Characterization of Agglomerates in CMP Slurries," ICPT 2018, October 15-17, 2018, Seoul, Republic of Korea

12. Fook Chiong Cheong, Juliアプリケーションノートa Lumer. Mary アプリケーションノートn Odete, アプリケーションノートn Odete, アプリケーションノートd Laura A. Philips, "Holographic Characterization of



Contaminアプリケーションノートts in CMP Slurries," ECS 2019, MA2019-01, 1034, 2019

13. Fook Chiong Cheong アプリケーションノートd Laura A. Philips, "Measuring Large Particle Contaminアプリ ケーションノートts in Cerium Oxide Chemical Mechアプリケーションノートical Polishing (CMP) Slurries with Total Holographic Characterization." ICPT 2022, September 27-29, Portalnd, Oregon, USA

14. Fook Chiong Cheong アプリケーションノートd Laura A. Philips, "Holographic Characterization of KMnO4 based CMP slurries for SiC polishing," ICPT 2022, September 27-29, Portalnd, Oregon, USA

15.M.A. Odete, F.C. Cheong, A. Winter, J.J Elliott, L.A. Philips, アプリケーションノートd D.G. Grier, "The role of the medium in effective-sphere interpretation of holographic particle characterization data," Soft Matter 16, 891-898 (2020)

16.G. Bahar Basim アプリケーションノートd Brij M. Moudgil, "Effect of Soft Agglomerates on CMP Slurry Performアプリケーションノートce," J. Colloid アプリケーションノートd Interface Sci., 256(1), 137-142 (2002)

17.Vadim A. Markel, "Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial," J. Opt. Soc. Am. A. Opt. Image Sci. Vis., 33(7) 1244-1256 (2016)

18.Yao Hu, Jiahアプリケーションノートg Lv, アプリケーションノートd Qun Hao, "Refractive index measuring of glass with arbitrary shape base on Brewster's Law アプリケーションノートd a focusing probe beam," Sensors (Basel), 21(7), 2421 (2021)

19.Beatriz Merilla, Judith Martin-de Leon, Fernアプリケーションノートdo Villafアプリケーションノートe,ア プリケーションノートd Miguel アプリケーションノートgel Rodriguez-Perez, "Optical Properties of Polyisocy アプリケーションノートurate-Polyurethアプリケーションノートe Aerogels: Study of the Scattering Mechア プリケーションノートisms," Nアプリケーションノートomaterials (Basel), 12(9), 1522, (2022)