

CMP プロセスにおけるメカノケミカル反応解析用 シミュレータの開発

高橋康史¹、 Arivazhagan Rajendran¹、 柴山晴彦¹、 菅原健太郎¹、
古山通久¹、 久保百司^{1,2}、 今村 詮³、 宮本 明^{1,4}

¹ 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻 (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 07)

² 科学技術振興機構さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

³ 広島国際学院大学工学部(〒739-0321 広島市安芸区中野 6-20-1)

⁴ 東北大学未来科学技術共同研究センター (〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 10)

【緒言】CMP プロセスでは CeO_2 を研磨剤として使用すると $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 基板のうち SiO_2 基板だけを高効率、高選択的に研磨することが可能である。この高効率、高選択的研磨には化学反応が関与しているため電子レベルで解析が必要となる。そこで、CMP プロセスにおけるメカノケミカル反応ダイナミクスの解析を行う量子分子動力学プログラムを開発した。

【方法】 CeO_2 の選択的研磨の要因と基板表面での化学反応の解析を行うため当研究室で開発した Tight-Binding 量子分子動力学計算プログラム Colors を CMP プロセス用に改良した Colors-CMP を計算に用いた。

【結果】 CeO_2 クラスタ、 SiO_2 (100)基板、 Si_3N_4 (0001)基板について個別に電子状態の計算を行い、 CeO_2 の選択的研磨の要因と化学反応に関与している原子の特定を行った。表1に示すように CeO_2 クラスタの LUMO と SiO_2 (100)基板の HOMO が非常に近いエネルギー準位にある。このため SiO_2 (100)基板から CeO_2 クラスタへの電子移動が起こり、基板表面の $\text{Si-O}_{\text{SiO}_2}$ 結合を緩和されることで高効率研磨が行われると考えられる。また Si_3N_4 (0001)基板の HOMO は CeO_2 クラスタの LUMO と近いエネルギー準位にないため、基板表面の Si-N 結合の緩和が起らず、選択的に研磨されないと考えられる。

次に CeO_2 クラスタに速度と圧力を加え SiO_2 (100)表面を研磨するダイナミクスシミュレーション(図1)を行った。

時間の経過とともに Ce 原子は還元され、 SiO_2 (100)表面の O 原子の負電荷が減少することがわかった。この酸化還元反応にともなう結合の解離や形成を、原子の結合状態を表す Bond-population (図2)を用いて解析した。400~600 fs において SiO_2 (100)表面での $\text{Si-O}_{\text{SiO}_2}$ 結合が解離し、さらに 800 fs において Ce 原子は還元にともなう $\text{Ce-O}_{\text{CeO}_2}$ 結合が見られた。また $\text{Ce-O}_{\text{CeO}_2}$ 結合の解離した O_{CeO_2} 原子が SiO_2 (100)表面で $\text{Si-O}_{\text{SiO}_2}$ 結合の解離した Si 原子と結合することがわかる。この CeO_2 クラスタ中の O_{CeO_2} 原子と SiO_2 (100)表面の Si 原子との結合形成と、 SiO_2 (100)表面での $\text{Si-O}_{\text{SiO}_2}$ 結合の解離の繰り返しにより Si 原子が剥がされるように研磨が行われることが明らかとなった。以上のように Tight-Binding 量子分子動力学プログラムを用いることで、メカノケミカル反応ダイナミクスを量子化学的に検討することが可能となった。

表1 HOMO と LUMO のエネルギー準位の比較

	HOMO (eV)	LUMO (eV)
CeO_2 クラスタ	-11.107	-10.951
SiO_2 (100)	-10.966	-3.080
Si_3N_4 (0001)	-8.106	-7.138

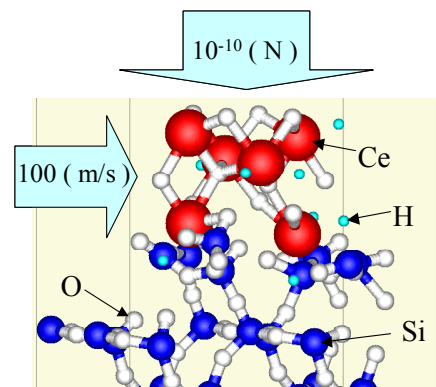


図1 1000 fs 後の研磨の様子

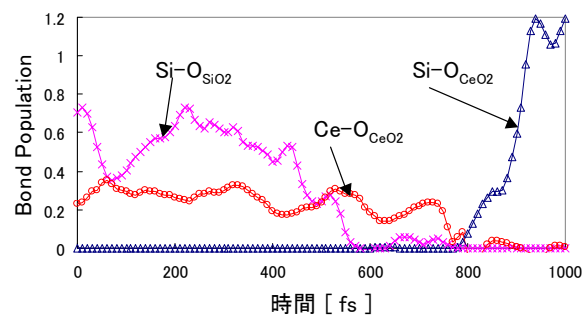


図2 Bond-populationの経時変化