化学機械研磨挙動と表面生成物の物性との相関性

馬淵 勝美^{a*}, 本棒 享子^a, 天野倉 仁^b, 小野 裕^b

^a(株)日立製作所 日立研究所(〒 319-1292 茨城県日立市大みか町 7-1-1)

^b日立化成工業(株) 新事業本部(〒 317-8555 茨城県日立市東町 4-13-1)

Correlativity with Properties of Surface Products and Chemical Mechanical Polishing Behavior

Katsumi MABUCHI^{a*}, Kyoko HONBO^a, Jin AMANOKURA^b and Hiroshi ONO^b

^aHitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd.(7-1-1, Omika-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 319-1292)

^bAdvanced Performance Materials Operational Headquarters, Hitachi Chemical Co., Ltd.(4-1-3, Higashi-cho, Hitachi-shi, Ibaraki 317-8555)

Correlation between the physical and chemical properties of the reaction products and dissolution behavior of copper in Cu-CMP slurry containing hydrogen peroxide was studied. The solubility behavior of the copper was evaluated for corrosion current density using Tafel plots with a rotating electrode that had an original load addition function. The physical and chemical properties of the product were evaluated using AES, XPS, and a nanoindenter. Numerous reaction products with low hardness were generated under the condition with a large corrosion current density under the load. With high corrosion current density, the reaction products consisted of Cu and the additives as the main constituents. In contrast, when the corrosion current density was low, copper oxide predominated. These results indicate that controlling the oxide generation rate and the reactive generation rate of the additive is important for increasing the rate and enabling both to coexist smoothly. Regarding enabling the coexistence of speed-up and flattening, the proportional control of the oxide generation rate and the generation rate of the reactant with the additive is important.

Keywords : Cu-CMP, Slurry, Corrosion, Load, Corrosion Current Density, Polarization

1. 緒 言

LSI の高性能化およびチップサイズの縮小にともない、配線の微細化および多層化が加速的に進行している。特にロジック系 ULSI では、最重要課題として配線における信号遅延の低減があげられる。信号遅延低減のためには、低抵抗配線と低誘電率層間絶縁膜の開発が不可欠である。低抵抗配線として、従来の Al にかわりシート抵抗の低い Cu が使用されている。

LSI 製造工程における Cu 微細加工技術として、あらかじめ溝を形成させた絶縁膜上に Cu を電気めっき法を用いて埋め込んだ後、配線形成のための溝部以外の過剰な Cu を化学機械的研磨法(CMP)を用いて除去することにより配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に使用されている。このダマシンプロセスは、加工困難な Cu 膜をドライエッチング加工するのではなく、Cu を埋め込むための溝を絶縁膜にドライエッチング加工をするために、微細配線の形成には非常に有利なプロセスであると言える。その一方で、Cu-CMP プロセスにおけるディッシング(Cu 配線の窪み)やスクラッチ(基板のひっ掻き傷)等の研磨による欠陥の発生は、配線抵抗精度や層間容量といった配線に関する基本特性を大きく左右するので、製品の信頼性を確保するためには高精度の研磨技術が要求される。さらに Cu-CMP プロセス時に発生する欠陥は、配線信頼性や歩留まりの低下に繋がるために、徹底した欠陥

の低減が必要である。生産性向上のために研磨の高速化も併せて要求されているが、これは研磨による欠陥発生の低減とはトレードオフの関係にある。

Cu-CMP プロセスにおいては、ウエハ表面にスラリーとの化学反応により酸化物が形成され、それをパッドおよび砥粒を使用して除去することにより研磨が進行すると考えられている¹⁾。この酸化物を除去するために高濃度の砥粒を添加するとともに高荷重で研磨が実施されているが、しかしこの操作が欠陥の多くを引き起こす要因となっていた。このことから最近では、従来のスラリー成分である Cu 溶解用の酸、腐食抑制剤、酸化剤以外に種々の添加剤をスラリー中に加え、低荷重および低濃度の砥粒でも研磨できる表面生成物を析出させ研磨する方法が検討されている。このような状況下において研磨の高速化と欠陥発生の抑制を両立する Cu-CMP を開発するためには、表面生成物の物性と研磨特性の相関性を把握するとともに、またどのような添加剤が CMP に適しているかを検討することが必要である。スラリー中においてどのような化合物が生成するのかに関しては、pH - 電位線図を使用して Cu-H₂O²系、Cu-クエン酸系²⁾、Cu-NH₃³⁾系や Cu-BTA⁴⁾系において検討されている。しかし、ウエハ上の表面生成物の構造や特性が研磨速度に及ぼす影響に関しては必ずしも明らかにはなっていない。そこで本研究においては、CMP スラリー中における Cu の溶解挙動と表面生成物の構造との相関性を明らかにすることおよび高速研磨および高平坦性を有するスラリーの条件がどのようなものであるかの指

* E-mail : katsumi.mabuchi.fa@hitachi.com

針を得ることを目的とした。

2. 高速高平坦化機構の検討

図1は、Cu-CMP時の研磨状態を模式的に示している。研磨状態下においては、配線部以外の部分はCuが過剰に存在しているためにパッドと常に接触しており荷重がかかっている。それに対し、配線部などでは、Cuめっき部が凹部となっていることから、その部分はパッドとは接触していないため荷重がかかっていない。このような状態下で高平坦化を達成するためには、荷重がかかっている部分でのCuの研磨速度が速く、荷重がかかっていない部分でのCuの研磨速度が遅いことが必要である。荷重がかかっていない部分での研磨速度が十分遅くても、荷重がかかっている部分でのCuの研磨速度が遅ければ、過剰のCuを除去している間に荷重がかかっていない部位のCuの研磨が進み、欠陥生成が進行すると考えられるためである。これら荷重の有無による研磨挙動の違いを指標にすれば、実際にCMPを実施することなく高平坦性を有するスラリーの探索を行うことができる。

Cuの研磨は表面生成物の生成とその除去(その瞬間は新生面が露出すると考えられる)を繰り返して進むこと、表面生成物が生成されるためにはまずCuが溶解することが必要であることを考えると、Cuの研磨速度はCuの溶解速度で評価できると考えられる。そこで本研究では、まず市販のスラリーを使用して荷重下および非荷重下における溶解速度を測定することを検討した。溶解速度測定は、*in-situ* 測定が可能な電気化学的手法を使用し、荷重下において電気化学の評価を実施できる装置を製作した。同様の装置は^{たとえ(25)~(8)}、CMP時の配線の孔食発生やバリや金属との異種金属間腐食の発生原因の究明を目的に使用されている。

3. 実験方法

3.1 電気化学的手法によるCuの研磨挙動評価

3.1.1 試験装置、電極

荷重下および非荷重下におけるCuの溶解挙動を測定するために、荷重負荷機構を備えた回転電極装置を使用した。図2に、荷重下におけるCuの溶解速度を測定する測定システムの模式図を示す。CMP研磨状態においてはパッドおよびウエハが回転しているために流動状態にあるほか、パッドとCuが接触しており荷重が印加された状態にある。流動状態を、市販の回転電極を使用して電極に回転を与えることにより模擬した。またパッドを内部に設置した電解セル(内径5cm)をラボジャッキを使用してCu電極に押し付けることにより、Cu電極とパッド間に負荷される荷重を制御した。負荷荷重を

Fig. 1 Schematic diagram of abrasion state in copper CMP.

電極セル下に設置した天秤を使用して測定した。パッドを埋め込んだ治具は2分割され、その間にPTFE球がはめ込まれている。これにより上部の治具が拘束されず自由に動くことができ、試料電極回転により軸がぶれても試料とパッドが常に接触する状態を作ることができる。市販の白金リングーディスク上に、電気めっきによりCuを析出させたものを電極として試験に供した。使用しためっき液はEnthon社製Viaform (low acid)であり、電流密度2 A/dm²で回転速度500 rpmの状態では15分間めっきした。電流効率100%とするとCuのめっき厚さは約3 μmとなる。分極測定の際には、リング部のみを使用した。めっき終了後、水洗し空気で乾燥させ、分極測定試験に供試した。

3.1.2 試験溶液

試験に使用した溶液(以下Cu-CMPスラリー溶液と記述)の組成を表1に示す。スラリー原液には日立化成社製のスラリーを、酸化剤に過酸化水素を使用した。このスラリー原液には、トリアゾール系のCとNを含有する有機物および水溶性高分子が添加されている。過酸化水素濃度が上昇するに従い、スラリー原液の濃度は相対的に減少する。過酸化水素濃度は、30 wt% 過酸化水素の濃度(vol%)で示した。スラリー原液のpHは、3.8である。またスラリー原液には極微量の砥粒が含まれている。

3.1.3 分極測定方法

荷重下および非荷重下でアノード分極曲線を測定した。使用した装置はHZ-300(北斗電工社製)である。走査電位幅は、浸漬電位から1000 mV (Ag/AgCl KCl 飽和)、走査速度は60 mV/minとした。測定温度は25℃である。回転数は、実際のCMP時の周速度にあわせて2000 rpmとした。3.1.1の項で示した方法でめっきした電極を図2に示す装置に取り付け後、電極セルにCu-CMPスラリー溶液を20 mL 導入した。

Fig. 2 Equipment of the electrochemical polishing cell with load addition feature.

Table 1 The solution composition used for an examination (vol%).

(vol%)					
Solution	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Slurry undiluted solution	100	90	70	50	30
30 wt% H ₂ O ₂	0	10	30	50	70

非荷重下で電極を回転させた状態でラボジャッキを操作し、電極に所定の荷重を印加した。所定の荷重を印加させた状態で30秒間電位を測定した後に、そのまま分極を開始した。溶解速度は、ターフェルプロット(ターフェル領域は、過電圧70～135 mVとした)により腐食電流密度として算出した。

3. 2 Cu 表面の硬さ測定

未処理のCuめっきしたシリコンウエハ(以下Cuウエハと記述)ならびに表1の(1)(2)および(5)に示すCu-CMPスラリー溶液中に浸漬したCuウエハを試験片として使用した。Cuウエハは、静止であるという条件以外は分極測定の際に使用しためっき条件と同一の条件で作製されている。(1)および(5)の条件に関しては3時間、(2)に関しては30分浸漬した(30分以上の浸漬では表面生成物が剥離)。表面に析出した表面生成物の硬さをナノインデンテーションにより測定した。使用した装置はENT-1100a(Elionix社製)であり、Berkovich圧子を使用し、負荷分割数を500、負荷インターバルを20 msとした。測定温度は27℃である。

3. 3 Cu の表面分析

浸漬後のCuウエハを液体窒素中で破断し、その断面を直角方向からSEM(日立製, S-4800)により表面生成物の形態を観察した。深さ方向の組成分布を、AES(ULVAC-PHI社製, Model 650)により測定した。酸素のスペクトル強度が最表面の値の半分になる深さを、表面生成物の厚さとした。表面生成物の組成および結合状態をXPS(島津/KRATOS社製, AXIS-HS)により測定した。X線源にAl K α を使用し、管電圧を15 kV、管電流を15 mAとした。各測定されたスペクトルのピークを

分割すると共に感度係数を用いて波形解析を行った。

4. 実験結果

4. 1 電気化学的手法によるCuの研磨挙動評価

図3に、種々の濃度の過酸化水素を含むCu-CMPスラリー溶液中におけるCuの分極挙動を示す。非荷重下(0 kPa)および荷重下(14.7 kPa)いずれにおいても過酸化水素を含有しない場合(スラリー原液濃度が100%), Cuの電位は約-100 mV以下と低いが、30 wt% 過酸化水素水溶液を10 vol% 添加すると急激に電位は貴側にシフトする。さらに過酸化水素濃度を増加させると電位はさらに貴側にシフトするが、その上昇の程度は、過酸化水素濃度の増加とともに小さくなる。非荷重下においては、過酸化水素を添加していない場合電位の上昇とともにアノード電流は急激に増大するが、0 mV以上では電流はほとんど増加せず、600 mV以上では逆に電流は減少する。30 wt% 過酸化水素濃度が10 vol% 以上では、電位の上昇とともに電流は単純に上昇する。30 wt% 過酸化水素水溶液の濃度が30 vol% 以上では、アノード分極挙動はほとんど変化しない。荷重下においては、非荷重下の場合と異なり全ての条件において電流は電位の上昇とともに単純に増加する。また過酸化水素濃度の上昇とともにアノード電流は減少することがわかる。

図4に、図3から求めた各荷重下における腐食電流密度の過酸化水素濃度依存性を示す。過酸化水素を添加していない場合は、いずれの荷重においても腐食電流密度は小さい。荷重を付与している場合は、過酸化水素を添加すると急激に腐食電流密度は増大するが、10 vol% 以上添加すると添加量とともに腐食電流密度は減少する。荷重を付与していない場合は、過酸化水素濃度の増加とともに腐食電流密度は増加するが、30 vol% 以上ではほとんど増加しなくなる。

図5は、図4をプロットし直し、腐食電流密度に及ぼす荷重の影響を示す図に変換したものである。荷重の増加とともに腐食電流密度は増大する傾向を示すが、過酸化水素濃度の増大とともにその傾向は小さくなる。

4. 2 表面生成物の解析

本来であればCMPを中断し、CMP時に生成している表面生成物の構造と研磨挙動との相関性を検討するべきであろう。しかしこの方法では生成する表面生成物の絶対量が少なく、分析感度に達しない。前述したように、CMPはCuの溶解次

Fig. 3 Influence of hydrogen peroxide concentration on polarization behavior of copper in Cu-CMP slurry.
(1) Load : 0 kPa, (2) Load : 14.7 kPa

Fig. 4 Influence of hydrogen peroxide concentration on corrosion current density under each load in Cu-CMP slurry.

いで表面生成物の生成とその除去(新生面の露出)を繰り返して進むと考えられることから、ある一定時間浸漬させて生成させた表面生成物も CMP 時に生成する表面生成物と同様の性質を有すると思われる。そのために、分析可能な厚さになるまで Cu ウエハを Cu-CMP スラリー溶液中に浸漬させた後に、各種の測定に供した。

4. 2. 1 表面の硬さ評価

図 6 に、種々の濃度の過酸化水素を含む Cu-CMP スラリー溶液中に所定の時間浸漬した Cu ウエハの表面の硬さを示す。過酸化水素を添加しない Cu-CMP スラリー溶液中に浸漬した Cu ウエハでは、最表面の硬度は未処理のものと比較して大幅に硬度が低下し表面は軟らかくなることが分かる。30 wt% 過酸化水素水溶液の濃度を 10 vol% 添加すると表面硬度はさらに低下し、深さ依存性を示すようになる。しかし 30 wt% 過酸化水素水溶液の濃度を 70 vol% まで上昇させると、表面の硬度は 10 vol% の 30 wt% 過酸化水素溶液の場合より増加する。

4. 2. 2 表面分析

(1) 断面観察

Fig. 5 Influence of load on corrosion Current density in Cu-CMP slurry containing hydrogen peroxide with various concentrations.

Fig. 6 Hardness on surface of Cu wafer immersed in Cu-CMP slurry containing hydrogen peroxide with various concentrations.

(1) No treatment, (2) 0 vol% (30 wt% H_2O_2),
(3) 10 vol% (30 wt% H_2O_2), (4) 70 vol% (30 wt% H_2O_2)

図 7 に、過酸化水素を添加した Cu-CMP スラリー溶液中に所定の時間浸漬した Cu ウエハの断面 SEM 写真を示す。破断の際、Cu が延伸するために、破断面を直角方向から観察した場合でも生成物の断面の形状や厚さ等を把握することができる。30 vol% の 30 wt% 過酸化水素水溶液を含む Cu-CMP スラリー溶液中に 2 時間浸漬した場合、Cu ウエハ表面上に細かい粒状の生成物が堆積している。30 wt% 過酸化水素水溶液が 50 vol% の Cu-CMP スラリー溶液中に 3 時間浸漬した場合でも、30 vol% の 30 wt% 過酸化水素溶液に浸漬した場合と同様に細かい粒状の表面生成物が観察されるが、30 wt% 過酸化水素水溶液が 30 vol% の Cu-CMP スラリー溶液中に 2 時間浸漬した場合より(時間が長いにもかかわらず)薄くなっており、条件によって表面生成物の量が大きく異なることが分かる。そこで、各種条件で生成する生成物の厚さを、AES を使用して調べた。

(2) 表面生成物の深さ方向分析

図 8 に、各種濃度の過酸化水素を含む Cu-CMP スラリー溶

Fig. 7 Section SEM observation of Cu wafer immersed in Cu-CMP slurry containing hydrogen peroxide with various concentrations.

(1) 30 vol% (30 wt% H_2O_2), 2 h,
(2) 50 vol% (30 wt% H_2O_2), 3 h

Fig. 8 Depth profile of various elements of Cu wafer immersed in Cu-CMP slurry containing hydrogen peroxide with various concentrations.

(1) 30 vol% (30 wt% H_2O_2), 1 h, (2) 30 vol% (30 wt% H_2O_2), 2 h,
(3) 50 vol% (30 wt% H_2O_2), 2 h, (4) 70 vol% (30 wt% H_2O_2), 2 h

液中に所定時間浸漬した Cu ウエハの各種元素の深さ方向分布を示す。30 vol% の 30 wt% 過酸化水素水溶液を含有する Cu-CMP スラリー溶液中に 1 時間浸漬した場合、約 5 nm 程度の表面生成物が析出する。その主成分は C であるが、O や N もまた検出される。浸漬時間が 2 時間では、表面生成物の厚さは約 10 nm に増加するが、最表面の O の割合は減少するものの、C と N は増加する。このことは、初期においてはある程度酸化物生成が生じるものの、時間と共に酸化物以外の Cu と添加物との表面生成物が優先的に析出するようになるためと考えられる。30 wt% 過酸化水素水溶液の濃度が 50 vol% になると、析出物の厚さは数 nm まで減少するとともに最表面の O の割合が増加する。過酸化水素濃度がさらに上昇した場合、表面生成物の厚さはさらに薄くなる。

(3) XPS による表面生成物の状態解析

種々の濃度の過酸化水素を添加した Cu-CMP スラリー溶液中に浸漬した Cu ウエハの XPS 測定(ワイドスキャン)では、Cu, N, O, および C の元素が検出された。表 2 に、これら元素のナロースキャン結果から解析した存在比率(at%)を示す。30 wt% 過酸化水素水溶液を 30 vol% 添加した場合、1 h 浸漬では Cu の比率は約 9 at% であるが、2 h 浸漬になると Cu の比率は 5.2 at% まで低下する。30 wt% 過酸化水素水溶液の濃度が 50 vol% になると急激に Cu の比率の増加および N の比率の低下が見られる。

図 9 に、各濃度の過酸化水素を含有する Cu-CMP スラリー溶液中に所定の時間浸漬した Cu ウエハの XPS による Cu2p スペクトル(左側)および Cu オージェスペクトル(右側)を、表 3 に XPS の波形解析により分割した各種スペクトル強度比(%)を示す。30 wt% の過酸化水素を含有する Cu-CMP スラリー溶液中に 1 h 浸漬した場合、Cu₂O (または Cu)、-COOCu (または Cu(OH)₂) および CuO が検出される。オージェスペクトルからは、-COOCu、Cu₂O および Cu が検出される。このことから、主成分は -COOCu、Cu₂O および Cu であり、Cu の主な形態は 1 価であると考えられる。浸漬時間を 2 時間にすると Cu₂O (または Cu) のスペクトル強度が低下し、-COOCu のスペクトル強度が増加する。また Cu のオージェスペクトルが観察されなくなる。30 wt% 過酸化水素水溶液の濃度を

Table 2 Composition analysis of a deposit formed on Cu-CMP slurry containing hydrogen peroxide with various concentrations (at%).

	Cu	N	O	C
30 vol% (30 wt%H ₂ O ₂), 1h	9.0	7.1	36.3	47.6
30 vol% (30 wt%H ₂ O ₂), 2h	5.2	9.3	33.8	51.6
50 vol% (30 wt%H ₂ O ₂), 2h	16.7	4.6	39.5	39.2
70 vol% (30 wt%H ₂ O ₂), 2h	19.5	3.6	40.3	36.6

Table 3 Wave pattern analysis of the Cu2p3/2 spectrum (%).

	Cu, Cu ₂ O	CuO	Cu(OH) ₂ -COOCu
30 vol% (30 wt%H ₂ O ₂), 1 h	52	15	34
30 vol% (30 wt%H ₂ O ₂), 2 h	29	14	57
50 vol% (30 wt%H ₂ O ₂), 2 h	65	19	16
70 vol% (30 wt%H ₂ O ₂), 2 h	63	21	17

50 vol% にすると、Cu₂O (または Cu) および CuO の強度が急激に増大する。それとともに -COOCu のスペクトル強度は減少する。Cu オージェスペクトルより、Cu₂O 成分の方が Cu 成分よりスペクトル強度が若干強いことが分かる。さらに過酸化水素濃度を増加させても、各種のスペクトルの形状、強度比はあまり変化しないが、Cu のオージェスペクトル強度が Cu₂O より若干大きくなる。この条件下で Cu のスペクトルが観察されたことは、Cu の下地が一部露出していることを推察させる。

図 10 に、各濃度の過酸化水素を含有する Cu-CMP スラリー溶液中に所定の時間浸漬した Cu ウエハの XPS による O1s スペ

Fig. 9 XPS Cu2p (left-hand figure) and Cu AES (the right figure) spectrum of Cu wafer immersed in Cu-CMP slurry containing hydrogen peroxide.

(1) 30 vol% (30 wt%H₂O₂), 1 h, (2) 30 vol% (30 wt%H₂O₂), 2 h, (3) 50 vol% (30 wt%H₂O₂), 2 h, (4) 70 vol% (30 wt%H₂O₂), 2 h

クトルを、表4に波形解析により分割した各種スペクトル強度比を示す。30 wt%の30 vol% 過酸化水素を含有するCu-CMP スラリー溶液中に1 h 浸漬した場合、 -COOCu 、 Cu_2O 、 CuO および C-O スペクトルが観察される。30 vol% の30 wt% 過酸化水素が添加されたCu-CMP スラリー中に浸漬したCu ウエハに関して、浸漬時間を長くすると酸化物に由来するスペクトル強度が低下し、逆に -COOCu に由来するスペクトル強度が増大する。30 wt% 過酸化水素水溶液の濃度を50 vol% にすると、 CuO および Cu_2O スペクトルの強度が急激に大きくなる。さらに30 wt% 過酸化水素水溶液の濃度を70 vol% まで増加させると、 CuO および Cu_2O スペクトル強度はわずかに増加するものの、 -COOCu の率は小さくなる。

5. 考 察

5. 1 過酸化水素濃度依存性の観点から検討した表面構造と研磨挙動との相関性

過酸化水素濃度依存性の観点から表面構造と研磨挙動との相関性に関して検討した。Cu-CMP スラリー溶液中では、非荷重下においては過酸化水素濃度の上昇とともに腐食電流密度は単に増加した(図4)。これは、一般的に見られるように、過酸化水素がCuの溶解反応に関して単に酸化剤として作用しているためである(不動態化挙動を示す場合を除く)。それに対し、荷重下においては過酸化水素濃度を増加させると腐食電流密度は一旦上昇した後濃度の上昇とともに減少する挙動が見られた(図4)。荷重下における腐食電流密度の過酸化水素濃度依存性は、実際のCMP装置で測定した研磨速度の過酸化水素濃度依存性の挙動と良く一致していた。このことは、研磨環境下(荷重下)におけるCuの溶解挙動がそのまま研磨挙動に大きく反映していることを意味する。これは前述したように、電極と添加剤との反応により表面生成物が形成され、それが主にパッドとの接触により除去され新生面が

Table 4 Wave pattern analysis of the O1s spectrum (%).

	CuO	Cu_2O	$\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-COOCu}$	C-O
30 vol% (30 wt% H_2O_2), 1 h	5	7	80	9
30 vol% (30 wt% H_2O_2), 2 h	2	3	86	9
50 vol% (30 wt% H_2O_2), 1 h	14	17	64	6
70 vol% (30 wt% H_2O_2), 1 h	18	18	58	5

現れると同時にCuが溶解し、再び表面生成物が新たに析出するという機構がCu-CMPのメカニズムであると考えられる。

そのため、研磨速度を左右する因子としては(1)スラリー中で生成する表面生成物の生成速度だけでなく(2)表面生成物の硬さ(析出物の除去しやすさに対応)が大きく関与する。(1)に関して、荷重下における腐食電流密度とAESにより測定した析出物の厚さとの関係を見ると(図4と図8)、過酸化水素濃度の低下と共に腐食電流密度および表面生成物の厚さが減少しているのが分かる。すなわち表面生成物の生成量が多いほど研磨速度が速いという、上記メカニズムに従った関係が成り立っている。また腐食電流密度は、表面生成物の組成にも大きく影響を受ける。過酸化水素濃度が低い場合は表面生成物中にCuの酸化物は存在しないかまたその割合が小さく、ほとんどが添加剤との反応により生成した表面生成物に覆われていると考えられる(表3, 表4)。表面生成物中におけるCuの割合も小さい。過酸化水素濃度が上昇するとともにCuの割合が増加するとともに酸化物の割合も増大する(表3, 表4, 図9)。これは、密着性のある酸化物の生成により、それ自身が物質移動のバリア作用となるために腐食抑制作用を示しCuの溶解を阻害するためである。(2)に関して、荷重下における腐食電流密度とナノインデンテーションにより測定した表面硬度との関係を見ると(図4と図6)、過酸化水素濃度の低下とともに腐食電流密度は低下し、逆に表面の硬度は上昇するのが分かる。すなわち、軟らかい表面生成物ほど除去しやすく、Cuの溶解が進行することを意味している。除去された部分はCuの新生面が現れるために活性な状態となり、Cuの溶解が進行するわけである。逆に、硬い表面生成物の場合、表面生成物の除去速度が遅くなるために新生面があらわれにくくなり、そのためにCuの溶解速度が低下すると言える。

表面生成物の硬度は、腐食電流密度の場合と同様に、その組成に大きく依存している。過酸化水素濃度が上昇するとともにCuの割合が増加するとともに酸化物の割合も増加し、30 wt% 過酸化水素水溶液の濃度が70 vol% になると表面生成物は大半が酸化物になる。30 wt% 過酸化水素濃度が50 vol% 以上では、表面生成物が薄くなり生成物の一部が破れCuの下地が露出している(表3, 表4, 図7, 図9)。硬度の上昇は、この酸化物生成およびCuの露出によるものと考えられる(Cuの下地は、表面生成物と比較して固い表面を有する(図6))。

CMPの特性を評価する上では、研磨速度以外に平坦性も重要なパラメータの一つである。平坦性を左右する因子としては、研磨速度の場合と同様に(1)スラリー中で生成する表面生成物の生成速度および(2)表面生成物の硬さ(析出物の除

Fig. 10 XPS O1s spectrum of Cu wafer immersed in Cu-CMP slurry containing hydrogen peroxide.

(1) 30 vol% (30 wt% H_2O_2), 1 h, (2) 30 vol% (30 wt% H_2O_2), 2 h,
(3) 50 vol% (30 wt% H_2O_2), 2 h, (4) 70 vol% (30 wt% H_2O_2), 2 h

去しやすさに対応)が関連する。実際の Cu-CMP を実施すると過酸化水素濃度の上昇とともに平坦性は向上した。(1)に関して過酸化水素濃度の上昇とともに腐食電流密度は低下した(図 4)。腐食電流密度の低下は Cu の溶解速度の低下を意味し、それにともない表面の荒れは小さくなるという一般的な考え方に従っている。(2)に関して、過酸化水素濃度を上昇とともに表面生成物の硬度は高くなり、表面生成物の硬化は表面の粗さを低減させる要因となる。

5. 2 高速と高平坦化を両立するスラリーの条件

酸化物の生成のしやすさが高速化と高平坦化を両立させるスラリー開発の重要なポイントに関連していると考えられる。XPS の解析から、特に低過酸化水素濃度領域において今回使用した Cu-CMP スラリー溶液中では、初期において酸化物を生成しやすい。たとえば、1 h 浸漬では Cu_2O の割合は 52 % と高い。しかし、2 h 浸漬では 29 % まで減少する。このことは反応初期、すなわち研磨直後においては最初に酸化物が生成し、時間差を持って添加物との表面生成物が析出してくることを示している。このような場合、下地に酸化物があるためにある程度の平坦性を保ちつつ、その上に生成する表面生成物を除去することから速い研磨速度を付与できる可能性がある。実際この領域では、荷重下および非荷重下における Cu の腐食電流密度(溶解速度)の差が大きく(図 4)、高速研磨の条件となっている。

Cu-CMP の高速化と平坦性を両立させるスラリーの開発のためには、酸化物生成速度と添加剤による表面生成物の析出速度の比率の制御が重要であり、最初に薄い酸化物を生成させた上で、続いて添加物との表面生成物が析出するような環境にすることが必要である。従って、表面生成物および Cu 酸化物がともに安定に存在することができる pH 領域、添加物の選定を行うことが重要なポイントである。現状の酸性 pH 環境では、Pourbaix 図によれば、 Cu^{2+} が安定領域である。上記の考えに従い、スラリーの pH をアルカリ側にシフトさせ Cu_2O の安定領域であるアルカリ側にシフトさせることも高速化と高平坦化を両立させるための一つの選択肢であると考えられる。しかし、あまりアルカリ側にシフトさせると Cu の溶解が抑制されてしまうばかりか、表面生成物の形成も阻害され酸化物の生成反応が優勢になることが予測される。したがって、シフトさせる pH は、5.0 ~ 6.0 程度が適当と考えられる。

6. 結 言

高速 Cu-CMP 研磨スラリーの開発を目的に、Cu-CMP スラリー溶液中における Cu の腐食挙動と表面生成物の物性との相関性を評価した。

- (1) 過酸化水素濃度を上昇させると、荷重下では腐食電流密度は一旦上昇した後に濃度の増加とともに減少する。一方非荷重下では、濃度の上昇とともに腐食電流密度は単純に増加する。
- (2) 荷重下における研磨速度が速いほど表面生成物の生成量が多く、硬度が低い。
- (3) 表面生成物の物性と研磨挙動との相関性は高い。腐食電流密度が大きい領域では Cu と添加物との反応物が主体であり軟らかい表面生成物が生成するが、腐食電流密度が小さい領域では Cu の酸化物が主体となり表面生成物の硬度は上昇する。
- (4) 高速化と平坦化を両立するには、酸化物生成速度と添加物の反応生成速度との比率の制御が重要である。酸化物を初期に生成させ、ついで表面生成物が析出するような環境にすることが重要であり、pH を弱アルカリ側にシフトさせることも選択肢の一つである。

(Received September 27, 2011 ; Accepted January 24, 2012)

文 献

- 1) J. Hernandez, P. Wrschka, G. S. Oehrleinc ; *J. Electrochem. Soc.*, **148**, (7), G389 (2001).
- 2) S. Tamilmani, W. Huang, S. Raghavan, R. Smiall ; *J. Electrochem. Soc.*, **149**, (12)G638 (2002).
- 3) K. Osseo-Asare, K. K. Mishra ; *J. Electronic Materials*, **25**, (10), 1599 (1998).
- 4) D. Tromans ; *J. Electrochem. Soc.*, **145**, (3), L42 (1998).
- 5) S. C. Kuiry, S. Seal, W. Fei, J. Ramsdell, V. H. Desai, Y. Li, S. V. Bubu, B. Wood ; *J. Electrochem. Soc.*, **150**, (1), C36 (2003).
- 6) S. Tamilmani, W. Huang, S. Raghavan ; *J. Electrochem. Soc.*, **153**, (4), F53 (2006).
- 7) S.-J. Pan, J.-C. Chen, W.-T. Tsai ; *J. Electrochem. Soc.*, **153**, (6), B193 (2006).
- 8) J. Zhang, S. Li, P. W. Carter ; *J. Electrochem. Soc.*, **154**, (2), H109 (2007).