

In-situ 電気化学的評価による CMP スラリーと配線用金属との表面反応の評価及び表面層の物性評価

嶋 昇平* 福永 明** 辻村 学**

Evaluation on Surface-reaction between Interconnecting Metals and CMP Slurry by In-situ Experiments and Characterization of Surface-layer Mechanical Properties

by Shohei SHIMA, Akira FUKUNAGA, & Manabu TSUJIMURA

An electrochemical polishing experimental apparatus was used to evaluate surface reaction during an actual CMP process. In-situ experiments were conducted to study the electrochemical reaction between interconnecting metals and the CMP slurry. A finding was made that the electrochemical reaction characteristic during polishing and non-polishing differed, also that the characteristic greatly differed depending on the chemical components of the slurry. This evaluation also revealed that it was possible to experimentally determine the effectiveness of a particular slurry and post-treatment agents prior to a particular polishing process, thus realizing a time-saving in the development. Moreover, mechanical properties of metal surface-layers were able to be evaluated from the AFM force curve, revealing a correlation with electrochemical reaction characteristics. This evaluation method suggests a possibility of nano-scale evaluation on the mechanical properties of ultra-thin reaction layers.

Keywords: Chemical Mechanical Planarization, Electrochemistry, Potentiodynamic polarization, Open circuit potential, Slurry, Oxidizer, Chelate agent, Interconnection metal, Atomic Force Microscopy, Spectroscopic ellipsometer

1. ま え が き

半導体素子製造技術において CMP (Chemical Mechanical Planarization: 化学機械研磨平坦化) プロセスでは, nm レベルでの加工が要求されている。その理由は 32 nm ルールの微細素子寸法の加工に際し, 微小パターンの作成と多層配線構造の形成に表面の超平坦化技術が不可欠だからである。高度な CMP プロセスの実現には, ハード面である高性能な装置, 及びソフト面である研磨用スラリーなど多くの技術開発が必須である。

CMP プロセスは機械的な研磨と化学的な表面反応を組み合わせた平坦化加工法であり, 例えば加工対象の配線金属表面では酸化膜及び錯体膜の形成, 粒子による研磨, 腐食保護膜の形成など電気化学的反応と機械的研磨が同時に進行している。したがってより高性能な CMP プロセスの開発には研磨スラリー及び後洗浄処理液などと加工対象膜との表面反応を, できるだけ実プロセスに

近い条件において基礎的な観点で把握することが必要である。更に表面層の機械的な特性についても, できるだけ定量的に把握する必要がある。

本報告では in-situ 電気化学的測定手法^{1, 2)}と反応層の物理分析手法を用いて, 配線金属膜 (Cu, Ru, Ta) と研磨スラリーを構成している薬品, 後洗浄処理液との表面反応を評価した結果について述べる。従来の電気化学的評価は表面反応層への言及はあるものの, その具体的な物理的特性との対応評価は不十分であった。本実験の結果, 研磨時と非研磨時との OCP (Open Circuit Potential: 開回路電位) 変化の測定から Cu 表面での錯体保護層形成の有無を明確に観測でき, 分極曲線の評価からは Cu 表面において同時に存在する酸化反応と還元反応の研磨有無による相異を明確に観測できた。更に Cu 膜表面反応層の分光エリプソメータ, AFM (Atomic Force Microscopy: 原子間力顕微鏡) 及びそのフォースカーブによる硬さ測定などの機械的物性の評価により, 電気化学的反応と機械的物性との相関が明らかになった。

2. 実験方法

電気化学測定で一般に使用されている回転電極装置を改造して図 1 のような, 電気化学反応“その場”観察用

* 精密・電子事業カンパニー 装置事業部 プロセス技術室

** 同 同

** 同 工学博士

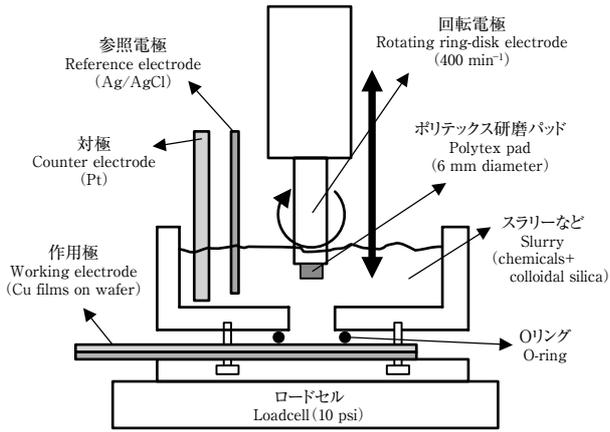


図1 電気化学反応“その場”観察用研磨実験装置

Fig. 1 In-situ electrochemical polishing experimental apparatus

の研磨実験装置を製作した。回転電極部に研磨パッドを貼りつけ、それを薬液容器中に浸漬されためっき配線金属膜に押し付けることで研磨を実施した。薬液は研磨スラリーを構成する主要成分である酸化剤、錯化剤、腐食保護剤について、各薬剤の役割を明確にする目的のため個々に分離して金属膜との反応性を評価した。電気化学測定系は参照電極 Ag/AgCl、対極 Pt、作用極（配線金属膜）の三電極系でポテンショスタットを用いて測定した。電気化学評価は還元及び酸化反応を把握するための分極特性と OCP とを研磨時と非研磨時について測定した。回転電極部の金属膜への押し付け、引き離しをすることで、研磨時と非研磨時の反応状態を評価した。表面反応層の物性評価については、分光エリプソメータで膜厚、屈折率を、AFM で表面状態を評価した。AFM ではフォースカーブによる表面層の硬さについての定性的評価も試みた。

3. 結果と考察

3-1 実使用スラリー開発への適用

まず、本評価手法を Cu 研磨用スラリー開発に適用して得られた有用な実験結果の例を図2に示す。図2 (A) は酸化剤として APS (Ammonium PerSulfate: 過硫酸アンモニウム) を、図2 (B) は H₂O₂ (Hydrogen Peroxide: 過酸化水素水) を酸化剤として含むスラリー中における Cu, Ru, Ta の分極特性である。各金属について研磨中と非研磨状態の結果を示してある。

APS は Cu 膜のエッチング剤として良く知られている薬剤であることから、機械的強度の低い低誘電率絶縁層を用いた Cu 多層配線の CMP 平坦化プロセスに必要とさ

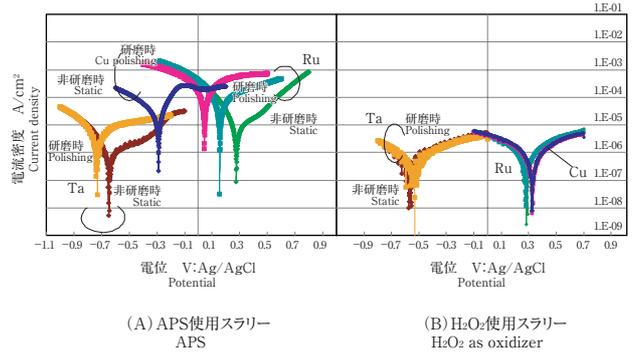


図2 Cu, Ru, Taのスラリー中の分極特性
Fig. 2 Polarization curves of Cu, Ru, and Ta

れ、低研磨圧力化を目的として採用されている。APS 単独では Cu 腐食が発生するので腐食防止剤などがスラリー中に添加してある。図2 (A) で Cu では研磨により右上方に分極特性がシフトし、Ru と Ta では左上方にシフトし、Cu と Ru, Ta とで異なる挙動を示している。Cu の研磨と非研磨状態での分極特性変化は大きく、反応電流密度値も大きい。これは表面状態の変化が大きいこと、したがって表面反応が活発かつ複雑であることを示唆している。Ru, Ta でも Cu ほど大きくはないが、明らかな表面状態の変化が生じていると推定できる。この結果から、APS を含むスラリーは化学的作用が大きいスラリーであるといえる。

このスラリーを使用してバリア層に Ru が含まれる Cu 配線を CMP した場合、Cu 配線の腐食不良が発生した。この原因は Cu のガルバニック腐食であり、この分極特性から明確に説明できる。Cu と Ru が共存した状態では、研磨時及び非研磨時の両者において常に Ru が貴、Cu が卑の状態になっていることが図2 (A) から分かる。Cu に腐食が発生するのは当然の帰結である。したがって、このスラリーはバリア層に Ru を含む Cu 配線の CMP には不適であり、改善する必要があると判断できる。一方、Ta と Cu との組合せの場合では、Cu が貴、Ta が卑となり、Cu に腐食が発生しない。卑である Ta は酸化によって安定な TaOx 不動態層を形成するので Ta の腐食も発生しない。

一方、酸化剤 H₂O₂ を含むスラリーの図2 (B) では、いずれの金属膜も研磨と非研磨での差異はほとんどない。これは表面反応が単純で H₂O₂ による表面酸化作用が主反応と考えられる。反応電流密度が小さいことから表面反応が弱いと考えられる。Ru と Cu との分極特性の差はほとんどない。Cu と Ta との電位の関係は Cu が貴で Ta が卑となり APS スラリーと同じである。実際にこ

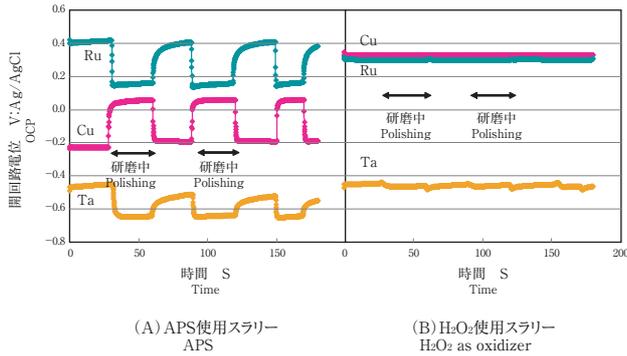


図3 Cu, Ru, Taのスラリー中のOCP変化
Fig. 3 OCP change of Cu, Ru, and Ta

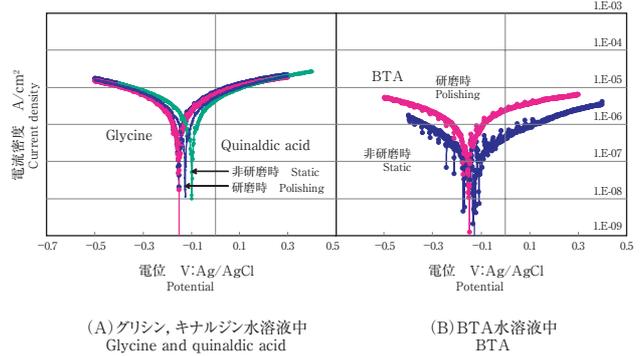


図4 Cuの分極特性
Fig. 4 Polarization curves of Cu

のスラリーでCMP処理したCu配線には腐食は生じていなかった。

これらのスラリー中でのCu, Ru, TaのOCPの特性を図3に示す。最初に浸漬状態でのOCPを測定し、次に研磨パッドを押し付けて金属表面を研磨し、次いでパッドを上げて研磨を止めるというように繰り返した結果である。APS酸化剤を含むスラリーでは図3 (A) のように三種の金属ともに大きなOCP変化を示す。このスラリー中において、研磨中はRuとCuとの電位差は小さいが、研磨を停止すると電位差が大きくなる。この時点でのCuのガルバニック腐食発生が起きやすいと考えられる。TaとCuの場合は、研磨中の方が電位差が大きく、RuとCuの組合せの場合と全く反対のOCP変化の挙動を示す。

いずれにしても、CMPプロセス中での電位変動が大きいということは、電気化学的な不良発生の要因となり得る可能性が大きいので望ましいことではない。ここでOCPの変化方向に着目してみる。RuとTaは研磨でOCPの降下を、CuではOCPの上昇を示している。研磨によるOCP降下の現象については、表面酸化層の研磨による消失によるポテンシャルバリアの低下に対応している、ということで説明されている^{1, 2)}。一方、APSスラリー中のCuで現れたような研磨によるOCP上昇現象についての報告例はない。このOCP変化をどう理解するか、そのメカニズムについての説明は後述する。

酸化剤H₂O₂スラリー中でのOCP変化は図3 (B) のようになっており、いずれの金属もOCP変化は小さい。CuとRuとの電位の関係は、ほとんど同じであるが、CuがRuよりも少し貴の電位を示している。このことから、Cuのガルバニック腐食は発生しないと考えられ、実際のプロセスにおいてもCu配線の腐食は発生しなかった。

3-2 スラリー基本成分の評価^{3, 4)}

前項で示した実使用スラリー中での各配線金属の電気化学特性を理解するためには、スラリーを構成している各基本成分と金属との特性を個別に知る必要がある。ここでは数多くある中の代表例として、キレート剤であるキナルジンとグリシン、インヒビターであるBTA (Benzotriazole: ベンゾトリアゾール) についてCuとの電気化学反応性を評価した結果を報告する。

図4 (A) は0.1 mol/Lのグリシンと5.61 mmol/Lのキナルジン水溶液、図4 (B) は0.5 mmol/LのBTA水溶液中におけるCu膜の分極特性である。グリシンでは研磨、非研磨にかかわらずほとんど同じ分極特性を示し、キナルジン中では研磨で還元側 (マイナス電位側) にシフトしている。一方、BTAの場合はその差は明確に現れており、研磨で還元側にシフトすると同時に反応電流が増加している。

図5 (A) はグリシンとキナルジン水溶液中の、図5 (B) はBTA水溶液中のCu膜の研磨と非研磨でのOCP

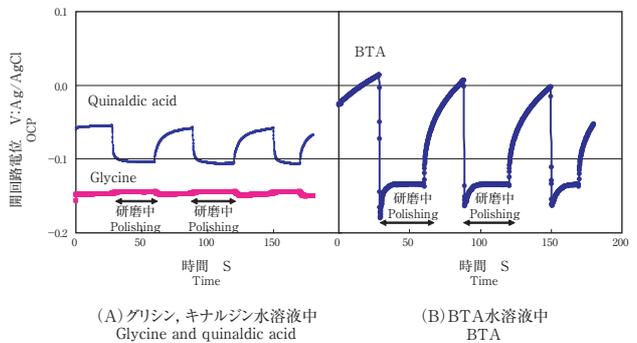


図5 CuのOCP変化
Fig. 5 OCP change of Cu

の変化の結果である。グリシンでは研磨、非研磨によるOCP変化がほとんど見られないが、キナルジンとBTAの場合は大きなOCP変化が見られ、その変化はBTAにおいてより顕著になっており、図4の分極特性の結果と対応している。

これらOCP変化はCu表面層の状態を考えることで理解ができる。グリシンはCuに対してエッチング作用を示すことから、グリシン水溶液中でCuは表面にCu-グリシン錯体層の形成とその溶解が同時に進行していると考えられる。そのため、Cu表面は常にクリーンな表面となっていることからポテンシャルバリア層が存在しないためにOCPの変化は生じない。一方、キナルジンとBTAの場合は、浸漬後のCu表面は疎水性を示す。これは非水溶性のCu錯体層を形成するためであり、この層がポテンシャルバリア層となる。研磨でこの層がなくなるためOCPが降下する。

ここで注意しなくてはならないのは、このOCP電位の下降量と物理的な表面錯体層の厚さとの関係である。OCPはあくまでも電気化学的な電位差であり、錯体層の物理的な膜厚とは比例しないと考えられる。OCP変化を詳細に観察すると、研磨停止後に直ちに電位が上昇し始めるがその後は緩やかになる。これは表面における錯体層の形成挙動を反映していると考えられる。このような電気化学的なOCP変化と実際の金属表面層の状態とを対応させて観察することがCMPプロセスの理解に必須と考えられるので、更に詳細に評価していく予定である。

3-3 OCP変化をどのように理解するか

研磨によるOCPの降下現象については、金属表面層に形成されたポテンシャルバリアの役割をする酸化層、錯体層の消失で説明及び理解はできることを示した。し

かしながら、図3(A)のCuのOCP上昇については説明はできない。そこで、酸化・還元反応を表わす分極特性から説明を試みる。分極特性は酸化反応、還元反応を合成した電流-電位特性である。図2などの分極特性では、電流密度極小のときの電位を境界として、マイナス側が還元反応を示し、プラス側が酸化反応を示している。図6はこれを模式的に説明するための図である。電極表面における電気化学反応は二つの直線である還元反応（右下がり）と酸化反応（左下がり）から構成されている。しかしながら、実際に測定できる電流-電位特性は、分極特性である酸化反応と還元反応を合成した曲線となる。

ここで分極特性とOCP変化が顕著に現れているBTAの場合について考えてみる。図4(B)のデータから研磨を停止すると、分極曲線は右下方向にシフトしている。これを模式的に表わしたものが図6である。研磨中、Cu表面層は酸化層がないクリーンな表面状態に近いと考えられる。したがって、表面での電極反応が活発で反応電流密度が大きくなり、分極曲線は上方にある。研磨を停止するとCuとBTAが反応し、Cu表面にCu-BTA錯体層が直ちに形成される。この層は保護膜となりCu表面での酸化、還元反応が抑制される。このとき、水溶液中の溶存酸素の還元反応抑制効果よりも、Cu-BTA保護層の酸化反応抑制効果の方が大きいために、図6において点線から破線に酸化・還元反応がシフトし、結果的にOCPが上昇する。研磨開始によるOCP降下は、この反対の現象が生じると考えて良い。

一方、図2(A)、図3(A)でのCuの研磨によるOCPの上昇は、BTAとは全く反対の変化を考えれば良い。すなわち、酸化反応側より還元反応側の変化が大きい場合を考えるとうまく説明ができる。実際に図2(A)のCu分極特性において、研磨開始で還元反応が大きく上昇し、酸化反応の増加はそれより小さい。酸化剤であるAPSのCu表面における還元反応が研磨中に活発であることを示している。このスラリー中にはAPSによるCu腐食を防止するためにインヒビター、キレート剤を多く含んでいると考えられる（実際の組成はブラックボックス）。そのため、研磨を停止した場合、やはりCu表面に保護層を形成し、Cu表面の酸化反応を防止してポテンシャルバリアを形成するが、それ以上にAPSの反応である還元反応を抑制する効果が大きいことから、OCP電位が低下するものと考えられる。RuとTaの場合は、APSのRu、Taに対する反応性は低いことから、スラリー中のインヒビターの作用だけが現れて研磨でOCPが低下する。

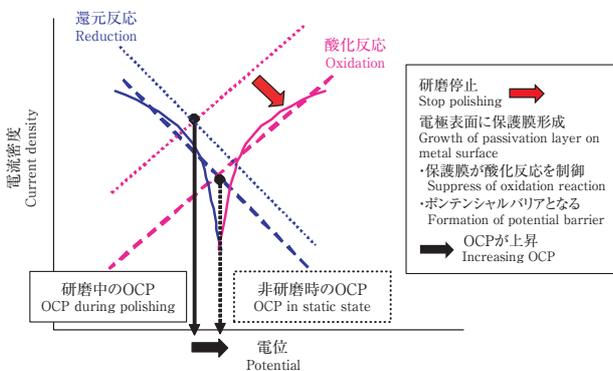


図6 BTAのOCP変化を説明するための分極特性
Fig. 6 Schematic explanation for OCP change in BTA

3-4 Cu反応表面層の機械的物性^{5, 6)}

CMPプロセスにおいて研磨速度は非常に重要なパラメータである。この研磨速度は金属表面に形成される反応層の機械的特性と反応層の生成速度で決まる。ここでは表面反応層の機械的特性をAFMのフォースカーブを用いて評価した結果について述べる。表面層の機械的特性の評価は、一般的にはナノインデンテーション法が確立されている。しかしながら、CMPスラリーと配線金属との反応層の膜厚は数nmであり、現状のナノインデンテーション手法では評価が困難である。そこでまだ十分には確立されていないが、AFMフォースカーブでの評価を試みた。

図7 (A)は5.61 mmol/Lのキナルジン水溶液、(B)は0.5 mmol/LのBTA水溶液に浸漬したCu膜表面のSi探針(40 N/mバネ定数)のフォースカーブ結果である。異なる場所5点のデータを示してある。CMPプロセスでは研磨中でのCu表面状態が重要であることから、この測定は浸漬後、水洗なしで直ちに乾燥させ、できるだ

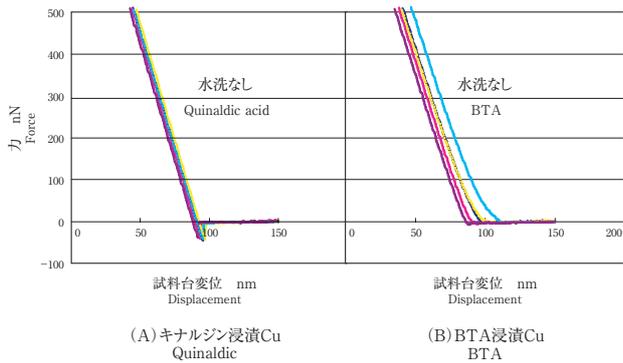


図7 Cu表面フォースカーブ(水洗なし)

Fig. 7 Force curve for copper surface w/o DIW cleaning

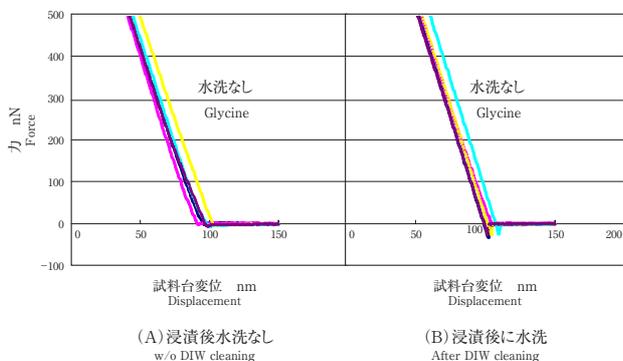


図8 グリシン浸漬Cu表面フォースカーブ

Fig. 8 Force curve for copper surface in glycine

け浸漬中に近い状態での評価を試みた。

キナルジン浸漬Cu膜表面は、一般的なフォースカーブ形状を示し、探針の表面への接近に伴いファンデルワール力による引力が探針に働き、その後、Cu表面に探針が接触して斥力が作用し、フォースカーブは直線的に変化している。一方、BTA浸漬Cuの場合、場所ではばらつきがあり、表面での引力はほとんど働くことなく、斥力が始めは接触後に緩やかな曲線を描き、次第に直線的に変化している。このフォースカーブの解釈として、BTAの場合、極表面層に非常にもろく柔らかい層が存在していると考えられる。一方、キナルジン浸漬Cu表面ではBTAのような柔らかい表面層が存在しないことを示している。図5のOCP変化で示したように、Cu膜の電気化学特性はキナルジンとBTAとは同様な特性を示し、また表面には疎水性の層を形成することで共通な特性を示していた。しかしながらCuとの錯体反応層の機械的特性に関しては大きく異なることが判明した。

次にグリシン浸漬Cu表面について測定したフォースカーブの結果を図8に示す。図8 (A)は0.1 mol/Lのグリシン浸漬後に水洗なしで乾燥した場合、(B)は浸漬後に水洗処理をしてから乾燥した場合である。グリシン浸漬中のCu表面は、BTAの場合に近く、フォースカーブが緩やかになっている。これはCu-グリシン錯体層が存在し、この層はもろく柔らかいと推測できる。しかし、水洗後は緩やかなフォースカーブの領域がないことから、この錯体層は水洗で溶解して、クリーンなCu表面層が露出したと考えられる。

キナルジン、BTAとグリシン中におけるCu表面層のCMP研磨速度についての実験結果が報告⁷⁾されており、キナルジン中ではCu研磨速度が遅く、グリシン中では早い結果となっており、キナルジン中のグリシン混合量が多くなるにしたがって、研磨速度が速くなる。この報告例とフォースカーブの定性的な評価結果とは一致している。

その他のCu表面層の物性評価手法として分光エリプソメトリーがある。表に各種水溶液中に浸漬したCu膜の純水による水洗後のCu表面反応層の屈折率の結果を示す。Cu自然酸化層の屈折率2.7~2.9と比較して、

表 Cu表面層の分光エリプソで測定した屈折率
Table Refractive index of Cu surface layer

APS	H ₂ O ₂	BTA	Quinaldic	Glycine	CuOx
2.4	1.3	1.9	2.9	3.7	2.7~2.9

BTAは1.9, キナルジンは2.9, グリシンは3.7の値を示した。屈折率と膜密度特性とは正の相関を示すので、これらの結果とフォースカーブによる測定結果とは傾向が一致している。H₂O₂浸漬Cu表面の低屈折率は、もろく柔らかい反応層の形成を示しており、結果を示さなかったがフォースカーブと一致していた。

これらの比較結果から、フォースカーブによるCu表面層の機械的特性の評価手法について、今後更に定量化も含めた詳細な検討が必要であると考える。

3-5 Cu-CMP後処理液評価への応用⁸⁾

ここではCMP後の洗浄などの後処理液に対して本報告のin-situ電気化学評価を適用した結果を示す。Cu-CMP後処理液は、CMP後のCu表面の洗浄処理能力に加えてCu表面のパシベーション性も要求される。図9は4種の後処理液中でのCu膜のOCP変化の結果である。分極特性についても評価したが研磨、非研磨での分極曲線について大きな変化は観察されなかった。図9において処理液(A), (B), (C)でOCPの変化が見られたが、(D)では極く小さな変化であった。この結果から、処理液(A), (B), (C)においてCu表面には保護層が形成されていると推測できる。実際のパシベーション特性を確認するために、処理後のCu膜をクリーンルーム内に4週間放置後のCu表面状態のAFM像を図10に示した。図10で白い輝点はCu膜上に成長した突起であり、保護膜の欠陥部から浸入した水分が原因となって成長したCu酸化層と考えられる。これらの結果から、処理液(A),

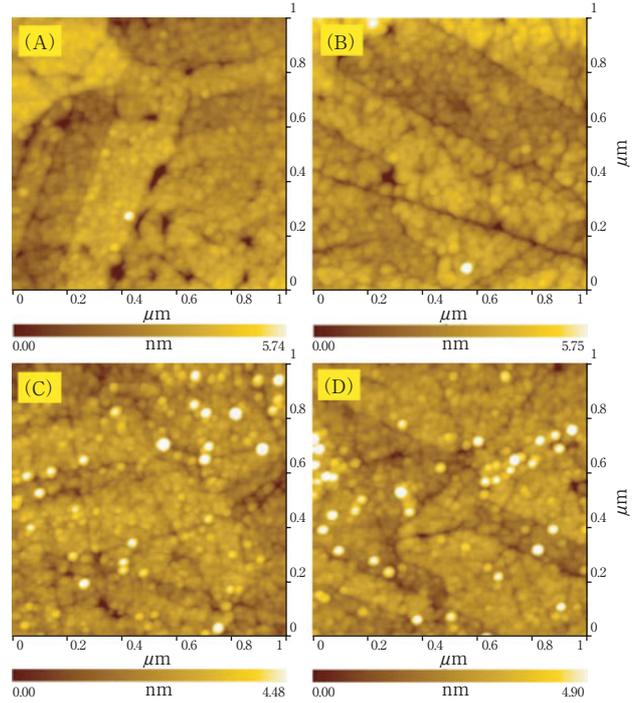


図10 後処理後クリーンルーム内4週間放置後のCu表面
Fig. 10 Cu surface held in clean room for four weeks

(B) ではCu膜の保護性が優れており、処理液(C), (D) では悪いと判断できる。

OCP変化の結果からは、処理液(C)において保護膜の形成が見られていることから、Cu表面保護性が良いと期待されたが、放置表面層の評価では良くない結果となっている。そこでOCP変化を詳細に観察すると、処理液(C)において、OCPの時間変化が不安定で、OCPに大きな変動が見られる。このOCPの不安定性は、研磨時でも非研磨時においても観察される。このOCPの変動は、電気化学的反応が不安定であることを示唆している。処理液(C)中においてはCu表面には保護膜は生成されるものの、この保護膜には局部的に欠陥があり、この欠陥部を通して常にCuと反応が起きていると推定される。

4. あとがき

本報告で示したようにクーポン実験によるin-situ電気化学的評価結果は、金属表面における反応を正確に反映している。したがって、CMPスラリー、後処理液などの配線金属へのCMPプロセス適用にあたって、クーポン実験を事前に実施することで、短時間でプロセス中におけるパラメータの推測ができ、不良発生の有無も判断できる。この評価手法により、プロセス開発を迅速化す

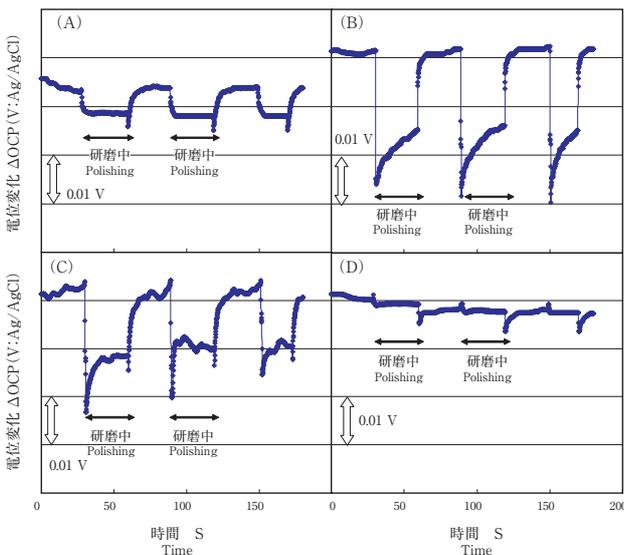


図9 4種の後処理液中でのCuのOCP変化
Fig. 9 Cu OCP change in four post-clean solutions

ることができる。配線金属の表面状態とスラリー中での電気化学的特性との相関をより正確に把握するために、更に詳細なデータを集積する必要がある。

参考文献

- 1) E. A. Kneer, C. Raghunath, V. Mathews, and S. Raghavan, J. Electrochem. Soc., 44, 3041 (1997).
- 2) M. Hariharaputhiran, Y. Li, S. Ramarajan, and S. V. Babu, Electrochem. Solid-State Lett., 3, 95 (2000).
- 3) S. Shima, A. Fukunaga and M. Tsujimura, Extended Abs. on Solid States Devices nad Materials Conf., 1016 (2006).
- 4) 嶋, 福永, 辻村, 半導体・集積回路技術, 第71回シンポジウム講演論文集119 (2007).
- 5) 嶋, 福永, 辻村, 日本機械学会関東支部第13期総会講演会論文集231 (2007).
- 6) S. Shima, A. Fukunaga and M. Tsujimura, Proc. Advanced Metallization Conf. 2007, To be published.
- 7) A. Ishikawa, H. Matsuo and T. Kikkawa, J. Electrochem. Soc., 152, G695 (2005).
- 8) 嶋, 福永, 辻村, 第68回応用物理学会学術講演会 (2007), 4p-B-3.

