

## Cu-CMP プロセスにおける有機酸と反応した Cu 膜表面の状態解析

三好秀龍\*<sup>1</sup>, 斎藤玲子\*<sup>2</sup>, 青柳里果\*<sup>3</sup>, 工藤正博\*<sup>4</sup>

### Surface chemical state analysis of Cu film reacted with organic acid under Cu-CMP process

Hidetatsu MIYOSHI\*<sup>1</sup>, Reiko SAITO\*<sup>2</sup>, Satoka AOYAGI\*<sup>3</sup>, Masahiro KUDO\*<sup>4</sup>

**ABSTRACT:** Cu Chemical Mechanical Polishing (Cu-CMP) has been regarded as one of the most promising techniques for the development of Cu interconnection with low-resistance used for microelectronics devices. In order to establish optimum CMP conditions, it is inevitable to understand the chemical states of the Cu film surface under the process. In this study, we used TOF-SIMS to investigate the chemical reaction between Cu and quinaldic acid (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>), paying a special attention to the equilibrium states of the formed complex, reaction speed, and pH dependence on the reaction. It was found from the evaluation of the secondary ion intensities from Cu, quinaldic acid molecules and Cu-quinaldic acid complexes that (1) characteristic secondary ion peaks originating from the complex formed by the reaction between Cu and quinaldic acid were observed, (2) the intensities of these secondary ion peaks changed with the soaking time, (3) the reaction rate was dependent on the pH of the solution and (4) The amount of the residual complex on the saturated surface maximizes at about pH4.

**KEYWORDS:** Cu interconnections, Cu-CMP, quinaldic acid, complex

(Received June 6, 2003)

#### 1. 研究の背景・目的

半導体製造プロセスでは従来のAl配線に変わり、低抵抗なCu配線が開発され実用化され始めており<sup>1)2)</sup>, 主として化学的機械研磨法 (CMP: Chemical Mechanical Polishing) を用いてCu配線を量産する方法 (Damascene)<sup>3)</sup> が適用されている。しかしながら、このプロセスは十分に確立しているわけではなく、技術の改良が強く求められている。CMPプロセスにおいて要求される諸条件の中で、最も重要なことはポリシング用資材の選定である<sup>4)5)6)</sup>。

CMPで研磨する際、凸部を削って凹部を残すために凹部を保護する必要があり、この機能を持つものが表面に形成される錯体であると考えられている<sup>7)</sup>。すなわち、この錯体は、CMPの際にディッシングを抑制するための保護膜として働くと言われている。

したがって、CMP時の表面の反応を制御することが適切な表面加工形状を得るためには必要不可欠であり、この表面の特性を評価する上でTOF-SIMS (Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy) が有効である可能性が高いと思われる。そこで、本研究ではポリシング用資材であるスラリ (研磨剤) に注目し、スラリの主成分であるキナルジン酸 (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>:173amu) と様々な添加剤によるCu膜との表面反応の解析をTOF-SIMSを用いて行い、スラリ主成分の最適化・プロセス条件の最適化に関する知見を得ることを目的にした。

\*1 大学院物理情報工学専攻学生  
[現: アプライドマテリアルジャパン]

\*2 東芝(株) 生産技術センター

\*3 物理情報工学科助手

\*4 同教授 (kudo@apm.seikei.ac.jp)

Professor, Dept. of Applied Physics

## 2. 実験

蒸留水にキナルジン酸 (0.03mol/l), 過酸化水素水 (3.8mol/l) を加えて作成した反応溶液中に, バリヤ層を形成した Si 基板の上にメッキ法で成膜した Cu(約 300nm) を成膜させたウェハ試料を浸した<sup>7)</sup>。反応水溶液の pH 及び浸漬時間を変化させてキナルジン酸錯体を形成させた試料を解析した。尚, 未反応試料 (Cu/Si sub. と記す)

## 3. 結果と考察

Fig.1 (a), (b)にキナルジン酸溶液に浸す前の脱脂洗浄後の試料, およびキナルジン酸溶液に 20 分間浸した試料から得られた正イオンマススペクトルを示す。図 1 (b) からキナルジン酸のフラグメントと Cu がカチオン化したと考えられるピークが現れていることがわかった。このスペクトルの主要なピークとしては,  $\text{Cu}^+$  (m/z

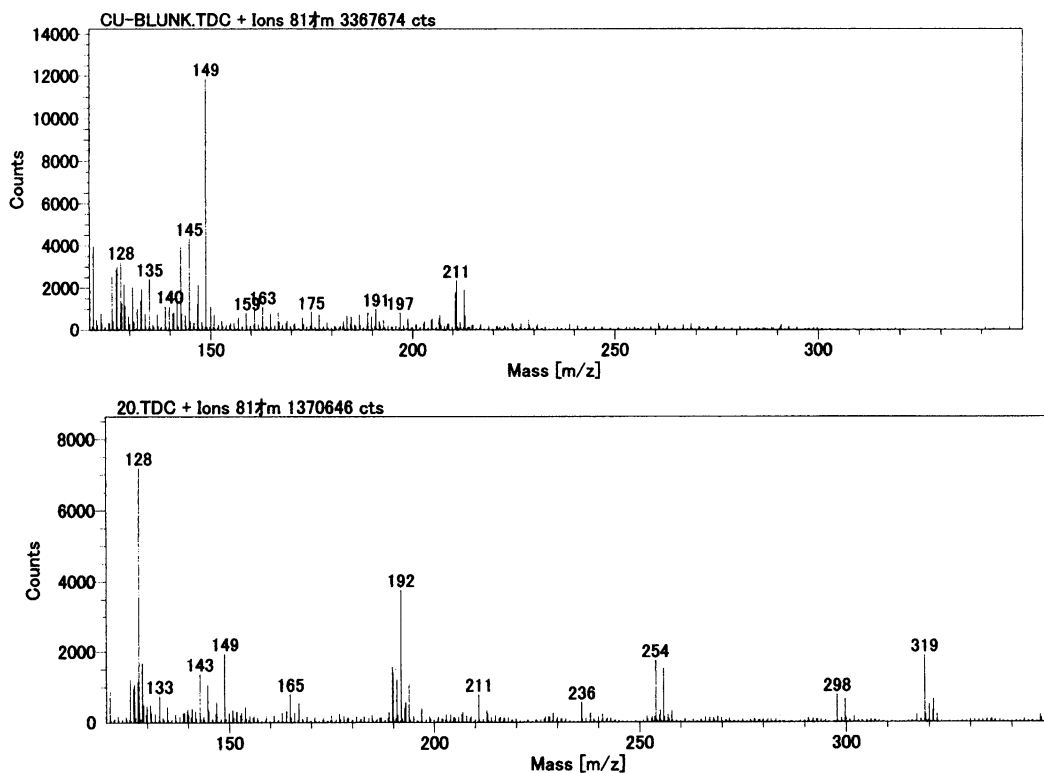
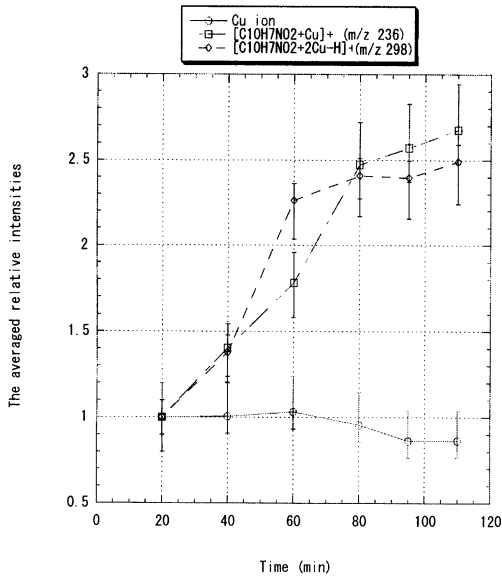


Fig. 1(a) : The positive TOF-SMS spectrum before soaking in the acidic solution.  
(b) : The positive TOF-SMS spectrum after soaking in the solution of pH3.2

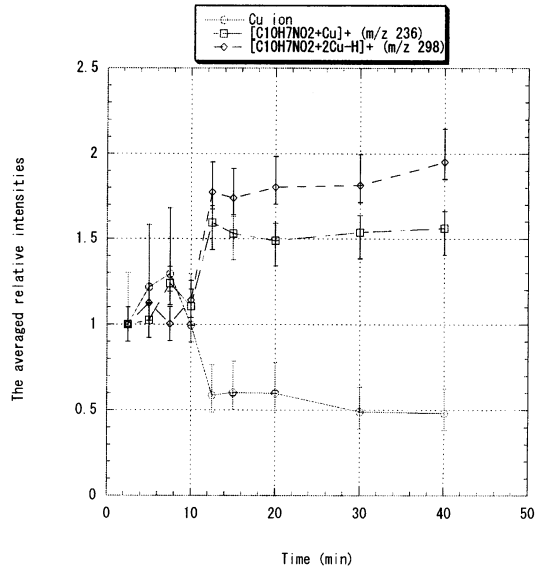
に関しては, 水溶液に浸す前に脱脂洗浄を行ったものを, pH 調整剤には乳酸 ( $3.3 \times 10^{-3}$  mol/l), 水酸化カリウム ( $6.0 \times 10^{-3}$  mol/l) を用いている。

測定<sup>8)</sup>には, 質量分析器に投影型飛行時間型質量分析器を搭載した TOF-SIMS 装置 (PHI-TFS2000) を用い, 一次イオン源には  $\text{Ga}^+$  LMIG を, 加速電圧 15kV, ラスター領域  $80 \times 80 (\mu\text{m})^2$ , イオンドーズ量  $2.4 \times 10^{11}$  (ions/cm<sup>2</sup>), 電流値 600pA (直流換算) で測定を行った<sup>8)</sup>。

63 and 65),  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}-\text{H}]^+$  (m/z 128),  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}+\text{Cu}]^+$  (m/z 192),  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2+\text{Cu}]^+$  (m/z 236),  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}+2\text{Cu}-\text{H}]^+$  (m/z 254),  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2+2\text{Cu}-\text{H}]^+$  (m/z 298),  $[\text{C}_9\text{H}_7\text{N}+3\text{Cu}+\text{H}]^+$  (m/z 319) 等である。149amu のピークは, 浸漬時間を長くすると減少していくことが観測されたが, これは, 表面に存在していた炭化水素系の汚染物質が溶液に浸している際に除去されていたためだと考えられる。



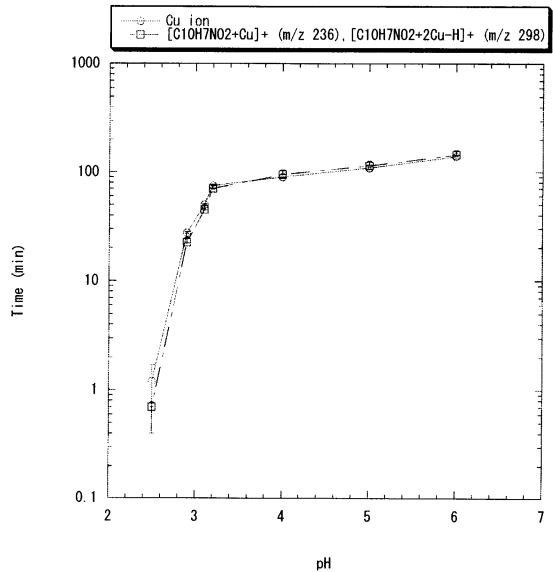
**Fig.2(a) :** The time dependence of the averaged secondary ion intensities at pH6.



**Fig.2(b) :** The time dependence of the averaged secondary ion intensities at pH3.1.

次にキナルジン酸溶液の pH を変化させ、各 pH での表面状態変化と定常状態に至るまでの時間を TOF-SIMS 測定により評価した。Fig2(a)(b)は pH6 および 3.1 の場合について、キナルジン酸錯体のフラグメントピーク  $[C_{10}H_7NO_2+Cu]^+$  (m/z 236) ならびに  $[C_{10}H_7NO_2+2Cu-H]^+$  (m/z 298) についての強度の時間変化を示したものである。この図から明らかなように、Cu のカウント数は反応時間が経過するにつれ減少していくが、キナルジン酸錯体のピークは時間が経過するにつれ増加し、定常状態になることがわかる。Cu イオン強度の減少の原因としては、錯体層が Cu 表面を被覆していくためか、もしくは Cu 酸化層が溶出して共存酸素による二次イオン強度増大効果が減少していくためであると考えられる。図 2(a)に示すように、pH が 5 以上の場合に関しては、キナルジン酸錯体のフラグメントピークは時間が経過するにつれ増加し、一定の値に至るものの、Cu の強度減少は pH が低い場合に比較して小さいことが確認できた。

次に定常状態に至るまでの時間の pH 依存性を Fig.3 に示す。pH を下げるに伴い、定常状態に至るまでの時間が減少し、Cu 錯体形成反応が促進されることが認められた。キナルジン酸は、 $Cu^{2+}$  または、Cu の水和物と反応して水に不溶な錯体を形成することが知られている<sup>7) 9)</sup>(Fig.4 参照)が、pH の低い溶液中では、 $Cu^{2+}$  が多く生成されるため反応速度が増し、形成される錯体の付着量が定常状態に至るまでの時間が短くなると解釈できる。



**Fig.3 :** The pH dependence of the equilibrium time of the reaction.

Fig.5 はそれぞれの pH に対して、定常状態に至った時間付近での  $[Cu]^+$ ,  $[C_{10}H_7NO_2+Cu]^+$ ,  $[C_{10}H_7NO_2+2Cu-H]^+$  強度を示したものである。Cu イオンに関しては、pH が下がるにつれ強度が低下する傾向が得られ、一方キナルジン酸錯体のフラグメントピーク  $[C_{10}H_7NO_2+Cu]^+$  (m/z 236),  $[C_{10}H_7NO_2+2Cu-H]^+$  (m/z 298) は、pH 4 付近で生成される錯体の量が最も多くなっている事が確認できた。

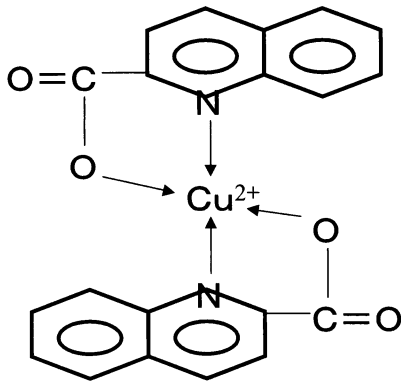


Fig.4 : The structure of quinaldic acid complex.

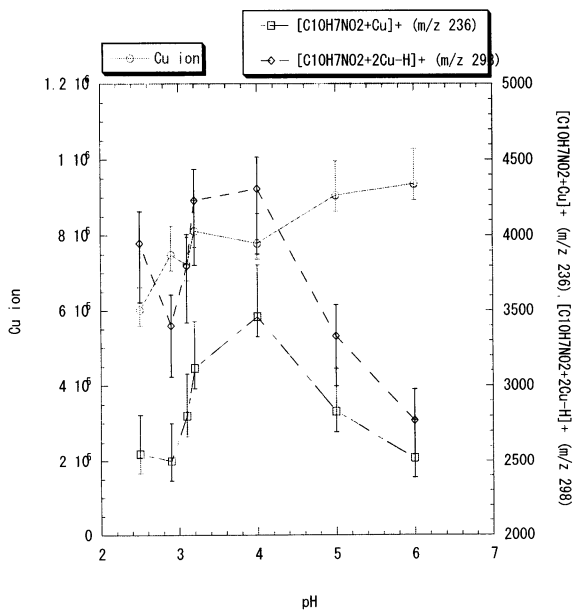


Fig.5 : The amount of the residual complex on the Cu substrate.

pHが下がることで、形成される錯体の付着量は増加するが、下地であるCuの溶解速度も速くなり、下地の上に堆積したまま錯体が除去される機構（リフトオフ）が発生する可能性があると考えられる。又pH2.5の試料作成時、浸漬時間の長いもの（約30秒以上）に関しては、局所的にCu膜が剥がれ、下地のバリア層が露出しているものが見受けられたことから、錯体が保護膜として機能していない個所が存在することも認められた。

キナルジン酸錯体形成過程では、Cu極表面でCuがCu水酸化物として形成され、キナルジン酸が吸着する構造をとるか、もしくはCuがCu<sup>2+</sup>イオンとなった上でキナルジン酸が配位結合して、Cu-キナルジン酸錯体となり、これがCu膜表面に付着する構造をとる可能性が考えられる。形成される錯体については、Cuイオン1個に対してキナルジン酸2個が配位することが知られているが（図4参照）、TOF-SIMSスペクトル中にはこの構造を直接反映するピークよりはむしろこれとは異なる数のCu原子とキナルジン酸分子から形成されるピークが強く観察されている。TOF-SIMSにおける二次イオン形成過程に対するプレカーサーモデルでは、表面に形成される分子の構造を強く反映した二次イオンピークが観測されるとされていることを考慮すると、Cu表面には安定な錯体とは異なる化学構造をとる中間的な化合物が存在する可能性があるが、Cu基板上に吸着したキナルジン酸が一次イオン照射過程で化学反応によりCuカチオン化イオンを生成する可能性もあり、複雑な二次イオン生成過程を反映しているものと考えられる。

#### 4. まとめ

キナルジン酸と反応したCu膜試料からの二次イオン強度の時間依存性から (1) キナルジン酸とCuの結合した錯体からのピークが明らかになり、その強度が溶液との反応時間により変化すること、(2)pH 4 付近で生成される錯体の量が最も多く、pHを下げていくとpH3.2~4程度までは錯体層は厚くなっていき、それよりもpHを下げると錯体層は薄くなっていくこと、(3) pHの低い溶液中では、Cu<sup>2+</sup>が多く生成されるため定常状態に至るまでの時間が短くなること、(4) pHの減少に伴いキナルジン酸錯体の反応速度が急激に増すが、pH2.5付近もしくはそれ以下では保護膜が破壊されてしまうこと、等を明らかにした。このようにTOF-SIMS法は、表面状態の解析を通して、Cu-CMPのような複雑な半導体製造プロセスの評価に非常に有効であると言える。

今後は、解析の精度を上げるためにキナルジン酸とCu<sup>2+</sup>イオンを直接反応させて形成される化合物を

TOF-SIMS測定して得られる，標準試料のスペクトルとの比較や，異なる有機酸を用いた場合の反応速度，形成錯体の特性等を検討することで，プロセスの最適化につながる諸条件を決定するための知見が得られるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) Michael A. Fury Solid State Technology May (1997) P.81
- 2) C.W.Kaanata, et al., Proc. IEEE VLSI Multilev. Interconn. Conf., pp.144-152, 1991, Santa Clara.
- 3) B.Luther, J.F.White, C.Uzoh, T.Cacouris, J.Hummle, et al VMIC Conference June8-9 (1993) P.15
- 4) C.W.Kaanta, Susan G.Bombardier, William J. Cote, William R.Hill,et al VMIC Conference June 11-12 (1999) P.144
- 5) T.Izumitani & S.Adachi "Polishing Mechanism of Fused Silica Glass", Dig .Technical Papers Topical Meeting on Science and Polishing, pp.TuB-A1-1~TuB-A1-3, Monterey (1984)
- 6) F.Kaufman, D.B.Thomapson, R. E. Broodie, M. A. Jaso, W.L.Guthrie, D.J.Pearson & B.Small : "CMP for Fabricating Patterned W Metal Futures as Chip Interconnects", J.Electrochem.Soc., 138 (11), pp.3460~3464 (1991)
- 7) 外国出願特許 USP6046110(パテントナンバー), (株) 東芝
- 8) B.O.Kolbesen and W.Pamler Fresenius Z Anal Chem(1989) 333:561-568
- 9) H. Hirabayashi, H. Kaneko, N. Hyasaka, M. Higuchi, Y.Masa, J.Oshima Japanese Journal of Applied Physics (1995) 30a-k-8 P.811 (1995)