

# 半導体CMPプロセスにおける 金属腐食の電気化学解析

Electrochemical study on metal corrosion  
in chemical mechanical planarization process

日立化成株式会社 研磨材料開発部 部長 工学博士 **近藤 誠一**  
Seiichi Kondo (Ph.D., R&D Manager)  
Polishing Materials R&D Dept., Hitachi Chemical, Co., Ltd.



## キーワード

半導体プロセス、CMP、スラリー、腐食、電気化学、Cu配線

## 01 | はじめに

半導体デバイスの製造プロセスにおいては、CMP (Chemical Mechanical Planarization) と呼ばれる平坦化加工技術が頻繁に用いられている。中でもCuやCoのような金属のCMPにおいては腐食を抑制することが重要課題であり、そのためには電気化学解析が最も有効と考えられる。ここではpH-酸化還元電位図に腐食電流を加えた三次元図を実験的に作成した例を紹介したい。さらに、交流インピーダンス法により金属とCMPスラリー界面における電荷移動抵抗を求め、異種金属間で発生するガルバニック腐食を抑制する手法を提案する。

## 02 | 半導体CMPプロセスにおける 腐食の課題

半導体デバイスにおいてCu配線は2000年頃から本格的に導入され、CMPプロセスによって加工されてきた。その理由は、それまで長く使われてきたAl配線のようにドライエッチング技術でCuを加工することが難しかったからである。Cu配線の作製は、ドライエッチングによって形成されたSiO<sub>2</sub>絶縁膜の溝パターン内に、スパッタ法と電解めっき法の組み合わせでCu膜を埋

め込んで、溝外のCu膜をCMPで研磨除去するダマシンプロセスと呼ばれる方法を用いる<sup>1)</sup>。そのため、図1のようにCMPスラリーと呼ばれる研磨液を発泡ポリウレタン製の研磨パッド上に垂らしながら、ウェーハ表面を数分間擦ることによって研磨・平坦化し、これを繰り返すことでCu多層配線を実現してきた。

しかし、高集積化が進むにつれ、最近の半導体デバイスでは薄膜化・微細化が進行し、電解めっきによるCu埋め込みが困難になり、SiO<sub>2</sub>溝内にボイドが発生することが起きるようになった<sup>2-3)</sup>。そのため、CuとSiO<sub>2</sub>膜の間に薄く成膜するTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>接着層(拡散バリア金属膜)上にCo膜を積層して、Cu膜の親和性を改善することでCu配線を先端デバイスまで延命してきた<sup>2-3)</sup>。

最近の先端デバイスの配線寸法は50nm以下になっているため、CMPプロセスで発生する数nmレベルのわずかな腐食や凹み(リセス)でも深刻な問題となりつつある。そのため、CMPスラリーによる腐食メカニズムの電気化学的な理解が必要となり、特にCu配線ではCu / Ta / TaN / TiN (配線 / 接着層 / 拡散バリア層 / ハードマスク層)やCu / Co (Ru) / TaN (配線 / 接着層 / 拡散バリア層)のような3~4層の積層構造になることが多いため、異種金属間でガルバニック腐食が発生しないようなCMPスラリーの設計をしなければならない。

CMPスラリーには砥粒以外に、各金属層を適切な研磨速度で除去するための添加剤や、下層の金属で研磨を止めるための添加剤など、多くの薬品が含まれている。ナノレベルでの平

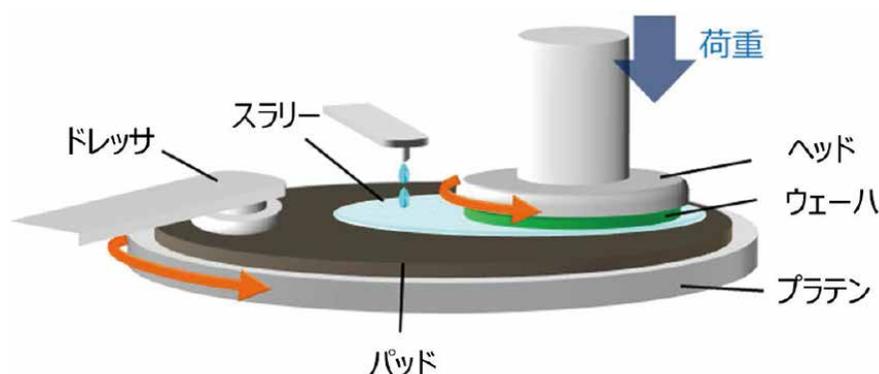


図1 CMPプロセスの概要図

平坦化を実現するためには、上記のような異種金属どうしの研磨速度比を調整して、2stepもしくは3stepで研磨することが多い。例えば研磨の1<sup>st</sup> stepでCu膜のみを研磨してTa膜で止め、2<sup>nd</sup> stepでCu以外の研磨速度を高くしたスラリーを用いてTa/TaN/TiN膜とその下地SiO<sub>2</sub>膜を数10nmの深さまで削り込み、目標の平坦性を実現するように最適化する。特に、平坦性のパターン密度依存性を制御することが課題となることが多い。

## 03 | プールベ図の課題

これまでメタルCMPの腐食を議論する際には、図2のようなpH-酸化還元電位図、いわゆるプールベ図が使われてきた<sup>4)</sup>。

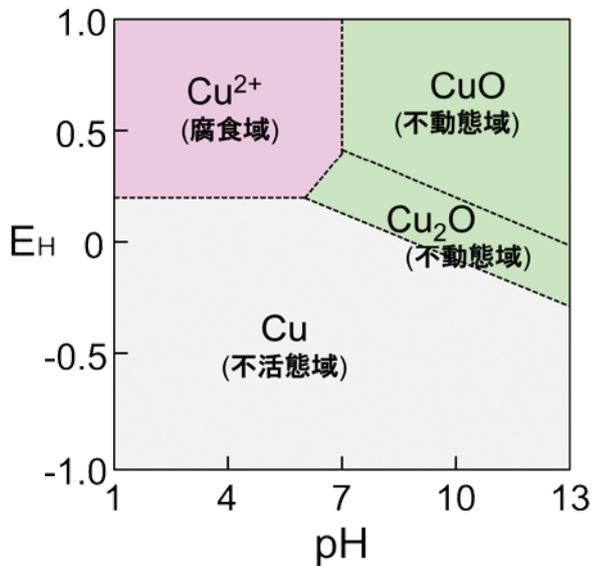


図2 Cu-H<sub>2</sub>O系のプールベ図

CMPスラリーや後洗浄液のpHと酸化還元電位がわかれば、研磨・後洗浄する際に金属の腐食が起こりやすいかどうかを議論することができる。例えば、図2のCu-H<sub>2</sub>O図であれば、酸性領域でCuが腐食しやすく、アルカリ領域であればCu<sub>2</sub>OやCuOを形成して安定であることになる。しかし実際には、酸性系のCMPスラリーや後洗浄液の製品も多くあり、10年以上に渡って長く使われてきている。

プールベ図は熱力学計算によって得られるものであるため、化学種が増えると計算が複雑になる。そのため、実際にはH<sub>2</sub>O系での単純な議論にとどまることが多く、酸化剤や腐食防止剤、平坦化剤、pH調整剤などが添加されたCMPスラリーによる腐食現象を計算で求めたプールベ図で議論することは難しかった。さらに量産での研磨プロセスでは、スラリーの希釈倍率や温度、金属中の不純物、パターン密度の影響なども考慮しなければならない。研磨する金属も成膜方法の違い、すなわちスパッタ法等のPVD(Physical Vapor Deposition:物理気相成長)や、CVD(Cheical Vapor Deposition:化学気相成長)、めっきによる違い、不純物濃度の差を議論することもある。そのため、実際のCMPスラリーや後洗浄液のpH-酸化還元電位図を用いて研磨する金属の腐食現象を議論することが望ましい。

## 04 | 腐食の評価方法

一般的に金属の腐食速度を評価する際は、LSV(Linear Sweep Voltammetry)の電気化学的手法によって評価することが多く、電極電位を掃引して電流密度の変化を計測することによって得られるターフェル・プロット(Tafel plot)を用いる<sup>5)</sup>。図3はCu-H<sub>2</sub>O系でのターフェル・プロットであり、深い溝になっている腐食電位より右の酸化反応域において、pH3の酸性液

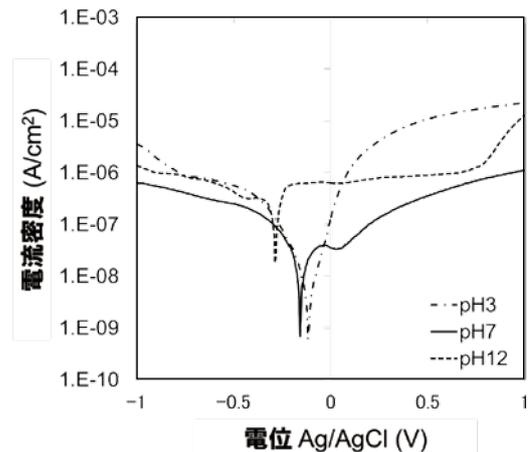


図3 Cu-H<sub>2</sub>O系でpHを3, 7, 12に変化させた場合のターフェル・プロット

中でCuの腐食速度が高くなる結果は図2のプールベ図と一致している。この方法は、実際のCMPプロセスで用いられるスラリーや金属を用いた腐食電流の電位依存性が得られるため、非常に実用的である。そのため、この手法を発展させて得られた実験データを上述のプールベ図と比較して、以下で議論したい。

図4は、我々が開発したCuスラリー(Cu-CMPの2<sup>nd</sup> step用のCuバリアスラリー)を用いて得られた三次元pH-酸化還元電位図である。この図はスラリーのpHを1.0から12.5まで0.5ず

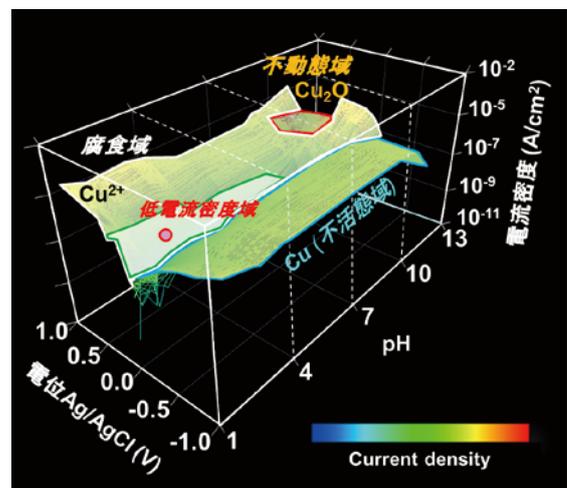


図4 CuバリアCMPスラリーを用いて作成した三次元pH-酸化還元電位図  
赤丸は我々が開発したCuスラリーのpH-酸化還元電位の点

つ変化させて得られた25枚のターフェル・プロットを重ねて作成したものである<sup>6)</sup>。深い溝になっている部分が腐食電位であり、それよりも右下(低電位側)の不動態領域では水素が発生す

る還元反応が起こっており、電流密度が高くて腐食は起こらない。腐食電位の左上(高電位側)の酸性側に低電流密度領域が存在し(白い領域)、今回実験に用いたCMPスラリー(pH3)の腐食電流は非常に低いことがわかる。これは図2のプールベ図とは異なる結果である。一方で、アルカリ領域に不動態領域が見られることはプールベ図と共通している。このように実験的に得られたpH-酸化還元電位図により、最適化されたCMPスラリーではアルカリ領域よりも、むしろ酸性領域でCuの腐食耐性があることがわかった。

同様の三次元pH-酸化還元電位図は、最先端ロジックデバイスのコンタクトプラグ形成に用いられるCo用CMPスラリーでも得られている<sup>6)</sup>。Coはプールベ図によると酸性域から中性域で(pHが8以下の領域で)腐食しやすいが<sup>4)</sup>、pHが6のCMPスラリーでも腐食を抑制することができることが明らかになった<sup>6)</sup>。

これらの結果から、実際の腐食速度はプールベ図とは異なることがわかった。これは、同じpHであってもCMPスラリーには腐食防止剤などの様々な添加剤が加えられているからである。したがって、図4のように実験的に得られたpH-酸化還元電位図は、CMPスラリーに含まれる様々な添加剤も電気化学的に評価されているので、実際のCMPプロセスで発生する腐食問題を予測するためには非常に有効な手段と考えられる。

## 05 | ガルバニック腐食

### 5-1 バリア金属の影響

電解液中で異なる種類の金属が接触するとガルバニック腐食が発生することがある。イオン化傾向の高い卑金属が陽極(アノード)になり腐食し(陽極酸化)、貴金属は陰極(カソード)となることで腐食は抑制される。これは異なる金属の接触界面で電池が形成されて、それぞれの電位が近づくことによって起こる<sup>7-9)</sup>。

Cu配線の開発初期においては、PVDでもCVDでも成膜可能なW系やTi系などの高融点金属がバリア金属として検討されたが、W系金属はガルバニック腐食が起こることから採用されなかった<sup>9),10)</sup>。その結果、現在ではめっきCu膜との相性の良さからTa/Nバリア金属が最も多く使われている。また、Ta/N膜はPVD以外での成膜が難しく、SiO<sub>2</sub>溝内の側壁被覆率が低いという課題がある。図5に示すようなCuとTa/Nのターフェル・プロット

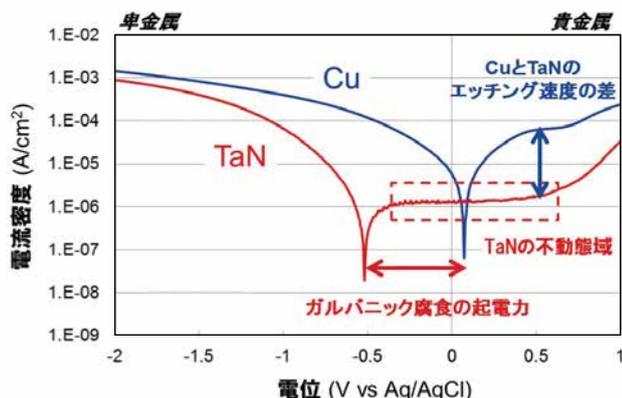


図5 CuとTa/N膜のガルバニック腐食を評価するためのターフェル・プロット。腐食電位差からガルバニック腐食の起こりやすさを評価することができる。

プロットを見ると、実はCuとTa/Nの間には大きな腐食電位差( $\Delta E_{corr}$ )があり、卑金属であるTa/Nがガルバニック腐食することになる。しかし実際には、Ta/N表面に保護膜が形成されてほとんど腐食電流が流れず、ガルバニック腐食は起こらないことがわかっていて。

これまでTa/Nバリア膜が15年間以上に渡って使われてきたが、先端デバイスでCu配線の幅が50nm以下になると、SiO<sub>2</sub>側壁の被覆率が低いPVD法ではバリア膜の膜厚が数nmとなり、Cuめっき膜の埋め込み不良が発生するようになった<sup>2),3)</sup>。そのため、Cuと親和性の良い下地膜が必要となり、Ru膜が選択肢の一つとなった。Ruの電気抵抗率は7.6 $\mu\Omega\text{cm}$ (273K)と低く、CuをRu上に(PVDシードCu層無しで)直接成膜することができるというメリットもあるが<sup>11-16)</sup>、Ruは化学反応性が低いために従来のCMPではほとんど研磨できないという問題があった。さらにCuとの間でガルバニック腐食が発生し<sup>7),16)</sup>、プロセスが非常に高価になるという問題もあった。その結果、10年以上に渡って研究・開発されてきたものの<sup>11-16)</sup>、現段階では実用化されていない。

### 5-2 ターフェル・プロットによる評価

Ruの次に候補となった金属はCoであった。図6のようにCoをTa/Nバリア金属の上に積層すると、Cuの埋め込み性を改善することはできるが、図7に示すようにCoはCuよりもイオン化傾向が大きいためにガルバニック腐食が発生する<sup>17)</sup>。Co-Cu間のガルバニック腐食を評価するためには、ターフェル・プロットによる腐食電位差( $\Delta E_{corr}$ )が広く使われてきた<sup>5)</sup>。しかし、我々の実験では、実際のCu配線のガルバニック腐食は $\Delta E_{corr}$ のみによって見積もることは難しいことがわかった。

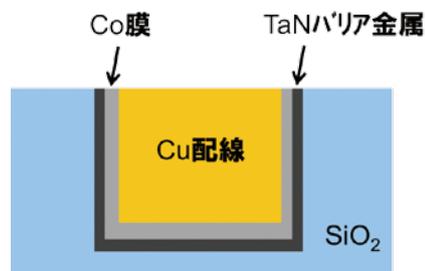


図6 Co接着層とTa/Nバリア層を用いたCu配線断面の模式図

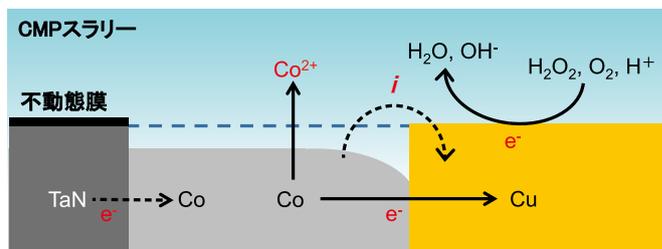


図7 Cu / Co / Ta/N界面で発生するガルバニック腐食のメカニズム

図8は、我々が開発した5種類のCMPスラリーの $\Delta E_{corr}$ とSEM (Scanning Electron Microscope: 走査電子顕微鏡) 写真の比較である。Co腐食を観察しやすくするため、スラリーの温度を60℃に上げて、5分間Cu配線を浸漬した後にガルバニック腐食の様子をSEM観察した。実験の結果、スラリーサンプル1、2、

3と5でCo腐食が観察され、スラリー4では腐食が見られなかった。スラリー1と3を比較すると、スラリー3の保護効果がスラリー1よりも良好である。この結果から、 $\Delta E_{corr}$ が小さいほどCo腐食が抑制できると考えられる。一方、スラリー3はスラリー2よりも $\Delta E_{corr}$ が小さいにもかかわらず、Co腐食はわずかに悪い結果となっている。さらにスラリー4と5の $\Delta E_{corr}$ はほとんど同等であるが、スラリー5では腐食が観察されている。これらの結果から、 $\Delta E_{corr}$ の評価でガルバニック腐食を予期することには限界があることが示唆される。

5-3 ナイキスト・プロットによる評価

ガルバニック腐食を評価する新たな指標として、金属 / CMPスラリー界面における電荷移動抵抗(Charge transfer resistance)を電気化学的に評価した<sup>18)</sup>。一般に電気二重層を有する金属 / CMPスラリー界面は、図9に示すような等価回路で表現することができる。 $R_{sol}$ はスラリーの溶液抵抗、 $C_{dl}$ は電気二重層容量、 $R_{ct}$ は電荷移動抵抗をそれぞれ表す。電荷移

動抵抗は腐食抵抗であり、この等価回路を交流インピーダンス法(Electrochemical Impedance Spectroscopy:EIS)に適用することによって得ることができる。図10はナイキスト・プロット(Nyquist plot)と呼ばれるもので、我々が開発した5種類のCMPスラリーとCo電極を用いて交流インピーダンス法により求めたものである。この半円の直径がCo / CMPスラリー界面における $R_{ct}$ に相当する。図10に見られるように、スラリー2と4の $R_{ct}$ は非常に大きく、Co腐食が発生したスラリー5の $R_{ct}$ は小さい。このように、スラリー4はスラリー5と比較して均一な保護膜がCo表面に形成されているものと考えられ、これが図8に示したような2種類のスラリーのCo腐食の差を引き起こしたものとされる。したがって、ガルバニック腐食を抑制するための重要な指標としては、Co / Cuの腐食電位差( $\Delta E_{corr}$ )をできるだけ小さくして起電力の発生を抑えることと、Co / CMPスラリー界面における電荷移動抵抗( $R_{ct}$ )を大きくして腐食電流を低減することの2つが重要であることが明らかになった。

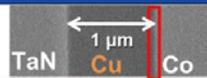
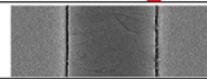
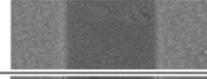
スラリー No.	Co/Cu間の $\Delta E_{corr}$ (mV)	Co/スラリー界面の $R_{ct}$ (k $\Omega$ )	Cu配線のスラリー浸漬後のSEM写真(60°C、5分) (L/S = 1/1 $\mu$ m)	Co腐食の状態
初期状態	-	-		-
1	300	5		×××
2	250	88		×
3	150	3		××
4	30	65		○
5	20	7		×

図8 Co-Cu間の腐食電位差 ( $\Delta E_{corr}$ ), Co / CMPスラリー界面における電荷移動抵抗 ( $R_{ct}$ ), 60°Cのスラリーに浸漬した後のCu配線のSEM写真とCo腐食の比較 (×××:激しい腐食発生, ××:腐食発生, ×:わずかな腐食発生, - / ○:腐食無し)

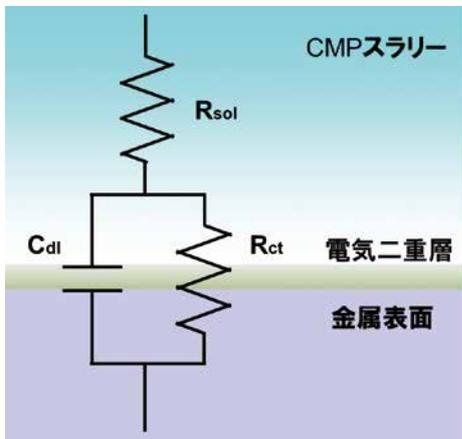


図9 金属 / CMPスラリー界面における腐食反応の等価回路図

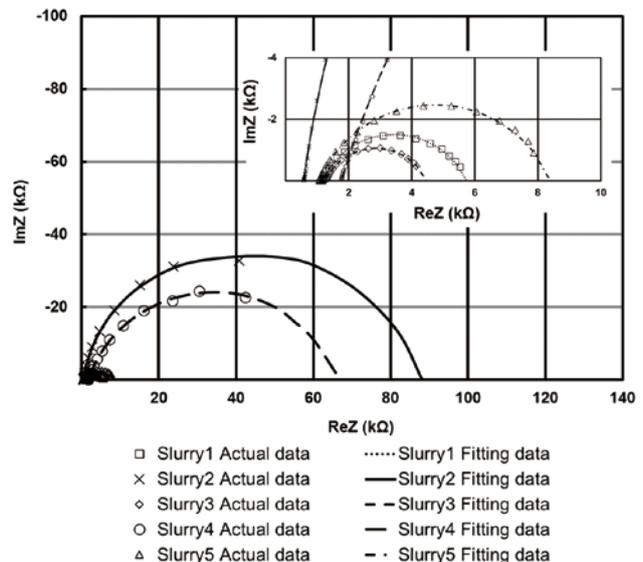


図10 Co / CMPスラリー界面で評価したナイキスト・プロット

## 06 | まとめ

半導体プロセスのメタルCMP技術の開発において、腐食制御は最も重要な技術の一つである。ここでは、我々が開発したCMPスラリーの三次元pH-酸化還元電位図を従来のプールベ図と比較しつつ、実際の量産プロセスにおけるCu腐食の起こりやすさを調べる新たな手法を紹介した。また、異種金属間で発生するガルバニック腐食に関しては、Cu / Coの腐食電位差( $\Delta E_{\text{corr}}$ )と、Co / CMPスラリー界面における電荷移動抵抗( $R_{\text{ct}}$ )が重要な評価指標であることを示した。

## 参考文献

- 1) S. Kondo, "Tutorial Text of Advanced Metallization Conference" (Tokyo, 2012-10-22, ADMETA).
- 2) M. He, X. Zhang, T. Nogami, X. Lin, J. Kelly, H. Kim, T. Spooner, D. Edelstein, L. Zhao, *J Electrochem Soc* **160**(12), D3040-D3044 (2013).
- 3) T. Nogami, M. He, X. Zhang, K. Tanwar, R. Patlolla, J. Kelly, D. Rath, M. Krishnan, X. Lin, O. Straten, H. Shobha, J. Li, A. Madan, P. Flaitz, C. Parks, C. K. Hu, C. Penny, A. Simon, T. Bolom, J. Maniscalco, D. Canaperi, T. Spooner, D. Edelstein, "Proc. IEEE 2013 International Interconnect Technology Conference", (Kyoto, 2013-6-13/15, IEEE) p.164.
- 4) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", (Pergamon Press, Oxford, 1966).
- 5) X. L. Zhang, Zh. H. Jiang, Zh. P. Yao, Y. Song, Zh. D. Wu, *Corros Sci*, **51**(3), 581-587 (2009).
- 6) Y. Ichige, M. Ouchi, K. Mishima, K. Haga, S. Kondo, "Proc. International Conference on Planarization/CMP Technology", (Chandler, 2015-9-30/10-2, ICPT) p.15.
- 7) K. Maruyama, M. Shiohara, K. Yamada, S. Kondo, S. Saito, *Jpn J Appl Phys* **48**(4S), 04C022 (2009).
- 8) D. Ernur, S. Kondo, D. Shamiryan, K. Maex, *Microelectronics Engineering*, **64**(1-4), 117-124 (2002).
- 9) S. Kondo, N. Sakuma, Y. Homma, N. Ohashi, *Jpn J Appl Phys* **39**(Part 1, 11), 6216 (2000).
- 10) K. Namba, T. Ishigami, M. Enomoto, S. Kondo, H. Shinriki, D. Jeong, A. Shimizu, N. Saitoh, W-M. Li, S. Yamamoto, T. Kawasaki, T. Nakada, N. Kobayashi, "Proceedings of Advanced Metallization Conference", (Tokyo, 2006-9-26/27, ADMETA) p.22.
- 11) N. Nakamura, N. Oda, E. Soda, H. Aoyama, Y. Tanaka, D. Kawamura, N. Hosoi, Y. Takigawa, M. Shiohara, S. Kondo, I. Mori, S. Saito, *Jpn J Appl Phys* **50**(2R), 026504 (2011).
- 12) N. Nakamura, N. Oda, E. Soda, N. Hosoi, A. Gawase, H. Aoyama, Y. Tanaka, D. Kawamura, S. Chikaki, M. Shiohara, N. Tarumi, S. Kondo, I. Mori, S. Saito, "Proc. IEEE International Electron Devices Meeting", (Baltimore, 2009-12-7/9, IEEE) S36-2.
- 13) N. Nakamura, Y. Takigawa, E. Soda, N. Hosoi, Y. Tarumi, H. Aoyama, Y. Tanaka, D. Kawamura, S. Ogawa, N. Oda, S. Kondo, I. Mori, S. Saito, "Proc. International Interconnect Technology Conference", (Sapporo, 2009-6-1/3, IEEE) p.14.
- 14) N. Tarumi, N. Oda, S. Kondo, S. Ogawa, "Proc. International Interconnect Technology Conference", (Sapporo, 2009-6-1/3, IEEE) p.203.
- 15) K. Namba, T. Ishigami, M. Enomoto, S. Kondo, H. Shinriki, D. Jeong, A. Shimizu, N. Saitoh, W-M. Li, S. Yamamoto, T. Kawasaki, T. Nakada, N. Kobayashi, "Proceedings of Advanced Metallization Conference", (Tokyo, 2006-9-26/27, ADMETA) p.39.
- 16) M. Shiohara, K. Maruyama, M. Abe, M. Imai, K. Namba, N. Tarumi, Y. Hara, K. Matsumura, V. Brusica, C. Thompson, P. Feeney, J. Dirksen, K. Nicholson, S. Kondo, S. Ogawa, S. Saito, "Proc. Advanced Metallization Conference", (Tokyo, 2007-10-22/24, ADMETA) p.18.
- 17) H-S. Lu, X. Zeng, J-X. Wang, F. Chen, X-P. Qu, *J Electrochem Soc* **159**(9), C383-C387 (2012).
- 18) R. P. Venkatesh, B-J. Cho, S. Ramanathan, J-G. Park, *J Electrochem Soc* **159**(11), C447-C452 (2012).