

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	銅CMPにおける表面反応の解析と広幅配線用スラリーに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	西澤秀明
Author(English)	Hideaki Nishizawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第6823号, 授与年月日:2007年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第6823号, Conferred date:2007/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

銅 CMP における表面反応の解析と
広幅配線用スラリーに関する研究

電子物理工学専攻

学籍番号 04D14043

西澤 秀明

目次

1 章 序論

1.1 研究背景	1
1.2 本論文の構成	2

2 章 LSI の微細配線と広幅配線

2.1 LSI の微細化とスケーリング則	4
2.2 微細配線と広幅配線	6
2.3 システムインパッケージ技術	9
まとめ	10

3 章 銅化学機械研磨 (CMP) プロセス

3.1 銅 CPM プロセスの概念	11
3.1-1 CMP の理論	
3.1-2 CMP 加工系の構成	
3.2 銅 CMP プロセスの現状と問題点	15
3.3 銅表面反応層と研磨モデル	17
3.4 広幅配線基板形成への CMP プロセス適用の検討	20
まとめ	21

4 章 CMP スラリー中における銅表面反応の解析

4.1 分光エリプソメトリー解析手法	22
4.2 銅基板の光学定数	25
4.3 銅表面反応の解析	27
4.3-1 過酸化水素水浸漬銅基板の表面解析	27
4.3-2 過酸化水素水+グリシン水溶液浸漬銅基板の表面解析	31
4.3-3 BTA 水溶液浸漬基板の解析	33
4.3-4 BTA+過酸化水素水+グリシン浸漬基板の解析	35
まとめ	37

5 章 BTA 防食皮膜の評価

5.1 BTA 単分子層の解析	38
5.2 銅表面上 BTA 皮膜の構造評価と吸着モデリング	41
5.3 BTA 皮膜の過酸化水素水に対する防食性	49
5.4 BTA 皮膜の銅表面からの脱離閾値に関する評価	52

まとめ	61
6章 MBT 防食皮膜の評価	
6.1 MBT 水溶液中における MBT 皮膜の形成条件	62
6.2 MBT 皮膜の強度評価	66
6.3 MBT 皮膜の防食性評価	69
6.4 MBT を用いた CMP プロセスの提案	74
まとめ	75
7章 銅イオン供給による銅エッチング速度変化	
7.1 銅イオン濃度とエッチングレート	76
7.2 銅エッチングレートにおける硝酸銅滴下量と過水濃度依存性	81
7.3 銅イオンと過酸化水素水の反応メカニズムと CMP への応用	85
まとめ	86
8章 MBT を用いた高速研磨スラリーの検討	
8.1 ベタ膜銅基板の研磨	87
8.1-1 過酸化水素水を含まない組成のスラリーによる研磨	87
8.1-2 過酸化水素水を含む組成のスラリーによる研磨	93
8.1-3 硝酸銅同時供給による研磨	96
8.1-4 高 pH スラリーによる研磨	99
8.2 MBT 皮膜を先付けしたパターン基板の研磨	104
まとめ	111
9章 無電解銅めっき液による埋め戻しプロセス	
9.1 埋め戻しプロセスのコンセプト	112
9.2 無電解銅めっきを用いたディッシングの埋め戻し	113
まとめ	117
10章 結論	118
参考文献	121
著者の発表論文リスト	125
謝辞	

第1章 序論

1-1 研究背景

これまでの超 LSI デバイスの高性能化・集積化は、MOS トランジスタ、すなわち MOSFET（電界効果方 MOS トランジスタ）を基本素子にその微細化によって確保され、そして MOSFET の高速化を進めることによって LSI デバイス全体の性能向上が図られてきた^[1]。しかし、スケーリングノードが進むにつれ、高集積化と高速化を両立させる超 LSI デバイスは、従来の延長線上の技術では実現困難となった。このような状況の中で、水平方向に高集積化、つまり微細化を追及しつつ、垂直方向にも高集積化（配線の多層化）を図ろうとする流れがある。これは、配線による信号の遅延に対する打開などもあり、いまや多層配線技術の発展が超 LSI デバイスの高性能化、高集積化の鍵を握っている。多層配線を進めるプロセスにおいて、最も重要となってくるのは、リソグラフィの焦点深度（DOF）を確保するための平坦化処理である。多層配線プロセスにおいては、層間絶縁膜や配線金属膜などに凹凸段差があると、焦点合わせに困難が生じ、微細配線構造の形成ができないからである。そこで、平坦化加工技術として Chemical Mechanical Polishing(CMP)と呼ばれる技術が登場した。これは、化学的な作用を利用して研磨対象を脆弱にし、機械的にそれを研磨し、平坦化するという技術であり、1991 年に Kaufman らによって発表された^[2]。この平坦化 CMP は大きな面積を機械的に平坦化するという単純な概念から考えて、非常にわかりやすいところに魅力がある。そしてなんと言ってもこの CMP の最大の利点は、銅という低抵抗率材料を LSI デバイスに用いることを可能とし、前述の配線遅延の問題を打開したところにある。ダマシンプロセスと呼ばれる“埋め込み型”配線形成と平坦化 CMP 技術により、低抵抗率金属である銅による配線が実現の運びとなったのである^[3,4]。

しかしながら微細化には限界が見えてきており、近年、既存の LSI を広幅配線基板により組み合わせて配線し、それによりひとつのシステムを構築させようという流れが大きくなってきた^[5]。システムインパッケージ（SiP）と呼ばれるこの組み合わせ LSI は、LSI 間を配線する広幅配線基板の種類により多様なシステムを構築できるため、非常に汎用性が高い。しかし、現状では広幅配線基板形成にはコストがかかり、比較的安価に形成できる線幅は $20\mu\text{m}$ 以上のものに限られてしまう。微細配線スケールの $1.3\mu\text{m}$ という線幅からプリント基板の $20\mu\text{m}$ スケールの線幅の間のサイズの基板を低コストで作製できるようにすることが、この SiP を急速に発展させることにつながると考えられる。この広幅配線基板の形成に微細配線技術である CMP を用いれば、様々なスケールの配線基板が形成できるが、CMP はスラリー等の消耗材コストが非常に高く、広幅配線形成には現実的ではないというのが一般的な見解である。CMP 自体のメカニ

ズムは未だ解明されていないという現状もあり、平坦精度の向上や微細配線形成以外のアプリケーションを考えるという観点からも、CMP メカニズムの解明が求められている。

1-2 本論文の目的と構成

本論文の目的は、今後の発展が期待される SiP に必要となる広幅銅配線基板（インターポーザ）を低コストで製造しうる、CMP スラリーを提案することにある。現在のサブトラクティブ法に代表されるインターポーザ形成では、配線幅は $20\sim 30\mu\text{m}$ 程のものに限られ、より狭い配線幅の基板は形成できない。微細配線技術である CMP を用いることにより多様なサイズの配線幅の基板が形成できるため、インターポーザ形成に CMP を導入することは意義あるものと考えられる。本論文では第一に、未だ未解明な部分の多い銅 CMP の化学反応機構について、分光エリプソメトリー (SE)、水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) 及び X 線光電子分光法 (XPS) により解析し、キーフアクターを調べた。第二に、キーフアクターを踏まえたうえで新規スラリー、及びプロセスを提案した。最後に広幅配線基板形成に新スラリーを適用し、研磨実験により評価を行った。

次章以降の本論文の構成は以下のとおりである。

第 2 章では、スケーリング則と多層配線構造について述べた後、微細配線と広幅配線の現状に触れるとともに広幅配線の重要性を説明し、今後の発展が予想されるシステムインパッケージ (SiP) 技術の概要を説明する。

第 3 章では、銅 CMP プロセスの概要について説明する。銅 CMP の現状と問題点に触れ、研磨モデル及び配線部の過剰研磨（ディッシング）発生モデルを示す。そして、広幅配線基板形成への CMP 適用の有効性と可能性について述べる。

第 4 章では、経験的に判断されてきた CMP 時の銅表面構造を科学的に評価する。各種溶液に浸漬させた銅基板上の表面反応層の解析から、CMP 時の化学反応プロセスを解明する。解析には主に分光エリプソメトリーを用いている。ここでは、一般的なスラリー中に酸化剤として含まれる過酸化水素水、錯生成剤としてグリシン、防食剤としてベンゾトリアゾール (BTA) を用いて実験を行い、それぞれの性質を評価した。

第 5 章では、スラリー成分の中の防食剤 BTA に注目し、銅表面上に形成される BTA 皮膜の性質について述べる。

第 6 章では BTA に代わる防食剤としてメルカプトベンゾチアゾール (MBT) を用い、銅表面に生成された皮膜の性質の評価を行い、CMP スラリーへの適用法について述べる。

第 7 章では広幅配線基板形成に必要な高速研磨を実現する一手法として、過酸化水素

水の分解反応の活性化を利用することを提案する。CMP スラリーに銅イオンを供給することによるエッチングレートの上昇とそのメカニズムについて述べる。

第 8 章では銅基板の研磨実験により、高速研磨 MBT スラリーの評価を行う。また、防食皮膜の先付けプロセスを提案し、MBT と BTA を用いてディッシング低減効果を比較する。

第 9 章では CMP 研磨後の基板に無電解銅めっきを施すことによる、ディッシングの埋め戻し効果を述べる。

最後に本研究で得られた結果を 10 章にて総括し、結論とする。

第 2 章 LSI の微細配線と広幅配線

2-1 ULSI の微細化とスケーリング則^[6]

マイクロプロセッサに代表される ULSI の発展はスケーリング則^[7]の寄与が大きい。これはトランジスタの設計寸法やパラメータを一定のルールで縮小化すると性能が向上するというものである。半導体産業ではトランジスタの設計製造寸法を小さくすることにより、チップサイズを小さくでき、ウェハ 1 枚当たりの LSI 収量が増えるため製造単価を下げるができる。表 2-1 にトランジスタのスケーリング則を示す。 k は縮小係数(スケーリングファクター)を表している。スケーリングのシナリオは電源電圧一定で縮小化するか、トランジスタ内部電界一定で縮小化するか²がある。縮小化係数 k に対応して、トランジスタの面積は $1/k^2$ に縮小化でき、ゲート酸化膜を $1/k^2$ に薄くする場合でもキャパシタンス (C) は $1/k$ に減らせるので、トランジスタゲート遅延時間はゲート内部の電荷量 ($V \cdot C$) を電流 ($I \propto V^2$) で充放電する時間に相当するから、電界一定では $1/k$ 、電源一定では $1/k^2$ になり、高速化が可能であることを示している。

一方、実際の大規模プロセッサでは、トランジスタ以外に配線抵抗、コンタクト抵抗、寄生容量など様々回路パラメータがあり、これらもスケーリング則によって影響を受け高速化を妨げる要因となる。特に配線における遅延はデバイスの性能に大きな影響を及ぼす。これは、チップ上ではトランジスタは配線で相互に接続されており、寄生抵抗や寄生容量で決まる RC (Resistance・Capacitance : 抵抗・容量積) 時定数で充放電しながら信号を伝達してゆくため、配線幅、間隔の寸法を単純に縮小すると配線抵抗と配線間容量が増大することに起因する。しかしながら、ULSI の高集積化の要求から配線ピッチを縮小化に逆行して大きくすることはできない。さらに、ULSI 高速化の要求から配線間容量を減らす必要があるため、配線ピッチを小さくすることもできない。この問題を回避する方法は配線の多層化である。

ここで、実効的な配線ピッチ P_{eff} は、各層における平均配線ピッチを P_{avg} 、配線層数を N とすると

$$P_{eff} = \frac{P_{avg}}{N} \quad (2-1)$$

と表すことができ、配線層数を増やすことで、物理的配線ピッチを広げたまま配線間寄生容量を増やすことなく、実行的配線間ピッチを小さくすることができる。これが多層配線技術の根幹となる。多層配線における問題は、配線間のカップリング容量の増大に

あり、配線の厚さを縮小させる必要がある。そのためには、低効率の低い銅を用いた配線と、ポーラス SiO₂ 膜に代表される低誘電率層間絶縁膜 (low-k) の導入が必須となる。表 2-2 にそれらをまとめたマイクロプロセッサの多層配線に関するロードマップを示す[8]。

表 2-1 トランジスタのスケーリング則

項目	電界一定	電源電圧一定
ゲート長 (L)	$1/k$	$1/k$
ゲート幅	$1/k$	$1/k$
接合深さ	$1/k$	$1/k$
ゲート面積	$1/k^2$	$1/k^2$
ゲート酸化膜厚	$1/k$	$1/k$
不純物濃度	k	k^2
電源電圧	$1/k$	1
電界	1	k
電流	$1/k$	k
ゲート容量	$1/k$	$1/k$
ゲート遅延	$1/k$	$1/k^2$
消費電力	$1/k^2$	k

表 2-2 MPU 配線に関するロードマップ (ITRS 2006 より抜粋)

量産時期(年)	2005	2006	2007	2010	2013
MPU/ASIC 1/2 ピッチ (nm)	80	70	65	45	32
配線総数	11	11	11	12	13
ローカル配線ピッチ (nm)	180	156	136	90	64
ローカル配線アスペクト比 (for Cu)	1.7	1.7	1.7	1.8	1.9
最小グローバル配線ピッチ (nm)	400	334	280	180	128
グローバル配線アスペクト比 (Cu wire/via)	2.2/2.0	2.2/2.0	2.3/2.1	2.4/2.2	2.5/2.3
Cu 実効抵抗 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
層間絶縁膜の実効比誘電率	3.1~3.4	3.1~3.4	2.7~3.0	2.5~2.8	2.1~2.4
Low-k 膜の比誘電率	<2.7	<2.7	<2.4	<2.2	<2.0

MPU：マイクロプロセッサ ASIC：特定用途向け IC

2-2 微細配線と広幅配線

微細銅配線

前節でも述べたように LSI のさらなる高性能化のためには、配線材料には抵抗率の低い銅を用いる必要がある。しかしながら、従来 Al 配線に用いられてきたドライエッチングによる加工が銅配線の場合においては困難であるため、多層配線におけるダマシン構造と化学機械研磨（CMP）による平坦化プロセスが必要となってくる。図 2-1 に Cu ダマシンの製造プロセスを示す。ここでは、工程数の削減を目的とした、上層と下層の配線を相互に接続するビア孔及び配線溝を同時に形成し、且つ同時に銅を埋め込むというデュアルダマシン構造について説明する。まず Si 基板表面の酸化膜上に層間絶縁膜を堆積し、フォトリソをマスクにビアを先に途中まで開口し（図 2-1 (a)）、次に配線となる領域の溝パターンをドライエッチング加工する。配線パターン溝をエッチングするときにビアの残りの部分をエッチング開口する（図 2-1 (b)）。ここでは、配線溝が一定の深さでとまるようにエッチングストッパー層が必要になる。通常、 SiO_2 とエッチング選択比をもつシリコン窒化膜（ Si_3N_4 ）が用いられる。

そして、ビア孔、配線溝が形成された後にバリアメタル、シード層をスパッタリングで堆積する（図 2-1 (c)）。Cu は SiO_2 や Si 中の拡散係数がきわめて速く、このまま Cu 膜を形成すると後工程熱処理で Cu が Si 基板中に拡散し、トランジスタ特性を劣化させる。そこで、Cu の Si 中への拡散や電界による電界によるドリフトを防ぐために、バリアメタルの形成が必要になり、溝の側面と底面にタンタル（Ta）または窒化タンタル（TaN）をスパッタリングで堆積させなければならない。シード層とは、シリコンウエハ上に Cu めっきするためには、Cu 薄膜をあらかじめスパッタリングで堆積させておく必要があるため、この段階で堆積させた Cu 薄膜のことを指す。最後に、形成された溝に Cu を電界めっきで埋め込む。このとき溝をはみ出した Cu は CMP により平坦化されながら研磨除去される。続いて、バリアメタルが CMP により研磨除去され、平坦化されたダマシン構造が形成される。CMP については次章で詳しく説明する。

広幅銅配線

LSI の高性能化は微細化により達成されてきたが、ここにきて物理的な限界が見えてきた。一つは low-k 膜に関するものである。low-k 膜の比誘電率を下げるため空孔率を上げると、low-k 膜の機械的強度を十分に保つことができない。また、バリアメタルとの密着性が下がり、膜剥がれがおきてしまうことである^[9]。もう一つは、バリアメタルと銅配線部の実質抵抗率を下げるため、バリアメタル自体を薄くする必要があるということである。前者は low-k 成膜後に UV（紫外線）キュア、あるいは EB（電子線）キュアと呼ばれる処理を施すことにより機械的強度をある程度強化するという手法が近年になって考案されている^[10,11]。しかしながら比誘電率自体を大幅に下げる目処は立っ

ていない。また、後者は銅の拡散を確実に防ぐためにはある程度（10nm）の膜厚のバリアメタルはどうしても必要になり、代替材料の開発が待たれている。これらの問題点により、35nm ノード以降のプロセスには明確な指針が見出されていない。

これに対し、現在是一个のチップにシステムを構成する多様な機能を搭載させるシステムオンチップ（SoC）という手法がクローズアップされ、より大きなスケールでの配線が注目視されるようになってきた^[12]。一个の微細 LSI への取り組みよりも、チップとしての付加価値に重きをおこうというものである。そして、この流れは加速し、システムインパッケージ（SiP）という、既存のチップを再配線して一个のシステムを構成させるという手法が脚光を浴びるようになった。ここで重要な再配線基板（インターポーザ）にはやはり抵抗率の低い銅が用いられ、遠距離の信号伝達における配線遅延等を考慮して断面積を大きくした広幅配線が必要となる。ここで重要になるのは SoC、SiP の製造コストである。

以下に SoC と SiP の製造コストについて、一个のシステムをチップ一个で構成する場合（SoC）と一个のシステムを二つのチップで構成する場合（SiP）についての試算を示す。チップ面積を A 、ウエハ製造コストを C_w 、パッケージコストを C_p 、ウエハ半径を R 、歩留りを Y 、欠陥密度を D 、チップ間配線コストを C_i とすると、

SoC の製造コスト C_s 及び、歩留り Y_c は

$$C_s = \frac{C_w}{\frac{\pi R^2}{A} Y} + C_p \quad (2-2)$$

$$Y_c = \exp(-D \times A) \quad (2-3)$$

SiP の製造コスト C_s 及び、歩留り Y_p は

$$C_s = \frac{2C_w}{\frac{\pi R^2}{A/2} Y} + C_p + C_i = \frac{C_w}{\frac{\pi R^2}{A} Y} + C_p + C_i \quad (2-4)$$

$$Y_p = \exp(-D \times A/2) \quad (2-5)$$

で表され、両者は図 1 に示す関数となる。これから明らかなように、様々な機能を載せるためチップ面積を大きくする場合、SiP が有利であるといえる。

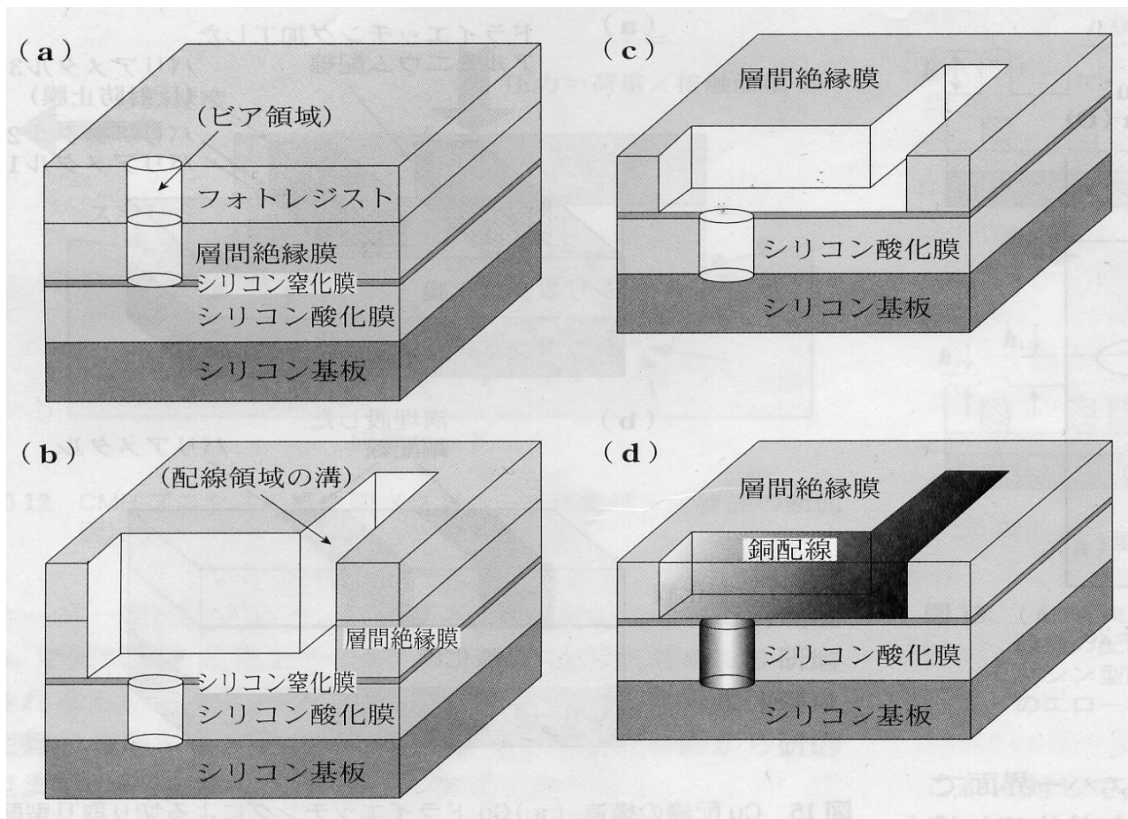


図 2-1 デュアルダマシン配線プロセスの模式図

(a) ビア孔のエッチング、(b) 配線溝のエッチング(ビア孔も同時エッチング)、
(c) バリアメタル、シードメタルの堆積、(d) 銅めっき、CMP

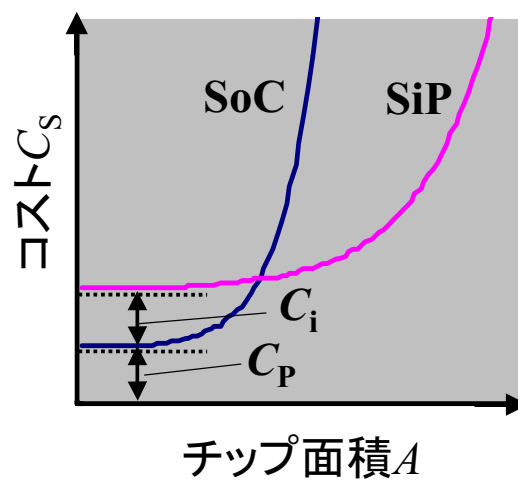


図 2-2 SoC と SiP のチップ面積と製造コストの比較

2.3 システムインパッケージ技術^[5]

前項で述べたように SiP 技術は既存のチップを組み合わせで様々なシステムを構築できることや、大面積パッケージにおける製造コストの面から今後の発展が大いに期待される。ここでは、主な SiP の構造と現在主流のインターポーザの製法について述べる。

SiP 構造の種類

SiP 構造には大きく分類して、図 2-3 に示すようなプレーン型（平置き型）とスタック型（積層型）の 2 種類がある。プレーン型はパッケージサイズが大きくなる反面リップチップ接続が容易で、比較的低コストで製造可能である。一方、スタック型はパッケージサイズを小さくできる反面、積層後のワイヤボンディングなどにコストが若干高くなる。目的のシステムにより最適なチップの配置を考慮し、SiP 構造を選択する必要がある。

インターポーザの製法

プレーン型、スタック型のいずれもインターポーザにより再配線を行うため、インターポーザが重要となる。このインターポーザはプリント基板に代表される用に、ガラスエポキシ基板の両面に銅板を貼り付けて加工形成され、市場にでているのは配線幅 30 ~ 25 μm ほどのものである。図 2-4 にインターポーザの製法であるサブトラクティブ法を示す^[13]。まず両面銅張板をドリル加工によりスルーホール（ビア）の穴をあけ、電解めっきによりスルーホールのめっきを行う。次に回路形成用のドライフィルムレジストをパターンニングしてマスクし、エッチングを行う。これにより配線が形成され、この後、チップと実装基板の接続部分を開口し、実装する。これが主流であるサブトラクティブ法によるインターポーザ製法であるが、30 μm ほどの厚さの Cu 膜をエッチングによりパターンニングする際、横方向にもエッチングされるためにパターンされた寸法は大きくなってしまふ。多様な SiP に対応できるインターポーザを製造するには適さないという課題が残されている。微細配線のスケール 130nm からプリント基板スケールの 30 μm という間のスケールの配線幅の基板が容易に形成できれば SiP は飛躍的に発展すると思われるが、微細配線形成技術である CMP を用いてのインターポーザ形成はスラリーのコストがかかり過ぎるため、導入は考えられていない。インターポーザをいかに安価に、そして様々なスケールで形成できるかが今後の問題であろう。

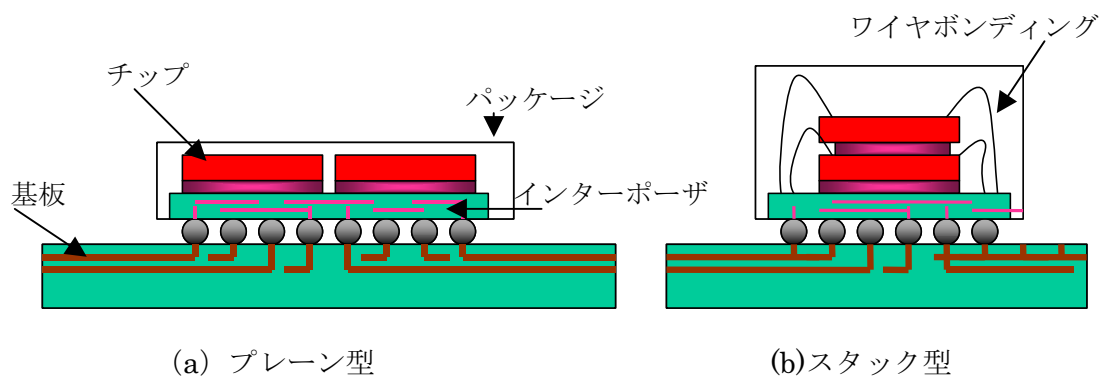


図 2-3 SiP の構造

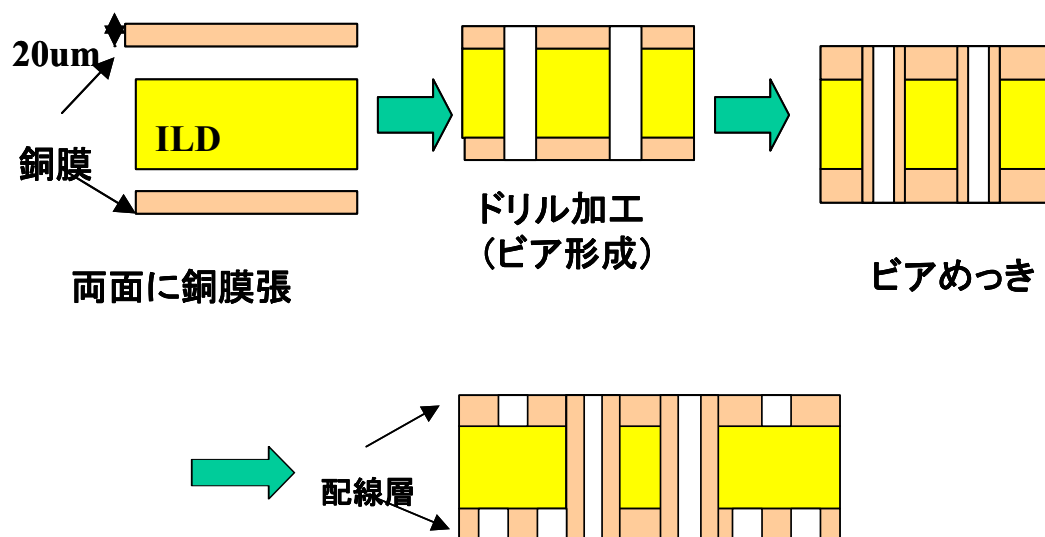


図 2-4 サブトラクティブ法によるインターポザ形成法

本章のまとめ

本章では LSI のスケールリング則による微細化と配線形成方について示した。また広幅配線基板を用いる SiP の有効性と重要性について SoC と比較検討し、コストの面から大面積での実装において SiP が有効であることを示した。また広幅配線基板形成法として知られるサブトラクティブ法について述べ、現在の手法では多様な配線幅の基板は製造できないことを述べた。

第3章 銅化学機械研磨（CMP）プロセス

3.1 銅 CPM プロセスの概念^[6]

3.1-1 CMP の理論

サブミクロンスケールに突入した超 LSI の微細化、高性能化において、銅配線がそのブレークスルーとなったことは前節までで述べた。ここでは銅配線を形成するうえで必要になってくる化学機械研磨（CMP）技術について説明する。CMP とは多層配線構造を形成するための平坦化技術であり、図 3-1 に示される CMP 装置により行われる。銅を研磨するためだけの技術ではなく、層間絶縁膜やバリアメタルなど、目的に応じて様々な材料を研磨し、グローバル平坦化を行う技術である。原理はヘッドに装着されたウエハが一定圧力のもと、角速度 ω_H で自転しながら、角速度 ω_T で回転する定盤上を公転して、化学的研磨剤（スラリー）との反応により脆弱になった研磨対象を研磨するというものである。ウエハ面内の任意の点の研磨速度は定盤中心からヘッドまでの距離を r_c 、ヘッド中心から研磨点までの距離を r_H とすると、次式で表される。

$$v = r_c \omega_T - r_H (\omega_H - \omega_T) \quad (3-1)$$

この式から $\omega_H = \omega_T$ のとき、ウエハ内の位置に関わらず面内の研磨速度が一定になることがわかる。

CMP はウエハの研磨面と研磨パッドの間にスラリーと呼ばれる砥粒を含んだ研磨液が入ることによって進行する。このとき、研磨レート dz/dt は圧力 p （圧力＝荷重／接触面積）及びウエハ面内の研磨速度 v に比例する。また研磨レートはパターン密度 ρ （ x, y ）に反比例し、パターンの密度が高い領域で遅く、密度が低い領域で速い。従って、

$$\frac{dz}{dt} = -k \cdot p \cdot v = -\frac{k'}{\rho(x, y)} \quad (3-2)$$

と表される。(2-3) 式の左半分は Preston の経験式として知られ、 k は Preston 係数と呼ばれる形状や化学的研磨に依存する定数である。 k' はパターン形状を考慮した場合の比例定数である^[14]。ウエハ上のパターン形状に依存した銅膜の段差を、いかに凸部から順次研磨して平坦にするかが重要なポイントである。

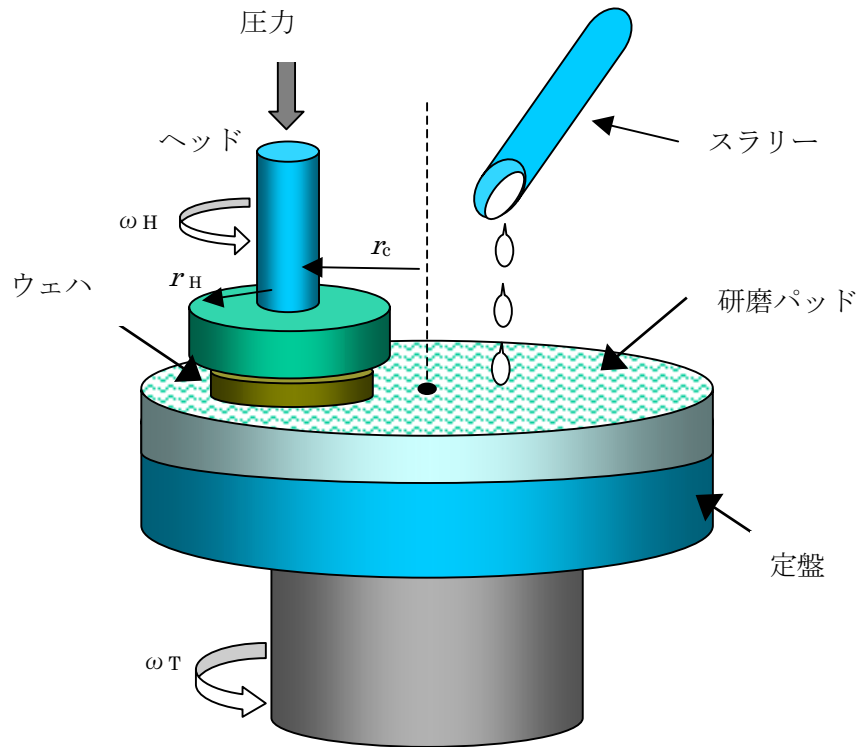


図 3-1 CMP 装置の概略図

3.1-2 CMP 加工系の構成

図 3-1 に CMP 装置の概略図を示したが、CMP 加工系全体では、①ポリシングヘッド部とその駆動機構、②ポリシングパッドが貼付された定盤とその駆動機構、③ポリシングパッドのコンディショニング（ドレッシング）機構、④ウェハやチャック面などの洗浄機構、⑤スラリー供給機構の 5 つの機構がある。概要は以下のとおりである。

①ポリシングヘッド部

求められる CMP 後の平坦度の精度が数十 nm 以下である。したがって、ウェハをいかに精度よく保持し均一加圧するかが重要なファクターとなる。機構的にヘッド部には、ウェハ裏面側の均一加圧部位、ウェハの外れ防止リング（リテーナリング）、ウェハ移送用保持チャックの 3 つの部位からなる。

②パッド定盤

パッドを貼付した定盤は、単一回転タイプのもので、通常数十回転/分させヘッドの

回転数もほぼそれに合わせる。定盤の平面精度は、ベアシリコンウェハのポリシングと同様に重要である。平面精度については、加工中にパッド表面の温度が上昇することに留意しなければならない。高精度ポリシングにおける回転駆動機構では、ウェハとパッド間の相対運動と軌跡密度均一化、加工時の振動制御が重要である。パッドに発砲ウレタンなどが使われる。

③パッドのコンディショニング部

パッドの加工能力を維持すること、すなわち安定した一定の加工特性を得ることは、極めて重要である。コンディショニング（ドレッシング）は、ポリシングの進行に伴いパッド表面の微細孔に加工屑や生成物などによる目づまりが生じたものを初期状態と同等の状態にすることである。方法はダイヤモンド砥石を用いて表面層を削り除去するというのが主流である。

④加工中計測機構

CMP プロセスでは、他の LSI 製造装置に比べて加工特性の変動が大きいので、事前にサンプルの加工と測定を繰り返して CMP 条件を定める。そのうえで加工終点の検出方法が重要となる。現在では、ウェハとパッド間の摩擦係数をウェハ保持ヘッドや定盤の回転トルクの変化として検出するトルク検出法、ウェハ上に残る絶縁膜の厚さを検出する静電容量法、ヘッドあるいはスピンドルにとりつけた振動センサから得る周波数スペクトルを解析する方法、ヘッド内に内蔵した差動トランス応用検出法などが代表例としてあげられる。

⑤スラリー供給機構

スラリーの供給機構は直接的に CMP プロセスに影響を与える。スラリー中の粒子が凝集して、マイクロスクラッチなどの加工欠陥を発生させるのを防がなければならない。酸化膜 CMP の場合、スラリーに対する剪断や粒子の凝集の原因となるスラリーの乾燥を抑えながら供給する。メタル CMP の場合は酸化剤の濃度を維持し、スラリーの乾燥、沈降などがないように供給する。

CMP による加工が終了すると、加工プロセスでウェハに残留したパーティクルや不純物は、徹底的に除去しなければならない。パーティクルや不純物はスラリーやパッドに起因するものであるが、そのほとんどがスラリーによるものである。水ポリシングによって大まかに除去した後、洗浄系ステーションにて精密洗浄するのが一般的である。

最後に、CMP の特性を決める重要なファクターであるスラリーについて述べる。銅配線はデュアルダマシン構造で形成される。このとき、トレンチに電界めっきにより埋め込まれた銅が溝部分以外にもはみだして堆積される。この過剰堆積部分を化学的、かつ機械的に除去し、平坦化する技術が Cu-CMP である。このとき、スラリーとの化学作用により過剰堆積部分の銅表面が脆弱な酸化銅や銅錯体となる。スラリー中にはコロイダルシリカのような砥粒が含まれており、これとウレタンフォームなどのパッドとの相互作用により表面が研磨される。そして、順次露出した銅表面がスラリーと反応し、

同様に研磨がすすんでいく。重要なのは銅表面をいかに研磨し易い膜にするか、そして、いかにウエハ面内を均一に研磨できるかということである。つまり、研磨効率や欠陥の抑制などは、スラリーの化学的作用に大きく左右されるといえる。有機酸を用いることにより、脆弱な錯体層を銅表面に形成させ研磨するというものが現在のスラリーの主流である。表 3-1 に一般的な Cu-CMP スラリー構成を示す。化学的なエッチング作用が強すぎると、凸部を優先的に研磨することができず凹部も同時に削られてしまうため、腐食防止剤としてベンゾトリアゾール (BTA) が添加され、機械的な作用がないと反応が進み難いよう工夫がされている。その他、スラリー pH や研磨後のスラリー残渣などは CMP 加工に大きく影響する因子であり、最適化が目指されている。

表 3-1 一般的な Cu-CMP スラリーの構成

	防食剤	キレート剤	酸化剤	砥粒	pH 調整剤
目的	エッチング防止、研磨レート抑制	研磨レート向上、単体ではエッチング	銅表面酸化	機械的研磨	pH 調整 (2~6)
種類	ベンゾトリアゾール (BTA) 等	有機酸、アミノ酸得類 (グリシン)	過酸化水素水	コロイダルシリカ (粒径 30~100nm)	希硝酸、アンモニア等

3-2 銅 CMP プロセスの現状と問題点

銅の CMP が ULSI の高性能化を達成する多層配線構造の形成において重要なプロセスであることは疑いの余地はないが、一方で CMP プロセスにおいて発生する欠陥も見過ごすことはできない。ここでは銅の CMP プロセスに起因する欠陥と課題について述べる。

CMP により発生する欠陥には大きく分けて 2 種類ある。一つは過剰研磨と呼ばれるもので、銅配線部分が大きく削られてしまうディッシングと、配線間の層間絶縁膜ごと研磨されてしまうエロージョンが挙げられる（図 3-2）。これにより配線抵抗の上昇を招くことになり、チップ全体での配線抵抗のばらつきにもつながる。さらに、エロージョンの顕著な層の上に新たな層を形成すると、生じた段差により微細パターンの形成に困難が生じる。対策としてはスラリーやパッドの最適化や加工中のモニタリング技術の最適化が必要であろう。スラリーに対するアプローチとして、日立化成工業から Abrasive-free（砥粒フリー）スラリーという研磨剤の入っていないスラリーが開発されており、過剰研磨の抑制に成果をあげている^[15,16]。

もう一つの欠陥としては CMP による加工後に影響を与えるものである。それには、研磨後にもウエハ表面にメタル（銅）が部分的に残ってしまい、ショート不良の原因になるメタル残りと呼ばれるものと、スラリーの残渣やパーティクルなどがウエハ表面に付着し、デバイスの動作不良につながる後洗浄不良が挙げられる（図 3-3）。こちらに対する対策としても、洗浄性の良いスラリーの最適化や研磨終点のモニタリングと言った、過剰研磨に対するアプローチと同様のものが有効となろう。

上記に大きく 2 つの CMP 欠陥について述べたが、これらの要因として CMP メカニズムの不理解がある。CMP は LSI 製造プロセスの重要な工程になったが、実際は研磨時に銅表面でどのような反応がおこって研磨が進行し、段差が解消されるのかは明らかになっていない。また、研磨時に使用するスラリーや研磨パッドなどの消耗資材のコスト高も見逃すことができない。特にスラリーのコストが大半を占めており、現状用いられているスラリーでは 600~800nm/min という研磨レートであり、更なる研磨の高速化と、CMP メカニズムの解明による過剰研磨の抑制が必要となる。

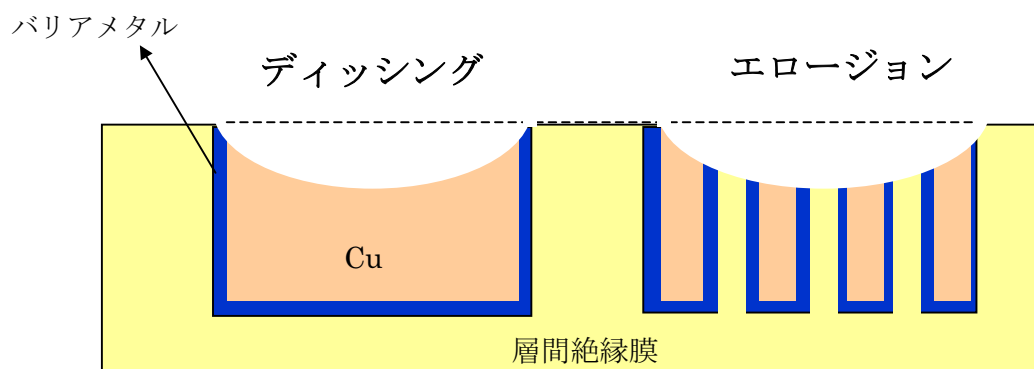


図 3-2 CMP プロセスにおける過剰研磨

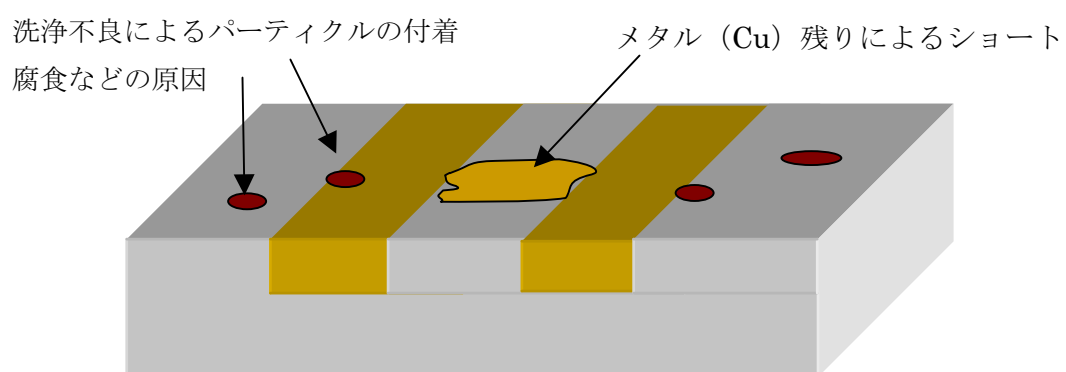


図 3-3 金属 (Cu) 残りとパーティクルの付着

3.3 銅表面反応層と研磨モデル

これまでに述べたように、CMP はスラリーの組成を変え、経験的に条件決定がなされてきており、正確な研磨のモデルは明らかになっていない。ここでは、これまで経験的に示されてきた銅の研磨モデルを示す。図 3-4 に示すモデルは、スラリー中の防食剤 BTA が防食皮膜を銅表面に形成し、研磨時において凹部はエッチングから守られ、研磨パッドと接触している凸部から順次研磨されることにより、最終的に段差が解消されるというもので、一般的な見解として認知されている^[17]。このとき防食皮膜が研磨されたところにはキレート剤による脆弱な銅錯体が形成され、研磨をしやすくしていると考えられている。しかし、図 3-5 に示す広幅配線の研磨モデルのように、研磨する基板の配線幅が広くなるほど、配線部の中央において研磨時にかかる圧力により変形したパッドが接触し、配線部の過剰研磨（ディッシング）が顕著に表れる。

また、ディッシングの発生については、上記で述べた化学的なエッチング作用に起因するだけでなく、物理的な要因も考えられる。防食皮膜が銅表面にある場合と無い場合で、図 3-6 のようなモデルを考える。まず銅表面が強固な防食皮膜で覆われていない場合、銅表面凹部（トレンチ）の肩口（開口部の角）はパッドとの接触面積が小さく、研磨圧力が集中して斜めに削られる。斜めに削られるとパッドの変形部がトレンチの底部に入り込みやすくなり、底部でも研磨され始めてしまう。銅表面に防食皮膜が形成されている場合もトレンチ肩口での研磨圧力の集中は起こるが、トレンチ側壁にも形成されている皮膜が存在するため、斜めに削られる量は少なくなり、トレンチ底部での研磨量は防食皮膜が形成されていない場合よりも低減すると考えられる。両者の差は、研磨が進むにつれ大きくなり、過剰な銅部分をバリアメタルまで研磨しきった際には如実にディッシング量の差として表れると考えられる。ディッシングの低減等、CMP の精度向上には、経験的な判断だけでなく具体的な銅表面研磨モデルの評価が必要だと思われる。

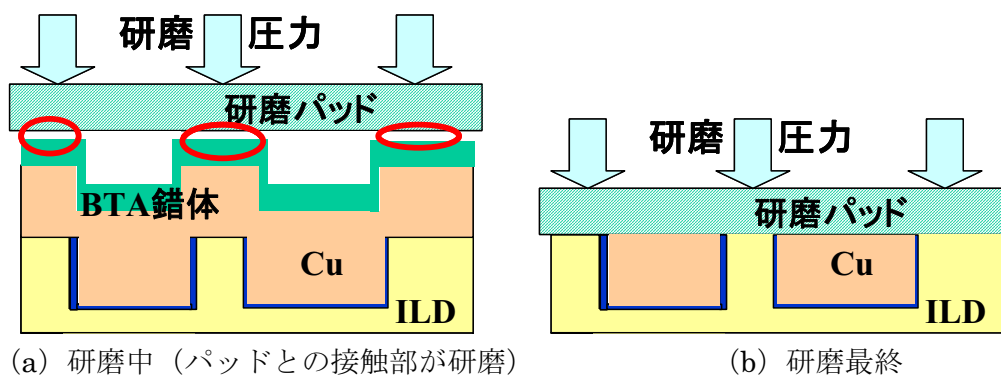


図 3-4 CMP における銅表面層と研磨モデル

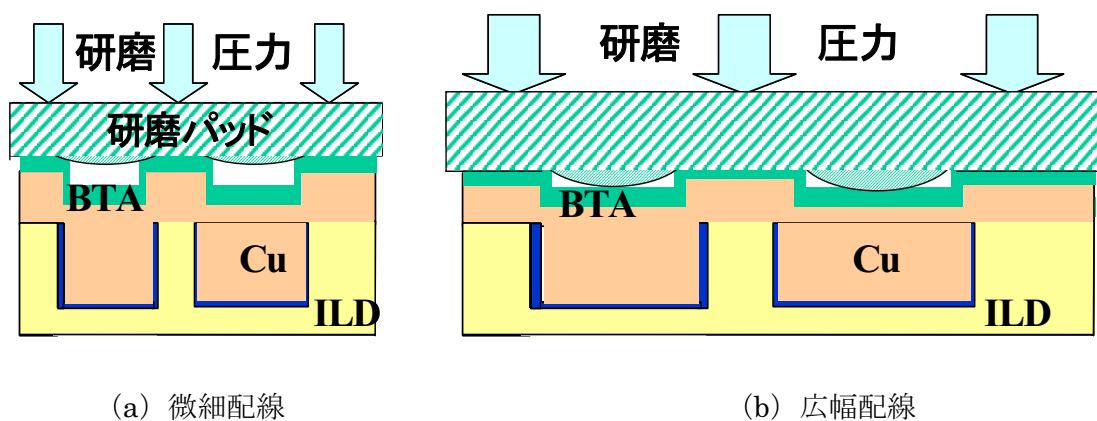
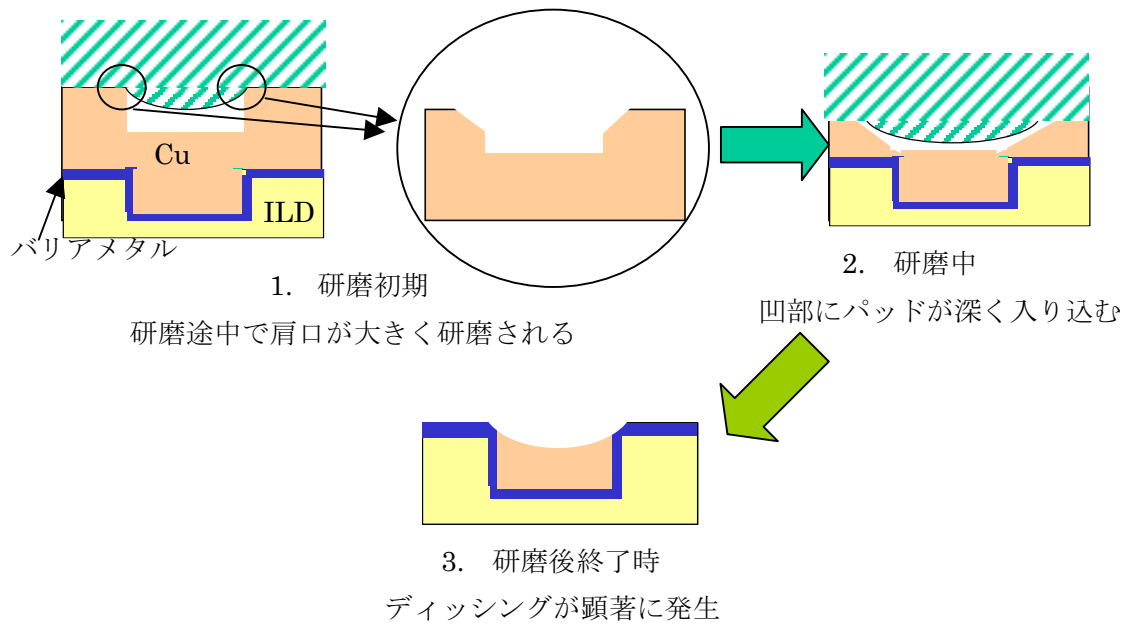
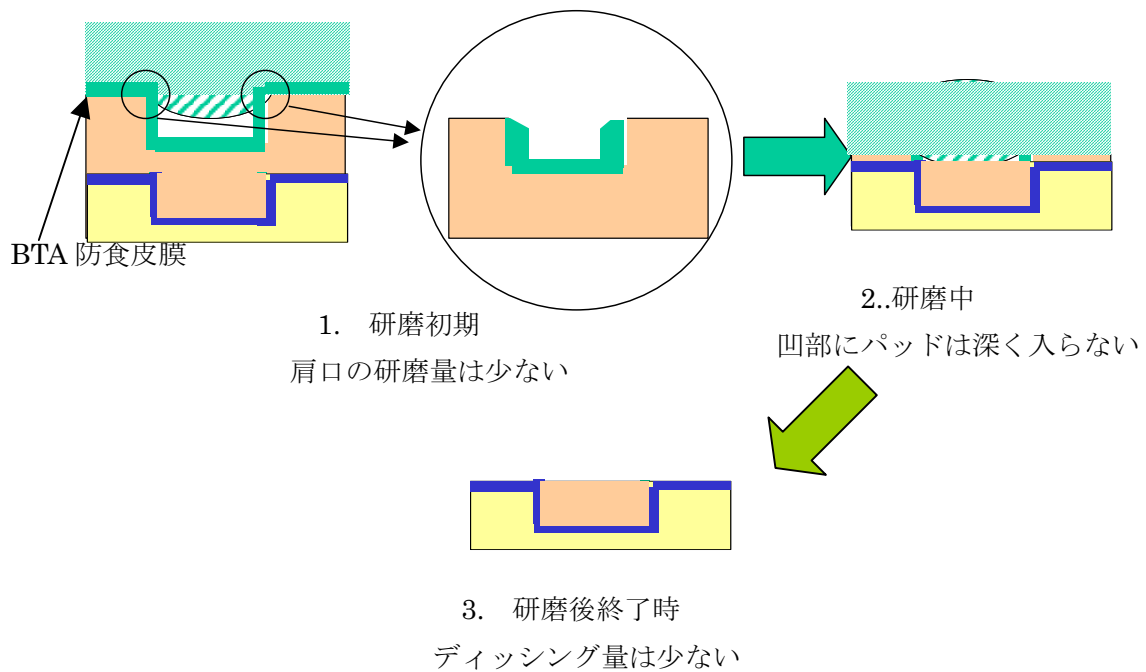


図 3-5 CMP における配線幅の違いによる研磨パッドと配線部の接触モデル



(a) BTA 防食皮膜が形成されていないパターン基板の研磨



(b) BTA 防食皮膜が形成されているパターン基板の研磨

図 3-6 BTA 防食皮膜形成の有無におけるディッシング発生モデル

3.4 広幅配線基板形成への CMP プロセス適用の検討

微細配線形成プロセスにおける CMP の問題点を本章で述べてきたが、更なる微細化プロセスにおいては、機械的強度の弱い low-k 膜にも対応できるように低圧力での研磨が必要になる^[18]。この問題に対しては先に述べたように UV キュア及び EB キュアによる膜処理が効果を発揮することがわかり、次世代のノードでは必須処理として認識されている。しかし、微細化の限界が見えてきていることと SiP の発展が期待されることから、今後は広幅配線基板（インターポーザ）の製法がより重要なものとなってくると思われる。そこで、本項では、インターポーザの形成に CMP を用いることが可能かどうかを検討する。というのも CMP は微細配線形成用の技術であるため、サブトラクティブ法では形成できない微細配線スケールからプリント配線スケールの間のサイズの基板を形成することが可能なためである。ここで最も問題になるのはコスト高と言えよう。図 3-7 に、広幅配線基板（線幅 $30\mu\text{m}$ ）に CMP を用いる場合に要求される CMP の条件について示す。先に述べたように CMP のコストはスラリーが大半を占める。そのため、LSI 微細配線形成に用いられるスラリーを用いて配線幅が 10 倍になった広幅配線基板を研磨すると、過剰に堆積させられた銅部分の膜厚も 10 倍になり、研磨時間も 10 倍必要になってしまう。つまりスラリーコストも 10 倍になることを意味する。そこで、少なくとも微細配線形成と同等なコストで CMP を行うためには、現状の $600\sim 800\text{nm/min}$ という研磨レートを 10 倍にまで引き上げる必要がある。広幅配線基板では low-k の必要性はないため、ガラスエポキシなど機械的強度の強い絶縁膜が使用できる。式 3-2 に示したように研磨速度は研磨圧力に比例して大きくなることから、研磨圧力を大きくすることにより高速研磨が可能であると考えられる。一般に用いられている CMP 装置のスペックと 300mm 口径のウエハの研磨を想定して必要な荷重を考慮すると、 5psi 程度まで研磨圧力を大きくすることができる。この高研磨圧力での CMP に用いることのできる高速研磨スラリーを開発することにより、広幅配線基板形成に CMP を安価に用いることができ、SiP の飛躍的な発展につながると考えられる。しかしながら、配線幅の広い基板を高圧力で研磨すればディッシングは増えるため、この過剰研磨を抑制、あるいは簡単に埋め戻す手法を考案することも必要である。前項を踏まえた上で、広幅配線用の高速研磨スラリーを開発するためには、経験的な判断が中心であった銅表面でのスラリーとの反応により生成される反応層の構造や防食皮膜の特性をしっかりと評価する必要がある。

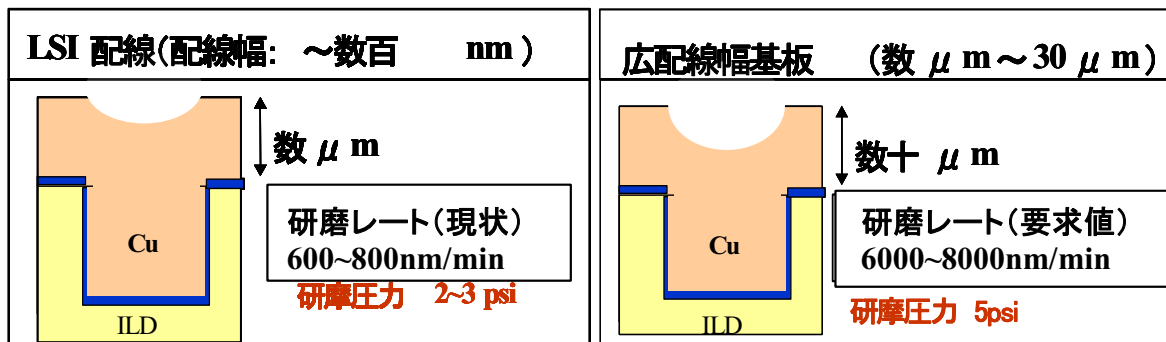


図 3-7 広幅配線基板形成に要求される CMP 研磨レート

本章のまとめ

本章では CMP の基本原理と問題点、段差解消性のモデルについて述べた。経験的に考えられてきた、BTA 防食皮膜の銅表面上での形成モデルにおいて、トレンチ底部におけるエッチングという化学的作用、トレンチ肩口の研磨とパッドの入り込みによる底部での研磨という機械的作用がディッシングの要因として考えられることを示した。その上で、インターポーザ形成において、微細配線技術である CMP を用いることで多様な配線幅の基板を形成できるという有効性について触れ、スラリーコストの改善の観点から従来の 10 倍の速度での高速研磨 CMP の必要性について述べた。

第4章 CMP スラリー中における銅表面反応の解析

前章までに配線形成技術である CMP の化学反応機構は明らかになっていないこと、そして、安価で高性能な CMP が実現できれば、様々なサイズのインターポーザ製造が可能であることを示した。本章では広幅配線基板（インターポーザ）形成プロセスへの CMP 適用に向け、銅表面における CMP スラリーとの反応による反応層の構造評価を行った。評価は、一般的なスラリーの3大構成要素である過酸化水素水（ H_2O_2 ）、キレート剤（グリシン）、防食剤（BTA）に対して行い、銅表面での反応層構造の変化から、CMP の化学メカニズムとキーファクターを探るのが狙いである。評価手法としては極薄膜解析に有効である分光エリプソメトリー法（SE）を用いた。各サンプルの解析を示す前に、SE 解析の手法について以下に示す。そして、各銅表面上反応層サンプルの解析に用いる銅基板の光学定数について事前に解析、検討した結果を示す。

4-1 分光エリプソメトリー解析手法^[19,20]

分光エリプソメトリー解析においては、解析サンプルにおいて膜厚、屈折率、層数など未知数が数個存在する場合もあり、また測定値は分光的に得られるため、膜厚や光学定数を求める場合には、回帰計算を用いて算出する。その回帰計算法にも未知数の個数に応じて数種あるが、本研究では未知層（反応層：銅錯体層）の膜厚と複素屈折率が不明であるのでその場合についてのみ考える。

未知層の複素屈折率を $N_f = n_f + ik_f$ 、膜厚を d_f とすると、ある波長において測定値と計算値との間には、既知のパラメータを除くと、

$$\Psi_i^m = \Psi_i^c(n_f, k_f, d, \Phi_f,) \quad (4.1)$$

$$\Delta_i^m = \Delta_i^c(n_f, k_f, d, \Phi_f,) \quad (4.2)$$

$$i = 1, 2, \dots, M$$

の関係がある。 Φ_i は入射角である。未知のパラメータに初期値が与えられた場合、測定値と計算値の間には、

$$G(B) = \sum_{i=1}^M \{ [\Psi_i^m - \Psi_i^c(B, \Phi_i)]^2 + [\Delta_i^m - \Delta_i^c(B, \Phi_i)]^2 \} \quad (4.3)$$

ただし $\mathbf{B} = (n_f, n_f, d)$

という誤差関数が存在する。 $\mathbf{B}$ は誤差ベクトルである。この誤差関数 $G(\mathbf{B})$ を小さくすることにより真値を得ることができる。しかしこの式は、入射角の変化変化に対するものであり、本研究で使用したエリプソメーターは測定値を波長分散で得るため次式が成り立つ。

$$G(\mathbf{B}) = \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N \left\{ \left[\Psi_{ik}^m - \Psi_{ik}^c(n_{f_k}, k_{f_k}, d, \Phi_i, \lambda_k) \right]^2 + \left[\Delta_i^m - \Delta_i^c(n_{f_k}, k_{f_k}, d, \Phi_i, \lambda_k) \right]^2 \right\} \quad (4.5)$$

ここでは収束の方向を、 $G(\mathbf{B})$ に対する 2 階偏微分を用いたヘッセ行列 $\mathbf{H}(\mathbf{B})$ により決め、収束値を得る方法が用いられる。

$$H(\mathbf{B}) = \frac{\partial^2 G(\mathbf{B})}{\partial b_x \partial b_y}, \quad x, y = 1, \dots, A \quad (4.6)$$

b : 未知パラメータ
 a : 未知パラメータの総数

この行列により各パラメータの間の相関行列

$$\text{correlation}_{xy} = \frac{\frac{\partial^2 G(\mathbf{B})}{\partial b_x \partial b_y}}{\sqrt{\frac{\partial^2 G(\mathbf{B})}{\partial b_x \partial b_x} \cdot \frac{\partial^2 G(\mathbf{B})}{\partial b_y \partial b_y}}} \quad (4.7)$$

が得られる。各パラメータ間は、 $\text{correlation}_{xy} = 1$ のとき総合的に正、 -1 のとき総合的に負の相関性を示す。収束値はこの相関性を利用して求められるが、初期値、任意の誤差、測定の誤差等により収束の多重性をもつ。ここで、与える初期値が真値に近ければ近いほど真値への収束率は増し、未知パラメータの数が少なければ少ないほど、正確な収束値が得られるということがいえる。また、単一波長に対して媒質の複素屈折率が一定であることから、測定時の入射光の角度を増やせば増やすほど未知数に対する測

定点が増え、より多重度を少なくすることができる。

一般に未知層が m 層ある場合を考えると、未知のパラメータ（膜厚、屈折率、消衰係数）は基板を含めて $(3m+2)$ 個だけ存在する。それに対して測定で得られるのは Ψ 、 Δ のみである。たとえ測定が様々な波長に対して行われたとしても、その波長ごとに $(3m+2)$ の未知パラメータが存在するため直接計算することは不可能である。そのため、予め測定された基板や薄膜の複素屈折率の波長分散をデータベースとして用い、構造の膜厚、組成比、体積混合比、界面構造、表面粗さ等を評価するのが一般的な方法である。

本研究で使用したソフトウェアでは、測定される構造に対し適当なモデルが仮定された場合、回帰計算は測定値と計算値との間に誤差関数として平均二乗誤差 (MSE: Mean Squared Error) をおき、この MSE を小さくすることにより予め仮定されたモデル未知パラメータの真値を得るという方法をとっている。この解析では、MSE が最小となるときのパラメータの値を最適とし、MSE の大きさにより仮定されたモデルとパラメータの正確さを評価する。また、この解析方法では非線形問題を扱うので、安定にパラメータの値を得るため回帰計算には非線形多変数関数の極値問題に使われる Levenberg-Marquardt 法が用いられる。ここで MSE は以下に示す式で定義されている [21,22]。

$$MSE = \sqrt{\frac{1}{N-M} \sum_i \left[\left(\frac{\Psi_i^c - \Psi_i^m}{\sigma_i^\Psi} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^c - \Delta_i^m}{\sigma_i^\Delta} \right)^2 \right]} \quad (4.8)$$

$\sigma_i^{\Psi, \Delta}$: 測定値の標準偏差
 N : 測定点数
 M : 計算対象となるパラメータの数

測定点の標準偏差は、回帰計算の収束に対し波長分散で重みを与える。この MSE を最小にするように解析を行う。

4.2 銅基板の光学定数

熱酸化銅基板の解析

銅表面の反応層を SE で測定及び解析するにあたり、銅基板の光学定数を知る必要がある。同定数の文献値には Hageman 等の報告例が広く参照されているが、その文献値を使用して実験データを SE 解析すると MSE 小さくならず解析誤差が大きかったため、改めて銅表面の光学定数を測定から求め直した^[23]。清浄な銅表面は大気中で容易に酸化されてしまうため、本研究に用いたべた膜の銅めっき基板を大気中で低温熱酸化（100℃、3 時間）して有意な厚さの酸化膜を故意に形成した後に SE 測定した。測定値を銅基板+酸化銅層（ $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ ）という 2 層モデルで SE 解析することにより、銅表面の光学定数を求めた。 CuO と Cu_2O の光学定数としては SE 解析ソフト WVASE（J.A.WOOLAM 社）の値を用い、有効媒質近似（EMA）層として酸化膜の膜厚と CuO と Cu_2O の割合を解析パラメータとした。EMA の Bruggeman モデルは SE 解析や光学的な評価に一般的に用いられている方法で、光学的に無視できる大きさ 2 種類の物質粒子を混合モデルにより混ぜ合わせて誘電関数を近似するものである^[24]。解析の結果得られた銅表面の屈折率を、図 4-1 に Hageman 等の報告値と合わせて示す。求めた屈折率は Hageman 等の報告値よりも小さかったが、本章以下のスラリー浸漬実験で得られた測定データをより小さな誤差でシミュレーションできた。Hageman 等が使用した試料表面にはすでに銅酸化膜が形成されており、高めの屈折率となっていたと思われる。

表 4-1 熱酸化銅基板の SE 解析結果

サンプル名	CuO : Cu ₂ O	酸化銅膜厚
サンプル 1	46.3 : 53.7	4.4nm
サンプル 2		4.7nm
サンプル 3		4.8nm

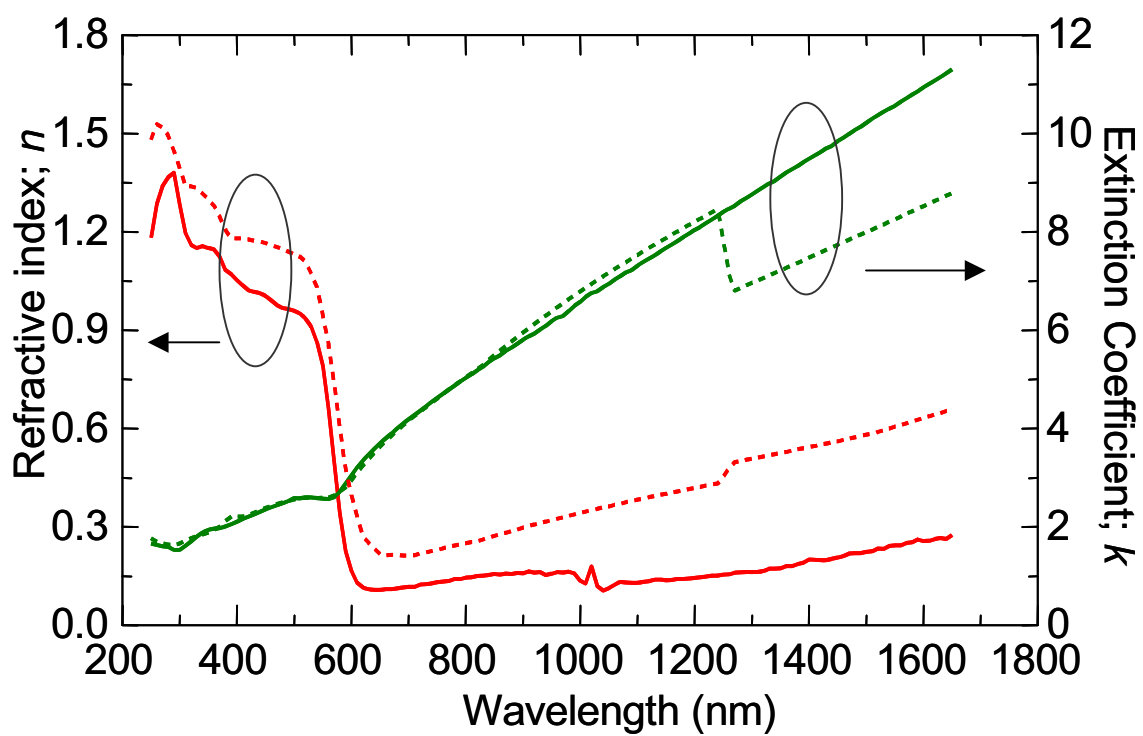


図 4-4 熱酸化基板から解析した銅基板の光学定数
実線は解析値、破線は Hageman らによる報告値

4.3 銅表面反応層の解析

4.3-1 過酸化水素水浸漬銅基板の表面解析

実験

銅表面スラリー中に酸化剤として含まれる過酸化水素水にべた膜めっき銅基板（以下ブランクセット基板あるいは、単に銅基板と記す）を浸漬させて銅表面に反応層を形成し、SE により測定解析を行った。SE による解析に先立ってグロー放電分光解析（GDS）による反応層の深さ方向の元素分析を行い、SE 光学モデルに反映させた。尚、本節以降での SE 解析結果における屈折率は、波長 500nm における解析値を示した。

●ブランクセット基板構造

Si/Si2/Ta/Cu （べた膜）

●サンプル作製条件

基板：ブランクセット基板

過酸化水素濃度：5%、

浸漬時間：1 分 （浸漬時間 1 分は SE 及び GDS により評価）

浸漬温度：室温

基板乾燥方法：N₂ ブロー

●SE 測定条件

装置：VASE、M2000DI

測定波長域： 300～1700nm

測定ビーム径：2mm

SE 解析モデル

過酸化水素水に浸漬させた銅基板上の反応層を考える際、酸化剤との反応による酸化銅層の形成が予想される。そこで、酸化銅である CuO、Cu₂O がともに半導体の範疇に入ることから、

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^N \frac{A_i}{E_i^2 - E^2 - i\Gamma_i E} \quad (4-9)$$

で示される Lorentz 振動子による近似式を銅表面反応層に用いた^[20,25]。ここで、 $\varepsilon(E)$

は光子エネルギーとしての複素誘電関数を表し、 ϵ_{∞} は非常に大きな光子エネルギーにおける誘電関数の実部を、 N は振動子の総数を示す。 A_i は $(\text{eV})^2$ の単位をもつ i 次振動子の振幅、 Γ_i は (eV) の単位をもつ次振動子の幅の広がり、 E_i は (eV) の単位をもつ次振動子の中心エネルギー（位置）を表す。今章の反応層の解析においては、各振動子の振幅（ A_m ）、幅の広がり（ B_r ）、及び中心エネルギー（ E_n ）をフィッティングパラメータとしている。この Lorentz 振動子モデルは駆動する電界（この場合は光線）に対する物質の電子の応答が散逸性の力を受けるスプリング上で調和して駆動される質量の応答に似ているという仮定をベースにして得られ、半導体などを精度良く近似することができる。

図 4-5 に過酸化水素水に浸漬させた銅基板の解析モデルを示す。銅基板の解析モデルには前節の熱酸化実験からもとめたものを用いており、さらに Lorentz 振動子で近似した層にボイド（屈折率=1）を段階的に含ませることにより反応層構造の深さ方向の不均一性を考慮した。ここでは近似的なボイドの割合は銅基板界面で0と固定し、反応層最表面での割合をフィッティングパラメータ Nod.Val.として計算することにより、反応層内部の屈折率を5段階にわたって同量分ずつ変化させるという手法を用いた。

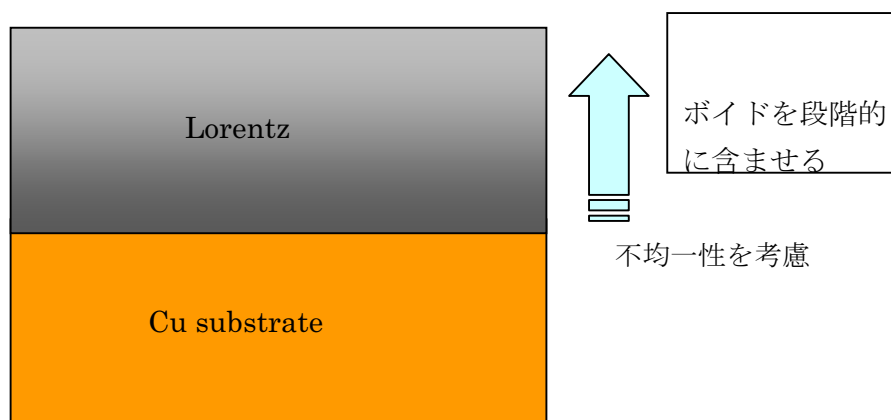


図 4-5 H_2O_2 浸漬銅基板の光学モデル

解析結果と考察

GDS 分析結果

GSD による H_2O_2 (5%) に 1 分間浸漬させた銅基板上反応層の深さ方向元素分析結果を図 4-6 に示す。この図において銅基板界面から反応層表面に向かって **Cu** の割合が減少していることから、反応層が深さ方向において均一には形成されていないことが明らかになった。この反応層が酸化銅であるとする、その割合は銅基板界面から反応層表面に向かって減少しているということになる。逆に炭素の割合が反応層表面近傍では増えていることから、銅表面では空気中からの炭素の吸着によるキレートが混在していることが示唆される。そして、スパッタ時間が約 1.4 秒で **Cu** のスペクトル強度が一定になることから、反応層膜厚は $1.4 \text{ (sec)} \times 180 \text{ (nm/sec)}$ で約 25nm と計算される。

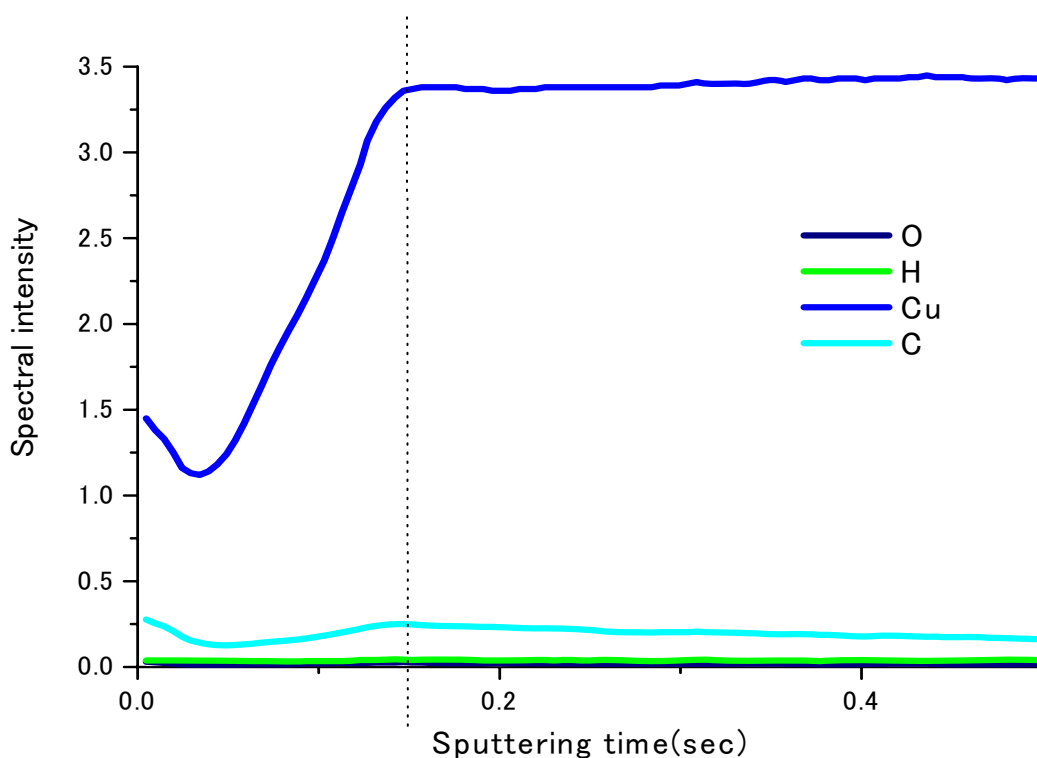


図 4-6 GDS 分析結果 (5% H_2O_2 、浸漬 1 分)

SE 解析結果

SE による解析結果を表 4-2 に示す。GDS 分析をした同じサンプルでの SE 解析膜厚は 20.7nm で、GDS 計算値ともほぼ合致している。500nm における反応層内部の SE 解析による屈折率分布を図 5-11 に示す。銅基板との界面から反応層表面に向かうにつれ屈折率が低くなっており、反応層が深さ方向において均一な構造ではないことがわかる。これは図 5-2 の GDS 分析結果とも合致しており、Lorentz モデルによる SE 解析が信頼できるものであることを裏付けている。この波長 500nm における銅基板界面での 1.8 という屈折率の値は Cu_2O (3.1) よりも CuO (2.3) に近い。反応時に発生した酸素などによるボイドや表面からの汚染によるキレート混入、水和物の形成が起因する基板表面の荒れが要因として考えられる。これらの結果から、 H_2O_2 浸漬により銅表面には CuO 、水和物が生成されることが示唆された。

表 4-2 SE 解析結果

膜厚 (nm)	Nod.Val (%)	基板界面での屈折率 (@500nm)
20.7	92.1	1.80

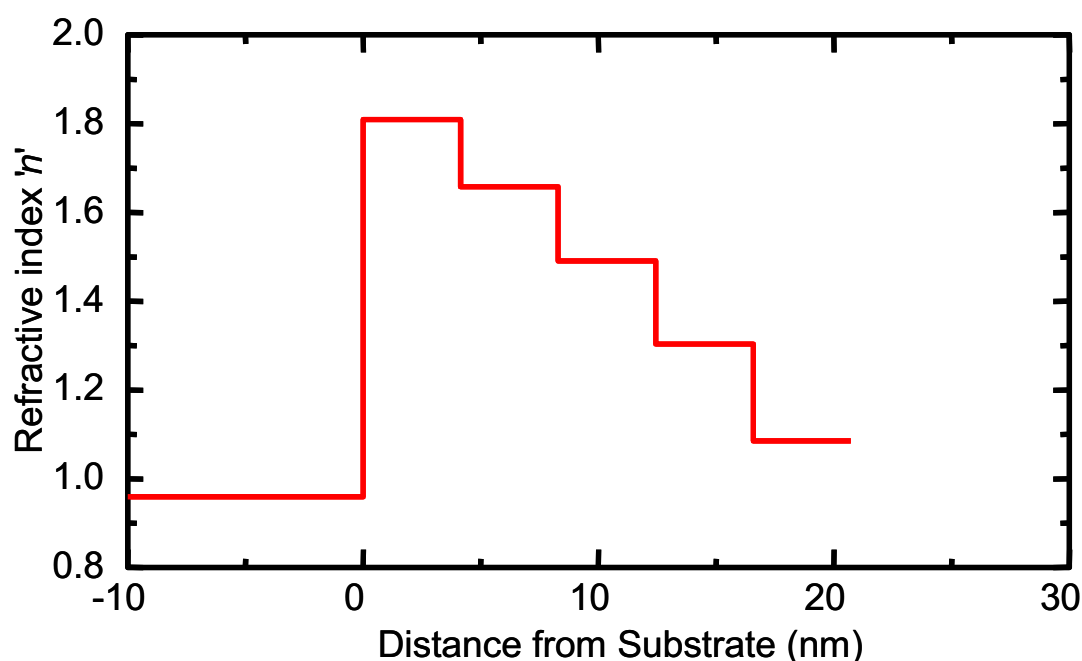


図 4-7 H_2O_2 濃度 5 %、浸漬時間 1 分のサンプルに対する波長 500nm における反応層内部の屈折率分布

4.3-2 過水+グリシン水溶液浸漬銅基板の表面解析

銅表面スラリー中に代表的なキレート剤として含まれるグリシンと過酸化水素水の混合溶液に浸漬したブランケット基板の表面層を SE 解析した。同濃度の過酸化水素水のみに浸漬した基板の解析も合わせて行う。

実験

銅基板を過水+グリシン水溶液浸漬銅基板に浸漬し、SE 測定、解析を行う

●サンプル作製条件

基板：ブランケット基板

水溶液：30%+グリシン

浸漬時間：1 分、

浸漬温度：室温

基板乾燥方法：エアブロー

●SE 測定条件

装置：VASE、M2000DI

測定波長域：300～1700nm

測定ビーム径：2mm

SE 解析モデル

表面層の解析には酸化銅層（CuO と Cu₂O の EMA 近似）の上にグリシンと銅の錯体層が形成されているとした図 4-8 に示す 2 層モデルで解析を行うことにより、MSE が最も小さくなる良好な解析結果を得た。グリシンと銅の錯体層としては、4-2 式に示す Cauchy の分散公式による屈折率 $n(\lambda)$ と消光係数 $k(\lambda)$ の解析を行った^[20]。Cauchy の分散公式は一般的に透明膜の近似解析に用いられるもので、透明な誘電膜における屈折率と消光係数の波長分散を表す式である。過酸化水素水のみに浸漬した基板についても、比較しやすいように同じモデルで解析した。先の Lorentz モデルでは一層のモデルに対して有効ではあるが、多層構造のサンプル解析には解析パラメータ間の相関が大きい。例えば一層目に酸化膜、2 層目に未知の膜というサンプルを解析する際、一層目の酸化膜の膜厚によって Lorentz のパラメータは変化し、一層目の膜厚もフィッティング対象とすると MSE がいつまでも収束しない。この Cauchy の分散公式は Lorentz モデルの公式を吸収のないものとして近似変形させたもので、いくつかの振動子を組み合わせた Lorentz モデルに比べ、解析パラメータを少なくすることができる。

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4}$$

$$k(\lambda) = A_k \exp B_k \left(12400 \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma} \right) \right) \quad (4.2)$$

解析においては A_n 、 B_n 、 C_n 、 A_k 、 B_k を解析パラメータとして、膜厚とともに屈折率と消光係数の波長分散を求める。酸化膜層については EMA 層の解析膜厚に対し、各酸化銅の割合解析値から CuO と Cu₂O 膜厚に換算し、酸化種（空気や過酸化水素水）に触れている表面側を CuO とした。

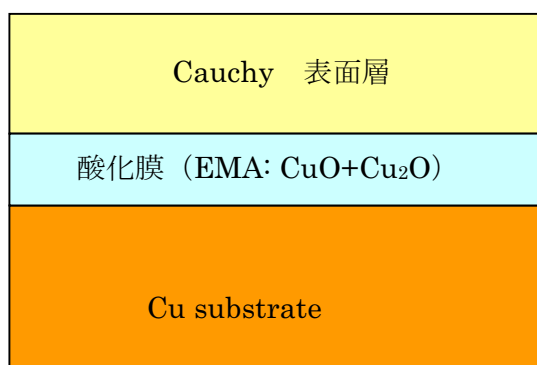


図 4-8 SE 解析モデル

図 4-8 に最も MSE が小さくなった SE 解析結果を、過水（30%）に浸漬したブラケット基板の解析結果と併せて示す。表記した屈折率は波長 500nm における解析値である。過酸化水素水浸漬基板を前節とはことなる図.4.8 モデルで解析した結果は、基板から表面に向かって Cu₂O ($n=3.1$)、CuO ($n=2.3$)、表面層(1.43)というものとなった。尚、屈折率 n は波長 500nm での値である。前節では一層モデルで均一な割合で表面層の深さ方向に void を含ませる解析であるが、ここでのモデルは 3 層に分けたモデルである。実際のサンプルの深さ方向の均一性は等割合で変化するとは限らないであろうことを考えると、この解析結果は妥当なものとして評価でき、酸化膜の膜厚と状態を評価

できるこのモデルは汎用性もあり、有益だと考えられる。

グリシン添加過水に浸漬した基板には CuO 層上に屈折率が 1.3 の表面層が形成されていることがわかる。水の屈折率が 1.3 であることから、この表面層は水和物層であることが考えられ、過水浸漬基板に見られた Cu_2O 層が全て CuO になっていることから、過水により銅表面に生成した CuO が水溶性のキレート剤であるグリシンと反応し、錯体に変化したことが示唆される。グリシンのみに浸漬した基板表面層は浸漬前の基板状態（自然酸化膜）と変化はないことから（Low-k 対応の CMP 基礎講座）、防食剤を含まない CMP スラリー中における銅表面ではまず酸化剤である過酸化水素水による銅の酸化があり、次にこの酸化により生成した CuO がとグリシンによるキレート作用により錯化し、水和していくことが明らかになった。これが CMP スラリー中における Cu のエッチングメカニズムだと考えられる。

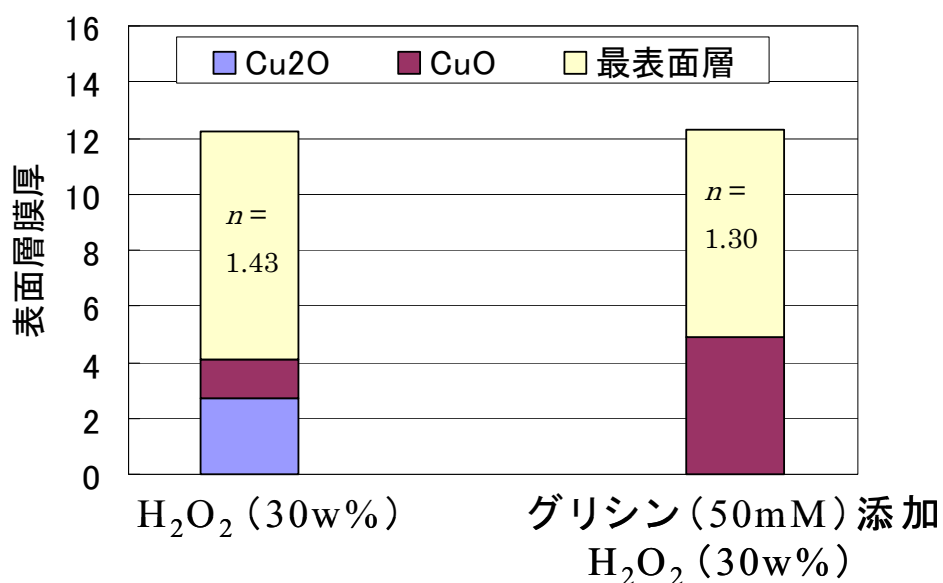


図 4-9 過水+グリシン水溶液浸漬基板の SE 解析結果

4.3-3 BTA 水溶液浸漬基板の解析

ベンゾトリアゾールは CMP スラリーに防食剤として添加されており、研磨特性に重要な影響を与えると認知されている^[26]。前節の過酸化水素水とグリシンにつづき、本節では BTA による銅表面上の皮膜構造を SE 解析した。BTA は銅表面上の酸化膜上に形成されるといわれており^[27]、ここでは自然酸化膜の膜厚が違う 2 つの銅基板を用意し、

それぞれの基板を BTA 水溶液に浸漬することにより形成した銅表面 BTA 皮膜の解析を行った。解析モデルは前節と同様に Cauchy + 酸化膜層 (EMA : Cu_2O と CuO) というモデルを用いた。実験に用いた基板は予め SE 測定しておき、酸化膜層 (EMA : Cu_2O と CuO) という一層モデルで解析を行い、空気に触れている表面側を CuO とした。

実験

銅基板 A、B を BTA 水溶液に浸漬し、浸漬前後で SE 測定、解析を行う。

●サンプル作製条件

基板：ブランケット基板

A 自然酸化膜が薄いもの（ケース内で密封保管していたもの）

B 自然酸化膜が厚いもの（大気中にて 3 ヶ月放置したもの）

BTA 水溶液濃度 10mM

浸漬時間：1 分、

浸漬温度：室温

基板乾燥方法：エアブロー

●SE 測定条件

装置：VASE、M2000DI

測定波長域：300～1700nm

測定ビーム径：2mm

SE 解析結果と考察

BTA 水溶液に浸漬した基板は両者とも撥水性を示しており、防食皮膜が形成されていることがわかった。図 4-10 に最も MSE が小さくなった SE 解析結果を示す。自然酸化膜の厚さによらず、 Cu_2O ($n = 3.1$) 層の上に表面層が形成されており、この最表面層が BTA 皮膜であると考えられる。自然酸化膜の厚い基板上に形成された皮膜の膜厚 3.0nm と屈折率 1.78 はともに自然酸化膜の薄い基板上に形成された皮膜 ($t=2.7\text{nm}$ 、 $n=1.62$) よりも大きい値となっており、BTA 皮膜の状態は基板の酸化膜状態により異なることが示唆された。実験に用いた基板の自然酸化膜における大きな違いは表面の CuO 層 ($n=2.3$) であり、 CuO 層が厚い基板ではこの CuO の屈折率に近いことから、BTA 皮膜と考えられるこの最表面層は CuO との混合層になっていると思われる。もともと自然酸化膜 CuO は密な膜ではなく、すき間を多数持つものと思われ、このすき間に BTA アニオンが入り込み配位することにより BTA 皮膜が形成されたと考えることができる。

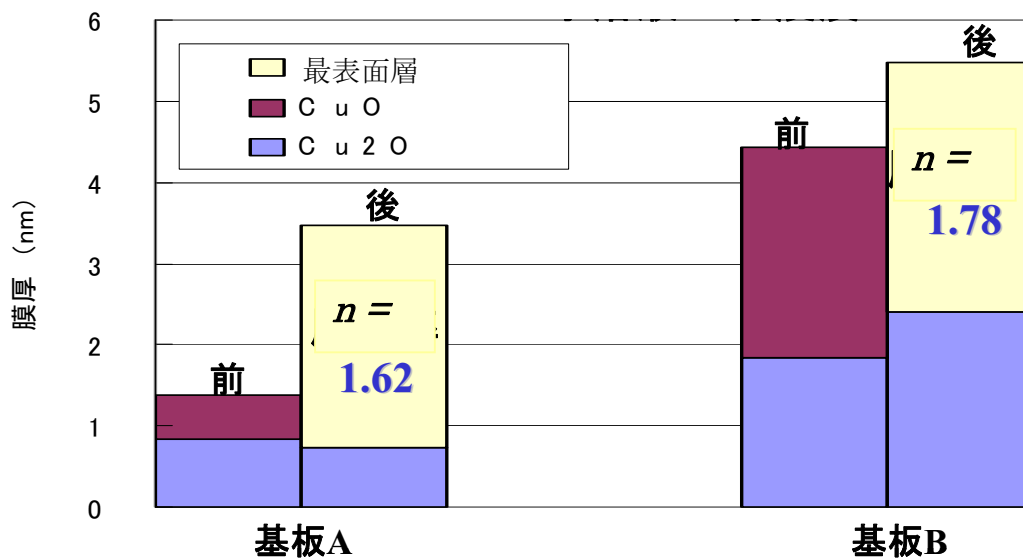


図 4-10 BTAC 水溶液浸漬前後での銅表面構造 SE 解析結果

図中の“前”は BTAC 水溶液浸漬前（自然酸化膜）を示し、“後”は水溶液浸漬後を示す

4.4 BTAC+過水+グリシン水溶液浸漬基板の解析

前節までに CMP の 3 大構成要素である過酸化水素水、グリシン、BTAC について、それぞれの水溶液中で形成される表面層についてかいせきを行った。ここではこの過酸化水素水、グリシン、BTAC の 3 つを全て含む溶液中にて生成される表面層の構造を調べた。

実験

銅基板を過酸化水素水、グリシン、BTAC の混合溶液に浸漬し、SE 測定、解析を行う。

●サンプル作製条件

基板：ブランケット基板

水溶液組成：BTAC 濃度 10mM、過酸化水素水濃度 10%、グリシン濃度 50mM

浸漬時間：1 分、10 分

浸漬温度：室温（溶液 10℃）

基板乾燥方法：エアブロー

●SE 測定条件

装置：VASE、M2000DI

測定波長域：300～1700nm

測定ビーム径：2mm

SE 解析結果と考察

図4-11に最もMSEが小さくなったSE解析結果を示す。浸漬時間が1分のも10分のもCu₂O層の上に表面層が形成されているという結果が得られた。この構造は図4-9のグリシン錯体の水和層がCuO層の上に形成されているという結果と異なり、図4-10のBTA皮膜の構造と同じであることから、BTA皮膜であると考えられる。浸漬時間が長くなると屈折率が若干低下しており、BTA皮膜中のCuO成分がグリシンとの反応により錯化し溶出したためと思われる。ベンゼン環を含む物質の屈折率が1.5程度であることから、浸漬10分という長い時間スラリーに接触した基板上でもBTAが皮膜を形成しているということが示唆された。

以上のことから、CMPスラリー中では防食皮膜が銅表面のCu₂O上に絶えず形成されていることがわかり、経験的に捉えられていた第3章の図3-5モデルが、本実験で科学的に証明された。以上の結果から、このBTA皮膜の研磨特性がCMPの研磨特性に最も重要なものであることが示唆された。

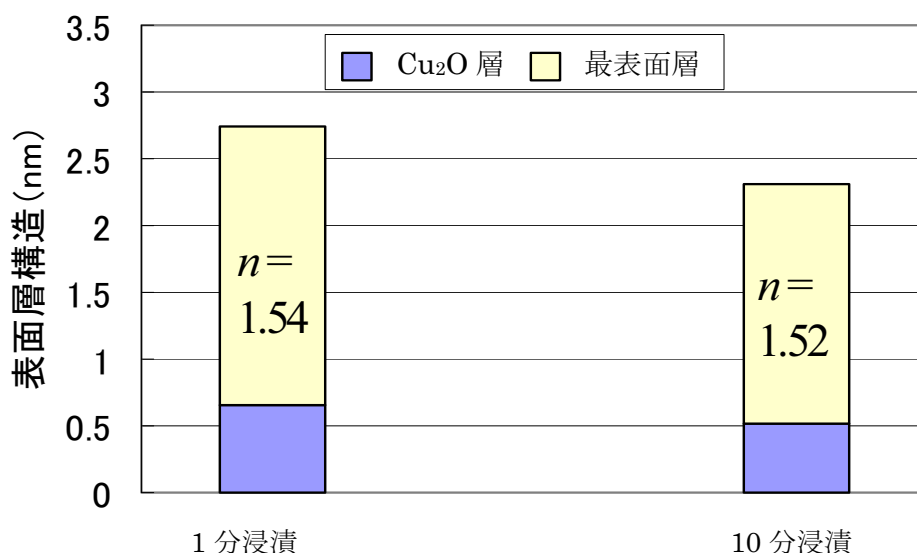


図4-11 BTA+過酸化水素水+グリシン水溶液浸漬基板のSE解析結果

本章のまとめ

本章では、信頼できる銅の光学定数を分光エリプソメトリー解析 (SE) により導き出し、CMP スラリーとの反応により生成される銅表面反応層を SE により具体的に評価した。その結果、

- ① 過酸化水素水との反応により銅表面に CuO と水和物が形成される
- ② 銅表面に生成された CuO はグリシンによるキレート化にされる
- ③ 銅表面上の BTA 皮膜は Cu_2O 層上に形成される
- ④ グリシンと過酸化水素を両方含む BTA 溶液中でも BTA 皮膜が形成される

という有益な情報を得た。

これは、CMP スラリー中のエッチャントによるエッチングのメカニズムと、BTA 皮膜がスラリー中では主に形成されていることから BTA 皮膜の特性が CMP の特性を左右するものであるということ科学的に明らかにしたものである。

第 5 章 BTA 防食皮膜の評価

前章における CMP スラリー中の銅表面層の構造として、主に BTA ($C_6H_5N_3$) 防食皮膜が形成されていること明らかにし、CMP においては防食皮膜である BTA 皮膜の特性が重要なファクターであることを示した。そこで、本章ではこの銅表面 BTA 皮膜についてさらに詳しく解析を行い、その防食性及び機械的強度を評価することによって、広幅配線用の高速研磨スラリーに BTA が適しているかを評価する。

5.1 BTA 単分子層の解析

より詳しい銅表面 BTA 皮膜の解析を行うためには、BTA 自体（分子層）の評価を行う必要がある。BTA 皮膜は銅と BTA が配位した錯体構造をとり、銅表面酸化膜上に形成される。ここでは、通常は酸化膜を形成しない金表面に BTA を配位させ、その BTA 分子層の評価を水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) と SE 法により行う。

実験

金電極水晶振動子を 10mM の BTA 水溶液に浸漬し、その周波数変化から金表面へ吸着した BTA の質量及び膜厚を評価した。QCM 測定に際しては、振動子を大気中から水溶液中へ浸漬する際に大気圧と水圧が違うために周波数が変化することを考慮しなければならない。そこで、予め 100ml 純水中に振動子を浸漬して周波数が安定するのを待ち、その後、0.12 g の BTA を加えた。この BTA を添加した瞬間を浸漬時間 0 秒として評価した。尚、用いた金電極水晶振動子の面積は 1cm^2 で、発振周波数は 5MHz のものを用いた。

続いて、QCM 測定したこの金電極水晶振動子表面上の BTA 層を SE により測定し、解析を行った。

実験結果

図 5-1 に QCM の測定結果を示す。浸漬初期から 25Hz の周波数減少が見られ、BTA の金表面への吸着が示唆された。金表面には酸化膜は存在しないため、付着した BTA は単に BTA 分子の層として考えることができる。この周波数変化 25Hz を質量換算 (442ng) し、BTA の密度 $1.36\text{g} / \text{cm}^3$ を用いて膜厚換算すると 3.1nm の BTA 分子層が形成されているという結果となる^[28]。また、図 5-1 に示すように、周波数減少には 5Hz ずつ 5 段階での減少過程が見受けられる。これは、金表面に BTA 単分子層

が1層ずつ形成されて5層のBTA分子層が形成したことを示していると考えられ、5 Hzが1分子層の吸着に相当すると考えられる。

図 5-2 にSE解析モデルと解析結果を示す。解析モデルの金の光学定数にはJ.A.WOOLLAM社の解析ソフト WVASE に収録されている値を用いた^[29]。また、SE解析の結果得られたBTA分子層の光学定数波長分散に関しては図 5-3 に示す。波長 500 nmにおける屈折率が 1.50 の表面層が 2.6nm 形成されているという結果は、一般にベンゼン環を持つ物質の屈折率が 1.5 前後であることが知られており、解析結果は妥当なものであると考えられる。ここで QCM の結果から算出した BTA 層の膜厚 3.1nm と SE による解析結果の 2.6nm には 0.5nm の差が見られる。これは、QCM 測定中では水溶液中での金表面への物質吸着を評価しているため、膜中の一部には水分子が含まれることによって実際より厚く見積もられたものと考えられる。SE 測定の際にはこの振動子をエアブローにより乾燥させてから測定を行っており、SE 測定時にはこの水部分がはずれ、それにより QCM と SE の膜厚解析に若干の差がでたものと考えられる。そのため、乾燥した表面層を解析した SE 解析の結果を妥当なものと判断すると、QCM による BTA の吸着過程の様子から 5 分子が形成されていることを考慮し、BTA の単分子層は 0.5nm と計算できる。ベンゼン環のサイズが 0.3nm 程度であることから、ベンゼン環と 5 員環からなる BTA ($C_6H_5N_3$) の分子層の膜厚として、この SE 解析結果は妥当なものであると考えられる。

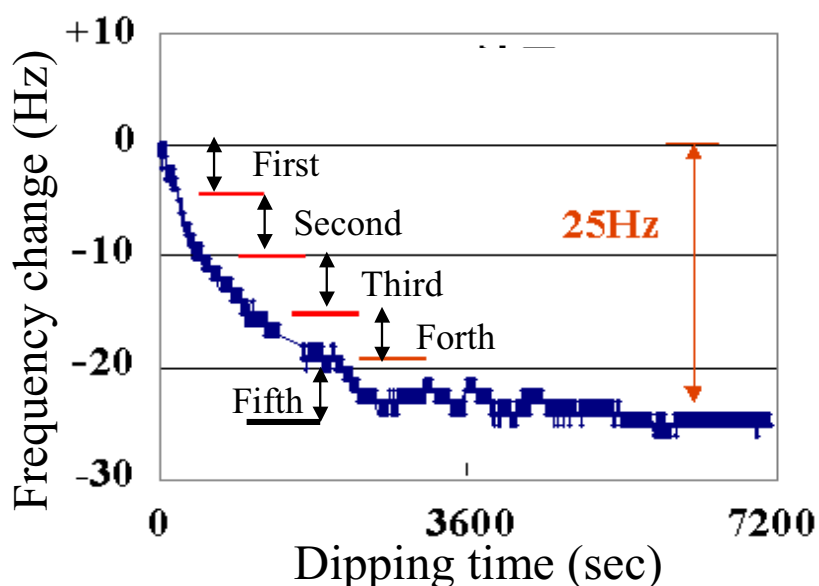


図 5.1 QCM 測定による金電極の BTA 水溶液中での周波数変化

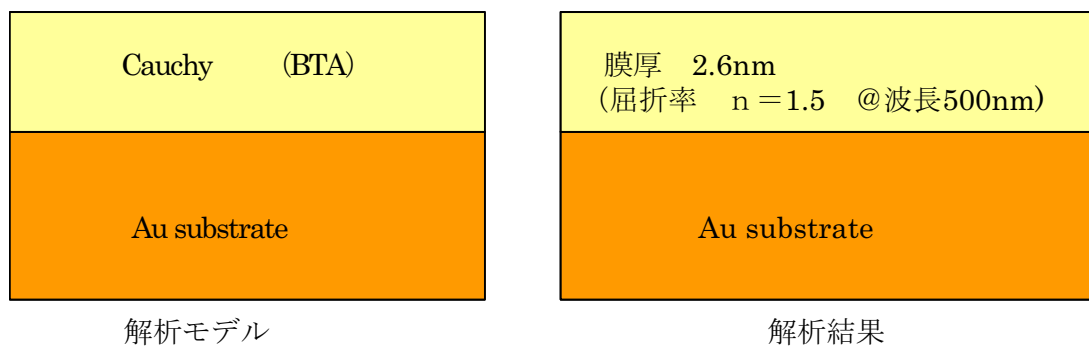


図 5.2 金電極表面の BTA 分子層の SE 解析モデルと解析結果

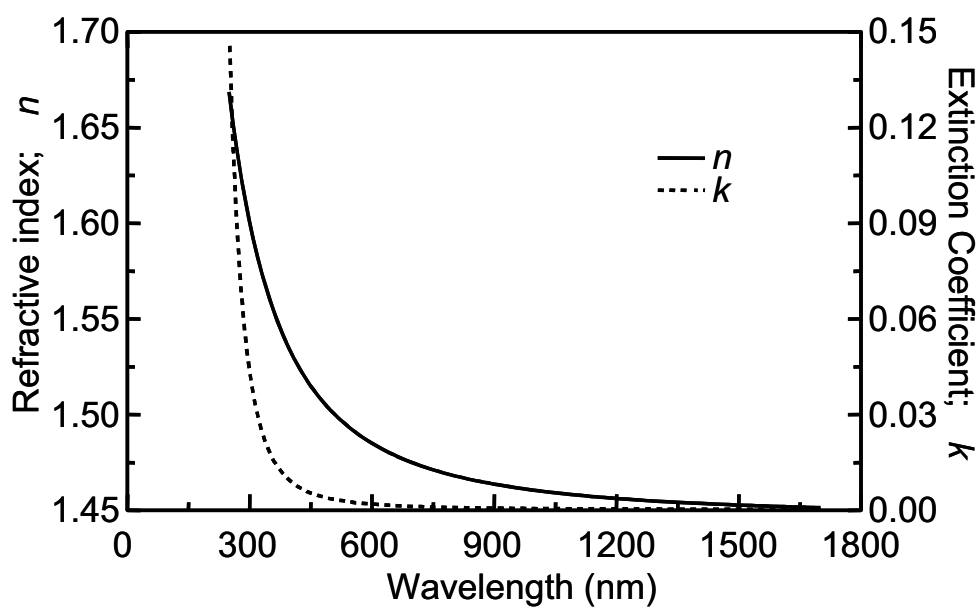


図 5.3 Cauchy モデルによる BTA 分子層の光学定数波長分散解析結果

5.2 銅表面上 BTA 皮膜の構造評価と吸着モデリング

前章で SE による銅表面 BTA 皮膜の構造について示したが、ここでは QCM と合わせて評価することにより、より詳細な BTA 皮膜の構造と吸着のモデリングについての考察を示す。

実験

金電極水晶振動子上に無電解銅めっきを施し、この銅表面酸化銅の状態を SE 測定、解析により評価を行う。この銅めっき振動子を BTA 水溶液に浸漬し、発振周波数の変化を評価する。水溶液への浸漬は前節と同様に予め純水中に銅めっき振動子を浸漬して発振周波数の安定を待ち、BTA を滴下した。BTA 滴下時を浸漬経過時間 0 として評価する。2 時間の BTA 水溶液浸漬後、銅めっき振動子を再度 SE 測定及び解析を行った。振動子 SE 解析のモデルは前章 4-3 の BTA 皮膜の解析と同じく酸化銅 ($\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$) 上に BTA 皮膜 (Cauchy モデル) にて行った。

水晶振動子の発振周波数：5mM

電極面積：1cm²

実験結果

① 銅めっき振動子の QCM 評価

図 5-4 に QCM での周波数変化を示す。図からわかるとおり、浸漬初期の急激な周波数減少とそれに続く緩やかな周波数減少過程があることがわかる。これは銅表面に対して急激な物質の吸着と、それに続く緩やかな物質の吸着の 2 つの吸着過程があることを示している。ここで物質とは BTA であり、BTA 皮膜の形成には 2 段階あることが示唆されている。緩やかな吸着過程に着目すると 5Hz ずつの周波数変化が 2 回起こっている様子が見受けられる。この 5 Hz という値は前節で示した BTA 単分子の吸着過程であると考えられることから、この銅めっき振動子の最表面には BTA 単分子層が 2 分子層形成されていることを意味すると考えられる。そして、もう一方の 20Hz の急激周波数減少は BTA 防食皮膜の形成、つまり BTA 錯体の形成を示すものと考えられる。浸漬初期に BTA アニオンが粗い CuO 層のすき間に入り込み配位しきった後、BTA 分子層が形成されたものと思われる。また浸漬最初期にはわずかな周波数の上昇が見られ、物質の脱離を示すものである。ここでは皮膜中からの酸素の脱離が考えられる。

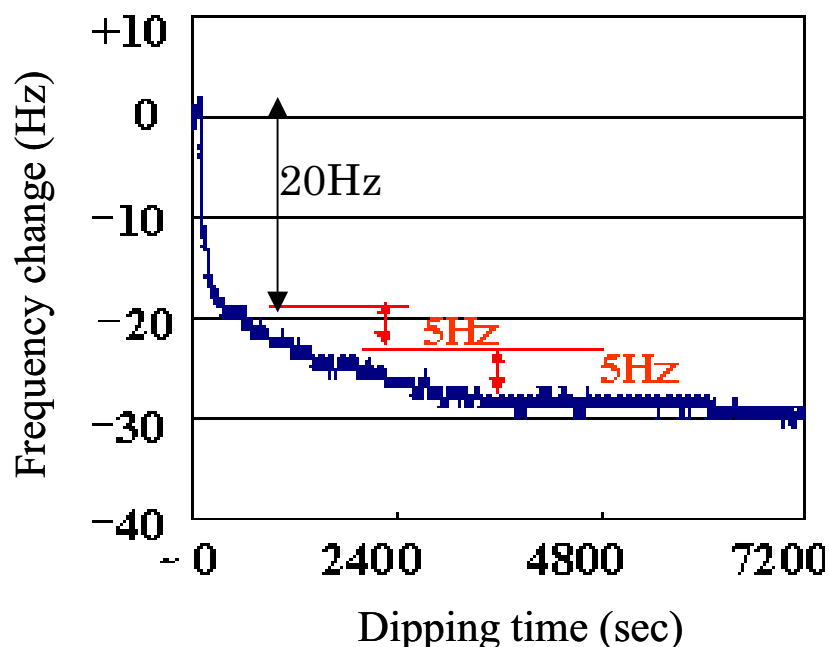


図 5-4 銅めっき振動子の BTA 水溶液中における発振周波数変化

② 銅めっき振動子の SE 評価

図 5-5 に SE による銅めっき振動子の BTA 水溶液浸漬前後での構造解析結果を示す。この図における $\text{Cu} : \text{Cu}_2\text{O}$ 層は Cu と Cu_2O 層の間の界面ラフネス層を示している。銅めっき振動子上の表面 SE 解析においては、銅めっきした振動子表面がべた膜のブランケット基板に比べて表面ラフネスがあるためか、酸化銅 ($\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$) 上に BTA 皮膜 (Cauchy モデル) の 2 層モデル解析では MSE が小さくならなかった。そこで、めっき銅振動子の銅と自然酸化膜の界面に界面ラフネス層として、 Cu と Cu_2O を 50 : 50 の割合で EMA 近似した膜を解析モデルに加えると、MSE は最小の値になった。解析の結果 Cu_2O 層の上に表面層が形成されているという構造はこれまでと同じであるが、皮膜 (表面層) の屈折率が 1.87 と非常に高いものであった。前章で述べたように BTA は基板上的 CuO 層が厚いほど厚く、高い屈折率の皮膜になる。そしてこのめっき振動子上の自然酸化膜が界面粗さを含めると 10nm にも及ぶことから、このめっき振動子じょうでも厚い CuO 層中のすき間に BTA が入り込み配位し、皮膜となっていると思わ

れる。

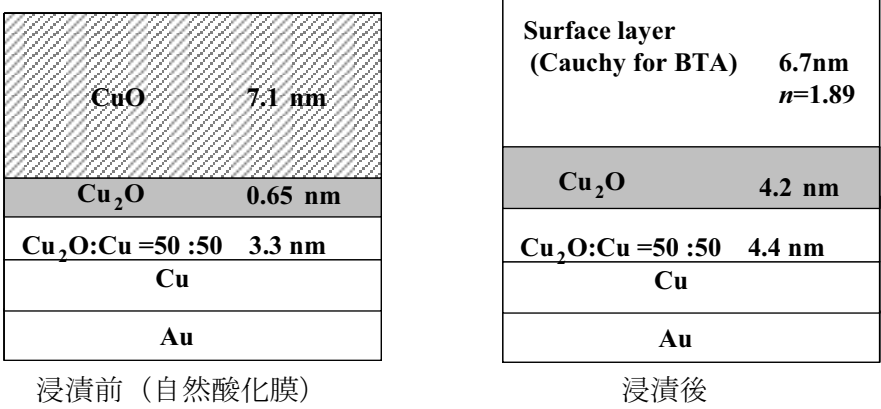


図 5-4 BTA 水溶液浸漬前後における銅めっき振動子表面の SE 解析結果

ここで、QCM の測定結果からこの BTA 水溶液浸漬後めっき振動子最表面には BTA 分子層が 2 分子層形成されていると考えられるため、図 5-5 の表面層（ $n=1.87$ 、膜厚 6.7nm）の内、最表面の BTA 2 分子層の膜厚 1.0nm が BTA 分子層の膜厚で、残りの 5.7nm が BTA 防食皮膜（BTA 錯体）と考えることができる。そこで、図 5-4 の解析結果において表面層を 1.0nm の分子層と 5.7nm の BTA 錯体層の 2 層に分けることができる。BTA 分子層の屈折率として前節で求めた BTA 単分子層の波長分散（図 5-3）を用いて、5.7nm の BTA 錯体層の光学定数以外は全て図 5.5 の解析結果の値で固定して再解析を行ったところ、BTA 錯体層部分の屈折率は波長 500nm において 1.98 という結果となった。

また、BTA 水溶液浸漬前後における表面酸化銅の変化に着目すると B 浸漬後に CuO 層がなくなり、Cu₂O 層が厚くなっている。浸漬前の CuO 層中の Cu 原子が水溶液中に溶けないことを前提として考えると、浸漬前の CuO 層中の Cu 原子の数は、浸漬後に膜厚が増大した Cu₂O 層膜厚部分と BTA 皮膜層 5.7nm 中の Cu 原子の数と同等であるはずである。これらのことを踏まえ、BTA 水溶液浸漬前後における皮膜構造を図 5-5 に先の SE 解析結果を再度示す。QCM では周波数変化から質量変化が計算できるため、この 5.7nm の BTA 錯体層がどのような構造になっているのかを、以下に示すモデルによりシミュレーションを行った。尚、BTA 錯体層を BTA 吸着層とし、BTA 吸着層と最表面の BTA 分子層を合わせた層を BTA 皮膜と呼ぶ事にする。

BTA 錯体層の構造モデルのシミュレーション

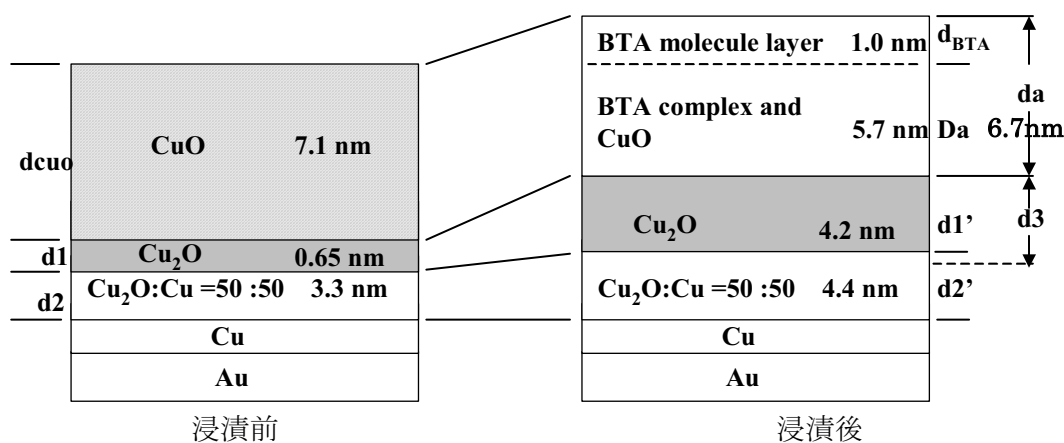


図 5-5 BTA 水溶液浸漬前後における銅めっき振動子表面層構造の SE 解析結果

*

上記モデルにおいて、 $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Cu}=50:50$ という層は Cu と Cu_2O の混合層（50 : 50）であり、Cu 層と Cu_2O 層との界面での粗さを近似したものである。

BTA 水溶液浸漬前の自然酸化膜 CuO 中の Cu 原子が、BTA 浸漬により生成された BTA 吸着層と増加した Cu_2O 層中にすべて含まれると考える。

BTA 浸漬前の Cu_2O 層と界面粗さ層の膜厚をそれぞれ d_1 、 d_2 、浸漬後の Cu_2O 層と界面粗さ層の膜厚を d_1' 、 d_2' とすると、

BTA 浸漬により増加した Cu_2O の膜厚 d_3 は次式で表される。

$$d_3 = (d_1' - d_1) + \frac{(d_2' - d_2)}{2} \quad (5-1)$$

$$d_3 = 4.1\text{nm}$$

さらに、 CuO 、 Cu_2O の分子量及び Cu の原子量をそれぞれ M_{CuO} 、 $M_{\text{Cu}_2\text{O}}$ 、 M_{Cu} 、自然酸化膜 CuO の膜厚を d_{CuO} 、 CuO と Cu_2O の密度を ρ_{CuO} 、 $\rho_{\text{Cu}_2\text{O}}$ とすると、自然酸化膜 CuO 中の Cu の質量 m_1 は

$$m_1 = \frac{M_{\text{Cu}}}{M_{\text{CuO}}} \times \rho_{\text{CuO}} \times d_{\text{CuO}} \quad (5-2)$$

$$m_1 = 3663.6 \text{ ng}$$

増加した Cu_2O 中の Cu の質量 m_2 は

$$m_2 = \frac{2M_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}_2\text{O}}} \times \rho_{\text{Cu}_2\text{O}} \times d_3 \quad (5-3)$$

$$m_2 = 2184.8 \text{ ng}$$

となる。

BTA 吸着層の最表面は Cu を含まない BTA 分子層であると考えられるため、Cu 原子を含んだ吸着層の膜厚 D_a は、BTA 吸着層の全膜厚を d_a 、BTA 分子層の膜厚を d_{BTA} として

$$D_a = d_a - d_{BTA} \quad (5-4)$$

$$D_a = 5.7 \text{ nm}$$

となる。尚、 d_{BTA} は BTA 浸漬した金電極振動子の **SE 解析値（単分子膜厚 0.50nm）** を使用している。

この膜厚 D_a の吸着層（以下吸着層と表記）中に含まれる Cu の質量を m_3 とすると

$$m_3 = m_1 - m_2 \quad (5-5)$$

$$m_3 = 1478.8 \text{ ng}$$

となる。

膜厚 D_a の吸着層は Cu-BTA 錯体と CuO の混合層であると考えられるため、吸着層の構成を



という仮定をし、膜厚 D_a の吸着層中に含まれる CuO の質量を以下のように計算する。

仮定① 吸着層を Cu(I)-BTA + CuO と仮定

（錯体層を BTA 分子のみからなる層と見なしてその膜厚を計算。このとき錯体中の Cu 質量は除外）

吸着層の質量のうち CuO の質量の占める割合を X ($0 < X < 1$)、Cu(I)-BTA の割合を $1-X$ とすると、吸着層中の CuO の質量 W_{CuO} は

$$W_{CuO} = \frac{M_{CuO}}{M_{Cu}} \times X \times m_3 \quad (5-6)$$

BTA アニオンの分子量を M_{BTA} とすると、吸着層中の Cu(I)-BTA の質量 W_{BTA} は

$$W_{BTA} = \frac{M_{Cu} + M_{BTA}}{M_{Cu}} \times (1-X) \times m_3 \quad (5-7)$$

となる。

振動子表面における物質の付着量は QCM 測定からわかり、その質量変化 Δm は吸着した BTA アニオンの質量と、脱離した O の質量の和であるから、

(Cu 原子 1 つに対し一つの O 原子が抜け、1 つの BTA アニオンが配位)

$$\Delta m = \frac{M_{BTA}}{M_{Cu}} \times (1-X) \times m_3 + \left(- \frac{M_O}{M_{Cu}} (1-X) \times m_3 \right) \quad (5-8)$$

$$X=0.851$$

⑧式で求めた X を⑥式に代入すると、吸着層中の CuO の質量 $W_{\text{CuO}} = 1575.6 \text{ ng}$ が求められる。同様に⑦から吸着層中の Cu(I)-BTA の質量 $W_{\text{BTA}} = 629.8 \text{ ng}$ も求められる。ここで、吸着層を CuO と Cu(I)-BTA 層の2つの層に分けて考えると、吸着層中の CuO の膜厚 D_{CuO} は次式となる。

$$D_{\text{CuO}} = W_{\text{CuO}} / \rho_{\text{CuO}} \quad (5-9)$$

$$D_{\text{CuO}} = 2.44 \text{ nm}$$

一方、 Cu(I)-BTA は密度が未知であるため、 Cu(I)-BTA の膜厚 D_{BTA} を計算することができない。そのため、 W_{BTA} 中の BTA の質量 W_{BTA}' だけに着目して、仮に D_{BTA} を BTA 分子のみから構成される層の膜厚として計算すると

$$D_{\text{BTA}} = W_{\text{BTA}}' / \rho_{\text{BTA}} \quad \text{ここで、} W_{\text{BTA}}' = \frac{W_{\text{BTA}} \times M_{\text{BTA}}}{M_{\text{Cu}} + M_{\text{BTA}}} \quad (5-10)$$

$$D_{\text{BTA}} = 3.01 \text{ nm} \quad W_{\text{BTA}}' = 409.45 \text{ ng}$$

となる。ここで ρ_{BTA} は BTA の密度である。

この仮定のもとでの吸着層の膜厚 Da' は

$$Da' = D_{\text{CuO}} + D_{\text{BTA}} \quad (5-11)$$

$$Da' = 5.45 \text{ nm}$$

と表すことができる。しかし、⑩式で得られる D_{BTA} は、 Cu の質量を差し引いて計算されたものであるから、実際の膜厚よりも薄いはずであり、 SE による吸着層の膜厚を Da (5.7 nm) とすると、 $Da' < Da$ となる。

ここで、吸着層の複素屈折率を、 CuO と BTA 分子層の二つの物質から構成される物質の複素屈折率として有効媒質近似により表す (Cu(I)-BTA の光学定数が未知であるため)。

CuO の複素屈折率を N_{CuO} 、 BTA の複素屈折率を N_{BTA} 、吸着層の複素屈折率を N 、吸着層中の CuO の体積分率を Y 、吸着層中の BTA の体積分率を $1-Y$ とすると、Bruggeman の有効媒質近似式により以下のように表せ、

$$Y \frac{N_{\text{CuO}}^2 - N^2}{N_{\text{CuO}}^2 + 2N^2} + (1-Y) \frac{N_{\text{BTA}}^2 - N^2}{N_{\text{BTA}}^2 + 2N^2} = 0, \quad Y = \frac{D_{\text{CuO}}}{Da} \quad (5-12)$$

$$Y = 42.8 \%$$

仮定 I での吸着層の複素屈折率 N が計算できる。 N の実部が屈折率である。($N = n + ik$ n 屈折率、 k 消光係数)

仮定② Cu(II)-BTA + CuO

(錯体層を BTA 分子のみからなる層と見なしてその膜厚を計算。このとき錯体中の Cu 質量は除外)

吸着層の質量のうち CuO の質量の占める割合を X、Cu(II)-BTA の割合を 1-X とすると、

吸着層中の CuO の質量 W_{CuO} は(5-6)式となり、吸着層中の Cu(II)-BTA の質量 W_{BTA} は次式で表される。

$$W_{\text{BTA}} = \frac{M_{\text{Cu}} + 2M_{\text{BTA}}}{M_{\text{Cu}}} \times (1-X) \times m_3 \quad (5-13)$$

振動子表面における物質の付着量は QCM 測定からわかり、その質量変化 Δm は次式で表される(Cu 原子 1 つに対し一つの O 原子が抜け、2 つの BTA アニオンが配位)。

$$\Delta m = \frac{2M_{\text{BTA}}}{M_{\text{Cu}}} \times (1-X) \times m_3 - \frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{Cu}}} (1-X) \times m_3 \quad (5-14)$$

$$X = 0.931$$

⑭式で求めた X を(5-5)式に代入すると、吸着層中の CuO の質量 $W_{\text{CuO}} = 1575.6 \text{ ng}$ が求められる。同様に(5-13)式から吸着層中の Cu(II)-BTA の質量 $W_{\text{BTA}} = 481.26 \text{ ng}$ も求められる。

ここで、吸着層を CuO と Cu(II)-BTA 層の 2 つの層に分けて考えると、吸着層中の CuO の膜厚 D_{CuO} は(5-9)式から 2.67 nm となる。

一方、Cu(II)-BTA は密度が未知であるため、Cu(II)-BTA の膜厚 D_{BTA} を計算することができない。そのため、 W_{BTA} 中の BTA の質量 W_{BTA}' だけに着目して、仮に D_{BTA} を BTA 分子のみから構成される層の膜厚として計算すると

$$D_{\text{BTA}} = W_{\text{BTA}}' / \rho_{\text{BTA}} \quad \text{ここで、} W_{\text{BTA}}' = \frac{W_{\text{BTA}} \times 2M_{\text{BTA}}}{M_{\text{Cu}} + 2M_{\text{BTA}}} \quad (5-15)$$

$$D_{\text{BTA}} = 2.79 \text{ nm} \quad W_{\text{BTA}} = 379.22 \text{ ng}$$

となる。ここで ρ_{BTA} は BTA の密度である。

仮定のもとでの吸着層の膜厚 D_{a}' は (5-11) 式から 5.46 nm となる。しかし、(5-15)式で得られる D_{BTA} は、Cu の質量を差し引いて計算されたものであるから、実際の膜厚よりも薄いはずであり、SE 解析による吸着層の膜厚を $D_{\text{a}}(5.7 \text{ nm})$ とすると、 $D_{\text{a}}' < D_{\text{a}}$ となる。

吸着層の複素屈折率は(5-12)式で表せる。

これらのシミュレーション結果を表 5-1 にまとめた。BTA 錯体を Cu(II)-BTA だとし

た計算値の方が SE 解析値に近く、錯体 Cu(II)-BTA が厚い CuO 層をもつ銅めっき振動子表面には形成されていると考えられる。CMP スラリー中には酸化剤である過酸化水素水が含まれており、過酸化水素水との反応で銅表面には 2 価の酸化銅ができるが、この 2 価の銅には BTA が配位しやすく、表面が研磨されてもすぐに酸化と BTA の配位が起こるものと考えられる。つまり、銅表面には絶えず BTA 皮膜が形成され、この BTA 皮膜の研磨が CMP の特性に大きく影響を与えることが予想される。

表 5-1 に示すように SE 解析値の膜厚及び屈折率とシミュレーション結果の膜厚及び屈折率の間は若干の差があるが、今回の仮定計算では、吸着層中の Cu-BTA の膜厚は BTA 分子層として計算しており、この質量から膜厚への換算では Cu の質量が除外されている。

屈折率の計算においても、吸着層を CuO と BTA 分子層（本来なら Cu-BTA）からなると仮定し、Cu-BTA の光学定数ではなく、BTA 分子の光学定数を用いて吸着層の光学定数を計算している。そのため、本来の屈折率よりも低く見積もられていると考えられる。

表 5-1 QCM と SE の解析結果を用いた BTA 吸着層の構造評価シミュレーション結果

	仮定モデル Cu(I)-BTA + CuO	仮定モデル Cu(II)-BTA + CuO	SE 解析結果
吸着層中の CuO の質量 分率	85.1%	93.1%	_____
質量から換算した CuO 膜厚 (nm)	2.44 (44.6% of SE analysis data)	2.67 (47.3% of SE analysis data)	_____
吸着層中の CuO の 堆積分率	42.8%	46.8%	_____
BTA 膜の膜厚 (nm)	3.01	2.79	_____
吸着層の膜厚 (nm)	5.45	5.46	5.7
BTA 吸着層の 屈折率	1.84	1.88	1.98

シミュレーションに使用した原子量・・・ Cu: 63.5, BTA anion:118

計算に用いた密度の値(g/cm³)・・・ Cu: 8.93, CuO: 6.45, Cu₂O:6.0, BTA: 1.36^[30]

5.3 BTA 皮膜の過水に対する防食性

前項までに銅表面 BTA 皮膜の構造について詳しく述べたが、ここではその BTA 皮膜の過酸化水素水に対する防食性を評価し、表面構造がどのような状態の時に防食性がなくなるのかを調べた。

実験

銅基板を 1mM 濃度の BTA 水溶液に浸漬して BTA 皮膜を形成した後、過酸化水素水に浸漬する。過酸化水素水に浸漬する前後で SE 測定を行う。また、一度過酸化水素水に浸漬した基板を再度過酸化水素水に浸漬し、再度 SE 測定を行う。1 回目の過酸化水素水浸漬前後、2 回目の過酸化水素水浸漬前後における銅表面構造の変化から防食性を評価する。解析モデルは皮膜はここまで同様に酸化銅（EMA : $\text{CuO}+\text{Cu}_2\text{O}$ ）と表面層（Cauchy）で行った。また、一回目の過酸化水素水浸漬においては浸漬前後において XPS による測定解析も行った。

●サンプル作製条件

基板：ブランケット基板

過酸化水素水濃度：30%、

浸漬時間：1 分 （2 回目も 1 分）

浸漬温度：室温

基板乾燥方法：エアブロー

実験結果と考察

図 5-6 に、SE 解析した皮膜（表面層）の屈折率と膜厚を 1 回目と 2 回目の過酸化水素水浸漬における変遷がわかるようにプロットした。図からわかるとおり、一回目の過酸化水素水浸漬においては浸漬後の膜厚に変化はなく、過酸化水素水中では防食性が保たれていたと考えられる。しかし、2 回目の過酸化水素水浸漬後には膜厚が大きく上昇しており、表面層構造に変化があったことを示している。つまり 2 回目の過水浸漬時には表面層に防食性はなかったといえる。屈折率に着目すると、1 回目の過酸化水素水浸漬前（BTA 皮膜形成直後）の表面層屈折率が 1.57 とこれまで解析してきた BTA 皮膜と同等の値を示していたのが、一回目の浸漬後には 1.4 近辺に低下している。先に示したとおり、BTA 分子の屈折率は 1.5 であることから、この時点で銅表面上には BTA が多分に抜けており、防食性のない皮膜になっていたと考えられる。そのため、この基板を再度過酸化水素水に浸漬すると屈折率が 1.3 程度にまで下がっており、これは何も処理をしていないブランケット銅基板を過酸化水素水に浸漬した場合の結果と同等で、水

和物のような表面層ができていると考えられる。一回目の過酸化水素水浸漬中には皮膜の膜厚変化がないことから皮膜の防食性は保たれていたが、基板の乾燥時に BTA が銅表面から外れたことが示唆された。

図 5-7 に過酸化水素水浸漬前後における XPS 分析による $\text{Cu}2p_{2/3}$ 軌道のピーク図を、表 5-2 に元素濃度の割合を示す。過酸化水素水浸漬後に N の減少が見られ、このことから、SE の解析結果と同じく一回目の浸漬で大部分の BTA が銅表面から脱離していたことが示された。浸漬後に C の割合が増えていることから、一回目の過酸化水素水浸漬後に酸素に触れた最に CO_x の生成に伴う体積膨張などにより BTA が銅表面から脱離したものと考えられる。防食性がないため、酸化銅や水酸化銅も生成も見られる[42]。

これらのことを踏まえ、以下に皮膜の防食性についてまとめる。

- ・ 防食性を持つ BTA 皮膜は屈折率が 1.5 以上
- ・ BTA 皮膜は一度過酸化水素水に曝した後は、大気に触れた際に BTA が脱離する。
- ・ 防食性のない銅表面層が過酸化水素に曝されると屈折率は 1.3 程度に低下し、膜厚も大きく変化する。

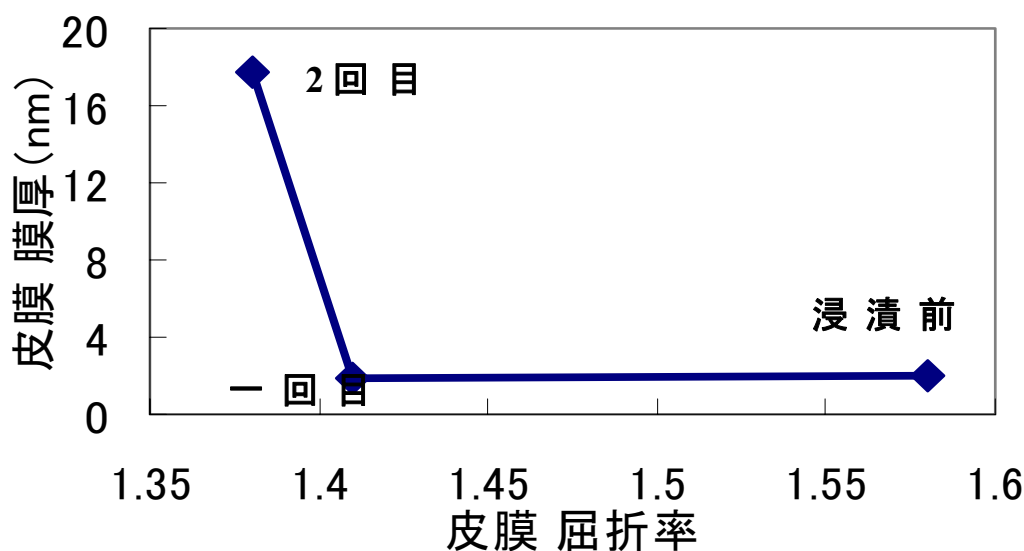


図 5-6 過酸化水素水浸漬前後における BTA 皮膜の構造変化

表 5-2 一回目の過水浸漬前後にける銅表面元素濃度の XPS 解析結果

過水浸漬前		過水浸漬後	
Element	Concentration	Element	Concentration
Cu	11.7%	Cu	13.5%
O	38.5%	O	35.1%
C	34.2%	C	46.9%
N	15.6%	N	4.5%

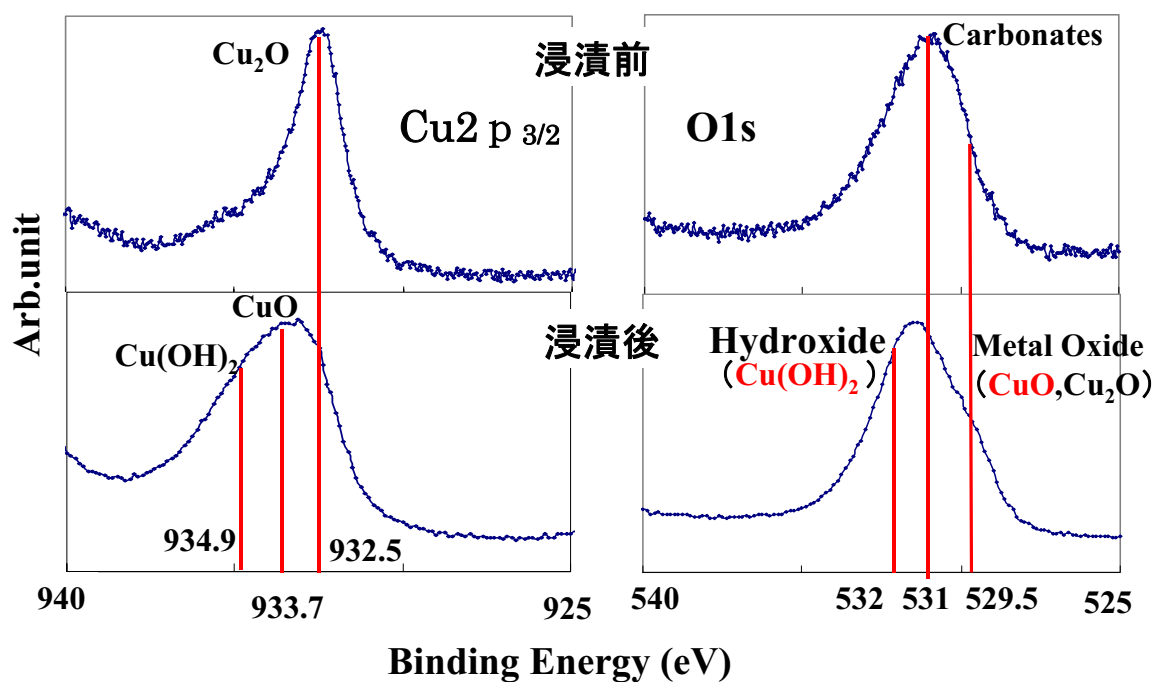


図 5-7 一回目の過酸化水素水浸漬前後にける銅表面元素濃度の XPS 解析結果^[31]

5.4 BTA 皮膜の銅表面からの脱離閾値に関する評価

本節では BTA 皮膜が銅表面から脱離する物理的な力を評価し、その条件を調べる。垂直に皮膜に圧力（静水圧）を加えた場合と、垂直圧力を加えたまま横方向に基板を動かした場合（せん断応力）について評価する。

① 静水圧下における銅表面 BTA 皮膜の構造変化

静水圧を加えることにより BTA 皮膜の構造変化があるのか、銅表面から脱離するのを調べる。

実験

平坦な銅のブランケットウエハから切り出した $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ サイズの基板を各濃度の BTA 水溶液に 1 分間浸漬させ、銅表面に防食皮膜を形成させた。次に、図 5-8 に示すように $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ の平坦なガラス板に吸着させた研磨パッド上を純水で覆い、サンプルの皮膜面がパッドに接触するように乗せ、その上からガラス板をはさんで荷重を 1 分間加えた。その後、30w%の過酸化水素水に 1 分間浸漬させた。SE による測定は皮膜形成後、加圧後、過酸化水素浸漬後に行った。解析モデルは前節とまでと同じく酸化膜+皮膜の 2 層モデルを用いた。

● 実験条件

基板サイズ $2\text{cm} \times 2\text{cm}$

研磨パッド：IC1000（ニッタ・ハース社）

静水圧：0～18.5psi（1psi=70.3 g/cm²）

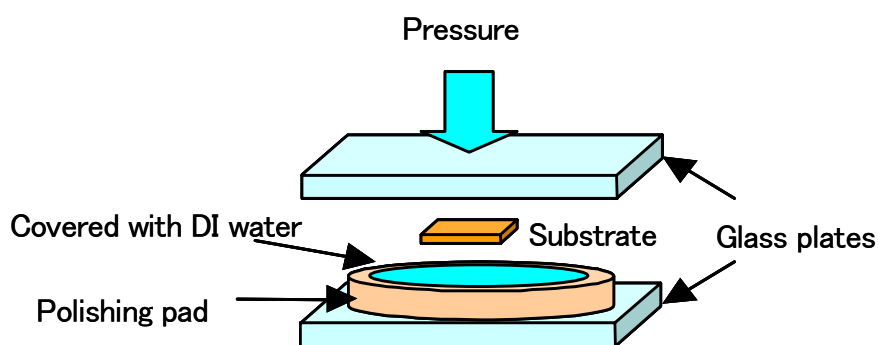


図 5-8 加圧実験模式図

実験結果と考察

図 5-9 に加えた静水圧と、加圧前後及び過酸化水素水浸漬前後における SE 解析結果を示す。この皮膜の屈折率については膜厚の解析結果と合わせて図 9-11 に示す。図 9-10 からわかるとおり、静水圧を大きくしても過酸化水素水浸漬前後においても銅表面の構造に大きな差異は認められなかった。また、皮膜の屈折率も加圧前後でほとんど変化しておらず 1.5 以上の値をとっており、前節にまとめた防食性の判断基準どおり、加圧後のこの皮膜も防食効果のある皮膜であると判断でき、ここでの過酸化水素水浸漬後の結果と合致する。これらの実験結果から、BTA 皮膜は静水圧をかけるだけでは脱離しないことが示唆された。

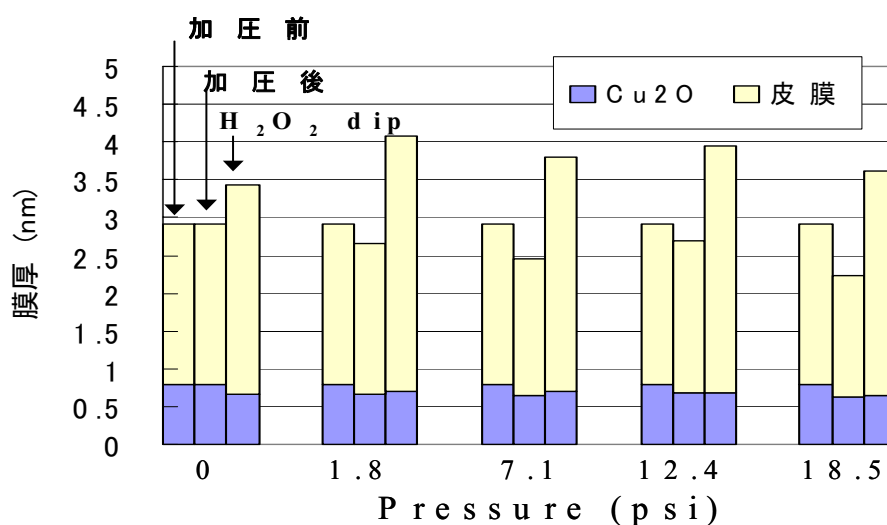


図 5-10 各静水圧における加圧前後及び過酸化水素水浸漬後の基板表面層の SE 結果

1psi=70.3 g/cm²

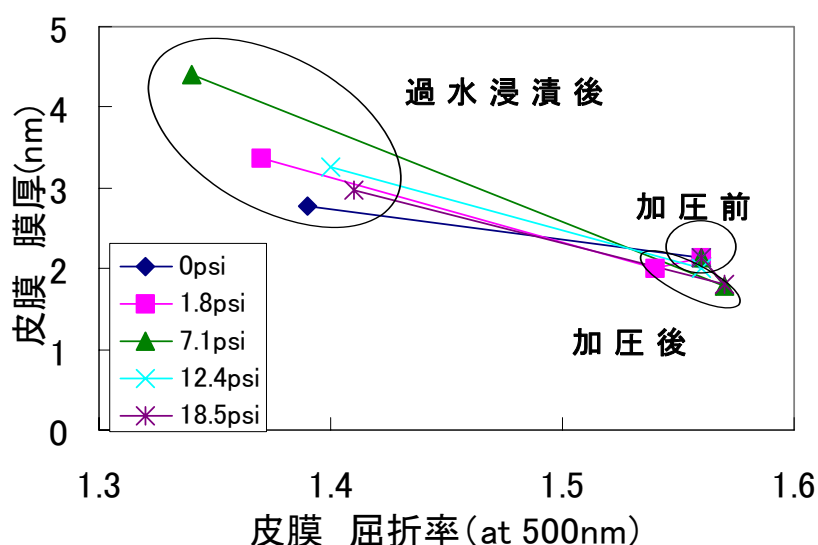


図 5-11 各静水圧における加圧前後及び過酸化水素水浸漬後の皮膜の変化

②せんだん応力作用下における皮膜の脱離圧力評価

静水圧では BTA 皮膜は銅表面から脱離しないことがわかったため、実際の CMP と同じように水平方向に応力をかけた研磨運動下において、皮膜が数程度の圧力で研磨され始めるのかを評価した。

実験方法

図 5-12 に実験フローチャートを示す。2cm 角のブランケット基板を 10mM 濃度の BTA 水溶液に 10 分間浸漬して BTA 皮膜を形成し、小型研磨機により純水中にて研磨する。研磨前後で皮膜の膜厚変化から研磨量を評価する。また研磨後の皮膜を 30%過酸化水素水に 1 分間浸漬し、SE 測定を行う。研磨運動により皮膜が銅表面から脱離する、あるいは構造が壊れていれば、過酸化水素水浸漬により皮膜の膜厚増大と屈折率低下が見られるはずである。SE 測定は基板面内の 5 点に関して行い、その平均値を評価した。SE モデルは前節までと同じ 2 層モデルを用いた。

●研磨条件

研磨圧力（垂直圧力）：0.1～3.3psi

線速度：4cm/sec

砥粒：なし

研磨時間：5～40 秒

研磨機：MINIMET1000

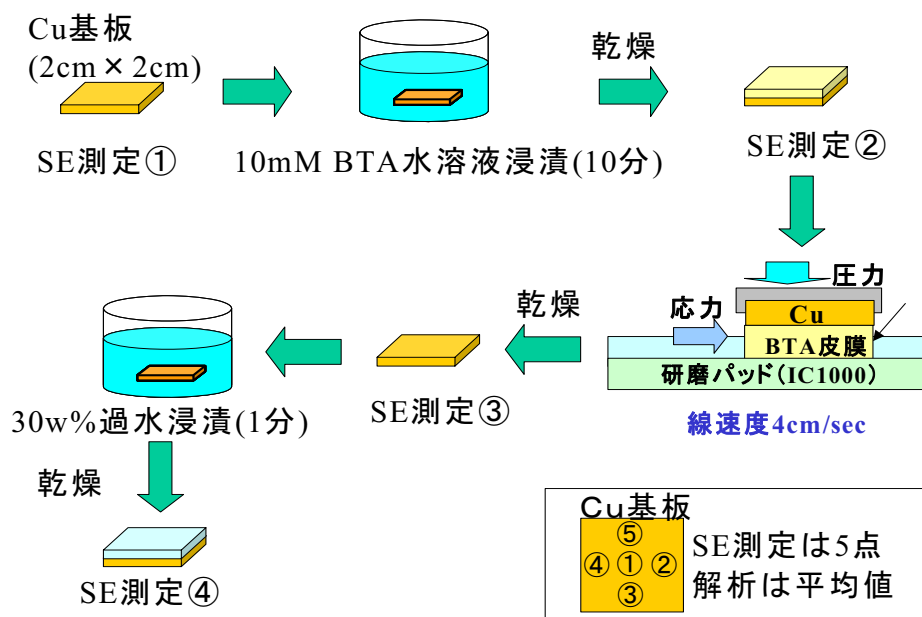


図 5-12 BTA 皮膜研磨実験フローチャート

実験に用いた研磨機は装置の仕様により、運転開始時に無負荷状態での 6 秒間の予備運動が付随する。サンプルホルダの自重があるため、この 5 秒間の間に 0.1psi の研磨圧力による研磨運動が行われている。以下の実験結果においてはこの 6 秒間の予備運動中の研磨量も含まれた状態での評価を行っている。研磨時間に関しては、この予備運動が終了して、設定値での研磨運動に切り替わった瞬間を研磨開始時間として評価した。

実験結果

・研磨時間依存性

図 5-13 に 3.3psi の圧力で、研磨時間を変えて実験を行った基板に対する表面層構造の SE 解析結果を示す。図からわかるとおり、研磨 30 秒で皮膜膜厚が 0 になり、続く過酸化水素水浸漬によって皮膜の構造中に CuO が見られるという結果となった。図中に示した過酸化水素水浸漬後の皮膜の屈折率も研磨 30 秒で大きく減少しており、完全に過酸化水素水と反応していることが示唆された。このことから、静水厚では BTA の脱離は見られなかったが、横方向への研磨応力（せん断応力）が加わることにより、BTA 皮膜は脱離することがわかった。

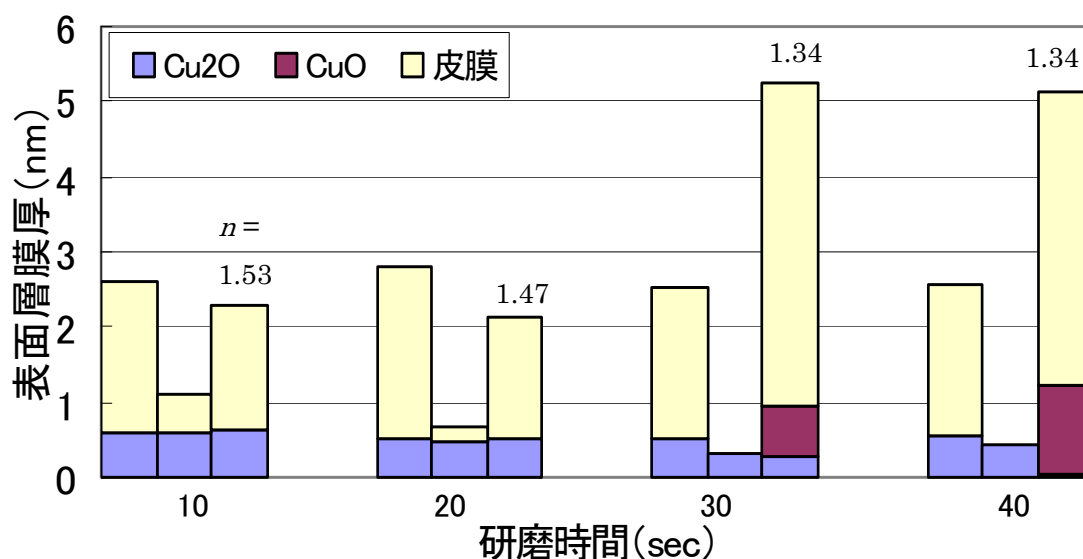


図 5-13 銅表面皮膜構造変化の研磨時間依存性

・研磨圧力依存性

図 5-14 に各研磨圧力による研磨前後及び過酸化水素水浸漬後の表面層構造 SE 解析結果を示す。5-14 図の上図は皮膜部分の屈折率を示しており、下図の棒グラフの皮膜に対応している。研磨圧が大きくなるにつれ、研磨後の皮膜膜厚が薄くさくなっていることがわかる。研磨後の屈折率は 1.5 以上の高い値であり防食性のある膜であると判断できる。これは過酸化水素水浸漬後の皮膜の屈折率が 1.5 程度あり、膜厚も 2nm 程度あることから裏付けられる。研磨後の屈折率が書く圧力での解析結果とも研磨前よりも高くなっており、基板側に向かうにつれ皮膜中の酸化銅の割合が多くなっているためと考えられる。図 5-13 の 20 秒研磨の解析結果からもわかるように、少しでも BTA 皮膜が残っていると防食効果が保たれていることがわかる。また、5 秒間の予備動作だけで研磨装置の運転をとめ、評価したものが図中の 0.1psi の結果であるが、この 0.1psi という低圧力でも皮膜が研磨されていることがわかる。この研磨前後における研磨量について、次項で評価を行う。

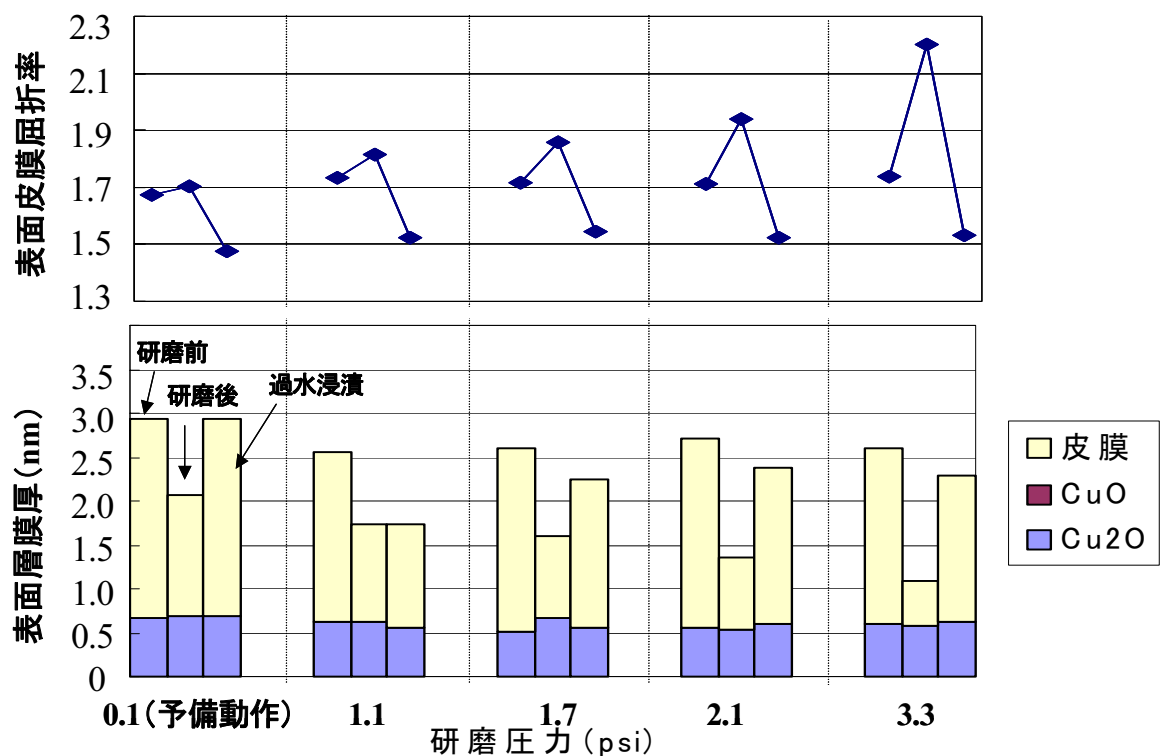


図 5-14 各研磨圧力による研磨前後及び過酸化水素水浸漬後の表面層 SE 解析結果
1psi=70.3 g/cm²

・ BTA 錯体層研磨レートの研磨圧力依存性

図 5-14 の皮膜部分の研磨前後における膜厚差（研磨量）に着目して、表 5-3 に研磨前後での皮膜の膜厚を、図 5.15 にその研磨量と構造モデルを示す。0.1psi(7g/cm²)という低圧での予備動作期間にも皮膜が研磨されており、この研磨量は研磨圧力 1.1psi における研磨量も 0.9nm で変わらない。BTA 単分子層の膜厚が 0.5nm で、BTA 皮膜の最表面に形成されるということを本章で前述したが、この銅基板上にも同様に BTA 分子層が形成されており、BTA 分子層自体は Cu に配位していないため非常に脆いものと考え、2 分子層に相当する BTA 分子層だけがこの低圧力での研磨運動において研磨されたと考えることができる。1.1psi の圧力ではまだ BTA 錯体層部分が研磨されるに至らなかったため、0.1psi と 1.1psi での研磨量が 2 分子層に相当する 0.9nm で同等だったと考えられる。1.1psi 以上の圧力での研磨量はこの 0.9nm よりも大きくなっており、ここでは BTA 錯体層が研磨され始めていると考えられる。

表 5-3 研磨前後での皮膜の膜厚解析結果（線速度 4cm/sec）

Down force pressure (psi)	0.1 (Dummy run)	1.1	1.7	2.1	3.3
Thickness before polishing (nm)	2.2	2.0	2.1	2.1	2.0
Thickness after polishing (nm)	1.3	1.1	0.9	0.8	0.5

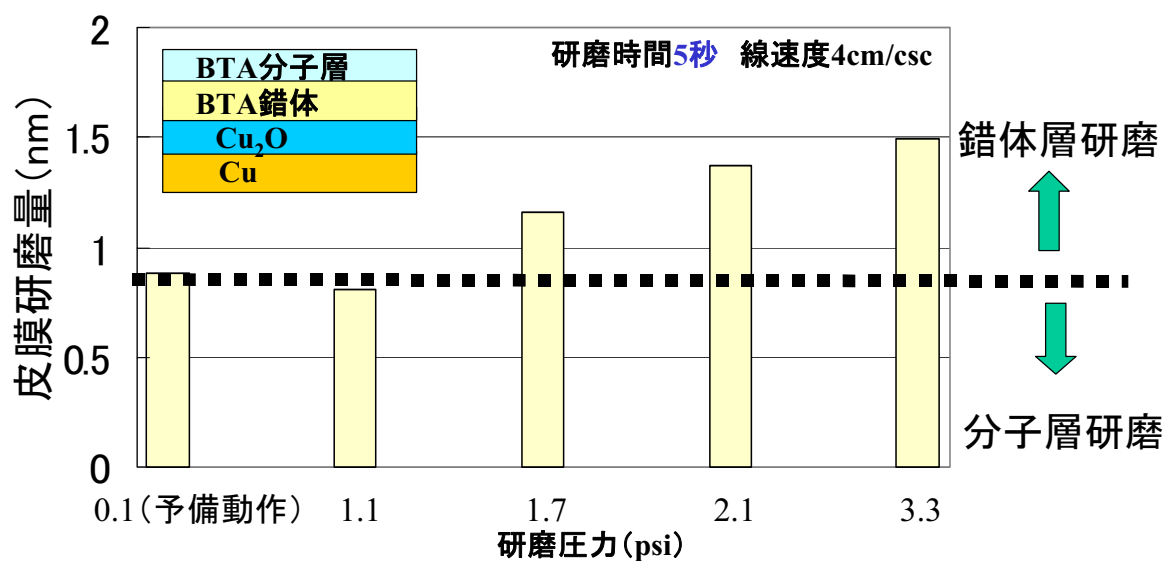


図 5-15 各研磨圧力による皮膜の研磨量

そこで、研磨前の皮膜膜厚を T_1 、研磨後の皮膜膜厚を T_2 とすると BTA 鍍体部分の研磨レート R は

$$R = \{T_1 - (T_2 + 0.9)\} / 5$$

として計算することができる。この結果を図 5-16 に示す。図に示すとおり、1.1psi から 2.1psi までの研磨レートは研磨圧力に対して線形に増加していることがわかる。つまり BTA 鍍体層が研磨され始めるのは 1.1psi 近辺の研磨圧力からであることが示唆された。3.3psi における研磨レートはこの傾向から外れているが、表 5-3 に示すとおり BTA 皮膜はもともと 2.0nm 程度しかないため、研磨圧力を大きくしてもそれ以上は研磨されないことや、基板側のほうが酸化銅の割合が大きいという可能性などが要因として考えることができる。これらの結果から銅表面からの BTA 鍍体層の脱離研磨圧力は、本実験条件である 4cm/sec という線速度での純水中での研磨において、1.1psi であるということが示された。

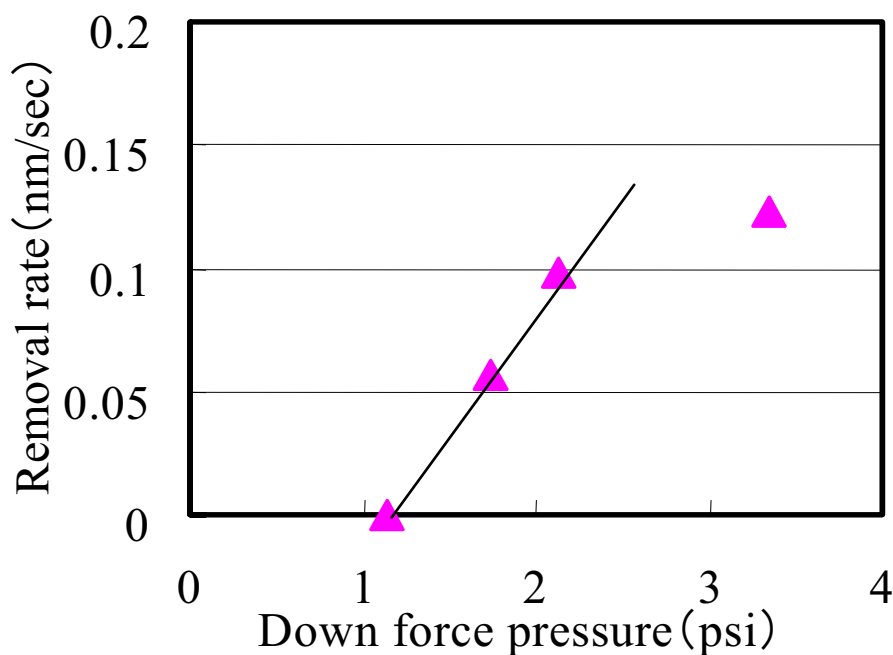


図 5-16 BTA 鍍体層の研磨レート圧力依存性

同様の手法により線速度 8cm/sec という条件で評価を行った結果を、研磨前後での皮膜膜厚を表 5-4 に示す、図 5-16 には 4cm/sec の線速度のものと合わせて研磨レートの圧力依存性を示す。結果からわかるとおり、研磨レートは何れの圧力においても 4cm/sec のものより大きくなっており、BTA 錯体層の脱離研磨圧力閾値はより低圧力側にシフトすることがわかる。実際の CMP では装置の規模も大きく線速度も 120cm/sec 程の速度で行われるため、より低い圧力で BTA 錯体層は研磨され始めると考えられる。尚、本評価においても基板面内の 5 点の SE 測定により平均値を採用しているが、研磨圧力 1.7psi の基板だけは、研磨後の膜厚解析において、5 点の内 1 点だけが他の 4 点の解析結果と大きく違う解析結果となっており、原因として研磨時にできた基板表面の大きな傷の部分を SE により測定していたと思われたため、この一点での解析値を使わず、他の 4 点での平均値を採用している。

表 5-4 研磨前後での皮膜の膜厚解析結果（線速度 8cm/sec）

Down force pressure(psi)	0.1 (Dummy run)	1.1	1.7	2.1	3.3
Thickness before polishing (nm)	2.2	2.1	2.1	2.3	2.1
Thickness after polishing (nm)	1.3	1.0	0.7	0.6	0.4

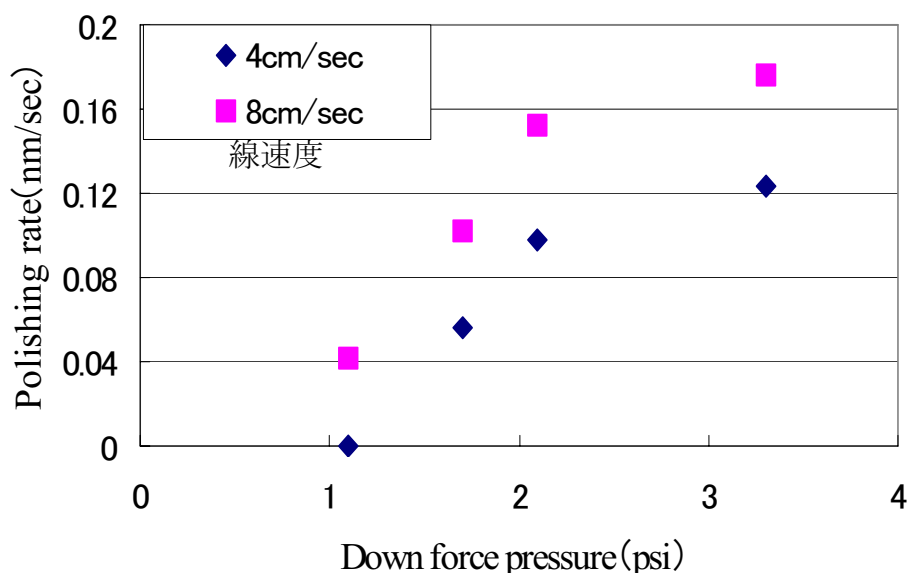


図 5-16 BTA 錯体層 の研磨レートと線速度依存性

第3章で示した Preston の式から、一般的に CMP における研磨レートは研磨圧力と線速度（あるいは周速度）の2つのパラメータに比例する。そこで、図 5-16 の結果をより一般的な見地から評価するため、横軸を研磨圧力と線速度積の積 $P \cdot v$ (psi・cm/sec) として図 5-17 に示した。尚、線速度 8cm/sec の x 軸切片は近似直線から算出した。この図からわかるとおり、線速度 4cm/sec と 8cm/sec の結果をもとにしたプロット結果は同じ直線としては重なっておらず、8cm/sec の方が傾きが小さくなっている。これは、BTA 鍍体層の研磨レートは線速度に比例していないということを意味する。原因として、BTA 鍍体層の組成が、深さ方向において均一ではなく、基板側に向かうにつれ酸化銅が多く含まれていることが考えられ、このため、BTA 鍍体層は基板側に向かうにつれ固い膜質になっていたと思われる。線速度を早くすることにより同じ研磨圧力でもより鍍体層の内部まで研磨され、ここでは膜質が変わっていると思われる部分の研磨になるために、両者の傾きが一致しなかったと考えられる。しかし、BTA 鍍体層の最表面においては酸化銅の影響は小さいと考えられ、図 5-17 において BTA 鍍体層が研磨され始める $p \cdot v$ 値がともに 5 (psi・cm/sec) 近辺にあることがこの考えを裏付けている。つまり、BTA 鍍体層が研磨され始める $P \cdot v$ 値が 5 (psi・cm/sec) 近辺であるという評価は妥当なものと判断でき、BTA 鍍体層が研磨され始める臨界条件が $P \cdot v$ 値が 5 (psi・cm/sec) 近辺であることが示唆された。実際に現在行われている CMP では 240 (psi・cm/sec) 前後という $p \cdot v$ 値で研磨されており、BTA 鍍体は比較的容易に研磨されてしまうものと考えられる。インターポーザのように配線幅の広い基板を高圧力で研磨する場合、BTA ではディッシングの抑制に大きな効果は得られないと思われ、BTA 皮膜より物理的に強固な銅表面防食皮膜の形成が必要になることが示唆された。

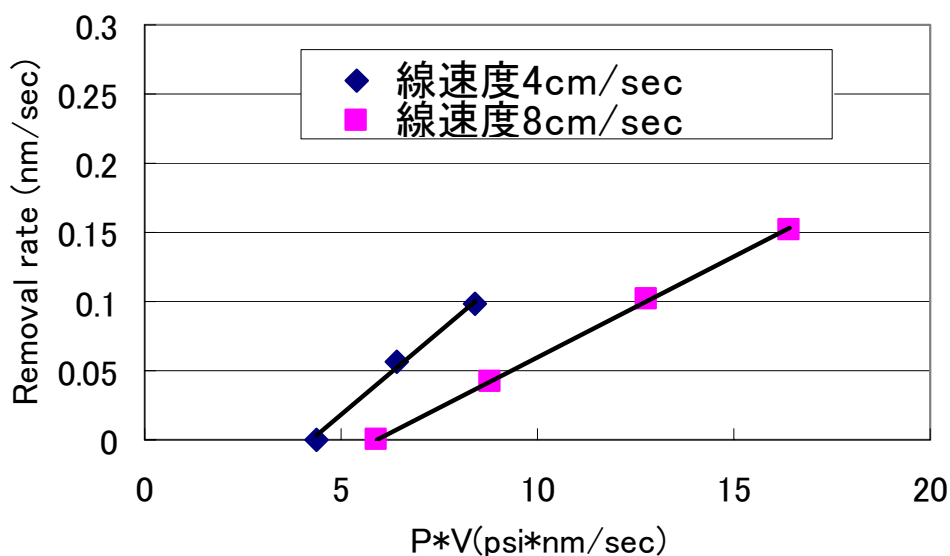


図 5-17 BTA 鍍体層研磨レートの $P \cdot v$ 積依存性

本章のまとめ

以上、本章では銅表面 BTA 皮膜の具体的な構造、防食性、機械的な強度について評価した。その結果、

- ①. BTA 単分子層の膜厚は 0.5nm であり、屈折率は 1.50
- ②. BTA 錯体層の最表面には単分子層が形成される
- ③. 酸化膜 CuO に吸着して Cu(II)BTA を形成している
- ④. BTA 皮膜は一度過酸化水素水に曝された後、空気と触れると脱離する
- ⑤. BTA 皮膜は静水圧では銅表面から脱離しない
- ⑥. BTA 錯体層は $P \cdot v$ 積の値が 5 (psi · cm/sec) 近辺になると銅表面から研磨され始めるという臨界条件をもつ

という有益な情報を得ることができた。BTA 皮膜は低圧力でも研磨されてしまうため、高圧力での広幅配線 CMP には適さないことが示唆された。

尚、本論文では、BTA 錯体層とその上層の BTA 分子層を合わせたものを BTA 皮膜と記した。

第 6 章 MBT 防食皮膜の評価

前章にて、BTA 錯体層は機械的強度が弱く、低い研磨圧力でも研磨され始めることを示し、高研磨圧力における広幅配線形成のためのスラリーに、BTA を用いてもディッシング抑制は見込めないことを述べた。より機械的な強度の強い防食皮膜を銅表面に形成する必要があると考えられる。本章では、BTA よりも強固な膜質を持つ防食皮膜を銅表面に形成させるため、BTA に変わる防食剤としてメルカプト基を持つメルカプトベンゾチアゾール (MBT : C_6H_4SNCSH) による銅表面防食皮膜を評価した^[32]。メルカプト基 ($-SH$) は金属と強固に結合することが知られており、MBT はさらに疎水性であるベンゼン環をも持っている。図 6-1 に示すように BTA と類似した構造でもあり、強固な膜質で且つ防食性の高い皮膜形成が期待できる。

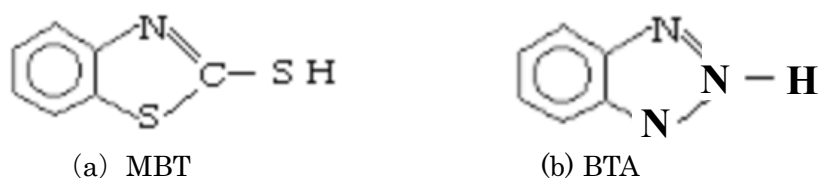


図 2-1 MBT と BTA の分子構造

6.1 MBT 水溶液中における MBT 皮膜の形成条件

MBT 水溶液にブランケット基板を浸漬し、浸漬後の銅表面構造を SE により評価した。ここでは水溶液温度を変えて評価した。SE 解析モデルは前章と同様に酸化膜上に Cauchy 分散式を用いた皮膜を仮定した。また MBT 水溶液に浸漬したサンプルは、30% 濃度の過酸化水素水に 1 分間浸漬し、SE 測定解析を行った。過酸化水素水浸漬前後での皮膜の膜厚及び屈折率の変化から、過酸化水素水に対する防食性を評価した。尚、本章での SE 解析結果における屈折率は、波長 500nm における解析値を示した。

実験

●MBT サンプル作製条件

基板：ブランケット基板

水溶液組成：純水 100m l に 0.0167 g の MBT を添加したもの

浸漬時間：1 分

浸漬温度：室温 (30℃) ～70℃

基板乾燥方法：エアブロー

●SE 測定条件

装置：VASE、M2000DI

測定波長域：250～1700nm

測定ビーム径：2mm

実験結果

Cu₂O 層の上に MBT 膜 (Cauchy で近似) が形成されているというモデルが、測定値と計算値の間の平均二乗誤差が最も小さいものとなった。図 6-2 に 30℃の溶液に浸漬した銅基板表面の SE 解析結果を過酸化水素水浸漬後の基板の解析結果とあわせて示す。図からわかるとおり、過酸化水素水浸漬後に表面層 (MBT layer) の膜厚は大きく増加し、屈折率 " n " も低下している。これはこの表面層には防食効果はなく、過酸化水素水と反応したことを示している。過酸化水素水浸漬後の屈折率は非常に低く、水和物 ($n \div 1.30$) と Void ($n = 1$) が膜中に生成していると考えられる。図 6-3 に各温度の溶液中で作製した MBT 皮膜の過酸化水素水浸漬前後での屈折率と膜厚を示す。図 6-3

(a) に示されるとおり、水溶液温度が高くなるにつれ皮膜の屈折率は高くなり、特に 50℃以上の水溶液中で作製した MBT 皮膜は 過酸化水素水浸漬後も膜厚と屈折率に大きな変化はなく、防食効果があると判断できる。図 6-3 は 25℃と 70℃の溶液①に浸漬した銅基板表面の SEM 画像である。70℃水溶液中に浸漬した基板表面はきれいであるのに対し、25℃水溶液中に浸漬した基板表面には白いムラが顕著に見られる。これは MBT 粒子だと思われ、難溶性の物質である MBT が低温では液中に十分に溶けず、溶液からの引き上げの際に表面に付着したものと考えられる。ここでは MBT と Cu は結合しておらず、防食効果はなかったと考えられる。これらのことから、スラリー温度を 50℃以上にすれば MBT を広幅配線スラリーに適用できることが示唆された。

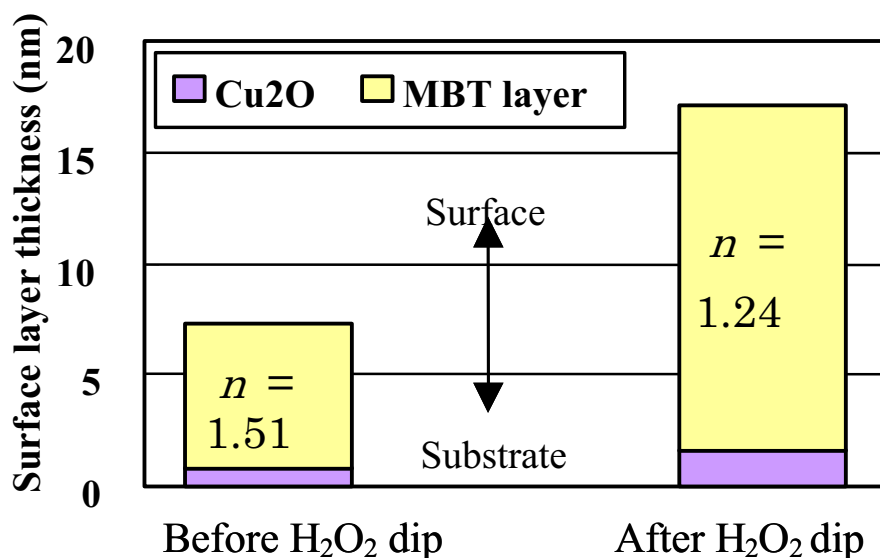
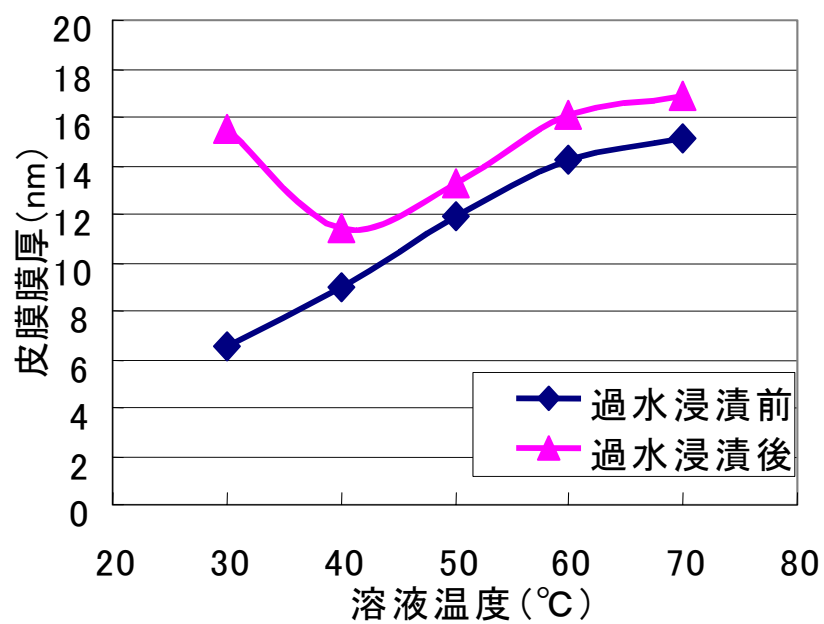
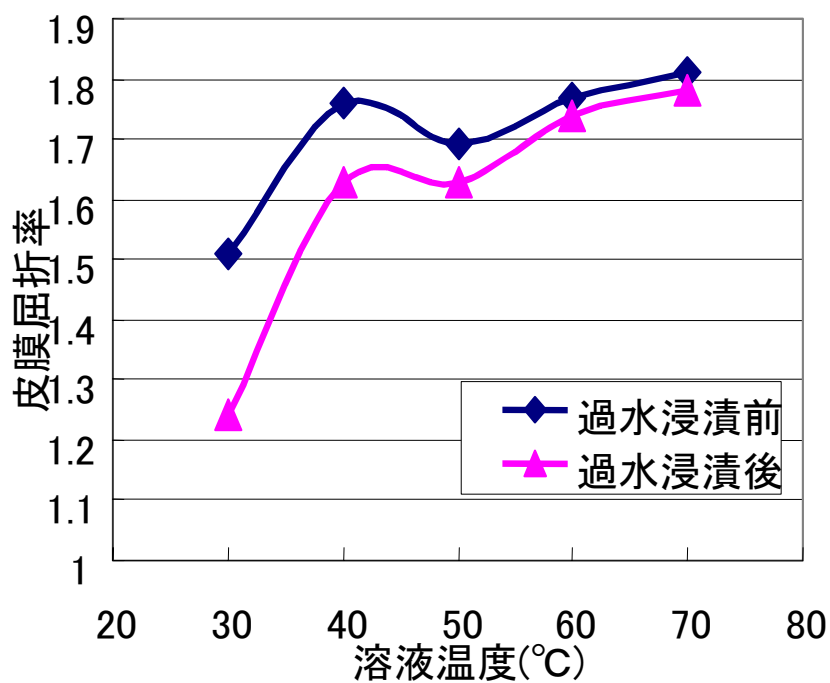


図 6-2 室温溶液で作製した MBT 皮膜の過水浸漬前後での SE 解析構造

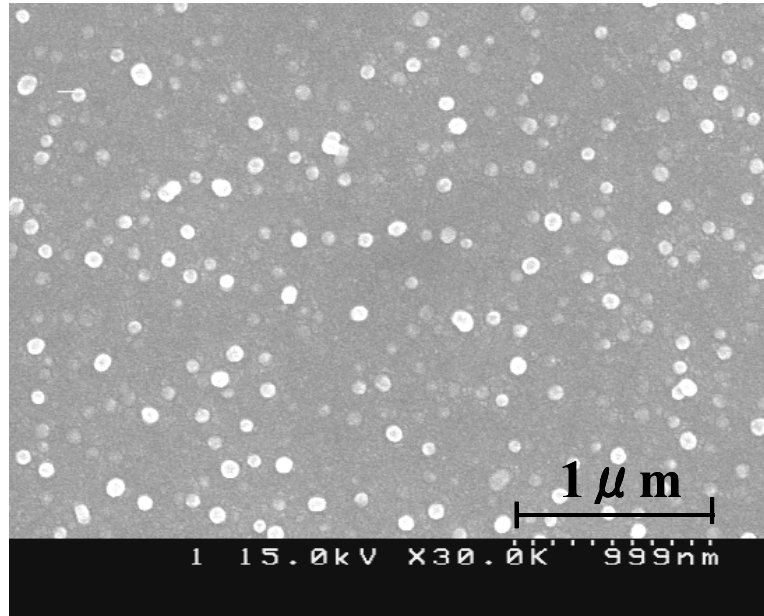


(b) 皮膜膜厚

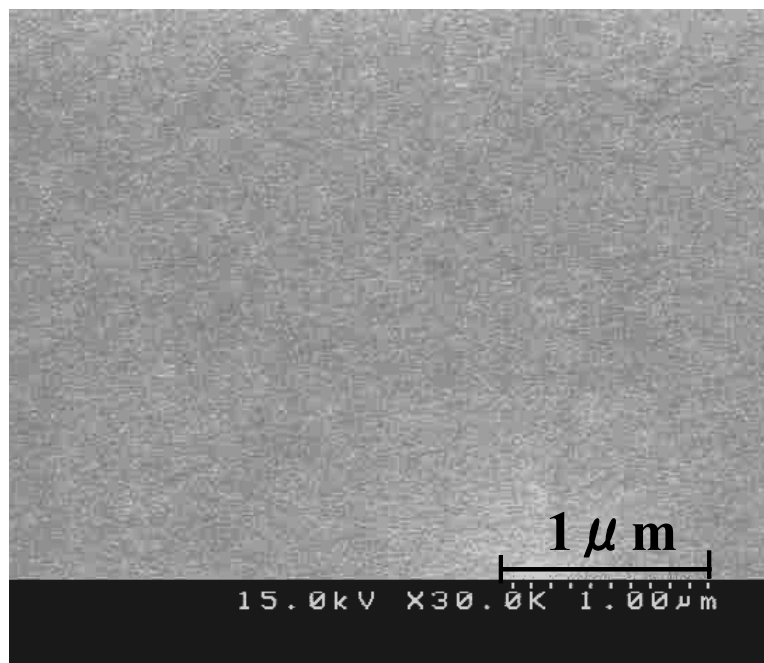


(b) 皮膜屈折率

図 6-3 過水浸漬前後における MBT 皮膜の SE 解析構造と皮膜作製時の水溶液温度



(b) 25℃水溶液



(b) 70℃水溶液

図 6-4 25℃及び 70℃の MBT 水溶液に浸漬した基板表面の SEM 画像

6.2 MBT 皮膜の強度評価

前項で防食性のある MBT 皮膜が 50℃以上の MBT 水溶液中で形成できることを示した。ここでは、形成した MBT 皮膜を純水中にて研磨し、その研磨量について同条件で研磨した BTA 皮膜と比較評価する。

実験

60℃MBT 水溶液中に 1 分間浸漬したブランケット基板と 10mM 濃度の BTA 水溶液に浸漬したブランケット基板を小型研磨機により純水中にて研磨する。研磨前後に基板表面を SE 測定・解析し、研磨量の差を比較する。SE 測定は面内の研磨ばらつきを考慮して、図 6-5 に示す 5 点を測定しその平均値を採用する。

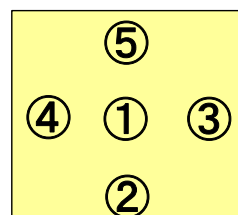


図 6-5 基板面内 SE 測定箇所

●サンプル作製条件

基板：ブランケット基板

基板サイズ：2cm×2cm

水溶液組成：純水 100m l に MBT 0.0167 g を添加したもの及び 10mMBTA 水溶液

浸漬時間及び液温：MBT サンプル 1 分（60℃）、BTA サンプル 10 分（室温）

●SE 測定条件

装置：VASE、M2000DI（J.A.WOOLLAM 製）

測定波長域：250～1700nm

測定ビーム径：2mm

●研磨条件

装置：MINIMET1000（ビューラー製）

研磨圧力：3.3psi

研磨時間：5 秒

線速度：4cm/sec

研磨パッド：IC1000（ニッタ・ハース製）

砥粒なし、純水での研磨

結果及び考察

表 6-1 に研磨前後での膜厚と研磨量をまとめたものを示す。結果からわかるとおり、5 秒間の研磨において BTA 皮膜は 1.5nm 研磨されたのに対し、BTA 皮膜は 0.6nm しか研磨されていない。このことから、MBT 皮膜は BTA 皮膜よりも物理的に強固な膜質であることが示唆された。この要因として 2 つのことが考えられる。一つは Cu と BTA の結合よりも Cu と MBT の結合の方が強いということであり、MBT のメルカプト基が想定どおりに強固な結合を形成していたためと考えられる。もう一つは MBT 皮膜の膜厚 (14nm) が BTA 皮膜の膜厚 (2nm) よりも厚いということで、これにより、図 6-6 のモデル図に示すようにせん断応力に対しての動きしろが、膜厚が薄いものよりも大きくなるためと考えられる。

皮膜の膜厚が厚ければ良いというのであれば、BTA 皮膜の形成における水溶液温度を MBT 水溶液と同じように高くすればよいとも考えられる。そこで水溶液温度を変えて 10 分間の 10mM 濃度 BTA 水溶液中への浸漬により形成した皮膜の膜厚と屈折率を SE により評価したところ、図 6-7 に示す結果が得られた。この結果からわかるとおり、水溶液温度を変えても BTA 皮膜の膜厚に大きな変化は見られず、BTA では厚い皮膜にはならないことが示された。

以上のことから、MBT を用いることにより、BTA よりも機械的強度の強い皮膜を銅表面に形成でき、広幅配線形成用スラリーへの適用が期待できる。

表 6-1 MBT 皮膜と BTA 皮膜の研磨量比較

Anticorrosive layer	MBT	BTA
Thickness before polishing (nm)	14.29	2.00
Thickness after polishing (nm)	13.55	0.50
Polished amount (nm)	0.64	1.50

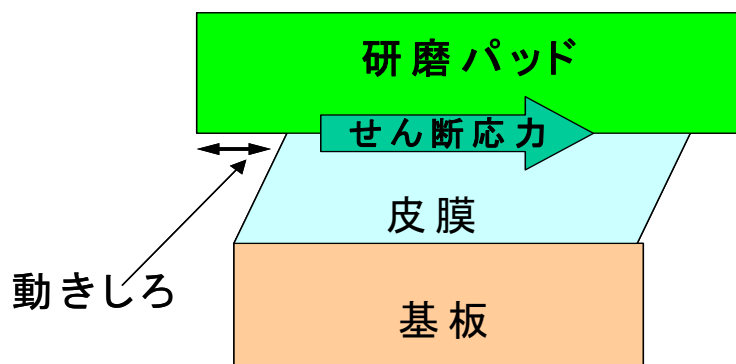


図 6-6 せん断応力をかけられた膜厚の厚い皮膜のモデル

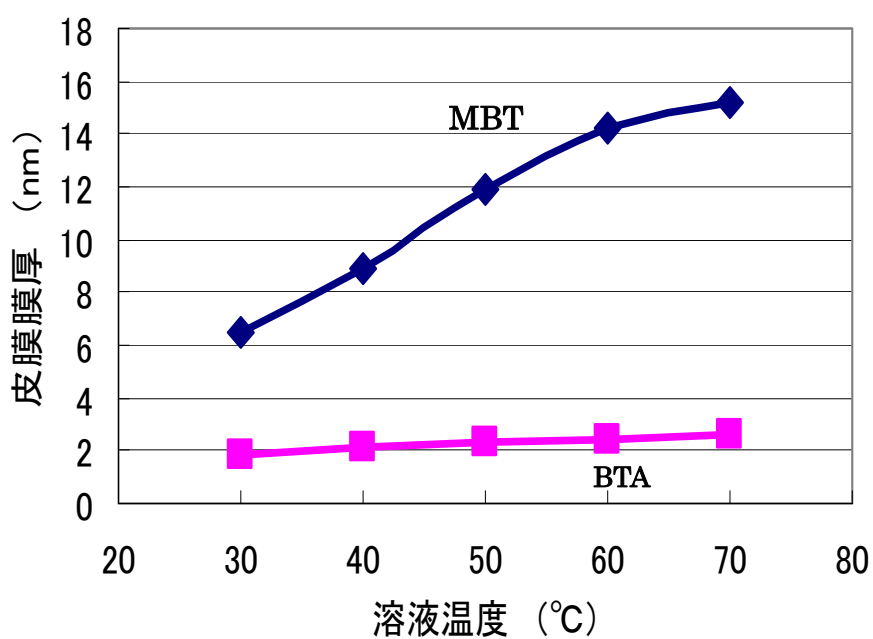


図 6-7 BTA 皮膜と MBT 皮膜の膜厚に対する皮膜形成時の水溶液温度依存性

6.3 MBT 皮膜の防食性評価

MBT 皮膜が BTA 皮膜よりも物理的に強固な皮膜であることを前節で述べた。ここでは、CMP スラリーに MBT を適用するため、より詳しい MBT 皮膜の評価を行った。以下に、MBT 皮膜の過酸化水素水に対する防食性の評価として、過酸化水素水への 2 回浸漬、過酸化水素と MBT の混合溶液中での表面皮膜の形成について述べる。

①過酸化水素水への 2 回浸漬

BTA 皮膜の防食性について、一度過酸化水素水に曝された BTA 皮膜は空気に触れると BTA が脱離し、再度過酸化水素水に曝すと防食性を発揮しないことを 5 章にて示した。ここでは MBT について同様の評価を行い、MBT 皮膜の過酸化水素水に対する防食性を評価した。

実験

60℃の MBT 水溶液にブランケット基板を 1 分間浸漬し MBT 皮膜を形成させる。この基板を過酸化水素水に浸漬し、浸漬前後において SE 測定を行う。また、再度過酸化水素水に基板を浸漬し、SE 測定を行う。

実験条件

- 水溶液組成：純水 100m l に MBT 0.0167 g を添加したもの。液温：60℃
- 過酸化水素水濃度：30%
- SE 解析モデル：2 層モデル 酸化銅 (EMA : CuO+Cu₂O) + 表面層 (Cauchy)

実験結果と考察

図 6-8 に過酸化水素浸漬前後の表面層構造の SE 解析結果を示す。また、図 6-9 にこのときの皮膜部分の屈折率と膜厚の変化を、前章の BTA の同実験結果と合わせて示す。図 6-8 からわかるとおり、1 回目、2 回目とも過酸化水素水浸漬後における皮膜の皮膜の構造変化はみられない。図 6-9 に示す屈折率の変化においても MBT 皮膜の過酸化水素水浸漬前後での変化はほとんど見られず、BTA 皮膜との違いは明らかである。このことから、MBT は過酸化水素水に曝された後、空気に触れても防食性を保ったままであることが示唆された。皮膜の膜厚変化に着目すると、1 回目浸漬、2 回目浸漬ともに浸漬後にわずかに厚くなっており、最表面が過酸化水素水により極わずかに反応して荒らされたと思われる。しかし、MBT 皮膜は BTA 皮膜よりも随分厚く、防食性が失われることはなかったと思われる。気体が発生するような化学反応性の高いスラリーで研磨を行う際、MBT 皮膜に気体が触れても防食効果が失われることがないと予想される。

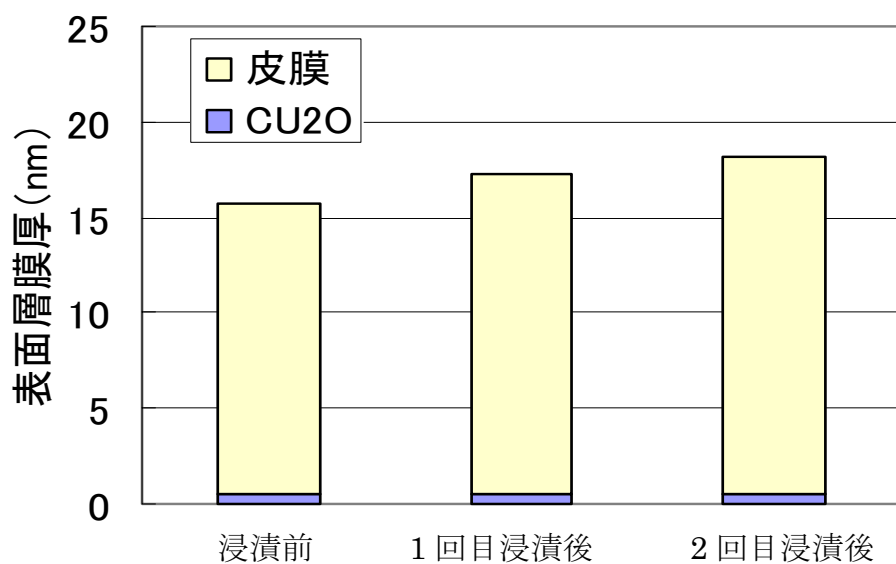


図 6-8 過酸化水素浸漬前後の表面層構造解析結果

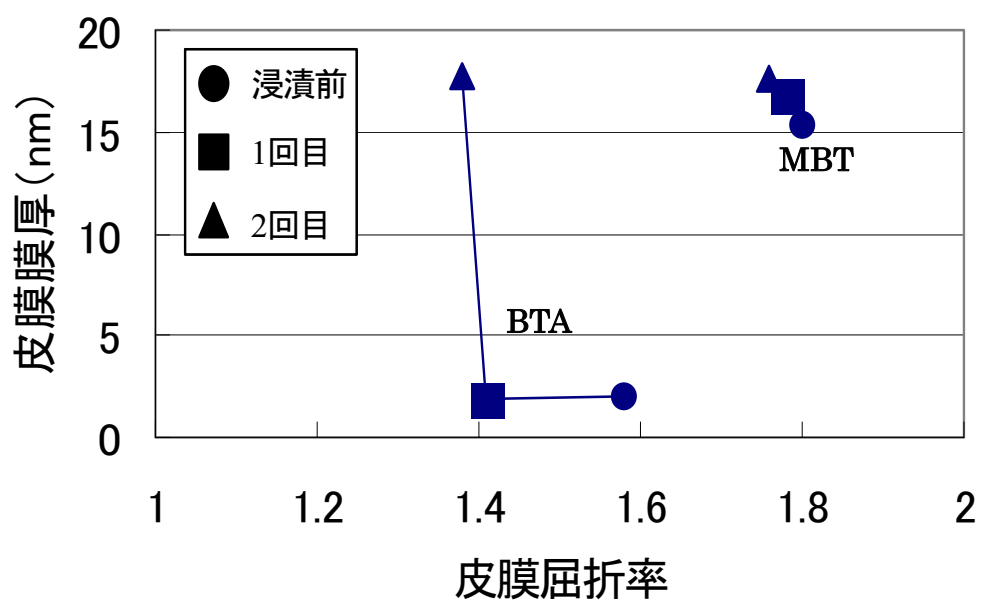


図 6-9 過酸化水素浸漬前後における皮膜の屈折率と膜厚変化

②過酸化水素水と MBT の混合溶液中での銅表面層構造

ここまで、MBT 皮膜は防食性が高く、且つ機械的強度も強いことを示した。MBT を実際に CMP スラリーに使うため、ここでは過酸化水素水と MBT の混合溶液中でも MBT 皮膜が形成されているかを評価した。

実験

60℃の MBT 水溶液と過酸化水素水の混合溶液にブランケット基板を 1 分間浸漬した後、SE 測定を行う。

- 溶液組成：MBT0.0167g + 5%過酸化水素水 100ml
- SE 解析モデル：2 層モデル 酸化銅（EMA：CuO+Cu₂O）+ 表面層（Cauchy）

実験結果と考察

図 6-10 に表面層解析結果を示す。図からわかるとおり、形成された表面層は屈折率が 1.3 程度で膜厚も非常に厚いものとなっており、この表面層は MBT 防食皮膜ではなく、銅表面が過酸化水素水と反応して生成したものであることがわかった。この要因として、MBT の官能基であるメルカプト基（-SH）が過酸化水素水と反応し、以下の



という反応が水溶液中でおこり、MBT がシスチン結合 ─S─S─ を持つ他の物質に変化してしまっていたことが考えられる^[33]。実際、MBT を添加した過酸化水素水溶液中には白い沈殿が見られ、MBT が過酸化水素と反応してしまっている様子が見受けられた。これらのことから、MBT は一度銅表面に皮膜を形成すると、その皮膜は物理的にも強固で過酸化水素に対する防食性にも優れているが、MBT 自体が過酸化水素水と反応してしまうため、過酸化水素水の存在下では MBT 皮膜が形成できないことが示唆された。

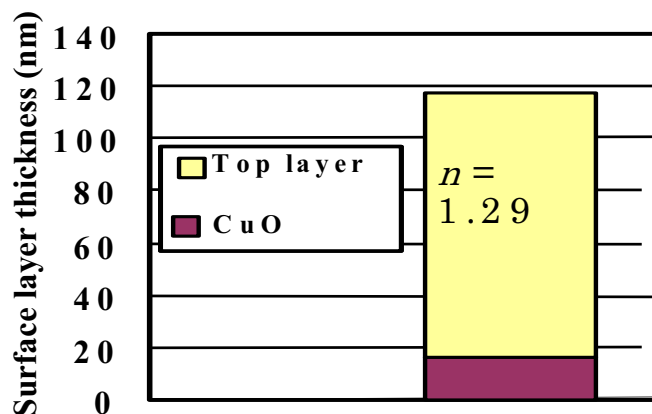


図 6-10 MBT と過酸化水素水の混合溶液に浸漬した基板表面層の SE 解析構造

つまり、MBT を CMP スラリーに用いるためには過酸化水素水を含まないスラリー構成を提案する必要があると考えられる。

③リンゴ酸に対する MBT の防食性

MBT スラリーの構成として過酸化水素という酸化剤を使わない組成を考える。ここでは、有機酸であるリンゴ酸をエッチング剤として用い、リンゴ酸と MBT を組み合わせた水溶液が CMP スラリーに用いることができるかを評価した。リンゴ酸を選定した理由は、リンゴ酸はカルボキシル基を 2 つ持つため Cu とカルボキシルキレートつくりやすく、酸性度も高いため、過酸化水素水を用いずとも Cu との反応が進むことを予想したためである。

実験

MBT とリンゴ酸の混合溶液にブランケット基板を 1 分間浸漬した後、SE 測定する。その後、基板を MBT 皮膜の 10mM 濃度のリンゴ酸水溶液に浸漬し、リンゴ酸水溶液に対する防食性を評価する。

実験条件

- リンゴ酸と MBT の混合水溶液のリンゴ酸濃度：0～100mM
- リンゴ酸と MBT の混合水溶液中に加えた MBT： 0.0167 g
- 防食性確認のためのリンゴ酸水溶液濃度：10mM
- SE 解析モデル：2 層モデル 酸化銅 (EMA：CuO+Cu₂O) + 表面層 (Cauchy)

実験結果と考察

まず、リンゴ酸水溶液に MBT を添加しても溶液中に沈殿はできなかった。このことから、リンゴ酸水溶液中では MBT は変質していないと考えられる。

図 6-11 に防食性確認のための 10mM リンゴ酸への浸漬前後における基板表面層の SE 解析結果を示す。また図 6-12 にこのときの皮膜の屈折率を示す。リンゴ酸濃度が 25 mM より低いところでは生成した皮膜の屈折率は 1.5 より高く、リンゴ酸水溶液浸漬後にも大きな変化はないため防食効果があるものと考えられる。一方、リンゴ酸濃度が 25mM よりも高くなると皮膜の屈折率は序々に低下しており、MBT 皮膜中にリンゴ酸や水和物が入り込んだ構造になっていると考えられる。リンゴ酸水溶液に浸漬後は皮膜膜厚が大きく変化しており、防食性のある皮膜にはなっていないものと考えられる。とくに、溶液中リンゴ酸濃度 50mM 以上では表面層膜厚の減少からリンゴ酸による表面層のエッチングが見られる。これらのことからリンゴ酸濃度を変えることにより皮膜構

造の防食性を変化させることができ、CMP においてもリンゴ酸濃度を変化させることにより、高速でディッシングの少ない最適な研磨条件が見つかるものと思われる。

実際にリンゴ酸と MBT を組み合わせたスラリーを用いての CMP 実験と研磨特性については第 8 章にて述べる。

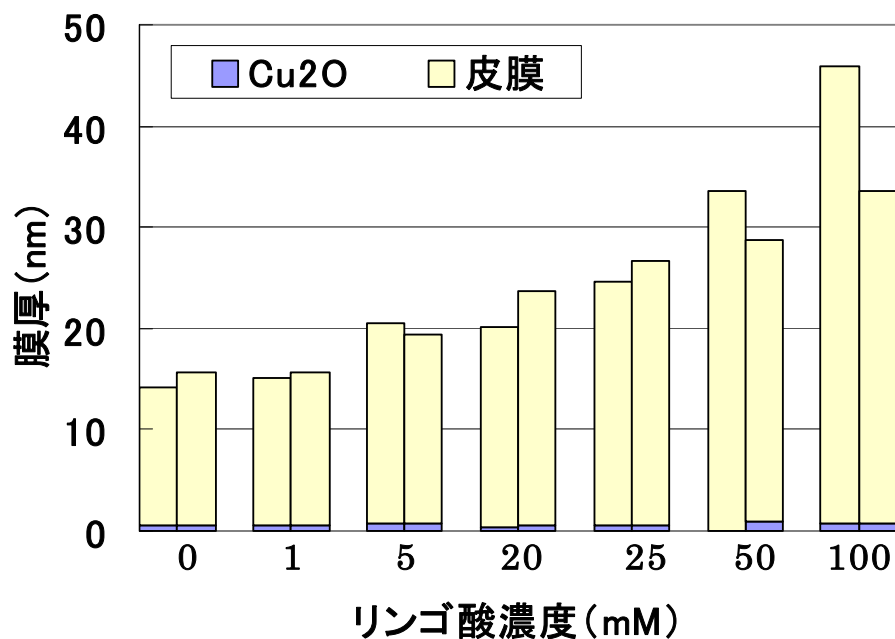


図 6-11 10mMリンゴ酸への浸漬前後における基板表面層のS E解析結果
横軸のリンゴ酸濃度は皮膜形成時の MBT との混合溶液中の濃度

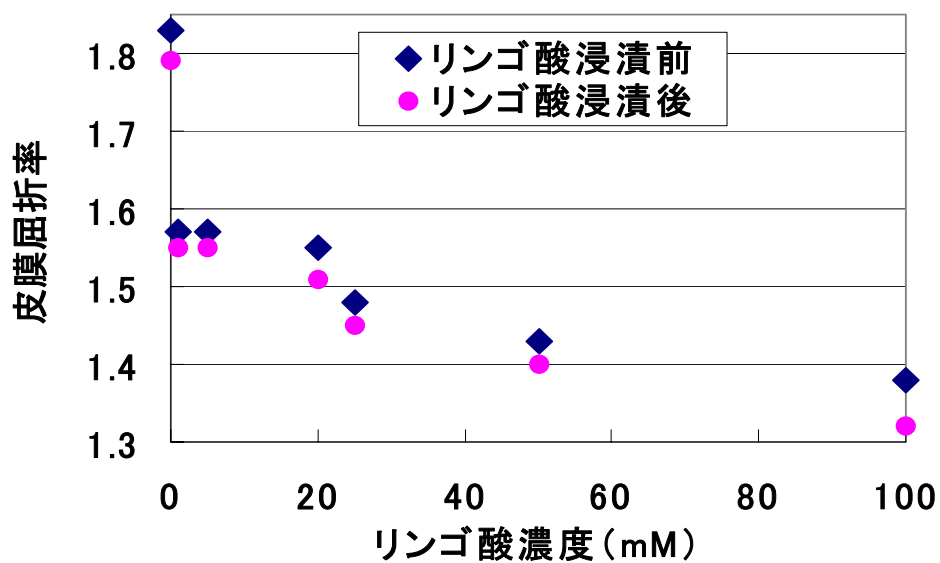


図 6-11 10mMリンゴ酸への浸漬前後における基板表面層のS E解析結果
横軸のリンゴ酸濃度は皮膜形成時の MBT との混合溶液中の濃度

6.4 MBT を用いた CMP プロセスの提案

本章でこれまでに述べたように、MBT は防食性、機械的強度に優れており、高速 CMP において有効性が発揮できるものと思われる。しかし、MBT 自体が過酸化水素水と反応してしまうという欠点もあることも示した。そこで、MBT の特質を CMP に活かすための方法について以下に 2 つに方法を提案する。

① 過酸化水素水を含まない MBT スラリーによる CMP

これは、前節 6-3 で述べたとおりの方法で、MBT が変質しないスラリー構成として、過酸化水素水を含まないスラリーを用いて CMP を行うというものである。スラリー構成としては、リンゴ酸と MBT からなるスラリーが適用できることを前節で示した。第 8 章にてこの①の方法、組成での CMP 評価を行う。

② MBT 皮膜の先付け CMP

これは、図 6-12 のように CMP 前の基板に予め MBT 皮膜を形成しておき、CMP するというものである。スラリー中に MBT を入れておかなくても、すでに凹部に強固な MBT 皮膜が形成されているため、皮膜が研磨され切れるまでは防食性、段差解消性を発揮すると考えられる。この場合はスラリーに従来どおり過酸化水素水を含んでいても問題はない。MBT 先付けにより、トレンチ肩口の研磨及び底部でのディッシングが期待できる。過酸化水素水を含む高速スラリー構成を考え、高速 CMP を実現できる可能性がある。

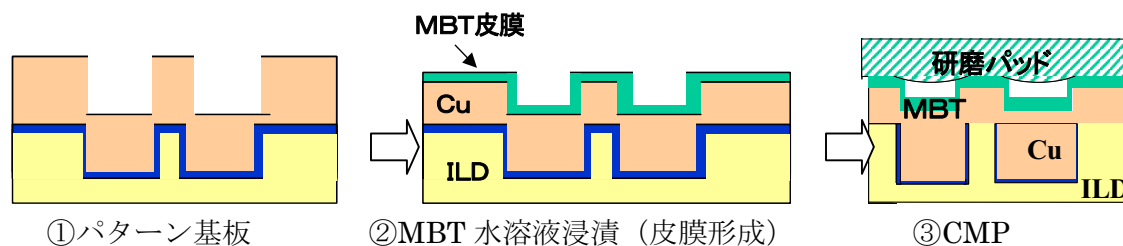


図 6-12 MBT 先付けによる CMP プロセス

次章、第 7 章においては、②の CMP 適用と評価を行うため、通常 800nm/min 程度の研磨レートである過酸化水素を用いたスラリー構成において、研磨レートを劇的に上昇させる方法について評価する。①の研磨実験に関しては第 8 章にて述べる。

本章のまとめ

本章では広幅配線用の CMP スラリーの防食剤として MBT を用いることを提案し、

- ① MBT は 50℃以上の水溶液中で MBT 防食皮膜を形成する
- ② MBT 皮膜 10~15nm 程の厚さで形成され、BTA 皮膜よりも 6 倍ほど厚い
- ③ 3.3psi の研磨圧力、線速度 4cm/sec という条件での純水中における 5 秒間の研磨実験では、BTA 皮膜が 1.50nm 研磨されていたのに対し、0.64nm しか研磨されず、MBT 皮膜は BTA 皮膜よりも物理的に強固である
- ④ 一度 MBT 皮膜が銅表面に形成されれば過酸化水素水に対しても防食性を発揮するが、MBT 自体は過酸化水素水と反応して変質する

という結果を示した。MBT は物理的に強固な膜質であり広幅配線の CMP においてはディッシングの低減に有効であることが予想され、MBT を用いた CMP プロセスとして、

- 過酸化水素水を用いずリンゴ酸と MBT の混合スラリーで CMP を行うこと
- MBT 皮膜を基板に先付けして CMP を行うこと

を提案した。この 2 つの提案に関しては次章以降で述べる。

第7章 銅イオン供給による高速研磨スラリー

広幅配線基板への CMP 適用のためには、高速で研磨できるスラリーが必要となる。そこで本章では、CMP スラリー中に含まれる過酸化水素水を活性化分解させ、効果的に酸化及びキレート化反応を銅表面で起こすことを提案した。過酸化水素水の分解は

- ① 溶液 pH を高くすること
- ② 金属触媒を作用させること

により促進されることが知られているが^[34]、①は溶液の突沸を伴い危険なため、本章では②の金属イオン触媒を用いる手法を用いた。触媒とする金属イオンには余計な添加物を使用したくないため、銅 CMP 時にパッド上に存在するであろう Cu^{2+} イオンを、硝酸銅水溶液 ($\{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O aq}\}$ 、以下では硝酸銅 aq) を用いることにより供給した。また、キレート剤としては前章で用いたものと同じくリンゴ酸を用いた。過酸化水素水と MBT が反応してしまうことを前章で述べたが、これには図 6-12 の MBT 先付けプロセスを用いることが有効だと思われ、次章で詳細を述べる。また、MBT のメルカプト基を他の官能基により置換することにより、過酸化水素中でも MBT が変質せずに存在しうることも考えられる。そこで本章では MBT を用いることを前提に、MBT の防食性が発揮される 60℃という溶液温度で評価を行った。

7.1 硝酸銅供給効果と pH 依存性

過酸化水素水の分解反応により、銅表面での酸化及びキレート化反応を促進させるため、過酸化水素水を活発に分解させる必要がある。過酸化水素水は pH の高い溶液中では不安定になり、分解しやすくなる。そのため、低 pH 溶液と高 pH 溶液では、硝酸銅 aq を添加した際に高 pH の溶液の方がエッチング速度が速いと予想される。そこで、pH の違いによるエッチング速度の評価を行った。

実験①：エッチングレートと溶液 pH

低 pH、高 pH の 2 種類のエッチング溶液に異なる量の 0.4w% 硝酸銅 aq を滴下し、2cm 角のブランケット銅基板を 2 分間浸漬した後、浸漬前後での重量変化を浸漬時間で割ることによりエッチングレートを評価した。過水の分解は温度の高いほうが促進されることと、最終的には 50℃以上の水溶液中で防食性を発揮する MBT を組み合わせたスラリーにしたいため、各溶液の温度を 60℃にして評価した。先に触れたが、pH8 以上の高 pH 溶液では硝酸銅滴下時に溶液が突沸してしまい浸漬評価が行えないため、高 pH の溶液として pH7 の溶液について評価した。溶液の pH 調整にはアンモニア水を用いた。実験に用いた各溶液の組成は以下に示す。

実験に用いたエッチング溶液組成

●酸性溶液 (pH3)

溶液①：過水 (3%) + リンゴ酸 (220mM)	@60℃	pH 2.99
溶液②：過水 (3%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (0.5ml)	@60℃	pH 3.20
溶液③：過水 (3%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (1.0ml)	@60℃	pH 3.22
溶液④：過水 (3%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (2.0ml)	@60℃	pH 3.26

●中性溶液 (pH7)

溶液⑤：過水 (3%) + リンゴ酸 (220mM)	@60℃	pH 6.97
溶液⑥：過水 (3%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (0.5ml)	@60℃	pH 6.94
溶液⑦：過水 (3%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (1.0ml)	@60℃	pH 6.88
溶液⑧：過水 (3%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (2.0ml)	@60℃	pH 6.95

滴下した硝酸銅 aq の濃度：0.4w%、過水：過酸化水素水 pH 調整剤：アンモニア水

実験結果と考察

表 7-1 及び図 7-1 に各溶液に浸漬した銅基板の重量変化とエッチングレートを示す。図からわかるとおり、1.0ml 以上の硝酸銅 aq を滴下すると pH7 の溶液ではエッチングレートが飛躍的に上昇していることがわかる。一方、pH3 の溶液では硝酸銅 aq を加えても劇的なエッチングレートの変化は見られない。これらのことから、予想通り高 pH の溶液中で銅イオン供給による過酸化水素水の分解反応の活発化がエッチングレートを高くすることが示唆された。実際、これらの浸漬実験において各溶液に硝酸銅を滴下した際、pH7 の溶液では激しく気泡が発生しているのが見られた一方、pH3 の溶液では激しい気泡発生は見られなかった。発生した気泡は過酸化水素水の分解により生じた活性酸素だと考えられ、これが効果的に銅表面の酸化を促進すると考えられる。

硝酸銅滴下量が 1.0ml まででは硝酸銅を滴下しない場合よりもエッチングレートが若干小さくなっており、銅表面に酸化銅とともに硝酸イオンと銅との化合物が形成され、皮膜となっていると考えられる。硝酸銅滴下量が 1.0ml 以上になるとこの皮膜の形成よりも、過酸化水素水の分解反応の活発化による酸化、キレート化のエッチング作用の方が上回るため、pH7 の溶液ではエッチングレートが大きく上昇したと考えられる。

表 7-1 硝酸銅滴下量と Cu エッチングレート

溶液 No. (硝酸銅量 ml)	浸漬時間 (分)	重量変化 (g)	エッチングレート (nm/min)
pH3			
① (0)	2	0.0052	727.9
② (0.5)	2	0.0037	517.9
③ (1.0)	2	0.0040	559.9
④ (2.0)	2	0.0044	615.9
p H7			
⑤ (0)	2	0	168.0
⑥ (0.5)	2	0.0012	140.0
⑦ (1.0)	2	0.0010	252.0
⑧ (2.0)	2	0.0060	839.9

溶液 No.は先に示したものに对应

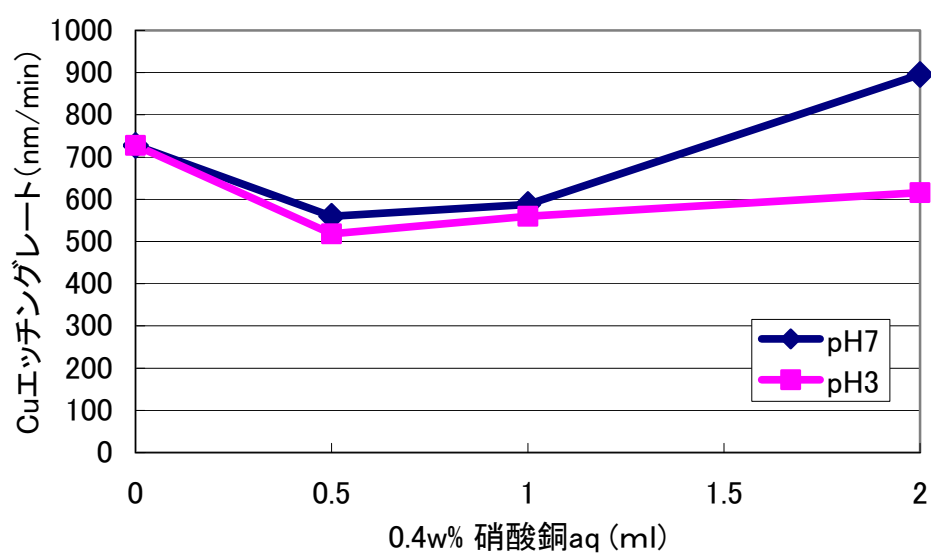


図 7-1 pH3 と 7 の溶液における硝酸銅滴下量と Cu エッチングレート

実験②：硝酸銅 aq による Cu のエッチング

実験①から高 pH 溶液において硝酸銅 aq 滴下によりエッチングレートの上昇が見られたが、溶液中には硝酸イオンも存在するため、エッチングレートの上昇が過酸化水素水の分解に起因しているのかを確認するため、過酸化水素水が入っていない溶液を用いて実験①同様に 2 分間の浸漬実験からエッチングレートの評価を行った。尚、分解反応の作用をはっきりと確認したいため、過酸化水素水の濃度は実験①よりも高濃度で行った。

溶液組成は以下のとおり、

溶液組成

溶液⑨：リンゴ酸 + 硝酸銅 aq (0ml)	@60℃	pH 6.99
溶液⑩：リンゴ酸 + 硝酸銅 aq (0.5ml)	@60℃	pH 6.92
溶液⑪：リンゴ酸 + 硝酸銅 aq (1.0ml)	@60℃	pH 6.96
溶液⑫：リンゴ酸 + 硝酸銅 aq (3.0ml)	@60℃	pH 7.19
溶液⑬：過水 (10%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (0ml)	@60℃	pH 7.43
溶液⑭：過水 (10%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (0.5ml)	@60℃	pH 6.83
溶液⑮：過水 (10%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (1.0 ml)	@60℃	pH 6.52
溶液⑯：過水 (10%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (2.0ml)	@60℃	pH 6.64

滴下した硝酸銅 aq の濃度：0.4w%、過水：過酸化水素水 pH 調整剤：アンモニア水

実験結果と考察

表 7-2 に各溶液に浸漬した銅基板の重量変化とエッチングレートを、図 7-2 に硝酸銅滴下量とエッチングレートを示す。結果からわかるとおり、過酸化水素のないリンゴ酸のみの溶液では硝酸銅 aq を多量に滴下してもエッチングレートはほぼ 0 であり、硝酸銅自体がエッチング速度上昇に直接寄与しているわけではないことが示唆された。過酸化水素に硝酸銅 aq 供給による Cu イオンが作用して、エッチングレートが上昇したことが図 7.1 と同様に示された。この実験②では過酸化水素濃度を実験①より高くしているが、全体的に実験①よりもエッチングレートが低下している。次節では硝酸銅滴下におけるエッチングレートと上昇に関して過水濃度依存性について述べる。

表 7-2 硝酸銅滴下量と Cu エッチングレート

溶液 No. (硝酸銅量 ml)	浸漬時間 (分)	重量変化 (g)	エッチングレート (nm/min)
過酸化水素水なし			
⑨ (0)	2	0	0
⑩ (0.5)	2	0	0
⑪ (1.0)	2	0.0001	14.0
⑫ (3.0)	2	0.0001	14.0
過酸化水素水あり			
⑬ (0)	2	0	0
⑭ (0.5)	2	0.0005	70.0
⑮ (1.0)	2	0.0010	140.0
⑯ (2.0)	2	0.0037	517.9

溶液 No.は先に示したものに对应

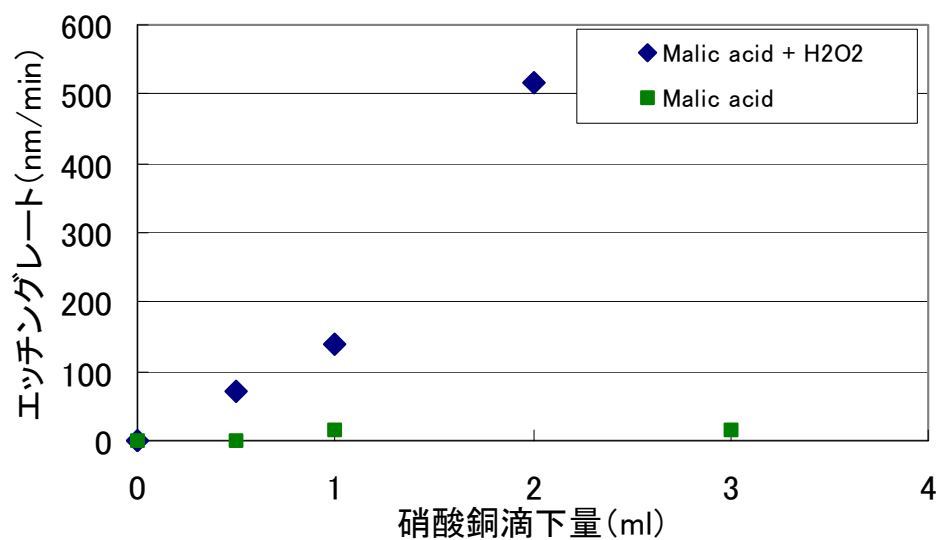


図 7-2 過酸化水素水の有無における硝酸銅滴下量と Cu エッチングレート

7.2 Cu エッチングレートにおける硝酸銅滴下量と過水濃度依存性

前節において硝酸銅滴下による過酸化水素の分解作用を用いて、銅のエッチングレートが大幅に上昇することがわかった。ここでは、過酸化水素濃度と硝酸銅イオン供給による銅エッチングレートの関係について評価する。

実験

エッチング溶液の過酸化水素水濃度を変え、それぞれの溶液にブランケット銅基板を浸漬し、浸漬前後での基板の重量変化から銅エッチングレート进行评估する。溶液の pH は 7 付近に調整する。エッチングの速い溶液では基板の銅が全てエッチングされてしまい、全ての溶液において浸漬時間を固定して評価すると実際のエッチング速度よりも遅く評価されることが考えられる。そこで、エッチング速度の速い溶液では、浸漬時にまだ銅が基板の表面に残っている状態で基板を引き上げ、そのときの浸漬時間で評価した。溶液組成は以下に示すとおり。硝酸銅 aq の濃度は 0.4w%

溶液組成

溶液①: 過水 (1%) + リンゴ酸 (220mM)	@60°C	pH 7.00
溶液②: 過水 (1%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (0.5ml)	@60°C	pH 7.00
溶液③: 過水 (1%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (1.0ml)	@60°C	pH 7.14
溶液④: 過水 (1%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (2.0ml)	@60°C	pH 7.20
溶液⑤: 過水 (2%) + リンゴ酸 (220mM)	@60°C	pH 7.21
溶液⑥: 過水 (2%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (0.5ml)	@60°C	pH 7.11
溶液⑦: 過水 (2%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (1.0ml)	@60°C	pH 7.06
溶液⑧: 過水 (2%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (2.0ml)	@60°C	pH 7.12
溶液⑨: 過水 (3%) + リンゴ酸 (220mM)	@60°C	pH 6.97
溶液⑩: 過水 (3%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (0.5ml)	@60°C	pH 6.94
溶液⑪: 過水 (3%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (1.0ml)	@60°C	pH 6.88
溶液⑫: 過水 (3%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (2.0ml)	@60°C	pH 6.95
溶液⑬: 過水 (5%) + リンゴ酸 (220mM)	@60°C	pH 6.96
溶液⑭: 過水 (5%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (0.5ml)	@60°C	pH 6.88
溶液⑮: 過水 (5%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (1.0ml)	@60°C	pH 6.84
溶液⑯: 過水 (5%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (2.0ml)	@60°C	pH 6.96
溶液⑰: 過水 (30%) + リンゴ酸 (220mM)	@60°C	pH 6.97
溶液⑱: 過水 (30%) + リンゴ酸 (220mM) + 硝酸銅 aq (0.5ml)	@60°C	pH 6.94

実験結果と考察

表 7-3 に各溶液への浸漬実験から算出したエッチングレートを、図 7-3、7-4 に前節の 10%濃度の過酸化水素水の結果と合わせて、それぞれのエッチングレートを過酸化水素水濃度と硝酸銅水溶液の添加量及をパラメータとして示す。過酸化水素水濃度が 1%のものを除くと、何れの過酸化水素水濃度でも前節の結果と同様に 1ml 以上の硝酸銅 aq 滴下によりエッチングレートが大幅に上昇した。過酸化水素濃度 1%溶液では 2ml の硝酸銅滴下においてレートが下がっているが、これはもともと過酸化水素分子自体が少ないため、硝酸銅滴下時に大半の過酸化水素分子を消費してしまい、基板浸漬時に十分量の過酸化水素がなかったためと考えられる。どの溶液においても溶液への硝酸銅滴下時に気泡発生が見られ、過酸化水素水の分解反応がおこっていることが示唆された。過酸化水素水濃度 30%の溶液については 1ml 以上の硝酸銅滴下時に溶液が突沸してしまうため、評価が行えなかった。

過酸化水素水濃度に着目すると、図 7-4 に示すように高濃度の過酸化水素水溶液よりも低濃度の過酸化水素溶液の方がエッチングレートが高い結果となった。この理由を以下に考察する。まず、過水濃度が高い溶液中では過水との反応により銅表面に形成される酸化銅が緻密に厚く形成され、これが保護膜（不動態）のように振舞うためにリンゴ酸により錯化するのは酸化銅表面部分だけに留まっていることが推察される。この溶液中の Cu イオンが増えると過水が活性化し、温度上昇による反応速度の上昇、そして、激しい気泡発生が銅表面に形成される酸化銅膜を疎な状態にし、錯化し易くなることが考えられる。一方、過水濃度が低い場合は形成される酸化銅膜が疎で、効果的に錯化が起こるものと考えられる。

前節の結果を踏まえ、高エッチングレートのスラリー組成として、pH は 7、過酸化水素濃度は 2%にするのが最も効果的であることがわかった。

表 7-3 各溶液中での銅エッチングレート

溶液 No. (硝酸銅量 ml)	浸漬時間 (分)	重量変化 (g)	エッチングレート (nm/min)
過水 1%			
① (0)	2	0.0053	741.9
② (0.5)	2	0.0041	573.9
③ (1.0)	1.33	0.0063	1323.1
④ (2.0)	2	0.0048	671.9
過水 2%			
⑤ (0)	1.833	0.0060	916.4
⑥ (0.5)	1.833	0.0056	855.3
⑦ (1.0)	1.5	0.0053	989.2
⑧ (2.0)	0.833	0.0063	2150.9
過水 3%			
⑨ (0)	2	0.0052	727.9
⑩ (0.5)	2	0.0040	559.9
⑪ (1.0)	2	0.0042	587.9
⑫ (2.0)	2	0.0064	895.9
過水 5%			
⑬ (0)	2	0	168.0
⑭ (0.5)	2	0.0012	140.0
⑮ (1.0)	2	0.0010	252.0
⑯ (2.0)	2	0.0060	839.9
過水 30%			
⑰ (0)	2	0	0
⑱ (0.5)	3	0.0018	168.0

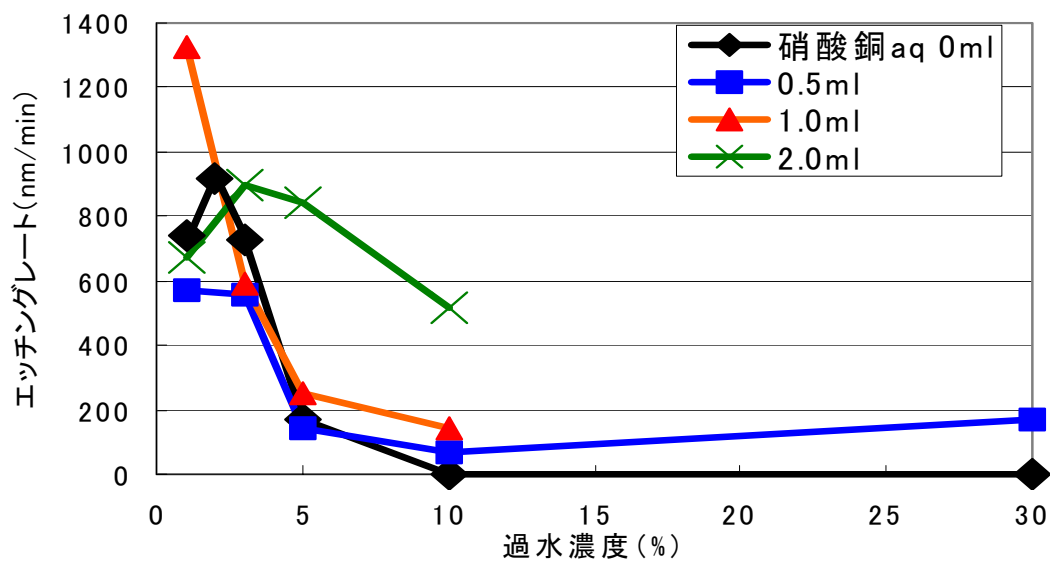


図 7-3 過酸化水素水濃度と Cu エッチングレート

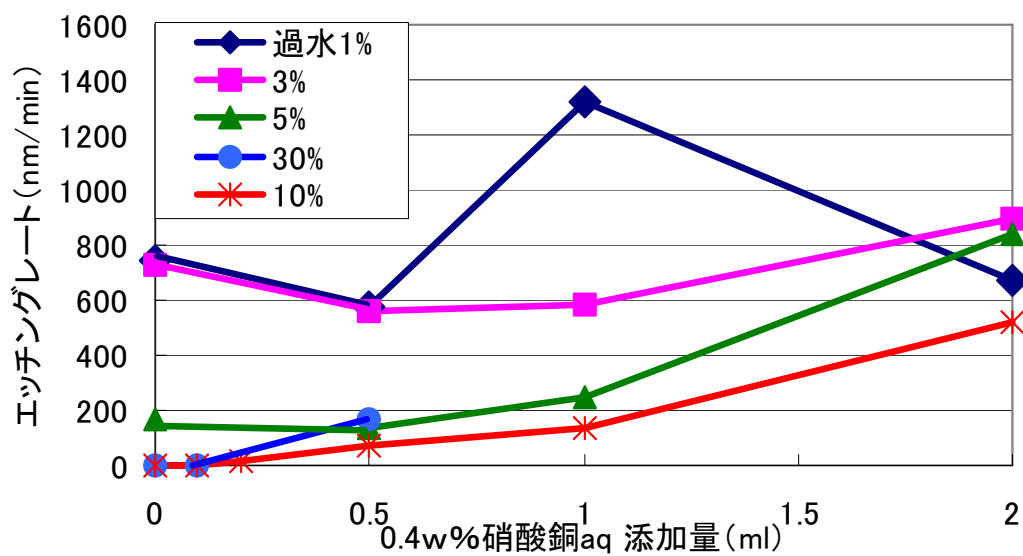


図 7-4 硝酸銅水溶液の添加量と Cu エッチングレート

7.3 銅イオンと過水の反応メカニズムと CMP への応用

本章でこれまでに示したとおり、過酸化水素水に硝酸銅 aq を滴下することにより、リンゴ酸（キレート剤）との混合溶液中での銅エッチングレートが大幅に上昇し、高速 CMP スラリーへの応用が考えられる。ここでは、過酸化水素水の分解とエッチングレート向上のメカニズムを考察し、CMP への応用法を提案する。過酸化水素水の分解反応は



で示され、この反応は遷移金属イオンにより活発になる。ここでは、酸素の発生と同時に酸化力の強いヒドロキシルラジカルも生成することが知られている^[34]。このときの溶液の pH が酸性の場合、 H^+ が負触媒として働くため分解が抑制される。本章では pH 7 の溶液に銅イオンを加えてこの反応を促進させ、それにより銅エッチングレートを上昇させた。分解反応により発生した酸素やラジカルは金属イオンを含まない過酸化水素水よりも酸化力が強く、銅基板を浸漬した際に基板表面を粗く酸化させ、この酸化された銅がキレート剤であるリンゴ酸と反応し、銅錯体へと効果的に変化することによってエッチングが促進されたと考えられる。しかし、この反応は加えた銅イオンの濃度や過酸化水素水の濃度が高いと突沸を伴うため、予めスラリー中に銅イオンを含ませておくのは危険であり、また、保存中に過酸化水素水が消費されてしまうことも懸念すべきである。そこで、この硝酸銅 aq 供給法を CMP に用いるため、図 7-5 に示すように、スラリーとは別に硝酸銅 aq 供給する手法を提案する。研磨パッド上で合流させることにより、本章での浸漬実験と同様に研磨実験においても高レートでの研磨が期待できる。次章ではこの手法による研磨について述べる。

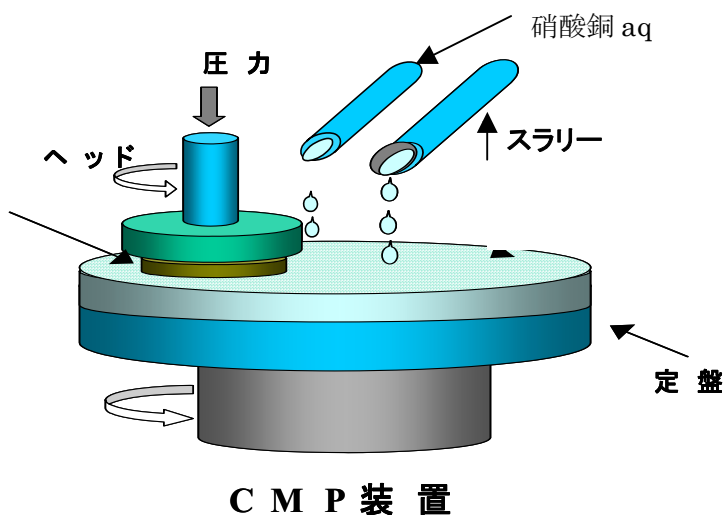


図 7-5 硝酸銅同時供給による CMP モデル

本章のまとめ

本性では、銅イオンを触媒として過酸化水素水に作用させ、その分解反応により Cu のエッチングレートを上昇させることを提案し、リンゴ酸と過酸化水素水の混合溶液を用いて銅のエッチング評価を行った。その結果、

- ・ pH が高い溶液では硝酸銅供給によるエッチングレートが劇的に上昇する
- ・ 過酸化水素水濃度 2% の溶液が最も硝酸銅滴下によるエッチングレート上昇が大きい (硝酸銅を供給しない場合のエッチング速度 920nm/min が 2100nm/min まで上昇)

ということが明らかになった。硝酸銅供給による過酸化水素の分解反応を用いることにより、高速 CMP 実現の可能性を示した。

第 8 章 MBT を用いた高速研磨スラリーの検討

前節までに高速研磨の必要性、及び MBT の特性と有効性について述べてきた。本性では実際にスラリーを試作し、高速研磨スラリーの評価と実用性について考察を行った。目標とする研磨レートは $5\mu\text{m}/\text{min}$ である。本章での実験は MBT の防食性が発揮される 60°C というスラリー温度で評価を行った。

8.1 ベタ膜銅基板の研磨

本節では、ベタ膜のブランケット基板を用いて、試作した各スラリーの銅研磨レートと研磨特性を小型 CMP 装置により評価した。

8.1-1 過水を含まない組成のスラリーによる研磨

6 章で提案した過酸化水素水を含まない組成での MBT スラリーを試作し、研磨実験を行う。6 章、7 章で述べた理由から、キレート剤としてリンゴ酸を用いた。また、希硝酸中に MBT を添加しても沈殿などの反応が無く MBT の変質が見られなかったことから、酸化剤として希硝酸を組み合わせたスラリーに関しても評価した。

評価したスラリーの構成

- ・ リンゴ酸+MBT
- ・ リンゴ酸+希硝酸+MBT
- ・

●リンゴ酸 + MBT スラリーによる研磨実験

リンゴ酸と MBT からなるスラリーを用いて研磨レートを評価した。研磨レートの評価は研磨前後における基板の重量変化から算出した。研磨条件とスラリー構成は以下に示すとおりである。評価項目は研磨レートに対するスラリーの pH 依存性、リンゴ酸の濃度依存性である。pH 調整剤としてはアンモニア水と希硝酸を用いた。

研磨条件

研磨機:	ECOMET4(ビューラー社製)
研磨パッド:	IC1000(ニッタ・ハース社製)
砥粒:	コロイダルシリカ 粒径110nm
定盤径:	300mm
定盤速度:	120rpm
ヘッド速度:	40rpm
スラリー流量:	30ml/min
研磨時間:	1分
研磨圧力:	5psi
基板サイズ	6cm × 6cm

スラリー組成

リンゴ酸依存性評価			
①	リンゴ酸50mM + MBT 0.5mM	pH2.44	60℃
②	リンゴ酸100mM + MBT 0.5mM	pH2.33	60℃
③	リンゴ酸200mM + MBT0.5mM	pH2.12	60℃
④	リンゴ酸500mM + MBT0.5mM	pH1.87	60℃
PH依存性評価			
⑤	リンゴ酸100mM + MBT0.5mM	pH4.98	60℃
⑥	リンゴ酸100mM + MBT0.5mM	pH7.58	60℃
⑦	リンゴ酸100mM + MBT0.5mM	pH10.01	60℃

各スラリーとも100mlの水溶液として上記の濃度で用意し、砥粒濃度20w%のコロイダルシリカを30ml加えた(砥粒濃度5%)

リンゴ酸 + MBT スラリーによる研磨実験結果

図 8-1 にスラリー①～④を使った研磨実験における研磨レート of リンゴ酸濃度依存性を示す。図からわかるとおり、研磨レートは非常に低く、31～6 nm/min 程度であった。リンゴ酸による銅のキレート効果がほとんど無く、MBT 皮膜だけが生成されて研磨されていたことが考えられる。前章における SE 解析結果ではリンゴ酸濃度を高くすると皮膜膜厚が厚くなり、皮膜屈折率が低下していたことから、リンゴ酸濃度を高くすると研磨レートも高くなると予想していたが、逆の結果となっている。有機酸と銅のキレート生成には酸化銅という状態を介する必要があると考えられるため、過酸化水素水を含まないスラリーではキレート化は進まなかったことが考えられる。前章における浸漬実験では、実際は銅表面にリンゴ酸と銅のキレートはほとんど生成されておらず、MBT 皮膜の上にリンゴ酸の分子が分子層のような形で付着していたために屈折率が低

く計算され、膜厚も厚くなっていたと考えることができる。Cu は 4 配位であり、MBT が配位して形成された MBT 皮膜中にもまだ配位できるスペースがあると思われ、リンゴ酸濃度が高くなるとリンゴ酸がそのスペースに入り、逆に高密度皮膜になってしまったと思われる。

図 8-2 に研磨レートの pH 依存性を示す。何れも研磨レートが低くリンゴ酸と Cu とのキレート化による皮膜の脆弱化はなく、ほぼ MBT 皮膜だけを形成し研磨していたと思われる。pH が 10 という高い pH のスラリーでは多少レートが上がっており、アンモニア水を多量に加えているため Cu-アンミン錯体が一部に形成されたためと思われる。何れにしても研磨レートが低すぎ、リンゴ酸のみでは高速スラリーは実現できないことが示された。

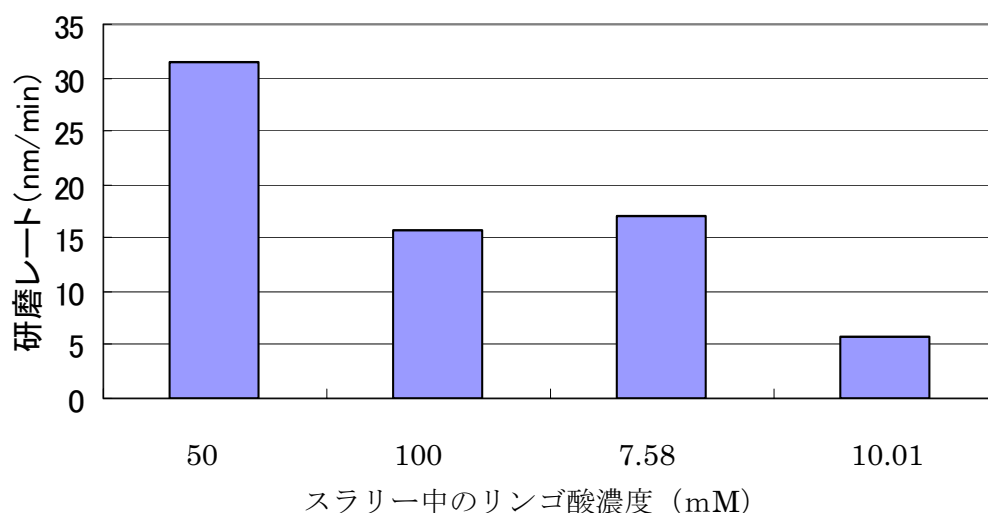


図 8-1 研磨レートとリンゴ酸濃度依存性 (スラリー①②③④)

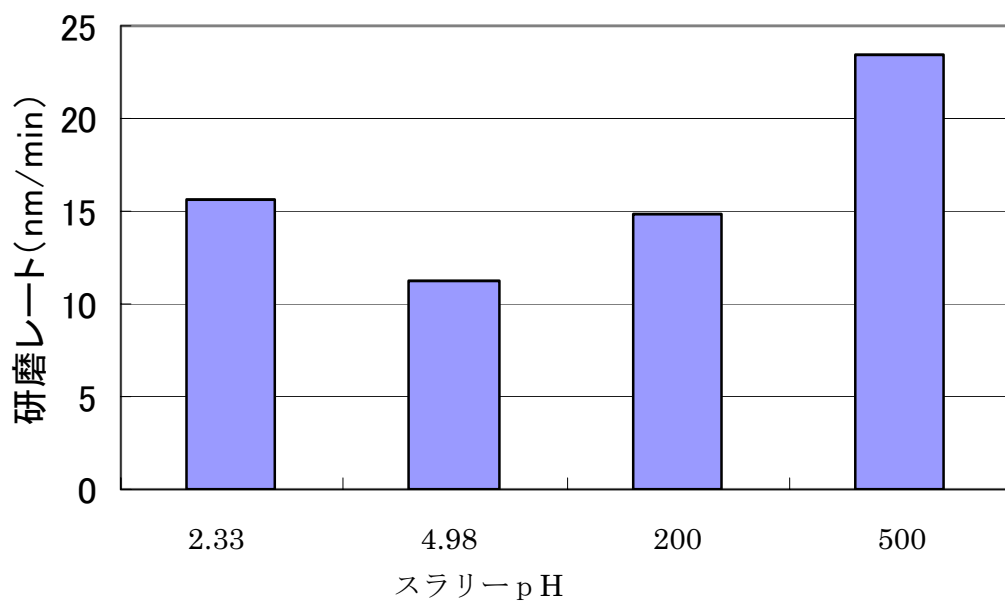


図 8-2 研磨レートと pH 依存性 (スラリー⑤⑥⑦⑧)

●リンゴ酸 + MBT+ 希硝酸スラリーによる研磨実験

酸化剤がスラリーに含まれないと Cu の研磨レート上がらないと考えられるため、希硝酸を過酸化水素水に代わる酸化剤として用い、研磨実験を行った。研磨条件とスラリー組成を以下に示す。リンゴ酸濃度依存性と MBT の防食性を評価する。

研磨条件

研磨機:	ECOMET4(ビューラー社製)
研磨パッド:	IC1000(ニッタ・ハース社製)
砥粒:	コロイダルシリカ 粒径70nm
定盤径:	300mm
定盤速度:	120rpm
ヘッド速度:	40rpm
スラリー流量:	30ml/min
研磨時間:	3分
研磨圧力:	5psi
基板サイズ	6cm × 6cm

スラリー組成

リンゴ酸濃度依存評価

- ① MBT(0.5mM) + 硝酸 (0.14w%) + リンゴ酸 (1mM) @60°C
- ② MBT(0.5mM) + 硝酸 (0.14w%) + リンゴ酸 (5mM) @60°C
- ③ MBT(0.5mM) + 硝酸 (0.14w%) + リンゴ酸 (10mM) @60°C

高濃度エッチャントでの MBT 防食性確認

- ④ 硝酸 (1.4w%) + リンゴ酸 (10mM) @60°C
- ⑤ MBT(0.5mM) + 硝酸 (1.4w%) + リンゴ酸 (10mM) @60°C

各スラリーとも 100ml の水溶液として上記の濃度で用意し、
砥粒濃度 20w% のコロイダルシリカを 30ml 加えた。(スラリーの砥粒濃度 5%)

リンゴ酸 + MBT+ 希硝酸スラリーによる研磨実験結果

図 8-3 に研磨レートのリンゴ酸濃度依存性を示す。希硝酸が入っていないスラリーでの結果と同様に研磨レートは非常に小さかった。リンゴ酸濃度を高くするとレートは低下する傾向が見られ、前述のように皮膜が高密度化していることが考えられる。

図 8-4 に希硝酸濃度を高くして MBT の有無による研磨レートの変化を示す。硝酸濃度を高くしたため、研磨レートは MBT が入っていないもので 80nm/min とこれまでよりも若干高くなった。MBT を入れることによりレートは 51nm/min と低下しており、MBT の皮膜の形成による防食効果があったものと考えられる。しかし、研磨レート自体はまだ低く、目標とする研磨レートより 2 桁低い。硝酸濃度を高くすることによりレートが高くなることが予想されるが、高濃度の硝酸を用いると研磨装置や研磨パッドにも腐食の影響が予想されるため、実用的ではない。希硝酸の酸化力は過酸化水素水に比べて弱いためリンゴ酸と Cu のキレートが形成されないと考えられ、やはり、高研磨レートのスラリーにするためには酸化剤である過酸化水素水を用いることを考えなければならないと思われる。

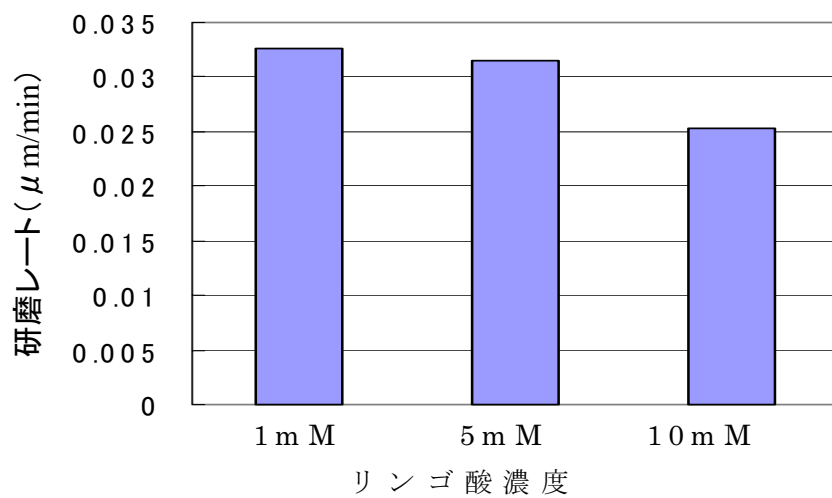


図 8-3 研磨レートのリンゴ酸濃度依存性 (スラリー①②②)

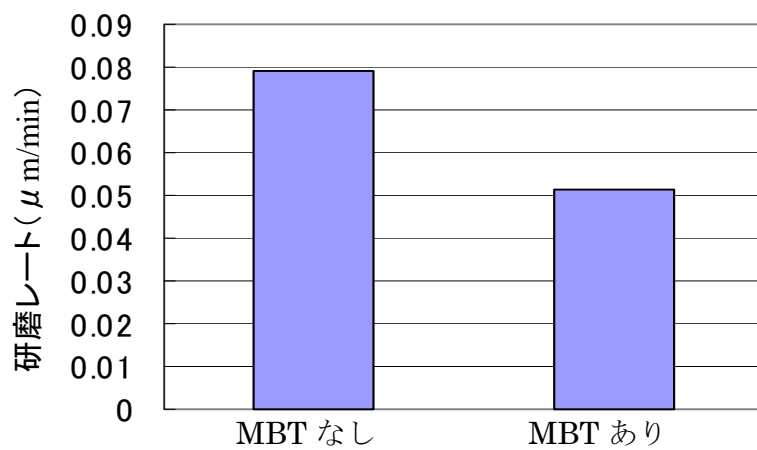


図 8-4 MBT の有無による研磨レートの違い (スラリー④⑤)

8.1-2 過酸化水素水を含む組成のスラリーによる研磨

前項で示したように、過酸化水素水を含まない組成のスラリーでは Cu ほとんど研磨できない。そこで、従来どおり過酸化水素水を含む組成のスラリーにより研磨実験を行った。ここでは過酸化水素水と MBT を共存させうる組成のスラリーについての提案も行い、研磨による評価を行った。MBT はメルカプト基 SH が過酸化水素と反応してしまうため、過酸化水素水中では共存できないが、この SH 基を他の官能基で置換することにより過酸化水素中でも共存しうることを期待し、その官能基としてアンモニア水を用いることを提案した。アンモニア水は様々な物質を溶かすことが知られており、水に難溶な MBT も多分にもれない。水に MBT が溶けるのはアンモニア水中では図 8-5

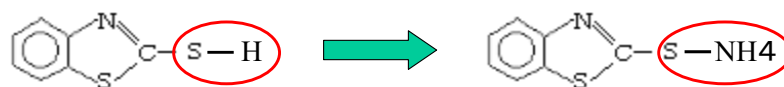


図 8-5 アンモニアによるメルカプト基の置換

に示す置換が起こっていると考えられるため、MBT を十分量のアンモニア水に溶かしおけば、過酸化水素中でも変質しないことが期待できる。以下の研磨条件、スラリー組成により研磨実験を行った。スラリー準備において、MBT は 28% のアンモニア水に溶かしておき、長時間の過酸化水素水との接触を避けるため、MBT 以外の構成の溶液を作製したのち、最後に MBT 含有アンモニア水 5ml (MBT 含有量 0.0067g) を混合した。スラリー pH 調整には希硝酸とアンモニア水を用いた。評価項目は MBT の防食効果の有無、研磨レートのリンゴ酸濃度依存性である。研磨前後の基板重量変化から研磨レートを算出した。

研磨条件

研 磨 機 :	ECOMET4
研 磨 パッド :	IC1000
砥 粒 :	コロイダルシリカ 粒 径 70nm
定 盤 速 度 :	120rpm(定盤径 300mm)
ヘッド速度 :	40rpm
スラリー流量 :	30ml / min
研 磨 時 間 :	3分
研 磨 圧 力 :	5psi
基 板 サイズ :	6 × 6 cm

スラリー組成

① 過水 (10%) + リンゴ酸 (220mM)	p H 2.01	@60℃
② 過水 (10%) + リンゴ酸 (110mM) + MBT(0.5mM)	p H 8.94	@60℃
③ 過水 (10%) + リンゴ酸 (220mM) + MBT(0.5mM)	p H 8.57	@60℃
④ 過水 (10%) + リンゴ酸 (440mM) + MBT(0.5mM)	p H 5.04	@60℃

各スラリーとも 100ml の水溶液として上記の濃度で用意し、砥粒濃度 20w% のコロイダルシリカを 30ml 加えた(スラリーの砥粒濃度 5%)。

過酸化水素水を含む組成のスラリーによる研磨実験結果と考察

図 8-6 にスラリー①と③の研磨レートを示す。図からわかるとおり、過酸化水素水を含有するスラリーにすることにより研磨レートは $2.2 \mu\text{m}/\text{min}$ と飛躍的に大きくなった。過酸化水素水との反応による銅表面での CuO 生成とリンゴ酸とのキレートへの変化という反応が起こっていると思われる。リンゴ酸濃度と過酸化水素水濃度が同じで MBT が入ったスラリーでの研磨レートは $1.1 \mu\text{m}/\text{min}$ となり、期待通り MBT が過酸化水素水により変質せずにスラリー中に存在し、防食性が発揮されていたと考えることができる。

図 8-7 に研磨レートのリンゴ酸濃度依存性を示す。リンゴ酸濃度を 440mM まで高くすると研磨レートが高くなっており、MBT の防食性よりもリンゴ酸のキレート作用によるエッチング力が強くなったと考えることができる。

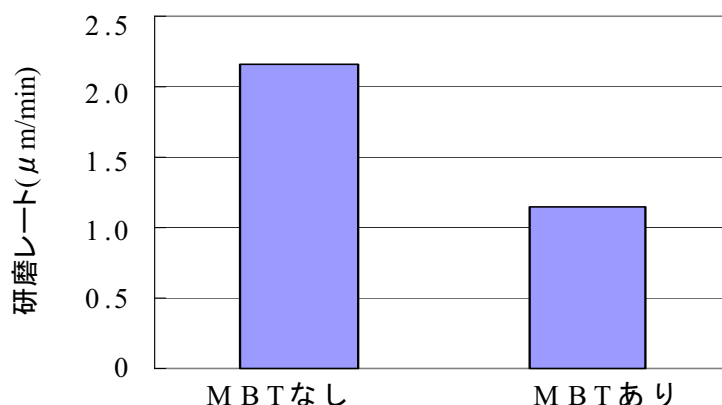


図 8-6 MBT の有無による研磨レートの違い (スラリー①③)

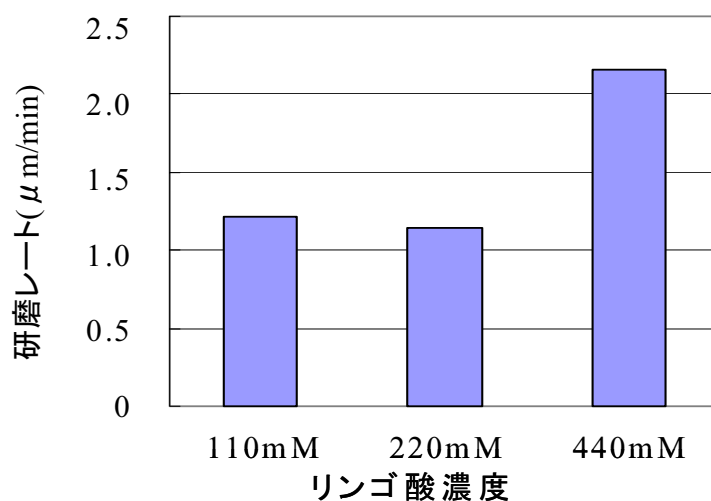


図 8-7 リンゴ酸濃度と研磨レート (スラリー②③④)

しかし、注意しなければならないのは、各スラリーの pH が大きく違うことである。pH により銅表面状態は変わるため、MBT が防食性を発揮していたのかどうかを評価するためには、pH を揃えて評価する必要があると思われる。そこで pH を揃えたスラリーにて研磨実験を行った。スラリー組成は表 1 に示すとおりで、MBT の混合法、研磨条件は 8.1-2 と同じである。pH 調整には硝酸とアンモニア水を用いた。図 8-6、8-7 の実験ではまず過酸化水素のある状態で研磨レートが上昇するかを確認することを目的としており 10% の濃度の過酸化水素水スラリーを用いていた。しかし、7 章で示したとおり硝酸銅 aq の滴下によるエッチングレートの上昇が 2% 濃度の過酸化水素水でもっとも大きかったため、次項にて硝酸銅 aq 滴下の評価を行うことを念頭におき、ここでは過酸化水素濃度を 2% にした。

結果を図 8-8 に示す。結果からわかるとおり、MBT の有無により研磨レートに大きな差は見られず、MBT の防食性は発揮されていなかったと考えられる。このことから、MBT の活用法としては 6-4 節で示した MBT 皮膜の先付け研磨が必要になると思われる。また、研磨レートは pH が高い方が大きくなっており、7 章で示したとおり高 pH で過酸化水素水濃度を 2% 程度と低くすることにより、効果的な酸化及びキレート化がおこっていると思われる。

表 9-1 スラリー組成

MBT 濃度	リンゴ酸濃度	過酸化水素水濃度	溶液 pH
0	220mM	2%	2.94、4.98、7.00
0.5mM	220mM	2%	2.97、4.98、7.00

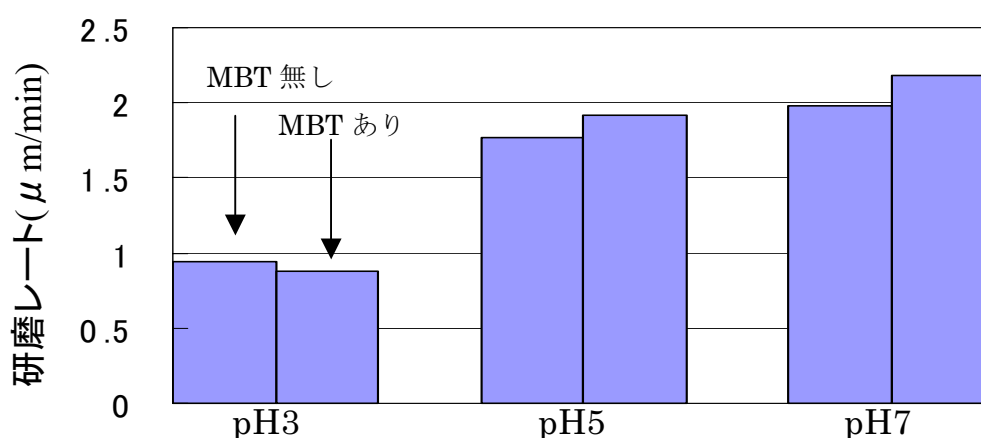


図 8-8 MBT の有無による各 pH での研磨レート比較

8.1-3 硝酸銅同時供給による研磨

前項で述べたとおり、過酸化水素水を用いることで銅研磨レートは $2.2 \mu\text{m}/\text{min}$ まで上昇した。ここでは 7 章で示した硝酸銅 aq の供給による過酸化水素水の分解反応を利用し、硝酸銅 aq をスラリーと同時に供給することによる研磨レートの上昇を目指した。

実験

以下の研磨条件、スラリー組成により研磨実験を行った。硝酸銅供給においては

- A: 純水 200ml に硝酸銅 40g、 (17 w %)
- B: 純水 200ml に硝酸銅 20g (9 w %)
- C: 純水 200ml に硝酸銅 8g (4 w %)
- D: 純水 200ml に硝酸銅 2g (1 w %)

をそれぞれ溶かした溶液を $6\text{ml}/\text{min}$ の速度でスラリーと同時に供給した。評価項目は研磨レートの硝酸銅濃度依存性、過酸化水素水濃度依存性である。

研磨条件

研磨機:	ECOMET3
研磨パッド:	IC1000
砥粒:	コロイダルシリカ 粒径70nm
定盤速度:	180rpm (定盤径 200mm)
ヘッド速度:	32rpm
スラリー流量:	30ml/min
研磨時間:	30秒~1分
研磨圧力:	5psi
基板サイズ	4×4 cm

スラリー組成

①過水 2%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 5psi	p H	7.07	@60℃
②過水 2%+リンゴ酸(220mM)+硝酸銅 D	研磨圧力 5psi	p H	7.07	@60℃
③過水 2%+リンゴ酸(220mM)+硝酸銅 C	研磨圧力 5psi	p H	7.02	@60℃
④過水 2%+リンゴ酸(220mM)+硝酸銅 B	研磨圧力 5psi	p H	7.02	@60℃
⑤過水 2%+リンゴ酸(220mM) +硝酸銅 A	研磨圧力 5psi	p H	7.05	@60℃
⑥過水 5%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 5psi	p H	7.01	@60℃
⑦過水 5%+リンゴ酸(220mM) +硝酸銅 A	研磨圧力 5psi	p H	7.01	@60℃
⑧過水 10%ベース	研磨圧力 5psi	p H	7.06	@60℃
⑨過水 10%+リンゴ酸(220mM) +硝酸銅 A	研磨圧力 5psi	p H	7.06	@60℃
⑩過水 30%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 5psi	p H	6.96	@60℃
⑪過水 30%+リンゴ酸(220mM) +硝酸銅 A	研磨圧力 5psi	p H	6.98	@60℃
各スラリーとも 100ml の水溶液として上記の濃度で用意し、砥粒濃度 20w%のコロイダルシリカを 30ml 加えた(スラリーの砥粒濃度 5%)。				

●本実験における留意点

諸般の理由により、本章これまで用いていた研磨機 ECOMET4 が実験に使えなくなったため、本実験では研磨条件に示すように ECOMET3 という研磨機によって研磨実験を行っている。ECOMET4 と ECOMET3 の違いは

	ECOMET4	ECOMET3
荷重のかけ方	オート制御	手動（負荷を必要な量ヘッドに乗せる）
定盤径	300mm	200mm
基板サイズ	6cm	4cm

の 3 点である。定盤径が違うため、ECOMET3 では定盤回転速度を ECOMET4 での 120rpm から、ECOMET3 では 180rpm と早くすることによって、周速度が ECOMET4 での研磨条件と同じになるように設定した。（周速度 120cm/sec）。

実験結果は以下に示すが、両研磨機で同じ組成のスラリーを用いて研磨した時の研磨レートについて、ここで用いている ECOMET3 の値が ECOMET4 の値の 1/2 程度と低い値になっていた。装置の違いによる影響が出たものと思われるが、数値を補正するなどということは行わず、得られた結果をそのまま評価した。

硝酸銅同時供給による研磨実験結果と考察

図 8-9 に A の硝酸銅 aq（17w%）供給研磨における過酸化水素水濃度と研磨レートとの関係を、図 8-10 に p H7 及び 8 の過酸化水素水濃度 2% スラリーを用いた研磨レートと供給時の硝酸銅 aq 濃度の関係を示す。図 3 からわかるように過酸化水素水濃度が 5% 以下では硝酸銅供給により研磨レートは低下しているが、10% 以上の過酸化水素水濃度では研磨レートが大きく上昇していることがわかる。この結果は前章におけるエッチングレート評価の結果と逆である。低濃度過酸化水素水スラリーと硝酸銅 aq のパッド表面上での混合による過酸化水素水濃度の低下が一因と考えられ、図 8-10 において硝酸銅 aq 濃度が高くなるにつれ研磨レートが下がるということも、過酸化水素水の多くが基板表面で作用する前に、多量の銅イオンにより消費されてしまっているためと考えられる。研磨レートが上昇した 10%、30% 濃度の過酸化水素水スラリーでは十分な量の過酸化水素水が残っていたため、研磨レートが上昇したものである。ここでは、10% 過酸化水素水スラリーに硝酸銅 aq を供給することにより、硝酸銅 aq を加えなかったなかで最も研磨レートが高かった 2 % 過酸化水素スラリーの研磨レートの 1.3 倍のレートが得られた。

図 8-10 において p H8 の研磨レートが高い結果となっているが、これは 7 章で述べたように溶液 p H が高い方が過酸化水素水が不安定なため、分解しやすいからであると考えられる。次節では高 p H スラリーでの研磨について述べる。

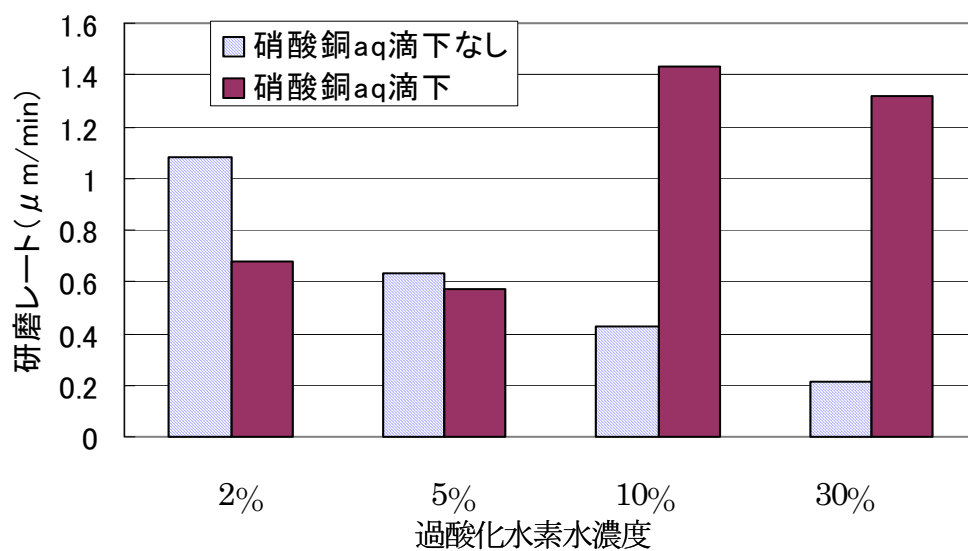


図 8-9 硝酸銅 aq (17w%) 供給研磨における過水濃度と研磨レートの関係

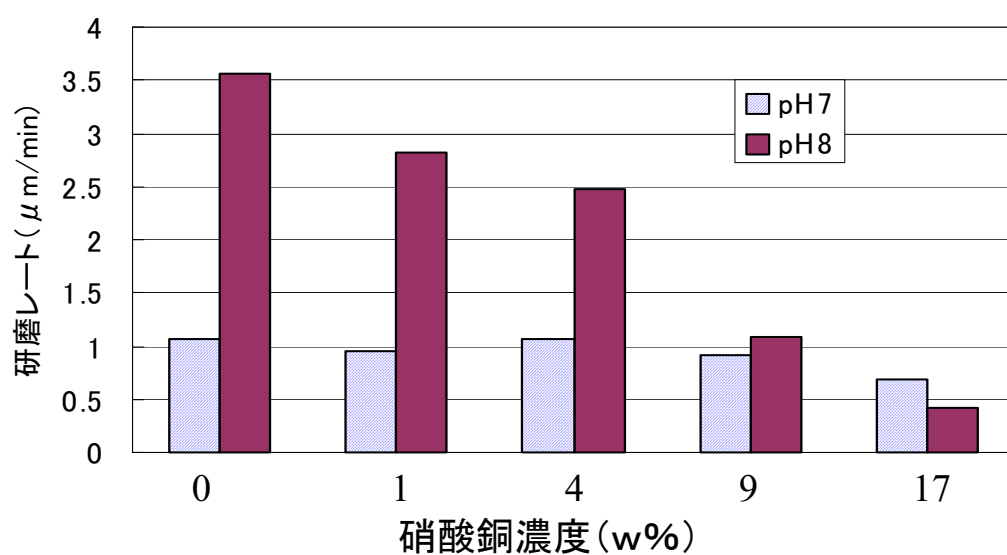


図 8-10 研磨レートに対する硝酸銅濃度依存性

8.1-4 高pHスラリーによる研磨

過酸化水素水の分解を銅イオン供給により促進させることで、研磨レートが上昇することを前節で述べた。ここではスラリーpHを高くすることにより、過酸化水素水の分解を促進させ、研磨レートの上昇を目指した。

●研磨レートのpH依存性

2%濃度過酸化水素水スラリーのpHを変化させることで、どれだけ研磨レートが変化するかを調べた。以下の研磨条件及びスラリー組成で研磨実験を行い、重量変化から研磨レートを評価した。

研磨条件

研磨機:	ECOMET3
研磨パッド:	IC1000
砥粒:	コロイダルシリカ 粒径70nm
定盤速度:	180rpm (定盤径 200mm)
ヘッド速度:	32rpm
スラリー流量:	30ml/min
研磨時間:	1 分間
研磨圧力:	5psi
基板サイズ	4×4 cm

スラリー組成

① 過水 2%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 5psi	pH 3.03 @60℃
② 過水 2%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 5psi	pH 4.97 @60℃
③ 過水 2%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 5psi	pH 6.98 @60℃
④ 過水 2%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 5psi	pH 8.03 @60℃
⑤ 過水 2%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 5psi	pH 8.95 @60℃
⑥ 過水 2%	研磨圧力 5psi	pH 8.98 @60℃

各スラリーとも 100ml の水溶液として上記の濃度で用意し、砥粒濃度 20w%のコロイダルシリカを 30ml 加えた(スラリーの砥粒濃度 5%)。

研磨レートのpH依存性評価の実験結果と考察

①～⑤スラリーでのCMP銅研磨レートのpH依存性を図8-11に示す。結果からわかるとおり、pHが高くなるにつれ研磨レートが高くなり、特にpHが7以上のアルカリ側になると飛躍的に高くなっている。特にpH9のスラリーでは研磨レート $5.8 \mu\text{m}/\text{min}$ という本研究の目標値にまで達している。ここでは硝酸銅を供給していないため、

過酸化水素水が研磨基板に到達するまでに消費されることは無く、銅表面に達して効果的にリンゴ酸と反応していると考えられる。一度研磨され出すと研磨面には多量に銅イオンが存在し、硝酸銅を用いて外部から供給しなくても過酸化水素の分解反応は活発に起こっていると思われる。手法も簡便なため、硝酸銅の同時供給 **CMP** よりも効率的に **Cu** の反応、研磨を促すものと思われる。ここで、銅はアルカリ側ではアンミン錯体を形成することが知られているが、⑥のスラリーでの研磨レートは $0.8\mu\text{m}$ であった。このことから、**pH9** での高研磨レートスラリーでは、リンゴ酸とのキレートが主としておこなわれていると考えられる。

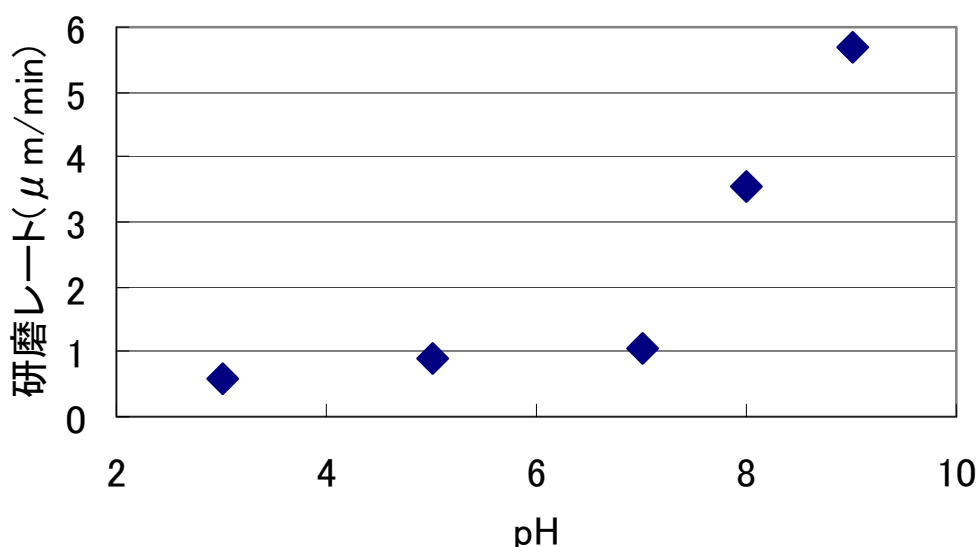


図 8-11 2%過酸化水素スラリーの研磨レートにおけるスラリー **pH** 依存性

●**pH9** スラリーにおける研磨レートの研磨圧力依存性と **MBT** の添加効果

目標研磨レートであった $5\mu\text{m}/\text{min}$ を達成したスラリーについて更に詳しく調べるため、その研磨レートの研磨圧力依存性を以下に調べた。また、ここでは先の実験にて防食効果の認められなかった **MBT** についても、高アルカリ側でアンモニアイオンが増えることにより、**MBT** により配位しやすくなり、過水と反応しにくくなることを期待して評価した。**MBT** の添加方法これまでと同様にアンモニア水に溶かしたものを最後にスラリーに混合する。

実験

以下のスラリーを用いて研磨実験を行う。研磨時間は 30 秒間。研磨レートへの **MBT** の有無による影響、**MBT** 濃度依存性、研磨圧力依存性を調べる。研磨条件は本項の先の解析と同じである。

スラリー組成

①過水 2%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 1.5psi	p H 8.94 @60℃
②過水 2%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 2psi	p H 8.94 @60℃
③過水 2%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 3psi	p H 8.94 @60℃
④過水 2%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 4psi	p H 8.96 @60℃
⑤過水 2%+リンゴ酸(220mM)	研磨圧力 5psi	p H 8.96 @60℃
⑥過水 2%+リンゴ酸(220mM) +MBT5mM	研磨圧力 1.5psi	p H 8.97 @60℃
⑦過水 2%+リンゴ酸(220mM) +MBT5mM	研磨圧力 2psi	p H 8.97 @60℃
⑧過水 2%+リンゴ酸(220mM)+MBT5mM	研磨圧力 3psi	p H 8.97 @60℃
⑨過水 2%+リンゴ酸(220mM)+MBT5mM	研磨圧力 4psi	p H 8.97 @60℃
⑩過水 2%+リンゴ酸(220mM) +MBT5mM	研磨圧力 5psi	p H 8.95 @60℃
⑪過水 2%+リンゴ酸(220mM)+MBT0.5mM	研磨圧力 5psi	p H 8.95 @60℃
⑫過水 2%+リンゴ酸(220mM)+MBT2.5mM	研磨圧力 5psi	p H 8.96 @60℃
⑬過水 2%+リンゴ酸(220mM)+MBT10mM	研磨圧力 5psi	p H 8.94 @60℃

各スラリーとも 100ml の水溶液として上記の濃度で用意し、砥粒濃度 20w%の
コロイダルシリカを 30ml 加えた(スラリーの砥粒濃度 5%)。

実験結果と考察

p H9 のスラリー研磨における圧力依存性と MBT の有無の関係を図 8-12 に示す。MBT 有り無しともに、研磨レートは線形な圧力依存性は見られなかった。エッチング反応が主体の研磨であると思われる。MBT なしのスラリーでは研磨レートが 5.8~6.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ の間で研磨圧力に対して不規則であるのに対し、MBT5mM 入りのスラリーの場合、研磨レートが 6 $\mu\text{m}/\text{min}$ 近辺で安定しているように見える。また、研磨後の銅基板表面の写真を図 8-13 に示す。MBT なしのスラリーでは白い膜に覆われて粗く見える一方、MBT ありでは完全な鏡面になっている。これは MBT 入りのスラリーで研磨した基板が平坦になっておりことを意味している。これらのことから、MBT と Cu の結合した反応層が研磨時の銅表面には形成されており、これによりエッチング主体の研磨でも均一性が増したたものと考えられる。図 8-14 は MBT の濃度と p H9 ベーススラリー研磨の関係を示している。MBT 濃度が高い方が若干研磨レートが低くなっており、研磨後の基板表面も MBT 濃度が高い方がより鏡面に近かった。このことから MBT と Cu の結合を持つ層が銅表面に形成されていたことが示唆される。

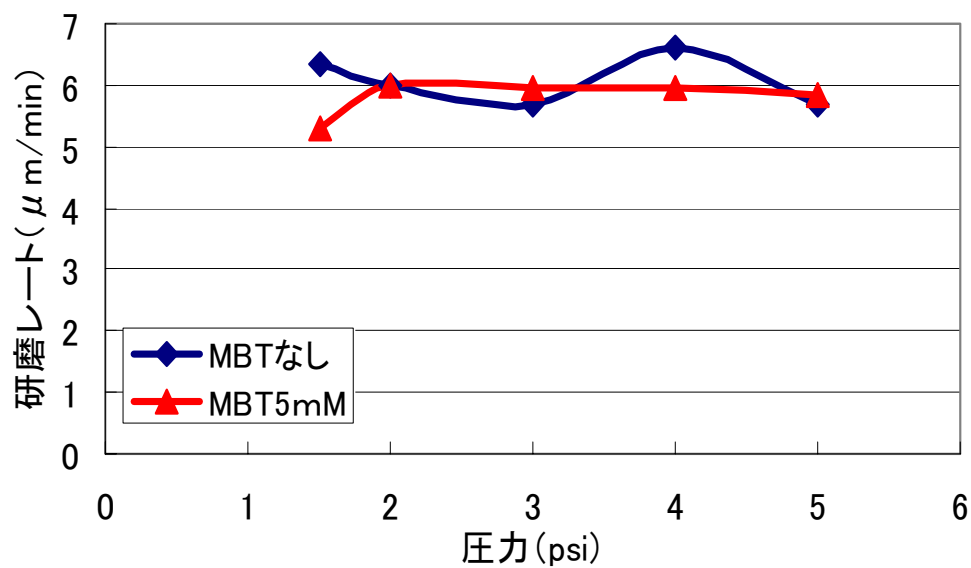


図 8-12 pH9 スラリーにおける研磨レートの研磨圧力依存性

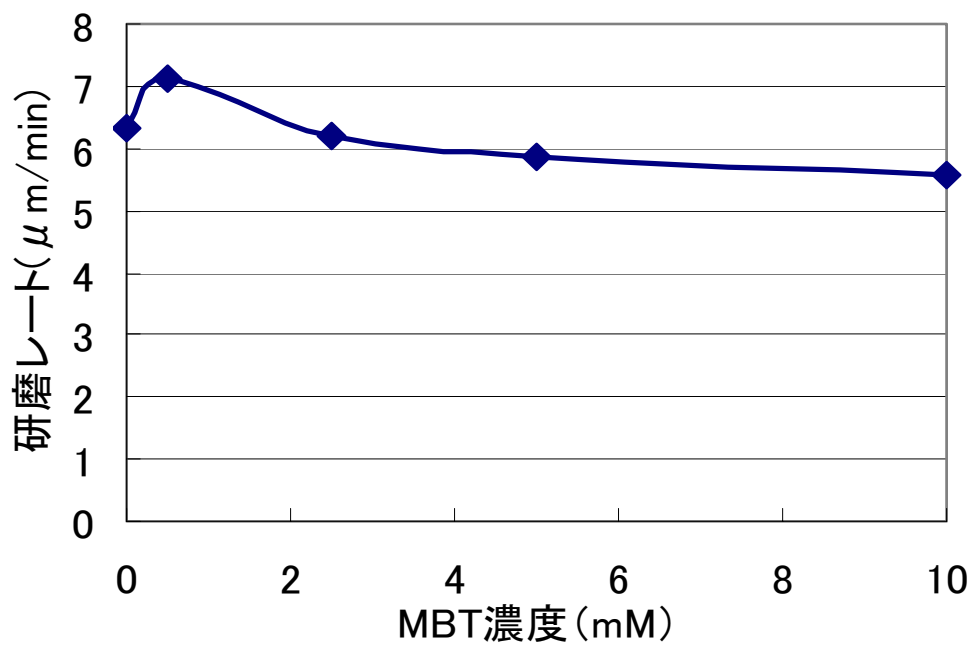


図 8-13 pH9 スラリーにおける研磨レートの MBT 濃度依存性 (5psi)



(a) MBT (5mM) 入りスラリー研磨



(b) MBT なしスラリー研磨

図 8-14 pH9 の高速研磨スラリーにおける研磨後の銅表面

高速研磨スラリーのまとめ

- 硝酸銅 aq 供給による研磨レートの向上は高濃度過水スラリーにおいて認められたが、低濃度過水スラリーの硝酸銅 aq 無供給研磨と比べて劇的な変化は見られなかった。
- スラリー pH を高くすることにより劇的に研磨レートが上昇し、目標値であった $5 \mu\text{m}/\text{min}$ 以上のレートが得られた。最も大きかった研磨レートは $7.1 \mu\text{m}/\text{min}$ であった。しかし研磨圧力依存性はみられず、エッチング主体の研磨だと思われる。スラリー MBT 濃度が 5mM 以上のとき、研磨レートは $5.8 \mu\text{m}/\text{min}$ で研磨後の表面は鏡面となる良好な研磨結果を得られた。
- MBT の添加により研磨レート自体は MBT 無添加時とほとんど変わらないものの、平坦性は間違いなく向上した。

以上のことから、スラリー構成として、過酸化水素水濃度 2% をベースとするスラリーに MBT を 5mM 程度含ませ、スラリー pH を 9 にしたものが、高速 CMP スラリーの構成として適していることを示した。このスラリーと次節で述べる MBT の先付け CMP プロセスを用いることが、広幅配線用の高速 CMP プロセスとして適していると思われる。

8.2 MBT 皮膜を先付けしたパターン基板の研磨

CMP において、銅表面における防食皮膜の形成が、ディッシングの低減及び配線溝の肩口（開口部両端）における研磨の抑制に影響を与えることが予想されることを、第 3 章で述べた。ここでは、第 6 章で提案した防食皮膜の先付けによる CMP の段差解消性についてその効果を、MBT と BTA を用いて調べた。MBT 皮膜が強固であれば、トレンチ肩口での研磨及びトレンチ底部での

実験方法

銅板上にエッチングによりトレンチを下図 8-15 に示すように形成したものを用意する。トレンチ銅板の中心部はトレンチが無く平坦で、 $130\mu\text{m}$ ～ $40\mu\text{m}$ の間で $10\mu\text{m}$ ずつトレンチ幅が変化するパターンが中央部から外側に向かってパターンニングされている。このトレンチ銅板を

- ① BTA 水溶液（ 1mM @室温）
- ② MBT 水溶液（ 1mM @ 60°C MBT 粉をすべて溶かすため、 0.3ml 程度のアンモニア水を加えている）

の水溶液に 90 秒間浸漬し、防食皮膜を形成する。これらの基板を高速研磨スラリー（研磨レート $6\mu\text{m}/\text{min}$ @ 60°C ）で 60 秒間及び 90 秒間それぞれ研磨する。また、皮膜を先付けしていないトレンチ銅板についても同様に 60 秒間及び 90 秒間研磨する。研磨前後において段差計にて銅板表面形状の測定を行う。測定は基板中心から外側に短針を走査させ、1 パターン（配線幅 10 種）を測定する。段差計の評価においては、トレンチ銅板の中央部を測定前に走査させ、その測定データが水平になるようにサンプルステージの角度を変化させて補正し、トレンチ部分の測定を行う。

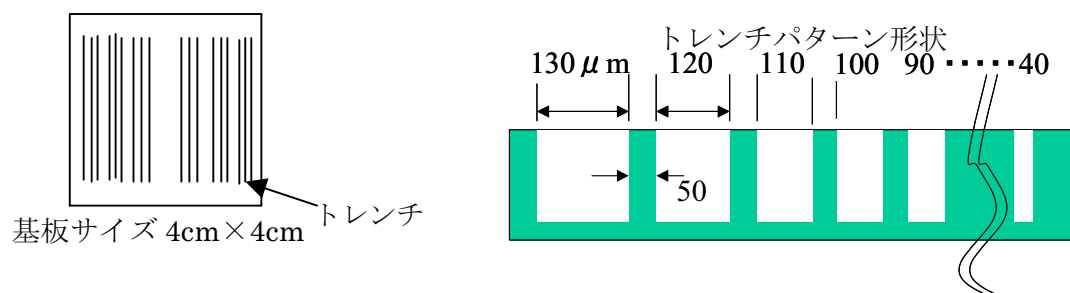


図 8-15 実験に用いたトレンチ銅板

研磨条件

研磨機:	ECOMET3
研磨パッド:	IC1000
砥粒:	コロイダルシリカ 粒径70nm
定盤速度:	180rpm (定盤径 200mm)
ヘッド速度:	32rpm
スラリー流量:	30ml/min
研磨時間:	90 秒
研磨圧力:	5psi
基板サイズ	4×4 cm

- ・スラリー組成：リンゴ酸（220mM）と過水（2%）の混合溶液 100ml にコロイダルシリカを 30ml 加えたもの（コロイダルシリカ粒径 70nm）@60℃

銅板サンプル番号と実験条件

① 先付け無し	90 秒研磨	スラリーpH 8.99
② BTA 先付け	90 秒研磨	スラリーpH 9.00
③ MBT 先付け	90 秒研磨	スラリーpH 8.98

実験結果と考察

研磨前後における銅板上パターン全体の段差計測定結果を、先付けなし基板については図 8-16 に、BTA 先付けは図 8-17 に、MBT 先付けは図 8-18 にそれぞれ示す。また、MBT 皮膜先付けと BTA 皮膜先付け基板の 90 秒研磨後の段差形状を比較したものを図 8-19 に示す。

まず図 8-16 の先付けなしの結果において、初期 $8 \sim 9 \mu\text{m}$ のトレンチ深さが $3.5 \sim 5 \mu\text{m}$ となっており段差は $4 \sim 5 \mu\text{m}$ ほど浅くなっているものの、まだまだトレンチは深いままであることがわかる。また、トレンチ肩口の形状は鋭角になっており、研磨において肩口に圧力が集中したことによる斜め方向への研磨があったことが見受けられる。一方、図 8-17 からわかるように、BTA 先付け銅版の研磨においては研磨後のトレンチ深さが平均で $2.5 \mu\text{m}$ 程で、先付けなしの研磨よりも全体的に段差が解消されているように見える。同様に、図 8-18 に示す MBT 先付け銅版の研磨後の形状を見ても、初期 $7 \sim 9 \mu\text{m}$ 程のトレンチ深さが $1.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 程になっており、先付けなしよりも段差が解消されていることがわかる。これらのことから、皮膜の先付けなしでの研磨ではトレンチ底部でのエッチングが研磨中におこっており段差の解消性は高くないが、BTA 及び MBT 先付け研磨においては底部における防食皮膜の防食性のために段差の解消性に富んでいることが示された。以上全体的な所見について述べ、MBT 及び BTA 防食皮膜を先付けすることにより、初期段差の解消性は向上することが示された。

図 8-19 において、MBT 先付け及び BTA 先付け基板のトレンチ形状を、ディッシングの影響が大きく反映されるであろう配線幅の広い $130 \mu\text{m} \sim 90 \mu\text{m}$ というトレンチ幅の研磨後表面形状を比較してみる。明らかにトレンチ底部での形状が BTA 先付けのものでは、研磨前に見受けられた底部の山が削られているのに対して、MBT 先付けでは BTA の結果よりも研磨されていない。また、トレンチ肩口（開口部）の形状も、 $110 \mu\text{m}$ 及び $90 \mu\text{m}$ という配線幅の研磨においては、BTA 先付けでは大きく斜めに研磨されて針のように鋭角であるが、MBT 先付けでは BTA のものほど大きく削られてはいない。配線幅 $130 \mu\text{m}$ においてもこの傾向は見られるが、配線幅がかなり広いため、他のトレンチほど肩部の研磨の抑制はみられない。肩部がななめに研磨されていくことは、よりトレンチ底部に研磨パッドが接触しやすくなるため、ディッシングが発生しやすいと考えられる。このことから、MBT 皮膜の先付けによる CMP は、トレンチ底部のディッシングの抑制、そしてトレンチ肩口の研磨の抑制において、BTA 皮膜の先付け CMP よりも優れていることが示された。

本節において、初期段差のあるパターン基板に対し、防食皮膜を先付けすることにより初期段差の解消性は増すことが示され、BTA よりも MBT による防食皮膜の先付けの方がトレンチ底部におけるディッシングと開口部における研磨が抑制され、凸部から順次研磨するのに適していることが明らかになった。

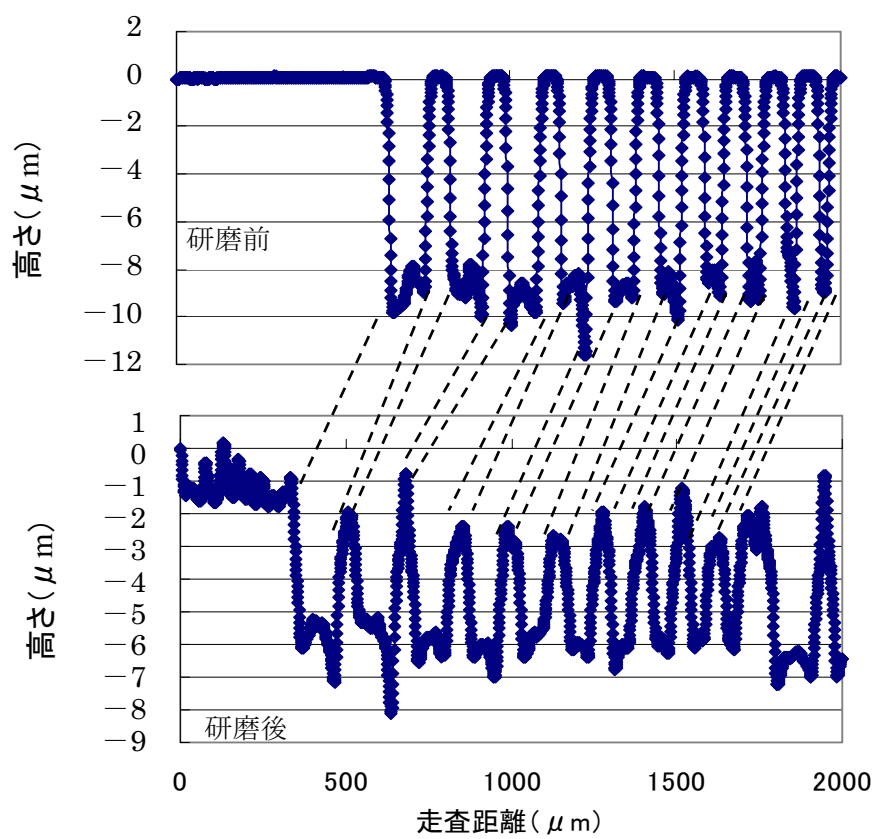


図 8-16 皮膜先付け無しのトレンチ銅板の研磨前後における表面形状

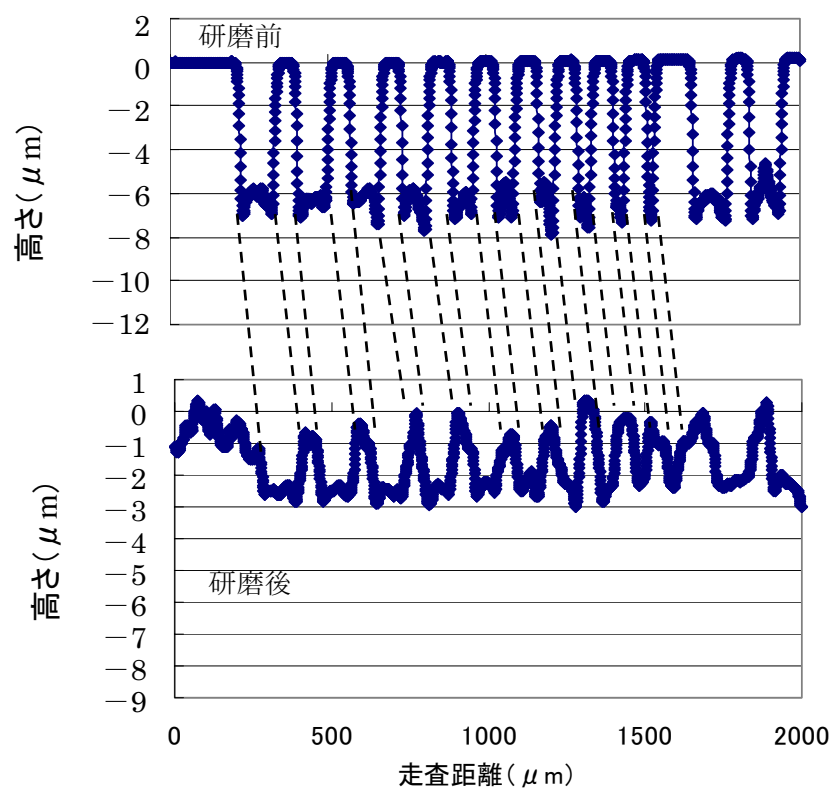


図 8-17 BTA 皮膜先付トレンチ銅板の研磨前後における表面形状

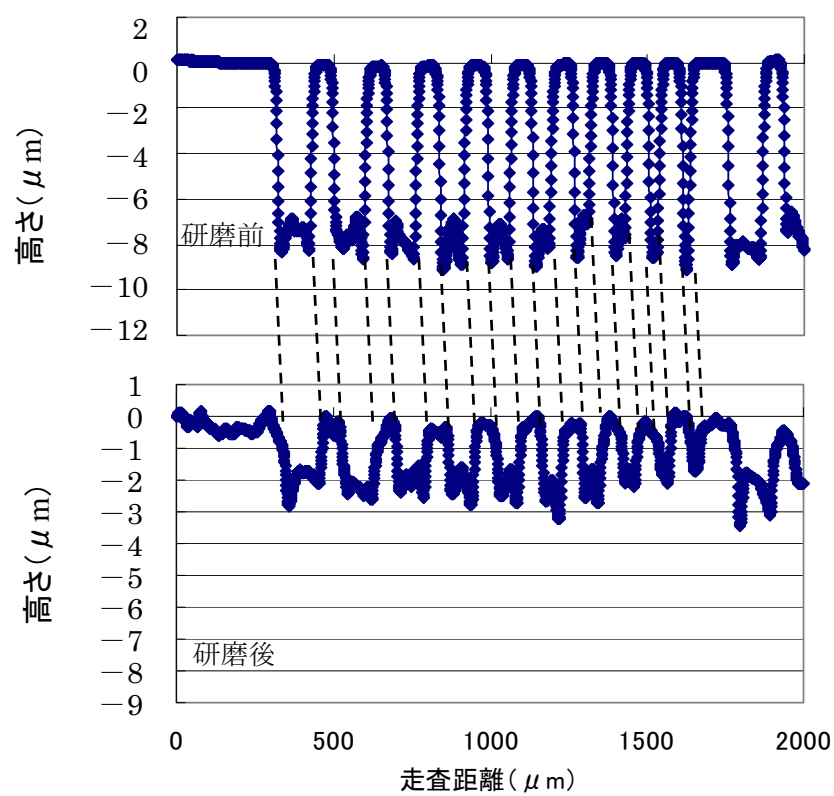
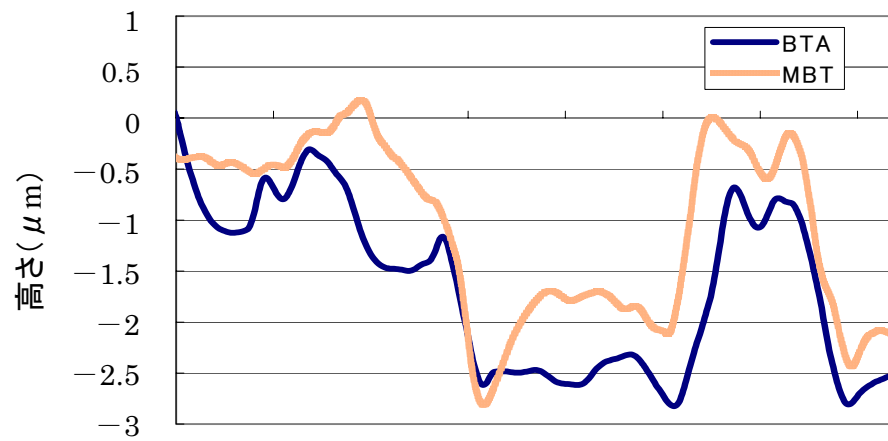
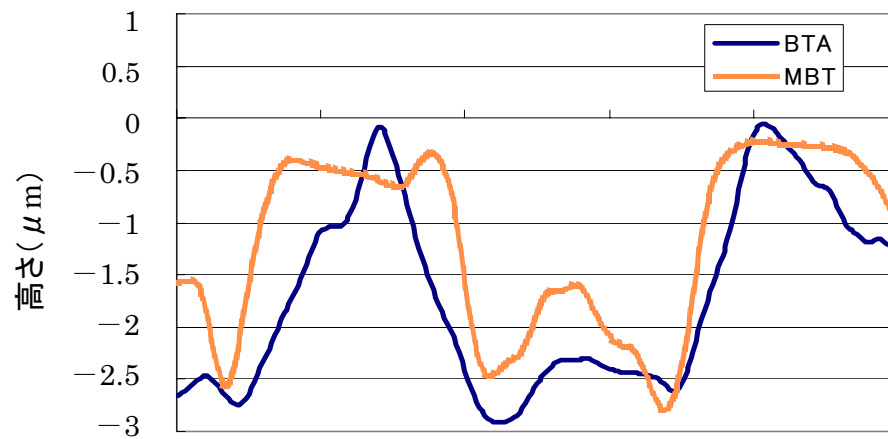


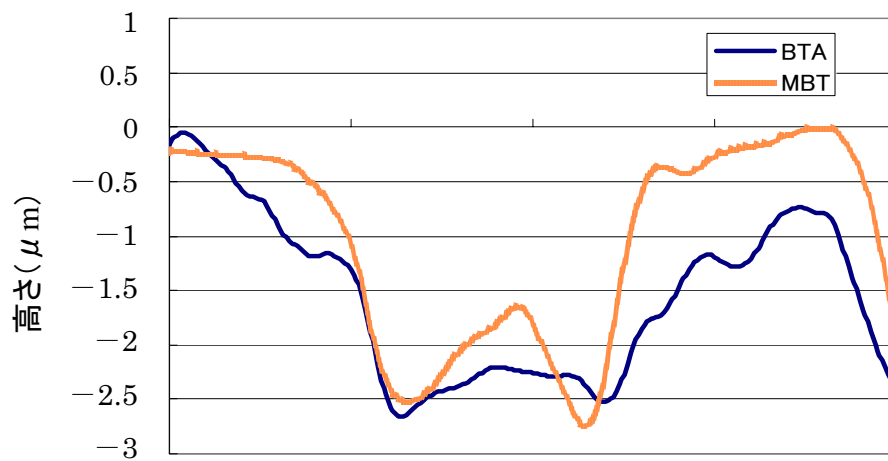
図 8-18 MBT 皮膜先付トレレンチ銅板の研磨前後における表面形状



(a) トレンチ幅 130 μm



(b) トレンチ幅 110 μm



(c) トレンチ幅 90 μm

図 8-19 MBT 及び BTA 皮膜先付トレンチ銅板の研磨後表面形状比較

(a) トレンチ幅 130 μm 、(b) トレンチ幅 110 μm 、(c) トレンチ幅 90 μm

本章のまとめ

本章では、高速研磨スラリーの試作と研磨特性の評価及び MBT 皮膜の先付けによる CMP 後の段差解消性について評価した。その結果を以下に示す。

- ・ 過酸化水素水を含まないスラリーでの銅 CMP では高研磨レートは得られなかった。
- ・ 過酸化水素水（2%）とリンゴ酸（220mM）からなる pH9（60℃）のスラリーにより、劇的に研磨レートが上昇し、目標値であった $5\mu\text{ m/min}$ を超える研磨レートが得られた。最も大きかった研磨レートは $7.1\mu\text{ m/min}$ であった。研磨圧力依存性はみられず、エッチング主体の研磨だと思われるが、アンモニアに溶かした MBT（5mM）をスラリーに添加にすることにより、研磨後の銅表面は鏡面になり、MBT 無添加での研磨と比べて明らかに平坦度が向上した。
- ・ MBT の先付けにより、CMP 後の段差解消性は先付けしないものよりも向上した。また、BTA 皮膜の先付け研磨よりも MBT 皮膜の先付け研磨の方が、トレンチの肩口の研磨及び底部のディッシングが少ないことがわかり、予想していたとおり、MBT の有効性が示された。

以上のことから、MBT 皮膜の先付けプロセスと上記の高速スラリーを用いることにより、広幅配線基板に対して高速かつ低ディッシングの CMP が行えることが示された。

第9章 無電解銅めっき液による埋め戻しプロセス

前章までに高速研磨スラリーについて述べたが、研磨後のパターン基板にはある程度のディッシングが予想される。そこで、このディッシング部分（過剰研磨部分）に無電解銅めっきを施すことにより簡単に埋め戻す手法を提案する。

9.1 埋め戻しプロセスのコンセプト

CMPを施すことにより発生したディッシングを、無電解銅めっきによって埋め戻す。図9-1に埋め戻しプロセスのモデル図を示す。無電解銅めっきは、化学反応のみですむめっき機構をもつ為、電解めっきのように電流を流す必要がなく、めっき反応は銅が存在する部分でしかすすまないため、配線部分のみを埋め戻すことができる。さらに、めっき原料がめっきされない絶縁体部分から配線部分に集中するローディング効果により、トレンチへのめっきはべた膜の全面へのめっきよりも短時間で厚く堆積し、トレンチを簡単に埋め戻せることが期待できる。ローディング効果によるめっき堆積は、配線幅が狭いほど厚くなる[35]。これにより配線溝の高さ以上に突に埋め戻されるが、チップをインターポーザに、またインターポーザをマザーボードに実装する際はビアや配線部の金属がが突に出っ張っている方が配線しやすいため問題はないと考えられる。

以上述べたように非常にメリットの多いものである。

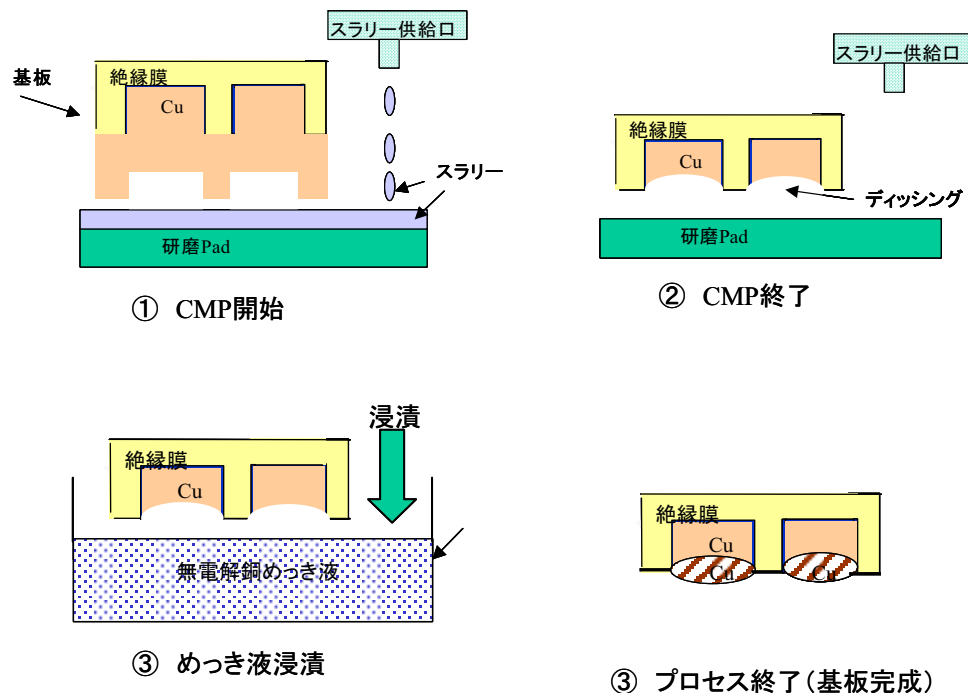


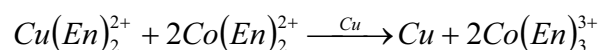
図9-1 無電解銅めっきによるディッシングの埋め戻しモデル

9.2 無電解銅めっきを用いたディッシングの埋め戻し

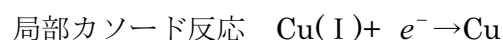
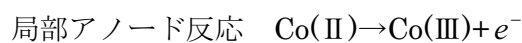
前節で述べたディッシング基板の無電解銅めっきプロセスを評価した。無電解総めっき液には A.Vaskelis らの提唱した、コバルトを還元剤に用いたエチレンジアミン錯体による無電解銅めっき浴を用いた[36]。

これらの反応は以下のモデルで表される。

銅(II)イオンが還元されるモデル：



銅(I)イオンが還元されるモデル：



めっき反応は中性付近でおこり、いずれの反応においても水素ガスの発生はなく、それによる微細配線中のコンタクトホールやトレンチ内でのボイドの形成の懸念がない。本論文で用いためっき浴の組成は、表 5.1 に示す。全体のめっき浴の体積を 100ml ±10ml にする

表 5.1 実験に用いためっき浴組成

Cu(NO3)2	0.05M
Co(NO3)	0.15M
エチレンジアミン	0.6M
pH 調整用希硝酸	適量
加速剤 KBr	適量

実験

図 5-1 に示す構造のディッシング基板を用意する。パターンは配線幅が 100 μm から 10 μm ずつ狭くなるラインアンドスペースである。配線間の距離が 200 μm で一定のものと 100 μm で一定のものの 2 種類のパターンが形成されている。ディッシングは防食剤を含まないスラリーにより、基板全面に電解銅めっきで Cu を堆積させたこの基板を研磨し、故意に過剰研磨及び及びエッチングの作用により、再現した。このディッシング基板を、無電解銅めっき液（pH 7.00）に 10 分及び 20 分間浸漬し、浸漬前後においてパターン段差を段差計にて評価した。

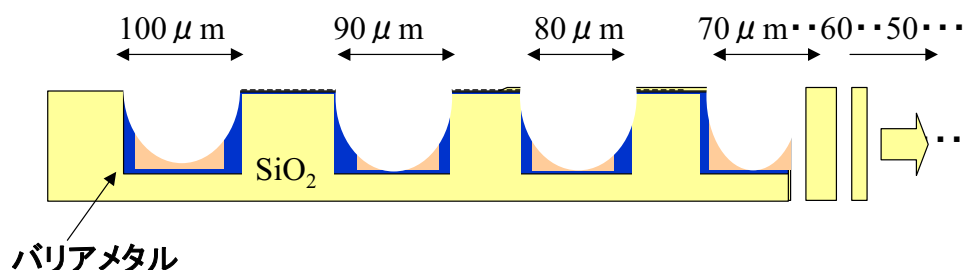
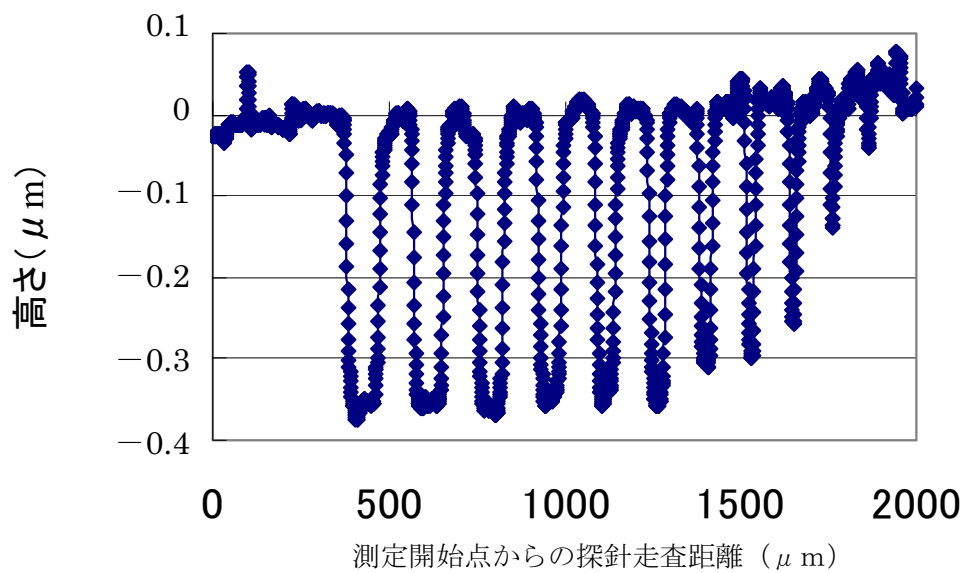


図 5-1 実験に用いたディッシング基板構造
(配線間距離は 10 分浸漬の基板はすべて $200\mu\text{m}$ 、20 分浸漬のものはすべて $100\mu\text{m}$)

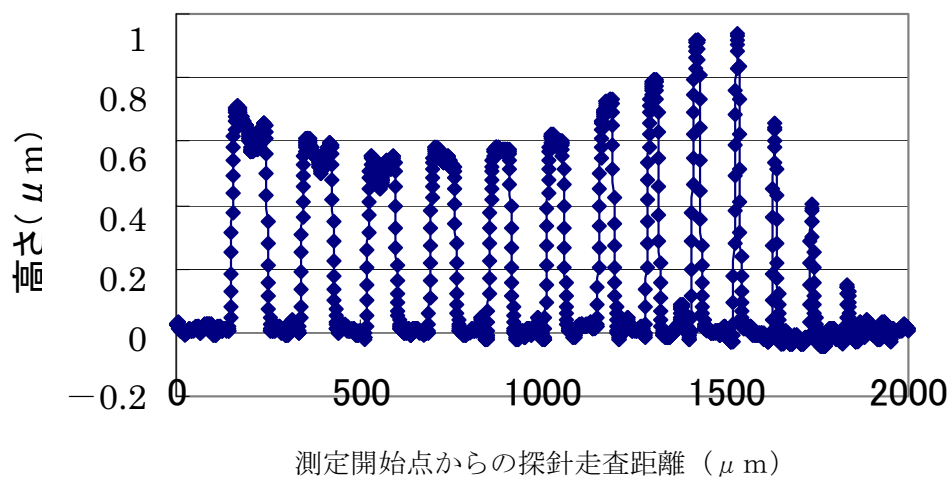
実験結果と考察

図 5-2、5-3 にめっき液浸漬前後での基板における段差計の測定結果を示す。図における高さ 0 の位置がバリアメタルのレベルである。図からわかるとおり、 340nm 程の深さのディッシング部分が浸漬 10 分間のめっきで埋め戻され、さらに絶縁膜のトップよりも高くめっきされていることがわかる。配線幅が狭くなるほど絶縁膜のトップよりも高く突にめっきされており、予想のとおりローディング効果によりめっきされない絶縁膜部分からめっき原料が集中し、配線部分にめっきされたと考えられる。図の左端の $100\mu\text{m}$ 幅配線が少し厚くめっきされているが、これはこの配線の外側はの絶縁膜が続くパターンであったため、原料集中が大きくなったためと思われる。めっき時間が 20 分になるとさらにめっき厚が厚くなっている。配線幅 $100\mu\text{m}$ のトレンチではめっき時間 10 分でトレンチの埋め戻し部分を含めて $1\mu\text{m}$ のめっき厚、20 分めっきでは $1.8\mu\text{m}$ めっき厚との深さと合わせて $1.8\mu\text{m}$ 程がめっきされている。浸漬時間によりトップの凸部上のめっき厚を変化させることができることを示唆しており、更に多層化させる際はめっき時間を短くして平坦に、マザーボードやチップと配線する場合はめっき時間を長めにして配線しやすくする等、汎用性も高いと思われる。

以上、非常に簡単に配線部分だけに埋め戻しができたことから、高速研磨スラリーによる高速 CMP と組み合わせることにより、インターポーザの製造プロセスとして有効であることが示唆された。



(a) めっき前



(b) めっき後

図 5-2 めっき前後基板における段差 (10 分めっき)
(a) と (b) のトレンチは左から順に配線幅 (部位) が対応している

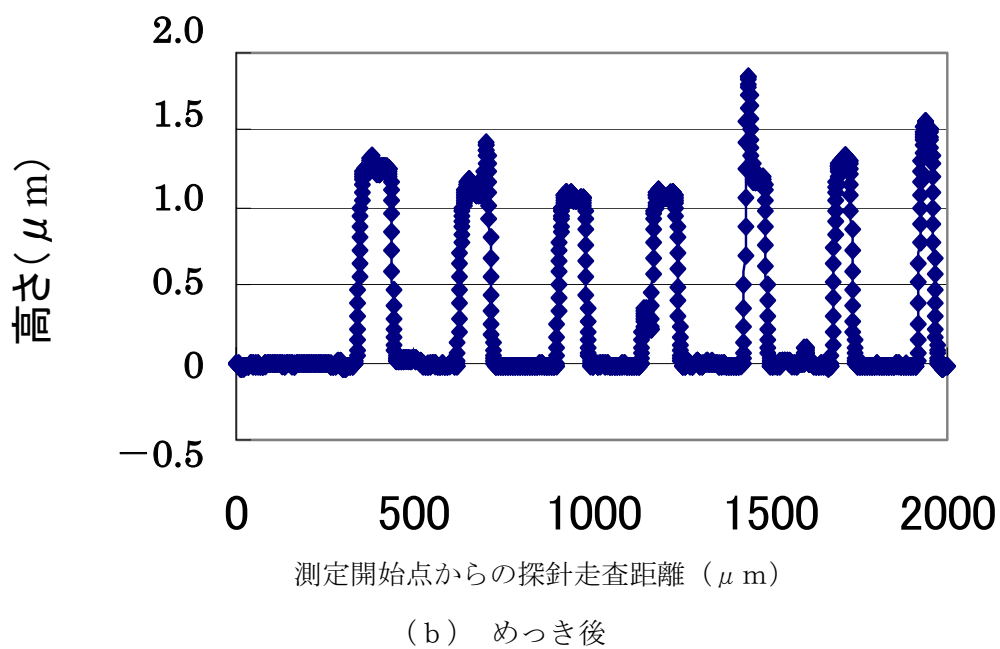
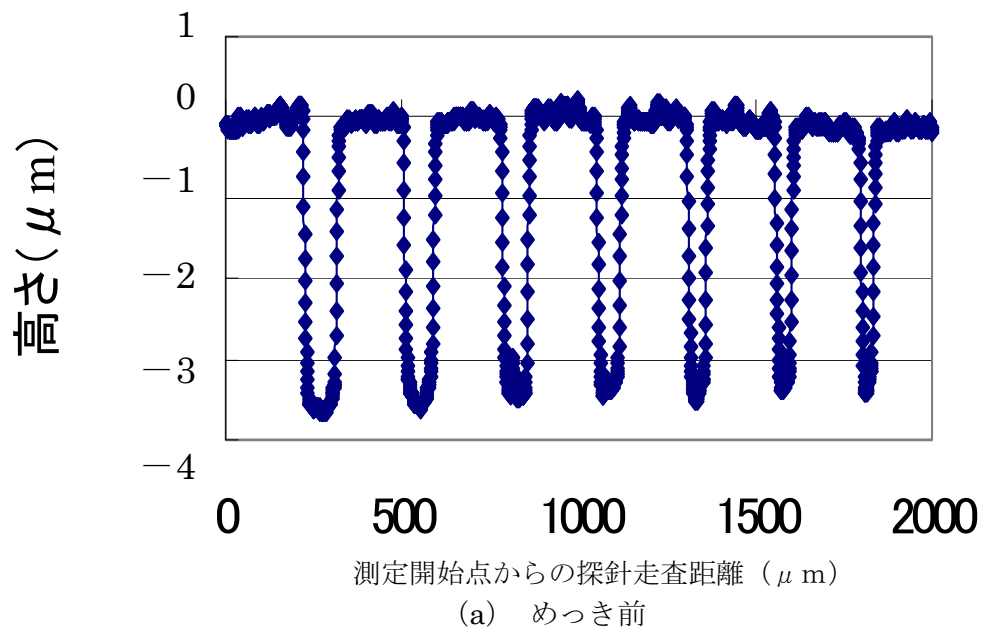


図 5-3 めっき前後基板における段差 (20 分めっき)
 (a) と (b) のトレンチは左から順に配線幅 (部位) が対応している

本章のまとめ

本章では、CMP により発生したディッシングを無電解銅めっきにより埋め戻すことを提案し、その効果を評価した。ディッシング基板を無電解銅めっき液に浸漬させるだけという手法で、トレンチ部分だけを埋め戻すことができた。配線幅 $100\ \mu\text{m}$ のトレンチでは 10 分間で $1\ \mu\text{m}$ 厚のめっきが堆積し、めっき厚は配線幅が狭いトレンチほど厚くなるというローディング効果が見られた。配線幅を揃える等の考慮をすれば、各トレンチが同じ厚さだけ埋め戻され、その後の実装が簡単に行えと考えられる。無電解銅めっきによる埋め戻しは、高速 CMP 後のディッシング対策として十分に有効な手法であると考えられる。

第10章 結論

本研究は、今後の発展が期待される SiP 用の様々な配線幅の広幅配線基板形成を、CMP プロセスを用いることにより実現させようとするもので、そのために必要となる高速研磨スラリーの開発を目的として行われた。CMP の課題であるディッシングを抑制し、且つ高速に銅を研磨できるスラリーを提案するために、第一に CMP における表面反応層の構造を評価し、経験的に評価されてきた CMP における表面層構造を明らかにした。その結果を踏まえ、第二に強力な防食剤であるメルカプトベンゾチアゾール (MBT) を用いたスラリーとプロセスについて評価し、第三に過酸化水素の分解を利用した高速研磨スラリーを試作し、評価した。最後に無電解銅めっきによるディッシングの埋め戻しプロセスの評価を行った。本研究で得られた主な結果を以下に総括する。

第 1 章は序論であり、近年の LSI の微細化を支える配線技術の流れと、広幅配線基板が注目されてきた昨今の背景について述べ、CMP の重要性と本研究の目的について述べた。

第 2 章では LSI のスケーリング則による微細化について触れた後、広幅配線基板を用いる SiP の有効性と重要性について SoC と比較検討した。また広幅配線基板形成法として知られるサブトラクティブ法について述べた。

第 3 章では CMP 技術の概要について、その構成系や理論を示した後、問題点について触れた。さらに広幅配線基板形成への CMP の適用についてその有用性と問題点、項研磨圧力での高速研磨 CMP の必要性について述べた後、経験的に評価されてきた CMP におけるディッシングのモデルについて示した。

第 4 章では、CMP のキーファクターを探るため、未だ明確にはなっていない CMP スラリー中での銅表面反応を評価した。ここでは、信頼できる銅の光学定数を分光エリブソメトリー解析 (SE) により導き出したのち、SE 解析により具体的な銅表面層構造の解析結果を示した。まず、過酸化水素水との反応では銅表面に CuO が生成され、グリシンが存在すると CuO がキレート化して溶出するというスラリー中のエッチャントによるエッチングのメカニズムを明らかにした。また、BTA が溶液中に存在すると、過酸化水素水とグリシンが存在していても BTA 皮膜を銅表面に形成していることを示した。このことから BTA 皮膜の研磨特性が CMP の特性を大きく左右するものであるということを明らかにした。

第 5 章では銅表面 BTA 皮膜の具体的な構造、防食性及び機械的な強度について評価した。その結果、BTA 単分子層の膜厚は 0.5nm であること、BTA 錯体層の最表面には単分子層が形成されること、BTA は酸化膜 CuO 層のすき間に入り込み Cu(II)BTA を形成することを示した。ここで特に重要な結果として、 $P \cdot v$ 積 (研磨圧力・線速度積)

が 5 ($\text{psi} \cdot \text{sec/cm}$) 近辺になると BTA 錯体が銅表面から脱離し始めるという臨界条件があることを明らかにした。この $P \cdot v$ 値は通常の CMP 条件である 240 という値に比べて非常に小さい。広幅配基板の CMP では凹部でもある程度の力がかかるために凹部の BTA 皮膜は簡単に研磨されてしまうことを示唆している。ディッシング低減のためにはトレンチの肩口（開口部）及び底部の研磨の抑制が要求され、より物理的強度の強い防食皮膜を銅表面に形成する必要があることを示した。

第 6 章では BTA に代わる強力な防食剤として MBT を CMP スラリーに用いることを提案し、MBT による銅表面防食皮膜の特徴について評価した。MBT は 50°C 以上の水溶液中で MBT 防食皮膜を形成し、その膜厚は 10~15nm 程の厚さであることを明らかにした。 $P \cdot v$ 積が 13.2 という条件下において BTA 皮膜と MBT 皮膜をそれぞれ 5 秒間研磨したところ、BTA 皮膜が 1.50nm 研磨されていたのに対し、MBT 皮膜は 0.64nm しか研磨されず、物理的に強固な膜質であることを明らかにした。しかしながら過酸化水素水と MBT 自体が反応して他の物質に変質してしまうことがわかり、MBT の特性を CMP に生かすため、過酸化水素水を用いずにリンゴ酸と MBT の混合スラリーで CMP を行うこと、MBT 皮膜を基板に先付けして CMP を行うことの二通りの方法を提案した。

第 7 章では広幅配線基板形成に必要な高速研磨を実現する一手法として、CMP スラリーに銅イオンを供給することにより過酸化水素水の分解反応を促進させ、エッチングレートを上昇させることを提案、評価した。硝酸銅イオンを供給することにより銅イオンを供給し、過酸化水素水濃度 2% のリンゴ酸混合水溶液で最も大きなエッチングレートの上昇を確認でき、pH 7 のこの溶液において $0.9 \mu\text{m/min}$ であったエッチングレートは $2.2 \mu\text{m/min}$ まで引き上げられた。銅表面では高濃度過水での密な酸化銅生成よりも低濃度過水による疎な酸化銅膜生成のほうがキレート剤により錯化、エッチングされやすいものと考えられる。

第 8 章では、MBT スラリーによる銅研磨レート、防食皮膜を先付けすることによる段差解消性及びディッシングに対する効果について調べた。過酸化水素水を含まないスラリーでは高研磨レートにはならないことが判り、化学的な官能基の置換等、過酸化水素水と MBT を共存させるスラリー構成の必要性が示唆された。また、過酸化水素水の分解を利用したスラリーでの研磨実験から、過酸化水素水（2%）とリンゴ酸（220mM）からなる pH 9 のスラリーにて $5.8 \mu\text{m/min}$ という本研究の目標研磨レートを超える研磨レートが得られた。この高研磨レートスラリーにおいて、予め MBT をアンモニア水に溶かしてアンモニアを配位させたものを加えて研磨することにより、研磨後の基板表面が鏡面となり、平坦度の高い研磨面が得られた。溶液中で MBT と過酸化水素水との反応が抑制されたためと思われる。また、皮膜の先付け基板の研磨実験では、MBT 皮膜を先付けすることにより、先付けしない基板よりも段差解消性が向上する結果が得られ、同じ条件にて BTA 皮膜の先付け基板を研磨した場合よりも配線溝底部でのディ

ッシング及び、配線溝肩口の研磨が抑制されていることも判った。MBT 先付け研磨の有効性が示された。

最後に第 9 章では、ディッシング部分を無電解銅めっきにより埋め戻すプロセスを評価した。340nm のディッシングのある基板を無電解銅めっき液に 10 分間浸漬させるだけで、配線幅 100 μm のトレンチが完全に埋め戻され、更に 600nm 程が絶縁膜のトップよりも高くなっていた。配線幅が細くなればローディング効果によりトレンチ中のめっき速度は増大するため、非常に短時間且つ簡便にディッシングを埋め戻すことができる。

以上、本研究で提案した、

- ① 研磨前に MBT 水溶液に基板を浸漬して MBT 皮膜を先付けする。
- ② 2%濃度の過水とリンゴ酸の混合溶液に、アンモニア水に溶かした MBT を混合させた後、pH9 のスラリー（研磨レート 5.8 $\mu\text{m}/\text{min}$ ）による CMP を行う。
- ③ 研磨後は無電解銅めっき液に浸漬する。

というプロセスにより、高速研磨で配線部における過剰研磨のない広幅配線基板が形成できることを示した。

本研究から得られた結果は、今後予想される様々なニーズの広幅配線基板形成に大いに寄与でき、SiP 並びに半導体産業の発展に貢献できると考えられる。

参考文献

- [1] 土肥俊郎、“半導体 CMP 技術”、工業調査会 (2001)
- [2] F. B. Kaufman, D. B. Thompson, R. E. Broadie, M. A. Jaso, W. L. Guthrie, D. J. Pierson, and M. B. Small: Chemical-Mechanical Polishing for Fabricating Patterned W Metal Feature as Chip Interconnects, J. Electrochem. Soc, 138, p.3460 (1991)
- [3] D. Edelstein, J. Heidenreich, R. Goldblatt, W. Cote, C. Uzoh, N. Lusting, P. Roper, T. McDevitt, W. Motsiff, A. Simon, J. Dukovic, R. Wachnik, H. Rathore, R. Schulz, L. Su, S. Luce and J. Slattery: Int. Electron Devices Meet. Technical Dig., p.773 (IEEE, New York, 1997)
- [4] S. Venkatesan, A. V. Gelatos, V. Misra, B. Smith, R. Islam, J. Cope, B. Wilson, D. Tuttle, R. Cardwell, S. Anderson, M. Angyal, R. Bajaj, C. Capasso, P. Crabtree, S. Das, J. Farkas, S. Filipiak, B. Fiordalice, M. Freeman, P. V Gilbert, M. Herric. A. Jain, H. Kawasaki, C. King, J. Klein, T. Lii, K. Reid, T. Saarenen, C. Simpson, T. Sparks, P. Tsuji, R. Venkatraman, D. watts, E. J. Weitzman, R. Woodruff, I. Yang, N. Bhat, G. Hamilton and Y. Yu: Int. Electron Devices Meet. Technical Dig., p.769 (IEEE, New York, 1997)
- [5] 赤沢隆、“SiP 技術の全て”、工業調査会、(2005)
- [6] 吉川公麿、応用物理、vol.68 (11)、p.1215 (1999)
- [7] R. H. Dennerd, F. H. Gaensslen, H-N. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous and A. R. Leblanc : IEEE J. Solid-State Circuits SC-9, p.256 (1974)
- [8] “ITRS ロードマップ 2006” URL :
<http://www.itrs.net/Links/2006Update/2006UpdateFinal.htm>
- [9] 檜山浩國、CMP 技術の基礎と事例講座シリーズ第 23 回 Low- k 配線モジュール対応の CMP 技術と材料、講演論文集 p.2-3-1 (2003 年、東京)

- [10] M. Kato, k.yoneda, S. nakano, S. kondo, N. Kobayashi, N. Matsuki, K. Matsushita, N. Ohara, A. Fukazawa, T. Ikegawa and T. Kimura, Proceeding of Advanced Metallization conference in 2005, p271 (MRS, 2006)
- [11] 永井洋之、前川薫、岩下光秋、松村誠、久保田和宏、日向邦彦、小久保輝一、塩田淳、服部雅幸、永野秀和、徳重克彦、小寺雅子、三島浩二、“E Bキュアを用いた 45nms 世代以降の SoD/Cu インテグレーション”、第 67 回半導体・集積回路技術シンポジウム講演論文集、p34 (2004)
- [12] 斎藤光男、“半導体技術の進歩とシステムオンチップ”、東芝レビュー、vol.57、1、p.38 (2002)
- [13] 小島東作、“プリント基板の基礎と応用” 森北出版、p.11 (2003)
- [14] F. W. Preston, J. Soc, Glass Tech., 11, p.214 (1927)
- [15] M. Hanazono, J. Amanokura and Y. Kamigata, MRS bull. vol. 27(10), p.772 (2002)
- [16] T. Saitoh, H. Nishizawa, J. Amanokura and M. Hanazono, Chemical mechanical planarization V, pp.176-183 (ECS, 2002)
- [17] 本間喜夫, “ダマシン配線のための CMP 技術”、光技術コンタクト、vol.38(2)、p102 (2000)
- [18] S. Blackumar, T. Haque and R. Kumar, Proc.of Pac-Rim int. conf. on Planarization CMP and its Application Technology, p.79 (2004)
- [19] R. M. A.Azzam and N. M. Bashara, “Ellopsomtry and Polarized light”, North Holland Publishing, Amsterdam (1989)
- [20] 藤原裕之、“分光エリプソメトリー” 丸善 (2003)
- [21] D. W. Marquardt, J. Soc. Ind. Appl. Math., 11, p.431(1963)
- [22] “WVASE32™” Users Manual” by J. A. Woollam Co., Inc. (1992)

- [23] H. J. Hageman, W. Gudat, and C. Kunz, *J. Opt. Soc. Am.* 65, p.742 (1975)
- [24] D. A. G. Bruggeman, *Ann. Phys. Leipzig*, 24, p.636 (1935)
- [25] G. E. Jelloson. Jr. and F. A. Modine: *Appl. Lett.*, 69, p.371 (1996)
- [26] In-kwon Kim, Young-Jae Kang, Yi-Koan Hong, Tae-Gon Kim and Jin- Goo Park, *Proc.of 2nd Pac-Rim int. conf. on Planarization CMP and its Application Technology*, pp.191-198 (2005)
- [27] R. F. Roberts, “X-Ray Photoelectron Spectroscopic, *J. of Electron Spectroscopy and related phenomena*, 4 , p.273 (1974)
- [28] International Chemical Safety Card
URL: <http://www.nihs.go.jp/ICSC/>
- [29] Edward D. Palik , “ Handbook of Optical Constants of Solids”, Academic Press, p.293 (1998)
- [30] 大木道則、大沢利昭 監修、田中元治、千原秀昭 編集、“化学大辞典” 東京化学同人 (1989)
- [31] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, “Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, Perkin-Elmer, Eden Prairie, (MN, 1992)
- [32] T. Yoshida, K. Sawamura and S. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, p.2908 (1979)
- [33] R. J. Fessenden, J. S. Fessenden 著、成田吉徳 訳、“基礎有機化学” 化学同人、 p.239 (1993)
- [34] 八木國夫、中野稔、二木鋭雄、島崎弘幸、“活性酸素”、医歯薬出版、p.7 (1987)
- [35] 森 勉、平成 16 年度 東京工業大学工学部 電子物理工学科 学士学位論文

- [36] A. Vaskelis, H. J. Norkus, G. Rozovskis, H. J. Vinkevicius, “New Methods of Electroless Plating and Direct Electroplating of Plastics” Trans IMF, 75(1), p.1 (1997)

本論文に関わる著者の発表論文リスト

(1) 学術雑誌等（紀要・論文集等も含む）に発表した論文及び著書（査読有り）

1. T. Saitoh, H. Nishizawa, J. Amanokura and M. Hanazono, “Ellipsometry Characterization of Copper Complex layers for Abrasive-Free Chemical Mechanical Polishing”, Chemical mechanical planarization V, pp.176-183 (ECS, 2002)
2. H. Nishizawa, Y. Tateyama and T. Saitoh, “Ellipsometry Characterization of Oxidized Copper Layers for Chemical Mechanical Polishing Process”, Thin Solid Films, 455-456C pp.491-494 (2004)
3. H. Nishizawa, O. Sugiura, Y. Matsumura, S. Haba and M. Hanazono, “An Analysis of Copper Surface Layers for Chemical-Mechanical Polishing Process with Spectroscopic Ellipsometry”, Proceeding of Advanced Metallization conference in 2005, Vol. V-21, pp.557-561 (MRS, 2006)
4. H. Nishizawa, O. Sugiura, Y. Matsumura, and M. Kinoshita, “Evaluation of MBT anticorrosive layers on Cu surface for Chemical-Mechanical Polishing Application”, Proceeding of Advanced Metallization Conference 2006（MRS, 2007, 3 月発行予定）
5. H. Nishizawa, O. Sugiura, Y. Matsumura, and M. Kinoshita, “Evaluation of MBT anticorrosive layers on Cu surface by Spectroscopic Ellipsometry”, JJAP regular paper (2007 採録決定)
6. H. Nishizawa, O. Sugiura, Y. Matsumura, and M. Kinoshita, “Evaluation of Cu Ion Effect to Cu Etching in CMP Slurry” JJAP brief communication (2007 採録決定)

(1)'学術雑誌等（紀要・論文集等も含む）に発表した論文及び著書（査読なし）

7. H. Nishizawa, O. Sugiura, Y. Matsumura, and M. Kinoshita, “Evaluation of MBT anticorrosive layers on Cu surface by Spectroscopic Ellipsometry”, Proceeding of PacRim-CMP 2005, pp.382-386 (2005)
8. 西澤 秀明、杉浦 修、松村 義之、木下 正治 「分光エリプソメトリーによる銅表面上メルカプトベンゾチアゾール皮膜の構造評価」 第 69 回半導体・集積回路技術シンポジウム論文集 pp.23-26

(2) 国際会議における発表 (査読有り)

1. O.H. Nishizawa, Y. Tateyama and T. Saitoh, “Ellipsometry Characterization of Oxidized Copper Layers for Chemical Mechanical Polishing Process”, The 3rd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry, ThP F48, Vienna, Austria, July 6th - 11th, 2003
2. O.T. Saitoh, H. Nishizawa, J. Amanokura and M. Hanazono, “Ellipsometry Characterization of Copper Complex layers for Abrasive-Free Chemical Mechanical Polishing”, Electrochemical Society 201st Meeting, 389, Philadelphia, USA, May 12th -17th, 2002
3. O.H. Nishizawa, O. Sugiura, Y. Matsumura, S. Haba and M. Hanazono, “An Analysis of Copper Surface Layers for Chemical-Mechanical Polishing Process with Spectroscopic Ellipsometry”, Advanced Metallization Conference 2005 15th Asian session, 7-18, Tokyo, Japan, Oct. 12th-14th, 2005
4. O.H. Nishizawa, O. Sugiura, Y. Matsumura, and M. Kinoshita, “Evaluation of MBT anticorrosive layers on Cu surface by Spectroscopic Ellipsometry”, The 2nd Pac-Rim International Conference on Planarization CMP and its Application Technology, P39, Seoul, Korea, Nov. 17th - 19th, 2005
5. O.H. Nishizawa, O. Sugiura, Y. Matsumura, and M. Kinoshita, “Evaluation of MBT Anticorrosive Layers on Cu Surface for Chemical-Mechanical Polishing Application”, Proceeding of Advanced Metallization Conference 2006, California, USA, 2006, Oct.17th-19th
6. O.H. Nishizawa, O. Sugiura, Y. Matsumura, and M. Kinoshita, “Evaluation of Cu Ion Effect to Cu Etching in CMP Slurry”, 2006 International Conference on Planarization/CMP Technology, California, USA, 2006, Oct. 12th-14th

(3) 国内学会・シンポジウム等における発表 (口頭)

1. O西澤 秀明、齊藤 忠、華園 雅信、天野倉 仁「分光エリプソメトリーによる CMP プロセスにおける銅錯体の解析」第 49 回応用物理学関係連合講演会 29p-F-15 (2002 年 3 月、東海大学)
2. O西澤 秀明、齊藤 忠「分光エリプソメトリーによる H₂O₂ 浸漬後の Cu 表面層の解析」第 63 回応用物理学会学術講演会 28p-ZG-18 (2002 年 9 月、新潟大学)
3. O西澤 秀明、齊藤 忠 「分光エリプソメトリーによる H₂O₂ 浸漬後の Cu 表面層の解析」第 50 回応用物理学関係連合講演会 25a-M-2 (2003 年 3 月、神奈川大学)

4. ○西澤 秀明、齊藤 忠 「分光エリプソメトリーによる CMP プロセスにおける銅表面反応層の解析」第 64 回応用物理学会学術講演会 1p-YB-18 (2003 年 9 月、福岡大学)
5. ○西澤 秀明、齊藤 忠 「分光エリプソメトリーによる CMP プロセスにおける銅表面反応層の解析」CMP 技術の基礎と実例講座シリーズ第 23 回 Low-k 配線モジュール対応の CMP 技術と材料 (後援：精密工学会「プラナリゼーション CMP とその応用技術専門委員会」、企画：松永正久 (東大名誉教授、CMP 委員会顧問)、主催：グローバルネット株式会社) (2003 年 10 月、プラザエフ、東京)
6. ○西澤 秀明、杉浦 修、華園 雅信、羽場 真一、松村 義之 「分光エリプソメトリーによる銅表面上 BTA 吸着構造の解析」第 65 回応用物理学会学術講演会 3a-M-8 (2004 年 9 月、東北学院大学)
7. ○西澤 秀明、杉浦 修、華園 雅信、羽場 真一、松村 義之 「過酸化水素水が及ぼす BTA 膜の吸着構造変化の解析」2004 年度精密工学会秋季大会 F64 (2004 年 9 月、島根大学)
8. ○西澤 秀明、杉浦 修、松村 義之、羽場 真一、華園 雅信、「銅表面からの BTA 脱離に関する検討」2005 年度精密工学会春季大会 J36 (2005 年 3 月、慶応大学)
9. ○西澤 秀明、杉浦 修、松村 義之、羽場 真一、華園 雅信、「分光エリプソメトリーによる銅表面上錯体構造の解析」第 52 回応用物理学関係連合講演会 31p-ZE-7 (2005 年 3 月、埼玉大学)
10. ○西澤 秀明、杉浦 修、松村 義之、羽場 真一、華園 雅信、「分光エリプソメトリーによる銅表面上メルカプトベンゾチアゾール皮膜の構造評価」第 66 回応用物理学会学術講演会 8p-A-9 (2005 年 9 月、徳島大学)
11. ○西澤 秀明、杉浦 修、松村 義之、木下 正治、「分光エリプソメトリーによる銅表面上メルカプトベンゾチアゾール皮膜の構造評価」第 69 回半導体・集積回路技術シンポジウム (2005 年 12 月、機械振興会館、東京)
12. ○西澤 秀明、杉浦 修、松村 義之、木下 正治、「分光エリプソメトリーによる銅表面上メルカプトベンゾチアゾール皮膜の構造評価(2)」第 53 回応用物理学関係連合講演会 24p-J-15 (2006 年 3 月、武蔵工業大学)
13. ○H. Nishizawa, O. Sugiura, Y. Matsumura, S. Haba and M. Hanazono, “An Analysis of Copper Surface Layers for Chemical-Mechanical Polishing Process with Spectroscopic Ellipsometry”, 21 世紀 COE 「フォトニクスナノデバイス集積工学」シンポジウム P-54 (2005 年 12 月、東京)

謝辞

本論文をまとめるにあたり、長期にわたり懇切なる御指導および御助言を頂きました千葉工業大学工学部 電気電子情報工学科、杉浦 修教授に謹んで感謝の意を表します。また、本論文に関して非常に有益な御討論、御助言を頂きました、東京工業大学量子ナノエレクトロニクス研究センター、小田 俊理教授、山田 明助教授、東京工業大学大学院 理工学研究科 電子物理工学専攻、古屋 一仁教授、水田 博助教授、宮本 恭幸助教授に深く感謝の意を表します。

本論文を作成するにあたり、メンター教員として適切な御指導、御助言を頂きました東京工業大学統合研究院 兼 精密工学研究所、益 一哉教授に深く感謝の意を表します。

本研究における SE 解析にあたり、こころよく御所有の装置を使用させていただきました、東京工業大学 大学院理工学研究科 電子物理工学専攻、小長井 誠教授に深く感謝の意を表します。

本研究に携わる機会を与えて下さった東京農工大学工学部、齊藤 忠名誉教授に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、研磨設備の使用及び研磨資材の提供及び共同研究としての研究援助に御協力頂いた、ニッタ・ハース株式会社に深く感謝致します。

本研究を進めるに際し、実際の研磨業界に即した御指導、御鞭撻を頂きました、ニッタ・ハース株式会社シニアバイスプレジデント、精密工学会 CMP 委員会副委員長 木下 正治博士、ニッタ・ハース株式会社、松村 義之氏に心より感謝いたします。

また、本論文に関する英語での投稿論文執筆にあたり、度々御助言を頂いた東京農工大学工学部 講師 **Marwan Damrin** 博士に深く感謝致します。

最後に、博士課程での 3 年間の研究生生活を有意義なものにして頂いた旧杉浦研究室の諸兄、電子物理工学専攻小長井・山田研究室の諸兄に感謝致します。

以上、記して、深く感謝の意を表する次第であります。