

ハイブリッド接合に向けた化学機械研磨中の金属腐食挙動の解析

Corrosion analysis in chemical mechanical polishing for hybrid bonding

岩田 知也、中山 航平、布施 淳也、蛸子 颯大、大西 洗輝、北川 颯人、井上 史大
Tomoya IWATA, Kohei NAKAYAMA, Junya FUSE, Sodai EBIKO, Koki ONISHI,
Hayato KITAGAWA, Fumihiko INOUE
横浜国立大学
Yokohama National University

Cu-Cu hybrid bonding is a promising alternative of solder bumps to achieve finer pitch and high alignment accuracy of die-to-wafer connection. Since this bonding surface is fabricated by damascene surfaces, CMP is one of the most important factors to define the bonding yield. Nano-scale surface topography control between Cu and dielectric layer is required. In this study, we investigated the *In-Situ* corrosion behavior of interconnect metal, barrier film, and dielectric layer in various evaluation methods, and discuss the optimization method of CMP for hybrid bonding.

1. 概要

三次元実装技術によるデバイス高集積化に期待が寄せられている。三次元実装において配線ピッチを微細化し、かつ高アライメント精度によってダイレベル接合を行うためには溶剤熱圧着では限界が近づいている。そのため、現在はマイクロバンプを使わない Cu-Cu ハイブリッド接合の採用が本格的に検討され始めている^{1,2)}。ハイブリッド接合は Fig.1 に示すように異種材料(Cu と絶縁膜)が同一平面上に存在するダマシ面同士をプラズマ洗浄で表面処理することにより接合する方法である^{3,4)}。この接合技術は、ダマシ面同士を接続するため、最終面を加工する化学機械研磨(CMP)技術がその接合の Yield を決める主な要因となる⁵⁾。特に Cu パッドと絶縁膜のナノレベル段差形状コントロールが必要とされる。接合面の加工は Fig.2 のようにめっきにより堆積された Cu を CMP によりある程度取り除き(Bulk Removal)、その後条件を変えて CMP を行い Ta のバリア膜まで研磨する(Cu CMP)。この時 Cu はバリア膜よりも研磨速度が速く、かつ Over Polish が必要なため、バリア面と比較し凹形状となる。最終的な接合面は Cu と Ta、SiO₂ との段差が 5 nm 以内になっている必要があり、バリア膜と絶縁膜をバリア研磨工程により同時に取り除かなくてはならない。この時、Cu、Ta、SiO₂ すべての研磨速度をコントロールし段差形状をナノレベルで揃える必要がある^{6,7)}。本研究では配線金属、バリア膜、絶縁膜のバリア CMP における研磨速度について表面の腐食状態を電気化学的側面などの評価方法を用いて評価し、狭ピッチハイブリッド接合に向けた CMP の最適化手法について議論する。

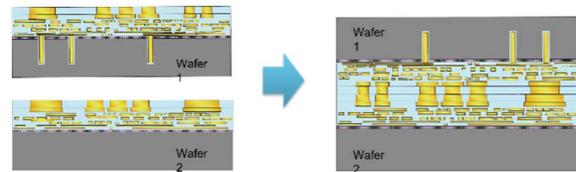


Fig.1 Schematic illustration of hybrid bonding

2. Cu, Ta の腐食挙動

2.1 CMP における表面腐食

CMP は金属表面を溶液により化学的に反応させることで研磨速度を制御することができる。一般的に Cu などの CMP ではスラリー中に酸化剤として過酸化水素(H₂O₂)を添加することで腐食速度を速めて研磨速度を制御している。しかし、ハイブリッド面では異種材料に対して同時に CMP を行うため、それぞれの金属での H₂O₂ 濃度に対する研磨速度の挙動について把握する必要がある。そのため Cu, Ta それぞれについてスラリー中の H₂O₂ 濃度を变化させた際の表面状態の変化について Linear Sweep Voltammetry(LSV)を行い腐食電位、腐食電流(腐食速度)を測定した。

2.2 サンプル準備と測定方法

測定には Si 基板上に Ta(7 nm), Cu(150 nm)をそれぞれ堆積させたサンプルを用いた。それぞれのサンプルについてスラリー中で LSV 測定を行った。スラリーは LK393C4 Cu Barrier Slurry を用い、添加した H₂O₂ 濃度による腐食挙動の違いについて測定した。Cu に関しては酸化剤の影響により表面状態が大きく変化することから H₂O₂ 濃度による変化についてより詳細に測定を行った。また、CMP 中の腐食挙動を明らかにする

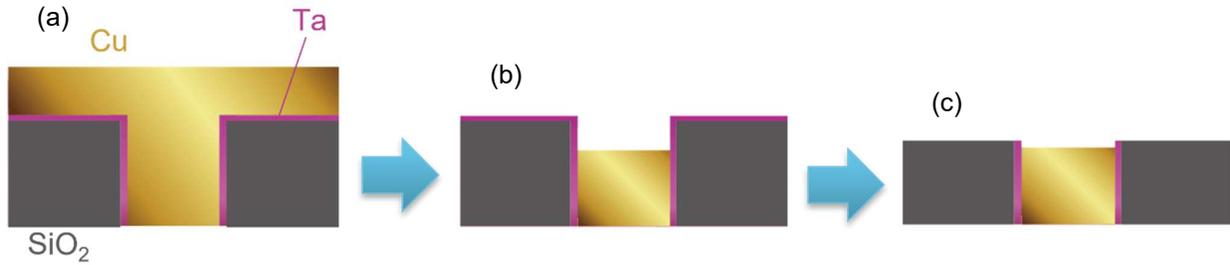


Fig.2 Schematic illustration of CMP (a) after Cu plating (b) after Cu CMP (c) after Ta/SiO₂ CMP

ために荷重を加えながらの測定も行った。これらの電気的な解析と実際の CMP により算出した研磨速度を比較してスラリーの組成による金属表面の化学変化が研磨速度へ与える影響について考察する。CMP に関しては他の測定と同じスラリーを使い、1 PSI の荷重で H₂O₂ の有無による変化を調べた。

3. 測定結果と考察

Fig.3 は Cu, Ta それぞれにおけるスラリー中で LSV を行った測定結果である。Fig.3 から H₂O₂ 濃度を 0.3% にすると Cu と Ta の腐食電位が近づくことが分かる。Ta は表面に不働態を形成するため H₂O₂ 濃度によって表面の酸化状態は大きく変化しない。一方、Cu では H₂O₂ をさらに添加すると表面の酸化状態(CuO, Cu₂O, Cu-chelate)が変わり、腐食電位が大きく変化する⁸⁾。そこで Cu に関して H₂O₂ 濃度による表面状態の変化についてさらに実験を行った。

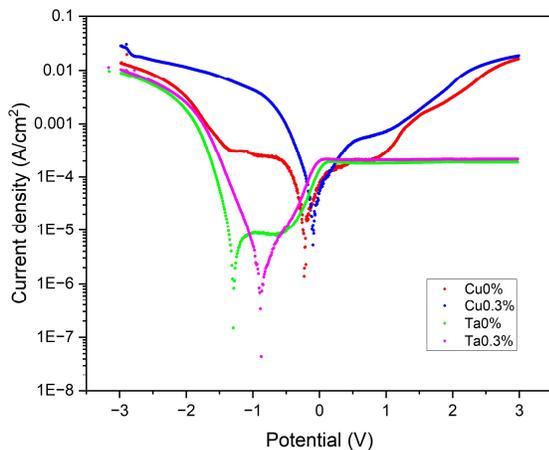


Fig.3 The tafel plots of Cu and Ta without polishing

Fig.4 は Cu における H₂O₂ 濃度と(a)腐食電位、(b)腐食電流密度(腐食速度)の関係を表している。Fig.4(a)より -0.10 V 付近で電位が一定になった後、0.13 V 付近で電位が一定となっている。Cu におけるプールベ図を

参考にするに電位が -0.10 V 付近ではスラリー中に含まれている benzotriazole(BTA)の影響により Cu 表面に保護膜(Cu 錯体)が形成されていると分かる⁹⁾。また、H₂O₂ を更に加えていくと酸化が進み Cu 表面が CuO へ変化したと推測できる¹⁰⁾。

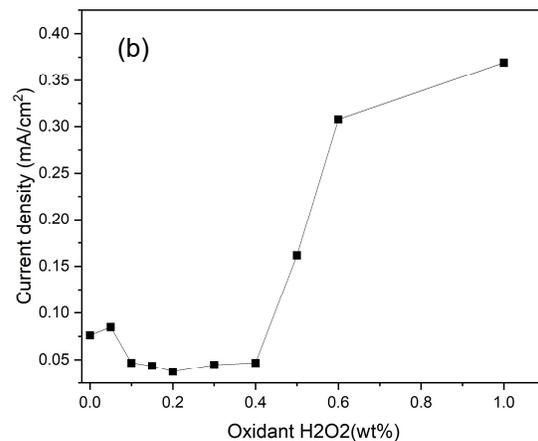
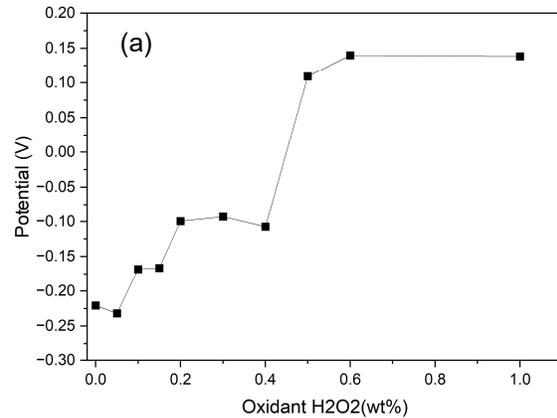


Fig4 Corrosion behavior in different concentration of H₂O₂ (a) corrosion potential (b) current density.

Fig.5 は Cu, Ta それぞれで 1 PSI の荷重を加えながら LSV 測定を行った結果を示している。Cu に関しては H₂O₂ を添加することにより腐食電位と腐食電流密度が貴な方向へと大きく移動した。H₂O₂ を添加した場合で

の腐食電位は約 0.1 V であり、Fig.4(a)よりこの時の Cu サンプルの表面は CuO であることが分かる。荷重を加えていない測定では H₂O₂ を 0.3% 添加した時、Cu サンプルの表面は BTA によって保護されていたが、CMP 中には H₂O₂ による腐食が促進されたといえる。一方、Ta に関しては H₂O₂ を添加したことによる影響は Cu と比較すると小さい。また、Fig.3 より H₂O₂ を添加していない場合では荷重を加えると Cu と Ta の腐食速度の差が小さくなっている。これは Ta 表面に形成されている不働態が研磨によって削られたことで金属 Ta が露出し、Ta サンプルの腐食速度が上昇したためである。

これらの電気化学測定の結果から CMP の際には H₂O₂ の添加により Cu と Ta の腐食挙動が離れていくことが分かる。したがって、ハイブリッド面における段差形状のコントロールには H₂O₂ を添加しない条件の方が適切だといえる。

実際に Cu, Ta サンプルについて CMP を行ったところ H₂O₂ を添加せずに測定した場合には研磨速度が Ta は 41 nm/min、Cu は 52 nm/min。H₂O₂ を 0.4% 添加した場合には Ta は 64 nm/min、Cu は 80 nm/min であった。SiO₂ に関しては H₂O₂ 濃度による研磨速度の違いはなく 65 nm/min ほどである。この結果から Cu サンプルの方が Ta サンプルよりも H₂O₂ の添加による研磨速度の上昇が大きく、Cu と Ta の研磨速度の差が大きくなるということが分かる。

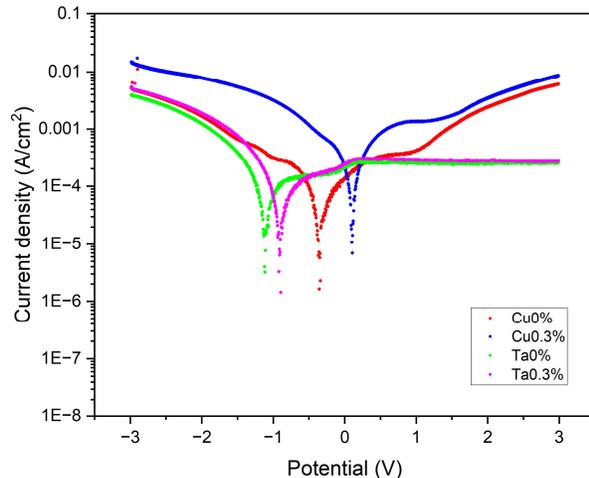


Fig.5 The tafel plots of Cu and Ta with polishing

これらの結果から H₂O₂ 濃度を高くしていくと Cu は表面状態が Cu, Cu-BTA, CuO へと変化していき研磨速度が速くなっていくと推測できる。一方で Ta では H₂O₂ の添加による表面状態の変化が Cu ほど大きく起こらな

いため研磨速度への影響は比較的小さいと言える。そのためハイブリッド面の平坦化に向け CMP でスラリー中に H₂O₂ を添加しない方が段差形状のコントロールに適していることが分かる。

4. まとめ

本研究ではハイブリッド面の平坦化に向けた CMP の最適化について配線金属(Cu)、バリア膜(Ta)、絶縁膜(SiO₂)における研磨速度を電気化学的な測定を用いて評価した。Cu に関しては酸化剤の H₂O₂ による影響で表面の酸化状態が大きく変化した。Ta は不働態の形成により H₂O₂ 添加による表面状態の変化が Cu よりも小さいことが分かった。また、実際に CMP を行った際、H₂O₂ を添加すると Cu サンプルの方が研磨速度の増大が顕著にあらわれ、Ta サンプルとの研磨速度の差が広がった。この結果から今回使用したスラリーでは酸化剤としての H₂O₂ を添加しない方が Cu と Ta の腐食速度が近く、ハイブリッド面の平坦化には適しているといえる。今後はパターンウエハを用いて CMP を行い、今回得られた結果と併せてハイブリッド面の平坦化に向けた CMP 条件の最適化を進める。

参考文献

- 1) A. Elsherbini, R. Vreeland, W. Brezinski, H. K. Niazi, Y. Shi, Q. Yu, Z. Qian, J. Xu, S. Liff, J. Swan, J. Yao, P. Liu, C. Pelto, S. Rami, A. Balankutty, P. Fischer, and B. Turkot: "Enabling Hybrid Bonding on Intel Process," IEDM 21 pp. 729-732, 2021
- 2) M. F. Chen, C. H. Tsai, T. Ku, W. C. Chiou, C. T. Wang, and D. Yu: "Low Temperature SoIC Bonding and Stacking Technology for 12-/16-Hi High Bandwidth Memory (HBM)," IEEE Transaction on electron device, Vol. 67, No. 12, 2020
- 3) Y. Kagawa, N. Fujii, K. Aoyagi, Y. Kobayashi, S. Nishi, N. Todaka, S. Takeshita, J. Taura, H. Takahashi, Y. Nishimura, K. Tatani, M. Kawamura, H. Nakayama, T. Nagano, K. Ohno, H. Iwamoto, S. Kadomura, and T. Hirayama: "Novel Stacked CMOS Image Sensor with Advanced Cu2Cu Hybrid Bonding," IEDM 16 pp.208-211, 2017
- 4) Y. Kagawa, N. Fujii, K. Aoyagi, Y. Kobayashi, S. Nishi, N. Todaka, S. Takeshita, J. Taura, H. Takahashi, Y. Nishimura, K. Tatani, M. Kawamura, H. Nakayama, T. Nagano, K. Ohno, H. Iwamoto, S. Kadomura, and T. Hirayama: "An Advanced CuCu Hybrid Bonding For Novel Stacked CMOS Image Sensor," 2018 IEEE 2nd Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (EDTM)

- 5) P. B. Zantye, A. Kumar, and A. K. Sikder: "Chemical mechanical planarization for microelectronics," *Materials Science and Engineering R* 45 pp. 89-220, 2004
- 6) F. Inoue, S. Iacovo, Z. E. Mekki, S. W. Kim, H. Struyf, and E. Beyne: "Area-Selective Electroless Deposition of Cu Hybrid Bonding," *IEEE DEVICE LETTERS* Vol. 42, Issue 12, pp. 1826-1829, 2021
- 7) E. Bayne, S. W. Kim, L. Peng, N. Heylen, J. D. Messemaker, O. Okudur, A. Phommahaxay, T. G. Kim, M. Stucci, D. Velenis, A. Miller, and G. Beyer: "Scalable, sub 2 μ m Pitch, Cu/SiCN to Cu/SiCN Hybrid Wafer-to-Wafer Bonding Technology," *IEDM* 17 pp. 729-732, 2017
- 8) S. D. Giri, and A. Sarkar: "Electrochemical Study of Bulk and Monolayer Copper in Alkaline Solution," *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (3) H252-H259 2016
- 9) THE CHEMICAL TIMES 2017 No.3(通巻 245 号) 関東化学株式会社 平成 29 年 7 月発行
- 10) J. Kim, D. Kwak, J. Park, T. Kubota, and T. Kim: "Effects of aging time in hydrogen peroxide-glycine-based Cu CMP slurry," *Materials Science in Semiconductor Processing* 140 (2022)

ハイブリッド接合表面形成過程における Cu 表面の評価

○中山航平¹, 岩田知也¹, 蛭子颯大¹, 井上史大¹ (横浜国立大学¹)

Characterization of Cu Surface for Hybrid Bonding Process
Kohei Nakayama,¹ Tomoya Iwata,¹ Sodai Ebiko,¹ and Fumihiko Inoue¹ (Yokohama National Univ.¹)

1. 目的

高配線密度チップレット集積の実現に向けた新たな垂直方向の接続手法としてハイブリッド接合に大きな期待が寄せられている。ハイブリッド接合は、ダマシン工程によって形成された面を化学機械研磨 (CMP) で平坦化した後、プラズマ表面処理により活性化し、熱や力を加えずに接合する方法である¹。この接合技術では、その特性上、接合面の原子レベルでの平坦化が必要であり、CMP 直後から接合までの Cu の状態を制御することが重要である。CMP 後表面には、スラリーに含まれる防食剤ベンゾトリアゾール (BTA) や有機残渣が堆積している。これらは信頼性に大きく影響するため、接合前に取り除く必要がある。そこで本研究では、簡易的な超純水 (DIW) による洗浄後にプラズマ表面活性化を行う手法を検討した。この手法では、酸系薬品洗浄と比較して、Cu 表面の平坦性を維持しながら BTA を取り除き、Fig. 1(b)に示すハイブリッド接合に適した 5nm 以下のステップに抑えることが可能であると考えられる²。

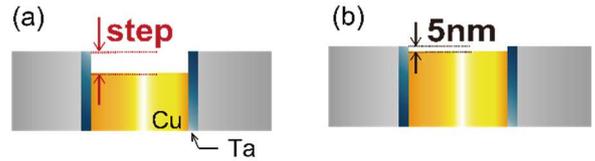


Fig. 1. Hybrid bonding surface (a) after chemical cleaning (b) after plasma activation.

2. 実験

300mm ウエハから切り出した Cu のクーポン試料をクエン酸濃度 5wt% 溶液に 1 分間浸漬させて、自然酸化膜を除去する前処理を行った。その後、スラリー (pH:10.28) に 3 分間浸漬させた Cu ウエハクーポン試料表面に N₂ プラズマ (50W) を 60s 照射した (SÜSS MicroTec, Germany)。プラズマ照射後の表面を X 線電子分光法 (XPS) で表面組成の測定を行った。また、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて表面粗さの測定を行った。

3. 結果および考察

プラズマによる表面活性化を行った Cu 表面を XPS と AFM で解析した。Fig. 2(a) は、N₂ プラズマ (50W) を 60s 照射する前と後の Cu 試料の N^{1s} スペクトルの XPS 測定結果である。N₂ プラズマ照射前には、[Cu-BTA]_n 結合を示す 399.7eV 付近にピーク値が表れている³。これは、スラリーに含まれている防食剤 BTA が Cu 表面に保護膜を形成したことを示している。一方で、N₂ プラズマ表面活性化後には、399.7eV のピーク値が消失している。これは、Cu 表面に堆積していた BTA 保護膜が N₂ プラズマにより除去されたことを示している。Fig. 2(b) は N₂ プラズマによる表面活性化後の Cu 表面の AFM 画像である。AFM による測定の結果、N₂ プラズマ表面活性化前の BTA により被覆されている表面粗さは 1.4nm、N₂ プラズマ表面活性化後の表面粗さは 0.9nm であった。ゆえに、N₂ プラズマによる表面活性化で表面粗さは増加しなかった。発表では CMP スラリーの電気化学解析、Cu 酸化膜の状態、薬液洗浄との比較結果を含めた総合的なハイブリッド接合表面形成過程における Cu 表面の評価結果を紹介する。

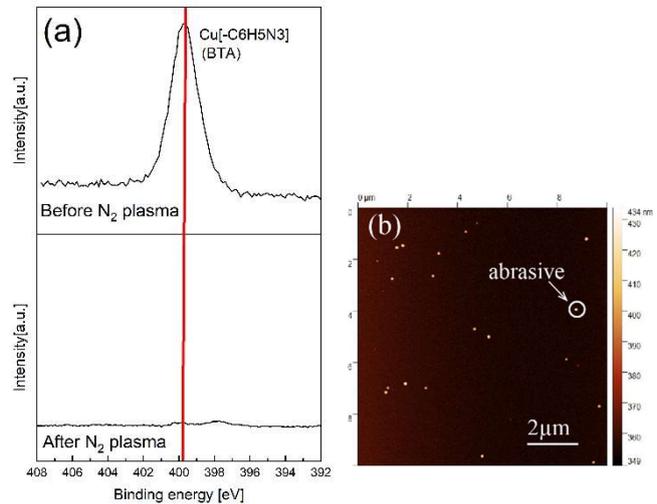


Fig. 2. (a) XPS energy spectrum of N^{1s} before and after N₂ plasma activation (b) AFM image of the copper coupon after N₂ plasma activation.

(1) F. Inoue, et al., "Area-Selective Electroless Deposition of Cu for Hybrid Bonding," in IEEE Electron Device Letters, vol. 42, no. 12, pp.1826-1829, 2021. (2) S. Dewilde, et al., "Optimization of Cu/SiCN CMP process for surface preparation targeting W2W hybrid bonding," Waferbond'22, 2022. (3) D. Yin et al., "Synergistic effect of composite complex agent on BTA removal in post CMP cleaning of copper interconnection," Materials Chemistry and Physics, vol.252, 2020.