

# 分子シミュレーションによるセリア/銅界面の反応経路解析

## Reaction Pathway Analysis of Ceria/Copper Interface by Molecular Simulation

日立製作所 (正) \*高橋 ひと美 レゾナック (非) 荒田 彰吾 レゾナック (正) 野村 理行

Hitomi Takahashi\*, Shogo Arata\*\*, Satoyuki Nomura\*\*

\*Hitachi, Ltd., \*\*Resonac Corporation

### 1. 緒言

化学機械研磨(CMP: Chemical Mechanical Polishing)は、半導体製造において、ウェハ表面を研磨し高精度に平坦化するプロセスである。ウェハの研磨は、水を溶媒とし、砥粒と添加剤を含むスラリーをウェハ表面に滴下しながら、研磨パッドをウェハに押し付け、摩擦させることで行われる。スラリーに含まれる砥粒や添加剤はウェハと化学反応することで機械的摩擦による研磨効果を増幅するため、砥粒や添加剤の組成を最適化することで、要求特性に応じたスラリーを提供できる。このことから、砥粒と添加剤、ウェハの化学反応を理解することで、スラリー設計の効率向上が可能と期待される。しかし、上記のように、CMPは化学反応と機械的摩擦とが組み合わさった複雑な現象であり、これがメカニズムの解明、さらにはスラリー開発の障壁となっていた。これに対し、近年では、分子シミュレーションを用いて研磨時の化学反応を可視化することで、CMP現象を解析できるようになってきた。本研究では、セリア砥粒を含むスラリーによる銅(Cu)の研磨を対象に、分子シミュレーションを適用した。一般的なCu研磨用スラリーでは、砥粒にシリカ、酸化剤に過酸化水素を含むスラリーが用いられ、過酸化水素により酸化されたCuが表面から除去されるメカニズムが推定されている[1-3]。ところが、酸化剤を含まない場合でも、砥粒にセリアを用いることで、セリアとCuとの摩擦によりCuが酸化されることが内部での実験結果から示唆されている。セリア砥粒とCuとの相互作用によりCu表面が酸化されたと推定されるが、その反応経路は明らかでない。以上より、本講演では、スラリー設計の効率向上にむけて、分子シミュレーションを用いて明らかにした、セリアによるCu酸化反応の主反応経路を報告する。

### 2. 計算方法

セリアとCuとの反応を抽出する目的で、第一原理分子動力学(FPMD: First-principles molecular dynamics)法を適用した。また、Nudged Elastic Band法[4]を用いて、抽出した素反応のエネルギー変化を求めた。全ての計算には、オープンソースのQuantum ESPRESSO[5,6]を用いた。汎関数として、Perdew-Burke-Ernzerhof交換相関汎関数[7]を用いた。

MDシミュレーションモデルは、Fig. 1(a)セリアとCuとから構成される単純なモデル(以下、モデルAと記す)を用いてCuとセリアとの相互作用を確認した後、よりスラリー中の環境に近いFig. 1(b)セリア、Cu、水とが接するモデル(以下、モデルBと記す)を用いて、セリアとCuとの間での反応に対する水の影響を評価した。Cu表面には、最安定面であるCu(111)に1原子分段差があるモデルを採用した。これは、段差を付けることで、モデルBにてセリア、Cu、水の全てが接する配座とするためである。また、セリアには最安定面であるCeO<sub>2</sub>(111)を用い、セリアに荷重とせん断を印加することによって摩擦現象を模擬した。温度を300K、タイムステップを1fsとした。また、MDシミュレーションによって抽出した化学反応について、Fig. 1(c)に示すシミュレーションモデルを用いて反応の活性化エネルギーを求めた。計算負荷低減のため、CuにはWulff construction [8]により作成したクラスターモデルを用い、CeO<sub>2</sub>(111)と接近させることでセリア砥粒とCu表面との界面をモデル化した。なお、本講演では、Cu原子の酸化を、Cu原子が正に帯電し、かつCu-O結合を生成した状態と定義した。

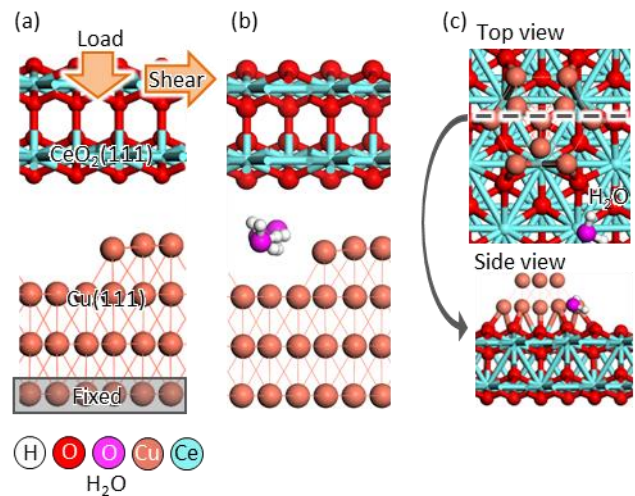


Fig. 1 (a) MD simulation model for the interface between CeO<sub>2</sub>(111) and Cu(111), (b) MD simulation model adding three H<sub>2</sub>O molecules to the model A, and (c) Model for calculating activation energy for the reactions observed in MD simulations.

### 3. 結果と考察

モデルA、BのMDシミュレーション結果をFig. 2(a), (b)に示す。モデルAでは、シミュレーションの最終ステップにて、セリアとCuとの間でCe-O-Cu結合が生成していた。このとき、Cuはセリアから受ける圧力とせん断によって変形し、最表面のCu原子はセリアとの化学結合を保持しながらせん断方向に移動した。モデルBのシミュレーション結果からも、モデルAと同様Ce-O-Cu結合が生成したことを確認した。加えて、水分子由来のH原子がセリアのO原子と結合することで水分子が解離し、OHイオンが生成した。このOHイオンは、Cu原子との間で2つのCu-O結

合を生成した。このように、モデル B では、セリアとの間での Cu-O 結合に加え、水由来の OH イオンとの間で Cu-O 結合を生成した。以上より、MD シミュレーションからは、セリアと Cu との間で Ce-O-Cu 結合を生成した後、2 種類の挙動を確認した。1 つめは、最表面の Cu 原子が Ce-O-Cu 結合を保持しながらせん断方向に移動したことである。2 つめは、セリア表面で水が解離することで生成した OH イオンが、最表面の Cu 原子と Cu-O 結合を形成した反応である。なお、図示はしないが、Ce-O-Cu 結合を形成した Cu 原子の電荷は平均で +0.12 e 増大した。これより、Cu 原子はセリアとの結合形成によって正に帯電したと推定する。

MD シミュレーションに基づき抽出した 2 種類の素反応に対してエネルギー変化を計算した結果を Fig. 2(c) に示す。グラフの縦軸はエネルギー、横軸は反応座標であり、横軸を右に進むほど反応が進行していることを示す。セリアと Cu とが接触することで Ce-O-Cu 結合を生成した構造を始状態とし、始状態のエネルギーをゼロとしてエネルギーを表示した。図中の反応 A はモデル A の結果に対応しており、Ce-O-Cu 結合を有する Cu 原子 1 つがセリアとの結合を保持しながら Cu 表面を移動する反応である。反応 A では、Cu 原子がセリア表面を移動する過程で遷移状態(TS-A)を有し、183 kJ/mol の活性化エネルギーを示した。反応 B は Fig. 1 モデル B の結果に対応しており、Ce-O-Cu 結合を有する Cu 原子 1 つが、セリア表面での水分子の解離により生成した OH イオンと Cu-O 結合を生成した反応である。反応 B は、水分子が解離することで OH イオンが生成する過程(TS-B(1))と、OH イオンが Cu 原子と Cu-O 結合を形成する過程(TS-B(2))とで 1 つずつ遷移状態を有した。TS-B(1) と TS-B(2) との比較から、より高い活性化エネルギーである 49 kJ/mol を有する TS-B(2) が律速段階であるとわかった。また、反応 A と B とを比較すると、反応 B の律速段階である TS-B(2) の方が活性化エネルギーが低かった。これより、Ce-O-Cu 結合を生成し正に帯電した Cu 原子は、水との間で Cu-O 結合を生成する反応により酸化されやすいと推定する。

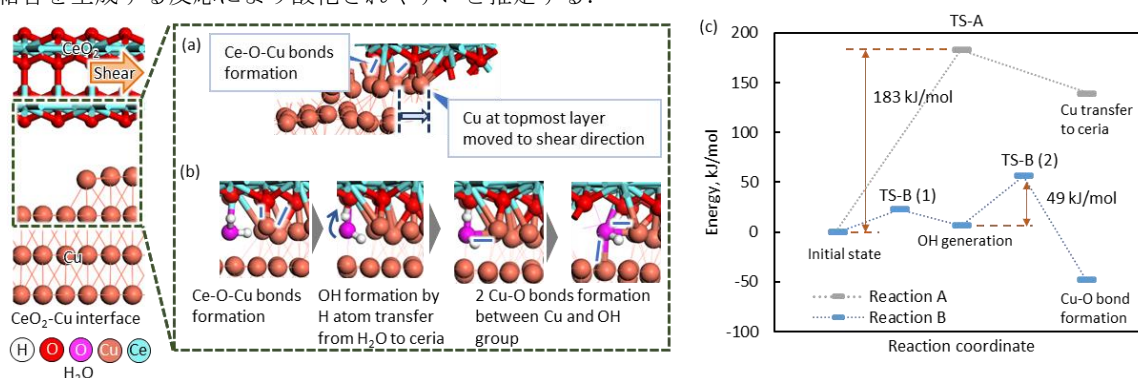


Fig. 2 Reaction dynamics of Cu oxidation obtained by MD simulations: (a) Ce-O-Cu bond formation and Cu movement to the shear direction in model A, (b) Ce-O-Cu bond formation, H<sub>2</sub>O dissociation to form OH ion, and Cu-O bonds formation between Cu atoms and OH ion in model B. (c) Energy diagram for the reaction A and B.

#### 4. 結論

スラリー設計の効率向上にむけて、セリアが Cu を酸化する反応を対象に、MD シミュレーションで抽出した反応を第一原理計算で定量化することで、主反応経路を推定した。結果から、セリアと Cu との間で Ce-O-Cu 結合が形成されることで Cu 原子が正に帯電した後、セリア表面で水分子が解離することで生成した OH イオンと Cu とが Cu-O 結合を形成する反応により Cu 酸化が進行すると推定した。講演では、より詳細な Cu 酸化プロセスについて報告する。

#### 文献

- [1] Kawaguchi, K. et al., "Atomistic Mechanisms of Chemical Mechanical Polishing of a Cu Surface in Aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Tight-Binding Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations," *Appl. Mater. Interfaces*, 8, 2016 11830–11841.
- [2] Guo, X. et al., "Atomistic Mechanisms of Cu CMP in Aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Molecular Dynamics Simulations Using ReaxFF Reactive Force Field," *Comput. Mater. Sci.*, 155, July, 2018 476–482.
- [3] Takahashi, H., Nomura, S., "Effects of Hydrogen Peroxide on Chemical Mechanical Polishing of Copper Surface: Exploration of Reaction Pathways with Molecular Dynamics Simulation and Activation Energies Calculation," *Tribol. Online*, 19, 3, 2024 194–208.
- [4] Henkelman, G., Jónsson, H., "Improved Tangent Estimate in The Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points," *J. Chem. Phys.*, 113, 22, 2000 9978–9985.
- [5] Giannozzi, P. et al., "QUANTUM ESPRESSO: A Modular and Open-Source Software Project for Quantum Simulations of Materials," *J. Phys. Condens. Matter*, 21, 39, 2009 395502.
- [6] Giannozzi, P. et al., "Advanced Capabilities for Materials Modelling with Quantum ESPRESSO," *J. Phys. Condens. Matter*, 29, 46, 2017 465901.
- [7] Perdew, J.P. et al., "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, 77, 18, 1996 3865–3868.
- [8] Rahm, J., Erhart, P., "WulffPack: A Python package for Wulff constructions," *J. Open Source Softw.*, 5, 45, 2020 1944.