

表面分析手法によるCMP工程の総合的評価 ～ TOF-SIMS による評価を中心に～

筑波事業所 古田 倫明

1 はじめに

近年、ULSI（超大規模集積回路）の高集積化および高速化を実現するため、配線の微細化や配線構造の多層化への要求はますます高まってきている。この要求に応えるべく、メタル配線材料については従来のAlにとって代わり抵抗率の低く融点の高いCuを利用する動きが活発になってきている¹⁾。メタル配線の形成法としてはこれまでエッチング法が採用されていたが、Cuはエッチング加工が極めて難しい材料であること等の理由から、最近ではCu配線の形成にはダマシン法が採用されてきている。ダマシン法には配線段差がなくなり表面の平坦化が実現しやすくなるメリットがあり、デバイスの信頼性の向上に繋がる。そのため、ダマシン法はCuを配線材料に用いた多層配線構造を構築するのに現在もっとも適した配線技術であるといえる。ダマシン法の工程は絶縁膜（SiO₂等）に配線溝を形成、バリアメタル材料（Ta等）および配線材料の配線溝への埋め込み、化学的機械的研磨（CMP：Chemical Mechanical Polishing）による平坦化の3段階に分けることができる（図1）。これらの工程のうち、CMPによる平坦化が特に重要な工程であると考えられており、CMPに用いられるスラリー（研磨剤）、研磨パッド、洗浄液の性能等が配線の‘でき’を大きく左右する²⁾。

当社は過去に、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）およびX

線光電子分光分析法（XPS）により配線パターンのないウェーハを用いてCMP工程を評価し、スラリー中に含まれる保護膜形成剤であるベンゾトリアゾール（BTA）がTaN、SiN、SiO₂有機系Low-k等の膜材料には残留せず、配線Cuにのみ選択的に付着すること、BTAが付着していることによってCuの表面酸化が抑制されることを確認した³⁾⁻⁵⁾。今回、実試料により近いものでCMP工程を評価するために、配線パターン付きウェーハを用いて、TOF-SIMSを中心とする表面分析手法でCMP工程の総合的評価を試みた。

その結果、TOF-SIMSにより、保護膜形成剤の付着評価、研磨屑の残留評価、ディッシング・エロージョン等の形状評価の3つの評価が1回の測定で可能であることが確認されたので、その事例を中心に紹介する。

2 表面分析手法について⁶⁾

表面分析は、試料表面にプローブと呼ばれる電子・原子（イオン）・光（X線）を照射し、表面から発生する信号（電子・原子・光）を検出することによって表面の元素分析・状態分析等をおこなう手法である。表面分析手法

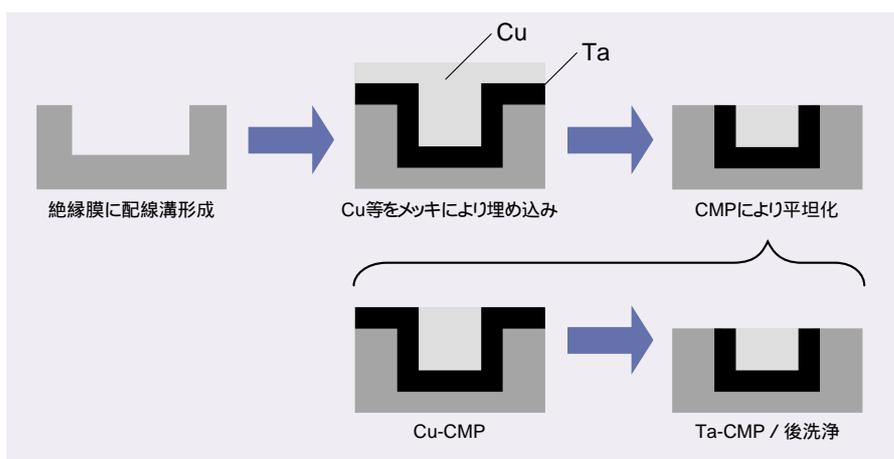
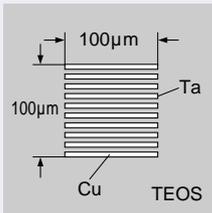


図1 ダマシン法の概略図

表1 さまざまな表面分析手法

手法	プローブ	検出信号	特徴	定量性	CMP評価例
飛行時間型二次イオン質量分析法 TOF-SIMS	イオン	イオン (分子、フラグメントイオン)	化学組成分析 マッピング		・残留スラリー 成分の評価
二次イオン質量分析法 SIMS	イオン	イオン (元素、クラスターイオン)	深さ方向分析 高感度		・絶縁膜中の残留Cu イオンの定量評価
X線光電子分光分析法 XPS / ESCA	X線	光電子	化学状態分析 深さ方向分析		・配線材料の酸化 状態評価
オージェ電子分光分析法 AES	電子	オージェ電子	微小部分分析 深さ方向分析		・残留パーティクル の評価
透過型電子顕微鏡 TEM	電子	電子	高倍率 (～数100万倍)	--	・ディッシング、 エロージョン、 リセス等の形状 評価
走査型電子顕微鏡 SEM	電子	電子	低倍率 (～10万倍)	--	
原子間力顕微鏡 AFM	探針	原子間力	微小凹凸評価	--	



Cu占有率	100%	80%	50%	20%
Cu配線幅(μm)	(100)	4.0	2.5	1.0
TEOS幅(μm)		1.0	2.5	4.0

図2 配線パターン部の模式図および配線幅

にはいくつか存在するが、それぞれの手法によって分析の目的が異なる。CMP工程の評価において有用と思われる主な表面分析手法を表1に示す。これらの表面分析手法を組み合わせることによってCMP工程の総合的評価が可能であると考えられる⁷⁾。

今回のCMP工程の評価において中心となる表面分析手法であるTOF-SIMSは、試料表面にGaイオン(1次イオン)を照射し、発生したイオン(2次イオン)を質量分析する手法であり、極表面に存在する物質の定性評価に特に威力を発揮する。

3 CMP工程の評価事例

3.1 試料

評価試料として、Cu(配線材料)、Ta(バリアメタル材料)、テトラエチルオルトシリケート(TEOS:絶縁膜材料)の3種類の膜材料からなる配線パターン付きウェーハを用いた。Cu配線幅の異なる4種類の配線パターン部の模式図を図2に示す。この配線パターン付きウェーハについてCu-CMPおよびTa-CMPによる平坦化、続いて後洗浄を実施した。今回CMP工程で用いられたスラリーには、保護膜形成剤としてCu-CMPおよびTa-CMPともそれぞれBTA誘導体が含まれている。図3にBTAの分子構造を示す。

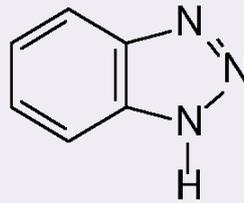


図3 ベンゾトリアゾール(BTA)の分子構造

3.2 スラリー中の保護膜形成剤の付着評価

3.2.1 保護膜形成剤の膜選択付着性と酸化抑制効果

今回の評価はまずCMPをおこなったCu、Ta、TEOSそれぞれの配線パターンなしウェーハを用いてTOF-SIMSにより保護膜形成剤の付着評価を、更に保護膜形成剤が付着していた膜材料についてはXPSにより酸化抑制効果の確認をおこなった。3種類の配線パターンなしウェーハについて、TOF-SIMSにより得られたイオンマススペクトルを図4に示す。図4より、Cu-CMPおよびTa-CMPで用いられている保護膜形成剤であるBTA誘導体は分子イオンとしては検出されず、フラグメントイオンである $C_6H_4N_3^-$ (m/z 118)がCu膜で強く検出され、Ta膜

およびTEOS膜からは(下地由来のイオンが検出されただけで)BTA誘導体の分子イオンおよびフラグメントイオンともほとんど検出されなかった。このことから、保護膜形成剤はCuに選択的に付着することが確認され

た。また、BTA誘導体が分子イオンとして検出されずフラグメントイオンである $C_6H_4N_3^-$ で検出されたことから、BTA誘導体はBTAの化学構造でCuに付着するということが示唆された。保護膜形成剤の付着が確認されたCu膜について、XPSによりCu表面の酸化状態を確認したところ前回同様酸化抑制効果が確認された。

上記評価以外にも、Cu-CMPとTa-CMPそれぞれに含まれるスラリー成分が異なれば、例えばTa-CMP後のCu膜から検出されたフラグメントイオンを確認することで、Cu-CMPとTa-CMPのどちらの保護膜形成剤が主にCuに付着しているかを評価することも可能であると思われる。

3.2.2 Cu配線パターン上の保護膜形成剤の評価

前項の配線パターンなしウェーハの評価より、保護膜形成剤のCu膜への膜選択付着性およびCuの表面酸化抑制効果が確認できた。この結果より、複雑な配線パターンでもCuに付着した保護膜形成剤の評価が可能であるこ

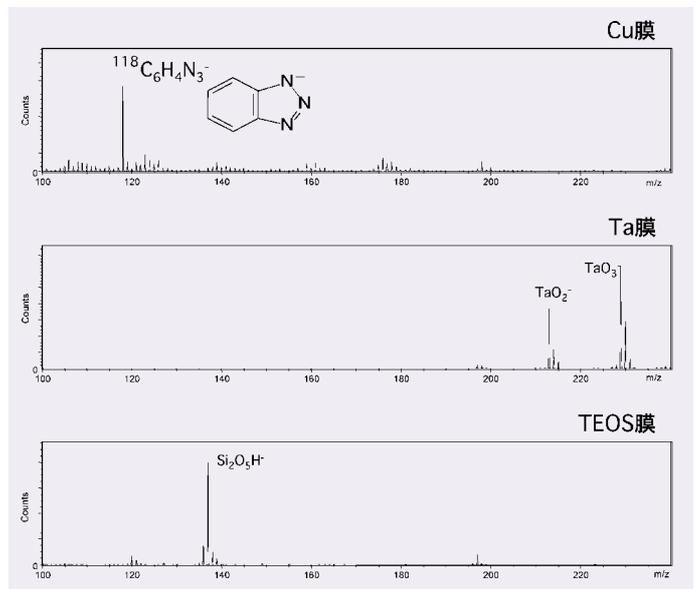


図4 CMP後のNegativeイオンマススペクトル(配線パターンなし)

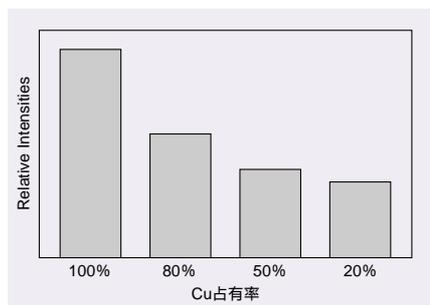


図5 C₆H₄N₃⁺のイオン相対強度

とが予想される。そこで、前述した配線パターン付きウェーハを用いて、Cu配線に付着した保護膜形成剤の評価をTOF-SIMSでおこなった。得られたイオンマススペクトルより保護膜形成剤由来イオンとしてはTa-CMPの際にCuに付着したBTA誘導体のフラグメントイオンであるC₆H₄N₃⁺ (m/z118) が強く検出された。次に、Cu配線幅に対するCuに付着した保護膜形成剤の付着量の比較評価を試みた。TOF-SIMSによる量的評価は、検出イオンカウントに対してそのイオンが付着している基板由来のイオンカウントで規格化することによって可能となる。Cu配線上の保護膜形成剤の付着量の比較評価は、保護膜形成剤由来イオン(C₆H₄N₃⁺)をCuイオンカウントで規格化し、イオン相対強度を算出することで可能となる。Cu配線幅に対するC₆H₄N₃⁺相対強度をグラフ化したものを図5に示す。図5より、同じCMP工程をおこなったウェーハにおいて、Cu占有率が小さいほどC₆H₄N₃⁺相対強度が小さくなっていった。この結果より、Cu配線幅が狭いほど保護膜形成剤はCu配線に付着しにくくなる可能性が考えられる。この結果の解釈については、配線幅の密集した部分で発生しやすいエロージョン等の形状不良(3.4を参照)の影響によりTa-CMPの保護膜形成剤の付着したCuが削れた結

果、付着量が少なく評価された等の様々な可能性等が考えられる。今後、この現象については更なる調査が必要であると思われる。

3.3 研磨屑の残留評価検討

スラリー中の研磨砥粒や研磨パッド・配線材料のクズはCMP後洗浄において完全に除去しないと歩留まり低下に繋がる。例えば、パーティクルとなる研磨砥粒が残留するとパターン欠陥を、配線材料の研磨クズ由来であるCu(イオン)が絶縁膜上に残留していると電流リークを引き起こす原因となる⁸⁾。そのため、研磨砥粒、研磨屑の残留評価も非常に重要であると思われる。

今回、TOF-SIMSにより研磨屑の残留評価を検討した。TOF-SIMSで検出されるCuイオンは、配線膜由来であるか研磨クズ由来であるかの区別が困難である。そこで、同一ウェーハにおいて同元素の2次イオン検出感度が等しく、配線からのみCuイオンが検出されると仮定すると、Cu占有率100%のCuイオンカウント比を1としたとき、Cu占有率が80%、50%、20%でのCuイオンカウント比の値はそれぞれ0.8、0.5、0.2となる筈である。

しかし、実際のCuイオンの検出カウント比の値はこれらの値より大きい(表2)。これらの値が実際のCu配線以外から検出されたCuイオン(研磨屑等)の量を反映しているかどうかは判断できないが、例えば残留Cuイオンにより引き起こされるショートの数的指標になる可能性はあると思われる。

3.4 ディッシング、エロージョン等の形状評価

IC素子の段差は、微細化を実現する上では是非とも解決しなければならない問題である。しかし、膜材料により‘硬さ’が異なるため、必ずしも完璧な平坦性は保てない。代表的な形状不良としてCuだけが皿状に削れてしまうディッシングや、配線が密集した部分でCuおよび絶縁膜等が削れ全体的に膜減りしてしまうエロージョンがある(図6)。ディッシング、エロージョン等の形状不良は配線抵抗や誘電率を劣化させる原因となるため、形状評価もパーティクル・金属イオンの残留評価とならんで非常に重要であると思われる⁹⁾。形状評価は段差計や原子間力顕微鏡(AFM)、走査型電子顕微鏡(SEM)等によりおこなうことが可能

表2 Cuイオンの由来検討

Cu占有率	100%	80%	50%	20%
Cuカウント / 100%Cuカウント	1	0.9	0.6	0.3
理想値	1	0.8	0.5	0.2

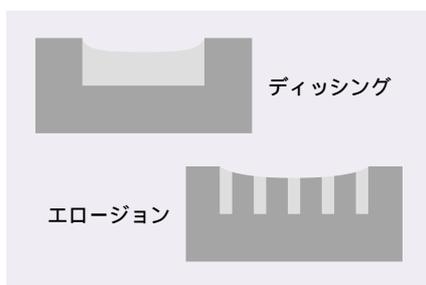


図6 ディッシングおよびエロージョン

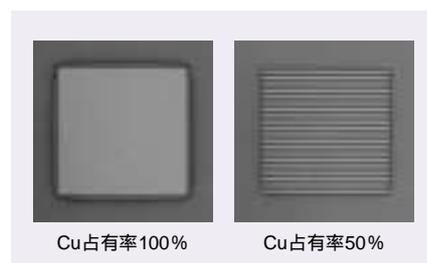


図7 Cu-CMP後の配線パターン部の光学顕微鏡写真

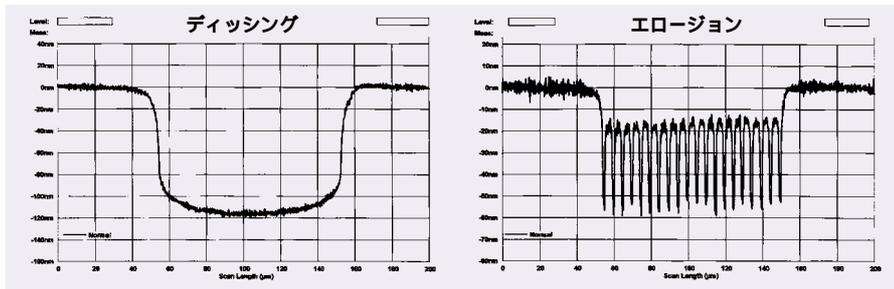


図8 段差計によるディッシングおよびエロージョンの評価例

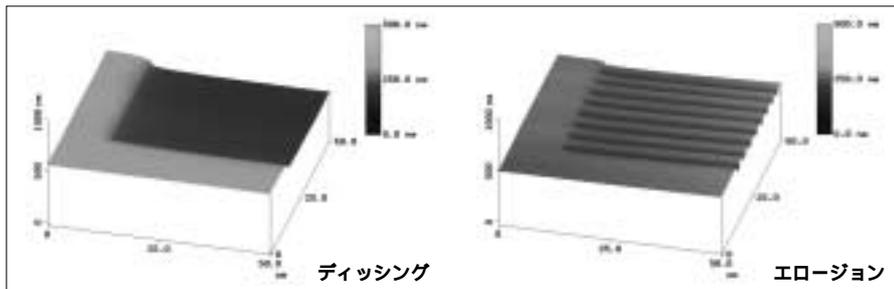


図9 AFMによるディッシングおよびエロージョンの評価例

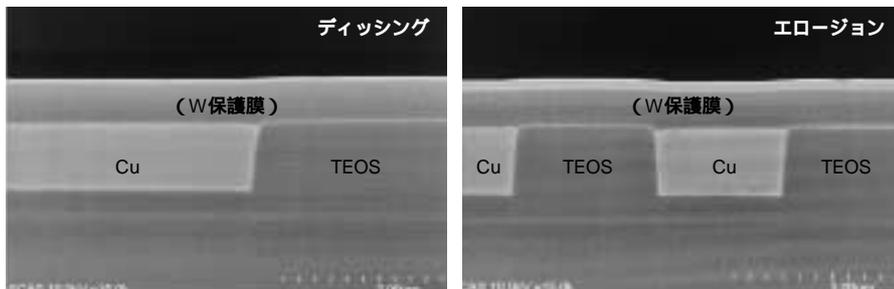


図10 SEMによるディッシングおよびエロージョンの評価例



図11 TOF-SIMSによるディッシング評価例

である。Cu-CMP直後の配線パターン付きウェーハ（図7に光学顕微鏡写真）について評価した事例を図8，9，10にそれぞれ示す。段差計による評価は簡便かつ大まかな定量評価が，AFMによる評価は詳細な形状および定量評価が，SEMによる評価は断面方向からの形状評価がそれぞれ可能である。これらの結果から，Cu-CMPのみで既にディッシング，エロージョンが起きていることが確認された。これらの分

析手法以外にもTOF-SIMSによるマッピング測定で，表面側からではあるがTEOS由来であるSi⁺がTa膜下から現れている様子が確認できた（図11）。ここで，図11の各2次イオンマッピングにおいて色が明るいほど2次イオンが多く検出されたことを意味している。図7の光学顕微鏡写真では膜の色でしか判断できないが，事前情報（膜材料等）さえあれば場合によってはTOF-SIMSによるマッピング測定をお

こなうことで形状不良が確認できる可能性が考えられる。

4 おわりに

CMP工程の評価としてTOF-SIMSによる1回の測定で，保護膜形成剤の付着評価，研磨屑の残留評価，ディッシング・エロージョン等の形状評価の3つの可能性があることが確認された。また，様々な表面分析手法を組み合わせることで，CMP工程の総合的な評価が可能であると考えられる。今後，CMP工程の総合的な評価はlow-k膜等の新しい膜材料の採用や65nmノードの開発に向けてますます重要になってくるものと思われる⁹⁾。

文 献

- 1) Cu量産へのカウントダウン，月刊Semiconductor World，Vol.12，137-142（1998）
- 2) 宮嶋基守：メタルCMPの現状と動向，応用物理，Vol.68，No.11，1243-1246（1999）
- 3) 三木武，西亜紀子：表面分析によるCu-CMP工程の評価，SCAS NEWS 2001-，7-10（2001）
- 4) 福井芳治：CMP工程の薬液汚染を徹底解明早期立ち上げと低コスト化に有効，Electronic Journal，Vol.，96-97（2001）
- 5) 中津和弘：0.13 μm時代の多層配線分析完成短TAT・高レベルで解析結果を提供，Electronic Journal，Vol.，102-103（2002）
- 6) 例えば，大西孝治，堀池靖浩，吉原一統：固体表面分析，，講談社サイエンティフィック等
- 7) 竹田菊男：半導体製造プロセスにおける分析・評価技術，月刊トライボロジ，36-37（1999.11）
- 8) CMP膜で変わる後洗浄レシピ，月刊Semiconductor World，Vol.10，61-72（1998）
- 9) ポスト100nmを目指すCMP技術の進展，月刊Semiconductor World，Vol.2，58-64（2003）



古田 倫明
（ふるた ともあき）
筑波事業所