

表面分析によるCu-CMP工程の評価

筑波事業所 三木 武
西 亜紀子

1 はじめに

IT革命という言葉に代表されるように、情報通信分野の発展は目覚ましく、今日私たちは多くの情報を瞬時に得ることができるようになった。これには情報処理機能の中核を担う超大規模集積回路（Ultra-Large Scale Integrated Circuits：ULSI）の進化が大きく関わっている¹⁾。半導体デバイスは付加価値の高いシステムLSIを達成するために高集積化、高速化が求められており、それには新しい配線材料、絶縁膜が欠かせない。なかでも低抵抗を有するCuは、配線材料として注目を浴びている。化学的機械研磨（Chemical Mechanical Polishing：CMP）やその後洗浄はCu配線形成になくてはならないプロセスであり、CMPに用いられるスラリー、洗浄液の性能は配線形成を大きく左右する。

ここではスラリーや洗浄液そのものを分析するのではなく、CMPや後洗浄を行ったウェーハの表面を解析

することからCMP工程の評価を試みた事例を紹介する。

初めにCu-CMP、後洗浄工程に求められている課題、最近の傾向を述べる。

2 Cu-CMP工程

2.1 Cu配線

Cu配線はデュアルダマシン法で形成される²⁾。デュアルダマシン法は配線溝と配線孔を一度に作成した後、メッキ法等によってCuを埋め込む方法である。この後、余分なCuをいかに除去し、かつ表面を平坦化するかがポイントである。CMPはスラリー中の薬液の化学的作用により表面に反応物層を形成させ、その反応物層をスラリーの砥粒とパッドにより機械的作用で研磨して、余分なCuを除去する。このようにして図1のような配線構造が完成される。

2.2 スラリー

CMPは平坦化技術として広く取り

入れられており、中でもスラリーの性能がCMPの質を決定するといっても過言ではない。スラリーは以下に示す事項を要求されている³⁾。

- 高速な研磨速度
- スクラッチフリー
- ディッシング、エロージョンが少ない
- Cuの腐食、変質がない
- 後洗浄性がよい
- 廃液処理が容易
- 取り扱いが容易（安定性がよい）

Cu配線にスクラッチ（加工傷）が生じると内部に微量な金属屑が入り込んで配線が断線してしまう危険がある。ディッシングとは配線Cuが過剰に研磨され皿状にくぼむこと、エロージョンとはCuとCuの間の層間絶縁膜が過剰に研磨されることである。研磨速度が速く、平坦に研磨されなければならないことはもちろんである。

重要なのは他の配線材料に比べてCuは腐食が進みやすいということである。そのため防錆剤が用いられる。中でもベンゾトリアゾール（BTA）（図2）はCuの防錆剤としてよく知られており、スラリーに添加される⁴⁾（表1）。反面BTAは水に対する溶解性が低く、生分解性も悪いため使用量を削減する傾向にあり、代替品の検討も盛んに行われている。

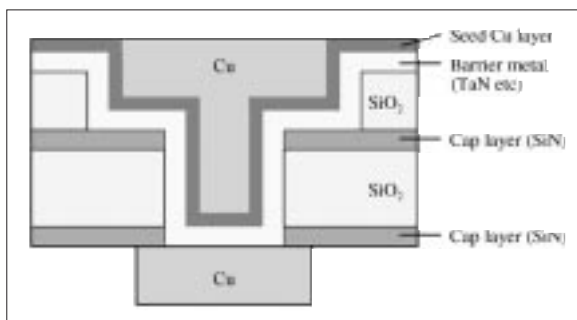


図1 デュアルダマシン法で形成したCu配線構造

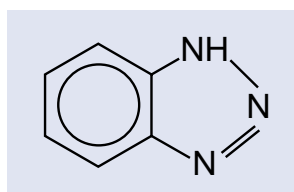


図2 BTAの分子構造式

表1 メタルCMPのスラリー組成例

基本Chemicals		砥粒	酸化剤	保護膜形成剤
無機酸系	硝酸, 硝酸鉄	アルミナ, シリカ	(H ₂ O ₂)	ベンゾトリアゾール (BTA)
無機アルカリ系	アンモニア		K ₃ Fe(CN) ₆ , NaClO ₃	
有機系	グリシン, キナルジン酸		H ₂ O ₂	

2.3 後洗浄液

後洗浄液はCMPで削ったCuやその他の汚染原因になる物質を取り除き、むき出しになる配線Cuを保護しなければならない。そのため次のような要

表2 Cu-CMP後洗浄の使用薬液例

除去対象	使用薬液
Al ₂ O ₃ , SiO ₂ (他 パッド層など パーティクル)	DIウォーター + スクラブ(メガソニック)
	電解イオン水 + スクラブ
	添加剤入りアルカリ洗浄液
CuO _x (他 Fe, K, Caなど 金属イオン)	希フッ酸
	有機酸

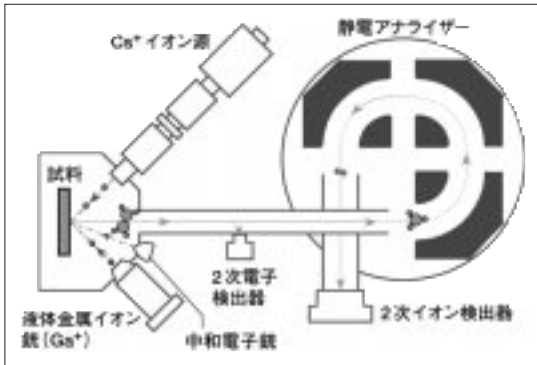


図3 TOF-SIMSの装置概略図

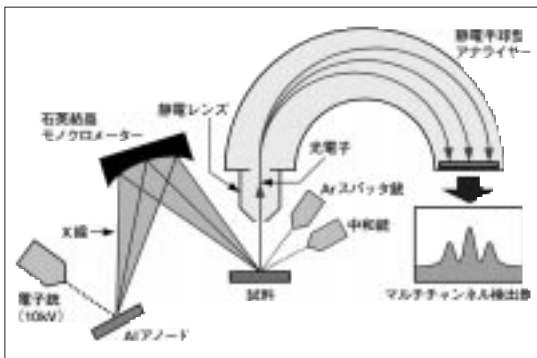


図4 XPSの装置概略図

求事項を達成しなければならない。

パーティクル, イオン性不純物を除去する。

配線Cuを腐食しない。

バリアメタル, 層間絶縁膜をエッチングしない。

パーティクルには, スラリーの砥粒, 研磨された配線Cuやパッドの研磨屑, イオン性不純物はCuとスラリー中の添加剤によりできた錯イオンなどが挙げられる。従来パーティクルの除去にはアンモニア水が用いられ, イオン性不純物除去にはフッ酸が用いられてきた。

しかしCuはアンモニア水やフッ酸により腐食されるので, 全く異なる洗浄液が必要である。また廃液処理

が容易で環境への負荷が低いことも求められており, 洗浄液として電解イオン水, オゾン水や有機酸, Cuの腐食を抑制したアルカリ性洗浄液等が開発されている^{5) 6) 7) 8)} (表2)。

3 測定方法

3.1 表面分析という手法

Cu-CMPプロセスの確立, スラリー, 後洗浄液の開発には, 実際のプロセスでウェーハ表面に残留する添加剤や, 配線Cuの腐食を把握することが重要であると思われる。飛行時間型2次イオン質量分析法 (Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS), X線光電子分光分析法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) によるウェーハ極表面の測定は, 添加剤の残留, およびCu表面の酸化状態の変化を把握するのに威力を発揮する。

3.2 測定原理

TOF-SIMSではウェーハにGaイオンを照射し, 発生したイオンを検出することにより, 極表面に存在する物質のマススペクトルを得る。分子量, スペクトルパターンから化合物を推定する (図3)。XPSではウェーハに数keVの軟X線 (アルミニウムK線やマグネシウムK線など) を照射し, 光電効果によってウェーハ表面から発生した光電子の運動エネルギー

を測定する。得られた光電子の結合エネルギー値からウェーハ表面に存在している元素を同定し, 結合エネルギー値の微妙なシフトから化学結合状態を推定することができる (図4)。

4 防錆剤の評価事例

4.1 濃度変化

BTAの濃度を変えた洗浄条件で3種の試料を作成し (図5), 処理方法の違いによるBTAの付着状況を調べた。

図6のスペクトルはTOF-SIMS測定の結果である。BTAがCu膜上に存在していることが確認できる。TOF-SIMSでは得られたイオンの強度を基板由来のイオンで規格化し, 相対強度として比較する。図7はBTA由来

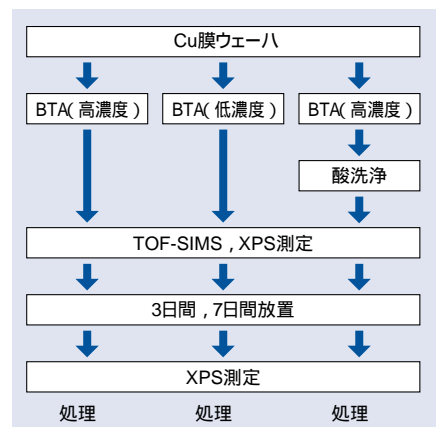


図5 試料調製フロー

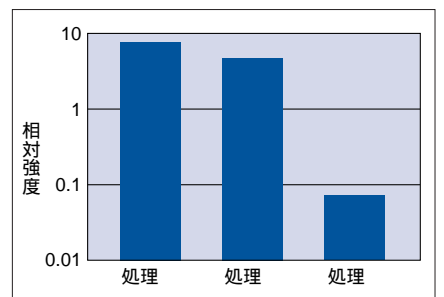


図7 (C₆H₄N₃)₂Cu 相対強度グラフ

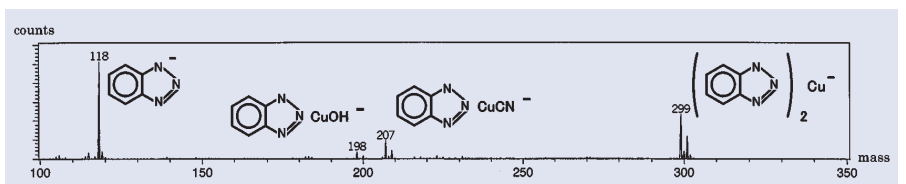


図6 Cu膜ウェーハのマススペクトル

フラグメントイオン ($m/z=299$) の強度をCuの強度で規格化したグラフである。低濃度でも高濃度の場合と同程度の高い強度でBTAが検出されている。BTAで処理したウェーハをさらに酸で洗浄することにより、BTA由来フラグメントイオンの強度が弱くなり、BTA-Cu膜が除去されていることが示唆される。こうした評価によって洗浄液中の最適BTA濃度、及びBTAを除去する場合の条件検討に役立つものと思われる。

4.2 経時変化

4.1で処理した3種類の試料について、時間経過によるCuの酸化状態をXPSで調べた。

ワイドスキャン測定ではCu, C, O, Nが検出されている。Nが検出されたことによりCu膜上にBTAが残留していることがXPSの測定結果からも明らかとなった(図8)。また、TOF-

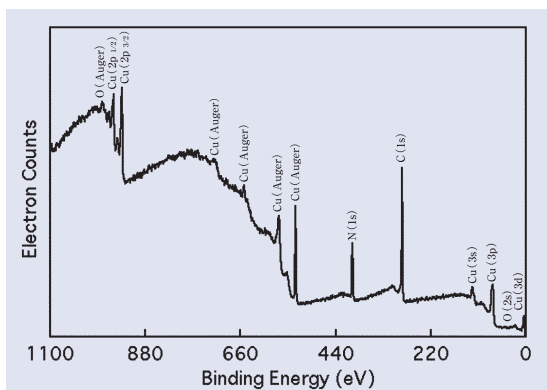


図8 Cu-CMP後洗浄したCu表面のワイドスキャンスペクトル

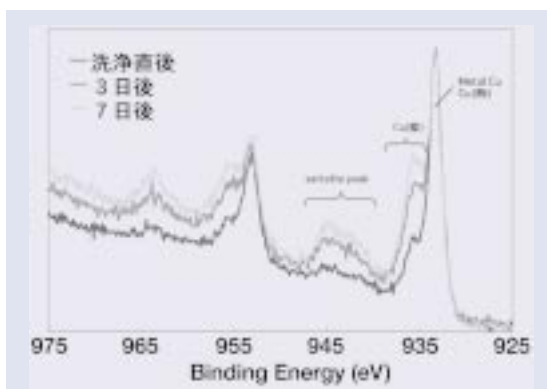


図9 Cu-CMP後洗浄したCu表面のCu (2p) ナロースキャンスペクトル

SIMSでBTAの付着が少ないと判明した試料(処理)のCu (2p) ナロースキャンスペクトルを図9に示す。洗浄からの日数が経過するにつれてCuOなど+2価のCuに由来するピーク強度が増加していることが確認できる。さらにサテライトピーク(+2価のCu化合物が存在する時に特徴的に検出される)の強度も時間経過とともに強くなっていく様子も分かる。このことからBTAの付着の少ない試料(処理)では洗浄後の時間経過により、Cu表面で徐々に酸化が進行していることが示唆される。

Cu₂Oなど+1価のCuは0価とほぼ一致した結合エネルギー値にピークが検出されるため、0価および+1価のCu比率を合計したものをCu (Metal)、+2価のCu比率をCu (Oxide)とし、時間経過とCu (Oxide) / Cu (Metal) 値の変化を調べた。図10より、処理 や処理 では洗浄から1週間経過してもCu (Oxide) / Cu (Metal) 値がさほど変化しないことが確認された。しかし、処理 では日数が経過するにつれCu (Oxide) / Cu (Metal) 値が大きく増加し、Cuの酸化の進行が著しいことが分かる。⁹⁾

4.3 その他の材料への影響

BTAはCuの酸化防止として有効である。しかし、実際の工程においてはバリアメタル、キャップ膜、層間絶縁膜へ影響を及ぼさないことも重要である。バリアメタル、キャップ膜、層間絶縁膜に用いられるTaN, SiN, SiO₂, 有機系Low-k

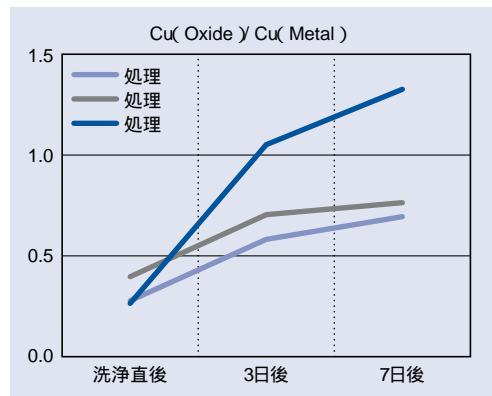


図10 Cu状態比率の経時変化

膜を成膜したウェーハ表面をBTA添加水溶液にて洗浄し、BTAの残留の有無についてTOF-SIMSにて調べた。結果を図11~14に示す。

各ウェーハからはBTA由来のフラグメントイオンは検出されず、膜由来のフラグメントイオンのみが検出された。このことからBTAはバリアメタル等には残留せず配線Cuにのみ選択的に付着し、酸化を防止することが明らかとなった。

TOF-SIMSでは、スラリーや後洗浄液の添加剤のうち、実際にウェーハ上に残留するものを把握することが可能であり、XPSではCMPや後洗浄でのCuの酸化状態を把握することが出来る。

またこれらの手法を組み合わせることにより添加剤濃度、処理時間(経過時間)など処理に関与する最適な条件を選定するのにも有効であると思われる。

4.4 市販防錆剤の評価

防錆剤は半導体分野に限らない。鉄鋼、自動車部品、家電部品など各種金属部品の製造にも使用されている。市販されている防錆剤を用いて、図15の手順で、試料を調製し、TOF-SIMS, XPSにて測定を行った。

TOF-SIMSで得られたNegativeイオンマススペクトルは図8と同様

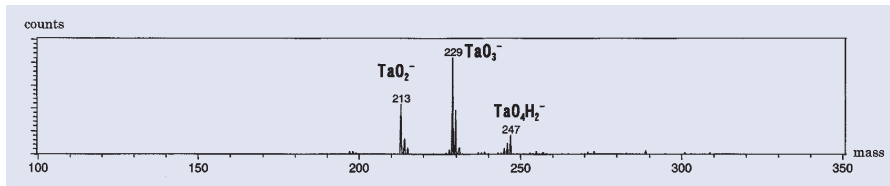


図11 TaN膜ウェーハのマススペクトル

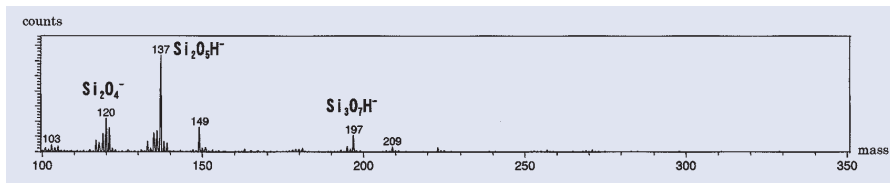


図12 SiN膜ウェーハのマススペクトル

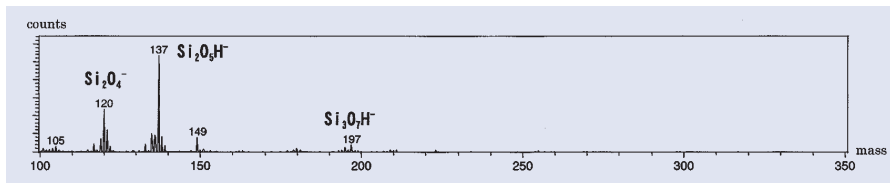


図13 SiO₂膜ウェーハのマススペクトル

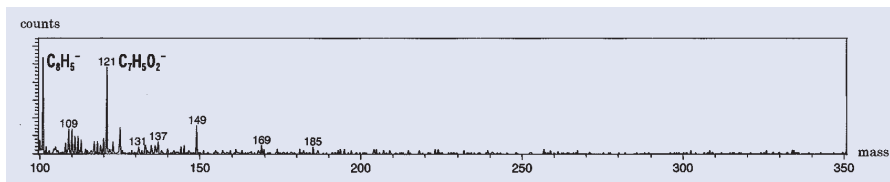


図14 有機系Low-k膜ウェーハのマススペクトル

であり、 $m/z=118$ にBTA由来のフラグメントイオンが検出された。このことからこの防錆剤にはBTAが含まれていることが分かる。

XPSで得られたCu(2p)ナローキャンスペクトルから、洗浄から10日間経過してもCuOなど酸化物由来のピークがほとんど増加しないことが確認され、酸化防止効果があることが分かる¹⁰⁾(図16)。

5 おわりに

半導体分野CMP工程に用いられるスラリー、後洗浄液には様々な添加剤が含まれ、複雑な作用で研磨、平坦化が行われている。薬液そのものの分析のみではなく、プロセスの開発として

TOF-SIMS, XPS分析を用いることにより、処理条件の最適化や、確保できるプロセスマージンの決定に有効であると思われる。

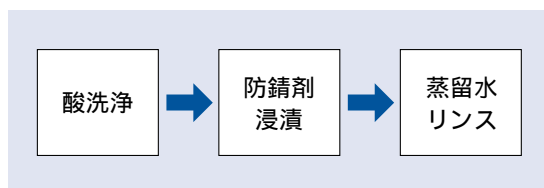


図15 試料調製フロー

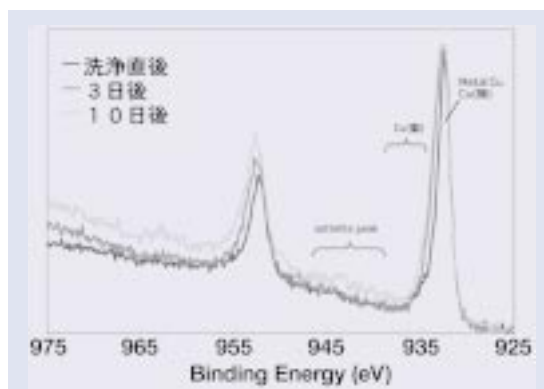


図16 市販防錆剤で洗浄したCu表面のCu(2p)ナローキャンスペクトル

またその他の工業分野でも添加剤評価や、表面状態評価としてこのような表面分析手法は威力を発揮するものと考えられる。

文献

- 1) 吉川公磨：ULSIの微細化と多層配線技術への課題，応用物理，Vol.68，No.11，1215-1225，(1999)
- 2) 川根利昭：Cu量産へのカウントダウン，月刊Semiconductor World，Vol.12，137-142，(1998)
- 3) 野中幹男，原成利：各社のCMP用スラリー，電子材料，Vol.5，58-60，(2000)
- 4) 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)
- 5) 川根利昭：Cu-CMP後洗浄，月刊Semiconductor World，Vol.10，70-72，(1998)
- 6) H.Aoki, S.Yamasaki, N.Aoto：“Post-Metal-CMP Cleaning Using Oxalic Acid”，SSDM '98，A-7-7 (1998.9)
- 7) 平尾和宏：半導体洗浄の技術動向，月刊トライボロジ，Vol.11，34-35 (1999)
- 8) 南雅一：Cu-CMP後洗浄技術と装置，Electronic Journal，Vol.2，75-76，(2001)
- 9) 三木武，小野和人：社内資料，(2000)
- 10) 三木武，西垂紀子，佐渡学：社内資料，(2000)



三木 武
(みき たけし)
筑波事業所



西垂紀子
(にし あきこ)
筑波事業所