法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-07-30

枚葉回転湿式技術による半導体表面処理に関 する研究

木下, 圭 / KINOSHITA, Kei

(開始ページ / Start Page) 1 (終了ページ / End Page) 218 (発行年 / Year) 2015-03-24 (学位授与番号 / Degree Number) 32675乙第216号 (学位授与年月日 / Date of Granted) 2015-03-24 (学位名 / Degree Name) 博士(工学) (学位授与機関 / Degree Grantor) 法政大学(Hosei University) (URL) https://doi.org/10.15002/00011060

博士(工学)学位論文

枚葉回転湿式技術による半導体表面処理に関する研究

Research on High Quality Single Wafer Wet Processing for Semiconductor Surfaces

2015年3月

木下 圭

Kei KINOSHITA

法政大学審査学位論文

論文要旨

最先端半導体素子の高速化、微細化により、より高機能な半導体製造技術の開発が 強く求められている。

半導体基板湿式処理技術は、半導体製造全工程数で4割近い工程を占めるにもかかわ らず、これまで技術開発に最も保守的であると言われてきた。しかし、この分野でも技術 の高機能化が急速に押し進められている。その一環として、様々な新材料に対してエッチ ングの均一性、表面の洗浄度、乾燥状態の優れた性能を得ることが可能な枚葉回転湿式処 理技術に注目が大きく集まっている。すなわち、長年慣れ親しんできた浸漬湿式処理技術 から枚葉回転湿式処理技術への移行が近年急速に進み始めている。

しかし、枚葉回転湿式処理技術の歴史はまだ浅く、高い処理性能を有しているにも かかわらず、利点が有効に活用されていないのが現状である。更に、近年の高性能・高機 能半導体素子の開発には、新規材料の採用が積極的に行われており、新規材料に対応した 枚葉回転湿式処理技術の早急な開発が強く求められている。

本論文は、そのような要求に対応するため、枚葉回転湿式処理の半導体表面処理に ついて考察し、様々な工程への応用を可能とする新たな手法の開発を行った一連の研究成 果をまとめたものである。

第1章では、湿式処理技術の最新動向と本研究のそれぞれの課題についての背景と目 的を述べる。

第2章では、本研究で使用した枚葉回転湿式処理装置の原理と構成の詳細について述べる。

第3章では、枚葉回転湿式処理によるエッチング技術の開発と得られた結果について 述べている。第1節では、裏面研磨処理により導入された欠陥層を枚葉回転湿式処理によ り除去することで、半導体素子の電気的特性に大きな影響を及ぼす少数キャリアライフタ イムを改善でき、素子特性を大きく向上できることを明らかにする。第2節では、半導体 基板の化学機械式研磨(Chemical Mechanical Polishing: CMP)技術による膜平坦化処理工程 での新たな改善技術を提案する。膜堆積後の不均一な膜厚分布を枚葉回転湿式処理により 均一化し、膜の堆積分布に左右されることなく CMP による平坦化を向上できる技術を明 らかにする。

1

第4章では、枚葉回転湿式処理による表面洗浄技術の開発と理論的考察を述べる。第1 節では、微粒子および金属汚染の高機能除去技術の開発成果を示す。第1項では、アンモ ニア過酸化水素水混合薬液(Ammonia Peroxide Mixture: APM)による窒化物微粒子除去で の微粒子の離脱及び、再付着の機構を考察し、微粒子洗浄における再付着抑制の重要性を 明らかにする。更に微粒子の再付着を媒体境界層厚さの制御により抑制できることを述べ る。第2項では、パターン剥離を伴わない新しい超音波洗浄技術の開発について述べる。 高周波数を用いた超音波の振舞いについて材料による音響エネルギーの違いを考察し、パ ターン剥離を抑制する材料の最適化を行った。さらに新しく開発した超音波洗浄技術を用 い、超音波プレートとウェハ間の距離の効果および、洗浄液中への酸素添加の効果を見出 し、微小パターンを剥離させることなく、粒径 65 mm以上の窒化物微細窒化粒子を高効率 で除去できることを明らかにする。第3項では、薬液による微粒子離脱のメカニズムを考 察し、そのメカニズムに基づいた電気化学的な働きかけによる新たな洗浄方法を提案する。 パターン剥離および、下層膜のエッチングを伴わない洗浄方法を低出力の超音波と希釈 APM、pH12 を有する強アルカリイオン水による併用処理を実現した。第4項では、薬液 による基板のエッチングや物理的力に頼らず、これまで困難であると思われていた DIW

(De-Ionized Water) だけによる新しい微粒子洗浄方法を提案し、低コストで環境にやさし い洗浄技術を提案する。更に第 5 項では、ウェハ裏面および端面に汚染した Pt を効率的 に除去、洗浄できる新しい処理法について述べる。塩酸と硝酸を個別にウェハ上に供給、 ウェハ上で直接王水を生成し、塩化ニトロシルや塩素の強腐食性ガスの生成を極力抑制す ることにより、生産装置の劣化の進行を防止でき、且つ Pt などのイオン化傾向の低い金 属を効率的に除去可能な技術を明らかにする。

第4章の第2節では、銅ダマシン配線技術の銅膜堆積工程での枚葉回転湿式処理による前処理効果について述べる。第1項では、電解めっき法による銅膜の堆積前に銅シード 層表面の湿式前処理を行うことで銅膜の初期核を均一に生成でき、HARC(High Aspect Ratio Contact)内の極薄銅膜の抵抗を大幅に低減できる技術を明らかにする。第2項では、 銅膜のリセス形成にておいて、キャップ層として用いられる無電解めっき法による CoWP 膜の堆積工程で、枚葉回転湿式処理による前処理を行うことにより、CoWP 膜との高密着 性および、低接触抵抗を実現できる理想的な形状制御および表面状態制御ができるエッチ ング技術を明らかにする。更に、層間絶縁膜との高選択比洗浄技術を提案する。

2

第4章の第3節では、粗水面における乾燥技術の性能向上を目的として開発したイソ プロピルアルコール(Isopropyl Alcohol: IPA)を用いたウォーターマークが発生しない乾燥 技術について述べる。IPA が有する低い表面張力と高い揮発性を利用して、ウォーターマ ークが発生しない乾燥技術を提案する。

さらに第5章では、回転乾式処理と回転湿式処理を融合した次世代に求められる新し い枚葉回転湿式処理技術を提案する。SOM (Sulfuric Ozone Mixture) 或いは SPM (Sulfuric Peroxide Mixture)を用いた枚葉回転湿式処理だけでは除去が非常に困難な高注入量、高エ ネルギーでイオン注入されたレジスト膜を、大気圧高周波誘導結合プラズマを用いた乾式 処理と硫酸オゾン水を用いた湿式処理を一つの装置内で連続的に行うことにより、短時間 で除去できることを明らかにする。

最後に第6章において、本研究の総括を行う。

Abstract

Despite accounting for nearly 40% of the number of steps in semiconductor-manufacturing processing, wet-treatment technologies for treating semiconductor surfaces have heretofore been considered unattractive for developing new technology. However, the high functionality of these technologies is rapidly pushing us into this area. To obtain uniform surfaces from etching and cleaning, we focus herein on single-wafer-spinning wet-processing (SWSWP), which delivers superior performance compared with dry techniques for a large range of materials. In other words, technology has been rapidly transitioning in recent years from the dipping wet-processing technologies, which we have grown accustomed to, to SWSWP technology.

However, despite the high performance of SWSWP, further research is required to optimize it. Moreover, the recent development of high-performance, high-functionality semiconductor devices and the adoption of new materials require the urgent development of the corresponding SWSWP techniques.

This thesis presents research that we have conducted on new techniques of SWSWP that can be applied to various materials. In Chapter 1, we provide the background of this study and describe the challenges that we strive to overcome with this research. We also present the latest trends in wet-processing technology.

In Chapter 2, we describe the principle and configuration details of the SWSWP equipment used in this study. Chapter 3 presents the results obtained with the etching techniques of SWSWP.

In Section 1, we explain that, by removing defect layers introduced by the back-grinding process of SWSWP, the minority-carrier lifetime can be greatly improved, which significantly impacts the electrical characteristics of the resulting semiconductor.

In Section 2, we propose a new SWSWP technology whereby film planarization is improved by chemicalmechanical polishing. We clarify that planarization by chemical-mechanical polishing yields a more uniform thickness after film deposition, independent of the deposition distribution of the film resulting from SWSWP.

In Chapter 4, we describe the development and theoretical considerations for surface cleaning by SWSWP. In the first section, we discuss the results of high-performance removal of fine particles and metal contamination. The first paragraph of this section, discusses research into the mechanism of removal and reattachment of fine nitride particles by cleaning with an ammonia peroxide mixture and clarifies the importance of control and reattachment of fine particles. Furthermore, we clarify that reattachment of fine particles can be suppressed by controlling the medium-boundary-layer thickness. The second paragraph describes the development of a new ultrasonic cleaning technology that avoids pattern collapse. We consider the material changes caused by the acoustic energy of ultrasonic cleaning. By optimizing the material parameters, we suppress pattern collapse. The distance between the ultrasonic plate and the wafer and the effect of added oxygen in the cleaning liquid is found to be important. Finally, we show that fine (65 nm) nitride particles can be efficiency removed without the collapse of fine patterns using a newly developed ultrasonic cleaning technique.

In the third paragraph, we consider the use of a chemical solution to remove particles and propose a new electrochemical cleaning method based on this mechanism. This method combines low ultrasonic cleaning, a diluted ammonia peroxide mixture, and strong alkaline ionized water at pH 12. The result is free of film loss and pattern collapse.

Previously, removing particles without etching or by physical force has been difficult. However, in the fourth paragraph, we propose a cleaning method that uses only deionized water and is environmentally friendly and economic.

The fifth paragraph describes a novel cleaning method that efficiently removes any Pt that has contaminated the wafer backside and bevel. The method uses hydrochloric and nitric acid to generate aqua regia directly on the wafer. By inhibiting the formation of the highly corrosive gases of nitrosyl chloride and chlorine, we reduce the rate at which the production equipment deteriorates. Additionally, we clarify how to efficiently remove metals, such as Pt, with low ionization energy.

In Chapter 4, Section 2, we describe how pretreatment with SWSWP of a copper-film-deposition process affects the copper damascene interconnect technology.

The first paragraph of this section explains how the initial nucleus of the copper film can be generated by pretreating the surface by SWSWP before depositing the seed copper film by electroplating. With this approach, we reduce the resistivity of the resulting thin copper film that forms the high-aspect-ratio contact.

The second paragraph of this section describes how ideal shape control with high adherence and low contact resistance can be realized by pretreating the copper surface by SWSWP before deposition of CoWP as a cap layer, which is deposited by electroless plating. Furthermore, we propose a cleaning technology that is highly selective against the interlayer dielectric layer.

In Chapter 4, Section 3, we propose a new drying technology that dispenses with water marks by using isopropyl alcohol. This approach proves to be a better drying technology for hydrophobic surfaces. No water mark is generated because isopropyl alcohol has a very low surface tension and is highly volatile.

Finally, in Chapter 5 we propose a new single-wafer spin technology that combines dry and wet processing. We clarify the photoresist into which a high dose of ions are implanted at high energy. This photoresist is quite difficult to remove by SWSWP with a sulfuric ozone mixture or a sulfuric peroxide mixture (SPM); however, it can be quickly removed by a continuous process that combines an atmospheric inductively coupled plasma and SWSWP with a sulfuric peroxide mixture.

To conclude, we summarize all these studies.

<u> 款</u> 十 而 匕	1
	1
第1章 序論	
1.1 本研究の背景	
1.1.1 湿式処理技術の最新動向	
1.1.2 枚葉回転湿式処理技術の高機能化への要求	17
1.2 本研究の目的	
【参考文献】	
第2章 枚様式回転湿式処理装置の原理と構造	21
2.1 緒言	
2.2 基本原理	
2.2.1 チャック構造	
2.2.2 チャンバー構造	
第3章 高機能湿式エッチング技術の開発	
3.1 シリコンエッチングによる少数キャリアライフタイムの改善	
3.1.1 緒言	
3.1.2 実験方法	
3.1.2.1 試料の作成条件	24
3.1.2.1 評価法	
3.1.3 実験結果	
3.1.3.1 機械研磨表面の少数キャリアライフタイム測定	
3.1.3.2 ウェハ表面での少数キャリアライフタイム測定	
3.1.4 結論	
【参考文献】	
3.2 枚葉回転湿式前処理による CMP 工程における膜の平坦性の改善	
3.2.1 緒言	
3.2.2 実験方法	40
3.2.2.1 処理条件	40
3.2.2.2 膜厚補正技術の概念	

目 次

3.2.3 実験結果	
3.2.3.1 様々な膜厚分布の補正	
3.2.3.2 STI素子ウェハの膜厚補正による平坦性への効果	45
3.2.3.3 膜厚補正シミュレーション	
3.2.3.4 量産工場での適用例	
3.2.4 結論	
【参考文献】	55
第4章 高機能半導体表面洗浄技術の開発と理論的考察	57
4.1 高機能表面洗浄技術	57
4.1.1 窒化物微粒子洗浄の媒体境界層厚さによる影響	
4.1.1.1 緒言	57
4.1.1.2 実験方法	
4.1.1.3 実験結果	60
4.1.1.3.1 再付着比の定量測定	60
4.1.1.3.2 様々な窒化物微粒子径の除去および再付着現象	64
4.1.1.3.3 境界層の厚さ制御による再付着の抑制	65
4.1.1.4 結論	74
【参考文献】	74
4.1.2 パターン剥離を伴わない新しい超音波洗浄法	76
4.1.2.1 緒言	76
4.1.2.2 実験方法	77
4.1.2.3 実験結果	77
4.1.2.3.1 振動子を構成する材料による音響エネルギーの最適化	77
4.1.2.3.2 粒子除去効率の向上	
4.1.2.3.3 パターン剥離を伴わない微粒子洗浄	
4.1.2.4 結論	
【参考文献】	96
4.1.3 電気化学的な働きかけによる新たな洗浄法	
4.1.3.1 緒言	
4.1.3.2 実験方法	

4.1.3.3 実験結果	
4.1.3.3.1 希釈 APM の表面エッチングによる窒化物微粒子の洗浄	
4.1.3.3.2 超音波印加による洗浄	
4.1.3.3.3 高効率洗浄	
4.1.3.3.4 シリコン表面の粗れ	
4.1.3.4 結論	
【参考文献】	116
4.1.4 DIW による新たな微粒子洗浄法	
4.1.4.1 緒言	
4.1.4.2 実験方法	
4.1.4.4 実験結果	
4.1.4.4.1 DIW による微粒子洗浄法	
4.1.4.4.2 DIW による PSL 微粒子除去メカニズムの考察	
4.1.4.4 結論	
【参考文献】	
4.1.5 ウェハ裏面および端面に汚染した Ptの新しい洗浄法	
4.1.5.1 緒言	
4.1.5.2 新洗浄方法の概念	
4.1.5.3 実験方法	
4.1.5.4 実験結果	
4.1.5.4.1 ウェハ裏面の Pt 汚染洗浄	
4.1.5.4.2 ウェハ端面の Pt 膜の除去	
4.1.5.4.3 Pt サリサイド形成工程への応用	
4.1.5.4 結論	
【参考文献】	
4.2 銅配線工程における膜堆積前処理技術に関する高機能化	
4.2.1 極薄銅膜の低抵抗化	
4.2.1.1 緒言	
4.2.1.2 実験方法	
4.2.1.3 実験結果	

4.2.1.3.1	電解めっき法による銅膜の初期核生成	152
4.2.1.3.2	銅膜の表面改質による核生成の制御	154
4.2.1.4 綻	:∋ <u>∧</u> ⊐m	162
【参考文]	狀】	163
4.2.2 CoWP	キャップ層の形成	164
4.2.2.1 緒	若言	164
4.2.2.2 実	、験方法	165
4.2.2.2.1	処理条件	165
4.2.2.2.2	CoWP キャップ層形成工程	166
4.2.2.3 実	、験結果	167
4.2.2.3.1	銅膜のリセスエッチング	167
4.2.2.3.2	銅膜のリセス表面の状態制御	175
4.2.2.3.3	キャップ層 CoWP 膜埋め込み後の低誘電率膜表面の洗浄	178
4.2.2.2 紀	≓∆ 前冊	179
【参考文]	献】	180
4.3 表面洗浄	こおける高機能乾燥技術	181
4.3.1 イソプロ	コピルアルコールを用いたウォーターマークが発生しない乾燥法	181
4.3.1.1 緒	音	181
4.3.1.2 実	驟方法	182
4.3.1.3 親	うしい乾燥技術の概念	182
4.3.1.4 実	题新结果	186
4.3.1.4.1	ウォーターマークの抑制	186
4.3.1.4.2	静電気帯電の抑制	189
4.3.1.5 結	=〕△. 〒冊	190
【参考文]	祆】	191
第5章 次世代に	向けた新しい枚葉回転湿式処理技術の開発(乾式処理と湿式処理の融合	·技
術)		192
5.1 大気圧高	周波誘導結合プラズマと湿式処理の連続処理による高イオン注入量	レジ
ストの除去		192
5.1.1 緒言		192

5.1.2 大気圧高周波誘導結合プラズマ	193
5.1.3 枚葉回転乾湿式処理技術の概念	195
5.1.3.1 プロセスの流れ	195
5.1.3.2 装置概要	196
5.1.4 実験方法	196
5.1.5 実験結果	197
5.1.5.1 AICP による炭化ポリマー層の除去	197
5.1.5.2 AICP と枚葉回転湿式処理の併用処理による HDI レジストの除去	203
5.1.6 結論	208
【参考文献】	209
第6章 統括	211
謝辞	214
研究実績	215

略語表

略語	英語表記	日本語表記	
AICP	Atmospheric Inductively Coupled Plasma	大気圧高周波誘導結合プラズマ	
AIW	Alkline Ion Water	高アルカリイオン水	
APM	Ammonia Peroxide Mixture	アンモニア過水	
CMP	Chemical Mechnical Polishing	化学機械研磨	
CVD	Chemical Vapor Deposition	化学気相成長法	
DIW	De-Ionized Water	脱イオン水	
DIPA	Diluted IPA	希釈IPA	
DT	Deep Trench	深堀トレンチ	
EBSP	Electron Beam Scattering Pattern	電子後方散乱回折像法	
FPM	Hydrofluoric Peroxide Mixture	フッ酸過水	
HARC	High Aspect Ratio Contact	高アスペクト比コンタクトホール	
HDI	High Does Ion implanted	高ドーズイオン注入レジスト	
HDP	High Density Plasma Oxide	高密度プラズマ化学気相成長酸化膜	
HPM	Hydrochroric Peroxide Mixture	塩酸過水	
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry	高周波誘導結合質量分析装置	
IPA	Isopropyl Acohol	イソプロピルアルコール	
MAP	Maximum Available Power	最大許容出力	
MTF	Mean Time Failure	メディアン寿命	
PRR	Particle Removal Ratio	粒子除去比	
PRE	Particle Removal Efficiency	粒子除去効率	
PSL	Polystyrene Latex	ポリスチレンラテックス	
PVD	Physical Vapor Deposition	物理気相成長法	
RRR	Redeposition/Removal Ratio	再付着比	
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry	二次イオン質量分析法	
SOM	Sulfuric Ozone Mixture	硫酸オゾン水	
SPM	Sulfuric Peroxide Mixture	硫酸過水	
STI	Shallow Trench Isolation	浅溝分離	
TEM	Transmission Electron Microscope	透過型電子顕微鏡	
TMR	Tunnel Magneto Resistance	トンネル磁気抵抗	
ZP	Zeta Potential	ゼータ電位	
μ-PCD	Microwave Photo Conductivity Decay	マイクロ波光伝導消滅法	

第1章 序論

1.1 本研究の背景

1.1.1 湿式処理技術の最新動向

近年、インターネットの高速や大容量化、携帯電話の高性能化、更に自動車や家電への 半導体素子の積極的な採用により、最先端の半導体素子製造では、高速化、高機能化、低 消費電力化が強く求められている。そのような市場の要求に伴い、高性能化が求められる システム LSI に代表されるロジック製造工程や大量のデジタル情報を保存するためのメモ リ製造工程で、最小加工寸法は更なる微細化が急速に進んでいる。その中で特に NAND 型フラッシュメモリの製造では、既に 15 nm プロセスの実現も視野に入れた研究開発が始 められている(表 1.1-1)⁽¹⁾。

表1.1-1. ITRSによるロードマップ

Year if Production	2013	2015	2017	2019	2021	2023	2025	2028
NAND Flash Technology Node 1/2 Pitch (nm)	18	15	13	11	9	8	8	8
DRAM Technology Node 1/2 Pitch (nm)	28	24	20	17	14	12	10	7.7

出所: ITRS 2013のデータを基に著者が作成

このような素子の微細化に対応するため、これまで成膜工程、エッチング工程、露光工程や平 坦化工程などでは、様々な新しい手法が提案、開発され、技術の進化が推し進められてきた。

半導体素子の製造工程では、図1.1-1に示すように湿式処理によりシリコン表面を清浄化する前 処理が行われた後、熱酸化法、化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition: CVD)、物理気相 成長法(Physical Vapor Deposition: PVD)などの方法により様々な膜が成膜される。その後パターン 形成のためにコーターデベロッパーによるレジストの塗布が行われ、ステッパーを用いた露光工程 によりパターンが形成される。更にドライエッチング或いは、イオン注入などが行われた後、不要と なったレジストはアッシングにより除去され、最後に湿式処理による後処理が行われる。素子構造 によっては多少の差異はあるものの、基本的には半導体素子の製造工程は、この周期の繰り返し によって構成されている⁽²⁾。 この製造工程で見られるように、それぞれの製造工程に付随する湿式工程も含めると半導体製造工程での湿式処理の全工程数に対する割合は、25%~30%近くも占めることが分かる。



図1.1-1.半導体製造工程の流れ。

このように製造工程の大半を占める湿式処理は、その性能の良し悪しが半導体製品の歩留まり や信頼性に大きな影響を及ぼす最も重要な工程であるにもかかわらず、湿式処理技術は成膜工 程など他の製造工程の前処理、或いは後処理という従属的な位置付けであったため、何十年も 前に開発された薬液を用いたプロセスエンジニアの勘と経験だけが頼りのノウハウの世界に留まっ てきた。

しかし、そのように半導体製造工程の中で最も保守的であると言われてきた湿式処理の世界でも、近年、長年にわたり慣れ親しまれてきた多槽浸漬湿式処理を見直す新たな技術革

新の動きが見られ始めた。その理由として、微細化により、より微小な粒子を除去する必要性や脆弱な微細構造へのダメージを回避するためのエッチング均一性の向上、及びウォーターマーク抑制するための乾燥性の向上、更にこれまでは半導体製造工程において汚染となりえるとして使用を回避されてきたCu、Co、Ni、Ptなどと言った新たな材料を使わざるを得なくなったためにそれらの新材料の処理に対応できる湿式処理技術の開発が素子の高性能化、及び歩留まり向上のために不可欠であることが明らかになってきたことが挙げられる。

これらの要求を満たすための解決策の一つとして、多槽浸漬湿式処理に比べ格段に処理 の均一性、制御性が高い枚葉回転湿式処理が大きく注目され、世界の主要な半導体メーカ ーでは、多槽浸漬湿式処理から枚葉回転湿式処理への移行が急速に進み始めた。特にかつ てのDRAMのようなメモリ生産に代わり主流となりつつあるシステムLSIの製造における 多品種少量生産では、如何にサイクルタイムを短縮できるかが事業の成功の鍵を握ってい る⁽³⁾。その点で、1枚ずつ処理する枚葉回転湿式処理は少量生産への移行が容易であり、 サイクルタイムの短縮を図ることが出来る利点を有している。そのような理由から、枚葉 回転湿式処理への移行は、元々システムLSIを製造するロジックメーカーにより先行して 行われてきた。しかし、近年システムLSI分野だけではなく、メモリ分野でも、新材料導 入に伴う再汚染防止や微細化による微小粒子の除去の重要性が高くなってきたため、高い 歩留りを確保するために、枚葉式を使わざるを得なくなってきている状況である。

その結果、図1.1-2に示すように、枚葉回転湿式処理装置は、半導体製造装置販売が落ち 込んだ時期にも販売台数を減らすことなく着実に成長して行き、遂に2008年には枚葉湿式 装置が数十年長年にわたり君臨してきた浸漬湿式装置にあっという間に取って代り、湿式 処理工程における主役に躍り出た⁽⁴⁾。

15



出所:米Gartnerの調査データを基に著者が作成 図1.1-2.湿式処理装置の販売額の変化。

枚葉式に移行する理由として、特に処理能力の高さが挙げられる。浸漬湿式処理に対す る枚葉回転湿式処理の利点を表1.1-2にまとめる。

この表から見られるように、低スループットの問題を除いた処理効率という観点から注 目すると、枚葉回転湿式処理は浸漬湿式処理に対して圧倒的な優位性を持っていることが 分かる(但し、スループットに関しても、最近、多チャンバー化が進められ、浸漬湿式処 理装置の処理枚数に引けを劣らないまでに開発が進んでいる)。

しかし、枚葉回転湿式処理技術の歴史はまだ浅く、上記ような多くの高い処理性能を有 しているにもかかわらず、それらの利点が有効に活用されていないのが現状である。更に、 近年の半導体素子の高性能化では、新規材料の採用が留まることを知らず、それらの新材 料への湿式処理技術の早急な開発が強く求められているが、その開発は困難を極め、最先 端の半導体製造工程への対応が大きく遅れているなど、課題が山積している。

Advantage	Batch System	Single Wafer System
Cycle Time	Long	Short
Cross Contamination	Many	Few
Backside & Bevel Cleaning	Impossible	Possible
Etching Uniformity	Low	High
Flexibility	Narrow	Wide
Precise Process Control	Low	High
Advanced Process Control (Feed Forward)	Difficult	Easy
Integration to Other Equipment	Difficult	Easy
Environment-friendly	Low	High
Throughput	High	Low

表1.1-2. 浸漬湿式処理に対する枚葉回転湿式処理の利点。

1.1.2 枚葉回転湿式処理技術への要求

前節でも述べたようにこれまでの半導体素子製造において、新技術を導入するにはとて も高い障壁が存在していたのが事実である。特に湿式処理工程では、従来の洗浄技術で進 退が窮まって初めて新しい技術が導入される傾向が強かった。しかし、微細化が急速に進 む現在、まさに進退が窮まっている状況である。したがって、湿式処理工程でもより高い 制御技術が求められており、結果として枚葉回転湿式処理技術への期待が高まっている。

枚葉回転湿式処理技術の高機能化への要求を表1.1-3にまとめる。

これらの要求を従来の浸漬式湿式処理で満たすことができないことは明らかであり、し たがって、高い処理柔軟性を持つ枚葉回転湿式処理技術へこれらの要求を満たす技術開発 が強く求められている。しかし、まだ全ての要求に十分対応できていないのが現状である。

Process	Requirements		
	High Uniformity		
Etching	High Selectivity		
	High Flexible		
	High Cleaning efficiency		
Cleaning (Particle)	Low Recontamination		
	Low Pattern Damage		
	High Cleaning efficiency		
Cleaning (Metal)	Low Recontamination		
	High Selectivity		
Drying	No Watermark		
	No Pattern Collapse		
Surface Dragonation	High Shape Control		
Surface Preparation	High Pure Surface		
LIDI Degiot Stringing	Low Material Loss		
	Short Process Time		

表1.1-3. 枚葉回転湿式処理装置への要求。

1.2 本研究の目的

本研究では、前節で述べたような様々な工程で湿式処理に要求される技術課題を解決す るため、枚葉回転湿式処理技術を用いて、湿式処理の高機能化に関する研究を行うことを 目的とする。

湿式処理の高機能化の課題として、前項で述べたように大きく5つの分野に分けられる。

- 1. エッチング技術に関する高機能化
- 2. 微細粒子や金属汚染の除去などの洗浄技術に関する高機能化
- 3. 銅配線工程における膜堆積前処理技術に関する高機能化
- 4. 乾燥技術に関する高機能化
- 5. 乾式処理と湿式処理を融合した枚葉回転湿式処理技術に関する高機能化

そこで本研究では、それぞれの課題において新しい技術を提案し、枚葉回転湿式処理技術の高機能化を実現化するための開発を行った。

- 1. エッチング技術に関する高機能化
 - (1) 裏面研磨処理により導入された欠陥を枚葉回転湿式処理により除去することで、半導体 素子の電気的特性に大きな影響を及ぼす少数キャリアライフタイムを改善できることを明ら かにする。
 - (2) 半導体基板の化学機械式研磨(Chemical Mechanical Polishing: CMP)技術による膜平坦 化処理工程での新たな改善技術を提案し、膜堆積後の不均一な膜厚分布を枚葉回 転湿式処理により、膜の堆積分布に左右されることなくCMPによって平坦化する 技術を明らかにする。
- 2. 微細粒子や金属汚染の除去などの洗浄技術に関する高機能化

アンモニア過酸化水素水混合薬液(Ammonia Peroxide Mixture: APM)による窒化物微粒子除去での微粒子の離脱及び、再付着の機構を考察し、再付着の抑制の重要性を明らかにする。更に微粒子の再付着を媒体境界層厚さ制御により抑制できることを示す。

- (1) パターン剥離を伴わない新しい超音波洗浄技術の開発を行い、微細パターンを剥離させることなく、粒径65 nm以上の窒化物微細窒化粒子を高効率で除去できることを明らかにする。
- (2) 薬液による微粒子離脱のメカニズムを考察し、そのメカニズムに基づいた電気化学的な働きかけによる新たな洗浄方法を提案する。
- (3) 薬液や物理的な力を用いず、DIWだけで微粒子を除去する、低コストで環境にやさしい 新たな微粒子洗浄方法を提案する。
- (4) ウェハ裏面および端面に汚染したPtのようなイオン化傾向の低い金属を効率的に除去、洗 浄できる新しい処理法を明らかにする。
- 3. 銅配線工程における膜堆積前処理技術に関する高機能化
 - (1) 銅膜の堆積前に湿式前処理を行うことで銅膜の初期核生成均一化でき、HARC (High Aspect Ratio Contact)内の極薄銅膜の抵抗を大幅に低減できることを明らかにする。
 - (2) 銅膜のリセス形成にておいて、キャップ層として用いられる無電解めっき法によるCoWP膜の堆積工程で、枚葉回転湿式前処理を行うことにより、CoWP膜との高密着性および、低接触抵抗を実現できる理想的な形状に制御できるエッチング技術を明らかにし、更に、層間絶縁膜との高選択比洗浄技術を提案する。

4. 乾燥技術に関する高機能化

イソプロピルアルコールを用いたウォーターマークが発生しない乾燥技術について明らかにする。

5. 乾式処理と湿式処理を融合した枚葉回転湿式処理技術に関する高機能化 大気圧高周波誘導結合プラズマによる乾式処理と回転湿式処理を融合した新しい枚葉回 転湿式処理技術により高注入量、高エネルギーでイオン注入されたレジスト膜を短時 間で除去できることを明らかにする。

【参考文献】

- 1) ITRS 2013版
- 2) 小川 洋輝、堀池 靖浩:はじめての半導体洗浄技術
- 3) 服部 毅:電子材料別冊・超LSI製造試験装置ガイドブック2004年版、pp.24(工業 調査会、2003)
- 4) 原峰 葉: Electronic Journal (2009. 8) pp.74-75

第2章 枚様式回転湿式処理装置の原理と構造

2.1 緒言

本章では、本研究の主題である枚葉回転湿式処理の研究を行うにあたり使用されたベル ヌーイ定理を利用した Lam Research 社製の枚葉回転湿式処理装置の基本原理と装置構成に ついて説明する。

2.2 基本原理

2.2.1 チャック構造

Lam Research 社製の枚葉回転湿式処理装置の最大の特徴は、ベルヌーイ定理を利用した ウェハを保持するチャックの原理である。

図 2.2-1 にチャックの断面図を示す。図に示すようにチャックから窒素がウェハ外周部 に供給されている。窒素が高速で(200~300 l/min.)ウェハ端面に供給されることにより、 ウェハ内部に負圧が発生する。ウェハ端面での窒素の吹き付けによる揚圧力とウェハ内部 での引圧力が均衡することにより、ウェハは一定の高さで浮揚する。したがって、ウェハ はチャックに接触されることなく、ピンによりチャックに保持される。さらに、チャック から供給される窒素は、エッチング処理などの薬液供給時にも常に供給されるため、非処 理面は常に薬液に触れることなく、ウェハの片面だけを選択的に処理できることが特徴で ある。



図2.2-1. チャックの構造。

2.2.2 チャンバー構造

この装置のもう一つ大きな特徴は、プロセスモジュール構造にある。

図 2.2-2 にプロセスモジュール構造の断面図を示す。この図に示すように、プロセスモジュールは縦方向に3つのチャンバーから構成されている。チャックが上下に移動し、それぞれ独立したチャンバー内で異なる薬液を連続してウェハ上に供給することができるため、それぞれの薬液は混ざることなく回収される。したがって、それぞれの薬液を循環使用できる利点を有している。さらに最大3つの薬液を連続して使用できるため、多層膜を一つのシーケンスで一括処理できる。

Lam Research 社の枚葉湿式回転処理装置は、これらの特徴を有し、2014年現在、全世界の半導体工場で4000プロセスモジュール以上が稼動している。



図2.2-2. チャンバーの構造。

第3章 高機能湿式エッチング技術の開発

3.1 シリコンエッチングによる少数キャリアライフタイムの改善

3.1.1 緒言

MOSLSI の素子製造工程では、素子作製後ウェハ裏面を 300 µm 以上の厚さを機械的に 研磨、ウェハ厚を 725 µm から約 300 µm まで薄膜化している。更に、現在開発が盛んに行 われている 3 次元実装による素子の高性能化では、50 µm 以下のウェハ厚の超薄膜化が行 われている。

機械研磨によるウェハの薄膜化では、図 3.1-1 に示すように、表面付近にマイクロクラ ック層、深い領域まで結晶欠陥層が導入される。このウェハ裏面により深く導入される結 晶欠陥は素子特性に影響を与える。特に 50 µm 以下のウェハ厚では、その影響は更に大き くなると考えられる。



図3.1-1. 機械研磨後のシリコン表面の断面状態図とSEM写真。

この結晶欠陥が DRAM のポーズリフレッシュタイムや他の素子の電気的特性に及ぼす 影響は、理論的にも、また素子生産の上からも極めて重要である。従って、この結晶欠陥 が素子特性に及ぼす影響の評価が必要であり、同時にどのようにこの結晶欠陥層を除去す るか、その対応策が求められている。

結晶欠陥及び、重金属汚染は素子特性に影響を及ぼすが、これらの測定には透過型電子 顕微鏡や光学顕微鏡、SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) などの比較的低感度測定で はなく、少数キャリアライフタイムによる高感度測定が有用である⁽¹⁾。

少数キャリアライフタイム測定は、ウェハ表面で生成されたキャリアが、ウェハ裏面ま で拡散し、再結合するために得られた測定結果の解釈が困難であった⁽²⁾。このため、機械 研磨によりウェハ裏面に導入されたマイクロクラックや結晶欠陥が素子表面の少数キャリ アライフタイムに与える影響についての報告例はほとんど無い。

また、機械研磨時導入される結晶欠陥層を除去する方法として、結晶欠陥の発生を伴わ ない湿式処理の化学反応による結晶欠陥層の除去が有用である。しかし、現在主流の浸漬 湿式処理法では、素子面も同時にエッチングされてしまうため、レジストなどによる素子 面の保護が必要となる。更に、エッチング均一性が非常に低いため、薄膜化後のウェハ厚 さの不均一が大きな問題となっている。一方、枚葉回転湿式処理法では処理時に素子面は 窒素により保護されるためウェハ裏面の結晶欠陥層だけを除去できる。更に、浸漬湿式処 理に比べエッチング均一性が高いためシリコン基板の薄膜化に非常に有効であるが、枚葉 回転湿式処理での結晶欠陥の除去による素子特性の改善についての報告例は無い。

本節では、ウェハ裏面に機械研磨により導入される結晶欠陥の素子特性に対する影響の 評価として、結晶欠陥層の深さ方向分布及び、この結晶欠陥がウェハ表面で測定した少数 キャリアライフタイム値に与える影響を明らかにした上で、枚葉回転湿式処理による素子 特性の改善結果について記述する。

3.1.2 実験方法

3.1.2.1 試料の作成条件

実験に使用したウェハは、少数キャリアライフタイム値が 1500 µsec.の 150 mm CZ(100)P 型シリコン基板である。

機械研磨は、ディスコ社研磨装置 DFG840 を使用し、図 3.1-2 に示すように初期のシリ コン基板(厚さ 640 µm)を 300 µm まで粒度の粗い研磨材で荒削りした後、粒度の細かい 研磨材で二段階の研磨を行った。

24





また、枚葉回転湿式処理では、Lam Research社スピンエッチャーRST101を使用し、図 3.1-3に示すように同様にシリコン基板を300 μmまでエッチングした後、50 μmのエッチン グを繰り返し行った。



図3.1-3.化学スピンエッチングの処理条件。

この工程では高均一なエッチング処理が求められるため、浸漬湿式処理で通常用いられ るシリコンエッチング用混合液ではなく、枚葉回転湿式処理用に開発された特殊な混合液 を使用した。

枚葉回転湿式処理用のシリコンエッチング用の薬液は、HNO₃/HF/H₂SO₄/H₃PO₄/界面活性 剤により構成されている。枚葉回転湿式処理装置でのシリコンエッチングのそれぞれの薬 液種の役割を以下に説明する。 下記の反応式に見られるようにシリコンの酸化反応は、主に第三段階の反応である Si と HNO₂との間で行われ、HNO₃は HNO₂を生成する役割を果す。



このように生成された SiO₂は下記のような反応で HF により分解され、シリコンエッチングが行われる。従って、この反応過程がシリコンにおける基本的なエッチングメカニズムとなる。

SiO₂+6HF+6H₂O→H₂[SiF₆]+8H₂O … 酸化膜分解反応

【硫酸の役割】

H₂O+H₂SO₄→H₂SO₅+H₂ … H₂O 分解反応

上記の反応式に見られるように硫酸は、水を分解する作用(脱水作用)があるため、 基本反応の第四段階で必要とされる H⁺を生成する役割を果たしている。

【燐酸の役割】

H₃PO₄+HF→H₂PO₃F+H₂O … HF分解反応

上記の反応式に見られるように燐酸はフッ酸を分解する作用があるため、燐酸の濃度 をコントロールすることにより、エッチング速度を正確に制御することが可能である。通 常、浸漬湿式処理で一般的に使用されているシリコンエッチング用混合液では、このよう なエッチング速度の制御の目的で酢酸が使用されている。しかし、酢酸を使用した場合、 下記の反応式のようにシリコンエッチングで一番重要となる HNO₂が分解されてしまうた め、薬液の寿命が短い(エッチングレートの低下が速い)。従って、この点を改善するた めに酢酸の代わりに燐酸を使用している。

CH₃COOH+HNO₂→CH₃CONO₂+H₂O····· HNO₃分解反応

一般的に使用されているシリコン用混合液は粘性や比重が低いため、特に回転してい るウェハ処理する場合、ウェハ端面で薬液がリフトオフするため、シリコンとの反応熱に より、端面での薬液温度が異常に高くなる。その結果、ウェハ中心部に比べエッジでのエ ッチングレートが速くなり、エッチング均一性が悪化する原因となる。

枚葉回転湿式処理用に開発した混合液に含まれている燐酸と硫酸は反応に寄与する部分 以外に粘性及び比重が大きいため、ウェハ端面での薬液のリフトオフを抑制する働きを有 している。図 3.1-4 に示すように、燐酸と硫酸が混合されていない場合、ウェハエッジ部 で薬液のリフトオフにより液厚が薄くなる。そのため、反応熱により温度が上昇し、化学 反応が促進される。結果として、ウェハ端面でのエッチングレートが高くなるため、均一 性が悪化する。一方、燐酸と硫酸が混合されている場合はウェハエッジ部でも十分な厚さ の液厚を持つ薬液が供給されるため、薬液の自己冷却作用によりシリコンが薬液と接触す る際に生じる反応熱による温度の上昇が抑制される。結果として、ウェハ中心部と端面で のエッチングレート差が減少するため、高いエッチング均一性が得られる。

また、更に界面活性剤を使用することにより、よりウェハエッジ部における薬液とシリ コン面との密着性が向上するため、更に高い均一性を実現することが可能である。

27



Without H2SO4 and H3PO4

With H2SO4 and H3PO4

図3.1-4. H₂SO₄とH₃PO₄.による冷却効果。

また、エッチングレートは、酸化剤である HNO₃と酸化膜除去の HF との比が大きく影響する。HF の割合が大きいほどレートが速くなるため、エッチング量が多い場合は HF の割合が高い混合液を用いる。しかし、HF の割合が大きい場合、処理後にステイン膜(酸化膜の一種)が表面に形成される。酸化膜の形成過程は、下記のような二段階の反応によって形成される。そのため酸化膜が除去されるスピードが極端に速いと、SiO₂が形成された瞬間に除去されてしまい、最終的にウェハ表面に SiO₂に変化できなかった SiO 膜(ステイン)が残る。HF の割合が小さい場合は(酸化剤の割合が大きい)、HF による酸化膜エッチング速度よりも酸化剤による酸化力の方が反応過程の中で大きな割合を占めるため、ウェハ表面の SiO 膜は十分に酸化され SiO₂膜として表面に残ることになり、ステイン膜は形成されない。

Si+2HNO₃→SiO+2NO₂+H₂O … 第一段階

SiO+2HNO₃→SiO₂+2NO₂+H₂O … 第二段階

従って、本研究ではステイン膜の影響を排除するため、それぞれのエッチングで最終処 理として HF の割合が小さい混合液を用い、最終処理を行っている。

このような枚葉回転湿式処理用の特殊混合液を使用することと回転湿式処理装置の機械 的な制御パラメータとを組み合わせることにより、卓越した均一なエッチングが可能とな る。 3.1.2.1 評価法

研磨による結晶欠陥の評価法は、マイクロ波光伝導消滅法による(神戸製鋼社製 μ-PCD: Microwave Photo Conductivity Decay) 少数キャリアライフタイム測定を用いた。

少数キャリアライフタイムによる結晶欠陥の評価では、結晶内部の過剰キャリアの消滅 と結晶表面の過剰キャリアの消滅を如何に分離して測定できるかが重要となる。

▶ 型半導体を例にとった場合、熱平衡状態のシリコンに過剰キャリア(電子と正孔を同数にして過剰キャリア自体は中性状態にする)を注入した時、過剰な電子と正孔は再結合し、消滅する。消滅場所は、結晶内部と結晶表面である。

(1) 結晶内部の過剰キャリアの消滅(バルクライフタイム)

結晶内部では、格子欠陥や不純物などに起因するトラップが多数存在する。このような 結晶内に過剰キャリアを発生させると、トラップを介して再結合し、過剰キャリアは消滅 する。この再結合は体積再結合(Volume recombination)と呼ばれる。バンド構造で考える と過剰キャリアの発生は、伝導帯に電子を、荷電子帯に正孔を供給したことになり、それ らの再結合は、最も会合し易い禁制帯中央でほとんど行われる。

(2) 結晶表面の過剰キャリアの消滅(表面ライフタイム)

半導体が表面まで完全な結晶であるとしても、表面では原子配列が終端となり結合手が 余るため、そこが格子欠陥となったり、また半導体表面は空気中で酸化されたり、周囲の 水蒸気や気体分子を吸収したりする。このような構造的及び、化学的不規則性は電子を捕 らえ易い状態となり、固体表面で電子が特殊な表面状態を作る。その表面状態のエネルギ 一準位を表面準位と言い、それが生ずることは実験的にも確かめられている。この表面準 位がトラップとなり、表面再結合が行われる。

通常の少数キャリアライフタイムの測定では、バルクライフタイムと表面ライフタイム が分離されずに一つの測定値として計測される。そのため、測定値が結晶内部の結果によ る影響を反映しているのか、或いは結晶表面での影響が反映されているのか切り分けがで きないため、解釈が困難であった。

本研究では、バルクライフタイムと表面ライフタイムを分離して測定できるよう、図 3.1-5 に示すように表面及び、裏面でのキャリアの再結合を抑制するためシール沃素/エタ ノール溶液(I-EOH)によりパッシベーションを行った。

29



更に、結晶欠陥の定量的な測定は、光熱変位測定(Photo Acoustic Displacement: PAD)より行った(図 3.1-6)⁽³⁾。



図 3.1-6. 光熱変位測定 (PAD)。

光熱変位計測法は、励起光(800 nm)照射により生じる光熱変位をプローブ光(632.8 nm)の位相変化として測定する方法である。この光熱変位は、近似的に試料で吸収される励起光出力及び、熱膨張係数に比例し、熱伝導度に反比例する。このうち熱伝導度は、 試料の結晶状態、すなわち結晶欠陥によって高感度に変化することから、この光熱変位を 計測することにより試料の結晶欠陥を高感度且つ定量的に非破壊、非接触で評価すること が出来る(図 3.1-7)。



<u>Small Strain</u> Thermal expansion: Small Large Strain Thermal expansion: Large

図 3.1-7. 光熱変位測定(PAD)の原理。

3.1.3 実験結果

3.1.3.1 機械研磨表面の少数キャリアライフタイム測定

図 3.1-8に初期のシリコン基板(厚さ 640 µm)を機械研磨により 300 µm の厚さを研磨した試料と、同じ厚さを結晶欠陥が導入されない回転湿式処理によりエッチングを行った試料の表面及び、裏面少数キャリアライフタイム値の比較を示す。ここで、薄膜化ウェハはいずれも厚さ 340 µm である。

機械研磨されマイクロクラック及び、結晶欠陥が導入された裏面の少数キャリアライフ タイム値は 4.1 µsec.で、枚葉回転湿式処理でエッチングされた結晶欠陥が導入されていな い試料の少数キャリアライフタイム値の 690 µsec.と比較し、極端に低い値となる。

この結果は、機械研磨により導入されたマイクロクラック、結晶歪みによるキャリアの 再結合が、少数キャリアライフタイム値に大きな影響を与えていることを示唆している。

更に、機械的に研磨された試料では、マイクロクラックや結晶歪みが導入されていない 表面側でも少数キャリアライフタイム値は 20 µsec.を示した。この値は、結晶欠陥が導入 されない湿式処理でエッチングされた表面での少数キャリアライフタイム値の 700 µsec.と 比較し、極端に低い。この結果は、ウェハ裏面に導入される結晶欠陥が欠陥層を持たない 表面での少数キャリアライフタイム値にも大きな影響を及ぼしていることを示唆している。



図 3.1-8 機械研磨されたシリコン表面の少数キャリアライフタイム。左:機械研磨により 結晶欠陥が導入されたシリコン表面、右:結晶欠陥が導入されていないシリコン表面。機 械研磨後のシリコンウェハの厚さ340 µm。

次にこの機械研磨により導入された結晶欠陥の深さ方向分布を光熱変位測定により行い (図 3.1-6参照)、図 3.1-9の結果を得た。図 3.1-9は、厚さ 100 µmの機械研磨を行い結晶 欠陥が導入されたウェハを用い、この結晶欠陥除去の評価を行った PAD 値の変化である。



図 3.1-9. 機械研磨により導入された結晶欠陥層の除去による光熱変位測定(PAD)の変化。 エッチング厚さ100µm毎に測定を繰り返した。

機械研磨処理を行ったマイクロスクラッチ層と結晶歪み層を●印で、枚葉回転湿式処理 による結晶欠陥が導入されていない試料の表面での結果を○印で示す。厚さ 540 µm の研 磨表面で得られた PAD 値 75 pm は、枚葉回転湿式処理による結晶欠陥が無い表面での値 20 pm に対して著しく高い値となり、欠陥が導入されていることを示している。この欠陥 層の表面を枚葉回転湿式処理により厚さ 100 µm ステップでエッチングと測定を繰り返し た。機械研磨面では 100 µm の厚さをエッチング、マイクロクラック層を完全に除去した PAD 値 30 pm が、結晶欠陥の導入されていない試料面での値 20 pm に比べ高い値を示し、 この研磨層では深さ 100 µm 以上まで結晶欠陥または、歪みが導入される。200 µm のエッ チングにより、PAD 値は欠陥が導入されていない〇印の値と同様になった。

これらの結果から、ウェハ裏面の機械研磨により深さ数 µm のマイクロクラック層の奥 に結晶歪みが導入され、深さ 100 µm まで達している。従って、この結果は、研磨層の欠 陥をマイクロクラックのみで考えるのは正しくないことを示唆している。

3.1.3.2 ウェハ表面での少数キャリアライフタイム測定

前記の少数キャリアライフタイムと PAD による測定から、機械研磨されたシリコン表 面では、深さ 100 µm 以上まで結晶歪み層が導入されることが明確になった。この機械研 磨によりウェハ裏面に導入された欠陥が、実際に素子を作製するウェハ表面で測定した少 数キャリアライフタイム値に与える影響について調べた。

図 3.1-10は、シリコンウェハの厚さ 640 µm から 300 µm 機械研磨により薄膜化したウェ ハの表面で測定した少数キャリアライフタイム値を示す。ここで、少数キャリアライフタ イムの厚さ依存性を考慮に入れるため最終的な厚さを 340 µm と統一した。

結果から、機械研磨された裏面から結晶歪みが導入されているウェハに対し、表面から測定した少数キャリアライフタイム値は16.5 µsec.となり、結晶欠陥が導入されていない705 µsec.と比較し、極端に低い値となる。



図 3.1-10. 機械研磨により導入された結晶欠陥層の除去による少数キャリアライフタイムの変化。
この結果は、裏面の機械研磨により導入される結晶歪みは、表面少数キャリアライフタイム値にも大きな影響を与えることを示唆している。

更に、この裏面の結晶欠陥層が表面での少数キャリアライフタイム値への影響を調べるため、この裏面の結晶欠陥層を枚葉回転湿式処理により徐々に除去し、この少数キャリ アライフタイム値の変化を測定した。

図 3.1-11 に図 3.1-10 と同様に 100 µm の機械研磨をし、結晶歪みを導入後、この歪み層 を 50 µm ステップで段階的に化学エッチングした場合の少数キャリアライフタイムの変化 を示す。

●印は、結晶欠陥が導入されていないウェハの少数キャリアライフタイムの変化を示し、 また、この図で○印は、100 µm の厚さを機械研磨したウェハの少数キャリアライフタイ ムの変化を示す。



図 3.1-11. 機械研磨により導入された結晶欠陥層の除去による少数キャリアライフタイムの変化。エッチング厚さ 100 µm 毎に測定を繰り返した。

このグラフから裏面に結晶歪みが導入されていない基板については、厚さが薄くなる にしたがい、T.S. Homyi ら多くの論文⁽⁴⁾⁽⁷⁾で検証されているように厚さの効果により少数 キャリアライフタイム値は徐々に減少する。一方、高密度の結晶欠陥であるマイクロクラ ック層が存在するウェハの少数キャリアライフタイム値は44 µsec.と極端に低い値を示し た。このマイクロクラック層を完全に除去し、100 µm のエッチングを行った試料でも少 数キャリアライフタイム値は575 µsec.となり、結晶欠陥が導入されていない試料の1000 µsec.に比べ低い値となる。更に、結晶歪み層を完全に除去した200 µm エッチングにより 初めて結晶欠陥が導入されていないウェハの少数キャリアライフタイム値に回復する。

この結果から、機械研磨によりシリコン表面に導入される結晶欠陥は予想以上に深い位 置まで分布し、素子作製面であるウェハ表面の少数キャリアライフタイム値を低下させる ことは明らかである。

しかし、この結晶欠陥層を結晶欠陥が導入されない湿式処理により除去することにより、 ウェハ表面の少数キャリアライフタイムは本来のバルクライフタイム値に回復することで きる。

3.1.4 結論

以上の結果から、ウェハ裏面機会研磨により導入される結晶欠陥を少数キャリアライフ タイム法により測定し、その結晶欠陥層を枚葉回転湿式処理により取り除いた結果、以下 の結論を得た。

- ウェハ裏面の機械研磨により厚さ数 µm のマイクロクラック層と深さ 150µm 以上の結晶欠陥層が導入される。この結果は、従来研磨層がマイクロクラック層のみで評価されていた結果と異なる。
- この裏面の機械研磨で導入された結晶欠陥は、ウェハの表面から測定した少数キャリアライフタイム値に影響を与える。
- 3. 研磨層は 150 µm 以上の深さにまで分布するが、この結晶欠陥を湿式処理により除 去することによって、初めて表面キャリアライフタイムは本来のバルクライフタ イム値に回復する。

4. 素子を作製したウェハの薄膜化は、機械的に 150 μm 研磨後、引き続き結晶欠陥を 伴わない枚葉回転湿式処理によりこの加工欠陥 150 μm 以上を除去する必要がある。

【参考文献】

- L. Jastrzebski, O. Milic, M. Dexter, J. lagowski, D. DeBusk, K. Nauka, R. Witowski, M. Gordon, and E. Presson, *J. Electrochem. Soc.*, 140, pp.1152 (1992).
- 2) A. Buckkowski, Z. J. Radzimski, G. A. Rozgonyi, and F. Shimura: J.Appl. Phys., 72, pp.2873 (1992).
- 3) T. Hara, T. Muraki, M. Sakurai, and S. Takeda: J.Appl. Phys., 32, pp.2577 (1993).
- 4) M. Kunst, and G. Beck: J. J. Appl. Phys., 60, pp.3558 (1986).
- 5) A. Sanders, and M. Kunst: Solid State Electron, 34, pp.1007 (1991).
- J. W. Orton, and P. Blood: *The Electrical Characterization of Semiconductor*, (Academic Press, New York) (1991)
- 7) T. S, Horanyi, T. Pavelka, and P. Tjitto: Mertens, Proc: J. Electrochem. Soc., 63, pp.306 (1993).

3.2 枚葉湿式前処理による CMP 工程における膜の平坦性の改善

3.2.1 緒言

MOSLSI の素子製造工程の素子分離プロセスでは、高集積化に伴う微細化の要求から STI (Shallow Trench Isolation)構造が主流となっている。STI 形成工程はシリコン基板上に 溝を形成し、絶縁膜である埋め込み酸化膜を成膜した後、余分な埋め込み酸化膜を CMP により研磨除去する方法が一般的である(図 3.2-2)。

埋め込み酸化膜の一例として、高密度プラズマ化学気相成長法による酸化膜(High Density Plasma Oxide: HDP) 成膜法がある。この成膜法では、ウェハ面内の膜厚均一性は成 膜装置のプラズマ密度分布や原料ガス分布により大きな影響を受けるため、図 3.2-1 に示 すようにウェハの直系方向に凸型や凹型、凹凸複合型の様々な膜厚分布を有する。



図 3.2-1. 直径方向のHDP酸化膜.の膜厚分布。

このような膜厚分布を持つ HDP 酸化膜を CMP により研磨すると、膜厚の薄い部分の研 磨が先に進行し、膜厚の厚い部分は窒化膜上に HDP 酸化膜が残存する。その残膜を除去 するために、更に研磨を進めると膜厚の薄い部分は過剰に研磨されることになり、図 3.2-2 に示すようなディッシングやエロージョンが発生し、素子分離特性を悪化させる大きな 一因となる⁽¹⁾。解決策の一つとして、ダミーパターンを形成する手法があるが、素子設計 を変更する必要があることと、ダミーパターンを形成するための追加工程が必要であるため、労力とコスト面から採用は難しい⁽²⁾⁻⁽⁸⁾。



図 3.2-2. STI形成におけるCMPの問題。

この問題を解決するために、CMPの被研磨膜であるHDP酸化膜を枚葉回転湿式処理に より適切な膜厚分布に補正する技術を考案した。この技術をSTIプロセスに適用すること でCMP前のHDP酸化膜厚分布をCMPの研磨特性に合わせて補正することが可能となる。 結果として、ディッシングやエロージョンを低減しウェハ全面において均一なSTI形状を 得ることができる。

本節では、膜堆積後の不均一な膜厚分布を枚葉回転湿式処理により、膜の堆積分布に左 右されることなく CMP によって平坦化する技術の詳細について述べる。

3.2.2 実験方法

3.2.2.1 処理条件

実験に使用したウェハは、200 mm CZ(100)P型Si基板である。埋め込み酸化膜には、高密 度プラズマ化学気相成長法により成膜したHDP CVD酸化膜を用いた。

枚葉回転湿式処理では、Lam Research社スピンエッチャーRST203を使用した。

また、湿式処理には、2.5%に希釈したIFを用い、流量1 liter/min.以下の低流量で処理を 行った。また、薬液の温度は50℃とした。

膜厚測定は、ルドルフ社のエリプソメータにより行った。

3.2.2.2 膜厚補正技術の概念

図 3.2-3 のような凹型の膜厚分布を持つ膜の補正の場合を例にとり、新しい枚葉回転湿 式処理による膜厚補正技術の概念を説明する。



図 3.2-3. 凹型膜厚分布を持つHDP CVD酸化膜。

膜厚分布を補正する HDP 酸化膜は、ウェハを回転させながら薬液を滴下することでエ ッチングを行っている。エッチングを行いたい部分、つまり膜厚が厚い同心円状部分(図 3.2-4 の b の部分)に薬液を集中的に供給することで膜厚を補正している。薬液処理中の ウェハは回転しているので、吐出された薬液は遠心力によりウェハ端面へ流れ、ウェハ中 心部の HDP 酸化膜が薄い部分 (図 3.2-4 の a の部分)は、薬液に接触しないためエッチ ング作用が起きない。つまり、膜厚の厚い部分(b)のみを選択的にエッチングすること が可能となる。

また、図 3.2-4 の c の部分は膜厚が薄くなっているため、積極的なエッチングを行いた くないが、ウェハを回転させる枚葉回転湿式処理の原理上、どうしても薬液が接触してエ ッチングが進行する。



このようなウェハ端面部でのエッチングを低下させる方法の一つとして、高温薬液を使用した場合のウェハ端面での薬液の温度降下現象を用いることでエッチング作用を抑制する方法が考えられる。薬液によるエッチングレートは温度に比例し、低い温度ほどエッチングレートが遅くなる。この原理を応用して、常温以上の薬液を用いることで薬液がウェハ端面方向に流れる際に外気により冷却され温度差が生じる現象と更にウェハ裏面から窒素ガスを吐出し、ウェハを介して薬液の温度を降下させることにより、ウェハ端面部(図3.24のcの部分)のエッチング量を抑制することが可能である。

図 3.2-5 はウェハ中心から約 50 ℃の薬液を吐出した際のウェハの半径方向におけるエッ チングレートの分布を示したグラフである。この図に示されるように薬液温度降下の現象 により薬液吐出位置からの距離が遠いほどエッチング作用が抑制されている。 また、ウェハの膜厚分布によっては、更にウェハ端面部のエッチングレートを抑制する 必要がある場合が考えられる。そのような場合には、ウェハ端面部で薬液と同時に DIW を供給することによる薬液の希釈効果により更にエッチング量抑制することが可能である。



図 3.2-5. ウェハ半径上のエッチングレートの挙動。薬液温度:50℃、 薬液: DHF 2.5%、 流量:11/min.。

凸型或いは、凹凸複合型の膜厚分布の補正についてもこれらの効果を全て組み合わせる ことで、CMPによる平坦化前の HDP 酸化膜の包括的な膜厚補正が可能となる。

3.2.3 実験結果

3.2.3.1 様々な膜厚分布の補正

前記の概念に基づき、薬液吐出位置と吐出時間を最適化し、様々な膜厚分布を持つHDP 酸化膜の膜厚分布補正を行った。

図3.2-6に凸型の膜厚分布を有するHDP酸化膜の膜厚分布補正を行った結果を示す。この 膜厚分布の場合、ウェハ中心部でのエッチングレートが速くなるように、ノズルをウェハ 中心部に固定し、ウェハ端面ではエッチングが進まないように、中心部からの薬液の供給 と同時に、端面部ではDIW供給を同時に行い、更にノズルの動作の最適化を行った。 図から明らかなように、本技術を適用することでHDP酸化膜の膜厚分布は大きく改善され、そのばらつきは(膜厚の最大値と最小値の差)は37 nmから17 nmまで改善された。結果として、図3.2-7に示すように膜厚の均一性は成膜時の11.8%から5.4%へ大きく改善された。



図 3.2-6. 凸型HDP CVD酸化膜の補正前後の膜厚分布。白丸:堆積後、黒四角:補正後。



図 3.2-7. 凸型HDP CVD酸化膜の補正前後の膜厚均一性の変化。

回型の膜厚分布を持つHDP酸化膜の膜厚分布補正を行った結果を図3.2-8に示す。この膜 分布の場合、ウェハ端面でのエッチングレートが速くなるように、ノズルをウェハ端面に 固定し、ウェハ中心部ではエッチングが進まないようなノズル動作の最適化を行った。



図 3.2-8. 凹型HDP CVD酸化膜の補正前後の膜厚分布。白丸:堆積後、黒四角:補正後。

凸型の膜厚分布補正と同様に凹型のHDP酸化膜でも膜厚分布のばらつきは(膜厚の最大値と最小値の差)は89 nmから20 nmまで減少した。結果として、膜厚の均一性は3シグマで成膜時の7.85%から1.95%へ大きく改善された。

更に凹凸複合型の膜厚分布を持つHDP酸化膜の膜厚補正を行った結果を図3.2-9に示す。 この膜厚分布を補正する場合、二段階の処理が必要となる。第一段階として凸型部分を補 正、第二段階で凹型部分の補正を行った。

凸型の膜厚分布補正後の均一性は成膜時の2.66%から3.83%に悪化したが、ウェハ中心部 の膜厚分布は平坦化され、膜厚分布の形状は凹型になった。次に凹型の膜厚分布補正の処 理条件を用い、ウェハ端面部の膜のエッチングを行った。その結果、膜厚分布は完全に平 坦化され、成膜時の均一性2.66%から1.30%へ大きく改善された。



Distance from wafer center (mm)

図 3.2-9. 凹凸複合型HDP CVD酸化膜の補正前後の膜厚分布。白丸:堆積後、黒四角:補正後。

3.2.3.2 STI素子ウェハの膜厚補正による平坦性への効果

次に、実際の STI 素子に埋め込まれた HDP 酸化膜を補正した結果を図 3.2-10 に示す。 このグラフから、成膜後の均一性は 4.6%であったのに対し、膜厚補正後の均一性は 1.5% まで改善された。この結果から、実際の STI 素子上でも本技術を適用することで HDP 酸 化膜のウェハ径方向の膜厚分布が大幅に改善し、均一化されていることが確認できる。



図 3.2-10. STI素子に埋め込まれた HDP CVD 酸化膜の補正前後の膜厚分布。白丸:堆積後、 黒四角:補正後。

更に、窒化膜を CMP で研磨した結果を図 3.2-11 および、図 3.2-12 に示す。図 3.2-11 は STI 素子におけるアクティブ上の窒化膜の膜厚分布を示している。ここで、膜厚補正前の 窒化膜厚分布は凹型であった。

膜厚補正を行わずに CMP 研磨を行った場合、CMP 前の窒化膜厚分布に反映して膜が除 去されるため、ウェハ中心部の窒化膜厚は外周部よりも薄い。しかし、膜厚分布が補正さ れた後に CMP 研磨を行った試料では、研磨後の窒化膜厚はウェハ径方向でほぼ一定にな った。CMP 後の膜厚均一性は補正無の 6.4%と比較し 2.8%と半分以下に大きく改善された。

46



図 3.2-11. CMPにて平坦化された後の STI素子アクティブ上の窒化膜の膜厚分布の比較。 白丸:補正有、黒四角:補正無。

図 3.2-12 に CMP 研磨後の STI 素子におけるトレンチ上の HDP 酸化膜の膜厚分布の膜厚 補正による効果を示している。ここで、膜厚補正前の HDP 酸化膜厚分布は凹型であった。

その結果、膜厚補正を行わずに CMP 研磨を行った試料では、均一性は 9.1%であったの に対し、膜厚分布が補正された後に CMP 研磨を行った試料では、酸化膜厚はウェハ径方 向でほぼ一定になり、均一性は 6.8%とアクティブ上の窒化膜厚の均一性の結果と同様、 ウェハ中心部と外周部の膜厚差が大きく改善されている。表 3.2-1 に CMP 研磨後の補正有 無での均一性比較をまとめる。実際の STI 素子上の窒化膜、HDP 酸化膜の均一性は、膜厚 補正を行うことにより劇的に改善されている。これらの結果は、本技術を CMP による平 坦化工程の前工程として適用することにより、ディッシングやエロージョンを確実に抑制 できることを示唆している。

また、ここでは CMP 研磨前の HDP 酸化膜厚分布を均一化し、CMP 研磨後の膜厚分布 を向上できる例を示したが、CMP による研磨分布も考慮に入れ、研磨分布を相殺するよ うに HDP 酸化膜分布を補正することにより、更なる CMP による平坦化を向上させること ができる。



Distance from wafer center (mm)

図 3.2-12. CMP にて平坦化された後の STI 素子トレンチ上の HDP CVD 酸化膜の膜厚分布の 比較。白丸:補正有、黒四角:補正無。

△較

Film	Measurement	Conventional		Thickness Correction Method		
		As-deposited	After CMP	As-deposited	After thickness correction	After CMP
SiN on active	Average (nm)	721	100	725	672	104
	Range (nm)	37.9	11	37	11.4	13
	Uniformity (%)	4.8	6.4	4.6	1.5	2.8
SiO ₂ on field	Average (nm)	732	450	740	680	451
	Range (nm)	36.5	59.7	36.5	11.5	30
	Uniformity (%)	4.6	9.1	4.6	1.2	6.8

3.2.3.3 膜厚補正シミュレーション

本技術では、あらかじめウェハ径方向の薬液吐出位置でのエッチングレートおよび、エ ッチング量分布の特性を把握することにより枚葉回転湿式処理前の膜厚分布から処理後の 膜厚分布を見積もること、いわゆるシミュレーションが可能である。HDP 酸化膜厚分布 は、これまで示してきたように様々な形がある。そのため、一つ一つの形に合わせた実験 をウェハ毎に行うことは、現実的ではない。しかし、図 3.2-13 に示すようにエッチング前 にウェハ毎の膜厚分布を測定し、その後シミュレーションにより処理条件の最適化を行う ことで、様々な形の膜厚分布を補正することが可能である。



図 3.2-13. STI素子形成における膜厚補正のフローチャート。

シミュレーション方法

(a) 単位時間当たりの各薬液ノズル吐出位置でのウェハ径方向のエッチングレートおよび エッチング量分布をあらかじめ測定する(図 3.2-14)。

(b) これらのデータを任意の処理時間で積算および加算することでウェハ径方向のエッ チング量を計算する(図 3.2-14)。

(c) 処理前の初期膜厚分布から計算されたトータルエッチング量分布を差し引き、補正後の膜厚分布を予測する(図 3.2-14)。



Distance from wafer center (mm)

(a) 単位時間当たりの各薬液ノズル吐出位置でのウェハ径方向のエッチングレート。実線:吐出位置 40 mm、吐出時間 10 秒、破線:吐出位置 70 mm、吐出時間 10 秒。



(b) (a)のデータを任意の処理時間で積算および加算した後のウェハ径方向のエッチング量。



Distance from wafer center (mm)

(c) 処理前の初期膜厚分布から計算されたトータルエッチング量分布を差し引いた後の補 正後の膜厚分布予測。

図 3.2-14. シミュレーションの手順。

以上のような計算を行うことにより、実際に毎回膜をエッチングしてデータを確認する 必要が無く、膜厚補正後の膜厚分布を予測することが可能である。

図3.2-15に、この方法にて補正後の膜厚分布を予測した膜厚分布と実際の実験による膜 厚分布を比較した結果を示す。その結果、計算結果と実際の実験結果の膜厚分布に大きな 差異は無く、シミュレーションが可能であることは明らかである。このシミュレーション 技術を使うことで、膜厚分布補正のための枚葉回転湿式処理条件を容易に最適化できる。

51



図 3.2-15. 補正後の膜厚分布を予測した膜厚分布と実際の実験による膜厚分布を比較した 結果。

3.2.3.4 量産工場での適用例

実際の量産工場では、一つの膜種の成膜について複数の装置が稼動している。しかし、 プラズマの生成状態などで装置間差があるため、全ての装置で同じ膜厚分布を得ること非 常に困難である(図 3.2-16 の a)。更に、定期的に装置保全をする必要があるため、保全 後に膜厚分布が変わってしまうことが多々ある(図 3.2-16 の b)。現在このような場合、 次の工程の CMP での膜厚分布による平坦性への影響を極力抑えるため、全ての装置間で 同じような膜厚分布を得られるよう、エンジニアの多大な努力による調整を頼りに対応さ れてきた。

しかし、図 3.2-17 に示すように、CMP による平坦化の前に様々な膜厚分布を持つウェ ハを、シミュレーションによる処理条件の自動計算とこの膜厚補正技術で全てのウェハで 常に同じような膜厚分布に補正できるため、膜厚分布依存による平坦性の違いを考慮する 必要がなくなる。結果として、CMP 工程で常に高い平坦性の安定化を容易に実現でき、 更に多大な時間や費用がかかるエンジニアによる作業を抑制することが可能になり、運用 コストの面でも大きな利益が得られる。



b. Difference of film thickness profile after maintenance.

図 3.2-16. 装置間及び、メンテナンス前後の膜厚プロファイルの違い。



図 3.2-17.様々な膜厚プロファイルの補正例。

3.2.4 結論

STI工程における CMP による HDP 酸化膜の平坦化前に枚葉回転湿式処理により膜厚補正膜 を行った結果、以下の結論を得た。

- 1. ブランケット・ウェハ上の HDP 酸化膜厚の補正
- 1) 凸型膜厚分布

ウェハ中心部でのエッチングレートが速くなるように、ノズルをウェハ中心部 に固定し、ウェハ端面ではエッチングが進まないように、中心部からの薬液の供 給と同時に、端面部ではDIW供給を同時に行い、更にノズルの動作の最適化を行 った。その結果、HDP酸化膜の膜厚分布は大きく改善され、そのばらつきは(膜 厚の最大値と最小値の差)は37 nmから17 nmまで減少し、更に膜厚の均一性は成膜 時の11.8%から5.4%へ大きく改善された。

2) 凹型膜厚分布

ウェハ端面でのエッチングレートが速くなるように、ノズルをウェハ端面に固定し、ウェハ中心部ではエッチングが進まないようなノズル動作の最適化を行った。その結果、ばらつきは 89 nm から 20 nm まで減少し、更に均一性は3シグマで成膜時の7.85%から1.95%へ大きく改善された。

3) 凹凸複合型膜厚分布

第一段階として凸型部分を補正、第二段階で凹型部分の補正を行った。はじめ に凸型の膜厚分布補正の処理条件を用い、ウェハ中心部の膜のエッチングを行っ た。凸型部分の補正では、均一性は成膜時の 2.66%から 3.83%に悪化したが、ウェ ハ中心部の膜厚分布は平坦化され、膜厚分布の形状は凹型になった。次に凹型の 膜厚分布補正の処理条件を用い、ウェハ端面部の膜のエッチングを行った。その 結果、膜厚分布は完全に平坦化され、成膜時の均一性 2.66%から 1.30%に大きく改 善された。

- 2. STI素子上の HDP 酸化膜厚補正
- 1) CMP 平坦化前

実際の STI 素子に埋め込まれた HDP 酸化膜の膜厚補正を行った結果、成膜後の 均一性は 4.6%であったのに対し、膜厚補正後の均一性は 1.5%まで改善された。 STI 素子上でも本技術を適用することで HDP 酸化膜のウェハ径方向の膜厚分布が 大幅に改善された。

2) CMP 平坦化後

HDP酸化膜厚分布が補正された後に CMP 研磨を行うことにより、研磨後のアク ティブ上の窒化膜厚はウェハ径方向でほぼ一定になり、膜厚均一性は補正無の 6.4%と比較し2.8%と半分以下に大きく改善された。また、トレンチ上の HDP酸化 膜圧もウェハ径方向でほぼ一定となり、膜厚均一性は補正無の 9.1%と比較し 6.8% に大きく改善された。

3. シミュレーション

ウェハ径方向の薬液吐出位置でのエッチングレートおよび、エッチング量分布 の特性を用い、膜厚補正後の膜厚分布のシミュレーションを行った。その結果、 計算結果と実際の実験結果の膜厚分布に大きな差異は無く、シミュレーションが 可能であることが分かった。このシミュレーション技術を使うことで、膜厚分布 補正のための枚葉回転湿式処理条件を容易に最適化できる。

以上の結果から、本技術を CMP による平坦化工程の前工程として適用することにより、 ディッシングやエロージョンが確実に抑制でき、素子分離特性を大きく向上できる。 更 に CMP による平坦化の前に様々な膜厚分布を持つウェハを、シミュレーションによる処 理条件の自動計算とこの膜厚補正技術で全てのウェハで常に同じような膜厚分布に補正で きるため、膜厚分布依存による平坦性の違いを考慮する必要がなくなる。結果として、 CMP 工程で常に高い平坦性の安定化を容易に実現でき、更に多大な時間や費用がかかる エンジニアによる作業を抑制することが可能になり、運用コストの面でも大きな利益が得 られる。

【参考文献】

- 1) Jae-Hong Kim et al., Proceedings of CMP-MIC, pp.375 (1999)
- 2) J. Warnock, J. Electrochem. Soc., 138, pp.2398, August (1991)
- 3) P. A. Burke, *Proceedings of VMIC-Conf.*, pp.379-384, (1991)
- 4) P. Renteln, M. Thomas, J. Pierce, *Proceedings of VIC-Conf.*, pp.57-63, June (1990)
- 5) S. Runnels, J. Electrochem. Soc., 141, July (1994)

- 6) G. Nantz and Camilletti, IEEE Trans. of Semi. Manuf., 8141, July, pp.382, (1995)
- 7) Y. Hayashida, et al., Proceedings of VIMIC-Conf., pp.464, (1995)
- 8) B. Stine, et al., Proceedings of VMIC-Conf., pp.266, (1997)

第4章 高機能半導体表面洗浄技術の開発と理論的考察

4.1 高機能表面洗浄技術

4.1.1 窒化物微粒子洗浄の媒体境界層厚さによる影響

4.1.1.1 緒言

MOSLSIの素子製造の洗浄工程で、窒化物微粒子の除去は非常に重要である。窒化物微 粒子は層間膜の窒化膜をドライエッチングする際に発生する。この微粒子は、素子の歩留 まりを低下させる大きな原因の一つであるため、除去する必要がある。しかし、窒化物微 粒子は、酸化や還元されないため、化学反応により除去することは非常に難しい⁽¹⁾。

また、窒化物微粒子は一般的に微粒子洗浄に使用されている APM (Ammonia Peroxide Mixture = NH₄OH:H₂O₂:H₂O) 溶液中では、シリコン基板への再付着が容易に起こるため、この微粒子の洗浄は更に困難を極める。したがって、窒化物微粒子を高効率で洗浄できる 技術の開発が強く求められている。

この洗浄方法を開発する上で、ウェハを一枚ずつ独立して洗浄できる枚葉回転湿式処理 技術は、多くのウェハをまとめて洗浄する浸漬湿式処理技術に比べ、他のウェハからの再 汚染が無いことやエッチング均一性が非常に高いなどことから有望視されている。特に 300 mm や 450 mm の大口径ウェハの洗浄では主流になると考えられる。

浸漬湿式処理法における窒化物微粒子の除去および再付着の現象に関する研究はこれま で数多く行われてきた⁽²⁾⁽⁵⁾。これらの研究の中で窒化物微粒子は APM 溶液中でシリコン 基板への再付着が容易に起きることが分かっている。APM 溶液中の窒化物微粒子のゼー タ電位は、ゼロ或いは正の値を示し、一方シリコン基板のゼータ電位は負に帯電する⁽⁶⁾。 したがって、窒化物とシリコン基板間のゼータ電位の強い引力が働くため、再付着の現象 が起こる。

この再付着の現象は、枚葉回転湿式処理法でも同様に起こると考えられるが、それに関 する研究報告例はない。枚葉回転湿式処理法では、ウェハ上の媒体の流れの状態を媒体の 流量やウェハの回転数などの様々なパラメータを変更することにより容易に変化させるこ とが出来るため、ウェハ上の媒体の境界層(boundary layer)の厚さを制御することが可能 である。したがって、枚葉回転湿式処理法での窒化物微粒子の除去や再付着の振舞は浸漬 湿式処理法での振舞とは違う挙動を示し、更にウェハが回転しているため、流れの状態は ウェハ中心部と端面でも違う挙動を示すことが予想される。しかし、これらの振舞については、まだ完全に理解されていない。

本項では、枚葉回転湿式処理における窒化物微粒子の除去および再付着についての振舞を定量測定により解明し、境界層厚さの制御による再付着の抑制効果について述べる。

4.1.1.2 実験方法

実験には、300 mm CZ(100)P型 Si 基板上に窒化物微粒子を汚染させたウェハを使用した。

除去率の結果は、微粒子の汚染方法によって大きく左右されるため極めて重要である。 汚染用の窒化物微粒子の溶液は、下記に示される手順で作製した。ここで、約65 nmの粒 径を持つ H.C.STARK 社の窒化物微粒子の粉末 Silicon Nitride GRADE M11 を溶液中に溶解さ せた。

汚染用の窒化物微粒子の溶液の作成手順

- (1) ポリプロピレン容器に43 mgの窒化物微粒子を入れる。
- (2) (1)に 33 mlの H₂O₂を加える。
- (3) (2)の溶液を超音波洗浄器により 30 分撹拌する。
- (4) (3)に 750 mlの DIW を加える。
- (5) 更に(3)に250ml C₅H₁₄NOを加える。
- (6) (3)の溶液を超音波洗浄器により 30 分撹拌する。
- (7)(6)の溶液を2週間放置する。
- (8) 別のポリプロピレン容器に 200 mlの DIW を入れる。
- (9) (8)の溶液に 40 ml の(7)の溶液を加え、撹拌する。

窒化物微粒子の汚染は、枚葉回転湿式処理により行った。枚葉回転湿式処理により汚染 された窒化物微粒子は、浸漬湿式処理により汚染された粒子よりも除去が困難である。図 4.1.1-1 に回転数 1500 rpm、塗布時間 30 秒の処理により汚染されたウェハ上の粒子分布を 示す。処理は、下記のような手順で行われた。

- 1) 汚染前ウェハ洗浄 → APM1:2:50、50℃
- 2) 窒化物微粒子汚染 → Working Solution:DIW=1:40、室温
- 3) 汚染後ウェハ洗浄 → APM1:2:50、50℃

この図に見られるように、粒径 65 nm 以上の窒化物微粒子約 2000 個がウェハ面内に均 ーに汚染されている。この汚染方法では、汚染粒子の数は汚染溶液の濃度、処理時の回転 数と時間を変化させることにより、1000 個~100000 個の範囲で容易に制御することが可 能である。



Pre Contamination Total: 265 pcs

Post Contamination Added: 19281 pcs

図 4.1.1-1. 窒化物微粒子を汚染させた 300 mm ウェハ上の粒子分布図。粒子径: > 65 nm、 使用した溶液: (9)の溶液: DIW=1:40。

汚染後の経過時間も除去率に影響を及ぼす。汚染直後の粒子は除去が容易であり、時間の経過とともに除去が困難となる^の。したがって、前記の方法で汚染されたウェハをクリーンルーム内で1週間放置した。

洗浄処理にはLam Research 社枚葉式超音波洗浄装置 Michelangeloを使用した。

洗浄液は、混合比 NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:20、65 °C、pH 10.5 の APM を用いた。このとき、 薬液流量を 0.5、1.0、2.0 1/min.、回転数を 5、500、1500 rpm と変化させ評価を行った。

粒子の除去率と再付着率は、KLA-Tencore 社の SP1-DLS を用い定量測定を行った。また、 ポリシリコンの膜厚測定には Mikropack 社のエリプソメータを用いた。

4.1.1.3 実験結果

4.1.1.3.1 再付着比の定量測定

微粒子除去の基本的な振舞は、除去比率(Particle Removal Ratio: PRR)を観察することに より間接的に観測することが出来る。図 4.1.1-2 に APM(NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:20、65 °C) によりシリコン基板をエッチングした時のエッチング量の変化による窒化物微粒子の除去 比率の変化を示す。エッチング量は 0.3~3.7 nm の範囲で変化させた。その結果、除去比 率はシリコン基板のエッチング量の増加とともに上昇し、3.7 nm のエッチングで 0.8 の高 い除去比率が得られた。



Etched thickness of Polysilicon (nm)

図 4.1.1-2. APM (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:20、65 ℃) によりシリコン基板をエッチングした時 のエッチング量の変化による窒化物微粒子の除去比率の変化。APM の流量: 2.0 liter/min、回転数: 1000 rpm。

この結果は、エッチング量の増加により窒化物微粒子の除去効率が増進されることを示 しているが、酸化物微粒子を除去する場合と比べ、より多くのエッチングが必要であるこ とが明らかである。したがって、これらの結果から窒化物微粒子の除去ではエッチング中 に生じている再付着の比率が、酸化物微粒子除去時の再付着比と比較して、高いことを示 唆している。すなわち、窒化物微粒子の除去比率の計算には再付着比も含まれているため、 この計算方法では、実際の除去効率を完全に反映していないことが明らかである。

APM によるシリコン基板エッチングで一度浮遊した粒子は再付着する。除去比率の向 上は再付着の抑制と離脱率の向上により実現されるが、この二つの現象を明確に分け、議 論測定することが必要である。これまで行われてきた窒化物微粒子洗浄に関する研究では、 下記の式のように洗浄前後の粒子数の差を計算して除去効率を算出し、その向上について 議論が行われてきた。

除去効率(%)=(1-(洗浄後の粒子数/洗浄前の粒子数)) x 100

しかし、この計算式の中の洗浄後の粒子数は、下記の式のように離脱と同時に起きる再 付着した粒子の数も含まれて計算されている。

洗浄後の粒子数=離脱されなかった粒子数+浮遊後再付着した粒子数

この式に見られるように洗浄後の粒子数は、離脱されずに残留した粒子とエッチングに より一度浮遊したがゼータ電位の引力により再付着した粒子の和であり、したがって、こ の計算は真の除去効率を表していない。

しかし、これまでの研究では、前記の式に見られる粒子の再付着の現象を考慮せず、上 記の計算式に基づいた除去効率の向上だけが議論されてきたため、安易に離脱率の向上だ けを求めた超音波などの強い物理力を利用した研究が多く行われてきた。結果として、離 脱力は向上するが強力な物理力の印加により素子剥離が増大するというジレンマに陥り、 未だに市場の要求を満す成果は得られていない。

上記の式から真の除去効率を向上させるためには、離脱率と再付着率を分離して考え、 両方の効率を同時に改善することが必要である。

はじめに、離脱量と再付着量を定量的に分離する方法について考察した。

61

図 4.1.1-3 に洗浄前後の粒子分布と粒子数を示す。図中の a)は、洗浄前の粒子分布図を示 し、粒子付着量は 19195 個であった。図中の b)は洗浄後の粒子分布図を示し、その付着量 は 19057 個であった。これまでの研究では、この洗浄前後の粒子量の差から前記に示した 計算式を用い、除去効率を求めていた。前記の計算式に基づいた計算では、この場合の除 去率は、0.007 ととても低い除去率を示す。しかし、前述のようにこの除去率には、再付 着した粒子数も含まれているため、真の除去率を示した数値ではない。したがって、真の 除去率を求めるため、離脱率と再付着率を分離計算する必要がある。



図4.1.1-3.洗浄前後の粒子分布と粒子数。

真の離脱率を求めるために、本当にウェハ上から離脱した粒子数の計算を行った。図中の c)は図 4.1.1-3 中の洗浄前後粒子分布の差から実際に離脱した粒子の数を計算した結果である。この結果から実際に離脱した粒子の数は 5106 個であることが判明し、この値を用い除去効率を計算すると 0.27 となる。この値は、洗浄前後を比較し計算した場合の除去率とは大きく違う。この結果は、通常用いられている除去効率の式の有効性に信頼性が

無いことを示している。次に同様に洗浄前後の粒子分布図より洗浄中に付着した粒子の数 を計算した(図中 d))。付着した粒子数は 4968 個と計算され、この結果は一般的に装置 や薬液からの粒子汚染が多いと解釈される。そのため、清浄なウェハを用い装置と薬液か らの粒子汚染を測定した。図中の e)は装置と薬液起因により汚染する粒子の数の分布図を 示している。評価には、65 nm 以上の粒子が 100 個以下の清浄なウェハを用いた。図に示 すように、汚染粒子の数は、65 nm 以上の粒子径で 104 個であり、実験に使用した装置と 薬液は非常に清浄であることを示している。したがって、d)の結果で検出された粒子は、 装置や薬液などの外部の要因から汚染した粒子ではないことが明らかである。

図 4.1.1-4 に示すように粒子測定機は、洗浄前後の粒子分布図の粒子の位置を比較し、 除去された粒子と汚染した粒子を区分している。したがって、この結果は図中の c)に示す ように一度浮遊した粒子が、処理後に位置を変えて再付着した場合、測定機はその相違に より、それらの粒子があたかも外部より汚染した粒子であると誤判断してしまうこと示唆 している。



図 4.1.1-4. 粒子測定機による粒子数検出方法 a) 除去された粒子の検出定義、b) 付着した粒子の検出定義、c) 再付着した粒子の検出定義。

以上の結果より汚染したとされる粒子の分布は再付着した粒子の分布を示していること が明らかであり、この計算により再付着量の定量化が可能である。

本実験では、再付着比(RRR: Reattached/Removal Ratio)を下記の式より算出した。

再付着比=再付着粒子量/(再付着粒子量+離脱粒子量)

4.1.1.3.2 様々な窒化物微粒子径の除去および再付着現象

窒化物微粒子の除去と再付着の振舞いは様々な粒径について異なる。素子の微細化で求 められる微小粒子の除去と再付着の振舞いを調査するのは非常に重要である。

図 4.1.1-5 に窒化物微粒子の除去比率の粒子径の違いによる変化を示す。粒径 65 nm の非常に小さい粒子の除去比率は僅か 0.22 を示した。しかし、粒径が大きくなるとともに除去比率も増加し、500 nm 以上の粒径では 0.55 を示した。この結果は、これまで行われてきた実験結果と同じ傾向を示した。



図 4.1.1-5. 窒化物微粒子の除去比率(PRR)の粒子径の違いによる変化。APM (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:20)、65℃、APM の流量: 2.0 liter/min.、回転数: 1500 rpm、エッチン グ厚さ:1 nm。

しかし、それぞれの粒径で除去比率と再付着比を分離して計算した場合、図 4.1.1-6 に 示すように粒径が小さくなるとともに再付着比は上昇し、特に 65 nm の粒径の再付着比は 0.34 となり、他の粒径の 0.1 と比べが極端に大きい。除去率だけに注目した場合には、見 かけ上、粒径が小さくなるほど離脱が難しい傾向を示しているが、再付着率に注目した場 合、径が小さいほど再付着量が増加する。特に 70 nm 以下の微小粒子では、再付着比が非 常に大きい。この結果は、微小粒子の離脱が難しいのではなく、再付着が容易に起ること が除去率の低下の原因であることを示唆している。したがって、この結果から、窒化物微 粒子の再付着の抑制が除去比率向上において大変重要であることが容易に推測できる。



Particle diameter (nm)

図 4.1.1-6. 窒化物微粒子の再付着率(RRR)の粒子径の違いによる変化。APM (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:20)、65℃、APM の流量: 2.0 liter/min.、回転数: 1500 rpm、エッチン グ厚さ:1 nm。

4.1.1.3.3 境界層の厚さ制御による再付着の抑制

前記で示したように、窒化物微粒子の除去比率を向上させるためには、再付着を抑制す ることが非常に重要である。

再付着を抑制するための効果的な要因の一つとして、境界層の厚さ制御が挙げられる。 境界層の厚さを薄くすることにより、エッチングにより浮遊した窒化物微粒子の離脱を促 進できると期待される。

(1) 角速度の制御による境界層厚さの制御

浸漬湿式処理法と枚葉回転湿式処理法を比較した場合、枚葉回転湿式処理法の大きな優 位性は、ウェハの角速度を容易に制御できる点である。角速度を制御することによりウェ ハ上の薬液の境界層の厚さを容易に制御できる。したがってはじめに、角速度により境界 層の厚さが変化した場合の再付着の抑制効果について検証した。

図 4.1.1-7 に除去比率と再付着比のウェハの角速度による変化を示す。離脱のためのエ ッチングは温度 65℃の pH10.5 を有する APM (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1: 1:20) によって行われ た。ここで、薬液流速は 2 liter/min で、エッチング厚さは 1 nm で統一した。



図 4.1.1-7. 窒化物微粒子の除去比率(PRR)と再付着率(RRR)の角速度の違いによる変化。 APM (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:20)、65[℃]、APM の流量: 2.0 liter/min.、回転数: 1500 rpm、エッ チング厚さ:1 nm。白丸:再付着率、黒丸:除去比率。

角速度の増加と共に除去比率(PRR)は徐々に増加し、158 rad/s で 0.32 に達したが角速 度の変化による劇的な向上は見られない。しかし、再付着比(RRR)に注目した場合、低 角速度と高角速度で大きな違いが見られた。40 rad/s 以上の角速度の場合、再付着比の大 きな向上は見られないが、ほぼ浸漬湿式処理と同じ、極端に低い角速度の場合、再付着比 が急激に増加する。この結果は、角速度による境界層の厚さの変化により、再付着が抑制 されていることを示唆している。 更に詳細に再付着の現象を検証するため、粒子径別の再付着の振舞について調べた。図 4.1.1-8 に粒子径別の再付着比の角速度による変化を示す。角速度の制御はウェハの回転数 を変化させることで行った。その結果、0.52 rad/s 低角速度では、再付着比は全ての粒子径 で 0.25 以上の高い値を示した。一方、157 rad/s の高角速度では、再付着比はほとんどの粒 子径で 0.1 以下に抑制されている。しかし、70 nm 以下の粒子径で、再付着比が極端に大 きくなる。この結果から、角速度の違いによる境界層の厚さの変化の影響が予測される



図 4.1.1-8. 窒化物微粒子径別の再付着比の角速度による変化。 APM (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:20)、65℃、APM の流量: 2.0 liter/min.、回転数: 1500 rpm、エッチン グ厚さ: 1 nm。 白丸: 0.52 rad/s、黒丸: 157 rad/s。

図 4.1.1-9 に境界層の厚さの違いによる再付着の振舞について考察した。

 低角速度の場合、全ての粒子径に対して境界層の厚さが十分厚い。したがって、 一旦浮遊した粒子が境界層の外へ離脱できないため、ゼータ電位の引力により再 付着が生じる (図 4.1.1-9-a)。

- 2) 高角速度の場合、境界層の厚さは薄くなる。したがって、エッチングにより浮遊した粒子は、容易に境界層を離脱し、層流により流されるため、再付着が抑制される(図 4.1.1-.9-b)。
- 3) 高角速度において、70 nm 以下の微小な粒子の再付着が増加する原因は、径が小さいため 157 rad/s の回転速度における境界層の薄膜化がまだ十分でないことを示している。





b) 157 rad/s

図 4.1.1-9. 境界層の厚さの違いによる再付着の振舞について考察。基板エッチングによる a)粒子の離脱、b)粒子の浮遊。

これらの考察から、境界層の厚さの変化が、再付着の現象に大きな影響を及ぼすことが 予想される。境界層の厚さはレイノルズ数に依存し、レイノルズ数が大きいほど境界層の 厚さは薄くなることは周知の事実である。レイノルズ数は、媒体の速度により変化する。 回転しているウェハ上の中心部と端面での媒体の速度が異なるため、境界層の厚さも中心 部と端面では違うことは明らかである。したがって、ウェハの半径方向の再付着率の変化 を測定し、レイノルズ数の変化と比較することで、再付着の現象と境界層の厚さの関係を 明確にすることができる。

再付着比とレイノルズ数(境界層の厚さ)の関係を調べるために、ウェハ上の半径方向 でのレイノルズ数の計算を行った。レイノルズ数の計算は、下記の計算式より算出し、図 4.1.1-8の結果から、再付着の現象が顕著に現れる低角速度の場合について行った。

$$\frac{慣性力}{=} = \frac{\rho U^2 L^{-1}}{\mu U L^{-2}} = \frac{\rho U L}{\mu} = \frac{U L}{\upsilon} = Re$$

図 4.1.1-10 に低角速度時のウェハ半径方向のレイノルズ数の変化を示す。ここで、薬液の流量は 2 liter/min として計算した。その結果、レイノルズ数は薬液が供給されるウェハ中心部で大きくなり、供給部より離れるとともに低下する。この結果は、境界層の厚さは中心部では薄く、端面に近づくとともに徐々に厚くなっていくことを示唆している。



図 4.1.1-10. 低角速度時のウェハ半径方向のレイノルズ数の変化。薬液の流量:2 liter/min、角速度: 0.52 rad/s。

更に詳細に再付着率の角速度による境界層の厚さによる変化を調べるため、ウェハ面内 での再付着率の変化を測定した。回転しているウェハ上での媒体の境界層厚さは、半径方 向で回転速度が違うため変化する。したがって、ウェハ面内における再付着率の変化を詳 細に測定することにより、境界層の厚さ変化による再付着抑制の効果をより明確にできる。

図 4.1.1-11 に示すようにウェハ面内の粒子分布測定の範囲を 3 分割し測定を行い、角速 度の変化と再付着率の関係を調べた。



図 4.1.1-11. ウェハ面内の粒子分布測定の範囲。

図 4.1.1-12 に図 4.1.1-11 に示したようにウェハ上の測定領域を 3 分割し、各領域での粒子 除去数と再付着数の測定を行った結果を示す。ここで、各領域での正確な比較を行うため、 測定範囲の面積が違うことを考慮し、除去数と再付着数は単位面積当たりについて計算し た。

各領域の単位面積当たりの窒化物微粒子の除去数は、角速度 0.52 rad/s と 157 rad/s で約 8 pieces/cm²となり、角速度の違いによる大きな違いは観測されなかった。この結果は、粒子の離脱がウェハ全体で一様に起こったことを意味する。また、単位面積当たりの粒子再付着数は、角速度 157 rad/s では各領域で 2 pieces/cm²以下と大きな変化は観測されない。しかし、角速度 0.52 rad/s の低角速度では、ウェハ中心部で 2 pieces/cm²の低い再付着量を示すが、半径方向に変化する角速度の増加に伴い再付着数は増加傾向を示し、ウェハの端面で劇的に増加する。この結果から、粒子の再付着はウェハ上の各領域における角速度の違いにより、レイノルズ数が大きく変化することが大きな要因であることが明白である。したがって、角速度の変化による境界層の厚さの薄膜化が再付着の抑制に大きな効果を及ぼしたことを示唆していると予想される。そのため、それぞれの角速度における各領域でのレイノルズ数を計算し、境界層の厚さと再付着率の変化の関係を調べた。


図 4.1.1-12. 各測定領域での窒化物微粒子の再付着比の角速度による変化。APM (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:20)、65℃、APM の流量: 2.0 liter/min.、回転数: 1500 rpm、エッチン グ厚さ:1 nm。白丸: 0.52 rad/s での再付着数、黒丸: 157 rad/s での再付着数、白三角: 0.52 rad/s での除去数、黒三角: 157 rad/s での除去数。

図 4.1.1-13 に低角速度と高角速度の場合の各領域のレイノルズ数の変化による再付着率の変化を示す。

高角速度 157 rad/s では、ウェハ全体の角速度が一様に高いため全ての領域でレイノルズ 数は大きくなる。結果、すべての領域で境界層の厚さが薄くなるため、再付着率は抑制さ れている。また、中心部では、角速度によるレイノルズ数は低いが流量によるレイノルズ 数の増加の影響により、低角速度による処理の場合と比ベレイノルズ数は十分大きくなる ため、再付着は抑制される。しかし、浸漬処理とほぼ同じ低角速度では、ウェハ端面での 再付着率は中心部に比べ、極端に多い。低角速度処理において、レイノルズ数の変化は角 速度による影響よりも薬液の流速の影響が占める割合が大きくなるため、ウェハ中心部よ り端面のレイノルズ数は大きくなる。したがって、ウェハ端面での境界層が厚くなるため、 再付着率が増大する。 これら結果から、ウェハの角速度を制御することにより境界層を薄く制御することが窒化物微粒子の再付着の抑制に大きな効果があることが明らかになった。



図 4.1.1-13. 低角速度と高角速度の場合の各領域のレイノルズ数の変化による窒化物微粒子の再付着率の変化。APM (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:20)、65℃、APM の流量: 2.0 liter/min.、回転数: 1500 rpm、エッチング厚さ: 1 nm。白丸: 0.52 rad/s、黒丸: 157 rad/s。

(2) APM の粘度制御による境界層の厚さ制御

更にレイノルズ数を増大し境界層を薄く制御するもう一つの大きな要因として、洗浄薬 液の粘度を低下させることが考えられる。液体の粘度は、温度の上昇と共に低下すること は周知の事実である。したがって、薬液媒体の温度を上昇させ、粘度を低下させることで 更に再付着率を低減させることができると考え、APM の温度を変化した場合の再付着率 の変化を測定した。

図 4.1.1-14 に APM の温度を変化させ、粘度を変えた場合の窒化物微粒子の再付着率の 変化を示す。離脱のためのエッチングはpH10.5 を有する APM (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1: 1:20)に よって行われた。 ここで、薬液流速は 2 litter/min で、角速度 156 rad/s、エッチング厚さは 1 nm で統一した。また粘度の計算は、アンモニアと過酸化水素水の粘度が水の粘度と大きく違わないここと、水で希釈されているため、水の粘度とほぼ同じであると想定して計算した。また、エッチング量は、それぞれの温度で統一した(1 nm)。

50℃の粘度 0.35 mPa·S では再付着率は 0.2 以下の低い値を示す。しかし、粘度の上昇と ともに再付着率は上昇し、21℃の粘度 1.0 mPa·S では、再付着率は 0.5 以上の高い値を示 した。この結果は、粘度が高かくなるとともに境界層が厚く形成され、一旦浮遊した粒子 の離脱が促進されないため、大きな値を示すと考えられる。温度が上昇するに従い、 APM の粘度は減少し、境界層の厚さは薄くなる。結果として、グラフに見られるように 粘度の減少と共に再付着率は劇的に低下すると考えられる。



図 4.1.1-14. 窒化物微粒子の再付着比の APM の粘度による変化。 APM (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:20)、APM の流量: 2.0 liter/min.、回転数: 1500 rpm、エッチング厚さ: 1 nm。

この結果から、APM の温度を上げ粘度を減少させることにより境界層を薄く制御する ことが窒化物微粒子の再付着の抑制に大きな効果があることが明らかになった。

4.1.1.4 結論

以上の結果から、枚葉回転湿式処理における窒化物微粒子の除去および再付着について の振舞を定量測定により解明し、境界層厚さの制御による再付着の抑制効果について以下 の結論を得た。

- 従来洗浄評価に用いられている除去率には、再付着した粒子数も含まれているため、真の除去率を示した数値ではない。
- 2. 離脱率と再付着率を分離計算し、除去率に含まれている再付着率を定量化することにより真の除去率を求めることが可能となった。
- 3. 窒化物微粒子除去では、除去率を向上させるために再付着率を抑制することが重 要である。
- ウェハの角速度を制御することにより境界層を薄く制御することが窒化物微粒子の再付着の抑制に大きな効果がある。
- 5. APM の温度を上昇させ粘度を減少させることにより境界層を薄く制御することが 窒化物微粒子の再付着の抑制に大きな効果がある。
- 窒化物微粒子の除去では、除去率を向上させるため、再付着率を抑制することが 重要である。

【参考文献】

- 1) L. Mouche, F. Tardif, and J. Derrien, J. Electrochem. Soc., 141, pp.1684 (1994).
- M. Itano, T. Kezuka, M. Ishi, T. Uemoto, M. Kubo, and T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.*, 142(3), pp.971 (1995).
- H. Morinaga, M. Suyama, M. Nose, and S. Verahaverbeke, IEICE Trans. Electron, E79-C (3), pp.343 (1996).
- 4) H. Aoki, M. Nakamori, N. Aoto, and E. Ikawa, J. J. Appl. Phys., 33, pp.5686 (1994).
- 5) H. Morita, T. Ii, J. Ida, and T. Ohmi, Electrochemical Society Proceeding, 99-36, pp.45 (1999).
- 6) K. Kinoshita, and T. Hara, J. Electrochem. Soc. 155 (9), pp.H642-H647 (2008)

 G. Vereecke, J. Veltens, K. Xu, A. Eitoku, S. Arnauts, K. Kenis, J. Snow, C. Vinckier, and P. W. Mertens, *Proc. of UCPSS'06*, pp.131 (2006).

4.1.2 パターン剥離を伴わない新しい超音波洗浄法

4.1.2.1 緒言

従来浸漬湿式処理による洗浄工程において、洗浄効率をさらに向上させるため数十 kHz の周波数の超音波洗浄技術(キロソニック)が使用されてきた。さらに微細化が進んだ 1990 年台には、ダメージフリーと銘打った MHz の周波数の超音波洗浄技術(メガソニッ ク)が導入され、効果を上げてきた。近年、洗浄工程が浸漬湿式処理から枚葉回転湿式処 理に移行する過程においても、枚葉式装置でメガソニックの導入が検討されてきた^{(1), 0}。 しかし、枚葉回転湿式処理でのメガソニックの振舞は浸漬湿式処理での振舞と違い、また さらなる素子の微細化も手伝って、ダメージフリーとはならず、素子破壊が生じる深刻な 問題が生じている⁽³⁾。

一般的な枚葉回転湿式処理用のメガソニックは、回転するウェハの上方に洗浄ノズルを 備え、ノズル管内を通過する洗浄液にメガソニックを印加して、ウェハ表面に供給する仕 組みになっている⁽⁴⁾。浸漬湿式処理の場合、メガソニックは洗浄液に対してのみ照射され ておりウェハ表面に直接印加されていない。しかし、枚葉回転湿式処理におけるノズル方 法では、浸漬湿式処理の場合と異なり、メガソニックが直接ウェハ表面に印加されるため、 ウェハ自体に Lamb 波振動が発生してしまう⁽⁵⁾。結果として、素子へ大きな損傷を与えて いることになる。

これらの問題を解決するため、筆者らは図 4.1.2-1 に示すような、枚葉回転湿式処理装 置内において振動子をプレート内に埋め込み、デバイス面を下にしてウェハを固定、ウェ ハを回転させながら振動子とウェハの間に薬液を満たす方法による新しい枚葉式超音波洗 浄技術を考案した。

本項では、プレート型枚葉回転湿式超音波洗浄装置を用いたパターン剥離を伴わない新しい超音波洗浄技術について述べる。

76



図4.1.2-1.枚葉回転湿式による新しい超音波洗浄装置の概念。

4.1.2.2 実験方法

実験には、300 mm CZ(100)P型 Si 基板を用い、第1節で用いた汚染方法により窒化物微 粒子を汚染させた。洗浄対象となる窒化物微粒子の径は65 nm 以上とした。

洗浄処理には Lam Research 社枚葉式超音波洗浄装置 Michelangelo を使用した。また、 IMTEC 社製の超音波発信装置を使用し、周波数は 2 MHz の高周波を用いた。チャックは、 これまでの実験で用いた標準チャックではなく、超音波発信装置とウェハの間に液体を充 填する必要があるため、ウェハを反転させ保持する特殊なチャックを用いた。

洗浄液は、混合比 NH4OH:H2O2:H2O=1:10:500、50°Cの APM を用いた。

粒子の除去率は、KLA-Tencore 社の SP1-DLS を用い定量測定を行った。また、パターン 剥離の評価には、IMEC の ASAP300 (43 nm)を用いた。

4.1.2.3 実験結果

4.1.2.3.1 振動子を構成する材料による音響エネルギーの最適化

はじめに、構成する材料が違う2つのタイプの振動子による音響エネルギーの違いについて評価を行った。図4.1.2-2に示すように一つは、一般的に使用されている石英と水を用いたタイプ、もう一つは、表面をテフロン(PTFE)でコーティングされたアルミニウムにより作製された。



図4.1.2-2. 振動子の構造。a) 石英/水構造、b) アルミ/テフロン構造。

図 4.1.2-3 に 65 nm ラインが配置されたパターンウェハ(ASAP300)を用い、それぞれの プレートにて処理を行った場合のパターン剥離数を示す。 薬液は NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:10:500、50[°]Cの APM を用いた。



図 4.1.2-3.65 nm ラインが配置されたパターンウェハ(ASAP300)を用い、石英/水構造とアルミ/テフロン構造のプレートにて処理を行った場合の超音波出力の変化によるパターン剥離数の変化。

このグラフに示すように石英/水プレートによるパターン剥離数は、超音波出力の増加 とともに急激に増加する。しかし一方、アルミ/テフロンプレートによるパターン剥離数 は、石英/水プレートの場合と同じ超音波出力である 2 W/cm²まで 10 個以下であり、さら に高い出力の 4 W/cm²でも 3 個と非常に少ない。この結果から、振動子自体と振動子の配 置などの設計はまったく同じであるにもかかわらず、振動子とウェハの間を構成する材料 が違うだけで、素子に与えるダメージが大きく違い、材料を最適化することにより素子ダ メージを軽減できることが明らかになった。

次になぜ材料の差でこのような大きな違いが生じるのかについて考察を行った。

高周波を用いた洗浄法の場合は、洗浄液の振動による音響エネルギーが粒子の浮遊、離 脱に大きく関与している。したがって、高周波超音波洗浄でのパターン剥離を議論する場 合、音響エネルギーをパラメータとして、議論する必要がある。

一般的に超音波洗浄の研究成果で議論しているエネルギー量I(W/cm²)は、振動子上での エネルギー量を示している。しかし、ウェハに実際照射されるエネルギー量は、ウェハに 到達するまでの音が伝わる媒質の密度や伝播速度、また、2 つ以上の異なる媒質を伝播す る場合には音響インピーダンスの違いによる反射によって大きく左右される。特にプレー トに振動子を埋め込んだようなタイプの装置では、その影響が著しく大きい。したがって、 超音波洗浄の効果を議論する場合、発振器に表示される出力を用いて議論することは適切 とは言えない。特にパターンの剥離率を議論する場合、実際にウェハ上での超音波エネル ギー量を用いて議論すべきである。したがって、中間媒体の密度や伝播速度、反射率の要 素が含まれる単位の算出が重要である。そこで、超音波力を評価する上で統一した単位と して、音圧レベル(デシベル)を採用した。

超音波の発生による媒質が振動を始めると、そこには運動エネルギーと分子力による位置エネルギーが存在する。このエネルギーは媒質が同じであれば、その出力が大きいほど高い動力的出力を有する。音の強さの定義は、「音場中ある一点において、音波の進行方向に垂直な単位面積1m²を単位時間(1秒間)に通過する音響エネルギー」であり、エネルギー量は、下記の式で示される。

$$I = 2\pi^2 \cdot P^2 \cdot f^2 \cdot \rho \cdot C$$

79

ここで、*I*:音響エネルギー、*P*:音圧(振幅)、*f*:周波数、*ρ*:媒質の密度、*C*:伝播 速度である。

したがって超音波の強さは、質量mが一定であれば、

$I \propto P^2 \cdot f^2$

の関係となり、音圧(振幅)の二乗、または周波数の二乗に比例してエネルギーは大きくなる。

音圧エネルギーの計算

本実験で使用した石英のプレートとアルミのプレートの違いを比較した場合、下記のパラメータは全て同一条件である。

- 1. 超音波の周波数
- 2. ジェネレーターの種類
- 3. 振動子の設計(角度)
- 4. ウェハ径
- 5. 回転数
- 6. 薬液

したがって、特に周波数が同じであることから、音圧の違いがパターン剥離率の増減 に大きく関与していると考えられる。そこで、統一した単位として、それぞれのプレート の音圧の計算を試みた。ここで、それぞれのプレートの振動子は角度を持っているが、こ の点もどちらのプレートでも共通なので、計算を簡易にするため、図 4.1.2-4 のように垂 直照射と仮定して計算を行った。



a) Quartz/Water plate b) Aluminum/PTFE plate 図 4.1.2-4. 音圧エネルギー計算の為のモデル図。 a) 石英/水構造、b) アルミ/テフロン構造。

音響エネルギー I (Sound Intensity) は下記の式から求められる。

$$I(W/m^2) = \frac{P^2}{\rho \cdot C}$$

この式から、音圧Pの計算式は下記のように求められる。

$$P(Pa) = \sqrt{I \times \rho \cdot C}$$

上記の式からそれぞれの音響エネルギーにおける音圧を計算するため、はじめに、そ れぞれの媒質の密度と伝播速度を調べ、音響インピーダンスの計算を行った。

テフロン以外の物質の値は、教科書より参照し、テフロンの伝播速度については下記 の式より計算を行った。

テフロンの伝播速度と音響インピーダンスの計算

テフロン中の伝播速度 C (m/s)
 テフロンのヤング率: 0.5 x 10⁹ (Pa)

$$C = \sqrt{E/\rho} = \sqrt{0.5 \times 10^9/2200} = 476.73 \ (m/s)$$

2. テフロンの音響インピーダンスZ (Pa·s/m)

$$Z = \rho \cdot C = 2200 \times 476.73 = 1.05 \times 10^6 (Pa \cdot s/m)$$

その結果、下記のような数値が得られた(表4.1.2-1)。

Material	Density (p: kg/m ²)	Velocity of sound (C: m/s)	Acoustic Impedance (Z=p∙C Pa∙s/m)
Aluminum	2700	5200	$1.40 \ge 10^7$
Quartz	2650	4400	$1.17 \ge 10^7$
PTFE	2200	477	$1.05 \ge 10^6$
Water	1000	1440	$1.44 \ge 10^6$

表4.1.2-1.音に対するそれぞれの材料の特性。

次に、それぞれのプレートの表面材料における音圧を計算した(表 4.1.2-2。最終的に薬 液に入射する音圧の計算)。ここで、音の強さは、ウェハの回転を考慮に入れず、停止し た状態の振動子上での強さを用いた。

Quartz/	Water	Al/P	IFE
I (W/m ²)	P (Pa)	$I (W/m^2)$	P (Pa)
0	0.0	0	0.0
1.3 x 10⁻³	38.9	$1.0 \ge 10^{-3}$	10.2
1.9 x 10⁻³	47.1	2.0×10^{-3}	14.5
2.1×10^{-3}	49.5	3.0×10^{-3}	17.7
2.2×10^{-3}	50.7	$4.0 \ge 10^{-3}$	20.5
2.3×10^{-3}	51.7	6.0 x 10 ⁻³	25.1

表4.1.2-2. 石英/水構造とアルミ/テフロン構造プレートの音圧計算結果。

結果として、振動子での音の強さは石英の方が弱いが、プレート上での音圧はテフロ ン中の伝播速度が石英に比べ非常に遅いため、テフロンの方がプレート上での音圧は非常 に弱い結果となった。 更に、それぞれのプレートは二つの媒体から構成されているため、異なる媒体間で生じる反射を考える必要がある(図 4.1.2-5)。



反射率Rは次の式から求められる。

$$R = \frac{(Z_2 - Z_1)}{(Z_2 + Z_1)}$$

したがって、水/石英の場合の反射率は、

$$R_{W/OZ} = \frac{(Z_{OZ} - Z_W)}{(Z_{OZ} + Z_W)} = 78.6 \,(\%)$$

アルミ/テフロンの場合の反射率は、

$$R_{Al/PTFE} = \frac{(Z_{PTFE} - Z_{Al})}{(Z_{PTFE} + Z_{Al})} = 86.0 \ (\%)$$

となり、アルミ/テフロンのプレートの方の反射率が高いことが明らかである。アルミ とテフロンの音響インピーダンスの差は水と石英に比べ大きいため、大きな反射が発生す る。結果として、実際のプレート上での音圧は、更に弱められる。

したがって、反射率を考慮に入れて、それぞれのプレートの実際の音圧を再計算した (表4.1.2-3)。

Quart	z/Water	Al/	PTFE
I (W / m ²)	Actual P (Pa)	I (W/m ²)	Actual P (Pa)
0	0.0	0	0.0
$1.3 \ge 10^{-3}$	8.3	1.0 x 10⁻³	1.4
1.9 x 10⁻³	10.1	2.0×10^{-3}	2.0
2.1×10^{-3}	10.6	$3.0 \ge 10^{-3}$	2.5
2.2×10^{-3}	10.8	4.0 x 10 ⁻³	2.9
2.3×10^{-3}	11.1	6.0 x 10 ⁻³	3.5

表 4.1.2-3. 実際の石英/水構造のプレートとアルミ/テフロン構造のプレートの音圧計算結果。

電気工学や振動・音響工学などの分野では、無次元の単位のデシベル (decibel, dB) が音 の強さ(音圧レベル)・電力などの比較や、減衰量などをエネルギー比で表すのに使用さ れる。デシベルは本来二つの電力の比を表す次元のない量であるが、工学では慣習により 絶対基準値を定めて絶対単位として使うことが広く行われている。したがって、単位をデ シベルに変換する必要がある。音圧レベル Lp (dB) は、下記の式よりもとめられ、その計 算結果を表 4.1.2-4 に示す。ここで、基準音圧(水中) $P_0=1 \times 10^6$ (Pa)である。

$$Lp = 10\log\frac{P^2}{P_0^2}$$

表 4.1.2-4. 実際の石英/水構造のプレートとアルミ/テフロン構造のプレートの音圧レベル計 算結果。

Quartz/	Water	Al/P	FFE
$I(W/m^2)$	Lp (dB)	I (W/m ²)	Lp (dB)
0	0.0	0	0.0
1.3 x 10 ⁻³	138.4	1.0 x 10 ⁻³	123.1
1.9 x 10⁻³	140.0	2.0×10^{-3}	126.1
2.1×10^{-3}	140.5	3.0×10^{-3}	127.9
2.2×10^{-3}	140.7	4.0×10^{-3}	129.2
2.3×10^{-3}	140.9	6.0 x 10 ⁻³	130.9

平均音圧エネルギーの計算

本実験では、長さ:30 cm、幅:10 cmの振動子上を1分間に5回転で回転しながら処理 が行われた。したがって、回転により面内の照射時間が一定でないため、ウェハ面内での 音圧エネルギーの平均値を求める必要がある。

5回転/分の周期Tは

$$T = 60 \ sec./5 \ rpm = 12 \ (= 0.083 \ Hz)$$

各半径での速度 v(m/s)は

$$v = 2\pi r/T$$

より求めた場合、各半径における速度は図4.1.2-6のグラフのように表される。



図4.1.2-6. 半径における速度変化。回転数:5rpm。

振動子の幅は0.1m(0.05mを1回転で2回通過する)で各半径上をウェハが通過する時間の率を計算すると次グラフのようになる。



図 4.1.2-7. 半径における US 出力の変化。回転数:5 rpm。

上記のグラフから平均照射率は 11%となる。したがって、最終的に回転による照射率の反射率を考慮に入れて、それぞれのプレートの実際の平均音圧レベルを再計算し、最終的に下記の結果が得られた(表 4.1.2-5)。

Quartz/Water		Al/PTFE	
I (W/m ²)	Lp (dB)	I (W/m ²)	Lp (dB)
0	0.0	0	0.0
1.3 x 10 ⁻³	15.22	1.0 x 10 ⁻³	13.54
1.9 x 10 ⁻³	15.40	2.0 x 10 ⁻³	13.87
$2.1 \ge 10^{-3}$	15.46	3.0 x 10 ⁻³	14.07
2.2×10^{-3}	15.48	4.0 x 10 ⁻³	14.21
2.3×10^{-3}	15.50	6.0 x 10 ⁻³	14.40

表4.1.2-5. 石英/水構造とアルミ/テフロン構造の平均音圧レベル。

表 4.1.2-5 に見られるように、振動子上の音響エネルギーはアルミ/テフロンプレートの 場合の方が高い値を示すが、実際にウェハ表面に到達するエネルギーは石英/水プレート と比べ低い。したがって、図 4.1.2-3 に示した結果のように、アルミ/テフロンプレートの 方が、素子に与えるダメージが小さくなる。

以上の結果から、プレートの材料はアルミ/テフロンが最適であることが明らかになった。

4.1.2.3.2 粒子除去効率の向上

プレートの材料を最適化することで素子ダメージを軽減できることが明らかになったが、 超音波洗浄の最大の目的は効率良く汚染粒子を除去することである。したがって、アルミ /テフロンプレートによる粒子除去効率について調査を行った。

超音波を用いた洗浄は、溶液に超音波を照射したときに生じるキャビテーション現象を 利用するものである。キャビテーション現象とは、

- i) 疎密波である超音波の疎部分の通過によって µm サイズの微小気泡(キャビティ) が生成されること。
- 2) 疎と密の連続超音波によって膨張と収縮を繰り返しながらキャビティが成長する こと。
- 3) 密の部分で成長したキャビティが圧壊されること。

の一連の現象のことを指す⁶。したがって、疎と密の位置の制御が粒子除去効率に大きな 影響を与えると予測される。そのため、粒子除去率を向上させるため、ウェハとプレート 間の距離による粒子除去率の関係について調査する必要がある。図 4.1.2-8 にウェハとプ レート間の距離による粒子除去率の変化を示す。

87



図 4.1.2-8. ウェハとプレート間の距離による粒子除去率の変化。薬液:NH₄OH:H₂O₂:H₂O = 1:10:500、流量:1.0 l/min.、温度:50℃、超音波出力:300W、回転数:5 rpm。

グラフに見られるように、ウェハとプレート間の距離により粒子除去率が極端に違う。 したがってこの結果より、粒子除去率を向上させるために、この距離を最適化することが 非常に重要であることが明らかである。

図 4.1.2-9 に示すように 10 MHz の超音波による距離測定器をプレートの下部に配置し、 ウェハとプレート間の距離と粒子除去率の変化との関係を調査した。



図4.1.2-9.距離測定器によるウェハとプレート間の距離測。定超音波周波数:10 MHz。

図 4.1.2-10 にウェハとプレート間の距離を変化させた場合の超音波距離測定器で観察された波形の変化を示す。図に見られるように、ウェハとプレートの距離が最適な距離ではなく、粒子除去率が低い場合は、超音波距離測定器で観察されるノイズは非常に大きい(図 4.1.2-10a)。一方、粒子除去率が高い場合、図 4.1.2-10b に見られるように、ノイズは非常に小さくなる。



図 4.1.2-10. ウェハとプレート間の距離を変化させた場合の超音波距離測定器で観察された 波形の変化。

このように粒子除去率が高い場合と低い場合において、超音波距離測定器で観察されるノイズの違いの原因について考察した。

図 4.1.2-11 にウェハとプレート間の距離が最適化されていない場合と最適化された場合 の超音波出力の振舞いについて考察した結果を示す。図 a に示すように距離が最適化され ていない場合、超音波出力はランダムに発生し、全ての場所で同期していない。そのため、 超音波出力が効率的にウェハに供給されないため、粒子除去率が低くなる。一方、図 b に 示すように距離が最適化された場合、全ての超音波出力は同期し、結果としてウェハへ効 率的に超音波出力が供給されるため、粒子除去効率が向上する。

これらの結果および考察から、ウェハとプレート間の距離を最適化することにより粒子 除去効率を向上できることが明らかになり、さらに超音波距離測定器を利用して波形の変 化情報を解析することにより、自動的にウェハとプレート間の距離を最適化できる技術を 見出した。





a) Wrong Distance

b) Optimal Distance

図4.1.2-11. ウェハとプレート間の超音波出力の挙動。

次に、さらに粒子除去効率を向上させるため、洗浄に用いる薬液の状態について考察を 行った。

これまでの超音波を用いた洗浄では、溶液に超音波を照射したときに生じるキャビテー ション現象を利用するものであることは周知の事実である。しかし、これまで述べてきた ようにキャビテーション現象よる強力な力は微細なパターンを破壊することが分かってい る。したがって、如何に超音波によるキャビテーションの強力な破壊力を抑制しながら、 粒子除去効率を向上させることができるかが大きな課題である。

キャビテーション現象とは、超音波により µm サイズの微小気泡(キャビティ)が生成 し、成長したキャビティが圧壊されることである。その圧壊時に強力な力が発生し粒子が 除去されるとともに微細パターンが剥離されてしまうことが大きな問題となっている。し たがって、筆者らは、キャビティによる洗浄効果を利用するのではなく、微小気泡が圧壊 される前の状態の気泡の振動を利用することにより、パターン剥離なく効率的に微小粒子 を除去する方法を試みた。

そこで低い出力の超音波でも微小気泡の生成を容易にするため、洗浄液中の酸素濃度を 増加させた場合の洗浄効果について調査を行った。

図 4.1.2-12 に窒化物微粒子除去効率の APM 中の酸素濃度による変化を示す。図に見られるように、APM 中の酸素の濃度が 15 ppm 以上になると急激に粒子除去率が上昇する。 この結果から、洗浄液中の酸素濃度を制御することにより、粒子洗浄効果向上できることが明らかになった。



図 4.1.2-12. 窒化物微粒子除去効率の APM 中の酸素濃度による変化。

次にこの酸素添加による洗浄効果のメカニズムについて考察を行った(図4.1.2-13)。 強力な超音波を用いた場合、低酸素濃度の薬液中でも微小気泡は生成され、その気泡が 崩壊することによりキャビテーションが発生、その強い力により微粒子が除去される。新 しい超音波洗浄法では、音響エネルギーが小さいため、超音波による微小気泡の生成は非 常に少ない。しかし、薬液中の酸素濃度を増加することにより弱い超音波出力でも気泡の 生成が可能となる。高い酸素濃度より形成された気泡は、超音波のため圧縮されるが、出 力が低いため崩壊することはない。したがって、パターン剥離を起こす強い力を発生する キャビテーションは生成されない。気泡は崩壊せず、圧縮と圧延を繰り返すことになる。 この作用により、パターン剥離をともなわず、微小粒子を効率的に除去できる。



図4.1.2-13.既存の超音波洗浄装置と新しい超音波洗浄装置における洗浄メカニズム。

4.1.2.3.3 パターン剥離を伴わない微粒子洗浄

振動子を構成する材料の最適化、ウェハとプレートの距離の最適化、洗浄液中の酸素濃 度の最適化を行い、次の結果が得られた。

図 4.1.2-14 に最適条件における新しい超音波装置による微小窒化物微粒子の除去の結果 を示す。その結果、65 nm以下の微細窒化物微粒子は0.9 以上除去できた。



Particle Removal Ratio = > 0.9

図 4.1.2-14. 最適条件における新しい超音波装置による微小窒化物微粒子の除去の結果。超音波出力:1.5 W/cm²、薬液: APM (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:10:500)、温度:50[°]C、O₂ = 21 ppm. ウェハとプレートの距離:自動調整、粒子径:>65 nm(窒化物微粒子)、放置時間:2日以上。

さらに、最適条件におけるパターン剥離について測定を行った。

図 4.1.2-15 に 65 nm パターンにおけるパターン剥離の超音波出力による変化を示す。その結果、粒子除去率 0.9 以上が得られた、超音波出力 1.5 W/cm²の条件においてもパターン剥離は観測されず、4 W/cm²までパターン剥離が発生しないことが明らかになった。

以上の結果から、振動子を構成する材料の最適化、ウェハとプレートの距離の最適化、 洗浄液中の酸素濃度の最適化を行うことにより、高い粒子除去率でパターン剥離をともな わない超音波洗浄技術を確立できることが明らかになった。



図 4.1.2-15. 43 nm パターンにおけるパターン剥離の超音波出力による変化。超音波出力: 1.5 W/cm²、薬液: APM (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:10:500)、温度: 50℃、O₂=21 ppm. ウェハとプ レートの距離:自動調整。

4.1.2.4 結論

以上の結果から、プレート型枚葉回転湿式超音波洗浄装置を用いた新しい超音波洗浄技 術について開発を行った結果、以下の結論を得た。

- 1. 石英/水プレートによるパターン剥離数は、超音波出力の増加とともに急激に増加 した。
- アルミ/テフロンプレートによるパターン剥離数は、石英/水プレートの場合と同じ超音波出力である2W/cm²まで10個以下であり、さらに高い出力の4W/cm²でも 3個と非常に少なかった。

- 振動子上の音響エネルギーはアルミ/テフロンプレートの場合の方が高い値を示したが、実際にウェハ表面に到達するエネルギーは石英/水プレートと比べ低い。この結果から、プレートの材料はアルミ/テフロンが最適であることが明らかになった。
- ウェハとプレート間の距離が粒子除去率に大きな影響を及ぼす。この結果より、 粒子除去率を向上させるために、この距離を最適化することが非常に重要である ことが明らかになった。
- ウェハとプレート間の距離が最適化されていない場合、超音波出力はランダムに 発生し、全ての場所で同期していない。そのため、超音波出力が効率的にウェハ に供給されないため、粒子除去率が低くなる。
- ウェハとプレート間の距離が最適化された場合、全ての超音波出力は同期し、結果としてウェハへ効率的に超音波出力が供給されるため、粒子除去効率が向上する。
- 超音波距離測定器を利用して波形の変化情報を解析することにより、自動的にウェハとプレート間の距離を最適化できる技術を見出した。
- 8. APM 中の酸素の濃度が 15 ppm 以上になると急激に粒子除去率が上昇する。
- 9. 薬液中の酸素濃度を増加することにより弱い超音波出力でも気泡の生成が可能となる。高い酸素濃度より形成された気泡は、超音波のため圧縮されるが、出力が低いため崩壊することはない。したがって、パターン剥離を起こす強い力を発生するキャビテーションは生成されない。気泡は崩壊せず、圧縮と圧延を繰り返すことになる。この作用により、パターン剥離をともなわず、微小粒子を効率的に除去できる。
- 10. 新しい超音波洗浄技術により 65 nm 以下の微細窒化物微粒子を 0.9 以上除去でき、 さらに粒子除去率 0.9 以上が得られた、超音波出力 1.5 W/cm²の条件においてもパ ターン剥離は観測されず、4 W/cm²までパターン剥離が発生しないことが明らかに なった。
- 振動子を構成する材料の最適化、ウェハとプレートの距離の最適化、洗浄液中の 酸素濃度の最適化を行うことにより、高い粒子除去率でパターン剥離をともなわ ない超音波洗浄技術を確立できることが明らかになった。

【参考文献】

- 1) T. Hattori, A. Ohnishi, *Proceeding of 2nd Intl Symposium of UCPSS Bruge.*, pp.13 (1994).
- 2) Sakata et al, *Proceeding of ECS Meeting Chicago.*, Vol 95-20, pp.13 (1995).
- 3) A. Tomozawa, A. Ohnishi, Proceeding of 192nd ECS Meeting Paris., Vol 97-35, pp.79 (1997).
- 4) Sugimoto et al, *Ultrasonic Technology.*, Vol 3, pp.24 (1996).
- 5) A. Tomozawa et al, *Proceeding of 196th ECS Meeting Honolulu.*, Vol 99-36, pp.537 (1999).
- K. Okitsu, Y. Maeda, *Journal of The Surface Science Society of Japan*, Vol. 26, No. 10, pp.593 (2005).

4.1.3 電気化学的な働きかけによる新たな洗浄法

4.1.3.1 緒言

これまで様々な金属系粒子や酸化膜系粒子、有機系粒子の湿式処理洗浄は、RCA 社に より開発された混合液(APM: NH₄OH/H₂O₂/H₂O, HPM: HCl/H₂O₂/H₂O, SPM: H₂SO₄H₂O₂/H₂O) を基にした薬液により行われている⁽¹⁾⁽⁴⁾。これらの粒子は、RCA 混合液中で酸化還元反応 により溶解され、その化合物は容易にウェハ表面から離脱されるため、除去は容易である。 窒化膜のドライエッチングにより発生する窒化物微粒子や CMP のスラリー中に含まれる Al₂O₃ 微粒子のような非シリコン系酸化物は、これらの混合液中で溶解されないため、通 常の化学反応による除去が非常に困難である⁽⁵⁾。しかしこれまで、これらの粒子の洗浄も便 宜的に金属粒子と同じ洗浄液を用い、基板表面のエッチングにより行なわれている⁽⁶⁾⁽⁸⁾。これら の粒子の離脱、浮遊は表面エッチングによるファンデルワールス力の減少のために起こる と考えられている^{(9),(10)}。しかし、この洗浄方法では除去効率が非常に低いため、窒化物 微粒子の洗浄のための定量的データを示した論文はわずかである⁽¹⁾⁽¹³⁾。

この窒化物微粒子の除去効率の向上を図るため超音波や2流体ジェットなどの物理的な 力の併用や界面活性剤などを用いた洗浄液の改良により試みられてきた。しかし、表 4.1.3-1 に示すように、物理的な力の照射がパターン剥離を大量に発生させる問題や界面活 性剤による有機物の再汚染や廃液処理などが問題となっている⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾。

Cleaning Method	Chemical	Advantage	Disadvantage
	APM	Low Damage	Low Removal Efficiency
Wet Etching	Functional Wafer	Low Damage	Low Removal Efficiency
	Surfactant	Low Damage	Organic Contamination
Ultrasonic	DAPM	Hgh Removal Efficiency	High Damage
2 fluid Jet	DAPM	Hgh Removal Efficiency	High Damage

表4.1.3-1. 様々な洗浄方法による長短所。

32 nm 以降の素子製造では 38 nm 以下の微小な窒化物微粒子の除去が要求される。粒子 径の縮小に比例して基板との間で生じるファンデルワールス力が増大し、同時に粒子のゼ

ータ電位の反発力減少による再付着が増加することから、除去はより困難になると予測される。更に、パターンの微細化が進むことで物理力によるパターン剥離発生率が著しく増加するため、高出力の物理力を適用できない状況となる。したがって、低出力の物理力と 化学的作用を同時に用いた手法による窒化物微粒子の高効率な洗浄方法の開発が強く求められているが、この洗浄についての研究はあまり行われていない。

パターン剥離を伴わない低出力の物理力を使用して、窒化物微粒子の除去効率の向上 を図るには、物理力を照射する洗浄溶液中の基板と窒化物微粒子表面のゼータ電位を同符 号に、且つ大きくするような洗浄溶液を設計することが大変有効である。希釈 APM 中の シリコン基板表面と窒化物微粒子表面のゼータ電位を同符号且つ大きくにするためには、 APM の pHを大幅に増大する必要がある。APM の pHを高くするためには APM 中のアンモニア の混合比率を大きくする必要があるが、同時にエッチング量も増大してしまう。次世代の素子製造 では、下地膜のエッチング量が素子特性に及ぼす影響が深刻化するため、エッチング量の増加 は容認されない。また、下地膜のエッチングを伴わない他のアルカリ溶液を添加して pH の増大を 図っても、APM 中の過酸化水素水との間で中和が生じるため、APM 自体の pH を劇的に増大さ せることはできない。これらのことから、APM 溶液の改良を試みても窒化物微粒子のゼータ電位を 大きく改善することは期待できない。

そこで、筆者らは窒化物微粒子の除去効率の向上を図るべく、従来の希釈 APM のエッ チングによる粒子の浮遊、高 pH を有する媒体中のゼータ電位の高反発力による粒子の離 脱を切り分け、2段階の処理を連続的に行うことが有用であると考えた。

本項では、低出力の超音波を用い、希釈 APM と pH12 を有する強アルカリイオン水を 用いた連続処理を行うことにより、窒化物微粒子の除去効率の大幅な向上を実現したので 述べる。

4.1.3.2 実験方法

実験には、300 mm CZ(100)P型 Si 基板を用い、第1節で用いた汚染方法により窒化物微 粒子を汚染させた。洗浄対象となる窒化物微粒子の径は65 nm 以上とした。

洗浄処理にはLam Research 社枚葉式超音波洗浄装置 Michelangelo を使用した。

洗浄液は、混合比 NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:20、65 °C、pH 10.5 の APM を用いた。粒子離脱 処理には pH12.2 の強アルカリイオン水(AIW: Alkline Ion Water)を用いた。粒子の除去率 と再付着率は、KLA-Tencore 社の SP1-DLS を用い定量測定を行った。また、ポリシリコン の膜厚測定には Mikropack 社のエリプソメータを用いた。パターン剥離の評価には、IMEC の ASAP300(43 nm)を用いた。表面粗さ測定は AFM により行った。

4.1.3.3 実験結果

4.1.3.3.1 希釈 APM の表面エッチングによる窒化物微粒子の洗浄

窒化物微粒子は化学反応では取り除くことができないため、従来、APMによる粒子と 下層表面の間のファンデルワールス力の緩和と下層表面のエッチングにより粒子と下層表 面の間の空間を増加させることによって粒子を浮遊させ、その浮遊した粒子は薬液と共にウ エハ上から離脱するものと考えられ^{(9)、(10)}、洗浄が行われてきた。しかし、この洗浄法で一度 浮遊した粒子は、はAPM中では正の符号のZP(ゼータ電位)を有し、基板から強い引力 を受け、ただちに再付着が生じる⁽¹⁷⁾。そのためこの方法による窒化物微粒子の除去効率は 非常に低い。したがって、現状は表面に付着した粒子の離脱は高い超音波出力の印加によ り行われている。この粒子に対する新しい洗浄法の開発を行うには、この洗浄の基礎現象を理 解することが必要である。



a) As-contaminated



図 4.1.3-1. APM によるエッチング洗浄工程の概要モデル。(a) 粒子汚染後、(b) APM の基板 エッチングによる粒子の浮遊。 図4.1.3-1に このエッチング洗浄工程の概要モデルを示す。図4.1.3-1aに示すように窒化物 微粒子は、強いファンデルワールス力によってシリコン基板に強固に付着している。この窒化物微 粒子は、APMによるエッチングによりファンデルワールス力が減少することで浮遊する(図4.1.3-1b)。 これらの洗浄の基礎を明らかにするため、下記の実験を行った(図4.1.3-2参照)。



a) Mixed cleaning process (Conventional)

b) Sequential Process (This work)

図 4.1.3-2. 洗浄工程のフローチャート図。(a) APM による既存洗浄工程、(b) 連続処理。(i) APM: pH 9.2 による基板のエッチング、(ii) pH 制御 された APM と強アルカリイオン水を 用いた粒子再付着の抑制、(iii) AIW と超音波印加の併用による粒子の離脱。

最初に APM による基板表面のエッチングのみによる窒化物微粒子(粒径 60 nm)の除 去比を求めた。図4.1.3-3に示すように、用いた 300 nm ウェハの表面は合計 1.6×10⁴ 個の 窒化物微粒子で均一に汚染した。枚葉回転湿式処理によりこの表面を均一な粒子で汚染後、 1週間室内に放置、洗浄を行った。粒子除去比の基板エッチング厚さによる変化を 0 から 0.51 nm の範囲で測定した。



Before cleaning 1.61 x 10⁴/wafer

After cleaning 1.49 x 10⁴/wafer

図 4.1.3-3.300 mm ウェハ上の粒子分布。 a)洗浄前、 b) APM (NH4OH: H2O2: H2O=1:2:50)、70℃を用いた既存洗浄技術による洗浄後(図 4.1.3-3a 参照: 超音波印加無し)。

この基板エッチングのみで得られた粒子除去比を図4.1.3-4に黒丸で示す。得られた除去 比は0.05 と非常に低く、エッチング厚さを増加しても増加せず、洗浄を行う上でこの方 法は有用でない。この詳細を明らかにするため、表面エッチング前後での粒子濃度のウェ ハ内分布の変化を測定した。表面エッチングにより一度浮遊しても、元の位置あるいはご く近傍に再付着することがこの分布測定から明らかになった(第1項参照)。

まとめ: APM による基板表面エッチングで、高い粒子除去比を得るには、浮遊した粒子の再付着の抑制か、再付着した粒子の離脱が必要である。



図 4.1.3-4. APM によるシリコン基板上の窒化物微粒子のエッチング量による除去比の変化 (図 4.1.3-1a 参照)。APM: NH₄OH:H₂O₂:H₂O = 1:2:50、温度: 70℃。 黒丸: 超音波印加無 し、白丸: 超音波印加有り。超音波出力: 1.0 W/cm²、粒子径: 50 nm。

4.1.3.3.2 超音波印加による洗浄

基板表面に再付着した粒子の離脱は超音波出力の印加により行われている^{(18,(21)}。図 4.1.3-5aは再付着した粒子の離脱を示すモデルである。実測で得られた粒子除去比を図 4.1.3-4に自丸で示す。この洗浄はAPM共通液中(図4.1.3-1a)で基板のエッチングと粒子の 離脱を同じ媒体中で同時に行った。ここで2.0 W/cm²の超音波出力を60 秒間印加し粒子の 離脱を行った。基板に密着した粒子は超音波出力の印加により除去比は0.27 に増加した。 しかしこの洗浄、離脱後も粒子は表面に残存しているばかりでなく、多くのパターンで剥 離が生じる。



図4.1.3-5. 超音波印加による粒子の離脱のモデル図。(a) 粒子の再付着、(b) 粒子の離脱。

この粒子除去比は超音波出力の増加により向上できるとされている。粒子除去比の超音 波出力による変化を測定、図4.1.3-6の結果を得た。このグラフは表面に密着した(モデル 図4.1.3-5a)粒子に対し得られた結果である。ここで超音波出力は入力平均出力で示して ある。実際にパターンに印加される超音波出力は、出力の整合条件ばかりでなく、装置間 でも異なるため、出力の規格化が必要である。この規格化については別に述べる。図 4.1.3-6から粒子の除去比は超音波出力の増加により2段階で増加する。超音波出力が2.4 W/cm²以下では、除去比は出力の増加により緩やかに増加、出力を2.1 W/cm² に増加して も0.27に増加するにすぎなかった。この結果、除去比は超音波出力を増加してもほとんど 増加しないことを示唆している。この出力を2.4 W/cm² 以上に増加すると、様相は一変、 この比は急激に増加、0.9 以上の高い比が得られた。



図 4.1.3-6. 既存APM洗浄における超音波印加による窒化物微粒子の除去比の変化。APM: NH₄OH:H₂O₂:H₂O = 1:2:50、温度: 50℃。

しかしこのような高い超音波出力で離脱を図ると、粒子と同じ寸法(約60 mm)を有し、 同じ材料(SiO/窒化物)から構成された微細パターンのほとんどで剥離が生じる。この ため微細パターンのパターン剥離を定量的に測定した(図4.1.3-7)。ここで用いたテスト パターンの構造と寸法をグラフ中に示す。ここでは次世代洗浄プロセスとして、線幅34 nmの微細パターンを用いた。このテストパターンは300 mmウェハ内に3 × 10⁵ 個(ライン) 設けられた。この実測で得られた粒子の除去比とウェハ内でのパターン剥離個数を図 4.1.3-7に黒丸で示す。この測定は平均超音波出力を変化し得た。図4.1.3-6に示されている ようにこの除去比は超音波出力2.4 W/cm²以下の範囲ではわずかに増加したにすぎない。 これに対し図4.1.3-7に示されているようにパターン剥離が生じた個数は出力増加につれ指 数関数的に、急激に増加、超音波出力2.0 W/cm² で既に5.0 × 10⁴ 個のパターンが、出力2.4 W/cm² ではほとんどのパターンで剥離が生じた。この結果、既存のAPM洗浄法(図4.1.3-1a)で2.4 W/cm² 以上の超音波出力で得られた高い粒子除去比の条件では、ほとんどのパ ターンで剥離が生じた。ほとんどのパターンで剥離が生じる条件で洗浄を行っても意味は ない。このためウェハ内でパターン剥離が生じる個数を100 個以内に限定することが必要 である。300 nmウェハ内で100 個のパターン剥離が生じる超音波出力は図4.1.3-7から1.0 W/cm² である。この超音波出力を最大許容出力(MAP: Maximum Available Power)として 定義する。このMAP以下の出力で洗浄,離脱を行うとパターン剥離が生じない洗浄を実 現できる。しかし既存のAPM洗浄プロセス(図4.1.3-1a)を用いるとこのMAPの出力で得 られた粒子除去比は0.1と非常に低く、粒子洗浄はほとんど行えないことを示している。



図 4.1.3-7. 超音波印加による窒化物微粒子の除去比と線幅43 nmの微細パターン剥がれの定量的相関。黒丸:既存APM洗浄(図4.1.3-1a参照)、白丸:本研究の連続処理洗浄。

まとめ: 粒子除去比は超音波出力により増加できると考えられているがほとんど増加で きない。超音波出力をさらに増加するとほとんどのパターンで剥離が生じ実用性に乏しい。

4.1.3.3.3 高効率洗浄

既存のAPM洗浄プロセスでは低い粒子除去比と高いパターン剥離率が得られることが 明らかになった。図4.1.3-7で低い超音波出力(MAP)で高い粒子除去比を実現できると理 想的な洗浄法となるが、このように効率的な洗浄が実現された例はない。

1. ゼータ電位の制御

図4.1.3-5bは基板から浮遊した粒子の離脱を示すモデルである。このように基板から浮遊した粒子を実現できると効率的な洗浄が可能となる。浮遊力の向上は粒子のZP(ゼータ電位)の制御,反発力の向上により実現できる。ここでは高純度イオン化AIW(強アルカリイオン水)を媒体として用いた。このAIW は特殊なセラミックフィルタを用い,新たな電気分解法により作製した。このAIW は高純度で、苛性ソーダ、アンモニア、重炭酸ソーダなどは低濃度である。このAIWは1年間経過後もpHの値は当初の値12.2 に保たれ安定である。このAIWで洗浄されたSi ウェハの表面はNa汚染がなく、70℃の脱イオン水(De-Ionized Water: DIW)で洗浄した表面では,すべての不純物濃度がTXRF測定の検出限界以下である(表4.1.3-2)。このAIW は従来のアルカリイオン水と異なり後処理なしに廃棄でき、自然に優しい強アルカリイオン水である。

Flamante	Concentrations at the surface (atoms/cm ²)		
Elements	After processed by AIW	After rinsed by DIW	
Na	Not detected	Not detected	
Cl	1.39×10^{-14}	Not detected	
Ca	6.28×10^{-14}	Not detected	
Κ	1.04×10^{-14}	Not detected	
Fe	2.03×10^{-12}	Not detected	
Sr	4.66 x 10 ⁻¹¹	Not detected	
Rb	2.53×10^{-11}	Not detected	

表 4.1.3-2. AIW洗浄後とAIW洗浄+DIW (70℃)リンス後の金属汚染。

媒体のpHとZPをこのAIWにより制御し、粒子の反発力と浮遊力を増大させて、図4.1.3-5bの浮遊状態を実現した。窒化物微粒子を分散した脱イオン水でZPのpHによる変化を測定し、図4.1.3-8の結果を得た。ここでpHはAIWの濃度により変化した。窒化物分散液のZP
はpHの増加につれ特徴的に変化し、7.6 ~ 9.5 の範囲では正の値+45 mVに保たれた。この条件では粒子は基板から強い引力を受け、基板に密着したモデル図4.1.3-5aとなる。

この条件では密着した粒子を表面から離脱するのは困難で、実際に高い粒子除去比を得ることはできない。pHの増加につれZPは正から負に反転、pH10.5以上で負の値、-45 mV に変化した。この結果からpHが10.5 以上で、粒子は基板との間で強い反発力が生じ、図4.1.3-5bに示されている浮遊状態を実現できる。このように基板から浮遊した粒子に対して超音波出力を実際に印加、離脱、洗浄を図った。



図 4.1.3-8. 窒化物微粒子を分散した脱イオン水でゼータ電位の pH による変化。粒子径:65 nm、温度 25℃。

既存のAPM洗浄プロセス(図4.1.3-1a)で得られた粒子の除去比を図4.1.3-9に黒丸で示す。 ここで印加した超音波出力は2.0 W/cm²である。このグラフで左側の黒丸は現用の希釈 APM液で得られた結果で、この除去比は0.06 と特に低い。このAPM媒体ではpHが9.2 と 低く、エッチングにより浮遊した粒子は、ただちに強く基板に付着するためである。この APM洗浄液に等量のAIW を添加し、得られた除去比をこのグラフの右側に黒丸で示す。 pHの値は10.2 に増加したが、粒子除去比は増加しなかった。この原因はAPM中のH₂O₂ が AIWで中和され、基板のエッチング速度が1/5に減少し、必要な厚さの基板表面のエッチ ングを行えないためである。APM中にアルカリを加えると粒子除去比が減少する。

まとめ:現用共通洗浄プロセスでは希釈APM中に強アルカリAIW を加えても粒子除去 比を増加できない。



図 4.1.3-9. pHの変化による窒化物微粒子の除去比の変化。黒丸:既存APM洗浄、白丸:本研究の連続洗浄。APM:NH₄OH:H₂O₂:H₂O = 1:2:50、温度:50℃、AIWのpH:12.2、エッチング時間及び超音波印加時間:120秒、超音波出力:1.0 W/cm²。

2. 連続洗浄プロセス

高い粒子除去比の実現には基板表面のエッチングにより、粒子を浮遊、別に設けた高い pH媒体内で粒子離脱を図るのが有用である。この洗浄を実現するため図4.1.3-2bに示す連 続洗浄法を用いた。この洗浄では最初Si基板表面を希釈APMによりエッチング、粒子の浮遊を図る。次に強アルカリ媒体中の浮遊した粒子に超音波出力を印加して、離脱を図る。 ここで媒体のpHは、DIWとAIWの割合を変化させ、8.0~12.2 の範囲で制御した。ここで純 DIWと純AIWのpHはそれぞれ7.0 と12.2 である。この洗浄法により得られた粒子除去比を 図4.1.3-9に白丸で示す。ここで超音波出力は2.0 W/cm² である。pH7.8 で得られたこの除去 比は0.1 と極めて低い。pHが低く、正のZPを有し、表面に強く密着した粒子は離脱が困難 なためである。このグラフに示されているように、この除去比はpHの増加につれ反発力 が急速に増加、pH12.2 で0.80 を得た。高い粒子除去比は粒子の反発力の増加と浮遊とに より実現できることを示している。この除去比の変化は図4.1.3-8のZPのpHによる変化と 異なり、pHが10.5 以上の範囲でも、直線的に増加、さらに高い粒子除去比を実現できた。

さらに高い粒子除去比が弱く付着した粒子に対し離脱を継続的に行えることを以下に示 す。高いpHを有したこの媒体に超音波出力印加時間による除去比の変化を測定した。こ こでAPMによる基板表面のエッチング時間は30秒、媒体のpHは12.2 とした。この除去比 は図4.1.3-10に示す。印加時間30 秒までは急速に、30 秒以上はゆっくり増加、60 秒間の印 加により除去比0.85 を得た。しかし実際の洗浄プロセスでは短い洗浄時間で、高い粒子 除去比が必要である。

この連続粒子洗浄法を用いて基板エッチング厚さ、離脱時間,超音波出力印加時間などの最適化により、超音波出力1.0 W/cm²(MAP)で除去比0.90を得た。図4.1.3-7に白丸で示す。

まとめ:連続洗浄法によりパターン剥離が伴わない高い粒子除去比の洗浄を実現できた。 この洗浄は別に設けた強アルカリ媒体中で浮遊の保持と離脱により実現される。

109



図 4.1.3-10. 連続洗浄法による窒化物微粒子の除去比の変化。APM: NH₄OH:H₂O2:H₂O = 1:2:50、温度: 50℃、AIWのpH: 12.2、超音波印加時間: 30秒、超音波出力: 0.5 W/cm²。

従来の APM による窒化物微粒子洗浄では、エッチングによる浮遊後再付着が生じるため、除去効率が低い。新たに提案した 2 段階洗浄法でも AIW による粒子の離脱処理に切り替わる前の APM によるエッチング中に再付着が生じるはずであるが、除去効率が高い。 この原因については、次のような考察が得られる。

図 4.1.3-11(a)に示すように汚染後の窒化物微粒子の付着状態は、ファンデルワールスカ、 静電気力、更に酸化による化学的結合により強固に基板に付着している。そのため、この 粒子を浮遊させるには、物理的力の照射によるファンデルワールス力の低減、同符号のゼ ータ電位による電気的斥力、更にエッチングによる化学的結合の切り離しが同時に作用す ることが必要となる(図 4.1.3-11(b))。

浮遊した窒化物微粒子は、第一段階の APM 処理中で粒子と基板のゼータ電位が同符号 ではないため強い引力が生じ、基板へ再付着する。しかし、図 4.1.3-11(c)に示すように、 再付着後の付着状態は、基板との化学的結合が APM のエッチングにより切り離されてい るため、ファンデルワールス力と静電気力の作用のみの働きにより基板に付着する。その ため、その結合力は、汚染後と比較し極めて弱い。



図4.1.3-11. APM 溶液中の 窒化物微粒子の離脱、再付着のメカニズム。

離脱段階の AIW 溶液中では、図 4.1.3-12(e)に示すよう、窒化物微粒子のゼータ電位は AIW の高い pH により大きく負に帯電する。結果として、基板との間で強い斥力が生じ、 その反発力はファンデルワールス力を凌駕するほどの大きな力となる。更に物理力の照射 支援により、窒化物微粒子は基板から完全に離脱される。



図 4.1.3-12. AIW 溶液中の 窒化物微粒子の離脱メカニズム。

3. 基板エッチングを伴わない洗浄プロセス

上記のように浮遊と離脱を 2 段階に分けることで、APM 洗浄において窒化物微粒子の 除去率を劇的に向上できる。しかし、更なる除去率の向上を図るには、処理中に粒子再付 着が一度も生じず、洗浄できることが理想的である。そのためには、上記の理論から第一 段階の希釈 APM の pH を上げることにより窒化物微粒子のゼータ電位を大きく負に帯電 させることが非常に効果的である。

しかし、次世代のデバイスでは、下地膜のエッチング量がデバイス特性に及ぼす影響 が深刻化するため、エッチングが促進される APM 中のアンモニアの混合比を大きくする ことはできない。また、下地膜のエッチングを伴わない他のアルカリ溶液を添加しても APM 中の過酸化水素水の存在により、中和が生じるため、希釈 APM 自体の pH を劇的に 増大させることはできない(図 4.1.3-13)。これらのことから、APM 溶液自身の改良を試 みても窒化物微粒子のゼータ電位を大きく向上することは期待できないことは明白である。



図4.1.3-13. APM 溶液の pH の変化による窒化物微粒子の除去比の変化。

そこで、下地膜のエッチングと微細パターン剥離を伴わない高除去率の窒化物微粒子の洗浄を実現するために、図 4.1.3-14の洗浄方法を提案する。

- a) <u>浮遊:</u>エッチングによる化学的作用の代替として、第4章第2項で明らかにした酸素 添加と低出力超音波の併用による物理的作用により粒子と基板との間で生じている化 学的結合の切断を図る。
- b) <u>離脱:</u>洗浄溶液として、APM の代わりに pH12 の強アルカリイオン水を用い、窒化物 微粒子と Si 基板のゼータ電位を高い負の値に制御し、斥力の向上を図る。



図 4.1.3-14. AIW 溶液を用いた窒化物微粒子除去のメカニズム。

図 4.1.3-15 に上記の過程を同時に行った場合の窒化物微粒子の除去比の変化を示す。洗 浄中に用いる AIW の pHを高くすることで洗浄力が向上する。pH12 の AIW のゼータ電位 の斥力と、低出力超音波と酸素添加によるキャビテーションの相互効果により、下地膜を エッチングすることなく、窒化物微粒子を 0.8 以上の高除去効率で除去することができた。 この結果は、酸素添加と低出力超音波の併用による物理的作用により、粒子と基板との間 で生じている化学的結合の切断が起こり、同時に浮遊した粒子が AIW の高い pH による ゼータ電位の高斥力の効果により再付着が抑制されたことを示唆している。

これにより、次世代デバイスの洗浄工程で求められる、(1)微細窒化物微粒子の高効率 洗浄、(2)下地膜のエッチングの低減、(3)微細パターン剥離の抑制、(4)環境にやさしい処 理、などの要求を完全に満たす洗浄を実現できる。



図 4.1.3-15. AIW溶液のpHの変化による窒化物微粒子の除去比の変化。超音波出力:2.0 W/cm²、処理時間:30秒、温度:25℃。

4.1.3.3.4 シリコン表面の粗れ

洗浄後のシリコン表面の粗れは、歩留まりの低下やデバイスの電気特性に大きな影響を 与えるため重要である。図 4.1.3-16 は DAPM/AIW 連続処理洗浄を行った後のシリコン表面 の粗れを測定した結果を示している。

処理を行っていないシリコン表面の RMS は 0.11 nm でその値はエッチング量の増加と ともに徐々に増加する。そして、本研究の連続処理でエッチングされる最大量の 0.04 nm のエッチング量で 0.14 nm まで増加する。しかし、ITRS2005 で示された 32 nm ノードにお けるシリコン表面粗れの許容値は 0.2 nm であるため、この値はデバイス電気特性に悪影 響を与えるような大きな粗れ量ではないことを示している。



Etched thickness of silicon (nm)

図 4.1.3-16. APM/AIW 連続処理洗浄を行った後のシリコン表面粗れのエッチング厚さによる変化。APM: NH₄OH:H₂O₂:H₂O = 1:2:50、温度: 50℃、AIW の pH: 12.2、超音波印加時間: 30秒、超音波出力: 3.0 W/cm²。

4.1.3.4 結論

以上の結果から、薬液による表面エッチングおよび、物理的な力による微粒子離脱 のメカニズムを考察し、枚葉回転湿式処理において、パターン剥離および、下層膜のエッ チングを伴わない洗浄方法を低出力の超音波と pH12 を有する強アルカリイオン水による 併用処理により実現した。

- 窒化物微粒子の洗浄には基板のエッチングによる粒子の浮遊、再付着の抑制、浮 遊した粒子の離脱の概念を十分認識することがまず必要である。
- 2. 窒化物微粒子の洗浄を現用の希釈APM のみで行うと粒子除去比は0.05 と非常に低い。基板のエッチング厚さを増加しても除去比は増加しない。

- 3. 表面に密着した粒子の離脱を2.4 W/cm² 以下の超音波出力で行うと、除去比は出力 を増加してもほとんど増加しない。さらに高い超音波出力を印加すると高い除去 比が得られるが、ほとんどのパターンで膜剥離が生じ、洗浄として有用でない。
- ウェハ内でパターン剥離個数が100 個となる超音波出力をMAPと定義した。粒子離脱をこの出力で行うとパターン剥離は生じないが、得られた粒子除去比は0.1 と低い。
- 5. 連続洗浄法(図4.1.3-3b)の採用によりパターン剥離が生じない超音波出力条件で、 粒子除去比0.88 を実現できた。
- 6. 基板エッチングを行わず現用の粒子洗浄を行うと低い粒子除去比が得られる。しかし密着した粒子の反発力、ZPの増加により、高い粒子除去比0.88を実現できた。
- 7. APM/AIW による表面粗れは、0.14 nm 程度であり、デバイス電気特性に悪影響を与えるような大きな粗れ量ではない。
- 次世代デバイスの洗浄工程で求められる、(1)微細窒化物微粒子の高効率洗浄、(2)下地 膜のエッチングの低減、(3)微細パターン剥離の抑制、(4)環境にやさしい処理、などの要 求を完全に満たす洗浄を実現できた。

【参考文献】

- 1) W. Kern and D. A. Poutinen, *RCA Rev.*, **31**, pp.207 (1970).
- T. Ohmi, T. Imaoka, T. Kezuka, J. Takano, and M. Kogure, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, pp.811 (1993).
- 3) K. K. Christenson, S. M. Smith, and D. Werho, D. Microcontamination, June, pp.47 (1994).
- 4) M. Meuris, S. Verhaverbeke, P. W. Mertens, M. M. Heyns, L. Hellemans, and Y. Bruynseraede, *J. J. Appl. Phys.*, Vol 31, pp.1514 (1992).
- 5) L. Mouche, F. Tardif, and J. Derrien, J. Electrochem. Soc., Vol. 141, pp.1684 (1994).
- 6) R. Vos, M. Lux, K. Xu, W. Fyen, C. Kenens, T. Conard, P. Mertens, M. Heyns, Z. Hatcher, and M. Hoffman, *J. Electrochem. Soc.*, **148(12)**, pp.683 (2001).
- 7) Z. Chen, and R. K. Singh, J. Electrochem. Soc., Vol. 150(11), pp.667 (2003).
- T. Hattori, T. Osaka, A. Okamoto, K. Saga, and H. Kuniyasu, J. Electrochem. Soc., Vol. 145(9), pp.3278 (1998).

- M. Itano, F. W. Kern, M. Miyashita, I. Kawanabe, and T. Ohmi, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, Vol 5, No.2, pp.114 (1992).
- 10) M. Itano, F. W. Kern, M. Miyashita, and T. Ohmi, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, Vol 6, No.3, pp.258 (1993).
- H. Morinaga, M. Aoki, T. Maeda, M. Fujisue, H. Tanaka, and M. Toyoda, Materials Reserch Society Symposium Proceeding, 477, pp.35 (1997).
- H. Tomita, Y. Yamada, H. Nagashima, N. Ishikawa, Y. Taniguchi, Proceeding of UCPSS'06, pp.143 (2006).
- A. Lippert, F. Kumnig, G. Ferrel, H. Sax, M. Koffler, and R. Obweger, Proceeding of UCPSS'04, pp.111 (2004).
- 14) G. Vereecke, J. Veltens, K. Xu, A. Eitoku, S. Arnauts, K. Kenis, J. Snow, C. Vinckier, and P. W. Mertens, Proceeding of UCPSS'06, pp.131 (2006).
- 15) G. Vereecke, F. Holsteyns, J. Veltens, M. Lux, S. Arnauts, K. Kenis, R. Vos, P. W. Mertens, and M. M. Heyns, in *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing VIII*, J. Ruzyllo, T. Hattori, R. Novak, and R. Opila, Editors, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, PV2003-26, pp.145 (2004).
- 16) A. Tomozawa, H. Kinoshita, Y. Sakata, A. Ohnishi, Y. Harada, and N. Hiraoka, Proc. Vol.95-20, pp.79, 192nd ECS Meeting, Paris, Aug (1997).
- H Morinaga, A Itou, H Mochizuki, M Ikemoto: Additive technologies for sub 100nm device cleaning. *Electrochemical Society Proceedings Series*, PV.2003-26, Pennington, NJ, pp.370-377, (2004).
- 18) M. Itano, T. Kezuka, M. Ishi, T. Uemoto, M. Kubo, and T. Ohmi, J. Electrochem. Soc., Vol. 142(3), pp.971 (1995).
- H. Morinaga, M. Suyama, M. Nose, and S. Verahaverbeke, IEICE Trans. Electron, Vol.E79-C (3), pp.343 (1996).
- 20) H. Aoki, M. Nakamori, N. Aoto, and E. Ikawa, J. J. Appl. Phys., Vol 33, pp.5686 (1994).
- 21) H. Morita, T. Ii, J. Ida, and T. Ohmi, Electrochemical Society Proceeding, Vol. 99-36, pp.45 (1999)

4.1.4 超純水による新たな微粒子洗浄法

4.1.4.1 緒言

半導体製造において、様々な製造装置から汚染する微粒子はデバイス性能に大きな影響 を及ぼすため、その洗浄過程は非常に重要となる。これまで様々な強酸、強アルカリの薬 液を用いたエッチング力による除去方法⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾や2流体ジェット⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾、スプレー^{(9), (10)}や超音波 ⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁵⁾などの物理的な力を利用して微粒子を除去する方法が試みられている。しかし、こ れらの方法では第4章、第1節、第3項の表4.1.3-1に示すように、強力な薬液を用いた場 合は、必要以上に基板表面がエッチングされる問題、或いは、除去効率を向上させるため に使用する表面活性剤からの有機汚染、薬液が高額であり廃液にも費用がかかるためラン ニングコストが高いという問題がある。また、物理的な力を利用した場合には、除去効率 の向上は見込めるものの、除去力制御が難しく微細なパターンの崩壊を招く問題が生じて いる。したがって、これらの問題が生じない新しい洗浄方法の開発が求められている。

これらの問題が生じない洗浄方法とは、薬液を使用せず、物理的な力の補助無く洗浄 できることである。すなわち、超純水(DIW)だけの処理で微粒子が除去できることが最 も理想的な洗浄方法である。しかし、今日まで、図 4.1.4-1 に示すようにファンデルワー ルス力により⁽¹⁶⁾、強力に基板に付着している微粒子をエッチング作用や物理的力を加えず に水だけで除去することは、洗浄効率が高い枚葉回転湿式処理を応用しても非常に困難で あることは、常識として強く信じられてきた⁽¹⁷⁾。



図 4.1.4-1. 酸化膜表面上のPSL微粒子の状態⁽¹⁷⁾。(a) 付着時、(b) 酸化膜表面エッチングによる離脱、(c) 物理的力による離脱。

これまで、水による粒子除去効率を向上させるために、枚葉回転湿式処理装置を用い、 高い処理回転数や高流量で除去効率を高める試みがされてきたが、高い除去効率を得るこ とはできなかった。しかし、筆者らは枚葉回転湿式処理装置による処理条件の再度見直す ことによって、最も理想的である水だけの処理による微粒子除去効率の向上を試みた。

本項では、枚葉回転湿式処理装置を用い、DIW だけの処理により PSL (Polystyrene Latex) 粒子の除去効率の大幅な向上を実現したので記述する。

4.1.4.2 実験方法

実験には、300 mm CZ(100)P 型 Si 基板上に酸化膜を堆積した後、PSL 微粒子を汚染させたウェハを使用した。

除去効率の結果は、微粒子の汚染方法によって大きく左右されるため極めて重要である。 汚染用の PSL 微粒子の溶液は、下記に示される手順で作製した。ここで、約 500 nm の粒 径を持つ Microparticle Gmbh 社の PSL 微粒子の溶液を DIW 中に溶解させた。

汚染用の PSL 微粒子の溶液の作成手順

- (1) ポリプロピレン容器に200 mlのDIWを入れる。
- (2) (1)の容器に 2ml の PSL 微粒子を添加:溶液 A
- (3) 溶液 A を超音波洗浄機により 5 分撹拌
- (4) 別のポリプロピレン容器に 200 mlの DIW を入れる。
- (5) (4)容器に2mlの溶液Aを添加:溶液B
- (6) 溶液 B を超音波洗浄機により 5 分撹拌
- (7) 別のポリプロピレン容器に 200 ml の DIW を入れる。
- (8) (7)容器に2mlの溶液Bを添加:溶液C
- (9) 溶液 C を超音波洗浄機により 5 分撹拌
- (10) 別のポリプロピレン容器に 200 mlの DIW を入れる。
- (11) (10)容器に2mlの溶液Bを添加:溶液D
- (12) 溶液 Dを超音波洗浄機により 5 分撹拌
- (13) 混合比 1:1 で溶液 C と D を混合:溶液 E
- (14) 溶液 E を超音波洗浄機により 5 分撹拌

PSL 微粒子の汚染は、枚葉回転湿式処理により行った。枚葉回転湿式処理により汚染された PSL 微粒子は、浸漬湿式処理により汚染された粒子よりも除去が困難である^{(19), (20)}。 図 4.1.4-2 に前記の溶液 E を用い、回転数 1800 rpm、塗布時間 30 秒の処理により汚染され たウェハ上の粒子分布を示す。



図 4.1.4-2. PSL微粒子に汚染された酸化膜表面の微粒子分布。汚染量:2.5×10⁴、粒子径:≥250 nm。

この図に見られるように、粒子径 500nm 以上の PSL 微粒子約 25000 個がウェハ面内に均 ーに汚染されている。この汚染方法では、汚染粒子の数は汚染溶液の濃度、処理時の回転 数と時間を変化させることにより、1000 個~100000 個の範囲で容易に制御することが可 能である。

汚染後の経過時間も除去率に影響を及ぼす。汚染直後の粒子は除去が容易であり、時間の経過とともに除去が困難となる⁽¹⁸⁾。したがって、前記の方法で汚染されたウェハをクリーンルーム内で3時間以上放置した。

洗浄処理には Lam Research 社枚葉回転湿式処理装置 Davinci Prime を使用した。

洗浄には、室温の DIW だけを用い、流量を 200~2000 ml/min.、回転数を 10~2000 rpm と 変化させ評価を行った。

粒子の除去効率は、KLA-Tencore 社の SP1-DLS を用い定量測定を行った。また、測定は 粒径 250nm 以上の粒子に対して行い、エッジ除去範囲は 3mm とした。

4.1.4.4 実験結果

4.1.4.4.1 DIWによる微粒子洗浄法

まずはじめに、枚葉回転湿式処理装置の一般的な処理条件にて DIW による PSL 微粒子の除去効率の検証を行った。図 4.1.4-3 に回転数 200 rpm、流量 1000 ml/min、処理時間 60 秒で DIW 洗浄を行った前後の PSL 微粒子分布を示す。



図 4.1.4-3. DIWによる洗浄前後のPSL微粒子分布。粒子径:≥250 nm、回転数:200 pm、流量: 1000 ml/min、供給位置:ウェハ中心、洗浄時間:60秒、乾燥回転数:2000 pm、乾燥時間:30秒。

その結果、PSL 微粒子は若干除去されたが、その除去効率は、27.7%と非常に低く、こ れまで行われてきた他の実験結果と同様に非常に低い除去効率であった。この結果は、従 来から信じられている DIW だけでは、枚葉回転湿式処理装置を用いた処理においても、 PSL 微粒子は除去できないと言う事実が立証されたことを示している。これまで、DIW に よる洗浄効率を向上させるため、流体の物理的力によるウェハと微粒子の接着面の剪断力 を高めることが有効であると考えられてきた。そのため、ウェハの回転数を上げたり、供給媒体の流 量を高めたりして、洗浄効率を向上させる試みが行われてきた。図 4.1.44 に回転数の変化による PSL 微粒子の除去効率の変化を示す。ここで、回転数を 10~2000 pm に変化させ、流量 1000 ml/min、処理時間 60 秒で処理を行った。また、DIW は供給ノズルをウェハセンターに固 定して供給された。その結果、予想に反して、洗浄効率の向上が見込まれると思われた 2000 pm の高回転領域で、除去効率は 23.3%と最も低い除去効率を示した。また、除去効 率は回転数の減少と共に徐々に向上する傾向が観察され、200 pm の中回転領域で 44.8% に増加した。さらに 10 pm の低回転領域では、ウェハ中心部分の除去効率は低いものの、 総除去効率は 85.5%と急激に改善された。この結果から、高回転よりもむしろ低回転の方 が除去効率の向上に効果があることが明らかである。



図 4.1.44. 回転数の変化による PSL 微粒子の除去効率の変化。分布図は洗浄後の残存微粒 子を示す。粒子径:≥250 nm、流量:1000 ml/min、供給位置:ウェハ中心、洗浄時間:12秒、乾 燥回転数:2000 pm、乾燥時間:30秒。

また、DIW はウェハ中心部から供給されているため、ウェハ中心部での低除去効率の原因は媒体の供給位置による影響が考えられる。したがって、DIW の供給位置による洗浄効率への影響について調べた。

図 4.1.4-5 に DIW 供給ノズルの位置の変化による PSL 微粒子の除去効率の変化を示す。 ここで、ノズル位置を 0~75 mm 変化させた。また、流量 1000 ml/min、処理時間 12 秒で 処理を行った。中心から供給した場合の除去効率 83.2%と高い除去効率を示すが、その 値はノズル位置がウェハの端に向かって移動すると共に僅かに低下した。さらに、除去 効率の低い領域もノズルの位置に呼応し、ウェハの端に向かって移動した。この結果か ら、除去効率は DIW が直接供給されている直下で低下することが明らかである。



図 4.1.4-5. DIW 供給ノズルの位置の変化による PSL 微粒子の除去効率の変化。分布図は 洗浄後の残存微粒子を示す。粒子径:≥250 nm、回転数:10 pm、流量:1000 ml/min、洗浄時 間:12秒、乾燥回転数:2000 pm、乾燥時間:30秒。

さらに、DIW の流量が除去効率に及ぼす影響について実験を行った。図 4.1.4-6 に DIW の流量の変化による PSL 微粒子の除去効率の変化を示す。ここで、ノズル位置を ウェハ中心に固定し、DIW の流量を 200~2000 ml/min に変化させ、回転数 10 rpm で処理 を行った。また、DIW がウェハ全面を完全に覆うまでの時間が流量により異なるため、 処理時間はそれぞれの流量でウェハ全面を完全に覆うまでの時間とし、最低流量の 200 ml/min の場合の処理時間は、18 秒とした。その結果、除去効率は流量の減少とともに向 上し、さらに、ウェハ中心部にみられた低除去効率領域の径は同様に流量の減少ととも に縮小した。最終的に最低流量である 200 ml/min で、除去効率は 93.3%まで改善された。 一般的には、高流量の方が除去効率を向上できると考えられていたが、この結果は、常 識と相反する結果となり、むしろ低流量の方が除去効率の向上に大きく影響を及ぼす結 果となった。



図 4.1.4-6. DIW の流量の変化による PSL 微粒子の除去効率の変化。分布図は洗浄後の残存微粒子を示す。粒子径:≥250 nm、回転数:10 pm、流量:1000 ml/min、供給位置:ウェハ中心、洗浄時間:3~18秒、乾燥回転数:2000 rpm、乾燥時間:30秒。

図 4.1.4-6 に示したように、低回転、低流量で処理することにより PSL 微粒子の除去 効率は 90%以上の高い除去効率が達成されたが、ウェハ中心部の低除去効率領域は、ま だ観察される。したがって、さらにこの低除去効率領域の問題を解決するための実験を 行った。

図 4.1.4-7 に低回転、低流量での処理を繰り返した場合の PSL 微粒子の除去効率の変

化を示す。処理は、ノズル位置:ウェハ中心、DIW の流量:200 ml/min、回転数 10 pm、 処理時間 18 秒で行われた。繰り返し処理は、一つのレシピにより連続で行われた。そ の結果、繰り返し処理を行うことでウェハ中心部の低除去効率領域は縮小し、3 回の繰 り返し処理で低除去効率領域は完全に消滅した。最終的に PSL 微粒子の除去効効率は、 98%を達成した。



図 4.1.4-7. 低回転、低流量での処理を繰り返した場合の PSL 微粒子の除去効率の変化。 分布図は洗浄後の残存微粒子を示す。粒子径:≥250 nm、回転数:10 rpm、流量:200 ml/min、 供給位置:ウェハ中心、洗浄時間:18 秒、乾燥回転数:2000 rpm、乾燥時間:30 秒。

4.1.4.4.2 DIWによるPSL微粒子除去メカニズムの考察

以上の結果から、非常に低い回転速度と薬液流量を組み合わせることにより、DIW による処理だけで PSL 微粒子を非常に高い除去効率で除去できることが明らかになっ た。



図 4.1.4-8. ウェハの中心からウェハ端のキャピラリー数の変化。回転数:10 pm、黒線:500 ml/min、赤線:1000 ml/min、青線:2000 ml/min。

しかし、これまでの常識では、DIW だけで PSL 微粒子を除去することは非常に困難 であると考えられてきた。そこで、PSL 微粒子が枚葉スピン処理において非常に低い回 転速度と非常に低い流量を組み合わせた処理条件においてどのようなメカニズムで PSL 微粒子が除去されるかを考察した。

筆者らは、各洗浄条件におけるウェハ全体のキャピラリー数を下記の式を用いて算出 した⁽²¹⁾。

$$Ca = \frac{\mu V}{\sigma},$$

ここでµは液体の動的粘度であり、Vは、特性速度であり、oは、液体相間の表面張 力である。従って、キャピラリー数は、その値が単位系に依存しない無次元量である。

126

高キャピラリー数の場合、毛細管力が表面張力に比べて無視できる程度であるのに対し、 低キャピラリー数の場合は、多孔質媒体内の流れは、毛細管力によって支配される。

図 4.1.4-8 にウェハの中心からウェハ端のキャピラリー数の変化を示す。ここで、筆者 らは、半径に関する接触線の特定速度を高速度カメラにより撮影したビデオにより測定 し、キャピラリー数の計算に使用した。

ウェハ中心部のキャピラリー数は DIW の流量の減少と共に減少し、さらに、ウェハ 端へ向かって徐々に減少した。



図 4.1.4-9. 除去効率の範囲の半径とキャピラリー数の変化との相関。DIW流量:500、1000、2000 ml/min、回転数:10 rpm。

しかし、キャピラリー数が 0.001 未満になる位置は DIW の流量に依存し、500 ml/min の流量では、キャピラリー数はウェハ中心部より 36.8 mm の位置で 0.001 未満になった。

また、この距離は流量の増加とともに増加し、2000 ml/minの流量で82.6 mm に達した。 それぞれの流量において、キャピラリー数が0.001 未満になる位置は、図4.1.4-9 に示さ れるように、粒子分布図の中で低い除去効率の範囲の半径と一致した。

これらの結果は、キャピラリー数が強く PSL 微粒子の除去効率に影響することを明確に示している。したがって、筆者らは、低回転、低流量における DIW による PSL 微粒子はウェハ上のキャピラリー数の変化により除去されるメカニズムを見出した。

図 4.1.4-10 に DIW によって PSL 微粒子が除去されるメカニズムのモデル図を示す。図 4.1.4-8 に示すようにウェハ端面のキャピラリー数は DIW の流量及び、流速が低いため 低くなる。キャピラリー数が小さい場合は、ウェハがゆっくり湿潤される。



図 4.1.4-10. DIWによってPSL微粒子が除去されるメカニズムのモデル図。

さらに、図 4.1.4-11 のモデル図に示すように PSL 微粒子の表面は疎水性であるため、 PSL 微粒子自体が DIW により湿潤されることを防ごうとする力が働く。一方で、ウェ ハ表面は親水性であるため、毛細管力により湿潤されることを促進する力が働く。結果 として、湿潤は PSL 微粒子とウェハ表面の間でゆっくりと進行し、最終的に疎水性で ある PSL 微粒子がウェハ表面から持ち上げられることになる(図 4.1.4-10 (a))。したが って、ウェハ端面で高い除去効率が観察される。

しかし、図 4.1.4-8 に示されるようにウェハ中心領域のキャピラリー数は高い流量と流 速が速いため、高い値を示した。高いキャピラリー数を示す範囲ではウェハ表面と PSL 微粒子が同時に湿潤すること示し、粒子に斥力が働かないため、結果として、PSL 微粒 子はウェハ表面から持ち上げられない(図 4.1.4-10 (b)及び、(c))。その結果、PSL 微粒 子はウェハ表面から離脱できず、したがって、除去効率はウェハの中心領域で非常に低 くなる。

ゆっくりとした表面濡れによるパーティクルの除去効果は、Adriaan F. M. Leenaar の "Method of removing undesired particles from a surface of substrate"の特許に示されている⁽²³⁾。 この特許の中で、濡れによる揚力 F_{lit}は次の計算式により計算されている。

$F_{lift} = 2\pi R\gamma sin^2(\theta/2)\cos(\alpha)$

ここで、Rはパーティクル径、 γ は液体の表面張力、 θ は液体とパーティクル表面での 接触角、 α は液体とウェハ表面での接触角を示している(図 4.1.4-11)。この特許の中で Leenaar は、低い濡れ速度でパーティクルが除去されることだけを記述しているだけで、 低速除去のための根本的なメカニズムは説明されていない。



図 4.1.4-11. 高い前進接触角(高い流速による)の疎水性のPSL微粒子および親水性表面の同時濡れのモデル図。

また、Jiang は下記の式のようにキャピラリー数と湿潤流体の接触角の変化が相関関係に基づいていることを示している⁽²⁴⁾。

$$\tanh(4.69\text{Ca}^{0.702}) = \frac{\cos\theta_0 - \cos\theta(t)_{24}}{\cos\theta_0 + 1}$$

ここで、*Ca* はキャピラリー数、*θ* は静的接触角、流体が表面上で移動するため *θ*(*t*)は動的接触角を示している。

この方程式を適用して、ウェハ中心から半径方向の位置における前進接触角と揚力(F_{lit})の計算を行った。計算では、酸化膜上の DIW の接触角を 10 度とし、図 4.1.4-8 のデータのキャピラリー数を用いて動的接触角を計算した(図 4.1.4-12)。



図 4.1.4-12. 0.5 µmのPSL微粒子を用いたウェハ中心から半径方向の位置における前進接触角 と揚力(F_{int})の計算。

これまで発表された多数の研究から、PSL 微粒子と DIW 間の接触角は、73 度から 95 度の間であることが知られている。したがって、PSL 微粒子上と DIW 間の接触角を 84 度⁽²⁷⁾と定義して、半径方向の揚力(F_{lif})の計算を行った。

図 4.1.4-12. にウェハ中心から半径方向の位置における前進接触角と揚力(F_{int})の計算 結果を示す。図からわかるように、PSL 微粒子が除去されている全ての部分で揚力(F_{int}) は、90~100 nN の範囲にある。この結果は、0.5 µm の PSL 微粒子接着力 39 nN を見出した Fan Zan⁽²⁸⁾により報告された結果とよく一致しており、低回転と低流量により揚力(F_{iit}) が増加することで、PSL 微粒子が効率よく除去されることを見出した。

4.1.4.4 結論

この研究では、DIW だけで LSI 回路のウェハを洗浄するための新たな方法を明らかに した。筆者らは、枚葉回転湿式処理装置を用い、非常に低い回転速度と流量の組み合わ せによって、小さなキャピラリー数を生成することによって、PSL 微粒子を非常に高い 効率で短時間に除去できることを明らかにした。結果として、DIW だけを使用するた め、低コストで環境に優しく、パターン崩壊及び基板の損失を伴わずに、PSL 微粒子を 除去できる新しい洗浄方法を確立した。

結果は次のようにまとめることができる。

- 非常に低い回転速度により、除去効率は大きく改善されたが、ウェハ中心領域で除 去効率が低い領域が観察された。
- DIW の流量を低下させることにより除去効率は著しく改善し、200 l/min の流量にて 93.3%の高い除去効率が達成された。
- 3. ウェハの中央領域の除去効率は、回転洗浄サイクル数の増加に応じ、低除去効率領 域は縮小し、最終的に、この領域は消滅し、98.0%の高い除去効率が達成された。
- キャピラリー数が 0.001 よりも小さい半径方向の位置が粒子分布図における低除去 効率領域の半径と一致した。この結果は、毛細管力が強く除去効率に影響を与える ことを明らかに示している。
- 5. 低キャピラリー数領域では、DIW の流量と流速がともに低いため、ウェハ表面の濡 れが徐々に進行する。 PSL 微粒子は、粒子表面と濡れたウェハ表面との間の反発力 によりウェハ表面から持ち上げられ、乾燥時の高回転速度時に PSL 微粒子は洗い流 される。このメカニズムは、ウェハ端面領域での高除去効率部で生じ、高い除去効 率が観察される。

6. 高キャピラリー数領域では、DIW の流量と流速がともに高いため、ウェハ表面と PSL 微粒子表面が同時に湿潤される。また、その場合、反発力が PSL 微粒子とウェ ハ表面との間に印加されないので、PSL 微粒子は、ウェハ表面から離脱しないため、 PSL 微粒子は除去されない。このメカニズムは、ウェハ中心領域での低除去効率部 で生じるため、低除去効率が観察される。

【参考文献】

- 1. W. Kern and D. A. Poutinen, RCA Rev., 31, pp.187 (1970).
- T. Ohmi, T. Imaoka, T. Kezuka, J. Takano, and M. Kogure, *J. Electrochem. Soc.*, 140, pp.811 (1993).
- K. K. Christenson, S. M. Smith, S. Nelson, B. Carlson, C. Bode, and K. Johnson, *The Electrochemical Society Proceeding*, 95-20, pp.597 (1996).
- M. Meuris, S. Verhaverbeke, P. W. Mertens, M. M. Heyns, L. Hellemans, and Y. Bruynseraede, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, pp.1514 (1992).
- T. Hattori, T. Osaka, A. Okamoto, K. Saga, and H. Kuniyasu, J. Electrochem. Soc., 145, pp.3278 (1998).
- 6. I. Kanno, N. Yokoi, and K. Sato, The Electrochemical Society Proceeding, 97-35, pp.54 (1998).
- 7. T. Sanada, M. Watanabe, M. Shirota, M. Yamase, and T. Saito, Fluid Dyn. Res., 40, pp.627 (2008).
- H. Hirano, K. Sato, T. Osaka, H. Kuniyasu, and T. Hattori, *Electrochemical and Solid-State Letter*, 9 (2), G62 (2006).
- A. Eitoku, J. Snow, R. Vos, M. Sato, S. Hirae, K. Nakajima, M. Imai, P. W. Mertens, and M. M. Heyns, *Solid State Phenom.*, 92, pp.152 (2003).
- 10. A. Eitoku, J. Snow, R. Vos, and P. W. Mertens, Solid State Phenom., 103, pp.177 (2005).
- A. Tomozawa, H. Kinoshita, Y. Sakata, A. Ohnishi, Y. Harada, and N. Hiraoka, 192nd Proceeding of ECS Meeting, Paris, 95-20, pp.79 (1997).
- 12. A. Tomozawa and A. Ohnishi, Proceeding of 192nd ECS Meeting Paris, 97-35, pp.79 (1997).

- 13. S. Ojima, K. Kubo, M. Kato, M. Toda, and T. Ohmi, J. Electrochem. Soc., 144, pp.1482 (1997).
- H. Kawahara, *in Ultraclean Surface Proceeding of Silicon Wafers*, T. Hattori, Editor, pp.451, Springer-Verlag, Berlin (1998).
- K. Suzuki, Y. Imazeki, K. Han, S. Okano, J. Soejima, and Y. Koike, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 05EC10-1 (2011).
- 16. F. Zhang, A. Busnaina, M. Fury, and S. Wang, J. Electronic Materials, 29 (2), pp.199 (2000).
- M. Meuris, P. W. Mertens, A. Opdebeeck, H. F. Schmidt, M. Depas, G. Vereecke, M. M. Heyns, and A. Philipossian, *Solid State Technol.*, 38, pp.109 (1995).
- 18. G. Kumar and S. Beaudoin, J. Electrochem. Soc., 153 (2), G175 (2006).
- 19. J. Tang and A. A. Busnaina, J. Adhes. 74, pp.411 (2000).
- G. Schrems, M. P. Delamare, N. Arnold, P. Leiderer, and D. Bauerle, *Appl. Phys. A: Mater. Sci.* Process. 76, pp.847 (2003).
- 21. S. Hu, T. H. Kim, J. G. Park, and A. A. Busnaina, J. Electrochem. Soc., 157 (6), pp.H662 (2010).
- 22. J. R. Saylor and G. D. Bounds, AIChE J, 58, pp.3841–3851 (2012).
- 23. Adriaan F. M. Leenaars, Patent US 4,781,764, Method of removing undesired particles from a surface of a substrate (1987)
- 24. T.S. Jiang, S.G. Oh and J.C. Slattery: Correlation for dynamic contact angle. *J. Colloid Interface Sc.*,
 69, pp.74-77 (1979)
- J.-S. Cho, et al, in Adhesion Aspects of Thin Films, Vol. 2, K.L. Mittal, ed., VSP, Utrecht, The Netherlands, pp.105-121 (2005).
- N.L. Jarvis, R.B. Fox, and W.A. Zisman, in Contact Angle, Wettability and Adhesion, F.M. Fowkes, ed., *American Chemical Society*, Washington, DC, pp.317-340 (1964).
- 27. J.R. Dann, J. Coll. Interface Sci., 32, pp.302 (1970).
- F. Zhang, A. Busnaina, M. Fury and S.-Q. Wang: The Removal of Deformed Submicron Particles from Silicon Wafers by Spin Rinse and Megasonics. *J. of Electronic Materials* Vol. 29. No. 2 (2000)

4.1.5 ウェハ裏面および端面に汚染した Pt の新しい洗浄法

4.1.5.1 緒言

従来のパソコンやその周辺機器には、記憶(メモリ)装置として、主に DRAM (Dynamic Random Access Memory)が用いられている。DRAMは、書き換え/読み出し速度、 集積度などの面で優れているものの、揮発性メモリであるため、電源を切ると保持してい たデータが消失するという問題点がある。一方、デジタルスチルカメラなどのデジタル画 像撮影装置のメモリとして使われているフラッシュメモリは不揮発性であるが、書き換え /読み出し速度やビット単価の面で優れているとはいえない。メモリ装置に要求される不 揮発性であること、書き換え/読み出し速度が高速であること、高容量であることなどの 性能を全て満足するものとして、現在、FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory)や MRAM (Magnetic Random Access Memory)が注目されている。

FeRAM は、強誘電体薄膜材料を記憶素子として用いた不揮発性メモリ装置である。高 速な読み出しや書き込みが可能であり、電源を切断しても記憶したデータを保持するとい う不揮発性記憶が可能であり、さらに低電圧でも動作可能であり、書き換え可能回数も大 きく信頼性も高く、回路構造も DRAM と類似しているので高集積化が可能という特徴を 有している。なお、強誘電体とは、電界を加えなくても、自然の状態で誘電分極している 物質のことであり、自然のままの状態でも正(+)や負(-)に帯電している物質のこと である。また、MRAM は、磁性体材料によるスピン現象を応用したスピンメモリである。 スピン依存電気伝導が引き起こすトンネル磁気抵抗(Tunnel Magneto Resistance: TMR)効果 を用いたものであり、無限回数の書換え、TMR 素子の微細化や積層による超ギガビット 級の大容量化、高速動作、低電圧動作などが可能という特徴がある。

上記 FeRAM や MRAM に共通して言えることは、従来のシリコン半導体では用いられ なかった強誘電体材料や磁性体材料が用いられることである。これらの材料は鉄(Fe)、 マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、白金(Pt)などの金属材料で構成 されており⁽¹⁾⁽⁴⁾、シリコントランジスタとの融合を考えると金属汚染などが大きな課題と なる。例えば、上記金属がゲート酸化膜近傍に汚染物として入り込まれると、トランジス タ特性や信頼性に悪影響を与える危険性がある。

134

そこで、上記金属物質の汚染の問題を解決するためには、誘電体材料や磁性体材料が 基板上に成膜された後に、基板端面(ベベル部)に存在する誘電体材料膜や磁性体材料膜 を取り除くことが必要になる。また、基板裏面側に回り込んで成膜された誘電体材料膜や 磁性体材料膜を取り除くことが必要になる。さらに基板裏面側に付着した汚染金属元素を取り除 くことが必要になる^(5,6)。

しかし、上記金属材料は半導体で良く用いられるエッチング系薬液、例えば弗化水素酸 (HF)、弗硝酸(HF/HNO₃)、弗酸過水(HF/H₂O₂)では全くエッチングできないことが 知られている。上記金属材料をエッチングできる薬液としては例えば王水(HCI:HNO₃ = 3:1)がある。しかし、王水は金属に対する腐食性が非常に強いことで知られている。し たがって、王水のような強い腐食性を持つ薬液を用いた基板処理技術は、実際の生産現場 に適用することが難しいのが現実である。特に、製造装置内で王水のような強い腐食性を 持つ薬液を調合してからそれを保持しておくと、王水の強い腐食性により製造装置を構成 する部品が腐食されることによる製造装置自体の老朽化の進行を防ぐことができない点が ある。

王水は(1)式のように硝酸(HNO₃)と塩酸 HClの混合により発生する塩化ニトロシル (Nitrocyl Chloride: NOCl)と塩素(Cl₂)の水溶液である。

 $HNO_3 + 3HCl \rightarrow NOCl + Cl_2 + 2H_2O$ (1)

これらの気体が溶解した水溶液が Pt などのイオン化傾向の低い金属をエッチングするこ とができるようになる。しかし、この強腐食性を有するガス、とくに塩化ニトロシルは寿 命が短いことと、洗浄装置などの材料を腐食させるため、長期間使用することが難しい。

本項では、枚葉回転湿式処理装置を用い塩酸と硝酸を個別に供給、ウェハ上で直接王水 を混合し、塩化ニトロシルや塩素の強腐食性ガスの生成を極力抑制することにより、生産 装置の劣化の進行を防止でき、且つ Pt などのイオン化傾向の低い金属を効率的に除去可 能な技術について述べる。

4.1.5.2 新洗浄方法の概念

王水をタンク内に常時貯蔵し使用する際には、下記のような点を考慮する必要がある。

(1) 腐食性ガス(塩化ニトロシル、塩素)が常に発生するため、装置に特別な保護を 施す必要がある。 (2) 液中から塩化ニトロシルや塩素が大気中へ離脱するため、図 4.1.5-1 に示すように エッチングレートの低下が速い(薬液の寿命が非常に短い)。

上記の理由から王水を常時タンク内に貯蔵して使用することは非常に困難である。した がって、このらの問題を解決するため、硝酸と塩酸を個別に供給しウェハ上で直接王水を 作る方法を考案した。この方法は、複数の薬液を使用できる多段チャンバー構造を持つ枚 葉回転湿式処理装置を利用して行われた。



図 4.1.5-1. 王水の放置時間によるPtのエッチングレートの変化。王水: HNO₃:HCl = 1:3、温度: 60℃。

図4.1.5-2のa~cに処理順序を示す。

a. 低速度で回転しているウェハ上に第1薬液(塩酸または硝酸)をチャンバー2にて 供給する。低回転であるため塩酸はウェハ上に残留する。このとき使用される薬 液は循環され、繰り返し使用することが可能である。

- b. 引き続き低速回転しているウェハはチャンバー1に移動された後、第2薬液(塩酸または硝酸)を供給し、aにて残留した第1薬液と混合反応させ王水を生成する。このとき生成された王水はウェハの回転によって振り切られ廃液される。また、第1薬液が流し出されないように薬液吐出時間は短く制御される。さらに、薬液供給停止後、ウェハ上に生成された王水と金属の反応を促進させるため、低速回転で一定時間放置する。
- c. 最後にウェハはチャンバー1で純水にてリンスされた後、窒素ガスによる乾燥が行われる。また、ウェハ裏面の汚染除去が不十分あるいは、エッチング量が十分でない場合は、上記フローのa、bの処理を繰り返し行う。



図4.1.5-2. 王水の生成方法。

この方法を用いることで強腐食性の王水を容易に使用することが可能となる。この方式の利点を下記にまとめる。

- 1. 王水をウェハ上で生成するため、常に新液状態であり、薬液の寿命を考慮する必 要が無い。
- 2. 王水は使い捨て使用であるため、薬液中に溶解した Pt からの再汚染を防止できる。

3. 王水は直ちに純水にて洗い流され廃液されるため、腐食性の強いガスの飛散を最 小限に抑制できることから、生産装置への特別な耐薬品施工が必要ない。

4.1.5.3 実験方法

実験には、200mm CZ(100)P型 Si 基板を使用し、100 nm の熱酸化膜を成膜後、マグネト ロンスパッタ法により Pt を堆積した。また、下地との選択比を調べるために酸化膜、窒 化膜、ポリシリコン膜のエッチング量を測定した。薬液は、硝酸(69wt%)を 1.5 ml/min.、 塩酸(37wt%)を 1.5 ml/min.で、薬液温度はともに 65℃で使用した。

枚葉回転湿式処理では、Lam Research社スピンエッチャーRST203を用い、ウェハ端面の エッチングができる毛細管現象を利用した特殊なチャックを使用した(図4.1.5-3)。チャ ックの端面にリングを配置し、ウェハを窒素にて浮上させ、リングとウェハの間に0.2 mm 以下の隙間を作る。その隙間に毛細管現象により薬液が侵入することで、ウェハの端面だ けがエッチングされる。

金属汚染の測定は、ICP-MS、また膜厚測定はエリプソメータにより行った。



a) Cross section of Capillary Chuck



b) Function Principle of Capillary Chuck

図4.1.5-3. 毛細管現象を利用したウェハ端面のエッチングメカニズム。

4.1.5.4 実験結果

まずはじめに、薬液供給の順序によるエッチングレートの違いについて調査を行った。 図 4.1.5-4 に硝酸を先に供給した場合と塩酸を先に供給した場合のエッチングレートの変 化を示す。

その結果、塩酸を最初に供給した場合の方が、硝酸を先に供給した場合よりもエッチン グレートが速い。この結果は、最初に供給される薬液の量より2番目に供給される薬液量 の割合がウェハ上で高いことを示唆している。塩酸を最初に供給した場合、塩酸と硝酸の 比率が式1に示されるような化学定量的な割合の3:1に近い値になったため塩化ニトロシル と塩素の生成が活発化し、結果として、エッチングレートが速くなったと推測できる。

したがってこの結果から、以後の実験は塩酸が最初の化学物質として供給される方法に よって行われた。



図 4.1.5-4. 硝酸を先に供給した場合と塩酸を先に供給した場合のPtのエッチングレートの 変化。薬液温度: 60℃。

4.1.5.4.1 ウェハ裏面の Pt 汚染洗浄

はじめに、王水によるウェハ裏面の酸化膜上に汚染した Pt の洗浄効果について調べた。 図 4.1.5-5 にウェハ裏面の Pt 汚染の塩酸->硝酸、塩酸->硝酸/弗酸の混合液、弗酸/過酸化水 素水/純水の混合液(FPM: Hydrofluoric Peroxide Mixture)による除去効果と裏面酸化膜のエ ッチング量の変化を示す。この結果から、Pt 汚染は、王水だけの処理では除去できないこ とが明らかである。しかし、第2薬液の硝酸に少量の弗酸を加えることにより、Pt 汚染は 洗浄される。更に FPM による洗浄でも効果がある。この結果は、Pt はウェハ表面だけに 汚染されているのではなく、酸化膜中に拡散して汚染していることを示唆している。した がって、FPM では酸化膜のエッチング効果により酸化膜中に拡散した Pt も除去される。 また、第2薬液の硝酸に弗酸を添加した処理でも、弗酸により酸化膜がエッチングされる ため Pt を除去できた。



図 4.1.5-5. ウェハ裏面の Pt 汚染の塩酸->硝酸、塩酸->硝酸/弗酸の混合液、弗酸/過酸化水素 水/純水の混合液(FPM: Hydrofluoric Peroxide Mixture)による除去効果と裏面酸化膜のエッ チング量の変化。塩酸->硝酸/弗酸の混合液: HNO₃:HF=250:1、温度 65℃、弗酸/過酸化水 素水/純水の混合液: HF:H₂O₂:H₂O=1:1:10、温度:30℃、白丸:処理前、黒四角:処理後、 黒丸:酸化膜のエッチング量。

図 4.1.5-6に示すように FPM による洗浄の場合、酸化膜エッチング量が 20 nm では Pt は 洗浄されておらず、30 nm のエッチング量で検出限界以下の値となる。しかし、HCl->HNO₃/HF による洗浄では、酸化膜のエッチング量は FPM の 30 nm と比較し、極端に少な い僅か 1.5 nm のエッチング量で Pt は完全に洗浄されている。この結果から、王水による 酸化膜表面に汚染する Pt の溶解と酸化膜のエッチングによる膜中に拡散した Pt の除去を 同時に行うことで、ウェハ裏面の Pt 汚染を完全に洗浄できることが明らかである。


図 4.1.5-6. 酸化膜のエッチング量の変化による Ptの汚染量の変化。塩酸->硝酸/弗酸の混合液: HNO₃:HF=250:1、温度 65℃、弗酸/過酸化水素水/純水の混合液: HF:H₂O₂:H₂O=1:1:10、 温度: 30℃、黒丸: HCl->HNO₃/HFによる処理、白丸: FPM よる処理。

4.1.5.4.2 ウェハ端面の Pt 膜の除去

前記したように、ウェハ裏面に汚染した金属と同様に端面部に堆積した金属も汚染源になるため取り除く必要がある。

図 4.1.5-7 に毛細管現象を利用した特殊なチャックにより Pt 膜の廻り込みエッチングを した後のウェハ端面の写真を示す。端面の Pt 膜は完全に除去され、更に酸化膜との境界 面は非常にきれいな形状で処理できている。



図4.1.5-7.端面 Ptエッチング後の廻り込み部の写真。

ウェハ全周における廻り込み形状を調べるために定量的測定を行った結果を図 4.1.5-8 に示す。その結果、ウェハ全周にわたる廻り込み量の均一性は 2 mm ± 0.094 mm であり、 非常に高い均一性で端面の Pt 膜が除去されている。



図4.1.5-8. 廻り込み部の均一性。

4.1.5.4.3 Pt サリサイド形成工程への応用

Pt サリサイド形成工程における湿式処理による Pt 膜の除去では、下地シリコンがエッ チングされないことが求められる。その点において、王水は、シリコンと Pt とのエッチ ング選択比が非常に高いため、この工程への応用に最も適している薬液の一つである。し かし、この処理をこれまで使用されてきた既存の浸漬湿式処理により行うことは難しい。

図 4.1.5-9 に王水を用いた浸漬式処理による Pt とサリサイド形成工程で使用される酸化 膜、窒化膜、ポリシリコンのエッチングレートを調査した結果を示す。



図 4.1.5-9. 王水による酸化膜、窒化膜、ポリシリコン膜と Pt のエッチング量、処理:浸漬 湿式処理装置、王水: HNO3:HCl:H₂O=1:3:4、1:3:6。

酸化膜と窒化膜は、王水によるエッチングはほとんど見られないがポリシリコンがエッ チングされる。これは、塩化ニトロシルとシリコンが反応してシリコン塩化物が生成され、 それがリンス時の純水に溶解されることによる。さらに、図 4.1.5-10 に示すように、ポリ シリコンのエッチング量は王水の濃度と温度の上昇とは関係なく一定の量がエッチングさ れる。この結果は、浸漬湿式処理では、ポリシリコンのエッチングを抑制することが非常 に難しいことを示している。

一方、枚葉回転湿式処理による王水直接混合技術を用い、同様な実験を行った結果を図 4.1.5-11 に示す。枚葉回転湿式処理では、高濃度および高温の王水では、浸漬湿式処理と 同様ポリシリコンのエッチング量は高い値を示す。しかし、塩酸の濃度を低くすることに よる Pt のエッチング量の減少とともにポリシリコンのエッチング量も減少する。さらに、 硝酸と塩酸の混合比率を変化、温度を減少させることにより、Pt とポリシリコンのエッチ ング選択比は高くなる。最終的に硝酸と塩酸の濃度を減少させ、さらにそれぞれの薬液温 度を 30℃まで下げることにより、Pt 膜の高いエッチングレートを維持したまま、ポリシ リコンのエッチングを抑制できる。この結果は、枚葉回転湿式処理により、Pt 膜と他の膜 とのエッチング選択比を制御できることを示している。

145



図 4.1.5-10. 浸漬湿式処理装置における王水処理時間と温度による Pt のエッチング量の変化。 白丸:HNO₃:HCl:H₂O=1:3:6、温度:65℃、黒三角:HNO₃:HCl:H₂O=1:3:6、温度:40℃、黒 四角:HNO₃:HCl:H₂O=1:3:4、温度:65℃、白菱形:HNO₃:HCl:H₂O=1:3:4、温度:40℃。



図 4.1.5-11. 枚葉回転湿式処理における王水による酸化膜、窒化膜、ポリシリコン膜及び、 Ptのエッチング量。

4.1.5.4 結論

以上の結果から、枚葉回転湿式処理装置を用い、ウェハ上で直接王水を混合する技術を 提案し、Pt洗浄についての実験を行い、以下の結論を得た。

- 東液の供給順序によりエッチングレートが違う。塩酸を最初に供給した場合の方が、塩酸と硝酸の比率が式1に示されるような化学定量的な割合の3:1に近い値になるため塩化ニトロシルと塩素の生成が活発化し、結果として、エッチングレートが速くなる。
- Pt はウェハ表面だけに汚染されているのではなく、酸化膜中に拡散して汚染している。したがって、酸化膜中の Pt 汚染を除去するため酸化膜のエッチングが必要である。
- 3. HCI->HNO₃/HFによる洗浄では、酸化膜のエッチング量は FPM の 30 nm と比較し、 極端に少ない僅か 1.5 nm のエッチング量で Pt は完全に洗浄される。王水による酸 化膜表面に汚染する Pt の溶解と酸化膜のエッチングによる膜中に拡散した Pt の除 去を同時に行うことで、ウェハ裏面の Pt 汚染を完全に洗浄できた。

- ウェハ端面部に堆積する Pt 膜の除去を行った。その結果、ウェハ全周にわたる廻り込み量の均一性は 2 mm ± 0.094 mm であり、非常に高い均一性で端面の Pt 膜を除去できた。
- 5. 浸漬湿式処理装置を用いた王水によるポリシリコンのエッチング量は、王水の濃度と温度 の上昇とは関係なく一定の量がエッチングされた。この結果から、浸漬処理により、ポリシリ コンのエッチングを抑制することが非常に難しいことが明らかである。
- 6. 枚葉回転湿式処理装置を用いた新しい王水処理技術では、硝酸と塩酸の混合比率を変化、温度を減少させることにより、Pt とポリシリコンのエッチング選択比が高くなる。枚葉回転湿式処理による新しい王水処理技術を用いることで、Pt サリサイド形成で要求される Pt 膜と他の膜との高選択比エッチングを実現することができる。

【参考文献】

- J. Kedzierski, P. Xuan, V. Subramanian, J. Bokor, and T. KING, C. HU: Superlattices and Microstructures, Vol. 28, No. 5/6 (2000).
- D.Z. Chi, D. Mangelink, A.S. Zuruzi, A.S.W.Wong, and S.K. Lahiri: *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 30, No. 12, pp.1483-1488 (2001).
- 3) T. Ohmi, T. Imaoka, I. Sugiyama, T. Kezuka: J. Elrctrochem. Soc., Vol. 139, pp.3317 (1992).
- 4) H. Wendt, H. Cerva, V. Lehmann, W. Pamler: J. App. Phys., Vol. 65, pp.2402 (1989).
- M. Hourai, T. Naridomi, Y. Oka, K. Murakami, S. Sumita and N. Fujino: *Jpn. J. App. Phy.*, Vol. 27, pp.2361 (1988).
- 6) C. Richard, F. Guyader, K. Barla: Solid State Phenomena, Vol.92, pp.117 (2003).
- P.S. Lysaght, I. Ybarra, T. Doros, J.V. Beach, H. Sax, J.L. Mello, M.G. West, and G. Gupta: ECS October, PV99-36, pp.343 (1999).

4.2 銅配線工程における膜堆積前処理技術に関する高機能化

4.2.1 極薄銅膜の低抵抗化

4.2.1.1 緒言

最先端のロジックLSI素子では、多層配線を通る信号の遅延(RC遅延)を低減する必要がある。 そのため、アルミニウムに代わる高電導金属材料としての銅の導入(銅配線、ダマシン配線構造) による配線抵抗Rの減少と、SiO₂に代わる低比誘電率層間絶縁膜(low-ε)の導入による配線間容 量Cの低減を図り、素子性能を向上させる技術開発が行われている。

これまでのダマシン配線では、線幅の広い厚い銅膜が使用されてきた。そのため厚い 銅膜が堆積された場合の抵抗の定量的測定は多く行われてきたが^{(1), (2)}、今後微細化が進む とともに、線幅 60 nm 以下の薄い銅配線が採用されていくと予想される。しかし、図 4.2.1-1 に示すように低抵抗な配線材料の採用により配線抵抗を減少させても、配線抵抗は寸 法そのもので決まる。そのため図 4.2.1-2 に示すように微細化が進むとともに、ゲート遅延は減少す るが、RC(容量・抵抗積)遅延は増加してしまうことが問題となる^(3, 4)。



$ρ(Al): 2.7 \ge 10^{-8} (Ωm)$ $ρ(Cu): 1.7 \ge 10^{-8} (Ωm)$

図4.2.1-1. 銅配線における容量・抵抗積遅延のモデル図。



図4.2.1-2.80 nm幅銅配線における遅延時間。

一般的に銅膜の抵抗値はブランケット上に堆積した厚い銅膜の測定値によりに議論されており、実際のダマシン配線の HARC (High Aspect Ratio Contact)内での抵抗について 議論されていない。例えば一般に線幅 60 nm と言われている銅配線を詳細に分析すると、実際 の銅膜の厚さは 60 nm よりかなり薄いことが分かる。図 4.2.1-3 に線幅 60 nm のダマシン配線 における深さ 200 nm の HARC 内での銅膜の成長過程のモデル図を示す。

この図から見られるように、線幅 60 nm といわれている配線では、全てが銅膜で埋めら れているわけではない。HARC 内の最外層には約 7 nm のバリア膜が両側に堆積されてい る。さらにバリア層上に、約 7 nm の銅のシード層が堆積される。したがって、この時点 で(7 nm + 7 nm) x 2 = 28 nm の部分が他の膜で埋められており、結果として、実際の銅膜の 膜厚は 60 nm ではなく、その約半分の 32 nm 厚しかない。さらに、電解めっきによる銅膜 の堆積では、銅膜の成長は HARC 内の両側の壁側から開始されるため、最終的に銅膜は 2 本の柱で構成される。結果として、実質的な銅の膜厚は僅か 16 nm 厚しかないことが明ら かである。



図 4.2.1-3. 線幅 60 nm のダマシン配線における深さ 200 nm の HARC 内での銅膜の成長過程の モデル図。

さらに、図 4.2.1-4 に示すように HARC 内での銅膜の線幅は縦方向に均一ではないため (a、b、c)、場所によっては 16 nm 厚より薄いあるいは、厚い膜が堆積することになる。 したがって、ビアホール内のアルミ膜の場合と同様^{(5),(6)}、銅膜にかかるストレスは均一で はない。HARC の底部あるいは角部で大きなストレスが発生する。また、HARC 内では、 銅の粒径が均一でないことが透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)^の、 電子後方散乱回折像法(Electron Beam Scattering Pattern: EBSP)⁽⁸⁾の分析より示されている。



図 4.2.1-4. 銅ダマシン配線における HARC 内の銅の成長のモデル図。

したがって、このような薄い銅膜を低抵抗で成膜できる技術の開発が強く求められてい るが、そのための研究例は極僅かである。

銅膜は多結晶であるため^{(9, (10)}、低抗値は銅粒径の大きさと均一性により決定される。したがって、いかに大きな粒径を高均一に堆積できるかが低抵抗化の鍵となる。

本項では、ダマシン配線工程の電解めっきによる銅膜の形成において、銅シード層の表 面状態が銅粒径の成長と均一性に与える影響に注目し、枚葉回転湿式処理装置を用い H₃PO₄/H₂Oで前処理することにより、薄い銅膜を低抵抗で堆積できる技術ついて述べる。

4.2.1.2 実験方法

実験には、200 mm CZ(100)P型 Si 基板を使用した。

試料は反応性スパッタにより 30 nm の TaN を熱酸化膜上に堆積し、さらに PVD 法によ り 30 nm の銅のシード層を形成した。銅膜は硫酸銅液を用いた電解めっき法により、電流 密度 1.0 A/cm2、温度 22℃の条件下で 75~100 nm 厚をシード層上に堆積した。さらに、ラ ピッドサーマル法によりアニールを行った。

銅シード層の表面処理では、Lam Research 社枚葉回転湿式処理装置 RST203 を用い、 H₃PO₄/H₂Oの濃度を変化させ処理を行った。

表面粗れの測定はAFM、シート抵抗測定は四端針法、また銅膜厚測定はX線測定器により行った。

4.2.1.3 実験結果

4.2.1.3.1 電解めっき法による銅膜の初期核生成

図 4.2.1-5 に銅膜厚さによる比抵抗の変化を示す。75 nm 以下の膜厚では比抵抗の値は 7.1 μ Ω·cm の非常に高い抵抗値を示すが、膜厚の増加とともにその値は減少する。230 nm 以上の膜厚で 2.1 μ Ω·cm まで減少し、それ以上の厚さでは、抵抗値は低抵抗のまま変化し ない。この結果は、低抵抗の銅配線を採用しても銅膜厚が薄くなるに伴い抵抗が増加して しまう問題点を示唆している。この原因の一つとして、銅膜成長時の初期核生成の状態が 不均一であることが考えられる。

配線層堆積時の初期核生成はその後のめっき膜のストレス、グレイン成長、比抵抗に大きな影響を与えるため、非常に重要なパラメータである。初期核生成の状態は、AFM (原子間力顕微鏡)表面粗れ測定により間接的に観測できる。



図 4.2.1-5. 銅膜厚さによる比抵抗の変化(堆積後)。

図4.2.1-6に銅膜の表面粗れの膜厚による変化を示す。実験試料はTaN 膜30 nm上に銅シ ード層25 nmを堆積した後、電解めっきにより銅配線層を形成した。7 nm以下の銅膜表面 のRms(実行表面粗さ)は3 nm以上の高い値を示す。しかし、10 nm以上の膜厚で急激に Rms値は減少し、半分以下の値となる。この結果は、銅膜の初期核生成が均一ではないこ とを示している。したがって、薄い銅膜を低抵抗化するためには、この初期核形成が均一 に行われることが重要である。



図 4.2.1-6. 銅膜の表面粗れの膜厚による変化。銅膜はシード膜上に 25 nm 堆積した。バリ ア膜 TaN: 30 nm。

4.2.1.3.2 銅膜の表面改質による核生成の制御

前記に示したように薄い銅膜の低抵抗化には初期核成長が均一に行われることが重要で ある。図 4.2.1-7 に初期核成長のモデル図を示す。現在の電解めっきによる銅膜の堆積で は、図中の a に示すように堆積初期の段階で核が不均一に成長するため、薄い銅膜では抵 抗が高くなる。初期核成長を b に示すような均一な成長を行うことができれば抵抗は低く できる。したがって、電解めっきによる銅膜堆積前の銅シード層の表面の状態を制御する ことによって均一な初期核成長が行われると考えられる。



そこで、はじめに薬液による銅のシード層の表面の改質効果について実験を行った。ここで、銅表面の改質は、HFによる表面洗浄と H₃PO₄/H₂Oによる表面改質の連続処理により行った。図 4.2.1-8 に銅シード層膜厚の燐酸洗浄時間による変化を示す。この結果から、HF+H₃PO₄/H₂O(85%)による銅膜のエッチングレートは 1.3 nm/min と計算される。



図 4.2.1-8. 銅シード層膜厚の燐酸洗浄時間による変化。

次に、表面改質に用いられる H_3PO_4/H_2O の濃度変化による銅シード層表面状態の変化を 調べた。図 4.2.1-9 と図 4.1.5-10 に $HF_+H_3PO_4/H_2O$ 連続処理における H_3PO_4/H_2O の濃度変化 による表面粗さの変化を示す。ここで、HF と H_3PO_4/H_2O の処理時間はそれぞれ 5 秒とし た。HF による表面洗浄後の Rms は 1.2 nm の高い値を示すが、 H_3PO_4/H_2O 処理を行うこと により表面粗さ 1.0 nm 以下に減少する。さらに、 H_3PO_4/H_2O の濃度が高くなるとともに表 面粗さは減少し、40%の濃度で 0.11 nm の最小値を示す。 H_3PO_4/H_2O による表面改質処理に より銅シード層の表面が平坦化されることが明らかである。



図 4.2.1-9. HF+H3PO4/H2O 連続処理における H3PO4/H2Oの濃度変化による表面粗さの変化。

Surface preparation of Cu seed layer: $HF + H_3PO_4$



Concentration of Phosphoric Acid

図 **4.2.1-10.** HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理における H₃PO₄/H₂O の濃度変化による表面粗さの変化 (AFM)。

銅シード層の表面が平坦化されることにより、電解めっきによる銅膜の堆積時の初期核 生成が均一に成長する。従って、銅シード層の表面を平坦化した後、電解めっきにより銅 膜を堆積したときの銅膜表面の Rms の測定を行った。図 4.2.1-11 と図 4.2.1-12 に HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理における H₃PO₄/H₂O の濃度変化による銅膜表面の粗さの変化を示 す。ここで、HF と H₃PO₄/H₂O の処理時間はそれぞれ 5 秒とした。また、銅膜の無電解め っきは CuSO₄ のめっき液を用い行われ、75 nm 厚の銅膜が堆積された。

その結果、HFによる表面洗浄後の粗い銅シード表面に堆積した銅膜の Rms は 3.4 nm の 高い値を示し、初期核形成が不均一であることを示している。しかし、H₃PO₄/H₂O 処理を 行うことにより表面粗さは減少する。さらに、H₃PO₄/H₂O の濃度が高くなるとともに表面 粗さは減少し、40%の濃度で 1.3 nm の最小値を示す。この結果は、H₃PO₄/H₂O による銅シ ード層表面の改質処理により電解めっきによる銅膜堆積時の初期核形成が均一に成長した ことを示唆している。

次に、銅シード層表面の改質処理により銅膜の初期核形成が均一に成長することを検証 するため、同様にH₃PO₄/H₂Oの濃度を変化した場合の比抵抗測定を行った。



図 **4.2.1-11.** HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理における H₃PO₄/H₂O の濃度変化による銅膜表面の粗さの変化。



図 4.2.1-12. HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理における H₃PO₄/H₂O の濃度変化による銅膜表面の粗さの変化(AFM)。

図 4.2.1-13 に HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理における H₃PO₄/H₂O の濃度変化による銅膜の比抵 抗の変化を示す。ここで、HF と H₃PO₄/H₂O の処理時間はそれぞれ 5 秒とした。また、銅 の膜厚は 75 nm である。

その結果、銅膜の比抵抗の変化は表面粗さの結果と同様の傾向を示し、HF による表面 洗浄後の粗い銅シード表面に堆積した銅膜の比抵抗は 4.0 $\mu\Omega$ ·cm の高い値を示し、初期核 形成が不均一であることを示している。しかし、H₃PO₄/H₂O 処理を行うことにより比抵抗 は急激に減少する。さらに、H₃PO₄/H₂O の濃度が高くなるとともに抵抗値は減少し、40% の濃度で 2.5 $\mu\Omega$ ·cm の最小値を示す。

以上の結果から、H₃PO₄/H₂O処理により平坦化された銅シード層の表面に銅膜を堆積することにより、75 nmの薄い銅膜を低抵抗化できる。



図 4.2.1-13. HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理における H₃PO₄/H₂O の濃度変化による銅膜の比抵抗の変化。

さらに、薄い銅膜形成における銅シード層表面の改質処理効果を確証するため、75 nm 以下の膜厚の銅膜の表面粗さおよび、比抵抗の測定を行った。

図 4.2.1-14 に HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理された銅シード層上に堆積した銅膜の膜厚変化に よる表面粗さの変化を示す。ここで、HF と H₃PO₄/H₂O (40%) による銅シード層の処理時間 はそれぞれ 5 秒とした。また、銅膜の無電解めっきは CuSO₄のめっき液を用い行われた。 その結果、HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理された銅シード層上に堆積した銅膜の Rms は、表面処 理されていない銅シード層上に堆積した銅膜の Rms に比べ非常に低い値を示し、 HF+H₃PO₄/H₂O による前処理により大幅に平坦性が改善されている。この結果は、75 nm 以下の極薄膜領域でも、銅シード層膜表面を平坦化することにより銅膜の初期核形成が均 一に成長したことを示唆している。



図 4.2.1-14. HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理された銅シード層上に堆積した銅膜の膜厚変化による 表面粗さの変化。

図 4.2.1-15 に HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理された銅シード層上に堆積した銅膜の膜厚変化に よる比抵抗の変化を示す。ここで、HFと H₃PO₄/H₂O (40%) による銅シード層の処理時間は それぞれ 5 秒とした。また、銅膜の無電解めっきは CuSO₄のめっき液を用い行われた。そ の結果、HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理された銅シード層上に堆積した銅膜の比抵抗は、100 nm 以下の薄膜領域で未処理の銅の抵抗の約半分の値に低減されている。

以上の結果から、銅シード層表面を HF+H₃PO₄H₂O 連続処理によって、平坦化すること により、均一な初期核成長が行われ、電解めっきによる極薄銅膜の抵抗値を低減できるこ とが明らかになった。



図 4.2.1-15. HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理された銅シード層上に堆積した銅膜の膜厚変化による 比抵抗の変化。

さらに、この技術を応用することにより、HARC 内の極薄銅膜の抵抗を低減することが 可能である。しかし、図 4.2.1-16 に示すように一般的に使用されている浸漬湿式処理装置 では、薬液を HARC 内に浸入させることは非常に難しい。枚葉回転湿式処理装置では、 ウェハが回転しているためウェハ表面での薬液の流速が速いので、薬液の HARC 内への 侵入が容易になる。したがって、この技術には枚葉回転湿式処理装置による処理が不可欠 である。



4.2.1.4 結論

ダマシン配線工程の電解めっきによる銅膜の形成において、銅シード層の表面を枚葉回転湿式処理装置を用いH₃PO₄/H₂Oで前処理することにより、薄い銅膜の低抵抗化を試み、以下の結論を得た。

- 7 nm以下の薄膜領域における銅膜表面のRmsは3 nm以上の高い値を示す。この結果は、銅膜の初期核生成が均一ではないことを示している。したがって、薄い銅膜を低抵抗化には、初期核形成の制御が重要である。
- HFによる表面洗浄後の銅シード層表面のRmsは1.2 nmの高い値を示すが、 H₃PO₄/H₂O処理を行うことにより表面粗さ1.0 nm以下に減少する。さらに、 H₃PO₄/H₂Oの濃度が高くなるとともに表面粗さは減少し、40%の濃度で0.11 nmの最 小値を示す。H₃PO₄/H₂Oによる表面改質処理により銅シード層の表面が平坦化され る。
- 3. HFによる表面洗浄後の粗い銅シード層表面に堆積した銅膜の Rms は 3.4 nm の高い 値を示すが、H₃PO₄/H₂O 処理を行うことにより表面粗さは減少する。さらに、 H₃PO₄/H₂O の濃度が高くなるとともに Rms は減少し、40%の濃度で 1.3 nm の最小値 を示す。H₃PO₄/H₂O による銅シード層表面の改質処理により、電解めっきによる銅 膜堆積時の均一な初期核形成が可能である。
- 4. 銅膜の比抵抗の変化は表面粗さの結果と同様の傾向を示し、HF による表面洗浄後の粗い銅シード表面に堆積した銅膜の比抵抗は 4.0 $\mu\Omega$ ·cm の高い値を示すが、H₃PO₄/H₂O 処理を行うことにより比抵抗は急激に減少する。さらに、H₃PO₄/H₂O の 濃度が高くなるとともに抵抗値は減少し、40%の濃度で 2.5 $\mu\Omega$ ·cm の最小値を示す。 H₃PO₄/H₂O 処理により平坦化された銅シード層の表面に銅膜を堆積することにより、 75 nm の薄い銅膜を低抵抗化できる。
- 5. 75 nm 以下の極薄膜領域でも、銅シード層膜表面を平坦化することにより銅膜の初 期核形成が均一に成長する。
- HF+H₃PO₄/H₂O 連続処理することにより、銅シード層上に堆積した銅膜の比抵抗は、 100 nm 以下の薄膜領域でも低抵抗化できる。

 枚葉回転湿式処理装置では、ウェハが回転しているためウェハ表面での薬液の流 速が速いので、薬液の HARC 内への侵入が容易になる。したがって、この技術に は枚葉回転湿式処理装置による処理が不可欠である。

【参考文献】

- H. S. Rathore, and D. Nguyen, *Proceeding of Electrochemical Society Short Course.*, May 3 (2002)
- 2) T. Hara, Y. Shimura, and H. Toida, *Elrctrochem. Solid-State*, Letter. 6, (2003)
- 3) Q. T. Jiang, M. H. Tsai, and R. H. Havemam, *Proceeding of IITC*, (2001)
- Y. Shimura, and T. Hara, International Conference on Materials for Advanced Technology, Dec, Singapore (2003)
- 5) Y. Igarashi, T. Yamaji, and S. Nishikawa, J. J. Appl. Phys., 29, pp.2337 (2005).
- Y. Igarashi, T. Yamaji, and S. Nishikawa, *International Conference on Solid State Device and Material*, pp.425 (1990).
- 7) Q. T. Jiang, M. H. Tsai, and R. H. Havemam, *Proceeding of IITC* (2001)
- R. Yoda, A. Nakagami, T. Ohnishi, and T. Tachibana, *R & D Kobe Steel Engineering Reports*, 52, No.2, pp.152 (2002)
- 9) T. Hara, Proceeding of 22nd international VLSI/ULSI Multilevel Interconnection Conference. Freemont, Oct 4-6, 2005, 4D (2005)
- 10) T. Hara, Y. Shimura, and K. Namiki, J. J. Appl. Phys., Part, 44, pp.L408 (2005).

4.2.2 CoWP キャップ層の形成

4.2.2.1 緒言

近年、MOSLSI の動作クロック周波数の高周波数化、高速化が要求されており、その実 現のために、現在主に配線として電気抵抗の小さな銅配線が用いられている。銅配線で は、拡散防止膜の形成が必要となり、側壁および底面には Ta に代表されるような金属性 の拡散防止膜、上面には窒化膜や SiC 等の絶縁膜が主に用いられている。しかし、この上 面の絶縁性拡散防止膜の誘電率が大きいため、配線間の絶縁層を低誘電率化しても、デ バイス全体では高速化に必要な低誘電率化が達成できないという問題がある。これらの 問題を解決するため、CoWP や CoWB などのメタルキャップ層の採用が検討されている (図 4.2.2-1a)。特に無電解メッキ法による CoWP キャップ層は、最近、低ストレスで銅 表面に選択的に成長させることができるようになったため、銅膜をリセスエッチングし、 無電解めっきによって CoWP 等を選択的に銅膜上に堆積させるメタルキャップ層の採用 が検討されている(図 4.2.2-1b)⁽¹⁾⁽³⁾。これらの層は銅配線において高い導電性と、高い拡 散防止性を持つため、キャップ層として非常に適した材料であると考えられている。し かし、これらの膜の特性についての報告は少ない。デュビンは、高いストレスを持つキ ャップ層に覆われた銅配線では、メディアン寿命 (Mean Time Failure: MTF) が従来より使 用されている酸化膜のキャップ層より覆われた銅配線より1桁長いと報告した^(4, 6)。また、 原らは、この銅配線のストレスは高いストレスを持つキャップ層により覆うことで低減 されることを報告した。このストレスの低減現象は、強いストレスを持つ二つの層が接 触することにより、ストレスが相殺されるために起こることが電流漏れ測定の結果より 示されている⁽⁰⁾。さらに、このストレスは銅配線上に均一発生しているのではないことも 分かっている。この結果は、一般的に使用されている浸漬湿式処理により形成された平 坦なリセス形状の銅膜上に CoWP が堆積された場合、リセス部の端面に非常に高いスト レスが生じることを示している^の。したがって、楕円のリセス形状を形成できれば、低ス トレスで低リーク電流の長い MTF を持つ電極を作製できると考えられる。しかし、その ような銅膜のリセス形状を制御する研究は行われていない。

本項では、ダマシン配線工程の無電解めっきによる CoWP キャップ層の形成において、 枚葉回転湿式処理装置を用い、H₂O₂/H₂O/HCl と H₃PO₄/H₂Oの連続処理により新しいリセス 形状を形成することで、銅膜と CoWP キャップ層との高い密着性および低い接触抵抗を 実現できる技術、さらにキャップ層形成後の汚染洗浄技術について述べる。





a) Flat surface (Conventional)

b) Round surface

図 4.2.2-1. 銅ダマシン配線における CoWP メタルキャップ層の形成。a) 浸漬湿式処理による リセスエッチング後の CoWP の堆積、b) 枚葉回転湿式処理によるリセスエッチング後の CoWP の堆積。

4.2.2.2 実験方法

4.2.2.2.1 処理条件

実験には、200mm CZ(100)P型 Si 基板を使用した。

試料は硫酸銅液を用いた電解めっきによりシード層上に 500 nm 厚の銅膜を堆積した後、 CMP によりパターン幅 300 nm の銅配線を形成した。また、CoWP 膜は無電解選択めっき 法により成膜した。

リセスエッチングでは、Lam Research 社枚葉回転湿式処理装置 RST203 を用い、 H₂O₂/H₂O/HCl と H₃PO₄/H₂O による連続処理を行った(図 4.2.2-2)。CMP はリング式ポリッシ ング装置を用い、Al₂O₃ (pH3)のスラリーにより行った。また、ダイヤモンド膜ドレスと Suba600 のパットが使用された。

表面粗れの測定はAFM、断面解析はSEM、密着力測定は島津社スクラッチテスター、 シート抵抗測定は四端針法、また膜厚測定はエリプソメータにより行った。



図 4.2.2-2. Lam Research 社枚葉回転湿式処理装置 RST203 における H₂O₂/H₂O/HClとH₃PO₄/H₂O による連続処理。

4.2.2.2.2 CoWP キャップ層形成工程

図 4.2.2-3 に CoWP キャップ層の形成工程を示す。銅膜は電解めっき法により埋め込ま れた後、CMP により平坦化される(図 4.2.2-3a)。この CMP 工程中に低誘電率膜表面は 銅により汚染される。次に CoWP 堆積時の膜の均一性とストレスの低減のため、銅表面 は湿式処理によりリセスエッチングされる。この工程で、低誘電率膜との高選択比エッチ ングと同時に、CoWP との密着性と低接触抵抗を実現するため銅膜表面の腐食の抑制が求 められる(図 4.2.2-3b)。その後、無電解めっき方により CoWP は選択的に銅膜上に堆積 される(図 4.2.2-3c)。最終的に低誘電率膜上と CoWP 上に汚染した銅は湿式処理により 洗浄される。ここで、銅膜と CoWP とのエッチング選択比は 500 以上が要求され、同時に 高い銅汚染の洗浄能力を求められる。現在この工程で一般的に使用されているブラシスク ラブ洗浄では、洗浄後も 1 x 10¹² atoms/cm²以上の汚染が観測されており、湿式エッチング 処理により洗浄効率の向上が期待される。



図 4.2.2-3. 銅ダマシン配線における CoWP キャップ層の形成工程。

4.2.2.3 実験結果

4.2.2.3.1 銅膜のリセスエッチング

伝導性キャップ層である CoWP 膜は、接続配線間の容量を低減するため、現在使用さ れている絶縁性のキャップ層に代わり今後広く使われていくと予想される。一般的な CoWP 膜の堆積工程を図 4.2.2-1 に示す。CoWP 膜は銅配線をリセスエッチングした後、無 電解めっきにより堆積される。したがって、CoWP 無電解めっき工程において、リセスエ ッチングの形状制御と銅表面の洗浄は、低ストレスで均一な核生成を行うために非常に重 要である。図 4.2.2-1a は一般的な浸漬湿式処理により形成されたリセス上に CoWP 膜を堆 積させた場合の CoWP 膜の堆積形状を示している。浸漬処理により形成されたリセスは、 底部が平坦でさらに端面形状は直角となる。このリセス形状上に CoWP 膜を堆積すると 図のようにリセスの端面の膜厚が厚い形状の膜が形成されることが断面 SEM 観察により 確認される。このような形の膜が形成された場合、端面に高いストレスが発生し、高い漏 れ電流が生じることはこれまでに理論的にも実験的にも示されている。したがって、この 工程において低ストレスで低い漏れ電流を実現するため、丸い端面形状のリセスを形成す ることが有用であるが(図 4.2.2-1b)、そのような形状制御の効果に関する研究報告は無 い。そのため、丸い端面のリセス形状を実現するため、筆者らは枚葉回転湿式処理を用い た H₂O₂/H₂O/HCl(リセス形状の制御)と H₂PO₄/H₂O(銅表面状態の制御)の連続処理によ る銅膜のリセスエッチングの検討を行った。

この工程では、銅膜とバリア層 TaN 膜や絶縁層酸化膜との高選択比エッチングが求め られるため、はじめにそれぞれの膜の H₂O₂/H₂O/HCl によるエッチングレートについて測 定を行った。

Film	Cu	CoWP	TaN	SiO ₂
Etching Rate (nm/min.)	140	6.9	< 0.1	< 0.4
Selectivity	-	> 20 : 1	> 1400 : 1	> 350 : 1

表 4.2.2-1. 銅膜、TaN 膜、酸化膜の H₂O/H₂O/HCI によるエッチングレートと選択比。

表 4.2.2-1 に銅膜、TaN 膜、酸化膜の H₂O₂/H₂O/HCl によるエッチングレートと選択比を 示す。表に見られるように銅膜のエッチングレートは 140 nm/min であり、生産現場で適 用できる十分な速さのレートが得られていることが分かる。一方、TaN 膜と酸化膜のエッ チングレートは、それぞれ 0.1 nm/min 以下、0.4 nm/min 以下の非常に低い値を示した。結 果として銅膜との選択比は、TaN 膜で 1400:1、酸化膜で 350:1 となり、この薬液による高 選択比でのリセスエッチングが可能であることを示している。

浸漬湿式処理と枚葉回転湿式処理の大きな違いは、枚葉回転湿式処理ではウェハが回転 している点である。したがって、銅ダマシン配線が形成された実際のパターウェハを用い、 銅配線上のエッチング量の回転速度による変化の測定を行った。図 4.2.2-4 に銅配線幅 300 nm のパターンウェハを用い、25 °Cの H₂O₂/H₂O/HCl と H₃PO₄/H₂O による連続処理を 90 秒 間行った時のエッチング深さの回転速度による変化を示す。浸漬湿式処理と近い条件の非 常に低い回転速度 200 pm では、エッチングの深さは 75 nm であった。



図 **4.2.2-4.** 銅配線幅 300 nm のパターンウェハを用い、25 ℃の H₂O₂/H₂O/HCl と H₃PO₄/H₂O に よる連続処理を 90 秒間行った時のエッチング深さの回転速度による変化。

しかし、回転速度が上昇するとともにエッチング深さは減少し、1500 rpm では 20 nm ま で減少した。この結果は、回転速度がリセス形状に大きな影響を及ぼすことを示唆してい る。

浸漬湿式処理では、このようなエッチング深さの制御をすることはできない。したが って、なぜ枚葉回転湿式処理では、このような現象が見られるのかを検証するため、回転 速度による薬液の境界層厚さの変化に注目し、回転速度によるエッチング量の変化につい て考察した。

図 4.2.2-5 に角速度による境界層厚さの計算式と計算結果を示す。計算結果から、境界 層の厚さは、角速度(回転速度)の上昇により薄くなることが分かる。



図 4.2.2-5. 枚葉回転湿式処理における角速度による境界層厚さの計算式と計算結果。

図 4.2.2-6 に境界層厚さとエッチング量の変化の関係のモデル図を示す。図 4.2.2-6a に示 すように浸漬湿式処理や低回転速度時(200 pm)の枚葉回転湿式処理では、境界層の厚 さは厚いため、境界層中の全体の化学種濃度が高くなる。したがって、拡散により新しい 化学物質が絶えず表面に供給されるためエッチング速度が速くなると考えられる。しかし、 回転速度境界層の厚さは、回転速度の増加とともに減少する。そのため、境界層中の化学 種の総数は、厚い境界層と比較し、非常に少なくなる(図 4.2.2-6c)。したがって、新し い化学物質が表面に十分供給されない。さらに、エッチング反応のための消費により、境 界層中の化学種の数が減少する。結果として、高回転速度時(1500 pm)では、エッチン グ速度が遅くなる。



a) Low rotation velocity b) Medium rotation velocity c) High rotation velocity

図 4.2.2-6. 枚葉回転湿式処理における境界層厚さとエッチング量の変化の関係のモデル図。

また、図 4.2.2-1a に示したように、浸漬湿式処理によりエッチングされたリセス形状は、 リセス底部が平坦になる。前述したように、CoWP 膜の堆積では、低接触抵抗を実現する ため、リセスの形状の制御が非常に重要である。しかし、浸漬湿式処理や乾式処理でリセ ス形状を制御することは困難である。したがって、枚葉回転湿式処理でエッチングされた リセス形状を観察した。







ここで、リセス形状を図 4.2.2-7 の計算式より定量化した(ET 値と定義する)。300 nm の線幅を4分割し、図中の深さaとbを SEM 写真より測定した。

図 4.2.2-8 にリセス形状の回転速度による変化を示す。エッチングは $H_2O_2/H_2O/HCl$ と H_3PO_4/H_2O の連続処理により行った。図に見られるように、200 rpm の低回転時の ET 値は ほぼ 0 となり、深さ a と b の間で差は無い。この結果は、図 1a に示したように浸漬湿式 処理の場合と同様にリセス底部が平坦になっていることを示している。



図4.2.2-8. 銅ダマシン配線における銅リセス形状の回転速度による変化。

ET 値は回転速度の上昇とともに増加し、850 rpm で 0.45 と最大値を示す。したがって、 この値からリセス形状は図 4.2.2-1b に示すような丸い形状をしたリセスが形成されている。 しかし、回転の速度の更なる上昇に従って、ET 値は再び減少する。 したがって、丸いリ セス形状がより速い回転の速度において再度平坦に変化する。 次にエッチング時間の変化による境界層厚さの変化がリセス形状の変化に及ぼす影響に ついて測定を行った。図 4.2.2-9 にエッチング時間の変化による ET 値の変化を示す。ここ で、回転速度を 850 pm 一定とした。図に示すように、ET 値は 35 秒以下のエッチング時 間では 0.1 となり、リセス中心部と端面での深さに大きな差ができていないことが明らか である。しかし、ET 値は 35 秒以上のエッチング時間で増加し、35 秒で 0.1 であった ET 値は 40 秒のエッチング時間では 3 倍以上の 0.37 まで急激に増加する。その後、ET 値はエ ッチング時間が増加しても 0.35 付近で変化しなくなる。この結果は、丸い形状のリセス を形成するためには少なくとも 35 秒以上のエッチング時間が必要であることを示してい る。



図 4.2.2-9. エッチング時間の変化による ET 値の変化。回転数:850 rpm。

これらの結果は、枚葉回転湿式処理で回転速度とエッチング時間を最適化することにより、浸漬湿式処理では不可能な CoWP 膜堆積前の銅膜のリセス形状を制御できることを示唆している。

実際のリセス部の形状を測定するため、銅配線部の断面 SEM 観察を行った。図 4.2.2-10 に回転速度の変化による銅リセスの断面 SEM 写真を示す。図中の a は 200 pm の低回転速 度、b は 850 pm の高回転速度で処理されたリセスの断面を示している。写真から見られ るように低回転速度の場合、リセスの底部は平坦に形成されている。しかし、b の高回転 速度の場合は、リセス底部は丸く理想的な形状に制御されている。したがって、この結果 から、リセス形状は回転速度を最適化することによって理想的な形状に制御できることを 示している。





図 4.2.2-10. 銅ダマシン配線における回転速度の変化による銅リセスの断面 SEM 写真。薬液:H₂O₂/H₂O/HClとH₃PO₄/H₂O。a)回転数:200 rpm、b)回転数:850 rpm。

なぜ枚葉回転湿式処理では、回転速度の変化によりこのようなリセス形状の制御が可能 であるのか考察を行った。

図 4.2.2-11 に境界層厚さとエッチング形状の変化の関係のモデル図を示す。図 4.2.2-6a に 示すように浸漬湿式処理や低回転速度時(200 pm)の枚葉回転湿式処理では、境界層中 の化学種の濃度が高いため、銅膜は均一にエッチングされると推測される。したがって、 リセスの底部は平坦な形状に形成される。しかし、中回転速度時(図 4.2.2-6b、 850 pm) では、境界層中の化学種の濃度が十分でないため、銅膜は不均一にエッチングされると推 測される。さらに高回転速度の場合(図 4.2.2-6c、1500 pm)も中回転速度時と同様に不均 ーなエッチングが行われるが、図 4.2.2-2 に示したようにエッチング速度が低いため、リ セスの深さが浅くなり、結果として、中心部と端面での差が僅かになると推測される。処 理時間の効果についても同様なモデルで説明できる(図 4.2.2-6d、e)。これらの考察から、 枚葉回転湿式処理により銅膜のリセス形状を制御できる。



図 4.2.2-11. 枚葉回転湿式処理による境界層厚さとエッチング形状の変化の関係のモデル図。

現在この CoWP 堆積前の銅膜のリセスエッチングは CMP により行われている。したがって、CMP と枚葉回転湿式処理で形成されたリセス形状を比較した。

図 4.2.2-12 に CMP 処理と枚葉回転湿式処理を行った時のそれぞれの ET 値のエッチング 時間による変化を示す。

その結果、枚葉回転湿式処理でリセスを形成した場合は、35秒以上のエッチング時間で 0.35以上の高い ET 値を示し、理想的なリセス形状が得られている。一方、CMP による

リセス形成では、エッチング時間を長くしても 0.1 程度の ET 値であった。この結果は、 CMP によるリセス形成では、理想的なリセス形状に制御できないことを示している。



図 4.2.2-12. CMP 処理と枚葉回転湿式処理を行った時のそれぞれの ET 値のエッチング時間 による変化。回転数:850 rpm、薬液:H₂O₂/H₂O/HCl と H₃PO₄/H₂O。CMP スラリー:Al₂O₃ 圧力:200 g/cm。

4.2.2.3.2 銅膜のリセス表面の状態制御

これまでの結果から、枚葉回転湿式処理を用いた H₂O₂/H₂O/HCl と H₃PO₄/H₂O の連続処 理で銅膜のリセスを理想的な形状に制御できる。しかし、形状が理想的でも CoWP 膜が 堆積する銅の表面が粗れていたり、酸化されて他の膜が形成されたりしていれば、CoWP 膜との密着力は低下し、接触抵抗も高くなってしまう。したがって、H₂O₂/H₂O/HCl と H₃PO₄/H₂O の連続処理後の表面状態の観察を行った。前述したように現在このリセスエッ チングは CMP により行われている。CMP によるリセス形成プロセスでは、層間絶縁膜が 銅により激しく汚染されるため、工程の後 APM あるいは HPM による洗浄が行われてい る。したがって、APM と HPM 処理後の銅のリセス表面状態と $H_2O_2/H_2O/HCl \ge H_3PO_4/H_2O$ の連続処理後の表面状態の比較を行った。



(Cu oxide with reddish brown surface)

2 Step etching (Mirror Surface)

図 **4.2.2-13.** APM、HPM および、H₂O₂/H₂O/HCl と H₃PO₄/H₂O の連続処理によりエッチング した後の銅膜表面状態の AFM 写真。

図 4.2.2-13 に銅膜を APM、HPM および、H₂O₂H₂O/HCl と H₃PO₄H₂O の連続処理により エッチングした後の表面状態を AFM により観察した結果を示す。ここで全ての処理は枚 葉回転式湿式処理装置で行われた。その結果、APM および HPM で処理を行った銅表面は、 これらの薬液に含まれる過酸化水素水により銅膜が酸化され表面に CuO₂ が形成されるた め、表面は曇る。さらに粗れ度示す Rms 値は HPM の処理では 18、APM の処理では 60 と なり、表面の粗れが非常に大きいことを示した。この粗れは、CuO₂ が銅膜表面に形成さ れることに起因している。したがって、CuO₂ が形成された直後に速やかにこの膜を除去 する連続処理が有効であると推測した。すなわち、第一処理で H₂O₂H₂O/HCl により理想 的なリセス形状を形成した後、連続して希釈 H₃PO₄による第二処理を行うことで CuO₂を 除去する方法を考案した。その結果、図に示すように連続処理された銅の表面状態は、酸 化によって銅膜がエッチングされるにもかかわらず、処理後も銅膜堆積時と同様の鏡面を 保ち、さらに Rsm 値も 9 の低い値を示した。これらの結果が示すように、枚葉回転湿式 処理による $H_2O_2/H_2O/HCl \ge H_3PO_4/H_2O$ の連続処理を行うことにより、銅膜のリセス表面 を平坦に且つ CuO_2 などの形成物が無い清浄度の高いリセス面を形成できることが明らか である。



図 4.2.2-14. CoWP 膜堆積前の銅表面を H₂O₂/H₂O/HCl のリセスエッチング処理した後、 H₃PO₄/H₂O の連続処理を行った場合と行わなかった場合の銅膜と CoWP 膜の間の密着力の 測定。

以上の結果から、このように表面状態を制御することで、キャップ層 CoWP 膜との密 着強度の向上や接触抵抗の低減を図れると考えられる。したがって、H₂O₂/H₂O/HCl と H₃PO₄/H₂O の連続処理を行った銅膜リセス表面に無電解めっきによって選択的に CoWP 膜 を堆積し、銅膜と CoWP 膜との密着力について測定を行った。図 4.2.2-14 に CoWP 膜堆積 前の銅表面を H₂O₂/H₂O/HCl のリセスエッチング処理した後、H₃PO₄/H₂O の連続処理を行っ た場合と行わなかった場合の銅膜と CoWP 膜の間の密着力の測定結果を示す。

一般的なリセスエッチングだけを行っただけの場合の密着力は、26 gf を示す。一方、 H₃PO₄/H₂Oの連続処理を行った場合は、36 gf と密着力が向上する。この結果から、CoWP 膜堆積前の銅膜リセス表面を平坦に且つ、形成物の無い清浄度の高い表面に制御すること により、CoWP 膜のストレスが低減され、銅膜との密着性が向上した。

4.2.2.3.3 キャップ層 CoWP 膜埋め込み後の低誘電率膜表面の洗浄

さらに、図 4.2.2-3c、d に示すようにキャップ層 CoWP 膜埋め込み後の低誘電率膜表面は CMP 工程で銅粒子により激しく汚染されているため、洗浄する必要がある。図 4.2.2-15 に 示すように、リセスエッチング後の低誘電率膜の表面の汚染量は 5 x 10¹² atoms/cm²の高い 値を示す。現状使用されているブラシ洗浄では、1 x 10¹² atoms/cm² 程度まで洗浄可能であ るが、十分ではない。枚葉回転湿式処理による洗浄は、化学反応により銅を溶解できるた め非常に洗浄効果が高いと考えられる。したがって、リセスエッチングに用いた H₂O₂/H₂O/HCI と H₃PO₄/H₂O の連続処理による洗浄を試み、さらに薬液の改良による洗浄効 果の向上を図った。ここで、銅と CoWP 膜のエッチング選択比が重要となるが、表 4.2.2-1 に示したように H₂O₂/H₂O/HCI による銅膜と CoWP 膜のエッチング選択比は 20:1 と高いこ とが分かる。

図 4.2.2-15 に低誘電率膜表面の銅汚染除去の $H_2O_2/H_2O/HCl \ge H_3PO_4/H_2O$ の連続処理にお けるキレート剤の効果を示す。キレート剤が含まれていない薬液での処理では、銅粒子は 溶液中に溶解するため洗浄後の汚染量は 9×10^{11} atoms/cm²まで減少する。この結果はブラ シ洗浄よりも湿式洗浄の方に効果があることを示しているが、まだ十分ではない。この結 果から一旦膜表面から薬液内に溶解した銅粒子が、洗浄中に再付着していると推測できる。 そのため、 $H_2O_2/H_2O/HCl$ 中に金属イオンを不活性化する目的で用いられるキレート剤を添 加し、再付着の抑制を図った。その結果、キレート剤を添加した薬液の処理では、銅の汚 染量は 4×10^{11} atoms/cm²まで減少した。この汚染量は、量産現場で十分容認されるレベル である。したがってこの結果は、枚葉回転湿式処理とキレート剤添加薬液の併用洗浄によ り低誘電率膜上の銅汚染を高効率で除去できることを示唆している。

178


図 4.2.2-15. 低誘電率膜表面の銅汚染除去の H₂O₂/H₂O/HCl と H₃PO₄/H₂O の連続処理における キレート剤の効果。

4.2.2.2 結論

以上の結果から、ダマシン配線工程の無電解めっきによる CoWP キャップ層の形成に おいて、枚葉回転湿式処理装置を用い、H₂O₂/H₂O/HCl と H₃PO₄/H₂O の連続処理によりリセ ス形状の制御、リセス表面状態の制御、銅粒子汚染の洗浄を試み、以下の結論を得た。

- 銅膜との選択比は、TaN 膜で 1400:1、酸化膜で 350:1 となり、H₂O₂/H₂O/HCl による 高選択比リセスエッチングが可能である。
- 2. 回転速度が上昇するとともにエッチング深さは減少し、1500 pm では 20 nm まで減少し、回転速度がリセス形状に大きな影響を及ぼす。

- 3. ET 値は回転速度の上昇とともに増加し、850 rpm で 0.45 と最大値を示し丸いリセス 形状が形成された。したがって、回転速度の制御により、理想的なリセス形状を 形成することが可能である。
- 丸い形状のリセスを形成するためには少なくとも 35 秒以上のエッチング時間が必要である。
- 5. 枚葉回転湿式処理による H₂O₂/H₂O/HCl と H₃PO₄/H₂O の連続処理を行うことにより、 銅膜のリセス表面を平坦に且つ CuO₂ などの形成物が無い清浄度の高いリセス面を 形成できる。
- 6. H₃PO₄/H₂Oの連続処理を行うことにより、銅膜と CoWP 膜との密着力 26 gf から 36 gf に向上する。この結果から、CoWP 膜堆積前の銅膜リセス表面を平坦に且つ、形成物の無い清浄度の高い表面に制御することにより、CoWP 膜のストレスを低減できると同時に銅膜との密着性を向上できる。
- キレート剤を添加した薬液の処理では、銅の汚染量は4x10¹¹ atoms/cm²まで低減で きた。枚葉回転湿式処理とキレート剤添加薬液の併用洗浄により低誘電率膜上の 銅汚染を高効率で除去できる。

【参考文献】

- 1) N. Petrov, Y. Sverdlov, and Y. Shacham-Diamand, J. Elrctrochem. Soc., Vol. 149, pp.C187 (2002)
- 2) Y. Shacham-Diamand, Y. Sverdlov, and N. Petrov, J. Elrctrochem. Soc., Vol. 148, pp.C162 (2001)
- 3) Y. Shacham-Diamand, S. Lopatin. *Elrctrochemca Acta*, Vol. 44, pp.3639 (1999)
- 4) V.Dubin, 204 the Electrochem. Soc. Honolulu Meeting, Abstr. pp.909 (2004)
- 5) Y. Igarashi, T. Yamaji and S. Nishikawa, Japan J. Appl. Phys. 29, pp.2337 (1990).
- Y. Igarashi, T. Yamaji and S. Nishikawa, Intern. Conf. On Solid State Devices and Materials (1990) pp.425.
- 7) K.Kinsohta and T.Hara, VMIC Hawaii, pp.64 (2004)

4.3 表面洗浄における高機能乾燥技術

4.3.1 イソプロピルアルコールを用いたウォーターマークが発生しない乾燥法

4.3.1.1 緒言

湿式処理を行う上で乾燥技術の高機能化は、エッチング技術や洗浄技術の高機能化と同 様に非常に重要である。エッチング技術や洗浄技術の機能が向上したとしても、その後に 続くリンス、乾燥処理時に異物微粒子が再付着したりや新たな生成物が形成されることが あれば意味が無い。特に、乾燥処理時に発生するウォーターマークは、配線ショートや酸 化膜質劣化の大きな原因となるため、発生抑制は不可欠である。

一般的に考えられているウォーターマークの生成メカニズムを図 4.3.1-1 に示す。

- I. 雰囲気中の酸素が水滴に溶解し、ウェハと水滴の界面に拡散する。
- II. シリコン表面で酸化物を生成する反応。
- III. 生成した SiO₂は水和してケイ酸 H₂SiO₃を生ずる。
- IV. H₂SiO₃は水滴中に溶解拡散する。
- V. 解離して HSiO₃を生ずる。
- VI. HSiO₃の解離により SiO32-の生成や拡散が起こり酸化物の生成が促進されていく。

以上のようなメカニズムで水滴中に水和したシリコン酸化物が溶解していき、その濃度 が高まり、水の乾燥後に析出物として残り、ウォーターマークが生成される^{(1),(2)}。



図4.3.1-1. ウォーターマークの生成メカニズム。

従来のスピン乾燥ではパターン付きウェハ上でこのウォーターマークの発生が避けられ ない。したがって、浸漬湿式処理ではマランゴニ乾燥法と呼ばれるイソプロピルアルコー ル(Isopropyl Alcohol: IPA)を用いた引き上げ乾燥法が採用されてきた⁽³⁾⁻⁶⁾。また、枚葉回 転湿式処理では、雰囲気遮蔽板を用いて空気を遮断し窒素雰囲気下で乾燥を行ったり、あ るいは IPA のマランゴニ効果を枚葉回転湿式処理装置に適用したロタゴニ乾燥法が提案さ れている⁽⁷⁾。しかし、これらの方法もパターンの超微細化にともないウォーターマーク問 題が再び顕在化し、更なる技術の開発が強く求められている。

本節では、シリコン粗水面での乾燥技術の高機能化を目的として開発した液体イソプロ ピルアルコールを用いたウォーターマークが発生しない乾燥技術について述べる。

4.3.1.2 実験方法

実験に使用したベアウェハは、300 mm CZ(100)P型Si基板であり、ウォーターマークの評価にはIMECの200 mm Poly-Si DT (Deep Trench) ウェハを用いた。

枚葉回転湿式処理では、Lam Research社スピンエッチャーRST304を使用した。

また、自然酸化膜のエッチング処理には、HF:H₂O=1:100の希釈弗化水素酸を用い、流量 3 liter/min.の流量で処理を行った。また、薬液の温度は25 ℃とした。希釈IPA(Diluted IPA: DIPA)は濃度5~50%の範囲で希釈した。乾燥に用いたN₂/IPAの濃度は1500 ppmとした。

粒子測定は、KLA-Tencore社のSP-1 DLSにより行い、55 nm以上の粒子径にて評価した。 パターン上のウォーターマークの観察は、光学顕微鏡の暗視野観察により行い、また、静 電気測定は、比接触式の測定器により行った。

4.3.1.3 新しい乾燥技術の概念

基板表面が親水面である場合、ウォーターマークは発生しにくい。しかし、表面が粗水 面の場合は、容易にウォーターマークは形成される。回転乾燥時の親水面と粗水面での振 舞の大きな違いは、親水面の場合、水はゆっくりと乾燥していくが、粗水面の場合は一瞬 の内に水は振り切られてしまう点である。そのため、疎水面ではウェハ表面上に均一な水 膜が形成されず、ウェハの回転による遠心力だけで乾燥されるため、図 4.3.1-2 に示すよ うにウェハの端面に乾燥不良が生じ、ウォーターマークが発生してしまう。これらのこと から、疎水面の乾燥も親水面と同様にウェハ全面に均一な水膜を形成し、ゆっくり乾燥さ せることができれば、ウォーターマークは形成されないと推測できる。粗水面上に均一な 液膜を形成するためには、DIW の表面張力を低くする必要があるが、酸などの薬液や界 面活性剤のようなものは残留物が素子特性に影響を与えるため使用できない。



図4.3.1-2. 微粒子汚染測定によるウォーターマークの面内分布。

そこで、マランゴニ乾燥やロタゴニ乾燥に用いられている素子特性に影響を与えない IPAを DIW に混合することにより(希釈 IPA)、DIW の表面張力を低減させ、同時に IPA の高い揮発性を併用することにより、ウォーターマークを抑制する手法を考案した。

図 4.3.1-3 に示すように、DIW に IPA を混合していくと表面張力が低下する⁽⁸⁾。DIW の表面張力を低減させることにより、粗水面上でも均一な水膜が形成される。さらに図 4.3.1-4 に希釈 IPA の濃度を変化させた場合の粗水面上の液の状態を示す。ここで、シリコン表面の自然酸化膜は HF:H₂O=1:100 の希釈弗化水素酸により除去した。

DIW だけの場合は、接触角が大きく、水膜の範囲が狭い。しかし、IPA の濃度が上昇す ることにより接触角は小さくなる。50%の濃度では、粗水面でも水膜が大きく広がる。さ らに、実際にウェハが回転している状態で、希釈 IPA の濃度の違いによる粗水面上の水膜 の挙動について調べた。ここで、回転速度は 100 pm とした。その結果、20%以下の濃度 では均一な水膜を形成することが難しく、ウェハが回転中でも粗水面を完全に覆う水膜を 形成するには、20%以上の濃度が必要であることが明らかになった。



図4.3.1-3. IPA 濃度の変化による表面張力の変化。

これらの結果から、DIW 中の IPA の濃度を最適化することにより、粗水面上でも均一な水膜を形成できる。

図 4.3.1-5 に処理の手順を示す。はじめに希釈 IPA がウェハ上に供給される。その際、 粗水面が完全に水膜により覆われるようにするため、低回転で処理をする。次に、水膜の 中心に N₂を供給し、水膜の中心部に穴をあける。水膜は、ウェハの回転とともに徐々に ウェハ端面へ移動し、最終的にウェハ表面は乾燥する。このとき IPA の高い揮発性の効果 により、ウェハ表面に水滴は残留しないため、ウォーターマークの発生を抑制できる。



図4.3.1-4.希釈 IPA の濃度を変化させた場合の粗水面上の液の状態。



図 4.3.1-5. 枚葉回転式処理における希釈 IPA による乾燥方法。

4.3.1.4 実験結果

4.3.1.4.1 ウォーターマークの抑制

はじめに、ベアウェハを用いた希釈 IPA 乾燥によるウォーターマークの抑制効果につい て調べた。図 4.3.1-6に DIW + N₂乾燥と希釈 IPA + N₂乾燥による親水面と粗水面における 粒子汚染の結果を示す。ここで、シリコン基板上の自然酸化膜を DHF = 1:100 のより除去 し、粗水面を形成した。また、希釈 IPA の濃度を 20% とし、回転速度 100 rpm でスピン N₂ 乾燥を行った。

親水面上では、通常の DIW + N₂乾燥でも希釈 IPA+N₂乾燥でも特異な粒子汚染パター ンは観測されず、ウォーターマークが形成されていない。しかし、粗水面上では、DIW + N₂乾燥では筋状の粒子汚染のパターンが観測され、多くのウォーターマークが形成され る。一方、希釈 IPA+N₂乾燥では、粗水面でも特異な粒子汚染パターンは観測されない。

Surface	Hydrophilic	
Etching + Rinse + Dry	None + DIW + N_2	None + DIPA + N_2
Particle Map		
Added (>80nm)	123 particles	149 particles
	Hydrophobic	
Surface	Hydro	phobic
Surface Etching + Rinse + Dry	Hydro DHF + DIW + N ₂	phobic DHF + DIPA + N ₂
Surface Etching + Rinse + Dry Particle Map	Hydro DHF + DIW + N ₂	phobic DHF + DIPA + N ₂

図 4.3.1-6. DIW + N₂乾燥と希釈 IPA + N₂乾燥による親水面と粗水面における粒子汚染。希 釈 IPA 濃度: 20%、微粒子径: > 80 nm、DHF: HF:H₂O=1:100、回転数: 100 rpm。

この結果は、希釈 IPAによるリンス・乾燥によりウォーターマークの形成が抑制されて いることを示唆している。さらに粒子汚染量も親水面の結果とほぼ同じ量で、希釈 IPAに よる残留物や化合物などが形成されないことが明らかになり、この結果は、希釈 IPAが素 子性能に悪い影響を及ぼすことが無いことを示している。

次に、さらに希釈 IPA+N₂乾燥によるウォーターマーク抑制を向上させるために、乾燥 に使用する N₂に IPA を混合し、その効果を調べた。図 4.3.1-7 に希釈 IPA によるリンス後 の乾燥に N₂を使用した場合と N₂/IPA を使用した場合の粒子汚染状態を調べた結果を示す。 ここで、シリコン基板上の自然酸化膜を DHF = 1:100 のより除去し、粗水面を形成した。 また、希釈 IPA の濃度を 20%とし、回転速度 100 rpm でスピン N₂乾燥を行い、N₂/IPA の濃 度を 1500 ppm とした。さらに、効果をより詳細に調べるため粒子径 65nm 以上の粒子汚染 について測定した。

Pure N₂ Pre Etching: 485pcs@65nm Post Etching: 610pcs@65nm



Added Particles: 186pcs@65nm

<u>N₂/IPA</u> Pre Etching: 324pcs@65nm Post Etching: 229pcs@65nm



Added Particles: 65pcs@65nm

図 4.3.1-7. 希釈 IPA によるリンス後の乾燥に N₂を使用した場合と N₂/IPA を使用した場合の 粒子汚染状態。希釈 IPA 濃度: 20%、微粒子径:>65 nm、DHF: HF:H₂O=1:100、回転数: 100 rpm、乾燥回転数: 1500 ppm。

粒子汚染パターンは、N2乾燥、N2/IPA 乾燥のどちらの乾燥でも観測されなかったが、 汚染粒子数は、N2乾燥の 186 個に対して、N2/IPA 乾燥では 65 個とな 1/3 に抑制される。さ らに、処理前後の粒子数の変化は N2乾燥では 125 個増加したが、N2/IPA 乾燥では 95 個減 少した。この結果から、希釈 IPA によるリンスと N₂/IPA 乾燥を併用することにより、さらにウォーターマーク抑制に効果があることが見出された。

さらに、希釈 IPA+N₂/IPA 乾燥によるウォーターマーク抑制効果の再現性を確認するため、3 枚のベアシリコンを連続処理した結果を図 4.3.1-8 に示す。ここで、再現性をより詳細に調べるため粒子径 55nm 以上の粒子汚染について測定した。

その結果、全てのウェハでウォーターマークの形成を示す筋状の特異パターンは観測されず、さらに 55nm の微小粒子でも、全てのウェハで 100 個以下の値を示した。この結果は、希釈 IPA+N₂/IPA 乾燥により安定してウォーターマークを抑制できることを示唆している。



Added: 68pcs@55nm

Added: 94pcs@55nm

Added: 41pcs@55nm

図 4.3.1-8. 希釈 IPA+N₂/IPA 乾燥によるウォーターマーク抑制効果の再現性。希釈 IPA 濃度: 20%、微粒子径: > 55 nm、DHF: HF:H₂O=1:100、回転数: 100 npm、乾燥回転数: 1500 ppm。

ここまでの実験結果は、パターンの無いベアシリコン上での評価であり、実際にウォー ターマークが発生し易いパターンを有するウェハでの希釈 IPA+N₂/IPA 乾燥によるウォー ターマーク抑制効果を確認する必要がある。そのため、IMEC にてウォーターマーク評価 に使用されている Poly-Si DT ウェハを用いた実験を行った。このパターンウェハ上には、 親水面と粗水面が混在するため、ベアシリコン上よりもウォーターマークが発生し易い表 面状態を有している。図 4.3.1-9 に光学顕微鏡の暗視野観察による Poly-Si DT ウェハ上のウ ォーターマークの観察を行った結果を示す。 DIW+N2乾燥では、多くのウォーターマークが観測される。一方、希釈 IPA+N2/IPA 乾燥ではウェハ中心および端面でもウォーターマークは一つも観測されず、希釈 IPA+N2/IPA 乾燥がウォーターマークの抑制に大きな効果があることが明らかである。この結果は、希釈 IPA+N2/IPA 乾燥が親水面と粗水面が混在する実際の素子を用いた処理においてウォーターマークを抑制する高い効果があることを示している。



図 4.3.1-9. 光学顕微鏡の暗視野観察による Poly-Si DT ウェハ上のウォーターマークの観察。 希釈 IPA 濃度: 20%、DHF: HF:H₂O=1:100、回転数: 100 rpm、乾燥回転数: 1500 ppm。

4.3.1.4.2 静電気帯電の抑制

枚葉回転湿式処理では、ウェハが回転しているため DIW との摩擦によりリンス時に静 電気がウェハに帯電し、素子特性に悪影響を及ぼす問題が指摘されている。そのため、希 釈 IPA+N₂/IPA 乾燥による処理によるウェハへの静電気帯電について評価を行った。

図 4.3.1-10 に希釈 IPA の濃度変化によるウェハの静電気帯電の変化を示す。DIPW+N₂ 乾燥では、処理前は負の帯電を示すが、処理中に急激に正に帯電し、処理後も大きな正帯 電が残留する。しかし、DIW に IPA を混合すると処理中の帯電は大きく減少し、処理後 の帯電量はほぼ 0V に近い値を示す。この結果から、希釈 IPA はウォーターマーク抑制効 果と共に、IPA の高い濡れ性により、ウェハへの静電気の帯電抑止にも効果があることが 明らかになった。



Concentration of DIPA (wt%)

図 4.3.1-10. 希釈 IPA の濃度変化によるウェハの静電気帯電の変化。回転数: 100 rpm。

4.3.1.5 結論

以上の結果から、シリコン粗水面での乾燥技術の高機能化を目的として開発したイソプ ロピルアルコールを用いたウォーターマークが発生しない乾燥技術について以下の結論を 得た。

- 回転速度は 100 ppm とした場合、20%以下の濃度では均一な水膜を形成することが 難しく、ウェハが回転中でも粗水面を完全に覆う水膜を形成するには、20%以上 の濃度が必要である。
- ベアシリコンウェハを用いた評価において、希釈 IPA によるリンス・乾燥により 疎水面においてもウォーターマークとして検出される特異な筋状の粒子汚染パタ ーンは観測されない。さらに粒子汚染量も親水面の結果とほぼ同じ量で、素子性 能に悪影響を及ぼす残留物や化合物などは希釈 IPA 乾燥により形成されない。

- 3. 希釈 IPA によるリンスと N₂/IPA 乾燥を併用することにより、ウォーターマークの 抑制効果を向上できる。
- 4. 3 枚の連続処理でも、55nm の微小粒子の増加は、全てのウェハで 100 個以下の値 を示し、希釈 IPA+N₂/IPA 乾燥により安定してウォーターマークを抑制できる。
- 5. 親水面と粗水面が混在する実際の素子を用いた処理においても、高いウォーター マーク抑制効果を示した。
- 6. 希釈 IPA はウォーターマーク抑制効果と共に、ウェハへの静電気の帯電抑止効果 も同時に有している。

【参考文献】

- M. Hamano, H. Hagimae, M. Harazono, and M. Watanabe, *Materials science and Engineering*, B4, pp.401 (1989).
- M. Hamano, H. Hagimae, M. Harazono, and M. Watanabe, *IEICE technical report*, SDM87-188 (1987).
- 3) L.E. Scriven, C.V. Sternling, Nature, Vol. 187, pp.186–188 (1960).
- 4) A.F.M. Leenaars, J.A.M. Huethorst, J.J. van Oekel, Langmuir, Vol. 6, pp.1701–1703 (1990).
- K. Wolke, B. Eitel, M. Schenkl, S. Rümmelin, R. Schild, *Solid State Technology*, Vol. 39, No. 8, pp.87–90 (1996).
- R. Schild, K. Licke, M. Kozak, Proc. 2nd Intl. Symp. on Ultra-Clean Processing of Silicon Surfaces, September, pp.19–21 (1994).
- P. W. Mertens, G. Doumen, J. Lauerhaas, K. Kenis, W. Fyen, M. Meuris, S. Arnauts, K. Devriendt, R. Vos, and M. Heyns, Digest *of Technical Papers, 2000 Symposium on VLSI-Technology*, pp.56-57 (2000).
- 8) G. Vazquez, E Alvarez, and J. M. Navaza, J. Chem. Eng, 40, pp.611-614 (1995)

第5章 次世代に向けた新しい枚葉回転湿式処理技術の開発(乾式 処理と湿式処理の融合技術)

5.1 大気圧高周波誘導結合プラズマと湿式処理の連続処理による高イオン注入量レジス トの除去

5.1.1 緒言

従来、半導体素子製造のレジスト除去工程では、酸素イオンによるアッシング(灰化) と浸漬湿式処理によるアッシング残渣除去の組み合わせにより行われてきた。しかし、 3Xnm、2Xnm、1Xnm ヘプロセスの微細化が進む中、低誘電率層間絶縁膜(Low-ε膜)の登 場によりプラズマアッシングが Low-ε膜にもたらすダメージの大きさが問題となってきた。 そのため、レジスト除去の全ての工程をよりダメージの少ない湿式処理により行いたいと いう要求が強くなっている。したがって、その要求にこたえるため、これまで薬液と物理 的力の併用による除去法⁽¹⁾、超高温の SPM (Sulfuric Peroxyde Mixture)を用いた除去法⁽²⁾、 超臨界流体を用いた除去法⁽³⁾などが提案されてきた。さらに処理中の再汚染の懸念から、 枚葉回転湿式処理への移行が強く求められ、枚葉回転湿式処理装置を用いた除去法なども 提案されている⁽⁴⁾⁽⁸⁾。32 nm 以降のプロセスではドーズ量1 x 10¹⁵ atoms/cm²以上の高い注入 量のイオン照射が行われるため、レジストの上層に非常に堅い炭素化し架橋化したポリマ ー層が形成される。しかし、この膜は SPM などの一般的な化学薬品には溶解しないため 除去することが非常に難しく、湿式処理において大きな課題となっている(図 5.1-1)。

そこで、筆者はプラズマ処理で炭化ポリマー層だけを除去し連続して、枚葉回転湿式処 理でレジスト除去および洗浄を行う単一装置内での乾式処理と湿式処理を融合した処理技 術を考案した。

本節では、高ドーズイオン注入レジスト(High Does Ion implanted: HDI)除去における大 気圧高周波誘導結合プラズマ(Atmospheric Inductively Coupled Plasma: AICP)による枚葉回 転乾式処理と薬液による枚葉回転湿式処理を融合した新しい処理技術について述べる。

192



図 5.1-1. レジスト除去における問題点(引用元: DuPont EKC)。

5.1.2 大気圧高周波誘導結合プラズマ

プラズマ発生器を枚葉回転湿式装置に搭載するには、大気圧でプラズマを生成できるこ とが不可欠となる。そこで、大気圧高周波誘導結合プラズマ技術に注目した。大気圧高周 波誘導結合プラズマ技術は次のような特徴がある。

- (1) 汚染源となる電極を持たないため、非常に清浄である(半導体製造工程で使用可能)。
- (2) 真空系を用いないため、装置構成を簡単化できる(安価)。
- (3) 加工対象や試料を差動排気を用いずにそのままプラズマ中に導入できる(連続処理)。
- (4) 高密度のプラズマが生成できるため、高速かつ大量の処理が可能となる(高速・ 大量処理)。

しかし、このような利点を持ちながら、これまで低気圧プラズマに比べてプラズマの安 定生成が容易ではなかったが、近年の技術革新により、プラズマガスを選ばず、またガス 流量を抑えた条件でも安定したプラズマを生成できるプラズマ源の技術が開発された。プ ラズマガスの流れや高周波の印加法などを工夫することで、図5.1-2に示すように、一般的 なアルゴンやヘリウムだけでなく、空気、窒素、酸素、二酸化炭素、及びそれらの混合ガ スを用いた場合でも安定したプラズマを生成できる⁹。



図 5.1-2. AICPによる様々なプラズマ。

図5.1-3に大気圧プラズマを生成するトーチの図を示す。トーチは石英により成型され、 図に示すようにトーチの構造は非常にシンプルである。また、トーチ径は20 mmで非常に 小さく、軽量である。さらに電極を持たないため、半導体製造で最も大きな問題となる金 属汚染などの心配が無い。これらの特徴から筆者らは、この技術を枚葉回転湿式装置に導 入し、乾式処理と湿式処理を一つの装置内で連続処理する技術を考案した。



図 5.1-3. 大気圧プラズマを生成するトーチの図。

5.1.3 枚葉回転乾湿式処理技術の概念

5.1.3.1 プロセスの流れ

図 5.1-4 に HDI レジスト除去のプロセスの流れを示す。全ての工程は一つの装置内でそれぞれのチャンバーに移動して連続で行われる。a)高ドーズイオン注入によりレジスト表面に炭化ポリマー膜が形成される、b)プラズマ処理により炭化ポリマー層を除去、c)SOM (Sulfuric Ozone Mixture) によりレジスト膜を除去、d)APM により残渣などを除去。



 Stripping Crust Layer by AICP
 Stripping Bulk Resist by SOM
 Cleaning by SC-1
 Rinsing by DIW

 図 5.1-4. 枚葉回転湿式処理技術とAICP技術の融合によるHDIレジスト除去のプロセスの流れ。

5.1.3.2 装置概要

図 5.1-5 に示すように一つの装置内にプラズマトーチと薬液ノズルを搭載し、同じチャ ック上でチャンバーを移動して連続処理が行われる。また、プラズマ処理でも薬液処理と 同様にウェハを回転させながら、プラズマトーチが走査して処理が行われる。



図 5.1-5. 枚葉回転湿式処理技術とAICP技術の融合による処理装置の概念。

5.1.4 実験方法

実験には、様々な条件でイオン注入したパターンウェハを用いた。

枚葉回転湿式処理では、Lam Research社スピンエッチャーRST304を使用した。

プラズマ処理は、新たに実験機を作成し行った。プラズマガス種は、酸素および水素を 使用し、キャリアガスとしてヘリウムが用いられた。ガスの混合比はHe:O₂及び He:H₂=100:1とした。

レジスト除去には、温度は150℃のSOMを用いた。

パターン観察は、光学顕微鏡および、SEMにより行い、また、表面粗さ測定はAFM、 膜厚測定はエリプソメータにより行った。 5.1.5 実験結果

5.1.5.1 AICPによる炭化ポリマー層の除去

はじめに AICP による HDI レジストの除去について測定を行った。図 5.1-6 に酸素プラ ズマと水素プラズマを照射した場合の HDI レジスト除去について示す。ここで、イオン 注入は、イオン種: P⁺、ドーズ量:5x10¹⁵ atoms/cm²、出力:800 W の条件で行った。試料 とトーチの距離は 2 cm、また、トーチはパターンウェハ上の一箇所に固定して実験を行 った。図に示すように、炭化ポリマー層を有したレジスト膜は酸素プラズマと水素プラズ マの処理により完全に除去できた。また、全剥離時間は酸素プラズマで1秒、水素プラズ マで 10 秒となり、酸素プラズマの方の除去レートが速い。この結果は、HDI レジストに 対して酸素プラズマの方がより強力であることを示し、しかし、同時に基板に強いダメー ジを与える可能性がある。



pping b) by

b) After Stripping by Oxygen Radical Process Time: 1 sec. c) After Stripping by Hydrogen Radical Process Time: 10 sec.

図5.1-6. 酸素プラズマと水素プラズマを照射した場合のHDIレジスト除去。イオン種: P^+ 、ドーズ量: 5×10^{15} atoms/cm²、出力: 800 W、a) オレンジの部分: レジスト残差。

次にトーチとウェハの距離の効果について調べた。図 5.1-7 に水素プラズマを使用した 場合のトーチとウェハの距離の変化による HDI レジストの除去を示す。ここでイオン注 入の条件は図 5.1-6 と同様である。その結果、炭化ポリマー層を有したレジスト膜は、3 cm の距離では 10 秒で完全に除去された。また、5 cm の距離では、完全除去までに 30 秒 の処理が必要であった。さらに、7 cm の距離では、30 秒の処理でもレジスト膜は除去さ れず、除去レートはトーチとウェハの距離が大きくなると共に減少する。距離が大きい場 合は十分なラジカルがウェハに供給されないことが原因であり、トーチとウェハの距離の 最適化が重要であることが明確になった。



Gas: He/H₂ Ga Distance (X): 3 cm Dis Irradiation Time: 10 sec. Irr

Gas: He/H₂ Distance (X): 5 cm Irradiation Time : 30 sec.

Gas: He/H₂ Distance (X): 7 cm Irradiation Time: 30 sec.

図 5.1-7. 水素プラズマを使用した場合のトーチとウェハの距離の変化によるHDIレジストの除去。イオン種: P⁺、ドーズ量: 5 x 10¹⁵ atoms/cm²、出力: 800 W、オレンジの部分:レジスト残差。

さらに、酸素プラズマと水素プラズマによる炭化ポリマー層の除去の挙動をさらに詳細 に調べるため、パターンウェハを用いた SEM 観察を行った。



Top View





図 **5.1-8.** 処理前のレジストパターンのSEM観察写真。イオン種: P⁺、ドーズ量: 5 x 10¹⁵ atoms/cm²、出力: 800 W。

図 5.1-8 に処理前のレジストパターンの SEM 観察写真を示す。ここでイオン注入条件は、 図 5.1-6 と同様である。その結果、断面 SEM 写真から、高ドーズイオン注入により約 50 mmの炭化ポリマー層がレジスト表層に形成されている。

この炭化ポリマー層を有したレジスト膜が酸素プラズマと水素プラズマによりどのように除去されるかを SEM 観察により詳細に調べた。



Top View

Cross-section

図 5.1-9. 酸素プラズマにより処理されたHDIレジストの上面と断面SEM写真。混合比: He:O₂=100:1、RF出力:1000W、照射距離:0.5 cm、照射回数:3回。

図5.1-9に酸素プラズマにより処理されたHDIレジストの上面と断面SEM写真を示す。こ こで、プラズマ照射は、混合比He:O₂ = 100:1、RF出力1000 W、 照射距離0.5 cm、照射回数 3回の条件で行った。その結果、図に見られるように炭化ポリマー層は除去されず、パタ ーンの横からポリマー層が形成されていないレジストのエッチングが始まっていることが 明らかである。さらに図5.1-10に示すように照射時間を延ばしてもサイドエッチングだけ が進み、炭化ポリマー層はほとんどエッチングされない。そして最終的に図のc)に示すよ うに下層のレジスト部が完全に除去され、炭化ポリマー層だけが残される。この結果は、 酸化反応では炭化ポリマー層はエッチングできず、SOMによる処理で生じているエッチン グメカニズムと同様な現象が起きていることを示している。したがって、この結果から、 酸素プラズマでは炭化ポリマー層をエッチングできないことが明らかになった。





b) 6 scans



c) Falling down

図 5.1-10. 処理時間による酸素プラズマにより処理されたHDIレジストの上面と断面SEM写 真。混合比:He:O₂=100:1、RF出力:1000W、照射距離:0.5 cm、照射回数:3回。



Top View

Cross-section

図 5.1-11. 水素プラズマにより処理されたHDIレジストの上面と断面SEM写真。混合比: He:H₂=100:1、RF出力:1000W、 照射距離:0.5 cm、照射回数 :8回。 次に同様に水素プラズマによる炭化ポリマー層のエッチングについて、SEM 観察により詳細に調べた。

図 5.1-11 に水素プラズマにより処理された HDI レジストの上面と断面 SEM 写真を示す。 ここで、プラズマ照射は、混合比 He:H₂ = 100:1、RF 出力 1000 W、 照射距離 0.5 cm、照射 回数 8 回の条件で行った。その結果、図に見られるように酸素プラズマ照射の場合と異 なり、炭化ポリマー層は観測されず、完全に除去される。さらに図 5.1-12 に示すように照 射時間を延ばすとともにレジスト全体が等方的にエッチングされていく。そして、最終的 に図の c)に示すようにレジスト部が完全に除去される。この結果は、水素による還元反応 によりレジストと同様に炭化ポリマー層がエッチングされることを示している。





a) 8 scans





c) Removed

図 5.1-12. 照射回数による水素プラズマにより処理されたHDIレジストの上面と断面SEM写真。 混合比:He:H₂ = 100:1、RF出力:1000W、 照射距離:0.5 cm、照射回数 :22回。 以上の実験結果から、炭化ポリマー層の除去には水素プラズマが有効であることが明ら かになったが、このプラズマを使用するために下地膜へのダメージについて調べる必要が ある。

したがって、酸素プラズマと水素プラズマ照射後の様々な膜種表面の表面粗さについて AFM 測定を行った。図 5.1-13 に酸素プラズマと水素プラズマ照射後の酸化膜、ポリシリ コン膜、窒化膜表面の粗さの変化を示す。ここで、プラズマ照射は、混合比 He:H₂ 或いは He:O₂= 100:1、RF 出力 1000 W、 照射距離 0.5 cm の条件で行った。また、より表面の変化 を明確にするため、照射時間を5分とした。

その結果、全ての膜種上で表面粗れは観測されず、酸素プラズマ、水素プラズマ処理によるダメージは見られなかった。



図 5.1-13. 酸素プラズマと水素プラズマ照射後の酸化膜、ポリシリコン膜、窒化膜表面の粗 さの変化。混合比:He:H₂、He:O₂ = 100:1、RF出力:1000 W、 照射距離:0.5 cm、照射時 間:5分。

さらに、酸素プラズマと水素プラズマ照射時の様々な膜種のエッチング量について測定 を行った。図 5.1-14 に酸素プラズマと水素プラズマ照射後の酸化膜、ポリシリコン膜、窒 化膜表面のエッチング量の変化を示す。ここで、プラズマ照射は、混合比 He:H₂ 或いは O₂= 100:1、 RF 出力 1000 W、 照射距離 0.5 cm の条件で行った。また、より正確にエッチ ング量を測定するため、照射時間を 5 分とした。

その結果、酸素プラズマを照射した場合、酸化膜で 2.8 nm 窒化膜で 1.3 nm のエッチン グが見られた、それに対し、水素プラズマ照射では、全ての膜種でエッチングは観測され なかった。



Film

図 5.1-14. 酸素プラズマと水素プラズマ照射後の酸化膜、ポリシリコン膜、窒化膜表面のエッチング量の変化。混合比:He:H₂、He:O₂=100:1、RF出力:1000W、 照射距離:0.5 cm、 照射時間:5分。

5.1.5.2 AICPと枚葉回転湿式処理の併用処理によるHDIレジストの除去

以上の結果から、水素プラズマを HDI レジストに照射することにより、下地膜の表面 粗れやエッチング無くレジスト表層の炭化ポリマー層を除去できることが明らかになった。 したがって、次に AICP プロセスと SOM を用いた枚葉回転湿式処理による連続処理の効 果について調査を行った。 はじめに、SOM 処理だけを行った場合の HDI レジスト除去について調べた。図 5.1-15 に SOM 処理により HDI レジストを除去した後の顕微鏡写真を示す。試料は砒素イオンを ドーズ量: 4×10^{15} atoms/cm²、照射エネルギー40 keV の条件で照射したパターンウェハを用 いた。SOM 処理は 150°C、180 秒で行い、洗浄処理には NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:4:20、60°Cの APM を用いた。

その結果、部分的に除去されている場所も見られるが、微細パターンでは、180秒の処 理でも多くのレジストが除去されず残っていることが明らかになった。



a) Pre treatment

Residue of HDI Photoresist



b) Post treatment

図 5.1-15. SOM処理によりHDIレジストを除去した後の顕微鏡写真。(パターンウェハ条件) イオン種:砒素イオン、ドーズ量:4 x 10¹⁵ atoms/cm²、照射エネルギー:40 keV。(SOM処 理条件)温度:150℃、処理時間:180秒、(洗浄条件)APM:NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:4:20、温 度:60℃。

炭化ポリマー層を有するレジストを SOM 或いは SPM により除去する場合、これらの薬 液では炭化ポリマー層を溶解することが難しいことはこれまでの実験から明白である。 SOM などの酸化プロセスによる炭化ポリマー層の除去メカニズムは、酸素プラズマ処理 と同様なメカニズムである。HDI レジストは図 5.1-16a)に示すように SOM 処理では炭化ポ リマー層はエッチングされず、下層のレジスト層がエッチングされていく。そして、最終 的にレジスト層が完全に除去された後、炭化ポリマー層はリフトオフにより除去される。 したがって、SOM 処理では、パターンが小さい場合、炭化ポリマー層は短時間で除去で きるが、図 5.1-16b)に示すように大きなパターンの場合は非常に長時間のエッチングが必 要になる。枚葉回転湿式処理場合、ウェハを一枚ずつ処理しなければならないため、長い プロセス時間の処理は現実的ではない。



図 5.1-16. SOM によるHDIレジスト除去のモデル図。

次に AICP プロセスと SOM を用いた枚葉回転湿式処理による連続処理の効果について 調査を行った。図 5.1-18 に AICP 処理により炭化ポリマー層を除去した後、連続的に SOM 処理により HDI レジストを除去した後の顕微鏡写真を示す。試料は砒素イオンをドーズ 量:4x 10¹⁵ atoms/cm²、照射エネルギー40 keV の条件で照射したパターンウェハを用いた。 SOM 処理は 150℃で 60 秒で行い、洗浄処理には NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:4:20、60℃の APM を 用いた。また、AICP 処理は、混合比 He:H₂ = 100:1、RF 出力 1100 W、照射距離 2 mm、回転速 度:50 rpm、スキャン速度:1 mm/sec.、スキャン回数:1回の条件で行った(図 5.1-17)。



図 5.1-17. AICPによる処理。

No Residue of HDI Photoresist



a) Pre treatment



b) Post treatment

図 5.1-18. AICP処理により炭化ポリマー層を除去した後、連続的にSOM処理によりHDIレジストを除去した後の顕微鏡写真。(パターンウェハ条件)イオン種:砒素イオン、ドーズ量:4 x 10¹⁵ atoms/cm²、照射エネルギー:40 keV。(AICP処理条件)混合比:He:H₂ = 100:1、RF出力:1100 W、照射距離:2 mm、回転速度:50 mm、スキャン速度:1 mm/sec.、スキャン回数:1回、(SOM処理条件)温度:150℃、処理時間:60秒、(洗浄条件)APM: NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:4:20、温度:60℃。



図 5.1-19. AICPとSOM の連続処理によるHDIレジスト除去のモデル図。

その結果、AICP 処理後の HDI レジストは SOM 処理時間が 60 秒の短時間でも完全に除去されている。この結果は、図 5.1-19 に示すように水素を用いた AICP 処理の還元作用により炭化ポリマー層が除去されたため、レジストは SOM 処理によって簡単に除去できることを示している。

また、ここで AICP 処理中の温度の測定も行った結果、図 5.1-20 に示すようにウェハの温度は 132℃以下の低温であり、熱による素子特性への影響がないことを確認した。



図 5.1-20. AICP処理中の温度の測定。混合比:He:H₂=100:1、RF出力:1100W、照射距離:2mm、回転速度:50 pm、スキャン速度:1 mm/sec.、スキャン回数:1回。

最後にAICP処理による処理時間短縮効果を図5.1-21に示す。炭化ポリマー層を有するHDIレジ ストを水素プラズマで処理することで炭化ポリマー層を除去することが可能となり、SOMを用いた枚 葉回転湿式処理の処理時間を1/8以上短縮できる。

以上の結果からダメージの少ないAICP処理と湿式処理を枚葉式装置内で併用することによりド ーズ量5 x 10¹⁵ atoms/cm²以上の高い注入量のイオンが照射されたレジストを短時間に効率的に除 去できることが明らかになった。



図 5.1-21. AICP処理とSOM処理の連続による処理時間短縮効果。(パターンウェハ条件)イオン種: 燐イオン、ドーズ量: 5 x 10^{15} atoms/cm²、(AICP処理条件)混合比: He: H₂ = 100:1、RF出力: 1100 W、照射距離: 2 mm、回転速度: 50 rpm、スキャン速度: 1 mm/sec.、スキャン回数: 1回。(SOM処理条件)温度: 150℃。

5.1.6 結論

高ドーズイオン注入レジスト除去における大気圧高周波誘導結合プラズマによる枚葉回 転乾式処理と薬液による枚葉回転湿式処理を融合した新しい処理技術について以下の結論 を得た。

 炭化ポリマー層を有したレジスト膜は酸素プラズマと水素プラズマの処理により 完全に除去できた。また、全剥離時間は酸素プラズマで1秒、水素プラズマで10 秒となり、酸素プラズマの方の除去レートが速いことが明らかになった。

- 除去レートはトーチとウェハの距離が大きくなると共に減少する。距離が大きい場合は十分なラジカルがウェハに供給されないことが原因と考えられ、トーチとウェハの距離の最適化が重要である結果が示された。
- 3. 酸素プラズマでは炭化ポリマー層をエッチングできないことが明らかになった。
- 4. 水素プラズマ中の水素による還元反応によりレジストと同様に炭化ポリマー層がエッチング されることが明らかになった。
- 5. 全ての膜種上(酸化膜、窒化膜、ポリシリコン)で表面粗れは観測されず、酸素プラズマ、 水素プラズマ処理によるダメージは見られなかった。
- 6. 酸素プラズマを照射した場合、酸化膜で 2.8 nm 窒化膜で 1.3 nm のエッチングが見られた。 それに対し、水素プラズマ照射では、全ての膜種でエッチングは観測されなかった。
- 7. SOM 処理では炭化ポリマー層はエッチングされず、下層のレジスト層がエッチン グされていく。そして、最終的にレジスト層が完全に除去された後、炭化ポリマ ー層はリフトオフにより除去される。したがって、パターンが小さい場合、炭化 ポリマー層は短時間で除去できるが、大きなパターンの場合は非常に長時間のエ ッチングが必要になる。
- 8. AICP 処理後の HDI レジストは SOM 処理時間が 60 秒の短時間でも完全に除去される。
- 9. AICP 処理中のウェハの温度は 132℃以下の低温であり、熱による素子特性への影響がないことを確認した。
- 10. 炭化ポリマー層を有するHDIレジストを水素プラズマで処理することで炭化ポリマー層を除 去することが可能となり、SOMを用いた枚葉回転湿式処理の処理時間を1/8以上短縮でき る。
- 11. AICP 処理と湿式処理を枚葉式装置内で併用することによりドーズ量4 x 10¹⁵ atoms/cm²以 上の高い注入量のイオンが照射されたレジストを短時間に効率的に除去できることが明ら かになった。

【参考文献】

 K. Hirose, H. Shimada, S. Shimomura, M. Onodera, and T. Ohmi, J. Electrochem. Soc., 141, pp.192 (1994).

- G. G. Totir, M. M. Frank, R. Vos, S. Arnauts, T. Bearda, K. Kenis, M. Delande, Q. T. Le, E. Kesters, G. Vereecke, G. Mannaert, M. Lux, I. Hoflijk, T. Conard, S. Banerjee, S. Malhouitre, P. Leunissen, and P. W. Mertens, *ECS Transacitions*, **11(2)**, pp.219 (2007).
- K. K. Christenson, J. W. Butterbaugh, T. J. Wagner, N. P. Lee, B. Schwab, M. Fussy, and J. Diedrick, *Solid State Phenomena*, **134**, pp.109 (2008).
- 4) K. Saga, and T. Hattori, Solid State Phenomena, 134, pp.97 (2008).
- A. Okuyama, K Asada, H. Abe, H. Iwamot, Y. Okamoto, and T. Wada, *Solid State Phenomena*, 103-104, pp.297 (2005).
- 6) E. J. Bergman, and J. D. Leonhard, Solid State Phenomena, 145-146, pp.281 (2009).
- M. Wada, K. Sano, J. Snow, R. Vos, P. W. Mertens, and A. Eitoku, *Solid State Phenomena*, 145-146, pp.285 (2009).
- 8) H. Takahashi, ECS Transacitions, 11(2), pp.189 (2007).
- H. Miyahara H. Yabuta Y. Hayashi M. Watanabe E. Hotta A. Okino, *The 29th FACSS annual meeting*, pp.192 (2002).

第6章 統括

最先端半導体素子の高速化、微細化により、より高機能な半導体製造技術の開発が強く 求められている。そのような状況の中、半導体基板湿式処理は半導体製造全工程数で4割 近い工程を占めており、今後も増え続けると考えられる。つまり、現在、歩留りを含めた 半導体素子の性能を最も大きく左右するのは、洗浄技術であると言える。したがって、こ の分野での更なる技術の高機能化が強く求められている。しかし、微細化の進展とともに、 微小粒子汚染の増大、新材料による汚染、電気的ダメージなど、洗浄技術の向上は飛躍的 に難しくなってきた。更に、環境問題にも配慮しなくてはならないという課題もある。し たがって、このような課題を克服するため、液体と物質との界面における反応を分子・原 子レベルから解明し理解する科学的な手法の開発が必要不可欠となっている。その一つの 解答として、様々な新材料に対してエッチングの均一性、表面の洗浄度、乾燥状態の優れ た性能を得ることが可能な枚葉回転湿式処理技術に注目が大きく集まっている。しかし、 枚葉回転湿式処理技術の開発はまだ十分とは言えず、高い処理性能を有しているにもかか わらず、利点が有効に活用されていないのが現状である。

本論文では、そのような要求に対応するため、枚葉回転湿式処理の高機能化について考察し、様々な工程への応用を可能とする新たな手法の開発を行い、一連の研究成果を統括 した。

第1章では、湿式処理技術の最新動向と本研究のそれぞれの課題についての背景と目的を説 明した。

第2章では、本研究で使用した枚葉回転湿式処理装置の原理と構造の詳細について説明 した。

第3章では、高機能枚葉湿式エッチング技術の開発と得られた結果について明らかにした。第1 節では、裏面研磨処理により導入された欠陥層を枚葉回転湿式処理により除去することで、半導 体素子の電気的特性に大きな影響を及ぼす少数キャリアライフタイムを改善でき、素子特性を大 きく向上できる技術を明らかにした。第2節では、半導体基板の化学機械式研磨技術による膜平 坦化処理工程での新たな改善技術を提案した。膜堆積後の不均一な膜厚分布を枚葉回転湿 式処理により均一化し、膜の堆積分布に左右されることなくCMPによる平坦化を向上で きる技術を明らかにした。

第4章では、高機能表面洗浄技術の開発と理論的考察を述べた。第1節では、微粒子および金属汚染の高機能除去技術の開発成果を示した。第1項では、アンモニア過酸化水素水

混合薬液による窒化物微粒子除去での微粒子の離脱及び、再付着の機構を考察し、微粒子洗 浄における再付着抑制の重要性を明らかにした。更に微粒子の再付着を媒体境界層厚さを制御 することにより抑制できることを述べた。第2項では、パターン剥離を伴わない新しい超音波洗浄 技術の開発について明らかにした。高周波数を用いた超音波の振舞いについて材料による音響 エネルギーの違いを考察し、パターン剥離を抑制する材料の最適化を行った。さらに新しく開発し た超音波洗浄技術を用い、超音波プレートとウェハ間の距離の効果および、洗浄液中への酸素 添加の効果を見出し、微小パターンを剥離させることなく、粒径 65 nm 以上の窒化物微細窒化粒 子を高効率で除去できる技術を明らかにした。第3項では、薬液による微粒子離脱のメカニズム を考察し、そのメカニズムに基づいた電気化学的な働きかけによる新たな洗浄方法を提案した。 パターン剥離および、下層膜のエッチングを伴わない洗浄方法を低出力の超音波と希釈 APM、 pH12 を有する強アルカリイオン水による併用処理により実現した。第4項では、薬液によ る基板のエッチングや物理的力に頼らず、これまで困難であると思われていた DIW だけによる新 しい微粒子洗浄方法を提案し、低コストで環境にやさしい洗浄技術を実現した。 更に第5項では、 ウェハ裏面および端面に汚染した Pt を効率的に除去、洗浄できる新しい処理法について明らか にした。塩酸と硝酸を個別にウェハ上に供給、ウェハ上で直接王水を生成し、塩化ニトロシ ルや塩素の強腐食性ガスの生成を極力抑制することにより、生産装置の劣化の進行を防止でき、 且つ Ptなどのイオン化傾向の低い金属を効率的に除去可能な技術を実現した。

第4章の第2節では、銅ダマシン配線技術の銅膜堆積工程での枚葉回転湿式処理による前処 理効果について明らかにした。第1項では、電解めっき法による銅膜の堆積前に銅シード層表面 の湿式前処理を行うことで銅膜の初期核を均一に生成でき、HARC内の極薄銅膜の抵抗を大幅 に低減できる技術を実現した。第2項では、銅膜のリセス形成にておいて、キャップ層として用いら れる無電解めっき法によるCoWP膜の堆積工程で、枚葉回転湿式処理による前処理を行うことに より、CoWP膜との高密着性および、低接触抵抗を実現できる理想的な形状制御および表面状態 制御ができるエッチング技術を明らかにした。更に、層間絶縁膜との高選択比洗浄技術を提案し た。

第4章の第3節では、粗水面における乾燥技術の高機能化を目的として開発したIPAを用いたウォーターマークが発生しない乾燥技術について明らかにした。IPAが有する低い表面張力と高い揮発性を利用して、ウォーターマークが発生しない乾燥技術を実現した。

さらに第5章では、回転乾式処理と回転湿式処理を融合した次世代に求められる新しい枚 葉回転湿式処理技術を明らかにした。SOM或いは、SPMを用いた枚葉回転湿式処理だけ

212

では除去が非常に困難な高注入量、高エネルギーでイオン注入されたレジスト膜を大気圧 高周波誘導結合プラズマを用いた乾式処理と硫酸オゾン水を用いた湿式処理を一つの装置 内で連続的に行うことにより、短時間で除去できる技術を実現した。

以上本研究では、次世代の半導体素子開発における枚葉回転湿式処理への様々な要求に 対応できる枚葉回転湿式処理技術の高機能化について開発および考察、提案を行い、半導 体製造における技術革新への貢献を果たしている。現在、本研究によって得られた様々な 技術は、Lam Research株式会社によって全世界の半導体メーカーの生産工程および国内、 海外の研究機関で活用されている。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、20年以上に渡り終始懇切なるご指導、ご助言とご鞭撻を賜 りました故法政大学理工学部名誉教授 原徹教授に心より感謝申し上げます。

また、本論文の作成にあたり、貴重なご指導、ご助言とご鞭撻を賜りました法政大学理 工学部山本康成教授、中村徹教授に心より深く感謝致します。

さらに、本研究遂行の機会を長期に亘って与えて下さり、研究についてのご指導 を賜りました旧SEZ AG 株式会社Franz Sumnitsch会長、Lam Research AG 株式会社Wolfgang Kramer前社長、Hans Kruwinus前副社長に深く感謝致します。

本論文におけるAICPに関する研究は、リバーベル株式会社の協力のもとで行われたものであり、ご指導及び支援下さった鐘ヶ江正巳社長をはじめとする皆様に心より感謝致します。

本論文におけるCMP平坦化および、Pt除去の研究は、ソニー株式会社の協力のもとで行われたものであり、ご指導及び支援下さった岩元勇人統括部長、宇賀神肇氏をはじめとする皆様に心より感謝致します。

本論文における洗浄に関する研究は、Lam Research AG 株式会社で行われたものであり、 ご指導及び支援下さったHarald. Okon- Schimidtリサーチセンター所長、Frederic Kovacsプロ セス開発部長、Philipp Engesser主任研究員をはじめとする皆様に心より感謝致します。

本研究は、以上に書ききれなかった多くの方々のご協力、ご鞭撻により達成できたものであり、ここに心より厚く御礼申し上げます。

最後に、学生時代より影ながら支えてくれた父 勝実、母 故江美子 弟 牧に感謝す ると共に、本研究活動に理解を示し応援し続けてくれた妻 宗佳、長男 佑、長女 侑菜、 次女 秦菜の支援の賜であることを書き添え、心より感謝を捧げる次第です。

214
研究実績

<u>論文(査読付き)</u>

- S-C Chen, H. Tamura, T. Hara, K. Inoue, N. Endo, K. Kinoshita, and S. Nakamura, Formation of Titanium Nitride / Titanium Silicide / Silicon by High Pressure Nitridation of Titanium / Silicon, *Japan J. of Applied. Phys.* 30, No.9, Sept. pp.2673-2678 (1991)
- S-C Chen, H. Tamura, T. Hara, K. Kinoshita, K. Inoue, N. Endo, G. Washizu and S. Nakamura, Silicidation Reaction and Stress in Ti/Si, *Japan J. of Applied Phys.*, Pt1, **31**(2A), pp.201-205 (1992)
- T. Hara, T. Yamasaki, and K. Kinoshita, Grain Sizes in Electroplated Thin Copper Interconnection Layers, J. Electrochem. Soc. 153, pp.1059-1063 (2006)
- K. Kinoshita, and T. Hara, A Cleaning Process for Fine Particles of Silicon Nitride, *J. Electrochem.* Soc. 155 (9), pp.H642-H647 (2008)
- K. Kinoshita, and P. Engesser, Stripping of High-Dose Ion-Implanted Photoresist Using a Combination of Dry and Wet Single-Wafer Processing, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2 (3) pp. Q34-Q39 (2013)
- K. Kinoshita, Improvement in Surface Grinding Damage in Silicon Wafers by Chemical Spin Etching, ECS J. Solid State Sci. Technol 3 (4) pp.Q61-Q64 (2014)
- K. Kinoshita, P. Engesser, and H. Okom-Schmidt, Using Deionized Water to Remove Polystyrene Latex Particles from Oxide Layer by Single-Wafer Spin Processing, *ECS J. Solid State Sci. Technol* 3 (11) pp.357-362 (2014)

国際会議・シンポジウム(査読付き)

- 木下 圭、佐藤 啓介、神月 靖、田中新吾、田村文男、原 徹、シリコン裏面 研磨ダメージによるシリコンウェハ表面の少数キャリアライフタイムの低下、半 導体・集積回路第51回シンポジウム講演論文集、pl02-107(1996)
- Y. Kohzuki, Y. Nakajima, T. Sato, K. Kinoshita, and Y. Tsunoda, Surface Characterization the Silicon Cleaning Process by a-UPC; Atmospheric Photoelectron Counting, *Solid State Phenomena*. 65-66. pp.203-206 (1999)

- H. Iwamoto, H. Ugajin, and K. Kinoshita, Novel Chemical Etching to Correct Film Thickness Distributions and its Impact on CMP, *Proceeding of International Symposium on Semiconductor manufacturing*, pp.219 (2002)
- G. Wagner, K. Kinoshita, R. Sellmer, and S. Fichtl, High Uniformity Wet Processing for Oxide Thinning and Polymer Cleaning Application, *Solid State Phenomena*. 92. pp.81-84 (2003)
- 5) K. Kinoshita, and T. Hara, CoWP Capping Process for Cu Damascene Inter Connection: *Proceeding of VLSI Multilevel Interconnection (VMIC) Conference*, pp.29 (2004)
- T. Hara, and K. Kinoshita, Recess Etching of Cu Damascene Line Employing of Spin Etcher: *Proceeding of VLSI Multilevel Interconnection (VMIC) Conference*, pp.64 (2004)
- H. Ugajin, H. Iwamoto, and K. Kinoshita, Novel Chemical Etching to Correct Film Thickness Distributions, *Solid State Phenomena*, **103**, pp.111 (2005)
- H. Ugajin, H. Iwamoto, and K. Kinoshita, Direct Mixing Cleaning Method of Aqua Regia on Wafer, *Solid State Phenomena*, 103, pp.245 (2005)

国際会議発表(予稿:査読付き)

- G. Wagner, K. Kinoshita, R. Sellmer, and S. Fichtl, High Uniformity Wet Processing for Oxide Thinning and Polymer Cleaning Application, *The Symposium on Ultra Clean Processing of Semiconductor Surfaces Proceeding*, pp.441 (2002)
- H. Ugajin, H. Iwamoto, and K. Kinoshita, Novel Chemical Etching to Correct Film Thickness Distributions on Impact on CMP, *The Japan Society of Applied Physics*, 42 (No.3), pp.69 (2003)
- K. Kinoshita, and T. Hara, CoWP Capping Process for Cu Damascene Inter Connection : VLSI Multilevel Interconnection (VMIC) Conference, Hawaii USA, pp.29 (2004)
- T. Hara, and K. Kinoshita, Recess Etching of Cu Damascene Line Employing of Spin Etcher: VLSI Multilevel Interconnection (VMIC) Conference, Hawaii USA, pp.64 (2004)
- H. Ugajin, H. Iwamoto, and K. Kinoshita, Novel Chemical Etching to Correct Film Thickness Distributions, *The Symposium on Ultra Clean Processing of Semiconductor Surfaces Proceeding*, pp.43 (2004)
- H. Ugajin, H. Iwamoto, and K. Kinoshita, Direct Mixing Cleaning Method of Aqua Regia on Wafer, *The Symposium on Ultra Clean Processing of Semiconductor Surfaces Proceeding*, pp.161 (2004)

学会発表

- K. Kinoshita, K. Kitagawa, K. Muraki, and T. Hara, Optical Property Change of Silicon in Low Energy Ion Implantation (I), *The Japan Society of Applied Physics*, (1992)
- K. Kinoshita, K. Kitagawa, K. Muraki, and T. Hara, Optical Property Change of Silicon in Low Energy Ion Implantation (II), *The Japan Society of Applied Physics*, 54 (No.2), pp.736 (1993)
- K. Kinoshita, K. Kitagawa, A. J. McMillen, A. Keenan, and T. Hara, Dose Measurement in Ion Implantation by Optical Property Changes, *The Japan Society of Applied Physics*, 42 (No.2), pp.820 (1995)
- K. Kinoshita, K. Kitagawa, and T. Hara, An Analysis of Damage in Ion Implantation by Optical Property Changes, *The Japan Society of Applied Physics*, 56, (No.2), pp.738(1995)
- K. Kinoshita, K. Sato, K. Kitagawa, and H. Kruwinus, Study on a New Cleaning Method, *The Japan Society of Applied Physics*, 56 (No.2), p7p.19 (1995)
- K. Kinoshita, K. Sato, K. Kitagawa, and H. Kruwinus, Study on a New Cleaning Method (2), *The Japan Society of Applied Physics*, 43 (No.2), pp.804 (1996)
- T. Hara, F. Tamura, S. Tanaka, T. Kitamura, K. Kinoshita, K. Sato, and Y. Kohzuki, Minority Carrier Lifetime Measurement of Si Wafers Lapped by the Mechanical Grinding, *The Japan Society of Applied Physics*, 57 (No.2), pp.659 (1996)
- T. Hara, J. Takasoh, Y. Kakizaki, Y. Kohzuki, and K. Kinoshita, Planarization of submicron patterns by chemical spin etching technique, *The Japan Society of Applied Physics*, 44 (No.2), pp.753 (1997)
- T. Sato, Y. Kohzuki, K. Kinoshita, K. Sato, and S. Itoh, Study on a New Cleaning Method (3), *The Japan Society of Applied Physics*, 58 (No.2), pp.842 (1997)
- 10) T. Hara, M. Sudo, T. Kuroda, Y. Kohzuki, K. Kinoshita, K. Sato, and S. Itoh, Grinding Damage Characterization by Minority Carrier Lifetime, *The Japan Society of Applied Physics*, **58** (No.2), pp.869 (1997)
- T. Hara, K. Sakata, K. Sato, K. Kinoshita, and Y. Kohzuki, Cleaning of Cu by CSE (Chemical Spin Etch) method, *The Japan Society of Applied Physics*, **59** (No.2), pp.700 (1998)
- 12) K. Kinoshita, Y. Kohzuki, Y. Nakajima, T. Sato, and Y. Tsunoda, Surface Characterization the Silicon Cleaning Process by a-UPC; Atmospheric Photoelectron Counting, *The Japan Society of*

- 13) T. Sato, Y. Kohzuki, K. Sato, and K. Kinoshita, Study on a New Cleaning Method (4), *The Japan Society of Applied Physics*, 60 (No.2), pp.692 (1999)
- 14) K. Kinoshita, and T. Hara, Recess Etching of Cu Damascene Line employing of Spin Etcher, *The Japan Society of Applied Physics*,(2004)

特許出願

- K. Kinoshita, K. Kitagawa, and T. Hara, Optical Property Change of Silicon in Low Energy Ion Implantation (H9-229856)
- 2) K. Kinoshita, and M. Kanegae, Single Wafer Cleaning System for RCA Solution (H10-223593)
- H. Ugajin, H. Iwamoto, and K. Kinoshita, Novel Chemical Etching to Correct Film Thickness Distributions (WO/2002/035594, 2002-134466, 2004-335923)
- H. Ugajin, H. Iwamoto, and K. Kinoshita, Direct Mixing Cleaning Method of Aqua Regia on Wafer (2005-150571, WO/2005/0000940)
- 5) K. Kinoshita, and P. Engesser, Drying with Diluted IPA (WO/2007/054377)
- K. Kinoshita, and T. Hara, A Cleaning Process for Fine Particles of Silicon Nitride by Alkaline Ionized Water (2009-206300)
- K. Kinoshita, A layer comprising lanthanum oxide or a lanthanide oxide is selectively etched against a layer, on which it has been deposited, in order to expose the underlying layer (WO/2010/150135, 2012-516899, US08669189)
- K. Kinoshita, and K. Sato, Method and Apparatus For Liquid Treatment of Wafer-Shaped Articles (WO/2013/0309874)
- 9) K. Kinoshita, and P. Engesser, Method for wafer bevel cleaning (WO/2013/072819)
- K. Kinoshita, T. Koshizawa, N. Kamekawa, and M. Puggl, Method for wafer bevel cleaning (WO/2014/0041803)