

最先端半導体ウェーハ洗浄技術

Advanced Semiconductor Wafer Cleaning Technology

株式会社東芝 セミコンダクター社 プロセス技術推進センター

半導体プロセス開発第四部 フロントエンドプロセス技術開発第三担当 主査 富田 寛

HIROSHI TOMITA

Advanced ULSI Process Engineering Dept. IV, Process & Manufacturing Engineering Center

Toshiba Corporation Semiconductor Company

1. はじめに

国内初の世界標準汎用メモリーとなったNAND型フラッシュメモリー(電源を切ってもデータが消えない不揮発性の半導体メモリーの一種)は、近年アプリケーションが益々広がってきた。デジタルカメラ、携帯電話のメモリーとして使われ始め、USBメモリーに代表される可搬電子媒体、可搬音楽媒体として使用されるだけでなく、PC内蔵ハードディスクメモリーの置き換えも始まった。このメモリー最大のメリットは、記憶素子の微細化が容易な構造であることであり、その結果として集積容量の増大化、メモリーチップの縮小化が進められている。東芝は、2009年には32nm世代のNAND型フラッシュメモリーの量産開始を計画している。次世代NAND型フラッシュメモリーにおいても、現在、露光装置メーカーが開発中の極端紫外線(Extreme UV: EUV)を用いた特殊な露光装置を使用する事なく、リソグラフィ技術とプロセス技術を組み合わせた微細パターン形成技術を用いて、20nmサイズの超微細デバイスの開発を行っている。

一方、その様な微細パターンを有したデバイス構造であっても、高い歩留まりで「ものづくり」を行う必要がある。半導体製造プロセスのウェーハ洗浄工程における洗浄対象となる異物(パーティクル)は、微細化の代償として致命欠陥サイズ(Critical dimension)が小さくなる。異物検査装置では、検出困難な20~30nmサイズの微小パーティクルも洗浄対象となってきている。

微細化とは別に、低消費電力化と高速化を推進するために次世代の半導体デバイスでは、従来から用いられてきた標準的な材料(例えば、シリコン酸化膜、シリコン

窒化膜、ポリシリコン膜、タンゲステンプラグ、銅配線など)以外にHigh-k(高誘電率)膜、メタルゲート膜に各種金属材料が使われ始めている。そのためバックエンドプロセス(BEOL: Back End of the Line)だけでなく、フロントエンドプロセス(FEOL: Front End of the Line)でも、金属材料を溶解しない薬液プロセスが必要になってきた。代表的な従来のパーティクル除去洗浄液であるアンモニア+過酸化水素水(SC1: Standard Clean 1)は、金属材料を溶解してしまう懸念が高いため、使用できない工程が増えてきた。

この様な背景のなかで、次世代デバイスのクリティカル欠陥となる20~30nmサイズの微小パーティクルは、従来の薬液プロセスを用いた洗浄技術で除去可能であるのか。更に、同サイズのデバイスパターンに対してダメージレス洗浄が本当に実現可能であるのか。これらの課題を最初に紹介し、今後の新しい洗浄技術に関して考察したい。

2. 物理洗浄方法の定量解析技術

従来からパーティクルの洗浄効果には、除去率(PRE: Particle Removal Efficiency)を指標として議論がなされてきた。PREは、微粒子計測器で測定されたウェーハ上のパーティクル数、ポスト(洗浄後)値とイニシャル(洗浄前)値を使って表記される。

$$PRE(\%) = [(Initial - Post) / Initial] \times 100$$

本指標は、相対的に洗浄方法間差を議論するには有効であるが、同一洗浄条件における微粒子除去効果の粒径依存性を調べるためには、サンプルに工夫が必要と

なる。我々は、微粒子塗布装置を用いて粒子径を変えて、同一ウェーハ上に既知量の粒子のみを塗布する方法を採用した。微粒子塗布装置は、MSP社製2300 NPT-1 (日本代理店:GSIクレオス)を用いた。PREの算出には、KLA-Tencor社製SP2とSURFmonitorを利用した。図1に2300 NPT-1装置概要図と300mmウェーハに40、60、80、100、200nmのPSL(ポリスチレンラテックス)粒子を塗布して、それをSP2で測定した結果を示す。図2にSURF monitorを用いた同一ウェーハを使ったPRE算出方法の概念図を示した。

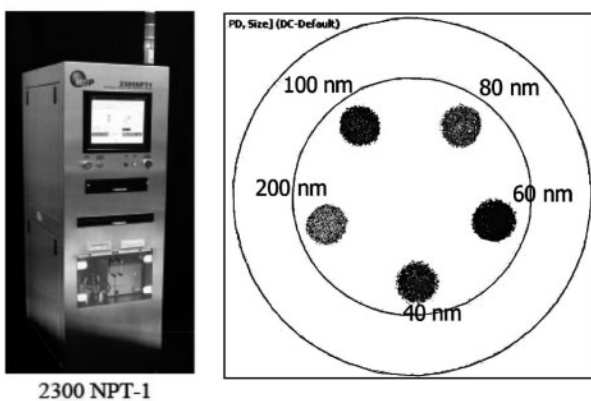


図1 2300 NPT-1 概要図と微粒子塗布結果

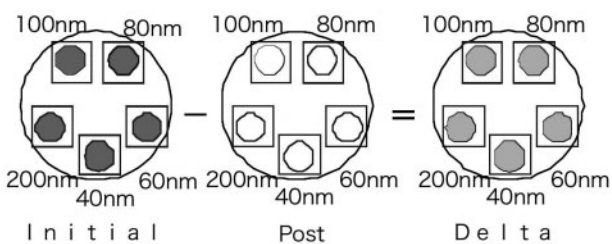


図2 SURF monitor を用いた PRE 算出方法

今回の微粒子径と粒子数(密度)の条件は、SP2計測環境、並びに洗浄効率を考慮して設定した。また、今回はPSL球を採用したが、同塗布装置は他の粒子(例えば、シリカ、シリコン窒化物)も導入できるというメリットがある。

3. 二流体洗浄

代表的な枚葉式二流体洗浄によるPREを、図3に示した¹⁾。窒素流量は14L/min.とした。図3に示した結果の

最大のポイントは、除去が容易で洗浄評価の強制汚染粒子には不適と言われていたPSL粒子であっても、粒子径が小さくなるに従ってPREが低下することである。特に、60nm以下では極端にPREが低下した。

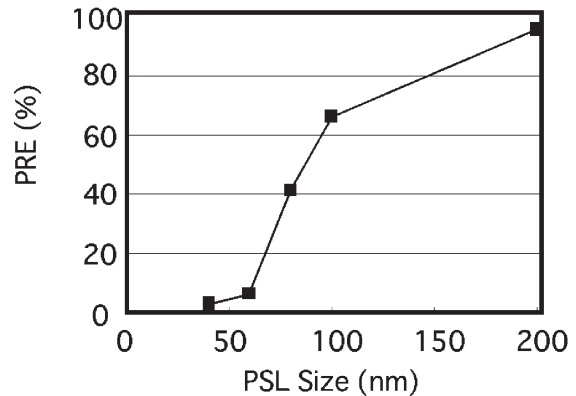


図3 二流体洗浄における PRE の粒子径依存性

次に、40nmと200nmの二つのPSL粒子に対してPREの窒素流量依存性を図4に示した。200nm PSL粒子は、極端な流量依存性はなく高いPREを示す。40nm PSL粒子は、窒素が低流量の際は低いPREを示すが、窒素を高流量の条件にすることでPREを向上させることができた。しかし、一般的には二流体洗浄の窒素ガス高流量条件は、物理力も大きくなるため、パターンダメージの発生確率が増加する。

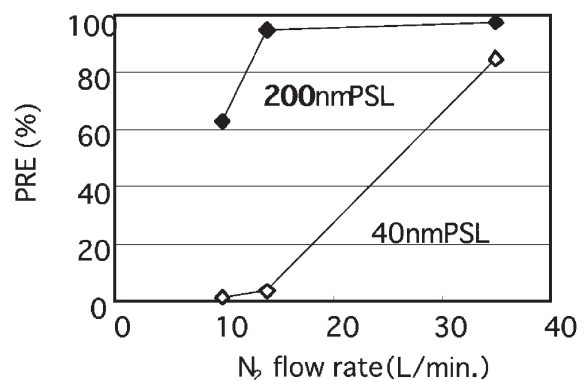
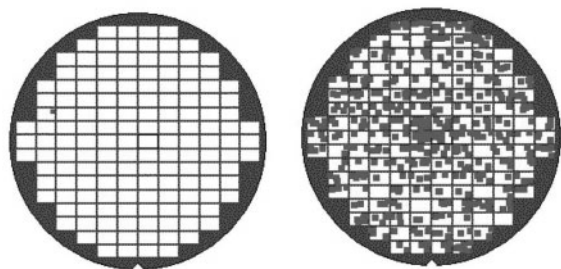


図4 PRE のN₂流量依存性(40nm/200nm PSL)

図5に35nm CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)ゲート構造のダメージ評価を行った結果を示す。図4にて40nm PSL粒子のPREが改善した窒素35L/min.の条件では、ウェーハ全面でパターン欠陥を検出

した。同様に40nm PSL粒子が除去できない窒素14L/min.の条件では、パターン欠陥は殆ど発生しなかった。この結果からもパターン欠損ダメージを引き起こさずに、40nm以下の微小パーティクルを高いPREを維持しながら効率良く物理洗浄することは非常に困難であることが分かる。



Defect Counts: 1p/wafer Defect Counts: 584p/wafer

図5 パターン欠損評価(左: $N_2=14L/min.$ 、右: $N_2=35L/min.$)

従来から提案されているダメージレスのパーティクル洗浄方法として、物理洗浄を用いない薬液洗浄のみによるリフトオフプロセスがある。この方法は、下地シリコン酸化膜等の絶縁膜をアルカリ洗浄によってエッチングし、パーティクルをリフトオフさせる方法である。PREとアルカリ洗浄の条件との間には強い相関があり、特に処理温度が高く、且つアルカリ濃度が高い条件ほどPREが高くなる。これはPREが、下地膜のエッチング量に依存していることを意味している。高いPREを得るために下地を多くエッチングする必要があり、結果として下地膜に対してはダメージ(膜減り)を与えてしまう。つまり、下地をエッチングするという観点では、SC1アルカリ洗浄も条件によっては使用できない。特にメタル、High-k膜を用いたLogicデバイスでは、下地とゲート構造にアルカリ及び過酸化水素水に弱い膜を使っているため、パーティクル除去という観点では非常に使いづらい工程の一つである。

新しい取り組みとして、二流体ジェット洗浄に用いる液体を工夫する提案を、我々が行っている¹⁾。本提案では、ウェーハ上に形成されているStagnant layer(停滞層)をコントロールすることを検討している。図6に表面張力をコントロールした液体を用いて二流体ジェット洗浄を行った結果を示した。純水(DIW)を用いた二流体ジェット洗浄条件ではPREが低い、IPA(イソプロピルアルコール)を添加した条件ではPREが飛躍的に向上する。更にアルカ

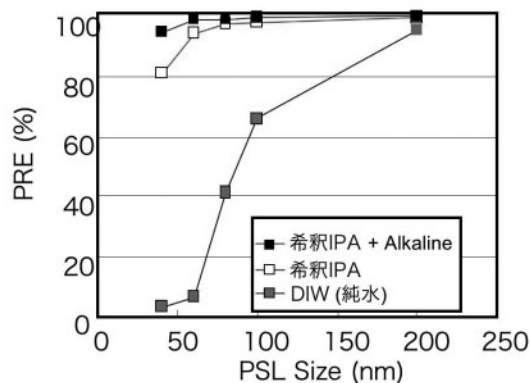
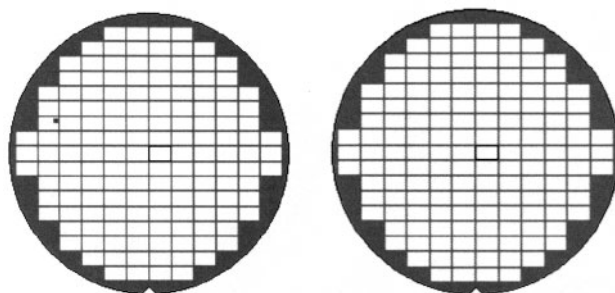


図6 液体条件を換えた二流体洗浄におけるPREのパーティクルサイズ依存性

りを微量添加した条件では、更にPREが向上した。このPRE向上のモデルはIPA添加によって液体の表面張力が低下することで、①粒子と基板間への液体浸透性が増したことと、②基板上の液膜厚、特にStagnant layerが薄くなることにより、二流体ジェットの液玉がウェーハ表面の微小サイズのPSL粒子に対しても影響を与えたためと考えている。

次に、IPA添加の二流体ジェット洗浄における35nm CMOSゲート構造のダメージ評価を行った結果を図7に示す。純水の同条件と同様に二流体ジェット洗浄によるゲートパターンダメージは、発生させないことを確認した。最後に表1にPRE、ゲートダメージ発生量をまとめた。表1に示したように、従来の純水をベースとした二流体ジェット洗浄では、微小パーティクルをパターン欠損を発生させずに除去することは困難であったが、IPAを添加した二流体ジェット洗浄の採用で高いPREとダメージレスを同時に実現できる可能性を示した。この低表面張力液体を洗浄に用いる方向性は、今後の微細パターンの洗浄には必要不可欠な技術になると思われる。



Defect Counts: 1p/wafer Defect Counts: 0p/wafer

図7 パターン欠損評価(左:DIW、右:希釈IPA)

表1 二流体ジェット洗浄性能まとめ

二流体ジェット洗浄	40nm PSL PRE (%)	パターン欠損(個/wafer)
純水 (N ₂ =14L/min.)	<10	1
純水 (N ₂ =35L/min.)	>80	584
希釈IPA (N ₂ =14L/min.)	>80	0

4. 枚葉超音波洗浄

超音波洗浄を次世代の微細パターン洗浄に適用するためには、超音波印加時に形成されるキャビテーションの物理強度を定量的に把握し、キャビテーション自体を制御可能であるかを検討する必要がある²⁾。

4.1 キャビテーションのモニタリング方法

一般的に用いられているデバイスパターンの欠損有無評価からは、超音波印加時に発生するキャビテーションのパワー解析までを行うことは困難である。また、ソルミネッセンス(液体中の気泡が超音波によって圧壊した時に起こる発光)を用いたキャビテーション有無評価では、本来の三次元情報をCCDカメラ等で二次元情報として取り込むため、キャビテーションの一つ一つの信号を分離、解析することは不可能となる。また同技術では、ウェーハ洗浄処理中のデバイスパターン形成領域近傍の状態を直接モニターすることが出来ない。そこで、我々は、超音波洗浄時の真のキャビテーション力を直接観察するために、ブランケット膜の金属膜(アルミニウム)とレジスト膜をキャビテーションダメージ評価用の「イメージング フィルム: Imaging film」として用いることを検討した。

図8、9にアルミニウム金属膜上、及びレジスト膜上に形成された特徴的なキャビテーションダメージSEM(Scanning Electron Microscope)写真を各々示した。このSEM写真からは、アルミニウム膜であってもレジスト膜であっても膜表面に特異的な穴状のダメージ(穴欠陥)が形成されていることが分かる。穴の形態としてもSingle/ Twin/ Triple holeがあり、この穴を穿つ力が超音波印加時に形成されるキャビテーションの力と考えられる。すなわち、このダメージが、パターン欠陥を引き起こす超音波洗浄起因のダメージと言える。

図10に超音波洗浄実施時に形成された、代表的なゲートパターン欠陥とアルミニウム膜上に形成された穴欠陥を並

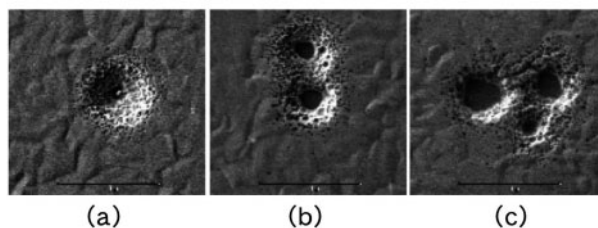


図8 キャビテーションダメージ(アルミニウム膜)
(a) Single、(b) Twin、(c) Triple

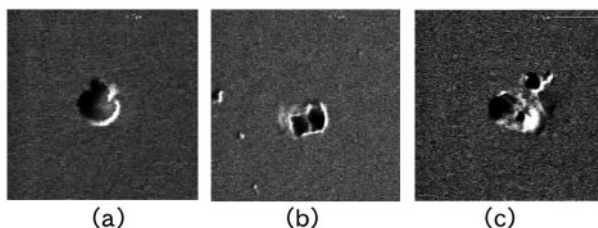


図9 キャビテーションダメージ(レジスト膜)
(a) Single、(b) Twin、(c) Triple

べて示す。このSEM写真では、ゲートパターン欠陥(a)からは、たまたま二つ別々のキャビテーションが近接領域で発生してゲートダメージを発生させたと理解できるが、実際はImaging filmであるアルミニウム膜上の穴欠陥(b)から、Twinのキャビテーションダメージがゲート構造に働いてダメージを引き起こしていると推察できる。また、ゲートパターン欠陥(a)ではキャビテーションの有無は判別できるが、ダメージ力を算出することは困難である。一方のアルミニウム膜上に形成された穴欠陥(b)からは膜材質、穴の大きさ、穴深さの情報からキャビテーションパワーを算出することが可能と言える。

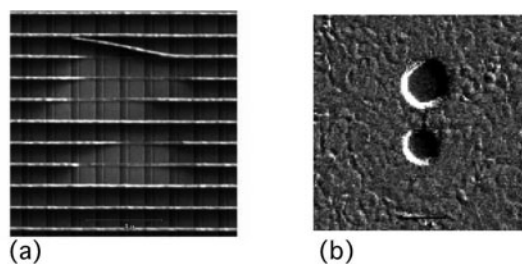


図10 ゲートパターン欠陥ダメージとアルミニウム穴欠陥
(a)ゲートパターン欠陥、(b)Twin holes on Al

図11にSingle及びTwinの穴欠陥の数例を挙げた。このSEM写真からは、単一の穴欠陥であっても、下地シリコン基板の表面まで完全に見えている穴と、クレータ形状の中央のみ下地の表面が見えている穴欠陥があることが分

かる。また、Twin欠陥では、 $2\mu\text{m}$ 枠内に少し離れて二つの穴欠陥を形成している場合と、二つの穴が一つの穴欠陥として結びついた場合がある。

これらの穴欠陥は、キャビテーション起因のダメージと考えられる。このダメージを低減させなければ、微細パターンが形成されているウェーハに対して、パターン欠陥を抑制した超音波洗浄は実現不可能と考えられる。

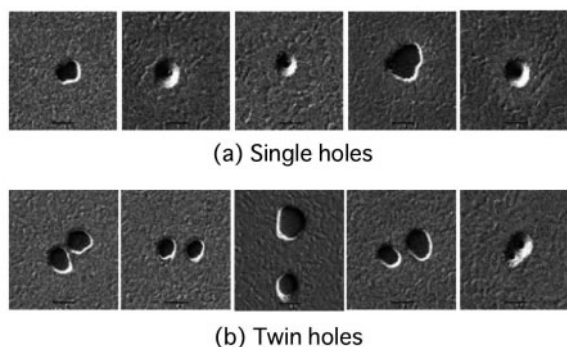


図11 キャビテーションダメージの例 (a) Single、(b) Twin

4.2 パターンダメージ形成モデル

キャビテーションパワーを下げるために、超音波振動子周波数を高周波数へシフトすることを検討した³⁾。高周波数振動を採用することでキャビテーションのパワーを低減することは可能であったが、同時にPREの低下を引き起こした。更にゲートダメージ発生量を低減することは可能であったが、皆無にすることは不可能であった。これらの結果から、超音波洗浄の一番の課題は、デバイスが形成されているウェーハ最表面を避けて(離れて)如何にキャビテーションを発生させるかである。図12にキャビテーションダメージの発生モデルを示した。キャビテーションによってウェーハに与えられるダメージは、ウェーハからのキャビテーション発生距離で決まるというモデルである。キャビテーションサイズは、本来は超音波振動子の周波数で一義的に決まるサイズであり、キャビテーションのエネルギーは周波数で定まる。従って、ウェーハ直上でキャビテーションが発生した場合には、下地ウェーハに強いダメージを引き起こす。逆にウェーハから離れ過ぎた場所でキャビテーションが発生した場合には、下地ウェーハにダメージを与えないが、同時にパーティクルも除去できない。

このキャビテーションダメージ発生モデルを考慮した、次世代デバイス向けの超音波洗浄によるパーティクル除去を

考察すると、まずは微細化デバイス向けにキャビテーションパワーを一義的に下げる。且つ微細化デバイスが形成されているウェーハ表面から離れた所でキャビテーションを発生させる、キャビテーション制御技術が必要になると思われる。今後、洗浄装置メーカ、超音波振動子メーカからの提案を待ちたい。

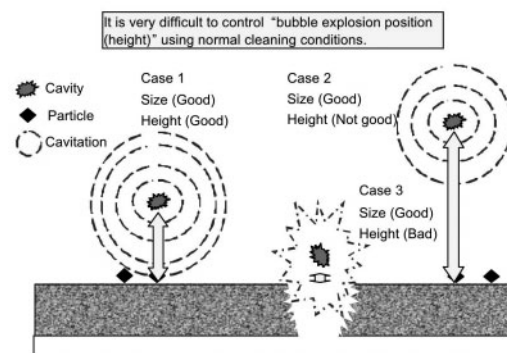


図12 キャビテーションダメージ発生モデル

5. 32nm以降の次世代微細パターン向けの洗浄方法とは

本編にて紹介してきた洗浄プロセスの課題は、全てデバイス微細化が進むことによって、新たに考慮すべき課題として挙げられた事柄である。更なるその課題は、新しいデバイス構造や微細化が更に進んだデバイス寸法に対して、不都合(オーバーエッチングや基板掘れ等)が発生しないように、既設洗浄プロセスレシピの局所最適化ワークを行うだけでは課題を克服できないほど、技術困難度が高い問題だと思われる。従って、最小寸法が30nm以下の次世代デバイスにおいて、その洗浄プロセスを確立するためには、従来の経験則からだけで解を求めるのではなく、物理現象を理解し、制御する新たな、且つ有効なパラメーターを導入した新しい洗浄技術が必要と思われる。

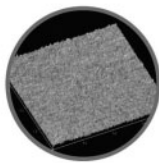
しかしながら、30nm以下の微細なデバイスパターンの欠損(ダメージ)を発生させずに、パターンサイズよりも大きいパーティクルを除去することが原理的に可能であるのかをもう一度考え直す必要がある。そのためには、パーティクル付着形態(ドライとウエット)の理解を進めるのと同時に、ウェーハ(下地膜種毎)に対してのパーティクル付着力測定技術を確立し、パターンダメージレスの洗浄の解があるのかを見極める必要がある。その際、解無しの場合は高度な洗浄技術を探求しても意味がなくなる。そのため、

新しい洗浄技術の探求とは別に、ウェーハに対してパーティクル付着を防止する各種プロセス(プロセスとハード)の清浄化と、プロセス材料(レジスト、塗布膜、薬品等)中のパーティクルに対してのフィルタリング技術の開発が益々重要になると思われる。

引用文献

- 1) 吉水、犬飼、梅澤、林、大口、富田” 新規な二流体洗浄方法を用いた効率的なナノサイズ粒子除去”, 2009年春季 第56回応用物理学関係連合講演会
- 2) 富田、犬飼、梅澤、季, UCPSS 2008 proceeding, p. 695, Sept.2008
- 3) 飛沢、山田、梅澤、富田、Yilamas Nick、松角, “近接超音波洗浄機における高周波超音波を用いた場合のパーティクル除去性能とパターンダメージ評価” 2009年春季 第56回応用物理学関係連合講演会

関東化学の半導体プロセス用薬品



新RCA洗浄液

Frontier Cleaner series

New RCA Cleaning Solution

Frontier Cleaner シリーズは従来のRCA洗浄の問題点を改善した、バッチ式スプレー洗浄装置や枚葉式洗浄装置対応の新しいウェーハ洗浄液です。

特徴 ● Features

- 1 金属不純物と微粒子の同時除去が可能です。
- 2 薬液からの金属不純物再付着がほとんどありません。
- 3 酸系洗浄液はシリコンウェーハ表面のマイクロラフネスの増大がありません。

Product name	Type	Cleaning temp.	Cleaning object	Tool
FrontierCleaner-A01	Acid	R. T.	Metal impurities, Particles	Batch, Single Wafer
FrontierCleaner-A02	Acid	R. T.	Metal impurities, Particles	Batch, Single Wafer
FrontierCleaner-B01	Alkali	60~70°C	Metal impurities, Particles	Batch

性能 ● Performance

洗浄能力 Cleaning performance

- Cleaning solution : Frontier Cleaner-A02(Acid type), SC-1
- Cleaning method : Dipping (diluted by 10 multi. times), R.T., 3min.

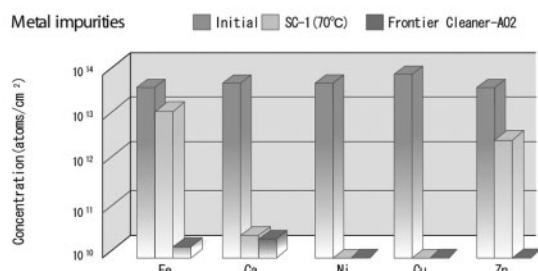


Fig.1 Cleaning performance for metal impurities

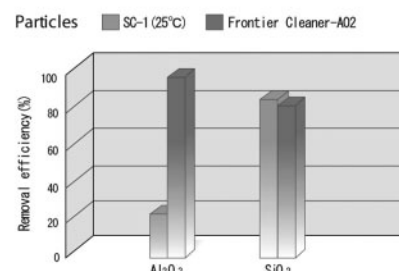


Fig.2 Cleaning performance for particles

お問い合わせ先 : el-info@gms.kanto.co.jp
TEL 03-3667-6811 FAX 03-3667-0440