

# THE CHEMICAL TIMES

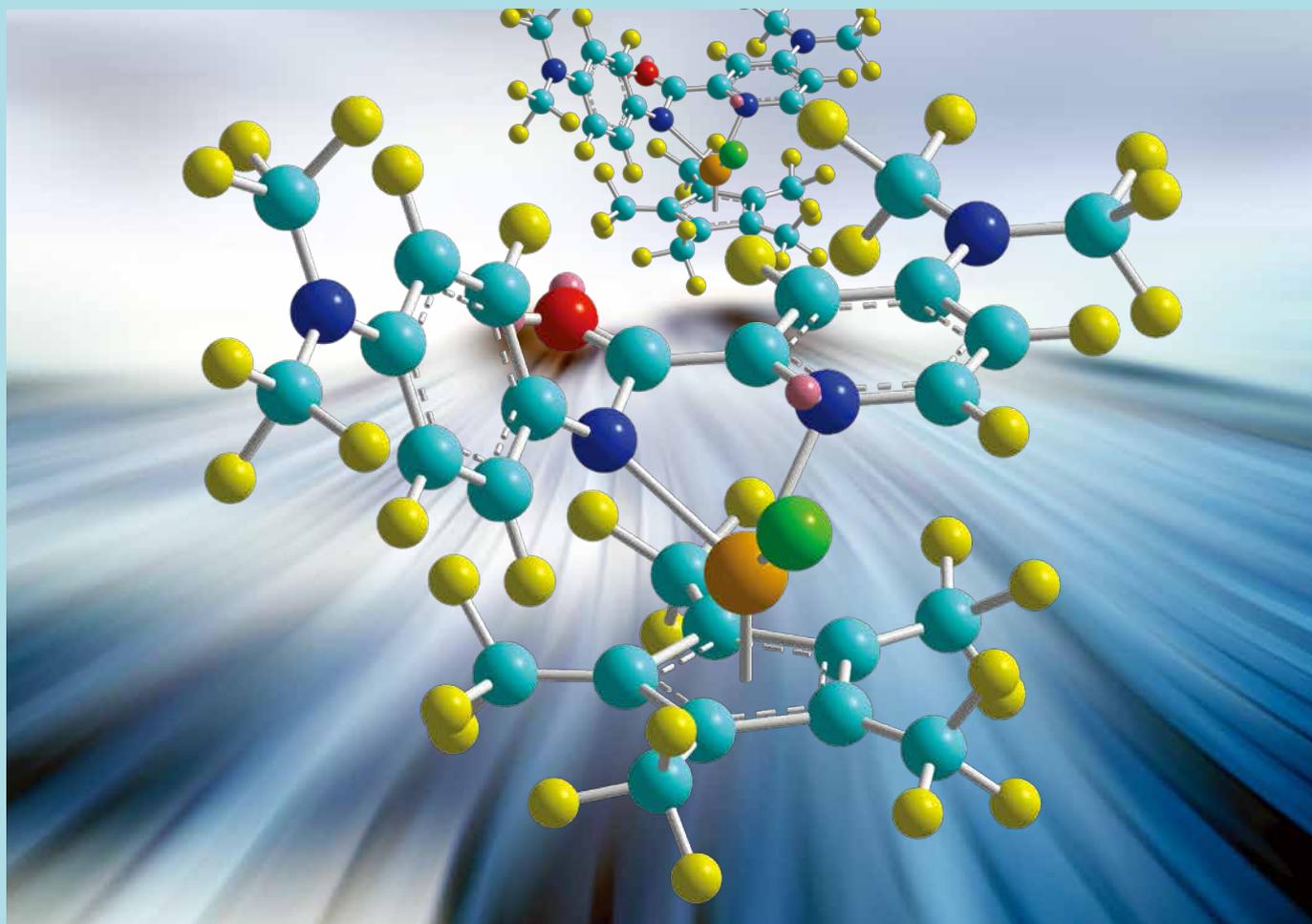
2017 No.3(通巻245号)

ISSN 0285-2446

特集

## 電子デバイス製造技術

- 省資源・省エネ・超低設備コストを実現した超小型デバイス製造システム—ミニマルファブ—  
原 史朗、クンプアン ソマワン、前川 仁 02  
池田 伸一、石田 夕起、久保内 講一
- 半導体製造CMP工程後の洗浄技術  
今井 正芳 08
- 半導体CMPプロセスにおける金属腐食の電気化学解析  
近藤 誠一 13
- 有機残渣除去性を改善した新規なアルカリ性Cu-CMP後洗浄液  
大和田 拓央 18



# 省資源・省エネ・超低設備コストを実現した 超小型デバイス製造システムーミニマルファブ

Minimal Fab - Ultra-small Device Production System  
saving energy, resources, and facility cost

国立研究開発法人産業技術総合研究所 ミニマルシステムグループ  
Minimal System Group, AIST

首席研究員、ミニマルシステムグループ長 **原 史朗**  
Shiro Hara (Principal Research Scientist, group leader of minimal system group)

主任研究員 **クンプアン ソマワン**  
Sommawan Khumpuang (Senior Researcher)

主任研究員 **前川 仁**  
Hitoshi Maekawa (Senior Researcher)

上級主任研究員 **池田 伸一**  
Shinichi Ikeda (Chief Senior Researcher)

主任研究員 **石田 夕起**  
Yuuki Ishida (Senior Researcher)

客員研究員 **久保内 講一**  
Kouichi Kubouchi (Visiting Researcher)



## キーワード

ミニマルファブ, 多品種少量, 省エネ・省資源

## 01 | はじめに

現在の電子デバイス工場は、時間当たりの生産量を追求した結果、ウェーハ直径が300mmに拡大し、工場1ラインの設備投資額は1兆円規模になりつつある。1兆円の設備投資を回収するには、年間に3,000億円は利益が出なくてはならないため、売上は少なくとも1ライン当たり1兆円が要求されることになる。この300mmラインでは、1cm<sup>2</sup>の大型チップ換算で5億チップ生産できるが、そのような超大量注文をする顧客はいないので、それを一つのデバイス種で埋めることはありえない。そのために、多品種を同時に生産しているのが実態であり、その分、段取り替えなどに手間取るために、生産性が大きく低下するという問題が生じている。さらに、全世界的に見て、メガファブの全生産能力に対して、顧客の受注はほぼ1/10程度と見積もられる(たとえば、1年間にCPUは約3億個生産されており、300mm1ラインで世界の需要を賅える。筆者らの調査ではその300mmファブが全世界に123ラインも存在する。)

このために、少ない顧客を争って敗れた多くのデバイスメーカーが廃業に追い込まれている。我々の多くの顧客へのヒアリングでも、実際の顧客のオーダー数は、多くが1万個程度ということが判明している(白物家電製品、カーエレクトロニクス、産業用機械などで使用する個々のデバイスのオーダー数を、多くの企業にヒアリングした独自調査結果に基づく。)

この巨大投資の問題を解決する、顧客の1万個以下のオーダー数に適した生産システムがミニマルファブ(図1)である<sup>1),2)</sup>。メガファブが本来受注すべき1,000万個単位の受注に対して、1万個以下の少量オーダーに対応するため、ミニマルファブの生産システムの規模と生産能力をメガファブの1/1,000に設定した。これによりファブの設備投資も1/1,000となる。ミニマル



図1 デバイス関連のイベント、セミコンジャパン2016の会場に配置したミニマル装置群



図2 ミニマルシャトル(左の赤い容器)とハーフィンチウェーハ

ファブが実現すると、ユーザーの求めに応じて1個ずつデバイスを製造することができるようになる。その実現へ向けて、我々はミニマルファブに適した製造装置群の開発体制を構築し、およそ7年前から装置群の開発に着手し、既に前工程装置群の主

要部装置17種を実用化することに成功した。ミニマルファブでは、図2に示すように、ウェーハを最終ユーザーが使うのに十分なサイズであるハーフインチを用い、プロセス装置を幅約30cmに規格化した。それに加えて、半導体工場の設備投資と運転コストを抑えるため、クリーンルームを不要とする局所クリーン化技術を開発して装置群に導入した。本稿では、ミニマルファブの概略を述べると共に、省エネ、省資源の観点についても言及する。

## 02 | ミニマル規格と特徴

多品種少量生産とそのビジネスで問題となることは、大量生産ではないためにそのままでは大変非効率なものであるということである。この問題を克服するには、多品種システムを極力共通化や標準化することで効率的なものにすることが重要である。ミニマルファブでは装置開発企業だけでも約30社あるが、この多くの企業の扱うウェーハサイズ、ウェーハの搬送系、装置の外形、ユーティリティの装置内部への組み入れ、それに装置タッチパネル操作の総合的なシステム体系などの包括的な仕様を世界で初めて完全に共通化して統一した。このことで、装置開発とデバイスプロセス開発が極めて効率

的になった。ミニマル規格を満たす製品だけにミニマルファブ認証を与える仕組みも構築している。洗浄装置、露光装置、CVD(Chemical Vapor Deposition)装置、エッチング装置、イオン注入装置等は、元来全く機能が異なり本来サイズの異なる装置群である。それらを幅294mm、奥行450mm、高さ1440mmの人サイズの外形に統一した(図3)。

ユーティリティは、装置入力として、AC100Vの商用コンセント、圧縮空気および圧縮窒素の、これら3つだけとした。出力は装置内で処理された清浄な排気だけである。

搬送系を統一したことで、300mmシステムでは特にコストアップの原因となっているロボット搬送系のバグ(プログラムの不具合)がほとんど無くなった。装置メーカーは搬送系の開発とバグ取りコストから解放され、自ら得意とするプロセス装置の主要部の開発に注力できている。このことは、数十の装置開発をゼロから同時に始めたミニマルファブ全体の開発が実用化へと着実に進んできた大きな理由である。

また、従来のメガファブでは、装置が巨大なため、装置の並べ替えができず、薬液とガスの供給・廃棄処理に巨大な別建屋が必要であった。ミニマルファブでは装置が人サイズなので、原料と排出物が極めて少量で装置内に装填できる。このため、装置が移動でき、レシピの順番通りに並べ替えることができるようになった。

ウェーハ搬送系は、クリーンルームを不要とする局所クリーン化搬送系を開発して統一した。このため、装置の周辺環境はクリーンルームである必要はない。装置間のウェーハ搬送には、ミニマルシャトルと命名した密閉搬送器(図2)を用いる。シャトルと装置のドッキング時に、ウェーハが装置外部環境に触れないように密閉ドッキングを行う。ドッキングを行う装置前室を、PLAD(Particle Lock Air-tight Docking system)と呼ぶ(図4)。この密閉ドッキングは、過去半導体システムでは実現できていなかった極めて高度な技術である。PLADシステムを用いることで、既存のスーパークリーンルームと同等以上の清浄化性能を達成した<sup>3)</sup>。



図3 人サイズのミニマル装置(注:1プロセス1装置)

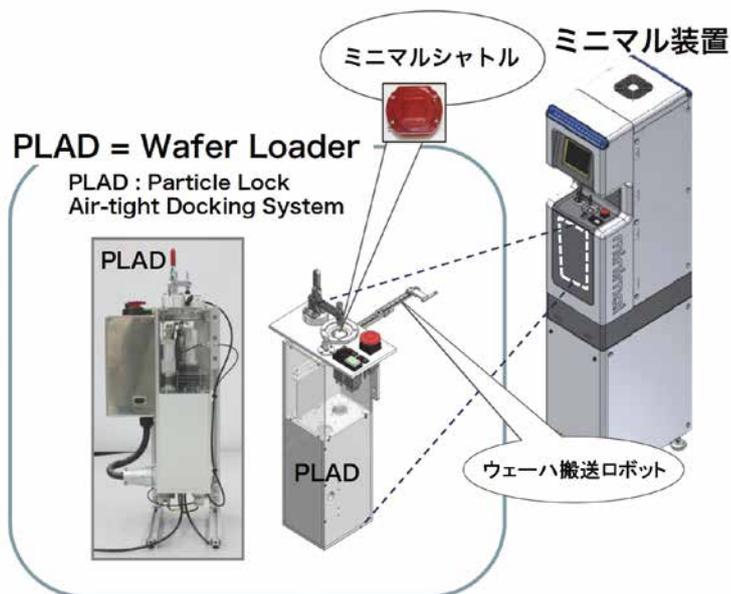


図4 微粒子とガス分子を同時に外界から遮断する局所クリーン化ウェーハローディングシステム PLAD (Particle Lock Air-tight Docking)

表1 ミニマルファブとメガファブのエネルギー消費量比較

工場	メガファブ		ミニマルファブ	
	A工場	B工場	量産モデル	実動試作ファブ@産総研(現在)
製造品目	メモリ	先端ロジックLSI	多品種少量 (0.1μm)	多品種少量 (1μm)
クリーンルーム面積(m <sup>2</sup> )	34,500	32,000	クリーンルームレス 400	クリーンルームレス 73
ライン能力比(ミニマルのウェーハ面積を1)	653	452	1	0.01
消費電力(GWh/年)	398	328	0.46	0.025
原油換算量(kliter/年)*1	100,300	82,656	116	6
電気料金(億円/年)	46	38	0.053	0.0029
クリーンルーム単位面積当たり消費電力(MWh/年・m <sup>2</sup> )	11.6	10.3	1.15	0.34
ウェーハ当たり消費電力(kWh/枚)	829 (300mm)	781 (300mm)	0.96 (12.5mm)	5 (12.5mm)
ウェーハ単位面積当たり消費電力(kWh/cm <sup>2</sup> )	1.17	1.10	0.78	4.1

\*1:原油換算係数(2016年):0.252kliter/MWhとした

### 03 | ミニマルファブの省エネ性能

ミニマルファブとメガファブのエネルギー消費量の比較を表1に示す。メガファブでは数百GWh/年という莫大な電力を使用するが、ミニマルファブでは、フル稼働を想定しても、0.5GWh/年しか使わない。

現在つくばに設置されて稼働している試作向けミニマルファブ(29台/73m<sup>2</sup>)では、ウェーハを年間5,000枚ほど消費しているが、装置電力、給排気、エアコン、照明の使用電力はそれぞれ年間4.8MWh, 7.8MWh, 1.7MWh, 10.5MWh (合計0.025GWh)であり、これらを合わせても僅か年29万円(大口顧客レート換算)で済んでしまっている。このように極めて省エネで済む主な理由は次の通りである。まず、従来クリーンルーム(3~4万m<sup>2</sup>)で200GWh程度消費していたクリーンルーム電力が、ミニマルファブではクリーンルームを使わないため、0.01GWh程度しか使わず、普通のオフィスレベルの電力消費であるため、1万分の1程度になっている。次に、装置については、ミニマルファブでは装置サイズが非常に小さいため、その装置熱容量が極めて小さく、装置電力ON後すぐに熱的に安定するという優れた特徴がある。このため、装置を使い終わったらすぐに電源をシャットダウンするという既存工場では考えられない素早い使い方が可能であり、実際につくばのミニマルファブではそのように運営している。また、装置の物理的発熱量、すなわち装置の平均電力はそれぞれの装置で平均250Wである。「こまめに切る」、という一般家庭では当たり前のおペレーション方法との併用で、1つの部屋あたり、オフィス用のエアコン4台で間に合ってしまう。なお、空気は特別なクリーン化を施さず、単にプレフィルター程度を介して外気を取り込むため、フィルターコストがほとんどかからず、かつ、給排気コストも安上がりとなる。

表2 ミニマルファブの一工程当たりのコスト

プロセス	原料・材料・用具	1処理当たりのコスト(円)
ウェット洗浄 (RCA洗浄)	アンモニア (SC-1)	0.24
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (SC-1)	0.35
	塩酸 (SC-2)	0.21
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (SC-2)	0.31
	DHF	0.06
レジスト除去	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.90
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.00
酸化膜エッチャー	BHF	13.23
アルミエッチャー	混酸アルミ	0.01
レジスト塗布	レジスト	5.48
	リンス液	41.03
	HMDS (ビス(トリメチルシリル)アミン)	0.10
	シリンジ	2.64
	PTFEノズル	7.76
	ノズルキャップ	1.00
現像	現像液	1.08
	シリンジ	4.85
	PTFEノズル	9.70
	ノズルキャップ	1.25
SOD(リン)	リンドーブ液	121.50
	リンス液1 (酢酸エチル)	2.46
	リンス液2 (エタノール)	5.68
	シリンジ	1.65
	PTFEノズル	19.40
	ノズルキャップ	0.63
	リンドーブ液	12.15
SOD(ボロン)	リンス液 (2-メトキシエタノール)	3.81
	シリンジ	1.65
	PTFEノズル	19.40
	ノズルキャップ	0.63
酸化炉	O <sub>2</sub> (1L型)	128.81
レーザ加熱炉	水素フォーミングガス	91.84
マイクロプラズマ	O <sub>2</sub> (10L型)	3.56
	Ar (10L型)	0.86
	CF <sub>4</sub> (7kg)	2.00
	SF <sub>6</sub> (3kg)	8.17
Alスパッタ	ターゲット	149.18
	Ar (0.5L, 10気圧以下)	14.32

※ SC-1: RCA洗浄のStandard Clean 1処理 (アンモニア+過酸化水素水+水)  
 ※ SC-2: RCA洗浄のStandard Clean 2処理 (塩酸+過酸化水素水+水)  
 ※ SOD: Spin On Dielectrics. ここではドーピング用のボロンやリンを含んだシリカガラス微粒子が溶けている液体をウェーハ上にスピン塗布して、その後ウェーハ加熱によって、ボロンやリンをシリコン基板中に熱拡散させるドーピングの古典的方法。

## 04 | ミニマルファブの省資源性能

### 4-1 原材料使用量

既存最新の300mmウェーハに対して、ミニマルファブでは直径12.5mmのウェーハを用いるので、その面積は1/576である。このため、絶対的な薬液使用量は極めて少なくなる。300mmウェーハでは、作って一部しか用いない実例が非常に多く資源の無駄遣いをしていたという意味では、ミニマルファブの絶対的省資源性能は非常に優秀とすることが出来る。ただ、ここで表2を見てみると、1回当たりのコストが100円程度でとても高くつくものがある。具体的には酸素ガス、SODドーピング液、それにスパッタターゲットである。酸素ガスは、高純度品で1Lの高圧ガスを用いると単価が非常に高くなってしまふ。また、SODドーピング液は、世間でほとんど使われていないために高価である。スパッタターゲットも小さなサイズの金属ディスクの製造費用が高くなっている。さらに問題なのは、薬液の消費期限が3ヶ月～6ヶ月と短くその間に使い切れないことである。たとえば、リンドーピング液は1回当たりごく微量しか使わないが、消費期限は3ヶ月である。その間に10%だけしか使えなければ、1回当たりの単価は非常に高価になり、かつ90%は廃棄せざるを得ないことである。このコストダウンと廃棄のムダは今後のミニマルファブの課題とも言える。今後はインクジェットプリンタのような消耗品のデリバリーで付加価値を付ける薬液供給・回収サービスビジネスを起こしてゆくべきであろう。

ただし、以上の課題があるにもかかわらず、たとえば、39工程(すなわち39回ミニマル装置を使うということ)で作成するMOSFET(Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor: MOS型電界効果トランジスタ)では、実績ベースで材料費合計3,274円、電気代34円であり、デバイス試作としては、破格的に安く済んでいる。

### 4-2 ウェット処理における薬液使用量

ミニマルファブだからと言ってそれだけで高効率になるわけではない。たとえば、洗浄プロセスでは、従来のメガシステムの枚葉洗浄では、1ウェーハ当たり1.2L/min.という薬液および超純水を使う。これを1/1,000にスケールダウンすると1.2ml/min.ということになる。ところが、普通にノズル洗浄をしようとすると、100ml/min.程度にしか節約できない。実際、開発初号機では、500ml/min.にしかならなかった。この問題に対して、我々はハーフィンチウェーハの強い表面張力を活用する方法～スピンドロップレット法を開発した。図5(a)は、ウェーハ上の液体に強い表面張力が働く様子を示している。このような小さいウェーハでは、薬液の高さが4mmにまで盛り上がって保持されている。このウェーハ上の薬液量は約0.3mlである。図5(b)

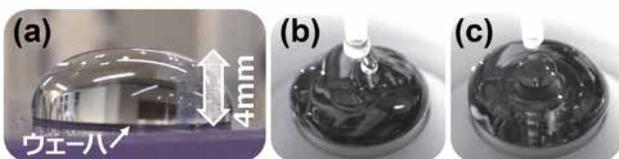


図5 ハーフィンチウェーハの強い表面張力を利用したスピンドロップレットシステム

では超純水をさらに滴下した所で、図5(c)ではその後も液体がこぼれない様子が見て取れる。この物理現象をそのまま使えば、薬液の追加供給無しで、ウェーハ上に保持している薬液だけでウェットプロセスが可能となる。薬液処理後は、高速回転で薬液を振り飛ばせば良い。表2のウェット処理で薬液コストが非常に低いのは、このスピンドロップレット法を用いたからである。

### 4-3 化学反応効率

また、省資源性について言及すべき事の一つは、化学反応効率である。ミニマルファブでは、装置内に原料ガスと除害設備を装填する仕様であるため、原料ガスの利用効率、すなわち根本的には化学反応効率を向上させることが有効である。たとえば、CVDプロセスでは、従来はキャリアガスの水素を大量に流すことで、原料ガスをウェーハ上に大量に供給しつつ、必要とされない反応生成物を素早く除去してきた。これは高性能化を達成するために原材料をより大量に使うという意味で一種の力業といえる。ミニマルファブではキャリアガスをずっと減らす必要がある。2007年頃から、横浜国立大学の羽深等教授との共同研究でこのCVD化学反応の効率向上という重要な基礎研究を行ってきた<sup>4)</sup>。研究当初はハーフィンチウェーハ・エピタキシャル反応炉での水素使用量は1L/min.であった。その後、水素と反応ガスでウェーハに触れないでムダに排気されるガスを極力なくすように反応管を狭めたり、気流制御によってガスの利用効率を向上させるなどの基礎的改善を行ってきた(図6)。現時

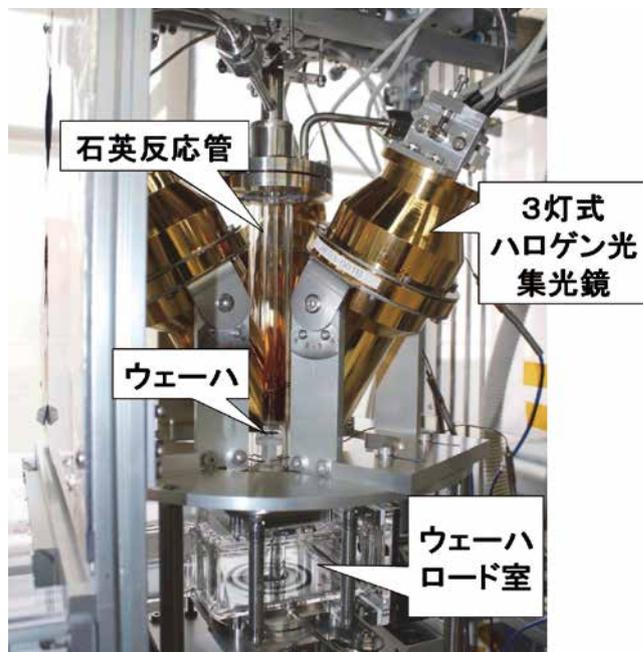


図6 集光加熱型エピタキシャルCVD炉

点では最高0.05L/min.で済むレベルまで向上している。すなわち水素の使用効率が20倍に上がったということである。既にシリコン上のホモエピタキシャル成長(シリコン基板上の成長シリコンの単結晶性)を確認している。今後は、バルブが100個もあるエピタキシャル成長に必要なあらゆる部品とユニットをミニマル筐体に収めるための超小型化開発が課題となる。エピタキシャルCVD装置が完成するまでは、既存の大口徑ウェーハにエピタキシャル成長したウェーハをハーフィンチにくり抜く現在開発された手法で、エピタキシーが必要なほとん

どのデバイスの開発、製造に対応出来る。なお、エピタキシーを必要としない、TEOS(Tetraethyl orthosilicate)膜等のプラズマCVD装置は、既にミニマル装置に収まり実用化されている。

#### 4-4 ミニマルファブのスケールアップ

プロセス上もう一つ重要な点は、ミニマルファブではウェーハが非常に小さいために、ビームテクノロジーには大変適しているということである。大口径ウェーハではビームスキャンには膨大な時間がかかるが、ミニマルファブは面積が1/1,000なので、1,000倍早くスキャンできる。実際、現行光露光はマスクレスのスキャン方式であり(図7)、大口径では相当に時間がかかるが、ミニマルファブでは1ウェーハの露光は5分である<sup>5)</sup>。プラズマエッチングもノズルプラズマをスキャンすることで面内均一にエッチングが可能となっている<sup>6)</sup>。

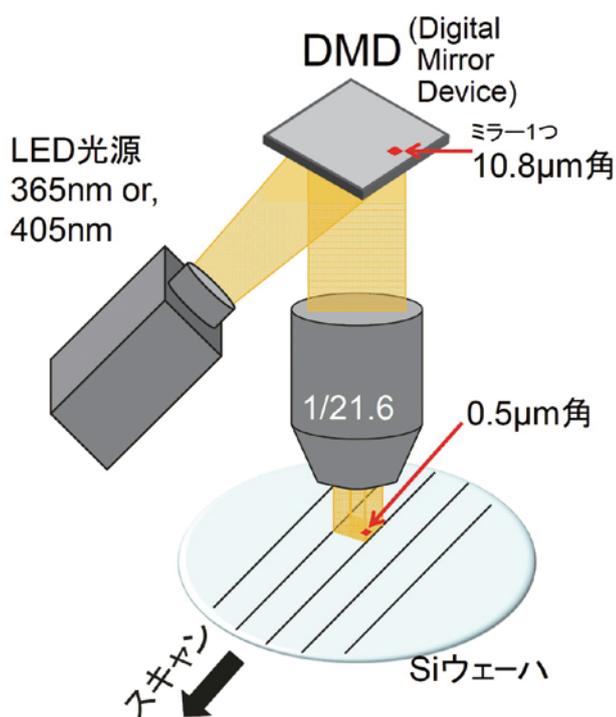


図7 マスクレス光露光の原理。DMDデバイスを用いる。

以上、ミニマルファブはメガファブの1/1,000と定義したが、それぞれの指標は、ほぼ1/100~1/10,000のスケールダウンファクターになっている。生産スピードについては、スケラブルではなく、メガファブと同じ水準の1分1プロセスを目標としている。装置スピードの改善をほとんど図っていない現時点で、ストップウォッチでの測定で5分/プロセスを達成しており、将来1分1プロセスは可能になるであろう。

まとめると、生産スピード1/10,000~1/1,000(/cm<sup>2</sup>)、ウェーハ面積約1/600、空調電力1/10,000、装置電力1/1,000、フットプリント1/100である。ミニマルファブは一部屋で収まってしまうサイズなので、フットプリントを無理して1/1,000にする必要はない。投資コストは、現在は1/100であるが、これは全ての装置部品が特注であることによる。装置価格が量産価格でない現状を鑑みると、当面は試作向けと少量の高付加価値デバイス向け市場をターゲットにしてゆくこ

とが適切な方向性と考えられる。今後ミニマルファブが量産されるようになると、製造装置価格は次第に下がり、最終的に1/1,000になってゆくことになる。

## 05 | ミニマルファブを用いたデバイス試作

ミニマルファブでは既に前工程の大半が完成しているため、(1)ミニマル装置だけを使うフルミニマルプロセスと、(2)ミニマル装置が完成していないプロセスだけ既存のメガ装置を併用するハイブリッドプロセスの2つの方法でデバイスを作ることができるになっている。図8に、ミニマルファブを用いてこれまで実現してきたデバイスを示している。最初、2012年にハイブリッドプロセスによって、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)の基本構造であるカンチレバーの試作に成功した。その後、2013年にハイブリッドプロセス<sup>7)</sup>とフルミニマルプロセス<sup>8-9)</sup>によってMOSFETを動作させることに成功した。2015年にはフルミニマルプロセスでCMOSデバイスができ、また、集積回路の基本構造であるリングオシレータの発振が確認された。2016年にはミニマル装置を用いるBGA(Ball Grid Array)パッケージが開発された<sup>10)</sup>。このように基本デバイスは既にミニマルファブを用いて作ることができ、試作には十分な性能を持つに至っている。今後は、CMOS単体の素子を完全に安定に作れるように、プロセスの安定化を図ってゆく。具体的には現時点でも、MOSFETでは±10%程度の電流ばらつきに留まっており、相当に安定性が高くなってきている。それでも集積回路へのステップアップをするには、より安定なCMOS単体素子が欠かせない。今後はその開発に注力してゆく。

## 06 | おわりに

多品種少量生産に適した超小型デバイス製造システムであるミニマルファブは、2007年に産総研で提唱されてから10年を経て、実際にデバイス製造システムとして具現化された。エネルギー消費量、資源消費量は、ほぼ定義通り1/1,000を達成した。デバイスも単体レベルでCMOSができるなど、試作システムとして既に実用化されている。今後は、より資源生産性を向上させつつ、実デバイスの生産システムとしての実用性向上を図ってゆく。実際にミニマルファブを、少量生産でありながら実用となる新しい製造産業システムとして成立させることが最終的な到達点である。

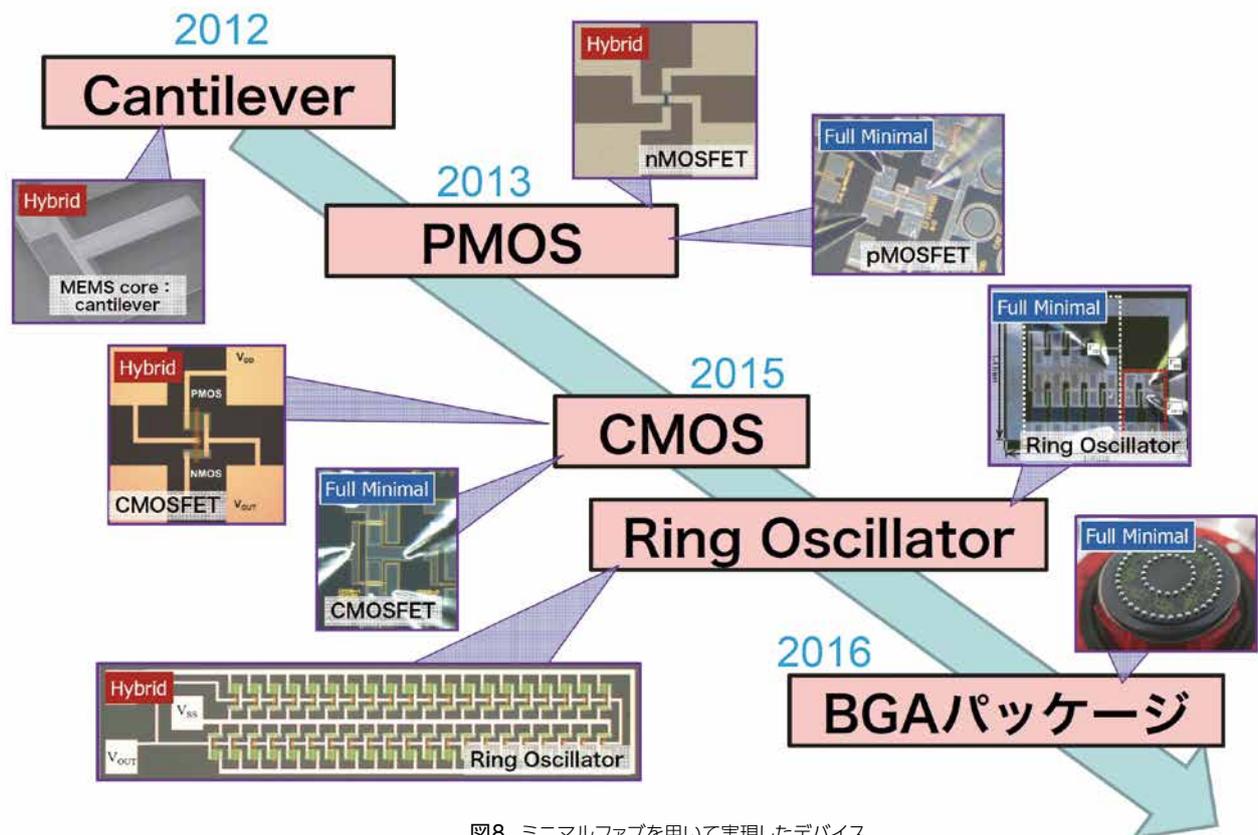


図8 ミニマルファブを用いて実現したデバイス

## 参考文献

- 1) 原 史朗, 前川 仁, 池田 伸一, 中野 禪, 精密工学会誌, **77**(3) 249-253 (2011).
- 2) 原 史朗, 前川 仁, 池田 伸一, Sommwawan Khumpuang, 中野 禪, 電子情報通信学会誌, **96**(8), 649-655 (2013).
- 3) 原 史朗, クンプアンソマワン, 谷島 孝, 前川 仁, 池田 伸一, 石田 夕起, エアロゾル研究, **31**(2), 81-88 (2016).
- 4) Ning Li, H. Habuka, Y. Ishida, S. Ikeda, and S. Hara, ECS J. Solid State Sci. Tech. **5**(5), 280-284 (2016).
- 5) S. Khumpuang, H. Maekawa, and S. Hara, IEEJ Trans. Sens. Micromachines, **133**(9), 272-277 (2013).
- 6) クンプアンソマワン, 原 史朗, 電気学会誌 **135**(8) 549-553 (2015).
- 7) S. Khumpuang and S. Hara, IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, **28**(3), 393-398 (2015).
- 8) クンプアンソマワン, 原 史朗, 電気学会誌 **135**(8) 543-548 (2015).
- 9) S. Khumpuang F. Imura, and S. Hara, " Analyses on Cleanroom-Free Performance and Transistor Manufacturing Cycle Time of Minimal Fab," IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing, **28**(4), 551-556 (2015).
- 10) 居村 史人, 東野 泰英, 寶池 広由, 北山 侑司, 数佐 純子, 井上 道弘, 猿渡 新水, クンプアンソマワン, 原 史朗, スマートプロセス学会誌, **5**(5), 280-287(2016).

# 半導体製造CMP工程後の洗浄技術

## Cleaning Technology of Post Semiconductor Production CMP Process

株式会社荏原製作所 精密・電子カンパニー CMP事業部 CMPプロセス部 プロセスソリューション課 参事 **今井 正芳**  
 Masayoshi Imai (Senior Manager)  
 Process Solution Section, CMP Process Department, CMP Division, EBARA CORPORATION Precision Machinery Company



キーワード CMP、半導体、洗浄

### 01 | はじめに

近年、モビリティを中心としたライフスタイルにより、そこで扱われるビッグデータをクラウドとして、IoT、ロボット分野が活発な様相を示し始めている。このような新たな技術革新は、半導体産業ビジネスにも大きな影響を与えており、目的に合わせた製品が必要となってきた。このことから、電子媒体である半導体チップの構造も、微細化一辺倒から三次元化も含めて形態が複雑化してきており、半導体製造工程も多角化している。そこに使用される材料も変化を余儀なくされ、製造に使われる半導体装置や材料の技術革新はまだまだ止まることがない。半導体製造工程の一つであるCMP技術も、埋め込み⇒平坦化を目的とした基本的な工程は変わらないが、微細化、高集積化

に伴う半導体チップに使われる材料の変化、平坦性、ディフェクト(Defect:欠陥)の更なる厳しい管理が求められている。ここではCMP装置の基本的な移り変わりから、特にCMP洗浄の基礎技術について述べる。

### 02 | 半導体製造工程におけるCMP

半導体分野で呼ばれているCMPとは当初、一般に使われていた化学機械研磨(Cheical Mechanical Polishing)の頭文字の組み合わせであったが、半導体工程でのCMPはほとんどが平坦化を目的としていることから、「平坦」を強調するために化学機械平坦化(Cheical Mechanical Planarization)と表現されてきている。

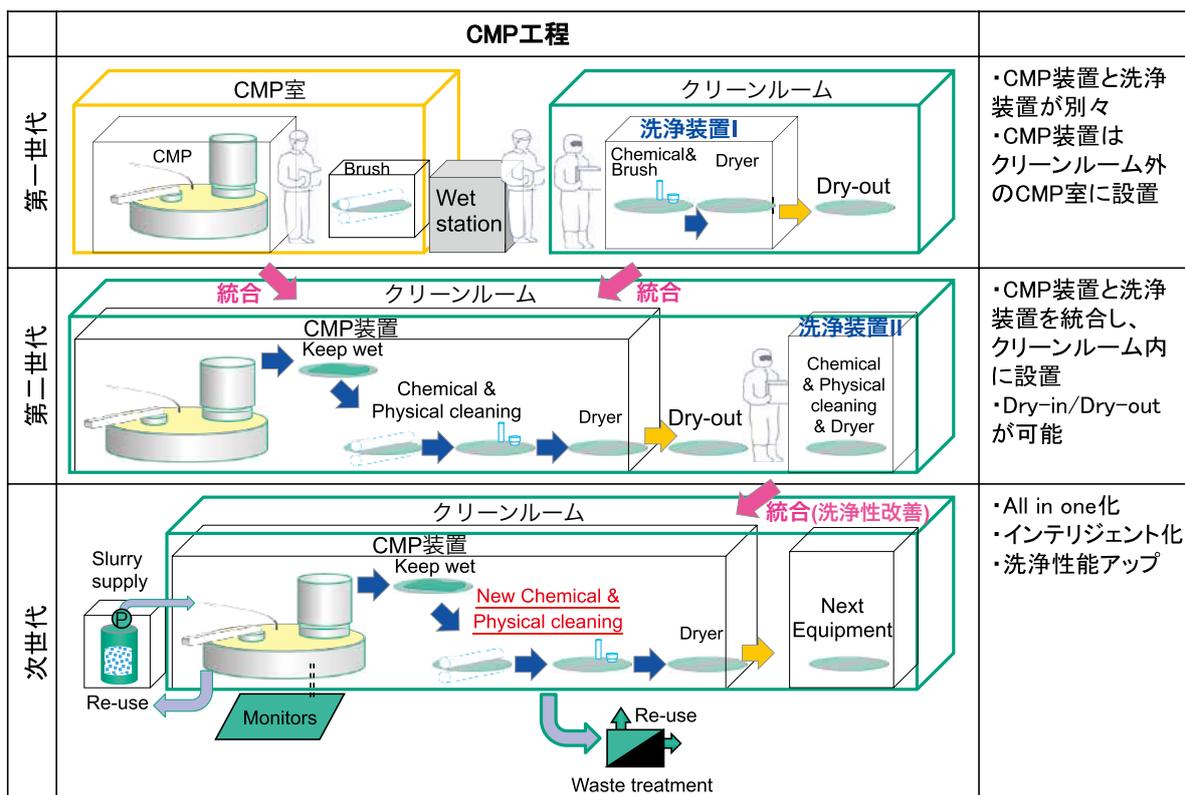


図1 CMP工程の変遷

## 03 | CMP工程の変遷

図1にCMP工程の変遷を示す。CMP工程では、スラリーに含まれる砥粒や研磨屑などに起因するパーティクルが大量に発生するため、次工程までの運用で、他の装置とは全く異なる変遷を経てきた。第一世代のCMP装置は、クリーンルームで扱う半導体製造装置から発するパーティクルや不純物の許容範囲を超えており、そのままクリーンルームには置くことができなかった。CMP専用の部屋を作り、そこで研磨し、ウェーハの表裏が洗える回転ブラシ(当時はナイロンブラシ+純水)にてスラリーを落としてから、特殊なCMP工程後専用容器にてクリーンルームまで運ばれていた。CMP工程の後の工程は主にリソ工程になるため、ウェーハ表裏の高い清浄度が要求される。クリーンルームに入ったウェーハは更に洗浄装置にて、物理作用や薬液を用いて表裏の精密洗浄を行っていた。このクリーンルーム内での精密洗浄工程前に、研磨後のウェーハが一部でも乾燥するような箇所があれば、残っているスラリーが固着し、除去が大変困難になる。そのため、CMP室からクリーンルーム内の洗浄装置までの間は、ウェーハ全体が常に水にぬれている状態を作る必要があった。CMP室で処理されたウェーハはCMP室とクリーンルーム間、もしくは通路の間の保管室にシャワーを設けてウェットな状態をキープし、特殊な容器でクリーンルーム内に運んでいた。また、当時の洗浄装置のローダー側はウェーハカセットが水没するタイプの装置で対応していた。

第二世代のCMP装置は、第一世代で異種文化であったCMPが、半導体製造工程には欠かせない存在になり、非効率なクリーンルーム外での処理ではトータルコストがかかるため、CMP装置には、スラリーや薬液供給方式と廃液の分離方法の確立、排気設備の充実、数多い消耗部材の交換方法のルール作りを行い、特に洗浄装置と一体化したDry-in / Dry-out方式を採用することで、クリーンルーム内で処理することが可能になっ

た。現在はこの第二世代が主流になって活躍している。但し、CMP装置に統合された洗浄装置(図1の洗浄装置I)だけでは、次工程で要求される清浄度が得られない場合もあり、洗浄工程(図1の洗浄装置II)を追加するケースもある。

次世代のCMP装置は、スラリーや薬液の供給システムも付帯させ、新たな薬液や物理洗浄の導入により、前述の様な追加の洗浄工程を必要としないなどのAll in one化が始まっている。また、更なるランニングコスト低減を図ることが求められ、スラリーや洗浄液を効率良く使用する工夫(リユース)、研磨状態の常時モニタリングによる製品品質の安定化、IoTを駆使した消耗部材の交換時期や機器の自己診断機能などを搭載した装置開発の取り組みなどのインテリジェント化も始まっている。

## 04 | 各CMPに対する洗浄目的と技術

CMP装置と洗浄装置を一体化した、Dry-in / Dry-out技術は、次工程のウェーハのみならず、クリーンルームへの配慮にも貢献した。また、研磨から洗浄装置までの安定した時間短縮も可能となり、固着しやすいスラリーの除去効果も増したことでウェーハ表面の清浄度も向上することとなった。ここでは、この第二世代における各CMPに対するやるべき洗浄方法と装置でのメカニズムを考慮した手段について、基本作用から装置への展開について述べる。

## 05 | 薬液と装置の基本的役割

図2は研磨後のウェーハの表面状態やその後の洗浄について、比較的複雑なCu-CMP工程を簡易的な図で示した。CMP後の表面状態は、スラリー中の砥粒を始め、削る行為で発生す

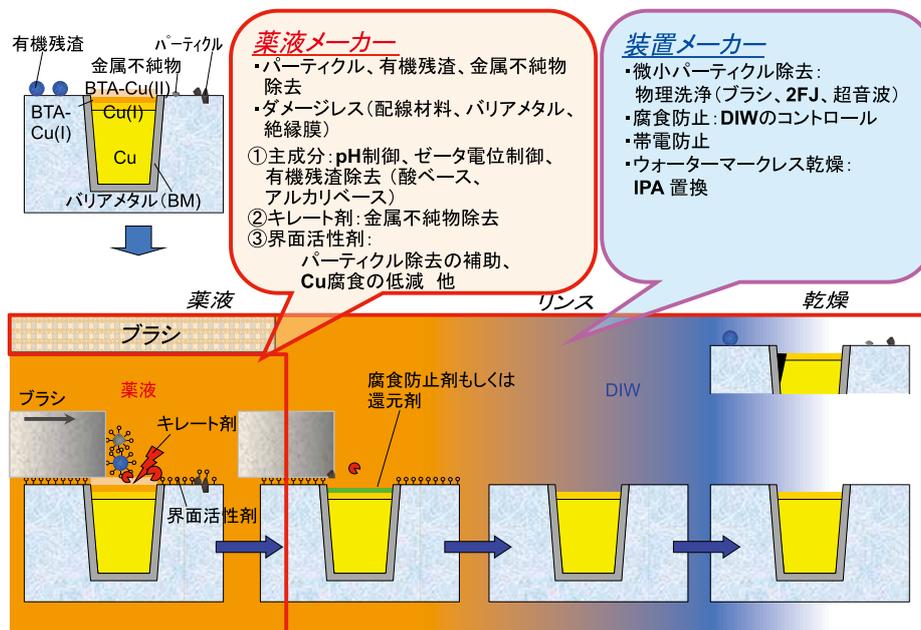


図2 CMP後の洗浄の流れと薬液と装置の位置付け

る研磨屑、有機残渣など、他の工程とは比較にならない様々な異物が付着している(図2左上の図参照)。この表面を次工程が要求する表面状態にするには、CMPのプロファイルの他、CMPで使われていたスラリーや消耗材で変化した表面状態を熟知することが前提で、洗浄側でも、この表面状態に見合った薬液の選定、薬液の処理方法、物理洗浄との組み合わせ方法、薬液から純水への置換方法、純水リンス方法、乾燥方法とあり、各工程での表面状態を把握する必要がある。

## 06 | パーティクル除去技術

ウェーハ表面に付着したパーティクルを浮かせ、その場所からウェーハ外部へ流す作用になる。パーティクルを浮かすには、薬液によるウェーハ表面を微量エッチングするリフトオフ作用と、物理的にパーティクルを移動させる物理作用の組み合わせで行うことが多い。近年の半導体デバイスは非常に微細な構造であることから、エッチングは制限され、物理的作用に頼る場合が多く、薬液は補助的な役割を担う。薬液の作用については、専門の薬液メーカーに任せるとして、洗浄装置で使用されるパーティクル除去方法について述べる。

図3にパーティクルの除去に必要な作用を示す。物理洗浄は表面状態に合わせ、接触式、非接触式を選択し、薬液の補助的作用を併用するのが一般的である。

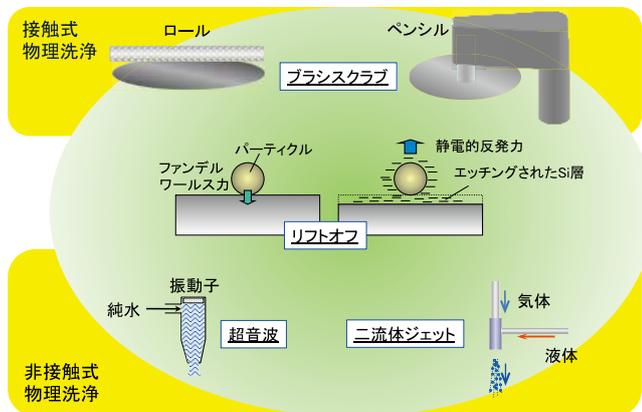


図3 パーティクルの脱離に必要な作用

### 6-1 接触式物理洗浄

#### ・ロールブラシ洗浄

洗浄部材は筒状のPVA(ポリビニルアルコール)スポンジを使い、ウェーハ接触部分に多数の円形のノジュールが接触するような構造になっており、ロールを回転して、ウェーハにある程度の圧力を与え、接触洗浄によりパーティクルを移動させ、除去する。

#### ・接触式ペンシルブラシ洗浄

洗浄部材はロールブラシと同様にPVAを用いる。ペンシルは液体が流れている回転したウェーハ上を中央からエッジに向かって一方通行で掃き出すように洗浄する。ロールは回転することで、一度ロールに付着したパーティクルが再付着することがあるが、ペンシルはその心配が少ないため、一般的にロール

ブラシの後に構成され、仕上げ洗浄の役割をする。

### 6-2 非接触式物理洗浄

#### ・超音波洗浄

コントロールされた溶存気体を超音波でキャビテーションを発生させることによりウェーハ近傍のパーティクルを剥がす作用を起こす。主に研磨後のスラリーによるブラシへの汚染低減のため、粗洗浄の形で用いられることが多い。ただし、出力パワー、周波数帯によってはCMP後のウェーハ表面にダメージを与えることがある。

#### ・二流体ジェット洗浄(2FJ)

液体と気体を特殊な形状のノズルで混合させ、非常に高速かつ微細な液滴を作りだす。ウェーハの上面に当てて、液滴の変形エネルギーによりウェーハ表面に付着したパーティクルを弾き飛ばすことができる。

## 07 | パーティクル再付着防止技術

前項で述べたリフトオフ作用や物理洗浄でウェーハから分離したパーティクルは、ウェーハ外に排出する必要がある。図4が示す内容は、薬液中であればパーティクルが付着しにくい、その後の純水リンス中ではゼータ電位の相対的電位が変わり、付着しない作用が薄れてしまう。したがって、薬液処理後の純水リンスは、パーティクルをなるべくウェーハより離す作用を持たせるため純水の流速を早くする必要がある。

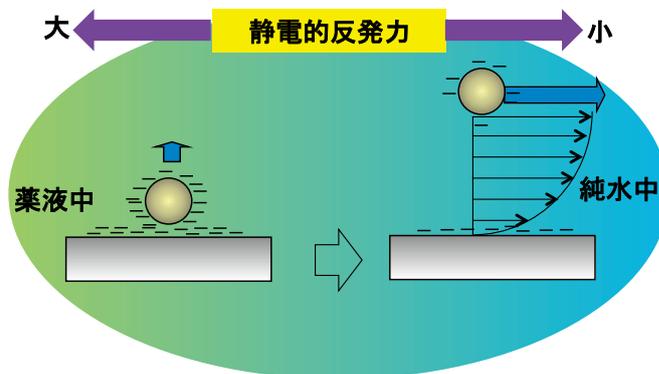


図4 液の違いによる液中パーティクルの静電的反発力

## 08 | 乾燥技術

枚葉洗浄装置でのウェーハ乾燥方法は、高速スピン乾燥が一般的であるが、ウォーターマークを嫌う工程では、表面の純水をIPA(2-プロパノール)に置換してから乾燥することで、純水中の酸素が原因で引き起こされるウォーターマークを防ぐことができる。

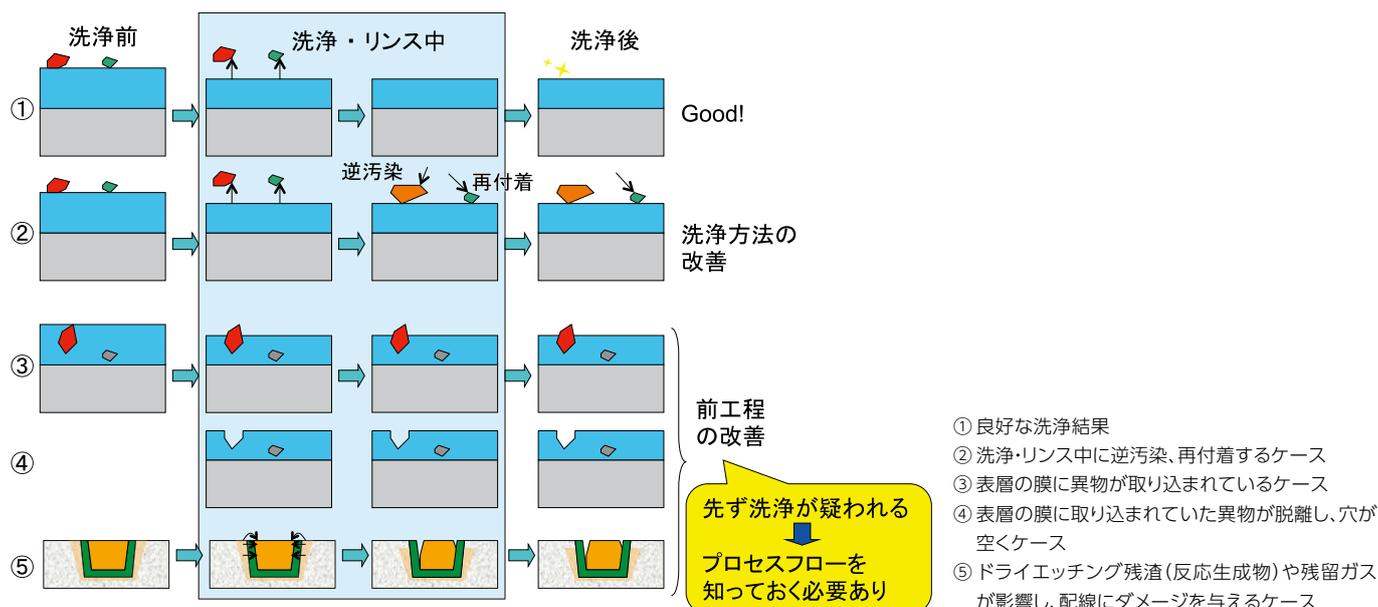


図5 洗浄技術者が経験するウェーハの表面状態

## 09 | 洗浄技術者は前後の工程も把握が必要

洗浄技術の目的は次工程が要求している表面状態を作ることだと述べたが、洗浄装置の環境や、使用する消耗材、薬液や純水が完全に管理されていても、ディフェクトが発生する場合があります。図5は洗浄技術者が良く経験するウェーハの表面状態である。洗浄工程の問題だけではなく、前工程が起因しているディフェクトの可能性もあり、前後の工程を十分に把握する必要があります。

## 10 | 各CMP後の洗浄目的と装置処理形態

図6-①②③に主なCMP後の表面状態に対する、洗浄する対象物の除去手段とメカニズムについて示す。絶縁膜-CMP (STI, ILD-CMP)、W-CMP、Cu-CMPなどの工程があるが、各工程において除去すべく対象物質の性質を念頭において、薬液による化学的作用、ブラシや液流などの物理的作用がもつメカニズムを考慮してレシピを作成する必要があります。

### 10-1 FEOL (Front End of Line) 工程のCMP後洗浄

半導体のFEOL工程のCMP後洗浄では、電子工業用のアンモニア水、過酸化水素水、フッ化水素酸などの薬液を混合、もしくは希釈して使用されている (SC-1:アンモニア水+過酸化水素水+水、希釈アンモニア水、DHF:希釈HFなど)。W-CMP後の洗浄では、近年配線材料へのダメージを極僅かに低減した薬液が求められており、薬液メーカーの開発品が、導入され始めている。

### 10-2 BEOL (Back End of Line) 工程のCMP後洗浄

05項の薬液と装置の基本的役割でも述べたが、この工程は、装置メーカーの協力が必要となる。

## 11 | 薬液の重要性と今後

BEOL工程では、さらに進む微細化とバリアメタルの材料変更でガルバニック腐食を中心とした腐食対策が重要となっている。FEOL工程では、今までは薬液に比較的耐性のある材料が使われてきたが、近年は進む微細化と構造の複雑化から、材料がBEOL工程と同様多様化し始めており、難しい対応が迫られている。特に、装置側では薬液成分を落とし、ウォーターマークなどの生成物を作らず乾燥する必要がある。たとえば、リンスで希釈しても性能を落とさず、パーティクルの再付着防止、防食作用を維持する機能などが必要になる。薬液メーカーでは主に成分や添加剤の開発が重要になるが、その薬液の性能を最大限に活かせる環境はあくまでも装置側にあり、今後は処理環境についても協業する必要がある。

## 12 | おわりに

CMP後の洗浄技術は、他の洗浄工程とは比べものにならない程の汚染されたウェーハを洗浄する技術であることを述べた。今後ますます微細化するデバイス構造から洗浄への要求は厳しさを増してくることは必至である。繰り返しになるが、各工程での表面状態を把握するために、スラリーメーカー、消耗部材メーカー、薬液メーカー、装置メーカーのコラボレーションが重要である。

STI-CMP後の表面状態	洗浄方法				乾燥方法
<p>スラリー: セリア系、シリカ系</p> <p>①パーティクル</p> <p>②金属不純物</p> <p>③有機残渣</p>	除去手段とメカニズム				振切&蒸発 ↓ スピンドライ
	①②③粗洗浄	①③異物脱離	②異物脱離、溶解	①③仕上洗浄 (逆汚染物除去/微小パーティクル除去)	
	液流	ブラシ+ゼータ電位反発作用	エッチング作用	物理洗浄+ゼータ電位作用	
	装置での手段				
	シャワー	ロール+SC-1 or NH <sub>3</sub>	DHF 処理	物理洗浄 SC-1 or NH <sub>3</sub>	
<p>スラリー: シリカ系</p> <p>①パーティクル</p> <p>②金属不純物</p> <p>③有機残渣</p>	除去手段とメカニズム				振切&蒸発 ↓ スピンドライ
	①③粗洗浄	①③異物脱離	②異物脱離、溶解	①③仕上洗浄 (逆汚染物除去/微小パーティクル除去)	
	液流	ブラシ+ゼータ電位反発作用	エッチング作用	物理洗浄+ゼータ電位作用	
	装置での手段				
	シャワー	ロール+SC-1 or NH <sub>3</sub>	DHF 処理	物理洗浄 SC-1 or NH <sub>3</sub>	

図6-① STI(Shallow Trench Isolation)、ILD(Inter Layer Dielectric)-CMP後の洗浄

W-CMP後の表面状態	洗浄方法				乾燥方法
<p>スラリー: セリア系、シリカ系</p> <p>①パーティクル</p> <p>②金属不純物</p> <p>③有機残渣</p>	除去手段とメカニズム				振切&蒸発 ↓ スピンドライ
	①②③粗洗浄	①③異物脱離	②異物脱離、溶解	①③仕上洗浄 (逆汚染物除去/微小パーティクル除去)	
	液流	ブラシ+ゼータ電位反発作用	エッチング作用	物理洗浄+ゼータ電位作用	
	装置での手段				
	シャワー	ロール+SC-1 or NH <sub>3</sub>	DHF, 有機酸 処理	物理洗浄 SC-1 or NH <sub>3</sub>	

図6-② W(タングステン)-CMP後の洗浄

Cu-CMP後の表面状態	洗浄方法				乾燥方法
<p>スラリー: シリカ系他</p> <p>①パーティクル</p> <p>②金属不純物</p> <p>③有機残渣</p>	除去手段とメカニズム				蒸発時液体のコントロール要 ↓ IPA 乾燥
	①②③粗洗浄	①②③ Cu表面保護、汚れの分解、汚れの脱離、汚れの捕獲、再付着防止		①②③仕上洗浄 (逆汚染物除去/微小パーティクル除去)	
	液流	薬液作用、物理作用、防食作用		物理洗浄+防食作用	
	装置での手段				
	シャワー	Cu専用薬液 処理+物理洗浄+防食処理		物理洗浄 防食処理	

図6-③ Cu(銅)-CMP後の洗浄

# 半導体CMPプロセスにおける 金属腐食の電気化学解析

Electrochemical study on metal corrosion  
in chemical mechanical planarization process

日立化成株式会社 研磨材料開発部 部長 工学博士 **近藤 誠一**  
Seiichi Kondo (Ph.D., R&D Manager)  
Polishing Materials R&D Dept., Hitachi Chemical, Co., Ltd.



## キーワード

半導体プロセス、CMP、スラリー、腐食、電気化学、Cu配線

## 01 | はじめに

半導体デバイスの製造プロセスにおいては、CMP (Chemical Mechanical Planarization) と呼ばれる平坦化加工技術が頻繁に用いられている。中でもCuやCoのような金属のCMPにおいては腐食を抑制することが重要課題であり、そのためには電気化学解析が最も有効と考えられる。ここではpH-酸化還元電位図に腐食電流を加えた三次元図を実験的に作成した例を紹介したい。さらに、交流インピーダンス法により金属とCMPスラリー界面における電荷移動抵抗を求め、異種金属間で発生するガルバニック腐食を抑制する手法を提案する。

## 02 | 半導体CMPプロセスにおける 腐食の課題

半導体デバイスにおいてCu配線は2000年頃から本格的に導入され、CMPプロセスによって加工されてきた。その理由は、それまで長く使われてきたAl配線のようにドライエッチング技術でCuを加工することが難しかったからである。Cu配線の作製は、ドライエッチングによって形成されたSiO<sub>2</sub>絶縁膜の溝パターン内に、スパッタ法と電解めっき法の組み合わせでCu膜を埋

め込んで、溝外のCu膜をCMPで研磨除去するダマシンプロセスと呼ばれる方法を用いる<sup>1)</sup>。そのため、図1のようにCMPスラリーと呼ばれる研磨液を発泡ポリウレタン製の研磨パッド上に垂らしながら、ウェーハ表面を数分間擦ることによって研磨・平坦化し、これを繰り返すことでCu多層配線を実現してきた。

しかし、高集積化が進むにつれ、最近の半導体デバイスでは薄膜化・微細化が進行し、電解めっきによるCu埋め込みが困難になり、SiO<sub>2</sub>溝内にボイドが発生することが起きるようになった<sup>2-3)</sup>。そのため、CuとSiO<sub>2</sub>膜の間に薄く成膜するTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>接着層(拡散バリア金属膜)上にCo膜を積層して、Cu膜の親和性を改善することでCu配線を先端デバイスまで延命してきた<sup>2-3)</sup>。

最近の先端デバイスの配線寸法は50nm以下になっているため、CMPプロセスで発生する数nmレベルのわずかな腐食や凹み(リセス)でも深刻な問題となりつつある。そのため、CMPスラリーによる腐食メカニズムの電気化学的な理解が必要となり、特にCu配線ではCu / Ta / TaN / TiN (配線 / 接着層 / 拡散バリア層 / ハードマスク層)やCu / Co (Ru) / TaN (配線 / 接着層 / 拡散バリア層)のような3~4層の積層構造になることが多いため、異種金属間でガルバニック腐食が発生しないようなCMPスラリーの設計をしなければならない。

CMPスラリーには砥粒以外に、各金属層を適切な研磨速度で除去するための添加剤や、下層の金属で研磨を止めるための添加剤など、多くの薬品が含まれている。ナノレベルでの平

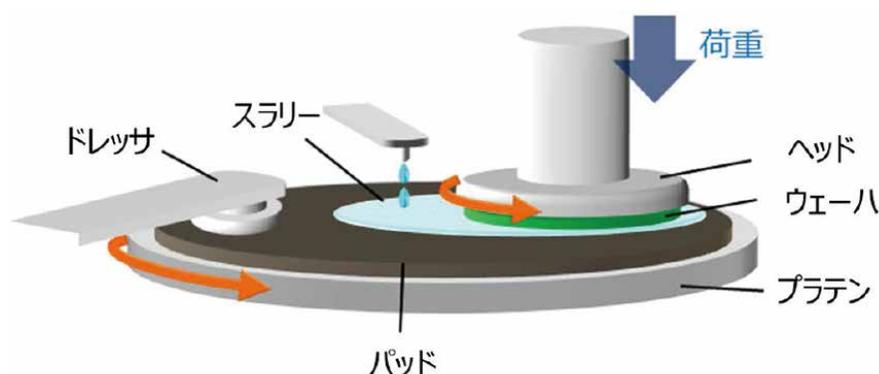


図1 CMPプロセスの概要図

平坦化を実現するためには、上記のような異種金属どうしの研磨速度比を調整して、2stepもしくは3stepで研磨することが多い。例えば研磨の1<sup>st</sup> stepでCu膜のみを研磨してTa膜で止め、2<sup>nd</sup> stepでCu以外の研磨速度を高くしたスラリーを用いてTa/TaN/TiN膜とその下地SiO<sub>2</sub>膜を数10nmの深さまで削り込み、目標の平坦性を実現するように最適化する。特に、平坦性のパターン密度依存性を制御することが課題となることが多い。

## 03 | プールベ図の課題

これまでメタルCMPの腐食を議論する際には、図2のようなpH-酸化還元電位図、いわゆるプールベ図が使われてきた<sup>4)</sup>。

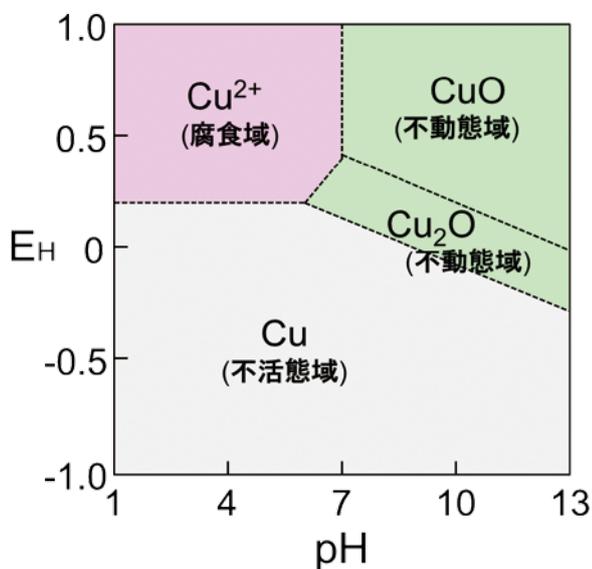


図2 Cu-H<sub>2</sub>O系のプールベ図

CMPスラリーや後洗浄液のpHと酸化還元電位がわかれば、研磨・後洗浄する際に金属の腐食が起こりやすいかどうかを議論することができる。例えば、図2のCu-H<sub>2</sub>O図であれば、酸性領域でCuが腐食しやすく、アルカリ領域であればCu<sub>2</sub>OやCuOを形成して安定であることになる。しかし実際には、酸性系のCMPスラリーや後洗浄液の製品も多くあり、10年以上に渡って長く使われてきている。

プールベ図は熱力学計算によって得られるものであるため、化学種が増えると計算が複雑になる。そのため、実際にはH<sub>2</sub>O系での単純な議論にとどまることが多く、酸化剤や腐食防止剤、平坦化剤、pH調整剤などが添加されたCMPスラリーによる腐食現象を計算で求めたプールベ図で議論することは難しかった。さらに量産での研磨プロセスでは、スラリーの希釈倍率や温度、金属中の不純物、パターン密度の影響なども考慮しなければならない。研磨する金属も成膜方法の違い、すなわちスパッタ法等のPVD(Physical Vapor Deposition:物理気相成長)や、CVD(Cheical Vapor Deposition:化学気相成長)、めっきによる違い、不純物濃度の差を議論することもある。そのため、実際のCMPスラリーや後洗浄液のpH-酸化還元電位図を用いて研磨する金属の腐食現象を議論することが望ましい。

## 04 | 腐食の評価方法

一般的に金属の腐食速度を評価する際は、LSV(Linear Sweep Voltammetry)の電気化学的手法によって評価することが多く、電極電位を掃引して電流密度の変化を計測することによって得られるターフェル・プロット(Tafel plot)を用いる<sup>5)</sup>。図3はCu-H<sub>2</sub>O系でのターフェル・プロットであり、深い溝になっている腐食電位より右の酸化反応域において、pH3の酸性液

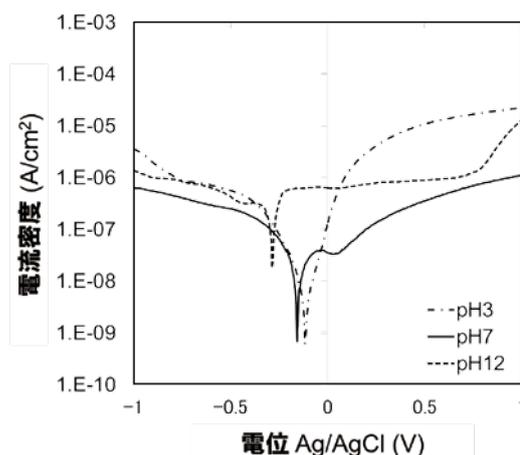


図3 Cu-H<sub>2</sub>O系でpHを3, 7, 12に変化させた場合のターフェル・プロット

中でCuの腐食速度が高くなる結果は図2のプールベ図と一致している。この方法は、実際のCMPプロセスで用いられるスラリーや金属を用いた腐食電流の電位依存性が得られるため、非常に実用的である。そのため、この手法を発展させて得られた実験データを上述のプールベ図と比較して、以下で議論したい。

図4は、我々が開発したCuスラリー(Cu-CMPの2<sup>nd</sup> step用のCuバリアスラリー)を用いて得られた三次元pH-酸化還元電位図である。この図はスラリーのpHを1.0から12.5まで0.5ず

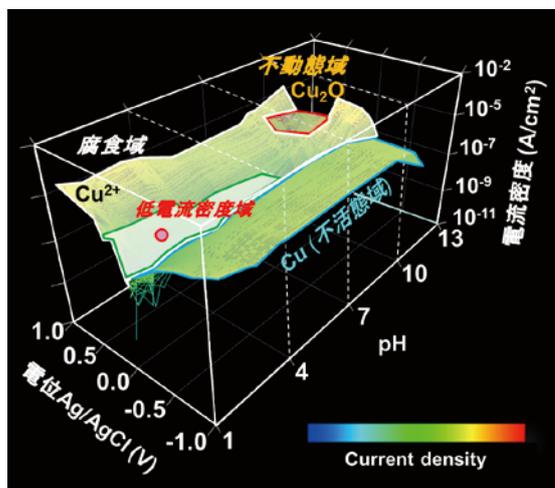


図4 CuバリアCMPスラリーを用いて作成した三次元pH-酸化還元電位図  
赤丸は我々が開発したCuスラリーのpH-酸化還元電位の点

つ変化させて得られた25枚のターフェル・プロットを重ねて作成したものである<sup>6)</sup>。深い溝になっている部分が腐食電位であり、それよりも右下(低電位側)の不動態領域では水素が発生す

る還元反応が起こっており、電流密度が高くて腐食は起こらない。腐食電位の左上(高電位側)の酸性側に低電流密度領域が存在し(白い領域)、今回実験に用いたCMPスラリー(pH3)の腐食電流は非常に低いことがわかる。これは図2のプールベ図とは異なる結果である。一方で、アルカリ領域に不動態領域が見られることはプールベ図と共通している。このように実験的に得られたpH-酸化還元電位図により、最適化されたCMPスラリーではアルカリ領域よりも、むしろ酸性領域でCuの腐食耐性があることがわかった。

同様の三次元pH-酸化還元電位図は、最先端ロジックデバイスのコンタクトプラグ形成に用いられるCo用CMPスラリーでも得られている<sup>6)</sup>。Coはプールベ図によると酸性域から中性域で(pHが8以下の領域で)腐食しやすいが<sup>4)</sup>、pHが6のCMPスラリーでも腐食を抑制することができることが明らかになった<sup>6)</sup>。

これらの結果から、実際の腐食速度はプールベ図とは異なることがわかった。これは、同じpHであってもCMPスラリーには腐食防止剤などの様々な添加剤が加えられているからである。したがって、図4のように実験的に得られたpH-酸化還元電位図は、CMPスラリーに含まれる様々な添加剤も電気化学的に評価されているので、実際のCMPプロセスで発生する腐食問題を予測するためには非常に有効な手段と考えられる。

## 05 | ガルバニック腐食

### 5-1 バリア金属の影響

電解液中で異なる種類の金属が接触するとガルバニック腐食が発生することがある。イオン化傾向の高い卑金属が陽極(アノード)になり腐食し(陽極酸化)、貴金属は陰極(カソード)となることで腐食は抑制される。これは異なる金属の接触界面で電池が形成されて、それぞれの電位が近づくことによって起こる<sup>7-9)</sup>。

Cu配線の開発初期においては、PVDでもCVDでも成膜可能なW系やTi系などの高融点金属がバリア金属として検討されたが、W系金属はガルバニック腐食が起こることから採用されなかった<sup>9),10)</sup>。その結果、現在ではめっきCu膜との相性の良さからTa/Nバリア金属が最も多く使われている。また、Ta/N膜はPVD以外での成膜が難しく、SiO<sub>2</sub>溝内の側壁被覆率が低いという課題がある。図5に示すようなCuとTa/Nのターフェル・プロット

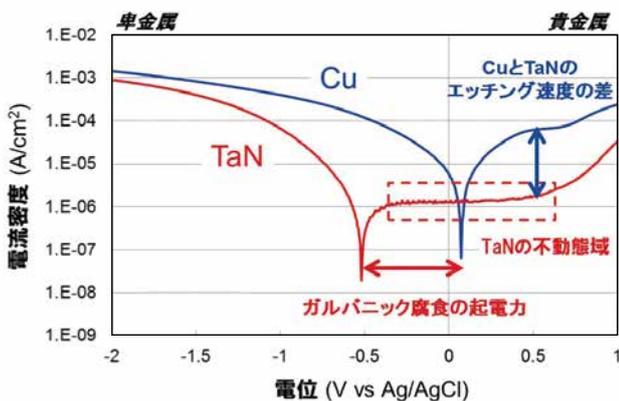


図5 CuとTa/N膜のガルバニック腐食を評価するためのターフェル・プロット。腐食電位差からガルバニック腐食の起こりやすさを評価することができる。

プロットを見ると、実はCuとTa/Nの間には大きな腐食電位差( $\Delta E_{corr}$ )があり、卑金属であるTa/Nがガルバニック腐食することになる。しかし実際には、Ta/N表面に保護膜が形成されてほとんど腐食電流が流れず、ガルバニック腐食は起こらないことがわかっていて。

これまでTa/Nバリア膜が15年間以上に渡って使われてきたが、先端デバイスでCu配線の幅が50nm以下になると、SiO<sub>2</sub>側壁の被覆率が低いPVD法ではバリア膜の膜厚が数nmとなり、Cuめっき膜の埋め込み不良が発生するようになった<sup>2),3)</sup>。そのため、Cuと親和性の良い下地膜が必要となり、Ru膜が選択肢の一つとなった。Ruの電気抵抗率は7.6 $\mu\Omega\text{cm}$ (273K)と低く、CuをRu上に(PVDシードCu層無しで)直接成膜することができるというメリットもあるが<sup>11-16)</sup>、Ruは化学反応性が低いために従来のCMPではほとんど研磨できないという問題があった。さらにCuとの間でガルバニック腐食が発生し<sup>7),16)</sup>、プロセスが非常に高価になるという問題もあった。その結果、10年以上に渡って研究・開発されてきたものの<sup>11-16)</sup>、現段階では実用化されていない。

### 5-2 ターフェル・プロットによる評価

Ruの次に候補となった金属はCoであった。図6のようにCoをTa/Nバリア金属の上に積層すると、Cuの埋め込み性を改善することはできるが、図7に示すようにCoはCuよりもイオン化傾向が大きいためにガルバニック腐食が発生する<sup>17)</sup>。Co-Cu間のガルバニック腐食を評価するためには、ターフェル・プロットによる腐食電位差( $\Delta E_{corr}$ )が広く使われてきた<sup>5)</sup>。しかし、我々の実験では、実際のCu配線のガルバニック腐食は $\Delta E_{corr}$ のみによって見積もることは難しいことがわかった。

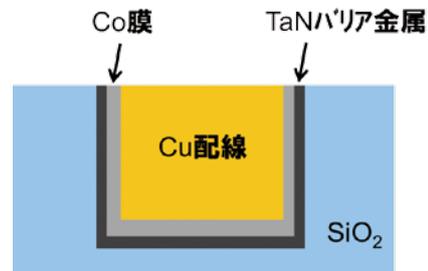


図6 Co接着層とTa/Nバリア層を用いたCu配線断面の模式図

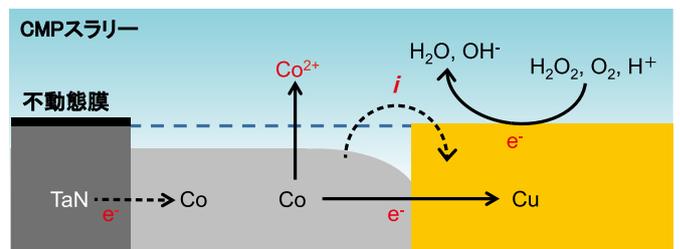


図7 Cu / Co / Ta/N界面で発生するガルバニック腐食のメカニズム

図8は、我々が開発した5種類のCMPスラリーの $\Delta E_{corr}$ とSEM (Scanning Electron Microscope: 走査電子顕微鏡) 写真の比較である。Co腐食を観察しやすくするため、スラリーの温度を60℃に上げて、5分間Cu配線を浸漬した後にガルバニック腐食の様子をSEM観察した。実験の結果、スラリーサンプル1、2、

3と5でCo腐食が観察され、スラリー4では腐食が見られなかった。スラリー1と3を比較すると、スラリー3の保護効果がスラリー1よりも良好である。この結果から、 $\Delta E_{corr}$ が小さいほどCo腐食が抑制できると考えられる。一方、スラリー3はスラリー2よりも $\Delta E_{corr}$ が小さいにもかかわらず、Co腐食はわずかに悪い結果となっている。さらにスラリー4と5の $\Delta E_{corr}$ はほとんど同等であるが、スラリー5では腐食が観察されている。これらの結果から、 $\Delta E_{corr}$ の評価でガルバニック腐食を予期することには限界があることが示唆される。

5-3 ナイキスト・プロットによる評価

ガルバニック腐食を評価する新たな指標として、金属 / CMPスラリー界面における電荷移動抵抗(Charge transfer resistance)を電気化学的に評価した<sup>18)</sup>。一般に電気二重層を有する金属 / CMPスラリー界面は、図9に示すような等価回路で表現することができる。 $R_{sol}$ はスラリーの溶液抵抗、 $C_{dl}$ は電気二重層容量、 $R_{ct}$ は電荷移動抵抗をそれぞれ表す。電荷移

動抵抗は腐食抵抗であり、この等価回路を交流インピーダンス法(Electrochemical Impedance Spectroscopy:EIS)に適用することによって得ることができる。図10はナイキスト・プロット(Nyquist plot)と呼ばれるもので、我々が開発した5種類のCMPスラリーとCo電極を用いて交流インピーダンス法により求めたものである。この半円の直径がCo / CMPスラリー界面における $R_{ct}$ に相当する。図10に見られるように、スラリー2と4の $R_{ct}$ は非常に大きく、Co腐食が発生したスラリー5の $R_{ct}$ は小さい。このように、スラリー4はスラリー5と比較して均一な保護膜がCo表面に形成されているものと考えられ、これが図8に示したような2種類のスラリーのCo腐食の差を引き起こしたものとと思われる。したがって、ガルバニック腐食を抑制するための重要な指標としては、Co / Cuの腐食電位差( $\Delta E_{corr}$ )をできるだけ小さくして起電力の発生を抑えることと、Co / CMPスラリー界面における電荷移動抵抗( $R_{ct}$ )を大きくして腐食電流を低減することの2つが重要であることが明らかになった。

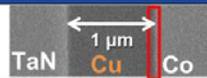
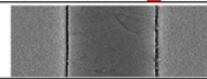
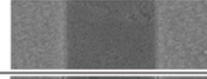
スラリー No.	Co/Cu間の $\Delta E_{corr}$ (mV)	Co/スラリー界面の $R_{ct}$ (k $\Omega$ )	Cu配線のスラリー浸漬後のSEM写真(60°C、5分) (L/S = 1/1 $\mu$ m)	Co腐食の状態
初期状態	-	-		-
1	300	5		×××
2	250	88		×
3	150	3		××
4	30	65		○
5	20	7		×

図8 Co-Cu間の腐食電位差 ( $\Delta E_{corr}$ ), Co / CMPスラリー界面における電荷移動抵抗 ( $R_{ct}$ ), 60°Cのスラリーに浸漬した後のCu配線のSEM写真とCo腐食の比較  
(×××:激しい腐食発生, ××:腐食発生, ×:わずかな腐食発生, - / ○:腐食無し)

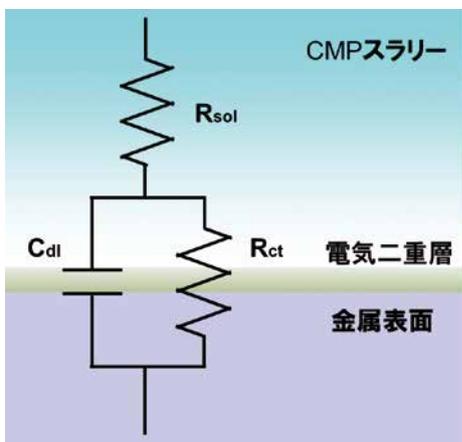


図9 金属 / CMPスラリー界面における腐食反応の等価回路図

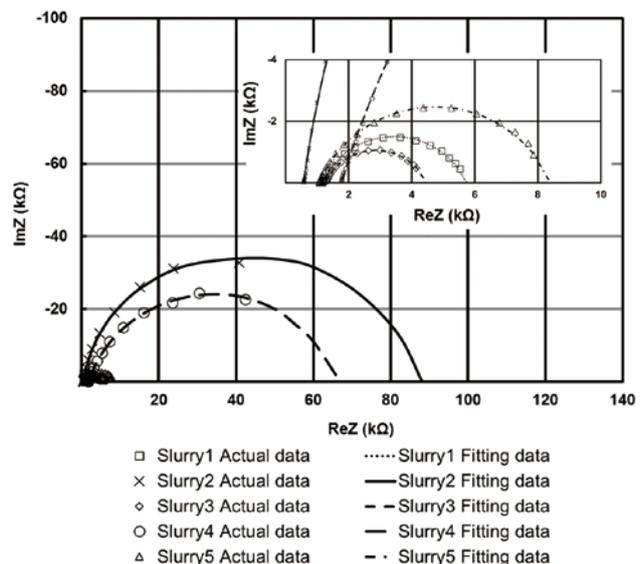


図10 Co / CMPスラリー界面で評価したナイキスト・プロット

## 06 | まとめ

半導体プロセスのメタルCMP技術の開発において、腐食制御は最も重要な技術の一つである。ここでは、我々が開発したCMPスラリーの三次元pH-酸化還元電位図を従来のプールベ図と比較しつつ、実際の量産プロセスにおけるCu腐食の起こりやすさを調べる新たな手法を紹介した。また、異種金属間で発生するガルバニック腐食に関しては、Cu / Coの腐食電位差( $\Delta E_{\text{corr}}$ )と、Co / CMPスラリー界面における電荷移動抵抗( $R_{\text{ct}}$ )が重要な評価指標であることを示した。

## 参考文献

- 1) S. Kondo, "Tutorial Text of Advanced Metallization Conference" (Tokyo, 2012-10-22, ADMETA).
- 2) M. He, X. Zhang, T. Nogami, X. Lin, J. Kelly, H. Kim, T. Spooner, D. Edelstein, L. Zhao, *J Electrochem Soc* **160**(12), D3040-D3044 (2013).
- 3) T. Nogami, M. He, X. Zhang, K. Tanwar, R. Patlolla, J. Kelly, D. Rath, M. Krishnan, X. Lin, O. Straten, H. Shobha, J. Li, A. Madan, P. Flaitz, C. Parks, C. K. Hu, C. Penny, A. Simon, T. Bolom, J. Maniscalco, D. Canaperi, T. Spooner, D. Edelstein, "Proc. IEEE 2013 International Interconnect Technology Conference", (Kyoto, 2013-6-13/15, IEEE) p.164.
- 4) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", (Pergamon Press, Oxford, 1966).
- 5) X. L. Zhang, Zh. H. Jiang, Zh. P. Yao, Y. Song, Zh. D. Wu, *Corros Sci*, **51**(3), 581-587 (2009).
- 6) Y. Ichige, M. Ouchi, K. Mishima, K. Haga, S. Kondo, "Proc. International Conference on Planarization/CMP Technology", (Chandler, 2015-9-30/10-2, ICPT) p.15.
- 7) K. Maruyama, M. Shiohara, K. Yamada, S. Kondo, S. Saito, *Jpn J Appl Phys* **48**(4S), 04C022 (2009).
- 8) D. Ernur, S. Kondo, D. Shamiryan, K. Maex, *Microelectronics Engineering*, **64**(1-4), 117-124 (2002).
- 9) S. Kondo, N. Sakuma, Y. Homma, N. Ohashi, *Jpn J Appl Phys* **39**(Part 1, 11), 6216 (2000).
- 10) K. Namba, T. Ishigami, M. Enomoto, S. Kondo, H. Shinriki, D. Jeong, A. Shimizu, N. Saitoh, W-M. Li, S. Yamamoto, T. Kawasaki, T. Nakada, N. Kobayashi, "Proceedings of Advanced Metallization Conference", (Tokyo, 2006-9-26/27, ADMETA) p.22.
- 11) N. Nakamura, N. Oda, E. Soda, H. Aoyama, Y. Tanaka, D. Kawamura, N. Hosoi, Y. Takigawa, M. Shiohara, S. Kondo, I. Mori, S. Saito, *Jpn J Appl Phys* **50**(2R), 026504 (2011).
- 12) N. Nakamura, N. Oda, E. Soda, N. Hosoi, A. Gawase, H. Aoyama, Y. Tanaka, D. Kawamura, S. Chikaki, M. Shiohara, N. Tarumi, S. Kondo, I. Mori, S. Saito, "Proc. IEEE International Electron Devices Meeting", (Baltimore, 2009-12-7/9, IEEE) S36-2.
- 13) N. Nakamura, Y. Takigawa, E. Soda, N. Hosoi, Y. Tarumi, H. Aoyama, Y. Tanaka, D. Kawamura, S. Ogawa, N. Oda, S. Kondo, I. Mori, S. Saito, "Proc. International Interconnect Technology Conference", (Sapporo, 2009-6-1/3, IEEE) p.14.
- 14) N. Tarumi, N. Oda, S. Kondo, S. Ogawa, "Proc. International Interconnect Technology Conference", (Sapporo, 2009-6-1/3, IEEE) p.203.
- 15) K. Namba, T. Ishigami, M. Enomoto, S. Kondo, H. Shinriki, D. Jeong, A. Shimizu, N. Saitoh, W-M. Li, S. Yamamoto, T. Kawasaki, T. Nakada, N. Kobayashi, "Proceedings of Advanced Metallization Conference", (Tokyo, 2006-9-26/27, ADMETA) p.39.
- 16) M. Shiohara, K. Maruyama, M. Abe, M. Imai, K. Namba, N. Tarumi, Y. Hara, K. Matsumura, V. Brusica, C. Thompson, P. Feeney, J. Dirksen, K. Nicholson, S. Kondo, S. Ogawa, S. Saito, "Proc. Advanced Metallization Conference", (Tokyo, 2007-10-22/24, ADMETA) p.18.
- 17) H-S. Lu, X. Zeng, J-X. Wang, F. Chen, X-P. Qu, *J Electrochem Soc* **159**(9), C383-C387 (2012).
- 18) R. P. Venkatesh, B-J. Cho, S. Ramanathan, J-G. Park, *J Electrochem Soc* **159**(11), C447-C452 (2012).

# 有機残渣除去性を改善した 新規なアルカリ性Cu-CMP後洗浄液

Novel alkaline type post Cu-CMP cleaning solution  
to improve a removal performance for organic residues

関東化学株式会社 技術・開発本部 中央研究所 第四研究室 室長 **大和田 拓央**  
Takuo Owada (Group Manager)  
Central Research Laboratory, Technology & Development Division, Kanto Chemical Co., Inc.



## キーワード

CMP後洗浄、有機残渣、ガルバニック腐食、Coバリアメタル

## 01 | はじめに

半導体デバイスの高性能化および高集積化に伴い、配線やトランジスターの線幅や間隔を縮小する微細化が進められている。2017年現在、最新デバイスのプロセスノードはロジックで10nm、NAND型フラッシュメモリーで14nmとなっており、2019年にはロジックの5nm品の製造が計画されている。また、基板上に形成された各トランジスターを接続する配線の多層化も進んでおり、10nmのロジックの配線層数は10層以上となっており、今後も増加傾向にある。

先端の半導体デバイスは、250～180nmのプロセスノードより導入されたCu配線が用いられている。Cu配線は、絶縁膜上に形成した配線の形成予定部分の溝および穴に、Cuと絶縁膜との密着性向上およびCuの絶縁膜中への拡散防止を目的としたバリアメタルとCuを順次埋め込むダマシン法により形成される。その際に、不要な部分のバリアメタルおよびCuの除去と各配線層の平坦化に化学的機械研磨(CMP)が用いられる。従来、バリアメタルはスパッタ法により成膜されるTa系材料やTi系材料が用いられてきたが、微細な配線溝への埋め込み性が不十分であり、また微細化によりCuよりも抵抗の高いバリアメタルの断面積比率が上昇しているため、微細パターンに緻密な薄膜が形成でき、より低抵抗な材料が求められている。そのため、Co、Ru、Mn、Mg系材料を用いた研究が行われているが、化学的気相蒸着(CVD)法で緻密な膜が形成でき、加工が容易なCoがロジックの14、16nm品では実用的な材料として採用されている<sup>1)</sup>。

CMPは、砥粒や各種添加剤を含有したスラリーを用いてウェーハ表面を研磨するプロセスであり、CMP後のウェーハ表面には砥粒、研磨屑、スラリー中の添加剤と研磨対象物が反応した生成物および金属不純物等が残留する。これらの汚染は、デバイスの動作特性、歩留まりおよび信頼性に多大な影響を与えるため、CMP後に適切な洗浄を行うことが大変重要となる。また、同時に洗浄時にはウェーハ表面に露出する各種材料にダメージを与えてはならず、特に新規バリアメタルとして導入されたCoは、Cuと比較して卑金属であり、洗浄液中のCuとCoと

の電位差によるCoのガルバニック腐食を抑制することが必須である<sup>2)</sup>。

本稿では、現在Cu-CMP後洗浄プロセスでの最も大きな課題である、CMP後にウェーハ表面に残留する有機残渣除去性改善を目的として、アルカリ性水溶液中での各種錯化剤の効果を調査した結果について報告する。さらに、これらの結果に基づき設計したCoバリアメタルに対応した新規アルカリ性CMP後洗浄液の特性についても紹介する。

## 02 | Cu-CMP後洗浄技術

### 2-1 Cu-CMP後のウェーハ表面に残留する汚染物

CMP後のウェーハ表面は、他の半導体製造プロセスでは見られないような各種汚染物がウェーハ表面に残留する。図1にCu-CMP後のウェーハ表面の汚染物を示す。この中で、パー

CMP後の基板表面

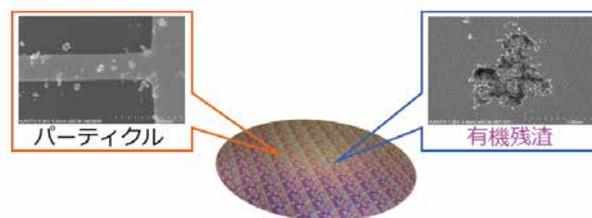


図1 Cu-CMP後のウェーハ表面の汚染物

ティクルはスラリー中の砥粒(主にSiO<sub>2</sub>)や研磨パッドの破片、金属不純物は主に絶縁膜表面に残留したCu酸化物、有機残渣はスラリー中のCu防食剤とCuが研磨中に生じる圧力や熱により化学的に反応した生成物に起因する。Cu-CMPプロセスは、Cu研磨、バリアメタル研磨を順次行うが、バリアメタル研磨時には露出しているCuの溶解を抑制しなければならず、一般的にバリアメタルスラリーにはCuの防食剤が含まれている。この防食剤とは、Cuに対して強く錯形成し、表面に疎水性の不動態皮膜を形成する1,2,3-ベンゾトリアゾール(BTA)のようなヘテロ

芳香環化合物が用いられる。図2にCu-BTA-水系のプルベ線図を示す。これは、Cu-BTA錯体はpH2~10の領域で安定に存在することを示している。CMPにより形成された有機残渣は、研磨時の加圧および加熱条件下での重合により、モノマーのCu-BTA錯体よりも分子量が大きく溶解性が低いことが指摘されている<sup>3)</sup>。

これらの汚染物がウェーハ表面に残留した場合、デバイス特性に悪影響を与えるため、洗浄によって清浄な表面を形成することが大変重要である。

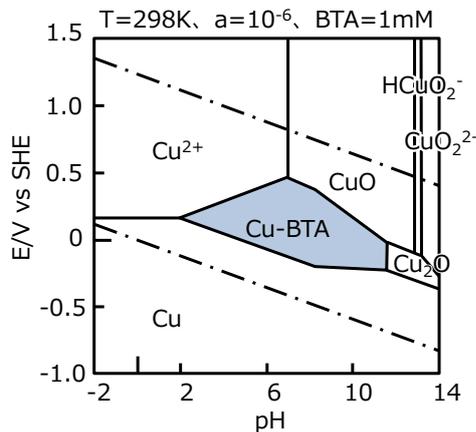


図2 Cu-BTA-水系のプルベ線図

## 2-2 Cu-CMP後洗浄液に求められる特性と従来組成の問題点

前記各種汚染物を除去するための洗浄液には、下記の特性が求められる。

- ① ウェーハ表面に残留した各種汚染(パーティクル、金属不純物、有機残渣)の除去
- ② ウェーハ表面の各種材料(Cu、バリアメタル(Co)、絶縁膜(SiO<sub>2</sub>))に対するダメージの抑制
- ③ 防食皮膜(Cu<sub>2</sub>O、有機膜)の形成による処理後のCu表面の不均一な酸化の抑制

これらの汚染物は、通常CMP装置に付帯したブラシスクラブ洗浄チャンパー内で洗浄される。主にポリビニルアルコール(PVA)製のブラシが用いられ、ブラシによる物理的作用と洗浄液による化学的作用を組み合わせることにより、目的の洗浄性能を達成する<sup>4)</sup>。洗浄時間は、1チャンパーあたり30sec.前後とされ、量産ラインでは通常複数のチャンパーを備えたCMP装置が用いられている。

当初Cu-CMP後洗浄液は、既に導入されていたW-CMPプロセスで実績があった酸性洗浄液が用いられた。酸性洗浄液が使用された背景は、初期のW-CMPプロセスではWの酸化剤としてスラリー中にFe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>またはFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を含有しており、W-CMP後のWにダメージなくウェーハ表面のFeイオン等の金属不純物を除去することが求められたためである。金属除去効果を発現させるために、洗浄液には酸性領域で金属イオンとキレート作用を有するしゅう酸やくえん酸等の多価カルボン酸とアミノカルボン酸やアミノホスホン酸等のキレート剤を含有した組成が開発された<sup>5)</sup>。続いてウェーハ表面に付着したパーティクルを脱離、分散させることを目的として界面活性剤を添

加した組成が市場に広まった。しかしながら、これらのW-CMP後洗浄液の改良品として開発された酸性のCu-CMP後洗浄液は、Cu配線パターンの微細化が進むにつれて、以下の課題が指摘されるようになった。

- ① パーティクル除去性が不十分
- ② Cuのダメージの低減が困難
- ③ 処理後のCu表面の不均一な酸化による表面ラフネスが増大、さらにパターン間にデンドライト(樹枝状晶)が生成

特に③については酸性組成特有の現象であり、表面ラフネスの増大は洗浄処理後に表面のCu酸化物が除去され露出した活性の高い0価の金属Cuが大気中の酸素や水分と反応した時に発生するものと考えられる。そのため、洗浄後一定期間放置したCu表面は、CuとCuOが混在した状態であり、最終的にはCuOとなるが不均一な酸化反応のため表面ラフネスが増大するものと推測する。また、その際に絶縁膜表面にしゅう酸等の洗浄液成分やCu汚染が残留した場合、絶縁膜上にデンドライトが発生し、配線間のリークパスの要因となることが指摘されている<sup>6)</sup>。そのため、ロジックでは45nm前後で酸性組成の適用が限界に達し、新たな洗浄液のニーズが高まった。

## 03 | 新規アルカリ性 Cu-CMP後洗浄液の開発

これら課題を克服するために、洗浄液メーカー各社は中性～アルカリ性組成の開発に注力し、2017年現在先端プロセスのCu-CMP後洗浄は、ほぼアルカリ性組成が使用されている。ただし、アルカリ性組成でも以下のような新たな課題が生じており、組成の改良は継続して行われている。

- ① 各種汚染物(有機残渣、Cu由来の金属不純物、微小パーティクル)除去性が不十分
- ② 上記汚染物の除去性を高めるとCoのガルバニック腐食の完全な抑制が困難

そのため、当社では独自性のある新規な組成を目指して、各種汚染物に対して液性や含有成分がどのように作用するかを単純な系で調査を行い、各々の効果を確認した上で各成分の組成最適化を実施した。以降は、それらの結果について示す。

### 3-1 pHの最適化

図3にスラリーの砥粒として使用されるSiO<sub>2</sub>粒子のゼータ電位におけるpH依存性を示す。ゼータ電位は、図4のような概念図で示される<sup>7)</sup>。イオンを含む液体中に存在する粒子等の固相の帯電の影響により、固相表面周辺には電氣的に中性に保とうとして逆のイオンが強く引き寄せられ、固相表面には固定層が形成される。さらに、固定層の外側の領域では固体表面近傍からの距離が遠ざかるにつれて、イオン濃度が低下し、同時に固相と同符号のイオン濃度が上昇している拡散電気二重層が形成される。固相がブラウン運動等で移動した際に、固相の荷電が影響をおよぼす限界部分がすべり面と呼ばれ、固相表面より十分離れた電氣的に中性な領域の電位をゼロとした時のすべ

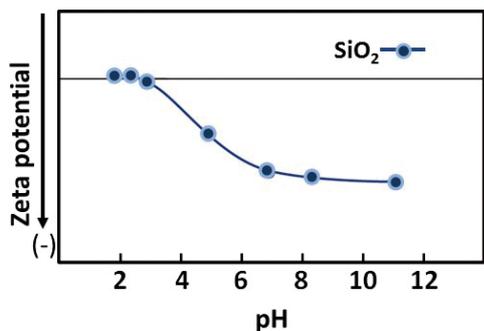


図3 SiO<sub>2</sub>粒子のゼータ電位におけるpH依存性

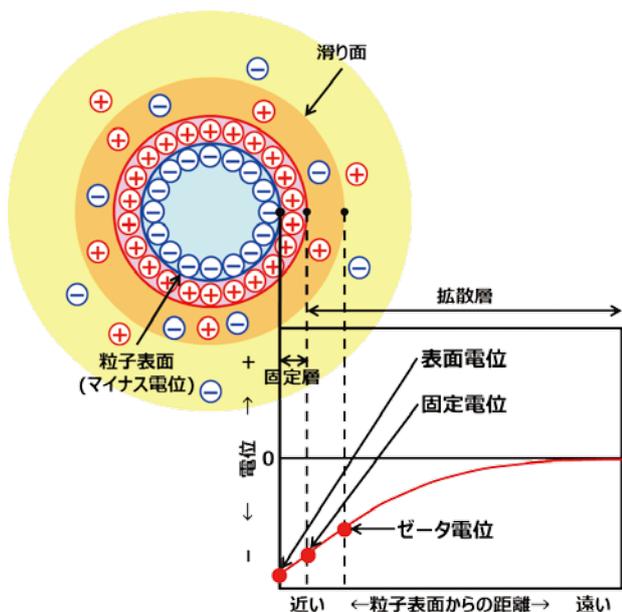


図4 ゼータ電位の概念図

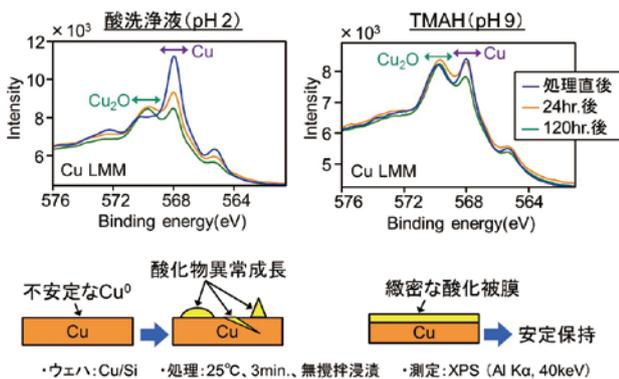


図5 pHの異なる水溶液処理後のCu表面のXPSスペクトルおよびCu表面模式図

り面との電位差をゼータ電位と定義している。固相が微粒子の場合、ゼータ電位の絶対値が大きいと粒子間の反発力が強くなり粒子の安定性は高くなる。逆に小さいと粒子は凝集しやすくなる。図3より、SiO<sub>2</sub>のゼータ電位はpHの上昇に伴い、マイナス電位が大きくなることからわかる。そのため、アルカリ性領域では、SiO<sub>2</sub>粒子同士や粒子と絶縁膜間の静電的な反発力が高くなり、スラリーの砥粒由来のパーティクルの除去に有利に働く。

続いて、図5にpHの異なる2種の水溶液で処理を行い、その後大気中で放置したCu表面のX線光電子分光分析結果(Cu

LMMオーグեսペクトル)を示す。これより、酸性組成(pH2)は処理直後に比率の高かった金属Cuが放置時間の経過に伴い減少し、表面酸化が進行していることがわかる。一方、アルカリ性組成(pH9)では処理直後より表面に一定割合のCu<sub>2</sub>Oが存在し、放置時間が経過しても酸性組成と比較して表面の化学結合状態変化が小さいことが確認できる。

また、図6に水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液によるCuのエッチングレート(E/R)および有機残渣のモデル化合物であるCu-BTA錯体除去性のpH依存性を示す。Cu-

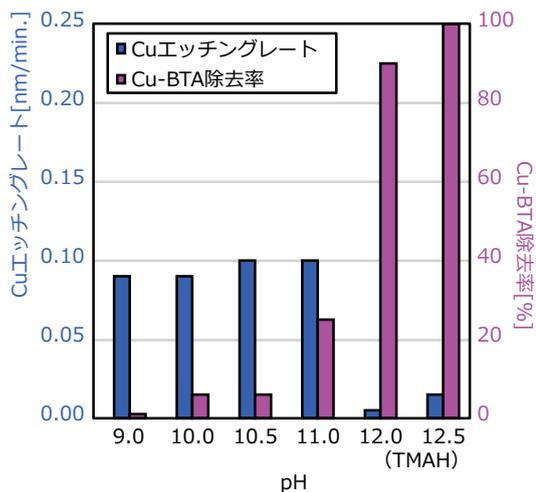


図6 TMAH水溶液によるCuのエッチングレートおよびCu-BTA錯体除去性のpH依存性

BTA錯体除去性の評価は、BTA水溶液(10mM、pH 8.0)浸漬により表面にCu-BTA錯体で被覆されたCuブランクウェーハを用いて、各組成中に攪拌浸漬処理(30℃、1min.)、Cu-BTA錯体とは反応せずCuのみを溶解する腐食液中に浸漬処理を行い、腐食液中のCu濃度の測定により定量的に行った。これより、pH 9.0以上の領域ではpHの上昇に伴い、CuのE/Rの低下およびCu-BTA錯体除去性の向上が認められた。これは、前述のCu-BTA-水系のプルベ線図より、高pH領域ではCu-BTA錯体の安定性が低下し、重合が進んだCu-BTA錯体の低分子化が進行したものと推測する。

しかし、強アルカリ性領域では表面に形成されたCuOの溶解進行や低誘電率(Low-k)層間絶縁膜の加水分解による誘電率増大が懸念されるため、最適pHは、11.0~12.0と判断した。ただし、パーティクル除去性等は、洗浄液組成物とスラリーとの相性に依存する 경우가多く、その都度最適pHが異なる。さらに、ユーザーの製造ラインの安全管理規程の観点からは、出来る限り中性に近い組成が望ましい。

### 3-2 有機残渣除去成分の探索

高pH領域での有機残渣の低分子化のみでは、十分な有機残渣除去性が得られない。そのため、BTAよりもCuと錯形成能が高く、Cu-BTA錯体との配位子交換による溶解性の高い新たな錯体形成が可能な化合物を添加することにより、さらなる除去性向上を試みた。検討の結果、含窒素五員環化合物の添加が有機残渣除去性に高い効果を示すことを見出した<sup>8)</sup>。含窒素五員環化合物は、イミダゾール、ピラゾールに加えて塩基性アミ

ノ酸のL-ヒスチジン(His)が代表的である。図7にCu-BTA-His-水系のプルベ線図およびpH>10でのCu-His錯体構造例<sup>9)</sup>を示す。これより、Cu-L-His錯体は、Cu-BTAより広いpH範囲で安定な錯体を形成し、pH>10では2分子配位することがわかる。

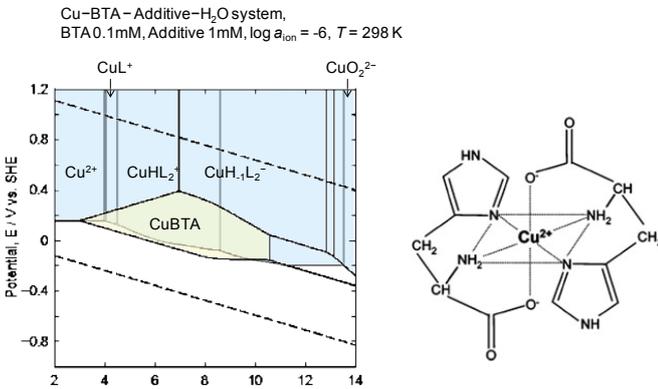


図7 Cu-BTA-His-水系のプルベ線図およびCu-His錯体構造例(>pH10)

しかしながら、His含有組成はCoバリアメタルが使用される先端のロジックデバイスでは適用できない。図8にHis水溶液(pH11.0~12.0)のHis濃度に対するCuおよびCoのE/R変化を示す。図9にCo-水系のプルベ線図およびCo-His錯体構造例<sup>10)</sup>。通常CoはpH8.5~13.0付近では不動態層が形成される領域のためCoの溶解が生じにくい。Hisが錯化剤と

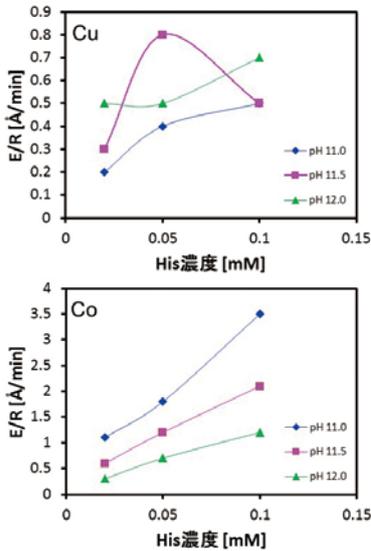


図8 His水溶液(pH 11.0~12.0)のHis濃度に対するCuおよびCoのE/R変化

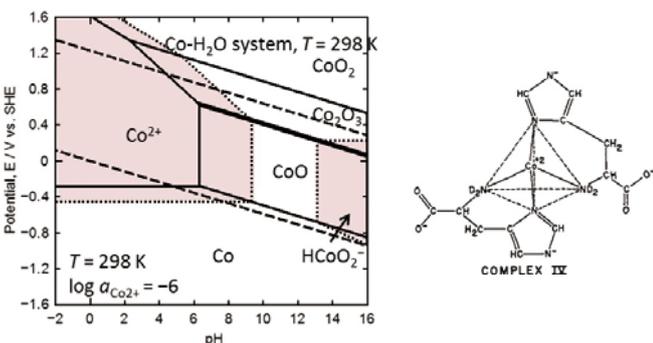
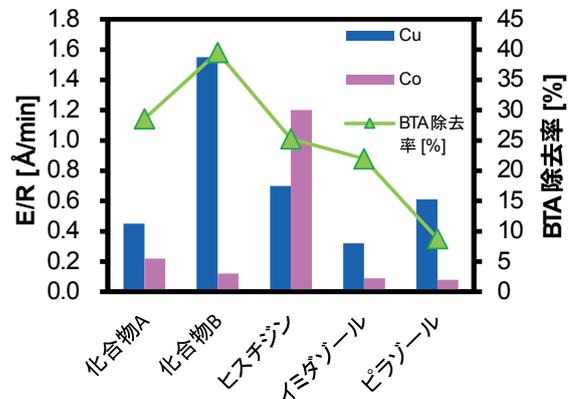


図9 Co-水系のプルベ線図およびCo-His錯体構造例

して作用し、溶解反応が進むものと考えた。CoのHis濃度に対する溶解性は、Cuと異なる挙動を示すが、これは形成される錯体構造が異なるためと推測した。示された構造例より、Co-His錯体はCuと同様に2分子配位だが、Hisのカルボキシル基と配位結合を持たないモデルが提示されており(ただしアミノ基の水素が重水素)、Cuとは錯体形成挙動や錯体の水溶性等が異なる可能性がある。これらの結果より、有機残渣除去性とCoへのダメージ抑制を両立させるためには、よりpHが高いほうが有利だが、多くのデバイスメーカーの要求事項であるCoのE/R: 1 Å/min. ↓の達成が困難であることが確認された。

そのため、Hisの代替成分の探索を行った。Hisによる有機残渣除去は、有機残渣中のCuがイミダゾール環等の含窒素芳香族部位との配位子交換によるものであり、Coの溶解は側鎖のアミノ基との配位により生じると想定した。検討の結果、調査化合物はアミノ基を持たない含窒素芳香族化合物を選定した。図10に各種化合物水溶液(0.5mM, pH 12.0)でのCu, CoのE/R、有機残渣除去性およびCu粒子のゼータ電位を示す。これよ



	E/R [Å/min]		BTA除去率 [%]	ゼータ電位 [mV]
	Cu	Co		
化合物A	0.45	0.22	29	-76
化合物B	1.55	0.12	40	-71
ヒスチジン	0.7	1.2	25	-73
イミダゾール	0.32	0.09	22	-62
ピラゾール	0.61	0.08	9	-62

図10 各種化合物水溶液(0.1mM, pH 12.0)のCu, CoのE/Rおよび有機残渣除去性

り、側鎖を持たないイミダゾール、ピラゾールおよびアミノ基以外の官能基を持つそれらの誘導体は、概ねCoのE/Rが低いことが確認され、含窒素芳香族化合物のアミノ基が配位子としてCoと錯化している可能性が高いと推測した。一方、Cu-BTA錯体除去性は、含窒素芳香族化合物のアミノ基の有無と相関がなく、化合物AおよびBがHisよりも高い除去性を示した。これらの化合物は、BTAと比較して構造内に疎水部位が少なく、配位子交換により形成された新たなCuとの錯体の溶解性が高いため、優れたCu-BTA錯体除去性を示すと考えた。さらに、化合物AおよびBは、他の化合物水溶液と比較して、Cu粒子のゼータ電位が大きく、静電的な反発力を利用したパーティクル除去性向上も期待できることが確認された。

図11にこれらの検討結果をもとに想定したCu表面上に付着した有機残渣の除去メカニズムを示す。これより、最適なpHおよび錯化剤を選択することにより、主にCu-BTA錯体と想定される有機残渣の低分子化、配位子交換による溶解性の向上、下

地CuのスライトエッチングによるリフトオフおよびCu表面のゼータ電位制御等の複数の特性を利用していることがわかる。

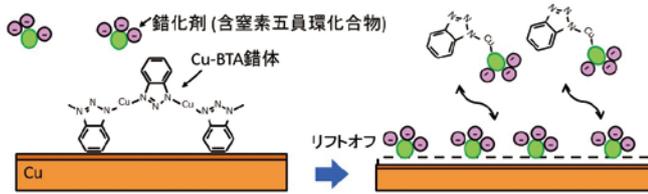


図11 想定されるCu-BTA錯体除去のメカニズム模式図

### 3-3 Cuとの接触によるCoのガルバニック腐食抑制

前述での検討では、CuとCo各々単独の含窒素化合物との反応性を調査したが、実プロセスで洗浄対象となるパターンは、Cuと接触したCoが露出しており、洗浄中にCoのガルバニック腐食が懸念される。ガルバニック腐食とは、異種金属が電解質溶液を介して電気回路が形成されたとき、両者の腐食電位の違いのため、より卑な電位の金属の腐食が促進される現象を指す。図12はCu配線のCoのガルバニック腐食の断面模式図であり、Cuに対して卑なCoが洗浄液中でアノード酸化による溶解が進行することを示している。

ガルバニック腐食発生を予測する手段としては、主に電気化学分析が用いられる。電気化学分析で得られる物理量は、電位、電流および抵抗であり、それぞれ電気化学反応の駆動力、反応速度、反応の起こりにくさの指標となる。図13にCuおよびCoを作用極とした化合物A水溶液 (pH12.0、キレート剤含有) の線形掃引ボルタメトリー (Linear Sweep Voltammetry)

測定結果および各作用極の開放回路電位 (Open Circuit Potential: OCP) を示す。溶液中のOCPが大きいほど、2種の金属が接触した際に、局部電池効果による卑な金属のガルバニック腐食が発生する可能性が高くなる。これより、化合物A水溶液 (添加剤なし) では、CuのOCPがCoよりも貴だが、Cuに対してのみ錯化作用を持つ添加剤を用いることによりCuのOCPが卑にシフトし、CoのOCPがCuよりも貴となった。これより、本系ではCoと接触した界面ではCuの溶解が促進されることが予測され、Coのガルバニック腐食の抑制が可能となる。Cuの溶解はある程度進むこととなるが、実プロセスではバリアメタルのCoに対してCuの露出面積は圧倒的に大きいため、酸化反応が平均化され、膜減り量としてはそれほど大きくならない。

## 04 | 当社製Cu-CMP後洗浄液「CMP-B200シリーズ」

前述の基礎検討の知見を活用し、各成分の組み合わせおよび含量を最適化し、最終組成を決定した。しかし、詳細なプロセスおよび要求事項はユーザー毎に異なるため、B200シリーズとして複数の製品をラインナップしている。表1に代表的な製品の組成 (CMP-B216) を示した。有機残渣除去性に寄与する成分を複数含有し、塩基でpHを調整している。塩基は、急性毒性が高く近年使用の制限が進められているTMAHを使用しないこととした。通常CMP後洗浄液は、CMP装置に設置された供給装置内で所定倍率に希釈して使用するが、CMP-B200シリーズは、推奨希釈倍率が100倍であり製品購入量を少なくできるため、使用時のプロセスコストの抑制と同時に輸送コストやエネルギーの削減も可能となる。

#### Expected reaction

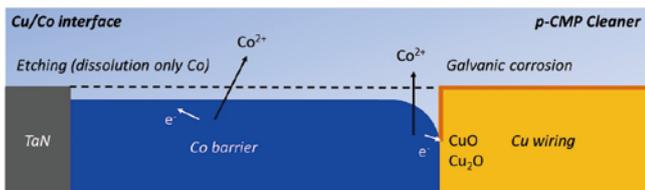
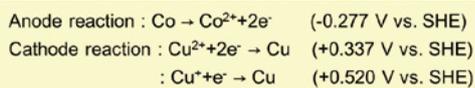
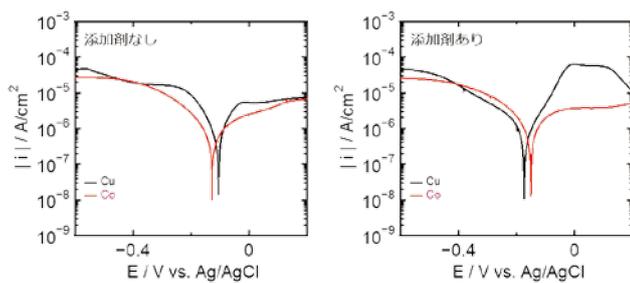


図12 Cu配線のCo腐食の断面模式図

表1 CMP-B216の組成

	効果	成分
塩基	・pH調整	アルカリ(非TMAH)
添加剤A	・金属不純物除去 ・Cu表面ゼータ電位制御	キレート剤等
添加剤B	・有機残渣除去	含窒素五員環化合物等
pH	・Co腐食抑制 ・パーティクル、有機残渣除去	11.4



	OCP [mV vs. Ag/AgCl]		電位差 (Cu-Co) [mV]
	Cu	Co	
添加剤なし	-105	-127	22
添加剤あり	-174	-151	-23

図13 CuおよびCoを作用極とした際の化合物A水溶液のLSV測定結果

図14にCMP-B216によるCMP (Cu-CMP→Coバリアメタル-CMP)後のCuブランケットウェーハの洗浄評価結果(ブラシスクラブ, 60sec.)、図15にCMP-B216による洗浄前後のCoバリアメタルCu配線表面のSEM像を示した。これより、CMP-B216は良好な洗浄性を有し、酸性水溶液処理後に見られるようなCoのガルバニック腐食を抑制できることが確認された。また、図16にCMP-B216処理前後のBTAが付着したCuブランケットウェーハ表面のXPSスペクトル(N1s)を示す。これより、BTA処理後にはBTA由来のN1sピークが現れ、CMP-B216処理後はピーク高さが減少することを確認した。このことからCMP-B216は、高いCu-BTA錯体除去性を有することを実証できた。

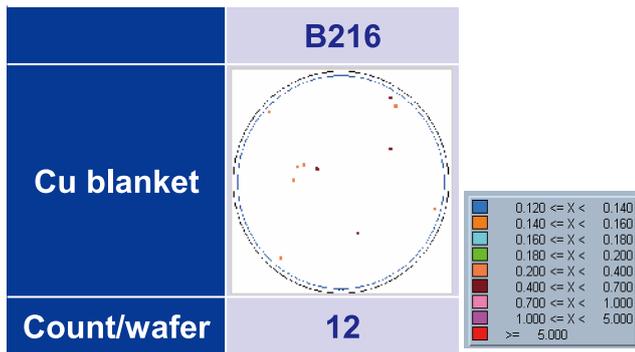


図14 CMP-B216によるCuブランケットウェーハの洗浄性評価結果(ブラシスクラブ, 60sec.)

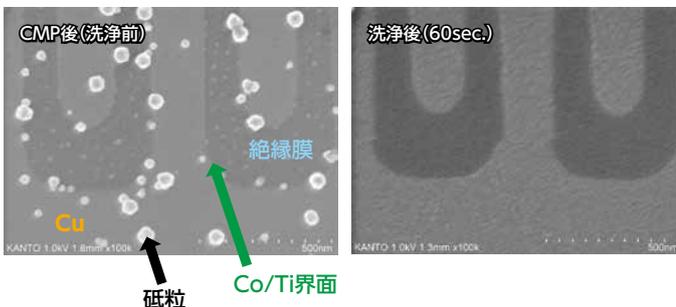


図15 CMP-B216処理前後のCoバリアメタルCu配線パターンのSEM像

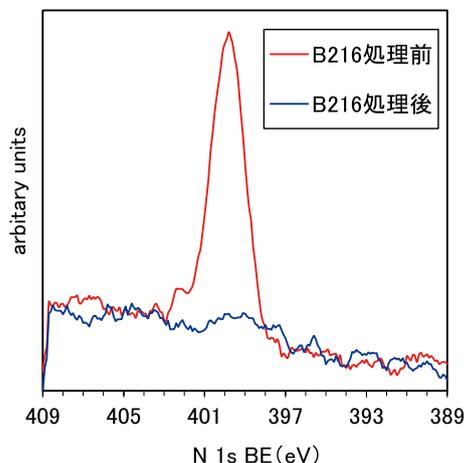


図16 CMP-B216処理前後のBTA付着CuブランケットウェーハのXPSスペクトル(N1s)

## 05 | まとめ

現在、先端の半導体製造プロセスで課題となっているCu-CMP後洗浄時の有機残渣除去不足やCu配線界面のCoバリアメタルのガルバニック腐食抑制の改善を目的として、アルカリ性中での各種錯化剤の作用を調査した。その結果、pHの最適化と新規含窒素芳香族化合物の添加により、Coの溶解性を増大させずに有機残渣除去性を向上できることを確認した。さらに、Cuの開放回路電位を制御する化合物の添加により、Coのガルバニック腐食抑制も実現できた。

これらの知見を活用することにより、先端のCu-CMP後洗浄プロセスに適合した製品開発に有用であることを示した。

### 参考文献

- 1) T. Nogami, M. He, X. Zhang, K. Tanwar, R. Patlolla, J. Kelly, D. Rath, M. Krishnan, X. Lin, O. Straten, H. Shobha, J. Li, A. Madan, P. Flaitz, C. Parks, C. K. Hu, C. Penny, A. Simon, T. Bolom, J. Maniscalco, D. Canaperi, T. Spooner, D. Edelstein, "Proc. IEEE 2013 International Interconnect Technology Conference", (Kyoto, 2013-6-13/15, IEEE) p.164.
- 2) M. Zhong, S. S. Venkataraman, Y. Lan, Y. Li, D. A. Shipp, *J Electrochem Soc* **161**(3), C138-C144 (2014).
- 3) R. P. Venkatesh, B. J. Cho, S. Ramanathan, J.-G. Park, *J Electrochem Soc* **159**(11), C447-C452 (2012).
- 4) H. Cho, Y. Kim, H. Lee, S. Joo, H. Jeong, *Solid State Phenomena* **145-146**, 367-370 (2009).
- 5) 青木 秀充, 山崎進也, 応用物理, **68**(11), 1267-1270 (1999).
- 6) C. Gabrielli, L. Beitone, C. Mace, E. Ostermann, H. Perrot, *J Electrochem Soc* **154**(5), H393-H399 (2007).
- 7) イビデンエンジニアリング株式会社, 分析・解析事例 ゼータ電位, <http://www.ibieng.co.jp/analysis-solution/g0035/> (参照 2017-4-17).
- 8) K. Fukaya, K. Morita, C. Horike, T. Owada, M. Kato, "International Conference on Planarization/CMP Technology", (Hsinchu, 2013-10-30/11-1, ICPT) p.228-231.
- 9) J. G. Mesu, T. Visser, F. Soulimani, E. E. van Faassen, P. de Peinder, A. M. Beale, B. M. Weckhuysen, *Inorg Chem* **45**(5), 1960-1971 (2006).
- 10) C.C. McDonald, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **85**(23), 3736-3742 (1963).



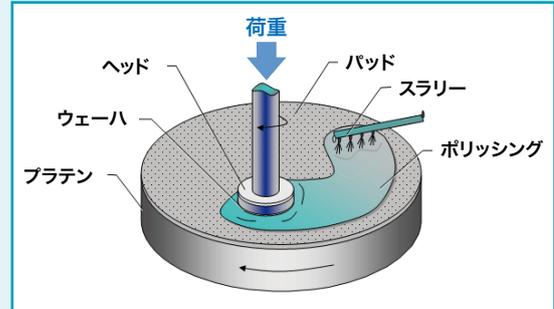
## キーワード解説

### ミニマルファブ

現在のデバイス製造に必要な大規模工場(メガファブ)に対して、多品種少量生産に特化した超小型製造システムがミニマルファブである。人サイズの同じ外観に標準化された小型製造装置に半導体製造一工程ごとの機能を詰め込み、これらを複数台連結することでデバイスチップを生産する。投資額と電力消費をメガファブの1/1,000にすることを目指している。

### CMP

化学機械平坦化(Chemical Mechanical Planarization)もしくは、化学機械研磨(Chemical Mechanical Polishing)の略。研磨液(スラリー)に含まれている砥粒の機械的作用と、薬液の化学的作用の相乗効果により、ウェーハ表面を平坦化する技術。研磨後のウェーハ表面には、砥粒、研磨屑、有機残渣、金属不純物などが残留するため、CMP後は専用の薬液などで適切な洗浄を行う必要がある。



### スラリー

CMPに使用される研磨液。SiO<sub>2</sub>やCeO<sub>2</sub>などの研磨砥粒、pH調整剤、酸化剤、防食剤などを含む。

### ガルバニック腐食

異なる金属が溶液中で接触すると局部電池が形成され、電位がより卑な(イオン化傾向が高い)金属で腐食が進行し、もう一方の金属は腐食が抑制される。この異種金属接触腐食をガルバニック腐食と言う。

# 関東化学のCMP後洗浄液

製品名称	適応プロセス	洗浄対象
CMP-M200シリーズ	W-CMP	パーティクル、有機残渣、金属不純物
CMP-B200シリーズ	Cu-CMP Co-CMP	パーティクル、有機残渣、金属不純物
CMP-B300シリーズ	STI-CMP ILD-CMP	パーティクル、金属不純物

## 特徴

各種汚染物に対する洗浄性が高い

基板表面の各種材料へのダメージが小さい

希釈して使用が出来るため、プロセスコストの低減が可能

※無断転載および複製を禁じます。



関東化学株式会社

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

室町東三井ビルディング

電話(03)6214-1090 FAX(03)3241-1047

HP <http://www.kanto.co.jp/times/>

E-mail : [chemiti-info@gms.kanto.co.jp](mailto:chemiti-info@gms.kanto.co.jp) 編集責任者：猪瀬真人

平成 29 年 7 月発行