

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¹⁾。

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²⁾。

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

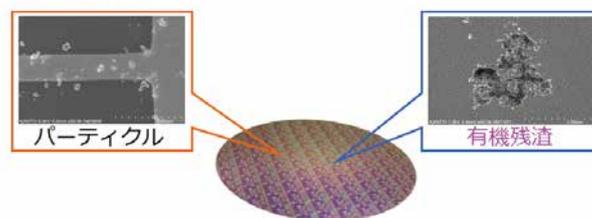


図1 Cu-CMP後のウェーハ表面の汚染物

ティクルはスラリー中の砥粒(主にSiO₂)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³⁾。

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。

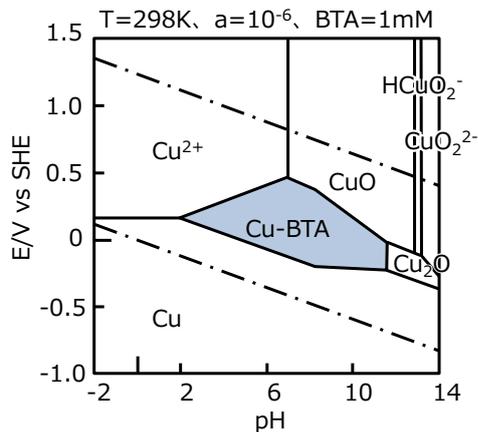


図2 Cu-BTA-水系のプルベ線図

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(SiO₂))に対するダメージの抑制
- ③ 防食皮膜(Cu₂O、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⁴⁾。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(NO₃)₂またはFe(NO₃)₃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⁵⁾。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⁶⁾。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SiO₂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⁷⁾。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

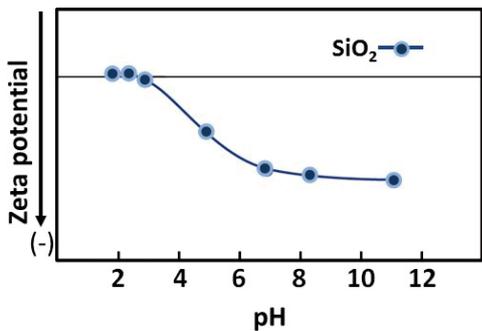


図3 SiO₂粒子のゼータ電位におけるpH依存性

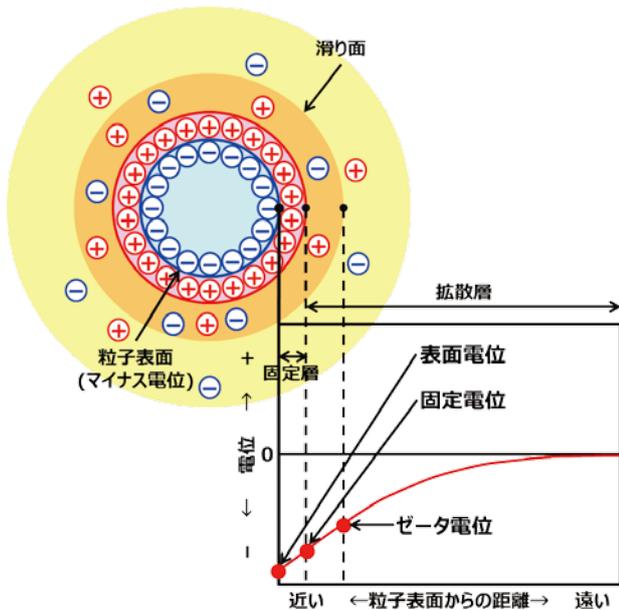


図4 ゼータ電位の概念図

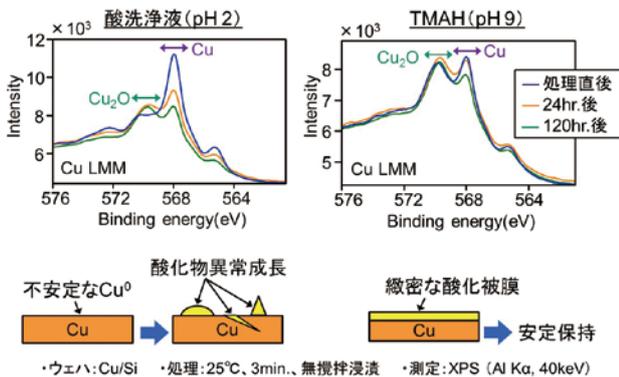


図5 pHの異なる水溶液処理後のCu表面のXPSスペクトルおよびCu表面模式図

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、SiO₂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、SiO₂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Cu₂O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-

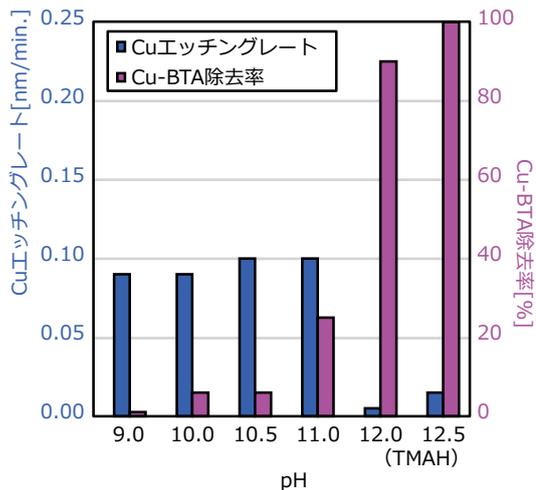


図6 TMAH水溶液によるCuのエッチングレートおよびCu-BTA錯体除去性のpH依存性

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⁸⁾。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⁹⁾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。

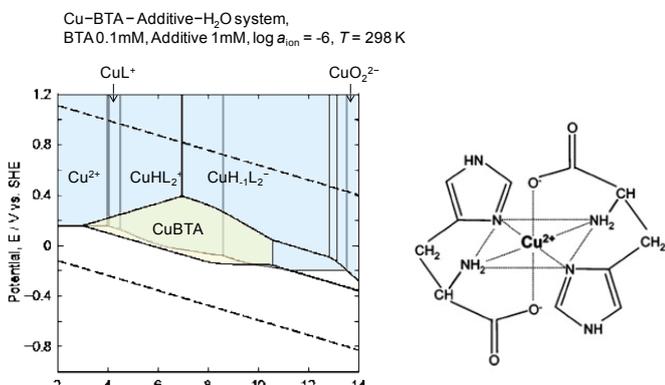


図7 Cu-BTA-His-水系のプルベ線図およびCu-His錯体構造例(>pH10)

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¹⁰⁾。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

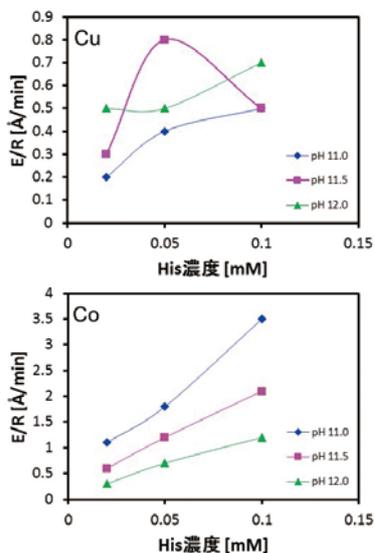


図8 His水溶液(pH 11.0~12.0)のHis濃度に対するCuおよびCoのE/R変化

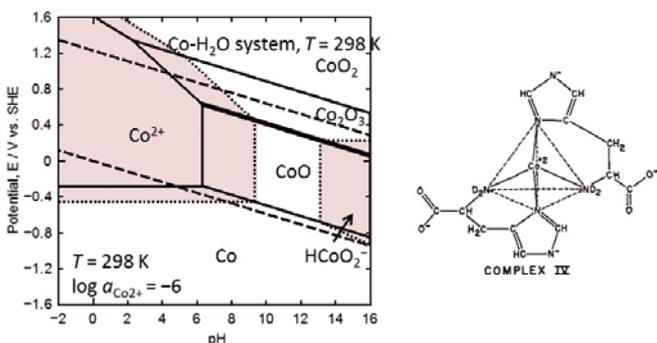
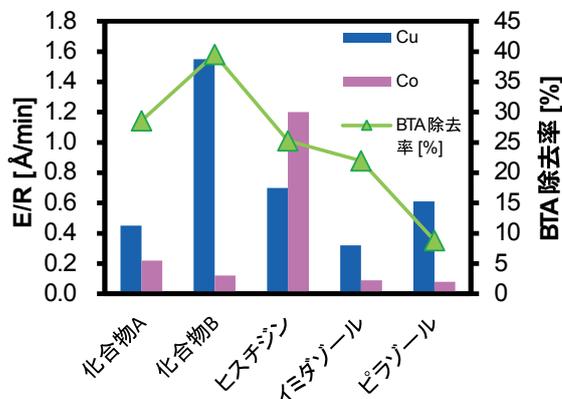


図9 Co-水系のプルベ線図およびCo-His錯体構造例

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



化合物	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。

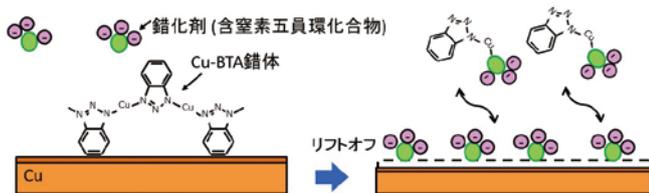


図11 想定されるCu-BTA錯体除去のメカニズム模式図

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

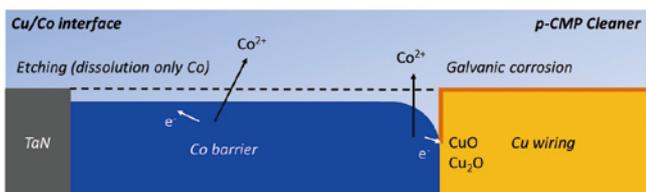
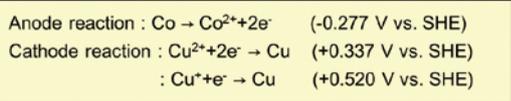
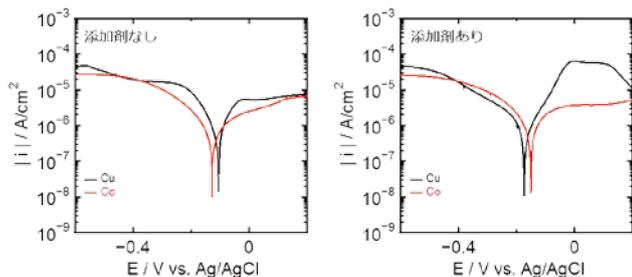


図12 Cu配線のCo腐食の断面模式図

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。

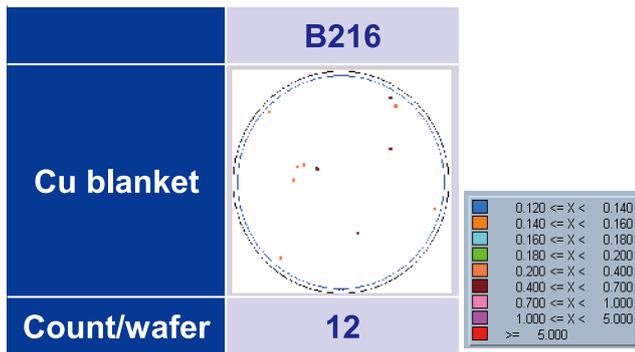


図14 CMP-B216によるCuブランケットウェーハの洗浄性評価結果(ブラシスクラブ, 60sec.)

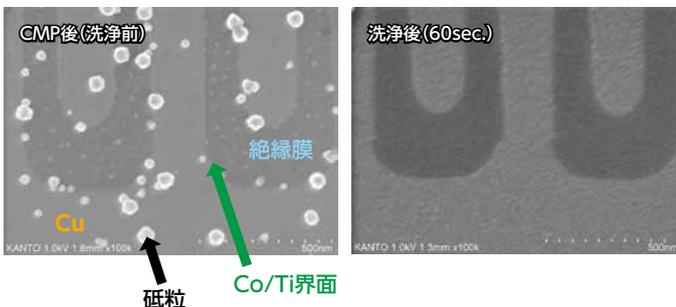


図15 CMP-B216処理前後のCoバリアメタルCu配線パターンのSEM像

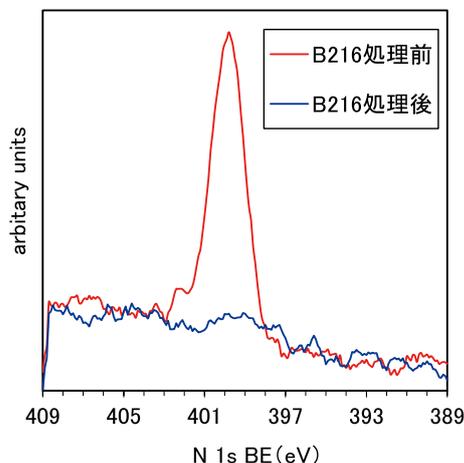


図16 CMP-B216処理前後のBTA付着CuブランケットウェーハのXPSスペクトル(N1s)

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).