

先端 LSI における界面ナノ電子化学 - 究極のウエット洗浄へ -



技術解説

青木 秀 充*

Electrochemical Nano Modification for Next Generation LSI

- Future Wet Cleaning -

Key Words : cleaning, semiconductor, device, electrochemical, wet process

1. はじめに

半導体を中心とする電子デバイスのプロセス技術において、材料表面を清浄化（洗浄）改質する技術は、デバイス界面の信頼性にとって極めて重要である。今日の LSI は、テクノロジーノード 45nm 世代に向けて、新規材料の搭載は留まることを知らない。そして、液体（薬液、純水、超臨界流体など）を用いた半導体表面のクリーニング処理技術においては、30 nm 幅の微細パターンにダメージを与えることなく、下地膜のエッチング量を <0.2 nm に抑制し、しかも高い清浄化（クリーニング）を実現しなければならないといった、究極の技術が必要とされている。

LSI を構成する材料は、半導体、絶縁体、導電体の 3 種で構成されているため、ウエット処理プロセスは、これらの材料がどのような組み合わせで液体と接触するかを常に把握しておく必要がある。これまで、ウエット処理技術、洗浄技術は、LSI の製造技術のノウハウとされてきたが、経験則だけでは限界をむかえている。今後、ウエット処理技術は、これまでの化学的見地だけでなく、固体 / 液体界面の現象をナノレベルで電気化学的見地から十分理解した「界面ナノ電子化学」の観点から、新たな前処理技術または加工技術を創出することが重要となってきた。

ている。

本稿では、先端デバイスにおけるウエット処理技術について、界面電子化学的な観点から紹介するとともに、電気化学的に問題となっているガルバニック腐食現象とその対策、酸化還元電位を制御した洗浄水について紹介する。

2. 次世代デバイスのウエット処理技術

シリコン LSI デバイスにおいて、採用されている、または検討中の材料をまとめて図 1 に紹介する。従来の SiO_2 、 SiN 、poly-Si、Al 合金に加え、数々の元素が登場しつつある。今や、汚染となる新たな元素の使用はなるべく避けたいという時代は過ぎ去り、高性能化できるならば、周期律表に登場するいかなる元素をも試そうという時代にきている。周期律表の中で残すところは、放射性元素のみに迫る勢いである。

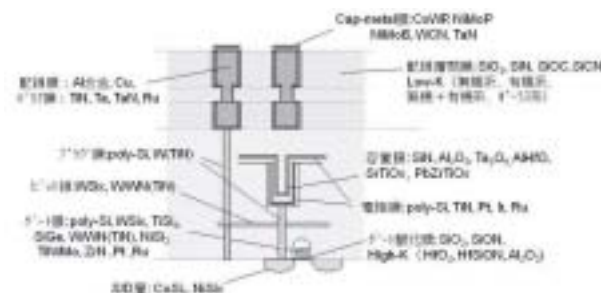


図 1 電子デバイスで用いられる材料（検討材料含む）



*Hidemitsu AOKI

1961年11月生

大阪大学 工学研究科電気工学専攻修士課程修了（1987年）

現在、大阪大学大学院 工学研究科 電気電子情報工学専攻 准教授 博士（工学）電子デバイス、界面電子化学

TEL : 06-6879-7699

FAX : 06-6879-7774

E-mail : aoki@steem.eei.eng.osaka-u.ac.jp

新材料においては、従来のウエット薬液で処理することが困難となり、新規薬液開発が必要となる場合がある。新材料は大きく 2 種類のタイプがあり、一つは Cu や LowK（低誘電率材料）のように従来薬液に侵されやすい材料、もう一つは、 HfO_2 や Ru、Pt のように強い反応性が必要となる難溶解性材料である。ウエットプロセスでは、前者の弱い材料にダメージを与えず、微小粒子の除去や加工後の残渣

物を除去し、清浄度を保つためにはどのように取り組むべきか、後者の難溶材料と溶解しやすい材料がともに露出した状況でどのようにアプローチするかと言った課題がある。このようにデバイスに用いられる材料の種類が増え、各種材料と薬液との相性を検討すると共に、汚染管理する上での洗浄プロセスにも新たな技術が必要とされている。

図2には、ロジック45nm世代、4G-DRAMへ向けて洗浄技術の課題をまとめて示す。図中の詳細な説明は省くが、新材料が露出している状態で、溶解しにくい一部の材料を除去しつつ、柔らかい材料には傷を与えずに、全体を素早く綺麗にしなければならない。例えば、図3に示すように「砂で汚れた豆腐を、豆腐の形状を変えずに砂だけを1分以内にすべて取り除きなさい。」と要求されているようなものである。

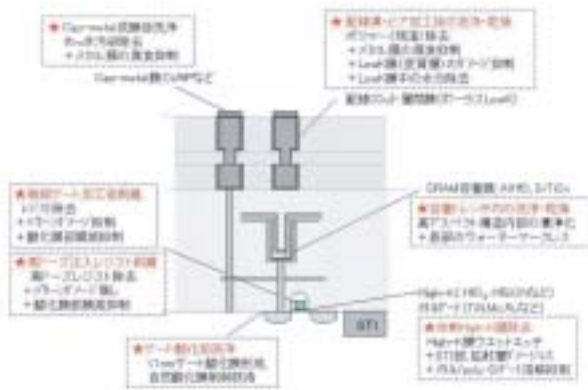


図2 先端デバイス（45nm, 4G世代以降）におけるウェット洗浄技術の課題

3. 微小粒子の除去と電気化学

粒子（パーティクル）汚染に対して65～90nm世代では、300mmウエハ上で0.1μm以上のゴミを、20個以下に管理することが要求されている。東京ドームに例えると、図3に示すように、0.08mmのゴミを20個以下にしなければならない計算となり、枚葉処理なら1分以内にこの清浄化を達成することが要求されている。

粒子除去、再付着抑制の原理は、まず、基板表面がAPM（アンモニア過酸化水素水）などにより僅かにエッチングされ、粒子が表面からリフトオフされる。もしくは、超音波により粒子が基板から脱離する。次に、脱離した粒子は再付着を抑制された状態で系外に排出され、洗浄工程は完了する。この場

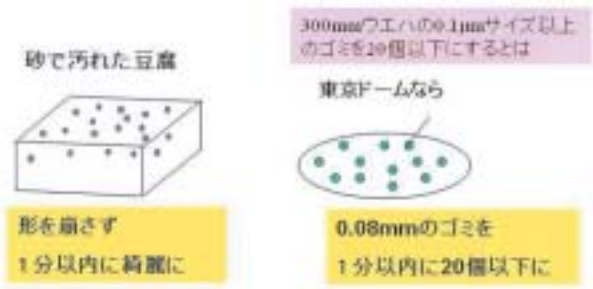


図3 先端LSIデバイスに要求されている洗浄技術とは

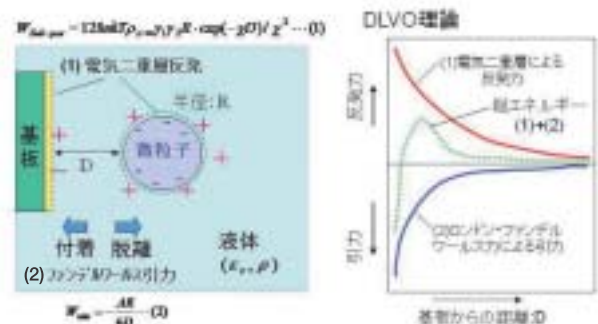


図4 基板と粒子の間に働く相互作用エネルギーの関係

合、図4左に示すように基板表面と粒子表面の電位（ゼータ電位）の関係が重要となる。粒子の疑似表面と基板表面の電位が異符号の場合は付着しやすく、アルカリ溶液中では電位が同符号となり反発し再付着は抑制される。したがって、pHが高くなると粒子の付着数が減少し、粒子のゼータ電位と溶液のpHには相関がある。基板に粒子が付着しやすいか否かについては、コロイド化学の分野で古くから議論されており、DLVO理論に基づき、基板と粒子の間に働く相互作用エネルギーの関係が論じられてきた。総エネルギーは、電気二重層に由来する斥力（1）とファンデルワールス力に由来する引力（2）の和となるため、図4右に示すような極大値をもった曲線となる。

近年のデバイス形成においては、下地膜のエッチング量を0.2nm以下に抑制し、30nmラインパターンの倒壊を抑制することが要求されている。基板のエッチング量を抑制すると、これまでのリフトオフによる粒子除去の基本原則が役立たなくなる。また、微細パターンの剥がれ防止のためにメガソニックの印加を抑制する必要がある、除去性能は劣化する。

最近では、粒子径が80nm以下の微小粒子に対して除去性が大きく劣化するなど、微小粒子に対して、

これまでの DLVO 理論だけでは説明が難しくなり、効果的な除去のためには新たな技術が求められつつある。

4. フロントエンド (FEOL) プロセスにおけるウエットプロセスの課題

フロントエンド (FEOL) プロセス、つまり、トランジスタ周辺を形成する工程において問題視されつつある、High-K (高誘電率材料)・メタルゲート材料に対するウエットプロセスの課題について述べる。先端デバイスの開発において、更なる MOSFET の高性能化と低消費電力化を図る上では、相互コンダクタンス (g_m) を高めつつゲート酸化膜のリーク電流を抑制する必要がある。その方策の一つとして、ゲート酸化膜に比誘電率 (K) の高い材料 (High-K) を使用し、更にはゲート材料 (従来 poly-Si) の空乏化を抑制するためにメタルゲートを用いる検討がされている。High-K 膜のウエット除去では、 SiO_2 から成る下地の素子分離層 (STI: Shallow Trench Isolation) をエッチングすることなく、難溶解性の HfO_2 膜 (濃厚 HF でのエッチングレートが $1\text{nm}/\text{min}$ 以下) を除去する必要がある、 HfO_2 膜除去時に下地 SiO_2 膜と選択性の高いエッチングが要求されている。

一方、メタルゲートの材料は、TiN、TaN、Mo、Ru など多くの金属が検討され、ゲートの構造は、従来の poly-Si ベースの構造から、図 5(a) に示すようにゲート絶縁膜 (High-K 膜) 上にメタル材料を積層する構造に変わってきた。ハードマスクである Si 酸化膜を DHF (希釈フッ酸) で除去する際に、メタルゲート材料と接触するドーピング Poly-Si 部にサイドエッチングを生ずる。¹⁾ これは、poly-Si/メタルの異種材料が接触することによる腐食 (Galvanic corrosion) である。今後、この腐食の抑制と High-K 膜の選択的エッチングを、両立できる技術が重要になると考えられる。

そこで、我々は、この腐食抑制と選択エッチング両立できるアプローチとして、有機溶媒 (IPA: イソプロピルアルコール) ベースの HF (フッ酸) 溶液を用いてウエットプロセスを検討した。HF (1.5%) + IPA (X%) + H_2O (98.5-X%) の混合溶液を用いて、Mo (モリブデン) と接触した Si 腐食量の IPA 濃度依存性を評価した。図 5(b) に示すように、IPA 濃

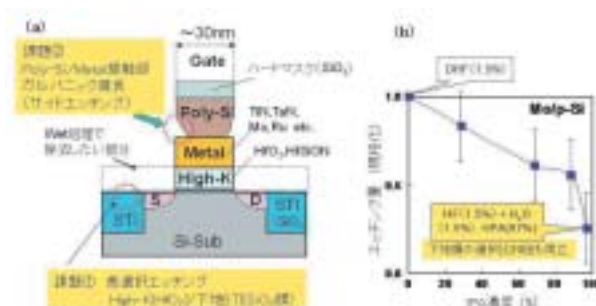


図5 トランジスタ部のHigh-K・メタルゲート構造に対する (a)ウエットプロセスの課題と (b) アプローチ

度を増やすことで腐食 (エッチング) 量を抑制でき、ボルタメントリーで測定した腐食電流も大幅に低減できることを明らかにした。また、 SiO_2 膜に対する HfSiO_2 膜のエッチング選択比は、DHF では約 1.0 であるが、この HF と IPA 混合溶液は 20 の高いエッチング選択比を示した。以上から、HF + IPA 溶液を用いることによって、poly-Si/メタルゲートのガルバニックコロージョンを抑制し、かつ、高い選択性 (High-K/ SiO_2) が得られることが明らかになった。²⁾ この HF + IPA 混合液は、 SiO_2 膜のエッチング種である HF_2^- を減少させることで選択比 (High-K/ SiO_2) を高め、同時に溶液自身の電気伝導度が減少することにより Poly-Si のガルバニックコロージョンを抑制できたと考えられる。

5. バックエンド (BEOL) プロセスにおけるウエットプロセスの課題

バックエンド (BEOL) プロセス、つまり、配線周辺を形成する工程において問題となりつつある、ウエットプロセスの課題について、図 6 に示すように 4 つに分けて説明する。

第一に、LowK 膜に配線用トレンチ溝をドライエ



図6 次世代デバイスのBEOL洗浄技術の課題

ツチングにて加工した後、トレンチ内部に発生するポリマー残渣の除去である。この残渣を除去するためには、LowK 膜やCu 膜にダメージを与えることなく清浄化することが求められ、薬液の化学成分の調合に高度な技術が要求される。LowK 膜の登場以来、世代とともに扱いにくいLowK 膜が検討され、世界中の多くの薬品メーカーが、このポリマー除去薬液の開発を進めている。

Cu 配線を扱う上では防食技術は必須であり、例えば、防食剤のBTA(ベンゾトリアゾール)を含有するアミン溶液ではCu 膜にダメージを与えずに、ポリマーも除去できる。このように、BTAは、Cu 用として古くから鉄鋼産業、自動車産業で用いられてきた防食剤であり、優れたCu の腐食抑制効果を示す。ベンゼン環を有するため疎水性を示し、水分を引き寄せず、また、N-Cu-N 結合を形成するキレート作用もあるためCu 表面に安定な被膜を形成し、酸化防止ができる。

しかしながら、BTAは、最近、環境上良くないことが指摘され、BTA 代替となる生物分解性の高い防食剤の検討を我々は進めてきた。その一つとして、DNA の構成要素であるアデニンが、薄い皮膜で高い防食性能を示すことを明らかにした。³⁾更に、アデニンとBTAによる腐食抑制被膜の安定な配置を分子レベルで計算した結果、両者は同じCu-N 結合による皮膜形成型の腐食抑制効果を示すが、被膜の形態は異なっていることが明らかになった。図7に示すように、BTAはCu(100)面の垂直方向からやや傾いた形で吸着しているのに対し、アデニンはCu(100)面にほぼ水平に吸着して皮膜を形成することが判った。この結果から、アデニンの方がCu 表面に対して薄膜でも効果的な防食が出来たと考えられる。

第二に、CMP(化学機械研磨)の後洗浄(post-

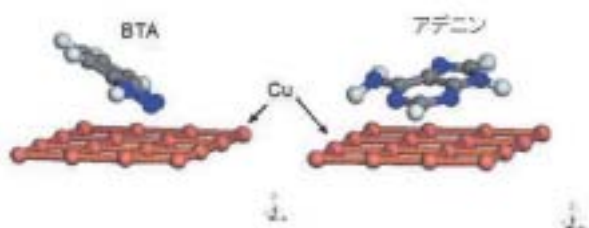


図7 計算化学によるCu上への防食剤(BTA、アデニン)の吸着形態の違い

cleaning)の技術について述べる。これも前述したポリマー除去液と同様に、LowK 膜やCu 膜に対してダメージレスであることが求められる。ブラシスクラブなどの物理的洗浄を併用しながら進めることが基本であるが、特にLowK 膜は表面が疎水性であるため粒子の除去が難しくなっている。Cu-CMP 後表面には、配線Cu 膜とバリア膜(TaN/Ta など)が同時に露出するため、異種金属間で発生しやすい局所電池効果なども考慮しつつ、防食性能を有する薬液の開発が必要となっている。

実際の製品では、Cu 配線が下地のp/n 接合部と接続しているため、光コロージョンを生じることがある。Cu-CMP において、バリアメタルで繋がっている状況では同電位であるが、CMP 後にバリアが研磨されP 領域上とN 領域上のCu 配線が個々に分離されると、電位差を発生する。図6(c)に示すように分離された状態で、光が照射された場合は、pn 接合においてP 領域からN 領域に向けて電流が流れ、P 領域に接続されたCu 配線が腐食されやすい。⁴⁾BTA 含有のスラリーでCu-CMP を施し、BTA(～0.1%)含水による洗浄を施しても、光が照射されるとCu 配線の腐食を十分抑制できない。したがって、Cu 表面が露出し表面に水分がある状態では、ウエハを光から遮断することが必要であり、現在使用されているバックエンドのウエット・洗浄装置は、外部からの光を遮断した暗室処理が基本となっている。このような観点からCMP 後洗浄においては、物理的だけでなく電気化学的にも、現象や反応を理解した開発が必要となる。

第三に、選択めっきの後洗浄について紹介する。Cu 配線の信頼性向上のために、Cu 配線上にマイグレーション防止膜として、CoWP などを選択的にめっき成長させる技術が検討されている。選択めっき後、めっき液中に含まれているCoなどの金属汚染が層間膜上にも残留し、配線層間のリークを生ずる可能性があるため、カバー膜とCu 配線にダメージを与えずに汚染金属をクリーニングすることが要求される。その意味ではCu-CMP 後洗浄のノウハウを生かせる技術であり、また、異種金属が露出する状況下で電気化学的なケアも必要となる。

6. 機能水 (酸化還元水) について

電子デバイス分野において機能水のはじまりとなった電解イオン水洗浄技術は、従来の薬液量を大幅に削減できる環境に優しい洗浄技術として筆者は発表した。⁵⁾その後、純水ベースに酸化還元を制御する考えが広まり、様々な機能水の検討がなされている。⁶⁾

図8のCu-水溶液系におけるpH-電位図の中で、機能水 (酸化水、還元水) の領域を示す。pHとORP (酸化還元電位) をパラメータに、酸化性で中性～酸性の水質を示す酸化水と、還元性で弱酸性～アルカリ性の水質を示す還元水に大別できる。酸性のpH調整は主に微量に添加したHClで行なわれ、酸化性の源は O_3 ガス、 $HClO$ である。これに対し、還元性の源は H_2 ガスであり、アルカリ性のpH調整は、微量に添加した NH_4OH で行なわれる。また、機能水は、同じ水質でも製造方法で名称が異なる。例えば、還元水は、電気分解で陰極側から発生した H_2 ガスを直接純水に溶解する場合を電解カソード水、または電解水素水と呼び、電解で得られた H_2 ガスを一度取り出してモジュールを用いて溶解した場合は、水素溶解水といった名称で呼ばれている。この還元水は、超音波と併用することで粒子の除去性が高まることから⁷⁾、界面活性剤等を使用しない洗浄水として、液晶の洗浄などにおいて量産工場で使用されている。

また、機能水の中で、還元水は、Cuの腐食抑制、酸化抑制にも効果がある。図8のpH-電位図からわかるように、還元水中では、Cuはイオン化されにくい状態におかれるため、Cuの溶解、酸化を抑制することができる。応用としては、Cu-CMP後の酸化抑制、Cu配線が露出するウエット工程のリンス

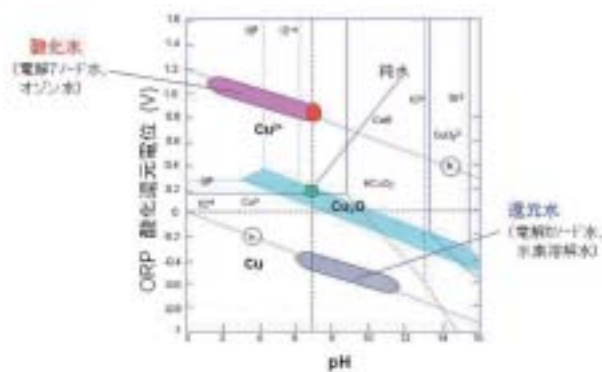


図8 還元水のpH-電位図 (Cu-水溶液系)

水などに用いられている。⁸⁾このように、純水をベースに付加機能をもたせる方向性は、環境負荷低減、コスト低減の観点からも、今後益々重要となる。

7. まとめ

次世代半導体デバイスに向けて、新規材料の搭載は留まることを知らず、貴金属や遷移金属への汚染管理のケアをしつつ、微細パターンへのダメージレスと高洗浄化を維持しなければならない難題が急に増えてきた。表面、界面の制御は、従来技術の延命では、四面楚歌となる状況にあり、これまでの化学的洗浄から逸脱して電気化学的手法による洗浄技術の検討も必要である。今後、半導体分野におけるウエット、洗浄処理は、ナノレベルの微小構造を電子挙動で制御する時代に入りつつあり、「界面ナノ電子化学」の観点から新たな展開を期待したい。筆者は、この活動を広げるために、産業界のメンバーを中心とした研究会をつくっている。⁹⁾

謝辞

本誌をまとめるにあたり、ご協力、ご支援頂きました、大阪大学の杉野隆教授、ダイキン工業の渡邊大祐氏 (社会人D2)、NECの小糸達也氏に深く感謝致します。

参考文献

- 1) S.Garaud, R.Vos, P. Mertens, J.Fransaer and S. D. Gendt, *Proc. of Ultra Clean Process of Semiconductor Surface (UCPSS)*, 113 (2006).
- 2) D.Watanabe, H.Aoki, S.Hotta, C.Kimura and T. Sugino, *Ext. Abst. of International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM)* 346 (2007).
- 3) T.Koito, K.Hirano, M.Iji, H.Aoki and Y.Kasama, *Journal of The Surface Finishing Society of Japan* Vol. 56 No.7(2005) 57.
- 4) Y. Homma, S. Kondo, N.Sakuma, K.Hinode, J. Noguchi, N. Ohashi, H. Yamaguchi and N. Owada, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (3) 1193 (2000).
- 5) H. Aoki, M. Nakamori, N. Aoto and E. Ikawa, *Symposium on VLSI Technology*, 107 (1993).
- 6) H. Aoki, S.Yamasaki, M.Nakamori and N.Aoto,

Proc. of Materials Research Society, Vol.477, 501 (1997).

- 7) K.Yamanaka, T.Imaoka, T.Futatsuki, H.Aoki, S.Yamasaki, N.Aoto, K.Mitsumori and N.Aoto, Langmuir, 15 (12), 4165 (1999).

- 8) H.Aoki D.Watanabe, S.Hotta, C.Kimura and T.Sugino, Electrochemical Society Transactions 11 (2) 19 (2007).

- 9) <http://annex.jsap.or.jp/kaimen-nano/>

