論文

テトラ-メチル-アンモニウム-ヒドロキシド（TMAH）を用いたシリコンウェーハの研磨加工及びAFMによる原子スケール加工の研究*

左　光　大　和**

A Study of Polishing of Silicon Wafers and processing by an AFM using Tetra-Mechyl-Ammonium-Hydroxide (TMAH)

Yamato SAMITSU

As LSIs are scaled down, dielectric degradation of a gate oxide film due to metal contamination during both wafer and device fabrication processes becomes a serious problem because of the severe requirements of device yield and electrical performance. In conventional polishing processes of both wafers and devices, colloidal silica with an aqueous solution of KOH is used. Thorough rinse, however, is needed to avoid potassium contamination which influences greatly the electrical characteristics of devices. This paper deals with a novel polishing method using tetra-methyl-ammonium-hydroxide (TMAH), which can etch silicon without any metal contamination. After a soft touch test in a TMAH solution is conducted using the cantilever of atomic force microscopy (AFM), silicon wafer polishing is successfully carried out and the stock /removal ratio is found to be almost the same as that for KOH etching. The soft touch test using AFM has proved to be a powerful tool for exploring a new polishing solution.

Keywords: atomic force microscopy, integrated circuits, silicon, silicon wafer, polishing, tetra-methyl-ammonium-hydroxide.

1．緒言

シリコンウェーハのポリシングは一般的にはＫＯＨ水溶液中でコロイダルシリカを砥粒として用いて，機械的化学的複合作用で除去加工している．しかし，高集積化にともない金属イオンの影響が問題になってきており，ＫＯＨ水溶液に含まれるカリウムイオンの存在はデバイスプロセス過程で，熱酸化する場合に酸化膜厚みの制御性を悪化したり，電気的な絶縁膜に用いられる酸化膜の耐電圧を低くし，その結果，電流のリークを起こす等の電気特性に影響を与えるため，カリウムイオンを含む加工液でのポリシングは好ましくないのが現状である．また，最近では超ＬＳＩデバイスプロセスでの多層配線化が進み，その際生じる段差をＣＭＰ（Chemical-Mechanical Polishing)で平坦化する技術が開発されつつある[1,2,3]．ＣＭＰは回転テーブル上に研磨布を張り付けて，砥粒を混合した加工液を供給して，ウェーハを研磨布に押しつけてポリシングする方法であり，金属配線をポリシングする場合に加工液は酸を用いる点，また被加工物がデバイス作成途中のウェーハである点を除けば，ベアウェーハのポリシングと除去機構の点で大きな相違はない．また，デバイスウェーハの酸化膜あるいはポリシリコンのポリシングではＫＯＨ水溶液が一般に用いられており，カリウムイオン等を除去するため，酸洗浄等を行っているが金属汚染を解消しているわけではない．また，繰り返し洗浄工程を通すことは能率を下げることでもある．そこで，本論文ではＫＯＨ水溶液に替わる金属汚染の少ない加工液の開発を試みた．ＫＯＨ水溶液によるポリシングではＳｉはイオン化され，最終的にはＳｉ（ＯＨ）$_4$になり，加工液中に分散していくと考えられている．従って，ＯＨ基があれば，ＫＯＨに限ることはないと思われる．また，ＫＯＨはＳｉの異方性エッチングにも用いられており，エッチング能があればよい．一方，シリコンデバイス作成過程で，フォトリソグラフィ時に感光したレジスト膜を除去するために，テトラーメチルーアンモニウムーヒドロキシド（以下ＴＭＡＨ）が用いられている．その際にレジスト膜ばかりではなく下地のＳｉをエッチングしていることが判った．そこで，フォトリソグラフィでは好ましくない現象であるが，このエッチングする特性を生かしてシリコンウェーハのポリシングの加工液への適用を試みた．パーセントオーダのカリウムを含むＫＯＨ水溶液に比較して，ＴＭＡＨ水溶液は高純度であり，Ｋ，Ｎａ，Ｍｇ，Ｃａ，Ｆｅ，Ｃｕ，Ｍｎ，Ａｇはいずれも数ｐｐｂ以下である．ＴＭＡＨは水溶液中で，

$$N(CH_3)_4^{+1} + OH^-$$

となっており，窒素にメチル基が４個付いた構造になっている．特に，ここではＴＭＡＨに着目したが，それは人体に対する安全性が確認されている点と，分子量が大きいため揮発しにくくアンモニア等より安定した研磨ができることが期待できる点にある．従って，以上の選定理由を満たせばメチル基の替わりにエチル基が結合したものでも適用の可能性がある．本実験では，まず，小実験として，ＡＦＭのシリコン探針で約300nNの力を加えて原子レベルで表層を除去加工する方法[4]（以下触圧加工と呼ぶ）を行い，加工が可能であることを確かめた．次にシリコンウェーハのポリシングが可能であるかを実験により，明らか

* 原稿受付　平成７年６月14日
** 正会員　東京大学生産技術研究所（東京都港区六本木7-22-1）

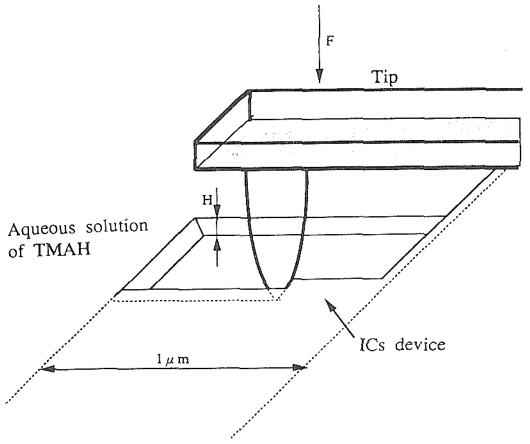

Fig. 1. Image of Si surface processing by the cantilever of AFM; scanning speed: 1μm/sec, scanning pitch: 1/512μm, and cantilever force (F) : 300nN.

にした．その結果，TMAH水溶液のシリコンウェーハに対するポリシング特性を明らかにでき，金属汚染の極めて少ない加工液でのポリシング技術が確立できたのでここに報告する．

2．AFMを用いた触圧加工

2．1　触圧加工実験

あらさ0.09nm（RMS, 1x1μm²領域）にポリシングしたシリコンウェーハを先端半径約15nm，材質は単結晶Siの探針を用い，押しつけ力300nNで，純水中と0.3wt%，1.3wt%のTMAH水溶液中で，1x1μm²領域を1回走査した．1スキャンの時間は1秒とし，スキャンピッチは1/512μmとした．その後，形状を測定するために押しつけ力を3nNにして，3x3μm²領域を同じく，1スキャンの時間は1秒とし，スキャンピッチは1/512μmで走査させた．図1に加工の模式図を示す．力の設定はｶﾝﾁﾚﾊﾞｰの共振周波数から，ばね定数を求めて設定した[5]．AFMはD．I．社製：NanoScope Ⅲを用いた．

2．2　触圧加工実験結果

図2に上から見た加工面を示す．黒く見えている部分が加工されている部分でほぼ走査領域である1x1μm²に対応している．正確に正方形に加工はされていないが，これは，温度ドリフトがあったためと思われる．しかし，加工の深さ方向である垂直方向は観察領域の3x3μm²領域の測定開始点と測定終了時点が同一面内にあるため，温度ドリフトはほとんどないと思われる．これは垂直方向は探針の触圧で制御しているため，水平方向の位置制御と異なることによる．一方，輪郭が明確ではないことは，KOH水溶液中で触圧加工した場合には明確に切れ込んでいることから[4]，TMAH水溶液中の触圧加工の特異な現象と思われる．図3の3次元表示から判る様に画像の奥の触圧加工の開始時点から切れ込みは明瞭ではない．更に，手前に来るに従って探針が反転する両サイドの切れ込みがシャープではないことが良くわかる．これは探針が動いている間は新しいTMAHが供給されるが，停止するとその濃度が変化したままとなり，

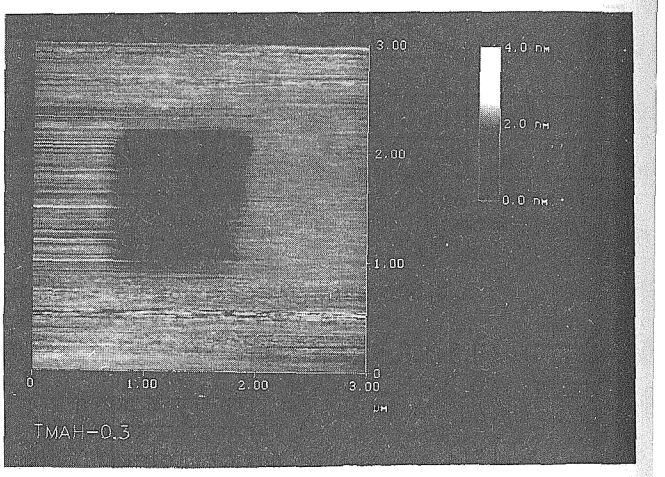

Fig. 2. Soft touched Si wafer surface with the cantilever of AFM in 0.3wt% of a TMAH solution; cantilever force: 300nN.

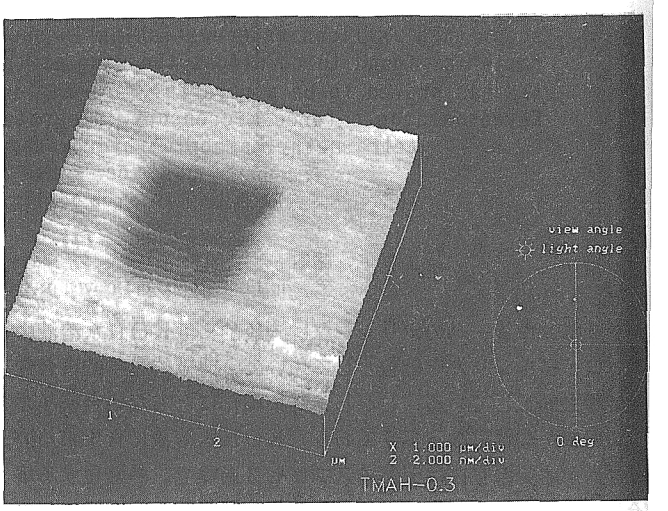

Fig. 3. Three dimensional view of the soft touched Si surface.

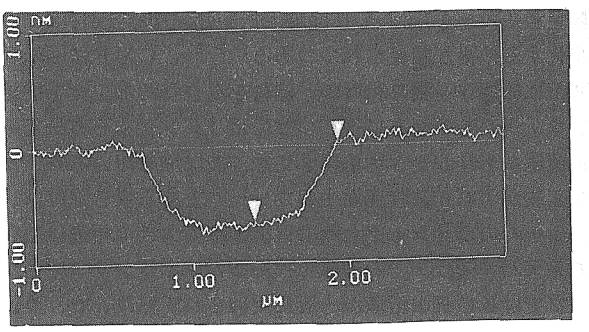

Fig. 4. Sectional profile of the soft touched Si surface.

局所的に濃度がかわることも考えられる．この点から，除去能率は濃度に依存することが考えられる．加工後，加工していない1x1μm^2領域を測定したところ，あらさは0.075nmRMSであった．探針が摩耗したことにより，先端半径が大きくなり，測定値が加工前の値，0.09nmRMSより，小さくなったものと思われる．このため，加工が進むにつれて切れ込みが鈍くなったと思われる．また，加工面も加工していない面にも走査方向に連続した線が見られる．この線はKOH水溶液中の加工[4]でもわずかに認められている．図4に断面曲線を示す．加工深さは約0.68nmあり，同一負荷で同一pHのKOH水溶液中で加工した場合[4]の深さ約0.5nmより深い．シリコン原子の大きさは0.23nmであるため，KOH中の触圧加工よりも1原子層多く除去している．図5に加工した面をボックスで囲み，そのあらさを示す．あらさは0.121nmRMSで加工前のあらさより少しあらくなっている．これは除去速度が大きいものの，TMAHの濃度差や温度差等の雰囲気の影響を受けやすいことを示している．一方，純水中で探針に触圧を加えた場合はほとんど加工されなかった．また，TMAHの添加量を増やして，1.3wt%水溶液中では数回実験を試みたが加工されなかった．

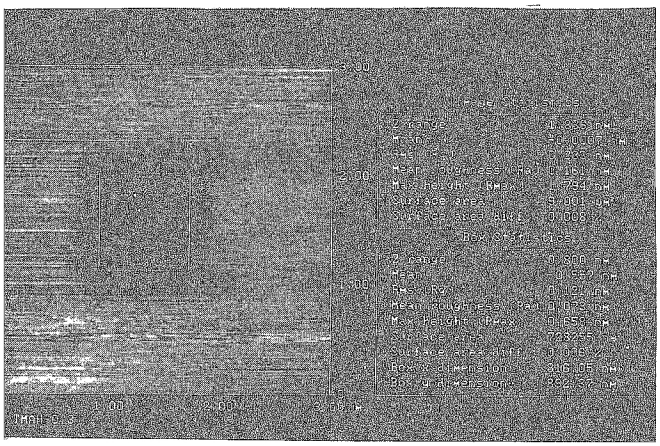

Fig.5. Micro roughness of a processed Si wafer with the cantilever of AFM in a TMAH solution.

3．シリコンウェーハのポリシング実験

3．1ポリシング実験

使用した研磨機は：STRASBAUGH・6CAで回転数は下定盤（15rpm），キャリアヘッド（100rpm），加工圧力（18kpa）スラリ流量（300cm^3/min），研磨時間（30min）ウェーハ保持方式は一体型テンプレートアッセンブリ（4”×3枚貼り），ウェーハは4インチP(100)酸エッチドウェーハで研磨クロスはロデール・ニッタ社製SUBA600を用いた．加工液は13wt%Fumed SilicaにTMAHあるいはKOHの添加量を水溶液濃度で，0.3, 0.8, 1.3, 2.5wt%，pHにしてそれぞれ11.1, 12.1, 12.7, 13.4とした．また砥粒を加えていないTMAH水溶液，KOH水溶液も砥粒を加えた場合と対応する添加量の加工液を用いて，ポリシングを試みた．

3．2ポリシング実験結果

図6に加工特性を示す．13wt%シリカスラリにKOHの添加量を変化させてシリコンウェーハを研磨した場合，KOH濃度が増すと研磨レートは0.8wt%で最も高くなり，その後添加量を増やしてもほとんど変わらない研磨特性を示した．一方，13wt%シリカ溶液中にTMAHの添加量を変化させてシリコンウェーハを研磨した場合，TMAHを0.3wt%添加した場合に最も研磨レートが高くなり，それ以上添加量を増やしても，研磨レートが徐々に低下する傾向を示した．そこで，加工液の特性を調べるため，シリカ砥粒を含まずKOHとTMAHのアルカリ試薬だけを用いてポリシングした場合の研磨レートは，KOHの添加量が0.3wt%から1.3wt%までは一定であるが，1.3wt%を越えると緩やかに向上する傾向にある．しかしながら，TMAHの場合，0.3wt%の添加量の時だけ研磨され，0.8wt%の添加量を越えると全く研磨できないことが判った．図7に0.3x0.3～30x30μm^2領域のポリシング面のあらさをAFMで測定した結果を示す．

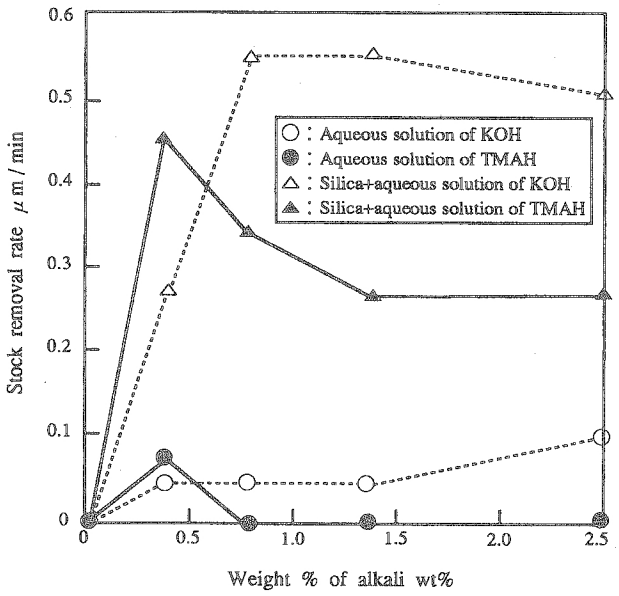

Fig.6. The stock/removal ratios of silicon polished in KOH and in TMAH, with and without silica slurry.

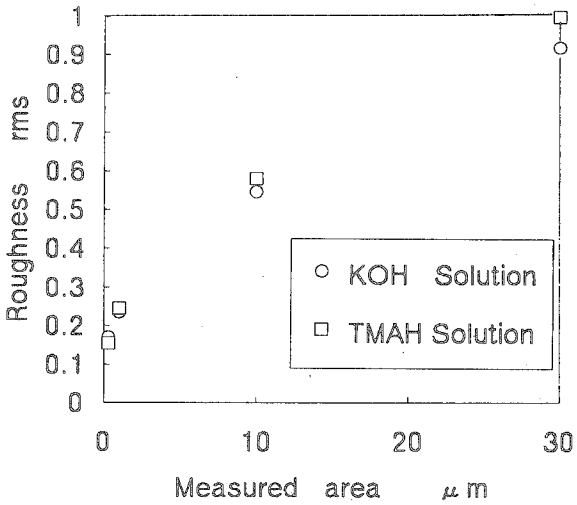

Fig.7. Surface roughnesses polished in a TMAH solution and in a KOH solution, in various sizes areas, measured by AFM.

0.3x0.3μm^2領域ではTMAH水溶液中の方が若干平滑ではあるが他の領域ではあらくなっている．この各領域のあらさから，形状の複雑さを示すフラクタル次元を算出した[6]．その結果，TMAH水溶液でのポリシング面のフラクタル次元は1.82であり，KOH水溶液の値1.73より大きい．若干ではあるがTMAH水溶液中でのポリシング面の方が複雑な形状をしていることが判った．

4．考察

4．1　AFMによる原子スケール加工実験に関する考察

純水中ではほとんど加工されなかったのは水和膜の影響であり，この膜を機械作用だけでは加工できないことを示している．一方，KOH水溶液中でもTMAH水溶液中でもAFMの探針で除去加工が可能であるのは両者に含まれているOH基の影響である．しかし，OH基の振る舞いは必ずしも，同じではない．つまり，TMAH水溶液1.3wt%(pH12.7)では全く加工されないが，pH13のKOH水溶液では加工深さが約30nmになる点[7]でOH基の振る舞いが異なるのである．

これは，高濃度になるとアンモニウム基が基板のSiに吸着される量が多くなり，このため，①OH基が反応しにくくなること，②Si（OH）$_4$が生成する過程で生じる水素が基板から離脱することを抑制すること，によりSiの溶解を妨げることが考えられる．

そこで，AFMの触圧加工時に基板に200mv加えて，TMAH 1.3wt%水溶液中（pH12.7）で300nNの力で加工したところ，加工深さにして，0.26nmの加工ができた．基板の正の電荷により，アンモニウム基の吸着が妨げられ，OH基によるSiの溶解が起こったものと思われる．

4．2　ポリシング実験に関する考察

砥粒だけでは加工は進まないが，これはAFMの実験で純水中では加工できないことに対応している．また，TMAH加工液だけのポリシング実験結果では0.3wt%でのみ加工が可能である．この結果はAFMを用いた触圧加工実験の結果である，TMAH水溶液0.3wt%では触圧加工ができ，一方1.3wt%では加工できない点で，非常に良く似ている結果となった．

一方，砥粒を含むTMAH水溶液はTMAH水溶液だけのポリシングと異なり，0.3wt%前後に最適レートが存在しており，TMAH濃度が0.8wt%を越えても加工が進んでいる．これは砥粒の介在により起こるものであり，中でも砥粒の持つ電気的作用[8]が働くためと思われる．つまり，砥粒はアルカリ水溶液中で負に帯電しており，正の電荷のアンモニウム基が砥粒に吸着して，基板のSiへのアンモニウム基の吸着を抑制する様に働くものと考えられる．砥粒が帯電している電位（ζ電位）は必ずしも一定ではないため，0.3wt%より，TMAHが濃い，広い領域でも加工が進むものと思われる．

更にウェーハに200mv加えて，TMAH水溶液0.3wt%でポリシング（EMCポリシング[8]）したところ，加工レートが上がり，0.46μm/minから0.6μm/minになった．ウェーハの正の電荷により，アンモニウム基の吸着が抑制されたものと思われる．砥粒を含むKOH水溶液は0.8wt%を越すと加工能率は0.55μm/minで安定した加工能率になっている．これはカリウムイオンにはシリコンの除去の抑制作用がないものと思われる．高濃度で除去が進まなくなるのは砥粒のシリカ自体が溶解するためと思われる．

4．3　除去機構についての考察

メカノケミカル作用については詳細な研究が固相反応についてなされている[9]．本研究では，局所的な除去機構について，特に電気的作用が加わる場合についても，その機構の一端を明らかにした．微粒子は電荷を持つものが多く，原子スケールの加工では電荷の働きが重要な要素になる．また，AFMによる触圧加工は機械的作用，機械的化学的作用，電気的機械的化学的作用の点から，ポリシングによるマクロな加工法と，除去レートとあらさに関して非常に良い一致が得られることが判った．

尚，金属汚染に関しては，ウェーハに付着した金属イオンが洗浄液の金属イオン濃度を高めると，洗浄したウェーハの金属汚染が多くなることが示されている[10]．洗浄液中の金属汚染濃度とウェーハ付着金属汚染濃度は直線関係にあり，洗浄前の状態で金属汚染をできる限り少なくすることが望ましい．TMAH水溶液の優位性が改めて認識できる．

5．結論

従来，KOHを用いた研磨剤がシリコンウェーハのポリシングに用いられてきた．デバイスの電気特性には金属イオンであるカリウムイオンは好ましくない．そこで，金属イオンを数ppbしか含まないﾃﾄﾗｰﾒﾁﾙｰｱﾝﾓﾆｳﾑｰﾋﾄﾞﾛｷｼﾄﾞ(TMAH)水溶液によるポリシング技術を確立した．①AFMを加工装置として用い，シリコンウェーハをTMAH水溶液中で加工し，加工深さにして約0.68nmの加工ができること，②ポリシング実験から，KOH水溶液とほぼ同等の研磨レートが得られ，それはTMAH水溶液濃度に依存し，最適値があること，③あらさもKOH水溶液とほぼ同等であること，④AFMによる触圧加工により，電気的作用が機械的化学的作用に複合した加工法であること，が明らかにされた．

参考文献

1)H.Landis et al.:Integration of Chemical-mechanical Polishing into CMOS Integrated Circuit Manufacturing, Thin Solid Films,220,1-2(1992)1.

2)有本由弘：CMPによる多層配線平坦化，半導体・集積回路技術シンポジウム講演論文集，46(1994)110.

3)丁　海島，土肥俊郎，大森整，中川威雄：砥粒加工によるLSIデバイスウェハのプラナリゼーションの基礎研究，砥粒加工学会誌,38,5(1994)44.

4)左光大和：Siｳｴﾊﾊﾟﾘｼﾝｸﾞ面のAFMによるあらさの評価（第4報）AFMによる引っかき試験，1993年度精密工学会秋季大会学術講演会論文集,(1993)391.

5)J.P.Cleveland et al.:A Nondestuctive Method for Determining the Spring of Cantilevers for Scanning Force Microscopy,Rev.Scl.Instrum,64,2(1993)403.

6)左光大和，岡崎裕子：Siｳｴﾊﾊﾟﾘｼﾝｸﾞ面のAFMによるあらさの評価（第6報）あらさのﾌﾗｸﾀﾙ解析（I），1994年度精密工学会春季大会学術講演会論文集,(1994)503.

7)左光大和：Siｳｴﾊﾊﾟﾘｼﾝｸﾞ面のAFMによるあらさの評価（第7報）化学作用の効果，1995年度精密工学会春季大会学術講演会論文集,(1995)93.

8)左光大和：電気的に加工を制御した，機械，化学作用複合ポリシング法の研究，精密工学会誌，61,4(1995)552.

9)安永暢男，今中　治：ﾒｶﾉｹﾐｶﾙ現象を応用した結晶材料の精密研磨法,ｾﾗﾐｯｸｽ，9,4(1974)219.

10)Y.Mori et al.:Study of Transition Metal Contamination Caused by Scl Treatment Using TRXRF,7th Int.Symp. Silicon Mater.Sci.Technol.,(1994)248.