〔基調講演〕

21411 CMP と洗浄における表面ナノ欠陥の発生機構と対策

Surface Nanodefekt Caused by CMP and Cleaning Processes: Its Mechanism and Prevention

森永 均 (フジミインコーポレーテッド)

Hitoshi Morinaga, Fujimi Incorporated, 4-179-39, Sue-cho, Kakamigahara, Gifu

CMP (Chemical Mechanical Polishing) and Cleaning processes are required to achieve both planarized and defect-free surfaces. Recently, nanodefects such as scratches, pits, projections, contaminants and surface roughness induced in CMP / Cleaning processes are becoming more critical. Scratches, pits and projections are caused by contaminants and large particles. Particulate defects are likely to occur when the particles and substrates in the liquid have the opposite zeta-potential. Surface roughness is caused by the lack of uniformity in chemical etching of CMP and cleaning. To minimize the nano-defects and surface roughness, it becomes very important to eliminate the contaminants and to control the reaction factors including ambient factors such as dissolved oxygen and light in processes.

Key Words: nanodefekt, silicon, surface roughness, photoinduced roughness, metal-induced pit

1. 緒言

ナノの世界で回路を形成する半導体プロセスは、汚染や欠陥との戦いである。近年、特に CMP や洗浄プロセスで発生するナノサイズの微小欠陥 (nanodefekt) が問題となっている。欠陥は小さなものほど数が多く、したがって、歩留まりはデバイス微細化の度に低下の危機に曝されている。本稿ではシリコン研磨とその後洗浄を例に、典型的なナノ欠陥とその発生機構、対策に関する最近の研究結果を解説する。

2. ナノ欠陥の分類

表面検査装置の進歩により、同じ研磨後表面でも従来は見えなかったナノ欠陥が検出されるようになってきている (図 1)。研磨や洗浄に由来する表面ナノ欠陥は、その形態から、汚染 (パーティクル)、表面凹凸、表面変質 (酸化物など) に分類され、表面凹凸は更に、スクラッチ、ピット、突起、表面マイクロラフネス、ディッシングなどに分類される。

また、洗浄由来では、表面欠陥以外にパターン倒壊も微細化と共に起こりやすくなっている。

Fig.1 Defect map of a polished silicon surface measured with defect analyzer (KLA-Tencor SP1 and SP2)

3. スクラッチ・突起・ピットの発生機構と対策

研磨による表面平坦化は、部材表面を削り、あるいは溶解する事によって達成される。この作用が原子レベルで均一であれば、スクラッチや突起、ピットのような研磨由来の表面凹凸欠陥は本来発生しない。しかし、プロセス中には、様々な不均一要因がある。大粒・異物の混入、砥粒の凝集、削りかすによるパッドの目詰まり、汚染の吸着などである。ナノ欠陥の撲滅には、それぞれの機構を明らかにすると共に、その元凶である発生源を絶つことが重要である。

研磨プロセス中に大粒が混入すると、そこに圧力集中が起

こり、スクラッチが発生する。大粒は i) スラリーに混入している大粒, ii) 研磨プロセス中にパッド上で発生する凝集粒、に分類される。前者にはスラリー製造時や研磨プロセスにおける徹底した汚染対策、ろ過・分級技術による大粒の排除が重要であり、後者ではスラリーの分散技術、研磨副生物 (削りカス) の溶解技術が必要である。

研磨により、線状の突起物が検出されることがあるが、これもスクラッチに近い機構で発生する。凹みではなく突起状となるのは、大粒等による局所的摩擦によって、シリコン表面の一部が酸化され、それが、後の研磨でシリコンより削れにくくなるためである。この他、突起には汚染が表面に固着し、それがマスクとなって発生するものもある。

ピットには、結晶起因のものもあるが、研磨や洗浄に起因するものとして、金属汚染起因のものがある。Cu²⁺などの酸化還元電位の高い金属イオンは、シリコンから電子を奪って、表面に付着する (図 2)。Cu 汚染によって電子を奪われたシリコンは SiO₂ となり、それが後工程の HF 処理等で溶解するとピットが出来る⁽¹⁾。Cu は研磨や洗浄プロセスに汚染として極微量 (ppb あるいはそれ以下) 混入するが、対策には研磨剤等の材料の高純度化と、キレート剤の添加が有効である。キレート剤は Cu と安定な錯化合物を作り、Cu の付着を防止する。

Electrochemical Reaction of Cu ion and Silicon

Fig.2 Mechanism of Metal-Induced Pit (MIP) caused by Cu contamination onto silicon surfaces.

4. パーティクル汚染発生機構と対策

32nm の先端半導体デバイスでは、現在、CMP 工程で研磨砥粒として用いられているコロイダルシリカ粒子 (直径数十 nm) 一個が残留しても問題となる。粒子は小さいほど付着しやすく、除去しにくい。

パーティクルの付着は、基板表面とパーティクルのゼータ電位が異極性の場合に起こり易く、同局性の場合には、両方に斥力が働くために起こりにくい。ゼータ電位は pH 制御と界面活性剤添加によって制御可能であり、シリコンの研磨や洗浄におけるパーティクル低減には、アルカリ、界面活性剤の添加が有効である。

また、基板表面の濡れ性向上も重要な要素である。研磨や洗浄における搬送工程等で、汚染（研磨砥粒も含む）が付着した状態で、基板表面が乾燥すると、汚染は固着し、除去困難となる。乾燥の過程では乾きジミ、いわゆるウォーターマークも発生する。研磨や HF 処理直後のベアなシリコン表面は、水素で終端されており、強い疎水性を示す。シリコン表面をこれらの「乾燥由来の汚染」から保護するためには、研磨後の基板表面を最終洗浄が終了する前まで親水性に保つことが重要である。親水性向上には、シリコン表面の酸化や、（表面を親水化させる）濡れ剤の添加が有効である。

5. パターンダメージ発生機構と対策

超音波洗浄はナノパーティクルの除去に有効であるが、一方でデバイスパターンの微細化に従って、超音波洗浄由来のパターン倒壊が問題となっている。

超音波は疎密波であり、水中のある部分では周期的に減圧・加圧が繰り返されている。液中の減圧部で気泡が発生し、同一部分が再び加圧されると、気泡が収縮し、崩壊する（キャビテーション現象）。このキャビテーションの威力によってパーティクルは脱離するが、激しいキャビテーション現象は同時にパターンダメージをも引き起こすために、キャビテーションエネルギーの均一制御が重要となる。近年の研究によって、洗浄液中の溶存ガスの有無にパーティクル除去性やパターンダメージが大きく影響を受けることが明らかになった。キャビテーション由来の発光強度を解析した結果、キャビテーション強度は溶存ガス濃度に強く依存していることが判った（図3）⁽²⁾。洗浄液中の溶存ガス濃度の制御と基板表面近傍での均一化が重要である。

Fig.3 Sonoluminescence caused by ultrasonic cavitation as a function of dissolved gas in the cleaning solution.

6. 表面ラフネスの発生機構と対策

表面ラフネスは、研磨や洗浄後の超純水リンス中にも増大する。最近の研究の結果、ラフネス増大には、クリーンルーム内の蛍光灯や純水中の酸素が悪影響を及ぼしていることが判った⁽³⁾。シリコン表面に光や酸素が作用すると、ナノあるいはサブナノサイズの酸化物が表面に局所的に出来（図4）、これがトリガーとなってラフネスが増大する。

図5に水溶液中におけるシリコンの酸化メカニズムを示す。図中には個々の反応の酸化還元電位とそれから換算した電子

のエネルギー準位を列記した。シリコンにバンドギャップエネルギー（1.1eV）以上の光（ $\lambda < 1100\text{nm}$ =可視光も含む）が当たると、シリコンの価電子帯の電子は伝導帯に励起され、エネルギー準位が 1.1eV だけ高くなる。すなわち、光励起によって、さらに 1.1V 分だけ電子を奪われやすくなる。表より、個々の反応のエネルギー準位差 ΔE を求めると、液中に溶存酸素があつて、光が照射された場合が最も大きい。すなわちこの時がシリコンが最も酸化されやすく、一方で、溶存酸素がなく、遮光された状態が、最も酸化されにくいことが判る。光を遮断し、液中の溶存酸素をなくすこと、あるいは、表面を安定なケミカル酸化膜で覆うことで、研磨・洗浄時のラフネス増大は大幅に抑制できる³⁾。

Fig.4 Mechanism of surface roughening of silicon caused by local oxidation (such as photoinduced oxidation)⁽³⁾.

Eq.	Redox Reaction	E^0 (V vs. SHE)	E_{pH7} (V vs. SHE)	α_{pH7} (eV)
(1)	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.23	0.82	-5.26
(2)	$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$	-0.828	-0.41	-4.03
(3)	$Si + 2H_2O \leftrightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$	-0.84	-1.25	-3.19
(4)	$Si + 2H_2O \leftrightarrow SiO_2 + 4H^+ + 4e^-$ (photo-excited)	-	-	-2.09

Fig.5 Mechanism of silicon oxidation in aqueous solutions. Redox reaction, standard electrode potential (E^0), the electrode potential at pH=7 (E_{pH7}), and the electron energy level (α_{pH7}).

6. 結言

研磨や洗浄におけるナノ欠陥の発生機構とその対策について述べた。ナノ欠陥撲滅にはプロセスに混入する様々な汚染の排除と、液中の溶存ガスから光に至るまで、環境要因を確実に制御することが重要である。

参考文献

- (1) H.Morinaga, M.Suyama and T.Ohmi: Journal of Electrochemical Society, 141(10), pp.2834-2841, (1994).
- (2) S.Hirayama, H.Morinaga, T.Ohmi and J.Soejima: Abstract of International Symposium on Sonochemistry and Sonoprocessing 2007, p.80, Kyoto, (2007).
- (3) H.Morinaga et al.: Journal of Electrochemical Society, 153(7), pp.G626-G631, (2006).