超純水・高速せん断流による洗浄法の開発 (第2報) *

—超純水・高速せん断流によるCu除去メカニズムの研究—

森田健一** 後藤英和*** 遠藤勝義*** 山内和人*** 堤 建一† 森 勇藏***

Development of the Cleaning Method Using High-Speed Shear Flow of Ultrapure Water (2nd Report)
-Study of Cu removal mechanism by cleaning using high-speed shear flow of ultrapure water-

Kenichi MORITA, Hidekazu GOTO, Katsuyoshi ENDO, Kazuto YAMAUCHI, Kenichi TSUTSUMI and Yuzo MORI

We notified that Cu concentration on the Si substrate surface could be reduced to less than 2.4×10^9 atoms/cm² by the cleaning method using high-speed shear flow of ultrapure water. But the mechanism of Cu removal in this cleaning method was not clarified. In this study, we have attempted the clarification of Cu removal mechanism by the observation and analysis of the Si substrate surface after the cleaning using high-speed shear flow of ultrapure water and SPM (sulfuric acid-hydrogen peroxide mixture) cleaning. In consequence, we showed that a lot of bosses were not observed on the Si substrate surface contaminated by Cu after the cleaning using high-speed shear flow of ultrapure water though after SPM cleaning. And we supposed the reasons about removing Cu from Si substrate and not forming a lot of bosses on the Si substrate surface by Pourbaix diagram for Cu-H₂O system.

Key words: Cu, removal, cleaning, Si substrate, ultrapure water, high-speed shear flow, Pourbaix diagram

1. 結 言

最近のnmオーダーの超微細構造を有する半導体電子デバイスにおいて、製造過程で極めて微量な金属汚染が基板に付着・混入することにより、要求されるデバイスの電気特性や、強いてはデバイスの信頼性や安定性に悪影響を及ぼすことが知られている¹⁾。それゆえ、半導体電子デバイス製造における基板洗浄技術は必要不可欠なものとして位置づけられている。現在、半導体電子デバイス業界で用いられている基板洗浄技術は、1970年にRCA社で開発されたRCA洗浄法²⁾を基礎としたウェット洗浄法であり、また長年の研究開発によるノウハウと経験によりRCA洗浄法による基板表面からの金属汚染除去メカニズムはほぼ解明されていることから^{3)~5)}、安定性や再現性が要求される基板洗浄技術においてRCA洗浄法を基礎としたウェット洗浄法は30年以上もの長い期間用いられた要因となっている。しかし、近年になってSi基板表面の金属汚染濃度の管理値は 1.0×10^{10} atoms/cm²オーダーという非常に厳しい清浄度に設定されており⁶⁾、とりわけCuを代表とする貴金属は酸化還元電位がSiと比較して高いために、Si基板から除去することが難しい金属として理解されており⁴⁾、そのため、Cuを効果的に除去することを目的とした様々な洗浄技術が報告されている^{7)~9)}。

一方、筆者らは、超純水のための基板洗浄技術である超純水・高速せん断流による洗浄法を研究しており、Cu汚染濃度が 5×10^{13} atoms/cm²のSi基板を超純水・高速せん断流によって 10^9 atoms/cm²オーダー前半まで除去できることを報告し、さらに

超純水のみでCuが除去される要因は、超純水中のOH⁻イオンが寄与していることを実証した^{10)~13)}。さらには、超純水・高速せん断流による洗浄法により、クリーンルーム雰囲気からの有機汚染物の一つであるDOP (dioctyl phthalate)で汚染されたSi基板からDOPが除去可能なことも報告している¹⁴⁾。しかしながら、超純水・高速せん断流による洗浄法での詳細なCu除去メカニズムは明らかではない。そこで本報では、Cu除去効果のあるSPM (sulfuric acid-hydrogen peroxide mixture)洗浄法と超純水・高速せん断流による洗浄法を用いて洗浄したCu汚染基板の表面を詳細に観察・分析した結果とCu+H₂O系のプルベ線図を用いて、超純水・高速せん断流による詳細なCu除去メカニズムの考察を行ったので報告する。

2. 洗 浄 実 験

本研究では、Cuで汚染されたSi基板を用意する必要があり、表1で示す汚染方法でCu汚染基板の作製を行った。そして、このCu汚染基板をTRXF (total reflection X-ray fluorescence) (Technos社製 TREX610Tx)分析法により測定したところ、Cu濃度は基板全面で約 5×10^{13} atoms/cm²であった。

そして、作製したCu汚染基板を超純水・高速せん断流による洗浄法とSPM洗浄法を用いて洗浄した。超純水・高速せん断流による洗浄法は、基板表面近傍に超純水の高速なせん断流れを発生させることでCu除去を行う洗浄法であり、その発生に必要なツールとして、スリットギャップが50μmのスリットノズルを採用した。図1は、スリットノズルを含む洗浄装置の洗浄部を示した写真である。洗浄する基板は、スリットノズルの超純水吐出口側と対向して垂直姿勢で配置され、その基板を上下に移動することにより基板面広域の洗浄を可能にしている^{10)~13)}。また、超純水を高速で吐出するため、図2に示す超純水を高圧にする高圧超純水供給装置を開発し、超

* 原稿受付 平成17年6月20日

** 正 会 員 大阪大学大学院工学研究科(現、シャープ(株);
天理市樺本町2613-1)

*** 正 会 員 大阪大学大学院工学研究科(吹田市山田丘2-1)

† 日本電子(株)(東京都昭島市武蔵野3-1-2)

Fig.1 Photo of the newly developed cleaning unit

Fig.2 Schematic drawing of high-pressure UPW supply unit

Fig.3 The condition of cleaning using high-speed shear flow of UPW

Table 1 The sequence of Cu contamination for Si substrate in this study

Processing	Composition	Time
UV exposure ($\lambda \geq 185\text{nm}$)	-	5 min
UPW rinse	H ₂ O	10 min
dHF dipping	HF(0.5%)	1 min
UPW rinse	H ₂ O	10 min
Cu adhesion in solution	CuCl ₂ (1ppm)+HF(0.5%)	3 min
UPW rinse	H ₂ O	10 min
Drying	N ₂ atmosphere	-

純水を高圧にすることによる水質悪化、特に金属溶出が超純水と同レベルであると実証されている^{15)~18)}。本研究ではこれらの装置を用いることで、図3に示す洗浄条件によりCu汚染基板の洗浄を行った。

また、SPM洗浄法は強烈的な酸化作用をもつ洗浄液として知られており⁹⁾、本研究では超純水・高速せん断流による洗浄法とのCu除去の様子を比較するために用いた。表2にSPM洗浄法の手順を示す。

3. Cu汚染除去後のSi基板の基板表面観察

3.1 SPM洗浄後の基板表面観察

図4は、表1で示した汚染方法により作製したCu汚染基板をSEM (scanning electron microscope) (日本電子(株)社製 JAMP-9500F)によって観察した結果を示したもので、汚染基板表面には数多くの突起の存在が確認された。今までに、森永

Table 2 The cleaning sequence of SPM cleaning in this study

Mixture	Composition	Time (min)
UPW	H ₂ O	10
SPM	H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ (4:1)	10
UPW	H ₂ O	10

Fig.4 SEM image of Cu contamination substrate surface

Fig.5 Auger electron spectra in Cu contamination substrate surface

らによって同じようなCu汚染基板の表面をSEMで観察した報告はあるが⁴⁾、本研究ではこれらの突起がCuであることを確認するために、電子ビームの被測定物表面での集束径が直径10nm程度まで絞れる電子ビームを備えたAES (auger electron spectroscopy) (日本電子(株)社製 JAMP-9500F)によって、突起と突起のない基板表面の元素分析をした。図5は、そのAES測定結果を示したもので、突起だけから800~900eVあたりに示されるCu起因のKLLオージェ電子のスペクトルが得られ、表1に示す汚染方法によってCuが基板全面に付着しているのではなく、基板表面に突起状に散々して付着していることがわかった。

次に、Cuの付着形態が明らかになったCu汚染基板をSPM洗浄した。図6は、表2で示した手順で行ったSPM洗浄後のCu汚染基板表面をSEM観察した結果であり、洗浄後の基板にはCu汚染基板に付着しているCuとほぼ同じように散々して存在している突起が確認できた。しかし、これらの突起についてCuが除去されずに残ったものであるという確証はなく、これらの突起を構成している元素をAESによって分析した。

図7は、突起表面のAESの測定結果を示したもので、SiとO

Fig.6 SEM image of Cu contamination substrate surface after SPM cleaning

Fig.7 Auger electron spectra in boss surface after SPM cleaning for Cu contamination substrate

の KLL オーজেピークが確認されたが、Cu の KLL オーজেピークは確認できなかった。したがって、基板に散々して存在する突起は Cu が除去されずに残ったものではないことがわかった。ただし、洗浄前と洗浄後に確認できた突起において、散々している状態が似ていることから、洗浄後の突起が形成される場所は、洗浄前に Cu が付着していた直下であることが推察できる。

さらに、SPM 洗浄後の突起表面と突起のない基板表面での Si の結合状態を詳細に調べるために、AES で得られる Si の LVV オーজেピークを測定した。図 8 は、突起表面と突起のない基板表面を AES によって測定した結果であり、SPM 洗浄後の突起は Si 酸化物で構成されていること、そして O と結合した Si 原子に起因する LVV オーজেピーク (72eV) と、Si 原子のみに起因する LVV オーজেピーク (87eV) に着目したとき、基板表面よりも突起のほうが O と結合した Si が多く、Si のみで存在することが少ないことがわかった。したがって、洗浄後に確認された突起は、SPM 洗浄で Si が酸化されるとき以上の O が Si と結合することによって隆起したと考えるのが妥当である。さらに、森永らは、Cu 汚染基板を SPM 洗浄により Cu 除去をし、その後希 HF 処理をしたときの基板表面を AFM によって観察しており、その基板表面には凹みが Cu の付着していたところに対応して形成されることを報告したように⁴⁾、Cu 直下の Si 基板では、SPM 洗浄によって基板表面が酸化される深さよりもさらに深く、Si が酸化されることが理

Fig.8 Si LVV auger electron spectra in boss surface and silicon substrate surface after SPM cleaning for Cu contamination substrate

Fig.9 SEM image of Cu contamination substrate surface after the cleaning using high-speed shear flow of ultrapure water

解できる。以上より、SPM 洗浄法は基板から Cu を除去するものの、洗浄後の基板表面形状に凹凸を与える洗浄法であることがわかった。

3.2 超純水・高速せん断流による洗浄後の基板表面観察

図 9 は、Cu 汚染基板を超純水・高速せん断流による洗浄法によって汚染濃度が 2.4×10^9 atoms/cm² 未満になるまで Cu を除去した基板表面を SEM 観察した結果であり、SPM 洗浄とは違って洗浄前に存在した Cu の突起は、洗浄後には完全に除去されていることが確認でき、凹凸のない基板面が得られた。

図 10 は、Cu 汚染基板の表面を洗浄時間の経過ごとに AFM (atomic force microscope) (SII ナノテクノロジー社製 SPA400 + SPI3800N) により測定した結果であり、そのときの表面の Cu 汚染濃度が TRXF 分析法で 5.0×10^{13} atoms/cm², 1.5×10^{12} atoms/cm², 7.0×10^{11} atoms/cm², 2.4×10^9 atoms/cm² 未満であった。図 10 の結果により、洗浄開始では高さが最大で約 60nm 近くあった突起が、洗浄時間の経過によっても突起の高さは徐々に低くなっていき、最終的には図 9 で示した SEM 観察結果と同様に、nm オーダでの凹凸のない基板表面が得られた。さらに図 10 の結果から、超純水・高速せん断流による Cu 除去は、物理的除去ではなくて化学的な溶解除去の作用によるものと筆者らは考えている。

半導体電子デバイス製造工程での基板洗浄技術では、洗浄

Fig.10 AFM images of Cu contamination substrate in Cu concentration at (a) 5.0×10^{13} atoms/cm², (b) 1.5×10^{12} atoms/cm², (c) 7.0×10^{11} atoms/cm², (d) 6.0×10^9 atoms/cm²

Fig.11 Pourbaix diagram for Cu-H₂O system

後の基板表面粗さを悪化させないことが要求されている。この要求に基づいたとき、超純水・高速せん断流による洗浄法は、薬液を一切もちいずに超純水のみでCuを除去し、かつ洗浄後の基板表面形状に凹凸を形成しないという非常に優れた洗浄法であると筆者らは考えている。

4. 超純水・高速せん断流によるCu除去の考察

Cu除去の解釈を与えるものの一つとして、図11に示すCu-H₂O系のプルベ線図がある。例えば、SPM洗浄法によるCu除去の解釈は次のように説明できる。SPM洗浄液の酸化還元電位は+1.85(V vs. NHE)であり、pHはほぼ1として理解されている。よって、SPM洗浄液中にCuが存在すれば、Cuの状態は図11の「A」の領域で示されるCu²⁺イオンとして存在すると考えられ、基板上的CuはCu²⁺イオンとして除去されるものと理解できる。ここで、超純水・高速せん断流による洗浄でのCu除去に同様の解釈を与えてみる。静止している超純水中のSi基板表面近傍のpHは小さくなることが知られており¹⁹⁾、そのため基板表面近傍からOH⁻イオンが遠ざけられた電気二重層の領域が形成され、基板表面近傍でのpHは超純水のpH7よりも小さいものと考えられる。しかし、高速せん断流によって基板表面近傍に流れを発生させることで電気二重層の形成を阻害し、基板表面近傍でのpHが超純水と同等の7になると予測される。また、超純水の酸化還元電位は超純水中の溶存酸素濃度などに依存するが、概ね+0.5~+0.7(V vs. NHE)と見られる¹⁾。したがって、超純水・高速せん断流下の基板表面でのCuの状態は、図11の「B」の領域で示されるCu²⁺イオンもしくはCu(OH)₂であると推察される。以上より、超純水・高速せん断流による洗浄とSPM洗浄によるCu除去メカニズムはプルベ線図上では異なった除去反応であると理解できる。

ただし、先に述べた両洗浄法のCu除去のメカニズムは2価のCu酸化によるという理解であり、SPM洗浄後に見られたSi酸化物の突起形成が、超純水・高速せん断流による洗浄後

には見られないことの説明には至らない。そこで、筆者らは超純水と SPM の酸化還元電位に着目することで、超純水・高速せん断流による Cu 除去において Si 酸化物の突起ができないメカニズムを以下のように与えた。Cu と Si が接触している界面ではそれぞれのフェルミ準位がフラットになろうとして、Si 側の電子が Cu 側に引っ張られている。結果的に Cu が付着した直下とその極近辺では Si が陽極 (Cu が陰極) として振舞うことで、酸化還元電位の高い SPM が Si 基板表面を酸化するよりも多くの Si 原子が陽極酸化により O と結合するものと考えられる。したがって、SPM 洗浄では Cu が付着している直下に対応して Si 基板が特異的に酸化され、突起の形成につながったものと考えられる。一方、超純水・高速せん断流による Cu 除去では、超純水の酸化還元電位は SPM よりも低いために、陽極として振舞っている Si に対しても陽極酸化が特異的に発現されなかったとすれば、突起が形成されない理解につながるものと推察できる。

5. 結 言

本研究では、超純水・高速せん断流による洗浄法によって Si 基板から Cu 汚染が除去されるメカニズムを探ることを目的にしており、Cu 汚染基板を超純水・高速せん断流による洗浄法と SPM 洗浄法によって洗浄した後の基板表面を詳細に観察・分析した結果と Cu-H₂O 系のプールベ線図を用いることにより超純水・高速せん断流による洗浄法での Cu 除去メカニズムの考察を行った。以下に、本研究で得た成果ならびに知見をまとめる。

- (1) CuCl₂ (1ppm) + HF (0.5%) で汚染した Si 基板表面を SEM と AES により測定した結果、基板表面には点在するように Cu で構成された突起が成長することと、突起のない基板表面には Cu が存在しないことがわかった。
- (2) Cu 汚染基板を SPM 洗浄によって洗浄をした結果、洗浄後の基板表面を SEM 観察により突起が確認でき、この突起は Cu ではなく、Si 酸化物で構成されていることがわかった。
- (3) Cu 汚染基板を超純水・高速せん断流によって洗浄をした結果、洗浄後の基板表面には洗浄前に見られた Cu の突起は全く確認できず、AFM での測定結果より、基板表面には nm オーダの凹凸がないことを示した。
- (4) Cu 汚染基板を超純水・高速せん断流によって洗浄する過程での Cu の突起の変化を AFM によって観察した結果、突起は洗浄時間が経つにつれて小さくなっていくことがわかり、超純水・高速せん断流による Cu 除去は化学的な溶解除去であるということを示した。
- (5) 超純水・高速せん断流による洗浄と SPM 洗浄による Cu 汚染基板洗浄後の表面観察・分析結果と Cu-H₂O 系のプールベ線図により、両洗浄法とも Cu の除去メカニズムが 2 価の Cu 酸化によるものと考察し、さらに Cu と Si

の接触している界面でのフェルミ準位によって Si が陽極として振舞うことと、超純水と SPM の酸化還元電位の高低により、Cu が付着している直下での特異的な酸化についての考察をした。

謝 辞

本研究は、文部科学省 21 世紀 COE プログラム「原子論的生産技術の創出拠点」(平成 15 年度～) の支援を受けたことを付記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 大見忠弘: ウルトラクリーン ULSI 技術, 培風館, (1995).
- 2) W.Kern and D.A.Puotinen: RCA Review, **31**, (1970) 187.
- 3) T.Ohmi, T.Imaoka, I.Sugiyama and T.Kezuka: Metallic Impurities Segregation at the Interface Between Si Wafer and Liquid during Wet Cleaning, J. Electrochem. Soc., **139**, (1992) 3317.
- 4) H.Morinaga, M.Suyama and T.Ohmi: Mechanism of Metallic Particle Growth and Metal-Induced Pitting on Si Wafer Surface in Wet Chemical Processing, J. Electrochem. Soc., **141**, (1994) 2834.
- 5) T.Hoshino and Y.Nishioka: Reaction of HF molecules with metal impurities on Si surfaces, J. Chem. Phys., **110**, (1999) 6947.
- 6) The International Technology Roadmap For Semiconductors 2003 Edition Front End Processes, 18.
- 7) Geun-Min Choi and Tadahiro Ohmi: Removal Efficiency of Metallic Impurities on Various Substrates in HF-Based Solutions, J. Electrochem. Soc., **148**, (2001) G241.
- 8) Dag-Hong EOM, Ky-Sub KIM and Jin-Goo PARK: Passivation and Etching of Wafer Surface in HF-H₂O₂-IPA Solutions, Jpn. J. Appl. Phys., **41**, (2002) 5881.
- 9) 堀池清浩, 小川洋輝: はじめての半導体洗浄技術, 工業調査会, (2002).
- 10) 森 勇蔵, 広瀬喜久治, 後藤英和, 山内和人, 當間 康, 小島巖貴, 森田健一, 漢健太郎, 岡本弥華: 超純水超高速せん断流によるシリコンウエハ表面の洗浄 - 汚染微粒子の除去特性 -, 2002 年度精密工学会学術講演会講演論文集, (2002) 609.
- 11) 森 勇蔵, 広瀬喜久治, 後藤英和, 山内和人, 當間 康, 小島巖貴, 森田健一, 漢健太郎, 岡本弥華: 超純水・超高速せん断流による洗浄プロセスの開発, 精密工学会 2002 年度関西地方定期学術講演会講演論文集, (2002) 141.
- 12) 森 勇蔵, 広瀬喜久治, 後藤英和, 遠藤勝義, 森田健一, 岡本弥華: 超純水・超高速せん断流による基板洗浄法の開発, 精密工学会 2003 年度関西地方定期学術講演会講演論文集, (2003) 27.
- 13) 森田健一, 後藤英和, 山内和人, 遠藤勝義, 森 勇蔵: 超純水・高速せん断流による洗浄法の開発 (第 1 報) - Si 基板表面の Cu 汚染の洗浄効果 -, 精密工学会誌, 掲載待ち
- 14) 森田健一, 後藤英和, 山内和人, 遠藤勝義, 森 勇蔵: 超純水・高速せん断流による洗浄法の開発 - Si 基板表面の DOP 汚染の洗浄効果 -, 精密工学会, 掲載待ち
- 15) 森勇蔵, 石川俊夫: 超清純流体の加圧供給装置, 特許第 3570307 号.
- 16) 森勇蔵, 山内和人, 杉山和久, 稲垣耕司, 三村秀和, 今井利幸: 数値制御 EEM(Elastic Emission Machining)加工システムの開発 - nm オーダでの加工精度の評価 -, 精密工学会誌, **67**, 4 (2001) 607.
- 17) 森勇蔵, 山内和人, 三村秀和, 稲垣耕司, 久保田章竜, 遠藤勝義: EEM(Elastic Emission Machining)による Si(001)表面の平坦化 (第 1 報) - 半導体表面の超平坦化のための超清浄 EEM システムの開発 -, 精密工学会誌, **70**, 3 (2004) 391.
- 18) 森勇蔵: 高圧超純水製造装置, 特開 2003-286967
- 19) 板野充司, 毛塚健彦, 久保元伸, 大見忠弘: ウエット洗浄での粒子の脱着, ウルトラクリーンテクノロジー, **8**, 3 (1996) 156.