ウエハのウェットエッチング法と洗浄と清浄度

松 井 淳^a

^a(株) MTK (〒 246-0008 神奈川県横浜市瀬谷区五貫目町 8-5)

Wet Etching Method, Cleaning and Cleanness for Semiconductor Wafer

Jun MATSUI^a

^aMTK Co., Ltd.(8-5, Gokanme-cho, Seya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 246-0008)

Keywords : Etching, Cleaning, Cleanness, Particle, Semiconductor, Contamination

1. はじめに

半導体デバイスの製造は、広く半導体デバイスが市場に販売され始めた半世紀前から現在に至るまでパーティクルなどの不純物との戦いであった。半世紀初頭には既に、どのような不純物が半導体デバイスにどのような悪影響を与えるかについては理解されていた(表1)。半導体デバイス製造における不純物としては、大きく分類すると、パーティクル、残渣、金属、有機物に分けられる。パーティクルは配線パターンを正常に形成するのを妨げて、信号オープン不良やショート不良を引き起こす。また、ドライエッチングにより生成されるポリマー生成物のような残渣は、もし、完全に除去されない場合には、同じく信号オープン不良やショート不良、さらに、配線コンタクト抵抗大による動作スピード低下を引き起こす場合がある。金属不純物については、重金属、アルカリ金属などにより半導体デバイスに与える影響の差はあるものの、一概には、ゲート酸化膜の耐圧劣化(TDDB)、PN接合における微小電流リーク、トランジスタ動作不安定化(V_{th} シフト)を引き起こす。また、有機物については、薬液やレジストの残渣が考えられるが、ゲート酸化膜の耐圧劣化(TDDB)、配

線コンタクト抵抗大による動作スピード低下、配線パターン破壊によるオープン・ショート不良、配線コンタクト抵抗大による動作スピード低下を引き起こす。

半導体デバイス製造に関わる関係者の多大な努力により、金属不純物と有機物不純物については薬液洗浄により解決できた部分が多く、現在では公には大きな問題としてはクローズアップされていない。ただし、パーティクル(含む残渣)については、現在においても半導体デバイスの歩留まりを低下させる最大の要因となっている。

以降は、半導体デバイスの洗浄、清浄度について不慣れな方においても理解しやすいように解説した。

2. パーティクルとの闘い

前項にも述べたが、半導体デバイスの製造は、半世紀前から現在に至るまでパーティクルとの戦いであった。一概にパーティクルと言っても、その発生源は多岐にわたる。大気中の塵については、クリーンルーム建設、ウエハ搬送自動化、SMIF、FOUPなどの局所運搬ボックスにより大幅に解決された。現在では、パーティクルの主な発生源は、半導体デバイスを製造する装置であると考えられている。そのため、半

表1 ウエハ表面の不純物がLSIデバイス品質に及ぼす影響²⁾

不純物種類		LSIデバイス品質への影響
パーティクル	大気浮遊塵 人体 装置からの発塵 ガス、薬品、CMPスラリー中の塵	・配線パターン破壊によるオープン・ショート不良
残渣	ドライエッチング生成物	・配線パターン破壊によるオープン・ショート不良 ・配線コンタクト抵抗大による動作スピード低下
金属	Fe, Ni, Crなどの重金属	・ゲート酸化膜の耐圧劣化(TDDB) ・PN接合における微小電流リーク ・ライフタイム低下
	Na, Kなどのアルカリ金属	・トランジスタ動作不安定化(V_{th} シフト)
	Cu, Au	・ライフタイム低下 ・ゲート酸化膜の耐圧劣化(TDDB)
有機物	液残渣(リンス、乾燥不足)	・ゲート酸化膜の耐圧劣化(TDDB) ・配線コンタクト抵抗大による動作スピード低下
	レジスト残渣	・配線パターン破壊によるオープン・ショート不良 ・配線コンタクト抵抗大による動作スピード低下

表2 ITRS における半導体前工程でのロードマップ表

生産年	2016 年	2017 年	2018 年	2019 年	2020 年	2021 年	2022 年
DRAM ハーフピッチ(nm) コンタクト穴部	20	17.9	15.9	14.2	12.6	11.3	10
MPU ASIC ゲート幅寸法(nm)	15.3	14	12.8	11.7	10.9	9.7	8.9
管理必要なパーティクル最小寸法(nm)	10	8.9	8	7.1	6.3	5.6	5

半導体デバイスを製造する会社は、毎日、製造装置のクリーニングを実施し、ゴミ検と言われるパーティクル検査を日常行っている。また、製造装置会社は装置構造を工夫して極力、パーティクルが発生しない装置の開発に苦心している。

半導体デバイスの配線パターンの高集積化にともない、半導体デバイスに形成される配線のサイズが年々、縮小してきている(所謂、ムーアの法則である)。表2に国際的な半導体デバイスの標準化機構である ITRS による最先端半導体デバイスのロードマップを示した。本年 2016 年においては、DRAM コンタクト穴間隔のハーフピッチが 20 nm (0.02 μm)、MPU ASIC ゲート幅寸法が 15.3 nm (0.0153 μm)と記述しており、2020 年には DRAM コンタクト穴間隔のハーフピッチが 12.6 nm (0.0126 μm)、MPU ASIC ゲート幅寸法が 10.9 nm (0.0109 μm)と記述されている。以上の配線パターンを正常に形成するために、ITRS では管理必要なパーティクル最小寸法を規定している。それによれば、2016 年には、管理必要なパーティクル最小寸法として 10 nm と規定し、2020 年には 6.3 nm と規定している。筆者の経験によれば、これは厳しすぎる規定サイズに思える。

理由は、実際のパーティクルは 3 次元であり不定形な場合がほとんどであり、また、配線形成時の成膜工程やドライエッチング工程ではパーティクルの斜め方向からも反応するケースがあるため、パーティクルの直径よりも小さな配線パターンを歩留まり的には正常に形成できるケースもあると感じている。例えば、MPU ASIC ゲート幅最小寸法が 15.3 nm の半導体デバイスを正常に製造するためには、同程度サイズ 15 nm レベルのパーティクルを管理する必要があると考える。

3. シリコンウエハの主なウエットエッチング工程・用途

半導体製造工程で行われるウエットエッチング工程と、使用薬液について紹介する(表3)。ウエハ表面では、LSI 配線

を形成するために今では殆どの半導体デバイスでは、ドライエッチング方式を使用している。ドライエッチングはウエットエッチングに比較して異方性に優れ、微細な配線を形成するためには有利なためである。ウエットエッチングは膜を等方的にエッチングするため、微細な配線を形成するのには不利であり、使用できる配線に限られる。最上層の Al 系配線で使用されるケースがある。ドライエッチングよりも、安価な装置で形成できるためである。また、コンタクト穴やスルーホール穴を形成する際に、その後の成膜時のカバレッジを良くするために、先ず BHF 薬液でウエットエッチングするケースがある。一方、現在の半導体デバイス製造工程で一番使用する目的として多いのは、やはり、配線形成後に不要になった膜を除去することであろう。例として、ドライエッチング終了後のレジスト膜除去(レジスト剥離とも云う)や、LOCOS 配線形成後の Si_3N_4 膜除去や、イオン注入工程後の SiO_2 膜除去などである。

ウエハ端面部におけるウエットエッチングについては、比較的新たに注目され採用された技術である。一番のキッカケは、半導体デバイスの歩留まりが低下して、その原因を調査したところ、ウエハ端面部から膜が剥離して、その膜がウエハ表面に移動付着したことだったと記憶している。半導体デバイスの高集積化に伴い、多くの膜種が積層されるが、特にウエハ端面部は膜応力が解放されやすい場所であり、しかも、各膜種どうしが必ずしも密着性が強くない場合には、容易に膜が剥離されてしまう(図1)。特に CMP 工程後に膜剥がれが発生しやすい。したがって、対策としては端面部の膜が剥がれる前に、膜を除去してしまうことである。例えば、酸化膜系膜の場合にはフッ化水素酸液で、また、Ti 等金属膜系膜の場合にはフッ化水素酸と硝酸との混合薬液などでエッチング除去する。

ウエハ裏面におけるウエットエッチングについては、3

表3 主なウエットエッチング工程・用途

ウエットエッチング箇所	工程・用途	使用薬液
ウエハ表面	・ LSI 配線形成 ・ Al, Al-Cu, Al-Si-Cu ・ SiO_2 膜	H_3PO_4 BHF ($\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$)
	・ LSI 配線形成後の不要膜除去 ・ フォトリソグ除去 ・ Si_3N_4 膜除去 ・ SiO_2 膜除去	硫酸 / 過酸化水素水, 有機溶剤 高温 H_3PO_4 フッ化水素酸, BHF, $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$
ウエハ端面	・ 端面パーティクル発生防止のための端面膜エッチング	フッ化水素酸, HF/HNO_3
ウエハ裏面	・ 金属電極膜形成前の SiO_2 膜除去 ・ シリコンウエハの薄厚化 ・ ウエハ裏面パーティクル低減のための裏面膜除去	フッ化水素酸 HF/HNO_3 フッ化水素酸

図1 ウエハ端面部の膜剥がれ

図2 パーティクル・金属・有機物除去メカニズム

種類に分類される。まずは、ウエハ裏面に電極用金属膜が搭載される場合に、金属とウエハとの間に良好なオーミックを得るために、金属成膜前に自然酸化膜などの酸化膜を除去する目的である。通常はフッ化水素酸液を使用する。次に、ウエハの厚さを薄くする目的である。ウエハ表面に配線を形成終了した後に、最終的にウエハ厚さを通常 $150\ \mu\text{m}$ 以下に薄くするのであるが、通常は研削により薄くしたのちに、研削でウエハ内部に発生した潜傷を除去し、ウエハ強度を回復させるために、フッ化水素酸と硝酸の混合薬液を使用してウエハ裏面をわずかにエッチングする。最後は、ウエハ裏面に付着したパーティクルを除去する目的であるが、ウエハ裏面に付着したパーティクルは、特にフォトリソ工程において、フォーカス不良を引き起こしてしまうことがある。また、ウエハ裏面のパーティクルはCVDやドライエッチング装置などに使用されている静電容量チャックでのウエハ搬送不良を発生させることがある。パーティクル除去のためには、ウエハ裏面に形成された不要な膜を除去することにより同時にパーティクルも除去できるケースが多い。通常は、フッ化水素酸液を使用する。このように、ウエハ裏面といえども、もはや、パーティクル管理は絶対に必要な時代となっている。

4. シリコンウエハの洗浄方法について

半導体製造工程の重要な一つである洗浄と使用薬液について紹介する(表4)。

前にも述べたが、洗浄する対象物としては3つに分類される。以降、それぞれの洗浄方法について述べることにする。

まずは、パーティクル除去(洗浄)であるが、通常使用される薬液はアンモニアと過酸化水素水の混合液である。略してAPM (Ammonium Hydrogen-Peroxide Mixture) と呼ばれる。混合比率、液温度、洗浄時間などは各社ノウハウとなっているが、一般的にはアンモニア：過酸化水素：純水 = 1：1～10：20～100、温度 $40\sim 70\ ^\circ\text{C}$ 。洗浄時間 30秒～4分が使用されている。

昨今注目されているのは、オゾン水や水素水などの機能水による洗浄である。APMなどの薬液使用コストは大きなため、費用削減を目的として、機能水をすでに採用開始した会社も多々あるようである。また、薬液費用、排水・排気などの付帯設備の軽減が図れるエコな観点からも今後、さらに注目さ

れると推定する。

図2にパーティクル、金属不純物、有機不純物が洗浄されるメカニズムの例を示した。

APM液中の過酸化水素水の働きによりシリコンウエハ表面には $0.8\ \text{nm}$ 程度の極めて薄い酸化膜が形成される。オゾン水(オゾン濃度 $10\ \text{ppm}$ 程度、温度 $25\ ^\circ\text{C}$ 以下)使用の場合にはオゾンの働きにより、同じく $0.8\ \text{nm}$ 程度の極めて薄い酸化膜が形成される。さらに、APM液中のアンモニアは形成された酸化膜をエッチング除去する働きがある。酸化膜が除去されると同時に、パーティクル、金属不純物、有機不純物もリフトオフ作用により除去されることになる。APM液はアルカリ性であるため、パーティクルなど不純物とウエハを同じマイナスに帯電し、お互いが離れようとする作用を利用するゼータ電位理論も薬液選定には重要であるが、詳細については今回は割愛する。オゾン水を利用する場合には、オゾン水処理の次の処理として1%以下の薄いフッ酸水を使用する。

次は、金属除去(洗浄)であるが、金属成分を酸化・溶解メカニズムを利用して除去することが必要である。一般的には、塩酸と過酸化水素水との混合液(略称HPM)や、硫酸と過酸化水素水の混合液(略称SPM)が使用される場合が多い。酸化・溶解効率を高めるために $60\ ^\circ\text{C}$ 以上の高温で使用される。また、フッ素に次ぐ高い酸化ポテンシャルを持つオゾン水(オゾン濃度約 $10\ \text{ppm}$ 、 $25\ ^\circ\text{C}$ 以下)も高性能とコスト低減の観点から採用が広がっているようである。

次に有機物除去(洗浄)について述べる。レジストを除いて、ウエハ表面に付着する有機物として大きな固体状のものは殆ど無いと考えられる。したがって、パーティクルや金属不純

表4 シリコンウエハ洗浄に使用される主な薬液

目的	薬液	略称
パーティクル除去	アンモニア / 過酸化水素水	APM
	オゾン水 + 希フッ酸水	O_3 水
	水素水	水素水
金属不純物除去	塩酸 / 過酸化水素水	HPM
	硫酸 / 過酸化水素水	SPM
	オゾン水	O_3 水
有機物除去	硫酸 / 過酸化水素水	SPM
	オゾン水	O_3 水

図3 洗浄装置のタイプ

物を洗浄するための APM や HPM (または SPM) により、有機物も除去洗浄されている。

最後に、一般的に多くの半導体デバイスを製造している会社・研究機関で採用されている洗浄レシピについてであるが、APM→純水リンス→HPM (または SPM)→純水リンス→乾燥の順序で洗浄構成している。このレシピにより、パーティクル、金属・有機不純物が殆ど全て洗浄できている。

5. 洗浄装置タイプについて

洗浄装置について紹介する。洗浄装置にはバス式洗浄装置と枚葉式洗浄装置の2つに分類される(図3)。それぞれの装置におけるメリットとデメリットを記述する。

バス式洗浄装置のメリットは、何といても枚葉式洗浄装置に比較してウエハ生産性が高いことである。25枚または50枚のウエハを一度にバス槽内へ投入して洗浄する。一方、デメリットはパーティクル性能が枚葉式と比較して劣る場合が多いことである。つまり、バス式ではウエハ表面に付着しているパーティクルは、洗浄槽内で一旦はウエハから離れる。そのパーティクルは、槽内の薬液や純水中に存在している。その後、ウエハを次の洗浄槽へ移動させるときにウエハは槽内液の上部へ引き上げられるが、その際に、槽内のパーティクルが再度、ウエハ表面に付着する場合が多い(厳密には薬液種類にも依存し、問題にならない場合もある)。

槽内のパーティクルを除去するためにフィルターを通過させて液循環させているが、完全にパーティクルをフィルターにて除去することは現時点ではできていないようである。また、薬液・純水消費量が、枚葉式装置に比較して大きいことがデメリットである。

一方、枚葉式洗浄装置のメリットは、パーティクル性能がバス式に比較して良好であることである。液中に存在するパーティクルをフィルターにより予め除去された薬液・純水をウエハに当てるため、液からはウエハ表面にはフィルター径以上のパーティクルは付着しない。

また、薬液・純水消費量が、バス式装置に比較して小さいことがメリットである。通常、ウエハ1枚当たり、純水使用は約毎分1リッターである。デメリットは、バス式洗浄装置に比較してウエハ生産性が小さいことである。そのため、生

表5 管理必要なウエハ表面清浄度指標と検査手法

検査測定物	検査手法	検出限界
パーティクル	・レーザ式パーティクル検査装置	約 30 nm
金属不純物	・ICP-MS (または TXRF)	1E9 atoms/cm ² 以下
	・再結合ライフタイム	単位: μ sec
有機物	・GC/MS	20 μ g/ ウエハ以下

産性を補うために、1洗浄装置あたり処理チャンバーを10チャンバー程度設ける場合もある。

このようにして、バス式洗浄装置と枚葉式洗浄装置において特徴があるため、半導体デバイスを製造する各社は、製造する半導体デバイスがどの配線サイズ世代(ノード世代)の製品であるか、また、洗浄目的・工程により採用する装置タイプを使い分けている。1例を言えば、12インチサイズウエハは最先端な半導体デバイスを製造する場合が殆どであるが、つまり、パーティクルは極めて小さなものまで管理する必要があるため、枚葉式洗浄装置を採用する傾向が強い。

6. ウエハ表面の清浄度について

ウエハ表面の清浄度について紹介する。ウエハを洗浄した後に、洗浄性能を確認する方法の使用例を表5に示す。先ず、パーティクルは、もちろん目視では見ることができない小さなパーティクルであるため、通常は、レーザ式パーティクル検査装置と呼ばれる検査機器を使用する。アルゴンなどのレーザをウエハ表面にスキャンして、パーティクルが存在する場合には、パーティクルサイズに相関した散乱レーザ光量を検出することによりウエハ表面上のパーティクル位置とサイズをウエハマップとして表示する(図4)。現在、市販されている検査装置として、検出可能な最も小さなパーティクルサイズは約30nm程度と言われている。

次に、金属成分の測定手法について述べる。20年以上前時点では、ライフタイム測定方法が主に採用されていたが、この手法は、ライフタイムと金属不純物量を予め測定したデータを基準として用いて、ウエハのライフタイムを測定した値から、金属不純物の付着量を類推する手法である。最近では、ライフタイム手法に代わって、実際付着している金属成分量を測定する分析手法を多くの半導体製造会社は採用している。つまり、ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析計)や

図4 レーザ式パーティクル測定装置における測定マップ (径0.07 μ m以上サイズパーティクル検出)

TXRF (全反射蛍光 X 線反射)である。この手法だと、検出限界面では、 $1\text{E}9 \sim 5\text{E}10 \text{ atoms/cm}^2$ 以下の高感度まで金属成分の測定が可能である。

最後に有機物測定であるが、GC/MS 手法が一般的に使用されている。先端半導体デバイス製造では、クリーンルーム内に存在する装置、部材、薬液などの構成物質からの微量の有機物ガスが、製造工程で反応物の形成や異常成長を引き起こして半導体デバイス歩留まりを低下させていることも判明されてきており、各社のノウハウで解決されているようである。

7. その他トピックス

その他トピックスとして、あまり広く知られていないが、洗浄・エッチングにおいて将来にわたり非常に難しい課題について一つ紹介する。図5、図6に半導体デバイス表面の微細金属配線が洗浄後に、金属配線の一部が局所的に消失してしまっている欠陥を示した。図5においては、Ru バリア膜をCMPで除去した後の洗浄後のCu配線の断面図である。Ruバリア膜に接触して成膜されるべきCu膜の一部が局所的にRu膜との界面に沿って消失しているのがわかる。消失の原因は、RuとCuという異種類金属が接触している状態で、CMP後洗浄処理中に、洗浄液～Ru～Cu～洗浄液の間で電子の移動が起きてしまい、結果的にCuの一部が洗浄液内へ溶解してしまったと考えられている。所謂、ガルバニック腐食と呼ばれている。CMP後洗浄薬液内の成分として防食剤を添加することによりCu消失が解決された例である。

また、図6はAl-Si配線形成のために、ドライエッチングにより生成されたデポ生成物を除去するために、希フッ酸系薬液を使用して洗浄した例を示した。Al配線中にはSiノジュール(塊)が局所的に存在するが、Siノジュール周辺部に沿って、Al消失が発生しているのがわかる。これは、洗浄液～Al～Si～洗浄液の間で電子の移動が起きてしまい、結果的にAlの一部が洗浄液内へ溶解してしまったとためと考えられる。

以上、2つの例で見られるようなガルバニック腐食の問題は、配線サイズが微小になるにつれて解決が困難な課題として、今後、広く知られるようになると想像できる。多くの種類の金属を使用して配線を形成していく半導体デバイス製造においては、ある意味、避けることができない課題と思われる。今後の、特に半導体デバイス製造会社と洗浄装置製造会社の努力に期待したい。

従来CMPスラリー使用 防食剤入りCMPスラリー使用

図5 ガルバニック腐食とCMPスラリーの防食効果
(出典：2007年秋季応用物理学会資料¹⁾)

図6 Al-Si配線におけるAl局所消失

8. おわりに

ウエハのウェットエッチング法と洗浄と清浄度について、簡単に記述してきた。半導体デバイス製造においては、創成期から現在に至るまでパーティクルなど不純物との闘いであることは将来においても変わらないであろう。そのパーティクルとの戦いで最も重要な工程は、洗浄であり、今後も益々、重要視されていくと想像している。洗浄技術が日々、進歩していかないと、いずれの日か、半導体デバイスが歩留まり低下により製造できないという致命的ダメージを受けかねない。そのような事態にならないように、関係者のご活躍に大いに期待したい。

(Received June 1, 2016)

文 献

- 1) 前田和夫；ビギナーズブックス17 はじめての半導体プロセス (工業調査会, 2007)。
- 2) 丸山浩二, 塩原守雄；2007年秋季応用物理学会, 4p-B-1 (2007)。