

(論文)

銅汚染の無いシリコンウェーハ再生技術の開発

New Process for Reclaiming Test Wafers without Copper Contamination



鈴木哲雄* (理博)
Dr. Tetsuo Suzuki



高田 悟**
Satoru Takada



河合明博**
Akihiro Kawai

A novel wafer reclamation process has been developed to provide copper-contamination-free test wafers. Device manufacturers are concerned about copper contaminated wafers, which results from copper used as a wiring material. A new film removal etchant and polishing slurry have been developed to prevent wafers from being contaminated with copper. These developments have greatly enhanced the reliability of our reclaimed wafers. Furthermore, a method of removing interstitial copper, which penetrated the wafer during the test process, has been developed and successfully applied to the reclamation process.

まえがき = (株)神戸製鋼所海外グループ会社である Kobe Precision Inc. (以下、KPI) では、技術開発本部と共同で開発した再生プロセスを用いて、1996年に 150mm および 200mm ウェーハの再生事業に参入した^{1)~3)}。その後、2001年には最先端のデバイス工場で使用される 300mm ウェーハの再生も開始し、現在では主力製品に育ってきている。

半導体デバイス製造工程では、微細化の進行にともない、配線材料として従来使われていたアルミが、高い電気伝導に注目されて銅に置換わってきている⁴⁾。しかし銅は、デバイス製造工程で湿式エッチングや洗浄に汎用的に使われているフッ酸水溶液に混入するとシリコン表面に付着しやすいこと、シリコン結晶中での拡散が非常に速いことから、半導体業界では汚染物質として特に警戒されている。

300mm ウェーハを用いるデバイスでは、配線材料にもっぱら銅が使用されるため、再生工程における銅汚染防止が重視される。さらに、テストウェーハとして使用される過程で、ウェーハ内部に銅が入り込む懸念も持たれ、デバイスメーカーから再生メーカーに対して、ウェーハ表面だけでなく内部に侵入した銅の除去も求められた。

このような事情に鑑み、われわれは再生工程においてウェーハ表面および内部を銅で汚染させず、さらに、シリコン結晶格子間に侵入した銅を除去できる技術を開発した。

1. ウェーハ再生フローと銅汚染の可能性

われわれが開発した 300mm ウェーハ用再生プロセスのフローを図1に示す。受入ウェーハには、使用されたテストプロセスに応じて、Al, W, Tiなどの金属膜とシリコン酸化膜やシリコン窒化膜などの非金属膜が組合わさったもの、非金属膜のみのもの、あるいはパターン化された膜が形成されたものなどが存在する。ウェーハ

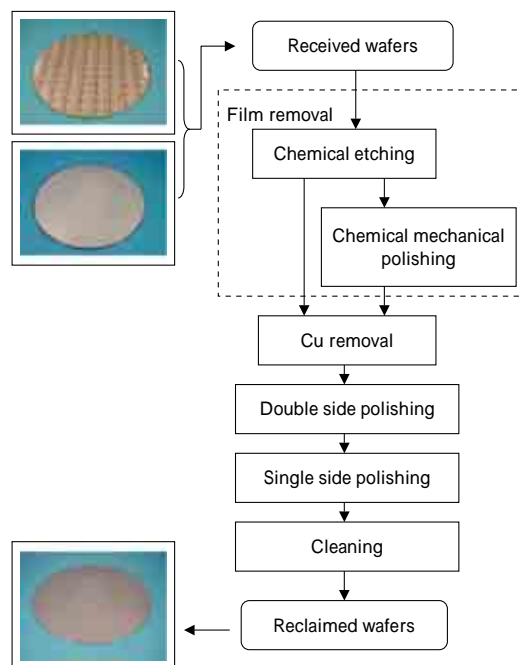


図1 ウェーハ再生プロセスフロー
Fig. 1 Process flow for wafer reclamation

再生プロセスは、大きくは、これらの膜の除去、研磨および洗浄から成る。膜の除去と研磨・洗浄との間に、後に説明する今回開発した銅汚染除去工程を挿入している。

われわれが開発したプロセスでは、膜の除去は主に化学エッチングによって行い、エッチング後に一部残留する膜およびパターンの跡のようなウェーハ表面の変質層を化学的機械的研磨により取除く。この膜除去方法は、鏡面であったウェーハの表面平滑性を損なうことなく、ほとんど全ての膜を処理できる特徴を有する。膜をすべて取除いたウェーハの研磨および洗浄には、基本的には新品ウェーハ用のプロセスが転用できる⁵⁾。

図1に示した再生プロセスにおいて、銅汚染を起こし

*技術開発本部 機械研究所 ** Kobe Precision Inc.

やすい工程は、銅膜が付いたウェーハを処理する可能性がある化学エッチングと化学的機械的研磨を応用している残留膜除去工程である。化学エッチングでは、デバイス製造で使用される大半の膜材料を溶解できるフッ酸を含む薬液を使用しているが、フッ酸を含む溶液に銅が混入した場合、処理過程でウェーハ表面に銅が高濃度で付着することが良く知られている⁶⁾。また、銅を ppm のオーダーで含有するスラリーを用いてウェーハを研磨すると、ウェーハ中に銅が入り込むことも15年前に指摘された⁷⁾。これらの知見を参考に、化学エッチング、化学機械研磨工程で、エッチング液およびスラリーに銅が混入しても、処理されるウェーハを汚染しない技術を開発した。加えて、受入前の段階でウェーハ内に入ったシリコン格子間の銅を除去できる方法を開発した。以下、これらの技術の内容について述べる。

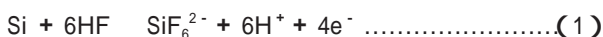
2. 化学エッチング工程での銅付着抑制

2.1 銅の付着とその機構

フッ酸水溶液は、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜だけでなく、Al, W, Ti などの金属膜も効率的に溶解除去でき、しかもシリコン自体はほとんど溶解しないので、ウェーハ再生の膜除去工程に非常に適したエッチング液である。しかし、銅が混入したフッ酸水溶液にシリコンウェーハを浸漬すると、ウェーハ表面に銅が付着する。極端に銅汚染される条件となるが、0.2%の銅を添加した希フッ酸水溶液に室温でウェーハを3分浸漬したところ、写真1に示すように目視で十分に認められるだけの銅がウェーハ表面に付着した。なお、銅は硝酸銅の形態で添加した。

銅の付着機構は、以下のように考えられている⁶⁾。

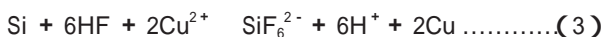
シリコンの酸化反応：



銅イオンの還元反応：



全体反応：



ウェーハ表面への銅の付着は、シリコンが酸化溶解する際に生成する電子を銅イオンが受取り、金属銅となってウェーハ表面に析出する一種の無電解メッキといえる。フッ酸水溶液単独ではシリコンを溶解しないが、銅のようにイオン化傾向が小さい金属が共存する場合、上記(1)~(3)の反応が起きる。

2.2 銅付着防止

このような機構を前提とすると、銅の付着防止策として、キレート剤を添加し銅イオンを捕捉し不活性化する、酸化剤を添加し銅イオンの還元を抑制する、界面活性剤を添加しシリコン表面に保護層を形成するという3点が考えられる。希フッ酸水溶液中で、これらの機能が期待できるキレート剤、酸化剤、界面活性剤を選定し、それらの効果を調べた。

これまでに得られた最も効果的な薬剤の組み合わせについて、その銅付着抑制効果を評価した結果を写真2に示す。写真1と同じ濃度の希フッ酸水溶液に、最適な組合



写真1 銅を0.2%含むフッ酸水溶液に3分浸漬したウェーハ
Photo 1 Wafer immersed in HF-solution containing 0.2% of Cu for 3 min



写真2 銅濃度0.2%で人為的に汚染させた開発溶液に10分浸漬したウェーハ
Photo 2 Wafer immersed in developed etching solution intentionally contaminated with 0.2% of copper for 10 min

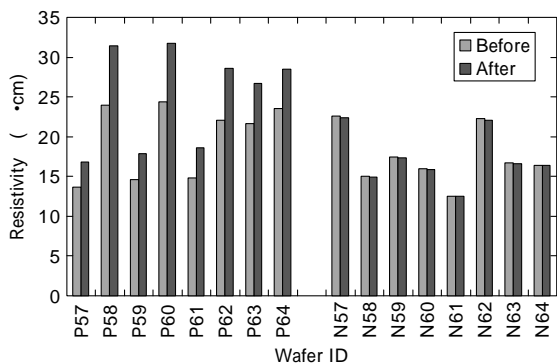
わせとなった3種の薬剤を添加し、さらに人為的に0.2%の銅で汚染させた。このエッチング溶液に、シリコンウェーハを室温で10分浸漬したが、目視では銅の付着はみとめられなかった。水でリンス、乾燥させた後、表面の銅濃度を標準的に用いられている VPD-ICP-MS 法で分析したところ、 1×10^{13} から 1×10^{14} atom/cm³ であった。これは、最表面のシリコン原子数の10%以下に相当し、膜除去工程としては十分な汚染抑止水準と判断できる。

3. 研磨工程における銅のウェーハ中への侵入と抑制

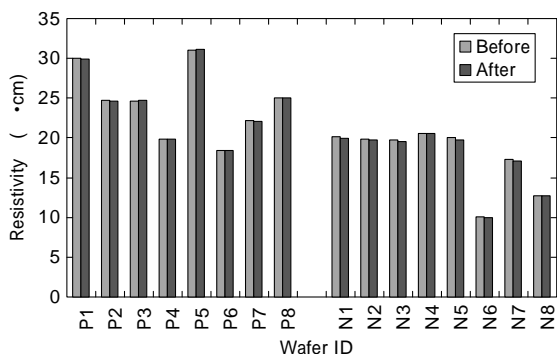
3.1 研磨工程における銅のウェーハ中への侵入

モンサントの特許以来40年以上にわたり、アルカリ性コロイダルシリカを主成分とするスラリーがシリコンウェーハの研磨に用いられている⁸⁾。1970年代後半に、アルカリ性コロイダルシリカを用いてP型ウェーハを研磨すると、一時的に比抵抗が増加する可能性があることが知られるようになった。アルカリ成分としてアンモニアやアミンを含むスラリーが銅で汚染された場合にこの現象が起こることが確認され、原因は、研磨過程で銅がウェーハ中に入り込みドーパントの作用を阻害するためであると1991年に明らかにされた⁷⁾。

われわれも、人為的に銅汚染させたスラリーを用いてウェーハを研磨すると、N型ウェーハの比抵抗は変化しないが、P型ウェーハでは比抵抗が増加することを確認した。その一例を図2に示す。エタノールアミンをpH調整剤として含有する市販の研磨スラリーを、人為的に2ppmの銅で汚染させて研磨した場合(図2(a))と、汚



(a) Intentionally contaminated with 2ppm copper slurry



(b) Not contaminated with copper slurry

図2 研磨前後でのウェーハの比抵抗

Fig. 2 Resistivity of wafers before and after polishing

染させずに研磨した場合（図2（b））を比較した。各スラリーを用いてP型およびN型のウェーハを8枚ずつ同一バッチにて研磨した。図2中、NはN型ウェーハを、PはP型ウェーハを表す。スラリー中のシリカ濃度を2.5%に調整し、銅は硝酸銅の形態で加えた。研磨前後でウェーハの比抵抗を測定したところ、人為的に銅汚染させたスラリーを用いた場合、図2(a)に示すようにN型ウェーハでは比抵抗の変化が認められなかったが、P型ウェーハでは明らかに比抵抗が増加した。これに対して、人為的に銅を添加しない場合には、図2（b）が示すようにP型、N型とも比抵抗の変化は認められなかった。

この現象を詳細に検討した結果、P型およびN型ウェーハをモニタに用いることで、研磨工程で発生するウェーハ内部（結晶格子間）の銅汚染を 1×10^{12} から 1×10^{14} atom/cm³ の範囲で簡便かつ定量的に評価できることを見出した⁹⁾。この手法を活用することで、スラリー中に銅が混入してもウェーハ内部を汚染させないスラリー配合の検討が可能となった。

3.2 化学的機械的研磨工程での銅侵入防止

化学的機械的研磨工程は、図1に示すように、化学エッチング後に残留する膜やウェーハ表面の変質層を取除くことを目的としている。そのため、銅を含む膜が残留したウェーハを処理する可能性があり、スラリーを介して他のウェーハ内部を汚染する危険性が高い。

実際に、それまで使用していた研磨スラリーを人為的に銅汚染させたり、あるいは銅膜が付いたウェーハを共存させたりしてウェーハを研磨した場合には、研磨後のウェーハ内に 1×10^{13} から 1×10^{14} atom/cm³ を超える銅が検出された。

従来使用していた代表的なスラリーは、一次粒子径が

0.5 μm で平均粒子径が 1.8 μm の酸化セリウムを 5% 含み、ケイ酸カリウムを加えて pH を 10 に調整したものである³⁾。このスラリー配合は、もっぱらポリシリコン膜、シリコン酸化膜あるいはシリコン窒化膜を同じように効率的に研磨できるように適性化したものであり、銅汚染については必ずしも十分な注意を払っていなかった。

われわれは、残留膜を効率的に研磨できると同時に、スラリー中に銅が混入してもウェーハの内部を汚染させないという条件を付加して、スラリー配合の再検討を行った。スラリーの基本組成は、砥粒、pH調整剤、銅捕捉剤であり、これらに分散安定剤などを微量成分として含む。まず、基本組成の内、砥粒とpH調整剤について検討を行い、砥粒としては結晶子サイズ10から1,000nm、平均粒子径30から2,000nmの単斜晶酸化ジルコニウムが、pH調整剤としては水酸化第4級アルキルアンモニウムが適していることを見出した。さらに、これらと組合せて銅を不活性化させる捕捉剤としては、分子内に3個以上のカルボキシル基を有するキレート剤が適していることを見出した。

新たに最適化したスラリーの銅汚染防止能力を最終的に評価するため、次の2種類の実験を行った。初めの実験の概要は、次のとおりである。

開発したスラリーを人為的に2ppmの銅で汚染させた後に、このスラリーを用いてP型ウェーハを研磨し、研磨後のウェーハをRCA洗浄（アンモニア・過酸化水素洗浄 リンス 塩酸・過酸化水素洗浄 リンス 乾燥）した。洗浄後のウェーハ全体を、高純度のフッ酸と硝酸の混合物に溶解させ、この溶液中の銅濃度をICP-MSで分析し、ウェーハ中の銅濃度に換算した。その結果、ウェーハ中の銅濃度は検出限界である 5×10^{11} atom/cm³ 以内であることが確認できた。

第2の実験では、銅膜が付いたウェーハとP型ウェーハとを同一研磨バッチに混在させた状態で、開発スラリーを用いてウェーハの研磨を行った。研磨後、初めの実験と同様に洗浄し、ウェーハ中の銅を定量した。第2の実験でも、ウェーハ中の銅濃度は検出限界以下であった。

4. シリコンウェーハ内の銅の挙動とその除去

4.1 シリコン結晶内の銅の挙動

シリコン結晶中での銅の固溶と拡散の挙動については、1983年にWeberがそれまでの検討内容をまとめて報告している¹⁰⁾。デバイスの配線材料として銅が注目されたことから、90年代にシリコン中の銅の固溶や拡散、析出に関する理解は大きく進み、それらの総括が2000年代の初期に報告された^{11) 12)}。

これまでに報告されているデータを用いて、273Kから873Kの温度範囲で1時間保持したときのシリコン中での銅の拡散距離を計算すると、図3のようになる。P型ウェーハの場合ドーパントが銅の拡散を抑制するので、500K以下の温度範囲では比抵抗の小さい、すなわちドーパント濃度の高いウェーハでは拡散距離が短くなる。また、温度500K以上であれば、1時間の保持時間でウェーハの厚さ（約0.75mm）を超える拡散距離になるこ

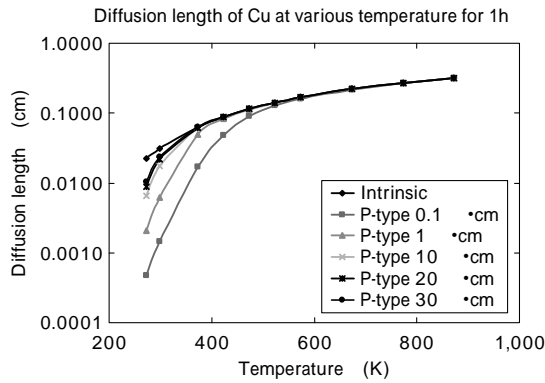


図3 各温度にウェーハを1時間保持したときの銅の拡散距離
Fig. 3 Diffusion length of copper in silicon at various temperature for 1 hour

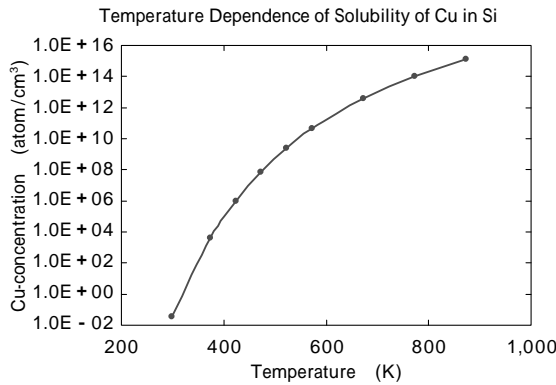


図4 シリコン中の銅の固溶度の温度依存性
Fig. 4 Temperature dependence of solubility of copper in silicon

とも注目に値する。

同様に、シリコン中での銅の固溶度を計算した結果を、図4に示す。銅の拡散が活発となる温度500Kでの固溶度は $1 \times 10^9 \text{ atom/cm}^3$ となり、シリコンの原子密度 $5.0 \times 10^{22} \text{ atom/cm}^3$ と比べると相対濃度で 10^{-13} 以下に相当する。この水準は、「イレブンナイン」と呼ばれる半導体用高純度多結晶シリコンの純度を超える。

これら二つの計算結果は、ウェーハを500K程度の比較的低温で熱処理することにより、ウェーハ中の銅を表面などの特異点に析出させられる可能性を示唆する。さらに、表面に析出させた銅を洗浄により取除けば、最終的にはウェーハ内部の銅を取除いたことになる。

実際に、熱処理によりウェーハ内部の銅を表面に外方拡散で移動させた後に、洗浄やエッチングにより銅を取除く方法が提案されている^{13),14)}。これらの方法は、いずれもウェーハ表面で銅を捕捉しやすくするために、ウェーハ表面にブラストなどの機械的手段により欠陥を導入しており、最終製品に仕上げるためには欠陥の除去が不可欠となる。裏面といえども清浄な鏡面が要求される300mmウェーハに、これらの方法を適用すると必然的に工程が増加したり、研磨時間が長くなったりする。

4.2 シリコン結晶内の銅の除去¹⁵⁾

4.2.1 熱処理温度の検討

熱処理温度を決める条件は、銅の拡散速度、銅の固溶度、酸素ドナー形成温度である。拡散速度の点からは、温度は高い方が速やかに銅を表面まで移動させられるので好ましい。しかし、温度が高くなると銅の固溶

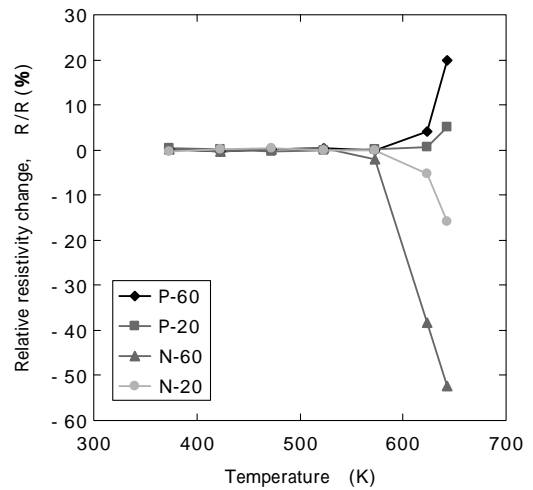


図5 熱処理による比抵抗の相対変化
Fig. 5 Percent resistivity change induced by heat-treatment

度も増加するので、表面への銅の移動が理想的に実現できたとしても、内部に残留する銅濃度が上がる。さらに、半導体デバイス製造に広く使われているウェーハ中には結晶引上工程で酸素が混入しており、それが熱処理過程でドナーを形成するため電気物性を変化させる。これら三つの観点から、最適な処理温度を決める必要がある。

P型およびN型のシリコンウェーハを、373Kから643Kの温度範囲で、20分および60分熱処理したときの処理前後での比抵抗の変化率を図5に示す。図5において、縦軸は熱処理前後での比抵抗の変化 R を熱処理前の値 R で割った相対値を%で表示している。図中、N-20およびN-60はN型ウェーハを20分および60分処理した結果、P-20およびP-60はP型ウェーハを20分および60分処理した結果である。熱処理温度が573Kを超えると酸素ドナーが形成されるため、P型では比抵抗の増加が、N型では比抵抗の減少が認められる。酸素ドナー形成を避けるためには、熱処理温度の上限を573K程度に抑える必要がある。

シリコンウェーハ中での銅の外方拡散に与える温度の効果を調べるために、次の実験を実施した。

銅が混入したアミンを含むスラリーでウェーハを研磨すると、ウェーハ中に銅が入り込み、P型ウェーハの比抵抗を増加させることは、3.1節で記述、図2に示したとおりである。この現象を応用して、内部を人為的に銅汚染させたP型ウェーハを作製した。

人為的に銅汚染させたウェーハを、室温、373K、423K、473Kおよび573Kに保持したときの比抵抗の初期値への回復状況を調べた。ウェーハ内部に浸入した銅が拡散により表面に移動すれば、ドーパントを相殺する効果が薄れて、比抵抗が銅汚染前の状態に回復するはずである。各条件でウェーハを2枚ずつ評価した。結果を図6に示す。図6でも縦軸は、図5と同様に熱処理前後での比抵抗の変化 R を熱処理前の値 R で割った相対値を%で表示している。図のデータに示した温度の次の枝番は、ウェーハの識別を示す。予想どおり、熱処理温度が高くなれば、回復時間が短くなることがわかった。酸素ドナーを形成させない温度でも、実用上処理可能な時間で銅を

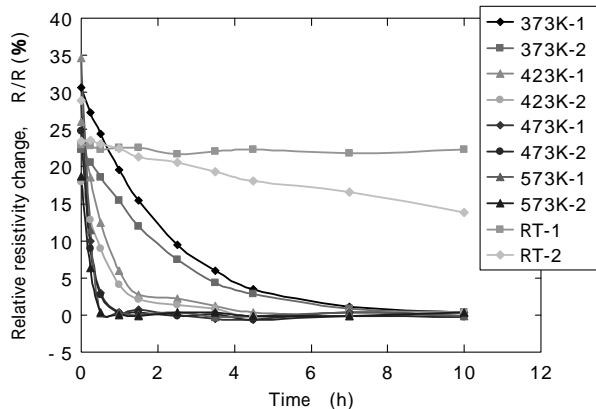


図6 相対比抵抗変化量の回復挙動

Fig. 6 Time profile of percent resistivity change returning to initial value

外方拡散できることがわかった。

熱処理温度について銅の固溶度から見ると、573Kでの固溶度は 1×10^{11} atom/cm³ であり、「イレブンナイン」と言われる半導体用シリコンの純度と同等である。

以上の実験による検討から、外方拡散に適した温度は423Kから573K、これに対応する処理時間は5時間から20分が適切であると結論できる。

4.2.2 表面処理条件の検討

図6に示した比抵抗の初期値への熱処理による回復は、図3の拡散距離から推定されるよりも遅い。使用したウェーハの厚さは0.72mm程度であり、中心部に存在する銅でも0.36mm移動できれば表面に達する。温度423Kで1時間の拡散距離は0.8mmを超えており、大部分の銅は表面近傍に移動できるはずである。ところが、比抵抗の回復には4時間以上を要している。このことは、ウェーハ中の銅の表面への移動には、拡散以外の要因も作用していることを示唆している。シリコンウェーハ中の銅の低温での外方拡散には、表面の自然酸化膜が影響を与えたとの報告もあるので、熱処理前の表面状態が外方拡散に与える影響について検討した¹⁶⁾。

4.2.1項と同様に、人為的に内部を銅汚染させたP型ウェーハを作製し、単に水でリンスしたものでなく、SC1溶液（アンモニア・過酸化水素水溶液）、希フッ酸、SC2溶液（塩酸・過酸化水素水溶液）、KOH水溶液、過酸化水素水溶液にそれぞれ浸漬処理したウェーハを用意した。各ウェーハを室温で保持し、比抵抗の回復を調べた。結果を図7に示す。水でリンスしただけのウェーハと希フッ酸に浸漬したウェーハは、10日間経過した段階では、いずれも銅汚染により増加した比抵抗は2割程度回復したにすぎない。これに対して、SC1溶液およびKOH水溶液に浸漬したウェーハは、1週間（168時間）でほぼ初期の値に戻っている。

われわれの実験結果は、ウェーハ表面の自然酸化膜を取除くと外方拡散が始まるというShabaniたちの報告とは異なる¹⁶⁾。彼らの報告との相違や、われわれが使用した各処理液による外方拡散速度の違いが生じる理由については、現段階では不明である。しかし、ウェーハの表面状態が銅の低温での外方拡散に影響を与えることを実験的に確認でき、それに基づいて、ウェーハを熱処理に

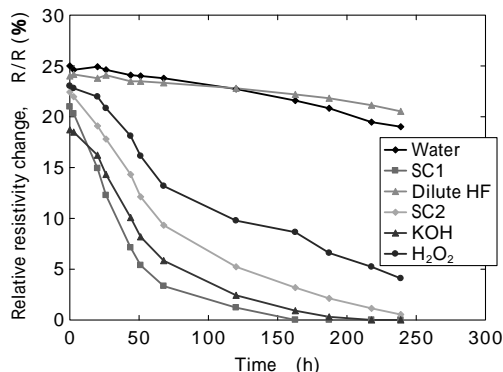


図7 表面処理が比抵抗回復に与える影響

Fig. 7 Effect of surface treatment on time profile of percent resistivity returning to initial value

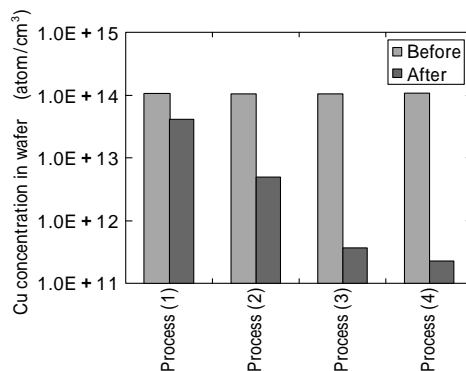


図8 処理(1)から(4)の前後でのウェーハ内の銅濃度

Fig. 8 Copper concentration in wafer before and after process (1)-(4)

先立ちKOH水溶液あるいはSC1溶液に浸漬すると、内部の銅を効率的に拡散で表面に移動させられることを見出した実用的価値は高い。

4.2.3 表面近傍に集めた銅の除去

最後に、拡散により表面層に移動させた銅の除去方法について検討した。4.1.1項と同様にして、人為的に内部を汚染させたP型ウェーハを作製し、次に述べる4種類の処理を行った。各処理後のウェーハをすべて高純度のフッ酸と硝酸の混合物に溶解させ、溶液中の銅をICP-MSで定量し、ウェーハ中の銅濃度に換算した。

Process (1)

- 1) 熱処理 (523K, 2時間 30分)
- 2) 表面洗浄 (フッ酸・過酸化水素水溶液)

Process (2)

- 1) 表面処理 (SC1水溶液浸漬)
- 2) 熱処理 (523K, 2時間 30分)
- 3) 表面洗浄 (フッ酸・過酸化水素水溶液)

Process (3)

- 1) 熱処理 (523K, 2時間 30分)
- 2) 表面エッチング (KOH水溶液)
- 3) 表面洗浄 (フッ酸・過酸化水素水溶液)

Process (4)

- 1) 表面処理 (SC1水溶液浸漬)
- 2) 熱処理 (523K, 2時間 30分)
- 3) 表面エッチング (KOH水溶液)
- 4) 表面洗浄 (フッ酸・過酸化水素水溶液)

上記4種類の処理を行った後のウェーハ中の銅濃度を、図8に示す。图中、処理前の銅濃度は、各ウェーハ

の汚染処理前後の比抵抗変化から見積もった。また、見積もりの妥当性を確認するため、汚染直後のウェーハ1枚をフッ酸・硝酸の混合物に溶解させ、溶液中の銅をICP-MSで定量した。

一連の実験結果は、熱処理後のウェーハの表面を単に洗浄するだけではウェーハ内部に銅が一部残留すること、銅を取除くためには、表面層のエッチングが重要であることを示した。ここで用いた熱処理条件では、ウェーハ内部の銅を表面近傍まで移動させられるが、完全に最表面に析出させるには不十分であると考えられる。

熱処理に先立つ表面修飾、熱処理、熱処理後のウェーハ表面層除去を組み合わせることで、結晶格子間に入り込んだ銅を除去できることを明らかにすることができた。

むすび=デバイスメーカーはテストウェーハの銅汚染を警戒しており、テストウェーハを銅膜プロセス用とそれ以外(非銅膜)とに区別している。デバイスメーカーは、これにしたがって銅膜ウェーハと非銅膜ウェーハを別々の再生メーカーに依頼している。開発したウェーハ再生プロセスは、万一非銅膜ウェーハ中に銅膜ウェーハが混入しても、他のウェーハを汚染させない防御機能が高いため、デバイスメーカーから高い信頼を得られるプロセスで

ある。さらに、本技術を応用することで銅膜ウェーハの再生も可能となり、今後のKPIでのウェーハ再生事業の幅を広げられる期待も持てる。

参 考 文 献

- 1) 原 宣宏ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.48, No.3(1998) p.47.
- 2) US Patent : 5,855,735.
- 3) US Patent : 6,451,696.
- 4) 岩井 洋ほか：応用物理, Vol.69, No.1 (2000) p.4.
- 5) 武岡吉彦：機械と工具, Vol.44, No.5 (2000) p.64.
- 6) J. S. Jeon et al. : J. Electrochem. Soc., Vol.143, No.9(1996) p.2870.
- 7) H. Prigge et al. : J. Electrochem. Soc., Vol.138, No.5(1991) p.1385.
- 8) US Patent : 3,170,273.
- 9) US Patent : 6,884,634.
- 10) E. R. Weber : Appl. Phys., Vol. A30, No.1 (1983) p.1.
- 11) A. A. Istratov et al. : Phys. Status. Solidi. B, Vol.22(2000) p.261.
- 12) A. A. Istratov et al. : J. Electrochem. Soc., Vol.149, No.1 (2002) p.G21.
- 13) 公開特許：2004 - 200710.
- 14) 公開特許：2005 - 93869.
- 15) Patent Application Publication : US 2005/0092349
- 16) M. B. Shabani et al. : J. Electrochem. Soc., Vol.143, No.6 (1996) p.2025.