

Si基板上汚染金属の化学状態分析

¹大阪大学、²パナソニック株式会社 高橋昌男¹、尾崎伸司²
ozaki.s@jp.panasonic.com

半導体デバイス製造では、全工程の1/3が洗浄工程である。デバイスの高度集積化の進展と共に許容される半導体表面の汚染金属濃度が低くなり(次世代デバイスで要求される表面金属濃度: 1×10^{10} 原子/cm²以下)、洗浄法の高度化が急務となっている。表面汚染金属を効果的に除く技術開発のために、このような極低濃度の金属の化学状態は重要な情報となる。全反射配置の蛍光XAFS測定より、 1×10^{10} 原子/cm²の表面濃度の銅の局所構造を決定した。

清浄な表面に意図的に銅を付着させたSiO₂試料を模擬汚染試料として用いた。我々が開発している新規の半導体洗浄液(DPEL洗浄液)に所定時間浸漬した後の模擬汚染試料について、表面に極微量付着している銅の局所構造を解析した。試料(表面Cu濃度: 1×10^{13} 原子/cm²)を室温で、2.7ppmの濃度のDPEL洗浄液で洗浄すると、3分以内に全反射蛍光X線(TXRF)分析装置の検出限界以下まで汚染銅を除去できた。洗浄前の試料のXAFSスペクトルより、汚染銅にはCu(OH)₂とCu₂O類似の化学種が混在していた。20秒間の洗浄後の試料(表面Cu濃度: 1×10^{11} 原子/cm²)でも、Cu(OH)₂とCu₂O類似の化学種の存在が認められた。EXAFS振動のフーリエ変換より、+1価のCu化学種はCu₂OとCuCN類似の局所構造を持つと結論した。40秒間の洗浄後には、表面Cu濃度は 1×10^{10} 原子/cm²まで減少した。極めて低濃度であるが、この試料のCu K-XANESスペクトル測定に成功した。洗浄前後の試料のXANESスペクトルの波形解析より、汚染銅における+1価の化学種に対する+2価の化学種の濃度比($c\text{Cu}^{2+}/c\text{Cu}^{+}$)を計算した。 $c\text{Cu}^{2+}/c\text{Cu}^{+}$ は洗浄前、洗浄20秒後、洗浄40秒後でそれぞれ、2、0.5、0.3であり、Cu(OH)₂類似の化学状態を持つCuが優先的に除去されることが分かった。極低濃度の表面化学種の局所構造の知見を基に、洗浄機構を明らかにした。

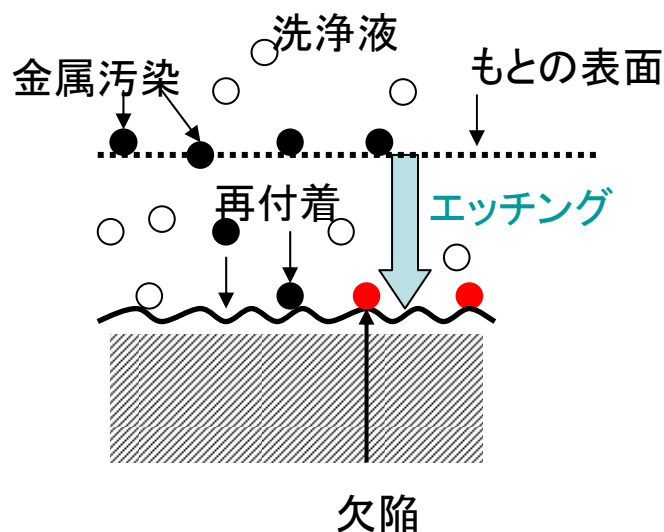
Si基板上汚染金属の化学状態分析

大阪大学 高橋昌男
パナソニック株式会社 尾崎伸司

第2回Spring-8合同コンファレンス
第7回 SPring-8産業利用報告会
2010年11月4日
於東京ステーションコンファレンス

半導体表面洗淨

従来の洗淨技術

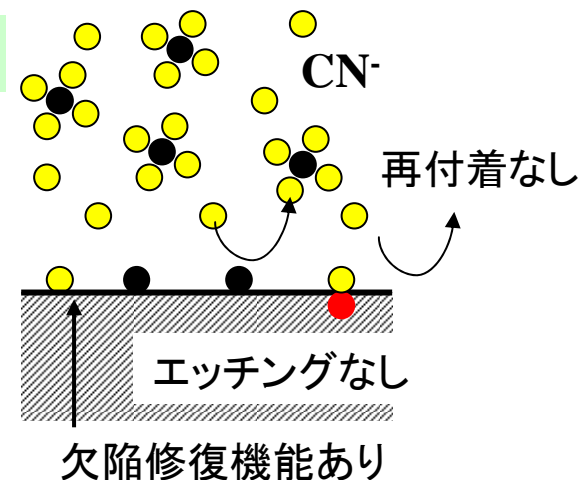


問題点

- エッチングを伴う
- 数%以上の高濃度の薬液
- 50~80℃の高温での処理

DPEL洗淨技術

- 従来の10倍以上の洗淨能力
- ゼロエミッション(廃液の排出なし)洗淨



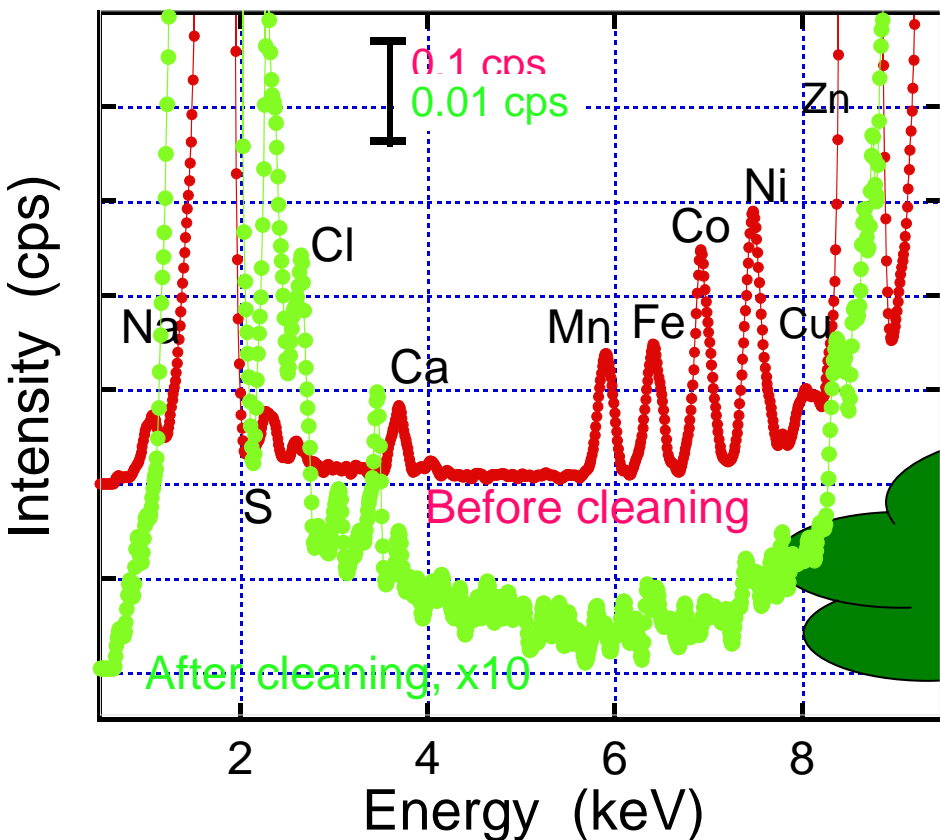
利点

- エッチングを伴わない
- 低濃度水溶液の使用
- 室温での洗淨
- 半導体中の欠陥準位を消滅する機能あり

Defect Passivation Etchless Cleaning

安全性
環境への配慮

Siウェーハ上の種々汚染金属の除去



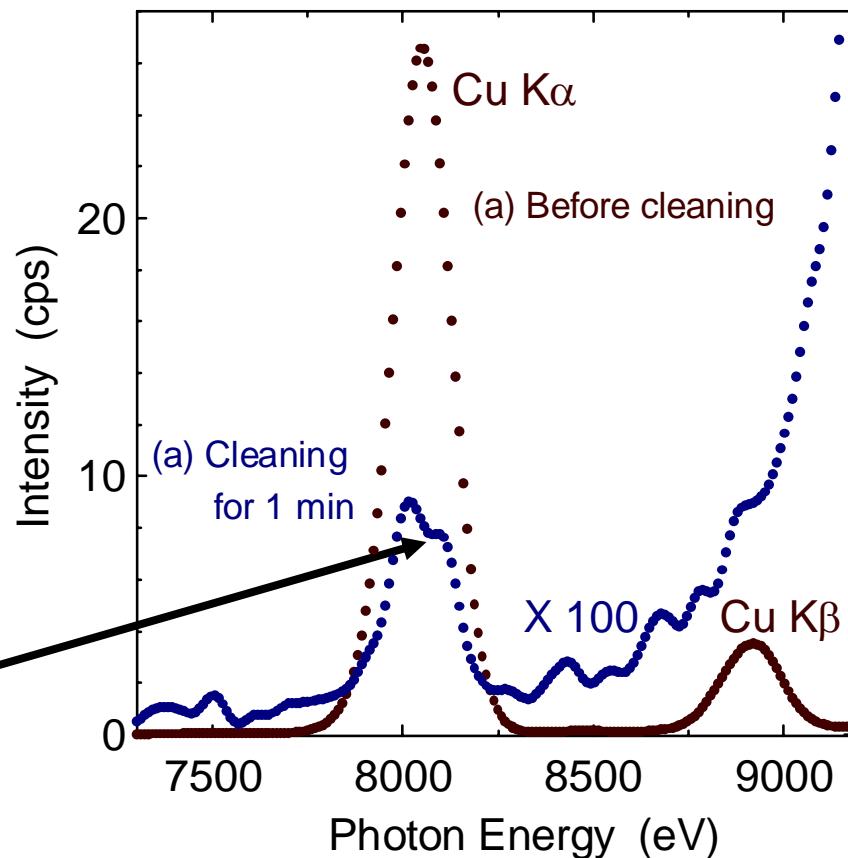
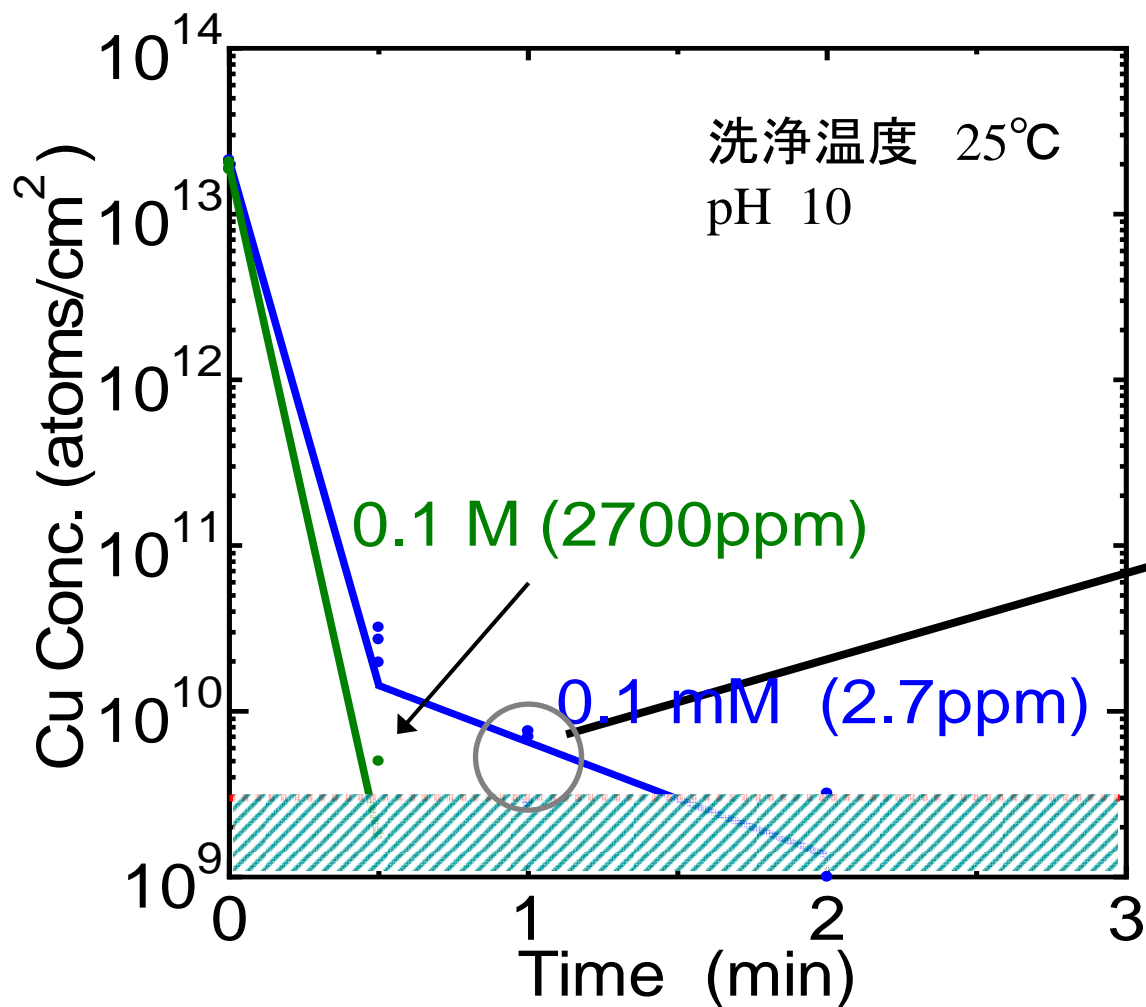
- 試料: 6" p型Si (100)上に種々金属を故意汚染
- 洗浄: 0.14wt%HCN水溶液 (pH 10.5)、25 °C、30 min

室温のHCN水溶液への浸漬
 ⇒ SiO₂表面の吸着金属を10⁹ atoms/cm²以下の濃度まで除去

10¹⁰ 原子/cm²

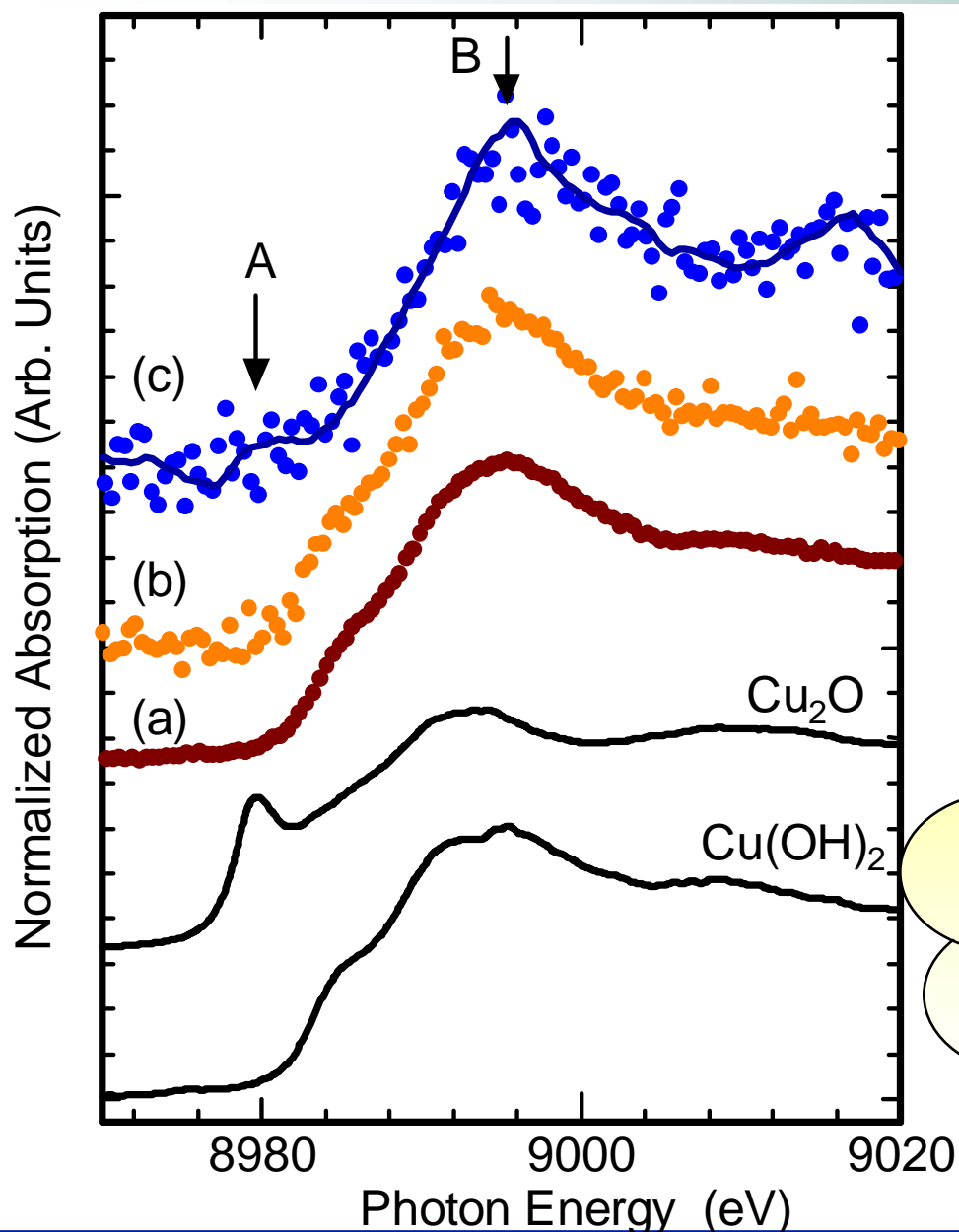
	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
洗浄前	9.1	6.8	10	10	540
洗浄後	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD	<LLD

表面Cu濃度のHCN水溶液浸漬時間依存性



検出下限
~3 × 10⁹ atoms/cm²

洗浄前後のTXRF-XANESスペクトル



洗浄溶液:HCN水溶液
(2.7ppm, pH 10, 室温)

40秒間洗浄後: 1×10^{10} 原子/cm²

20秒間洗浄後: 5×10^{10} 原子/cm²

洗浄前: 4×10^{12} 原子/cm²

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 類似のCu:

洗浄前: 100%

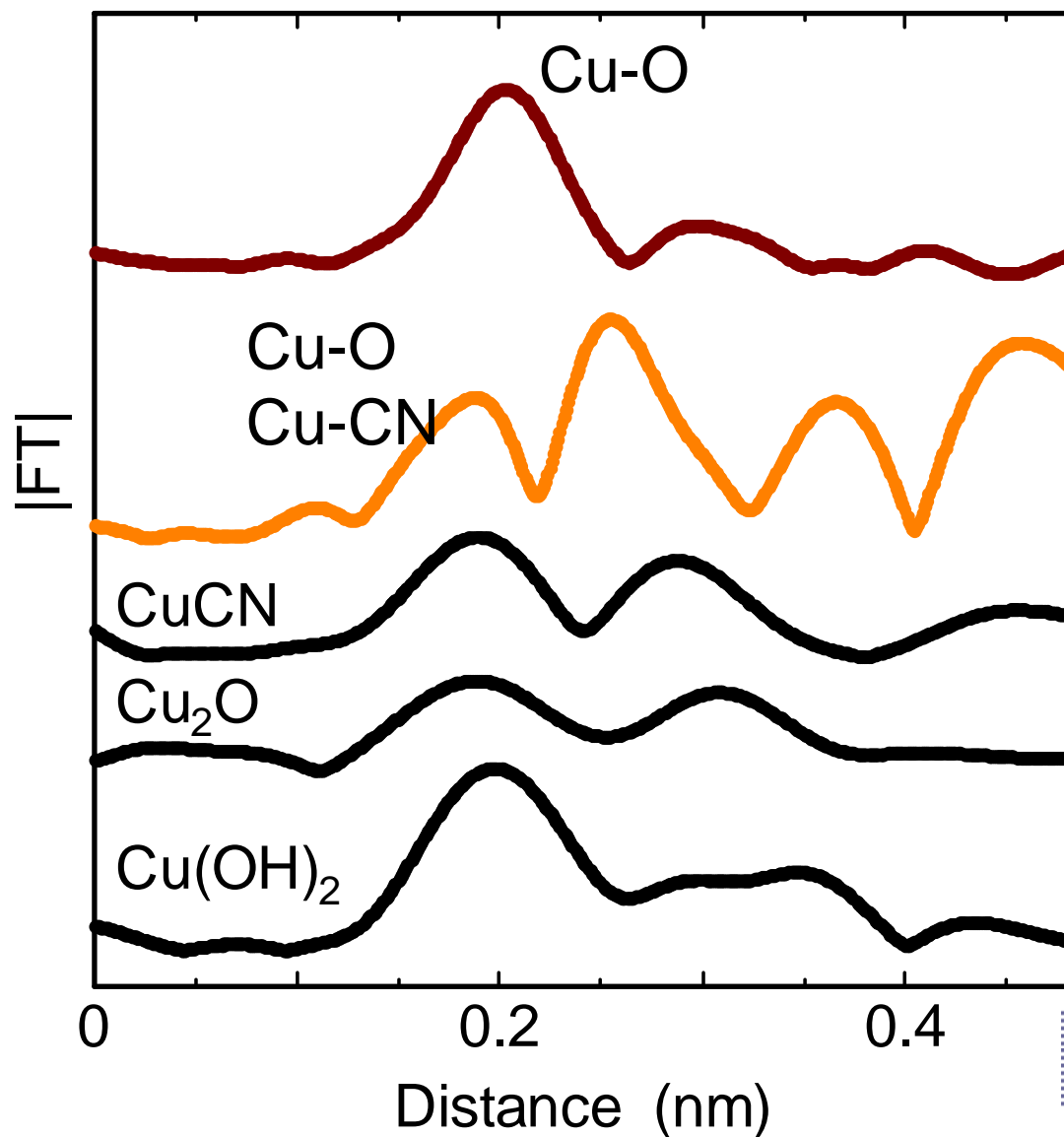
洗浄20秒後: 96%

(4%は Cu_2O 類似のCu)

洗浄40秒後: 30%

(70%は Cu_2O 類似のCu)

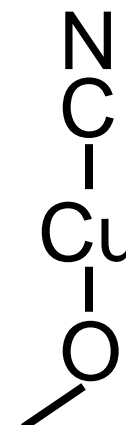
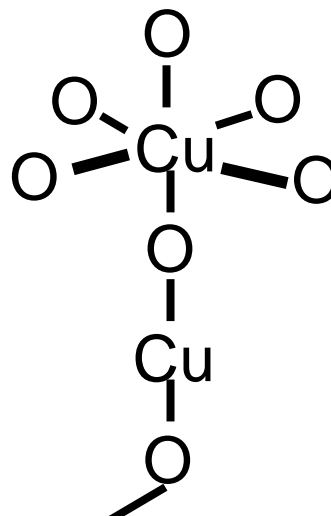
洗浄前後の試料のEXAFSフーリエ変換



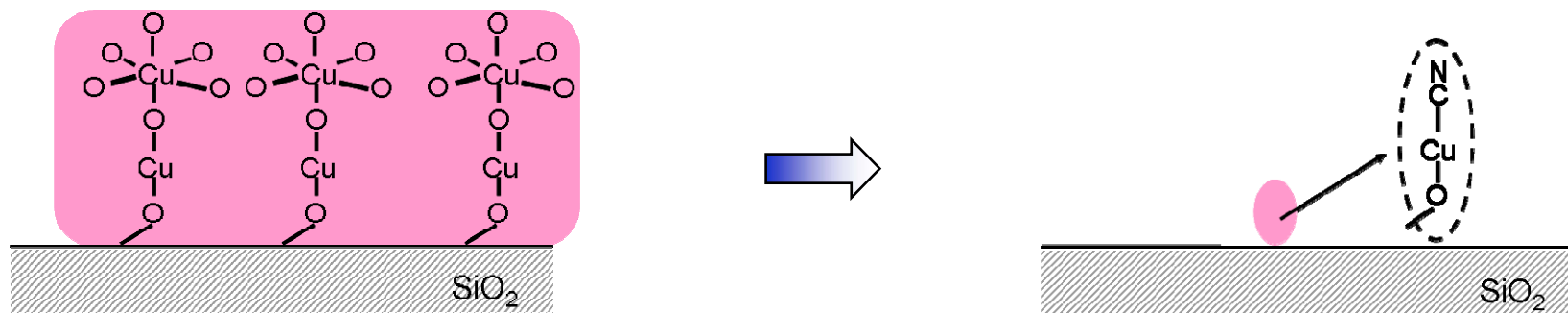
洗浄溶液: HCN水溶液
(2.7ppm, pH 10, 室温)

洗浄前: 4×10^{12} 原子/cm²

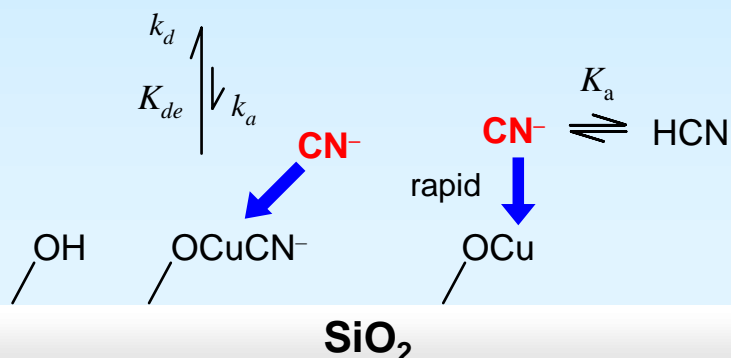
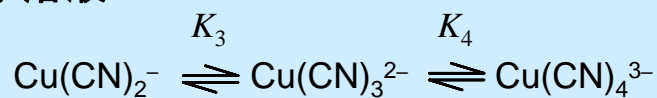
20秒間洗浄後: 5×10^{10} 原子/cm²



SiO₂表面上の汚染Cu脱離のメカニズム



HCN水溶液



$$K_{de}=4.1 \times 10^5 \text{ M}, k_d=6.5 \times 10^8 \text{ Ms}^{-1}, k_a=1.6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

$$K_a=7.2 \times 10^{-10} \text{ M}, K_3=1.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}, K_4=1.3 \times 10^1 \text{ M}^{-1}$$

まとめ

- 0.1mM (2.7ppm) の極低濃度HCN 水溶液を用いて、SiO₂上の銅汚染を25°Cで完全に除去できた。
- 全反射配置の蛍光XAFS測定によりSiO₂上の極低濃度のCu汚染物の化学状態を決定できた。
 - 強制汚染後の銅汚染物はCu(OH)₂に類似した化学状態
 - HCN水溶液による20秒間の洗浄後には、Cu(OH)₂とCu₂Oに類似した化学状態が混在