

半導体銅配線表面酸化膜の大気中除去装置の開発

立石 秀樹* 須崎 明* 中田 勉*

Development of the System for Cu Oxide Film Removal from Semiconductor Interconnects in Atmosphere pressure

by Hideki TATEISHI, Akira SUSAKI, & Tsutomu NAKADA

A system for removing Cu oxide film grown on the surface of copper semiconductor interconnects has been developed for reducing the resistance of such multi-layered interconnects. This system features a dry process in the atmosphere, and is developed applicable for wet processes such as CMP and plating systems. Formic acid gas, vaporized from liquid form, is efficiently applied on wafer surfaces, resulting in the removal of naturally-oxidized Cu film depositing on 200 mm wafers, in 1 minute under a temperature of 175 °C. The basic characteristics of a practical system have been proven and a compact system has been realized.

Keywords: Semiconductor, Copper interconnects, Oxide removal, Atmospheric process, Organic acid, Multi-layered interconnects, Low oxygen concentration space, Ellipsometry, Vacuum exhaust means, Plated copper

1. 緒言

半導体デバイスのテクノロジーノードの微細化に伴い、表1に示すように、デバイス内の多層配線の層間を接続するビアサイズも縮小する。図1に示すように、表面の一部に酸化膜を有する下層銅配線と、上層配線接続用ビアとの接触部において、ビアサイズが大きいときには影響が少なかった銅酸化膜による電氣的抵抗増大の課題が、ハーフピッチ (hp) 45 nm ノード以降において顕在化すると予想されている。このためビア形成前に、下層の銅表面の酸化膜を低ダメージで除去するプロセスが必須となってきている。

また、当社精密・電子事業カンパニーの主力製品であ

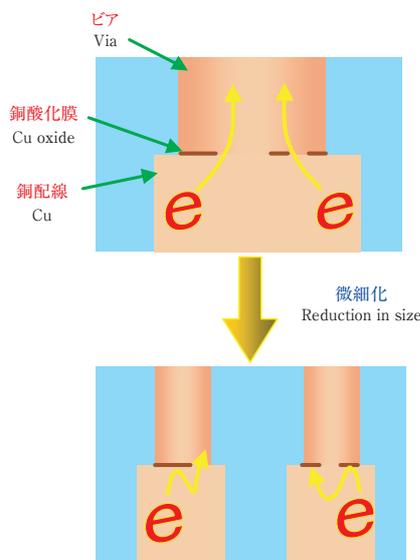


図1 多層配線ビア接続部
Fig. 1 Via contact

表1 半導体の微細化トレンド

Table 1 Reduction in size of semiconductor

生産年 Year of production	2004	2007	2010
テクノロジーノード Technology node	hp90	hp65	hp45
ビアサイズ (nm) * Via size	140	100	70

* ITRS2005から概算

るCMP装置やめっき装置などの湿式処理において、湿式処理前に下地の銅表面酸化膜を除去し、均質な膜上に湿式処理することにより、湿式処理性能が向上することが期待されている。

銅表面の酸化膜を除去する主な方法を、表2に示す。

水素還元法は処理温度が350℃以上と高温であり、より低温の別の処理法が望まれている。有機酸湿式処理法

* 精密・電子事業カンパニー 技術統括部 装置技術開発グループ

表2 酸化膜除去方法の比較
Table 2 Comparison in removal method for Cu oxide

方法 Method	使用物質 Material	使用量/枚 Quantity	処理温度 Temperature	廃棄処理 Waste management
水素還元 Hydrogen deoxidation	水素ガス Hydrogen gas	200 mL-N	350℃ 以上	水素ガスの除害, 燃焼 Treatment for waste hydrogen gas
有機酸湿式処理 Wet process	ギ酸希釈液(1%) Dilute formic acid (1%)	500 mL	室温 Room temperature	中和処理 Neutralization treatment
ギ酸ドライクリーニング Dry cleaning	99%ギ酸液 Formic acid (99%)	0.3 mL	200℃ 以下	ギ酸ガス除害(容易) Treatment for waste formic acid gas

はLow-k材などの層間絶縁膜へのダメージ、及び廃液処理に伴う環境負荷が懸念されている。

ギ酸ドライクリーニング法はギ酸ガスを用いて200℃以下の低温で処理するプロセスである。除害装置を用いることにより、処理に使用したギ酸ガスを低い環境負荷で廃棄処理できる。

ギ酸ドライクリーニングの基本原理を図2に示す。酸素を排除した空間で、銅の酸化膜表面にギ酸ガスが吸着すると、酸化銅が解離し酸素原子が引き抜かれ、CO₂とH₂Oが表面から脱離する。この結果、銅酸化膜から酸素が選択的に除去され、純銅表面が形成されるものである。

ギ酸ドライクリーニング技術は、2002年に公開された特許¹⁾に示される公知技術である。通常は真空装置内で処理される。真空装置は一般的に、真空予備室と処理室とで構成されており、湿式処理装置に組み込む程度に小形化することは難しい。

当社は低温処理が可能で、環境負荷が低いギ酸ドライクリーニング法に着目し、CMP装置やめっき装置などの前処理として適用可能な小形のクリーニング装置の開発を進めた。銅酸化膜除去に必要な酸素排除空間を、真空排気手段によらず、大気中でウェーハ上に窒素ガスを供給することにより形成する小形の新装置を考案し、実

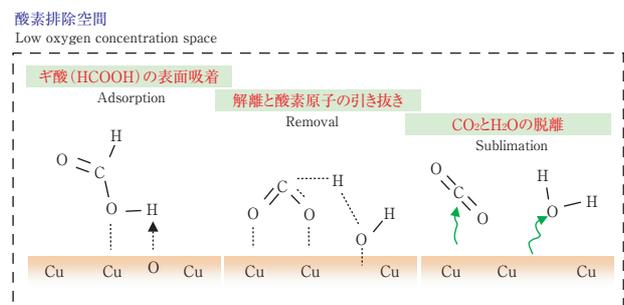


図2 ギ酸ドライクリーニングの基本原理
Fig. 2 Basic principle of dry cleaning

用化した。

以下にその開発内容を紹介する。

2. ギ酸ドライクリーニング装置開発の基礎検討

2-1 目標仕様

ギ酸ドライクリーニング装置を開発するにあたり、目標仕様を表3のように設定した。

クリーニング処理温度は200℃以下、酸化膜除去処理時間は1分以内とした。処理温度が200℃以下であれば、デバイスの層間絶縁膜にポリイミドなどの有機材料が採用でき、回転塗布などの簡素な製造工程、装置の適用が可能となる。

2-2 酸化膜除去判定方法

酸化膜除去実験における銅酸化膜厚さはエリプソメトリを用いて測定した。図3に測定例を示す。図3の横軸は、200 mm ウェーハ内の測定位置を示し、左端がウェーハ中心、右方向に半径16 mm毎に右端が半径96 mmの円周上で、各円周上45°間隔の測定位置を示す。左側縦軸はエリプソメトリ測定値で、上側が酸化方向、下側が還元方向を示す。縦軸右側は、左側縦軸から換算した酸化膜厚を示す。処理後に換算酸化膜厚が0 nm以下であれば、酸化膜を除去できたと判定する。

表3 ギ酸ドライクリーニング装置の目標仕様
Table 3 Specifications of cleaning equipment

項目 Items	目標仕様 Specifications	備考 Remarks
処理温度 Process temperature	200℃以下	有機絶縁膜適用可 Applicable to semiconductors with organic insulator
酸化膜除去時間 Process time	1 min 以内	高スループット化 High throughput

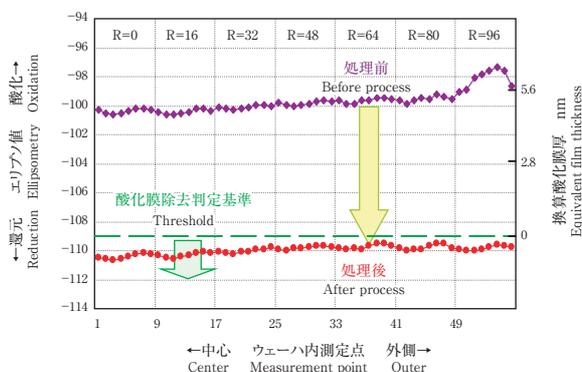


図3 エリプソメトリによる酸化膜除去判定方法
Fig. 3 Measurement of Cu oxide reduction

図3の測定例では、クリーニング処理前の酸化膜厚はおおむね5 nmで、クリーニング処理後はウェーハ全面で酸化膜が除去できたことを示している。

2-3 酸化膜除去時間の評価方法

ギ酸ドライクリーニング処理の基礎特性把握の一環として、銅酸化膜の除去時間を、前述の公知文献に示されたと同様の真空装置を用いて評価した。真空装置内処理では酸化膜除去に有害な酸素ガスの存在が無視でき、酸化膜除去の基礎特性を確度高く知ることができる。

使用した装置概要を図4に示す。装置は処理室と、真空予備（以下、L/L）室とからなる。両室は真空ポンプで真空排気される。処理室から排気されたギ酸ガスは真空ポンプより下流の除害装置により無害化され、排気ダクトに排気される。

処理順序を述べる。ウェーハをL/L室から処理室へ搬送した後、処理室を真空排気する。ウェーハをヒータステージで所定温度に加熱後、シャワーヘッドを經由してギ酸ガスをウェーハに供給し、銅表面の酸化膜を除去する。除去後ウェーハをL/L室に戻し、L/L室を大気圧にしてからウェーハを取り出す。

処理室内のギ酸ガス圧力は400 Paで実験した。熱電対を表面に埋め込んだ测温ウェーハをヒータステージ上に置き、ヒータ電力とウェーハ温度の関係を校正して、ウェーハ加熱条件を決めた。

2-4 酸化膜除去時間の評価結果

図4に示す装置で、200 mm ウェーハ上の銅自然酸化膜（酸化膜厚は約2 nm）を除去した結果を表4に示す。

ウェーハ全面の自然酸化膜除去時間は、温度175℃で

表4 ドライクリーニング基礎特性（真空内）
Table 4 Basic characteristics for oxide removal in vacuum

温度 (°C) Temperature	150	175	200	記号 Symbol	内容 Content
時間 (min) Time				○	全面除去完 Entirely finished
10		除去完了条件 Removal finished		△	一部除去未完 Partially finished
5	○				
1	△	○			
0.5		△			
0.1			○		

1分弱、200℃で0.1分（約7秒）であった。

以上のように、真空装置でのギ酸ドライクリーニング処理はウェーハ上銅酸化膜を短時間に除去できることが分かった。

2-5 酸化膜除去後の大気中での再酸化速度

本開発では、酸化膜除去後ウェーハを大気中に取り出して次工程へ運ぶことを想定している。酸化膜を除去して表面が活性になったウェーハは、大気中に取り出すことにより直ちに再酸化が始まる。再酸化量が微少である短時間の内に次工程処理に着手すれば、酸化膜除去による次工程プロセスの性能向上が期待できる。そこで、酸化膜除去して大気中に取り出した以降の再酸化速度を調べた。

2-3節に述べた真空装置で酸化膜を除去後、大気中に取り出した以降の酸化膜の厚さ変化状況を図5に示す。図5には参考として、クエン酸湿式処理-純水洗浄-ドライエアブロー乾燥以降の酸化膜の厚さ変化も示す。どちらの処理も、クリーニング処理終了からエリブソメトリによる測定開始までに100 s程度の準備時間を要した。

図5から、ギ酸ドライクリーニング処理、クエン酸湿式処理とも、酸化膜除去後大気中に取り出した経過時間

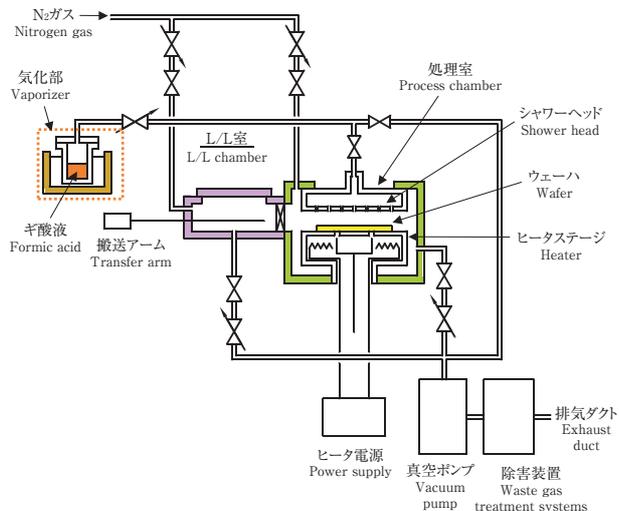


図4 ドライクリーニング基礎特性評価装置（真空内）
Fig. 4 Evaluation equipment for oxide removal in vacuum

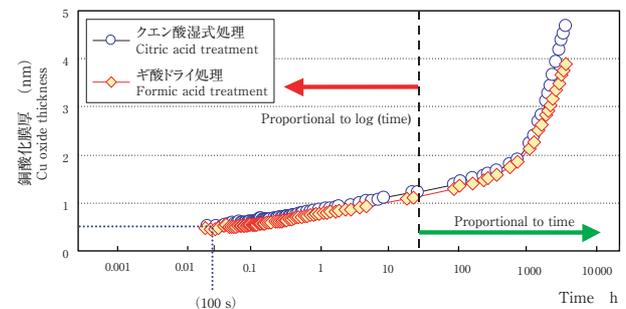


図5 ドライクリーニング後の大気中再酸化速度
Fig. 5 Velocity of re-oxidation in atmosphere

100 sで酸化膜厚は0.5 nm, 時間3 hで酸化膜厚は1 nm程度であった。

この再酸化速度を認識したうえで次工程処理の内容と、次工程処理着手までの時間を適宜に選ぶことにより、あらかじめ酸化膜を除去する効果を期待できる。

3. 大気開放クリーニング装置の考案と特性評価

3-1 装置仕様

以上の基礎検討をもとに、新規な大気開放クリーニング装置の仕様を検討した結果を表5に示す。

ウェット処理装置に組み込み可能とするために、真空排気手段を使わない小形の大気開放処理装置とする。ウェーハ表面から酸素を排除した空間を作るためと、処理後のウェーハ冷却のために、ウェーハ表面に窒素ガスを供給することにした。

3-2 大気開放クリーニング装置概要

3-1節の検討をもとに考案した装置の概要を図6に示す。

200 mmウェーハ表面の上方にステンレス製ヘッドを置き、ヘッド中心からウェーハ外周に向かって窒素ガスを

表5 大気開放クリーニング装置の仕様

Table 5 Specifications of cleaning equipment in atmosphere

課題 Items	手段 Means
ウェット処理装置適用 Application to wet process	小形・大気開放処理装置 Compact equipment for atmospheric process
酸素排除空間形成 Low oxygen concentration space	ウェーハ表面への窒素ガス供給 Supply of nitrogen gas
短時間冷却 Quick cooling	

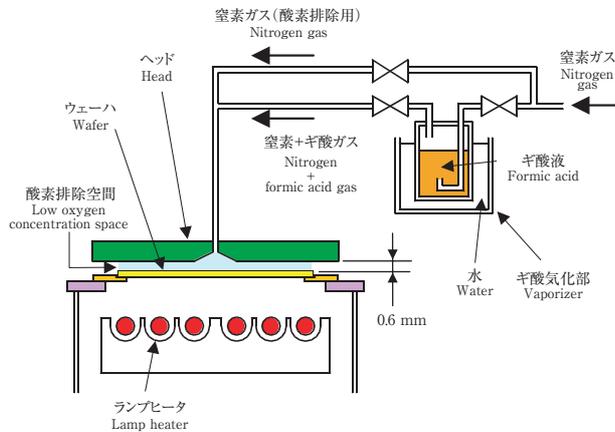


図6 大気開放クリーニング装置概要

Fig. 6 Outline of the equipment in atmosphere

を供給することにより、ウェーハ・ヘッド間に酸素排除空間を作った。ウェーハとヘッドとの間隔は0.6 mm程度に近づけ、酸素排除空間形成に必要な窒素ガス量の低減を図った。

ウェーハはウェーハ裏面に置いたランプヒータで加熱した。ウェーハ表面へのギ酸ガス供給は、窒素ガスバブラ法で行った。すなわち、ギ酸液が入った容器に窒素ガスを吹き込み、ギ酸ガスを含んだ窒素ガスをウェーハ表面へ供給した。

3-3 処理タイムチャート

クリーニング処理タイムチャートを、図7に示す。

横軸は処理経過時間、縦軸は各要素の状態を示す。

経過時間0分で酸素排除用窒素ガスをヘッド中心からウェーハ上に供給する。このときの窒素ガス量は、クリーニング処理中の定常供給量 Q の3倍とし、ウェーハ上からの酸素排除を促進する。経過時間1分で窒素ガス供給量を Q にする。経過時間3分から予備加熱を開始し、予備加熱5分後に酸素排除用窒素ガスに加えてギ酸ガスを含んだ窒素ガスをウェーハ上に供給し、酸化膜を除去する。実験ではギ酸ガス供給時間は10分とした。ギ酸ガス供給量は100 sccm (standard cc per minute) 程度である。ギ酸ガス供給終了後、ヒータ出力を停止し、ウェーハ冷却のために酸素排除用窒素ガスを再び定常量 Q の3倍供給する。5分の冷却の後窒素ガスを停止し、ウェーハを取り出し、一連の処理を終える。

3-4 ウェーハ内温度分布

ランプヒータでのウェーハ加熱時に、ウェーハへの窒素ガス供給量を変えた場合の温度分布を図8に示す。いずれの窒素ガス量でもウェーハ平均温度が同一(図8は200℃の場合)になるようにヒータ電力を変えた。

窒素ガス量が0, 3, 10 slm (standard liter per minute)

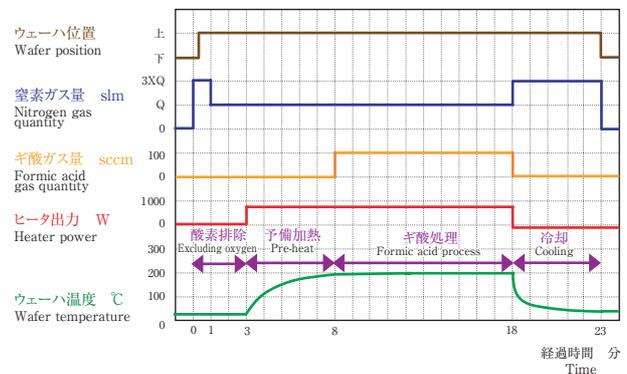


図7 大気開放クリーニング処理タイムチャート

Fig. 7 Process time chart

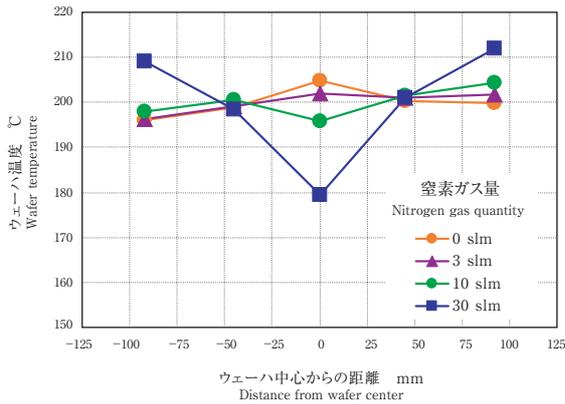


図8 窒素ガス供給・加熱時のウェーハ内温度分布

Fig. 8 Wafer temperature distribution in supplying nitrogen gas

時のウェーハ温度分布は±3%以下と、ほぼ均一であった。30 slm時は窒素ガスが吹き出す直下のウェーハ中心部が低い温度であった。

3-5 酸素排除空間での銅酸化抑制条件

図6に示す装置で、窒素ガスを供給して酸素排除空間を形成後にウェーハを加熱したとき、銅表面の酸化を抑制できる条件を検討した。

窒素ガス供給量が多いほど、あるいはウェーハ温度が低いほど、銅の酸化は抑制される。窒素ガス量とウェーハ温度を変えたときの酸化抑制条件を表6に示す。加熱時間は予備加熱5分+ギ酸処理相当時間10分の合計15分である。

表6のハッチング範囲が酸化を抑制できた条件で、窒素ガス量3 slmではウェーハ温度175℃以下で酸化を抑制できた。

3-6 銅自然酸化膜除去条件

図7に示すタイムチャートで処理したときに、自然酸

表6 窒素ガス供給・加熱時の酸化抑制条件
Table 6 Suppression for Cu oxidation

温度 (°C) Temperature ガス量 (slm) Gas quantity	Temperature			記号 Symbol	内容 Content
	150	175	200		
30	○	○	○	○ △	全面除去完 Entirely finished 一部除去未完 Partially finished
10	○	○	○		
3	○	○	△		
1	△				

表7 大気開放クリーニング処理特性
Table 7 Characteristics for oxide removal in atmosphere

温度 (°C) Temperature 時間 (min) Time	Temperature			記号 Symbol	内容 Content
	150	175	200		
10	○	○		○ △	全面除去完 Entirely finished 一部除去未完 Partially finished
5					
1		○			真空装置除去完範囲 Removal finished in vacuum
0.5		△			
0.1					

窒素ガス量: 10 slm
Quantity of nitrogen gas

化膜を除去する条件を実験評価した。試料の酸化膜厚はおおむね厚さ4~5 nmであった。結果を表7に示す。

表7から、窒素ガス量10 slm、ウェーハ温度175℃時に、処理時間1分で自然酸化膜を除去できた。この処理時間は第2章で述べた真空装置内処理時間よりは長いですが、表3に示す目標仕様を達成した。

4. ま と め

半導体銅多層配線の配線抵抗低減を目的に、抵抗増大の一つの要因である接続部銅表面の酸化膜を除去する装置を開発した。開発した装置は、精密・電子事業カンパニーの主力製品であるCMP、めっき装置などのウェットプロセスへの適用を前提とした、大気開放系のドライプロセス装置である。

液体から気化させたギ酸ガスをウェーハ表面に効率よく供給することにより、200 mmウェーハの銅自然酸化膜を175℃、1分で除去するプロセスを確立するとともに、実用化装置としての基礎特性を把握した。

以上の検討を基に、小形の酸化膜大気中除去装置を実現した。

6. 謝 辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて実施されたものである。

参考文献

- 1) 特許第3373499号(富士通) 公開日: 2002.9.20