

親水性膜及び疎水性膜に対するSRD, IPA乾燥効果

深谷 孝一* 梶田 真二* 西岡 由紀子*
 及川 文利* 徳重 克彦** 辻村 学**

Isopropyl Alcohol (IPA) Drying Effect on Hydrophilic and Hydrophobic Wafer Surfaces

by Kouichi FUKAYA, Shinji KAJITA, Yukiko NISHIOKA, Fumitoshi OIKAWA,
 Katsuhiko TOKUSHIGE, & Manabu TSUJIMURA

Research had been conducted on precision drying technology for CMP (Chemical Mechanical Polishing) processes, in an effort to minimize damage on the surface of Low-k (low dielectric constant) films. Comparative studies were made on defect (watermark) suppression effects on hydrophilic and hydrophobic films by both the conventional SRD (Spin-Rinse-Dry) and the IPA drying methods. Study results revealed that IPA was optimal for drying hydrophobic film due to its watermark suppressing effect. As for hydrophilic film, although there was no significant difference in the drying performance by both methods, SRD was determined to be more favorable due to faster tact time.

Keywords: Chemical Mechanical Polishing (CMP), IPA drying, Rotagoni drying, Spin rinse drying, Watermark, Hydrophobic film, Hydrophilic film, Low dielectric constant materials, Contact angle

1. 緒言

半導体デバイスの製造工程において、CMPプロセスの重要度が近年増々高くなっている。CMPプロセスにおける平坦化によって他プロセス（成膜、エッチングプロセスなど）における負荷が低減されるからである。

高精度なLSI実現に向けて、配線プロセスの微細化が進められている。しかし、それに伴い配線遅延の問題が顕著になる。そこで、配線遅延の問題を解消するため、より誘電率の低いLow-k絶縁膜の実用化が各デバイスメーカーによって進められている。更には次世代向けとして、キャップ膜（各プロセスでのLow-k絶縁膜に対する保護膜）を取り除き、Low-k絶縁膜を露出させた構造が有力視されている（図1）¹⁾。したがってCMP工程においてもLow-k絶縁膜を擁したCu/Low-kダマシン構造に対する研磨、洗浄、乾燥プロセスの最適化が必要となる。

Cu/Low-k配線におけるCMPプロセスではLow-k絶

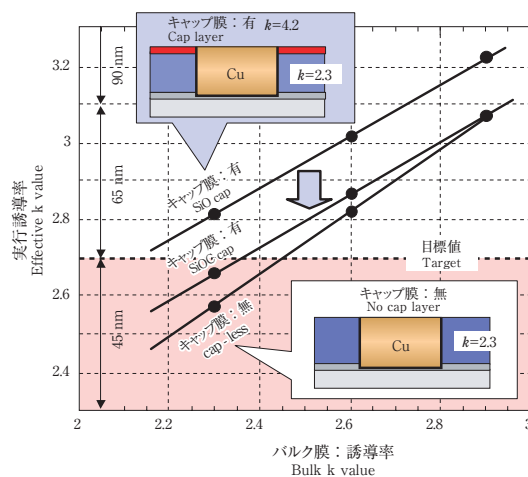


図1 45 nm向けCu配線における実効誘電率
 Fig. 1 Target effective k-value for 45nm-node Cu interconnects

縁膜に対してダメージの少ない研磨、洗浄、乾燥技術が必須である。疎水性膜であるLow-k絶縁膜表面にはウェーハ乾燥の際ウォーターマークが発生しやすく、電気特性に影響を及ぼすと言われている。IPA (Iso-Propyl Alcohol) 乾燥技術は当初フロントエンドプロセスの疎水性膜に発生するウォーターマーク対策に考案された技術だが、前記のように最近配線工程の疎水性Low-k絶縁膜に対する

* 精密・電子事業カンパニー 装置事業部 プロセス技術室 第二グループ

** 同 同 同
 ** 同 同 工学博士

ウェーハ表面の親水性膜及び疎水性膜に対するIPA乾燥の効果を把握
Comprehending the IPA drying (Rotagoni drying) effect on hydrophobic and hydrophilic films

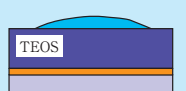

ウェーハ表面濡れ性 Wettability	 <p>親水性膜 Hydrophilic films</p>	 <p>疎水性膜 Hydrophobic films</p>
ウォーターマーク発生頻度 Watermark frequency	低 Low	高 High
乾燥技術 Drying method	SRD or IPA乾燥? SRD or IPA drying?	IPA乾燥 IPA drying

図2 研究目的
Fig. 2 Purpose of study

洗浄・乾燥にも使用され始めている。また、そのIPA乾燥が親水性膜にも応用されている例がある。IPA乾燥が親水性膜にも効果的なのかどうかを調査することが本研究の目的である (図2)。

IPA乾燥には枚葉縦置き浸漬用のマランゴニ型と枚葉スピ用開発されたロタゴニ型²⁾がある。マランゴニに関しては先行論文があるので、本研究ではまずCMPの乾燥技術について言及し、その後ウェーハ表面の親水性膜と疎水性膜に対するロタゴニ型IPA乾燥効果を一般的なスピリンストライ (SRD) との比較で調査した。

2. CMP工程におけるロタゴニ乾燥プロセス

CMP装置 (F-REX300S) の概略図を図3, CMPプロセス工程の概要を図4に示す。CMPプロセスは研磨, 洗浄, 乾燥の三つのプロセスから成り立つ。

研磨プロセスではテーブル上に貼り付けた研磨布 (PAD) に研磨材 (スラリー) をノズルから供給し, トップリングがウェーハを加圧, 回転させかつテーブルが回

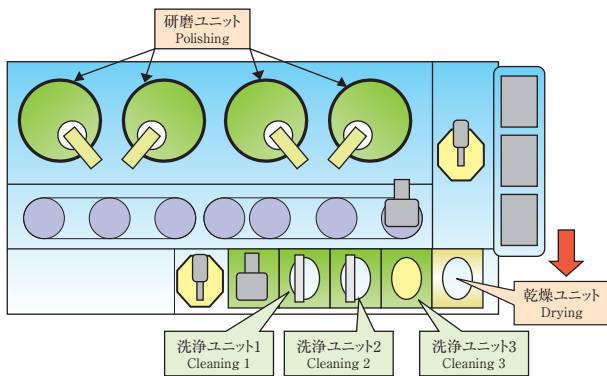


図3 CMP装置概略図F-REX300S
Fig. 3 EBARA CMP tool F-REX300S

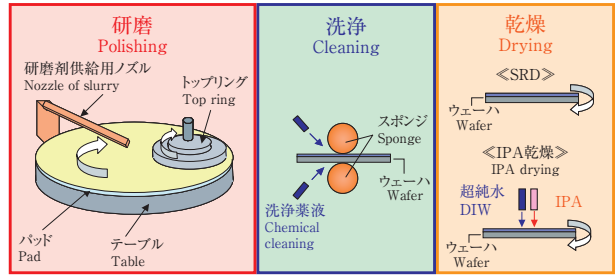


図4 CMPプロセス概要
Fig. 4 Outline of CMP process

転することによって研磨を実施する。洗浄プロセスでは洗浄薬液をウェーハ上に供給し, PVA (Poly-Vinyl Alcohol) スポンジで物理的に洗浄するプロセスが主流である。乾燥プロセスにおいてはウェーハの回転による遠心力で水を吹き飛ばすSRDとIPAガスを利用したロタゴニ乾燥がある。ロタゴニ乾燥については次節で詳説する。

以上のことから本研究で注力する乾燥プロセスについては, 研磨, 洗浄プロセスを含めたトータルプロセスを考慮し, 最適化していく必要がある。

2-1 ロタゴニ乾燥の原理

図5にロタゴニ型乾燥 (IPA乾燥) の原理を示す。ロタゴニ型乾燥はウェーハ回転による遠心力とIPAガス層と超純水層による表面張力のこう配に伴う力 (=マランゴニ力) を利用した乾燥方法である。

マランゴニ力は図5にあるように, IPAガスを超純水層に吹きかけることによって生じる。IPA濃度は超純水層へ向かって小さくなり, 同時に表面張力がIPA層から超純水層へ向かって大きくなっていることを示している。

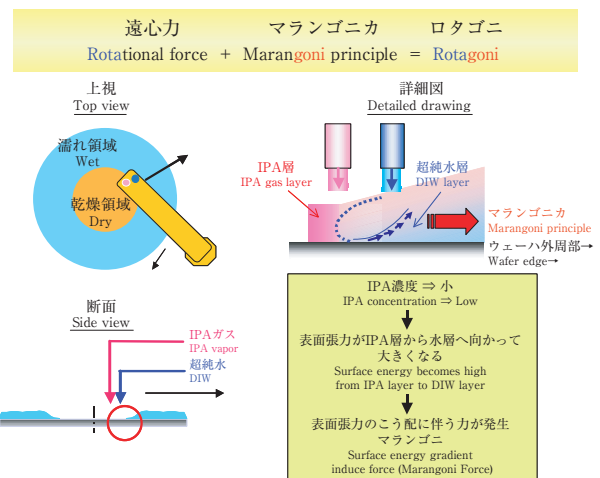


図5 IPA乾燥: ロタゴニ型乾燥原理
Fig. 5 IPA drying: Principle of Rotagoni drying

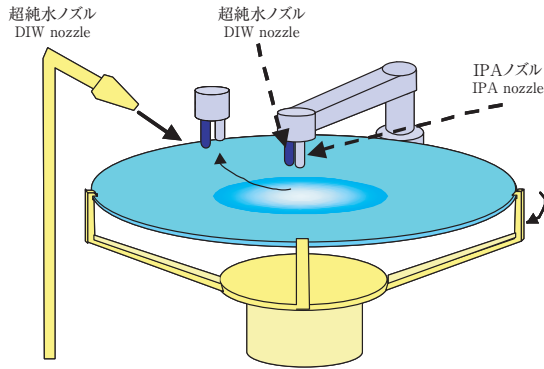


図6 ロタゴニ型乾燥ユニット
Fig. 6 Rotagoni drying method

この表面張力のこう配に伴う力がマランゴニ力である。

図6はロタゴニ型乾燥ユニットの概略図である。枚葉スピンドル型の乾燥ユニットであり、回転しているウェーハの上部からIPA蒸気と超純水をノズルから供給し、ノズルをウェーハ中心から外周方向へ揺動させる。ウェーハ面内に均一な水膜を形成し、遠心力とマランゴニ力の合成であるロタゴニ力を効果的に発揮させる方法である。本ユニットは従来のSRDも可能であり、乾燥方法を使い分けることができる。

2-2 ウォータマーク発生メカニズム

ウォータマークはディフェクト（欠陥）の一種であり、半導体デバイスの品質・性能に影響を与える表面・外観上の欠陥であると言われている。一般的に考えられているウォータマーク発生メカニズムを以下に示す（図7）。

- (1) ウォータマークはSi, H₂O, O₂の三つが揃ったときに生成される。
- (2) O₂がSiと反応して局所的にSiO_xができる。
- (3) SiO_xとH₂Oが反応して生成したH₂SiO₃が水分中に溶解し、水分が蒸発した後、その残さ（渣）がウォータマークとして残る。

なお、現世代ではウォータマークがデバイスの歩留りに影響を与えるキラーディフェクトとして捕らえられているケースは多くない。しかし、ウォータマークが観察

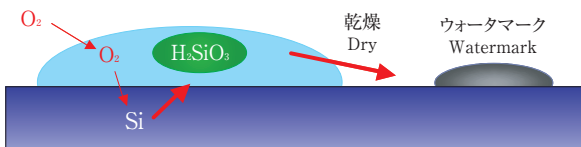


図7 ウォータマーク発生メカニズム
Fig. 7 Watermark mechanism

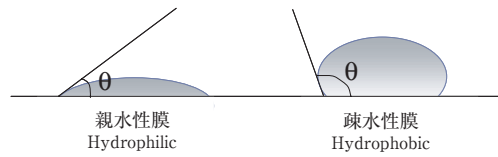


図8 親水性、疎水性膜に対する接触角
Fig. 8 Contact angles (Hydrophilic and hydrophobic surfaces)

される限り、キラーディフェクトか否かにかかわらず、この低減の要求が続くと予想される。

2-3 ウェーハ表面に対する濡れ性の指標：接触角

一般的に接触角によってウェーハ表面の濡れ性（疎水度、親水度）の特性が表される。図8に示すように固体、液体、気体（空気）の3相が接する境界点において液体に引いた接線と固体面の成す角で、液体相側の角度を接触角と呼ぶ。

図8左のように角度が低い場合は親水性、図8右のように高い場合は疎水性と識別される。

2-4 ウェーハ表面の濡れ性に対する乾燥方法

まず本研究を進めていく上でロタゴニ乾燥のウォータマークに対する効果を確認した。

図9はウェーハ表面の濡れ性に対する乾燥方法の違いによるディフェクト数（ウォータマーク）の影響を示している。

本結果はLow-k絶縁膜の一種であるSiOCブランケット膜（k=2.9）のウェーハをSRD処理した場合、ロタゴニ乾燥処理した場合でのディフェクト（ウォータマーク）数を比較したものである。両者のディフェクト数の差はウォータマーク数の差であると考えられ、ロタゴニ乾燥によって大幅に抑制できたことが分かる。

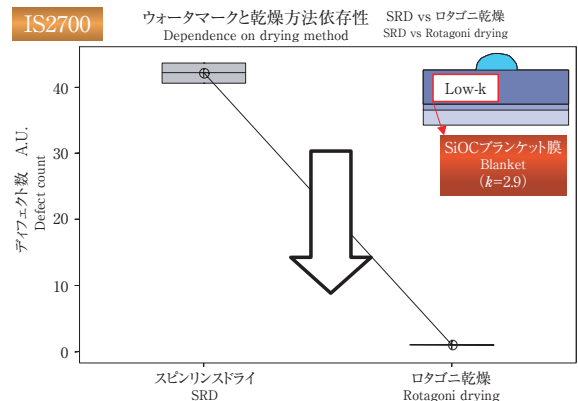


図9 ウォータマークと乾燥方法依存性
Fig. 9 Dependence on drying method

表 試験条件
Table Experimental conditions

評価用 Bare-Si ウェーハ表面 (接触角) Bare-Si Wf for TEST (contact angle)		評価内容 TEST condition	測定項目 Measurement	プロセス処理時間 (s) Process tact time	
疎水膜 (50~60°) Hydrophobic films (50~60°)	親水膜 (30°前後) Hydrophilic films (30°)	SRDとロタゴニ乾燥①比較 Comparison between SRD and Rotagoni drying I	欠陥検査装置 SP-1及びIS2700にて デフィエクト数 (ウォーターマーク) 測定 Defect (WM) Defect count measuring tool SP-1 and IS2700	SRD : 標準 SRD : STD speed	ロタゴニ乾燥① : 高速 Rotagoni drying I : High speed
		SRDとロタゴニ乾燥②比較 Comparison between SRD and Rotagoni drying II		SRD : 標準 SRD : STD speed	ロタゴニ乾燥② : 中速 Rotagoni drying II : Edium speed
		SRDとロタゴニ乾燥③比較 Comparison between SRD and Rotagoni drying III		SRD : 標準 SRD : STD speed	ロタゴニ乾燥③ : 低速 Rotagoni drying III : Low speed

以上からロタゴニ乾燥のウォーターマークに対する効果を確認し、詳細な評価を更に進めた。

3. 検証方法, 評価方法

本試験では Bare-Si ウェーハ (直径300 mm) を用い、表面処理を施すことによって親水性膜及び疎水性膜を作成した。Bare-Si ウェーハを O₃ 処理することによって表面を親水化し、DHF リンスによって疎水化した。またロタゴニ乾燥でのデフィエクト数と従来の乾燥技術である SRD でのそれを比較検討した。なお、デフィエクト数は欠陥検査装置 SP-1 及びウェーハ異物検査装置 IS2700 によって測定した。

CMP プロセスでは研磨、洗浄したウェーハを乾燥させるため、あるプロセスでの研磨時間、洗浄時間によっては CMP 装置全体でのスループットが乾燥律速になる可能性が考えられる。そこで本評価ではウェーハ処理速度についても考察した。なお、ロタゴニ乾燥ではノズルの揺動速度によってウェーハ処理速度を調整することができるため、本試験では SRD プロセス 1 条件、ロタゴニ乾燥プロセス 3 条件によって評価した。

表に試験条件をまとめた。

4. 結果と考察

4-1 親水性膜, 疎水性膜に対する乾燥技術

4-1-1 ウェーハ表面の接触角依存性

図 10 に Bare-Si ウェーハを SRD 及びロタゴニ乾燥した後のウェーハ表面の接触角におけるデフィエクト数を示す。

接触角が 60° 付近である疎水性膜においては、SRD に比べていずれのロタゴニ乾燥プロセスにおいてもデフィエクト数が低減している。また、接触角が 30° 付近である親水性膜では SRD とロタゴニ乾燥でのデフィエク

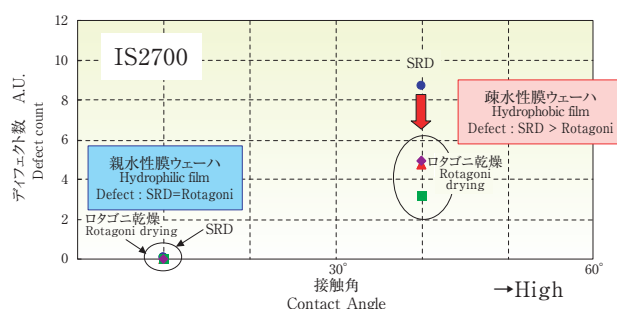


図 10 ウェーハ表面接触角依存性
Fig. 10 Dependence on contact angles

ト数はほぼ同数である。このことから疎水性膜についてはロタゴニ乾燥がデフィエクト (ウォーターマーク) 低減には有効であることが Bare-Si ウェーハを使用した本試験においても実証された。

また、ロタゴニ乾燥プロセス 3 条件においてもデフィエクト (ウォーターマーク) 数に差が見られる。これは IPA ノズルの揺動速度に起因しており、揺動速度が高速の場合、IPA ガスによる乾燥領域が超純水による水膜領域を追い越してしまう可能性が高く、乾燥不良が起きることが考えられる。本結果においても IPA ノズルの揺動速度が高速の条件ではデフィエクト (ウォーターマーク) 数が多くなっている。一方、親水性膜では SRD、ロタゴニ乾燥による違い、乾燥方法依存性は見られないことが判明した。

図 11 は SRD、ロタゴニ乾燥後の Bare-Si ウェーハのデフィエクトマップをモデル化したものであり、代表的なものを列挙した。疎水性膜を SRD によって処理するとデフィエクト数が増えることは先にも述べたが、ウェーハ外周部に向けて放射線状にウォーターマークが多数発生している。疎水性膜表面上には液体 (超純水等) が水滴となってウェーハ表面上に残留しやすくなる。更に SRD

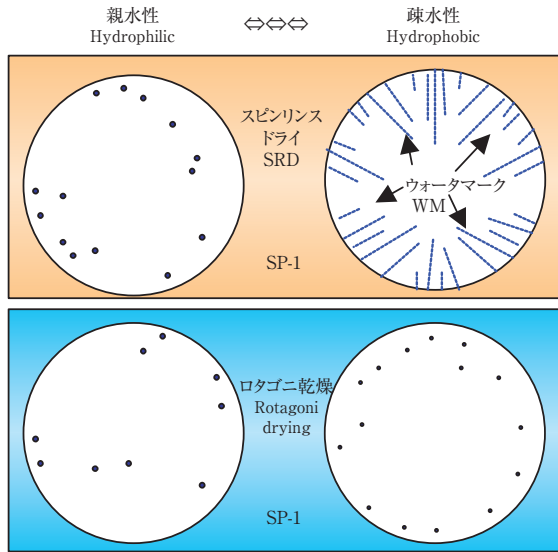


図11 SRD及びロタゴニ乾燥処理後のディフェクトマップ
Fig. 11 Defect map after SRD and Rotagoni drying

ではウェーハ表面上に均一な水膜が形成されず、ウェーハの回転による遠心力だけで乾燥させるだけでは図11左図のようにウェーハエッジ部に乾燥不足が生じ、ウォーターマークが発生する。

一方ロタゴニ乾燥では均一な水膜形成とIPAガス供給により、ウェーハ表面上には水滴が残留しづらい。したがって疎水性膜上でSRDによって発生したウォーターマークが抑制される。

4-1-2 乾燥プロセス処理時間依存性

図12にSRD, ロタゴニ乾燥によるディフェクト数のプロセス処理時間依存性を示す。左側にいくほどウェーハ処理速度が速いことになる。赤は疎水性膜, 青は親水性膜での結果を示している。

図10同様、親水性膜についてはSRD, ロタゴニ乾燥でのディフェクト数に相違がないことから、親水性膜についてもロタゴニ乾燥はSRDと同等の効果があることが分かる。しかし、ロタゴニ乾燥はIPAガスと超純水との界面を常に形成しなければならず、ノズル揺動速度を極端に高速化することができない。よってウェーハ処理速度はSRDが上回る。このことから親水性膜に対してはディフェクト数が同等であり、プロセス処理速度に優れたSRDが最適であるといえる。

疎水性膜についてはロタゴニ乾燥ではプロセス処理時間が各々異なるプロセスを3条件用いた。接触角におけるディフェクト数の乾燥方法依存性の結果にもあるようにウェーハ処理速度が速いロタゴニ①では界面の形成が

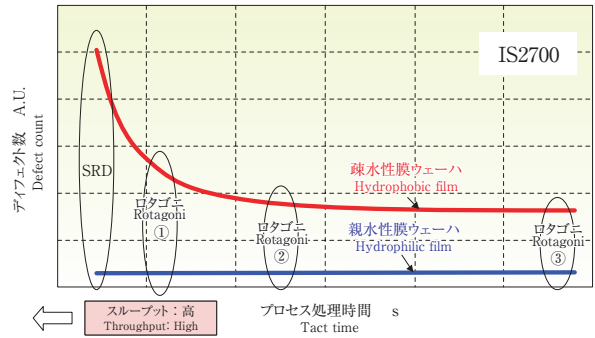


図12 ロタゴニ乾燥プロセス処理時間(タクトタイム)依存性
Fig. 12 Dependence on process tact time

不十分であるが故にウォーターマークが発生しやすくなっており、他のロタゴニ②, ③に比べてディフェクト数が多くなっている。

したがって疎水性膜についてはロタゴニ乾燥が必要であることはもちろんだが、IPAガスと超純水との界面を十分に形成し、マランゴニ効果を向上させるために必要なノズル揺動速度を見出すことが必要である。また、十分な遠心力を確保するため、及び水膜をウェーハ面内に均一に形成するためにリンス流量、ウェーハ回転速度を最適化する必要がある。

5. 結論

SRDは元来ウォーターマークなどの心配のない、酸化膜等の親水性膜を対象とした、枚装装置として開発された技術である。また、ロタゴニ乾燥は疎水性であるLow-k絶縁膜の乾燥用に採用されたものであるため、今回の結果は当然と考えられる。

最近、45 nm以下のForeign material (FM) 除去にはロタゴニ乾燥が効果的という論文もあるが、FM除去はあくまでも乾燥前の洗浄で除去すべきものである。乾燥はウォーターマークを防止し、再汚染なく乾燥するという本来のメカニズムを追求すべきと考える。

また親水性膜か疎水性膜かは素材だけで議論することができない。CMPの研磨後や洗浄後にはもともと疎水性膜であっても、スラリー、洗浄薬液によって親水性に表面が改質されている場合が少なくないからである。

結果として親水性膜ではSRD, IPAどちらにおいてもディフェクト数に相違がないことから、プロセス処理時間に優れたSRDを用いることが最適である。また、疎水性膜についてはウォーターマーク抑制効果のあるロタゴニ乾燥を使用すべきであると結論する。

6. 今後の課題

Cu/Low-kウエーハに対するウォータマーク数低減及びプロセス処理時間短縮が当面の目標である。

また、次世代のLow-k絶縁膜としてポーラスLow-k絶縁膜が使用され始めている。ポーラスLow-k絶縁膜は更に軟らかく、疎水度が高いため研磨によるはく離の問題やウォータマークの問題が更に顕著になることが予想される。

今後はポーラスLow-k絶縁膜に対するCMPプロセス構築が重要となってくる。

参考文献

- 1) S. Kondo et al., IITC, p.166 (2006).
- 2) IPA vapor driver module [ROTAGONI[®]] described in this publication is covered by following patents of Interuniversitair Micro-Elektronica Centrum (IMEC) vzw : U.S.P at. 6, 491, 764, U.S.P at. 6, 568, 408, U.S.P at. 6, 754, 980.

