

最適に回収されたスラリーを用いたタングステン CMP の評価

Evaluation of Tungsten CMP by using Optimized Recovery Slurry

小島 泉里^{1*}、船越 考雄²、堀 徹¹、阿部 嗣¹、土肥 俊郎²
Senri Ojima¹, Takao Funakoshi², Toru Hori¹, Mitsugu Abe¹ and Toshiro K. Doi²

1 野村マイクロ・サイエンス株式会社

1 Functional Product Div. Development Headquarters Nomura Micro Science Co.,Ltd.

2 埼玉大学 教育学部

2 Department of Education Saitama University

Abstract

Chemical Mechanical Polishing (CMP) is essential for the manufacturing of recent high-performance electronic device. However, for the CMP process, huge amount of slurry is used, which is to be disposed after being used only once. From the viewpoint of reduction of environmental burdens, this study was made for exploring the possibility of recycling of slurry by focusing on the slurry used for Tungsten CMP. For that purpose, we recovered the slurry used for polishing and then tried to reuse it for polishing again. As a method for evaluation, we made comparisons of removal rates between new slurry and recovered slurry. The results shows that when recovering the slurry during CMP, it contained the water remained on the surface of the polishing pad after dressing, by which slurry was diluted and caused the reduction of removal rate of Tungsten film. However, it was found that when making polishing of Tungsten film using the slurry recovered without being diluted with water, the same level of removal rate as new slurry is obtained.

Key Words: Tungsten(W)-CMP、Slurry、Recycling

1. 緒言

W-CMP は、MOSFET と配線層を接続するタングステン (W) コンタクトプラグや多層配線間を接続する W ビアプラグの形成に用いられている。CMP におけるタングステン膜は、 H_2O_2 等の酸化剤により酸化して表面層を脆弱状態にして砥粒により研磨される[1]。W-CMP 用のスラリーは、シリカと H_2O_2 を用いたものが主流である[2]。

スラリーは、一度使用されるとそのまま廃液処理に送られることが一般的である。タングステン CMP 用に限らずスラリー廃水の問題例として、CMP 設備からの廃液処理による溶解固形成分濃度の上昇。重金属の濃度上昇による生物処理阻害の懸念。生物処理への H_2O_2 の混入による除去率低下などがある[3]。

一方、タングステン用スラリー SSW2000 の廃液を浸漬型平膜ろ過により高濃縮して処理する方法が開発されている。この技術により化学薬品無で高濃縮されたシリカ凝集ゲルが得られる。今後シリカゲルの有価物として

*〒243-0021 神奈川県厚木市岡田 2-4-37
電話：046-228-3118、FAX：046-228-5487
Email：s-ojima@nomura-nms.co.jp

リサイクルが期待される[4]。

我々は、環境負荷低減という観点からスラリーの廃水処理量を低減させるという目的で一度使用されたら廃水処理に送られて最終的に廃棄になるスラリーの再利用について検討した。スラリーは、タングステン CMP 用のシリカ砥粒と H_2O_2 が使用される製品を用いた。

2. 実験方法

まず、評価に使用したスラリーの性状を区別するため以下のようにスラリー名称を決めて本文では記述する。CMP に使用されたスラリーで1度回収したスラリーを“回収スラリー”と呼び、受入れた状態の新品であるスラリーを“新スラリー”と呼ぶ。W-CMP 実験に使用した実験器具の条件と研磨条件を表.1、表.2 に示す。W-CMP 装置は、4"が研磨可能な MAT 社製 MAT BC-15 卓上型 CMP 実験装置を用いた。図.1 は、本実験に使用した卓上の CMP 実験装置を示している。W-CMP 用スラリーは、Cabot 社製の SSW2000 を用いた。SSW2000 に添加する H_2O_2 は、和光純薬特級 30%を用いた。2vol%の H_2O_2 が含有された SSW2000 スラリーのメジアン径は、0.12 μm (平均値)である。これは HORIBA 製 LB500 で測定した。研磨に使用したシリコンウェハは、熱酸化膜 500nm、Ti 膜 30nm、TiN 膜 20nm、W 膜 300nm が成膜されたウェハを用いた。W 膜厚の測定は、抵抗率の測定により計算で求めた。抵抗率は、四探針法により測定が可能なロレスターGP 三菱化学製を用いた。パッドは、ニッタハース社の IC1000 + SUBA400 の XY 溝を使用した。ウェハ保持にはパッキング材ニッタハース社の製品を使用した。回収スラリーは、150×50×30H

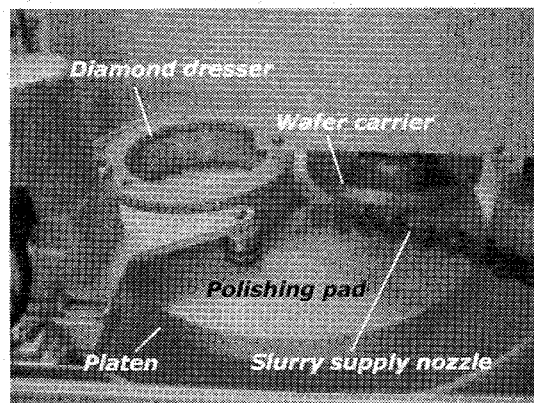


図.1 卓上型 CMP テスト装置

の PTFE 製回収箱数個をプラテン外周に設置して回収を行った。CMP 実施中にプラテン回転による遠心力で飛散するスラリーを回収箱に受けることにより回収スラリーを貯留した。PTFE 製回収箱に溜められた回収スラリーは、クリーンなビーカーに移された後 CMP 実験に使用した。

表.1 実験器具及び薬液

| 実験器具 及び薬液 | 仕様 |
|--------------|---|
| CMP 設備 | 卓上型 MAT BC-15 4"ウェハ研磨用 MAT 製 |
| スラリー | タングステン CMP 用 SSW2000 Cabot 製 |
| 過酸化水素 | 特級 30% 和光純薬製 |
| サンプル ウェハ | 熱酸化膜 500nm、 Ti 膜 30nm、TiN 膜 20nm、 W 膜 300nm |
| W 膜厚測定機 | 四探針法 抵抗率測定 ロレスターGP 三菱化学製 |
| 研磨パッド | IC1000+Suba400 XY 溝 ニッタハース製 |
| ウェハ保持 | パッキング材 ニッタハース製 |
| ドレッシング | ダイヤモンドドレッサー |

表.2 W-CMP 条件

| W-CMP パラメータ | 実施値 |
|--|-----|
| プラテン及びキャリア 回転数[rpm] | 60 |
| 研磨圧力[gf/cm^2] | 460 |
| 研磨時間[sec] | 30 |
| スラリー供給速度[ml/min] | 140 |
| H ₂ O ₂ 濃度[Vol%] | 2 |
| ドレッシング時間[sec] | 15 |

W-CMP 実験は以下の順番で進めた。

- ① CMP 前のシリコンウェハ抵抗率測定：
CMP 前 W 膜厚測定抵抗率測定は、エッジ部分 10mm を除いて 5 点目が中心部として X 軸方向 9 点測定。
- ② スラリー供給：CMP 卓上実験装置上部から重力供給
- ③ プラテン自動回転
- ④ キャリア自動回転
- ⑤ キャリアを回転させながら回転している
パッドに自動下降接触
- ⑥ 研磨時間計測開始
- ⑦ キャリアのパッドからの引き上げ
- ⑧ CMP 終了後キャリアから手動シリコン
ウェハ取り外し
- ⑨ パッドのドレッシング
- ⑩ ウェハ洗浄：超純水による PVA スポンジ
洗浄
- ⑪ ドライエアー乾燥
- ⑫ CMP 後シリコンウェハ抵抗率測定：CMP
後 W 膜厚測定抵抗率測定は、エッジ部分
10mm を除いて 5 点目が中心部として X
軸方向 9 点の測定

3. 結果および考察

図.2 は、回収したスラリーと新スラリーを用いて W 膜の CMP を行った場合の加工レートを比較した結果である。

まず、新スラリーを用いて CMP を行った場合、330nm/min の加工レートが得られた。次に回収方法を改善しない状態で回収されたスラリーを用いて CMP を行った場合の加工レートは、230nm/min であった。加工レートが 30%ほど低下したことが分かる。加工レートが低下した原因を調べるために回収スラリーの pH を測定した。回収スラリーの pH は、新スラリーの pH より高い値を示し、水によるスラリーの希釈が原因であると分かった。

水によるスラリーの希釈は、CMP 後のパッドをドレッシングした後、パッド表面に残存したわずかな水によることが分かった。次に、パッド表面の水を新スラリーにより置換して水が含まれない状態で CMP を行いそのスラリーを回収した。水からスラリーへの置換度合いは、pH 値であらかじめ調べた。

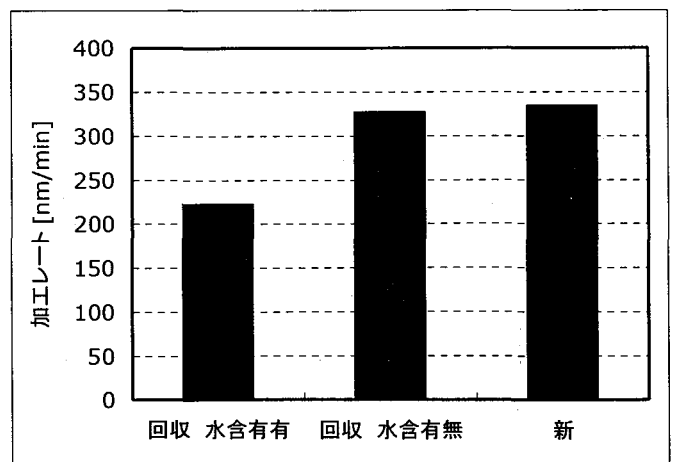


図.2 回収スラリーと新スラリーの W-CMP 加工レート比較

そして、水が混入しない回収スラリーを用いて CMP を行った結果、加工レートが新スラリーと同等まで回復した。水によるスラリーの希釈を防止することによりスラリーの再利用の可能性がでてきた。

図.3 は、新スラリーを用いて pH 変化と W の加工レートとの関係を調べた結果である。pH が高まると pH4 まで線形で加工レートが低下することが分かった。この実験は、pH を高めるためにアルカリ薬液 NaOH 溶液を用いている。スラリーを再利用する際は、pH を変動させないように水の混入を防ぐ必要がある。

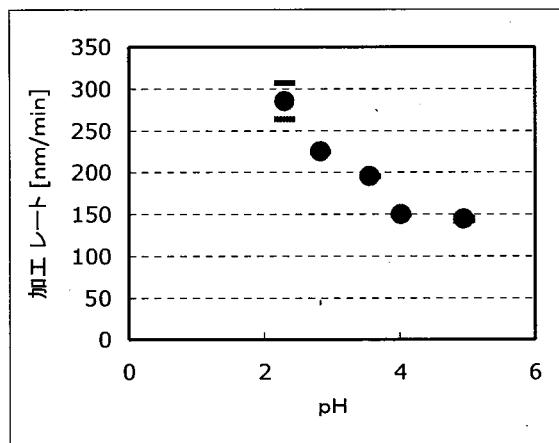


図.3 pH と W 加工レートとの関係

図.4 は、pH を一定にした条件下における Fe 濃度と W 加工レートとの関係を示している。pH は、HNO₃ 溶液を添加して 2.3 に調整している。本実験は、Fe が除かれたスラリーに Fe(NO₃)₃ を添加したスラリーを用いて実施した。Fe 添加量が 30ppm のところで新スラリーと同等の W 加工レートが得られることが分かった。

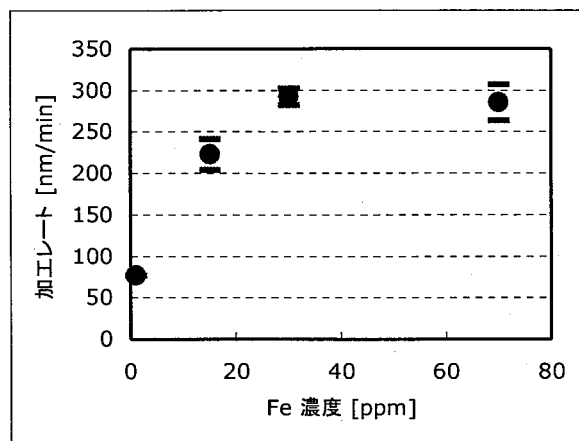


図.4 Fe 濃度と W 加工レートとの関係

図.5 は、H₂O₂ 濃度と W 加工レートとの関係を示している。H₂O₂ 濃度 0.5vol% までは、加工レートが変化しないことが分かった。

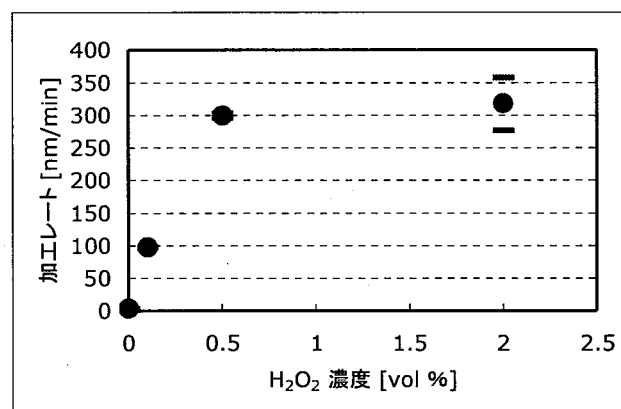
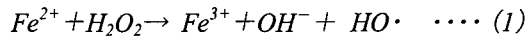


図.5 H₂O₂ 濃度と W 加工レートとの関係

W 膜の CMP メカニズムについて考察した。W は酸性領域で W₁₂O₃₉⁶⁻ の酸化物が形成されることが知られている[5]。これらの酸化物形成に H₂O₂ と Fe が関与していると考えられる。(1)式はフェントン反応として有名である[6]。H₂O₂ と Fe との反応で生成されるヒドロキシルラジカル(・OH)は、酸化力が強く W の酸化に関与していると考えられる。酸化された W の硬度は低下することが知られている[1]。したがって、酸化後の W 膜は、シリカ砥粒によ

り物理的に除去されていると考えられる。



F.Haber et al, 1934; N.Uri, 1952.

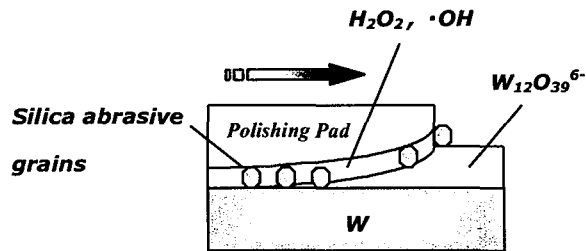


図.5 W膜のCMPメカニズム

4. まとめ

W-CMP用のスラリーを再利用する検討を行った。W-CMP中に水が混入しないようにスラリーを回収することにより回収されたスラリーは、新スラリーと同等の加工レートが得られることが分かった。Wの加工レートは、スラリーのpH変動が大きく影響することが分かった。

また、pH一定の場合、Fe濃度は30ppmまで加工レートが変化しないことが分かった。H₂O₂濃度は、0.5vol%まで加工レートが変化しないことが分かった。W-CMPメカニズムは、Wの酸化膜を形成して脆弱状態にしてからシリカ砥粒でその酸化膜を除去していると考えられる。Wの酸化には、スラリー中のH₂O₂とFeが関与していると考えられる。

参考文献

- [1] 土肥俊郎 編著、詳説 半導体CMP技術、工業調査会、2001.
- [2] CMPデータベース CMP関連装置/消耗材市場分析レポート、グローバルネット株式会社、2002.
- [3] Electronic Journal, p.66-67, September,2004.
- [4] THE TRIBOLOGY, No.203, p.56-58, July,2004.
- [5] E.A.Kneer et al, JECS, 144(9),pp.3041-3049(1997)
- [6] Organic radical and photoreaction organic chemistry course, Maruzen, in Japan.