

タンゲステン CMP におけるスラリーの再生に関する基礎的研究

Basic Study on W-CMP Slurry Recycle Technology

船越 考雄^{1*}、小島 泉里¹、土肥 俊郎²、加藤 栄子²、阿部 嗣¹

Takao Funakoshi¹, Senri Ojima¹, Toshiro Doi², Eiko Kato², Mitsugu Abe¹

¹野村マイクロ・サイエンス(株)

Nomura Micro Science Co.,Ltd

²埼玉大学 教育学部

Faculty 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 collected 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 collecting the slurry during CMP, it contained the water remained on the surface of the polishing pad after conditioning, 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: CMP, Recycle, Tungsten

1. 緒言

W-CMP は、MOSFET と配線層を接続するタンゲステン (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 W 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加工される。W-CMP には、シリカ砥粒と H_2O_2 を用いたものが主流であり、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。現在 CMP プロセスで用いられている各種スラリーは、非常に高価である上に、固形分の砥粒や添加剤として様々な化学薬品が含まれているため、排液処理が煩雑になる等の問題点が指摘される。従って、一度使用したスラリーの再生が可能になれば、今後の環境対策

やコスト面など利点は極めて多い。そこで本報告では、一度使用した W-CMP 用のシリカスラリーの廃液を再利用し、新品のスラリーと同様の加工特性が得られるための方法について実験、考察する。

2. 実験方法と加工条件

実験には、熱酸化膜 100nm、Ti 膜 30nm、TiN 膜 20nm、W 膜 800nm が成膜された ϕ 8 ウェハを用いた W 膜圧の測定は、抵抗率の測定により求めた。その抵抗率の測定には、四探針法を測定原理とするロレスター GP (三菱化学製) を用いた。ゼータ電位の測定には、オンラインによる測定が可能な NMS-CMP06 (野村マイクロ・サイエンス)、パーティクルカウンターはリオン製 KS-71、そしてスクラッチの観察には 1LM21 走査型レーザー顕微鏡 (Lasertec) をそれぞれ用いた。表 1 に加工条件を示す。

* 〒243-0021 神奈川県厚木市岡田 2-4-37
電話:046-228-3118, fax:046-228-5487
E-mail:t-funakoshi@nomura-nms.co.jp

表 1 加工条件 (加工レート調査時)

試料	Φ8" W膜ウェハ
加工装置	ARW-8C1
パッド	IC1000/Suba400 X-Y (34") (Nitta-Haas 社製)
スラリー	SSW2000 (Cabot 社製)
プラテンとヘッドの回転数	40 [rpm]
ウェハ加圧	30 [kpa]
リテーナ加圧	50 [kpa]
バックプレス	30 [kpa]
加工時間	40[sec]
スラリー供給流量	200[ml/min]

W-CMP 用スラリーは、Cabot 社製の SSW2000 を用い、 H_2O_2 を 2vol% 添加して使用した。 H_2O_2 を添加した後、加工レートを安定させるためスラリーを常に攪拌しながら CMP を行った。

スラリーの回収は PTFE 製回収箱 7 個をプラテン外周に設置して、CMP 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とした。その際、水が混入すると、回収スラリーが希釈され性状を正しく評価できないのでプラテンを 120rpm の高速回転によりパッドに残存する水を極力除去するようにした。その後スラリーをあらかじめパッドに供給後、次の CMP を開始することとした。スクラッチの評価は W 膜がなくなった後も CMP を続けた。スラリー中の金属除去には、野村マイクロ・サイエンス社製の金属除去モジュール“メトレート[®]”を使用した。

本論では、CMP 後の廃スラリーを回収箱で回収し、それを W-CMP でそのまま使用することを“リユース”と称し、フィルター及びメトレートを循環し、粗大粒子と金属不純物を除去したスラリーを W-CMP に使用することを“リサイクル”、一度も加工に使用していない新品のスラリーを“フレッシュ・スラリー”と呼称する。リユース・スラリー及びリサイクル・スラリーを用いて W-CMP 行い、加工レートを把握するとともに、スラリー中の粒子数、スクラッチ、表面粗さ (Ra) を調査し、それらの相関について検討した。

3. 実験結果及び考察

図.1 は、スラリーのリユース回数における加工レートの変動である。結果、リユース・スラリーを使

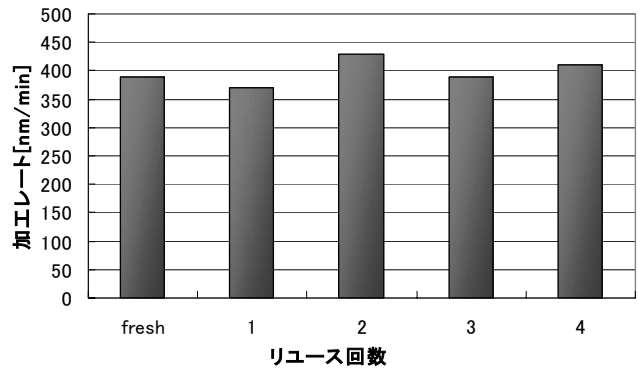


図.1 スラリーリユース回数と加工レート

用してもフレッシュ・スラリーと同様の加工レートが得られることが分かった。次に表面状態の観察を行った。

図.2 に示すように、リユース回数 1 回のスラリーを用いて W-CMP を行った後大きなスクラッチが観察された。本実験で用いている SSW2000 スラリーの砥粒径は $0.1 \mu m$ である。それに対してスクラッチの幅は $1 \mu m$ 以上あることがわかる。このことよりリユース・スラリー中の砥粒が凝集していると推測される。スラリーの凝集にはゼータ電位が大きく影響している。そこで本研究ではゼータ電位に着目し、スクラッチのメカニズムについて検討した。この原因はパッド屑や CMP 後の金属の不純物などが凝集したことによると考えられる。次にフレッシュ・スラリーとリユース・スラリーのスクラッチ数を比較する実験を行った。

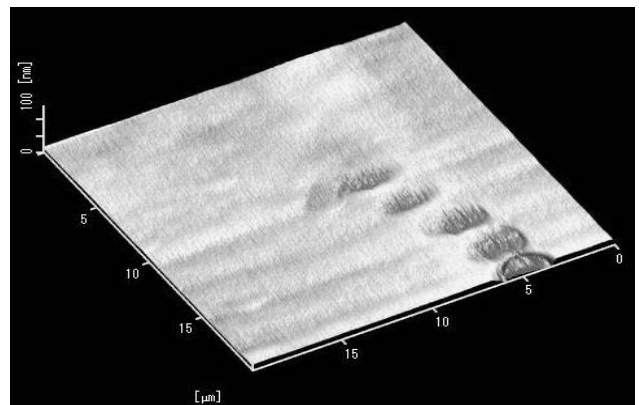


図.2 リユース回数 1 回のスラリーを用いて W-CMP を行った後の表面状態

図.3 はゼータ電位とスクラッチ数の関係を示している。ゼータ電位がマイナスの値を示すとき、及び等電点付近を示すときスクラッチの数が多くなる。等電点付近ではスラリー中の粒子が凝集し

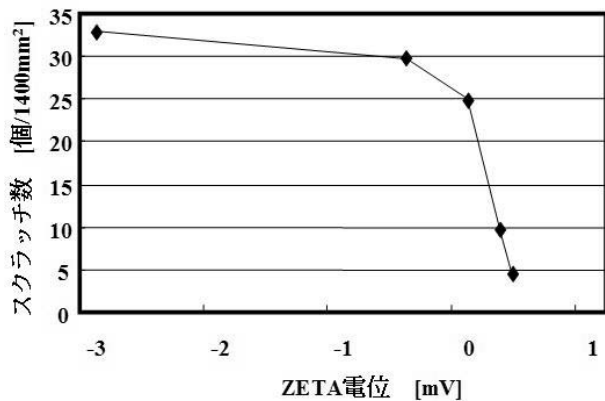


図.3 ゼータ電位とスクラッチの関係

ているためスクラッチが多いと推測される。それに対してゼータ電位がマイナスを示すとき砥粒は分散状態にあると推測されるが、今回の実験結果では砥粒が分散状態にあるにもかかわらずスクラッチの数が多いことがわかった。これはウェハ表面の SiO_2 がプラスに帯電しているため、マイナスの状態の砥粒がウェハに吸着し、吸着した砥粒を引きずるように加工が進むためと考えられる。以上の結果よりスラリーのゼータ電位をプラスに保つことがスクラッチ抑制には重要であることがわかった。リユース・スラリーとフレッシュ・スラリーを比較するとリユース・スラリーにはタングステンが混入している。そこで次に、タングステンがスラリーのゼータ電位に与える影響を調査した。

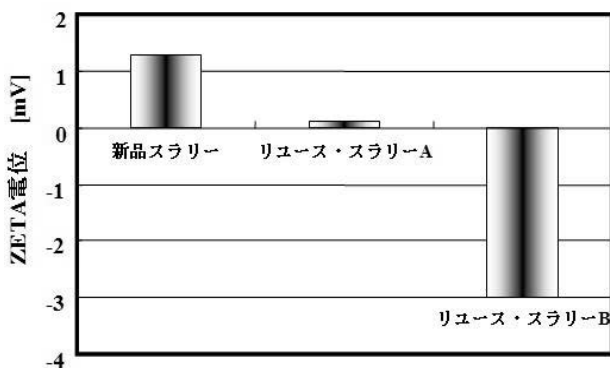


図.4 各種スラリーのゼータ電位

図.4 は各種スラリーの ZETA 電位を示している。リユース・スラリーA はタングステンウェハを加工して回収したスラリー、B はタングステンディスクを加工して回収したスラリーの ZETA 電位である。グラフよりタングステンが多く含まれている B はマイナスまでゼータ電位が低下していることがわかる。この結果よりスラリーの ZETA 電位を低下させている一番の要因はタングステンであることがわかった。

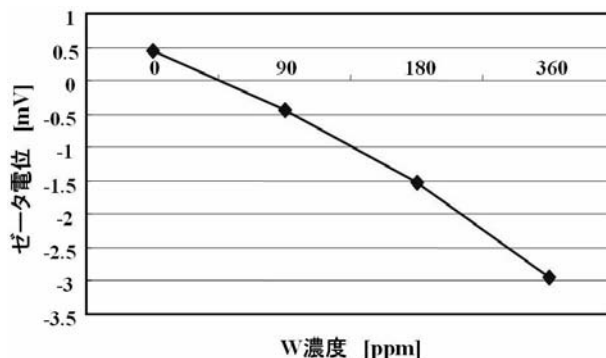


図 5 タングステン濃度とゼータ電位の関係

図 5 に、タングステンの濃度とゼータ電位の関係を示す。タングステンの濃度は、回収スラリー中に混入するであろうタングステンを見立てて、フレッシュ・スラリーにタングステン粉末を入れることで調整した。グラフよりタングステンの濃度が濃くなるにつれて漸次ゼータ電位が低下し、スクラッチ数が増加することがわかった。従って、CMP スラリーの再生には、タングステンの除去が必要であるといえる。

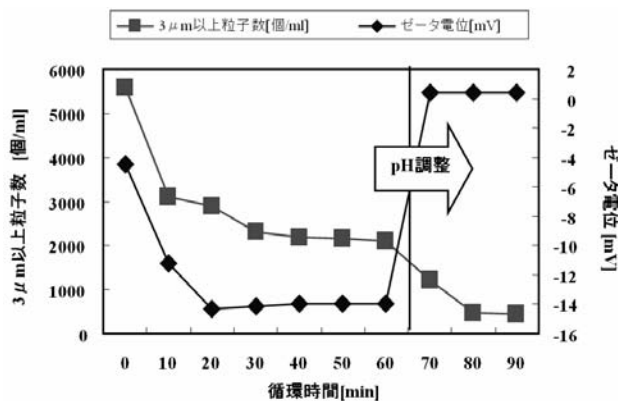


図 6 メトレート循環時間と粒子数・ゼータ電位の関係

図 6 には、野村マイクロ・サイエンス社製の金属除去モジュール、メトレート R を用いて、回収スラリー中のタングステンを除去した結果を示している。回収スラリーを 60min メトレートで循環させたのち、薬品添加により pH を調節した。図 6 より $3\mu\text{m}$ 以上の粒子は減少していることがわかる。またゼータ電位が低下していることが注目される。これは回収スラリー中のタングステンが除去されたことにより、pH がアルカリ側へと変化したためと考えられる。低下したゼータ電位は、薬品添加による pH 調整でプラスに回復していることがわかる。(本論では今後、回収スラリーをメトレート処理したものを「再生スラリー」と呼称する。)

以上の検討から、再生スラリーとフレッシュ・スラリーの加工特性を比較するための基準を以下のように設定した。

「ゼータ電位 +0.4mV 以上、加工レート
350nm/min 以上、スクラッチ数 3 個/1400mm²
以下」

再生スラリーのゼータ電位はプラスの値を示すため、回収スラリーを用いた CMP で問題となったスクラッチの発生を抑制することができた。また、加工レート、スクラッチ数も上記の基準を達成することに成功した。

4.結言

一度使用したタングステン CMP 用のシリカスラリーの廃液を再利用し、新品のスラリーと同様の加工特性が得られるための方法について実験、考察した。その結果、廃液中のタングステンを除去し、ゼータ電位値をプラス値に保つことが重要であることがわかった。以上の結果より、タングステン CMP 用スラリー再生の指針を得ることができた。

参考文献

- 1) 小島、船越、土肥：「タングステン CMP におけるスラリーの再生に関する基礎的研究」(第 1 報)
精密工学会東北地方大会論文集(2005)51,52
- 2) 小島、船越、土肥：「タングステン CMP におけるスラリーの再生に関する基礎的研究」(第 2 報)
精密工学会学生会員卒業研究発表講演会(2006)
- 3) 土肥：詳説半導体 CMP 技術、2001、工業調査会