

環境負荷低減を目的としたCu/Low-k用有機剥離液の開発

Effective and Environmentally Friendly Remover for Photo Resist and Ashing Residue for Use in Cu/Low-k Process

小糸 達也*
Tatsuya Koito

平野 啓二*
Keiji Hirano

要 旨

最先端の半導体製造プロセスに対応し、環境負荷の低減に有効な有機剥離液を開発しました。フォトリソグラフィ工程では、アッシング残渣物の剥離を目的として、有機溶剤を主成分とする剥離液が使用されています。しかしながら、この有機剥離液中には、生分解性がなく、環境負荷が高い1,2,3-ベンゾトリアゾール (BTA) が銅配線の腐食抑制剤として添加されているため、環境負荷の低い代替剤の開発が求められています。

そこでNECは、プロセス性能と環境適合性の両立のために、BTAと骨格が類似したいくつかのN含有複素環化合物について検討しました。その結果、生体物質の尿酸が、優れた腐食抑制効果を示すことが分かりました。尿酸は安全性が高く、しかも生物処理によって速やかに分解します。尿酸と特定のアミノアルコールを主要成分とする本有機剥離液は、プロセス性能が優れるだけでなく、剥離プロセスに伴って発生する希薄なリンス廃水を工場内で生物処理することができるため、環境負荷の低減にも非常に有効です。

NEC has developed effective removal solvent for photo resist and its ashing residue for use in copper wire/low-dielectric interlayer devices that significantly lowers the risk of harming the environment. The inhibition of Cu corrosion is very important in these devices, and 1,2,3-benzotriazole (BTA, $C_6H_5N_3$) is usually used as the corrosion inhibitor. However, BTA creates mutagenicity and biodegrades poorly.

We investigated several typical heterocyclic nitrogen compounds as Cu inhibitors to replace BTA and studied their optimum compositions. It was found that uric acid ($C_5H_4N_4O_3$) is the best corrosion inhibitor for Cu. Moreover, this remover, which is composed mainly of amino alcohol, uric acid and H_2O , can be applied to low-k films by optimizing its H_2O ratio. It not only removes the

ashing residue on Cu/low-k devices, but also reduces the environmental impact because the rinse wastewater containing remover can be completely treated at the fabrication site with ordinary biological processes.

1. まえがき

半導体デバイスの微細化、高集積化を目的として、配線材料はアルミから銅に、層間絶縁膜は二酸化ケイ素 (SiO_2) から低誘電率材料 (Low-k) に変更されつつあります。銅配線は、アルミ配線と比較して電気抵抗が低いいため、半導体デバイスの高速化に有効ですが、一方で耐腐食性が低いという問題があるため、エッチング工程、アッシング (灰化) 工程を経て銅配線が露出する有機剥離工程では、アッシング残渣の剥離性だけでなく、銅配線の腐食抑制を考慮した薬液開発が重要となっています。配線間容量の低減を目的に開発が進められているLow-k材料は、化学的耐性が低いものが多いため、Low-k材料に悪影響を与えない有機剥離液が望まれています。

一方、近年、ESH (Environment-Safety-Health), PRTR (Pollutant Release and Transfer Register), ゼロエミッションといった環境対策が重要視されており、半導体製造プロセスにおいても、プロセス性能と環境適合性の両立が非常に重要になってきています。ところが、環境負荷が高い化学物質であっても、実際に使用されてしまう場合があります。たとえばBTAは、N原子を含む複素環化合物とベンゼン環から成る化合物であり、半導体製造のみならず、銅を含む製品の腐食抑制剤として広く利用されています^{1,2)}。

BTAによる銅の腐食抑制は、図1に示すように、複素環化合物中のN原子が銅原子に配位し、緻密で強固なポリマー状の疎水性皮膜を形成することによると報告されています。しかし、BTAは生分解性がなく、変異原性の報告例もあるため、BTAと同等の機能を有する他の物質への代替が望まれています³⁻⁶⁾。

また、有機剥離液の主成分としては、アミノアルコールが多く利用されています。アミノアルコールはアッシング

* 基礎・環境研究所
Fundamental and Environmental Research Laboratories

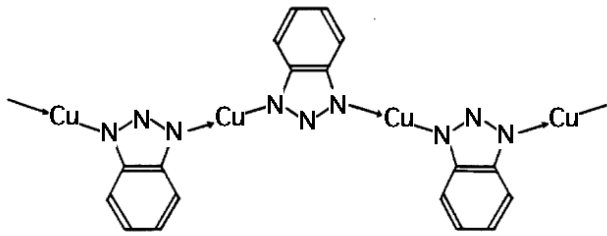


図1 銅-BTA皮膜の構造
Fig.1 Cu-BTA film structure.

残渣剥離用の溶剤として優れた性能を示しますが、一方で銅の腐食を促進するだけでなく、Low-k材料にダメージを与えることが懸念されます。そこでNECは、生分解性を示す環境負荷の低い成分を検討するとともに、組成の最適化により低ダメージで高い剥離性を示す、環境適合性とプロセス性能を両立する有機剥離液を開発しました。

本稿では、BTAの代替を目的とした腐食抑制剤の検討、剥離性と生分解性を考慮したアミノアルコールの選択、および化学的耐性が低いLow-k材料に対する液組成の最適化について述べます。

2. 実験方法

2.1 生分解性試験

生分解性試験には、閉鎖型酸素消費量測定装置を利用しました。無機培養基に供試物質濃度が100mg/lとなるように添加し、半導体工場の生物処理で実際に使用されている活性汚泥を30mg/lとなるように接種し、25℃で14日間培養し、酸素消費量を連続的に測定しました。その後、理論酸素消費量と実際の酸素消費量の差から、有機剥離液成分の生分解率を算出しました。14日間の処理で60%以上分解すれば、生分解性良好と容認することができます。

2.2 剥離試験

バッチスプレー型剥離装置への導入を想定した剥離試験のフローと、各試験片の評価項目、評価方法を図2に示し

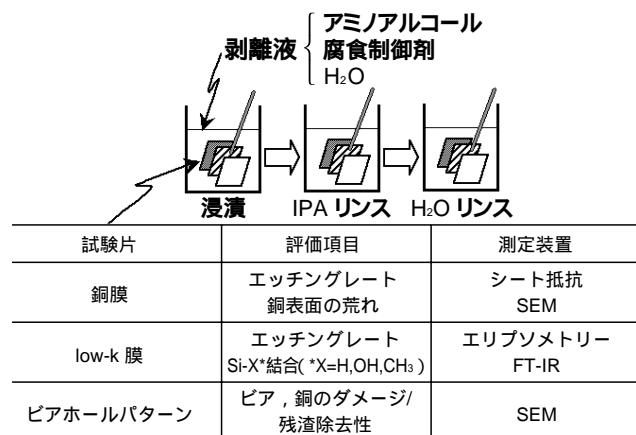


図2 浸漬試験の概要と評価方法

Fig.2 Experimental process and quantities measured.

ます。

銅の腐食抑制剤として、いくつかのN含有複素環化合物をアミノアルコールに添加し、50~80℃まで加熱し、銅膜やいくつかのLow-k膜の試験片、およびそれらを有するビアホールパターンの試験片をそれぞれ10分から20分間浸漬しました。その後、浸漬した試験片をイソプロピルアルコール (IPA) で5分間リンスし、オーバーフローの純水で10分間リンスしました。剥離処理後の試験片は、図2の各測定装置を用いて評価しました。

3. 結果と考察

3.1 腐食抑制剤の検討

NECは、BTAを環境適合性の高い他の成分に代替するため、BTAと類似した骨格を持ち、自然界に存在して容易に生物分解されるN含有複素環化合物を調査しました。そのなかでも特にプリン骨格を有し、比較的入手が容易ないくつかの生体物質 (尿酸、カフェイン、プテリン、ニコチン酸) を選択し、銅の腐食抑制効果、生分解性、安全性 (変異原性)、アミノアルコールに対する溶解性を検討しました。その結果、表1に示すように、腐食抑制効果、生分解性、安全性に関し、尿酸が最も優れた腐食抑制剤であることが分かりました。

N含有複素環化合物の生分解性試験の結果を、図3に示します。実験の結果、BTAは30日間の処理でもまったく分解しないのに対し、今回評価したN含有複素環化合物は、いずれもNH₃やNO₃、CO₂まで分解することが分かりました。特に、尿酸は速やかに分解しました。この結果は、BTAが環境中に放出されると長時間蓄積する可能性が高くなるのに対し、尿酸を利用した場合には、環境中に流出しても速やかに分解することを意味します。薬剤コストとアミノアルコールに対する溶解性は、全てのN含有複素環化合物でほぼ同じ特性を示しました。

図4は、腐食抑制剤を添加したアミノアルコール中に銅膜を浸漬した場合の、腐食抑制剤濃度に対する銅のエッチングレートの比較を示します。エッチングレートが低いほど、銅の腐食抑制効果が優れているといえます。

表1 腐食抑制剤の特性

Table1 Characteristics of various heterocyclic nitrogen compounds.

腐食抑制剤	現状	代替物質			
	BTA	尿酸	カフェイン	プテリン	ニコチン酸
分子構造					
腐食抑制効果	◎	◎	○	○	×
生分解性	×	◎	○	○	○
変異原性	陽性の疑いあり	報告なし	報告なし	報告なし	報告なし

◎：良好 ○：まあまあ良い ×：不良

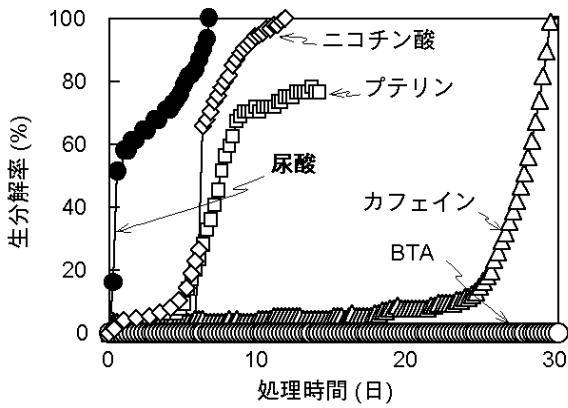


図3 腐食抑制剤の生物処理特性

Fig.3 Biodegradation characteristics of several heterocyclic nitrogen compounds.

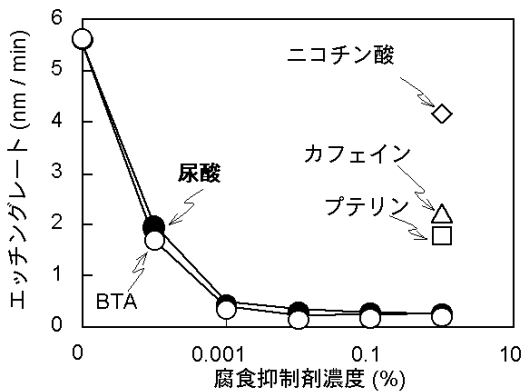


図4 銅のエッチングレートの腐食抑制剤濃度依存

Fig.4 Dependence of the corrosion inhibition efficiency on inhibitor concentration.

腐食抑制剤を0.5%に調節した場合、尿酸は他の代替物質と比較して銅のエッチングレートが低く、腐食抑制効果が優れていることがわかります。また、腐食抑制効果の尿酸濃度依存性を詳細に検討した結果、尿酸の腐食抑制効果はBTAとほぼ同等であることが判明しました。ただし、BTAは分子構造中に疎水基のベンゼン環を有しているため剥離処理後の銅表面が強い疎水性を示すのに対し、尿酸は疎水基を有していないため剥離処理後の銅表面が親水性を示します。したがって、BTAと尿酸とでは、腐食抑制メカニズムが異なることが考えられます。また、腐食抑制効果は、N含有複素環化合物中のN原子の数が多い方が銅との結合力が強く、優れた腐食抑制効果を示す傾向が見られました。

ところで、有機剥離液中に共存させるアミノアルコールは、アッシング残渣物を除去するために必要ですが、アミノアルコール自体が銅配線を腐食するため、腐食抑制剤の代替とその最適化だけでなく、アミノアルコールの種類や濃度に関する最適化も重要です。

3.2 アミノアルコールの検討

次に、有機剥離液の主要成分であるアミノアルコールに

表2 アミノアルコールの検討結果

Table2 Characteristics of various amino alcohols.

アミノアルコールの種類	A	B	C	D	E
分子量 (g/mol)	約60	約80	約100	約110	約120
生分解率 (%)	92.9	89.3	0	1.82	15.2
残渣除去性	◎	◎	◎	×	×
銅に対する腐食性	×	◎	◎	◎	◎

A, D: 第一級アミン B, C: 第二級アミン E: 第三級アミン

◎: 良好 ×: 不良

ついて、生分解性、剥離性、および銅に対する腐食性に関し詳細に検討しました。代表的なアミノアルコールを検討した結果を、表2に示します。実験の結果、アミノアルコールの特性は、分子量によって大まかに分類できることがわかりました。すなわち、アミノアルコールの生分解率は、分子量がある程度大きくなると、極端に低くなる傾向があります。また、分子量が小さい方が極性は強く、残渣除去性が高くなりますが、銅に対する腐食性も大きくなり、腐食抑制剤を添加しても十分な腐食抑制効果が得られなくなります。これらの結果から、アミノアルコールBが、生分解性、剥離性、銅に対する低腐食性の、いずれの条件も十分満たしていることがわかります。

以上の検討により、有機剥離液成分に求められる銅の腐食抑制効果、剥離性、生分解性、安全性を十分に満たすためには、銅の腐食抑制成分として尿酸を、溶剤としてアミノアルコールBを利用することが、有効とわかりました。

3.3 Low-k膜に対する影響評価

次に、有機剥離液を次世代Cu/Low-kデバイスに適応させるための条件について検討しました。デバイスの高集積化、高密度化に伴い、配線間容量の少ない低誘電率材料(Low-k)を用いた層間絶縁膜が求められており、様々な材料が検討されています。具体的には、有機SOG (Spin Coating on Glass) 膜のSiLK、無機SOG膜のHSQ (Hydrogen Silsesquoxane)、無機/有機ハイブリッドSOG膜のMSQ (Methylated-Hydrogen Silsesquoxane) 膜などが検討されています。さらに、低誘電率化を促進するために、空隙率を高めた低誘電率材料(Ultra Low-k)の開発も進められています。これらの材料は誘電率の低減には有効ですが、化学薬品に対する耐性が低いため、有機剥離液の開発に当たってはLow-k膜に対するダメージを抑制する技術が必要となります。

そこで、上述した有機剥離液のLow-k材料に対する適合性を検討するため、Low-k材料のなかでも特に化学的耐性の低いMSQ膜とHSQ膜に対する影響を検討しました。具体的には、有機剥離液への浸漬によるLow-k膜自体のエッチングダメージと、-OH結合や-CH₃結合の減少に伴う膜構造変化のダメージを検討しました。

尿酸1%, アミノアルコールB80%, H₂O19%を基本組成

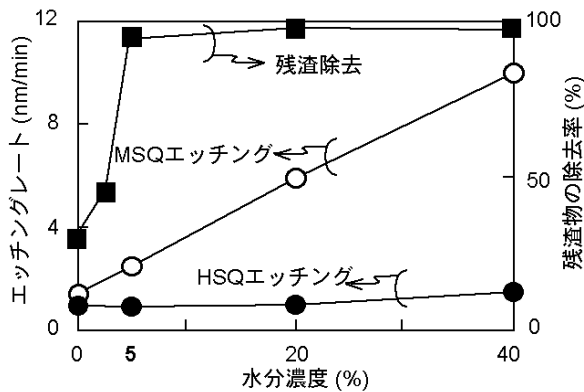


図5 Low-k膜のエッチングレート, 残渣除去性の水分濃度依存
Fig.5 Dependence of Low-k film etching rate and removal efficiency on H₂O ratio.

として有機剥離液を調製し, HSQ膜, MSQ膜の浸漬試験を行った結果, Low-k膜のエッチングレートが高いことが分かりました。Low-k材料は, 従来のSiO₂と比較して, 剥離剤成分が含浸しやすい可能性があるため, 有機剥離液中のアミノアルコールの解離状態を左右するH₂O濃度に着目し, その影響を詳細に検討しました。その結果, 図5に示すように, MSQ膜のエッチングレートは有機剥離液中のH₂O濃度に影響され, H₂O濃度が低いほど, エッチングを抑制できることが判明しました。ただし, 水分が全く含まれないと残渣物の剥離性が著しく低下することから, H₂O濃度を5%程度に調節すれば, MSQ膜のエッチングレートは約2%となり, 実用上十分なエッチング抑制レベルとなることが分かりました。

一方, 図6に示すように, 有機剥離液の浸漬によるHSQ膜の構造変化はH₂O濃度に影響され, H₂O濃度が低いほど, 膜構造の劣化を意味するSi-H結合の減少およびSi-OH結合の上昇が少ないことが判明しました。H₂O濃度を5%以下に調節すれば, 膜質の劣化は許容できる程度にまで抑制できると考えられます。

以上より, HSQ膜とMSQ膜は, ともに化学的耐性が低いという共通問題がありますが, 「エッチング」「構造変化」

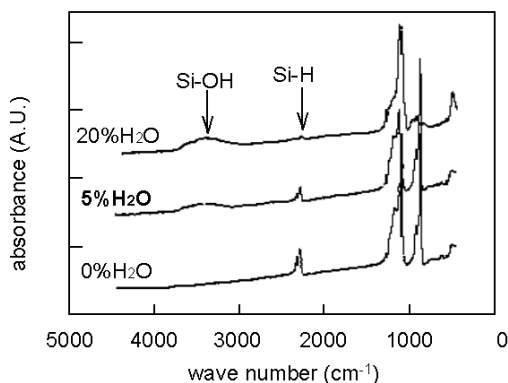


図6 FT-IR特性のH₂O濃度依存

Fig.6 Dependence of FT-IR absorbance on H₂O ratio.

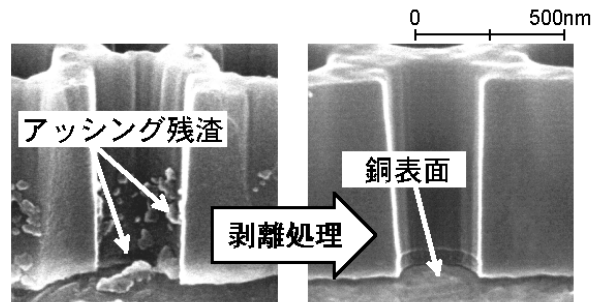


図7 最適化した剥離液で処理したビアホール内のSEM画像
Fig.7 Via-hole appearance after optimized removal treatment.

という二種類の劣化経路があることが明らかになりました。今回開発した有機剥離液は, H₂O濃度を最適値に制御することで, 両方の劣化経路とも抑制することが可能です。H₂O濃度を制御することにより, 本剥離液は次世代Cu/Low-kプロセスに対しても十分利用できると考えられます。

3.4 実際の剥離性評価

次に, 尿酸, アミノアルコールB, H₂Oを主要成分として組成を最適化し, 実際のウエハを用いたアッシング残渣の除去性と銅の腐食抑制効果を評価しました。

サンプル浸漬前後のSEM画像を図7に示します。浸漬前には, ビアホールの側壁や底面にアッシング残渣が付着していますが, 浸漬試験後, これらの残渣物は完全に除去できていることが分かります。しかも, 浸漬の前後で銅表面はまったく変化せず, 尿酸の優れた腐食抑制効果を確認することができました。

今回開発した有機剥離液は, 優れたアッシング残渣の除去性や銅配線の腐食抑制効果, Low-kに対する低ダメージ性といった「プロセス性能」と, すべての成分が生物処理可能で環境負荷が低いという「環境適合性」の両立を実現しました。

4. むすび

尿酸, アミノアルコール, H₂Oを主成分とし, 高度なプロセス性能と環境適合性を両立する有機剥離液を開発しました。本剥離液は, 以下の特長があります。

- 1) 銅の腐食抑制剤として利用した尿酸は, 従来の腐食抑制剤であるBTAと同等の腐食抑制効果を有している。
- 2) 本剥離液は, 化学的耐性の低いLow-k膜に対し, ほとんどダメージを与えない。
- 3) 本剥離液は, ビアホール内のアッシング残渣を完全に除去することが可能である。
- 4) 剥離工程後の有機廃水は, 一般的な生物処理により, 完全に分解されるため, 環境負荷の低減に有効である。

銅配線の腐食抑制技術は, 剥離工程のみならず, CMP洗浄や工程間の保管といった, 銅配線が露出する多くのプロセスや環境において, 大きな課題となっています。今後は, これまでに得た銅の腐食抑制技術に関する知見を応用し,

半導体製造プロセスの開発に貢献したいと考えています。

最後に、本研究開発に際し、ご協力いただきました関係各位に厚く御礼申し上げます。

* SiLKは、ザ・ダウ・ケミカル・カンパニーの商標です。

参考文献

- 1) D. Tromans; "Aqueous Potential-pH Equilibria in Copper-Benzotriazole Systems", J. Electrochem. Soc., Vol. 124, No. 3, pp. 42-45, 1998.
- 2) T. Notoya; "Corrosion Inhibitors for copper and copper Alloy", Boshoku Gijutsu, No. 27, pp. 661, 1978.
- 3) E. Zeiger, etc.; "Salmonella mutagenicity tests. III. Results from the testing of 225 chemicals". Environ. Mutagen. No. 9, pp. 1-109, 1987.
- 4) V. Dunkel, etc.; "Reproducibility of microbial mutagenicity assays. II. Testing of carcinogens and noncarcinogens in Salmonella typhimurium and Escherichiacoli". Environ. Mutagen. No. 7, pp. 1-248, 1985.
- 5) J. S. Knapp, M. A. Gaja; "The Microbial Degradation of Benzotriazole", J. Appl. Microbiol., No. 83, pp. 327-340, 1997.
- 6) P. pitter, Simanova; "Relation Between the Molecular Structure and Biodegradability of Organic Compounds VIII. Biodegradability of Nitrogen Heterocyclic Compounds", SB. VYS. SK. Chem. Technol. Ptaze, (ODDIL) F: Tehcnol. Vody Prostreed., No. 22, pp. 93-113, 1978.

筆者紹介



Tatsuya Koito

こいと たつや
小糸 達也 1993年、NEC入社。現在、基礎・環境研究所主任。応用物理学会会員。



Keiji Hirano

ひらの けいじ
平野 啓二 1988年、NEC入社。現在、基礎・環境研究所主任研究員。日本水環境学会、環境科学会各会員。