

## Si 基板に対する Cu および Ni 拡散量の調査

営業技術部

### Investigation of Cu and Ni Diffusion Amounts for Silicon Substrates

Sales Engineering dept.

#### 要旨

Si 基板に対する Cu と Ni の拡散量の調査を行った。Cu および Ni の標準液を Si 基板に塗布して 350°C 雰囲気中で 1 時間と 2 時間の加熱を行い TXRF にて測定した。結果、Cu は塗布と反対側の面で検出できるほど Si 基板内部を拡散していることがわかった。Ni は数百 nm 程度しか拡散しないことがわかった。Cu に対してはゲッタリングサイトの形成などの対策が必要であると思われるが、電鍍ダイシングブレードに使われる Ni の影響は極めて小さいと考えられる。

#### Abstract

An investigation regarding the Cu and Ni diffusion amounts for silicon substrates was conducted. A Cu and Ni reference solution was applied to a silicon substrate, heated to 350°C for one or two hours, and then measured using TXRF. As a result, it was discovered that Cu diffused into the silicon substrate to such a level that it could be detected on the side opposite the Cu side, while Ni diffused only several hundred nm. It is assumed that preventative measures, such as gettering site forming for Cu, will be required. However, the effects of Ni used in electroformed dicing blades are considered minimal.

### 1. はじめに

半導体デバイス製造において、金属不純物汚染はデバイス信頼性低下に多大な影響を与える。Fe (鉄) や Ni (ニッケル) などの重金属、Na (ナトリウム) などのアルカリ金属をはじめ、特に Si (シリコン) 基板に対しては拡散係数の高い Cu (銅) が忌避されている (図 1)。

拡散係数の高い Cu は、特に薄厚化の進むメモリ系デバイスでは Si 基板の側面、裏面側においても管理することが求められている。そのため Cu を捕獲するためのゲッタリングサイトとして、Si 基板の薄化後の裏面にあえて加工ダメージを残す対策が取られている。

一方、Si 基板を個片化させるダイシング工程では、電鍍ダイシングブレードが用いられている (写真 1)。このブレードは Ni をボンダ材として使用している。Si に接触するのは基本的に突出したダイヤモンド砥粒 (写真 2) であるが、Si 基板に微量に Ni が残留する可能性もあるため金属不純物汚染の懸念がある。

そこで本稿では、半導体デバイス製造の後工程で用いられる温度環境よりも厳しい条件にて、Si 基板に対する Cu と Ni の拡散量について調査をおこなった。

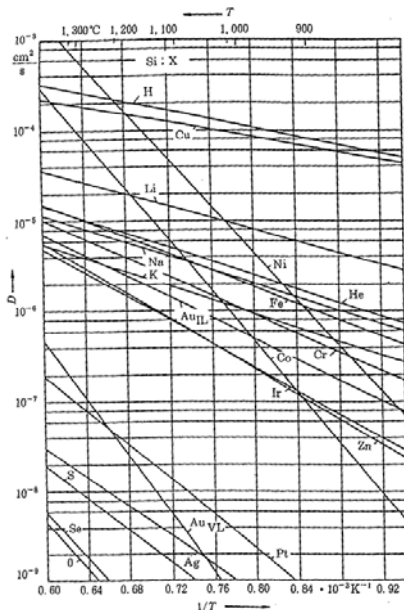


Fig.1 Si に対する拡散係数と温度依存 [1]



Photo.1 ダイシングブレード

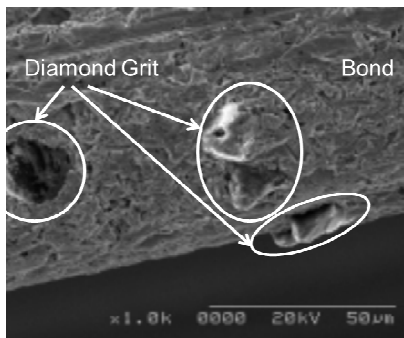


Photo.2 ボンドとダイヤモンド砥粒

## 2 実験方法

Si 基板に対する拡散量調査は以下の方法で行った。

### 2-1. 実験方法

ウェーハ径 8inch の Si 基板、厚み 725µm の裏面に、関東化学株式会社製の原子吸光分析用の試薬、Cu 標準液と Ni 標準液を面内に  $1.00E13 \text{ atoms/cm}^2$  となるように、それぞれ希釈して一面に塗布した。自然乾燥後、クリーンオープンをもちい 350°C 雰囲気中で 1 時間の加熱と 2 時間の加熱をおこない強制的に拡散させた。その後、それぞれ Cu と Ni の拡散量は、株式会社テクノス製の TREX6000 (TXRF : 全反射蛍光 X 線) を使用し測定した。

### 2-2. Cu 拡散の測定方法

Cu は Si 基板に対する拡散速度が速いため、金属標準液を塗布した面と反対側の面の Cu 量を測定した。

### 2-3. Ni 拡散の測定方法

Ni は低温での拡散速度が遅いため、金属標準液を塗布した面を測定した。クリーンオープンでの加熱、最表面の Ni 量の測定後、 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (塩酸過水) をもちいて洗浄し最表面の Ni を除去した。その後、Si 表面の自然酸化膜である  $\text{SiO}_2$  (二酸化ケイ素) 層を DHF (希フッ酸) にて除去し、 $\text{NH}_4\text{OH}$  (水酸化アンモニウム) と  $\text{H}_2\text{O}_2$  (過酸化水素水) と純水の混合液をもちいた SC-1 洗浄をおこない、Si 表面に薄い  $\text{SiO}_2$  (二酸化ケイ素) 層を形成した。この酸化膜形成と除去の微小エッチングを繰り返し行い、数 10nm おきに Ni 量の測定をおこなった。

## 3 測定結果

### 3-1. Cu 拡散量

Cu は 350°C 1 時間の加熱によって、塗布の反対側の面に、平均  $1.59E10 \text{ atoms/cm}^2$ 、最大  $9.57E10 \text{ atoms/cm}^2$  の拡散量が測定された (図 2)。

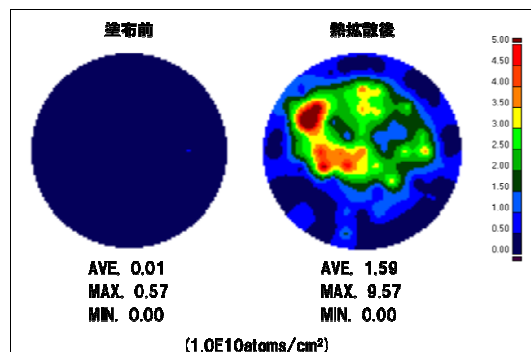


Fig.2 350°C 1 時間の Cu 拡散量 (TXRF)

350°C 2時間の加熱では、平均 2.52E10 atoms/cm<sup>2</sup>、最大 19.52 E10 atoms/cm<sup>2</sup>であった (図3)。

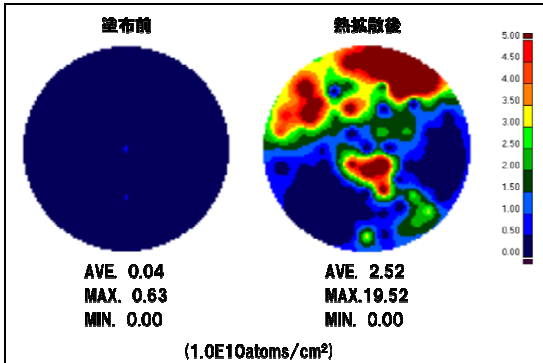


Fig.3 350°C 2時間のCu拡散量 (TXRF)

### 3-2. Ni 拡散量

Niの拡散量測定においては拡散速度が遅いため、金属標準液を塗布した面を微少エッチングしながらNi量を測定した。

図4のグラフのように、横軸のプロセスステップごとに縦軸にNi量をみたが、350°C 1時間の熱拡散では、ほとんどが塗布最表面の洗浄により除去されていることが分かる。そして微少エッチングを繰り返して10nmごとにNi量を測定した。縦軸対数グラフでは微量であるがSi基板内部にNiが拡散して存在していることが分かる。Ni拡散量の平均値で見ると60nm深さ以降で0.50E10 atoms/cm<sup>2</sup>以下となった。

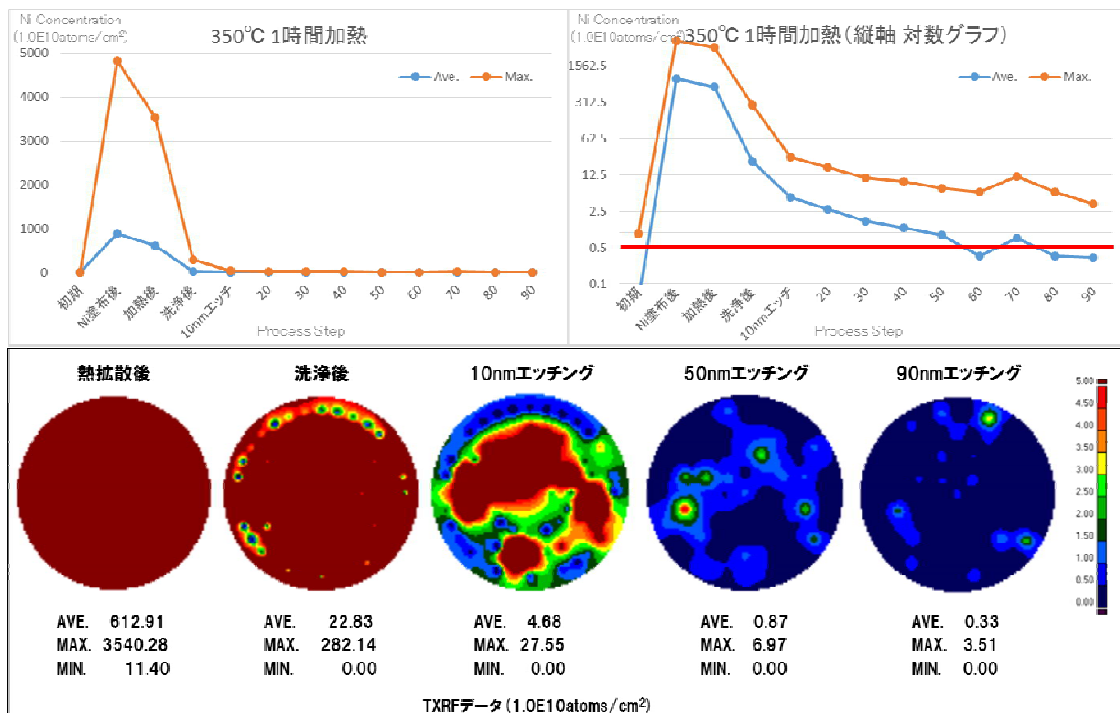


Fig.4 350°C 1時間のNi 拡散量

350°C 2時間の熱拡散では1時間の熱拡散に比べてより深い内部に拡散していることが分かる(図5)。平均値では250nm深さ以降で0.50E10 atoms/cm<sup>2</sup>以下となった。

#### 4 考察

半導体デバイス製造の後工程で用いられる温度環境下より厳しい350°C 1時間の加速試験において、CuはSi基板725umの厚みの逆側にまで拡散することが確認できた。実際の工程より厳しい温度環境下といえ、その拡散性の高さから、Si基板裏面側からのCu汚染の対策としてゲッターリングサイトの形成などが必要であると思われる。

一方、Niは加速試験でも数百nm程度しか拡散しないことが分かった。そもそもデバイス表面回路ではゲート電極近傍でNiSi(ニッケルシリサイド)が使用されているなど、Niは

Siと反応して安定した化合物を作りやすいことが知られている[2, 3]。以上のことからダイシング工程で使われる電鍍ダイシングブレードのNiは、Siダイの側面などに付着したとしても影響は極めて小さいと考えられる。

#### 5 おわりに

Si基板にCuとNiを強制汚染させて、半導体デバイス製造の後工程で用いられる温度環境よりも厳しい条件でその拡散量を調査し、Cuの拡散性の高さとNiの拡散性の低さが分かった。

拡散性の高いCuについては加工ダメージを残留させるゲッターリングサイトで捕獲できることが分かっているが、Niについてはまだ明確ではない。今後、加工ダメージによるゲッターリングサイトでNiを捕獲できるかなど、さらなる調査を進めていきたい。

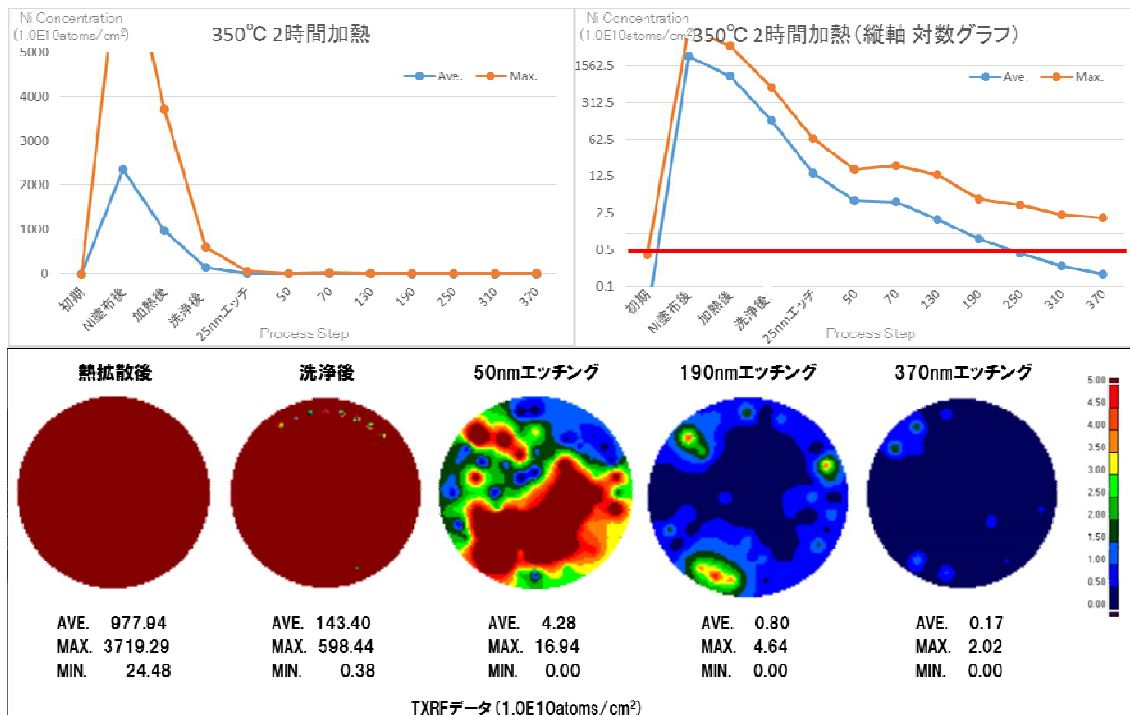


Fig.5 350°C 2時間のNi 拡散量

### 参考文献

- 〔1〕 角野浩二、「半導体の結晶欠陥制御の科学と技術」、サイエンスフォーラム、(1993)
- 〔2〕 西義史、木下敦寛、「先端 LSI への応用を目指した接触抵抗低減技術」、東芝レビュー Vol. 64、(2009)
- 〔3〕 財満鎮明、安田幸夫、「金属/シリコン界面におけるシリサイド形成と低抵抗コンタクト」、応用物理 63 巻、(1994)