



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110140197 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 28

(21) 申请号 201780082034.1

(22) 申请日 2017.12.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110140197 A

(43) 申请公布日 2019.08.16

(30) 优先权数据
2017-009295 2017.01.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.06.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/045831 2017.12.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/135226 JA 2018.07.26

(73) 专利权人 信越半导体株式会社
地址 日本东京都千代田区大手町二丁目2
番1号

(72) 发明人 五十岚健作 阿部达夫

(74) 专利代理机构 北京京万通知识产权代理有限公司 11440

专利代理师 许天易

(51) Int.Cl.
H01L 21/304 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2016247698 A1, 2016.08.25
US 2016247698 A1, 2016.08.25
US 2008016714 A1, 2008.01.24
WO 2015174004 A1, 2015.11.19
JP 2009147038 A, 2009.07.02
JP 2002368067 A, 2002.12.20
JP 2005327936 A, 2005.11.24
CN 103608904 A, 2014.02.26
JP 2010177543 A, 2010.08.12
CN 101116176 A, 2008.01.30
JP 2007165366 A, 2007.06.28
JP 2011014935 A, 2011.01.20
JP 2003273063 A, 2003.09.26
US 5078832 A, 1992.01.07

审查员 苗晋康

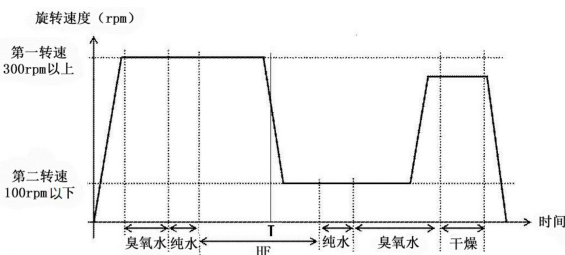
权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

半导体晶圆的洗净方法

(57) 摘要

一种半导体晶圆的洗净方法,对于在表面形成有氧化膜的半导体晶圆予以供给得以除去该氧化膜的洗净液,且在旋转该半导体晶圆的同时予以进行洗净,而将形成于该半导体晶圆的表面的氧化膜予以除去,其中该氧化膜的除去,系自该洗净液的洗净开始直至疏水面出现前为止,以该半导体晶圆的旋转速度为300rpm以上而进行,之后以切换该半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而进行而将该氧化膜完全除去。由此提供能兼得表面粗糙度的改善及表面缺陷的抑制的半导体晶圆的洗净方法。



1. 一种半导体晶圆的洗净方法,对于在表面形成有氧化膜的半导体晶圆予以供给得以除去该氧化膜的洗净液,且在旋转该半导体晶圆的同时予以进行洗净,而将形成于该半导体晶圆的表面的氧化膜予以除去,其中

该氧化膜的除去,直至形成于该半导体晶圆的表面的氧化膜的80%以上被除去为止,以该半导体晶圆的旋转速度为300rpm以上而进行,之后以切换该半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而进行而将该氧化膜完全除去。

2. 如权利要求1所述的半导体晶圆的洗净方法,其中该半导体晶圆为硅晶圆,得以除去该氧化膜的该洗净液为氟酸。

3. 如权利要求1所述的半导体晶圆的洗净方法,其中直至形成于该半导体晶圆的表面的氧化膜的90%被除去前为止,进行以300rpm以上的旋转速度的该氧化膜的除去,之后切换为该半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而将该氧化膜完全除去。

4. 如权利要求2所述的半导体晶圆的洗净方法,其中直至形成于该半导体晶圆的表面的氧化膜的90%被除去前为止,进行以300rpm以上的旋转速度的该氧化膜的除去,之后切换为该半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而将该氧化膜完全除去。

5. 如权利要求1所述的半导体晶圆的洗净方法,其中直至形成有氧化膜的半导体晶圆的相对于纯水的接触角度超过5°前为止,进行以300rpm以上的旋转速度的该氧化膜的除去,之后切换为该半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而将该氧化膜完全除去。

6. 如权利要求2所述的半导体晶圆的洗净方法,其中直至形成有氧化膜的半导体晶圆的相对于纯水的接触角度超过5°前为止,进行以300rpm以上的旋转速度的该氧化膜的除去,之后切换为该半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而将该氧化膜完全除去。

7. 如权利要求3所述的半导体晶圆的洗净方法,其中直至形成有氧化膜的半导体晶圆的相对于纯水的接触角度超过5°前为止,进行以300rpm以上的旋转速度的该氧化膜的除去,之后切换为该半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而将该氧化膜完全除去。

8. 如权利要求4所述的半导体晶圆的洗净方法,其中直至形成有氧化膜的半导体晶圆的相对于纯水的接触角度超过5°前为止,进行以300rpm以上的旋转速度的该氧化膜的除去,之后切换为该半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而将该氧化膜完全除去。

9. 如权利要求1至8中任一项所述的半导体晶圆的洗净方法,其中于将形成于该半导体晶圆的表面的氧化膜完全除去之后,以100rpm以下的旋转速度进行纯水或臭氧水洗净。

10. 如权利要求1至8中任一项所述的半导体晶圆的洗净方法,其中该氧化膜为自然氧化膜。

11. 如权利要求9所述的半导体晶圆的洗净方法,其中该氧化膜为自然氧化膜。

半导体晶圆的洗净方法

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体晶圆的洗净方法。

背景技术

[0002] 利用单片式旋转洗净机的半导体晶圆(例如硅晶圆)的疏水面处理,一般是自表面形成有氧化膜的状态的半导体晶圆,通过氟酸(HF)等的洗净液而将氧化膜除去(专利文献1)。

[0003] 于图7显示已知的半导体晶圆的洗净步骤(通过臭氧水→纯水→氟酸处理→纯水→臭氧水的洗净)以及干燥步骤中的半导体晶圆的旋转速度的图。如图7所示,已知,氟酸处理时的转速基本为定速,不会使转速变化。

[0004] 再者,虽然一般是于氟酸处理完成后,为了替换氟酸而使用纯水,为了再次形成氧化膜而使用臭氧水,但是在如此进行纯水或臭氧水处理的情况,基本上也是为定速,与氟酸处理时的转速相同。

[0005] 已知,使用如同上述的单片式旋转洗净机的情况,为了使药液确实地散布至晶圆外周部,会进行例如300rpm以上的定速。然而,于以如此高速的氟酸处理完成后进行纯水或臭氧水处理、干燥等,则有如同流动模样的水印或微小颗粒会增加,晶圆质量会大幅地恶化的问题点。

[0006] 再者,虽然维持晶圆的表面粗糙度亦为重要,但是例如以旋转速度100rpm以下的定速进行通过HF处理的氧化膜除去的情况,于晶圆外周会发生液体留滞,而有局部发生雾化的问题。

[0007] [现有技术文献]

[0008] [专利文献]

[0009] [专利文献1]日本特开2009-272411号公报

发明内容

[0010] [发明所欲解决的问题]

[0011] 如同上述,已知的半导体晶圆的洗净方法,会发生表面粗糙度恶化、水印、微小颗粒等的表面缺陷会增加的现象。

[0012] 鉴于上述问题点,本发明的目的在于:提供一种半导体晶圆的洗净方法,能抑制表面粗糙度的恶化,且抑制表面缺陷的发生。

[0013] [解决问题的技术手段]

[0014] 为了达成上述目的,本发明提供一种半导体晶圆的洗净方法,对于在表面形成有氧化膜的半导体晶圆予以供给得以除去该氧化膜的洗净液,且在旋转该半导体晶圆的同时予以进行洗净,而将形成于该半导体晶圆的表面的氧化膜予以除去,其中该氧化膜的除去,自该洗净液的洗净开始直至疏水面出现为止,以该半导体晶圆的旋转速度为300rpm以上而进行,之后以切换该半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而进行而将该氧化膜完全除去。

[0015] 如此的半导体晶圆的洗净方法,能抑制表面粗糙度的恶化,并且抑制表面缺陷的发生。

[0016] 再者此情况,该半导体晶圆为硅晶圆,得以除去该氧化膜的该洗净液为氟酸为佳。

[0017] 本发明的半导体晶圆的洗净方法对于如此的情况特别有效。

[0018] 再者,直至形成于该半导体晶圆的表面的氧化膜的90%被除去前为止,进行以300rpm以上的旋转速度的该氧化膜的除去,之后切换为该半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而将该氧化膜完全除去为佳。

[0019] 如此一来通过进行氧化膜除去,能更确实地抑制表面粗糙度的恶化,并且抑制表面缺陷的发生。

[0020] 再者,直至形成有氧化膜的半导体晶圆的相对于纯水的接触角度超过5°前为止,进行以300rpm以上的旋转速度的该氧化膜的除去,之后切换为该半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而将该氧化膜完全除去为佳。

[0021] 如此一来通过进行氧化膜除去,能更确实地抑制表面粗糙度的恶化,并且抑制表面缺陷的发生。

[0022] 再者,于将形成于该半导体晶圆的表面的氧化膜完全除去之后,以100rpm以下的旋转速度进行纯水或臭氧水洗净为佳。

[0023] 如此一来,通过以低速旋转进行氧化膜除去后的纯水或臭氧水洗净,能更确实地抑制水印或微小颗粒等的表面缺陷的发生。

[0024] 再者,该氧化膜能为自然氧化膜。

[0025] 如此一来,本发明的半导体晶圆的洗净方法能特别合适地用于氧化膜为自然氧化膜的情况。

[0026] (对照现有技术的功效)

[0027] 本发明的半导体晶圆的洗净方法,能抑制表面粗糙度的恶化,并且抑制表面缺陷的发生,而能得到高质量的半导体晶圆。

附图说明

[0028] 图1是显示本发明的半导体晶圆的洗净方法中的半导体晶圆的旋转速度的一范例的图。

[0029] 图2是显示通过氟酸(0.2%、1.0%、4.0%)的氧化膜除去处理中的接触角度及氧化膜除去率的变化率的图。

[0030] 图3是显示自然氧化膜的除去时间及氟酸浓度的关系的图。

[0031] 图4的(A)是实施例及比较例中的表面缺陷数的测定结果,(B)是实施例及比较例中的雾化恶化量的测定结果。

[0032] 图5是实施例及比较例中的干燥后的表面缺陷图。

[0033] 图6是实施例六、比较例一、比较例七中的干燥后的雾化图。

[0034] 图7是显示已知的半导体晶圆的洗净方法中的半导体晶圆的旋转速度的图。

具体实施方式

[0035] 如同上述,已知的半导体晶圆的洗净方法会有发生局部的雾化异常、水印、微小颗

粒等的表面缺陷增加的问题。然后,本发明人发现了:使用单片式旋转洗净机将晶圆的氧化膜除去的情况,为了维持表面粗糙度则必须高速旋转,为了抑制微粒或水印则必须低速旋转。再者,发现了微粒或水印的增加,其发生是起因于在晶圆的疏水面露出后以高速旋转进行洗净,药液容易飞散。

[0036] 然后,本发明人为了达成上述目的而反复努力检讨的结果,发现了为了维持雾化等级,在直至疏水面出现前为止以300rpm以上的高速旋转进行氧化膜除去处理,之后转换至100rpm以下的低速旋转,而完全地将氧化膜除去,由此而能抑制表面粗糙度的恶化,并且抑制表面缺陷的发生,进而到达了本发明。

[0037] 亦即,本发明提供一种半导体晶圆的洗净方法,对于在表面形成有氧化膜的半导体晶圆予以供给得以除去该氧化膜的洗净液,且在旋转该半导体晶圆的同时予以进行洗净,而将形成于该半导体晶圆的表面的氧化膜予以除去,其中该氧化膜的除去,自该洗净液的洗净开始直至疏水面出现为止,以该半导体晶圆的旋转速度为300rpm以上而进行,之后以切换该半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而进行将该氧化膜完全除去。

[0038] 以下说明本发明的半导体晶圆的洗净方法。

[0039] 作为洗净对象,为表面形成有氧化膜的半导体晶圆。虽然作为半导体晶圆的种类并未特别限定,能例举硅晶圆。再者,作为氧化膜,虽然能例举自然氧化膜或热氧化膜等,自然氧化膜(例如膜厚度0.5nm~1.5nm)为佳。另外,自然氧化膜的形成,能以臭氧水(例如臭氧浓度3ppm以上)、纯水洗净等进行。

[0040] 如此,对表面形成有氧化膜的半导体晶圆供给能将氧化膜除去的洗净液,通过使半导体晶圆旋转的同时进行洗净,而将形成于半导体晶圆的表面的氧化膜除去,本发明的特征在于,将如此的氧化膜除去,自洗净液的洗净开始直至疏水面出现前为止,以半导体晶圆的旋转速度为300rpm以上而进行,之后以切换半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而将氧化膜完全除去。

[0041] 如此的半导体晶圆的洗净方法,能抑制表面粗糙度的恶化,并且抑制表面缺陷的发生。

[0042] 于本发明中的半导体晶圆的洗净,能使用过往使用的单片式旋转洗净机。再者,作为能将氧化膜除去的洗净液,氟酸(例如0.5~5.0wt%)为佳。

[0043] 自以能将氧化膜除去的洗净液的洗净开始直至疏水面出现前(特别是疏水面即将出现之前)为止通过300rpm以上(较佳为1000rpm以上)的高速旋转,能维持表面粗糙度,抑制于晶圆外周雾化异常发生。若自洗净开始至疏水面出现前为止的旋转速度未达300rpm,雾度会恶化。虽然未限定自洗净开始至疏水面出现前为止的旋转速度的上限,能为例如5000rpm以下。

[0044] 进行了直至疏水面出现前为止(特别是疏水面即将出现之前为止)以300rpm以上的高速旋转的氧化膜除去之后,通过切换半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下(较佳为50rpm以下)而将氧化膜完全除去,能抑制微粒或水印等的表面缺陷的发生。若在疏水面的状态下进行300rpm以上的高速旋转,或切换后的旋转速度超过100rpm,会无法抑制微粒或水印等的表面缺陷的发生。虽然切换后的旋转速度的下限未特别限定,为了得到洗净效果而为数个旋转以上为佳。

[0045] 本发明的半导体晶圆的洗净方法,具体而言,能如图1所示而实施:进行臭氧水、纯

水洗净而形成氧化膜之后,自以能将氧化膜除去的洗净液(HF)的洗净开始至疏水面出现前(特别是疏水面即将出现前)为止,以300rpm以上的第一转速进行氧化膜除去,之后转换至100rpm以下的第二转速而将氧化膜完全除去。图1中,“疏水面出现”的时机为T。

[0046] 本发明中,“疏水面”的状态,能使用形成有氧化膜的半导体晶圆的相对于纯水的接触角度而定义。于图2的(a)至(c)显示在通过氟酸(0.2%、1.0%、4.0%)的氧化膜除去处理过程中,形成有氧化膜的半导体晶圆与纯水的接触角度及氧化膜除去率的变化图。于图2的(a)至(c)所示的接触角度,自洗净开始暂时为 5° 以下(即,亲水面),之后急速地变大而成为疏水面。亦即,本发明之中的“疏水面出现”的时机,能定义为形成有氧化膜的半导体晶圆与纯水的接触角度超过 5° 的时机。另外,接触角度的测定能使用协和界面科学株式会社制携带接触角度计PCA-11。

[0047] 缘此,通过进行以300rpm以上的旋转速度的氧化膜除去直至形成有氧化膜的半导体晶圆的相对于纯水的接触角度超过 5° 前为止,之后切换半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而将氧化膜完全除去的方法,能更确实地抑制表面粗糙度的恶化,并且抑制表面缺陷的发生。

[0048] 于此,如图2的(a)至(c)所示,于氧化膜除去率为90%以上时,晶圆的接触角度超过 5° 而成为疏水面。

[0049] 因此,本发明之中,能为直至形成于半导体晶圆的表面的氧化膜的90%被除去前为止,进行以300rpm以上的旋转速度的氧化膜的除去,之后切换为半导体晶圆的旋转速度为100rpm以下而将氧化膜完全除去的方法。

[0050] 本发明之中,为了确实地抑制表面粗糙度的恶化,尽可能地长时间进行以300rpm以上的旋转速度的氧化膜除去直至疏水面出现前为止。缘此,虽然以进行直至形成于半导体晶圆的表面的氧化膜即将为90%除去前为止为佳,但是能直至氧化膜的80%以上被除去为止。

[0051] 再者,将自然氧化膜的除去时间(氧化膜的完全剥离时间及成为疏水面的时间)及氟酸浓度的关系示于图3。例如,HF浓度1.0%时的自然氧化膜的完全剥离时间(自然氧化膜100%除去所必须的时间)为28秒。自自然氧化膜以定速除去(蚀刻)开始,而氧化膜除去率为90%(亦即,疏水面出现)为25.2秒时。缘此,此情况,能为将本发明之中的以300rpm以上的高速旋转的氧化膜除去为自以氟酸的洗净开始至25.2秒经过前为止,之后切换为100rpm以下的低速旋转的方法。

[0052] 将形成于半导体晶圆的表面的氧化膜完全除去后,为了防止表面被污染,进行纯水或臭氧水(例如,3ppm以上)洗净为佳,如此的纯水或臭氧水洗净以100rpm以下(特佳为50rpm以下)的旋转速度进行为佳。如此一来,通过以低速旋转进行氧化膜除去后的纯水或臭氧水洗净,能更确实地抑制水印或微小颗粒等的发生。

[0053] 以纯水或臭氧水洗净等将氧化膜形成后的旋转速度,未特别限定,能为300rpm以上的高速旋转。之后,进行干燥步骤为佳。

[0054] [实施例]

[0055] 以下,表示实施例及比较例而更具体地说明本发明,但是本发明并非限定于这些实施例。

[0056] [实施例一至五、比较例一至十二]

[0057] 对直径300mm的半导体晶圆,使用单片式旋转洗净机,以表1中所示的条件,以臭氧水(第一转速)→纯水(第一转速)→氟酸(第一转速)→氟酸(第二转速)→纯水(第二转速)→臭氧(第二转速)→臭氧水(1000rpm)→干燥(1000rpm)的顺序,进行了洗净、干燥。另外,氟酸的浓度为1.0%,实施例一至五、比较例九至十二将以第一转速的氟酸洗净进行直至氧化膜约89%被除去为止,之后切换为第二转速,进行了氧化膜的完全除去。另外,以第一转速的氟酸洗净完成时的晶圆的对于纯水的接触角度为5°。再者,比较例一至八,通过氟酸的氧化膜除去过程中并未进行旋转速度的切换。

[0058] 干燥后的半导体晶圆的表面缺陷数,关于 Δ haze(雾化恶化量)、雾化异常的有无,将结果示于表1、2。图4的(A)显示将实施例一作为100时的缺陷数的图,图4的(B)显示将实施例一作为100时的雾化恶化量的图。图5显示干燥后的半导体晶圆的表面缺陷图。图6显示比较例一、比较例七的干燥后的雾化图。得知:比较例一有雾化异常发生,比较例七没有雾化异常。

[0059] 【表1】

[0060]

	实施例一	实施例二	实施例三	实施例四	实施例五
第一转速	300rpm	800rpm	1000rpm	1000rpm	1500rpm
第二转速	100rpm	100rpm	50rpm	100rpm	50rpm
缺陷数	747	566	346	300	232
缺陷等级	○	○	○	○	○
Δ haze	1.13ppb	1.04ppb	1.07ppb	1.12ppb	0.98ppb
雾化等级	○	○	○	○	○
雾化异常	无	无	无	无	无

[0061] 【表2】

[0062]

	比较例一	比较例二	比较例三	比较例四	比较例五
第一转速	50 rpm	80 rpm	100 rpm	150 rpm	300 rpm
第二转速					
缺陷数	305	300	586	1252	1133
缺陷等级	○	○	○	×	×

[0063]

Δ haze	1.89 ppb	1.27 ppb	1.67 ppb	1.09 ppb	0.98 ppb
雾化等级	×	×	×	○	○
雾化异常	有	有	有	无	无

[0064]		比较例六	比较例七	比较例八	比较例九	比较例十
	第一转速	500 rpm	1000 rpm	1500 rpm	200 rpm	150 rpm
	第二转速				100 rpm	100 rpm
	缺陷数	1084	1373	1557	692	756
	缺陷等级	×	×	×	○	○
	Δ haze	0.85 ppb	1.07 ppb	0.96 ppb	3.10 ppb	2.92 ppb
	雾化等级	○	○	○	×	×
	雾化异常	无	无	无	无	无

[0065]		比较例十	比较例十
	第一转速	1000rpm	1000rpm
	第二转速	150rpm	300rpm
	缺陷数	2382	1269
	缺陷等级	×	×
	Δ haze	1.22ppb	1.14ppb
	雾化等级	○	○
	雾化异常	无	无

[0066] [实施例六]

[0067] 第一转速为1300rpm,第二转速为50rpm以外,以与上述实施例一至五同样的方法,进行了洗净、干燥(实施例六)。图6显示实施例六的雾化图。得知了实施六没有雾化异常。

[0068] 仅于以100rpm以下的定速的旋转洗净中,雾化恶化量多,再者,于晶圆外周发生了雾化异常(比较例一至三)。再者,仅于以150rpm以上的定速的旋转洗净中,发生水印,表面缺陷等级恶化(比较例四至八)。再者,通过氟酸的氧化膜除去中即使进行了旋转速度的切换,第一转速未达300rpm的情况,雾化恶化量变多(比较例九、十),第二转速高于100rpm的情况,表面缺陷数变多(比较例十一、十二)。另外,得知:比较例九、十的雾化异常,于晶圆外周发生,被认为外观上无异常。

[0069] 另一方面,如同实施例一至六,于通过氟酸的氧化膜除去处理中,通过自300rpm以上的高速旋转处理转换至100rpm以下的低速旋转,而能抑制雾化恶化量,并且抑制了雾化异常的发生或水印等的表面缺陷的发生。

[0070] 上述结果及以记载于表3的条件(第一转速、第二转速)进行洗净、干燥的情况的结果汇整于表3。表3之中,将缺陷数良好、雾化恶化量良好并且未见雾化异常者为○,那些以外为×

[0071] 【表3】

		第一转速								
		50	80	100	150	200	300	800	1000	1500
[0072]	第二转速	50	×	×	×	×	×	○	○	○
	80	×	×	×	×	×	×	○	○	○
	100	×	×	×	×	×	×	○	○	○
	150	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	200	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	300	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	800	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	1000	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	1500	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0073] [比较例十三]

[0074] 对直径300mm的半导体晶圆,使用单片式旋转洗净机,以臭氧水(300rpm)→纯水(300rpm)→氟酸(300rpm)→氟酸(100rpm)→纯水(100rpm)→臭氧(100rpm)→臭氧水(100rpm)→干燥(100rpm),进行了洗净、干燥。另外,氟酸的浓度为1.0%,将以300rpm的氟酸洗净至氧化膜的约90%被除去为止而进行,之后切换为100rpm,进行了氧化膜的完全除去。另外,以第一转速的氟酸洗净完成时的晶圆的对于纯水的接触角度为57°,变成了疏水面。

[0075] 其结果,比较例十三之中,表面缺陷数为1121个,以实施例一为100时的相对值为150, Δ Haze为1.07ppb,以实施例一为100时的相对值为95。得知:于疏水面出现后若以300rpm以上的高速旋转进行氧化膜除去处理,水印或微粒等的表面缺陷会增加。

[0076] 此外,本发明并不限于上述的实施例。上述实施例为举例说明,凡具有与本发明的申请专利范围所记载之技术思想实质上同样之构成,产生相同的功效者,不论为何物皆包含在本发明的技术范围内。

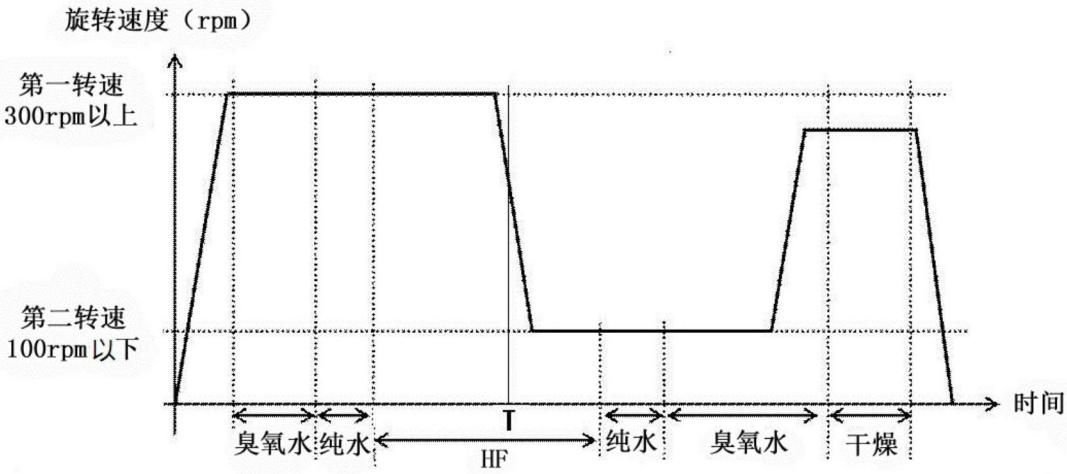
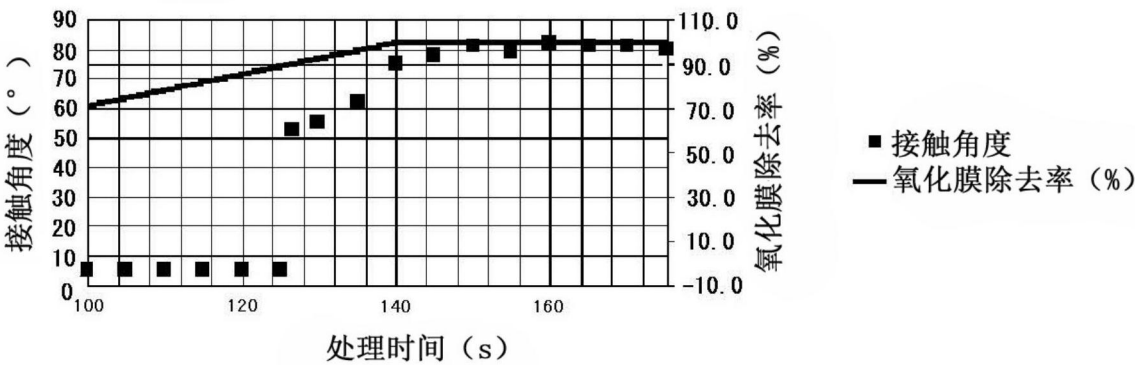
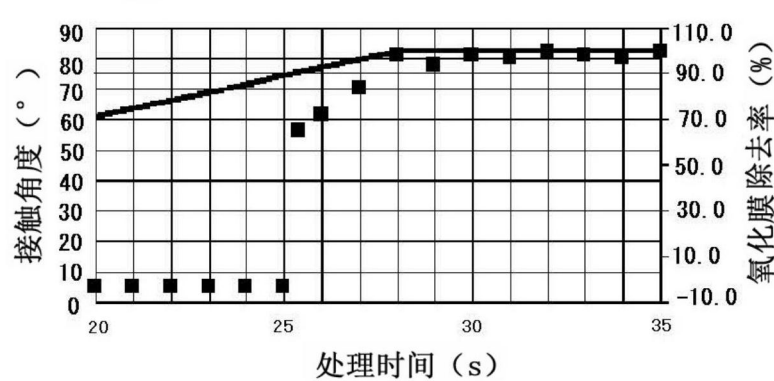


图1

(a) HF浓度0.2%



(b) HF浓度1.0%



(c) HF浓度4.0%

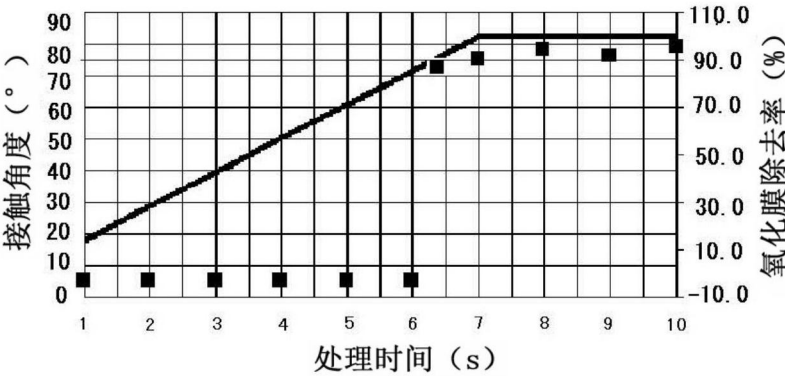


图2

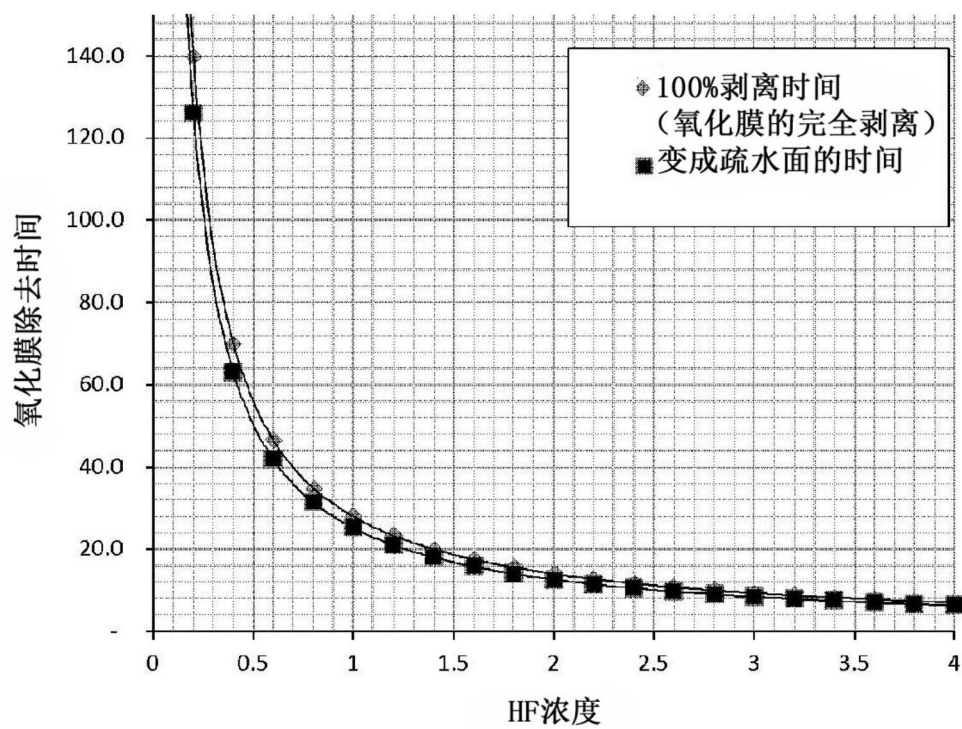


图3

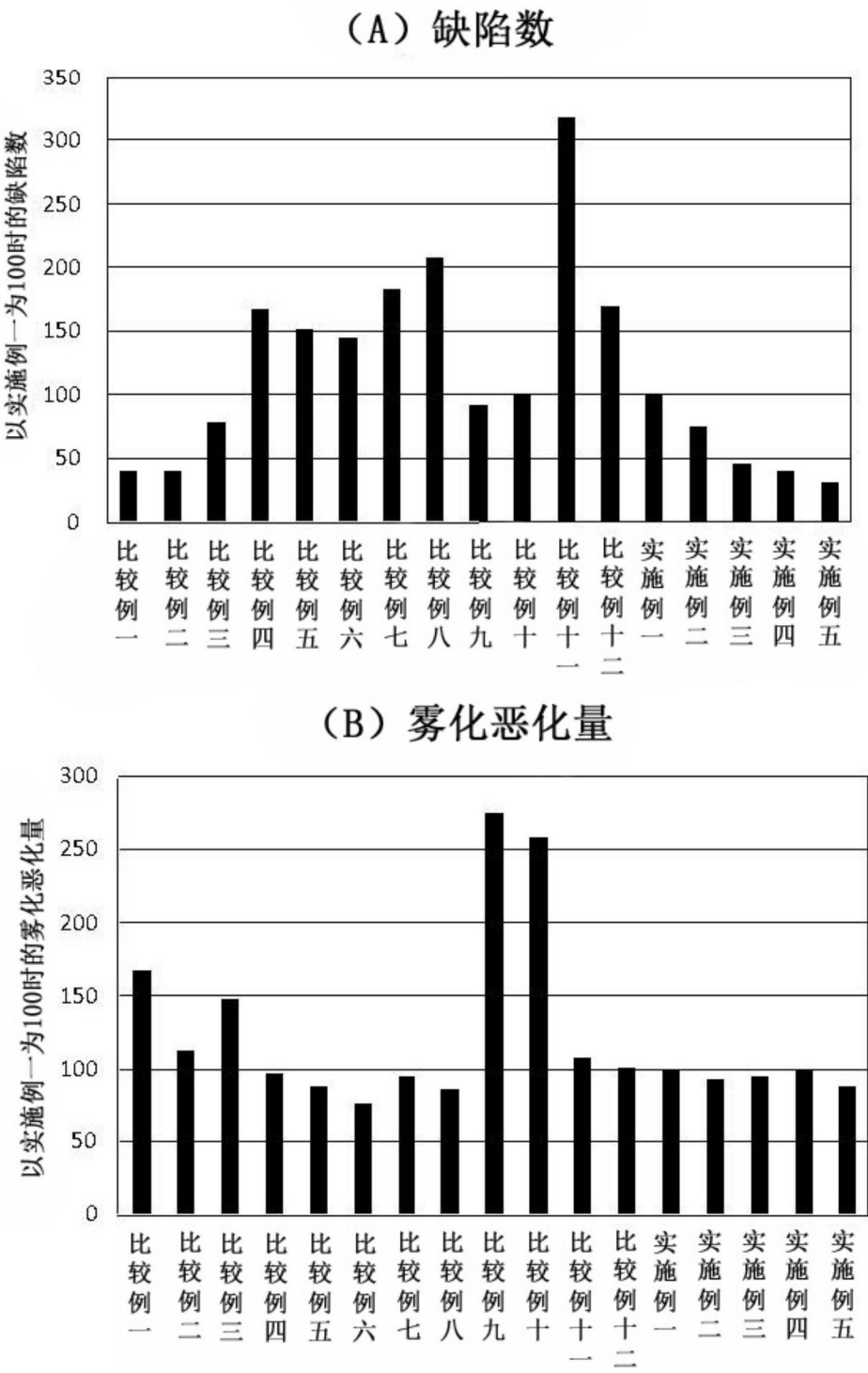


图4

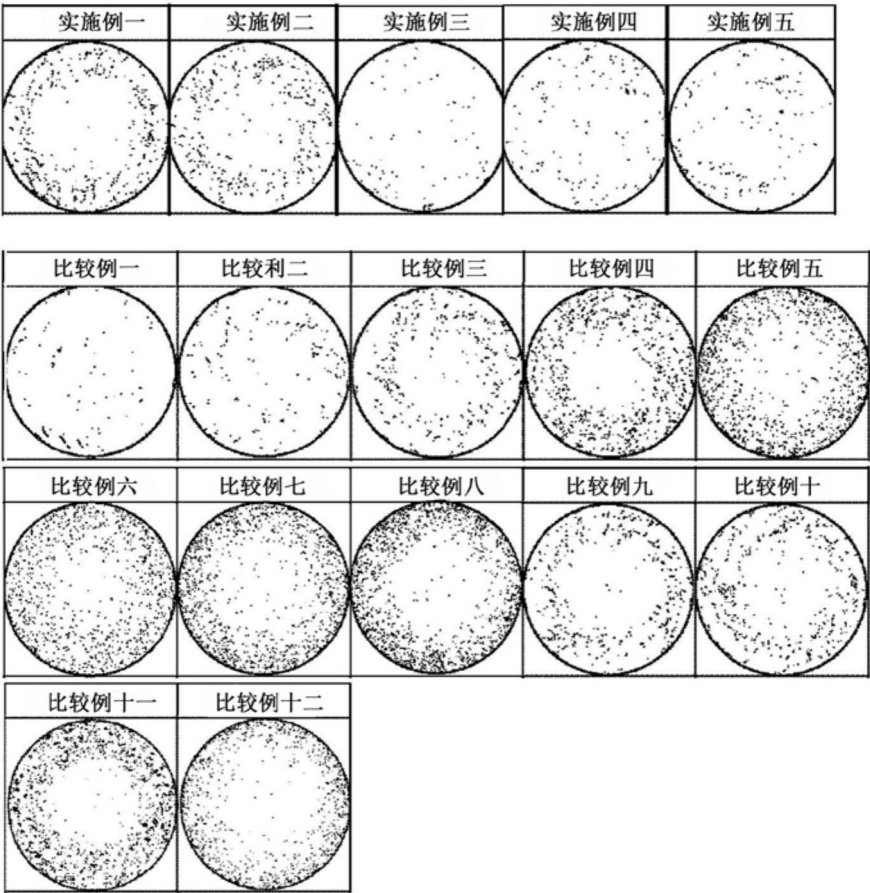


图5

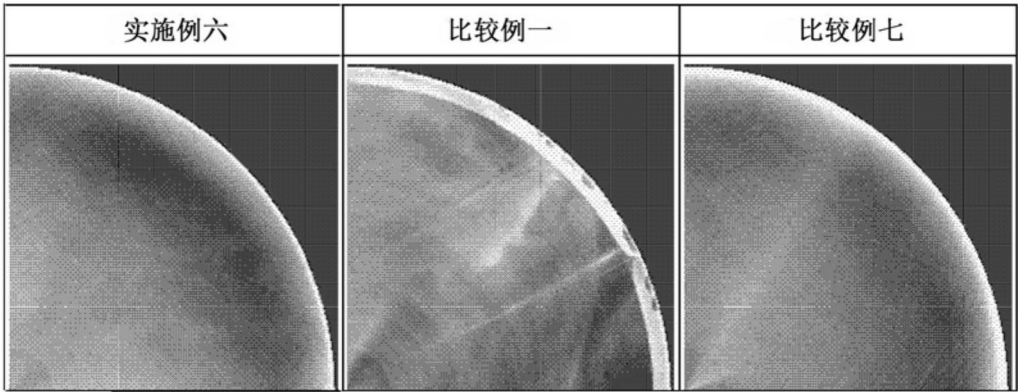


图6

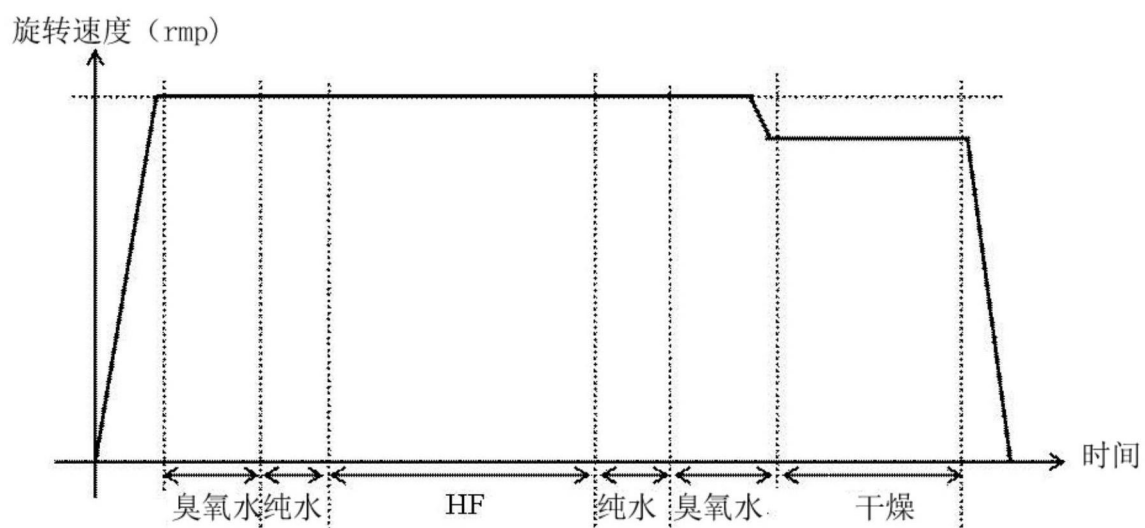


图7