

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4951625号
(P4951625)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月16日(2012.3.16)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/304 (2006.01)

H O 1 L 21/304 6 4 7 Z

H O 1 L 21/205 (2006.01)

H O 1 L 21/205

請求項の数 21 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2008-527968 (P2008-527968)
 (86) (22) 出願日 平成18年8月14日(2006.8.14)
 (65) 公表番号 特表2009-506538 (P2009-506538A)
 (43) 公表日 平成21年2月12日(2009.2.12)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/031437
 (87) 国際公開番号 W02007/024515
 (87) 国際公開日 平成19年3月1日(2007.3.1)
 審査請求日 平成21年8月7日(2009.8.7)
 (31) 優先権主張番号 11/210, 441
 (32) 優先日 平成17年8月23日(2005.8.23)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500019890
 エーエスエム アメリカ インコーポレイ
 テッド
 アメリカ合衆国 85034-7200
 アリゾナ州 フィーニックス イースト
 ユニバーシティ ドライブ 3440
 (74) 代理人 100127328
 弁理士 八木澤 史彦
 (74) 代理人 100122817
 弁理士 鈴木 正夫
 (72) 発明者 パグリアロ ジュニア ロバート エイチ
 アメリカ合衆国 85213 アリゾナ州
 フィーニックス ユニット261 イー
 スト ユニバーシティ ドライブ 230
 1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン表面の調製

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン表面の調製方法であって、
先行する酸化工程を伴わずにシリコン表面を希フッ化水素酸で処理すること；
 処理後に水素ガス化水で、処理容器内にてシリコン表面をその場ですすぐこと（ただし、シリコン表面は処理とすすぎとの間に空気に曝露しない）；及び
 すすぎ後にシリコン表面を乾燥すること
 を包含する、シリコン表面の調製方法。

【請求項 2】

前記処理、すすぎ及び乾燥後に前記シリコン表面が水素終端化シリコン表面を有する、
 請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

水素ガス化水による前記すすぎが、水素ガス化水を用いない方法と比較して前記シリコン表面の水素終端化を改良する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記すすぎが、メガソニックエネルギーを前記水素ガス化水に適用することを包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記メガソニックエネルギーが、約 800 ~ 1200 kHz の周波数での振動を含む、請求項 4 に記載の方法。

10

20

【請求項 6】

前記処理、すすぎ及び乾燥が 95%より大きい粒子除去効率を有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記水素ガス化水が約 1.2 ~ 1.6 ppm の溶存水素濃度を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記希フッ化水素酸が水素化水溶液を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記水素化水溶液が、該水素化水溶液を用いない方法と比較して前記シリコン表面上の水素終端化を増強する過剰の水素ラジカルを生じる、請求項 8 に記載の方法。

10

【請求項 10】

前記水素ガス化水が、該水素ガス化水中に懸濁される粒子のゼータ電位を正に荷電するよう構成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記乾燥がイソプロピルアルコールを用いることを包含する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記処理され、すすがれ、且つ乾燥されたシリコン表面が、約 3 日より長い間空気に曝露後に 1 未満の自然酸化膜を成長させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

20

集積回路の形成方法であって、集積回路の形成のための基板の表面を、この表面を希フッ化水素酸で処理した後で水素ガス化水に曝露することを包含し、前記表面の処理及び曝露は、前記処理及び曝露の間に前記表面を空気に曝すことなく同じ容器内で行い、先行する酸化工程を伴わずに前記処理及び曝露を行う集積回路の形成方法。

【請求項 14】

前記表面が水素終端化シリコン表面を含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記水素ガス化水に前記表面を曝露することが、該水素ガス化水に該表面を曝露することを包含しない方法と比較して前記水素終端化シリコン表面の水素終端化を改良するよう構成される、請求項 14 に記載の方法。

30

【請求項 16】

前記すすぎが、メガソニックエネルギーにシリコン表面を曝露することを包含する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】

前記メガソニックエネルギーが、約 800 ~ 1200 kHz の周波数での振動を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記水素ガス化水が約 1.2 ~ 1.6 ppm の溶存水素濃度を有する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 19】

40

前記水素ガス化水が、該水素ガス化水中に懸濁される粒子のゼータ電位を正に荷電するよう構成される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 20】

前記表面をイソプロピルアルコールに曝露することをさらに包含する、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 21】

前記処理された基板の表面上にエピタキシャル層を形成することをさらに包含する、請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、清浄且つ安定なシリコン表面の調製方法に関する。

【 0 0 0 2 】

〔 関連技術 〕

本出願は、米国特許第 6 , 6 2 0 , 7 4 3 号 (Pagliaro他、2 0 0 1 年 3 月 2 6 日出願) に関連する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

清浄な半導体表面は、高収率を有する集積回路を調製する場合の重要な要素である。半導体表面に生じる汚染には 2 つの主なタイプがある：即ち皮膜と微粒子である。微粒子は、容易に画定される境界を有する物質であり、一方、皮膜（例えばむき出しの (bare) シリコン表面の自然酸化膜）はウェーハの表面の物質の層である。

10

【 0 0 0 4 】

集積回路収率を最適化するためには、シリコンウェーハの表面の皮膜及び微粒子とともに最小限にするか又は排除することが重要である。むき出しのシリコン表面でのエピタキシャル堆積及び拡散プロセスの前に、特に約 8 5 0 未満で実行されるプロセスに関しては、清浄シリコン表面を有することが重要である。

【 0 0 0 5 】

微粒子及び皮膜は、洗浄により除去され得る。標準的な洗浄方法は、しばしば 1 つ又は複数の形態の R C A 洗浄手法を包含する。R C A スタンダード・クリーン - 1 (S C - 1) 手法は、約 7 0 の温度に加熱された過酸化水素、水酸化アンモニウム及び水の混合物を用いる。S C - 1 手法は、皮膜を溶解し、I 族金属及び I I 族金属を除去する。I 族金属及び I I 族金属は、S C - 1 溶液中の試薬と錯体形成することにより除去される。

20

【 0 0 0 6 】

R C A スタンダード・クリーン - 2 (S C - 2) 手法は、約 7 0 の温度に加熱された過酸化水素、塩酸及び水の混合物を利用する。S C - 2 手法は、S C - 1 手法により除去されない金属を除去する。無酸化物表面が必要とされる場合、シリコンウェーハはフッ化水素酸の水溶液中に浸漬されて、自然酸化膜層をエッチングし去り、そして理論的には、水素終端を得る。R C A 洗浄及びフッ化水素酸浸漬に関しては多数の変形形態が存在する。

30

【 0 0 0 7 】

洗浄後、ウェーハは一般的に、さらなる処理前に一定時間保存される。ケイ素 - フッ素及びケイ素 - 炭素結合が、洗浄後にシリコン表面でしばしば観察される。表面上のフッ素及び炭素汚染は、ウェーハの表面に成長又は堆積されるべき層のサーマルバジェット及び / 又は質にとって有害であり得る。

【 0 0 0 8 】

最終洗浄工程（「 H F 最終」工程としても既知である）としてシリコンウェーハがフッ化水素酸中に浸漬される場合、シリコンの表面は一般的に水素の単層で、ほとんどは S i - H 結合で主に終端化される。水素終端化表面は、任意の終端化を伴わないものより良好に酸化を防止する。しかしながら、H F 最終処理後のシリコンウェーハの表面は通常、元の酸化物層が除去された後、約 2 0 分以内に再酸化を始めて、シリコンウェーハの表面に新しい 5 ~ 7 厚の酸化物層を迅速に形成する。一般的に既知の最良の洗浄方法を用いる場合でも、自然酸化膜の層は 4 8 時間以内に生じ、そしてしばしば、ウェーハはその時間内にさらに処理することができない。これは、無酸化物表面が次の処理工程のために必要とされる場合、新たな H F 浸漬又は i n s i t u 蒸気清浄を必要とする。

40

【 0 0 0 9 】

H F 最終では、洗浄手法における最終工程としてフッ化水素酸溶液で酸化物層が表面から除去される場合、ウェーハ表面は、以下の：1) 溶液中の汚染物への曝露；2) 空気 / 液体界面での空気への曝露；3) 乾燥プロセス中の粒子の堆積；及び 4) 乾燥工程とシリコンウェーハが不活性環境中におかれる時間との間の時間中の空気への曝露のために、高

50

レベルの粒子を有する傾向を有する。

【0010】

米国特許第6,620,743号(Pagliaro他)は、安定無酸化物シリコン表面を形成するための方法を教示している。‘743特許は、最適化APM洗浄とその後の希釈HFエッチング、次にin situすすぎ及び乾燥(スピン乾燥のみ)を教示している。‘743特許により教示される方法は所望レベルの安定性を有するシリコン表面を達成するが、或る点で都合が悪い。例えばこの方法は、そのプロセス間の短時間の間隔を必要とし、多くの時間を要し、そして高価な設備を利用する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0011】

したがって、清浄且つ安定なシリコン表面の改良された調製方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の一態様によると、シリコン表面を調製するための方法が提供される。当該方法は、陰イオン性界面活性剤を含む希フッ化水素酸でシリコン表面を処理すること、及び次にシリコン表面をすすぎ、乾燥することを包含する。

【0013】

図示の実施形態では、20~200ppmの陰イオン性界面活性剤を含む希HF浸漬が実行される。希HF溶液は次に、in-situですすぎ落とされ、基板(例えばシリコンウェーハ)が乾燥される。乾燥は、加熱イオン化高純度パージガス(即ちN₂、Ar)又はイソプロピルアルコールを用いて実行される。有利には、処理工程及びすすぎ工程は、25で16M-cmより大きい抵抗及び10ppb未満の総酸化可能炭素、10ppb未満の溶解シリカ及び500ppb未満の溶存酸素を有する超純水を用いる。処理、すすぎ及び乾燥はすべて、単一の容器処理機中で実行される。このプロセスは、約5日より長い間、クリーンルーム空気に曝露後に、1未満に限定される自然酸化膜成長を伴って、35%~55%の粒子除去効率を実証することが示されている。これらの結果はAPM洗浄の使用を伴わずに達成される、ということは注目すべきである。

20

【0014】

本発明の別の態様によると、集積回路を形成するための方法が提供される。当該方法は、陰イオン性界面活性剤を含む水性フッ化水素酸で集積回路の表面を処理することを包含する。例示の一実施形態では、陰イオン性界面活性剤は20~200ppmの濃度を有し、そして集積回路の表面の粒子のゼータ電位を負に荷電するよう構成される。

30

【0015】

本発明の別の態様によると、希フッ化水素酸で表面を処理し、水素ガス化水で表面をすすぎ、且つ表面を乾燥することによりシリコン表面を調製するための方法が提供される。例示の実施形態では、水素ガス化水は、1.2~1.6ppmの溶存水素濃度を有する。すすぎは、約2~3分間実行され、そして900~1000kHzでのメガソニックエネルギーを包含する。このプロセスは、約5日より長い間、クリーンルーム空気に曝露後に、1未満に限定される自然酸化膜成長を伴って、95%より高い粒子除去効率を実証することが示されている。

40

【0016】

本発明の別の態様によると、集積回路を形成するための方法が提供され、当該方法は、集積回路の形成のために表面を水素ガス化水に曝露することを包含する。

【0017】

本発明の別の実施形態によると、半導体プロセスングのための水を調製する方法が提供される。当該方法は、水の水素ガス化を包含する。

【0018】

本発明の別の態様によると、水が紫外線に曝露され、濾過され、脱ガス化され、且つ水素でガス化される方法が提供される。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の方法の実施形態は、初期状態で水素終端化された安定な表面を有するシリコンウェーハの製造方法を提供する。いくつかの実施形態で製造されるシリコン表面上の酸化物再成長は、5日間にわたって、ある場合には8日より長い間、クリーンルーム環境中で抑制されることが示されている。上記のように、'743特許に記載された方法は、8日までの間、有意の自然酸化膜成長に対する安定性を達成する。しかしながらその方法は、化学物質、設備及び電力消費の形態で、かなりの資本(capital)を必要とする。別のか
10
かなりの資本支出は、シリコン表面の製造中にAPM清浄により消費される付加的サイクル時間である。さらに、APM清浄に用いられる化学物質は、安全性又は環境をおびやかすものを誘導する可能性を有し得る。さらに、上記のように、APM清浄は、金属でシリコン表面を汚染する危険がある。APM清浄が、基板の一部であるシリコンを不都合にも消耗することは、おそらくは最も重要である。APM清浄のための既知の方法は、一般的に、約3~5のシリコン表面を消耗する。この厚みのシリコンの損失は、集積回路デバイスの特徴及び構成要素がより少なくなるので、ますます問題となる。

【0020】

本発明の特定の実施形態は、APM清浄の多大の費用を要する且つ時間を消費する工程を必要とすることなく、安定性を達成する(他の実施形態はAPM清浄の任意の使用を提供する)。したがって好ましい実施形態は、既知の製造方法より高い時間効率及び費用効
20
率様式で、安定したシリコン表面の調製方法を提供する。本発明の方法の実施形態はむき出しのシリコンウェーハを洗浄するという状況で記載されるが、好ましい実施形態は多様な表面を洗浄するのに広範な適用可能性を有する、と理解されるべきである。

【0021】

図1は、本発明の一実施形態における工程を示す。第1の工程10は、水酸化アンモニウム/過酸化水素混合物(APM)として当業界で既知である水酸化アンモニウム及び過酸化水素の混合物を用いたウェーハの任意の洗浄である。第2の工程20は、陰イオン性界面活性剤を伴う希フッ化水素酸による処理である。第3の工程30はin-situすすぎであり、そして第4の工程40は基板乾燥工程である。これらの工程の各々は、以下でさらに詳細に記載される。

【0022】

水酸化アンモニウム/過酸化水素洗浄

図1の工程10は、水酸化アンモニウム/過酸化水素混合物(APM)によりシリコンウェーハを任意に洗浄することを包含する。好ましい実施形態の水酸化アンモニウム/過酸化水素洗浄工程10は、800mL~1,000mLの30%過酸化水素、300mL~600mLの29%水酸化アンモニウム及び11ガロン(41L)の水の溶液を用いる。したがって総浴濃度は、好ましくは0.50容積%~0.80容積%の水酸化アンモニウム、さらに好ましくは0.58容積%~0.73容積%の水酸化アンモニウムである。総浴濃度は、好ましくは約0.10%~0.50%過酸化水素、さらに好ましくは約0.21%~約0.42%過酸化水素である。溶液は、好ましくは約20~50の温度、さらに好ましくは30~40で保持され、そしてウェーハは約5分~15分間、溶液中に保持される。図1の工程10のAPM溶液は、RCA洗浄プロセスのSC-1溶液と同様である。

【0023】

APM洗浄工程10は、化学酸化物を成長させるプロセスにおいてシリコンウェーハから粒子、表面欠陥、ならびにI族金属及びII族金属を除去する。APM洗浄は、開放容器浴又はその他の適切な容器中で実行され得る。開放容器浴は、市販されている。スーパーリア・オートメーション・再循環浴(Superior Automation Recirculating Bath)(Superior Automation, San Jose, CAから市販されている)は、任意のAPM洗浄工程10に用いるのに適している開放容器浴の一例である。その他の開放容器浴は、任意のAPM洗浄工程10に適している。さらに、任意のAPM洗浄工程10は、開放容器浴に限定され
50

ない。

【 0 0 2 4 】

希フッ化水素酸処理

図 1 の希フッ化水素 (d H F) 酸処理工程 2 0 は、A P M 洗浄工程 1 0 の後、又はシリコン表面の調製における第 1 の工程として実施され得る。

【 0 0 2 5 】

希フッ化水素酸処理工程 2 0 のための希フッ化水素酸は、好ましくは約 0 . 2 5 容積 % ~ 1 . 0 容積 % (vol %) のフッ化水素 H F 、さらに好ましくは約 0 . 2 5 重量 % ~ 0 . 5 重量 % H F の濃度を有する。処理工程 2 0 のための希フッ化水素酸の使用は、シリコンウェーハの表面の汚染を最小限にする。希フッ化水素酸は、好ましくは約 3 0 ~ 5 0 の温度、さらに好ましくは約 4 0 に加熱されて、シリコンウェーハの表面の粒子を最小限にし、且つ水素終端化を増強する。加熱希フッ化水素酸処理は、シリコンウェーハの全表面上の均一な酸化物エッチングレートも提供する。シリコンウェーハは、好ましくは約 2 0 秒 ~ 2 分間の時間、さらに好ましくは約 4 0 秒 ~ 6 0 秒間の時間、最も好ましくは約 6 0 秒の時間、希フッ化水素酸処理に曝露される。したがって、シリコンウェーハは、約 4 0 の温度で約 6 0 秒間、約 0 . 5 容積 % フッ化水素の濃度を有する希フッ化水素酸で処理され得る。

10

【 0 0 2 6 】

図示の実施形態の処理工程 2 0 に用いられる希フッ化水素酸は、界面活性剤を包含する。好ましくは、界面活性剤は浴液中に懸濁される、シリコン表面上の粒子のゼータ電位を負に荷電する陰イオン性界面活性剤である。それらの粒子の負荷電は、同様に荷電されたシリコン表面から粒子を解離するのに役立つ。したがって陰イオン性界面活性剤は、汚染粒子のゼータ電位を負電荷に変化させ、そして斥力により負に荷電されたシリコン表面から汚染粒子を遊離させることにより、シリコンの表面から汚染粒子を除去する助けとなる。陰イオン性界面活性剤は特に、疎水性表面から P E E K 及びテフロン (登録商標) のような高分子粒子を除去するのに役立つ。さらに陰イオン性界面活性剤は、金属イオン堆積を有利に防止する。さらに、陰イオン性界面活性剤が緩衝化フッ化水素酸溶液中に用いられる場合、陰イオン性界面活性剤はマイクロラフネスの発生を防止し得る。好ましい実施形態では、陰イオン性界面活性剤は、2 0 ~ 2 0 0 p p m の濃度を有する。界面活性剤は、有機界面活性剤、例えば炭化水素硫酸塩又は過フルオロ炭酸塩であり得る。

20

30

【 0 0 2 7 】

希フッ化水素酸を生成するために用いられる超純水は高抵抗を有し、これは金属レベルが低いことを示す。希フッ化水素酸を生成するために高抵抗を有する水を用いることにより、希フッ化水素酸処理工程 2 0 中にシリコンウェーハ上に堆積される金属の量が最小限にされる。希フッ化水素酸を生成するために用いられる水は、2 5 の温度で約 1 5 メガオーム - c m (M - c m) より大きい抵抗を、最も好ましくは少なくとも約 1 7 . 5 M - c m の抵抗を有する。全有機炭素 (T O C) 及び溶解シリカも、好ましくは 1 0 p p b (1 0 億分の 1) 未満のレベルに最小限にされる。

【 0 0 2 8 】

いくつかの水処理は、好ましくはこれらの緊縮レベルの水精製を達成するために用いられる。これらの処理は、図 3 に示す方法と実質的重複を有するが、但し大きな違いとして、図 1 に示された実施形態に関する処理は溶存水素で水をガス化することを含まない。そのようなものとして、すべての処理及びすすぎ工程に用いるための水処理の方法の記載は、図 3 により示される方法が記載されるまで保留される。

40

【 0 0 2 9 】

希フッ化水素酸を生成するために用いられるフッ化水素酸は、好ましくは低レベルの粒子及び溶解金属を有するギガビット等級 (1 兆分の 1 のオーダーの不純物) のフッ化水素酸 (Alameda Chemical of Tempe, AZ, (480) 785-4685 からの 4 9 % 溶液中の部品番号 1 0 7 1 0 1 として市販されている) である。

【 0 0 3 0 】

50

好ましい実施形態では、希フッ化水素酸処理工程 20 及び下記のすすぎ工程 30 中の両方で、空気液体界面に、高純度窒素パージカーテンが用いられる。高純度窒素はフィルターを通して濾過され、これが、使用時点で、 $0.003\ \mu\text{m}$ より大きい粒子を除去する。窒素がシリコンウェーハと接触する前の窒素のイオン化は、粒子を最小限にする。高純度窒素は、シリコンウェーハ上の粒子中性状態及び安定な表面終端化を増強する。

【0031】

すすぎ

シリコンウェーハが工程 20 において希フッ化水素酸で処理された後、図 1 のすすぎ工程 30 における処理されたシリコン表面の最大水素パシベーション (passivation) のために、シリコンウェーハは超純水ですすがれる。すすぎ 30 のために用いられる超純水は、望ましくは、安定な水素終端化及び粒子中性状態を維持するために希フッ化水素酸を生成するために用いられる超純水と同一純度を有する。処理されたシリコンウェーハは、好ましくは前のエッチング工程からすべての HF 酸及び粒子を除去するのに十分な時間、超純水ですすがれる。特定時間は、処理のために用いられる容器の容積及びすすぎ水の流量によって変わる。

【0032】

好ましくはすすぎは、*in-situ*すすぎである。工程 20 のために用いられる容器中の *in-situ*でのシリコンウェーハのすすぎは、再酸化を含めて汚染の量を最小限にする。さらに、*in-situ*すすぎは、すすぎ浴にシリコンウェーハを移す工程を排除する。シリコンウェーハの汚染は、すすぎ浴への移送中に起こる傾向がある。図示の実施形態では、*in-situ*すすぎはほぼ室温 (一般的には $20 \sim 25$ 、又は約 23) で実行される。*in-situ*すすぎは、好ましくは、単一の容器処理機中又は再循環及び濾過エッチング浴中でのカスケード/オーバーフローすすぎである。単一の容器処理機は一般的に、再循環及び濾過エッチング浴に対比して、統合乾燥能力及び一回通過化学エッチングを包含する。

【0033】

例示的なすすぎ工程 30 は、室温で約 15 分間、超純水を伴う工程 20 のために用いられた容器中での *in-situ*すすぎを包含する。

【0034】

乾燥

シリコンウェーハが超純水ですすがれた後、シリコンウェーハ 50 は図 1 の乾燥工程 40 で乾燥される。種々の乾燥装置が乾燥工程 40 に適しているが、Rhetech 480 ST は、Rhetech, Inc. (Coopersburg, PA) から市販されている例示的なスピン/すすぎ乾燥機である。例示的な実施形態では、シリコンウェーハは、*in-situ*すすぎ工程 30 でのすすぎ後にスピン/すすぎ乾燥機に移され得る。スピンのみの乾燥工程 40 では、シリコンウェーハは、約 $15\ \text{s l m} \sim 25\ \text{s l m}$ の速度で熱イオン化窒素が乾燥機中に流入される間、スピン乾燥される。熱窒素ガスは、好ましくは $60 \sim 80$ の温度で、さらに好ましくは $60 \sim 80$ の温度で、最も好ましくは約 70 の温度である。乾燥サイクルは、機械のすすぎサイクルを用いることなく、 $400\ \text{rpm} \sim 600\ \text{rpm}$ で実行される。窒素流は、乾燥機に進入する前に $0.003\ \mu\text{m}$ より大きい粒子を除去するフィルターを通過させられる。したがって、例示的な実施形態では、シリコンウェーハは、裸シリコンウェーハに関しては 240 秒間、又はヒーター処理し、帯電防止 (イオン化) 処理したパターニングされたシリコンウェーハに関しては 480 秒間、 $500\ \text{rpm}$ で乾燥工程 40 において乾燥される。

【0035】

或いは、乾燥工程 40 は、イソプロピルアルコール (IPA) ベースの技術を用い得る。本発明の実施形態に適している IPA ベースの乾燥ツールの例は、A PET RD 及び A P & S A e r o S o n i c すすぎ及び乾燥ツールである。いくつかの実施形態では、シリコンウェーハは、 N_2 乾燥工程前に処理プロセスの一部として IPA に曝露され得る；いくつかの実施形態では、IPA 処理はそれ自体、ウェーハを乾燥するのに役立つ。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

いくつかの実施形態では、乾燥工程 4 0 は、処理工程 2 0 及びすすぎ工程 3 0 が実行された同一容器中で実行され得る。このような実施形態は、移送工程の必要性及びそれに伴う表面汚染の危険を有利に回避する。したがって本発明の実施形態は、処理工程 2 0、すすぎ工程 3 0 及び乾燥工程 4 0 を実行するための単一の容器処理機の使用を可能にする。上記の I P A ベースの乾燥ツールはともに、利用可能な H F 注入選択肢が初期エッチング工程のために利用可能である場合、単一の容器処理機の例とみなされる。

【 0 0 3 7 】

乾燥工程 4 0 は、シリコンウェーハが乾燥するまで実行される。乾燥工程 4 0 はまた、好ましくはほぼ粒子中性状態（即ちシリコン表面に $0.12 \mu\text{m}$ より大きいサイズを有する 1 cm^2 当たり 0.032 より少ない粒子を付加する）及びシリコンウェーハ上の安定な表面終端化を保証するよう最適化される。

10

【 0 0 3 8 】

図 1 に示された実施形態は、高表面安定性を有するシリコンウェーハを達成する簡単且つ経済的な手段である。当該方法に用いられる計器装備はすべて市販されており、プロセス条件は通常、大部分のウェットウェーハ洗浄処理機に適合可能である。

【 0 0 3 9 】

図 1 により示された実施形態により調製されるシリコンウェーハは、5 日より長い間、さらに好ましくは 6 日より長い間、最も好ましくは 8 日より長い間、酸化に対して安定である表面を有する。水素終端化シリコン表面は、シリコン表面がクリーンルーム環境中の空気中に保存される場合、表面に平均厚 1 nm 未満の酸化物を有するならば、本明細書中で用いる場合、酸化に対して「安定である」とみなされる。本明細書中に開示される最適条件は、8 日後に 0.1 という低い酸化物再成長を示した。

20

【 0 0 4 0 】

さらに、図 1 に示された実施形態は、 25% より高い、好ましくは $35\% \sim 55\%$ の粒子除去効率（P R E）を示す。理論に限定されることなく考えると、好ましい実施形態で製造される水素終端化シリコン表面の安定性は、図 1 に示された方法の工程中にシリコン表面に付加される粒子の数を最小限にすることにより手助けされ则认为られる。P R E は、処理工程 2 0 の前と比較して、乾燥工程 4 0 後にシリコン表面上の粒子数を、次式により測定する：

30

$$P R E = 100 \times (P C_{\text{処理前}} - P C_{\text{乾燥後}}) / (P C_{\text{処理前}})$$

（式中、「P R E」は処理 / すすぎ / 乾燥プロセス全体の粒子除去効率を意味し、そして「P C」は粒子数を意味する）。上記に開示された P R E に関する粒子数は、T e n c o r S u r f s c a n（登録商標）6 2 0 0 又は S P - 1 粒子計数器（KLA-Tencor, San Jose, CA から市販されている）を用いて測定された。

【 0 0 4 1 】

むき出しのシリコン表面上のエピタキシャル堆積及び拡散プロセスの前に、特に約 850 nm 未満で実行されるプロセスに関しては、初期状態シリコン表面を有することが重要である、ということが上記で注目された。したがって図 1 に示された方法は、シリコン表面上のエピタキシャル層を後に形成するための、特に 850 nm 未満での低温エピタキシーのための、シリコン表面の調製として有用である。

40

【 0 0 4 2 】

図 1 に示した方法の利点としては、以下のものが挙げられる：

- 1 . プロセッシングは低温で実行される；
- 2 . 設備及び化学物質の経費が安い；
- 3 . 当該方法はカスタマーにより容易に許容される；
- 4 . 当該方法は、様々な市販の設備を使用することにより用いられ得る；
- 5 . エッチング薬液はシンプルである；そして
- 6 . 当該方法は安全であり、最小限の環境有害廃棄物質しか生じない。

【 0 0 4 3 】

50

図 2 は、本発明の第 2 の実施形態における工程を示す。第 1 の工程 2 2 は、水素ガス化水中に希釈されたフッ化水素酸による処理である。第 2 の工程 3 2 は、水素ガス化水及びメガソニックエネルギーによる *in-situ* すすぎである。第 3 の工程 4 2 は基板乾燥工程であり、これは図 1 に示し、且つ上述した乾燥工程 4 0 と実質的に同一であり得る。処理工程 2 2 及びすすぎ工程 3 2 は、以下でさらに詳細に記載される。乾燥工程 4 2 は上記の乾燥工程 4 0 と実質的に同一であり得るため、その工程の詳細な説明は以下では省略される。

【 0 0 4 4 】

図 2 に示された実施形態はまた APM 清浄の必要性を回避することが重要である。APM 洗浄工程 1 0 は本発明の方法の特定の実施形態により高安定性を有するシリコンウェーハを得るために用いられ得るが、しかし APM 清浄は、APM 洗浄工程 1 0 を省略するのを望ましくし得る或る種の欠点を有する。例えば APM 洗浄工程 1 0 は、化学物質、設備及び電力消費の形態での資本を要求する。APM 洗浄工程 1 0 における別のかなりの資本支出は、シリコン表面の製造中に要する付加的サイクル時間を必要とすることである。さらに、水酸化アンモニウム、過酸化水素及び APM 洗浄工程 1 0 に関連した副産物は、安全性又は環境をおびやかすものを誘導する可能性を有し得る。さらに、APM 洗浄工程 1 0 は、フッ化物、炭素、金属又は洗浄溶液中に存在し得るその他の汚染物質でシリコン表面を汚染する危険がある。表面上のこのような汚染は、ウェーハの表面に成長又は堆積されるべき層のサーマルバジェット及びノ又は品質にとって有害であり得る。

【 0 0 4 5 】

おそらく最も重要なことは、APM 洗浄工程 1 0 が、基板の一部であるシリコンを不都合にも消耗することである。APM 清浄のための既知の方法は、一般的に、約 3 ~ 5 のシリコン表面を消耗する。この厚みのシリコンの損失は、集積回路デバイスの特徴及び構成要素がより少なくなるので、ますます問題となる。したがって、本発明の実施形態は、シリコン表面の既知の調製方法の安定性及び粒子除去効率を依然として達成しながら、APM 洗浄工程 1 0 を省略することを可能にする。

【 0 0 4 6 】

希フッ化水素酸処理

図 2 に示した方法による希フッ化水素酸処理工程 2 2 は、図 1 に示した方法の工程 2 0 と同様であるが、但し、工程 2 2 は陰イオン性界面活性剤を含まない。いくつかの実施形態では、工程 2 2 は好ましくは、水素ガス化水中でフッ化水素酸を希釈し、又はそうでなければ HF 水溶液を水素化することを包含する。処置工程 2 2 における HF 溶液の水素化は有利には、水素ラジカル (H^+) の余剰を生じて、自然酸化膜の解離及び除去中のシリコン表面の最適な Si-H 終端化を増強する。水素ガス化水は、以下に開示され、希 HF 溶液の調製に含まれる図 3 に示す方法により調製され得る。しかしながら有利な安定性及び水素終端化は、処理工程 2 2 において水素ガス化水を利用しないが、すすぎ工程 3 2 において水素ガス化水を用いる実施形態においてさえ得られ得る。

【 0 0 4 7 】

すすぎ

シリコンウェーハが工程 2 2 において希フッ化水素酸で処理された後、シリコンウェーハは、図 2 の *in-situ* すすぎ工程 3 2 において水素ガス化水で *in-situ* ですすぎられる。*in-situ* すすぎ 3 2 のために用いられる水素ガス化水は、望ましくは 1 . 2 ~ 1 . 6 ppm の溶存水素濃度を有し、そして以下に記載される図 3 で示される方法に従って調製される。水素ガス化水の使用は、有利には、水素ラジカル (H^+) の余剰を生じて、すすぎ工程中の最適な Si-H 終端化を増強し、そして浴の薬液中に懸濁される粒子のゼータ電位を正に荷電して、粒子がシリコン表面に付着するのを遅らせる。したがって、水素ガス化水はシリコン表面の水素終端化を形成するか又は維持するのを手助けし、これが、汚染粒子がシリコンの表面に付着するのを防止するのに役立つ。

【 0 0 4 8 】

好ましくはメガソニックエネルギーは、すすぎ工程中にシリコン表面に適用される。す

すぎ工程 32 へのメガソニックエネルギーの補充は、シリコン表面の粒子を除去するプロセスに、そしてシリコン表面の有利な水素終端化に触媒を供給する。メガソニックエネルギーは、800 ~ 1200 kHz の周波数で、好ましくは 900 ~ 1000 kHz の周波数でシリコン表面に適用される。メガソニックエネルギーの使用は、必要とされるすぎ時間をかなり低減する。最適条件により、この方法を用いて、2 ~ 3 分のみ継続するすぎ工程 32 を伴う全 dHF 処理 / in-situ すぎ / 乾燥サイクルに関して 95 % より大きい PRE を有するシリコン表面を調製した。この実施形態に利用され得る変換機の一例は、ProSys (Campbell, CA) から市販されている。メガソニックシステムの変換機プレート (複数可) は、プロセッシング容器に搭載されて、シリコン表面全体のエネルギー分布の均一性を最適化する。これは、Hラジカル (非常に短い寿命を有する) にダングリングシリコン結合を終端化させる。

10

【0049】

図 2 により示された実施形態により調製されるシリコンウェーハは、5 日より長い間、さらに好ましくは 6 日より長い間、最も好ましくは 8 日より長い間、酸化に対して安定である表面を有する。さらに、図 2 により示される実施形態は、好ましくは 25 % より高い、さらに好ましくは 85 % より高い粒子除去効率 (PRE) を有し、メガソニックエネルギー及び水素ガス化の組合せで 95 % より高い PRE を実証した。

【0050】

図 2 に示した方法は、上述の図 1 で示した方法の主要な利点を共有する。

【0051】

20

図 3 は、半導体プロセッシングのウェーハの調製に関する本発明の一実施形態における工程を示す。そのプロセスにおける第 1 の工程 50 は、水を軟化し、溶媒を除去するために、水を樹脂床に通すことである。第 2 の工程 60 は、水を紫外線に曝露して、細菌及び真菌を死滅させることである。第 3 の工程 70 は、細菌及び真菌を死滅させるに際して形成される粒子、ならびにその他の望ましくない残留粒子を除去するための水の濾過である。第 4 の工程 80 は、特に溶存酸素レベルを最小限にするための水の脱ガス化である。第 5 の工程 90 は、溶存水素による水のガス化である。第 6 の工程 100 は限外濾過であり、これは、フィルターと正及び負のゼータ荷電媒体との組合せを利用する。これらの工程の各々は、以下でさらに詳細に記載される。この方法は、図 2 に示された方法と一緒に、或いはその準備のために着手され得る。

30

【0052】

好ましい一実施形態では、水道水 (municipal water) はまず、水軟化樹脂 (例えばナトリウムゼオライト陽イオン樹脂) に通して、カルシウム及びマグネシウムを除去することにより軟化される。下流逆浸透ユニット、例えば Filmtec (商標) BW30-4040 は、総溶解溶媒の約 98 % を除去する。水は次に、好ましくはイオン交換樹脂の混合床を含む一次脱塩装置に付される。例示的なポリスチレンビーズは、40 % 陰イオン樹脂 / 50 % 陽イオン樹脂ミックスで Rohm & Haas から入手可能である。下流樹脂トラップ (1 µm フィルター) は、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 又はその他の適切な物質で裏打ちされた貯蔵タンクに導いて、汚染を回避する。2,000 ガロンタンクが、好ましい実施形態では用いられる。

40

【0053】

貯蔵タンクの下流では、水は複数のさらなる処理により絶えずループされて、使用前の純度を保証する。さらなる処理は、好ましくは 254 nm 紫外線 (UV) を含む一次紫外線 (UV) 源 (WEDECO Ideal Horizons, Inc. of Poultney, VT から部品番号 1H-8L TOC 還元ユニットとして市販) への曝露を包含する。フィルターは約 0.2 µm まで粒子を除去し、そしてイオン交換樹脂の混合床 (陰イオン及び陽イオン交換剤の 50 / 50 ミックス) は、付随樹脂トラップフィルターとともに、一次 UV 源を二次 UV 源から分離する。好ましい実施形態では、二次 UV 源は、185 nm 狭帯域 UV ランプ (Ideal Horizons, Inc. of Poultney, VT から部品番号 1H-4L TOC 還元ユニットとして市販) を含む。紫外線光による処理は、水中の細菌及び真菌を死滅させる。細菌及び真菌を死

50

減させることにより生成される粒子は、他の処理工程で除去される。別の0.2 μmフィルターは、望ましくは二次UV源の下流の粒子を除去する。

【0054】

水精製システムは、好ましくは複数のモニターも含む。好ましい実施形態では、モニターは、抵抗モニター（例えば200CR抵抗モニター（Thornton, Inc., Waltham, MAから入手可能））、pHモニター（例えば部品番号63221-1（これもThornton, Inc., Waltham, MAから入手可能））、全有機炭素（TOC）分析器（例えばモデルA-1000 TOC分析システム（Anatel Corp., Boulder, COから入手可能））、及び粒子計数器（これもAnatel Corp.から入手可能）を包含する。

【0055】

10

別の好ましい処理は、200ppb以下のレベルに超純水から溶存酸素を除去することを包含する。溶存酸素は、脱ガス化モジュール、例えばLiqui-Cell型G333（Celgard, Charlotte, NCから市販されている）で除去される。水は好ましくは、フィルター上に粒子が最大限に保持されるよう、使用フィルターのゼータ荷電（+及び/又は-）点を通しても濾過されて、水中の任意の粒子を中和する。管、そして残りの精製システムのできるだけ多くは、汚染を最小限にするために、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）から製造される。

【0056】

この時点で、水は、上記の図1に示された方法のために用いられ得る。図2に示した方法のための水を調製するために、水は次に、水素でガス化されなければならない。例示的なガス化モジュールは、Kurita Water Industries Ltd., Tokyo, Japanから、商品名KHOW（登録商標）SYSTEMで市販されている。好ましくは、水素ガス化後の水は、1.2~1.6ppmの溶存水素濃度を有する。水素ガス化水は、「機能性水」としても既知である。

20

【0057】

本発明の範囲及び精神を逸脱しない限り、本発明の種々の修正及び変更は当業者に明らかである。本発明は、本明細書中に開示される実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲は従来技術が容認するのと同じように広範に解釈されるべきである、と理解されるべきである。

【図面の簡単な説明】

30

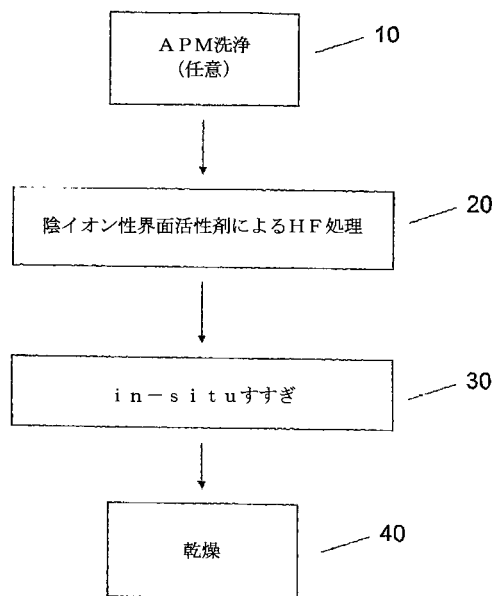
【0058】

【図1】本発明の実施形態によるシリコン表面の調製方法を示すブロック図である。

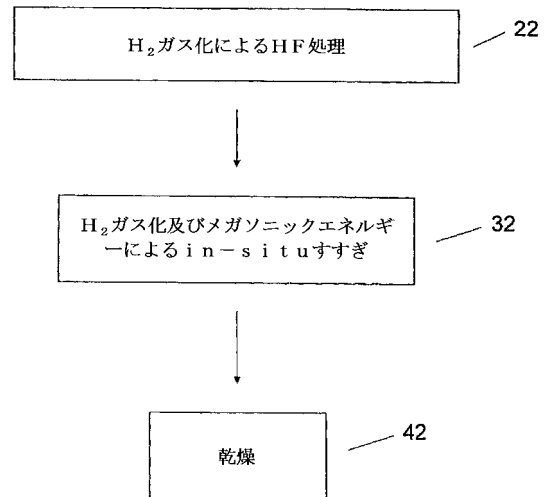
【図2】本発明の他の実施形態によるシリコン表面の調製方法を示すブロック図である。

【図3】本発明の実施形態による半導体プロセスのための水の調製方法を示すブロック図である。

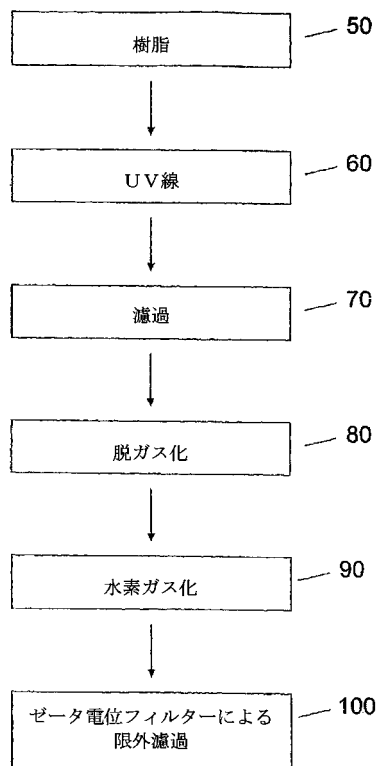
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 莊司 英史

- (56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 3 2 9 7 0 1 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 5 1 1 4 1 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 5 7 6 3 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 2 8 3 8 7 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 3 3 1 1 8 (J P , A)
特開平 0 8 - 1 9 5 3 6 9 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 7 0 8 8 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 21/304

H01L 21/205