

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5729351号
(P5729351)

(45) 発行日 平成27年6月3日(2015.6.3)

(24) 登録日 平成27年4月17日(2015.4.17)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 L 21/304 (2006.01)
 HO 1 L 21/304 6 4 2 Z
 HO 1 L 21/304 6 4 7 Z

請求項の数 1 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-114944 (P2012-114944)</p> <p>(22) 出願日 平成24年5月18日 (2012.5.18)</p> <p>(65) 公開番号 特開2013-243219 (P2013-243219A)</p> <p>(43) 公開日 平成25年12月5日 (2013.12.5)</p> <p>審査請求日 平成26年4月17日 (2014.4.17)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000190149 信越半導体株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番2号</p> <p>(74) 代理人 100102532 弁理士 好宮 幹夫</p> <p>(72) 発明者 阿部 達夫 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平1 50番地 信越半導体株式会社 半導体白 河研究所内</p> <p>(72) 発明者 柁澤 均 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平1 50番地 信越半導体株式会社 半導体白 河研究所内</p> <p>審査官 ▲高▼須 甲斐</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体ウェーハの洗浄方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

半導体ウェーハの洗浄方法であって、

平均Al濃度が1ppb以下である合成石英材からなる洗浄槽内に、アンモニア及び過酸化水素水を含む洗浄液を満たし、前記半導体ウェーハを前記洗浄液に浸漬させ、前記洗浄液の温度又は、前記洗浄液に含まれる前記アンモニアと前記過酸化水素水の混合比による組成を制御して、前記洗浄液による前記合成石英の表面エッチング速度が0.2nm/min以下となるようにして、前記洗浄液を循環させて濾過及び恒温加熱を行う循環濾過装置により、前記洗浄液中のアンモニア及び過酸化水素水の各濃度を一定に制御しながら前記半導体ウェーハの表面Al濃度を 1×10^{10} atoms/cm²以下とするように洗浄することを特徴とする半導体ウェーハの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体ウェーハの洗浄方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体ウェーハの洗浄方法としては、一般的にアンモニアと過酸化水素水（以下、過水ともいう）を含む混合液が洗浄液として使用される。この場合の半導体ウェーハの洗浄フローとしては、例えば、アンモニア・過水洗浄 純水リンス 塩酸・過水洗浄 純水リン

ス 乾燥がある。この洗浄方法では、最初のアンモニア・過水洗浄液で表面付着有機物とパーティクルの除去を行い、純水リンスで薬品を洗い流した後、次の塩酸・過水洗浄液で金属不純物を除去し、再度、純水リンスで薬品を洗い流した後、乾燥を行う。

【0003】

一般的に、半導体ウェーハの洗浄に用いられる洗浄液は、その洗浄効果を高めるために60 から80 に加温して使用されることが多い。このため、洗浄槽には循環濾過システムが取り付けられ、パーティクルの除去と同時にヒーターによる洗浄液の温度調節が行われている。また、洗浄液に含まれる薬品の蒸発による洗浄液の濃度低下を防ぐために、薬液の濃度を一定に制御している場合もある。更に、パーティクルの除去力を向上させるために、超音波洗浄を併用する場合もある。

10

【0004】

また、半導体ウェーハの洗浄方法として使用される洗浄液は半導体ウェーハの清浄度品質に直接影響を与えるため、洗浄液中のパーティクルや金属不純物濃度は厳しく管理される。同様に、洗浄液に含まれる薬品も半導体ウェーハの清浄度品質に直接影響を与えるため、パーティクルや不純物が極限まで少ない高品質の薬品が使用される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2005-322714号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

半導体ウェーハの洗浄工程で使用されるアンモニア・過水洗浄は、主にパーティクル除去に使用されるが、金属不純物が半導体ウェーハ表面に残留しやすいという問題があり、特に金属不純物として問題となるのは、酸化膜中に取り込まれやすいAlである。Alは洗浄槽石英材として使用される天然石英中に約10ppmw含まれ、このAlがアンモニア・過水洗浄による石英表面エッチングにより洗浄液中に溶出して、半導体ウェーハ表面を汚染する。

【0007】

そこで、より表面清浄度が高い半導体ウェーハを必要とする場合には、その表面のAl汚染を低減するために合成石英洗浄槽が使用されることがある。しかし、このような合成石英槽を使用しても、石英槽製作時の溶接・熱処理において、Alを含めた金属汚染が避けられないため、石英洗浄槽からのAl汚染を無くすことはできない。

30

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、アンモニア・過水洗浄液中のAl濃度を低濃度に保ち、半導体ウェーハの表面清浄度を向上できる洗浄方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、本発明は、半導体ウェーハの洗浄方法であって、平均Al濃度が1ppb以下である合成石英材からなる洗浄槽内に、アンモニア及び過酸化水素水を含む洗浄液を満たし、前記半導体ウェーハを前記洗浄液に浸漬させ、前記洗浄液による前記合成石英の表面エッチング速度が0.3nm/min以下となるようにして前記半導体ウェーハを洗浄することを特徴とする半導体ウェーハの洗浄方法を提供する。

40

【0010】

このように、高純度の合成石英材を用いるとともに、合成石英の表面エッチング速度が0.3nm/min以下となるようにして半導体ウェーハを洗浄することで、アンモニア・過水洗浄後の半導体ウェーハの表面Al濃度が 1×10^{10} atoms/cm²以下となり、半導体ウェーハの表面清浄度が改善する。更に、半導体ウェーハの表面Al濃度を 1×10^{10} atoms/cm²以下とするために必要であった半導体ウェーハの酸洗浄

50

を省略することも可能である。

【0011】

このとき、前記洗浄液を循環させて濾過及び恒温加熱を行う循環濾過装置により、前記洗浄液中のアンモニア及び過酸化水素水の各濃度を一定に制御しながら前記半導体ウェーハを洗浄することが好ましい。

このように、洗浄液中のアンモニア及び過酸化水素水の各濃度を一定に制御しながら半導体ウェーハを洗浄することで、合成石英の表面エッチング速度を確実に所定値に制御し、半導体ウェーハの洗浄効果を高めることができる。

【発明の効果】

【0012】

以上のように、本発明によれば、アンモニア・過水洗浄後の半導体ウェーハの表面Al濃度を 1×10^{10} atoms/cm²以下とすることが可能となるため、半導体ウェーハの表面清浄度が改善し、また、半導体ウェーハの表面Al濃度を 1×10^{10} atoms/cm²以下とするための酸洗浄を省略することもできるので、より低コスト、かつより短時間で清浄度が高い半導体ウェーハを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例及び比較例における、洗浄実験前の半導体ウェーハの表面金属不純物(A1)濃度を調べるために半導体ウェーハに施す処理のフロー図である。

【図2】実施例及び比較例における、洗浄実験の洗浄フロー図である。

【図3】本発明における、半導体ウェーハの洗浄方法を実施できる装置である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について、実施態様の一例として、図を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0015】

図3は本発明の半導体ウェーハの洗浄方法を実施するための装置の一例を示した概略図である。図3では、洗浄槽2内に洗浄液3を満たし、半導体ウェーハ1を洗浄液3に浸漬させ、半導体ウェーハ1を洗浄している。その際、洗浄液3を濾過装置5を通して循環させることによって、洗浄液中の薬液の各濃度を一定に制御している。更に、洗浄槽2内の洗浄液3を加熱するための加熱装置4によって、洗浄液3の液温を一定に制御している。この洗浄装置6において、洗浄槽2は平均Al濃度が1ppb以下の合成石英から形成されている。

【0016】

このような装置を用い、本発明は、半導体ウェーハの洗浄方法であって、平均Al濃度が1ppb以下である合成石英材からなる洗浄槽内に、アンモニア及び過酸化水素水を含む洗浄液を満たし、半導体ウェーハを洗浄液に浸漬させ、洗浄液による合成石英の表面エッチング速度が0.3nm/min以下となるようにして半導体ウェーハを洗浄する半導体ウェーハの洗浄方法である。

【0017】

このように、高純度の合成石英を用いるとともに、合成石英の表面エッチング速度が0.3nm/min以下となるようにして半導体ウェーハを洗浄することで、アンモニア・過水洗浄後の半導体ウェーハ表面のAl濃度が 1×10^{10} atoms/cm²以下となり、半導体ウェーハの表面清浄度が改善する。更に、半導体ウェーハの表面Al濃度を 1×10^{10} atoms/cm²以下とするために必要であった半導体ウェーハの酸洗浄を省略することも可能であるため、より低コスト、かつより短時間で清浄度が高い半導体ウェーハを得ることができる。

【0018】

この酸洗浄は、酸性の薬液を用いた洗浄で、IC製造におけるウェーハ洗浄に広く用いられているが、本発明における半導体ウェーハの洗浄方法では、上述の通り、洗浄後の半

10

20

30

40

50

導体ウェーハの表面 Al 濃度を 1×10^{10} atoms/cm² 以下とすることができるので、半導体ウェーハの酸洗浄を省略することができる。但し、本発明では、必要により酸洗浄を行ってもよく、そのような場合を排除するものではない。

【0019】

また、図3に示すような洗浄装置6により、洗浄液3を濾過装置5を通して循環させて濾過し、更に合成石英からなる洗浄槽2内の洗浄液3を加熱装置4によって恒温加熱することで、洗浄液3中のアンモニア及び過酸化水素水の各濃度を一定に制御しながら半導体ウェーハ1を洗浄することが好ましい。

このように、洗浄液中のアンモニア及び過酸化水素水の各濃度及び液温を一定に制御しながら半導体ウェーハを洗浄することで、洗浄液による合成石英からなる洗浄槽の表面がエッチングされる速度を確実に 0.3 nm/min 以下とすることができる半導体ウェーハの洗浄効果を高めることができる。

10

【0020】

尚、本発明における洗浄される半導体ウェーハは特に限定はされないが、シリコンウェーハの他に、ゲルマニウムのような元素半導体や GaAs、InP のような化合物半導体などでも使用することができる。

【実施例】

【0021】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

20

(実施例1)

直径が 300 mm の両面を鏡面で仕上げた清浄なシリコン単結晶のウェーハを準備した。このシリコンウェーハは、図1に示すように、アンモニア・過水洗浄を行った後、連続して希フッ酸による洗浄を行い、更にそのシリコンウェーハ表面に清浄な酸化膜を形成するためにオゾン水で処理を施した後、乾燥を行った。

【0022】

その後、この清浄なシリコンウェーハの表面金属不純物 (Al) 濃度を調べるために、フッ酸によるシリコンウェーハの表面金属不純物 (Al) の回収を行い、この回収液を ICP-MS 分析装置で定量分析を行った。その分析の結果、実験前のシリコンウェーハ表面金属不純物 (Al) 濃度は、全て N.D. (検出下限値以下) であった。

30

【0023】

次に、合成石英洗浄槽におけるシリコンウェーハの洗浄実験を行った。この洗浄実験は、図2に示すように、まずシリコンウェーハを合成石英洗浄槽に満たされたアンモニア・過水洗浄液に浸漬し洗浄した。この際、洗浄条件として、アンモニア・過水洗浄液の薬液組成 (混合比率) をアンモニア : 過水 : 純水 = $1 : 1 : 10$ とした。また、洗浄液温度は 50 として、洗浄中のアンモニア・過水洗浄液による合成石英のエッチング速度を 0.3 nm/min とした。尚、アンモニア・過水洗浄は、上記洗浄液の作成後に温度調節・循環濾過を4時間行った後に 5 min 実施し、合成石英洗浄槽中の平均 Al 濃度は 0.5 ppb のものを使用した。

【0024】

その後、アンモニア・過水洗浄を施したシリコンウェーハに純水リンスを行い、更に純粋リンスを行ったシリコンウェーハを乾燥させた。

40

【0025】

上記洗浄実験の終了後に、当該合成石英槽の石英中に含まれる Al 濃度を、合成石英槽から分析サンプルを取り出し、フッ酸による溶解を行った後、ICP-MS で分析を行いシリコンウェーハ表面金属不純物 (Al) 濃度を算出した。

【0026】

(実施例2)

アンモニア・過水洗浄液によるシリコンウェーハの洗浄実験の際に、洗浄液温度は 40 とし、洗浄中のアンモニア・過水洗浄液による合成石英のエッチング速度を 0.2 nm

50

/minとした以外は、実施例1と同様に洗浄実験を行い、実験終了後に合成石英槽のシリコンウェーハ表面金属不純物(A1)濃度を算出した。

【0027】

(実施例3)

アンモニア・過水洗浄液によるシリコンウェーハの洗浄実験の際に、平均A1濃度が1.0ppb含んだ合成石英槽を洗浄槽として使用した以外は、実施例1と同様に洗浄実験を行い、実験終了後のシリコンウェーハ表面金属不純物(A1)濃度を算出した。

【0028】

(比較例1)

アンモニア・過水洗浄液によるシリコンウェーハの洗浄実験の際に、平均A1濃度が10ppm含んだ天然石英槽をアンモニア・過水洗浄槽として使用し、洗浄液温度は80として、洗浄中のアンモニア・過水洗浄液による合成石英のエッチング速度を0.7nm/minとした以外は、実施例1と同様に洗浄実験を行い、実験終了後のシリコンウェーハ表面金属不純物(A1)濃度を算出した。

10

【0029】

(比較例2)

アンモニア・過水洗浄液によるシリコンウェーハの洗浄実験の際に、平均A1濃度が2.0ppb含んだ合成石英槽をアンモニア・過水洗浄槽として使用した以外は、比較例1と同様に洗浄実験を行い、実験終了後のシリコンウェーハ表面金属不純物(A1)濃度を算出した。

20

【0030】

(比較例3)

アンモニア・過水洗浄液によるシリコンウェーハの洗浄実験の際に、洗浄液温度は50とし、洗浄中のアンモニア・過水洗浄液による合成石英のエッチング速度を0.3nm/minとした以外は、比較例2と同様に洗浄実験を行い、実験終了後のシリコンウェーハ表面金属不純物(A1)濃度を算出した。

【0031】

以下、表1, 2に、実施例1~3及び比較例1~3における、シリコンウェーハの洗浄条件及びシリコンウェーハ洗浄後のウェーハ表面金属不純物(A1)濃度を分析した結果をそれぞれまとめた。

30

【0032】

【表 1】

条件	石英槽材質(平均Al濃度)	アンモニア・過水洗浄(SiO ₂ エッチング速度)
比較例1	天然石英(10000ppb=10ppm)	SiO ₂ エッチング速度=0.7nm/min NH ₄ OH*H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10 温度=80°C
比較例2	合成石英(2.0ppb)	SiO ₂ エッチング速度=0.7nm/min NH ₄ OH*H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10 温度=80°C
比較例3	合成石英(2.0ppb)	SiO ₂ エッチング速度=0.3nm/min NH ₄ OH*H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10 温度=50°C
実施例1	合成石英(0.5ppb)	SiO ₂ エッチング速度=0.3nm/min NH ₄ OH*H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10 温度=50°C
実施例2	合成石英(0.5ppb)	SiO ₂ エッチング速度=0.2nm/min NH ₄ OH*H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10 温度=40°C
実施例3	合成石英(1.0ppb)	SiO ₂ エッチング速度=0.3nm/min NH ₄ OH*H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10 温度=50°C

10

20

【 0 0 3 3 】

【表 2】

条件	ウェーハ表面金属不純物(Al濃度)
比較例1	$22.1 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^2$
比較例2	$3.9 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^2$
比較例3	$1.9 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^2$
実施例1	$0.6 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^2$
実施例2	$0.4 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^2$
実施例3	$0.9 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^2$

10

20

【0034】

以上、実施例1～3より、半導体ウェーハを洗浄する際に、平均Al濃度が1ppb以下である合成石英材からなる洗浄槽にアンモニア・過水を含む洗浄液を満たし、その洗浄液に半導体ウェーハを浸漬させ、その洗浄液による合成石英の表面エッチング速度が0.3nm/min以下となる条件にして半導体ウェーハを洗浄したことで、アンモニア・過水洗浄後の半導体ウェーハの表面Al濃度を $1 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^2$ 以下とすることができることがわかった。

30

【0035】

一方、比較例1, 2では、半導体ウェーハを洗浄する際に、平均Al濃度が1ppbよりも大きな石英材(比較例1は天然石英、比較例2は合成石英)からなる洗浄槽にアンモニア・過水を含む洗浄液を満たし、その洗浄液に半導体ウェーハを浸漬させ、その洗浄液による石英の表面エッチング速度が0.3nm/minよりも大きな速度で半導体ウェーハを洗浄したことで、アンモニア・過水洗浄後の半導体ウェーハの表面Al濃度を $1 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^2$ 以下とすることができなかった。

40

【0036】

また、比較例3では、アンモニア・過水を含む洗浄液による合成石英の表面エッチング速度が0.3nm/minで半導体ウェーハを洗浄したものの、平均Al濃度が1ppbよりも大きな合成石英材からなる洗浄槽を用いたことで、比較例1, 2と同様に、アンモニア・過水洗浄後の半導体ウェーハの表面Al濃度を $1 \times 10^{10} \text{atoms/cm}^2$ 以下とすることができなかった。

【0037】

尚、実施例1～3及び比較例1～3では、石英槽のエッチング速度をアンモニア・過水洗浄を行う際の洗浄液の温度で変化させているが、洗浄液に含まれるアンモニアと過水の

50

混合比による組成を変更しても、同様に石英槽のエッチング速度を変化させることができる。

【0038】

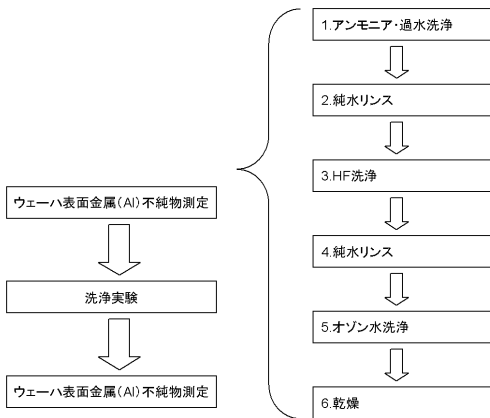
なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【符号の説明】

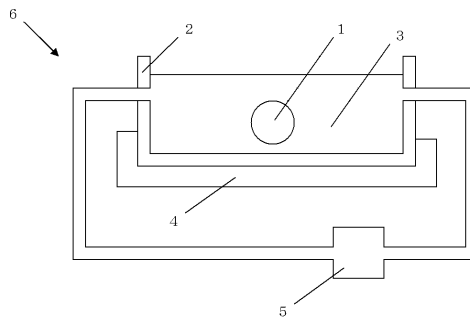
【0039】

1 ... 半導体ウェーハ、 2 ... 洗浄槽、 3 ... 洗浄液、 4 ... 加熱装置、 5 ... 濾過装置、 6 ... 洗浄装置。

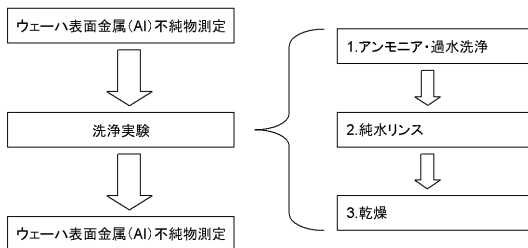
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 139823 (JP, A)
特開2005 - 322714 (JP, A)
特開2011 - 151282 (JP, A)
特開昭62 - 254429 (JP, A)
特開2009 - 289960 (JP, A)
国際公開第2007 / 034624 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21 / 304