

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2011/086876 A1

PCT

(43) 国際公開日
2011 年 7 月 21 日(21.07.2011)

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/000022
- (22) 国際出願日: 2011 年 1 月 6 日(06.01.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-004801 2010 年 1 月 13 日(13.01.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 S U M C O (SUMCO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒紙 基 (KUROKAMI, Motoi) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP). 佐藤 宏明 (SATO, Hiroaki) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP). 奥内 茂 (OKU-UCHI, Shigeru) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

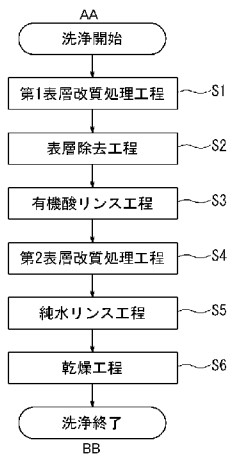
[続葉有]

(54) Title: SURFACE CLEANING METHOD FOR SILICON WAFER

(54) 発明の名称: シリコンウェーハの表面浄化方法

[図3]

FIG. 3



S1... FIRST SURFACE LAYER MODIFICATION PROCESSING STEP
S2... SURFACE LAYER REMOVAL STEP
S3... ORGANIC ACID RINSE STEP
S4... SECOND SURFACE LAYER MODIFICATION PROCESSING STEP
S5... PURIFIED WATER RINSE STEP
S6... DRYING STEP
AA... START CLEANING
BB... CLEANING COMPLETE

(57) Abstract: The disclosed surface purification method for silicon wafers comprises the following steps: ozone gas is brought into contact with the surface of a wafer, forming an oxide film on the surface thereof (step S1); hydrogen fluoride gas is brought into contact with the surface of the wafer, removing the oxide film formed on the surface thereof (step S2); the surface of the wafer is cleaned using a dicarboxylic chemical solution of oxalic acid or citric acid, preventing microparticle redeposition and removing metal particles (step S3); and the surface of the wafer is cleaned using ozone water, removing microparticles and forming another oxide film (step S4). Thus, the disclosed surface purification method for silicon wafers makes it possible to remove with higher accuracy organic material and microparticles of metal and the like which are deposited on the surface of the wafer using a small amount of chemicals.

(57) 要約: オゾンガスをウェーハ表面に接触させ、ウェーハ表面に酸化膜を形成させ (ステップ S1)、フッ化水素ガスをウェーハ表面に接触させ、ウェーハ表面に形成された酸化膜を除去し (ステップ S2)、シュウ酸またはクエン酸のジカルボン酸の薬液を用いてウェーハ表面を洗浄し、微粒子の再付着防止と金属粒子の除去とを行い (ステップ S3)、さらに、オゾン水を用いてウェーハ表面を洗浄して微粒子を除去するとともに、更なる酸化膜の形成を行う (ステップ S4)。これにより、少ない薬品の使用量で、ウェーハ表面に付着した有機物および金属等の微粒子をより精度高く除去することができるシリコンウェーハの表面浄化方法を提供する。

WO 2011/086876 A1

WO 2011/086876 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称： シリコンウェーハの表面浄化方法

技術分野

[0001] 本出願は、２０１０年１月１３日に出願された日本国特許出願２０１０－４８０１号の優先権を主張するものであり、この先の出願の開示全体をここに参照のために取り込む。

[0002] 本発明は、シリコンウェーハの表面浄化方法に関し、特に、シリコンウェーハ表面に付着した有機物および金属等の微粒子を除去するのに好適な表面浄化方法に関する。

背景技術

[0003] シリコンウェーハ（以下、「ウェーハ」とも呼ぶ）の製造工程では、種々の製造プロセスの前後でウェーハの洗浄を行う。例えば、エピタキシャル成長処理前には、研磨工程で残留したシリカの砥粒や装置から付着した有機物等の微粒子を除去するために、枚葉洗浄として、オゾン水とフッ酸水とを用いて繰り返し洗浄を行っている。この表面浄化方法は、ウェーハを回転させながらウェーハの表面にオゾン水とフッ酸水とを交互に供給し、ウェーハ表面に付着した有機物や金属などの微粒子を薬液とともに洗浄除去するものである。

[0004] また、酸化性ガスをウェーハに接触させてウェーハ表面上に酸化膜を形成し、その後、ウェーハを有機溶剤蒸気と水蒸気との混合蒸気に接触させて、ウェーハ上に混合蒸気の液膜を形成した状態で、エッチングガスをウェーハに接触させて酸化膜をエッチングして除去することによって、ウェーハを洗浄する方法が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００５－１９７８７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、オゾン水とフッ酸水とを用いた従来の表面浄化方法では、液体の有する表面張力のために、ウェーハ表面に存在する微小な凹部の中や微粒子の裏側まで薬液が入り込むことができず、付着した微粒子、特に、小さいサイズの粒子の除去が不十分であった。また、ウェーハ表面を清浄化するには相当量の薬液が必要となり、高コストになるという問題点があった。
- [0007] また、酸化膜を形成するために酸化性ガスを用いる特許文献１に記載の方法では、酸化膜を除去する工程の前に、有機溶剤蒸気と水蒸気とをウェーハに接触させてウェーハ上に液膜を形成する。しかし、エッチングガスの分子は液膜内に均等に浸透しないため、エッチングが面内均一に進行せず、微粒子のウェーハからの離間（リフトオフ）が効率的に行われないう問題点を有する。
- [0008] したがって、これらの点に着目してなされた本発明の目的は、少ない薬液の使用量で、ウェーハ表面に付着した有機物および金属等の微粒子をより残留微粒子が少なくなるように除去することができるシリコンウェーハの表面浄化方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記目的を達成する本発明に従うシリコンウェーハの表面浄化方法は、
酸化作用のあるガスをシリコンウェーハの表面に接触させて、該ウェーハ表面を含む表層を第１の酸化膜とする第１表層改質処理工程と、
エッチング作用のあるガスを前記ウェーハ表面に接触させて、前記第１の酸化膜を除去する表層除去工程と、
酸化作用のある薬液を、前記第１の酸化膜を除去したウェーハ表面に接触させて該ウェーハ表面に残存する微粒子の除去と第２の酸化膜の形成を行う第２表層改質処理工程と
を有することを特徴とするものである。
- [0010] 上述のシリコンウェーハの表面浄化方法においては、酸化作用のあるガスは、オゾンガスであることが好ましい。

- [0011] 上述のエッチング作用のあるガスは、フッ化水素含有ガスであることが好ましい。さらに、フッ化水素含有ガスに、メタノール、エタノール、または、イソプロピルアルコールの蒸気などを含有させる、あるいはクエン酸ガス、または、シュウ酸ガスを含有させる、あるいは、メタノール、エタノール、または、イソプロピルアルコールの蒸気のいずれかと、クエン酸ガス、または、シュウ酸ガスのいずれかを含有させることが好適である。
- [0012] また、酸化作用のある薬液は、オゾン水または過酸化水素水であることが好ましい。
- [0013] さらに、本発明の実施形態としては、第2表層改質処理工程に続いて、純水によりシリコンウェーハを洗浄する純水リンス工程と洗浄したシリコンウェーハを乾燥させる乾燥工程とをさらに有することが好ましい。
- [0014] また、表層除去工程と第2表層改質処理工程との間に、有機酸の薬液を用いてウェーハ表面を洗浄し、金属粒子の除去を行う有機酸リンス工程をさらに有することが好ましく、有機酸の薬液は、シュウ酸、クエン酸、コハク酸、エチレンジアミン四酢酸、酒石酸、サリチル酸、ギ酸、マレイン酸、プロピオン酸、酢酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、安息香酸、アクリル酸、アジピン酸、マロン酸、リンゴ酸、グリコール酸、フタル酸、テレフタル酸あるいはフマル酸であることが好適である。

発明の効果

- [0015] 本発明によれば、酸化作用のあるガスをウェーハ表面に接触させて、該ウェーハ表面を含む表層を第1の酸化膜とし、次いで、エッチング作用のあるガスをウェーハ表面に接触させて、第1の酸化膜を除去し、さらに、酸化作用のある薬液を用いてウェーハ表面に残留する微粒子の除去と、第2の酸化膜の形成を行うようにしたので、少ない薬品の使用量で、ウェーハ表面に付着した有機物および金属等の微粒子をより残留微粒子が少なくなるように除去することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]本発明の一実施形態に係る方法を実施する際に使用する洗浄装置の概略

構成を示すブロック図である。

[図2] 図 1 の洗浄装置本体の概略構成図である。

[図3] 本発明の一実施形態に係る方法を実施する際の手順を示すフローチャートである。

[図4] シリコンウェーハの表面浄化原理を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の一実施の形態について、図 1～図 4 を参照して説明する。

[0018] 先ず、図 1 および図 2 を参照して、本発明の洗浄方法を適用する際に使用する洗浄装置の構成を説明する。図 1 は、本発明の一実施の形態に係る方法を実施する際に使用する洗浄装置の概略構成を示すブロック図である。また、図 2 は、図 1 の洗浄装置本体の概略構成図である。

[0019] ウェーハ洗浄装置 10 は、図 1 に示すように、研磨後のウェーハが装填される密閉可能な枚葉式の洗浄装置本体 11 と、オゾンガスを供給する第 1 ガス供給管系 12 と、洗浄装置本体 11 に窒素ガスまたは窒素ガスとフッ化水素ガスおよび／もしくは有機溶剤蒸気との混合ガスを供給するための第 2 ガス供給管系 13 と、オゾン水、有機酸薬液、または純水を供給するための液系供給管系 14 とを備える。

[0020] 第 1 ガス供給管系 12 は、オゾンガス供給部 16、オゾンガス供給部 16 と洗浄装置本体 11 とを連結する配管 17、および、配管 17 に配設された流量調節器 18 を備える。

[0021] また、第 2 ガス供給管系 13 は、窒素ガス供給部 20 とフッ化水素ガス供給部 21 と有機溶剤蒸気供給部 22 とを有する。窒素ガス供給部 20 は、配管 23 を介して洗浄装置本体 11 と接続しており、配管 23 の窒素ガス供給部 20 および洗浄装置本体 11 側のそれぞれの元部には開閉弁 24 および流量調節器 25 が配設されている。配管 23 の開閉弁 24 および流量調節器 25 の間には、それぞれ、一端がフッ化水素ガス供給部 21 および有機溶剤蒸気供給部 22 に接続された配管 26 および配管 27 の他端が接続されている。さらに、配管 26 および配管 27 には、それぞれ開閉弁 28 および開閉弁

２９が設けられている。

[0022] また、液系供給管系１４は、配管３１、有機酸薬液供給部３２、オゾン水供給部３３および純水供給部３４を備える。配管３１は一端が洗浄装置本体１１内のノズルに連通し、他方の端部側は３つに分岐してそれぞれ、有機酸薬液供給部３２、オゾン水供給部３３および純水供給部３４に接続される。さらに、配管３１の３つに分岐した部分には、それぞれ、流量調節器３５、３６および３７が配設されている。

[0023] 洗浄装置本体１１内の洗浄処理チャンバ４０は、図２に示すように、ウェーハ４１を装填するためのステージ４２を有する。ステージ４２は、ウェーハ４１を端面で支持するウェーハ支持部４３と、ステージの下部中央から下方へ延びるシャフト４４を有する。シャフト４４は図示しない回転モータに接続され、該モータの回転駆動によりステージ４２を任意の速度で回転させることができる。また、洗浄処理チャンバ４０には、流量調節器１８を介して配管１７が連通し、第１ガス供給管系１２よりオゾンガスが供給され、流量調節器２５を介して配管２３が連通し、第２ガス供給管系１３より窒素ガス、フッ化水素ガス、有機溶剤蒸気が供給される。さらに、洗浄処理チャンバ４０内のウェーハ４１の上方には配管３１に接続されたノズル４５の先端が設けられ、流量調節器３５、３６または３７を介して液系供給管系１４よりオゾン水、有機酸薬液、または、純水をウェーハ上面に供給する。また、洗浄処理チャンバ４０の下部には、開閉弁４６を介して排ガスを排気する排気管４７と、開閉弁４８を介して廃液を排出する廃液管４９が連通している。

[0024] 次に、図１、図２に加え、図３および図４を参照して、本発明に係るウェーハ表面浄化方法を説明する。図３は、本実施の形態に係るウェーハ表面浄化方法を実施する際の手順を示すフローチャートである。また、図４は、本発明の方法によるシリコンウェーハの表面浄化原理を説明する図であり、図４（ａ）－（ｄ）は、洗浄処理の所定の段階におけるシリコンウェーハの一部の垂直断面図である。

- [0025] 本実施の形態のシリコンウェーハの表面浄化方法は、以下の手順に従って実施する。まず、ウェーハ洗浄装置 10 のチャンバ内のステージ 42 に洗浄対象のシリコンウェーハ 41 を装填する。次に、流量調節器 18 を操作して、配管 17 を介してオゾンガス供給部 16 から酸化作用のあるガスであるオゾンガスを洗浄装置本体 11 内に導入し、これをウェーハ 41 の表面に接触させ、該ウェーハ表面を含む表層に酸化膜（第 1 の酸化膜）を形成する第 1 表層改質処理工程を行う（ステップ S 1）。
- [0026] 図 4（a）に示すように、第 1 表層改質処理後には、微粒子 52 が固着しているシリコンウェーハ 41 の表面を含む表層が、第 1 の酸化膜である酸化膜 53 となっている。気体であるオゾンガス 54 が微粒子 52 の下側に回り込むことによって、微粒子 52 の下側にも酸化膜が形成されている。
- [0027] 酸化作用のあるガスにオゾンガスを用いる場合の濃度は、好ましくは、 $50 \sim 300 \text{ g/m}^3$ である。オゾンガスの濃度が 50 g/m^3 より低いと、ウェーハ表面上に十分な厚さの酸化膜が形成されず、 300 g/m^3 より高いと表面状態の悪化に繋がる恐れがある。また、ウェーハ洗浄装置にオゾンガスを供給する時間は、好ましくは、5 秒以上である。ガス供給時間を 5 秒より短くすると、ウェーハ表面上に十分な厚さの酸化膜が形成できない恐れがある。ここで、次工程のエッチング工程時における微粒子とウェーハとの離間距離を確保する観点から、 $10 \text{ \AA}$ 以上の酸化膜を形成することが望ましい。
- [0028] 次に、開閉弁 24 および流量調節器 25 を操作して、配管 23 を介して窒素ガス供給部 20 から窒素ガスを洗浄処理チャンバ 40 内に導入することにより、排気管 47 を介してオゾンガスを洗浄処理チャンバ 40 内から排出する。その後、フッ化水素ガス供給部 21 から配管 26 および 23 を介してエッチング作用のあるガスである、フッ化水素含有ガスを洗浄処理チャンバ 40 内に導入して、シリコンウェーハ 41 の表面に接触させてエッチングを行いウェーハ上の酸化膜を除去する表層除去工程を行う（ステップ S 2）。これによって、図 4（b）に示すように、微粒子 52 はシリコンウェーハ 41

と離間（リフトオフ）される。

- [0029] エッチング作用のあるガスとしては、無水フッ化水素ガスを用いることが好ましい。フッ化水素ガスは、窒素ガスに混合して供給され、そのガス濃度は、1000～400000 ppmが好ましい。フッ化水素ガスのガス濃度が、1000 ppmよりも低いと、ウェーハ表面の酸化膜が十分にエッチングされ難く、400000 ppmよりも高いと、腐食性が高くなる。この時のppmとは体積比を表したものであり、10000 ppmは1 vol %である。また、ウェーハ洗浄装置にフッ化水素ガスを供給する時間は、好ましくは、10秒以上である。ガス供給時間を10秒より短くすると、ウェーハ表面上の酸化膜を十分にエッチング除去することが困難となる。
- [0030] また、フッ化水素ガスに、メタノール、エタノール、または、イソプロピルアルコールの蒸気などを含有させることにより乾燥効果を高めることができ、フッ化水素含有ガスに、クエン酸ガス、または、シュウ酸ガスを含有させることにより、微粒子52の電位が安定化し、微粒子52の除去効果を高めることができる。これらの有機溶剤のガスは、配管27および23を介して有機溶剤蒸気供給部22から洗浄処理チャンバ40に供給される。
- [0031] さらに、ステップ2で導入されたフッ化水素ガス雰囲気下で、シリコンウェーハ41が装填されたステージ42を回転させながら、有機酸薬液供給部32から配管31およびノズル45を介してシリコンウェーハ41上に有機酸の薬液を供給することによって、ウェーハ表面のリンス工程を行う（ステップS3）。これによって、微粒子の再付着を防止し、金属粒子の除去を行う。
- [0032] 有機酸の薬液としては、シュウ酸、クエン酸、コハク酸、エチレンジアミン四酢酸、酒石酸、サリチル酸、ギ酸、マレイン酸、プロピオン酸、酢酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、安息香酸、アクリル酸、アジピン酸、マロン酸、リンゴ酸、グリコール酸、フタル酸、テレフタル酸あるいはフマル酸を用いることが好ましい。特に、ウェーハ表面の金属粒子の除去効果を向上させる観点から、電位を持ち非イオン性であるジカル

ボン酸を用いることが望ましく、シュウ酸あるいはクエン酸等を用いることが好ましい。

[0033] なお、有機酸の薬液を用いたウェーハ表面のリンス工程は、省略することが可能である。この工程が無い場合でも、次の第2表層改質処理工程によって、シリコンウェーハ41からの微粒子の除去を行うことができる。有機酸リンス工程を加えることによって、有機酸の有するキレート効果により、ウェーハ表面からより効果的に金属微粒子の除去作用を高めることが可能になる。

[0034] 次に、配管23を介して窒素ガス供給部20から窒素ガスを洗浄処理チャンバ40内に導入するとともに、排気管47を介してフッ化水素含有ガスを洗浄処理チャンバ40内から排出する。その後、シリコンウェーハ41が装填されたステージ42を回転させながら、オゾン水供給部33から配管31およびノズル45を介してシリコンウェーハ41上に酸化作用のある薬液であるオゾン水を供給する第2表層改質処理工程を行う（ステップS4）。

[0035] 図4（c）に示すように、ウェーハ41上にオゾン水56を供給することによって、ウェーハ表面を洗浄し、ステップ3の後にシリコンウェーハ41上に残留した微粒子52、または、ステップ3を省略した場合は、ステップS2でシリコンウェーハ41から離間された微粒子52を、シリコンウェーハ41表面上から除去するとともに、図4（d）に示すように、シリコンウェーハ41の表層部に第2の酸化膜である酸化膜57が形成される。

[0036] 酸化作用のある薬液として用いるオゾン水溶液は、オゾン水濃度が、0.5ppmよりも低いと、微粒子が十分に除去され難く、また、純水へのオゾンの溶解限界は約25ppmであるため、オゾン水の濃度が0.5～25ppmであることが望ましい。この時のppmとは重量比を表したものであり、10000ppmは1wt%である。

[0037] さらに、第2表層改質処理工程の後、洗浄処理チャンバ40内のシリコンウェーハ41を回転させつつ、純水供給部34から配管31およびノズル45を介してシリコンウェーハ41上に純水を供給して、ウェーハ表面を洗浄

するリンス工程を行う（ステップS5）。その後、シリコンウェーハ41の回転速度を上げて遠心力により純水を振り切るとともに洗浄チャンバ40内の温度を加熱させるなどして、ウェーハを乾燥させる乾燥工程を行う（ステップS6）。なお、ステップS5のリンス工程は、省略することができる。

[0038] 以上説明したように、本実施の形態によれば、酸化作用のあるオゾンガスによりウェーハ表面を含む表層を酸化膜とし、エッチング作用のあるフッ化水素含有ガスによりその酸化膜をエッチングすることによって、液体では到達が難しかったウェーハ表面の微小凹部や微粒子の裏側への酸化膜形成とその除去が可能になり、ウェーハに付着した微粒子を効果的にウェーハ表面から離間させることができる。さらに、酸化作用のあるオゾン水を用いて、ウェーハ表面から離間された微粒子の除去とウェーハ表面の親水化を同時に行い、ウェーハ表面に保護膜を形成することができる。この技術によって従来の技術では除去が難しかった小さなサイズの微粒子を効率よく除去させることが可能になり、残留微粒子が少なく、より高い表面品質を持ったウェーハを提供することができる。

[0039] すなわち、ガスを用いた酸化膜形成とガスを用いたエッチングとによる微粒子のウェーハからの離間、および、酸化作用のある薬液によるウェーハの洗浄の相乗作用により、より効果的な微粒子の除去を可能にしている。

[0040] また、液体を用いる工程を減らす事により、薬液、純水の使用量を減らし、洗浄工程に係るコストを低減することができる。さらに、表層除去工程と第2表層改質処理工程との間に、有機酸の薬液を用いてウェーハ表面を洗浄することにより、より効果的に金属微粒子を除去することができる。

[0041] なお、本発明は、上記実施の形態にのみ限定されるものではなく、幾多の変更または変形が可能である。たとえば、上記においてウェーハの洗浄は、枚葉式洗浄装置を用いるものとしたがこれに限られず、バッチ式の洗浄装置にも適用することができる。また、酸化作用のあるガスはオゾンガスを用いたがこれに限られず、エッチング作用のあるガスはフッ化水素含有ガスを用いたがこれに限られない。さらに、酸化作用のある薬液としては、オゾン水

を用いたがこれに限られず、過酸化水素水等を用いることもできる。

実施例

[0042] 以下、本発明に係るシリコンウェーハの表面浄化方法を適用したウェーハの洗浄結果と、従来方法に基づくシリコンウェーハの洗浄結果とを比較し、本願発明に係る方法の効果を検証した結果を示す。

[0043] (実施例 1)

実施例 1 では、ステップ S 1, S 2 および S 4 の各工程の処理条件を以下とし、ステップ S 3 については行わずに、各ステップ S 1, S 2, S 4 - S 6 を実行して直径 300 mm のウェーハの表面浄化を行った。

ステップ 1 : 第 1 表層改質処理工程

使用するガス	: オゾンガス
ウェーハの温度	: 25℃
オゾンガスの濃度	: 200 g/m ³
ガス供給時間	: 30 秒

ステップ 2 : 表層除去工程

使用するガス	: フッ化水素ガス
ウェーハの温度	: 25℃
フッ化水素ガスの濃度	: 10000 ppm (1 vol%) (残部 N ₂)
ガス供給時間	: 15 秒

ステップ 4 : 第 2 表層改質処理工程

使用する薬液	: オゾン水
ウェーハの温度	: 25℃
オゾン水の濃度	: 10 ppm (0.001 wt%)
液供給時間	: 30 秒

[0044] (実施例 2)

実施例 1 のステップ 2 の表層除去工程におけるフッ化水素ガスを、無水フッ化水素ガスに置き換えた条件でウェーハの表層浄化を行った。無水フッ化

水素ガスの濃度は、1 v o l %とした。その他の条件は、実施例 1 と同じとした。

[0045] (実施例 3)

実施例 1 のステップ 2 の表層除去工程におけるフッ化水素ガスを、フッ化水素ガスとイソプロピルアルコールの蒸気との混合ガスに置き換えてウェーハの表面浄化を行った。このときの混合ガスの濃度は 1 5 0 0 0 p p mとした。また、その他の条件は、実施例 1 と同じとした。

[0046] (実施例 4)

実施例 1 のステップ 4 における酸化作用のある薬液として、オゾン水に代えて過酸化水素水を用いてウェーハの表面浄化を行った。このときの過酸化水素水の濃度は、3 w t %とした。また、その他の条件は、実施例 1 と同じとした。

[0047] (実施例 5)

実施例 1 のステップ 2 とステップ 4 との間に、ステップ 3 の有機酸リンス工程を加えてウェーハの表面浄化を行った。その他の条件は、実施例 1 と同じとした。使用する有機酸薬液としては、濃度 0. 0 5 w t %のシュウ酸を用いた。

[0048] (比較例 1)

ウェーハ表面に、オゾン水とフッ酸水とを交互に供給して、ウェーハ表面の微粒子の除去を行った。この時、濃度が 1 0 p p m (0. 0 0 1 w t %)のオゾン水と、濃度が 3 w t %のフッ酸水を用いてそれぞれの薬液を 1 0 秒ずつ 3 回交互に供給して処理を行った。

[0049] (比較例 2)

引用文献 1 に準じて、酸化性ガスとウェーハを接触させてウェーハ表面上に酸化膜を形成し、その後、ウェーハを有機溶剤蒸気と水蒸気の混合蒸気に接触させて、ウェーハ上に混合蒸気の液膜を形成した状態で、エッチングガスをウェーハに接触させて酸化膜をエッチングして除去した。この時、最初に濃度が 1 0 0 g / m³のオゾンガスで 1 0 秒間処理してウェーハ表面上に

酸化膜を形成し、次に濃度 50 vol % の水蒸気と濃度 20 vol % のイソプロピルアルコールの蒸気の混合ガスを 10 秒間ウェーハに接触させて表面上に液膜を形成させ、その後濃度が 20 vol % のフッ化水素ガスで 10 秒間処理し酸化膜をエッチングさせて除去した。

[0050] 以上のそれぞれの実施例および比較例において、ウェーハ表面に残留した 50 ナノメートル以上の有機物微粒子、および、銅原子の密度を測定した。測定結果を表 1 に纏めた。

[0051] [表1]

	有機物微粒子数(個)	銅原子数(1×10^{10} 個/cm ²)
実施例1	4	0.15
実施例2	4	0.15
実施例3	4	0.2
実施例4	5	0.2
実施例5	4	0.04
比較例1	10	3.5
比較例2	8	5

[0052] 表1に示すように、実施例 1－5 では、比較例 1、2 に対して優れた微粒子の除去効果が得られた。さらに、有機酸リンス工程を含む実施例 5 では、実施例 1 と比較して優れた金属微粒子の除去効果が得られた。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明によれば、酸化作用のあるガスをウェーハ表面に接触させて、該ウェーハ表面を含む表層を第 1 の酸化膜とし、次いで、エッチング作用のあるガスをウェーハ表面に接触させて、第 1 の酸化膜を除去し、さらに、酸化作用のある薬液を用いてウェーハ表面に残留する微粒子の除去と、第 2 の酸化膜の形成を行うようにしたので、少ない薬品の使用量で、ウェーハ表面に付着した有機物および金属等の微粒子をより残留微粒子が少なくなるように除去することができる。

符号の説明

[0054] 10 ウェーハ洗浄装置

- 1 1 洗浄装置本体
- 1 2 第 1 ガス供給管系
- 1 3 第 2 ガス供給管系
- 1 4 液系供給管系
- 1 6 オゾンガス供給部
- 1 7 配管
- 1 8 流量調節器
- 2 0 窒素ガス供給部
- 2 1 フッ化水素ガス供給部
- 2 2 有機溶剤蒸気供給部
- 2 3 配管
- 2 4 開閉弁
- 2 5 流量調節器
- 2 6, 2 7 配管
- 2 8, 2 9 開閉弁
- 3 1 配管
- 3 2 有機酸薬液供給部
- 3 3 オゾン水供給部
- 3 4 純水供給部
- 3 5, 3 6, 3 7 流量調節器
- 4 0 洗浄処理チャンバ
- 4 1 シリコンウェーハ
- 4 2 ステージ
- 4 3 ウェーハ支持部
- 4 4 シャフト
- 4 5 ノズル
- 4 6 開閉弁
- 4 7 排気ライン

- 4 8 開閉弁
- 4 9 廃液ライン
- 5 2 微粒子
- 5 3 酸化膜
- 5 4 オゾンガス
- 5 5 フッ化水素ガス
- 5 6 オゾン水
- 5 7 酸化膜

請求の範囲

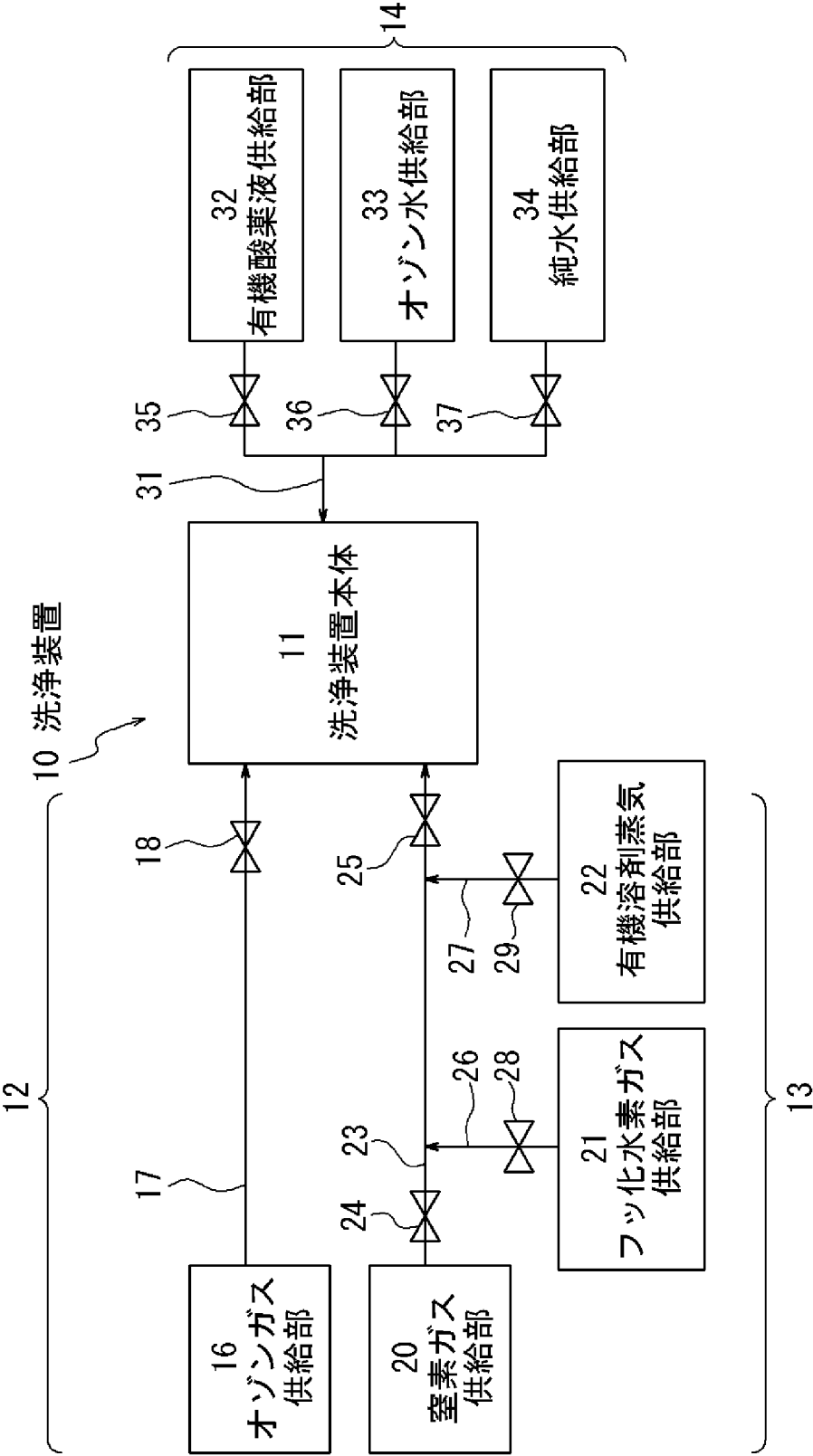
- [請求項1] 酸化作用のあるガスをシリコンウェーハの表面に接触させて、該ウェーハ表面を含む表層を第1の酸化膜とする第1表層改質処理工程と、
、
 エッチング作用のあるガスを前記ウェーハ表面に接触させて、前記第1の酸化膜を除去する表層除去工程と、
 酸化作用のある薬液を、前記第1の酸化膜を除去したウェーハ表面に接触させて該ウェーハ表面に残存する微粒子の除去と第2の酸化膜の形成を行う第2表層改質処理工程と
 を有することを特徴とするシリコンウェーハの表面浄化方法。
- [請求項2] 前記酸化作用のあるガスは、オゾンガスであることを特徴とする請求項1に記載のシリコンウェーハの表面浄化方法。
- [請求項3] 前記エッチング作用のあるガスは、フッ化水素含有ガスであることを特徴とする請求項1または2に記載のシリコンウェーハの表面浄化方法。
- [請求項4] 前記フッ化水素含有ガスは、メタノール、エタノール、または、イソプロピルアルコールの蒸気をさらに含有することを特徴とする請求項3に記載のシリコンウェーハの表面浄化方法。
- [請求項5] 前記フッ化水素含有ガスは、クエン酸ガス、またはシュウ酸ガスをさらに含有することを特徴とする請求項3または請求項4に記載のシリコンウェーハの表面浄化方法。
- [請求項6] 前記酸化作用のある薬液は、オゾン水または過酸化水素水であることを特徴とする請求項1－5のいずれか1項に記載のシリコンウェーハの表面浄化方法。
- [請求項7] 前記第2表層改質処理工程に続いて、純水により前記シリコンウェーハを洗浄する純水リンス工程と、洗浄したシリコンウェーハを乾燥させる乾燥工程をさらに有することを特徴とする請求項1－6のいずれか1項に記載のシリコンウェーハの表面浄化方法。

[請求項8] 前記表層除去工程と前記第2表層改質処理工程との間に、有機酸の薬液を用いて前記ウェーハ表面を洗浄し、金属粒子の除去を行う有機酸リンス工程をさらに有することを特徴とする請求項1-7のいずれか1項に記載のシリコンウェーハの表面浄化方法。

[請求項9] 前記有機酸の薬液は、シュウ酸、クエン酸、コハク酸、エチレンジアミン四酢酸、酒石酸、サリチル酸、ギ酸、マレイン酸、プロピオン酸、酢酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、安息香酸、アクリル酸、アジピン酸、マロン酸、リンゴ酸、グリコール酸、フタル酸、テレフタル酸あるいはフマル酸であることを特徴とする請求項8に記載のシリコンウェーハの表面浄化方法。

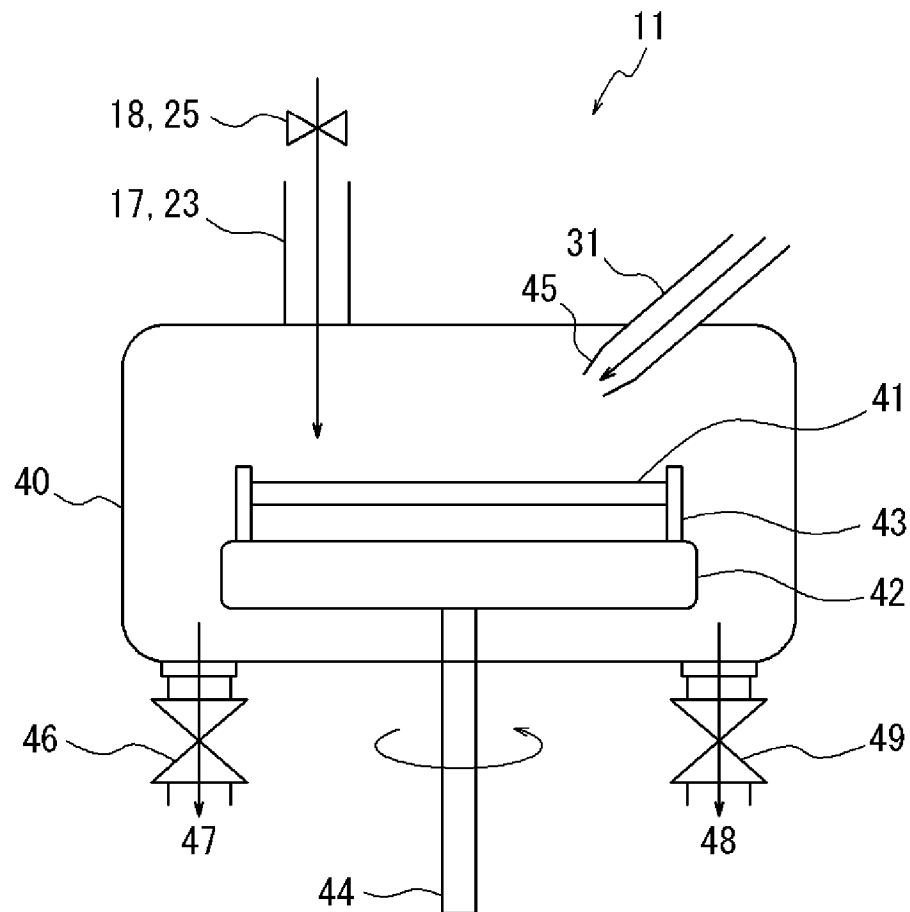
[図1]

FIG. 1

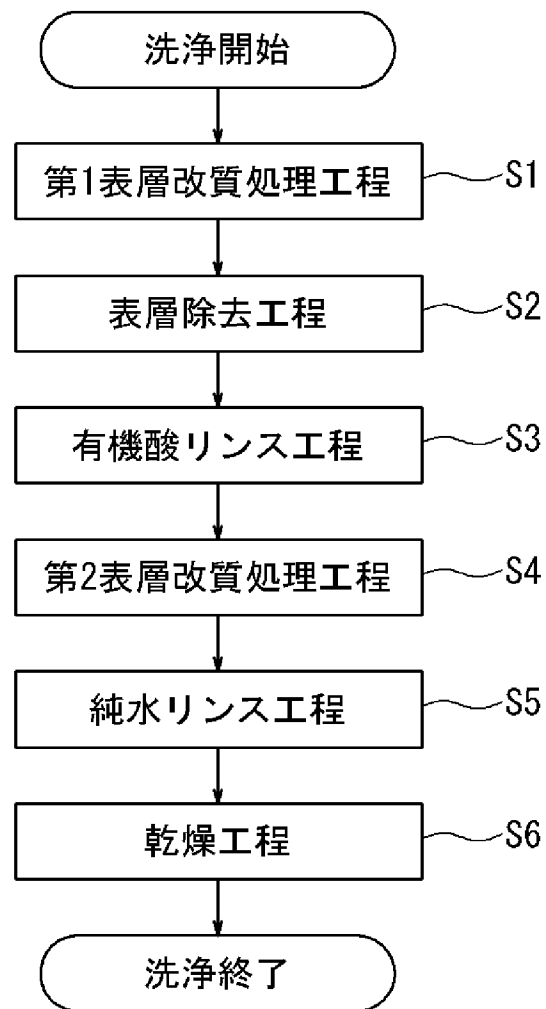


[図2]

FIG. 2

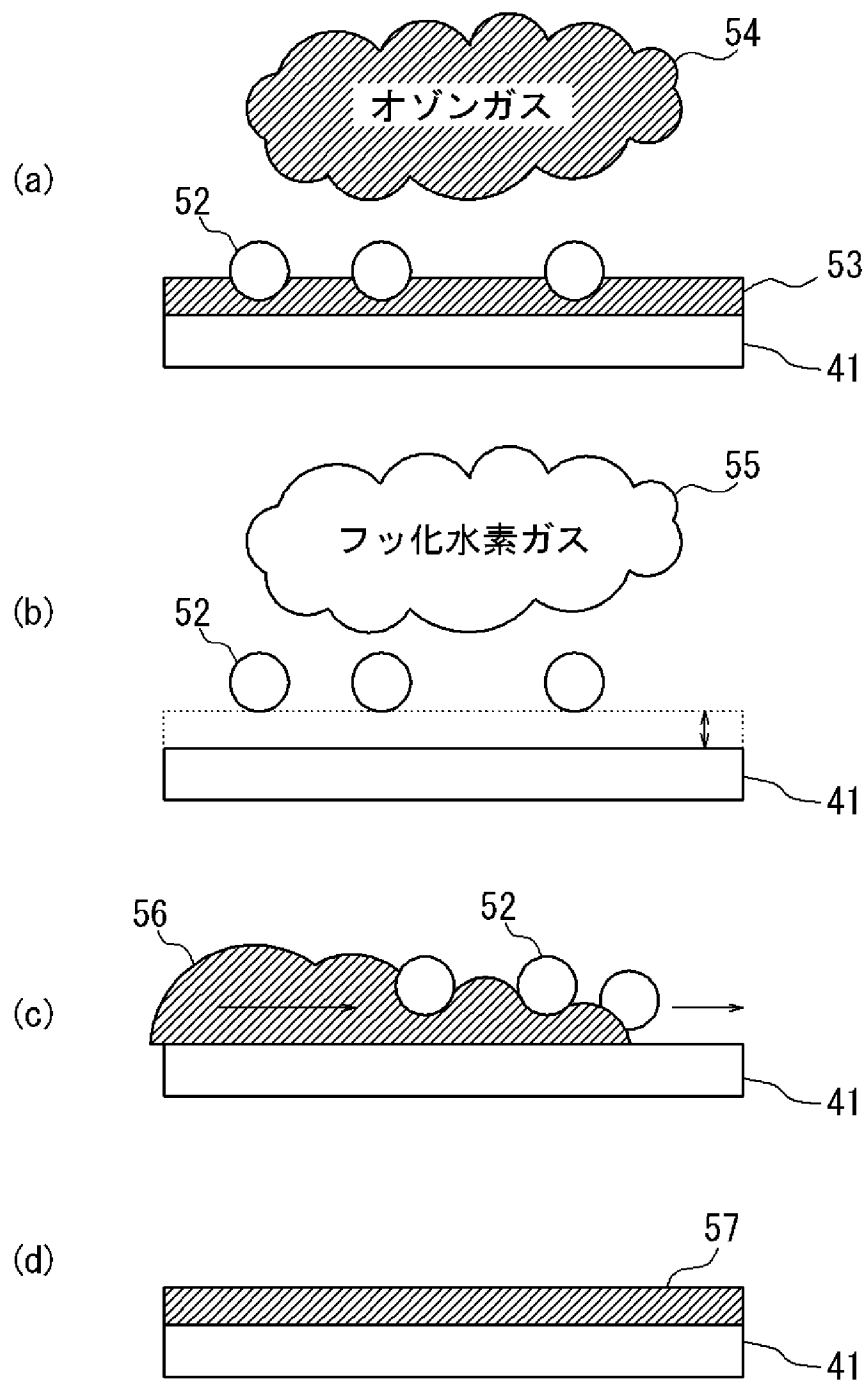


[図3]

FIG. 3

[図4]

FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-073902 A (Sony Corp.), 16 March 2006 (16.03.2006), paragraphs [0031] to [0041] (Family: none)	1-9
Y	JP 2005-191143 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), paragraphs [0012] to [0020] (Family: none)	1-9
Y	JP 2005-191285 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 July 2005 (14.07.2005), paragraphs [0018] to [0025] (Family: none)	5-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 April, 2011 (04.04.11)

Date of mailing of the international search report

19 April, 2011 (19.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000022

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-042441 A (NEC Electronics Corp.), 16 May 2003 (16.05.2003), paragraphs [0061] to [0065] (Family: none)	8-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/304 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-073902 A (ソニー株式会社) 2006.03.16, 段落【0031】 - 【0041】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2005-191143 A (大日本スクリーン製造株式会社) 2005.07.14, 段落【0012】 - 【0020】 (ファミリーなし)	1-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

早房 長隆

3 K

3 5 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 3 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-191285 A (三菱化学株式会社) 2005.07.14, 段落【0018】 - 【0025】 (ファミリーなし)	5-9
Y	JP 2003-042441 A (NECエレクトロニクス株式会社) 2003.05.16, 段落【0061】 - 【0065】 (ファミリーなし)	8-9