

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4046486号
(P4046486)

(45) 発行日 平成20年2月13日 (2008. 2. 13)

(24) 登録日 平成19年11月30日 (2007. 11. 30)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/304 (2006.01)

H O 1 L 21/304 6 4 7 A

H O 1 L 21/304 6 4 3 A

H O 1 L 21/304 6 4 4 A

H O 1 L 21/304 6 4 7 Z

請求項の数 23 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-179081 (P2001-179081)
 (22) 出願日 平成13年6月13日 (2001. 6. 13)
 (65) 公開番号 特開2002-373879 (P2002-373879A)
 (43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)
 審査請求日 平成18年8月2日 (2006. 8. 2)

(73) 特許権者 302062931
 N E Cエレクトロニクス株式会社
 神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地
 (74) 代理人 100090158
 弁理士 藤巻 正憲
 (74) 代理人 100095407
 弁理士 木村 満
 (72) 発明者 青木 秀充
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
 式会社内
 (72) 発明者 富盛 浩昭
 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
 式会社内

審査官 久保 克彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄水及びウエハの洗浄方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

枚葉スピン方式のウエハのリンス工程にて前記ウエハを洗浄する洗浄水において、比抵抗が $1\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、pHが7.5乃至9であり、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド又はコリンを含有し、還元性であることを特徴とする洗浄水。

【請求項 2】

酸化還元電位が -0.7 乃至 -0.2 V であることを特徴とする請求項 1 に記載の洗浄水。

【請求項 3】

水素ガスを 0.2 乃至 5 ppm の濃度で含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の洗浄水。

【請求項 4】

枚葉スピン方式のリンス工程にてウエハを洗浄する方法において、ウエハをこのウエハの表面に垂直な軸を中心として回転させながら、比抵抗が $1\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、pHが7.5乃至9であり、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド又はコリンを含有し、還元性である洗浄水を前記ウエハの表面に噴射して前記表面を洗浄する工程を有することを特徴とするウエハの洗浄方法。

【請求項 5】

前記洗浄水の酸化還元電位が -0.7 乃至 -0.2 V であることを特徴とする請求項 4 に記載のウエハの洗浄方法。

10

20

【請求項 6】

前記洗浄水が水素ガスを 0.2 乃至 5 ppm の濃度で含有することを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載のウエハの洗浄方法。

【請求項 7】

前記ウエハの回転数が 20 乃至 4000 rpm であることを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のウエハの洗浄方法。

【請求項 8】

前記洗浄水の流量が 0.2 乃至 5 リットル／分であることを特徴とする請求項 4 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のウエハの洗浄方法。

【請求項 9】

前記洗浄水により洗浄されたウエハをスピン乾燥する工程を有することを特徴とする請求項 4 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のウエハの洗浄方法。

【請求項 10】

前記ウエハを洗浄する工程は前記ウエハの裏面洗浄工程における表面保護工程であって、前記ウエハの裏面を薬液により洗浄しながらこのウエハの表面に対して行われることを特徴とする請求項 4 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のウエハの洗浄方法。

【請求項 11】

Cu からなる電極及び配線が形成されたウエハの表面を CMP により平坦化した後のウエハの洗浄工程であって、前記ウエハに対して CMP による平坦化処理を行い、前記平坦化処理後の Cu が露出したウエハを薬液を使用したブラシスクラブにより洗浄し、更にウエハを比抵抗が $1\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、pH が 7.5 乃至 9 であり、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド又はコリンを含有し、還元性である洗浄水を用いた処理を行うことを特徴とするウエハの洗浄方法。

【請求項 12】

前記洗浄水を用いた処理をブラシスクラブを用いて行うことを特徴とする請求項 11 に記載の洗浄方法。

【請求項 13】

Cu からなる電極及び配線が形成されたウエハの表面を CMP により平坦化した後のウエハの洗浄工程であって、前記ウエハに対して CMP による平坦化処理を行い、前記平坦化処理後の Cu が露出したウエハを薬液を使用したブラシスクラブにより洗浄する工程と、比抵抗が $1\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、pH が 7.5 乃至 9 であり、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド又はコリンを含有し、還元性である洗浄水を用いたブラシスクラブを行う工程と、薬液スピンリンスを行う工程と、薬液スピンリンスの後、前記洗浄水を用いてスピンリンスを行った後、スピン乾燥することを特徴とするウエハの洗浄方法。

【請求項 14】

表面に有機膜が形成されたウエハをドライエッチングし、ドライエッチング後の Cu からなる電極及び配線が形成され、Cu が露出したウエハを有機系薬液を使用して有機膜を剥離し有機膜を剥離した後、比抵抗が $1\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下、pH が 7.5 乃至 9 であり、水酸化アンモニウム、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド又はコリンを含有し、還元性である洗浄水を用いた処理を行うことを特徴とするウエハの洗浄方法。

【請求項 15】

前記洗浄水を用いた処理をスピンリンスで行うことを特徴とする請求項 11 又は 14 に記載の洗浄方法。

【請求項 16】

前記洗浄水により洗浄されたウエハをスピン乾燥する工程を有することを特徴とする請求項 11、12、14、15 のいずれか 1 項に記載のウエハの洗浄方法。

【請求項 17】

酸化還元電位が -0.7 乃至 -0.2 V であることを特徴とする請求項 11 乃至 16 のいずれか 1 項に記載のウエハの洗浄方法。

10

20

30

40

50

【請求項 18】

水素ガスを 0.2 乃至 5 ppm の濃度で含有することを特徴とする請求項 11 乃至 17 のいずれか 1 項に記載のウエハの洗浄方法。

【請求項 19】

前記ウエハの回転数が 20 乃至 4000 rpm であることを特徴とする請求項 11 乃至 18 のいずれか 1 項に記載のウエハの洗浄方法。

【請求項 20】

前記洗浄水の流量が 0.2 乃至 5 リットル／分であることを特徴とする請求項 11 乃至 19 のいずれか 1 項に記載のウエハの洗浄方法。

【請求項 21】

前記ウエハを洗浄する工程は、前記ウエハの表面にマルチオキサイドのゲート酸化膜を形成する際の洗浄工程であって、前記ウエハの表面に第 1 の酸化膜を形成し、この第 1 の酸化膜上にレジストを形成し、このレジストをマスクとして前記第 1 の酸化膜をウェットエッチングすることにより前記第 1 の酸化膜を選択的に除去し、前記ウエハに対して第 1 のリンス洗浄を行い、前記レジストを除去し、前記ウエハに対して第 2 のリンス洗浄を行い、前記ウエハを酸性又はアルカリ性の薬液により洗浄し、前記ウエハに対して第 3 のリンス洗浄を行って前記薬液を除去し、第 2 の酸化膜を形成するマルチオキサイドのゲート酸化膜の形成工程における前記第 1 乃至第 3 のリンス洗浄のうち少なくとも 1 のリンス洗浄であることを特徴とする請求項 4 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のウエハの洗浄方法。

【請求項 22】

前記ウエハを洗浄する工程は前記ウエハの表面にゲート電極を形成した後の洗浄工程であって、前記ウエハ上にレジストを形成しこのレジストをマスクとしてゲート電極層をドライエッチングを行うことによりゲート電極を形成し、前記レジストを前記ウエハから剥離し、前記ウエハを酸性又はアルカリ性の薬液により洗浄した後に行われることを特徴とする請求項 4 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のウエハの洗浄方法。

【請求項 23】

前記ウエハを洗浄する工程は前記ウエハ上に形成されたレジストを現像した後の洗浄工程であって、前記ウエハ上にレジストを形成し、形成された前記レジストを露光し、前記露光されたレジストを現像した後に行われることを特徴とする請求項 4 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のウエハの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、半導体装置が形成されるウエハを洗浄するための洗浄水及びこの洗浄水を使用するウエハの洗浄方法に関し、特に、ウエハの最終リンスに使用する洗浄水及びウエハの洗浄方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

半導体装置の製造においては、各工程においてウエハに付着したパーティクル及び微量不純物を除去するために、各工程間にウエハの洗浄工程が設けられている。近時、半導体装置の微細化に伴い、問題となるパーティクルのサイズ及び濃度が小さくなっているため、洗浄技術の重要性は益々高まっている。なお、問題となるパーティクルのサイズは、近年、0.1 μm 以上であり、このようなサイズのパーティクル（ちり）に対して管理が行われるようになってきている。ウエハ上にパーティクルが多量に存在すると、パターン欠陥等の欠陥を引き起こし、素子の歩留を低下させる。

【0003】

図 12 は従来の枚葉スピン方式によるウエハの洗浄方法を示す斜視図である。図 12 に示すように、ウエハ 1 を回転させながらウエハ 1 の表面の中央部に、ノズル 2 により純水（図示せず）を噴射する。ウエハ 1 の表面の中央部に落下した純水は、ウエハ 1 の回転に伴う遠心力によりウエハ 1 の外縁方向に移動し、この移動に伴ってウエハ 1 の表面を洗浄す

10

20

30

40

50

る。なお、純水はD I W (deionized water:脱イオン水) 又は超純水とも呼ばれる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の従来の技術には以下に示すような問題点がある。純水を使用してウエハを洗浄する場合、洗浄後のウエハの中央部において、薄いゲート酸化膜が破壊されることがある。また、ウエハに形成された大面積のCuが露出している配線部から引き出した細いCu配線は、露出部の面積が大きくなるほど溶出しやすいという問題がある。更に、パーティクルが中央部に集まりやすいという問題点もある。更にまた、ウエハの周辺部においてCuが酸化又は溶出しやすくなるという問題点がある。従来、これらの問題点の原因は不明であった。

10

【0005】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、ウエハ中央部におけるゲート酸化膜の破壊、パーティクルの集中並びにウエハ上に形成された金属膜の酸化及び溶出を防止することができる洗浄水及びウエハの洗浄方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る洗浄水は、枚葉スピン方式のウエハのリンス工程にて前記ウエハを洗浄する洗浄水において、比抵抗が $1\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、pHが7.5乃至9であり、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド又はコリンを含有し、還元性であることを特徴とする。

20

【0007】

本発明においては、洗浄水の比抵抗を $1\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下とすることにより、枚葉スピン方式の洗浄工程において洗浄水とウエハとの摩擦により静電気が発生することを防止できる。これにより、この静電気に起因するウエハ中央部におけるゲート酸化膜の破壊及びウエハ中央部へのパーティクルの集中を防止することができる。また、洗浄水をpHが7.5乃至9の弱アルカリ性とし、且つ還元性とすることにより、Cuの酸化及び溶出を抑制することができる。更に、前記洗浄水は水酸化アンモニウム(NH_4OH)、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド又はコリンを含有することにより、洗浄水をアルカリ性にできると共に、ウエハを洗浄後、乾燥させたときに、ウエハ上に残留物が残ることを抑制できる。このため、この洗浄水を純水の代替として最終リンスに使用することができる。特に、揮発性が極めて高く、最も残留しにくい水酸化アンモニウムが前記洗浄水に含有されていることが好ましい。

30

【0008】

更に、前記洗浄水の酸化還元電位は -0.7 乃至 -0.2 V であり、濃度が 0.2 乃至 5 ppm の水素ガスを含有することが好ましい。これにより、Cuの溶出をより少なくすることができる。より好ましくは、前記洗浄水の酸化還元電位は -0.6 乃至 -0.45 V であり、水素ガスの濃度は 1 乃至 2.5 ppm である。

【0009】

本発明に係るウエハの洗浄方法は、枚葉スピン方式のリンス工程にてウエハを洗浄する方法において、ウエハをこのウエハの表面に垂直な軸を中心として回転させながら、比抵抗が $1\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、pHが7.5乃至9であり、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド又はコリンを含有し、還元性である洗浄水を前記ウエハの表面に噴射して前記表面を洗浄する工程を有することを特徴とする。なお、前記ウエハの表面とは、半導体装置等が形成されている面及びその反対面の双方を含むものとする。

40

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明者等は前述の課題を解決するために鋭意実験研究を行った結果、純水によりウエハを洗浄する際に、ウエハ中央部においてゲート酸化膜の破壊、金属膜の溶出及びパーティクルの集中が発生する理由について、以下に示す知見を得た。純水は比抵抗が $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ と極めて高く、高抵抗物質である。このため、図12に示すように、純水(図示せず

50

）によりウエハ1の表面を洗浄する場合、純水とウエハ1との間で摩擦が発生することにより、純水とウエハ1との間に静電気が発生し、純水は正に帯電し、ウエハ1は負に帯電する（チャージアップ）。特に、ウエハ1の中央部においては、ウエハ1の周辺部と比較して純水に加わる遠心力が弱いため、純水との衝突による摩擦で発生したチャージは、ウエハ1の中央部に局所的に蓄積されることになる。従って、ウエハ1の中央部は周辺部よりも大きく負に帯電し、ウエハ1の中央部と周辺部との間で大きな電位差が発生する。

【0011】

この結果、ウエハ1の中央部において、薄いゲート酸化膜が帯電した負電荷により絶縁破壊されることがある。近時、ゲート酸化膜の厚さは1.5乃至2.0nm程度と極めて薄いため、微量の静電気により容易に破壊される。また、ウエハ1の中央部と周辺部との間に電位差が発生することにより、大面積のCuが露出している配線部から引き出した細いCu配線の露出部においてCu等の金属膜が溶出しやすくなる。更に、この電位差により、パーティクルが中央部に集まりやすくなる。

【0012】

チャージアップを低減するためには、洗浄水の比抵抗を低下させればよく、このため、純水の代わりにCO₂を溶解させて比抵抗を低減させた水溶液（以下、CO₂水という）を使用してウエハを洗浄する方法も考えられる。CO₂水を使用すると、CO₂水は純水と比較して比抵抗が小さいため、ウエハとCO₂水との間に発生する静電気が少ない。このため、前述のゲート酸化膜の破壊及びパーティクルの集中といった問題点がある程度回避できる。

【0013】

しかしながら、CO₂水はpHが4.0乃至5.5程度の弱酸性であるため、CuがCO₂水に接触するとイオン化する。このため、CO₂水がウエハに接触すると、ウエハ上に形成された配線及び電極等を構成するCuが溶出してしまう。

【0014】

そこで、本発明においては、洗浄水の比抵抗を1MΩ・cm以下とし、pHを7.5乃至9とし、且つ洗浄水を還元性とする。洗浄水の比抵抗を1MΩ・cm以下とすることにより、洗浄水とウエハの間で静電気が発生することを防止する。また、洗浄水のpHを7.5乃至9とし、洗浄水を還元性とすることにより、Cuの溶出を防止することができる。

【0015】

以下、本発明の実施例について添付の図面を参照して具体的に説明する。先ず、本発明の第1の実施例について説明する。図1は本実施例に係るウエハの洗浄方法を示す斜視図である。図1に示すように、本実施例においては、ウエハ1を回転させながらウエハ1の表面の中央部に、ノズル2により還元性の洗浄水（以下、還元水という）を噴射する。ウエハ1の回転数は200乃至1500rpmとし、ノズル2から噴出される還元水（図示せず）の流量は0.5乃至1.5リットル/分とする。なお、ノズル2はウエハ1の表面に垂直な方向に沿って延びていてもよく、前記垂直な方向に対して傾いていてもよい。また、ノズル2は還元水がウエハ1の中央部に落下するような位置に配置される。

【0016】

還元水は、水に1乃至2.5ppmの水素ガスが溶解し、少量の水酸化アンモニウム（NH₄OH）が添加された水溶液である。還元水のpHは7.5乃至8.0とし、ORP（酸化還元電位）は-0.6乃至-0.45Vとし、比抵抗は1MΩ・cm以下とする。還元水は、例えば、水を電気分解して陰極側からカソード水を採取し、このカソード水に水酸化アンモニウムを添加することによって得ることができる。この他、純水に水酸化アンモニウムを添加した水溶液を電気分解して陰極側から取り出すこともできる。又は、前記陰極側から発生する水素のみを採取して、この水素を他のモジュールにおいて水に溶解させて水素水を作製し、この水素水に水酸化アンモニウムを添加して得ることもできる。

【0017】

ノズル2より噴出され、ウエハ1表面の中央部に落下した還元水は、ウエハ1の回転に伴う遠心力によりウエハ1の外縁方向に移動し、この移動に伴ってウエハ1の表面を洗浄す

10

20

30

40

50

る。

【0018】

その後、還元水の供給を停止し、ウエハ1の表面をスピン乾燥する。スピン乾燥は、 N_2 ガス又は CO_2 ガスを使用して行う。ウエハ1のスピン乾燥は、ウエハ1を洗浄したチャンバをそのまま使用し、ウエハ1を回転させつつ還元水の供給を停止して、ウエハ1の回転に伴う遠心力によりウエハ1の表面から還元水を除去し乾燥させてもよく、また、ウエハ1を乾燥専用のチャンバに移し替えて行ってもよい。前者の方法によれば、ウエハ1を他のチャンバに移し替える工程を省略でき、効率的にウエハ1を乾燥させることができる。また、後者の方法によれば、洗浄に使用した薬液が存在しない雰囲気中において乾燥を行うことができ、乾燥中に前記薬液がウエハに再付着することを確実に防止できる。

10

【0019】

本実施例に係るウエハの洗浄方法によれば、還元水の比抵抗が $1\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるため、還元水とウエハ1との間の摩擦により静電気が発生することを防止できる。これにより、ウエハ1の中央部に形成されたゲート酸化膜の絶縁破壊及びウエハ1の中央部へのパーティクルの集中を防止することができる。

【0020】

また、還元水のpHが7.5乃至8.0であり還元水が還元性であることから、ウエハ1の表面に形成された配線及び電極等を構成するCuの酸化及び溶出を抑制することができる。

【0021】

以下、還元水の状態とCuの溶出との関係について詳細に説明する。図2は横軸に水溶液のpHをとり、縦軸に酸化還元電位をとって水溶液中におけるCuの状態を示すCu-水溶液系のpH-電位図である。図2に示すように、溶液のpHが7以下、即ち酸性であり、酸化還元電位が0V以上、即ち酸化雰囲気であるとき、水溶液中のCuはイオン化されやすくなる。純水はpHが約7、酸化還元電位が約0.2Vであるため、純水中のCuは Cu^{2+} 領域にあり、弱くイオン化される傾向にある。また、 CO_2 水はpHが4乃至6、酸化還元電位が0.25乃至0.4V程度であるため、 CO_2 水中のCuは Cu^{2+} 領域にあり純水中よりも強くイオン化され溶出する。これに対して、本実施例で使用する還元水は、pHが7.5乃至8.0、酸化還元電位が-0.6乃至-0.45Vであるため、還元水中のCuはCu領域にありイオン化しない。即ち、Cuは単体として存在し、還元水中に溶出しない。

20

30

【0022】

更に、本実施例においては還元水に水酸化アンモニウムを添加してpHを調製している。水酸化アンモニウムは揮発性が高いため、次工程のプロセスに影響を及ぼすような残留は生じない。このため、本実施例の還元水は純水の代替として最終リンス工程に使用することができる。

【0023】

更にまた、従来、純水を使用してウエハを洗浄する場合においても、ウエハの周辺部においてCuが溶出しやすくなるという問題点があった。本願発明者等は実験研究の結果、噴出された純水がウエハの中央部から外縁まで移動する間に雰囲気中の酸素及び二酸化炭素を溶解して CO_2 水に変化してしまい、ウエハの周辺部においてCuが溶出しやすくなることを突き止めた。純水がウエハの中央部から外縁まで移動する時間は0.1乃至1秒間程度であるが、Cuからなる電極及び配線の厚さが極めて薄いため、この純水の CO_2 水化によるCuの溶出は実用上問題になる。しかしながら、本実施例においては、還元水が還元性であるため、還元水がウエハの中央部から外縁に向けて移動する間に雰囲気中の酸素及び二酸化炭素を溶解した場合においても、還元水が酸化性に容易に変化することがない。このため、洗浄水として純水を使用した場合に認められるように、洗浄水が雰囲気中の酸素及び二酸化炭素を溶解することにより酸化性になり、Cuが洗浄水中に溶出すること及びCuが酸化されることを抑制できる。

40

【0024】

50

なお、本実施例においては、還元水を弱アルカリ性とするために水酸化アンモニウムを添加する例を示したが、還元水を弱アルカリ性にして且つ乾燥後に残留しない成分であれば、水酸化アンモニウムの代わりに他の成分を添加してもよい。例えば、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド又はコリンを添加してもよい。

【0025】

以下、本発明の各構成要件における数値限定理由について説明する。

【0026】

洗浄水の比抵抗：1 MΩ・cm以下

洗浄水の比抵抗が1 MΩ・cmを超えると、洗浄水の導電性が低下する。この結果、ウエハと洗浄水との間の摩擦により、洗浄水が正にチャージアップし、ウエハが負にチャージアップする。また、特にウエハの中央部は洗浄水が長時間滞留するために周辺部よりも大きくチャージアップし、ウエハの中央部と周辺部との間に電位差が発生する。これにより、前述の如く、ゲート酸化膜の絶縁破壊、パーティクルの集中及び金属膜の溶出が発生する。従って、洗浄水の比抵抗は1 MΩ・cm以下とする。

10

【0027】

洗浄水のpH：7.5乃至9

洗浄水のpHが7.5未満であると、洗浄水の導電性が低下する。一方、洗浄水のpHが9を超えると、洗浄水中に含まれる水酸化アンモニウムが多くなり過ぎ、洗浄後のウエハ上に残留物が残るようになる。また、pHが9のとき、Cuの溶出量が最小になり、pHが9を超えるとCuが溶出しやすくなる。従って、洗浄水のpHは7.5乃至9とする。好ましくは7.5乃至8である。

20

【0028】

洗浄水の酸化還元電位：-0.7乃至-0.2 V

洗浄水の酸化還元電位が-0.2 Vより高いと、洗浄水中のCuがイオン化しやすくなる。一方、水への水素ガスの溶解量の限界から、酸化還元電位を-0.7 V未満とすることは困難である。従って、洗浄水の酸化還元電位は-0.7乃至-0.2 Vであることが好ましい。より好ましくは、-0.6乃至-0.45 Vである。

【0029】

洗浄水中の水素ガスの濃度：0.2乃至5 ppm

洗浄水中の水素ガスの濃度が0.2 ppm未満では、洗浄水の還元性が弱く、Cuのイオン化を抑制する効果が不十分となる。一方、水素ガスを加圧して水に溶解させる場合においても、水素ガスを水に5 ppmを超えて溶解させることは困難である。従って、洗浄水中の水素ガスの濃度は0.2乃至5 ppmであることが好ましい。また、洗浄水中の水素ガスの濃度が1 ppm以上であれば、洗浄水を十分に還元性にすることができる。更に、水素ガスを加圧せずに水中に溶解させる場合は、水中の水素ガスの濃度は2.5 ppmが上限である。従って、洗浄水中の水素ガスの濃度は1乃至2.5 ppmとすることがより好ましい。

30

【0030】

ウエハの回転数：20乃至4000 rpm

ウエハの回転数が20 rpm未満ではウエハ上の洗浄水の流速が低下して洗浄効率が低下する。一方、ウエハの回転数が4000 rpmを超えると、洗浄水がウエハ上に留まる時間が短くなるため、やはり洗浄効率が低下する。従って、ウエハの回転数は20乃至4000 rpmであることが好ましい。より好ましくは、200乃至1500 rpmである。

40

【0031】

洗浄水の流量：0.2乃至5リットル／分

洗浄水の流量が0.2リットル／分未満であると、洗浄効率が低下する。一方、洗浄水の流量が5リットル／分を超えると、洗浄水の流量に対して洗浄効率が飽和する。従って、洗浄水の流量は0.2乃至5リットル／分であることが好ましい。より好ましくは、0.5乃至1.5リットルである。

【0032】

50

次に、本発明の第2の実施例について説明する。図3は本実施例の工程を示すフローチャート図である。図3に示すように、本実施例は本発明に係るウエハの洗浄方法をCMP（Chemical Mechanical Polishing：化学的機械研磨）後の洗浄工程に適用した例である。先ず、図3のステップS11に示すように、ウエハの表面をCMPにより平坦化した後、ステップS12に示すように、このウエハの表面に対して、薬液を使用するブラシスクラブを行う。次に、ステップS13に示すように、純水によりブラシスクラブを行う。なお、このとき、還元水によってブラシスクラブを行ってもよい。次に、ステップS14に示すように、ウエハを回転させながら薬液をウエハ表面の中央部に噴射して薬液スピンリンスを行う。次に、ステップS15に示すように、還元水を使用してスピンリンスを行い、ステップS14において使用した薬液を除去する。その後、ステップS16に示すように、このウエハをスピン乾燥する。還元水の組成並びにステップS15及びS16に示す工程は、前述の第1の実施例におけるウエハの洗浄工程と同一である。このような方法により、CMP後の洗浄工程において、静電気に起因するゲート酸化膜の破壊、パーティクルの集中及びCuの溶出を抑制することができる。

10

【0033】

次に、本発明の第3の実施例について説明する。図4は本実施例の工程を示すフローチャート図である。図4に示すように、本実施例は本発明に係るウエハの洗浄方法をウエハの裏面洗浄に適用した例である。先ず、ステップS21に示すように、ウエハをスピンさせながら、ウエハの裏面に薬液を噴射して洗浄する。通常、このウエハ裏面の洗浄は、金属汚染及び粒子汚染の除去等を目的として行う。このとき、同時にウエハの表面に還元水を噴射してウエハ表面を保護する。このウエハの保護は、前記薬液の跳ね返りにより前記薬液がウエハ表面に付着することを防止すると共に、ウエハ表面の雰囲気を保護するために行う。次に、ステップS22に示すように、ウエハの表面及び裏面に還元水を噴射してスピンリンスを行い、裏面から前記薬液を除去する。その後、ステップS23に示すように、ウエハをスピン乾燥する。ステップS21における表面の保護方法、ステップS22における表面及び裏面のリンス方法、並びにステップS23におけるスピン乾燥方法は、前述の第1の実施例に示すウエハの洗浄方法と同一である。本実施例によれば、ウエハの裏面を洗浄する際に、ウエハの表面がこの薬液により汚染されることを防止すると共に、裏面洗浄後のリンス工程において、静電気に起因するゲート酸化膜の破壊、パーティクルの集中及びCuの溶出を抑制することができる。

20

30

【0034】

次に、本発明の第4の実施例について説明する。図5は本実施例の工程を示すフローチャート図である。図5に示すように、本実施例は本発明に係るウエハの洗浄方法をウエハの表面から有機膜を剥離する有機剥離工程後の洗浄工程に適用した例である。なお、有機膜とは例えば、レジスト及び反射防止膜等である。先ず、図5のステップS31に示すように、レジスト等の有機膜が形成されたウエハ表面に対してドライエッチングを行った後、ステップS32に示すように、有機系薬液を使用してウエハ表面の有機膜を剥離する。このとき、薬液がアミン系有機剥離液である場合は、バッチスプレー式の剥離装置を使用することが多い。また、薬液がフッ素系有機剥離液の場合は、枚葉スピン式の剥離装置を使用することが多い。なお、現状では後者の方が多く使用されている。次に、ステップS33に示すように、ウエハを回転させながらその表面に還元水を噴射してスピンリンスを行い、前記有機系薬液を除去する。次に、ステップS34に示すように、ウエハをスピン乾燥する。ステップS33に示す洗浄方法及びステップS34に示すスピン乾燥方法は、前述の第1の実施例と同様である。本実施例によれば、ウエハの表面を薬液剥離した後のリンス工程において、ゲート酸化膜の破壊、パーティクルの集中及びCuの溶出を防止することができる。

40

【0035】

次に、本発明の第5の実施例について説明する。図6は本実施例の工程を示すフローチャート図である。図6に示すように、本実施例は本発明に係るウエハの洗浄方法を、ウエハ表面にマルチオキシサイドのゲート酸化膜を形成する際のウエットプロセスにおける洗浄工

50

程に適用した例である。先ず、ステップS 4 1に示すように、ウエハの表面に第1の酸化膜を例えば3.0 nmの厚さに形成する。次に、ステップS 4 2に示すように、この第1の酸化膜上にレジストを形成し、このレジストをマスクとしてHF系溶液により前記第1の酸化膜をエッチングして前記第1の酸化膜を選択的に除去する。次に、ステップS 4 3に示すように、前記ウエハを還元水を使用してリンスし、HF系溶液を除去する。このリンス工程はスピン乾燥工程を含み、前述の第1の実施例に示すスピン洗浄工程及びスピン乾燥工程と同一の方法により行う。

【0036】

その後、ステップS 4 4に示すように、硫酸過酸化水素水の混合液を使用して前記レジストを除去する。次に、ステップS 4 5に示すように、前記ウエハを還元水によりリンスし、硫酸過酸化水素水の混合液を除去する。このリンス工程はスピン乾燥工程を含み、前述の第1の実施例に示すスピン洗浄工程及びスピン乾燥工程と同一の方法により行う。次に、ステップS 4 6に示すように、前記ウエハを酸性又はアルカリ性の薬液により洗浄する。次に、ステップS 4 7に示すように、前記ウエハを還元水によりリンスし、前記薬液を除去する。このリンス工程はスピン乾燥工程を含み、前述の第1の実施例に示すスピン洗浄工程及びスピン乾燥工程と同一の方法により行う。その後、ステップS 4 8に示すように、第2の酸化膜を例えば2.0 nmの厚さに形成する。これにより、ウエハ上にマルチオキシサイドのゲート酸化膜の形成することができる。本実施例によれば、ウエハ表面にマルチオキシサイドのゲート酸化膜を形成する際の洗浄工程において、静電気に起因するパーティクルの集中を抑制することができる。

【0037】

次に、本発明の第6の実施例について説明する。図7は本実施例の工程を示すフローチャート図である。図7に示すように、本実施例は本発明に係るウエハの洗浄方法をウエハのゲート電極形成後の洗浄工程に適用した例である。先ず、ステップS 5 1に示すように、ウエハ上に所定のパターンを有するレジストを形成し、このレジストをマスクとしてゲート電極層をドライエッチングする。次に、ステップS 5 2に示すように、前記レジストを剥離する。次に、ステップS 5 3に示すように、枚葉式の洗浄装置を使用して酸性又はアルカリ性の薬液によりウエハ表面を薬液洗浄する。次に、ステップS 5 4に示すように、ウエハの表面に還元水を噴射してスピンリンスを行い、前記薬液を除去する。次に、ステップS 5 5に示すように、ウエハをスピン乾燥する。ステップS 5 4におけるウエハのスピンリンス方法及びステップS 5 5に示すスピン乾燥方法は、前述の第1の実施例と同様に行う。本実施例によれば、ゲート電極形成後の洗浄工程において、静電気に起因するパーティクルの集中及びCuの溶出を抑制することができる。

【0038】

次に、本発明の第7の実施例について説明する。図8は本実施例の工程を示すフローチャート図である。図8に示すように、本実施例は本発明に係るウエハの洗浄方法をレジスト現像後の洗浄工程に適用した例である。先ず、ステップS 6 1に示すように、ウエハ上に所定のパターンを有するレジストを形成し、このレジスト露光する。次に、ステップS 6 2に示すように、所定の現像液により前記レジストを現像して所定のパターンを形成する。次に、ステップS 6 3に示すように、ウエハの表面に還元水を噴射してスピンリンスを行い、前記現像液を除去する。次に、ステップS 6 4に示すように、ウエハをスピン乾燥する。ステップS 6 3におけるウエハのスピンリンス方法及びステップS 6 4に示すスピン乾燥方法は、前述の第1の実施例に示す方法と同一である。本実施例によれば、レジスト現像後の洗浄工程において、パーティクルの集中及びCuの溶出を抑制することができる。

【0039】

【実施例】

以下、本発明の実施例方法によりウエハを洗浄し、その効果について、その特許請求の範囲から外れる比較例と比較して具体的に説明する。先ず、直径が200 mmであり、表面にCuからなる配線及び膜厚が約100 nmである熱酸化膜が形成されたウエハを3枚用

10

20

30

40

50

意した。次に、このウエハをスピン洗浄した。このとき、1枚のウエハは純水によりスピン洗浄を行い、他の1枚のウエハは CO_2 水によりスピン洗浄を行い、更に他のウエハは前述の第1の実施例に示す還元水によりスピン洗浄した。その後、これらのウエハをスピン乾燥させた。これらの3枚のウエハのスピン洗浄工程及びスピン乾燥工程において、洗浄水の種類以外の条件は前述の第1の実施例に示す条件と同一とした。

【0040】

次に、スピン乾燥後のウエハの表面電位を測定した。図9は、横軸に洗浄水の種類をとり縦軸に表面電位の最大値をとって、各ウエハの表面電位を示すグラフ図である。なお、表面電位は酸化膜の膜厚により異なり、図9に示す表面電位は、ウエハ表面に膜厚が約100nmである熱酸化膜が形成されている場合の値である。また、ウエハに帯電する電荷は負であるが、図9においては正の値として示している。図9に示すように、純水により洗浄したウエハの表面電位は約30Vと最も高かった。 CO_2 水により洗浄したウエハの表面電位は約5Vと純水を使用する場合と比較して低かった。また、還元水により洗浄したウエハの表面電位は、 CO_2 水により洗浄したウエハよりも更に低かった。

10

【0041】

図10(a)及び(b)は、横軸、即ちX軸及びY軸にウエハ表面の位置をとり、縦軸、即ちZ軸に表面電位をとって洗浄後のウエハにおける表面電位分布の測定結果を示すグラフ図であり、(a)は純水により洗浄したウエハの表面電位分布、(b)は還元水により洗浄したウエハの表面電位分布を示す。図10(a)に示すように、純水によりスピン洗浄した場合は、ウエハ中央部に電位が低い領域が発生した。これに対して、図10(b)に示すように、還元水によりスピン洗浄した場合は、ウエハの表面電位が面内で均一となった。

20

【0042】

また、スピン洗浄中におけるCuの溶出量を測定した。図11は横軸に洗浄水の種類をとり縦軸にCu配線の膜厚の減少量をとって、スピン洗浄中におけるCuの溶出量を示すグラフ図である。図11に示すように、還元水を使用した場合のスピン洗浄中におけるCuの溶出量は、 CO_2 水を使用した場合の約1/20、純水を使用した場合の約1/2であった。

【0043】

【発明の効果】

30

以上詳述したように、本発明によれば、ウエハのスピン洗浄工程において、ウエハ上に電荷が蓄積することを抑制でき、ウエハ中央部におけるゲート酸化膜の破壊及びパーティクルの集中を防止することができる。また、ウエハ上に形成された配線及び電極等を構成する金属膜の溶出を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例に係るウエハの洗浄方法を示す斜視図である。

【図2】横軸に水溶液のpHをとり、縦軸に酸化還元電位をとって水溶液中におけるCuの状態を示すCu-水溶液系のpH-電位図である。

【図3】本発明の第2の実施例における工程を示すフローチャート図である。

【図4】本発明の第3の実施例における工程を示すフローチャート図である。

40

【図5】本発明の第4の実施例における工程を示すフローチャート図である。

【図6】本発明の第5の実施例における工程を示すフローチャート図である。

【図7】本発明の第6の実施例における工程を示すフローチャート図である。

【図8】本発明の第7の実施例における工程を示すフローチャート図である。

【図9】横軸に洗浄水の種類をとり縦軸に表面電位の最大値をとって、各ウエハの表面電位を示すグラフ図である。

【図10】(a)及び(b)は、X軸及びY軸にウエハ表面の位置をとりZ軸に表面電位をとって洗浄後のウエハにおける表面電位分布の測定結果を示すグラフ図であり、(a)は純水により洗浄したウエハの表面電位分布、(b)は還元水により洗浄したウエハの表面電位分布を示す。

50

【図 1 1】横軸に洗浄水の種類をとり縦軸に Cu 配線の膜厚の減少量をとって、スピン洗浄中における Cu の溶出量を示すグラフ図である。

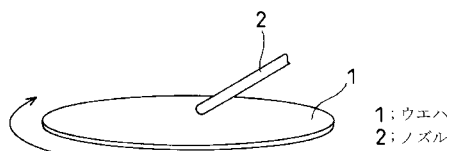
【図 1 2】従来の枚葉スピン方式によるウェハの洗浄方法を示す斜視図である。

【符号の説明】

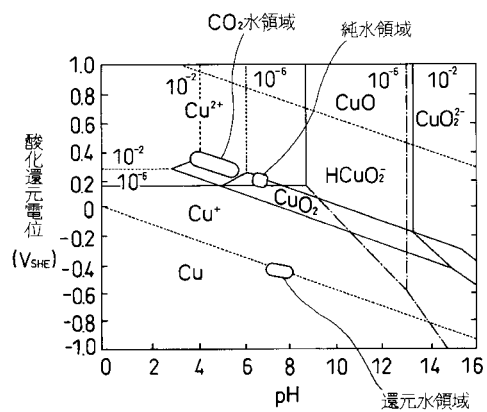
1 ; ウェハ

2 ; ノズル

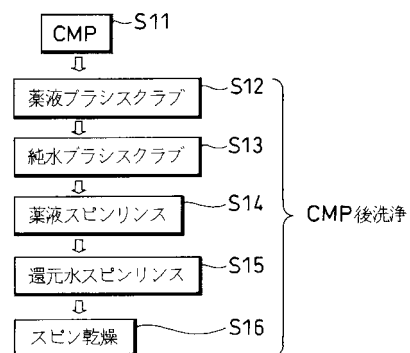
【図 1】



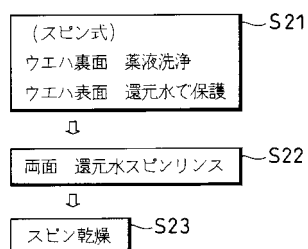
【図 2】



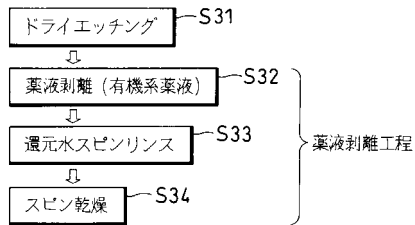
【図 3】



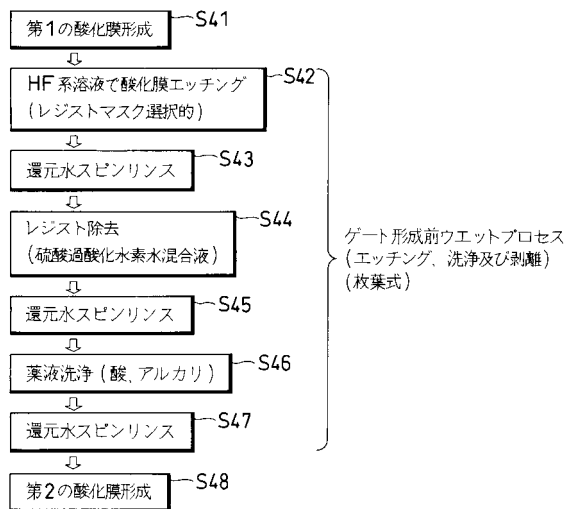
【図 4】



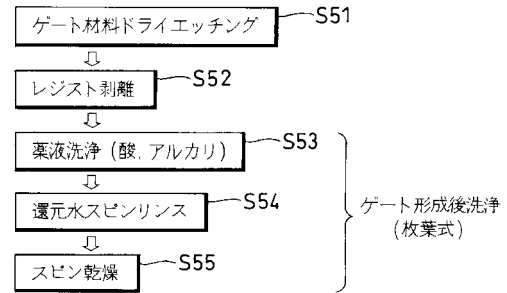
【図 5】



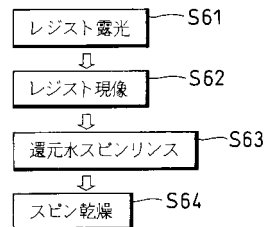
【図 6】



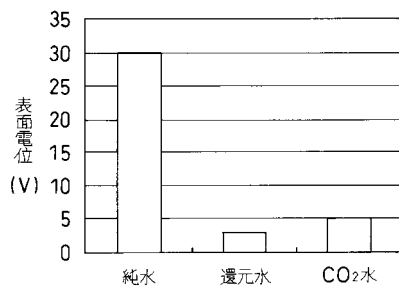
【図 7】



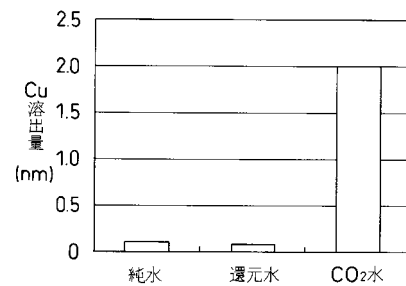
【図 8】



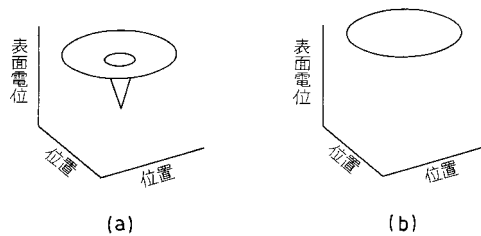
【图 9】



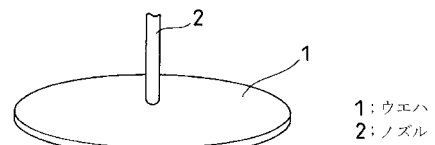
【図 1 1】



【図 10】



【図 1 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-244263 (JP, A)
特開昭59-218731 (JP, A)
特開2001-025715 (JP, A)
特開平11-312658 (JP, A)
特開2000-269178 (JP, A)
特開平11-221532 (JP, A)

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