

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96102745.2

[45]授权公告日 2001年12月12日

[11]授权公告号 CN 1076121C

[22]申请日 1996.3.8
 [21]申请号 96102745.2
 [30]优先权
 [32]1995.3.10 [33]JP [31]050976/1995
 [73]专利权人 株式会社东芝
 地址 日本神奈川县
 [72]发明人 深泽雄二 宫崎邦浩
 [56]参考文献
 JP 平3-218015A 1991.9.25 H01L21/304
 JP 平4-103124A 1992.4.6 H01L21/304
 审查员 韩 锦

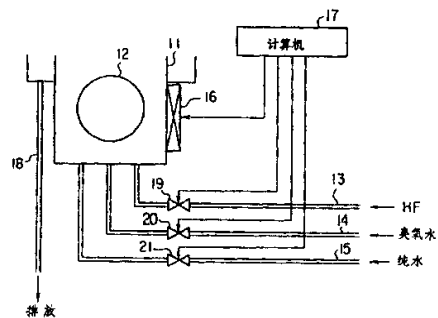
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
 务所
 代理人 杜日新

权利要求书3页 说明书8页 附图页数2页

[54]发明名称 半导体基板的表面处理液、用该液的表面处理方法和装置

[57]摘要

本发明提供可抑制基板表面的不平坦度,无处理液的金属逆污染,去除粒子和金属杂质性能优良且在常温下进行的半导体基板表面处理液、表面处理方法和表面处理装置。其特征是应用含有浓度为0.01到1%的HF水溶液与浓度为0.1ppm到20ppm的臭氧水的混合液进行半导体基板表面处理。该混合液无金属逆污染,可除去Cu等重金属。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种半导体基板的表面处理液, 由含有 HF 水溶液和臭氧水的混合液组成, 其特征是所述 HF 水溶液的浓度为 0.01% 到 1% 和所述臭氧水的浓度为 0.1ppm 到 20ppm

2. 权利要求 1 所述的半导体基板的表面处理液, 其特征是: 上述混合液对硅的腐蚀速率和对氧化膜的腐蚀速率实质上的相等。

3. 权利要求 1 或权利要求 2 所述的半导体基板的表面处理液, 其特征是上述混合液用于清洗半导体基板的表面和已形成于该半导体基板上的氧化膜。

4. 一种半导体基板的表面处理方法, 其特征是: 在用含有的 HF 水溶液和臭氧水的混合液处理半导体基板的表面的方法中, 上述混合液中的 HF 浓度为 0.01% 到 1%, 上述臭氧水的浓度为 0.1ppm 到 20ppm。

5. 权利要求 4 所述半导体基板的表面处理方法, 其特征是上述混合液对硅的腐蚀速率和对氧化膜的腐蚀速率实质上相等。

6. 权利要求 4 所述的半导体基板的表面处理方法, 其特征是上述混合液在半导体基板的表面的清洗工序中应用。

7. 权利要求 5 与所述的半导体基板的表面处理方法, 其特征是上述混合液在半导体基板的表面的清洗工序中应用。

8. 权利要求 4 到 7 的任一权利要求中所述的半导体基板的

表面处理方法，其特征是上述半导体基板的表面的清洗工序在半导体基板的表面上已形成了氧化膜的状态下进行，且同时清洗上述半导体基板的表面和上述氧化膜的表面。

9. 权利要求 1 所述半导体基板的表面处理方法，其特征是具备下述工序，把半导体基板收容于处理槽内的工序；向上述处理槽内至少供给 HF 水溶液和臭氧水，在生成所述混合液的同时，应用该混合液处理上述半导体基板的表面的工序；向上述处理槽内导入臭氧水，用臭氧水置换上述混合液的工序；向上述处理槽内导入纯水，用纯水置换上述臭氧水的工序；从上述处理槽内取出半导体基板并进行干燥的工序。

10. 权利要求 9 所述的半导体基板的表面处理方法，其特征是用上述混合液对上述半导体基板的表面进行处理的工序是上述半导体基板的表面的清洗工序，且可同时清洗上述半导体基板的表面和在该半导体基板的表面上形成的氧化膜。

11. 一种半导体基板的表面处理装置，具备有收容半导体基板(12)的处理槽(11)，其特征还包括向上述处理槽内供给浓度为 0.01% 到 1% 的 HF 水溶液的 HF 供给装置(13、19)，向上述处理槽内供给其浓度为 0.1ppm 到 20ppm 的臭氧水的臭氧水供给装置装置(14、20)，向上述处理槽内供给纯水的纯水供给装置(15、21)和控制装置(17)，上述控制装置分别控制上述 HF 供给装置，上述臭氧水供给装置和上述纯水供给装置以进行半导体基板的表面处理，上述控制装置控制上述 HF 供给装置和上述臭氧水供给装置，使在上述处理槽内生成含有 HF 水溶液和臭氧水的混合液并

在处理了上述半导体基板的表面之后，控制上述臭氧水供给装置，用臭氧水置换上述处理槽内混合液，接着控制上述纯水供给装置，用纯水置换上述处理槽内的臭氧水。

说明书

半导体基板的表面处理液、用该液的表面处理方法和装置

本发明涉及半导体基板的表面处理液，应用这种处理液的表面处理方法和表面处理装置，特别是涉及硅大片清洗所用的上述表面处理液，处理方法和处理装置。

硅大片的清洗，一般使用叫做 SC-1 的清洗液，其组分体积比为 $NH_4OH:H_2O_2:H_2O=1:1:5$ ，温度约 $70^\circ C$ 。

SC-1 清洗液，由于含有作为碱类的氨，故具有对硅进行腐蚀的性质。这种借助于硅腐蚀技术而得到的剥离效应，被用作除去附于硅表面上的粒子的一种手段，但是，身为现有的清洗技术的 SC-1 液体以及应用这种 SC-1 洗液的清洗方法和清洗装置存在着下述问题。

(1) 因采用腐蚀技术而在硅表面上产生的表面不平度 (surface roughness) 将降低栅极氧化膜的可靠性。关于这一点，比如下述文章中就谈到过。这篇文章是：Symposium on VLSI Technology, Ohio pp. 45-46, May 1991, M. Miyashita, M. Itano, T. Imaoka, I. Kawabe and T. Ohmi "Dependence of thin Oxide films quality on surface micro-roughness"

(2) 当在 SC-1 液中含有 Fe, Al, Zn 等时候，这些金属杂质将吸附于硅表面上，引起逆污染。

(3) 用 SC-1 液进行的腐蚀速率，硅和氧化膜不一样，硅的腐蚀

速率大 (Si=约 20A°/分, SiO₂=约 1 A°/分)。因此, 用剥离效应所进行的粒子除去, 在硅表面上和在氧化膜表面上不一样。为此, 在硅基板上已经形成了氧化膜的状态下进行清洗的时候, 硅的表面清洗与氧化膜表面的清洗, 就必须用不同的工序而且要用不同的洗液进行。

(4) 由于处理温度在 70℃ - 80℃ 进行, 故氨等的蒸发将成为超净房间的污染源。

如上所述, 现有的半导体基板的处理液, 应用这种处理液表面处理方法和处理装置, 会使被处理的半导体基板的表面变得不平坦, 处理液会变成金属杂质进行逆污染的根源。此外, 还存在着由于粒子的除去在半导体基板表面和氧化膜表面不同, 故在处理已形成氧化膜的半导体表面工序将变多, 且必须进行高温处理的问题。

另外, JP 平 3-218015 号日本专利申请中公开了一种含盐酸和氟酸的清洗液, 以去除重金属, 但是其效果和基板表面平坦度还需提高。

本发明就是鉴于上述事项而发明出来的, 故其目的是提供一种可使处理后的半导体基板的表面平坦化, 不必担心来源于处理液的金属杂质所引起的逆污染, 可在半导体基板表面和氧化膜表面上同样地进行粒子除去, 且可在常温进行处理的半导体基板的表面处理液, 应用此处理液的表面处理方法以及表面处理装置。

根据本发明的一个方面, 半导体基板的表面处理液的一种半导体基板的表面处理液, 由含有 HF 水溶液和臭氧水的混合液组成, 其特征是所述 HF 水溶液的浓度为 0.01% 到 1% 和所述臭氧水的浓度为 0.1ppm 到 20 ppm。

上述混合液的特征是这种混合液对硅的腐蚀速率和对氧化膜

的腐蚀速率实质上相等。

上述混合液的特征是这种混合液用于半导体基板的表面和在该半导体基板的表面上形成的氧化膜的清洗。

本发明的半导体基板的表面进行处理方法，这种方法的特征是：在应用含有 HF 水溶液和臭氧水的混合液对半导体基板的表面处理的方法中，上述混合液中的 HF 浓度为从 0.01% 到 1%，上述臭氧水的浓度为从 0.1ppm 到 20ppm。

上述混合液的特征是这种混合液对硅的腐蚀速率和对氧化膜的腐蚀速率实质上相等。

上述混合液的特征是这种混合液用于半导体基板的表面的清洗工序。

上述半导体基板的表面的清洗工序的特征是上述半导体基板的表面的清洗工序在半导体基板的表面上已形成了氧化膜的状态下进行并同时清洗上述半导体基板的表面和上述氧化膜的表面。

本发明的半导体基板的表面处理方法，其特征是这种方法具有下述工序：把半导体基板放入处理槽内的工序；向上述处理槽内至少供以 HF 水溶液和臭氧水，以生成 HF 浓度为 0.01% 到 1%，臭氧水的浓度为 0.1ppm 到 20ppm 的混合液，同时用此混合液处理上述半导体基板的表面的工序；向上述处理槽内导入臭氧水，用臭氧水置换上述混合液的工序；向上述处理槽内导入纯水，用纯水置换上述臭氧水的工序；从上述处理槽内取出半导体基板并进行干燥的工序。

上述应用混合液对上述半导体基板的表面进行处理的工序是上述半导体基板的表面的清洗工序，其特征是同时清洗上述半导体基板的表面和在该半导体基板的表面形成的氧化膜的表面。

本发明的半导体基板表面处理装置的特

性是具备有:收容半导体基板的处理槽、向上述处理槽内供给从 0.01% 到 1% 的 HF 水溶液的 HF 供给装置、向上述处理槽内供给 0.1ppm 到 20ppm 的臭氧水的臭氧水供给手段,向上述处理槽内供纯水的纯水供给装置以及分别控制上述 HF 供给装置、上述臭氧水供给装置和上述纯水供给装置进行半导体基板的表面处理的控制装置,且上述控制装置在控制上述 HF 供给装置和上述臭氧水供给装置在上述处理槽内生成含有 HF 水溶液和臭氧水的混合液并对上述半导体基板的表面进行了处理之后,控制上述臭氧水供给装置,用臭氧水置换上述处理槽内的混合液,接着控制上述纯水供给装置,用纯水置换上述处理槽内的臭氧水。

如果应用上述那种表面处理液进行半导体基板的表面处理,则与 SC-1 液相比,可使处理后的半导体基板的表面平坦化,并可提高在以后的工序中所形成的半导体器件的可靠性。该混合液不仅没有金属污染的逆吸附,还可以去除去仅用 HF 水溶液不能除去的 Cu 等的重金属。此外,由于可在常温下进行处理,不存在成为超净房间污染源的危险,而且清洗之后的臭氧水可以用 UV 照射等容易地使之分解,故废液处理等等将变得简单,且可减轻环境污染。如果调整混合液的 HF 浓度的和臭氧水浓度,使硅的腐蚀速率为氧化膜的腐蚀速率实质上变成相等的话,可以同时清洗半导体基板的表面和在此半导体基板的表面上形成的氧化膜。

若采用上述表面处理方法,则与 SC-1 液相比,可使处理后的半导体基板的表面平坦化,并可提高在以后的工主序中所形成的半导体器件的可靠性。在该处理方法中,不仅没有金属污染的逆吸附,还能够去除仅用 HF 水溶液不能除去的 Cu 等的重金属,可以得到

高的清洗效果。此外，由于能够在常温下进行处理，不存在污染超净房间的危险，而且清洗之后的臭氧水可以用 UV 照射等容易地分解，故废液处理等简单，能减轻环境污染。如果调整混合液的 HF 浓度和臭氧水浓度，使硅的腐蚀速率与氧化膜的腐蚀速率实质上变为相等的话，由于可以同时清洗半导体基板的表面和在此半导体基板的表面上形成的氧化膜，所以在现有的技术中，用不同的工序处理半导体基板的表面和氧化膜的表面，而且这些工序之间用纯水等进行的清洗工序等等所必要的这些工序，就可以用一个处理工序来实施，放得以简化并缩短处理工序。

倘采用上述那种表面处理装置，则与采用应用 SC-1 液的处理装置的情况相比，可使处理后的半导体基板的表面平坦化并可提高在以后的工序中所形成的半导体器件的可靠性。借助于采用这种处理装置，可以防止金属污染的逆吸附，同时，还可以除去仅用 HF 水溶液不能除去的 Cu 等的重金属。从而得到高的清洗效果。此外，由于可以在常温下进行处理，故不存在超净房间被污染的危险，且清洗之后的臭氧水易于用 UV 照射等分解，所以废液处理等等变得简单，用于废液处理的装置也可简单化。由于借助于控制装置的控制，可以自由地调整混合液的 HF 浓度和臭氧水浓度，所以可以控制为使硅的腐蚀速率的与氧化膜的腐蚀速率实质上变得相等，用这种方法可以同时清洗半导体基板的表面和已经形成于该半导体表面上的氧化膜，所以现有技术中要用不同的工序处理半导体基板的表面和氧化膜的表面，且在这些工序之间用纯水进行清洗的清洗工序等等所必要的那些工序，可以用一个处理工序来实施，因而可以使控制简化。

下边对附图进行简单说明。

图 1 示出了本发明所采用的半导体基板的表面处理装置的概略构成,该图用于对本发明的一个实施例所涉及的半导体基板的表面处理液,应用该处理液的表面处理方法及表面处理装置进行说明。

图 2 是用于说明 HF 水溶液和臭氧水的混合液中 HF 浓度与硅和氧化膜的腐蚀速率之间关系的曲线图。

实施例

以下,参照附图对本发明的一个实施例进行说明。

图 1 是用于对半导体基板的表面处理液,应用该处理液的表面处理方法及表面处理装置进行说明的附图,图中示出了本发明所采用的半导体基板的表面处理装置的概略构成。在图 1 中,11 是处理槽、12 是大片(半导体基板)、13 是 HF 供给管道、14 是臭氧水供给管道、15 是纯水供给管道、16 是超声波振动板、17 是计算机、18 是排放管道、19 是 HF 阀门、20 是臭氧水阀门、21 是纯水阀门。

收容大片 12 的处理槽 11 上,连接有向该处理槽 11 内供给 HF 水溶液的 HF 供给管道 13、供给臭氧水的臭氧水供给管道 14、供给纯水的纯水供给管道 15。这些供给管道 13、14 和 15 上分别设有 HF 阀门 19、臭氧水阀门 20 以及纯水阀门 21。各个阀门 19、20、21 由计算机控制其开通和关闭,使得各种药液可选择性地供向处理槽 11 内。而供于处理槽 11 中的各药液,借助溢出从排放管道 18 排放出去。

此外,在上述处理槽 11 上边还设有用于使药液进行超声波振动的超声波振动板 16 和各药液的供给一样,使之成为可以用计算机 17 来控制照射定时(*timing*)。

另外,臭氧水可以用使臭氧气体通过薄落膜(membrane film)溶于纯水而生成。

接着,对采用上述表面处理装置的半导体基板的表面处理方法进行说明。

把大片 12 放入处理槽 11 内之后,首先打开 HF 供给管道 13 的阀门 19 和臭氧水供给管道 14 的阀门 20,以此向槽 11 内供给 HF 水溶液和臭氧水并生成混合液。这时,例如把 2ppm 浓度的臭氧水以约 20 升/分的流量,把约 40%浓度的 HF 水溶液以约 100cc/分的流量供向处理槽 11。在处理槽 11 中充满了 HF 水溶液和臭氧水的混合液的时刻,关闭各阀门 19 和 20 并维持约 3 分钟(清洗时间)。此后,打开臭氧水阀门 20,用臭氧水置换处理槽 11 内的 HF 水溶液和臭氧水的混合液。借助于约 10 分钟的臭氧水的溢出,处理槽内变成臭氧水。此后,紧接着关闭臭氧水阀门 20、打开纯水阀门 21 向处理槽 11 内供给纯水,进行纯水与臭氧水的置换。此后,取出大片 12 进行干燥,以此结束清洗工序。

图 2 示出了本发明所采用的处理液中,硅与氧化膜(热氧化膜)的腐蚀速率。在混合前的臭氧水浓度约 2ppm 的时候,硅和氧化膜的腐蚀速率可用 HF 浓度进行调整。因此,和 SC-1 液不同,比如说通过使 $HF=0.2\%$,就可以使硅与热氧化膜的腐蚀量大体上相同。此外,这时的硅表面的不平坦度约为 0.081nm,与 HF 水溶液处理的 0.091nm 大体上相同,与 SC-1 液清洗所得到的 0.3nm 相比得到了极其平坦的表面。此外, HF 水溶液与臭氧水的混合液不仅没有来自清洗液的金属污染的逆吸附,还可以除去仅用 HF 水溶液不能除去的 Cu 等的重金属。由于可以在常温下进行处理,且清洗后

的臭氧水易于用UV照射等进行分解。故还可得到废液处理等变得简单,可减轻环境污染的效果。通过向臭氧水或者纯水溢出流中照射超声波的办法,可以进一步提高粒子的除去效果。

在上述的说明中,以应用HF水溶液与臭氧水的混合情况为例进行了说明,但也可用缓冲后的氟酸,比如说用在氟酸中含有氨等的水溶液来取代HF水溶液。这时候,混合液中就含有氟酸氨,但即使多少含有其他的物质也几乎可以得到同样的作用效果。此外,对分批式清洗进行了说明,但不言而喻,将之用于单片式清洗也可获得同样的效果。

另外,根据本发明人等的实验,如上述混合液的HF浓度为0.01%到1%的范围内,臭氧水的浓度为0.1ppm到20ppm的范围以内的话,则可获得足够高的清洗效果,但通过对这些药液的浓度进行调整,也可应用于清洗工序以外的其他工序中去。

还有一并记于本专利申请范围的各构成要件中的附图中的参考标号,是为了便于理解本申请的发明而加上去的,并不是为了把本明的技术范围限定于附图所给出的实施例的意图而加上去的。

如以上的说明的那样,如采用本发明,则可以得到被处理过的半导体基板的表面可以平坦化,没有来自处理液的金属杂质所带来的逆污染的危险,粒子的除去可以在半导体基板表面和氧化膜表面上同样地进行,且可在常温进行处理的半导体基板表面处理液,应用这种处理液的表面处理方法和表面处理装置。

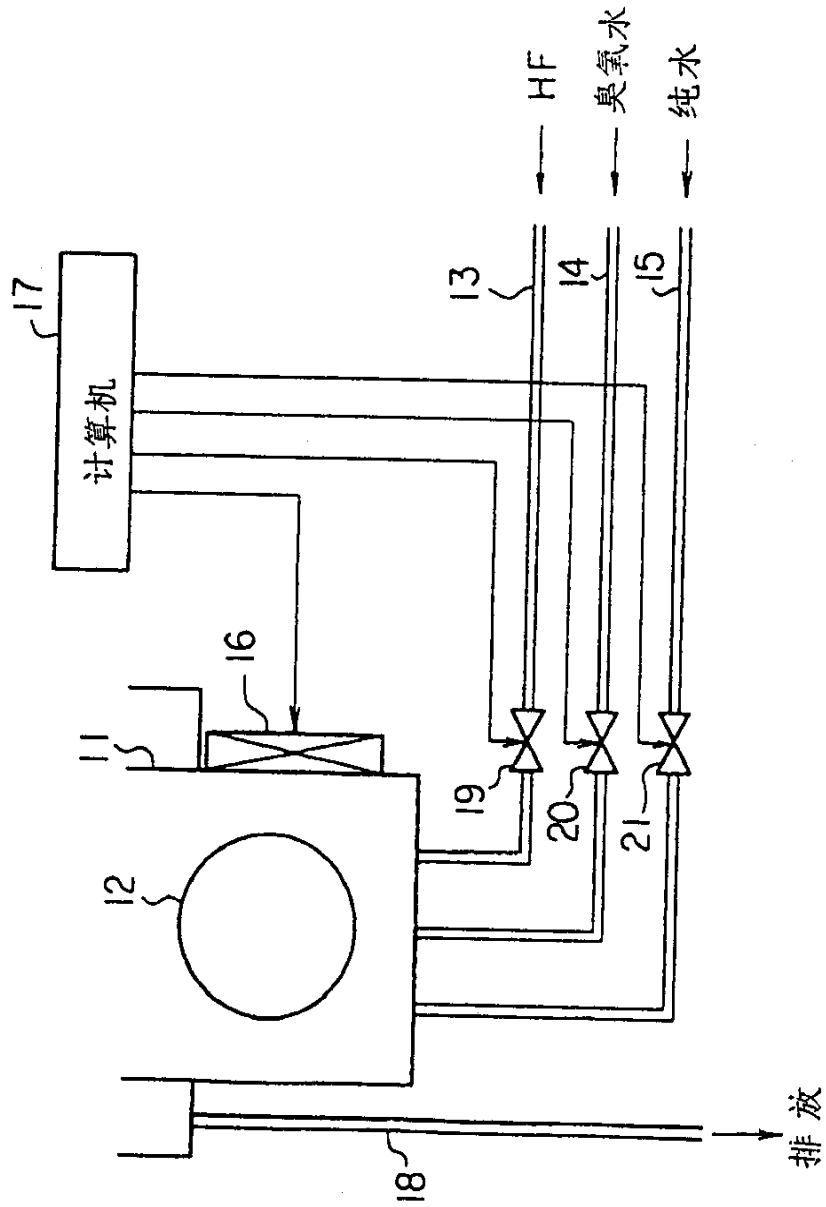


图1

图 2

