明　細　書

発明の名称 ： 半導体ウェーハの洗浄方法

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。

[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

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（特許文献１参照）。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。

[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。

[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／ｃｍ^{2}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ＡＩ濃度を１×１０^{10}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}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。

[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ＡＩ濃度を１×１０^{10}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}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ＡＩ濃度を１×１０^{10}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}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（ＡＩ）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ＡｌＩ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ＡｌＩ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ＡｌＩ濃度が１×１０^{10}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}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ＡｌＩ濃度を１×１０^{10}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}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、洗浄後の半導体ウェーハの表面ＡｌＩ濃度を１×１０^{10}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}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０．３ｎｍ／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。

[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。

（実施例１）

直径が３００ｍｍ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（ＡＩ）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（ＡＩ）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（ＡＩ）濃度は、全てＮ．Ｄ．（検出下限値以下）であった。

[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０．３ｎｍ／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５ｍｉｎ実施し、合成石英洗浄槽中の平均ＡｌＩ濃度は０．５ｐｐｂ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。

[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ＡｌＩ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（ＡｌＩ）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０．２ｎｍ／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（ＡｌＩ）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ＡｌＩ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（ＡｌＩ）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ＡｌＩ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（ＡＩ）濃度を算出した。

[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ＡＩ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（ＡＩ）濃度を算出した。

[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（ＡＩ）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（ＡＩ）濃度を分析した結果をそれぞれまとめた。

[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ｴｯﾁﾝｸﾞ速度)
比較例1	天然石英(10000ppb＝10ppm)	SiO2ｴｯﾁﾝｸﾞ速度=0.7nm/min NH_4OH*H_2O_2:H_2O=1:1:10 温度=80℃
比較例2	合成石英(2.0ppb)	SiO2ｴｯﾁﾝｸﾞ速度=0.7nm/min NH_4OH*H_2O_2:H_2O=1:1:10 温度=80℃
比較例3	合成石英(2.0ppb)	SiO2ｴｯﾁﾝｸﾞ速度=0.3nm/min NH_4OH*H_2O_2:H_2O=1:1:10 温度=50℃
実施例1	合成石英(0.5ppb)	SiO2ｴｯﾁﾝｸﾞ速度=0.3nm/min NH_4OH*H_2O_2:H_2O=1:1:10 温度=50℃
実施例2	合成石英(0.5ppb)	SiO2ｴｯﾁﾝｸﾞ速度=0.2nm/min NH_4OH*H_2O_2:H_2O=1:1:10 温度=40℃
実施例3	合成石英(1.0ppb)	SiO2ｴｯﾁﾝｸﾞ速度=0.3nm/min NH_4OH*H_2O_2:H_2O=1:1:10 温度=50℃

[0033]

[表2]

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

[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ＡｌＩ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ＡｌＩ濃度を１×１０^{10}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下とすることができることがわかった。

[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ＡｌＩ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ＡｌＩ濃度を１×１０^{10}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下とすることができなかった。

[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ＡｌＩ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ＡｌＩ濃度を１×１０^{10}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。

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ＡｌＩ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。

［請求項2］ 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を特徴とする請求項１に記載の半導体ウェーハの洗浄方法。