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の改良に関する。

背景技術

[0002] シリコンウェーハなどの半導体ウェーハ（以下、単にウェーハともいう）の洗浄方法としては、アンモニア水、過酸化水素水および超純水の混合洗浄液（以下、ＳＣ１（Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｃｌｅａｎｉｎｇ　１）洗浄液と呼ぶ）と塩酸、過酸化水素水および超純水の混合洗浄液（ＳＣ２（Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｃｌｅａｎｉｎｇ　２）洗浄液）によるＲＣＡ洗浄等の洗浄プロセスが多く用いられている。

[0003] ＳＣ１洗浄では、エッチングによってウェーハ表面に付着したパーティクルをリフトオフして除去を行っており、通常パーティクルを十分に除去するためには４ｎｍ以上のウェーハのエッチングが必要とされている（特許文献１）。

[0004] 一方、デバイスのデザインルールの微細化に伴う改善品質要求の１つにウェーハの面粗さの低減がある。このウェーハの面粗さは、通常仕上げ研磨で形成されるが、ＳＣ１洗浄のウェーハ（シリコン）に対するエッチング作用によって、エッチング代（エッチング量）が多いほどウェーハの表面粗さを悪化させてしまう。

表面粗さが悪化すると、シリコンウェーハ上に形成される酸化膜の電気特性を悪化させたり、レーザー光の散乱を用いたパーティクルカウンターのパーティクル検出に悪影響を与えることが知られているため、ウェーハの表面粗さをできるだけ小さくすることが求められている。

[0005] しかし、ウェーハ表面粗さを改善するためにＳＣ１洗浄のエッチング量を削減すると、洗浄力が低下しパーティクルが残ってしまう。そこで、エッチング量削減による洗浄力の低下を補うため、ＳＣ１洗浄に併用している超音

波による物理洗浄を強化してパーティクル除去能力を改善することにより、ＳＣ１洗浄液によるエッチング量をある程度削減してもパーティクルを除去することができるようになった。しかし、ＳＣ１によるエッチング量が２．０ｎｍ以下になると、超音波を改善してもパーティクルが除去できずに残ってしまうという問題があった。

[0006] 即ち、従来の半導体ウェーハの洗浄方法では、パーティクルの効果的な除去とウェーハ表面粗さの悪化防止は同時に達成することができなかった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平９－６９５０９号公報

発明の概要

[0008] 本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであって、洗浄によるウェーハの表面粗さの悪化を低減し、かつ、効果的にウェーハの洗浄を行うことができる半導体ウェーハの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] 上記課題を解決するため、本発明では、半導体ウェーハを洗浄する方法であって、前記半導体ウェーハをＳＣ１洗浄液により洗浄する工程と、前記ＳＣ１洗浄液により洗浄された半導体ウェーハをフッ酸により洗浄する工程と、前記フッ酸により洗浄された半導体ウェーハを、オゾン濃度が３ｐｐｍ以上のオゾン水により洗浄する工程とを含み、前記ＳＣ１洗浄液による半導体ウェーハのエッチング代を０．１～２．０ｎｍと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、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法では、ＳＣ１洗浄液による洗浄を、エッチング代を０．１～２．０ｎｍと低減して行うため、半導体ウェーハの表面粗さの悪化を防止することができる。また、ＳＣ１洗浄後に残った残存パーティクルはその後のフッ酸による洗浄によって除去され、その後のオゾン濃度が３ｐｐｍ以上のオゾン水による洗浄で、ウェーハ表面に

酸化膜をつけてウェーハ表面を疎水面から親水面にしてパーティクルの再付着を抑制することができるため、洗浄によるウェーハの表面粗さの悪化を低減し、かつ、効果的にウェーハの洗浄を行うことができる。

発明の効果

[0011] 以上説明したように、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法によれば、洗浄によるウェーハの表面粗さの悪化を低減し、かつ、効果的にウェーハの洗浄を行うことができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の半導体ウェーハの洗浄方法の一例を説明するフロー図である。

[図2]実施例１～５及び比較例１～９におけるウェーハ表面のパーティクル測定結果である。

[図3]実施例１～５及び比較例１～９におけるウェーハの表面粗さ測定結果である。

[図4]実施例６、比較例１０におけるパーティクル測定結果である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明についてより具体的に説明する。

前述のように、従来、洗浄によるウェーハの表面粗さの悪化を低減し、かつ、効果的にウェーハの洗浄を行うことができる半導体ウェーハの洗浄方法が求められていた。

[0014] そこで、本発明者が種々検討した結果、半導体ウェーハを洗浄する方法であって、前記半導体ウェーハをＳＣ１洗浄液により洗浄する工程と、前記ＳＣ１洗浄液により洗浄された半導体ウェーハをフッ酸により洗浄する工程と、前記フッ酸により洗浄された半導体ウェーハを、オゾン濃度が３ｐｐｍ以上のオゾン水により洗浄する工程とを含み、前記ＳＣ１洗浄液による半導体ウェーハのエッチング代を０．１～２．０ｎｍとすることを特徴とする半導体ウェーハの洗浄方法であれば、洗浄によるウェーハの表面粗さの悪化を低減し、かつ、効果的にウェーハの洗浄を行うことができることを見出した。

[0015] 本発明の半導体ウェーハの洗浄方法について図面を参照しながら説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。図１は、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法の一例を説明するフロー図である。

図１に示すように、全体の洗浄工程は大きく（Ａ）ＳＣ１洗浄液により洗浄する工程、（Ｂ）フッ酸により洗浄する工程、（Ｃ）オゾン水により洗浄する工程の３段階に区分される。

[0016] （Ａ）半導体ウェーハをＳＣ１洗浄液により洗浄する工程では、アンモニア水、過酸化水素水および超純水の混合洗浄液であるＳＣ１洗浄液により、半導体ウェーハのエッチング代が０．１～２．０ｎｍとなるように半導体ウェーハを洗浄する（図１（Ａ））。

尚、ＳＣ１洗浄液の混合比（体積比）、温度、洗浄時間等を変更することにより、半導体ウェーハのエッチング代を上記範囲内に調整することが可能である。例えば、温度は２５～６５℃、混合比はアンモニア（NH_3濃度２８％）、過酸化水素水（H_2O_2濃度３０％）、水の混合比で１：１：５～２０、時間は１８０～３６０秒の範囲内で条件を調整すれば良い。

本発明において洗浄する半導体ウェーハとしては、特に限定されないが、通常研磨後のシリコンウェーハ等が挙げられる。

[0017] 半導体ウェーハのエッチング代が２．０ｎｍを超えると、ウェーハの表面粗さが悪化し、例えばシリコンウェーハ上に形成される酸化膜の電気特性を悪化させたり、レーザー光の散乱を用いたパーティクルカウンターのパーティクル検出に悪影響を与える。また、半導体ウェーハのエッチング代が０．１ｎｍ未満であると、十分にパーティクルの除去効果が得られない。

[0018] 一方で、上述したように、従来の半導体ウェーハの洗浄方法では、ＳＣ１洗浄液によるエッチング量を２．０ｎｍ以下とすると超音波を改善してもパーティクルが除去できず残ってしまうという問題があった。

[0019] 本発明の半導体ウェーハの洗浄方法によれば、このようなＳＣ１洗浄液によるエッチング代が２．０ｎｍ以下となる場合に発生するパーティクルの残存の問題についても、後述する（Ｂ）フッ酸による洗浄工程により解決する

ことができる。

[0020] 次に、（Ｂ）ＳＣ１洗浄液により洗浄された半導体ウェーハをフッ酸により洗浄する工程を行う（図１（Ｂ））。

前述のように、従来の洗浄方法では、ＳＣ１洗浄液によるエッチング代が２．０ｎｍ以下である場合、超音波による物理洗浄を強化しても、パーティクルが除去できず残ってしまうという問題があった。この残ったパーティクルは、ＳＣ１洗浄工程で形成されるウェーハ表面の酸化膜と強く結びついている。そこで、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法では、（Ａ）ＳＣ１洗浄工程後に（Ｂ）フッ酸洗浄（ＨＦ洗浄）を追加することで、（Ａ）ＳＣ１洗浄工程で形成された酸化膜をすべて除去することにより、酸化膜と強く結びついたパーティクルをリフトオフすることができ、残存パーティクルを除去することができる。このフッ酸洗浄ではウェーハ面粗さが悪化しないため、ウェーハの表面粗さはエッチング代を低減したＳＣ１洗浄による表面粗さの悪化だけで抑えることができる。

用いるフッ酸の濃度は０．５～３．０％、温度は１０～３０℃が好ましく、好ましい洗浄時間は６０～１８０秒である。

[0021] 次に、（Ｃ）フッ酸により洗浄された半導体ウェーハを、オゾン濃度が３ｐｐｍ以上のオゾン水により洗浄する工程を行う（図１（Ｃ））。

前述した（Ｂ）フッ酸による洗浄工程後は、半導体ウェーハ表面は疎水面となり、パーティクルが付着しやすい状態となってしまう。そこで、（Ｂ）フッ酸による洗浄工程後に（Ｃ）オゾン濃度が３ｐｐｍ以上のオゾン水による洗浄工程、即ち、リンス槽内のオゾン濃度３ｐｐｍ以上のオゾン水リンスを行うことで、短時間でシリコンウェーハ表面に酸化膜をつけて親水面にすることができ、パーティクルの再付着を抑制することができる。

用いるオゾン水の温度は、好ましくは１０～３０℃であり、好ましい洗浄時間は６０～１８０秒である。

[0022] 従って、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法によれば、表面粗さの悪化を抑えることができ（例えば表面粗さＲｍｓ（Ｒｏｏｔ　Ｍｅａｎ　Ｓｑｕａ

ｒｅ　ｒｏｕｇｈｎｅｓｓ））を０．１ｎｍ以下とすることができる）、かつ、ウェーハ表面のパーティクルを効果的に除去することができる。

[0023] 尚、（Ａ）ＳＣ１洗浄液により洗浄する工程の前に、半導体ウェーハにオゾン水による洗浄を行っても良い。このようにオゾン水による洗浄を行うことで、有機物の除去も効果的に行うことができ、より洗浄効果が高くなる。また、各洗浄工程（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）の間に適宜超純水などによるリンスを行っても良い。

実施例

[0024] 以下、実施例、比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0025]（実施例１～５）

鏡面研磨後のシリコンウェーハ表面の研磨剤等を除去する洗浄において、まずＳＣ１洗浄液による洗浄を行い、超純水でリンスを行った後、ＨＦ洗浄、オゾン水による洗浄を連続して行い、最後に洗浄が完了したシリコンウェーハを乾燥させた。

ＳＣ１洗浄工程では、洗浄液の温度を振ってＳＣ１洗浄液によるエッチング代を０．１～２．０ｎｍ（０．１、０．６、１．２、１．６、２．０（それぞれ実施例１～５））となるようにした。尚、使用したＳＣ１洗浄液はアンモニア、過酸化水素水、水の混合比を１：１：１０とした混合洗浄液である。ＨＦ濃度は１．５％、オゾン水のオゾン濃度は１７ｐｐｍとした。

[0026]（比較例１～６、８）

シリコンウェーハにＳＣ１洗浄液のみによる洗浄を行い、その後乾燥させた。この際、ＳＣ１洗浄液によるエッチング代を０．１～４．５ｎｍ（０．１、０．６、１．２、１．６、２．０、３．０、４．５（それぞれ比較例１～６、８））として洗浄を行った。

[0027] （比較例７、９）

ＳＣ１洗浄液によるエッチング量を３．０、４．５ｎｍとすること以外は、実施例１～５と同様の方法でシリコンウェーハの洗浄、乾燥を行った。

[0028] ウェーハ表面のパーティクル測定

上記実施例及び比較例における洗浄、乾燥を行った後、パーティクルカウンターで洗浄後のウェーハ表面のパーティクル（ＬＰＤ（Ｌｉｇｈｔ　Ｐｏｉｎｔ　Ｄｅｆｅｃｔ）≧４１ｎｍ）比較を行った。結果を、図２に示す。

比較例１～６、８におけるＳＣ１洗浄液のみによる洗浄の場合は、ＳＣ１によるエッチング量が０．１～２．０ｎｍと少ないほどパーティクルが増加している。一方、ＳＣ１による洗浄後にＨＦ洗浄、オゾン水リンスを行った本発明の洗浄方法（実施例１～５）では、エッチング量が２．０ｎｍ以下でもエッチング量３．０、４．５ｎｍの場合（比較例７、９）と同等の洗浄効果があることが確認できた。

[0029] ウェーハ表面の表面粗さ測定

上記実施例１～５及び比較例１～９における洗浄方法を行った後、表面粗さＲｍｓ（Ｒｏｏｔ　Ｍｅａｎ　Ｓｑｕａｒｅ　ｒｏｕｇｈｎｅｓｓ）（ｎｍ）を測定した。結果を図３に示す。

表面粗さＲｍｓはエッチング量３．０ｎｍでは０．１０２ｎｍ、エッチング量４．５ｎｍでは０．１０８ｎｍであった（比較例６～９）のに対し、エッチング量０．１ｎｍでは０．０６２ｎｍと大幅に改善された（比較例１、実施例１）。

[0030] 上記シリコンウェーハ表面のパーティクル測定結果と表面粗さ結果をまとめたものを表１に示す。

[表1]

		エッチング代＝0.1～2.0nm	エッチング代＞2.0nm
洗浄方法	ＳＣ１→フッ酸→オゾン水による洗浄	（実施例１～５） パーティクル測定結果○ 表面粗さ測定結果○	（比較例７、９） パーティクル測定結果○ 表面粗さ測定結果×
	ＳＣ１による洗浄	（比較例１～５） パーティクル測定結果× 表面粗さ測定結果○	（比較例６、８） パーティクル測定結果○ 表面粗さ測定結果×

以上の結果より、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法によれば、洗浄によるウェーハの表面粗さの悪化を低減し、かつ、効果的にウェーハの洗浄を行うことができることが判った（実施例１～５）。

[0031] （実施例６、比較例１０）

鏡面研磨後のシリコンウェーハに、エッチング代を０．６ｎｍとしてＳＣ１洗浄を行い、次いで、フッ酸による洗浄を行い、フッ酸洗浄後にリンス槽のオゾン水濃度を０～２．８ｐｐｍまで振った洗浄を行い、乾燥させた（比較例１０）。また、鏡面研磨後のシリコンウェーハに、エッチング代を０．６ｎｍとしてＳＣ１洗浄を行い、次いで、フッ酸による洗浄を行い、フッ酸洗浄後にリンス槽のオゾン水濃度を３．０～１７ｐｐｍまで振った洗浄を行い、乾燥させた（実施例６）。洗浄後のウェーハのパーティクルをウェーハ表面検査装置で測定した。尚、実施例６及び比較例１０で使用したＳＣ１洗浄液はアンモニア、過酸化水素水、水の混合比を１：１：１０とした混合洗浄液、フッ酸濃度は１．５％である。結果を図４に示す。

オゾン水のオゾン濃度が３ｐｐｍ以上の場合（実施例６）では、シリコンウェーハ表面を短時間で酸化することができ、即ち、疎水面から親水面にすることができるため、パーティクルは２０個前後と安定していることがわかる。

[0032] 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］ 半導体ウェーハを洗浄する方法であって、

前記半導体ウェーハをＳＣ１洗浄液により洗浄する工程と、

前記ＳＣ１洗浄液により洗浄された半導体ウェーハをフッ酸により洗浄する工程と、

前記フッ酸により洗浄された半導体ウェーハを、オゾン濃度が３ｐｐｍ以上のオゾン水により洗浄する工程

とを含み、前記ＳＣ１洗浄液による半導体ウェーハのエッチング代を０．１～２．０ｎｍとすることを特徴とする半導体ウェーハの洗浄方法。