

# 最新のウェット洗浄プロセスによる シリコンウエハ表面からの有機物除去

## Organic Contaminants Removal from Si Wafer Surface by an Advanced Wet Cleaning Process



技術開発本部  
安井 信 一  
Shinichi Yasui



東北大学工学部 電子工学科教授  
大見 忠 弘  
Tadahiro Ohmi

The Ozonized Ultrapure Water cleaning has been gaining increasing attention as an organic removal method to replace the SPM ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 wt%):  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 wt%) = 4:1) cleaning. This method features not only the capability to perform a low-temperature treatment but also various other advantages: better operationality, no need for chemical waste processing, and realization of a closed system.

Meanwhile, the Dynamic Spin Cleaning System is also attracting increasing attention as it can overcome various problems which the conventional Static Batch Cleaning System is facing: to prevent cross contamination, to reduce chemical consumption, to shorten cleaning time, and to suppress native oxide growth.

An Advanced Cleaning Method which combines the spin cleaning method and ozonized ultrapure water has been found. It features a much higher cleaning efficiency than the conventional method, suppressing native oxide growth and realizing perfect organic contaminants removal in a short time.

### ま え が き

近年、SPM(硫酸/過酸化水素)洗浄に取って替わる有機物除去法としてオゾン添加超純水による洗浄が注目され、その有効性が見い出されてきている。この洗浄法においては、洗浄プロセスの低温化、操作性の向上、廃液処理の不要化、クローズドシステムの実現をも可能とすることが出来る。

一方、ダイナミックなスピんクリーニング法は、現在一般的に用いられているスタティックなバッチクリーニング法において問題となっているクロスコンタミネーション、薬液使用量の低減化、洗浄時間の短縮化を解決し、さらには自然酸化膜の生成を抑制することが可能であるという点から注目されつつある。

スピんクリーニング法とオゾン添加超純水とを組み合わせた新しい洗浄法は、従来法に比べてはるかに優れた洗浄能力を有し、自然酸化膜の生成を抑制しつつ、短時間でウエハ表面から有機物を完全に除去することが明らかにされた。

### 1. 有機物の影響と除去方法

ウエハ表面から除去しなければならないコンタミネーションの1つとして有機物汚染がある。汚染源としてはクリーンルーム内の空気、ウエハキャリア、ウエハボックス、薬品、洗浄道具等、多種多様に渡るものと考えられている。

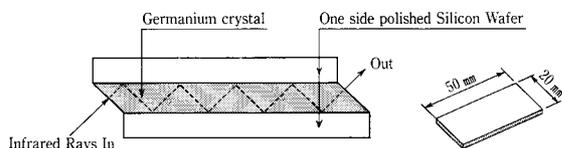
ウエハ表面に物理的に吸着する有機物分子はパーティクルあるいは薄膜状で表面を覆い、洗浄薬液との接触を遮るために洗浄効率(メタル、パーティクル除去)の低下、表面の不均一なエッチング、その他、エピタキシャルシリコン層の成長や、ゲート酸化膜のブレイクダウン特性等に悪影響を与えることが知られている。従って、ウエハ表面上の有機物除去は洗浄工程においてまず最初に完璧に行わなければならないことが言われている。<sup>1)</sup>

現在、ウエハ表面からの有機物除去(酸化分解)においては濃硫酸に過酸化水素を添加し、 $100^\circ\text{C}$ 以上の高温で処理を行うSPM洗浄法( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=4:1$ )が用いられている。しかしながら、この洗浄法は高温処理であるために操作性が悪く、コスト的にも多大な廃液処理を必要とすること。また、クリーンルームへの負担、環境への影響を考えた場合、問題点が多いと考えられている。

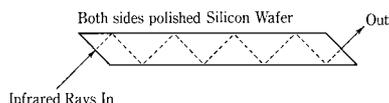
近年、SPM洗浄法に取って替わる有機物除去法としてオゾンガスを超純水に溶解させたオゾン添加超純水による洗浄法が注目され、その有効性が見い出されてきている。<sup>2)</sup>この洗浄法においては、洗浄プロセスの低温化、操作性の向上、廃液処理の不要化、クローズドシステムの実現を可能とすることが期待されている。本稿では、オゾン添加超純水を用いたウエハ表面からの有機物除去について紹介する。

## 2. オゾン添加超純水の調整

極微量のコンタミネーションを問題とするウエハ・デバイス製造ラインではオゾンガス中に含まれる金属、パーティクル、窒素酸化物等が障害となる。また、オゾンガスをウェットプロセスで利用する場合、発生させたオゾンガスを効率よくかつ安定して超純水に溶解させる技術が必要とされる。最近、これらの問題に対して固体電解質と金属酸化触媒を利用し超純水を直接電気分解することによって高純度のオゾンガスを発生させる技術と、ガス透過膜を通じてオゾンガスを超純水に効率よく溶解させることが出来る技術が開発された。この方法によって調整されたオゾン添加超純水は、不純物濃度が超純水とほぼ同等レベルであるという特長を持つことからウエハ表面の有機物除去を目的とした洗浄に応用することが可能となっている。しかしながら、この場合調整されたオゾン添加超純水をユースポイントへ安定供給するためには、配管材料の耐オゾン性についての十分な検討が必須となる。



Silicon Wafer = Sample, Germanium crystal = Prism



Silicon Wafer = Sample = Prism

第1図 FT-IR-ATR 法  
Fig. 1 FT-IR-ATR Method.

## 3. 有機物除去評価例

### 3.1 評価方法

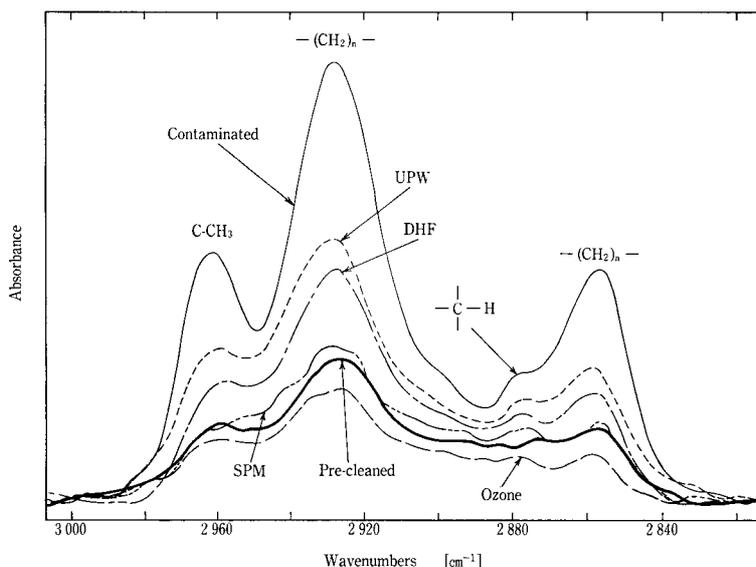
模擬有機物を用いた洗浄評価実験には、ウエハへの薬液の濡れ性を向上させるためにデバイス製造プロセスに広く応用されている界面活性物質がよく用いられる。

有機物は、親水性-疎水性、揮発性-不揮発性、イオン性-非イオン性といったカテゴリーに分類することが出来るが、清浄なベアウエハ(酸化膜:  $\text{SiO}_2$  の無い Si が露出したウエハ)は疎水性であることから、一般的に疎水性でかつ揮発性の低いものがベアウエハ表面に吸着した場合、これらの除去が困難であると考えられている。

一方、ウエハ表面の有機物の評価には接触角法といった簡便な手法がよく用いられているが、測定対象物の表面状態による値のばらつき、ウエハ上でベアウエハと同じ接触角を示す有機物が存在することから、最近、FT-IR-ATR法が用いられるようになってきている。ATR法には、ゲルマニウム等のクリスタルをプリズムとして用いる場合と、サンプルであるシリコンウエハ自体をプリズムとして用いる場合があるが、評価の目的によって使い分けられている(第1図)。

### 3.2 オゾン添加超純水の洗浄効果

第2図は、有機物汚染させたウエハ(Contaminated)を超純水洗浄(UPW)、0.5 vol% 希フッ酸溶液洗浄(DHF)、硫酸/過酸化水素洗浄(SPM)、10 ppm オゾン添加超純水洗浄(Ozone)それぞれにより洗浄後、ウエハ表面をFT-IRで観察を行い洗浄薬液による除去効率の比較を行った結果の1例である。洗浄方法は、従来法であるバッチクリーニング法(浸漬法)が用いられている。Pre-cleaned というのは、有機物汚染させる前のウエハでウエハメーカーより受取後、前洗浄(SPM洗浄×2回)のみを行った清浄なウエハのスペクトルを示している。



第2図 洗浄薬液による除去効率の比較  
Fig. 2 Comparison of removal efficiency by various Batch treatments.

図中、有機物中の  $-(CH_2)_n-$ 、 $C-CH_3$ 、 $-C-H$  の吸収ピークが観察されている。また、ウエハに吸着した有機物は、超純水や希フッ酸洗浄によってはその除去は困難であるが、SPM、オゾン添加超純水洗浄によっては可能であること、さらに10 ppmまで濃度を上げることによって常温のオゾン添加超純水は、SPM洗浄 ( $100^\circ C <$ ) と比較してなんら遜色ない除去効率を有することが確認される。

### 3.3 有機物除去メカニズム

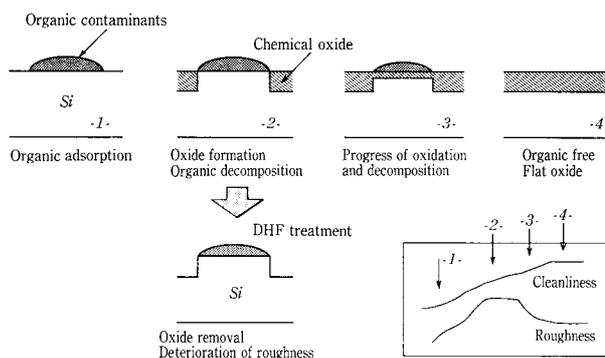
FT-IRによる観察によって有機物は、アイランド状あるいは少なくとも不均一な厚さを持って物理的に吸着しているものと既に推定されている。<sup>3)</sup>

有機物の除去には酸化分解を利用する洗浄法が用いられているが、洗浄後のウエハ表面においてシリコン酸化膜が形成されるため、酸化膜を除去するための洗浄（希フッ酸洗浄等）が組み合わされて行われるのが一般的である。

SPM洗浄、オゾン添加超純水洗浄とも基本的に有機物を完全に分解することが必要であり理想的であるが、有機物の中には数10分の洗浄時間内では分解不可能なものが多いと考えられる。この場合、本来酸化膜を除去するための洗浄が有機物除去に対して助力を与えることが推定されている。<sup>4)</sup> これら一連の洗浄による有機物除去メカニズムは次のように考えられる。

第3図は、除去メカニズムを模式的に表したものである。

有機物によって汚染されたウエハが洗浄液（硫酸/過酸化水素、オゾン添加超純水）中に浸漬されると、酸化反応、すなわち有機物の酸化分解あるいは有機物が吸着していない部分ではシリコンの酸化がはじまる。さらに酸化反応が進むと、ウエハ表面全体に渡ってシリコン酸化膜が形成され、なお分解されずに残った難分解性の有機物は酸化膜上に乗った形となる。従って、有機物を完全に分解しなくてもこの時点で酸化膜を除去する操作を行えば、有機物をウエハ表面から除去することが可能である。しかしながら、酸化膜の形成が面内不均一であると、洗浄後ウエハ表



第3図 有機物除去メカニズム  
Fig. 3 Mechanism of organic contaminants removal.

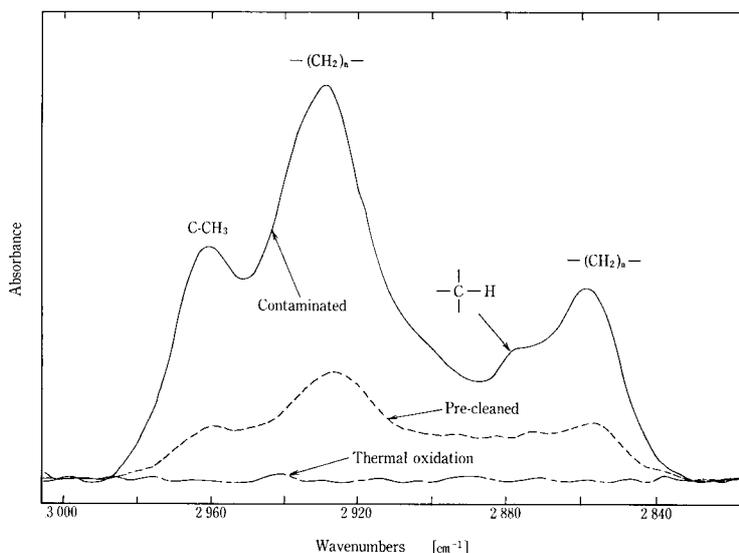
面のラフネスを増加させることとなるので適切な酸化時間を設定することが必要である。

## 4. 新しい洗浄方法

### 4.1 スタティックな洗浄法（バッチクリーニング法＝浸漬法）の問題点

従来より、ウエットプロセスにおいてウエハ表面に吸着している有機物は、有機物除去洗浄（SPM洗浄）を数回行うことによって除去されるものと考えられており、また、たとえ微量の有機物が残留していても製造されるデバイスの性能、生産性にはメタル不純物、パーティクル程、著しく影響を及ぼすものではないと考えられていた。しかしながら、集積度の急激な高度化により要素技術の超高品質化が絶対条件となってきている現在、ウエハ表面に存在する極微量の有機物について議論する必要がある。

先に、FT-IRという既存の有機物評価方法をATR法を取り入れることによってウエハ表面の評価へ適用させた例について紹介したが、この手法によって新たな知見が得られてきている。<sup>3)</sup> 3.2の洗浄薬液による除去効率の比較では、メーカーから受取直後のウエハにスタティックな洗



第4図 バッチクリーニング法の能力限界  
Fig. 4 Limitation of cleaning capability in Batch-Mode (FT-IR spectrum).

浄法で前洗浄のみを加えたものを、有機物汚染の無いウエハ（リファレンス）とし、相対的な評価を行った。しかしながら、スタティックな洗浄法によって得られるウエハ表面は有機物汚染が完全に取り除かれていないことが次のような実験を行うことによって確認出来る。

第4図は、前洗浄のみを行ったウエハのスペクトル（Pre-cleaned）と有機物が完全に熱分解されているとみることが出来る1000°Cで熱酸化処理を行ったウエハのスペクトル（Thermal oxidation）を示している。後者には、有機物の存在を示すピークが検出されないが、前者には明確に確認することが出来る。また、この傾向はオゾン添加超純水洗浄、SPM洗浄の場合とも同様な結果が得られることから、従来より用いられているスタティックな洗浄法には洗浄能力に限界があることが示唆される。

#### 4.2 ダイナミックな洗浄法

従来のスタティックな洗浄方法における、ウエハの大口径化に伴う洗浄能力の低下、クロスコンタミネーション等の問題点を改善する手段として、ダイナミックかつ枚葉処理を基本とした洗浄方法が提案されている。

ここではダイナミックな洗浄方法の1つであるスピンドリング法について紹介する。

第5図にはスピンドリング装置の概略図が示されている。

この装置において、ウエハは洗浄チャンバー内のチャックにマウントされ、高速回転されるとともに可動式のノズルによって洗浄薬液、あるいは超純水が供給される。

フード上部には高純度窒素の導入ポートがあり、常時パージすることによって、クリーンルーム中の空気による汚染、並びに自然酸化膜生成を抑制することが可能となっている。

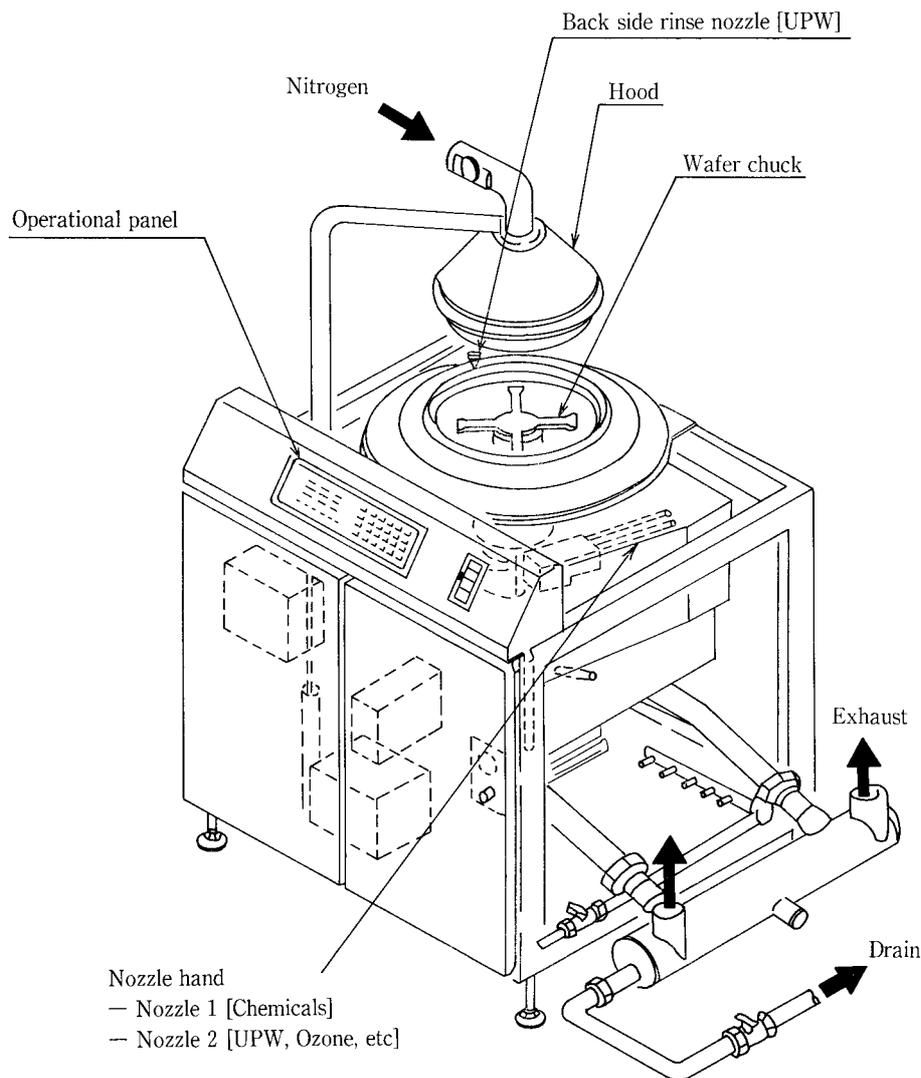
また、この装置は有機物除去に限らず、メタル不純物、パーティクル除去洗浄を含めた全ての洗浄工程を一つの洗浄チャンバー内で実行することが可能である。

この方法においては、ウエハ表面上へ常にフレッシュな薬液を供給し、回転による遠心力で均一な流れを作り、不要な反応生成物を瞬時にウエハ表面から取り除くという優れた特長がある。<sup>5)</sup>

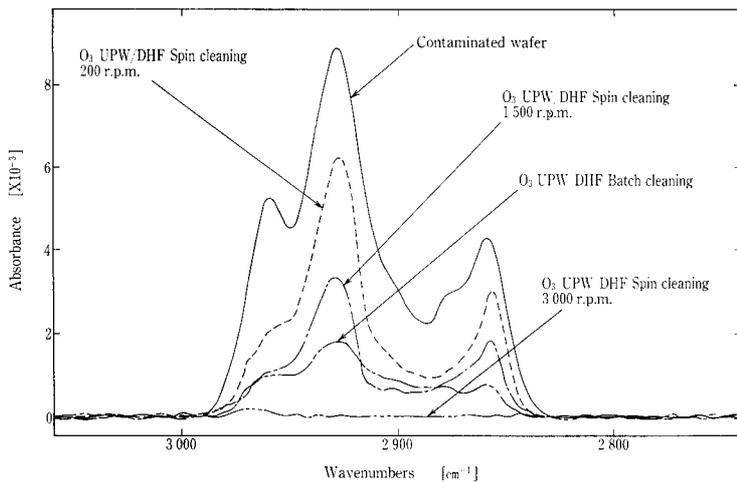
#### 4.3 スピンドリング法による除去特性

第6図は、スピンドリング装置によって有機物除去洗浄を行った結果を示している。

スピンドリング法、バッチクリーニング法とも5分間（バッチ洗浄は10分間）の10ppmのオゾン添加超純水



第5図 スピンドリング装置  
 Fig. 5 Nitrogen gas-sealed Advanced Spin Cleaning System.



第6図 スピニングクリーニング法の除去効率  
 Fig. 6 Removal efficiency of Spin Cleaning Method.

洗浄，超純水リンス，希フッ酸洗浄，最終超純水リンス洗浄が，有機物汚染されたウエハに対してそれぞれ行われている。

スピニングクリーニング法においては，回転数の増加とともに除去率は上がり，1500 rpm 程度ではバッチクリーニング法と比べて低い除去率しか得られないが，3000 rpm 以上回転させた場合，有機物を示すピークが全く検出出来ないほどに除去されることが分かる。また，この洗浄方法においては同時に，Si-OH，Si-O-Si の生成を完全に抑制出来ることが確認されている。

さらに，このような装置では，あらかじめ設定された工程手順に従い，完全に制御された条件の下で洗浄が実行されることから，均一性，再現性において優れた洗浄方法であるとみなすことが出来る。

### むすび

ウエハ表面の極微量に存在する有機物の検出が可能になったこと，さらにダイナミックな洗浄法によって従来法では得られない高純度なウエハ表面の供給が可能となったことは，現在まで不明瞭であった有機物の影響を解き明かす切り口となり，強いてはデバイスの高性能化，微細加工技術の進歩を含めた生産歩留まりの向上に大きく寄与出来

るものであると考える。早急な課題としては，有機物汚染のメカニズムと抑制手段の検討であり，さらにウエハ表面の有機物がデバイス性能に与える影響を定量的に把握することであると考える。

本研究は，東北大学工学部大見研究室の協力のもとに，工学部ミニスーパークリーンルーム実験施設及び東北大学電気通信研究所付属超微細電子回路実験施設スーパークリーンルーム棟において実施された。

### 〔参考文献〕

- 1) T. Ohmi, M. Miyashita, and T. Imaoka, *Microcontamination* 91, pp. 491-510, October 1991.
- 2) T. Ohmi, T. Isagawa, M. Kogure, and T. Imaoka, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, No. 3, March 1993.
- 3) S. Yasui, N. Yonekawa, and T. Ohmi, *Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference*, San Jose, California, March 1994.
- 4) M. Kogure, T. Isagawa, T. Futatsuki, N. Yonekawa, and T. Ohmi, *39th Annual Technical Meeting, Institute of Environmental Sciences*, Vol. 1, pp. 282-287, Las Vegas, Nevada, May 1993.
- 5) F. Kunimoto, F. W. Kern, Jr., and T. Ohmi, *38th Annual Technical Meeting, Institute of Environmental Science*, May 1992.