

半導体・FPD対応新RCA洗浄技術

New RCA Cleaning Technology for Semiconductor & FPD —Frontier Cleaner Series—

関東化学株式会社 電子材料事業本部 技術部 EL薬品グループ 開発課 宮崎 正男
MASAO MIYAZAKI

Kanto Chemical Co., Inc., EL Chemicals Group, Technical Department, Electronic Materials Division

1. RCA洗浄技術

1.1 RCA洗浄技術の概要

RCA洗浄技術は、1970年代にRCA社のW.Kernらによってシリコンウェハなどの洗浄に開発された技術である¹⁾。その高い信頼性から30年以上にわたって半導体やフラットパネルディスプレイ (FPD) 分野の洗浄に利用されてきた。

その基本はパーティクル除去を目的としたアンモニア水-過酸化水素水からなるSC-1洗浄 (Standard Clean 1)、金属不純物除去を目的とした塩酸-過酸化水素水からなるSC-2洗浄 (Standard Clean 2)を組み合わせた洗浄技術である。

SC-1洗浄のメカニズムは次の通り説明されている。まず、シリコンウェハ表面を過酸化水素により酸化し、そのシリコン酸化物をアルカリであるアンモニアによりエッチングし、リフトオフにより各種パーティクルを除去する。さらに図1²⁾に示す様にpH10.5付近のSC-1洗浄液中ではシリコン基板や各種パーティクルの表面電位 (ゼータ電位) がともに負となることから、静電反発力により各種パーティクルを除去するとともに、再付着の防止をおこなう。一方、SC-2洗浄では多くの金属がSC-2洗浄液のようなpHが0~2程度の酸性溶液中で溶解し、そのイオンとして安定に存在するため、同様にウェハ上の金属不純物も溶解除去される。

1.2 RCA洗浄技術の課題

RCA洗浄技術は非常に信頼性の高い洗浄プロセスであることには変わりはないが、幾つかの問題点が指摘さ

れている。その主なものをまとめると以下の様になる。

- ① SC-1洗浄液中にFe等の金属不純物が存在した場合、シリコンウェハ表面に非常に吸着しやすい。
- ② SC-1洗浄液がシリコン表面を酸化、エッチングすることを基本メカニズムとしているため、洗浄後のシリコンウェハ表面のマイクロラフネスが増大する (この問題は電荷蓄積容量の関係から薄膜化が進むゲートシリコン酸化膜に対して非常に深刻)。
- ③ SC-1、SC-2洗浄とも加熱プロセスである (70℃前後)。
- ④ SC-2洗浄液には塩酸を使用するため、金属製の部材の腐食が進み、パーティクルの発生源となる。
- ⑤ 工程が長い (特に300mmウェハにおいては枚葉式洗浄装置の導入が進み、スループットの問題から工程数の短縮が課題)。
- ⑥ 廃水や廃液が多い。

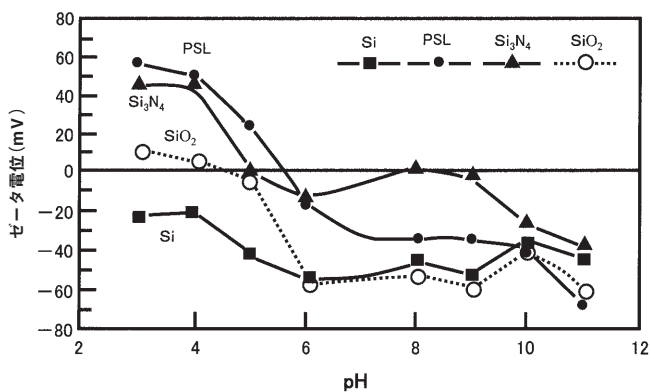


図1 PSL粒子表面、SiO₂表面、Si₃N₄表面及びbare Si表面のゼータ電位のpH値依存性

2. 洗浄技術の最新動向

これまでもRCA洗浄技術の改善のため、以下に示す新たな洗浄液や洗浄装置の開発がおこなわれてきた。

2.1 洗浄液の動向

オゾン水³⁾や電解イオン水⁴⁾⁵⁾等の機能水を用いた洗浄技術が開発され、一部の洗浄プロセスに採用されている。また、超臨界流体を用いた洗浄プロセスの検討が進められ、MEMS (Micro Mechanical Systems) 等の洗浄プロセスに導入されている。これらは水や二酸化炭素を主成分とするため、洗浄後の廃液処理が容易で環境にも優しいことを特徴としている。しかし、機能水や超臨界流体を製造するために新たな設備を導入する必要がある。

2.2 洗浄装置の動向

300mmウェハの導入により数十枚のウェハを1つの槽でまとめて浸漬洗浄するいわゆるバッチ式洗浄装置からウェハ一枚一枚を回転させながら丁寧に洗浄する枚葉式洗浄装置の導入が加速している。こうした枚葉式洗浄装置ではスループットの向上が必至なため、従来からのRCA洗浄では対応が難しくなりつつある。また、洗浄装置の改良による洗浄力向上の検討も進められている。さらに、超音波によるキャビテーションを利用したウルトラソニック洗浄装置やメガソニック洗浄装置、被洗浄物表面に高速の液滴を噴射して異物を除去する2流体ジェット洗浄装置等が開発されている。

2.3 デバイス構造と洗浄技術

より高付加価値な製品を目的とした先端の45nm、32nmのナノデバイスや半導体デバイス上にマイクロマシンを搭載したMEMS製品では、アスペクト比の高い微細な構造体を洗浄する技術が重要になる。ウルトラソニックやメガソニック洗浄、2流体ジェット洗浄は洗浄力が非常に高いが、こうした構造体に倒壊などの壊滅的な打撃を与えることが指摘されている。また、電荷蓄積容量の関係からゲートシリコン酸化膜は極薄化(数nm程度)の一途をたどっており、SC-1洗浄におけるマイクロラフネスの増大が無視できないレベルとなっている。

2.4 環境問題と洗浄技術

最近の洗浄技術では、ケミカルの使用を極力抑えた希薄な洗浄液や使用後に簡単に無害化できる洗浄液の開発が進められている。

3. 新RCA洗浄技術

以上の様な状況の中で、新たな設備を導入することなく、従来のRCA洗浄技術の問題点を改善し、微細な構造体に対してもダメージを与えず、バッチ式洗浄装置や枚葉式洗浄装置にも対応可能な、新RCA洗浄技術として開発したFrontier Cleaner Seriesについて紹介する。

新RCA洗浄技術では従来、SC-1、SC-2洗浄の2段の工程でおこなっていたパーティクルと金属不純物の除去を1段の工程でおこなうことを特徴としている。そのアプローチの方法として、2種類の洗浄液を開発した。1つは、SC-1洗浄をベースに、金属不純物の除去機能を付与し、塩酸を使用しないFrontier Cleaner-B (Base Type:アルカリタイプ)と、もう1つは、従来のSC-1洗浄の様なエッチングメカニズムを利用せずにパーティクル除去機能を付与させたFrontier Cleaner-A (Acid Type:酸タイプ)である。

3.1 Frontier Cleaner-B

SC-1洗浄液をベースとしてパーティクルと金属不純物

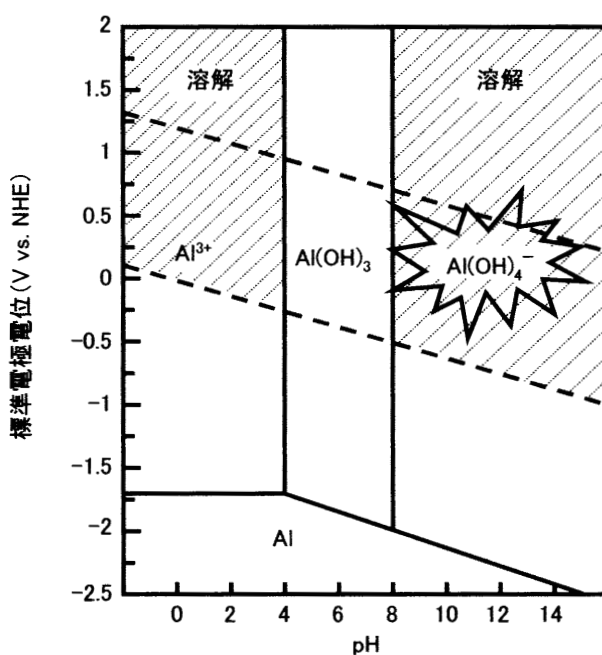


図2 金属-H₂O系(25℃)のpH-電位図(プルベ線図)

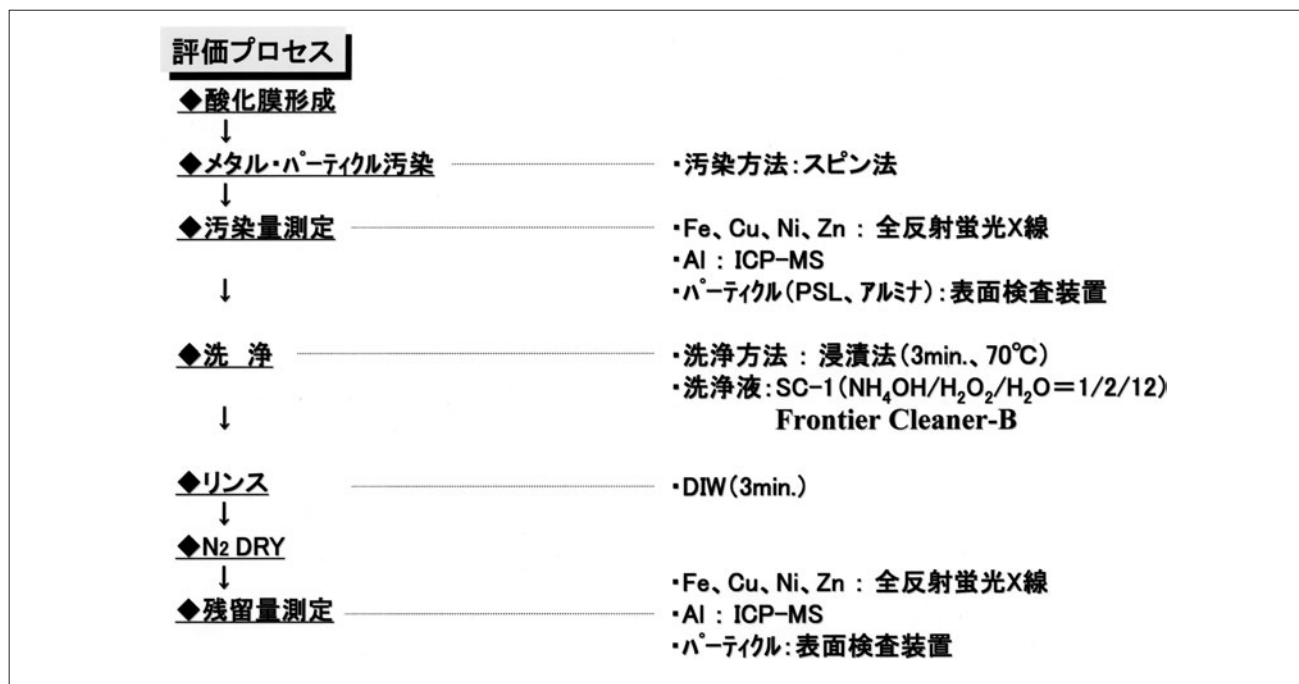


図3 洗浄能力評価プロセス(Frontier Cleaner-B)

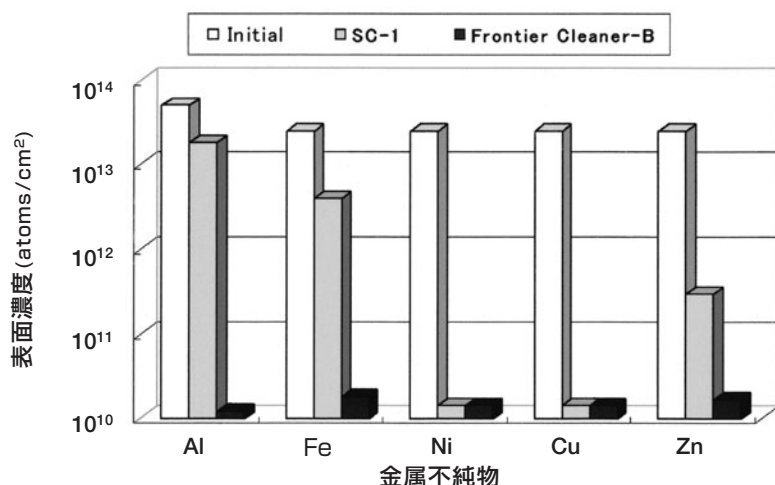


図4 金属不純物除去能力(Frontier Cleaner-B)

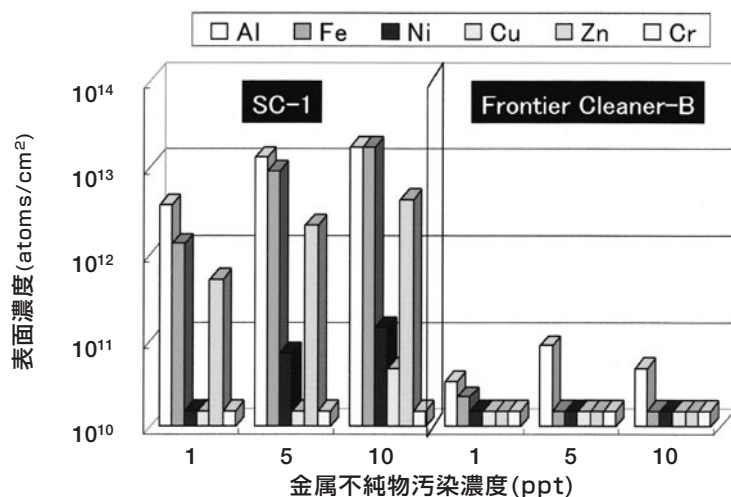


図5 液中からの金属不純物付着(Frontier Cleaner-B)

の双方を除去するためには、pH10.5付近で各種金属とキレート結合を形成しやすいキレート剤の添加が不可欠となる。一般的に図2のプルベ線図に示す様に金属はアルカリ領域で水酸化物を形成し易く、SC-1洗浄液中で安定に存在し、Si-OHと脱水縮合反応を生じ、シリコンウェハなどに析出する。そこでキレート剤を添加し、各種金属とキレート結合を生成させることにより金属水酸化物の形成を妨げ、析出を防止する。しかし、この場合、主に2つのポイントがある。1つは、こうした各種金属とキレート結合を生成しやすいキレート剤の代表として知られるエチレンジアミン四酢酸(EDTA)はSC-1洗浄液調製初期の段階では確かに各種金属とキレート結合を生成するが、30分も経過しないうちに金属とのキレート結合が不安定になるということ、もう1つはEDTA型の配位子はpH10.5付近ではAl等の両性金属とキレートをほとんど形成しないという点である。

こうした点を考慮して開発したFrontier



図6 洗浄能力評価プロセス(Frontier Cleaner-A)

Cleaner-Bの特性について述べる。Frontier Cleaner-Bは一般的なSC-1洗浄液であるアンモニア水/過酸化水素水/水をベースとしている。図3にその洗浄プロセスを示す。SC-1洗浄液(1/2/12容積比)と調製直後のFrontier Cleaner-Bとの金属不純物除去性を比較したものを図4に示す。Frontier Cleaner-BはSC-1洗浄液に比べシリコンウェハ表面からのAl、Fe、Znの金属不純物の除去性が優れていることがわかる。また、調製直後から6時間経過しても金属不純物の除去性能はほとんど変化しない。図5は洗浄液中に各種金属不純物を1~10ppbの範囲で強制的に添加した場合のシリコンウェハ表面への再付着について検討した結果である。Al、Fe、Cu、Ni、Znの各金属不純物に対してFrontier Cleaner-Bではほとんど再付着が観察されない。また、Frontier Cleaner-BはSC-1洗浄液がベースになっているため、強制汚染したポリスチレンラテックスやアルミナ粒子をSC-1洗浄液と同様に除去することができる。

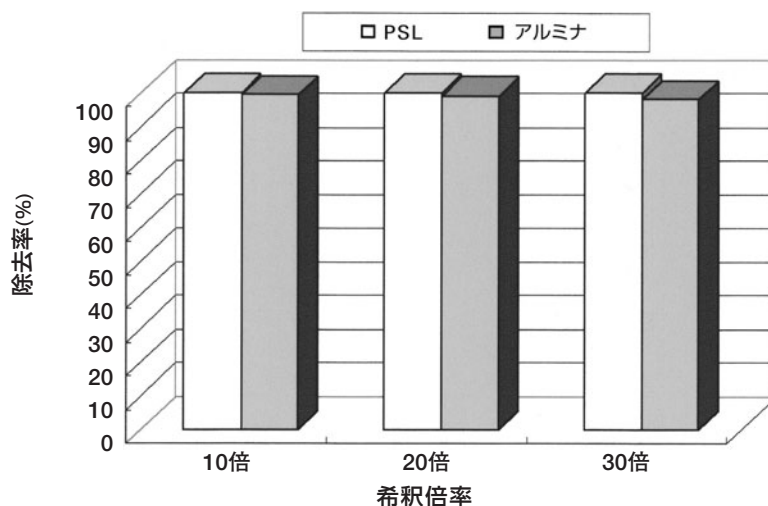


図7 希釈倍率と微粒子除去能力 (Frontier Cleaner-A)

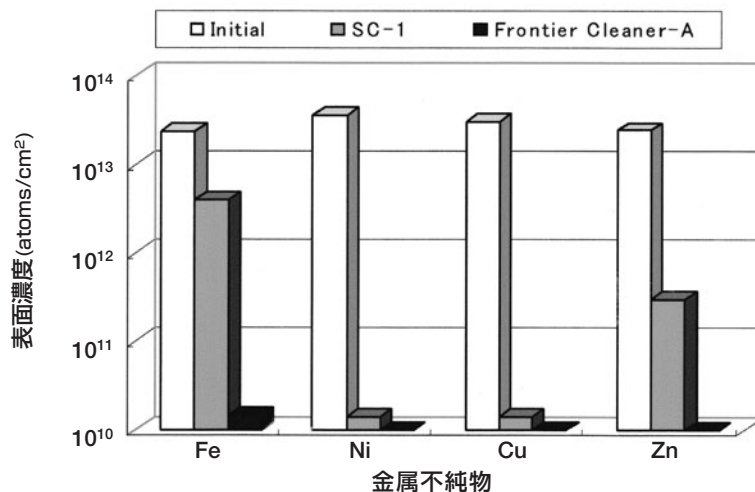


図8 Frontier Cleaner-A洗浄後の金属不純物 洗浄結果

3.2 Frontier Cleaner-A

SC-1洗浄液をベースとする限り、アンモニアによるシリコンウェハ表面のマイクロラフネスの増大は避けられない。極薄化が進むゲートシリコン酸化膜を含めた洗浄に対応するためには、マイクロラフネスを増大させない洗浄技術の開発が不可欠である。Frontier Cleaner-Aは、パーティクルの除去にエッチングメカニズムを利用しないため、マイクロラフネスの増大が全くない。酸タイプのFrontier Cleaner-Aでは、金属不純物の除去性は比較的上向きだが、ゼータ電位の関係より酸性領域で各種パーティクルとシリコンウェハ表面とは異符号になって引き合うため、パーティクルの除去性向上が高いハードルとなる。そこで各種界面活性剤の検討をおこない、ポリスチレンラテックスやアルミナ粒子に対し高い除去能力を持つ界面活性剤を添加している。

開発したFrontier Cleaner-Aの洗浄プロセスを図6に示す。Frontier Cleaner-Bとはほぼ同様なプロセスであるが、Frontier Cleaner-Aは室温処理で、しかも10~30倍に希釈して使用できる点を特徴としている。Frontier Cleaner-Aは、図7に示す様にエッチングメカニズムを利用していないにも拘わらず優れたポリスチレンラテックスやアルミナ粒子の除去性を示すことがわかる。また、図8に示す様にCu、Fe、Alの各種金属も 10^{10} atoms/cm²レベルまで洗浄可能である。さらにFrontier Cleaner-A洗浄処理前後のシリコンウェハ表面のマイクロラフネスを原子間力顕微鏡で測定した結果、マイクロラフネスの増加は全く観察されず、当初の目標を達成できた。

4. まとめ

洗浄液側からの取り組みとしての新RCA洗浄技術について紹介した。RCA洗浄技術は30余年にわたり半導体ウェハやFPDの洗浄に用いられてきた信頼性の高い技術である。しかし、300mmウェハの導入による枚葉式洗浄装置の採用やゲートシリコン酸化膜の薄膜化にともない、RCA洗浄技術を見直す絶好のタイミングであることも事実である。現在、洗浄装置メーカーの協力も仰ぎながら半導体メーカー、FPDメーカーのみならずウェハーメーカーにおいてFrontier Cleanerの洗浄評価が積極的に進められている。

参考文献

- 1) W.Kern and D.A.Puotinen: *RCA Review*,31,187 (1970)
- 2) 毛塚他:第20回UCTシンポジウム予稿集, p.353 (1993)
- 3) J.K. Tong, D.C. Grant and C.A. Peterson: Proc. of 2nd Int. Symp. on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, Eds. by J. Ruzyllo and R.E.Novak,90-9, The Electrochemical Society, Pennington, NJ,p.18 (1990)
- 4) H.Aoki, M.Nakamori,N.Aoto and E.Ikawa:*Proc. of Symp. VLSI Tech.*, p.107 (1993)
- 5) Y. Shiramizu,K. Watanabe,M. Tanaka,H. Aoki and H. Kitajima: *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1632 (1996)