

第3章 半導体製造プロセスを支える洗浄・クリーン化・乾燥技術

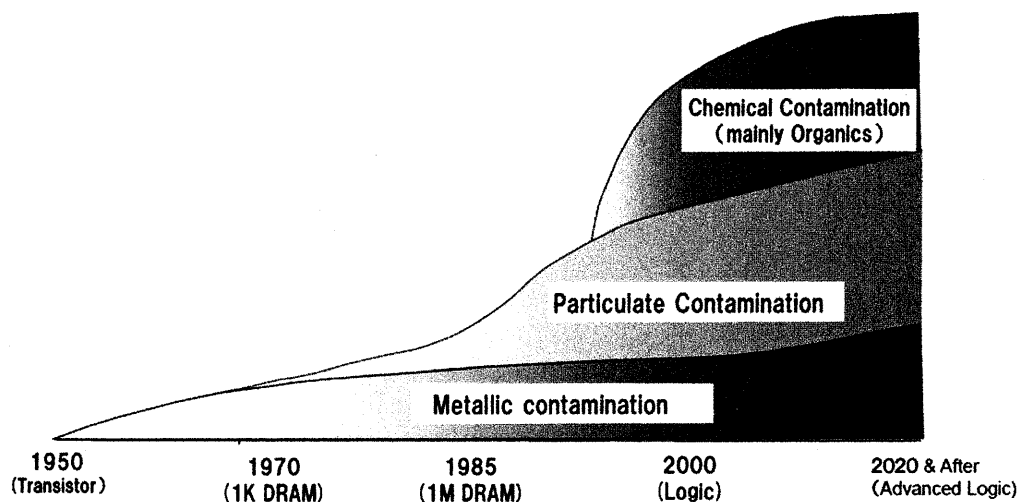


図1 半導体デバイスに悪影響を与える汚染の種類とその変遷

表1 RCA洗浄液の構成⁴⁾

洗浄液名	化学組成	比率	温度	時間	頭字語
RCA Standard Clean 1 (SC-1)	NH ₄ OH H ₂ O ₂ H ₂ O	1 : 1 : 5 ~ 1 : 2 : 7	75℃ ~ 85℃	10分 ~ 20分	APM*
RCA Standard Clean 2 (SC-2)	HCl H ₂ O ₂ H ₂ O	1 : 1 : 6 ~ 1 : 2 : 8	75℃ ~ 85℃	10分 ~ 20分	HPM**

* APM = Anmonium Hydroxide/Hydrogen Peroxide/Water Mixture

** HPM = Hydrochronic Acid/Hydrogen Peroxide/Water Mixture

表2 半導体製造に使われている代表的な洗浄液

除去対象汚染	薬液（組成）
パーティクル	APM (NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O) = SC-1
金属不純物	HPM (HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O) = SC-2 SPM (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂) = “ピラニア” DHF (HF/H ₂ O)
有機汚染物質	SPM (H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂) APM (NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O) = SC-1
自然酸化膜	DHF (HF/H ₂ O) FPM (HF/H ₂ O ₂ /H ₂ O) BHF (NH ₄ F/HF/H ₂ O)

SPM = Sulfuric Acid/Hydrogen Peroxide Mixture

DHF = Dilute Hydrofluoric Acid

HPM = Hydrofluoric Acid/Hydrogen Peroxide/Water Mixture

BHF = Buffered Hydrofluoric Acid

半導体製造における洗浄技術



図2 Si ウェーハ製造プロセスにおける代表的な加工プロセス

洗浄の薬液は主に RCA 法⁵⁾またはその改良法が洗浄装置内の槽ごとに組み合わせている。RCA 法の基本は、アンモニア/過酸化水素/純水 (SC-1 洗浄) および塩酸/過酸化水素/純水 (SC-2 洗浄) であり、それぞれ LPD および金属不純物と有機物の両方の除去効果がある。しかし、それぞれの洗浄が金属不純物の付着およびパーティクル再付着の副作用が起こることもある。また、金属不純物を効率良く除去するために、濃度 1% 以下の希釈 HF (DHF) 洗浄があるが、Si ウェーハ表面を親水性で維持することが重要である。また、機能水として高濃度オゾン水や電解イオン水、溶存ガスが含まれている。ハードウェアはメガヘルツ超音波発振や、ブラシスクラブ、乾燥 (スピン式、マランゴニ方式、赤外線アシスト、バキューム)、薬液循環、フィルタリングがある。また、その他として、キャリアレスやミニエンバイロメント (含む、設置環境)、ULPA フィルタがある。これらのハードウェアを含めて、洗浄対象物および工程により、製造プロセス構築の際には様々な選択肢がある。

次に、実際の洗浄プロセスにおける微量な汚染洗浄に重要な要素として、汚染除去と汚染の再付着防止がある。ウェーハおよびデバイス製造プロセスにおいて、プロセス装置および装置内の間材からの金属汚染 (Al, Fe, Cu, および Ni 等) がある⁶⁾。これらの金属不純物を効率良く除去する洗浄として、一般的には酸系の SC-2 洗浄又は DHF 溶液とアルカリ系の SC-1 洗浄との組み合わせがある。さらに、SC-1 洗浄時の金属汚染を低減するために、洗浄液中にキレート剤を添加する方法もある⁷⁾。また、金属の酸化還元電位 (E)-pH のプールベダイアグラム⁶⁾により、金属が Si 表面に付着しないようするため、溶液中でイオン化するような適切な薬液を選ぶことが重要である。一般的に、金属の場合、pH が小さく、E が高い洗浄液が適切である。また、パーティクルの場合、薬液との化学反応力だけでなく、物理力として超音波による振動や、洗浄槽内の溶液の流れ、ゼータ電位によりウェーハ表面からパーティクルがリフトオフされる。

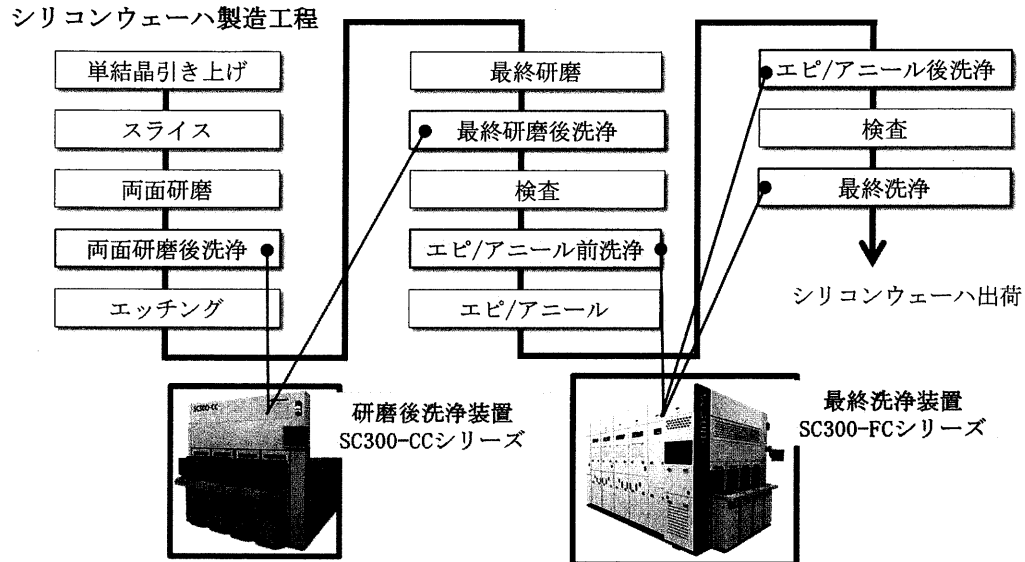


図1 ウェーハ製造における洗浄工程と適用洗浄装置

たシリコンからCZ法やFZ法によって単結晶シリコンが引き上げられる。引き上げられた棒状の単結晶シリコンインゴットはいくつかの円柱状のブロックに切断された後、ワイヤーソー等によって薄くスライスされる。スライスされたウェーハの側面はダイヤモンド砥石などによって面取り加工された後、ウェーハの両面が粗研磨（両面研磨）され洗浄がおこなわれる。その後、機械加工によって生じたウェーハの微細なキズや歪みなどを薬品によるエッチングで取り除き、ウェーハの表面を極微細な研磨剤の入ったスラリーにて化学的機械研磨（最終研磨）をおこなって平坦化させる。両面研磨や最終研磨を終えたウェーハ表面に付着した異物や汚れを落とすために研磨後洗浄がおこなわれており、SC300-CCシリーズはこれら両面研磨後や最終研磨後の洗浄工程に適用されている。

次に、最終研磨後に洗浄されたウェーハは表面の結晶完全性を高めるために、エピタキシャル炉で加熱しウェーハ表面上に単結晶シリコン膜をエピタキシャル成長（以下、エピ）、または、水素またはアルゴン雰囲気中での高温熱処理（以下、アニール）がおこなわれる。高品質なウェーハを製造するためにエピまたはアニールの処理前後に洗浄がおこなわれる。その後、ウェーハの寸法や表面の異物などを検査した後に最終洗浄がおこなわれる。SC300-FCシリーズはこれらエピやアニールの前後洗浄工程や検査後の最終洗浄工程に適用されている。

1.3 洗浄装置紹介

1.3.1 研磨後洗浄装置 SC300-CCシリーズ

当社のSC300-CCシリーズはウェーハ製造の研磨後洗浄工程においてシェアNo.1（納入台数ベース（当社調べ））の300mmウェーハに対応した枚葉式洗浄装置である。ここでは当社の

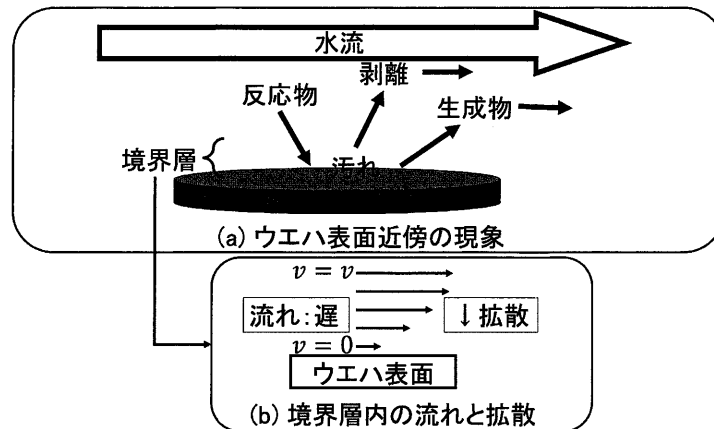


図1 ウエハ表面近傍の現象

運動が規則的な状態（層流）から不規則な状態（乱流）に切り替わることが知られている。層流は粘性が慣性より大きく働く状態であり、乱流は粘性より慣性が著しく大きい状態である。層流と乱流の状態は、(1)式で表される数値、即ち、レイノルズ数（無次元）²⁾により判断される。

$$Re = \frac{dv\rho}{\mu} \quad (-) \quad (1)$$

ここで、 d 、 v 、 ρ および μ は、それぞれ、流路の代表的長さ（m）、流体の代表的速度（v/s）、流体の密度（kg/m³）、および、流体の粘度（Pa s）である。層流と乱流の切り替わりを判断する基準となる値を臨界レイノルズ数と呼び、概ね 2000 程度である。流れのレイノルズ数が 2000 前後より小さければ層流、大きければ乱流であると判断できる。洗浄槽においては概ね乱流になっていると捉えて良い。乱流であることの利点には、境界層が層流時よりも薄くなること、流れがミクロに入れ替わるので薬液の混合が促進されること、などが挙げられる。

1.3 流れの観察と計算の事例

1.3.1 バッチ式洗浄機

洗浄槽内に予想外の流れが形成されている場合には、課題の解決法を見出せずに苦勞する結果になる恐れがある。そこで、物理的作用の基本になる現象として、洗浄槽内の流れを把握することは大切である。そのためには、数値計算を用いたり、トレーサーを用いて可視化観察をするなどの方法がある。

図2は、青インクをトレーサーに用いてバッチ式洗浄槽における水噴出ノズルを比較した例³⁾である。図2(a)は左側が閉じた円管であり、その側壁に細孔を並べた構造である。図2(b)は円筒の内部に管を挿入した構造である。これらのノズルから放出される水の角度を観察した結果が図2の右側である。単純な円管の場合には、図2(a)に示すように水の噴出角度が水の流れ方向に9～10度傾いていることが分かる。これに対して、図2(b)では90度の角度で噴出していること