

氏 名	三 島 博 之
授 与 学 位	博 士 ( 工 学 )
学位授与年月日	平成 6 年 1 月 12 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 51 年 3 月 岡山大学大学院工学研究科工業化学専攻 修士課程修了
学 位 論 文 題 目	超 LSI 用シリコンウエハ表面清浄化の研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 大見 忠弘      東北大学教授 小野 昭一 東北大学教授 内田 龍男      東北大学助教授 森田 瑞穂

## 論 文 内 容 要 旨

半導体シリコンデバイスはデザインルールの微細化・高集積化を驚異的なスピードで進めている。その微細加工技術の進歩を端的に表すキーワードであるデザインルールはサブミクロン領域にある。種々のドライ化が進んだ現在もシリコンデバイス表面の無塵・清浄化技術は超純水及び高純度薬品の水溶液を使用する所謂ウェット洗浄プロセスが広く採用されている。また、ウェット洗浄後には基板表面に付着した水を完全に除去するために乾燥プロセスが必須である。

ウェット洗浄はデバイス特性に重大な悪影響を及ぼす 4 つの汚染物質（パーティクル、有機物、重金属、自然酸化膜）全てに対して有効でしかも操作が容易なため量産現場では各製造プロセスをつなぐ非常に重要な要素技術でその位置づけは益々高くなっている。

本論文では半導体シリコンデバイス製造のために不可欠な代表的なウェット洗浄技術とイソプロピルアルコール（以下 IPA）蒸気乾燥技術を対象にして、シリコンウエハの表面清浄度特性をマクロ汚染であるパーティクルとミクロな表面吸着分子（本論文では IPA と水）という二つの観点から検討を行う。その目的とするところはパーティクルフリーでダメージフリーの高清浄なシリコン基板表面を得ることのできる洗浄・乾燥技術を確立することにある。

パーティクルに関しては、代表的な洗浄液の除去特性を明らかにする。IPA 蒸気乾燥装置の実際的な最適設計を可能とし、更に装置構造の改善、乾燥条件の最適化等 IPA 蒸気乾燥特性を向上させる上で必要と思われる問題について検討し指針を与える。

吸着分子に関しては、IPA 蒸気乾燥後のウエハ表面上の IPA と水の同定、定量を行い、ウエハ

昇温によるこれら吸着分子の熱脱離挙動を明らかにする。

更に、IPA 蒸気乾燥法の特長の一つである完全な静電気除去が可能とすることに對してその除電機構を明らかにする。半導体製造プロセスで広範囲に使用される高分子樹脂製キャリアは電気絶縁性が極めて高くマイナスに強くチャージアップするが、この静電気を簡単、且つ完全に除去できることはサブミクロンデバイスを製造する上で非常に重要な意味を持つ。

これらの課題を解明するために行った研究成果を本論文では下記の研究テーマに分けて論じた。

- (1) 高洗浄ウエハ洗浄技術 (第2章)
- (2) IPA 蒸気法によるウエハ乾燥技術 (第3章)
- (3) シリコンウエハ表面への IPA 及び水分子の吸着 (第4章)
- (4) IPA による静電気除去機構 (第5章)

第2章ではまず各種洗浄方法のパーティクル除去効果を実験的に明らかにしその除去機構を考察した。表面付着パーティクルを効率的に除去する為にはアンモニア-過酸化水素洗浄系が非常に有効であることを示したが、この研究を通して現在最も広く使われているこの洗浄技術(別名 RCA 洗浄)のある一つの問題点を初めて指摘することが出来た。即ち、シリコンウエハの表面荒れ(マイクロラフネスの発生)の問題である。この現象は1970年の開発当時深い議論がなされなかったが、デザインルールの縮小に伴い非常に薄い酸化膜や浅い接合から構成される現在あるいは将来の半導体デバイスにとって非常に大きな障害であることを予想した。

この問題を解決するために上述の洗浄系のアンモニア比率を開発当時の1/10倍に下げた低濃度アンモニア-過水洗浄液を提案し、パーティクル除去効果も優れマイクロラフネスの発生のない技術であることを示した。更に、その後の研究によって、1nm程度の表面マイクロラフネスの発生であっても薄い酸化膜の絶縁耐圧や経時破壊が急激に低下することが明らかとなり、表面マイクロラフネスが薄い酸化膜の膜質を支配することとその制御はULSIの信頼性にとって極めて重要であることが明らかとなった。

第3章では装置からの発塵がないIPA蒸気乾燥装置を製作し、装置の伝熱挙動の解明、IPA蒸気のクリーン化、シリコンウエハを用いた乾燥実験、抵抗率計の開発評価等を行い、次の事項を明らかにした。① IPA蒸気乾燥機の装置設計に不可欠な熱収支及び物質収支を明らかにし、装置設計の指針を示した。ここでは、ウエハ表面での膜状凝縮によって引き起こされるIPA蒸気崩壊現象がデバイス特性劣化の原因であるウォーターマーク発生の一因となることを示した。② IPA液から蒸気への気化過程はパーティクル、金属類に対して極めて優れた精製機能を有することが明らかとなったが、蒸気を更にクリーン化する上で飛沫同伴の問題が明らかとなった。この問題に対して凝縮液受け皿に飛沫同伴をカットする機能を付与することにより解決できることを示した。即ち、蒸気槽の開口面積に対してIPA蒸気の通過面積が40~60%の範囲内にあるとき飛沫同伴量が最も少ないことを示した。③ シリコンウエハを用いて乾燥機の運転条件を詳細に検討し乾燥性能に影響を与える要因について明らかにした。その結果、IPA液中の水分濃度、テフロンキャリアの洗浄度等を制御する必要があることを示した。これらはウエハ表面に付着した水滴に起因するウォーターマークや前工程からの薬品による汚染が主要因であった。装置やIPA蒸気のパーティクル対策

(クリーン化)のみでは高潔な乾燥表面を得ることは出来ず、薬液洗浄から水洗・乾燥まで含めたトータルのウェット工程をクリーン化しなければ高潔な乾燥表面を得ることは困難であることを示した。④ 量産工場での最適な運転条件下では、8インチウエハ上の見かけパーティクル数が10個/枚前後という非常に高潔なウエハ表面が得られた。即ち、IPA蒸気乾燥技術はパーティクル汚染の非常に少ない乾燥法であることを示した。⑤ IPA中の極微量不純物(電解質)量の変化を検出可能な抵抗率計を新規に開発し、蒸気乾燥処理中の不純物をppbレベルで測定できることを示した。また、この計測装置が蒸気乾燥処理中の汚染管理をする上で非常に有効であることを示した。IPA中に電解質が含まれる場合の抵抗率について純粋なIPAと電解質水溶液との並列回路モデルを提案した。強電解質の場合、このモデルに基づく計算値と実験値は非常によく一致しこのモデルは合理的なものであることを示した。

第4章では乾燥処理後のシリコンウエハ表面に吸着したIPA及び水分を評価する為に、これらの昇温脱離ガスを大気圧イオン化質量分析法で分析した。超高純度アルゴンガス中での極微量IPAはイオン-分子反応により分解し $C_3H_7^+$ のイオン種で検出されることを示した。また、ウエハ昇温によって脱離するIPA及び水のガス量は温度に対して直線的に増加し単分子層以下の極微量な吸着分子を初めてとらえることが出来た。これらの同定、定量を行い熱脱離したIPA及び水の量を正確に知ることができた。

その結果、ウエハ上に吸着したIPA及び吸着水はウエハの表面状態及び洗浄・乾燥方法の影響を非常に大きく受けることが明らかとなった。ウエハをIPA蒸気乾燥処理すると沸点の低いIPAでさえ一旦ウエハ上に吸着すると温度を400℃に上げてても容易に完全脱離しない。また、表面の吸着水も同様であった。ウェット処理後のウエハ表面には実に多くの不純物が吸着しこれらはエピタキシャル成長シリコン膜の結晶性に非常に重大な悪影響を与えることが実験的に確認されている。洗浄・乾燥後、本プロセス処理を行う前に例えば、低エネルギーアルゴンイオン照射等の吸着不純物除去工程の必要性を示した。

第5章ではIPAによる静電気の除去機構について示した。まず初めに、半導体製造プロセスで最も広く使用されるテフロンPFA樹脂の帯電特性を調べ、その材料物性から求めた誘電緩和時間は約52時間と非常に長いことを示し、この間のパーティクルの静電付着の問題を指摘した。

次に、定性的には、帯電体とIPA液との接触-IPA液への電荷移動-帯電IPA液の離脱の3工程から成るサイクルを繰り返すことにより帯電体の電荷は急速に零になる除電モデルを示した。

更に、液体用の定量帯電装置とファラデーケージから構成される電荷量計測装置を新規に開発した。即ち、本装置の定量帯電装置は平行平板コンデンサーと直流電源から構成され、液体と帯電コンデンサーとの接触によって液側に移動した電荷量をファラデーケージにより計測するものである。これによりIPA液に対する定量帯電及び電荷量の測定が可能となり、IPAによる除電機構について多くの知見を得た。即ち、① 平行平板コンデンサーに帯電している電荷をIPA液に移動させその量を直接測定することが可能となった。② IPA蒸気相には全く除電能力がない。③ IPAは正負両電荷を等量除電する能力を有する。④ 平行平板コンデンサーが窒素ガス雰囲気中あるいはIPA液中のいずれにあってもIPAへの電荷移動量はコンデンサーの印加電圧及び表面電荷密度に比例する。

⑤ IPA - 水系の除電能力は水分濃度の広い範囲に渡って保持されるが、水分濃度が 80 % を越えるとその除電能力は急激に低下する。⑥ 帯電体から IPA への電荷移動は可逆的である。⑦ 帯電体から IPA への電荷移動は瞬時に行われその移動速度は非常に速い。IPA 蒸気乾燥法に於いて、ウェハ投入後わずか 10 秒以内で除電が完全に完了するのはこの特性による。⑧ IPA 中での誘電緩和時間は水中よりも短い。これらの事実は上述の除電モデルを良く説明している。

以上シリコンウェハのウェット洗浄技術と IPA 蒸気乾燥技術についてウェハ表面清浄度特性を向上させる上で必要と思われる問題について検討し明確な指針を与えることができた。尚、本研究で得られた結果の一部は、既に実際の LSI 量産装置に応用され LSI の高性能化に貢献している。

## 審査結果の要旨

超 LSI の寸法微細化に伴い、信頼性の高い LSI を高歩留まりで製造するためのシリコンウエハ表面清浄化洗浄・乾燥技術が非常に重要となっている。しかし、従来の洗浄・乾燥プロセスは経験主義に基づいて行われてきたため、その汚染物除去機構について不明な点が多く、洗浄・乾燥プロセスを高性能化するための系統的な研究はなされていなかった。

著者は、超 LSI 製造における代表的な洗浄・乾燥技術であるウェット洗浄法とイソプロピルアルコール (IPA) 蒸気乾燥法において、パーティクルの除去機構を明らかにし、洗浄効果に優れかつ表面マイクロラフネスの増加しない高性能洗浄方法と、高清浄 IPA 蒸気乾燥技術とを開発し、IPA には静電気除去機構のあることを実験から明らかにしてきた。

本論文は、これらの研究成果をとりまとめたもので、全文 6 章より成る。

第 1 章は、序論である。

第 2 章では、ウェットケミカル洗浄によるパーティクル除去を系統的に行った実験結果について述べている。当初有機物除去用に導入されたアンモニア・過酸化水素水系洗浄は、パーティクル汚染の除去にもきわめて有効であることを初めて実証している。さらに、従来の洗浄方法では表面マイクロラフネスが増加することを指摘し、パーティクル除去効果に優れかつ表面マイクロラフネスの増加しない液組成を提案している。これは、実用上重要な成果である。

第 3 章では、IPA 蒸気乾燥装置内の伝熱挙動の解析から装置の設計論を確立し、パーティクル付着のない高清浄ウエハ表面の乾燥が実現されたことについて述べている。さらに、IPA 中の極微量電解質不純物を検出可能な抵抗率計を開発し、その有効性を実証している。

第 4 章では、ウエハからの昇温脱離ガスを大気圧イオン化質量分析法で初めて分析し、吸着 IPA 量及び水分量はウエハの表面状態及び洗浄・乾燥方法に大きく依存することを指摘している。

第 5 章では、IPA の除電性能を定量的に測定できる帯電量計測器を開発し、IPA 蒸気には除電能力がなく、除電は、IPA 凝縮液の帯電体への接触-電荷の IPA 液への移動-IPA 液滴のウエハからの離脱の過程をたどって行われることを明らかにしている。これは、実用上重要な知見である。

第 6 章は、結論である。

以上要するに本論文は、超 LSI の高信頼化・高歩留まり化に重要なウエハ表面の洗浄・乾燥プロセスにおける汚染除去機構を明らかにして、洗浄・乾燥効果に優れかつウエハ表面性能を劣化させない洗浄・乾燥方法を開発したもので、半導体電子工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。