



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 16 728 T2 2005.04.28**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 982 765 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 16 728.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 116 176.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **23.08.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **28.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.04.2005**

(51) Int Cl.7: **H01L 21/306**

(30) Unionspriorität:

**24300898      28.08.1998      JP**

(73) Patentinhaber:

**Mitsubishi Materials Corp., Tokio/Tokyo, JP;  
Mitsubishi Materials Silicon Corp., Tokio/Tokyo,  
JP**

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**Takaish, Kazushige, 1-297 Kitabukuro-cho,  
Saitama, JP; Takada, Ryoko, 1-297  
Kitabukuro-cho, Saitama, JP**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Reinigung eines Halbleitersubstrats**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

## 1. Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen einer Oberfläche eines Halbleitersubstrats, wie beispielsweise ein Siliziumwafer.

## 2. Beschreibung des Standes der Technik

**[0002]** Bei diesem Typ des Halbleitersubstrates, sind dort beispielsweise Metallverunreinigungen, Partikel, die einen Durchmesser kleiner als 1 µm aufweisen und organische Substanzen auf der Oberfläche des Halbleitersubstrates angehaftet und es sind auch Verarbeitungsschäden darin gebildet. Da der Grad der Integration und Leistung der Halbleitervorrichtungen weiterhin erhöht worden ist, ist es zunehmend verlangt worden, dass die Oberflächen der Halbleitersubstrate nicht kontaminiert sind, wie beispielsweise durch diese Metallverunreinigungen, Partikel und organische Substanzen und, dass die Verarbeitungsschäden weiterhin verringert werden. Somit tendiert die Reinigungstechnik des Halbleitersubstrats dazu, extrem wichtig geworden zu sein unter den Halbleitervorrichtungstechniken.

**[0003]** Als konventionelles Reinigungsverfahren von dem Halbleitersubstrat ist ein RCA-Reinigungsverfahren bekannt, welches eine SC-1-Lösung einsetzt, welche eine Wasserstoffperoxydlösung enthält und Ammoniumhydroxid und eine SC-2-Lösung, welche Wasserstoffperoxydlösung und verdünnte Salzsäure enthält. Bei diesem RCA-Reinigungsverfahren wird das Halbleitersubstrat zuerst in die SC-1-Lösung eingetaucht, um dadurch Partikel und organische Substanzen von dem Substrat zu entfernen mittels der Natur der Oxidierbarkeit und Alkalinität der Lösung. Innerhalb dieser SC-1-Lösung werden nämlich gleichzeitig sowohl oxidierende als auch reduzierende Reaktionen auftreten, bei welcher Reduktion durch Ammoniak und Oxidation durch Wasserstoffperoxyd konkurrierend auftreten und gleichzeitig Partikel und organische Substanzen von der Oberfläche des Substrates desorbiert werden durch einen ätzenden Effekt auf Grund der Ammoniumhydroxidlösung. Weiterhin werden feine mechanische Schäden entfernt, die durch Bearbeiten des Halbleitersubstrates verursacht wurden. Danach wird das Halbleitersubstrat in eine wässrige Flusssäurelösung eingetaucht, um dadurch einen natürlich oxidierten Film zu entfernen, gefolgt durch Immersion des Halbleitersubstrates in die SC-2-Lösung, um dadurch alkalische Ionen und Metallverunreinigungen zu entfernen, die in der SC-1-Lösung nicht löslich sind.

**[0004]** Als solches wird bei RCA-Reinigen die Oberfläche des Substrates, die durch einen ätzenden Effekt der Ammoniumhydroxidlösung gereinigt wurde, durch Reinigen des Substrats durch die saure Lösung wieder gereinigt.

**[0005]** In der Zwischenzeit ist ein Reinigungsverfahren und ein Reinigungsverfahren eines Halbleitersubstrates offenbart worden, das angepasst ist, um als solches eine Adhäsion von Metallverunreinigungen in einer Reinigungslösung auf einer Oberfläche des Substrates während des Reinigens des Halbleitersubstrates zu verhindern; und eine Wiederadhäsion der Metallverunreinigungen auf der Oberfläche des Substrates, welche bereits davon entfernt worden sind; um dadurch ein Wachstum eines unnötigen natürlich oxidierten Filmes zu beschränken (offengelegte japanische Patentanmeldung Nr. HEI-7-94458 (94458/1995)). Diese Lösung umfasst eine saure Lösung, wie beispielsweise Flusssäure, welche von 0,0001 bis 0,001 Gew.-% Ammoniak oder von 0,0005 bis 0,01 Gew.-% der Ethylen-Diamintetraessigsäure (EDTA) enthält. Diese Reinigungslösung soll einen Oxidfilm entfernen, so dass der PH-Wert der Lösung um ungefähr 1 gehalten wird, was einer starken Säure entspricht. Gemäß diesem Reinigungsverfahren, wenn ein Halbleitersubstrat in die Reinigungslösung eingetaucht wird, werden gleichzeitig ein Entfernen eines natürlich oxidierten Filmes und ein Entfernen von Metallverunreinigungen durchgeführt, so dass die metallischen Elemente, die in die Reinigungslösung überführt wurden, Komplexe bilden werden, d. h. komplexe metallischer Salze, und somit die metallischen Elemente maskiert werden. Die Oberfläche des Halbleitersubstrates wird negativ in der sauren Lösung geladen, während das komplexe metallische Salz komplexe Ionen in der sauren Lösung bildet, so dass die Oberfläche des komplexen metallischen Salzes auch negativ geladen wird, was in einem Verhindern des Wiederanhaftens des komplexen metallischen Salzes resultiert, d. h. des metallischen Elementes auf dem Substrat.

**[0006]** Jedoch ist das zuvor erwähnte RCA-Reinigungsverfahren darin problematisch, dass zwei Aktionen der Oxidation und Reduktion konkurrierend in einem Gefäß auftreten. Zuerst werden solche Metallverunreinigungen, die von der Oberfläche des Substrats freigesetzt wurden, in der SC-1-Lösung verbleiben und können wie-

der auf der Oberfläche des Substrates auf Grund des Oberflächenpotentials der Verunreinigungen anhaften. Zweitens wird, sogar falls beabsichtigt ist, ein komplexes metallisches Salz zu bilden durch Komplexbilden des metallischen Ions in der SC-1-Lösung unter Verwendung einer organischen Säure, die organische Säure Oxidations-Reduktion behandelt und dadurch in der SC-1-Lösung ersetzt, was in einer beträchtlichen Verringerung des komplexbildenden Effektes der organischen Säure resultiert. Somit weist das RCA-Reinigungsverfahren solch einen Defekt auf, dass die Metallverunreinigungen in Abhängigkeit von der Art des Metalls nicht ausreichend entfernt werden können.

**[0007]** Weiterhin werden bei dem Reinigungsverfahren, welches in der zuvor erwähnten offengelegten japanischen Patentanmeldung Nr. HEI-7-94458 offenbart ist, die Oberflächen der Partikel leicht positiv geladen in der Reinigungslösung der starken Säure. Somit ist es problematisch, dass die Partikel schwer entfernt werden können, da sie auf der Oberfläche des Substrates heteroaggregieren, welche positiv von 0 (Null) geladen worden ist, sogar wenn die Metallverunreinigungen von dem Halbleitersubstrat entfernt werden können basierend auf dem zuvor erwähnten Grund.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0008]** Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Reinigungsverfahren eines Halbleitersubstrates vorzusehen, welches angepasst ist, um zufriedenstellend mit verminderten Schritten feine Schäden, die durch Verarbeiten des Halbleitersubstrates verursacht wurden, organische Substanzen, die auf der Oberfläche des Substrates anhaften und Metallverunreinigungen und Partikel zu entfernen.

**[0009]** Gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Reinigungsverfahren vorgesehen, welches in **Fig. 1** gezeigt ist, welches aus den folgenden aufeinanderfolgenden Schritten besteht: ein Schritt **11** zum Oxidieren-Reduzieren eines Halbleitersubstrates, ein Schritt **12** zum Oxidieren des oxidierten reduzierten Halbleitersubstrates, ein Schritt **13** zum Reduzieren des oxidierten Halbleitersubstrates, ein Schritt **14** zum Spülen des reduzierten Halbleitersubstrates und ein Schritt **15** zum Wiederoxidieren des gespülten Halbleitersubstrates.

**[0010]** Weitere Aufgaben, Vorteile und Details der vorliegenden Erfindung werden offensichtlicher aus der folgenden Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen, wenn sie im Zusammenhang mit den begleitenden Zeichnungen gelesen werden.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0011]** **Fig. 1** ist eine Ansicht, die einen Reinigungsschritt gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt; und

**[0012]** **Fig. 2** ist ein Graph, der die Anzahl der Partikel zeigt, die auf einer Oberfläche eines Siliziumwafers nach einem Reinigen der Ausführungsformen 1 bis 7 und ein Vergleichsbeispiel verbleiben.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0013]** Im Folgenden werden die Ausführungsformen gemäß der vorliegenden Erfindung mit Bezug auf die begleitenden Zeichnungen beschrieben werden.

**[0014]** Wie in **Fig. 1** gezeigt ist, ist ein Reinigungsverfahren vorgesehen, welches aus einem Schritt **11** zum Eintauchen eines Halbleitersubstrats in eine gemischte Lösung besteht, welche durch Mischen von Wasserstoffperoxyd und Ammoniumhydroxid vorbereitet wird; ein Schritt **12** zum Eintauchen des Halbleitersubstrats, das in der gemischten Lösung eingetaucht wurde, in eine oxidierende Lösung entweder aus wässrige Gelöstozon-Lösung, Salpetersäurelösung oder Wasserstoffperoxydlösung oder in einer oxidierenden Lösung, die zwei oder mehr von ihnen enthält; ein Schritt **13** zum Eintauchen des Halbleitersubstrates, das in die oxidierende Lösung in eine gemischte Lösung von Flusssäure mit einer organischen Säure eingetaucht wurde, die Carboxylgruppen aufweist oder mit Salz der organischen Säure; ein Schritt **14** zum Eintauchen des Halbleitersubstrates, das in die gemischte Lösung eingetaucht wurde in eine Lösung, die eine organische Säure enthält, die Carboxylgruppen aufweist oder Salz der organischen Säure enthält oder in eine gemischte Lösung von Flusssäure mit einer organischen Säure oder Salz der organischen Säure; und ein Schritt **15** zum Eintauchen des Halbleitersubstrats, das in die Lösung eintaucht wurde, die die organische Säure oder das Salz der organischen Säure enthält in eine oxidierende Lösung entweder von wässriger Gelöstozon-Lösung, Salpetersäurelösung oder Wasserstoffperoxydlösung oder in eine oxidierende Lösung, die zwei oder mehr von ihnen enthält.

**[0015]** In dem Schritt **11** werden Oxidation und Reduktion des Halbleitersubstrates kontinuierlich durchgeführt, um dadurch effektiv feine Schichten mit Schäden von ungefähr mehreren Nanometern an der Oberfläche des Halbleitersubstrates zu entfernen. Wenn das Halbleitersubstrat in einer gemischten Lösung oxidiert-reduziert wird, die durch Mischen von Wasserstoffperoxyd und Ammoniumhydroxid präpariert wurde, welche insbesondere der SC-1-Lösung entspricht, die bei dem RCA-Reinigungsverfahren verwendet wird, treten Oxidation auf Grund des Ammoniaks und auf Grund des Wasserstoffperoxyds in einer konkurrierenden Art und Weise in dem gleichen Gefäß auf und gleichzeitig wird ein ätzender Effekt auf Grund der Ammoniumhydroxidlösung bewirkt, so dass Partikel und organische Substanzen von der Oberfläche des Substrates entfernt werden und die feinen Schäden, die durch Bearbeiten des Substrates verursacht wurden, werden entfernt. Jedoch kann ein Wiederanhaften der Metallverunreinigungen und Partikel bei dieser Lösungsbehandlung verursacht werden.

**[0016]** Beim Schritt **12** wird die Dichte des Oxidfilms, der nach dem Schritt **11** gebildet wurde, weiter durch einen chemischen Oxidationseffekt erhöht, um dadurch ein Auflösen dieses Oxidfilms bei dem nächsten Schritt **13** zu vereinfachen, so dass Metallverunreinigungen und Partikel leicht die Oberfläche des Substrates verlassen können.

**[0017]** Beim Schritt **13** werden die Metallverunreinigungen und Partikel, die in den Oxidfilm beim Schritt **11** und Schritt **12** gebracht wurden, von der Oberfläche des Substrates durch Auflösen des Oxidfilms entfernt. Insbesondere, wenn das Halbleitersubstrat in die gemischte Lösung von Flußsäure mit einer organischen Säure oder mit Salz der organischen Säure eingetaucht wird, löst die Flußsäure den Oxidfilm, so dass die Metallverunreinigungen und Partikel die Oberfläche des Substrates verlassen und danach diese metallischen Verunreinigungen sofort ein komplexes metallisches Salz mit einem organischen Säureion bilden. Diese komplexen Ionen des komplexen metallischen Salzes sind negative Ionen. Weiterhin werden die Oberflächen der Partikel und die Oberfläche des Substrates, wo der Oxidfilm verbleibt, negativ geladen auf Grund der Adsorption eines organischen Säureions daran. Als Ergebnis wird ein Wiederanhaften von Metallverunreinigungen und Partikeln auf der Oberfläche des Substrates verhindert. Durch Ändern der Sorte und Konzentration einer organischen Säure oder eines Salzes der organischen Säure wird es möglich, einen komplexbildenden Effekt eines organischen Säureions für Metall und ein Oberflächenpotential (Zeta-Potential) des komplexen metallischen Salzes zu steuern. Es wird nämlich die Fähigkeit eines organischen Säureions zum Bilden eines Komplexes chemisch bestimmt durch eine Komplexstabilitätskonstante eines organischen Säureions und die eines Metallions, welches in dem Komplex teilnimmt. Je größer diese Konstanten sind, desto mehr wird die Bildung von komplexen Ionen unterstützt. Durch Bilden von komplexen Ionen, wie oben beschrieben wurde, wird die Ladung des Metallions von positiv zu negativ geändert.

**[0018]** Die Konzentration der Flußsäure, die in dem Schritt **13** verwendet wurde, beträgt von 0,005 bis 0,25 Gew.-%. Insbesondere von 0,005 bis 0,10 Gew.-% ist bevorzugt und von 0,05 bis 0,10 Gew.-% ist noch bevorzugter. Unterhalb 0,005 Gew.-% wird der Entfernungseffekt für einen natürlich oxidierten Film auf der Oberfläche des Halbleitersubstrates gering. Oberhalb 0,25 Gew.-% wird diese Säure so stark, dass das Auflösen der organischen Säure in der Lösung beschränkt wird, so dass ihr komplexbildender Effekt zerstört wird, das Oberflächenpotential der Partikel ungefähr Null wird und der Oxidfilm der Oberfläche des Substrates vollständig entfernt wird. Somit tendieren Partikel dazu, auf der Oberfläche des Substrates wiederanzuhafte.

**[0019]** Im Schritt **14** werden weiterhin effektiv diejenigen Metallverunreinigungen und Partikel entfernt, die auf der Oberfläche des Substrates verbleiben, welche nicht vollständig im Schritt **13** entfernt worden sind. Diese Metallverunreinigungen und Partikel sind Residuen an einer Fest-Flüssig-Grenzfläche, welche in einem Gleichgewichtszustand innerhalb eines Wasserfilms sind, welcher eine molekulare Schicht von Lösungsmittel an der Oberfläche des Substrates bildet, so dass sie nicht auf der Oberfläche des Substrates anhaften. Diese Metallverunreinigungen bilden komplexe metallische Salze mit dem organischen Säureion und die Partikel adsorbieren organische Säureionen. Als Ergebnis werden diejenigen komplexen metallischen Salze und Partikel, die beide negativ durch das organische Säureion geladen wurden, ähnlich zum Schritt **13**, leicht die Oberfläche des Substrates verlassen werden. Im Schritt **14** ist es möglich, eine Lösung einzusetzen, die eine organische Säure oder ein Salz der organischen Säure enthält, identisch zu Schritt **13**, um die Konzentration oder Sorte der organischen Säure oder eines Salzes der organischen Säure zu modifizieren. Die Sorte und Konzentration der organischen Säure oder eines Salzes der organischen Säure in der Lösung, die in Schritt **13** zu und in Schritt **14** zu verwenden ist, werden bestimmt in Abhängigkeit von der Sorte der Metallverunreinigungen, die zu entfernen sind. Die Konzentration der organischen Säure oder eines Salzes der organischen Säure in der Lösung ist in beiden Schritten 0,0001 Gew.-% oder mehr und bevorzugt von 0,003 bis 10 Gew.-%. Unterhalb 0,0001 Gew.-% ist es unzureichend, auf Grund eines nicht-ausreichenden komplexbildenden Effektes, um Metallverunreinigungen von der Oberfläche des Substrates zu befreien.

**[0020]** Durch weiteres Hinzufügen einer geringen Menge von Flusssäure zu der organischen Säure oder einem Salz der organischen Säure in dem Schritt **14**, wird der natürlich oxidierte Film, der auf der Oberfläche des Substrates gebildet wurde, bis zu einem geringeren Ausmaß geätzt. Somit wird es möglich, dass diejenigen Partikel oder Metallverunreinigungen auf dem natürlich oxidierten Film leicht in die Lösung überführt werden können, welche Flusssäure zusätzlich zu der organischen Säure oder eines Salzes der organischen Säure enthält. Ein Hinzufügen der Flusssäure ermöglicht nämlich das Entfernen des natürlich oxidierten Filmes als auch ein Reinigen von Metallverunreinigungen innerhalb des natürlich oxidierten Films. Die Konzentration der Flusssäure in diesem Fall beträgt 0,1 Gew.-% oder weniger und bevorzugt 0,001 Gew.-% oder weniger. Beim Überschreiten von 0,1 Gew.-% wird der natürlich oxidierte Film an der Oberfläche des Substrates exzessiv geätzt, um dadurch das Oberflächenpotential des Substrates in der Lösung zu fluktuieren, so dass ein Wiederanhaften der Partikel und Metalle bewirkt werden kann.

**[0021]** Im Schritt **15** wird zuerst ein Effekt des Entfernens für Metall des Silizium-Typs verbessert, insbesondere Cu, welches die Oberfläche des Substrates und seine Umgebung kontaminiert hat; zweitens werden die Restkomponenten der organischen Säure oder eines Salzes der organischen Säure zersetzt und entfernt, welche in dem Schritt **13** und Schritt **14** verwendet worden sind oder die organischen Substanzen, die an der Oberfläche des Substrates anhaften; und drittens wird die Oberfläche des Substrates nach einem Reinigen chemisch durch einen Oxidfilm geschützt. Cu wird direkt gelöst und in einer leicht sauren Lösung entfernt, welche ein höheres Oxidationspotential aufweist. Weiterhin, durch Schützen der Oberfläche des Substrates mit dem chemischen Oxidfilm, kann ein Anhaften der Partikel an einer Feststoff-Gas-Grenze sicher verhindert werden.

**[0022]** Die oxidierende Lösung, die in dem Schritt **12** oder Schritt **15** verwendet wurde, enthält eine wässrige Gelöstozon-Lösung, Salpetersäure oder Wasserstoffperoxydlösung. Unter ihnen ist die wässrige Gelöstozon-Lösung bevorzugt, da sie von hoher Reinheit ist, eine gute Oxidationsfähigkeit aufweist, sogar bei einer geringen Konzentration und leicht verfügbar ist. Die Ozonkonzentration dieser wässrigen Gelöstozon-Lösung ist bevorzugt 0,5 ppm oder mehr. Unterhalb von 0,5 ppm wird es schwierig, einen hydrophilen Oxidfilm an der Oberfläche des Substrates zu bilden und das Zersetzen und der Entfernungseffekt gegenüber der organischen Säure und den organischen Substanzen, die an der Oberfläche des Substrates anhaften, wird verringert. Die Löslichkeitsgrenze des Ozons in reinem Wasser ist ungefähr 25 ppm, so dass die Ozonkonzentration der ozongelösten wässrigen Lösung vorzugsweise von 2 bis 25 ppm ist.

**[0023]** Die organische Säure oder ein Salz der organischen Säure, die in Schritt **13** und/oder Schritt **14** zu verwenden ist, enthält eine oder mehrere organischen Säuren, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Ethylendiaminetetraessigsäure, Weinsäure, Salizylsäure, Ameisensäure, Maleinsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Enanthatsäure, Carprylsäure, Benzoesäure, Acrylsäure, Adipinsäure, Malonsäure, Apfelsäure, Glykolsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure und Fumarsäure oder Salz davon.

**[0024]** Die zuvor erwähnten organischen Säuren oder Salze der organischen Säuren weisen einen komplexbildenden Effekt für metallische Ionen der Verunreinigungen, die das Substrat kontaminieren, auf.

#### AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0025]** Im Folgenden werden Ausführungsformen gemäß der vorliegenden Erfindung mit einem vergleichenden Beispiel beschrieben werden.

##### Ausführungsform 1

**[0026]** Es wurde eine Reinigungsbehandlung für einen nicht-gereinigten Siliziumwafer durchgeführt, der ein normales Polierverfahren durchlaufen hat unter der folgenden Bedingung.

**[0027]** In dem Schritt **11** wurde der Siliziumwafer in eine SC-1-Lösung eingetaucht (eine gemischte Lösung aus  $H_2O : H_2O_2$  (30%) :  $NH_4OH$  (29%) = 5 : 1 : 0,5) und für 10 Minuten bei 80°C behandelt. Als nächstes wurde dieser Siliziumwafer im Schritt **12** in eine wässrige Gelöstozon-Lösung eingetaucht, welche eine Ozonkonzentration von 5 ppm aufweist, bei Raumtemperatur. Weiterhin wurde im Schritt **13** eine Lösung präpariert durch Hinzufügen von 0,05 Gew.-% von Flusssäure in eine Lösung, die reines Wasser mit 0,06 Gew.-% Zitronensäure als organische Säure umfasste. In diese Lösung wurde der Siliziumwafer bei Raumtemperatur, der in die zuvor erwähnte wässrige Gelöstozon-Lösung eingetaucht wurde, für 5 Minuten eingetaucht. Als nächstes wurde im Schritt **14** eine Lösung präpariert, die reines Wasser mit 0,6 Gew.-% von Zitronensäure als organische Säure umfasste und durch diese Lösung wurde der Siliziumwafer, der durch Schritt **14** behandelt wurde, bei

Raumtemperatur für 5 Minuten gespült. Schließlich wurde im Schritt **15** dieser gespülte Siliziumwafer in eine wässrige Gelöstozon-Lösung eingetaucht, welche eine Ozonkonzentration von 5 ppm aufweist, bei Raumtemperatur für 10 Minuten.

Ausführungsform 2

**[0028]** Ein Siliziumwafer wurde durch Wiederholen des Verfahrens der Ausführungsform 1 gereinigt, außer dass anstelle der Zitronensäure 0,03 Gew.-% von Oxalsäure als organische Säure in reines Wasser im Schritt **13** gemischt wurde und anstelle von Zitronensäure 0,03 Gew.-% von Oxalsäure als organische Säure reinem Wasser hinzugefügt wurde.

Ausführungsform 3

**[0029]** Ein Siliziumwafer wurde durch Wiederholen des Verfahrens der Ausführungsform 1 gereinigt, außer dass anstelle der Zitronensäure 0,001 Gew.-% von Ethylendiaminetetraessigsäure als eine organische Säure in reines Wasser im Schritt **13** gemischt wurde und anstelle der Zitronensäure 0,001 Gew.-% der Ethylendiaminetetraessigsäure als eine organische Säure dem reinen Wasser hinzugefügt wurde.

Ausführungsform 4

**[0030]** Ein Siliziumwafer wurde durch Wiederholen des Verfahrens der Ausführungsform 1 gereinigt, außer dass anstelle der Zitronensäure 0,014 Gew.-% von Ameisensäure als eine organische Säure in reines Wasser im Schritt **13** gemischt wurde und anstelle der Zitronensäure 0,014 Gew.-% der Ameisensäure als eine organische Säure dem reinen Wasser hinzugefügt wurde.

Ausführungsform 5

**[0031]** Ein Siliziumwafer wurde durch Wiederholen des Verfahrens der Ausführungsform 1 gereinigt, außer dass anstelle der Zitronensäure 0,035 Gew.-% von Bernsteinsäure als eine organische Säure in reines Wasser im Schritt **13** gemischt wurde und anstelle der Zitronensäure 0,035 Gew.-% der Bernsteinsäure als eine organische Säure dem reinen Wasser hinzugefügt wurde.

Ausführungsform 6

**[0032]** Ein Siliziumwafer wurde durch Wiederholen des Verfahrens der Ausführungsform 1 gereinigt, außer dass anstelle der Zitronensäure 0,04 Gew.-% von Salizylsäure als eine organische Säure in reines Wasser im Schritt **13** gemischt wurde und anstelle der Zitronensäure 0,04 Gew.-% der Salizylsäure als eine organische Säure dem reinen Wasser hinzugefügt wurde.

Ausführungsform 7

**[0033]** Ein Siliziumwafer wurde durch Wiederholen des Verfahrens der Ausführungsform 1 gereinigt, außer dass anstelle der Zitronensäure 0,035 Gew.-% von Maleinsäure als eine organische Säure in reines Wasser im Schritt **13** gemischt wurde und anstelle der Zitronensäure 0,035 Gew.-% der Maleinsäure als eine organische Säure dem reinen Wasser hinzugefügt wurde.

Vergleichensbeispiel

**[0034]** Das Reinigungsverfahren durch die konventionelle SC-1-Lösung wird als vergleichendes Beispiel eingesetzt.

**[0035]** Ähnlich zu der Ausführungsform 1 wird nämlich ein nicht-gereinigter Siliziumwafer, der einen normalen Polierprozess durchlaufen hat, in eine SC-1-Lösung eingetaucht (eine gemischte Lösung  $\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2$  (30%) :  $\text{NH}_4\text{OH}$  (29%) = 5 : 1 : 0,5) und für 10 Minuten bei 80°C behandelt. Danach wurde dieser Siliziumwafer durch ultrareines Wasser für 5 Minuten gespült.

## Vergleichstest und Bewertung

## (a) Zählen der verbleibenden Partikel

**[0036]** Die Anzahl der Partikel, die auf dem Wafer verbleiben, wurde berechnet durch Zählen der Anzahl der Partikel, welche einen Durchmesser größer als 0,12 µm aufweisen, welche auf der Siliziumwaferoberfläche nach einem Reinigen der jeweiligen Ausführungsformen 1 bis 7 und des Vergleichsbeispiels verblieben mittels eines Partikelzählers. Das Ergebnis ist in **Fig. 2** gezeigt.

**[0037]** Wie aus **Fig. 2** ersichtlich ist, waren die Zählwerte der Partikel, die auf dem Wafer in den Ausführungsformen 1, 2, 3, 4, 5, 6 und 7 verblieben, nicht viele, d. h. 11, 26, 21, 33, 48, 20 bzw. 22 Zählpunkte. Im Gegensatz waren die Zählwerte der Partikel, die auf dem Wafer verblieben, der durch das Verfahren des Vergleichsbeispiels gereinigt wurde, extrem viele, 420 Zählwerte. Als solches ist ausgeführt worden, dass das Reinigungsverfahren gemäß den Ausführungsformen 1 bis 7 angepasst ist, um die Partikel besser als bei dem vergleichenden Beispiel herauszureinigen.

## (b) Konzentration der Metallverunreinigungen

**[0038]** Es wurden Konzentrationen von 5 Sorten von Metallverunreinigungen gemessen Al, Fe, Ni, Cu und Zn auf der Siliziumwaferoberfläche nach einem Reinigen der jeweiligen Ausführungsformen 1 bis 7 und des vergleichenden Beispiels. Diese Konzentrationen der Metallverunreinigungen wurden gemessen durch Tropfen einer gemischten Säure von Flusssäure und Salpetersäure, wobei flüssige Tropfen über die gesamte Oberfläche des Wafers verteilt wurde, Sammeln des flüssigen Tropfens und Analysieren des flüssigen Tropfens durch Atomadsorptionanalyse. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt. In Tabelle 1 bedeutet " $< 1 \times 10^9$ " weniger als  $1 \times 10^9$ , was unterhalb der Messgrenze ist.

Tabelle 1

	Konzentration von Metallverunreinigungen ( $\times 10^9$ Atome/cm <sup>2</sup> )				
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn
Ausführungsform 1	9,4	< 1	< 1	< 1	< 1
Ausführungsform 2	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ausführungsform 3	5,0	< 1	< 1	< 1	< 1
Ausführungsform 4	14,0	< 1	< 1	< 1	< 1
Ausführungsform 5	< 1	< 1	< 1	< 1	2,9
Ausführungsform 6	9,4	11,0	< 1	< 1	< 1
Ausführungsform 7	19,0	< 1	< 1	6,8	< 1
Vergleichsbeispiel	110,0	22,0	< 1	< 1	5,0

**[0039]** Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, zeigen die Wafer gemäß den Ausführungsformen 1 bis 7 einen Reinigungseffekt der dem Vergleichsbeispiel überlegen ist, was die drei Sorten Al, Fe und Zn von Metallen betrifft, neben der Tatsache, dass die Nickelkonzentration und Kupferkonzentration ähnlich zu denjenigen des Vergleichsbeispiels sind.

## EFFEKT DER ERFINDUNG

**[0040]** Wie oben beschrieben wurde, wird gemäß dem Reinigungsverfahren der vorliegenden Erfindung das Halbleitersubstrat einer chemischen Reaktion unterworfen, in der Reihenfolge der Oxidation-Reduktion, Oxidation, Reduktion, Spülen und Oxidation, um dadurch ein Entfernen von feinen Schäden zu ermöglichen, die durch Bearbeiten des Halbleitersubstrats verursacht wurden und organischen Substanzen, Metallverunreinigungen und Partikeln, die auf der Oberfläche des Halbleitersubstrates anhaften, mit einer verringerten Anzahl

von Schritten.

### Patentansprüche

1. Reinigungsverfahren eines Halbleitersubstrates, bestehend aus den aufeinanderfolgenden Schritten des:

Oxidieren-Reduzieren (**11**) des Halbleitersubstrates in einer gemischten Lösung, die präpariert wird durch Mischen von Wasserstoffperoxyd und Ammoniumhydroxid;

Oxidieren (**12**) des oxidiert-reduzierten Halbleitersubstrates durch Eintauchen des Halbleitersubstrates in eine oxidierende Lösung von entweder wässriger Gelöstozon-Lösung, Salpetersäurelösung oder Wasserstoffperoxydlösung oder in eine oxidierende Lösung, die zwei oder mehr der wässrigen Gelöstozon-Lösung, Salpetersäurelösung und Wasserstoffperoxydlösung enthält;

Reduzieren (**13**) des oxidierten Halbleitersubstrates durch Eintauchen des Halbleitersubstrates in eine gemischte Lösung von Flusssäure mit einer organischen Säure, welche Carboxylgruppen aufweist oder mit Salz der organischen Säure;

Spülen (**14**) des reduzierten Halbleitersubstrates durch Eintauchen des Halbleitersubstrates in eine Lösung, die eine organische Säure enthält, die Carboxylgruppen aufweist oder Salz der organischen Säure enthält; und Wiederoxidieren (**15**) des gespülten Halbleitersubstrates durch Eintauchen des Halbleitersubstrates in eine oxidierende Lösung von entweder wässriger Gelöstozon-Lösung, Salpetersäurelösung oder Wasserstoffperoxydlösung oder in eine oxidierende Lösung, die zwei oder mehr der wässrigen Gelöstozon-Lösung, Salpetersäurelösung oder Wasserstoffperoxydlösung enthält.

2. Reinigungsverfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Konzentration der Flusssäure in dem Schritt des Reduzierens (**13**) von 0,005 bis 0,25 Gew.-% beträgt.

3. Reinigungsverfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Konzentration der organischen Säure oder eines Salzes der organischen Säure in dem Schritt des Reduzierens (**13**) oder Spülens (**14**) 0,0001 Gew.-% oder mehr beträgt.

4. Reinigungsverfahren gemäß Anspruch 1, wobei die organische Säure oder ein Salz der organischen Säure in dem Schritt des Reduzierens (**13**) oder Spülens (**14**) eine oder mehrere organischen Säuren enthält, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Oxalsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure, Ethylendiaminetetraessigsäure, Weinsäure, Salizylsäure, Ameisensäure, Maleinsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Enanthatsäure, Carprylsäure, Benzoessäure, Acrylsäure, Adipinsäure, Malonsäure, Apfelsäure, Glykolsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure und Fumarsäure; oder ein Salz davon.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

F i g . 1

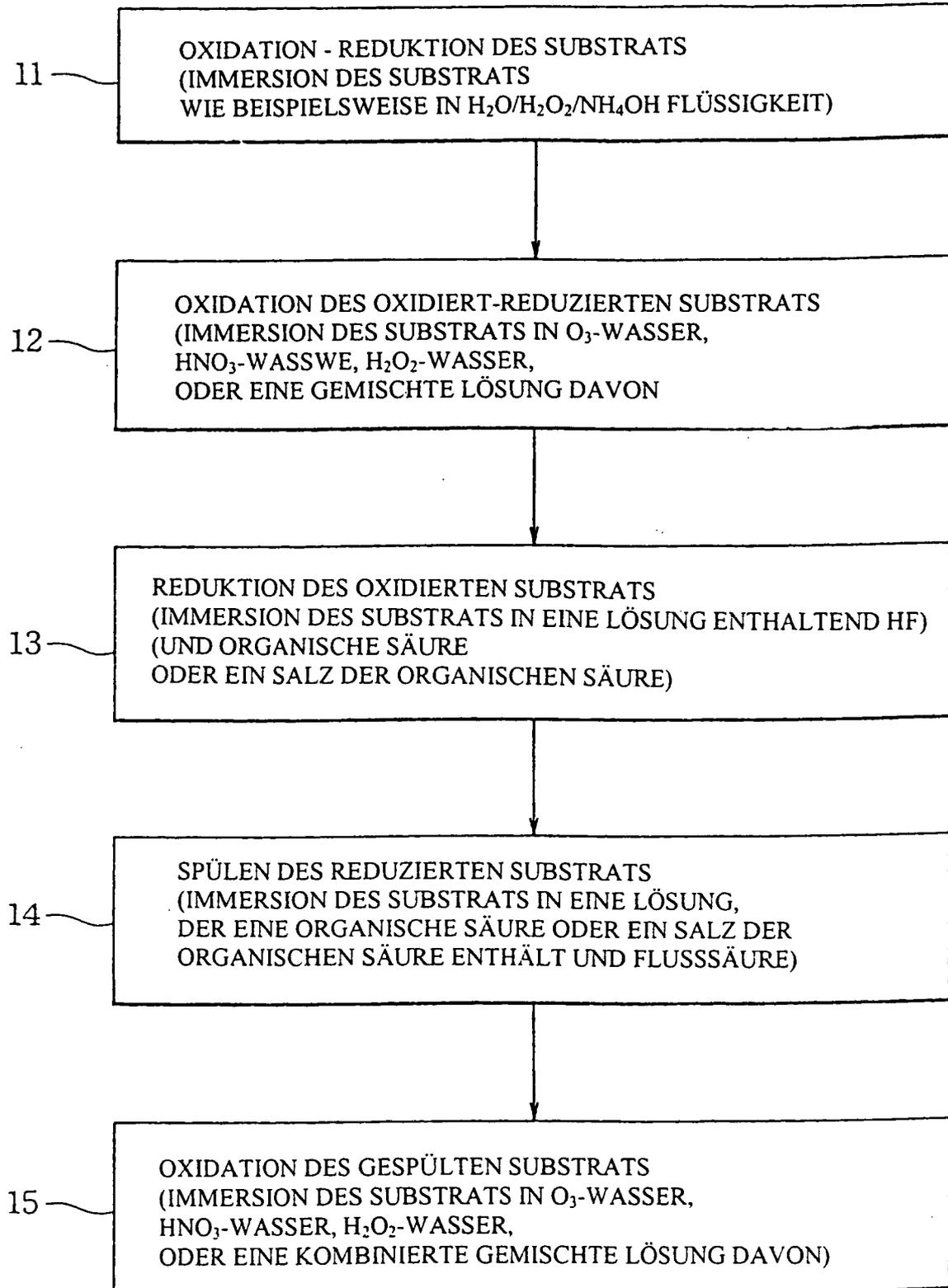


Fig. 2

