



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 195 25 521 B4 2007.04.26**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **195 25 521.6**
 (22) Anmeldetag: **13.07.1995**
 (43) Offenlegungstag: **21.03.1996**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **26.04.2007**

(51) Int Cl.⁸: **H01L 21/302 (2006.01)**
B08B 3/08 (2006.01)

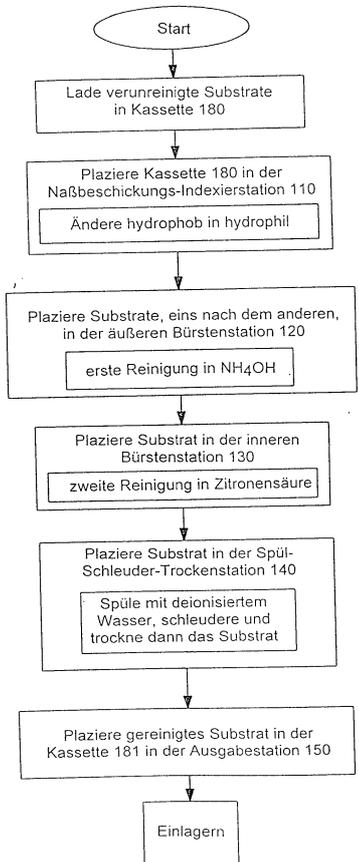
Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

<p>(30) Unionspriorität: 275632 15.07.1994 US</p> <p>(73) Patentinhaber: Lam Research Corp. (n.d. Ges. d. Staates Delaware), Fremont, Calif., US</p> <p>(74) Vertreter: Zenz, Helber, Hosbach & Partner GbR, 45128 Essen</p>	<p>(72) Erfinder: Krusell, Wilbur C., San Jose, Calif., US</p> <p>(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: DE 42 09 865 C2 US 50 49 200 US 39 70 471 EP 05 60 324 A1 EP 04 12 796 A2</p>
--	--

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Reinigen von Substraten**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Entfernen metallischer Verunreinigungen von Substratoberflächen in einer Bürsten-Reinigungseinrichtung, wobei ein Substrat bereitgestellt wird, das Substrat nach einem Polieren oder nach einer epitaktischen Siliziumabscheidung und vor einer Reinigung feucht oder naß gehalten wird, das Substrat in einer Reinigungseinrichtung angeordnet wird, und das Substrat in einer Reinigungslösung gereinigt wird, wobei während des Reinigens des Substrates eine zitronensäurehaltige Lösung zu der Reinigungslösung gegeben wird, so daß die Reinigungslösung nach dem Zusetzen der zitronensäurehaltigen Lösung einen pH-Wert im Bereich von 0 bis 2,8 besitzt.

DSS-Systemprozeß-Flußdiagramm



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen metallischer Verunreinigungen von Substratoberflächen in einer Bürsten-Reinigungseinrichtung.

[0002] Bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen muß die Oberfläche von Halbleiterscheiben (Wafers) von Scheibenverunreinigungen gereinigt werden. Werden diese Verunreinigungen nicht entfernt, so können sie die Leistungscharakteristik eines Bauelementes beeinflussen und dazu führen, daß es schneller als üblich zu einem Ausfall des Bauelementes kommt.

[0003] Grundsätzlich gibt es zwei Arten von Scheibenverunreinigungen: Partikel und Filme. Partikel sind irgendwelche Teilchen von auf einer Scheibenoberfläche vorhandenem Material, die klar definierbare Begrenzungen haben, z.B. Siliziumstaub, atmosphärischer Staub, Kunststoffteilchen, Silikatpartikel. Filme sind Schichten von fremdem Material auf Scheibenoberflächen, z.B. metallische Filme, Photoresistrückstände und Rückstände von Lösungsmitteln. Man beachte, daß Filme (z.B. von Oberflächenmetallen) losbrechen und zu Partikeln werden können.

[0004] So wie es zwei verschiedene Arten von Scheibenverunreinigungen gibt, gibt es auch verschiedene Reinigungsprozeduren zur Entfernung dieser Verunreinigungen. Filmverunreinigungen werden im allgemeinen mittels chemischer Reinigungsprozesse entfernt, und Partikel werden im allgemeinen mittels eines Ultraschallreinigungsvorganges oder einer Kombination aus Hochdruckabspritzen und mechanischem Reinigen entfernt.

[0005] Der gebräuchlichste chemische Reinigungsprozeß ist das RCA-Verfahren. Das RCA-Verfahren wird dazu benutzt, reines Silizium oder Siliziumscheiben zu reinigen, welche nur thermisch gebildete Oxide aufweisen. Dieses Verfahren besteht aus sechs Schritten. Zuerst erfolgt eine vorbereitende Reinigung der Scheibe. Die Scheibe wird in eine Schwefelsäure-Oxidationsmittel-Mischung (wie z.B. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$) eingetaucht, welche den auf der Scheibe befindlichen Photolack entfernt. Auch wenn der Photolack zuvor entfernt wurde, wird die Halbleiterscheibe oft in die oben beschriebene Schwefelsäure-Oxidationsmittel-Mischung eingetaucht, um die Scheibenoberfläche für den nächsten Verfahrensschritt vorzubereiten. Wenn die Scheiben aus der Schwefelsäure-Oxidationsmittel-Mischung entnommen worden sind, werden sie in 18–23°C warmem deionisiertem und filtriertem Wasser gespült. Solches Wasser wird auch bei allen weiteren Spülschritten des RCA-Verfahrens verwendet.

[0006] Der zweite Schritt beim RCA-Verfahren ist

die Entfernung von zurückgebliebenen organischen Verunreinigungen und bestimmten Metallen. Ein frisches Gemisch aus Wasser, Ammoniumhydroxid und Wasserstoffperoxid ($\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2$ im Volumenverhältnis von 5:1:1) wird zubereitet und auf ungefähr 75–80°C erhitzt. Die Scheiben werden sodann für ungefähr 10–15 Minuten in die Lösung getaucht, während die Temperatur auf ungefähr 80°C gehalten wird. Die Scheiben werden dann etwa eine Minute lang in deionisiertem Wasser gespült.

[0007] Falls ein thermisch gebildeter Siliziumdioxid-Film die Scheibe nicht komplett bedeckt, enthält der dritte Schritt des RCA-Verfahrens ein Entfernen des im zweiten Verfahrensschritt gebildeten Oxidhydratfilmes. Die Scheiben werden in eine Mischung aus Fluorwasserstoffsäure und Wasser ($\text{HF-H}_2\text{O}$ im Volumenverhältnis von 1:10) eingetaucht. Nach dem Eintauchen in die Fluorwasserstoffsäure werden die Scheiben gespült, aber nur 20–30 Sekunden lang. Diese kurze Spülung minimiert die Neubildung des Oxids.

[0008] Der vierte Schritt des RCA-Verfahrens ist die Desorption der verbliebenen atomaren und ionischen Verunreinigungen. Ein frisches Gemisch aus Wasser, Salzsäure und Wasserstoffperoxid ($\text{H}_2\text{O-HCl-H}_2\text{O}_2$ im Volumenverhältnis von 6:1:1) wird bereitet und auf etwa 75–80°C erhitzt. Die Scheiben werden in die Lösung etwa 10–15 Minuten lang eingetaucht und dann in deionisiertem Wasser gespült.

[0009] Die Verfahrensschritte 5 und 6 beinhalten das Trocknen bzw. das Einlagern der Scheiben. Man beachte, daß bei allen dem Trocknen vorangehenden Verfahrensschritten die Scheiben zwischen den Schritten feucht bzw. benetzt gehalten werden.

[0010] Das RCA-Verfahren ist sehr weit verbreitet, ist aber immer noch mit einigen Problemen behaftet. Ein Problem bei dem RCA-Verfahren ist, daß Ammoniak- und Salzsäuredämpfe bei ihrer Mischung einen partikelhaltigen Ammoniumchloridrauch (NH_4Cl) bilden. Deshalb sollten die in den Verfahrensschritten 2 und 4 benutzten Lösungen getrennt voneinander gehalten werden (d.h. unter verschiedenen Abzugshäuben), um eine Scheibenverunreinigung mit kolloidalen NH_4Cl -Partikeln zu vermeiden. Ein zweites Problem bei dem RCA-Verfahren ist, daß die Reinigungslösung des zweiten Verfahrensschrittes sehr genau überwacht werden muß, um einen Verbrauch an H_2O_2 zu vermeiden, da NH_4OH in Abwesenheit von H_2O_2 Silizium ätzt. Beispielsweise kann eine Erschöpfung von H_2O_2 auftreten, wenn die Lösungstemperatur über 80°C ansteigt, da ab dieser Temperatur eine rasche Zersetzung von H_2O_2 einsetzt. Ebenso können beispielsweise Verunreinigungen, wenn es ihnen erlaubt wird, sich in der Lösung anzusammeln, die Zersetzung von H_2O_2 beschleunigen. Ein anderes Problem beim RCA-Verfahren ist, daß

fast jeder Verfahrensschritt mit einer Spülung mit deionisiertem Wasser abschließt. Deshalb verbraucht der Prozeß im ganzen eine große Menge Wasser. Ein weiteres Problem beim RCA-Verfahren ist, daß aufgrund des Ammoniumhydroxids tatsächlich zusätzliche Metallverunreinigungen auf der Halbleiterscheibenoberfläche abgelagert werden.

[0011] Eine Möglichkeit, das RCA-Verfahren zu verbessern, ist der Einsatz einer zentrifugalen Sprühreinigung anstelle einer Reinigung mittels Eintauchen in Lösungen. Das zentrifugale Sprühreinigungsverfahren arbeitet mit einer Sequenz von fein zerstäubten Reinigungslösungssprühnebeln und Wasser hoher Reinheit, um die Scheiben zu benetzen, welche in einer mit molekularem Stickstoff gespülten Kammer eingeschlossen sind. Die Verwendung der zentrifugalen Sprühreinigung anstelle der Reinigung mittels Eintauchen in Lösungen hat viele Vorteile, z.B. daß kleinere Mengen an Chemikalien und deionisiertem Wasser verbraucht werden (ungefähr zwei Drittel weniger) und daß die Scheibenoberflächen kontinuierlich frischen Reagenzlösungen ausgesetzt werden. Ein weiterer Vorteil der zentrifugalen Sprühreinigung ist, daß das System aufgrund der Tatsache, daß die Scheiben nicht von einer Lösung zur nächsten transferiert werden müssen, automatisiert werden kann, was es erlaubt, die Umgebung des Prozesses sorgfältig zu kontrollieren.

[0012] Ein Verfahren zum Entfernen unlöslicher Partikelverunreinigungen ist das Ultraschallreinigen. Beim Ultraschallreinigen werden die Scheiben in ein geeignetes flüssiges Medium getaucht, an welches Schallenergie im Bereich von 20.000 bis 50.000 Hz angelegt wird. Die Kavitation, das schnelle Bilden und Kollabieren von mikroskopischen Blasen in dem flüssigen Medium unter dem Druck der Schallbewegung, erzeugt Stoßwellen, welche auf die Oberflächen der Scheiben auftreffen. Diese Stoßwellen verschieben und lösen Partikel Materie. Eine Weiterentwicklung des Ultraschallreinigens ist das Hyperschallbad. Das Hyperschallbad basiert auf denselben Prinzipien wie das Ultraschallreinigen, jedoch benutzt das Hyperschallbad höherfrequente Schallwellen von ungefähr 850 kHz. Das Hyperschallbad kann mit denselben Lösungen arbeiten, die auch beim chemischen Film-Entfernungs-Verfahren (RCA) verwendet werden. Die Verwendung der RCA-Lösungen beim Hyperschallbad erlaubt die chemische Reinigung und Verunreinigungs-Desorption während gleichzeitig Partikel entfernt werden.

[0013] Wie alle Reinigungsprozesse sind auch das Ultraschallreinigen und das Hyperschallbad mit Problemen behaftet. Ein Problem ist es, die Stoßwellen davon abzuhalten, die abgelösten und in das flüssige Medium gefallen Partikel zu tragen und sie wieder auf den Scheibenoberflächen abzulagern. Momentan wird dieses Problem dadurch gelöst, daß die Partikel

durch einen Überlauf oder durch Filtration entfernt werden. Ein weiteres mit dem Ultraschallreinigen und dem Hyperschallbad verbundenes Problem ist die mechanische Schädigung des Substratfilmes als Folge der während eines Reinigungszyklus zugeführten Ultraschallenergie. Regelmäßig resultiert die mechanische Schädigung des Substratfilmes im Filmverlust in bestimmten Zonen, im Extremfall kann sogar der gesamte Film entfernt werden. Ein weiteres Problem beim Ultraschallreinigen und beim Hyperschallbad ist, daß es dazu kommen kann, daß mehr Metalle auf der Substratoberfläche abgelagert als entfernt werden, wenn das flüssige Medium Ammoniumhydroxid enthält.

[0014] Ein weiteres Verfahren zum Entfernen unlöslicher Partikelverunreinigungen ist die Kombination von Hochdruck-Absprühen und Bürstenreinigen. Es gibt zwei Arten der Bürstenreinigung für Siliziumscheiben: einseitiges Reinigen und zweiseitiges Reinigen, wobei beide Reinigungsarten im wesentlichen in der gleichen Weise arbeiten. Während des Reinigens kreist eine Bürste über die Oberfläche der Scheibe. Die Bürste berührt dabei de facto die Scheibe nicht, sondern gleitet auf einer Flüssigkeitsschicht über die Oberfläche. Die Bürste (oder die Bürsten) erzeugen eine Bewegung der Lösungsmittel der Reinigungseinrichtung, und die sich bewegenden Lösungsmittel entfernen die Partikel. Hochdruckstrahlspritzen wird so gut wie immer zusammen mit dem Bürstenreinigen eingesetzt. Der Hochdruckstrahl sprüht deionisiertes Wasser mit einem Druck von ungefähr 13,8 bis 20,7 MPa über die Oberfläche der Scheibe und entfernt so die mittels der Bürste losgelösten Partikel sowie irgendwelche sonstigen von der Bürste hervorgebrachten Rückstandsteilchen.

[0015] Die US 5,049,200 beschreibt ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines Silicium-Wafers mit einer alkalischen, Wasserstoffperoxid aufweisenden Lösung, wobei der alkalische Charakter der Lösung mit einem Salz einer schwachen Säure eingestellt wird.

[0016] Die US 3,970,471 beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Behandlung von wafer-artigen Artikeln, wobei diese zu jedem Zeitpunkt des Verfahrens bzw. an jedem Ort in der Vorrichtung in eine Flüssigkeit eingetaucht sind, so daß die Artikel zu keinem Zeitpunkt der Luft ausgesetzt sind.

[0017] Aus der DE 42 09 865 C2 ist ein Verfahren zur Verbesserung der Wirksamkeit wäßriger Reinigungsmittel zum Entfernen metallhaltiger Rückstände auf Halbleiteroberflächen bekannt.

[0018] Eine Reinigungslösung zum Behandeln von Halbleitersubstraten ist schließlich aus der EP 0 560 324 A1 bekannt. Bei der Reinigungslösung handelt es sich um eine saure oder basische wasserstoffper-

oxidhaltige Lösung, die u.a. ein Detergens und ein chelatbildendes Mittel aufweist.

[0019] Das gemeinsame Problem aller oben erwähnten Scheibenreinigungsverfahren ist, daß keines von ihnen Metalle von der Scheibenoberfläche entfernt. Das RCA-Verfahren tendiert aufgrund des Einsatzes von Ammoniumhydroxid dazu, mehr Metalle auf der Scheibenoberfläche abzulagern als zu entfernen. Den gleichen Nachteil wie das RCA-Verfahren haben auch Ultraschallreinigungs-, Hyperschallbad- und Bürstenreinigungsverfahren, wenn das in der Reinigungseinrichtung verwendete Lösungsmittel Ammoniumhydroxid enthält. Ein weiteres Problem, das Ultraschallreinigen, Hyperschallbad und Bürstenreinigen gemeinsam haben, ist, daß sie keine Metalle entfernen, wenn diese nicht in Form von Teilchen auftreten, und selbst dann trifft bei diesen Verfahren das Problem der Wiederablagerung der Metalle auf der Scheibenoberfläche auf.

[0020] Es wird daher ein Verfahren zum Entfernen von metallischen Verunreinigungen von Scheibenoberflächen benötigt, das für jede Art der Verunreinigung die existierenden Scheibenreinigungsverfahren ersetzen oder in Verbindung mit diesen verwendet werden kann.

[0021] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Entfernen metallischer Verunreinigungen von Substratoberflächen in einer Bürsten-Reinigungseinrichtung, bei welchem ein Substrat bereitgestellt wird, das Substrat nach einem Polieren oder nach einer epitaktischen Siliziumabscheidung und vor einer Reinigung feucht oder naß gehalten wird, das Substrat in einer Reinigungseinrichtung angeordnet wird, und das Substrat in einer Reinigungslösung gereinigt wird, wobei während des Reinigens des Substrates eine zitronensäurehaltige Lösung zu der Reinigungslösung gegeben wird, so daß die Reinigungslösung nach dem Zusetzen der zitronensäurehaltigen Lösung einen pH-Wert im Bereich von 0 bis 2,8 besitzt.

[0022] Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher beschrieben. In der Zeichnung zeigen:

[0023] [Fig. 1a](#) eine Draufsicht auf eine allgemeine doppelseitige Reinigungs-System-Konfiguration (DSS(Double-Sided-Scrub-(DSS)-Systemkonfiguration));

[0024] [Fig. 1b](#) eine Querschnittsansicht des DSS-Reinigungssystems gemäß [Fig. 1a](#);

[0025] [Fig. 1c](#) ein Übersichtsdiagramm des DSS-Systems gemäß [Fig. 1b](#); und

[0026] [Fig. 2](#) ein Ablaufdiagramm der in jeder Station des DSS-Systems gemäß den [Fig. 1a](#), [Fig. 1b](#)

und [Fig. 1c](#) ausgeführten allgemeinen Verfahrensschritte.

[0027] Es wird ein Verfahren zum Entfernen von Metallen in einer Bürstenreinigungseinrichtung beschrieben. In der folgenden Beschreibung sind eine Vielzahl von speziellen Details, wie z.B. spezielle Verfahrensschritte, Prozeßparameter, Materialien, Lösungen etc. angegeben, um ein besseres Verständnis der vorliegenden Erfindung sicherzustellen. Trotzdem wird es dem Fachmann klar sein, daß diese speziellen Details nicht notwendig sind, um die Erfindung anzuwenden. An anderer Stelle wurden wohlbekannte Verfahrensschritte und Materialien nicht im Detail beschrieben, um das Verständnis der Erfindung nicht unnötig zu erschweren.

[0028] Die Erfindung kann bei einer ganzen Reihe von Substrat-Reinigungs-Prozeduren angewendet werden. Obwohl die Erfindung in Verbindung mit der Reinigung einer Scheibe oder eines Substrates beschrieben wird, wird man erkennen, daß jeder ähnlich geformte, d.h. im allgemeinen flache Schichtträger mit den Verfahren und Geräten nach der Erfindung behandelt werden kann. Darüber hinaus ist es klar, daß eine Bezugnahme auf eine Scheibe oder ein Substrat sowohl ein blankes oder reines Halbleiter-Substrat mit oder ohne Dotierung als auch ein Halbleiter-Substrat mit epitaktischen Schichten, ein eine oder mehrere Bauelementeschichten enthaltendes Halbleiter-Substrat in einem beliebigen Bearbeitungsstadium, andere Substratarten mit einer oder mehreren Halbleiterschichten, wie z.B. Substrate mit SOI (Semiconductor On Insulator)-Bauelementen oder Substrate zum Herstellen anderer Apparate und Bauelemente, wie z.B. flacher Displays, Module mit mehreren Chips, umfassen kann.

[0029] Zur Vereinfachung wird im folgenden die Reinigung von Scheiben im allgemeinen und die Anwendung bei einem Reinigungsprozeß beschrieben.

[0030] Die Erfindung kann vorhandene Scheibenreinigungsprozesse ersetzen oder in Kombination mit diesen angewendet werden. Bei Halbleiterreinigungsverfahren werden basische Lösungen (Lösungen mit einem pH-Wert von ungefähr 7 bis 14) dazu benutzt, Partikel und Filme von Scheibenoberflächen zu entfernen. Im allgemeinen benutzen die bekannten Reinigungsprozesse nur basische Lösungen, die solche Partikel und Filme entfernen, die keine Metalle enthalten. Die Erfindung fügt der basischen Lösung (ein Gleichgewicht erzielend) eine saure Lösung hinzu und stellt so eine Lösung her, welche gleichzeitig Partikel und Filme entfernt, die keine Metalle enthalten, als auch Partikel und Filme, die Metalle enthalten. Grundsätzlich sieht die Erfindung das Anwenden von Lösungen von reiner oder von anderen chelatbildenden oder pH-modifizierenden Reagenzien unterstützter Zitronensäure vor, um metallhaltige Schei-

benverunreinigungen zu entfernen. Auch hilft die Erfindung, die Wiederablagerung von metallhaltigen Partikeln, die bereits entfernt worden waren oder die von dem Reinigungssystem selbst erzeugt wurden, zu verhindern.

[0031] Die Erfindung führt den Gebrauch von zitronensäurehaltigen Lösungen und anderen sauren Lösungen mit ähnlichen Eigenschaften in Halbleiterscheibenreinigungsprozesse ein. Das allgemeine Konzept hinter dem Gebrauch von Zitronensäure ist, daß Zitronensäure chelatbildende Eigenschaften und Zeta-Potential-Eigenschaften hat, welche sie beim Entfernen von Metallen von der Halbleiter-Substratoberfläche und beim Abhalten der bereits entfernten Metalle von einer Wiederanlagerung auf der Substratoberfläche einsetzbar macht. Die chelatbildende Eigenschaft von Zitronensäure macht eine Komplexbildung, die Bildung von Zitronensäure-Metall-Verbindungen, möglich und entfernt so die Metalle von der Substratoberfläche. Die Zeta-Potential-Eigenschaft von Zitronensäure erzeugt ein Positiv-zu-Positiv-Zeta-Potential zwischen der Substratoberfläche und jedem metallhaltigen Partikel, so daß die Substratoberfläche und die Partikel einander abstoßen. So wird der Partikel nicht wieder auf der Substratoberfläche angelagert. Dem Fachmann ist klar, daß andere saure Lösungen mit ähnlichen Eigenschaften wie Zitronensäure anstelle oder in Verbindung mit der Zitronensäure verwendet werden können, z.B. Oxalsäure und Diammoniumzitat.

[0032] Während der Halbleiterbearbeitung und während der Halbleiterscheibenreinigung nehmen die Substrate Verunreinigungen auf. Im allgemeinen gibt es zwei Arten von Verunreinigungen: Partikel und Filme. Die vorliegende Erfindung ist besonders nützlich beim Entfernen von solchen Partikel- und Film-Verunreinigungen, die Metalle enthalten (metallische Verunreinigungen), aber es ist für den Fachmann offensichtlich, daß auch andere Verunreinigungen, wie z.B. Silizium-, Kunststoff- und Silikatteilchen (allgemeine Verunreinigungen), von der vorliegenden Erfindung entfernt werden.

[0033] Es gibt viele Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen von der Substratoberfläche, wie z.B. das RCA-Verfahren, Ultraschallreinigen, Hochdruckabspritzen (Bürstenreinigen). Jedes dieser Verfahren kann in verschiedenen Ausführungsformen oder Systemen angewendet werden, z.B. kann das Bürstenreinigen unter Benutzung eines einseitigen Bürstenreinigungssystems oder eines doppelseitigen Bürstenreinigungssystems ausgeführt werden. Unabhängig davon, welche Ausführungsform für ein bestimmtes Reinigungsverfahren angewendet wird, tritt bei allen Verfahren noch immer das Problem des Hinzufügens von metallischen Verunreinigungen zu dem Substrat auf.

[0034] Wenn die Substrate in Reinigungs- und Spüllösungen eingetaucht werden, können die Substrate Aluminium(Al)- und Zink(Zn)-Verunreinigungen von den in dem Reinigungssystem verwendeten Kunststoffen aufnehmen. Auch kann, falls in dem Reinigungssystem eine Ammoniumhydroxid (NH_4OH) enthaltende Lösung verwendet wird, die NH_4OH -Lösung zusätzliche Metallverunreinigungen verursachen, wie z.B. Aluminium (Al), Zink (Zn), Kalzium (Ca) und Magnesium (Mg), welche auf dem Substrat abgelagert werden. Bestimmte Reinigungsprozesse können mehr metallische Verunreinigungen verursachen als andere. Z.B. verursachen diejenigen Reinigungsprozesse, die Schrubberwäscher verwenden, alkalische Metallverunreinigungen des Substrates, die bis zu einer Größenordnung oberhalb derer von Verfahren ohne derartige Wäscher liegen. Die alkalischen Metallverunreinigungen kommen aus einer Reihe von Quellen, z.B. den in dem Reinigungssystem verwendeten Kunststoffen und von den Schrubbürsten selbst. Die vorliegende Erfindung ist deshalb sowohl beim Entfernen von während des Bearbeitens der Halbleiterscheiben angelagerten metallischen Verunreinigungen, als auch von durch die Reinigungsprozesse selbst verursachten Verunreinigungen nützlich.

[0035] Die vorliegende Erfindung wird in Verbindung mit einem Bürstenreinigungsprozeß, genauer gesagt einem doppelseitigen Bürstenreinigungsprozeß, beschrieben.

[0036] [Fig. 1a](#) stellt eine Draufsicht auf eine allgemeine doppelseitige Naßreinigungs-Systemkonfiguration (DSS-System) dar. Die Reinigungseinrichtung enthält eine Anzahl von Stationen. Jede dieser Stationen steht für einen oder mehrere Verfahrensschritte des Substrat-Reinigungsverfahrens. Verunreinigte Substrate werden an einem Ende des Systems geladen und nicht verunreinigte oder weniger verunreinigte Substrate am anderen Ende des Systemes entladen. Ein System dieser Art ist beispielsweise der von der Firma OnTrak Systems, Inc., Milpitas, Kalifornien, beziehbare DSS-200 Double Sided Scrubber.

[0037] Die [Fig. 1b](#) und [Fig. 1c](#) stellen eine Querschnittszeichnung bzw. ein Übersichtsschema einer DSS-Systemkonfiguration (Reinigungssystem) dar.

[0038] [Fig. 2](#) zeigt ein Ablaufdiagramm der in jeder Station des DSS-Reinigungssystems ausgeführten allgemeinen Verfahrensschritte. Üblicherweise werden die verunreinigten Substrate **100** nach einem chemisch-mechanischen Polieren (CMP) oder von einem Naß-Tisch kommend zugeliefert. Am Anfang des Reinigungsprozesses werden die verunreinigten Substrate **100** in eine Halbleiterscheibenkassette **180** (Kassette) geladen, und die Kassette **180** wird sodann in der Naßbeschickungs-Indexierstation **110** plaziert.

[0039] In der Naßbeschickungs-Indexierstation **110** wird der Oberflächenzustand der Substrate **100** von hydrophob in hydrophil geändert. Der Oberflächenzustand der Substrate wird geändert, indem die Substrate **100** in eine Lösung aus Zitronensäure und Wasserstoffperoxid getaucht werden, deren pH-Wert auf etwa 6,5 bis 14 eingestellt ist. Dem Fachmann wird klar sein, daß die Zitronensäure durch andere Säuren mit ähnlichen Eigenschaften ersetzt werden kann, z.B. durch Diammoniumzitat. Der pH-Wert der Lösung aus Zitronensäure und Wasserstoffperoxid wird durch Zusatz einer basischen Verbindung reguliert. Beispielsweise wird Ammoniumhydroxid als basische Verbindung benutzt. Trotzdem wird dem Fachmann klar sein, daß auch andere basische Verbindungen, wie z.B. Cholin, Tetramethylhydroxid oder irgendeine Kombination verwendet werden können. Beispielsweise wird der Oberflächenzustand eines Silizium-Substrates nach etwa 15 bis 30 Sekunden in einer Lösung aus Wasser, Wasserstoffperoxid, Ammoniumhydroxid ($H_2O-H_2O_2-NH_4OH$ im Volumenverhältnis von 20:1:0,09) und Zitronensäure von ungefähr 0,57 Gew.% von hydrophob in hydrophil geändert.

[0040] Ferner ist es möglich, den Oberflächenzustand eines Silizium-Substrates nach etwa 15 bis 30 Sekunden in einer Lösung aus Wasser, Wasserstoffperoxid, Ammoniumhydroxid ($H_2O-H_2O_2-NH_4OH$ im Volumenverhältnis von 10:1:0,08) und Zitronensäure von ungefähr 1,0 Gew.% von hydrophob in hydrophil zu ändern. Es sei angemerkt, daß bei den oben beschriebenen Beispielen Wasserstoffperoxid und Ammoniumhydroxid ungefähr 28–30%ige Reagenzien sind. Sobald der Oberflächenzustand der Substrate **100** in hydrophil geändert worden ist, werden die Substrate **100** automatisch aus der Kassette **180** entfernt und eines nach dem anderen in der äußeren Bürstenstation **120** plaziert.

[0041] In der äußeren Bürstenstation **120** wird das Substrat **101** von einer ersten Bürste behandelt. Während dieses ersten Reinigens wird das Substrat von den Wasserstrahlen **121** und **122** benetzt gehalten. Das Substrat **101** wird mittels eines Chemikalien-Zuliefersystems **123** mit einer Ammoniumhydroxid- (NH_4OH) -Lösung überzogen. Das Chemikalien-Zuliefersystem **123** kann die Lösung auf verschiedene Weisen auf dem Substrat **101** aufbringen. Ein bekanntes Verfahren ist das Besprühen der Substratoberfläche mit den Chemikalien. Ein neues Verfahren ist es, die Chemikalien direkt auf die Bürsten tropfen zu lassen, welche dann wiederum die Chemikalien auf die Substratoberfläche aufbringen. Man vergleiche dazu die ebenfalls anhängige US-Anmeldung mit dem Titel "Tröpfelnde Chemikalien-Zulieferung und Vorrichtung" (Drip Chemical Delivery And Apparatus) von Wilbur C. Krusell et al., die am gleichen Tag wie die die Priorität dieser Anmeldung begründende US-Anmeldung eingereicht wurde und die

ebenfalls auf den Anmelder der vorliegenden Anmeldung übertragen wurde.

[0042] Die Konzentration der Ammoniumhydroxid-Lösung variiert mit der Art des zu reinigenden Substrates. Beispiele von Konzentrationen und damit korrespondierenden Substraten sind: Der Gebrauch einer 0,66-gewichtsprozentigen NH_4OH -Lösung zur Reinigung von hydrophilen reinen oder epitaktischen Siliziumoberflächen und die Anwendung einer 2,0-gewichtsprozentigen NH_4OH -Lösung zur Reinigung von polierten ILD-Oxidfilmen. Die NH_4OH -Lösungen werden im allgemeinen nach Gewicht gemischt und hinsichtlich ihres pH-Wertes überwacht. Im allgemeinen haben bei den oben angegebenen Beispielen die 0,66-gewichtsprozentige Lösung einen pH-Wert von ungefähr 11,2 und die 2,0-gewichtsprozentige Lösung einen pH-Wert von ungefähr 11,8. Es ist der Fachwelt bekannt, daß diese pH-Werte in einer thermisch stabilen Umgebung auf $\pm 0,1$ Einheiten genau kontrolliert werden können. Es sei angemerkt, daß die Ammoniumhydroxid-Lösung andere neutrale oder alkalische oberflächenaktive Stoffe (ionisch oder nichtionisch) enthalten kann. Auch können, für Anwendungen mit höherem pH-Wert im pH-Bereich von ungefähr 12 bis 13, Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH), Natriumhydroxid (NaOH) und Kaliumhydroxid (KOH) der Ammoniumhydroxid-Lösung zugesetzt werden.

[0043] Wie oben beschrieben, entfernen die Ammoniumhydroxid-Lösung und das Bürstensystem selbst allgemeine Verunreinigungen, fügen aber metallische Verunreinigungen der Substratoberfläche zu. Deshalb kann eine weitere Reinigung dazu benutzt werden, zusätzliche Metall-Verunreinigungen zu entfernen. Hier greift die Erfindung ein.

[0044] Das gereinigte Substrat **102** wird sodann automatisch aus der äußeren Bürstenstation **120** entfernt und in der inneren Bürstenstation **130** angeordnet. Während des Transfers von einer Bürstenstation zur nächsten wird das Substrat **102** mittels der Wasserstrahlen **122** benetzt gehalten. In der inneren Bürstenstation **130** wird das Substrat **102** einer zweiten Reinigung unterzogen. Das Substrat **102** wird mittels eines Chemikalien-Zuliefersystems **131** mit einer zitronensäurehaltigen Lösung überzogen. Wie bei dem ersten Reinigungsschritt kann das Chemikalien-Zuliefersystem **131** die zitronensäurehaltige Lösung mittels der bekannten Methode des Aufsprühens auf die Substratoberfläche applizieren oder mittels der oben beschriebenen neuen Methode des Auftropfens auf die Bürsten, welche wiederum die zitronensäurehaltige Lösung auf der Substratoberfläche aufbringen.

[0045] Nicht nur Konzentration und pH-Wert der säurehaltigen Lösung variieren mit der Art des zu reinigenden Substrates und mit der Ammoniumhydro-

xid-Lösung, sondern auch die Art der verwendeten Säure variiert mit der Art des zu reinigenden Substrates. Verschiedene Beispiele dieser Beziehungen sind im folgenden beschrieben.

[0046] Ein Beispiel ist die Anwendung einer alkalischen Lösung von Ammoniumzitrat zur Reinigung von speziellen Arten von Substraten. Diese Substrate beinhalten (ohne darauf beschränkt zu sein) reine Siliziumsubstrate, epitaktische Siliziumsubstrate, thermisch gebildete CVD-Oxide (dotiert und undotiert) und thermisch gebildete PVD-Oxide (dotiert und undotiert). Die thermisch gebildeten Oxide können sowohl nach der Ablagerung als auch nach dem chemisch-mechanischen Polieren gereinigt werden.

[0047] Eine Ausführungsform benutzt eine Zitronensäurelösung von ungefähr 0,05 bis 10,0 Gew.% zur Reinigung von Substratoberflächen.

[0048] Eine weitere Ausführungsform wird nach dem chemisch-mechanischen Polieren (CMP) zur Reduzierung metallischer Verunreinigungen, wie sie z.B. von aluminium- oder ceroxidhaltigen Schlämmen und Mischungen dieser Schlämme mit den normalen verdampften oder kolloidalen Kieselschlämmen zurückgelassen werden, benutzt. Bei dieser bevorzugten Ausführungsform werden Lösungen von Zitronen- oder Oxalsäure sowie gemischte Lösungen dieser beiden Reagenzien mit pH-Werten von ungefähr 1,6 bis 2,8 benutzt. Z.B. werden zitronensäurehaltige Lösungen von ungefähr 0,1 bis 0,3 Gew.% zur Reinigung reiner Siliziumsubstrate mit geringen Verunreinigung benutzt. Ein weiteres Beispiel ist die Anwendung von zitronensäurehaltigen Lösungen von ungefähr 0,5 bis 2,0 Gew.% zur Nachreinigung CMP-polierter Substrate, vor allem in den Fällen, in denen eine Al_2O_3 -Aufschlammung bei dem CMP-Prozess benutzt wurde. Ferner ist die Mischung derselben sauren Lösungen mit verdünnten oberflächenaktiven Stoffen (insbesondere sauren Detergenzien) möglich, wobei man eine Reinigungslösung erhält, die in der Lage ist, sowohl Partikel als auch Metalle und organische Oberflächenfilme zu entfernen.

[0049] Nach der zweiten Reinigung wird das Substrat **103** automatisch aus der inneren Bürstenstation **130** entfernt und in der Spül-Schleuder-Trocknungsstation **140** abgelegt. Während des Transfers von der inneren Bürstenstation **130** zur Spül-Schleuder-Trocknungsstation **140** wird das Substrat **103** mittels der Wasserstrahlen **132** benetzt gehalten. Die Spül-Schleuder-Trocknungsstation **140** spült, schleudert und trocknet das Substrat.

[0050] Das Substrat **104** stellt ein in der Spül-Schleuder-Trocknungsstation **140** behandeltes Substrat dar. In diesem Verfahrensstadium ist die Scheibe gereinigt. Trotzdem sei bemerkt, daß das

Substrat mittels eines weiteren Reinigungssystems, wie z.B. einem Hyperschallbad oder einem einseitigen Schrubben noch weiter gereinigt werden kann. Falls eine weitere Reinigung gewünscht wird, kann der Metall-Entfernungsprozeß dadurch unterstützt werden, daß die Substrate in zitronensäurehaltigen Lösungen transportiert und/oder gelagert werden.

[0051] Sobald die Verfahrensschritte Spülen, Schleudern und Trocknen ausgeführt worden sind, wird das Substrat **105** aus der Spül-Schleuder-Trocknungsstation **140** zur Ausgabestation **150** transportiert, wo das Substrat **105** in der Kassette **181** abgelegt wird. Dieser Transfer wird üblicherweise von einem Roboterarm ausgeführt, welcher das Substrat aus der Spül-Schleuder-Trocknungsstation **140** an seinen Rändern entnimmt und es in der Kassette **181** ablegt. Die Kassette wird dann zur Lagerung oder zu einem weiteren Reinigungs- oder Behandlungssystem transportiert.

[0052] Es ist für den Durchschnittsfachmann offensichtlich, daß einige der in den oben beschriebenen DSS-Systemen ausgeführten Verfahrensschritte in anderer Reihenfolge oder mit anderen Lösungen als den Beschriebenen ausgeführt werden können. Z.B. können die Ammoniumhydroxid- und die Zitronensäure-Lösungen, die in den Bürstenstationen **120** bzw. **130** benutzt werden, gegeneinander ausgetauscht werden. Als weiteres Beispiel sei genannt, daß andere Flüssigkeiten, z.B. Wasser, anstelle der Ammoniumhydroxid-Lösung verwendet werden können.

[0053] Weitere Beispiele von Lösungen und Verfahrensschritten sind in den unten beschriebenen Beispielen 1 bis 4 gegeben.

[0054] Man wird begrüßen, daß jede der zitronensäurehaltigen oder ähnlichen sauren Lösungen zum Lagern und/oder Transportieren der Substrate während des Herstellungsprozesses verwendet werden können. Beispielsweise können die Halbleiterscheiben in einer zitronensauren oder ähnlich sauren Lösung nach einem Prozeß, wie z.B. dem chemisch-mechanischen Behandeln, gelagert, dann zu einem Reinigungsprozeß wie dem hier beschriebenen Reinigungsprozeß nötigenfalls wiederum in einer zitronensäurehaltigen Lösung transportiert und dann vor dem nächsten Prozeß in einer zitronensäurehaltigen Lösung gelagert und/oder transportiert werden. Das Lagern und der Transport in der zitronensauren oder ähnlich sauren Lösung unterstützt die Vermeidung von Verunreinigungen während der Lagerung oder während des Transportes, was insbesondere beim Erhalten der Reinheit nach einem Reinigungsprozeß vorteilhaft ist.

[0055] Es sei angemerkt, daß – abhängig von dem Zustand des Substrates (z.B. wieviele und welche Art

von Verunreinigungen sich auf der Substratoberfläche befinden) und dem im Einzelfall gewünschten Resultat (z.B. ob man Partikel, Metalle oder beides entfernen möchte) – die verschiedenen Reinigungslösungen, -prozesse und -systeme in einer Vielzahl von Kombinationen verwendet werden können, um das gewünschte Substrat zu erhalten. Um wenigstens einige der verschiedenen Arten von Systemen und Prozessen darzustellen, sind die nachfolgenden Beispiele (Beispiel 1 bis 4) gegeben. Die Beispiele 1 bis 4 sind in keiner Weise allumfassend und dienen bloß zur Veranschaulichung. Einer oder mehrere Verfahrensschritte von jedem Beispiel können anstelle oder zusätzlich zu Verfahrensschritten von anderen Beispielen angewendet werden. Andere Modifikationen der Beispiele können ebenfalls vorgenommen werden, z.B. der Gebrauch anderer Konzentrationen oder Kombinationen von Chemikalien etc.

Beispiel 1

[0056] Bei einem üblichen doppelseitigen Reinigungssystem wird ein Naßbeschickungs-Indexierer dazu benutzt, den Oberflächenzustand der Substrate von hydrophob in hydrophil zu ändern. Die Substrate werden dann zur äußeren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in einer Ammoniumhydroxid-Lösung (NH_4OH) gereinigt werden, um allgemeine Partikel-Verunreinigungen zu entfernen. Die Substrate werden dann zu einer inneren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in einer Zitronensäurelösung gereinigt werden, um metallische Verunreinigungen zu entfernen. Die Substrate können dann gespült, geschleudert, getrocknet und eingelagert werden.

Beispiel 2

[0057] Bei einem üblichen doppelseitigen Reinigungssystem wird ein Naßbeschickungs-Indexierer dazu benutzt, den Oberflächenzustand der Substrate von hydrophob in hydrophil zu ändern. Um die Menge an metallischen Verunreinigungen, die üblicherweise mit diesem Prozeß verbunden ist, zu reduzieren, wird am Anfang des Prozesses eine zitronensäurehaltige Lösung zugesetzt. Die Substrate werden dann zu der äußeren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in NH_4OH gereinigt werden, um allgemeine Partikel-Verunreinigungen zu entfernen. Die Substrate werden dann zur inneren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate ein zweites Mal in einer zitronensäurehaltigen Lösung gereinigt werden, um zusätzliche metallische Verunreinigungen zu entfernen. Die Substrate können dann gespült, geschleudert, getrocknet und eingelagert werden.

Beispiel 3

[0058] Für epitaktische Siliziumsubstrate wird eine zitronensäurehaltige Lösung von ungefähr 0,1 bis 0,3

Gew.% in einem doppelseitigen Reinigungssystem, bei welchem der Naßbeschickungs-Indexierer durch ein Hyperschallbad ersetzt wurde, verwendet. Der Oberflächenzustand der Substrate wird von hydrophob in hydrophil geändert, und Verunreinigungen werden in dem Hyperschallbad entfernt. Abhängig von der Art der Verunreinigungen, die entfernt werden sollen, können verschiedene Lösungen in dem Hyperschallbad eingesetzt werden, z.B. eine verdünnte Lösung von $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (RCA-Lösung SC-1) zur Entfernung von Filmverunreinigungen, $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ zur Entfernung allgemeiner Partikelverunreinigungen, $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ mit zugesetzter Zitronensäure zur Entfernung von Film- und Metall-Verunreinigungen oder reine Zitronensäure zur Entfernung metallischer Verunreinigungen. Die Substrate werden dann von dem Hyperschallbad zur äußeren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in NH_4OH zur Entfernung allgemeiner Partikelverunreinigungen, NH_4OH mit Zitronensäure (mit einem pH-Wert von ungefähr 8 bis 11) zur Entfernung allgemeiner Partikel- und Metallverunreinigungen, reiner Zitronensäure zur Entfernung metallischer Verunreinigungen oder einfachem Wasser gereinigt werden können. Die Substrate werden dann zur inneren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in einer zitronensäurehaltigen Lösung gereinigt werden, um metallische Verunreinigungen zu entfernen. Die Substrate können dann gespült, geschleudert, getrocknet und eingelagert werden.

Beispiel 4

[0059] Für Substrate nach dem chemisch-mechanischen Polieren (CMP) werden zitronensäurehaltige Lösungen von ungefähr 0,5 bis 2 Gew.% angewandt, und zwar in einem doppelseitigen Reinigungssystem, bei welchem der Naßbeschickungs-Indexierer durch ein Hyperschallbad ersetzt wurde. Der Oberflächenzustand der Substrate wird von hydrophob in hydrophil geändert, und Verunreinigungen werden in dem Hyperschallbad entfernt. Abhängig von der Art der zu entfernenden Verunreinigungen können verschiedene Lösungen in dem Hyperschallbad angewendet, wie z.B. $\text{NH}_4\text{OH-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (RCA-Lösung SC-1) zur Entfernung von Filmverunreinigungen, verdünntes NH_4OH zur Entfernung allgemeiner Partikelverunreinigungen, NH_4OH mit Zitronensäure zur Entfernung allgemeiner Partikel- und Metallverunreinigungen oder reiner Zitronensäure zur Entfernung metallischer Verunreinigungen. Die Substrate werden dann aus dem Hyperschallbad entnommen und zur äußeren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in NH_4OH zur Entfernung allgemeiner Partikelverunreinigungen oder in Zitronensäure zur Entfernung metallischer Verunreinigungen gereinigt werden können. Die Substrate werden dann zur inneren Bürstenstation gebracht, wo die Substrate in einer zitronensäurehaltigen Lösung zur Entfernung metallischer Verunreinigungen oder in einfachem Wasser gerei-

nigt werden können. Die Substrate können dann gespült, geschleudert, getrocknet und eingelagert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen metallischer Verunreinigungen von Substratoberflächen in einer Bürsten-Reinigungseinrichtung, wobei ein Substrat bereitgestellt wird, das Substrat nach einem Polieren oder nach einer epitaktischen Siliziumabscheidung und vor einer Reinigung feucht oder naß gehalten wird, das Substrat in einer Reinigungseinrichtung angeordnet wird, und das Substrat in einer Reinigungslösung gereinigt wird, wobei während des Reinigens des Substrates eine zitronensäurehaltige Lösung zu der Reinigungslösung gegeben wird, so daß die Reinigungslösung nach dem Zusetzen der zitronensäurehaltigen Lösung einen pH-Wert im Bereich von 0 bis 2,8 besitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zitronensäurehaltige Lösung 0,05 bis 10 Gewichtsprozent Zitronensäure enthält.

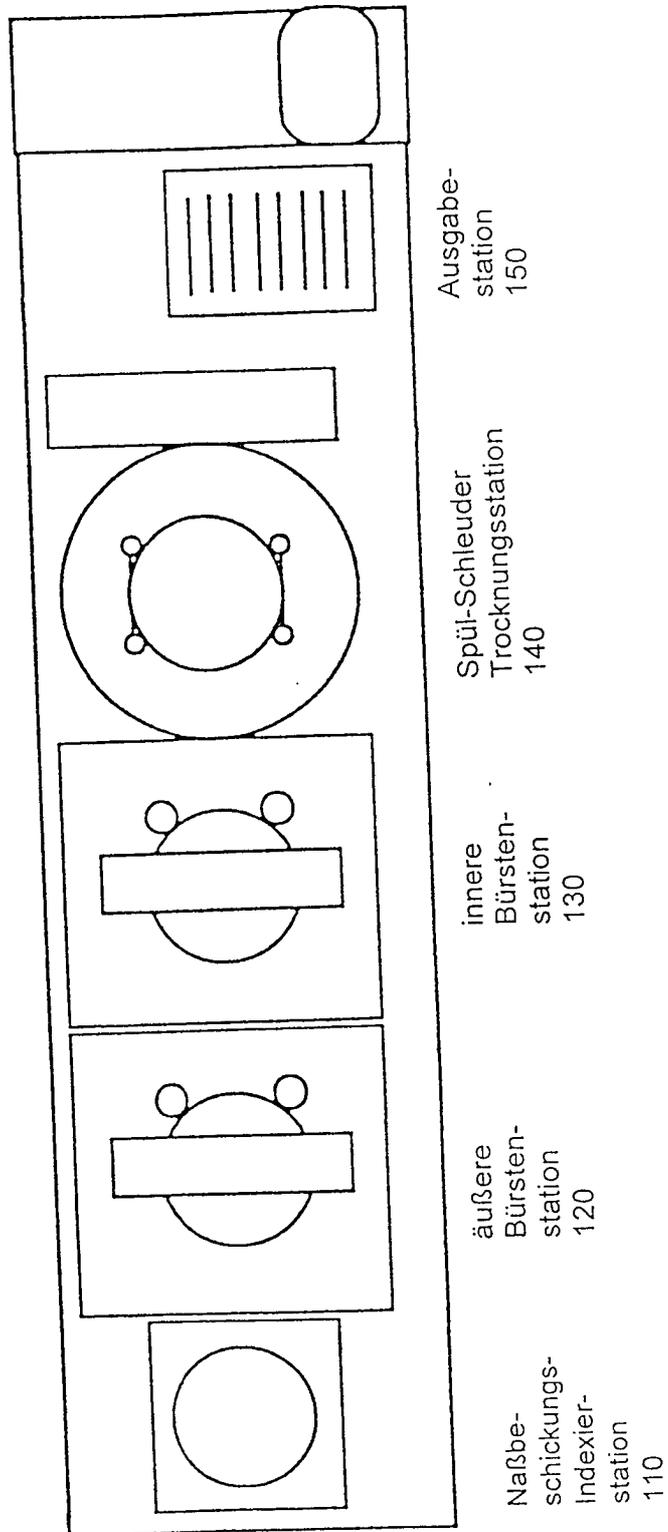
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zitronensäurehaltige Lösung ferner Oxalsäure aufweist.

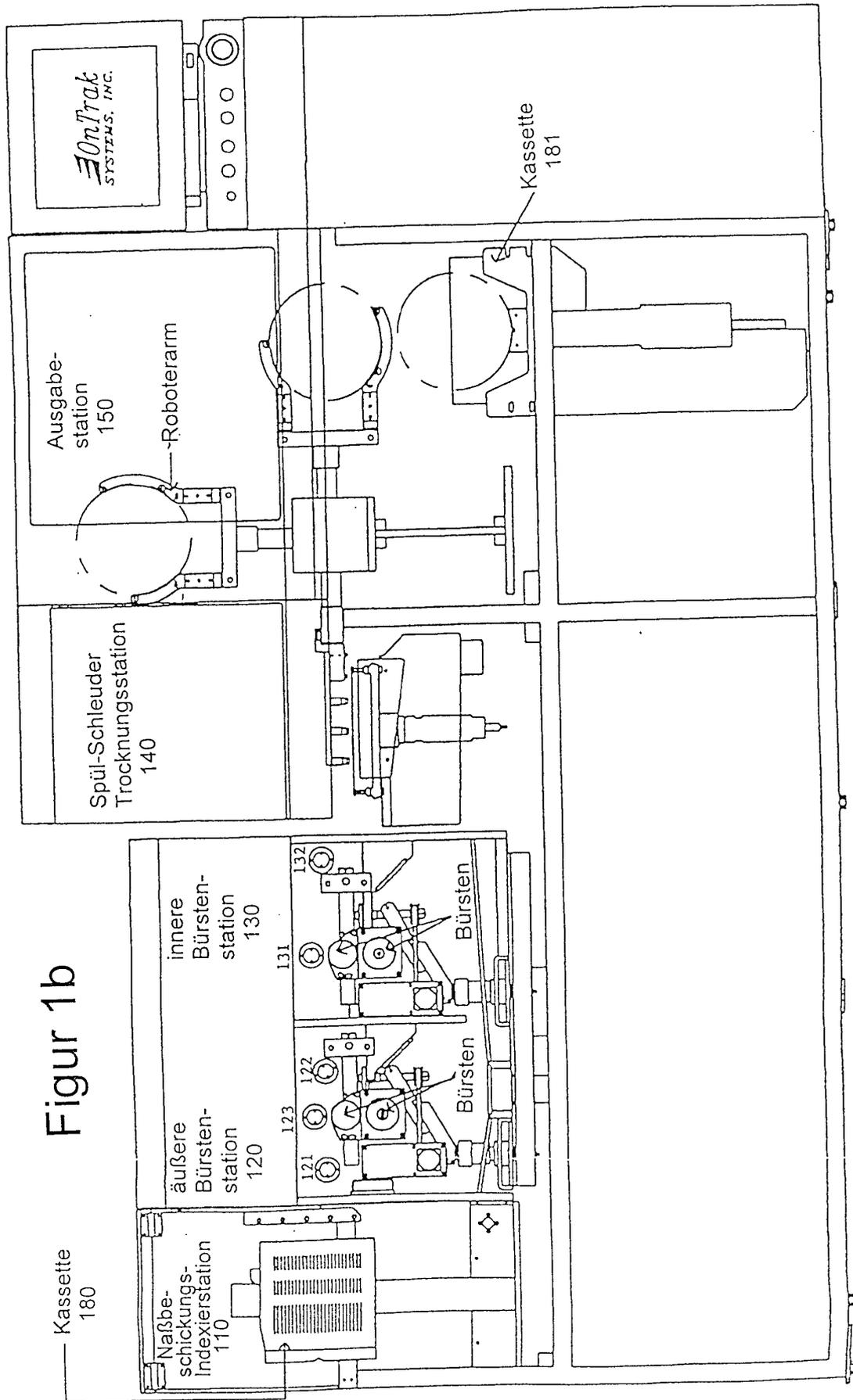
Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1a

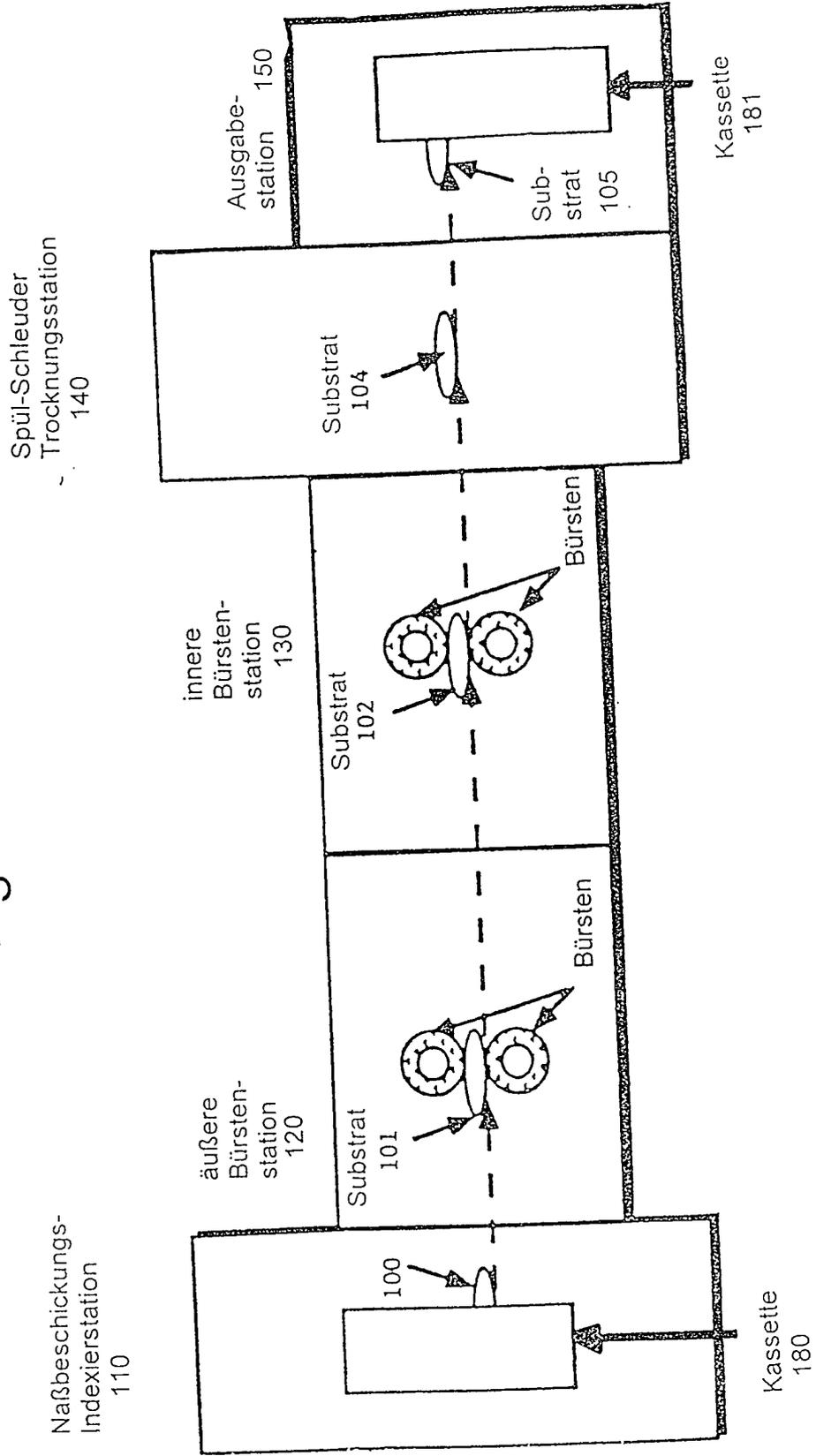
DSS-Systemkonfiguration



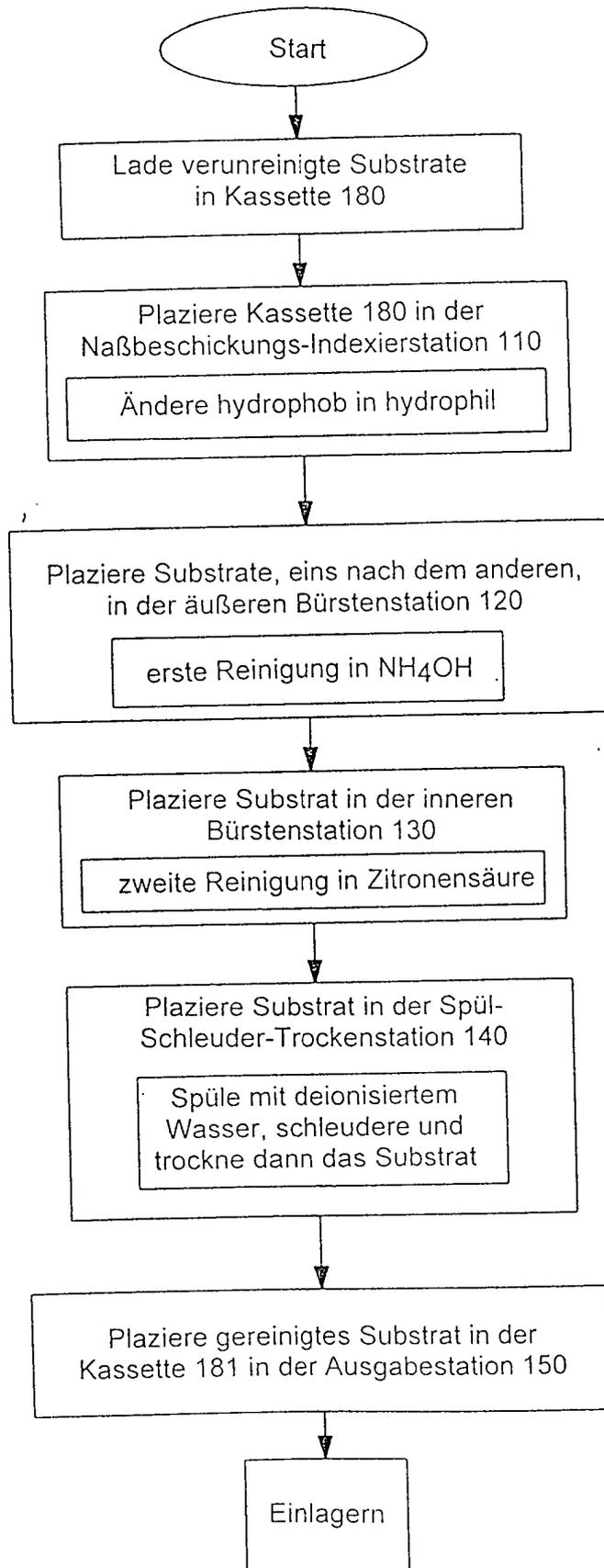


Figur 1b

Figur 1c



DSS-Systemprozeß-Flußdiagramm



Figur 2