

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5446160号
(P5446160)

(45) 発行日 平成26年3月19日 (2014. 3. 19)

(24) 登録日 平成26年1月10日 (2014. 1. 10)

(51) Int. Cl.		F I		
HO 1 L 21/324	(2006. 01)	HO 1 L 21/324	T	
C 3 O B 33/02	(2006. 01)	HO 1 L 21/324	X	
C 3 O B 33/10	(2006. 01)	C 3 O B 33/02		
HO 1 L 21/306	(2006. 01)	C 3 O B 33/10		
		HO 1 L 21/306	B	

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-197442 (P2008-197442)	(73) 特許権者	302006854 株式会社 S U M C O 東京都港区芝浦一丁目2番1号
(22) 出願日	平成20年7月31日 (2008. 7. 31)	(74) 代理人	100106002 弁理士 正林 真之
(65) 公開番号	特開2010-34444 (P2010-34444A)	(74) 代理人	100120891 弁理士 林 一好
(43) 公開日	平成22年2月12日 (2010. 2. 12)	(72) 発明者	小松 圭 東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社 S U M C O 内
審査請求日	平成23年8月1日 (2011. 8. 1)	(72) 発明者	竹村 雅則 東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社 S U M C O 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再生シリコンウェーハの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

再生対象となる銅原子を含むシリコンウェーハから、銅原子が除去された再生シリコンウェーハを製造する方法であって、

再生対象である前記シリコンウェーハを加熱することにより、前記シリコンウェーハの内部に含まれる銅原子を表面に移動させる加熱工程と、

前記シリコンウェーハの表面に移動した銅原子をエッチングにより除去するエッチング工程と、

前記エッチング工程を経たシリコンウェーハを加熱した後に、表面における銅原子の存在量を全反射蛍光エックス線分析法により定量して、前記シリコンウェーハの再生の程度を判定する判定工程と、を含み、

前記エッチング工程では、S C - 1 液によりエッチングを行った後、さらに S C - 2 液又は H C 1 - H F 液によりエッチングを行い、

前記判定工程において再生の程度が不足すると判断されたシリコンウェーハについて、再度、前記加熱工程、前記エッチング工程、及び前記判定工程を繰り返す再生シリコンウェーハの製造方法。

【請求項 2】

前記判定工程を経たシリコンウェーハに研磨加工を施す研磨工程をさらに含む、請求項 1 記載の再生シリコンウェーハの製造方法。

【請求項 3】

再生対象となる前記シリコンウェーハが回路パターンを有する請求項 1 又は 2 記載の再生シリコンウェーハの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、再生対象となる銅原子を含むシリコンウェーハから、銅原子が除去された再生シリコンウェーハを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスメーカーで半導体デバイスを製造する際、デバイス製造のためのシリコンウェーハ（以下、単に「ウェーハ」ともいう。）は何百にも及ぶ工程を経る。このため、半導体デバイスの歩留まり向上を目的として、途中の重要工程では必ず評価用のウェーハを使用した中間検査が実施されている。そして、それら評価に使用されたウェーハは、再生ウェーハの製造を行う事業者により回収される。また、何百にも及ぶ半導体デバイスの製造工程の途中には、種々の原因によって特性不良が発生する場合があります、このようなウェーハについても再生ウェーハの製造を行う事業者により回収される。

【0003】

再生ウェーハの製造を行う事業者は、回収されたウェーハを再生加工することにより、新品ウェーハと同等品質を有する再生ウェーハの製造を行う。この際、再生対象となるウェーハがどのような半導体デバイス製造工程を経たかはウェーハ毎に異なるものであり、通常は、様々な処理の行われたウェーハが混在した状態で回収されるのが一般的である。

【0004】

近年、微細化の進行が進んでいる半導体デバイスでは、より高い電気伝導度を得るために、従来配線材料として使用されてきたアルミニウムが銅に置き換えられてきている。また、半導体デバイスの製造工程において、何らかの原因により銅がウェーハの表面に付着することもある。このため、再生対象として回収されたウェーハの中には銅原子を含むものが少なくない。しかし、銅原子は、ウェーハにとって代表的な汚染源の一つであり、銅原子を含むウェーハを使用して半導体デバイスを製造すると、デバイス特性のうち酸化膜耐圧やライフタイムの劣化、又は抵抗率の変化に影響を及ぼすことになる。したがって、ウェーハの再生処理を行うにあたり、回収されたウェーハから銅原子を除去し、再生ウェーハにおける銅原子の含有量を極力小さくすることが求められている。

【0005】

ウェーハから銅原子を除去するために、例えば特許文献 1 には、ウェーハに含まれる銅原子を加熱によりウェーハの表面に移動させ、その後エッチング処理を行う方法が提案されている。しかし、再生ウェーハの製造においては、上記のように、再生のために回収されたウェーハがどのような半導体デバイス製造工程を経てきたのかは必ずしも明らかでなく、しかも、回収ウェーハがどの程度の銅原子を含有するのかはウェーハ毎に異なるという事情がある。このため、再生ウェーハの製造において特許文献 1 に提案されている銅原子の除去方法を適用したとしても、それが全ての再生ウェーハについて適切であるとは限らない。

【特許文献 1】特開 2000 - 290100 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は以上のような状況に鑑みてなされたものであり、様々な量の銅原子を有するシリコンウェーハに対応することが可能で、銅原子の含有量を効果的に減少させることのできる、再生シリコンウェーハの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

10

20

30

40

50

(1) 本発明の再生シリコンウェーハの製造方法は、再生対象となる銅原子を含むシリコンウェーハから、銅原子が除去された再生シリコンウェーハを製造する方法であって、再生対象である前記シリコンウェーハを加熱することにより、前記シリコンウェーハの内部に含まれる銅原子を表面に移動させる加熱工程と、

前記シリコンウェーハの表面に移動した銅原子をエッチングにより除去するエッチング工程と、

前記エッチング工程を経たシリコンウェーハを加熱した後に、表面における銅原子の存在量を全反射蛍光エックス線分析法により定量して、前記シリコンウェーハの再生の程度を判定する判定工程と、を備えることを特徴とする。

【0008】

10

(2) 前記判定工程において再生の程度が不足すると判断されたシリコンウェーハについて、再度、前記加熱工程、前記エッチング工程、及び前記判定工程を繰り返すことが好ましい。

【0009】

(3) 前記判定工程を経た前記シリコンウェーハに研磨加工を施す研磨工程をさらに含むことが好ましい。

【0010】

(4) 再生対象となる前記シリコンウェーハが回路パターンを有してもよい。

【発明の効果】

【0011】

20

本発明の再生シリコンウェーハの製造方法によれば、様々な量の銅原子を含有するシリコンウェーハの再生処理に対応が可能で、銅原子の含有量を効果的に減少させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の再生シリコンウェーハの製造方法の一実施態様について図面に基づいて説明する。図1は本発明の再生シリコンウェーハの製造方法の一実施態様についてのフロー図である。

【0013】

図1に示すように、本発明の再生シリコンウェーハの製造方法の一実施態様は、前処理工程S1、加熱工程S2、エッチング工程S3、判定工程S4、及び研磨工程S5からなる。以下、各工程について説明する。

30

【0014】

[前処理工程(S1)]

本実施態様の前処理工程S1は、再生対象となるシリコンウェーハの表面に存在する酸化膜等の被膜や汚れ等を除去する工程である。再生対象となるウェーハは、その表面に半導体デバイスの回路が形成されている場合もあるので、例えば、ゲート酸化膜等の酸化膜が表面に存在している場合がある。また、例えば、空気や水蒸気と接触することにより、ウェーハの表面にごく薄い酸化膜が形成されている場合もある。さらに、半導体デバイスの製造工程においてパーティクルやレジスト残渣等の汚れが付着する場合もある。このよう
 40

【0015】

ウェーハ表面の酸化膜等の被膜や汚れ等を除去するには、例えば20～50%の弗化水素溶液に10分程度浸漬すればよい。他に、表面研磨、又はAPM(Ammonia hydrogen peroxide mixture)洗浄、SPM(Sulfuric acid hydrogen peroxide mixture)洗浄等の洗浄によってウェーハ表面に存在する被膜や汚れ等を除去してもよい。なお、再生対象となるウェーハの表面に被膜や汚れ等が存在しない場合には、前処理工程S1を省いてもよい。

50

【 0 0 1 6 】

[加熱工程 (S 2)]

加熱工程 S 2 は、シリコンウェーハを加熱することにより、ウェーハ内部に存在する銅原子を熱処理により外方拡散させ、ウェーハ表面に銅原子を析出させる工程である。

【 0 0 1 7 】

ウェーハの加熱に使用する装置は、ウェーハの形状や加熱温度に合わせて適宜選択すればよい。加熱に使用する装置としては、オープンやホットプレート等を例示することができるが、ウェーハの汚染を防止するために、清浄なものを使用することが好ましい。ウェーハを加熱する際の雰囲気としては、大気中、 N_2 / O_2 、又は Ar / O_2 が例示される。

10

【 0 0 1 8 】

ウェーハを加熱する際の温度は、 $100 \sim 1000$ が好ましく、 $150 \sim 600$ がより好ましい。加熱温度が 1000 を超過すると、高温加熱に伴うウェーハ内でのスリップ転位発生の原因となるおそれがある。なお、 $150 \sim 600$ といった加熱温度においても、銅原子をウェーハ表面に効率良く析出させることができる。即ち、熱処理炉を使用しなくてもオープンまたはホットプレートを使用することで銅原子をウェーハ表面に効率良く析出させることができる。

【 0 0 1 9 】

ウェーハを加熱する時間は、 $10 \sim 60$ 分間が好ましく、 $30 \sim 60$ 分間がより好ましい。

20

【 0 0 2 0 】

[エッチング工程 (S 3)]

エッチング工程 S 3 は、加熱工程 S 2 によりシリコンウェーハの表面に析出した銅原子をエッチング処理により除去する工程である。

【 0 0 2 1 】

エッチング工程 S 3 は、バッチ式の洗浄装置や枚葉式の洗浄装置等を使用して、通常のエッチング作業に使用される薬液（以下、「洗浄液」という）でウェーハを洗浄することにより行う。エッチング工程 S 3 を行うことにより、ウェーハの表面に析出した銅原子を除去することができる。なお、上記洗浄装置を使用せず、単にウェーハを洗浄液に浸漬するだけでもよい。

30

【 0 0 2 2 】

エッチング工程 S 3 で使用する洗浄液は、ウェーハ表面に析出した銅原子を除去することができるものであれば特に限定されないが、例えば、SC (Standard Cleaning) - 1 液、SC - 2 液、HCl - HF 液、APM 液、SPM 液等、公知の種々の洗浄液が挙げられる。なお、SC - 1 液とは、 NH_4OH 、 H_2O_2 、及び H_2O の混合液である。SC - 2 液とは、HCl、 H_2O_2 、及び H_2O の混合液である。APM 液とは、例えば NH_4OH 、 H_2O_2 、及び H_2O の混合液である。SPM 液とは、 H_2SO_4 、 H_2O_2 、及び H_2O の混合液である。

【 0 0 2 3 】

[判定工程 (S 4)]

判定工程 S 4 は、シリコンウェーハに含まれていた銅原子が上述のエッチング工程 S 3 で除去されたか否かを判定する工程である。

40

【 0 0 2 4 】

判定工程 S 4 は、ウェーハを加熱する処理と、全反射蛍光エックス線分析法（以下、「TXRF法」ともいう。）によるウェーハ表面に存在する銅原子の分析とを含む。TXRF法は、高感度かつウェーハの取り扱いを自動化することができるので、ウェーハの表面における金属汚染を評価するのに広く用いられている方法である。

【 0 0 2 5 】

まず、判定工程 S 4 のウェーハを加熱する処理について説明する。この処理は、ウェーハを加熱することにより、ウェーハの内部に存在する銅原子をウェーハの表面に移動させ

50

るために行うものである。

【 0 0 2 6 】

既に述べたように、本発明の再生シリコンウェーハの製造方法は、何百にも及ぶ半導体デバイスの製造工程における様々な段階のウェーハを対象とする。したがって、それらのウェーハは、半導体デバイスの製造工程で混入したような極微量の銅原子を含むものから、銅配線プロセスを経たウェーハのようにかなりの量の銅原子を含むものまで様々である。このように再生対象となるウェーハに含まれる銅原子の量に幅があると、上述の加熱工程 S 2 を 1 回行っただけでは、ウェーハ内部の銅原子を十分に表面へ析出させることができないウェーハも存在することになる。このようなウェーハであっても、エッチング工程 S 3 を経ることによりウェーハの表面に存在する銅原子は除去されるので、ウェーハの内部に銅原子を含んでいても T X R F 法等の表面分析では検出されないことになる。この場合、ウェーハの内部に銅原子を多量に含んだまま再生処理を終了することになるので、そのウェーハを使用して半導体デバイスを作成すると歩留まりが極端に悪くなる可能性がある。その一方で、ウェーハの内部に存在する銅原子の量を分析するためにウェーハを破壊してしまふと、そのウェーハは半導体デバイス作成用の材料としての価値が失われてしまふ。

10

【 0 0 2 7 】

そのため、T X R F 法によってウェーハの表面を分析する前にウェーハを加熱処理する。これにより、ウェーハの内部に存在する銅原子を外方拡散によりウェーハの表面へと移動させることができる。判定工程 S 4 において、T X R F 法による測定の前にウェーハを加熱する処理が導入されているのは、このような理由によるものである。

20

【 0 0 2 8 】

判定工程 S 4 における加熱処理は、上記加熱工程 S 2 と同様に、ウェーハの形状や加熱温度に合わせて適宜選択すればよい。加熱に使用する装置としては、オープンやホットプレート等を例示することができるが、ウェーハの汚染を防止するために、加熱に使用する装置は清浄なものを使用することが好ましい。

【 0 0 2 9 】

ウェーハに加熱処理を行う際の温度は、150 ~ 600 が好ましく、250 ~ 350 がより好ましい。また、ウェーハに加熱処理を行う時間は、10 ~ 60 分間が好ましく、30 ~ 60 分間がより好ましい。

30

【 0 0 3 0 】

次に、判定工程 S 4 で行われる、T X R F 法によるウェーハ表面に存在する銅原子の分析方法について説明する。T X R F 法による測定は自動化されており、例えば、テクノス社製、T R E X 6 3 0 型全反射蛍光 X 線分析装置を使用して判定対象となるウェーハの表面に存在する銅原子の量を定量すればよい。

【 0 0 3 1 】

上記 T X R F 法により定量されたウェーハ表面に存在する銅原子の量が、 $5.0 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$ 以下であれば、上記エッチング工程 S 3 を経たウェーハの再生の程度が十分と判断されるので、次の研磨工程 S 5 に進めばよい。ウェーハ表面に存在する銅原子の量が、 $5.0 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$ を超える場合には、上記エッチング工程 S 3 を経たウェーハの再生の程度が不十分と判断されるので、再度、加熱工程 S 2、エッチング工程 S 3、及び判定工程 S 4 を繰り返す必要がある。上述では、ウェーハの再生の程度を判定する基準となるウェーハ表面の銅原子の量を $5.0 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$ としたが、この判定基準となるウェーハ表面の銅原子の量は、 $3.0 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$ がより好ましく、 $1.0 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$ が最も好ましい。

40

【 0 0 3 2 】

[研磨工程 (S 5)]

研磨工程 S 5 は、上述のエッチング工程 S 3 でシリコンウェーハの表面から銅原子が除去された後に残るピット痕を取り除くための工程である。

【 0 0 3 3 】

50

上述したエッチング工程 S 3 を経ることにより、ウェーハの表面に存在する銅原子が除去される。すると、銅原子が除去された後のウェーハの表面にはピット痕（微小欠陥）が形成される。ウェーハの表面にこのようなピット痕が存在すると、酸化膜耐圧等の電気特性が劣化したり、デバイスプロセスにおける管理（テストウェーハによるプロセスチェック）に不都合が発生したりする原因となる。

【 0 0 3 4 】

研磨工程 S 5 では、こうしたピット痕を研磨によって除去する。ピット痕は、ウェーハの表面を $1 \mu\text{m}$ 程度鏡面研磨することによって、完全に除去することができる。このような工程を経ることにより、デバイスの酸化膜耐圧特性を低下させる危険性を小さくすることができる。

10

【 0 0 3 5 】

[本実施態様の効果]

本発明の上記実施態様は、判定工程 S 4 を備える。判定工程 S 4 は、エッチング工程 S 3 を経たシリコンウェーハがその内部に依然として銅原子を多く含む場合に、前記ウェーハの再生の程度が不足すると判定することができ、前記ウェーハについて、再度、加熱工程 S 2、エッチング工程 S 3、及び判定工程 S 4 を繰り返すことができる。このため、加熱工程 S 2 及びエッチング工程 S 3 を一度経ただけでは十分に除去できない程の銅原子を含んだウェーハの再生処理にも対応することができるので、様々な量の銅原子を含有するシリコンウェーハの再生処理に対応することが可能となる。

【 0 0 3 6 】

20

以上、本発明の一実施態様について詳細に説明したが、本発明は以上の実施態様に何ら制限されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

【 実施例 】

【 0 0 3 7 】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 8 】

上記本発明の一実施態様のうち、加熱工程 S 2、エッチング工程 S 3、及び判定工程 S 4 を抜き出した実施態様を使用して、再生対象となるウェーハを処理したときの結果を実施例 1 ~ 4 として表 1 に示す。まず、再生対象となるウェーハの表面に存在する銅原子の量を TXRF 法により測定し、クリーンルームにおいて、 $250 \sim 350$ のオープンで所定時間ウェーハを加熱した。このときのオープン内雰囲気は、大気雰囲気である。その後、表 1 に記載の洗浄液でそれぞれエッチングを行った。このときの洗浄液の温度は $60 \sim 90$ で、エッチングを行った時間は $10 \sim 60$ 分間である。なお、表 1 中、SC - 1、SC - 2、等とあるのは、SC - 1 液によりエッチングを行った後、さらに SC - 2 液によりエッチングを行った、等という意味である。

30

【 0 0 3 9 】

エッチング工程 S 3 によりエッチングを行ったウェーハについて、判定工程 S 4 による判定を行った。まず、エッチングを行ったウェーハを $250 \sim 350$ のオープンで $10 \sim 60$ 分間加熱してから、TXRF 法により、ウェーハ表面の銅原子を定量した。TXRF 法に使用した機器はテクノス社製、TREX 630 型全反射蛍光 X 線分析装置である。TXRF 法で得られた銅原子の定量結果が、 $1.0 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$ 未満のウェーハについては、再生の程度が十分であるとの判定を行って処理を終了した（実施例 1、2、及び 4）。一方、TXRF 法で得られた銅原子の定量結果が、 $1.0 \times 10^{10} \text{ atom/cm}^2$ 以上のウェーハについては、再生の程度が不足であるとの判定を行って、再度、加熱工程 S 2 及びエッチング工程 S 3 を実施して、判定工程 S 4 を行った（実施例 3）。

40

【 0 0 4 0 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
再生前Cu検出量 ($\times 10^{10}$ atom/cm ²)	4.85	2.78	3.41	46.7
オープン加熱時間① (分)	60	20	10	20
洗浄工程①	SC-1 ↓ HCl / HF	SC1 ↓ HCl / HF	SC1 ↓ SC2	SC1 ↓ SC2
処理後Cu検出量① ($\times 10^{10}$ atom/cm ²)	0.00	0.00	1.50	0.00
判定	OK	OK	NG	OK
オープン加熱時間② (分)			20	
洗浄工程②			SC1 ↓ SC2	
処理後Cu検出量② ($\times 10^{10}$ atom/cm ²)			0.00	
判定			OK	

10

20

【0041】

実施例1～4は、それぞれ再生対象となるウェーハに含まれていた銅原子の量は異なるが、所定の工程を経ることにより、いずれも銅原子の検出量が0 atom/cm²となる再生ウェーハを得ることができた。特に実施例3では、1度目の判定工程S4で再生の程度が不足すると判定されたが、このウェーハについて再処理を行った結果、ウェーハに含まれる銅原子の検出量を0 atom/cm²にすることができた。このことから、判定工程S4が存在することにより、再生の程度が不足するウェーハを確実に再処理することができ、再生の程度が不足するウェーハを市場へ流出させてしまうことを防止できることが示された。

30

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明の再生シリコンウェーハの製造方法の一実施態様を示したフロー図である。

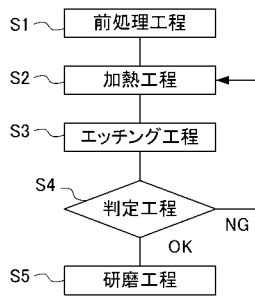
【符号の説明】

【0043】

- S 1 酸化膜除去工程
- S 2 加熱工程
- S 3 エッチング工程
- S 4 判定工程
- S 5 研磨工程

40

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 鎌田 秀嗣

東京都港区芝浦一丁目2番1号 株式会社SUMCO内

審査官 豊田 直樹

(56)参考文献 特開2006-210857(JP,A)
特開2005-117022(JP,A)
特開2003-130822(JP,A)
特開2005-093869(JP,A)
特開2000-138192(JP,A)
特開平09-064052(JP,A)
特開2000-290100(JP,A)
特開2004-179322(JP,A)
特開2004-117354(JP,A)
特開2002-134520(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/26 - 21/268
H01L 21/306
H01L 21/322 - 21/326
H01L 21/42 - 21/428
H01L 21/477 - 21/479
H01L 21/00 - 21/16
C30B 33/00 - 33/12
G01N 23/00 - 23/227