

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4700333号  
(P4700333)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月11日(2011.3.11)

(51) Int.Cl. F I  
 H O 1 L 21/308 (2006.01) H O 1 L 21/308 B

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-353252 (P2004-353252)	(73) 特許権者	000111096 シルトロニック・ジャパン株式会社 東京都中央区八丁堀三丁目11番12号
(22) 出願日	平成16年12月6日(2004.12.6)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(65) 公開番号	特開2005-210085 (P2005-210085A)	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(43) 公開日	平成17年8月4日(2005.8.4)	(74) 代理人	100114890 弁理士 アイゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
審査請求日	平成18年10月6日(2006.10.6)	(74) 復代理人	100135633 弁理士 二宮 浩康
審査請求日	平成20年12月18日(2008.12.18)	(72) 発明者	西村 茂樹 山口県光市大字島田3434番地 ワッカ ー・エヌエスシーイー株式会社内 最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	特願2003-425672 (P2003-425672)		
(32) 優先日	平成15年12月22日(2003.12.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 シリコンウエーハ用の高純度アルカリエッチング液およびシリコンウエーハアルカリエッチング方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属不純物として、Cu、Ni、Mg及びCr元素含有量が、それぞれ1ppb以下、Pb及びFe元素含有量が、それぞれ5ppb以下、Al、Ca及びZn元素含有量が、それぞれ10ppb以下の、40～60質量%の水酸化ナトリウム水溶液に、0.01～10質量%の硝酸ナトリウム、硝酸カリウム及び硝酸リチウムのいずれかからなる硝酸塩を溶解したことを特徴とするシリコンウエーハのアルカリエッチング液。

【請求項2】

金属不純物として、Cu、Ni、Mg及びCr元素含有量が、それぞれ1ppb以下、Pb及びFe元素含有量が、それぞれ5ppb以下、Al、Ca及びZn元素含有量が、それぞれ10ppb以下の、40～60質量%の水酸化ナトリウム水溶液に、0.01～10質量%の硝酸ナトリウム、硝酸カリウム及び硝酸リチウムのいずれかからなる硝酸塩を溶解したアルカリエッチング液を用いてシリコンウエーハをアルカリエッチングすることを特徴とするシリコンウエーハアルカリエッチング方法。

【請求項3】

金属不純物として、Cu、Ni、Mg及びCr元素含有量が、それぞれ1ppb以下、Pb及びFe元素含有量が、それぞれ5ppb以下、Al、Ca及びZn元素含有量が、それぞれ10ppb以下の、40～60質量%の水酸化ナトリウム水溶液に、0.01～10質量%の硝酸ナトリウム、硝酸カリウム及び硝酸リチウムのいずれかからなる硝酸塩を溶解したアルカリエッチング液を用いてシリコンウエーハをアルカリエッチングし、エ

エッチング後のウエーハにおける重金属の付着量が  $1 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup> 以下であり、且つエッチングによる平坦度劣化 ( $TTV = \text{エッチング後} TTV - \text{エッチング前} TTV$ ) が  $1 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とするシリコンウエーハを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なシリコンウエーハ用の高純度アルカリエッチング液及びそれを用いるシリコンウエーハアルカリエッチング方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ICやLSI等の集積回路やトランジスタやダイオード等の個別半導体素子に用いられるシリコンウエーハを製造する場合には、チョクラルスキー法(CZ法)やフロートゾーン法(FZ法)によって得られた単結晶を内周刃切断機やワイヤーソーを用いて切断し、周辺部を面取り加工し、平坦度を向上させるために主表面を遊離砥粒によるラップ加工をした後に、これらの工程でウエーハに加えられた加工歪を除去するため湿式エッチングがなされ、その後鏡面研磨が行われている。この加工歪を除去する湿式エッチングに水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリを用いるアルカリエッチングがある。かかるアルカリエッチングはエッチングレートが遅いことからエッチング後のウエーハの平坦度の良好なものが得られるという利点を有する一方、アルカリエッチング液に含まれる金属不純物がアルカリエッチング中にウエーハ内部に拡散してしまうという欠点があった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、上記欠点のないシリコンウエーハ用の高純度アルカリエッチング液およびシリコンウエーハアルカリエッチング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】

【0004】

本発明者等は、上記の欠点が、極めて高純度の水酸化ナトリウム溶液をアルカリエッチング液に用いることで解消できることを見出し本発明を完成した。

【0005】

すなわち、本発明にかかるアルカリエッチング液は、Cu、Ni、Mg及びCr元素含有量が、それぞれ1ppb以下、Pb及びFe元素含有量が、それぞれ5ppb以下、Al、Ca及びZn元素含有量が、それぞれ10ppb以下、塩化物、硫酸塩、リン酸塩及び窒素化合物が、それぞれ1ppm以下である水酸化ナトリウムに、硝酸塩を溶解したアルカリエッチング液であって、水酸化ナトリウム成分が40～60質量%でかつ0.01～10質量%の硝酸塩が添加されたアルカリエッチング液であることを特徴とする。

【0006】

また、本発明にかかるシリコンウエーハのアルカリエッチング方法は、本発明のアルカリエッチング液を使用することを特徴とする。

【0007】

さらに本発明にはCu、Ni、Mg及びCr元素含有量が、それぞれ1ppb以下、Pb及びFe元素含有量が、それぞれ5ppb以下、Al、Ca及びZn元素含有量が、それぞれ10ppb以下、塩化物、硫酸塩、リン酸塩及び窒素化合物が、それぞれ1ppm以下である水酸化ナトリウムに、0.01～10質量%の硝酸塩を溶解したアルカリエッチング液を用いてシリコンウエーハをアルカリエッチングし、エッチング後のウエーハにおける重金属の付着量が  $1 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup> 以下且つエッチングによる平坦度劣化 ( $TTV = \text{エッチング後} TTV - \text{エッチング前} TTV$ ) が  $1 \mu\text{m}$  以下であるシリコンウエーハを製造する方法が含まれる

【発明の効果】

【0008】

10

20

30

40

50

本発明によるアルカリエッチング液は、金属不純物の含有量が極めて低い高純度の水酸化ナトリウム溶液を用いたものであり、かつ亜硝酸イオン及び/又は硝酸イオンの存在により、エッチングムラの発生を制御可能となり、Cu, Ni, Mg, Cr元素含有量が1ppb以下、Pb, Fe元素含有量が5ppb以下、Al, Ca, Zn元素含有量が10ppb以下、塩化物、硫酸塩、リン酸塩、窒素化合物が1ppm以下であり、かつ平坦度においても極めて優れたシリコンウエーハの製造を可能とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

(アルカリエッチング液)

本発明にかかるアルカリエッチング液は、従来用いられてきたシリコンウエーハ用アルカリエッチング用のエッチング液とは相違し、含まれる金属不純物の含有量が極めて少ないアルカリ水溶液を使用する。ここで不純物として含まれる金属とは、非イオン性、イオン性のいずれの形態も含まれ、その金属の種類においても制限されるものではない。本発明においては、アルカリエッチングにおいてウエーハ内部に拡散し、ウエーハの品質を低下させることが知られている金属をすべて含む。特に遷移金属が含まれ、そのうちでも特に鉄、ニッケル、銅、クロムが該当する。

10

【0010】

また、金属不純物の含有量が極めて少ないとは、少なければすくないほど好ましいが、本発明においてはCu, Ni, Mg, Cr元素含有量が1ppb以下、Pb, Fe元素含有量が5ppb以下、Al, Ca, Zn元素含有量が10ppb以下、塩化物、硫酸塩、リン酸塩、窒素化合物が1ppm以下であるものを意味する。かかる低濃度の金属不純物のみ含むアルカリ水溶液は従来シリコンウエーハのアルカリエッチングには用いられていなかった。

20

【0011】

また、本発明で好ましく使用できるアルカリ水溶液の濃度については特に制限はなく、所望のエッチングを達成するべく適宜最適なアルカリ濃度を選択することが可能である。具体的には、アルカリ成分が20質量%~70質量%の範囲であり、好ましくは40質量%~60質量%、より好ましくは50質量%~55質量%の範囲である。

【0012】

かかる極めて金属不純物の含有量の少ないアルカリ水溶液の製造方法についても特に制限はなく、従来公知の高純度を目的とした化学的及び/又は電気化学的方法により得ることが可能である。具体的には電解分解(特許第3380658号)の方法が挙げられる。または従来方法により製造された1ppbより多い金属不純物が含有されているアルカリ水溶液を従来公知の方法により不純物を1ppb以下になるまで除去することも可能である。

30

【0013】

本発明にかかるアルカリエッチング液の他の特徴は、上で説明した高純度の水酸化ナトリウム水溶液によるシリコンウエーハ表面で生じ得るいわゆるエッチングムラを制御するために種々の塩(又は酸)を添加することである。これは本発明者等により得られた次の知見に基づく。すなわち上で説明した高純度のアルカリ水溶液によるエッチングでは確かに金属不純物が極めて少ないシリコンウエーハが得られたが、シリコンウエーハ表面でいわゆるエッチングムラが生成し、エッチング後の平坦度が極めて劣化することがあり、そのエッチングムラを種々の塩(又は酸)を添加することで制御することができることを見出したものである。

40

【0014】

この目的で添加可能な塩については特に制限はない。種々の塩を添加し、所望のエッチングムラの制御が可能な塩の種類と濃度を選択することができる。本発明では硝酸塩及び/又は亜硝酸塩の添加が好ましい。

【0015】

添加される塩の濃度についても特に制限はなく塩の種類と、所望のエッチングムラの制

50

御が可能な濃度を適宜選択することができる。本発明では0.01質量%～20質量%、好ましくは0.05質量%～10質量%の範囲である。

【0016】

また、アルカリ水溶液に酸を添加することも可能であるが、その場合はアルカリ成分と中和反応により、所望の濃度の塩を生成することになる。

【0017】

本発明による高純度シリコンウエーハ用アルカリエッチング液は、通常のアルカリエッチング液と同様に保存することができる。

【0018】

(アルカリエッチング方法)

本発明にかかるアルカリエッチング方法は、上で説明した本発明にかかるアルカリエッチング液を使用することを特徴とする。

【0019】

本発明にかかるアルカリエッチング方法に使用するエッチング条件については特に制限はなく、通常公知のアルカリエッチング液を使用する場合に設定される条件が好ましく使用可能である。具体的にはエッチング濃度、エッチング液量、エッチング時間、温度、攪拌等が挙げられる。

【0020】

さらに、本発明にかかるアルカリエッチング方法に使用する装置についても特に制限はなく、通常公知のアルカリエッチング液を使用する場合に用いられる装置好ましく使用可能である。特に装置から混入金属不純物の量に注意するべきである。

【0021】

本発明により製造されるシリコンウエーハは、金属不純物による汚染が極めて少ないだけでなく平坦性についても非常に優れている。

【0022】

金属不純物の種類及び量、ウエーハ中への金属不純物の拡散の程度については従来公知の種々の測定手段により評価することが可能である。具体的には原子吸光分析や融合結合プラズマ質量分析が挙げられる。さらにシリコンウエーハの平坦性についても、従来公知の種々の測定手段により評価することが可能である。具体的にはA D E社製のU l t r a s c a nやE + H社製のM X 3 0 2が挙げられる。

【0023】

以下本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0024】

[実施例1]

アルカリ濃度4.8質量%の高純度水酸化ナトリウム(鶴見曹達(株)製:CLEARCUT-S4.8%)水溶液中に、硝酸ナトリウム(和光純薬工業(株)製:試薬特級)0.05質量%を溶解してアルカリエッチング液を調製した。調製したアルカリエッチング液を充填容量15リットルの角型エッチング処理槽に充填した。ラッピング処理された直径200mmのシリコンウエーハをキャリアーに装填してこのアルカリエッチング液中に浸した。液温度85℃で7～11分間処理することで25μmエッチング処理した。後ウエーハを水洗浄槽に移して洗浄し、乾燥した。

【0025】

得られたウエーハを次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、TTV、ウエーハに付着した金属付着量を測定した。得られた結果は表1にまとめた。なお、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、TTVの測定はそれぞれ以下に準じて行った。

「ウエーハ評価試験法」

(1) エッチング速度: (エッチング前厚み - エッチング後厚み) ÷ エッチング時間。

【0026】

なお、ウエーハの厚みの測定には平均厚みと中心厚みの場合があるが、本実施例の場合

10

20

30

40

50

、中心厚み測定値を採用した。

(2) 目視検査：暗室にてハロゲンランプを用いて105,000ルクスの光をウエーハに照射し、肉眼にてエッチムラの有無を観察。

(3) 粗度：(株)ミットヨ製S J - 201 Pを用いてRaを測定。

(4) 光沢度：日本電色工業(株)製 P G - 1 Mにて測定。

(5) T T V：エッチング後T T V - エッチング前T T V。

(6) ウエーハに付着した金属付着量：原子吸光分析法はI C P - M S (融合結合プラズマ質量分析)

【0027】

[実施例2]

硝酸ナトリウムの濃度を0.1質量%とした他は実施例1と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例1と同様にシリコンウエーハをエッチング処理した。得られたウエーハを次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、T T V、ウエーハ表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表1にまとめた。また目視検査時の写真及び表面の顕微鏡観察によるエッチングムラを測定した結果を図1に示した。

【0028】

[実施例3]

硝酸ナトリウムの濃度を1.0質量%とした他は実施例1と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例1と同様にシリコンウエーハをエッチング処理した。得られたウエーハを次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、T T V、ウエーハ表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表1にまとめた。

【0029】

[実施例4]

硝酸ナトリウムの濃度を5質量%とした他は実施例1と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例1と同様にシリコンウエーハをエッチング処理した。得られたウエーハを次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、T T V、ウエーハ表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表1にまとめた。

【0030】

[実施例5]

硝酸ナトリウムの濃度を10質量%とした他は実施例1と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例1と同様にシリコンウエーハをエッチング処理した。得られたウエーハを次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、T T V、ウエーハ表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表1にまとめた。

【0031】

[参考例6]

硝酸ナトリウムを亜硝酸ナトリウムに替えた他は実施例2と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例1と同様にシリコンウエーハをエッチング処理した。得られたウエーハを次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、T T V、ウエーハ表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表1にまとめた。

【0032】

[実施例7]

水酸化ナトリウムの濃度を30質量%とした他は実施例3と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例1と同様にシリコンウエーハをエッチング処理した。得られたウエーハを次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、T T V、ウエーハ表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表1にまとめた。

【0033】

[実施例8]

硝酸ナトリウムに替えて硝酸カリウムとした他は実施例2と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例1と同様にシリコンウエーハをエッチング処理した。得られたウエーハを次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、T T V、ウエ

10

20

30

40

50

ー八表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表 1 にまとめた。

【 0 0 3 4 】

[ 参考例 9 ]

硝酸ナトリウムに替えて亜硝酸カリウムとした他は実施例 2 と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例 1 と同様にシリコンウエー八をエッチング処理した。得られたウエー八を次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、 T T V、ウエー八表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表 1 にまとめた。

【 0 0 3 5 】

[ 実施例 1 0 ]

硝酸ナトリウムに替えて硝酸リチウムとした他は実施例 2 と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例 1 と同様にシリコンウエー八をエッチング処理した。得られたウエー八を次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、 T T V、ウエー八表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表 1 にまとめた。

10

【 0 0 3 6 】

[ 実施例 1 1 ]

水酸化ナトリウムの濃度を 5 1 質量%とした他は実施例 2 と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例 1 と同様にシリコンウエー八をエッチング処理した。得られたウエー八を次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、 T T V、ウエー八表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表 1 にまとめた。

【 0 0 3 7 】

20

[ 比較例 1 ]

添加剤を添加せず実施例 1 と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例 1 と同様にシリコンウエー八をエッチング処理した。得られたウエー八を次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、 T T V、ウエー八表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表 1 にまとめた。また目視検査時の写真及び表面の顕微鏡観察によるエッチングムラを測定した結果を図 2 に示した。

【 0 0 3 8 】

[ 比較例 2 ]

添加剤を添加せず実施例 1 1 と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例 1 と同様にシリコンウエー八をエッチング処理した。得られたウエー八を次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、 T T V、ウエー八表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表 1 にまとめた。

30

【 0 0 3 9 】

[ 比較例 3 ]

高純度水酸化ナトリウムにかえて、従来よりある重金属を数十 p p b、各種の塩を数 p p m 含有する水酸化ナトリウムとした以外は比較例 2 と同様にしてエッチング液を調製した。さらに実施例 1 と同様にシリコンウエー八をエッチング処理した。得られたウエー八を次の試験法により、エッチング速度、目視検査、粗度、光沢度、 T T V、ウエー八表面の金属付着量を測定した。得られた結果は表 1 にまとめた。

【 0 0 4 0 】

40

【表 1】

実施例	エッチング速度 [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]	目視検査エッチングムラの有無	粗度(Ra) [ $\mu\text{m}$ ]	光沢度 [%]	$\Delta\text{TTV}$ [ $\mu\text{m}$ ]	金属付着量 [E9 atoms/cm <sup>2</sup> ]		
						Fe	Ni	Cu
実施例 1	2.89	無し	0.36	123.4	0.33	A	A	A
実施例 2	2.86	無し	0.34	112.0	0.23	B	A	A
実施例 3	2.78	無し	0.30	97.8	0.18	A	A	A
実施例 4	2.45	無し	0.24	85.3	0.15	B	A	A
実施例 5	2.32	無し	0.23	82.6	0.11	A	A	A
参考例 6	3.00	無し	0.32	134.8	0.46	A	A	A
実施例 7	3.34	無し	0.38	155.9	0.64	A	A	A
実施例 8	3.04	無し	0.26	90.6	0.20	B	A	A
参考例 9	2.51	無し	0.31	115.8	0.20	B	A	A
実施例 10	2.85	無し	0.30	100.1	0.26	A	A	A
実施例 11	2.78	無し	0.27	127.2	0.16	A	A	A
比較例 1	2.91	有り	0.47	123.2	4.10	B	A	A
比較例 2	2.56	有り	0.45	132.1	2.90	A	A	A
比較例 3	2.21	無し	0.27	98.7	0.17	D	C	C

金属付着量 単位 : [E9 atoms/cm<sup>2</sup>]

A = 検出下限以上100未満

B = 100以上500未満

C = 500以上1000未満

D = 1000以上

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明により製造されるシリコンウエーハは、金属不純物による汚染が極めて少ないだけでなく平坦性についても非常に優れている。

【図面の簡単な説明】

【0042】


【図 1】図 1 は実施例 2 で得られたウエーハ表面の顕微鏡写真及び目視検査の写真を示す。

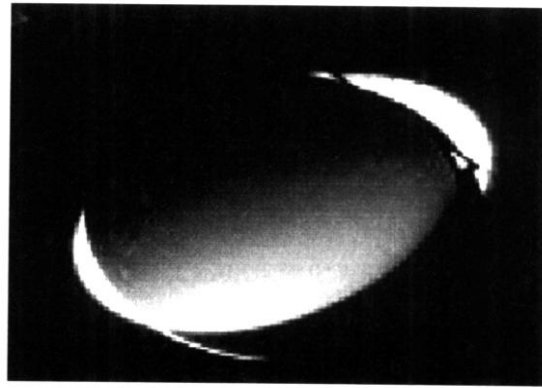
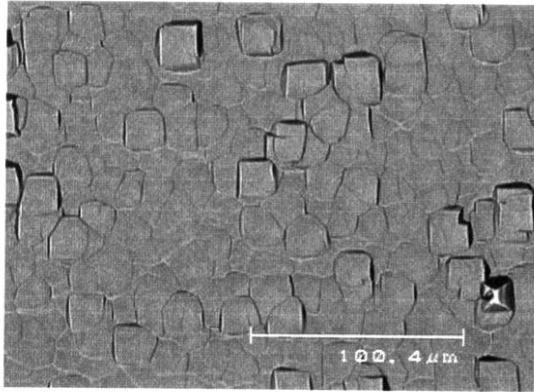
【図 2】図 2 は比較例 1 で得られたウエーハ表面の顕微鏡写真及び目視検査の写真を示す。


10

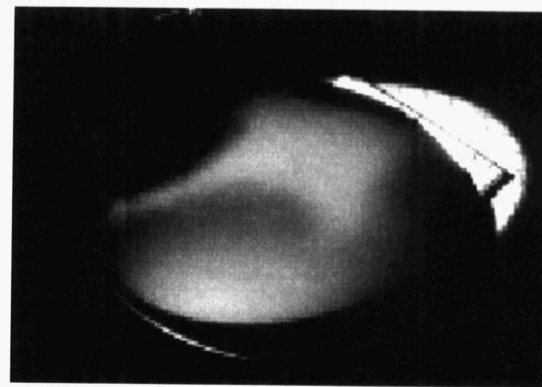
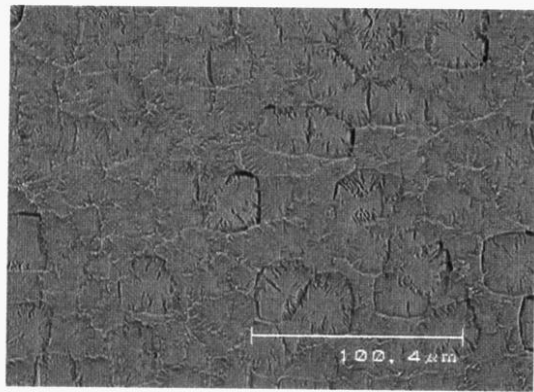
20

30

【 1】



【 2】





---

フロントページの続き

合議体

審判長 藤原 敬士

審判官 川端 修

審判官 鈴木 正紀

(56)参考文献 特開平 1 1 - 1 5 0 1 0 6 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 3 1 0 8 8 3 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)  
H01L21/308