

塩酸塩電解による 半導体アルカリ洗浄液の生成

次亜塩素酸の電解生成により、 低環境負荷と高洗浄性能を両立

半導体製造の洗浄工程では、一般に希フッ酸 (DHF) や、過酸化水素 (H₂O₂) 水に酸性やアルカリ性の物質を加えた洗浄液で、有機物や、パーティクル、金属などを除去し、ウェーハを清浄化します。

近年、半導体デバイスの微細化及び高性能化や、環境及びコストの面から、洗浄性能の向上と環境負荷の低減が求められています。

東芝は、次亜塩素酸 (HClO) の電解生成を利用し、環境負荷を低減できる新しいアルカリ洗浄液を開発しました。この洗浄液はパーティクルの除去性能に加え、有機物や金属などに対しても高い除去性能があります。

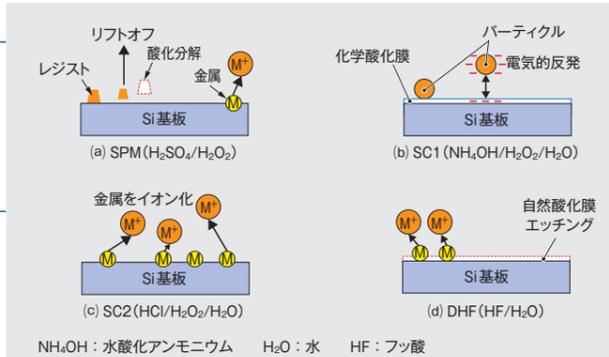


図1. 一般の半導体洗浄技術 — 洗浄液の組合せによりウェーハ表面の有機物や、パーティクル、金属などの汚染物を除去できます。

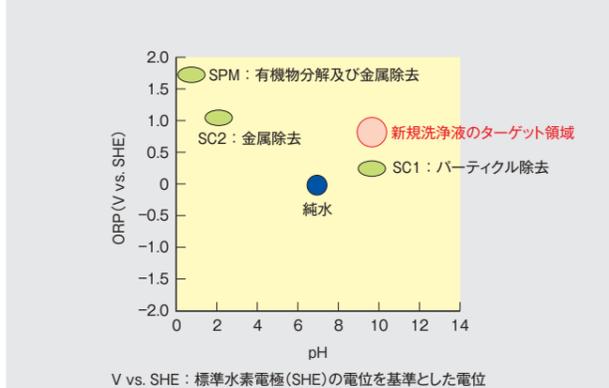
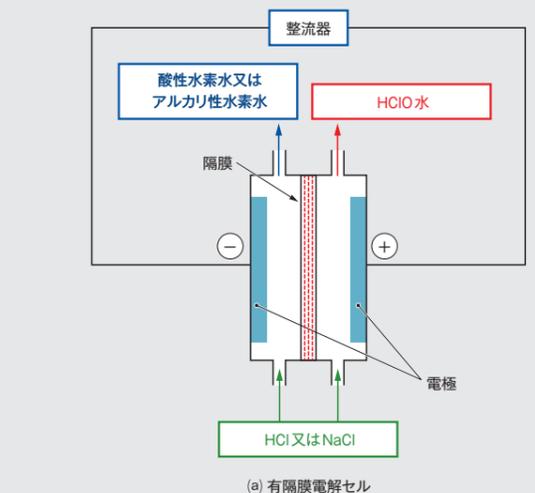


図2. 洗浄液のORPとpH — ORPとpHを把握することで、どの汚染物を除去できるかを予測できます。



	陽極反応	陰極反応
HCl電解	$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ $Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl$	$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
NaCl電解	$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ $Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl$	$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$ $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$

H⁺: 水素イオン Na⁺: ナトリウムイオン e⁻: 電子

図3. HClOの生成原理 — HCl又はNaClの電気分解により、陽極側でHClO水が得られます。

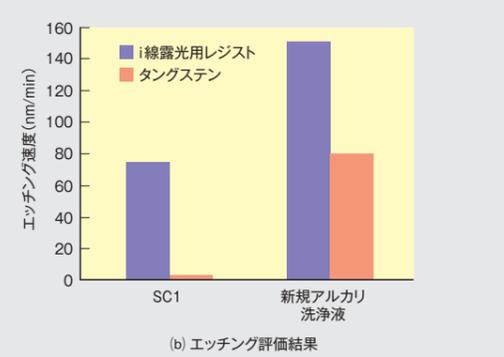
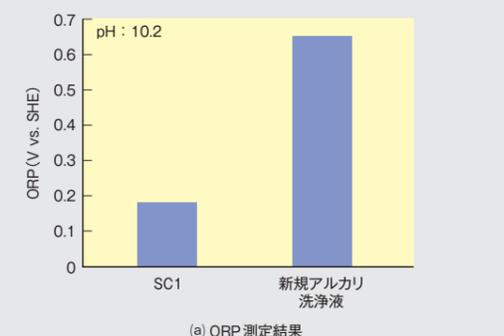


図4. 開発した新規アルカリ洗浄液の性能 — 有機アルカリの塩酸塩の電気分解で生成した洗浄液は、SC1に対して高い酸化力が得られました。また、レジストとタングステンのエッチング速度を向上させることができました。

半導体洗浄技術

半導体の洗浄液として、レジスト (感光性樹脂) などの有機物の除去にはH₂O₂と硫酸 (H₂SO₄) を混合した硫酸過水 (SPM) が主に用いられています。また、金属の除去にはH₂O₂と塩酸 (HCl) の混合水溶液 (SC2: Standard Clean 2) が、パーティクルの除去にはH₂O₂とアンモニアの混合水溶液 (SC1) が主に使用されています。

これらと、シリコン (Si) ウェーハ表面で自然に形成される酸化膜を除去するDHFを組み合わせて、順次洗浄することで、ウェーハ表面の汚染物を除去することができます (図1)。

近年、半導体デバイスの微細化や高性能化が進み、ウェーハ表面の汚染量の低減が重要となっています。また、

環境やコストの面から洗浄液使用量の削減も必要となっています。このため、これまでの洗浄液よりも高い洗浄性能で環境負荷を低減できる洗浄液の開発が求められています。

一般の洗浄液の性能と課題

SPM, SC2, SC1の酸化還元電位 (ORP) と水素イオン指数 (pH) を図2に示します。ORPは酸化力を表し、一般にORPが高いとウェーハ表面にある金属の溶解性や有機物の分解性が高くなります。

一方、pHが高いアルカリ性ではウェーハとパーティクル表面が負に帯電し、静電反発が生じることでウェーハ表面へのパーティクルの付着が抑制されます。

したがって、SPMはレジストなどの有機物と金属の除去性能に、SC2は金

属の除去性能に、SC1はパーティクルの除去性能に優れています。

さらにORPとpHがともに高い洗浄液が作れたとすると、これはパーティクルの除去性能と、金属やレジストの除去性能を併せ持つと予想できます。

半導体洗浄工程では、一般に酸化剤にH₂O₂とオゾン (O₃) が用いられています。酸化剤を添加することで洗浄液のORPを高くすることができますが、H₂O₂やO₃はアルカリ性の雰囲気では分解してしまうため、高いORPを持つアルカリ洗浄液の開発は困難でした。

HClOを含んだアルカリ洗浄液

最近、HClOが注目を集めています。HClOは漂白や殺菌作用を持つことから、洗浄液として家庭用だけでなく、食品分野などにも用いられています。ま

た、HClOはアルカリ性で高い保存安定性を持っています。

このため、HClOを酸化剤に用いることで、半導体用のアルカリ洗浄液の酸化力を増加できると予想されます。

HClOは、一般にHClや食塩 (NaCl) などの電気分解で生成できます。生成原理を図3に示します。電気分解により陽極側で塩化物イオン (Cl⁻) が塩素 (Cl₂) となり、これが水に溶解してHClOを生成します。

HClを電気分解した場合、容易にHClOを生成できますが、HClOはpHが4以下になると塩素ガスを発生する性質を持っています。このため、HClの電気分解ではあらかじめ希釈して弱酸性にする必要があります。高濃度のHClOを生成することが困難です。

一方、NaClの電気分解では、中性な

ので高濃度のHClOを生成できますが、半導体デバイスの性能劣化の原因となるナトリウムイオンが含まれるため、半導体洗浄工程に適用できません。

そこで、高濃度のHClOを生成できる半導体用の洗浄液を開発するため、NaClの代わりに有機アルカリの塩酸塩の電気分解を適用しました。

開発した新規洗浄液の性能

陽イオンだけが透過できる膜を電極の間に挟んだ電解セルで、有機アルカリの塩酸塩水溶液の電気分解を行いました。このときに陽極側と陰極側で得られた液を混合し、SC1と同じpH10.2に洗浄液を調製しました。この洗浄液のORPを測定した結果、SC1に対して3.6倍の値が得られました。

また、この洗浄液を用いて、i線 (波

長365 nm) 露光用レジストとタングステンのエッチング評価を行いました。SC1と比較して、レジストで2.0倍、タングステンで29.2倍のエッチング速度が得られ、アルカリ洗浄液の性能を向上させることができました (図4)。

今後の展開

今後は、アルカリ領域で除去しにくい金属や、高濃度かつ高エネルギーのイオンの注入によって硬化したレジスト膜などを対象として、HClOを含んだ新規アルカリ洗浄液の開発を進め、半導体洗浄工程への適用を目指します。

平川 雅章

生産技術センター
プロセス研究センター