(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年11月16日(16.11.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/218828 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/014504

(22) 国際出願日： 2023年4月10日(10.04.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-079816 2022年5月13日(13.05.2022) JP

(71) 出願人: 信越半導体株式会社 (**SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 五十嵐 健作 (**IGARASHI Kensaku**); 〒9618061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平１５０番地 信越半導体株式会社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP).

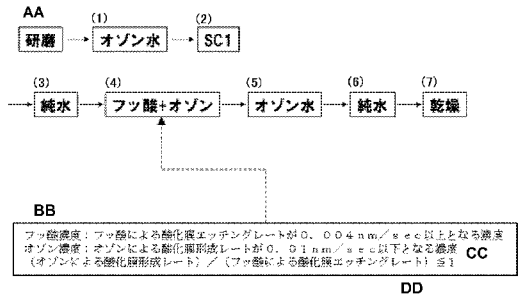
(74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (**YOSHIMIYA Mikio** et al.); 〒1100005 東京都台東区上野７丁目６番１１号 第一下谷ビル８Ｆ Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) **Title:** CLEANING SOLUTION AND WAFER CLEANING METHOD

(54) 発明の名称： 洗浄液、及びウェーハの洗浄方法



(1), (5) Ozone water
(3), (6) Pure water
(4)Hydrofluoric acid+ozone
(7)Dry
AA Polish
BB Hydrofluoric acid concentration: Concentration at which oxide film etching rate with hydrofluoric acid is at least 0.004 nm/sec
CC Ozone concentration: Concentration at which oxide film forming rate with ozone is at most 0.01 nm/sec
DD (Oxide film forming rate with ozone)/(oxide film etching rate with hydrofluoric acid)≤1

(57) **Abstract:** The present invention is a cleaning solution for cleaning a silicon wafer, the cleaning solution being characterized in that: said cleaning solution is an ozone-containing hydrofluoric acid aqueous solution; said cleaning solution has a hydrofluoric acid concentration at which the oxide film etching rate with hydrofluoric acid is at least 0.004 nm/sec, and has an ozone concentration at which the oxide film forming rate with ozone is at most 0.01 nm/sec; and the hydrofluoric acid concentration and the ozone concentration satisfy the relationship in which the rate ratio represented by (oxide film forming rate with ozone)/(oxide film etching rate with hydrofluoric acid) is at most 1. Consequently, provided is a cleaning solution with which particles or metal impurities on a silicon wafer surface can be removed while suppressing the occurrence of surface roughness (haze) deterioration or protruding defects (PID) of the silicon wafer.

WO 2023/218828 A1

［続葉有］

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、シリコンウェーハを洗浄するための洗浄液であって、前記洗浄液はオゾンを含むフッ酸水溶液であり、前記洗浄液中、フッ酸濃度はフッ酸による酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上となる濃度であり、オゾン濃度はオゾンによる酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となる濃度であり、かつ、前記フッ酸濃度と前記オゾン濃度は、（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）で示されるレート比が１以下となる関係を満たすものであることを特徴とする洗浄液である。これにより、シリコンウェーハの表面粗さ（ヘイズ）の悪化や突起状の欠陥（ＰＩＤ）などの発生を抑制しながら、シリコンウェーハ表面のパーティクルや金属不純物の除去を行うことができる洗浄液が提供される。

明　細　書

発明の名称 ： 洗浄液、及びウェーハの洗浄方法

技術分野

[0001] この発明は、半導体単結晶ウェーハ、特にシリコンウェーハを洗浄するための洗浄液、及びこれを用いた洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] 従来のシリコンウェーハの洗浄フローを図４に示す。まず、研磨後のウェーハにオゾン（O_3）水やＳＣ１（アンモニア水と過酸化水素の混合溶液）等で酸化膜を形成する。このＳＣ１によって研磨剤を除去する。次に、純水処理、フッ酸（ＨＦ）による酸化膜除去によるパーティクルと金属汚染の除去が行われ、オゾン水で酸化膜形成を行いフッ酸処理で発生した副生成物を除去しつつウェーハ表面を仕上げ、純水処理を行った後、乾燥処理が行われる。

[0003] ＨＦ処理で酸化膜除去を行う工程を有する洗浄工程では、ＨＦ処理で酸化膜を除去する際、撥水面（ベア面）が出てしまうとパーティクルが付着しやすいという問題があった。

[0004] 特に、従来の洗浄フローのように、研磨後のウェーハをＳＣ１処理することで研磨剤の除去を行うが、このＳＣ１では完全に研磨剤が除去できない場合、更にフッ酸処理を行うことで残留した研磨剤であるシリカを溶かして除去することになる。しかし、フッ酸処理後には副生成物であるヘキサフルオロケイ酸がウェーハベア面（ウェーハ表面）に多く付着した状態となり、その後にオゾン水処理で副生成物を除去しようとしても十分に除去できずに、酸化が進むと、むしろヘキサフルオロケイ酸とウェーハが同時に酸化されることでウェーハ表面の酸化膜とヘキサフルオロケイ酸由来のSiO_2が固着してしまい、次工程では除去できずパーティクルとして残留してしまう問題があることがわかった。

[0005] これを解決するために、先行文献ではＨＦにオゾンや過酸化水素を添加し

ている例が見られる。例えば、特許文献１では、フッ化水素の濃度が０．０００１重量％以上であるフッ化水素とオゾンが溶解した水溶液からなる洗浄液中にシリコンウェーハを浸漬することを特徴とするシリコンウェーハの洗浄方法が開示され、汚染粒子等は、シリコンウェーハ表面が有する電位に引かれて、シリコンウェーハ表面に付着するが、洗浄液中のフッ化水素濃度を一定範囲内の低濃度とすること、ならびに、オゾンを加えることにより、洗浄中のシリコンウェーハ表面に存在している酸化シリコン膜の膜厚を比較的厚くすることができることを見出し、シリコンウェーハ表面の電位を低減させ、ひいては汚染粒子等の付着を低減させることが可能であることが開示されている。

[0006] 特許文献２では、基板表面のラフネスを抑え、液からの金属逆汚染がなく、パーティクルや金属不純物の除去に優れ、常温で処理可能な半導体基板の表面処理液、表面処理方法及び表面処理装置を提供することを目的とし、濃度が０．０１％から１％のＨＦ水溶液と、濃度が０．１ｐｐｍから２０ｐｐｍのオゾン水とを含む混合液を用いて半導体基板の表面処理を行うことが開示されている。ＳＣ－１液を用いる場合に比して表面を平坦化でき、半導体素子の信頼性を高めることができる。

[0007] 特許文献３では、フッ酸－オゾン水の洗浄液を用いた半導体基板の洗浄方法であっても、半導体基板の洗浄処理後に、基板表面にフッ素が残留せず、しかもパーティクル付着も防止できる洗浄方法が開示されている。半導体基板表面にフッ素が残留しない組成のフッ酸－オゾン水を含む混合溶液で洗浄する第１の洗浄工程と、引き続き基板表面を親水性化する組成のオゾン水で基板を洗浄する第２の洗浄工程とを有する技術である。

[0008] 特許文献４では、シリコンウェーハ表面へのボロン汚染を抑制する方法として、オゾンを含む塩酸（ＨＣｌ／オゾン）又はフッ化水素酸水溶液（ＨＦ／オゾン）を用いてシリコンウェーハ表面を洗浄することが開示されている。

[0009] 特許文献５では、シリコンウェーハ表面の不純物除去方法に関し、回転さ

せたシリコンウェーハ表面に、フッ化水素酸とオゾンとを含む混合水溶液を供給して洗浄することにより、シリコンウェーハ表面の不純物を除去する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平１１－３０７４９８号公報

特許文献2：特開平８－２５０４６０号公報

特許文献3：特開２００３－２１８０８５号公報

特許文献4：特開２００７－４２８８９号公報

特許文献5：特開２００８－２１９２４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 上記のような先行文献は、フッ酸溶液にウェーハ表面を十分に酸化できる濃度でオゾンを添加している。本発明者らの調査によると、先行文献の実施例等で開示されている従来組成のようにフッ酸溶液にウェーハ表面を十分に酸化できる濃度でオゾンを添加してしまうと、ウェーハ表面を親水面（酸化膜面）にしてしまうこととなり、フッ酸とシリカ、酸化膜との反応生成物であるヘキサフルオロケイ酸は付着しにくくなるが、フッ酸のエッチングとオゾンの酸化が同時に起きるため、表面粗さを大幅に悪化させる問題や突起状の欠陥（ＰＩＤ）が発生するという問題があることが分かった。

[0012] なおＰＩＤ（ｐｒｏｃｅｓｓ ｉｎｄｕｃｅｄ ｄｅｆｅｃｔ）とは、洗浄した後のシリコンウェーハ表面上に残存する粒子の付着による欠陥のことである。

[0013] また、表面粗さの悪化を抑えるためにフッ酸の濃度を薄くしエッチング量を下げるとパーティクルの除去能力が下がるといった問題がある。このように酸化膜を完全に除去する工程がないとパーティクルの除去率は大幅に低下してしまう。

[0014] そこで、本発明では、シリコンウェーハの表面粗さ（ヘイズ）の悪化や突起状の欠陥（ＰＩＤ）などの発生を抑制しながら、シリコンウェーハ表面のパーティクルや金属不純物の除去を行うことができる洗浄液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

[0015] 上記課題を解決するために、本発明では、

シリコンウェーハを洗浄するための洗浄液であって、

前記洗浄液はオゾンを含むフッ酸水溶液であり、

前記洗浄液中、フッ酸濃度はフッ酸による酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上となる濃度であり、オゾン濃度はオゾンによる酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となる濃度であり、かつ、

前記フッ酸濃度と前記オゾン濃度は、（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）で示されるレート比が１以下となる関係を満たすものである洗浄液を提供する。

[0016] 本発明の洗浄液であれば、研磨後ウェーハをＳＣ１処理した後に残留するシリカを完全に除去し、フッ酸処理後に酸化膜やシリカの反応生成物がウェーハ上へ付着することを防止し、表面粗さ（ヘイズ）を悪化させることなくウェーハ表面のパーティクルや金属不純物の除去を行い、更に洗浄によるウェーハの表面粗さの悪化や突起状の欠陥（ＰＩＤ）などの発生を抑制することができる。

[0017] また、前記フッ酸濃度が、０．１％以上１．０％以下であることが好ましい。

[0018] フッ酸濃度が０．１％以上であれば、酸化膜やシリカとの反応が進行し、酸化膜を除去することができる。また、１．０％以下であれば、結晶欠陥の顕在化の問題が発生するおそれが少ない。

[0019] また、前記オゾン濃度が、０．５ｐｐｍ以上２．０ｐｐｍ以下であることが好ましい。

[0020] ０．５ｐｐｍ以上であればより確実にオゾン添加の効果が得られ、２．０

ｐｐｍ以下ではヘイズが悪化するおそれがなお一層少ない。

[0021] また、前記レート比が、０．５以下であることが好ましい。

[0022] このようにすれば、ウェーハ面は常にベア面となり、安定する。

[0023] また、前記レート比が、０．１以下であることがより好ましい。

[0024] このようにすれば、洗浄能力を落とすこと無く、さらにヘイズの悪化も無く処理が可能である。

[0025] また本発明では、洗浄液によりシリコンウェーハを洗浄する方法であって、

前記洗浄液をオゾンを含むフッ酸水溶液とし、

前記洗浄液中、フッ酸濃度はフッ酸による酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上となる濃度とし、オゾン濃度はオゾンによる酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となる濃度とし、かつ、

前記フッ酸濃度と前記オゾン濃度を、（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）で示されるレート比が１以下となる関係を満たすようにしてシリコンウェーハを洗浄するウェーハの洗浄方法を提供する。

[0026] 本発明のウェーハの洗浄方法であれば、研磨後ウェーハをＳＣ１処理した後に残留するシリカを完全に除去し、フッ酸処理後に酸化膜やシリカの反応生成物をウェーハ上へ付着することを防止し、表面粗さ（ヘイズ）を悪化させることなくウェーハ表面のパーティクルや金属不純物除去を行い、更に洗浄によるウェーハの表面粗さの悪化や突起状の欠陥（ＰＩＤ）などの発生を抑制することができる。

[0027] また、前記フッ酸濃度を、０．１％以上１．０％以下とすることが好ましい。

[0028] フッ酸濃度が０．１％以上であれば、酸化膜やシリカとの反応が進行し、酸化膜を除去することができる。また、１．０％以下であれば、結晶欠陥の顕在化の問題が発生するおそれが少ない。

[0029] また、前記オゾン濃度を、０．５ｐｐｍ以上２．０ｐｐｍ以下とすること

が好ましい。

[0030] ０．５ｐｐｍ以上であればより確実にオゾン添加の効果が得られ、２．０ｐｐｍ以下ではヘイズが悪化するおそれがなお一層少ない。

[0031] また、前記レート比を、０．５以下とすることが好ましい。

[0032] このようにすれば、ウェーハ面は常にベア面となり、安定する。

[0033] また、前記レート比を、０．１以下とすることがより好ましい。

[0034] このようにすれば、洗浄能力を落とすこと無く、さらにヘイズの悪化も無く処理が可能である。

発明の効果

[0035] 本発明であれば、酸化膜を除去しつつ表面粗さ（ヘイズ）を悪化させることなくシリコンウェーハを洗浄することが可能になる。また、ＳＣ１で除去しきれなかったシリカと酸化膜を除去しつつもウェーハ表面への副生成物や金属、パーティクル等の付着を抑制することができる。また、洗浄後の欠陥を大きく改善することができる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]本発明のウェーハの洗浄方法の一例を示すフロー図である。

[図2]フッ酸濃度と酸化膜エッチングレートの関係を示すグラフである。

[図3]オゾン濃度と酸化膜形成レートの関係を示すグラフである。

[図4]従来のウェーハの洗浄方法の一例を示すフロー図である。

[図5]実施例１～４、及び比較例１～５の結果を示すグラフである。

[図6]実施例５～８、及び比較例６～１０の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0037] 上述のように、シリコンウェーハの表面粗さ（ヘイズ）の悪化や突起状の欠陥（ＰＩＤ）などの発生を抑制しながら、シリコンウェーハ表面のパーティクルや金属不純物の除去を行うことができる洗浄液の開発が求められていた。

[0038] 本発明者らが鋭意調査したところ、フッ酸洗浄工程にオゾンを添加する際に、従来より低濃度のオゾンで処理することが重要であることを見出した。

つまり本発明者らは、低濃度のオゾンとシリコンウェーハとの酸化膜形成レートやその特性について調査したところ、低濃度のフッ酸と低濃度のオゾンの混合溶液によりシリコンウェーハを洗浄することで、研磨後ウェーハをＳＣ１処理した後に残留するシリカを完全に除去し、フッ酸処理後に酸化膜やシリカの反応生成物をウェーハ上へ付着することを防止し、表面粗さ（ヘイズ）を悪化させることなくウェーハ表面のパーティクルや金属不純物除去を行い、更に洗浄によるウェーハの表面粗さの悪化や突起状の欠陥（ＰＩＤ）などの発生を抑制できることを見出した。

[0039] フッ酸処理で酸化膜除去を行う際に撥水面（ベア面）が出てしまうとパーティクルが付着しやすいという問題があり、これを解決するために先行文献ではフッ酸にオゾンや過酸化水素を添加している。しかし、本発明者らが鋭意調査したところ、従来組成では、フッ酸溶液にウェーハ表面を十分に酸化できる濃度のオゾンを添加しているため、ウェーハ表面は親水面（酸化膜面）になっており、フッ酸とシリカ、酸化膜との反応生成物であるヘキサフルオロケイ酸は付着しにくくなっているものの、フッ酸のエッチングとオゾンの酸化が同時に起きるため、表面粗さを大幅に悪化させる問題や突起状の欠陥（ＰＩＤ）が発生するという問題があることがわかった。

[0040] なお、オゾンを添加しなかった場合、フッ酸処理後にはヘキサフルオロケイ酸がウェーハベア面（ウェーハ表面）に多く付着、その後、次のステップとしてオゾン水処理による酸化を行うこととなり、ヘキサフルオロケイ酸とウェーハが同時に酸化されることでウェーハ表面の酸化膜とヘキサフルオロケイ酸由来のSiO_2が固着してしまい、その後除去できずパーティクルとして残留してしまう問題がある。

[0041] 研磨後ウェーハをＳＣ１処理した後に残留するシリカを完全に除去し、フッ酸処理後に酸化膜やシリカの反応生成物をウェーハ上へ付着することを防止する必要がある。つまりフッ酸処理における課題として表面粗さ（ヘイズ）を悪化させることなく、ウェーハ表面のパーティクルや金属不純物を除去し、副生成物やパーティクルの再付着を無くすことが必要である。そこで本

発明では、オゾンを添加したフッ酸溶液の組成を、酸化膜を除去できるフッ酸濃度と酸化膜を形成させないオゾンの酸化膜形成レートの条件となる低オゾン濃度とする。このような酸化とエッチングが同時に起こらない状態にすることでウェーハの表面粗さを悪化させることなく、シリカや酸化膜、金属不純物を除去しつつ、フッ酸との反応生成物の付着を抑制することができるようになった。

[0042] 即ち、本発明は、シリコンウェーハを洗浄するための洗浄液であって、前記洗浄液はオゾンを含むフッ酸水溶液であり、前記洗浄液中、フッ酸濃度はフッ酸による酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上となる濃度であり、オゾン濃度はオゾンによる酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となる濃度であり、かつ、前記フッ酸濃度と前記オゾン濃度は、（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）で示されるレート比が１以下となる関係を満たすものである洗浄液である。

[0043] 以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0044] ［洗浄液］

本発明の洗浄液は、オゾンを含むフッ酸水溶液であり、フッ酸濃度はフッ酸による酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上となる濃度であり、オゾン濃度はオゾンによる酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となる濃度であり、かつ、フッ酸濃度とオゾン濃度は、（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）で示されるレート比が１以下となる関係を満たす。

[0045] 本発明の洗浄液は、酸化膜を除去できる酸化膜エッチングレートのフッ酸濃度と酸化膜を形成させない酸化膜形成レートのオゾン濃度とする。これにより、ＳＣ１で除去しきれなかったシリカと酸化膜を除去しつつも、ウェーハ表面のヘイズを悪化させることなく、ウェーハ表面への副生成物や金属、パーティクル等の付着を抑制することができるようになり、洗浄後の欠陥を

大きく改善することができるようになる。

[0046] ［フッ酸濃度］

本発明の洗浄液中、フッ酸濃度は、フッ酸による酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上、好ましくは０．００４～０．０４ｎｍ／ｓｅｃとなる濃度である。

[0047] 本発明の洗浄液は、このようなフッ酸濃度とすることにより酸化膜を除去できるものの、同時に添加するオゾンを低濃度としウェーハ酸化をしない薬液組成にすることで、表面粗さ（ヘイズ）を悪化させることなく、ウェーハ表面のパーティクルや金属不純物除去を行う。

[0048] 図２にフッ酸濃度（％）と酸化膜のエッチングレートとの関係を示す。この関係から分かるように、本発明の洗浄液中、フッ酸濃度（％）は、０．１％～１．０％とすることができる。フッ酸濃度（％）が０．１％以上であれば、酸化膜やシリカとの反応が進行し、酸化膜を除去することができる。また、１．０％以下であれば、結晶欠陥の顕在化の問題が発生するおそれが少ない。

[0049] なお、本明細書中、フッ酸による酸化膜エッチングレートは、２５℃における値である。しかし、本発明の洗浄液、及びウェーハの洗浄方法は、２５℃で使用される場合に限定されない。例えば、－１０～１００℃で目的に応じて使用されてもよい。すなわち、液温が２５℃でない場合であっても、その液温において酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上、酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下、及びこれらのレート比が１以下の関係を満たすように、洗浄液中のフッ酸あるいはオゾン濃度を変更すればよい。

[0050] ［オゾン濃度］

本発明の洗浄液中、オゾン濃度はオゾンによる酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となる濃度である。このようなオゾン濃度とすれば、ウェーハ表面をほぼ酸化させることがなく、酸化膜を形成させない。特にオゾンの酸化膜形成レートが０．０００５～０．００５ｎｍ／ｓｅｃの条件にて

オゾンを低濃度で添加すれば、フッ酸溶液に混合しても、洗浄したシリコンウェーハの表面粗さは悪化せず、パーティクル除去率も低下しない。

[0051] またオゾンが低濃度でも酸化膜除去時に発生した副生成物（ヘキサフルオロケイ酸）を酸化させることができ、この段階でヘキサフルオロケイ酸は再酸化されてSiO_2になることでウェーハ外または洗浄槽外へ排出しやすくなり、ウェーハへ付着しても次工程で容易に除去できるため最終的なウェーハ品質を維持することができる。

[0052] 図３にオゾン濃度（ｐｐｍ）と酸化膜形成レートとの関係を示す。この関係から、例えば、オゾン濃度が０．０５ｐｐｍ～２ｐｐｍと低濃度にすれば、オゾンの酸化膜形成レートは０．０００５～０．００５ｎｍ／ｓｅｃとなり、ウェーハ表面を酸化させることがないため酸化膜のエッチングも起こらず表面粗さは悪化せず、パーティクル除去率も低下しない。オゾン濃度は、より好ましくは０．５ｐｐｍ～２ｐｐｍとすることができる。０．５ｐｐｍ以上であればより確実にオゾン添加の効果が得られ、２．０ｐｐｍ以下ではヘイズが悪化するおそれがなお一層少ない。

[0053] なお、本明細書中、オゾンによる酸化膜形成レートは、２５℃における値である。しかし、本発明の洗浄液、及びウェーハの洗浄方法は、２５℃で使用される場合に限定されない。

[0054] [（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）で示されるレート比]

本発明では常に酸化膜を形成しないことが重要であるため、（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）で示されるレート比を１以下にする（従来はこのレート比は１より大きい値となっていた）。さらにこのレート比が０．５以下であれば、ウェーハ面は常にベア面となり、安定する。特に０．１以下の場合には洗浄能力を落とすこと無く、さらにヘイズの悪化も無く処理が可能である。また、このレート比の下限としては特に限定されないが、例えば、０．０００１以上とすることができる。

[0055] このような酸化とエッチングが同時に起こらない状態にすることでウェーハの表面粗さを悪化させることなく、シリカや酸化膜、金属不純物を除去しつつ、フッ酸との反応生成物の付着を抑制することができるようになった。

[0056] 先行技術文献で示したような従来のオゾン－フッ酸混合液の組成はウェーハが常に親水面になるような組成であったが、本発明の洗浄液は酸化膜を除去し、疎水面が常に出るような低濃度のオゾンとフッ酸の混合組成である。

[0057] ［ウェーハの洗浄方法］

また本発明では、洗浄液によりシリコンウェーハを洗浄する方法であって、

前記洗浄液をオゾンを含むフッ酸水溶液とし、

前記洗浄液中、フッ酸濃度はフッ酸による酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上となる濃度とし、オゾン濃度はオゾンによる酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となる濃度とし、かつ、

前記フッ酸濃度と前記オゾン濃度を、（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）で示されるレート比が１以下となる関係を満たすようにしてシリコンウェーハを洗浄するウェーハの洗浄方法を提供する。

[0058] 本発明のウェーハの洗浄方法による好適な洗浄フローを図１に示す。なお、本発明のウェーハの洗浄方法はこれに限定されるものではない。以下、図１に沿って、本発明のウェーハの洗浄方法について説明する。

[0059] まず、研磨直後の研磨剤が全面に付着しているウェーハをオゾン水処理で酸化膜形成をすることでウェーハ表面に付着している有機物の除去を行う（図１中の（１））。このときオゾン水と併用して２５０ＫＨｚ以上の超音波を照射することが望ましい。ただしこの工程は必須ではない。

[0060] 次にＳＣ１により研磨剤（シリカ）と有機物の除去を行う（図１中の（２））。またＳＣ１と併用して２５０ＫＨｚ以上の超音波を照射することが望ましい。ＳＣ１洗浄で使用する薬液の濃度はNH_4OH：０．０１％～２０％、H_2O_2：０．０１％～２０％、温度は２５℃～８０℃で実施することが好

ましい。

[0061] 次に純水処理にてウェーハに付着するＳＣ１を洗い流した後（図１中の（３））、本発明のポイントである上述の本発明の洗浄液（フッ酸－オゾン混合溶液）を用いて洗浄処理を行う（図１中の（４））。この工程によってＳＣ１工程で除去しきれなかったシリカや酸化膜、金属不純物の除去を行う。

[0062] 図３に示す通り、オゾン添加の際、酸化膜形成レートはオゾン濃度が５ｐｐｍを下回ると急激に低下し、２ｐｐｍ以下になると０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となりほぼ酸化膜を形成しない状態となる。洗浄液には、酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となるようなオゾン濃度となるようにオゾンを添加する。一方で、フッ酸の酸化膜エッチングレートは１％以下の低濃度の場合、図２に示すように、濃度に正比例する。洗浄液中、フッ酸濃度を酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上となるようにする。この特性を利用し、シリコンウェーハ処理後の面がベア面になるように（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）のレート比が１．０以下、好ましくは０．５以下、より好ましくは０．１以下の値となるように、洗浄液中のフッ酸とオゾンの濃度を調整する。

[0063] フッ酸溶液の組成を酸化膜を除去できるフッ酸濃度（０．１％～１．０％）とした場合、低濃度のオゾンとしては、オゾン濃度（０．０５ｐｐｍ～２ｐｐｍ）程度とわずかな添加であるが、このときフッ酸との反応により発生する副生成物であるヘキサフルオロケイ酸を低濃度のオゾンにより再酸化させSiO_2にすることによってウェーハへの固着を抑制している。ゼータ電位を考慮するとベア面へのシリカの付着はし易いが、その後のオゾン水処理、純水処理で容易に除去が可能である。

[0064] 従来のようにフッ酸のみ（本発明のオゾンを添加しなかった場合）によるフッ酸処理後には、ヘキサフルオロケイ酸がウェーハベア面（ウェーハ表面）に多く付着した状態で次工程のオゾン水処理による酸化を行うこととなり、ヘキサフルオロケイ酸とウェーハが同時に酸化されることでウェーハ表面の酸化膜とヘキサフルオロケイ酸由来のSiO_2が固着してしまい次工程では

除去できずパーティクルとして残留してしまう。

[0065] 本発明の洗浄液（フッ酸－オゾン混合溶液）による洗浄の後、オゾン水処理（図１中の（５））によってウェーハ表面の酸化膜形成を行うことで、ウェーハの面状態を仕上げることでパーティクルの残留を著しく低くできる。このとき超音波を併用しても良いが酸化膜が完全に形成されてから照射することが望ましい。このフッ酸＋オゾン処理後のオゾン水処理では、酸化膜を形成するが、酸化膜形成時のオゾン水濃度として、１０ｐｐｍ以上とすることが好ましい。

[0066] オゾン酸化膜形成後はオゾン水または純水に超音波（２５０ｋＨｚ～５ＭＨｚ）を印加した薬液で洗浄を行うとさらに好ましい。

[0067] 最後に純水処理、乾燥処理を行う（図１中の（６）と（７））。また純水処理では２５０ＫＨｚ以上の超音波照射を併用することが望ましい。

[0068] 以上のように、本発明の洗浄液を用いることによって、ＳＣ１で除去しきれなかったシリカと酸化膜を除去しつつ、フッ酸との副生成物であるヘキサフルオロケイ酸のウェーハへの付着を抑制することでウェーハ表面への汚染も抑制できるようになった。さらにウェーハのエッチングと酸化が同時に起こらないので表面粗さ（ヘイズ）が悪化することもない。

実施例

[0069] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0070] 下記の実施例及び比較例では、研磨後のシリコンウェーハについて図１のようなフローで洗浄を行った。ここで、使用する研磨後及びフッ酸＋オゾン後のオゾン水濃度（図１の（１）及び（５）で使用するオゾン濃度）は２５ｐｐｍで実施した。オゾン水、純水、ＳＣ１処理時には１ＭＨｚの超音波を印加した。

[0071] なお、実施例及び比較例とも、洗浄方法の異なるスピン洗浄とバッチ洗浄の２方式で実施した。

[0072] （実施例１～４、比較例１～５）スピン洗浄評価フロー

研磨後のウェーハを、まずはオゾン水洗浄を行った（図１中の（１））。このオゾン水洗浄はオゾン（２５ｐｐｍ）３０秒、１０００ｒｐｍの条件で実施した。次に、ＳＣ１洗浄を実施した（図１中の（２））。ＳＣ１の濃度はNH_4OH：１、H_2O_2：１、超純水：１０の比率で調整し、温度は８０℃で実施した。その後、純水で洗浄した（図１中の（３））。

[0073] 次に、表１に示す酸化膜エッチングレート、酸化膜形成レート、及びこれらのレート比となるように調整したフッ酸－オゾンの洗浄液で洗浄（洗浄条件：２０秒，１０００ｒｐｍ）した（図１中の（４））。本例では、洗浄液を、フッ酸を酸化膜エッチングレートが０．０４ｎｍ／ｓｅｃ、オゾンを酸化膜形成レートが０～０．０９５ｎｍ／ｓｅｃとなるように添加したフッ酸－オゾン混合溶液とした。なお、フッ酸へのオゾン添加はバブリングによって行った。

[0074] なお、このような酸化膜形成レート及び酸化膜エッチングレートを得るために、今回使用した設備や環境下では、１．０％のフッ酸溶液に対し、比較例１ではオゾン濃度１８ｐｐｍ、比較例２ではオゾン濃度１２ｐｐｍ、比較例３ではオゾン濃度８ｐｐｍ、比較例４ではオゾン濃度４ｐｐｍで実施した。実施例１では、１．０％のフッ酸溶液に対し、オゾン濃度２ｐｐｍ、実施例２ではオゾン濃度１．５ｐｐｍ、実施例３ではオゾン濃度１ｐｐｍ、実施例４としてオゾン濃度０．５ｐｐｍと低濃度の添加で本発明のレート比を満たす条件にした。なお、フッ酸のみでオゾンを添加しない例を比較例５として実施した。

[0075] その後、オゾン水洗浄を実施した（図１中の（５））。この時の洗浄条件は、オゾン（２５ｐｐｍ）６０秒，１０００ｒｐｍで実施した。最後に、純水で洗浄後、１０００ｒｐｍで乾燥した（図１中の（６）と（７））。

[0076] 上記のレシピで洗浄を行い、ウェーハ表面の欠陥数と表面粗さ（ヘイズ）を評価した。ウェーハ表面の欠陥数と表面粗さ（ヘイズ）を評価はＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製Ｓｕｒｆｓｃａｎ＿ＳＰ５を用いて行った。洗浄後のウェーハを粒径１９ｎｍＵＰで測定を行い、ヘイズやＰＩＤ等の欠陥数をＬＬＳ

（Ｌｏｃａｌｉｚｅｄ　Ｌｉｇｈｔ　Ｓｃａｔｔｅｒｅｒｓ：局所的な光散乱体）の数として評価した。結果を表１、及び図５に示す。

[0077] [表1]

	オゾン酸化膜形成レート	フッ酸酸化膜エッチングレート	レート比	欠陥数	ヘイズ(ppb)
比較例1	0.095	0.04	2.375	753	97.8
比較例2	0.09	0.04	2.25	397	94.6
比較例3	0.085	0.04	2.125	266	68.7
比較例4	0.033	0.04	0.825	280	55.0
実施例1	0.0016	0.04	0.04	98	49.3
実施例2	0.0015	0.04	0.0375	45	46.4
実施例3	0.001	0.04	0.025	55	45.0
実施例4	0.00007	0.04	0.00175	69	43.9
比較例5	0	0.04	0	263	45.8

[0078] 本発明の洗浄液を用いた実施例１～４では、洗浄後のシリコンウェーハは、ヘイズは全く悪化せず、洗浄後の欠陥数（ＬＬＳ）も、従来条件（比較例５、オゾン添加なし）より大幅に改善していた。一方、比較例１～４はオゾンによる酸化膜形成レートを０．０１ｎｍ／ｓｅｃより高くしたために、洗浄後のシリコンウェーハはヘイズが悪化し、洗浄後の欠陥数（ＬＬＳ）も多かった。オゾン濃度が増大するほど、ヘイズと欠陥数の悪化が顕著であった。

[0079] （実施例５～８、比較例６～１０）バッチ洗浄評価フロー

まず、研磨後のウェーハのオゾン水洗浄をオゾン（２５ｐｐｍ）で実施した（図１中の（１））。その後、ＳＣ１（４０℃，６０ｓｅｃ）で洗浄した（図１中の（２））。ＳＣ１の濃度はNH_4OH：１、H_2O_2：１、超純水：１０の比率で調整し、温度は８０℃で実施した。その後、純水洗浄を実施した（図１中の（３））。

[0080] 次に、表２に示す酸化膜エッチングレート、酸化膜形成レート、及びこれらのレート比となるように調整したフッ酸＋オゾン水溶液（洗浄液）で３ｍｉｎ洗浄した（図１中の（４））。本例では、洗浄液を、フッ酸を酸化膜エッチングレートが０．０２ｎｍ／ｓｅｃ、オゾンを酸化膜形成レートが０～

０．０９５ｎｍ／ｓｅｃとなるように添加したフッ酸－オゾン混合溶液とした。なお、フッ酸へのオゾン添加はバブリングによって行った。

[0081] 具体的には、フッ酸濃度を０．５％とし、比較例６ではオゾン濃度１８ｐｐｍ、比較例７ではオゾン濃度１２ｐｐｍ、比較例８ではオゾン濃度８ｐｐｍ、比較例９ではオゾン濃度４ｐｐｍで実施した。実施例５では、オゾン濃度２ｐｐｍ、実施例６ではオゾン濃度１．５ｐｐｍ、実施例７ではオゾン濃度１ｐｐｍ、実施例８としてオゾン濃度０．５ｐｐｍで実施した。なお、フッ酸のみでオゾンを添加しない例を比較例１０として実施した。

[0082] その後、オゾン水洗浄（３ｍｉｎ）を実施した（図１中の（５））。最後に純水で洗浄後、１０００ｒｐｍで乾燥した（図１中の（６）と（７））。

[0083] 上記のレシピで洗浄を行い、スピン洗浄の時と同様に、ウェーハ表面の欠陥数と表面粗さ（ヘイズ）を評価した。ウェーハ表面の欠陥数と表面粗さ（ヘイズ）を評価はＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製Ｓｕｒｆｓｃａｎ＿ＳＰ５を用いて行った。洗浄後のウェーハを粒径１９ｎｍＵＰで測定を行い、欠陥数とヘイズを評価した。結果を表２、及び図６に示す。

[0084] [表2]

	オゾン酸化膜形成レート	フッ酸酸化膜エッチングレート	レート比(O2/HF)	欠陥数	ヘイズ(ppb)
比較例6	0.095	0.02	4.75	51	251
比較例7	0.09	0.02	4.5	46	189
比較例8	0.085	0.02	4.25	50	81
比較例9	0.033	0.02	1.65	48	62
実施例5	0.0016	0.02	0.08	34	51
実施例6	0.0015	0.02	0.075	45	50
実施例7	0.001	0.02	0.05	31	50
実施例8	0.00007	0.02	0.0035	38	50
比較例10	0	0.02	0	126	50

[0085] バッチ洗浄では欠陥はオゾンを添加することで改善するが、その濃度によってヘイズが大きく異なる。実施例５～８では、オゾン濃度を酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下、かつ、酸化膜形成レートと酸化膜エッチングレートの比が１以下となるように調整した本発明の洗浄液を用いたため、ヘイズや欠陥数を悪化させることなく（ヘイズレベルは比較例１０と同等

）洗浄が可能であった。一方、オゾン濃度を酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃよりも高く、かつ、酸化膜形成レートと酸化膜エッチングレートの比が１より大きい洗浄液を用いた比較例６～９では、洗浄後のシリコンウェーハはヘイズが悪化し、洗浄後の欠陥数（ＬＬＳ）も多かった。オゾン濃度が増大するほど、ヘイズと欠陥数の悪化が顕著であった。

[0086] 本明細書は、以下の発明を包含する。

［１］：シリコンウェーハを洗浄するための洗浄液であって、前記洗浄液はオゾンを含むフッ酸水溶液であり、前記洗浄液中、フッ酸濃度はフッ酸による酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上となる濃度であり、オゾン濃度はオゾンによる酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となる濃度であり、かつ、前記フッ酸濃度と前記オゾン濃度は、（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）で示されるレート比が１以下となる関係を満たすものであることを特徴とする洗浄液。

［２］：前記フッ酸濃度が、０．１％以上１．０％以下であることを特徴とする上記［１］に記載の洗浄液。

［３］：前記オゾン濃度が、０．５ｐｐｍ以上２．０ｐｐｍ以下であることを特徴とする上記［１］又は上記［２］に記載の洗浄液。

［４］：前記レート比が、０．５以下であることを特徴とする上記［１］、上記［２］、又は上記［３］に記載の洗浄液。

［５］：前記レート比が、０．１以下であることを特徴とする上記［１］、上記［２］、上記［３］、又は上記［４］に記載の洗浄液。

［６］：洗浄液によりシリコンウェーハを洗浄する方法であって、前記洗浄液をオゾンを含むフッ酸水溶液とし、前記洗浄液中、フッ酸濃度はフッ酸による酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上となる濃度とし、オゾン濃度はオゾンによる酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となる濃度とし、かつ、前記フッ酸濃度と前記オゾン濃度を、（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）で示され

るレート比が１以下となる関係を満たすようにしてシリコンウェーハを洗浄することを特徴とするウェーハの洗浄方法。

［７］：前記フッ酸濃度を、０．１％以上１．０％以下とすることを特徴とする上記［６］に記載のウェーハの洗浄方法。

［８］：前記オゾン濃度を、０．５ｐｐｍ以上２．０ｐｐｍ以下とすることを特徴とする上記［６］又は上記［７］に記載のウェーハの洗浄方法。

［９］：前記レート比を、０．５以下とすることを特徴とする上記［６］、上記［７］、又は上記［８］に記載のウェーハの洗浄方法。

［１０］：前記レート比を、０．１以下とすることを特徴とする上記［６］、上記［７］、上記［８］、又は上記［９］に記載のウェーハの洗浄方法。

[0087] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

[請求項1] シリコンウェーハを洗浄するための洗浄液であって、

前記洗浄液はオゾンを含むフッ酸水溶液であり、

前記洗浄液中、フッ酸濃度はフッ酸による酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上となる濃度であり、オゾン濃度はオゾンによる酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となる濃度であり、かつ、

前記フッ酸濃度と前記オゾン濃度は、（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）で示されるレート比が０．５以下となる関係を満たすものであることを特徴とする洗浄液。

[請求項2] 前記フッ酸濃度が、０．１％以上１．０％以下であることを特徴とする請求項１に記載の洗浄液。

[請求項3] 前記オゾン濃度が、０．５ｐｐｍ以上２．０ｐｐｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の洗浄液。

[請求項4] 前記オゾン濃度が、０．５ｐｐｍ以上２．０ｐｐｍ以下であることを特徴とする請求項２に記載の洗浄液。

[請求項5] 前記レート比が、０．１以下であることを特徴とする請求項１に記載の洗浄液。

[請求項6] 洗浄液によりシリコンウェーハを洗浄する方法であって、

前記洗浄液をオゾンを含むフッ酸水溶液とし、

前記洗浄液中、フッ酸濃度はフッ酸による酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上となる濃度とし、オゾン濃度はオゾンによる酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となる濃度とし、かつ、

前記フッ酸濃度と前記オゾン濃度を、（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）で示されるレート比が０．５以下となる関係を満たすようにしてシリコンウェーハを洗

浄することを特徴とするウェーハの洗浄方法。

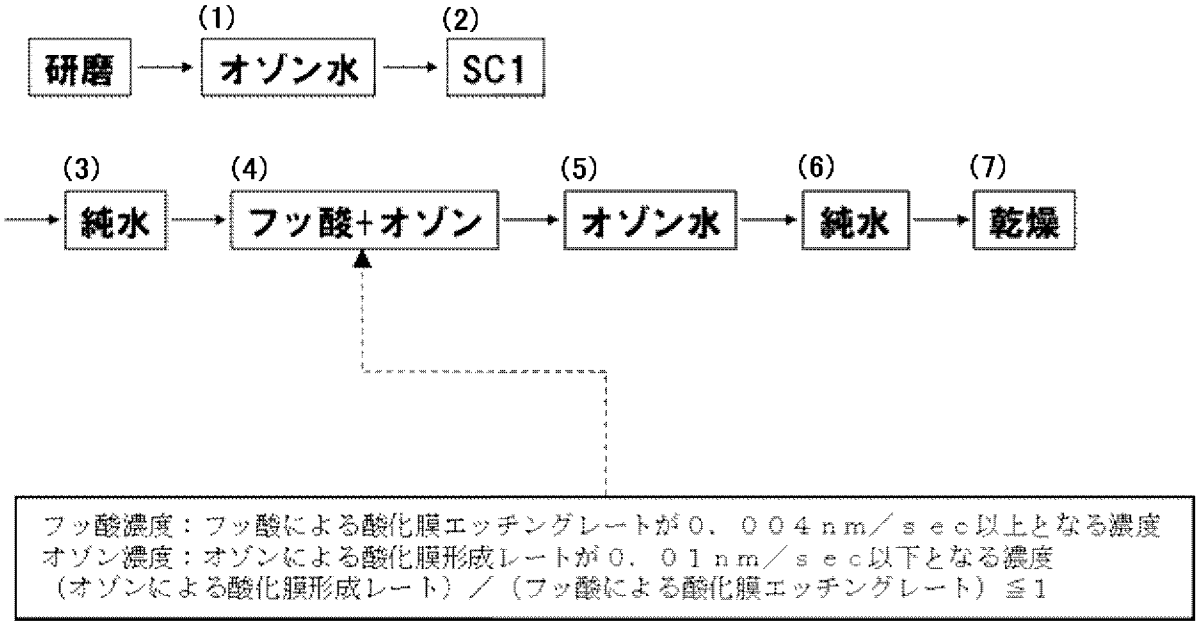
[請求項7] 前記フッ酸濃度を、０．１％以上１．０％以下とすることを特徴とする請求項６に記載のウェーハの洗浄方法。

[請求項8] 前記オゾン濃度を、０．５ｐｐｍ以上２．０ｐｐｍ以下とすることを特徴とする請求項６に記載のウェーハの洗浄方法。

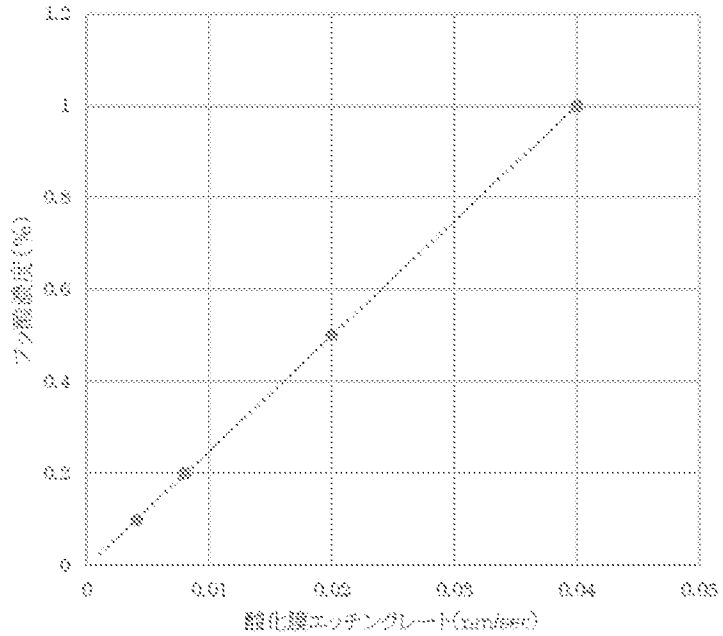
[請求項9] 前記オゾン濃度を、０．５ｐｐｍ以上２．０ｐｐｍ以下とすることを特徴とする請求項７に記載のウェーハの洗浄方法。

[請求項10] 前記レート比を、０．１以下とすることを特徴とする請求項６に記載のウェーハの洗浄方法。

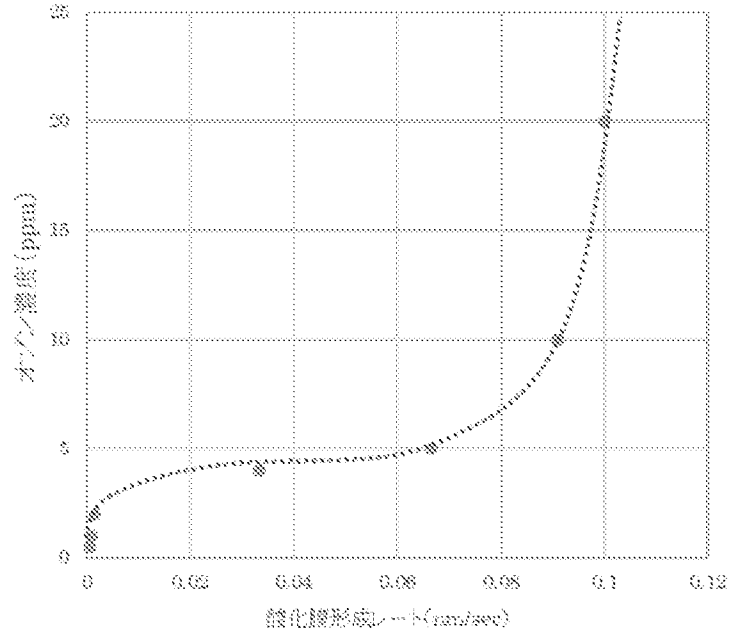
[図1]


(1)
(2)
研磨
オゾン水
SC1
(3)
(4)
(5)
(6)
(7)
純水
フッ酸+オゾン
オゾン水
純水
乾燥
フッ酸濃度：フッ酸による酸化膜エッチングレートが０．００４ｎｍ／ｓｅｃ以上となる濃度
オゾン濃度：オゾンによる酸化膜形成レートが０．０１ｎｍ／ｓｅｃ以下となる濃度
（オゾンによる酸化膜形成レート）／（フッ酸による酸化膜エッチングレート）≦１

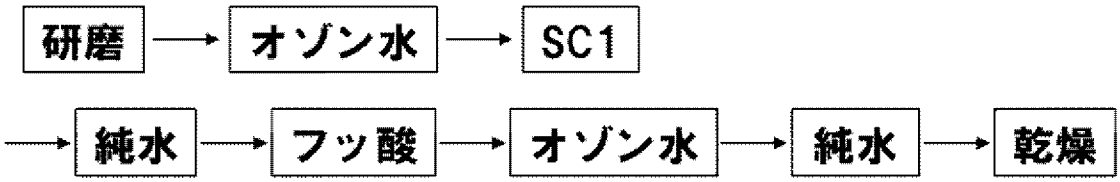
[図2]


1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
酸化膜エッチングレート(nm/sec)

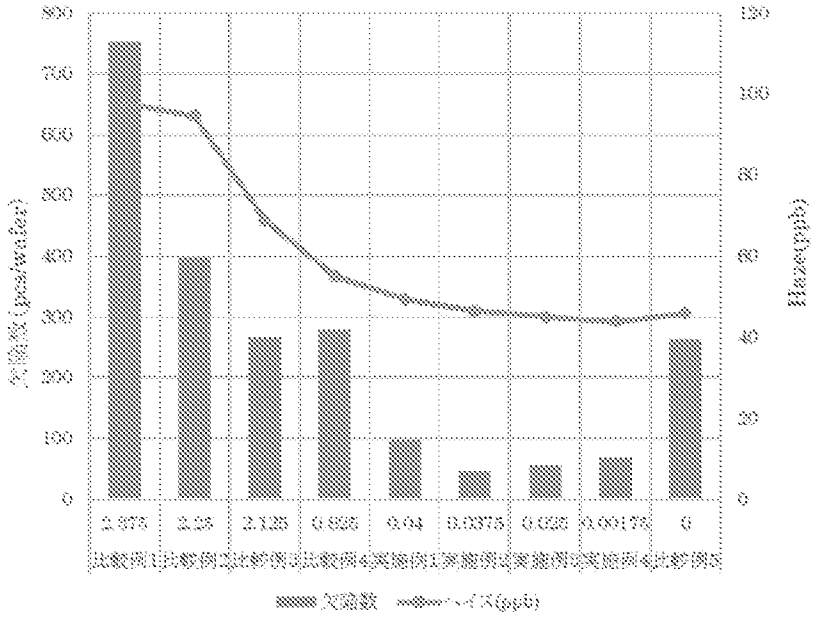
[図3]


0
5
10
15
20
0
0.02
0.04
0.06
0.08
0.1
0.12

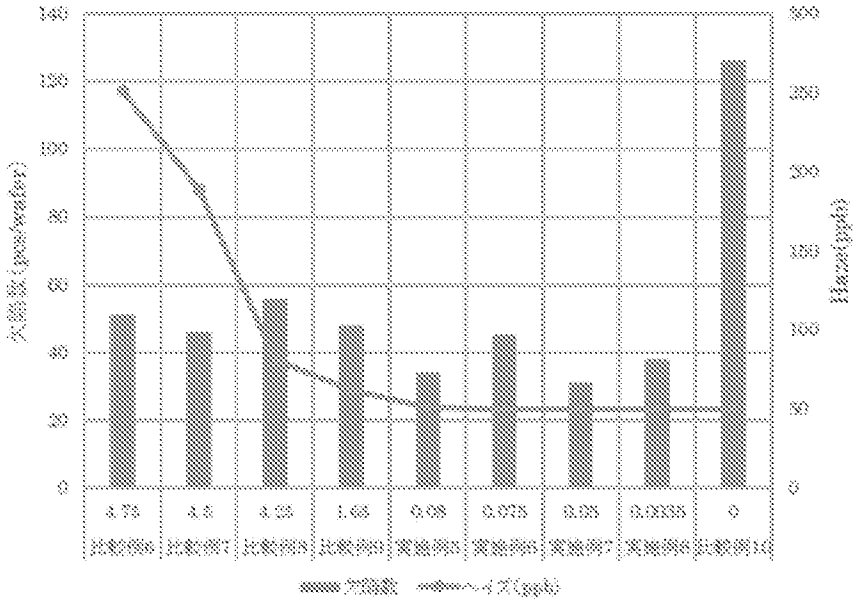
[図4]


研磨
オゾン水
SC1
純水
フッ酸
オゾン水
純水
乾燥

[図5]


0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
0
20
40
60
80
100
120
2.875
2.25
2.125
0.625
0.04
0.0375
0.025
0.00175
0

[図6]


140
120
100
80
60
40
20
0
600
500
400
300
200
100
0
4.75
4.5
4.25
1.65
0.08
0.075
0.05
0.03335
0
比較例6
比較例7
比較例8
比較例9
実施例5
実施例6
実施例7
実施例8
比較例10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/014504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/304(2006.01)i
FI: H01L21/304 647Z; H01L21/304 622Q

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-250460 A (TOSHIBA CORP) 27 September 1996 (1996-09-27) paragraphs [0001]-[0025], fig. 1-2	1-10
A	JP 11-307498 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 05 November 1999 (1999-11-05) paragraphs [0001]-[0088], fig. 1-3	1-10
A	JP 2003-218085 A (WACKER NSCE CORP) 31 July 2003 (2003-07-31) paragraphs [0001]-[0065], fig. 1-4	1-10
A	JP 2007-42889 A (SILTRONIC AG) 15 February 2007 (2007-02-15) paragraphs [0001]-[0034], fig. 1-4	1-10
A	JP 2008-21924 A (SILTRONIC AG) 31 January 2008 (2008-01-31) paragraphs [0001]-[0035]	1-10
A	JP 2021-174912 A (SHINETSU HANDOTAI KK) 01 November 2021 (2021-11-01) paragraphs [0001]-[0036], fig. 1-4	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 June 2023	**27 June 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/014504

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 8-250460 A	27 September 1996	US 5868855 A column 1, line 5 to column 6, line 41, fig. 1-2 EP 731498 A2 KR 10-0335557 B1 CN 1137687 A	
JP 11-307498 A	05 November 1999	US 2002/0026952 A1 paragraphs [0002]-[0171], fig. 1-3	
JP 2003-218085 A	31 July 2003	(Family: none)	
JP 2007-42889 A	15 February 2007	(Family: none)	
JP 2008-21924 A	31 January 2008	(Family: none)	
JP 2021-174912 A	01 November 2021	CN 115398600 A paragraphs [0001]-[0036], fig. 1-4 KR 10-2023-0005174 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/014504

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 21/304(2006.01)i
FI: H01L21/304 647Z; H01L21/304 622Q

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 8-250460 A (株式会社東芝) 27.09.1996 (1996-09-27) 段落[0001]-[0025], 図1-2	1-10
A	JP 11-307498 A (三菱電機株式会社) 05.11.1999 (1999-11-05) 段落[0001]-[0088], 図1-3	1-10
A	JP 2003-218085 A (ワッカー・エヌエスシーイー株式会社) 31.07.2003 (2003-07-31) 段落[0001]-[0065], 図1-4	1-10
A	JP 2007-42889 A (ジルトロニック アクチエンゲゼルシャフト) 15.02.2007 (2007-02-15) 段落[0001]-[0034], 図1-4	1-10
A	JP 2008-21924 A (ジルトロニック アクチエンゲゼルシャフト) 31.01.2008 (2008-01-31) 段落[0001]-[0035]	1-10
A	JP 2021-174912 A (信越半導体株式会社) 01.11.2021 (2021-11-01) 段落[0001]-[0036], 図1-4	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
15.06.2023	27.06.2023

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

小池　英敏 5F 8396

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/014504

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 8-250460 A	27.09.1996	US 5868855 A 第1欄第5行-第6欄第41行，図1-2 EP 731498 A2 KR 10-0335557 B1 CN 1137687 A	
JP 11-307498 A	05.11.1999	US 2002/0026952 A1 段落[0002]-[0171]，図1-3	
JP 2003-218085 A	31.07.2003	（ファミリーなし）	
JP 2007-42889 A	15.02.2007	（ファミリーなし）	
JP 2008-21924 A	31.01.2008	（ファミリーなし）	
JP 2021-174912 A	01.11.2021	CN 115398600 A 段落[0001]-[0036]，図1-4 KR 10-2023-0005174 A	