

(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
2017年9月21日(21.09.2017)



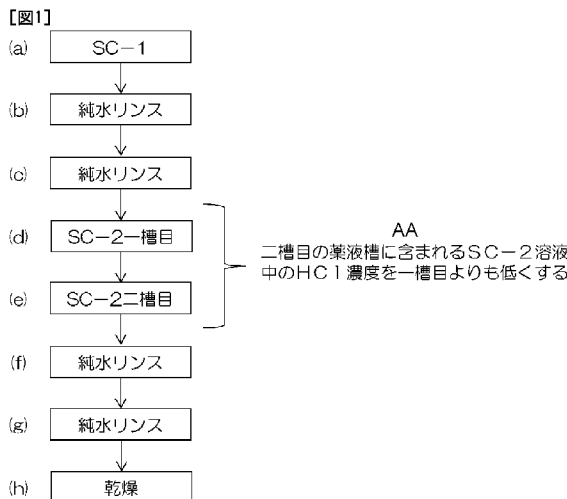
(10) 国際公開番号
WO 2017/159246 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006512
- (22) 国際出願日: 2017年2月22日(22.02.2017)
- (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 2016-055294 2016年3月18日(18.03.2016) JP
- (71) 出願人: 信越半導体株式会社(SHIN-ETSU HAN-
DOTAI 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: 更級 晋(SARASHINA Susumu); 〒3878555
長野県千曲市大字屋代1393番地 長野電子
工業株式会社内 Nagano (JP). 高野 智史
(TAKANO Tomofumi); 〒3878555 長野県千曲市大
字屋代1393番地 長野電子工業株式会社内
Nagano (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, 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,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR WAFER CLEANING METHOD

(54) 発明の名称: 半導体ウェーハの洗浄方法



(b), (c), (f), (g)... PURE WATER RINSING
(d)... FIRST BATH OF SC-2
(e)... SECOND BATH OF SC-2
(h)... DRYING
AA... HCL CONCENTRATION IN SC-2 SOLUTION CONTAINED
IN THE SECOND CHEMICAL BATH IS MADE LOWER
THAN IN THE FIRST BATH

(57) Abstract: The present invention provides a method of cleaning a semiconductor wafer using a chemical bath containing an SC-2 solution. The semiconductor wafer cleaning method is characterized in that a plurality of chemical baths are used, and in that the semiconductor wafer is cleaned with the HCl concentration of the SC-2 solution contained in the chemical bath which is used last being made the lowest among the SC-2 solutions contained in the plurality of chemical baths. In this way, this semiconductor wafer cleaning method makes it possible to achieve an increased particle level without adversely affecting a metal impurity level on the semiconductor wafer surface when the semiconductor wafer is subjected to SC-2 cleaning.

(57) 要約: 本発明は、SC-2溶液を含む薬液槽を用いて半導体ウェーハを洗浄する方法であって、前記薬液槽を複数用い、該複数の薬液槽に含まれるSC-2溶液のうち、最後に用いる薬液槽に含まれるSC-2溶液中のHCl濃度を最も低くして前記半導体ウェーハを洗浄することを特徴とする半導体ウェーハの洗浄方法である。これにより、半導体ウェーハをSC-2洗浄する際に、半導体ウェーハ表面における金属不純物レベルを悪化させることなく、パーティクルレベルを向上させることができる半導体ウェーハの洗浄方法が提供される。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：半導体ウェーハの洗浄方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体ウェーハの洗浄方法に関する。

背景技術

[0002] シリコンウェーハ等の半導体ウェーハの洗浄方法として、従来からRCA洗浄と呼ばれるSC-1 (Standard Cleaning 1) 溶液、SC-2 (Standard Cleaning 2) 溶液を使用した洗浄方法が広く用いられている。SC-1 溶液は水酸化アンモニウムと過酸化水素の水溶液であり、半導体ウェーハ表面のパーティクル除去性能が非常に優れているという特徴を有している。SC-2 溶液は塩酸と過酸化水素の水溶液であり、金属不純物除去の役割を担っている。

[0003] 例えば、特許文献1には、SC-1 溶液及びSC-2 溶液を使用した半導体ウェーハの洗浄方法として、SC-2 溶液による洗浄 (SC-2 洗浄) 時に半導体ウェーハの表面に陰イオンが付着することを防止するために、陽イオン化した金属を半導体ウェーハの表面に残留させるようにSC-1 溶液で洗浄 (SC-1 洗浄) する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-64276号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] SC-1 溶液はアルカリ性溶液であるため、SC-1 洗浄時にはウェーハ表面と各種パーティクルの表面電荷が共にマイナスの電荷を持つため静電反発力によりパーティクルの付着が抑制される。しかしSC-2 溶液は酸性溶液であるため、SC-2 洗浄時にはウェーハ表面とパーティクルの表面電荷が必ずしも同符号とならずパーティクルが付着しやすいという問題がある。

また、SC-2溶液に添加するHClの濃度が濃いほど、SC-2洗浄時間が長いほどウェーハ表面にパーティクルが付着しやすくなってしまう。SC-2洗浄時間を短く、SC-2溶液中のHCl濃度を薄くすることでパーティクルレベルの悪化を抑えることは可能だが、この場合、酸による金属除去効果が低下するので、金属不純物レベルが悪化してしまう。

[0006] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、半導体ウェーハをSC-2洗浄する際に、半導体ウェーハ表面における金属不純物レベルを悪化させることなく、パーティクルレベルを向上させることができる半導体ウェーハの洗浄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] 上記目的を達成するために、本発明では、SC-2溶液を含む薬液槽を用いて半導体ウェーハを洗浄する方法であって、

前記薬液槽を複数用い、該複数の薬液槽に含まれるSC-2溶液のうち、最後に用いる薬液槽に含まれるSC-2溶液中のHCl濃度を最も低くして前記半導体ウェーハを洗浄することを特徴とする半導体ウェーハの洗浄方法を提供する。

[0008] このような半導体ウェーハの洗浄方法であれば、複数の薬液槽に含まれるSC-2溶液のうち、最後に用いる薬液槽に含まれるSC-2溶液中のHCl濃度を最も低くするため、SC-2洗浄後の半導体ウェーハ表面にパーティクルが付着しにくくなる。また、最後に用いる薬液槽より前の槽は、HCl濃度が最後の槽より濃いので、金属不純物の除去も十分に行うことができる上、複数の薬液槽を用いてSC-2洗浄を行うことにより、一段目の薬液槽で落とし切れなかった金属不純物を後の段で除去することができる。なお、以下では、SC-1溶液を含む薬液槽をSC-1槽、SC-2溶液を含む薬液槽をSC-2槽とも呼称する。

[0009] また、二段目以降の薬液槽に含まれるSC-2溶液中のHCl濃度を一槽目よりも低くすることが好ましい。

[0010] このような半導体ウェーハの洗浄方法であれば、金属不純物を確実に除去

できるとともに、半導体ウェーハ表面のパーティクルレベルが悪化してしまうことをより確実に抑制することができる。

[0011] また、前記半導体ウェーハをシリコンウェーハとすることが好ましい。

[0012] 本発明の半導体ウェーハの洗浄方法は、シリコンウェーハを洗浄するのに特に好適に用いることができる。

発明の効果

[0013] 本発明の半導体ウェーハの洗浄方法であれば、金属不純物レベルを悪化させることなく、パーティクルレベルを向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の半導体ウェーハの洗浄方法の一例を示すフロー図である。

[図2]実施例3と比較例1とでSC-2洗浄後におけるシリコンウェーハ1枚当たりの26nm以上のパーティクルの数を相対値で比較した図である。

[図3]実施例3と比較例1とでSC-2洗浄後におけるシリコンウェーハ1枚当たりの45nm以上のパーティクルの数を相対値で比較した図である。

[図4]実施例3と比較例1とでSC-2洗浄後におけるシリコンウェーハ1枚当たりの120nm以上のパーティクルの数を相対値で比較した図である。

[図5]実施例3のSC-2洗浄後におけるシリコンウェーハ表面の金属不純物濃度とSC-2洗浄の洗浄バッチ数との関係を示す図である。

[図6]パーティクルのゼータ電位(ϕ)とpHの関係を示す図である。

[図7]図6中の破線で囲まれたSiO₂のSEM/EDXで得られた写真である。

[図8]図6中の破線で囲まれたSiのSEM/EDXで得られた写真である。

[図9]シリコンウェーハ表面のゼータ電位(ϕ_s)とpHの関係を示す図である。

[図10]SC-2槽を二槽用い、二槽に含まれるSC-2溶液の組成を同じにした場合の半導体ウェーハの洗浄方法の一例を示すフロー図である。

[図11]SC-2洗浄前後におけるパーティクル増加量とHCl濃度の関係を示す図である。

[図12] SC-2 洗浄前後におけるパーティクル増加量と SC-2 洗浄時間の関係を示す図である。

[図13] SC-2 槽を一槽のみ用いた場合の半導体ウェーハの洗浄方法の一例を示すフロー図である。

[図14] SC-2 洗浄後におけるシリコンウェーハ 1 枚当たりの 26 nm 以上のパーティクルの数と SC-2 槽の数との関係を相対値で示す図である。

[図15] SC-2 洗浄後におけるシリコンウェーハ 1 枚当たりの 45 nm 以上のパーティクルの数と SC-2 槽の数との関係を相対値で示す図である。

[図16] SC-2 洗浄後におけるシリコンウェーハ 1 枚当たりの 120 nm 以上のパーティクルの数と SC-2 槽の数との関係を相対値で示す図である。

[図17] SC-2 洗浄後におけるシリコンウェーハ表面の Al 濃度と SC-2 洗浄の洗浄バッチとの関係を、SC-2 槽を一槽用いた場合と SC-2 槽を二槽用いた場合とで相対比較した図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明をより詳細に説明する。

[0016] 上記のように、半導体ウェーハを SC-2 洗浄する際に、半導体ウェーハ表面における金属不純物レベルを悪化させることなく、パーティクルレベルを向上させることができる半導体ウェーハの洗浄方法が求められている。

[0017] 本発明者らは、まず、SC-2 溶液を含む薬液槽内でのパーティクルの付着とゼータ電位の関係について調査した。以下、図 6～9 を参照してこの関係について説明する。

[0018] 図 6 はパーティクルのゼータ電位 (ϕ) と pH の関係を示す図である。図 6 中には、パーティクルとして Si、PSL (ポリスチレンラテックス)、 Si_3N_4 及び SiO_2 が挙げられている。また、図 7 に、図 6 中の破線で囲まれた SiO_2 の SEM (Scanning Electro Microscopy) / EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) で得られた写真を示す。また、図 8 に図 6 中の破線で囲まれた Si の SEM / EDX で得られた写真を示す。また、図 9 はシ

リコンウェーハ表面のゼータ電位（ ψ_s ）とpHの関係を示す図である。

[0019] 図6の破線で囲まれた部分に示すように、酸性領域（pH 2～4付近）における、すなわち、酸性の溶液を含むSC-2槽内におけるSiO₂やSi等のパーティクルのゼータ電位は、アルカリ領域に比べ絶対値が小さい。また、図9の破線で囲まれた部分に示すように、シリコンウェーハ表面のゼータ電位は酸性領域ではややプラス側の0付近である。ここで、電氣的反発力（ V_r ）の理論式は以下の通りであるため、SC-2槽内（酸性）ではSC-1槽内（アルカリ性）に比べ、シリコンウェーハ表面とパーティクルとの電氣的反発力が弱いことが分かる。特に、酸性領域におけるゼータ電位の絶対値が小さいSiO₂やSi等のパーティクルは、SC-2洗浄後のシリコンウェーハに付着しやすい。

[数1]

$$V_r = \frac{\varepsilon a}{4} \left\{ (\psi^2 + \psi_s^2) \ln \frac{\exp(2\kappa x) - 1}{\exp(2\kappa x)} + 2\psi\psi_s \ln \frac{\exp(\kappa x) + 1}{\exp(\kappa x) - 1} \right\}$$

ψ : パーティクルの表面電位(≡ゼータ電位)
 ψ_s : ウェーハの表面電位(≡ゼータ電位)
 κ : デバイ定数(溶液中のイオン濃度に依存)
 a : パーティクル半径
 ε : 溶液の誘電率 x : 距離

[0020] また、SC-1溶液はアルカリ性溶液であるため、SC-1洗浄時にはウェーハ表面と各種パーティクルの表面電荷が共にマイナスの電荷を持つため静電反発力によりパーティクルの付着が抑制される。しかしSC-2溶液は酸性溶液であるため、SC-2洗浄時にはウェーハ表面とパーティクルの表面電荷が必ずしも同符号とならずパーティクルが付着しやすいという問題がある（図6～9及び上記理論式参照）。

[0021] 本発明者らは、次に、SC-2槽の各条件を変えて洗浄を行い、パーティクルの増加量を調査した。以下、図10～12を参照してSC-2洗浄条件とパーティクル増加量の関係について説明する。図10はSC-2槽を二槽用い、二槽に含まれるSC-2溶液の組成を同じにした場合の半導体ウェーハの洗浄方法の一例を示すフロー図である。SC-2洗浄のREF条件（参照条件）は、一段目のSC-2槽、二段目のSC-2槽共に、濃度（体積比

）を $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 100$ とし、温度を 80°C とし、時間を125秒とした。また、図11はSC-2洗浄前後におけるパーティクル増加量とHCl濃度の関係を示す図である。図11には、REF条件の場合、REF条件に対してSC-2溶液中のHCl濃度を一段目、二段目共に2倍又は $1/2$ にした場合のパーティクル増加量を図示してある。また、図12はSC-2洗浄前後におけるパーティクル増加量とSC-2洗浄時間の関係を示す図である。図12には、REF条件の場合、REF条件に対してSC-2洗浄時間を一段目、二段目共に2倍又は $1/2$ にした場合のパーティクル増加量を図示してある。

[0022] 図10～12に示すように、SC-2溶液に添加するHClの濃度が濃いほど、SC-2洗浄時間が長いほどウェーハ表面にパーティクルが付着しやすくなってしまう。

[0023] 本発明者らは、更に、SC-2槽を二槽から一槽に削減してSC-2洗浄を行った。以下、図13～17を参照してSC-2槽を一槽のみ用い、シリコンウェーハをSC-2洗浄した場合の洗浄後のパーティクルレベルと金属不純物レベルの関係について説明する。なお、本調査においてSC-2槽を二槽から一槽に削減する以外の洗浄条件は、図10のREF条件の場合と同じとした。図13はSC-2槽を一槽のみ用いた場合の半導体ウェーハの洗浄方法の一例を示すフロー図である。また、図14～16はSC-2洗浄後におけるシリコンウェーハ1枚当たりのパーティクルの数とSC-2槽の数との関係を相対値で示す図である。図14はパーティクル検査機SP3（KLA-Tencor社製）を用いて測定した 26nm 以上のパーティクルの数について、図15はパーティクル検査機SP2（KLA-Tencor社製）を用いて測定した 45nm 以上のパーティクルの数について、図16はSP2を用いて測定した 120nm 以上のパーティクルの数について、それぞれ示している。また、図17は、SC-2洗浄後におけるシリコンウェーハ表面のAl濃度とSC-2洗浄の洗浄バッチとの関係を、SC-2槽を一槽用いた場合とSC-2槽を二槽用いた場合とで相対比較した図である。

- [0024] 図14～17に示すように、SC-2槽を二槽から一槽に減らすとパーティクルレベルが改善する。しかしながら、この場合、洗浄バッチが増えるとA1検出レベルが増加し、金属不純物レベルが悪化する。
- [0025] 図10～17に示すように、SC-2洗浄時間を短く、SC-2溶液中のHC1濃度を薄くすることでパーティクルレベルの悪化を抑えることは可能だが、この場合、酸による金属除去効果が低下するので、金属不純物レベルが悪化してしまう。
- [0026] 本発明者らは、上記問題点を解決するために、更に検討を行った。その結果、SC-2溶液を含む薬液槽を用いて半導体ウェーハを洗浄する方法であって、前記薬液槽を複数用い、該複数の薬液槽に含まれるSC-2溶液のうち、最後に用いる薬液槽に含まれるSC-2溶液中のHC1濃度を最も低くして前記半導体ウェーハを洗浄することを特徴とする半導体ウェーハの洗浄方法が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。
- [0027] 以下、本発明の実施の形態について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。
- [0028] 上記のように、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法は、半導体ウェーハをSC-2洗浄する際にSC-2槽を複数用い、該複数のSC-2槽に含まれるSC-2溶液のうち、最後に用いるSC-2槽に含まれるSC-2溶液中のHC1濃度を最も低くして半導体ウェーハを洗浄する方法である。このような半導体ウェーハの洗浄方法であれば、複数の薬液槽に含まれるSC-2溶液のうち、最後に用いる薬液槽に含まれるSC-2溶液中のHC1濃度を最も低くするため、SC-2洗浄後の半導体ウェーハ表面にパーティクルが付着しにくくなる。また、最後に用いる薬液槽より前の槽は、HC1濃度が最後の槽より濃いので、金属不純物の除去も十分に行うことができる上、複数の薬液槽を用いてSC-2洗浄を行うことにより、一段目の薬液槽で落とし切れなかった金属不純物を後の段で除去することができる。
- [0029] この場合、二段目以降の薬液槽に含まれるSC-2溶液中のHC1濃度を一槽目よりも低くすることが好ましい。これにより、金属不純物を確実に除

去できるとともに、半導体ウェーハ表面のパーティクルレベルが悪化してしまうことをより確実に抑制することができる。

[0030] 本発明における洗浄される半導体ウェーハは特に限定はされないが、シリコンウェーハの他に、ゲルマニウムのような元素半導体やGaAs、InPのような化合物半導体等でも使用することができる。中でも、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法は、シリコンウェーハを洗浄するのに特に好適に用いることができる。

[0031] 以下、図1を参照して、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法について説明する。ここでは、SC-2槽を二槽用い、二槽のSC-2槽に含まれるSC-2溶液のうち、二段目のSC-2槽に含まれるSC-2溶液中のHCl濃度を一槽目よりも低くして半導体ウェーハを洗浄する場合について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、本発明では、SC-2槽を三槽用い、三槽のSC-2槽に含まれるSC-2溶液のうち、一段目と二段目のSC-2槽に含まれるSC-2溶液中のHCl濃度を同じにし、最後に用いるSC-2槽に含まれるSC-2溶液中のHCl濃度を一槽目と二槽目よりも低くして半導体ウェーハを洗浄することもできる。また、SC-2槽を三槽用い、これらのSC-2槽に含まれるSC-2溶液中のHCl濃度の大小関係を一槽目>二槽目>三槽目として半導体ウェーハを洗浄することもできる。なお、本発明において用いるSC-2槽の数は複数であれば良いが、例えば、2～5槽とすることができる。

[0032] まず、半導体ウェーハをSC-1洗浄する(図1(a))。例えば、SC-1槽内に、水酸化アンモニウムと過酸化水素の水溶液(SC-1溶液)を満たし、半導体ウェーハをSC-1溶液に浸漬させ、半導体ウェーハを洗浄する。SC-1槽の材質は特に限定されないが、例えば、石英ガラス製のものをを用いることができる。

[0033] 次に、SC-1洗浄を施した半導体ウェーハに対して純水リンスを行う(図1(b)、(c))。この際、超純水を用いることができる。図1に示す半導体ウェーハの洗浄方法においては、純水リンスを計四段行うが、これら

の純水リンスの条件は同じであっても、異なってもよい。

[0034] 次に、純水リンスを施した半導体ウェーハをSC-2洗浄する(図1(d))。例えば、SC-2槽内に、塩酸と過酸化水素の水溶液(SC-2溶液)を満たし、半導体ウェーハをSC-2溶液に浸漬させ、半導体ウェーハを洗浄する。SC-2槽の材質は特に限定されないが、例えば、石英ガラス製のものをを用いることができる。

[0035] 一段目のSC-2槽に含まれるSC-2溶液の組成は特に限定されず、従来と同組成のSC-2溶液で従来通り洗浄を行うことができる。但し、一段目のSC-2溶液中のHCl濃度は、後述する二槽目よりも高い必要がある。一段目のSC-2溶液中のHCl濃度は、例えば、0.3~2質量%とすることができる。一段目のSC-2溶液のpHは、例えば、1~4とすることができる。

[0036] 一段目のSC-2溶液中のH₂O₂濃度は特に限定されないが、例えば、0.01~2質量%とすることができる。

[0037] 一段目のSC-2溶液の温度は特に限定されないが、例えば、40~90℃とすることができる。

[0038] 一段目のSC-2洗浄の時間は特に限定されないが、SC-2槽を一槽のみ用いる場合よりも短くすることができる。本発明では、SC-2槽を複数用いるためである。この洗浄時間は、例えば、50~200秒とすることができる。

[0039] 次に、一段目のSC-2洗浄を施した半導体ウェーハに二段目のSC-2洗浄を施す(図1(e))。図1に示す半導体ウェーハの洗浄方法においては、SC-2槽を2段用意して、後段槽に含まれるSC-2溶液中のHCl濃度を前段槽より低くする。後段では塩酸を極微量にするが、pHを酸性領域にしておく。これにより、後段槽に含まれるSC-2溶液中のHCl濃度が前段槽よりも低いためにパーティクルの付着は少ないが、二段目のSC-2溶液は酸性であるので前段槽で落とし切れなかった金属不純物を除去する洗浄が可能となる。二段目のSC-2溶液中のHCl濃度は、例えば、0.

0.01～0.2質量%とすることができる。二段目のSC-2溶液のpHは、例えば、2～6とすることができる。

[0040] 二段目のSC-2溶液の温度は特に限定されないが、例えば、40～90℃とすることができる。一段目のSC-2溶液と二段目のSC-2溶液の温度は同じであっても、異なってもよい。

[0041] 二段目のSC-2洗浄の時間は特に限定されないが、例えば、50～200秒とすることができる。一段目のSC-2洗浄と二段目のSC-2洗浄の時間は同じであっても、異なってもよい。

[0042] 本発明においてバッチ処理により半導体ウェーハを洗浄する場合、SC-2溶液はバッチごとに新しい溶液に換えても良いが、コストを減らすために、所定のバッチ数、例えば、80バッチまで同じ溶液を用いても良い。このような場合であっても、本発明であればSC-2槽を複数用いるため、金属不純物レベルが悪化しにくい。なお、1バッチの半導体ウェーハの処理数は特に限定されないが、例えば、5～25枚とすることができる。

[0043] 次に、二段目のSC-2洗浄を施した半導体ウェーハに対して純水リンスを行う（図1（f）、（g））。

[0044] 次に、四段目の純水リンスを施した半導体ウェーハを乾燥させる（図1（h））。

実施例

[0045] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0046] （実施例1）

図1に示すフロー図に従って鏡面研磨後の直径300mmポロンドープp型単結晶シリコンウェーハを洗浄した。なお、以下に示す実施例及び比較例において、洗浄は、シリコンウェーハ25枚を1バッチとして処理した。

[0047] まず、石英ガラス製のSC-1槽を用いてシリコンウェーハをSC-1洗浄した（図1（a））。SC-1洗浄の条件は、濃度（体積比）を $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 20$ とし、温度を70℃とし、時間を125秒と

した。

[0048] 次に、SC-1洗浄を施したシリコンウェーハに対して超純水を用いて純水リンスを2段行った（図1（b）、（c））。

[0049] 次に、一槽目のSC-2槽として石英ガラス製のものをを用いて、純水リンスを施したシリコンウェーハをSC-2洗浄した（図1（d））。一段目のSC-2洗浄の条件は、HCl濃度を0.4質量%とし、H₂O₂濃度を0.4質量%とし、pHを1とし、温度を80℃とし、時間を125秒とした。

[0050] 次に、二槽目のSC-2槽として石英ガラス製のものをを用いて、一段目のSC-2洗浄を施したシリコンウェーハに二段目のSC-2洗浄を施した（図1（e））。二段目のSC-2洗浄の条件は、HCl濃度を0.2質量%とし、H₂O₂濃度を0.4質量%とし、pHを1とし、温度を80℃とし、時間を125秒とした。

[0051] 次に、二段目のSC-2洗浄を施したシリコンウェーハに対して超純水を用いて純水リンスを2段行った（図1（f）、（g））。

[0052] 次に、四段目の純水リンスを施したシリコンウェーハを乾燥させた（図1（h））。

[0053] （実施例2）

二段目のSC-2洗浄におけるHCl濃度を0.04質量%に変更したこと以外、実施例1と同様の手順で、シリコンウェーハを洗浄した。

[0054] （実施例3）

二段目のSC-2洗浄におけるHCl濃度を0.01質量%に変更したこと以外、実施例1と同様の手順で、シリコンウェーハを洗浄した。

[0055] （実施例4）

二段目のSC-2洗浄におけるHCl濃度を0.01質量%に変更し、H₂O₂濃度を0.1質量%に変更したこと以外、実施例1と同様の手順で、シリコンウェーハを洗浄した。

[0056] （比較例1）

図10に示すフロー図に従って実施例1と同様のシリコンウェーハを洗浄

[0061] 表 1 に示すように、比較例 1 では十分な薬液濃度の S C - 2 溶液を含む S C - 2 槽が 2 槽ある (H C I 濃度を一段目、二段目共に 0. 4 質量%とした) ため金属不純物レベルは良好であるが、パーティクル増加量は多い。比較例 2 では槽を二槽から一槽に減らしているため、パーティクル増加量は少ないが、A I が多く検出されており、金属除去能力が低下していることがわかる。これらに対して実施例 1 ~ 4 では二槽目の H C I 濃度を一槽目より低く設定しているのでパーティクル増加量が少ないが、A I 検出量も検出下限以下であり良好である。

[0062] また、図 2 ~ 4 に示すように、S C - 2 洗浄を後段低濃度の条件で行う実施例 3 は、S C - 2 洗浄を前段と後段とで同濃度の条件で行う比較例 1 と比べて、全ての粒径でパーティクルの数が少なくなっている。また、図 5 に示すように、実施例 3 の条件では、洗浄バッチが進んでも金属不純物レベルの悪化もない。

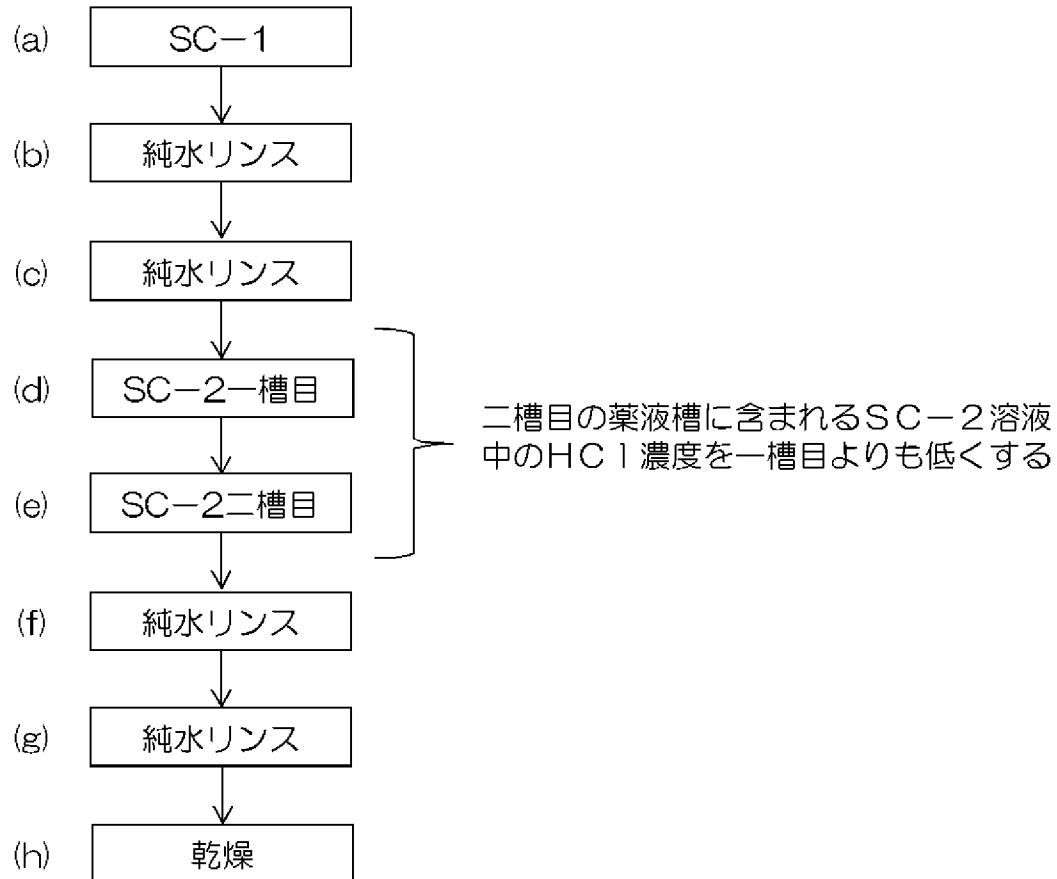
[0063] なお、図 2 ~ 4 は実施例 3 と比較例 1 とで S C - 2 洗浄後におけるシリコンウェーハ 1 枚当たりのパーティクルの数を相対値で比較した図である。図 2 ~ 4 では、80 バッチ目の洗浄におけるシリコンウェーハ 25 枚の結果の平均を示している。図 2 は S P 3 を用いて測定した 26 nm 以上のパーティクルの数について、図 3 は S P 2 を用いて測定した 45 nm 以上のパーティクルの数について、図 4 は S P 2 を用いて測定した 120 nm 以上のパーティクルの数について、それぞれ示している。また、図 5 は、実施例 3 の S C - 2 洗浄後におけるシリコンウェーハ表面の金属不純物濃度と S C - 2 洗浄の洗浄バッチ数との関係を示す図である。

[0064] 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。

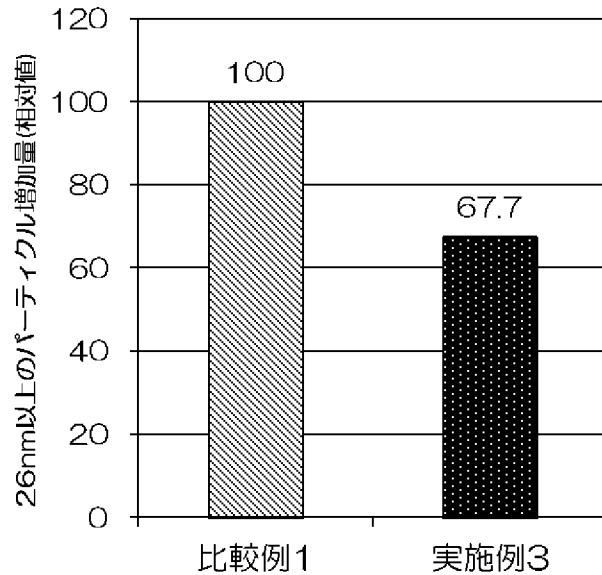
請求の範囲

- [請求項1] SC-2溶液を含む薬液槽を用いて半導体ウェーハを洗浄する方法であって、
- 前記薬液槽を複数用い、該複数の薬液槽に含まれるSC-2溶液のうち、最後に用いる薬液槽に含まれるSC-2溶液中のHCl濃度を最も低くして前記半導体ウェーハを洗浄することを特徴とする半導体ウェーハの洗浄方法。
- [請求項2] 二段目以降の薬液槽に含まれるSC-2溶液中のHCl濃度を一槽目よりも低くすることを特徴とする請求項1に記載の半導体ウェーハの洗浄方法。
- [請求項3] 前記半導体ウェーハをシリコンウェーハとすることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の半導体ウェーハの洗浄方法。

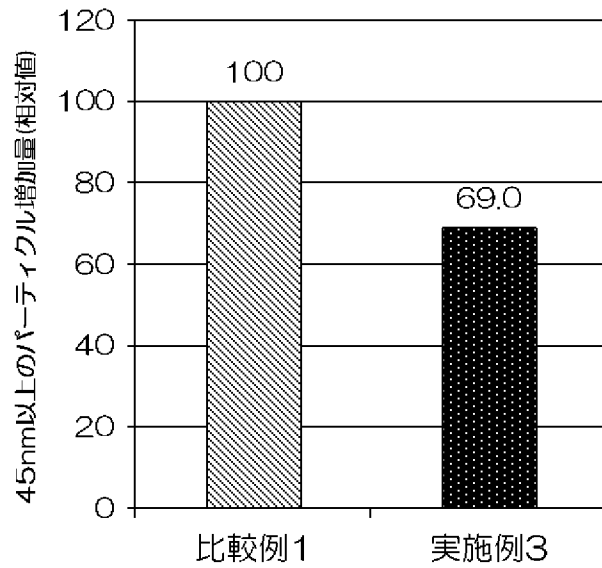
【図1】



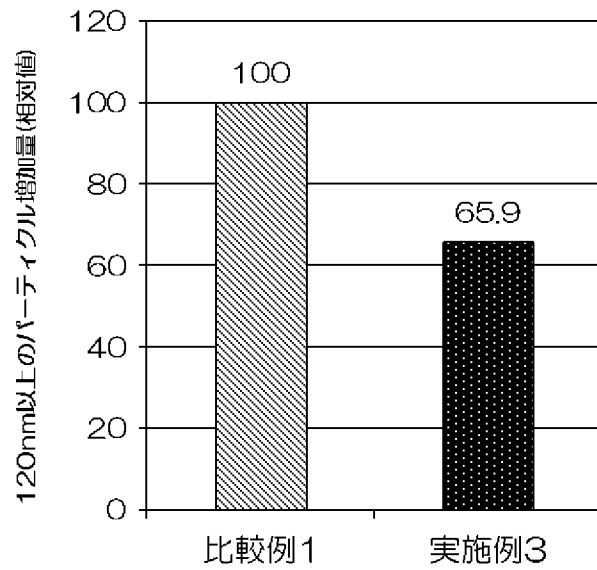
【図2】



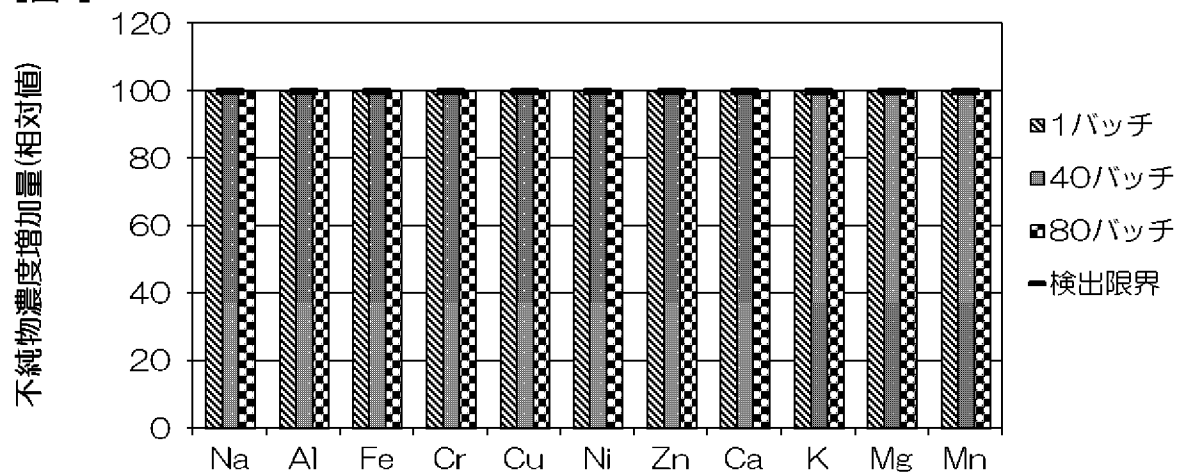
[図3]



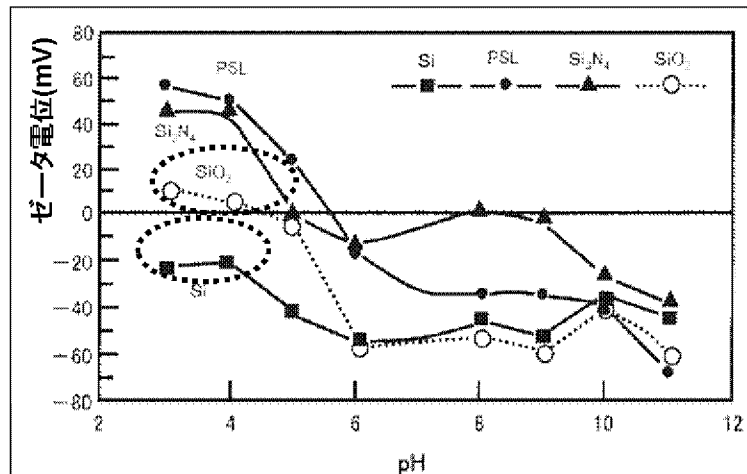
[図4]



[図5]

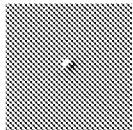


[図6]

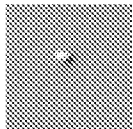


※手塚他：第20回UCTシンポジウム予稿集,p.353(1993)一部加筆

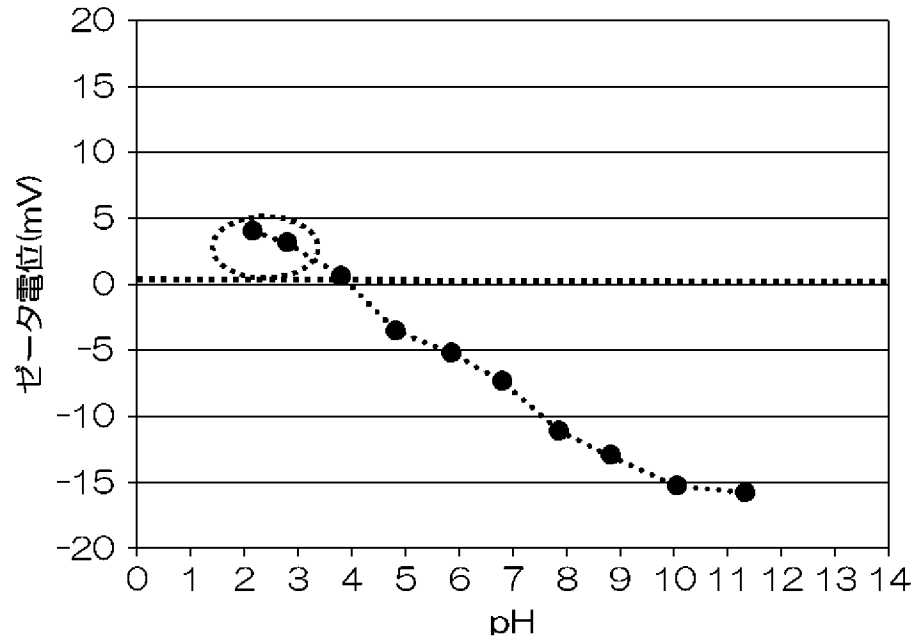
[図7]



[図8]

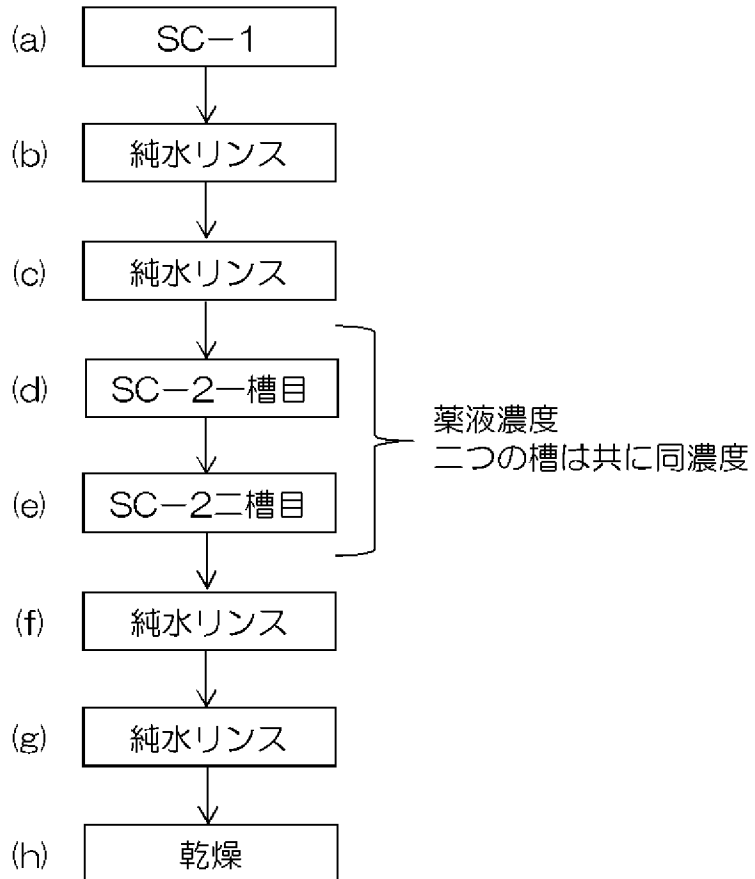


[図9]

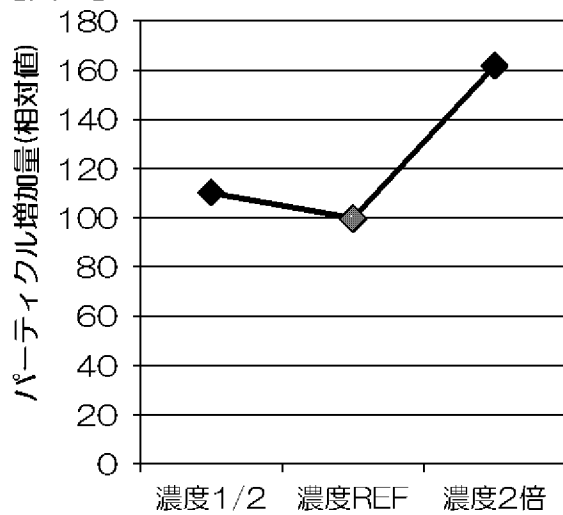


※測定：長野県工業技術総合センター所有
ゼータ電位測定システムELSZ-1000(大塚電子)

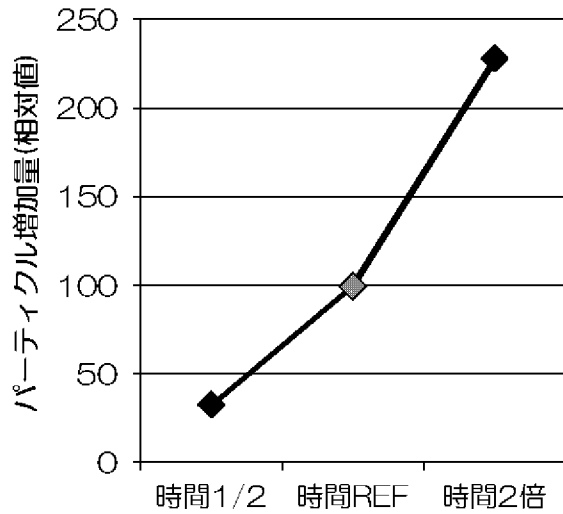
【図10】



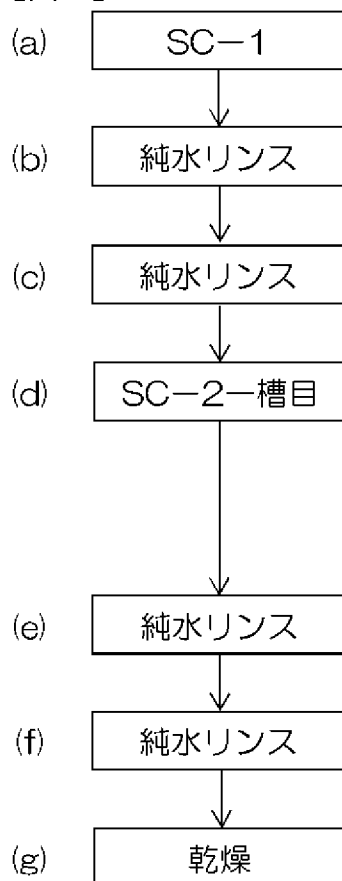
【図11】



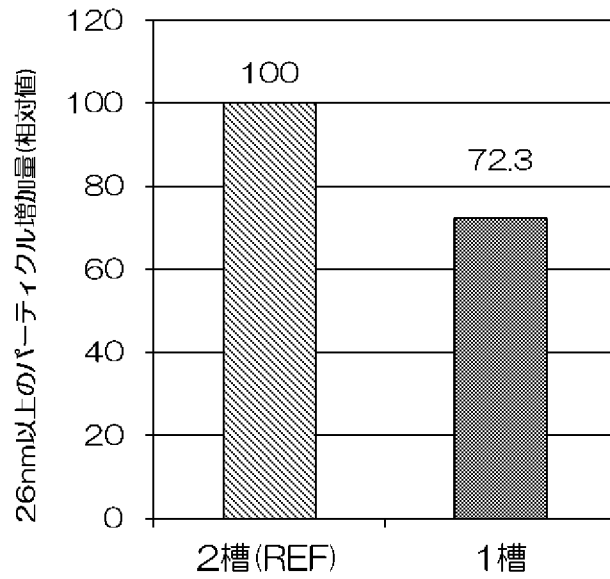
[図12]



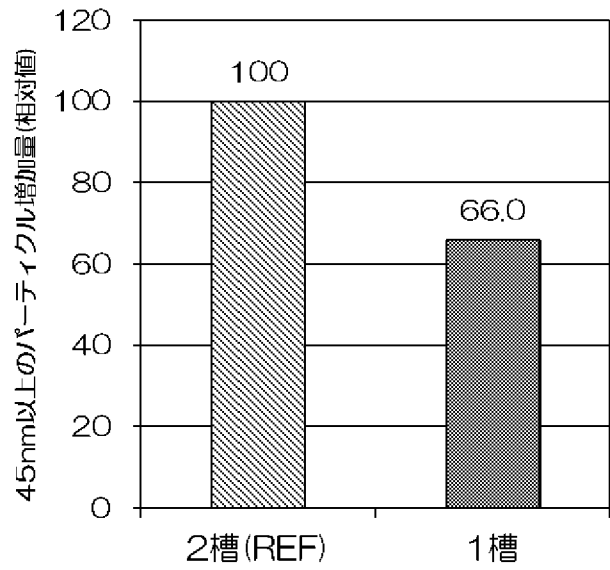
[図13]



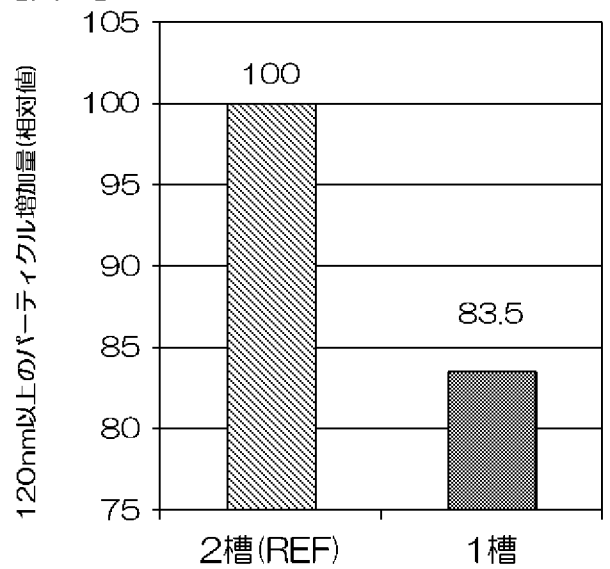
[図14]



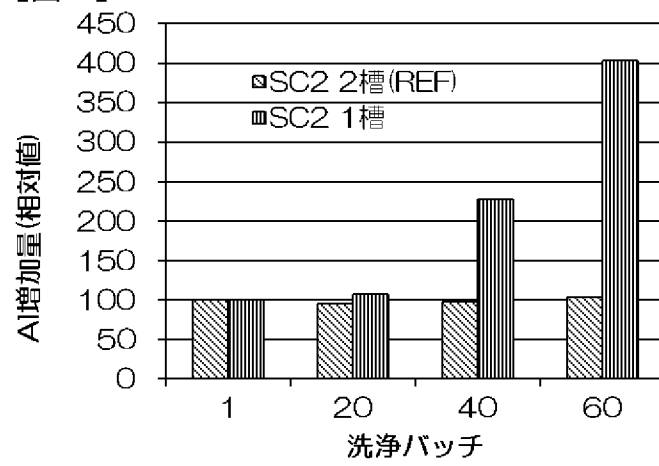
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006512

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01) i

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 11-283947 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 15 October 1999 (15.10.1999), paragraphs [0019] to [0034] (Family: none)	1-3
A	JP 2001-053016 A (Toshiba Corp.), 23 February 2001 (23.02.2001), paragraph [0006] (Family: none)	1-3
A	JP 2015-041753 A (Toshiba Corp.), 02 March 2015 (02.03.2015), paragraphs [0014], [0022] (Family: none)	1-3

☒ 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
10 March 2017 (10.03.17)

Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006512

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-210075 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), paragraphs [0010] to [0021] & US 2005/0139230 A1 paragraphs [0013] to [0024] & KR 10-2005-0065312 A & CN 1638058 A & TW 200522189 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i

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））

Int.Cl. 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 11-283947 A（大日本スクリーン製造株式会社）1999.10.15, 段落【0019】－【0034】（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2001-053016 A（株式会社東芝）2001.02.23, 段落【0006】（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2015-041753 A（株式会社東芝）2015.03.02, 段落【0014】、【0022】（ファミリーなし）	1-3

☑ 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矛盾するものではなく、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

10.03.2017

国際調査報告の発送日

21.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

▲高▼須 甲斐

50

4539

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

C (続き) . 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 2005-210075 A (松下電器産業株式会社) 2005.08.04, 段落【0010】－【0021】 & US 2005/0139230 A1, 段落[0013]-[0024] & KR 10-2005-0065312 A & CN 1638058 A & TW 200522189 A	1-3