

(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
2018年7月26日(26.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/135226 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/304 (2006.01)

小田倉字大平 1 5 0 番地 信越半導体株式会社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2017/045831

(22) 国際出願日:

2017年12月20日(20.12.2017)

(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 2017-009295 2017年1月23日(23.01.2017) 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).

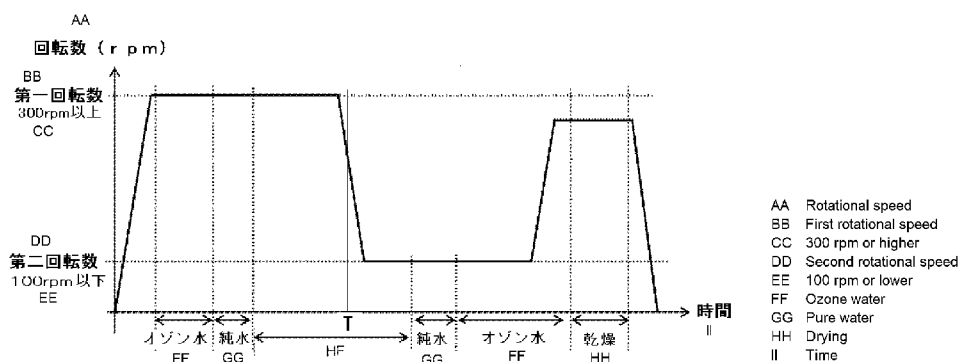
(72) 発明者: 五十嵐 健作 (IGARASHI Kensaku); 〒9618061 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平 1 5 0 番地 信越半導体株式会社 半導体白河研究所内 Fukushima (JP). 阿部 達夫 (ABE Tatsuo); 〒9618061 福島県西白河郡西郷村大字

(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 1 1 号 第一下谷ビル 8 F 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, JO, 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.

(54) Title: SEMICONDUCTOR WAFER CLEANING METHOD

(54) 発明の名称: 半導体ウェーハの洗浄方法



(57) **Abstract:** This semiconductor wafer cleaning method for supplying, on a semiconductor wafer having an oxide film formed on the surface thereof, a cleaning solution capable of removing the oxide film, and removing the oxide film formed on the surface of the semiconductor wafer by cleaning the semiconductor wafer while rotating the same. The semiconductor wafer cleaning method is characterized in that the removal of the oxide film is conducted by setting the rotational speed of the semiconductor wafer to 300 rpm or higher from the start of the cleaning with the cleaning solution until a water-repellent surface emerges, and changing the rotational speed of the semiconductor wafer to 100 rpm or lower to completely remove the oxide film. Thus, provided is a semiconductor wafer cleaning method that can simultaneously achieve both improvement of surface roughness and suppression of surface defects.

(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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、表面に酸化膜が形成された半導体ウェーハに、前記酸化膜を除去可能な洗浄液を供給し、前記半導体ウェーハを回転させながら洗浄を行うことにより、前記半導体ウェーハの表面に形成された酸化膜を除去する半導体ウェーハの洗浄方法であって、前記酸化膜の除去を、前記洗浄液での洗浄開始から撥水面が出る前まで前記半導体ウェーハの回転速度を300rpm以上として行い、その後前記半導体ウェーハの回転速度を100rpm以下に切り替えて前記酸化膜を完全に除去することで行う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、表面粗さの改善及び表面欠陥の抑制を両立することが可能な半導体ウェーハの洗浄方法が提供される。

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] 枚葉式スピン洗浄機を用いた半導体ウェーハ（例えばシリコンウェーハ）の撥水面処理は、表面に酸化膜が形成された状態の半導体ウェーハから、フッ酸（HF）等の洗浄液によって酸化膜を除去するのが一般的である（特許文献1）。

[0003] 図7に、従来の半導体ウェーハの洗浄工程（オゾン水→純水→フッ酸処理→純水→オゾン水による洗浄）及び乾燥工程における半導体ウェーハの回転速度を表すグラフを示す。図7に示されるように、従来、フッ酸処理時の回転数は基本的に定速であり、回転数を変化させることはない。

[0004] また、フッ酸処理終了後にフッ酸を置換するために純水を使用したり、再度酸化膜を形成させるためにオゾン水を使用したりすることが一般的であるが、このような純水、またはオゾン水処理を行う場合も、基本的には定速であり、フッ酸処理時の回転数と変わらない。

[0005] 従来、上記のような枚葉式スピン洗浄機を用いる場合、薬液をしっかりとウェーハ外周部に行き渡らせるために、例えば、300rpm以上の定速で行っている。しかしながら、このような高速でのフッ酸処理終了後に純水又はオゾン水処理・乾燥等を行うと、流れ模様のようなウォーターマークや微小パーティクルが増加してしまい、ウェーハ品質が大幅に悪化してしまうという問題点があった。

[0006] また、ウェーハの表面粗さを維持することも重要であるが、例えば、回転速度100rpm以下の定速でHF処理による酸化膜除去を行った場合、ウェーハ外周に液溜まりが発生し、局所的にヘイズが発生してしまうという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2009-272411号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述したように、従来の半導体ウェーハの洗浄方法では、表面粗さが悪化したり、ウォーターマーク、微小パーティクル等の表面欠陥が増加してしまうという現象が発生していた。

[0009] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、表面粗さの悪化を抑制し、かつ、表面欠陥の発生を抑制す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

[0010] 上記目的を達成するために、本発明は、表面に酸化膜が形成された半導体ウェーハに、前記酸化膜を除去可能な洗浄液を供給し、前記半導体ウェーハを回転させながら洗浄を行うことにより、前記半導体ウェーハの表面に形成された酸化膜を除去する半導体ウェーハの洗浄方法であって、前記酸化膜の除去を、前記洗浄液での洗浄開始から撥水面が出る前まで前記半導体ウェーハの回転速度を300rpm以上として行い、その後前記半導体ウェーハの回転速度を100rpm以下に切り替えて前記酸化膜を完全に除去することで行う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。

[0011] このような半導体ウェーハの洗浄方法であれば、表面粗さの悪化を抑制し、かつ、表面欠陥の発生を抑制することが可能となる。

[0012] またこの場合、前記半導体ウェーハをシリコンウェーハとし、前記酸化膜を除去可能な洗浄液をフッ酸とすることが好ましい。

[0013] 本発明の半導体ウェーハの洗浄方法は、このような場合に特に有効である。

[0014] また、前記300rpm以上での回転速度での酸化膜除去を、前記半導体

ウェーハの表面に形成された酸化膜の90%が除去される前まで行い、その後前記半導体ウェーハの回転速度を100rpm以下に切り替えて前記酸化膜を完全に除去することが好ましい。

[0015] このように酸化膜除去を行うことで、より確実に、表面粗さの悪化を抑制し、かつ、表面欠陥の発生を抑制することが可能となる。

[0016] また、前記300rpm以上での回転速度での酸化膜除去を、前記酸化膜が形成された半導体ウェーハの純水に対する接触角が5°を超える前まで行い、その後前記半導体ウェーハの回転速度を100rpm以下に切り替えて前記酸化膜を完全に除去することが好ましい。

[0017] このように酸化膜除去を行うことで、より確実に、表面粗さの悪化を抑制し、かつ、表面欠陥の発生を抑制することが可能となる。

[0018] また、前記半導体ウェーハの表面に形成された酸化膜を完全に除去した後に、純水又はオゾン水洗浄を100rpm以下の回転速度で行うことが好ましい。

[0019] このように、酸化膜除去後の純水又はオゾン水洗浄を低速回転で行うことで、より確実に、ウォーターマークや微小パーティクル等の表面欠陥の発生を抑制することができる。

[0020] また、前記酸化膜を自然酸化膜とすることができる。

[0021] このように、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法は、酸化膜が自然酸化膜である場合に特に好適に用いることができる。

発明の効果

[0022] 本発明の半導体ウェーハの洗浄方法であれば、表面粗さの悪化を抑制し、かつ、表面欠陥の発生を抑制することができ、高品質の半導体ウェーハを得ることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の半導体ウェーハの洗浄方法における半導体ウェーハの回転速度の一例を表すグラフである。

[図2]フッ酸（0.2%、1.0%、4.0%）による酸化膜除去処理過程に

おける接触角と酸化膜除去率の変化を表すグラフである。

[図3]自然酸化膜の除去時間とフッ酸濃度との関係を表すグラフである。

[図4]実施例及び比較例における、(A)表面欠陥数の測定結果、(B)ヘイズ悪化量の測定結果である。

[図5]実施例及び比較例における、乾燥後の表面欠陥マップである。

[図6]実施例6、比較例1、比較例7における、乾燥後のヘイズマップである。

[図7]従来の半導体ウェーハの洗浄方法における半導体ウェーハの回転速度を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0024] 上述したように、従来の半導体ウェーハの洗浄方法では、局所的なヘイズ異常が発生したり、ウォーターマーク、微小パーティクル等の表面欠陥が増加してしまうという問題があった。そして、本発明者らは、枚葉式スピン洗浄機を用いてウェーハの酸化膜を除去する場合、表面粗さを維持するためには高速回転にし、パーティクルやウォーターマークを抑制するためには低速回転にする必要があることを知見した。また、パーティクルやウォーターマークの増加は、ウェーハの撥水面が露出した後に高速回転で洗浄を行うことにより、薬液が弾かれやすくなることに起因して発生していることを知見した。

[0025] そして、本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、ヘイズレベルを維持するために撥水面が出る前まで300rpm以上の高速回転で酸化膜除去処理を行い、その後100rpm以下の低速回転へ移行し、完全に酸化膜を除去することで、表面粗さの悪化を抑制し、かつ、表面欠陥の発生を抑制することができることを見出し、本発明に到達した。

[0026] 即ち、本発明は、表面に酸化膜が形成された半導体ウェーハに、前記酸化膜を除去可能な洗浄液を供給し、前記半導体ウェーハを回転させながら洗浄を行うことにより、前記半導体ウェーハの表面に形成された酸化膜を除去する半導体ウェーハの洗浄方法であって、

前記酸化膜の除去を、前記洗浄液での洗浄開始から撥水面が出る前まで前記半導体ウェーハの回転速度を300rpm以上として行い、その後前記半導体ウェーハの回転速度を100rpm以下に切り替えて前記酸化膜を完全に除去することで行う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。

[0027] 以下、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法を説明する。

[0028] 洗浄対象となるのは、表面に酸化膜が形成された半導体ウェーハである。半導体ウェーハの種類としては特に限定されないが、シリコンウェーハが挙げられる。また、酸化膜としては、自然酸化膜や熱酸化膜等が挙げられるが、自然酸化膜（例えば、膜厚0.5nm～1.5nm）が好ましい。尚、自然酸化膜の形成は、オゾン水（例えば、オゾン濃度3ppm以上）、純水洗浄等で行うことができる。

[0029] このような、表面に酸化膜が形成された半導体ウェーハに、酸化膜を除去可能な洗浄液を供給し、半導体ウェーハを回転させながら洗浄を行うことにより、半導体ウェーハの表面に形成された酸化膜を除去するが、本発明は、このような酸化膜除去を、洗浄液での洗浄開始から撥水面が出る前まで半導体ウェーハの回転速度を300rpm以上として行い、その後半導体ウェーハの回転速度を100rpm以下に切り替えて酸化膜を完全に除去することの特徴とする。

[0030] このような半導体ウェーハの洗浄方法であれば、表面粗さの悪化を抑制し、かつ、表面欠陥の発生を抑制することが可能となる。

[0031] 本発明における半導体ウェーハの洗浄には、従来用いられている枚葉式スピン洗浄機を用いることができる。また、酸化膜を除去可能な洗浄液としては、フッ酸（例えば、0.5～5.0wt%）が好ましい。

[0032] 酸化膜を除去可能な洗浄液での洗浄開始から撥水面が出る前（特には、撥水面が出る直前）まで300rpm以上（好ましくは1000rpm以上）の高速回転とすることで、表面粗さを維持し、ウェーハ外周にヘイズ異常が発生することを抑制することができる。洗浄開始から撥水面が出る前までの

回転速度が300rpm未満だと、ヘイズレベルが悪化してしまう。洗浄開始から撥水面が出る前までの回転速度の上限は特に限定されないが、例えば5000rpm以下とすることができる。

[0033] 撥水面が出る前まで（特に、撥水面が出る直前まで）300rpm以上の高速回転での酸化膜除去を行った後は、半導体ウェーハの回転速度を100rpm以下（好ましくは50rpm以下）に切り替えて酸化膜を完全に除去することで、パーティクルやウォーターマーク等の表面欠陥の発生を抑制することができる。撥水面の状態で300rpm以上の高速回転を行ったり、切り替え後の回転速度が100rpmを超えると、パーティクルやウォーターマーク等の表面欠陥の発生を抑制することができない。切り替え後の回転速度の下限は特に限定されないが、洗浄効果を得るために数回転以上が好ましい。

[0034] 本発明の半導体ウェーハの洗浄方法は、具体的には、図1に示すように、オゾン水、純水洗浄を行って酸化膜を形成した後、酸化膜を除去可能な洗浄液（HF）での洗浄開始から撥水面が出る前（特に、撥水面が出る直前）まで300rpm以上の第一回転数で酸化膜除去を行い、その後100rpm以下の第二回転数へ移行し完全に酸化膜を除去することで実施することができる。図1において、「撥水面が出る」タイミングをTとしている。

[0035] 本発明において、「撥水面」の状態は、酸化膜が形成された半導体ウェーハの純水に対する接触角を用いて定義することが可能である。図2（a）～（c）に、フッ酸（0.2%、1.0%、4.0%）による酸化膜除去処理過程における、酸化膜が形成された半導体ウェーハと純水との接触角及び酸化膜除去率の変化を表すグラフを示す。図2（a）～（c）に示される接触角は、洗浄開始からしばらくは5°以下（即ち、親水面）であるが、その後急激に大きくなり撥水面となる。即ち、本発明において「撥水面が出る」タイミングは、酸化膜が形成された半導体ウェーハと純水との接触角が5°を超えたタイミングと定義することができる。尚、接触角の測定は、協和界面科学株式会社製ポータブル接触角計 PCA-11を使用することができる。

。

[0036] 従って、300rpm以上での回転速度での酸化膜除去を、酸化膜が形成された半導体ウェーハの純水に対する接触角が5°を超える前まで行い、その後半導体ウェーハの回転速度を100rpm以下に切り替えて酸化膜を完全に除去する方法とすることで、より確実に、表面粗さの悪化を抑制し、かつ、表面欠陥の発生を抑制することが可能となる。

[0037] ここで、図2(a)～(c)で示されているように、酸化膜除去率が90%以上となるときにウェーハの接触角は5°を超えており撥水面となっている。

[0038] 従って、本発明においては、300rpm以上での回転速度での酸化膜除去を、半導体ウェーハの表面に形成された酸化膜の90%が除去される前まで行い、その後半導体ウェーハの回転速度を100rpm以下に切り替えて酸化膜を完全に除去する方法とすることもできる。

[0039] 本発明においては、確実に表面粗さの悪化を抑制するため、300rpm以上での回転速度での酸化膜除去を、撥水面が出る前までできるだけ長時間行うことが好ましい。従って、半導体ウェーハの表面に形成された酸化膜の90%が除去される直前まで行うことが好ましいが、酸化膜の80%以上が除去されるまでとすることができる。

[0040] また、自然酸化膜の除去時間（酸化膜の完全剥離時間及び撥水面となる時間）とフッ酸濃度との関係を図3に示す。例えばHF濃度1.0%の時の自然酸化膜の完全剥離時間（自然酸化膜を100%除去するのに必要な時間）は28秒である。自然酸化膜は定速で除去（エッチング）されることから、酸化膜除去率が90%である（即ち、撥水面が出る）のは25.2秒時である。従ってこの場合、本発明における300rpm以上の高速回転での酸化膜除去を、フッ酸での洗浄開始から25.2秒経過前までとし、その後100rpm以下の低速回転に切り替える方法とすることができる。

[0041] 半導体ウェーハの表面に形成された酸化膜を完全に除去した後は、表面が汚染されることを防ぐため、純水又はオゾン水（例えば、3ppm以上）洗

浄を行うことが好ましく、このような純水又はオゾン水洗浄は100rpm以下（特に好ましくは50rpm以下）の回転速度で行うことが好ましい。このように、酸化膜除去後の純水又はオゾン水洗浄を低速回転で行うことで、より確実に、ウォーターマークや微小パーティクル等の発生を抑制することができる。

[0042] 純水又はオゾン水洗浄等で酸化膜を形成後の回転速度は、特に限定されず、300rpm以上の高速回転とすることもできる。その後、乾燥工程を行うことが好ましい。

実施例

[0043] 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、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0044] （実施例1～5、比較例1～12）

直径300mmの半導体ウェーハに対し、枚葉式スピン洗浄機を用い、表1中に示す条件で、オゾン水（第一回転数）→純水（第一回転数）→フッ酸（第一回転数）→フッ酸（第二回転数）→純水（第二回転数）→オゾン（第二回転数）→オゾン水（1000rpm）→乾燥（1000rpm）の順で、洗浄・乾燥を行った。尚、フッ酸の濃度は1.0%であり、実施例1～5、比較例9～12は、第一回転数でのフッ酸洗浄を、酸化膜の約89%が除去されるまで行い、その後第二回転数に切り替え、酸化膜の完全除去を行った。尚、第一回転数でのフッ酸洗浄終了時におけるウェーハの純水に対する接触角は5°であった。また、比較例1～8は、フッ酸による酸化膜除去過程における回転速度の切り替えを行わなかった。

[0045] 乾燥後の半導体ウェーハの表面欠陥数、 $\Delta H a z e$ （ヘイズ悪化量）、ヘイズ異常の有無について、結果を表1、2に示す。図4に、（A）実施例1を100とした時の欠陥数、（B）実施例1を100とした時のヘイズ悪化量のグラフを示す。図5に、乾燥後の半導体ウェーハにおける表面欠陥マップを示す。図6に比較例1、比較例7の乾燥後のヘイズマップを示す。比較例1はヘイズ異常が発生しており、比較例7にはヘイズ異常がないことが判

った。

[0046] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
第一回転数	300rpm	800rpm	1000rpm	1000rpm	1500rpm
第二回転数	100rpm	100rpm	50rpm	100rpm	50rpm
欠陥数	747	566	346	300	232
欠陥レベル	○	○	○	○	○
△Haze	1.13ppb	1.04ppb	1.07ppb	1.12ppb	0.98ppb
ヘイズレベル	○	○	○	○	○
ヘイズ異常	なし	なし	なし	なし	なし

[0047] [表2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
第一回転数	50rpm	80rpm	100rpm	150rpm	300rpm
第二回転数					
欠陥数	305	300	586	1252	1133
欠陥レベル	○	○	○	×	×
△Haze	1.89ppb	1.27ppb	1.67ppb	1.09ppb	0.98ppb
ヘイズレベル	×	×	×	○	○
ヘイズ異常	あり	あり	あり	なし	なし

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
第一回転数	500rpm	1000rpm	1500rpm	200rpm	150rpm
第二回転数				100rpm	100rpm
欠陥数	1084	1373	1557	692	756
欠陥レベル	×	×	×	○	○
△Haze	0.85ppb	1.07ppb	0.96ppb	3.10ppb	2.92ppb
ヘイズレベル	○	○	○	×	×
ヘイズ異常	なし	なし	なし	なし	なし

	比較例 11	比較例 12
第一回転数	1000rpm	1000rpm
第二回転数	150rpm	300rpm
欠陥数	2382	1269
欠陥レベル	×	×
△Haze	1.22ppb	1.14ppb
ヘイズレベル	○	○
ヘイズ異常	なし	なし

[0048] (実施例 6)

第一回転数を 1300rpm、第二回転速度を 50rpm とした他は上記実施例 1～5 と同様の方法で、洗浄・乾燥を行った（実施例 6）。図 6 に、

実施例6のヘイズマップを示す。実施例6にはヘイズ異常がないことが判った。

[0049] 100rpm以下での定速でのスピン洗浄のみでは、ヘイズ悪化量が多く、また、ウェーハ外周にヘイズ異常が発生してしまった（比較例1～3）。また、150rpm以上での定速でのスピン洗浄のみでは、ウォーターマークが発生し、表面欠陥レベルが悪化してしまった（比較例4～8）。また、フッ酸による酸化膜除去中に回転速度の切り替えを行った場合でも、第一回転数が300rpm未満である場合、ヘイズ悪化量が多くなり（比較例9、10）、第二回転数が100rpmより速い場合、表面欠陥数が多くなった（比較例11、12）。尚、比較例9、10のヘイズ異常は、ウェーハ外周に発生しており、見かけ上異常なしとされてしまうことが判った。

[0050] 一方で、実施例1～6の様に、フッ酸による酸化膜除去処理中に300rpm以上の高速回転処理から、100rpm以下の低速回転へ移行することによって、ヘイズ悪化量を抑制でき、ヘイズ異常の発生やウォーターマーク等の表面欠陥の発生を抑制することができた。

[0051] 上記結果及び表3に記載の条件（第一回転数、第二回転数）で洗浄・乾燥を行った場合の結果を表3にまとめた。表3においては、欠陥数が良好で、ヘイズ悪化量が良好かつヘイズ異常の見られないものを○とし、それ以外を×とした。

[表3]

		第1回転数								
		50	80	100	150	200	300	800	1000	1500
第2回転数	50	×	×	×	×	×	○	○	○	○
	80	×	×	×	×	×	○	○	○	○
	100	×	×	×	×	×	○	○	○	○
	150	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	200	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	300	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	800	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	1000	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	1500	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0052] （比較例13）

直径300mmの半導体ウェーハに対し、枚葉式スピン洗浄機を用い、オゾン水(300rpm)→純水(300rpm)→フッ酸(300rpm)→フッ酸(100rpm)→純水(100rpm)→オゾン(100rpm)→オゾン水(100rpm)→乾燥(100rpm)の順で、洗浄・乾燥を行った。尚、フッ酸の濃度は1.0%であり、300rpmでのフッ酸洗浄を、酸化膜の約90%が除去されるまで行い、その後100rpmに切り替え、酸化膜の完全除去を行った。尚、第一回転数でのフッ酸洗浄終了時におけるウェーハの純水に対する接触角は57°であり、撥水面となっていた。

[0053] その結果、比較例13では、表面欠陥数が1121個であり、実施例1を100とした時の相対値で150、 $\Delta Haze$ が1.07ppbであり、実施例1を100とした時の相対値で95となった。撥水面が出た後に300rpm以上の高速回転で酸化膜除去処理を行うと、ウォーターマークやパーティクル等の表面欠陥が増加することが判った。

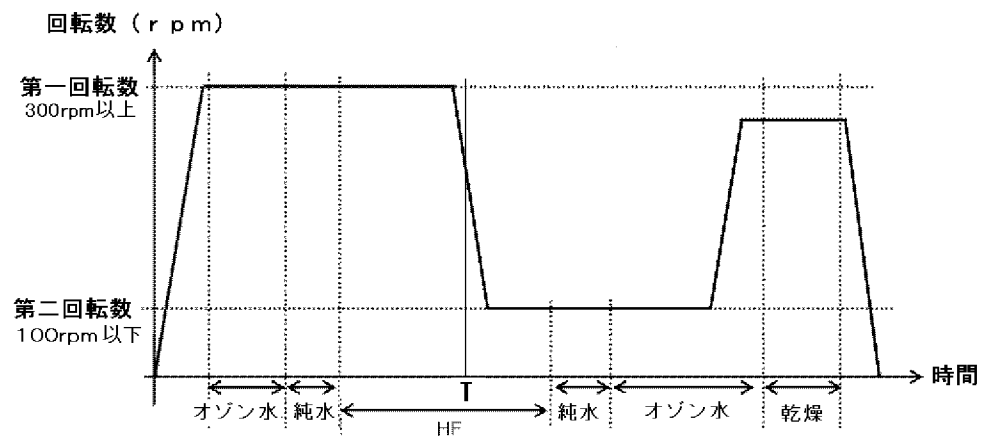
[0054] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

- [請求項1] 表面に酸化膜が形成された半導体ウェーハに、前記酸化膜を除去可能な洗浄液を供給し、前記半導体ウェーハを回転させながら洗浄を行うことにより、前記半導体ウェーハの表面に形成された酸化膜を除去する半導体ウェーハの洗浄方法であって、
- 前記酸化膜の除去を、前記洗浄液での洗浄開始から撥水面が出る前まで前記半導体ウェーハの回転速度を300rpm以上として行い、その後前記半導体ウェーハの回転速度を100rpm以下に切り替えて前記酸化膜を完全に除去することで行うことを特徴とする半導体ウェーハの洗浄方法。
- [請求項2] 前記半導体ウェーハをシリコンウェーハとし、前記酸化膜を除去可能な洗浄液をフッ酸と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300rpm以上での回転速度での酸化膜除去を、前記半導体ウェーハの表面に形成された酸化膜の90%が除去される前まで行い、その後前記半導体ウェーハの回転速度を100rpm以下に切り替えて前記酸化膜を完全に除去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。
- [請求項4] 前記300rpm以上での回転速度での酸化膜除去を、前記酸化膜が形成された半導体ウェーハの純水に対する接触角が5°を超える前まで行い、その後前記半導体ウェーハの回転速度を100rpm以下に切り替えて前記酸化膜を完全に除去することを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の半導体ウェーハの洗浄方法。
- [請求項5] 前記半導体ウェーハの表面に形成された酸化膜を完全に除去した後に、純水又はオゾン水洗浄を100rpm以下の回転速度で行うことを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の半導体ウェーハの洗浄方法。
- [請求項6] 前記酸化膜を自然酸化膜とすることを特徴とする請求項1から請求

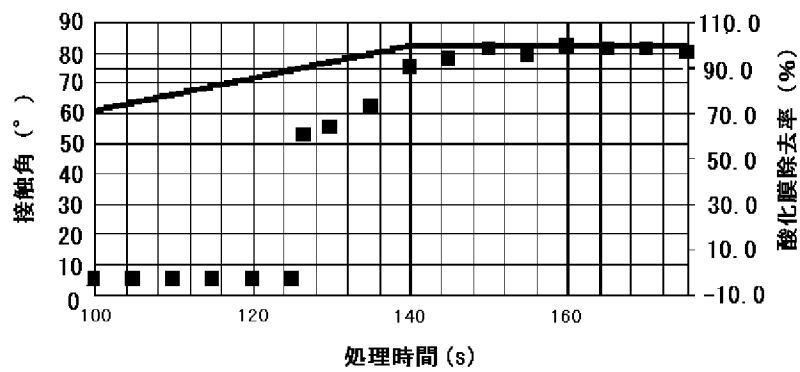
項5のいずれか一項に記載の半導体ウェーハの洗浄方法。

[図1]



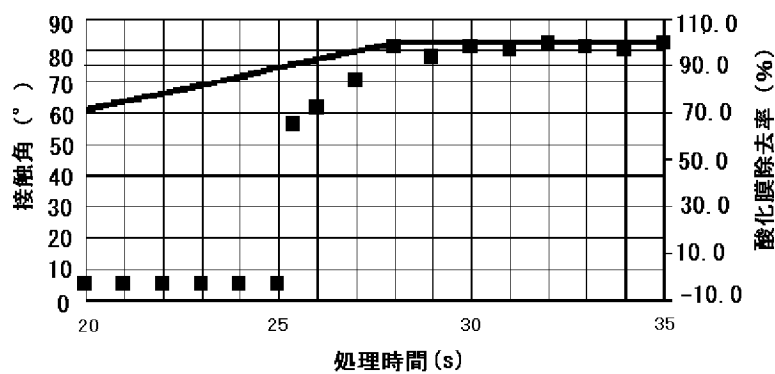
[図2]

(a) HF濃度0.2%

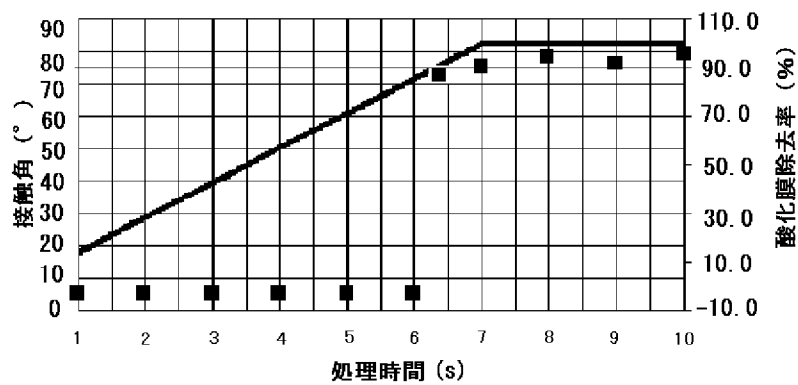


■ 接触角
— 酸化膜除去率 (%)

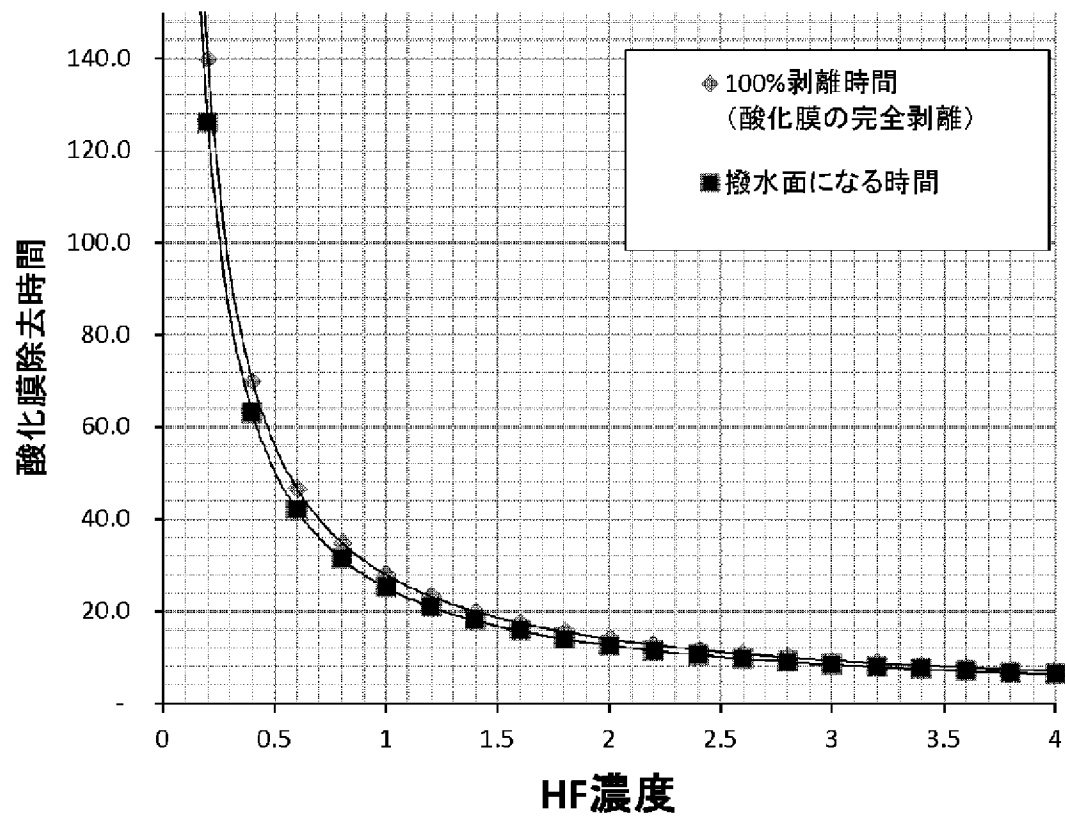
(b) HF濃度1.0%



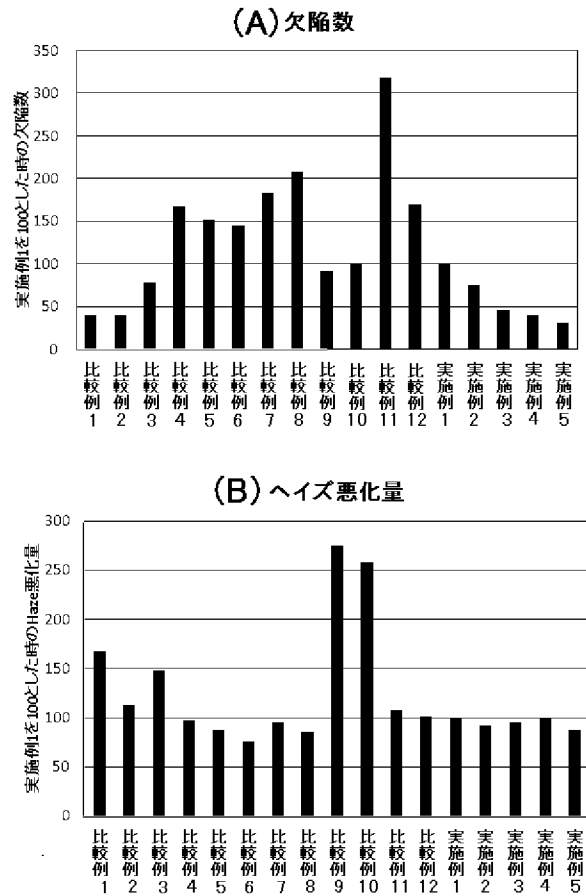
(c) HF濃度4.0%



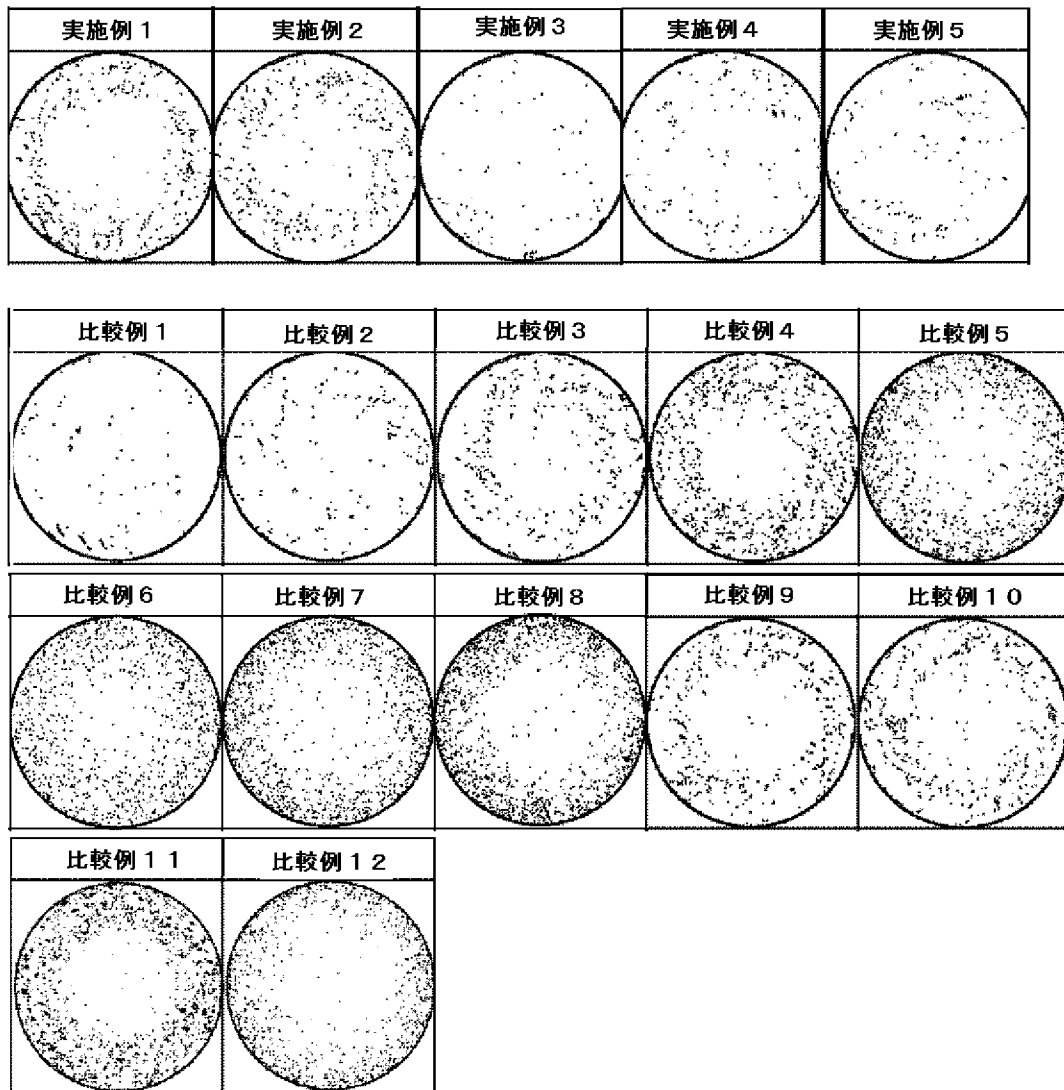
[図3]



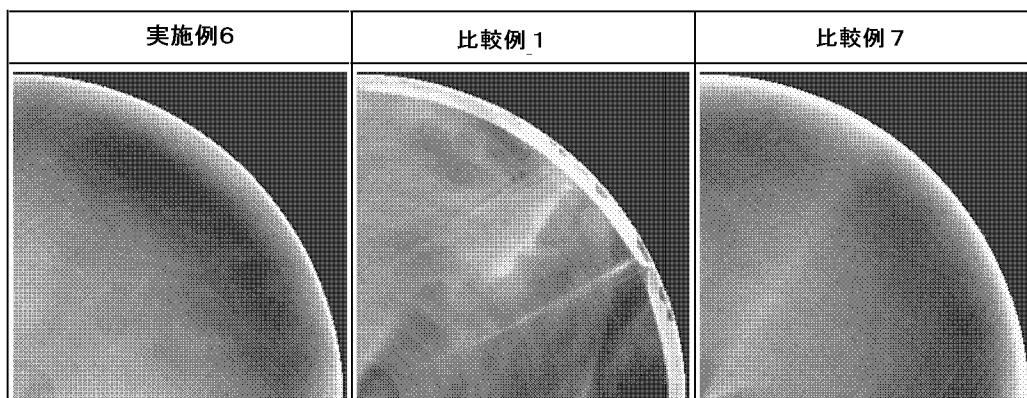
[図4]



[図5]

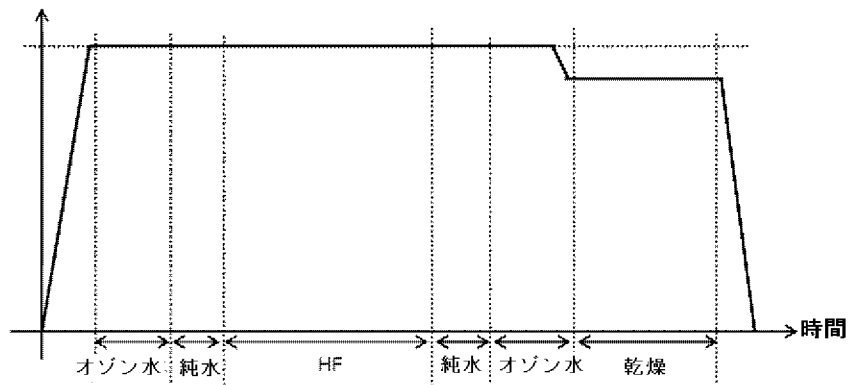


[図6]



[図7]

回転数 (rpm)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/045831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 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)

Int. Cl. H01L21/02, H01L21/304-308

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
X Y	JP 2015-76558 A (SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) 20 April 2015, paragraphs [0022]-[0041], [0072]-[0073], fig. 1-4 & US 2016/0247698 A1, paragraphs [0047]-[0080], [0126]-[0128] & WO 2015/053329 A1 & TW 201523720 A & KR 10-2016-0067216 A	1-5 5-6
X Y	JP 2009-147038 A (DAINIPPON SCREEN MFG. CO., LTD.) 02 July 2009, paragraphs [0002], [0013]-[0043], fig. 1-4 (Family: none)	1-4, 6 5-6



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

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/JP2017/045831

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 2015-220284 A (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) 07 December 2015 & WO 2015/174004 A1 & TW 201545229 A	1-6

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. H01L21/02, H01L21/304-308

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X Y	JP 2015-76558 A（株式会社SCREENホールディングス） 2015.04.20, 段落[0022]－[0041], [0072]－[0073]及び図1－4 & US 2016/0247698 A1, 段落[0047]－[0080], [0126]－[0128] & WO 2015/053329 A1 & TW 201523720 A & KR 10-2016-0067216 A	1－5 5－6
X Y	JP 2009-147038 A（大日本スクリーン製造株式会社）2009.07.02, 段落[0002], [0013]－[0043]及び図1－4（ファミリーなし）	1－4, 6 5－6

☒ 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

21.02.2018

国際調査報告の発送日

06.03.2018

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）

安田 雅彦

50

9447

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 2015-220284 A (信越半導体株式会社) 2015.12.07 & WO 2015/174004 A1 & TW 201545229 A	1 - 6