



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년03월13일  
(11) 등록번호 10-2509323  
(24) 등록일자 2023년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/67 (2006.01)  
H01L 21/687 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 21/02052 (2013.01)  
H01L 21/02057 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-7019648  
(22) 출원일자(국제) 2017년12월20일  
심사청구일자 2020년10월22일  
(85) 번역문제출일자 2019년07월05일  
(65) 공개번호 10-2019-0105581  
(43) 공개일자 2019년09월17일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/045831  
(87) 국제공개번호 WO 2018/135226  
국제공개일자 2018년07월26일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2017-009295 2017년01월23일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2015076558 A\*  
US20080016714 A1  
JP2015220284 A  
US20150083167 A1  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
신에쓰 한도타이 가부시키키가이샤  
일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 2-1  
(72) 발명자  
이가라시, 켄사쿠  
일본, 후쿠시마 9618061, 니시시라카와-군, 니시  
고-무라, 오야자 오다쿠라, 아자 오히라, 150, 신  
에쓰 한도타이 가부시키키가이샤, 시라카와 연구개  
발 센터내  
아베, 타츠오  
일본, 후쿠시마 9618061, 니시시라카와-군, 니시  
고-무라, 오야자 오다쿠라, 아자 오히라, 150, 신  
에쓰 한도타이 가부시키키가이샤, 시라카와 연구개  
발 센터내  
(74) 대리인  
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 7 항

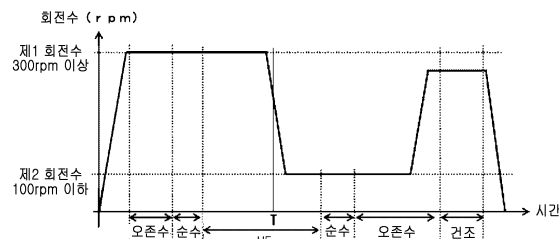
심사관 : 이창용

(54) 발명의 명칭 반도체 웨이퍼의 세정방법

(57) 요약

본 발명은, 표면에 산화막이 형성된 반도체 웨이퍼에, 상기 산화막을 제거가능한 세정액을 공급하고, 상기 반도체 웨이퍼를 회전시키면서 세정을 행함으로써, 상기 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막을 제거하는 반도체 웨이퍼의 세정방법으로서, 상기 산화막의 제거를, 상기 세정액으로의 세정개시로부터 발수면이 나오기 전까지 상기 반도체 웨이퍼의 회전속도를 300rpm 이상으로 하여 행하고, 그 후 상기 반도체 웨이퍼의 회전속도를 100rpm 이하로 전환하여 상기 산화막을 완전히 제거함으로써 행하는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 세정방법이다. 이에 따라, 표면거칠기의 개선 및 표면결함의 억제를 양립하는 것이 가능한 반도체 웨이퍼의 세정방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01L 21/6704* (2013.01)

*H01L 21/68764* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

표면에 산화막이 형성된 반도체 웨이퍼에, 상기 산화막을 제거가능한 세정액을 공급하고, 상기 반도체 웨이퍼를 회전시키면서 세정을 행함으로써, 상기 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막을 제거하는 반도체 웨이퍼의 세정방법으로서,

상기 산화막의 제거를, 상기 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막의 80% 이상이 제거될 때까지 및 상기 산화막이 형성된 반도체 웨이퍼의 순수에 대한 접촉각이  $5^{\circ}$  를 초과하기 전까지 상기 반도체 웨이퍼의 회전속도를 300rpm 이상으로 하여 행하고, 그 후 상기 반도체 웨이퍼의 회전속도를 100rpm 이하로 전환하여 상기 산화막을 완전히 제거함으로써 행하는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 세정방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반도체 웨이퍼를 실리콘 웨이퍼로 하고, 상기 산화막을 제거가능한 세정액을 불산으로 하는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 세정방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 300rpm 이상에서의 회전속도로의 산화막제거를, 상기 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막의 90%가 제거되기 전까지 행하고, 그 후 상기 반도체 웨이퍼의 회전속도를 100rpm 이하로 전환하여 상기 산화막을 완전히 제거하는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 세정방법.

#### 청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 300rpm 이상에서의 회전속도로의 산화막제거를, 상기 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막의 90%가 제거되기 전까지 행하고, 그 후 상기 반도체 웨이퍼의 회전속도를 100rpm 이하로 전환하여 상기 산화막을 완전히 제거하는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 세정방법.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막을 완전히 제거한 후에, 순수 또는 오존수세정을 100rpm 이하의 회전속도로 행하는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 세정방법.

## 청구항 10

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 산화막을 자연산화막으로 하는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 세정방법.

## 청구항 11

제 9 항에 있어서,  
상기 산화막을 자연산화막으로 하는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 세정방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체 웨이퍼의 세정방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 매엽식 스펀세정기를 이용한 반도체 웨이퍼(예를 들어 실리콘 웨이퍼)의 발수면처리는, 표면에 산화막이 형성된 상태의 반도체 웨이퍼로부터, 불산(HF) 등의 세정액에 의해 산화막을 제거하는 것이 일반적이다(특허문헌 1).

[0003] 도 7에, 종래의 반도체 웨이퍼의 세정공정(오존수→순수→불산처리→순수→오존수에 의한 세정) 및 건조공정에 있어서의 반도체 웨이퍼의 회전속도를 나타내는 그래프를 나타낸다. 도 7에 나타낸 바와 같이, 종래, 불산처리시의 회전수는 기본적으로 정속이며, 회전수를 변화시키는 일은 없다.

[0004] 또한, 불산처리종료 후에 불산을 치환하기 위해 순수를 사용하거나, 재차 산화막을 형성시키기 위해 오존수를 사용하거나 하는 것이 일반적이나, 이러한 순수, 또는 오존수처리를 행하는 경우도, 기본적으로는 정속이며, 불산처리시의 회전수와 다르다.

[0005] 종래, 상기와 같은 매엽식 스펀세정기를 이용하는 경우, 약액을 제대로 웨이퍼 외주부에 퍼지도록 하기 위해, 예를 들어, 300rpm 이상의 정속으로 행하고 있다. 그러나, 이러한 고속으로의 불산처리종료 후에 순수 또는 오존수처리·건조 등을 행하면, 흐름모양과 같은 워터마크나 미소파티클이 증가하여, 웨이퍼품질이 대폭 악화된다는 문제점이 있었다.

[0006] 또한, 웨이퍼의 표면거칠기를 유지하는 것도 중요한데, 예를 들어, 회전속도 100rpm 이하의 정속으로 HF처리에 의한 산화막제거를 행한 경우, 웨이퍼외주에 액웅덩이가 발생하고, 국소적으로 헤이즈가 발생한다는 문제가 있었다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본특허공개 특개2009-272411호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 상기 서술한 바와 같이, 종래의 반도체 웨이퍼의 세정방법에서는, 표면거칠기가 악화되거나, 워터마크, 미소파티클 등의 표면결함이 증가한다는 현상이 발생하고 있었다.

[0009] 본 발명은, 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로서, 표면거칠기의 악화를 억제하고, 또한, 표면결함의 발생을 억제할 수 있는 반도체 웨이퍼의 세정방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 표면에 산화막이 형성된 반도체 웨이퍼에, 상기 산화막을 제거가능한

세정액을 공급하고, 상기 반도체 웨이퍼를 회전시키면서 세정을 행함으로써, 상기 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막을 제거하는 반도체 웨이퍼의 세정방법으로서, 상기 산화막의 제거를, 상기 세정액으로의 세정개시로 부터 발수면이 나오기 전까지 상기 반도체 웨이퍼의 회전속도를 300rpm 이상으로 하여 행하고, 그 후 상기 반도체 웨이퍼의 회전속도를 100rpm 이하로 전환하여 상기 산화막을 완전히 제거함으로써 행하는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 세정방법을 제공한다.

- [0011] 이러한 반도체 웨이퍼의 세정방법이면, 표면거칠기의 악화를 억제하고, 또한, 표면결함의 발생을 억제하는 것이 가능해진다.
- [0012] 또한 이 경우, 상기 반도체 웨이퍼를 실리콘 웨이퍼로 하고, 상기 산화막을 제거가능한 세정액을 불산으로 하는 것이 바람직하다.
- [0013] 본 발명의 반도체 웨이퍼의 세정방법은, 이러한 경우에 특히 유효하다.
- [0014] 또한, 상기 300rpm 이상에서의 회전속도로의 산화막제거를, 상기 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막의 90%가 제거되기 전까지 행하고, 그 후 상기 반도체 웨이퍼의 회전속도를 100rpm 이하로 전환하여 상기 산화막을 완전히 제거하는 것이 바람직하다.
- [0015] 이와 같이 산화막제거를 행함으로써, 보다 확실히, 표면거칠기의 악화를 억제하고, 또한, 표면결함의 발생을 억제하는 것이 가능해진다.
- [0016] 또한, 상기 300rpm 이상에서의 회전속도로의 산화막제거를, 상기 산화막이 형성된 반도체 웨이퍼의 순수에 대한 접촉각이 5°를 초과하기 전까지 행하고, 그 후 상기 반도체 웨이퍼의 회전속도를 100rpm 이하로 전환하여 상기 산화막을 완전히 제거하는 것이 바람직하다.
- [0017] 이와 같이 산화막제거를 행함으로써, 보다 확실히, 표면거칠기의 악화를 억제하고, 또한, 표면결함의 발생을 억제하는 것이 가능해진다.
- [0018] 또한, 상기 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막을 완전히 제거한 후에, 순수 또는 오존수세정을 100rpm 이하의 회전속도로 행하는 것이 바람직하다.
- [0019] 이와 같이, 산화막제거 후의 순수 또는 오존수세정을 저속회전으로 행함으로써, 보다 확실히, 워터마크나 미소 파티클 등의 표면결함의 발생을 억제할 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 산화막을 자연산화막으로 할 수 있다.
- [0021] 이와 같이, 본 발명의 반도체 웨이퍼의 세정방법은, 산화막이 자연산화막인 경우에 특히 효과적으로 이용할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0022] 본 발명의 반도체 웨이퍼의 세정방법이면, 표면거칠기의 악화를 억제하고, 또한, 표면결함의 발생을 억제할 수 있어, 고품질의 반도체 웨이퍼를 얻는 것이 가능해진다.

### 도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명의 반도체 웨이퍼의 세정방법에 있어서의 반도체 웨이퍼의 회전속도의 일례를 나타내는 그래프이다
- 도 2는 불산(0.2%, 1.0%, 4.0%)에 의한 산화막제거 처리과정에 있어서의 접촉각과 산화막제거율의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 자연산화막의 제거시간과 불산농도와의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 실시예 및 비교예에 있어서의, (A)표면결함수의 측정결과, (B)헤이즈악화량의 측정결과이다.
- 도 5는 실시예 및 비교예에 있어서의, 건조 후의 표면결함맵이다.
- 도 6은 실시예 6, 비교예 1, 비교예 7에 있어서의, 건조 후의 헤이즈맵이다.
- 도 7은 종래의 반도체 웨이퍼의 세정방법에 있어서의 반도체 웨이퍼의 회전속도를 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 상기 서술한 바와 같이, 종래의 반도체 웨이퍼의 세정방법에서는, 국소적인 헤이즈이상이 발생하거나, 워터마크, 미소파티클 등의 표면결함이 증가한다는 문제가 있었다. 그리고, 본 발명자들은, 매엽식 스핀세정기를 이용하여 웨이퍼의 산화막을 제거하는 경우, 표면거칠기를 유지하기 위해서는 고속회전으로 하고, 파티클이나 워터마크를 억제하기 위해서는 저속회전으로 할 필요가 있는 것을 지견하였다. 또한, 파티클이나 워터마크의 증가는, 웨이퍼의 발수면이 노출된 후에 고속회전으로 세정을 행함으로써, 약액이 튀기 쉬워지는 것에 기인하여 발생하고 있는 것을 지견하였다.
- [0025] 그리고, 본 발명자들은 상기의 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 헤이즈레벨을 유지하기 위해 발수면이 나오기 전까지 300rpm 이상의 고속회전으로 산화막제거처리를 행하고, 그 후 100rpm 이하의 저속회전으로 이행하고, 완전히 산화막을 제거함으로써, 표면거칠기의 악화를 억제하고, 또한, 표면결함의 발생을 억제할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명에 도달하였다.
- [0026] 즉, 본 발명은, 표면에 산화막이 형성된 반도체 웨이퍼에, 상기 산화막을 제거가능한 세정액을 공급하고, 상기 반도체 웨이퍼를 회전시키면서 세정을 행함으로써, 상기 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막을 제거하는 반도체 웨이퍼의 세정방법으로서,
- [0027] 상기 산화막의 제거를, 상기 세정액으로의 세정개시로부터 발수면이 나오기 전까지 상기 반도체 웨이퍼의 회전속도를 300rpm 이상으로 하여 행하고, 그 후 상기 반도체 웨이퍼의 회전속도를 100rpm 이하로 전환하여 상기 산화막을 완전히 제거함으로써 행하는 것을 특징으로 하는 반도체 웨이퍼의 세정방법을 제공한다.
- [0028] 이하, 본 발명의 반도체 웨이퍼의 세정방법을 설명한다.
- [0029] 세정대상이 되는 것은, 표면에 산화막이 형성된 반도체 웨이퍼이다. 반도체 웨이퍼의 종류로는 특별히 한정되지 않으나, 실리콘 웨이퍼를 들 수 있다. 또한, 산화막으로는, 자연산화막이나 열산화막 등을 들 수 있는데, 자연산화막(예를 들어, 막두께 0.5nm~1.5nm)이 바람직하다. 또한, 자연산화막의 형성은, 오존수(예를 들어, 오존농도 3ppm 이상), 순수세정 등으로 행할 수 있다.
- [0030] 이러한, 표면에 산화막이 형성된 반도체 웨이퍼에, 산화막을 제거가능한 세정액을 공급하고, 반도체 웨이퍼를 회전시키면서 세정을 행함으로써, 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막을 제거하는데, 본 발명은, 이러한 산화막제거를, 세정액으로의 세정개시로부터 발수면이 나오기 전까지 반도체 웨이퍼의 회전속도를 300rpm 이상으로 하여 행하고, 그 후 반도체 웨이퍼의 회전속도를 100rpm 이하로 전환하여 산화막을 완전히 제거하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 이러한 반도체 웨이퍼의 세정방법이면, 표면거칠기의 악화를 억제하고, 또한, 표면결함의 발생을 억제하는 것이 가능해진다.
- [0032] 본 발명에 있어서의 반도체 웨이퍼의 세정에는, 종래 이용되고 있는 매엽식 스핀세정기를 이용할 수 있다. 또한, 산화막을 제거가능한 세정액으로는, 불산(예를 들어, 0.5~5.0wt%)이 바람직하다.
- [0033] 산화막을 제거가능한 세정액으로의 세정개시로부터 발수면이 나오기 전(특히, 발수면이 나오기 직전)까지 300rpm 이상(바람직하게는 1000rpm 이상)의 고속회전으로 함으로써, 표면거칠기를 유지하고, 웨이퍼외주에 헤이즈이상이 발생하는 것을 억제할 수 있다. 세정개시로부터 발수면이 나오기 전까지의 회전속도가 300rpm 미만이면, 헤이즈레벨이 악화된다. 세정개시로부터 발수면이 나오기 전까지의 회전속도의 상한은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 5000rpm 이하로 할 수 있다.
- [0034] 발수면이 나오기 전까지(특히, 발수면이 나오기 직전까지) 300rpm 이상의 고속회전으로의 산화막제거를 행한 후에는, 반도체 웨이퍼의 회전속도를 100rpm 이하(바람직하게는 50rpm 이하)로 전환하여 산화막을 완전히 제거함으로써, 파티클이나 워터마크 등의 표면결함의 발생을 억제할 수 있다. 발수면의 상태로 300rpm 이상의 고속회전을 행하거나, 전환 후의 회전속도가 100rpm을 초과하면, 파티클이나 워터마크 등의 표면결함의 발생을 억제할 수 없다. 전환 후의 회전속도의 하한은 특별히 한정되지 않으나, 세정효과를 얻기 위해 수회전 이상이 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 반도체 웨이퍼의 세정방법은, 구체적으로는, 도 1에 나타난 바와 같이, 오존수, 순수세정을 행하여 산화막을 형성한 후, 산화막을 제거가능한 세정액(HF)으로의 세정개시로부터 발수면이 나오기 전(특히, 발수면이 나오기 직전)까지 300rpm 이상의 제1 회전수로 산화막제거를 행하고, 그 후 100rpm 이하의 제2 회전수로 이

행하여 완전히 산화막을 제거함으로써 실시할 수 있다. 도 1에 있어서, 「발수면이 나오는」 타이밍을 T로 하고 있다.

[0036] 본 발명에 있어서, 「발수면」의 상태는, 산화막이 형성된 반도체 웨이퍼의 순수에 대한 접촉각을 이용하여 정의하는 것이 가능하다. 도 2(a)~(c)에, 불산(0.2%, 1.0%, 4.0%)에 의한 산화막제거 처리과정에 있어서의, 산화막이 형성된 반도체 웨이퍼와 순수와 접촉각 및 산화막제거율의 변화를 나타내는 그래프를 나타낸다. 도 2(a)~(c)에 나타나는 접촉각은, 세정개시로부터 한동안은 5° 이하(즉, 친수면)이나, 그 후 급격히 커져 발수면이 된다. 즉, 본 발명에 있어서 「발수면이 나오는」 타이밍은, 산화막이 형성된 반도체 웨이퍼와 순수와 접촉각이 5° 를 초과하는 타이밍이라고 정의할 수 있다. 한편, 접촉각의 측정은, 교와계면과학주식회사제 포터블 접촉각계 PCA-11을 사용할 수 있다.

[0037] 따라서, 300rpm 이상에서의 회전속도로의 산화막제거를, 산화막이 형성된 반도체 웨이퍼의 순수에 대한 접촉각이 5° 를 초과하기 전까지 행하고, 그 후 반도체 웨이퍼의 회전속도를 100rpm 이하로 전환하여 산화막을 완전히 제거하는 방법으로 함으로써, 보다 확실히, 표면거칠기의 악화를 억제하고, 또한, 표면결함의 발생을 억제하는 것이 가능해진다.

[0038] 여기서, 도 2(a)~(c)에서 나타낸 바와 같이, 산화막제거율이 90% 이상이 될 때에 웨이퍼의 접촉각은 5° 를 초과하여 발수면으로 되어 있다.

[0039] 따라서, 본 발명에 있어서는, 300rpm 이상에서의 회전속도로의 산화막제거를, 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막의 90%가 제거되기 전까지 행하고, 그 후 반도체 웨이퍼의 회전속도를 100rpm 이하로 전환하여 산화막을 완전히 제거하는 방법으로 할 수도 있다.

[0040] 본 발명에 있어서는, 확실히 표면거칠기의 악화를 억제하기 위해, 300rpm 이상에서의 회전속도로의 산화막제거를, 발수면이 나오기 전까지 가능한 한 장시간 행하는 것이 바람직하다. 따라서, 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막의 90%가 제거되기 직전까지 행하는 것이 바람직하나, 산화막의 80% 이상이 제거될 때까지로 할 수 있다.

[0041] 또한, 자연산화막의 제거시간(산화막의 완전박리시간 및 발수면이 되는 시간)과 불산농도와의 관계를 도 3에 나타낸다. 예를 들어 HF농도 1.0%일 때의 자연산화막의 완전박리시간(자연산화막을 100% 제거하기에 필요한 시간)은 28초이다. 자연산화막은 정속으로 제거(에칭)되는 점에서, 산화막제거율이 90%인(즉, 발수면이 나오는) 것은 25.2초시이다. 따라서 이 경우, 본 발명에 있어서의 300rpm 이상의 고속회전으로의 산화막제거를, 불산으로의 세정개시로부터 25.2초 경과 전까지로 하고, 그 후 100rpm 이하의 저속회전으로 전환하는 방법으로 할 수 있다.

[0042] 반도체 웨이퍼의 표면에 형성된 산화막을 완전히 제거한 후에는, 표면이 오염되는 것을 방지하기 위해, 순수 또는 오존수(예를 들어, 3ppm 이상)세정을 행하는 것이 바람직하고, 이러한 순수 또는 오존수세정은 100rpm 이하(특히 바람직하게는 50rpm 이하)의 회전속도로 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 산화막제거 후의 순수 또는 오존수세정을 저속회전으로 행함으로써, 보다 확실히, 워터마크나 미소파티클 등의 발생을 억제할 수 있다.

[0043] 순수 또는 오존수세정 등으로 산화막을 형성 후의 회전속도는, 특별히 한정되지 않고, 300rpm 이상의 고속회전으로 할 수도 있다. 그 후, 건조공정을 행하는 것이 바람직하다.

[0044] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0045] (실시예 1~5, 비교예 1~12)

[0046] 직경 300mm의 반도체 웨이퍼에 대하여, 매엽식 스프린세정기를 이용하여, 표 1 중에 나타내는 조건으로, 오존수(제1 회전수)→순수(제1 회전수)→불산(제1 회전수)→불산(제2 회전수)→순수(제2 회전수)→오존(제2 회전수)→오존수(1000rpm)→건조(1000rpm)의 순으로, 세정·건조를 행하였다. 한편, 불산의 농도는 1.0%이며, 실시예 1~5, 비교예 9~12는, 제1 회전수로의 불산세정을, 산화막의 약 89%가 제거될 때까지 행하고, 그 후 제2 회전수로 전환하고, 산화막의 완전제거를 행하였다. 한편, 제1 회전수로의 불산세정종료시에 있어서의 웨이퍼의 순수에 대한 접촉각은 5° 였다. 또한, 비교예 1~8은, 불산에 의한 산화막제거과정에 있어서의 회전속도의 전환을 행하지 않았다.

[0047] 건조 후의 반도체 웨이퍼의 표면결함수,  $\Delta H_{\text{Haze}}$ (헤이즈악화량), 헤이즈이상의 유무에 대하여, 결과를 표 1, 2에 나타낸다. 도 4에, (A)실시예 1을 100으로 했을 때의 결함수, (B)실시예 1을 100으로 했을 때의 헤이즈악화량

의 그래프를 나타낸다. 도 5에, 건조 후의 반도체 웨이퍼에 있어서의 표면결함맵을 나타낸다. 도 6에 비교예 1, 비교예 7의 건조 후의 헤이즈맵을 나타낸다. 비교예 1은 헤이즈이상이 발생하고 있으며, 비교예 7에는 헤이즈이상이 없는 것을 알 수 있었다.

표 1

|        | 실시에 1   | 실시에 2   | 실시에 3   | 실시에 4   | 실시에 5   |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 제1 회전수 | 300rpm  | 800rpm  | 1000rpm | 1000rpm | 1500rpm |
| 제2 회전수 | 100rpm  | 100rpm  | 50rpm   | 100rpm  | 50rpm   |
| 결함수    | 747     | 566     | 346     | 300     | 232     |
| 결함레벨   | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       |
| △Haze  | 1.13ppb | 1.04ppb | 1.07ppb | 1.12ppb | 0.98ppb |
| 헤이즈레벨  | ○       | ○       | ○       | ○       | ○       |
| 헤이즈이상  | 없음      | 없음      | 없음      | 없음      | 없음      |

[0048]

표 2

|        | 비교예 1   | 비교예 2   | 비교예 3   | 비교예 4   | 비교예 5   |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 제1 회전수 | 50rpm   | 80rpm   | 100rpm  | 150rpm  | 300rpm  |
| 제2 회전수 |         |         |         |         |         |
| 결함수    | 305     | 300     | 586     | 1252    | 1133    |
| 결함레벨   | ○       | ○       | ○       | ×       | ×       |
| △Haze  | 1.89ppb | 1.27ppb | 1.67ppb | 1.09ppb | 0.98ppb |
| 헤이즈레벨  | ×       | ×       | ×       | ○       | ○       |
| 헤이즈이상  | 있음      | 있음      | 있음      | 없음      | 없음      |

|        | 비교예 6   | 비교예 7   | 비교예 8   | 비교예 9   | 비교예 10  |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 제1 회전수 | 500rpm  | 1000rpm | 1500rpm | 200rpm  | 150rpm  |
| 제2 회전수 |         |         |         | 100rpm  | 100rpm  |
| 결함수    | 1084    | 1373    | 1557    | 692     | 756     |
| 결함레벨   | ×       | ×       | ×       | ○       | ○       |
| △Haze  | 0.85ppb | 1.07ppb | 0.96ppb | 3.10ppb | 2.92ppb |
| 헤이즈레벨  | ○       | ○       | ○       | ×       | ×       |
| 헤이즈이상  | 없음      | 없음      | 없음      | 없음      | 없음      |

|        | 비교예 11  | 비교예 12  |
|--------|---------|---------|
| 제1 회전수 | 1000rpm | 1000rpm |
| 제2 회전수 | 150rpm  | 300rpm  |
| 결함수    | 2382    | 1269    |
| 결함레벨   | ×       | ×       |
| △Haze  | 1.22ppb | 1.14ppb |
| 헤이즈레벨  | ○       | ○       |
| 헤이즈이상  | 없음      | 없음      |

[0049]

(실시에 6)

[0050]

[0051]

제1 회전수를 1300rpm, 제2 회전속도를 50rpm으로 한 것 이외는 상기 실시예 1~5와 동일한 방법으로, 세정·건조를 행하였다(실시에 6). 도 6에, 실시예 6의 헤이즈맵을 나타낸다. 실시예 6에는 헤이즈이상이 없는 것을 알 수 있었다.

[0052]

100rpm 이하에서의 정속으로의 스핀세정만으로는, 헤이즈악화량이 많고, 또한, 웨이퍼외주에 헤이즈이상이 발생하고 있었다(비교예 1~3). 또한, 150rpm 이상에서의 정속으로의 스핀세정만으로는, 워터마크가 발생하고, 표면결함레벨이 악화되었다(비교예 4~8). 또한, 불산에 의한 산화막제거 중에 회전속도의 전환을 행한 경우에도,

제1 회전수가 300rpm 미만인 경우, 헤이즈악화량이 많아지고(비교예 9, 10), 제2 회전수가 100rpm보다 빠른 경우, 표면결함수가 많아졌다(비교예 11, 12). 한편, 비교예 9, 10의 헤이즈이상은, 웨이퍼외주에 발생하고 있으며, 외관상 이상 없음으로 되는 것을 알 수 있었다.

[0053] 한편, 실시예 1~6과 같이, 불산에 의한 산화막제거처리 중에 300rpm 이상의 고속회전처리로부터, 100rpm 이하의 저속회전으로 이행함으로써, 헤이즈악화량을 억제할 수 있고, 헤이즈이상의 발생이나 워터마크 등의 표면결함의 발생을 억제할 수 있었다.

[0054] 상기 결과 및 표 3에 기재된 조건(제1 회전수, 제2 회전수)으로 세정·건조를 행한 경우의 결과를 표 3에 정리하였다. 표 3에 있어서는, 결함수가 양호하고, 헤이즈악화량이 양호하고 또한 헤이즈이상이 보이지 않는 것을 ○로 하고, 그 이외를 ×로 하였다.

표 3

|        |      | 제1 회전수 |    |     |     |     |     |     |      |      |
|--------|------|--------|----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
|        |      | 50     | 80 | 100 | 150 | 200 | 300 | 800 | 1000 | 1500 |
| 제2 회전수 | 50   | ×      | ×  | ×   | ×   | ×   | ○   | ○   | ○    | ○    |
|        | 80   | ×      | ×  | ×   | ×   | ×   | ○   | ○   | ○    | ○    |
|        | 100  | ×      | ×  | ×   | ×   | ×   | ○   | ○   | ○    | ○    |
|        | 150  | ×      | ×  | ×   | ×   | ×   | ×   | ×   | ×    | ×    |
|        | 200  | ×      | ×  | ×   | ×   | ×   | ×   | ×   | ×    | ×    |
|        | 300  | ×      | ×  | ×   | ×   | ×   | ×   | ×   | ×    | ×    |
|        | 800  | ×      | ×  | ×   | ×   | ×   | ×   | ×   | ×    | ×    |
|        | 1000 | ×      | ×  | ×   | ×   | ×   | ×   | ×   | ×    | ×    |
|        | 1500 | ×      | ×  | ×   | ×   | ×   | ×   | ×   | ×    | ×    |

[0055] (비교예 13)

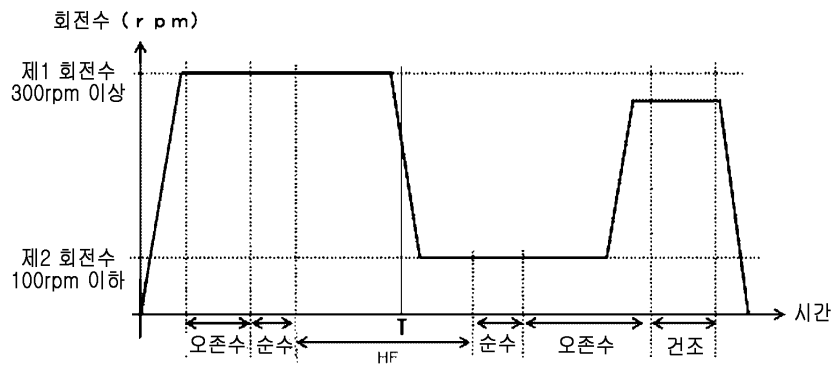
[0056] 직경 300mm의 반도체 웨이퍼에 대하여, 매엽식 스펀세정기를 이용하여, 오존수(300rpm)→순수(300rpm)→불산(300rpm)→불산(100rpm)→순수(100rpm)→오존(100rpm)→오존수(100rpm)→건조(100rpm)의 순으로, 세정·건조를 행하였다. 한편, 불산의 농도는 1.0%이며, 300rpm에서의 불산세정을, 산화막의 약 90%가 제거될 때까지 행하고, 그 후 100rpm로 전환하고, 산화막의 완전제거를 행하였다. 한편, 제1 회전수로의 불산세정종료시에 있어서의 웨이퍼의 순수에 대한 접촉각은 57°이며, 발수면이 되어 있었다.

[0057] 그 결과, 비교예 13에서는, 표면결함수가 1121개이며, 실시예 1을 100으로 했을 때의 상대값으로 150, ΔHaze가 1.07ppb이고, 실시예 1을 100으로 했을 때의 상대값으로 95가 되었다. 발수면이 나온 후에 300rpm 이상의 고속회전으로 산화막제거처리를 행하면, 워터마크나 파티클 등의 표면결함이 증가하는 것을 알 수 있었다.

[0058] 한편, 본 발명은, 상기 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는, 예시이며, 본 발명의 특허청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용효과를 나타내는 것은, 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

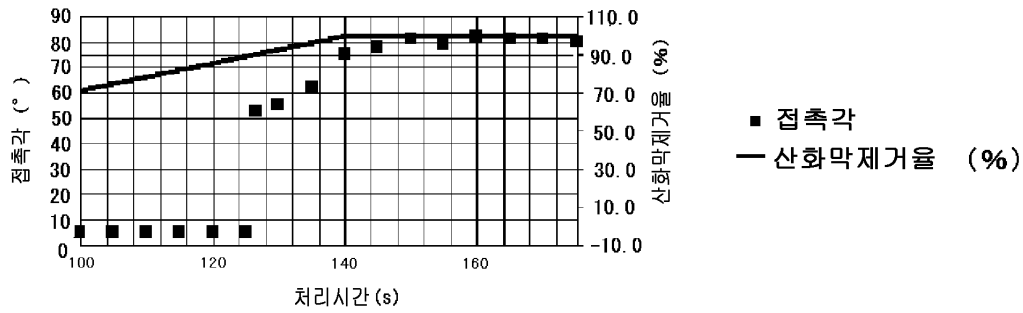
도면

도면1

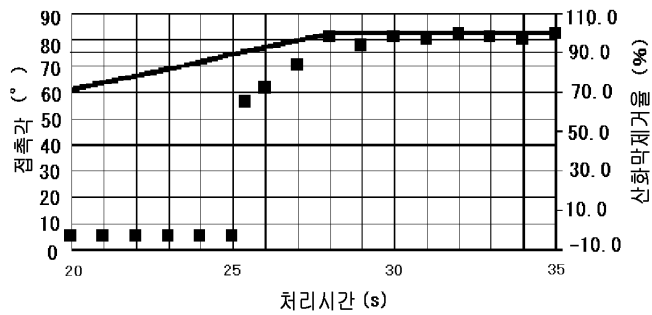


도면2

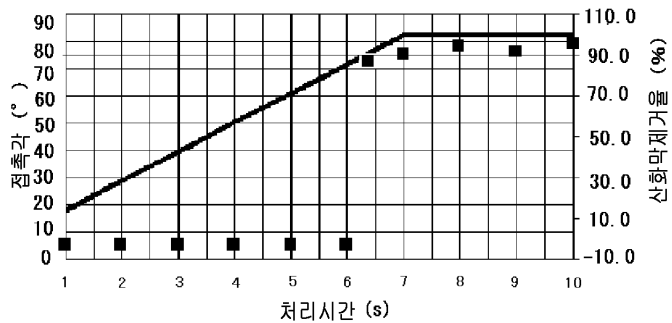
(a) HF농도 0.2%



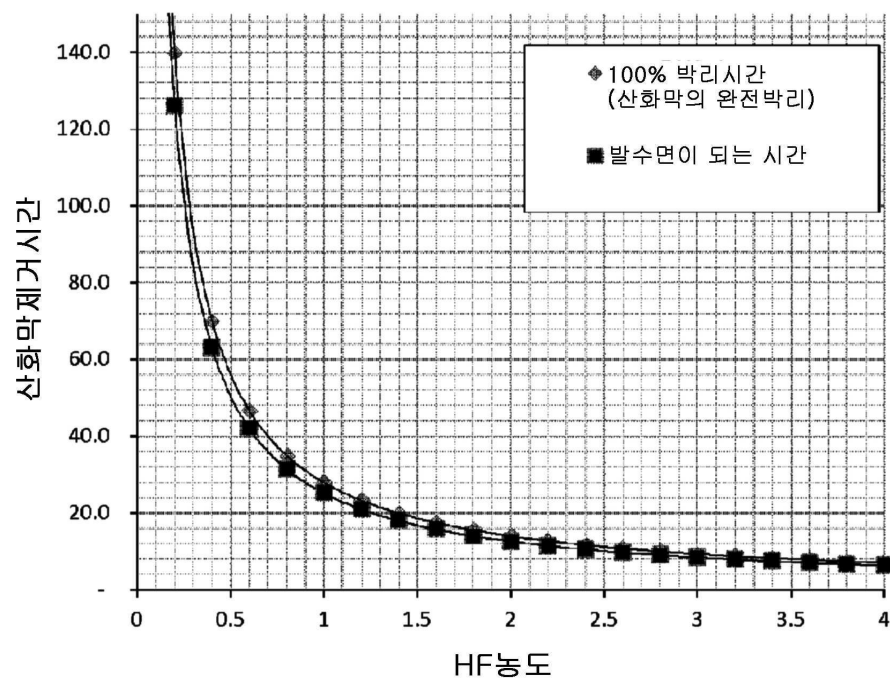
(b) HF농도 1.0%



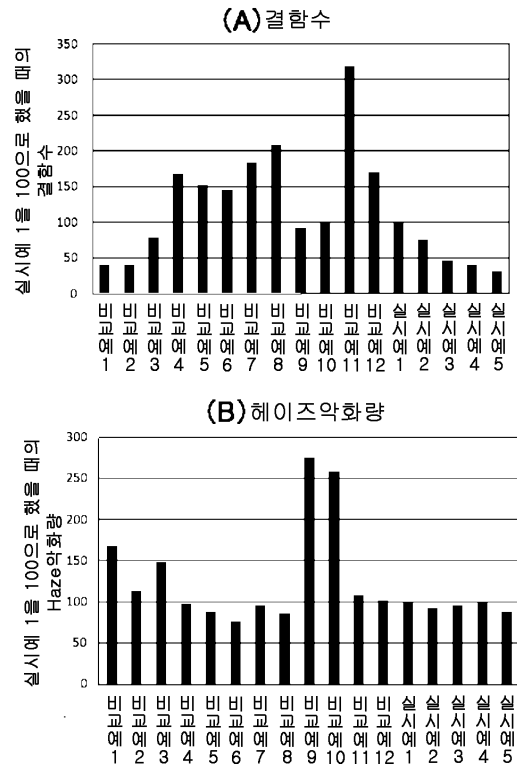
(c) HF농도 4.0%



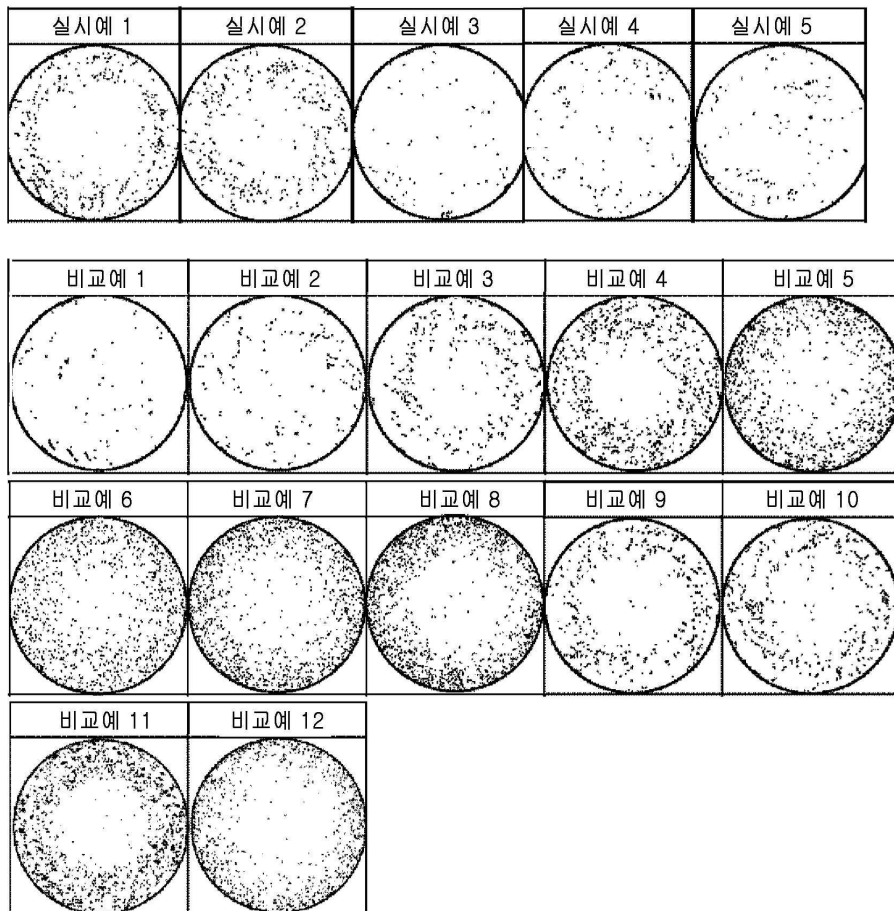
도면3



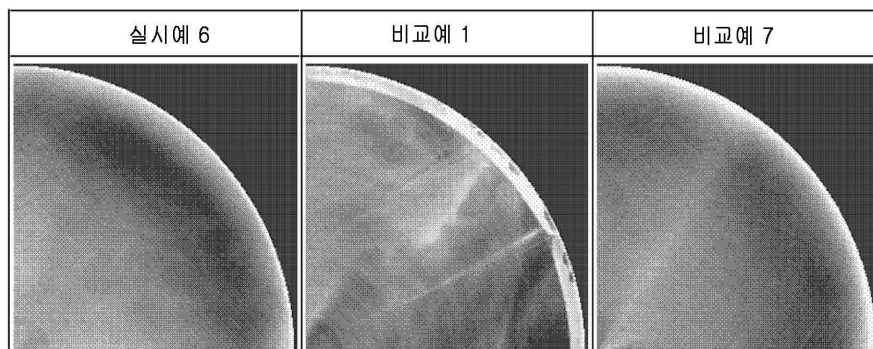
도면4



도면5



도면6



도면7

