



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0015762
(43) 공개일자 2021년02월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) C30B 29/06 (2006.01)
C30B 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02052 (2013.01)
C30B 29/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7030653
(22) 출원일자(국제) 2019년03월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년10월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/013054
(87) 국제공개번호 WO 2019/230164
국제공개일자 2019년12월05일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-101949 2018년05월29일 일본(JP)

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

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **실리콘 웨이퍼의 세정방법**

(57) 요약

본 발명은, 실리콘 웨이퍼를 SC1세정한 후, 산화력을 갖는 세정액으로 세정하는 실리콘 웨이퍼의 세정방법으로서, 상기 SC1세정에 의해 상기 실리콘 웨이퍼의 표면에 형성된 케미칼산화막을, 상기 산화력을 갖는 세정액으로 세정함으로써, 추가로 상기 케미칼산화막의 두께가 1.0nm 이상이 되도록 성장시키는 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 세정방법이다. 이에 따라, 양호한 파티클 품질과 안정된 케미칼산화막을 형성하는 것이 가능한 실리콘 웨이퍼의 세정방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C30B 33/00 (2013.01)

H01L 21/02238 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 웨이퍼를 SC1세정한 후, 산화력을 갖는 세정액으로 세정하는 실리콘 웨이퍼의 세정방법으로서,
 상기 SC1세정에 의해 상기 실리콘 웨이퍼의 표면에 형성된 케미칼산화막을, 상기 산화력을 갖는 세정액으로 세정함으로써, 상기 케미칼산화막의 두께가 1.0nm 이상이 되도록 추가로 성장시키는 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 세정방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 산화력을 갖는 세정액으로서, 오존수 및/또는 과산화수소수를 이용하는 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 세정방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 SC1세정한 후, 상기 산화력을 갖는 세정액으로 세정하기 전에, SC2세정하는 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 세정방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 SC1세정하는 실리콘 웨이퍼를 DHF세정하지 않은 실리콘 웨이퍼로 하는 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 세정방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 실리콘 웨이퍼의 세정방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 단결정 실리콘 웨이퍼의 제조공정에 있어서, 그 주표면은 연마공정에 있어서 마무리된다. 나아가, 실리콘 웨이퍼 표면에 연마공정에서 부착된 연마제와 금속불순물을 제거하기 위해 세정공정이 있다. 이 세정공정에서는 RCA세정이라 불리는 세정방법이 이용되고 있다. 이 RCA세정법이란, SC1(Standard Cleaning 1)세정, SC2(Standard Cleaning 2)세정, DHF(Diluted Hydrofluoric Acid)세정을, 목적에 따라 조합하여 행하는 세정법이다. 이 SC1세정이란, 암모니아수와 과산화수소수를 임의의 비율로 혼합하고, 알칼리성의 세정액에 의한 실리콘 웨이퍼 표면의 에칭에 의해 부착파티클을 리프트오프시키고, 다시 실리콘 웨이퍼와 파티클의 정전기적인 반발을 이용하여, 실리콘 웨이퍼에의 재부착을 억제하면서 파티클을 제거하는 세정방법이다. 또한, SC2세정이란, 염산과 과산화수소수를 임의의 비율로 혼합한 세정액으로, 실리콘 웨이퍼 표면의 금속불순물을 용해제거하는 세정방법이다. 또한, DHF세정이란, 희불산에 의해 실리콘 웨이퍼 표면의 케미칼산화막을 제거하는 세정방법이다. 나아가, 강한 산화력을 갖는 오존수세정도 사용되는 경우가 있으며, 실리콘 웨이퍼 표면에 부착되어 있는 유기물의 제거나 DHF세정 후의 실리콘 웨이퍼 표면의 케미칼산화막 형성을 행하고 있다. 실리콘 웨이퍼의 세정은, 목적에 따라 이들의 세정을 조합하여 행해지고 있다(특허문헌 1~3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 일본특허공개공보 특개2002-329691호
- (특허문헌 0002) 일본특허공개공보 특개평9-017765호
- (특허문헌 0003) 일본특허공개공보 특개평9-260328호
- (특허문헌 0004) 일본특허공개공보 특개2006-208314호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 세정 후의 중요한 실리콘 웨이퍼 품질로서, 파티클 품질이 있다. 파티클은 세정액의 종류에 따라 실리콘 웨이퍼에 대한 부착용이성이 변화된다. SC1세정에 이용하는 세정액은 알칼리성이므로, 정전기적으로 파티클이 부착되기 어려운 특성이 있다. 한편, SC2세정에 이용하는 세정액은 산성이므로, 정전기적으로 부착되기 쉬운 특성이 된다. 나아가, DHF세정에서는 실리콘 웨이퍼 표면의 케미칼산화막을 박리시키므로, 산성임과 동시에 베어면이 노출되고, 파티클이 무척 부착되기 쉬운 상황이 된다. 이 때문에, 일반적으로, 양호한 파티클 품질을 얻기 위해, 세정 후에 실리콘 웨이퍼 표면이 케미칼산화막으로 덮여 있는 상태로 한다. 즉, SC1세정, SC2세정의 조합이 된다.
- [0005] 한편, 세정 후의 실리콘 웨이퍼의 품질을 평가하는 방법은 여러 가지가 있는데, 그 중에서 표면품질을 평가하는 수단으로서 DSOD(Direct Surface Oxide Defect)평가가 있다. 이 DSOD평가로 평가되는 품질은, 실리콘 웨이퍼 표면결함, 결정결함, 금속오염, 세정공정으로 형성되는 케미칼산화막 품질 등의 영향을 받는다. 이 때문에, 명확한 원인이 불명한 상황하에서도 DSOD품질이 악화되는 경우나, 변동되는 경우가 있다. 따라서, DSOD품질을 좋게 하기 위해서는, 표면결함이나 결정결함을 개선함과 동시에, 세정공정에서 형성되는 케미칼산화막 품질을 안정화시키는 것이 필요해진다.
- [0006] RCA세정에 있어서, SC1세정공정에서 형성되는 케미칼산화막은 매우 얇다. SC1세정 후의 케미칼산화막두께는, XPS(X선 광전자분광(X-ray photoelectron spectroscopy))에 의해, 0.7nm 정도로 측정된다. 이 SC1세정으로 형성되는 케미칼산화막두께는, 실리콘 웨이퍼의 제조에 있어서의 현실적인 시간 내에서는, 세정시간이나 세정액온도를 바꾸어도 바뀌지 않고, SC1세정조건에서는 케미칼산화막두께를 제어할 수는 없는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 매우 얇은 케미칼산화막에서는, 케미칼산화막 품질을 안정화시키는 것은 곤란하여, DSOD품질의 향상이 방해받고 있었다.
- [0007] 이 때문에, 실리콘 웨이퍼의 세정에 있어서, 양호한 파티클 품질과 안정된 케미칼산화막을 형성하는 것이 웨이퍼 품질향상을 위한 과제가 되고 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 실리콘 웨이퍼를 SC1세정한 후, 산화력을 갖는 세정액으로 세정하는 실리콘 웨이퍼의 세정방법으로서, 상기 SC1세정에 의해 상기 실리콘 웨이퍼의 표면에 형성된 케미칼산화막을, 상기 산화력을 갖는 세정액으로 세정함으로써, 상기 케미칼산화막의 두께가 1.0nm 이상이 되도록 더욱 성장시키는 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 세정방법을 제공한다.
- [0009] 이러한 실리콘 웨이퍼의 세정방법이면, 실리콘 웨이퍼의 표면에 형성된 케미칼산화막을, 1.0nm 이상으로 종래보다도 두껍게 형성할 수 있어, 실리콘 웨이퍼 표면품질을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0010] 또한 이때, 상기 산화력을 갖는 세정액으로서, 오존수 및/또는 과산화수소수를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0011] 본 발명의 실리콘 웨이퍼의 세정방법은, 이러한 경우에 특히 유효하다.
- [0012] 또한, 상기 SC1세정한 후, 상기 산화력을 갖는 세정액으로 세정하기 전에, SC2세정하는 것이 바람직하다.
- [0013] 이러한 실리콘 웨이퍼의 세정방법이면, 실리콘 웨이퍼 표면의 금속불순물을 용해제거함으로써, 실리콘 웨이퍼

표면품질을 더욱 향상시키는 것이 가능해진다.

[0014] 또한, 상기 SC1세정하는 실리콘 웨이퍼를 DHF세정하지 않은 실리콘 웨이퍼로 하는 것이 바람직하다.

[0015] 이러한 실리콘 웨이퍼의 세정방법이면, 미리 케미칼산화막을 제거할 일이 없으므로, 충분한 케미칼산화막두께를 얻을 수 있어, 보다 확실히 실리콘 웨이퍼 표면품질을 향상시키는 것이 가능해진다.

발명의 효과

[0016] 본 발명의 실리콘 웨이퍼의 세정방법이면, 실리콘 웨이퍼의 표면에 형성된 케미칼산화막을 1.0nm 이상으로, 종래보다 두껍게 형성할 수 있어, 안정적으로 실리콘 웨이퍼 표면품질을 향상시키는 것이 가능해진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하나, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0018] 상술한 바와 같이, DSOD품질을 좋게 하기 위해서는, 표면결함이나 결정결함을 개선함과 동시에, 세정공정에서 형성되는 케미칼산화막 품질을 안정화시키는 것이 필요해진다. 그러나, RCA세정에 있어서, SC1세정으로 형성되는 케미칼산화막두께는 매우 얇고, 이러한 케미칼산화막에서는, 케미칼산화막 품질을 안정화시키는 것은 곤란하여, DSOD품질의 향상이 방해되고 있었다. 이 때문에, 실리콘 웨이퍼의 세정에 있어서, 양호한 파티클 품질과 안정된 케미칼산화막을 형성하는 것이 실리콘 웨이퍼 품질향상을 위한 과제가 되어 있었다.

[0019] 그리고, 본 발명자들은 상기의 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, SC1세정 후 또는 SC1세정 후에 SC2세정을 행하는 세정플로우 후에 산화력을 갖는 세정액으로 케미칼산화를 행하고, 이 케미칼산화에 의해, 케미칼산화막두께를 1.0nm로 성장시키는 것이 가능해지고, 실리콘 웨이퍼 표면품을 안정시켜 향상시킬 수 있는 것을 발견하여, 본 발명에 도달하였다.

[0020] 즉, 본 발명은, 실리콘 웨이퍼를 SC1세정한 후, 산화력을 갖는 세정액으로 세정하는 실리콘 웨이퍼의 세정방법으로서, 상기 SC1세정에 의해 상기 실리콘 웨이퍼의 표면에 형성된 케미칼산화막을, 상기 산화력을 갖는 세정액으로 세정함으로써, 상기 케미칼산화막의 두께가 1.0nm 이상이 되도록 더욱 성장시키는 것을 특징으로 하는 실리콘 웨이퍼의 세정방법을 제공한다.

[0021] 이러한 실리콘 웨이퍼의 세정방법이면, 실리콘 웨이퍼의 표면에 형성된 케미칼산화막을 1.0nm 이상으로, 종래보다 두껍게 형성하고 안정시킬 수 있어, 실리콘 웨이퍼 표면품을 향상시키는 것이 가능해진다.

[0022] 이하, 본 발명의 실리콘 웨이퍼의 세정방법을 설명한다.

[0023] 본 발명에 있어서의 실리콘 웨이퍼의 세정에서는, 우선 실리콘 웨이퍼를 SC1세정한다. 이에 따라, 알칼리성의 세정액에 의한 실리콘 웨이퍼 표면의 에칭에 의해 부착파티클을 리프트오프시키고, 게다가 실리콘 웨이퍼와 파티클의 정전기적인 반발을 이용하여, 실리콘 웨이퍼에의 재부착을 억제하면서 파티클을 제거한다. 또한, SC1세정에 의해 실리콘 웨이퍼의 표면에 얇은 케미칼산화막을 형성시킨다.

[0024] 그 후, SC1세정한 실리콘 웨이퍼를, 산화력을 갖는 세정액으로 세정하고, 케미칼산화를 행한다. 이와 같이, SC1세정의 후에, 산화력을 갖는 세정액으로 세정함으로써, 케미칼산화막의 두께를 1.0nm 이상(바람직하게는 1.2nm 이하)으로, 종래보다 두껍게 형성시킨다.

[0025] 또한, 이때, 상기 산화력을 갖는 세정액으로서, 오존수 및/또는 과산화수소수를 이용하는 것이 바람직하다. 이러한 세정액을 이용하는 경우, 본 발명은 특히 유효하다.

[0026] 또한, 산화력을 갖는 세정액으로서, 오존수를 이용하는 경우, 오존의 농도는 10ppm 이상인 것이 바람직하다. 오존수농도가 10ppm보다 크면, 실리콘 웨이퍼면 내의 산화가 균일해지므로 바람직하다.

[0027] 또한, 산화력을 갖는 세정액으로서, 과산화수소수를 이용하는 경우, 과산화수소수(30wt%) 및 물의 혼합비가 H₂O₂:H₂O=1:20~1:5, 온도가 60℃ 이상인 것이 바람직하다. 이러한 세정액을 이용함으로써, 실리콘 웨이퍼의 산화가 충분해져, 케미칼산화막을 보다 확실히 종래보다 두껍게 형성시킬 수 있다.

[0028] 또한, 상기 SC1세정한 후, 상기 산화력을 갖는 세정액으로 세정하기 전에, SC2세정할 수 있다. 이러한 실리콘 웨이퍼의 세정방법이면, 실리콘 웨이퍼 표면의 금속불순물을 용해제거함으로써, 실리콘 웨이퍼 표면품을 더욱 향상시키는 것이 가능해진다.

- [0029] 또한, 상기 SC1세정하는 실리콘 웨이퍼를 DHF세정하지 않은 실리콘 웨이퍼로 하는 것이 바람직하다. 이러한 실리콘 웨이퍼의 세정방법이면, 미리 실리콘 웨이퍼의 표면에 형성된 케미칼산화막을 제거하는 일 없이, 충분한 두께의 케미칼산화막을 얻을 수 있으므로, 보다 확실히 실리콘 웨이퍼 표면품질을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0030] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0031] (비교예 1)
- [0032] 우선, 평가용 실리콘 웨이퍼의 준비를 하였다. 경면연마 후의, 청정하고, COP나 DSOD라 불리는 결정결함을 갖지 않는 300mm 실리콘 웨이퍼를 준비하였다. COP는, 경면연마 후의 실리콘 웨이퍼를 SC1세정이라 불리는 암모니아수와 과산화수소수의 혼합액에 의해 세정한 후에 실리콘 웨이퍼 표면에서 검출되는 결정기인의 피트상의 결함이다. 이 피트상의 결함은, 파티클카운터에 의한 실리콘 웨이퍼 표면의 측정으로 파티클과 함께 검출된다. 또한, COP는 산화막의 신뢰성 평가로서 행해지는 GOI(Gate Oxide Integrity)평가의 TDDB(Time Dependent Dielectric Breakdown)나 TZDB(Time Zero Dielectric Breakdown)를 열화시키는 원인이 된다. 또한, Cu디포지션법에 의한 DSOD평가로도 DSOD결함으로서 검출된다. 평가용 실리콘 웨이퍼는 3매로 하고, 그 중 2매를 DSOD평가, 나머지 1매를 XPS에 의한 케미칼산화막두께 평가에 사용하였다.
- [0033] <실리콘 웨이퍼의 세정>
- [0034] 준비한 실리콘 웨이퍼를 DHF세정하고, 그 후, 오존수에 의한 세정을 행하고, 추가로, SC1세정하였다. 오존수에 의한 세정은, 오존(O₃)=10ppm으로 하고, 25℃에서 10min 실시하였다. SC1세정은, 세정액을 암모니아수(NH₄OH):과산화수소수(H₂O₂):H₂O=1:1:10의 혼합액으로 하고, 80℃에서 10min 실시하였다. DHF세정에는, HF가 3.0wt%인 세정액을 이용하였다. 혼합액의 조정에 사용한 약품의 농도는, NH₄OH가 28wt%, H₂O₂가 30wt%였다.
- [0035] <케미칼산화막평가방법(DSOD평가)>
- [0036] 세정 후의 실리콘 웨이퍼의 케미칼산화막평가를 Cu디포지션법에 의한 DSOD평가로 행하였다. Cu디포지션법에 따른 DSOD평가에 관해서는, 특허문헌 4에 기재되어 있고, 다음과 같이 행해진다. 실리콘 웨이퍼 표면에 상기 실리콘 웨이퍼의 세정에 의해 케미칼산화막(산화절연막)을 형성시키고, 실리콘 웨이퍼 표층에 형성되거나 결함부위상의 산화절연막을 파괴한다. 그리고, 파괴된 산화막부위에 Cu를 석출(디포지션)시켜 결함을 특정한다. Cu이온이 존재하는 용액 중에서, 실리콘 웨이퍼 표면에 형성한 산화막에 전압을 가하면, 산화막이 열화되어 있는 부분에 전류가 흘러, Cu이온이 Cu가 되어 석출된다. 이 석출된 Cu를 관찰하여 DSOD로서 판단한다. 이 DSOD는 결정결함의 검출에 더하여, 연마나 세정 등의 실리콘 웨이퍼 표면품질에 영향을 주는 스크래치나 금속오염 등의 프로세스 이상도 검출할 수 있다.
- [0037] <케미칼산화막평가방법(케미칼산화막두께 평가)>
- [0038] 또한, 실리콘 웨이퍼의 케미칼산화막두께는 XPS로 측정을 행하였다. XPS는, 시료 표면에 X선을 조사하고, 시료 표면으로부터 방출되는 광전자의 운동에너지를 계측함으로써, 시료 표면을 구성하는 원소의 조성, 화학결합상태를 분석하는 수법이다.
- [0039] 케미칼산화막평가의 결과, 비교예 1에 있어서의 케미칼산화막두께는 0.7nm이며, DSOD개수는 DSOD평가한 2매에 대하여, 각각 31, 36개였다.
- [0040] (비교예 2)
- [0041] 실리콘 웨이퍼의 세정에 있어서, SC1세정의 세정액을 NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:20의 혼합액으로 한 것 이외는, 비교예 1과 마찬가지로 실시하였다.
- [0042] 케미칼산화막평가의 결과, 비교예 2에 있어서의 케미칼산화막두께는 0.7nm이며, DSOD개수는 DSOD평가한 2매에 대하여, 각각 34, 39개였다.
- [0043] (비교예 3)
- [0044] 실리콘 웨이퍼의 세정에 있어서, SC1세정 후에 SC2세정을 행한 것 이외는, 비교예 1과 동일하게 실시하였다. SC2세정은, 세정액을 염산(HCl):H₂O₂:H₂O=1:1:100의 혼합액으로 하고, 80℃에서 10min 실시하였다.
- [0045] 케미칼산화막평가의 결과, 비교예 3에 있어서의 케미칼산화막두께는 0.7nm이며, DSOD개수는 DSOD평가한 2매에

대하여, 각각 29, 35개였다.

- [0046] (비교예 4)
- [0047] 실리콘 웨이퍼의 세정에 있어서, SC2세정의 세정액을 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:50$ 의 혼합액으로 한 것 이외는, 비교예 3과 동일하게 실시하였다.
- [0048] 케미칼산화막평가의 결과, 비교예 4에 있어서의 케미칼산화막두께는 0.7nm이며, DSOD개수는 DSOD평가한 2매에 대하여, 각각 31, 33개였다.
- [0049] (비교예 5)
- [0050] 실리콘 웨이퍼의 세정에 있어서, DHF세정에 있어서, HF가 1.0wt%인 세정액을 이용한 것 이외는, 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0051] 케미칼산화막평가의 결과, 비교예 5에 있어서의 케미칼산화막두께는 0.7nm이며, DSOD개수는 DSOD평가한 2매에 대하여, 각각 35, 40개였다.
- [0052] (실시예 1)
- [0053] 실리콘 웨이퍼의 세정을, SC1세정 후에 오존수에 의한 세정을 행하기로 한 것 이외는, 비교예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0054] 케미칼산화막평가의 결과, 실시예 1에 있어서의 케미칼산화막두께는 1.0nm이며, DSOD개수는 DSOD평가한 2매에 대하여, 각각 13, 16개였다.
- [0055] (실시예 2)
- [0056] 실리콘 웨이퍼의 세정에 있어서, 오존수로서 오존(O_3)=30ppm의 세정액을 이용한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0057] 케미칼산화막평가의 결과, 실시예 2에 있어서의 케미칼산화막두께는 1.0nm이며, DSOD개수는 DSOD평가한 2매에 대하여, 각각 11, 17개였다.
- [0058] (실시예 3)
- [0059] 실리콘 웨이퍼의 세정에 있어서, 오존수에 의한 세정의 시간을 1min로 한 것 이외는, 실시예 2와 동일하게 실시하였다.
- [0060] 케미칼산화막평가의 결과, 실시예 3에 있어서의 케미칼산화막두께는 1.0nm이며, DSOD개수는 DSOD평가한 2매에 대하여, 각각 15, 17개였다.
- [0061] (실시예 4)
- [0062] 실리콘 웨이퍼의 세정에 있어서, SC1세정 후, 오존수에 의한 세정 전에, SC2세정을 행한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다. SC2세정은, 비교예 3과 동일하게 실시하였다.
- [0063] 케미칼산화막평가의 결과, 실시예 4에 있어서의 케미칼산화막두께는 1.0nm이며, DSOD개수는 DSOD평가한 2매에 대하여, 각각 16, 18개였다.
- [0064] (실시예 5)
- [0065] 실리콘 웨이퍼의 세정에 있어서, 오존수에 의한 세정 대신에 과산화수소수에 의한 세정을 행한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 과산화수소수에 의한 세정은, 세정액을 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:10$ 의 혼합액으로 하고, 80℃에서 10min 실시하였다.
- [0066] 케미칼산화막평가의 결과, 실시예 5에 있어서의 케미칼산화막두께는 1.0nm이며, DSOD개수는 DSOD평가한 2매에 대하여, 각각 17, 19개였다.
- [0067] (실시예 6)
- [0068] 실리콘 웨이퍼의 세정에 있어서, 과산화수소수에 의한 세정의 세정액을 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:20$ 의 혼합액으로 한 것 이외는, 실시예 5와 동일하게 실시하였다.

[0069] 케미칼산화막평가의 결과, 실시예 6에 있어서의 케미칼산화막두께는 1.0nm이며, DSOD개수는 DSOD평가한 2매에 대하여, 각각 13, 15개였다.

[0070] (실시예 7)

[0071] 실리콘 웨이퍼의 세정에 있어서, SC1세정 후, 과산화수소수에 의한 세정 전에, SC2세정을 행하고, 과산화수소수에 의한 세정을 60℃에서 실시한 것 이외는, 실시예 5와 동일하게 실시하였다. SC2세정은, 비교예 3과 동일하게 실시하였다.

[0072] 케미칼산화막평가의 결과, 실시예 7에 있어서의 케미칼산화막두께는 1.0nm이며, DSOD개수는 DSOD평가한 2매에 대하여, 각각 12, 16개였다.

표 1

평가결과
비교예

	세정조건	케미칼 산화막두께	DSOD 개수
비교예 1	HF→O ₃ →SC1 NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10, 80℃, 10min	0.7nm	31 개 36 개
비교예 2	HF→O ₃ →SC1 NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:20, 80℃, 10min	0.7nm	34 개 39 개
비교예 3	HF→O ₃ →SC1→SC2 NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10, 80℃, 10min HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:100, 80℃, 10min	0.7nm	29 개 35 개
비교예 4	HF→O ₃ →SC1→SC2 NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10, 80℃, 10min HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:50, 80℃, 10min	0.7nm	31 개 33 개
비교예 5	HF→O ₃ →SC1 HF=1.0wt%, 25℃, 10min O ₃ =10ppm, 25℃, 10min NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10, 80℃, 10min	0.7nm	35 개 40 개

실시예

	세정조건	케미칼 산화막두께	DSOD 개수
실시예 1	SC1→O ₃ NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10, 80℃, 10min O ₃ =10ppm, 25℃, 10min	1.0nm	13 개 16 개
실시예 2	SC1→O ₃ NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10, 80℃, 10min O ₃ =30ppm, 25℃, 10min	1.0nm	11 개 17 개
실시예 3	SC1→O ₃ NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10, 80℃, 10min O ₃ =30ppm, 25℃, 1min	1.0nm	15 개 17 개
실시예 4	SC1→SC2→O ₃ NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10, 80℃, 10min HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:100, 80℃, 10min O ₃ =10ppm, 25℃, 10min	1.0nm	16 개 18 개
실시예 5	SC1→H ₂ O ₂ NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10, 80℃, 10min H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:10, 80℃, 10min	1.0nm	17 개 19 개
실시예 6	SC1→H ₂ O ₂ NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10, 80℃, 10min H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:20, 80℃, 10min	1.0nm	13 개 15 개
실시예 7	SC1→SC2→H ₂ O ₂ NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10, 80℃, 10min HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:100, 80℃, 10min H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:10, 60℃, 10min	1.0nm	12 개 16 개

[0073]

[0074] 비교예 1~5의 케미칼산화막두께는 0.7nm이며, 실시예 1~7의 케미칼산화막두께는 1.0nm였다. 비교예의 케미칼산화막두께가 0.7nm인 것에 반해, 실시예의 케미칼산화막두께가 1.0nm로 비교예보다 두꺼운 것은, 비교예의 케미칼산화막은 SC1세정으로 형성되어 있고, SC1세정은 산화와 에칭의 평형반응이므로, 케미칼산화막이 포화되기 전

에 평형상태에 도달했기 때문으로 추측된다. 한편, 실시예에서는 SC1세정으로 형성된 케미칼산화막을, 산화력을 갖는 세정액(오존수, 과산화수소수)으로 더욱 산화를 행하므로, 케미칼산화막두께를 1.0nm로 두껍게 형성시킬 수 있었다고 추측된다.

- [0075] 한편, 케미칼산화막두께를 이 이상 두껍게 하는 것은, 실리콘 웨이퍼의 제조에 있어서의 현실적인 시간 내에서는 곤란하였다.
- [0076] 나아가, 본 발명과 같은 실리콘 웨이퍼의 세정방법을 이용함으로써, 실시예에 있어서 DSOD평가에 의해 측정되는 DSOD의 개수는, 비교예에 있어서 DSOD평가에 의해 측정되는 DSOD의 개수의 절반 정도에서 절반 이하로 대폭 감소시킬 수 있고, 세정에 의한 실리콘 웨이퍼 품질의 악화를 억제하는 것도 가능해졌다.
- [0077] 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.