

(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
2012 年 12 月 20 日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/172724 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/003090
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 11 日(11.05.2012)
- (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 2011-134809 2011 年 6 月 17 日(17.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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 6 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部 達夫 (ABE, Tatsuo) [JP/JP]; 〒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). 梶澤 均 (KABASAWA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒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).

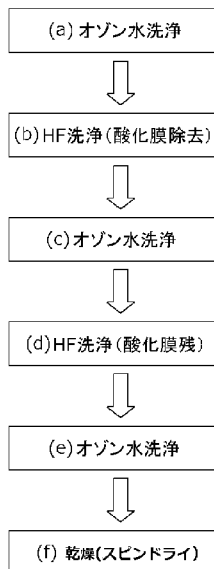
- (74) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒1100005 東京都台東区上野 7 丁目 6 番 1 1 号第一下谷ビル 8 F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR CLEANING SEMICONDUCTOR WAFER

(54) 発明の名称: 半導体ウェーハの洗浄方法

【図1】



- (a) Ozone water cleaning
(b) HF cleaning (oxide film removed)
(c) Ozone water cleaning
(d) HF cleaning (oxide film retained)
(e) Ozone water cleaning
(f) Drying (spin drying)

(57) Abstract: The present invention is a method for cleaning a semiconductor wafer, in which cleaning steps for performing HF cleaning, ozone water cleaning, and HF cleaning in this order are carried out at least once. The HF cleaning that is carried out last in this method for cleaning a semiconductor wafer is carried out in such a way that an oxide film formed on the surface of the semiconductor wafer by the ozone water cleaning is not entirely removed and the thickness thereof on the surface of the semiconductor wafer is partially retained. It is therefore possible to provide a method for cleaning a semiconductor wafer with which the level of metal impurities and level of particles on the surface of the semiconductor wafer can be reduced at the same time when the semiconductor wafer is cleaned.

(57) 要約: 本発明は、HF洗浄、オゾン水洗浄、HF洗浄の順で行う洗浄工程を少なくとも1回有する半導体ウェーハの洗浄方法であって、該半導体ウェーハの洗浄方法において最後に行われるHF洗浄において、前記半導体ウェーハ表面に前記オゾン水洗浄で形成された酸化膜を全て除去することなく前記半導体ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにして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。これによって、半導体ウェーハの洗浄において、半導体ウェーハ表面における金属不純物レベルとパーティクルレベルを同時に低減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。



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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

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] 従来、半導体ウェーハの洗浄方法の一つとして、オゾン水、希フッ酸、純水を組み合わせて洗浄処理を行なう方法が行われている。この場合の一般的な洗浄フローとしては、オゾン水洗浄→希フッ酸洗浄→オゾン水（純水）洗浄→乾燥の順で洗浄が行われる。

[0003] この方法においては、最初のオゾン水洗浄で半導体ウェーハ表面に付着した有機物の除去を行い、次の希フッ酸洗浄で半導体ウェーハ表面に形成された酸化膜と同時に該酸化膜に取り込まれた金属不純物を除去し、その後、半導体ウェーハ表面に保護酸化膜が必要な場合にはオゾン水（または純水）による表面酸化処理を行うものである。また、洗浄力を向上させることを目的として、オゾン水とフッ酸によって、半導体ウェーハ表面の酸化膜の形成とエッチングを繰り返す方法も実施されている（特許文献1）。

[0004] 例えば枚葉式スピン洗浄による半導体ウェーハの洗浄においても、前述のようにオゾン水洗浄、HF（フッ酸）洗浄、純水洗浄を組み合わせで行っており、オゾン水洗浄によって半導体ウェーハ表面に酸化膜が形成された後に行われるHF洗浄では、前記酸化膜に取り込まれた金属不純物と同時に酸化膜自体も除去される。これによって、半導体ウェーハ表面には酸化膜が形成されていない面（以下、ベア面という）が露出するため、パーティクルが付着しやすい状態となり、パーティクルレベルが悪化する。このため、半導体ウェーハの洗浄において、金属不純物レベルとパーティクルレベルを同時に低減させることが課題となっていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-273911号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、半導体ウェーハを洗浄する際に、半導体ウェーハ表面における金属不純物レベルとパーティクルレベルを同時に低減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] 上記課題を解決するために、本発明によれば、HF洗浄、オゾン水洗浄、HF洗浄の順で行う洗浄工程を少なくとも1回有する半導体ウェーハの洗浄方法であって、該半導体ウェーハの洗浄方法において最後に行われるHF洗浄において、前記半導体ウェーハ表面に前記オゾン水洗浄で形成された酸化膜を全て除去することなく前記半導体ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにして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] このようにすれば、先に行われるHF洗浄によって半導体ウェーハ表面における金属不純物を十分に除去した後に、オゾン水洗浄によって前記半導体ウェーハ表面に形成される酸化膜を、前記半導体ウェーハの洗浄方法の最後に行われるHF洗浄によって溶解する際に、厚さを一部残すことで前記酸化膜が半導体ウェーハ表面上から完全に除去され、ベア面が露出することによってパーティクルが付着しやすい状態となってしまうことを抑止することができ、これによって半導体ウェーハ表面における金属不純物レベルとパーティクルレベルを同時に低減させることができる。

また、半導体ウェーハの洗浄において最後に行われるHF洗浄によって前記酸化膜を溶解させる際に、半導体ウェーハ表面に前記酸化膜の厚さが一部残るようにするだけで良いため、非常に簡便である。

[0009] またこのとき、前記半導体ウェーハの洗浄方法における最初のHF洗浄において、前記半導体ウェーハ表面に形成されている酸化膜を全て除去することが好ましい。

- [0010] このようにすれば、半導体ウェーハ表面における金属不純物及びこれを取り込んだ酸化膜を確実に除去し、金属不純物レベルを確実に低減させることができ、その後のHF洗浄で酸化膜を残しても問題ない。
- [0011] またこのとき、前記半導体ウェーハの洗浄方法における2回目以降のHF洗浄において、前記半導体ウェーハ表面に前記オゾン水洗浄で形成された酸化膜を全て除去することなく前記半導体ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにして洗浄することが好ましい。
- [0012] このようにすれば、例えば、HF洗浄とオゾン洗浄を繰り返す場合であっても、2回目以降のHF洗浄では酸化膜を残すので、半導体ウェーハ表面の酸化膜が完全に除去され、ベア面が露出することによってパーティクルが付着しやすい状態となり、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。
- [0013] またこのとき、前記半導体ウェーハの洗浄方法において、オゾン水洗浄の後にHF洗浄するか、またはHF洗浄の後にオゾン水洗浄することを2回以上交互に繰り返して洗浄を行うことにより、前記半導体ウェーハを洗浄することができる。
- [0014] このようにすれば、より効果的に半導体ウェーハ表面の金属不純物レベル及びパーティクルレベルを低減させることができるため好ましい。
- [0015] またこのとき、前記半導体ウェーハ表面に前記オゾン水洗浄で形成された酸化膜を全て除去することなく前記半導体ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにして洗浄するHF洗浄において、HF濃度を0.1wt%～1.5wt%とすることができる。
- [0016] このようにすれば、半導体ウェーハ表面にオゾン水洗浄で形成された酸化膜の溶解に時間がかかり過ぎてしまうこともなく、また前記酸化膜の溶解にかかる時間が短すぎて制御が困難になってしまうこともないため好ましい。
- [0017] またこのとき、前記オゾン水洗浄において、オゾン水の濃度を3ppm以上とすることができる。
- [0018] このようにすれば、オゾン水洗浄における洗浄効果がより高まるため好ま

しい。

[0019] またこのとき、前記半導体ウェーハのHF洗浄、オゾン水洗浄を、枚葉式スピン洗浄で行うことができる。

[0020] このように、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法におけるHF洗浄とオゾン水洗浄においては、枚葉式スピン洗浄を適用することができる。

発明の効果

[0021] 以上説明したように、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法を用いれば、半導体ウェーハ表面のパーティクルを効果的かつ簡便に低減することが可能となり、さらに半導体ウェーハ表面における金属不純物レベルとパーティクルレベルを同時に低減させることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明における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]実施例及び比較例において、各HF洗浄回数におけるウェーハ表面のパーティクルレベルのグラフを示した図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法について、実施形態の一例として図1を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0024] 先ず、本発明の洗浄方法によって洗浄を行う半導体ウェーハを用意する。ここで用いることができる半導体ウェーハは、これに限定されるわけではないが、例えばシリコンウェーハや、GaAs、InP等の化合物半導体ウェーハ等である。

[0025] このような半導体ウェーハを、例えば図1に示したようなフロー図に沿って洗浄する。

先ず、図1(a)に示す最初のオゾン水洗浄を行う。このとき用いるオゾン水の濃度としては、オゾン水は高濃度であるほどその洗浄効果が高いため、3ppm以上、好ましくは5ppm以上、より好ましくは10ppm以上

とすることができる。尚、この最初のオゾン水洗浄は半導体ウェーハ表面に付着している有機物の除去を目的としているため、用意した半導体ウェーハが有機物の付着のほとんど無いものであれば省略しても良い。

[0026] 次に、図1(b)～(d)に示すように、HF洗浄、オゾン水洗浄、HF洗浄の順で行う洗浄工程で半導体ウェーハを洗浄する。

ここで、本発明においては、上記洗浄工程における最後のHF洗浄(図1(d)のHF洗浄に相当する)を行う際に、半導体ウェーハ表面に前記オゾン水洗浄で形成された酸化膜を全て除去することなく前記半導体ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにして洗浄を行う。このようにすれば、先に行われたHF洗浄(図1(b))によって半導体ウェーハ表面から十分に金属不純物を除去した後に、オゾン水洗浄(図1(c)のオゾン水洗浄に相当する)によって半導体ウェーハ表面に形成される酸化膜が完全に除去され、ベア面が露出することによってパーティクルが付着しやすい状態となってしまうことを抑止することができ、これによって半導体ウェーハ表面における金属不純物レベルとパーティクルレベルを同時に低減させることができる。尚、このとき半導体ウェーハ表面上に一部残す酸化膜の厚さは特には限定されず、半導体ウェーハ表面を十分に保護できる厚さであれば良い。また、図1(c)のオゾン水洗浄は、図1(a)のオゾン水洗浄と同様にすることができる。

[0027] また、上記洗浄工程における最初のHF洗浄(図1(b)のHF洗浄に相当する)を行う際には、半導体ウェーハ表面に形成されている酸化膜を全て除去することとすれば、半導体ウェーハ表面の金属不純物をより確実に取り除くことができ、さらにその後に行われるオゾン水洗浄により、半導体ウェーハ表面を保護する酸化膜が形成されるため、パーティクルレベルが悪化してしまうこともないため好ましい。

[0028] 尚、図1においてはこのようなHF/O₃/HFの洗浄工程を1回のみ行う例を示したが、本発明はこれに限定されず、2回以上、さらには3回以上行うことも可能である。その際、2回目以降のHF洗浄において、半導体ウェーハ

一ハ表面に前記オゾン水洗浄で形成された酸化膜を全て除去することなく前記半導体ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにして洗浄することとすれば、より効果的に半導体ウェーハ表面におけるパーティクルレベルを低減させることができるため好ましい。

[0029] また、前記半導体ウェーハ表面に前記オゾン水洗浄で形成された酸化膜を全て除去することなく前記半導体ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにしてH F 洗浄を行う方法としては、これに限定されるわけではないが、例えば酸化膜が全て溶解しないように洗浄時間を短くすることとすれば良い。

また2種類以上の濃度の異なるH F 洗浄液を半導体ウェーハ表面に供給することが可能である場合には、該半導体ウェーハ表面に形成された酸化膜を全て除去するH F 洗浄のH F 濃度よりも、前記半導体ウェーハ表面に酸化膜の厚さを一部残すH F 洗浄のH F 濃度を低くすることとしても良い。この場合、前記半導体ウェーハ表面上に酸化膜の厚さを一部残すようにして行うH F 洗浄において、H F 濃度を0.1 wt %～1.5 wt %とすれば、前記酸化膜の溶解に時間がかかり過ぎてしまうこともなく、また前記酸化膜の溶解にかかる時間が短すぎて制御が困難になってしまうこともないため好ましい。もちろん、洗浄時間とH F 濃度を同時に制御しても良い。

[0030] また本発明の半導体ウェーハの洗浄方法においては、これに限定されるわけではないが、オゾン水洗浄の後にH F 洗浄するか、またはH F 洗浄の後にオゾン水洗浄することを2回以上交互に繰り返すことにより、半導体ウェーハの洗浄を行うこととすれば、より効果的に半導体ウェーハ表面の金属不純物レベル及びパーティクルレベルを低減させることができるため好ましい。

[0031] このような洗浄工程を行った後に、図1 (e) に示すように、最後のオゾン水洗浄を行うことにより、半導体ウェーハ表面を保護するための保護酸化膜を形成する。

そして図1 (f) に示すように、前記保護酸化膜が形成された半導体ウェーハを乾燥させる。

[0032] ここで、前記H F 洗浄及びオゾン水洗浄は、これに限定されるわけではな

いが、例えば枚葉式スピン洗浄で行うことができる。枚葉式スピン洗浄であれば、オゾン水洗浄とHF洗浄の切り替え、洗浄液の濃度制御、洗浄時間の制御等が容易且つ高精度で行うことができる。尚、このように枚葉式スピン洗浄によって前記HF洗浄及びオゾン水洗浄を行った場合、洗浄した半導体ウェーハをスピンドライによって乾燥させればより一層効率的であるため好ましい。

実施例

[0033] 以下、実施例と比較例を示し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。

[0034] (実施例1)

まず、直径が300mmの両面を鏡面で仕上げた、表面が清浄なシリコン単結晶ウェーハを15枚準備した。次に、この表面が清浄な15枚のうち3枚のシリコン単結晶ウェーハを抜き取り、洗浄前のパーティクルレベルを調べる為に、1枚をウェーハ表面欠陥検査装置（パーティクルカウンター 日立ハイテク製LS-6800（ $\geq 41\text{nm}$ ））によるパーティクル測定を行った。測定の結果、洗浄前のウェーハパーティクルレベルは、100個以下の良好なレベルであることがわかった。また、2枚は、洗浄前の表面に付着している金属不純物濃度を調べる為に、HFベーパーにてウェーハ表面の自然酸化膜を気相分解後、ウェーハ表面の金属不純物をHF液滴によって回収し、ICP-MS分析装置によるウェーハ表面の金属不純物濃度測定を行った。測定の結果、実験前のウェーハ表面の金属（Al、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn）不純物濃度は、表4に示すようにCu以外の元素が検出された。

[0035] 次に、準備したシリコン単結晶ウェーハのうち他の2枚を以下のように洗浄し、パーティクルレベル及び金属不純物レベルの測定を行った。

まず、枚葉式スピン洗浄による前記2枚のシリコン単結晶ウェーハの洗浄を行った。このとき、表1に示すようにHF洗浄の後にオゾン水洗浄することを2回繰り返し、1回目のHF洗浄においては、シリコン単結晶ウェーハ

表面に形成されている酸化膜（自然酸化膜）を全て除去し、2回目（最後）のHF洗浄においては、シリコン単結晶ウェーハ表面にオゾン水洗浄で形成された酸化膜を全ては除去することなくシリコン単結晶ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにして洗浄を行った。

[0036] また、洗浄条件として、シリコン単結晶ウェーハ表面の酸化膜を全て除去するHF洗浄時のHF濃度は1.0wt%、ウェーハ回転数は500rpm/15secとし、シリコン単結晶ウェーハ表面に酸化膜の厚さを一部残すHF洗浄時のHF濃度は1.0wt%、ウェーハ回転数は500rpm/3secとし、オゾン水洗浄時のオゾン水濃度は10ppm、ウェーハ回転数は500rpm/15secとして行った。

[0037] 尚、最後のオゾン水洗浄は、シリコン単結晶ウェーハの表面を保護するための保護酸化膜を形成するために行った。また、準備したシリコン単結晶ウェーハの表面には有機物等の不純物がほとんど付着していなかったため、有機物除去のための最初のオゾン水洗浄は行わなかった。

[0038] このようにして洗浄した2枚のシリコン単結晶ウェーハを、回転数1500rpm/30secでスピンドライにより乾燥させた後、洗浄を行う前にパーティクルレベルを測定したものと同一ウェーハ表面欠陥検査装置及びICP-MS分析装置によってウェーハ表面におけるパーティクルレベル及び金属不純物レベルの測定を行った。このときの結果を表2、表3及び図2に示す。

[0039] （実施例2）

実施例1で準備したシリコン単結晶ウェーハのうち2枚を以下のように洗浄し、パーティクルレベル及び金属不純物レベルの測定を行った。

[0040] 表1に示すように、HF洗浄の後にオゾン水洗浄することを3回繰り返し、1回目のHF洗浄においては、シリコン単結晶ウェーハ表面に形成されている酸化膜を全て除去し、2回目以降の全てのHF洗浄においては、シリコン単結晶ウェーハ表面にオゾン水洗浄で形成された酸化膜を全て除去することなくシリコン単結晶ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにして洗浄を行

ったこと以外は実施例 1 と同様にしてシリコン単結晶ウェーハの洗浄を行った。

このようにして洗浄したシリコン単結晶ウェーハ表面におけるパーティクルレベル及び金属不純物レベルの測定を実施例 1 と同様にして行った。このときの結果を表 2、表 3 及び図 2 に示す。

[0041] (実施例 3)

実施例 1 で準備したシリコン単結晶ウェーハのうち 2 枚を以下のように洗浄し、パーティクルレベル及び金属不純物レベルの測定を行った。

[0042] 表 1 に示すように、HF 洗浄の後にオゾン水洗浄することを 4 回繰り返し、1 回目の HF 洗浄においては、シリコン単結晶ウェーハ表面に形成されている酸化膜を全て除去し、2 回目以降の全ての HF 洗浄においては、シリコン単結晶ウェーハ表面にオゾン水洗浄で形成された酸化膜を全て除去することなくシリコン単結晶ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにして洗浄を行ったこと以外は実施例 1 と同様にしてシリコン単結晶ウェーハの洗浄を行った。

このようにして洗浄したシリコン単結晶ウェーハ表面におけるパーティクルレベル及び金属不純物レベルの測定を実施例 1 と同様にして行った。このときの結果を表 2、表 3 及び図 2 に示す。

[0043] (比較例 1)

実施例 1 で準備したシリコン単結晶ウェーハのうち 2 枚を以下のように洗浄し、パーティクルレベル及び金属不純物レベルの測定を行った。

[0044] 表 1 に示すように、HF 洗浄の後にオゾン水洗浄することを 2 回繰り返し、全ての HF 洗浄において、シリコン単結晶ウェーハ表面に形成されている酸化膜を全て除去して洗浄を行ったこと以外は実施例 1 と同様にしてシリコン単結晶ウェーハの洗浄を行った。

このようにして洗浄したシリコン単結晶ウェーハ表面におけるパーティクルレベル及び金属不純物レベルの測定を実施例 1 と同様にして行った。このときの結果を表 2、表 3 及び図 2 に示す。

[0045] (比較例2)

実施例1で準備したシリコン単結晶ウェーハのうち2枚を以下のように洗浄し、パーティクルレベル及び金属不純物レベルの測定を行った。

[0046] 表1に示すように、HF洗浄の後にオゾン水洗浄することを3回繰り返して洗浄を行ったこと以外は比較例1と同様にしてシリコン単結晶ウェーハの洗浄を行った。

このようにして洗浄したシリコン単結晶ウェーハ表面におけるパーティクルレベル及び金属不純物レベルの測定を実施例1と同様にして行った。このときの結果を表2、表3及び図2に示す。

[0047] (比較例3)

実施例1で準備したシリコン単結晶ウェーハのうち2枚を以下のように洗浄し、パーティクルレベル及び金属不純物レベルの測定を行った。

[0048] 表1に示すように、HF洗浄の後にオゾン水洗浄することを4回繰り返して洗浄を行ったこと以外は比較例1と同様にしてシリコン単結晶ウェーハの洗浄を行った。

このようにして洗浄したシリコン単結晶ウェーハ表面におけるパーティクルレベル及び金属不純物レベルの測定を実施例1と同様にして行った。このときの結果を表2、表3及び図2に示す。

[0049] [表1]

洗浄条件	HF洗浄1回目	HF洗浄2回目	HF洗浄3回目	HF洗浄4回目
実施例1	HF(15sec)→O3(15sec)	HF(3sec)→O3(15sec)		
実施例2	HF(15sec)→O3(15sec)	HF(3sec)→O3(15sec)	HF(3sec)→O3(15sec)	
実施例3	HF(15sec)→O3(15sec)	HF(3sec)→O3(15sec)	HF(3sec)→O3(15sec)	HF(3sec)→O3(15sec)
比較例1	HF(15sec)→O3(15sec)	HF(15sec)→O3(15sec)		
比較例2	HF(15sec)→O3(15sec)	HF(15sec)→O3(15sec)	HF(15sec)→O3(15sec)	
比較例3	HF(15sec)→O3(15sec)	HF(15sec)→O3(15sec)	HF(15sec)→O3(15sec)	HF(15sec)→O3(15sec)

[0050]

[表2]

	実施例	比較例
HF洗浄 2 回目	84	179
HF洗浄 3 回目	92	261
HF洗浄 4 回目	57	278

単位：個

[0051] [表3]

洗浄条件	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
実施例 1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
実施例 2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
実施例 3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
比較例 1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
比較例 2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
比較例 3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
検出下限値($\times 10^8 \text{atoms/cm}^2$)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0052] [表4]

	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn
洗浄前(1)	1.00	0.10	0.50	0.05	N.D.	0.30
洗浄前(2)	0.90	0.11	0.30	0.08	N.D.	0.40
検出下限値($\times 10^8 \text{atoms/cm}^2$)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

[0053] 実施例及び比較例の結果より、比較例のように、全てのHF洗浄においてシリコン単結晶ウェーハ表面に形成されている酸化膜を全て除去して洗浄を行った場合には、HF洗浄とオゾン水洗浄を繰り返しても、半導体ウェーハ表面のパーティクルレベルは低くならないどころか、むしろ高くなってしま

っていることがわかる。しかし実施例においては、2回目以降のHF洗浄において、半導体ウェーハ表面に酸化膜の厚さを一部残すことで、半導体ウェーハ表面はパーティクルが付着しやすい撥水面にならず、パーティクルレベルが低減された半導体ウェーハを得られることがわかる。さらに、表3に示されているように、比較例と実施例共に、ウェーハ表面金属不純物濃度は全て未検出（N. D.）であり、実施例においては、2回目以降のHF洗浄において、半導体ウェーハ表面に酸化膜の厚さを一部残すにもかかわらず金属不純物濃度の少ないウェーハ表面を得られることが確認できる。すなわち、本発明の半導体ウェーハの洗浄方法であれば、半導体ウェーハ表面の金属不純物レベル及びパーティクルレベルを同時に低減できることがわかる。

[0054] 尚、実施例1〜3において、2回目以降のHF洗浄の洗浄時間を短くすることによってシリコン単結晶ウェーハ表面上に酸化膜の厚さを一部残すようにして洗浄を行ったが、最初のHF洗浄におけるHF濃度より低濃度とするか、または洗浄時間とHF濃度を同時に制御するようにしても良い。

また、実施例2及び実施例3においては、2回目以降の全てのHF洗浄においてシリコン単結晶ウェーハ表面上に酸化膜の厚さを一部残すようにして洗浄を行ったが、各実施例において、最後のHF洗浄においてのみシリコン単結晶ウェーハ表面上に酸化膜の厚さを一部残すようにして洗浄を行ったとしても、本発明の効果を十分に得ることができる。

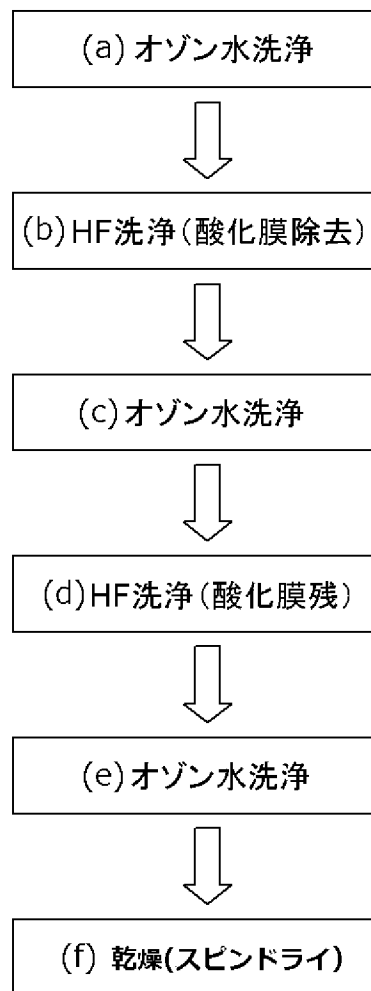
[0055] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に含有される。

請求の範囲

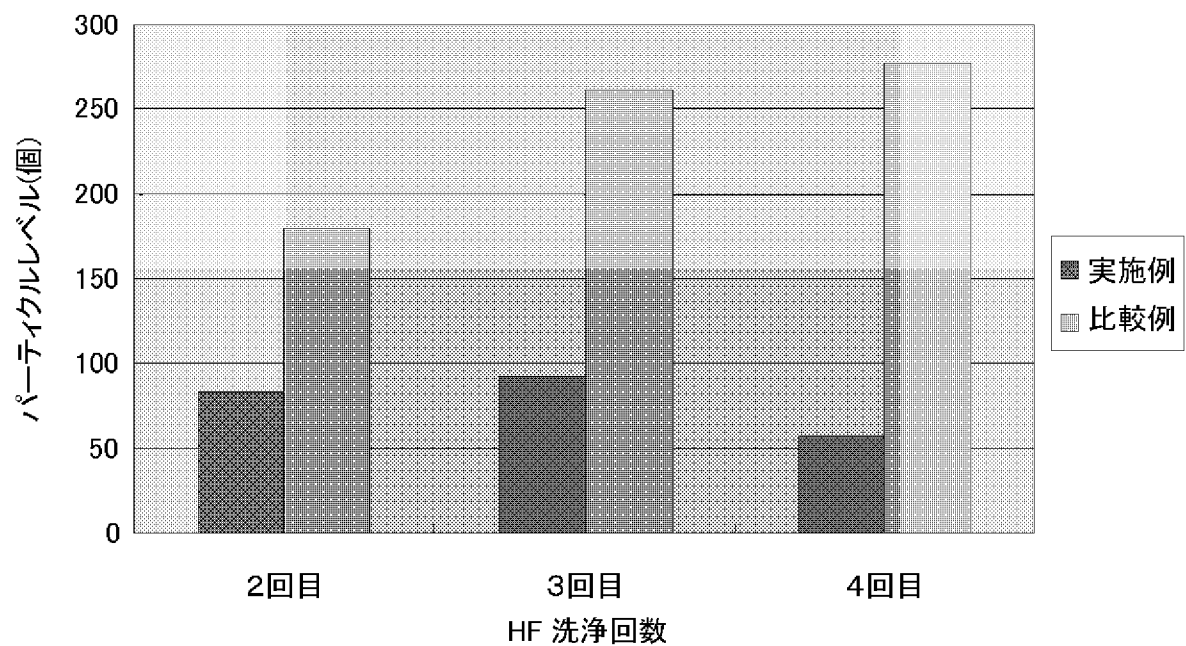
- [請求項1] H F 洗浄、オゾン水洗浄、H F 洗浄の順で行う洗浄工程を少なくとも 1 回有する半導体ウェーハの洗浄方法であって、該半導体ウェーハの洗浄方法において最後に行われるH F 洗浄において、前記半導体ウェーハ表面に前記オゾン水洗浄で形成された酸化膜を全て除去することなく前記半導体ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにして洗浄することを特徴とする半導体ウェーハの洗浄方法。
- [請求項2] 前記半導体ウェーハの洗浄方法における最初のH F 洗浄において、前記半導体ウェーハ表面に形成されている酸化膜を全て除去することを特徴とする請求項 1 に記載の半導体ウェーハの洗浄方法。
- [請求項3] 前記半導体ウェーハの洗浄方法における 2 回目以降のH F 洗浄において、前記半導体ウェーハ表面に前記オゾン水洗浄で形成された酸化膜を全て除去することなく前記半導体ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにして洗浄することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の半導体ウェーハの洗浄方法。
- [請求項4] 前記半導体ウェーハの洗浄方法において、オゾン水洗浄の後にH F 洗浄するか、またはH F 洗浄の後にオゾン水洗浄することを 2 回以上交互に繰り返して洗浄を行うことにより、前記半導体ウェーハを洗浄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 1 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表面に前記オゾン水洗浄で形成された酸化膜を全て除去することなく前記半導体ウェーハ表面上に厚さを一部残すようにして洗浄するH F 洗浄において、H F 濃度を 0. 1 w t % ~ 1. 5 w t % とすることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の半導体ウェーハの洗浄方法。
- [請求項6] 前記オゾン水洗浄において、オゾン水の濃度を 3 p p m 以上とすることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の半導体ウェーハの洗浄方法。

[請求項7] 前記半導体ウェーハのHF洗淨、オゾン水洗淨を、枚葉式スピン洗淨で行うことを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の半導体ウェーハの洗淨方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003090

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	JP 2002-203824 A (Super Silicon Crystal Research Institute Corp.), 19 July 2002 (19.07.2002), paragraphs [0008] to [0041]; fig. 2 (Family: none)	1-7
Y	JP 2007-273911 A (Sumco Techxiv Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), fig. 3 & US 2007/0228524 A1	1-7
A	JP 2001-53050 A (Komatsu Electronic Metals Co., Ltd.), 23 February 2001 (23.02.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-7



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
02 August, 2012 (02.08.12)

Date of mailing of the international search report
14 August, 2012 (14.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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 (I P C))

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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
Y	JP 2002-203824 A (株式会社スーパーシリコン研究所) 2002.07.19, 段落【0008】-【0041】, 図2 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2007-273911 A (SUMCO TECHXIV株式会社) 2007.10.18, 図3 & US 2007/0228524 A1	1-7

☒ 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

02.08.2012

国際調査報告の発送日

14.08.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A/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)

石川 貴志

3 K

4483

電話番号 03-3581-1101 内線 3332

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 2001-53050 A (コマツ電子金属株式会社) 2001. 02. 23, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7