

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6729632号
(P6729632)

(45) 発行日 令和2年7月22日 (2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月6日 (2020.7.6)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/304 6 4 8 G
C 3 O B 29/06 (2006.01)	C 3 O B 29/06 B
C 3 O B 33/00 (2006.01)	C 3 O B 33/00
C 1 1 D 7/18 (2006.01)	C 1 1 D 7/18
C 1 1 D 7/54 (2006.01)	C 1 1 D 7/54

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2018-101949 (P2018-101949)	(73) 特許権者	000190149
(22) 出願日	平成30年5月29日 (2018.5.29)		信越半導体株式会社
(65) 公開番号	特開2019-207923 (P2019-207923A)		東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(43) 公開日	令和1年12月5日 (2019.12.5)	(74) 代理人	100102532
審査請求日	令和2年3月19日 (2020.3.19)		弁理士 好宮 幹夫
早期審査対象出願		(74) 代理人	100194881
			弁理士 小林 俊弘
		(72) 発明者	阿部 達夫
			福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平1
			50番地 信越半導体株式会社 半導体白
			河研究所内
		(72) 発明者	五十嵐 健作
			福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平1
			50番地 信越半導体株式会社 半導体白
			河研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンウェーハの洗浄方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコンウェーハを S C 1 洗浄した後、酸化力を有する洗浄液で洗浄するシリコンウェーハの洗浄方法であって、

前記 S C 1 洗浄により前記シリコンウェーハの表面に形成されたケミカル酸化膜を、前記酸化力を有する洗浄液で洗浄することにより、更に前記ケミカル酸化膜の厚さが 1 . 0 n m 以上になるように成長させ、

前記 S C 1 洗浄した後、前記酸化力を有する洗浄液で洗浄するより前に、 S C 2 洗浄し、

前記 S C 1 洗浄するシリコンウェーハを D H F 洗浄していないシリコンウェーハとすることを特徴とするシリコンウェーハの洗浄方法。

【請求項2】

前記酸化力を有する洗浄液として、オゾン水及び / 又は過酸化水素水を用いることを特徴とする請求項1に記載のシリコンウェーハの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンウェーハの洗浄方法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

単結晶シリコンウェーハの製造工程において、その主表面は研磨工程において仕上げられる。さらに、シリコンウェーハ表面に研磨工程で付着した研磨剤と金属不純物を除去するために洗浄工程がある。この洗浄工程ではRCA洗浄と呼ばれる洗浄方法が用いられている。このRCA洗浄法とは、SC1 (Standard Cleaning 1) 洗浄、SC2 (Standard Cleaning 2) 洗浄、DHF (Diluted Hydrofluoric Acid) 洗浄を、目的に応じて組み合わせて行う洗浄法である。このSC1洗浄とは、アンモニア水と過酸化水素水を任意の割合で混合し、アルカリ性の洗浄液によるシリコンウェーハ表面のエッチングによって付着パーティクルをリフトオフさせ、さらにシリコンウェーハとパーティクルの静電的な反発を利用して、シリコンウェーハへの再付着を抑えながらパーティクルを除去する洗浄方法である。また、SC2洗浄とは、塩酸と過酸化水素水を任意の割合で混合した洗浄液で、シリコンウェーハ表面の金属不純物を溶解除去する洗浄方法である。また、DHF洗浄とは、希フッ酸によってシリコンウェーハ表面のケミカル酸化膜を除去する洗浄方法である。さらに、強い酸化力を有するオゾン水洗浄も使用される場合があり、シリコンウェーハ表面に付着している有機物の除去やDHF洗浄後のシリコンウェーハ表面のケミカル酸化膜形成を行っている。シリコンウェーハの洗浄は、目的に応じてこれらの洗浄を組み合わせて行われている (特許文献1~3)。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

20

【特許文献1】特開2002-329691号公報

【特許文献2】特開平9-017765号公報

【特許文献3】特開平9-260328号公報

【特許文献4】特開2006-208314号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

洗浄後の重要なシリコンウェーハ品質として、パーティクル品質がある。パーティクルは洗浄液の種類によってシリコンウェーハへの付着しやすさが変化する。SC1洗浄に用いる洗浄液はアルカリ性であるため、静電的にパーティクルが付着しにくい特性がある。一方、SC2洗浄に用いる洗浄液は酸性であるため、静電的に付着しやすい特性となる。さらに、DHF洗浄ではシリコンウェーハ表面のケミカル酸化膜を剥離するため、酸性であると同時にベア面が露出し、パーティクルがとても付着しやすい状況となる。このため、一般的に、良好なパーティクル品質を得るために、洗浄後にシリコンウェーハ表面がケミカル酸化膜で覆われている状態にする。つまり、SC1洗浄、SC2洗浄の組み合わせとなる。

30

【0005】

一方、洗浄後のシリコンウェーハの品質を評価する方法はいろいろとあるが、その中で表面品質を評価する手段としてDSOD (Direct Surface Oxide Defect) 評価がある。このDSOD評価で評価される品質は、シリコンウェーハ表面欠陥、結晶欠陥、金属汚染、洗浄工程で形成されるケミカル酸化膜品質等の影響を受ける。このため、明確な原因が不明な状況下でもDSOD品質が悪化する場合や、変動する場合がある。したがって、DSOD品質を良くするためには、表面欠陥や結晶欠陥を改善すると同時に、洗浄工程で形成されるケミカル酸化膜品質を安定化させることが必要となる。

40

【0006】

RCA洗浄において、SC1洗浄工程で形成されるケミカル酸化膜は非常に薄い。SC1洗浄後のケミカル酸化膜厚さは、XPS (X線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy)) により、0.7nm程度と測定される。このSC1洗浄で形成されるケミカル酸化膜厚さは、シリコンウェーハの製造における現

50

実的な時間内では、洗浄時間や洗浄液温度を変えても変わらず、S C 1 洗浄条件ではケミカル酸化膜厚さを制御することはできないことが分かった。このように非常に薄いケミカル酸化膜では、ケミカル酸化膜品質を安定化させることは困難であり、D S O D 品質の向上が妨げられていた。

【 0 0 0 7 】

そのため、シリコンウェーハの洗浄において、良好なパーティクル品質と安定したケミカル酸化膜を形成することがウェーハ品質向上に向けた課題となっている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記目的を達成するために、本発明は、シリコンウェーハをS C 1 洗浄した後、酸化力を有する洗浄液で洗浄するシリコンウェーハの洗浄方法であって、前記S C 1 洗浄により前記シリコンウェーハの表面に形成されたケミカル酸化膜を、前記酸化力を有する洗浄液で洗浄することにより、更に前記ケミカル酸化膜の厚さが1 . 0 n m以上になるように成長させることを特徴とするシリコンウェーハの洗浄方法を提供する。

10

【 0 0 0 9 】

このようなシリコンウェーハの洗浄方法であれば、シリコンウェーハの表面に形成されたケミカル酸化膜を、1 . 0 n m以上と従来よりも厚く形成することができ、シリコンウェーハ表面品質を向上させることが可能となる。

【 0 0 1 0 】

またこのとき、前記酸化力を有する洗浄液として、オゾン水及び／又は過酸化水素水を用いることが好ましい。

20

【 0 0 1 1 】

本発明のシリコン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。

【 0 0 1 2 】

また、前記S C 1 洗浄した後、前記酸化力を有する洗浄液で洗浄するより前に、S C 2 洗浄することが好ましい。

【 0 0 1 3 】

このようなシリコンウェーハの洗浄方法であれば、シリコンウェーハ表面の金属不純物を溶解除去することで、シリコンウェーハ表面品質をさらに向上させることが可能となる。

30

【 0 0 1 4 】

また、前記S C 1 洗浄するシリコンウェーハをD H F 洗浄していないシリコンウェーハとすることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

このようなシリコンウェーハの洗浄方法であれば、予めケミカル酸化膜を除去することがないため、十分なケミカル酸化膜厚さを得ることができ、より確実にシリコンウェーハ表面品質を向上させることが可能となる。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明のシリコンウェーハの洗浄方法であれば、シリコンウェーハの表面に形成されたケミカル酸化膜を1 . 0 n m以上と、従来よりも厚く形成することができ、安定してシリコンウェーハ表面品質を向上させることが可能となる。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明について具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 1 8 】

上述したように、D S O D 品質を良くするためには、表面欠陥や結晶欠陥を改善すると同時に、洗浄工程で形成されるケミカル酸化膜品質を安定化させることが必要となる。しかしながら、R C A 洗浄において、S C 1 洗浄で形成されるケミカル酸化膜厚さは非常に薄く、このようなケミカル酸化膜では、ケミカル酸化膜品質を安定化させることは困難で

50

あり、D S O D 品質の向上が妨げられていた。そのため、シリコンウェーハの洗浄において、良好なパーティクル品質と安定したケミカル酸化膜を形成することがシリコンウェーハ品質向上に向けた課題となっていた。

【 0 0 1 9 】

そして、本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、S C 1 洗浄後又はS C 1 洗浄後にS C 2 洗浄を行う洗浄フロー後に酸化力を有する洗浄液でケミカル酸化を行い、このケミカル酸化によって、ケミカル酸化膜厚さを1 . 0 n mに成長させることが可能となり、シリコンウェーハ表面品質を安定させて向上させることができることを見出し、本発明に到達した。

【 0 0 2 0 】

10

即ち、本発明は、シリコンウェーハをS C 1 洗浄した後、酸化力を有する洗浄液で洗浄するシリコンウェーハの洗浄方法であって、前記S C 1 洗浄により前記シリコンウェーハの表面に形成されたケミカル酸化膜を、前記酸化力を有する洗浄液で洗浄することにより、更に前記ケミカル酸化膜の厚さが1 . 0 n m以上になるように成長させることを特徴とするシリコンウェーハの洗浄方法を提供する。

【 0 0 2 1 】

このようなシリコンウェーハの洗浄方法であれば、シリコンウェーハの表面に形成されたケミカル酸化膜を1 . 0 n m以上と、従来よりも厚く形成し安定させることができ、シリコンウェーハ表面品質を向上させることが可能となる。

【 0 0 2 2 】

20

以下、本発明のシリコンウェーハの洗浄方法を説明する。

【 0 0 2 3 】

本発明におけるシリコンウェーハの洗浄では、まずシリコンウェーハをS C 1 洗浄する。これにより、アルカリ性の洗浄液によるシリコンウェーハ表面のエッチングによって付着パーティクルをリフトオフさせ、さらにシリコンウェーハとパーティクルの静電気的な反発を利用して、シリコンウェーハへの再付着を抑えながらパーティクルを除去する。また、S C 1 洗浄によりシリコンウェーハの表面に薄いケミカル酸化膜を形成させる。

【 0 0 2 4 】

その後、S C 1 洗浄したシリコンウェーハを、酸化力を有する洗浄液で洗浄し、ケミカル酸化を行う。このように、S C 1 洗浄の後に、酸化力を有する洗浄液で洗浄することで、ケミカル酸化膜の厚さを1 . 0 n m以上と、従来よりも厚く形成させる。

30

【 0 0 2 5 】

また、このとき、前記酸化力を有する洗浄液として、オゾン水及び / 又は過酸化水素水を用いることが好ましい。このような洗浄液を用いる場合、本発明は特に有効である。

【 0 0 2 6 】

また、酸化力を有する洗浄液として、オゾン水を用いる場合、オゾンの濃度は1 0 p p m以上であることが好ましい。オゾン水濃度が1 0 p p mより大きければ、シリコンウェーハ面内の酸化が均一となるので好ましい。

【 0 0 2 7 】

また、酸化力を有する洗浄液として、過酸化水素水を用いる場合、過酸化水素水 (3 0 w t %) 及び水の混合比が $H_2O_2 : H_2O = 1 : 20 \sim 1 : 5$ 、温度が6 0 以上であることが好ましい。このような洗浄液を用いることで、シリコンウェーハの酸化が十分となり、ケミカル酸化膜をより確実に従来よりも厚く形成させることができる。

40

【 0 0 2 8 】

また、前記S C 1 洗浄した後、前記酸化力を有する洗浄液で洗浄するより前に、S C 2 洗浄することができる。このようなシリコンウェーハの洗浄方法であれば、シリコンウェーハ表面の金属不純物を溶解除去することで、シリコンウェーハ表面品質をさらに向上させることが可能となる。

【 0 0 2 9 】

また、前記S C 1 洗浄するシリコンウェーハをD H F 洗浄していないシリコンウェーハ

50

とすることが好ましい。このようなシリコンウェーハの洗浄方法であれば、予めシリコンウェーハの表面に形成されたケミカル酸化膜を除去することなく、十分な厚さのケミカル酸化膜を得る事ができるので、より確実にシリコンウェーハ表面品質を向上させることが可能となる。

【実施例】

【0030】

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。

【0031】

(比較例1)

まず、評価用シリコンウェーハの準備をした。鏡面研磨後の、清浄で、COPやDSODと呼ばれる結晶欠陥を有しない300mmシリコンウェーハを準備した。COPは、鏡面研磨後のシリコンウェーハをSC1洗浄と呼ばれるアンモニア水と過酸化水素水の混合液により洗浄した後にシリコンウェーハ表面で検出される結晶起因のピット状の欠陥である。このピット状の欠陥は、パーティクルカウンターによるシリコンウェーハ表面の測定でパーティクルと共に検出される。また、COPは酸化膜の信頼性評価として行われるGOI(Gate Oxide Integrity)評価のTDDB(Time Dependent Dielectric Breakdown)やTZDB(Time Zero Dielectric Breakdown)を劣化させる原因となる。また、Cuデポジション法によるDSOD評価でもDSOD欠陥として検出される。評価用シリコンウェーハは3枚とし、うち2枚をDSOD評価、残り1枚をXPSによるケミカル酸化膜厚さ評価に使用した。

【0032】

<シリコンウェーハの洗浄>

準備したシリコンウェーハをDHF洗浄し、その後、オゾン水による洗浄を行い、さらに、SC1洗浄した。オゾン水による洗浄は、オゾン(O_3) = 10ppmとし、25で10min実施した。SC1洗浄は、洗浄液をアンモニア水(NH_4OH):過酸化水素水(H_2O_2): H_2O = 1:1:10の混合液とし、80で10min実施した。DHF洗浄には、HFが3.0wt%の洗浄液を用いた。混合液の調整に使用した薬品の濃度は、 NH_4OH が28wt%、 H_2O_2 が30wt%であった。

【0033】

<ケミカル酸化膜評価方法(DSOD評価)>

洗浄後のシリコンウェーハのケミカル酸化膜評価をCuデポジション法によるDSOD評価で行った。Cuデポジション法によるDSOD評価に関しては、特許文献4に記載されており、次のように行われる。シリコンウェーハ表面に上記シリコンウェーハの洗浄によりケミカル酸化膜(酸化絶縁膜)を形成させ、シリコンウェーハ表層に形成された欠陥部位上の酸化絶縁膜を破壊する。そして、破壊された酸化膜部位にCuを析出(デポジション)させて欠陥を特定する。Cuイオンが存在する溶液の中で、シリコンウェーハ表面に形成した酸化膜に電圧を加えると、酸化膜が劣化している部分に電流が流れ、CuイオンがCuとなって析出する。この析出したCuを観察してDSODとして判断する。このDSODは結晶欠陥の検出に加えて、研磨や洗浄等のシリコンウェーハ表面品質に影響を与えるスクラッチや金属汚染等のプロセス異常も検出できる。

【0034】

<ケミカル酸化膜評価方法(ケミカル酸化膜厚さ評価)>

また、シリコンウェーハのケミカル酸化膜厚さはXPSにて測定を行った。XPSは、試料表面にX線を照射し、試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを計測することで、試料表面を構成する元素の組成、化学結合状態を分析する手法である。

【0035】

ケミカル酸化膜評価の結果、比較例1におけるケミカル酸化膜厚さは0.7nmであり、DSOD個数はDSOD評価した二枚について、それぞれ31、36個であった。

【 0 0 3 6 】

(比較例 2)

シリコンウェーハの洗浄において、SC1洗浄の洗浄液を $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 20$ の混合液とした以外、比較例1と同様に実施した。

ケミカル酸化膜評価の結果、比較例2におけるケミカル酸化膜厚さは0.7nmであり、DSOD個数はDSOD評価した二枚について、それぞれ34、39個であった。

【 0 0 3 7 】

(比較例 3)

シリコンウェーハの洗浄において、SC1洗浄後にSC2洗浄を行った以外、比較例1と同様に実施した。SC2洗浄は、洗浄液を塩酸(HCl): $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 100$ の混合液とし、80℃で10min実施した。

ケミカル酸化膜評価の結果、比較例3におけるケミカル酸化膜厚さは0.7nmであり、DSOD個数はDSOD評価した二枚について、それぞれ29、35個であった。

【 0 0 3 8 】

(比較例 4)

シリコンウェーハの洗浄において、SC2洗浄の洗浄液を $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 50$ の混合液とした以外、比較例3と同様に実施した。

ケミカル酸化膜評価の結果、比較例4におけるケミカル酸化膜厚さは0.7nmであり、DSOD個数はDSOD評価した二枚について、それぞれ31、33個であった。

【 0 0 3 9 】

(比較例 5)

シリコンウェーハの洗浄において、DHF洗浄において、HFが1.0wt%の洗浄液を用いた以外、比較例1と同様に実施した。

ケミカル酸化膜評価の結果、比較例5におけるケミカル酸化膜厚さは0.7nmであり、DSOD個数はDSOD評価した二枚について、それぞれ35、40個であった。

【 0 0 4 0 】

(実施例 1)

シリコンウェーハの洗浄を、SC1洗浄後にオゾン水による洗浄を行うこととした以外、比較例1と同様に実施した。

ケミカル酸化膜評価の結果、実施例1におけるケミカル酸化膜厚さは1.0nmであり、DSOD個数はDSOD評価した二枚について、それぞれ13、16個であった。

【 0 0 4 1 】

(実施例 2)

シリコンウェーハの洗浄において、オゾン水としてオゾン(O_3) = 30ppmの洗浄液を用いた以外、実施例1と同様に実施した。

ケミカル酸化膜評価の結果、実施例2におけるケミカル酸化膜厚さは1.0nmであり、DSOD個数はDSOD評価した二枚について、それぞれ11、17個であった。

【 0 0 4 2 】

(実施例 3)

シリコンウェーハの洗浄において、オゾン水による洗浄の時間を1minとした以外、実施例2と同様に実施した。

ケミカル酸化膜評価の結果、実施例3におけるケミカル酸化膜厚さは1.0nmであり、DSOD個数はDSOD評価した二枚について、それぞれ15、17個であった。

【 0 0 4 3 】

(実施例 4)

シリコンウェーハの洗浄において、SC1洗浄後、オゾン水による洗浄の前に、SC2洗浄を行った以外、実施例1と同様に実施した。SC2洗浄は、比較例3と同様に実施した。

ケミカル酸化膜評価の結果、実施例4におけるケミカル酸化膜厚さは1.0nmであり、DSOD個数はDSOD評価した二枚について、それぞれ16、18個であった。

【 0 0 4 4 】

(実施例 5)

シリコンウェーハの洗浄において、オゾン水による洗浄の代わりに過酸化水素水による洗浄を行った以外、実施例 1 と同様に実施した。過酸化水素水による洗浄は、洗浄液を $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10$ の混合液とし、80℃で10min実施した。

ケミカル酸化膜評価の結果、実施例 5 におけるケミカル酸化膜厚さは1.0nmであり、DSOD個数はDSOD評価した二枚について、それぞれ17、19個であった。

【 0 0 4 5 】

(実施例 6)

シリコンウェーハの洗浄において、過酸化水素水による洗浄の洗浄液を $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 20$ の混合液とした以外、実施例 5 と同様に実施した。 10

ケミカル酸化膜評価の結果、実施例 6 におけるケミカル酸化膜厚さは1.0nmであり、DSOD個数はDSOD評価した二枚について、それぞれ13、15個であった。

【 0 0 4 6 】

(実施例 7)

シリコンウェーハの洗浄において、SC1洗浄後、過酸化水素水による洗浄の前に、SC2洗浄を行い、過酸化水素水による洗浄を60℃で実施した以外、実施例 5 と同様に実施した。SC2洗浄は、比較例 3 と同様に実施した。

ケミカル酸化膜評価の結果、実施例 7 におけるケミカル酸化膜厚さは1.0nmであり、DSOD個数はDSOD評価した二枚について、それぞれ12、16個であった。 20

【 0 0 4 7 】

【表 1】

評価結果

比較例

	洗浄条件	ケミカル酸化膜厚さ	DSOD 個数
比較例 1	HF→O ₃ →SC1 NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:10、80℃、10min	0.7nm	31 個 36 個
比較例 2	HF→O ₃ →SC1 NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:20、80℃、10min	0.7nm	34 個 39 個
比較例 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 個 35 個
比較例 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 個 33 個
比較例 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 個 40 個

10

実施例

	洗浄条件	ケミカル酸化膜厚さ	DSOD 個数
実施例 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 個 16 個
実施例 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 個 17 個
実施例 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 個 17 個
実施例 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 個 18 個
実施例 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 個 19 個
実施例 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 個 15 個
実施例 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 個 16 個

20

30

【0048】

比較例 1～5 のケミカル酸化膜厚さは 0.7 nm であり、実施例 1～7 のケミカル酸化膜厚さは 1.0 nm であった。比較例のケミカル酸化膜厚さが 0.7 nm であるのに対し、実施例のケミカル酸化膜厚さが 1.0 nm と比較例より厚いのは、比較例のケミカル酸化膜は SC1 洗浄で形成されており、SC1 洗浄は酸化とエッチングの平衡反応であるため、ケミカル酸化膜が飽和する前に平衡状態に達してしまったからであると推測される。一方、実施例では SC1 洗浄で形成されたケミカル酸化膜を、酸化力を有する洗浄液（オゾン水、過酸化水素水）でさらに酸化を行うため、ケミカル酸化膜厚さを 1.0 nm と厚く形成させることができたと推測される。

40

なお、ケミカル酸化膜厚さをこれ以上厚くすることは、シリコンウェーハの製造における現実的な時間内では困難であった。

【0049】

さらに、本発明のようなシリコンウェーハの洗浄方法を用いることで、実施例において DSOD 評価により測定される DSOD の個数は、比較例において DSOD 評価により測定される DSOD の個数の半分程度から半分以下と大幅に減少させることができ、洗浄に

50

よるシリコンウェーハ品質の悪化を抑制することも可能となった。

【 0 0 5 0 】

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。

フロントページの続き

(72)発明者 大関 正彬

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

審査官 平野 崇

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 0 7 3 8 0 6 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 3 4 0 8 1 7 (J P , A)

特開 2 0 1 5 - 0 4 1 7 5 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4

C 1 1 D 7 / 1 8

C 1 1 D 7 / 5 4

C 3 0 B 2 9 / 0 6

C 3 0 B 3 3 / 0 0