

(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
2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/046229 A1

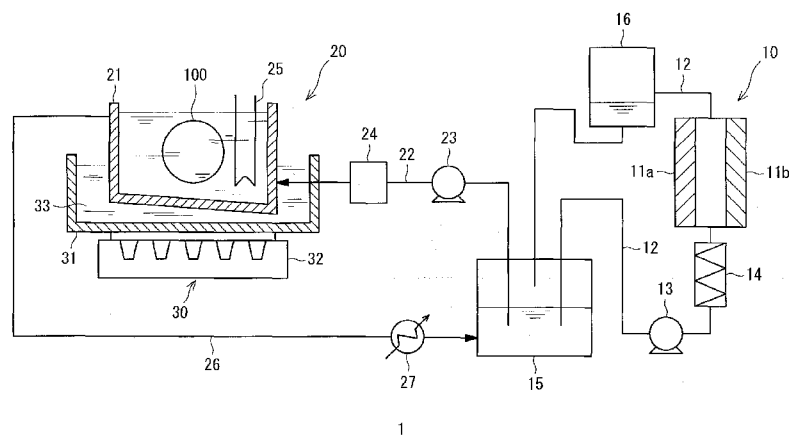
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
B08B 3/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075428
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 20 日(20.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-208742 2012 年 9 月 21 日(21.09.2012) JP
- (71) 出願人 (コモロ, サウジアラビア, 米国を除く全ての指定国について): 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(71) 出願人 (米国についてのみ): 正岡 融(MASAOKA Toru) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 10 番 1 号栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 横井 幸喜(YOKOI Koki); 〒1080014 東京都港区芝 4 丁目 3 番 7 号エムジー田町ビル 4 階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, 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, 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.
- (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))

(54) Title: CLEANING METHOD AND CLEANING DEVICE

(54) 発明の名称: 洗浄方法および洗浄装置



(57) Abstract: Using a cleaning device provided with an electrolysis device (10) that carries out electrolysis of a sulfuric acid solution, a cleaning unit (20) that cleans a material to be cleaned (100) with an electrolyzed sulfuric acid solution, which has been electrolyzed and generated by the electrolysis device (10), as a cleaning fluid, a cleaning fluid supply line (22) that supplies the electrolyzed sulfuric acid solution that has been electrolyzed by the electrolysis device (10) to the cleaning unit (20), and an ultrasonic wave application device (30), which applies ultrasonic waves to the electrolyzed sulfuric acid solution used by the cleaning unit (20), ultrasonic waves are applied to the electrolyzed sulfuric acid solution electrolyzed and generated from the sulfuric acid solution, and surface cleaning is carried out on the material to be cleaned (100) by the electrolyzed sulfuric acid solution to which the ultrasonic waves have been applied. Thereby, a cleaning effect sufficient even for semiconductor materials to which hardened resist has adhered can be exhibited without reducing streaming and cavitation effects due to the ultrasonic waves.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/046229 A1



硫酸溶液を電解する電解装置（１０）と、電解装置（１０）で電解されて生成された電解硫酸溶液を洗浄液として被洗浄材（１００）を洗浄する洗浄部（２０）と、電解装置（１０）で電解された電解硫酸溶液を洗浄部（２０）に供給する洗浄液供給ライン（２２）と、洗浄部（２０）で使用される電解硫酸溶液に超音波を付与する超音波付与装置（３０）とを備える洗浄装置などを用いて、硫酸溶液を電気分解し生成した電解硫酸溶液に超音波を付与し、超音波を付与した電解硫酸溶液で被洗浄材（１００）の表面洗浄を行うことにより、超音波による直進流・キャビテーション効果が低減せず、硬化したレジストが付着した半導体材料にも十分な洗浄効果を発揮する。

明 細 書

発明の名称： 洗浄方法および洗浄装置

技術分野

[0001] この発明は、電解した硫酸溶液を洗浄液として使用する洗浄方法および洗浄装置に関する。

背景技術

[0002] 半導体や液晶基板などを製造する工程では、ドーズインプラ工程やドライエッチング工程で保護膜として塗布したレジストを除去するレジスト剥離工程が含まれる。

レジストは有機物であるため、一般には有機溶媒や硫酸／過酸化水素（S P M : Sulfuric Acid Hydrogen Peroxide Mixture）により剥離する。ところが、高ドーズインプラや高速ドライエッチングの条件では、高エネルギーのイオン注入によりレジストが硬化し、従来の有機溶媒やS P Mによる剥離が困難になる。

硬化レジストは一部がグラファイト化しており、材料表面に固着している。このような硬化レジストを剥離することを意図してS P Mを用いた改良方法が提案されている（特許文献1）。

すなわち、特許文献1には、超音波振動が付与されたS P Mを基板の表面に供給し、硬化層を超音波振動の物理的なエネルギーによって破壊しつつ剥離する洗浄方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-4879号公報

発明の概要

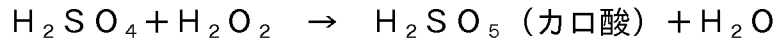
発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1で提案されている洗浄方法によっても、十分な洗浄効果が得られるにはいたっていない。その原因は、S P Mが超音波振動

時に発泡するため超音波洗浄効果の大半が失われてしまうためである。

超音波照射によりSPMが発泡する原理を以下に示す。

SPMは硫酸と過酸化水素の混合液であり、以下の反応により生成したカロ酸を含んでいる。



カロ酸は外部エネルギー（熱など）やレジストとの反応により H_2SO_4 と O_2 ガスに分解し、分解時のラジカル作用（＝活性化）によりレジストの酸化分解・剥離を促進する。したがってSPMを洗浄に使用する際、溶液は O_2 ガスの微細気泡が発生し白濁する。

[0005] 発泡により洗浄効果が失われる機構は以下の理由による。

気泡発生により、以下2つの機構で洗浄効果が失われる。

（１）超音波は直進流で伝搬するため、微細気泡があると直進性が遮られ洗浄効果が失われる。

（２） O_2 ガス発生によりSPM中は O_2 が過飽和状態である。超音波の洗浄効果の一つはキャビテーション（真空気泡の発生と消失によるエネルギー発生）であるが、溶存ガスが存在するとキャビテーション中にガスが入り込み、その効果が失われる。

キャビテーション効果が失われるとカロ酸の活性化やキャビテーションによるレジスト剥離効果が発揮できず、洗浄できない。

[0006] 本発明は、上記事情を背景としてなされたものであり、硫酸溶液を電気分解して生成した電解硫酸溶液に超音波を併用することで、超音波洗浄効果を十分に発揮できるようにした洗浄方法および洗浄装置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] すなわち、本発明の洗浄方法のうち、第１の本発明は、硫酸溶液を電気分解し生成した電解硫酸溶液に超音波を付与し、前記超音波を付与した前記電解硫酸溶液で被洗浄材の表面洗浄を行うことを特徴とする。

[0008] 第２の本発明の洗浄方法は、前記第１の本発明において、前記洗浄に用い

る前記電解硫酸溶液の温度が40℃以上であることを特徴とする。

[0009] 第3の本発明の洗浄方法は、前記第1または第2の本発明において、前記洗浄に用いる前記電解硫酸溶液の温度が95℃以下であることを特徴とする。

[0010] 第4の本発明の洗浄方法は、前記第1～第3の本発明のいずれかにおいて、前記超音波の周波数を20kHz～5MHzとすることを特徴とする。

[0011] 第5の本発明の洗浄方法は、前記第1～第4の本発明のいずれかにおいて、前記被洗浄材がレジストが付着した電子材料であることを特徴とする。

[0012] 第6の本発明の洗浄方法は、前記第1～5の本発明のいずれかにおいて、前記電解硫酸溶液に超音波を付与する前に前記電解硫酸溶液の気液分離を行うことを特徴とする。

[0013] 第7の本発明の洗浄方法は、前記第6の本発明において、前記気液分離をした後、前記電解硫酸溶液に超音波を付与する前に、前記電解硫酸溶液の脱気処理を行うことを特徴とする。

[0014] 第8の本発明の洗浄装置は、硫酸溶液を電解する電解装置と、
前記電解装置で電解されて生成された電解硫酸溶液を洗浄液として被洗浄材を洗浄する洗浄部と、
前記電解装置で電解された電解硫酸溶液を前記洗浄部に供給する洗浄液供給ラインと、

前記洗浄部で使用される前記電解硫酸溶液に超音波を付与する超音波付与装置と、を備えることを特徴とする。

[0015] 第9の本発明の洗浄装置は、前記第8の本発明において、前記超音波付与の前に前記電解硫酸溶液の気液分離を行う気液分離部をさらに備えることを特徴とする。

[0016] 第10の本発明の洗浄装置は、前記第9の本発明において、前記気液分離部の後に、前記超音波付与の前に前記電解硫酸溶液の脱気を行う脱気部を備えることを特徴とする。

[0017] 第11の本発明の洗浄装置は、前記第8～第10の本発明のいずれかにお

いて、さらに、前記洗浄部で用いられる前記電解硫酸溶液を加熱する加熱部を備えることを特徴とする。

[0018] 第12の本発明の洗浄装置は、前記第8～第11の本発明のいずれかにおいて、前記洗浄部が、1または2以上の被洗浄材を洗浄槽の洗浄液に浸漬して洗浄するバッチ式であり、前記超音波付与装置は、前記洗浄槽に超音波を伝播させるものであることを特徴とする。

[0019] 第13の本発明の洗浄装置は、前記第8～第11の本発明のいずれかにおいて、前記洗浄部が1または2以上の被洗浄材に洗浄液を送液しつつ接触させて洗浄する枚葉式であり、前記超音波付与装置は、前記洗浄液を前記被洗浄材に向けて送液するノズル内で前記被洗浄材に前記超音波を伝播させるものであることを特徴とする。

[0020] 本発明では、上記したように、硫酸溶液を電解して得た電解硫酸溶液が洗浄液として用いられる。電解硫酸溶液はSPMと比べ、理由は明らかでないが超音波併用時の気泡の発生量が著しく低い。このため超音波を併用しても、その直進流・キャビテーション効果が気泡により低減せず十分な洗浄効果を発揮できると考えられる。しかも、電解硫酸溶液にはペルオキシ二硫酸などの酸化剤が含まれるため、硫酸溶液よりも有機汚染物の除去効果が高い。

[0021] 硫酸溶液を電解する際の電極材料は特に限定しないが、酸素発生過電圧が高い材料が好ましく、ホウ素等の導電性物質をドーピングしたダイヤモンド電極が更に好ましい。ダイヤモンド電極は、硫酸溶液と接液する部位に設けるのが望ましく、特に陽極に用いるのが望ましい。同様に陰極にダイヤモンド電極を用いることができる。

[0022] 電解される硫酸溶液の濃度は特に限定しない。ステンレス鋼の酸洗などに用いる場合は、希硫酸（質量％で20％以下）が好ましく、硬化レジスト剥離に用いる場合は硫酸のレジスト内部への浸透力の関係から質量％で75～96％が好ましく、更に80～92％が好ましい。

[0023] 電解時の電流密度は電極面積に対し10～10,000A/m²が好ましく、硫酸溶液を電極面と並行方向に、1～10,000m/hr.の線速で通

液しつつ接触処理させるのが好ましい。

電解時の液温度は、電解効率や電解液中酸化剤の自己分解を防ぐため 10～90℃が好ましい。

[0024] 電解硫酸溶液の前処理方法は特に限定しないが、電解時に電極表面で酸素ガスや水素ガスが発生し液と混合するため超音波を付与する前に予め気液分離し、さらに脱気するのが好ましい。気液分離には動力や遠心力を利用したものや透過膜を利用したものをを用いることができるがこれに限定されず、電解液と電解ガスとを分離して電解液を利用可能とするものであればよい。脱気には脱気膜やアスピレーターを用いることができる。脱気時間は5～10分が好ましい。

[0025] また、電解硫酸溶液に付与する超音波の周波数は20kHz以上5MHz以下が例示される。

超音波を付与して洗浄に用いる電解硫酸溶液は、液温を40℃以上にするのが望ましい。40℃未満では電解液中の酸化剤が活性化しにくい。

また、液温は、95℃以下とするのが望ましい。液温度を95℃超とすると、材料や超音波伝播用の溶媒をシリコンオイル等沸点の高いものに変更する必要がある。また、温度が高いと自己分解が早期に進行しやすい。

発明の効果

[0026] すなわち、本発明によれば、超音波によるキャビテーション作用と過硫酸との作用が十分に得られ、高い洗浄作用が得られ、例えば、半導体材料の硬化したレジストにおいても効果的に剥離する効果がある。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の一実施形態の洗浄装置を示す図である。

[図2]同じく、他の実施形態の洗浄装置を示す図である。

[図3]同じく、ノズルの内部を示す拡大図である。

[図4]同じく、実施例における洗浄効果を示す半導体材料のレジスト剥離写真を示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] (実施形態 1)

以下、この発明の洗浄装置の実施形態を、図 1 に基づいて説明する。

洗浄装置 1 は、電解装置 10 と、洗浄部 20 とを備えている。

電解装置 10 は無隔膜型であり、少なくとも硫酸溶液と接液する部分をダイヤモンド電極とした陽極 11a および陰極 11b が隔膜で隔てることなく内部に配置され、両電極には図示しない直流電源が接続されている。なお、本発明としては、電解装置を隔膜型によって構成することも可能であり、また無隔膜型であってバイポーラ電極を陽極 11a と陰極 11b の間に配置したものであってもよい。

上記電解装置 10 には、電解液貯留槽 15 が電解側循環ライン 12 を介して循環通液可能に接続されている。電解液貯留槽 15 から電解装置 10 に向けた送り側の電解側循環ライン 12 には、硫酸溶液を循環させる循環ポンプ 13 と冷却器 14 とが順に介設されている。また、電解装置 10 から電解液貯留槽 15 に向けた戻り側の電解側循環ライン 12 には、気液分離器 16 が介設されている。気液分離器 16 は、気液分離部に相当する。気液分離器 16 としては重力や遠心力を利用したものにより構成することができるが、本発明としては特定の構成に限定されない。

[0029] 電解液貯留槽 15 には、送液ポンプ 23 を介して送液ライン 22 が接続されている。送液ライン 22 は、洗浄液供給ラインに相当する。また、送液ライン 22 には送液ポンプ 23 の下流側に脱気装置 24 が設けられている。脱気装置 24 は、脱気部に相当する。脱気装置 24 としては、脱気膜やアスピレーターなどにより構成することができるが、本発明としては特定の構成に限定されない。

送液ライン 22 の送液先端側は、バッチ式の洗浄部 20 の洗浄槽 21 に接続されている。洗浄槽 21 には、収容した洗浄液を加熱する加熱器 25 が備えられており、例えば洗浄液を 40～95℃の液温に加熱する。

[0030] 洗浄槽 21 は、内槽として外槽 31 内に収容されており、内外槽間には、伝搬液 33 としてシリコンオイルなどが満たされている。伝搬液の種別は特

に限定されないが、洗浄液の温度に対する耐熱性を有し、また超音波を効率よく伝搬できるように、粘度の高いものが望ましい。

外槽 31 の外壁には超音波振動子 32 が取り付けられている。超音波振動子 32、外槽 31、伝搬液 33 により超音波付与装置 30 が構成されている。なお、超音波振動子を直接洗浄槽 21 に取り付けて超音波付与装置を構成するものであってもよい。超音波振動子 32 には、周波数 20 kHz 以上、5 MHz 以下の超音波を発生するものを用いる。

[0031] また、洗浄槽 21 には、排液ライン 26 が接続されている。排液ライン 26 には、冷却器 27 が介設されており、排液ライン 26 を流れる洗浄液を適宜の温度に冷却する。排液ライン 26 の先端側は、電解液貯留槽 15 に接続されている。

[0032] 次に、上記構成からなる洗浄装置の動作について説明する

この実施形態では、高ドーズインプラがされた半導体材料 100 を被洗浄材とする。本実施形態等では、レジストが付着した電子材料などを被洗浄材とすることができる。

電解液貯留槽 15 には、硫酸濃度 75～96 質量%（好適には 80～92 質量%）の硫酸溶液が貯留される。前記硫酸溶液は、循環ポンプ 13 により電解側循環ライン 12 を通じて送液され、冷却器 14 で（電解装置 10 内の温度が）10～90℃になるように冷却されて電解装置 10 の入液側に導入される。

[0033] 電解装置 10 では、直流電源によって陽極 11a、陰極 11b 間に電流密度が電極面積に対し 10～10,000 A/m²となるように通電され、電解装置 10 内に導入された硫酸溶液が電極面と並行方向に、1～10,000 m/hr. の線速で通液しつつ電解される。線速は、循環ポンプ 13 の送量によって調整できる。

電解によって電解装置 10 では、陽極 11a 側で過硫酸を含む酸化性物質が生成される。酸化性物質は、前記硫酸溶液と混在した状態で電解装置 10 外に送液され、気液分離器 16 で気液分離された後、電解側循環ライン 12

を通じて電解液貯留槽 15 に返送される。硫酸溶液は、過硫酸を含んでおり、電解側循環ライン 12 を通じて、電解液貯留槽 15 に戻された後、繰り返し電解装置 10 に送られ、電解により過硫酸の濃度が高められる。過硫酸濃度としては、例えばペルオキソ二硫酸の単位で $2 \sim 20 \text{ g as } \text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{L}$ が挙げられる。

[0034] 過硫酸濃度が適度になると、電解液貯留槽 15 内の硫酸溶液の一部は送液ポンプ 23 によって送液ライン 22 を通じて送液される。送液ライン 22 を流れる硫酸溶液は、脱気装置 24 で脱気された後、洗浄槽 21 に送液され、加熱器 25 で適温（ $40^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ）に加熱される。なお、送液される電解硫酸溶液が前記適温の液温を有していれば、加熱器 25 による加熱を必ずしも要しない。

[0035] さらに、洗浄槽 21 では、超音波付与装置 30 により 20 kHz 以上 5 MHz 以下の超音波が付与される。具体的には、超音波振動子 32 を動作させると、超音波は、外槽 31、伝搬液 33 を通して洗浄槽 21 に伝達され、さらに内部の洗浄液に超音波が付与されて洗浄効果が高められる。この状態で洗浄槽 21 内に半導体材料 100 が洗浄液に浸漬するように配置されていると、超音波作用が与えられた洗浄液によって半導体材料 100 の表面に付着している硬化したレジストが効果的に除去される。特に洗浄液は、溶存ガス量が十分に低くなっており、超音波の作用が十分に得られる。半導体材料 100 は収納可能な適宜数を一度に洗浄することができる。洗浄時間は、洗浄効果などに応じて適宜設定することができる。

[0036] 洗浄に際しては、送液ポンプ 23 によって電解硫酸溶液を送液しつつ行ってもよい。この場合、過剰な洗浄液は、洗浄槽 21 から排液され、排液ライン 26 を通して冷却器 27 で適温、例えば $10 \sim 90^\circ\text{C}$ に冷却されて電解液貯留槽 15 に移動する。洗浄槽 21 を電解液貯留槽 15 よりも高い位置に設置しておけば、大気圧によって洗浄液は洗浄槽 21 から電解液貯留槽 15 へと移動する。大気圧による移動が不可の場合には、環流ポンプなどを排液ライン 26 に設置して強制的に送液する。

[0037] 電解液貯留槽 15 に送られた洗浄液は、さらに、電解側循環ライン 12 を通して循環ポンプ 13 による送液、冷却器 14 による冷却を受けて電解装置 10 へと送液され、前記したように通液しつつ電解を行うことができる。これにより洗浄液は電解硫酸溶液として再生することができ、電解側循環ライン 12 を通して電解、脱ガスが繰り返される。

これらの動作により、電解硫酸溶液の過硫酸濃度を適当な範囲に維持しつつ洗浄に供することができる。なお、排液、電解、供給は、連続して行ってもよく、また、間欠的に行ってもよい。

[0038] (実施形態 2)

次に、他の実施形態の洗浄装置 1a を図 2、3 に基づいて説明する。この形態は、洗浄部として枚葉式の洗浄機を備えるものである。なお、前記実施形態と同様の構成については同一の符号を付してその説明を省略または簡略化する。

[0039] 洗浄装置 1a は、電解装置 10 と、洗浄部 40 とを備えている。

電解装置 10 は無隔膜型であり、少なくとも硫酸溶液と接液する部分をダイヤモンド電極とした陽極 11a および陰極 11b が隔膜で隔てることなく内部に配置され、両電極には図示しない直流電源が接続されている。

上記電解装置 10 には、電解液貯留槽 15 が電解側循環ライン 12 を介して循環通液可能に接続され、送り側の電解側循環ライン 12 には、硫酸溶液を循環させる循環ポンプ 13 と冷却器 14 とが順に介設されている。戻り側の電解側循環ライン 12 には、気液分離器 16 が介設されている。気液分離器 16 は本発明の気液分離部に相当する。気液分離器 16 としては重力や遠心力を利用したものにより構成することができるが本発明としては特定の構成に限定されない。

[0040] 電解液貯留槽 15 には、送液ポンプ 23 を介して送液ライン 22 が接続されている。送液ライン 22 は、本発明の洗浄液供給ラインに相当する。また、送液ライン 22 には送液ポンプ 23 の下流側に脱気装置 24 が設けられている。脱気装置 24 は、本発明の脱気部に相当する。脱気装置 24 としては

、脱気膜やアスピレーターなどにより構成することができるが、本発明としては特定の構成に限定されない。また、送液ライン 22 には、脱気装置 24 の下流側に加熱器 28 が備えられており、例えば洗浄液を一過式で 40～95℃の液温に加熱する。加熱器 28 は、例えば石英製の管路を有し、近赤外線ヒータによって電解硫酸溶液を一過式で加熱する。

[0041] 送液ライン 22 の送液先端側は、枚葉式の洗浄部 40 のノズル 41 に接続されている。

ノズル 41 は、図 3 に示すように、内部に超音波振動子 35 が配置されており、ノズル 41 内を流れる電解硫酸溶液に超音波が付与される。したがって、ノズル 41 は、超音波付与装置としての機能も有している。

枚葉式の洗浄部 40 では、搬入された半導体材料 100 に向けて前記ノズル 41 が位置するようにノズル 41 が設置されしており、ノズル 41 から洗浄液としての電解硫酸溶液がスプレーされるか少量ずつ流下される。そのスプレー方向や流下方向には、半導体材料 100 を載置して回転させる回転台 42 を備える。

[0042] さらに、洗浄部 40 には、洗浄液の廃棄ライン 43 と、排液ライン 44 とが接続されている。排液ライン 44 には第 1 環流ポンプ 45 が介設され、その下流側で排液ライン 44 に、洗浄液を一時的に貯留する分解槽 46 が介設されている。分解槽 46 の下流側では、排液ライン 44 にさらに第 2 環流ポンプ 47 が介設され、その下流側で冷却器 48 を介して排液ライン 44 の下流端が電解液貯留槽 15 に接続されている。

[0043] 次に、上記構成からなる洗浄装置の動作について説明する。

この実施形態でも、高ドーズインプラがされた半導体材料 100 を被洗浄材とし、回転台 42 上に載置される。

電解液貯留槽 15 には、硫酸濃度 75～96 質量%（好適には 80～92 質量%）の硫酸溶液が貯留される。前記硫酸溶液は、循環ポンプ 13 により電解側循環ライン 12 を通じて送液され、冷却器 14 で（電解装置 10 内の温度が）10～90℃になるように冷却されて電解装置 10 の入液側に導

入される。

[0044] 電解装置 10 では、直流電源によって陽極 11 a、陰極 11 b 間に電流密度が電極面積に対し $10 \sim 10,000 \text{ A/m}^2$ となるように通電され、電解装置 10 内に導入された硫酸溶液が電極面と並行方向に、 $1 \sim 10,000 \text{ m/hr}$ の線速で通液しつつ電解される。電解によって電解装置 10 では、陽極 11 a 側で過硫酸を含む酸化性物質が生成される。酸化性物質は、前記硫酸溶液と混在した状態で電解装置 10 外に送液され、気液分離器 16 で気液分離された後、電解側循環ライン 12 を通じて電解液貯留槽 15 に返送される。硫酸溶液は、電解側循環ライン 12 を通じて、電解液貯留槽 15 に戻された後、繰り返し電解装置 10 に送られ、電解により過硫酸の濃度が高められる。過硫酸濃度としては、例えばペルオキシ二硫酸の単位で $2 \sim 20 \text{ g as S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{L}$ が挙げられる。

[0045] 過硫酸濃度が適度になると、電解液貯留槽 15 内の硫酸溶液の一部は送液ポンプ 23 によって送液ライン 22 を通じて送液される。送液ライン 22 を流れる硫酸溶液は、脱気装置 24 で脱気された後、加熱器 28 で $40 \sim 95^\circ\text{C}$ に加熱されて洗浄部 40 に送液される。なお、送液される電解硫酸溶液が前記適温の液温を有していれば、加熱器 28 による加熱を必ずしも要しない。

[0046] 洗浄部 40 では、ノズル 41 に電解硫酸溶液が送液され、ノズル 41 内で超音波振動子 35 の動作により 20 kHz 以上 5 MHz 以下の超音波がノズル 41 内を流れる電解硫酸溶液に付与される。この状態で回転台 42 を回転させつつ回転台 42 上の半導体材料 100 に電解硫酸溶液が洗浄液としてスプレー又は流下によって接触し、超音波作用が与えられた洗浄液によって半導体材料 100 の表面に付着している硬化したレジストが効果的に除去される。洗浄時間は、洗浄効果などに応じて適宜設定することができる。

[0047] 洗浄に使用された洗浄液は、洗浄部 40 の本体内部を次第に流れ落ちて廃棄ライン 43、排液ライン 44 で取り出される。廃棄ライン 43 は、適宜時機に図示しない開閉弁を開放するなどして不要な洗浄液を系外に廃棄すること

ができる。常時には、排液ライン４４から取り出された洗浄液は、第１環流ポンプ４５で分解槽４６に一時貯留され、半導体材料１００から除去されたレジスト等の分解処理を行う。一時貯留時間は適宜設定することができる。分解槽４６で一時貯留された洗浄液は、さらに下流側の排液ライン４４を通して第２循環ポンプ４７で送液され、冷却器４８で適温、例えば１０～９０℃に冷却されて電解液貯留槽１５に送られる。

[0048] 電解液貯留槽１５に送られた洗浄液は、さらに、電解側循環ライン１２を通して循環ポンプ１３による送液、冷却器１４による冷却を受けて電解装置１０へと送液され、前記したように通液しつつ電解を行うことができる。これにより洗浄液は電解硫酸溶液として再生することができ、電解側循環ライン１２を通して電解、脱ガスが繰り返される。

これらの動作により、電解硫酸溶液の過硫酸濃度を適当な範囲に維持しつつ洗浄に供することができる。

実施例 １

[0049] 硫酸を電解して生成した電解液を用い、以下の方法により酸化剤の活性化試験、硬化レジストの剥離試験を行った。

〔酸化剤の活性化試験〕

１）処理溶液

- ・実施例：８５％硫酸を電流密度 0.5 A/cm^2 で電解した電解硫酸溶液（過硫酸濃度 $10 \text{ g as S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{L}$ ）
- ・比較例：ＳＰＭ（硫酸：過酸化水素＝５：１、硫酸濃度８５％相当）

[0050] ２）試験条件

- ・実施例：電解硫酸溶液の温度を２０、４０、６０、８０℃に設定し、２８、４５、１００、７５０ｋＨｚの超音波を３０分照射した。
- ・比較例：ＳＰＭを６０℃に設定し、４５ｋＨｚの超音波を３０分照射した。

実施例、比較例ともに、超音波照射前後の酸化剤濃度をヨウ化カリウムで滴定測定し、活性化の有無を判断した。

[0051] 3) 試験結果

試験結果を表 1 に示す。表 1 は電解硫酸溶液を 30 分処理した時の酸化剤分解率 (%) を示す。

実施例では液温を 40℃以上とすることで、酸化剤濃度が低下しており、活性化していることが分かる。いずれの条件においても酸化剤は分解しなかった。

一方、SPM の分解率は 5 % 未満であり殆ど分解しなかった。

[0052] [表1]

温度 (℃)	酸化剤分解率 (%)			
	28 kHz	45 kHz	100 kHz	750 kHz
20	0	0	0	0
40	0	0	0	0
60	21	22	10	15
80	15	28	17	21

[0053] [硬化レジスト剥離試験]

1) 供試サンプル

・有機レジストを塗布した Si ウェハに E16 (atoms/cm²) のドーズ量でドーズをインプラしたもの

[0054] 2) 処理溶液

・実施例：85%硫酸を電流密度 0.5 A/cm² で電解した電解硫酸溶液 (過硫酸濃度 10 g as S₂O₈²⁻/L)

・比較例：SPM (硫酸：過酸化水素 = 5 : 1、硫酸濃度 85% 相当)

[0055] 3) 試験条件

・実施例：液温を 60、80℃に設定し、処理溶液に Si ウェハを浸漬させ、28、45、100、750 kHz の超音波を 10 分照射した。

・比較例：液温を 60℃に設定し、Si ウェハを浸漬させ、45 kHz の超音波で 10 分照射した。

[0056] 4) 試験結果

・試験後の Si ウェハ顕微鏡写真 (表面のレーザ顕微鏡写真 倍率 500 倍)

）を図４（ａ）（ｂ）に示す。

図４（ａ）は、実施例であり、液温６０℃、超音波４５ｋＨｚで試験したものであり、図４（ｂ）は、比較例であり、液温６０℃、超音波４５ｋＨｚで試験したものである。

実施例ではいずれの条件でもレジストが完全剥離したが、比較例ではレジストが剥離しきれず一部残留した。

[0057] 以上、本発明について上記実施形態及び実施例に基づいて説明を行ったが、本発明は上記説明に限定されるものではなく、本発明を逸脱しない限りは適宜の変更が可能である。

符号の説明

- [0058]
- | | |
|-------|---------|
| 1 | 洗浄装置 |
| 1 a | 洗浄装置 |
| 1 0 | 電解装置 |
| 1 1 a | 陽極 |
| 1 1 b | 陰極 |
| 1 5 | 電解液貯留槽 |
| 1 6 | 気液分離器 |
| 2 0 | 洗浄部 |
| 2 1 | 洗浄槽 |
| 2 2 | 送液ライン |
| 2 4 | 脱気部 |
| 2 5 | 加熱器 |
| 3 0 | 超音波付与装置 |
| 3 2 | 超音波振動子 |
| 3 5 | 超音波振動子 |
| 4 0 | 洗浄部 |
| 4 1 | ノズル |
| 1 0 0 | 半導体材料 |

請求の範囲

- [請求項1] 硫酸溶液を電気分解し生成した電解硫酸溶液に超音波を付与し、前記超音波を付与した前記電解硫酸溶液で被洗浄材の表面洗浄を行うことを特徴とする洗浄方法。
- [請求項2] 前記洗浄に用いる前記電解硫酸溶液の温度が40℃以上であることを特徴とする請求項1記載の洗浄方法。
- [請求項3] 前記洗浄に用いる前記電解硫酸溶液の温度が95℃以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の洗浄方法。
- [請求項4] 前記超音波の周波数を20kHz～5MHzとすることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の洗浄方法。
- [請求項5] 前記被洗浄材がレジストが付着した電子材料であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の洗浄方法。
- [請求項6] 前記電解硫酸溶液に前記超音波を付与する前に、前記電解硫酸溶液の気液分離を行うことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の洗浄方法。
- [請求項7] 前記気液分離をした後、前記電解硫酸溶液に超音波を付与する前に、前記電解硫酸溶液の脱気処理を行うことを特徴とする請求項6に記載の洗浄方法。
- [請求項8] 硫酸溶液を電解する電解装置と、
前記電解装置で電解されて生成された電解硫酸溶液を洗浄液として被洗浄材を洗浄する洗浄部と、
前記電解装置で電解された電解硫酸溶液を前記洗浄部に供給する洗浄液供給ラインと、
前記洗浄部で使用される前記電解硫酸溶液に超音波を付与する超音波付与装置と、を備えることを特徴とする洗浄装置。
- [請求項9] 前記超音波付与の前に前記電解硫酸溶液の気液分離を行う気液分離部をさらに備えることを特徴とする請求項8記載の洗浄装置。
- [請求項10] 前記気液分離部の後に前記超音波付与の前に前記電解硫酸溶液の脱

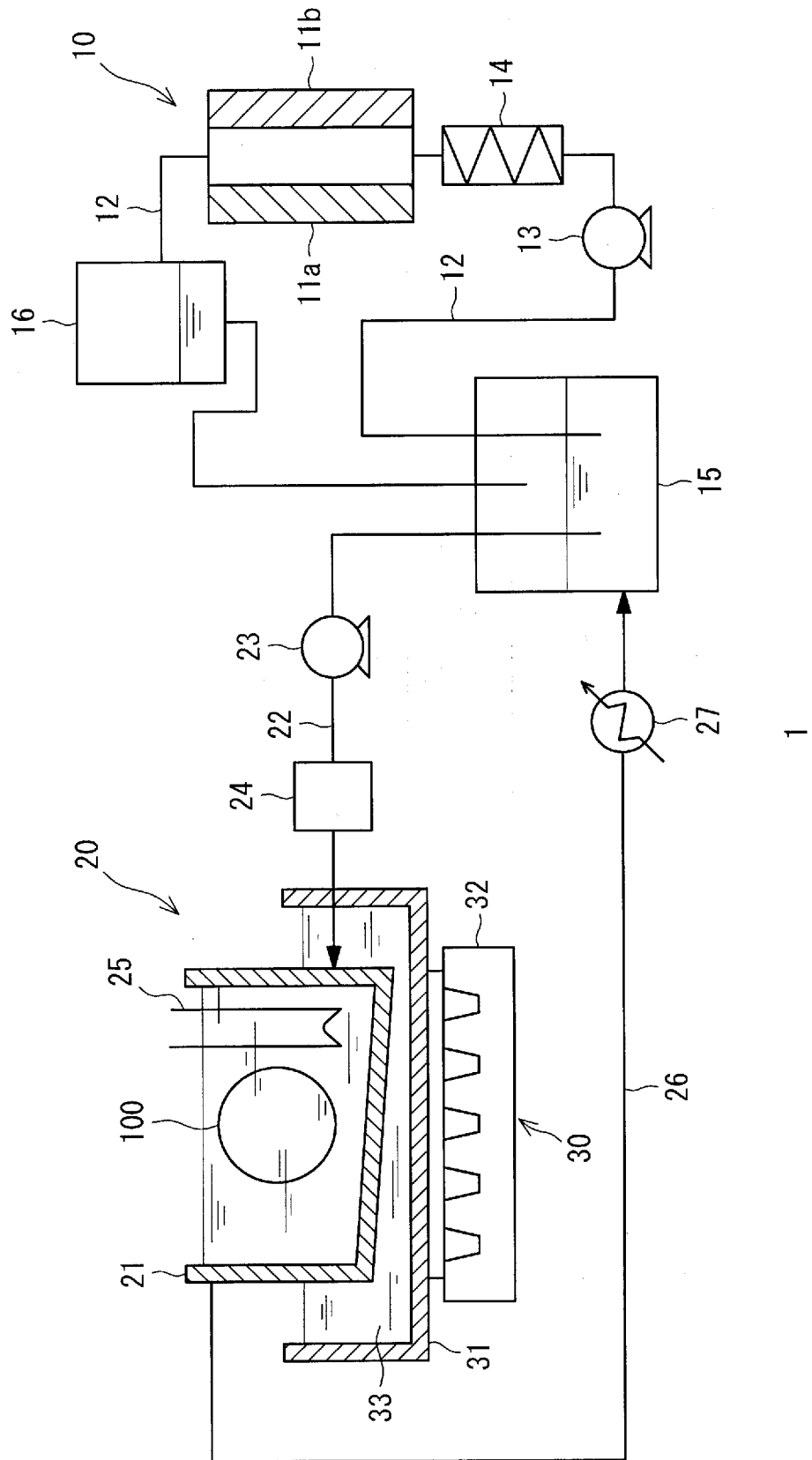
気を行う脱気部を備えることを特徴とする請求項 9 記載の洗浄装置。

[請求項11] さらに、前記洗浄部で用いられる前記電解硫酸溶液を加熱する加熱部を備えることを特徴とする請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の洗浄装置。

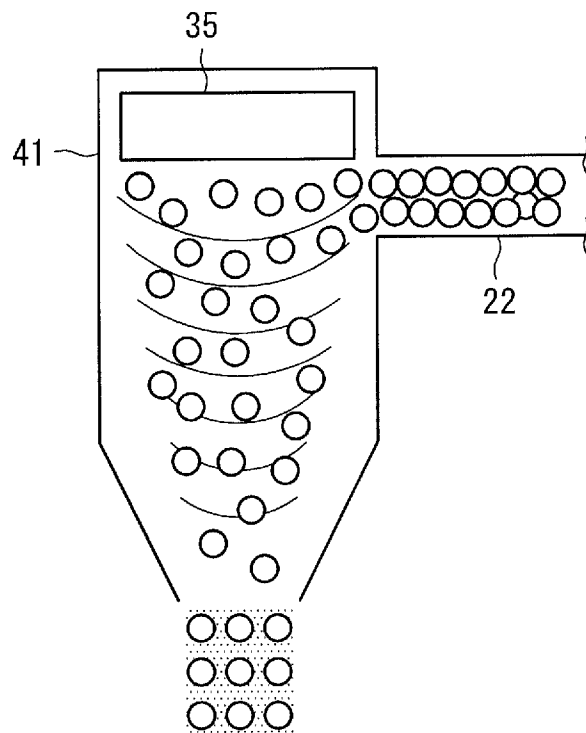
[請求項12] 前記洗浄部が、1 または 2 以上の被洗浄材を洗浄槽の洗浄液に浸漬して洗浄するバッチ式であり、前記超音波付与装置は、前記洗浄槽に超音波を伝播させるものであることを特徴とする請求項 8 ～ 11 のいずれかに記載の洗浄装置。

[請求項13] 前記洗浄部が、1 または 2 以上の被洗浄材に洗浄液を送液しつつ接触させて洗浄する枚葉式であり、前記超音波付与装置は、前記洗浄液を前記被洗浄材に向けて送液するノズル内で前記被洗浄材に前記超音波を伝播させるものであることを特徴とする請求項 8 ～ 11 のいずれかに記載の洗浄装置。

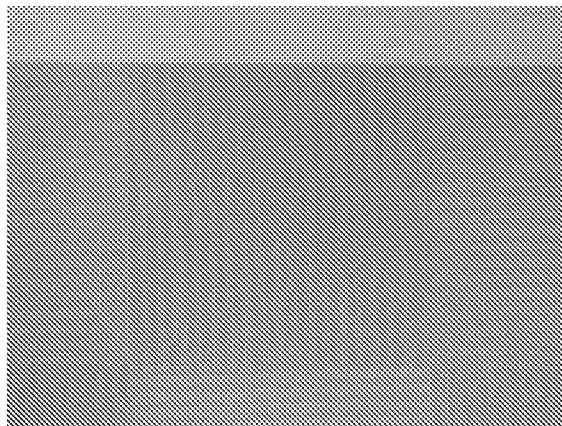
[図1]



[図3]

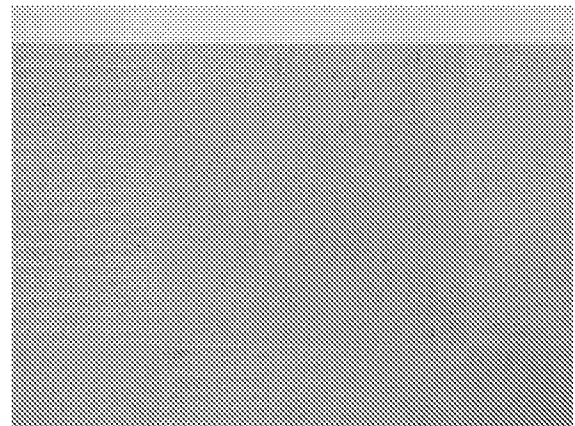


[図4]



実施例：60°C、45kHz

(a)



比較例：60°C、45kHz

(b)

図面代用写真

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01)i, B08B3/12(2006.01)i, H01L21/027(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, B08B3/12, H01L21/027

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 11-293288 A (Kurita Water Industries Ltd.), 26 October 1999 (26.10.1999), paragraphs [0001] to [0012] (Family: none)	1-5 6-13
Y A	WO 2011/155335 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 15 December 2011 (15.12.2011), paragraphs [0023] to [0030]; fig. 1 & US 2012/0291806 A1 & KR 10-2012-0041809 A & TW 201218265 A	6-13 1-5
Y	JP 2008-85150 A (Kurita Water Industries Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), claims 3, 9 (Family: none)	7, 10, 12

☒ 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
27 November, 2013 (27.11.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075428

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-4879 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), paragraph [0019]; fig. 1 & CN 101097409 A & TW 200818290 A	8-13 1-7
Y	JP 2006-114880 A (Kurita Water Industries Ltd.), 27 April 2006 (27.04.2006), paragraphs [0054] to [0063]; fig. 1 & US 2008/0251108 A1 & EP 1801265 A1 & WO 2006/030816 A1 & KR 10-2007-0101219 A & CN 101061261 A	12
A	WO 2010/113587 A1 (Kurita Water Industries Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), entire text & JP 2012-146690 A & US 2012/0012134 A1 & TW 201106423 A & KR 10-2012-0002523 A	1-13

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, B08B3/12(2006.01)i, H01L21/027(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, B08B3/12, H01L21/027

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 11-293288 A（栗田工業株式会社）1999. 10. 26, 【0 0 0 1】－【0 0 1 2】（ファミリーなし）	1-5 6-13
Y A	WO 2011/155335 A1（栗田工業株式会社）2011. 12. 15, 【0 0 2 3】－【0 0 3 0】、【図 1】 & US 2012/0291806 A1 & KR 10-2012-0041809 A & TW 201218265 A	6-13 1-5
Y	JP 2008-85150 A（栗田工業株式会社）2008. 04. 10, 【請求項 3】、【請求項 9】（ファミリーなし）	7, 10, 12

☒ 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

2 7 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

杉山 健一

3 K

3 4 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 3 2

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
Y A	JP 2008-4879 A (大日本スクリーン製造株式会社) 2008.01.10, 【0019】、【図1】 & CN 101097409 A & TW 200818290 A	8-13 1-7
Y	JP 2006-114880 A (栗田工業株式会社) 2006.04.27, 【0054】－【0063】、【図1】 & US 2008/0251108 A1 & EP 1801265 A1 & WO 2006/030816 A1 & KR 10-2007-0101219 A & CN 101061261 A	12
A	WO 2010/113587 A1 (栗田工業株式会社) 2010.10.07, 全文 & JP 2012-146690 A & US 2012/0012134 A1 & TW 201106423 A & KR 10-2012-0002523 A	1-13