

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3540180号
(P3540180)

(45) 発行日 平成16年7月7日(2004.7.7)

(24) 登録日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 L 21/304

H O 1 L 21/304 6 4 5 Z

H O 1 L 21/027

H O 1 L 21/304 6 4 7 Z

H O 1 L 21/30 5 7 2 B

請求項の数 7 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-367288 (22) 出願日 平成10年12月24日(1998.12.24) (65) 公開番号 特開2000-195835(P2000-195835A) (43) 公開日 平成12年7月14日(2000.7.14) 審査請求日 平成13年3月14日(2001.3.14)</p>	<p>(73) 特許権者 000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号 (74) 代理人 100083161 弁理士 外川 英明 (72) 発明者 西野 弘剛 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株 式会社東芝 横浜事業所内 審査官 紀本 孝</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法及び製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

過酸化水素を含む液体を、表面の少なくとも一部に過酸化水素の分解触媒が形成された部材と接触させた後に、被処理基板表面に供給することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】

表面の少なくとも一部に過酸化水素分解触媒が形成された部材と、過酸化水素を含む液体を前記部材と接触させる手段と、前記部材と接触した前記液体を被処理基板表面に供給する手段を備えたことを特徴とする半導体装置の製造装置。

【請求項3】

被処理基板、陰極、メッシュ状の陽極を過酸化水素を含む液体内に浸漬させると共に、前記メッシュ状の電極を前記被処理基板の近傍に配置し、前記メッシュ状の陽極と前記陰極との間に通電することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項4】

反応容器と、陰極と、メッシュ状の陽極と、被処理基板、前記陰極、前記メッシュ状の陽極を前記メッシュ状の陽極が前記被処理基板の近傍に位置するように前記反応容器内に収納する手段と、前記反応容器に過酸化水素を含む液体を供給する手段と、前記メッシュ状の陽極と前記陰極との間に通電する手段を備えたことを特徴とする半導体装置の製造装置。

【請求項5】

過酸化水素液を主成分とする液体を被処理基板表面に接触させながら前記被処理基板を加熱して少なくとも前記被処理基板近傍の前記液体を110以上に加熱することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項6】

過酸化水素を含む液体から微小液滴を生成し、前記微小液滴を加熱分解してガス化させた後に、前記ガスを被処理基板に供給することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】

過酸化水素を含む液体から微小液滴を生成する手段と、前記微小液滴を加熱分解してガス化する手段と、前記ガスを被処理基板に供給する手段を備えたことを特徴とする半導体装置の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は半導体素子の製造プロセスに係わり、特に、熱酸化やCVD(Chemical Vapor Deposition)による酸化膜形成工程、レジスト除去工程、ウエハ表面或いは酸化膜中の汚染有機物の除去工程等に関する。

【0002】

【従来の技術】

エッチング工程を経て、マスクとしての役割を終えたレジスト、すなわち感光性の高分子樹脂や、ウエハ表面の汚染有機物は、これまで過酸化水素水を含む洗浄液によって除去されてきた。これは、過酸化水素が分解するとOHラジカル等が生成し、酸化力が高いOHラジカル等がレジストや有機物をCO, CO₂, H₂Oなどに分解するためである。但し常温かつ単体の過酸化水素水では過酸化水素の分解速度は小さい。そこで通常は、過酸化水素水に硫酸、塩酸、アンモニア水などを混合して過酸化水素の分解を促進させる。しかし複数の薬液を使用すると、それぞれの薬液に応じた廃液処理が必要なため、混合薬液の分離処理や各薬液の廃液処理に多くのエネルギーや原材料を消費しなければならない。

【0003】

そこで最近では、純水にオゾン溶解したオゾン水が洗浄に用いられるようになってきた。OHラジカルやO⁻ラジカルと同様にオゾンの酸化力は高く、有機物を分解する。またオゾンは常温でも徐々に酸素に分解するため、オゾン水は、他の薬液に比べて簡略に廃液を処分できるという特長を持つ。

【0004】

オゾン水の欠点は、水中の溶存オゾン濃度には上限があり(常温での最大溶存オゾン濃度は5ppm程度)、これによって酸化力が限られることにある。このため、ウエハ表面の汚染有機物程度であればオゾン水で除去できるが、レジスト等多量の有機物を除去するには、より酸化力の高い処理液を使用する必要がある。

【0005】

他方レジストは、酸素ガスによるプラズマアッシャーによっても除去することができる。例えば代表的なアッシャーであるパレルタイプのプラズマエッチング装置では、外部に電極を有する石英円筒の中にウエハを収納した後に、酸素ガスを流して筒内部を約10~100Paの圧力に保持し、電極に13.56MHzのRF(Radio Frequency)を印加して円筒内部に酸素ガスのプラズマを発生させる。このプラズマ中で生じた酸素イオンや酸素原子などはレジストと反応し、揮発性のCO, CO₂, H₂Oなどに变化させてレジストを除去する。

【0006】

このような酸素プラズマアッシャー装置は、安全な酸素ガスを使用しながらレジストを比較的速く除去できるという特長を持つ。ここでレジストが高い速度で除去されるのは、プラズマによって生成する酸素イオンがレジストに照射され、これによってレジストのエッチング反応が促進されるためである。しかしこのイオン照射が問題を引起すこともある。例えば薄いゲート絶縁膜が形成された素子に酸素プラズマを照射すると、絶縁膜が静電破壊を起こすことがある。その機構の詳細は明らかではないが、ウエハをプラズマ中に置

10

20

30

40

50

くと、ウエハに電子や正イオンの一方が過剰に照射され、表面が帯電して大きな電場が絶縁膜に印加されるためではないかと考えられている。

【0007】

またシリコンMOSFET等のゲート絶縁膜として、現在Siの熱酸化膜が用いられている。従来この熱酸化膜は、ウエハを乾燥酸素や水蒸気中で高温に加熱して形成されてきた。乾燥酸素を用いて作製した酸化膜と水蒸気中で形成した酸化膜を比較すると、絶縁破壊耐圧などの電気的特性は一般に後者の方が優れている。その機構として、水蒸気を用いた酸化では、 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Si}-\text{OH}\equiv$ のような $\text{Si}-\text{O}_2$ 結合の切断反応と、この反応の逆反応による SiO_2 結合の再形成反応が生じ、歪みや欠陥の少ない酸化膜が形成するためと考えられている。

10

【0008】

他方最近、オゾンや酸素ラジカルなどでSiを酸化し、これによって形成されるSi酸化膜をゲート絶縁膜として用いることが検討されている。これは、このような酸素の活性種を用いてシリコンを酸化すると、乾燥酸素や水蒸気を用いた従来の酸化方法に比べて低い温度で大きな酸化速度が得られること、またオゾンや酸素ラジカルなどで形成した酸化膜は、乾燥酸素中で作製した酸化膜に比べて、電気的な特性が一般に優れているといった利点があるためである。

【0009】

これまでオゾンや酸素ラジカルは、酸素ガスの弱電離プラズマやUV光照射による酸素ガスの光分解などによって生成してきた。しかしプラズマや光照射ではオゾンや酸素ラジカルは多量には生成しないため、十分な量のオゾンや酸素ラジカルを大口径のウエハに均一に供給することは難しい。オゾンや酸素ラジカルの濃度を高めるために放電部をウエハに近づけすぎると、プラズマで生成した荷電粒子がウエハに到達して熱酸化膜の膜質が低下するという問題が生じる。他方オゾンや酸素ラジカルを用いた酸化では、水蒸気を用いた酸化のように $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ を介した酸化膜の構造緩和が起きず、そのため生成する膜は、水蒸気で生成した酸化膜に比べてストレスが高くなったり微小孔が残留しやすい傾向があった。

20

【0010】

またプラズマやUV光によって生成したオゾンや酸素ラジカルによって、ウエハ表面の汚染有機物を除去する処理も行われている。しかし上述したように、高濃度のオゾンガスや酸素ラジカルを生成することは困難であり、表面汚染の程度が大きい場合には長時間の処理が必要になるという問題がある。

30

【0011】

またキャパシタ絶縁膜として、従来のSi酸化膜に代わって、現在では Ta_2O_5 、 SrTiO_3 、 BaSrTiO_3 などの高誘電体からなる薄膜が用いられている。これは、素子を微細化して集積度を上げるためには絶縁膜を薄膜化しなければならないが、そのような微細な素子であっても絶縁膜は十分大きな静電容量($= S/d$; S は膜の誘電率、 S は面積、 d は膜厚)を有している必要があるためである。また同様に、スケーリング則に沿って薄膜化を進めると SiO_2 のゲート絶縁膜では直接トンネリングによるリーク電流が増大してくるため、将来的には SiO_2 ではなく、 Ta_2O_5 や TiO_2 などがゲート絶縁膜として用いられるようになると考えられている。

40

【0012】

これらの高誘電体膜は、通常有機ソースガスを使用したCVDによって形成される。但し有機ソースガスを使用して形成したCVD膜には有機物が混入していることが多い。膜中の有機不純物はリーク電流を増加させるため、現在では、酸素プラズマやオゾンガス、酸素ラジカル等を用いた低減処理が検討されている。しかし上述したように酸素プラズマではイオン照射等に伴う損傷が発生したり、オゾンガスや酸素ラジカルを用いた処理では十分な量の酸化剤を供給できず、処理に時間がかかるなどの問題がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情を考慮してなされたもので、その目的は、混合薬液を用いることなく酸

50

化力の高いウエット処理を行い、レジスト等の有機薄膜剥離、ウエハ表面に付着した汚染有機物などを、短時間で除去する方法と装置を提供するものである。

【0014】

また本発明の目的は、活性で電氣的に中性な酸化剤を多量に生成させ、レジスト等の有機薄膜の剥離や、ウエハ表面に付着した汚染有機物及び薄膜中に含有される有機物の除去、膜ストレスが緩和され電氣的特性の優れたSi酸化膜やCVD酸化物薄膜形成などを、高速かつ下地にダメージを与えることなく行う方法と装置を提供するものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、過酸化水素を含む液体を、表面の少なくとも一部に過酸化水素の分解触媒が形成された部材と接触させた後に、被処理基板表面に供給することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0018】

本発明は、表面の少なくとも一部に過酸化水素分解触媒が形成された部材と、過酸化水素を含む液体を前記部材と接触させる手段と、前記部材と接触した前記液体を被処理基板表面に供給する手段を備えたことを特徴とする半導体装置の製造装置である。

【0019】

表面に過酸化水素分解触媒が形成された部材に過酸化水素を含む溶液を接触させると、過酸化水素が分解してOHラジカル等が生成する。このOHラジカルは酸化力が高いため、分解触媒と接触させた過酸化水素液を被処理基板に供給すると、表面の有機物やレジスト等を短時間で除去することができる。ここで表面に過酸化水素の分解触媒が形成された部材として、メッシュ、多孔質体、粒の集合体、管の集合体などを用いると、部材の表面積が大きいため、液を部材と接触させた時の過酸化水素の分解効率が高く、ウエハからのレジストや有機物などの除去速度を増加させることが可能となる。またウエハを過酸化水素を含む液に浸漬しながら、過酸化水素の分解触媒が表面に形成されたメッシュ状の部材をウエハ近傍に配置しても良い。部材がメッシュ状であると、未反応液の部材への供給や、反応後の液の部材からの脱離が起こりやすく、過酸化水素の分解反応が効率良く生じるため、部材近傍に設置したウエハ表面に多量のOHラジカル等を供給でき、レジストや有機物を高速に除去することが可能である。

【0020】

なおウエハ表面での反応の均一性を向上させるため、分解触媒を有する部材と接触させた過酸化水素含有液体をウエハに供給する場合は、供給口をスキャンさせたり、複数の供給口を設けたり、ウエハを回転もしくはスキャンさせることが望ましく、また過酸化水素液中で、分解触媒が形成されたメッシュ状の部材をウエハ近傍に配置する場合も、部材がウエハの少なくとも一方を回転或いはスキャンすることが好ましい。

【0021】

過酸化水素の分解触媒としては、二酸化マンガンや酸化コバルト、カタラーゼ、白金、パラジウム、金、銀などが挙げられる。またこの他にも、液体をTiO₂等の光触媒と接触させながら、バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を光触媒に照射しても良い。光触媒に光照射すると触媒表面に電子やホールが生成するが、これらは過酸化水素の分解反応を促進させる。

【0022】

本発明は、被処理基板、陰極、メッシュ状の陽極を過酸化水素を含む液体内に浸漬させると共に、前記メッシュ状の電極を前記被処理基板の近傍に配置し、前記メッシュ状の陽極と前記陰極との間に通電することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0023】

本発明は、反応容器と、陰極と、メッシュ状の陽極と、被処理基板、前記陰極、前記メッシュ状の陽極を前記メッシュ状の陽極が前記被処理基板の近傍に位置するように前記反応容器内に収納する手段と、前記反応容器に過酸化水素を含む液体を供給する手段と、前記

10

20

30

40

50

メッシュ状の陽極と前記陰極との間に通電する手段を備えたことを特徴とする半導体装置の製造装置である。

【0024】

過酸化水素を電気分解すると、 HO_2 ラジカル等の活性な酸化剤が生成するため、触媒分解を用いた場合と同様にウエハ表面の汚染有機物を効率良く除去できる。なお電気分解を用いた方法は、触媒を用いる方法に比べて分解速度を制御しやすく、例えばレジストのような大量の有機物を除去する場合は電極間に通電する電流量を上げ、ウエハ表面の少量の汚染有機物を除去する場合は少ない電流で電気分解を生じさせることなどが可能である。

【0025】

本発明は、純粋な過酸化水素液もしくは過酸化水素と水との混合液を主成分とする液体を被処理基板表面に接触させながら、被処理基板を加熱して、少なくとも前記被処理基板近傍の前記液体を110 以上に加熱することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

10

【0026】

半導体素子の洗浄等では、濃度30~35%の過酸化水素水が通常使用されている。このような、過酸化水素よりも水の方が多い過酸化水素水を加熱しても、液の温度は100 (水の沸点)程度にしか上がらない。この温度では過酸化水素の分解速度はそれ程高くないため、この濃度の過酸化水素水にウエハを浸漬して加熱しても、レジストなどの多量の有機物を短時間で除去することは困難である。しかし高濃度の過酸化水素水や純粋な過酸化水素溶液であれば、過酸化水素の沸点である150.2 の近くまで液の温度を上げることが可能である。被処理基板を高濃度の過酸化水素水や純粋な過酸化水素液中に浸漬し、液を110 以上、好ましくは120 以上に加熱すると、過酸化水素は大きな速度で分解し、OHラジカル等が多量に生成するため、被処理基板表面のレジストや汚染有機物などを短時間で除去することができる。

20

【0027】

本発明は、過酸化水素を含む液体から微小液滴を生成し、前記微小液滴を加熱分解してガス化させた後に、前記ガスを被処理基板に供給することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0028】

本発明は、過酸化水素を含む液体から微小液滴を生成する手段と、前記微小液滴を加熱分解してガス化する手段と、前記ガスを被処理基板に供給する手段を備えたことを特徴とする半導体装置の製造装置である。

30

【0029】

上述したように、過酸化水素を含む液体の温度を上げると、過酸化水素が分解してOHラジカル等の活性な酸化剤が生成する。しかし例えば、反応容器内に入れた過酸化水素液にウエハを浸漬して液全体の温度を高温に上げるためには、ウエハ表面のレジストや有機物除去処理への寄与が小さい、ウエハ表面から離れた部分の液体も加熱しなければならないため、加熱に大きな消費電力が必要であったり、長い昇温時間を要するといった問題がある。反応容器内に入れた過酸化水素液にウエハを浸漬するのではなく、ウエハを水平に載置し、ウエハ表面に過酸化水素液の薄い層を形成して加熱すれば、不要な液の加熱は少なくなる。しかしこのような方法を用いると、枚葉処理となるためスループットの低下が避けられない。またウエハが液体と接しているため、熱酸化や熱CVDといった高温プロセスに適用することはできない。

40

【0030】

これに対して、過酸化水素を含む液体に超音波を印加したり、圧力を印加しながら液体を多孔質体などから噴出させる等の方法によって微小な液滴を生成し、この液滴を加熱してOHラジカル等を含むガスを生成してウエハに供給すると、反応容器内の液体全体を加熱する方法に比べて、被加熱物の容量が小さいため加熱に要するエネルギーが少なくて済む。またこの方法はドライ処理であるため、ウエハを高温に加熱する工程に適用可能であり、さらにパッチ処理とすることで処理を短時間で行うことができる。またプラズマ処理と異なり、この処理では荷電粒子の衝撃等による基板へのダメージも生じない。

50

【0031】

上述した過酸化水素を含む微小液滴の加熱には、ヒーターやランプ等の他に、高周波(約1MHz~300MHz) 或いはマイクロ波(約300MHz~300GHz) を照射を用いることができる。過酸化水素分子は-OH部分に永久双極子モーメントを有する有極性分子であるため、過酸化水素分子に高周波やマイクロ波を照射すると、電界の変化に対応して配向を変化させる。過酸化水素の液体に高周波やマイクロ波を照射すると、液体中では過酸化水素の分子同士は水素結合等によってゆるやかに結合しているため、過酸化水素分子は周囲の分子との結合を切りながら配向を変化させることになり、過酸化水素分子同士の一種の摩擦が生じて過酸化水素分子は加熱される。

【0032】

また上述した処理では、過酸化水素を含む液体として、純粋な過酸化水素液だけでなく、過酸化水素と水の混合液などを用いてもよい。マイクロ波や高周波を照射すると過酸化水素と同様に水も加熱される。また水は、約220℃までは、加熱するとH⁺ とOH⁻ との解離が進み、多量のOH⁻ を生成する。OH⁻ は過酸化水素の分解反応を促進させるため、過酸化水素に適度な量の水を混合させると、加熱した時の過酸化水素の分解速度を増加させることができる。

【0033】

なお上述した方法では過酸化水素を含む微小液滴を加熱してOHラジカルを含むガスを生成しているが、過酸化水素を含む液体からガスを生成し、このガスを加熱してOHラジカル等を生成させてウエハに供給させることも可能である。しかし加熱によるOHラジカルの生成は、液体状の過酸化水素の方が過酸化水素ガスよりも生じやすい。この原因は明らかでないが、液体中では過酸化水素の一部は電離してイオンとなっており、このイオンが過酸化水素の分解反応を促進しているものと推測される。

【0034】

また、過酸化水素を含む液体からガスを生成し、被処理基板をこの過酸化水素ガスに晒しながら被処理基板を高温に加熱すると、被処理基板表面で過酸化水素が熱分解してOHラジカルが生成し、酸化や有機物除去などの処理を被処理基板に施すことができる。しかし一般に、ガスの被処理基板表面での滞在時間はそれ程長くないため、被処理基板表面で十分な分解反応を生じさせるためには、被処理基板を高温に上げる必要がある。しかし半導体素子を形成する際には、被処理基板の高温加熱は好ましくないことが多い。例えば微細化が進むにつれてMOSFETの拡散層を浅くする必要があるが、拡散層を形成した後にウエハを高温に加熱すると、不純物が再拡散して拡散層が伸びてしまう。またAl配線やCu配線を形成した後にウエハを高温に上げると、Alが溶解したり、Cu原子が拡散して素子の特性を劣化させる等の問題を生じる。このような理由から、半導体素子製造工程の温度は、今後一層低温化する必要があるが、被処理基板表面で過酸化水素を分解する方法よりも、被処理基板が設置された場所とは別の領域で過酸化水素を加熱分解し、被処理基板に供給する方法の方が優れている。

【0035】

【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して本発明の実施形態を説明する。

まず、本発明の第1の実施形態(参考例)としてシリコン基板表面の汚染有機物の除去について説明する。

【0036】

図1は本実施形態に係る有機物ドライ洗浄装置の概略構成図である。101は処理容器であり、ウエハ102は試料台103上に載置される。また処理容器101には窓104が設けてあり、この窓104を介してウエハ102に光を照射することができる。またガス導入口105から処理容器101内に導入されたガスは、ガス排気口106から排気される。

【0037】

RCA洗浄によって表面の有機物や金属を除去したシリコンウエハを、一週間クリールーム内に放置した後、図1に示した処理容器101内の試料台103上に置いた。次に、80℃に加

10

20

30

40

50

熱した過酸化水素水をアルゴンガスでバブリングし、そのガスをガス導入口105 から処理容器101 内に導入しつつ、104 から水銀ランプの光(波長253.7nm)を1 分間照射した。

【0038】

その後、乾燥酸素中でシリコン基板を加熱し、約5nm の熱酸化膜を形成した。この熱酸化膜の電気特性を評価したところ、10MV/cm 以上の絶縁破壊耐圧を示したものは全体の95%であった。これに対し、図1 の装置で処理を施すことなく熱酸化した酸化膜は、10% しか10MV/cm 以上の絶縁耐圧を示さなかった。

【0039】

両者の電気特性の違いの原因を明らかにするため熱酸化膜をSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) 分析したところ、図1 の装置で処理を行った後に形成した熱酸化膜では、膜中の炭素濃度はSIMS分析の検出限界($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) 以下であったのに対し、処理を行わずに形成した熱酸化膜からは約 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の炭素が検出された。このように熱酸化膜中の炭素濃度が異なるのは、図1 の装置で処理すると、過酸化水素ガスが紫外線で分解してOHラジカル等が生成し、このラジカルがウエハ表面の汚染有機物を CO_x ($x=1,2$) や H_2O などとして除去したためと考えられる。

【0040】

このように、短時間の処理でシリコン基板表面の汚染有機物を除去し、絶縁破壊耐圧が高い熱酸化膜を形成することができた。

なおこの例では、ウエハを過酸化水素ガスに曝露しながら紫外線を照射したが、過酸化水素は液体の状態でも波長が約300nm以下の光を照射するとその光を吸収して分解するため、ウエハを過酸化水素を含む溶液に浸漬した状態でUV光を照射しても、表面の汚染有機物などを除去することができる。

次に本発明の第2の実施形態としてシリコンウエハのウエット洗浄について説明する。

【0041】

このように本発明を用いることで、短時間の処理でシリコン基板表面の汚染有機物を除去し、絶縁破壊耐圧が高い熱酸化膜を形成することができた。

なおこの実施例では、ウエハを過酸化水素ガスに曝露しながら紫外線を照射したが、過酸化水素は液体の状態でも波長が約300nm以下の光を照射するとその光を吸収して分解するため、ウエハを過酸化水素を含む溶液に浸漬した状態でUV光を照射しても、表面の汚染有機物等を除去することができる。

次に本発明の第2の実施形態として、シリコンウエハのウエット洗浄について説明する。

【0042】

図2は本実施形態で用いるウエット処理装置の概略構成図である。

本装置では、処理液は液導入口201 から容器202 内に一旦導入された後、表面が二酸化マンガンを被覆されたメッシュ203 を通って穴204 から排出され、ウエハ保持具205 に保持されたウエハ206 上に供給される。ウエハ保持具には、処理の均一性を上げるために、ウエハを回転させる機構が備えられており、またウエハ保持具の中心には、ウエハの裏面に処理液を供給するためのノズル207 が設けられている。

【0043】

次にこの装置を用いたシリコン基板表面の汚染有機物の除去について述べる。まず未処理のシリコンウエハの表面をXPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) で分析し、汚染有機物の量を評価した。その結果ウエハ表面は、厚さ0.2nm(約1分子層)の有機物で汚染されていることがわかった。次にこのウエハをウエハ保持具205 に保持し、回転させながら液導入口201 に30%の過酸化水素水を導入し、穴204 からウエハに供給して30秒間保持した。その後、ウエハをXPS で再度測定したところ、表面の有機物は約0.01nm(XPSの検出限界値)前後であった。

【0044】

図2の装置で処理することで表面有機物量が低下したのは、容器202 内に導入された過酸化水素水がメッシュ203 を通過する間に過酸化水素の一部が酸化力が高いOHラジカル等に分解し、このOHラジカルを含む液がウエハと接触することで、ウエハ表面の汚染有機物が

10

20

30

40

50

OHラジカルによって分解されたためと考えられる。

【0045】

このように、本発明を用いることでウエハ表面の有機物汚染を短時間に除去することができた。なお本発明は図2に示した装置に限定されるものではなく、例えば、図3に示すような、表面が二酸化マンガで覆われたメッシュ301が収納されたノズル302や、内壁が二酸化マンガで被覆された管303が多数収納されたノズル304、二酸化マンガの粒子の焼結体305や二酸化マンガの多孔質体(図示せず)が収納されたノズル306などに過酸化水素を含む溶液を通し、その液をウエハに供給しても、ノズル内で過酸化水素の分解が生じて活性な酸化剤が生成するため、ウエハ表面の有機物等を除去することができる。次に本発明の第3の実施形態として、レジストのエッチングについて説明する。

10

【0046】

図4は本実施形態に係るウエット処理装置の概略構成図である。

401は処理容器であり、液導入口402から処理液403が導入されると共に、導入された液403内に、ウエハ404が浸漬されてウエット処理が施される。またウエハ404の近傍には、二酸化マンガが表面に形成されたメッシュ405がウエハ404面と平行に設置される。なお図示していないが、メッシュ405はウエハの中心から伸びる法線を中心軸として回転させることができる。処理後の処理液は液排出口406から排出される。なお、メッシュに限らず、表面積が広く、液が透過するような形状であればよい。

【0047】

次にこの装置を用いた、ウエハ表面のレジスト除去について述べる。濃度35%の過酸化水素水溶液を液導入口402から処理容器401内に導入した後、厚さ約1 μm のレジストが表面に形成されたウエハを処理液403内に浸漬した。この状態で、二酸化マンガが表面に形成されたメッシュ405を、ウエハ404に接近させると共に回転させた。

20

【0048】

この処理を行うことでウエハ404表面のレジストは次第に除去され、約10分後には全てのレジストがエッチングされた。本処理によりレジストが除去されたのは、メッシュ405表面で過酸化水素が分解して多量のOHラジカル等が生じ、このOHラジカル等がレジストと反応したためと考えられる。

【0049】

このように本発明を用いることで、過酸化水素水のみを用いて、比較的短時間でレジスト

30

を除去することができた。次に本発明の第4の実施形態として、レジストのエッチングについて説明する。

【0050】

図5は本実施形態に係るウエット処理装置の概略構成図である。

501は処理容器であり、液導入口502から処理液503が導入される共に、導入された液503内に、ウエハ504が浸漬されてウエット処理が施される。またウエハ504の近傍には、白金製のメッシュ505と白金板506がウエハ504面と平行に設置される。なお図示していないが、白金メッシュ505と白金板506は直流電源に接続されており、白金メッシュ505と白金板との間に電流を流して過酸化水素を電気分解することができる。またこれも図示していないが、ウエハ504は、ウエハの中心から伸びる法線を中心軸として回転させること

40

【0051】

次にこの装置を用いた、ウエハ表面のレジスト除去について述べる。濃度35%の過酸化水素水溶液503を液導入口502から処理容器501内に導入した後、厚さ約1 μm のレジストが表面に形成されたウエハ505を処理液503内に浸漬した。この状態で、白金メッシュ506に+50V、白金板507に-50Vの電圧を印加し、過酸化水素液503を電気分解すると共にウエハを回転させた。

【0052】

この処理を行うことでウエハ505表面のレジストは次第に除去され、約5分後には全てのレジストがエッチングされた。このように本処理でレジストが短時間で除去されるのは、

50

陽極である過酸化水素水に含有されているH₂O₂ - やOH⁻ - などが白金メッシュ505 表面で還元され、H₂O₂、OH⁻などの酸化剤が多量に生じてレジストと反応するためである。

【0053】

このように本発明を用いることで、過酸化水素水のみを用いて、比較的短時間でレジストを除去することができた。

次に本発明の第5の実施形態として、レジストのエッチングについて説明する。

【0054】

図6は本実施形態で用いるウエット処理装置の概略構成図である。

本装置では、処理容器601の底部にウエハ602を保持した後に、液導入口603から容器601内部に処理液604が導入される。また処理容器601の底部から容器内部に向かって赤外光を照射する機構が備えられており、容器602底部に保持したウエハ602を加熱することができる。処理後の処理液604は液排出口605から排出される。

【0055】

次に本装置を用いた、ウエハ表面のレジスト除去について述べる。

まず厚さ約1 μmのレジストが形成されたウエハ602を処理容器601底部に保持すると共に、80%の過酸化水素水604を、液導入口603から処理容器601内に導入した。

【0056】

次に処理容器601底部からウエハ605に赤外光を照射し、ウエハ605を加熱した。この加熱により、過酸化水素水604と接したウエハ605表面温度は約135℃になった。この状態で約1.5分間保持したところ、レジストは全て除去された。

【0057】

これは、ウエハ表面近傍の過酸化水素が135℃近くにまで加熱され、過酸化水素の分解反応が極めて速く生じてOHラジカル等が多量に生成し、レジストが高速にエッチングされたものと考えられる。このように本発明を用いることで、他の薬品と混合することなく、過酸化水素液だけでレジストを短時間に除去することができた。

【0058】

なお本発明は上記実施形態に限るものではなく、例えば同様の処理により汚染有機物などレジスト以外の炭素化合物や炭素単体を除去してもよい。また上述した例ではレジストが形成された面に過酸化水素水が接するようにしてウエハを加熱し、これによってレジスト近傍の過酸化水素水の温度を上げて分解反応を促進させたが、ウエハを過酸化水素液中に浸漬し、ヒーター等で過酸化水素液全体を加熱しても良い。

【0059】

また処理液としては80%の過酸化水素水に限らず、より低濃度の過酸化水素水や100%の過酸化水素液を用いてもよい。但し使用する水溶液の過酸化水素濃度が低すぎると、水の沸点が100℃であるため、過酸化水素水をそれ以上の温度に加熱することが困難になり、過酸化水素の分解反応が抑制される。図7はレジスト付きウエハを過酸化水素水の中に浸漬し、ヒーターで過酸化水素水を加熱した時の、過酸化水素水の温度に対するレジストのエッチング速度を示したものである。レジストのエッチング速度は110℃以上で急激に増加している。このことから、レジストを短時間で除去するためには、ある程度高い濃度の過酸化水素水を用い、液の温度を十分高くすることが望ましい。但しこれは常圧下での場合であり、加圧可能な処理容器を用いれば、低濃度の過酸化水素水であっても液の温度を110℃以上に上げることができ、従ってレジストを高速にエッチングすることが可能である。

【0060】

さらに、過酸化水素水に希塩酸などを微量添加した液を用いると、レジストだけでなく、汚染金属も除去することができる。さらにまた、上記実施例ではウエハを赤外光で加熱しているが、他の波長の光や高周波、マイクロ波、ヒーター等でウエハや過酸化水素を加熱しても良い。その他、種々変形して適用可能である。

次に本発明の第6の実施形態として、ドライプロセスによるレジスト除去について説明する。

10

20

30

40

50

【0061】

図8は本実施形態に係るドライエッチング装置の概略構成図である。801は処理容器であり、ウエハ802はこの処理容器801内に収納される。液保持部804は過酸化水素を含む液803を保持する容器であるが、この液保持部804内を加圧することで、液803の一部を、微小液滴807として多孔質膜805から加熱部806内に噴出させることができる。また加熱部806には導波管808を介して2.45GHzのマイクロ波が印加される。マイクロ波が照射された微小液滴807は誘電加熱され、微小液滴はガス化すると共に、液滴中の過酸化水素の一部はOH等のラジカルに分解する。このようにして生成したOHラジカル等を含むガスは、処理容器801内に導入された後にガス排気口809から排気される。

【0062】

次にこの装置と、通常の石英円筒型のO₂プラズマアッシャー装置(図示せず)を用いたレジスト除去処理と、その処理によって下地のシリコン酸化膜に与えられる損傷の評価結果について述べる。

【0063】

まずシリコン基板を乾燥酸素中で熱酸化して厚さ約5nmのシリコン酸化膜を形成した。このシリコン酸化膜の絶縁特性を評価したところ、約90%が10MV/cm以上の絶縁破壊耐圧を示した。

【0064】

このシリコン酸化膜上に厚さ約2 μmのレジストを形成した後、図8に示した処理容器801内に収納した。次に液保持部804内に100%の過酸化水素液803を収納し、アルゴンガスによって液保持部804内を約2atmに加圧することでこの液803を多孔質膜805から噴出させ、加熱部806内に微小液滴807を導入した。この微小液滴807は、加熱部806に印加されたマイクロ波によって加熱され、ガス化すると共に、含有していた過酸化水素からOH等のラジカルを生成した。このガスは、処理容器801に導入された後にガス排気口809から排出された。

【0065】

この処理を約2分間行くと、シリコン酸化膜上のレジストは全て除去された。これはガス中に含まれていたOHラジカル等の活性な酸化剤が、レジストをCO_x (x=1,2)やH₂O等の揮発性物質に変化させたためである。この後、シリコン酸化膜の絶縁特性を再評価したところ、10MV/cm以上の絶縁破壊耐圧を示したものは全体の89%であった。このように本発明によるレジスト除去処理を施しても酸化膜はほとんど劣化しないが、これは、この処理では電氣的に中性なガスのみがウエハに供給され、酸化膜が電氣的、物理的なダメージを受けなためと推測される。

【0066】

他方レジストを形成した同じウエハを、通常の石英円筒型のO₂プラズマアッシャー装置で2分間処理し、レジストを除去した後にシリコン酸化膜の絶縁破壊耐圧を測定したところ、10MV/cm以上の耐圧を示したものは50%しかなかった。これは、O₂プラズマ処理時にウエハ表面に電子やイオンが照射し、酸化膜が損傷を受けたためと考えられる。

【0067】

このように本発明を用いることで、従来と同程度の速度で、下地のシリコン酸化膜にほとんどダメージを与えることなくレジストを除去することができた。

なお本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、例えば、ウエハ表面の汚染有機物やアモルファスカーボン膜なども、本発明による処理を施すことで、下地に損傷を与えることなく短時間で除去することができる。また過酸化水素含有液滴の熱分解ガスに加えて、処理容器内に有機ソースガス等を導入し、両者を混合して反応させると、酸化物薄膜を高速に形成することができる。これはOHラジカルなどの活性な酸化剤を多量に供給できるためである。さらに、図8に示した装置の処理容器内801にウエハを加熱する手段を付加すると、膜中の不純物除去や熱酸化などをウエハに施すことが可能となる。例えば有機ソースを使って形成したCVD膜を図8の処理容器に入れ、適度な温度に保持してして過酸化水素含有液滴の熱分解ガスに曝露すると、OH等の活性な酸化剤を多量に供給できるため、

10

20

30

40

50

短時間で、またウエハ温度をそれほど上げることなく膜中の有機物を除去することができる。またシリコン基板や多結晶シリコンを処理容器801内で熱酸化させると、低温でも高速に酸化が進行すると共に、酸化時にSi-OHを介したネットワークの緩和が起こるため、ストレスが小さく電気的特性の優れた酸化膜が形成される。

【0068】

また上記実施形態では過酸化水素を含有する微小液滴を加熱した後にウエハに供給しているが、過酸化水素を含む液体や気体を加圧してノズルから噴出させ、高速のビームとしてウエハに照射してもよい。このような処理によってもウエハ表面から有機物等を除去できるが、これは、衝突エネルギーの一部が過酸化水素の振動エネルギーに変化し、これによって過酸化水素分子の分解が促進されるためである。この他本発明は、種々変形して適用

10

【0069】

【発明の効果】

本発明によれば、過酸化水素を主成分とする溶液でレジストや汚染有機物等を除去でき、薬液の使用量や廃液量を低減させることができる。

また本発明によれば、低温で、またダメージを与えることなく、レジスト等の有機物除去や酸化物薄膜形成、熱酸化等の処理を短時間でウエハに施すことができ、これにより素子の特性やスループットが向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係わる有機物ドライ洗浄装置の概略構成図。

20

【図2】本発明の第2の実施形態に係わるウエット処理装置の概略構成図。

【図3】本発明の第2の実施形態に係わるノズルの概略構成図。

【図4】本発明の第3の実施形態に係わるウエット処理装置の概略構成図。

【図5】本発明の第4の実施形態に係わるウエット処理装置の概略構成図。

【図6】本発明の第5の実施形態に係わるウエット処理装置の概略構成図。

【図7】本発明の第5の実施形態に係わるレジストエッチング特性図。

【図8】本発明の第6の実施形態に係わるドライエッチング装置の概略構成図。

【符号の説明】

101...処理容器 102 ...ウエハ 103 ...試料台 104 ...窓 105 ...ガス導入口

106...ガス排気口

30

201...液導入口 202 ...容器 203 ...メッシュ 204 ...穴 205 ...ウエハ保持具 206...ウエ

ハ 207 ...ノズル

301...メッシュ 302 ...ノズル 303 ...管 304 ...ノズル 305 ...焼結体

306...ノズル

401...処理容器 402 ...液導入口 403 ...液 404 ...ウエハ 405 ...メッシュ 406...液排出

口

501...処理容器 502 ...液導入口 503 ...液 504 ...ウエハ

505...白金メッシュ 506...白金板 507 ...液排出口

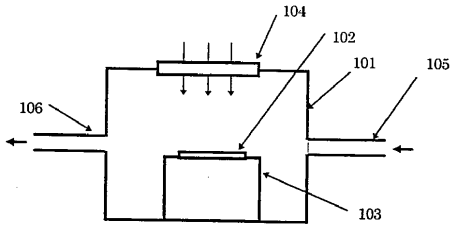
601...処理容器 602 ...ウエハ 603 ...液導入口 604 ...液 605 ...液排出口

801...処理容器 802 ...ウエハ 803 ...液 804 ...液保持部 805 ...多孔質膜

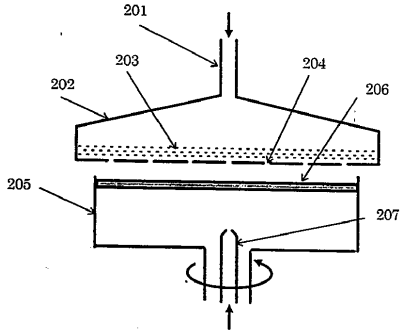
40

806...加熱部 807 ...微小液滴 808 ...導波管 809 ...ガス排気口

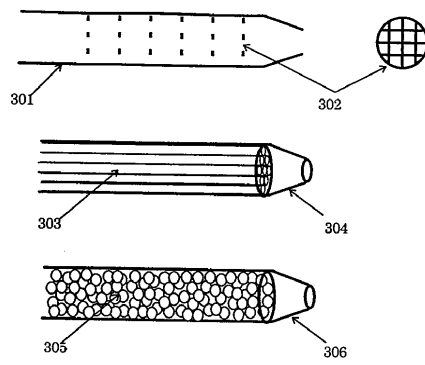
【 図 1 】



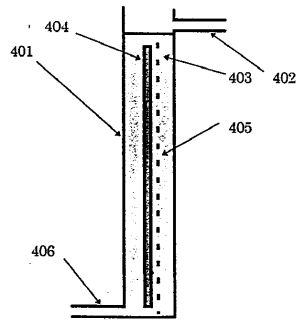
【 図 2 】



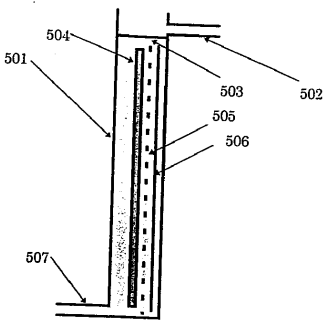
【 図 3 】



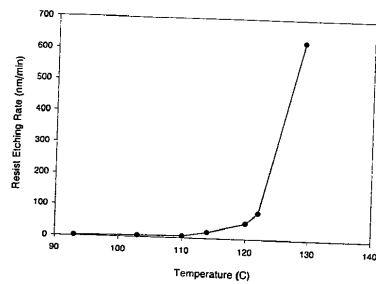
【 図 4 】



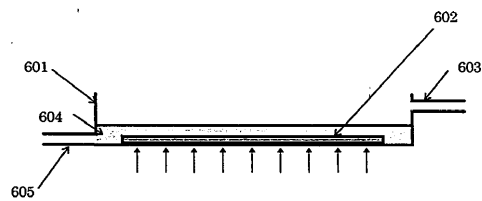
【 図 5 】



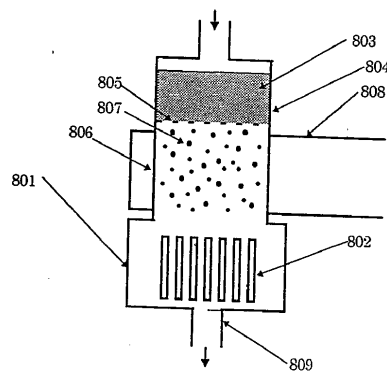
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭58-108746(JP,A)
特開平09-082679(JP,A)
特開平07-283191(JP,A)
特開平07-153728(JP,A)
特開平06-077199(JP,A)
特開平04-302145(JP,A)
特開平03-072626(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01L 21/304

H01L 21/027