(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
2017 年 4 月 20 日(20.04.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/065282 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *H01L 43/08* (2006.01)
H01L 21/8246 (2006.01) *H01L 43/12* (2006.01)
H01L 27/105 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/080564

(22) 国際出願日: 2016 年 10 月 14 日(14.10.2016)

(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 2015-204798 2015 年 10 月 16 日(16.10.2015) JP

(71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤井 康 (FUJII Yasushi); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢６５０ 東京エレクトロン山梨株式会社内 Yamanashi (JP). 戸島 孝之 (TOSHIMA Takayuki); 〒8611116 熊本県合志市福原１－１ 東京エレクトロン九州株式会社内 Kumamoto (JP).

(74) 代理人: 永井 浩之, 外 (NAGAI Hiroshi et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１丁目６番６号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).

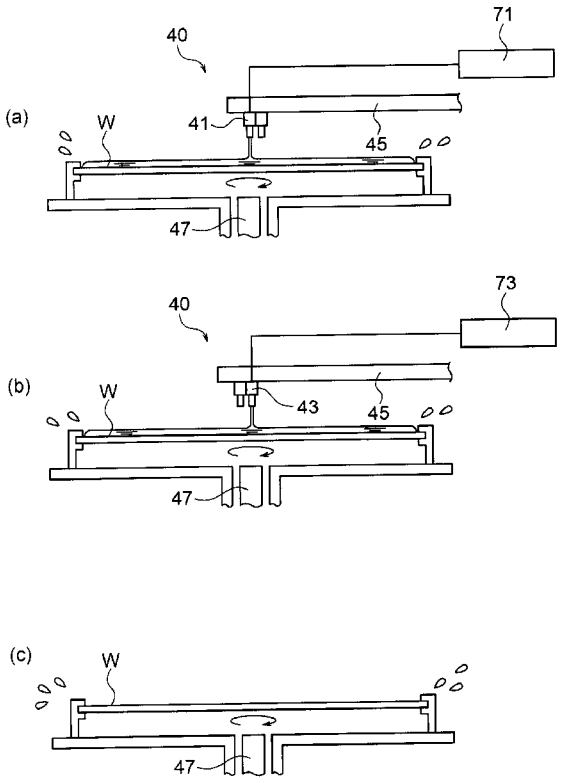
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) **Title**: LIQUID TREATMENT METHOD FOR SUBSTRATES, LIQUID TREATMENT APPARATUS FOR SUBSTRATES, AND STORAGE MEDIUM

(54) 発明の名称 : 基板液処理方法、基板液処理装置及び記憶媒体



(57) **Abstract**: According to the present invention, a substrate (W) which has a first magnetic layer (81), a second magnetic layer (82), and a tunnel insulating layer (83) that is formed of magnesium oxide and is arranged between the first magnetic layer (81) and the second magnetic layer (82) is prepared. The substrate (W) is cleaned by supplying a cleaning liquid to the substrate (W), and subsequently, the cleaning liquid is rinsed by supplying a rinsing liquid to the substrate (W). The concentrations of water contained in the cleaning liquid and in the rinsing liquid are 3% by weight or less.

(57) 要約: 第１磁性層（８１）と、第２磁性層（８２）と、第１磁性層（８１）と第２磁性層（８２）との間に配置された酸化マグネシウムからなるトンネル絶縁層（８３）とを有する基板（Ｗ）を準備する。洗浄液を基板（Ｗ）に供給して基板（Ｗ）を洗浄し、その後、リンス液を基板（Ｗ）に供給して洗浄液をリンスする。洗浄液およびリンス液に含まれる水分の濃度は、３重量%以下である。

WO 2017/065282 A1

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)）

明　細　書

発明の名称 ： 基板液処理方法、基板液処理装置及び記憶媒体

技術分野

[0001] 本発明は、基板液処理方法、基板液処理装置及び記憶媒体に関する。

背景技術

[0002] 近年、次世代の半導体メモリデバイスとして、不揮発性メモリの１つであるＭＲＡＭ（Magnetic Random Access Memory）が注目されている。ＭＲＡＭのセルとしては、トンネル絶縁層を２つの強磁性体層（磁性層）で挟んだ構造をもつトンネル磁気抵抗素子が、高い磁気抵抗変化率を備えており、もっとも実用化に近いデバイスとして期待されている（特許文献１参照）。トンネル磁気抵抗素子を構成するトンネル絶縁層としては、高い磁気抵抗変化率を備える材料である、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）が注目されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００２－３１４１７０号公報

[0004] ところで一般に、半導体装置の製造工程においては、半導体ウエハ等の基板の表面にＳＣ－１（アンモニア水と過酸化水素水との混合溶液）等の水分を含む洗浄液を供給することにより、基板の表面に付着したパーティクルやポリマー等の汚染物質を除去する洗浄処理が行われている。この洗浄処理を枚葉式洗浄装置を用いて実行する場合、基板は、スピンチャックと呼ばれる基板保持具に保持されて、鉛直軸線周りに回転させられる。この回転する基板の上方に位置するノズルから、基板に洗浄液が供給される。洗浄液を用いた洗浄処理が行われた後、洗浄液および汚染物質は、純水（ＤＩＷ）等の水分を含むリンス液によって洗い流される。

[0005] このような半導体装置の製造工程と同様、ＭＲＡＭを作製する製造工程においても、磁性体材料をドライエッチングした後の基板上のポリマーを除去するために、水分を含む洗浄液を用いて洗浄処理を行うことが考えられる。

しかしながら、この場合、洗浄液中の水分がトンネル絶縁層を構成する酸化マグネシウムと反応し、強アルカリ性の水酸化マグネシウムが生成する。この場合、水酸化マグネシウムによって基板が腐食してしまうおそれがある。このため、従来、酸化マグネシウムを含むＭＲＡＭ用の半導体ウエハに対して、水分を含む洗浄液を用いてポリマーを除去する洗浄処理を行うことは難しいと考えられている。しかしながら、洗浄処理を行わない場合、基板に付着したポリマーによってエッチング残渣が生じたり、歩留まりが低下したりすることが問題となる。

[0006] 本発明は、このような点を考慮してなされたものであり、酸化マグネシウム層を含むＭＲＡＭ用のウエハを腐食させることなく、ウエハの洗浄処理を行うことが可能な、基板液処理方法、基板液処理装置及び記憶媒体を提供する。

発明の開示

[0007] 本発明の一実施形態による基板液処理方法は、第１磁性層と、第２磁性層と、前記第１磁性層と前記第２磁性層との間に配置された酸化マグネシウムからなるトンネル絶縁層とを含む基板を準備する工程と、洗浄液を前記基板に供給し、前記基板を洗浄する洗浄工程と、その後、リンス液を前記基板に供給し、前記洗浄液をリンスするリンス工程とを備え、前記洗浄液および前記リンス液に含まれる水分の濃度は、３重量％以下であることを特徴とする。

[0008] 本発明の一実施形態による基板液処理装置は、第１磁性層と、第２磁性層と、前記第１磁性層と前記第２磁性層との間に配置された酸化マグネシウムからなるトンネル絶縁層とを含む基板を保持する基板保持部と、前記基板を洗浄する洗浄液を、前記基板に対して供給する洗浄液ノズルと、前記洗浄液をリンスするリンス液を、前記基板に対して供給するリンスノズルとを備え、前記洗浄液および前記リンス液に含まれる水分の濃度は、３重量％以下であることを特徴とする。

[0009] 本発明の上記実施形態によれば、酸化マグネシウム層を含むＭＲＡＭ用の

基板を腐食させることなく、基板の洗浄処理を行うことができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、本発明の実施形態に係る基板処理システムの概略構成を示す図である。

[図2]図２は、本発明の実施形態に係る処理ユニット（基板液処理装置）の概略構成を示す縦断面図である。

[図3]図３は、本発明の実施形態に係る処理流体供給源の構成を示す配管系統図である。

[図4]図４は、本発明の実施形態に係る処理ユニット（基板液処理装置）を用いて洗浄処理されるウエハを模式的に示す断面図である。

[図5]図５は、本発明の実施形態に係る基板液処理方法を示す概略断面図である。

[図6]図６は、本発明の実施形態の変形例に係る処理ユニット（基板液処理装置）の概略構成を示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、図１～図６を参照して、本発明の実施形態について説明する。

[0012] 図１は、本実施形態に係る基板処理システムの概略構成を示す図である。以下では、位置関係を明確にするために、互いに直交するＸ軸、Ｙ軸およびＺ軸を規定し、Ｚ軸正方向を鉛直上向き方向とする。

[0013] 図１に示すように、基板処理システム１は、搬入出ステーション２と、処理ステーション３とを備える。搬入出ステーション２と処理ステーション３とは隣接して設けられる。

[0014] 搬入出ステーション２は、キャリア載置部１１と、搬送部１２とを備える。キャリア載置部１１には、複数枚のウエハＷを水平状態で収容する複数のキャリアＣが載置される。

[0015] 搬送部１２は、キャリア載置部１１に隣接して設けられ、内部に基板搬送装置１３と、受渡部１４とを備える。基板搬送装置１３は、ウエハＷを保持する基板保持機構を備える。また、基板搬送装置１３は、水平方向および鉛

直方向への移動ならびに鉛直軸を中心とする旋回が可能であり、基板保持機構を用いてキャリアＣと受渡部１４との間でウエハＷの搬送を行う。

[0016] 処理ステーション３は、搬送部１２に隣接して設けられる。処理ステーション３は、搬送部１５と、複数の処理ユニット１６とを備える。複数の処理ユニット１６は、搬送部１５の両側に並べて設けられる。

[0017] 搬送部１５は、内部に基板搬送装置１７を備える。基板搬送装置１７は、ウエハＷを保持する基板保持機構を備える。また、基板搬送装置１７は、水平方向および鉛直方向への移動ならびに鉛直軸を中心とする旋回が可能であり、基板保持機構を用いて受渡部１４と処理ユニット１６との間でウエハＷの搬送を行う。

[0018] 処理ユニット１６は、基板搬送装置１７によって搬送されるウエハＷに対して所定の基板処理を行う。

[0019] また、基板処理システム１は、制御装置４を備える。制御装置４は、たとえばコンピュータであり、制御部１８と記憶部１９とを備える。記憶部１９には、基板処理システム１において実行される各種の処理を制御するプログラムが格納される。制御部１８は、記憶部１９に記憶されたプログラムを読み出して実行することによって基板処理システム１の動作を制御する。

[0020] なお、かかるプログラムは、コンピュータによって読み取り可能な記憶媒体に記録されていたものであって、その記憶媒体から制御装置４の記憶部１９にインストールされたものであってもよい。コンピュータによって読み取り可能な記憶媒体としては、たとえばハードディスク（ＨＤ）、フレキシブルディスク（ＦＤ）、コンパクトディスク（ＣＤ）、マグネットオプティカルディスク（ＭＯ）、メモリカードなどがある。

[0021] 上記のように構成された基板処理システム１では、まず、搬入出ステーション２の基板搬送装置１３が、キャリア載置部１１に載置されたキャリアＣからウエハＷを取り出し、取り出したウエハＷを受渡部１４に載置する。受渡部１４に載置されたウエハＷは、処理ステーション３の基板搬送装置１７によって受渡部１４から取り出されて、処理ユニット１６へ搬入される。

[0022] 処理ユニット１６へ搬入されたウエハＷは、処理ユニット１６によって処理された後、基板搬送装置１７によって処理ユニット１６から搬出されて、受渡部１４に載置される。そして、受渡部１４に載置された処理済のウエハＷは、基板搬送装置１３によってキャリア載置部１１のキャリアＣへ戻される。

[0023] 次に、処理ユニット（基板液処理装置）１６の概略構成について図２を参照して説明する。図２は、処理ユニット１６の概略構成を示す図である。

[0024] 図２に示すように、処理ユニット１６は、チャンバ２０と、基板保持機構３０と、処理流体供給部４０と、回収カップ５０とを備える。

[0025] チャンバ２０は、基板保持機構３０と処理流体供給部４０と回収カップ５０とを収容する。チャンバ２０の天井部には、ＦＦＵ（Fan Filter Unit）２１が設けられる。ＦＦＵ２１は、チャンバ２０内にダウンフローを形成する。

[0026] 基板保持機構３０は、保持部３１と、支柱部３２と、駆動部３３とを備える。保持部３１は、ウエハＷを水平に保持する。支柱部３２は、鉛直方向に延在する部材であり、基端部が駆動部３３によって回転可能に支持され、先端部において保持部３１を水平に支持する。駆動部３３は、支柱部３２を鉛直軸まわりに回転させる。かかる基板保持機構３０は、駆動部３３を用いて支柱部３２を回転させることによって支柱部３２に支持された保持部３１を回転させ、これにより、保持部３１に保持されたウエハＷを回転させる。

[0027] 処理流体供給部４０は、ウエハＷに対して処理流体を供給する。処理流体供給部４０は、処理流体供給源７０に接続される。

[0028] 回収カップ５０は、保持部３１を取り囲むように配置され、保持部３１の回転によってウエハＷから飛散する処理液を捕集する。回収カップ５０の底部には、排液口５１が形成されており、回収カップ５０によって捕集された処理液は、かかる排液口５１から処理ユニット１６の外部へ排出される。また、回収カップ５０の底部には、ＦＦＵ２１から供給される気体を処理ユニット１６の外部へ排出する排気口５２が形成される。

[0029] 図３に示すように、液処理装置は、ウエハＷに対して液処理を行う複数の処理ユニット１６と、処理ユニット１６に処理液を供給する処理流体供給源７０を有している。

[0030] 処理流体供給源７０は、処理液を貯留するタンク１０２と、タンク１０２から出てタンク１０２に戻る循環ライン１０４とを有している。循環ライン１０４にはポンプ１０６が設けられている。ポンプ１０６は、タンク１０２から出て循環ライン１０４を通りタンク１０２に戻る循環流を形成する。ポンプ１０６の下流側において循環ライン１０４には、処理液に含まれるパーティクル等の汚染物質を除去するフィルタ１０８が設けられている。必要に応じて、循環ライン１０４に補機類（例えばヒータ等）をさらに設けてもよい。

[0031] 循環ライン１０４に設定された接続領域１１０に、１つまたは複数の分岐ライン１１２が接続されている。各分岐ライン１１２は、循環ライン１０４を流れる処理液を対応する処理ユニット１６に供給する。各分岐ライン１１２には、必要に応じて、流量制御弁等の流量調整機構、フィルタ等を設けることができる。

[0032] 液処理装置は、タンク１０２に、処理液または処理液構成成分を補充するタンク液補充部１１６を有している。タンク１０２には、タンク１０２内の処理液を廃棄するためのドレン部１１８が設けられている。

[0033] なお、処理流体供給源７０は、後述するように洗浄液供給機構７１と、リンス液供給機構７３とを有する。この場合、洗浄液供給機構７１とリンス液供給機構７３とは、それぞれ図３に示す配管系統を有している。なお、洗浄液供給機構７１において、タンク１０２に貯留される処理液は、後述する洗浄液であり、リンス液供給機構７３において、タンク１０２に貯留される処理液は、後述するリンス液である。

[0034] 本実施形態に係る処理流体供給部４０および処理流体供給源７０についてさらに詳細に説明する。処理流体供給部４０は、ウエハＷの上面（デバイスが形成されているウエハの表面）に処理液としての洗浄液を吐出する洗浄液

ノズル４１と、ウエハWの上面にリンス液を供給するリンスノズル４３とを有している。

[0035] 洗浄液ノズル４１およびリンスノズル４３は、ノズルアーム４５の先端部に取り付けられている。ノズルアーム４５は、アーム駆動部４６により、鉛直方向軸線周りに旋回可能であり、かつ、鉛直方向に昇降可能である。これにより上記の洗浄液ノズル４１およびリンスノズル４３は、ウエハWの上方の処理位置と、平面視で回収カップ５０の外方にある退避位置との間で移動可能である。

[0036] 洗浄液ノズル４１から供給される洗浄液は、実質的に水分を含まない液体からなる。この洗浄液は、ウエハWの表面に付着したパーティクルやポリマー等の汚染物質を除去可能なものであれば良い。このような洗浄液としては、例えばＮ－メチル－２－ピロリドン、グリコール及び界面活性剤を含む有機系溶剤が挙げられる。

[0037] またリンスノズル４３から供給されるリンス液は、実質的に水分を含まない液体からなる。このリンス液は、洗浄液と洗浄液に含まれる汚染物質とをウエハW上から洗い流すものである。このようなリンス液としては、例えばＩＰＡ（イソプロピルアルコール）等の有機系溶剤が挙げられる。なお、リンス液は、洗浄液とは異なる種類の液体からなる。

[0038] 本実施形態において、「実質的に水分を含まない」とは、水分を全く含まない場合のほか、空気中等の水分が不可避的に液体中に溶解している状態も含む。液体中に水分が溶解している場合であっても、ウエハWを腐食させることがない水分濃度であればよい。具体的には、液体中に含まれる水分の濃度は、好ましくは３重量％以下、より好ましくは１重量％以下である。

[0039] ウエハWの下面（デバイスが形成されていないウエハの裏面）側にはさらに、ウエハWの下面に処理流体として、例えば、ＩＰＡ等の処理液を供給する下ノズル４７が設けられている。

[0040] 下ノズル４７は、処理流体を吐出する処理流体吐出口４７ａを有する。処理流体吐出口４７ａは、処理流体供給柱４８内を鉛直方向に延びる処理流体

通路４７ｂの上端に形成された開口部からなる。処理流体供給柱４８は、基板保持機構３０の中空の支柱部３２（すなわち回転軸）内に支柱部３２と同軸に設けられ、支柱部３２が回転しても回転しないように、支持されている。

[0041] 処理流体供給源７０は、洗浄液ノズル４１に実質的に水分を含まない洗浄液を供給する洗浄液供給機構７１と、リンスノズル４３に実質的に水分を含まないリンス液を供給するリンス液供給機構７３とを有している。また、下ノズル４７には、下ノズル４７の処理流体吐出口４７ａに対して処理流体を供給する処理流体供給機構７５が接続されている。

[0042] 洗浄液供給機構７１、リンス液供給機構７３および処理流体供給機構７５は、半導体製造装置の分野で良く知られた一般的なものを用いることができる。すなわち、これらの供給機構は、図３に示すように、液貯留タンク等の処理流体貯留部と対応するノズルとを接続する配管と、当該配管に設けられた開閉弁、流量制御弁等の流量制御機器等から構成することができる。

[0043] 次に、図４により、上述したウエハＷ（基板）の構成について説明する。図４は、本実施形態に係る処理ユニット１６を用いて洗浄処理されるウエハＷを模式的に示す断面図である。図４に示されるウエハＷは、ＭＲＡＭ等のＴＭＲ効果を利用する電子デバイスを作製するために用いられる。ウエハＷは、例えば面内磁化方式のＭＴＪ素子であっても良い。ウエハＷは、第１磁性層８１と、第２磁性層８２と、第１磁性層８１と第２磁性層８２との間に配置されたトンネル絶縁層８３とを含む。このうちトンネル絶縁層８３は酸化マグネシウム（ＭｇＯ）層からなる。また、第１磁性層８１及び第２磁性層８２は、例えばＣｏ－Ｆｅ－Ｂ層等の磁性金属層であっても良い。

[0044] また、ウエハＷは、基板本体８４と、基板本体８４上に設けられた下地層８５と、下地層８５上に設けられた反強磁性層８６と、反強磁性層８６上に設けられた第３磁性層８７と、第３磁性層８７上に設けられた第４磁性層８８と、第２磁性層８２上に設けられたキャップ層８９とを有している。一実施例において、基板本体８４はＳｉ基板であり、下地層８５はＴａ層であり

、反強磁性層８６はＭｎ－Ｐｔ層であり、第３磁性層８７はＣｏ－Ｆｅ層であり、第４磁性層８８はＲｕ層であり、キャップ層８９はＴａ層である。しかしながら、これに限らず、基板本体８４上には、例えばＰｔ、Ｐｄ、Ｃｏ、Ｔａ、Ｒｕ、ＣｏＦｅＢ、ＣｏＰｔ等の金属を含む複数の層が積層されていても良い。

[0045] 次に、図２の処理ユニット１６で行われる一連の工程（基板液処理方法）について説明する。ここでは、上述したウエハＷの表面に付着したポリマーを除去する処理を行う。

[0046] まず、処理ユニット１６で洗浄処理を行う、第１磁性層８１と、第２磁性層８２と、酸化マグネシウムからなるトンネル絶縁層８３とを含むウエハＷを準備する。具体的には、処理ユニット１６で洗浄処理を行う前に、成膜工程、アニール工程、ドライエッチッング工程が順次行われ、上記ウエハＷが得られる。

[0047] このうち成膜工程においては、基板本体８４上に下地層８５、反強磁性層８６、第３磁性層８７、第４磁性層８８、第１磁性層８１、トンネル絶縁層８３、第２磁性層８２、キャップ層８９が順次成膜される。これらの成膜は、例えばスパッタリング装置等の成膜装置を用いて行われる。続いて、アニール工程において、基板本体８４上に形成された各膜を強磁場中で熱処理（磁気アニール）することにより、その磁気特性を発現させる。その後、ドライエッチッング工程において、基板本体８４上に形成された各膜をドライエッチッングすることにより、基板本体８４上の各膜が所定のパターンに形成される。

[0048] 次に、図２の処理ユニット１６で、ウエハＷの表面に付着したポリマーを除去する処理を行う。上述したように、ウエハＷのトンネル絶縁層８３は、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）層からなる。この酸化マグネシウムは、水分に反応して容易に水酸化して強アルカリ性の水酸化マグネシウムとなる。このため、ウエハＷに付着したポリマーを除去するに際して、洗浄液やリンス液に水分が含まれると、トンネル絶縁層８３の酸化マグネシウムから水酸化マ

グネシウムが生成し、ウエハＷを腐食させるおそれがある。本実施形態では、水分を実質的に含まない洗浄液及びリンス液を用いてウエハＷを洗浄及びリンスすることにより、ウエハＷを腐食させることなく、ポリマーを確実に除去する。以下の各工程は、前述したように、制御装置４の制御の下で自動的に実行される。

[0049] まず洗浄前のウエハＷが、基板搬送装置１７のアーム（図1参照）により処理ユニット１６内に搬入し、このウエハＷは基板保持機構３０により保持される。

[0050] ＜洗浄工程＞

基板保持機構３０によりウエハＷを鉛直方向軸線周りに回転させる。このときのウエハＷの回転速度は、例えば１００ｒｐｍ以上２０００ｒｐｍ以下としても良い。

[0051] 次に、洗浄液ノズル４１がウエハＷの中心部の真上に位置する。洗浄液ノズル４１には、洗浄液供給機構７１から制御された温度および流量で洗浄液が供給され、洗浄液ノズル４１からウエハＷに対して洗浄液が吐出される（図５（ａ）参照）。このとき洗浄液ノズル４１からの洗浄液の吐出流量は、例えば１００ｍｌ／ｓｅｃ以上２０００ｍｌ／ｓｅｃ以下としても良い。また、洗浄液の吐出温度は、例えば２０℃以上かつ洗浄液の沸点未満としても良い。これにより、ウエハＷに対して洗浄処理が施される。洗浄液は遠心力によりウエハＷから振り切られ、回収カップ５０に受け止められる。その後、洗浄液は回収カップ５０から排液口５１を介して処理ユニット１６の外部へ排出される。上述したように、洗浄液は、水分を実質的に含まない液体、例えばＮ－メチル－２－ピロリドン、グリコール及び界面活性剤を含む有機系溶剤からなる。このため、ウエハＷのトンネル絶縁層８３に含まれる酸化マグネシウムが、洗浄液中の水分と反応して水酸化されてしまうおそれがない。なお、上記洗浄液は、ウエハＷに含まれるトンネル絶縁層８３以外の層に悪影響を及ぼすこともない。

[0052] 洗浄液によってウエハＷを洗浄する際、ノズルアーム４５が旋回し、洗浄

液ノズル４１から吐出された洗浄液の液滴のウエハW表面に対する吐出位置を、ウエハWの中心部から周縁部へと移動させても良い。また、洗浄液の液滴の吐出位置を、ウエハWの中心部から周縁部との間で一回または複数回往復移動させてもよい。これによりウエハWの表面をむら無く洗浄することができる。

[0053] また、この際、下ノズル４７に処理流体供給機構７５からＩＰＡ等の処理流体が供給され、下ノズル４７の処理流体吐出口４７ａからウエハWの下面の中心部に向けて処理流体が吐出されても良い。この処理流体は、遠心力によりウエハWの下面をウエハWの周縁に向かって広がりながら流れ、これにより、ウエハWの下面が処理流体により覆われる。このように処理流体をウエハWの裏面に供給することにより、ウエハWの裏面の洗浄も行われる。なお、下ノズル４７から供給される処理流体は、ＩＰＡ等の実質的に水分を含まない液体からなっていても良い。この場合、下ノズル４７からの液体によってチャンバ２０内の雰囲気中の水分が増加することがないため、雰囲気中の水分が洗浄液やリンス液に溶解することが抑えられる。これにより、トンネル絶縁層８３に含まれる酸化マグネシウムが水分と反応して水酸化されてしまうことをより効果的に防止することができる。

[0054] ＜リンス工程＞

洗浄工程の終了後、引き続きウエハWを回転させたまま、洗浄液ノズル４１からの液滴の吐出を停止し、ウエハWの中心部の上方に位置するリンスノズル４３からリンス液をウエハWの中心部に供給して、ウエハWの表面に残留した洗浄液および反応生成物を洗い流すリンス処理を行う（図５（ｂ）参照）。このときリンスノズル４３からのリンス液の吐出流量は、例えば１００ｍｌ／ｓｅｃ以上２０００ｍｌ／ｓｅｃ以下としても良い。また、リンス液の吐出温度は、例えば２０℃以上かつリンス液の沸点未満としても良い。上述したように、リンス液は、水分を実質的に含まない液体、例えばＩＰＡ（イソプロピルアルコール）からなる。このため、リンス液によりウエハW表面の洗浄液および反応生成物を洗い流す際、ウエハWのトンネル絶縁層８

３に含まれる酸化マグネシウムがリンス液中の水分と反応して水酸化されてしまうおそれがない。なお、上記リンス液は、ウエハＷのトンネル絶縁層８３以外の各層に悪影響を及ぼすこともない。

[0055] ＜乾燥工程＞

リンス工程の終了後、リンスノズル４３からのリンス液の供給を停止し、ウエハＷの回転数を増加させてウエハＷ上に残存するリンス液を遠心力で振り切ることにより、ウエハＷの表面を乾燥させる（図５（ｃ）参照）。このときのウエハＷの回転速度は、例えば５００ｒｐｍ以上２０００ｒｐｍ以下としても良い。なお、リンス工程と乾燥工程との間に、リンス液の吐出流量を１００ｍｌ／ｓｅｃ未満に減少させ、ウエハＷの表面のリンス液の液膜を薄くし、図示しない乾燥ガスノズルからウエハＷの中心部に乾燥ガス（例えば、Ｎ２のような不活性ガス）を供給しながらウエハＷの周縁部に向けて乾燥ガスノズルを移動させても良い。これにより乾燥時間を短縮することができる。

[0056] 以上により一枚のウエハＷに対する一連の液処理が終了する。その後ウエハＷは処理ユニット１６外に搬出される。処理ユニット１６外に搬出された後、例えばＣＶＤ法により、ウエハＷの表面に基板本体８４上の各膜を保護する保護膜を形成する工程が設けられていても良い。

[0057] 上記実施形態によれば、洗浄液ノズル４１から洗浄液をウエハＷに供給し、基板を洗浄する。その後、リンスノズル４３からリンス液をウエハＷに供給し、洗浄液をリンスする。洗浄液およびリンス液は実質的に水分を含まないので、洗浄液およびリンス液中の水分がウエハＷ中の酸化マグネシウムと反応し、強アルカリ性の水酸化マグネシウムが生成することがない。これにより、水酸化マグネシウムによってウエハＷが腐食する不具合を防止することができる。また、トンネル絶縁層８３が溶解して除去されてしまうおそれもない。このように、ウエハＷを腐食させることなく、ウエハＷに付着したパーティクルやポリマー等の汚染物質を除去することができるので、ポリマー等によってエッチング残渣が生じたり、歩留まりが低下したりすることを

防止することができる。

[0058] ところで、上記実施形態においては、チャンバ２０の天井部に、チャンバ２０内にダウンフローを形成するＦＦＵ２１が設けられている場合を例にとって説明した。しかしながら、これに限らず、図６に示すように、チャンバ２０の天井部に、ＦＦＵ２１に代えて、あるいはＦＦＵ２１に加えて清浄ガス供給機構９０が設けられていても良い。

[0059] 図６において、清浄ガス供給機構９０は、ドライエアと呼ばれる低湿度ガスを供給するものである。清浄ガス供給機構９０は、チャンバ２０の内部空間にドライエアを供給するガス供給機構９１を有している。このガス供給機構９１には、ガス供給源９２（ドライエア生成装置）からガス供給路９３を介してドライエアが供給される。ガス供給路９３には、開閉弁及びガスの流量または圧力を調整する調整弁等の流体調整器９４が介設されている。清浄ガス供給機構９０は、洗浄工程、リンス工程および乾燥工程の間、チャンバ２０内にドライエアを供給し、チャンバ２０内の雰囲気の湿度が低湿度、具体的には露点温度が－４０℃以下、好ましくは露点温度が－１１０℃～－１２０℃となるように調整する。とりわけ洗浄工程およびリンス工程が低湿度の雰囲気で行われることにより、洗浄液およびリンス液に空気中の水分が溶解することを防止し、ウエハＷの酸化マグネシウムが洗浄液およびリンス液中の水分と反応することをより効果的に防止することができる。チャンバ２０の内部空間に供給される低湿度ガスは、ドライエアに限らず、チャンバ２０内の雰囲気の湿度が低湿度になればよく、不活性ガスでもよい。

[0060] また、上記実施形態では、下ノズル４７から供給される処理流体は、ＩＰＡ等実質的に水分を含まない液体からなる場合を例にとって説明した。しかしながら、これに限らず、下ノズル４７から供給される処理流体は、ＤＩＷ等の水分を含む処理液であっても良い。ウエハＷの裏面側には酸化マグネシウムを含む層が存在しないため、処理流体中の水分が酸化マグネシウムと直接接触して反応するおそれはない。一方、処理流体としてＤＩＷを用いた場合、ＩＰＡの消費量を削減することができ、洗浄処理に必要なコストを削減

するとともに、作業環境が悪化することを抑えることができる。

[0061] さらにウエハW搬入出ステーション２の搬送部１２と処理ステーション３の搬送部１５に低湿度ガスを供給してもよい。キャリアＣと処理ユニット１６との間で行われるウエハWの搬送を低湿度の雰囲気で行うことにより、搬送時においてもウエハWの酸化マグネシウムが搬送部内の水分と反応することを防止することができる。

[0062] なお、本発明は上記実施形態そのままに限定されるものではなく、実施段階ではその要旨を逸脱しない範囲で構成要素を変形して具体化できる。また、上記実施形態に開示されている複数の構成要素の適宜な組み合わせにより、種々の発明を形成できる。実施形態に示される全構成要素から幾つかの構成要素を削除してもよい。さらに、異なる実施形態にわたる構成要素を適宜組み合わせてもよい。

請求の範囲

[請求項1] 第１磁性層と、第２磁性層と、前記第１磁性層と前記第２磁性層との間に配置された酸化マグネシウムからなるトンネル絶縁層とを含む基板を準備する工程と、

洗浄液を前記基板に供給し、前記基板を洗浄する洗浄工程と、

その後、リンス液を前記基板に供給し、前記洗浄液をリンスするリンス工程と、

を備え、

前記洗浄液および前記リンス液に含まれる水分の濃度は、３重量％以下であることを特徴とする基板液処理方法。

[請求項2] 前記洗浄液は、有機系溶剤であることを特徴とする請求項１記載の基板液処理方法。

[請求項3] 前記リンス液は、ＩＰＡであることを特徴とする請求項１記載の基板液処理方法。

[請求項4] 前記洗浄工程および前記リンス工程は、露点温度が－４０℃以下となる雰囲気で行われることを特徴とする請求項１記載の基板液処理方法。

[請求項5] 第１磁性層と、第２磁性層と、前記第１磁性層と前記第２磁性層との間に配置された酸化マグネシウムからなるトンネル絶縁層とを含む基板を保持する基板保持部と、

前記基板を洗浄する洗浄液を、前記基板に対して供給する洗浄液ノズルと、

前記洗浄液をリンスするリンス液を、前記基板に対して供給するリンスノズルと、

を備え、

前記洗浄液および前記リンス液に含まれる水分の濃度は、３重量％以下であることを特徴とする基板液処理装置。

[請求項6] 前記洗浄液は、有機系溶剤であることを特徴とする請求項５記載の

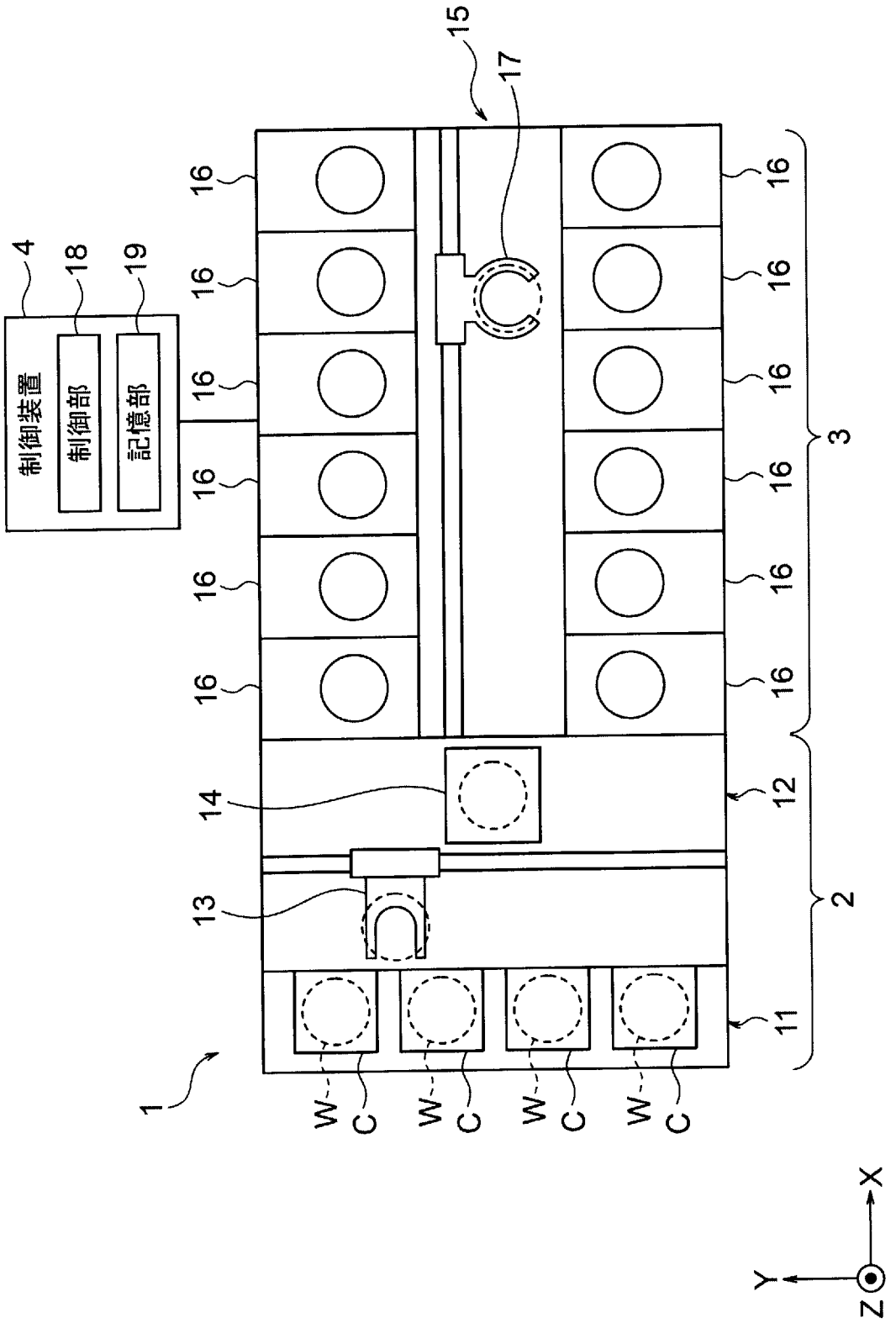
基板液処理装置。

[請求項7] 前記リンス液は、ＩＰＡであることを特徴とする請求項５記載の基板液処理装置。

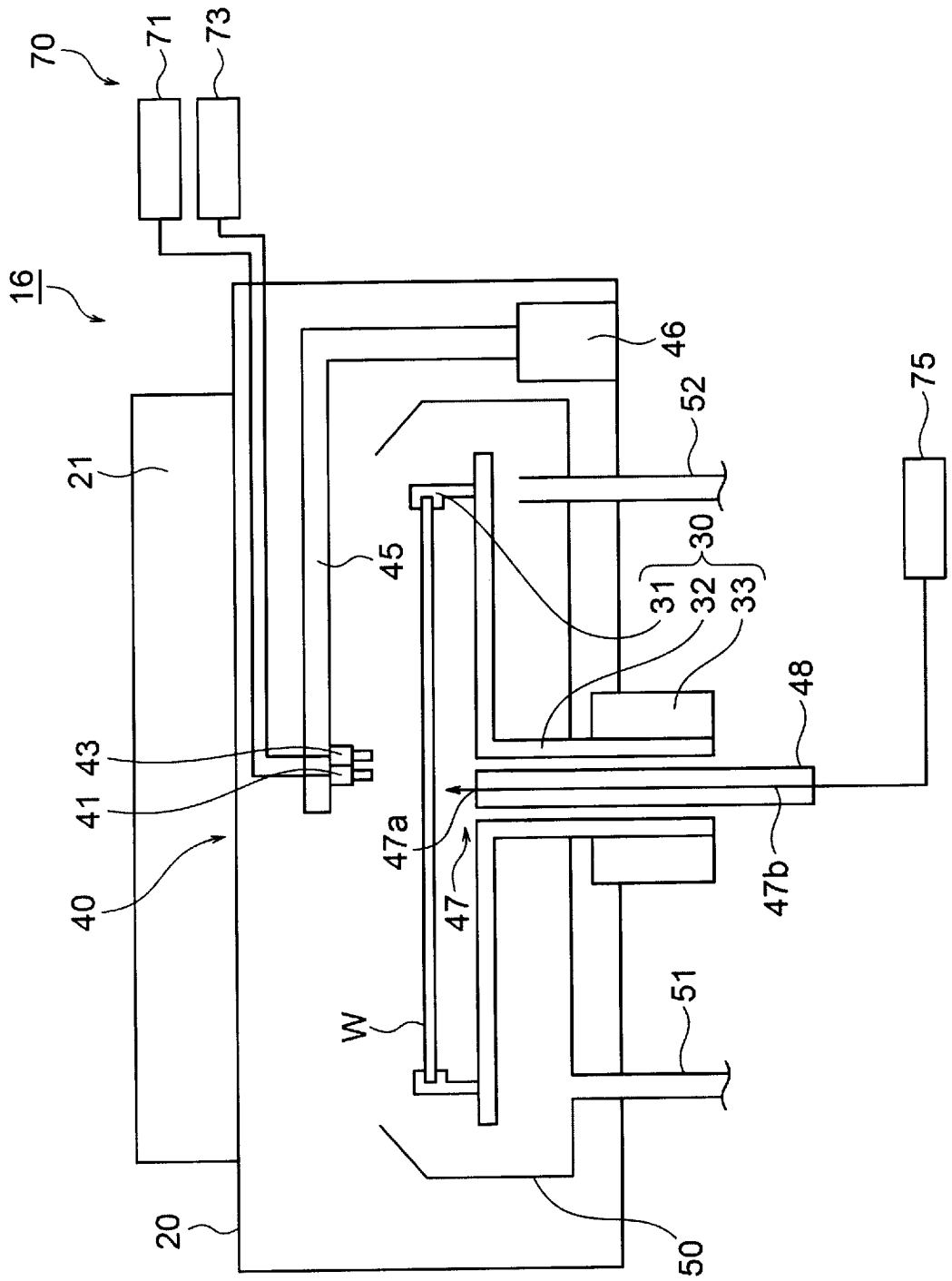
[請求項8] 前記基板保持部、前記洗浄液ノズルおよび前記リンスノズルは、チャンバ内に収容され、前記チャンバ内の雰囲気の露点温度が－４０℃以下となるように調整されていることを特徴とする請求項５記載の基板液処理装置。

[請求項9] 基板液処理装置の動作を制御するためのコンピュータにより実行されたときに、前記コンピュータが前記基板液処理装置を制御して請求項１記載の基板液処理方法を実行させるプログラムが記録された記憶媒体。

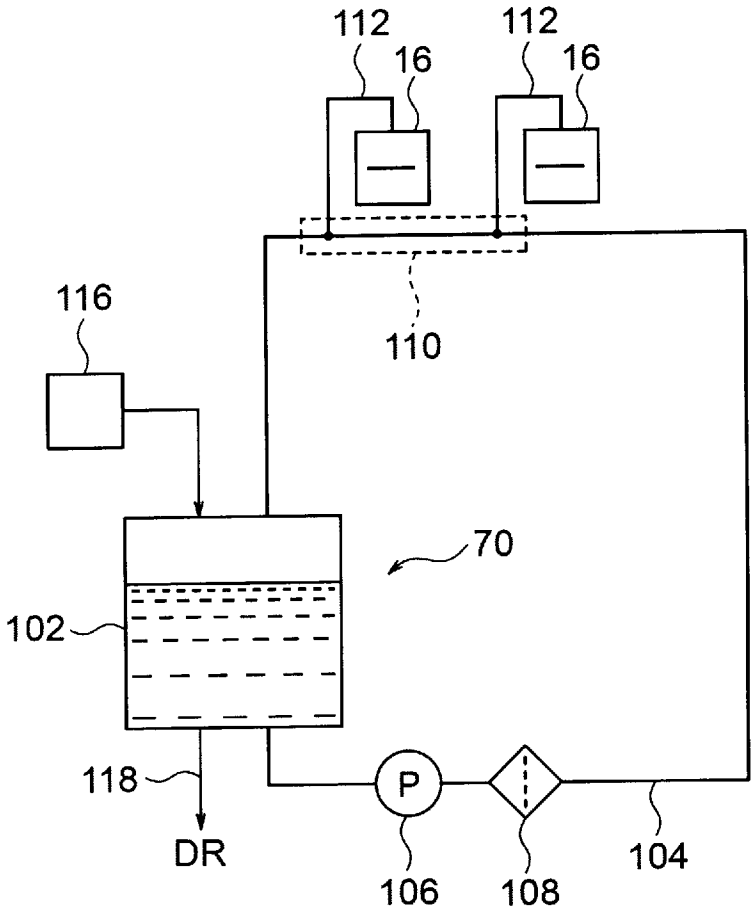
[図1]



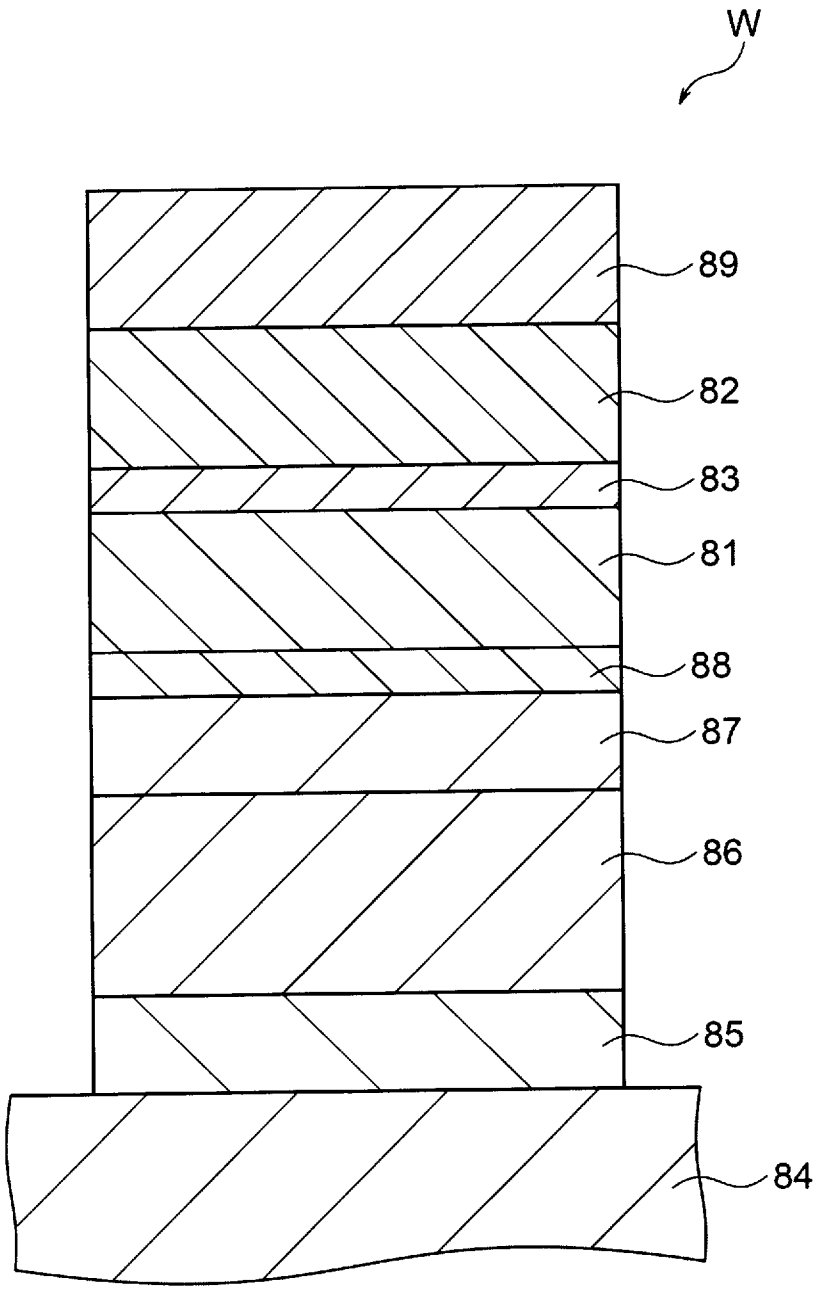
[図2]



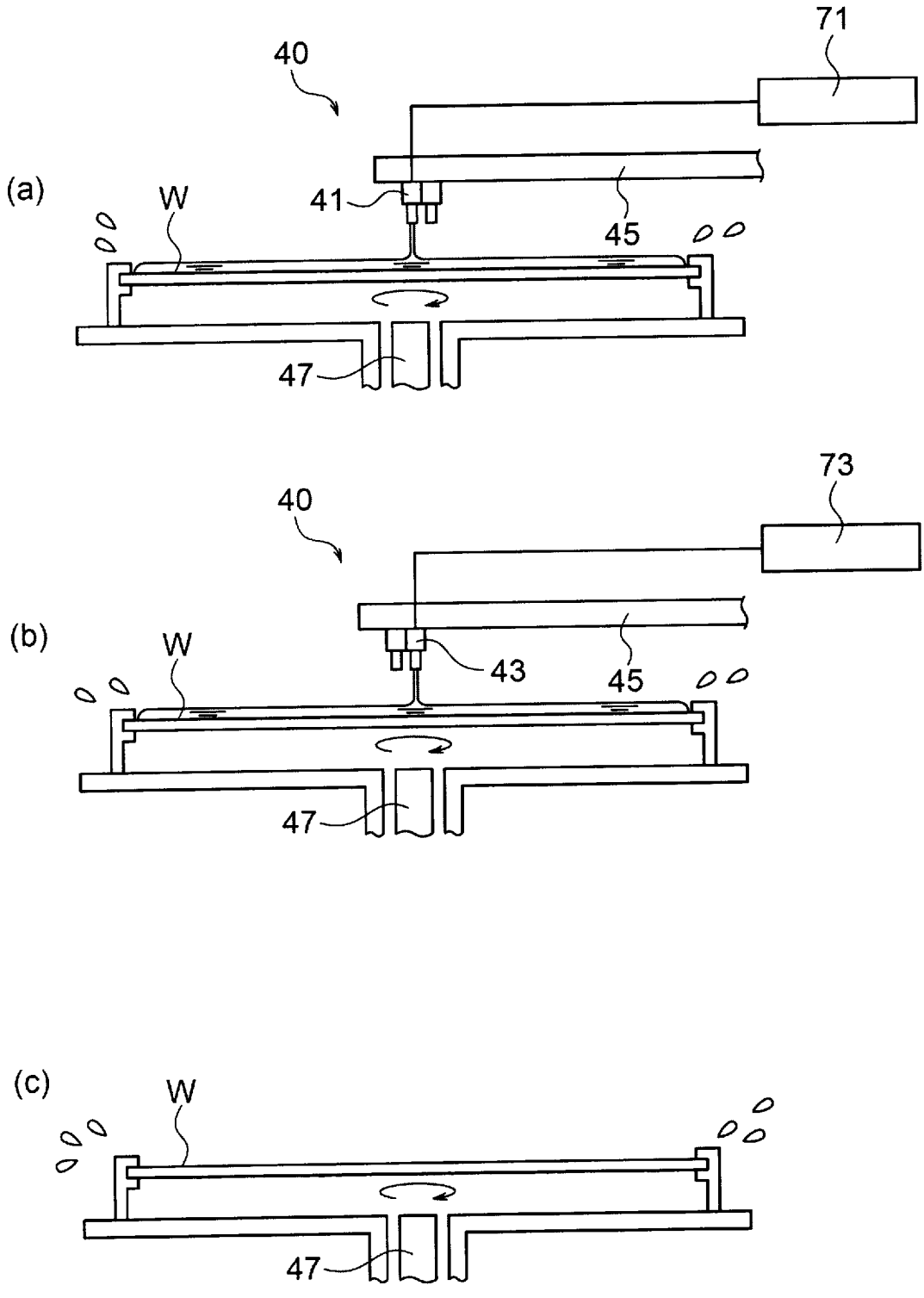
[図3]



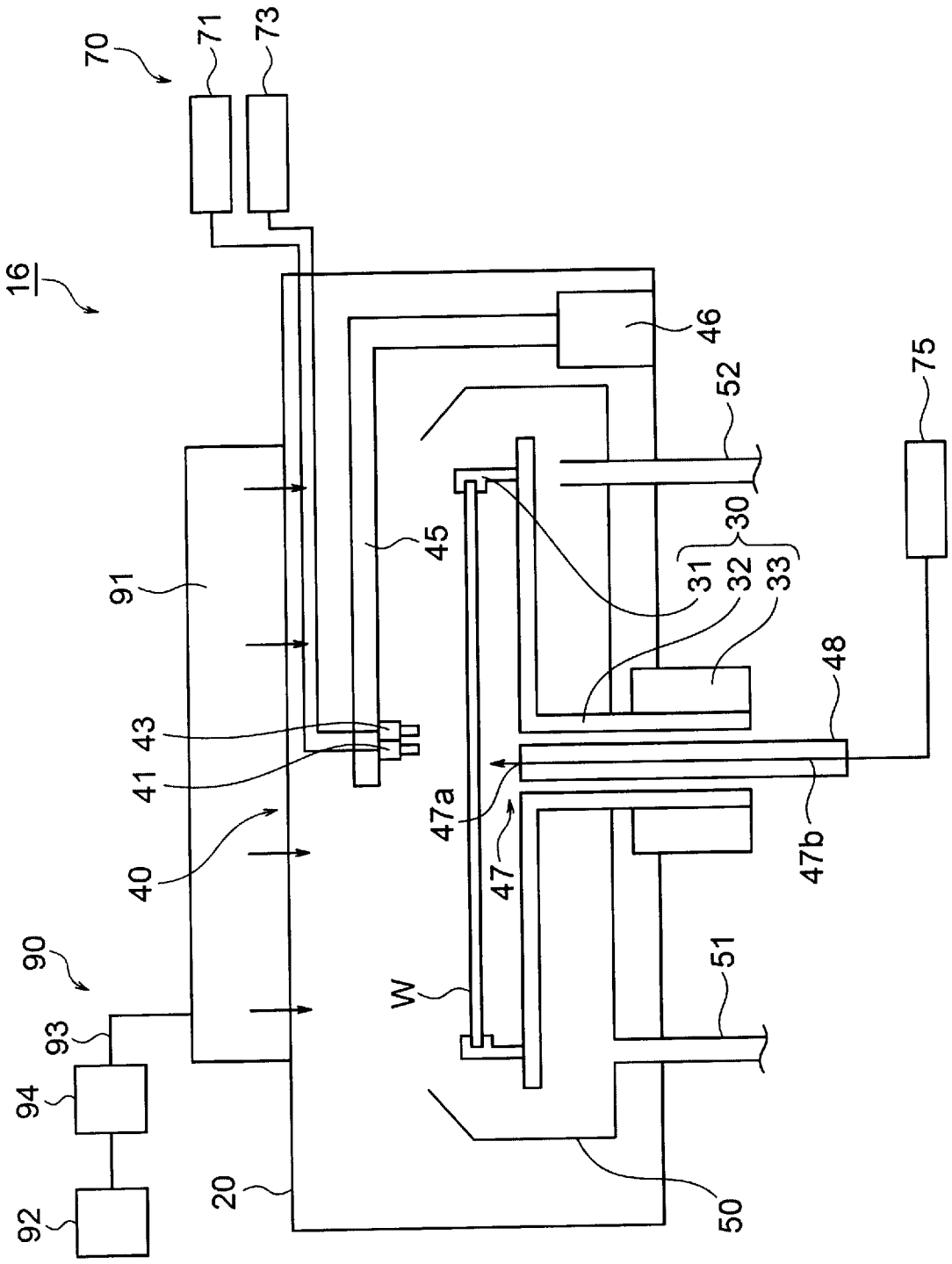
[図4]



[図5]



[図6]


70
71
73
16
46
52
75
45
30
31
32
33
91
48
43
41
47a
47b
40
47
90
W
51
93
94
20
50
92

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/080564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/304(2006.01)i, *H01L21/8246*(2006.01)i, *H01L27/105*(2006.01)i, *H01L43/08*(2006.01)i, *H01L43/12*(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, H01L21/8246, H01L27/105, H01L43/08, H01L43/12

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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.
P,X	WO 2016/006456 A1 (Fujifilm Corp.), 14 January 2016 (14.01.2016), paragraphs [0001], [0010] to [0011], [0016], [0019] to [0029], [0032], [0039], [0044] to [0046]; fig. 1; table 1-1 (Family: none)	1-3,5-7,9
A	WO 2011/030529 A1 (Ulvac, Inc.), 17 March 2011 (17.03.2011), paragraphs [0018] to [0022], [0054] to [0055]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
08 November 2016 (08.11.16)	15 November 2016 (15.11.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/080564

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-119564 A (Fujitsu Semiconductor Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), paragraphs [0024] to [0026], [0049], [0063] to [0068], [0082] to [0087]; fig. 3 & US 2012/0139019 A1 paragraphs [0030] to [0032], [0055], [0069] to [0074], [0088] to [0093]; fig. 3	1-9
A	JP 2012-38815 A (Toshiba Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), entire text; all drawings & US 2012/0032288 A1	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８０５６４

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/304(2006.01)i, H01L21/8246(2006.01)i, H01L27/105(2006.01)i, H01L43/08(2006.01)i, H01L43/12(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/304, H01L21/8246, H01L27/105, H01L43/08, H01L43/12

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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
P, X	WO 2016/006456 A1 (富士フイルム株式会社) 2016.01.14, 段落 [0001], [0010]-[0011], [0016], [0019]-[0029], [0032], [0039], [0044]-[0046], 図 1, 表 1-1 (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 9
A	WO 2011/030529 A1 (株式会社アルバック) 2011.03.17, 段落 [0018]-[0022], [0054]-[0055], 図 1-2 (ファミリーなし)	1-9

☑　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 ０８．１１．２０１６	国際調査報告の発送日 １５．１１．２０１６
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　５Ｏ　６３１２ 堀江　義隆 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５９

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 2012-119564 A (富士通セミコンダクター株式会社) 2012.06.21, 段落 [0024]-[0026], [0049], [0063]-[0068], [0082]-[0087], 図 3 & US 2012/0139019 A1, 段落 [0030]-[0032], [0055], [0069]-[0074], [0088]-[0093], 図 3	1-9
A	JP 2012-38815 A (株式会社東芝) 2012.02.23, 全文, 全図 & US 2012/0032288 A1	1-9