世界知的所有権機関
国 際 事 務 局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5		(11) 国際公開番号	WO 93/08931
B08B	A2	(43) 国際公開日	1993年5月13日(13.05.1993)

(21) 国際出願番号 PCT/JP92/01450
(22) 国際出願日 1992年11月9日(09. 11. 92)

(30) 優先権データ
特願平3/320885 1991年11月8日(08. 11. 91) JP

(71) 出願人；および
(72) 発明者
大見忠弘(OHMI, Tadahiro)〔JP/JP〕
〒980 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の301
Miyagi, (JP)
(74) 代理人
弁理士 福森久夫(FUKUMORI, Hisao)
〒160 東京都新宿区本塩町12 Tokyo, (JP)

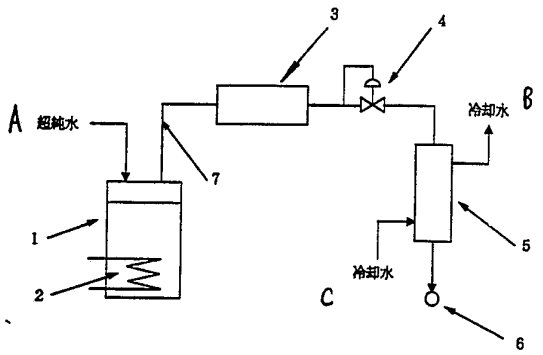
(81) 指定国
AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許), DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), GR(欧州特許), IE(欧州特許), IT(欧州特許), KR, LU(欧州特許), MC(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.

添付公開書類 国際調査報告書

国際調査報告書なし；報告書を受け取り次第再公開される。

(54) Title : SYSTEM FOR SUPPLYING ULTRAPURE WATER AND METHOD OF WASHING SUBSTRATE, AND SYSTEM FOR PRODUCING ULTRAPURE WATER AND METHOD OF PRODUCING ULTRAPURE WATER

(54) 発明の名称 超純水供給装置及び基体洗浄方法並びに超純水製造装置及び超純水製造方法



A ... ultrapure water
B ... cooling water
C ... cooling water

(57) Abstract

An object of the present invention is to provide a method of washing a substrate, wherein even traces of impurities in minute and high-aspect-ratio trenches or holes can be washed and removed free from contamination by washing solution and a system and a method for producing ultrapure water, capable of producing ultrasuper pure water for use in the washing. The present invention is characterized in that, at the intermediate portions of a piping (7) for supplying a predetermined ultrapure water to a use point, there are provided: a first steam generating means (1) for heating a first ultrapure water for conversion into a first steam; a steam heating means (3) for further heating the first steam for conversion into a second steam higher in temperature than the first steam; and a cooling means (5) for cooling the second steam for conversion into a second ultrapure water.

(57) 要約

本発明は、洗浄液による汚染がなく、微細かつ高アスペクト比のトレンチまたは孔の内部の、極微量の不純物をも洗浄除去することが可能な基体洗浄方法及び洗浄に用いる超純水を得ることができる超純水製造装置及び超純水製造方法並びに超純水製造装置及び超純水製造方法を提供することを目的とする。

ユースポイントに所定の超純水を供給するための配管７の途中に、第１の超純水を加熱して第１の水蒸気にするための水蒸気発生手段１と、前記第１の水蒸気をさらに加熱して前記第１の水蒸気よりも高温の第２の水蒸気とするための水蒸気加熱手段３と、前記第２の水蒸気を冷却して第２の超純水とするための冷却手段５とを配設したことを特徴とする。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CI コート・ジボアール
CM カメルーン
CS チェッコスロヴァキア
CZ チェッコ共和国
DE ドイツ
DK デンマーク
FI フィンランド
ES スペイン
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GN ギニア
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IE アイルランド
IT イタリー
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
KZ カザフスタン
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア連邦
SD スーダン
SE スウェーデン
SK スロヴァキア共和国
SN セネガル
SU ソヴィエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
UA ウクライナ
US 米国
VN ヴェトナム

明細書

超純水供給装置及び基体洗浄方法並びに超純水製造装置及び超純水製造方法

技術分野

本発明は超純水供給装置及び基体洗浄方法並びに超純水製造装置及び超純水製造方法に係わる。例えば、半導体シリコンウェハや精密機械用加工部品など高清浄な洗浄が必要とされる被洗浄処理基体の洗浄処理工程において、前記被洗浄処理体の洗浄に用いる超純水を供給する超純水供給装置及び基体洗浄方法並びに超純水製造装置及び超純水製造方法に関する。

背景技術

従来、高清浄な洗浄に使用される洗浄液には、次のような溶液が知られている。

（1）各種界面活性剤溶液

界面活性剤の種類を適宜変えることにより広範囲な物質の除去が可能であり、同時に、溶液の表面張力が低下することにより、被洗浄処理表面の微細かつ高アスペクト比のトレンチまたは孔の内部の洗浄が可能である。

（2）各種有機溶媒

イソプロピルアルコール、アセトン、エタノール、メタノールや各種フロンなどの有機溶媒は、特に、皮脂や油分などの難水溶性物質の除去に優れており、また、これらの有機溶媒は表面張力が小さいため、被洗浄処理表面の微細かつ高アスペクト比のトレンチまたは孔の内部の洗浄が可能である。

（3）超純水

市水、井水や工業用水などを精製し、水中に存在する不純物を極限まで除去した水。溶媒として優れているため、各種水溶性物質の除去に適している。

しかし、以上の洗浄液を用いた従来技術には次の問題点がある。

（イ）前記（1）の溶液は、洗浄処理後、被洗浄処理体表面上に界面活性剤分子が吸着残留してしまう。

（ロ）前記（2）の溶媒は、水溶性物質を効率よく除去することができず、洗浄処理後、被洗浄処理体表面上に有機溶媒分子が吸着残留してしまう。使用後に適切な排水・排気処理が必要であり、コスト面で問題がある。火災発生の危険性など、取扱いに制限がある。

（ハ）前記（3）の超純水は、幅0．5μm以下でアスペクト比が1以上のトレンチまたは孔内の洗浄を行うことができない。

かかる現状に鑑み、本発明は、洗浄液による汚染がなく、微細かつ高アスペクト比のトレンチまたは孔の内部の、極微量の不純物をも洗浄除去することが可能な基体洗浄方法及び洗浄に用いる超純水を得ることができる超純水製造装置及び超純水製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明の超純水供給装置は、ユースポイントに所定の超純水を供給するための配管の途中に、第1の超純水を加熱して第1の水蒸気にするための水蒸気発生手段と、前記第1の水蒸気をさらに加熱して前記出し1の水蒸気よりも高温の第2の水蒸気とするための第2の加熱手段と、前記第2の水蒸気を冷却して第2の超純水とするための冷却手段とを配設したことを特徴とする。

本発明の洗浄用超純水の製造方法は、第1の超純水を加熱して第1の水蒸気にし、前記第1の水蒸気をさらに加熱して高温の第2の水蒸気し、次いで、前記第2の水蒸気を冷却することを特徴とする。

本発明の超純水製造装置は、第1の超純水を加熱して第1の水蒸気にするための水蒸気発生手段と、前記第1の水蒸気をさらに加熱して前記第1の水蒸気よりも高温の第2の水蒸気とするための水蒸気加熱手段と、前記第2の水蒸気を冷却して第2の超純水とするための冷却手段とを有することを特徴とする。

さらに、本発明の基体洗浄方法は、第1の超純水を加熱して第1の水蒸気にし、前記第1の水蒸気をさらに加熱して高温の第2の水蒸気し、次いで、前記第2の水蒸気を冷却した後、冷却された超純水をユースポイントに供給することにより基体を洗浄することを特徴とする。

作用

以下に本発明の作用を、実施態様例とともに説明する。

本発明では、まず、第１の超純水を水蒸気（第１の水蒸気）とする。第１の水蒸気とするための手段としては加熱手段が一般的に用いられる。加熱に際しては必ずしも沸点まで加熱する必要はなく、沸点近傍の温度に第１の超純水を加熱すればよい。

すなわち、例えば図１に示すように、容器９内に第１の超純水８を入れ、ヒーター２により第１の超純水８を加熱すれば、第１の超純水は水蒸気となる。この第１の水蒸気は、容器９に接続された配管７から次の工程に送られる。図１において水蒸気発生手段１は、容器９とヒーター２により構成されている。

加熱手段としては、例えば、ヒーターを第１の超純水中に入れて行ってもよいが、加熱ヒーターから不純物が超純水に混入するのを避けるためには、非接触型の加熱手段を用いることが好ましい。例えば、高周波加熱器を用いることが好ましい。

本発明では、第１の水蒸気をさらに加熱して、第２の水蒸気とする。第２の水蒸気の温度は、１５０℃以上とすることが好ましく、１７０℃以上とすることがより好ましい。かかる温度に加熱した場合、本発明の効果はより一層向上する。すなわち、より高いアスペクト比の高いトレンチまたは孔の洗浄が可能となる。ただ、なぜ、かかる温度以上に加熱すれば効果がより一層向上するのかの理由は明かではない。

第１の水蒸気を加熱するための水蒸気加熱手段３は、図２（ａ）に示すように、配管途中に容器１０を設けて、その内部にヒーター１１を配置する構成としてもよいし、図２（ｂ）に示すように、単に配管７の外周にヒーター１１を配置する構成としてもよい。ヒーターからの不純物の混入を避けるためには図２（ｂ）に示すものが好ましい。

また、高周波加熱器を用いることがより好ましい。

第２の水蒸気が接する部分は表面に不動態を有するステンレス鋼により構成することが好ましい。特に、不動態膜の表面粗度が０．１μｍ以下のものとすることが好ましい。また、不動態膜の最表面がクロム酸化物を主成分とする不動態膜

とすることが好ましい。かかる不動態膜を有するステンレス鋼により構成すると、やはり、本発明の効果はより一層向上する。その理由は明かではないが、次のようなものではないかと推測される。すなわち、本発明により高アスペクト比のトレンチまたは孔の洗浄が可能となるのは、超純水を一旦水蒸気とした後加熱してより高温の水蒸気とした場合、水分子同士の水素結合が弱まり、その結果、濡れ性が向上し、洗浄力が高まるのではないかと考えられる。

その際、水蒸気（特に第２の水蒸気）あるいは第２の超純水に、不純物が混入すると、水素結合がまたもとに戻り、濡れ性が悪くなり、アスペクト比の高いトレンチ又は孔内に浸入することができなくなり、洗浄力が弱まってしまうと考えられる。

表面粗度が０．１μm以下の不動態膜、また、表面がクロム酸化物を主成分とする不動態（すなわち、原子比でＣｒ／Ｆｅ＞１である不動態）の場合には、その表面からの不純物原子溶出が少なく、また、その表面からの不純物ガスの放出が少ないため、水蒸気あるいは超純水への不純物の混入が少ない。従って得られる超純水の濡れ性も良好になるものと思われる。

表面が０．１μm以下の不動態膜の形成は例えば次のように行えばよい。

表面を０．１μmに電解研磨後、酸化性雰囲気中で酸化処理し、続して水素ガスにより還元処理を行えばよい。還元処理は、水素濃度０．１ｐｐｍ～１０％で２００～５００℃において行うことが好ましい。還元処理を行わない場合には、たとえ表面を０．１μm以下の粗度に電解研磨しても、酸化処理後には０．５μm程度の粗度になってしまう。

なお、この形成方法については特願平３－２１２５９２号において別途提案されている。

図面の簡単な説明

図１は、実施例に係る超純水製造装置を示す概略図である。図２は、図２（ａ）及び図２（ｂ）は水蒸気加熱手段を示す概念図である。図３は、実施例に係る微細ＭＯＳトランジスタパータンを示すの概略平面図である。図４は、実施例に係る微細ＭＯＳトランジスタの相互コンダクタンスの評価結果のバラツキを

示すグラフである。

（符号の説明）

１は水蒸気発生手段、２はヒーター、３は水蒸気加熱手段、４は減圧弁、５は水冷式冷却器、６はユースポイント、７は配管、８は第１の超純水、９は容器、１１はヒーター。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の一実施例を図１を参照して説明する。

従来の超純水製造装置（図示せず）より供給された超純水（第１の超純水）を、水蒸気発生手段１に入れ、水中ヒーター２により水温９５℃まで加熱した。水蒸気発手段１より発生した第１水蒸気を水蒸気加熱手段３により水蒸気温度１７０℃までさらに加熱した後 減圧弁４を通り、水冷式冷却器５により第２の超純水に戻し、ユースポイント６でシリコンウェハの洗浄に使用した。水蒸気発生手段１からユースポイント６までの配管を含めた各構成器の内面は、酸化不動態化後還元処理したＳＵＳ３１６Ｌであり、酸化不動態膜の表面は主にCr_2O_3から構成される。水中ヒーター２は１ＫＷのテフロン被覆ヒーターを使用した。第２加熱器３は外径１インチの内面を酸化不動態化処理後還元処理したＳＵＳ３１６Ｌの配管の外側に長さ３ｍのシリコンブレード製１ＫＷのヒーティングケーブルを巻き付けたものを使用した。第１加熱器１に供給される超純水の水質は、抵抗率１８．２ＭΩ・ｃｍ、全蒸発残渣１．０ｐｐｂ、全有機炭素０．８ｐｐｂ、溶存酸素１．１ｐｐｂ、０．０７μｍの微粒子が０．５個／ｍｌ、液温２３．８℃であり、また、ユースポイントでの水質は、抵抗率１８ＭΩ・ｃｍ以上、全蒸発残渣１０ｐｐｂ以下、全有機炭素１０ｐｐｂ以下、溶存酸素１ｐｐｂ、０．０７μｍの微粒子が０．５個／ｍｌであった。尚、加熱方法、冷却方法とも本実施例に限定されるものではなく、特に第２加熱器においては高周波照射による加熱も有効である。

次に、本発明の有効性をテストする目的で、微細ＭＯＳトランジスタの製作実験を行った。トランジスタはＮチャネルＭＯＳＦＥＴであり、チャネル長さは

0．5μm、チャネル幅は1．5μmとし、ソース・ドレインのコンタクトホールとして1μm×1μm、0．6μm×0．6μm、0．3μm×0．3μmの3種類のものを同一のチップ上に作製した。その平面パタンを図3に示す。コンタクトホール以外はすべて5：1の縮小形のgラインスタッパーを用いて作成した。コンタクトホールに関しては、1μm，0．6μmのものはgラインステッパーを用いて形成したが、0．3μmのもはEB直描により行った。コンタクト開口は、CF_4とH_2ガスを用いたリアクティブイオンエッチング（RIE）により行った。その後、RCA洗浄によりウェハのウェット洗浄を行い、希HFによるエッチングを行った後、最終洗浄を従来の超純水と本発明による超純水の2種類の水を用いて行った。その後、バイアススパッタ法によりAlを堆積し、パターニング後、各トランジスタの特性評価を行い、その相互コンダクタンスg_mを評価した。ただし、コンタクト部の残留不純物の影響を感度良くみるため、メタライゼーション後の合金化アニール（シンタリング）は行わなかった。

評価結果を図4に示す。評価は各条件数10～100個程度のトランジスタについて行い、g_mの実測値を各母集団の平均値g_m^*で規格化した値で示されている。

1μmのコンタクトの場合g_mのバラツキは小さいが、コンタクトサイズが0．6μm、0．3μmと小さくなるに従いバラツキが1より小さい方に多くなっていることがわかる。これは、コンタクトホールが小さくなるに従い、従来の超純水では濡れ性が悪く充分な洗浄が行えないため、不純物がその底部に残留し、メタライゼーション後の金属とシリコンの電気的接触を悪くしたからである。しかし、本発明の超純水を最終洗浄に用いた場合は、図3（b）に示したように、コンタクトが小さくなってもg_mの低下は全く認められない。即ち、不純物が本発明の超純水によって充分に洗浄されたためである。

尚、本発明の超純水を用いた場合にも、コンタクトサイズに関係なく若干の特性のバラツキがみられるが、これは、加工寸法の僅かなバラツキによるものである。

産業上の利用可能性

本発明により被洗浄処理体表面に対する濡れ性が改善された超純水が得られるので、従来の超純水では洗浄できなかった被洗浄処理体表面の微細かつ高アスペクト比のトレンチまたは孔の内部も含めて、極微量の不純物を洗浄除去することが可能となる。

請求の範囲

1. ユースポイントに所定の超純水を供給するための配管の途中に、第1の超純水を加熱して第1の水蒸気にするための水蒸気発生手段と、前記第1の水蒸気をさらに加熱して前記第1の水蒸気よりも高温の第2の水蒸気とするための水蒸気加熱手段と、前記第2の水蒸気を冷却して第2の超純水とするための冷却手段とを配設したことを特徴とする超純水供給装置。

2. 少なくとも、前記第1の超純水、第2の超純水、第1の水蒸気及び第2の水蒸気と接触する部分は、不動態膜で覆われたステンレスによって構成されていることを特徴とする請求項1に記載の超純水供給装置。

3. 前記不動態膜は、表面粗度がRmax0．1μm以下である請求項2に記載の超純水供給装置。

4. 前記不動態膜は、酸化処理後水素ガス雰囲気中で還元して形成したものである請求項3に記載の超純水供給装置。

5. 前記不動態膜の最表面は、Cr_2O_3を主成分とする酸化物からなることを特徴とする請求項2に記載の超純水供給装置。

6. 水蒸気加熱手段が、電熱ヒータであることを特徴とする請求項1に記載の超純水供給装置。

7. 水蒸気加熱手段が、高周波加熱器であることを特徴とする請求項1に記載の超純水供給装置。

8. 第1の超純水は、抵抗率が18MΩ・cm以上、全蒸発残渣が10ppb以下、全有機炭素が10ppb以下であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の超純水供給装置。

9. 第1の超純水を第1の水蒸気にし、前記第1の水蒸気をさらに加熱して高温の第2の水蒸気とし、次いで、前記第2の水蒸気を冷却することを特徴とする超純水製造方法。

10. 前記第1の水蒸気を少なくとも150℃以上に加熱することを特徴とする請求項9に記載の超純水の製造方法。

11. 前記第1の水蒸気を少なくとも170℃以上に加熱することを特徴とする請求項10に記載の超純水製造方法。

１２．　前記第２の水蒸気とするための加熱手段は電熱ヒータであることを特徴とする請求項９に記載の超純水製造方法。

１３．　前記第２の水蒸気とするための加熱手段は高周波加熱器であることを特徴とする請求項９に記載の超純水製造方法。

１４．　第１の超純水を第１の水蒸気にし、前記第１の水蒸気をさらに加熱して第２の水蒸気とし、次いで、前記第２の水蒸気を冷却した後、冷却された超純水をユースポイントに供給することにより基体を洗浄することを特徴とする基体洗浄方法。

１５．　第１の超純水は、抵抗率が１８ＭΩ・ｃｍ以上、全蒸発残渣が１０ｐｐｂ以下、全有機炭素が１０ｐｐｂ以下であることを特徴とする請求項１４に記載の基体洗浄方法。

１６．　洗浄雰囲気が少なくとも前記基体に対して不活性なガスで充填された雰囲気であることを特徴とする請求項１４に記載の基体洗浄方法。

１７．　前記基体が表面の少なくとも一部がシリコン金属面が露出したシリコンウエハであることを特徴とする請求項１４に記載の基体洗浄方法。

１８．　前記基体が幅０．５μｍ以下でアスペクト比が１以上のトレンチあるいは孔を有することを特徴とする請求項１４に記載の基体洗浄方法。

１９．　第１の超純水を加熱して第１の水蒸気にするための水蒸気発生手段と、前記第１の水蒸気をさらに加熱して前記第１の水蒸気よりも高温の第２の水蒸気とするための水蒸気加熱手段と、前記第２の水蒸気を冷却して第２の超純水とするための冷却手段とを有することを特徴とする超純水製造装置。

２０．　少なくとも、前記第１の超純水、第２の超純水、第１の水蒸気及び第２の水蒸気と接触する部分は、不動態膜で覆われたステンレスによって構成されていることを特徴とする請求項１９に記載の超純水製造装置。

２１．　前記不動態膜は、表面粗度がＲmax０．１μｍ以下である請求項１９に記載の超純水製造装置。

２２．　前記不動態膜は、酸化処理後水素ガス雰囲気中で還元して形成したものである請求項１９に記載の超純水製造装置。

２３．　前記不動態膜の最表面は、Cr_2O_3を主成分とする酸化物からなること

を特徴とする請求項１９に記載の超純水製造装置。

Fig. 1

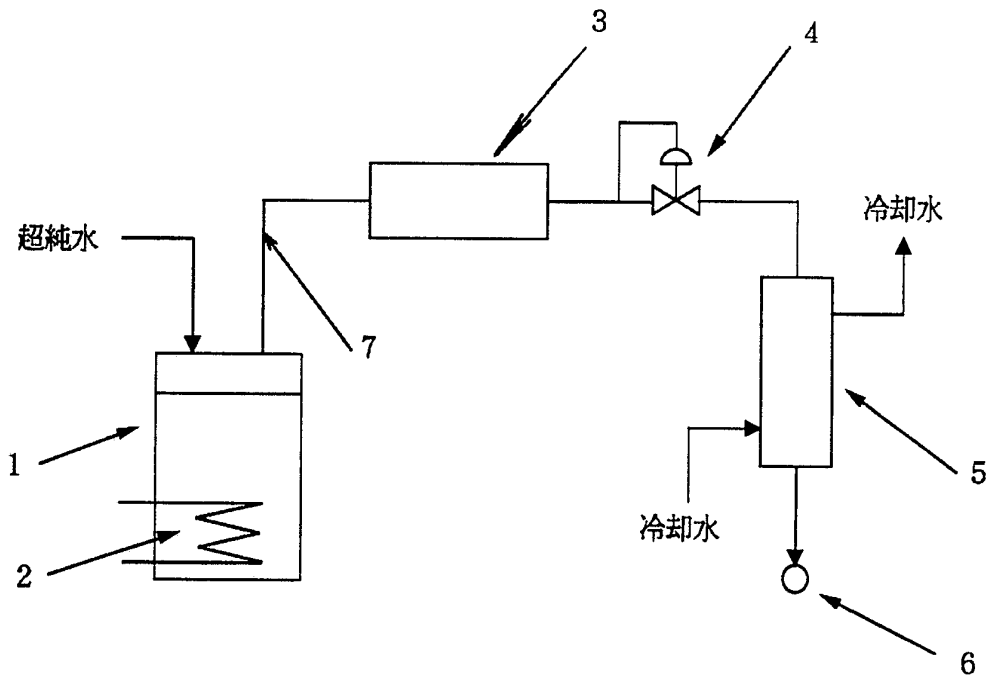
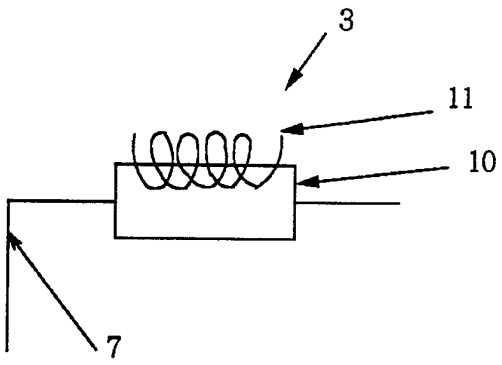


Fig. 2

(a)



(b)

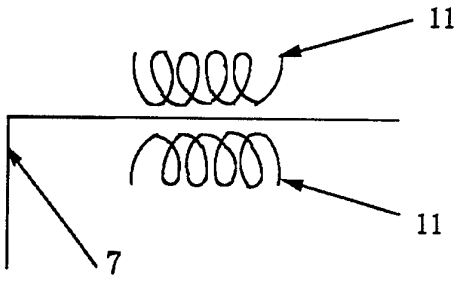


Fig. 3

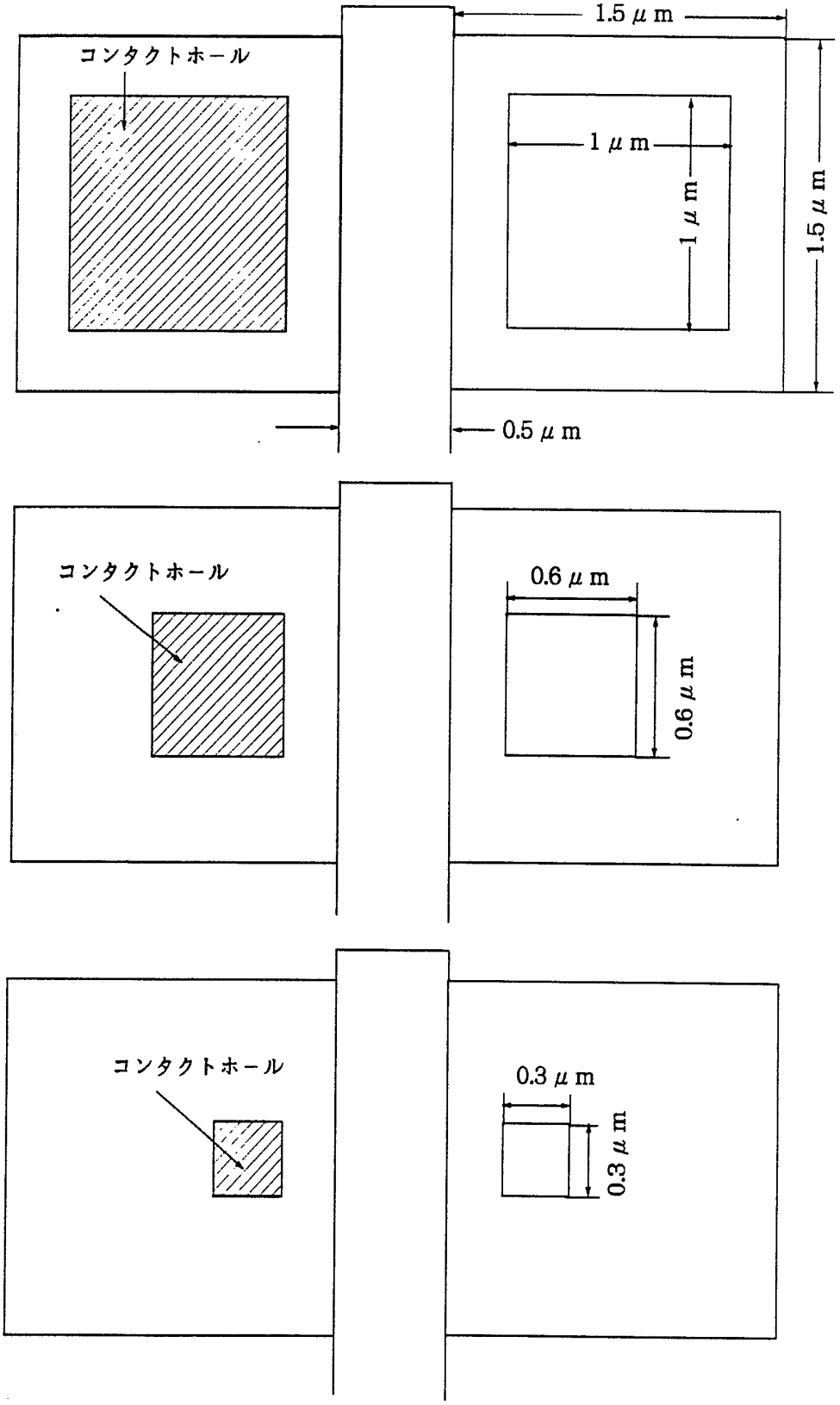
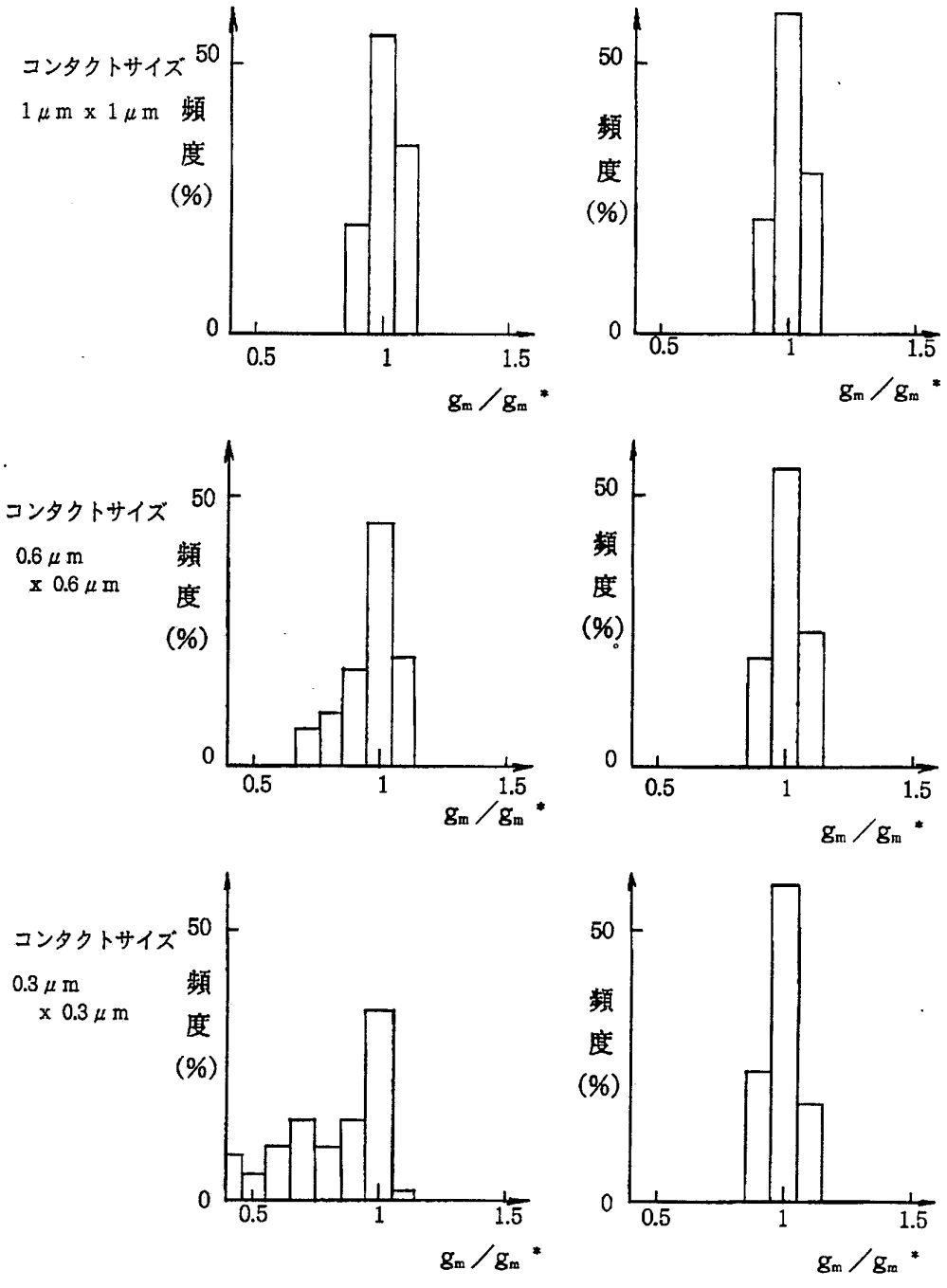

コンタクトホール
1.5 μm
1 μm
1 μm
1.5 μm
0.5 μm
コンタクトホール
0.6 μm
0.6 μm
コンタクトホール
0.3 μm
0.3 μm

Fig. 4



（a） 従来の超純水　　（b） 実施例の超純水