

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
H01L 21/304

(45) 공고일자 2004년07월01일

(11) 등록번호 10-0422923

(24) 등록일자 2004년03월03일

(21) 출원번호	10-1997-0705927	(65) 공개번호	10-1998-0702525
(22) 출원일자	1997년08월26일	(43) 공개일자	1998년07월15일
번역문제출일자	1997년08월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1996/000526	(87) 국제공개번호	WO 1996/27898
(86) 국제출원일자	1996년03월05일	(87) 국제공개일자	1996년09월12일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩 셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		

(30) 우선권 주장 7-45982 1995년03월06일 일본(JP)
 7-108840 1995년05월02일 일본(JP)

(73) 특허권자 오미 다다히로

 일본국 미야기켄 센다이시 아오바구 고메가후쿠로 2초메 1반 17고 301

(72) 발명자 오미, 다다히로

 일본, 미야기-켄 980, 센다이-시, 아오바-구, 고메가부쿠로 2-쵸메, 1-17-301

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사관 : 김광병

(54) 세정장치및세정방법

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 세정장치 및 세정방법에 관한 것으로서 보다 상세하게는 종래보다 극히 적은 공정으로, 또 가열하지 않고 초고청정의 세정이 가능한 세정장치 및 세정방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근 반도체기판상에 형성되는 반도체장치는 서브미크론의 레벨로 고밀도화·미세화하고 있다. 고밀도를 달성하기 위해서는 기판의 표면이 초고청정인 상태로 유지하지 않으면 안된다. 즉 기판표면에서 유기물, 금속, 각종 입자, 산화물(산화막)이 제거되지 않으면 안된다. 그렇기 때문에 기판표면은 세정이 행해진다.

<3> 그런데 종래에는 초고청정인 기판표면을 달성하기 위한 청정기술로서 다음의 공정으로 이루어지는 세정방법이 알려져 있다.

<4> (1) 98% H₂SO₄/30%H₂O₂(조성비 4:1) 온도 130℃

<5> 이 공정에서 유기물 및 메탈을 제거한다.

<6> (2) 초순수(超純水)세정 실온

<7> (3) 희(希)세정 실온

<8> 이 공정에서 산화막을 제거한다.

<9> (4) 초순수세정 실온

<10> (5) 28% NH₄OH/30%H₂O₂/H₂O (조성비 1:1:5)

<11> 온도 80~90℃

<12> 이 공정에서 입자들을 제거한다.

<13> (6) 초순수세정 실온

<14> (7) 희 HF세정 실온

<15> 상기 (5)의 공정에는 H₂O₂를 사용하고 있어 (5)의 공정에서 산화막이 형성되므로 이 공정에서 그 산화막을 제거한다.

<16> (8) 초순수세정 실온

- <17> (9) 36% HCl /30% H_2O_2 / H_2O (조성비 1:1:6)
- <18> 온도 80~90℃
- <19> 이 공정에서는 메탈을 제거한다.
- <20> (10) 초순수세정 실온
- <21> (11) 희 HF세정 실온
- <22> 상기 (9)의 공정에서는 H_2O_2 를 사용하고 있어 (9)의 공정에서 산화막이 형성되므로 이 공정에서 그 산화막을 제거한다.
- <23> (12) 초순수세정 실온
- <24> 그러나 상기 종래의 세정방법에는 다음과 같은 문제를 갖고 있다.
- <25> · 공정수가 12개로 매우 많다.
- <26> · 약품·물의 사용량이 많다.
- <27> · 고온공정을 포함하고 있다.
- <28> · 약품으로서 산·알칼리의 양방을 사용하고 있어서 약품의 회수가 곤란하다.
- <29> 한편 종래에 세정장치의 세정액을 수납하는 용기는 유리제 또는 석영제인 것이 사용된다. 그러나 유리 또는 석영은 HF와 반응을 일으키므로 HF를 포함하는 세정액의 경우에는 수지제용기를 사용해야만 하는 것이 현실이다.
- <30> 그런데 피세정체 또는 세정액으로 용기외부로부터 진동을 부여하면서 세정을 행하는 일이 있다. 용기가 유리제용기, 석영제용기 또는 금속제용기의 경우에는 진동이 용기내부의 세정액 또는 피세정체로 충분히 전달된다. 그러나 용기가 수지제용기인 경우에는 진동이 수지로 흡수되어 감소해 버려 용기내의 세정액 또는 피세정체에 충분히 전달되지 않는다. HF를 함유하는 세정액의 경우에 수지제 용기를 사용하지 않으면 안되는 것은 앞서 말한대로 HF를 함유하는 세정액의 경우에는 진동을 부여하면서 세정을 행하는 기술이 종래에는 존재하지 않았기 때문이다.
- <31> 본 발명은 공정수가 극히 적고 실온공정만으로 처리가능하므로 약품·물의 사용량이 적고 게다가 산(酸)만을 사용하는 것으로 족하고 약품회수가 쉬운 세정방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <32> 본 발명은 HF를 함유하는 세정액을 사용한 경우라도 진동을 부여하면서 세정을 가능케 한 세정장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

- <33> 본 발명의 세정장치는 금속으로 이루어지는 용기의 적어도 세정액 수납부의 내면에 불화니켈층이 형성되고 또한 그 불화니켈층상에 카본층이 형성되어 있으며 그 용기의 외면에 진동자가 부착되어 있는 것을 특징으로 한다.
- <34> 본 발명의 또 다른 세정장치는 금속으로 이루어지는 용기의 적어도 세정액의 수납부의 내면에 카본층이 형성되고 또한 그 카본층상에 플루오로카본층이 형성되어 있으며 그 용기의 외면에 진동자가 부착되어 있는 것을 특징으로 한다.
- <35> 본 발명의 세정방법은 오존을 함유하는 순수로 세정을 행하는 제 1공정, 500kHz이상의 주파수 진동을 부여하면서 HF, H_2O_2 및/또는 O_3 , H_2O_2 , 계면활성제등을 함유하는 세정액에 의한 세정을 행하는 제 2공정, 순수로 세정을 행하는 제 3공정, 산화막을 제거하는 제 4공정으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- <36> · 작 용
- <37> 이하, 본 발명의 작용을 본 발명에 이르게 한 경위 및 그때에 얻은 발견등을 설명한다.
- <38> 본 발명자는 공정수가 적고 게다가 실온만의 처리가 가능한 세정방법을 예의 탐구하였다.
- <39> (A)
- <40> 먼저 최초의 실험으로서 HF 와 H_2O_2 , H_2O 등의 혼합용액(이하 「HF/ H_2O_2 / H_2O 」로 표시한다.)에 대해 실험을 행했다. 그 결과 다음의 것을 알았다.
- <41> · 입 자
- <42> 1 μm 이상의 큰 입자의 수는 감소하나 0.5~1 μm 의 입자 수 또는 0.3~0.5 μm 의 작은 입자 수는 역으로 증가해 버린다는 것.
- <43> · 금 속
- <44> 금속에 대해서는 10¹⁰(원자의 수/ cm^2)의 레벨이 달성되었으나 아직 충분하다고 말할 수는 없다.
- <45> · 유기물
- <46> 유기물은 검출한계 이하까지 제거되어 있었다.
- <47> · 산화막

- <48> 세정전에 존재하고 있던 산화막은 제거되었으나 그 세정공정에서 새로운 다른 산화막이 형성되어 버렸다.
- <49> · 표면거침정도
- <50> 세정후의 표면을 R(중심선 제곱 평균거침정도)로 평가한 결과 $R_{ms}=0.23$ 거친 정도였다.
- <51> (B)
- <52> 상기 (A)에서의 문제를 해결하기 위해 다시 실험을 해 보았다.
- <53> 먼저 (HF/H₂O₂/H₂O) 용액에 계면활성제를 첨가하여 실험을 행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.
- <54> · 입 자
- <55> 1 μ m 이상의 큰 입자 및 0.5~1 μ m의 입자수는 현저하게 감소하였다. 단 0.3~0.5 μ m의 작은 입자수는 증가하지 않았으나 감소도 하지 않았다. 결국 0.3~0.5 μ m의 작은 입자의 제거에 대해서는 만족할 만한 것은 아니었다.
- <56> · 금 속
- <57> 금속에 대해서는 10⁹(원자수/cm²)의 레벨이 달성되었으나 아직 충분하다고는 할 수 없다.
- <58> · 유기물
- <59> 유기물은 검출한계 이하까지 제거되어 있었다.
- <60> · 산화막
- <61> 세정전에 존재하고 있던 산화막은 제거되었으나 그 세정공정에서 새로운 다른 산화막이 형성되어 버렸다.
- <62> · 표면거침정도
- <63> 세정후의 표면을 R_{ms} (중심선 제곱 평균 거침정도)으로 평가한 결과 $R_{ms}=0.15$ 의 레벨이 달성되어 만족되어 가고 있다.
- <64> (C)
- <65> 상기 (B)의 실험에 의해서는 아직 만족할 수 있는 것은 아니었다. 여기서 본 발명자는 시점을 바꾸어 하기의 시점에서 다른 실험을 행하였다.
- <66> 본 발명자는 별도로 금속상에 불화니켈층이 형성되고 또한 그 불화니켈층상에 카본층상에 카본층이 형성되어 있는 재료를 개발하고 있다(일본특허출원 평 6-288805). 이 재료는 HF에 대해 우수한 내식성을 나타내는 재료이다.
- <67> 본 발명자는 이 재료의 진동전파특성을 조사한 결과 이 재료는 수지와 달리 우수한 진동전파 특성을 나타낸다는 것을 알아냈다.
- <68> 여기서 본 발명자는 이 재료를 사용하여(HF/H₂O₂/H₂O/계면활성제) 세정액용의 용기를 구성하여 그 외면에 진동자를 부착시키므로써 세정시에 진동을 주면 무엇인가 효과가 있을지도 모른다고 생각하였다. 단, 앞서 말한대로 HF를 함유하는 세정액의 경우에는 진동을 주면서 세정을 행하는 기술은 종래에는 존재하지 않았으므로 HF를 함유하는 세정액의 경우에는 진동을 주는 것과 세정효과의 관계는 전혀 알려지지 않고 있다. 즉, HF를 함유하는 세정액에 대해서는 진동을 주어 세정을 행한 결과 세정효과가 향상한다던가 또는 반대로 나빠진단던가 하는 것이 전혀 알려지지 않았었다.
- <69> 여기서 실험을 행한 결과 진동을 부여한 경우와 부여하지 않은 경우의 사이에서는 유의할만한 차이가 인정되었으나 단순히 진동을 주면 된다는 것이 아니라 세정효과가 진동의 강도(진폭)가 아닌 주파수에 의존하고 있다는 것이 발견되었다. 즉 주파수의 의해 세정효과가 다르다는 것을 발견하였다. 그리고 보다 구체적으로 세정효과가 생기는 주파수를 구한 결과 500kHz 이상의 주파수의 진동을 부여한 경우 처음으로 소정의 세정효과가 얻어진다는 것이 밝혀졌다. 즉, (HF/H₂O₂/H₂O/계면활성제) 세정액의 경우에는 500kHz이상의 주파수의 진동을 부여하면서 세정을 행하면 입자, 금속, 유기물, 산화막의 제거 및 표면거침정도에 있어서 우수한 세정효과를 나타내는 것을 알았다.
- <70> 단, 계면활성제를 함께 쓰면 거침정도는 개선되나 대량처리를 행하는 경우 거침정도에 흐트러짐이 생긴다는 것을 알았다. 그 원인은 확실하지 않은 것이었다. 여기서 흐트러짐을 적게 하는 수단에 대하여 각종실험을 한 결과(HF/H₂O₂/H₂O/계면활성제)용액으로 진동을 주면서 세정을 먼저하고 오존을 함유한 초순수로 세정을 행하면 상기 흐트러짐은 없어진다는 것을 알았다. 그 이유는 불분명하나(HF/H₂O₂/H₂O/계면활성제)용액으로 진동을 주면서 세정을 행하기 전에 기판표면에 부착되어 있는 금속의 부착량이 영향을 주고 있는 것은 아닌가 생각되어진다. 즉 금속의 부착량이 많으면 표면거침정도는 커지고(거칠어지고)(HF/H₂O₂/H₂O/계면활성제)용액으로 진동을 주면서 세정을 먼저하고 오존을 함유한 초순수로 세정을함으로 써 부착금속의 대부분이 제거되는 것이 아닐까라고 생각되어진다.
- <71> 결국 본 발명에 있어서는 먼저 오존을 함유하는 초순수로 세정을 행한다(제 1공정). 이 제 1공정에서 금속 및 유기물의 대부분이 제거된다. 단, 모두가 제거되는 것은 아니다. 그리고 제 1공정을 행하므로써 모든 세정공정후에서의 표면거침정도의 흐트러짐을 작게할 수 있다.
- <72> 제 1공정후는 초순수세정을 행하지 않고 (HF/H₂O₂/H₂O/계면활성제)용액으로 세정(제 2공정)에 들

어갈 수 있다. 환원하면 초순수세정 공정을 하나 생략할 수 있다는 것이다. 제 1공정후 기판표면에 잔존하는 것은 오존함유초순수이고 그것이 잔존한채 제 2공정에 들어가도 악영향을 주는 것은 아니기 때문이다.

- <73> 제 2공정은 (HF/H₂O₂/H₂O/계면활성제)용액으로 500kHz이상의 주파수의 진동을 주면서의 세정이고 이 세정에 의해 입자, 금속, 유기물을 제거할 수 있고 또 표면거칠정도도 작게할 수 있다.
- <74> 여기서 H₂O₂로 바꾸어 H₂O와 함께 O₃를 사용할 수 있다.
- <75> 제 2공정에서는 계면활성제를 함유하는 세정액을 사용하는 제 2공정 종료후는 초순수로 세정(린스)을 행하여 계면활성제를 기체표면에서 제거한다(제 3공정).
- <76> 또 상기 제 3공정에서는 계면활성제의 제거가 끝나지 않은 경우에 다음 공정으로 들어가기 전에 오존함유용액으로 세정공정을 적당히 행하면 계면활성제의 완전제거가 가능하다. 사용하는 약품종은 제 1공정의 약품과 같으므로 관리약품의 종류를 늘릴 필요가 없다.
- <77> 제 2공정에서는 H₂O₂ (또는 O₃)를 함유하는 세정액을 사용하고 있으므로 세정후 산화막이 형성된다. 제 4공정에서는 그 산화막의 제거를 행한다. 예를들면 희 HF용액에 의한 세정 및 그 후의 초순수에 의한 세정(린스)을 행하면 된다.
- <78> 실시형태에
- <79> 이하, 본 발명의 실시형태예를 설명한다.
- <80> (세정장치)
- <81> 제 2공정에서 사용하는 세정장치의 구조로서는 예를들면 도 1에 도시된 구조로하면 된다. 도 1에 있어서, 1은 용기이고 2는 진동자, 3은 세정액이다.
- <82> 용기의 구성재로는 이하와 같이 하면 제 2공정에서 사용하는 세정액에 대한 내식성과 우수한 진동전파특성을 얻을 수 있다. 또 상세하게는 앞서말한 특원평 6-288805호에 기재와 같다.
- <83> 금속표면에 니켈-인의 도금층을 형성하고 다음으로 그 니켈-인층을 불소로 불소화를 행하고 다시 불화성가스(예를들면 질소가스) 분위기하에서 열처리를 행하여 불화니켈층을 형성한다. 또한 이 불화니켈층에 탄화수소가스를 접촉시켜 카본층을 형성한다(카본처리라 칭함). 반응조건에 따라 불화니켈을 잔존시키거나 모두 카본으로 치환할 수 있다.
- <84> 탄화수소에 의한 카본처리의 온도는 실온 ~400℃ 바람직하게는 200~370℃이다. 탄화수소에 의한 카본처리시간은 1~5시간이다. 카본처리의 분위기는 탄화수소가스단독 또는 적당한 불활성가스 예를들면 N₂, Ar, He등으로 희석하여 사용하는 것이 바람직하다.
- <85> 카본처리후에 불소화(플루오로 카본처리하고 함)을 행할 경우가 있다.
- <86> 플루오로 카본처리의 온도는 실온 ~300℃, 바람직하게는 100~250℃ 이다. 플루오로카본 처리시간은 수분~5시간시간이다. 플루오로 카본 처리의 분위기는 산소가 존재하지 않는 상태에서 행하는 것이 바람직하고 따라서 불소를 단독으로 또는 적당한 불활성 가스 예를들면 N₂, Ar, He등으로 희석하여 사용하는 것이 바람직하다. 플루오로카본처리는 상압(常壓)으로 행하는 것을 기본으로 하나 필에 따라 가압하에서 행할 수도 있는데 이때의 압력으로는 게이지 압력으로 2기압 이하 정도가 좋다. 또한 N₂, Ar, He등의 불활성 가스 중에서 열처리하는 것이 바람직하고 열처리는 100~400℃, 바람직하기는 200~370℃에서 1~5시간 행하으므로 견고 또는 치밀하게 금속과의 밀착성이 양호하고 또한 내식성이 충분히 인정되는 플루오로카본층을 형성한다.
- <87> 또 금속으로는 스텐레스, 니켈, 알루미늄 또는 이것들과 다른 금속의 합금으로서 이들 표면상에 니켈의 도금을 실시한 것도 사용된다.
- <88> 불화니켈층의 두께는 10nm~1μm인 것이 바람직하고 100~200nm가 보다 바람직하다.
- <89> 카본층은 1nm~1μm인 것이 바람직하고 100~500nm가 보다 바람직하다.
- <90> (제 1공정)
- <91> 제 1공정에서는 오존을 함유하는 초순수로 세정을 행하나 오존 농도로는 2ppm이상이 바람직하다. 2ppm을 경계로 그 이상의 농도에서는 세정후의 표면거칠정도의 흐트러짐이 현저하게 작아진다.
- <92> 또, 초순수로는 비저항 18, 2MΩ 이상, 금속농도 1ppt, 이하, 불순물수 ppb이하인 것이 바람직하다.
- <93> (제 2공정)
- <94> 제 2공정에서 사용하는 세정액에 있어서 HF의 농도는 0.5~100 wt%가 바람직하다. 0.5wt% 이상으로 한 경우에는 산화물의 에칭그레이드가 빨라진다. 한편 10wt%를 넘으면 에칭그레이드가 포화하여 그 이상 상승하지 않는다. 따라서 그 이상의 첨가량은 무의미하고 약품사용량이 많아져 경제적으로 손실이다.
- <95> H₂O₂의 농도는 0.1~20wt%가 바람직하다. 0.1wt% 이상의 경우 금속의 제거를 보다 효율적으로 행할 수 있다. 한편 20wt%를 넘어도 산화속도는 변하지 않고 약품사용량 증가가 늘어나는 것만으로도 경제적으로 손실이다.
- <96> 또 O₃의 농도는 5ppm 이상이 바람직하다.
- <97> 계면활성제로는 음이온계, 양이온계, 비이온계 어느쪽도 이용가능하다. 또한 하이드로카본계, 플

루오로카본계등 무엇이라도 좋다. 특히 바람직하기로는 용액의 표면장력을 낮추기 기능을 갖는 비이온계 활성제이다.

<98> 또 앞서 말한 바와같이 제 2공정에서 사용하는 계면활성제의 종류에 따라 제 3공정 린스에 의해 제거할 수 없는 경우는 오존(O_3) 첨가초순수에 의한 세정을 넣으면 된다. 이 경우는 공정수는 6공정이 된다.

<99> 제 2공정에서 부여하는 진동의 주파수는 500kHz 이상으로 하나 바람직하기는 1MHz~2MHz 이다. 이 범위에 있어서는 특히 세정효과가 현저하다.

도면의 간단한 설명

- <100> 도 1은 실시예에 따른 세정장치를 도시한 개념도이다.
 <101> 도 2는 실시예 1에서의 시험결과를 나타내는 그래프이다.
 <102> 도 3은 실시예 2에서의 시험결과를 나타내는 그래프이다.
 <103> 도 4는 실시예 4에서의 시험결과를 나타내는 그래프이다.
 <104> 도 5는 실시예 5에서의 시험결과를 나타내는 그래프이다.
 <105> (부호의 설명)
 <106> 1 : 용 기
 <107> 2 : 진동자
 <108> 3 : 세정액

실시예

<109> 이하, 본 발명의 실시예를 설명한다. 또 당연히 본 발명범위는 이하 실시예에 의해 제한되지 않는다.

<110> (실시예 1)

<111> (100)면의 실리콘웨이퍼(4인치 직경)를 오존농도 3ppm의 초순수용액에 10분간 침지하므로써 제 1공정을 행하였다.

<112> 다음으로, 제 2공정에서 세정효과와 하나로서 입자의 제거성을 평가해야 하므로 평균입경 0.22 μm 의 폴리스티렌라텍스(PLS)입자를 부착시킨 후 다음의 4종류의 세정방법으로 세정을 행하였다.

<113> ① DHF : 비교예

<114> 0.5% HF 용액

<115> ② FPM : 비교예

<116> (0.5% HF/10% H_2O_2/H_2O)용액

<117> ③ FPMS : 비교예

<118> (0.5% HF/10% H_2O_2/H_2O /50ppm 계면활성제)

<119> ④ FPMS + MS : 실시예

<120> (0.5% HF/10% H_2O_2/H_2O /50ppm 계면활성제)용액

<121> 주파수 950kHz, 전력 200W의 진동부여. (도 1의 장치)

<122> 또 상기 ①~④의 세정시간은 모두 10분이고 세정온도는 실온이다. 또 세정은 실리콘 웨이퍼를 세정액에 침지하여 행하였다.

<123> 세정후 입자계수기로 부착입자수를 측정하였다.

<124> 그 결과를 도 2에 나타내었다.

<125> 도 2에 나타난 바와같이 비교예 ①,②,③에서는 입자제거의 효과는 적으나 유일하게 실시예인 ④의 경우만 제거율이 99% 이상으로 입자가 제거되었다.

<126> (실시예 2)

<127> 본 실시예에서는 제 2공정에서의 금속제거성을 조사하기 위한 테스트를 행하였다.

<128> (100)면의 실리콘웨이퍼(8인치 직경)를 오존 20ppm 함유 초순수에 3분간 침지하므로써 제 1공정을 행하였다.

<129> 다음으로 실리콘웨이퍼를 $CuCl_2$ 1ppm 함유 초순수중에 3분간 침지후 초순수로 세정을 행하였다. 이에의해 실리콘웨이퍼 표면에 금속불순물로서 Cu를 10^{15} 개/ cm^2 부착시켜 놓았다. (초기 상태)

<130> 다음으로 실시예 1에서 서술한 ②(비교예), ③(비교예), ④(실시예)의 각 세정방법으로 실온에서

10분간 웨이퍼를 세정액에 침지하으로서 세정을 행하였다.

- <131> 다음으로 전반사형광 X선 측정장치를 사용하여 잔존 Cu량을 측정하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- <132> 계면활성제를 첨가하지 않은 용액으로 세정을 한 경우인(③,④)쪽이 계면활성제를 첨가하지 않은 용액에서 세정을 한 경우인(②)보다도 잔존 Cu량이 적고 계면활성제에 의한 금속의 부착억제효과가 보인다.
- <133> 또한 진동을 주므로써 금속의 부착억제효과는 보다 한층 현저해진다.
- <134> 다음으로 세정후의 표면거침정도를 원자간력현미경을 사용하여 측정하였다.
- <135> 세정후의 표면거침정도는 다음과 같았다.
- <136> ② $R_{ms} = 0.23nm$
- <137> ④ $R_{ms} = 0.15nm$
- <138> (R_{ms} : 중심선 2 제곱 평균거침정도)
- <139> 가 되고 계면활성제의 첨가로 표면의 거침정도도 억제할 수 있다는 것을 알았다.
- <140> (실시에 4)
- <141> 희 HF/H₂O₂ 용액의 H₂O₂를 0.001~10wt% 까지 바꾸어 금속제거테스트를 행하였다. HF농도는 0.5wt%로 고정하였다.
- <142> H₂O₂ 농도가 0.1wt%를 경계로 하여 그 이상에서 금속제거가 현저하게 향상한다. 따라서 H₂O₂ 농도는 0.1wt% 이상이 바람직하다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- <143> (실시에 5)
- <144> 다음으로 물로 씻어낼 수 없는 계면활성제를 실리콘웨이퍼에 부착시킨 후 O₃ 첨가초순수로 세정하고 계면활성제가 씻겨졌는지의 여부를 조사하였다. 계면활성제를 실리콘웨이퍼를 부착시키고 O₃ 첨가 초순수세정전후에서 프리에 변환적외분광장치를 사용하여 카본의 부착상황을 조사하였다. 계면활성제를 부착한 웨이퍼에서는 2850~3100cm⁻¹ 부근에서 흡수가 되어 하이드로카본의 부착이 확인되었다. 그러나 O₃ 첨가초순수로 10분간 세정한 웨이퍼에서는 같은 부근에서 흡수가 되지 않고 계면활성제는 제거되고 있었다. 도 4에 그 결과를 나타낸다.
- <145> (실시에 6)
- <146> 본 실시예에서는 실시예 1에 H₂O₂ 대신에 5ppm O₃를 사용하였다.
- <147> O₃ 가 5ppm에서 잔여 구리는 $1 \times 10^{11}/cm^2$ 보다 적었다.

산업상이용가능성

- <148> 본 발명에 의하면 다음의 효과가 달성된다.
- <149> ① 공정수가 극히 적다.
- <150> ② 가열을 행하지 않고 실온에서 처리가 가능하다.
- <151> ③ 약품·물의 사용량이 적어도 된다.
- <152> ④ 약품으로서 산(酸)만을 사용하므로 회수가 쉽다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

금속으로 이루어지는 용기의 적어도 세정액수납부의 내면에 불화니켈층이 형성되고, 그 불화니켈층상에 카본층이 형성되어 있으며, 그 용기의 외면에 진동자가 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 세정장치.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 카본층상에 플루오로 카본층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 세정장치.

청구항 3

금속으로 이루어지는 용기의 적어도 세정액 수납부의 내면에 카본층이 형성되고, 그 카본층상에 플루오로카본층이 형성되어 있으며, 그 용기의 외면에 진동자가 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 세정장치.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세정액이 HF를 함유하는 세정액인 것을 특징으로 하는 세정장치.

청구항 5

오존을 함유하는 순수로 세정을 행하는 제 1공정,

500kHz 이상의 주파수의 진동을 부여하면서 HF, H₂O₂ 및/또는 O₃, H₂O, 계면활성제 등을 함유하는 세정액으로 세정을 행하는 제 2공정,

순수로 세정을 행하는 제 3공정,

산화막을 제거하는 제 4공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 제 1공정의 오존농도가 2ppm 이상인 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 7

제 5항 또는 제 6항에 있어서, 상기 주파수가 1MHz~2MHz 이상인 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 8

제 5항 또는 제 6항에 있어서, HF의 농도가 0.5~10wt%인 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 9

제 5항 또는 제 6항에 있어서, H₂O₂ 농도가 0.1~20wt%인 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 10

제 5항 또는 제 6항에 있어서, 상기 계면활성제가 비온계 계면활성제인 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 11

제 5항 또는 제 6항에 있어서, 상기 제 2공정과 상기 제 3공정의 사이에 오존함유용액으로 세정공정을 행하는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 12

제 5항 또는 제 6항에 있어서, 상기 제 4공정은 희 HF 용액에 의한 세정 및 초순수에 의한 세정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 세정방법.

청구항 13

제 5항 또는 제 6항에 있어서, 상기 제 2공정의 O₃ 농도가 5ppm 이상인 것을 특징으로 하는 세정방법.

요약

금속으로 이루어지는 용기의 적어도 세정액 수납부의 내면에 불화니켈층이 형성되고, 그 불화니켈층상에 카본층이 형성되어 있으며, 그 용기의 외면에 진동자가 부착되어 있는 것을 특징으로 한다.

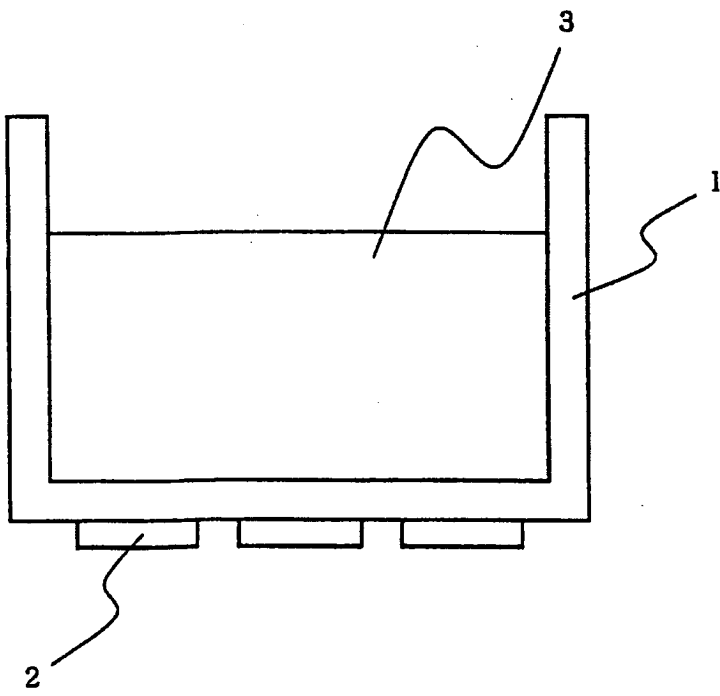
오존을 함유하는 순수로 세정을 행하는 제 1공정, 500kHz 이상의 주파수의 진동을 부여하면서 HF, H₂O₂ 및/또는 O₃, H₂O, 계면활성제를 함유하는 세정액으로 세정을 행하는 제 3공정, 산화막을 제거하는 제 4공정으로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대표도

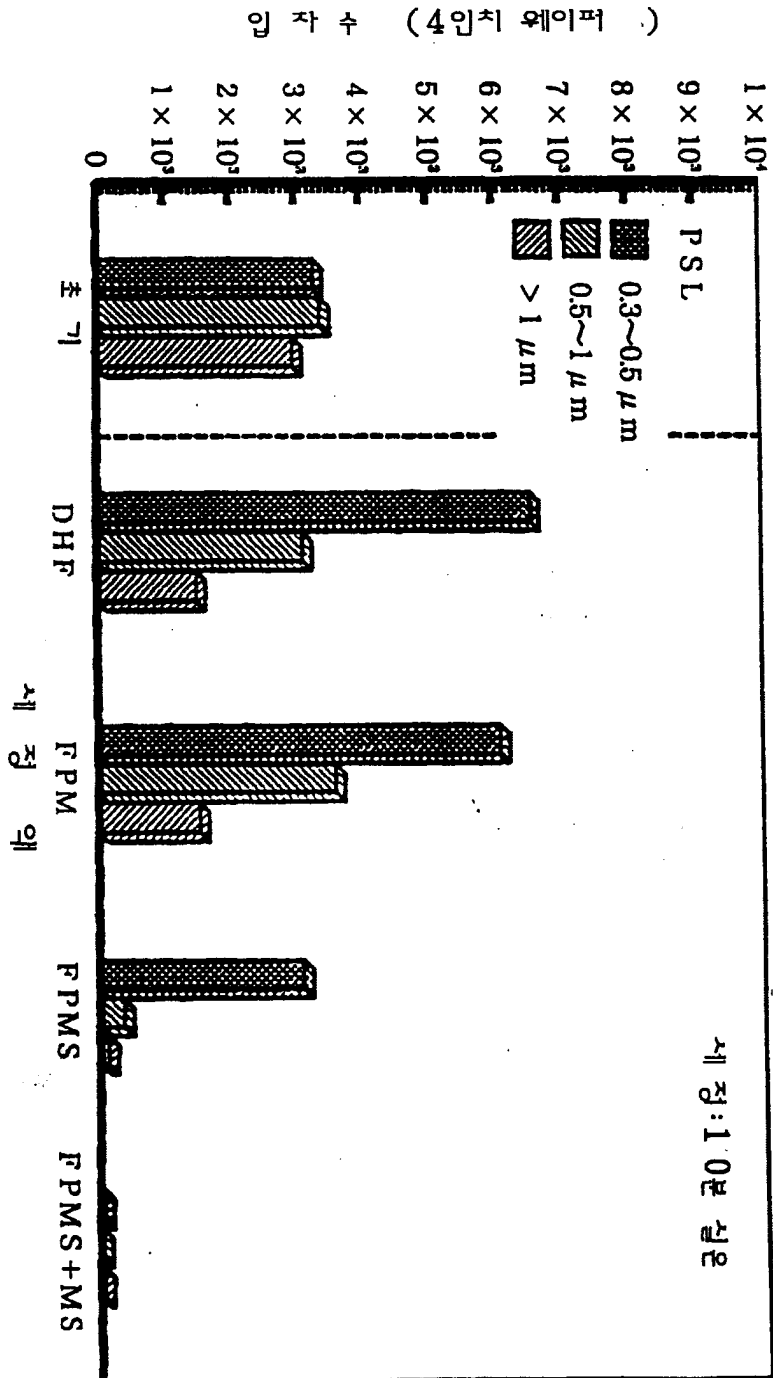
도1

도면

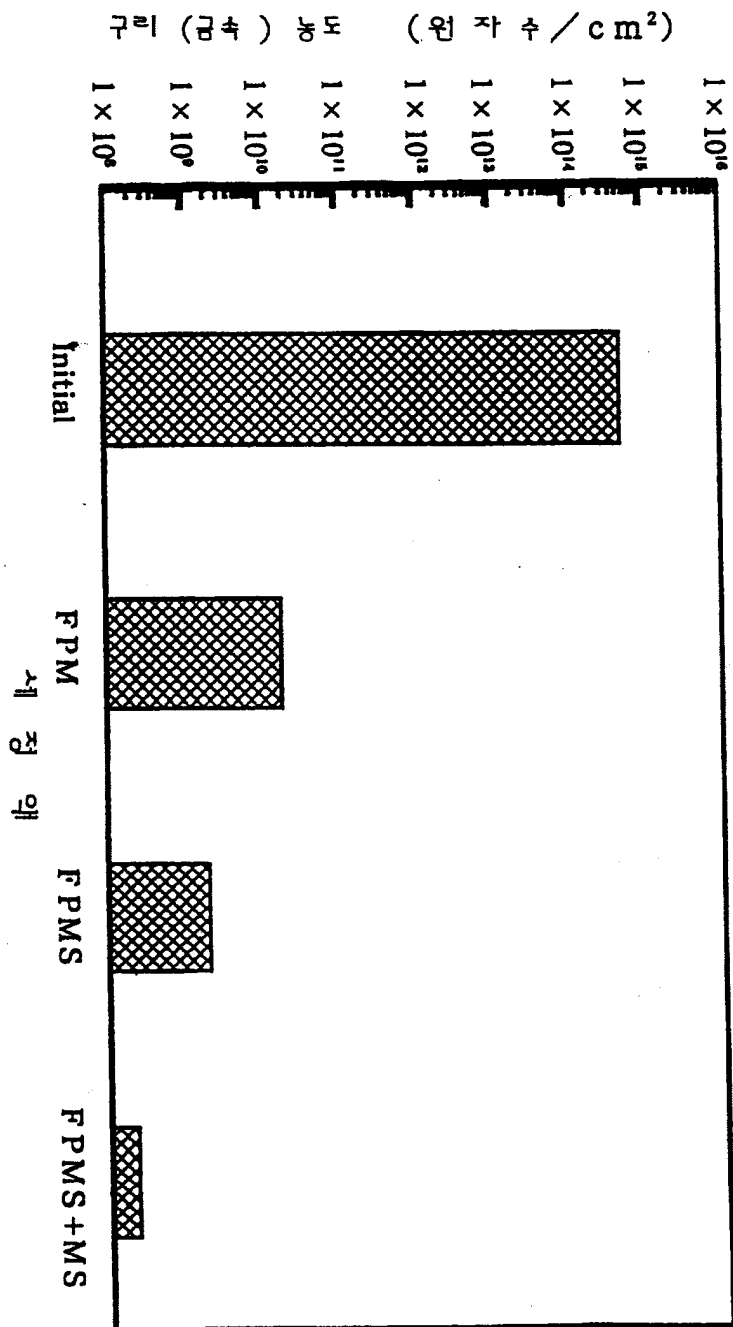
도면1



도면2



도면3



도면4

