

公告本

303481

申請日期	85.2.29
案 號	85/02423
類 別	1401C 2/02

A4
C4

303481

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl⁶

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	洗淨裝置及洗淨方法
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	大見 忠弘
	國 籍	日 本
	住、居所	日本國宮城縣仙台市青葉區米袋2丁目1-17-301
三、申請人	姓 名 (名稱)	大見 忠弘
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國宮城縣仙台市青葉區米袋2丁目1-17-301
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

303481

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
日本	1995/05/02	特許願第 108840 號	
日本	1995/03/06	特許願第 45982 號	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種洗淨裝置及洗淨方法。更詳細的說，係使用工程數較習知方法減少許多且不需經加熱處理，即可達到超高清淨洗淨效果之洗淨裝置及洗淨方法。

近來，形成於半導體基板上之半導體裝置已朝向次微米程度之高密度化、微細化。為達成高密度之效果，基板表面一定要保持超高清淨之狀態。即，必須將基板表面之有機物、金屬、各種粒子、氧化物(氧化膜)完全除去。因此，必須進行基板表面之洗淨工程。

可是，習知之可達成超高清淨基板表面之清淨技術係依照下述步驟之洗淨方法洗淨之。

(1)98% H_2SO_4 /30% H_2O_2 (組成比 4:1)洗淨 溫度 130 °C

此工程可將有機物及金屬除去。

(2)超純水洗淨 室溫

(3)稀 HF 洗淨 室溫

(4)超純水洗淨 室溫

(5)28% NH_4OH /30% H_2O_2 / H_2O (組成比 1:1:5)洗淨 溫度 80~90 °C

此工程可將粒子除去

(6)超純水洗淨 室溫

(7)稀 HF 洗淨 室溫

因於上述(5)之工程中使用了 H_2O_2 故會形成氧化膜，此工程可將氧化膜除去。

(8)超純水洗淨 室溫

(9)36% HCl /30% H_2O_2 / H_2O (組成比 1:1:6)洗淨 溫度 80~90 °C

此工程可將金屬除去。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(2)

(10)超純水洗淨 室溫

(11)稀 HF 洗淨 室溫

因於上述工程(9)中使用了 H_2O_2 故會形成氧化膜，此工程可將氧化膜除去。

(12)超純水洗淨 室溫

但，上述習知之洗淨方法具有下列諸多之問題點。

- 含 12 個工程實在太多了。
- 藥品、水之使用量很多。
- 必須使用到高溫工程。
- 同時使用酸、鹼來作為藥品，使得藥品之回收相當困難。

另一方面，習知之收納洗淨裝置之洗淨液的容器係由玻璃或石英所製出。但，因玻璃或石英會與 HF 產生反應，故實際狀況在使用含有 HF 之洗淨液時必須使用樹脂製之容器。

可是，必須施加振動於容器之外部以進行被洗淨體之洗淨或洗淨液之洗淨工程。當使用玻璃、石英或金屬製容器時，所施加之振動可以完全地傳播至容器內部之洗淨液或被洗淨體。但是，當容器為樹脂製時，所施加之振動會被樹脂吸收而衰減下來，故無法完全地傳播至容器內部之洗淨液或被洗淨體。如前所述，當使用含有 HF 之洗淨液時必須使用樹脂製之容器。又使用含有 HF 之洗淨液時，習知之技術中從來未使用過一面施加振動一面進行洗淨工程之方法。

五、發明說明(3)

本發明之目的為提供一種僅需極少之工程數，於室溫下即可處理，又藥品、水之使用量極少，且因為僅使用酸作為藥品，故藥品之回收極為容易之洗淨方法。

本發明之目的為提供一種就算使用含有 HF 之洗淨液，只要施加振動即可完全洗淨之洗淨裝置。

本發明之洗淨裝置之特徵為金屬所構成容器之至少在洗淨液收納部之內面有氟化鎳層之形成，再於該氟化鎳層上形成一碳層，並於該容器之外面裝設振動器。

又，本發明之其他洗淨裝置之特徵為金屬所構成容器之至少在洗淨液收納部之內面有碳層之形成，再於該碳層上形成一氟化碳層，並於該容器之外面裝設振動器。

本發明之洗淨方法之特徵為以含有臭氧之純水進行洗淨之第 1 工程；一面施加頻率 500KHz 以上之振動，一面以含有 HF、 H_2O_2 及/或 O_3 、 H_2O 、界面活性劑之洗淨液進行洗淨之第 2 工程；以純水進行洗淨之第 3 工程；及進行除去氧化膜之第 4 工程。

以下，說明本發明者如何完成本發明之整個經歷過程。

本發明者試圖找出一種工程數少，且可在室溫下處理之洗淨方法。

(A)首先，以 HF 與 H_2O_2 及 H_2O 之混合溶液(以下以「HF/ H_2O_2 / H_2O 代表」)進行最初之實驗。

結果，發現到下列事實。

· 粒子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

雖然 $1\mu\text{m}$ 以上之大粒子數目有減少，但 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 之粒子數或 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 之小粒子數反而會增多。

· 金屬

雖然達到 10^{10} (原子數/ cm^2)之程度，但還不夠好。

· 有機物

已可將有機物去除至可偵測之界限以下。

· 氧化膜

雖然可除去洗淨前所存在之氧化膜，但亦因該洗淨工程而造成其他氧化膜之形成。

· 表面粗糙度

以 R_{ms} (中心線二次方平均粗糙度)評價洗淨後之表面，所得為 $R_{\text{ms}}=0.23$ 之粗糙表面。

(B)為解決上述(A)中之問題而再做其他的實驗。

首先，添加界面活性劑於($\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)溶液中以進行實驗，而得如下之結果。

· 粒子

$1\mu\text{m}$ 以上之大粒子數與 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 之粒子數有顯著地減少。但是， $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 之小粒子數既未增加亦未減少。結果 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 之小粒子之除去效果還不夠好。

· 金屬

雖然可達到 10^9 (原子數/ cm^2)之程度，但還是不夠好。

· 有機物

已可將有機物去除至可偵測之界限以下。

· 氧化膜

五、發明說明(5)

雖然可除去洗淨前所存在之氧化膜，但亦因該洗淨工程而造成其他氧化膜之形成。

· 表面粗糙度

以 R_{ms} (中心線二次方平均粗糙度)評價洗淨後之表面，所得之結果可滿足 $R_{ms}=0.15$ 之水準。

(C)上述(B)中尚有效果不佳之處，故，本發明者從另一個角度嘗試其他試驗。

本發明者開發出一種新材料(日本特願平 6-288805 號公報)，該材料係於金屬上形成氟化鎳層，再於該氟化鎳層上形成碳層。該材料對 HF 具優異的耐蝕性。

本發明者並檢查該材料之振動傳播特性，結果發現到該材料具優異的振動傳播特性，與樹脂截然不同。

此時，本發明者想到若使用該材料以構成(HF/H₂O₂/H₂O/界面活性劑)，洗淨液用容器，並藉由於該容器外面裝設振動器以施加振動之方式或許可帶來特定之效果。但是，如前所述，於含有 HF 洗淨液時，施加振動對洗淨效果之影響全然未知。即，施加振動於含有 HF 之洗淨液時，該振動會提高或降低洗淨效果係屬全然未知。

於進行實驗之後，在施加及未施加振動之情況下感覺不出明顯地差別，發現到並不是單純地施加振動就可以增加洗淨效果那麼簡單，洗淨效果與振動強度(振幅)無關而與頻率有關。即發現到隨著頻率之不同而會達到不同洗淨效果。更具體地探求可產生特定洗淨效果之頻率時發現到

五、發明說明(6)

當以頻率 500KHz 以上施加振動時可達既定之洗淨效果。即，使用(HF/H₂O₂/H₂O/界面活性劑)洗淨液時，當以頻率 500KHz 以上施加振動以進行洗淨時，可得除去粒子、金屬、有機物、氧化膜，且具優異的表面粗糙度之洗淨效果。

雖然添加界面活性劑可改善表面粗糙度，但於大量處理時表面粗糙度會產生不規則之變化。原因尚不明瞭。

之後，嘗試許多方法以減少表面粗糙度之不規則變化，發現到先以含有臭氧之超純水洗淨再將(HF/H₂O₂/H₂O/界面活性劑)溶液施加振動以進行洗淨之方法，可使得不規則變化不再發生。雖然不是十分明瞭道理何在，但有可能是施加振動於(HF/H₂O₂/H₂O/界面活性劑)溶液之洗淨工程前附著於基板表面之金屬附著量之影響。即，金屬附著量較多時表面粗糙度會變大(粗)，而先以含有臭氧之超純水洗淨，再施加振動於(HF/H₂O₂/H₂O/界面活性劑)溶液之方法應可除去大部份之附著金屬。

結果，本發明中，先以含有臭氧之超純水以進行洗淨(第 1 工程)。於此第 1 工程中，可除去大部份之金屬及有機物。但是，並非完全除去。藉由此第 1 工程之進行可使得全洗淨工程後之表面粗糙度之不規則變化減少。

第 1 工程後不需進行超純水洗淨，而可直接進入以(HF/H₂O₂/H₂O/界面活性劑)溶液洗淨(第 2 工程)。換言之可省略一次超純水洗淨工程。因第 1 工程後基板表面殘存有含臭氧之超純水，就算在該殘存物之存在下直接進入第 2 工程對結果不會產生不良影響。

五、發明說明(7)

第 2 工程係施加頻率 500KHz 以上之振動於 (HF/H₂O₂/H₂O/界面活性劑)溶液中以進行洗淨。藉由該洗淨，可除去粒子、金屬、有機物，並使得表面粗糙度變小。此處，亦可共同使用 H₂O₂ 及 O₃ 以取代 H₂O₂。

因第 2 工程中有用到含有界面活性劑之洗淨液，故於第 2 工程終了後必須進行以超純水洗淨(洗濯)而將界面活性劑自基板表面除去(第 3 工程)。

又，當前述之第 3 工程無法將界面活性劑全部除去時，可在進行下個工程前以含有臭氧之溶液洗淨之而將界面活性劑完全除去。因所使用之藥品同第 1 工程之藥品，故管理藥品之種類並未增加。

因第 2 工程中使用到含有 H₂O₂(或 O₃)之洗淨液，故洗淨後會形成氧化膜。藉由第 4 工程以除去氧化膜。例如，先以稀 HF 溶液洗淨再以超純水洗淨(洗濯)之方法即可。

[實施例]

以下說明本發明之實施例。

(洗淨工程)

第 2 工程所使用之洗淨裝置構造可舉如第 1 圖所示之構造為例。第 1 圖中 1 為容器，2 為振動器，3 為洗淨液。

當使用如以下所述之材料來構成容器，則可得對第 2 工程所用之洗淨液具耐蝕性，且具優異的振動傳播特性之效果。又，詳細說明如前述之日本特願平 6-288805 號公報中記載般。

先於金屬表面形成鍍鎳-磷層，接著以氟將該鎳-磷層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

氟化，再於不活性氣體(例如氮氣)下進行熱處理而形成氟化鎳層。之後將該氟化鎳層與碳氫化合物氣體接觸而形成碳層(亦稱碳化處理)。依反應條件之不同可使得有氟化鎳之殘存或全部都被碳置換之狀況發生。

於碳氫化合物氣體下碳化處理之溫度為室溫~400℃，又以200~300℃為較佳。於碳氫化合物氣體下碳化處理之時間為1~5小時。碳化處理時可單獨使用碳氫化合物氣體，或加入作為稀釋用之適當的不活性氣體，例如氮、氫、氬等。

碳化處理後可再進行氟化(氟化碳處理)。氟化碳處理之溫度為室溫~300℃，以100~250℃較佳。氟化碳處理之時間為數分鐘~5小時。氟化碳處理時在沒有氧氣存在之情況下較佳。因此，在單獨使用氟或加入作為稀釋用之適當非活性氣體，例如氮、氫、氬等較佳。基本上係在常壓下進行氟化碳處理，但若有必要亦可在加壓下進行之。又加壓時壓力以不超過2大氣壓較佳。接著，於氮、氫、氬等非活性氣體中進行熱處理較佳。熱處理以在100~400℃，較佳為200~370℃下進行1~5小時可得與金屬密著性良好、具極佳的耐蝕性之堅實與緻密的氟化碳層。

又，上述金屬可為不鏽鋼、鎳、鋁或此等金屬與其他金屬所形成之合金，且於該等金屬之表面上鍍鎳-磷層。

氟化鎳層之厚度以10nm~1μm較佳，100~200nm更佳。

碳層之厚度以1nm~1μm較佳，100~500nm更佳。

五、發明說明(9)

(第1工程)

第1工程係以含有臭氧之超純水洗淨，臭氧之濃度以2ppm以上為較佳。當使用2ppm以上之臭氧濃度可使得洗淨後之表面粗糙度之不規則性顯著地減少。

又，以使用比電阻18.2MΩ以上、金屬濃度1ppt以下、不純物數ppb以下之超純水較佳。

(第2工程)

第2工程中所使用洗淨液之HF濃度以0.5~10wt%較佳。當濃度為0.5wt%以上時氧化物之蝕刻速率會加快。另一方面，當濃度超過10wt%時則蝕刻率已達飽和而無法再上昇。因此，超過10wt%以上之添加量則顯得無太大意義，使用過多的藥品只會造成成本上之浪費而已。

H₂O₂之濃度以0.1~20wt%較佳。當0.1wt%以上時可更有效地除去金屬。另一方面，當超過20wt%時會使得氧化速度變慢，故會造成藥品使用量之增加而形成成本上之浪費。

又，O₃之濃度以5ppm以上較佳。

可使用陽離子系、陰離子系、非離子系之界面活性劑，又，亦可使用烴系、氟化碳系等界面活性劑。以使用具降低溶液表面張力之非離子系界面活性劑最佳。

再者，如前所述，隨著第2工程中所使用界面活性劑種類之不同有時候會發生第3工程之洗濯無法完全除去殘存界面活性劑之現象。此時可使用添加有臭氧之超純水洗淨之，此時工程數為6個。

五、發明說明(10)

施加於第 2 工程之振動頻率為 500KHz 以上，以 1MHz~2MHz 為較佳，於此範圍內具特別顯著之洗淨效果。

[實施例]

以下說明本發明之實施例。又，當然本發明之範圍並不以以下之實施例為限。

(實施例 1)

將(100)面矽晶片(直徑 4 英吋)浸漬於臭氧濃度 3ppm 之超純水溶液中 10 分鐘，以進行第 1 工程。

接著為了評價第 2 工程中之洗淨效果中之粒子除去性能，先讓平均粒徑 $0.22\mu\text{m}$ 之苯乙烯乳膠(PSL)粒子附著於矽晶片上，接著以下述 4 種洗淨方法進行洗淨。

① DHF: 比較例

0.5%HF 溶液

② FPM: 比較例

(0.5%HF/10% H_2O_2 / H_2O)溶液

③ FPMS: 比較例

(0.5%HF/10% H_2O_2 / H_2O /50ppm 界面活性劑)溶液

④ FPMS+MS : 實施例

(0.5%HF/10% H_2O_2 / H_2O /50ppm 界面活性劑)溶液

施加頻率 950KHz、電力 200W 之振動(如第 1 圖之裝置)

又，上述①~④之洗淨時間皆為 10 分鐘，洗淨溫度為室溫。此外，係藉於將矽晶片浸漬於洗淨液中而進行洗淨。

五、發明說明(11)

洗淨後，以粒子數計算器測定附著之粒子數。

結果如第 2 圖所示。

如第 2 圖所示般，於比較例①、②、③中粒子之去除效果不佳，僅實施例之④可得去除率 99% 以上之粒子去除效果。

(實施例 2)

本例係爲了檢查第 2 工程中之金屬去除性能所進行之試驗。

將(100)面矽晶片(直徑 8 英吋)浸漬於含有臭氣 200ppm 之超純水中 3 分鐘以進行第 1 工程。

接著將此矽晶片浸漬於含有 CuCl_2 1ppm 之超純水中 3 分鐘，之後以超純水洗淨。如此，可於矽晶片之表面附著作爲金屬不純物之銅 10^{15} 個/ cm^2 (Initail)。

然後，依照如實施例 1 所述之②(比較例)、③(比較例)、④(實施例)之各個洗淨方法下，將晶片於室溫下浸漬於洗淨液 10 分鐘而進行洗淨工程。

接著，使用全反射螢光 X 射線測定裝置測定出殘存之銅量。結果如第 3 圖所示。

當使用添加有界面活性劑之溶液進行洗淨(③、④)時，其殘存銅量較未添加界面活性劑溶液進行洗淨時來得少。可看出界面活性劑對金屬附著之抑制效果。

再者，施加振動可使得抑制金屬附著之效果更顯著。

接著，以原子間力顯微鏡測用洗淨後之表面粗糙度。

洗淨後之表面粗糙度如下所示。

五、發明說明⁽¹²⁾

$$\textcircled{2} R_{ms}=0.23\text{nm}$$

$$\textcircled{4} R=0.15\text{nm}$$

(R_{ms} 為中心線二次方平均粗糙度)

因此，可看出因界面活性劑之添加而抑制了表面粗糙化之進行。

(實施例 4)

於稀 HF/H₂O₂ 溶液中使用 0.001~10wt% 之 H₂O₂ 來進行金屬去除試驗。其中，HF 之濃度固定在 0.5wt%。

當 H₂O₂ 之濃度在 0.1wt% 以上時可顯著地提高金屬去除效果。因此，H₂O₂ 之濃度以 0.1wt% 以上較佳。結果如第 4 圖所示。

(實施例 5)

接著，對於水洗無法除去之附著於矽晶片上之界面活性劑以添加有臭氧之超純水洗淨，然後檢查界面活性劑是否完全去除。使用傅里葉變換紅外線分光裝置測定附著有界面活性劑之矽晶片經添加有臭氧之純水洗淨前後之碳附著狀況。附著有界面活性劑之晶片於波數 2850~3100cm⁻¹ 附近可發現附著有碳氫化合物之吸收峰。但是，經添加有臭氧之超純水洗淨 10 分鐘後之晶片未見上述範圍附近之吸收峰，顯示界面活性劑已完全除去。結果如圖 5 所示。

(實施例 6)

本例係於實施例中，以 5ppm 之臭氧取代 H₂O₂。

當使用 5ppm 之臭氧時，殘餘之銅少於 $1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 。

五、發明說明(13)

[發明之效果]

本發明可達成下述之諸效果。

- ①工程數極少。
- ②不需加熱、於室溫下即可處理。
- ③藥品、水之用量極少。
- ④僅使用酸作為藥品，回收極為容易。

[圖示之簡單說明]

第1圖係顯示實施例之洗淨裝置之概念圖。

第2圖係顯示實施例1之試驗結果之圖。

第3圖係顯示實施例2之試驗結果之圖。

第4圖係顯示實施例4之試驗結果之圖。

第5圖係顯示實施例5之試驗結果之圖。

[符號之說明]

1~容器，2~振動器，3~洗淨液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：洗淨裝置及洗淨方法)

本發明係關於一種洗淨裝置及洗淨方法。

該洗淨裝置之特徵為金屬所構成之容器至少在洗淨液收納部之內面有氟化鎳層之形成，再於該氟化鎳層上形成一碳層，又於該容器之外面裝設有振動器。

該洗淨方法之特徵包含第1工程：以含有臭氣之純水洗淨；第2工程：一面施加頻率500KHz以上之振動、一面以含有HF、 H_2O_2 及/或 O_3 、 H_2O 及界面活性劑之洗淨液洗淨；第3工程：以純水洗淨，第4工程：除去氧化膜。

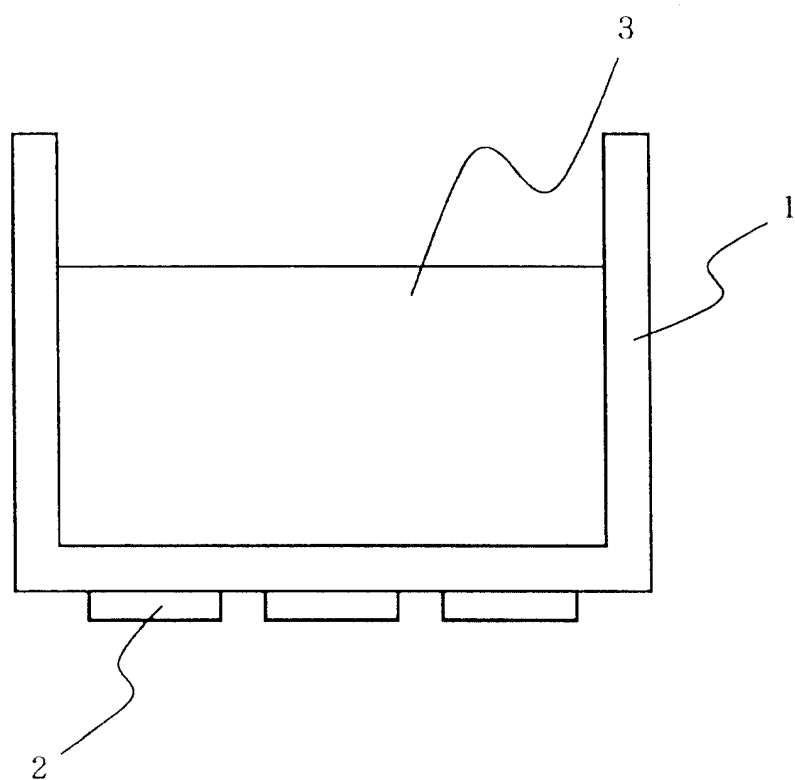
英文發明摘要 (發明之名稱：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

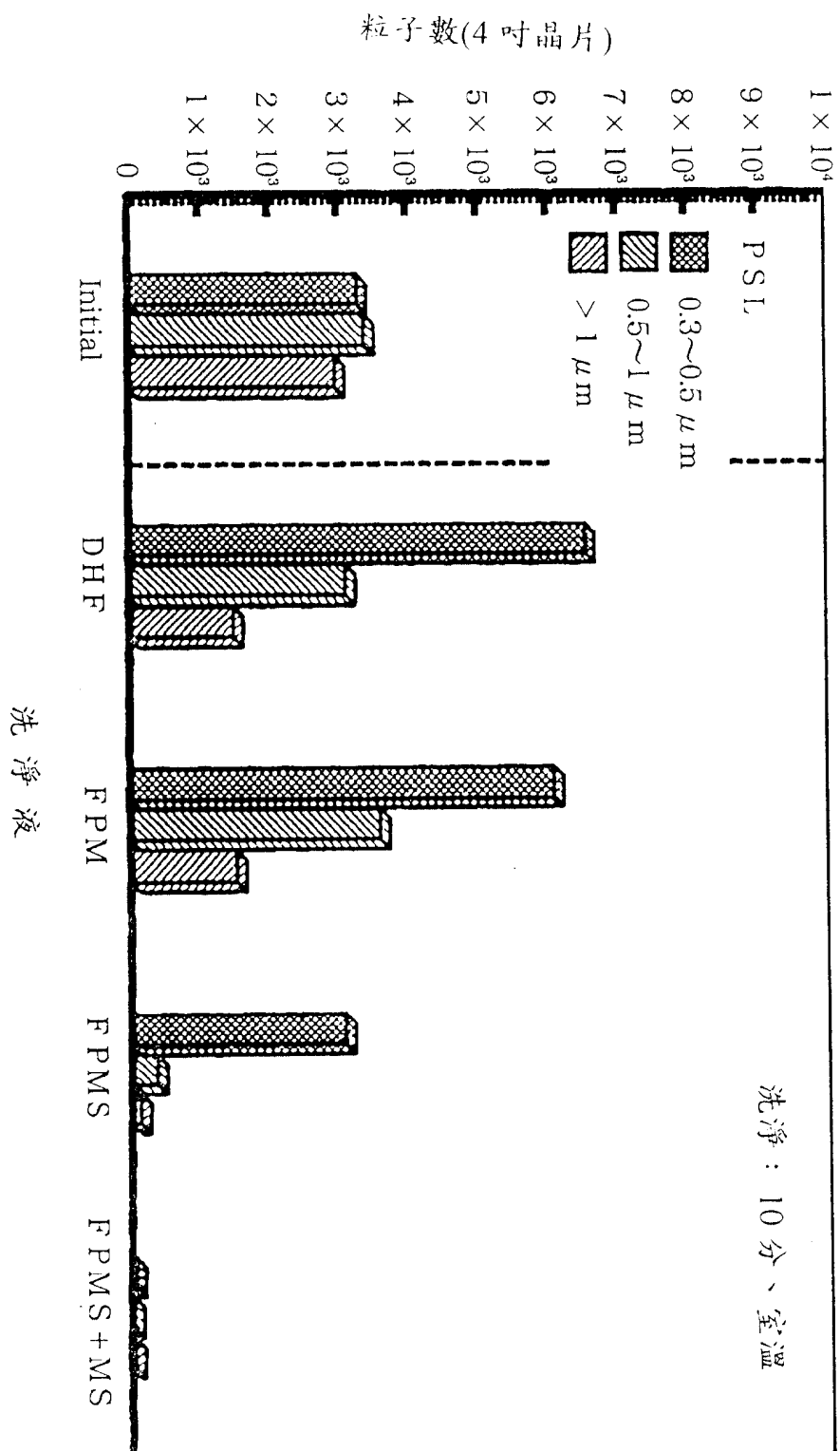
裝

訂

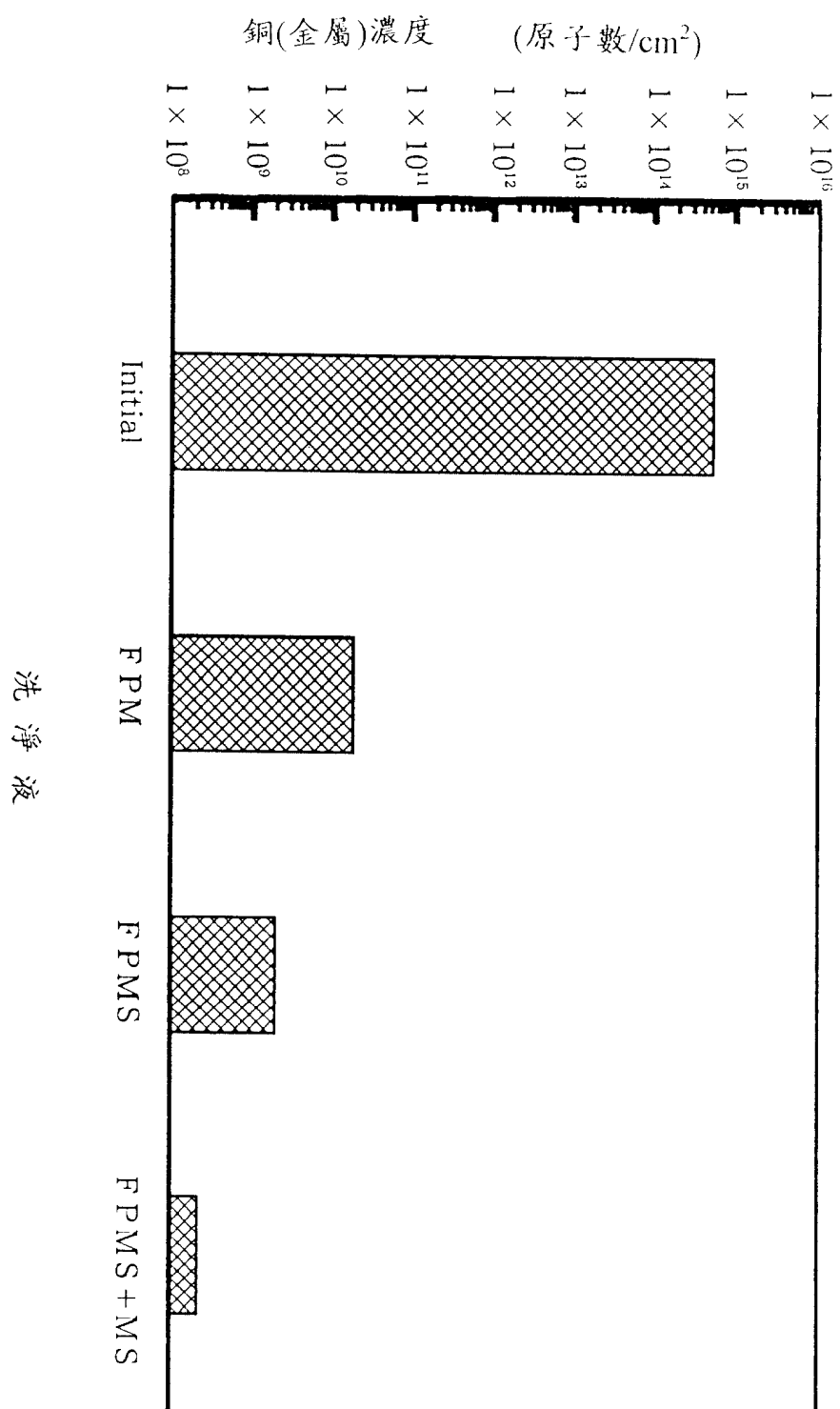
線



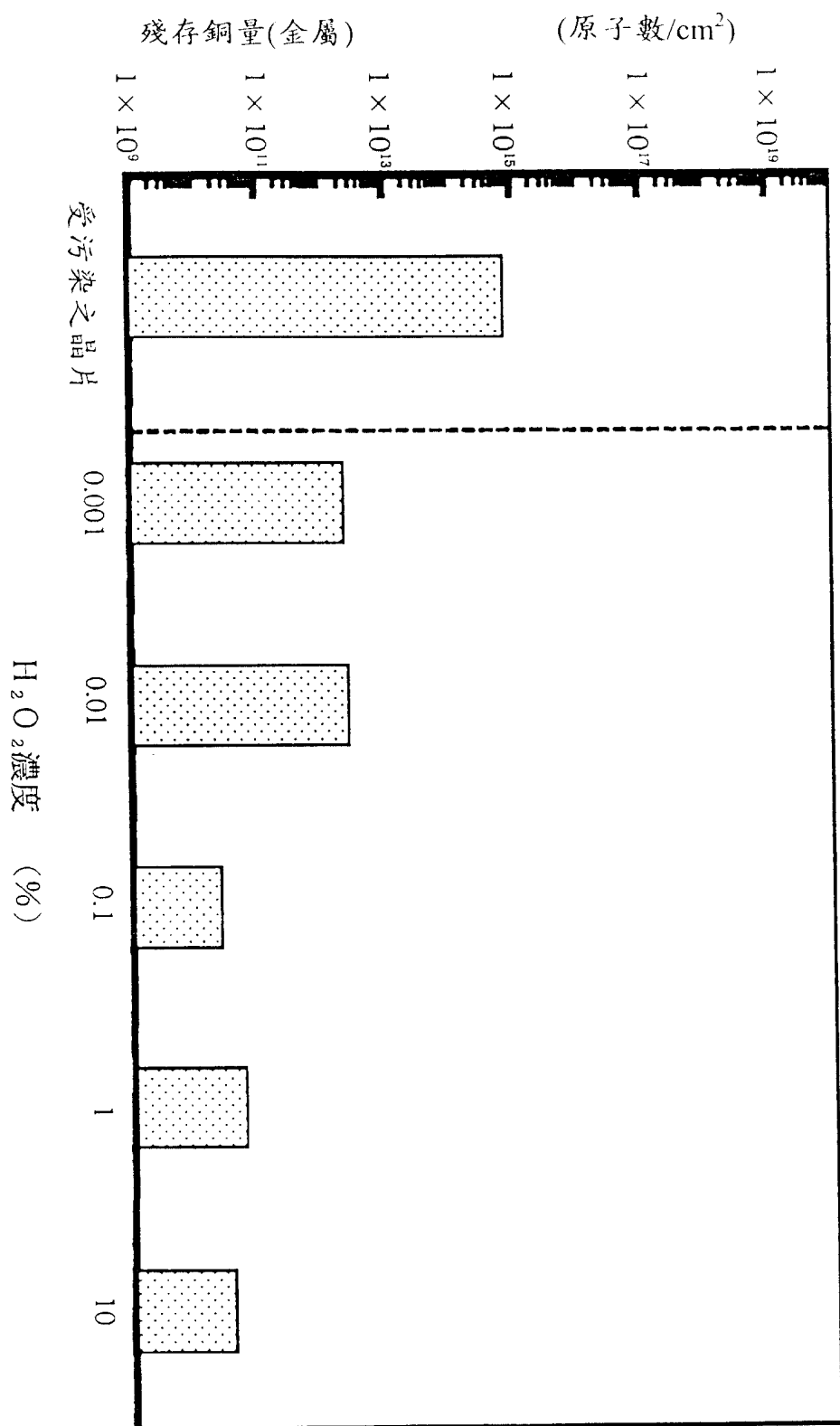
第 1 圖



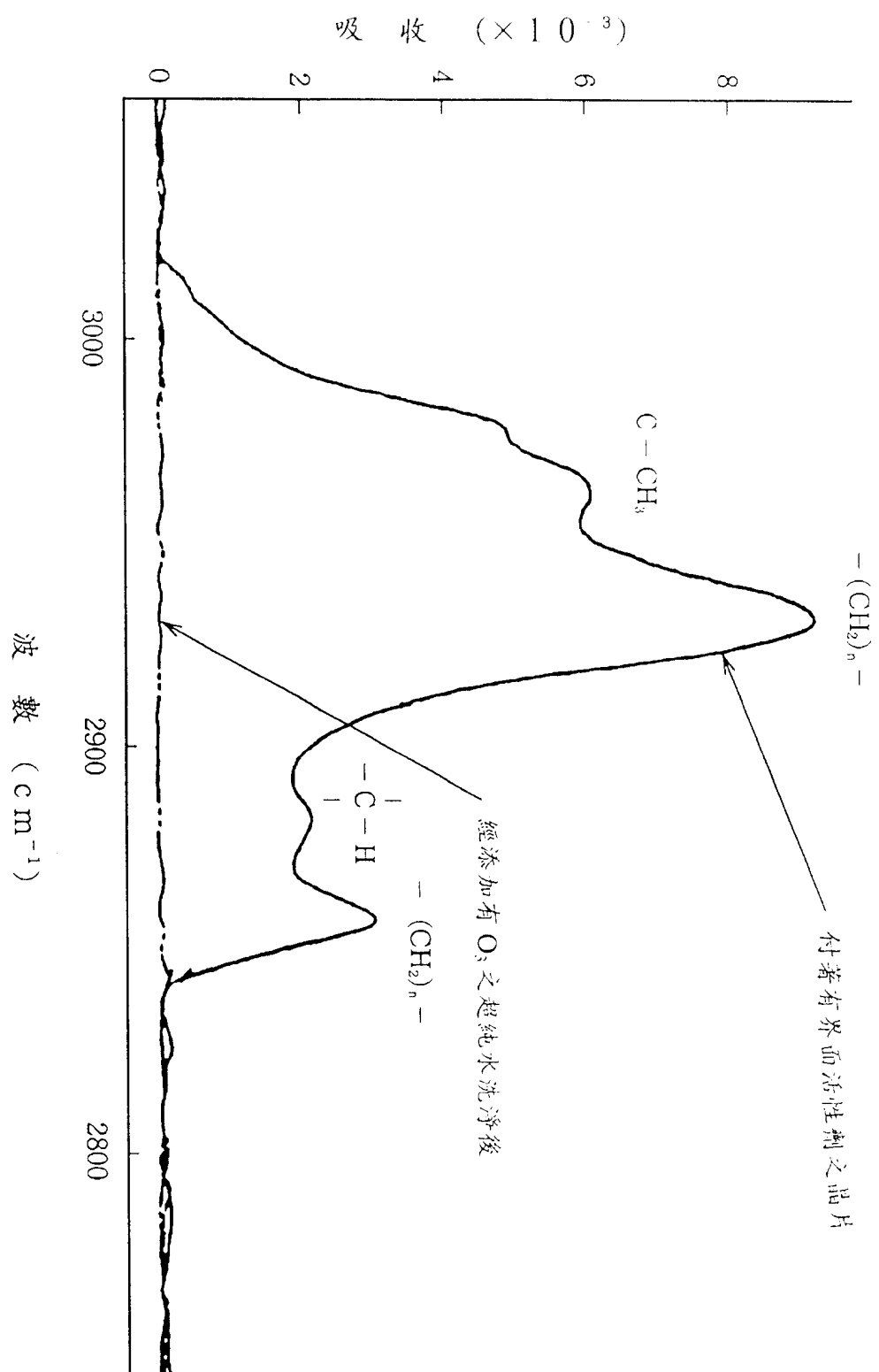
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖

六、申請專利範圍

1. 一種洗淨裝置，其特徵為於金屬構成容器之至少在洗淨液收納部之內面形成氟化鎳層，且在該氟化鎳層上形成碳層，於該容器之外面裝設有振動器。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之洗淨裝置，其中，該碳層上形成有氟化碳層。

3. 一種洗淨裝置，其特徵為於金屬構成容器之至少在洗淨收納部之內面形成碳層，且在該碳層上形成氟化碳 1 層，於該容器之外面裝設有振動器。

4. 如申請專利範圍第 1 或第 3 項所述之洗淨裝置，其中，該洗淨液為含有 HF 之洗淨液。

5. 一種洗淨方法，其特徵為包含：

以含有臭氧之純水洗淨之第 1 工程；

一面施加頻率 500KHz 以上之振動、一面以含有 HF、 H_2O_2 及/或 O_3 、 H_2O 、界面活性劑之洗淨液洗淨之第 2 工程；

以純水洗淨之第 3 工程；

除去氧化膜之第 4 工程。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之洗淨方法，其中，該第 1 工程中之臭氧濃度為 2ppm 以上。

7. 如申請專利範圍第 5 或 6 項所述之洗淨方法，其中，該頻率為 1MHz~2MHz。

8. 如申請專利範圍第 5 或 6 項所述之洗淨方法，其中，該 HF 之濃度為 0.5~10wt%。

9. 如申請專利範圍第 5 或 6 項所述之洗淨方法，其

六、申請專利範圍

中，該 H_2O_2 之濃度為 0.1~20wt%。

10.如申請專利範圍第 5 或 6 項所述之洗淨方法，其中，該界面活性劑為非離子系界面活性劑。

11.如申請專利範圍第 5 或 6 項所述之洗淨方法，其中，該第 2 工程及該第 3 工程間係以含有臭氧之溶液進行洗淨工程。

12.如申請專利範圍第 5 或 6 項所述之洗淨方法，其中，該第 4 工程係以含 HF 溶液洗液及超純水洗淨。

13.如申請專利範圍第 5 或 6 項所述之洗淨方法，其中，該第 2 工程之臭氧濃度為 5ppm 以上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂