

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3923097号
(P3923097)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年3月2日(2007.3.2)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/304 (2006.01)

H O 1 L 21/304 6 4 2 E

B O 8 B 3/12 (2006.01)

B O 8 B 3/12 B

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平7-108840	(73) 特許権者	000205041
(22) 出願日	平成7年5月2日(1995.5.2)		大見 忠弘
(65) 公開番号	特開平8-306655		宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301
(43) 公開日	平成8年11月22日(1996.11.22)	(73) 特許権者	596089517
審査請求日	平成14年5月1日(2002.5.1)		ユーシーティ株式会社
審査番号	不服2005-19(P2005-19/J1)		東京都文京区本郷4-1-4
審査請求日	平成17年1月4日(2005.1.4)	(74) 代理人	100088096
(31) 優先権主張番号	特願平7-45982		弁理士 福森 久夫
(32) 優先日	平成7年3月6日(1995.3.6)	(72) 発明者	大見 忠弘
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の301

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属からなる容器の少なくとも洗浄液収納部の内面にフッ化ニッケル層が形成され、さらに該フッ化ニッケル層上にカーボン層が形成されており、該容器の外面に振動子を取り付けられていることを特徴とする洗浄装置。

【請求項2】

前記カーボン層上にフロロカーボン層が形成されていることを特徴とする請求項1記載の洗浄装置。

【請求項3】

金属からなる容器の少なくとも洗浄液の収納部の内面にカーボン層が形成され、さらに該カーボン層上にフロロカーボン層が形成されており、該容器の外面に振動子を取り付けられていることを特徴とする洗浄装置。

【請求項4】

前記洗浄液はHFを含有する洗浄液であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載の洗浄装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、洗浄装置に係り、より詳細には、従来より極めて少ない工程でかつ加熱を行うことなく、超高清浄な洗浄が可能な洗浄装置に関する。

10

20

【 0 0 0 2 】

【 発明の背景 】

近時、半導体基板上に形成される半導体装置はサブミクロンのレベルに高密度化・微細化している。高密度を達成するためには、基板の表面は超高清浄な状態に保たれていなければならない。すなわち、基板表面から、有機物、金属、各種パーティクル、酸化物（酸化膜）は除去されていなければならない。そのため、基板表面は洗浄が行われる。

【 0 0 0 3 】

ところで、従来、超高清浄な基板表面を達成するための清浄技術としては、次の工程からなる洗浄方法が知られている。

（ 1 ） 9 8 % H_2SO_4 / 3 0 % H_2O_2 （組成比 4 : 1 ） 温度 1 3 0

10

この工程により有機物およびメタルを除去する。

（ 2 ） 超純水洗浄 室温

（ 3 ） 希 H F 洗浄 室温

この工程により酸化膜を除去する。

（ 4 ） 超純水洗浄 室温

（ 5 ） 2 8 % NH_4OH / 3 0 % H_2O_2 / H_2O （組成比 1 : 1 : 5 ）

温度 8 0 ~ 9 0

この工程によりパーティクルを除去する。

（ 6 ） 超純水洗浄 室温

（ 7 ） 希 H F 洗浄 室温

20

上記（ 5 ）の工程で H_2O_2 を使用しているため（ 5 ）の工程においては酸化膜が形成されるためこの工程においてその酸化膜を除去する。

（ 8 ） 超純水洗浄 室温

（ 9 ） 3 6 % HCl / 3 0 % H_2O_2 / H_2O （組成比 1 : 1 : 6 ）

温度 8 0 ~ 9 0

この工程では、メタルを除去する。

（ 1 0 ） 超純水洗浄 室温

（ 1 1 ） 希 H F 洗浄 室温

上記（ 9 ）の工程で H_2O_2 を使用しているため（ 9 ）の工程においては酸化膜が形成されるためこの工程においてその酸化膜を除去する。

30

（ 1 2 ） 超純水洗浄 室温

【 0 0 0 4 】

しかし、上記従来の洗浄方法には、次の諸々の問題を有している。

- ・ 工程数が 1 2 と非常に多い。
- ・ 薬品・水の使用量が多い。
- ・ 高温工程を含んでいる。
- ・ 薬品として酸・アルカリの両方を使用しており、薬品の回収が困難である。

【 0 0 0 5 】

一方、従来、洗浄装置の洗浄液を収納する容器はガラス製あるいは石英製のものが用いられる。しかし、ガラスあるいは石英は H F と反応を起こすため、H F を含有する洗浄液の場合には樹脂製容器を用いざるを得ないのが現実である。

40

【 0 0 0 6 】

ところで、被洗浄体あるいは洗浄液に容器外部から振動を与えながら洗浄を行うことがある。容器がガラス製容器、石英製容器あるいは金属製容器の場合には振動は容器内部の洗浄液あるいは被洗浄体に十分伝播する。しかるに、容器が樹脂製容器の場合には、振動が樹脂に吸収されて減衰してしまい容器内の洗浄液あるいは被洗浄体に十分には伝播しない。H F を含有する洗浄液の場合には樹脂製容器を用いざるを得ないことは前述した通りであるので、H F を含有する洗浄液の場合には、振動を与えながら洗浄を行う技術は従来存在しなかった。

【 0 0 0 7 】

50

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、工程数が極めて少なく、室温工程のみで処理可能であり、薬品・水の使用量が少なく、しかも酸のみの使用で足り、薬品の回収が容易な洗浄方法を提供することを目的とする。

【0008】

本発明は、HFを含有する洗浄液を用いた場合であっても振動を与えながら洗浄を可能とした洗浄装置を提供することを目的とする。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明の洗浄装置は、金属からなる容器の少なくとも洗浄液収納部の内面にフッ化ニッケル層が形成され、さらに該フッ化ニッケル層上にカーボン層が形成されており、該容器の外面に振動子を取り付けられていることを特徴とする。

10

【0010】

また、本発明の他の洗浄装置は、金属からなる容器の少なくとも洗浄液の収納部の内面にカーボン層が形成され、さらに該カーボン層上にフロロカーボン層が形成されており、該容器の外面に振動子を取り付けられていることを特徴とする。

【0011】

参考発明の洗浄方法は、オゾンを含有する純水による洗浄を行う第1工程、
500kHz以上の周波数の振動を与えながら、HFと、 H_2O_2 及び/又は O_3 と、 H_2O と界面活性剤とを含有する洗浄液による洗浄を行う第2工程、
純水による洗浄を行う第3工程、
酸化膜を除去する第4工程、
からなることを特徴とする。

20

【0012】**【作用】**

以下に、本発明の作用を本発明をなすに至った経緯及びその際に得た知見等とともに説明する。

本発明者は、工程数が少なく、しかも室温のみの処理が可能である洗浄方法を鋭意探求した。

【0013】

30

(A)

まず、最初の試みとして、HFと H_2O_2 と H_2O との混合溶液（以下「HF/ H_2O_2 / H_2O 」と表示する。）について実験を行った。

その結果、次のことがわかった。

【0014】**・パーティクル**

1 μm 以上の大きなパーティクルの数は減少するが、0.5～1 μm のパーティクルの数、あるいは0.3～0.5 μm の小さなパーティクルの数は逆に増加してしまうこと。

【0015】**・金属**

40

金属については 10^{10} （原子の数/ cm^2 ）のレベルが達成されたが、未だ十分とはいえない。

【0016】**・有機物**

有機物は検出限界以下まで除去されていた。

【0017】**・酸化膜**

洗浄前に存在していた酸化膜は除去されたが該洗浄工程であらたに別の酸化膜が形成されてしまった。

【0018】

50

・表面粗さ

洗浄後の表面を R_{ms} (中心線二乗平均粗さ) で評価したところ、 $R_{ms} = 0.23$ と粗いものであった。

【0019】

(B)

上記(A)での問題を解決するためにさらに実験を重ねた。

まず、(HF / H_2O_2 / H_2O) 溶液に界面活性剤を添加して実験を行ったところ、次のような結果が得られた。

【0020】

・パーティクル

1 μm 以上の大きなパーティクルの数、0.5 ~ 1 μm のパーティクルの数は著しく減少した。ただ、0.3 ~ 0.5 μm の小さなパーティクルの数は増加はしなかったが減少はしなかった。結局、0.3 ~ 0.5 μm の小さなパーティクルの除去については満足できないものであった。

【0021】

・金属

金属については 10^9 (原子の数 / cm^2) のレベルが達成されたが、未だ十分とはいえない。

【0022】

・有機物

有機物は検出限界以下まで除去されていた。

【0023】

・酸化膜

洗浄前に存在していた酸化膜は除去されたが該洗浄工程であらたに別の酸化膜が形成されてしまった。

【0024】

・表面粗さ

洗浄後の表面を R_{ms} (中心線二乗平均粗さ) で評価したところ、 $R_{ms} = 0.15$ のレベルが達成され満足のいくものであった。

【0025】

(C)

上記(B)における試みによってもまだ満足できるものでなかった。そこで、本発明者は視点を変え以下の視点から別の試みを行った。

【0026】

本発明者は、別途、金属上にフッ化ニッケル層が形成され、さらに該フッ化ニッケル層上にカーボン層が形成されている材料を開発している(特願平6-288805号)。この材料はHFに対して優れた耐食性を示す材料である。

【0027】

本発明者はこの材料の振動伝播特性を調査したところ、この材料は樹脂とは異なり優れた振動伝播特性を示すことを知見した。

【0028】

そこで、本発明者は、この材料を用いて(HF / H_2O_2 / H_2O / 界面活性剤) 洗浄液用の容器を構成しその外面に振動子を取り付けることにより洗浄時に振動を与えれば何らかの効果があるかも知れないと考えた。ただ、前述した通り、HFを含有する洗浄液の場合には、振動を与えながら洗浄を行う技術は従来存在しなかったので、HFを含有する洗浄液の場合には、振動を与えることと洗浄効果との関係は全く未知である。すなわち、HFを含有する洗浄液については、振動を与えて洗浄を行った場合、洗浄効果は向上するのがあるいは逆に悪くなるのかは全く知られていなかった。

【0029】

そこで実験を行ったところ、振動を与えた場合と与えない場合との間では有意差が認めら

10

20

30

40

50

れたが、単に振動を与えればよいというものではなく、洗浄効果は振動の強度（振幅）ではなく周波数に依存していることを解明した。すなわち周波数により洗浄効果が異なることを見いだした。そしてより具体的に洗浄効果が生じる周波数を求めたところ 500 kHz 以上の周波数の振動を与えた場合に初めて所定の洗浄効果が得られることを解明した。すなわち、(HF/H₂O₂/H₂O/界面活性剤) 洗浄液の場合には、500 kHz 以上の周波数の振動を与えながら洗浄を行うと、パーティクル、金属、有機物、酸化膜の除去、及び表面粗度について優れた洗浄効果を示すことを知見した。

【0030】

ただ、界面活性剤を加えることにより粗さは改善されるが、大量の処理を行った場合粗さにバラツキが生じてしまうことがわかった。その原因は明かではなかった。

10

【0031】

そこで、バラツキを少なくする手段を各種試みたところ、(HF/H₂O₂/H₂O/界面活性剤) 溶液による振動を与えながらの洗浄に先立ち、オゾンを含有了した超純水による洗浄を行えば上記バラツキはなくなることを知見した。その理由は不明であるが、(HF/H₂O₂/H₂O/界面活性剤) 溶液による振動を与えながらの洗浄を行う前において基板表面に付着している金属の付着量が影響しているのではないかと考えられる。すなわち、金属の付着量が多いと表面粗度は大きく（粗く）なり、(HF/H₂O₂/H₂O/界面活性剤) 溶液による振動を与えながらの洗浄に先立ちオゾンを含有了した超純水による洗浄により付着金属の大部分が除去されるためではないかと考えられる。

【0032】

20

結局本発明においては、まず、オゾンを含有了する超純水による洗浄を行う（第1工程）。この第1工程において、金属及び有機物の大部分が除去される。ただ、全てが除去されるわけではない。そしてこの第1工程を行うことにより全洗浄工程後における表面粗度のバラツキを小さくすることができる。

【0033】

第1工程後は超純水洗浄を行うことなく、(HF/H₂O₂/H₂O/界面活性剤) 溶液による洗浄（第2工程）に入ることができる。いいかえると超純水洗浄工程を一つ省略できるわけである。第1工程後基板表面に残存するのはオゾン含有超純水であり、それが残存したまま第2工程に入っても悪影響を与えるものではないからである。

【0034】

30

第2工程は、(HF/H₂O₂/H₂O/界面活性剤) 溶液による 500 kHz 以上の周波数の振動を与えながらの洗浄であり、この洗浄により、パーティクル、金属、有機物を除去でき、また表面粗度も小さいものとすることができる。ここで、H₂O₂に替えあるいはH₂O₂と共にO₃を使用することができる。

【0035】

第2工程では、界面活性剤を含有了する洗浄液を用いているため第2工程終了後は超純水による洗浄（リンス）を行い界面活性剤を基板表面から除去する（第3工程）。

【0036】

なお、前記第3工程によっては界面活性剤が除去しきれない場合には、次の工程に入る前にオゾン含有溶液による洗浄工程を適宜行えば界面活性剤の完全除去が可能である。使用する薬品種は第1工程の薬品と同じであるため管理薬品の種類を増やす必要がない。

40

【0037】

第2工程ではH₂O₂（あるいはO₃）を含有了する洗浄液を用いているため洗浄後、酸化膜が形成される。第4工程ではその酸化膜の除去を行う。例えば、希HF溶液による洗浄及びその後の超純水による洗浄（リンス）により行えばよい。

【0038】

【実施態様例】

以下に本発明の実施態様例を説明する。

【0039】

（洗浄装置）

50

第2工程で使用する洗浄装置の構造としては例えば図1に示す構造とすればよい。図1において1は容器であり2は振動子、3は洗浄液である。

【0040】

容器の構成材は以下の通りとすれば第2工程で用いる洗浄液に対する耐食性と優れた振動伝播特性が得られる。なお、詳細は前述した特願平6-288805号に記載された通りである。

【0041】

金属の表面にニッケル-リンのメッキ層を形成し、次いで該ニッケル-リン層をフッ素でフッ素化を行い、更に不活性ガス(例えば窒素ガス)雰囲気下で熱処理を行ってフッ化ニッケル層を形成する。さらにこのフッ化ニッケル層に炭化水素ガスを接触させてカーボン層を形成する(カーボン処理と称する。)。反応条件によってフッ化ニッケルを残存させたり全てをカーボンに置換することができる。

10

【0042】

炭化水素によるカーボン処理の温度は室温~400、好ましくは200~370である。炭化水素によるカーボン処理の時間は1~5時間である。カーボン処理の雰囲気は炭化水素ガス単独、あるいは適宜不活性ガス、例えば、 N_2 、 Ar 、 He 等で希釈して使用することが好ましい。

【0043】

カーボン処理後にフッ素化(フロロカーボン処理という)を行う場合がある。フロロカーボン処理の温度は室温~300、好ましくは100~250である。フロロカーボン処理の時間は数分~5時間である。フロロカーボン処理の雰囲気は酸素の存在しない状態で行うのが好ましく、従って、フッ素を単独であるいは適宜不活性ガス例えば N_2 、 Ar 、 He 等で希釈して使用することが好ましい。フロロカーボン処理は常圧で行うことを基本とするが必要に応じて加圧下で行うこともできこの際の圧力としてはゲージ圧力で2気圧以下程度でよい。更に、 N_2 、 Ar 、 He 等の不活性ガス中で熱処理することが好ましく、熱処理は100~400、好ましくは200~370で1~5時間行うことにより堅牢かつ緻密で金属との密着性が良好であり、さらに耐食性が十分認められるフロロカーボン層を形成する。

20

【0044】

なお、金属としてはステンレス、ニッケル、アルミニウムあるいはこれ等と他の金属との合金であり、これらの表面上にニッケル-リンめっきを施したものも用いられる。

30

【0045】

フッ化ニッケル層の厚みは10nm~1μmが好ましく、100~200nmがより好ましい。

カーボン層は1nm~1μmが好ましく、100~500nmがより好ましい。

【0046】

(第1工程)

第1工程では、オゾンを含む超純水による洗浄を行うが、オゾン濃度としては2ppm以上が好ましい。2ppmを境としてそれ以上の濃度では洗浄後の表面粗度のバラツキが著しく小さくなる。

40

【0047】

なお、超純水としては、比抵抗18.2M以上、金属濃度1ppt以下、不純物数ppb以下のものが好ましい。

【0048】

(第2工程)

第2工程において用いる洗浄液におけるHFの濃度は、0.5~10wt%が好ましい。0.5wt%以上とした場合には酸化物のエッチングレートが速くなる。一方、10wt%を超えるとエッチングレート飽和しそれ以上上昇しない。従って、それ以上の添加量としても無意味であり、薬品使用量多くなり経済的に損である。

【0049】

50

H_2O_2 の濃度は、0.1～20wt%が好ましい。0.1wt%以上の場合、金属の除去をより効率的に行うことができる。一方、20wt%を超えても酸化速度は変わらず、薬品使用量増加が増えるだけで経済的に損である。

また、 O_3 の濃度は5ppm以上が好ましい。

【0050】

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、非イオン系どれでも利用可能である。さらに、ハイドロカーボン系フロロカーボン系等なんでもよい。特に好ましいのは、溶液の表面張力を下げる機能をもつ非イオン系活性剤である。

【0051】

なお、前述した通り、第2工程で使用する界面活性剤が種類によっては第3工程のリンスにより除去できない場合はオゾン(O_3)添加超純水による洗浄を入れればよい。この場合は工程数は6工程となる。

【0052】

第2工程において与える振動の周波数は500kHz以上とするが、好ましくは1MHz～2MHzである。この範囲においては特に洗浄効果が顕著となる。

【0053】

【実施例】

以下に本発明の実施例を説明する。なお、当然ながら本発明範囲は以下の実施例により制限されるものではない。

【0054】

(実施例1)

(100)面のシリコンウエハ(4インチ径)をオゾン濃度3ppmの超純水溶液に10分間漬浸することにより第1工程を行った。

【0055】

次に第2工程における洗浄効果の一つとしてパーティクルの除去性能を評価すべく、平均粒径0.22 μm のポリスチレンラテックス(PSL)粒子を付着させた後、次の4種類の洗浄方法により洗浄を行った。

【0056】

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界面活性剤)

4 FPMS + MS：実施例

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

周波数950kHz、電力200Wの振動付与(図1の装置)

なお、上記1～4の洗浄時間はいずれも10分であり、洗浄温度は室温である。

また、洗浄はシリコンウエハを洗浄液へ漬浸することにより行った。

【0057】

洗浄後、パーティクルカウンターで付着粒子数を測定した。

その結果を図2に示す。

【0058】

図2に示すように、比較例である1、2、3ではパーティクル除去の効果は少ないが、唯一、実施例である4の場合だけ除去率99%以上でパーティクルが除去できた。

【0059】

(実施例2)

本例では、第2工程における金属除去性能を調べるためのテストを行った。

【0060】

(100)面のシリコンウエハ(8インチ径)をオゾン20ppm含有する超純水に3分間漬浸することにより第1工程を行った。

【0061】

次にこのシリコンウエハを、 CuCl_2 を1ppm含有する超純水中に3分間漬浸後、超純水による洗浄を行った。これによりシリコンウエハ表面に金属不純物としてCuを 1.0^{15} 個/ cm^2 付着させておいた(Initialの状態)。

【0062】

次に、実施例1で述べた 2 (比較例)、 3 (比較例)、 4 (実施例)の洗浄方法のそれぞれの方法で室温で10分間ウエハを洗浄液に漬浸することにより洗浄を行った。

10

【0063】

次に、全反射蛍光X線測定装置を用いて残存Cu量を測定した。その結果を図3に示す。

【0064】

界面活性剤を添加した溶液で洗浄を行った場合(3 、 4)の方が、界面活性剤を添加しない溶液で洗浄を行った場合(2)よりも残存Cu量が少なく、界面活性剤による金属の付着抑制効果が見られる。

さらに振動を与えることにより金属の付着抑制効果はより一層顕著となる。

【0065】

次に、洗浄後の表面粗さを原子間力顕微鏡を用いて測定した。

洗浄後の表面粗さは次の通りであった。

20

【0066】

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

$$4 \quad R_{ms} = 0.15 \text{ nm}$$

(R_{ms} 中心線2乗平均粗さ)

となり、界面活性剤の添加により表面荒れも抑えることができることがわかった。

【0067】

(実施例4)

希HF/ H_2O_2 溶液の H_2O_2 を0.001~10wt%まで代えて金属除去テストを行った。HF濃度は0.5wt%で固定した。

【0068】

30

H_2O_2 濃度が0.1wt%を境としてそれ以上で金属除去が著しく向上する。従って、 H_2O_2 濃度は0.1wt%以上が好ましい。その結果を図4に示す。

【0069】

(実施例5)

次に、水洗でとれない界面活性剤をシリコンウエハに付着させた後、 O_3 添加超純水で洗浄し、界面活性剤がとれるか否かを調査した。界面活性剤をシリコンウエハに付着させ、 O_3 添加超純水洗浄前後でフリーエ変換赤外分光装置を用いてカーボンの付着状況を調査した。界面活性剤を付着したウエハでは $2850 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収がみられハイドロカーボンの付着が確認された。しかし、 O_3 添加超純水で10分間洗浄したウエハでは同付近に吸収がみられず、界面活性剤は除去されている。図5にその結果を示す。

40

【0070】

(実施例6)

本例では、実施例1において、 H_2O_2 に替え5ppm O_3 を用いた。

O_3 が5ppmにおいて、残余している銅は $1 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ より少なかった。

【0071】

【発明の効果】

本発明によれば次の諸々の効果が達成される。

- 1 工程数が極めて少ない。
- 2 加熱を行うことなく室温で処理が可能である。
- 3 薬品・水の使用量が少なくすむ。

50

4 薬品として酸のみを使用し、回収が容易である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例に係る洗浄装置を示す概念図である。

【図 2】実施例 1 における試験結果を示すグラフである。

【図 3】実施例 2 における試験結果を示すグラフである。

【図 4】実施例 4 における試験結果を示すグラフである。

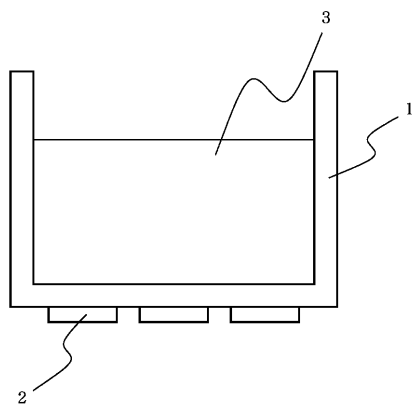
【図 5】実施例 5 における試験結果を示すグラフである。

【符号の説明】

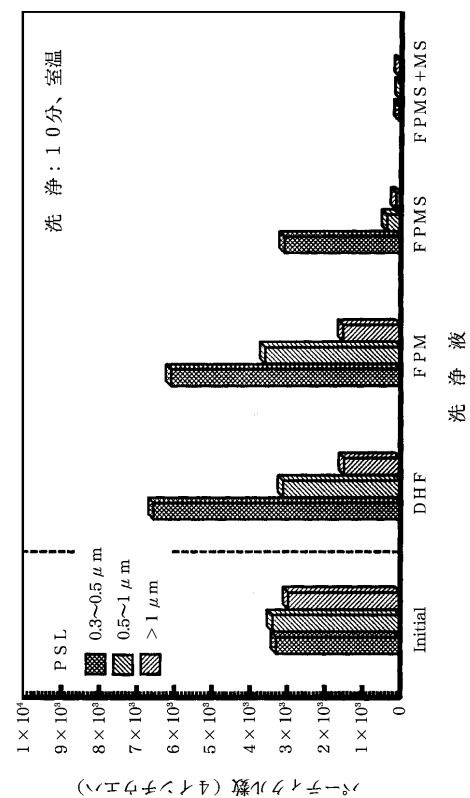
- 1 容器、
- 2 振動子、
- 3 洗浄液。

10

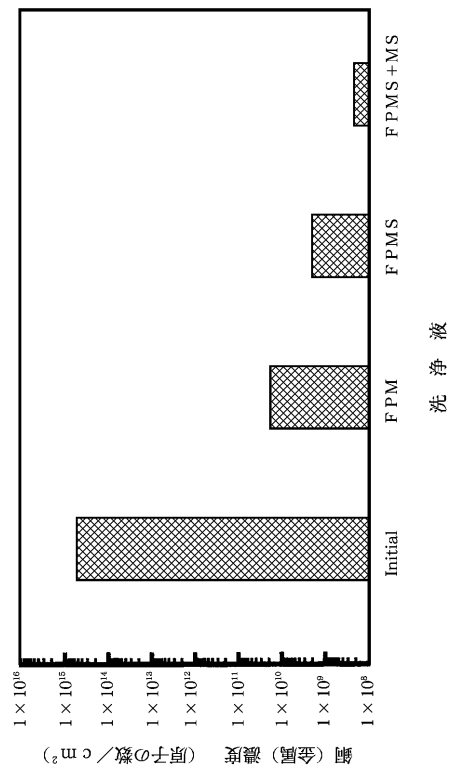
【図 1】



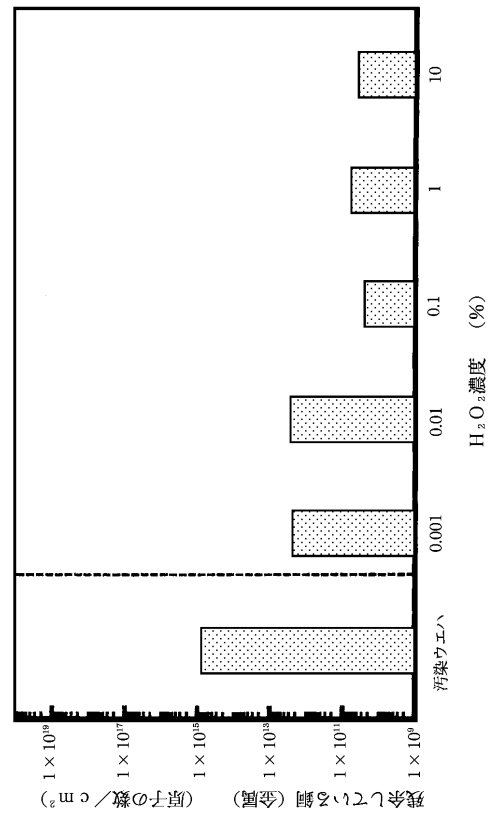
【図 2】



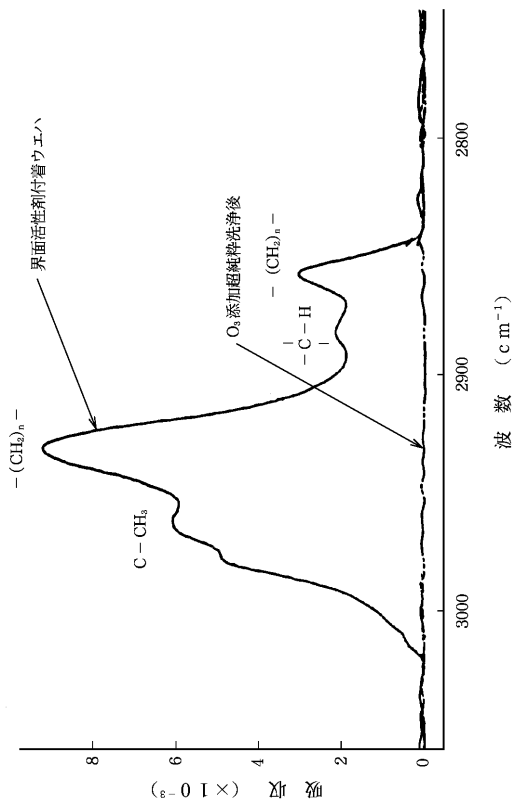
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

合議体

審判長 千葉 成就

審判官 中島 昭浩

審判官 加藤 昌人

(56)参考文献 特開平 5 - 2 9 3 4 5 0 (J P , A)

特開平 3 - 2 3 0 4 2 0 (J P , A)

特開平 5 - 1 0 4 6 7 2 (J P , A)

特開平 2 - 1 4 9 6 7 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L21/304

B08B3/12