

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成20年7月10日(2008.7.10)

【公開番号】特開2001-203182(P2001-203182A)

【公開日】平成13年7月27日(2001.7.27)

【出願番号】特願2000-11001(P2000-11001)

【国際特許分類】

H 0 1 L 21/304 (2006.01)

【 F I 】

H 0 1 L 21/304 6 4 7 Z

H 0 1 L 21/304 6 4 3 A

【手続補正書】

【提出日】平成20年5月26日(2008.5.26)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面が付着物で汚染された物品の表面に塩基水溶液とオゾン水溶液を同時に供給し、該塩基水溶液と該オゾン水溶液による新鮮な混合液層を継続して前記物品の表面に接触させることによりオゾンを該表面で分解させ、この分解により生成したラジカルと塩基の作用で前記付着物を除去することを特徴とする物品表面の清浄化方法。

【請求項 2】 前記物品が板状であり、その表面に沿って塩基水溶液の薄い層を移動させ、同時にオゾン水溶液を該液層に供給する、請求項 1 の物品表面の清浄化方法。

【請求項 3】 塩基水溶液に過酸化水素を添加した請求項 1 または 2 の清浄化方法。

【請求項 4】 板状の物品の表面に沿う塩基水溶液の移動が該板状物品の回転と該水溶液のノズルによる供給でなされる請求項 2 または 3 の清浄化方法。

【請求項 5】 塩基水溶液に含まれる塩基が水酸化テトラメチルアンモニウムおよび水酸化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムから選ばれる請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項の清浄化方法。

【請求項 6】 表面が付着物で汚染された板状物品の表面に、該表面全体を移動する加熱した塩基水溶液の薄い液層を形成するために塩基水溶液を供給する塩基水溶液供給用第 1 ノズルと、前記液層にオゾン水溶液を供給して、前記塩基水溶液と前記オゾン水溶液による新鮮な混合液が継続して前記物品の表面に接触するようにする 1 個または複数個のオゾン水溶液供給用第 2 ノズルとを有し、前記物品の表面におけるオゾン分解で生成したラジカルと加熱塩基水溶液の作用で前記付着物を除去することを特徴とする板状物品表面の清浄化装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 1 0 】

【課題を解決する為の手段】

本発明は上記目的を達成するために、表面が付着物で汚染された物品の表面に塩基水溶液とオゾン水溶液を同時に供給し、該塩基水溶液と該オゾン水溶液による新鮮な混合液層を継続して前記物品の表面に接触させることによりオゾンを該表面で分解させ、この分解

により生成したラジカルと塩基の作用で前記付着物を除去する物品表面の清浄化方法を提供するものである。前記表面が継続して新鮮な塩基水溶液とオゾン水溶液に接触するようにするには、物品を回転させてもよいし、及び／又は各水溶液の供給方法を変えてもよい。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

本発明は、この清浄化方法の一形態として、物品が板状であり、その表面に沿って、塩基水溶液の薄い層を移動させ、同時にオゾン水溶液を該液層に噴射し、オゾンを経表面で分解させ、この分解により生成したラジカルの寄与により該表面の付着物を除去する方法を提供するものである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

尚、本発明の清浄化方法を実施出来る装置として、表面が付着物で汚染された板状物品の表面に、該表面全体を移動する加熱した塩基水溶液の薄い液層を形成するために塩基水溶液を供給する塩基水溶液供給用第1ノズルと、その塩基水溶液の液層にオゾン水溶液を供給して、塩基水溶液とオゾン水溶液による新鮮な混合液が継続して物品の表面に接触するようにする1個または複数個のオゾン水溶液供給用第2ノズルとを有し、物品の表面におけるオゾン分解で生成したラジカルと加熱塩基水溶液の作用で付着物を除去する板状物品表面の清浄化装置を提供するものである。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

ラジカル発生量がOHイオン濃度に関係するとなると本発明の対象としては弱塩基のアンモニアより強塩基を使う方が単純には望ましい。しかし、APM自体では後述のものより有機汚染除去能力が遥かに強いので、目的に応じて利用し、組成はAPMに準じてよい。NaOHやKOHのような金属元素を含む無機強塩基は半導体分野では嫌われるが、被洗浄体が金属の場合は有用である。使用濃度は以下の有機のものに準じる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

噴射するオゾン水溶液のオゾン濃度は出来るだけ高いことが望ましい。オゾンの飽和濃度は導入するガス中のオゾン濃度に比例する。放電方式の高純度オゾン発生装置は通常200mg/l程度のオゾン濃度なので、これを室温の水に飽和させた場合30ppm前後となる。本発明の場合、10ppm程度のオゾン水溶液でも一応の効果が認められる。本発明では基板面へオゾン水の噴射に際して、表面における状態や機能にダメージを与える恐れのあるMHz超音波照射や高圧ジェット噴射を必要としない。しかしこれらの物理作用は

ラジカル発生には極めて有効なので、このようなダメージ発生の恐れのない場合は、本発明においてこれらの物理作用との併用が好ましい場合もある。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

【実施例】

各実施例で実験に使用したオゾン水溶液は、小型の放電方式のオゾン発生装置に1%のチッ素を含む酸素を1 l / 分程度流してオゾン濃度約200 mg / lとしたものを、加圧空気による圧送が可能な石英ガラス容器中の10 ~ 15 の純水にバブリングさせて作成した。オゾン濃度が10 ~ 30 ppmに達した段階でバブリングを停止し、所定の流速で第2ノズルに圧送した。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

全ての実施例は活性炭等のケミカルフィルターを装備した環境からの有機汚染防止が確実になされたクラス10のクリーンルーム内で実施された。この環境は、熱酸化直後のシリコンチップを24時間暴露してもその間の汚染有機炭素量が上記荷電粒子放射化分析法で 2×10^{13} 原子 / cm^2 以下の規格で管理されている。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

[実施例 2]

実施例1ではAPM自体が有機物を除去する作用が強い利点はあるが、排水にアンモニア臭が強く環境汚染対策にかなりの考慮が必要である。またAPM自体 NH_3 が約1モルもあり、排水処理の点でも負荷が大きい。そこで有機物分解能力は劣るが、塩基が0.01モル程度で、臭もほとんど無くしかもかなりの微粒子洗浄効果のあるコリン - H_2O_2 で実施例1と同様に実験した。第1ノズルへの供給液はコリン0.1重量%、高純度 H_2O_2 2重量%とした。APMに比し発泡が少ないので加熱温度も70とした。この他は全く実施例1と同様に行った。超純水リンス直後で全面が親水性になり、乾燥直後の荷電粒子放射化分析の結果は残存炭素量が 1×10^{13} 原子 / cm^2 以下で、HMDS膜は十分に除去出来ている。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

【発明の効果】

本発明は半導体分野の塩基 - 過酸化水素洗浄をはじめとして金属表面処理等に用いられるアルカリ洗浄等すべてにおいて、オゾン分解で生じるラジカルにより特に有機物除去と微粒子除去の能力を格段に強化出来る。塩基とオゾンの会合により特に H_2O_2 は触媒とし

てラジカルが発生するが、この反応は特に固体表面で起こりやすいことから汚染のある表面で起こる。しかもラジカルの寿命が極めて短い。そこでこの会合を板状の部品材料表面で効率よく行わせる為に枚葉処理と液噴射を組み合わせた本発明が、枚葉処理の本質的課題であったスループットの向上を可能ならしめた。即ち強力な洗浄に要する洗浄時間が、表面における状態や機能にダメージを与える恐れのある物理的作用を利用しないでも、1分程度で済むことになったのである。通常の写真リソグラフィ工程で使われ、使用後の完全な除去を必要とするHMDS膜は、従来からの微粒子除去に有効な湿式洗浄では短時間では十分な除去が出来なかったが、これすら可能とした。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

塩基として有機強塩基を使う限り、クリーンルーム雰囲気を汚染する有害ガスの発生はほとんどなく、本発明の装置は簡単な気密と排気設備が満足されればクリーンルーム一般環境に設置出来る。即ちドラフト設備を必ずしも必要としない。従ってインラインで洗浄を行える利点がある。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】符号の説明

【補正方法】変更

【補正の内容】

【符号の説明】

1. 装置の回転軸
2. ウェーハ支持の為の円板
3. ウェーハ支持柱
4. 被洗浄ウェーハ
5. 塩基水溶液用の第1ノズル
6. オゾン水溶液用ノズルの球状
7. オゾン水溶液用の第2ノズル
8. 塩基水溶液導入管
9. 温水器
10. 11. 12. オゾン水溶液用の複数の第2ノズル
13. 被洗浄ガラス板
14. 被洗浄板のセット枠
15. 円筒状PVAスポンジ回転体
16. 塩基水溶液用第1ノズル
17. 18. オゾン水溶液噴射用細孔の列をもつ被洗浄板に平行するノズル管