

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 1 月 24 日(24.01.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/011673 A1

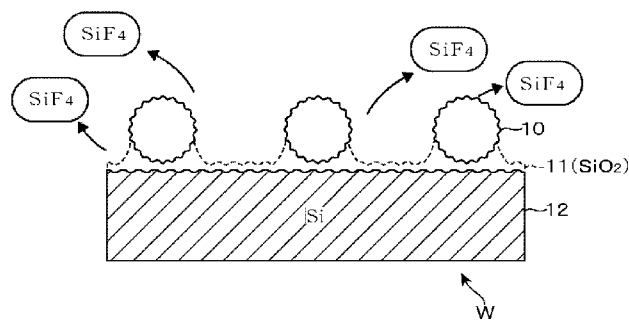
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *H01L 21/3065* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/004521
- (22) 国際出願日: 2012 年 7 月 12 日(12.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-157955 2011 年 7 月 19 日(19.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂 5 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井内 健介 (INAI, Kensuke) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 土橋 和也 (DOBASHI, Kazuya) [JP/JP]; 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).
- (74) 代理人: 井上 俊夫(INOUE, Toshio); 〒2310058 神奈川県横浜市中区弥生町 2 丁目 1 5 番 1 号 ストックタワー大通り公園 3 6 0 1 号 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CLEANING METHOD, PROCESSING DEVICE, AND STORAGE MEDIUM

(54) 発明の名称: 洗浄方法、処理装置及び記憶媒体

[図4]



(57) Abstract: [Problem] To easily remove such deposits as particles that have adhered to a surface of a treated object while preventing damage to the treated object such as collapsing of a pattern that has been formed on the surface of the treated object and roughening of a film that has been formed on the surface of the treated object. [Solution] As a pretreatment, hydrofluoric vapor is supplied to a wafer (W) to dissolve a natural oxide film (11) formed on a surface of the wafer (W) in order to have deposits (10), which have adhered to the surface of the natural oxide film (11), float from the surface of the wafer. Subsequently, a carbon dioxide gas, which is unreactive with a base film (12), is supplied from a region having a pressure higher than the atmosphere in which the wafer (W) is placed, and gas clusters are formed as the gas is cooled down to the condensation temperature or lower due to adiabatic expansion. Then, the deposits (10) are removed by irradiating the wafer (W) with the gas clusters in a non-ionic state.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/011673 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

【課題】被処理体の表面に形成されたパターンの倒れ、あるいは被処理体の表面の膜荒れなどの被処理体に対するダメージを抑えながら、被処理体の表面に付着したパーティクルなどの付着物を容易に除去すること。【解決手段】前処理として、フッ化水素の蒸気がウエハ（W）に供給され、ウエハ（W）の表面の自然酸化膜（11）を溶解することにより、前記自然酸化膜（11）の表面に付着している付着物（10）を表面から浮いた状態とする。その後、ウエハ（W）の置かれる雰囲気よりも圧力の高い領域から、下地膜（12）に対して反応性を持たない二酸化炭素ガスが供給され、断熱膨張により当該ガスが凝縮温度以下に冷却されてガスクラスターを発生する。そして、このガスクラスターが非イオン化の状態でウエハ（W）に照射されることにより、付着物（10）が除去される。

明 細 書

発明の名称： 洗浄方法、処理装置及び記憶媒体

技術分野

[0001] 本発明は、被処理体の表面に付着したパーティクルなどの付着物を除去する洗浄方法、処理装置及び前記方法の記憶された記憶媒体に関する。

背景技術

[0002] 半導体ウエハなどの被処理体である基板（以下「ウエハ」と言う）の表面に付着したパーティクルや汚れなどの付着物を除去する技術として、例えば特許文献 1、2 に記載の手法が知られている。前記特許文献 1、2 では、ウエハの表面にガスクラスタイオンビームが照射されている。このような技術では、付着物におけるウエハに対する付着力に打ち勝つように、例えばガスクラスタイオンビームでは加速電圧やイオン化量によって、その物理的剪断力が調整される。

[0003] しかし、ウエハ上に形成されたデバイス構造が微細化するにつれて、ガスクラスタイオンビームにより前記デバイス構造がダメージを受けやすくなってしまう。即ち、例えばウエハ上に形成された溝とラインとからなるパターンに対してガスクラスタイオンビームが照射されると、前記ラインの幅寸法が例えば数十 nm オーダーの場合には、ガスクラスタイオンビームの照射により当該ラインが倒れてしまうリスクがある。また、パターンの形成されていない場合であっても、ガスクラスタイオンビームを照射した後は、ウエハの表面形状が悪くなってしまう。

[0004] 特許文献 3 には、薬液を用いて基板 9 上の自然酸化膜を除去した後、超音波振動の付与されたエアを噴出する技術が記載されており、また特許文献 4 には基板の表面にパルスレーザーを照射する技術について記載されている。しかし、これら特許文献 3、4 には、微細なデバイス構造におけるパーティクルの除去やウエハが受けるダメージについては触れられていない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開 2 0 0 9 － 4 3 9 7 5
特許文献2：特開 2 0 0 8 － 3 0 4 7 3 7
特許文献3：特開 2 0 0 6 － 2 7 8 3 8 7
特許文献4：特開 2 0 0 9 － 2 2 4 7 2 1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明はこのような事情の下になされたものであり、その目的は、被処理体に対するダメージを抑えながら、被処理体の表面に付着したパーティクルなどの付着物を容易に除去できる洗浄方法、処理装置及び前記方法の記憶された記憶媒体を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の洗浄方法は、
付着物が付着した被処理体の表面から付着物を除去する洗浄方法において、
、
被処理体の表面及び付着物の少なくとも一方に対して、エッチング処理を含む前処理を行う工程と、
被処理体が置かれる処理雰囲気よりも圧力の高い領域から、前記被処理体の表面に露出している膜に対して反応性を持たない洗浄用ガスを処理雰囲気に吐出し、断熱膨張により前記洗浄用ガスの原子または分子の集合体であるガスクラスターを生成させる工程と、
前記前処理が行われた被処理体の表面に、洗浄用ガスのガスクラスターを照射して、付着物を除去する工程と、を含むことを特徴とする。
- [0008] 前記前処理は、被処理体の表面及び付着物の少なくとも一方に対する改質処理と、前記改質処理により改質された改質層に対するエッチング処理とを含んでいても良い。
- 前記前処理を行う工程と前記付着物を除去する工程とは、同時に行われて

も良い。

前記前処理は、前記エッチング処理を行うためにガスクラスタを照射する工程を含んでいても良い。

[0009] 前記エッチング処理を行うためにガスクラスタを照射する工程は、前記洗浄用ガスのガスクラスタを照射して、付着物を除去する工程においてガスクラスタを照射する生成機構と同一の生成機構を用いても良いし、異なる生成機構を用いても良い。

前記洗浄用ガスのガスクラスタを照射して、付着物を除去する工程及び前記エッチング処理を行うためにガスクラスタを照射する工程は、ガスクラスタを照射する生成機構を複数配置して、前記生成機構からガスクラスタを照射する工程であっても良い。

前記洗浄用ガスのガスクラスタを照射して、付着物を除去する工程及び前記エッチング処理を行うためにガスクラスタを照射する工程は、ガスクラスタを照射する生成機構における被処理体に対する角度が可変な状態で行われても良い。

[0010] 本発明の処理装置は、

付着物が付着した被処理体の表面から付着物を除去する被処理体の処理装置において、

内部に被処理体が載置される前処理室と、

前記前処理室内に載置された被処理体の表面または付着物の少なくとも一方に対してエッチング処理を含む前処理を行うための前処理機構を有する前処理モジュールと、

内部に被処理体が載置される洗浄処理室と、

前記洗浄処理室に設けられ、前記洗浄処理室の内部の処理雰囲気よりも圧力の高い領域から、前記被処理体の表面に露出している膜に対して反応性を持たない洗浄用ガスを処理雰囲気に吐出して、断熱膨張により前記洗浄用ガスの原子または分子の集合体であるガスクラスタを生成させ、前記付着物を除去するために、前処理後の被処理体に供給するガスクラスタノズルと

、

前記前処理室及び前記洗浄処理室に対して被処理体の受け渡しを行う搬送機構と、を備えたことを特徴とする。

[0011] 前記前処理室は、内部が常圧雰囲気中に保たれた常圧処理室であり、常圧雰囲気にて被処理体の搬送を行う常圧搬送室に接続され、

前記洗浄処理室は、内部が真空雰囲気中に保たれた真空処理室であり、真空雰囲気にて被処理体の搬送を行う真空搬送室に気密に接続され、

前記常圧搬送室と前記真空搬送室との間には、内部の雰囲気の切り替えを行うためのロードロック室が設けられ、

前記常圧搬送室及び前記真空搬送室には、前記搬送機構として常圧搬送機構及び真空搬送機構が夫々設けられていても良い。

前記前処理室及び前記洗浄処理室は、内部が各々真空雰囲気中に保たれた真空処理室であり、

前記前処理室及び前記洗浄処理室との間には、前記搬送機構が配置された真空搬送室が気密に介在して設けられていても良い。

前記前処理室及び前記洗浄処理室は、共通化されていても良い。

前記真空搬送室には、前記前処理に先立って行われる真空処理あるいは付着物の除去を行った後に続く真空処理を行うための真空処理室が気密に接続されていても良い。

[0012] 本発明の記憶媒体は、

被処理体の洗浄を行う処理装置に用いられ、コンピュータ上で動作するコンピュータプログラムを格納した記憶媒体であって、

前記コンピュータプログラムは、既述の洗浄方法を実施するようにステップが組み込まれていることを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明は、被処理体の表面及び付着物の少なくとも一方に対してエッチング処理を含む前処理を行って、付着物を被処理体の表面から脱離しやすくさせ、次いで被処理体の表面に露出している膜と反応性を持たない洗浄用ガス

を用いてガスクラスタを生成させている。従って、洗浄用ガスのガスクラスタがイオン化していない状態で照射されても、付着物が被処理体から容易に脱離して除去されるので、被処理体に対するダメージを抑えながら、付着物を容易に除去できる効果がある。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の第1の実施の形態における洗浄方法が適用される被処理体の概要を示す模式図である。

[図2]前記被処理体の概要を示す模式図である。

[図3]前記洗浄方法の作用を示す模式図である。

[図4]前記洗浄方法の作用を示す模式図である。

[図5]前記洗浄方法の作用を示す模式図である。

[図6]前記被処理体に前処理を行う装置を示す縦断面図である。

[図7]前記洗浄方法を実施するために被処理体にガスクラスタを照射する装置を示す縦断面図である。

[図8]前記洗浄方法を実施する被処理体処理装置を示す横断平面図である。

[図9]本発明の第1の実施の形態の変形例における洗浄方法の作用を示す模式図である。

[図10]前記変形例の前処理に用いられる装置を示す縦断面図である。

[図11]前記変形例における処理装置を示す横断平面図である。

[図12]前記第3の実施の形態の前処理に用いられる装置を示す縦断面図である。

[図13]本発明の第2の実施の形態における洗浄方法が適用される被処理体の概要を示す模式図である。

[図14]前記第2の実施の形態における洗浄方法の作用を示す模式図である。

[図15]前記第2の実施の形態における洗浄方法の作用を示す模式図である。

[図16]前記第2の実施の形態における洗浄方法の作用を示す模式図である。

[図17]前記第2の実施の形態におけるガスクラスタの照射及び前処理に用いられる装置を示す縦断面図である。

[図18]本発明の第3の実施の形態における洗浄方法が適用される被処理体の概要を示す模式図である。

[図19]前記第3の実施の形態における洗浄方法の作用を示す模式図である。

[図20]前記第3の実施の形態における洗浄方法の作用を示す模式図である。

[図21]前記第3の実施の形態の前処理に用いられる装置を示す縦断面図である。

[図22]本発明の第4の実施の形態における洗浄方法が適用される被処理体の概要を示す模式図である。

[図23]前記第4の実施の形態における洗浄方法の作用を示す模式図である。

[図24]本発明の第5の実施の形態における洗浄方法が適用される被処理体の概要を示す模式図である。

[図25]前記第5の実施の形態における洗浄方法の作用を示す模式図である。

[図26]前記第5の実施の形態における洗浄方法の作用を示す模式図である。

[図27]本発明の実施例で得られた実験結果を示すSEM写真である。

[図28]本発明の実施例で得られた実験結果を示すSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0015] [第1の実施の形態：シリコン基板]

本発明の洗浄方法における第1の実施の形態について、図1～図5を参照して説明する。始めに、この洗浄方法が適用されるウエハWの構成及び当該洗浄方法の概略について説明する。このウエハWは、図1に示すように、シリコン（Si）により構成されており、例えば凹部である溝5と凸部であるライン6とからなるパターン7が表面に形成されている。そして、この洗浄方法は、後述するように、前記ライン6の倒れやウエハWの表面の膜荒れといったウエハWに対するダメージの発生を抑制しながら、図2に示すようなウエハW表面の付着物10を容易に除去できるように構成されている。

[0016] 続いて付着物10について詳述すると、この付着物10は、例えばウエハWに対して前記パターン7が形成される際のプラズマエッチング処理や、あるいは当該プラズマエッチング処理に続いて行われるプラズマアッシング処

理により生成した残渣物である。具体的には、付着物 10 は、前記溝 5 の内部から除去されたシリコンを含む無機物や、ウエハ W の上層に積層されていた有機物からなるフォトリソマスクの残渣である炭素 (C) を含む有機物などにより構成されている。この時、例えばウエハ W が保管中に大気に晒されることにより、付着物 10 は、ウエハ W の表面に単に乗っている状態ではなく、微視的に見ると、図 2 に示すように、ウエハ W 表面に形成された自然酸化膜に囲まれ、強く張り付いている。即ち、ウエハ W の表面には、付着物 10 を囲うような、例えば自然酸化膜が形成されており、それによって付着物 10 は、自然酸化膜に埋まった状態となっている。すなわち、ウエハ W の表面に形成された架橋を介して付着物 10 が当該ウエハ W に保持された状態となっている。

[0017] この時、ウエハ W の表面は、例えば当該ウエハ W が大気中において搬送された時に酸化されて、シリコン酸化物 (SiO_2) からなる自然酸化膜 11 となっている。自然酸化膜 11 の厚さ寸法は、例えば 1 nm 程度となっている。この自然酸化膜 11 の下方側のシリコンからなる領域について、以下の説明では下地膜 12 と呼ぶこととする。尚、ウエハ W の表面と付着物 10 とが例えば化学的に結合して互いに連結されている場合もあるが、ここでは説明を簡略化するために、既述のようにこれらウエハ W と付着物 10 間に形成された架橋によって保持されているものとしている。また、ウエハ W 及び付着物 10 の各々の表面形状及び寸法については、図 1 では模式的に示している。以降の図についても同様である。

[0018] 次いで、本発明の洗浄方法について詳述する。始めに、図 3 に示すように、前処理として、フッ化水素 (HF) 水溶液の蒸気がウエハ W に供給される。このフッ化水素の蒸気により、既述の自然酸化膜 11 が溶解して、フッ化シリコンとなり、気体として排気される。この時、ウエハ W と付着物 10 間に形成された架橋もエッチングされ、ウエハ W の表面は、図 4 に示すように、付着物 10 から見ると下方側に後退し、付着物 10 は表面から露出した状態となる。

[0019] 従って、ウエハWの表面の自然酸化膜に埋まっており、当該ウエハWに強く吸着していた付着物10は、前処理によってウエハWとの間の付着力が弱くなる。すなわち、付着物10は、ウエハWの表面がエッチングされることによって露出し、ウエハW表面に僅かにだけ接触した状態となる。この時、後述するように、付着物10にシリコン酸化物が含まれている場合には、当該付着物10についてもフッ化水素の蒸気によりエッチングされるが、ここではウエハWの表面について着目して説明している。尚、図4では、ウエハW（下地膜12）の上面と付着物10の下面とを離間させて描画しているが、実際にはこれら下地膜12と付着物10とは僅かに接触している。また、ウエハWにフッ化水素の蒸気を供給する装置については、公知の気化器と処理容器とを組み合わせる構成されることから、洗浄方法を実施する処理装置と併せて後述する。

[0020] 続いて、ガスクラスタを用いて、ウエハWの表面から付着物10が除去される。このガスクラスタは、ウエハWが置かれる処理雰囲気よりも圧力が高い領域から処理雰囲気にガスを供給して、断熱膨張によりガスの凝縮温度まで冷却することによって、ガスの原子または分子が集合体として寄り集まって生成する物質である。図5には、ガスクラスタを発生させるためのノズル23の一例を示している。このノズル23は、上下方向に伸びると共に下端部が開くように概略円筒形状に形成された圧力室32と、この圧力室32の下端部に接続されたガス拡散部33とを備えている。このガス拡散部33は、圧力室32の下端周縁部から当該圧力室32の中央部に向かって周方向に亘って水平に縮径してオリフィス部32aをなすと共に、このオリフィス部32aから下方に向かうにつれて拡径するように形成されている。前記オリフィス部32aにおける開口径及びオリフィス部32aと載置台22上のウエハWとの間の離間距離は、夫々例えば0.1mm及び6.5mm程度となっている。このノズル23の上端側には、圧力室32内に例えば二酸化炭素（CO₂）ガスを供給するためのガス供給路34が接続されている。

[0021] そして、処理雰囲気における処理圧力が例えば1～100Pa程度の真空雰囲気に設定されると共に、ノズル23に対して例えば0.3～2.0MPa程度の圧力で二酸化炭素ガスが供給される。この二酸化炭素ガスは、処理雰囲気に供給されると、急激な断熱膨張により凝縮温度以下に冷却されるので、互いの分子同士がファンデルワールス力により結合して、集合体であるガスクラスターとなる。この時、ガス供給路34やノズル23の下方側におけるガスクラスターの流路には、当該ガスクラスターをイオン化するためのイオン化装置が設けられておらず、従ってガスクラスターは、図5に示すように、非イオン化の状態でウエハWに向かって垂直に照射される。

[0022] ウエハWの表面の付着物10は、既述のように前処理により当該ウエハWとの間の付着力が極めて弱くなっていて、下地膜12の表面とわずかに接触した状態となっている。そのため、ウエハW上の付着物10にガスクラスターが衝突すると、図5に示すように、このガスクラスターの吐出圧力により付着物10がウエハWの表面から吹き飛ばされて除去される。この時、ガスクラスターは、下地膜12と反応性を持たない二酸化炭素ガスにより構成されている。また、ガスクラスターはイオン化されずに、非イオン化の状態でウエハWに照射されている。そのため、既述の前処理によって露出しているウエハWの表面部である下地膜12は、ガスクラスターの照射によって削り取られることが抑えられ、また当該下地膜12の内部に形成された電気配線がチャージアップするリスクがない。従って、前記電気配線に対するダメージが起こらないか、あるいは当該ダメージが極めて低いレベルに抑えられる。そのため、ガスクラスター照射後のウエハWの表面は、自然酸化膜11の表面に倣ったままの状態となる。

[0023] こうしてウエハWの面内に亘ってガスクラスターが照射されるように、ウエハWをノズル23に対して相対的に水平方向に移動させると、面内に亘って付着物10が除去されて洗浄処理が行われる。尚、既に述べたフッ化水素の蒸気により溶解した自然酸化膜11の副生成物として、水が発生する場合には、後述する温調機構によってウエハWを加温することで水の残留を抑制

することができる。

[0024] 続いて、ウエハWに対して既述のフッ化水素水溶液の蒸気を供給する装置やガスクラスタを照射する装置を含めた処理装置について、以下に説明する。始めに、フッ化水素の蒸気をウエハWに供給する装置について図6を参照して説明する。この装置には、ウエハWを載置する載置台41が内部に設けられた処理容器42と、この処理容器42内にフッ化水素水溶液の蒸気を供給するための前処理機構である気化器43と、が設けられて前処理モジュールをなしている。図6中44はウエハWの搬送口、45は載置台41上のウエハWの表面においてフッ化水素の蒸気が凝縮することを抑えるためのヒーターである。

[0025] 載置台41上のウエハWに対向するように、処理容器42の天井面には、気化器43から伸びるガス供給路46の一端側が接続されている。フッ化水素の蒸気がガス供給路46から例えば窒素(N₂)ガスなどのキャリアガスと共にウエハWに供給されるように構成されている。図6中V及びMは夫々バルブ及び流量調整部である。

処理容器42の床面には、当該処理容器42内の雰囲気気を排気するための排気口51が例えば複数箇所形成されており、この排気口51から伸びる排気路52には、バタフライバルブなどの圧力調整部53を介して真空ポンプ54が接続されている。

そして、この処理容器42では、気化器43において蒸発したフッ化水素水溶液の蒸気がキャリアガスにより載置台41上のウエハWに対して供給されると、既述のように自然酸化膜11が溶解する。

[0026] 次に、ウエハWに対してガスクラスタを照射する装置について、図7を参照して説明する。この装置には、図7に示すように、ウエハWを内部に収納して付着物10の除去処理を行うための洗浄処理室21が設けられており、この洗浄処理室21内には、ウエハWを載置するための載置台22が配置されている。洗浄処理室21の天井面における中央部には、上方側に向かって円筒状に突出する突出部21aが形成されており、この突出部21aには

既述のノズル２３がガスクラスターの生成機構として設けられている。このノズル２３は、この例では鉛直方向下方側を向いている。図７中４０は搬送口であり、Ｇはこの搬送口４０の開閉を行うゲートバルブである。

[0027] 例えば搬送口４０に寄った位置における洗浄処理室２１の床面には、ここでは図示を省略するが、載置台２２に形成された貫通口を貫通するように配置された支持ピンが設けられている。そして、載置台２２に設けられた図示しない昇降機構及び前記支持ピンの協働作用によって、載置台２２に対してウエハＷを昇降させて、洗浄処理室２１の外部の図示しないウエハ搬送アームとの間においてウエハＷが受け渡されるように構成されている。洗浄処理室２１の床面には、当該洗浄処理室２１内の雰囲気気を真空排気するための排気路２４の一端側が接続されており、この排気路２４の他端側にはバタフライバルブなどの圧力調整部２５を介して真空ポンプ２６が接続されている。

[0028] 載置台２２は、当該載置台２２上のウエハＷに対して面内に亘ってノズル２３が相対的に走査されるように、洗浄処理室２１内において水平方向に移動自在に構成されている。具体的には、載置台２２の下方における洗浄処理室２１の床面には、Ｘ軸方向に沿って水平に伸びるＸ軸レール２７と、当該Ｘ軸レール２７に沿って移動自在に構成されたＹ軸レール２９と、が設けられている。そして、既述の載置台２２は、Ｙ軸レール２９の上方に支持されている。尚、載置台２２には、当該載置台２２上のウエハＷの温調を行うための図示しない温調機構が設けられている。

[0029] 圧力室３２の上端部には、洗浄処理室２１の天井面を貫通して伸びるガス供給路３４の一端側が接続されており、このガス供給路３４の他端側は、バルブ３６及び流量調整部３５を介して、二酸化炭素の貯留されたガス源３７に接続されている。前記圧力室３２には、図示しない圧力計が設けられており、後述の制御部６７により、この圧力計を介して当該圧力室３２内に供給されるガス流量が調整されるように構成されている。尚、載置台２２に対するノズル２３の角度や距離が図示しない駆動部により調整されるようにしても良い。このようにノズル２３の角度や距離を調整した場合には、ウエハＷ

から除去された付着物10が当該ウエハWに再付着することが防止され、あるいはパターン7へのダメージの低減が図られ、更には溝5の底面に付着した付着物10が除去されやすくなる。後述するように、前処理においてガスクラスタを照射する場合においても、同様にノズル23の角度や距離を調整するようにしても良い、

[0030] 続いて、処理容器42及び洗浄処理室21を備えた処理装置の全体の構成について、図8を参照して説明する。この処理装置には、例えば25枚のウエハWが収納された密閉型の搬送容器であるFOUP1を載置するための搬入出ポート60が横並びに例えば3箇所設けられており、これら搬入出ポート60の並びに沿うように、大気搬送室61が設けられている。この大気搬送室61内には、ウエハWを搬送するための多関節アームにより構成されたウエハ搬送機構61aが常圧搬送機構として設けられている。また、大気搬送室61の側方側には、ウエハWの向きの調整及び位置合わせを行うためのアライメント室62が設けられており、この大気搬送室61の側方側には、前記アライメント室62に対向するように、既述の処理容器42が接続されている。また、大気搬送室61における搬入出ポート60の反対側の面には、常圧雰囲気と大気雰囲気との間で雰囲気の切り替えを行うためのロードロック室63が気密に接続されている。この例では、ロードロック室63は、横並びに2箇所設けられている。

[0031] 大気搬送室61から見た時に、ロードロック室63、63よりも奥側には、真空雰囲気にてウエハWの搬送を行う真空搬送機構である搬送アーム64aの設けられた真空搬送室64が気密に接続されている。真空搬送室64には、既述の洗浄処理室21が気密に設けられている。また、真空搬送室64には、ウエハWにパターン7を形成するためのプラズマエッチング処理の行われるエッチング処理室65と、フォトリジストマスクのプラズマアッシング処理の行われるアッシング処理室66と、が夫々気密に接続されている。尚、この真空搬送室64に、付着物10を除去した後の処理である例えばCVD (Chemical Vapor Deposition) 処理などを

行う処理チャンバーを気密に接続しても良い。

[0032] この処理装置には、装置全体の動作のコントロールを行うためのコンピュータからなる制御部 67 が設けられている。制御部 67 のメモリ内には、以上説明した前処理及び洗浄処理に加えて、エッチング処理及びアッシング処理を行うためのプログラムが格納されている。このプログラムは、ウエハ W に対する処理に対応した装置の動作を実行するようにステップ群が組まれている。前記プログラムは、ハードディスク、コンパクトディスク、光磁気ディスク、メモリカード、フレキシブルディスクなどの記憶媒体である記憶部 68 から制御部 67 内にインストールされる。

[0033] この処理装置では、搬入出ポート 60 に F O U P 1 が載置されると、ウエハ搬送機構 61 a によりウエハ W が当該 F O U P 1 から取り出される。このウエハ W の表面には、例えば既述のパターン 7 に対応するようにパターンニングされたフォトリソマスクが積層されている。次いで、アライメント室 62 においてウエハ W のアライメントが行われた後、このウエハ W は大気雰囲気 に設定されたロードロック室 63 に搬入される。そして、ロードロック室 63 内の雰囲気が真空雰囲気に切り替えられた後、ウエハ W は搬送アーム 64 a によりエッチング処理室 65 及びアッシング処理室 66 をこの順番で搬送されて、既に述べたパターン 7 の形成及びアッシング処理がこの順序で行われる。次いで、ウエハ W は、ロードロック室 63 及び大気搬送室 61 を介して処理容器 42 内に搬送されて既述の前処理が行われた後、洗浄処理室 21 に搬入されてガスクラスターの照射処理が行われる。その後、処理済みのウエハ W は、ロードロック室 63 及び大気搬送室 61 を介して元の F O U P 1 に戻される。

[0034] 上述の実施の形態によれば、ウエハ W の表面に付着した付着物 10 を除去するにあたり、ウエハ W に対して前処理としてフッ化水素の蒸気の供給を行い、ウエハ W の表面における自然酸化膜 11 を溶解させている。そのため、付着物 10 は、ウエハ W の表面とわずかにだけ接触した状態となり、当該表面との付着力が極めて弱くなる。従って、この付着物 10 に対して二酸化炭

素ガスからなるガスクラスタを照射することにより、当該付着物 10 が容易に除去される。そのため、付着物 10 を除去する時に、既述のように微細なパターン 7 の形成されたウエハ W であっても、例えばガスクラスタの照射速度を抑えることができるので、例えばライン 6 の倒れなどといったダメージの発生を抑制できる。

[0035] この時、二酸化炭素ガスは、ウエハ W の下地膜 12 に対して反応性を持っていない。また、ガスクラスタはイオン化されずにウエハ W に照射されている。そのため、ウエハ W にガスクラスタを照射した時に、当該ウエハ W の表面が荒れたり、あるいは物理的に削れたりするダメージの発生が抑えられる。また、ガスクラスタをイオン化していないので、例えば既述の洗浄処理室 21 にはガスあるいはガスクラスタをイオン化する装置が不要になり、そのため装置のコストを抑えることができる。

[0036] また、処理容器 42 内においてウエハ W はフッ化水素の蒸気の雰囲気中に暴露されているので、前処理によりウエハ W の全面に対して付着物 10 の付着力は一度に低下している。そのため、例えば従来の反応性ガスのガスクラスタだけを用いて付着物 10 を除去していた例と比べて、短時間で面内に亘って均一に処理できるので、スループットを高めることができる。更に、前処理とガスクラスタの照射とを組み合わせることにより、ガスやガスクラスタ、あるいは薬液だけを用いて付着物 10 の除去を行う場合と比べて、ガスや薬液の使用量を抑えることができる。この時、前処理及びガスクラスタの照射のいずれの工程においても、ウエハ W に対して薬液を供給していないので、廃液処理に要するコストを抑えることができる。

[0037] 既述の前処理を行うことによって、ウエハ W の表面が導電性を持たない自然酸化膜 11 から導電性を持つ下地膜 12 となり、いわば当該表面が導電性を持つようになる。そのため、付着物 10 と自然酸化膜 11 とが既述の物理的な固着力に加えて例えば静電気力により互いに吸着している場合であっても、前処理により当該静電気力がなくなるか弱くなるので、付着物 10 がウエハ W から除去されやすくなる。また、自然酸化膜 11 と付着物 10 とが互

いに化学的に結合している場合であっても、当該結合している自然酸化膜 11 をエッチングしていることから、既述のように付着物 10 を容易に除去できる。

[0038] [第 1 の実施の形態の変形例：シリコン基板の酸化]

続いて、第 1 の実施の形態の変形例について、図 9 を参照して説明する。既述の第 1 の実施の形態では、ウエハ W の表面の自然酸化膜 11 を除去する場合について説明したが、自然酸化膜 11 は膜厚などの制御が困難であるため、洗浄過程における制御性や再現性が必要である場合には、以下のようにして前処理が行われる。

[0039] 洗浄過程における制御性や再現性が必要な場合には、始めに当該下地膜 12 の表層の酸化処理を行う。具体的には、図 9 に示すように、ウエハ W の表面に酸化ガスである例えばオゾンガスが供給される。このオゾンガスにより、付着物 10 と接触している下地膜 12 の表層が僅かに例えば 1 nm だけ酸化されて、改質層である酸化膜 13 が生成する。その後、既述のフッ化水素の蒸気の供給と、二酸化炭素ガスからなるガスクラスターの照射と、をこの順番で行うことにより、付着物 10 が前記酸化膜 13 と共に面内に亘って除去される。この例では、オゾンガスによる下地膜 12 の酸化処理とフッ化水素の蒸気の供給とにより前処理が行われることになる。ウエハ W に対してオゾンガスを供給する装置としては、既述の図 6 における気化器 43 に代えてオゾンガス供給源（図示せず）を備えた装置が用いられる。

[0040] ここで、ウエハ W の下地膜 12 の酸化処理を行うにあたり、当該ウエハ W にオゾンガスが供給されたが、オゾンガスに代えて、オゾン水（オゾンガスを含有した水溶液）が供給されるようにしても良い。ウエハ W に対してオゾン水が供給される前処理モジュールの一例について、図 10 を参照して簡単に説明する。尚、オゾン水により下地膜 12 が酸化される様子や、その後の酸化膜 13 のエッチング処理やガスクラスターの照射については既述の例と同様であるため、説明を省略する。

[0041] この装置には、ウエハ W に対してオゾン水を供給するための処理容器 81

と、ウエハWを載置するための載置台をなすスピンチャック82と、が設けられている。スピンチャック82は、ウエハWの下面側中央部を支持すると共に、駆動部83により鉛直軸周りに回転自在及び昇降自在に構成されている。このスピンチャック82の上方には、ウエハWに対してオゾン水を吐出するためのオゾン水ノズル84が前処理機構として設けられている。スピンチャック82の上方側には、当該スピンチャック82上のウエハWに対向するように、当該ウエハWに対して前処理を行う雰囲気を密閉するための蓋体85が図示しない昇降機構により昇降自在に設けられている。既述のオゾン水ノズル84は、この蓋体85の中央部に取り付けられている。スピンチャック82の側方側には、周方向に亘ってウエハWの周縁部を臨むように配置されたリング状の排気路86が形成されている。排気路86の下面側には、バタフライバルブなどの圧力調整機構87を介して真空ポンプ88が接続されている。図10中81aはウエハWの搬送口、81bは前記搬送口81aを開閉するためのシャッターである。

[0042] この処理容器81では、スピンチャック82に吸着保持されると共に鉛直軸周りに回転するウエハWの中央部に対して、オゾン水ノズル84からオゾン水が吐出されると、このオゾン水は遠心力によりウエハWの周縁部側に引き伸ばされ、ウエハWの面内に亘って液膜を形成する。そして、既述の酸化処理が終了すると、スピンチャック82が高速で回転してオゾン水を外縁部に振り切り、その後図示しないリンスノズルから吐出されるリンス液によりウエハWの表面が洗浄される。

[0043] 以上の第1の実施の形態及び第1の実施の形態の変形例において、ウエハW上にパターン7の形成された例について説明した。しかし、パターン7の形成されていない酸化シリコン膜やシリコン膜であっても、同様に前処理及び二酸化炭素ガスからなるガスクラスターの照射により付着物10が容易に除去される。即ち、例えばCVD法により形成する際に用いるソースガスには有機物が含まれているので、この有機物がウエハWの表面に付着物10として付着した場合には、以上説明した例と同様に除去される。

[0044] また、以上の例では前処理を大気雰囲気において行ったが、真空雰囲気に行っても良い。この場合には、前処理を行うための処理容器42と、洗浄処理を行う洗浄処理室21と、を夫々既述の図8に示す真空搬送室64に個別に接続しても良いし、これら処理容器42と洗浄処理室21とを共通化しても良い。具体的には、図11及び図12に示すように、真空搬送室64には、処理容器42を兼用する洗浄処理室21が気密に接続されており、この洗浄処理室21には、既述のノズル23に加えて、フッ化水素ガスの貯留されたガス源47が設けられている。この例では、突出部21aの外縁よりも外側における洗浄処理室21の天井面には、ガス源47から伸びるガス供給路46が複数箇所設けられており、これらガス供給路46の開口端は、載置台22上のウエハWの中央部に向かうように各々配置されている。

[0045] この図12に示す装置では、例えば洗浄処理室21内の圧力が前処理を行う処理圧力に設定されると共にウエハWに対して前処理が行われる。、次いで、洗浄処理室21内の圧力が前記処理圧力よりも低圧（高真空）に設定された後、既述の洗浄処理が行われる。

[0046] [第2の実施の形態：ゲルマニウム膜]

次いで、本発明の第2の実施の形態について、図13～図16を参照して説明する。この第2の実施の形態では、ウエハWのシリコン層14の上層側には、図13に示すように、ゲルマニウム（Ge）膜からなる下地膜12が形成されている。そして、この下地膜12の表面には、付着物10が付着している。この場合における付着物10は、前記下地膜12を例えばCVD法などにより形成する時に生成する副生成物などを含んでいる。この第2の実施の形態では、以下の前処理が行われる。

[0047] 具体的には、下地膜12の表面に、オゾンガスが供給される。このオゾンガスにより、下地膜12の表層には、図14に示すように、当該表層が僅かに酸化されて酸化ゲルマニウム（Ge-O）膜15が改質層として生成する。次いで、図15に示すように、このウエハWに対して例えば水蒸気（H₂O）からなるガスクラスタが照射されると、酸化ゲルマニウム膜15が水蒸

気に溶解してエッチングされる。そのため、これらオゾンガスによる下地膜 12 の酸化処理と水蒸気のガスクラスターの供給とによる前処理によって、図 16 に示すように、付着物 10 はウエハ W の表面とわずかにだけ接触した状態となり、付着力が極めて弱くなる。この時、水蒸気からなるガスクラスターは、下地膜 12 であるゲルマニウム膜とは反応性を持っていない。そのため、水蒸気からなるガスクラスターにより、下地膜 12 に対するダメージが抑えられた状態で酸化ゲルマニウム膜 15 が選択的にエッチングされる。

[0048] そして、このウエハ W に対して二酸化炭素ガスからなるガスクラスターが照射される。二酸化炭素ガスのガスクラスターは、下地膜 12 であるゲルマニウム膜とは反応性を持っていないので、下地膜 12 にはダメージを与えずに、付着物 10 あるいは付着物 10 と共に水蒸気に溶解した酸化ゲルマニウム膜 15 が除去される。

[0049] この第 2 の実施の形態の下地膜 12 を酸化する装置としては、既述の図 6 に示す装置において気化器 43 に代えてオゾンガス源の接続された構成が用いられる。また、水蒸気からなるガスクラスターを照射する装置としては、既述の洗浄処理室 21 と同じ構成の前処理室を真空搬送室 64 に気密に接続すると共に、ガス源 37 として純水を気化する気化器が設けられる。第 2 の実施の形態では、ウエハ W にオゾンガスを供給するためのガス供給路 46 と、水蒸気からなるガスクラスターを照射するノズル 23 と、が前処理機構をなす。また、下地膜 12 を酸化するにあたり、既述の図 10 の装置を用いて、オゾンガスに代えてオゾン水をウエハ W に供給しても良い。

[0050] この時、オゾンガスのガスクラスターを用いる場合には、以下のように構成しても良い。即ち、図 17 に示すように、二酸化炭素ガスからなるガスクラスターを照射するガス供給路 34 やガス源 37 と共に、純水を気化する気化器 38 及びこの気化器 38 から伸びる水蒸気供給路 39 をノズル 23 に接続しても良い。従って、この例では、前処理におけるガスクラスターを生成する生成機構は、洗浄用ガスのガスクラスターの生成機構と同一のものである。この場合には、既に説明したように、下地膜 12 が酸化された後、水蒸

気からなるガスクラスターの供給及び二酸化炭素ガスからなるガスクラスターの供給がこの順番で行われるようにしても良い。また、後述の実施例から分かるように、これらガスクラスターを同時にウエハWに供給して、酸化ゲルマニウム膜15のエッチング処理と付着物10の除去とを同時に行っても良い。また、酸化ゲルマニウム膜15がエッチングされる時に、水蒸気からなるガスクラスターが供給されることに代えて、気体である水蒸気あるいは液体である純水がウエハWに供給されるようにしても良い。この場合には、図6や図10の装置において、フッ化水素水溶液やオゾン水に代えて純水が用いられる。

[0051] [第3の実施の形態：フォトレジストマスク]

次に、本発明の第3の実施の形態について、図18及び図19を参照して説明する。この実施の形態では、図18に示すように、ウエハWに既述のパターン7を形成するためのフォトレジストマスク16に付着した付着物10が除去される例を示している。即ち、フォトレジストマスク16に対して露光処理及び現像処理を行ってパターニングした後は、当該パターニングによりフォトレジストマスク16から除去された有機成分がフォトレジストマスク16の表面に付着物10として付着する。そのため、この付着物10は以下のようにして除去される。

[0052] 具体的には、既述の図6に示す装置を用いて、ウエハWの表面に対して、前処理としてフッ化水素の蒸気 に代えてオゾンガスが供給される。この処理により、図19に示すように、フォトレジストマスク16の表面は僅かに酸化し、エッチングされるので、付着物10は、フォトレジストマスク16に対する付着力が極めて弱くなる。そのため、このウエハWに対して二酸化炭素ガスからなるガスクラスターが照射されると、当該ガスクラスターは前記表面の下層側の下地膜12であるフォトレジストマスク16とは反応性を持っていないので、付着物10と共に改質層18が除去される。

[0053] この例においても、オゾンガスに代えてオゾン水がウエハWに供給されるようにしても良い。また、前処理として、オゾンガスを用いてガスクラスター

一を発生させ、当該ガスクラスタによりフォトレジストマスク 16 の表面が酸化されるようにしても良い。この場合には、オゾンガスのガスクラスタと二酸化炭素ガスのガスクラスタとが同時にウエハ W に供給されるようにして、前処理と付着物 10 の除去とが同時に行われるようにしても良い。

また、フォトレジストマスク 16 上の付着物 10 を除去する場合には、前処理としては、オゾンガスの供給に代えて、図 20 に示すように、紫外線（UV）が照射されるようにしても良い。即ち、紫外線が照射されることによって、フォトレジストマスク 16 の表面が劣化により硬化して脆くなる。そのため、このフォトレジストマスク 16 に対して二酸化炭素ガスからなるガスクラスタが照射されると、同様に付着物 10 と共にフォトレジストマスク 16 の表面における硬化した層が除去される。従って、この例においては、二酸化炭素ガスからなるガスクラスタの照射工程は、前処理の一部（フォトレジストマスク 16 の表面のエッチング）を兼ねていると言える。あるいは、前処理として、オゾンガスの供給と紫外線（UV）の照射とが同時に行われるようにしても良い。この場合、既述の例と同様に、表面のエッチングによって付着物 10 の付着力が極めて弱くなるので、このウエハ W に対して二酸化炭素ガスからなるガスクラスタが照射されると、付着物 10 は容易に除去される。

[0054] ウエハ W に紫外線を照射する装置について、図 21 を参照して簡単に説明する。この装置には、処理容器 91 と、この処理容器 91 内に設けられた載置台 92 とが配置されている。載置台 92 に対向する位置における処理容器 91 の天井面には、例えば石英などからなる透明窓 93 が気密に取り付けられている。透明窓 93 の上方側に、載置台 92 上のウエハ W に対して透明窓 93 を介して紫外線を照射するための紫外線ランプ 94 が前処理機構として設けられている。図 21 中 95 はガス供給管、96 は例えば窒素ガスの貯留されたガス源であり、また 97 は真空ポンプ、98 は搬送口である。この処理容器 91 は、例えば既述の真空搬送室 64 に気密に接続される。尚、ウエハ W に紫外線が照射される前記処理容器 91 と、ウエハ W にオゾンガスが供

給される既述の図6の処理容器42とを共通化して、ウエハWに対してオゾンガスが供給されながら紫外線が照射されるようにしても良い。

[0055] [第4の実施の形態：金属膜]

以下に、本発明の第4の実施の形態について図22及び図23を参照して説明する。この第4の実施の形態では、ウエハWのシリコン層14に積層した金属膜17あるいは既述の溝5内に埋め込んだ金属膜17上の付着物10が除去される例を示している。この例では、金属膜17は、例えばタングステン(W)により構成されている。即ち、金属膜17をCVD法などにより形成する時に用いられるソースガスには、既述のように有機物が含まれているので、図22に示すように、当該有機物からなる残渣が金属膜17の表面に付着物10として付着する場合がある。そこで、以下のようにしてこの付着物10が除去される。

[0056] 具体的には、図23に示すように、図6に示す装置を用いて、ウエハWに対して前処理として塩化水素(HCl)ガスが供給される。この塩化水素ガスにより、金属膜17の表層が僅かにエッチングされて除去されていく。そのため、付着物10は、金属膜17に対する付着力が極めて弱くなる。従って、このウエハWに対して、下地膜12である金属膜17に対して反応性を持っていない二酸化炭素ガスからなるガスクラスタが照射されると、付着物10が容易に除去される。

この場合において前処理に用いられるガスとしては、塩化水素ガスに代えて、フッ化塩素(ClF₃)ガスを用いても良い。また、金属膜17としては、タングステン膜に代えて、チタン膜であっても良い。

[0057] [第5の実施の形態：付着物のエッチング]

ここで、本発明の第5の実施の形態について述べる。以上の各例では、前処理としてウエハWの表面がエッチングされる例について説明したが、この第5の実施の形態では、ウエハWの表面がエッチングされることに代えて、付着物10の表面がエッチングされる。即ち、付着物10を構成する材質が既知の場合には、あるいは付着物10に含まれている材質の予測が立つ場合

には、当該材質がエッチングされると、例えば付着物 10 の下端部は、ウエハ W 側から見ると上方側に後退することになる。従って、この場合にも付着物 10 がウエハ W から脱離しやすくなり、同様に二酸化炭素ガスからなるガスクラスタにより当該付着物 10 が容易に除去される。

[0058] 図 24 は、付着物 10 を構成する材質が酸化シリコンである場合についての例を示しており、当該付着物 10 は、ウエハ W の表面である例えば金属膜 17 に付着している。この場合には、図 25 に示すように、フッ化水素の蒸気がウエハ W に供給されることにより、付着物 10 の表面がエッチングされるので、当該付着物 10 は、ウエハ W の表面にいわば乗っているだけの状態となる。そのため、その後二酸化炭素ガスからなるガスクラスタが照射されることにより、前記付着物 10 は容易に除去される。

[0059] この第 5 の実施の形態では、付着物 10 が酸化シリコンである場合について説明したが、付着物 10 が有機物の場合にはオゾンや紫外線が前処理時にウエハ W の表面に供給（照射）され、付着物 10 が金属粒子の場合には塩素系のガスが前処理時に供給される。また、付着物 10 がシリコンである場合には、既述の第 1 の実施の形態の変形例で説明したように、付着物 10 における表面のエッチングを行う前に、当該表面が予め酸化されるようにしても良い。更に、付着物 10 の内部が一様に同じ材質により構成されていなくても、付着物 10 の一部にエッチングされる物質が含まれていれば、当該一部がエッチングされることにより、同様にウエハ W の表面に対する付着物 10 の付着力を低下させることができる。

また、図 26 に示すように、ウエハ W の表面と付着物 10 の表面とに同じ材質この例では酸化シリコンが含まれている場合には、付着物 10 の表面と共にウエハ W の表面についてもエッチングできるので、付着物 10 の付着力を更に低下させることができる。

[0060] 洗浄処理室 21 にてウエハ W に照射するガスクラスタには、既述の各例では二酸化炭素ガスを用いた。しかし、ガスクラスタに使用するガスとしては、二酸化炭素ガスに代えて、ウエハ W の下地膜 12 に対して反応性を持

たない非反応性ガス例えばアルゴン（Ar）ガスや窒素（N₂）ガスを用いても良いし、あるいはこれらガスを混合して用いても良い。この時、二酸化炭素ガスからなるガスクラスタは、ガスクラスタのサイズ、すなわちガスクラスタの運動エネルギーが前記アルゴンガスや窒素ガスよりも大きい。そのため付着物10の除去効果も大きくなるので、この二酸化炭素ガスを用いてガスクラスタを生成させることが好ましい。

更に、後述の実施例に示すように、前記非反応性ガスと共に、ウエハWの表面または付着物10の表面に対してエッチング作用を持つエッチングガスを用いても良い。即ち、前記非反応性ガス及び前記エッチングガスによりガスクラスタを発生させ、いわば前処理（エッチング処理）と付着物10の除去処理とが同時に行われるようにしても良い。

[0061] また、以上の各例において、洗浄工程あるいは前処理工程においてウエハWに対してガスクラスタが照射されるノズル23については、各々一つだけ設けたが、各々複数配置しても良い。この場合には、各々のノズル23は、例えばウエハWの上方側において、当該ウエハWの外縁と同心円状となるようにリング状に複数配置される。また、このリング状に配置した複数のノズル23からなる照射部がウエハWの中心部側から外縁部に向かって複数周に亘って配置される。また、ノズル23が複数配置される場合には、ウエハWの上方側に基盤の目状に配置されても良い。

[0062] 以上説明した処理装置としては、前処理を行う装置と二酸化炭素ガスからなるガスクラスタを照射する装置とが設けられた構成を挙げた。しかし、これら装置が互いに個別にスタンドアローンの装置として配置されると共に、これら装置間において外部のウエハアームによりウエハWが受け渡される構成を採っても良い。

また、本発明は、付着物10が除去される時に照射されるガスクラスタがイオン化していても、例えば解離の程度が弱い状態でイオン化していても権利範囲に含まれる。

実施例

[0063] 以下に、本発明についての実験において得られた結果を説明する。この実験は、ベアシリコンウエハに対して粒径が23 nmの酸化シリコン（シリカ）からなる粒子を吹き付けて当該ウエハを強制的に汚染させ、その後以下の実験条件に示す処理を行った時に、前記粒子の付着状況がどのように変化するか確認した。

[0064] （実験条件）

比較例

ガスクラスターのガス：アルゴンガス100%

ガスクラスターノズルへの導入ガス圧力：0.899 MPaG（ゲージ読み値）

実施例

ガスクラスターのガス：アルゴンガス95%+フッ化水素5%

ガスクラスターノズルへの導入ガス圧力：0.85 MPaG（ゲージ読み値）

[0065] 比較例においてガスクラスターの照射前及び照射後において撮像したSEM（Scanning Electron Microscope）写真を図27の左側及び右側に夫々示す。図27では、アルゴンガスのガスクラスターの照射では粒子はほとんど除去されていないことが分かる。

一方、実施例においてガスクラスターの照射前及び照射後におけるSEM写真を図28の左側及び右側に夫々示すと、ガスクラスターの照射後には、ほぼ全ての粒子が除去できていることが分かる。従って、アルゴンガスのガスクラスターだけでは、粒子とウエハとの付着力に打ち勝つことができなかったが、アルゴンガスと共にフッ化水素ガスによりガスクラスターを発生させることにより、前記粒子が容易に除去されることが分かった。

[0066] 従って、フッ化水素のガスクラスターにより、既述のようにシリカ粒子の表面がエッチングされて、ウエハへの付着力が低下していると言える。そのため、実施例では、比較例より導入圧力が低くても、粒子が容易に除去されていた。この時、実施例では、アルゴンガスと共にフッ化水素ガスを用いて

ガスクラスタを発生させているが、これらガスを混合させることにより、前処理と洗浄処理とが同時に行われること、詳しくはシリカ粒子がエッチングされると速やかにアルゴンガスのガスクラスタにより除去されることが分かった。そのため、前処理と洗浄処理とを別個にこの順番で行った場合であっても、この実施例と同様に粒子が容易に除去されることが分かる。

符号の説明

[0067] W ウエハ

7 パターン

1 0 付着物

1 1 自然酸化膜

1 2 下地膜

1 3 酸化膜

1 4 シリコン層

1 5 酸化ゲルマニウム膜

1 6 フォトレジストマスク

1 7 金属膜

2 3 ノズル

請求の範囲

- [請求項1] 付着物が付着した被処理体の表面から付着物を除去する洗浄方法において、
- 被処理体の表面及び付着物の少なくとも一方に対して、エッチング処理を含む前処理を行う工程と、
- 被処理体が置かれる処理雰囲気よりも圧力の高い領域から、前記被処理体の表面に露出している膜に対して反応性を持たない洗浄用ガスを処理雰囲気に吐出し、断熱膨張により前記洗浄用ガスの原子または分子の集合体であるガスクラスターを生成させる工程と、
- 前記前処理が行われた被処理体の表面に、洗浄用ガスのガスクラスターを照射して、付着物を除去する工程と、を含むことを特徴とする洗浄方法。
- [請求項2] 前記前処理は、被処理体の表面及び付着物の少なくとも一方に対する改質処理と、前記改質処理により改質された改質層に対するエッチング処理とを含むことを特徴とする請求項1に記載の洗浄方法。
- [請求項3] 前記前処理を行う工程と前記付着物を除去する工程とは、同時に行われることを特徴とする請求項1に記載の洗浄方法。
- [請求項4] 前記前処理は、前記エッチング処理を行うためにガスクラスターを照射する工程を含むことを特徴とする請求項1に記載の洗浄方法。
- [請求項5] 前記エッチング処理を行うためにガスクラスターを照射する工程は、前記洗浄用ガスのガスクラスターを照射して、付着物を除去する工程においてガスクラスターを照射する生成機構と同一の生成機構を用いて照射する工程であることを特徴とする請求項4に記載の洗浄方法。
- [請求項6] 前記エッチング処理を行うためにガスクラスターを照射する工程は、前記洗浄用ガスのガスクラスターを照射して、付着物を除去する工程においてガスクラスターを照射する生成機構とは異なる生成機構を用いて照射する工程であることを特徴とする請求項4に記載の洗浄方

法。

[請求項7] 前記洗浄用ガスのガスクラスターを照射して、付着物を除去する工程は、ガスクラスターを照射する生成機構を複数配置して、前記生成機構からガスクラスターを照射する工程であることを特徴とする請求項1に記載の洗浄方法。

[請求項8] 前記エッチング処理を行うためにガスクラスターを照射する工程は、ガスクラスターを照射する生成機構を複数配置して、前記生成機構からガスクラスターを照射する工程であることを特徴とする請求項4に記載の洗浄方法。

[請求項9] 前記洗浄用ガスのガスクラスターを照射して、付着物を除去する工程は、ガスクラスターを照射する生成機構における被処理体に対する角度が可変な状態で行われることを特徴とする請求項1に記載の洗浄方法。

[請求項10] 前記エッチング処理を行うためにガスクラスターを照射する工程は、ガスクラスターを照射する生成機構における被処理体に対する角度が可変な状態で行われることを特徴とする請求項4に記載の洗浄方法。

[請求項11] 付着物が付着した被処理体の表面から付着物を除去する被処理体の処理装置において、

内部に被処理体が載置される前処理室と、

前記前処理室内に載置された被処理体の表面または付着物の少なくとも一方に対してエッチング処理を含む前処理を行うための前処理機構を有する前処理モジュールと、

内部に被処理体が載置される洗浄処理室と、

前記洗浄処理室に設けられ、前記洗浄処理室の内部の処理雰囲気よりも圧力の高い領域から、前記被処理体の表面に露出している膜に対して反応性を持たない洗浄用ガスを処理雰囲気に吐出して、断熱膨張により前記洗浄用ガスの原子または分子の集合体であるガスクラスター

ーを生成させ、前記付着物を除去するために、前処理後の被処理体に供給するガスクラスタノズルと、

前記前処理室及び前記洗浄処理室に対して被処理体の受け渡しを行う搬送機構と、を備えたことを特徴とする処理装置。

- [請求項12] 前記前処理室は、内部が常圧雰囲気に保たれた常圧処理室であり、常圧雰囲気にて被処理体の搬送を行う常圧搬送室に接続され、
- 前記洗浄処理室は、内部が真空雰囲気に保たれた真空処理室であり、真空雰囲気にて被処理体の搬送を行う真空搬送室に気密に接続され、
- 前記常圧搬送室と前記真空搬送室との間には、内部の雰囲気の切り替えを行うためのロードロック室が設けられ、
- 前記常圧搬送室及び前記真空搬送室には、前記搬送機構として常圧搬送機構及び真空搬送機構が夫々設けられていることを特徴とする請求項 1 1 に記載の処理装置。

- [請求項13] 前記前処理室及び前記洗浄処理室は、内部が各々真空雰囲気に保たれた真空処理室であり、
- 前記前処理室及び前記洗浄処理室との間には、前記搬送機構が配置された真空搬送室が気密に介在して設けられていることを特徴とする請求項 1 1 に記載の処理装置。

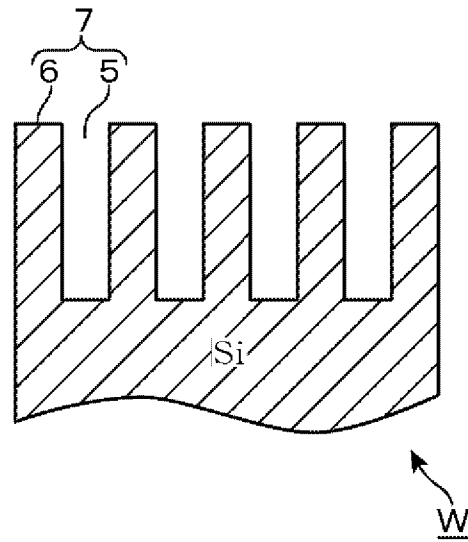
- [請求項14] 前記前処理室及び前記洗浄処理室は、共通化されていることを特徴とする請求項 1 1 に記載の処理装置。

- [請求項15] 前記真空搬送室には、前記前処理に先立って行われる真空処理あるいは付着物の除去を行った後に続く真空処理を行うための真空処理室が気密に接続されていることを特徴とする請求項 1 2 に記載の処理装置。

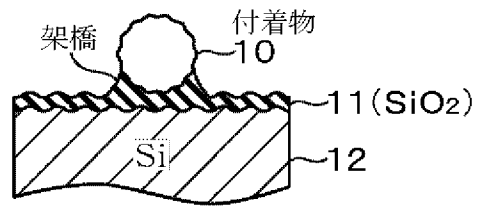
- [請求項16] 被処理体の洗浄を行う処理装置に用いられ、コンピュータ上で動作するコンピュータプログラムを格納した記憶媒体であって、
- 前記コンピュータプログラムは、請求項 1 に記載の洗浄方法を実施

するようにステップが組まれていることを特徴とする記憶媒体。

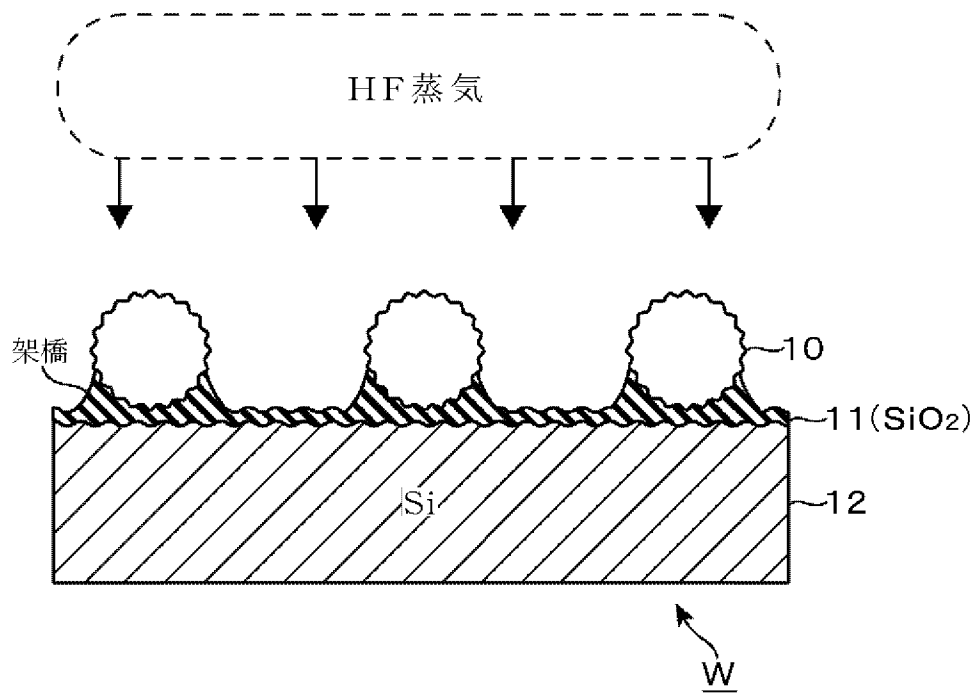
[図1]



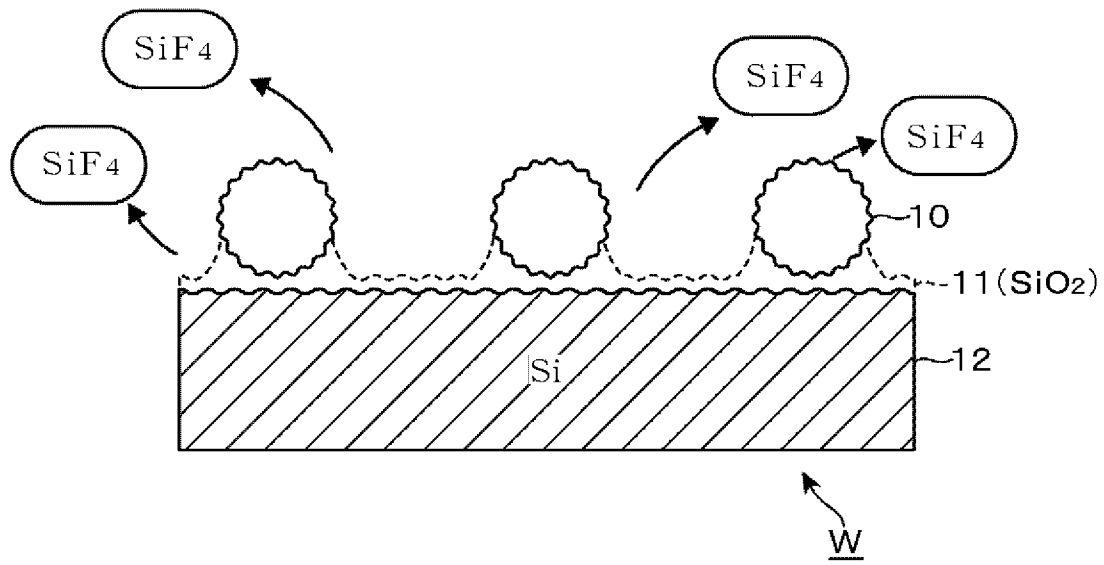
[図2]



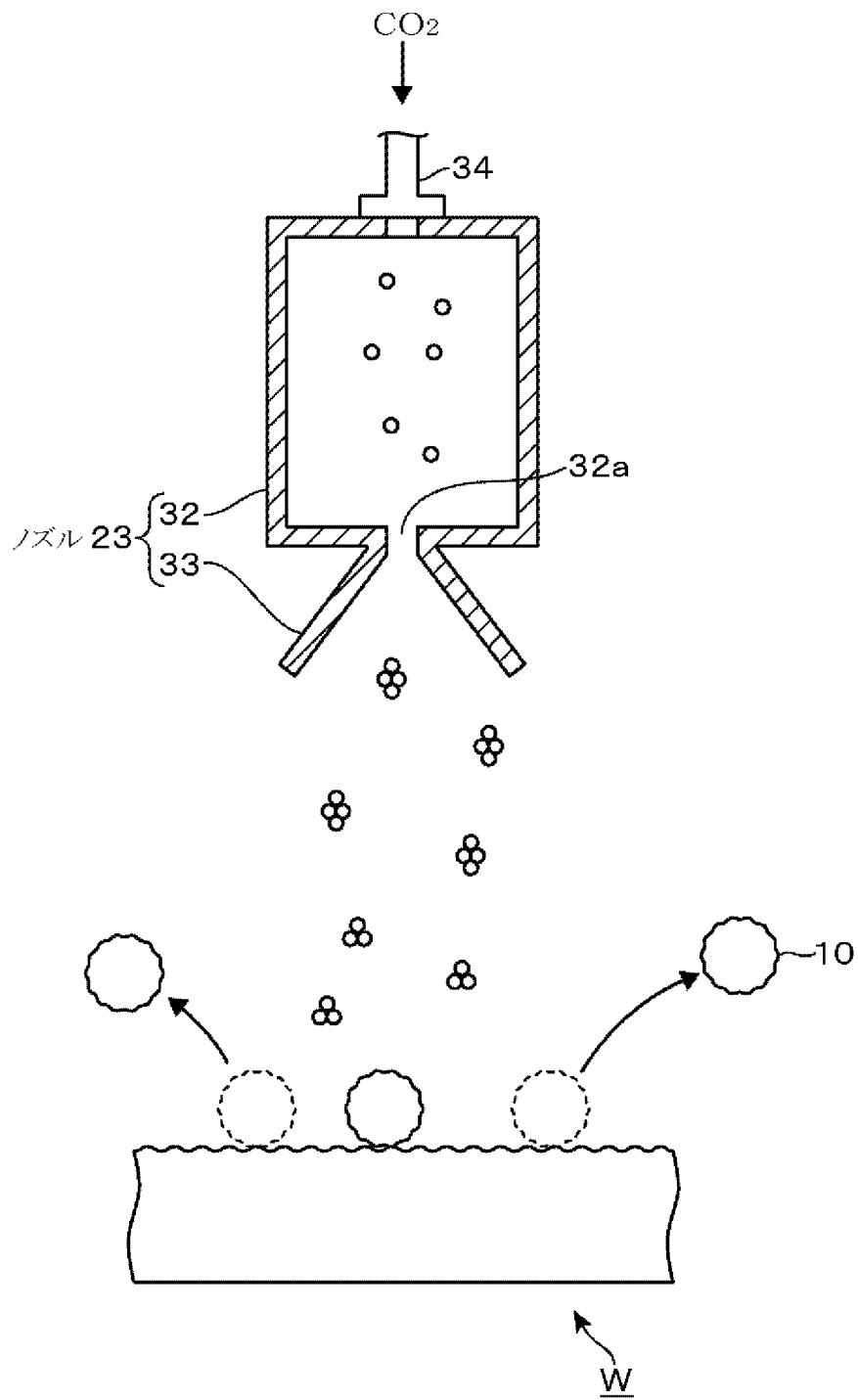
[図3]



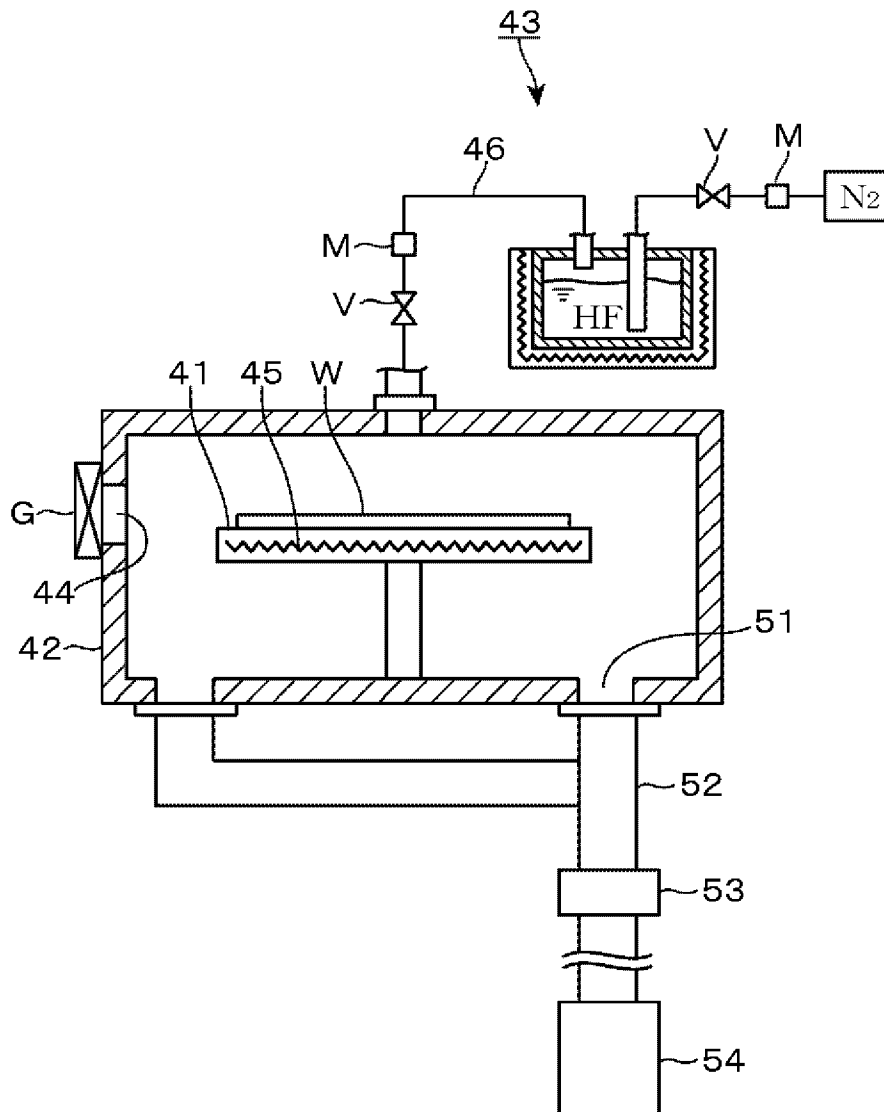
[図4]



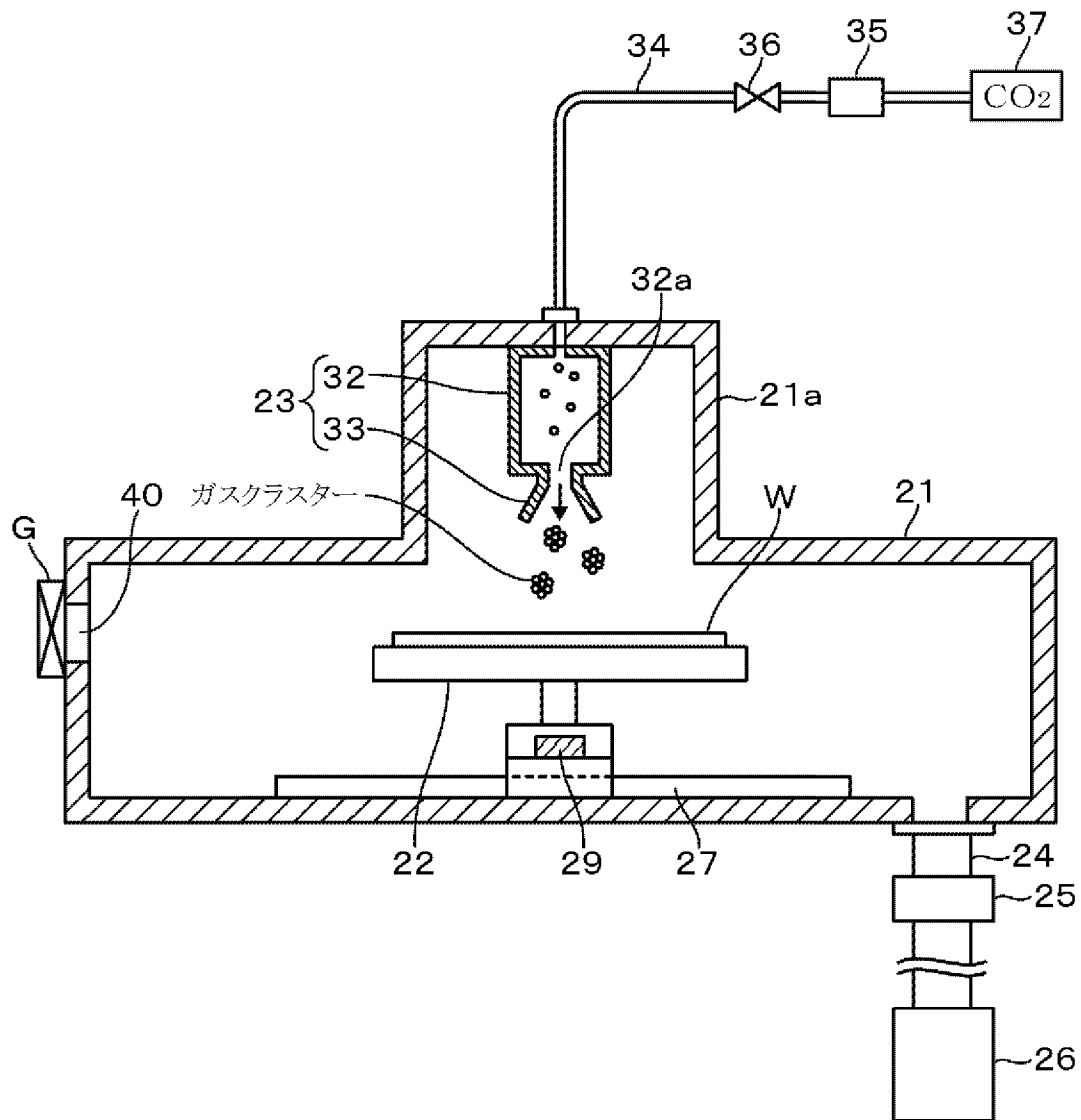
[図5]



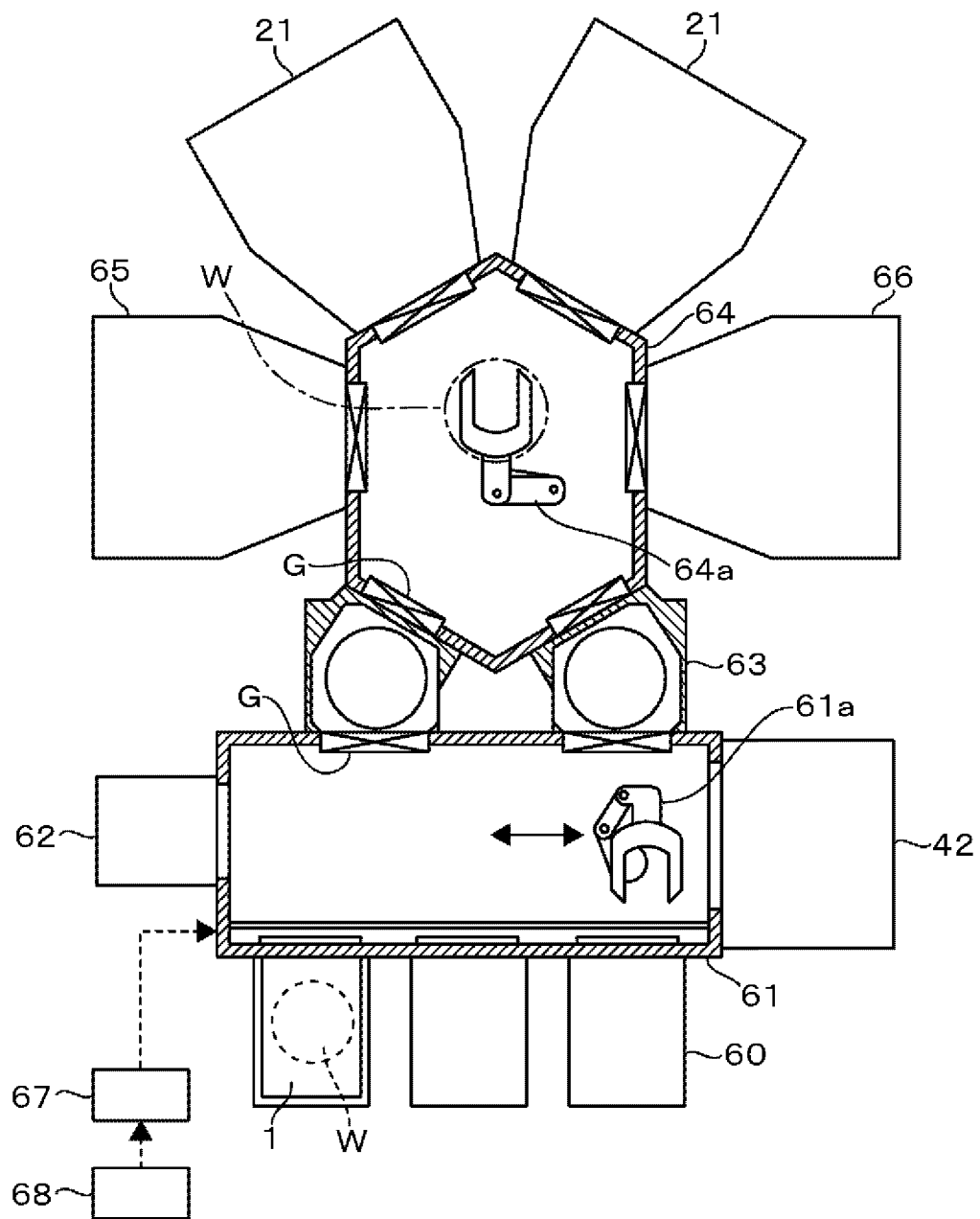
[図6]



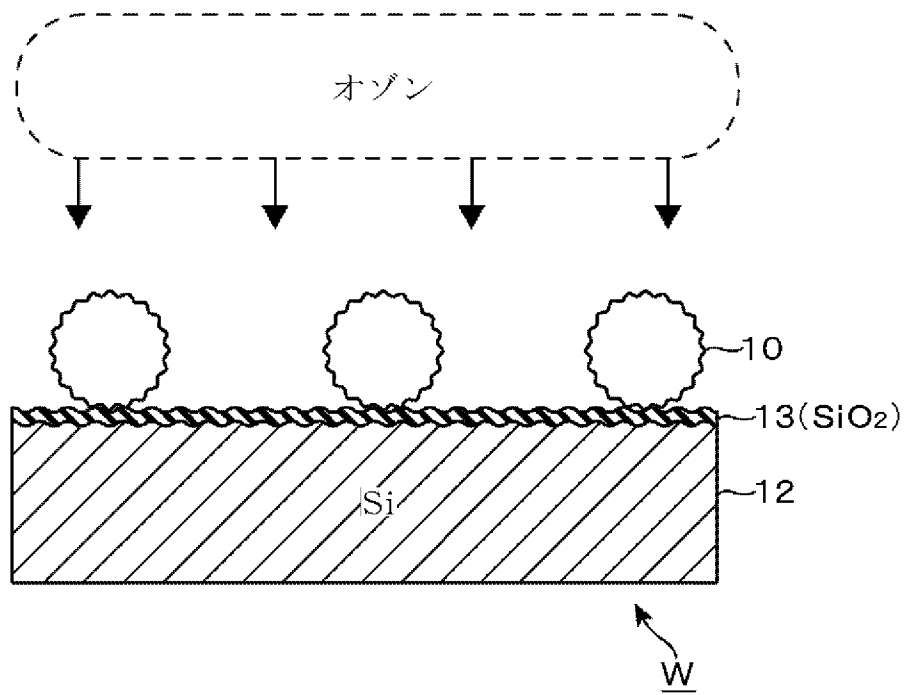
[図7]



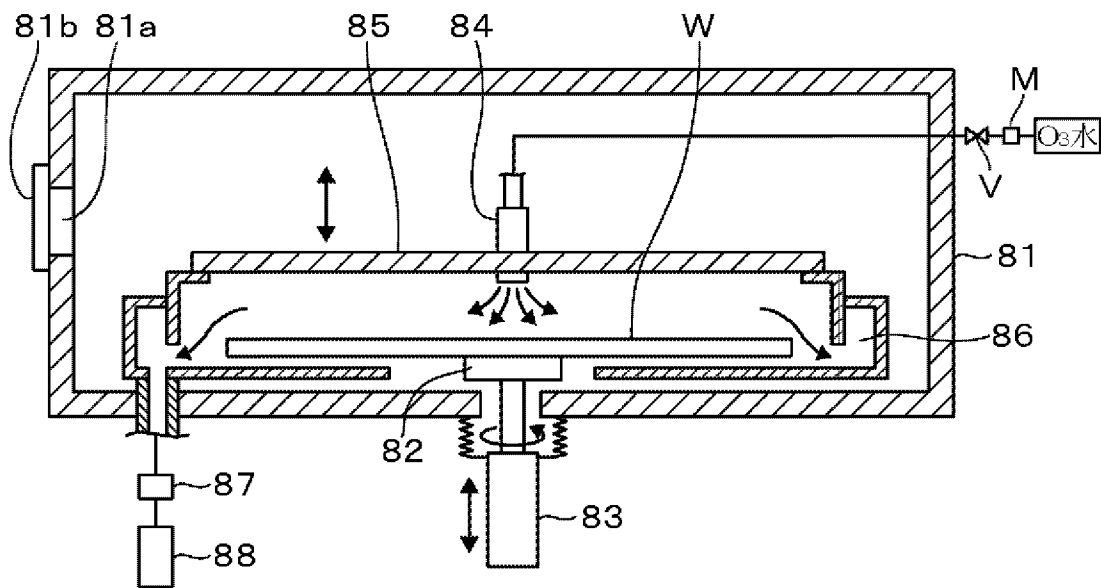
[図8]



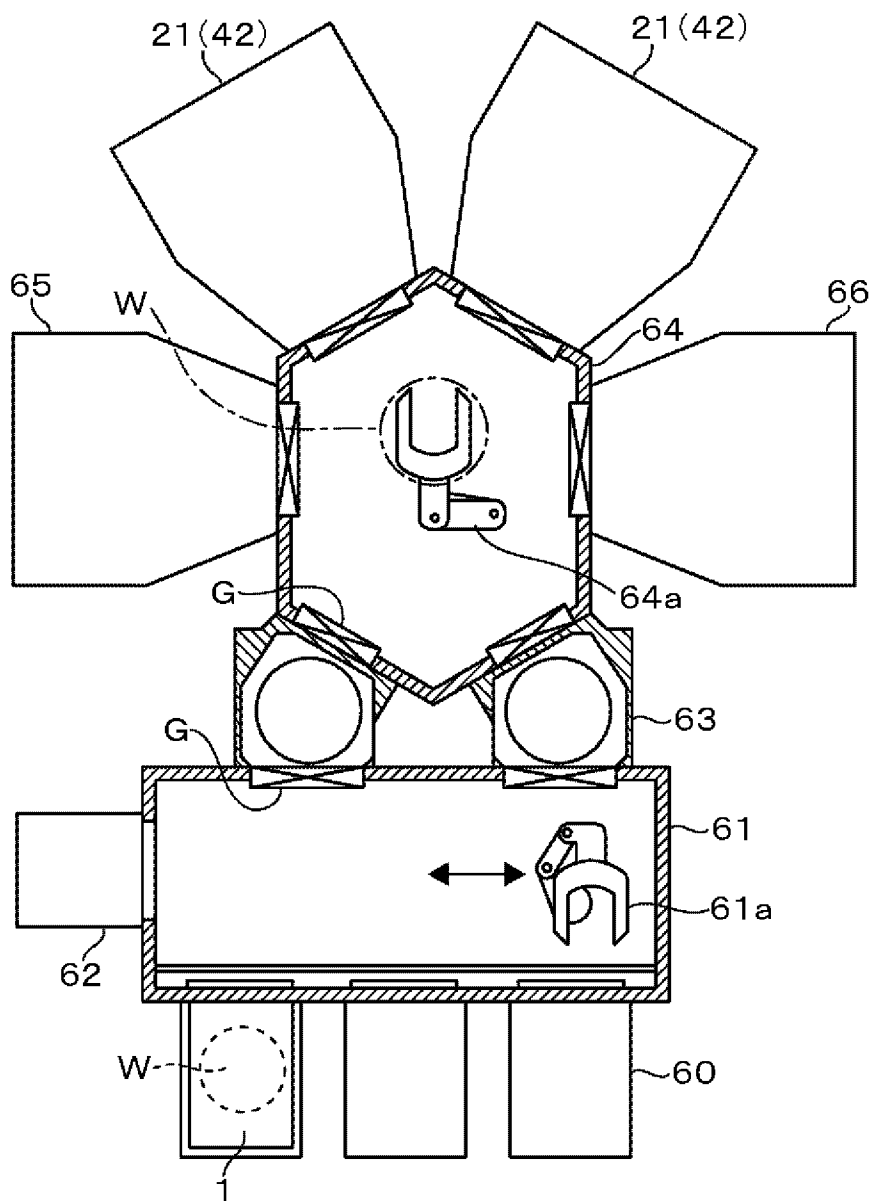
[図9]



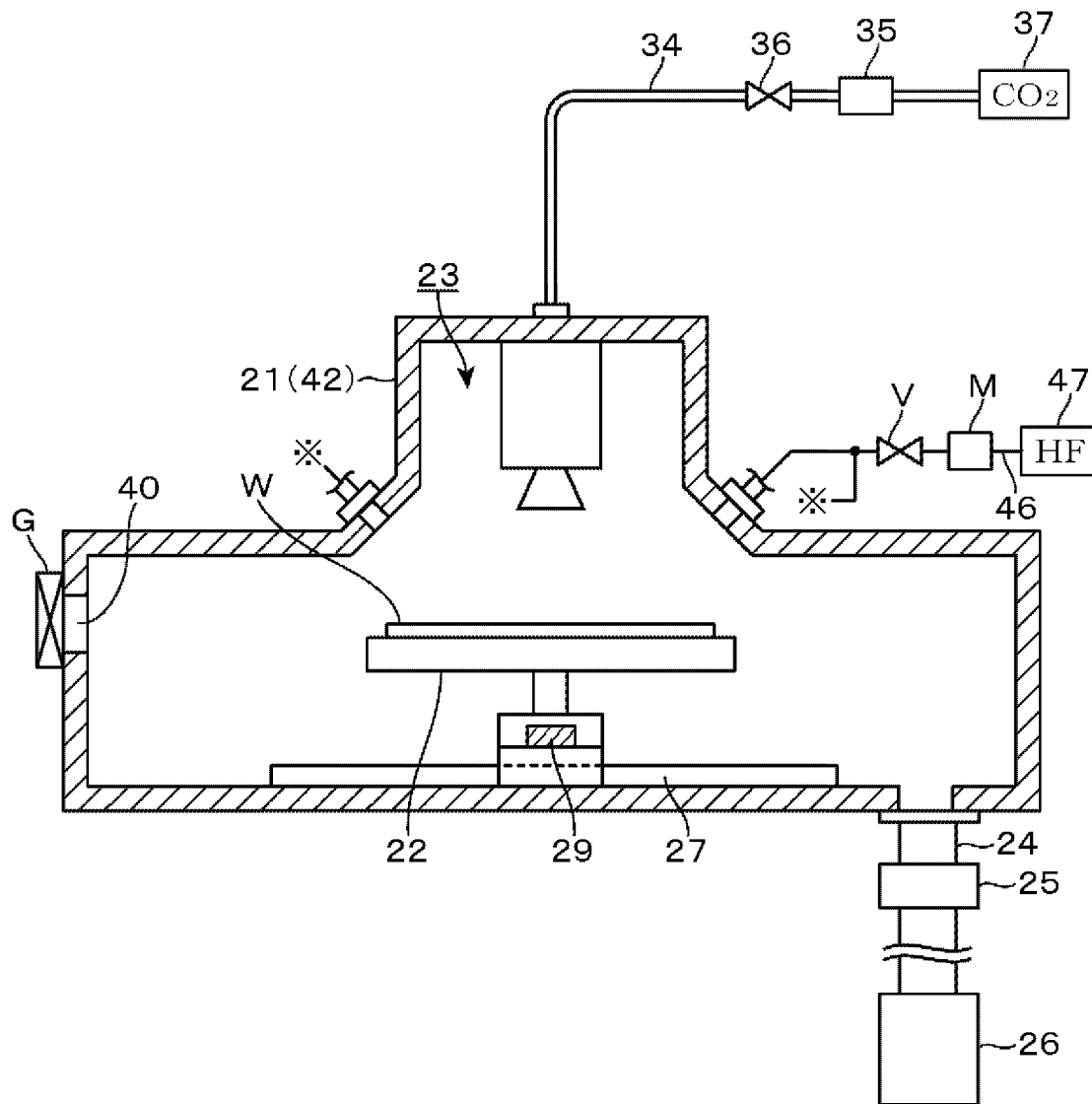
[図10]



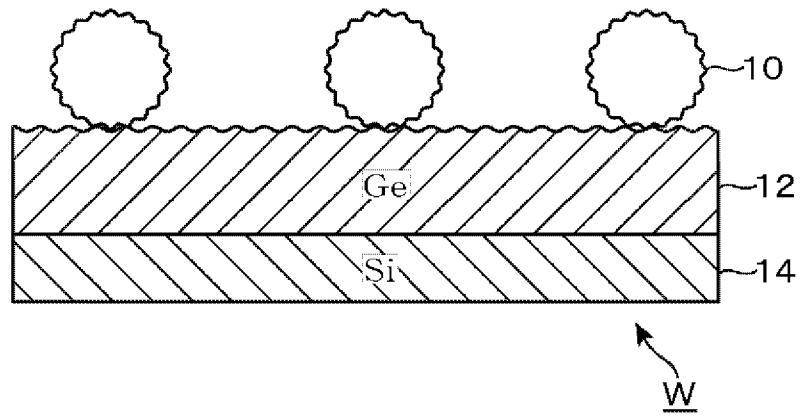
[図11]



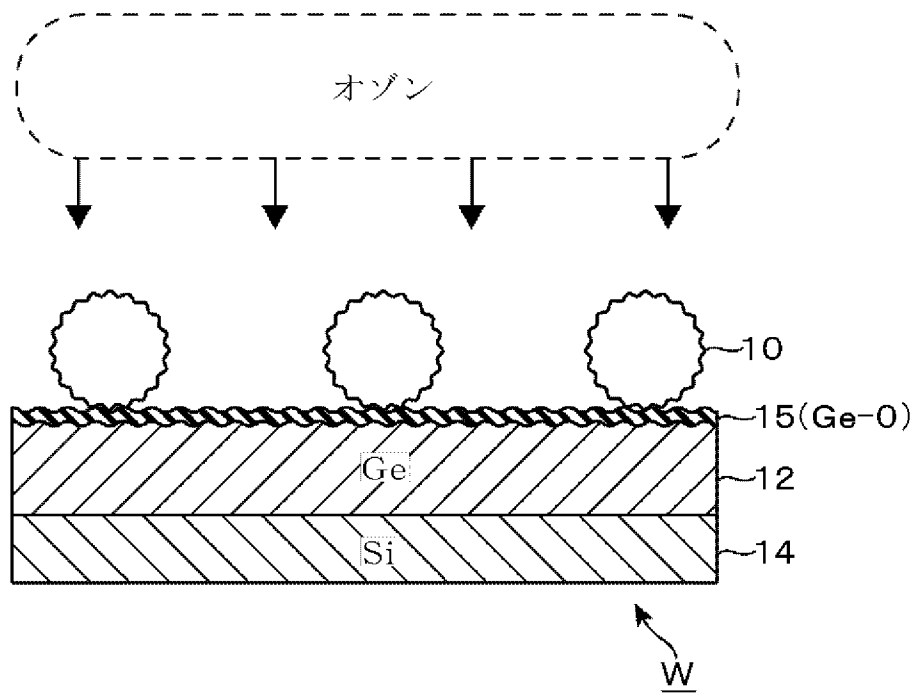
[図12]



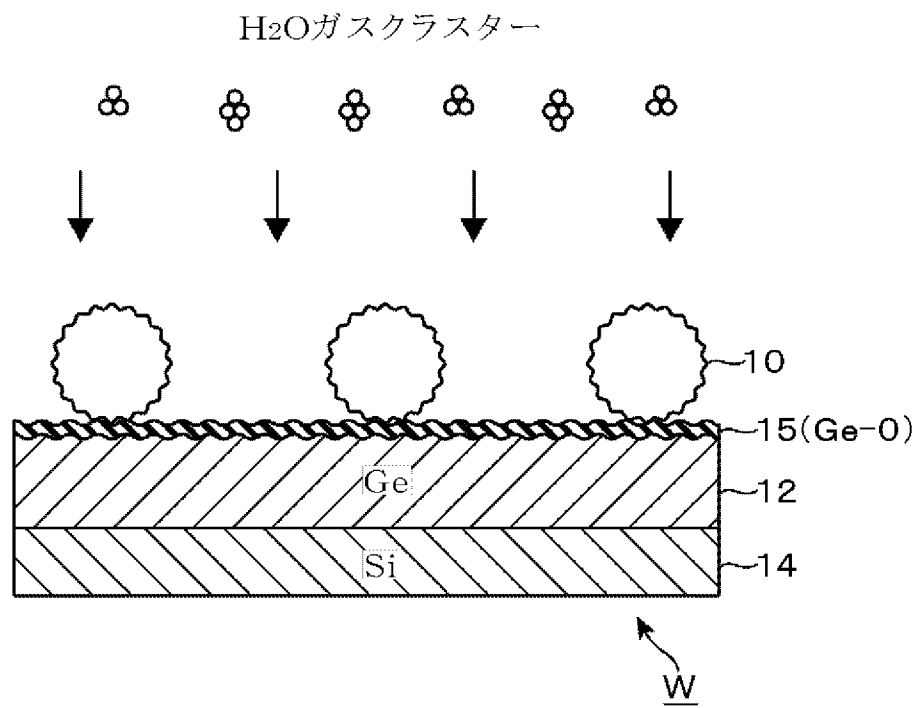
[図13]



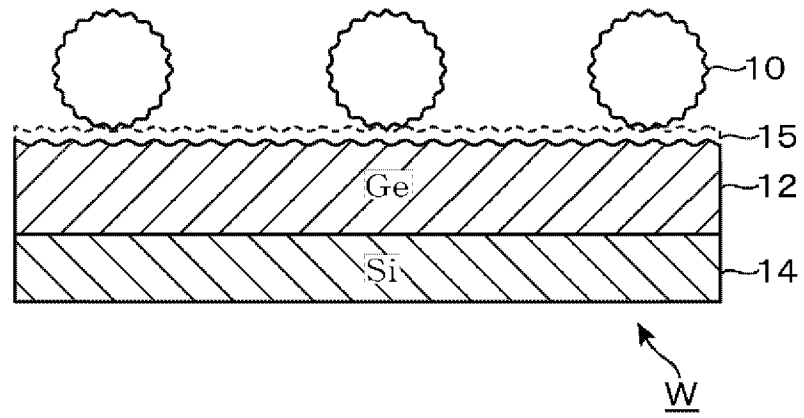
[図14]



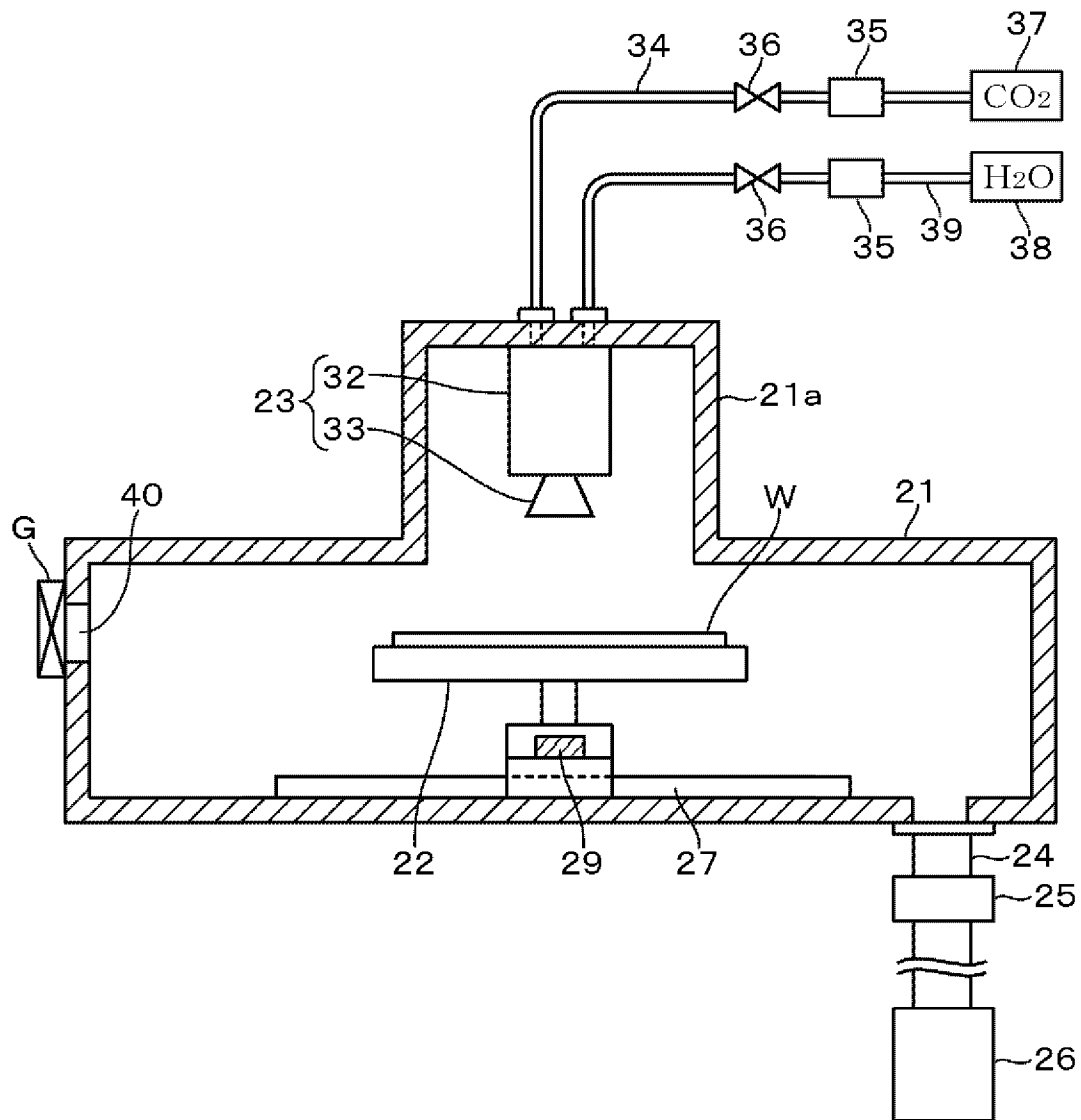
[図15]



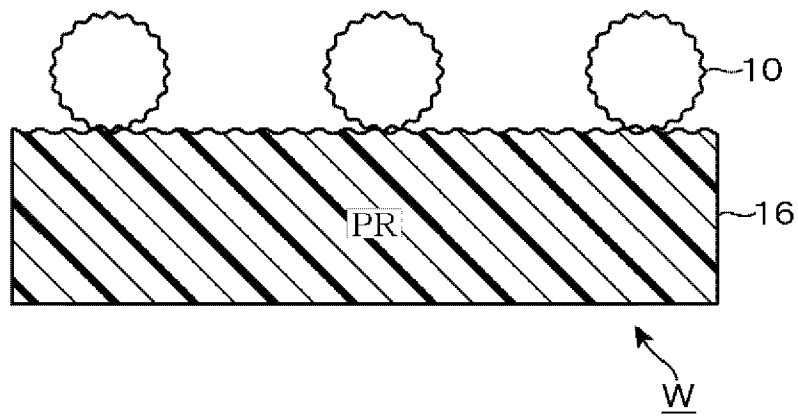
[図16]



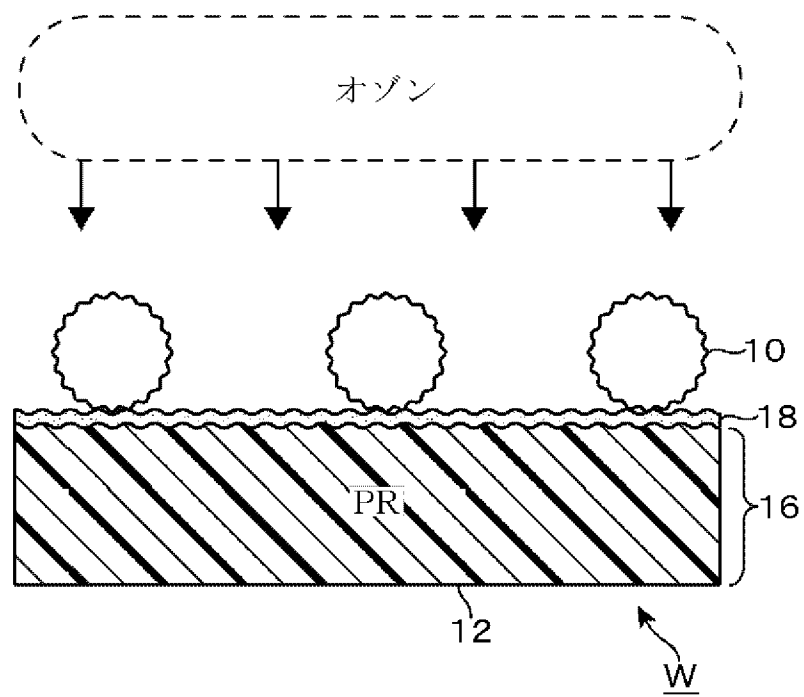
[図17]



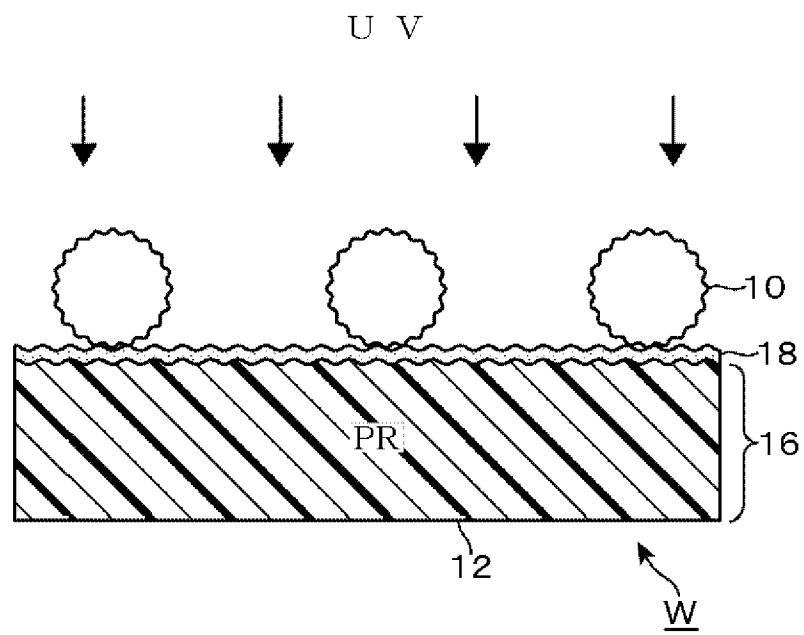
[図18]



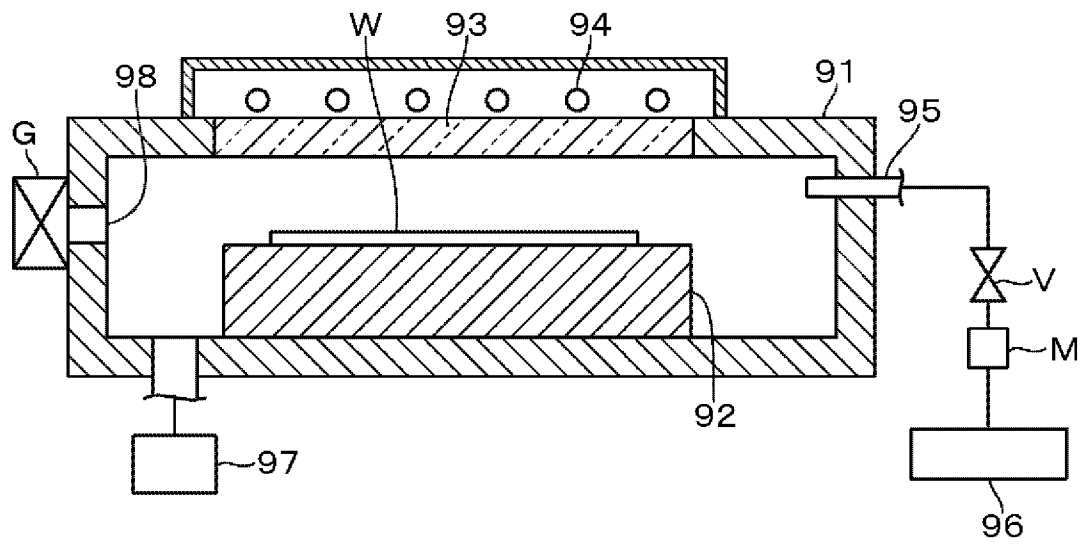
[図19]



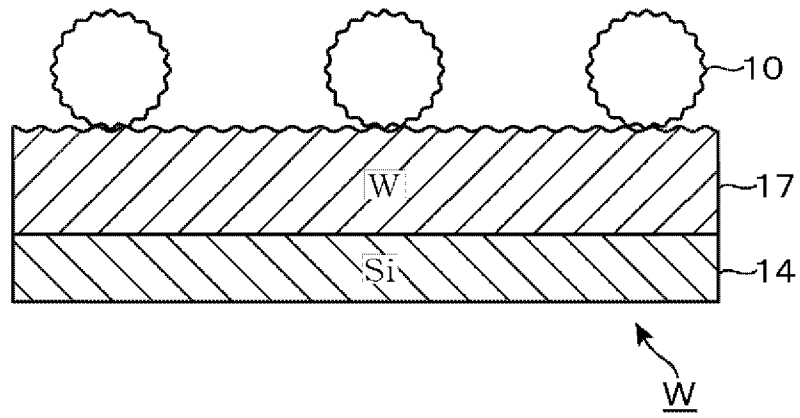
[図20]



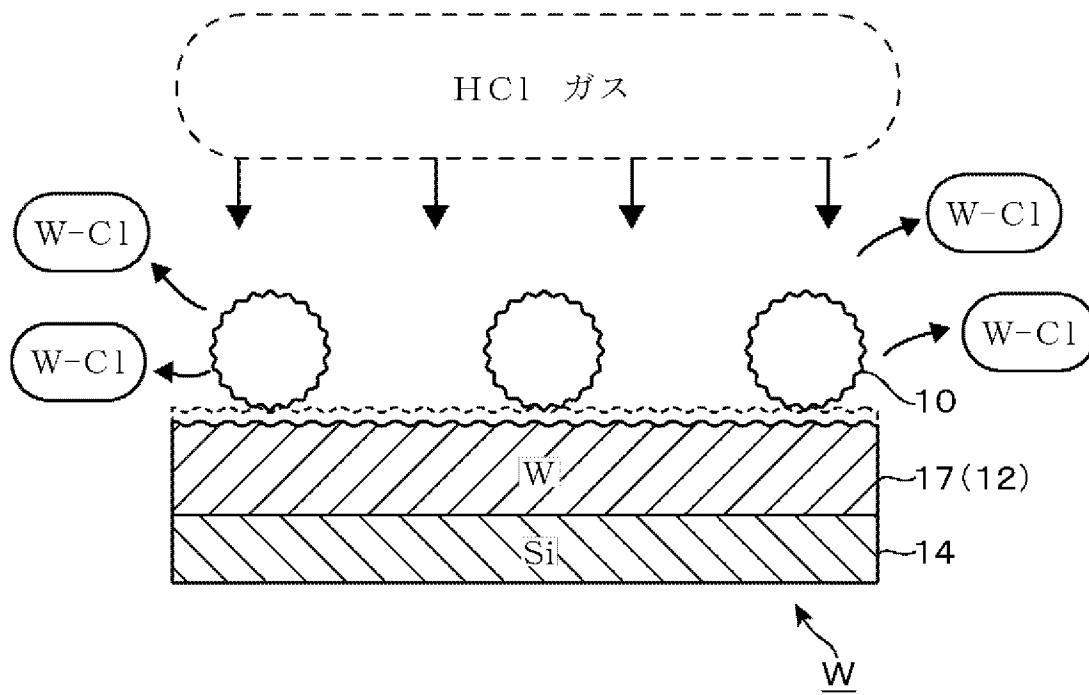
[図21]



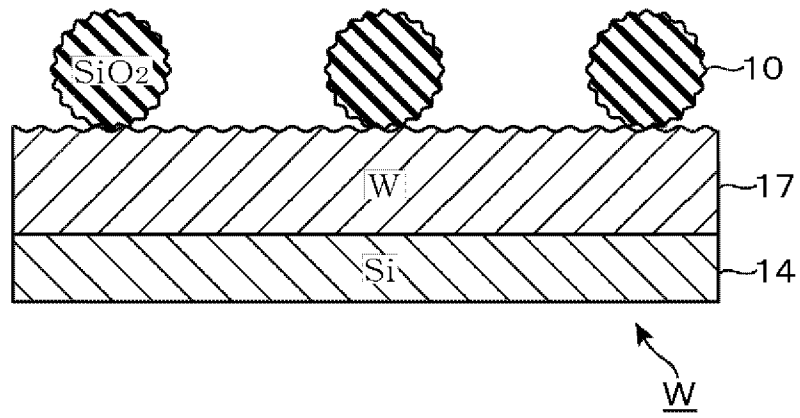
[図22]



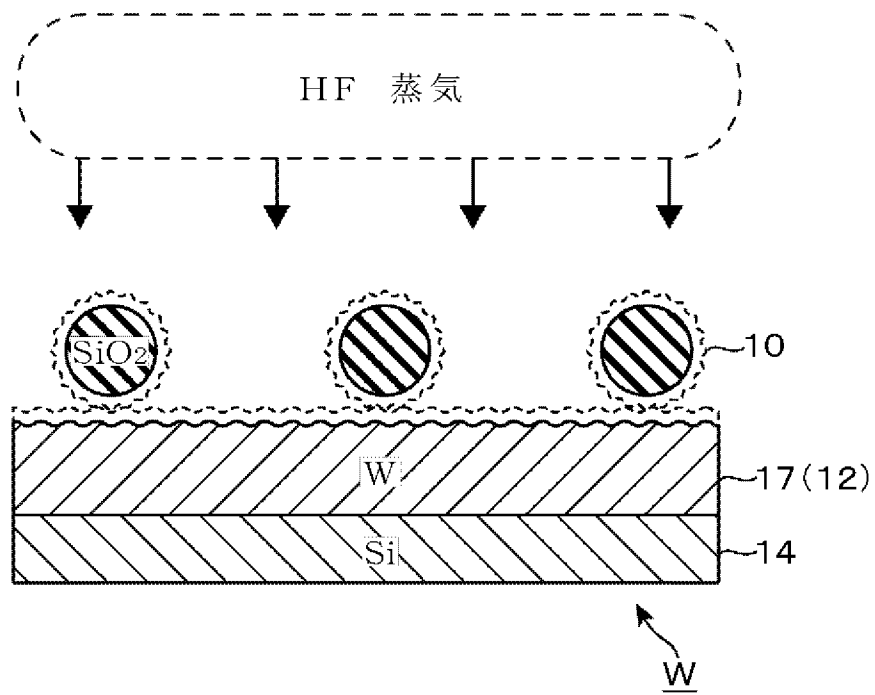
[図23]



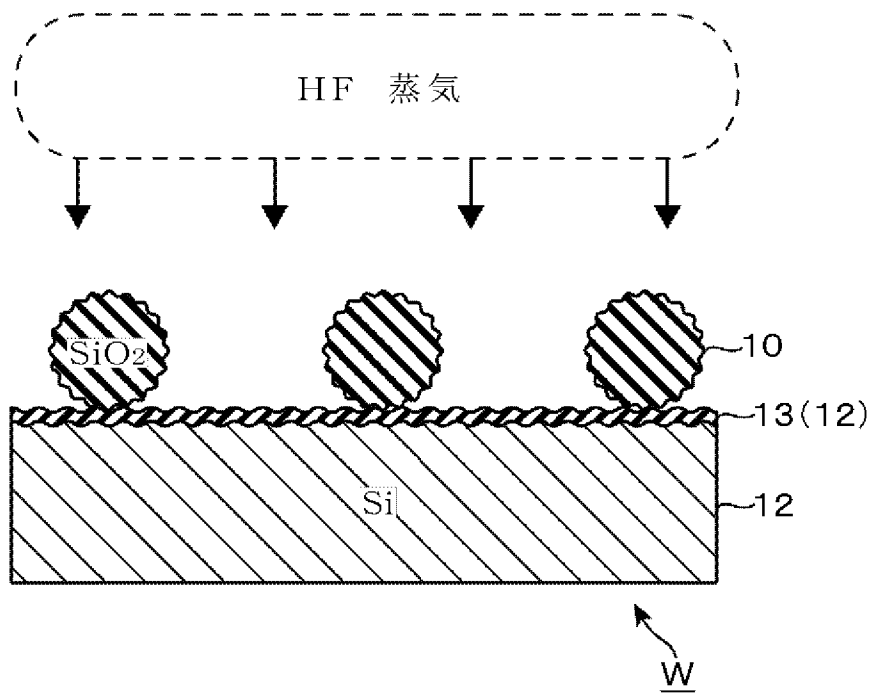
[図24]



[図25]

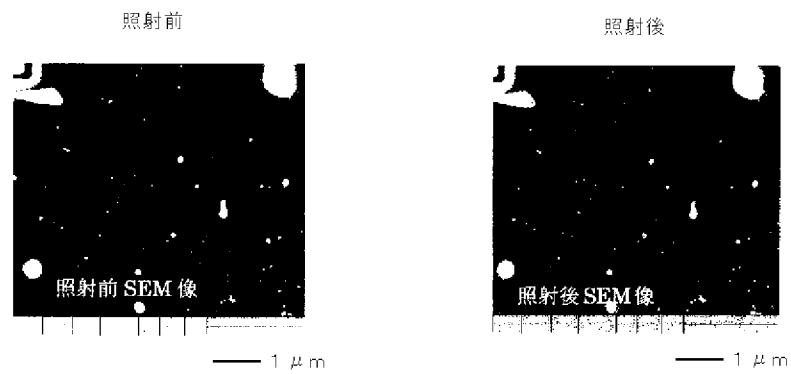


[図26]



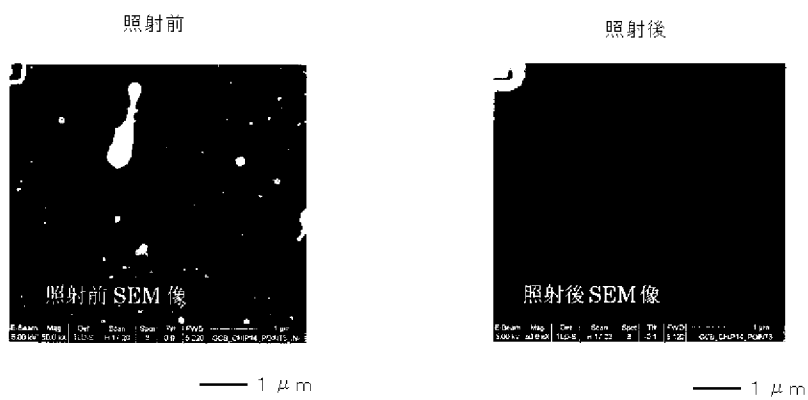
[図27]

Ar (100%) ガスクラスター



[図28]

Ar (95%) / HF (5%) ガスクラスター



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/004521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304(2006.01) i, H01L21/3065(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/304, H01L21/3065, H01L21/302, H01L21/306, H01L21/461, H01L21/465

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-137797 A (Dasan C & I Co., Ltd.), 22 May 2001 (22.05.2001), paragraphs [0041] to [0058]; fig. 1 to 5 & US 6449873 B1 & KR 10-2001-0047111 A	1-16
Y	JP 2001-168076 A (Toshiba Corp.), 22 June 2001 (22.06.2001), paragraph [0094]; fig. 11, 12 & US 6689284 B1	1-16
Y	JP 2008-124356 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 29 May 2008 (29.05.2008), paragraphs [0001], [0032]; fig. 1 (Family: none)	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 August, 2012 (14.08.12)Date of mailing of the international search report
28 August, 2012 (28.08.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/004521

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/021265 A1 (Iwatani & Co., Ltd., Kyoto University), 25 February 2010 (25.02.2010), paragraphs [0094], [0097], [0098]; fig. 1 & CN 102124544 A & KR 10-2011-0028542 A & TW 201021106 A	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01L21/304(2006.01)i, H01L21/3065(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/304, H01L21/3065, H01L21/302, H01L21/306, H01L21/461, H01L21/465

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-137797 A（株式会社 ダサン シー・アンド・アイ） 2001.05.22, 【0041】 - 【0058】、図 1-5 & US 6449873 B1 & KR 10-2001-0047111 A	1-16
Y	JP 2001-168076 A（株式会社東芝）2001.06.22, 【0094】、図 11、12 & US 6689284 B1	1-16
Y	JP 2008-124356 A（積水化学工業株式会社）2008.05.29, 【0001】、 【0032】、図 1（ファミリーなし）	1-16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

齊藤 公志郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 3 2

3 K

3 3 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/021265 A1 (岩谷産業株式会社、国立大学法人京都大学) 2010.02.25, 【0094】、【0097】、【0098】、図1 & CN 102124544 A & KR 10-2011-0028542 A & TW 201021106 A	1-16