

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-342845

(P2004-342845A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 21/304

F I

H O 1 L 21/304 6 4 7 Z

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-137679 (P2003-137679)	(71) 出願人	000001199 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番2 6号
(22) 出願日	平成15年5月15日(2003.5.15)	(74) 代理人	100075409 弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100067828 弁理士 小谷 悦司
		(72) 発明者	大西 隆 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会 社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
		(72) 発明者	吉川 哲也 兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所高砂製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細構造体の洗浄装置

(57) 【要約】

【課題】フッ化水素を含む高圧流体による洗浄を行なっても、耐久性に優れ、被洗浄体である微細構造体の品質を低下せしめる程の金属溶出が発生しない様な微細構造体の洗浄装置を提供する

【解決手段】上記課題を解決するために、フッ化水素と接触する部分の少なくとも表面を、所定量のCrを含有するFe基合金またはNi基合金で構成することによって、上記洗浄装置のフッ化水素に対する耐食性を顕著に向上させることに成功した。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

フッ化水素を含む高圧流体を微細構造体に接触させることにより該微細構造体を洗浄するための装置であって、

フッ化水素と接触する部分の少なくとも表面が、20質量%を超えるCrを含むFe基合金からなることを特徴とする微細構造体の洗浄装置。

**【請求項 2】**

フッ化水素と接触する上記部分の実質的全体が、20質量%を超えるCrを含むFe基合金からなる請求項1に記載の微細構造体の洗浄装置。

**【請求項 3】**

フッ化水素を含む高圧流体を微細構造体に接触させることにより該微細構造体を洗浄するための装置であって、

フッ化水素と接触する部分の少なくとも表面が、40質量%以上のCrを含むNi基合金からなることを特徴とする微細構造体の洗浄装置。

**【請求項 4】**

フッ化水素と接触する上記部分の実質的全体が、40質量%以上のCrを含むNi基合金からなる請求項3に記載の微細構造体の洗浄装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、半導体ウェハ等、表面に微細な凹凸を有する微細構造体に対して超臨界流体をはじめとする高圧流体を作用させる処理装置に関するものであり、例えば、半導体製造プロセスにおいて、レジスト残渣等を半導体ウェハから溶解、剥離、除去するための洗浄装置に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

半導体や精密加工部品など表面に微細な凹凸を有するもの（以下、「微細構造体」という）では、僅かな不純物等が製品欠陥の原因となるため、その製造過程における洗浄工程は非常に重要である。

**【0003】**

例えば、半導体製造プロセスでは、半導体ウェハ上に付着した不要物質の除去が必要不可欠である。即ち、半導体を製造するに当たっては半導体ウェハにレジストを用いてパターン形成する工程が多用されているが、エッチング後、マスキングの役目を果たし不要となったレジストは、酸素プラズマ等でアッシング（灰化）することにより除去される（アッシング工程）。そしてアッシング工程の後には、エッチング工程での残存物や、アッシング工程でも除去できなかったレジスト残渣等の不要物質をウェハ表面から剥離・除去するための洗浄工程が必要となる。この洗浄工程は、アッシング工程の後だけでなく、半導体製造プロセス中に頻出する重要工程である。

**【0004】**

洗浄工程における洗浄液やリンス液の媒体としては、近年では超臨界流体等の高圧流体の利用が検討されている。技術的進歩によって半導体製品の集積度が向上している等の理由から微細構造体に対してはより一層の精密化が求められているが、超臨界流体は液体に比べて非常に高い浸潤性を示し、微細な構造にも浸透できることによる。また、気体と液体の界面が存在しないので乾燥時に毛管力が働かず、上記レジストを倒壊しないというメリットもある。更に、超臨界流体は圧力を下げることによって気体となるため、乾燥工程を極めて容易に行なうことができる。

**【0005】**

超臨界流体を用いた微細構造体の洗浄方法としては、例えば特許文献1には、超臨界流体（当該文献では、「超臨界ガス」）を半導体ウェハに接触させることによって汚染物を抽出除去する方法が記載されており、不要物質（ $\text{SiO}_2$ ）を除去するために超臨界ガスと

10

20

30

40

50

混合される反応性ガスとして、フッ化水素や塩化水素が例示されている。

【0006】

そして、本出願人は、最近多用されるようになってきた低誘電率層間絶縁膜(Low-k膜)が形成されている半導体ウェハの洗浄に際しては、品質保持と不要物質の効率的除去のためにはフッ化水素を含み二酸化炭素からなる超臨界流体が最適であり、また、更に超臨界流体に水および/またはアルコールを添加するとLow-k膜等に対するダメージを低減できるという知見を生かし、既に特許出願を行なっている(特願2002-320941)。

【0007】

ところが、フッ化水素は極めて腐食性が高い上に、超臨界流体を形成するためには温度と圧力を臨界値以上に高める必要があり、洗浄装置のうちこの超臨界流体に接触する金属部分が腐食するので装置の耐久性が確保できない。しかも、腐食によって溶出する金属イオンが微細構造体に付着し、製品品質を低下させるという問題がある。

【0008】

超臨界流体を用いた微細構造体の洗浄装置として、例えば特許文献2には、超臨界状態の洗浄溶媒によって被洗浄物を洗浄する超臨界流体洗浄装置が開示されており、洗浄溶媒としては二酸化炭素等が例示されている。しかし、当該文献にはその他の洗浄成分に関する記載は一切無く、当然、フッ化水素に対する耐食性は考慮されていない。

【0009】

また、特許文献3には、フッ化水素の製造に用いられ耐食性に優れる反応器であって、少なくとも一部がクロム等と30~90質量%の炭化タングステンとを含む金属材料でできているものが開示されている。しかし、当該反応器は、フッ化水素とその原料(金属フッ化物、硫酸、発煙硫酸、水)に対して剪断力を与える部分の磨耗を低減できる程度の耐久性さえ有すればよく、微細構造体で問題になる僅かな金属溶出等については全く考慮されていない。従って、当該反応器の材質を微細構造体の洗浄装置に応用しても、メタルコンタミにより製品品質を低下させるおそれがある。

【0010】

【特許文献1】

特開昭64-45125号公報(特許請求の範囲を参照)

【特許文献2】

特開平10-94767号公報(特許請求の範囲,表1を参照)

【特許文献3】

特開2002-20706号公報(特許請求の範囲,実施例を参照)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

上述した様に、これまでもフッ化水素に対する耐久性が謳われている金属材料は存在したが、超臨界流体の様な高圧流体を保持し得る過酷な条件下で使用され、僅かなメタルコンタミでも品質の低下につながる微細構造体の製造に適用するものとしては、十分なものは存在しなかった。

【0012】

そこで、本発明が解決すべき課題は、フッ化水素を含む高圧流体による洗浄を行なっても、耐久性に優れ、被洗浄体である微細構造体の品質を低下させる程の金属溶出が発生しない様な微細構造体の洗浄装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく様々な合金を調製し、フッ化水素に対して高い耐食性を示す素材を得るべく鋭意研究を重ねた。その結果、Crを所定量以上含むFe基合金或いはNi基合金は、フッ化水素を含む高圧流体により微細構造体を洗浄する装置に適用した場合でも、メタルコンタミを生じない高レベルの耐食性を示すことを見出して、本発明を完成した。

10

20

30

40

50

## 【0014】

即ち、本発明に係る微細構造体の洗浄装置は、フッ化水素を含む高圧流体を微細構造体に接触させることにより該微細構造体を洗浄するための装置であって、フッ化水素と接触する部分の少なくとも表面が、20質量%を超えるCrを含むFe基合金からなることを特徴とする。

## 【0015】

また、本発明に係るもう一つの微細構造体の洗浄装置は、上記と同様の洗浄装置であって、フッ化水素と接触する部分の少なくとも表面が、40質量%以上のCrを含むNi基合金からなることを特徴とする。

## 【0016】

これら本発明に係る洗浄装置が、高圧流体に含まれるフッ化水素に対して極めて高い耐食性を示す理由は必ずしも明らかではないが、必須構成成分であるCrによって表面に形成されるクロミア( $Cr_2O_3$ 、金属クロム単体からなる酸化物)によると考えられる。即ち、通常、Fe基合金では表面にFeの酸化物(Ni基合金ではNiの酸化物)が形成されるが、所定量以上のCrを添加するとCrが単独で均一の薄い層状酸化層( $Cr_2O_3$ )を形成するようになる。この $Cr_2O_3$ は極めてバリア性の高い不動態皮膜を形成するので、フッ化水素を含む超臨界流体に対しても極めて顕著な耐食性を示すようになることが想定される。

## 【0017】

上記2つの製造装置においては、フッ化水素と接触する上記部分の実質的全体を、それぞれ20質量%を超えるCrを含むFe基合金、或いは40質量%以上のCrを含むNi基合金で構成することが好ましい。フッ化水素と接触する部分の表面のみが上記合金である場合よりも、更に耐久性が高くなることによる。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

本発明に係る微細構造体の洗浄装置が享有する最大の特徴は、フッ化水素を含む高圧流体を使用して微細構造体を洗浄するものであるにも拘わらず耐久性に優れており、且つ金属イオンの溶出によるメタルコンタミが殆ど生じず製品品質を貶めない点にある。

## 【0019】

即ち、フッ化水素を含み得る高圧流体により半導体ウェハ等の微細構造体を洗浄する方法や、超臨界流体を使用する洗浄装置は従来においても知られていた。しかし、フッ化水素を含む高圧流体を使用した洗浄に適用する装置に関しては十分な検討が為されていなかったことから、従来の装置を斯かる洗浄に用いれば耐久性に劣る上に、非常に高い洗浄結果が得られながらも装置由来の金属イオンが微細構造体に付着し、製品品質を低下させるという問題があった。

## 【0020】

しかし、本発明者らは、洗浄装置のうちメタルコンタミの原因となる部分の材質を規定することによって、当該問題の解決を図ることができることを見出し、本発明を完成した。

## 【0021】

以下に、斯かる特徴を発揮する本発明の実施形態、及びその効果について説明する。

## 【0022】

本発明に係る微細構造体の洗浄装置は、フッ化水素を含む高圧流体を微細構造体に接触させることにより該微細構造体を洗浄するための装置である。

## 【0023】

微細構造体の洗浄に用いられる高圧流体としては、超臨界二酸化炭素を主要成分とするのが好ましい。二酸化炭素を主要成分とするのは拡散係数が高く溶解した不要物質を媒体中に容易に分散することができるからであり、また、超臨界流体とするのが比較的容易(31以上で且つ7.1MPa以上)だからである。

## 【0024】

斯かる超臨界流体へ洗浄成分であるフッ化水素を添加する他、水、アルコール等を添加し

10

20

30

40

50

、微細構造体を洗浄することが好ましい。これらフッ化水素等は、上記二酸化炭素の臨界点付近（31以上で且つ7.1MPa以上）では超臨界流体にはならず、どのような状態にあるかは必ずしも明らかではないが、少なくとも本発明の効果を示す程度の添加量では、超臨界状態にある二酸化炭素等中に溶解或いは分散していることが想定され、洗浄効果を更に高めていると考えられる。

#### 【0025】

洗浄成分としてフッ化水素を用いるのは、特にLow-k膜に対するダメージを小さくしつつも高い洗浄効率を得るためである。また、本発明に係る洗浄装置であれば、フッ化水素を用いて微細構造体を洗浄しても製品品質を低下させる程のメタルコンタミが生じないことから、従来技術との効果における相違点を明確にする意義もある。フッ化水素は、気体状のフッ化水素を超臨界状態にある二酸化炭素等へ供給するか、フッ化水素の水溶液であるフッ化水素酸を超臨界状態の二酸化炭素と混合すればよいが、この系にアルコールを共存せしめれば、フッ化水素の超臨界流体中への溶解或いは分散が容易になる。尚、フッ化水素酸を用いれば、洗浄用組成物中のフッ化水素の濃度を調整する際に、超臨界状態の二酸化炭素等へ供給するフッ化水素酸量を調整すればよいので、気体状のフッ化水素を超臨界状態の二酸化炭素へ供給する場合に比べて、供給量の制御が容易になるというメリットがある。これら効果を適切に発揮せしめるには、洗浄用組成物中のフッ化水素濃度を0.0001~0.5質量%とすることが好ましい。

10

#### 【0026】

水とアルコールを添加するのは、微細構造体に対するダメージを一層低減するためである。また、アルコールには、フッ化水素を超臨界流体へ混合し易くしたり、水や超臨界状態の二酸化炭素等に溶けにくい不要物質を溶け易くする相溶化剤的效果もある。このようなダメージ低減効果や相溶化剤的效果を発揮させるには、洗浄用組成物中へアルコールを1質量%以上含有させることが好ましい。より好ましい下限は2質量%である。上限は特に限定されないが、アルコールを多くし過ぎると、洗浄媒体である二酸化炭素量等が減って超臨界状態の二酸化炭素等に由来する優れた浸透力が発揮され難くなるため、20質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは10質量%以下である。尚、「水」はフッ化水素と混合し、フッ化水素酸として高压容器へ導入してもよい。

20

#### 【0027】

アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキサフルオロイソプロパノール等が挙げられる。

30

#### 【0028】

本発明で洗浄対象となる微細構造体としては、例えばアッシング後のレジスト残渣等の不要物質が微細な凹凸近傍に付着している半導体ウェハを代表例として挙げる事ができる。

#### 【0029】

レジスト残渣は、レジストポリマーがアッシング工程を経て無機ポリマー化したものや、エッチングガスのフッ素によって変性したもの、或いは反射防止膜に用いられたポリイミド等の変性体等からなると考えられている。本発明の洗浄装置は、このようなアッシング後のレジスト残渣を除去するのに好適である。

40

#### 【0030】

勿論、本発明に係る洗浄装置の利用は、レジスト残渣を除去する場合に限られず、半導体ウェハ製造プロセス中でレジスト残渣以外の除去すべき物質が半導体ウェハ上に存在している場合にも可能である。例えばアッシング前のレジストやインプラ後のレジスト等を除去する際や、平坦なウェハ表面上に微細凸部として存在するCMP（Chemical Mechanical Polishing）後の残渣等を半導体ウェハ表面から除去する際にも、本発明の洗浄装置を好適に利用できる。

#### 【0031】

50

尚、上記除去すべき物質が存在する位置は、半導体ウェハ表面に限定されるものではない。即ち、例えば特開2002-231806号公報に開示されている空中配線構造の微細構造体を形成する際に用いるSiO<sub>2</sub>や有機系低誘電率膜などの配線層間膜を除去するとき、塗布型の低誘電率層間絶縁膜を形成する際に層間絶縁膜中に残存する不要溶媒を抽出除去するときにも、本発明の洗浄装置を好適に利用できる。

#### 【0032】

つまり、本発明の洗浄装置により行なわれる洗浄工程とは、上述したレジスト残渣を除去する工程のみならず、表層部から内部へ組み込まれている配線層間膜を除去する工程や、該配線層間膜中に分散し、吸着され、残存している不要物質を除去する工程も含む。また付着とは、表層部に単に付着している形態に限定されるものではなく、内部に分散し、吸着され、残存しているような形態も含み、微細構造体を製造する際に不要となる物質が存在している種々の状態を意味する。

10

#### 【0033】

本発明に係る洗浄装置の洗浄対象である微細構造体は、半導体ウェハに限定されず、金属、プラスチック、セラミックス等の各種基材の表面に微細なパターンが形成されていて、除去すべき物質がその表面に付着もしくは残留しているようなものも含む。

#### 【0034】

次に、本発明に係る洗浄装置を図1により説明するが、図1はあくまで本発明の一例を示す概念図であって本発明範囲を限定するものではなく、公知の手段で装置の構成を変更しても構わない。

20

#### 【0035】

図1中、1, 3, 6はそれぞれ二酸化炭素ポンプ、フッ化水素酸タンク、アルコールタンクであり、それぞれの成分は通常液状で高压容器9へ送給される。導入された二酸化炭素は恒温層10と圧力調節弁11によって臨界点以上の温度と圧力にされて超臨界流体となり、フッ化水素等と相俟って微細構造体を洗浄し不要物質等を除去する。

#### 【0036】

図1の洗浄装置で洗浄工程を実施する際には、まず、洗浄対象物(微細構造体)を図示しない開閉部から高压容器9の中へ入れる。次いで、二酸化炭素ポンプ1から供給される二酸化炭素を二酸化炭素送液ポンプ2で加圧して高压容器9へ供給し、圧力調整弁11により圧力を臨界圧力以上に調整しながら、恒温槽10により所定の温度(臨界温度以上)に設定する。次いで、洗浄成分であるフッ化水素酸とアルコールをそれぞれタンク3, タンク6からポンプ4, ポンプ7を用いて高压容器9へ導入し、超臨界流体中へ分散等させることにより洗浄工程が始まる。このとき、二酸化炭素や洗浄成分の送給は、連続的に行なうものでも、所定の圧力に達した段階で送給を止める(あるいは送給を止めて循環させる)方式であっても、いずれでも良い。また、前記恒温槽10に代えて、高压容器9として加熱装置付きのものを用いても良い。

30

#### 【0037】

洗浄工程の温度は、臨界点以上であることを条件として20~120で行なうのが好ましい。20よりも低いと、洗浄に要する時間が長くなり、効率が悪くなるからである。また、例えば二酸化炭素の臨界温度は31であるので、温度はこれ以上にする。一方、120を超えても洗浄効率の向上が認められない上、エネルギーの無駄である。より好ましい温度の上限は100、さらに好ましい上限は80である。

40

#### 【0038】

洗浄に要する時間は、洗浄対象物の大きさや汚染物質の量等に応じて適宜変更すればよいが、洗浄対象物がLow-k膜の場合は、洗浄に時間をかけ過ぎると当該膜へのダメージが大きくなる上に、効率的でないため、一般的なウェハ1枚であれば3分以下が好ましく、より好ましくは2分以下である。

#### 【0039】

本発明では、上述した微細構造体の洗浄を行なう装置において、フッ化水素と接触する部分の少なくとも表面の部材を、20質量%を超えるCrを含むFe基合金とするか、或い

50

は40質量%以上のCrを含むNi基合金にすることを要旨とする。これら合金が享有するフッ化水素に対する耐食性は極めて優れており、僅かなメタルコンタミでも製品の品質低下につながる微細構造体の製造プロセスの装置部材として、非常に有用である。

【0040】

即ち、フッ化水素を含む高圧流体を使用する微細構造体の洗浄においては、少なくとも臨界温度以上で且つ臨界圧力以上の条件下で洗浄装置が腐食性の高いフッ化水素に曝される場合があるため、装置表面が腐食して金属イオンが溶出して微細構造体を汚染するという問題があった。しかし、この様な過酷な条件に曝される部分を本発明に係る合金により構成すれば、微細構造体のメタルコンタミを顕著に抑制することが可能になり、更には装置の耐久性を向上させることができる。

10

【0041】

ここで、「Fe基合金」および「Ni基合金」とは、合金を構成する元素のうち、不可避免的に混入する不純物元素を除いて、それぞれFeまたはNiの含有量が最も多い合金をいう。但し、構成元素のうちガス成分元素は除くものとする。

【0042】

「フッ化水素と接触する部分の少なくとも表面」とは、本発明に係る耐食性に優れた合金は、フッ化水素と接触する部分の表面のみにコーティングされていてもよく、また、当該部分の実質的全体が本発明に係る合金からなってもよい意である。但し、フッ化水素と接触する上記部分の実質的全体を本発明に係る合金で構成すれば、洗浄装置の耐久性をより一層向上させることができる。

20

【0043】

この「フッ化水素と接触する部分」には、高圧流体と接触する部分のみならず、常温や常圧でフッ化水素と接触する部分も含まれるものとする。

【0044】

また、高圧流体を利用する微細構造体の洗浄装置では、バルブや継手の一部等、フッ化水素と接触する部分であっても樹脂材料など金属以外の材料で構成されている部分がある。本発明は金属材料の構成成分規定を要旨とするものであるので、本発明に係る「フッ化水素と接触する部分」には、金属以外の材料で構成されている部分は含まれないものとする。

【0045】

本発明の「フッ化水素と接触する部分」としては、例えば、洗浄装置中、実際に微細構造体を洗浄する部分である高圧容器や、配管等を挙げることができる。但し、上述した様に、「フッ化水素と接触する部分」であってもシール部材等の樹脂が使用できる部分や、メタルコンタミの原因とならない高圧容器より下流の部分は、他の合金種や金属以外の材料を用いてもよい。

30

【0046】

本発明に係る「フッ化水素と接触する部分」の実質的全体を本発明で規定する合金により構成する場合、当該部分を製造するには、鋳塊の製造工程において構成成分組成を所望のものとし、当該鋳塊から合金板等を製造した上で、押出成形や機械加工などにより所定の形状に加工すればよい。また、鋳造や鍛造などによっても上記部分を製造することができ、合金組成が本発明の範囲内であれば、その製造方法は特に問わないものとする。更に、「フッ化水素と接触する部分」の表面を本発明に係る合金からなるものにする場合には、他の金属部材により成形した装置部分へ、本発明に係る合金を薄膜状にコーティングしてもよい。このコーティングは、物理蒸着法（真空蒸着、スパッタリングなど）や電解メッキ法などで形成することができる。この際におけるコーティング厚さは特に限定されないが、十分な耐久性のためには1 $\mu$ m以上が好ましく、更に好ましくは10 $\mu$ m以上である。

40

【0047】

尚、Fe基合金に含まれるCr量は20質量%超であればよいが、この下限としては21質量%以上が好ましく、更に好ましくは22質量%以上である。

50

## 【0048】

本発明の合金成分において、CrとFe或いはCrとNi以外の合金成分は、上記の条件を満たす限り特に制限されず、不可避免的に混入する不純物の他、装置部材の成形性や強度を向上させるために使用される成分を添加してもよい。このような合金成分としては、例えば、Al, Fe (Ni基合金の場合), Cu, Zn, W, Mo, Si, Ta, Nb, Mn, Ti等から選択される1以上の合金成分を挙げることができる。

## 【0049】

本発明は以上の様に構成されており、本発明に係る微細構造体の洗浄装置では、超臨界状態にあるフッ化水素による金属イオン溶出が顕著に抑制されていることから、本発明装置を用いて洗浄を行えば、極めて高い品質を有する微細構造体を製造することができる。

10

## 【0050】

以下に、実施例を示すことにより本発明を更に詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

## 【0051】

## 【実施例】

## (実施例1)

FeまたはNiを基にする合金を試験片(クーポン)形状に加工してこれを試料とし、昇温・昇圧状態でフッ化水素に曝される状態を想定して、これら試験片を、フッ化水素を含む液組成物に浸漬して前後の試験片の重量減少を測定することによって、耐食性を評価した。

20

## 【0052】

試験材として表1に示すNo. 1~4のNi基合金とNo. 5~8のFe基合金を選定し、該合金を25×20×1.0t(mm)の板形状に切削した後に両面を表面粗度:1.6sまで機械研磨し、更にバフ研磨と電解研磨を施して試験片とした。これによって、試験片の両面は鏡面仕上となっている。試験片は、純水洗浄に続いてIPA(イソプロピルアルコール)で洗浄し、自然乾燥させた。

## 【0053】

液組成物としては、フッ化水素, 水, エタノールを夫々1:1:98の重量比率で含む試験液を調製し、使用した。

## 【0054】

試験容器として容量250mlのフッ素樹脂製蓋付広口瓶を使用した。当該試験容器は、塩酸に4時間以上、続いて硝酸に4時間以上浸漬洗浄した後に純水で洗浄し、自然乾燥させた。

30

## 【0055】

表1に示す夫々の試験片につき初期重量を測定した後(自動天秤で測定)上記試験容器に挿入し、上記液組成物100mlを試験容器に注ぎ、密栓した状態で70×168時間の浸漬試験を行なった。ここで、試験容器は70で一定になる様制御した恒温水槽に浸けた。

## 【0056】

168時間経過後、試験片を試験容器から取り出し、純水洗浄に続いてIPA洗浄を行なって自然乾燥させた後、試験片重量を測定した(自動天秤で測定)。結果を表1に示す。

40

## 【0057】

## 【表1】



No.	合金成分組成 (wt%)					腐食減量 (g)	合否判定
	Ni	Cr	Mo	W	Fe		
1	54.0	45.0	1.0			0	合格
2	59.0	22.0	13.0	3.0	3.0	0.0025	不合格
3	62.0	19.0	19.0			0.0028	不合格
4	63.0	16.0	16.0		5.0	0.0068	不合格
5	6.3	25.0	3.3		65.4	0.0014	合格
6	4.0	17.0			79.0	0.0227	不合格
7	12.0	17.0	2.0		69.0	0.0067	不合格
8	10.0	19.0			71.0	0.0092	不合格

10

## 【0058】

試験片の重量は約5～6gであり、これを微細構造体の洗浄装置においてフッ化水素に接触する部分の部材として実用上使用できるレベルにするには、腐食減量を少なくとも0.002gに抑える必要がある。

## 【0059】

上記結果によれば、No. 1～4のNi基合金のうちNo. 1の合金では腐食減量が検出限界未満であり、極めて耐食性に優れることがわかる。また、No. 5～8のFe基合金のうちNo. 5の合金では腐食減量が0.0014gと軽微であり、耐食性に優れることが明らかにされた。一方、Ni基合金ではCr 22.0質量%以下、Fe基合金ではCrを19.0%質量以下に抑制するとフッ化水素に対する耐食性が充分でない。

20

## 【0060】

従って、フッ化水素を含む超臨界流体で微細構造体を洗浄するために用いられる装置の部材として使用する材質は、Ni基合金またはFe基合金において、所定量のCrを添加する必要のあることが明確にされた。

## 【0061】

(実施例2)

Niに所定量のCrを添加した合金およびFeに所定量のCrを添加し、不可避的不純物を除いて他成分が含まれない合金を溶製し、上記実施例1と同様の試験を行なうことによつて、CrがNi基合金或いはFe基合金のフッ化水素耐食性に与える影響につき実験を行なった。

30

## 【0062】

試験材としては、表2に示すNo. 11～14のNi-Cr合金、No. 15～18に示すFe-Cr合金を用い、上記実施例と同様に25×20×1.0t(mm)の板形状試験片を作成し、浸漬試験に付した。結果を表2に示す。

## 【0063】

【表2】

No.	合金成分組成 (wt%)					腐食減量 (g)	合否判定
	Ni	Cr	Mo	W	Fe		
11	55.0	45.0				0	合格
12	75.0	25.0				0.0031	不合格
13	80.0	20.0				0.0049	不合格
14	85.0	15.0				0.0105	不合格
15		25.0			75.0	0.0018	合格
16		20.0			80.0	0.0081	不合格
17		15.0			85.0	0.0316	不合格
18		10.0			90.0	0.1412	不合格

10

## 【0064】

上記結果の通り、Ni-Cr合金中No. 11の合金では腐食減量が検出限界未満と耐食性に極めて優れることが確認できた。また、Fe-Cr合金ではNo. 15の合金が腐食減量0.0018gと耐食性に優れていた。

## 【0065】

一方、Crを15.0~25.0質量%のみ含むNo. 12~14のNi-Cr合金とCrを10.0~20.0質量%のみ含むNo. 16~18のNi-Cr合金では、腐食減量が何れも0.0020gを超えており耐食性が充分でない。

20

## 【0066】

従って、CrとFeのみ或いはCrとNiのみとの関係においても、フッ化水素に対して十分な耐食性を合金部材に付与するためには、所定量以上のCr添加が必須であることが実証された。

## 【0067】

(実施例3)

上記実施例1でのNo. 7の試験片に対する70 × 168時間の浸漬試験後、試験液中のカチオンの種類と濃度をICP(誘導結合プラズマ発光分光法)にて分析した。結果を表3に示す。

30

## 【0068】

【表3】

No.	検出元素(μg/ml)					
	Fe	Ni	Cr	Mo	Si	Mn
7	8.80	1.80	2.00	0.34	<1	0.08

## 【0069】

上記結果の通り、試験液中から検出されたカチオンはNo. 7の合金成分(構成元素)であり、特定の元素の種類による優先溶出は認められず、試験片の合金成分比(構成元素比)で溶出することが確かめられた。従って、実施例1, 2の結果と合わせて考えれば、フッ化水素を含む超臨界流体による微細構造体の洗浄装置のうちフッ化水素に接触する部分の部材を、所定のCrを含むFe基合金またはNi基合金とすることが重要であり、その他元素の効果はそれ程影響ないことが明らかになった。

40

## 【0070】

(実施例4)

図1に示した高圧処理装置を用いて、ダミーシリコンウェハを対象とした洗浄処理実験を行なった。

## 【0071】

即ち、8インチサイズのダミーシリコンウェハを高圧容器9の中へ置いて蓋を閉じ、液

50

化二酸化炭素が充填された二酸化炭素ポンプ 1 からポンプ 2 で二酸化炭素を高圧容器 9 へ供給して、圧力が 15 MPa となるように調整しながら恒温層 10 により高圧容器 9 を 50 に保持した。次いで、洗浄成分組成が二酸化炭素 95.00 質量%、フッ化水素 0.05 質量%、水 0.05 質量%、エタノール 4.90 質量%となるように各成分をタンク 3, 6 からポンプ 4, 7 を用いて高圧容器 9 へ導入し、高圧容器 9 の内部圧力を 15 MPa となる様に圧力調整弁 11 の開閉を行なった。この状態で 1 分間の洗浄処理を行ない、超臨界状態にある二酸化炭素とエタノールによる第 1 リンス処理と、二酸化炭素のみによる第 2 リンス処理を行なった後にポンプ 2 を停止し、圧力調整弁 11 を開けて高圧容器 9 内の圧力を常圧に戻し、ダミーシリコンウェハを取り出した。この洗浄処理実験を切り替えバルブ 5 と切り替えバルブ 8 から圧力調整弁 11 までの配管と高圧容器 9 の材質を替えて実施した。材質としては No. 1, 5, 7 の合金を使用した。

【0072】

洗浄処理後、取り出したウェハ上に希フッ酸を適量滴下し、ウェハ表面に付いている金属イオン(メタルコンタミ)を滴下した希フッ酸に全量溶解させ、その希フッ酸に含まれる金属イオンの種類と濃度を ICP-MASS により分析し、検出された金属イオン種について、濃度からイオンの全量(原子の個数)を算出した。結果を表 4 に示す。

【0073】

【表 4】

合金種	検出元素と検出量(個数)								
	Al	Fe	Ni	Cr	Cu	Zn	Na	Ca	K
No.1	$1.9 \times 10^{10}$	$1.2 \times 10^9$	$3.0 \times 10^8$	$4.0 \times 10^8$	$9.0 \times 10^8$	$3.0 \times 10^8$	$1.4 \times 10^9$	$2.4 \times 10^9$	$8.0 \times 10^8$
No.5	$1.4 \times 10^{10}$	$5.3 \times 10^9$	$3.6 \times 10^9$	$4.0 \times 10^8$	$4.6 \times 10^9$	$3.0 \times 10^8$	$5.2 \times 10^9$	$6.0 \times 10^9$	$3.3 \times 10^9$
No.7	$9.6 \times 10^{10}$	$5.8 \times 10^{13}$	$1.8 \times 10^{11}$	$1.6 \times 10^{12}$	$1.2 \times 10^{10}$	$7.0 \times 10^{11}$	$6.5 \times 10^{10}$	$3.1 \times 10^9$	$5.2 \times 10^9$

【0074】

上記結果の通り、No. 1, 5 の合金を高圧処理装置に使用した場合は、溶出した各種金属イオンは  $10^9$  のレベルであったのに対して、No. 7 の合金を高圧処理装置に使用した場合は  $10^{10}$  のレベルを超える量の金属イオンが多く検出され、特に Fe は  $10^{13}$  レベルと極めて多量に検出された。従って、本発明の洗浄装置はフッ化水素に対する耐食性に優れ、これを用いて微細構造体を洗浄すれば、表面のメタルコンタミを顕著に抑制しつつ洗浄できることが実証された。

【0075】

【発明の効果】

本発明に係る微細構造体の洗浄装置は、超臨界流体を形成するための環境下においてもフッ化水素に対する耐食性が顕著に抑制されているため、耐久性に優れ、微細構造体の洗浄工程においても製品品質を低下せしめる程のメタルコンタミが発生することが無く、微細構造体の品質を保持することができる。

【0076】

従って、本発明に係る微細構造体の洗浄装置は、フッ化水素による洗浄工程を行なっても高品質の微細構造体が製造できるものとして、産業上非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

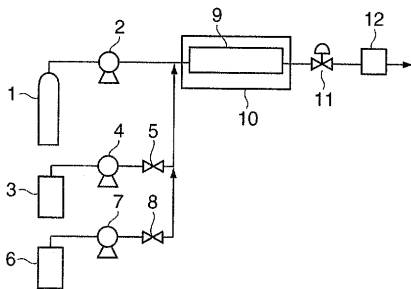
【図 1】本発明に係る洗浄装置の一例を示す概念図

【符号の説明】

- 1 : 二酸化炭素ポンプ
- 2 : 二酸化炭素送液ポンプ
- 3 : フッ化水素酸タンク

- 4 : フッ化水素酸送液ポンプ
- 5 : 切り替えバルブ
- 6 : アルコール（エタノール）タンク
- 7 : アルコール（エタノール）送液ポンプ
- 8 : 切り替えバルブ
- 9 : 高圧容器
- 10 : 恒温層
- 11 : 圧力調整弁
- 12 : 流量計

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 猿丸 正悟

兵庫県高砂市荒井町新浜2丁目3番1号 株式会社神戸製鋼所高砂製作所内