

(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2014-127705  
(P2014-127705A)

(43) 公開日 平成26年7月7日(2014.7.7)

| (51) Int.Cl.                 | F I         | テーマコード (参考) |
|------------------------------|-------------|-------------|
| <b>HO1L 21/306 (2006.01)</b> | HO1L 21/306 | T 4G075     |
| <b>HO5H 1/24 (2006.01)</b>   | HO5H 1/24   | 5F043       |
| <b>BO1J 19/08 (2006.01)</b>  | BO1J 19/08  | E           |

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2012-286076 (P2012-286076)  
(22) 出願日 平成24年12月27日 (2012.12.27)

(71) 出願人 504160781  
国立大学法人金沢大学  
石川県金沢市角間町ヌ7番地  
(71) 出願人 593165487  
学校法人金沢工業大学  
石川県野々市市扇が丘7番1号  
(74) 代理人 100109210  
弁理士 新居 広守  
(72) 発明者 石島 達夫  
石川県金沢市角間町ヌ7番地 国立大学法人金沢大学内  
(72) 発明者 野阪 幸平  
福井県福井市開発1丁目1803

最終頁に続く

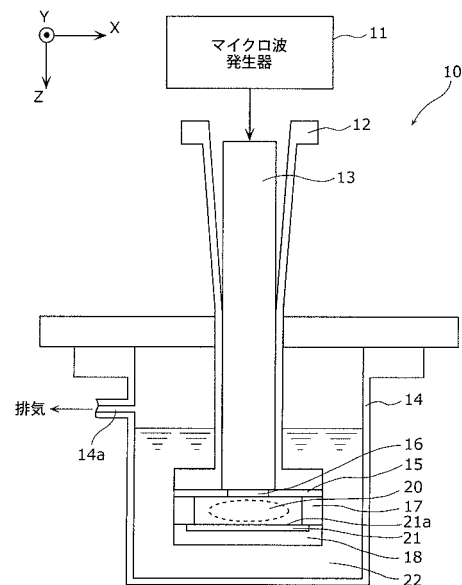
(54) 【発明の名称】 液中プラズマ処理装置および液中プラズマ処理方法

(57) 【要約】

【課題】 平面形状の対象物を効率的にプラズマ処理できる液中プラズマ処理装置を提供する。

【解決手段】 マイクロ波発生器11と、先端が前記液体22中に配置され、前記マイクロ波発生器から出力されたマイクロ波を前記先端まで伝搬させる導波管12と、前記導波管12の前記先端に配置され、前記マイクロ波を前記液体中に放射することにより、前記液体から気泡を発生させかつ発生した前記気泡中にプラズマを誘起させるスロットアンテナ15と、前記液体22中において前記ワーク21と前記スロットアンテナ15との間の距離を規定するスペーサー17とを備える。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

液体中に配置されるワークにプラズマ処理を施すための液中プラズマ処理装置であって、

マイクロ波発生器と、

先端が前記液体中に配置され、前記マイクロ波発生器から出力されたマイクロ波を前記先端まで伝搬させる導波管と、

前記導波管の前記先端に配置され、前記マイクロ波を前記液体中に放射することにより、前記液体から気泡を発生させかつ発生した前記気泡中にプラズマを誘起させるスロットアンテナと、

前記液体中において前記ワークと前記スロットアンテナとの間の距離を規定するスペーサーと

を備える液中プラズマ処理装置。

**【請求項 2】**

前記スロットアンテナは、前記マイクロ波を透過するスロットを有する導電性の平板であり、

前記ワークは被処理面を有する平板であり、

前記スペーサーは、前記ワークの前記被処理面を前記スロットに対向させて前記スロットから所定の距離に規定する

請求項 1 に記載の液中プラズマ処理装置。

**【請求項 3】**

前記スペーサーは、前記ワークの前記被処理面と前記スロットアンテナとの間の距離を 1 mm 以上 5 mm 以下に規定する

請求項 2 に記載の液中プラズマ処理装置。

**【請求項 4】**

前記マイクロ波発生器は、パルス変調されたマイクロ波を出力し、前記パルス変調されたマイクロ波の電力の時間波形に応じて、プラズマ処理の効率を制御し、非熱平衡プラズマ状態を維持させる

請求項 1 に記載の液中プラズマ処理装置。

**【請求項 5】**

前記マイクロ波発生器は、パルス変調されたマイクロ波を出力し、前記パルス変調されたマイクロ波の電力の時間波形に応じて、前記パルス変調されたマイクロ波のオン期間が、前記プラズマにより生成された粒子が、前記液体を構成する気化された元素と衝突することで生じる活性種の寿命に近づくように制御する

請求項 1 に記載の液中プラズマ処理装置。

**【請求項 6】**

前記スペーサーは、切り欠きを有する第 1 部材と、前記ワークを載置する第 2 部材とからなり、前記第 1 部材と前記第 2 部材とで、前記スロットアンテナの前面に前記ワークを格納する処理空間を形成し、前記処理空間は前記切り欠きで前記処理空間の外部と連通する

請求項 1 に記載の液中プラズマ処理装置。

**【請求項 7】**

さらに、前記切り欠きを通して前記処理空間へ、前記液体および気体のうちの少なくとも何れか一方を供給する

請求項 6 に記載の液中プラズマ処理装置。

**【請求項 8】**

前記導波管は、前記液体の液面の上方から前記液体中に挿入される

請求項 1 に記載の液中プラズマ処理装置。

**【請求項 9】**

前記ワークは、レジストが塗布された基板であり、

10

20

30

40

50

前記液体は、超純水であり、

前記プラズマが前記超純水を解離することで生じる活性種、および繰り返し発生する前記気泡が前記液体を押し退けることで生じる液流によって、前記ワークから前記レジストを除去する

請求項 1 に記載の液中プラズマ処理装置。

【請求項 10】

前記レジストはノボラック系ポジ型レジストである

請求項 9 に記載の液中プラズマ処理装置。

【請求項 11】

前記レジストは不純物半導体を構成するためのドーパントが注入されている

10

請求項 10 に記載の液中プラズマ処理装置。

【請求項 12】

液体中に配置されるワークにプラズマ処理を施す液中プラズマ処理方法であって、

前記液中プラズマ処理方法は、マイクロ波発生器と、前記マイクロ波発生器から出力されたマイクロ波を先端まで伝搬させる導波管と、前記導波管の前記先端に配置されたスロットアンテナと、スパーサーとを備える液中プラズマ処理装置を用いて行われ、

前記液中プラズマ処理方法は、

前記導波管の前記先端を前記液体中に配置する工程と、

前記スパーサーにて前記液体中において前記ワークと前記スロットアンテナとの間の距離を規定する工程と、

20

前記マイクロ波発生器からマイクロ波を出力する工程と、

前記スロットアンテナから前記液体中に前記マイクロ波を放射することにより、前記液体から気泡を発生させかつ発生した気泡中にプラズマを誘起させる工程と

を含む液中プラズマ処理方法。

【請求項 13】

前記液中プラズマ処理方法において、

前記ワークは、レジストが塗布された基板であり、

前記液体は、超純水であり、

前記プラズマが前記超純水を解離することで生じる活性種、および繰り返し発生する前記気泡が前記液体を押し退けることで生じる液流によって、前記ワークから前記レジストを除去する

30

請求項 12 に記載の液中プラズマ処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液中プラズマ処理装置および液中プラズマ処理方法に関し、特に液中プラズマを用いてレジストを除去する技術に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、液体中でプラズマを発生させ、前記プラズマを用いて前記液体中の対象物を処理する装置が知られている（例えば、特許文献 1）。

40

【0003】

図 14 は、特許文献 1 に開示される液中プラズマ処理装置の構成の一例を示す模式図である。

【0004】

液中プラズマ処理装置 90 は、被処理物質を含む液体を導入可能な容器と、マイクロ波を出力するマイクロ波発生器 91 と、前記マイクロ波を伝搬させる導波管 92 と、導波管 92 の先端部に設けられたマイクロ波出力用のスロットと、導波管 92 の外部において導波管 92 の先端部に密接配置された気泡捕捉手段 97 とを備えている。気泡捕捉手段 97 は、例えば石英板などのマイクロ波透過部材で構成され、気泡捕捉手段 97 の前記スロツ

50

トに対応する位置には補足空間 9 8 としての凹部または穴部が形成されている。

【 0 0 0 5 】

液中プラズマ処理装置 9 0 において、導波管 9 2 の先端部に設けられたスロットから前記液体中にマイクロ波を放射することにより、前記液体中に気泡が発生し、前記気泡中に放電によるプラズマが誘起される。このようにして前記気泡中に誘起されたプラズマにより、前記液体中に含まれる非所望物質の分解や、所望物質の合成促進が果たされる。

【 0 0 0 6 】

液中プラズマ処理装置 9 0 によれば、発生した気泡が気泡捕捉手段 9 7 の補足空間 9 8 に安定的に補足されるので、気泡捕捉手段 9 7 を設けない構成と比べて、前記補足された気泡中で放電プラズマを確実に発生させることができる。その結果、液体に含まれる被処理物質の処理効率に優れた液中プラズマ処理装置が実現される。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特許第 4 9 8 2 6 5 8 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

ところで、半導体装置は、基板上の所望の部分に、成膜、エッチング、ドーピング（イオン注入）といった種々の工程を経て製造されている。いずれの工程も、一般的に、基板上の非所望の部分にレジストと呼ばれる保護膜を施し、レジストが施されていない所望の部分に対してのみ目的の操作を行い、その後、前記レジストを除去する手順で行われる。

20

【 0 0 0 9 】

特にドーピング工程で用いられたレジストは、イオンが注入されることによって硬化し、除去困難な状態になることが知られている。そのような状態になったレジストであっても実用的な速度で除去するために、従来、レジストの除去は、酸素プラズマによるアッシングと、硫酸、過酸化水素水などの薬液処理との組み合わせにより行われている。

【 0 0 1 0 】

薬液処理には、薬液の分離、再利用に大きなコストが伴うため、薬液を用いずにかつ実用的な速度でレジストを除去できる新たな技術が求められている。そこで、本発明者は、そのような新たな技術として、超純水中でのプラズマ処理に着目する。

30

【 0 0 1 1 】

しかしながら、特許文献 1 の液中プラズマ処理装置には、基板に施されたレジストの除去といった、平面形状の対象物の処理を、必ずしも均一にかつ効率的に行うことができないという問題がある。

【 0 0 1 2 】

本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであり、平面形状の対象物を均一にかつ効率的に処理できる液中プラズマ処理装置を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 3 】

上述の目的を達成するために、本発明の 1 つの態様に係るレジスト除去装置は、液体中に配置されるワークにプラズマ処理を施すための液中プラズマ処理装置であって、マイクロ波発生器と、先端が前記液体中に配置され、前記マイクロ波発生器から出力されたマイクロ波を前記先端まで伝搬させる導波管と、前記導波管の前記先端に配置され、前記マイクロ波を前記液体中に放射することにより、前記液体から気泡を発生させかつ発生した前記気泡中にプラズマを誘起させるスロットアンテナと、前記液体中において前記ワークと前記スロットアンテナとの間の距離を規定するスペーサーとを備える。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

このような構成によれば、前記気泡は、前記スロットアンテナと前記ワークの表面との

50

間の、前記スパーサーによって規定された処理空間において、平面的に広がってかつ安定的に発生する。そのため、前記気泡中に誘起されるプラズマもまた、前記気泡が発生する領域に平面的に広がって存在する。前記プラズマは、前記液体を解離することによって活性種を発生させる。そのため、前記活性種は、前記プラズマが存在する領域に平面的な広がりを持って発生し、前記ワークの前記表面の対象物を均一にかつ効率的に処理することになる。その結果、平面形状の対象物を効率的にプラズマ処理できる液中プラズマ処理装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施の形態に係る液中プラズマ処理装置の構成の一例を示す模式図

10

【図2】実施の形態に係る液中プラズマ処理装置の要部の一例を示す側面図および上面図

【図3】実施の形態に係る液中プラズマ処理装置の適用例を説明する図

【図4】第1の実施例におけるマイクロ波の電力の時間波形を示すグラフ

【図5】第1の実施例における試料表面の写真

【図6】第1の実施例におけるレジストの厚さの試料表面での分布を示すグラフ

【図7】第1の実施例における処理時間に応じたレジストの厚さを示すグラフ

【図8】第1の実施例における試料表面の別の写真

【図9】第1の実施例における処理時間に応じた完全除去領域の面積を示すグラフ

【図10】第2の実施例におけるマイクロ波の電力の時間波形を示すグラフ

【図11】第3の実施例における処理時間に応じたレジストの厚さを示すグラフ

20

【図12】第3の実施例における処理時間に応じたレジストの厚さを示すグラフ

【図13】第3の実施例における処理時間に応じたレジストの厚さを示すグラフ

【図14】従来の液中プラズマ処理装置の構成の一例を示す模式図

【発明を実施するための形態】

【0016】

(本発明の基礎となった知見)

本発明者は、背景技術の欄で述べた液中プラズマ処理装置の問題について、次のように考察した。

【0017】

前述したように、本発明者は、半導体装置の製造において基板に施されたレジストを除去する新たな技術として、液中プラズマ処理に着目する。液中プラズマ処理は、プラズマと液体との相互作用を利用する化学反応プロセスとして、従来にない化学反応を促進する可能性があることから注目を集めている。

30

【0018】

図14に示される従来の液中プラズマ処理装置90は、液体中に溶解または分散している被処理物質であれば、液体の流動によって均一にかつ効率的に処理できるが、液体中に配置される平面形状の対象物を、必ずしも均一にかつ効率的に処理できない問題を有している。

【0019】

本発明者は、その問題の主因を、補足空間98に捕捉される気泡内にプラズマが局在することにあると考察する。補足空間98に局在していて平面的な広がりを持たないプラズマを、平面形状の対象物に均一にかつ効率的に照射することは困難だからである。

40

【0020】

液中プラズマ処理用のプラズマは、マイクロ波による励起の他に、液体中に導入した気泡内の気体または液体自体を、直流パルス放電によって絶縁破壊しても発生させることができる。そのようにして発生する放電プラズマは、気泡の界面に沿った形状か、または放散する細いフィラメント形状であり、補足空間98に局在するプラズマと同様、平面的な広がりを持たない。そのため、そのような放電プラズマを用いたとしても、平面形状の対象物を均一にかつ効率的に処理できない問題は残る。しかも、放電によってプラズマを発生させる場合は、マイクロ波によってプラズマを励起する場合とは異なり、液体の導電率

50

が低いほど高い電圧が必要となる不利がある。

【0021】

本発明者は、このような問題に鑑みて、平面形状の対象物を均一にかつ効率的に処理できる液中プラズマ処理装置を鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0022】

本発明の1つの態様に係る液中プラズマ処理装置は、液体中に配置されるワークにプラズマ処理を施すための液中プラズマ処理装置であって、マイクロ波発生器と、先端が前記液体中に配置され、前記マイクロ波発生器から出力されたマイクロ波を前記先端まで伝搬させる導波管と、前記導波管の前記先端に配置され、前記マイクロ波を前記液体中に放射することにより、前記液体から気泡を発生させかつ発生した前記気泡中にプラズマを誘起させるスロットアンテナと、前記液体中において前記ワークと前記スロットアンテナとの間の距離を規定するスペーサーとを備える。

10

【0023】

このような構成によれば、前記気泡は、前記スロットアンテナと前記ワークの表面との間の、前記スペーサーによって規定された処理空間において、平面的に広がってかつ安定的に発生する。そのため、前記気泡中に誘起されるプラズマもまた、前記気泡が発生する領域に平面的に広がって存在する。前記プラズマは、前記液体を解離することによって活性種を発生させる。そのため、前記活性種は、前記プラズマが存在する領域に平面的な広がりを持って発生し、前記ワークの前記表面の対象物を均一にかつ効率的に処理することになる。その結果、平面形状の対象物を効率的にプラズマ処理できる液中プラズマ処理装置が得られる。

20

【0024】

また、前記スロットアンテナは、前記マイクロ波を透過するスロットを有する導電性の平板であり、前記ワークは被処理面を有する平板であり、前記スペーサーは、前記ワークの前記被処理面を前記スロットに対向させて前記スロットから所定の距離に規定してもよい。

【0025】

また、前記スペーサーは、前記ワークの前記被処理面と前記スロットアンテナとの間の距離を1mm以上5mm以下に規定してもよい。

【0026】

このような構成によれば、前記ワークの前記被処理面を、前記スロットアンテナから、効率的にプラズマ処理される距離だけ離れた位置に配置できる。

30

【0027】

また、前記マイクロ波発生器は、パルス変調されたマイクロ波を出力し、前記パルス変調されたマイクロ波の電力の時間波形に応じて、誘起された前記プラズマによる前記ワークの処理効率を制御し、非熱平衡プラズマ状態を維持させてもよい。

【0028】

また、前記マイクロ波発生器は、パルス変調されたマイクロ波を出力し、前記パルス変調された前記マイクロ波の電力の時間波形に応じて、前記パルス変調されたマイクロ波の出力期間が、前記プラズマにより生成された粒子が、前記液体を構成する気化された元素と衝突することで生じる活性種の寿命に近づくように制御してもよい。

40

【0029】

このような構成によれば、前記マイクロ波の電力の時間波形の調整、例えば、前記マイクロ波のパルス周波数、デューティ比、ピーク電力の調整を通して、前記ワークを処理するための望ましい処理効率を得られる。

【0030】

また、前記スペーサーは、切り欠きを有する第1部材と、前記ワークを載置する第2部材とからなり、前記第1部材と前記第2部材とで、前記スロットアンテナの前面に前記ワークを格納する処理空間を形成し、前記処理空間は前記切り欠きで前記処理空間の外部と連通してもよい。

50

## 【0031】

このような構成によれば、前記プラズマおよび前記活性種が、前記スロットアンテナの前面に留まって前記ワークに照射されるので、前記ワークの処理効率がさらに高まる。また、前記切り欠きを通して、前記ワークの処理に關与する物質の前記処理空間への供給および前記処理空間からの排出が容易に行われる。

## 【0032】

また、前記液中プラズマ処理装置は、さらに、前記切り欠きを通して前記処理空間へ、前記液体および気体のうちの少なくとも何れか一方を供給してもよい。

## 【0033】

このような構成によれば、前記気体を前記処理空間内へ供給した場合は、気泡が補われることで前記プラズマの発生量が増大し、また、前記液体を前記処理空間内へ供給した場合は、前記ワークの処理に關与する物質の供給および排出が促進される。いずれの場合も、前記ワークの処理効率が向上することが期待される。

10

## 【0034】

また、前記導波管は、前記液体の液面の上方から前記液体中に挿入されてもよい。

## 【0035】

このような構成によれば、前記液中プラズマ処理装置の設置が容易になる。

## 【0036】

また、前記ワークは、レジストが塗布された基板であり、前記液体は、超純水であり、前記プラズマが前記超純水を解離することで生じる活性種、および繰り返し発生する前記気泡が前記液体を押し退けることで生じる液流によって前記ワークから前記レジストを除去してもよい。

20

## 【0037】

また、前記レジストはノボラック系ポジ型レジストであってもよい。

## 【0038】

また、前記レジストは不純物半導体を構成するためのドーパントが注入されていてもよい。

## 【0039】

このような構成によれば、前記液中プラズマ処理装置を、半導体装置の製造においてレジストの除去に応用できる。前記液中プラズマ処理装置によれば、ドーピング工程においてドーパントであるB（ホウ素）、P（リン）、As（ヒ素）などのイオンが注入されることによって硬化して除去困難な状態になったレジストであっても、実用的な速度で除去できる。

30

## 【0040】

本発明の1つの態様に係る液中プラズマ処理方法は、液体中に配置されるワークにプラズマ処理を施す液中プラズマ処理方法であって、前記液中プラズマ処理方法は、マイクロ波発生器と、前記マイクロ波発生器から出力されたマイクロ波を先端まで伝搬させる導波管と、前記導波管の前記先端に配置されたスロットアンテナと、スペーサーとを備える液中プラズマ処理装置を用いて行われ、前記液中プラズマ処理方法は、前記導波管の前記先端を前記液体中に配置する工程と、前記スペーサーにて前記液体中において前記ワークと前記スロットアンテナとの間の距離を規定する工程と、前記マイクロ波発生器からマイクロ波を出力する工程と、前記スロットアンテナから前記液体中に前記マイクロ波を放射することにより、前記液体から気泡を発生させかつ発生した気泡中にプラズマを誘起させる工程とを含む。

40

## 【0041】

このような方法によれば、前記気泡は、前記スロットアンテナと前記ワークの表面との間の、前記スペーサーによって規定された処理空間において、平面的に広がってかつ安定的に発生する。そのため、前記気泡中に誘起されるプラズマもまた、前記気泡が発生する領域に平面的に広がって存在する。前記プラズマは、前記液体を解離することによって活性種を発生させる。そのため、前記活性種は、前記プラズマが存在する領域に平面的な広

50

がりを持って発生し、前記ワークの前記表面の対象物を均一にかつ効率的に処理することになる。その結果、平面形状の対象物を効率的にプラズマ処理できる液中プラズマ処理方法が得られる。

【0042】

また、前記液中プラズマ処理方法において、前記ワークは、レジストが塗布された基板であり、前記液体は、超純水であり、前記プラズマが前記超純水を解離することで生じる活性種、および繰り返し発生する前記気泡が前記液体を押し退けることで生じる液流によって前記ワークから前記レジストを除去してもよい。

【0043】

このような方法によれば、前記液中プラズマ処理方法を、半導体装置の製造においてレジストの除去に応用できる。

【0044】

(実施の形態)

以下、本発明の実施の形態に係る液中プラズマ処理装置について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0045】

なお、以下で説明する実施の形態は、本発明の一具体例を示すものである。以下の実施の形態で示される数値、形状、材料、構成要素、構成要素の配置位置および接続形態などは、一例であり、本発明を限定する主旨ではない。また、以下の実施の形態における構成要素のうち、最上位概念を示す独立請求項に記載されていない構成要素については、任意の構成要素として説明される。

【0046】

(実施の形態)

図1は、本発明の実施の形態に係る液中プラズマ処理装置の構造の一例を示す模式図である。

【0047】

液中プラズマ処理装置10は、液体中に配置されるワークの被処理面をプラズマ処理する装置であり、マイクロ波発生器11、導波管12、マイクロ波透過部材13、容器14、スロットアンテナ15、スロット16、第1スペーサー部材17、および第2スペーサー部材18から構成される。

【0048】

マイクロ波発生器11は、パルス変調されたマイクロ波を発生する装置である。

【0049】

導波管12は、マイクロ波発生器11から出力されたマイクロ波を伝搬させるテーパ導波管であり、導波管12の内部には、マイクロ波透過部材13が設けられる。マイクロ波透過部材13は、例えば水晶で形成されてもよい。

【0050】

容器14は、液体22を保持する、密閉可能な水槽であり、例えばアクリル樹脂で形成される。容器14は排気口14aを有してもよく、容器14内は排気口14aに接続されるポンプ(図示せず)によって減圧されてもよい。導波管12は、容器14に保持される液体22の液面の上方から液体22中に挿入される。

【0051】

スロットアンテナ15は、前記マイクロ波を前記液体中に放射するアンテナであり、導波管12の先端に配置される。スロットアンテナ15は、導電性の平板で形成され、前記マイクロ波を透過するスロット16を有している。スロットアンテナ15は、例えば薄鋼板で形成されてもよく、スロット16は、例えば前記薄鋼板に設けられた細長い開口であってもよい。

【0052】

第1スペーサー部材17および第2スペーサー部材18は、液体22中においてワーク21とスロットアンテナ15との間の距離を規定する治具であり、例えばテフロン(登録

10

20

30

40

50



商標)樹脂で形成されてもよい。第1スペーサー部材17および第2スペーサー部材18によって、スロットアンテナ15の前面にワーク21を格納する処理空間20が形成される。

【0053】

図2(a)は、液中プラズマ処理装置10の要部の一例を示す側面図である。図2(b)、(c)および(d)は、それぞれスロットアンテナ15、第1スペーサー部材17および第2スペーサー部材18の上面図である。各上面図には、理解のため、隣接する構成要素の位置が破線で示されている。以下の説明では、円板形状のワーク21を想定する。

【0054】

第1スペーサー部材17は、正方形の平板の中心をワーク21の直径よりもやや小さい正円にくり抜いた形状を有し、4つの切り欠き17aを有している。第1スペーサー部材17は、切り欠き17aによって4つの部分に分離されていてもよい。第2スペーサー部材18は、正方形の平板であり、中心にワーク21の直径よりもやや大きい正円の凹部を有している。前記凹部にはワーク21が被処理面21aを上向きにして載置される。第1スペーサー部材17と第2スペーサー部材18とは、互いの角部を揃えて配置される。

【0055】

スロットアンテナ15、第1スペーサー部材17および第2スペーサー部材18は、ボルトなどの締結具(図示せず)で、導波管12に固定される。第1スペーサー部材17と第2スペーサー部材18とは、ワーク21の周縁部を挟持して、ワーク21の被処理面21aをスロット16に対向させ、被処理面21aとスロットアンテナ15との間の距離を第1スペーサー部材17の厚さDに規定する。

【0056】

第1スペーサー部材17と第2スペーサー部材18とで形成される処理空間20は、切り欠き17aで処理空間20の外部と連通する。

【0057】

スロットアンテナ15から処理空間20に放射されるマイクロ波は、液体22を誘電加熱することで気泡を発生させ、発生した気泡内にプラズマを誘起させる。前記気泡は、処理空間20において、平面的に広がってかつ安定的に発生する。そのため、前記気泡中に誘起されるプラズマもまた、前記気泡が発生する領域に平面的に広がって存在する。

【0058】

前記プラズマにより生成された粒子が前記液体を構成する気化された元素と衝突することによって、活性種が発生する。前記活性種は、前記プラズマが存在する領域に平面的な広がりを持って発生する。ワーク21の被処理面21aは、発生した活性種、および繰り返し発生する気泡が液体22を押し退けることで生じる液流によって処理される。その結果、ワーク21の被処理面21aは、均一にかつ効率的に処理される。

【0059】

上述した液中プラズマ処理装置10は、例えば次のような構成を、さらに備えてもよい。

【0060】

第1スペーサー部材17と第2スペーサー部材18とは、被処理面21aとスロットアンテナ15との間の距離を、例えば、1mm以上5mm以下に規定してもよい。この数値範囲は、本発明者による複数の実験において良好な結果が得られた実験条件を含んでいる。

【0061】

マイクロ波発生器11は、前記パルス変調されたマイクロ波の電力の時間波形に応じて、プラズマ処理の効率を制御し、マイクロ波にて誘起されるプラズマを非熱平衡プラズマ状態に維持してもよい。非熱平衡プラズマ状態を維持することは、ワーク21がプラズマから受ける熱負荷を軽減するために重要である。本発明者による実験では、パルス周波数を10kHzにし、マイクロ波のオン時間を短くすることで、誘起されるプラズマが熱プラズマに転移することを抑制している。マイクロ波のパルス周波数を100kHz程度に

10

20

30

40

50

高めると、誘起されるプラズマが熱プラズマに転移しやすくなることが分かっている。

【0062】

また、マイクロ波発生器11は、前記パルス変調されたマイクロ波の電力の時間波形に応じて、前記パルス変調されたマイクロ波のオン期間が、前記プラズマにより生成された粒子が、前記液体を構成する気化された元素と衝突することで生じる活性種の寿命に近くように制御してもよい。このような構成は、マイクロ波の電力を活性種の生成に無駄なく使うために有効である。

【0063】

また、液中プラズマ処理装置10において、第1スペーサー部材17の切り欠き17aを通して処理空間20へ、液体22および気体のうちの少なくとも何れか一方を供給してもよい。そのために、液中プラズマ処理装置10に、さらに、パドリングやバブリングのための装置(図示せず)を設けてもよい。処理空間20内へ供給される気体は、誘電加熱により発生する気泡とともに、処理空間20内に豊富な気泡を形成し、プラズマの発生を促進する。また、処理空間20内へ供給される液体22は、繰り返し発生する気泡が液体22を押し退けることで生じる液流に加えて、処理空間20内により強い液流を生じさせ、被処理面21aの処理効率を向上する。

10

【0064】

上記のように構成される液中プラズマ処理装置10の適用例について説明する。

【0065】

図3は、液中プラズマ処理装置10の適用例としてのドーピング工程を説明する図である。ドーピング工程は、半導体装置の製造において、基板の所望の部分に、ドーパントであるB、P、Asなどのイオンを注入することによって、半導体の性質を与える工程である。

20

【0066】

この工程は、通常、次のように行われる。(a)シリコン基板や、表面にシリコン薄膜が形成されたガラス基板などの基板を用意し、(b)感光性のレジストをスピコートにより前記基板に塗布する。(c)前記レジストを紫外線により所望のパターンで露光することにより、基板にイオン注入する部分で前記レジストを現像液に可溶性にし、それ以外の部分で前記レジストを前記現像液に不溶性にする。(d)基板にイオンを注入する部分の前記レジストを前記現像液で溶解して除去する。(e)基板が露出した部分にイオンを注入した後、(f)残っている前記レジストを全て除去する。

30

【0067】

前述したように、(e)で、レジストにもイオンが注入されることにより、レジストは硬化して除去困難な状態になる。そのため、(f)で、硬化したレジストを除去するために、現状では薬液処理を余儀なくされている。そこで、本発明者は、液中プラズマ処理装置10を用いて、超純水中でレジストを除去する実験を行ったところ、実用的な効率でレジストを除去できることが確かめられた。以下では、実施例として、本発明者が行った実験について詳細に説明する。

【0068】

(第1の実施例)

40

第1の実施例として、イオンが注入されていないレジストを超純水中での液中プラズマ処理にて除去する実験を行った。表1に、実験条件を示す。

【0069】

## 【表 1】

## 第1の実施例における実験条件

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| マイクロ波ピーク電力(kW)             | ~3.7                 |
| パルス周波数(kHz)                | 10                   |
| オンデューティー比(%)               | 25                   |
| 容器内圧力(kPa)                 | ~6                   |
| スロットアンテナレジスト間距離(mm)        | 3                    |
| 処理時間(sec)                  | 5、10、15、30、60        |
| 液体                         | 超純水                  |
| レジストタイプ                    | ノボラック系ポジ型<br>イオン注入なし |
| レジストの初期厚さ( $\mu\text{m}$ ) | ~1.2                 |

10

## 【0070】

図4は、第1の実施例におけるマイクロ波の電力の時間波形を示すグラフである。

## 【0071】

第1の実施例では、表1に示される実験条件に従って、シリコンウェハーにノボラック系ポジ型レジストを $1.2\mu\text{m}$ の厚さで塗布した試料を複数作製し、各試料を第1スペーサー部材17および第2スペーサー部材18で保持して導波管12の先端に取り付けた。容器14内に超純水22を導入し、導波管12の先端を超純水22中に配置し、超純水22中においてレジスト面とスロットアンテナ15との間の距離を3mmに規定した。容器14内を減圧し、マイクロ波発生器11から、図4に示す電力波形で示されるようにパルス変調されたマイクロ波を出力し、スロットアンテナ15から処理空間20内の超純水22中へ放射して、液中プラズマ処理を行った。なお、本明細書では、超純水を、25における比抵抗が $18\text{M}\cdot\text{cm}$ 以上、全有機炭素が $0.05\text{mg/L}$ 未満の精製水と定義する。

20

## 【0072】

このようにして、各々の試料を、5、10、15、30、60秒間の何れかの時間処理し、処理後の各試料を観察した。

30

## 【0073】

図5は、第1の実施例における試料表面の写真であり、10秒間処理された試料を示している。レジストの除去に伴う干渉縞が見られる。2本の直線状にレジストを掻き取ってスクラッチを設け、前記スクラッチに露出したウェハー面を基準にしてレジストの厚さを測定した。

## 【0074】

図6は、第1の実施例におけるレジストの厚さの試料表面での分布を示すグラフであり、前記10秒間処理された試料の、前記干渉縞の略中心を通り前記スクラッチと交差する線分に沿って残っているレジストの厚さを示している。

40

## 【0075】

図7は、第1の実施例における処理時間に応じたレジストの厚さを示すグラフであり、各異なる時間処理された複数の試料について、処理後に見られる干渉縞の略中心に残っているレジストの厚さを測定した結果がプロットされている。15秒間以上処理した試料では、干渉縞の略中心でレジストが完全に除去される。図7のプロットを線形補間することにより、第1の実施例におけるレジストの除去速度 $a$ は $4.7\mu\text{m}/\text{min}$ と評価される。

## 【0076】

図8は、第1の実施例における試料表面の別の写真であり、30秒間処理された試料を示している。干渉縞とともに、レジストが全く残っていない完全除去領域が見られる。

50

## 【 0 0 7 7 】

図 9 は、第 1 の実施例における処理時間に応じた完全除去領域の面積を示すグラフであり、各異なる時間処理された複数の試料について、処理後に見られる完全除去領域の面積を測定した結果がプロットされている。完全除去領域は、15 秒間以上処理した試料に現れ、処理時間が長い試料ほど、完全除去領域の面積が大きくなる。

## 【 0 0 7 8 】

一般的に、実用的なレジスト除去速度が  $1 \mu\text{m}/\text{min}$  以上とされていることに鑑みると、上記の実験結果は、液中プラズマ処理装置 10 が、第 1 の実施例の実験条件の下で、 $4.7 \mu\text{m}/\text{min}$  という十分に実用的な速度でレジストを除去できる処理効率を発揮したことを意味している。しかも、上記の液中プラズマ処理には薬液を全く使用せず超純水のみを使用するので、従来薬液処理に伴うコストが発生しない。

10

## 【 0 0 7 9 】

(第 2 の実施例)

第 2 の実施例として、イオンが注入されたレジストを、レジスト面とスロットアンテナ 15 との間の距離を  $2.6 \text{ mm}$  に規定して、超純水中での液中プラズマ処理にて除去する実験を行った。表 2 に、実験条件を示す。

## 【 0 0 8 0 】

## 【 表 2 】

第 2 の実施例における実験条件

|                            |   |
|----------------------------|---|
| マイクロ波ピーク電力(kW)             | ~2.0                                    |
| パルス周波数(kHz)                | 10                                      |
| オンデューティー比(%)               | 25                                      |
| 容器内圧力(kPa)                 | ~6                                      |
| スロットアンテナ-レジスト間距離(mm)       | 2.6                                     |
| 処理時間(sec)                  | 15                                      |
| 液体                         | 超純水                                     |
| レジストタイプ                    | ノボラック系ポジ型<br>イオン注入あり                    |
| イオン種                       | B、P、As                                  |
| イオン注入量(個/cm <sup>2</sup> ) | $5 \times 10^{14}$ 、 $5 \times 10^{15}$ |
| レジストの初期厚さ( $\mu\text{m}$ ) | ~1.0                                    |

20

30

## 【 0 0 8 1 】

図 10 は、第 2 の実施例におけるマイクロ波の電力の時間波形を示すグラフである。

## 【 0 0 8 2 】

第 2 の実施例では、表 2 に示される実験条件に従って、シリコンウェハーにノボラック系ポジ型レジストを  $1.0 \mu\text{m}$  の厚さで塗布した後、3 種類のイオン種と 2 種類のイオン注入量による 6 通りの組み合わせでイオン注入を行った複数の試料を作製し、各試料を第 1 スペーサー部材 17 および第 2 スペーサー部材 18 で保持して導波管 12 の先端に取り付けた。容器 14 内に超純水 22 を導入し、導波管 12 の先端を超純水 22 中に配置し、超純水 22 中においてレジスト面とスロットアンテナ 15 との間の距離を  $2.6 \text{ mm}$  に規定した。容器 14 内を減圧し、マイクロ波発生器 11 から、図 10 に示す電力波形を有するマイクロ波を出力し、スロットアンテナ 15 から処理空間 20 内の超純水 22 中へ放射して、液中プラズマ処理を行った。超純水の定義は前述と同様である。

40

## 【 0 0 8 3 】

第 2 の実施例では、イオン種およびイオン注入量のどの組み合わせでイオン注入を行った試料も 15 秒間処理し、処理後の各試料を観察した。表 3 に、その結果を示す。

## 【 0 0 8 4 】

50

【表 3】

## 第2の実施例における実験結果

|  |      |
|--|------|
| B、 $5 \times 10^{14}$ 個/cm <sup>2</sup>  | 完全除去 |
| B、 $5 \times 10^{15}$ 個/cm <sup>2</sup>  | 完全除去 |
| P、 $5 \times 10^{14}$ 個/cm <sup>2</sup>  | 完全除去 |
| P、 $5 \times 10^{15}$ 個/cm <sup>2</sup>  | 完全除去 |
| As、 $5 \times 10^{14}$ 個/cm <sup>2</sup> | 完全除去 |
| As、 $5 \times 10^{15}$ 個/cm <sup>2</sup> | 完全除去 |

10

## 【0085】

表3に示されるように、いずれの試料も、15秒間の処理で、初期厚さ1.0μmのレジストが全く残っていない完全除去領域が生じた。このことから、レジスト面とスロットアンテナ15との間の距離を2.6mmとしたとき、レジストの除去速度は4μm/min以上と評価される。

## 【0086】

上記の実験結果は、液中プラズマ処理装置10が、第2の実施例の実験条件の下で、イオン注入されたレジストであっても4μm/min以上という十分に実用的な速度で除去できる処理効率を発揮したことを意味している。しかも、上記の液中プラズマ処理には薬液を全く使用せず超純水のみを使用するので、従来の薬液処理に伴うコストが発生しない。

20

## 【0087】

(第3の実施例)

第3の実施例として、イオンが注入されたレジストを、レジスト面とスロットアンテナ15との間の距離を3.6mmに規定して、超純水中での液中プラズマ処理にて除去する実験を行った。表4に、実験条件を示す。

## 【0088】

## 【表 4】

## 第3の実施例における実験条件

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| マイクロ波ピーク電力(kW)             | ~2.0                 |
| パルス周波数(kHz)                | 10                   |
| オンデューティー比(%)               | 25                   |
| 容器内圧力(kPa)                 | ~6                   |
| スロットアンテナ-レジスト間距離(mm)       | 3.6                  |
| 処理時間(sec)                  | 5、10、15、20、30、40     |
| 液体                         | 超純水                  |
| レジストタイプ                    | ノボラック系ポジ型<br>イオン注入あり |
| イオン種                       | B、P、As               |
| イオン注入量(個/cm <sup>2</sup> ) | $5 \times 10^{14}$   |
| レジストの初期厚さ(μm)              | ~0.8                 |

30

40

## 【0089】

第3の実施例では、表4に示される実験条件に従って、シリコンウェハーにノボラック系ポジ型レジストを0.8μmの厚さで塗布した後、3種類のイオン種の何れかでイオン注入を行った試料を、イオン種ごとに複数作製し、各試料を第1スパーサ部材17および第2スパーサ部材18で保持して導波管12の先端に取り付けた。容器14内に超純水22を導入し、導波管12の先端を超純水22中に配置し、超純水22中においてレジ

50

スト面とスロットアンテナ 15 との間の距離を 3 . 6 mm に規定した。容器 14 内を減圧し、マイクロ波発生器 11 から、第 2 の実施例と同じ、図 10 に示す電力波形を有するマイクロ波を出力し、スロットアンテナ 15 から処理空間 20 内の超純水 22 中へ放射して、液中プラズマ処理を行った。超純水の定義は前述と同様である。

【0090】

このようにして、注入したイオン種ごとに、複数の試料を各異なる時間処理し、処理後の各試料を観察した。

【0091】

図 11 は、第 3 の実施例における処理時間に応じたレジストの厚さを示すグラフであり、イオン種 B を注入した試料について、レジストの初期厚さ、および、5、10、15、20 秒間処理後のレジストの厚さがプロットされている。処理後のレジストの厚さは、第 1 の実施例と同様、処理後に見られる干渉縞の略中心で測定された。イオン種 B が注入された試料では、一定の速度でレジストが除去される傾向が見られる。第 3 の実施例におけるイオン種 B が注入されたレジストの除去速度は 2 . 5  $\mu\text{m}/\text{min}$  と評価される。

10

【0092】

図 12 は、第 3 の実施例における処理時間に応じたレジストの厚さを示すグラフであり、イオン種 P を注入した試料について、レジストの初期厚さ、および、10、20、30、40 秒間処理後のレジストの厚さがプロットされている。イオン種 P が注入された試料では、処理時間が 20 秒間を超えるとレジストの除去速度が増加する傾向が見られる。また、30 秒間処理された試料で完全除去領域が見られることから、第 3 の実施例におけるイオン種 P が注入されたレジストの除去速度は 1 . 6  $\mu\text{m}/\text{min}$  以上と評価される。

20

【0093】

図 13 は、第 3 の実施例における処理時間に応じたレジストの厚さを示すグラフであり、イオン種 A s を注入した試料について、レジストの初期厚さ、および、5、20、30、40 秒間処理後のレジストの厚さがプロットされている。イオン種 A s が注入された試料では、イオン種 P が注入された試料と同様、処理時間が 20 秒間を超えるとレジストの除去速度が増加する傾向が見られる。また、40 秒間処理された試料で完全除去領域が見られることから、第 3 の実施例におけるイオン種 A s が注入されたレジストの除去速度は 1 . 2  $\mu\text{m}/\text{min}$  以上と評価される。

30

【0094】

上記の実験結果は、液中プラズマ処理装置 10 が、第 3 の実施例の実験条件の下で、イオン注入されたレジストであっても 1 . 2 ~ 2 . 5  $\mu\text{m}/\text{min}$  以上という実用的な速度で除去できる処理効率を発揮したことを意味している。しかも、上記の液中プラズマ処理には薬液を全く使用せず超純水のみを使用するので、従来の薬液処理に伴うコストが発生しない。

【0095】

以上、本発明の 1 つまたは複数の態様に係る液中プラズマ処理装置について、実施の形態に基づいて説明したが、本発明は、この実施の形態に限定されるものではない。本発明の趣旨を逸脱しない限り、当業者が思いつく各種変形を本実施の形態に施したもののや、異なる実施の形態における構成要素を組み合わせて構築される形態も、本発明の一つまたは複数の態様の範囲内に含まれてもよい。

40

【産業上の利用可能性】

【0096】

本発明は、平面形状の対象物の処理に適した液中プラズマ処理装置として、例えばレジスト除去装置を含む種々の処理装置への利用が可能である。

【符号の説明】

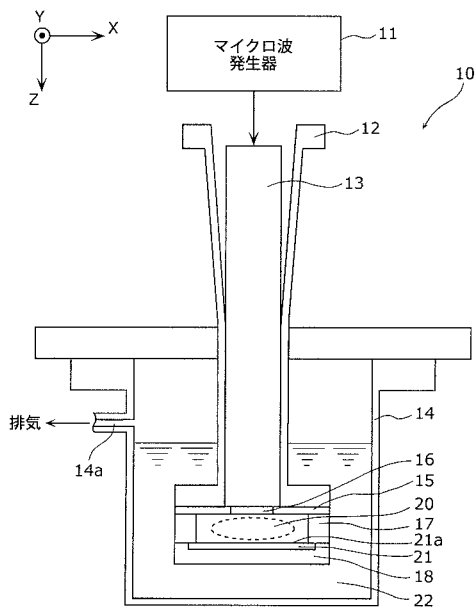
【0097】

- 10、90 液中プラズマ処理装置
- 11、91 マイクロ波発生器
- 12、92 導波管

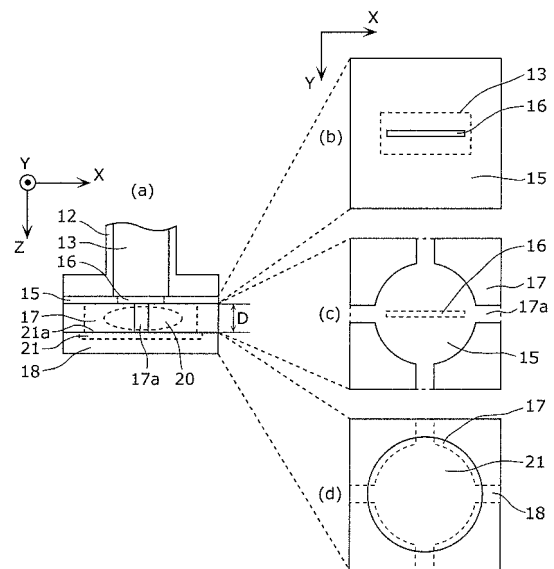
50

- 1 3 マイクロ波透過部材
- 1 4 容器
- 1 4 a 排気口
- 1 5 スロットアンテナ
- 1 6 スロット
- 1 7 第1スペーサー部材
- 1 7 a 切り欠き
- 1 8 第2スペーサー部材
- 2 1 ワーク
- 2 1 a 被処理面
- 2 2 液体、超純水
- 9 7 気泡補足手段
- 9 8 補足空間

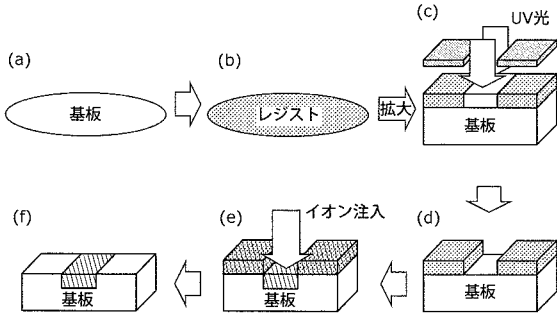
【図1】



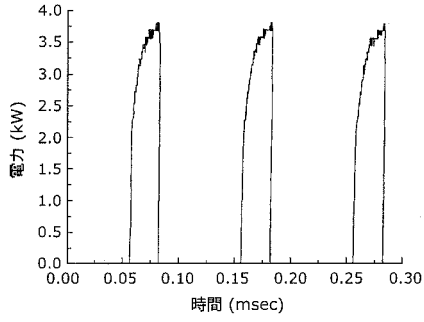
【図2】



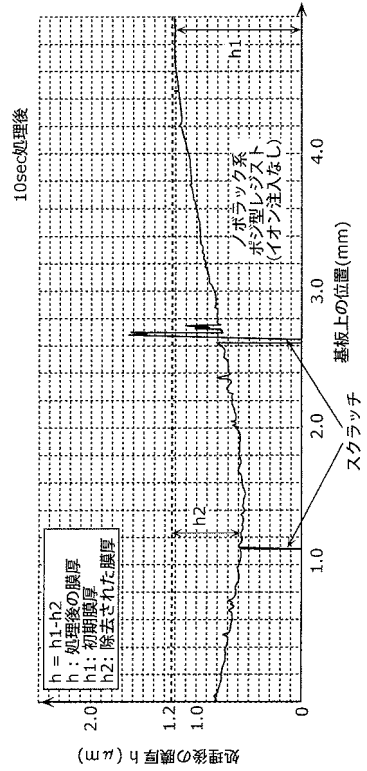
【 図 3 】



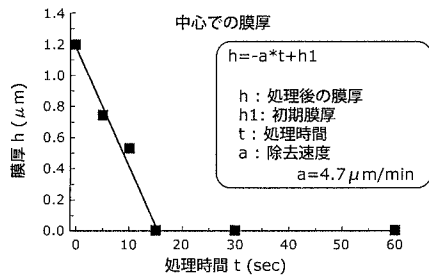
【 図 4 】



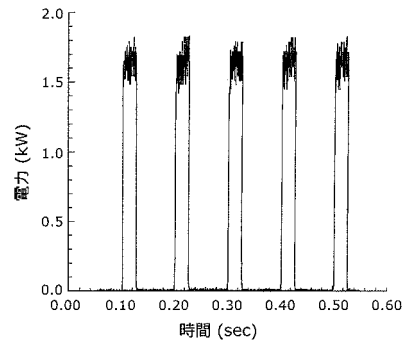
【 図 6 】



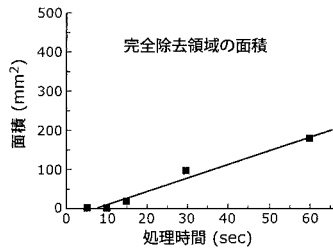
【 図 7 】



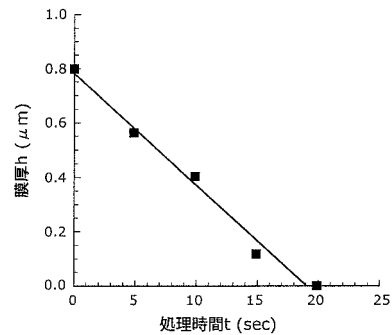
【 図 10 】



【 図 9 】

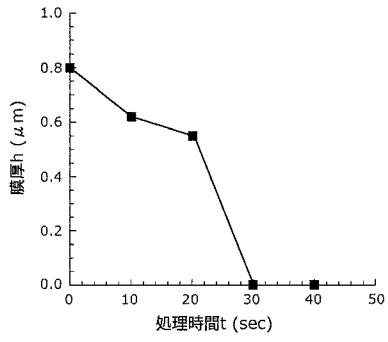


【 図 11 】

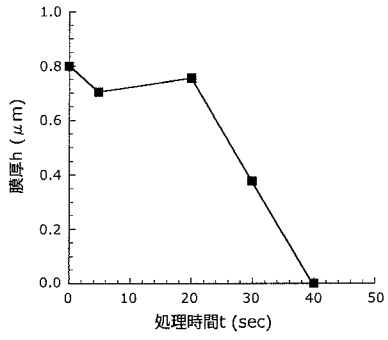




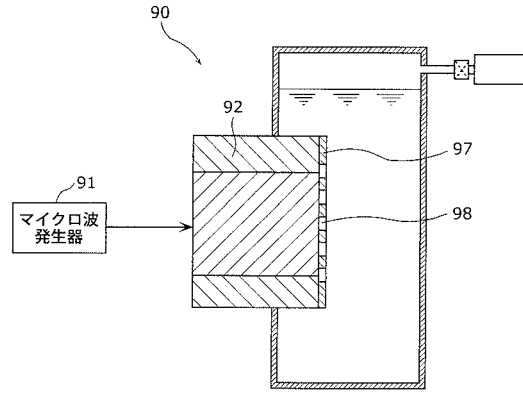
【 図 1 2 】



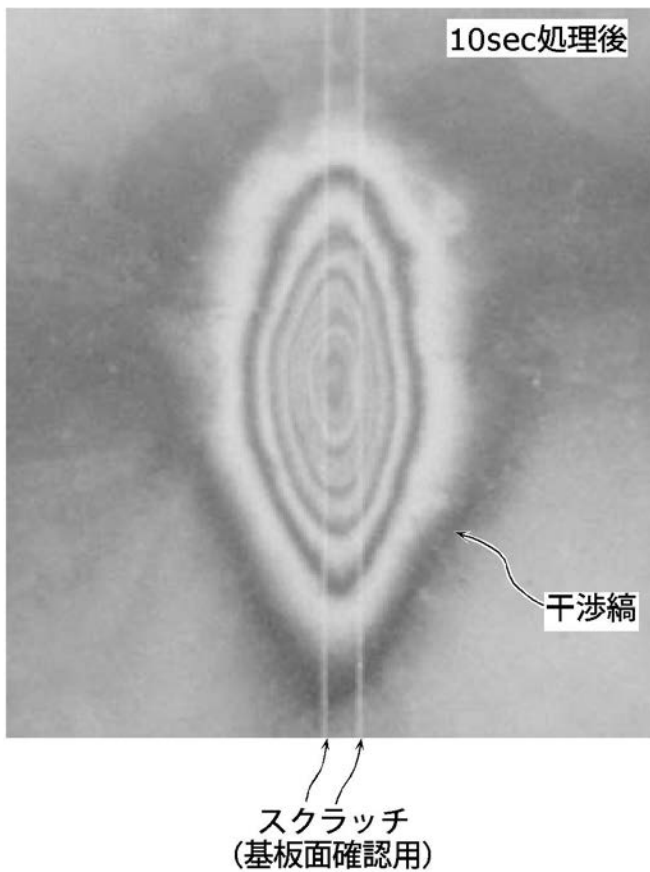
【 図 1 3 】



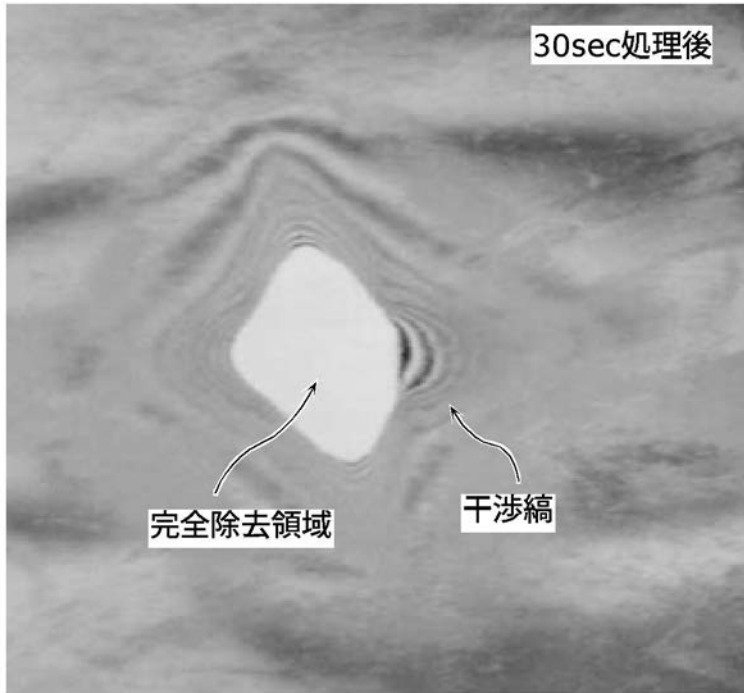
【 図 1 4 】



【 図 5 】



【 図 8 】



## フロントページの続き

特許法第30条第2項適用申請有り (発行所)平成24年度 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演プログラム編集委員会、(刊行物名)平成24年度 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会 講演予稿集 第68頁、(発行日)平成24年11月16日、において発表 「平成24年度 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会」において、平成24年11月17日に発表 (発行所)Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden、(刊行物名)39th European Physical Society Conference on Plasma Physics joint with the 16th International Congress on Plasma Physics、(発行日)平成24年7月2日、において発表 「39th European Physical Society Conference on Plasma Physics and 16th International Congress on Plasma Physics」において、平成24年7月5日に発表 (発行所)独立行政法人 日本学術振興会 プラズマ材料科学第153委員会、(刊行物名)11th APCPST(Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology)and 25th SPSM(Symposium on Plasma Science for Materials)ABSTRACTS 第233頁、(発行日)平成24年10月1日、において発表 「11th APCPST(Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology)and 25th SPSM(Symposium on Plasma Science for Materials)」において、平成24年10月2日に発表 (発行所)平成24年度電気関係学会北陸支部連合大会実行委員会、(刊行物名)平成24年度電気関係学会北陸支部連合大会 講演論文集、(発行日)平成24年9月1日、において発表 「平成24年度電気関係学会北陸支部連合大会」において、平成24年9月1日に発表 (発行所)日本MRS(The Materials Research

(出願人による申告)平成24年度,独立行政法人科学技術振興機構,「研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラムフィージビリティスタディステージ探索タイプ」,産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(72)発明者 堀邊 英夫

石川県野々市市扇ヶ丘7-1 学校法人金沢工業大学内

Fターム(参考) 4G075 AA30 BA05 CA48 DA18 EB41 FA01 FC11

5F043 CC16 DD04 DD17 EE40