(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
2014 年 10 月 23 日(23.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/170928 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/002645

(22) 国際出願日: 2013 年 4 月 18 日(18.04.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 国立大学法人東北大学(TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 Miyagi (JP). ステラ　ケミファ株式会社(STELLA CHEMIFA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5410047 大阪府大阪市中央区淡路町３丁目６番３号（ＮＭプラザ御堂筋３Ｆ） Osaka (JP).

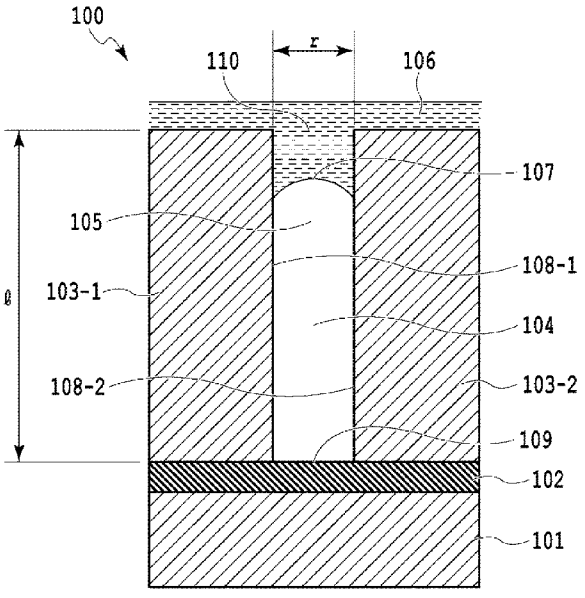
(72) 発明者: 酒井　健(SAKAI, Takeshi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 吉田　達郎(YOSHIDA, Tatsuro); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 平塚　亮輔(HIRATSUKA, Ryosuke); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 石川　俊(ISHIKAWA, Syun); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 大見　忠弘(OHMI, Tadahiro); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 長谷部　類(HASEBE, Rui); 〒5900982 大阪府堺市堺区海山町７丁目２２７番地 Osaka (JP). 高野　順(TAKANO, Jun); 〒5900982 大阪府堺市堺区海山町７丁目２２７番地 Osaka (JP). 菊山　裕久(KIKUYAMA, Hirohisa); 〒5900982 大阪府堺市堺区海山町７丁目２２７番地 Osaka (JP). 山本　雅士(YAMAMOTO, Masashi); 〒5900982 大阪府堺市堺区海山町７丁目２２７番地 Osaka (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, BN, 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, JP, 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, PA, 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.

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR TREATING INNER WALL SURFACE OF MICRO-VACANCY

(54) 発明の名称 : マイクロ空室の内壁面処理方法



(57) **Abstract**: The present invention provides a method for treating the inner wall surface of a hole capable of reliably performing etching and cleaning, even if the hole provided in a base substance to be treated is narrow and deep. A pressure-reducible treatment space, in which is placed a base substance (100) having, on the interior thereof, a surface to which a treatment liquid (106) is imparted and a micro-vacancy (104) having an opening (110) in the surface, is decompressed, and the treatment liquid (106) is then introduced into the decompressed treatment space and used to treat the inner wall surface of the micro-vacancy (104). Here, an aspect ratio (l/r) of the micro-vacancy (104) is 5 or greater, or the aspect ratio is less than 5 and V/S is 3 or greater (V: volume of micro-vacancy, S: area of opening).

(57) 要約:　被処理基体に設けたホールが譬え細く深いホールであっても、エッチングや洗浄を確実に行うことが出来るホール内壁面処理方法を提供する。処理液（１０６）が付与される表面と該表面に開口（１１０）を有するマイクロ空室（１０４）を内部に有し、マイクロ空室（１０４）のアスペクト比（ｌ/r）が５以上かまたはアスペクト比が５未満でかつＶ/Ｓ(Ｖ: マイクロ空室の容積、Ｓ：開口の面積)が３以上である基体（１００）が設置さている減圧可能な処理空間を減圧し、次いで、該減圧されている処理空間に処理液（１０６）を導入してマイクロ空室（１０４）の内壁面を処理する。

WO 2014/170928 A1

(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).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： マイクロ空室の内壁面処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、マイクロ空室の内壁面処理方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体分野はこれまで基本電子能動素子（基本電子素子）の一つであるトランジスタの微細化により高集積化を進めてきている。

しかし、その基本技術の一つである露光技術の停滞により、微細化による高集積化に限界説が云われ始めている。また、基本電子素子の微細化はＬＳＩデバイス化した際のデバイスの温度上昇や電子漏洩の潜在的問題もある。最近は、微細化に依らない高集積化の技術開発もされ始めている。その一つがＬＳＩの３次元化（３ＤＩ：3 Dimensional Integration）の技術である。この技術の実現に必要な技術の一つが、ＴＳＶ（Through Silicon Via）の技術である。この技術を用いた３Ｄ集積化ＬＳＩデバイスは、ワイヤーボンディング技術を用いるパッケージレベルの３Ｄ集積化デバイスとは異なり、集積している一つ一つのデバイス間の電気的相互接続特性の飛躍的向上も期待され、次世代の高集積化デバイスとして有力である。

[0003] ＴＳＶに要求される貫通孔の深さは数十ミクロンら数百ミクロン、アスペクト比は１０以上の細く深い孔である（高アスペクト比ホール）。この様なホールの形成には、ハーフミクロンからクオーターミクロンの微細回路パターンの形成に最近採用されているドライエッチング法とレジスト除去用としての酸素プラズマアッシング法の採用が提案されている。しかし、この様なドライエッチング法においては、形成されるホール周辺部にドライエッチングガス、レジストなどに起因する堆積ポリマーが生じてホール内部及びその周辺部に残存し、高抵抗化や電気的短絡を招き歩留り低下の原因になる。又、残存堆積ポリマーの除去及びホール内部の清浄化にはウエット洗浄を必要とする。従って、ＴＳＶにおいてもこれまで通りのウエットエッチング・洗

浄工程への期待が増している。

[0004] しかしながら、本発明者らの検討と実験によると、以下のようなことが明らかになってきて、従来法でのウエットエッチング・洗浄では不十分であることが分かった。即ち、高アスペクト比ホールの底部をエッチングしたり、ホール内を洗浄したりする場合、従来の処理液を使用すると、ホールが細く深いためにホール内に処理液（エッチング液、洗浄液など）が侵入して行かない場合が生ずることがある。そのために、所期通りにエッチングや洗浄が行えない状況が発生する。その解決策として、従来から実施されている方策であるが、処理液に界面活性剤を混入しホール内壁との濡れ性を改善して先の課題を解決することが考えられる。

[0005] しかしながら、処理液の十分な機能発揮を担保しながら濡れ性を改善してその目的を達成しようとする提案があるが、エッチングでも洗浄でも適切な処理液の調合が適っていないのが現状である。更に、処理液を被処理体表面からホールに供給しようとするとホール内に雰囲気気体の気泡が形成されて、処理液のホール内侵入を妨げる現象が起きることもある。この現象は円筒状のホールで顕著に観察される。

[0006] 複雑で微細な穴を複数有する太陽電池用の多結晶シリコンを、超音波振動を用いて洗浄する際に、減圧と加圧を繰り返し行う技術が提案されている（特許文献１参照）。しかしながら、特許文献１に開示された技術は、超音波振動を用いるので、本件で対象としているＴＳＶのような高アスペクト比のホールパターンにおいては、ホールを形成している壁面構成部材の壁厚に対する壁の高さが極端に高いため、超音波振動によって壁面構成部材が崩れてしまう（パターン崩れ）という問題が発生する。この問題は、ホールのアスペクト比が高くなればなるほど、また、ホールパターンが微細になればなるほど、顕著になる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１２－５９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上記点に鑑み鋭意研究することでなされたものであり、その目的とするところは、被処理基体に設けたホールが譬え細く深いホールであっても、処理液がホール内に速やかに侵入し充満することでエッチングや洗浄をホールパターン崩れもなく確実に行うことが出来るホール内壁面処理方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一つの側面は、処理液が付与される表面と該表面に開口を有するマイクロ空室を内部に有し、該マイクロ空室のアスペクト比（ｌ/r）が５以上かまたはアスペクト比が５未満でかつＶ/Ｓ(Ｖ：マイクロ空室の容積、Ｓ：開口の面積)が３以上である基体が設置さている減圧可能な処理空間を減圧にし、次いで該減圧されている処理空間に前記処理液を導入して前記マイクロ空室の内壁面を処理することを特徴とするマイクロ空室の内壁面処理方法にある。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、譬え細く深いホールであっても、処理液がホール内に速やかに侵入し充満することでエッチングや洗浄を確実に行うことが出来る。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、ＳＯＩ基体に設けられた細く深いホール（孔）内に気泡が存在し処理液がホール底部まで浸透していかない状況を説明するための模式的説明図。

[図2]図２は、本発明を具現化するための好適な製造システムの一例を説明するための模式的構成図。

[図3]図３は、図２に示す製造ラインの一部の模式的構成図。

[図4]図４は、薬莢３０２内部に備える処理（薬）液供給系の好適な構成を説明するための模式的説明図。

[図5]図５は、減圧廃液タ２０７の模式的構成図。

[図6]図６は、別の好適な処理チャンバーを説明するための模式的構成図。

[図7]図７は、図６の処理チャンバー５０１の内壁面に設けられた窒素（N_2）ガスの噴出口の配列と噴出方向を説明するための模式的上面図。

[図8]図８は、水の飽和蒸気圧曲線を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0012] 図１は、ＳＯＩ基体に設けられた細く深いホール（孔）内に気泡が存在し処理液がホール底部まで浸透していかない状況を説明するための模式的説明図である。

[0013] 図１において、符号１００はＳＯＩ基体、１０１はＳｉ（シリコン）半導体基板、１０２はSiO_2（酸化シリコン）層、１０３はＳｉ層（１０３－１，１０３－２）、１０４はホール、１０５は気泡、１０６は処理液、１０７は気液界面、１０８は内側壁面（１０８－１，１０８－２）、１０９は内底壁面、および、１１０は開口を示す。

[0014] 常圧雰囲気下で、ＳＯＩ基体１００の表面に処理液を供給すると、Ｓｉ層１０３の内側壁面に対する濡れ性が良くても、ホール１０４内（マイクロ空間）が処理液で十分満たされない状況が起こる場合がある（図１に一例が模式的に示される）。ホール１０４内が処理液で満たされない状況を良く観察すると、ホール１０４内に気泡１０５が存在している。気泡１０５は、ＳＯＩ基体１００を静止状態に維持していると処理液１０６で塞がれた状態でホール１０４内に留まっている。気泡１０５が存在する状況で、ＳＯＩ基体１００に超音波振動をＳＯＩ基体に掛けるとホール１０４内で気液交換が起こり、ホール１０４内は処理液で速やかに満たされる。或いは、超音波振動をＳＯＩ基体に掛けながらＳＯＩ基体１００表面上に処理液を供給すると気泡の形成は比較的阻止され、気泡１０４が形成されにくくなる傾向がある。しかし、超音波振動も振動が大き過ぎたり激し過ぎると、形成されるあるいは形成されている例えばパターンが崩れたりするので、本発明において超音波振動を採用するのは好ましくない。仮に採用するとしても、パターン崩れが

起こらない範囲で超音波振動を穏やかにするのが望ましい。

[0015] ホール１０４の開口直径を「r」とし、ホール１０４の開口位置から内底壁面１０９までの深さを「ｌ」とすると、所謂アスペクト比は「ｌ／ r」で示される。ホール１０４内に気泡１０５が形成される条件は、処理液の表面張力、粘度、液組成、側壁面１０８の表面平滑性、使用する処理液の濡れ性、「r」「ｌ」の大小とアスペクト比等、パラメーターが多く一概に論ずることは難しい。

[0016] 本発明者らは、先ず、図１に示す様な構造材のＳＯＩ基体に、ホール１０４の内構造を円筒に限らず種々のホールを形成し処理液として超純水を使用して気泡の形成傾向を検証してみた。ホール１０４の内構造は円筒形状に限らず、巾着形状（開口の下部の方が袋状或いはテーパー状に広がっている）、矩形形状（開口が正方形、長方形、ひし形などの四角形状）、三角形状、六角形状、楕円形状、超楕円形状、星形形状のものとして、サイズを種々変えて作成した。その結果、ホール１０４の開口１１０の面積を「Ｓ」、内容積を「Ｖ」とすると、どの形状のものも、「Ｖ/Ｓ」の値が「３」付近から気泡の形成し易さが急速に進む傾向にあることが分かった。その中でも、ホール１０４の内側壁面が曲面の場合（円筒や楕円の様な）とコーナーがある（矩形の場合の様に）場合とを比較すると、曲面の場合の方が気泡の形成がよりし易くなることも分かった。その原因は、推測の域を出ないが、内壁にコーナーがあると、気泡は球体になろうとする傾向が強いので、コーナーは気泡で占められ難くなりコーナーを通じて液が内底壁面１０９まで到達し、その結果気液交換が起こりやすくなってホール空間が液で満たされるものと考えられる。

[0017] そこで、超純水に代えて、フッ酸とバッファードフッ酸を夫々使用して、内底壁面１０９を構成するSiO_2層１０２をエッチンングしてみた。その結果、フッ酸の場合は、「Ｖ/Ｓ」の値が「３」付近でも比較的気泡の形成はそれほどではなかった（「Ｖ/Ｓ」の値が「３」の３００個のホールの中、気泡形成したのは１５個程度）が、バッファードフッ酸の場合は８０％（２４０

個）の割合で気泡が形成されて、エッチングは十分なされなかった。そこで、本発明者等は、上記の検証を、減圧可能な処理チャンバーを用意して、減圧下（３０Ｔｏｒｒ）で行ってみた。その結果、フッ酸水溶液（ＦＨが１～２０％）、バッファードフッ酸（フッ化アンモニウム：２０％、ＨＦ：１～２０％）の何れも１００％の割合でエッチングが完全になされた。この減圧の効果は、減圧の程度にある程度依存はするが、余り減圧にするとその圧での処理液の沸点を超えるので沸点を超えない範囲の減圧とするのが装置の設計上都合が良いので望ましい。

[0018] 本発明においては、ホールの内空間を以後「マイクロ空室」と云う。本発明においては、マイクロ空室が円筒でない構造（「非円筒」という）の場合の「r」の値は、その際のマイクロ空室を円筒と見做して、非円筒の「Ｓ」より求める。その場合の「Ｌ」は、開口位置からマイクロ空室の再奥内底壁面位置までの深さ（最大深さ）とする。本発明においての減圧の効果は、アスペクト比（Ｌ/r）が５以上かまたはアスペクト比が５未満でかつＶ/Ｓ(Ｖ：マイクロ空室の容積、Ｓ：開口の面積)が３以上の場合に顕著になる。特に、処理液がバッファードフッ酸で、被処理体がＳＯＩ基体の場合に一層顕著な効果を得ることができる。

[0019] 本発明において、「Ｌ／ｒ」の値が５以上のときは、「Ｖ／Ｓ」の値に依存することなく、減圧の効果が顕著に得られる。「Ｌ／ｒ」の値が５未満のときは、「Ｖ／Ｓ」の値に依存し、「Ｖ／Ｓ」＜３であると減圧の効果はほとんど得られず、内部に気泡が残留するホールの割合が高くなる。本発明においては、「Ｌ／ｒ」の値が５未満の場合、「Ｖ／Ｓ」の値は、より好ましくは、３．５以上とすることが望ましい。

[0020] 図２は、本発明を具現化するための好適な製造システムの一例を説明するための模式的構成図である。図３は、図２に示す製造ラインの一部の模式的構成図である。図２、３において、２００は処理システム、２０１は減圧処理チャンバー（室）、２０２は被処理体設置テーブル、２０２－１は被処理体設置テーブル用の回転軸体、２０３は被処理体、２０４は雰囲気ガス供給

ライン、２０５は処理（薬）液供給ライン、２０６は回収フード、２０７は減圧廃液タンク、２０８は大気若しくはN_2供給ライン、２０９は排液ライン、２１０は回収ライン、２１１，２１２は排気ライン、２１３は排気ポンプ、２１４～２２１はバルブ、２２２は処理液用の供給量可変ノズル、３０１はスピナー、３０２は薬荚、および、３０３はアルミフレームを示す。

[0021] 処理システム２００は、減圧処理チャンバー（室）２０１、減圧廃液タンク２０７を備えており、これらの内部は、排気ポンプ２１３により所定値に減圧される構成になっている。減圧処理チャンバー（室）２０１には、外部より、雰囲気ガス供給ライン２０４を介してN_2などの雰囲気ガスが、処理液供給ライン２０５を介して処理（薬）液が、所定のタイムミングと所定量で夫々供給される。雰囲気ガス供給ライン２０４の途中には、流量調整機能を備えた開閉バルブが設けられている。減圧処理チャンバー２０１内には、被処理体設置テーブル２０２が被処理体設置テーブル用の回転軸体２０１－１に固定されて設置されている。被処理体設置テーブル２０２上には、被処理体２０３が設置される。雰囲気ガス供給ライン２０４を介して減圧処理チャンバー２０１内に供給された雰囲気ガスは矢印Ａで示す様に、回収フード２０６を通じて、処理液供給ライン２０５を介して供給された処理は、矢印Ｂで示す様に、回収フード２０６を通じて、夫々回収ライン２１０から減圧廃液タンク２０７内に回収される。回収ライン２１０の途中には、開閉バルブ２１７が設けてある。

[0022] 減圧廃液タンク２０７には、供給ライン２０８、排気ライン２１１が結合されている。供給ライン２０８は、大気若しくはN_2用の供給ラインである。減圧廃液タンク２０７内の廃液２２３は、排液ライン２０９を介して減圧廃液タンク２０７外に放出される。減圧廃液タンク２０７内は、必要に応じて供給ライン２０８から大気若しくはN_2を供給して一気圧に戻すことができる。供給ライン２０８の途中には、開閉バルブ２１５が設けてある。又、排液ライン２０９の途中には、開閉バルブ２１６が設けてある。減圧処理チャンバー２０１は、排気ライン２１２を介して、廃液タンク２０７は、排気ライ

ン２１１を介して、夫々ポンプ２１３により減圧にされる。排気ライン２１１の途中には、バルブ２１８、２１９が、排気ライン２１２の途中には、バルブ２２０、２２１が、夫々設置されてある。バルブ２１９、２２１は、流量可変機構を備えた開閉バルブである。排気ポンプ２１３は水分に耐性のあるポンプで、例えば、ダイヤフラム型ケミカルドライ真空ポンプ、具体的には、ＤＴＣ－１２０（ＵＬＶＡＣ製）が好ましく採用される。

[0023] 処理チャンバー２０１と廃液タンク２０７は図４に示す様に、例えばアルミ製のフレーム３０３に取り付けられている。フレーム３０３には、回転軸体２０２－１を回転させるために設けたスピナー３０１も取り付けられてある。処理（薬）液供給ライン２０５の上流端には処理液が貯蓄されてある薬莢３０２が接続されている。

[0024] 図４は、薬莢３０２内部に備える処理（薬）液供給系の好適な構成を説明するための模式的説明図である。図４において、４００は窒素圧送方式処理（薬）液供給系、４０１はキャニスター、４０２は処理液供給ライン、４０３，４１１はストップバルブ、４０４は流量調節バルブ、４０５は流量計、４０６はミストトラップ、４０７，４０８は窒素ガス供給ライン、４０９はベント（排気）バルブ、４１０は分流継手、４１２はレギュレーター、４１３は継手、および、４１４，４１５はクイックコネクターを示す。

[0025] 窒素圧送方式の処理（薬）液供給系４００は、キャニスター４０１には、継手４１３を介して上流側に３／８インチラインと下流側に１／４インチラインが設けてある処理液供給ライン４０２がクイックコネクター４１４を介して、１／４インチの窒素ガス供給ライン４０７がクイックコネクター４１５を介して、夫々接続されている。処理液供給ライン４０２の途中には、ストップバルブ４０３、流量調節バル４０４、流量計４０５が設けてある。そして、処理液供給ライン４０２のストップバルブ４０３側の下流部分は、処理液供給ライン２０５に繋がっている。窒素ガス供給ライン４０７の途中には、ベント（排気）バルブ４０９、分流継手４１０が設けてある。ベント（排気）バルブ４０９は、キャニスター４０１内と窒素ガス供給ライン４０７

内の窒素ガスを外部に排気するためのものである。窒素ガス供給ライン４０７の下流側は、ミストトラップ４０６内に挿入されてある。窒素ガスは、レギュレーター４１２、ストップバルブ４１１、窒素ガス供給ライン４０８を通じてミストトラップ４０６内に導入される。ミストトラップ４０６は、処理液が上流側に逆流するのを防止するために設けてある。

[0026] 図５は、減圧廃液タ２０７の模式的構成図である。図５において、５０１はドレイン用のフランジ、５０２は減圧用のフランジ、５０３は廃液導入用のフランジ、５０４はガス導入用のフランジ、５０５は真空計、５０６は流量計、および、５０７は液位観察用窓を示す。

[0027] 減圧廃液タ２０７には、ドレイン用のフランジ５０１を介して排液ライン２０９が、減圧用のフランジ５０２を介して排液ライン２１１が、廃液導入用のフランジ５０３を介して回収ライン２１０が、フランジ５０４を介して供給ライン２０８が接続されている。真空計５０５は、廃液タンク２０７内の圧力を測定するものである。廃液タンク２０７の上部には、廃液タンク２０７内の廃液の水位を観察するために耐は廃液用の透明部材で構成された液位観察用窓５０４が設けてある。

[0028] 図６は、別の好適な処理チャンバーを説明するための模式的構成図である。図６において、６００は減圧処理チャンバー、６０１はチャンバー構成体、６０２は上蓋、６０３は被処理体設置用のステージ、６０４は回転軸体、６０５は磁性流体シール、６０６は特殊処理（薬）液供給ライン、６０７はオゾン水供給ライン、６０８は超純水供給ライン、６０９，６１０，６１１，６１８は流量計、６１２，６１３，６１４，６１７，６２１，６２４はバルブ、６１５はガス導入ライン、６１９はガス排出ライン、６１６，６２０，６２３はフランジ、６２２は廃液ライン、６２５は観察用窓（６２５－１，６２５－２）、および、６２６は真空計を示す。

[0029] 図６に示す減圧処理チャンバー６００が、図２に示す減圧処理チャンバー２０１と異なる点は、特殊処理（薬）液供給ライン６０６、オゾン水供給ライン６０７、超純水供給ライン６０８の３本の供給ラインを備えていること

である。その他は、もう一つの異なる点を除いて、減圧処理チャンバー２０１と構造上は基本的に変わらない。もう一つの異なる点は、減圧処理チャンバー６００に、ガス導入ライン６１５、ガス排出ライン６１９が取り付けてあることである。ガス導入ライン６１５を通じて減圧処理チャンバー６００内の雰囲気ガスが導入される。ガス導入ライン６１５は、フランジ６１６により減圧処理チャンバー６００に取り付けられている。ガス導入ライン６１５の途中には、開閉用のバルブ６１７、流量計６１８が設けてある。ガス排出ライン６１９は、減圧用のフランジ６２０により減圧処理チャンバー６００に取り付けられている。ガス排出ライン６１５の途中には、開閉用のバルブ６２１が設けてある。ガス排出ライン６１５の下流側は、真空ポンプ２１３と同様のポンプ（不図示）に接続されている。減圧処理チャンバー６００は、チャンバー構成体６０１と上蓋６０２で内部が減圧状態に保持されるように構成される。上蓋６０２には、チャンバー６００内部を観察するための２つの観察用窓６２５－１，６２５－２が設けてある。減圧処理チャンバー６００の内部には、被処理体が設置される被処理体設置用のステージ６０３が設けられてある。ステージ６０３には、ステージ６０３を回転させるための回転軸体６０４が取り外し可能な状態で固設されている。回転軸体６０４は、磁性流体シール６０５でシールされて減圧処理チャンバー６００の外部に設置されているスピナーの回転軸体に接合されている。特殊処理（薬）液供給ライン６０６の途中には、流量計６０９、バルブ６１２が設けてある。オゾン水供給ライン６０７の途中には、流量計６１０、バルブ６１３が設けてある。超純水供給ライン６０８の途中には、流量計６１１、バルブ６１４が設けてある。減圧処理チャンバー６００の底部には、廃液ライン６２２がフランジ６２３によって減圧処理チャンバー６００に取り付けてある。廃液ライン６２２の途中には、開閉用のバルブ６２４が設けられてある。減圧処理チャンバー６００の側面には、減圧処理チャンバー６００内の圧力を測定するための真空計６２６が取り付けてある。

[0030] 図７は、図６の処理チャンバー６０１の内壁面に設けられた窒素（N_2）ガ

スの噴出口の配列と噴出方向を説明するための模式的上面図である。図７において、７０１はガス噴出内壁管、および、７０２はガス噴出口を示す。

[0031] ガス導入ライン６１５に結合されたガス噴出内壁管７０１が減圧処理チャンバー６００の内壁に取り付けてある。ガス噴出内壁管７０１には、減圧処理チャンバー６００の内空間の中心軸に噴出し方向が向けられているガス噴出口７０２が所定数設けてある。ガス噴出口７０２の噴出し径と個数は、所定のガス噴出し流速になるように設計される。

[0032] 本発明においては、ガス噴出口７０２からのガス噴出（吹き出し）流速は、ガスの噴出によって処理チャンバー内でなるべく撹拌作用あるいは乱流作用が起きないように予め適宜設計時に決められるが、より正確にはガス噴出の予備実験において最適値を決定するのが望ましい。ガス噴出による撹拌作用あるいは乱流作用の程度は、ガス排気速度にも依存し、本発明においては、好ましくは、０．１～５．０m/sec、より好ましくは、０．５～３．０m/sec、最適には２．０m/sec前後とするのが望ましい。例えば、直径２mmの噴出口７０２を図示の様に２０個半円周上に設ける場合は、減圧処理チャンバー６００内に２００cc/minの量でN_2ガスを流すのが望ましい。この際のN_2ガスの流速は、２．０m/secである。本発明においては、処理液は、気体の吸収能を高めるために予め十分脱気しておくのが好ましい。更に、処理液供給用のラインは、酸素透過性を抑制してある樹脂製の積層チューブ（ニチアス株式会社製）を使用するのが望ましい。これまでの説明においては、雰囲気ガスとして、N_2ガスまたは大気ガスを例示的に挙げて説明してきたが、これらのガスに代えて、CO_2ガスを使用すれば、処理液への溶解量を増すことが出来るので好ましい。

[0033] 図８は、水の飽和蒸気圧曲線を示すグラフである。横軸は、温度（℃）、縦軸は、圧力（Ｔｏｒｒ）を示すものである。本発明においては、処理チャンバー内を減圧にして処理液を導入するが、その減圧の程度は、処理液の沸騰を避けるために３０Ｔｏｒｒを上限とするのが望ましい。減圧下で処理液を被処理基体表面上に供給した後加圧すれば、譬えホール内に気泡が残留し

ていたとしても、気泡の体積が加圧により縮小しホールより抜け易くなるので望ましい。例えは、３０Ｔｏｒｒの減圧から７６０Ｔｏｒｒまで加圧すると、気泡の体積は約１／２５になる。したがって、本発明においては、減圧して処理液を充分に供給し、その後で加圧するのも好ましい態様である。さらに、この減圧と加圧は、繰り返し起こってもよい。

[0034] 以上、本発明について具体的に説明してきたが、本発明の技術は、ＴＳＶに限らず、高アスペクト比ホールを必要とする技術であれば、例えば、ＭＥＭＳなどの技術分野にも適用可能である。

符号の説明

[0035] １００・・・ＳＯＩ基体

１０１・・・Ｓｉ（シリコン）半導体基板

１０２・・・ＳｉＯ２（酸化シリコン）層

１０３・・・Ｓｉ層（１０３－１，１０３－２）

１０４・・・ホール

１０５・・・気泡

１０６・・・処理液

１０７・・・気液界面

１０８・・・内側壁面（１０８－１，１０８－２）

１０９・・・内底壁面

１１０・・・開口

２００・・・処理システム

２０１・・・減圧処理チャンバー（室）

２０２・・・被処理体設置テーブル

２０２－１・・・被処理体設置テーブル用の回転軸体

２０３・・・被処理体

２０４・・・雰囲気ガス供給ライン

２０５・・・処理（薬）液供給ライン

２０６・・・回収フード

２０７・・・減圧廃液タンク

２０８・・・大気若しくはＮ２供給ライン

２０９・・・排液ライン

２１０・・・回収ライン

２１１、２１２・・・排気ライン

２１３・・・排気ポンプ

２１４、２１５，２１６，２１７，２１８，２１９，２２０、２２１・・・バルブ

２２２・・・処理液用の供給量可変ノズル

３０１・・・スピナー

３０２・・・薬莢

３０３・・・アルミフレーム

４００・・・窒素圧送方式処理（薬）液供給系

４０１・・・キャニスター

４０２・・・処理液供給ライン

４０３、４１１・・・ストップバルブ

４０４・・・流量調節バルブ

４０５・・・流量計

４０６・・・ミストトラップ

４０７、４０８・・・窒素ガス供給ライン

４０９・・・ベント（排気）バルブ

４１０・・・分流継手

４１２・・・レギュレーター

４１３・・・継手

４１４、４１５・・・クイックコネクター

５０１・・・ドレイン用のフランジ

５０２・・・減圧用のフランジ

５０３・・・廃液導入用のフランジ

５０４・・・ガス導入用のフランジ

５０５・・・真空計

５０６・・・流量計

５０７・・・液位観察用窓

６００・・・減圧処理チャンバー

６０１・・・チャンバー構成体

６０２・・・上蓋

６０３・・・被処理体設置用のステージ

６０４・・・回転軸体

６０５・・・磁性流体シール

６０６・・・特殊処理（薬）液供給ライン

６０７・・・オゾン水供給ライン

６０８・・・超純水供給ライン

６０９，６１０，６１１，６１８・・・流量計

６１２，６１３，６１４、６１７、６２１，６２４・・・バルブ

６１５・・・ガス導入ライン

６１９・・・ガス排出ライン

６１６、６２０、６２３・・・フランジ

６２２・・・廃液ライン

６２５・・・観察用窓（６２５－１，６２５－２）

６２６・・・真空計

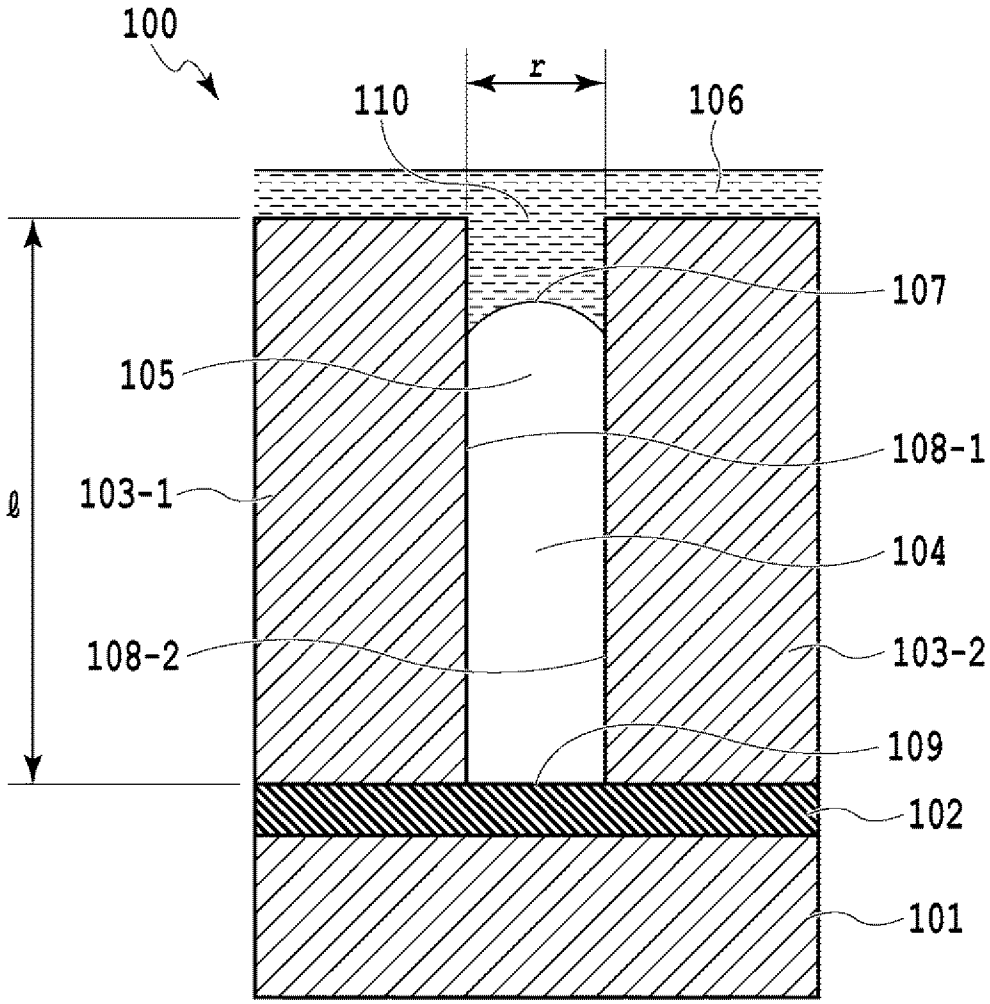
７０１・・・ガス噴出内壁管

７０２・・・ガス噴出口

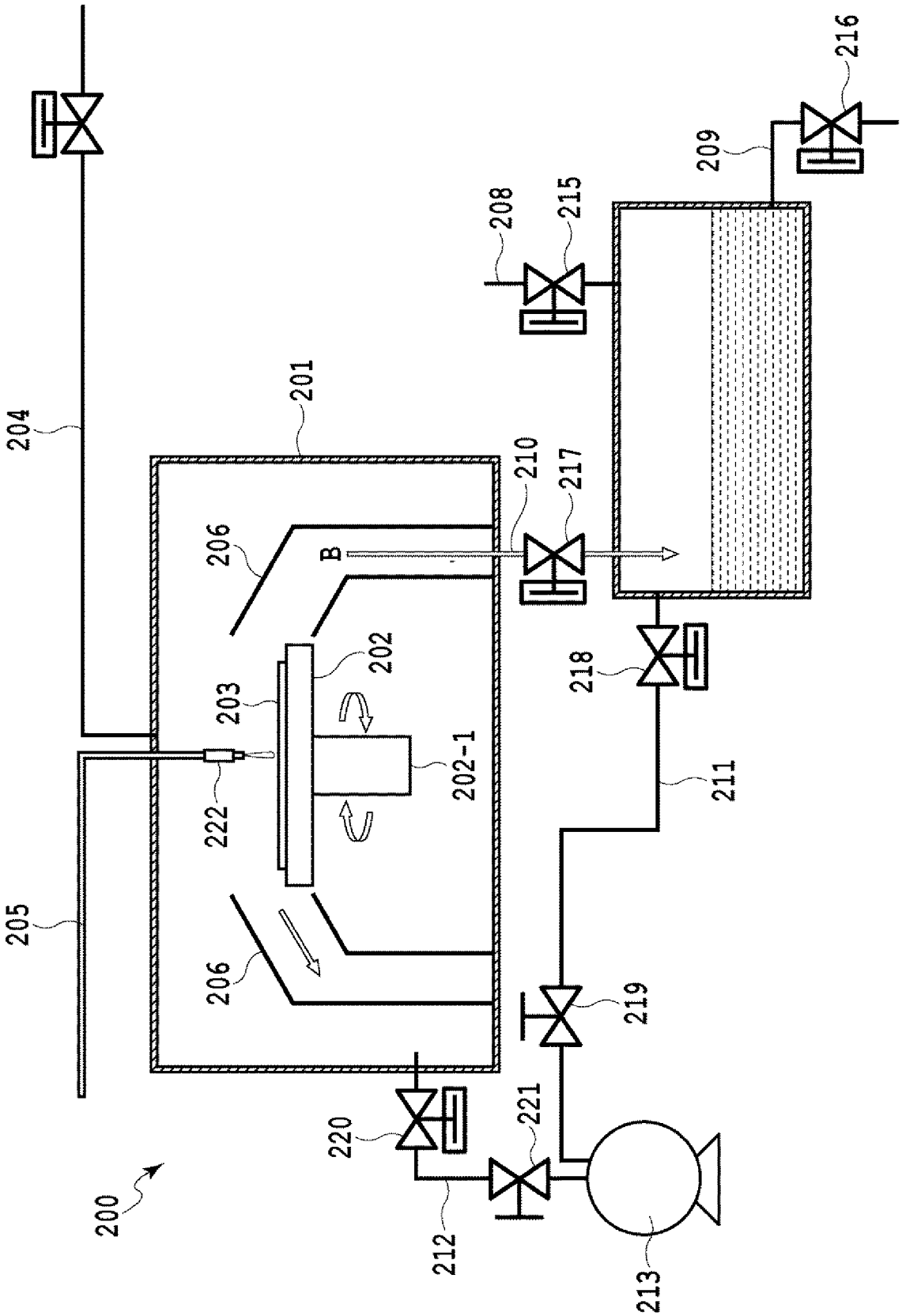
請求の範囲

［請求項1］ 処理液が付与される表面と該表面に開口を有するマイクロ空室を内部に有し、該マイクロ空室のアスペクト比（ｌ/r）が５以上かまたはアスペクト比が５未満でかつＶ/Ｓ(Ｖ：マイクロ空室の容積、Ｓ：開口の面積)が３以上である基体が設置さている減圧可能な処理空間を減圧し、次いで該減圧されている処理空間に前記処理液を導入して前記マイクロ空室の内壁面を処理することを特徴とするマイクロ空室の内壁面処理方法。

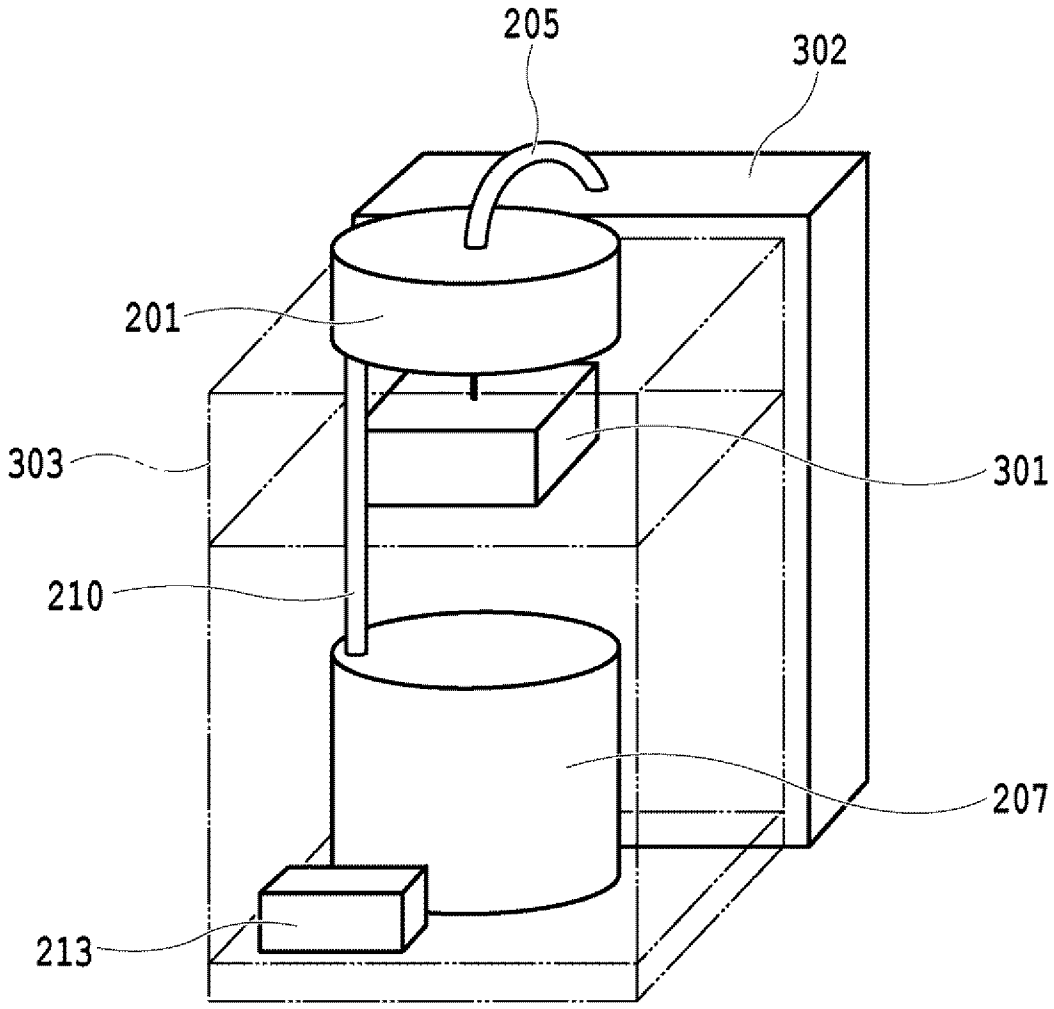
[図1]



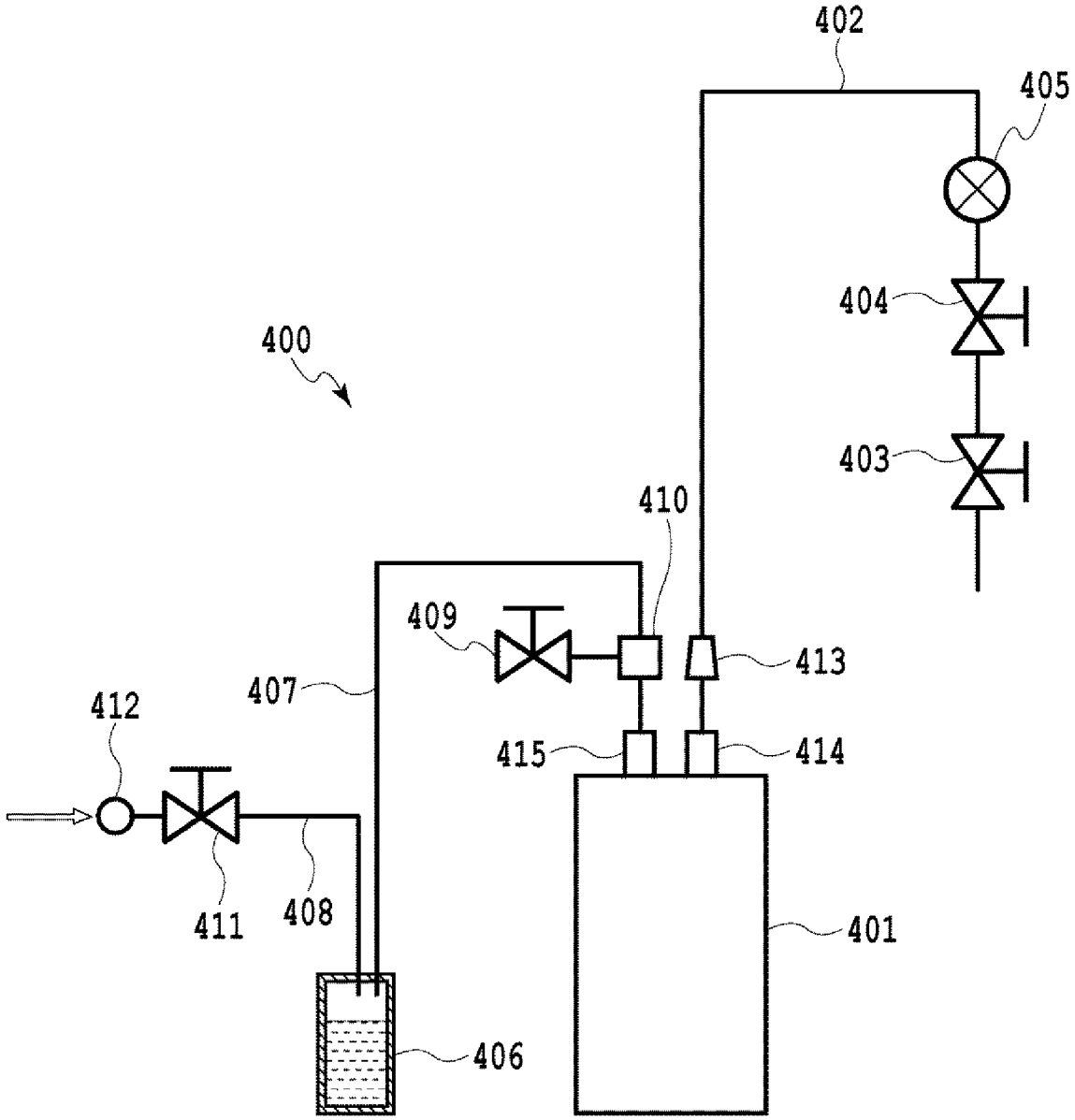
[図2]


200
201
202
202-1
203
204
205
206
206
208
209
210
211
212
213
215
216
217
218
219
220
221
222
B

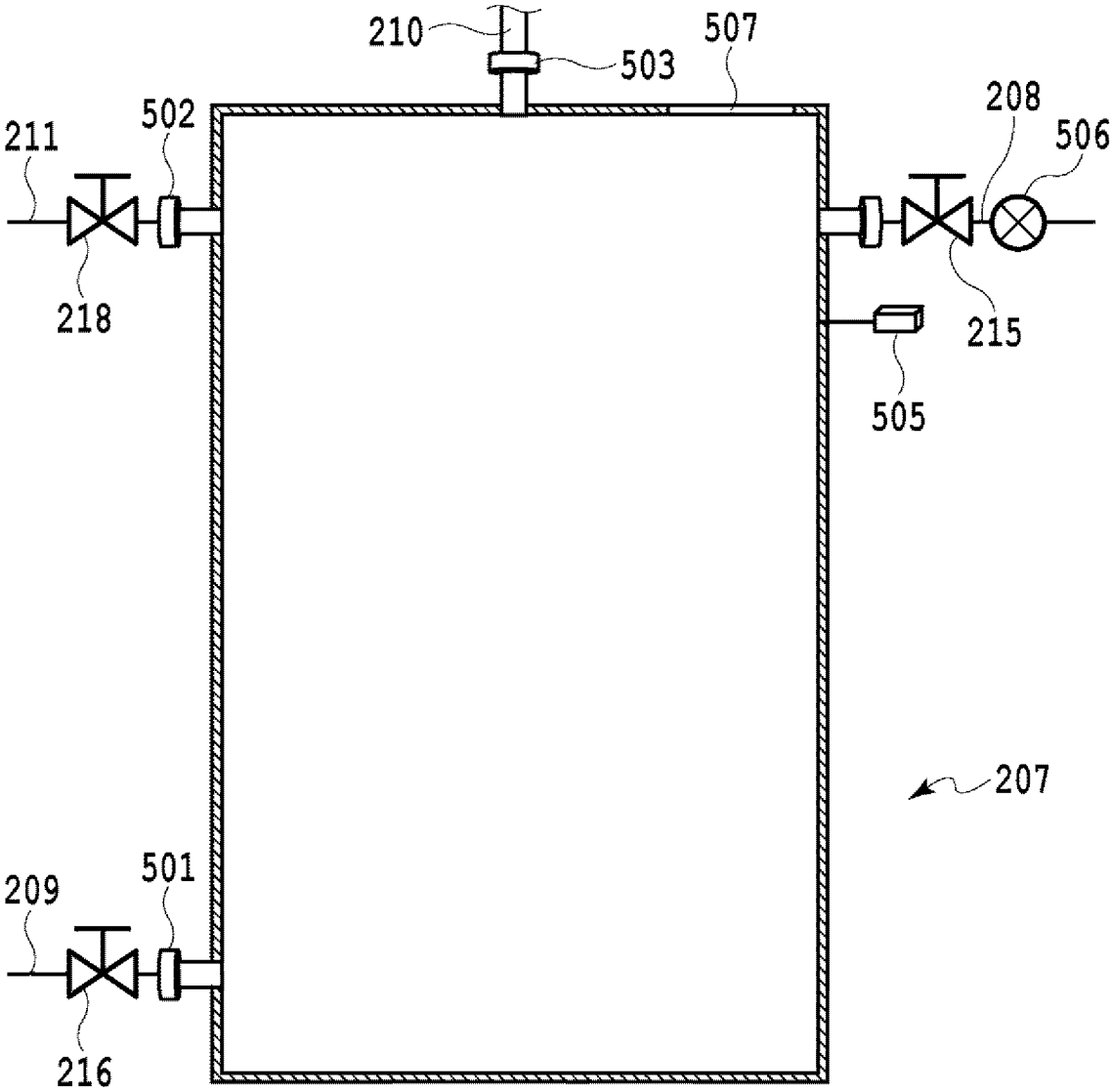
[図3]



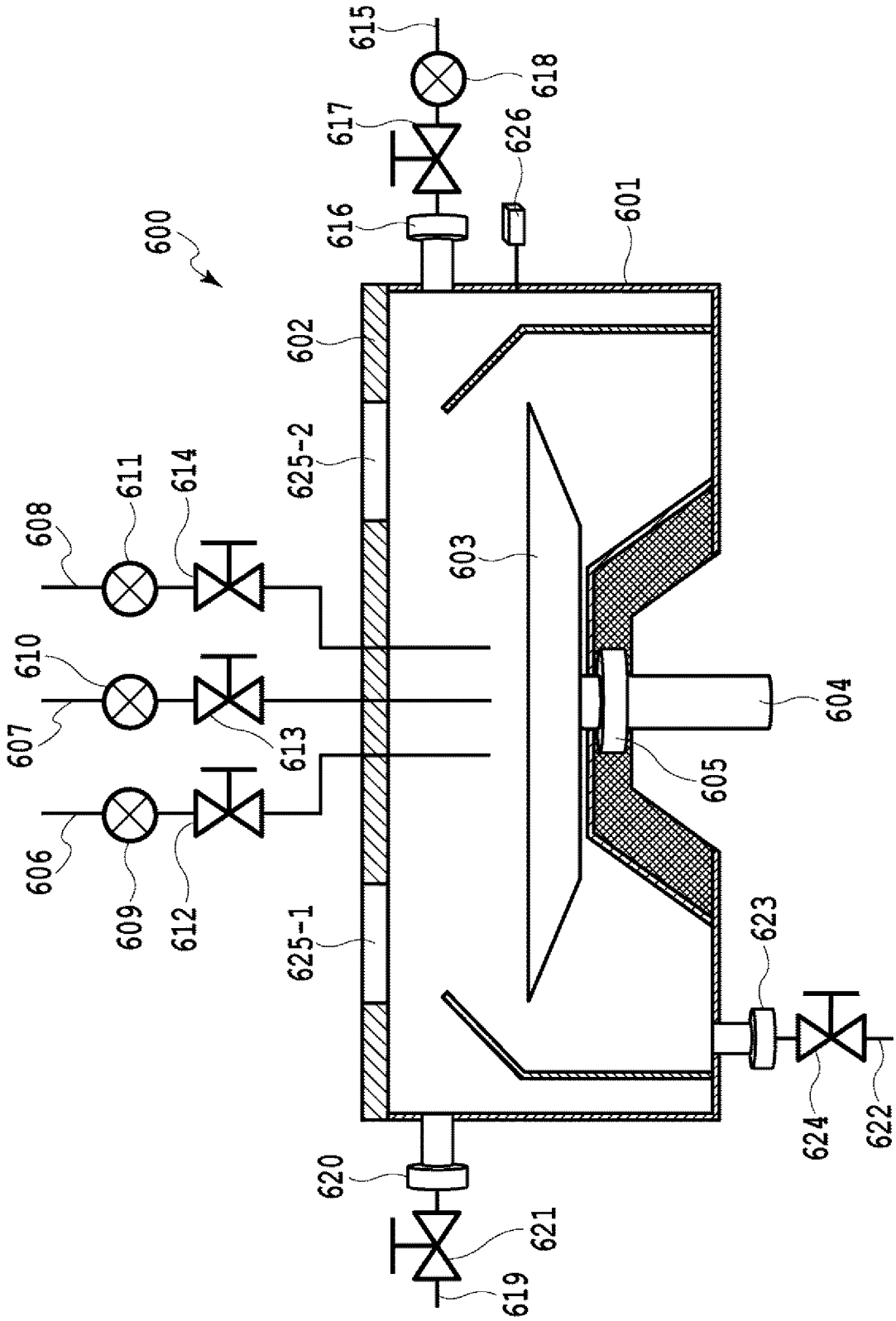
[図4]



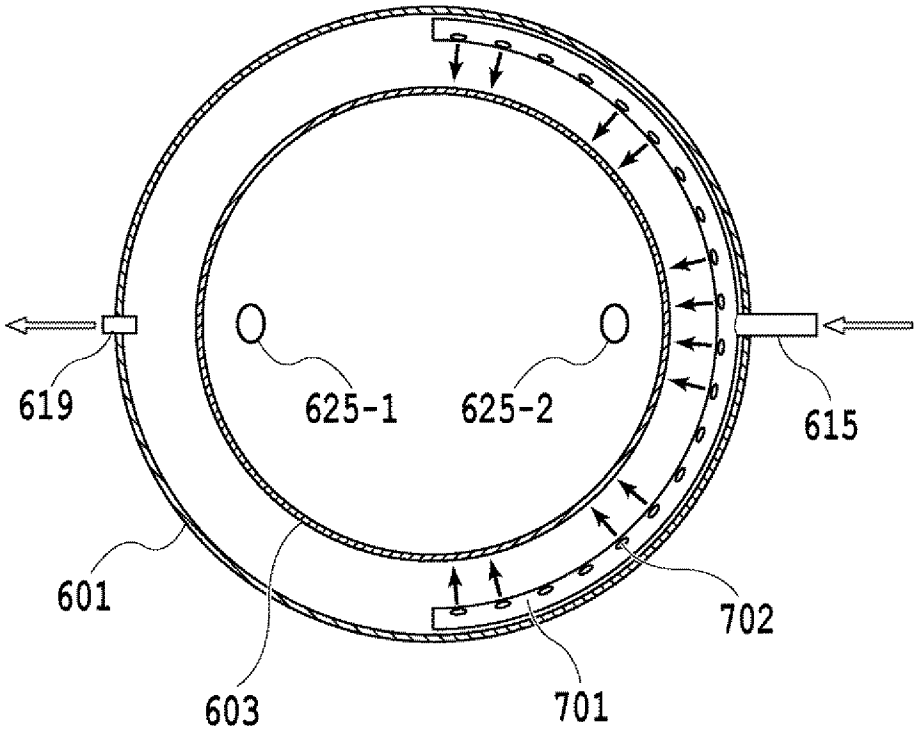
[図5]



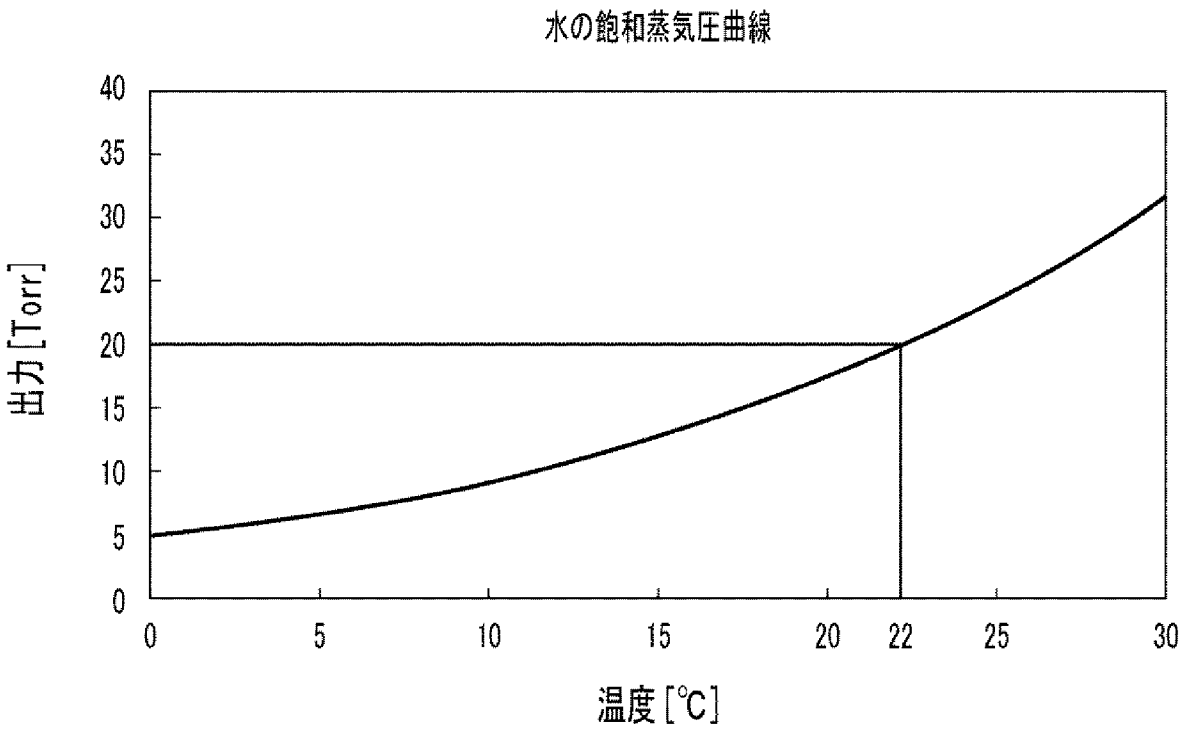
[図6]


600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625-1
625-2
626

[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/002645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/304(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

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 04-044322 A (Mitsubishi Electric Corp.), 14 February 1992 (14.02.1992), entire text; all drawings (Family: none)	1
Y	JP 09-275085 A (Hitachi, Ltd.), 21 October 1997 (21.10.1997), paragraph [0022] (Family: none)	1

☐ 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	Date of mailing of the international search report
28 June, 2013 (28.06.13)	09 July, 2013 (09.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／００２６４５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/304(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/304

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 04-044322 A（三菱電機株式会社）1992.02.14, 全文，全図（ファミリーなし）	1
Y	JP 09-275085 A（株式会社日立製作所）1997.10.21, 段落【0022】（ファミリーなし）	1

☐　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
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２８．０６．２０１３	０９．０７．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　３Ｋ　３５２７
早房　長隆
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３３２