

(43) 国際公開日  
2006 年 3 月 9 日 (09.03.2006)

PCT

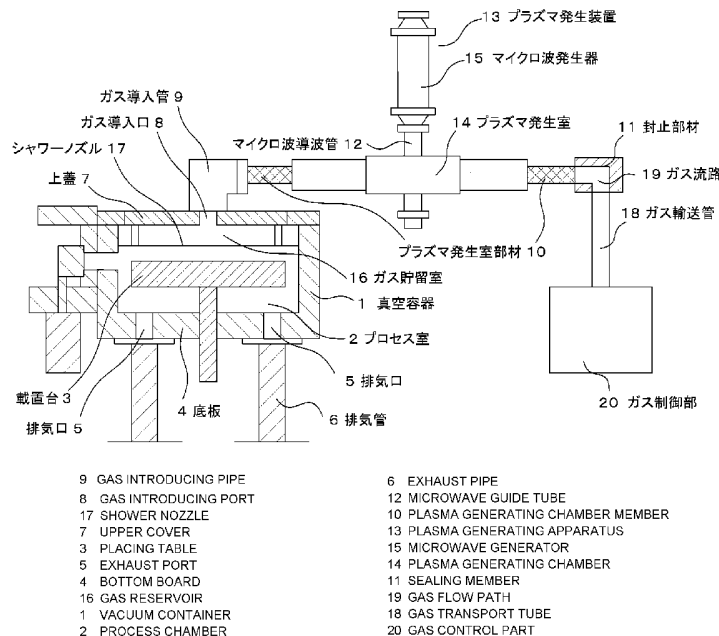
(10) 国際公開番号  
WO 2006/025123 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/3065  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018629  
(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 14 日 (14.12.2004)  
(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 2004-254248 2004 年 9 月 1 日 (01.09.2004) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 芝浦メカトロニクス株式会社 (SHIBAURA MECHATRONICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒2478610 神奈川県横浜市栄区笠間二丁目 5 番 1 号 Kanagawa (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山崎 克弘 (YAMAZAKI, Katsuhiro) [JP/JP]; 〒2478610 神奈川県横浜市栄区笠間二丁目 5 番 1 号 芝浦メカトロニクス株式会社内 Kanagawa (JP).  
(74) 代理人: 木内 光春 (KIUCHI, Mitsuharu); 〒1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 6 番 1 3 号 虎ノ門吉荒ビルディング 5 階 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW).

[続葉有]

(54) Title: ASHING METHOD AND ASHING APPARATUS

(54) 発明の名称: アッシング方法及びアッシング装置



(57) Abstract: An ashing method and an ashing apparatus by which film quality deterioration of a porous low-K film exposed on a wafer is prevented and resist can be surely removed from the wafer. The ashing apparatus introduces gas into a dielectric plasma generating chamber (14), excites the gas to generate plasma, and performs plasma processing by the gas plasma on an object (S) to be processed by using the low-k film. The ashing gas introduced from a gas control part (20) is an inert gas to which H<sub>2</sub> is added. Plasma is generated by using the mixed gas and the resist is removed by the generated hydrogen radicals.

(57) 要約: ウェーハ上に露出した多孔質 Low-K 膜に対して、膜質の劣化を防ぎ、ウェーハからレジストを確実に除去することのできるアッシング方法及びアッシング装置を提供する。本発明のアッシング装置は、

[続葉有]

WO 2006/025123 A1



BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

誘電体プラズマ発生室14にガスを導入し、当該ガスを励起させてプラズマを生起し、前記ガスプラズマによってLow-K膜を用いた被処理対象物Sのプラズマ処理を行うアッシング装置である。ガス制御部20から導入されるアッシングガスは、H<sub>2</sub>を添加した不活性ガスである。これらの混合ガスによるプラズマを生成させ、発生した水素ラジカルによってレジストを除去するように構成される。

## 明 細 書

### アッシング方法及びアッシング装置

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、半導体ウェーハプロセスにおいて、ウェーハ上に回路を作るマスクとして使用するフォトリソを剥離するアッシング装置に係り、特に、アッシングレートの低下を防止し、プラズマ発生室部材の長寿命化を図る技術に関する。

#### 背景技術

- [0002] 近年、半導体集積回路のなかで、素子数が1000を超えるLSI (Large Scale Integration、大規模集積回路)のうち、1チップに収められた素子数が100万を超えるULSIなどでは、1チップ上に1億個以上の素子が形成されるまでになった。
- [0003] このようなULSIでは、従来のような平面的な素子の微細化では対応ができないため、配線を多層に積み上げる多層配線構造が不可欠となった。ここで、多層配線構造は、層間容量を増大させ、素子の信号遅延時間の増大をもたらすことから、層間容量を低減させるべく、層間絶縁膜として低誘電率層間絶縁膜(以下、Low-K膜という)が用いられるようになってきている。
- [0004] ところで、パターニング後、不要となったレジストマスクを除去するアッシング処理では、従来、酸素( $O_2$ )プラズマを用いていた。しかしながら、Low-K膜の場合、酸素プラズマによってアッシングすることにより、誘電率の大幅な上昇を引き起こすこととなる。特に、比誘電率が低い多孔質材料を用いた層間絶縁膜では、多数の微細な空孔が露出(比表面積増大)するため、反応性の大きい酸素プラズマへの耐性が極めて低く、膜質の劣化が容易に起こる等、酸素プラズマによる弊害は顕著であった。
- [0005] そこで、例えば、酸素を含まない窒素と水素を含有する混合ガスから生成されるプラズマでアッシング処理を行い、Low-K膜の劣化を防止する技術や(特許文献1参照)、水素含有ガスとフッ素含有ガスによる無酸素プラズマによりアッシングする技術が開発されている(特許文献2参照)。

特許文献1:特開2002-261092号公報

特許文献2:特開2001-110775号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 上記のようにLow-K膜を層間絶縁膜としているウェーハのアッシング処理では、酸素( $O_2$ )プラズマを用いた従来のアッシングによるレジスト除去を行うことは適切でないため、従来とは全く異なったアッシングガス条件が必要とされ、水素( $H_2$ )や窒素( $N_2$ )、アンモニア( $NH_3$ )などを用いたプラズマ処理が行われるようになってきた。しかしながら、このようなアッシングガス条件では、プラズマ処理装置としての処理能力に問題があった。
- [0007] すなわち、特許文献1に示されるような窒素と水素との混合ガスでは、例えば、図4に示すように、アッシングレートは高いが、図3に示すように、誘電率の上昇が大きかった。また、特許文献2における水素含有ガスとフッ素含有ガスとの混合ガスの場合でも、誘電率の大幅な上昇を引き起こし、膜質の劣化を起こし得ることとなっていた。
- [0008] 本発明は、以上のような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、ウェーハ上に露出したLow-K膜(特に、多孔質材料を用いたLow-K膜)に対して、膜質の劣化を防ぎつつ、ウェーハからレジストを確実に除去することのできるアッシング装置及びアッシング方法を提供することである。なお、以下の記載において量比を表す%は、特に断らない限りは質量基準とする。

### 課題を解決するための手段

- [0009] 上記目的を達成するため、本発明は、少なくとも一部が誘電体で形成されたプラズマ発生室にガスを導入し、当該ガスを励起させてプラズマを生起し、前記ガスプラズマによってLow-K膜を用いた被処理対象物のプラズマ処理を行うアッシング方法において、前記プラズマ発生室に対して $H_2$ を添加した不活性ガスを導入し、この不活性ガスを励起させてプラズマを生成させ、発生した水素ラジカルによって前記被処理対象物上のレジストを除去することを特徴とする。
- [0010] このような態様では、不活性ガスに $H_2$ を添加したものをアッシングガスとした場合は誘電率の変化が少なく、アッシングレートも高い。このように、アッシングガスとして不活性ガスに $H_2$ を添加したものをを用いることによって、アッシングレートを高めつつ誘電率の上昇を抑えることができるため、多孔質Low-K膜の膜質の劣化を防ぎ、ウェー

ハからレジストを確実に除去することができる。

- [0011] 好ましい実施形態では、前記不活性ガスには、 $H_2$ を1〜20%の割合で添加する。以上のような態様では、不活性ガスに添加する $H_2$ の割合が1〜20%の領域では、 $H_2$ 変化に対するアッシングレートの変化が処理能力上の許容範囲内であり、安定したアッシング処理を行うことができる。
- [0012] 好ましい実施形態では、前記 $H_2$ を添加した不活性ガスに $H_2O$ を添加し、この混合ガスによるプラズマを生成させ、発生した水素ラジカルによって前記被処理対象物上のレジストを除去する。また、好ましい実施形態では、前記 $H_2$ を添加した不活性ガスに、さらに $H_2O$ が添加されていることを特徴とする。
- [0013] これらの態様では、不活性ガスに $H_2O$ を添加することによって、Hラジカルの失活を著しく減少させ、その結果、ウェーハ上に達するHラジカル量を増大させることができる。これにより、処理時間を延長させることなく剥離残りを改善することができる。さらに付随効果として、プラズマ発生室内面等の誘電体部分は基より、他の部材の還元作用も防止又は軽減することができ、プラズマ発生室部材の長寿命化に貢献することができる。
- [0014] 好ましい実施形態では、前記不活性ガスには、 $H_2O$ を0.1%〜5%の割合で添加する。このような態様では、不活性ガスに0.1〜5%の $H_2O$ を添加することによって、Hラジカルの失活を著しく減少させ、その結果、ウェーハ上に達するHラジカル量を増大させることができる。これにより、処理時間を延長させることなく剥離残りを改善することができる。さらに付随効果として、プラズマ発生室内面等の誘電体部分は基より、他の部材の還元作用も防止又は軽減することができ、プラズマ発生室部材の長寿命化に貢献することができる。
- [0015] 好ましい実施形態では、前記 $H_2$ を添加した不活性ガスに $O_2$ を添加し、この不活性ガスによるプラズマを生成させ、発生した水素ラジカルによって前記被処理対象物上のレジストを除去する。このような態様では、不活性ガスに $O_2$ を添加することによって、Hラジカルの失活を著しく減少させ、その結果、ウェーハ上に達するHラジカル量を増大させることができる。これにより、処理時間を延長させることなく剥離残りを改善することができる。さらに付随効果として、プラズマ発生室内面等の誘電体部分は基より

、他の部材の還元作用も防止又は軽減することができ、プラズマ発生室部材の長寿命化に貢献することができる。

[0016] 好ましい実施形態では、前記不活性ガスには、 $O_2$ を0.01%～0.1%の割合で添加する。このような態様では、不活性ガスに0.01%～0.1%の $O_2$ を添加することによって、Hラジカルの失活を著しく減少させ、その結果、ウェーハ上に達するHラジカル量を増大させることができる。これにより、処理時間を延長させることなく剥離残りを改善することができる。さらに付随効果として、プラズマ発生室内面等の誘電体部分は基より、他の部材の還元作用も防止又は軽減することができ、プラズマ発生室部材の長寿命化に貢献することができる。

[0017] 好ましい実施形態では、前記不活性ガスは、Heからなることを特徴とする。このような態様では、Heは、準安定状態のエネルギーが高いことに起因して、例えば、 $H_2$ を微量添加した場合においても、アッシングレートの立ち上がりが早い。また、Heは $H_2$ とほぼ同質量をもつ原子であるため、ガスの拡散において望ましく、ウェーハ面内のアッシング処理分布の均一化が期待できる。したがって、安定した処理作業を実行することができる。

[0018] 好ましい実施形態では、前記プラズマに含まれる紫外線光が、前記プラズマ発生室から被処理物上に直接照射されることがないように前記被処理物と前記プラズマ発生室との位置関係を直線的に照射されない配置としたことを特徴とする。このような態様では、プラズマ発生室の内部で生成されたプラズマに含まれる紫外線光は、被処理物に到達する前に除去され、ラジカルのみが被処理物表面に供給される。これにより、被処理物に対して紫外線光が当たることによる被処理物の誘電率の上昇を抑えることができるようになる。

### 発明の効果

[0019] 以上のような本発明では、アッシングガスとして $H_2$ と不活性ガスとの混合ガスを用いることによって、アッシングレートを高めつつ誘電率の上昇を抑えることができる。そのため、Low-K膜(特に多孔質材料を用いたLow-K膜)の膜質の劣化を防ぎ、ウェーハからレジストを確実に除去することができる。また、不活性ガスとしてHeを用いると、誘電率の変化がない良好な結果が得られる。

[0020] さらに、 $H_2$ と不活性ガスの混合ガスに $H_2O$ 又は $O_2$ を添加することによって、Hラジカルの失活を著しく減少させ、結果、ウェーハ上に達するHラジカル量を増大させることにより、同処理時間における剥離残りを改善し、さらには、付随効果として、プラズマ発生室部材内面の還元を抑制することができ、プラズマ発生室部材の長寿命化に貢献することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

[0021] 次に、本発明の実施の形態(以下、実施形態と呼ぶ)について、図面を参照して具体的に説明する。なお、以下の記載において量比を表す%は、特に断らない限りは質量基準とする。

#### [0022] [第1の実施形態]

本実施形態のアッシング装置は、図1に示すように真空容器1の内部にプロセス室2が真空容器1を備えている。プロセス室2には載置台3が設けられており、この載置台3の上には被処理物Sが載置されている。なお、載置台3には図示しない温度調節機構が設けられており、この温度調節機構によって被処理物Sの温度を制御できるようになっている。この被処理物には、半導体装置製造用のシリコンウェーハ、液晶表示装置用のガラス基板等が含まれる。

[0023] 真空容器1の底板4には排気口5が形成されており、この排気口5には、一端が真空ポンプ(図示を省略)に接続された排気管6が取り付けられている。また、真空容器1の天板を構成する上蓋7の中央にはガス導入口8が形成されており、このガス導入口8にはフッ素樹脂で形成されたガス導入管9が取り付けられている。

[0024] このガス導入管9にはプラズマ発生室部材10が接続されている。このプラズマ発生室部材10を形成する誘電体としては、石英( $SiO_2$ )、アルミナ( $Al_2O_3$ )、サファイア、窒化アルミニウム等を使用することができる。

[0025] また、このプラズマ発生室部材10の他端には封止部材11が取り付けられ、この封止部材11の内部にはガス流路19が形成されている。封止部材11にはガス輸送管18が接続されており、ガス輸送管18の他端にはプラズマ発生室部材10にアッシングガスを供給するガス制御部20が設けられている。

[0026] プラズマ発生室部材10の途中にはマイクロ波導波管12を備えたラジカル生成手

段、すなわちプラズマ発生装置13がプラズマ発生室部材10を取り囲むようにして設けられており、このプラズマ発生装置13によって取り囲まれたプラズマ発生室部材10の内部にプラズマ発生室14が形成されている。このようにプラズマ発生室14は真空容器1の外部に設置されている。マイクロ波導波管12にはマイクロ波発生器15が接続されている。

[0027] さらに、真空容器1の上蓋7(天板)に設けられたガス導入口8を介してプロセス室2の内部に導入されたラジカル(エッチング種)を、被処理物Sの表面全体にわたって均一に供給するために、プロセス室2の上部にガス貯留室16を形成するようにしてシャワーノズル17が設けられている。そして、シャワーノズル17には多数のガス噴出口が形成されている。

[0028] 本実施形態は、上記のようなアッシング装置を用いてアッシングを行う場合におけるガス制御部20により制御され、プラズマ発生室部材10に導入されるアッシングガスの成分比に特徴を有する。すなわち、本実施形態において用いられるアッシングガスは、 $H_2$ を添加した不活性ガスである。これらの混合ガスによるプラズマを生成させ、発生した水素ラジカルによってレジストを除去するように構成される。使用する不活性ガスとしては、例えばヘリウム(He)やアルゴン(Ar)がある。

[0029] アッシングガスにおける $H_2$ のガス比は、トータル質量流量の1〜20%の範囲であるが、図2に示すように、アッシングレート(A/R)がほぼ飽和する5%程度以上とするのが望ましい。

[0030] また、Heは、ArよりもHeの準安定状態のエネルギーが高いことに起因して、 $H_2$ の微量添加においてもアッシングレートの立ち上がりが早い。そのため、 $H_2$ 比が5%前後の領域においては、レート飽和しているHeのほうが $H_2$ 比変化に対する変動が少なく好適である。また、Heは $H_2$ とほぼ同質量をもつ原子であるため、Arを用いた場合よりもガスの拡散において望ましく、ウェーハ面内のアッシング処理分布の均一化が期待できる。そのため、安定した処理作業を実行するためには、Heを用いることがより望ましい。

[0031] このように、Low-K膜に対するダメージ(変質)は、アッシングガスとして $H_2$ を添加ガスとした場合、HeやAr等を用いると、図2に示すように、誘電率の変化がない良好

な結果が得られる。これに対して、例えば、HeにO<sub>2</sub>を5%添加したものをアッシングガスとした場合には、図4に示すように、アッシングレートは高いが、図3に示すように誘電率の上昇が著しいという不都合を生ずる。

- [0032] また、図3に示すように、HeにN<sub>2</sub>を5%添加したものをアッシングガスとした場合は、誘電率の変化が少ないが、図4に示すように、アッシングレートは、HeやArにH<sub>2</sub>を5%添加したものに比べ半分以下となる。すなわち、N<sub>2</sub>の場合はLow-K膜に対するダメージはないものの、レジスト除去装置としての処理能力に対して問題がある。また、N<sub>2</sub>にH<sub>2</sub>を5%添加したものをアッシングガスとした場合は、アッシングレートはHeやArにH<sub>2</sub>を5%添加したものと同等だが、誘電率の上昇が著しい。
- [0033] 一方で、図3に示すように、HeやAr等の不活性ガスにH<sub>2</sub>を5%添加したものをアッシングガスとした場合は誘電率の変化が少なく、また、図4に示すように、アッシングレートも高い。このように、アッシングガスにH<sub>2</sub>とHeあるいはArの混合ガスを用いることによって、アッシングレートを高めつつ誘電率の上昇を抑えることができるため、多孔質Low-K膜の膜質の劣化を防ぎ、ウェーハからレジストを確実に除去することができる。
- [0034] なお、アッシングガス全流量は、1slm (standard liter/min) 以上とすることができるが、大流量ほどアッシングレートを上げることができるため、7slm程度で用いることが望ましい。また、処理圧力は、50Pa〜200Paの領域で用いることができる。
- [0035] また、紫外線光がLow-K膜に当たると、誘電率が上昇する。上述のように、紫外線光の影響よりもガス成分比のほうが影響が大きい、特に誘電率の低い(K=2以下)多孔質材料を用いたLow-K膜では、その影響が顕著である。そこで、本実施形態では、プラズマ生成部からの紫外線光が被処理物上に直接照射されないように紫外線光を遮光するため、被処理物とプラズマ生成部との位置関係を直線的に照射されない配置としている。
- [0036] 具体的には、図5に示すように、プラズマ発生室14とガス導入管9及びガス導入口8との間で屈曲しているため、紫外線光が被処理物Sに直線的に当たることはない。また、シャワーノズル17に紫外線光吸収物質を塗布するなど、紫外線光を遮蔽する構成とすることも可能である。これにより、プラズマ発生室部材10の内部で生成され

たプラズマに含まれる紫外線光は、被処理物Sに到達する前に除去され、ラジカルのみがシャワーノズル17を経由してプロセス室2内の被処理物S表面に供給される。

[0037] なお、本実施形態は、CDE(ケミカルドライエッチング)装置を例に説明しているが、本発明の上記のような遮蔽構造はこれに限られず、例えば図6に示すダウンフロー型ドライエッチング装置においても、シャワーノズル(パンチングプレート)の穴の位置がずれるように二重に構成し、これにより、被処理物Sに対する紫外線光の直接照射を防止することができる。また、上記同様、シャワーノズルに紫外線光吸収物質を塗布することによって吸収することも可能である。

[0038] [第2の実施形態]

第2の実施形態におけるアッシング装置は、上記第1の実施形態におけるガス制御部20から導入されるアッシングガスの構成に変更を加えたものである。具体的には、 $H_2$ とHeとの混合ガスに0.01%〜0.1%の $O_2$ あるいは1〜5%の $H_2O$ を添加して構成したものである。なお、その他の構成に関しては上記第1の実施形態と同様であるので説明を省略する。

[0039] 被処理物S(ウェーハ)上にLow-K膜が露出している場合のレジストアッシング工程において、 $H_2$ とHeとの混合ガスをアッシングガスとして用いるプロセスでは、アッシング後に剥離残りが生ずる場合がある。上記のようにプラズマ発生室部材10を $SiO_2$ で構成した場合、ガス制御部20から $H_2$ を含むガスが供給されて、プラズマ発生室14で水素プラズマが励起され、この放電時間が数十時間となるとプラズマ発生室部材10である $SiO_2$ が還元されてSiとなる。水素プラズマによる還元で、 $SiO_2$ がSiとなると、アッシングに必要なHラジカルの失活が著しくなる。そのため、通常は数十時間でアッシングレートの低下が起こってしまい、これによりアッシング後に剥離残りが生ずることとなる。このような剥離残りは、処理時間を延長すれば解消できるが、それでは処理作業効率が低下してしまう。

[0040] 本実施形態では、このような剥離残りを防ぐために、上記のように $H_2$ とHeとの混合ガスに1〜5%の $H_2O$ を添加した。このように、 $H_2O$ を添加すると、プラズマ発生室14において酸素プラズマが発生する。そして、この酸素プラズマによりプラズマ発生室部材10の誘電体(放電管や誘電体窓)の還元が防止され再酸化処理がなされる。こ

れによって、Hラジカルの失活を著しく減少させ、結果、ウェーハ上に達するHラジカル量を増大させることにより、処理時間を延長することなく剥離残りを改善することができる。さらに付随効果として、プラズマ発生室部材10内面等の誘電体部分は基より、他の部材の還元作用も防止又は軽減することができ、プラズマ発生室部材10の長寿命化に貢献することができる。

[0041] 図7において $H_2O$ を添加した場合のアッシングレートの変化とLow-K膜に対する誘電率の変化を示す。また、図8において $H_2O$ に対する比較として、 $O_2$ を添加した場合の誘電率変化も示す。

[0042] 図7からわかるように、 $H_2$ とHeとの混合ガスに $H_2O$ を添加することにより、アッシングレートが $1000\text{nm}/\text{min}$ 以上に上昇していることがわかる。これは前記のようにウェーハ上に到達するHラジカルの量が増大することとあわせて発生した酸素ラジカルの作用によるものである。これにより、処理時間を延長することなくウェーハ上の剥離残りを解消することができる。また、図8に示すように、 $H_2O$ の0.1～5%添加においては、Low-K膜の誘電率の変化はほとんどなく、良好な膜質が得られる。

[0043] また、同様に処理時間を延長させることなく剥離残りの解消を狙った $O_2$ 添加では、図8に示すように、1パーセント程度の微量の $O_2$ においてもLow-K膜に対して変質を生じさせてしまうが、0.1%程度までの添加量であれば使用することができることがわかる。

[0044]  $H_2O$ 添加量に比べて、 $O_2$ 添加量の許容範囲が狭い原因は必ずしも明らかにはなっていないが、これは $H_2O$ 添加と $O_2$ 添加で発生した $O_2$ ラジカルの寿命の差、及びLow-K膜に対する活性度合い(反応性)の違いが誘電率変化量の差異に影響していることが考えられる。多孔質材料を使った、より誘電率の低いLow-K膜では、誘電率変化を引き起こしやすいことから、 $O_2$ 添加量を0.01%以下の添加とすることがより望ましい。

[0045] このように、 $H_2O$ 添加した場合と、 $O_2$ を添加した場合とでは、誘電率の変化は同等であるが、アッシングレートは $O_2$ 添加のほうが優れている。その反面、 $O_2$ 添加量は微量に抑える必要があり、誘電率の上昇を起こさない範囲が0.01～0.1%とかなり狭い。そのため、実際の処理作業ではわずかな流量変化等があれば誘電率の上昇に

大きな影響をもたらす。これに対して、 $H_2O$ 添加では許容できる範囲が0.1～5%とかなり広いから、実際の処理作業において多少の流量変化等があっても、誘電率の上昇に与える影響は少なく安定した処理作業が可能となる。

[0046] 以上示したように、本実施形態のアッシング装置によれば、ガス制御部20から導入される $H_2$ とHeとの混合ガスに、0.01%～0.1%の $O_2$ あるいは0.1～5%の $H_2O$ を添加することによって、Hラジカルの失活を著しく減少させ、その結果、ウェーハ上に達するHラジカル量を増大させることができる。これにより、処理時間を延長させることなく剥離残りを改善することができる。さらに付随効果として、プラズマ発生室内面等の誘電体部分は基より、他の部材の還元作用も防止又は軽減することができ、プラズマ発生室部材の長寿命化に貢献することができる。

[0047] [他の実施の形態]

なお、上記実施形態におけるアッシング装置あるいはアッシング方法は、ウェーハ上のレジストアッシングに用いることができるだけでなく、例えば、Low-K膜を直接的にエッチングする場合や自生酸化物を除去するような場合のエッチング装置あるいはエッチング方法に用いることも可能である。

[0048] また、上記実施形態においては、本発明の不活性ガスの例として、ArやHeを取り上げ、特にHeが好適であることを説明したが、Arの代わりにNeを用いてもよく、また、質量の重いKr(クリプトン)、Xe(キセノン)又はRn(ラドン)を用いることによって処理分布の均一性は損なわれるものの、同様の効果が期待できる。

[0049] 上記実施形態においては、本発明が適用される装置として、ケミカルドライエッチング装置、ダウンフロー型ドライエッチング装置を用いて説明したが、本発明はこれらの装置のみで実現されるものではなく、ラジカルを主体にしたアッシングを行い得る装置であれば良く、紫外線光を遮断し得るものであればなお好適である。

#### 図面の簡単な説明

[0050] [図1]本発明の第1の実施形態を示す構成図。

[図2]不活性ガスに $H_2$ を添加した場合のアッシングレートの変化を示す図。

[図3]不活性ガスに $H_2$ を添加した場合の誘電率変化を示す図。

[図4]不活性ガスに $H_2$ を添加した場合のアッシングレートの変化を示す図。

[図5]本発明の第1の実施形態の構成を示す部分拡大図。

[図6]本発明の第1の実施形態の変形例を示す部分拡大図。

[図7] $H_2$  及びHeの混合ガスに $H_2O$ を添加した場合のアッシングレートの変化を示す図。

[図8] $H_2$  及びHeの混合ガスに $H_2O$ 又は $O_2$ を添加した場合の誘電率変化を示す図。

#### 符号の説明

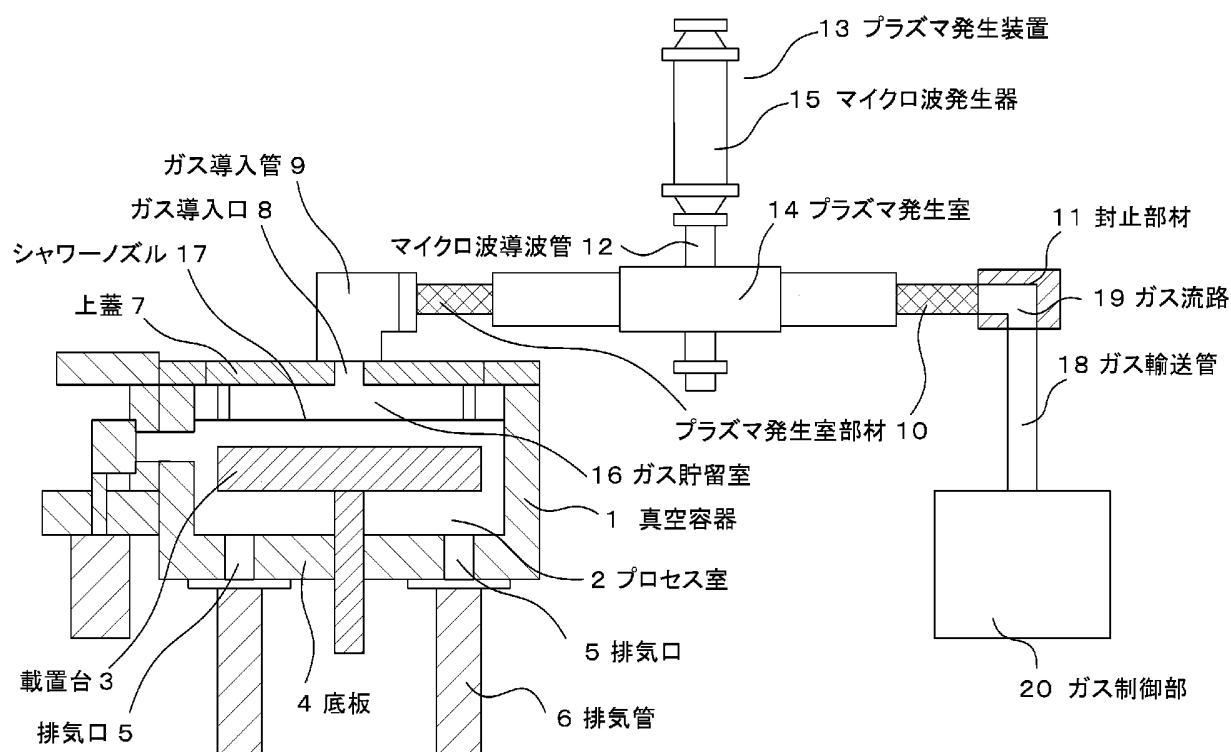
- [0051] 1…真空容器  
2…プロセス室  
3…載置台  
4…底板  
5…排気口  
6…排気管  
7…上蓋  
8…ガス導入口  
9…ガス導入管  
10…プラズマ発生室部材  
11…封止部材  
12…マイクロ波導波管  
13…プラズマ発生装置  
14…プラズマ発生室  
15…マイクロ波発生器  
16…ガス貯留室  
17…シャワーノズル  
18…ガス輸送管  
19…ガス流路  
20…ガス制御部

## 請求の範囲

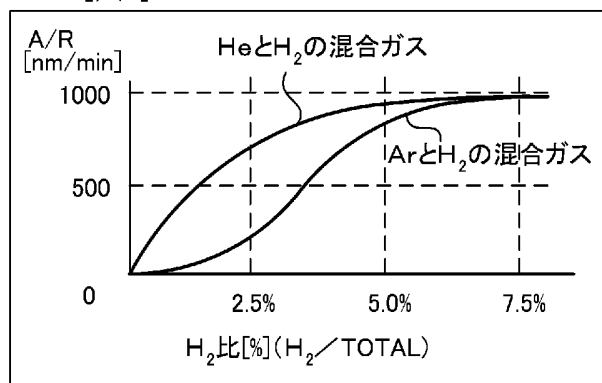
- [1] 少なくとも一部が誘電体で形成されたプラズマ発生室にガスを導入し、当該ガスを励起させてプラズマを生起し、前記ガスプラズマによってLow-K膜を用いた被処理対象物のプラズマ処理を行うアッシング方法において、  
前記プラズマ発生室に対して $H_2$ を添加した不活性ガスを導入し、  
この不活性ガスを励起させてプラズマを生成させ、発生した水素ラジカルによって前記被処理対象物上のレジストを除去することを特徴とするアッシング方法。
- [2] 前記不活性ガスには、 $H_2$ を1〜20％の割合で添加することを特徴とする請求項1記載のアッシング方法。
- [3] 前記 $H_2$ を添加した不活性ガスに $H_2O$ を添加し、  
この混合ガスによるプラズマを生成させ、発生した水素ラジカルによって前記被処理対象物上のレジストを除去することを特徴とする請求項1又は2に記載のアッシング方法。
- [4] 前記不活性ガスには、 $H_2O$ を0.1％〜5％の割合で添加することを特徴とする請求項3記載のアッシング方法。
- [5] 前記 $H_2$ を添加した不活性ガスに $O_2$ を添加し、  
この不活性ガスによるプラズマを生成させ、発生した水素ラジカルによって前記被処理対象物上のレジストを除去することを特徴とする請求項1又は2に記載のアッシング方法。
- [6] 前記不活性ガスには、 $O_2$ を0.01％〜0.1％の割合で添加することを特徴とする請求項5記載のアッシング方法。
- [7] 少なくとも一部が誘電体で形成されたプラズマ発生室にガスを導入し、当該ガスを励起させてプラズマを生起し、前記ガスプラズマによってLow-K膜を用いた被処理対象物のプラズマ処理を行うアッシング装置であって、  
前記プラズマ発生室に対して導入されるガスは、 $H_2$ を添加した不活性ガスであることを特徴とするアッシング装置。
- [8] 前記不活性ガスには、 $H_2$ を1〜20％の割合で添加されていることを特徴とする請求項7記載のアッシング装置。

- [9] 前記 $H_2$ を添加した不活性ガスに、さらに $H_2O$ が添加されていることを特徴とする請求項7又は8記載のアッシング装置。
- [10] 前記添加される $H_2O$ は、0.1%～5%の割合であることを特徴とする請求項9記載のアッシング装置。
- [11] 前記 $H_2$ を添加した不活性ガスに、さらに $O_2$ が添加されていることを特徴とする請求項7又は8記載のアッシング装置。
- [12] 前記添加される $O_2$ は、0.01%～0.1%の割合であることを特徴とする請求項11記載のアッシング装置。
- [13] 前記不活性ガスは、Heからなることを特徴とする請求項7～12のいずれか1項に記載のアッシング装置。
- [14] 前記プラズマに含まれる紫外線光が、前記プラズマ発生室から被処理物上に直接照射されることがないように前記被処理物と前記プラズマ発生室との位置関係を直線的に照射されない配置としたことを特徴とする請求項7～12のいずれか1項に記載のアッシング装置。
- [15] 前記不活性ガスは、Heからなり、  
前記プラズマに含まれる紫外線光が、前記プラズマ発生室から被処理物上に直接照射されることがないように前記被処理物と前記プラズマ発生室との位置関係を直線的に照射されない配置としたことを特徴とする請求項7～12のいずれか1項に記載のアッシング装置。

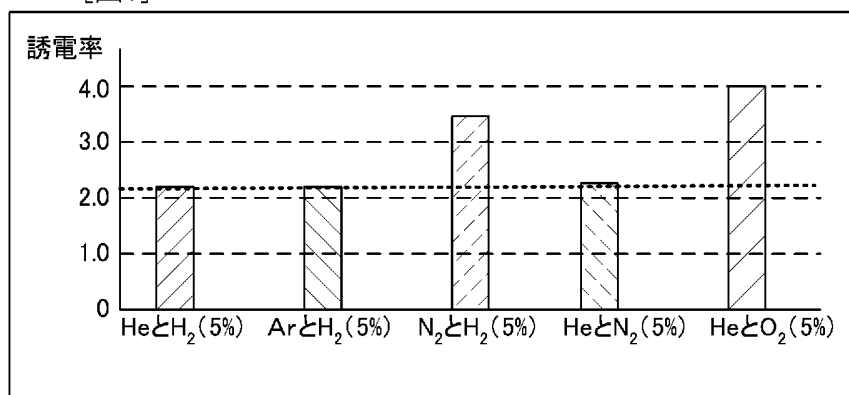
[図1]



[図2]

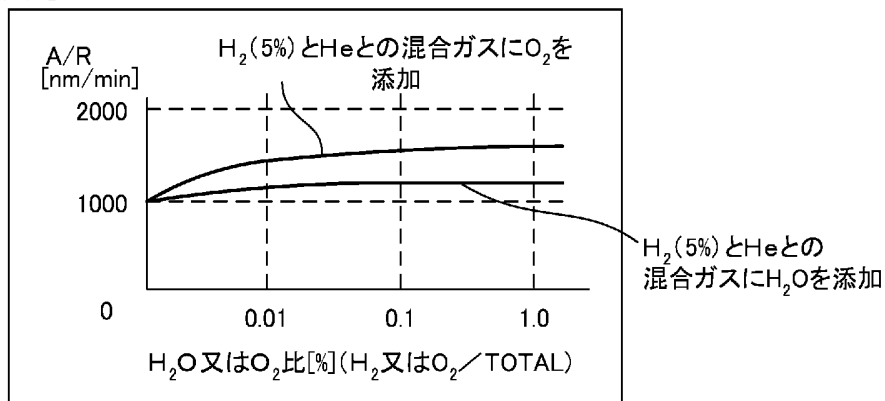


[図3]

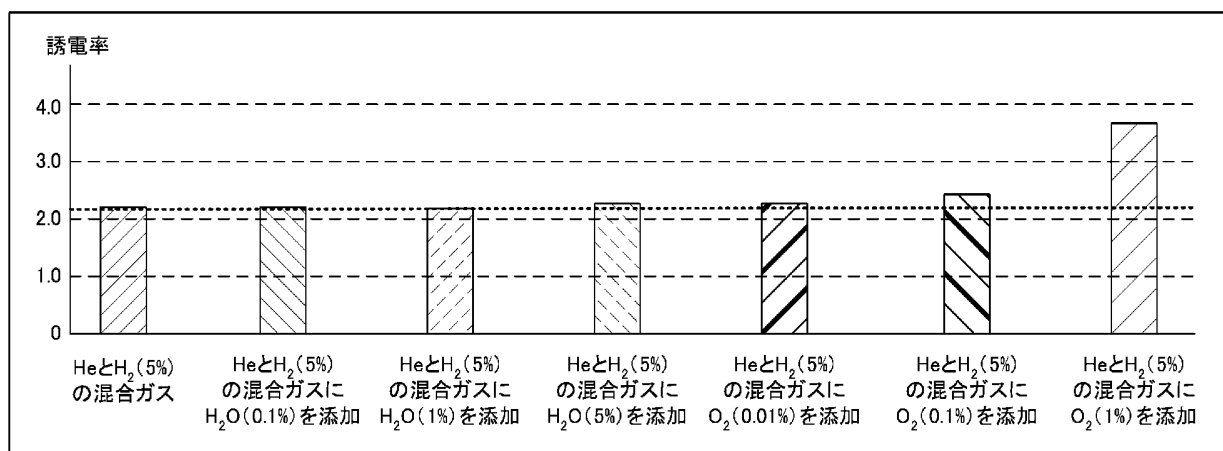


| Gas Mixture                         | A/R [nm/min] |
|-------------------------------------|--------------|
| HeとH <sub>2</sub> (5%)              | 1000         |
| ArとH <sub>2</sub> (5%)              | 1000         |
| N <sub>2</sub> とH <sub>2</sub> (5%) | 1100         |
| HeとN <sub>2</sub> (5%)              | 400          |
| HeとO <sub>2</sub> (5%)              | 1200         |

[図7]



[図8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/3065

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)  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L21/3065Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JOIS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2004-087744 A (Hitachi, Ltd.),<br>18 March, 2004 (18.03.04),<br>Par. Nos. [0001] to [0006]<br>(Family: none)                     | 1, 2, 7, 8            |
| X         | JP 2004-128252 A (Kabushiki Kaisha Arubakku),<br>22 April, 2004 (22.04.04),<br>Par. Nos. [0022] to [0024]; Fig. 1<br>(Family: none) | 1, 2, 7, 8            |

☐ 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  
09 March, 2005 (09.03.05)Date of mailing of the international search report  
29 March, 2005 (29.03.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/018629

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

There must exist a special technical feature to link the group of inventions in the claims to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. However, the group of inventions in claims 1-15 are merely linked by a technical feature that "in an ashing method, a gas is introduced into a plasma generating chamber which is at least partially formed of dielectric, the gas is excited to generate plasma and an object to be processed is plasma-processed with the gas plasma by using a Low-K film, and an inert gas added with H<sub>2</sub> is introduced into the plasma generating chamber, the inert gas is excited to generate plasma, and the resist on the object to be processed is (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 2, 7, 8

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018629

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

removed by the generated hydrogen radicals."

The technical feature cannot be considered as a special technical feature since it is disclosed in the prior art documents, e.g., JP 2004-087744A (Hitachi, Ltd.), 18 March, 2004 (18.03.04) and JP 2004-128252A (Kabushiki Kaisha Arubakku), 22 April 2004 (22.04.04).

Consequently, there exists no special technical feature in the group of inventions in claims 1-15 so linked as to form a single general inventive concept. It is obvious that the group of inventions in claims 1-15 do not satisfy the requirement of unity of invention.

The number of group of inventions linked to form a general inventive concept in the claims of this international application, namely, the number of inventions, is examined. As far as the general inventive concept is concerned, the scope of claims in this international application contains 6 inventions which are classified in claims 1, 2, 7 and 8, claims 3, 4, 9 and 10, claims 5, 6, 11 and 12, claim 13, claim 14 and claim 15.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> H01L21/3065

## 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.<sup>7</sup> H01L21/3065

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 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005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)

JOIS

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X               | JP 2004-087744 A (株式会社日立製作所)<br>2004. 03. 18, 段落番号【0001】 - 【0006】 (ファミリーなし)         | 1, 2, 7, 8       |
| X               | JP 2004-128252 A (株式会社アルバック)<br>2004. 04. 22, 段落番号【0022】 - 【0024】, 第1図<br>(ファミリーなし) | 1, 2, 7, 8       |

☐ 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

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 03. 2005

国際調査報告の発送日

29. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

今井 拓也

4 R

3 3 3 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲1～15に記載されている一群の発明は、「少なくとも一部が誘電体で形成されたプラズマ発生室にガスを導入し、当該ガスを励起させてプラズマを生起し、前記ガスプラズマによってLow-K膜を用いた被処理対象物のプラズマ処理を行うアッシング方法において、前記プラズマ発生室に対してH<sub>2</sub>を添加した不活性ガスを導入し、この不活性ガスを励起させてプラズマを生起させ、発生した水素ラジカルによって前記被処理対象物上のレジストを除去する」という事項でのみ連関していると認める。（以下、特別ページ参照。）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。  
請求の範囲1, 2, 7, 8

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

しかしながら、この事項は先行技術文献、例えばJP 2004-087744 A (株式会社日立製作所) 2004. 03. 18 や JP 2004-128252 A (株式会社アルバック) 2004. 04. 22に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1～15に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求の範囲1～15に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数について検討するに、一般的発明概念からして、この国際出願の請求の範囲には、1と2と7と8、3と4と9と10、5と6と11と12、13、14、15の発明に区分される6個の発明が記載されていると認める。