

(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2007-201067

(P2007-201067A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/3065 (2006.01)	HO 1 L 21/302 1 O 1 E	3 B 1 1 6
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 5 C	3 B 2 0 1
BO 8 B 7/00 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 5 B	5 F 0 0 4
BO 8 B 3/04 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 5 Z	
BO 8 B 5/00 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 8 G	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-16258 (P2006-16258)  
 (22) 出願日 平成18年1月25日 (2006.1.25)

(71) 出願人 000002174  
 積水化学工業株式会社  
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
 (74) 代理人 100085556  
 弁理士 渡辺 昇  
 (74) 代理人 100115211  
 弁理士 原田 三十義  
 (72) 発明者 中嶋 節男  
 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内  
 (72) 発明者 石井 徹哉  
 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内  
 Fターム(参考) 3B116 AA02 AA03 AB32 BB22 BB82  
 BC01 CD41  
 最終頁に続く

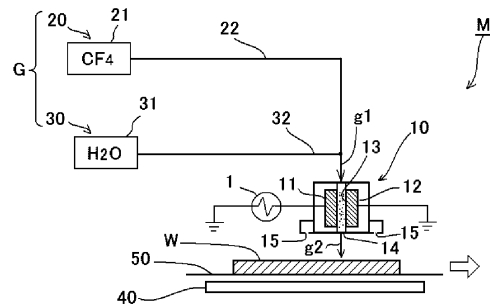
(54) 【発明の名称】 表面処理方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 高濃度の反応性水素化合物を生成し処理の高速化を図るとともに、被処理物への結露を防止する。

【解決手段】 原料供給系 20 の原料成分  $CF_4$  をプラズマ生成部 10 の電極間空間 13 に導入し、電極間に電界を印加してプラズマを生成する。その後、水蒸気供給系 30 の水蒸気を上記  $CF_4$  と混合し、露点が被処理物 W の温度より高い処理ガス g1 を得、電極間空間 13 に導入する。これにより、反応性水素化合物として高濃度の HF を含む低露点のガス g2 が吹出し口 14 から吹き出され、被処理物 W のエッチング等の表面処理が実行される。処理終了後、先ず水蒸気導入を停止する。次に、プラズマ生成を停止し、 $CF_4$  導入を停止する。

【選択図】 図 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

プラズマにより水分子と反応して被処理物との反応性を有する水素化合物となるべき原料成分を含むとともに水蒸気が添加されるべき処理ガスを用いて、前記被処理物の表面処理を行なう方法であって、

前記処理ガスの原料成分を、一対の電極間の空間に通し、前記電極間の空間の下流の吹出し口から前記被処理物に向けて吹き出す原料供給工程と、

前記一対の電極間に電界を印加することによって前記電極間空間にプラズマを生成するプラズマ生成工程と、

前記処理ガスに水蒸気を添加する水蒸気添加工程と、を  
実行し、

10

前記原料供給工程及び前記プラズマ生成工程の開始後に前記水蒸気添加工程を開始し、前記プラズマ生成工程及び前記原料供給工程の停止前に前記水蒸気添加工程を停止することを特徴とする表面処理方法。

**【請求項 2】**

前記水蒸気添加工程において、前記電極間空間より上流側の前記処理ガスの露点が前記被処理物の温度より高くなるとともに前記原料成分と水分子の反応比率に対応する露点以下になるように、前記水蒸気の添加量を調節することを特徴とする請求項 1 に記載の表面処理方法。

**【請求項 3】**

前記水蒸気添加工程の停止から所定の時間経過後に、前記プラズマ生成工程を停止し、前記原料供給工程を停止することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の表面処理方法。

20

**【請求項 4】**

プラズマにより水分子と反応して被処理物との反応性を有する水素化合物となるべき原料成分を含むとともに水蒸気が添加されるべき処理ガスを用いて、前記被処理物の表面処理を行なう方法であって、

前記処理ガスを一対の電極間の空間に通して前記電極間の空間の下流の吹出し口から前記被処理物に向けて吹き出し、前記一対の電極間に電界を印加することによって前記電極間空間にプラズマを生成するとともに、

前記電極間空間より上流側の前記処理ガスの露点が、前記プラズマ生成の開始時には前記被処理物の温度より低くなるようにし、前記プラズマ生成の開始後該プラズマ生成の停止前までの間は前記水蒸気添加によって前記被処理物の温度より高くなるようにし、前記プラズマ生成の停止時には前記被処理物の温度より低くなるようにすることを特徴とする表面処理方法。

30

**【請求項 5】**

前記原料成分が、ハロゲン含有するハロゲン含有ガスであり、前記水素化合物が、ハロゲン化水素であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の表面処理方法。

**【請求項 6】**

プラズマにより水分子と反応して被処理物との反応性を有する水素化合物となるべき原料成分を含むとともに水蒸気が添加されるべき処理ガスを用いて、前記被処理物の表面処理を行なう装置であって、

40

互いの間の空間にプラズマを生成する一対の電極を含み、前記電極間の空間の下流に前記基板を向くべき吹出し口が設けられたプラズマ生成部と、

前記処理ガスの原料成分を前記電極間空間に導入する原料供給系と、

前記水蒸気を前記処理ガスに添加する水蒸気供給系と、を備え、

前記水蒸気供給系が、前記原料供給系による原料成分導入及び前記プラズマ生成部によるプラズマ生成の開始後に、前記水蒸気添加を開始し、前記プラズマ生成及び前記原料成分導入の停止前に、前記水蒸気添加を停止することを特徴とする表面処理装置。

**【請求項 7】**

前記水蒸気供給系は、前記電極間空間より上流側の前記処理ガスの露点が、前記被処理物の温度より高くなるとともに前記原料成分と水分子の反応比率に対応する露点以下にな

50

るように、前記水蒸気の添加量を調節することを特徴とする請求項 6 に記載の表面処理装置。

【請求項 8】

前記被処理物の温度を、前記水蒸気添加中における前記電極間空間より上流側の前記処理ガスの露点より低くなるように調節する温度調節手段を、更に備えたことを特徴とする請求項 6 に記載の表面処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、ハロゲン含有ガス等の原料成分に水蒸気を添加してプラズマ化し、被処理物と接触させて、該被処理物の表面処理を行なう方法及び装置に関する。 10

【背景技術】

【0002】

CF<sub>4</sub>等のハロゲンを含む原料成分と水蒸気の混合ガスを大気圧近傍下でプラズマ化して、HF等の反応性のハロゲン化水素を生成し、これをガラス基板や半導体基板等の被処理物に吹き付け、エッチング等の表面処理を行なう技術は公知である（特許文献 1 参照）。

【0003】

【特許文献 1】特開平 11 - 317387 号公報

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

エッチング等の処理速度は、HF等のハロゲン化水素の濃度が高いほど向上する。ハロゲン化水素濃度を高くするには、原料となるCF<sub>4</sub>等への水蒸気の混合比を増やす必要がある。したがって、露点が高くなる。一方、基板の温度は一般に低温であるほど、ハロゲン化水素の基板への吸着が良く、エッチング等の処理速度が向上する。しかし、高露点ガスを低温の基板に吹き付けると、基板に結露が発生してしまうおそれがある。そのため、基板温度 > ガス露点の条件で処理せざるを得ず、処理速度を高速化するのは困難であった。

【課題を解決するための手段】

30

【0005】

発明者らは、CF<sub>4</sub>と水の混合ガスをプラズマに通し、そこから吹き出されたガス中の水蒸気濃度を測定した。その結果、図 3 に示すように、吹出しガス中の水蒸気濃度は、プラズマ生成を開始した後、急激に減少し、ほぼゼロに落ち着くことが判明した。

本発明は、この知見に基づいてなされたものであり、

プラズマにより水分子と反応して被処理物との反応性（被処理物が半導体基板やガラス基板等である場合、該基板に被膜された酸化物や絶縁物等の層との反応性を含む）を有する水素化合物となるべき原料成分を含むとともに水蒸気が添加されるべき処理ガスを用いて、前記被処理物の表面処理を行なう方法であって、

前記処理ガスの原料成分を、一对の電極間の空間に通し、前記電極間の空間の下流の吹出し口から前記被処理物に向けて吹き出す原料供給工程と、 40

前記一对の電極間に電界を印加することによって前記電極間空間にプラズマを生成するプラズマ生成工程と、

前記処理ガスに水蒸気を添加する水蒸気添加工程と、を実行し、

前記原料供給工程及び前記プラズマ生成工程の開始後に前記水蒸気添加工程を開始し、前記プラズマ生成工程及び前記原料供給工程の停止前に前記水蒸気添加工程を停止することを特徴とする。

これによって、処理ガスを高露点にすることができ、高濃度の反応性水素化合物を生成でき、処理速度を向上させることができる。一方、被処理物に対しては上記高露点の処理ガスとの接触を回避でき、被処理物に結露が生じるのを防止することができる。 50

## 【0006】

例えば、前記原料成分は、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン含有するハロゲン含有ガスであり、前記水素化合物は、ハロゲン化水素である。ハロゲン含有ガスは、ハロゲン化合物だけでなくハロゲン分子単体をも含む。ハロゲン化合物としては、例えば $CF_4$ が挙げられる。 $CF_4$ を原料成分とした場合の水素化合物は、 $HF$ である。

被処理物は、例えば、表面に $SiO_2$ 等の膜が被膜されたガラス基板や半導体基板であり、前記水素化合物は、例えば前記膜との反応性を有している。

## 【0007】

前記水蒸気添加工程において、前記電極間空間より上流側の前記処理ガスの露点が前記被処理物の温度より高くなるとともに前記原料成分と水分子の反応比率に対応する露点以下になるように、前記水蒸気の添加量を調節することが好ましい。

10

これによって、確実に高濃度の反応性水素化合物を得ることができ、処理速度を確実に向上させることができるとともに、電極間に導入した水蒸気を残さず反応に寄与させて消費するように出来、未反応のまま被処理物に吹き出される水蒸気量を低減することができ、被処理物への結露を一層確実に防止することができる。特に、 $a-Si$ を $SiO_2$ に対し選択エッチングする場合、 $H_2O$ の通過量をなるべく少なくすることによって、大きな選択比を得ることができ、有効である。

前記処理ガスの露点は、水の蒸気圧の関係上、100以下に制限される。例えば、前記処理ガスが $CF_4$ と $H_2O$ で構成される場合、 $CF_4$ と $H_2O$ の反応比率は2:1(モル比)であるので、前記露点は、水蒸気が処理ガス全体の3分の1を占める状態における露点(=70程度)以下であることが好ましい。

20

## 【0008】

前記水蒸気添加工程の停止から所定の時間経過後に、前記プラズマ生成工程を停止し、前記原料供給工程を停止することが好ましい。

これによって、前記電極間空間を含むガス流路から水蒸気を確実にパージできるまで電極間空間で水蒸気を分解可能な状態にしておくことができ、被処理物への結露を一層確実に防止することができる。上記所定の時間は、前記電極間空間を含むガス流路の容量及び前記水蒸気添加工程の停止後の処理ガス流量によって決められる。

## 【0009】

また、本発明は、プラズマにより水分子と反応して被処理物との反応性を有する水素化合物となるべき原料成分を含むとともに水蒸気が添加されるべき処理ガスを用いて、前記被処理物の表面処理を行なう方法であって、

30

前記処理ガスを一對の電極間の空間に通し、前記電極間の空間の下流の吹出し口から前記被処理物に向けて吹き出し、前記一對の電極間に電界を印加することによって前記電極間空間にプラズマを生成するとともに、

前記電極間空間より上流側の前記処理ガスの露点が、前記プラズマ生成の開始時には前記被処理物の温度より低くなるようにし、前記プラズマ生成の開始後該プラズマ生成の停止前までの間は前記水蒸気添加によって前記被処理物の温度より高くなるようにし、前記プラズマ生成の停止時には前記被処理物の温度より低くなるようにすることを特徴とする。

これによって、高濃度の反応性水素化合物を生成でき、処理速度を向上させることができるとともに、被処理物に対しては上記高露点の処理ガスとの接触を回避でき、被処理物に結露が生じるのを防止することができる。

40

前記プラズマ生成の開始前及び停止後の処理ガスには、露点が前記被処理物の温度より低くなる程度の水蒸気が含まれていてもよい。

## 【0010】

また、本発明は、プラズマにより水分子と反応して被処理物との反応性を有する水素化合物となるべき原料成分を含むとともに水蒸気が添加されるべき処理ガスを用いて、前記被処理物の表面処理を行なう装置であって、

互いの間の空間にプラズマを生成する一對の電極を含み、前記電極間の空間の下流に前記基板を向くべき吹出し口が設けられたプラズマ生成部と、

50

前記処理ガスの原料成分を前記電極間空間に導入する原料供給系と、

前記水蒸気を前記処理ガスに添加する水蒸気供給系と、を備え、

前記水蒸気供給系が、前記原料供給系による原料成分導入及び前記プラズマ生成部によるプラズマ生成の開始後に、前記水蒸気添加を開始し、前記プラズマ生成及び前記原料成分導入の停止前に、前記水蒸気添加を停止することを特徴とする。

これによって、高濃度の反応性水素化合物を生成でき、処理速度を向上させることができるとともに、被処理物に対しては上記高露点の処理ガスとの接触を回避でき、被処理物に結露が生じるのを防止することができる。

#### 【0011】

前記水蒸気供給系は、前記電極間空間より上流側の前記処理ガスの露点が、前記被処理物の温度より高くなるとともに前記原料成分と水分子の反応比率に対応する露点以下になるように、前記水蒸気の添加量を調節することが好ましい。

これによって、確実に高濃度の反応性水素化合物を得ることができ、処理速度を確実に向上させることができるとともに、電極間に導入した水蒸気を残さず反応に寄与させて消費するように出来、未反応のまま被処理物に吹き出される水蒸気量を低減することができる。被処理物への結露を一層確実に防止することができる。

#### 【0012】

前記被処理物の温度を、前記水蒸気添加中にける前記電極間空間より上流側の前記処理ガスの露点より低くなるように調節する温度調節手段を、更に備えるのが好ましい。

これによって、高速処理を確保できるとともに、被処理物への結露を一層確実に防止することができる。

前記被処理物の温度は、前記水蒸気添加工程実行中の前記電極間空間より上流側の前記処理ガスの露点より低く、前記吹出し口での前記処理ガスの露点より高いのが好ましい。

前記被処理物の温度は、約25以上、好ましくは約30以上、約60以下であることが望ましい。被処理物温度の下限を約25、好ましくは約30とすることによって、大気中の水分が被処理物に結露するのを防止することができる。被処理物温度の上限を約60とすることによって、HF等のハロゲン化水素の基板表面への付着性を確保でき、処理速度を確実に高速化することができる。

#### 【0013】

本発明は、大気圧近傍下でプラズマを生成し表面処理するのに好適である。大気圧近傍（略常圧）とは、 $1.013 \times 10^4 \sim 50.663 \times 10^4$  Paの範囲を言い、圧力調整の容易化や装置構成の簡便化を考慮すると、 $1.333 \times 10^4 \sim 10.664 \times 10^4$  Pa（100～800 Torr）が好ましく、 $9.331 \times 10^4 \sim 10.397 \times 10^4$  Pa（700～780 Torr）がより好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明によれば、高濃度のハロゲン化水素を生成でき、処理速度を向上させることができるとともに、被処理物への結露を防止することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

以下、本発明の第1実施形態を説明する。

図1は、表面処理装置Mを示したものである。表面処理装置Mは、プラズマ生成部10と、処理ガス供給系Gを備えている。プラズマ生成部10は、一对の電極11, 12を有し、これら電極11, 12どうしの中に数mm幅の空間13が形成されている。少なくとも一方の電極の空間13形成面には固体誘電体（図示省略）が設けられている。詳細な図示は省略するが、一对の電極11, 12は、例えば図1の紙面と直交する前後方向に延びている。したがって、電極間空間13も前後方向に延びている。電極間空間13の下流端に吹出し口14が連なっている。吹出し口14は、前後に延びるスリット状になっている。一方の電極11に電源1が接続され、他方の電極12が電氣的に接地されている。電源1から電極11への電圧供給によって電極11, 12間に電界が印加され、通路13内に

10

20

30

40

50

大気圧プラズマ放電が生成されるようになっている。プラズマ生成部 10 の下面の左右側部には吸引口 15 が設けられている。

【0016】

プラズマ生成部 10 の下方に被処理物として例えば液晶パネル用のガラス基板 W が配置されるようになっている。基板 W の上面には、エッチングされるべきシリコン酸化物（図示省略）が被膜されている。基板 W は、温度調節手段 40 によって加熱又は冷却され、所望の温度に調節されるようになっている。温度調節手段 40 は、テーブル等の基板 W の設置手段 50 に組み込んでよく、基板設置手段から離れて設置されていてもよい。基板 W は、プラズマ生成部 10 に対し図 1 の左右方向に相対移動されるようになっている。基板 W が静止される一方、プラズマ生成部 10 が左右に移動されるようにしてもよく、プラズマ生成部 10 が静止される一方、基板 W が移動されるようにしてもよい。

10

プラズマ生成部 10 及び基板 W は、略大気圧の雰囲気下に配置されている。

【0017】

処理ガス供給系 G は、処理ガス g 1 をプラズマ生成部 10 に供給するものであり、原料供給系 20 と、水蒸気供給系 30 とを含んでいる。

原料供給系 20 は、原料ガス源 21 と、このガス源 21 から延びる原料導入路 22 とを有している。原料ガス源 21 には、処理ガス g 1 中の原料成分としてハロゲン含有ガスの  $CF_4$  が蓄えられている。原料導入路 22 の下流端は、プラズマ生成部 10 の電極間空間 13 の上流端に連なっている。原料供給系 20 には、開閉弁等の開閉手段や MFC や流量制御弁等の流量制御手段を設けるのが好ましい。

20

【0018】

水蒸気供給系 30 は、水蒸気源 31 を備えている。水蒸気源 31 は、処理ガス g 1 中の水蒸気となるべき水を蓄えた水槽や蒸発手段等で構成されている。水蒸気源 31 から水蒸気混合路 32 が延び、この水蒸気混合路 32 が上記原料導入路 22 と合流し、プラズマ生成部 10 の電極間空間 13 の上流端に連なっている。水蒸気供給系 30 には、開閉弁等の開閉手段や MFC や流量制御弁等の流量制御手段を設けるのが好ましい。

原料ガス源 21 からの  $CF_4$  の一部又は全部を水蒸気源 31 に導き、水蒸気源 31 内において  $CF_4$  と  $H_2O$  が混合されるようにしてもよい。窒素等のキャリアガスに水蒸気を含ませ、この水蒸気を含むキャリアガスを  $CF_4$  と混合するようにしてもよい。

【0019】

30

上記構成の表面処理装置 M にて基板 W を処理する方法を説明する。

基板設置手段 50 に基板 W を設置し、温度調節手段 40 によって基板 W の温度を調節する。基板温度は、25 ~ 60 程度が好ましい。基板温度を 25 以上にすることによって、大気中の水分が基板 W 上に結露するのを防止できる。より好ましくは基板温度を 30 以上にする。これによって、大気中の水分が基板 W 上に結露するのを一層確実に防止することができる。

【0020】

基板 W の上方には、プラズマ生成部 10 を配置する。

原料供給工程

そして、図 2 のタイムチャートに示すように、原料供給系 20 の  $CF_4$  を導入路 22 から電極間空間 13 に導入する ( $CF_4$  導入 on)。  $CF_4$  は、電極間空間 13 を通って吹出し口 14 から吹き出される。この時点では、  $CF_4$  に水蒸気が添加されておらず、基板 W に結露が発生するおそれはない。

40

【0021】

プラズマ生成工程

次いで、電源 1 から電極 11 への電圧供給により電極間空間 13 内にプラズマを生成する (プラズマ生成 on)。

【0022】

水蒸気添加工程

前記プラズマ生成の開始後に、水蒸気供給系 30 の水蒸気を上記導入路 22 の  $CF_4$  に

50

添加する ( $H_2O$  導入 on)。これによって、 $CF_4$  と水蒸気の混合ガスからなる処理ガス g 1 が生成される。(以下、この処理ガス g 1 を、後記プラズマ化後の処理ガス g 2 と区別するため、「一次処理ガス g 1」という。)一次処理ガス g 1 全体に対する水蒸気の流量比は、4 ~ 30 vol % 程度になるようにするのが好ましく、一次処理ガス g 1 の露点は、30 ~ 70 程度になるようにするのが好ましい。この一次処理ガス g 1 の露点は、上記基板温度より高い。

#### 【0023】

この高露点の一次処理ガス g 1 が、電極間空間 13 に導入され、プラズマによって  $CF_4$  と水蒸気から反応性水素化合物として HF が生成される反応が起き、 $CF_4$  と水蒸気が消費されるとともに、HF を含む二次処理ガス g 2 が生成される。一次処理ガス g 1 が高露点であり水蒸気を十分に含んでいるため、二次処理ガス g 2 中の HF を高濃度にすることができる。一方、プラズマ中での水蒸気の分解によって、二次処理ガス g 2 の露点は十分に低くなり、基板温度を下回らせることができる。

10

#### 【0024】

上記の高 HF 濃度かつ低露点の二次処理ガス g 2 が、吹出し口 14 から吹き出され、基板 W の表面に接触する。これにより、基板 W の  $SiO_2$  が二次処理ガス g 2 中の HF と反応してエッチングされる。高濃度の HF を基板 W に供給することができるので、エッチング速度を十分に高めることができる。しかも、基板温度が 60 以下の低温になっているので、HF の基板表面への付着性が良く、高速エッチングを十分に確保することができる。

20

一方、二次処理ガス g 2 の露点は、基板温度を十分に下回っているため、エッチング処理の期間中、基板 W に結露が生じることはない。

#### 【0025】

処理済みのガスは、吸引口 15 から吸引され、排気される。

基板 W をプラズマ生成部 10 に対し相対移動させることにより、基板 W の全面を処理することができる。

#### 【0026】

##### 水蒸気添加工程の停止

基板 W のエッチングが終了したとき、まず、水蒸気供給系 20 による水蒸気の電極間空間 13 への導入を停止する ( $H_2O$  導入 off)。

30

水蒸気導入の停止から一定期間  $t_1$  (ガス配管の容量と  $CF_4$  量から決まる)、 $CF_4$  の導入及びプラズマ生成を継続する。これによって、原料導入路 22 の水蒸気混合路 32 との合流部分から吹出し口 14 までの間、更にはプラズマ生成部 10 と基板 W との間の空間から水蒸気が除去される。これによって、もはや基板 W に結露が生じるおそれがなくなる。

#### 【0027】

##### プラズマ生成工程の停止

一定期間  $t_1$  が経過した後、電源 1 から電極 11 への電圧供給を停止する。これによって、電極間空間 13 でのプラズマ生成が停止される (プラズマ生成 off)。

#### 【0028】

##### 原料供給工程の停止

その後、 $CF_4$  の導入を停止する ( $CF_4$  導入 off)。 $CF_4$  の導入停止は、プラズマ生成の停止動作と同時であってもよい。

40

#### 【0029】

このように、水蒸気導入の開始タイミングを、 $CF_4$  導入及びプラズマ生成の開始後に設定するとともに、水蒸気導入の停止タイミングを、プラズマ生成の停止前及び  $CF_4$  導入の停止前に設定することによって、処理の全期間を通じて高露点の一次処理ガス g 2 が基板 W に触れるのを回避でき、基板 W に結露が生じるのを防止することができる。

#### 【0030】

本発明は、上記実施形態に限定されるものでなく、種々の改変をなすことができる。

50

例えば、ハロゲン含有ガスは、少なくともハロゲン原子を含むものであればよく、 $CF_4$ 以外のフッ素化合物を用いてもよく、フッ素以外の、塩素、臭素等の他のハロゲン化合物を用いてもよく、ハロゲン化合物に代えてハロゲン単体を用いてもよい。

原料成分は、処理内容に応じて選択してよく、ハロゲン含有ガス以外の、水分子とプラズマ反応可能な物質を用いてもよい。

原料供給系20からの原料成分ガスには、露点が基板温度を下回る程度の水分が含まれていてもよい。水蒸気添加工程実行時には、この原料成分ガスに元々含まれる水分と水蒸気供給系30からの水蒸気とを合わせて、一次処理ガスg1の露点が基板温度を上回るようにすればよい。

一次処理ガスg1の露点が、プラズマ生成の開始時には基板温度より低くなるようにし、プラズマ生成の開始～プラズマ生成の停止までの間は水蒸気添加によって基板温度より高くなるようにし、プラズマ生成の停止時には基板温度より低くなるようにしてもよい。

処理ガスは、 $CF_4$ 等の原料成分及び $H_2O$ 以外に、窒素等の他のガス成分を含んでもよい。

本発明は、エッチングだけでなく、表面改質、洗浄などの他の表面処理にも適用できる。

被処理物は、ガラス基板に限られず、半導体基板等であってもよい。

#### 【実施例1】

##### 【0031】

実施例を説明する。

図1の装置Mと実質的に同様の装置を用いた。吹出し口14の幅は、5mmであり、前後方向の長さは750mmであった。ガラス基板Wの大きさは、730mm×920mmであり、その表面に被膜された $SiO_2$ をエッチングすることにした。基板温度は、50とした。

まず、水無添加の $CF_4$ をプラズマ生成部10に導入した。 $CF_4$ の流量は、4SLMとした。

次いで、電源1から電極11に電圧を印加し、電極間空間13内に常圧プラズマを生成した。印加電圧は、 $V_{pp} = 10kV$ 、 $30kHz$ 、パルス幅10の矩形パルスとした。

プラズマ放電発生 of 信号を受けて、上記の $CF_4$  (4SLM)に、露点が60となる量の $H_2O$ を添加し、 $CF_4$ と $H_2O$ の混合ガスからなる温度70の一次処理ガスg1を生成し、これを電極間のプラズマ空間13でプラズマ化し、基板Wに吹き付けた。これにより、基板Wの表面の吹出し口14と吸引口15の間に対応する部分の $SiO_2$ をエッチングすることができた。基板Wとプラズマ生成部10が互いに静止している場合、エッチング速度は、 $3\mu m/min$ であった。基板Wをプラズマ生成部10に対し1000mm/minで相対移動させた場合、600Aの $SiO_2$ 膜を除去できた。エッチング終了時は、まず、水添加を停止し、一定時間t1の経過後にプラズマを停止し、その後 $CF_4$ の供給を停止した。

処理の全期間を通して、基板Wの表面に結露が生じることはなかった。

#### 【産業上の利用可能性】

##### 【0032】

本発明は、例えば液晶テレビやプラズマテレビ用のフラットパネルや半導体製品の製造に適用可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【0033】

【図1】本発明の第1実施形態に係る表面処理装置の概略構成図である。

【図2】上記表面処理装置の動作を示すタイムチャートである。

【図3】本発明をなす過程で得た実験結果を示し、 $CF_4$ と $H_2O$ の混合ガスを一对の電極間に通し、ある時点から前記電極間にプラズマ生成を開始した場合の吹出し側での $H_2O$ 濃度の経時変化を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

10

20

30

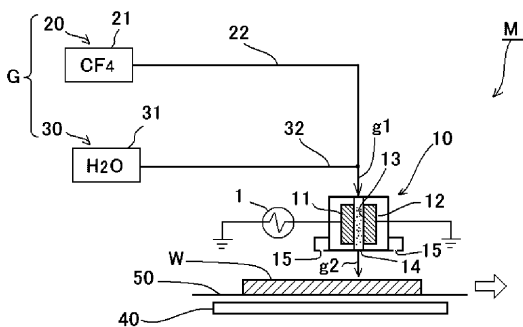
40

50

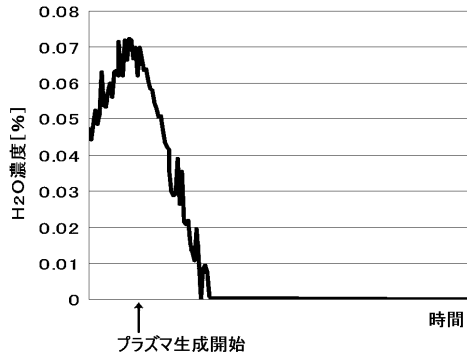
【 0 0 3 4 】

- M 表面処理装置
- W ガラス基板（被処理物）
- g 1 処理ガス
- 1 0 プラズマ生成部
- 1 1 , 1 2 電極
- 1 3 電極間空間
- 1 4 吹出し口
- 2 0 原料供給系
- 3 0 水蒸気供給系
- 4 0 温度調節手段

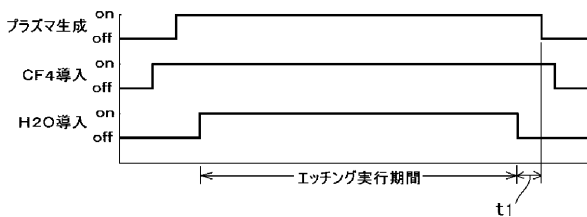
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	B 0 8 B 7/00	
	B 0 8 B 3/04	A
	B 0 8 B 5/00	Z
Fターム(参考)	3B201 AA02 AA03 AB32 BB22 BB38 BB82 BB92 BB98 BC01 CD41	
	5F004 AA16 BA20 BB11 BB24 BB28 CA02 CA03 CA08 DA00 DA01	
	DB03	