

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年6月11日 (11.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/072402 A1(51) 国際特許分類:
H01L 21/3065 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/071085

(22) 国際出願日: 2008年11月20日 (20.11.2008)

(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2007-314078 2007年12月4日 (04.12.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社明電舎 (MEIDENSHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三浦 敏徳 (MIURA, Toshinori).

(74) 代理人: 橋本 剛, 外 (HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 掖済会ビル SHIGA 内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

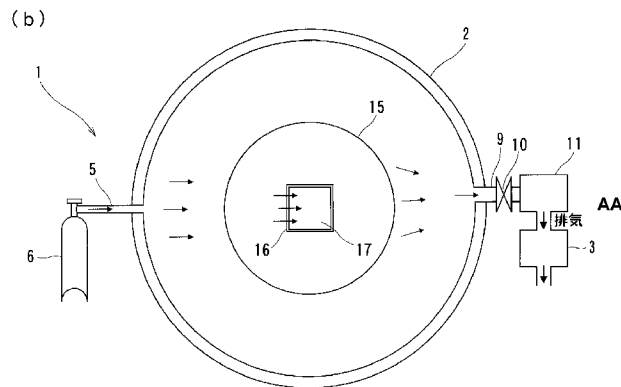
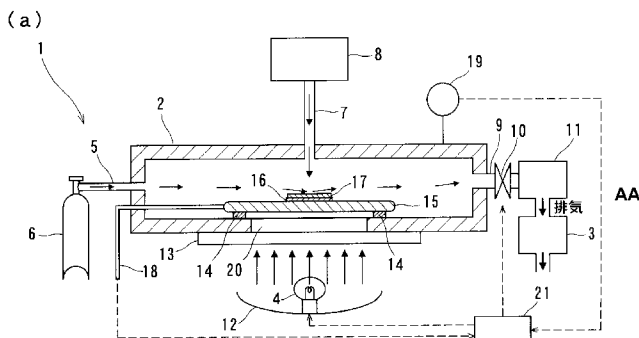
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF REMOVING RESIST AND APPARATUS THEREFOR

(54) 発明の名称: レジスト除去方法及びその装置

[図1]



AA GAS DISCHARGE

(57) Abstract: A resist removal apparatus (1) with which a resist on a substrate can be removed at a temperature as low as up to 90°C. The resist removal apparatus (1) includes a chamber (2) in which a substrate (16) to be subjected to resist (17) removal is housed so as to be heatable and to which an unsaturated hydrocarbon gas or the gas of a fluorinated unsaturated hydrocarbon is supplied together with an ozone gas at a pressure lower than atmospheric pressure. The internal pressure of the chamber (2) is regulated so that the substrate (16) has a temperature of 90°C or lower. Examples of the ozone gas include an ultrahigh-concentration ozone gas obtained from an ozone-containing gas by separating out the ozone by liquefying the ozone only based on a difference in vapor pressure and then vaporizing the ozone again. It is preferable that in order to clean the substrate (16) which has undergone the treatment, ultrapure water be supplied thereto. The chamber (2) is equipped with a susceptor (15) for holding the substrate (16). The susceptor (2) is heated with a light source (4) which emits infrared light.

(57) 要約: レジスト除去装置 1 は 90°C 以下の低温で基板上のレジストを除去できる。すなわち、レジスト除去装置 1 はレジスト 17 の除去に供される基板 16 を加熱可能に格納すると共に大気圧よりも低圧のもとオゾンガスと共に不飽和炭化水素ガスまたは不飽和炭化水素のフッ素置換体ガスが供給されるチャンバ 2 を備える。チャンバ 2 は基板

16 の温度が 90°C 以下となるように内圧が制御される。前記オゾンガスとしてはオゾン含有ガスを蒸気圧の差に基づいてオゾンのみを液化分離した後に再び気

[続葉有]

WO 2009/072402 A1



SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

化して得られる超高濃度オゾンガスが挙げられる。前記処理した基板 16 には洗浄するために超純水を供給するとよい。チャンバ 2 は基板 16 を保持するサセプタ 15 を備える。サセプタ 2 は赤外光を発する光源 4 によって加熱される。

明 細 書

レジスト除去方法及びその装置

技術分野

[0001] この発明は半導体素子の製造過程で基板の表面に形成されたレジスト、特に高ドーズイオン注入レジストを除去するための技術に関する。

背景技術

[0002] 基板上の高ドーズイオン注入レジストを除去するための技術としては例えば以下の特許文献に開示されたものがある。

[0003] 特許文献1のプラズマ処理方法及びその装置は基板バイアス印加手段と基板加熱手段を有するヘリコン波プラズマ処理を用いて基板にプラズマ処理を施している。具体的にはヘリコン波プラズマによる高イオン電流を利用したイオンモード主体のプラズマ処理と非共鳴の誘導結合プラズマによるラジカルモード主体のプラズマ処理とによって基板上のレジストマスクを除去している。

[0004] 特許文献2のプラズマ処理方法及びその装置はUV光に対し透明な誘電体材料による透明ベルジャを有するプラズマ処理装置によって基板のレジストマスクの硬化変質層をアッシングしている。次いで、オゾン雰囲気のもとでUV光を照射することによって前記基板上のレジストマスクの未変質層をアッシングしている。

[0005] 特許文献3のレジスト除去方法及びその装置は基板を加熱して基板表面上のレジストにポッピング現象を故意に起こさせている。そして、この基板を冷却した後に粘着テープによって前記レジストを剥離し、引き続き酸素プラズマ、オゾン(特許文献4等参照)またはUVとオゾンの組合せによりアッシングを行っている。

[0006] 高ドーズイオン注入レジストは硬化した層が基板の表面に膜状に形成されている。このレジストの下地には柔らかいレジスト(未変質層)があるため、基板を昇温させると例えば200℃より高温まで加熱すると前記下地の未変質層からの脱ガスや熱膨張差で表面がひび割れ吹き飛ぶ所謂ポッピング現象を引き起こす。この吹き飛んだ基板表面の硬化層は基板のみならず基板を格納するチャンバ内も汚染させる。

[0007] したがって、特許文献3に例示されるような加熱工程を有する除去方法は基板から

得られるデバイスの歩留まりを落とす。また、製造装置のメンテナンス周期も短くしなければならず、基板のスループットに影響を及ぼす。

- [0008] 一方、特許文献1、特許文献2及び特許文献4に例示される処理方法はポッピング現象の抑制は可能となるが、プラズマ発生装置を具備する必要がある。プラズマ発生装置は高価であると共に、これを具備させるとレジストを除去するための装置構成が大型化する。また、レジスト除去する際のエネルギーコストが高くなる。

特許文献1:特開平8-69896号公報(段落0010~0016)

特許文献2:特開平8-139004号公報(段落0011~0023)

特許文献3:特開平9-27473号公報(段落0008~0011)

特許文献4:特開2006-294842号公報(段落0016, 0026)

発明の開示

- [0009] そこで、前記課題を解決するためのレジスト除去方法は、基板の加熱が可能な反応系に大気圧よりも低圧のもとオゾンガスと共に不飽和炭化水素ガスまたは不飽和炭化水素のフッ素置換体ガスを供給して前記基板上のレジストを除去する。
- [0010] また、前記課題を解決するためのレジスト除去装置は、レジスト除去に供される基板を加熱可能に格納するチャンバと、前記チャンバに大気圧よりも低圧のもとオゾンガスを供給する手段と、前記チャンバに大気圧よりも低圧のもと不飽和炭化水素ガスまたは不飽和炭化水素のフッ素置換体ガスを供給する手段とを備える。
- [0011] 以上のレジスト除去方法及びその装置によれば90℃以下で基板のレジスト除去を行える。したがって、高ドーズイオン注入レジストの処理でもポッピング現象の発生が防止される。また、大気圧より低圧の減圧状態で基板のレジストを除去するようにしているので爆発の危険を伴う高濃度のオゾンガスが使用されても安全性が確保される。さらに、基板の下地へのダメージが低減する。特に、高ドーズイオン注入レジストではポッピング現象を確実に抑制しながらレジストの除去を行える。さらに、レジストの下部に酸化されやすい物質(例えばCu配線等)があっても、この酸化を最小限に抑えることができる。
- [0012] 前記不飽和炭化水素ガスとしてはエチレンに例示される炭素の二重結合を有する炭化水素(アルケン)やアセチレンに例示される炭素の三重結合を有する炭化水素(

アルキン)が挙げられる他、ブチレン等の低分子量のものが挙げられる。前記不飽和炭化水素のフッ素置換体ガスとしては前記例示された炭化水素のフッ素置換体ガスが挙げられる。

- [0013] 前記レジスト除去方法において、前記オゾンガスは蒸気圧の差に基づきオゾン含有ガスからオゾンのみを液化分離した後に再び気化して得られる超高濃度オゾンガスを用いるとよい。前記レジスト除去装置においては、前記オゾンガスの供給は蒸気圧の差に基づきオゾン含有ガスからオゾンのみを液化分離した後に再び気化することで超高濃度オゾンガスを発生するオゾン発生装置を備えるといふ。前記超高濃度オゾンガスが利用されることで効率的にレジストを酸化除去できる。尚、前記オゾンガスは前記超高濃度オゾンガスであることに限定されるものではない。
- [0014] 前記レジスト除去方法及びレジスト除去装置において、基板の加熱手段としては、前記基板をサセプタに保持し、このサセプタを加熱するような態様がある。例えば、サセプタに赤外光を照射することで基板を加熱する態様が挙げられる。尚、前記サセプタの加熱手段は、前記光源に限定されるものではなく、ヒータや誘導加熱等の種々の加熱手段を用いる他、ヒータ等の種々の加熱手段をサセプタに内蔵して設けるような構成としてもよい。
- [0015] また、前記レジスト除去方法及びレジスト除去装置において、前記基板がイオン注入されたレジストを有する場合は、前記オゾンガスと共に不飽和炭化水素ガスまたは不飽和炭化水素のフッ素置換体ガスで処理した基板を超純水で洗浄するとよい。これは半導体製造工程で注入されるイオンがほとんどの場合、酸化反応により蒸気圧の低い化合物を形成するため、レジストが完全に除去された後でも、これが基板表面に付着し残渣となる。これらは水溶性の化合物を形成するため、超純水に容易に溶解除去できる。
- [0016] さらに、前記レジスト除去方法及びレジスト除去装置において、前記基板のレジストを除去するにあたり、前記基板の温度が90℃以下となるように前記反応系及びチャンバの内圧が制御されると、ポッピング現象を確実に防止できる。
- [0017] 以上の発明によれば90℃以下の低温でレジスト除去できるので基板の下地の金属類を酸化させない。特に、高ドーズイオン注入レジストをポッピング現象の発生を防

止させながら除去できる。また、レジストを除去する際のエネルギーコストの低減と装置構成の単純化が実現する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1](a) 発明の実施形態に係るレジスト除去装置の概略構成図を示した断面図, (b) レジスト除去装置の概略構成を示した平面図。

[図2] 発明の実施形態に係るレジスト除去装置のサセプタ温度とチャンバ圧力の経時的变化。

[図3] 比較例(8%オゾンガスのみ)に係るレジスト除去法によって処理されたSi基板表面の外観写真。

[図4] 比較例(100%オゾンガスのみ)に係るレジスト除去法によって処理されたSi基板表面の外観写真。

[図5] 発明の実施例に係るレジスト除去法によって処理された基板のレジスト境界部の表面拡大写真(拡大倍率400倍)。

[図6] 発明の実施例に係るレジスト除去法によって処理された基板の中央部付近の表面拡大写真(拡大倍率400倍)。

[図7] 各種レジストの分子構造。

[図8] 各種オゾンガス(超高濃度オゾンガス(オゾン濃度≒100vol%))、オゾン濃度8vol%のオゾンガス、Conventionalに係るオゾンガス)のみによってSi基板をアッシング処理した場合の基板温度[°C]とアッシング速度[$\mu\text{m}/\text{min}$]の関係を示した特性図。

[図9] 各種オゾンガス(超高濃度オゾンガス(オゾン濃度≒100vol%)、オゾン濃度8vol%のオゾンガス、Conventionalに係るオゾンガス)のみによってSi基板をアッシング処理した場合のアレニウスプロットを示した特性図。

[図10] 実施例に係るレジスト除去法によって処理された基板表面の外観写真。

[図11] 実施例に係るレジスト除去法によって処理された銅板表面の外観写真。

[図12] 処理時間を2分から5分の時間帯で処理した場合の各平均レジスト除去速度の変化。

発明を実施するための最良の形態

- [0019] 図1(a)は発明の実施形態に係るレジスト除去装置1の概略構成図を示した断面図である。図1(b)はレジスト除去装置1の概略構成を示した平面図である。
- [0020] レジスト除去装置1はチャンバ2と真空ポンプ3と光源4とを備える。チャンバ2はレジスト17の除去に供される基板16を格納すると共にオゾンガス(O_3)と不飽和炭化水素ガスを導入する。レジスト17としては図7に例示されたArF用レジスト、KrF用レジスト、G, I線用レジスト等が挙げられる。
- [0021] チャンバ2は図1(a)及び図1(b)から明らかなように円筒状に形成されている。チャンバ2は側面部から不飽和炭化水素ガスまたは不飽和炭化水素のフッ素置換体ガスを導入する一方で天井部からオゾンガスを導入している。チャンバ2内に導入されたガスは前記側面部と対向した側面部から真空ポンプ3によって吸引排出されるようになっている。
- [0022] 前記不飽和炭化水素ガスはエチレンに例示される炭素の2重結合を有する炭化水素(アルケン)やアセチレンに例示される3重結合を有する炭化水素(アルキン)が挙げられる。前記フッ素置換体ガスは前記いずれかの炭化水素のフッ素置換体ガスが挙げられる。例えばテトラフルオロエチレンが挙げられる。前記不飽和炭化水素ガスまたは前記フッ素置換体ガスはこれらのいずれかのガスの供給手段であるガスボンベ6から配管5を介して導入される。テトラフルオロエチレンガス等のフッ素置換体ガスは特に硬化したイオン注入レジストに対してはより除去効果を増すので有効である。
- [0023] 前記オゾンガスとしては超高濃度オゾンガスが用いられる。このオゾンガスはその供給手段であるオゾン発生装置8から配管7を介して導入される。配管7はチャンバ2を封止する蓋の中心部に接続されている。この蓋は補助封止部材を介してチャンバ2を封止する。補助封止部材としては例えばシリコンゴムのような耐オゾン性の材料からなるOリングが採用される。
- [0024] 前記超高濃度オゾンガスは例えばオゾン含有ガスを蒸気圧の差に基づいてオゾンのみを液化分離した後に再び気化して得られる。より具体的には特開2001-304756や特開2003-20209の特許文献に開示されたオゾン生成装置から得られたオゾンガスが挙げられる。前記オゾン生成装置はオゾンと他のガス成分(例えば酸素)

の蒸気圧の差に基づきオゾンのみを液化分離して超高濃度(オゾン濃度 $\approx 100\%$)のオゾンガスを製造している。特に、特開2003-20209のオゾン供給装置はオゾンのみを液化及び気化させるチャンバを複数備え、これらのチャンバを個別に温度制御することで超高濃度オゾンガスを連続的に供給できるようになっている。そして、この超高濃度オゾンガス連続供給方式に基づく市販のオゾン発生装置としては例えば明電舎製のピュアオゾンジェネレータ(MPOG-HM1A1)が挙げられる。

[0025] 前記オゾンガスは前記超高濃度オゾンガスに限定されない。例えばオゾン濃度が数十%以上のオゾンガスが挙げられる。このオゾンガスは大気圧下では反応性が高く危険を伴うが、レジスト除去装置1では真空ポンプ3によってチャンバ2内が減圧状態となっているので安全に取り扱える。大気圧では14.3~38vol%のオゾン濃度で持続性分解領域、~44vol%のオゾン濃度で突燃領域、44vol%~のオゾン濃度で爆発領域となる(杉光英俊, オゾンの基礎と応用, 光琳社, 1996, pp. 187)。

[0026] 図8は各種オゾンガス(超高濃度オゾンガス(オゾン濃度 $\approx 100\text{vol}\%$)、オゾン濃度8vol%のオゾンガス、Conventionalに係るオゾンガス)のみによってSi基板をアッシング処理した場合の基板温度 $[\text{°C}]$ とアッシング速度 $[\mu\text{m}/\text{min}]$ の関係を示した特性図である。図9は各種オゾンガス(超高濃度オゾンガス(オゾン濃度 $\approx 100\text{vol}\%$)、オゾン濃度8vol%のオゾンガス、Conventionalに係るオゾンガス)のみによってSi基板をアッシング処理した場合のアレニウスプロットを示した特性図である。超高濃度オゾンガスは明電舎製のオゾンジェネレータ(MPOG-HM1A1)によって生成されたものである。Conventionalは既存のオゾンを用いたレジスト除去装置(サムコ株式会社製のUV DRY STRIPPER/CLEENER MODEL UV-300H)によってアッシング処理した場合を意味する。このConventionalのレジスト除去装置は大気圧で低濃度オゾンガス(オゾン濃度 $\approx 2\text{vol}\%$)を流しながらUV光を照射している。これらの特性図から明らかなように超高濃度オゾンガスを用いることでアッシング速度(レジスト除去の効率)が顕著に高くなることが確認できる。また、超高濃度オゾンガスを用いた 400°C のもとでの処理では高ドーズイオン注入レジストの除去ができるが(図4に例示された様子のように)、高温のため昇温中にポッピングが発生し(図3に例示された様子のように)、チャンバ内部に細かいパーティクルとなったレジスト表面硬化層

が付着することが確認された。

- [0027] 真空ポンプ3は減圧状態でチャンバ2内のガスを吸引排出する。チャンバ2と真空ポンプ3とを接続した配管9は排気バルブ10とオゾンキラー11を備える。排気バルブ10は制御部21によって開度制御可能である。排気バルブ10はチャンバ2の内圧が所定の値となるようにチャンバ2内のガス流を制御する。そのためにチャンバ2は内圧を計測するための圧力計19を備えている。真空ポンプ3にはオゾンに耐性のあるドライポンプを採用するとよい。排気中に多少なりとも含まれる可能性のあるオゾンガスによる性能低下及び劣化による寿命低下を避けるためである。オゾンキラー11はチャンバ2から引き抜かれたガスに含まれるオゾン分解する。オゾンキラー11は半導体製造技術に採用されている既知のオゾン分解装置を適用すればよい。
- [0028] チャンバ2内の底部には図1(a)に示されたようにサセプタ15が支持部材14を介して設置されている。レジスト17の除去に供される基板16は図1(b)に示されたようにサセプタ15の中心部に置かれる。サセプタ15はSiCから成り略円板状に形成されている。サセプタ15はチャンバ2の底部と同心に配置される。サセプタ15は熱電対18に接続されている。熱電対18はサセプタ15の温度を制御するために検出したサセプタ15の熱(温度)を電気信号に変換して制御部21に供給する。制御部21は前記電気信号に基づく光源4の光強度の制御信号を光源4に供給する。
- [0029] 光源4はチャンバ2内のサセプタ15を加熱することにより基板16を加熱する。光源4はチャンバ2の下方に配置されている。光源4は半導体製造技術において加熱手段として採用されている赤外線を発する光源を適用すればよい。光源4は制御部21によって光強度が制御可能となっている。光源4には照射光を集光させるための反射板12が適宜具備される。一方、チャンバ2の底部には光源4から照射された赤外光を導入するための開口部20が設けられている。そして、この開口部20を塞ぐように光導入窓13が設けられている。光導入窓13は人工石英に例示されるような赤外光を透過する材料から成る。
- [0030] 図1及び図2を参照しながらレジスト除去装置1の動作例について説明する。排気バルブ10が全開に設定された状態で真空ポンプ3の吸引力によってガスボンベ6から不飽和炭化水素として例えばエチレンガスが供給されると共にオゾン発生装置8か

ら超高濃度オゾンガス(オゾン濃度≒100%)がチャンバ2内に供給される。基板16は光源4によって加熱されたサセプタ15によって80℃以下に保持されている。次いで、排気バルブ10はチャンバ2の内圧(圧力計19の測定値)が例えば400Paとなるように開度が調節される。この状態で約5分間処理される。この処理の時間帯では自己発熱によりサセプタ15上の基板16の温度は上昇するが90℃以下に制御される。その後、超高濃度オゾンガスとエチレンガスの供給が停止される。チャンバ2内の反応過程ではレジスト17が導入された不飽和炭化水素とオゾンとによって発生する水素ラジカルをはじめとする多種のラジカルによって分解される(社団法人日本化学会編, 季刊化学総説, No. 7, 活性酸素の化学, 1990年4月20日発行, pp. 36~37)。このような過程で基板16上の炭化水素からなるレジスト17の成分は炭酸ガスと水に分解される。炭酸ガス及び水は排ガスとして配管9を介してチャンバ2から排出される。

[0031] 図2は以上の動作例に基づくサセプタ温度とチャンバ圧力の経時的変化の一例を示す。サセプタ15の温度は、オゾン発生装置8(オゾンジェネレータMPOG-HM1A1)からの超高濃度オゾンガスの導入前には約80℃で安定しており、前記オゾンガスを導入した後に反応熱によって昇温したが90℃未満で終了することが確認された。

[0032] 図10はレジスト除去装置1に係る実施例によって処理され場合の基板表面の外観写真である。具体的にはP(リン)を 5×10^{15} 個/cm²(5×10^{15} 個/cm²)注入したKrF用レジストを有するSi基板(30mm×30mm)の表面を図2に示したタイムチャートに基づき処理した場合の外観写真である。サセプタ15の温度が最高温度90℃程度でポッピング現象は発生しなかった。このような低温での処理は下地(Si基板)への影響が非常に小さいことがわかる。尚、図11に示されたように非常に酸化され易い銅板(40mm×40mm)を図10に係る実施例と同じ条件で処理したときの銅板の外観を観察すると変色はみられなかった。

[0033] 図12に同上の処理条件で時間を2分から5分の時間帯で処理した場合の各平均レジスト除去速度の変化を示す。試料はノボラック樹脂を主成分とするg線用レジストにイオン注入したものと、KrF用レジストにイオン注入したものの2種を用いた(イオン注

入は図11に係る実施例と同じ条件である)。処理時間2～4分では大差ないが、5分の処理で急激に速くなっている。これは2～4分で表面硬化層が除去され、4～5分で下地の硬化していない未変質層が除去されたためと考えられる。5分ではいずれの試料も完全に除去されている。このときの除去速度の差は元厚の差によるものである。また、各時間処理後の表面を観察すると経時的(2分後、3分後、4分後、5分後)に表面が変色し、レジスト膜厚が変化していることが確認された。

[0034] 一方、図4は比較例に係るレジスト除去法によって処理された基板表面の外観写真である。具体的にはP(リン)を 5×10^{15} 個/cm² (5×10^{15} 個/cm²) 注入したKrF用レジストを有するSi基板に対してサセプタ15の温度が400℃のもとで超高濃度オゾンガスのみを供給して処理した場合の外観写真を示す。この方法でレジストは除去できているが、高温のためポッピングが発生しておりチャンバ内部に細かい膜状のパーティクルとなったレジスト表面硬化層が付着していることが確認された。また、サセプタ15の温度が400℃のもとでのオゾン濃度8vol%のオゾンガス単独の処理ではポッピング現象が発生することが確認された(図3)。

[0035] 図5は実施例に係るレジスト除去法によって処理された基板のレジスト境界部の表面拡大写真(拡大倍率400倍)である。膜状の剥離物がなく、パーティクルを発生するポッピングが発生していないことがわかる。

[0036] 図6は実施例に係るレジスト除去法によって処理された基板の中央部付近の表面拡大写真(拡大倍率400倍)である。中央部付近の表面においても残渣が認められるが、図5のレジスト境界部の表面よりも顕著に少ないことが確認される。この残渣はチャンバから取り出した後、時間が経つほど増える傾向にあり、超純水で洗浄する事で除去できる。したがって、これはレジスト残渣ではなく、レジスト中に注入されたイオンが酸化されたもの(ここでは P_2O_5 または P_2O_3)と考えられる。半導体製造工程で用いられる注入イオンは多くの場合、酸化によって蒸気圧の低い水溶性の化合物を形成するため処理後も基板上に残り、チャンバから取り出した後、大気中の水分を吸着して表面残渣となって観察されたものと思われる。

請求の範囲

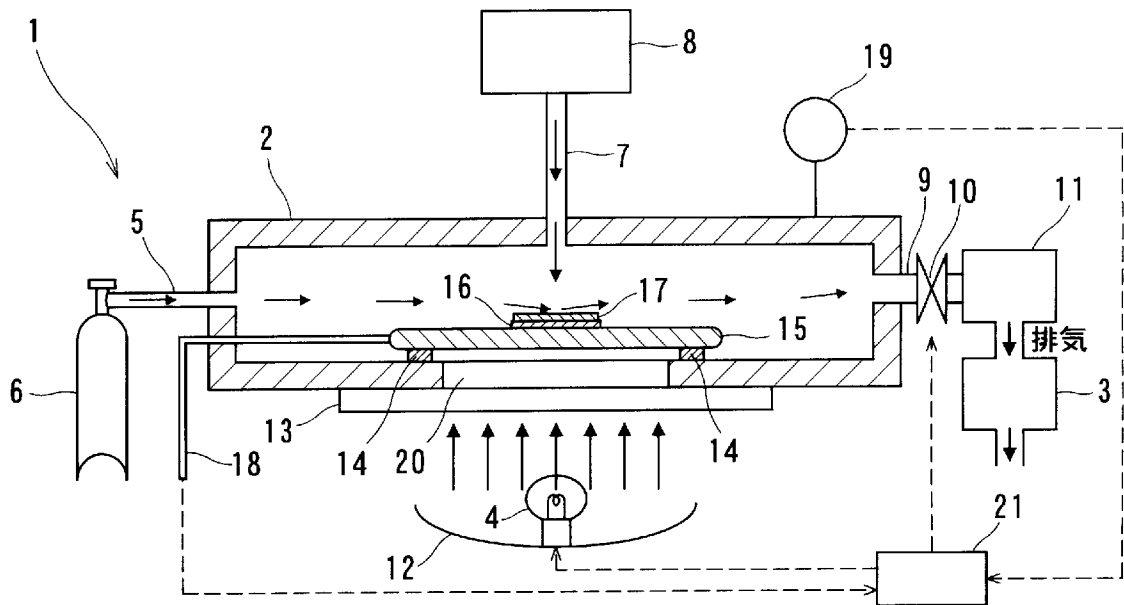
- [1] 基板の加熱が可能な反応系に大気圧よりも低圧のもとオゾンガスと共に不飽和炭化水素ガスまたは不飽和炭化水素のフッ素置換体ガスを供給して前記基板上のレジストを除去することを特徴とするレジスト除去方法。
- [2] 前記オゾンガスは蒸気圧の差に基づきオゾン含有ガスからオゾンのみを液化分離した後に再び気化して得られる超高濃度オゾンガスであることを特徴とする請求項1に記載のレジスト除去方法。
- [3] 前記基板をサセプタに保持し、このサセプタに赤外光を照射することで前記基板を加熱可能とすることを特徴とする請求項1または2に記載のレジスト除去方法。
- [4] 前記基板がイオン注入レジストを有する場合、大気圧よりも低圧のもとでオゾンガスと不飽和炭化水素ガスとを供給した後に前記基板を超純水で洗浄することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載のレジスト除去方法。
- [5] 前記基板上のレジストを除去するにあたり、前記基板の温度が90℃以下となるように前記反応系の内圧を制御することを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のレジスト除去方法。
- [6] レジスト除去に供される基板を加熱可能に格納するチャンバと
前記チャンバに大気圧よりも低圧のもとオゾンガスを供給する手段と、
前記チャンバに大気圧よりも低圧のもと不飽和炭化水素ガスまたは不飽和炭化水素のフッ素置換体ガスを供給する手段と
を備えたこと
を特徴とするレジスト除去装置。
- [7] 前記オゾンガスの供給は蒸気圧の差に基づきオゾン含有ガスからオゾンのみを液化分離した後に再び気化することで超高濃度オゾンガスを発生するオゾン発生装置により行うことを特徴とする請求項6に記載のレジスト除去装置。
- [8] 前記チャンバは、
前記基板を保持するサセプタと、
このサセプタに赤外光を照射して前記基板を加熱する光源と
を備えること

を特徴とする請求項6または7に記載のレジスト除去装置。

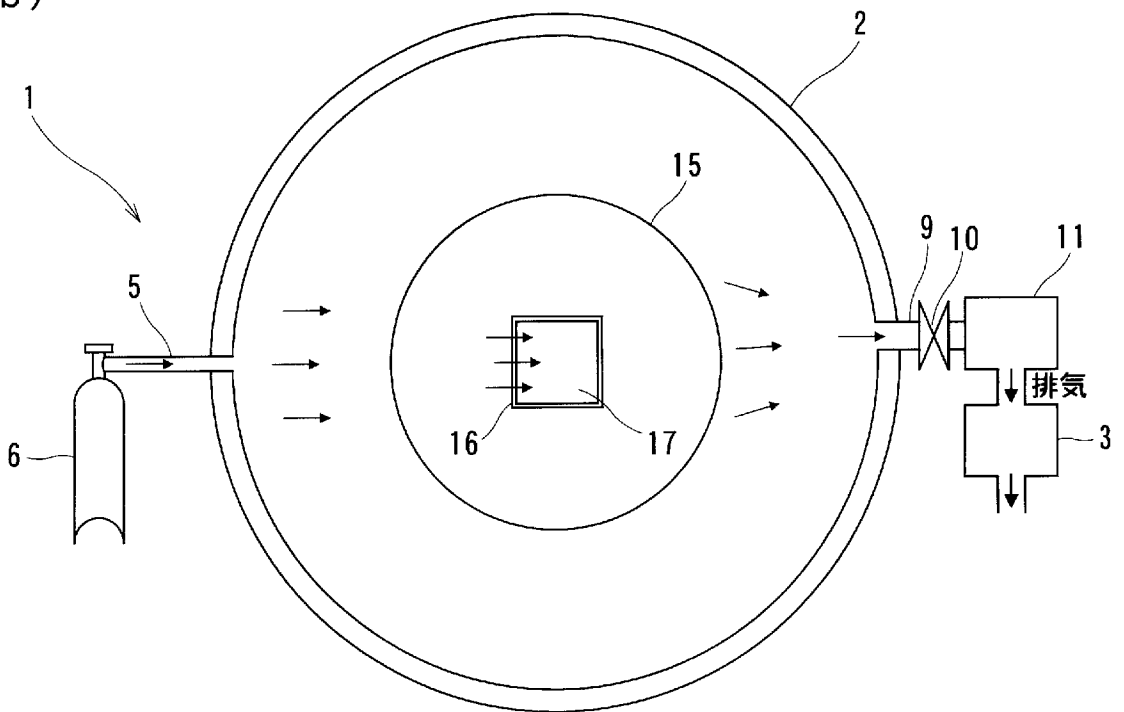
- [9] 前記チャンバは前記基板の温度が90℃以下となるように内圧が制御されることを特徴とする請求項6から8のいずれか1項に記載のレジスト除去装置。

[図1]

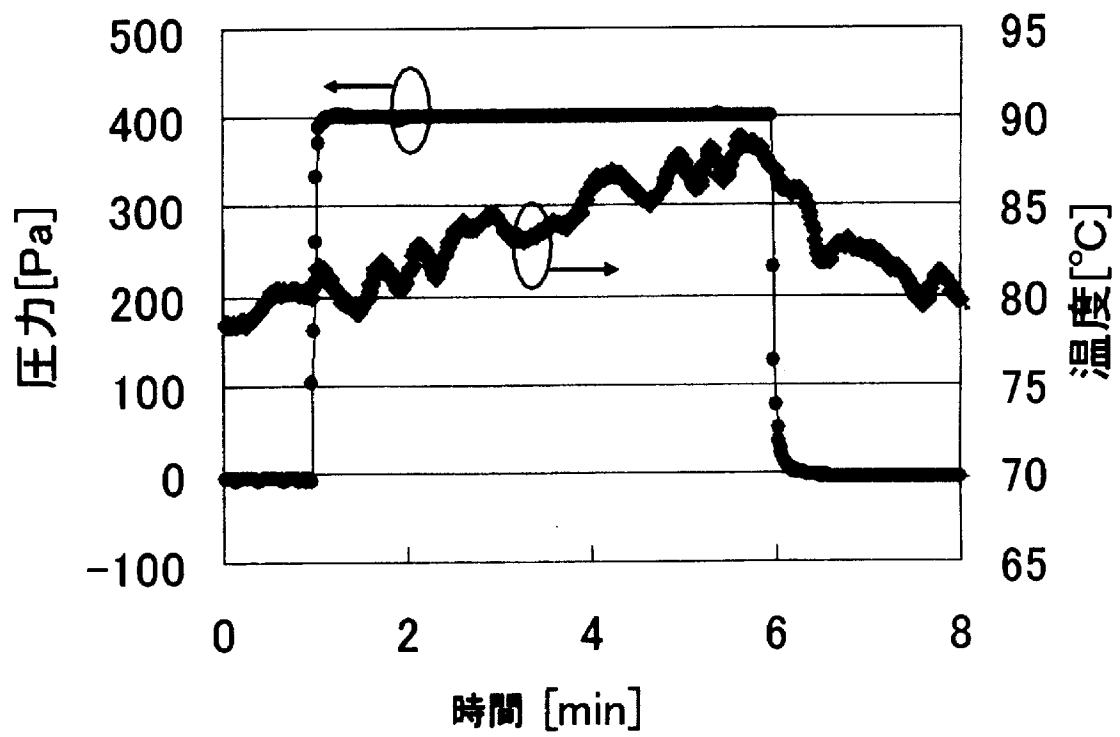
(a)



(b)



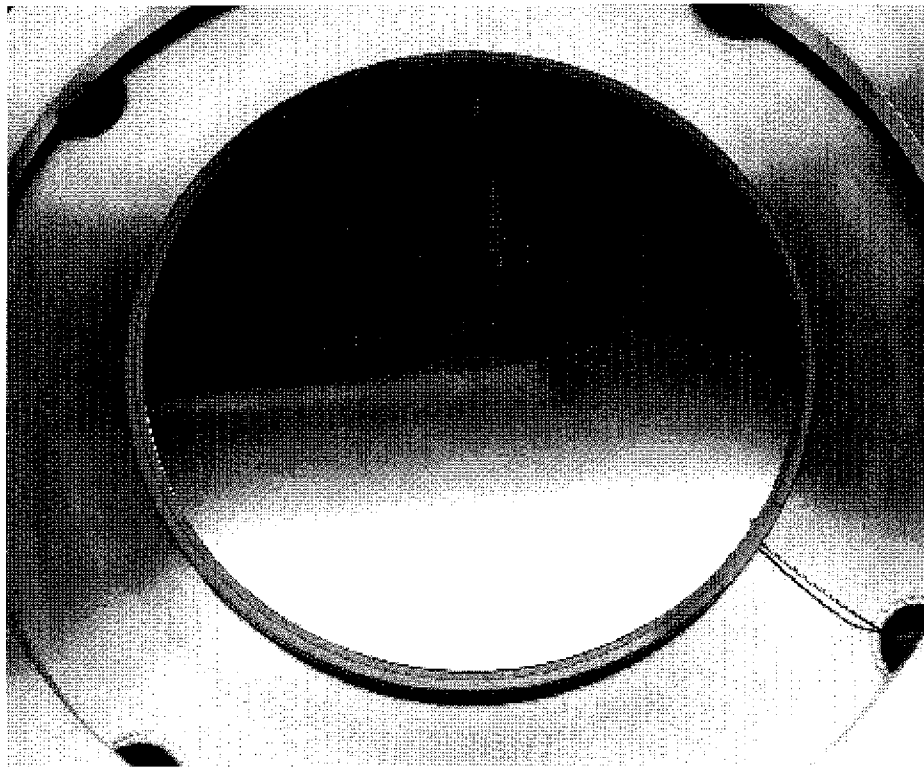
[図2]



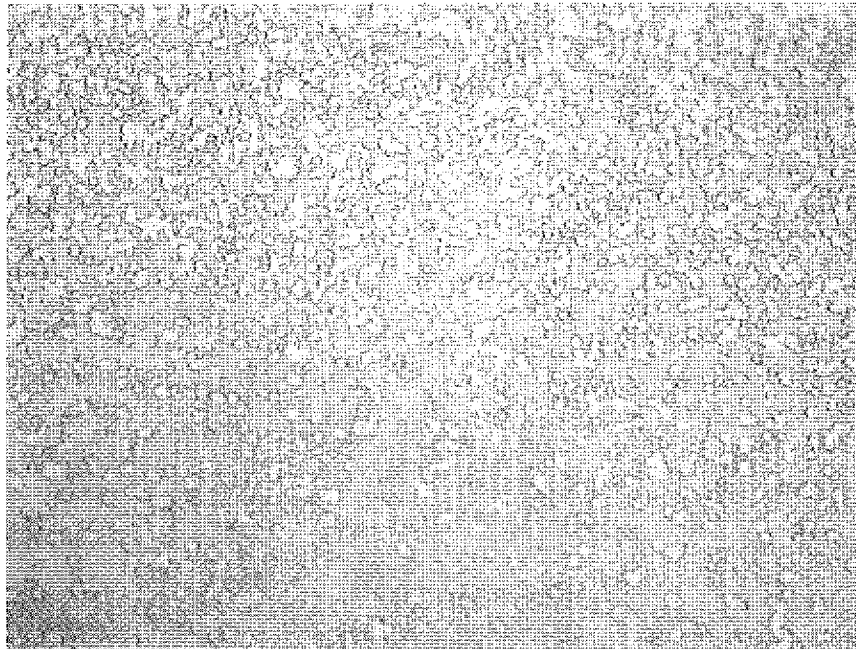
[図3]



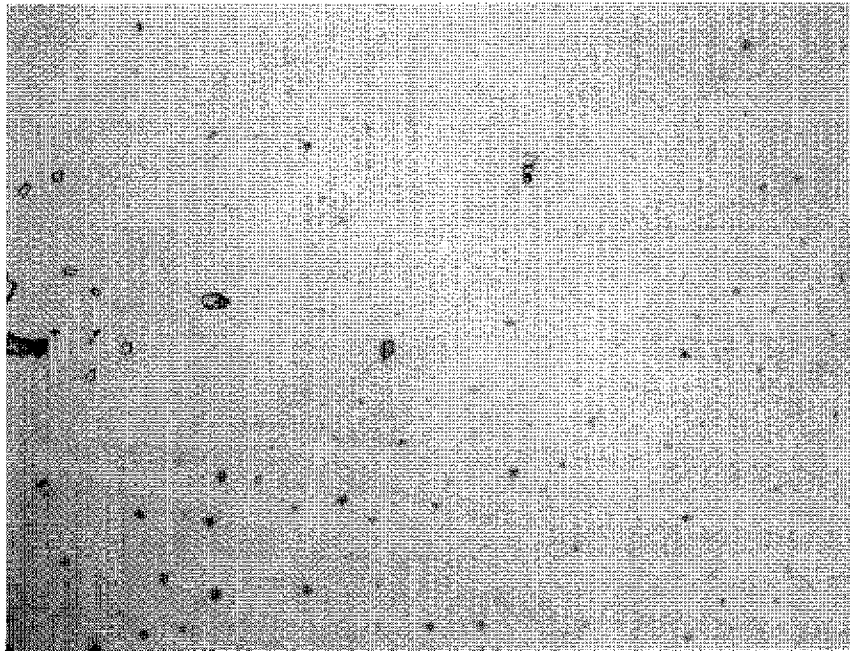
[図4]



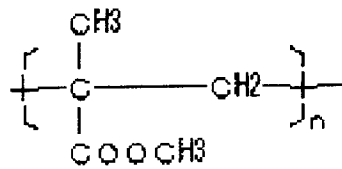
[図5]



[図6]



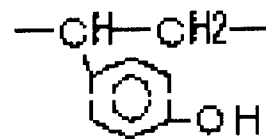
[図7]



PMMA poly (methyl methacrylate)

poly[1-(methoxycarbonyl)-1-methylethylene]

ArF用レジストベースポリマー

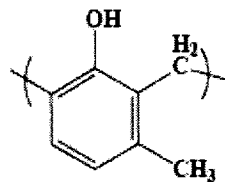


poly[1-(4-hydroxyphenyl)ethylene]

poly(4 or p-vinylphenol)

poly(p-hydroxystyrene)

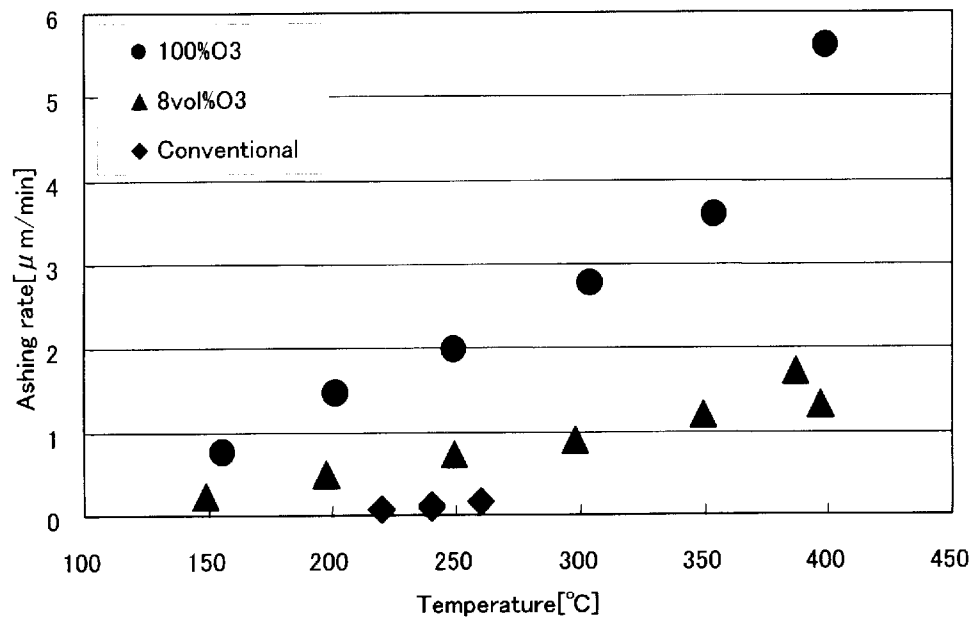
KrF用レジストベースポリマー



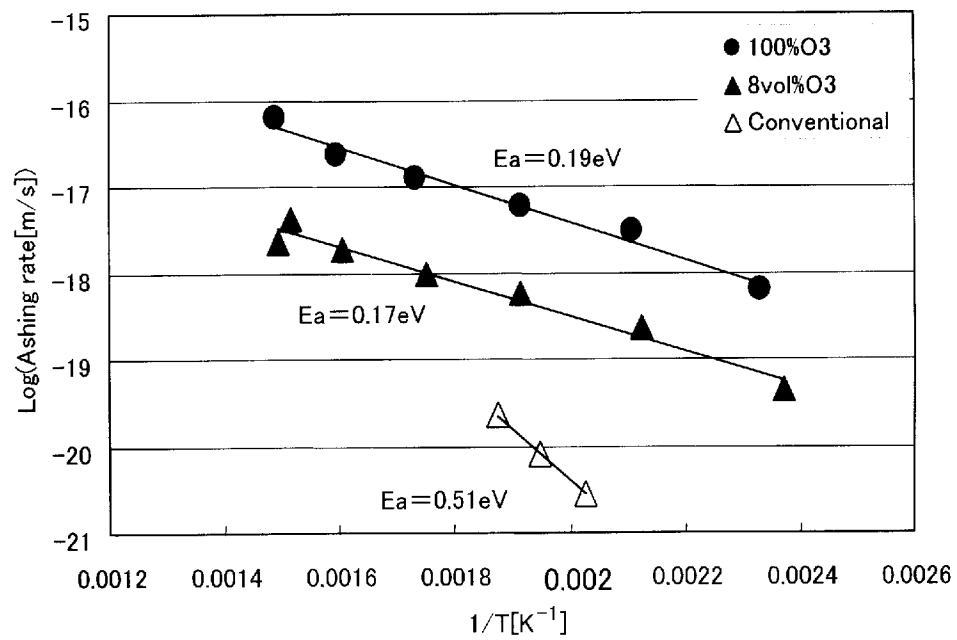
Novolak樹脂

G_iI線用レジストベースポリマー

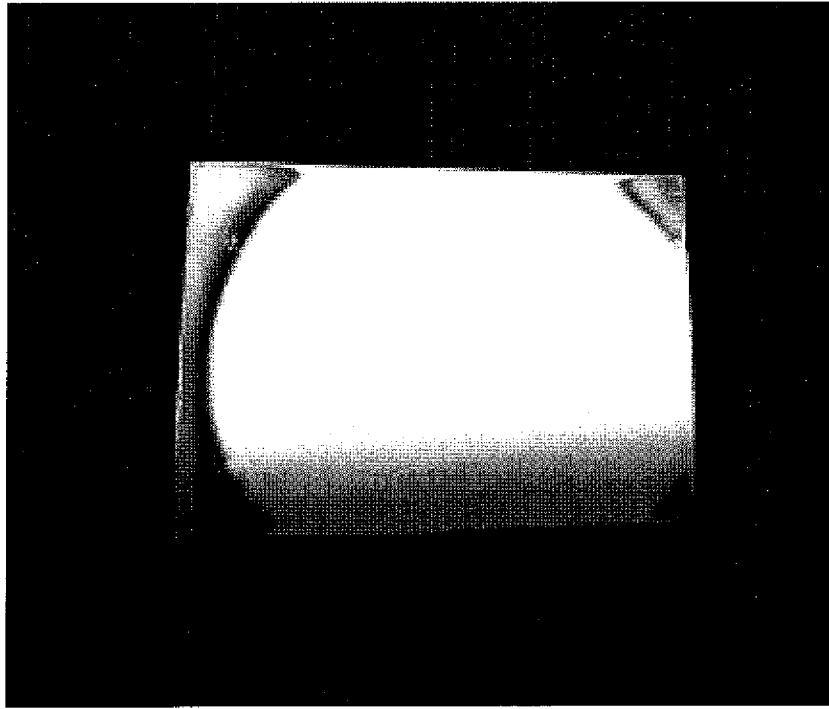
[図8]



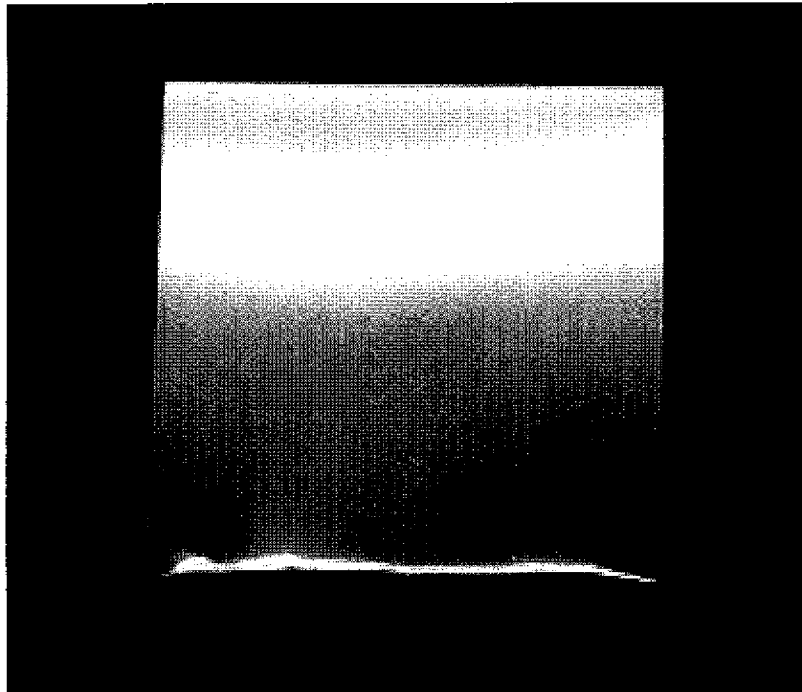
[図9]



[図10]

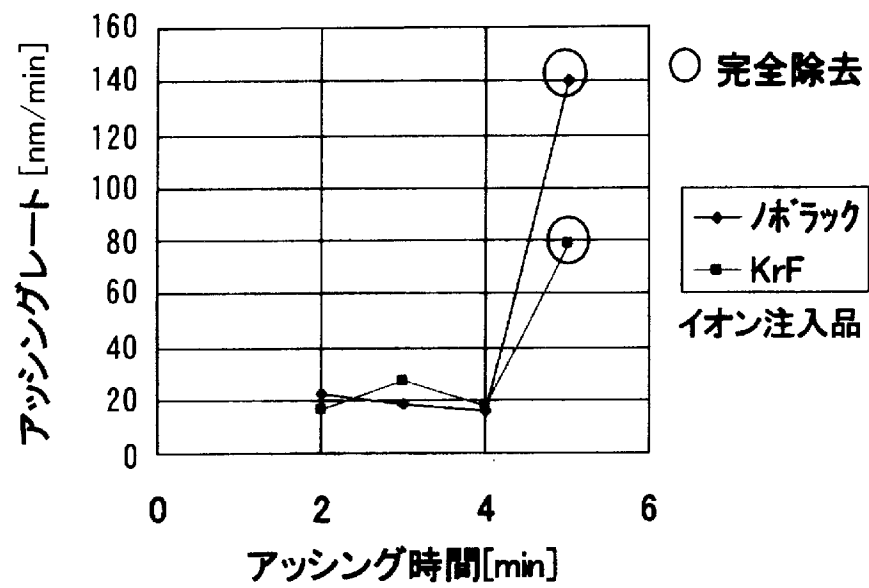


[図11]



[図12]

アッシング時間によるレート変化



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/071085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/3065(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)

H01L21/3065

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 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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 4-150013 A (Hitachi, Ltd.), 22 May, 1992 (22.05.92), Page 2, upper left column, line 7 to lower right column, line 6 (Family: none)	1-9
Y	JP 2001-308078 A (Canon Inc.), 02 November, 2001 (02.11.01), Par. Nos. [0026] to [0110] & US 2001/0027023 A1	1-9
Y	JP 64-81318 A (Toshiba Corp.), 27 March, 1989 (27.03.89), Page 2, lower right column, line 17 to page 4, upper right column, line 17 (Family: none)	3, 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
04 February, 2009 (04.02.09)Date of mailing of the international search report
17 February, 2009 (17.02.09)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/071085

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-74742 A (Miyazaki Oki Electric Co., Ltd.), 26 March, 1993 (26.03.93), Par. Nos. [0021] to [0037] (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/3065 (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（I P C））

Int.Cl. 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 請求の範囲の番号
Y	JP 4-150013 A（株式会社日立製作所）1992. 05. 22, 第2頁左上欄第7行～同頁右下欄第6行（ファミリーなし）	1-9
Y	JP 2001-308078 A（キャノン株式会社）2001. 11. 02, 【0026】～【0110】 & US 2001/0027023 A1	1-9
Y	JP 64-81318 A（株式会社東芝）1989. 03. 27, 第2頁右下欄第17行～第4頁右上欄第17行（ファミリーなし）	3, 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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 2 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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 淳一

4 R

9 0 5 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	JP 5-74742 A (宮崎沖電気株式会社) 1993. 03. 26, 【0021】～【0037】 (ファミリーなし)	4