



# PCT

(10) 国際公開番号

WO 2008/026366 A1

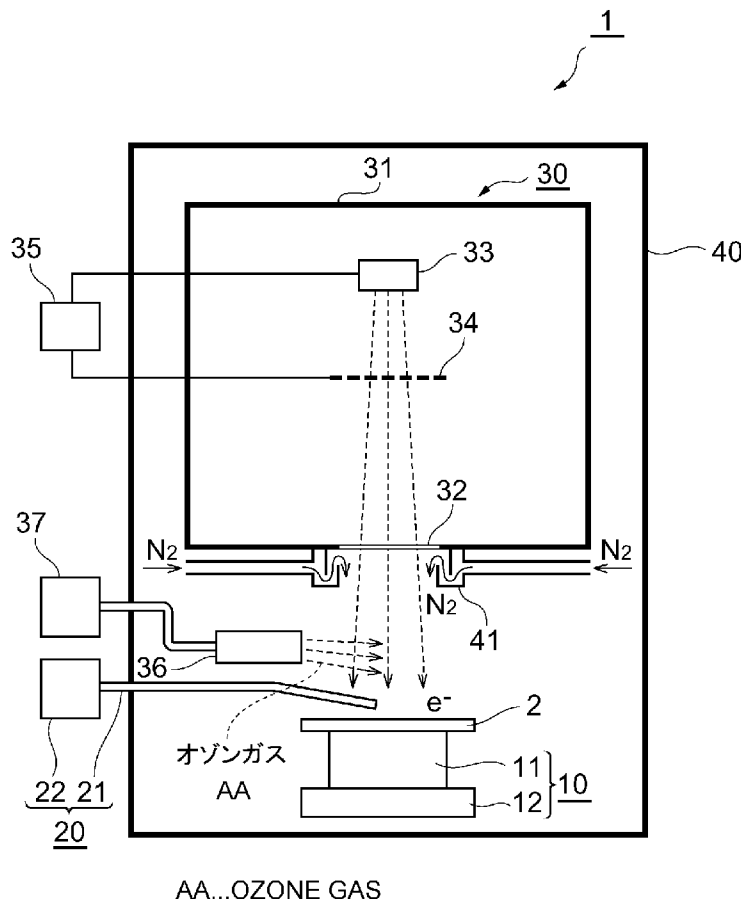
(43) 国際公開日  
2008 年 3 月 6 日 (06.03.2008)

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 国際特許分類:<br/> <i>H01L 21/306</i> (2006.01)      <i>H01L 21/304</i> (2006.01)<br/> <i>B08B 7/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/062595</p> <p>(22) 国際出願日: 2007 年6 月22 日 (22.06.2007)</p> <p>(25) 国際出願の言語: 日本語</p> <p>(26) 国際公開の言語: 日本語</p> <p>(30) 優先権データ:<br/>         特願2006-231093    2006 年8 月28 日 (28.08.2006)    JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 浜松<br/>         ホトニクス株式会社 (HAMAMATSU PHOTONICS<br/>         K.K.) [JP/JP]; 〒4358558 静岡県浜松市東区市野町<br/>         1 1 2 6 番地の 1 Shizuoka (JP).</p> | <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柳沢 雄太郎<br/>         (YANAGISAWA, Yutaro) [JP/JP]; 〒4358558 静岡県<br/>         浜松市東区市野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニ<br/>         クス株式会社内 Shizuoka (JP). 藤田 勝吉 (FUJITA,<br/>         Katsuyoshi) [JP/JP]; 〒4358558 静岡県浜松市東区市<br/>         野町 1 1 2 6 番地の 1 浜松ホトニクス株式会社内<br/>         Shizuoka (JP).</p> <p>(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.);<br/>         〒1040061 東京都中央区銀座一丁目 1 0 番 6 号銀座<br/>         ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).</p> <p>(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が<br/>         可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,<br/>         BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,<br/>         DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

[ 続葉有 ]

- (54) Title:** SURFACE TREATMENT METHOD AND APPARATUS

- (54) 発明の名称: 表面処理方法および表面処理装置



**(57) Abstract:** An object (2) to be treated is adsorbed and fixed by an adsorbing part (11) and is rotated by a rotating part (12). In this state, a treatment liquid supplied from a treatment liquid supplying part (22) is coated on a surface of the object (2) through a treatment liquid coating tube (21). Thermoelectrons emitted from a thermoelectron source (33) are accelerated by an accelerating electrode (34) and are transmitted through a Be film (32) and is applied to the treatment liquid on the surface of the object (2). Upon the application of electron beams to the treatment liquid on the surface of the object (2), the treatment liquid is ionized or radicalized and consequently activated, whereby the surface of the object (2) can be effectively treated.

(57) 要約: 処理対象物 2 は、吸着部 11 により吸着固定され、回転部 12 により回転される。その状態で、処理液供給部 22 から供給される処理液は、処理液塗布チューブ 21 を経て、処理対

[続葉有]

象物 2 の表面に塗布される。そして、熱電子源 33 から放出された熱電子は、加速電極 34 により加速され、Be



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

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, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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).

(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,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

膜 3 2 を透過して、処理対象物 2 の表面上の処理液に照射される。処理対象物 2 の表面上の処理液に電子ビームが照射されると、その処理液がイオン化またはラジカル化して活性化し、これにより、処理対象物 2 の表面の処理が効果的に行われ得る。

## 明 細 書

### 表面処理方法および表面処理装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、処理対象物の表面を処理する方法および装置に関するものである。

### 背景技術

[0002] 処理対象物の表面を処理する技術としては種々のものが知られており(特許文献1および非特許文献1, 2を参照)、例えば、0.1%～数%のHFを純水に含んだHF溶液をSiウエハの表面に塗布する等して、そのSiウエハの表面の $\text{SiO}_2$ 膜を除去する技術が知られている。また、チェンバ内にSiウエハを置き、そのチェンバ内に活性ガス(例えば $\text{NF}_3$ 含有水素)を導入し、その活性ガスをプラズマ化して、その活性ガスイオンによりSiウエハの表面の $\text{SiO}_2$ 膜を除去する技術も知られている。さらに、チェンバ内に処理対象物を置き、そのチェンバ内に酸素や窒素などのガスを導入し、そのガスをマイクロ波によりプラズマ化して、処理対象物の表面にある有機物をプラズマにより分解し除去する技術も知られている。

特許文献1:特開平6-190269号公報

非特許文献1:T. Hattori, et al., J.Electrochem.Soc., Vol.145(1998) pp.3278-3284.

非特許文献2:J. Kikuchi, et al., Jpn.J.Appl.Phys. Vol.35 (1996) pp.1022-1026.

### 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0003] しかしながら、上記のような従来の表面処理技術は以下のような問題点を有している。すなわち、HF溶液を用いてSiウエハ表面の $\text{SiO}_2$ 膜を除去する技術では、HF溶液を大量に使用するだけでなく、HFが有害であることから、HF溶液の扱いや廃液処理が容易でない。また、活性ガスのプラズマによりSiウエハ表面の $\text{SiO}_2$ 膜を除去する技術では、Siウエハ表面から除去された $\text{SiO}_2$ を流し去ることができないので、長時間に亘って処理した場合に不純物がチェンバ内面に堆積していき、その堆積物がSiウエハ表面に再付着するという問題がある。さらに、プラズマを用いた表面処理技術では、プラズマのイオンが処理対象物の表面に衝突して、その表面にダメージを与え

るという問題がある。

- [0004] 本発明は、上記問題点を解消する為になされたものであり、処理対象物の表面のダメージを抑制して該表面を容易に処理することができる表面処理方法および表面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

- [0005] 本発明に係る表面処理方法は、処理対象物の表面に処理液を塗布し、その塗布された処理液に電子ビームを照射して、処理対象物の表面を処理することを特徴とする。また、本発明に係る表面処理装置は、処理対象物の表面に処理液を塗布する処理液塗布手段と、処理液塗布手段により塗布された処理液に電子ビームを照射する電子ビーム照射手段と、を備えることを特徴とする。本発明に係る表面処理方法または表面処理装置では、処理対象物の表面に処理液が塗布され、その塗布された処理液に電子ビームが照射されて、処理対象物の表面が処理される。処理対象物の表面上の処理液に電子ビームが照射されると、その処理液がイオン化またはラジカル化して活性化し、これにより、処理対象物の表面の処理が効果的に行われ得る。
- [0006] 本発明に係る表面処理方法では、処理液は、処理対象物の表面をエッチングするためのエッチング液であるのが好適であり、或いは、機能水であるのも好適である。処理対象物の表面における処理液の厚さが $10\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の範囲内であるのが好適である。処理対象物の表面を昇温するとともに、処理液をも昇温して該処理液を処理対象物の表面に塗布するのが好適である。処理対象物の表面に処理液を噴霧して塗布するのが好適である。また、処理対象物の表面に処理液を塗布する際に処理対象物の周囲を窒素ガス、オゾンガスまたは高圧オゾンガスの雰囲気とするのが好適である。
- [0007] 本発明に係る表面処理方法では、処理対象物が $\text{SiO}_2$ 膜を表面に有するSiウェハであって、処理液がHF溶液であり、Siウェハの表面に塗布されたHF溶液に電子ビームを照射して、Siウェハの表面上の $\text{SiO}_2$ 膜を除去するのが好適である。処理対象物が半導体、金属、ガラスまたはセラミックであり、処理対象物の表面に塗布された機能水に電子ビームを照射して、処理対象物の表面の有機物不純物、微粒子または金属不純物を除去するのが好適である。また、処理対象物がレジスト膜を表面に有

する半導体ウェハであり、半導体ウェハの表面に塗布された機能水に電子ビームを照射して、半導体ウェハの表面のレジスト膜を除去するのが好適である。

- [0008] 本発明に係る表面処理装置では、処理液塗布手段は、処理対象物の表面をエッチングするためのエッチング液を処理液として処理対象物の表面に塗布するのが好適であり、或いは、機能水を処理液として処理対象物の表面に塗布するのも好適である。処理液塗布手段は、処理対象物の表面における処理液の厚さが $10\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の範囲内となるように処理対象物の表面に処理液を塗布するのが好適である。表面処理装置は、処理対象物の表面を昇温する第1昇温手段と、処理対象物の表面に塗布する処理液を昇温する第2昇温手段と、を更に備えるのが好適である。処理液塗布手段は、処理対象物の表面に処理液を噴霧して塗布するのが好適である。表面処理装置は、処理対象物の表面に処理液を塗布する際に処理対象物の周囲を窒素ガス、オゾンガスまたは高圧オゾンガスの雰囲気とする雰囲気設定手段を更に備えるのが好適である。また、前記電子ビーム手段による電子ビームの照射部分に窒素ガスを噴射する窒素ガス噴射部を更に備えるのが好適である。

### 発明の効果

- [0009] 本発明によれば、処理対象物の表面のダメージを抑制して該表面を容易に処理することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0010] [図1]本実施形態に係る表面処理装置1の構成図である。  
[図2]水中での電子ビームの透過距離を示すグラフである。  
[図3]実施例1における $\text{SiO}_2$ 膜エッチング所要時間とHF溶液濃度との関係を示すグラフである。  
[図4]電子ビームを水の中に照射した場合の、水中で発生したオゾン濃度のグラフである。  
[図5]Siの表面に付着した有機不純物に電子ビームを照射して有機物を除去したときのグラフである

### 符号の説明

- [0011] 1…表面処理装置、2…処理対象物、10…試料台、11…吸着部、12…回転部、2

0…処理液塗布手段、21…処理液塗布チューブ、22…処理液供給部、30…電子ビーム照射手段、31…真空チェンバ、32…Be膜、33…熱電子源、34…加速電極、35…電圧源、36…雰囲気ガス噴射部、37…雰囲気ガス供給部、40…シールド室、41…窒素ガス噴射部。

### 発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、添付図面を参照して、本発明を実施するための最良の形態を詳細に説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

[0013] 図1は、本実施形態に係る表面処理装置1の構成図である。この図に示される表面処理装置1は、処理対象物2の表面を処理するための装置であって、処理対象物2を載置して回転させる試料台10、処理対象物2の表面に処理液を塗布する処理液塗布手段20、処理液塗布手段20により塗布された処理液に電子ビームを照射する電子ビーム照射手段30、およびシールド容器40を備える。

[0014] 試料台10は、吸着部11および回転部12を含む。吸着部11は、処理対象物2を真空吸引して吸着固定する。回転部12は、吸着部11とともに処理対象物2を回転させる。処理液塗布手段20は、処理液塗布チューブ21および処理液供給部22を含む。処理液塗布チューブ21は、処理液供給部22から供給される処理液を、吸着部11により吸着固定された処理対象物2の表面に塗布する。

[0015] 電子ビーム照射手段30は、真空チェンバ31、Be膜32、熱電子源33、加速電極34、電圧源35、雰囲気ガス噴射部36、雰囲気ガス供給部37および窒素ガス噴射部41を含む。真空チェンバ31は、内部を排気状態とすることができ、その内部に熱電子源33および加速電極34が配置される。真空チェンバ31の底面の一部は、電子ビームを内部から外部へ通過させ得るBe膜32とされている。このBe膜32の厚さは例えば10  $\mu\text{m}$ ～20  $\mu\text{m}$ である。ここで、この膜は、Be膜にかぎらず、その他のダイヤモンド膜、Si膜等の電子を容易に通過させて、しかも真空にもつような金属であればよい。

[0016] 熱電子源33は、電圧源35から供給された電力により加熱されて熱電子を放出するものである。また、加速電極34は、電圧源35によって熱電子源33より高電位（例え

ば数十kV～200kV)に設定され、熱電子源33から放出された熱電子をBe膜32へ向けて加速する。処理対象物2の周囲の雰囲気を設定する雰囲気設定手段としての雰囲気ガス噴射部36は、雰囲気ガス供給部37から供給されるオゾンガスまたは高圧オゾンガス等を噴射することで、純水中にオゾンガスを供給できる。また、Be膜32の酸化を防止するために、Be膜32の部分に、迷路状に構成された窒素ガス噴射部が配置される。

[0017] シールド室40は、その内部から外部へX線が漏洩するのを防止するものであって、鉛により構成されている。シールド室40の内部に、試料台10、処理液塗布チューブ21の先端部分、真空チェンバ31、Be膜32、熱電子源33、加速電極34および雰囲気ガス噴射部36が配置される。

[0018] なお、処理液は、処理対象物2の表面をエッチングや洗浄するための液体であり、例えばHF溶液や機能水である。機能水は、電解生成水(純水、水素水、イオン水、酸化還元水、各種ガス(窒素ガス、Arガス、Heガス、酸素ガス等)を含む水)およびオゾン水を含む概念のものである。また、処理液は、半導体をウェット洗浄する際に用いられるSC1溶液やSC2溶液などの洗浄液であってもよい。

[0019] また、処理対象物2は、その材料が特に限定されるものではないが、処理液がエッチング液である場合には、その処理液でエッチングされ得る材料からなる。処理液が機能水である場合には、処理対象物2は、例えば、半導体、金属、ガラス、セラミック等であり、処理液は、この処理対象物2の表面に付着した有機物不純物、微粒子、金属不純物等を除去する。例えば、処理対象物2がレジスト膜を表面に有する半導体ウェハであり、この半導体ウェハの表面に塗布された機能水に電子ビームを照射して、半導体ウェハの表面のレジスト膜を除去する。

[0020] 次に、この表面処理装置1を用いた本実施形態に係る表面処理方法について説明する。処理対象物2は、吸着部11により吸着固定され、回転部12により回転される。その状態で、処理液供給部22から供給される処理液は、処理液塗布チューブ21を経て、処理対象物2の表面に塗布される。そして、熱電子源33から放出された熱電子は、加速電極34により加速され、Be膜32を透過して、処理対象物2の表面上の処理液に照射される。処理対象物2の表面上の処理液に電子ビームが照射されると、

その処理液がイオン化またはラジカル化して活性化し、これにより、処理対象物2の表面の処理が効果的に行われ得る。ここで、図2に水中での電子ビームの透過距離を示す。電子ビームのエネルギーが100KeVであると、電子ビームは水中150  $\mu$  mを透過して全てのエネルギーを、水に与えることがわかる。電子ビームのエネルギーが高いため、極めて活性な水の層が、水の表面に作られることがわかる。

- [0021] 本実施形態に係る表面処理装置1または表面処理方法を用いれば、処理液が有害成分を含む場合であっても、その有害成分の含有量を減らすことができ、或いは、処理液の使用量を減らすことができるので、処理対象物2の表面を容易に処理することができる。また、処理効率が向上し、処理時間を短縮することができる。
- [0022] また、従来のプラズマを用いた表面処理技術では、高エネルギーの分子が処理対象物の表面に衝突することから、その表面にダメージを与えるという問題があった。これに対して、本実施形態では、処理対象物の表面に適当な厚さで塗布された処理液に電子ビームが照射されるので、処理対象物の表面に衝突するときの電子のエネルギーは例えば10KeV以下となって非常に小さく、また、イオンと比べて電子の質量は約2000分の1であることから、処理対象物の表面のダメージを抑制することができる。
- [0023] なお、上述したように熱電子の加速電圧は数十kV～200kVであることから、処理対象物2の表面における処理液の厚さは10  $\mu$  m～300  $\mu$  mの範囲内であるのが好ましい。このようにすることにより、処理液が効果的に活性化され、処理対象物2の表面の処理が効果的に行われ得る。処理液の厚さは、処理液の粘度や処理対象物の回転速度により調整される。
- [0024] また、処理対象物2の表面を昇温する第1昇温手段として例えばヒータが試料台10に設けられ、また、処理対象物2の表面に塗布する処理液を昇温する第2昇温手段として例えばヒータが処理液供給部22に設けられて、これにより、処理対象物2の表面を昇温するとともに、処理液をも昇温して該処理液を処理対象物2の表面に塗布するのが好適である。このようにすることにより、処理対象物2の表面上の処理液は、電子ビームが照射されると更に効果的に活性化され、処理対象物2の表面の処理を更に効果的に行うことができる。
- [0025] また、処理液塗布チューブ21から処理液を処理対象物2の表面に塗布する際に、

処理液を噴霧して塗布するのが好適である。このようにすることにより、処理液塗布チューブ21の先端から放出された処理液は、処理対象物2の表面に達するまでの間に電子ビームが照射されて更に効果的に活性化され、処理対象物2の表面の処理を更に効果的に行うことができる。

[0026] (実施例1)

次に、表面処理装置1を用いた表面処理方法のより具体的な実施例1について説明する。実施例1では、Siウェハが処理対象物2として用いられ、0.01%~1%のHFを純水に含んだHF溶液が処理液として用いられた。回転しているSiウェハの表面にHF溶液が塗布されると、その表面上のHF溶液の厚さは100  $\mu$ m程度であった。この状態で、数十keV~200keVのエネルギーを有する電子ビームが、Siウェハ表面上のHF溶液に照射された。その結果、HF濃度が従来より低濃度であるにも拘らず、Siウェハ表面上のSiO<sub>2</sub>膜が高効率にエッチングされた。

[0027] 電子ビーム照射により、Siウェハ表面上のHF溶液は、これに含まれる分子がイオン化またはラジカル化されて活性化される。HF溶液によるSiO<sub>2</sub>のエッチングの速度は、溶液中のHF分子濃度[HF]およびHF<sub>2</sub><sup>-</sup>イオン濃度[HF<sub>2</sub><sup>-</sup>]に依存していて、「[HF] + 7[HF<sub>2</sub><sup>-</sup>] + 0.3[HF]<sup>2</sup>」に比例すると言われている。HF溶液に電子ビームが照射されると、そのHF溶液中において、F<sup>-</sup>イオンが発生し、さらに、このF<sup>-</sup>イオンとHF分子とが結合してHF<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンが発生する。したがって、電子ビームが照射されない場合と比較すると、電子ビームが照射されて活性化されたHF溶液でSiウェハ表面が処理されることにより、Siウェハ表面のSiO<sub>2</sub>膜が短時間にエッチング除去され得る。

[0028] 図3は、実施例1におけるSiO<sub>2</sub>膜エッチング所要時間とHF溶液濃度との関係を示すグラフである。ここで、SiO<sub>2</sub>膜の厚さは160nmであり、電子ビームの加速電圧は100kVであり、Siウェハ表面上のHF溶液への電子ビームの照射量は10  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>であった。この図には、電子ビームが照射されなかった場合(比較例1)の結果も示されている。この図から判るように、電子ビームが照射されなかった比較例1と対比すると、電子ビームが照射された実施例1では、SiO<sub>2</sub>膜のエッチング所要時間は平均で4分の1倍程度に短縮された。

[0029] (実施例2)

次に、表面処理装置1を用いた表面処理方法のより具体的な実施例2について説明する。実施例2では、半導体、金属、ガラスまたはセラミックからなる平板状のものが処理対象物2として用いられ、機能水が処理液として用いられた。処理対象物の表面には、有機物不純物、微粒子または金属不純物が付着していた。回転している処理対象物の表面に機能水が塗布されると、その表面上の機能水の厚さは $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度であった。この状態で、数十keV～200keVのエネルギーを有する電子ビームが、処理対象物の表面上の機能水に照射された。その結果、処理対象物の表面に付着していた不純物が高効率に除去された。

[0030] 電子ビーム照射により、処理対象物の表面上の機能水は、これ含まれる分子がイオン化またはラジカル化され、或いは、オゾンが発生する。そして、発生した $\text{H}^+$ イオン、 $\text{OH}^-$ イオンまたはオゾンを含む機能水は活性が高いので、処理対象物の表面に付着している不純物が高効率に除去され得る。図4は、電子ビームを水の中に照射した場合の、水中で発生したオゾン濃度のグラフである。ここで、電子ビームの照射条件は、100kV、8マイクロアンペアの電子ビームで、 $20\text{ }\mu\text{m}$ のBe膜を通して1cmの所に置いた試料を照射した。

[0031] 図5は、Siの表面に付着した有機不純物に電子ビームを照射して、有機物を除去したときのグラフである。横軸は電子ビームの照射時間であり、また、縦軸は、有機物による汚染の状態を調べるために、表面張力を測定したものである。条件は、110kV、6マイクロアンペアの電子ビームで、 $20\text{ }\mu\text{m}$ のBe膜を通して1cmの所に置いた試料を照射した。有機物が有効に除去されていることがわかる。電子ビームは容易に数mAオーダーに増加させることができるので、迅速な有機物分解処理が可能である。

#### 産業上の利用可能性

[0032] 本発明は、処理対象物の表面のダメージを抑制して該表面を容易に処理することができる表面処理方法および表面処理装置を提供する。

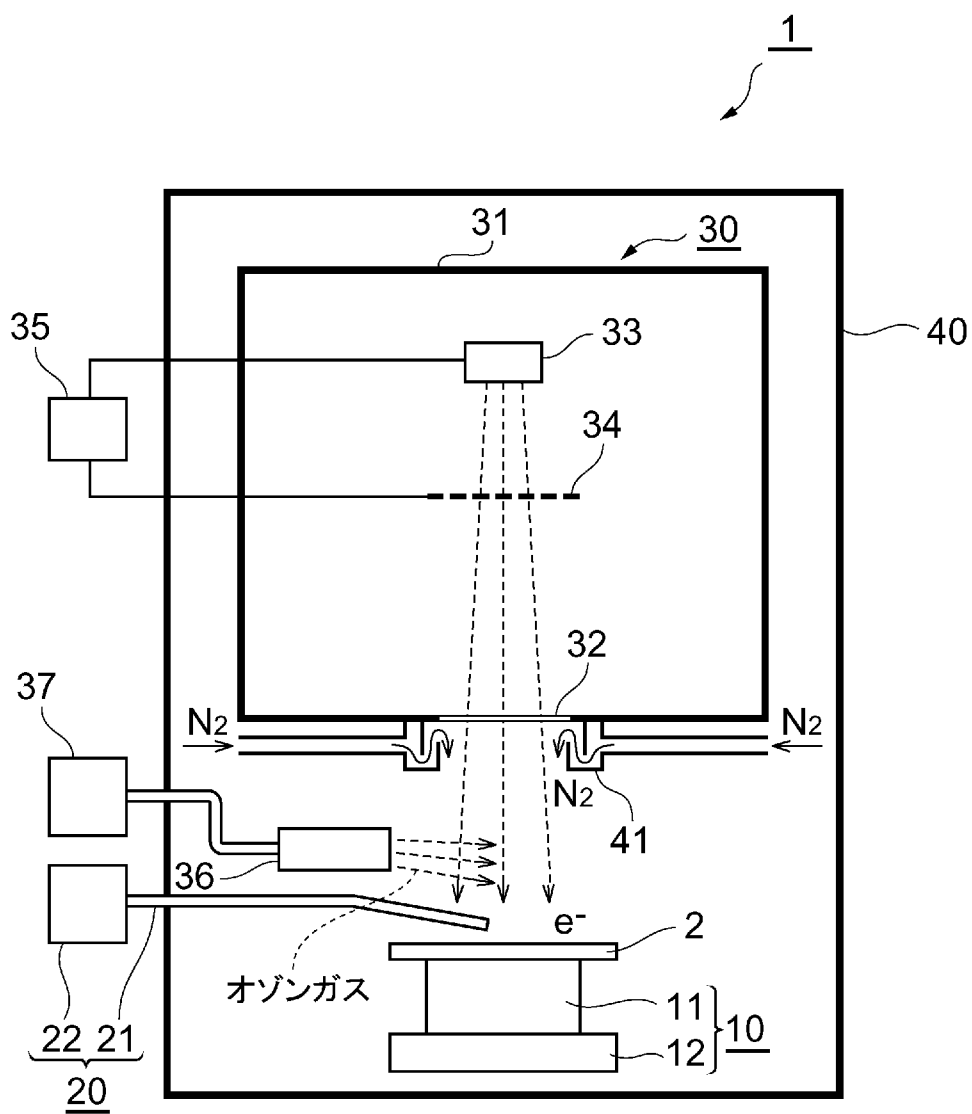
## 請求の範囲

- [1] 処理対象物の表面に処理液を塗布し、その塗布された処理液に電子ビームを照射して、前記処理対象物の表面を処理することを特徴とする表面処理方法。
- [2] 前記処理液が、前記処理対象物の表面をエッチングするためのエッチング液である、ことを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。
- [3] 前記処理液が機能水であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。
- [4] 前記処理対象物の表面における前記処理液の厚さが $10\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。
- [5] 前記処理対象物の表面を昇温するとともに、前記処理液をも昇温して該処理液を前記処理対象物の表面に塗布する、ことを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。
- [6] 前記処理対象物の表面に前記処理液を噴霧して塗布することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。
- [7] 前記処理対象物の表面に前記処理液を塗布する際に前記処理対象物の周囲を窒素ガス、オゾンガスまたは高圧オゾンガスの雰囲気とすることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。
- [8] 前記処理対象物が $\text{SiO}_2$ 膜を表面に有するSiウェハであって、前記処理液がHF溶液であり、前記Siウェハの表面に塗布されたHF溶液に電子ビームを照射して、前記Siウェハの表面上の $\text{SiO}_2$ 膜を除去する、ことを特徴とする請求項2記載の表面処理方法。
- [9] 前記処理対象物が半導体、金属、ガラスまたはセラミックであり、前記処理対象物の表面に塗布された機能水に電子ビームを照射して、前記処理対象物の表面の有機物不純物、微粒子または金属不純物を除去する、ことを特徴とする請求項3記載の表面処理方法。
- [10] 前記処理対象物がレジスト膜を表面に有する半導体ウェハであり、前記半導体ウェハの表面に塗布された機能水に電子ビームを照射して、前記半導体ウェハの表面のレジスト膜を除去する、ことを特徴とする請求項3記載の表面処理方法。
- [11] 処理対象物の表面に処理液を塗布する処理液塗布手段と、前記処理液塗布手段

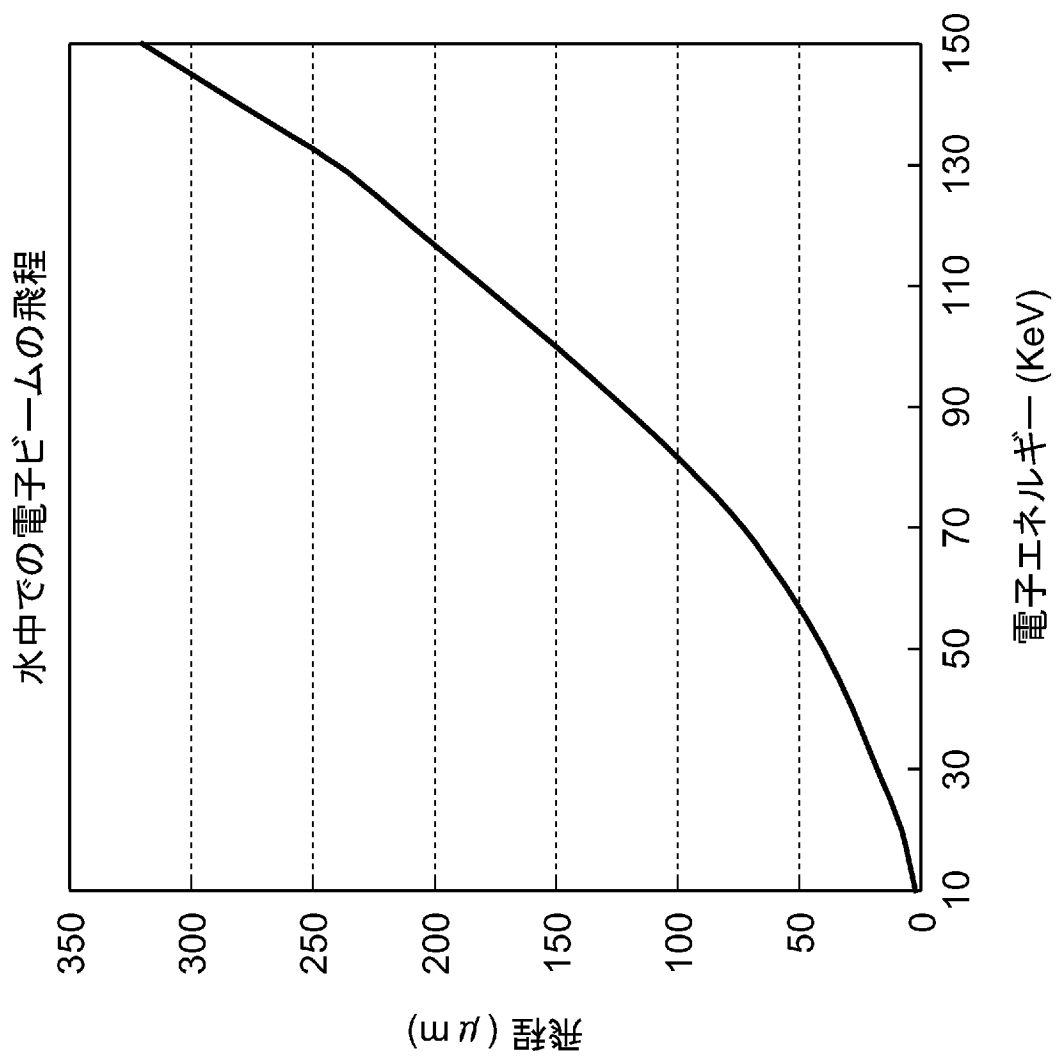
により塗布された処理液に電子ビームを照射する電子ビーム照射手段と、を備えることを特徴とする表面処理装置。

- [12] 前記処理液塗布手段が、前記処理対象物の表面をエッチングするためのエッチング液を前記処理液として前記処理対象物の表面に塗布する、ことを特徴とする請求項11記載の表面処理装置。
- [13] 前記処理液塗布手段が、機能水を前記処理液として前記処理対象物の表面に塗布する、ことを特徴とする請求項11記載の表面処理装置。
- [14] 前記処理液塗布手段が、前記処理対象物の表面における前記処理液の厚さが10  $\mu\text{m}$ ～300  $\mu\text{m}$ の範囲内となるように前記処理対象物の表面に前記処理液を塗布する、ことを特徴とする請求項11記載の表面処理装置。
- [15] 前記処理対象物の表面を昇温する第1昇温手段と、前記処理対象物の表面に塗布する前記処理液を昇温する第2昇温手段と、を更に備えることを特徴とする請求項11記載の表面処理装置。
- [16] 前記処理液塗布手段が、前記処理対象物の表面に前記処理液を噴霧して塗布する、ことを特徴とする請求項11記載の表面処理装置。
- [17] 前記処理対象物の表面に前記処理液を塗布する際に前記処理対象物の周囲を窒素ガス、オゾンガスまたは高圧オゾンガスの雰囲気とする雰囲気設定手段を更に備えることを特徴とする請求項11記載の表面処理装置。
- [18] 前記電子ビーム手段による電子ビームの照射部分に窒素ガスを噴射する窒素ガス噴射部を更に備えることを特徴とする請求項11記載の表面処理装置。

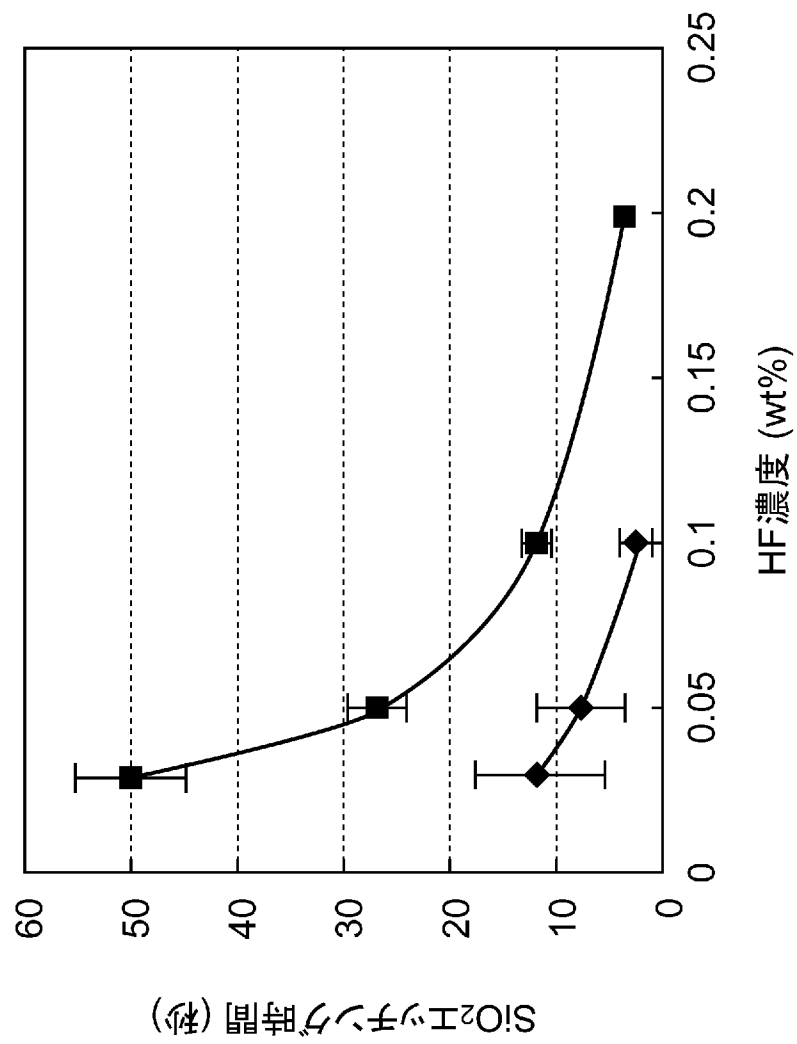
[図1]



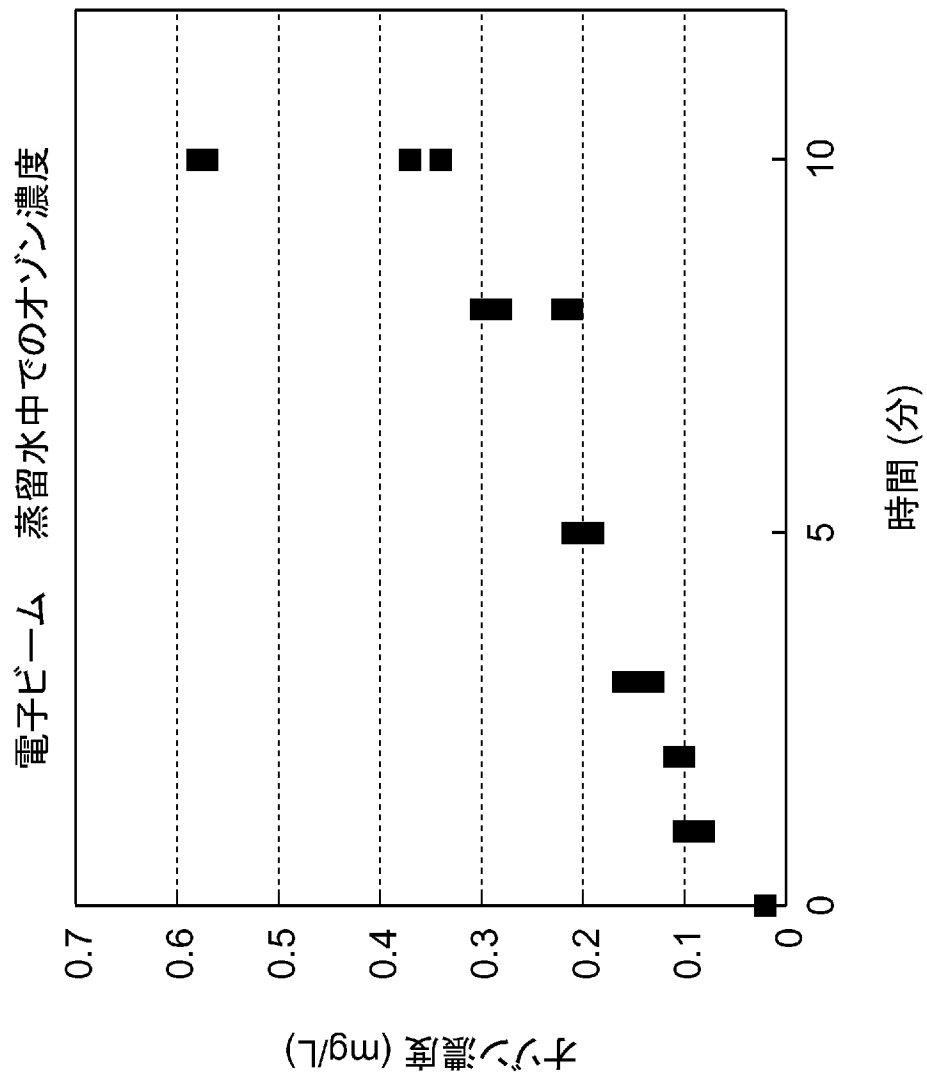
[図2]



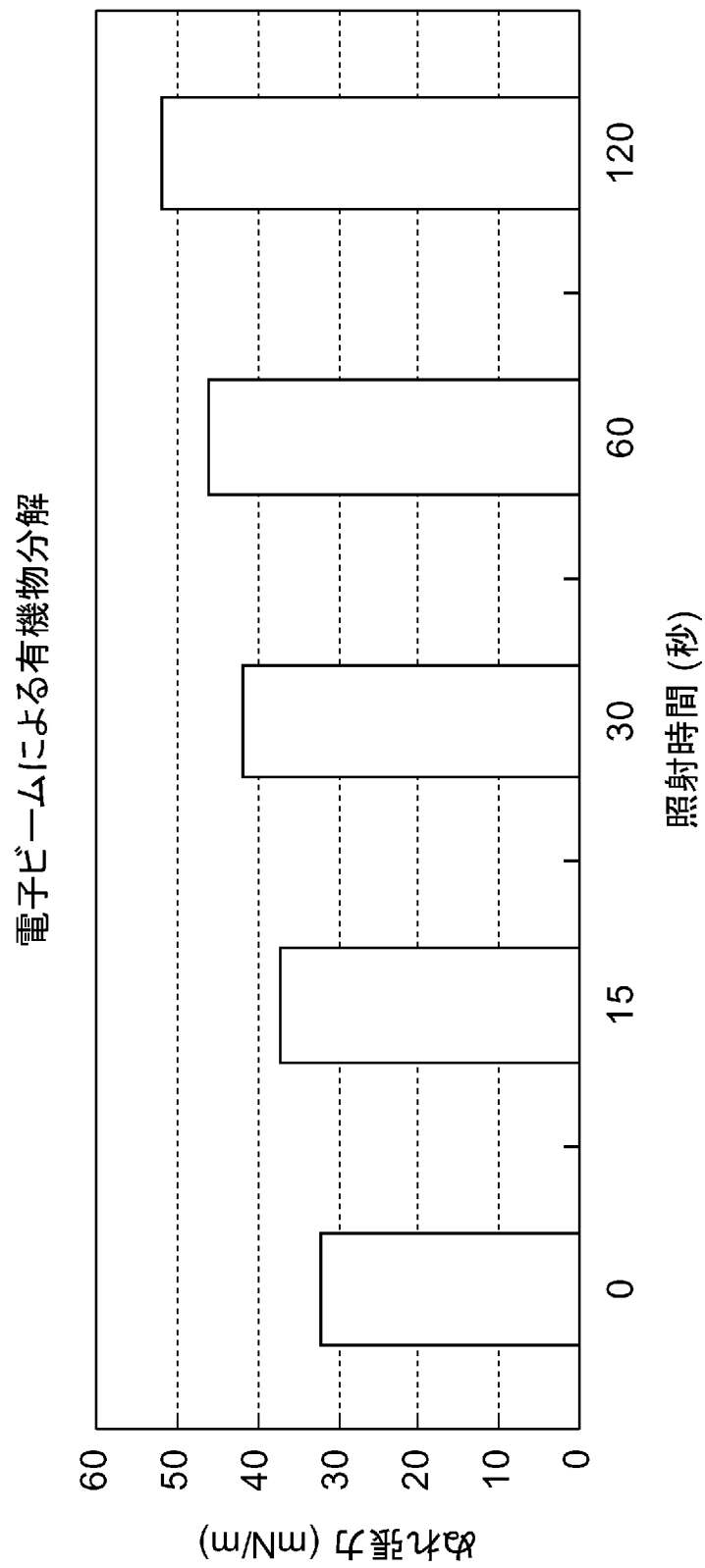
[図3]



[図4]



[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/062595

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/306(2006.01) i, B08B7/00(2006.01) i, 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)

H01L21/306, B08B7/00, 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 | 1996-2007 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2007 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2007 |

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.            |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| X<br>Y<br>A | JP 2001-237212 A (Nissin-High Voltage Co., Ltd.),<br>31 August, 2001 (31.08.01),<br>Par. Nos. [0015] to [0033]<br>(Family: none)          | 1-4, 6-14, 16<br>5, 15, 18<br>17 |
| Y           | JP 2005-277268 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.),<br>06 October, 2005 (06.10.05),<br>Claim 6; Par. No. [0095]; Fig. 2<br>(Family: none) | 5, 15                            |
| Y           | JP 11-277720 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.),<br>12 October, 1999 (12.10.99),<br>Claim 1; Par. No. [0015]; Fig. 3<br>(Family: none) | 18                               |

☒ 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  
27 August, 2007 (27.08.07)

Date of mailing of the international search report  
04 September, 2007 (04.09.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/062595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages           | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2004-289024 A (Tokyo Electron Ltd.),<br>14 October, 2004 (14.10.04),<br>(Family: none)    | 1-18                  |
| A         | JP 5-90236 A (NEC Corp.),<br>09 April, 1993 (09.04.93),<br>(Family: none)                    | 1-18                  |
| A         | JP 2004-57887 A (Ebara Corp.),<br>26 February, 2004 (26.02.04),<br>(Family: none)            | 1-18                  |
| A         | JP 2004-279461 A (Seiko Instruments Inc.),<br>07 October, 2004 (07.10.04),<br>(Family: none) | 1-18                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L21/306 (2006.01) i, B08B7/00 (2006.01) i, 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 (I P C))

Int.Cl. H01L21/306, B08B7/00, 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   | 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 7 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 0 7 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<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<br>Y<br>A     | JP 2001-237212 A (日新ハイボルテージ株式会社) 2001.08.31,<br>【0015】 - 【0033】 (ファミリーなし)   | 1-4, 6-14, 16<br>5, 15, 18<br>17 |
| Y               | JP 2005-277268 A (大日本スクリーン製造株式会社) 2005.10.06,<br>請求項6, 【0095】, 図2 (ファミリーなし) | 5, 15                            |
| Y               | JP 11-277720 A (三菱重工業株式会社) 1999.10.12,<br>請求項1, 【0015】, 図3 (ファミリーなし)        | 18                               |

☒ 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

2 7 . 0 8 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 9 . 2 0 0 7

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 1 0 0 - 8 9 1 5  
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)

菅野 智子

4 R

9 5 4 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<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 |
| A                     | JP 2004-289024 A (東京エレクトロン株式会社) 2004. 10. 14 (ファミリーなし)     | 1-18             |
| A                     | JP 5-90236 A (日本電気株式会社) 1993. 04. 09 (ファミリーなし)             | 1-18             |
| A                     | JP 2004-57887 A (株式会社荏原製作所) 2004. 02. 26 (ファミリーなし)         | 1-18             |
| A                     | JP 2004-279461 A (セイコーインスツルメンツ株式会社) 2004. 10. 07 (ファミリーなし) | 1-18             |