

(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
2022年3月3日(03.03.2022)



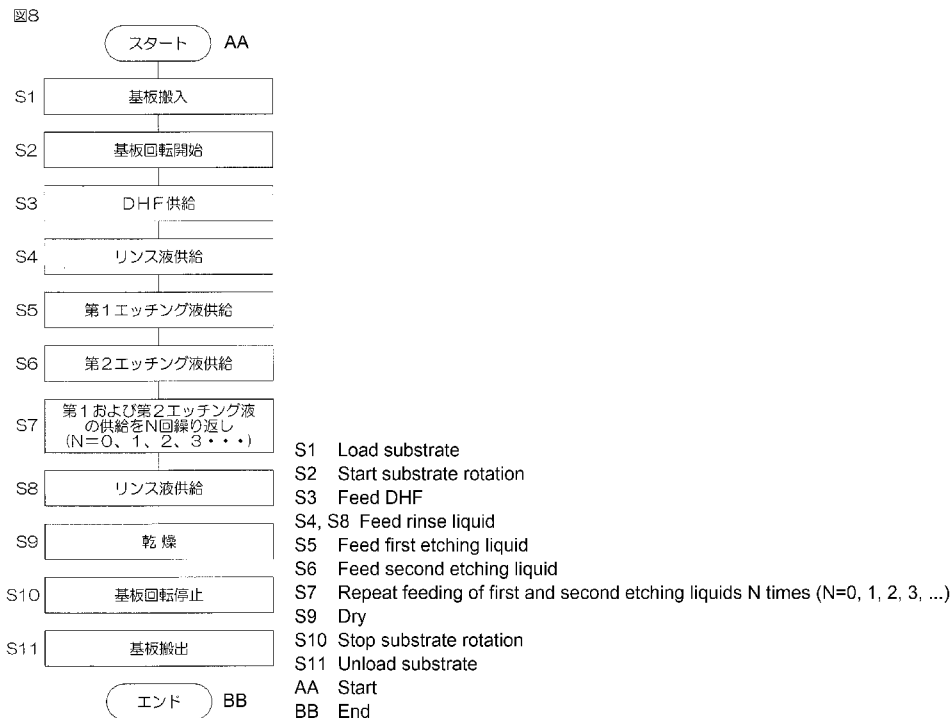
(10) 国際公開番号

WO 2022/044590 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/308 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026379
- (22) 国際出願日: 2021年7月14日(14.07.2021)
- (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 2020-146097 2020年8月31日(31.08.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社 S C R E E N ホールディングス(SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP];
〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る四丁目天神北町1番地の1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 根来 世(NEGORO, Sei); 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る四丁目天神北町1番地の1 株式会社 S C R E E N セミコンダクターソリューションズ内 Kyoto (JP). 小林 健司(KOBAYASHI, Kenji); 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る四丁目天神北町1番地の1 株式会社 S C R E E N セミコンダクターソリューションズ内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 あい 特許事務所(AI ASSOCIATION OF PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町二丁目6番12号 サンマリオン N B F タワー 2 1 階 Osaka (JP).

(54) Title: SUBSTRATE PROCESSING METHOD AND SUBSTRATE PROCESSING DEVICE

(54) 発明の名称: 基板処理方法および基板処理装置



(57) Abstract: In the present invention, an alkaline first etching liquid is fed to a substrate, whereby an etching object representing a silicon monocrystal and/or polysilicon is etched. An alkaline second etching liquid is fed to the substrate after or before the first etching liquid is fed to the substrate, whereby the etching object is etched, the second etching liquid containing a compound that inhibits contact between hydroxide ions and the etching object, the difference between the maximum value and the minimum value of the etching speed with respect to the (110) face, the (100) face, and the (111)

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

face of silicon being smaller in the second etching liquid than in the first etching liquid, and the maximum value of the etching speed being smaller in the second etching liquid than in the first etching liquid.

(57) 要約: アルカリ性の第1エッチング液を基板に供給することにより、シリコンの単結晶およびポリシリコンの少なくとも一方を表すエッチング対象物をエッチングする。水酸化物イオンとエッチング対象物との接触を阻害する化合物を含み、シリコンの(110)面、(100)面、および(111)面のエッチング速度の最大値および最小値の差が、第1エッチング液よりも小さく、エッチング速度の最大値が、第1エッチング液よりも小さい、アルカリ性の第2エッチング液を、第1エッチング液が基板に供給される前または供給された後に基板に供給することにより、エッチング対象物をエッチングする。

明 細 書

発明の名称： 基板処理方法および基板処理装置

技術分野

[0001] この出願は、2020年8月31日提出の日本国特許出願2020-146097号に基づく優先権を主張しており、この出願の全内容はここに引用により組み込まれるものとする。

[0002] 本発明は、基板を処理する基板処理方法および基板処理装置に関する。基板には、たとえば、半導体ウエハ、液晶表示装置や有機EL (electroluminescence) 表示装置などのFPD (Flat Panel Display) 用基板、光ディスク用基板、磁気ディスク用基板、光磁気ディスク用基板、フォトリソマスク用基板、セラミック基板、太陽電池用基板などが含まれる。

背景技術

[0003] 半導体装置やFPDなどの製造工程では、半導体ウエハやFPD用ガラス基板などの基板に、TMAH (Tetramethyl ammonium hydroxide) やKOH (水酸化カリウム) などのアルカリ性のエッチング液が供給されることがある。アルカリ性のエッチング液でシリコンの単結晶をエッチングすると、エッチング速度がシリコンの結晶面ごとに異なる。特許文献1は、エッチング速度の面方位依存性を緩和するために、プロピレングリコールを含むTMAHを基板に供給することを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2020-038956号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載されているように、プロピレングリコールを含むTMAHを基板に供給すると、エッチングの異方性が低下するものの、エッチング速度（単位時間あたりのエッチング量）も低下してしまう。そのため、処理

時間が増加してしまう。フッ酸および硝酸の混合液などの酸性のエッチング液を用いれば、エッチング対象物を短時間で均一にエッチングできるものの、基板の状態によっては、アルカリ性エッチング液が好まれる場合がある。たとえば、酸化シリコンや窒化シリコンなどの非エッチング対象物のエッチングを抑えながら、シリコンの単結晶やポリシリコンなどのエッチング対象物をエッチングする選択エッチングでは、アルカリ性エッチング液を用いないと、高い選択比が得られない。

[0006] そこで、本発明の目的の一つは、処理時間を短縮しながら、シリコンの単結晶およびポリシリコンの少なくとも一方を表すエッチング対象物を均一にエッチングできる基板処理方法および基板処理装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一実施形態は、シリコンの単結晶およびポリシリコンの少なくとも一方を表すエッチング対象物を含む基板を処理する基板処理方法であって、アルカリ性の第1エッチング液を前記基板に供給することにより、前記エッチング対象物をエッチングする第1エッチング工程と、水酸化物イオンと前記エッチング対象物との接触を阻害する化合物を含み、シリコンの(110)面、(100)面、および(111)面のエッチング速度の最大値および最小値の差が、前記第1エッチング液よりも小さく、前記エッチング速度の前記最大値が、前記第1エッチング液よりも小さい、アルカリ性の第2エッチング液を、前記第1エッチング液が前記基板に供給される前または供給された後に前記基板に供給することにより、前記エッチング対象物をエッチングする第2エッチング工程と、を含む、基板処理方法を提供する。

[0008] この方法では、シリコンの単結晶およびポリシリコンの少なくとも一方を表すエッチング対象物が露出した基板にアルカリ性の第1エッチング液を供給する。これにより、エッチング対象物がエッチングされる。そして、第1エッチング液が基板に供給される前または供給された後に、アルカリ性の第2エッチング液を基板に供給する。これにより、エッチング対象物がさらにエッチングされる。

- [0009] 第2エッチング液は、水酸化物イオンとエッチング対象物との接触を阻害する化合物を含む液体である。この化合物は、エッチングの異方性およびエッチング速度を変化させる。具体的には、第2エッチング液は、シリコンの（110）面、（100）面、および（111）面のエッチング速度の最大値および最小値の差が、第1エッチング液よりも小さい。つまり、第2エッチング液は、第1エッチング液よりもエッチングの異方性が小さい。さらに、第2エッチング液は、これらの結晶面のエッチング速度の最大値が第1エッチング液よりも小さい。
- [0010] 第1エッチング液を基板に供給すると、第2エッチング液と比較してエッチングの均一性が劣るものの、比較的大きい速度でエッチング対象物がエッチングされる。第2エッチング液を基板に供給すると、第1エッチング液と比較してエッチングが遅いものの、エッチング対象物が均一にエッチングされる。したがって、エッチングの異方性とエッチング速度とが互いに異なる第1エッチング液および第2エッチング液を基板に供給することにより、第2エッチング液を供給し続けた場合と比較して処理時間を短縮しながら、エッチング対象物を均一にエッチングできる。
- [0011] 前記実施形態において、以下の特徴の少なくとも一つを、前記基板処理方法に加えてもよい。
- [0012] 前記第2エッチング工程は、前記第2エッチング液を前記基板に供給することにより、前記基板に接する前記第1エッチング液を前記第2エッチング液で置換する工程を含む。
- [0013] この方法では、第1エッチング液が基板に供給された後に、第2エッチング液以外の液体を基板に供給するのではなく、第2エッチング液を基板に供給する。これにより、基板に接する第1エッチング液が第2エッチング液で置換される。エッチング対象物が酸化すると、エッチング対象物の表層が酸化シリコンに変化する。酸化シリコンは、アルカリ性のエッチング液にエッチングされない、もしくは、殆どエッチングされない。
- [0014] 第1エッチング液を基板に供給した直後に第2エッチング液を基板に供給

すれば、第1エッチング液が供給されてから第2エッチング液が供給されるまでの時間を短縮でき、エッチング対象物の酸化を抑制または防止できる。これにより、第2エッチング液を供給し続けた場合と比較して処理時間を短縮しながら、エッチングされたエッチング対象物の実際の形状を意図する形状に近づけることができる。

[0015] 前記第1エッチング液は、前記化合物を含むアルカリ性のエッチング液であり、前記第1エッチング液および第2エッチング液は、成分、濃度、および温度、の少なくとも一つにおいて互いに異なる。

[0016] この方法では、第2エッチング液だけでなく、第1エッチング液にも、化合物が含まれている。そのため、第1エッチング液も、エッチングの異方性が低下している。第1エッチング液および第2エッチング液は、成分、濃度、および温度、の少なくとも一つにおいて互いに異なる。これらの少なくとも一つが異なると、エッチングの異方性およびエッチング速度が変化する。これにより、第2エッチング液を供給し続けた場合と比較して処理時間を短縮しながら、エッチング対象物を均一にエッチングできる。

[0017] 化合物を含むアルカリ性のエッチング液が、エッチング物質と化合物と溶媒とを含む溶液である場合、第1エッチング液および第2エッチング液は、エッチング物質および化合物の少なくとも一方の種類が異なってもよいし、エッチング物質、化合物、および溶媒以外の物質が、第1エッチング液および第2エッチング液の少なくとも一方に含まれていてもよい。第1エッチング液および第2エッチング液は、エッチング物質または化合物の濃度が異なってもよいし、エッチング物質および化合物の両方の濃度が異なってもよい。

[0018] 前記第2エッチング工程は、前記基板に接する前記第1エッチング液に前記化合物を混合する工程、および、前記化合物を含む化合物含有液を前記基板に接触させた状態で前記化合物含有液に前記第1エッチング液を混合する工程、の少なくとも一方を含む。

[0019] この方法では、第1エッチング液を基板に供給した後に、化合物を基板に

供給する。これにより、基板に接する第1エッチング液に化合物が混ざり、化合物を含む第1エッチング液が、第2エッチング液として基板に供給される。もしくは、化合物を含む化合物含有液を基板に供給した後に、第1エッチング液を基板に供給する。これにより、基板に接する化合物含有液に第1エッチング液が混ざり、化合物含有液および第1エッチング液の混合液が、第2エッチング液として基板に供給される。第1エッチング液の供給を継続すれば、化合物含有液が基板の近傍からなくなり、第1エッチング液だけが基板に供給される。このように、第1エッチング液を利用して、第2エッチング液を作成するので、エッチング液の使用量を減らすことができる。

[0020] 前記第1エッチング工程および第2エッチング工程を含む1つのサイクルを複数回行う繰り返し工程を含む。

[0021] この方法では、第1エッチング液および第2エッチング液を交互に複数回基板に供給する。異方性が大きい第1エッチング液を基板に供給し続けると、エッチング速度が小さい(111)面が露出した部分の面積が増加する。この場合、(111)面以外の結晶面と第1エッチング液との接触面積が減少するので、エッチング速度が低下する。異方性が小さい第2エッチング液を供給すれば、(111)面がエッチングされ、この結晶面が露出した部分の面積が減少する。その後、第1エッチング液を基板に供給すれば、再び、大きいエッチング速度で基板をエッチングできる。

[0022] 本発明の他の実施形態シリコンの単結晶およびポリシリコンの少なくとも一方を表すエッチング対象物を含む基板を処理する基板処理装置であって、前記基板を保持する基板保持ユニットと、前記基板保持ユニットに保持されている前記基板にアルカリ性の第1エッチング液を供給することにより、前記エッチング対象物をエッチングする第1エッチングユニットと、水酸化物イオンと前記エッチング対象物との接触を阻害する化合物を含み、シリコンの(110)面、(100)面、および(111)面のエッチング速度の最大値および最小値の差が、前記第1エッチング液よりも小さく、前記エッチング速度の前記最大値が、前記第1エッチング液よりも小さい、アルカリ性

の第2エッチング液を、前記第1エッチング液が前記基板に供給される前または供給された後に、前記基板保持ユニットに保持されている前記基板に供給することにより、前記エッチング対象物をエッチングする第2エッチングユニットと、を含む、基板処理装置を提供する。この構成によれば、前述の基板処理方法と同様の効果を奏することができる。

[0023] 本発明における前述の、またはさらに他の目的、特徴および効果は、添付図面を参照して次に述べる実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1A]図1Aは、本発明の第1実施形態に係る基板処理装置を上から見た模式図である。

[図1B]図1Bは、基板処理装置を側方から見た模式図である。

[図2]図2は、基板処理装置に備えられた処理ユニットの内部を水平に見た模式図である。

[図3]図3は、図2の一部を拡大した拡大図である。

[図4]図4は、シリコンの3つの結晶面のエッチング速度とエッチング液中のプロピレングリコールの濃度との関係の一例を示すグラフである。

[図5A]図5Aは、水酸化物イオンとポリシリコンとの接触が阻害物質によって阻害されるときに想定されるメカニズムを説明するための図である。

[図5B]図5Bは、水酸化物イオンとポリシリコンとの接触が阻害物質によって阻害されるときに想定されるメカニズムを説明するための図である。

[図6]図6は、エッチング液などの処理液を基板に供給する基板処理装置の処理液供給ユニットを示す模式図である。

[図7]図7は、基板処理装置の電氣的構成を示すブロック図である。

[図8]図8は、基板処理装置によって実行される基板の処理の一例について説明するための工程図である。

[図9A]図9Aは、図8に示す基板の処理の一例において第1エッチング液が供給された後の基板の断面を示す模式図である。

[図9B]図9Bは、図8に示す基板の処理の一例において第2エッチング液が

供給された後の基板の断面を示す模式図である。

[図10]図10は、図8に示す基板の処理の一例において第1エッチング液および第2エッチング液を交互に複数回供給したときの、処理時間とエッチング速度との関係の概要を示すグラフである。

[図11]図11は、化合物を含まないエッチング液でシリコンのフィンをエッチングした後のフィンの断面を示す模式図である。

[図12]図12は、図8に示す基板の処理の一例において第1エッチング液および第2エッチング液を交互に供給してシリコンのフィンをエッチングした後のフィンの断面を示す模式図である。

[図13]図13は、本発明の第2実施形態に係る基板処理装置に備えられたエッチングユニットを示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0025] 図1Aは、本発明の第1実施形態に係る基板処理装置1を上から見た模式図である。図1Bは、基板処理装置1を側方から見た模式図である。

[0026] 図1Aに示すように、基板処理装置1は、半導体ウエハなどの円板状の基板Wを1枚ずつ処理する枚葉式の装置である。基板処理装置1は、基板Wを収容するキャリアCを保持するロードポートLPと、ロードポートLP上のキャリアCから搬送された基板Wを処理する複数の処理ユニット2と、ロードポートLP上のキャリアCと処理ユニット2との間で基板Wを搬送する搬送ロボットと、基板処理装置1を制御する制御装置3とを備えている。

[0027] 搬送ロボットは、ロードポートLP上のキャリアCに対して基板Wの搬入および搬出を行うインデクサロボットIRと、複数の処理ユニット2に対して基板Wの搬入および搬出を行うセンターロボットCRとを含む。インデクサロボットIRは、ロードポートLPとセンターロボットCRとの間で基板Wを搬送し、センターロボットCRは、インデクサロボットIRと処理ユニット2との間で基板Wを搬送する。センターロボットCRは、基板Wを支持するハンドH1を含み、インデクサロボットIRは、基板Wを支持するハンドH2を含む。

- [0028] 複数の処理ユニット2は、平面視でセンターロボットCRのまわりに配置された複数のタワーTWを形成している。図1Aは、4つのタワーTWが形成されている例を示している。センターロボットCRは、いずれのタワーTWにもアクセス可能である。図1Bに示すように、各タワーTWは、上下に積層された複数（たとえば3つ）の処理ユニット2を含む。
- [0029] 図2は、基板処理装置1に備えられた処理ユニット2の内部を水平に見た模式図である。図3は、図2の一部を拡大した拡大図である。図2は、昇降フレーム32および遮断部材33が下位置に位置している状態を示しており、図3は、昇降フレーム32および遮断部材33が上位置に位置している状態を示している。以下の説明において、TMAHは、特に断りがない限り、TMAHの水溶液を意味する。
- [0030] 処理ユニット2は、内部空間を有する箱型のチャンバー4と、チャンバー4内で1枚の基板Wを水平に保持しながら基板Wの中央部を通る鉛直な回転軸線A1まわりに回転させるスピynchック10と、回転軸線A1まわりにスピynchック10を取り囲む筒状の処理カップ23とを含む。
- [0031] チャンバー4は、基板Wが通過する搬入搬出口6bが設けられた箱型の隔壁6と、搬入搬出口6bを開閉するシャッター7とを含む。チャンバー4は、さらに、隔壁6の天井面で開口する送風口6aの下方に配置された整流板8を含む。クリーンエアー（フィルターによってろ過された空気）を送るFFU5（ファン・フィルター・ユニット）は、送風口6aの上に配置されている。チャンバー4内の気体を排出する排気ダクト9は、処理カップ23に接続されている。送風口6aは、チャンバー4の上端部に設けられており、排気ダクト9は、チャンバー4の下端部に配置されている。排気ダクト9の一部は、チャンバー4の外に配置されている。
- [0032] 整流板8は、隔壁6の内部空間を整流板8の上方の上空間Suと整流板8の下方の下空間SLとに仕切っている。隔壁6の天井面と整流板8の上面との間の上空間Suは、クリーンエアーが拡散する拡散空間である。整流板8の下面と隔壁6の床面との間の下空間SLは、基板Wの処理が行われる処理

空間である。スピンチャック 10 や処理カップ 23 は、下空間 S_L に配置されている。隔壁 6 の床面から整流板 8 の下面までの鉛直方向の距離は、整流板 8 の上面から隔壁 6 の天井面までの鉛直方向の距離よりも長い。

[0033] F F U 5 は、送風口 6 a を介して上空間 S_u にクリーンエアを送る。上空間 S_u に供給されたクリーンエアは、整流板 8 に当たって上空間 S_u を拡散する。上空間 S_u 内のクリーンエアは、整流板 8 を上下に貫通する複数の貫通孔を通過し、整流板 8 の全域から下方に流れる。下空間 S_L に供給されたクリーンエアは、処理カップ 23 内に吸い込まれ、排気ダクト 9 を通じてチャンバー 4 の下端部から排出される。これにより、整流板 8 から下方に流れる均一なクリーンエアの下降流（ダウフロー）が、下空間 S_L に形成される。基板 W の処理は、クリーンエアの下降流が形成されている状態で行われる。

[0034] スピンチャック 10 は、水平な姿勢で保持された円板状のスピンベース 12 と、スピンベース 12 の上方で基板 W を水平な姿勢で保持する複数のチャックピン 11 と、スピンベース 12 の中央部から下方に延びるスピン軸 13 と、スピン軸 13 を回転させることによりスピンベース 12 および複数のチャックピン 11 を回転させるスピンモータ 14 とを含む。スピンチャック 10 は、複数のチャックピン 11 を基板 W の外周面に接触させる挟持式のチャックに限らず、非デバイス形成面である基板 W の裏面（下面）をスピンベース 12 の上面 12 u に吸着させることにより基板 W を水平に保持するバキューム式のチャックであってもよい。

[0035] スピンベース 12 は、基板 W の下方に配置される上面 12 u を含む。スピンベース 12 の上面 12 u は、基板 W の下面と平行である。スピンベース 12 の上面 12 u は、基板 W の下面に対向する対向面である。スピンベース 12 の上面 12 u は、回転軸線 A1 を取り囲む円環状である。スピンベース 12 の上面 12 u の外径は、基板 W の外径よりも大きい。チャックピン 11 は、スピンベース 12 の上面 12 u の外周部から上方に突出している。チャックピン 11 は、スピンベース 12 に保持されている。基板 W は、基板 W の下

面がスピンベース 12 の上面 12 u から離れた状態で複数のチャックピン 11 に保持される。

[0036] 処理ユニット 2 は、基板 W の下面中央部に向けて処理液を吐出する下面ノズル 15 を含む。下面ノズル 15 は、スピンベース 12 の上面 12 u と基板 W の下面との間に配置されたノズル円板部と、ノズル円板部から下方に延びるノズル筒状部とを含む。下面ノズル 15 の液吐出口 15 p は、ノズル円板部の上面中央部で開口している。基板 W がスピンチャック 10 に保持されている状態では、下面ノズル 15 の液吐出口 15 p が、基板 W の下面中央部に上下に対向する。

[0037] 基板処理装置 1 は、下面ノズル 15 にリンス液を案内する下リンス液配管 16 と、下リンス液配管 16 に介装された下リンス液バルブ 17 とを含む。下リンス液バルブ 17 が開かれると、下リンス液配管 16 によって案内されたリンス液が、下面ノズル 15 から上方に吐出され、基板 W の下面中央部に供給される。下面ノズル 15 に供給されるリンス液は、純水（脱イオン水：D I W（Deionized Water））である。下面ノズル 15 に供給されるリンス液は、純水に限らず、I P A（イソプロピルアルコール）、炭酸水、電解イオン水、水素水、オゾン水、および希釈濃度（たとえば、1～100 p p m 程度）の塩酸水のいずれかであってもよい。

[0038] 図示はしないが、下リンス液バルブ 17 は、液体が流れる内部流路と内部流路を取り囲む環状の弁座とが設けられたバルブボディと、弁座に対して移動可能な弁体と、弁体が弁座に接触する閉位置と弁体が弁座から離れた開位置との間で弁体を移動させるアクチュエータとを含む。他のバルブについても同様である。アクチュエータは、空圧アクチュエータまたは電動アクチュエータであってもよいし、これら以外のアクチュエータであってもよい。制御装置 3 は、アクチュエータを制御することにより、下リンス液バルブ 17 を開閉させる。

[0039] 下面ノズル 15 の外周面とスピンベース 12 の内周面は、上下に延びる下筒状通路 19 を形成している。下筒状通路 19 は、スピンベース 12 の上面

12uの中央部で開口する下中央開口18を含む。下中央開口18は、下面ノズル15のノズル円板部の下方に配置されている。基板処理装置1は、下筒状通路19を介して下中央開口18に供給される不活性ガスを案内する下ガス配管20と、下ガス配管20に介装された下ガスバルブ21と、下ガス配管20から下筒状通路19に供給される不活性ガスの流量を変更する下ガス流量調整バルブ22とを備えている。

[0040] 下ガス配管20から下筒状通路19に供給される不活性ガスは、窒素ガスである。不活性ガスは、窒素ガスに限らず、ヘリウムガスやアルゴンガスなどの他の不活性ガスであってもよい。これらの不活性ガスは、空気中の酸素濃度（約21vol%）よりも低い酸素濃度を有する低酸素ガスである。

[0041] 下ガスバルブ21が開かれると、下ガス配管20から下筒状通路19に供給された窒素ガスが、下ガス流量調整バルブ22の開度に対応する流量で、下中央開口18から上方に吐出される。その後、窒素ガスは、基板Wの下面とスピンベース12の上面12uとの間の空間をあらゆる方向に放射状に流れる。これにより、基板Wとスピンベース12との間の空間が窒素ガスで満たされ、雰囲気中の酸素濃度が低減される。基板Wとスピンベース12との間の空間の酸素濃度は、下ガスバルブ21および下ガス流量調整バルブ22の開度に応じて変更される。下ガスバルブ21および下ガス流量調整バルブ22は、基板Wに接する雰囲気中の酸素濃度を変更する雰囲気酸素濃度変更ユニットに含まれる。

[0042] 処理カップ23は、基板Wから外方に排出された液体を受け止める複数のガード25と、複数のガード25によって下方に案内された液体を受け止める複数のカップ26と、複数のガード25と複数のカップ26とを取り囲む円筒状の外壁部材24とを含む。図2は、2つのガード25と2つのカップ26とが設けられている例を示している。

[0043] ガード25は、スピンチャック10を取り囲む円筒状のガード筒状部25bと、ガード筒状部25bの上端部から回転軸線A1に向かって斜め上に延びる円環状のガード天井部25aとを含む。複数のガード天井部25aは、

上下に重なっており、複数のガード筒状部 2 5 b は、同心円状に配置されている。複数のカップ 2 6 は、それぞれ、複数のガード筒状部 2 5 b の下方に配置されている。カップ 2 6 は、上向きに開いた環状の受液溝を形成している。

[0044] 処理ユニット 2 は、複数のガード 2 5 を個別に昇降させるガード昇降ユニット 2 7 を含む。ガード昇降ユニット 2 7 は、上位置から下位置までの任意の位置にガード 2 5 を位置させる。上位置は、ガード 2 5 の上端 2 5 u がスピンチャック 1 0 に保持されている基板 W が配置される保持位置よりも上方に配置される位置である。下位置は、ガード 2 5 の上端 2 5 u が保持位置よりも下方に配置される位置である。ガード天井部 2 5 a の円環状の上端は、ガード 2 5 の上端 2 5 u に相当する。ガード 2 5 の上端 2 5 u は、平面視で基板 W およびスピンベース 1 2 を取り囲んでいる。

[0045] スピンチャック 1 0 が基板 W を回転させている状態で、処理液が基板 W に供給されると、基板 W に供給された処理液が基板 W から振り切られる。処理液が基板 W に供給されるとき、少なくとも一つのガード 2 5 の上端 2 5 u が、基板 W よりも上方に配置される。したがって、基板 W から排出された薬液やリンス液などの処理液は、いずれかのガード 2 5 に受け止められ、このガード 2 5 に対応するカップ 2 6 に案内される。

[0046] 図 3 に示すように、処理ユニット 2 は、スピンチャック 1 0 の上方に配置された昇降フレーム 3 2 と、昇降フレーム 3 2 から吊り下げられた遮断部材 3 3 と、遮断部材 3 3 に挿入された中心ノズル 4 5 と、昇降フレーム 3 2 を昇降させることにより遮断部材 3 3 および中心ノズル 4 5 を昇降させる遮断部材昇降ユニット 3 1 とを含む。昇降フレーム 3 2、遮断部材 3 3、および中心ノズル 4 5 は、整流板 8 の下方に配置されている。

[0047] 遮断部材 3 3 は、スピンチャック 1 0 の上方に配置された円板部 3 6 と、円板部 3 6 の外周部から下方に延びる筒状部 3 7 とを含む。遮断部材 3 3 は、上向きに凹んだカップ状の内面を含む。遮断部材 3 3 の内面は、円板部 3 6 の下面 3 6 L と筒状部 3 7 の内周面 3 7 i とを含む。以下では、円板部 3

6の下面36Lを、遮断部材33の下面36Lということがある。

[0048] 円板部36の下面36Lは、基板Wの上面に対向する対向面である。円板部36の下面36Lは、基板Wの上面と平行である。筒状部37の内周面37iは、円板部36の下面36Lの外周縁から下方に延びている。筒状部37の内径は、筒状部37の内周面37iの下端に近づくにしたがって増加している。筒状部37の内周面37iの下端の内径は、基板Wの直径よりも大きい。筒状部37の内周面37iの下端の内径は、スピンベース12の外径より大きくてもよい。遮断部材33が後述する下位置（図2に示す位置）に配置されると、基板Wは、筒状部37の内周面37iによって取り囲まれる。

[0049] 円板部36の下面36Lは、回転軸線A1を取り囲む円環状である。円板部36の下面36Lの内周縁は、円板部36の下面36Lの中央部で開口する上中央開口38を形成している。遮断部材33の内周面は、上中央開口38から上方に延びる貫通穴を形成している。遮断部材33の貫通穴は、遮断部材33を上下に貫通している。中心ノズル45は、遮断部材33の貫通穴に挿入されている。中心ノズル45の下端の外径は、上中央開口38の直径よりも小さい。

[0050] 遮断部材33の内周面は、中心ノズル45の外周面と同軸である。遮断部材33の内周面は、径方向（回転軸線A1に直交する方向）に間隔をあけて中心ノズル45の外周面を取り囲んでいる。遮断部材33の内周面と中心ノズル45の外周面とは、上下に延びる上筒状通路39を形成している。中心ノズル45は、昇降フレーム32および遮断部材33から上方に突出している。遮断部材33が昇降フレーム32から吊り下げられているとき、中心ノズル45の下端は、円板部36の下面36Lよりも上方に配置されている。薬液やリンス液などの処理液は、中心ノズル45の下端から下方に吐出される。

[0051] 遮断部材33は、円板部36から上方に延びる筒状の接続部35と、接続部35の上端部から外方に延びる環状のフランジ部34とを含む。フランジ

部 3 4 は、遮断部材 3 3 の円板部 3 6 および筒状部 3 7 よりも上方に配置されている。フランジ部 3 4 は、円板部 3 6 と平行である。フランジ部 3 4 の外径は、筒状部 3 7 の外径よりも小さい。フランジ部 3 4 は、後述する昇降フレーム 3 2 の下プレート 3 2 L に支持されている。

[0052] 昇降フレーム 3 2 は、遮断部材 3 3 のフランジ部 3 4 の上方に位置する上プレート 3 2 u と、上プレート 3 2 u から下方に延びており、フランジ部 3 4 を取り囲むサイドリング 3 2 s と、サイドリング 3 2 s の下端部から内方に延びており、遮断部材 3 3 のフランジ部 3 4 の下方に位置する環状の下プレート 3 2 L とを含む。フランジ部 3 4 の外周部は、上プレート 3 2 u と下プレート 3 2 L との間に配置されている。フランジ部 3 4 の外周部は、上プレート 3 2 u と下プレート 3 2 L との間で上下に移動可能である。

[0053] 昇降フレーム 3 2 および遮断部材 3 3 は、遮断部材 3 3 が昇降フレーム 3 2 に支持されている状態で、周方向（回転軸線 A 1 まわりの方向）への昇降フレーム 3 2 および遮断部材 3 3 の相対移動を規制する位置決め突起 4 1 および位置決め穴 4 2 を含む。図 2 は、複数の位置決め突起 4 1 が下プレート 3 2 L に設けられており、複数の位置決め穴 4 2 がフランジ部 3 4 に設けられている例を示している。位置決め突起 4 1 がフランジ部 3 4 に設けられ、位置決め穴 4 2 が下プレート 3 2 L に設けられてもよい。

[0054] 複数の位置決め突起 4 1 は、回転軸線 A 1 上に配置された中心を有する円上に配置されている。同様に、複数の位置決め穴 4 2 は、回転軸線 A 1 上に配置された中心を有する円上に配置されている。複数の位置決め穴 4 2 は、複数の位置決め突起 4 1 と同じ規則性で周方向に配列されている。下プレート 3 2 L の上面から上方に突出する位置決め突起 4 1 は、フランジ部 3 4 の下面から上方に延びる位置決め穴 4 2 に挿入されている。これにより、昇降フレーム 3 2 に対する周方向への遮断部材 3 3 の移動が規制される。

[0055] 遮断部材 3 3 は、遮断部材 3 3 の内面から下方に突出する複数の上支持部 4 3 を含む。スピンチャック 1 0 は、複数の上支持部 4 3 をそれぞれ支持する複数の下支持部 4 4 を含む。複数の上支持部 4 3 は、遮断部材 3 3 の筒状

部 3 7 によって取り囲まれている。上支持部 4 3 の下端は、筒状部 3 7 の下端よりも上方に配置されている。回転軸線 A 1 から上支持部 4 3 までの径方向の距離は、基板 W の半径よりも大きい。同様に、回転軸線 A 1 から下支持部 4 4 までの径方向の距離は、基板 W の半径よりも大きい。下支持部 4 4 は、スピンベース 1 2 の上面 1 2 u から上方に突出している。下支持部 4 4 は、チャックピン 1 1 よりも外側に配置されている。

[0056] 複数の上支持部 4 3 は、回転軸線 A 1 上に配置された中心を有する円上に配置されている。同様に、複数の下支持部 4 4 は、回転軸線 A 1 上に配置された中心を有する円上に配置されている。複数の下支持部 4 4 は、複数の上支持部 4 3 と同じ規則性で周方向に配列されている。複数の下支持部 4 4 は、スピンベース 1 2 と共に回転軸線 A 1 まわりに回転する。スピンベース 1 2 の回転角は、スピンモータ 1 4 によって変更される。スピンベース 1 2 が基準回転角に配置されると、平面視において、複数の上支持部 4 3 が、それぞれ、複数の下支持部 4 4 に重なる。

[0057] 遮断部材昇降ユニット 3 1 は、昇降フレーム 3 2 に連結されている。遮断部材 3 3 のフランジ部 3 4 が昇降フレーム 3 2 の下プレート 3 2 L に支持されている状態で、遮断部材昇降ユニット 3 1 が昇降フレーム 3 2 を下降させると、遮断部材 3 3 も下降する。平面視で複数の上支持部 4 3 がそれぞれ複数の下支持部 4 4 に重なる基準回転角にスピンベース 1 2 が配置されている状態で、遮断部材昇降ユニット 3 1 が遮断部材 3 3 を下降させると、上支持部 4 3 の下端部が下支持部 4 4 の上端部に接触する。これにより、複数の上支持部 4 3 がそれぞれ複数の下支持部 4 4 に支持される。

[0058] 遮断部材 3 3 の上支持部 4 3 がスピンチャック 1 0 の下支持部 4 4 に接触した後に、遮断部材昇降ユニット 3 1 が昇降フレーム 3 2 を下降させると、昇降フレーム 3 2 の下プレート 3 2 L が遮断部材 3 3 のフランジ部 3 4 に対して下方に移動する。これにより、下プレート 3 2 L がフランジ部 3 4 から離れ、位置決め突起 4 1 が位置決め穴 4 2 から抜け出る。さらに、昇降フレーム 3 2 および中心ノズル 4 5 が遮断部材 3 3 に対して下方に移動するので

、中心ノズル４５の下端と遮断部材３３の円板部３６の下面３６Ｌとの高低差が減少する。このとき、昇降フレーム３２は、遮断部材３３のフランジ部３４が昇降フレーム３２の上プレート３２ｕに接触しない高さ（後述する下位置）に配置される。

[0059] 遮断部材昇降ユニット３１は、上位置（図３に示す位置）から下位置（図２に示す位置）までの任意の位置に昇降フレーム３２を位置させる。上位置は、位置決め突起４１が位置決め穴４２に挿入されており、遮断部材３３のフランジ部３４が昇降フレーム３２の下プレート３２Ｌに接触している位置である。つまり、上位置は、遮断部材３３が昇降フレーム３２から吊り下げられた位置である。下位置は、下プレート３２Ｌがフランジ部３４から離れており、位置決め突起４１が位置決め穴４２から抜け出た位置である。つまり、下位置は、昇降フレーム３２および遮断部材３３の連結が解除され、遮断部材３３が昇降フレーム３２のいずれの部分にも接触しない位置である。

[0060] 昇降フレーム３２および遮断部材３３を下位置に移動させると、遮断部材３３の筒状部３７の下端が基板Ｗの下面よりも下方に配置され、基板Ｗの上面と遮断部材３３の下面３６Ｌとの間の空間が、遮断部材３３の筒状部３７によって取り囲まれる。そのため、基板Ｗの上面と遮断部材３３の下面３６Ｌとの間の空間は、遮断部材３３の上方の雰囲気だけでなく、遮断部材３３のまわりの雰囲気からも遮断される。これにより、基板Ｗの上面と遮断部材３３の下面３６Ｌとの間の空間の密閉度を高めることができる。

[0061] さらに、昇降フレーム３２および遮断部材３３が下位置に配置されると、昇降フレーム３２に対して遮断部材３３を回転軸線Ａ１まわりに回転させても、遮断部材３３は、昇降フレーム３２に衝突しない。遮断部材３３の上支持部４３がスピンチャック１０の下支持部４４に支持されると、上支持部４３および下支持部４４が噛み合い、周方向への上支持部４３および下支持部４４の相対移動が規制される。この状態で、スピンモータ１４が回転すると、スピンモータ１４のトルクが上支持部４３および下支持部４４を介して遮断部材３３に伝達される。これにより、遮断部材３３は、昇降フレーム３２

および中心ノズル４５が静止した状態で、スピンベース１２と同じ方向に同じ速度で回転する。

[0062] 中心ノズル４５は、液体を吐出する複数の液吐出口と、ガスを吐出するガス吐出口とを含む。複数の液吐出口は、薬液を吐出する薬液吐出口４６と、エッチング液を吐出するエッチング液吐出口４７と、リンス液を吐出する上リンス液吐出口４８とを含む。ガス吐出口は、不活性ガスを吐出する上ガス吐出口４９である。薬液吐出口４６、エッチング液吐出口４７、および上リンス液吐出口４８は、中心ノズル４５の下端で開口している。上ガス吐出口４９は、中心ノズル４５の外周面で開口している。

[0063] 薬液は、たとえば、硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸、リン酸、酢酸、アンモニア水、過酸化水素水、有機酸（たとえばクエン酸、蔞酸など）、有機アルカリ（たとえばＴＭＡＨ：テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイドなど）、界面活性剤、多価アルコール、および腐食防止剤のうちの少なくとも１つを含む液である。硫酸、硝酸、塩酸、フッ酸、リン酸、酢酸、アンモニア水、過酸化水素水、クエン酸、蔞酸、およびＴＭＡＨは、エッチング液でもある。

[0064] 図２等は、薬液がＤＨＦ（希フッ酸）である例を示している。また、図２等は、中心ノズル４５に供給されるリンス液が純水であり、中心ノズル４５に供給される不活性ガスが窒素ガスである例を示している。中心ノズル４５に供給されるリンス液は、純水以外のリンス液であってもよい。中心ノズル４５に供給される不活性ガスは、窒素ガス以外の不活性ガスであってもよい。

[0065] 基板処理装置１は、中心ノズル４５に薬液を案内する薬液配管５０と、薬液配管５０に介装された薬液バルブ５１と、中心ノズル４５にエッチング液を案内するエッチング液配管５２と、エッチング液配管５２に介装されたエッチング液バルブ５３と、中心ノズル４５にリンス液を案内する上リンス液配管５４と、上リンス液配管５４に介装された上リンス液バルブ５５とを備えている。基板処理装置１は、さらに、中心ノズル４５にガスを案内する上

ガス配管 5 6 と、上ガス配管 5 6 に介装された上ガスバルブ 5 7 と、上ガス配管 5 6 から中心ノズル 4 5 に供給されるガスの流量を変更する上ガス流量調整バルブ 5 8 とを備えている。

[0066] 薬液バルブ 5 1 が開かれると、薬液が中心ノズル 4 5 に供給され、中心ノズル 4 5 の下端で開口する薬液吐出口 4 6 から下方に吐出される。エッチング液バルブ 5 3 が開かれると、エッチング液が中心ノズル 4 5 に供給され、中心ノズル 4 5 の下端で開口するエッチング液吐出口 4 7 から下方に吐出される。上リンス液バルブ 5 5 が開かれると、リンス液が中心ノズル 4 5 に供給され、中心ノズル 4 5 の下端で開口する上リンス液吐出口 4 8 から下方に吐出される。これにより、薬液などの処理液が基板 W の上面に供給される。

[0067] 上ガスバルブ 5 7 が開かれると、上ガス配管 5 6 によって案内された窒素ガスが、上ガス流量調整バルブ 5 8 の開度に対応する流量で、中心ノズル 4 5 に供給され、中心ノズル 4 5 の外周面で開口する上ガス吐出口 4 9 から斜め下方に吐出される。その後、窒素ガスは、上筒状通路 3 9 内を周方向に流れながら、上筒状通路 3 9 内を下方に流れる。上筒状通路 3 9 の下端に達した窒素ガスは、上筒状通路 3 9 の下端から下方に流れ出る。その後、窒素ガスは、基板 W の上面と遮断部材 3 3 の下面 3 6 L との間の空間をあらゆる方向に放射状に流れる。これにより、基板 W と遮断部材 3 3 との間の空間が窒素ガスで満たされ、雰囲気中の酸素濃度が低減される。基板 W と遮断部材 3 3 との間の空間の酸素濃度は、上ガスバルブ 5 7 および上ガス流量調整バルブ 5 8 の開度に応じて変更される。上ガスバルブ 5 7 および上ガス流量調整バルブ 5 8 は、雰囲気酸素濃度変更ユニットに含まれる。

[0068] 図 4 は、シリコンの 3 つの結晶面のエッチング速度とエッチング液中のプロピレングリコールの濃度との関係の一例を示すグラフである。図 5 A および図 5 B は、水酸化物イオンとポリシリコンとの接触が化合物によって阻害されるときに想定されるメカニズムを説明するための図である。図 4、図 5 A、および図 5 B 中の「P G」は、プロピレングリコールを表している。

[0069] 基板処理装置 1 は、基板 W の一部を腐食させることにより当該一部を溶解

させるエッチング液と、シリコンの単結晶に対するエッチング液の異方性を低下させる化合物とを、別々にもしくは事前に混合して基板Wに供給する。

[0070] エッチング液は、酸化シリコンや窒化シリコンなどの非エッチング対象物をエッチングせずにまたは殆どエッチングせずに、シリコンの単結晶およびポリシリコンの少なくとも一方を表すエッチング対象物 9 1（図 5 A 参照）をエッチングするアルカリ性の液体である。エッチング液の pH（水素イオン指数）は、たとえば 12 以上である。処理条件が同じであれば、単位時間あたりのエッチング対象物 9 1 のエッチング量は、単位時間あたりの非エッチング対象物のエッチング量よりも多い。

[0071] エッチング液は、シリコンの単結晶（ポリシリコン中のシリコンの単結晶を含む）に対して異方性エッチングを行う液体である。すなわち、処理条件が同じであれば、シリコンの（110）面、（100）面、および（111）面をエッチング液でエッチングすると、（110）面のエッチング速度が最も大きく、（111）面のエッチング速度が最も小さい。したがって、エッチング速度がシリコンの結晶面ごとに異なる。

[0072] エッチング液は、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属の水酸化物が溶解した水溶液（NaOHの水溶液またはKOHの水溶液）であってもよいし、TMAHなどの第四級アンモニウム水酸化物が溶解した水溶液であってもよい。第四級アンモニウム水酸化物は、TMAH、TBAH（テトラブチルアンモニウムヒドロキシド）、TPEAH（テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド）、THAH（テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド）、TEAH（テトラエチルアンモニウムヒドロキシド）、TPAH（テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド）、および水酸化コリンの少なくとも一つであってもよいし、これら以外であってもよい。これらはいずれも有機アルカリに含まれる。なお、この段落では、TMAHは、水溶液ではなく、無水物を表している。これは、TBAHなどの他の第4級アンモニウム水酸化物についても同様である。

[0073] 第4級アンモニウム水酸化物が水に溶けると、第4級アンモニウム水酸化

物は、陽イオン（カチオン）と水酸化物イオンとに分離する。したがって、第4級アンモニウム水酸化物の水溶液には、水酸化物イオンが存在する。同様に、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属の水酸化物の水溶液にも、水酸化物イオンが存在する。基板Wに供給される化合物は、水酸化物イオンとエッチング対象物91との接触を阻害する阻害物質である。阻害物質の分子は、水酸化物イオンより大きいことが好ましい。また、阻害物質は、水に溶ける水溶性物質であることが好ましい。阻害物質は、親水基および疎水基の両方を有する界面活性剤であってもよい。エッチング液に均一に分散するのであれば、阻害物質は、水に溶けない不溶性物質であってもよい。

[0074] エッチング液は、化合物と混合されてもしくは混合されずに基板Wに供給される。化合物は、エッチング液に溶ける物質である。以下では、化合物が、第1化合物および第2化合物である例について説明する。第1化合物および第2化合物は、互いに異なる物質である。第1化合物は、たとえば、グリコールである。第2化合物は、たとえば、エーテルである。第1化合物および第2化合物は、グリセリンなどのグリコールおよびエーテル以外の物質であってもよい。

[0075] グリコールは、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびプロピレングリコールのいずれかであってもよい。グリコールは、プロピレングリコールであることが好ましい。グリコールは、ケイ素（Si）と水酸化物イオン（OH⁻）との反応に関与しない物質の一例である。つまり、グリコールは、ケイ素と水酸化物イオンとの反応に関与する原子等と反応しない物質の一例である。グリコールは、この反応に触媒としても作用しない物質の一例である。

[0076] 化合物を含むアルカリ性のエッチング液（化合物、水酸化物、および水の混合液）を基板Wに供給する場合、TMAHなどの水酸化物の濃度は、たとえば0.1～25wt%であり、化合物の濃度は、たとえば0.001～40wt%である。第四級アンモニウム水酸化物の濃度は、0.25～20wt%であることが好ましい。化合物の濃度は、0.5～30wt%であるこ

とが好ましい。

[0077] 図5 Aおよび図5 Bは、化合物の一例であるプロピレングリコールを含むエッチング液（エッチング液とプロピレングリコールとの混合液）が、エッチング対象物9 1の一例であるポリシリコンに供給された例を示している。図5 Aおよび図5 B中の「カチオン」および「OH⁻」は、エッチング液に含まれる水酸化物（アルカリ金属の水酸化物または第4級アンモニウム水酸化物）が分離したものである。

[0078] ポリシリコンなどのエッチング対象物9 1に含まれるケイ素は、式「Si + 4 OH⁻ → Si(OH)₄ + 4 e⁻」で表されるように、水酸化物イオンと反応する。これにより、エッチング対象物9 1に含まれるケイ素がエッチング液に溶解し、エッチング対象物9 1のエッチングが進む。エッチング液に含まれる化合物は、水酸化物イオンにとって立体的な障壁となる。つまり、エッチング液中に浮遊した化合物、もしくは、ポリシリコンに吸着または配位した化合物は、エッチング液中の水酸化物イオンがポリシリコンに向かって移動することを遮る。そのため、ポリシリコンに到達する水酸化物イオンの数が減少し、ポリシリコンのエッチング速度が低下する。このようなメカニズムで、水酸化物イオンとポリシリコンとの接触が化合物によって阻害されると考えられる。

[0079] エッチング速度の低下はポリシリコンに含まれるシリコンの複数の結晶面で発生するものの、エッチング速度は、シリコンの複数の結晶面のうちエッチング速度が高い結晶面で相対的に大きく低下する。これにより、複数の結晶面におけるエッチング速度の差が減少し、シリコンの単結晶に対するエッチング液の異方性が低下する。つまり、ポリシリコンの表面で露出するシリコンの面方位にかかわらず、ポリシリコンが均一にエッチングされる。このようなメカニズムで、ポリシリコンがいずれの場所でも均一なエッチング量でエッチングされると考えられる。

[0080] 図4は、プロピレングリコールの濃度が異なる3種類のTMAH（濃度零、第1濃度、第2濃度）を用いてシリコンの単結晶をエッチングしたときの

、（１１０）面、（１００）面、および（１１１）面のエッチング速度の測定値を示している。図４に示す測定値が得られたときのエッチング条件は、ＴＭＡＨ中のプロピレングリコールの濃度を除き同一である。たとえば、ＴＭＡＨの温度は４０℃であり、プロピレングリコールが添加されていないＴＭＡＨの濃度は５ｗｔ％（質量パーセント濃度）である。ＴＭＡＨは、予め溶存酸素濃度が低下されている。

[0081] 図４に示すように、プロピレングリコールの濃度が零の場合、（１１０）面のエッチング速度が最も大きく、（１１１）面のエッチング速度が最も小さい。図４中の３つの曲線を見ると分かるように、プロピレングリコールをＴＭＡＨに加えると、エッチング速度が減少している。さらに、いずれの結晶面も、プロピレングリコールの濃度が増加するにしたがってエッチング速度が減少している。

[0082] しかしながら、プロピレングリコールの濃度が零から第１濃度までの範囲では、（１１０）面および（１００）面のエッチング速度が急激に減少している一方で、（１１１）面のエッチング速度は非常に緩やかに減少している。そのため、この範囲では、プロピレングリコールの濃度が増加するにしたがって、エッチング速度の最大値とエッチング速度の最小値との差が減少している。

[0083] プロピレングリコールの濃度が第１濃度を超えると、エッチング速度の減少率（プロピレングリコールの濃度の変化量の絶対値に対するエッチング速度の変化量の絶対値の割合）が低下しているものの、第１濃度と第２濃度の中間付近の値までは、（１１０）面および（１００）面のエッチング速度の減少率が、（１１１）面のエッチング速度の減少率よりも大きい。したがって、プロピレングリコールの濃度が第１濃度と第２濃度の中間付近の値までの範囲でも、プロピレングリコールの濃度が増加するにしたがって、エッチング速度の最大値とエッチング速度の最小値との差が減少している。

[0084] このように、シリコンの単結晶に対して異方性を示すＴＭＡＨにプロピレングリコールを添加すると、面方位選択性、つまり、エッチング速度の最大

値とエッチング速度の最小値との差が減少し、シリコンの単結晶に対するTMAHの異方性が低下する。その一方で、プロピレングリコールの濃度が第1濃度と第2濃度の中間付近の値までの範囲では、プロピレングリコールの濃度が増加するにしたがって、(110)面および(100)面のエッチング速度が大きい減少率で減少する。したがって、要求されるエッチングの均一性とエッチング速度に応じてプロピレングリコールの濃度を設定すればよい。

[0085] たとえば、プロピレングリコールなどの阻害物質をエッチング液に過剰に投与してもよい。図4に示す測定結果によると、プロピレングリコールを少量（たとえば5～10wt%程度）加えたときは、異方性の緩和の効果が相対的に小さいものの、プロピレングリコールを多量（たとえば20wt%以上）加えたとき、つまり、プロピレングリコールを過剰に投与したときは、顕著な異方性の緩和の効果が認められる。その反面、エッチング速度が低下するので、要求される品質や許容される処理時間に応じてプロピレングリコールの濃度を選択すればよい。

[0086] 図4に示す傾向は、TMAHおよびプロピレングリコール以外の組み合わせでも確認された。したがって、エッチング液は、TMAHに限られず、化合物は、プロピレングリコールに限られない。また、図4に示す傾向は、化合物を含むエッチング液をエッチング対象物91に供給した場合だけでなく、化合物とエッチング液とを別々に基板Wに供給して、エッチング対象物91上で化合物およびエッチング液を混合した場合にも認められると想定される。したがって、化合物とエッチング液とを別々に基板Wに供給してもよい。

[0087] 基板Wに供給される化合物は、第1化合物および第2化合物の一方であってもよいし、第1化合物および第2化合物の両方であってもよい。前者の場合、エッチング液および第1化合物をエッチング対象物91に供給し、その後またはその前に、エッチング液および第2化合物をエッチング対象物91に供給してもよい。つまり、エッチング対象物91上の液体を別の液体で置

換している間に限り、第1化合物および第2化合物の両方がエッチング対象物91上に存在していてもよい。後者の場合、第1化合物および第2化合物を含むエッチング液をエッチング対象物91に供給してもよいし、第1化合物、第2化合物、およびエッチング液をエッチング対象物91上で混合してもよい。

[0088] 基板Wに供給される化合物が第1化合物および第2化合物の一方である場合、第1化合物または第2化合物に属する2つ以上の化合物がエッチング対象物91に供給されてもよい。たとえば、第1化合物に属する2つ以上の化合物がエッチング対象物91に供給されてもよい。この場合、全ての化合物を含むエッチング液をエッチング対象物91に供給してもよいし、全ての化合物とエッチング液とをエッチング対象物91上で混合してもよい。もしくは、いくつかの化合物を含むエッチング液をエッチング対象物91に供給し、その後またはその前に、残りの化合物をエッチング対象物91に供給してもよい。

[0089] 化合物の種類（2つ以上の化合物を供給する場合は、化合物の組み合わせも含む）以外の条件が同じであれば、エッチング対象物91に供給される化合物の種類が異なると、シリコンの（110）面、（100）面、および（111）面のエッチング速度の少なくとも一つが異なる。したがって、要求される品質や許容される処理時間に応じて化合物の種類を選択すればよい。

[0090] 化合物をエッチング対象物91に供給せずに、エッチング液をエッチング対象物91に供給する場合、エッチング液の温度が上昇すると、（110）面および（100）面のエッチング速度は、（111）面のエッチング速度の変化量よりも大きな変化量で上昇する。また、この場合、エッチング液の温度が低下すると、（110）面および（100）面のエッチング速度は、（111）面のエッチング速度の変化量よりも大きな変化量で低下する。

[0091] したがって、化合物をエッチング対象物91に供給せずに、エッチング液をエッチング対象物91に供給する場合、エッチング液の温度が上昇すると、シリコンのエッチング速度の最小値および最大値の差が大きくなる。これ

とは反対に、化合物をエッチング対象物 91 に供給せずに、エッチング液をエッチング対象物 91 に供給する場合、エッチング液の温度が低下すると、シリコンのエッチング速度の最小値および最大値の差が小さくなる。これらの現象は、エッチング液および化合物をエッチング対象物 91 に供給する場合も発生する。したがって、要求される品質や許容される処理時間に応じてエッチング液および化合物の温度を設定すればよい。

[0092] 図 6 は、エッチング液などの処理液を基板 W に供給する基板処理装置 1 の処理液供給ユニット 61 を示す模式図である。図 6 は、エッチング液が基板 W に供給される前に化合物と混合される例を示している。

[0093] 基板処理装置 1 は、エッチング液などの処理液を基板 W に供給する処理液供給ユニット 61 を備えている。前述の中心ノズル 45、エッチング液配管 52、およびエッチング液バルブ 53 等は、処理液供給ユニット 61 に含まれる。

[0094] 処理液供給ユニット 61 は、中心ノズル 45 等に加えて、エッチング液を貯留するエッチング液タンク 62 と、化合物の一例である第 1 化合物を含む第 1 化合物含有液を貯留する第 1 化合物タンク 70 と、化合物の他の例である第 2 化合物を含む第 2 化合物含有液を貯留する第 2 化合物タンク 75 とを含む。第 1 化合物含有液は、第 1 化合物の液体（融液）であってもよいし、第 1 化合物の溶液であってもよい。第 1 化合物含有液が第 1 化合物の溶液である場合、溶媒は、水であってもよいし、エッチング液などの水以外の液体であってもよい。第 2 化合物含有液についても同様である。

[0095] エッチング液タンク 62 内のエッチング液は、ミキシングバルブ 80 を介して中心ノズル 45 に供給される。同様に、第 1 化合物タンク 70 内の第 1 化合物含有液は、ミキシングバルブ 80 を介して中心ノズル 45 に供給され、第 2 化合物タンク 75 内の第 2 化合物含有液は、ミキシングバルブ 80 を介して中心ノズル 45 に供給される。第 1 化合物および第 2 化合物の少なくとも一方を含むエッチング液を中心ノズル 45 に吐出させる場合は、第 1 化合物含有液および第 2 化合物含有液の少なくとも一方と、エッチング液とが

ミキシングバルブ 80 に供給され、ミキシングバルブ 80 内で混合される。

[0096] 処理液供給ユニット 61 は、ミキシングバルブ 80 を通過した、第 1 化合物および第 2 化合物の少なくとも一方を含むエッチング液を、中心ノズル 45 から吐出される前に攪拌するインラインミキサー 81 をさらに備えていてもよい。図 6 は、インラインミキサー 81 がエッチング液バルブ 53 の上流に配置された例を示している。インラインミキサー 81 は、上流エッチング液配管 67 に介装されたパイプ 81p と、パイプ 81p 内に配置されており、液体の流通方向に延びる軸線まわりに振れた攪拌フィン 81f とを含む、スタティックミキサーである。

[0097] 処理液供給ユニット 61 は、エッチング液タンク 62 内のエッチング液を循環させる循環配管 63 と、エッチング液タンク 62 内のエッチング液を循環配管 63 に送る循環ポンプ 64 と、エッチング液タンク 62 に戻るエッチング液からパーティクルなどの異物を除去するフィルター 66 と、エッチング液の加熱または冷却によってエッチング液タンク 62 内のエッチング液の温度を変更する温度調節器 65 とを含む。

[0098] 循環ポンプ 64 は、常時、エッチング液タンク 62 内のエッチング液を循環配管 63 内に送る。エッチング液タンク 62 内のエッチング液は、循環配管 63 の上流端を通じて循環配管 63 に流入し、循環配管 63 の下流端を通じてエッチング液タンク 62 に戻る。これにより、エッチング液は、エッチング液タンク 62 および循環配管 63 によって形成された循環路を循環する。

[0099] 温度調節器 65 は、エッチング液タンク 62 内のエッチング液の温度を室温（たとえば 20～30℃）よりも高いまたは低い一定の温度に維持する。温度調節器 65 は、循環配管 63 に介装されていてもよいし、エッチング液タンク 62 内に配置されていてもよい。図 6 は、前者の例を示している。温度調節器 65 は、室温よりも高い温度で液体を加熱するヒータであってもよいし、室温よりも低い温度で液体を冷却するクーラーであってもよいし、加熱および冷却の両方の機能を有していてもよい。

- [0100] 処理液供給ユニット 61 は、さらに、循環配管 63 から中心ノズル 45 の方にエッチング液を案内する上流エッチング液配管 67 と、上流エッチング液配管 67 内を下流に流れるエッチング液の流量を変更する流量調整バルブ 69 と、上流エッチング液配管 67 内に流入したエッチング液を加熱するインラインヒータ 68 とを含む。
- [0101] 循環配管 63 内のエッチング液は、上流エッチング液配管 67 の上流端を通じて上流エッチング液配管 67 に流入し、上流エッチング液配管 67 の下流端を通じてミキシングバルブ 80 に供給される。このとき、エッチング液は、流量調整バルブ 69 の開度に対応する流量でミキシングバルブ 80 に供給される。エッチング液タンク 62 内のエッチング液の温度よりも高い温度のエッチング液をミキシングバルブ 80 に供給する場合、エッチング液は、インラインヒータ 68 によって加熱された後にミキシングバルブ 80 に供給される。
- [0102] 基板処理装置 1 は、エッチング液の溶存酸素濃度を調整する溶存酸素濃度変更ユニット 82 を備えていてもよい。溶存酸素濃度変更ユニット 82 は、エッチング液タンク 62 内にガスを供給することによりエッチング液タンク 62 内のエッチング液にガスを溶け込ませるガス配管 83 を含む。溶存酸素濃度変更ユニット 82 は、さらに、不活性ガスをガス配管 83 に供給する不活性ガス配管 84 と、不活性ガス配管 84 からガス配管 83 に不活性ガスが流れる開状態と不活性ガスが不活性ガス配管 84 でせき止められる閉状態との間で開閉する不活性ガスバルブ 85 と、不活性ガス配管 84 からガス配管 83 に供給される不活性ガスの流量を変更する流量調整バルブ 86 とを含む。
- [0103] ガス配管 83 は、エッチング液タンク 62 内のエッチング液中に配置されたガス吐出口 83 p を含むバブリング配管である。不活性ガスバルブ 85 が開かれると、つまり、不活性ガスバルブ 85 が閉状態から開状態に切り替えられると、窒素ガスなどの不活性ガスが、流量調整バルブ 86 の開度に対応する流量でガス吐出口 83 p から吐出される。これにより、エッチング液タ

ンク 6 2 内のエッチング液中に多数の気泡が形成され、不活性ガスがエッチング液タンク 6 2 内のエッチング液に溶け込む。このとき、溶存酸素がエッチング液から排出され、エッチング液の溶存酸素濃度が低下する。エッチング液タンク 6 2 内のエッチング液の溶存酸素濃度は、ガス吐出口 8 3 p から吐出される窒素ガスの流量を変更することにより変更される。

[0104] 処理液供給ユニット 6 1 は、第 1 化合物タンク 7 0 から中心ノズル 4 5 の方に第 1 化合物含有液を案内する第 1 化合物配管 7 1 と、第 1 化合物タンク 7 0 内の第 1 化合物含有液を第 1 化合物配管 7 1 に送る第 1 化合物ポンプ 7 2 と、中心ノズル 4 5 の方に流れる第 1 化合物含有液からパーティクルなどの異物を除去するフィルター 7 3 と、第 1 化合物配管 7 1 内を下流に流れる第 1 化合物含有液の流量を変更する流量調整バルブ 7 4 とを含む。

[0105] 処理液供給ユニット 6 1 は、さらに、第 2 化合物タンク 7 5 から中心ノズル 4 5 の方に第 2 化合物含有液を案内する第 2 化合物配管 7 6 と、第 2 化合物タンク 7 5 内の第 2 化合物含有液を第 2 化合物配管 7 6 に送る第 2 化合物ポンプ 7 7 と、中心ノズル 4 5 の方に流れる第 2 化合物含有液からパーティクルなどの異物を除去するフィルター 7 8 と、第 2 化合物配管 7 6 内を下流に流れる第 2 化合物含有液の流量を変更する流量調整バルブ 7 9 とを含む。

[0106] 第 1 化合物タンク 7 0 内の第 1 化合物含有液を循環させる場合、エッチング液と同様の構成を採用すればよい。つまり、第 1 化合物含有液用の循環配管 6 3 および循環ポンプ 6 4 を設ければよい。室温よりも高温または低温の第 1 化合物含有液をミキシングバルブ 8 0 に供給する場合は、第 1 化合物含有液用の温度調節器 6 5 およびインラインヒータ 6 8 の少なくとも一方を設ければよい。第 1 化合物含有液の溶存酸素濃度を低下させる場合は、第 1 化合物含有液用のガス配管 8 3 等を設ければよい。第 2 化合物含有液についても同様である。

[0107] ミキシングバルブ 8 0 は、個別に開閉可能な複数のバルブと、複数のバルブに接続された複数の流路とを含む。図 6 は、ミキシングバルブ 8 0 が、3 つのバルブ（第 1 バルブ V 1、第 2 バルブ V 2、および第 3 バルブ V 3）と

、3つの流入ポート（第1流入ポートP i 1、第2流入ポートP i 2、および第3流入ポートP i 3）と、1つの流出ポートP oとを含む例を示している。上流エッチング液配管67は、第1流入ポートP i 1に接続されている。第1化合物配管71は、第2流入ポートP i 2に接続されており、第2化合物配管76は、第3流入ポートP i 3に接続されている。エッチング液配管52は、流出ポートP oに接続されている。

[0108] 第1バルブV1を開くと、上流エッチング液配管67内のエッチング液が、第1流入ポートP i 1を通じてミキシングバルブ80の内部に流入し、流出ポートP oからエッチング液配管52に排出される。同様に、第2バルブV2を開くと、第1化合物配管71内の第1化合物含有液が、第2流入ポートP i 2を通じてミキシングバルブ80の内部に流入し、流出ポートP oからエッチング液配管52に排出される。第3バルブV3を開くと、第2化合物配管76内の第2化合物含有液が、第3流入ポートP i 3を通じてミキシングバルブ80の内部に流入し、流出ポートP oからエッチング液配管52に排出される。

[0109] たとえば第1バルブV1および第2バルブV2を開くと、エッチング液が、流量調整バルブ69の開度に対応する流量でミキシングバルブ80に供給され、第1化合物含有液が、流量調整バルブ74の開度に対応する流量でミキシングバルブ80に供給される。これにより、第1化合物を含むエッチング液がミキシングバルブ80からエッチング液配管52に供給され、中心ノズル45から基板Wに向けて吐出される。中心ノズル45から吐出されるエッチング液における第1化合物の濃度は、流量調整バルブ69および流量調整バルブ74によって変更される。中心ノズル45から吐出される第1化合物を含むエッチング液の温度は、温度調節器65およびインラインヒータ68によって変更される。

[0110] 図7は、基板処理装置1の電氣的構成を示すブロック図である。

[0111] 制御装置3は、コンピュータ本体3aと、コンピュータ本体3aに接続された周辺装置3dとを含む、コンピュータである。コンピュータ本体3aは

、各種の命令を実行するCPU 3b (central processing unit : 中央処理装置) と、情報を記憶する主記憶装置 3c とを含む。周辺装置 3d は、プログラム P 等の情報を記憶する補助記憶装置 3e と、リムーバブルメディア RM から情報を読み取る読取装置 3f と、ホストコンピュータ等の他の装置と通信する通信装置 3g とを含む。

[0112] 制御装置 3 は、入力装置および表示装置に接続されている。入力装置は、ユーザーやメンテナンス担当者などの操作者が基板処理装置 1 に情報を入力するときに操作される。情報は、表示装置の画面に表示される。入力装置は、キーボード、ポインティングデバイス、およびタッチパネルのいずれかであってもよいし、これら以外の装置であってもよい。入力装置および表示装置を兼ねるタッチパネルディスプレイが基板処理装置 1 に設けられていてもよい。

[0113] CPU 3b は、補助記憶装置 3e に記憶されたプログラム P を実行する。補助記憶装置 3e 内のプログラム P は、制御装置 3 に予めインストールされたものであってもよいし、読取装置 3f を通じてリムーバブルメディア RM から補助記憶装置 3e に送られたものであってもよいし、ホストコンピュータなどの外部装置から通信装置 3g を通じて補助記憶装置 3e に送られたものであってもよい。

[0114] 補助記憶装置 3e およびリムーバブルメディア RM は、電力が供給されていなくても記憶を保持する不揮発性メモリーである。補助記憶装置 3e は、たとえば、ハードディスクドライブ等の磁気記憶装置である。リムーバブルメディア RM は、たとえば、コンパクトディスクなどの光ディスクまたはメモリーカードなどの半導体メモリーである。リムーバブルメディア RM は、プログラム P が記録されたコンピュータ読取可能な記録媒体の一例である。リムーバブルメディア RM は、一時的ではない有形の記録媒体 (non-transitory tangible media) である。

[0115] 補助記憶装置 3e は、複数のレシピを記憶している。レシピは、基板 W の処理内容、処理条件、および処理手順を規定する情報である。複数のレシピ

は、基板Wの処理内容、処理条件、および処理手順の少なくとも一つにおいて互いに異なる。制御装置3は、ホストコンピュータによって指定されたレシピにしたがって基板Wが処理されるように基板処理装置1を制御する。制御装置3は、後述する各工程を実行するようにプログラムされている。

[0116] 図8は、基板処理装置1によって実行される基板Wの処理の一例について説明するための工程図である。以下では、図1A、図2、図3、図6、および図8を参照する。

[0117] 基板処理装置1によって基板Wが処理されるときは、チャンバー4内に基板Wを搬入する搬入工程が行われる（図8のステップS1）。

[0118] 具体的には、昇降フレーム32および遮断部材33が上位置に位置しており、全てのガード25が下位置に位置している状態で、センターロボットCRが、基板WをハンドH1で支持しながら、ハンドH1をチャンバー4内に進入させる。そして、センターロボットCRは、基板Wの表面が上に向けられた状態でハンドH1上の基板Wを複数のチャックピン11の上に置く。その後、複数のチャックピン11が基板Wの外周面に押し付けられ、基板Wが把持される。センターロボットCRは、基板Wをスピンチャック10の上に置いた後、ハンドH1をチャンバー4の内部から退避させる。

[0119] 次に、上ガスバルブ57および下ガスバルブ21が開かれ、遮断部材33の上中央開口38およびスピンベース12の下中央開口18が窒素ガスの吐出を開始する。これにより、基板Wに接する雰囲気中の酸素濃度が低減される。さらに、遮断部材昇降ユニット31が昇降フレーム32を上位置から下位置に下降させ、ガード昇降ユニット27がいずれかのガード25を下位置から上位置に上昇させる。このとき、スピンベース12は、平面視で複数の上支持部43がそれぞれ複数の下支持部44に重なる基準回転角に保持されている。したがって、遮断部材33の上支持部43がスピンベース12の下支持部44に支持され、遮断部材33が昇降フレーム32から離れる。その後、スピンモータ14が駆動され、基板Wの回転が開始される（図8のステップS2）。

[0120] 次に、薬液の一例であるDHFを基板Wの上面に供給する薬液供給工程が行われる（図8のステップS3）。

[0121] 具体的には、遮断部材33が下位置に位置している状態で薬液バルブ51が開かれ、中心ノズル45がDHFの吐出を開始する。中心ノズル45から吐出されたDHFは、基板Wの上面中央部に衝突した後、回転している基板Wの上面に沿って外方に流れる。これにより、基板Wの上面全域を覆うDHFの液膜が形成され、基板Wの上面全域にDHFが供給される。薬液バルブ51が開かれてから所定時間が経過すると、薬液バルブ51が閉じられ、DHFの吐出が停止される。

[0122] 次に、リンス液の一例である純水を基板Wの上面に供給する第1リンス液供給工程が行われる（図8のステップS4）。

[0123] 具体的には、遮断部材33が下位置に位置している状態で上リンス液バルブ55が開かれ、中心ノズル45が純水の吐出を開始する。基板Wの上面中央部に衝突した純水は、回転している基板Wの上面に沿って外方に流れる。基板W上のDHFは、中心ノズル45から吐出された純水によって洗い流される。これにより、基板Wの上面全域を覆う純水の液膜が形成される。上リンス液バルブ55が開かれてから所定時間が経過すると、上リンス液バルブ55が閉じられ、純水の吐出が停止される。

[0124] 次に、エッチング液の一例である第1エッチング液を基板Wの上面に供給する第1エッチング工程が行われる（図8のステップS5）。

[0125] 具体的には、遮断部材33が下位置に位置している状態で、ミキシングバルブ80の第1バルブV1および第2バルブV2が開かれ、エッチング液バルブ53が開かれる。これにより、第1エッチング液、つまり、第1化合物を含むエッチング液が、中心ノズル45に供給され、中心ノズル45が第1エッチング液の吐出を開始する。第1エッチング液の吐出が開始される前に、ガード昇降ユニット27は、基板Wから排出された液体を受け止めるガード25を切り替えるために、少なくとも一つのガード25を鉛直に移動させてもよい。基板Wの上面中央部に衝突した第1エッチング液は、回転してい

る基板Wの上面に沿って外方に流れる。基板W上の純水は、中心ノズル45から吐出された第1エッチング液に置換される。これにより、基板Wの上面全域を覆う第1エッチング液の液膜が形成される。

[0126] 第1エッチング液の液膜が形成された後は、エッチング液の他の例である第2エッチング液を基板Wの上面に供給する第2エッチング工程が行われる(図8のステップS6)。

[0127] 具体的には、ミキシングバルブ80の第1バルブV1とエッチング液バルブ53とが開かれたまま、ミキシングバルブ80の第2バルブV2が閉じられ、ミキシングバルブ80の第3バルブV3が開かれる。このとき、必要に応じて、流量調整バルブ69(図6参照)の開度を変更してもよい。ミキシングバルブ80の第2バルブV2が閉じられ、ミキシングバルブ80の第3バルブV3が開かれると、ミキシングバルブ80への第1化合物含有液の供給が停止され、ミキシングバルブ80への第2化合物含有液の供給が開始される。これにより、第2エッチング液、つまり、第2化合物を含むエッチング液が、中心ノズル45に供給され、中心ノズル45が第2エッチング液の吐出を開始する。第2エッチング液の吐出が開始される前に、ガード昇降ユニット27は、基板Wから排出された液体を受け止めるガード25を切り替えるために、少なくとも一つのガード25を鉛直に移動させてもよい。

[0128] 第2エッチング液は、遮断部材33が下位置に位置している状態で、中心ノズル45から基板Wの上面中央部に向けて吐出される。基板Wの上面中央部に衝突した第2エッチング液は、回転している基板Wの上面に沿って外方に流れる。基板W上の第1エッチング液は、中心ノズル45から吐出された第2エッチング液に置換される。これにより、基板Wの上面全域を覆う第2エッチング液の液膜が形成される。

[0129] 第2エッチング液の液膜が形成された後は、再び、第1エッチング液を基板Wに供給し、その後、第2エッチング液を基板Wに供給してもよい。つまり、第1エッチング工程(図8のステップS5)から第2エッチング工程(図8のステップS6)までの1つのサイクルを2回以上行ってもよい(図8

のステップS 7)。図8におけるステップS 7「N」は、0以上の整数を意味している。Nが1以上の場合、繰り返しサイクルが2回以上行われる。Nが0の場合、1回目の第1エッチング工程および第2エッチング工程だけが行われ、2回目以降の第1エッチング工程および第2エッチング工程は行われない。

[0130] 最後の第2エッチング工程が開始され、基板Wの上面全域を覆う第2エッチング液の液膜が形成された後は、ミキシングバルブ80の全てのバルブ（第1バルブV 1、第2バルブV 2、および第3バルブV 3）が閉じられ、エッチング液バルブ53が閉じられる。これにより、基板Wの上面全域が第2エッチング液の液膜で覆われた状態で、中心ノズル45からの第2エッチング液の吐出が停止される。

[0131] 次に、リンス液の一例である純水を基板Wの上面に供給する第2リンス液供給工程が行われる（図8のステップS 8）。

[0132] 具体的には、遮断部材33が下位置に位置している状態で上リンス液バルブ55が開かれ、中心ノズル45が純水の吐出を開始する。基板Wの上面中央部に衝突した純水は、回転している基板Wの上面に沿って外方に流れる。基板W上の第2エッチング液は、中心ノズル45から吐出された純水によって洗い流される。これにより、基板Wの上面全域を覆う純水の液膜が形成される。上リンス液バルブ55が開かれてから所定時間が経過すると、上リンス液バルブ55が閉じられ、純水の吐出が停止される。

[0133] 次に、基板Wの回転によって基板Wを乾燥させる乾燥工程が行われる（図8のステップS 9）。

[0134] 具体的には、遮断部材33が下位置に位置している状態でスピンモータ14が基板Wを回転方向に加速させ、薬液供給工程から第2リンス液供給工程までの期間における基板Wの回転速度よりも大きい高回転速度（たとえば数千rpm）で基板Wを回転させる。これにより、液体が基板Wから除去され、基板Wが乾燥する。基板Wの高速回転が開始されてから所定時間が経過すると、スピンモータ14が回転を停止する。このとき、スピンモータ14は

、基準回転角でスピンスベース12を停止させる。これにより、基板Wの回転が停止される（図8のステップS10）。

[0135] 次に、基板Wをチャンバー4から搬出する搬出工程が行われる（図8のステップS11）。

[0136] 具体的には、遮断部材昇降ユニット31が昇降フレーム32を上位置まで上昇させ、ガード昇降ユニット27が全てのガード25を下位置まで下降させる。さらに、上ガスバルブ57および下ガスバルブ21が閉じられ、遮断部材33の上中央開口38とスピンスベース12の下中央開口18とが窒素ガスの吐出を停止する。その後、センターロボットCRが、ハンドH1をチャンバー4内に進入させる。センターロボットCRは、複数のチャックピン11が基板Wの把持を解除した後、スピンチャック10上の基板WをハンドH1で支持する。その後、センターロボットCRは、基板WをハンドH1で支持しながら、ハンドH1をチャンバー4の内部から退避させる。これにより、処理済みの基板Wがチャンバー4から搬出される。

[0137] 以下の表1は、基板処理装置1によって実行される基板Wの処理の複数の例を示している。表1中の「化合物X」は、第1化合物および第2化合物の少なくとも一方を表しており、表1中の「+」は、エッチング液および化合物の混合液が基板Wの上面に供給されることを表している。

[0138] [表1]

	第1エッチング工程	第2エッチング工程
第1処理例	エッチング液+第1化合物	エッチング液+第2化合物
第2処理例	エッチング液	エッチング液+化合物X
第3処理例	エッチング液	化合物X
第4処理例	エッチング液+化合物X (化合物の濃度C x %)	エッチング液+化合物X (化合物の濃度C y %)
第5処理例	エッチング液+化合物X (全体の温度T x °C)	エッチング液+化合物X (全体の温度T y °C)

化合物Xは、第1化合物および第2化合物の少なくとも一方
第3処理例では、2回目以降の第1エッチング工程が必須

[0139] 前述の説明では、第1エッチング液（第1化合物を含むエッチング液）を基板Wの上面に供給し、その後、第2エッチング液（第2化合物を含むエッ

チング液)を基板Wの上面に供給する例(第1処理例)について説明した。

[0140] 表1中の第2処理例に示すように、第1エッチング工程において第1化合物および第2化合物を含まないエッチング液を基板Wの上面に供給し、第2エッチング工程において第1化合物および第2化合物の少なくとも一方を含むエッチング液を基板Wの上面に供給してもよい。

[0141] 表1中の第3処理例に示すように、第1エッチング工程において化合物を含まないエッチング液を基板Wの上面に供給し、第2エッチング工程において化合物を含む化合物含有液を基板Wの上面に供給してもよい。この場合、化合物含有液が基板Wの上面全域に供給されると、基板Wの上面全域でエッチングが止まるもしくはほぼ止まる。化合物含有液が供給された後に化合物を含まないエッチング液を基板Wの上面に供給すると(2回目の第1エッチング工程)、基板W上の化合物含有液に含まれる化合物がエッチング液に溶解込み、化合物を含むエッチング液が基板Wの上面全域に供給される。そのため、2回目以降の第1エッチング工程では、1回目の第1エッチング工程と比較して、エッチングの異方性が低下する。したがって、1回目の第1エッチング工程では、異方性エッチングが行われ、2回目以降の第1エッチング工程では、等方性エッチングが行われる。

[0142] 表1中の第4処理例に示すように、第1エッチング工程において第1化合物および第2化合物の少なくとも一方の濃度が $C_x\%$ (C_x は0を超える値)のエッチング液を基板Wの上面に供給し、第2エッチング工程において第1化合物および第2化合物の少なくとも一方の濃度が $C_y\%$ (C_y は0を超える値で、 C_x とは異なる)のエッチング液を基板Wの上面に供給してもよい。

[0143] 表1中の第5処理例に示すように、第1エッチング工程において第1化合物および第2化合物の少なくとも一方を含む、 $T_x^\circ\text{C}$ のエッチング液を基板Wの上面に供給し、第2エッチング工程において第1化合物および第2化合物の少なくとも一方を含む、 $T_y^\circ\text{C}$ (T_y は T_x とは異なる)のエッチング液を基板Wの上面に供給してもよい。

[0144] 図9Aは、図8に示す基板Wの処理の一例において第1エッチング液が供給された後の基板Wの断面を示す模式図である。図9Bは、図8に示す基板Wの処理の一例において第2エッチング液が供給された後の基板Wの断面を示す模式図である。図10は、図8に示す基板Wの処理の一例において第1エッチング液および第2エッチング液を交互に複数回供給したときの、処理時間とエッチング速度との関係の概要を示すグラフである。図10中の期間P_tは、第2エッチング液が吐出されている期間を示している。

[0145] 図9A～図9Bに示す例では、基板Wは、パターンが形成される前のシリコンウエハ（いわゆる、ベアウエハ（円板状のシリコンの単結晶））であり、エッチング対象物91は、シリコンウエハの上面である。シリコンウエハの上面は、たとえば（100）面である。

[0146] 図9A中の二点鎖線は、DHFの供給によってシリコンの自然酸化膜が除去された後であって、第1エッチング液が供給される前のシリコンウエハの上面の形状を示している。図9A中の実線は、第1エッチング液が供給された後のシリコンウエハの上面の形状を示している。図9B中の二点鎖線は、第1エッチング液が供給された後であって、第2エッチング液が供給される前のシリコンウエハの上面の形状を示している。図9B中の実線は、第2エッチング液が供給された後のシリコンウエハの上面の形状を示している。

[0147] 以下の説明において、シリコンの（110）面、（100）面、および（111）面に第1エッチング液を供給したときのエッチング速度の最大値は、シリコンの（110）面、（100）面、および（111）面に第2エッチング液を供給したときのエッチング速度の最大値よりも大きく、第1エッチング液を供給したときのエッチング速度の最大値および最小値の差は、第2エッチング液を供給したときのエッチング速度の最大値および最小値の差よりも大きいものとする。つまり、第1エッチング液は、第2エッチング液と比較すると、エッチングの異方性が大きいものの、エッチング速度が大きい（エッチングレートが高い）。

[0148] 前述のように、第1エッチング液は、第1化合物を含むエッチング液であ

る。第1エッチング液に含まれるエッチング液でシリコンの単結晶をエッチングすると、エッチング速度が結晶面ごとに異なる。しかしながら、第1エッチング液が最初に基板Wに供給される前の基板Wの上面（円板状のシリコンの単結晶の上面）は、（100）面であり、基板Wの上面内のいずれの場所でも（100）面が露出している。したがって、基板Wの上面に第1エッチング液を供給すると、基板Wの上面が平坦なまま、基板Wの上面が均一にエッチングされる。

[0149] しかしながら、図9Aにおいて実線で示すように、基板Wの上面のエッチングが進むと、基板Wの上面が平坦でなくなる場合がある。これは、シリコンの単結晶にクラックや欠陥が存在し得るからである。つまり、クラックや欠陥が存在すると、エッチング速度が相対的に低い（111）面が露出し、エッチングの不均一が発生する。そのため、複数の凸部92が基板Wの上面に形成される場合がある。図9Aは、ピラミッド状の複数の凸部92が基板Wの上面に形成された例を示している。ピラミッド状の凸部92の側面は、（111）面であり、エッチング速度が相対的に小さい。このような凸部92が処理後の基板Wに残ると、基板Wは、表面荒れやエッチング残りなどの品質不良と評価され得る。

[0150] 図10に示すように、第1エッチング液の供給が開始されると、エッチング速度は時間の経過に伴って低下していく。これは、（111）面が露出した凸部92が次第に大きくなり、それに伴って（100）面と第1エッチング液との接触面積が減少するからである。第1エッチング液の供給が開始されてから所定時間が経過した後は、第1エッチング液と比較するとエッチングの異方性が小さい第2エッチング液が基板Wの上面に供給される。したがって、第1エッチング液と比較するとエッチング速度が小さいものの（図10中の期間Pt参照）、基板Wの上面の平坦部分（（100）面が露出した部分）だけでなく、凸部92の側面（（111）面が露出した部分）のエッチングも進む。これにより、図9Bに示すように、凸部92が次第に小さくなる、もしくは、凸部92が基板Wの上面からなくなる。

[0151] 第2エッチング液の供給が開始されてから所定時間が経過した後は、再び、第1エッチング液が基板Wの上面に供給される。第2エッチング液の供給によって凸部92が小型化もしくは除去されているので、基板Wの上面に第1エッチング液を供給すると、基板Wの上面が平坦なまま、もしくは、概ね平坦なまま、基板Wの上面が均一にエッチングされる。2回目の第1エッチング液の供給で再び凸部92が形成されたり、凸部92が大型化したりしたとしても、凸部92は、2回目の第2エッチング液の供給によって小型化または除去される。したがって、処理後の基板Wの上面の平坦度（平面度）を高めることができる。

[0152] このように、エッチング速度が相対的に大きい第1エッチング液と、異方が相対的に小さい第2エッチング液とを、交互に基板Wに供給するので、処理時間を短縮しながら、基板Wの上面を均一にエッチングできる。つまり、第2エッチング液だけを供給し続ければ、基板Wの上面を均一にエッチングできるものの、第2エッチング液のエッチング速度が相対的に小さいので、エッチングに長時間を要する。これに対して、第1エッチング液と第2エッチング液とを交互に基板Wに供給すれば、第2エッチング液だけを供給し続けた場合と比較して、同等の基板Wの上面の平坦度を確保しながら、処理時間を短縮できる。

[0153] 図11は、化合物を含まないエッチング液でシリコンのフィンをエッチングした後のフィンの断面を示す模式図である。図12は、図8に示す基板Wの処理の一例において第1エッチング液および第2エッチング液を交互に供給してシリコンのフィンをエッチングした後のフィンの断面を示す模式図である。

[0154] 図11中の二点鎖線は、化合物を含まないエッチング液が供給される前のフィンの形状を示しており、図11中の実線は、化合物を含まないエッチング液が供給された後のフィンの形状を示している。図12中の二点鎖線は、第1エッチング液が供給される前のフィンの形状を示しており、図12中の一点鎖線は、第1エッチング液が供給された後であって、第2エッチング液

が供給される前のフィンの形状を示している。図 1 2 中の実線は、第 2 エッチング液が供給された後のフィンの形状を示している。

[0155] 図 1 1 および図 1 2 に示す例では、基板 W は、パターンが形成されたシリコンウエハであり、エッチング対象物 9 1 は、基板 W の上面に形成されたフィンの表層である。フィンは、シリコンの単結晶で形成されている。フィンの上面は (1 0 0) 面であり、フィンの右側面および左側面は (1 1 0) 面である。図示はしないが、エッチング対象物の一例であるフィン以外に、酸化シリコンや窒化シリコンなどの非エッチング対象物が基板 W の表面で露出している場合、非エッチング対象物のエッチングを抑制しながら、エッチング対象物 9 1 をエッチングする選択エッチングが行われる。

[0156] アルカリ性のエッチング液が異方性エッチング液であるので、化合物を含まないエッチング液を基板 W の上面に供給すると、図 1 1 に示すように、シリコンの単結晶で形成されたフィンの表層は、不均一にエッチングされる。図 1 1 は、フィンの下端に近づくにしたがってエッチング量が減少しており、フィンの下端に近づくにしたがってフィンが太くなった例を示している。これは、エッチング速度が相対的に大きい (1 0 0) 面および (1 1 0) 面がフィンの上面および側面に配置されている一方で、エッチング速度が相対的に小さい (1 1 1) 面が斜め上に向いているためである。したがって、下方向および幅方向へのエッチングが相対的に速く、斜め下方向へのエッチングが相対的に遅い。

[0157] 図 1 2 において一点鎖線で示すように、エッチング速度が相対的に大きい第 1 エッチング液を基板 W の上面に供給すると、フィンの表層が速やかにエッチングされる。しかしながら、第 2 エッチング液と比較すると異方性が大きいので、化合物を含まないエッチング液を基板 W の上面に供給した場合と同様に、フィンのエッチング量は、フィンの下端に近づくにしたがって減少する。

[0158] 第 1 エッチング液の供給が開始されてから所定時間が経過した後は、第 1 エッチング液と比較するとエッチングの異方性が小さい第 2 エッチング液を

基板Wの上面に供給する。これにより、エッチング速度の最大値および最小値の差が減少し、相対的な（１１１）面のエッチング速度が高まる。その結果、第１エッチング液が供給される前のフィンの形状、つまり、図１２中の二点鎖線で示される形状に対して、フィンの表層が均一にエッチングされる。これにより、処理時間を短縮しながらフィンを意図する形状に精密に近づけることができる。

[0159] 以上のように本実施形態では、シリコンの単結晶およびポリシリコンの少なくとも一方を表すエッチング対象物９１が露出した基板Wにアルカリ性の第１エッチング液（第１化合物を含むアルカリ性のエッチング液）を供給する。これにより、エッチング対象物９１がエッチングされる。そして、第１エッチング液が基板Wに供給される前または供給された後に、アルカリ性の第２エッチング液（第２化合物を含むアルカリ性のエッチング液）を基板Wに供給する。これにより、エッチング対象物９１がさらにエッチングされる。

[0160] 第２エッチング液は、水酸化物イオンとエッチング対象物９１との接触を阻害する化合物を含む液体である。この化合物は、エッチングの異方性およびエッチング速度を変化させる。具体的には、第２エッチング液は、シリコンの（１１０）面、（１００）面、および（１１１）面のエッチング速度の最大値および最小値の差が、第１エッチング液よりも小さい。つまり、第２エッチング液は、第１エッチング液よりもエッチングの異方性が小さい。さらに、第２エッチング液は、これらの結晶面のエッチング速度の最大値が第１エッチング液よりも小さい。

[0161] 第１エッチング液を基板Wに供給すると、第２エッチング液と比較してエッチングの均一性が劣るものの、比較的大きい速度でエッチング対象物９１がエッチングされる。第２エッチング液を基板Wに供給すると、第１エッチング液と比較してエッチングが遅いものの、エッチング対象物９１が均一にエッチングされる。したがって、エッチングの異方性とエッチング速度とが互いに異なる第１エッチング液および第２エッチング液を基板Wに供給する

ことにより、第2エッチング液を供給し続けた場合と比較して処理時間を短縮しながら、エッチング対象物91を均一にエッチングできる。

[0162] 本実施形態では、第1エッチング液が基板Wに供給された後に、第2エッチング液以外の液体を基板Wに供給するのではなく、第2エッチング液を基板Wに供給する。これにより、基板W上の第1エッチング液が第2エッチング液で置換される。エッチング対象物91が酸化すると、エッチング対象物91の表層が酸化シリコンに変化する。酸化シリコンは、アルカリ性のエッチング液にエッチングされない、もしくは、殆どエッチングされない。

[0163] 第1エッチング液を基板Wに供給した直後に第2エッチング液を基板Wに供給すれば、第1エッチング液が供給されてから第2エッチング液が供給されるまでの時間を短縮でき、エッチング対象物91の酸化を抑制または防止できる。これにより、第2エッチング液を供給し続けた場合と比較して処理時間を短縮しながら、エッチングされたエッチング対象物91の実際の形状を意図する形状に近づけることができる。

[0164] 本実施形態では、第2エッチング液だけでなく、第1エッチング液にも、化合物が含まれている。そのため、第1エッチング液も、エッチングの異方性が低下している。第1エッチング液および第2エッチング液は、成分、濃度、および温度、の少なくとも一つにおいて互いに異なる。これらの少なくとも一つが異なると、エッチングの異方性およびエッチング速度が変化する。これにより、第2エッチング液を供給し続けた場合と比較して処理時間を短縮しながら、エッチング対象物91を均一にエッチングできる。

[0165] 本実施形態では、第1エッチング液および第2エッチング液を交互に複数回基板Wに供給する。異方性が大きい第1エッチング液を基板Wに供給し続けると、エッチング速度が小さい(111)面が露出した部分の面積が増加する。この場合、(111)面以外の結晶面と第1エッチング液との接触面積が減少するので、エッチング速度が低下する。異方性が小さい第2エッチング液を供給すれば、(111)面がエッチングされ、この結晶面が露出した部分の面積が減少する。その後、第1エッチング液を基板Wに供給すれば

、再び、大きいエッチング速度で基板Wをエッチングできる。

[0166] 次に、第2実施形態について説明する。

[0167] 第1実施形態に対する第2実施形態の主要な相違点は、基板処理装置101が複数枚の基板Wを一括して処理するバッチ式の装置であることである。

[0168] 図13は、本発明の第2実施形態に係る基板処理装置101に備えられたエッチングユニット104を示す模式図である。図13において、前述の図1～図12に示された構成と同等の構成については、図1等と同一の参照符号を付してその説明を省略する。

[0169] 基板処理装置101は、複数枚の基板Wを一括して処理する複数の処理ユニットと、複数枚の基板Wを処理ユニットに搬入する搬入動作と複数枚の基板Wを処理ユニットから搬出する搬出動作とを行う搬送ユニットと、基板処理装置101を制御する制御装置3とを備えている。複数の処理ユニットは、エッチング液を複数枚の基板Wに同時に供給するエッチングユニット104を含む。図示はしないが、複数の処理ユニットは、エッチング液が供給された複数枚の基板Wにリンス液を同時に供給するリンス液処理ユニットと、リンス液が供給された複数枚の基板Wを同時に乾燥させる乾燥処理ユニットとをさらに含む。

[0170] エッチングユニット104は、エッチング液を貯留すると共に複数枚の基板Wが同時に搬入される浸漬槽105を含む。搬送ユニットは、それぞれの基板Wが鉛直な姿勢で複数枚の基板Wを保持するホルダー103と、ホルダー103に保持されている複数枚の基板Wが浸漬槽105内のエッチング液に浸漬される下位置とホルダー103に保持されている複数枚の基板Wが浸漬槽105内のエッチング液の上方に位置する上位置との間で、ホルダー103を昇降させるリフター102とを含む。

[0171] エッチングユニット104は、さらに、エッチング液を吐出するエッチング液吐出口が設けられた複数のエッチング液ノズル106と、不活性ガスを吐出するガス吐出口が設けられた複数のガスノズル114とを含む。エッチング液ノズル106およびガスノズル114のそれぞれは、浸漬槽105の

中で水平に延びる筒状である。複数のエッチング液ノズル１０６と複数のガスノズル１１４は、水平な姿勢で互いに平行に配置されている。隣接する２本のエッチング液ノズル１０６の間には、１つ以上のガスノズル１１４が配置されている。ホルダー１０３が下位置（図１３に示す位置）に配置されているとき、複数のエッチング液ノズル１０６と複数のガスノズル１１４は、ホルダー１０３に保持されている複数枚の基板Ｗの下方に配置される。

[0172] エッチング液配管１０７は、複数のエッチング液ノズル１０６に接続されている。エッチング液配管１０７は、複数のエッチング液ノズル１０６に供給されるエッチング液を案内する共通配管１０７ｃと、共通配管１０７ｃから供給されたエッチング液を複数のエッチング液ノズル１０６に供給する複数の分岐配管１０７ｄとを含む。共通配管１０７ｃは、ミキシングバルブ８０に接続されている。エッチング液バルブ１０８は、共通配管１０７ｃに介装されている。複数の分岐配管１０７ｄは、共通配管１０７ｃから分岐している。複数の分岐配管１０７ｄは、それぞれ、複数のエッチング液ノズル１０６に接続されている。図１３では、両側の２本のエッチング液ノズル１０６だけに分岐配管１０７ｄが接続されているように描かれているが、他のエッチング液ノズル１０６にも分岐配管１０７ｄが接続されている。

[0173] ガス配管１１５は、複数のガスノズル１１４に接続されている。ガス配管１１５は、複数のガスノズル１１４に供給されるガスを案内する共通配管１１５ｃと、共通配管１１５ｃから供給されたガスを複数のガスノズル１１４に供給する複数の分岐配管１１５ｄとを含む。共通配管１１５ｃは、不活性ガス供給源に接続されている。ガスバルブ１１６および流量調整バルブ１１７は、共通配管１１５ｃに介装されている。複数の分岐配管１１５ｄは、共通配管１１５ｃから分岐している。複数の分岐配管１１５ｄは、それぞれ、複数のガスノズル１１４に接続されている。図１３では、両側の２本のガスノズル１１４だけに分岐配管１１５ｄが接続されているように描かれているが、他のガスノズル１１４にも分岐配管１１５ｄが接続されている。

[0174] エッチングユニット１０４は、浸漬槽１０５からあふれたエッチング液を

受け止めるオーバーフロー槽 113 を備えている。リターン配管 112 の上流端は、オーバーフロー槽 113 に接続されており、リターン配管 112 の下流端は、エッチング液バルブ 108 の下流の位置でエッチング液配管 107 の共通配管 107c に接続されている。浸漬槽 105 からオーバーフロー槽 113 にあふれたエッチング液は、ポンプ 109 によって再び複数のエッチング液ノズル 106 に送られると共に、複数のエッチング液ノズル 106 に達する前にフィルター 111 によってろ過される。エッチングユニット 104 は、エッチング液の加熱または冷却によって浸漬槽 105 内のエッチング液の温度を変更する温度調節器 110 を含んでいてもよい。

[0175] 複数のエッチング液ノズル 106 がエッチング液を吐出すると、エッチング液が浸漬槽 105 内に供給されると共に、エッチング液の上昇流が浸漬槽 105 内のエッチング液中に形成される。浸漬槽 105 の上端に設けられた開口からあふれたエッチング液は、オーバーフロー槽 113 に受け止められ、リターン配管 112 を介して複数のエッチング液ノズル 106 に戻る。これにより、エッチング液が循環する。その一方で、排液配管 118 に介装された排液バルブ 119 が開かれると、エッチング液などの浸漬槽 105 内の液体が排液配管 118 に排出される。

[0176] 第 1 エッチング液（第 1 化合物を含むエッチング液）および第 2 エッチング液（第 2 化合物を含むエッチング液）を、ホルダー 103 に保持されている複数枚の基板 W に供給するときは、排液バルブ 119 が閉じられた状態で、第 1 エッチング液が複数のエッチング液ノズル 106 を介して浸漬槽 105 に供給される。第 1 エッチング液の供給が開始されてから所定時間が経過すると、排液バルブ 119 が開かれ、浸漬槽 105 内の第 1 エッチング液が排出される。その後、排液バルブ 119 が閉じられた状態で、第 2 エッチング液が複数のエッチング液ノズル 106 を介して浸漬槽 105 に供給される。

[0177] 第 1 エッチング液および第 2 エッチング液を 1 つの浸漬槽 105 に順次供給する代わりに、第 1 エッチング液が貯留された浸漬槽 105 と、第 2 エ

チング液が貯留された浸漬槽 105 とを設け、1つのバッチを構成する複数枚の基板Wをこの2つの浸漬槽 105 に順次搬入してもよい。このようにすれば、浸漬槽 105 内の第1エッチング液を第2エッチング液に変更するエッチング液の入れ替えを省略できる。

[0178] 第1エッチング液および第2エッチング液を浸漬槽 105 内で混合してもよい。たとえ

ば、第1エッチング液の供給が開始されてから所定時間が経過した後に第1エッチング液の供給を停止し、続けて第2エッチング液の供給を開始してもよい。この場合、第1エッチング液および第2エッチング液が浸漬槽 105 で混ざり合い、基板Wに供給されるエッチング液の溶存酸素濃度に変更される。

[0179] 第1エッチング液および第2エッチング液を基板Wに順次供給する代わりに、最初にエッチング液だけを浸漬槽 105 に供給し、その後、浸漬槽 105 内のエッチング液に第1化合物含有液および第2化合物含有液の少なくとも一方を混ぜてもよい。この場合、化合物を含まないエッチング液が、ホルダー 103 に保持されている複数枚の基板Wに供給され、その後、化合物を含むエッチング液が、ホルダー 103 に保持されている複数枚の基板Wに供給される。

[0180] 他の実施形態

本発明は、前述の実施形態の内容に限定されるものではなく、種々の変更が可能である。

[0181] たとえば、第1実施形態において、エッチング液を、基板Wの上面ではなく、基板Wの下面に供給してもよい。もしくは、基板Wの上面および下面の両方にエッチング液を供給してもよい。これらの場合、下面ノズル 15 にエッチング液を吐出させればよい。

[0182] 第1実施形態において、第1エッチング液および第2エッチング液を別々のノズルから吐出させてもよいし、エッチング液、第1化合物含有液、および第2化合物含有液を別々のノズルから吐出させてもよい。後者の場合、エ

ッティング液、第1化合物含有液、および第2化合物含有液の少なくとも2つは、基板Wの上面、または、基板Wの上面とノズルとの間の空間で混合される。

[0183] 第1実施形態において、第1エッチング液を貯留する第1エッチング液タンクと第2エッチング液を貯留する第2エッチング液タンクとを設けてもよい。この場合、第1エッチング液および第2エッチング液は、同じノズルから基板Wに向けて吐出されてもよいし、別々のノズルから基板Wに向けて吐出されてもよい。

[0184] 第1実施形態において、基板W上の第1エッチング液を第2エッチング液で置換するのではなく、第2エッチング液以外の液体（中間液）で基板W上の第1エッチング液を置換し、その後、基板W上の中間液を第2エッチング液で置換してもよい。もしくは、第1エッチング液の供給と第2エッチング液の供給との間に、2種類以上の液体を基板Wに順次供給してもよい。たとえば、基板W上の第1エッチング液を第1中間液で置換し、基板W上の第1中間液を第2中間液で置換し、基板W上の第2中間液を第2エッチング液で置換してもよい。

[0185] 遮断部材33から筒状部37を省略してもよい。上支持部43および下支持部44を遮断部材33およびスピンチャック10から省略してもよい。

[0186] 遮断部材33を処理ユニット2から省略してもよい。この場合、薬液などの処理液を基板Wに向けて吐出するノズルを処理ユニット2に設ければよい。ノズルは、チャンバー4内で水平に移動可能なスキャンノズルであってもよいし、チャンバー4の隔壁6に対して固定された固定ノズルであってもよい。ノズルは、基板Wの径方向に離れた複数の位置に向けて同時に処理液を吐出することにより、基板Wの上面または下面に処理液を供給する複数の液吐出口を備えていてもよい。この場合、吐出される処理液の流量、温度、および濃度の少なくとも一つを、液吐出口ごとに変化させてもよい。

[0187] 基板処理装置1は、円板状の基板Wを処理する装置に限らず、多角形の基板Wを処理する装置であってもよい。

[0188] 前述の全ての構成の2つ以上が組み合わされてもよい。前述の全ての工程の2つ以上が組み合わされてもよい。

[0189] スピンチャック10およびホルダー103は、基板保持ユニットの一例である。処理液供給ユニット61は、第1エッチングユニットである。処理液供給ユニット61は、第2エッチングユニットの一例でもある。

[0190] 本発明の実施形態について詳細に説明してきたが、これらは本発明の技術的内容を明らかにするために用いられた具体例に過ぎず、本発明はこれらの具体例に限定して解釈されるべきではなく、本発明の精神および範囲は添付の請求の範囲によってのみ限定される。

符号の説明

- [0191] 1 : 基板処理装置
10 : スピンチャック
45 : 中心ノズル
47 : エッチング液吐出口
61 : 処理液供給ユニット
62 : エッチング液タンク
70 : 第1化合物タンク
75 : 第2化合物タンク
91 : エッチング対象物
92 : 凸部
101 : 基板処理装置
103 : ホルダー
104 : エッチングユニット
W : 基板

請求の範囲

- [請求項1] シリコンの単結晶およびポリシリコンの少なくとも一方を表すエッチング対象物を含む基板を処理する基板処理方法であって、
- アルカリ性の第1エッチング液を前記基板に供給することにより、前記エッチング対象物をエッチングする第1エッチング工程と、
- 水酸化物イオンと前記エッチング対象物との接触を阻害する化合物を含み、シリコンの(110)面、(100)面、および(111)面のエッチング速度の最大値および最小値の差が、前記第1エッチング液よりも小さく、前記エッチング速度の前記最大値が、前記第1エッチング液よりも小さい、アルカリ性の第2エッチング液を、前記第1エッチング液が前記基板に供給される前または供給された後に前記基板に供給することにより、前記エッチング対象物をエッチングする第2エッチング工程と、を含む、基板処理方法。
- [請求項2] 前記第2エッチング工程は、前記第2エッチング液を前記基板に供給することにより、前記基板に接する前記第1エッチング液を前記第2エッチング液で置換する工程を含む、請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] 前記第1エッチング液は、前記化合物を含むアルカリ性のエッチング液であり、
- 前記第1エッチング液および第2エッチング液は、成分、濃度、および温度、の少なくとも一つにおいて互いに異なる、請求項1または2に記載の基板処理方法。
- [請求項4] 前記第2エッチング工程は、前記基板に接する前記第1エッチング液に前記化合物を混合する工程、および、前記化合物を含む化合物含有液を前記基板に接触させた状態で前記化合物含有液に前記第1エッチング液を混合する工程、の少なくとも一方を含む、請求項1または2に記載の基板処理方法。
- [請求項5] 前記第1エッチング工程および第2エッチング工程を含む1つのサ

イクルを複数回行う繰り返し工程を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の基板処理方法。

[請求項6]

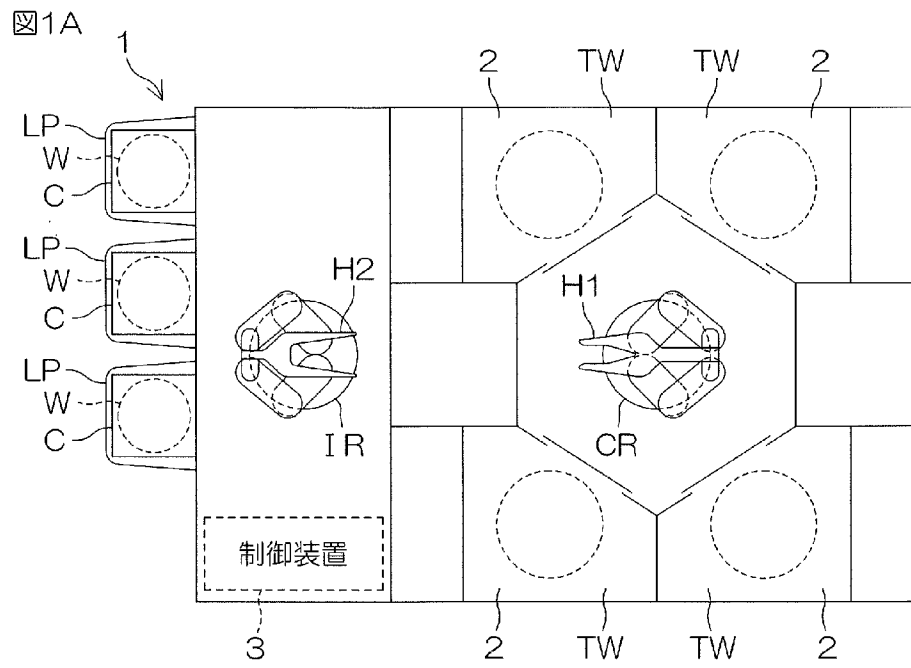
シリコンの単結晶およびポリシリコンの少なくとも一方を表すエッチング対象物を含む基板を処理する基板処理装置であって、

前記基板を保持する基板保持ユニットと、

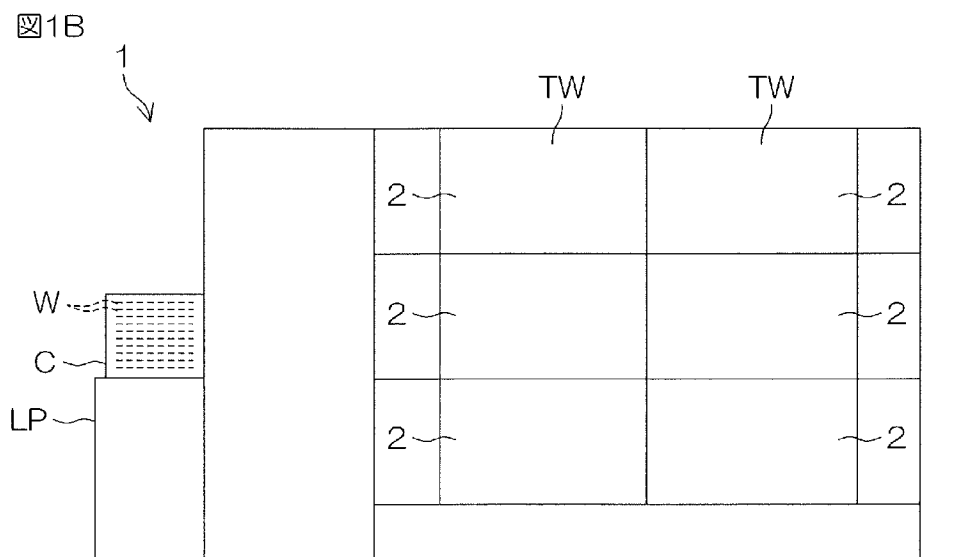
前記基板保持ユニットに保持されている前記基板にアルカリ性の第 1 エッチング液を供給することにより、前記エッチング対象物をエッチングする第 1 エッチングユニットと、

水酸化物イオンと前記エッチング対象物との接触を阻害する化合物を含み、シリコンの (1 1 0) 面、(1 0 0) 面、および (1 1 1) 面のエッチング速度の最大値および最小値の差が、前記第 1 エッチング液よりも小さく、前記エッチング速度の前記最大値が、前記第 1 エッチング液よりも小さい、アルカリ性の第 2 エッチング液を、前記第 1 エッチング液が前記基板に供給される前または供給された後に、前記基板保持ユニットに保持されている前記基板に供給することにより、前記エッチング対象物をエッチングする第 2 エッチングユニットと、を含む、基板処理装置。

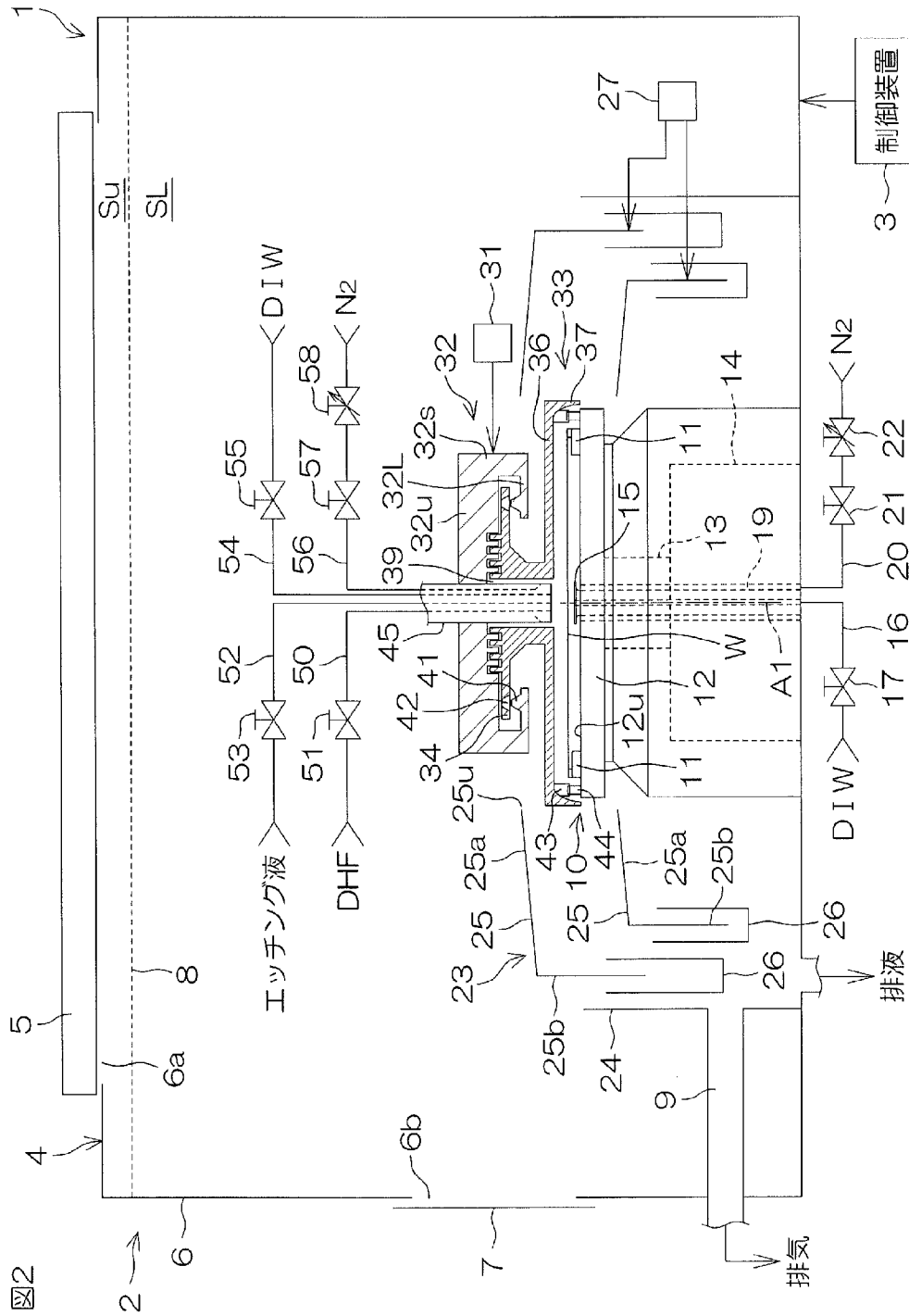
[図1A]

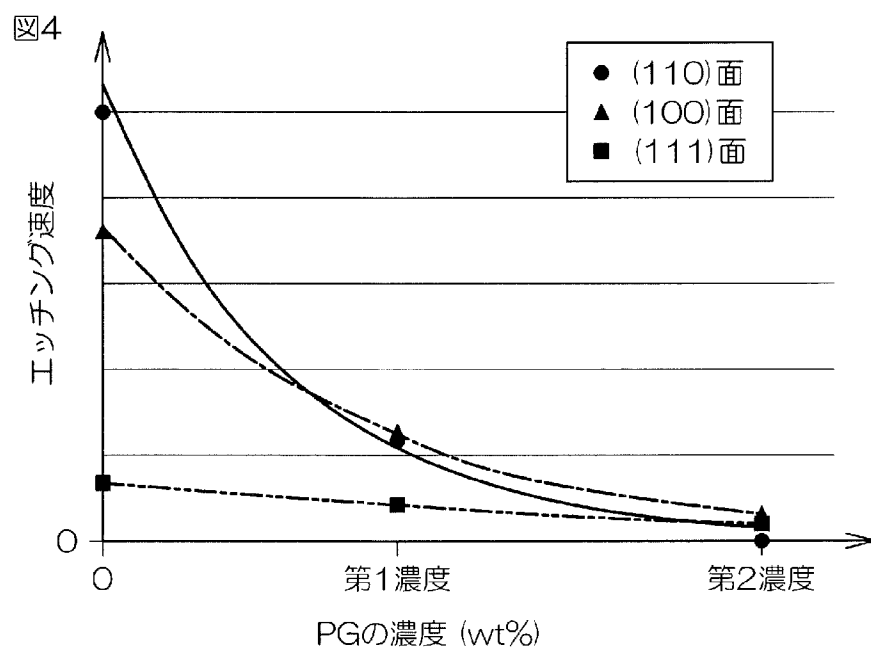
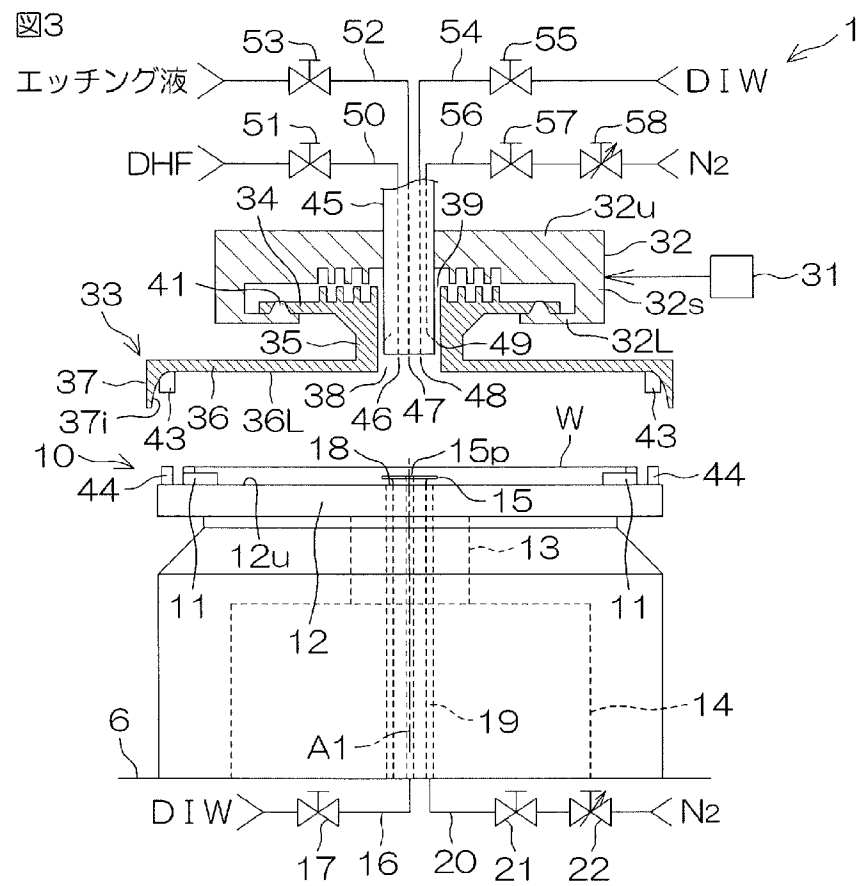


[図1B]



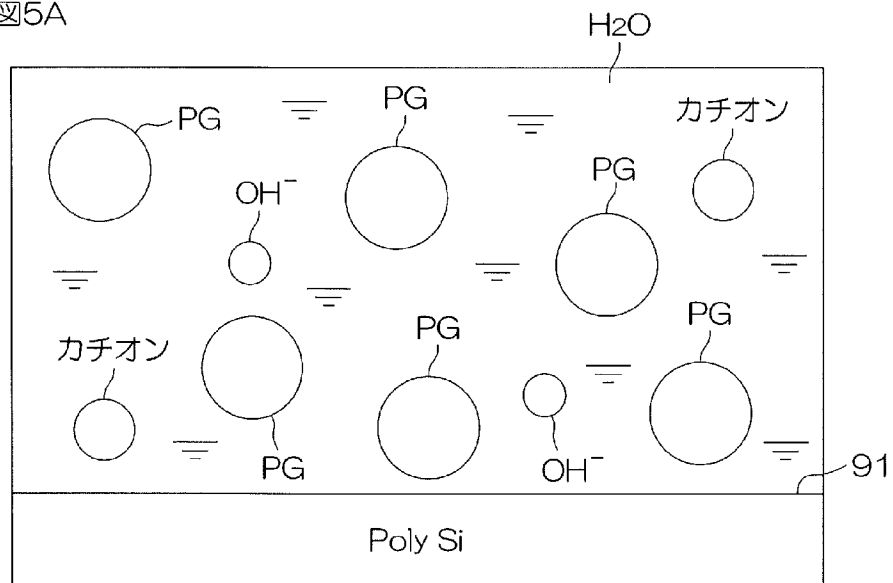
[図2]





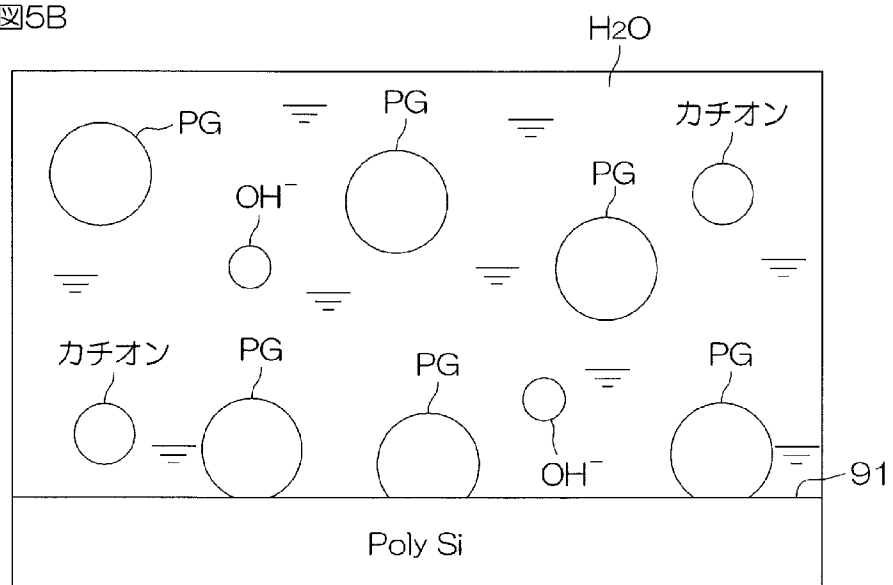
[図5A]

図5A

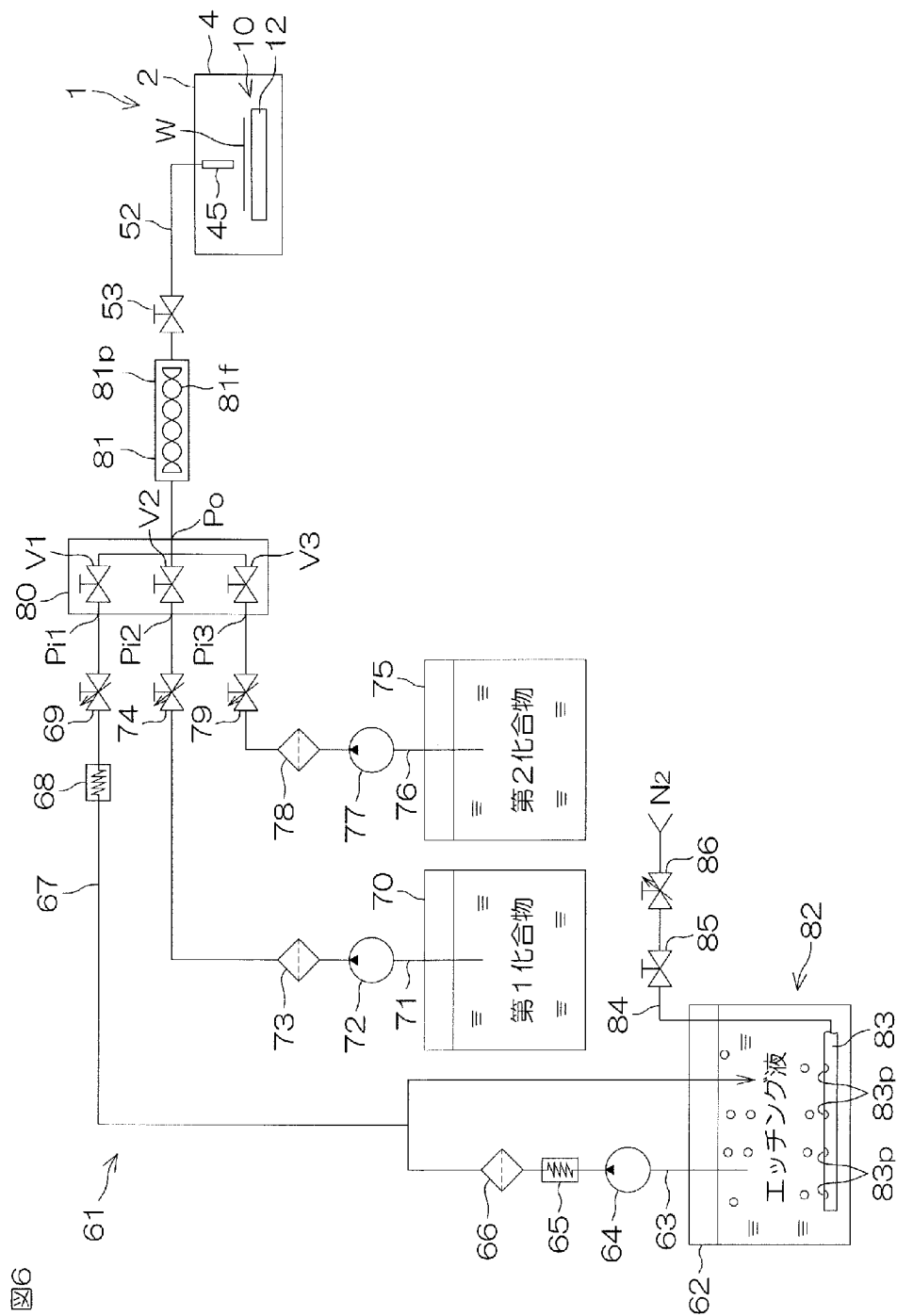


[図5B]

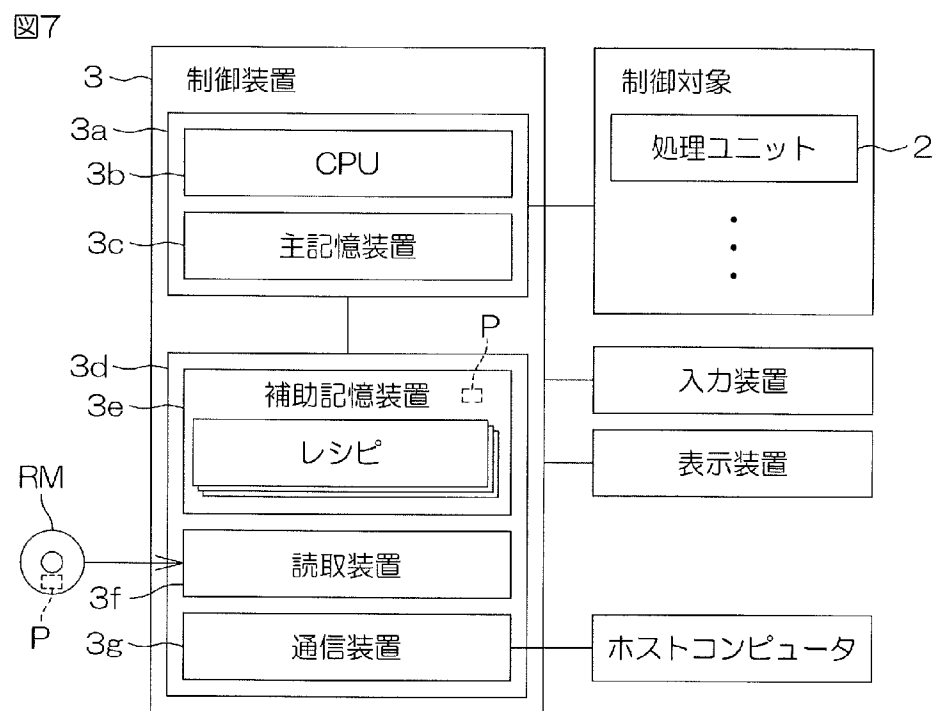
図5B



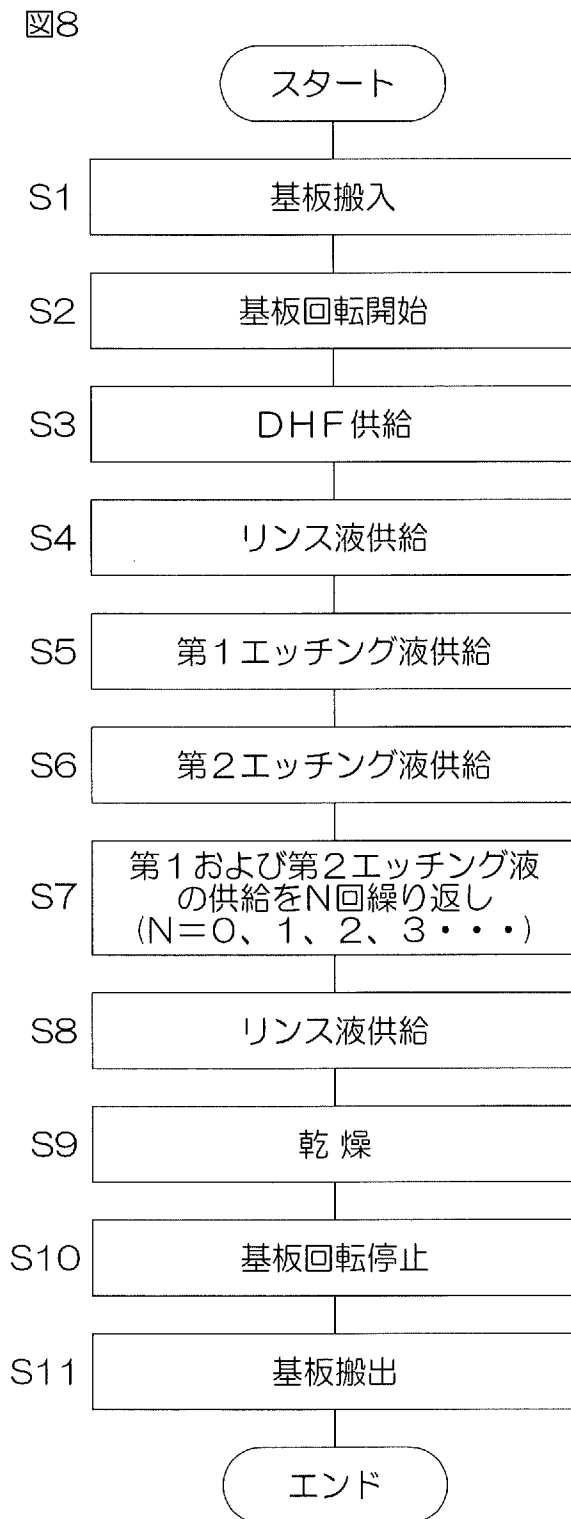
[図6]



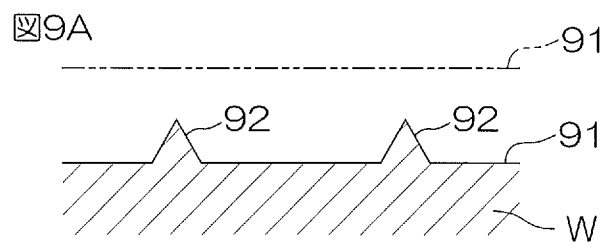
[図7]



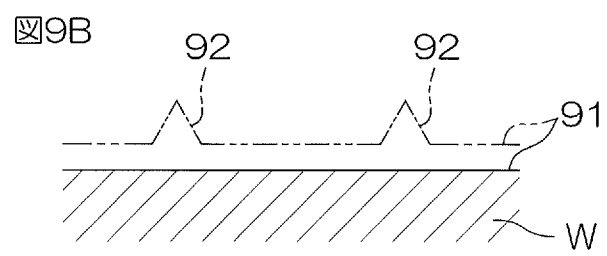
[図8]



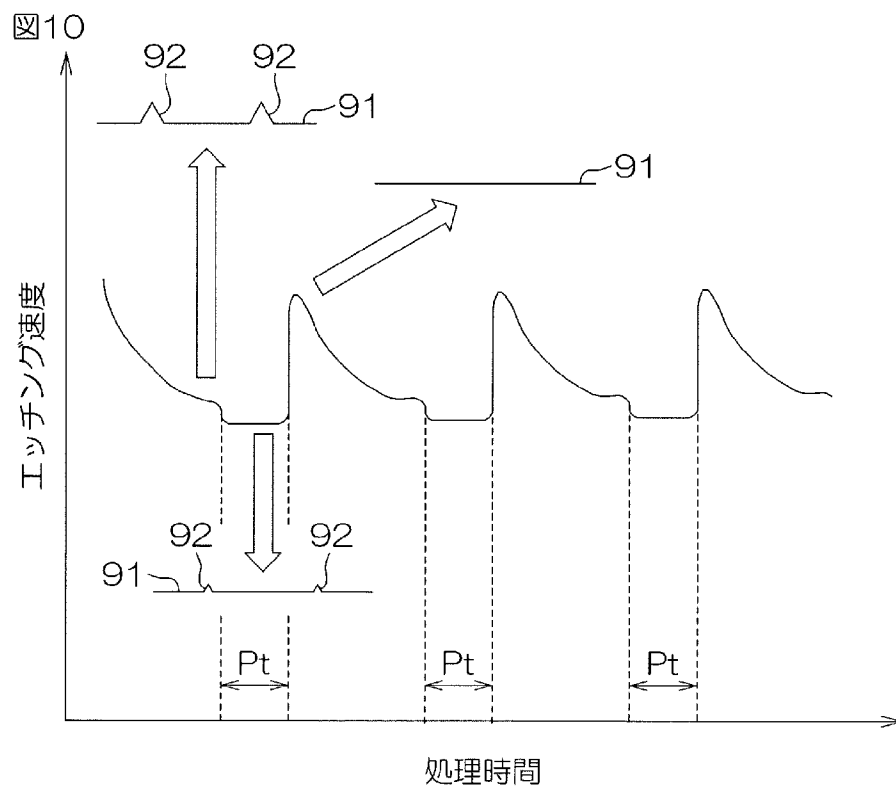
[図9A]



[図9B]

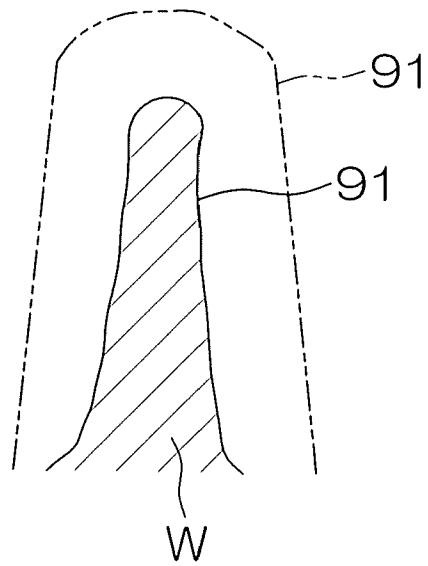


[図10]



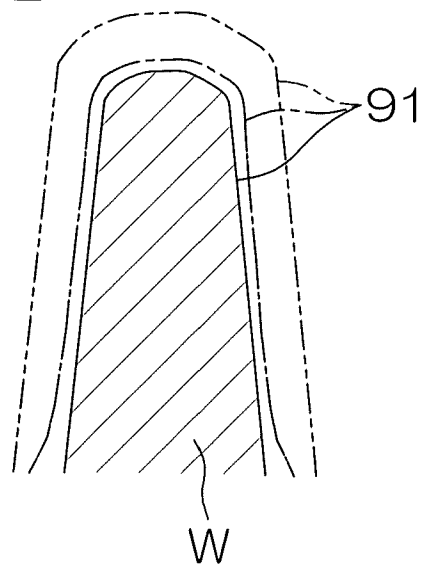
[図11]

図11



[図12]

図12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026379

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L21/308 (2006.01) i

FI: H01L21/308 B

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. H01L21/308

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
A	JP 2011-129940 A (AVANTOR PERFORMANCE MATERIAL INC) 30 June 2011 (2011-06-30), paragraphs [0006]-[0011], [0013], [0015], [0018]-[0021]	1-6
A	JP 2006-93453 A (SILTRONIC JAPAN CORP.) 06 April 2006 (2006-04-06), paragraphs [0011]-[0021]	1-6
A	JP 2000-349063 A (FUJI ELECTRIC CO., LTD.) 15 December 2000 (2000-12-15), paragraphs [0009]-[0020]	1-6

☐ 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
20.08.2021

Date of mailing of the international search report
31.08.2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026379

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-129940 A	30.06.2011	US 2010/0126961 A1 paragraphs [0006]- [0011], [0013], [0015], [0018]-[0021] CN 101122026 A KR 10-2008-0096332 A	
JP 2006-93453 A	06.04.2006	(Family: none)	
JP 2000-349063 A	15.12.2000	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 21/308(2006.01)i FI: H01L21/308 B														
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）） H01L21/308 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> 国際調査で使用了電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
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												
A	JP 2011-129940 A（アバンター・パフォーマンス・マテリアルズ・インコーポレイテッド）30.06.2011（2011 - 06 - 30） 段落[0006]-[0011], [0013], [0015], [0018]-[0021]	1-6												
A	JP 2006-93453 A（シルトロニック・ジャパン株式会社）06.04.2006（2006 - 04 - 06） 段落[0011]-[0021]	1-6												
A	JP 2000-349063 A（富士電機株式会社）15.12.2000（2000 - 12 - 15） 段落[0009]-[0020]	1-6												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 20.08.2021		国際調査報告の発送日 31.08.2021												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 加藤 芳健 50 6312 電話番号 03-3581-1101 内線 3559												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/026379

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-129940	A	30.06.2011	US 2010/0126961 A1 段落[0006]-[0011], [0013], [0015], [0018]-[0021] CN 101122026 A KR 10-2008-0096332 A	
JP	2006-93453	A	06.04.2006	(ファミリーなし)	
JP	2000-349063	A	15.12.2000	(ファミリーなし)	