

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-258405

(P2007-258405A)

(43) 公開日 平成19年10月4日(2007.10.4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/308 (2006.01)	HO 1 L 21/308 E	5 F 0 4 3
HO 1 L 21/306 (2006.01)	HO 1 L 21/306 J	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2006-80176 (P2006-80176)
 (22) 出願日 平成18年3月23日 (2006.3.23)

(71) 出願人 000207551
 大日本スクリーン製造株式会社
 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1
 (74) 代理人 100088948
 弁理士 間宮 武雄
 (72) 発明者 今井 正芳
 京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 大日本スクリーン製造株式会社内
 Fターム(参考) 5F043 AA35 BB23 EE23

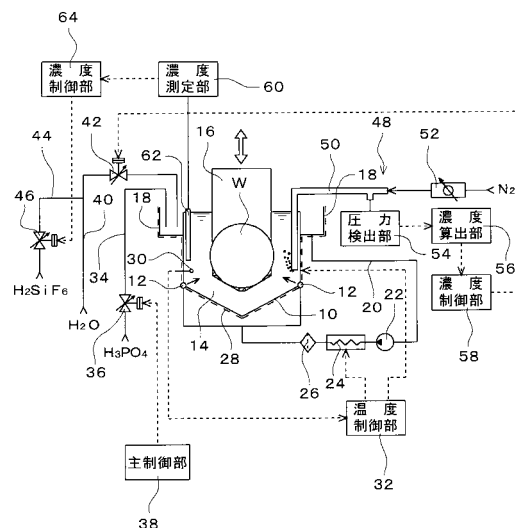
(54) 【発明の名称】 基板処理方法および基板処理装置

(57) 【要約】

【課題】 基板の表面上に形成されたシリコン窒化膜をシリコン酸化膜に対し選択的にエッチングする場合に、高い選択比でエッチングすることができ、それほど厳しい装置性能や制御が求められることがない方法を提供する。

【解決手段】 加熱されたリン酸水溶液14を処理槽10内に貯留し、リン酸水溶液14中に基板Wを浸漬させて、基板の表面上に形成されたシリコン窒化膜をシリコン酸化膜に対し選択的にエッチングする場合に、処理槽10内に貯留されたリン酸水溶液14にヘキサフルオロケイ酸水溶液を添加して、リン酸水溶液14中にケイ素成分とフッ素成分とを含有させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面上に少なくともシリコン窒化膜とシリコン酸化膜とが形成された基板を、リン酸を含む処理液中に浸漬させて、前記シリコン窒化膜を前記シリコン酸化膜に対し選択的にエッチングする基板処理方法において、

前記処理液中にケイ素成分とフッ素成分とを含有させることを特徴とする基板処理方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の基板処理方法において、

前記処理液中のフッ素成分の量を検出し、前記処理液中におけるフッ素成分の量が一定になるようにフッ素成分を補充することを特徴とする基板処理方法。 10

【請求項 3】

表面上に少なくともシリコン窒化膜とシリコン酸化膜とが形成された基板を水平姿勢に保持し、その基板の表面へリン酸を含む処理液を吐出して、前記シリコン窒化膜を前記シリコン酸化膜に対し選択的にエッチングする基板処理方法において、

前記処理液中にケイ素成分とフッ素成分とを含有させることを特徴とする基板処理方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の基板処理方法において、

前記処理液中のフッ素成分の量を検出し、前記処理液中におけるフッ素成分の量が一定になるようにフッ素成分を補充することを特徴とする基板処理方法。 20

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の基板処理方法において、

前記処理液中にヘキサフルオロケイ酸を添加することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 6】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の基板処理方法において、

前記処理液中に、フッ酸にケイ素化合物を溶解させた溶液を添加することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 7】

リン酸を含む処理液を貯留する処理槽を備え、表面上に少なくともシリコン窒化膜とシリコン酸化膜とが形成された基板を、前記処理槽内に貯留されたリン酸を含む処理液中に浸漬させて、前記シリコン窒化膜を前記シリコン酸化膜に対し選択的にエッチングする基板処理装置において、 30

前記処理槽内に貯留された処理液中にケイ素成分とフッ素成分とを含有させることを特徴とする基板処理装置。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の基板処理装置において、

前記処理槽内に貯留された処理液にケイ素成分およびフッ素成分を補充する添加物補充手段と、

前記処理槽内に貯留された処理液中におけるフッ素成分の量を検出する検出手段と、 40

前記検出手段による検出結果に基づいて、前記処理槽内に貯留された処理液中におけるフッ素成分の量が一定になるように、前記添加物補充手段によるフッ素成分の補充量を制御する制御手段と、

をさらに備えたことを特徴とする基板処理装置。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の基板処理装置において、

前記処理槽内へ純水供給管を通して純水を供給し処理槽内の処理液に純水を補充する純水補充手段が設けられ、

前記添加物補充手段が、前記純水供給管の途中に連通接続されケイ素成分およびフッ素成分を含む溶液を供給する溶液供給管を備えたことを特徴とする基板処理装置。 50

【請求項 10】

請求項 7 ないし請求項 9 のいずれかに記載の基板処理装置において、

前記処理槽に、ポンプが介設され処理槽から流出した処理液を再び処理槽内へ戻す処理液循環経路を付設したことを特徴とする基板処理装置。

【請求項 11】

表面上に少なくともシリコン窒化膜とシリコン酸化膜とが形成された基板を保持する基板保持手段と、

前記基板保持手段によって保持された基板の表面へ処理液を吐出する吐出ノズルと、

前記吐出ノズルへリン酸を含む処理液を供給する処理液供給手段と、

を備えた基板処理装置において、

前記処理液供給手段によって前記吐出ノズルへ供給されるリン酸を含む処理液にケイ素成分とフッ素成分とを含有させたことを特徴とする基板処理装置。

10

【請求項 12】

請求項 11 に記載の基板処理装置において、

前記処理液供給手段によって前記吐出ノズルへ供給されるリン酸を含む処理液中に含有されるフッ素成分の量が一定になるように制御されることを特徴とする基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、半導体ウエハ、液晶表示装置用ガラス基板、フォトマスク用ガラス基板、光ディスク用基板等の基板を処理液中に浸漬させて処理する方法、特に、加熱されたリン酸水溶液中に基板を浸漬させて、基板の表面上に形成されたシリコン窒化膜をシリコン酸化膜に対し選択的にエッチングする基板処理方法、および、その方法を実施するのに使用される基板処理装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

基板、例えばシリコンウエハをリン酸 (H_3PO_4) 水溶液からなる処理液中に浸漬させて、ウエハの表面上に形成されたシリコン窒化膜 (Si_3N_4 膜) をエッチングする処理においては、例えば図 3 に示すように、同時にシリコン酸化膜 (SiO_2 膜) もシリコン窒化膜の数十分の一ないし数百分の一といった割合でエッチングされてしまう。このため、半導体デバイスの設計は、シリコン酸化膜部分のエッチング量を考慮して行う必要がある。図 3 において、(a) のグラフが、エッチング時間に対するシリコン窒化膜のエッチングレートの変化を示し、(b) のグラフが、シリコン窒化膜をエッチングしたときのシリコン酸化膜のエッチングレートの変化を示す。

30

【0003】

また、シリコンウエハの表面上に形成されたシリコン窒化膜をシリコン酸化膜に対し選択的にエッチングする処理において、その選択比を高く保持するために、従来、リン酸水溶液からなる処理液の比重を比重検出器によって検出し、その検出結果に基づいて、処理液からの水分蒸発量に相当する量の純水を処理液へ補充して処理液の比重 (濃度) が所定値に保持されるように調節すると同時に、比重検出器の検出結果に基づいて、処理液への純水の補充に伴う処理液の温度低下を補償して処理液の温度が所定温度に保持されるようにヒータの出力を調節し、処理液を常に沸騰状態に保つようにする、といった方法が行われている (例えば、特許文献 1 参照。)。

40

【特許文献 1】特開平 11 - 168083 号公報 (第 5 頁、図 1)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、シリコン窒化膜をエッチングするときのシリコン酸化膜部分のエッチング量を考慮して半導体デバイスの設計を行うことは、非常に面倒であり、また困難さを伴う。また、近年、パターン寸法の微細化による半導体デバイスの高集積化が益々進められ

50

ているが、パターン寸法の微細化に伴い、エッチングの許容範囲が非常に狭くなってきており、ウエハを処理する際の面内均一性やウエハ間およびロット間における処理の均一性を高めるために非常に厳しい装置性能および制御が求められている。このため、リン酸水溶液からなる処理液の比重（濃度）および温度を一定値に保持し処理液を常に沸騰状態に保ってエッチング処理を行う、といった方法では、要求に応えられないことも考えられる。

【0005】

この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、基板の表面上に形成されたシリコン窒化膜をシリコン酸化膜に対し選択的にエッチングする場合において、高い選択比でエッチングすることができ、それほど厳しい装置性能や制御が求められることがない基板処理方法を提供すること、ならびに、その方法を好適に実施することができる基板処理装置を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

請求項1に係る発明は、表面上に少なくともシリコン窒化膜とシリコン酸化膜とが形成された基板を、リン酸を含む処理液中に浸漬させて、前記シリコン窒化膜を前記シリコン酸化膜に対し選択的にエッチングする基板処理方法において、前記処理液中にケイ素成分とフッ素成分とを含有させることを特徴とする。

【0007】

請求項2に係る発明は、請求項1に記載の基板処理方法において、前記処理液中のフッ素成分の量を検出し、前記処理液中におけるフッ素成分の量が一定になるようにフッ素成分を補充することを特徴とする。

20

【0008】

請求項3に係る発明は、表面上に少なくともシリコン窒化膜とシリコン酸化膜とが形成された基板を水平姿勢に保持し、その基板の表面へリン酸を含む処理液を吐出して、前記シリコン窒化膜を前記シリコン酸化膜に対し選択的にエッチングする基板処理方法において、前記処理液中にケイ素成分とフッ素成分とを含有させることを特徴とする。

【0009】

請求項4に係る発明は、請求項3に記載の基板処理方法において、前記処理液中のフッ素成分の量を検出し、前記処理液中におけるフッ素成分の量が一定になるようにフッ素成分を補充することを特徴とする。

30

【0010】

請求項5に係る発明は、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の基板処理方法において、前記処理液中にヘキサフルオロケイ酸を添加することを特徴とする。

【0011】

請求項6に係る発明は、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の基板処理方法において、前記処理液中に、フッ酸にケイ素化合物を溶解させた溶液を添加することを特徴とする。

【0012】

請求項7に係る発明は、リン酸を含む処理液を貯留する処理槽を備え、表面上に少なくともシリコン窒化膜とシリコン酸化膜とが形成された基板を、前記処理槽内に貯留されたリン酸を含む処理液中に浸漬させて、前記シリコン窒化膜を前記シリコン酸化膜に対し選択的にエッチングする基板処理装置において、前記処理槽内に貯留された処理液中にケイ素成分とフッ素成分とを含有させることを特徴とする。

40

【0013】

請求項8に係る発明は、請求項7に記載の基板処理装置において、前記処理槽内に貯留された処理液にケイ素成分およびフッ素成分を補充する添加物補充手段と、前記処理槽内に貯留された処理液中におけるフッ素成分の量を検出する検出手段と、前記検出手段による検出結果に基づいて、前記処理槽内に貯留された処理液中におけるフッ素成分の量が一定になるように、前記添加物補充手段によるフッ素成分の補充量を制御する制御手段とを

50

さらに備えたことを特徴とする。

【0014】

請求項9に係る発明は、請求項8に記載の基板処理装置において、前記処理槽内へ純水供給管を通して純水を供給し処理槽内の処理液に純水を補充する純水補充手段が設けられ、前記添加物補充手段が、前記純水供給管の途中に連通接続されケイ素成分およびフッ素成分を含む溶液を供給する溶液供給管を備えたことを特徴とする。

【0015】

請求項10に係る発明は、請求項7ないし請求項9のいずれかに記載の基板処理装置において、前記処理槽に、ポンプが介設され処理槽から流出した処理液を再び処理槽内へ戻す処理液循環経路を付設したことを特徴とする。

10

【0016】

請求項11に係る発明は、表面上に少なくともシリコン窒化膜とシリコン酸化膜とが形成された基板を保持する基板保持手段と、前記基板保持手段によって保持された基板の表面へ処理液を吐出する吐出ノズルと、前記吐出ノズルへリン酸を含む処理液を供給する処理液供給手段とを備えた基板処理装置において、前記処理液供給手段によって前記吐出ノズルへ供給されるリン酸を含む処理液にケイ素成分とフッ素成分とを含有させたことを特徴とする。

【0017】

請求項12に係る発明は、請求項11に記載の基板処理装置において、前記処理液供給手段によって前記吐出ノズルへ供給されるリン酸を含む処理液中に含有されるフッ素成分の量が一定になるように制御されることを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0018】

請求項1および請求項3に係る各発明の基板処理方法によると、リン酸を含む処理液中にケイ素成分とフッ素成分とが含有されていることにより、比較的簡易な制御によってシリコン窒化膜を高い選択比でシリコン酸化膜に対し選択的にエッチングすることができ、それほど厳しい装置性能が求められることもない。

【0019】

請求項2および請求項4に係る各発明の基板処理方法では、シリコン酸化膜に対しシリコン窒化膜を安定して選択的にエッチングすることができる。

30

【0020】

請求項5および請求項6に係る各発明の基板処理方法では、処理液中にケイ素成分とフッ素成分とを含有させることができる。

【0021】

請求項7および請求項11に係る各発明の基板処理装置を使用すると、請求項1および請求項3に係る各発明の基板処理方法をそれぞれ好適に実施することができ、上記した効果が得られる。

【0022】

請求項8および請求項12に係る各発明の基板処理装置では、請求項2および請求項4に係る各発明の基板処理方法をそれぞれ好適に実施することができ、上記効果が確実に得られる。

40

【0023】

請求項9に係る発明の基板処理装置では、ケイ素成分およびフッ素成分を含む溶液を、処理槽内の処理液に純水を補充するための純水供給管を通して処理槽内へ供給することができる。

【0024】

請求項10に係る発明の基板処理装置では、処理槽内から流出する処理液を、処理液循環経路を通して循環使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

50

以下、この発明の最良の実施形態について図面を参照しながら説明する。

図1は、この発明に係る基板処理方法を実施するために使用される基板処理装置の概略構成の1例を示す模式図である。

【0026】

この基板処理装置は、底部付近に一对の液噴出口12が形設され内部にリン酸水溶液14が貯留される処理槽10を備えている。処理しようとする基板、例えばシリコンウエハWは、昇降自在に支持されたリフタ16に複数枚保持されて、処理槽10内へ投入されリン酸水溶液14中に浸漬させられる。

【0027】

処理槽10の上部外周には、溢流液受け部18が設けられており、処理槽10の上部から溢れ出たリン酸水溶液14が溢流液受け部18内へ流入するようになっている。溢流液受け部18の内底部には、液循環用配管20が連通しており、液循環用配管20の先端は、処理槽10の液噴出口12に連通接続されている。液循環用配管20には、循環ポンプ22のほかに、リン酸水溶液を加熱するためのインラインヒータ24、および、リン酸水溶液からパーティクルを除去するためのフィルタ26が介設されている。リン酸水溶液は、処理槽10、溢流液受け部18および液循環用配管20により構成された循環経路を循環させられる。処理槽10の外周面および溢流液受け部18の外周面には、処理槽10内のリン酸水溶液14を加熱するための槽用ヒータ28が設けられている。また、処理槽10の内部に温度検出器30が設置されており、温度検出器30は温度制御部32に接続され、温度制御部32は、インラインヒータ24および槽用ヒータ28にそれぞれ接続されている。そして、温度制御部32により、温度検出器30の検出値に基づいてインラインヒータ24および槽用ヒータ28がフィードバック制御され、処理槽10内のリン酸水溶液14の温度が所定温度に保持される。

【0028】

溢流液受け部18内には、リン酸水溶液の供給源に流路接続された薬液供給管34の吐出口が配置されており、薬液供給管34に流量調整弁36が介挿されている。流量調整弁36は主制御部38に接続されており、主制御部38により流量調整弁36が制御されて、一定濃度に調整された所定流量のリン酸水溶液が薬液供給管34を通り処理槽10内へ供給される。また、溢流液受け部18内には、純水供給源に流路接続された純水供給管40の吐出口が配置されており、純水供給管40に流量調整弁42が介挿されている。純水供給管40の途中には、ケイ素成分およびフッ素成分を含む溶液、例えばヘキサフルオロケイ酸(H_2SiF_6)水溶液の供給源に流路接続された溶液供給管44が連通接続されており、溶液供給管44に流量調整弁46が介挿されている。

【0029】

また、処理槽10には、リン酸水溶液14のリン酸濃度を検出する濃度検出装置48が付設されている。この濃度検出装置48は、リン酸水溶液14の比重を計測することによりリン酸濃度を検出するものである。また、リン酸水溶液14の比重は、処理槽10内のリン酸水溶液14の所定深さにおける圧力と相関関係をもつので、濃度検出装置48は、リン酸水溶液14中の所定深さに検出端を有し、その検出端に作用するリン酸水溶液の圧力を計測することによりリン酸水溶液14のリン酸濃度を検出している。この濃度検出装置48の構成について、より具体的に以下に説明する。

【0030】

濃度検出装置48は、検出管50、レギュレータ52、圧力検出部54および濃度算出部56を備えている。検出管50は、リン酸水溶液に対し耐食性を有するフッ素樹脂等で形成されており、その先端部である圧力検出端が処理槽10内の所定深さに位置するように設けられている。レギュレータ52は、窒素ガス供給源からの窒素ガスを一定流量にして検出管50へ供給する。このため、定常状態において窒素ガスの放出圧力は、処理槽10のリン酸水溶液14の液面から所定深さにおける液圧にほぼ等しいものとみなすことができる。圧力検出部54は、検出管50内部の窒素ガス圧力を測定する圧力センサを備えている。したがって、圧力検出部54からの出力信号は、リン酸水溶液14の液面からの

所定深さにおける液圧であるとみなすことができる。濃度算出部 5 6 は、圧力検出部 5 4 からの出力信号に応じた電圧とリン酸濃度との対応関係を表した検量線データを予め記憶しており、圧力検出部 5 4 からの出力信号（電圧）に基づいて、処理槽 1 0 内のリン酸水溶液 1 4 のリン酸濃度を求める。濃度検出装置 4 8 で得られたリン酸水溶液 1 4 の濃度データは、濃度算出部 5 6 から濃度制御部 5 8 へ送られる。濃度制御部 5 8 は、純水供給管 4 0 の流量調整弁 4 2 を制御して処理槽 1 0 内への純水の補充量を調節する。

【 0 0 3 1 】

さらに、処理槽 1 0 には、リン酸水溶液 1 4 中のヘキサフルオロケイ酸の濃度（フッ素（フッ化物等）の濃度）を検出する濃度測定部 6 0 が付設されており、濃度測定部 6 0 に接続された濃度検出器 6 2 が処理槽 1 0 内に設置されている。濃度測定部 6 0 で得られたフッ素濃度のデータは、濃度測定部 6 0 から濃度制御部 6 4 へ送られる。濃度制御部 6 4 は、リン酸水溶液 1 4 中におけるフッ素成分の量が一定になるように、溶液供給管 4 4 の流量調整弁 4 6 を制御して処理槽 1 0 内へのヘキサフルオロケイ酸水溶液の補充量を調節する。

10

【 0 0 3 2 】

なお、主制御部 3 8 は、上記した流量調整弁 3 6 の制御のほか、温度制御部 3 2 に対するリン酸水溶液の目標温度の指令、濃度制御部 5 8 に対するリン酸の目標濃度の指令、および、濃度制御部 6 4 に対するフッ素の目標濃度の指令を与えるなど、この装置全体を制御・管理を行う。

【 0 0 3 3 】

図 1 に示した構成の装置を使用して、表面上にシリコン酸化膜とシリコン窒化膜とが形成されたシリコンウエハ W をリン酸水溶液によって選択エッチングするには、目標とすべきリン酸水溶液のリン酸濃度を濃度制御部 5 8 に設定しておくとともに、目標とすべきリン酸水溶液の温度を温度制御部 3 2 に設定しておき、また、目標とすべきフッ素濃度を濃度制御部 6 4 に設定しておく。

20

【 0 0 3 4 】

薬液供給管 3 6 を通って所定濃度のリン酸水溶液 1 4 を溢流液受け部 1 8 内へ供給し、溢流液受け部 1 8 および液循環用配管 2 0 を通して処理槽 1 0 内のリン酸水溶液 1 4 を循環させながら、インラインヒータ 2 4 によってリン酸水溶液を加熱するとともに、槽用ヒータ 2 8 によって処理槽 1 0 内のリン酸水溶液 1 4 を加熱する。そして、温度検出器 3 0 からの検出信号に基づいて温度制御部 3 2 によりインラインヒータ 2 4 および槽用ヒータ 2 8 の出力を制御して、処理槽 1 0 内のリン酸水溶液 1 4 の温度を、例えば 1 3 0 ~ 1 5 5 の範囲内の所定温度に保つ。

30

【 0 0 3 5 】

このとき、処理槽 1 0 内のリン酸水溶液 1 4 は、ヒータ 2 4 、 2 8 で加熱されることにより水分が蒸発してリン酸濃度が上昇する。このリン酸水溶液 1 4 の濃度上昇は、濃度検出装置 4 8 によって検出され、その検出信号が濃度制御部 5 8 へ送られる。濃度制御部 5 8 では、濃度算出部 5 6 から送られた検出信号に基づいてリン酸水溶液 1 4 の濃度上昇分、したがってリン酸水溶液 1 4 からの水分蒸発量に相当する制御値が演算され、濃度制御部 5 8 から流量調整弁 4 2 へ制御信号が送られる。そして、制御信号により流量調整弁 4 2 の開度が自動調節されて、リン酸水溶液 1 4 からの蒸発によって失われた量に相当する量の純水が純水供給管 4 0 を通って溢流液受け部 1 8 へ供給され、循環するリン酸水溶液 1 4 に補充される。

40

【 0 0 3 6 】

また、リン酸水溶液 1 4 への純水の注入によってリン酸水溶液 1 4 の温度が低下することになるため、上記したように、温度検出器 3 0 からの検出信号に基づいて温度制御部 3 2 によりインラインヒータ 2 4 および槽用ヒータ 2 8 の出力が制御されて、処理槽 1 0 内のリン酸水溶液 1 4 の温度が所定温度に戻される。なお、濃度制御部 5 8 から流量調整弁 4 2 へ制御信号が送られると同時に、濃度制御部 5 8 から温度制御部 3 2 へ純水補充量のデータが送られるようにして、温度制御部 3 2 により、インラインヒータ 2 4 および槽用

50

ヒータ28をフィードフォワード制御するようにしてもよい。

【0037】

さらに、溶液供給管44を通り純水供給管40を通過してヘキサフルオロケイ酸水溶液が溢流液受け部18へ供給され、循環するリン酸水溶液14にヘキサフルオロケイ酸が添加される。そして、濃度測定部60により処理槽10内のリン酸水溶液14中のフッ素濃度が検出され、その検出信号に基づいて濃度制御部64により流量調整弁46が制御されて、処理槽10内のリン酸水溶液14中におけるフッ素成分の量が一定になるように、処理槽10内へのヘキサフルオロケイ酸水溶液の補充量が調節される。

【0038】

以上のような制御が行われて、処理槽10内のリン酸水溶液14の温度およびリン酸濃度が安定し、リン酸水溶液14中のフッ素成分の量が一定になるように調整されると、リフタ16に保持された複数枚のウエハWを処理槽10内のリン酸水溶液14中に浸漬させ、ウエハWのエッチング処理が行われる。このとき、処理槽10内のリン酸水溶液14中にヘキサフルオロケイ酸(ケイ素成分とフッ素成分)が含有されていることにより、ウエハWの表面上に形成されたシリコン窒化膜が高い選択比でシリコン酸化膜に対し選択的にエッチングされることとなる。

10

【0039】

なお、上記した実施形態では、処理槽10内のリン酸水溶液14にヘキサフルオロケイ酸水溶液を添加するようにしたが、例えば、フッ酸に二酸化ケイ素などのケイ素化合物を溶解させた溶液をリン酸水溶液に添加するようにしてもよい。フッ酸に二酸化ケイ素を溶解させると、フッ化ケイ素(SiF_4)が生成され、フッ化ケイ素は水と反応してヘキサフルオロケイ酸が生成される。

20

【0040】

また、上記した実施形態では、濃度測定部60により処理槽10内のリン酸水溶液14中のフッ素の濃度を検出し、リン酸水溶液14中におけるフッ素成分の量が一定になるように、濃度測定部60からの検出信号に基づいて濃度制御部64により流量調整弁46を制御するようにしたが、予め、リン酸水溶液の各温度について水分蒸発量に対する $Si-F$ 添加物の蒸発(もしくは分解)量の割合を求めておき、所定の割合で添加物を含んだ純水をリン酸水溶液に補充するようにしてもよい。

【0041】

次に、図2は、この発明に係る基板処理方法を実施するために使用される基板処理装置の別の構成例を示す模式的断面図である。この基板処理装置は、基板を1枚ずつ枚葉方式でエッチング処理する装置である。

30

【0042】

この基板処理装置は、基板、例えばシリコンウエハWを水平姿勢に保持するスピンチャック72、このスピンチャック72を水平姿勢に支持し回転自在に保持された回転支軸74、この回転支軸74に回転軸が接続されてスピンチャック72を鉛直軸周りに回転させるスピンモータ76、および、スピンチャック72に保持されたウエハWの周囲を取り囲むように配設され上面が開口した液回収用カップ78を備えて構成されている。液回収用カップ78の底部には、その内底部に集まるドレンを排出するためのドレン排出管80、および、液回収用カップ78の内部を排気するための排気管82が接続されている。ドレン排出管80を通して排出されるドレンは、その一部が循環使用される。また、この装置は、スピンチャック72上に保持されたウエハWの表面へリン酸水溶液を吐出する吐出ノズル84、および、この吐出ノズル84へリン酸水溶液を供給する液供給ユニット86を備えている。

40

【0043】

液供給ユニット86は、リン酸水溶液88が貯留される液貯留槽90、吐出ノズル84と液貯留槽90とを流路的に接続する液供給配管92、および、液供給配管92から分岐して液貯留槽90に流路的に接続された戻り配管94から流路構成されている。戻り配管94には、ドレン排出管80から分岐したドレン回収配管96が合流している。液供給配

50

管 9 2 の、戻り配管 9 4 への分岐位置より下流側の位置、戻り配管 9 4 の、ドレン回収配管 9 6 との合流位置より上流側の位置、ドレン排出管 8 0 の、ドレン回収配管 9 6 への分岐位置より下流側の位置、および、ドレン回収配管 9 6 には、それぞれ開閉制御弁 9 8、1 0 0、1 0 2、1 0 4 が介挿されている。また、液供給配管 9 2 には、液貯留槽 9 0 と戻り配管 9 4 への分岐位置との間に循環ポンプ 1 0 6、インラインヒータ 1 0 8 およびフィルタ 1 1 0 がそれぞれ介挿して設けられている。さらに、液供給配管 9 2 には温度検出器 1 1 2 が介挿されている。そして、図示していないが、温度制御部により、温度検出器 1 1 2 の検出値に基づいてインラインヒータ 1 0 8 が制御され、吐出ノズル 8 4 へ供給されるリン酸水溶液の温度が、例えば 1 3 0 ~ 1 5 5 の範囲内の所定温度に調節される。

10

【 0 0 4 4 】

また、液貯留槽 9 0 の内部には、リン酸水溶液を供給するための薬液供給管 1 1 4、純水を供給するための純水供給管 1 1 6、および、ヘキサフルオロケイ酸水溶液を供給するための溶液供給管 1 1 8 がそれぞれ連通しており、薬液供給管 1 1 4、純水供給管 1 1 6 および溶液供給管 1 1 8 には、それぞれ流量調整弁 1 2 0、1 2 2、1 2 4 が介挿されている。また、図示していないが、液貯留槽 9 0 には、リン酸水溶液 8 8 のリン酸濃度を検出する濃度検出装置が設けられている。そして、濃度制御部により、濃度検出装置で得られるリン酸水溶液 8 8 の検出濃度が予め設定された所望濃度に保持されるように流量調整弁 1 2 0、1 2 2 が制御されて、液貯留槽 9 0 内へリン酸水溶液および純水が補充される。また、液貯留槽 9 0 内のリン酸水溶液 8 8 中に含有されるフッ素成分の量が一定になる

20

ように流量調整弁 1 2 4 が制御されて、液貯留槽 9 0 内へヘキサフルオロケイ酸水溶液が補充される。なお、ヘキサフルオロケイ酸水溶液に代えて、フッ酸にケイ素化合物を溶解させた溶液を液貯留槽 9 0 内へ供給するようにしてもよい。

【 0 0 4 5 】

以上のような構成を備えた枚葉式の基板処理装置を使用し、表面上にシリコン酸化膜とシリコン窒化膜とが形成されたシリコンウエハ W を、スピチャック 7 2 に保持して水平面内で鉛直軸周りに回転させながら、吐出ノズル 8 4 からウエハ W の表面へリン酸水溶液を吐出して、ウエハ W のエッチング処理を行う。この場合においても、ウエハ W の表面へ吐出されるリン酸水溶液中にヘキサフルオロケイ酸（ケイ素成分とフッ素成分）が含有されていることにより、ウエハ W の表面上に形成されたシリコン窒化膜が高い選択比でシリ

30

コン酸化膜に対し選択的にエッチングされることとなる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 6 】

【 図 1 】 この発明に係る基板処理方法を実施するために使用される基板処理装置の概略構成の 1 例を示す模式図である。

【 図 2 】 この発明に係る基板処理方法を実施するために使用される基板処理装置の別の構成例を示す模式的断面図である。

【 図 3 】 基板の表面上に形成されたシリコン窒化膜をリン酸水溶液によってエッチングしたときに、同時にシリコン酸化膜も相当の割合でエッチングされてしまうことを説明するための図である。

40

【 符号の説明 】

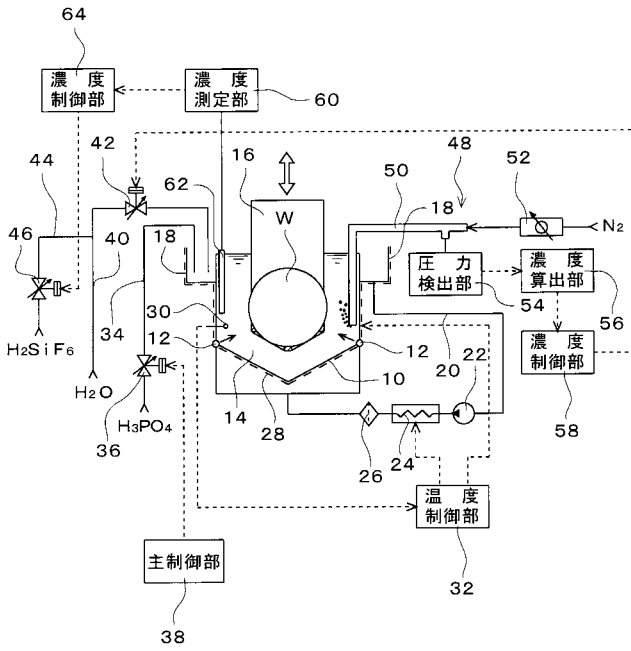
【 0 0 4 7 】

- 1 0 処理槽
- 1 2 処理槽の液噴出口
- 1 4、8 8 リン酸水溶液
- 1 6 リフト
- 1 8 溢流液受け部
- 2 0 液循環用配管
- 2 2、1 0 6 循環ポンプ
- 2 4、1 0 8 インラインヒータ

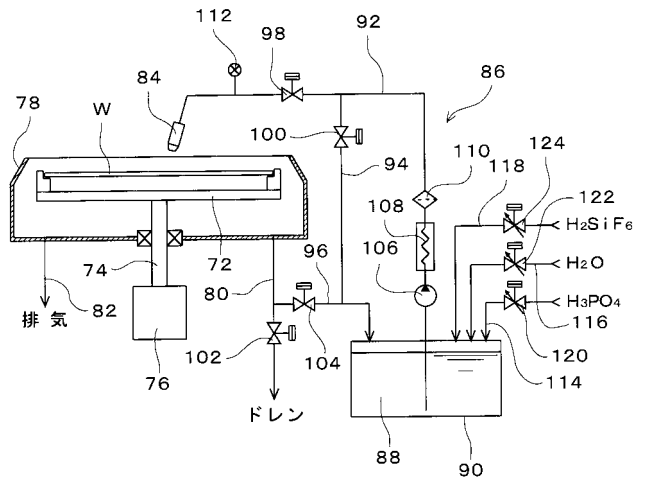
50

26、110	フィルタ	
28	槽用ヒータ	
30	温度検出器	
32	温度制御部	
34、114	薬液供給管	
36、42、46、120、122、124	流量調整弁	
38	主制御部	
40、116	純水供給管	
44、118	溶液供給管	
48	濃度検出装置	10
56	濃度算出部	
58、64	濃度制御部	
60	濃度測定部	
62	濃度検出器	
98、100、102、104	開閉制御弁	
72	スピンチャック	
74	回転支軸	
76	スピンモータ	
78	液回収用カップ	
80	ドレン排出管	20
84	吐出ノズル	
86	液供給ユニット	
90	液貯留槽	
92	液供給配管	
94	戻り配管	
96	ドレン回収配管	
112	温度検出器	
W	シリコンウエハ	

【図 1】



【図 2】



【図 3】

