

(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2010-74060

(P2010-74060A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.

H01L 21/306 (2006.01)

F1

H01L 21/306

E

テーマコード (参考)

5F043

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2008-242621 (P2008-242621)
 (22) 出願日 平成20年9月22日 (2008.9.22)

(71) 出願人 597140523
 アプリアテクノロジー株式会社
 東京都中野区本町一丁目32番2号
 (74) 代理人 100098707
 弁理士 近藤 利英子
 (74) 代理人 100077698
 弁理士 吉田 勝広
 (74) 代理人 100146042
 弁理士 梶原 克哲
 (74) 代理人 100079614
 弁理士 鈴木 敏弘
 (72) 発明者 渡津 はるる
 岡山県岡山市芳賀5311 岡山リサーチ
 パーク アプリアテクノロジー株式会社
 岡山技術センター内

最終頁に続く

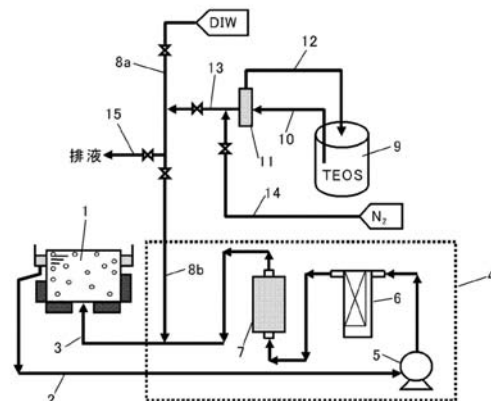
(54) 【発明の名称】 エッチング液の調製方法、エッチング方法及びエッチング装置

(57) 【要約】

【課題】流動する磷酸溶液中に所望の量の珪素を簡単且つ、迅速に溶解させるエッチング液の調製方法、エッチング方法及びエッチング装置を提供すること。

【解決手段】液状のテトラエトキシシランを水または気体と混合した後、これを流動する磷酸溶液中に少量ずつ添加し、所望量のテトラエトキシシランを溶解させて磷酸溶液を調製することを特徴とするエッチング液の調製方法、エッチング方法及びエッチング装置を構成したことにある。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

液状のテトラエトキシシランを水または気体と混合した後、これを流動する磷酸溶液中に少量ずつ添加し、所望量のテトラエトキシシランを溶解させて磷酸溶液を調製することを特徴とするエッチング液の調製方法。

【請求項 2】

流動する磷酸溶液として高温で流動する磷酸溶液を使用したことを特徴とする請求項 1 に記載のエッチング液の調製方法。

【請求項 3】

流動する磷酸溶液を 120 ~ 180 としたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のエッチング液の調製方法。

10

【請求項 4】

液状のテトラエトキシシランに混合する気体が、水蒸気、空気、窒素ガス又は、希ガスよりなる群より選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のエッチング液の調製方法。

【請求項 5】

液状のテトラエトキシシランに混合する気体が、窒素ガスであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のエッチング液の調製方法。

【請求項 6】

流動する磷酸溶液中に溶解したテトラエトキシシランの珪素濃度が 30 ~ 80 ppm になるよう調整したことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のエッチング液の調製方法。

20

【請求項 7】

液状のテトラエトキシシランを水または気体と混合した後、これを流動する磷酸溶液中に 1 ~ 5 ミリリットル / 分ずつ添加することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のエッチング液の調製方法。

【請求項 8】

エッチング槽において磷酸溶液を使用して半導体基板上に形成される窒化珪素膜をエッチングするエッチング方法において、液状のテトラエトキシシランを水または気体と混合した後、これを高温にて循環運転中の流動する磷酸溶液の循環ラインに少量ずつ添加し、所望量のテトラエトキシシランを溶解させて磷酸溶液を調製し、この磷酸溶液を用いて半導体基板上に形成される窒化珪素膜をエッチングすることを特徴とするエッチング方法。

30

【請求項 9】

循環運転中の流動する磷酸溶液を 120 ~ 180 としたことを特徴とする請求項 8 に記載のエッチング方法。

【請求項 10】

液状のテトラエトキシシランに混合する気体が、水蒸気、空気、窒素ガス又は、希ガスよりなる群より選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のエッチング方法。

【請求項 11】

40

液状のテトラエトキシシランに混合する気体が、窒素ガスであることを特徴とする請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のエッチング方法。

【請求項 12】

流動する磷酸溶液中に溶解したテトラエトキシシランの珪素濃度が 30 ~ 80 ppm になるよう調製した流動する磷酸溶液を使用することを特徴とする請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のエッチング方法。

【請求項 13】

液状のテトラエトキシシランを水または気体と混合した後、これを高温で循環中の流動する磷酸溶液の循環ラインに 1 ~ 5 ミリリットル / 分ずつ添加することを特徴とする請求項 8 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のエッチング方法。

50

【請求項 14】

流動する燐酸溶液を使用して半導体基板上に形成される窒化珪素膜をエッチングするエッチング槽と、燐酸溶液を高温で循環する循環ラインと、液状のテトラエトキシシランを供給するラインと、水または気体を供給するラインと、液状のテトラエトキシシランと水または気体を混合し、これを前記循環ラインに供給するラインとよりなり、所望量のテトラエトキシシランを溶解させて流動する燐酸溶液を調製し、この流動する燐酸溶液を循環して使用し、エッチング槽内の半導体基板上に形成される窒化珪素膜をエッチングすることを特徴とするエッチング装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、所望量の液状のテトラエトキシシラン（以下、全て「TEOS」としました。）を溶解させて燐酸溶液を調製するエッチング液の調製方法、高温にて循環運転中の燐酸溶液に所望量のTEOSを溶解させて燐酸溶液を用いて、半導体シリコン基板上に形成された窒化珪素膜をエッチングするエッチング方法及びエッチング装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体基板処理に用いられる120～180の高温燐酸溶液は、窒化珪素だけでなく、酸化珪素も、窒化珪素の30分の1程度であるが、エッチングする特性を持っている。

【0003】

20

高温燐酸による窒化珪素膜のエッチング工程において、殆どの場合、その基板表面に酸化珪素膜も存在する為、酸化珪素膜のエッチングを抑制するため、燐酸溶液中に珪素が溶解した状態にて処理を行う手法がとられている。

【0004】

一例として155 燐酸の処理において燐酸溶液中の珪素濃度が50ppm以上となるよう珪素化合物を添加しておくこと、珪素酸化物膜を全くエッチングしないで、窒素化合物膜をエッチングすることが可能となる。

【0005】

従来の燐酸溶液中への珪素化合物の溶解の方法として酸化珪素膜のエッチングがある程度許容される製品ロット若しくはシリコン基板上に窒化珪素膜をつけたダミーロットを用いて所望の珪素濃度とした上で、酸化珪素膜のエッチングの許されない製品を処理するという方法がとられてきた。

30

【0006】

また、特許文献1のようにTEOSをエタノール等の溶媒に溶解させた後、燐酸溶液中に添加して珪素を溶解させるという提案もある。

【0007】

しかしながら、珪素の溶解に製品ロットを用いる場合、珪素の溶け込み量は、製品ロットの都合に制約されてしまう為、所望のタイミングで所望の量の珪素を燐酸溶液中に溶解させることはできない。

【0008】

40

又、珪素を溶解させるためにシリコン基板上に窒化珪素膜をつけたダミーロットを用いる場合であるが、ダミーロットを用意する為に高いコストと手間を要してしまう為、常用的に行うことは現実的ではない。

【0009】

更に、特許文献1の手法は、基本的に未使用の燐酸溶液に珪素を溶解させる手法であり、TEOSをエタノール等の溶媒に溶解させているため、120～180にて流動中の高温燐酸溶液に使用した場合、エタノール等の溶媒が蒸発し、珪酸縮合体を形成してしまうため、適用できない欠点を有している。

【0010】

又、単に燐酸溶液中に液体のTEOSを添加するだけでは、TEOSの珪素成分が分子

50

量の大きな珪酸縮合体を形成してしまう。この珪酸縮合体は白濁色の固体であり、いずれは燐酸により溶解されるが、その分子量が大きいと溶解に著しく時間が掛かる他、燐酸溶液中循環フィルター等に詰まって燐酸溶液の循環運転に支障を与える。

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 5 8 5 0 0 公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

本発明が解決しようとする課題は、上記従来の問題点を解決し、前記した燐酸溶液中への珪素溶解技術にて、流動中の燐酸溶液中に所望の量の珪素化合物を簡単且つ、迅速に溶解させるエッチング液の調製方法、エッチング方法及びエッチング装置を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本発明は、上記課題を解決するため、液状の T E O S を水または気体と混合した後、これを流動する燐酸溶液中に少量ずつ添加し、所望量の T E O S を溶解させて燐酸溶液を調製するエッチング液の調製方法を構成したことにある。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の第 2 の解決手段は、上記エッチング液の調製方法において、流動する燐酸溶液として高温で流動する燐酸溶液を使用したことにある。

20

【 0 0 1 5 】

また、本発明の第 3 の解決手段は、上記エッチング液の調製方法において、流動する燐酸溶液を 1 2 0 ~ 1 8 0 としたことにある。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の第 4 の解決手段は、上記エッチング液の調製方法において、液状の T E O S に混合する気体が、水蒸気、空気、窒素ガス又は、希ガスよりなる群より選ばれた少なくとも一つであることにある。

【 0 0 1 7 】

また、本発明の第 5 の解決手段は、上記エッチング液の調製方法において、液状の T E O S に混合する気体が、窒素ガスであることにある。

30

【 0 0 1 8 】

また、本発明の第 6 の解決手段は、上記エッチング液の調製方法において、流動する燐酸溶液中に溶解した T E O S の珪素濃度が 3 0 ~ 8 0 p p m になるよう調整したことにある。

【 0 0 1 9 】

また、本発明の第 7 の解決手段は、上記エッチング液の調製方法において、液状の T E O S を水または気体と混合した後、これを流動する燐酸溶液中に 1 ~ 5 ミリリットル / 分ずつ添加することにある。

【 0 0 2 0 】

また、本発明の第 8 の解決手段は、エッチング槽において燐酸溶液を使用して半導体基板上に形成される窒化珪素膜をエッチングするエッチング方法において、液状の T E O S を水または気体と混合した後、これを高温にて循環運転中の流動する燐酸溶液の循環ラインに少量ずつ添加し、所望量の T E O S を溶解させて燐酸溶液を調製し、この燐酸溶液を用いて半導体基板上に形成される窒化珪素膜をエッチングするエッチング方法を構成したことにある。

40

【 0 0 2 1 】

また、本発明の第 9 の解決手段は、上記エッチング方法において、循環運転中の流動する燐酸溶液を 1 2 0 ~ 1 8 0 としたことにある。

【 0 0 2 2 】

また、本発明の第 1 0 の解決手段は、上記エッチング方法において、液状の T E O S に

50

混合する気体が、水蒸気、空気、窒素ガス又は、希ガスよりなる群より選ばれた少なくとも一つであることにある。

【 0 0 2 3 】

また、本発明の第 1 1 の解決手段は、上記エッチング方法において、液状の T E O S に混合する気体が、窒素ガスであることにある。

【 0 0 2 4 】

また、本発明の第 1 2 の解決手段は、上記エッチング方法において、流動する磷酸溶液中に溶解した T E O S の珪素濃度が 3 0 ~ 8 0 p p m になるよう調整した流動する磷酸溶液を使用することにある。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の第 1 3 の解決手段は、上記エッチング方法において、循環運転中の流動する磷酸溶液を 1 2 0 ~ 1 8 0 としたことにある。

【 0 0 2 6 】

また、本発明の第 1 4 の解決手段は、磷酸溶液を使用して半導体基板上に形成される窒化珪素膜をエッチングするエッチング槽と、流動する磷酸溶液を高温で循環する循環ラインと、液状の T E O S を供給するラインと、水または気体を供給するラインと、液状の T E O S と水または気体を混合し、これを前記循環ラインに供給するラインとよりなり、所望量の T E O S を溶解させて流動する磷酸溶液を調製し、この流動する磷酸溶液を循環して使用し、エッチング槽内の半導体基板上に形成される窒化珪素膜をエッチングするエッチング装置を構成したことにある。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 7 】

本発明によれば、従来技術と比較して容易、且つ迅速に磷酸溶液中に所望の量の珪素化合物を溶解させてエッチング液を調製することが出来、また、高温磷酸溶液を用いた半導体基板上窒化珪素膜のエッチング方法において、高温で循環する磷酸溶液を用いた珪素化合物膜のエッチングを安定して行うことが出来、しかも、プロセス性能向上及び磷酸廃液量低下が可能となるエッチング方法及びエッチング装置を提供することが出来る。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 8 】

以下、本発明によるエッチング液の調製方法、エッチング方法及びエッチング装置について、図面を参照しつつ、詳細に説明する。

【 0 0 2 9 】

先ず、本発明によるエッチング液の調製方法について、詳述する。

液状の T E O S を脱イオン水（以下、全て「D I W」としました。）と混合した後、これを流動する磷酸溶液中に少量ずつ添加し、所望量の T E O S を溶解させて磷酸溶液を調製する。流動する磷酸溶液とは、流動している磷酸溶液を用いるか又は磷酸溶液を流動させながら使用することも含むものである。

【 0 0 3 0 】

また、本発明において、液状の T E O S は、D I W と混合する代わりに、ある種の気体と混合させても良い。混合する気体としては、その操作性の容易さから窒素ガスが最も好ましいが、窒素ガスのほかに水蒸気、空気、又は、希ガスを使用することができる。希ガスとは、周期律表 1 8 族のヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンの総称をいう。

【 0 0 3 1 】

また、本発明においては、磷酸溶液中に溶解した T E O S の珪素濃度が 3 0 ~ 8 0 p p m になるよう調整することが好ましい。

上記珪素濃度が、3 0 p p m 以下では、所望の珪素濃度とはならず、添加効果が不十分であり、一方、8 0 p p m 以上になると、シリコン基板上に珪素が析出してしまうため、好ましくない。

【 0 0 3 2 】

10

20

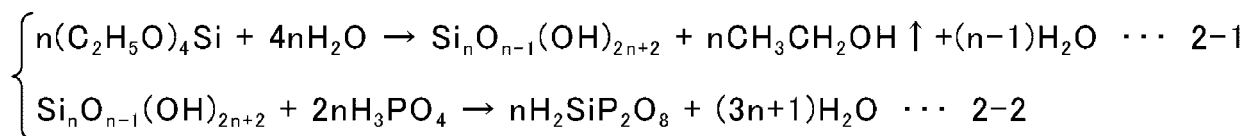
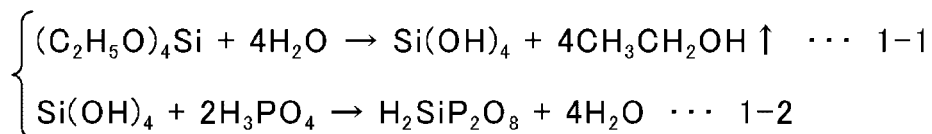
30

40

50

下記に本発明における反応式を示した。しかし、ここに示した化学式はあくまで仮定であり、本発明を何ら制限するものではない。

【 0 0 3 3 】



10

【 0 0 3 4 】

(1 - 1) 式は T E O S が燐酸溶液に添加されたときに起こる加水分解の化学式である。T E O S が燐酸溶液中に添加されると燐酸溶液中のプロトンが T E O S のエチル基の結合手に作用する為、直ぐに加水分解が起こる。T E O S は加水分解後、珪酸とエタノールとなり、エタノールはガスとして燐酸溶液中から排出される。

【 0 0 3 5 】

(1 - 2) 式は (1 - 1) 式の加水分解により生成された珪酸が燐酸に溶解する反応式である。

20

【 0 0 3 6 】

(1 - 1) 式が示しているように T E O S の加水分解は H 2 O があれば発生する為、T E O S を D I W 中に添加してもこの反応は発生するが、その反応速度は著しく遅い為、本発明における T E O S を D I W に混合してから燐酸溶液中に添加するまでの処理工程においてはこの反応は発生しない。

【 0 0 3 7 】

理想的には (1 - 1) 、 (1 - 2) 式に示したような反応が行われることが好ましいが、実際には珪酸は縮合しやすい物質である為、(2 - 1) 式で示したように、T E O S の加水分解と同時に珪酸の縮合反応も発生し、珪酸縮合体が発生する。

30

【 0 0 3 8 】

(2 - 1) 式で発生した珪酸縮合体は (2 - 2) 式で示す通り、燐酸に溶解するが、前記した通り、この珪酸縮合体の分子量が大きくなってしまうと燐酸による溶解に時間が掛かってしまう上に珪酸縮合体が循環フィルター等に詰まって燐酸溶液の循環運転に支障を与える可能性がある。

【 0 0 3 9 】

しかしながら、本発明にて提案するように T E O S を水又は気体と混合した後、燐酸溶液中に少しずつ添加すると、T E O S は、拡散しながら添加され、上記の問題は解決される。

【 0 0 4 0 】

40

即ち、本発明は、T E O S が燐酸溶液に添加されるのと同時に燐酸溶液中に拡散させて、分子量の大きな珪酸縮合体が形成されるのを防ぐ為に、稼動中のエッチング装置若しくはエッチング液循環装置等において、流動する 2 5 ~ 1 8 0 の燐酸溶液中に T E O S を 1 ~ 5 ミリリットル / 分をその 1 0 ~ 1 0 0 倍の体積の D I W 中に攪拌させて添加する。T E O S を縮合しないよう均一に拡散させるためには、1 0 倍程度の D I W が必要であり、一方、D I W が 1 0 0 0 倍以上になると、その後、D I W を揮発させるのに時間が係りすぎてしまう。

【 0 0 4 1 】

その後、燐酸溶液を 1 4 0 ~ 1 8 0 にて 3 0 ~ 6 0 分間加温することにより、T E O S の加水分解によって生成されるエタノールと過剰に添加された D I W を揮発させる。

50

【 0 0 5 1 】

図 1 に示したエッチング装置を使用した。

【 0 0 5 2 】

< 実施例 1 >

1 5 5 にて循環運転中の 8 6 質量 % 燐酸溶液 5 5 リットル中に T E O S、4 0 ミリリットルを 2 . 5 ミリリットル / 分に、その体積の 1 0 倍の 2 5 ミリリットル / 分の D I W と混合しながら添加した後、1 時間、1 5 5 にて加温循環運転を行った。又、T E O S 添加前後にて燐酸溶液中珪素濃度の I C P - A E S 分析、シリコン基板上の窒化珪素膜及び酸化珪素膜のエッチングレート測定を行った。

【 0 0 5 3 】

T E O S 添加前後の燐酸溶液中珪素濃度を I C P - A E S 分析にて測定した結果及びそこから算出した珪素溶け込み量を表 1 に示した。添加した T E O S、4 0 ミリリットル中の珪素量を算出すると 5 . 0 2 グラムとなり、燐酸溶液中に実際に溶け込んだ量とほぼ一致する。従って、添加した T E O S 中の珪素はほぼ全て燐酸溶液中に溶解するといえる。

【 0 0 5 4 】

又、このことから T E O S 添加量を調整することにより燐酸溶液中に溶解させる珪素量を調整することが可能であるといえる。

【 0 0 5 5 】

【 表 1 】

表 1

TEOS 添加前 燐酸溶液中 珪素濃度 (ppm)	TEOS 添加後 燐酸溶液中 珪素濃度 (ppm)	珪素溶け込み量 (グラム)
7.86	60.53	4.91

【 0 0 5 6 】

表 2 に T E O S 添加前後での酸化珪素膜及び窒化珪素膜のエッチングレート測定結果を示した。T E O S 添加後の酸化珪素膜のエッチングレートがマイナスとなっているのは燐酸溶液中の珪素の濃度が増加したことにより、酸化珪素膜のエッチング反応が抑制され、珪素化合物の吸着反応が優位となり、酸化珪素膜表面への珪素化合物の吸着が行われた為である。T E O S 添加前、0 . 0 9 ナノメートル / 分でエッチングが行われていた酸化珪素膜が T E O S 添加後にはエッチングレートが - 0 . 0 1 ナノメートル / 分となり、酸化珪素膜を全くエッチングしないで、窒化珪素膜をエッチングすることが出来ることが確認された。

【 0 0 5 7 】

【 表 2 】

表 2

	燐酸溶液中 珪素濃度 (ppm)	酸化珪素膜 エッチングレート (ナノメートル / 分)	窒化珪素膜 エッチングレート (ナノメートル / 分)
TEOS 添加前	7.86	0.09	4.00
TEOS 添加後	60.53	-0.01	3.72

10

20

30

40

50

【 0 0 5 8 】

< 実施例 2 >

次に図 1 のエッチング装置を用い、155 ℃にて循環運転中の 86 質量% 磷酸溶液 55 リットル中に TEOS、60 ミリリットルを、2.5 ミリリットル/分にて、混合用に DIW に代えて、30 ミリリットル/分の窒素ガスと混合して添加した後、1 時間、155 ℃にて加温循環運転を行った。又、実施例 1 と同様に TEOS 添加前後にて磷酸溶液中珪素濃度の ICP-AES 分析、シリコン基板上の窒化珪素膜及び酸化珪素膜のエッチングレート測定を行った。

【 0 0 5 9 】

TEOS 添加前後の磷酸溶液中珪素濃度を ICP-AES 分析にて測定した結果及びそこから算出した珪素溶け込み量を表 3 に示した。添加した TEOS、60 ミリリットル中の珪素量を算出すると 7.52 グラムとなり、磷酸溶液中に実際に溶け込んだ量とほぼ一致する。従って、窒素を用いて TEOS を添加した場合においても TEOS 中の珪素はほぼ全て磷酸溶液中に溶解するといえる。

【 0 0 6 0 】

【表 3】

表 3

TEOS 添加前 磷酸溶液中 珪素濃度 (ppm)	TEOS 添加後 磷酸溶液中 珪素濃度 (ppm)	珪素溶け込み量 (グラム)
5.32	81.85	7.14

【 0 0 6 1 】

表 4 に TEOS 添加前後での酸化珪素膜及び窒化珪素膜のエッチングレート測定結果を示した TEOS 添加前、0.11 ナノメートル/分でエッチングが行われていた酸化珪素膜が TEOS 添加後にはエッチングレートが、-0.02 ナノメートル/分となり、窒素に混合して TEOS を添加した場合においても、酸化珪素膜を全くエッチングしないで、窒化珪素膜をエッチングすることが出来ることが確認された。

【 0 0 6 2 】

【表 4】

表 4

	磷酸溶液中 珪素濃度 (ppm)	酸化珪素膜 エッチングレート (ナノメートル/分)	窒化珪素膜 エッチングレート (ナノメートル/分)
TEOS 添加前	5.32	0.11	4.00
TEOS 添加後	81.85	-0.02	3.98

【 0 0 6 3 】

上記の結果、本発明によれば、磷酸溶液中に所望の量の珪素を正確に溶解させることが可能であることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 6 4 】

本発明によれば、従来技術と比較して容易、且つ迅速に磷酸溶液中に所望の量の珪素を

溶解させることが可能であり、高温燐酸溶液を用いた半導体基板上窒化珪素膜のエッチング工程においてまた、高温燐酸を用いた珪素化合物膜のエッチング処理装置に搭載することにより、プロセス性能向上及び燐酸廃液量低下が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 5 】

【図 1】本発明によるエッチング装置の一態様を示す図面である。

【符号の説明】

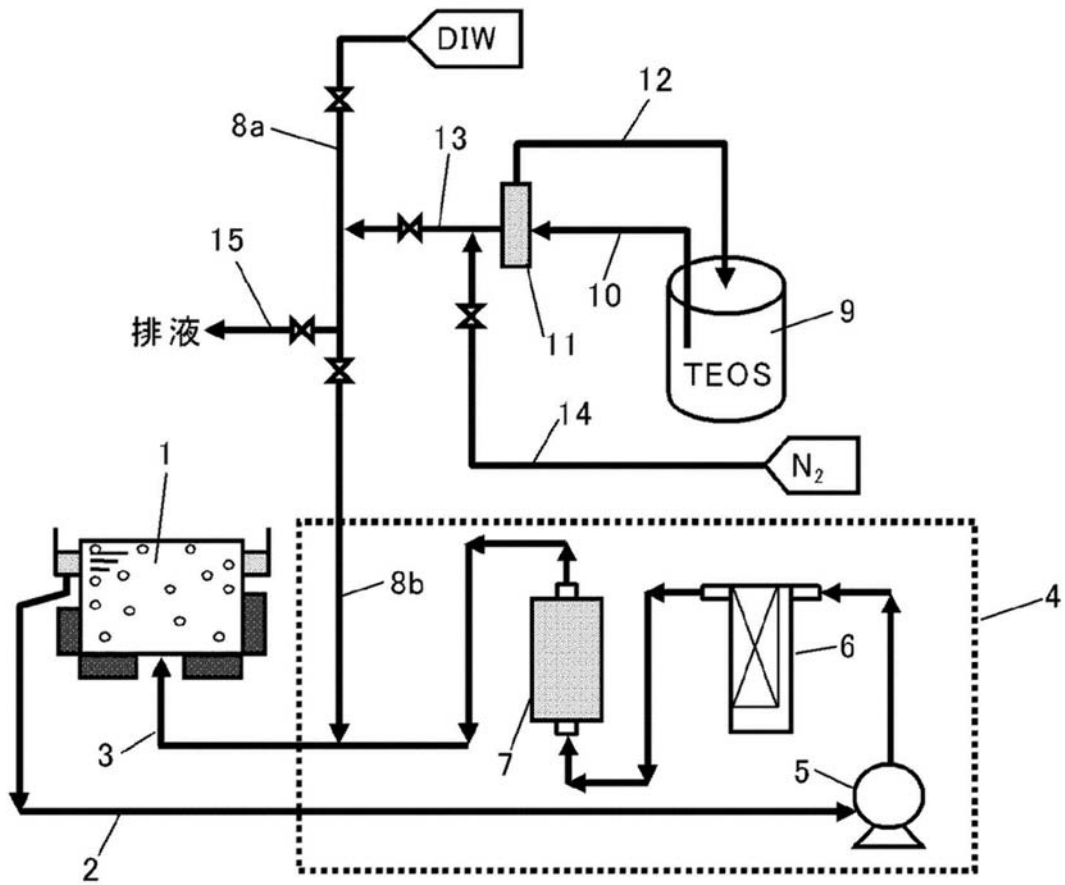
【 0 0 6 6 】

- 1：エッチング槽
- 2：燐酸溶液循環ライン
- 3：燐酸溶液循環ライン
- 4：高温薬液循環装置
- 5：循環ポンプ
- 6：循環フィルター
- 7：ラインヒーター
- 8 a：D I W供給ライン
- 8 b：混合ライン
- 9：T E O S供給タンク
- 1 0：T E O S供給ライン
- 1 1：シリンジポンプ
- 1 2：T E O Sリターンライン
- 1 3：T E O S供給ライン
- 1 4：窒素ガス供給ライン
- 1 5：排液ライン

10

20

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F043 AA35 BB23 EE01 EE12 EE21 EE24 EE25 EE27 EE28 EE29
EE31