

(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/044975 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/306 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/005678
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 25 日(25.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (コモロ, サウジアラビア, 米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 酒井 健 (SAKAI, Takeshi) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 吉川 和博 (YOSHIKAWA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 吉田 達郎 (YOSHIDA, Tatsuro) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1

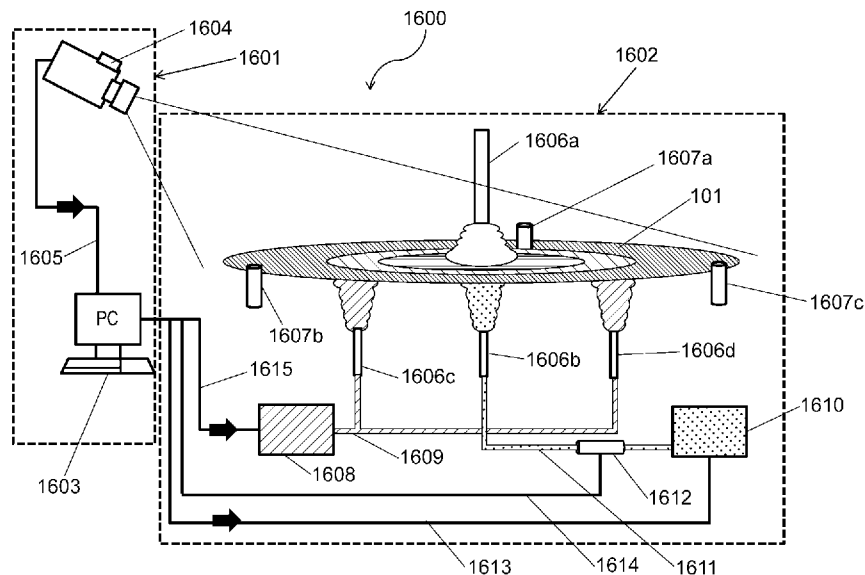
号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 白井泰雪 (SHIRAI, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

- (74) 代理人: 大塚 康德, 外 (OHTSUKA, Yasunori et al.); 〒1020094 東京都千代田区紀尾井町 3 番 6 号 紀尾井町パークビル 7 F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: ETCHING METHOD

(54) 発明の名称: エッチング方法





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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：エッチング方法

技術分野

[0001] 本発明は、エッチング液を使用して、シリコンウェハなどの表面をエッチングするエッチング方法に関するものである。

背景技術

[0002] S O I (Silicon on Insulator) 基体を使用した半導体装置は、シリコン (S i) ウェハなどの S i 基体の表層部にトランジスタ等から成る電子回路を作り込んで作成した半導体装置より動作速度、省エネの点で有利であるといわれている。例えば、イメージセンサー等の光電変換装置の分野でも S O I 基体を利用する提案がなされている。

[0003] 一方、高精彩、高解像度で撮像したり物体を観察したりする機会が増え、高密度イメージセンサーの提案・開発が年々盛んになってきている。高密度イメージセンサーは、その光電変換部を構成する、フォトダイオード等の光電変換素子が高密度に配列しているものであり、高密度になればなるほど、光電変換素子の受光面（ピクセル）の面積は、小さくならざるを得なくなる。受光面の面積が小さくなると光電変換素子に入射する単位時間辺りの光量が少なくなるので、光電変換素子の光感度を高める必要が生じるが、それにも限界がある。

[0004] 更に、高密度化に伴って受光面の面積が必要以上に小さくなる大きな要因に、各光電変換素子や駆動素子に信号を送ったり、イメージセンサーの所定の箇所に所定の電圧を印加したりするための配線が占める面積がある。一般的には、製造の便宜上から配線の抵抗を低く保つために配線の幅を出来る限り広くとるように設計される。そのために、二次元に配列された複数の受光面で、その一部が構成される受光部の配線の占める面積の割合は、受光面が高密度に配列されるに従って大きくなる。それを避けるために、配線の幅の広さで低抵抗化を図るのではなく、配線の厚みを厚くすることで低抵抗化を

図ることが提案され実用化もされているが、製造工程数が増しコストアップの原因になっている。

[0005] 最近、高密度化と高光感度化を両立させる一案として、配線面積の影響を少なくすることが出来ることから、一般のイメージセンサーの光電変換部への入射方向とは反対の側（S i 基体の裏面側）から光入射させる、所謂、裏面照射タイプのイメージセンサーが多数提案されており、一部は実用化もされている。このタイプのイメージセンサーでは、光電変換部が設けられた第一の基体とS O I 基体上に駆動回路が設けられた第二の基体とを、第一の基体の光電変換部が設けられた側と反対側の面と第二の基体の駆動回路が設けられた側の面とが対面するようにして貼り合わせてある。

[0006] しかしながら、光電変換素子にS i 基体を通して光入射させるので、何れの色（波長）の光も対応する各光電変換素子の受光面に効率良く入射させる工夫が必要である。その一つに、CMP（Chemical Mechanical Polishing：化学機械研磨）やウエットエッチングでS i 基体の裏面側を除去してS i 基体の厚みを出来るだけ薄くする提案がある。しかしながら、S i 基体が比較的厚いために、これまでは、CMPで所定厚まで研削し、その後CMPによる所謂ダメージ層を除去するためにウエットエッチングを行っていた。そのため、多大な時間が掛かり、コスト高の要因になっていた。しかもこのことが生産効率を律速しているので、その解決は重要な課題である。

[0007] そこで、エッチングレイトが大きいエッチング液を使用して、CMP工程無しでエッチング処理だけで削除処理することが考えられる。エッチング液には、酸性系統のものとアルカリ性系統のものがある。エッチングレイトの大きな酸性系のエッチング液を使用する例としては、例えば、エッチング液として従来実用的には不向きでとされていた高濃度のフッ硝酸を使用して生産効率を飛躍的に上げる提案がある（特許文献1）。更に、一般に、酸系統のエッチング液よりもアルカリ性系統のものの方が、エッチングによって形成される面の平滑性は良好であると言われている。しかし、アルカリ性系エッチング液でも、エッチングレイトが大きくなるに従って形成される面の

平滑性は低下するとも言われている。

[0008] エッチングレートが大きいエッチング液を使用して選択エッチングする場合は、必然的にエッチングレートの選択比（選択エッチング比）が大きいエッチング液を使用することになる。そのようなエッチング液として、例えば、非特許文献1には、シリコンに対してのエッチング液として、アルカリ金属の水酸化物、EDP(ethylenediamine pyrocatechol)、TMAH(tetramethylammonium hydroxide)が記載されている。非特許文献1によれば、エッチングレートは、シリコン(Si)に対しては、 $0.02 \sim 2 \mu\text{m}/\text{min}$ 、シリコン酸化物に対しては、 $1 \sim 80 \text{nm}/\text{min}$ 、シリコン窒化物に対しては、TMAHが高々 $10 \text{nm}/\text{min}$ で、他の材料に対しては数値記載されない程小さいとされている。

[0009] 又、この他に、 $1 \sim 30 \text{vol}\%$ の濃度の水酸化カリウム(KOH)、水酸化アンモニウム(NH_4OH)で、シリコン(Si)/酸化シリコンに対しての選択エッチング比が $100:1$ 以上とする例もある（特許文献2）。

[0010] 一方、エッチングレートには、温度依存性があり、一般にはエッチング（薬）液の温度が高い程、エッチングレートは大きくなる。従って、高温でエッチングする方が生産効率を高めることが出来る。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2012-119656号公報

特許文献2：国際公開第2005/067020号

非特許文献

[0012] 非特許文献1：Bulk Micromachining of Silicon. PROCEEDINGS OF THE IEEE. VOL.86, NO.8, AUGUST 1998, pp1536-1551.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、本願発明者らが、非特許文献1及び特許文献1、2に記載

されてある技術について追試実験を行った結果、以下のような課題の存在が確認された。

[0014] 即ち、図1を参照して説明すると、Siに対するフッ硝酸薬液のエッチングレイトが極めて高くかつ濃度依存性が小さくないので、被エッチング面の面積が大きいと場合によっては、被エッチング面上のエッチング薬液の濃度に位置的不均一性が生じてエッチング進度に斑が出て、その結果、SiO₂層表面104上にエッチング残りとしてのSi凸部（残部）106が残る。そのため、SiO₂層102の厚みbがSi凸部（残部）106の最大高さaに比べてはるかに薄い場合は、最大高さaを有するSi凸部（残部）106bの全てがエッチング除去され終わる前に、既に露出しているSiO₂層露出表面部105において、SiO₂層102の全てがエッチング除去されて仕舞うため、SiO₂層102がエッチング・ストップ層として十分機能しないことがある。この現象は、Si基体100のエッチングを受ける表面の面積が大きくなる程発現し易くなる傾向にあることも我々発明者の実験で確認されている。

[0015] 一方、アルカリ系のエッチング液は、酸性系のエッチング液に比べると、シリコン（Si）に対してのエッチングレイトは低い、得られるエッチング面の平滑性は、比較的良好であると一般に言われている。そこで、CMPを採用しなくても生産効率が高まるように高温にしてアルカリ系エッチング液を使用することが考えられる。

[0016] しかし、本願発明者らの実験とその知見から以下のことが判明している。例えば、300mmφ以上の大きなサイズのSiウェハ（基体）表面をエッチングしようとする、該表面上にあるエッチング液の温度に位置依存性が生ずる。この位置依存性は、Siウェハを回転させながらSiウェハの回転中心位置よりエッチング液を供給する場合に、Siウェハの回転中心からSiウェハの周辺に向かって、「S字」状カーブの温度減少として計測される。

[0017] この温度減少は、供給するエッチング液の液温が高い程、急激な減少傾向を示す。例えば、90℃のエッチング液を600rpmで回転する300mm

mφ Si ウェハ表面上に回転中心位置より落下供給すると、エッチング液の温度は、Si ウェハの回転中心位置から10～20mm辺りから50～70mm辺りの範囲で、90℃辺りから30℃辺りまで、「S字」状カーブで急減する。この温度急減位置領域のSi ウェハ表面は、ウェハの周辺から回転中心の方向に向かって、凹凸性は大きくなり、平滑性は悪くなる傾向を示す。この傾向は、エッチング液の初期温度（供給温度）が高い程顕著になる。この解決には、基体の全面に亘ってエッチング液の処理時の温度を厳密に管理・制御する必要があるが、エッチングシステムの複雑化とコスト高を招く傾向になる。

[0018] 又、本発明者らの実験によれば、特許文献1に記載のエッチング液（高濃度のフッ硝酸）や非特許文献1に記載されてあるエッチング薬液（例えば、水酸化カリウム）を使用してSi 基体の裏面をエッチングして、光電変換部に外部から光を導入するために設ける光入射面をSi 基体の一部に形成してみると、一つには、入射面の表面には大きさがランダムな凹凸が無数に形成されていた。その影響で、入射光の散乱や乱反射が生じて結果的には外部光を光電変換部に効率的に取り入れることが難しいという課題が発見された。入射面の表面に形成されるランダムな凹凸の大きさは、例えば水酸化カリウム（KOH）の濃度を調整してエッチングレイトを上げると大きくなり、且つ、凹凸の大きさ分布が広がる傾向にあることが確認された。この傾向は、エッチングレイトを上げるためにエッチング薬液の温度を上げてエッチングする場合にも生ずる。

[0019] 上記の他に、200乃至300mmφのような大きなSi ウェハ（基体）の表面をエッチングしてみると、前述のランダムな微細凹凸の他に、大きなうねり状の凹凸も形成される場合があり、生産性良く実用化するには解決すべき課題がまだ存在することも確認できた。

[0020] そこで本願発明者らは、CMPの技術を採用しなくても、高エッチングレイトを活かしながら平滑性と平面性に優れた表面を有する表面の面積が大きなSi 基体を生産性良く形成する方法はないのかという視点から鋭意研究を

重ねてきた。その結果、シリコンに対して高エッチングレイトのアルカリ性エッチング液で大面積のS i 基体をエッチングすると、エッチングレイトに場所依存性があることが分かった。このエッチングレイトの場所依存性は、エッチング中のエッチング液の温度の場所依存性に基いて生じていた。その結果、被エッチング面にランダムな凹凸が、より形成され易くなるものと思われる。更には、エッチング液供給位置から遠退くにつれエッチング液の濃度が下がる傾向にあり、この傾向はエッチング液の濃度が高い程、エッチング液の流動性が下がる程顕著になることも分かった。

[0021] 更に、鋭意研究の過程で得られた多くの知見の中で、殊に重要な知見は、S i 基体の表面をアルカリ性エッチング液でエッチングする際のエッチング反応に起因する熱的影響がエッチング液の温度や濃度に及ぶことである。後述する実験でも示されるように、この反応に起因する熱的影響が原因となって、被エッチング部材の被エッチング面の面積が大きくなるにつれて、前述の細かい凹凸の他に、エッチング液供給位置からS i 基体の外周方向に向かって渦巻き状に大きなうねり状に凹凸の発生が観測される場合がある。この大きなうねり状の凹凸は、被エッチング面の面積が大きくなるに従って目立って観られるようになる。

[0022] 本発明は、これらの実験結果と知見を利用し、CMPを利用しなくても十分な厚さのエッチング量でエッチング出来、大面積に亘って平滑性と平面性に極めて優れた表面状態の被エッチング面が高い生産効率で得られるS i 基体のエッチング方法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

[0023] このような目的を達成するための本発明の第一の態様は、S i 基体の表面にエッチング液を供給しながらエッチング処理を施すエッチング方法において、前記表面に供給される前記エッチング液の移動方向に沿う少なくとも一ヵ所以上の所定の位置の液温を前記処理中に計測して得る測定値に基づいて前記表面を流れるエッチング液の温度を制御するに際し、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以上の粗精度で温度制御して、酸性系のエッチング液でエッチング処理を施し、次いで

、アルカリ性系のエッチング液で仕上げエッチング処理を施すことを特徴とするエッチング方法である。

[0024] 本発明の目的を達成するための本発明の第二の態様は、S i 基体の表面にエッチング液を供給しながらエッチング処理を施すエッチング方法において、前記表面に供給される前記エッチング液の移動方向に沿う少なくとも一カ所以上の所定の位置の液温を前記処理中に計測して得る測定値に基づいて前記表面を流れるエッチング液の温度を制御するに際し、前記S i 基体を±5℃以上の粗精度で加熱若しくは冷却して、酸性系のエッチング液でエッチング処理を施し、次いで、アルカリ性系のエッチング液で仕上げエッチング処理を施すことを特徴とするエッチング方法である。

[0025] 本発明の目的を達成するための本発明のその他の態様は、前記第一の態様乃至第二の態様に於いて、前記測定値は、エッチング処理の前に実施された試行エッチング処理に於いて計測された値であることを特徴とするエッチング方法である。

[0026] 本発明の目的を達成するための本発明のその他のもう一つの態様は、前記第一の態様乃至第二の態様に於いて、前記測定値は、エッチング処理中に測定される値であることを特徴とするエッチング方法である。

発明の効果

[0027] 本発明のエッチング方法によれば、第一に、平滑性と平面性に優れた表面を備えるS i 基体が提供できる。第二には、外部からの光を効率よく光電変換部に導入することができる光入射面を有する光電変換モジュール用の平滑性と平面性に優れた表面を備えるS i 基体が提供できる。第三には、生産効率を飛躍的に向上させた、裏面照射タイプのイメージセンサー用の平滑性と平面性に優れた表面を備えるS i 基体が提供できる。

[0028] 本発明のその他の特徴及び利点は、添付図面を参照とした以下の説明により明らかになるであろう。尚、添付図面においては、同じ若しくは同様の構成には、同じ参照番号を付す。

図面の簡単な説明

[0029] 添付図面は明細書に含まれ、その一部を構成し、本発明の実施の形態を示し、その記述と共に本発明の原理を説明するために用いられる。

[図1]図1は、本発明に係るS i 基体上でのエッチング薬液の流動位置と、エッチングレート及びS i 基体の被エッチング面の温度分布、との関係の典型例を説明するための模式的説明図である。

[図2]図2は、S i 基体の被エッチング表面にエッチング液を供給するための液供給ノズルから吐出されるエッチング薬液の吐出方向とエッチング薬液の流動性との関係の好適な例を説明するための模式的説明図である。

[図3A]、

[図3B]図3A、Bは、S i 基体の被エッチング表面にエッチング液を供給するための液供給ノズルからの液供給方向と被エッチング表面との関係の好適な例を説明するための模式的説明図である。

[図4]図4は、実験1、2で使用する実験装置の模式的構成図である。

[図5]図5は、実験1、2で得られた結果であるエッチング量の位置依存性を示すグラフである。

[図6]図6は、裏面加温の実験データとサーモグラフの観測画像である。

[図7]図7は、裏面冷却の実験データとサーモグラフの観測画像である。

[図8]図8は、本発明に係るエッチング装置の主要部を説明する模式的説明図である。

[図9]図9は、本発明に係る別のエッチング装置の主要部を説明する模式的説明図である。

[図10]図10は、本発明に係るエッチングシステムの好適な一例を説明するための模式的構成図である。

[図11A]図11Aは、実験6におけるエッチング処理前のチップのパターン構造とサイズを模式的に示す模式的説明図である。

[図11B]図11Bは、図11Aにおけるチップの模式的上面図である。

[図12A]図12Aは実験6におけるエッチング処理後のチップのパターン構造とサイズを模式的に示す模式的説明図である。

[図12B]図12Bは、図12Aにおけるチップの模式的上面図である。

[図13]図13は、実施例1での測定結果を示すグラフである。

[図14]図14は、実施例2での測定結果を示すグラフである。

[図15A]図15Aは、実施例3におけるエッチング処理前のチップのパターン構造とサイズを模式的に示す模式的説明図である。

[図15B]図15Bは、図15Aにおけるチップの模式的上面図である。

[図15C]図15Cは、実施例3における第一段階のエッチング処理終了後のチップのパターン構造とサイズを模式的に示す模式的説明図である。

[図15D]図15Dは、実施例3における第二段階のエッチング処理終了後のチップのパターン構造とサイズを模式的に示す模式的説明図である。

[図15E]図15Eは、図15Dにおけるチップの模式的上面図である。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明は、本発明者等が、繰り返し行った実験において、エッチング状態を注意深く繰り返し観察してみると、大きなうねり状凹凸の形成は、エッチング液の供給位置と供給量、及びエッチング液の流れ方向とに関連しており、しかも、被エッチング面の表面温度に著しい位置依存性があることが判明したことに基づいている。以下、本発明について、図を参照しながらより具体的に説明するが、本発明は、以下の記載例に限定されるものではない。

[0031] 先ず、本発明に係る主要な技術要件を図1および図2を引用しながら説明する。図1は、本発明に係るSi基体上でのエッチング薬液の流動位置と、エッチングレート及びSi基体の被エッチング面の温度分布、との関係の典型例を説明するための模式的説明図である。

[0032] 図2は、所定の回転スピードで定速回転している、6～10インチφ程度の大きさの半導体用のシリコン（Si）ウェハ（基体）101表面に、所定の位置にセッティングしたエッチング液供給ノズル102（図2には、102a、102b、102cの3個が記載されているが、この数に限定されるものではない）から所定の流量でエッチング液を供給しながらエッチングを行う場合の典型例の一つを説明するための模式的説明図である。図2は、S

i 基体 101 を上方から見た模式的説明図である。図 1 に示される例は、図 2 において、エッチング液供給ノズル 102 a のみからエッチング液を供給しつつ S i 基体 101 の表面をエッチングした場合の例である。

[0033] 本発明に於いては、ノズル数は限定されるものではない。ノズルからのエッチング液の供給の仕方、配置、表面張力、粘度、種類、基体の大きさ、形状、回転数、ノズルの形状、ノズル供給口の形状、大きさ、液供給流速、加熱若しくは冷却の仕方、等々を考慮して液供給システムの最適設計される際に、ノズル数は自ずと決められる。

[0034] 図 1 において、横軸は、S i 基体 101 の直径方向を示し、縦軸は、S i 基体 101 表面の所定位置のエッチングレイト（ER）を相対的に示してある。S i 基体 101 の回転中心位置（ノズル 102 a の液供給位置）から S i 基体 101 の外周に向かってある一定距離までは、回転中心位置におけるエッチングレイト（ER）とほぼ等しいエッチングレイト（ER）の領域（一定 ER 領域：図 1 のグラフの中心底部）になっているが、その領域を過ぎると ER 上昇領域（A）になり、エッチングレイト（ER）は、位置 X でピークになる。ピーク位置 X を過ぎると ER 下降領域（B）になり、S i 基体 101 の外周端付近になるとエッチングレイト（ER）の下降は緩やかになっていることが図 1 から理解される。これらのエッチングレイト領域とそのカーブ形状、ピーク ER、ピーク位置 X の位置、等々は、エッチングを受ける面を備える基体の回転スピード、エッチング液の単位時間当たりの供給量、エッチング液の組成と粘度、表面張力、ノズル 102 の数と設置位置、その吐出口の形状、吐出方向、等々に依存する。

[0035] 図 2 の例によれば、S i 基体 101 の被エッチング処理表面には、3 つのエッチング液供給ノズル 102 a、102 b、102 c からエッチング液が落下供給される。各ノズルから供給されるエッチング液は、所定の液温に調整されて供給される。

[0036] S i 基体 101 は、矢印 A で示すように所望の回転数で回転する。S i 基体 101 の被エッチング処理面へのエッチング液の供給は、S i 基体 101

を定速回転させながら実施される。ノズル 102a の位置は、Si 基体 101 の回転中心位置となっている。各ノズルから Si 基体 101 の被エッチング処理面へ落下供給されるエッチング液は、図 2 に点線、一点鎖線、二点鎖線で示すように、Si 基体 101 の回転速度に応じた渦巻状または円弧上の軌跡を描いて、Si 基体 101 の外周方向に流動する。このエッチング液の流動の軌跡は、Si 基体 101 の回転速度が大きくなるに従って直線に近いものとなる。

[0037] 液供給の吐出方向を基体の回転の向きと逆行する方向にすると、供給される液体と回転している基体上にある液層とが接触する部分において、液層の盛り上がりが出来て基体上の液の安定流動を阻害する。この阻害が局所的にエッチングレートに変化を起こす場合があるので、液供給の吐出方向を基体の回転の向きと逆行する方向にとするのは好ましくない場合がある。この阻害の度合いは、基体の回転速度、及び液の吐出速度・吐出角度に依存する。そのため、好ましくは、その阻害の影響がエッチングレートに局所的変化を実質的に起こさないように、基体の回転速度、及び液の吐出速度・吐出角度を選択するのが望ましい。吐出方向は、特に好ましくは、基体の回転の向きに順行する方向にするのが望ましい。この点を以下により具体的に説明する。

[0038] 図 3 A, B には、図 2 の場合と同様に、3 本のノズルを所定の位置に配してエッチングする場合の各ノズルの位置関係、ノズルからの液吐出方向（ノズルの向き）等を説明するための模式的説明図が示される。ノズル 102b の吐出口からの液吐出の方向は、X 軸との関係に於いては、角度 θ で矢印 b の方向に向けられるのが、基体 101 表面上のエッチング液の流れを出来るだけ乱さないように出来るので好ましい。角度 θ は、好ましくは、 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ の範囲であるのが望ましく、より好ましくは、 $10^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$ の範囲であるのが望ましい。

[0039] ノズル 102b の吐出口からの液吐出の方向は、回転中心軸 Z との関係に於いては Z 軸と角度 ϕ を保って、XY 面上での関係では X 軸と角度 θ を保つ

て、所定の方向に設定される。角度 ϕ は、角度 θ 、ノズル102の形状と大きさ、及びノズル102に設けた吐出口の形状と大きさ、数、基体101の回転スピードとの関係に於いて、本発明の目的が効果的に適う様に最適な角度に配される。

[0040] 図3A, Bの場合、図示のごとくに3本のノズルがS i 基体101の被エッチング面（表面）と所定の間隔を置いてS i 基体101の上方に配される。即ち、ノズル102aがS i 基体101の回転中心と同等の位置に、ノズル102bがX軸上と同等の位置に、ノズル102cがY軸上と同等の位置に、夫々配されている。ノズル102aとノズル102bとは、間隔Xを設けて配されている。ノズル102aとノズル102cとは距離Yを隔てて配されている。

[0041] 3本のノズル102からのエッチング（薬）液の基体101に向けた吐出方向の最も容易な配置は、基体101の表面に垂直な方向である。この場合、3本のノズル102からの単位時間当たりの液供給量は、基体101の回転スピードと大きさを考慮してそれぞれ適正な液供給量が決められる。基体101がそれほど大きくない場合は、ノズル102a一本で適正な液供給が行える場合もある。間隔X, Yは、ノズル102の形状と大きさ、ノズル102に設けた吐出口の形状と大きさ、数に依存するが、これらは、本発明の目的が効果的に適う様に設計される。

[0042] ノズルの形状と吐出口構造、及び液吐出力と吐出方向は、基体上のエッチング液の流動性に影響し、その影響がある程度以上になると、エッチングレートに変化を齎すようになる。そのため、ノズルの形状と吐出口構造、及び液吐出力と吐出方向は、本発明の目的に適う様に的確に選択するのが望ましい。ノズルの形状は、直状的であっても、先絞り（先細り）、先広がりであってもよいが、よい正確な吐出方向性が得られやすいということから、先絞りであるのが好ましい。

[0043] ノズル配列は、本発明の目的が達成されるように設計されるのなら、一直列、複直列、同心円配列の何れでもよい。また、複数のノズルからのエッチ

ング薬液等の吐出法は、所謂シャワーヘッドの様に、放散タイプ、或いは指向タイプ、収束タイプの何れにしても良い。ノズルの吐出口面積を小さくして吐出圧力を高めることも液供給方向の指向性を高めるのに有効である。Si基体の被エッチング面への薬液の供給は、圧送式、加圧式、重力落下式、垂直吐出供給式、加圧落下式、傾斜吐出式の何れでも良い。角度 ϕ は、好ましくは、 $90^\circ \geq \phi > 0^\circ$ の範囲にあるのが望ましく、より好ましくは、 $60^\circ \geq \phi \geq 10^\circ$ の範囲にあるのが望ましい。

[0044] エッチングレートは、エッチングの際に起こる発熱反応の程度の要因となるエッチング液の化学構成材料のエッチング液中の濃度にも、その依存性が高い。本発明の目的は、エッチング処理する基体の被エッチング面の温度分布に、図1に典型例が示されるような大きな温度差を生じないように図ることにある。本発明に於いて使用されるアルカリ性のエッチング液としては、高エッチングレートのものであれば大概の薬液が使用され得る。本発明で使用するエッチング液は、主剤であるアルカリ薬液単独若しくは複数使用することもあるし、必要に応じて添加剤を適宜添加しても良い。

[0045] アルカリ薬液としては、KOH（水酸化カリウム）、NaOH（水酸化ナトリウム）、TMAH（4メチル水酸化アンモニウム）、EDP（エチレンジアミン・ピロカテコール）、 $N_2H_4 \cdot H_2O$ （水和ヒドラジン）、 $NH_3 + H_2O$ （アンモニア水）などが好適なものとして挙げられる。

添加剤としては、 NH_2OH （ヒドロキシルアミン）、IPA（2-プロパノール）などが好適なものとして挙げられる。これらの主剤と添加剤は、必要に応じて1種類以上を用いることが出来る。

[0046] Si基体を使用して選択エッチングする場合、本発明の効果を期待できるストップ膜（層）としては、高エッチング選択比のものではあるが、大面積に亘って均一にエッチングするという視点では、必ずしも高エッチング選択比のものに限られる訳ではない。本発明に於いて、好適に使用されるストップ膜の材料としては、 SiO_x 膜（酸化シリコン）、 Si_xN_y 膜（窒化シリコン）、 $SiON$ 膜（酸化窒化シリコン）、 $SiCN$ 膜（炭化窒化シリコン）

、 SiC 膜（炭化シリコン）、 AlN 膜（アルミナイトライド膜）などが挙げられる。

[0047] これらの膜は、熱酸化、プラズマ酸化、スパッタ、蒸着、陽極酸化などの方法で作成される。 SiO_x 膜（酸化シリコン）の場合は、 TEOS などを原料とした CVD （ LPCVD 、プラズマ CVD など）で作成するのが好ましく、望むべくは SiO_2 の化学量論組成のものが最適である。 Si_xN_y 膜（窒化シリコン）の場合は、望むべくは Si_3N_4 の化学量論組成のものが最適である。

[0048] 本発明の主たる特徴は、前述した様に、 Si 基体の被エッチング面にアルカリ性エッチング薬液を供給してエッチング処理を施す際に、該エッチング処理中の該薬液の温度を、前記被エッチング面の少なくとも一ヵ所以上の所定の位置で計測し、その結果、得た測定値に基づいて、エッチング処理中の薬液の温度を制御するものである。エッチング処理中の薬液の温度の計測は、本番のエッチング処理の前に実施されるプレ（試行）エッチング処理に於いて行い、その計測値に基づいて本番のエッチング処理時の薬液の温度を加熱若しくは冷却により制御することが、簡便である。この場合、本番のエッチング処理は、恒温恒湿の環境下で行うのが好ましい。

[0049] エッチング処理中の薬液の温度の計測の、もう一つの例は、本番のエッチング処理時にオンタイムで薬液の温度を計測することである。この際の温度の計測値に基づいて薬液のエッチング時の温度を制御する。このオンタイムでの薬液の温度の計測は、エッチング処理時に継続して行っても良いし、断続的に行っても良い。

[0050] 本番のエッチング処理を十分に管理されていない環境下で行う場合は、エッチング処理中継続して薬液の温度を計測し、リアルタイムにフィードバックをかけて薬液の温度を制御するのが好ましい。この方法は、特に、エッチングレイトの温度依存性が大きい温度でエッチング処理を行う場合には、最適な方法として採用するのが望ましい。

[0051] 本発明に於いては、エッチング処理時のエッチング薬液の温度を所定のエ

エッチングレートが得られる温度（エッチング実施温度）とし、このエッチング実施温度を維持してエッチング処理を継続するのに基体の被エッチング面上のエッチング薬液の温度を、例えば、基体の裏面から加熱若しくは冷却して制御する。

[0052] 本発明に於いては、エッチング処理時に、エッチング処理しているエッチング液の温度を終始一定に維持することの他、適度のタイミングで変更することも出来る。例えば、エッチングの初期段階の温度に対して中間の処理段階の温度を上げてエッチングレートを上げることで、生産効率を向上させることも出来る。又、終段階での温度を下げることで、被エッチング面の平滑性と平面性をより高めることも出来る。

[0053] 本発明に於いては、エッチング処理時にエッチング処理している薬液の温度は、供給する薬液の温度と加熱若しくは冷却する温度を適宜選択することで決められる。

[0054] 《実験 1》

S i 基体を回転させ、S i 基体の回転中心軸上から、S i 基体表面に垂直にエッチング薬液を落下供給しながらエッチングした場合のエッチングレートの S i 基体表面での位置依存性を確認した。図 4 に、本実験で使用する実験装置 600 の模式的構成図が示される。図 4 に示す実験装置 600 は、エッチング薬液が収納されるタンク 601 とノズル 602 を備えており、タンク 601 とノズル 602 は、薬液供給用の供給ライン 603 で連結されている。供給ライン 603 の途中には、薬液の供給圧・供給量をコントロールするためのポンプ 604 が配設されている。ノズル 602 への薬液の供給量は、バルブ 605 によっても調整できる。

[0055] 供給ライン 603 の下流側、ノズル 602 の近傍には、リターンライン 606 が接続してある。リターンライン 606 は、ノズル 602 へ供給されるエッチング薬液が供給過剰になるのを防止するもので、その下流側でタンク 601 と接続している。リターンライン 606 の途中に配されるバルブ 607、608 は、リターンライン 606 中を流れるエッチング薬液の量を調整

することで、ノズル602に供給されるエッチング薬液の量を調節できるようになっている。ノズル609には、Si基体の表面を超純水等でリンスするためのもので、リンス液供給用の供給ライン610がバルブ611を介して接続されている。タンク601中のエッチング薬液612は、ヒーター613で加熱されて所定の液温でノズル602に供給される。Si基体は、図2に示す様に、ノズル602が基体の回転中心に位置するように配され、定速回転しながら、ノズル602からエッチング薬液612の供給を受ける。

[0056] (実験条件(1))

- ・ノズル602の位置・・・基体の被エッチング面の上方で基体の回転中心軸上
- ・エッチング薬液供給量・・・3 L/min 液温：80℃
- ・試料(p型Si基体：200 mmφ)の回転スピード・・・800 rpm
- ・エッチング時間・・・60 sec
- ・エッチング薬液・・・KOH：24%、HDA：10%のアルカリ薬液
- ・薬液温度制御・・・薬液の温度が80℃に維持されるように、サーモカメラで基体表面の薬液の温度を測定しながら、基体裏面側から基体裏面に向けて温度制御下にあるUPM(超純水)を1 L/minで基体裏面全体に万遍なく供給維持した。
- ・基体表面の温度(薬液の温度)・・・サーモカメラで測定

[0057] 《実験2》

以下の条件以外は、実験1と同条件で実験2を行った。

(実験条件(2))

- ・薬液温度制御・・・制御なし、基体裏面側から基体裏面に向けて液温25℃のUPM(超純水)を1 L/minで供給維持

[0058] 実験1, 2に於いて、エッチング処理を終えた基体は、直ちにUPM(超純水)を、5 L/minの供給量で供給し10秒間洗浄された。

[0059] 結果を図5に示す。図5は、実験1, 2でのエッチング量の位置依存性を

計測した結果である。図5で、温度制御されてエッチングされた実験1の結果を示す黒「◆」マーク実線から明らかなように、温度制御されてエッチングされた例では、基体の被エッチング面の平滑性には、位置依存性が殆ど見られていないことが分かる。これに対して、実験2の方は、黒「■」マーク実線から明らかなように、冷却はされるが温度制御されないでエッチングされた結果、基体の周辺方向に向かってエッチング量が急速且つ大幅に減少していることが認められる。

[0060] 図6に実験1の、図7に実験2のサーモカメラでのサーモグラフィー測定結果が夫々示される。図5、7から明らかなように、本実験1、2で使用したアルカリ薬液は、Si基体に対して、エッチングレートに温度依存性のあることが観測された。温度が高い程エッチングレートが大きいことが分かる。又、温度依存性はSi基体の中心から±10～±50mmの辺りで大きく、エッチングレートは急速に減少している。これらの知見から、Si基体の中心から±10～±50mmの辺りを流動する薬液の温度範囲では、エッチングレートの温度依存性が大きいので、平滑性に優れた被エッチング面を得ようとする、温度制御を精密にしなければならないことが分かる。

[0061] 《実験3》

冷却の効果の確認実験を行った。図8の実験装置1300は、図4の装置600の場合に対して、Si基体を冷却する機構が設けてある以外は、図4の装置600と本質的に同じである。Si基体1301は、基体支持手段1302a、1302b、1302cで支えられている。ノズル1303からは、エッチング薬液1305が基体1301の被エッチング面に供給される。ノズル1304からは、冷媒1306が基体1301の裏面に向かって吐出される。冷媒1306は、液体でも気体でもよい。液体としては、冷水、液体窒素等が、気体としては、冷却空気等が挙げられる。その他、冷風ファン、冷却ポンプ、ペルチェ素子なども使用されて良い。

[0062] 実験条件は、液温を55℃に保持させた以外は前記の例と同様のアルカリ薬液を使用し、裏面からの基体冷却の有無にし、且、ノズル1303を基体

回転中心軸から25mm離し、冷却の有無にした以外は、前記例と同様の条件とした。

・冷却条件・・・ノズル1304から25℃の超純水を供給量：0.5L/minで基体1301の裏面に吐出して冷却

[0063] 薬液の液温は、基体全面に亘って55℃に保持でき、本実験で冷却の効果があることが明らかになった。

[0064] 《実験4》

冷却機構を複数設けて冷却の効果を確認した。図9の装置1500は、冷却機構を2つ設けた以外は、図8の装置1300と同じである。実験3に比して一段と有効な冷却効果が得られることが確認された。

[0065] (好適な実施態様例)

図10に、本発明の目的を達成する解決手段の一つとしてのエッチング装置の好適な実施態様例が示される。図10に示すエッチングシステム1600は、サブシステム1601とエッチング装置本体1602から構成されている。サブシステム1601は、中央制御装置1603とサーモカメラ1604を備えている。サブシステム1601は、サーモカメラ1604によりエッチング状況をサーモグラフィーとして撮像・計測されるデータをデータ転送ライン1605により中央制御装置1603に転送し、この転送データに基づいて、装置本体1602で実行される加熱/冷却を所定通りにコントロールする。

[0066] 装置本体1602は、エッチング薬液供給用のノズル1606a、加熱用液体を吐出するノズル1606b、冷却用液体を吐出する2本のノズル1606c、1606d、エッチング処理を受けるSi基体101を支持する3つの支持手段1607a、1607b、1607c、冷却液体収容用のタンク1608、冷却液体供給用の供給ライン1609、加熱液体を収容するためのタンク1610、加熱液体供給用の供給ライン1611、瞬時式加熱手段1612、を備えている。

[0067] 制御信号転送用の転送ライン1613、1614、1615はそれぞれ制

御対象に接続されている。転送ライン 1 6 1 3 は、制御対象であるタンク 1 6 1 0 内の液体を所定の加熱液温に保持するための信号を転送する。また、転送ライン 1 6 1 4 により転送される信号により、瞬時式加熱手段 1 6 1 2 がコントロールされる。このコントロールにより、供給ライン 1 6 1 1 により供給される加熱液体の温度を、サーモカメラ 1 6 0 4 の計測データに基づいて瞬時にコントロールすることができ、基体 1 0 1 の被エッチング面の温度をエッチング処理中、位置依存性なく保持できる。転送ライン 1 6 1 5 により転送される制御信号により、タンク 1 6 0 8 内にある冷却液体の温度が瞬時に所定温度にコントロールされる。

[0068] 《実験 5》

エッチングシステム 1 6 0 0 により、下記の条件でエッチング処理を行った。エッチング処理条件は、以下の通りである。

- ・被エッチング試料・・・p 型 S i ウェハ（基体）
- ・エッチング薬液・・・K O H : 2 4 %、H D A : 1 0 % のアルカリ薬液
- ・薬液ノズル位置と薬液供給・・・中心軸上に配置、垂直落下供給
- ・薬液供給量・・・3 L / m i n
- ・基体回転数・・・8 0 0 r p m
- ・制御温度・・・反応温度が 8 5 °C になるように制御
- ・試験時間・・・1 5 s e c

[0069] エッチング終了後、UPW（超純水）により、5 L / m i n で 1 0 s e c 間、リンスした。本実験結果から、極めて広範囲まで（基体外周付近まで）エッチングレートが均一であることが確認できた。

[0070] 《実験 6》

本実験では、選択エッチングの場合についてのエッチング性の適度を確認した。本実験は以下の通りの条件で実施した。

[0071] 図 1 1 A、図 1 1 B に示す様に、2 c m × 4 c m のパターンが設けられたチップ 1 1 0 0 が 2 0 個配置された S i ウェハ（p 型 S i 基体：2 0 0 m m φ）を準備した。このパターンは幅 1 0 μ m、長さ 4 c m のラインアンドス

ペースのパターンである。ライン同士の間隔は $10\mu\text{m}$ 、スペースの深さは $50\mu\text{m}$ という構造になっている。1つのチップ内に1000本のラインが並んだ構造となっている。1101はシリコン(Si)層、1102は、SiNから成るストップ層、1103は、アルミニウム(Al)金属層を示す。

[0072] このウェハを図10の装置1600を使用して以下の条件でエッチング処理した。

- ・ノズル1606aの位置・・・基体の被エッチング面の上方で基体の回転中心軸上

- ・エッチング薬液供給量・・・ $3\text{L}/\text{min}$ 液温： 80°C

- ・基体の回転スピード・・・ 800rpm

- ・エッチング時間・・・ 30min

- ・エッチング薬液・・・KOH： 24% 、HDA： 10% のアルカリ薬液

- ・薬液温度制御・・・薬液の温度が 80°C に維持されるように、サーモカメラで基体表面の薬液の温度を測定しながら、基体裏面側から基体裏面に向けて温度制御下にあるUPM（超純水）を $1\text{L}/\text{min}$ で基体裏面全体に万遍なく供給維持した。

- ・基体表面の温度（薬液の温度）・・・サーモカメラ1604で測定

[0073] エッチング処理を終えた基体は、直ちにUPM（超純水）を、 $5\text{L}/\text{min}$ の供給量で供給し、10秒間洗浄された。

[0074] 処理後の基体（図12A、図12B参照）を観察すると、エッチングによって表面のシリコン層がすべて除去されていてSTOP膜であるSiN膜が全面にわたって露出していた。ライン間のアスペクト比が大きい溝の底面にもSiの残渣は一切観察されず、微細な構造が完璧に形成されていることが確認された。

[0075] [実施例1]（加温温度を事前に測定し、エッチング中は、加温水裏面吹付の例）

図10の装置1600を使用して以下の条件でエッチング処理した。先ず

、 1 段階目エッチング処理を以下の条件で行った。

・ ノズル 1 6 0 6 a の位置 基体の被エッチング面の上方で基体の回転中心軸上

・ エッチング薬液供給量 5 L / m i n 液温 : 8 0 ° C

・ 試料 (p 型 S i 基体 : 2 0 0 m m ϕ) の回転スピード 8 0 0 r p m

・ エッチング時間 4 0 s e c

・ エッチング薬液 H F 3 0 %、H N O ₃ 2 8 %

・ 薬液温度制御 8 0 ° C

・ 裏面 U P W 8 0 ° C、流量 1 L / m i n

[0076] エッチング処理を終えた基体表面に、直ちに U P M (超純水) を 5 L / m i n の供給量で供給して 1 0 秒間洗浄した。洗浄処理後の S i 基体の残り厚みと面内分布を計測した結果を図 1 3 に示す。図 1 3 から明らかなように、イニシャル厚み 7 2 5 μ m から 6 3 0 μ m エッチングされており、残り厚みは 9 5 μ m だった。この時の面内均一性は図 1 3 に示す通り ± 3 2 μ m だった。

[0077] その後、2 段階目のエッチング処理を以下の条件で行った。

・ ノズル 1 6 0 2 a の位置 基体の被エッチング面の上方で基体の回転中心軸上

・ エッチング薬液供給量 3 L / m i n、液温 : 6 0 ° C

・ 試料 (p 型 S i 基体 : 2 0 0 m m ϕ) の回転スピード 4 0 0 r p m

・ エッチング時間 1 5 m i n

・ エッチング薬液 K O H : 2 4 %、H D A : 1 0 % のアルカリ薬液

・ 薬液温度制御 6 0 ° C

・ 裏面 U P W 6 0 ° C、流量 1 L / m i n

[0078] 2 段階目のエッチング処理を終えた基体表面に、直ちに U P M (超純水) を 5 L / m i n の供給量で供給して 1 0 秒間洗浄した。洗浄処理後の S i 基

体の残り厚みと面内分布を計測した結果を図 1 3 に示す。図 1 3 に示す通り、1 段階目のエッチング処理後の厚み $95\ \mu\text{m}$ から約 $45\ \mu\text{m}$ エッチングされており、残り厚みは約 $50\ \mu\text{m}$ だった。この時の面内均一性は図 1 3 に示す通り $\pm 5\ \mu\text{m}$ だった。

[0079] この結果は、1 段階目のエッチング処理で出来た凹凸を、2 段階目のエッチング処理を行うことによって平坦化できたことを示している。

[0080] [実施例 2] (オンタイムでエッチング中に温度測定しながらエッチング・加温の例)

図 1 0 の装置 1 6 0 0 を使用して以下の条件でエッチング処理した。まず、第一段階目のエッチング処理を以下の条件で行った。

- ・ノズル 1 6 0 2 a の位置・・・基体の被エッチング面の上方で基体の回転中心軸上

- ・エッチング薬液供給量・・・ $5\ \text{L}/\text{min}$ 、液温： 80°C

- ・試料 (p 型 Si 基体： $200\ \text{mm}\ \phi$) の回転スピード・・・ $800\ \text{rpm}$

- ・エッチング時間・・・ $40\ \text{sec}$

- ・エッチング薬液・・・HF 30%、 HNO_3 28%

- ・薬液温度制御・・・薬液の温度が 80°C に維持されるように、サーモカメラ 1 6 0 4 で基体表面の薬液の温度を測定しながら、基体裏面側から基体裏面に向けて温度制御下にある UPM (超純水) を $1\ \text{L}/\text{min}$ で基体裏面全体に万遍なく供給維持した。

- ・基体表面の温度 (薬液の温度)・・・サーモカメラ 1 6 0 4 で測定

[0081] 第一段階目のエッチング処理後の Si 基体の残り厚みと面内分布を計測した結果を図 1 4 に示す。図 1 4 に示す通り、イニシャル厚み $725\ \mu\text{m}$ から $625\ \mu\text{m}$ エッチングされており、残り厚みは $100\ \mu\text{m}$ だった。この時の面内均一性は図 1 4 に示す通り $\pm 22\ \mu\text{m}$ だった。

[0082] その後、第二段階目のエッチング処理を以下の条件で行った。

- ・ノズル 1 6 0 2 a の位置・・・基体の被エッチング面の上方で基体の回

転中心軸上

- ・エッチング薬液供給量・・・3 L / m i n、 液温：6 0℃
- ・試料（p型S i 基体：2 0 0 m m ϕ）の回転スピード・・・4 0 0 r p m
- ・エッチング時間・・・1 7 m i n
- ・エッチング薬液・・・K O H：2 4 %、H D A：1 0 %のアルカリ薬液
- ・薬液温度制御・・・6 0℃
- ・薬液温度制御・・・薬液の温度が6 0℃に維持されるように、サーモカメラで基体表面の薬液の温度を測定しながら、基体裏面側から基体裏面に向けて温度制御下にあるU P M（超純水）を1 L / m i nで基体裏面全体に万遍なく供給維持した。
- ・基体表面の温度（薬液の温度）・・・サーモカメラ1 6 0 4で測定

[0083] エッチング処理を終えた基体は、直ちにU P M（超純水）を、5 L / m i nの供給量で供給し、1 0秒間洗浄された。第二段階目のエッチング処理後のS i 基体の残り厚みと面内分布を計測した結果を図1 4に示す。図1 4に示す通り、第一段階目のエッチング処理後の厚み1 0 0 μ mから5 0 μ mエッチングされており、残り厚みは5 0 μ mだった。この時の面内均一性は図1 4に示す通り±3. 5 μ mだった。

[0084] この結果は、実施例1に対し反応温度（エッチング中のエッチング薬液温度）をサーモグラフィーで測定ながら裏面加温状況を制御することでより精密にエッチング処理が行え、均一性が向上したことを示すものといえる。

[0085] [実施例3]（選択エッチングの例）

先ず、以下に説明する通り細かい微細なパターンを有したチップ1 7 0 0を準備した。図1 5 A, 1 5 Bに示すような2 c m×4 c mのパターンチップ1 7 0 0が2 0個配置されたS i ウェハ（基体）を準備した。このパターンは、幅1 0 μ m、長さ4 c mのラインアンドスペースのパターンとした。ライン同士の間隔は1 0 μ m、スペースの深さは5 0 μ mという構造にした。1つのチップ1 7 0 0内に1 0 0 0本のラインが並んだ構造となっている。

。

[0086] 以下の条件で、このウェハを裏面側よりSi（シリコン）層1701をエッチングしパターンを露出させた。

・ノズル1602aの位置・・・基体の被エッチング面の上方で基体の回転中心軸上

・エッチング薬液供給量・・・5L/min 液温：80℃

・試料（p型Si基体：200mmφ）の回転スピード・・・800rpm

・エッチング時間・・・40sec

・エッチング薬液・・・HF 30%、HNO₃ 28%

・薬液温度制御・・・薬液の温度が80℃に維持されるように、サーモカメラで基体表面の薬液の温度を測定しながら、基体裏面側から基体裏面に向けて温度制御下にあるUPM（超純水）を1L/minで基体裏面全体に万遍なく供給維持した。

・基体表面の温度（薬液の温度）・・・サーモカメラ1604で測定

[0087] 処理後のウェハの厚みを計測すると、イニシャル厚み725μmから625μmエッチングされており、パターンまでの残り厚みは30μmだった（図15C）。

[0088] その後パターンを露出させるために以下の条件でエッチング処理を行った。

・ノズル1602aの位置・・・基体の被エッチング面の上方で基体の回転中心軸上

・エッチング薬液供給量・・・3L/min、液温：60℃

・試料（p型Si基体：200mmφ）の回転スピード・・・400rpm

・エッチング時間・・・30min

・エッチング薬液・・・KOH：24%、HDA：10%のアルカリ薬液

・薬液温度制御・・・薬液の温度が60℃に維持されるように、サーモカ

メラで基体表面の薬液の温度を測定しながら、基体裏面側から基体裏面に向けて温度制御下にあるUPM（超純水）を1 L／minで基体裏面全体に万遍なく供給維持した。

・基体表面の温度（薬液の温度）・・・サーモカメラ1604で測定

[0089] エッチング処理を終えた基体は、直ちにUPM（超純水）を、5 L／minの供給量で供給し、10秒間洗浄された。処理後のサンプルを観察すると、エッチングによって表面のシリコン層がすべて除去されていてストップ層1702であるSiN膜が全面にわたって露出していた。ライン間のアスペクト比が大きい溝の底面にもSiの残渣は全く観察されず、微細な構造が完璧に形成されていることが観察された（図15D, 15E）。

[0090] 本発明は上記実施の形態に制限されるものではなく、本発明の精神及び範囲から離脱することなく、様々な変更及び変形が可能である。従って、本発明の範囲を公にするために、以下の請求項を添付する。

符号の説明

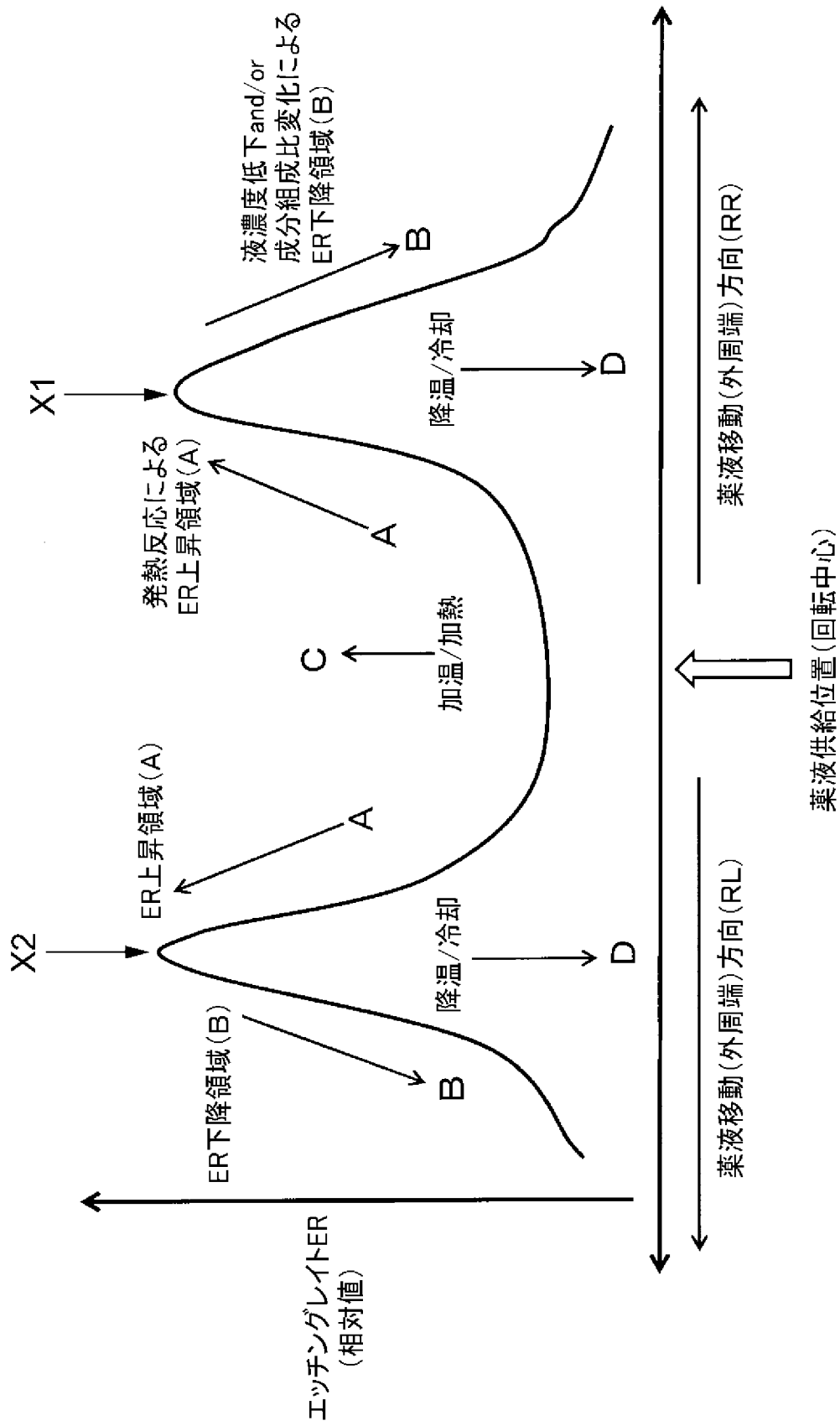
- [0091] 101 Si基体
102 液供給ノズル
600 第二の実験装置
601 タンク
602、609 ノズル
603 薬液供給ライン
604 ポンプ
605、607、608、611 バルブ
610 液供給ライン
612 エッチング薬液
613 ヒーター
1100、1700 チップ
1101、1701 シリコン層
1102、1702 ストップ層

- 1 1 0 3 金属層
- 1 3 0 0 本発明に係る第三の実験装置
- 1 3 0 1 基体
- 1 3 0 2 支持手段
- 1 3 0 3、1 3 0 4 ノズル
- 1 3 0 5 エッチング薬液
- 1 3 0 6 冷却液
- 1 5 0 0 本発明に係る第四の実験装置
- 1 6 0 0 本発明に係るエッチングシステム
- 1 6 0 1 サブシステム
- 1 6 0 2 装置本体
- 1 6 0 3 中央制御装置
- 1 6 0 4 サーモカメラ
- 1 6 0 5 データ転送ライン
- 1 6 0 6 ノズル
- 1 6 0 7 支持手段
- 1 6 0 8、1 6 1 0 タンク
- 1 6 0 9 冷却液供給ライン
- 1 6 1 1 加熱液供給ライン
- 1 6 1 2 瞬時式加熱手段
- 1 6 1 3、1 6 1 4、1 6 1 5 制御信号転送ライン

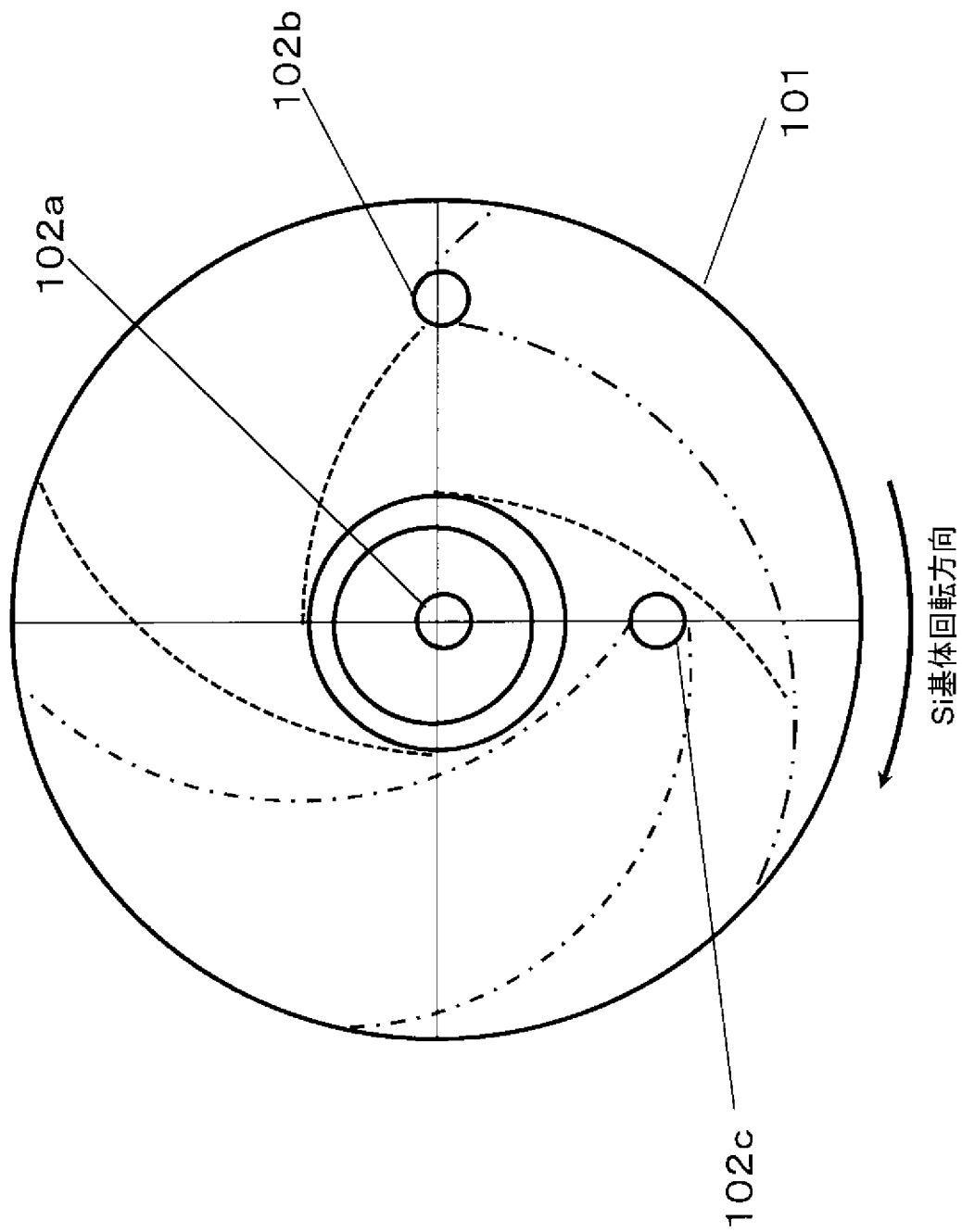
請求の範囲

- [請求項1] S i 基体の表面にエッチング液を供給しながらエッチング処理を施すエッチング方法において、前記表面に供給される前記エッチング液の移動方向に沿う少なくとも一ヵ所以上の所定の位置の液温を前記処理中に計測して得る測定値に基づいて前記表面を流れるエッチング液の温度を制御するに際し、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以上の粗精度で温度制御して、酸性系のエッチング液でエッチング処理を施し、次いで、アルカリ性系のエッチング液で仕上げエッチング処理を施すことを特徴とするエッチング方法。
- [請求項2] S i 基体の表面にエッチング液を供給しながらエッチング処理を施すエッチング方法において、前記表面に供給される前記エッチング液の移動方向に沿う少なくとも一ヵ所以上の所定の位置の液温を前記処理中に計測して得る測定値に基づいて前記表面を流れるエッチング液の温度を制御するに際し、前記 S i 基体を $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以上の粗精度で加熱若しくは冷却して、酸性系のエッチング液でエッチング処理を施し、次いで、アルカリ性系のエッチング液で仕上げエッチング処理を施すことを特徴とするエッチング方法。
- [請求項3] 前記測定値は、エッチング処理の前に実施された試行エッチング処理に於いて計測された値であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のエッチング方法。
- [請求項4] 前記測定値は、エッチング処理中に測定される値であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のエッチング方法。

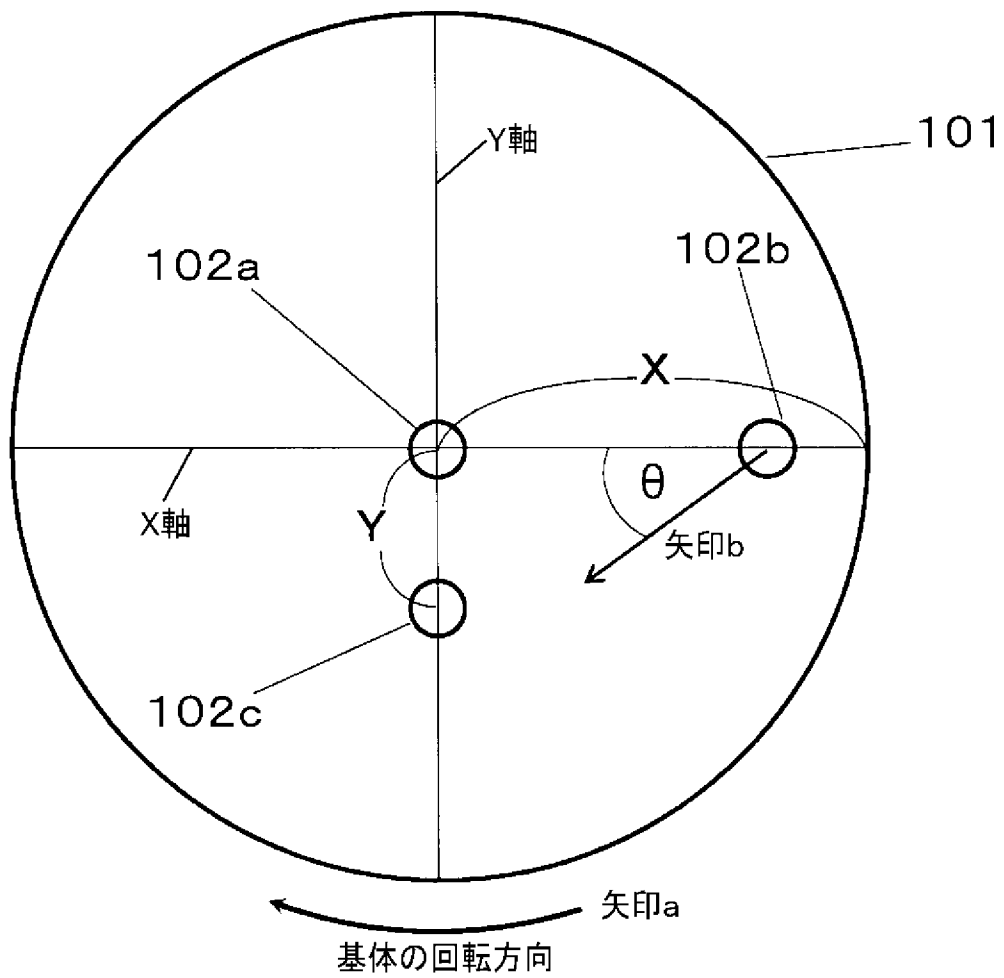
[図1]



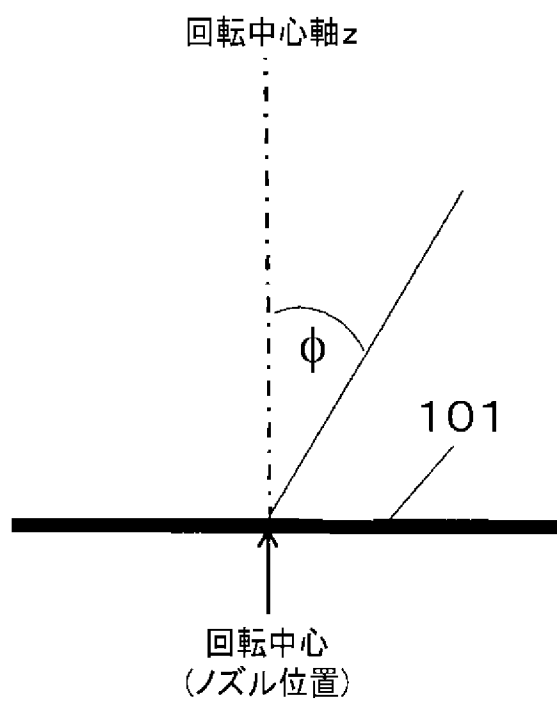
[図2]



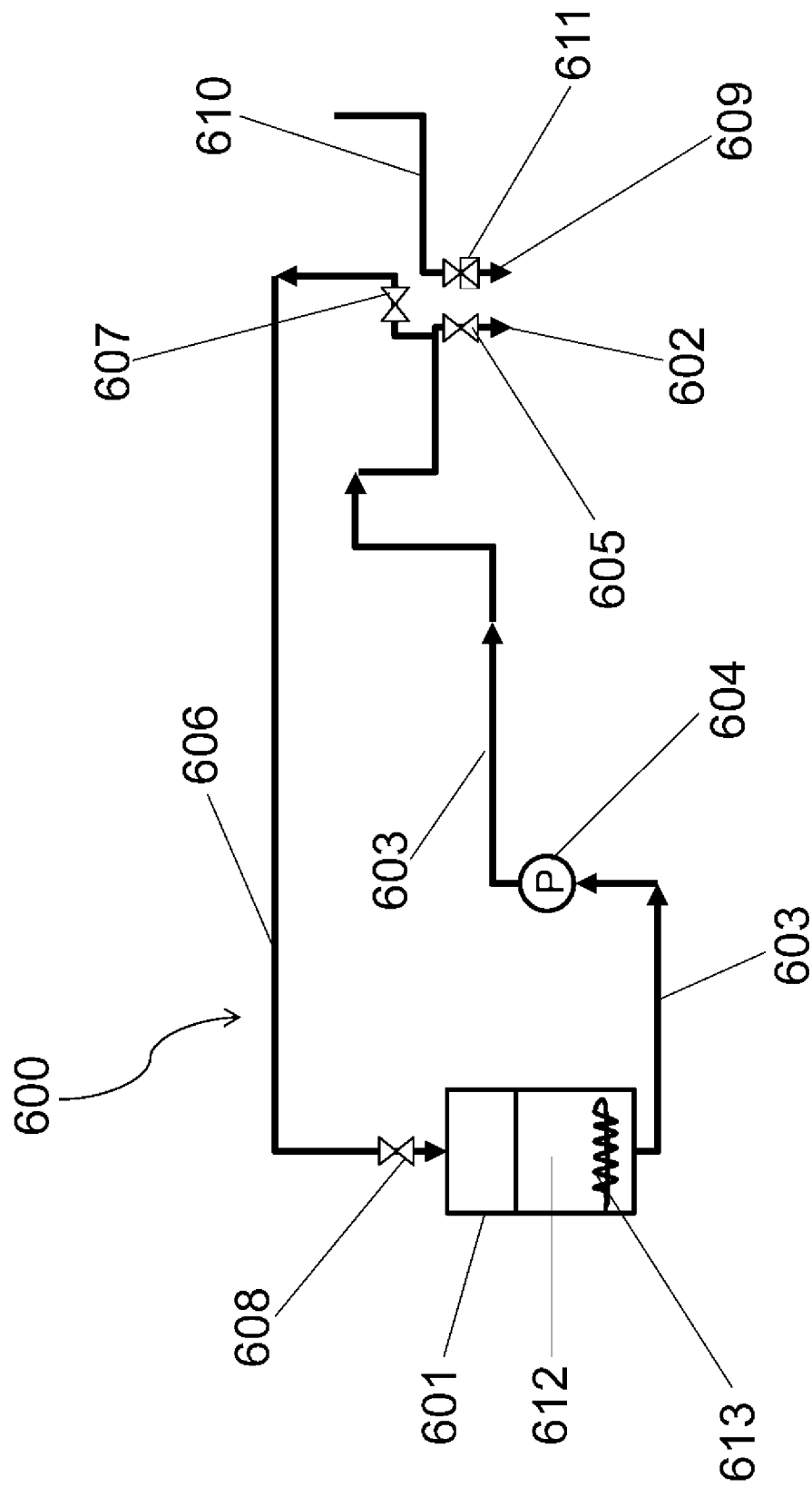
[図3A]



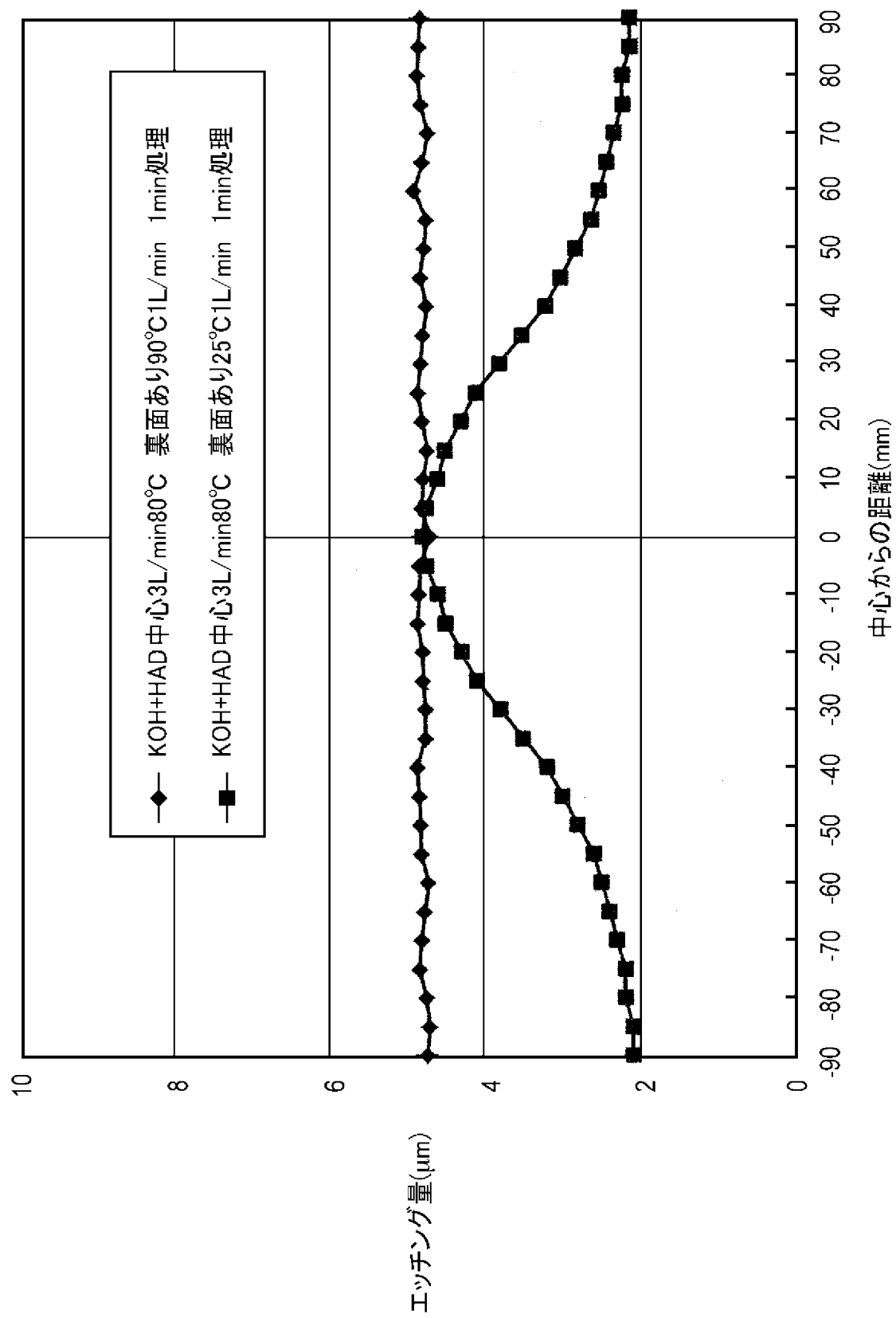
[図3B]



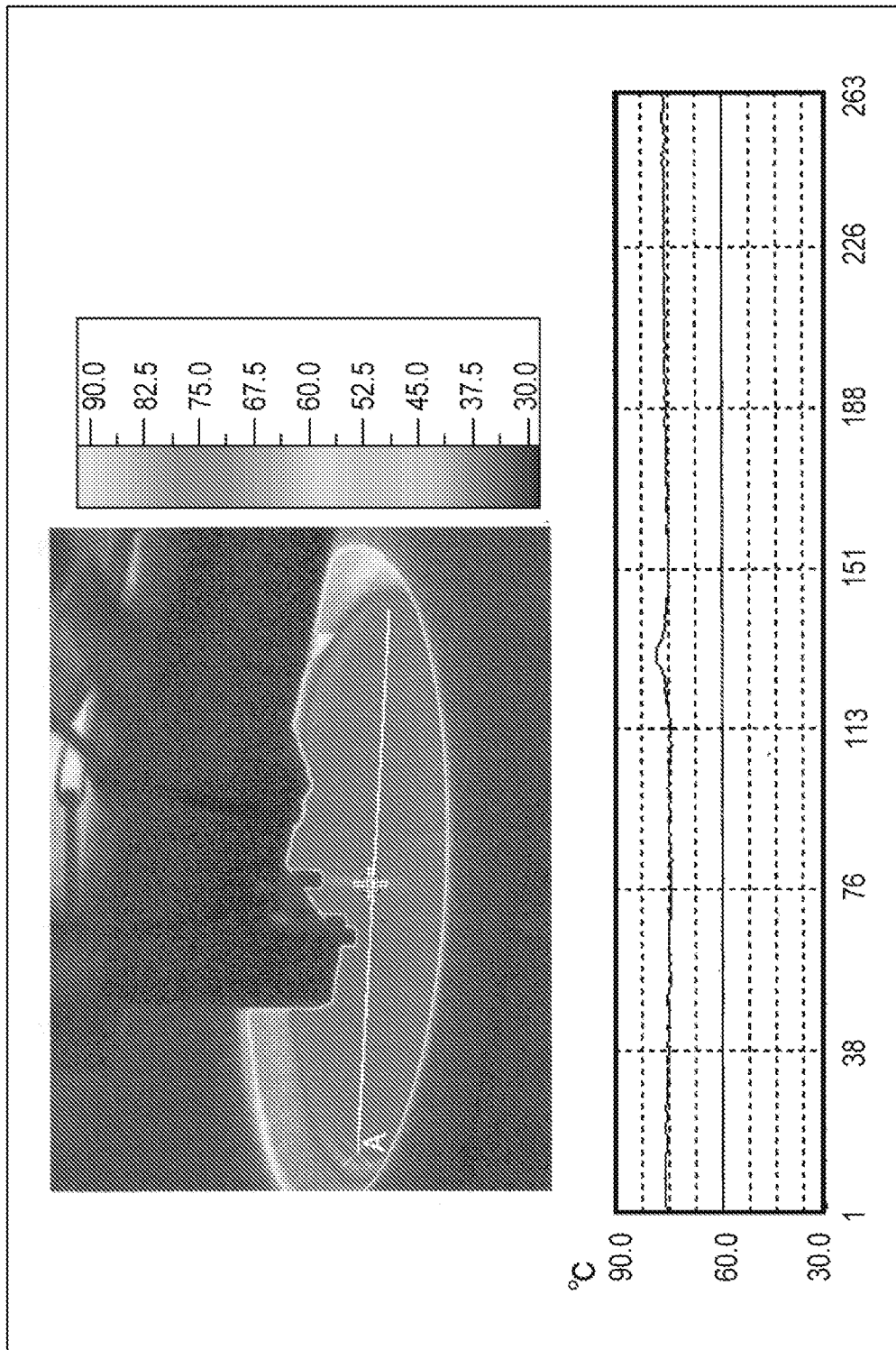
[図4]



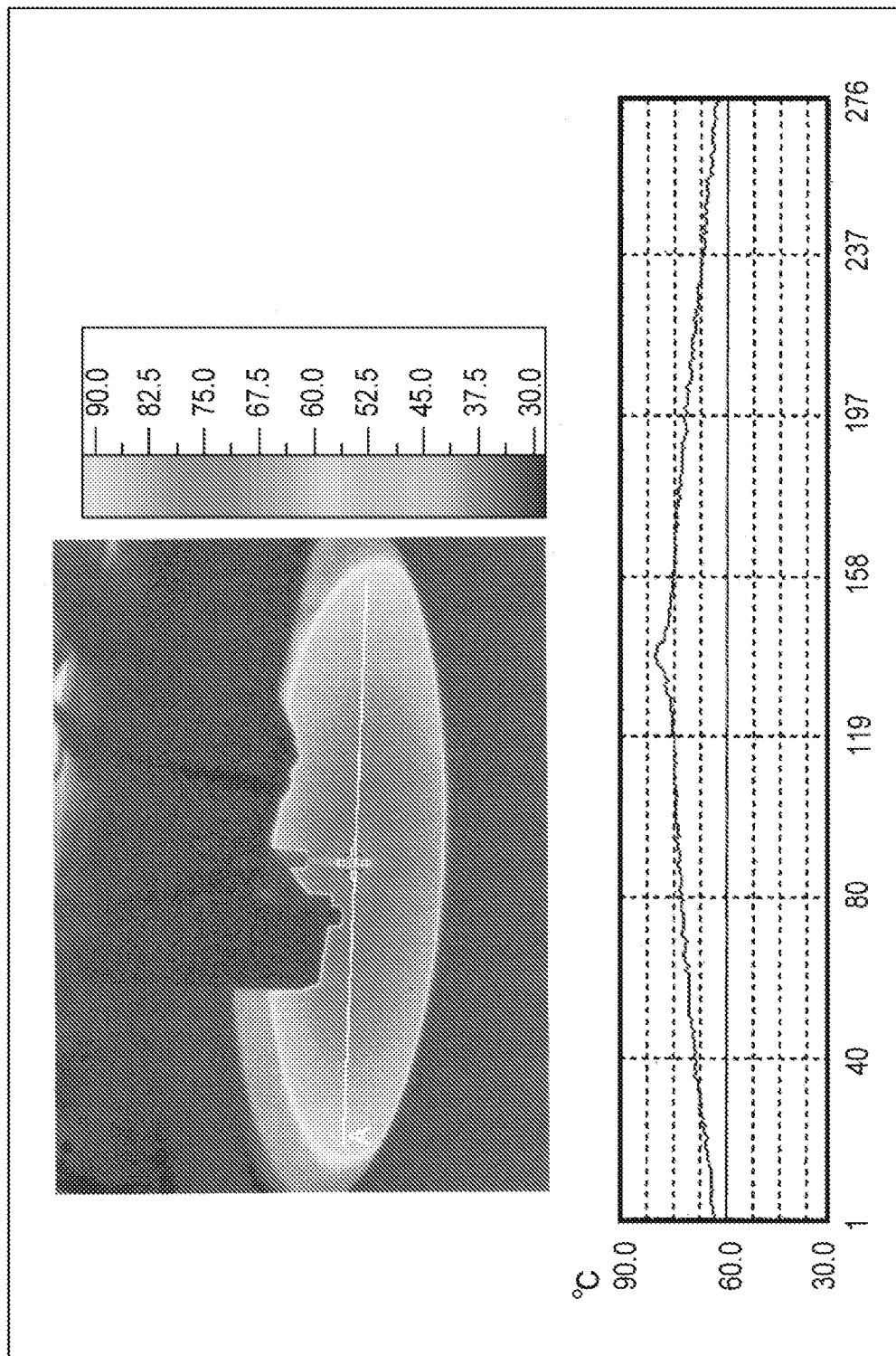
[図5]



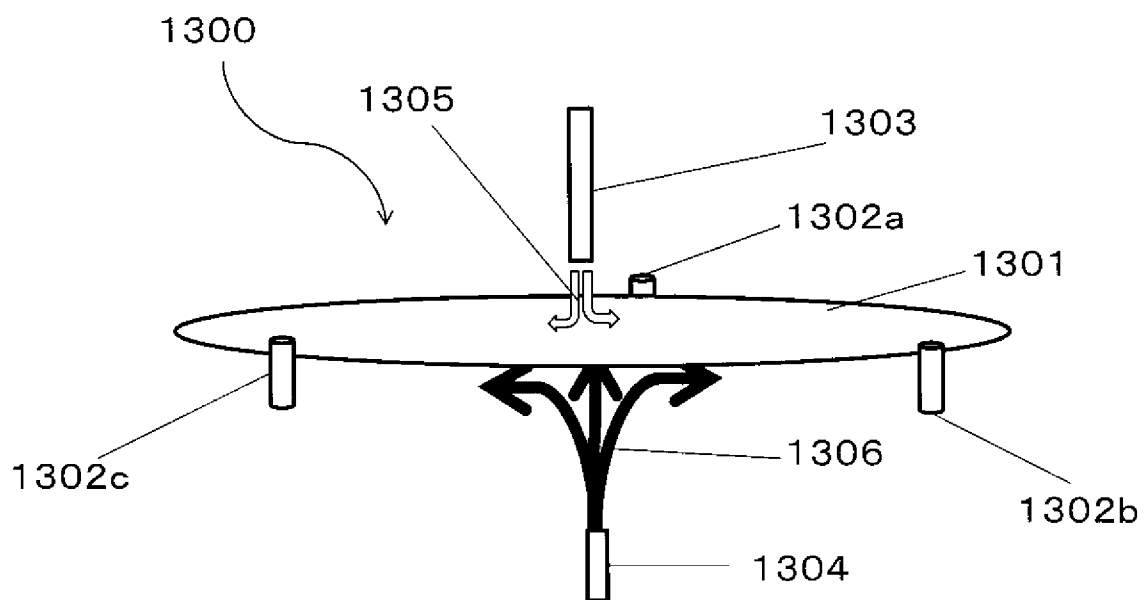
[図6]



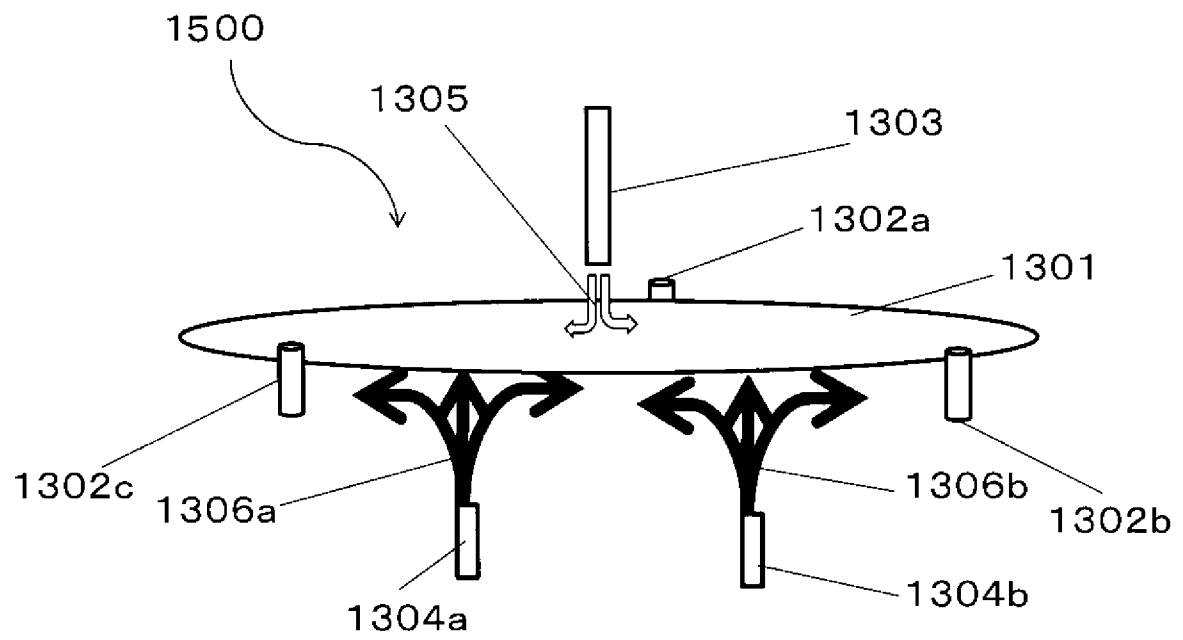
[図7]



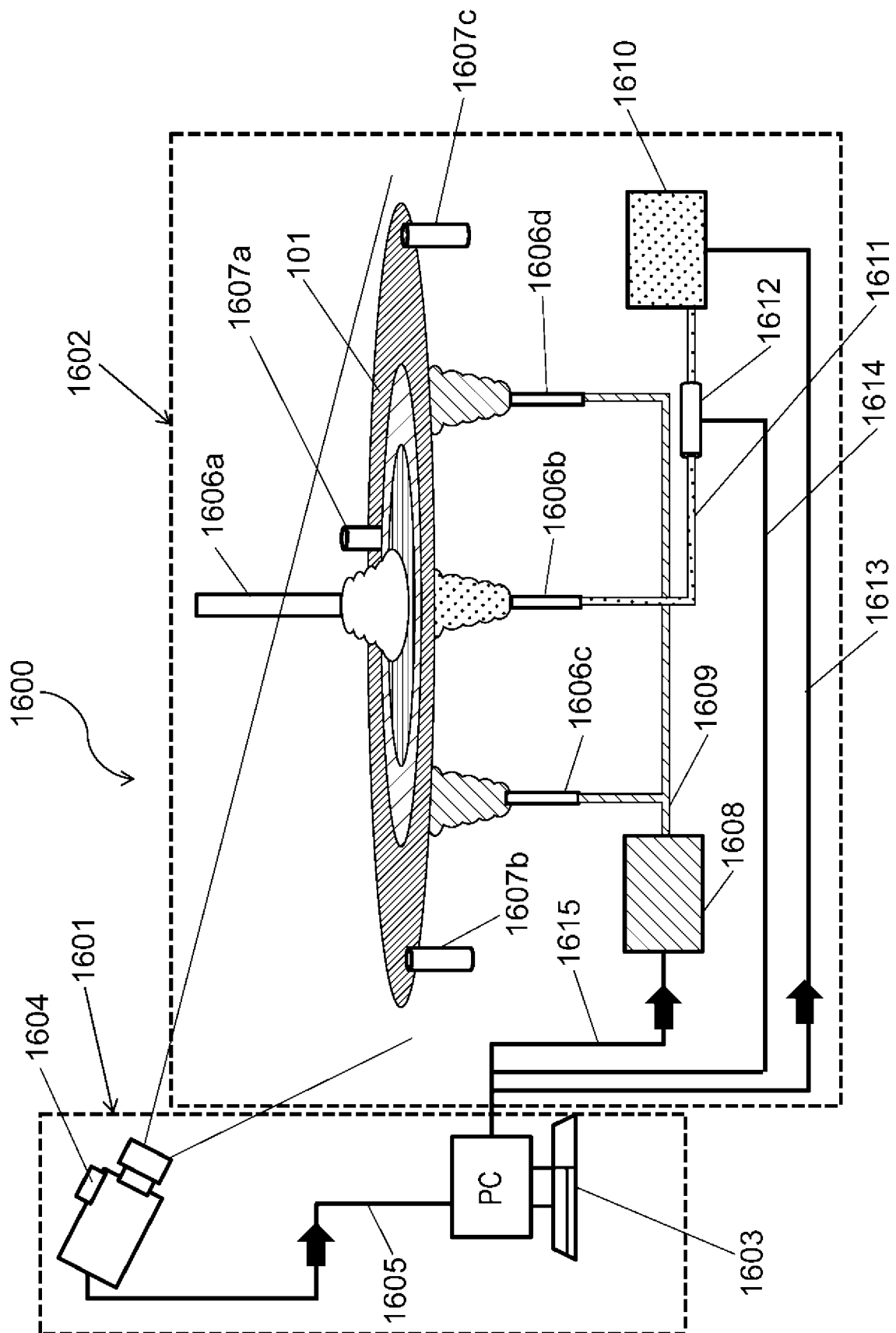
[図8]



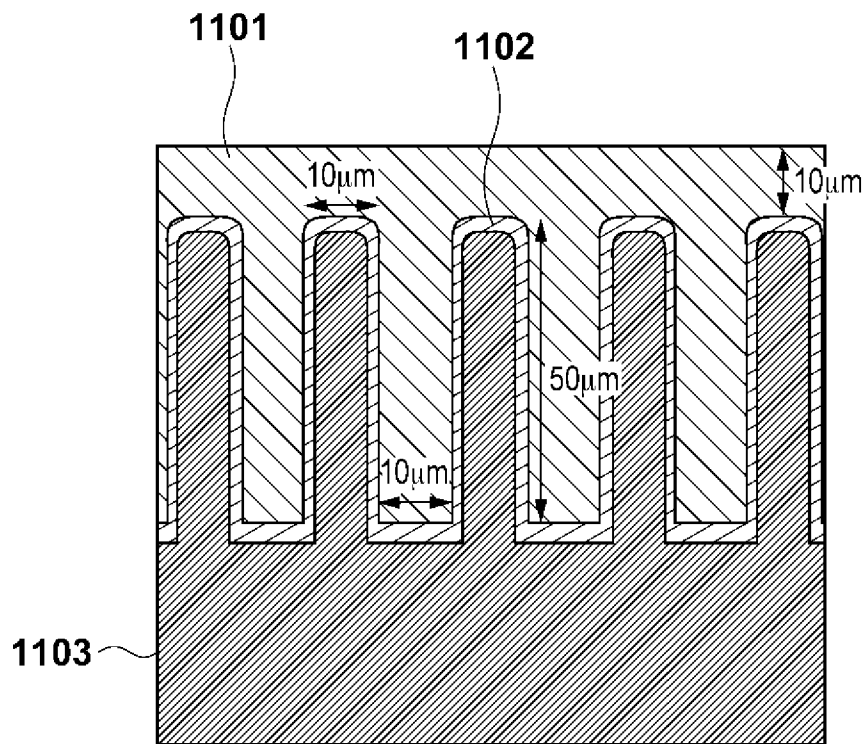
[図9]



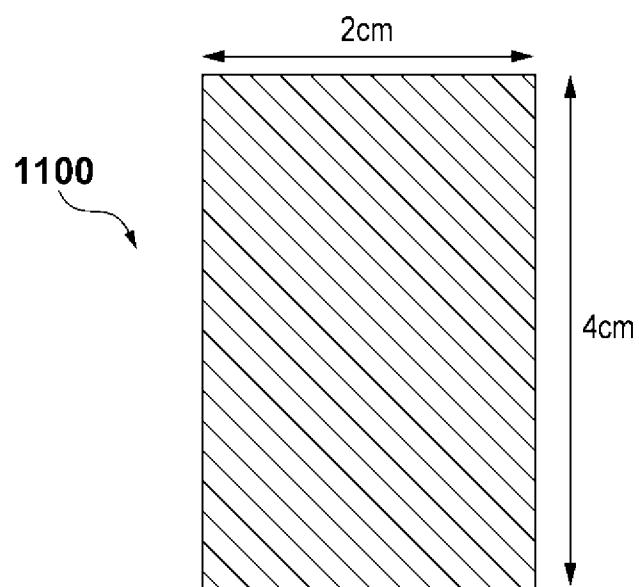
[図10]



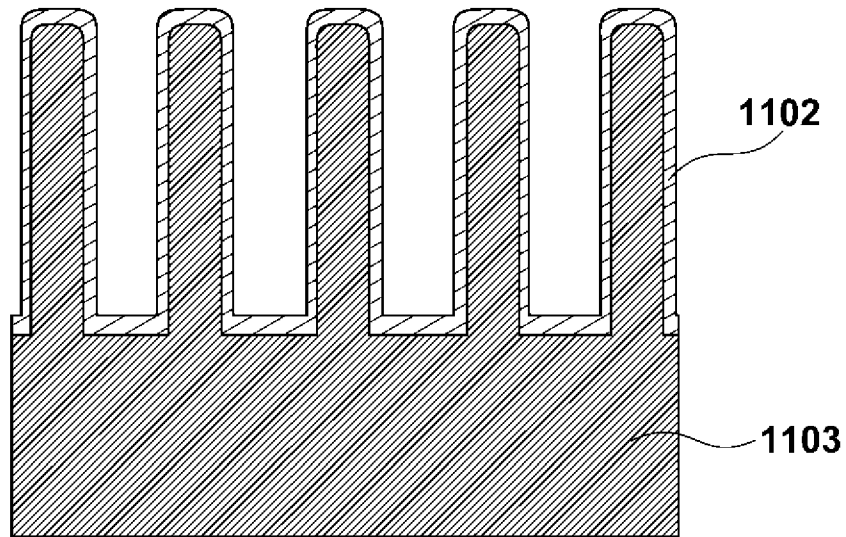
[図11A]



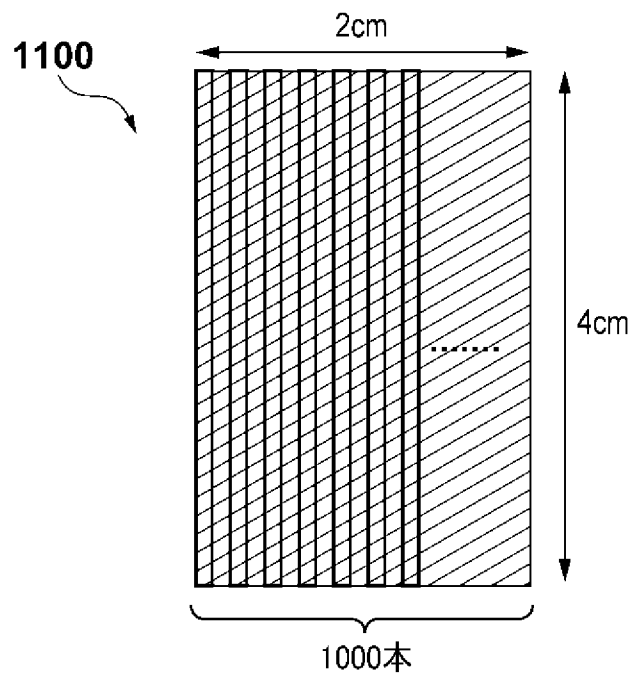
[図11B]



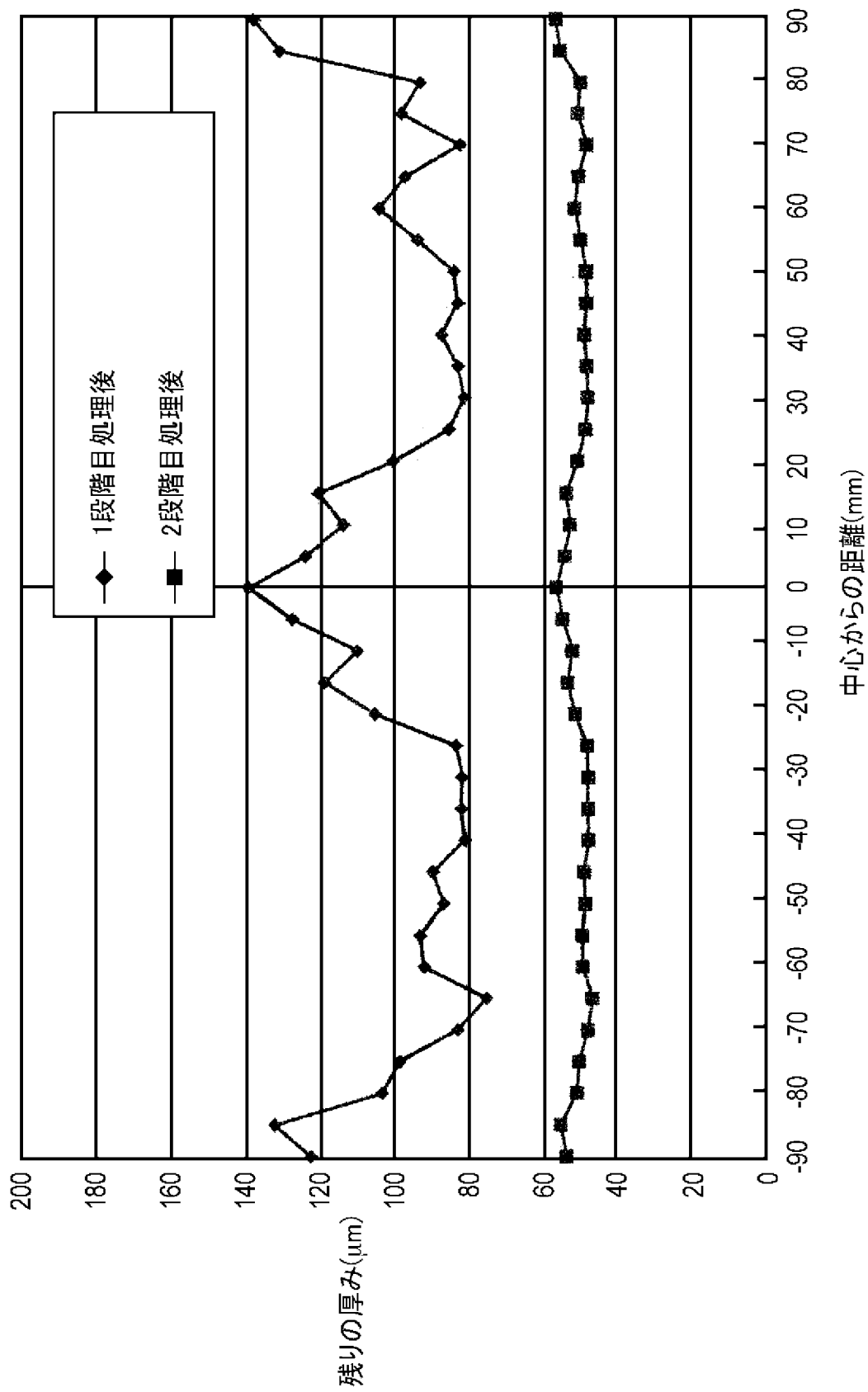
[図12A]



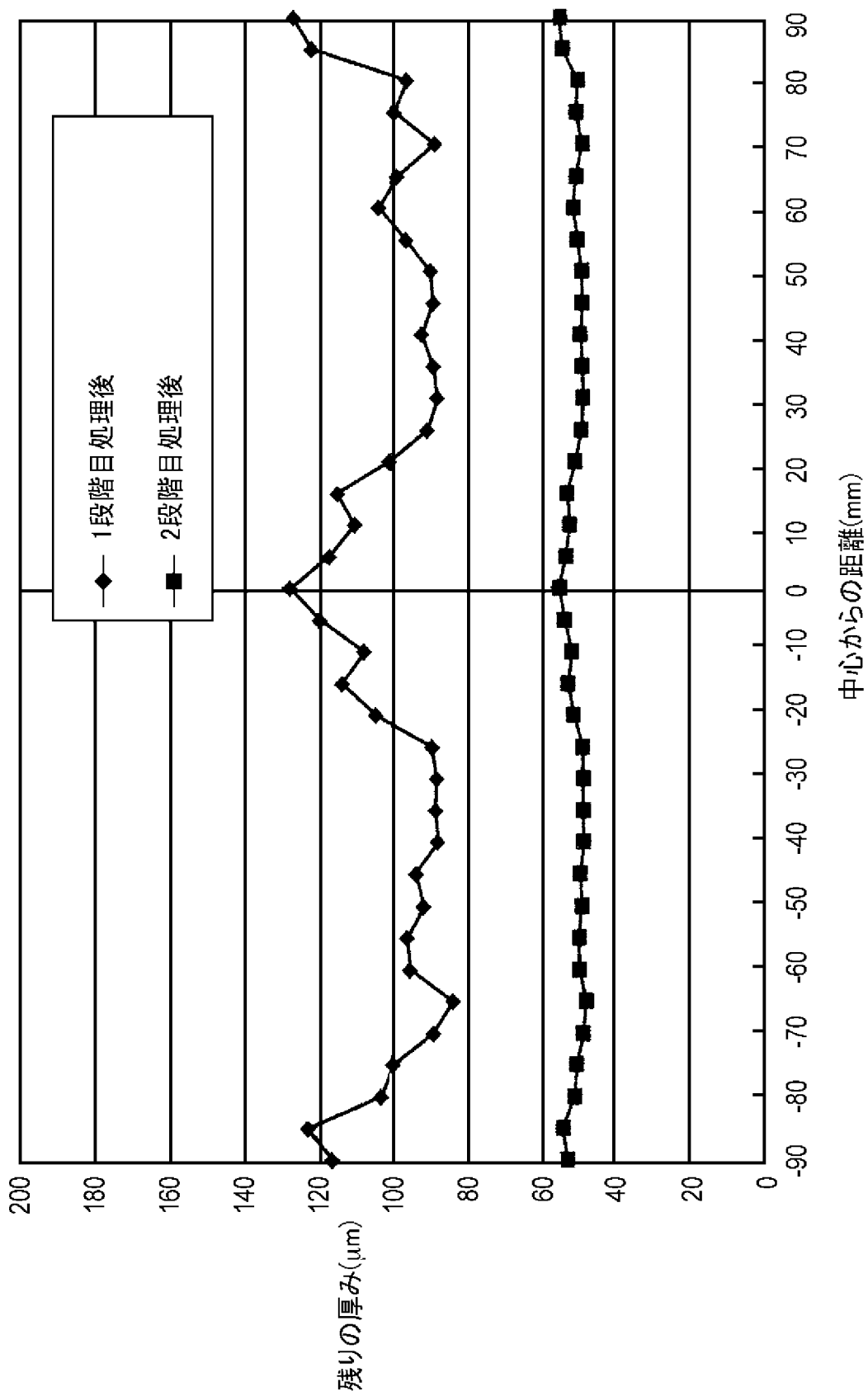
[図12B]



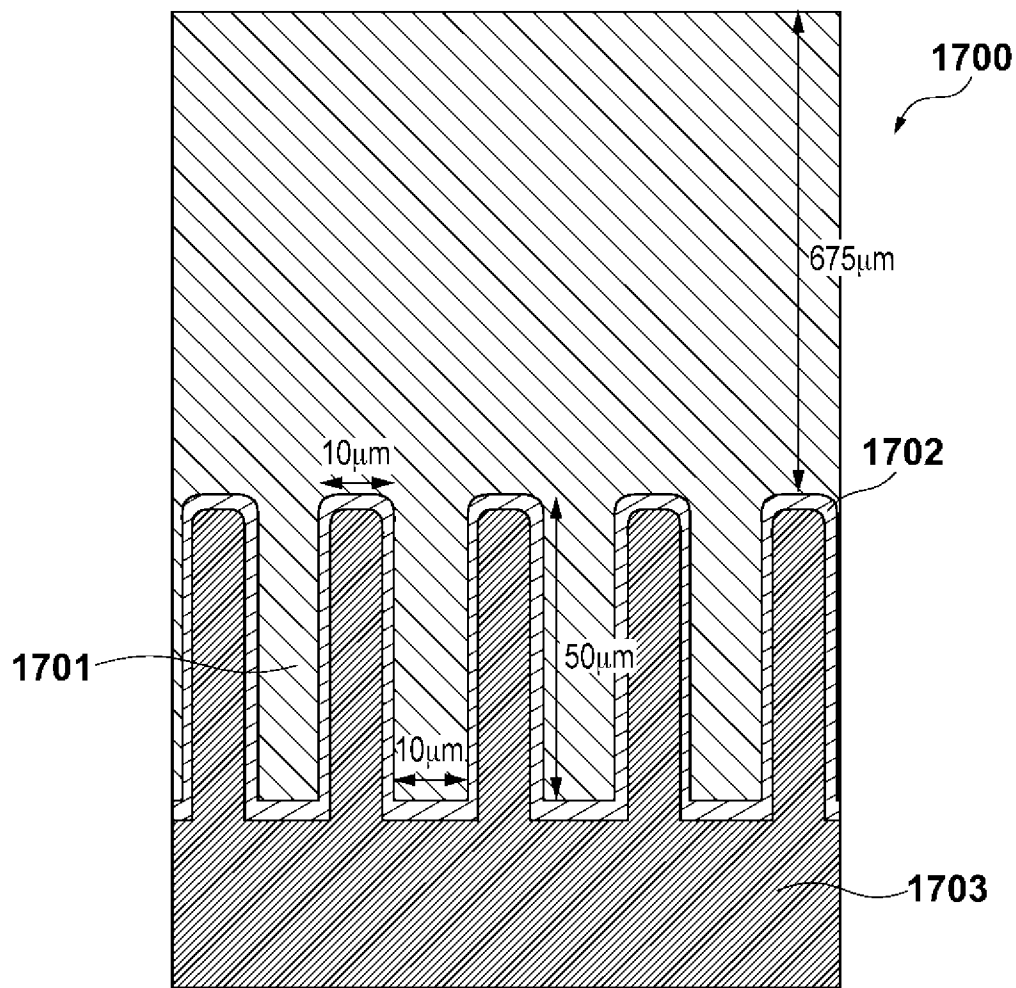
[図13]



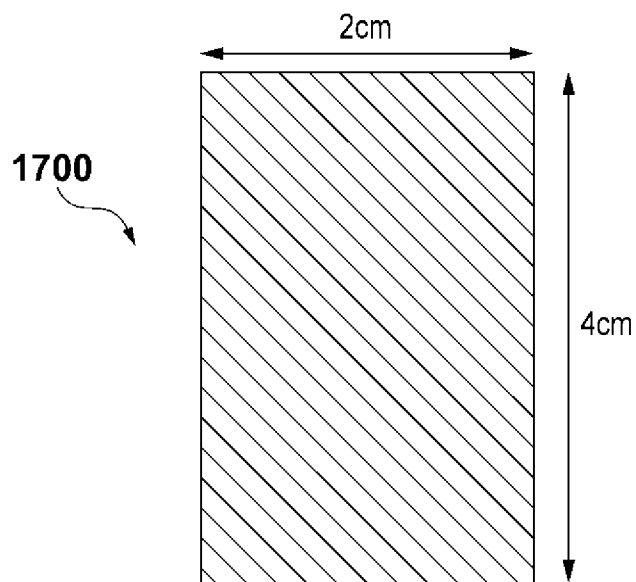
[図14]



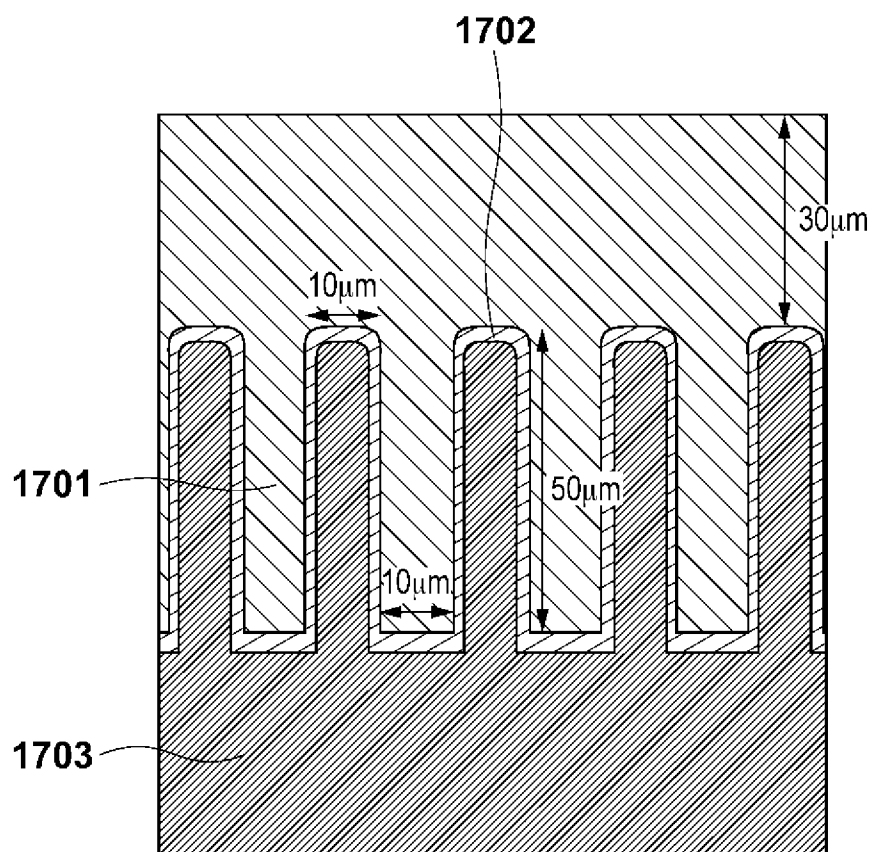
[図15A]



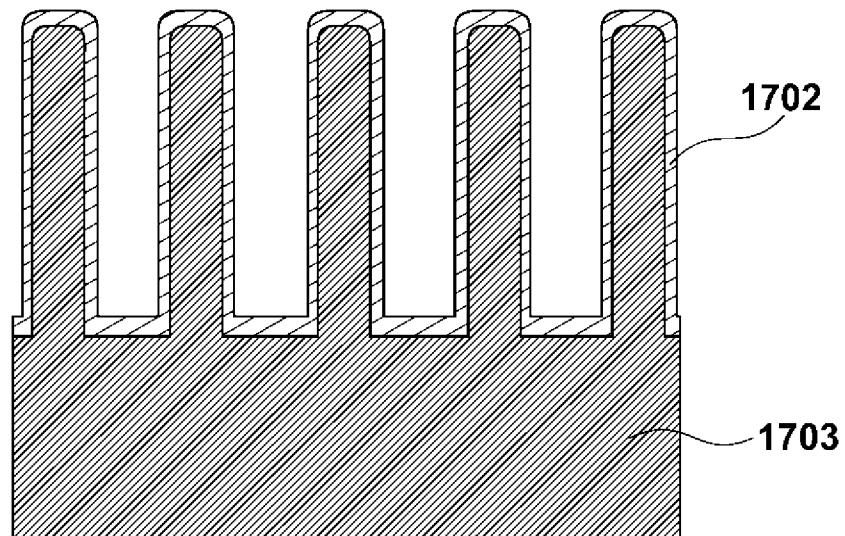
[図15B]



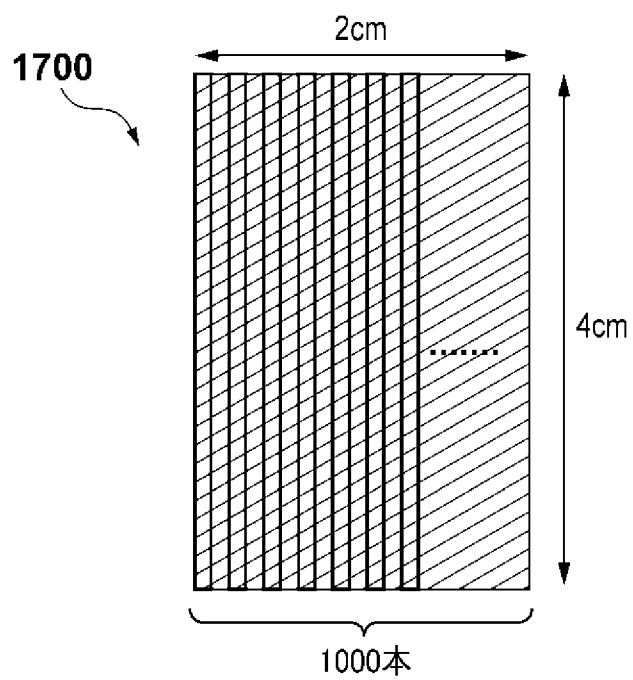
[図15C]



[図15D]



[図15E]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/005678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/306(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, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-064968 A (Osaka University), 29 March 2012 (29.03.2012), fig. 2, 11; paragraphs [0012] to [0065] (Family: none)	1-4
Y	JP 2003-100701 A (Sumitomo Mitsubishi Silicon Corp.), 04 April 2003 (04.04.2003), paragraphs [0007] to [0027] (Family: none)	1-4
A	JP 2005-217226 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 August 2005 (11.08.2005), fig. 1 to 21; paragraphs [0016] to [0124] (Family: none)	1-4

☒ 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
21 October, 2013 (21.10.13)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/005678

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 2000-150434 A (Lucent Technologies Inc.), 30 May 2000 (30.05.2000), fig. 1 to 4; paragraphs [0011] to [0036] & US 6150271 A & TW 424032 B & KR 10-2000-0023054 A	1-4
A	JP 2000-077381 A (Toshiba Corp.), 14 March 2000 (14.03.2000), fig. 1 to 23; paragraphs [0012] to [0096] & US 6274505 B1 & KR 10-2000-0022842 A	1-4
A	JP 4-357835 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 December 1992 (10.12.1992), fig. 1 to 4; paragraphs [0008] to [0022] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/306(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, 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 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-064968 A（国立大学法人大阪大学）2012.03.29, 図2, 11, 【0012】－【0065】（ファミリーなし）	1-4
Y	JP 2003-100701 A（三菱住友シリコン株式会社）2003.04.04, 【0007】－【0027】（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2005-217226 A（松下電器産業株式会社）2005.08.11, 図1－21, 【0016】－【0124】（ファミリーなし）	1-4

☒ 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 1 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

越本 秀幸

4 R

4 0 3 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-150434 A (ルーセント テクノロジーズ インコーポレイ テッド) 2000.05.30, 図1-4, 【0011】-【0036】 & US 6150271 A & TW 424032 B & KR 10-2000-0023054 A	1-4
A	JP 2000-077381 A (株式会社東芝) 2000.03.14, 図1-23, 【00 12】-【0096】 & US 6274505 B1 & KR 10-2000-0022842 A	1-4
A	JP 4-357835 A (松下電器産業株式会社) 1992.12.10, 図1-4, 【0 008】-【0022】 (ファミリーなし)	1-4