

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6302708号  
(P6302708)

(45) 発行日 平成30年3月28日(2018.3.28)

(24) 登録日 平成30年3月9日(2018.3.9)

(51) Int.Cl.

H01L 21/306 (2006.01)

F 1

H01L 21/306

J

請求項の数 17 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2014-45275 (P2014-45275)  
 (22) 出願日 平成26年3月7日 (2014.3.7)  
 (65) 公開番号 特開2014-209581 (P2014-209581A)  
 (43) 公開日 平成26年11月6日 (2014.11.6)  
 審査請求日 平成29年3月2日 (2017.3.2)  
 (31) 優先権主張番号 特願2013-73721 (P2013-73721)  
 (32) 優先日 平成25年3月29日 (2013.3.29)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002428  
 芝浦メカトロニクス株式会社  
 神奈川県横浜市栄区笠間2丁目5番1号  
 (74) 代理人 100108855  
 弁理士 蔵田 昌俊  
 (74) 代理人 100109830  
 弁理士 福原 淑弘  
 (74) 代理人 100103034  
 弁理士 野河 信久  
 (74) 代理人 100075672  
 弁理士 峰 隆司  
 (74) 代理人 100153051  
 弁理士 河野 直樹  
 (74) 代理人 100140176  
 弁理士 砂川 克

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ウェットエッチング装置

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも窒化膜と酸化膜とが形成された基板を処理するウェットエッチング装置において、

リン酸水溶液を貯留するリン酸水溶液貯留部と、

シリカ添加剤を貯留する添加剤貯留部と、

前記リン酸水溶液貯留部に貯留されたリン酸水溶液のシリカ濃度を検出する濃度検出部と、

この濃度検出部により検出されたリン酸水溶液のシリカ濃度が所定値より低い場合に、前記添加剤貯留部から前記リン酸水溶液貯留部へシリカ添加剤を供給する添加剤供給部と、

前記リン酸水溶液貯留部に貯留されたリン酸水溶液により基板を処理する処理部とを備えることを特徴とするウェットエッチング装置。

## 【請求項 2】

前記処理部から前記リン酸水溶液を回収して、前記リン酸水溶液貯留部へ戻す回収部をさらに備えることを特徴とする請求項 1 記載のウェットエッチング装置。

## 【請求項 3】

前記濃度検出部により検出された前記リン酸水溶液のシリカ濃度が予め設定した所定の濃度であることを条件に、前記リン酸水溶液貯留部から前記処理部に前記リン酸水溶液を供給することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のウェットエッチング装置。

10

20

**【請求項 4】**

前記シリカ添加剤は、コロイダルシリカであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一つに記載のウェットエッティング装置。

**【請求項 5】**

前記リン酸水溶液貯留部に貯留された前記リン酸水溶液の温度を検出する温度検出部を有し、

この温度検出部により検出された前記リン酸水溶液の温度が予め設定した所定の温度であることを条件に、前記リン酸水溶液貯留部から前記処理部に前記リン酸水溶液を供給することを特徴とする請求項 3 に記載のウェットエッティング装置。

**【請求項 6】**

10

前記リン酸水溶液貯留部には、前記リン酸水溶液貯留部内部のリン酸水溶液を循環しつつ、加熱するヒータを有する循環配管が設けられていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一つに記載のウェットエッティング装置。

**【請求項 7】**

前記処理部は、前記基板を保持して回転させる回転機構、回転する前記基板に前記リン酸水溶液貯留部から供給されるリン酸水溶液を供給するノズルを有し、

前記リン酸水溶液貯留部は、前記処理部とは別個の構成部であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一つに記載のウェットエッティング装置。

**【請求項 8】**

20

前記リン酸水溶液のシリカ濃度が所定値より低いことを前記濃度検出部が検出した場合、前記リン酸水溶液貯留部から前記処理部へのリン酸水溶液の供給を停止させる制御部をさらに備えることを特徴とする請求項 7 に記載のウェットエッティング装置。

**【請求項 9】**

前記制御部は、

前記処理部における前記基板の処理中に、前記リン酸水溶液のシリカ濃度が所定値より低いことを前記濃度検出部が検出した場合、その基板への処理が終了した時点で、前記リン酸水溶液貯留部から前記処理部へのリン酸水溶液の供給を停止させることを特徴とする請求項 8 に記載のウェットエッティング装置。

**【請求項 10】**

30

前記リン酸水溶液貯留部は、前記リン酸水溶液貯留部の内部のリン酸水溶液を循環させる循環配管と、

前記循環配管においてリン酸水溶液を循環させたままで前記処理部へのリン酸水溶液の供給を行う制御部と、

をさらに備えることを特徴とする請求項 7 に記載のウェットエッティング装置。

**【請求項 11】**

前記リン酸水溶液貯留部内にリン酸水溶液を供給するリン酸水溶液供給部と、  
前記リン酸水溶液貯留部内のリン酸水溶液の液面高さを検出する液面計と、  
前記リン酸水溶液貯留部内の液面高さが所定の高さより低いことを前記液面計が検出した場合、前記処理部へのリン酸水溶液の供給を停止するように制御する制御部と、  
をさらに備えることを特徴とする請求項 7 に記載のウェットエッティング装置。

40

**【請求項 12】**

前記制御部は、

前記処理部における前記基板の処理中に、前記リン酸水溶液貯留部内の液面高さが所定の高さより低いことを前記液面計が検出した場合、その基板への処理が終了した時点で、前記リン酸水溶液貯留部から前記処理部へのリン酸水溶液の供給を停止させることを特徴とする請求項 11 に記載のウェットエッティング装置。

**【請求項 13】**

前記リン酸水溶液貯留部は、前記処理部に供給するリン酸水溶液を貯留するタンクと、前記タンクに接続されたサブタンクを有し、

前記サブタンクは、リン酸水溶液供給部からリン酸水溶液が供給されることを特徴とす

50

る請求項 1 に記載のウェットエッティング装置。

【請求項 1 4】

少なくとも窒化膜と酸化膜とが形成された基板を処理するウェットエッティング装置において、

リン酸水溶液を貯留するタンクと、前記タンクに接続されたサブタンクを有するリン酸水溶液貯留部と、

シリカ添加剤を貯留する添加剤貯留部と、

前記サブタンクに貯留されたリン酸水溶液のシリカ濃度を検出する濃度検出部と、

この濃度検出部により検出されたリン酸水溶液のシリカ濃度が所定値より低い場合に、前記添加剤貯留部から前記サブタンクへシリカ添加剤を供給する添加剤供給部と、

前記リン酸水溶液貯留部の前記タンクに貯留されたリン酸水溶液により基板を処理する処理部と、

を備えることを特徴とするウェットエッティング装置。

【請求項 1 5】

前記処理部から前記リン酸水溶液を回収して、前記サブタンクへ戻す回収部をさらに備えることを特徴とする請求項 1 3 または 1 4 に記載のウェットエッティング装置。

【請求項 1 6】

前記サブタンクには、前記サブタンクの内部のリン酸水溶液を循環させる循環配管が設けられていることを特徴とする請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか一つに記載のウェットエッティング装置。

【請求項 1 7】

前記タンク内のリン酸水溶液の液面高さを検出する液面計と、

前記リン酸水溶液供給部からリン酸水溶液を供給する制御部と、をさらに備え、

前記制御部は、前記液面計が前記タンク内の液面高さが所定の高さより低いことを検出すると、液面高さが所定の高さになるまで、前記サブタンクからリン酸水溶液を前記タンクに供給することを特徴とする請求項 1 3 ~ 1 6 のいずれか一つに記載のウェットエッティング装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は半導体ウェーハなどの基板の板面をエッティング液を用いてエッティングするウェットエッティング装置に関する。

【背景技術】

【0002】

ウェットエッティング装置は、半導体装置や液晶表示装置等の電子部品の製造工程で用いられる基板処理装置である（例えば、特許文献 1 参照。）。ウェットエッティング装置は、例えば、半導体基板上の窒化膜と酸化膜に対して選択的にエッティングを行う。

【0003】

半導体デバイスを製造する工程において、半導体基板上にはエッティング対象膜の窒化膜（例えば、SiN 膜）と、エッティングストップ膜の酸化膜（例えば、SiO<sub>2</sub>）とが積層され、これをリン酸水溶液 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 等の薬液を用いて処理している。ところが、半導体デバイスが微細化すると、膜そのものが薄膜となるため、エッティング対象膜とエッティングストップ膜との選択比を高める必要がある。この選択比を十分に取れないと、エッティング工程においてエッティングストップ膜が無くなり、これはデバイス製造に支障をきたすことになる。

【0004】

エッティング対象膜である窒化膜のエッティングには、高温のリン酸水溶液が用いられるが、エッティング対象膜の窒化膜とエッティングストップ膜の酸化膜との選択比は低い。リン酸水溶液中のシリカ (silica) 濃度を高くすると、窒化膜と酸化膜との選択比が高くなることが知られていることから、リン酸水溶液にシリカが添加される。ところが、リン酸水溶

10

20

30

40

50

液の処理を続けると、リン酸水溶液が蒸発し、シリカ濃度が上昇する。このため、シリカの固体物が析出し、半導体デバイスに付着することがある。固体物は、汚染の原因となり、処理における品質問題が生じる。逆に、シリカ濃度が低いと、十分な選択比が得られない処理となってしまう。

#### 【0005】

図5は、TEOS溶解液添加量と、SiN及びSiO<sub>2</sub>エッティングレートとの関係を示す図、図6は、TEOS溶解液添加量と、SiN及びSiO<sub>2</sub>とのエッティングレート選択比との関係を示す図である。これからも判るように、酸化膜のエッティングレートは、薬液中のTEOS(Tetraethyl orthosilicateオルトケイ酸テトラエチル)濃度に依存する性質を有している。したがって、このように、薬液中にSiNのダミー膜や固体粉末、またはTEOSを溶解させ、薬液中のシリカ(ケイ酸)濃度を上昇させる方法が知られている。  
10

#### 【0006】

例えは、使用する薬液に、ケイ酸溶解液もしくはケイ酸エチルを所定量添加する。具体的には、添加剤(エチルポリシリケートあるいはTEOS)を75%リン酸中に1000ppm程度添加することで、SiN膜のエッティングレートを維持しつつ、SiO<sub>2</sub>膜のエッティングレートを抑制することができる。なお、SiO<sub>2</sub>膜のエッティングレートを所望値にするため、添加剤の添加量を変化させる。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

20

#### 【0007】

#### 【特許文献1】特開2002-336761号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

しかしながら、薬液中にダミー膜を投入して、エッティング処理をすることで、シリカをリン酸水溶液中に溶解させる方法の場合、ダミー膜を処理する時間と基板枚数からシリカ溶解量を管理する必要がある。しかしながら、シリカの溶解(濃度)量の安定な管理が難しいので、管理がしにくいという問題があった。このため、薬液中のシリカ濃度を調整するために時間がかかる。また、バッチ式装置では、シリカ濃度調整で、溶解用のウェーハが50枚ほど必要となり、ウェーハ準備時間等がかかる。  
30

#### 【0009】

一方、TEOSの場合、アルコールを含む薬液であるため、高温のリン酸水溶液に溶解させると、発火の危険性が高いので、薬液管理が難しい。さらに、固体粉末において、粉末が薬液に溶解するのに時間を要し、管理が難しい。

#### 【0010】

ところで、薬液中にSiNのダミー膜を投入して、シリカをリン酸水溶液中に溶解させる方法の場合、ダミー膜を処理する時間と基板枚数からシリカ溶解量を管理する必要がある。しかしながら、シリカの溶解(濃度)量の安定な管理が難しいので、管理がしにくいという問題があった。  
40

#### 【0011】

この発明は、シリカの適切な濃度管理がしやすいウェットエッティング装置を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

この発明は、

少なくとも窒化膜と酸化膜とが形成された基板を処理するウェットエッティング装置において、

リン酸水溶液を貯留するリン酸水溶液貯留部と、

シリカ添加剤を貯留する添加剤貯留部と、

50

前記リン酸水溶液貯留部に貯留されたリン酸水溶液のシリカ濃度を検出する濃度検出部と、

この濃度検出部により検出されたリン酸水溶液のシリカ濃度が所定値より低い場合に、前記添加剤貯留部から前記リン酸水溶液貯留部へシリカ添加剤を供給する添加剤供給部と、

前記リン酸水溶液貯留部に貯留されたリン酸水溶液により基板を処理する処理部とを備えることを特徴とする。

**【発明の効果】**

**【0013】**

この発明によれば、適切な濃度管理の下でウェットエッティングを行うことが可能となる。

10

**【図面の簡単な説明】**

**【0014】**

【図1】この発明の第1の実施の形態に係るウェットエッティング装置を示す概略図。

【図2】同ウェットエッティング装置におけるコロイダルシリカの添加量とSiO<sub>2</sub>エッティングレートとの関係を示す図。

【図3】同ウェットエッティング装置におけるコロイダルシリカの添加量とSiN及びSiO<sub>2</sub>とのエッティングレートとの関係を示す図。

【図4】この発明の第2の実施の形態に係るウェットエッティング装置を示す概略図。

【図5】TEOS溶解液添加量とSiN及びSiO<sub>2</sub>エッティングレートとの関係を示す図。

20

【図6】TEOS溶解液添加量とSiO<sub>2</sub>添加量とSiN及びSiO<sub>2</sub>とのエッティングレート選択比との関係を示す図。

**【発明を実施するための形態】**

**【0015】**

以下、この発明の一実施の形態を図面を参照しながら説明する。

**【0016】**

図1は、この発明の第1の実施の形態に係るウェットエッティング装置を示す概略図、図2は、同ウェットエッティング装置におけるコロイダルシリカの添加量とSiO<sub>2</sub>エッティングレートとの関係を示す図、図3は、同ウェットエッティング装置におけるコロイダルシリカの添加量とSiN及びSiO<sub>2</sub>とのエッティングレート選択比との関係を示す図である。

30

**【0017】**

なお、図1中、Wは、ウェットエッティング処理の対象となる半導体ウェーハ等の基板を示しており、その表面には、エッティング対象膜の窒化膜（例えば、SiN膜）と、エッティングストップ膜の酸化膜（例えば、SiO<sub>2</sub>膜）とが積層されている。

**【0018】**

図1に示すように、ウェットエッティング装置10は、リン酸水溶液を貯留する貯留部20と、シリカ添加剤を貯留する添加剤貯留部30と、基板をウェットエッティング処理する処理部40と、これら各部間を接続する循環部50と、これら各部を連携制御する制御部100とを備えている。

40

**【0019】**

貯留部20は、所定のシリカ濃度のリン酸水溶液を貯留するタンク21と、このタンク21に設けられ、内部のリン酸水溶液のシリカ濃度を検出する濃度検出部22と、タンク21内のリン酸水溶液の温度を検出する温度検出部23とを備えている。タンク21は、リン酸水溶液を貯留する上部開放のタンクであり、新液供給配管33を介して新液供給部32と接続される。新液供給部32からは、新液供給配管33に設けられた開閉弁34を介して新液のリン酸水溶液がタンク21に供給されるようになっている。このタンク21は例えば、フッ素系の樹脂又は石英などの材料により形成されている。濃度検出部22、温度検出部23は制御部100に接続されており、検出したシリカ濃度、リン酸水溶液の温度をそれぞれ制御部100に出力する。なお、タンク21には、後述する循環配管51

50

、回収配管 5 3、添加剤配管 5 4 が接続されている。

**【 0 0 2 0 】**

添加剤貯留部 3 0 は、添加剤を収容する添加剤タンク 3 1 を備えている。添加剤タンク 3 1 には、添加剤配管 5 4 が接続されている。添加剤は例えば、研磨剤等で使用されている液体のコロイダルシリカが用いられる。

**【 0 0 2 1 】**

処理部 4 0 は、所定のシリカ濃度のリン酸水溶液を用いて、半導体基板などの基板 W の表面上の窒化膜を酸化膜に対して選択的にエッチングして除去する機能を有している。この処理部 4 0 は、基板 W を回転させる回転機構 4 1 と、その回転機構 4 1 により回転する基板 W 上に所定のシリカ濃度のリン酸水溶液を供給する、ノズル 4 2 とを備えている。このノズル 4 2 は吐出配管 5 2 の一端部であり、そのノズル 4 2 から、所定のシリカ濃度のリン酸水溶液が処理液として吐出されることになる。すなわち、処理部 4 0 は、回転する基板 W の表面に向けて、所定のシリカ濃度のリン酸水溶液を、ノズル 4 2 から処理液として供給することによって、基板 W の表面上の窒化膜を選択的に除去する。なお、アーム体(不図示)にノズル 4 2 を搭載し、基板 W の上方を基板表面に沿って揺動させて処理するようにもよい。

10

**【 0 0 2 2 】**

循環部 5 0 は、タンク 2 1 につながる循環配管 5 1 と、その循環配管 5 1 につながり所定のシリカ濃度のリン酸水溶液を吐出する吐出配管 5 2 と、処理後のリン酸水溶液をタンク 2 1 に戻す回収配管(回収部) 5 3 と、添加剤タンク 3 1 からタンク 2 1 につながる添加剤配管 5 4 とを備えている。

20

**【 0 0 2 3 】**

循環配管 5 1 の途中には、循環駆動源となるポンプ 5 1 a と、循環配管 5 1 を流れるリン酸水溶液を加熱するヒータ 5 1 b と、循環配管 5 1 を流れるリン酸水溶液から異物を除去するフィルタ 5 1 c と、循環配管 5 1 を開閉する開閉弁 5 1 d とが設けられている。

**【 0 0 2 4 】**

ポンプ 5 1 a は制御部 1 0 0 に電気的に接続されており、その制御部 1 0 0 による制御に応じて、タンク 2 1 内のリン酸水溶液を循環配管 5 1 に流す。また、ヒータ 5 1 b は制御部 1 0 0 に電気的に接続されており、その制御部 1 0 0 による制御に応じて、循環配管 5 1 を流れるリン酸水溶液を加熱する。開閉弁 5 1 d は制御部 1 0 0 に電気的に接続されており、その制御部 1 0 0 による制御に応じて開閉する。なお、本実施の形態において、開閉弁 5 1 d は、通常時には常時、開状態とされる。

30

**【 0 0 2 5 】**

吐出配管 5 2 は、循環配管 5 1 におけるフィルタ 5 1 c と開閉弁 5 1 d との間に接続され、所定のシリカ濃度のリン酸水溶液を吐出する配管であり、その吐出側の先端部が基板 W の表面に向けて設けられている。この吐出配管 5 2 の途中には、吐出配管 5 2 を開閉する開閉弁 5 2 a が設けられている。この開閉弁 5 2 a は制御部 1 0 0 に電気的に接続されており、その制御部 1 0 0 による制御に応じて開閉する。制御部 1 0 0 は、吐出開始の指示を受けると、濃度検出部 2 2 により検出される、タンク 2 1 内のリン酸水溶液のシリカ濃度が、予め制御部 1 0 0 に設定された所定の濃度に達していること、つまり予め設定した所定の濃度であること、かつ、予め制御部 1 0 0 に設定された所定のリン酸水溶液温度であることを条件に、吐出配管 5 2 途中の開閉弁 5 2 a を開状態にし、循環配管 5 1 から吐出配管 5 2 に所定のシリカ濃度のリン酸水溶液を流す。

40

**【 0 0 2 6 】**

回収配管 5 3 は、処理部 4 0 とタンク 2 1 とを接続するように設けられている。この回収配管 5 3 の途中には、駆動源となるポンプ 5 3 a と、回収配管 5 3 を開閉する開閉弁 5 3 b が設けられている。ポンプ 5 3 a は制御部 1 0 0 に電気的に接続されており、その制御部 1 0 0 による制御に応じて、処理部 4 0 内の使用後の処理液を回収配管 5 3 に流す。本実施の形態において、ポンプ 5 3 a は、通常時には常時運転状態とされる。開閉弁 5 3 b は制御部 1 0 0 に電気的に接続されており、その制御部 1 0 0 による制御に応じて開閉

50

する。また、回収配管 5 3 途中の開閉弁 5 3 b より上流側には、処理液排出用の排出配管 5 3 c が接続されている。この排出配管 5 3 c の途中にも、その排出配管 5 3 c を開閉する開閉弁 5 3 d が設けられている。開閉弁 5 3 d は制御部 1 0 0 に電気的に接続されており、その制御部 1 0 0 による制御に応じて開閉する。処理部 4 0 と開閉弁 5 3 b との間の回収配管 5 3 内には、濃度センサ 5 3 e が設けられており、この濃度センサ 5 3 e によって回収配管 5 3 内のシリカ濃度が検出され、その出力が制御部 1 0 0 に入力される。

#### 【 0 0 2 7 】

添加剤配管 5 4 は、添加剤タンク 3 1 とタンク 2 1 を接続し、その添加剤配管 5 4 の途中には、添加剤供給部を構成する供給駆動源となるポンプ 5 4 a が設けられている。このポンプ 5 4 a は制御部 1 0 0 に電気的に接続されており、その制御部 1 0 0 による制御に応じて、添加剤タンク 3 1 内のコロイドシリカを添加剤配管 5 4 に流す。10

#### 【 0 0 2 8 】

制御部 1 0 0 は、各部を集中的に制御するマイクロコンピュータ、さらに、ウェットエッティングに関する各種処理情報や各種プログラムなどを記憶する記憶部を備えている。制御部 1 0 0 は、濃度検出部 2 2 で検出されたリン酸水溶液のシリカ濃度が、予め制御部 1 0 0 に設定された所定値より低い場合に、先に述べた各種処理情報や各種プログラムに基づいて、添加剤タンク 3 1 からタンク 2 1 へシリカ添加剤を供給することで、所定のシリカ濃度を有するリン酸水溶液とする。つまり、制御部 1 0 0 は、添加剤供給部としての機能を備えている。20

#### 【 0 0 2 9 】

このように構成されたウェットエッティング装置 1 0 では、制御部 1 0 0 の制御によって、次のようにしてウェットエッティング処理を行う。すなわち、新液供給部 3 2 よりタンク 2 1 内に所定量のリン酸水溶液を供給して収容する。また、開閉弁 5 1 d は開状態が維持されるが、開閉弁 5 2 a は閉じる。次に、ポンプ 5 1 a、ヒータ 5 1 b を起動する。ポンプ 5 1 a の起動により、タンク 2 1 内のリン酸水溶液は循環配管 5 1 内を循環する。循環配管 5 1 内を循環するリン酸水溶液は、フィルタ 5 1 c により、リン酸水溶液中の異物が除去されるとともに、ヒータ 5 1 b により加熱される。タンク 2 1 内のリン酸水溶液の温度は、温度検出部 2 3 により検出され、タンク 2 1 内のリン酸水溶液のシリカ濃度は、濃度検出部 2 2 により検出される。30

#### 【 0 0 3 0 】

制御部 1 0 0 は、温度検出部 2 3 からの出力に基づき、リン酸水溶液を予め設定した所定の温度（160～170）になるように、またその温度に維持されるように、ヒータ 5 1 b を制御する。30

#### 【 0 0 3 1 】

また制御部 1 0 0 は、濃度検出部 2 2 が検知したタンク 2 1 内のリン酸水溶液のシリカ濃度が、予め制御部 1 0 0 に設定された所定の濃度より低い場合は、ポンプ 5 4 a を起動し、添加剤タンク 3 1 からコロイドシリカを添加剤としてタンク 2 1 に導入し、タンク 2 1 内のリン酸水溶液が所定のシリカ濃度となるまで添加を行う。なお、タンク 2 1 に導入されたコロイドシリカは、タンク 2 1 内のリン酸水溶液とともに循環配管 5 1 内を循環するので、リン酸水溶液に対して均一に混合される。40

#### 【 0 0 3 2 】

このシリカ濃度の検出は、タンク 2 1 内にリン酸水溶液が供給された以降、継続的に行われる。また、リン酸水溶液は、所定温度に維持される。なお、タンク 2 1 の収容量に対して、コロイダルシリカの添加量が微少の場合、コロイダルシリカを添加したことによるリン酸水溶液の温度低下は考慮しなくても良い。

#### 【 0 0 3 3 】

次に、処理対象となる基板 W を処理部 4 0 内に配置され、処理部 1 0 0 がリン酸水溶液の吐出開始の指示を受けると、制御部 1 0 0 は、濃度検出部 2 2 により検出されるタンク 2 1 内のリン酸水溶液のシリカ濃度が予め設定した所定の濃度であり、かつ、所定のリン酸水溶液温度であることを条件に、開閉弁 5 1 d は開いたままで（常時循環）、開閉弁 550

2 aを開く。これにより、タンク21内のリン酸水溶液が、ノズル42から基板W上に処理液が吹きかけられ、ウェットエッチング処理が行われる。

#### 【0034】

処理液が吹きかけられた基板Wでは、窒化膜と酸化膜とが処理される。この時、基板に吹きかけられる処理液は、所定のシリカ濃度のリン酸水溶液であるため、所望の大きさの選択比でエッチングが進行し、微細な半導体デバイスであっても、エッチングストップ膜が無くなることがなく、デバイス製造に支障をきたすことがない。図2は、コロイダルシリカの添加量と、 $\text{SiO}_2$ エッチングレートとの関係を示している。図3は、コロイダルシリカの添加量と、 $\text{SiN}$ 及び $\text{SiO}_2$ とのエッチングレート選択比との関係を示している。

10

#### 【0035】

基板Wの表面から処理部40の底面に流れた処理液は、その底面に接続された回収配管53を流れてポンプ53aの駆動によりタンク21に回収される。このとき、開閉弁53bは開状態であり、開閉弁53dが閉状態である。但し、基板W上の窒化膜がエッチングされて、濃度センサ53eにより検出されたシリカ濃度が、予め制御部100に設定された所定の範囲を超えると、処理液はタンク21に回収されずに排出配管53cから排出される。このとき、開閉弁53bは閉状態であり、開閉弁53dが開状態である。なお、回収配管53途中にヒータを設け、回収配管53を経由してタンク21に回収される処理液を加熱するようにしても良い。

#### 【0036】

20

1枚の基板Wに対するエッチング処理が終了すると、制御部100は、開閉弁52aを閉じ、そして処理部40内の基板Wが新たな基板Wと交換されると、再度開閉弁52aを開き、この新たな基板Wに対して上述したエッチング処理が行われる。

#### 【0037】

ところで、基板Wに対するエッチング処理回数が進むにつれて、タンク21内のリン酸水溶液が消耗される。そこで、図1に示すように、タンク21に液面計24を設け、次のように動作制御するようにすると好ましい。

#### 【0038】

液面計24は制御部100に接続され、タンク21内のリン酸水溶液の液面を検出して制御部100に出力する。制御部100では、タンク21内のリン酸溶液の液面高さが、制御部100に予め設定した所定の高さより低くなったことを液面計24が検出すると、開閉弁52aを閉じる。なお、タンク21内のリン酸溶液の液面高さが、制御部100に予め設定した所定の高さより低くなったことを基板Wに対するエッチング処理中に検出された場合には、その基板Wへのエッチング処理が終了した時点で、開閉弁52aを閉じるようにする。これにより、その基板Wに対しても、均一なエッチング処理が行える。

30

#### 【0039】

さて、次に制御部100は、タンク21内のリン酸溶液の液面高さが、制御部100に予め設定した所定の高さになるまで新液供給部32からリン酸水溶液をタンク21に供給する。このとき、ポンプ51aは起動されているため、タンク21内のリン酸水溶液は、循環配管51内を循環する。さらに、前述したと同様に、制御部100は、ヒータ51bによって、タンク21内のリン酸水溶液の温度が所定の温度となるように制御する。また、タンク21へ新液のリン酸水溶液が供給されると、タンク21内のシリカ濃度が低下する。そこで、制御部100は、濃度検出器22から得られたシリカ濃度が、制御部100に予め設定した所定濃度から低下したことを検知(判断)すると、ポンプ54aの駆動によって、添加剤タンク31からコロイドシリカをタンク21に導入して、タンク21内のシリカ濃度が所定の濃度となるように制御する。

40

#### 【0040】

このように、新液供給部32よりタンク21内に新たなリン酸水溶液が供給されると、制御部100は、濃度検出部22により検出されるタンク21内のリン酸水溶液のシリカ濃度が予め設定した所定の濃度であること、そして、所定のリン酸水溶液温度であること

50

を条件に基板Wへの処理を許可する。つまり、リン酸水溶液の吐出開始の指示に対して、開閉弁52aを開く。これにより、タンク21内のリン酸水溶液が、ノズル42から新たな基板W上に処理液が吹きかけられ、ウェットエッチング処理が行われる。

#### 【0041】

一方、処理部40から回収配管53を介してタンク21に回収されるリン酸溶液によって、タンク21内のリン酸水溶液のシリカ濃度が、制御部100に予め設定した所定濃度より低下することがある。この場合、制御部100は、濃度検出部22がこの濃度の低下を検出した場合に開閉弁52aを閉じる。なお、制御部100は、タンク21内のリン酸溶液のシリカ濃度が低下したことを、基板Wに対するエッチング処理中に検出した場合、その基板Wへのエッチング処理が終了した時点で、開閉弁52aを閉じるようにする。これにより、その基板Wに対しても、均一なエッチング処理が行える。10

#### 【0042】

そして、次に制御部100は、ポンプ54aを起動し、添加剤タンク31からコロイドシリカを添加剤としてタンク21に導入し、タンク21内のリン酸水溶液が所定のシリカ濃度となるまで添加を行う。タンク21に導入されたコロイドシリカは、タンク21内のリン酸水溶液とともに循環配管51内を循環するので、リン酸水溶液に対して均一に混合され、リン酸水溶液の温度も所定の温度となるように制御される。

#### 【0043】

このように、基板処理中に、タンク21内におけるリン酸水溶液のシリカ濃度低下が検出された場合には、新液供給部32よりタンク21内に新たなリン酸水溶液を供給したときと同様に、制御部100は、タンク21内のリン酸水溶液のシリカ濃度が所定の濃度であること、そして、所定のリン酸水溶液温度であることを条件に基板Wへの処理を許可する。つまり、リン酸水溶液の吐出開始の指示に対して、開閉弁52aを開く。これにより、タンク21内のリン酸水溶液が、ノズル42から新たな基板W上に処理液が吹きかけられ、ウェットエッチング処理が行われる。20

#### 【0044】

以上説明したように、本実施形態によれば、タンク21内のリン酸水溶液のシリカの濃度を適切な値に調整することができるので、リン酸水溶液におけるシリカの適切な濃度管理がしやすくなる。

#### 【0045】

また、リン酸水溶液におけるシリカの適切な濃度管理が行なわれることにより、シリカ濃度が設定値よりも上昇してしまうことを抑えることができ、シリカの固形物が半導体デバイスに付着することを防止できると共に、シリカ濃度が設定値よりも低くなることを抑えることができ、所定のエッチングの選択比が得られなくなることを防ぐことができる。つまり、リン酸水溶液におけるシリカ濃度の調整により、窒化膜と酸化膜とのエッチングレート選択比を所望の範囲内に制御することで、安定したエッチング処理が行える。このため、十分な選択比を得ることが可能となり、半導体装置の製造に支障をきたして製品品質が低下することを防止し、製品品質を向上させることができる。30

#### 【0046】

さらに、コロイダルシリカはアルコールを用いない薬液であるため安全性が高く、しかも溶解しやすいから、この点からもリン酸水溶液におけるシリカの濃度管理を行いやすい。

#### 【0047】

上述した実施形態においては、基板Wを一枚ごとに処理する枚葉式処理方法を用いているが、これに限るものではなく、例えば、処理槽に複数枚の基板Wを同時に浸漬して処理するバッチ式処理方法を用いるようにしても良い。また、シリカとして、コロイダルシリカ以外にも、リン酸水溶液に溶けるシリカであれば、コロイダルシリカ以外のシリカでも良い。また、新しいリン酸水溶液の供給管にシリカ供給管を接続してもよい。

#### 【0048】

図4は、この発明の第2の実施の形態に係るウェットエッチング装置10Aを示す概略40

50

図である。図4において図1と同一機能部分には同一符号を付し、その詳細な説明は省略する。

#### 【0049】

図4に示すように、ウェットエッティング装置10Aは、リン酸水溶液を貯留する貯留部20Aと、シリカ添加剤を貯留する添加剤貯留部30と、基板をウェットエッティング処理する処理部40と、これら各部間を接続する循環部50と、これら各部を連携制御する制御部100Aとを備えている。

#### 【0050】

貯留部20Aは、所定のシリカ濃度のリン酸水溶液を貯留するタンク21と、このタンク21に設けられ、内部のリン酸水溶液のシリカ濃度を検出する濃度検出部22と、タンク21内のリン酸水溶液の温度を検出する温度検出部23と、液面計24と、サブタンク25とを備えている。タンク21は、リン酸水溶液を貯留する上部開放のタンクであり、タンク配管26を介してサブタンク25と接続される。サブタンク25からは、開閉弁27を介して、コロイダルシリカとの混合処理が済んだリン酸水溶液が供給される。

#### 【0051】

サブタンク25には、開閉弁34を介して新液供給部32に接続された新液供給配管33、回収配管53、添加剤配管54が上流側に接続され、さらにタンク配管26を介してタンク21が下流側に接続されている。サブタンク25には、濃度検出部28、温度検出部23a、液面計24aがそれぞれ設けられていて、各検出部の出力は、制御部100Aに送られるようになっている。濃度検出部28、温度検出部23a、液面計24aの各機能は、濃度検出部22、温度検出部23、液面計24の各機能と同様である。

#### 【0052】

さらにサブタンク25には、タンク21に設けられる循環配管51に相当する循環配管55が設けられる。この循環配管55の途中には、循環駆動源となるポンプ55aと、循環配管55を流れるリン酸水溶液を加熱するヒータ55bと、循環配管55を開閉する開閉弁55dとが設けられる。ポンプ55a、ヒータ55b、開閉弁55dは、それぞれ制御部100Aに電気的に接続されている。ポンプ55a、ヒータ55b、フィルタ55cは、ポンプ51a、ヒータ51b、フィルタ51cにそれぞれ相当するので詳細な説明は省略するが、サブタンク25に貯留されるリン酸水溶液を循環配管55に流すことによって、リン酸水溶液を加熱する。本実施の形態において、ポンプ55aは、通常時には常時運転状態とされ、開閉弁55dは、通常時には常時、開状態とされる。

#### 【0053】

新液供給配管33の開閉弁34は制御部100Aに電気的に接続されており、その制御部100Aによる制御に応じて開閉する。

#### 【0054】

制御部100Aは、各部を集中的に制御するマイクロコンピュータ、さらに、ウェットエッティングに関する各種処理情報や各種プログラムなどを記憶する記憶部を備えている。制御部100Aは、濃度検出部28で検出されたリン酸水溶液のシリカ濃度が、予め制御部100Aに設定された所定値より低い場合に、先に述べた各種処理情報や各種プログラムに基づいて、添加剤タンク31からサブタンク25へシリカ添加剤を供給する添加剤供給部としての機能を備えている。

#### 【0055】

このように構成されたウェットエッティング装置10Aでは、制御部100Aの制御によって、次のようにしてウェットエッティング処理を行う。すなわち、開閉弁27を閉じた状態で、新液供給部32よりサブタンク25内に所定量のリン酸水溶液を供給して収容する。サブタンク25に供給されたリン酸水溶液に対しては、上述したウェットエッティング装置10における、タンク21内のリン酸水溶液に対して行なわれる処理と同等な処理が行なわれ、予め制御部100Aに設定された、所定のシリカ濃度を有し、所定温度を有するリン酸水溶液が、サブタンク25内に生成される。

10

20

30

40

50

## 【0056】

なお、基板Wの表面から処理部40の底面に流れた処理液は、その底面に接続された回収配管53を流れてポンプ53aの駆動によりサブタンク25に回収されるようになっている。この回収されたリン酸水溶液がサブタンク25に導入されることによって、サブタンク25内のシリカ濃度が所定値以下となった場合に、所定濃度となるように是正される点は上述と同様である。

## 【0057】

処理に先立つ準備段階当初は、タンク21内は空状態である。このため、上述のように10  
てサブタンク25にて生成されたリン酸水溶液は、開閉弁27が開状態となることでそのほとんどが、タンク21に供給される。このとき、サブタンク25内のリン酸水溶液のシリカ濃度が、予め制御部100Aに設定された所定濃度であり、かつ所定の温度になっていることを、タンク21に対するリン酸水溶液の供給条件としても良い。

## 【0058】

タンク21に供給された、所定のシリカ濃度を有するリン酸水溶液は、循環配管51を循環しながら、所定温度となるように、そしてその温度に維持されるように温度制御される。制御部100Aは、吐出開始の指示を受けると、濃度検出部22により検出される、タンク21内のリン酸水溶液のシリカ濃度が、予め制御部100Aに設定された所定の濃度であること、かつ、予め制御部100Aに設定された所定のリン酸水溶液温度であることを条件に、開閉弁52aを開状態にし、循環配管51から吐出配管52に所定のシリカ濃度のリン酸水溶液を流す。  
20

## 【0059】

この実施の形態において、所定濃度のリン酸水溶液がサブタンク25からタンク21に供給されると、開閉弁27は閉じる。そして、サブタンク25内では、所定濃度のリン酸水溶液の生成が行なわれる。生成の詳細は既に述べたとおりである。

## 【0060】

一方、基板Wに対するエッチング処理回数が進むにつれて、タンク21内のリン酸水溶液が消耗されたことが液面計24によって検出されると、制御部100Aは開閉弁27を開状態とし、消耗分を補う量のリン酸水溶液を、サブタンク25からタンク21に供給する。補われるリン酸水溶液は、サブタンク25内にて既に所定のシリカ濃度となっていて、タンク21に残存するリン酸水溶液と、サブタンク25から今回新たに供給されたリン酸水溶液とは、循環配管51を循環する間に十分に混合される。そして、制御部100Aは、吐出開始の指示を受けると、開閉弁52aが開状態となり、ノズル42からは、シリカ濃度が所定濃度に制御され、しかも所定温度に加熱されたリン酸水溶液が基板Wに供給される。  
30

## 【0061】

以上説明したように、本実施形態によれば、上述したウェットエッチング装置10と同様に、基板Wに供給されるリン酸水溶液中シリカの濃度を適切な値に調整することができる、リン酸水溶液におけるシリカの適切な濃度管理がしやすくなる。また、リン酸水溶液とコロイダルシリカとを混合するためのサブタンク25を設けたことで、リン酸水溶液を用いた基板の処理時間を利用して、次に使用されるリン酸水溶液の生成を行なうことが可能となる。このため、リン酸水溶液の補充時間が短縮され、処理効率を向上させることができる。  
40

## 【0062】

なお、上記した各実施の形態において、基板に対するリン酸水溶液の供給条件を、リン酸水溶液中のシリカ濃度と、リン酸水溶液の温度としたが、シリカ濃度だけを条件としても良い。

## 【0063】

また、第2の実施の形態で、サブタンク25からタンク21へのリン酸水溶液の補充条件として、リン酸水溶液中のシリカ濃度と、リン酸水溶液の温度としたが、シリカ濃度だけを条件としても良い。サブタンクは、2つ以上設けるようにしても良い。  
50

## 【0064】

以上、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

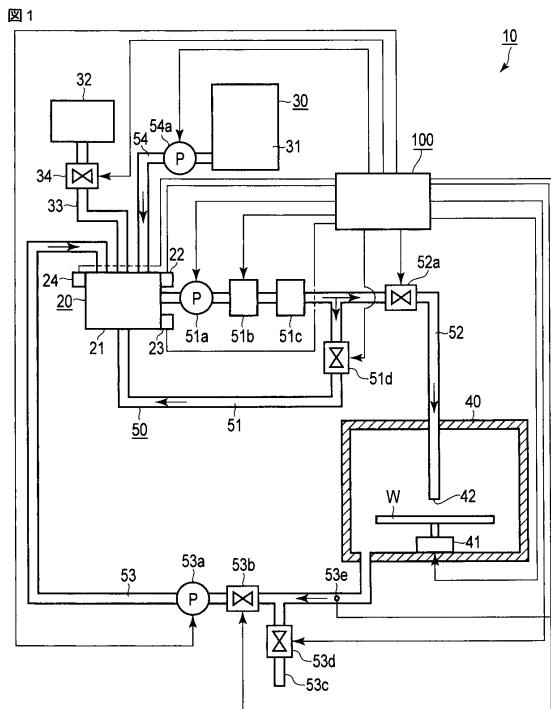
## 【符号の説明】

## 【0065】

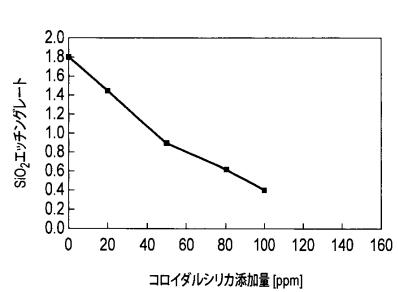
10 ... ウェットエッティング装置、20 ... 贯留部、21 ... タンク、22, 28 ... 濃度検出部、25 ... サブタンク、30 ... 添加剤貯留部、31 ... 添加剤タンク、40 ... 処理部、50 ... 循環部、54 ... 添加剤配管、100, 100A ... 制御部。

10

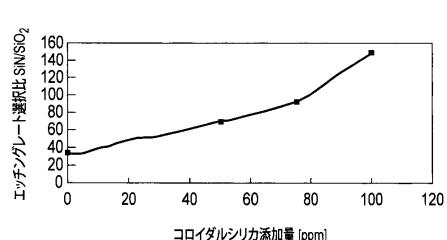
【図1】



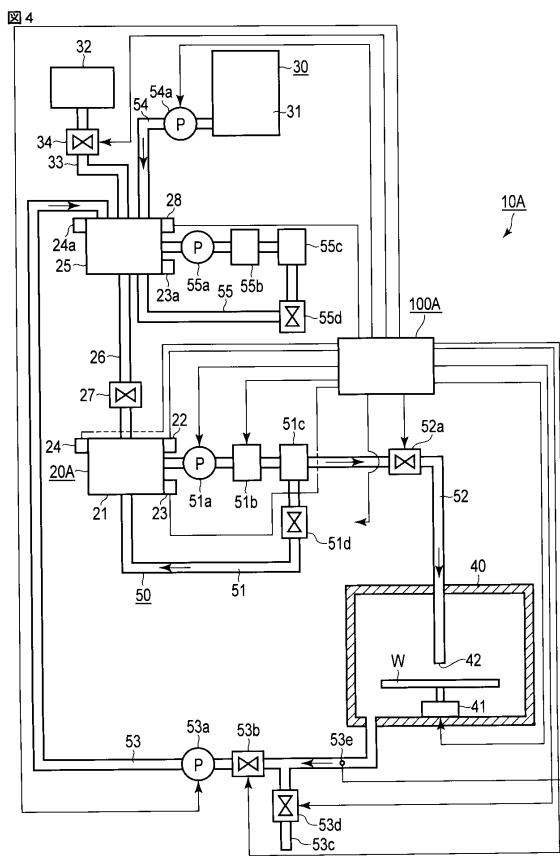
【図2】



【図3】

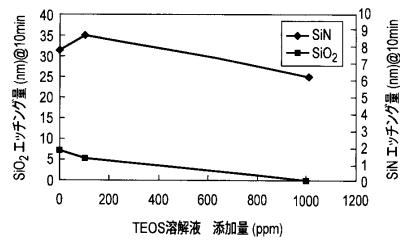


【図4】



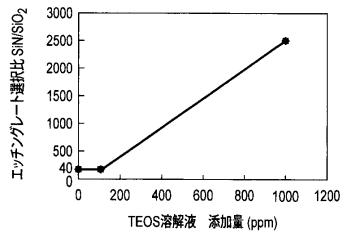
【図5】

図5



【図6】

図6



---

フロントページの続き

(74)代理人 100158805  
弁理士 井関 守三  
(74)代理人 100179062  
弁理士 井上 正  
(74)代理人 100124394  
弁理士 佐藤 立志  
(74)代理人 100112807  
弁理士 岡田 賢志  
(74)代理人 100111073  
弁理士 堀内 美保子  
(72)発明者 小林 信雄  
神奈川県横浜市栄区笠間二丁目5番1号 芝浦メカトロニクス株式会社内  
(72)発明者 黒川 祐明  
神奈川県横浜市栄区笠間二丁目5番1号 芝浦メカトロニクス株式会社内  
(72)発明者 濱田 晃一  
神奈川県横浜市栄区笠間二丁目5番1号 芝浦メカトロニクス株式会社内

審査官 齊田 寛史

(56)参考文献 特開平9-275091(JP,A)  
特開2003-158116(JP,A)  
米国特許出願公開第2012/0247505(US,A1)  
特開2009-206419(JP,A)  
特開2007-165929(JP,A)  
特開2005-79212(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/306