

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3797593号  
(P3797593)

(45) 発行日 平成18年7月19日(2006.7.19)

(24) 登録日 平成18年4月28日(2006.4.28)

(51) Int. Cl.

H01L 21/306 (2006.01)

F I

H01L 21/306

B

請求項の数 1 (全 6 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-334897                  (22) 出願日 平成11年11月25日(1999.11.25)                  (65) 公開番号 特開2001-156052(P2001-156052A)                  (43) 公開日 平成13年6月8日(2001.6.8)                  審査請求日 平成16年9月16日(2004.9.16)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000230652                  日本化成株式会社                  福島県いわき市小名浜字高山34番地</p> <p>(74) 代理人 100097928                  弁理士 岡田 数彦</p> <p>(72) 発明者 沢田 吏郎                  福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本化成株式会社内</p> <p>(72) 発明者 小沢 修一                  福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本化成株式会社内</p> <p>(72) 発明者 谷地 文枝                  福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本化成株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 エッチング制御方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

弗酸と燐酸と硝酸とフルオロ燐酸とを含む混酸液であってフルオロ燐酸濃度が3～15重量%である半導体ウエハーエッチングプロセスにおける混酸液によりシリコンウエハーをエッチング処理し、その後、混酸液中の硝酸、弗酸、燐酸、フルオロ燐酸を定量分析し、当該分析結果に基づき、濃度が低下した各酸成分をエッチング工程に補充することを特徴とするエッチング制御方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エッチング制御方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体回路の形成に使用するシリコンウエハーのエッチングには、各種の混酸液が使用されているが、その組成によりエッチング効果も異なる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、半導体ウエハーに要求されるウエハーの平坦化や光沢度向上のために好適に使用される混酸液を使用した工業的に有利なエッチング制御方法を提供することにある。

## 【 0 0 0 4 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく、弗酸と燐酸と硝酸とフルオロ燐酸とを含む混酸液（水濃度が通常10～50重量%程度の水溶液）について鋭意検討を重ねた結果、次の様な知見を得た。

## 【 0 0 0 5 】

上記のフルオロ燐酸含有混酸液は、弗酸と燐酸と硝酸とを混合することにより得られ、フルオロ燐酸は、以下の反応式（1）に示す様に、弗酸と燐酸との反応生成物として存在する成分である。

## 【 0 0 0 6 】

## 【化1】

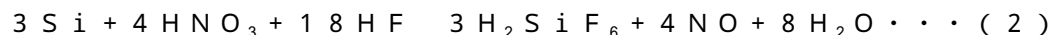


## 【 0 0 0 7 】

そして、シリコンウエハのエッチング（溶解）においては、一般に以下の反応式（2）に示す様に、硝酸と弗酸が消費され、フルオロ燐酸は、シリコンウエハのエッチングに反応に直接関与する成分ではない。

## 【 0 0 0 8 】

## 【化2】



## 【 0 0 0 9 】

上記の反応式（1）におけるフルオロ燐酸の生成量は、混酸液中の、弗酸、燐酸、水の量により規定される。また、フルオロ燐酸は、混酸液中の通常の水の濃度では加水分解されないものの、上記の反応式（2）に示す、シリコンウエハと弗酸との反応による水の増加、および、反応による弗酸濃度の減少により、弗酸と燐酸とに加水分解される。

## 【 0 0 1 0 】

要するに、上記の混酸液においては、弗酸がエッチングで消費され、かつ、それに伴ってフルオロ燐酸から加水分解により弗酸が供給される。つまり、フルオロ燐酸は、弗酸のバッファ的役割を果たしていることになる。

## 【 0 0 1 1 】

本発明者らは、配合比率を変えた混酸液を調製し、シリコンウエハと弗酸との反応について、フルオロ燐酸の生成量と反応の様子を観察すべく、繰り返し実験したところ、次の様な新規な知見を得た。

## 【 0 0 1 2 】

すなわち、フルオロ燐酸の生成量が多くなると、シリコンウエハと弗酸との反応の初期段階における組成の変化に伴い、著しく加水分解反応が起こり、反応が暴走する。また、混酸液中の水の濃度は、前記の反応学式（1）及び（2）に示す結果として、ある程度一定の範囲に保たれる。すなわち、フルオロ燐酸は、副生する水の自己分解作用により水のトラップ効果をも兼ねており、シリコンウエハエッチングの安定化に寄与する。また、水の蓄積が少ないことは、エッチングを工業的に行う場合の制御において、濃度調整に使用する、硝酸、弗酸、燐酸量の大幅な削減をも可能とする。従って、フルオロ燐酸の濃度は、上記の様な種々の観点から、安定的且つ工業的に有利なエッチングのために重要である。

## 【 0 0 1 4 】

本発明の要旨は、弗酸と燐酸と硝酸とフルオロ燐酸とを含む混酸液であってフルオロ燐酸濃度が3～15重量%である半導体ウエハエッチングプロセスにおける混酸液によりシリコンウエハをエッチング処理し、その後、混酸液中の硝酸、弗酸、燐酸、フルオロ燐酸を定量分析し、当該分析結果に基づき、濃度が低下した各酸成分をエッチング工程に補充することを特徴とするエッチング制御方法に存する。

## 【 0 0 1 5 】

## 【発明の実施の形態】

10

20

30

40

50

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の混酸液は、強酸成分として弗酸と硝酸と燐酸とフルオロ燐酸とを含み、必要に応じて他の成分を含む水溶液である。そして、本発明の混酸液においてはフルオロ燐酸濃度が3～15重量%であることが重要である。フルオロ燐酸濃度が5重量%未満の場合は目的とするエッチングが効果的に起こらず、12重量%を超える場合はエッチング反応が激しくてエッチングムラを生じる。好ましいフルオロ燐酸濃度は6～10重量%である。

【0016】

また、本発明の混酸液において、弗酸濃度は5～12重量%、燐酸濃度は15～31重量%で、硝酸濃度は25～40重量%の範囲が好ましい。斯かる条件を満足することにより、フルオロ燐酸濃度が所定の範囲に維持されて安定したエッチングが行われる。

10

【0017】

本発明の混酸液によるエッチング、すなわち、前述の反応式(2)は、厳密に言えば、硝酸によるシリコンの酸化反応の後に弗酸による酸化膜分解反応が起こる、2段階の反応である。本発明の混酸液の場合、2段目に起こる酸化膜分解反応において、フルオロ燐酸の弗酸のバッファ効果および水のトラップ効果により安定したエッチングが行われる。

【0018】

また、本発明の混酸液には、使用前に少量のシリコンを溶解させることにより、エッチング反応を緩和させて一層良好な結果を得ることも出来る。溶解させるシリコンの量は、混酸液に対し4～10g/Lが適当である。

【0019】

本発明のエッチング制御方法は、上記の混酸液によりシリコンウエハーをエッチング処理し、その後、混酸液中の硝酸、弗酸、燐酸、フルオロ燐酸を定量分析し、当該分析結果に基づき、濃度が低下した各酸成分をエッチング工程に補充することを特徴とする。また、蓄積された水と珪弗化水素酸を希釈し元の組成に戻すため、混酸液の一部を抜き出し、その分を補充する必要がある。

20

【0020】

本発明の混酸液の場合、副生成された水が略定量的にフルオロ燐酸の加水分解に使用されるため、従来の硝酸/弗酸/酢酸系の混酸と比較し、水の蓄積がみられない。従って、補充する、硝酸、弗酸、燐酸量の削減が可能であり、連続して行う場合は大幅な削減が可能である。

30

【0021】

本発明において、フルオロリン酸の濃度分析は、例えば、イオンクロマト法または加水分解前後の酸当量の差に基づく計算法によって行うことが出来る。

【0022】

イオンクロマト法としては、例えば、カラムとして、表面がスルホン化されたスチレン・ジビニルベンゼン共重合体に第4級アンモニウム基を含有化合物のラテックスを分散処理して成るイオン交換樹脂(ダイオネックス社製「AS12A」)を使用し、バッファーとして $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と $\text{NaHCO}_3$ の混合水溶液を使用する方法を採用することが出来る。

【0023】

加水分解前後の酸当量の差に基づく計算法(酸強度換算法)は、例えば、標準液として1N苛性ソーダを使用し、加水分解前後の分析試料の中和滴定を行い、その酸当量の差からフルオロリン酸の濃度を定量する方法である。例えば、フッ酸、リン酸、水から調製された混酸の場合、加水分解前においては3成分の酸が(フッ酸、フルオロリン酸、リン酸)存在し、加水分解後においては2成分の酸(フッ酸、リン酸)するが、中和滴定により、何れの混酸においても全酸の酸当量を求めることが出来る。そして、加水分解前後の酸当量の差(加水分解前後の酸当量-加水分解前の酸当量)をフルオロリン酸によるものと見做してフルオロリン酸の濃度を求める。加水分解前後の酸当量の差をフルオロリン酸によるものと見做すのは次の考え方に基づく。

40

【0024】

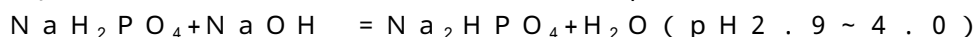
(1)一般に、リン酸は3段階の解離が起こり、3価の酸として知られているが、中和滴

50

定においては下記の２段階の反応が起こり、２価の酸として扱われている。従って、中和滴定においては、フッ酸は１価、フルオロリン酸は２価、リン酸は２価として、酸当量を計算することが出来る。

【 0 0 2 5 】

【化 3】



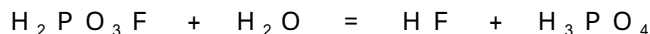
【 0 0 2 6 】

( 2 ) 3 成分の酸 ( フッ酸、フルオロリン酸、リン酸 ) の混酸液を加水分解した場合、下記の反応式に示す様に、１モルのフルオロリン酸から１モルのフッ酸と１モルのリン酸が生成する。

10

【 0 0 2 7 】

【化 4】



【 0 0 2 8 】

ここで、中和滴定における、加水分解前後の酸当量数の変化を見ると、２当量の酸であるフルオロリン酸から、１当量であるフッ酸と２当量であるリン酸が生成している ( 合計 3 当量 ) 。すなわち、フルオロリン酸の存在モル数 ( １モル ) に相当する酸当量の差異 ( 3 - 2 = 1 当量 ) が生じている。従って、加水分解前後の酸当量の差をフルオロリン酸によるものと見做すことが出来る。なお、混酸液中のフルオロリン酸の加水分解は、例えば 1 6 0 で 1 時間処理することにより完全に行うことが出来る。

20

【 0 0 2 9 】

本発明において、フッ酸の定量分析は、例えば、加水分解後の沈殿滴定法によって行うことが出来る。斯かる沈殿滴定法としては、例えば、標準液として 0 . 1 N 硝酸アルミニウムを使用し、指示電極としてフッ素電極を使用する方法を採用することが出来る。

【 0 0 3 0 】

本発明において、リン酸の濃度は、例えば、ドライアップ後の中和滴定法によって求めることが出来る。ドライアップは煮沸水浴上で分析試料を加熱することにより行われ、これにより、不揮発性であるリン酸以外の酸が追い出される。中和滴定法は常法によって行われる。

30

【 0 0 3 1 】

【実施例】

本発明は上記の様に実施されるが、以下に本発明で使用する混酸液の特徴を示すための実施例を示す。

【 0 0 3 2 】

実施例 1 及び 2 並びに比較例 1 及び 2

次の表 1 に示す組成の混酸液 ( A ~ D ) を調製した ( 残余成分は水である ) 。そして、各混酸液を 0 . 2 m l ピペットで分取し、6 インチウエハー上にスポット滴下後 1 分間放置し、反応の様子を観察した。その後、直ぐに水洗し、蛍光灯下でウエハー表面のエッチング状態の観察を行った。結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 3 3 】

【表 1】

		組成 (重量%)			フルオロリン酸量 (重量%)	評価 (エッチングムラ)
		硝酸	弗酸	リン酸		
比較例 1	A液	34.0	11.8	31.0	17.4	有り (不均一表面)
実施例 1	B液	34.0	7.5	31.0	9.6	無し (均一表面)
実施例 2	C液	34.0	12.5	20.0	7.2	無し (均一表面)
比較例 2	D液	34.0	5.0	20.0	1.8	無し (エッチング不十分)

10

## 【 0 0 3 4 】

## 【 発明の効果 】

以上説明した本発明によれば、半導体ウエハーに要求されるウエハーの平坦化や光沢度向上のために好適に使用される混酸液を使用した工業的に有利なエッチング制御方法が提供される。

フロントページの続き

審査官 酒井 英夫

(56)参考文献 特開昭60-163438(JP,A)  
特開昭56-040248(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
H01L 21/306,21/308