

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5837829号  
(P5837829)

(45) 発行日 平成27年12月24日 (2015. 12. 24)

(24) 登録日 平成27年11月13日 (2015. 11. 13)

(51) Int. Cl. F I  
H O I L 21/306 (2006. 01) H O I L 21/306 E

請求項の数 10 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2012-2772 (P2012-2772)	(73) 特許権者	000207551
(22) 出願日	平成24年1月11日 (2012. 1. 11)		株式会社 S C R E E Nホールディングス
(65) 公開番号	特開2013-143466 (P2013-143466A)		京都府京都市上京区堀川通寺之内上る四丁
(43) 公開日	平成25年7月22日 (2013. 7. 22)		目天神北町1番地の1
審査請求日	平成26年8月25日 (2014. 8. 25)	(74) 代理人	100087701
			弁理士 稲岡 耕作
		(74) 代理人	100101328
			弁理士 川崎 実夫
		(74) 代理人	100170324
			弁理士 安田 昌秀
		(72) 発明者	山口 貴大
			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 大日本スクリーン
			製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板処理方法および基板処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ化水素が溶解可能な溶媒物質を含む溶媒蒸気を基板の表面に供給し、前記溶媒物質を含む液膜によって基板の表面を覆う液膜形成工程と、

前記溶媒物質を含む液膜によって覆われている基板の表面にフッ化水素を含むエッチング蒸気を供給するエッチング工程と、

を含む1つのサイクルを複数回行う、基板処理方法。

【請求項2】

前記溶媒物質は、フッ化水素および水が溶解可能な物質である、請求項1に記載の基板処理方法。

【請求項3】

前記溶媒物質は、フッ化水素および水が溶解可能であり、水よりも沸点が低い有機化合物である、請求項2に記載の基板処理方法。

【請求項4】

前記エッチング工程は、フッ化水素と前記溶媒物質とを含む前記エッチング蒸気を前記液膜によって覆われている基板の表面に供給する工程を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の基板処理方法。

【請求項5】

前記基板は、窒化膜が表面に形成された基板である、請求項1～4のいずれか一項に記載の基板処理方法。

## 【請求項 6】

前記基板は、窒化膜および酸化膜が表面に形成された基板である、請求項 5 に記載の基板処理方法。

## 【請求項 7】

基板を保持する基板保持手段と、

フッ化水素が溶解可能な溶媒物質を含む溶媒蒸気を前記基板保持手段に保持されている基板の表面に供給する溶媒蒸気供給手段と、

フッ化水素を含むエッチング蒸気を前記基板保持手段に保持されている基板の表面に供給するエッチング蒸気供給手段と、

前記溶媒蒸気供給手段を制御することにより、前記溶媒蒸気を基板の表面に供給し、前記溶媒物質を含む液膜によって基板の表面を覆う液膜形成工程と、前記エッチング蒸気供給手段を制御することにより、前記溶媒物質を含む液膜によって覆われている基板の表面に前記エッチング蒸気を供給するエッチング工程と、を含む 1 つのサイクルを複数回実行する制御手段とを含む、基板処理装置。

10

## 【請求項 8】

前記溶媒蒸気供給手段は、フッ化水素および水が溶解可能な前記溶媒物質を含む前記溶媒蒸気を前記基板保持手段に保持されている基板の表面に供給する、請求項 7 に記載の基板処理装置。

## 【請求項 9】

前記溶媒蒸気供給手段は、フッ化水素および水が溶解可能であり、水よりも沸点が低い、前記溶媒物質としての有機化合物を含む前記溶媒蒸気を前記基板保持手段に保持されている基板の表面に供給する、請求項 8 に記載の基板処理装置。

20

## 【請求項 10】

前記エッチング蒸気供給手段は、前記溶媒蒸気と前記エッチング蒸気とを混合することにより、前記溶媒蒸気と前記エッチング蒸気とを含む混合蒸気を生成し、前記混合蒸気を前記基板保持手段に保持されている基板に導く混合手段を含み、

前記制御手段は、前記溶媒物質を含む液膜によって覆われている基板の表面に前記混合蒸気を供給する工程を含む前記エッチング工程を実行する、請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の基板処理装置。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

この発明は、基板を処理する基板処理方法および基板処理装置に関する。処理対象となる基板には、たとえば、半導体ウエハ、液晶表示装置用基板、プラズマディスプレイ用基板、FED (Field Emission Display) 用基板、光ディスク用基板、磁気ディスク用基板、光磁気ディスク用基板、フォトマスク用基板、セラミック基板、太陽電池用基板などが含まれる。

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体装置や液晶表示装置の製造工程では、半導体ウエハや液晶表示装置用ガラス基板などの基板にフッ酸（フッ化水素の水溶液）を供給することにより、基板から不要な膜を除去するエッチング工程や、基板からパーティクルを除去する洗浄工程が行われる。たとえば、特許文献 1 には、ノズルから吐出された純水によって基板の表面を覆う液膜を形成した後に、純水の液膜によって覆われている基板の表面にフッ酸の蒸気を供給する基板処理方法が開示されている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2010 - 118498 号公報

## 【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、特許文献1では、ノズルから純水が吐出されるので、純水の消費量を低減するために、厚みが極めて薄い液膜を基板上に形成することが困難である。

そこで、この発明の目的は、ランニングコストを低減しつつ、基板を均一にエッチングできる基板処理方法および基板処理装置を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

前記目的を達成するための請求項1記載の発明は、フッ化水素が溶解可能な溶媒物質を含む溶媒蒸気を基板の表面に供給し、前記溶媒物質を含む液膜によって基板の表面を覆う液膜形成工程と、前記溶媒物質を含む液膜によって覆われている基板の表面にフッ化水素を含むエッチング蒸気を供給するエッチング工程と、を含む1つのサイクルを複数回行う、基板処理方法である。

10

溶媒蒸気は、溶媒物質の蒸気（固体または液体の溶媒物質を蒸発させた気体）であってもよいし、溶媒物質の蒸気またはミスト（霧状の溶媒物質）に加えて、キャリアガス（たとえば、不活性ガス）を含む蒸気であってもよい。同様に、エッチング蒸気は、フッ化水素の蒸気であってもよいし、フッ化水素の蒸気またはミストに加えて、キャリアガスを含む蒸気であってもよい。

## 【0006】

この方法によれば、溶媒物質を含む溶媒蒸気が、基板の表面に供給される。溶媒蒸気は、基板の表面で凝集し、厚みの均一な液膜を形成する。これにより、基板の表面が、溶媒物質を含む液膜によって覆われる。そして、この状態で、フッ化水素を含むエッチング蒸気が、基板の表面に供給される。溶媒物質は、フッ化水素が溶解可能な物質である。したがって、エッチング蒸気に含まれるフッ化水素は、基板上の液膜に溶け込み、液膜中に拡散する。これにより、基板の表面が均一にエッチングされる。このように、溶媒物質の蒸気やミストを基板に供給するので、溶媒物質の液体を基板に供給する場合よりも少量の溶媒物質で基板の表面を覆うことができる。さらに、厚みが極めて薄い液膜を基板上に形成できるので、基板上の液量を減少させることができる。そのため、少量のエッチング蒸気で、液膜中のフッ化水素の濃度をエッチングに必要な濃度まで上昇させることができる。したがって、溶媒蒸気およびエッチング蒸気の消費量を低減できる。これにより、ランニングコストを低減しつつ、基板を均一にエッチングできる。

20

30

さらに、この方法によれば、溶媒蒸気の供給とエッチング蒸気の供給とが交互に繰り返される。エッチング蒸気は、溶媒物質を含む液膜によって覆われている基板の表面に供給される。基板上の液膜は、エッチング蒸気の供給によって徐々に蒸発していく。したがって、基板へのエッチング蒸気の供給を中断して、溶媒蒸気を再び基板に供給することにより、溶媒物質を基板に補充できる。そのため、基板表面の一部が露出している状態で、エッチング蒸気が基板に供給されることを抑制または防止できる。これにより、エッチングの均一性の低下を抑制または防止できる。

## 【0007】

前記溶媒物質は、請求項2に記載の発明のように、フッ化水素および水が溶解可能な物質であってもよい。具体的には、前記溶媒物質は、水（たとえば、純水（脱イオン水））であってもよいし、後述の有機化合物であってもよい。

40

この場合、溶媒物質は、フッ化水素だけでなく、水も溶け込ませることができるので、吸着水分が基板の表面に部分的に付着しているとしても、この吸着水分は、基板上の溶媒物質に溶け込んで、液膜中に拡散する。そのため、基板の表面状態は、水分が部分的に付着している状態から、均一な厚みの液膜によって覆われている状態に変更される。これにより、基板の表面状態が整えられる。そして、基板の表面状態が整えられた状態で、エッチング蒸気が基板の表面に供給される。

## 【0008】

フッ化水素は、水が存在する環境下で基板（基板上に形成された薄膜を含む）と反応して

50

、基板をエッチングする。本願発明者らの研究によると、水分が基板の表面に部分的に付着している状態で、エッチング蒸気を基板の表面に供給すると、水分が付着している部分がエッチングされ易くなり、エッチングの均一性が低下する場合があることが分かった。したがって、基板の表面状態を整えた状態でエッチング蒸気を基板の表面に供給することにより、基板の表面が部分的にエッチングされて、基板の粗さ（roughness）が悪化することを抑制または防止できる。これにより、エッチングの均一性を向上させることができる。

#### 【0009】

前記溶媒物質は、請求項3に記載の発明のように、フッ化水素および水が溶解可能であり、水よりも沸点が低い有機化合物であってもよい。具体的には、前記溶媒物質は、エタノール、メタノール、IPA（イソプロピルアルコール）、アセトン、酢酸、メタン、エタン、プロパン、およびブタンのうちの少なくとも一つを含む有機化合物であってもよい。

10

#### 【0010】

この場合、溶媒物質としての有機化合物を含む溶媒蒸気が、基板の表面に供給される。有機化合物は、フッ化水素および水を溶け込ませることができると共に、水よりも低い沸点を有している。したがって、吸着水分が基板の表面に付着しているとしても、この吸着水分は、基板上の有機化合物に溶け込んだ後、有機化合物と共に蒸発する。これにより、基板上から水分が除去される。同様に、有機物が基板の表面に付着しているとしても、この有機物は、有機化合物と共に蒸発して、基板上から除去される。本願発明者らの研究によると、水分と同様に、有機物が基板の表面に付着している状態で、エッチング蒸気を基板の表面に供給すると、エッチングの均一性が低下する場合があることが分かった。したがって、有機物を基板から除去することにより、エッチングの均一性をさらに向上させることができる。

20

#### 【0011】

請求項4に記載の発明は、前記エッチング工程は、フッ化水素と前記溶媒物質とを含む前記エッチング蒸気を前記液膜によって覆われている基板の表面に供給する工程を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の基板処理方法である。

この方法によれば、フッ化水素と溶媒物質とを含むエッチング蒸気が、溶媒物質を含む液膜によって覆われている基板の表面に供給される。すなわち、基板上の物質と同種の物質を含むエッチング蒸気が基板の表面に供給される。そのため、基板上の液体と親和性の高いエッチング蒸気が基板の表面に供給される。基板の表面に供給されたエッチング蒸気は、基板の表面に吸着し、フッ化水素を含む凝集相を形成する。本願発明者らの研究によると、エッチング蒸気の吸着は、基板の濡れ性に依存することが分かった。さらに、本願発明者らの研究によると、フッ化水素と溶媒物質とを含むエッチング蒸気を供給することにより、フッ化水素だけを含むエッチング蒸気を供給した場合よりもフッ化水素を含む凝集相を基板上に均一に形成できることが分かった。したがって、フッ化水素と溶媒物質とを含むエッチング蒸気を基板の表面に供給することにより、エッチングの均一性をさらに向上させることができる。

30

#### 【0013】

請求項5に記載の発明は、前記基板は、窒化膜が表面に形成された基板である、請求項1～4のいずれか一項に記載の基板処理方法である。

この方法によれば、溶媒物質を含む液膜によって基板表面の窒化膜が覆われている状態で、エッチング蒸気が基板の表面に供給される。窒化膜は、エッチング蒸気によってエッチングされる。したがって、窒化膜を均一にエッチングできる。

40

#### 【0014】

請求項6に記載の発明は、前記基板は、窒化膜および酸化膜が表面に形成された基板である、請求項5に記載の基板処理方法である。

この方法によれば、溶媒物質を含む液膜によって基板表面の窒化膜および酸化膜が覆われている状態で、エッチング蒸気が基板の表面に供給される。エッチングレート（単位時

50

間あたりのエッチング量)、すなわち、エッチング速度は、窒化膜よりも酸化膜の方が低い。さらに、本願発明者らの研究によると、基板の表面を液膜によって覆って、基板の表面状態を整えることにより、酸化膜の過剰なエッチングを抑制または防止できることが分かった。したがって、溶媒物質を含む液膜によって基板表面の窒化膜および酸化膜が覆われている状態で、エッチング蒸気を基板の表面に供給することにより、選択比(窒化膜のエッチングレート/酸化膜のエッチングレート)を高めることができる。

【0015】

前記液膜形成工程は、密閉空間で前記溶媒蒸気を基板の表面に供給する工程であることが好ましい。同様に、前記エッチング工程は、密閉空間で前記エッチング蒸気を基板の表面に供給する工程であることが好ましい。溶媒蒸気の供給とエッチング蒸気の供給とは、同一のチャンパー内で行われてもよいし、別々のチャンパー内で行われてもよい。すなわち、溶媒蒸気の供給とエッチング蒸気の供給とは、同一の密閉空間で行われてもよいし、別々の密閉空間で行われてもよい。いずれの場合においても、溶媒蒸気およびエッチング蒸気を基板に効率的に供給できるので、溶媒蒸気およびエッチング蒸気の消費量をさらに低減できる。

10

【0016】

また、前記液膜形成工程は、前記有機化合物および水的一方を含む前記溶媒蒸気を基板の表面に供給する工程を含み、前記エッチング工程は、前記有機化合物および水的一方を含む前記液膜によって覆われている基板の表面に、前記有機化合物および水の他方と、フッ化水素とを含む前記エッチング蒸気を基板の表面に供給する工程を含んでいてもよい。たとえば、水を含む溶媒蒸気が基板に供給された後に、有機化合物とフッ化水素とを含むエッチング蒸気が基板に供給されてもよい。

20

【0017】

前述のように、有機化合物は、水を溶け込ませることができると共に、揮発性が高い。そのため、有機化合物が基板に供給されると、基板上の水分が有機化合物と共に蒸発し、基板上の水分量が減少する。その一方で、水が基板に供給されると、基板上の水分量が増加する。フッ化水素は、水が存在する環境下で基板と反応して、基板をエッチングする。このとき必要な水分量には最適な範囲が存在する。したがって、基板に供給される有機化合物および水の量を変更することにより、基板上の水分量を制御できる。これにより、エッチングレートの低下を抑制または防止できる。

30

【0018】

請求項7に記載の発明は、基板(W)を保持する基板保持手段(8)と、フッ化水素が溶解可能な溶媒物質を含む溶媒蒸気を前記基板保持手段に保持されている基板の表面に供給する溶媒蒸気供給手段(29、36)と、フッ化水素を含むエッチング蒸気を前記基板保持手段に保持されている基板の表面に供給するエッチング蒸気供給手段(4)と、前記溶媒蒸気供給手段を制御することにより、前記溶媒蒸気を基板の表面に供給し、前記溶媒物質を含む液膜によって基板の表面を覆う液膜形成工程と、前記エッチング蒸気供給手段を制御することにより、前記溶媒物質を含む液膜によって覆われている基板の表面に前記エッチング蒸気を供給するエッチング工程と、を含む1つのサイクルを複数回実行する制御手段(3)とを含む、基板処理装置(1)である。この構成によれば、請求項1の発明に関して述べた効果と同様な効果を奏することができる。

40

【0019】

請求項8に記載の発明は、前記溶媒蒸気供給手段は、フッ化水素および水が溶解可能な前記溶媒物質を含む前記溶媒蒸気を前記基板保持手段に保持されている基板の表面に供給する、請求項7に記載の基板処理装置である。この構成によれば、請求項2の発明に関して述べた効果と同様な効果を奏することができる。

請求項9に記載の発明は、前記溶媒蒸気供給手段は、フッ化水素および水が溶解可能であり、水よりも沸点が低い、前記溶媒物質としての有機化合物を含む前記溶媒蒸気を前記基板保持手段に保持されている基板の表面に供給する、請求項8に記載の基板処理装置である。この構成によれば、請求項3の発明に関して述べた効果と同様な効果を奏すること

50

ができる。

【0020】

請求項10に記載の発明は、前記エッチング蒸気供給手段は、前記溶媒蒸気と前記エッチング蒸気とを混合することにより、前記溶媒蒸気と前記エッチング蒸気とを含む混合蒸気を生成し、前記混合蒸気を前記基板保持手段に保持されている基板に導く混合手段(18)を含み、前記制御手段は、前記溶媒物質を含む液膜によって覆われている基板の表面に前記混合蒸気を供給する工程を含む前記エッチング工程を実行する、請求項7~9のいずれか一項に記載の基板処理装置である。この構成によれば、請求項4の発明に関して述べた効果と同様な効果を奏することができる。

【0021】

なお、この項において、括弧内の英数字は、後述の実施形態における対応構成要素の参照符号を表すものであるが、これらの参照符号により特許請求の範囲を限定する趣旨ではない。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】この発明の一実施形態に係る基板処理装置の概略構成を示す模式図である。

【図2】第1処理例について説明するためのフローチャートである。

【図3】第2処理例について説明するためのフローチャートである。

【図4】第3処理例について説明するためのフローチャートである。

【図5】第4処理例について説明するためのフローチャートである。

【図6】エッチング工程を行う前に基板にIPAベーパーを供給した場合と供給していない場合の選択比とエッチング量と示すグラフである。

【図7】エッチング工程を行う前に基板にDIWベーパーを供給した場合と供給していない場合の選択比とエッチング量と示すグラフである。

【図8】エッチング工程を行う前に基板にIPAベーパーを供給した場合と供給していない場合のエッチングの均一性を示すグラフである。

【図9】エッチング工程を行う前に基板にDIWベーパーを供給した場合と供給していない場合のエッチングの均一性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下では、この発明の実施形態を、添付図面を参照して詳細に説明する。

図1は、この発明の一実施形態に係る基板処理装置1の概略構成を示す模式図である。

基板処理装置1は、半導体ウエハ等の円板状の基板Wを一枚ずつ処理する枚葉式の基板処理装置である。基板処理装置1は、基板Wを処理する処理ユニット2と、基板処理装置1に備えられた装置の動作やバルブの開閉を制御する制御装置3(制御手段)とを備えている。

【0024】

処理ユニット2は、フッ化水素を含む蒸気を基板Wに供給するベーパー処理ユニットである。処理ユニット2は、フッ酸(液体)を貯留するHFベーパー発生容器4(エッチング蒸気供給手段)と、HFベーパー発生容器4を収容するチャンバー5とを備えている。フッ酸の濃度は、いわゆる擬似共沸組成となる濃度(たとえば、1気圧、室温のもとで、約39.6%)に調整されている。HFベーパー発生容器4内のフッ酸は、HFベーパー発生容器4に内蔵されたHFヒータ6によって加熱されている。HFベーパー発生容器4内のフッ酸の温度は、制御装置3によって制御される。

【0025】

処理ユニット2は、さらに、HFベーパー発生容器4の下方に配置されたパンチングプレート7(perforated plate)と、パンチングプレート7の下方に配置されたホットプレート8とを備えている。ホットプレート8は、基板Wを保持する基板保持手段の一例であると共に、基板Wを加熱する基板ヒータの一例でもある。ホットプレート8は、基板Wの上面をパンチングプレート7に対向させた状態で当該基板Wを水平に保持する。基板Wは、

10

20

30

40

50

ホットプレート 8 によって加熱されながら支持される。基板 W の温度は、制御装置 3 によって、所定の範囲内（たとえば、30 ~ 100）の一定の温度に維持される。ホットプレート 8 は、回転軸 9 の上端に固定されている。モータ等を含む回転駆動機構 10 が回転軸 9 を回転させると、ホットプレート 8 は、回転軸 9 と共に鉛直軸線まわりに回転する。これにより、ホットプレート 8 に保持されている基板 W が、基板 W の中心を通る鉛直軸線まわりに回転する。

【0026】

処理ユニット 2 は、ホットプレート 8 の周囲に配置された筒状のベローズ 11 をさらに備えている。ホットプレート 8 は、ベローズ 11 の内側に配置されている。ベローズ 11 は、上下に伸縮可能である。図示しない駆動機構は、ベローズ 11 の上端縁がパンチングプレート 7 に当接し、ホットプレート 8 の周囲の空間が密閉される密閉位置（実線で示す位置）と、ベローズ 11 の上端縁がホットプレート 8 の上面よりも下方に退避した退避位置（破線で示す位置）との間で、ベローズ 11 を伸縮させる。ベローズ 11 内の空間は、チャンバー 5 の底面に接続された排気管 12 を介して排気装置 13 に接続されている。ベローズ 11 内の気体は、排気装置 13 によって排出される。

【0027】

また、チャンバー 5 は、チャンバー 5 の側壁に形成された開口 14 を閉閉するシャッタ 15 を含む。開口 14 は、ホットプレート 8 の側方に配置されている。処理ユニット 2 に基板 W が搬入される際には、予め、ベローズ 11 が退避位置（破線で示す位置）に配置されると共に、開口 14 が開かれる。そして、この状態で、基板 W を搬送する搬送口ポット（図示せず）によって、チャンバー 5 内に基板 W が搬入される。その後、開口 14 がシャッタ 15 によって閉じられる。一方、チャンバー 5 から基板 W が搬出される際には、ベローズ 11 が退避位置に配置されると共に、開口 14 が開かれる。そして、この状態で、基板 W が搬送口ポットによって搬出される。その後、開口 14 がシャッタ 15 によって閉じられる。

【0028】

H F ベーパ発生容器 4 は、フッ酸の蒸気（フッ酸の蒸発によって生じた気体）によって満たされたベーパ発生空間 16 と、連通バルブ 17 を介してベーパ発生空間 16 に接続された流路 18（混合手段）とを含む。H F ベーパ発生容器 4 は、第 1 流量コントローラ 19 および第 1 バルブ 20 が介装された第 1 配管 21 に接続されている。H F ベーパ発生容器 4 は、第 1 配管 21 を介して第 1 窒素ガス供給源 22 に接続されている。キャリアガスおよび不活性ガスの一例である窒素ガスは、第 1 配管 21 を介してベーパ発生空間 16 に供給される。同様に、流路 18 は、第 2 流量コントローラ 23 および第 2 バルブ 24 が介装された第 2 配管 25 に接続されている。流路 18 は、第 2 配管 25 を介して第 2 窒素ガス供給源 26 に接続されている。窒素ガスは、第 2 配管 25 を介して流路 18 に供給される。

【0029】

第 2 配管 25 は、第 3 流路コントローラ 27 および第 3 バルブ 28 が介装された第 3 配管 29（溶媒蒸気供給手段）に接続されている。第 3 配管 29 は、第 2 バルブ 24 よりも下流側（流路 18 側）で第 2 配管 25 に接続されている。流路 18 は、第 2 配管 25 および第 3 配管 29 を介して I P A ベーパ供給ユニット 30 に接続されている。I P A ベーパ供給ユニット 30 は、I P A（液体）が貯留された I P A タンク 31 と、I P A タンク 31 内に窒素ガスを供給するガス配管 32 とを含む。第 3 配管 29 は、I P A タンク 31 に接続されている。ガス配管 32 から I P A タンク 31 に窒素ガスが供給されると、I P A に気泡が生じ、I P A ベーパ（霧状の I P A と窒素ガスとを含む気体）が生成される。そして、I P A ベーパが、I P A タンク 31 から第 3 配管 29 に流れる。I P A タンク 31 に貯留されている有機溶剤が、不燃性の有機溶剤である場合、I P A ベーパ供給ユニット 30 は、前述の構成に限らず、I P A タンク 31 内の有機溶剤をヒータ 33（二点参照）によって蒸発させる構成であってもよい。

【0030】

I P A は、フッ化水素および水が溶解可能であり、水よりも沸点が低く、分子量が小さい有機化合物（有機溶剤）の一例である。このような有機化合物は、I P A に限らず、エタノール、メタノール、アセトン、酢酸、メタン、エタン、プロパン、およびブタンのいずれかであってもよいし、エタノール、メタノール、I P A、アセトン、酢酸、メタン、エタン、プロパン、およびブタンのうちの2つ以上を含む化合物であってもよい。

【0031】

第2配管25は、さらに、第4流路コントローラ34および第4バルブ35が介装された第4配管36（溶媒蒸気供給手段）に接続されている。第4配管36は、第2バルブ24よりも下流側で第2配管25に接続されている。流路18は、第2配管25および第4配管36を介してD I Wペーパー供給ユニット37に接続されている。D I Wペーパー供給ユニット37は、純水（液体）が貯留された純水タンク38と、純水タンク38内に窒素ガスを供給するガス配管39とを含む。第4配管36は、純水タンク38に接続されている。ガス配管39から純水タンク38に窒素ガスが供給されると、純水に気泡が生じ、D I Wペーパー（霧状の純水と窒素ガスとを含む気体）が生成される。そして、D I Wペーパー、純水タンク38から第3配管29に流れる。D I Wペーパー供給ユニット37は、前述の構成に限らず、純水タンク38内の純水をヒータ40（二点参照）によって蒸発させることにより、D I Wペーパー（水蒸気）を発生させる構成であってもよい。

10

【0032】

連通バルブ17、第1バルブ20、第2バルブ24、第3バルブ28、および第4バルブ35は、制御装置3によって開閉される。連通バルブ17および第1バルブ20が開かれている状態では、ペーパー発生空間16を漂うフッ酸の蒸気が、第1窒素ガス供給源22からの窒素ガスの流れによって、連通バルブ17を介して流路18に供給される。したがって、連通バルブ17、第1バルブ20、および第2バルブ24が開かれており、第3バルブ28および第4バルブ35が閉じられている状態では、流路18に供給されたH Fペーパー（フッ酸の蒸気と窒素ガスとを含む気体）が、第2窒素ガス供給源26からの窒素ガスの流れによってパンチングプレート7に導かれる。これにより、H Fペーパーが、パンチングプレート7に形成された多数の貫通孔を通過し、ホットプレート8に保持されている基板Wの上面に吹き付けられる。

20

【0033】

また、第3バルブ28が開かれている状態では、I P Aペーパー供給ユニット30からのI P Aペーパーが流路18に供給される。同様に、第4バルブ35が開かれている状態では、D I Wペーパー供給ユニット37からのD I Wペーパーが流路18に供給される。したがって、第3バルブ28および第4バルブ35の一方が開かれており、連通バルブ17、第1バルブ20、第2バルブ24が閉じられている状態では、I P AペーパーまたはD I Wペーパーが、基板Wの上面に吹き付けられる。一方、第3バルブ28および第4バルブ35の一方が開かれており、連通バルブ17、第1バルブ20、第2バルブ24が開かれている状態では、I P AペーパーまたはD I Wペーパーと、H Fペーパーとが流路18で混合され、I P Aまたは純水とフッ化水素とを含む蒸気が基板Wの上面に吹き付けられる。さらに、全てのバルブ17、20、24、28、35が開かれている状態では、I P Aペーパー、D I Wペーパー、およびH Fペーパーが流路18で混合され、I P A、純水、およびフッ化水素を含む蒸気が基板Wの上面に吹き付けられる。

30

40

【0034】

次に、基板処理装置1によって行われる基板Wの処理例について説明する。具体的には、窒化膜の一例であるL P - S i N（Low Pressure -Silicon Nitride）の薄膜と、酸化膜の一例であるL P - T E O S（Low Pressure -Tetraethyl orthosilicate）の薄膜とが表面に形成されたシリコン基板の表面にフッ化水素を含む蒸気を供給して、L P - S i Nの薄膜を選択的にエッチングする選択エッチングについて説明する。酸化膜は、T E O Sの薄膜に限らず、熱酸化膜であってもよいし、シリケートガラス（silicate glass）系の酸化膜であってもよい。

【0035】

50

図2は、第1処理例について説明するためのフローチャートである。以下では、図1および図2を参照する。

処理ユニット2によって基板Wが処理されるときには、処理ユニット2に基板を搬入する基板搬入工程が行われる(S1)。具体的には、制御装置3は、搬送口ロボットによって基板Wを処理ユニット2内に搬入させる。その後、制御装置3は、ペローズ11が密閉位置(実線で示す位置)に配置されており、排気装置13が駆動されている状態で、第2バルブ24を開く。これにより、第2配管25から流路18に窒素ガスが供給され、この窒素ガスが、パンチングプレート7からペローズ11内に供給される。ペローズ11内の雰囲気は、排気装置13の吸引力によって排気管12に排出されると共に、ペローズ11内に供給された窒素ガスによって排気管12に押し出される。これにより、ペローズ11内の雰囲気が窒素ガスに置換される。制御装置3は、ペローズ11内の雰囲気が窒素ガスに置換された後、第2バルブ24を閉じる。

10

#### 【0036】

次に、IPAベーパーまたはDIWベーパーを基板Wに供給する、前処理工程としての液膜形成工程が行われる(S2)。具体的には、制御装置3は、基板Wがホットプレート8によって一定の温度に維持されている状態で、回転駆動機構10によってホットプレート8に保持されている基板Wを回転させる。その後、制御装置3は、連通バルブ17、第1バルブ20、および第2バルブ24が閉じられている状態で、第3バルブ28または第4バルブ35を開く。これにより、IPAベーパーまたはDIWベーパーが流路18に供給される。流路18に供給されたIPAベーパーまたはDIWベーパーは、パンチングプレート7の貫通孔を通過し、ホットプレート8によって一定の温度に維持されている回転状態の基板Wに吹き付けられる。制御装置3は、第3バルブ28または第4バルブ35が開かれてから所定時間が経過した後、第3バルブ28または第4バルブ35を閉じて、基板WへのIPAベーパーまたはDIWベーパーの供給を停止させる。

20

#### 【0037】

IPAベーパーまたはDIWベーパーがパンチングプレート7の貫通孔を通過することにより、ペローズ11内の空間(密閉空間)がIPAベーパーまたはDIWベーパーによって満たされ、ホットプレート8上の基板WにIPAベーパーまたはDIWベーパーが供給される。これにより、IPAベーパーまたはDIWベーパーが基板W上で凝集する。IPAは、水との親和性が高いから、IPAベーパーが基板Wに供給されると、基板W上に存在する吸着水分が基板W上のIPAに溶け込む。同様に、DIWベーパーが基板Wに供給されると、吸着水分が基板W上の純水に溶け込む。そのため、厚みが極めて薄く、かつ厚みのばらつきが小さい液膜が基板W上に形成される。さらに、IPAは、揮発性が高いから、IPAベーパーが基板Wに供給されると、吸着水分が、IPAと共に蒸発して、基板Wから除去される。これにより、基板W上の水分量が制御される。さらに、IPAは、揮発性が高い有機化合物であるから、基板W上に存在する有機物は、IPAと共に蒸発して、基板Wから除去される。このように、基板Wの表面状態は、IPAベーパーまたはDIWベーパーの供給によって、水分や有機物などの異物が部分的に付着している状態から、均一な厚みの液膜によって覆われている状態に変更される。これにより、基板Wの表面状態が整えられる。

30

#### 【0038】

次に、HFベーパーを基板Wに供給するエッチング工程が行われる(S3)。具体的には、制御装置3は、第3バルブ28および第4バルブ35が閉じられている状態で、連通バルブ17、第1バルブ20、および第2バルブ24を開く。これにより、HFベーパーが流路18に供給される。流路18に供給されたHFベーパーは、パンチングプレート7の貫通孔を通過し、ホットプレート8によって一定の温度に維持されている回転状態の基板Wに吹き付けられる。これにより、前処理工程としての液膜形成工程が行われた基板WにHFベーパーが供給される。制御装置3は、連通バルブ17、第1バルブ20、および第2バルブ24が開かれてから所定時間が経過した後、連通バルブ17、第1バルブ20、および第2バルブ24を閉じて、基板WへのHFベーパーの供給を停止させる。

40

#### 【0039】

50

H F ベーパがパンチングプレート7の貫通孔を通過することにより、ベローズ11内の空間がH F ベーパによって満たされる。これにより、フッ化水素と水とを含む凝集相が基板W上に形成され、基板W上の窒化膜が選択的にエッチングされる。水分や有機物などの異物が窒化膜に部分的に付着している状態で、H F ベーパを窒化膜に供給すると、異物が付着している部分がエッチングされ易くなり、エッチングの均一性が低下してしまう場合がある。酸化膜についても同様に、このような状態でH F ベーパを酸化膜に供給すると、エッチング量を抑えたい酸化膜がエッチングされてしまい、選択性が低下してしまう場合がある。したがって、基板Wの表面状態を整えた状態でH F ベーパを基板Wの表面に供給することにより、エッチングの均一性および選択性を向上させることができる。

#### 【0040】

次に、処理ユニット2から基板を搬出する基板搬出工程が行われる(S4)。具体的には、制御装置3は、第2バルブ24を開く。これにより、窒素ガスがベローズ11内に供給される。ベローズ11内の雰囲気、すなわち、ベローズ11内を漂うH F ベーパや、エッチングによって生成された気体は、排気装置13の吸引力によって排気管12に排出されると共に、ベローズ11内に供給された窒素ガスによって排気管12に押し出される。これにより、ベローズ11内の雰囲気が窒素ガスに置換される。制御装置3は、ベローズ11内の雰囲気が窒素ガスに置換された後、第2バルブ24を閉じる。その後、制御装置3は、搬送ロボットによって基板Wを処理ユニット2から搬出させる。

#### 【0041】

図3は、第2処理例について説明するためのフローチャートである。以下では、図1および図3を参照する。

第1処理例と第2処理例との主な相違点は、前述の液膜形成工程(S2)およびエッチング工程(S3)が繰り返されることである。

具体的には、第2処理例では、第1処理例と同様に、基板搬入工程(S1)、液膜形成工程(S2)、およびエッチング工程(S3)が順次行われる。その後、液膜形成工程(S2)およびエッチング工程(S3)が再び行われる。すなわち、第2処理例では、液膜形成工程(S2)からエッチング工程(S3)までの1つのサイクルが繰り返される。そして、液膜形成工程(S2)およびエッチング工程(S3)が複数回行われた後、第1処理例と同様に、基板搬出工程(S4)が行われ、処理済みの基板Wが搬送ロボットによって処理ユニット2から搬出される。2回目以降の液膜形成工程(S2)で基板Wに供給されるベーパは、1回目の液膜形成工程(S2)で基板Wに供給されるベーパと同種のベーパであってもよいし、異なる種類のベーパであってもよい。たとえば、1回目の液膜形成工程(S2)でIPAベーパが基板Wに供給され、2回目以降の液膜形成工程(S2)でDIWベーパが基板Wに供給されてもよい。

#### 【0042】

エッチング工程(S3)では、IPAまたは純水の液膜によって覆われている基板Wの表面にH F ベーパが供給される。基板W上のIPAまたは純水は、H F ベーパの供給によって徐々に蒸発していく。さらに、エッチング工程(S3)では、窒化膜や酸化膜等の異なる膜種のエッチングレート(単位時間あたりのエッチング量)を制御し、エッチングの選択性を高めるために、基板Wをホットプレート8によって加熱している。そのため、IPAまたは純水の蒸発が促進される。したがって、基板WへのH F ベーパの供給を中断して、IPAベーパまたはDIWベーパを再び基板Wに供給することにより、IPAまたは純水を基板Wに補充できる。そのため、基板W表面の一部が露出している状態で、H F ベーパが基板Wに供給されることを抑制または防止できる。これにより、エッチングの均一性および選択比の低下を抑制または防止できる。

#### 【0043】

図4は、第3処理例について説明するためのフローチャートである。以下では、図1および図4を参照する。

第1処理例と第3処理例との主な相違点は、H F ベーパに加えて、IPAベーパまたはDIWベーパを含む混合ベーパが基板Wに供給されることである。

具体的には、第3処理例では、第1処理例と同様に、基板搬入工程(S1)および液膜形成工程(S2)が順次行われる。その後、HFペーパーと、IPAペーパーまたはDIWペーパーとを同時に基板Wに供給するエッチング工程が行われる(S5)。具体的には、制御装置3は、連通バルブ17、第1バルブ20、および第2バルブ24を開く。さらに、制御装置3は、第3バルブ28または第4バルブ35を開く。これにより、HFペーパーと、IPAペーパーまたはDIWペーパーとが流路18に供給され、流路18で混合される。そのため、HFペーパーと、IPAペーパーまたはDIWペーパーとを含む混合ペーパーが、パンチングプレート7の貫通孔を通過し、ホットプレート8によって一定の温度に維持されている回転状態の基板Wに吹き付けられる。制御装置3は、基板Wへの混合ペーパーの供給が所定時間にわたって行われた後、全てのバルブ17、20、24、28、35を閉じて、基板Wへの混合ペーパーの供給を停止させる。その後、第1処理例と同様に、基板搬出工程(S4)が行われ、処理済みの基板Wが搬送ロボットによって処理ユニット2から搬出される。

10

#### 【0044】

エッチング工程(S5)で基板Wに供給される混合ペーパーは、液膜形成工程(S2)で基板Wに供給されるペーパーと同種のペーパーを含むペーパーであってもよいし、液膜形成工程(S2)で基板Wに供給されるペーパーと異なる種類のペーパーを含むペーパーであってもよい。具体的には、IPAペーパーが液膜形成工程(S2)で供給された場合、エッチング工程(S5)で基板Wに供給される混合ペーパーは、HFペーパーとIPAペーパーとを含むペーパーであってもよいし、HFペーパーとDIWペーパーとを含むペーパーであってもよい。DIWペーパーが液膜形成工程(S2)で供給された場合も同様である。基板W表面に対するHFペーパーの吸着は、基板W表面の濡れ性に依存する。そのため、HFペーパーだけを基板Wに供給すると、フッ化水素を含む凝集相が基板W上に均一に形成されない場合がある。したがって、混合ペーパーを基板Wに供給することにより、フッ化水素を含む凝集相を基板W上に均一に形成して、エッチングの均一性を向上させることができる。

20

#### 【0045】

図5は、第4処理例について説明するためのフローチャートである。以下では、図1および図5を参照する。

第3処理例と第4処理例との主な相違点は、液膜形成工程(S2)およびエッチング工程(S5)が繰り返されることである。

30

具体的には、第4処理例では、第3処理例と同様に、基板搬入工程(S1)、液膜形成工程(S2)、およびエッチング工程(S5)が順次行われる。その後、液膜形成工程(S2)およびエッチング工程(S5)が再び行われる。すなわち、第4処理例では、液膜形成工程(S2)からエッチング工程(S5)までの1つのサイクルが繰り返される。そして、液膜形成工程(S2)およびエッチング工程(S5)が複数回行われた後、第3処理例と同様に、基板搬出工程(S4)が行われ、処理済みの基板Wが搬送ロボットによって処理ユニット2から搬出される。2回目以降のエッチング工程(S5)で基板Wに供給される混合ペーパーの組成は、1回目のエッチング工程(S5)で基板Wに供給される混合ペーパーの組成と同じであってもよいし、異なってもよい。たとえば、1回目のエッチング工程(S5)でHFペーパーとIPAペーパーとを含む混合ペーパーが基板Wに供給され、2回目以降のエッチング工程(S5)でHFペーパーとDIWペーパーとを含む混合ペーパーが基板Wに供給されてもよい。

40

#### 【0046】

図6は、エッチング工程を行う前に基板WにIPAペーパーを供給した場合と供給していない場合の選択比とエッチング量とを示すグラフであり、図7は、エッチング工程を行う前に基板WにDIWペーパーを供給した場合と供給していない場合の選択比とエッチング量とを示すグラフである。

図8は、エッチング工程を行う前に基板WにIPAペーパーを供給した場合と供給していない場合のエッチングの均一性を示すグラフであり、図9は、エッチング工程を行う前に基板WにDIWペーパーを供給した場合と供給していない場合のエッチングの均一性を示す

50

グラフである。

【0047】

図6～図9に示す測定値は、窒化膜の一例であるLP-SiNの薄膜と、酸化膜の一例であるLP-TEOSの薄膜とが表面に形成された基板Wを前述の第1処理例にしたがって処理したときの測定値である。図6および図7に示すエッチング量(Etching amount)は、基板Wの表面内の複数箇所から得られたエッチング量の平均値であり、図8および図9に示すエッチングの均一性(Etching uniformity)は、標準偏差を平均値で割った値である。エッチングの均一性は、値(%)が小さいほど均一性が高いことを意味する。

【0048】

図6において で示すように、IPAベーパーを用いて前処理(pre-treatment)を行った場合のLP-SiNのエッチング量は、前処理を行っていない場合よりも減少している。図6において で示すように、IPAベーパーを用いて前処理を行った場合のLP-TEOSのエッチング量は、前処理を行っていない場合の半分程度まで減少している。LP-TEOSのエッチング量が半分程度まで減少しているため、IPAベーパーを用いて前処理を行った場合のエッチングの選択比(Etching selectivity: LP-SiNのエッチング量/LP-TEOSのエッチング量)は、前処理を行っていない場合の2倍弱まで増加している(棒グラフ参照)。

10

【0049】

また、図7において で示すように、DIWベーパーを用いて前処理を行った場合のLP-SiNのエッチング量は、前処理を行っていない場合よりも増加している。図7において で示すように、DIWベーパーを用いて前処理を行った場合のLP-TEOSのエッチング量は、前処理を行っていない場合の半分程度まで減少している。LP-TEOSのエッチング量が半分程度まで減少していることに加えて、LP-SiNのエッチング量が増加しているため、DIWベーパーを用いて前処理を行った場合のエッチングの選択比は、前処理を行っていない場合の2倍以上まで増加している(棒グラフ参照)。

20

【0050】

一方、図8において で示すように、IPAベーパーを用いて前処理を行った場合のLP-SiNの均一性の値(%)は、前処理を行っていない場合より減少している。図8において で示すように、IPAベーパーを用いて前処理を行った場合のLP-TEOSの均一性の値(%)も、前処理を行っていない場合より減少している。したがって、LP-SiNおよびLP-TEOSのいずれの膜においても、前処理によって、エッチングの均一性が改善されている。

30

【0051】

また、図9において で示すように、DIWベーパーを用いて前処理を行った場合のLP-SiNの均一性の値(%)は、前処理を行っていない場合より減少している。図9において で示すように、DIWベーパーを用いて前処理を行った場合のLP-TEOSの均一性の値(%)も、前処理を行っていない場合より減少している(10分の1程度まで減少している)。したがって、LP-SiNおよびLP-TEOSのいずれの膜においても、前処理によって、エッチングの均一性が改善されている。

40

【0052】

このように、IPAベーパーおよびDIWベーパーのいずれを用いた場合でも、前処理の実施によって、エッチングの選択性が向上し、エッチングの均一性が改善されている。

以上のように本実施形態では、HFベーパーが基板Wに供給される前に、IPAベーパーまたはDIWベーパーが基板Wに供給される。これにより、厚みが極めて薄い液膜が基板W上に形成され、基板Wの表面状態が整えられる。したがって、HFベーパーは、基板Wの表面状態が整えられた状態で基板Wに供給される。前述のように、水分や有機物などの異物が基板Wの表面に部分的に付着している状態でHFベーパーが基板Wに供給されると、異物が付着している部分がエッチングされ易くなり、エッチングの均一性が低下してしまう場合がある。また、基板Wの表面に異物が付着していなかったとしても、HFベーパーが基板Wに供給される初期の段階では、凝集相が基板Wの表面の一部だけにしか形成されないため

50

、エッチングの均一性が低下してしまう。したがって、基板Wの表面状態を整えた状態でHFペーパーを基板Wに供給することにより、エッチングの均一性を向上させることができる。

【0053】

さらに、IPAペーパーまたはDIWペーパーを基板Wに供給するので、IPAまたは純水の液体を基板Wに供給する場合よりも少量のIPAまたは純水で基板Wの表面を覆うことができる。さらに、厚みが極めて薄い液膜を基板W上に形成できるので、基板W上の液量を減少させることができる。そのため、少量のHFペーパーで、液膜中のフッ化水素の濃度をエッチングに必要な濃度まで上昇させることができる。したがって、IPAペーパー、DIWペーパー、およびHFペーパーの消費量を低減できる。これにより、ランニングコストを低減しつつ、基板Wを均一にエッチングできる。

10

【0054】

この発明の実施形態の説明は以上であるが、この発明は前述の実施形態の内容に限定されるものではなく、請求項記載の範囲内において種々の変更が可能である。

たとえば、前述の第1処理例～第4処理例では、窒化膜および酸化膜が形成された基板を処理する場合について説明した。しかし、第1処理例～第4処理例において、窒化膜および酸化膜の一方だけが形成された基板が処理されてもよい。当然、窒化膜および酸化膜以外の薄膜が形成された基板が処理されてもよいし、薄膜が形成されていない基板（ペアウエハ）が処理されてもよい。

【0055】

20

また、第1処理例～第4処理例では、液膜形成工程およびエッチング工程が同一のチャンバー内で行われる場合について説明した。しかし、液膜形成工程およびエッチング工程は、別々のチャンバー内で行われてもよい。

また、第1処理例～第4処理例では、回転状態の基板にIPAペーパー、DIWペーパー、およびHFペーパーを供給する場合について説明した。しかし、静止状態の基板にIPAペーパー、DIWペーパー、およびHFペーパーを供給してもよい。

【0056】

また、第3処理例および第4処理例のエッチング工程では、2種類のペーパー（HFペーパーと、IPAペーパーまたはDIWペーパー）が基板に供給される場合について説明した。しかし、3種類のペーパー（IPAペーパー、DIWペーパー、およびHFペーパー）が、基板に供給されてもよい。この場合、IPAペーパー、DIWペーパー、およびHFペーパーが、別々に基板に供給されてもよいし、IPAペーパー、DIWペーパー、およびHFペーパーのうち少なくとも2つが混合された状態で基板に供給されてもよい。

30

【0057】

また、前述の実施形態では、フッ酸（フッ化水素の水溶液）が、HFペーパー発生容器内に貯留されている場合について説明した。しかし、水を含む液膜によって基板の表面が覆われている状態でHFペーパーを基板に供給する場合や、HFペーパーとDIWペーパーとを同時に基板に供給する場合には、フッ化水素の濃度が99.9%以上の無水フッ酸が、HFペーパー発生容器に貯留されていてもよい。

【0058】

40

また、前述の実施形態では、基板処理装置が、円板状の基板を処理する装置である場合について説明した。しかし、基板処理装置は、液晶表示装置用基板などの多角形の基板を処理する装置であってもよい。

その他、特許請求の範囲に記載された事項の範囲で種々の設計変更を施すことが可能である。

【符号の説明】

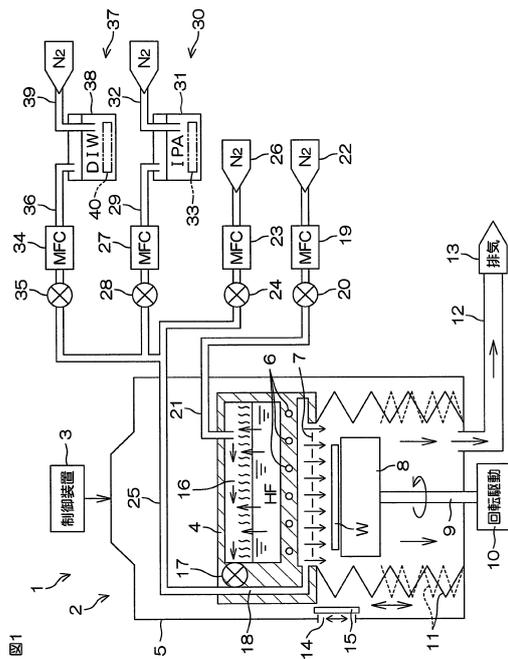
【0059】

- 1           : 基板処理装置
- 3           : 制御装置
- 4           : HFペーパー発生容器

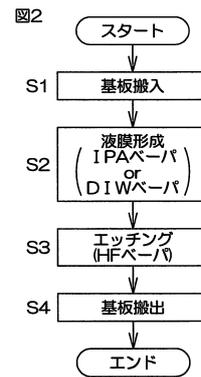
50

- 8 : ホットプレート
- 1 8 : 流路
- 2 9 : 第3配管
- 3 6 : 第4配管
- W : 基板

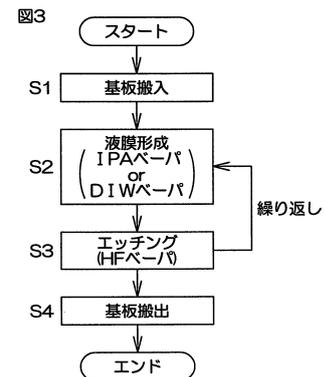
【 図 1 】



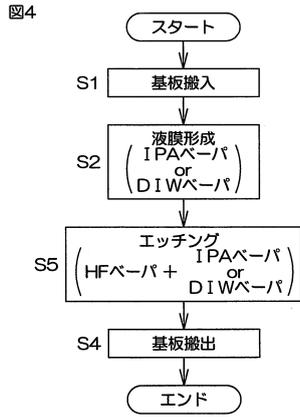
【 図 2 】



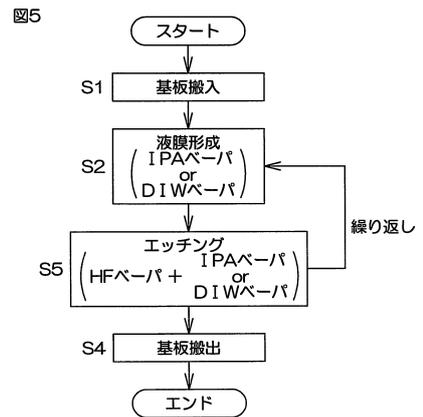
【 図 3 】



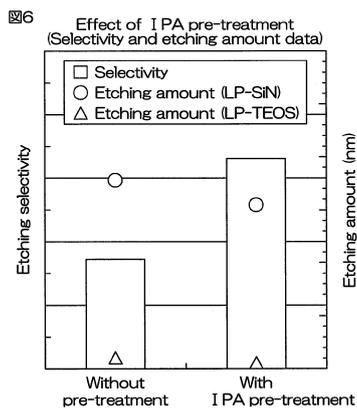
【 図 4 】



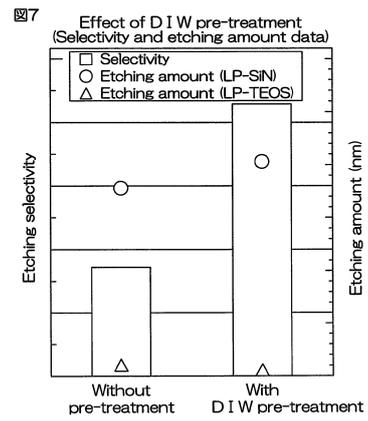
【 図 5 】



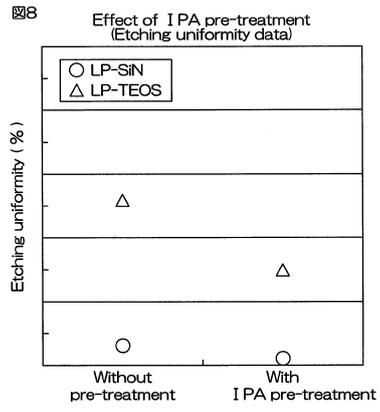
【 図 6 】



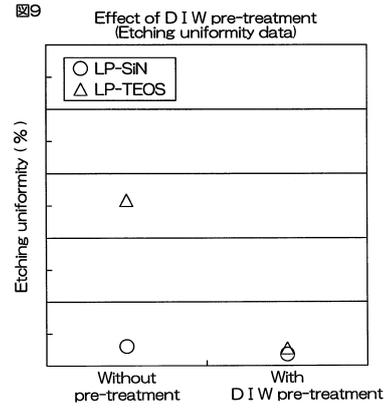
【 図 7 】



【 8 】



【 9 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 橋詰 彰夫  
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 大日本スクリーン製造株式会社  
内
- (72)発明者 赤西 勇哉  
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 大日本スクリーン製造株式会社  
内
- (72)発明者 太田 喬  
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 大日本スクリーン製造株式会社  
内

審査官 溝本 安展

- (56)参考文献 特開平03-080538(JP,A)  
特開平02-026026(JP,A)  
特開2005-019787(JP,A)  
特開2010-118498(JP,A)

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