

(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2015-5661  
(P2015-5661A)

(43) 公開日 平成27年1月8日(2015.1.8)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/308 (2006.01)	HO 1 L 21/308 E	4 G O 4 7
HO 1 L 21/304 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 3 A	5 F O 4 3
CO 1 G 23/04 (2006.01)	HO 1 L 21/304 6 4 7 A	5 F 1 5 7
	HO 1 L 21/304 6 4 7 Z	
	CO 1 G 23/04 C	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2013-130936 (P2013-130936)  
(22) 出願日 平成25年6月21日 (2013.6.21)

(71) 出願人 000219967  
東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂五丁目3番1号  
(74) 代理人 100099944  
弁理士 高山 宏志  
(72) 発明者 土橋 和也  
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i  
zタワー 東京エレクトロン株式会社内  
(72) 発明者 萩原 亮人  
東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂B i  
zタワー 東京エレクトロン株式会社内  
Fターム(参考) 4G047 CA02 CC03 CD02  
5F043 AA37 BB25 GG10

最終頁に続く

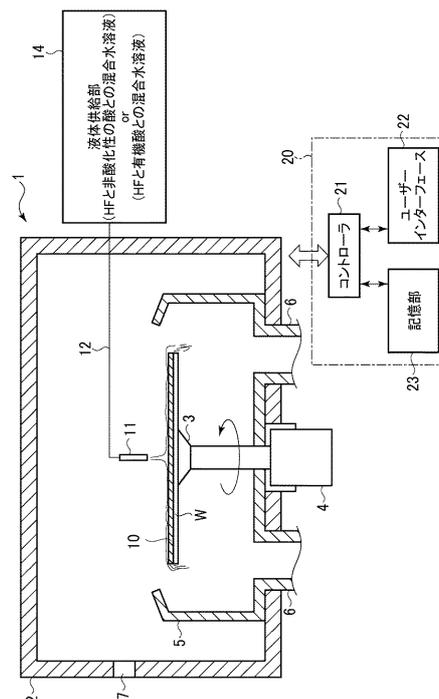
(54) 【発明の名称】 酸化チタン膜の除去方法および除去装置

(57) 【要約】

【課題】シリコン基板に存在する酸化チタン膜を、シリコン基板にダメージを与えることなく低温でかつ高速で除去することができる酸化チタン膜の除去方法および除去装置を提供する。

【解決手段】酸化チタン膜が存在するシリコン基板を回転させながら、シリコン基板上に、フッ酸と非酸化性の酸とを含む混合水溶液、またはフッ酸と有機酸とを含む混合水溶液を供給する。これにより酸化チタン膜にフッ酸と非酸化性の酸とを含む混合水溶液、またはフッ酸と有機酸とを含む混合水溶液が接触してこれらの化学反応により酸化チタン膜が除去される。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

シリコン基板上に存在する酸化チタン膜を除去する酸化チタン膜の除去方法であって、前記酸化チタン膜に、フッ酸と非酸化性の酸とを含む混合水溶液、またはフッ酸と有機酸とを含む混合水溶液を接触させることを特徴とする酸化チタン膜の除去方法。

## 【請求項 2】

前記酸化チタン膜は、シリコン基板に付着したものの、またはシリコン基板の裏面全面に形成されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の酸化チタン膜の除去方法。

## 【請求項 3】

前記非酸化性の酸は、塩酸、硫酸、およびリン酸からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の酸化チタン膜の除去方法。

10

## 【請求項 4】

前記有機酸は、酢酸、蟻酸、およびシュウ酸からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の酸化チタン膜の除去方法。

## 【請求項 5】

フッ酸と非酸化性の酸とを含む混合水溶液を用いる場合に、前記混合水溶液は、フッ酸の濃度が 1 ~ 30 質量%、非酸化性の酸の濃度が 2 ~ 30 質量%の範囲であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の酸化チタン膜の除去方法。

## 【請求項 6】

フッ酸と有機酸とを含む混合水溶液を用いる場合に、前記混合水溶液は、フッ酸の濃度が 1 ~ 30 質量%、有機酸の濃度が 40 ~ 98 質量%の範囲であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の酸化チタン膜の除去方法。

20

## 【請求項 7】

前記混合水溶液の温度は、室温 ~ 100 であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の酸化チタン膜の除去方法。

## 【請求項 8】

前記シリコン基板を回転させながら、前記シリコン基板に前記混合水溶液を供給することを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の酸化チタン膜の除去方法。

## 【請求項 9】

シリコン基板上に存在する酸化チタン膜を除去する酸化チタン膜の除去装置であって、前記シリコン基板を回転可能に保持する保持機構と、前記保持機構を回転させる回転機構と、

30

フッ酸と非酸化性の酸とを含む混合水溶液、またはフッ酸と有機酸とを含む混合水溶液を供給するための液供給部と、

前記液供給部からの前記混合水溶液を前記保持機構上に保持されたシリコン基板上に吐出するノズルと

を具備し、

前記ノズルから吐出された前記混合水溶液を前記シリコン基板に存在する前記酸化チタン膜に接触させて前記酸化チタン膜を除去することを特徴とする酸化チタン膜の除去装置

40

## 【請求項 10】

前記非酸化性の酸は、塩酸、硫酸、およびリン酸からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項 9 に記載の酸化チタン膜の除去装置。

## 【請求項 11】

前記有機酸は、酢酸、蟻酸、およびシュウ酸からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項 9 または請求項 10 に記載の酸化チタン膜の除去装置。

## 【請求項 12】

前記液供給部は、前記混合水溶液がフッ酸と非酸化性の酸とを含むものである場合に、前記混合水溶液のフッ酸の濃度を 1 ~ 30 質量%、非酸化性の酸の濃度を 2 ~ 30 質量%の範囲として前記混合水溶液を供給することを特徴とする請求項 9 から請求項 11 のい

50

れか 1 項に記載の酸化チタン膜の除去装置。

【請求項 1 3】

前記液供給部は、前記混合水溶液がフッ酸と有機酸とを含むものである場合に、前記混合水溶液のフッ酸の濃度を 1 ~ 3 0 質量%、有機酸の濃度を 4 0 ~ 9 8 質量%の範囲として前記混合水溶液を供給することを特徴とする請求項 9 から請求項 1 2 のいずれか 1 項に記載の酸化チタン膜の除去装置。

【請求項 1 4】

前記液供給部は、前記混合水溶液の温度を室温 ~ 1 0 0 の温度で供給することを特徴とする請求項 9 から請求項 1 3 のいずれか 1 項に記載の酸化チタン膜の除去装置。

【請求項 1 5】

コンピュータ上で動作し、酸化チタン膜の除去装置を制御するためのプログラムが記憶された記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、請求項 1 から請求項 8 のいずれかの酸化チタン膜の除去方法が行われるように、コンピュータに前記酸化チタン膜の除去装置を制御させることを特徴とする記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、シリコン基板に存在する酸化チタン膜を除去する酸化チタン膜の除去方法および除去装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

半導体デバイスの製造過程において、エッチングマスクとして用いられるハードマスクの材料として  $TiO_2$  膜が用いられている。 $TiO_2$  膜は、他の膜 ( $Si$  や  $SiO_2$ 、有機膜等) との選択比が良好であることから、新規のハードマスク材料として優位性を有している。

【0 0 0 3】

シリコン基板上に  $TiO_2$  膜を成膜する際には、枚葉成膜やバッチ式成膜が行われるが、バッチ式成膜の場合にはシリコン基板の裏面にも成膜されてしまい、裏面に形成された  $TiO_2$  膜を除去する必要がある。また、ハードマスクとして  $TiO_2$  膜を形成した後にエッチングに供すると、シリコン基板の端部にチタンや酸素を含有する膜が再付着することがある。

【0 0 0 4】

基板端部に再付着したチタンや酸素を含有する膜、および基板裏面の  $TiO_2$  膜 (以下、両者を酸化チタン膜と総称する) が付着したまま次工程を行うと、工程間のクロスコンタミネーション等の不都合が生じるため、付着した酸化チタン膜を除去する必要がある。シリコン基板にダメージを与えずに酸化チタン膜を除去する手法としては、薬液としてフッ酸 ( $HF$ ) を用いてウェット洗浄することが検討されており、特許文献 1 にはフッ酸 ( $HF$ ) または緩衝フッ酸 ( $BHF$ ) を用いて酸化チタン膜を除去することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 5】

【特許文献 1】特開 2 0 1 2 - 5 0 0 4 8 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 6】

しかし、 $TiO_2$  膜はフッ酸によりエッチングされるものの、エッチングレートレートが極めて遅く、実用的でないことが判明した。

【0 0 0 7】

セラミック材料の分析においては、 $TiO_2$  試料の分解方法として、フッ酸と硝酸の混

10

20

30

40

50

合液、フッ酸と硫酸の混合液を用いているが、250 程度の高温処理またはマイクロ波による処理を併用する必要があるため、半導体装置への適用を考慮すると、ハード面の構築が困難である。また、フッ酸と硝酸の混合液はシリコンをエッチングし、その反応性は  $TiO_2$  よりも高いため、シリコン基板上の膜除去に適用することが困難である。

【0008】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、シリコン基板に存在する酸化チタン膜を、シリコン基板にダメージを与えることなく、低温でかつ高速で除去することができる酸化チタン膜の除去方法および除去装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決するために種々検討を重ねた。その結果、フッ酸と塩酸等の非酸化性の酸との混合水溶液、またはフッ酸と有機酸との混合水溶液により、シリコン基板に存在する酸化チタン膜を、シリコン基板にダメージを与えることなく、低温でかつ高速で除去することができることを見出した。

【0010】

これらの混合水溶液により上記効果が得られる理由は以下のように推測される。

フッ酸と塩酸等の非酸化性の酸との混合水溶液の場合、フッ酸は弱酸でありフッ酸溶液の pH は 2 ~ 3 程度であるが、塩酸等の非酸化性の酸を添加することで混合水溶液の pH がより低下し、pH が低いほど  $TiO_2$  中のイオン化する  $Ti$  の存在比率が高くなる。そのため、フッ酸と  $TiO_2$  との反応により安定的に  $Ti$  イオンが生成し、 $TiO_2$  のエッチングレートが向上するものと考えられる。

一方、フッ酸と有機酸との混合水溶液の場合、フッ酸単独の水溶液よりもフッ酸の電離度が低下する。すなわち、有機酸を混合することにより水溶液中の  $[HF]$  濃度が上昇する。したがって、フッ酸と有機酸との混合水溶液により  $TiO_2$  のエッチングレートが上昇するのは、 $TiO_2$  のエッチングは未解離の  $HF$  により進行するためと考えられる。

本発明はこのような知見に基づいてなされたものである。

【0011】

すなわち、本発明の第1の観点では、シリコン基板上に存在する酸化チタン膜を除去する酸化チタン膜の除去方法であって、前記酸化チタン膜に、フッ酸と非酸化性の酸とを含む混合水溶液、またはフッ酸と有機酸とを含む混合水溶液を接触させることを特徴とする酸化チタン膜の除去方法を提供する。

【0012】

上記第1の観点において、前記酸化チタン膜がシリコン基板に付着したものの、またはシリコン基板の裏面全面に形成されたものである場合に好適である。前記非酸化性の酸としては、塩酸、硫酸、およびリン酸からなる群から選択されたもの、特に塩酸が好ましい。また、前記有機酸としては、酢酸、蟻酸、およびシュウ酸からなる群から選択されたもの、特に酢酸が好ましい。

【0013】

フッ酸と非酸化性の酸とを含む混合水溶液を用いる場合に、前記混合水溶液は、フッ酸の濃度が 1 ~ 30 質量%、非酸化性の酸の濃度が 2 ~ 30 質量%の範囲であることが好ましい。また、フッ酸と有機酸とを含む混合水溶液を用いる場合に、前記混合水溶液は、フッ酸の濃度が 1 ~ 30 質量%、有機酸の濃度が 40 ~ 98 質量%の範囲であることが好ましい。前記混合水溶液の温度は、室温 ~ 100 であることが好ましい。

【0014】

前記シリコン基板を回転させながら、前記シリコン基板に前記混合水溶液を供給することが好ましい。

【0015】

本発明の第2の観点では、シリコン基板上に存在する酸化チタン膜を除去する酸化チタン膜の除去装置であって、前記シリコン基板を回転可能に保持する保持機構と、前記保持機構を回転させる回転機構と、フッ酸と非酸化性の酸とを含む混合水溶液、またはフッ酸

10

20

30

40

50

と有機酸とを含む混合水溶液を供給するための液供給部と、前記液供給部からの前記混合水溶液を前記保持機構上に保持されたシリコン基板上に吐出するノズルとを具備し、前記ノズルから吐出された前記混合水溶液を前記シリコン基板に存在する前記酸化チタン膜に接触させて前記酸化チタン膜を除去することを特徴とする酸化チタン膜の除去装置を提供する。

【0016】

本発明の第3の観点では、コンピュータ上で動作し、酸化チタン膜の除去装置を制御するためのプログラムが記憶された記憶媒体であって、前記プログラムは、実行時に、上記第1の観点の酸化チタン膜の除去方法が行われるように、コンピュータに前記酸化チタン膜の除去装置を制御させることを特徴とする記憶媒体を提供する。

10

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、シリコン基板上の酸化チタン膜に、フッ酸と非酸化性の酸とを含む混合水溶液、またはフッ酸と有機酸とを含む混合水溶液を接触させることにより、シリコン基板に付着した酸化チタン膜を、シリコン基板にダメージを与えることなく低温かつ高速で除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の一実施形態に係る酸化チタン膜の除去方法を実施するための酸化チタン膜の除去装置を示す断面図である。

20

【図2】TiのpH-酸化還元電位図である。

【図3】純水で希釈したHCl溶液と有機酸である酢酸で希釈したHCl溶液に対するInPの反応性を示す図である。

【図4】フッ酸を含む各種水溶液を用いてシリコン基板上の酸化チタン膜をエッチングした場合の酸化チタンのエッチングレートおよびシリコンのエッチング量を示す図である。

【図5】フッ酸と塩酸との混合水溶液およびフッ酸と酢酸との混合水溶液を用い、それぞれ塩酸の濃度および酢酸の濃度を变化させた場合の酸化チタンのエッチングレートを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

図1は、本発明の一実施形態に係る酸化チタン膜の除去方法を実施するための酸化チタン膜の除去装置を示す断面図である。

30

【0020】

この酸化チタン膜の除去装置1は、チャンバ2を有し、このチャンバ2の中には、裏面にTiO<sub>2</sub>膜10が形成された基板Wが収容される。基板Wとしてはシリコン基板(シリコンウエハ)が用いられる。なお、基板Wは、端部にチタンや酸素を含有する膜が再付着したものであってもよい。

【0021】

また、酸化チタン膜の除去装置1は、基板Wを水平状態で真空吸着により吸着保持するためのスピンチャック3を有しており、このスピンチャック3は、モータ4により回転可能となっている。また、チャンバ2内には、スピンチャック3に保持された基板Wを覆うようにカップ5が設けられている。カップ5の底部には、排気および排液のための排気・排液管6が、チャンバ2の下方へ延びるように設けられている。チャンバ2の側壁には、基板Wを搬入出するための搬入出口7が設けられている。基板Wは、TiO<sub>2</sub>膜10が形成された裏面が上になるようにスピンチャック3に保持される。

40

【0022】

スピンチャック3に保持された基板Wの上方には、基板Wの裏面に形成されたTiO<sub>2</sub>膜10を除去するための液体を吐出するためのノズル11が設けられている。ノズル11

は駆動機構（図示せず）により水平方向および上下方向に移動可能となっている。図示するように、基板Wの裏面全面にTiO<sub>2</sub>膜10が形成されている場合には、基板Wの上方の基板Wの中心に対応する位置にノズル11をセットする。なお、基板端部に再付着したチタンや酸素を含有する膜を除去する場合には、その付着の状況に応じた位置にノズル11をセットすればよい。

#### 【0023】

ノズル11には液体供給配管12が接続されており、この液体供給配管12には、液体供給部14から、TiO<sub>2</sub>膜10を除去するための液体として、フッ酸（HF）と非酸化性の酸（例えば塩酸（HCl））との混合水溶液、またはフッ酸（HF）と有機酸（例えば酢酸）との混合水溶液が供給されるようになっている。

10

#### 【0024】

液体供給部14は、フッ酸（HF）、非酸化性の酸または有機酸、および純水（DIW）のそれぞれを供給する供給源と、これらの混合比を調節するためのバルブシステムや流量制御システムを有している。なお、非酸化性の酸と有機酸の両方を含有した混合水溶液であってもよい。

#### 【0025】

また、酸化チタン膜の除去装置1は、制御部20を有している。制御部20は、コントローラ21と、ユーザーインターフェース22と、記憶部23とを有している。コントローラ21は、酸化チタン膜の除去装置1の各構成部、例えばモータ4、ノズルの駆動機構、液体供給部14のバルブシステムや流量制御システム等を制御するマイクロプロセッサ（コンピュータ）を有している。ユーザーインターフェース22は、オペレータが酸化チタン膜の除去装置1を管理するためにコマンド等の入力操作を行うキーボードや、酸化チタン膜の除去装置1の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等からなっている。また、記憶部23には、酸化チタン膜の除去装置1の各構成部の制御対象を制御するための制御プログラムや、酸化チタン膜の除去装置1に所定の処理を行わせるためのプログラムすなわちレシピが格納されている。レシピは記憶部23の中の記憶媒体に記憶されている。記憶媒体は、ハードディスクのような固定的なものであってもよいし、CDROM、DVD、フラッシュメモリ等の可搬性のものであってもよい。また、他の装置から、例えば専用回線を介してレシピを適宜伝送させるようにしてもよい。そして、必要に応じて、ユーザーインターフェース22からの指示等にて任意のレシピを記憶部23から呼び出して

20

30

コントローラ21に実行させることで、コントローラ21の制御下で、所定の処理が行われる。

#### 【0026】

次に、このような酸化チタン膜の除去装置1により基板Wに存在する酸化チタン膜を除去する方法について説明する。

#### 【0027】

まず、チャンバ2に、裏面にTiO<sub>2</sub>膜10が形成された基板Wを搬入し、裏面を上にした状態でスピチャック3に保持させる。基板Wは、例えば、バッチ式成膜でTiO<sub>2</sub>膜を形成し、裏面に不所望なTiO<sub>2</sub>膜10が形成されたものであり、この不所望なTiO<sub>2</sub>膜10を除去する。なお、基板Wが、例えばTiO<sub>2</sub>膜をエッチングすることにより、その端部にチタンや酸素を含有する膜が再付着したものであり、再付着した付着物を除去するものであってもよい。その場合には、その付着状況により、裏面を上にしても表面を上にしてもよい。

40

#### 【0028】

次いで、ノズル11を基板Wの上方の基板Wの中心に対応する位置にセットし、モータ4によりスピチャック3とともに基板Wを回転させながら、液体供給部14からTiO<sub>2</sub>膜10を除去するための液体として、フッ酸（HF）と非酸化性の酸との混合水溶液、またはフッ酸と有機酸との混合水溶液を液体供給配管12およびノズル11を介して基板Wの上面に供給する。

#### 【0029】

50

基板Wの上面に供給された混合水溶液は、遠心力で基板Wの外方に広がり、 $TiO_2$ 膜10と反応する。この際の混合水溶液と $TiO_2$ 膜10との反応により、 $TiO_2$ 膜10が基板Wから除去される。

#### 【0030】

このように、フッ酸(HF)と非酸化性の酸との混合水溶液、またはフッ酸(HF)と有機酸との混合水溶液を $TiO_2$ 膜10に作用させると、基板Wを構成するシリコンにダメージを与えることなく $TiO_2$ 膜10のみを低温かつ高速でエッチング除去することができる。基板端部に再付着したチタンや酸素を含有する膜の場合も、 $TiO_2$ 膜10と同様、フッ酸(HF)と非酸化性の酸との混合水溶液、またはフッ酸(HF)と有機酸との混合水溶液によりシリコンにダメージを与えることなく除去することができる。

10

#### 【0031】

これらの混合水溶液により上記効果が得られる理由は以下のように推測される。

フッ酸(HF)と非酸化性の酸との混合水溶液の場合、フッ酸は弱酸でありフッ酸溶液のpHは2~3程度であるが、塩酸等の非酸化性の酸を添加することで混合水溶液のpHがより低下する。図2はTiのpH-酸化還元電位図である。 $H_2O$ の存在下では、図2の2本の斜め破線の間領域をとる。図2に示すように、pHが低くなるほどイオン化したTi( $TiO^{++}$ )の存在比率が高くなり、 $pH < 0$ になるとほぼ全部が $TiO^{++}$ となる。つまり、pHが低いほど安定的にイオン化することを示している。したがって、フッ酸に非酸化性の酸を添加してpHを低下させた混合溶液は、フッ酸と $TiO_2$ との反応により安定的にTiイオンが生成し、 $TiO_2$ のエッチングレートが向上するものと考えられる。このとき $pH < 0$ であることが好ましい。また、非酸化性の酸の場合は、酸化性の酸である硝酸と異なり、フッ酸との混合水溶液はシリコンをほとんどエッチングしない。

20

#### 【0032】

一方、フッ酸と有機酸との混合水溶液の場合、InPとHClとの反応メカニズムに類似しているものと考えられる。図3は、純水で希釈したHCl溶液と有機酸である酢酸で希釈したHCl溶液に対するInPの反応性を示している(出典: J.Electrochem.Soc., 131, 1984 pp2643)。この図では、酢酸で希釈したHCl溶液のほうが低いHCl濃度でエッチングが進行することを示している。In-Pのボンドは未解離のHClが直接切断する反応であるため、酢酸希釈はハロゲン化水素の電離度を低下させる効果があるとしている。つまり、酢酸で希釈することにより、HClの電離度が低下する結果、HClが多く残存し、InPのエッチングがより進行する。HFによる $TiO_2$ 膜のエッチングも同様のメカニズムが想定され、有機酸を添加することにより、HFの電離が抑制されて[HF]濃度が増加し、 $TiO_2$ のエッチングが進行するものと考えられる。

30

#### 【0033】

フッ酸(HF)と有機酸との混合水溶液は基板Wを構成するシリコンに対して濡れ性が高いことから、処理効率および処理の均一性を高く維持することができる。これは、本実施形態のように基板Wを回転させながら薬液を供給する手法を採用する場合には、基板に対する薬液の濡れ性が高いほど処理効率が向上し、かつ均一に処理することが可能であるからである。混合水溶液の濡れ性は、これらの比率により調整することができる。

40

#### 【0034】

なお、混合水溶液中のフッ酸は原液が50%水溶液であるため、混合液中にはその分の純水が不可避免的に含まれることとなる。また、代表的な非酸化性の酸である塩酸(HCl)は原液が35%水溶液であるから、HClを用いるときにはさらに純水の量が増加する。

#### 【0035】

非酸化性の酸としては、塩酸(HCl)が好適であるが、その他に硫酸( $H_2SO_4$ )やリン酸( $H_3PO_4$ )等を挙げることができる。フッ酸(HF)と非酸化性の酸との混合水溶液を用いる場合には、上述したように、水溶液のpHを0より小さくなるように調整することが好ましい。

50

## 【 0 0 3 6 】

有機酸としては、カルボン酸、スルホン酸、フェノール類を挙げることができるが、これらの中ではカルボン酸が好ましい。カルボン酸は、一般式： $R - COOH$ （ $R$ は水素、又は直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基もしくはアルケニル基、好ましくはメチル、エテル、プロピル、ブチル、ペンチル又はヘキシル）で表すことができる。カルボン酸としては、蟻酸（ $HCOOH$ ）、シュウ酸（ $(COOH)_2$ ）、酢酸（ $CH_3COOH$ ）、プロピオン酸（ $CH_3CH_2COOH$ ）、酪酸（ $CH_3(CH_2)_2COOH$ ）、吉草酸（ $CH_3(CH_2)_3COOH$ ）などを挙げることができる。これらの中では、蟻酸（ $HCOOH$ ）、シュウ酸（ $(COOH)_2$ ）、酢酸（ $CH_3COOH$ ）が好ましく、酢酸（ $CH_3COOH$ ）が特に好ましい。有機酸はフッ酸と異なり、原液濃度は100%に近い、例えば酢酸では原液濃度が99%である。

10

## 【 0 0 3 7 】

フッ酸と非酸化性の酸との混合水溶液、およびフッ酸と有機酸との混合水溶液の温度は室温～100（例えば50）であることが好ましい。これらの混合水溶液は、このような低温で十分に $TiO_2$ 膜を除去することができ、フッ酸/硝酸の混合液、フッ酸/硫酸/硝酸の混合液を用いた場合のように高温にする必要はない。

## 【 0 0 3 8 】

実際に、これらの混合水溶液が $TiO_2$ 膜除去に対して有効であることを確認した実験結果を示す。ここでは、3種類のフッ酸水溶液（フッ酸原液：純水を質量比で3：7、2：8、1：9としたもの）、フッ酸および硝酸の混合水溶液（フッ酸原液：硝酸原液：純水を質量比で1：7：2としたもの）、フッ酸と塩酸との混合水溶液（フッ酸原液：塩酸原液：純水を質量比で1：7：2としたもの）、フッ酸と酢酸との混合水溶液（フッ酸原液：酢酸原液を質量比で1：9としたもの）について、シリコン基板上の $TiO_2$ 膜をエッチングした。ここでは水溶液の温度を55とした。その際の $TiO_2$ 膜のエッチングレートおよびシリコンのエッチング量を図4に示す。図4に示すように、フッ酸単独の水溶液の場合、フッ酸濃度によらず $TiO_2$ 膜のエッチングレートは小さいが、フッ酸および硝酸の混合水溶液、フッ酸と塩酸との混合水溶液、フッ酸と酢酸との混合水溶液を用いた場合、 $TiO_2$ 膜のエッチングレートは極めて大きくなる。しかし、フッ酸および硝酸の混合水溶液では、シリコンがエッチングされてしまう。これに対して、フッ酸と塩酸との混合水溶液、フッ酸と酢酸との混合水溶液では、シリコンをほとんどエッチングせずに $TiO_2$ 膜のみをエッチングすることができることがわかる。なお、ここで用いた原液濃度は、フッ酸：50%、硝酸：68%、塩酸：35%、酢酸：99%である。

20

30

## 【 0 0 3 9 】

次に、フッ酸と塩酸との混合水溶液中の塩酸濃度、およびフッ酸と酢酸との混合水溶液中の酢酸濃度の $TiO_2$ 膜エッチングレートに対する依存性について試験した結果を図5に示す。ここでは、フッ酸と塩酸との混合水溶液2種類（フッ酸原液：塩酸原液：純水を質量比で1：7：2としたもの（ $pH = 0.8$ ）、および1：0.7：8.3としたもの（ $pH = 0.8$ ））と、フッ酸と酢酸との混合水溶液3種類（フッ酸原液：酢酸原液：純水を質量比で1：1：8としたもの、1：4.5：4.5としたもの、およびフッ酸原液：酢酸原液を質量比で1：9としたもの）を用いて $TiO_2$ 膜をエッチングした。比較のため、フッ酸水溶液（フッ酸原液：純水を質量比で1：9としたもの）を用いた $TiO_2$ 膜のエッチングも行った。なお、ここでは水溶液の温度を55とした。

40

## 【 0 0 4 0 】

図5に示すように、フッ酸と塩酸との混合水溶液では、フッ酸原液：塩酸原液：純水を質量比で1：0.7：8.3としたもの（ $pH = 0.8$ ）では、フッ酸溶液と同等程度のエッチング量であるが、フッ酸原液：塩酸原液：純水の質量比が1：1：8程度以上ではより良好なエッチングレートが得られると予測される。 $pH$ を見ると $pH = 0.8$ ではエッチングレートが小さく、フッ酸原液：塩酸原液：純水を質量比で1：7：2として $pH = 0.8$ とすることによりエッチング量が著しく上昇していることから、 $pH < 0$ となるように塩酸を添加することが好ましいことがわかる。したがって、塩酸を添加する場合

50

には、塩酸添加量の代わりに pH で規定してもよい。

【0041】

また、フッ酸と酢酸との混合水溶液の場合には、フッ酸原液：酢酸原液：純水を質量比で 1：1：8（酢酸：10 質量%）としたものでもフッ酸水溶液の場合よりも多少エッチングレートが高くなるが、フッ酸原液：酢酸原液：純水 = 1：4.5：4.5（酢酸：45 質量%）以上の酢酸量でエッチング量の上昇が大きくなっていることから、酢酸が 40 質量%以上が好ましい。酢酸の代わりに蟻酸を用いた場合にも同様の結果が得られた。

【0042】

以上の結果から、フッ酸と塩酸（非酸化性の酸）との混合水溶液を用いた場合には、フッ酸（HF）および塩酸（HCl）の濃度は、フッ酸（HF）：1～30 質量%、塩酸（HCl）：2～30 質量%であることが好ましい。他の非酸化性の酸も同様である。残部は純水であるが、上述したように、フッ酸の原液は 50% 水溶液、塩酸の原液は 35% 水溶液であるため、原液の純水の量を考慮して比率を決定する必要がある。例えば、塩酸を 30 質量%とした場合は、原液中の純水量は 55.7 質量%となり、残りの 14.3 質量%をフッ酸原液および必要に応じて純水で調整する。

10

【0043】

また、フッ酸と有機酸（酢酸）との混合水溶液を用いた場合には、フッ酸および有機酸の濃度は、フッ酸（HF）：1～30 質量%、有機酸：40～98 質量%であることが好ましい。残部は純水であるが、フッ酸の原液は上述したように 50% 水溶液であるため、例えばフッ酸（HF）を上限の 30 質量%にした場合には、純水が 30 質量%となり、有機酸がほぼ 40 質量%となる。フッ酸（HF）および有機酸の原液のみを用い、別個に純水（DIW）を添加しない場合には、純水はほぼ 1～30 質量%の範囲となる。

20

【0044】

以上のように、本実施形態によれば、裏面に TiO<sub>2</sub> 膜 10 が形成されたシリコン基板 W に、フッ酸と非酸化性の酸との混合水溶液、またはフッ酸と有機酸との混合水溶液を供給することにより、TiO<sub>2</sub> 膜 10 をシリコン基板 W から除去する。これにより、シリコン基板 W の裏面に形成された TiO<sub>2</sub> 膜 10 を、シリコン基板 W にダメージを与えることなく高速かつ低温で除去することができる。また、基板端部に再付着したチタンや酸素を含有する膜の場合も、フッ酸と非酸化性の酸との混合水溶液、またはフッ酸と有機酸との混合水溶液を供給することにより、同様にシリコン基板 W にダメージを与えることなく低温かつ高速で除去することができる。

30

【0045】

なお、本発明は上記実施形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば、上記実施形態では、基板をスピチャックに保持させて、基板の上方に配置されたノズルから混合液を供給する場合について示したが、これに限らず、ノズルを基板の裏面側に設けたり、基板の外側に設ける等、酸化チタン膜の付着状況により適宜な装置構成を採用すればよい。

【符号の説明】

【0046】

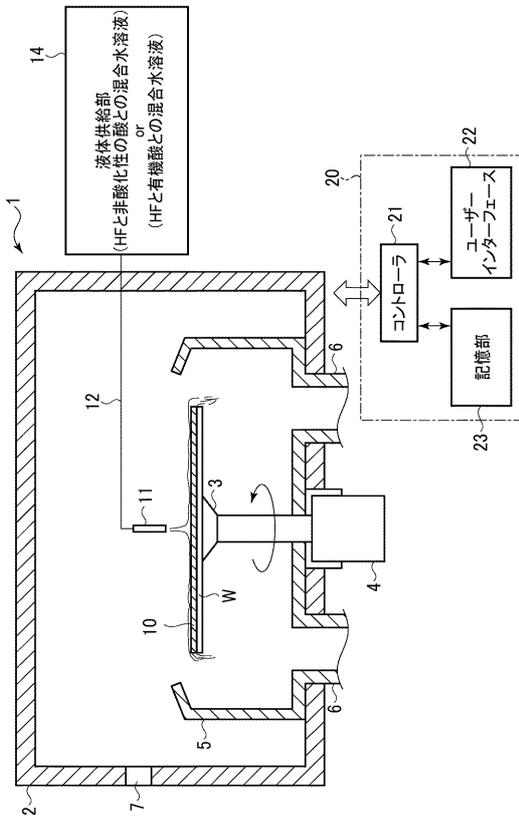
- 1；酸化チタン膜の除去装置
- 2；チャンバ
- 3；スピチャック
- 4；モータ
- 5；カップ
- 6；排気・排液管
- 7；搬入出口
- 11；ノズル
- 12；液体供給配管
- 14；液体供給部
- 20；制御部

40

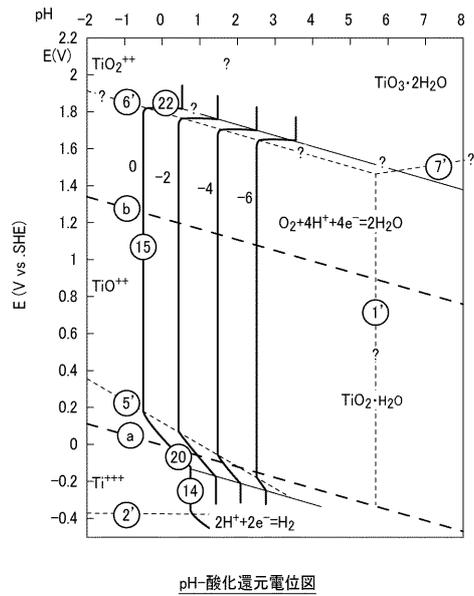
50

- 2 1 ; コントローラ
- 2 2 ; ユーザーインターフェース
- 2 3 ; 記憶部
- W ; 基板 (シリコン基板)

【 図 1 】

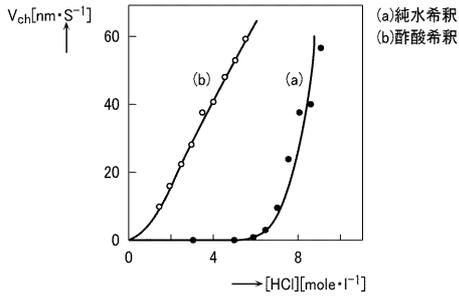


【 図 2 】

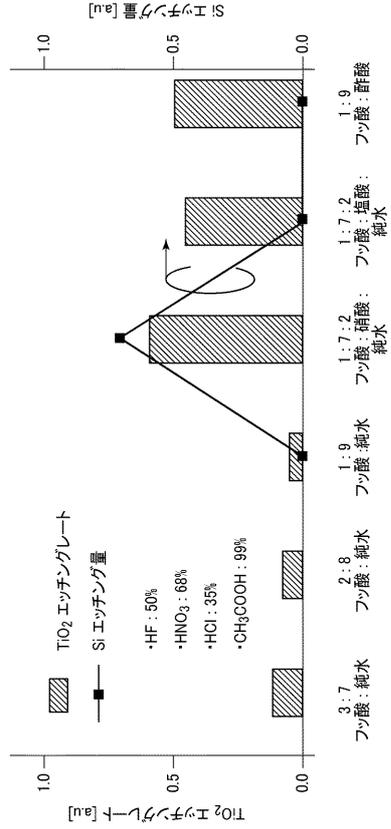


pH-酸化還元電位図

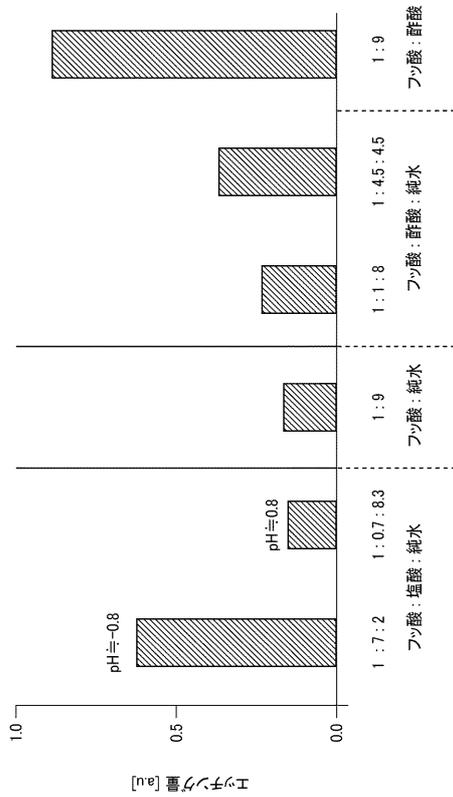
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 5F157 AA15 AA48 AA77 AB02 AB33 AB90 BB22 BC03 BC12 BC13  
BC54 BE43 BE44 BE46 BE47 BE48 BF12 DB03