

## シリコン酸化膜エッチング中のフッ酸濃度モニタリング

In-line measurement of hydrofluoric acid concentration during SiO<sub>2</sub> wet etching

(株)堀場製作所 ○高木 想, 斧田 拓也, 森 良弘

HORIBA Ltd. So Takagi, Takuya Onoda, Yoshihiro Mori

E-mail: so.takagi@horiba.com

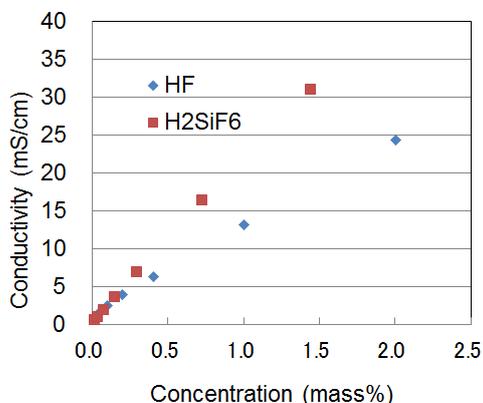
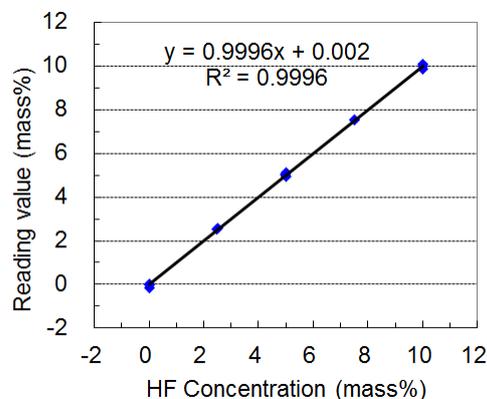
半導体デバイスの製造工程において、SiO<sub>2</sub> 層のウェットエッチングにはフッ酸系の薬液が主に使用されている。フッ酸濃度とエッチングレートは深く関係しており、SiO<sub>2</sub> を一定量エッチングするためにはフッ酸濃度の制御が欠かせない。フッ酸の濃度を計測する方法としては、滴定、電気伝導率、光吸収、イオン電極、などの方法がある。このうち、リアルタイムに濃度計測が可能で、製造装置にインラインで取り付けられ、また耐腐食性や耐久性という観点から、電気伝導率を原理とした計測器が用いられることが多い。フッ酸は水溶液中では一部が H<sup>+</sup> と F<sup>-</sup> に解離するため、電気伝導率をもつ。Fig.1 に示すようにフッ酸濃度と電気伝導率には相関があるので、計測した電気伝導率をフッ酸濃度に変換する関数を内蔵しておくことで、フッ酸濃度を出力できる。

ただし、フッ酸で SiO<sub>2</sub> をエッチングすると、式(1)の反応によってヘキサフルオロケイ酸 (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) という副生成物が発生する。



この H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> も水溶液中では H<sup>+</sup> と SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> に解離するため電気伝導率をもつ。そのためエッチングした液を使い続けると、H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> の量が増えてくることで電気伝導率が上昇し、実際のフッ酸濃度よりも高い値を計測器が示してしまうことがある。この影響は特に SiO<sub>2</sub> を大量にエッチングする工程で顕著となる。

ここで近赤外領域の波長を用いた吸収分光法を適用すると、H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> の影響を受けることなく HF 濃度を計測することができる。分光分析器として (株)堀場製作所製の CS-100 を用い、複数波長点の吸光度を変数とする多変量解析によって HF および H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> の濃度を算出する検量線を作成した。Fig.2 に示すように、H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> 共存下でも HF を精度よく計測できることが分かる。

Fig.1 Conductivity of HF and H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.Fig.2 Linearity of HF under existence of H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.