

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 7 月 31 日(31.07.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/115758 A1

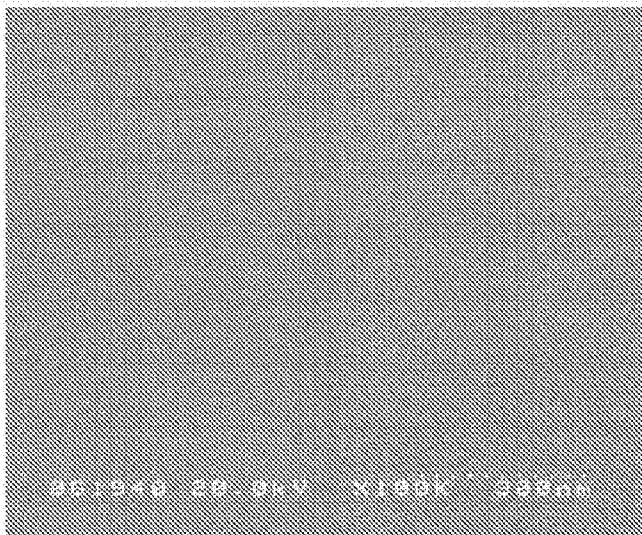
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/308 (2006.01) H01L 21/336 (2006.01)
C23F 1/30 (2006.01) H01L 29/78 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051237
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 22 日(22.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-011305 2013 年 1 月 24 日(24.01.2013) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 斉藤 康夫(SAITO, Yasuo); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 冬樹(SATO, Fuyuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: ETCHING SOLUTION

(54) 発明の名称: エッチング液

図 1a



(57) Abstract: Provided is an etching solution that can selectively remove nickel platinum alloy metals without damaging silicon materials or Al, W, Ti, TiN and TaN. This etching solution contains carboxylic acid, an oxidizing halogen compound and water. The concentration of the carboxylic acid is 75-99mass%, and the concentration of halogen atoms from the oxidizing halogen compound in the etching solution is 1.4-55mmol/kg.

(57) 要約: 珪素系材料、ならびに Al、W、Ti、TiN および TaN に対してダメージを与えることなくニッケル白金合金系金属を選択的に除去することができるエッチング液を提供する。本開示によれば、カルボン酸、酸化性を有するハロゲン化合物および水を含み、前記カルボン酸濃度が 75 質量%以上 99 質量%以下、かつ酸化性を有するハロゲン化合物のハロゲン原子のエッチング液中の濃度が 1.4~55mmol/kg であるエッチング液が提供される。

WO 2014/115758 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：エッチング液

技術分野

[0001] 本発明はエッチング液に関する。さらに詳しくは、本発明は珪素系材料ならびにその他の金属および金属化合物を侵すことなくニッケル白金合金系金属を選択的に除去することができるエッチング液に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスに於いて、MOS型トランジスタの微細化、省電力化、および高速化のために、ゲート、ソース、ドレインなどの電極をシリサイド化してコンタクト抵抗を低減することが行われている。従来、電極に用いられる金属としては、ニッケル、コバルト、チタンまたはタングステンのシリサイドが用いられてきた。近年、電極のコンタクト抵抗をさらに低下させ、耐熱性、過剰成長などを制御するために、例えば、ニッケルに数原子%～10数原子%の白金を添加した合金を用いてニッケル白金シリサイドを形成する方法が行われている。

[0003] これまで、白金を含まないニッケルシリサイドを用いる場合、一例として、ポリシリコン表面にニッケル薄膜を製膜し、熱処理によって自己整合的にニッケルシリサイドを形成し（シリサイドプロセス）、RCA洗浄でよく用いられるSPM（硫酸過水（硫酸／過酸化水素））またはHPM（塩酸過水（塩酸／過酸化水素））で処理することによって余剰のニッケルを除去する方法が用いられてきた。

[0004] しかし、ニッケル白金シリサイドを用いるデバイスの作製においては、上記のような方法では不十分である。白金は非常に耐食性の強い金属であり、ニッケル等の除去に一般的に用いられる薬液、またはSPMもしくはHPMで処理すると、半導体デバイス基板表面に主に白金からなる残渣が残留する。このような残渣は、半導体デバイスの電気特性、信頼性、歩留りなどに問題を引き起こす。

- [0005] また、白金の残渣を除去するために強力な溶解能を有するエッチング液、例えば、一般的な組成の王水（例えば35質量% HCl ：60質量% HNO_3 ＝3：1（体積比））で処理するとシリサイド等の接液する材質表面に荒れまたは膜厚の変化が生じ易く、同様に半導体デバイスの特性に悪影響を与える。そこで、シリサイドや他の金属にダメージを与えずにニッケル白金合金を選択的に除去する方法が検討されている。
- [0006] 特許文献1には、まずSPMでニッケルの大部分を除去し、次にニッケル白金シリサイドを保護するため、アンモニア水またはシアン化物を含む水溶液等のニッケルと配位する性質を有する物質を含む薬品で処理した後、一般的な組成の王水で白金を溶解除去する方法が開示されている。しかし、この方法では、強力な腐食力を持つ王水、有害なシアン化物等を用いるため、取り扱いが困難である。
- [0007] 特許文献2にはメタンスルホン酸、ハロゲンイオン、硝酸および水を含む組成物でニッケル白金合金（以下、NiPtともいう）を除去し、かつAlにダメージを与えない方法が開示されている。しかしながら、メタンスルホン酸は半導体向けに蒸留等で精製する必要があるが、腐食性が高い物質のため精製コストが高く、その結果、薬液がコスト高になる欠点がある。
- [0008] 特許文献3には半田バンプのバリア金属膜として機能するNi、Pdまたはこれらの積層膜を酢酸、塩酸、硝酸および水を含むエッチング液で除去することが開示されている。特許文献3の〔0009〕には、従来技術としてPdをエッチングする場合には王水、または塩酸、硝酸および酢酸の混合溶液が用いられているが、このようなエッチング液を使用した場合、エッチング中にバンプ電極用金属が腐食・欠損し、一部がエッチング中に溶解するという問題があることが記述されている。そこで、特許文献3では塩酸：硝酸＝1：9～1：20の混合比の逆王水を酢酸で20～25倍に希釈したエッチング液で除去することが開示されている。一方で、逆王水を11倍希釈、51倍希釈では半田バンプに腐食が発生することが〔0024〕に記載されている。しかしながら、特許文献3には上記エッチング液によりNiPtを

エッチングできることやAl、ニッケルシリサイド、ニッケル白金シリサイド（以下、NiPtSiともいう）、W、Ti等へのダメージについては記述がない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2009-176818号公報

特許文献2：米国特許出願公開第2012/0231632号明細書

特許文献3：特開平9-213700号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、珪素系材料（Si、SiO₂、Si₃N₄、ニッケルシリサイド、NiPtSi等）、ならびにAl、W、Ti、TiNおよびTaNに対してダメージを与えることなくニッケル白金合金系金属を選択的に除去することができるエッチング液を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、ニッケル白金合金を除去する機能を有するエッチング液について鋭意検討した結果、カルボン酸、酸化性を有するハロゲン化合物および水を含むエッチング液により、Si、SiO₂、Si₃N₄、ニッケルシリサイド、ニッケル白金シリサイド等の珪素系材料、ならびにAl、W、Ti、TiNおよびTaNにダメージを与えることなくニッケル白金合金を選択的に除去できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は下記の事項を含む。

[0012] [1] カルボン酸、酸化性を有するハロゲン化合物および水を含み、前記カルボン酸濃度が75質量%以上99質量%以下、かつ酸化性を有するハロゲン化合物のハロゲン原子のエッチング液中の濃度が1.4～55mmol/kgであるエッチング液。

[2] ニッケル白金合金系金属除去用である[1]に記載のエッチング液。

〔３〕前記カルボン酸が炭素数１～６の飽和モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも１種を含む〔１〕または〔２〕のいずれかに記載のエッチング液。

〔４〕前記カルボン酸が酢酸またはプロピオン酸である〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のエッチング液。

〔５〕前記酸化性を有するハロゲン化合物が次亜塩素酸、塩素酸、次亜臭素酸、臭素酸、ヨウ素酸、次亜ヨウ素酸、塩素、臭素、ヨウ素およびハロゲン化ニトロシルからなる群から選ばれる少なくとも１種である〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のエッチング液。

〔６〕前記酸化性を有するハロゲン化合物がハロゲン源および酸化剤の混合により生成される化合物を含み、ハロゲン源が塩酸、臭化水素酸、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、臭素、塩素、および１，３－ジクロロ－５，５－ジメチルヒダントインからなる群から選ばれる少なくとも１種である〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のエッチング液。

〔７〕前記酸化剤が硝酸である〔６〕に記載のエッチング液。

〔８〕さらに陰イオン性界面活性剤を含む〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のエッチング液。

〔９〕Ａｌ、Ｓｉ、ＳｉＯ_２、Ｓｉ_３Ｎ_４、ニッケルシリサイドおよびニッケル白金シリサイドを侵食しない〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のエッチング液。

〔１０〕珪素系材料からなる基板の一部に形成されたニッケル白金合金系金属を除去する〔１〕～〔９〕のいずれかに記載のエッチング液。

〔１１〕ハロゲン源を含む第１の液と、酸化剤を含む第２の液とからなり、前記第１の液および前記第２の液の少なくとも１つがカルボン酸を含み、かつ前記第１の液および前記第２の液の少なくとも１つが水を含むエッチング液キットであって、使用直前に第１の液および第２の液を混合することにより〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のエッチング液を生成するエッチング液キット。

[12] 珪素系材料からなる基板の少なくとも一部にニッケル白金合金系金属膜を形成する工程と、前記珪素系材料にダメージを与えることなくニッケル白金合金系金属膜の少なくとも一部を[1]～[10]のいずれかに記載のエッチング液を用いて選択的に除去する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

[13] 前記珪素系材料がSi、SiO₂、Si₃N₄、ニッケルシリサイドおよびニッケル白金シリサイドからなる群から選ばれる少なくとも1種である[12]に記載の半導体装置の製造方法。

[14] 珪素系材料からなる基板の少なくとも一部に電極材料としてポリシリコン、ニッケル白金合金薄膜を順次製膜する工程と、熱処理によって自己整合的にニッケル白金シリサイドを形成する工程（シリサイドプロセス）と、未反応のニッケル白金合金を[1]～[10]のいずれかに記載のエッチング液を用いて選択的に除去する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明のエッチング液は、珪素系材料（Si、SiO₂、Si₃N₄、ニッケルシリサイド、NiPtSi等）に対してダメージを与えずに、ニッケル白金合金を選択的に除去することが可能であるため、MOS型トランジスタ等の半導体デバイスの製造に極めて有効である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1a] SiO₂膜付Si基板を本発明の実施例No. 4の組成を有するエッチング液を用いて50℃で3分間処理した後のSiO₂表面のSEM像である。
[図1b] Si₃N₄膜付Si基板を本発明の実施例No. 4の組成を有するエッチング液を用いて50℃で3分間処理した後のSi₃N₄表面のSEM像である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明の実施形態を詳細に説明する。

[0016] 本発明のエッチング液は、カルボン酸、酸化性を有するハロゲン化合物お

よび水を含み、珪素系材料ならびにAl、W、Ti、TiNおよびTaNに対してニッケル白金合金系金属を選択的に除去することができることを特徴とする。

[0017] いかなる理論に拘束されるものではないが、本発明のエッチング液によるニッケル白金合金のエッチングの作用メカニズムは以下のように推定される。すなわち、エッチング液中の酸によりニッケル白金合金中のニッケルが溶解する。白金は、酸化性を有するハロゲン化合物により酸化され、白金酸化物とハロゲンがさらに錯体を形成することでエッチング液中に溶解しやすい化合物となる。カルボン酸は、ニッケル白金合金とのエッチング液の濡れ性を向上させ、酸化性を有するハロゲン化合物がニッケル白金合金の表面をアタックしやすくなる。さらにカルボン酸は、酸化性を有するハロゲン化合物が極度にAl、W、Ti、NiPtSi等の材料を腐食しないように制御する役割も有する。本発明のエッチング液を用いることで、サリサイドプロセスを用いた半導体デバイス形成方法に有効な加工手段を提供することができる。さらに、本発明のエッチング液は、組成を最適化することにより、このエッチング液で処理された基板表面を、ニッケルおよび白金の残留物が非常に少ない状態にすることができる。

[0018] 本発明のエッチング液に用いられるカルボン酸は常温で液体であるものが好ましい。例えば、炭素数1～6の飽和モノカルボン酸である蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヒドロキシ酸である乳酸、ジカルボン酸であるシュウ酸等が挙げられる。これらの中でも半導体製造工程に適した高純度の製品が入手しやすく、安価であることから、炭素数1～6の飽和モノカルボン酸が好ましく、酢酸またはプロピオン酸がより好ましい。カルボン酸はエッチング液中に75質量%以上99質量%以下配合され、好ましくは80～95質量%、より好ましくは85～95質量%で配合される。カルボン酸濃度が75質量%より低いと、NiPtのエッチングレートが低下し、効率よくNiPtを除去することができない。また、カルボン酸濃度が99質量%を超えて100質量%に近づくと酸化性を有するハロゲ

ン化合物の濃度が低くなり、N i P tのエッチングレートが低下する。上記カルボン酸を複数組み合わせ使用してもよい。エッチング液中に溶解することを条件として、常温で固体である他の飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸、芳香族カルボン酸、ジカルボン酸、ヒドロキシ酸、カルボン酸誘導体等を添加してもよい。これらの酸またはその誘導体としては例えば、コハク酸、マロン酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、安息香酸、フタル酸、没食子酸等が挙げられる。その他に、アスコルビン酸を添加してもよい。

[0019] 酸化性を有するハロゲン化合物としては、ハロゲン単体、次亜ハロゲン酸、ハロゲン酸、ハロゲン化ニトロシル等が挙げられ、次亜塩素酸、塩素酸、次亜臭素酸、臭素酸、ヨウ素酸、次亜ヨウ素酸、塩素 (Cl_2)、臭素 (Br_2)、ヨウ素およびハロゲン化ニトロシルが好ましい。ハロゲン単体、ハロゲン酸、および次亜ハロゲン酸は、例えば水を含むエッチング液中にフッ素または塩素をガスとして吹き込むことによりエッチング液中に含ませることができる。臭素 (液体) またはヨウ素 (固体) をエッチング液中に投入してもよい。また、ハロゲン源および酸化剤を混合し、これらを反応させることにより、酸化性を有するハロゲン化合物をエッチング液中に生成させることもできる。この場合、ハロゲン源としてはフッ素、フッ酸、塩素 (Cl_2)、塩酸、臭素 (Br_2)、臭化水素酸、ヨウ素、ヨウ素酸、フッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、1, 3-ジクロロ-5, 5-ジメチルヒダントイン等の (液中に) ハロゲンを放出する有機化合物等が挙げられる。酸化剤としては硝酸、過酸化水素、過硫酸アンモニウム等が挙げられる。ハロゲン源および酸化剤はそれぞれ単独でも複数組み合わせ使用してもよい。酸化性を有するハロゲン化合物の多くは不安定で経時的に分解し、また、半導体用の高純度品が入手しにくいため、安全面、品質面を考慮すると実用的にはハロゲン源および酸化剤を混合して生成させることが好ましい。ハロゲン源と酸化剤との組み合わせの例としては、ハロゲン源として塩酸、臭化水素酸、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、臭素、塩素、および1, 3-ジクロロ-5, 5-ジメチルヒダントインからなる群から選ばれる少

なくとも1種と、酸化剤として硝酸との組み合わせが挙げられるが、安全性、半導体製造工程に適した高純度品の入手のしやすさなどを考慮すると硝酸と塩酸、および硝酸と塩化アンモニウムの組み合わせが好ましい。酸化性を有するハロゲン化合物のハロゲン原子のエッチング液中の濃度は1.4～55 mmol/kgであり、酸化性を有するハロゲン化合物、またはハロゲン源および酸化剤の種類に応じて、2.5または10 mmol/kg以上、50.45または40 mmol/kg以下とすることができる。

[0020] 本開示のエッチング液のA1に対するエッチングレートは、50℃において5 nm/分以下であってよく、好ましくは2 nm/分以下、より好ましくは1 nm/分以下である。A1に対するエッチングレートは、以下の手順によって算出することができる。Si基板上に膜厚50 nm (L0) のA1薄膜をスパッタリングにより製膜する。A1薄膜を有する基板を2×2 cm角に切り出してサンプル片を得る。シート抵抗計を用いて膜厚が既知である未使用の基板のA1薄膜側のシート抵抗値を測定し、膜厚50 nm (L0) に対するシート抵抗値(x)を測定する。次に、エッチング液を50℃、10分で保温した後、サンプル片を50℃で3分間処理して1回目のA1薄膜側のシート抵抗値(y)を測定する。サンプル片を再度同一のエッチング液にて50℃で3分間処理した後で2回目のA1薄膜側のシート抵抗値(z)を測定する。各処理後はサンプル片を二次蒸留水でリンスし空気乾燥してからシート抵抗値を測定する。各々のシート抵抗値測定は6回の平均値とし、膜厚およびエッチングレートの算出を以下の式を用いて行う。

$$1 \text{ 回目処理後の膜厚 (L1)} = L0 \times (x / y)$$

$$2 \text{ 回目処理後の膜厚 (L2)} = L0 \times (x / z)$$

$$\text{エッチングレート} = (L1 - L2) / 3 \quad [\text{nm/分}]$$

[0021] 酸化性を有するハロゲン化合物の最も一般的な生成方法を以下に記述する。酸化剤としては安定性の観点から硝酸が最も好ましい。ハロゲン源として、最も一般的なものは塩酸である。塩酸の場合の濃度は0.005～0.2質量%である。0.005質量%より低いとNiPtを溶解する活性種の濃

度が薄く、NiPtのエッチングレートが小さくなる。一方、0.2質量%を超えるとAlへのダメージが大きくなる。0.005質量%と0.2質量%をエッチング液の塩素原子濃度に換算するとそれぞれ1.4 mmol/kg、55 mmol/kgとなる。

[0022] 本発明のエッチング液に、必要に応じて、NiPt除去性向上、Al、NiPtSi等のデバイスの他材料の保護、パターンへの液浸透性向上などのために界面活性剤、アセトニトリル、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、N-メチルピロリドンに代表される水と混和する有機溶媒等を添加することもできる。界面活性剤としては陽イオン性、非イオン性、または陰イオン性界面活性剤が挙げられる。これらの中で陰イオン性界面活性剤は、金属およびその他の残渣の除去、ならびにAl、珪素系材料などの保護の目的で用いられる。陰イオン性界面活性剤としては、炭素数が8～20の直鎖アルキル基を有する、硫酸エステル、スルホン酸、カルボン酸、リン酸エステル、ならびにそれらの誘導体および塩が挙げられる。例えば陰イオン性界面活性剤が炭素数12の直鎖アルキル基を有する場合、陰イオン性界面活性剤として、より具体的にはドデシル硫酸アンモニウム、ドデシル硫酸トリエタノールアミン、ドデシルベンゼンスルホン酸、ドデシルスルホン酸、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸、ならびにこれらの誘導体および塩等が挙げられるが、陰イオン性界面活性剤であれば、特にその種類が制約されるものではない。これらの陰イオン性界面活性剤は塩の形で添加してもよい。また、消泡作用を示すポリオキシアルキレンアルキルエーテル誘導体等の非イオン性界面活性剤を同時に添加することができる。

[0023] 本発明のエッチング液は、使用時にカルボン酸、酸化性を有するハロゲン化合物、例えば次亜ハロゲン酸またはハロゲン酸、および水が混合されることが必要である。しかしながら、調製したエッチング液中で次亜ハロゲン酸およびハロゲン酸は分解しやすいため、輸送時はハロゲン源と酸化剤を分けて2液以上に分割し、使用直前にこれらの液を混合することによりエッチング液を調製し、エッチング液中に次亜ハロゲン酸またはハロゲン酸を生

成させてもよい。そのような実施態様として、ハロゲン源を含む第1の液と、酸化剤を含む第2の液とからなり、第1の液および第2の液の少なくとも1つがカルボン酸を含み、かつ第1の液および第2の液の少なくとも1つが水を含むエッチング液キットを使用することができる。例えば、第1の液をカルボン酸と水と硝酸の混合液に、第2の液をカルボン酸と水とハロゲン源にしてもよい。あるいは第1の液をカルボン酸と水と硝酸、第2の液をハロゲン源にすることも可能である。

[0024] 本明細書において「ニッケル白金合金系金属」とは、ニッケルおよび白金を主成分として含む合金であり、代表的なものとしてニッケルを80～99.5原子%、および白金を0.5～20原子%含有する合金を指す。さらに、合金の白金含有量の一部として白金以外の金属、例えば、金、パラジウム、イリジウム、ルテニウム、ロジウム等の貴金属、タンタル、ハフニウム等の耐食性金属、ゲルマニウム、その他一般的な金属、さらにそれらの金属の窒化物や酸化物、金属の加工、精錬、製膜等の際に混入を防ぐことが不可避な不純物成分、例えばカーボン等を上記の範囲で含むものも本発明のエッチング液で処理できる金属の範囲に含まれる。

[0025] 本発明のエッチング液は、基板に形成されたニッケル白金合金系金属、例えばニッケル白金合金系金属膜の除去に用いることができる。本発明のエッチング液はSi、SiO₂、Si₃N₄、ニッケルシリサイド等の珪素系材料ならびにAl、W、Ti、TiNおよびTa₂Nを侵食しないので、これらの珪素系材料からなる基板の一部に形成されたニッケル白金合金系金属を好適に除去することができる。ニッケル白金合金系金属の基板上への製膜方法は、特に限定されるものではなく、スパッタリング、CVD (Chemical Vapor Deposition)、ALD (Atomic Layer Deposition)、真空蒸着、めっき等のいずれの手法も用いることができ、また製膜条件や熱処理条件も限定されるものではない。

[0026] 本発明のエッチング液を用いて処理される珪素系材料のうち、Si、SiO₂およびSi₃N₄は、ゲルマニウムが混合されたもの、ホウ素、窒素、リン

、砒素、ガリウム、アンチモン、カーボン等がドーピングされたものであってもよい。また、広義のニッケルシリサイドには、ニッケルシリサイド（ニッケルのケイ化物）、ニッケル白金シリサイド（ニッケル白金のケイ化物）等が含まれるが、これらは半導体デバイスを製造する際に熱処理によって半導体デバイス表面上で原子の組成や分布が変化するため、それらも本発明のエッチング液で処理されるものに含まれる。

[0027] 本発明のエッチング液は、金属薄膜の形成条件、膜厚等に応じて、選択性および除去性を最適化するために、使用する液量、処理回数、処理温度等を任意に設定してよい。液温を望ましくは1～100℃、さらに望ましくは15～80℃として処理を行うことにより、優れた金属除去性、金属選択性および液寿命が得られる。これより低い温度で使用した場合、金属除去性の低下が起こることがある。これより高い温度で使用する場合、成分の分解や液の成分の揮発による濃度変化に留意し、加温することが望ましい。

[0028] 本発明のエッチング液を用いて半導体装置を製造する際、珪素系基板材料、Al、W、Ti、TiN、TaN等の部位にダメージを与えない程度に複数回処理し、超純水等による後洗浄を行うことにより、さらに除去性能を向上させることができる。なお、後述する本発明の実施例および比較例では、NiPt除去性は、基板表面のニッケル白金合金系金属膜の残りがなく、かつエッチング液中に浮遊物が発生しないことで判断したが、適用する半導体装置によってさらに厳しい除去性を求められる場合は、珪素系材料にダメージを与えない程度に処理時間の延長や処理温度を高くすればよい。

[0029] 本発明のエッチング液を用いて半導体装置を製造する際、通常は枚葉式洗浄装置で半導体ウェーハ表面にエッチング液を供給することにより処理を行うことができる。また半導体ウェーハをエッチング液に浸漬処理する工程でもよい。また、これらの処理は、攪拌、揺動および／または超音波印加を用いながら行うこともできる。また、ニッケル白金合金を材料として用いるデバイスであれば、MOS型トランジスタ以外の電子デバイスにも用いることができる。

[0030] 本発明のエッチング液を用いた半導体装置の製造方法の一実施態様は、以下の工程を含む。すなわち、珪素系材料からなる基板の少なくとも一部にニッケル白金合金系金属膜を形成する工程と、前記珪素系材料にダメージを与えることなくニッケル白金合金系金属膜の少なくとも一部を本発明のエッチング液を用いて選択的に除去する工程とを含む。この方法は、例えば、珪素系材料からなる基板の少なくとも一部に電極材料としてポリシリコン、ニッケル白金合金薄膜を順次製膜する工程と、熱処理によって自己整合的にニッケル白金シリサイドを形成する工程（シリサイドプロセス）と、未反応のニッケル白金合金を本発明のエッチング液を用いて選択的に除去する工程とを含む半導体装置の製造に適用できる。

実施例

[0031] 本発明を以下の実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0032] （ニッケル白金合金の除去性評価）

ニッケル白金合金系金属膜付基板をエッチング液に浸漬した際のニッケルおよび白金の除去性の効果を評価するため、以下の操作を行った。Si基板上に90原子%のニッケルおよび10原子%の白金の合金からなる薄膜をスパッタリングにより製膜した。膜厚は15nmとした。この基板を1×1cm角に切り出して金属除去性評価用のサンプル片を得た。エッチング液の調製は、表1に示した各実施例および表2に示した各比較例の組成となるように各成分を混合することにより調製し、調製したエッチング液をポリエチレン製容器に10mL投入した。表1および2に記載されている成分を除く残部は水である。水は二次蒸留水を使用した。酢酸は昭和電工（株）製の電子材料用、35質量%塩酸および60質量%硝酸はキシダ化学（株）製の電子材料用を用いた。エッチング液中の水は二次蒸留水および試薬に含まれる水分からなる。エッチング液中に上記サンプル片を投入して静置し、恒温槽を用いてエッチング液を50℃に保温した。30分経過後、調製したエッチング液にNiPtサンプル片を投入し、サンプル片表面を目視で観察し、Ni

P t 起因の金属薄膜が消失した時間をストップウォッチで計測し、エッチングレートを計算した。なお、N i P t 膜が基板上に残存した場合やN i P t 膜が溶解せずに剥離した場合は×とした。表 1 および 2 にニッケル白金合金系金属膜付基板をエッチング液に浸漬した際のN i P t のエッチングレートをまとめて示す。なお、表 1 における実施例のN o. 11のハロゲン源の種類の欄に記載のD C D M Hは1, 3-ジクロロ-5, 5-ジメチルヒダントインを意味し、N o. 15のその他欄に記載のD P h S Aは陰イオン性界面活性剤であるドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸アンモニウムを意味する。

[0033] (A l、W、T i、T i N、T a Nのダメージ評価)

A l、W、T i 膜付基板を各エッチング液に浸漬した際のダメージを評価するため、以下の操作を行った。S i 基板上にA l (膜厚: 50 nm)、W (膜厚: 100 nm) またはT i (膜厚: 85 nm) からなる薄膜を各々スパッタリングにより製膜した。これらの基板を2×2 cm角に切り出してサンプル片を得た。エッチングレートの算出は以下の方法により行った。まず、シート抵抗計を用いて膜厚が既知である未使用の基板の薄膜側のシート抵抗値を測定し、特定の膜厚(L 0)に対するシート抵抗値(x)を測定した。次に、エッチング液を50℃、10分で保温した後、サンプル片を50℃で3分間処理して1回目の薄膜側のシート抵抗値(y)を測定した。サンプル片を再度同一のエッチング液にて50℃で3分間処理した後で2回目の薄膜側のシート抵抗値(z)を測定した。各処理後はサンプル片を二次蒸留水でリンスし空気乾燥してからシート抵抗値を測定した。各々のシート抵抗値測定は6回の平均値とした。具体的な膜厚およびエッチングレートの算出は以下の式の通りに行った。

$$1 \text{ 回目処理後の膜厚 (L 1) } = L 0 \times (x / y)$$

$$2 \text{ 回目処理後の膜厚 (L 2) } = L 0 \times (x / z)$$

$$\text{エッチングレート} = (L 1 - L 2) / 3 \quad [\text{nm} / \text{分}]$$

なお、今回使用したA lの膜厚でシート抵抗にてエッチングレートを評価

する方法では、エッチングレートが6.0 nm/分より大きい場合シート抵抗が不安定となり測定ができない。このような場合は、比較例No. 18のように $> 6.0 \text{ nm/分}$ のように記載した。

[0034] Al、WおよびTiのレートが5 nm/分以下のものを良好と判断した。表1および2にAl、WまたはTi膜付基板を各々エッチング液に浸漬した際のエッチングレートをまとめて示す。

[0035] また、Si基板上にTa₂N₅およびTiNを各々50 nmの膜厚でスパッタリングにより形成したサンプル片を用いてTa₂N₅およびTiNに対するダメージ評価をNo. 4の組成のエッチング液を用いて同様に行った。ともにエッチングレートは2 nm/分未満であり良好な結果が得られた。

[0036]

[表1]

表1 (実施例)

No.	カルボン酸		酸化剤		ハロゲン源			その他	エッチングレート (nm/分)			
	種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	mmol/kg ³⁾		NiPt	Al	W	Ti
1	酢酸	95	硝酸	2.5	HCl	0.05	13.7	—	11	<0.1	<0.1	<0.1
2	酢酸	85	硝酸	2.5	HCl	0.05	13.7	—	24	0.1	<0.1	0.2
3	酢酸	90	硝酸	5.0	HCl	0.05	13.7	—	84	<0.1	<0.1	<0.1
4	酢酸	90	硝酸	2.5	HCl	0.05	13.7	—	53	0.2	<0.1	<0.1
5	酢酸	90	硝酸	0.5	HCl	0.05	13.7	—	56	0.1	0.1	0.1
6	酢酸	90	硝酸	2.5	HCl	0.10	27.4	—	168	0.6	<0.1	0.1
7	酢酸	90	硝酸	2.5	HCl	0.01	2.7	—	56	0.3	0.2	<0.1
8	酢酸	90	硝酸	2.5	HBr	0.20	24.7	—	84	<0.1	0.1	0.2
9	酢酸	90	硝酸	2.5	NH ₄ Cl	0.05	9.3	—	168	1.5	<0.1	<0.1
10	酢酸	90	—	—	Br ₂	0.40	50.6	—	70	0.2	<0.1	0.1
11	酢酸	85	硝酸	2.5	DCDMH ¹⁾	0.39	39.2	—	60	<0.1	<0.1	0.2
12	プロピオン酸	90	硝酸	2.5	HCl	0.05	13.7	—	42	<0.1	0.2	<0.1
13	ペンタン酸	90	硝酸	2.5	HCl	0.05	13.7	—	32	<0.1	0.1	<0.1
14	ヘキサン酸	90	硝酸	2.5	HCl	0.05	13.7	—	32	<0.1	<0.1	0.1
15	酢酸	90	硝酸	2.5	HCl	0.20	54.8	DPHSA ²⁾	40	0.5		

1) 1, 3-ジクロロ-5, 5-ジメチルヒダントイン

2) ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸アンモニウム 1質量%

3) ハロゲン原子濃度

[表2]

No.		カルボン酸		酸化剤		ハロゲン源			その他		エッチングレート (nm/分)			
		種類	質量%	種類	質量%	種類	質量%	mmol/kg ¹⁾			N i P t	A l	W	T i
16	酢酸	72	硝酸	2.5	HCl	0.05	13.7	—	—	—	X	0.04	0.38	0.09
17	酢酸	90	—	—	HCl	0.05	13.7	—	—	—	X	0.4	0.1	<0.1
18	酢酸	90	硝酸	2.5	HCl	0.30	82.2	—	—	—	420	>6.0	0.1	0.1

1) ハロゲン原子濃度

[0038] (N i P t S i、S i O₂、S i₃N₄のダメージ評価)

実施例の代表的組成であるNo. 4の組成のエッチング液を用いてN i P

t Si、SiO₂およびSi₃N₄のダメージ評価を行った。NiPtSi膜はSiウェーハ上にNiPtをスパッタリングし、その後熱処理を行って形成した。その結果、Siウェーハ上にNiPtSiが8nm、NiPtが10nm順次積層されたサンプル片が得られ、このサンプル片をエッチング処理に用いた。ニッケル白金シリサイド（NiPtSi）に対して50℃、3分間で1回目のエッチング処理を実施後、水リンス、乾燥をしてからシート抵抗値を測定した。続いて、1回目のエッチング処理と同様に2回目のエッチング処理を実施し、水リンス、乾燥後にシート抵抗値を測定した。シート抵抗値の増加率 { (2回目のシート抵抗値 - 1回目のシート抵抗値) / 1回目のシート抵抗値 } × 100は1.4%であった。この結果からNiPtSiのダメージが非常に少ないことが分かる。SiO₂およびSi₃N₄のダメージはSiO₂およびSi₃N₄を各々Si基板上に50nmの膜厚でスパッタリングにより形成した膜付き基板を50℃で3分間エッチング液中に浸漬し、水リンス、乾燥後に表面を電子顕微鏡（SEM）で観察することにより評価した。結果を図1a（SiO₂）および図1b（Si₃N₄）にそれぞれ示す。SiO₂およびSi₃N₄の表面にはダメージは観察されなかった。

産業上の利用可能性

[0039] 本発明のエッチング液は、珪素系材料およびAl、W、Ti、TiNおよびTaNを含む基板を侵すことなくニッケル白金合金の効率的な除去を行うことができるので、半導体装置の製造上有用である。

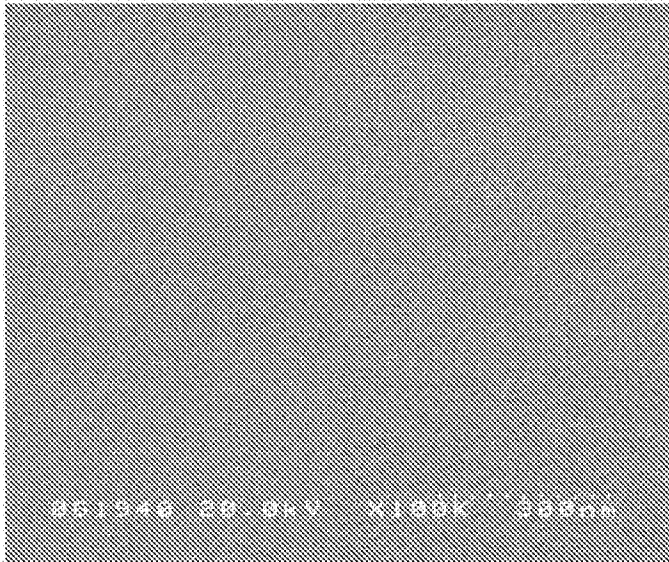
請求の範囲

- [請求項1] カルボン酸、酸化性を有するハロゲン化合物および水を含み、前記カルボン酸濃度が75質量%以上99質量%以下、かつ酸化性を有するハロゲン化合物のハロゲン原子のエッチング液中の濃度が1.4～55mmol/kgであるエッチング液。
- [請求項2] ニッケル白金合金系金属除去用である請求項1に記載のエッチング液。
- [請求項3] 前記カルボン酸が炭素数1～6の飽和モノカルボン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項1または2のいずれかに記載のエッチング液。
- [請求項4] 前記カルボン酸が酢酸またはプロピオン酸である請求項1～3のいずれか一項に記載のエッチング液。
- [請求項5] 前記酸化性を有するハロゲン化合物が次亜塩素酸、塩素酸、次亜臭素酸、臭素酸、ヨウ素酸、次亜ヨウ素酸、塩素、臭素、ヨウ素およびハロゲン化ニトロシルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれか一項に記載のエッチング液。
- [請求項6] 前記酸化性を有するハロゲン化合物がハロゲン源および酸化剤の混合により生成される化合物を含み、ハロゲン源が塩酸、臭化水素酸、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、臭素、塩素、および1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルヒダントインからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1～5のいずれか一項に記載のエッチング液。
- [請求項7] 前記酸化剤が硝酸である請求項6に記載のエッチング液。
- [請求項8] さらに陰イオン性界面活性剤を含む請求項1～7のいずれか一項に記載のエッチング液。
- [請求項9] Al、Si、SiO₂、Si₃N₄、ニッケルシリサイドおよびニッケル白金シリサイドを侵食しない請求項1～8のいずれか一項に記載のエッチング液。

- [請求項10] 珪素系材料からなる基板の一部に形成されたニッケル白金合金系金属を除去する請求項1～9のいずれか一項に記載のエッチング液。
- [請求項11] ハロゲン源を含む第1の液と、酸化剤を含む第2の液とからなり、前記第1の液および前記第2の液の少なくとも1つがカルボン酸を含み、かつ前記第1の液および前記第2の液の少なくとも1つが水を含むエッチング液キットであって、使用直前に第1の液および第2の液を混合することにより請求項1～10のいずれか一項に記載のエッチング液を生成するエッチング液キット。
- [請求項12] 珪素系材料からなる基板の少なくとも一部にニッケル白金合金系金属膜を形成する工程と、前記珪素系材料にダメージを与えることなくニッケル白金合金系金属膜の少なくとも一部を請求項1～10のいずれか一項に記載のエッチング液を用いて選択的に除去する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。
- [請求項13] 前記珪素系材料がSi、SiO₂、Si₃N₄、ニッケルシリサイドおよびニッケル白金シリサイドからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項12に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項14] 珪素系材料からなる基板の少なくとも一部に電極材料としてポリシリコン、ニッケル白金合金薄膜を順次製膜する工程と、熱処理によって自己整合的にニッケル白金シリサイドを形成する工程（シリサイドプロセス）と、未反応のニッケル白金合金を請求項1～10のいずれか一項に記載のエッチング液を用いて選択的に除去する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

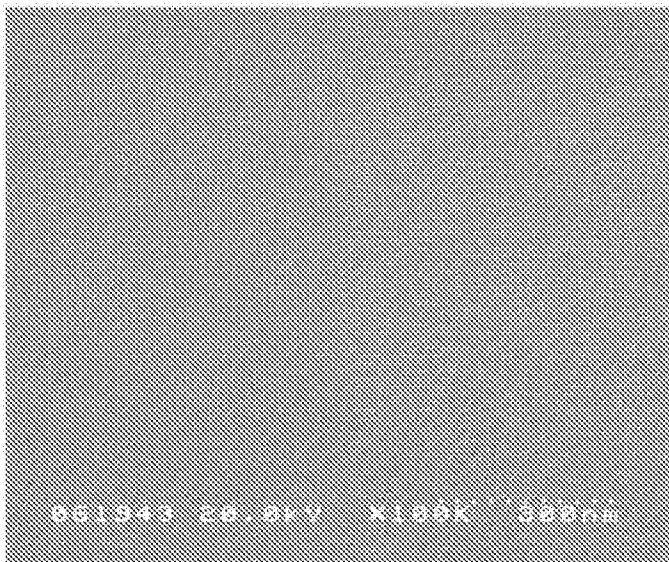
[図1a]

図1a



[図1b]

図1b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/308(2006.01)i, C23F1/30(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/78(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/308, C23F1/30, H01L21/28, H01L21/336, H01L29/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/017819 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 09 February 2012 (09.02.2012), entire text; all drawings & US 2013/0130500 A1 & EP 2602815 A1	1-14
A	JP 2012-77314 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 19 April 2012 (19.04.2012), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2013-4871 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 07 January 2013 (07.01.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 April, 2014 (11.04.14)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2014 (22.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051237

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-21065 A (Fujifilm Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/308(2006.01)i, C23F1/30(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L21/336(2006.01)i, H01L29/78(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/308, C23F1/30, H01L21/28, H01L21/336, H01L29/78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/017819 A1（昭和電工株式会社）2012.02.09, 全文、全図 & US 2013/0130500 A1 & EP 2602815 A1	1-14
A	JP 2012-77314 A（三洋化成工業株式会社）2012.04.19, 全文（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2013-4871 A（昭和電工株式会社）2013.01.07, 全文、全図（ファミリーなし）	1-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

正山 旭

5 O

9 2 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-21065 A (富士フイルム株式会社) 2013.01.31, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-14