(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4044296号
(P4044296)

(45)発行日　平成20年2月6日(2008.2.6)　(24)登録日　平成19年11月22日(2007.11.22)

(51)Int.Cl.			F I		
C23G	1/10	(2006.01)	C23G	1/10	
C23G	1/20	(2006.01)	C23G	1/20	
H01L	21/304	(2006.01)	H01L	21/304	622Q
H01L	21/306	(2006.01)	H01L	21/304	647Z
H01L	21/3205	(2006.01)	H01L	21/306	F

請求項の数 9　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2001-82440(P2001-82440)
(22)出願日　平成13年3月22日(2001.3.22)
(65)公開番号　特開2002-275667(P2002-275667A)
(43)公開日　平成14年9月25日(2002.9.25)
審査請求日　平成17年2月17日(2005.2.17)

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100058479
弁理士　鈴江　武彦
(74)代理人　100084618
弁理士　村松　貞男
(74)代理人　100092196
弁理士　橋本　良郎
(74)代理人　100091351
弁理士　河野　哲
(74)代理人　100088683
弁理士　中村　誠
(74)代理人　100070437
弁理士　河井　将次

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体装置の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

半導体基板の主面側に銅膜を形成する工程と、

前記銅膜上に絶縁膜を形成する工程と、

前記絶縁膜の一部を除去して凹部を形成することで前記銅膜の表面を露出させる工程と、

前記露出した銅膜の表面に対して酸性の薬液によって第１の表面処理を行う工程と、

前記第１の表面処理がなされた銅膜の表面に対してアルカリ性の薬液によって第２の表面処理を行う工程と、

前記第１の表面処理と前記第２の表面処理との間にリンスを行う工程と、

を備え、

前記第１の表面処理は、第１の酸性の薬液によって銅膜及びシリコン化合物に対して選択的に銅化合物を除去する工程と、その後に第２の酸性の薬液によって銅膜に対して選択的にシリコン化合物を除去する工程と、を有する

ことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項２】

半導体基板の主面側に凹部を有する絶縁膜を形成する工程と、

前記凹部内及び前記絶縁膜上に銅膜を形成する工程と、

前記銅膜を研磨することで前記凹部内に選択的に銅膜を残置させる工程と、

前記凹部内に残置した銅膜の表面に対して酸性の薬液によって第１の表面処理を行う工

程と、
前記第１の表面処理がなされた銅膜の表面に対してアルカリ性の薬液によって第２の表面処理を行う工程と、
前記第１の表面処理と前記第２の表面処理との間にリンスを行う工程と、
を備え、
前記第１の表面処理は、第１の酸性の薬液によって銅膜及びシリコン化合物に対して選択的に銅化合物を除去する工程と、その後に第２の酸性の薬液によって銅膜に対して選択的にシリコン化合物を除去する工程と、を有する
ことを特徴とする半導体装置の製造方法。
【請求項３】
半導体基板の主面側に銅膜を形成する工程と、
前記銅膜上にシリコン酸化膜系の絶縁膜を形成する工程と、
前記絶縁膜の一部を除去して凹部を形成することで前記銅膜の表面を露出させる工程と、
前記露出した銅膜の表面及び前記凹部の側壁表面に対してＨＦを含む酸性の薬液によって第１の表面処理を行う工程と、
前記第１の表面処理がなされた銅膜の表面及び凹部の側壁表面に対してアルカリ性の薬液によって第２の表面処理を行う工程と、
前記第１の表面処理と前記第２の表面処理との間にリンスを行う工程と、
を備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法。
【請求項４】
半導体基板の主面側に凹部を有するシリコン酸化膜系の絶縁膜を形成する工程と、
前記凹部内及び前記絶縁膜上に銅膜を形成する工程と、
前記銅膜を研磨することで前記凹部内に選択的に銅膜を残置させる工程と、
前記凹部内に残置した銅膜の表面及び露出した前記絶縁膜の表面に対してＨＦを含む酸性の薬液によって第１の表面処理を行う工程と、
前記第１の表面処理がなされた銅膜の表面及び絶縁膜の表面に対してアルカリ性の薬液によって第２の表面処理を行う工程と、
前記第１の表面処理と前記第２の表面処理との間にリンスを行う工程と、
を備えたことを特徴とする半導体装置の製造方法。
【請求項５】
前記第２の表面処理は、前記第１の表面処理によって前記銅膜の表面に残留した陰イオン成分を除去する処理である
ことを特徴とする請求項１乃至４のいずれかに記載の表面処理方法。
【請求項６】
前記アルカリ性の薬液は、金属元素以外の元素で構成されたアルカリを含む
ことを特徴とする請求項１乃至４のいずれかに記載の表面処理方法。
【請求項７】
前記アルカリ性の薬液は、NH_4 ＯＨ又はＣｈｏｌｉｎｅを含む
ことを特徴とする請求項１乃至４のいずれかに記載の表面処理方法。
【請求項８】
前記第１の酸性の薬液はＨＣｌを含み、前記第２の酸性の薬液はＨＦを含む
ことを特徴とする請求項１又は２に記載の表面処理方法。
【請求項９】
前記第１の酸性の薬液はＨＣｌを含み、前記第２の酸性の薬液はＨＣｌ及びＨＦを含む
ことを特徴とする請求項１又は２に記載の表面処理方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、半導体装置の製造方法、特に銅膜の表面処理に関する。

【０００２】
【従来の技術】
銅（Ｃｕ）膜を加工してＣｕ配線を形成する場合、加工によって生じた残留物等を除去するために、表面の清浄化処理を行う必要がある。例えば、配線をダマシン法で形成する場合の清浄化処理には、ＣｕのＣＭＰ（化学的機械的研磨）後の清浄化処理や、ビア底のシードＣｕ形成前の清浄化処理がある。
【０００３】
ＣＭＰ後の清浄化処理には、クエン酸やシュウ酸などの有機酸を主成分とした薬液を用いることが多い。これは、ＣｕのＣＭＰの原理が、スラリーに含まれているキレート剤によってＣｕ表面にキレートを形成し、キレートをＣｕに対して選択的に研磨するものであることから、ＣＭＰによってＣｕ表面に残留したＣｕのキレートを、クエン酸やシュウ酸などのキレートに変化させて除去する目的で行われる。
【０００４】
また、ビア底の清浄化処理には、有機溶剤にNH_4 Ｆを添加した有機Ｆ系と言われる薬液や、有機アミン系と言われるＴＭＡＨ（水酸化テトラメチルアンモニウム：Tetramethylammonium hydroxide）のような有機アルカリに有機溶剤や界面活性剤などを添加した薬液を用いる場合が多い。これは、ＲＩＥ（反応性イオンエッチング）によるビアホールの加工の際にビア内に飛び散ったＣｕ（Ｃｕ酸化物）を除去したり、ビア底のＣｕ表面に形成されたＣｕ酸化膜やＲＩＥ残さであるシリコン酸化物等を除去する目的で行われる。
【０００５】
しかしながら、無機酸・有機酸に拘わらず、酸処理されたＣｕ表面には陰イオン成分が残りやすい。特にＣｌやＦなどのハロゲン成分が残留していると、Ｃｕの酸化を促進してしまうという問題がある。この問題は、必ずしも酸に限ったものではなく、上述したような有機Ｆ系と言われている薬液でｐＨをアルカリ側に調整したものであっても、処理後にＦが残留していることがわかっており、同様の問題がある。
【０００６】
例えば、ＣＭＰ後の清浄化処理後にＣｕが酸化してしまうと、Ｃｕ配線間がＣｕ酸化膜などでつながってリークの原因になったり、極端な場合にはＣｕ配線が全て酸化されて断線してしまうという問題も生じる。また、ビア底の清浄化処理後にＣｕが酸化してしまうと、ビアと下層配線との界面にＣｕ酸化膜が介在することになり、ビア抵抗が高くなったりバラツキが大きくなったり、極端な場合には導通がとれなくなるという問題も生じる。
【０００７】
また、有機アミン系の薬液は、Ｃｕ酸化物やシリコン酸化物などの残さの除去能力がもともと弱いため、ビアホール形成後のＲＩＥ残さ（シリコン酸化物など）がビアと下層配線との界面に残留してしまい、歩留まりが悪くなるという問題もある。
【０００８】
また、ＣＭＰ工程の後、アンモニア水処理を行い、その後に希フッ酸処理を行うという提案もなされているが（IEEE 00CH37059. 38th Annual International Reliability Physics Symposium, San Jose, California, 2000）、希フッ酸処理後に残留したＦによってＣｕの酸化が促進されるという問題がある。
【０００９】
一方、上述した有機酸、有機Ｆ系薬液、有機アミン系薬液等は、例えばゲート酸化膜形成の前洗浄に用いられるような薬液に比べて高価である。また、特殊な有機溶剤や有機系の界面活性剤などを使用した場合には、半導体装置の製造工場に設けられている通常の排液処理施設では処理することができず、新たな廃液処理施設が必要となる場合がある。施設を設置できない場合には、薬品製造メーカーに回収・廃棄を依頼しなければならず、さらにコストがかさむという問題がある。また、そのような特殊な薬品は地球環境に悪影響を与える可能性もあり、使用に注意を要するという問題もある。
【００１０】
【発明が解決しようとする課題】

このように、Ｃｕ配線等の形成工程に際しては清浄化処理を行う必要があるが、従来の方法では十分な清浄化を行うことが困難であり、半導体装置の歩留まり悪化等の原因となっていた。また、清浄化処理に特殊な薬液を用いることから、半導体装置の製造コストが高くなり、また地球環境に悪影響を与えるといった問題があった。

【００１１】

本発明は上記従来の課題に対してなされたものであり、Ｃｕ膜表面に対して効果的な表面処理を行うことができ、さらに製造コストや地球環境への悪影響を抑制することも可能な半導体装置の製造方法を提供することを目的としている。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る表面処理方法は、銅膜の表面に対して酸性の薬液によって第１の表面処理を行う工程と、前記第１の表面処理がなされた銅膜の表面に対してアルカリ性の薬液によって第２の表面処理を行う工程と、を備えたことを特徴とする。

【００１３】

前記第１の表面処理は、銅化合物及びシリコン化合物の少なくとも一方を前記銅膜に対して選択的に除去する処理であることが好ましい。

【００１４】

前記第２の表面処理は、前記第１の表面処理によって前記銅膜の表面に残留した陰イオン成分を除去する処理であることが好ましい。

【００１５】

本発明によれば、まず酸性の薬液によって表面処理を行うことで、銅膜の表面及びその近傍に存在する銅化合物やシリコン化合物が除去され、銅膜の表面が清浄化される。このとき、酸性の薬液に含まれる酸の陰イオン成分が銅膜の表面に残留し、この陰イオン成分によって銅膜の表面が酸化されやすくなり、自然酸化膜の形成が助長される。そこで、アルカリ性の薬液によって表面処理を行うことで、アルカリ性の薬液に含まれるアルカリの陽イオン成分によって陰イオン成分が除去され、銅膜表面の酸化が抑制される。

【００１６】

また、酸性の薬液にはＨＣｌやＨＦ等の酸を、アルカリ性の薬液にはNH_4 ＯＨ等のアルカリを用いることができるが、これらの酸やアルカリは一般的な半導体製造工程に広く用いられるものであるため、薬品自体安価であるとともに、従来からの通常の排液処理設備を利用することができ、半導体装置の製造コストを低減することができる。

【００１７】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面を参照して説明する。

【００１８】

図１、図２及び図３は、各種薬液を用いた処理後におけるＣｕ膜表面の残留イオンの分析結果を示した図である。

【００１９】

具体的には、直径２００ｍｍのシリコン基板上にスパッタリングによってＣｕ膜を堆積し、堆積したＣｕ膜に対して各種薬液によって以下のような各表面処理を行い、表面処理を行った各試料を１４５ｍｌの純水に３０ｍｉｎ浸してＣｕ膜表面に残留したイオン（Cl^-、F^-、NH_4^+）を純水中に抽出し、これをＩＣＰ／ＭＳ法によって分析した。

【００２０】

（ａ）市販されているアルカリ側にｐＨ調整された有機Ｆ系の薬液（ここでは有機Ｆ系１とする）による１分間の処理、

（ｂ）市販されている酸側にｐＨ調整された有機Ｆ系の薬液（ここでは有機Ｆ系２とする）による１分間の処理、

（ｃ）市販されている有機アミン系の薬液による４０秒間の処理、

（ｄ）１ｗｔ％のＨＦ溶液による１５秒間の処理、

（ｅ）０．２ｗｔ％のＨＣｌ溶液による１５秒間の処理、

（ｆ）０．２ｗｔ％のＨＣｌ溶液による１５秒間の処理の後、１ｗｔ％のＨＦ溶液による１５秒間の処理（ＨＣｌ／ＨＦと表記）、
（ｇ）０．２ｗｔ％のＨＣｌ溶液による１５秒間の処理の後、１ｗｔ％のＨＦ溶液による１５秒間の処理、さらにその後、０．２８ｗｔ％のNH_4OH溶液による５秒間の処理（ＨＣｌ／ＨＦ／NH_4OHと表記）、
（ｈ）０．２ｗｔ％のＨＣｌ溶液による１５秒間の処理の後、１ｗｔ％のＨＦ溶液による１５秒間の処理、さらにその後、０．２ｗｔ％のＣｈｏｌｉｎｅ（コリン、水酸化２－ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム：2-Hydroxyethyltrimethylammonium hydroxide）溶液による５秒間の処理（ＨＣｌ／ＨＦ／Ｃｈｏｌｉｎｅと表記）。

【００２１】
図１に示すように、Cl^-はＨＣｌ処理後やＨＣｌ／ＨＦ処理後に多く残留しており、このＣｕ膜をクリーンルーム大気中に放置しておくと自然酸化膜の成長が速く、１時間もたたないうちに目視で確認できる程度に膜表面が黒くなってしまった。

【００２２】
しかしながら、ＨＣｌ／ＨＦ処理を行ったものでも、さらにNH_4OHやＣｈｏｌｉｎｅによって処理を行うと、残留Cl^-が劇的に低減できていることがわかる。また、ＨＣｌ／ＨＦ／NH_4OH処理或いはＨＣｌ／ＨＦ／Ｃｈｏｌｉｎｅ処理後のＣｕ膜は、約１年間放置しておいても目視では色の変化は見られず、薬液処理後のＣｕ膜表面の自然酸化が抑制されることがわかった。

【００２３】
図２に示すように、F^-に関しては、ＨＦ処理後の残留F^-が一番多く、次いで有機Ｆ系１と有機Ｆ系２がほぼ同程度残留していることがわかる。これらの処理後に大気中に１週間程度放置しておくと、Cl^-の場合ほどではないが、表面がうっすら黒ずんでくることが確認された。これも、Ｃｕ膜表面の自然酸化によるものと思われる。ＨＣｌ／ＨＦ処理を行ったものは、予想されたほどF^-は残留しておらず、一旦ＨＣｌ処理を行った後にＨＦ処理を行っても、Ｃｕ表面に関してはあまり影響を与えないことがわかった。これは、残留Cl^-の結果からも示されていると思われる。

【００２４】
ＨＣｌ／ＨＦ処理後に、NH_4OH或いはＣｈｏｌｉｎｅなどのアルカリ処理を行うと、さらに残留F^-濃度を低減できることがわかった。Cl^-やF^-のような陰イオンがＣｕ膜表面に残留していると、自然酸化を促進するため、極力表面上には残留させたくない。Ｃｕ膜に対して酸処理を行った後に、NH_4OHやＣｈｏｌｉｎｅと言ったアルカリ処理を行うことで、残留イオン除去に非常に効果があることを、今回初めて発見した。

【００２５】
しかしながら、アルカリ処理後にアルカリ陽イオンがＣｕ膜表面に残留してしまっては、かえって逆効果になる可能性もある。そこで、各種処理後のＣｕ膜表面に残留しているNH_4^+イオンの分析も同時に行った。その結果、図３に示すように、NH_4OH処理やＣｈｏｌｉｎｅ処理を行った場合でも、Ｃｕ膜表面に残留しているNH_4^+イオンの濃度は、他の処理とほとんど変わらず少ないことがわかった。従って、酸処理後にNH_4OHやＣｈｏｌｉｎｅと言ったアルカリ処理を行っても、Ｃｕ表面にはアルカリ陽イオンはほとんど残留しないことがわかった。

【００２６】
図４（ａ）～図６（ｉ）は、本発明による表面処理の適用例として、ダマシン法によってＣｕ配線を形成する工程を示した工程断面図である。

【００２７】
まず、図４（ａ）に示すように、半導体基板にＭＩＳトランジスタ等の半導体素子が形成された基板１１上に、シリコン酸化膜（SiO_2膜）系の層間絶縁膜１２を形成する。シリコン酸化膜系の絶縁膜としては、ＴＥＯＳ膜、Ｆ添加SiO_2膜、炭素を含む成分を添加して誘電率を下げたSiO_2膜等を用いる。層間絶縁膜１２に配線用の溝を形成した後、全面にバリアメタル膜１３及びメッキ処理のシード層となるシードＣｕ膜１４ａをスパ

ッタリング法によって順次形成する。さらに、図４（ｂ）に示すように、Ｃｕを主成分としたＣｕ膜１４をメッキ法によって全面に形成する。

【００２８】

続いて、図４（ｃ）に示すように、バリアメタル膜１３及びＣｕ膜１４をＣＭＰ法によって研磨し、溝内に埋め込まれたＣｕ膜１４からなる下層Ｃｕ配線を形成する。ＣＭＰ処理を行った後、上述したＨＣｌ／ＨＦ／NH_4 ＯＨ処理或いはＨＣｌ／ＨＦ／Ｃｈｏｌｉｎｅ処理を行って、下層Ｃｕ配線１４の表面を清浄化する。

【００２９】

次に、図５（ｄ）に示すように、全面にストッパー絶縁膜１５を形成し、さらにシリコン酸化膜（SiO_2 膜）系の層間絶縁膜１６を形成する。シリコン酸化膜系の絶縁膜としては、ＴＥＯＳ膜、Ｆ添加SiO_2 膜、炭素を含む成分を添加して誘電率を下げたSiO_2 膜等を用いる。続いて、図５（ｅ）に示すように、層間絶縁膜１６をＲＩＥ法によってドライエッチングし、ビアホールとなる開口１７及び配線用の溝１８を形成する。さらに、図５（ｆ）に示すように、ストッパー絶縁膜１５をＲＩＥ法によってドライエッチングする。開口１７及び溝１８の形成の際に用いたマスク用のレジスト膜は、アッシングによって除去する。また、ストッパー絶縁膜１５のＲＩＥの際に残留したＣＦ系の残さを除去し、側壁に飛び散ったＣｕを酸化させるために、ＲＩＥ後にアッシングを行う。その後、上述したＨＣｌ／ＨＦ／NH_4 ＯＨ処理或いはＨＣｌ／ＨＦ／Ｃｈｏｌｉｎｅ処理を行って、下層Ｃｕ配線１４等の表面を清浄化する。

【００３０】

次に、図６（ｇ）に示すように、全面にバリアメタル膜１９及びメッキ処理のシード層となるシードＣｕ膜２０ａをスパッタリング法によって順次形成する。さらに、図６（ｈ）に示すように、Ｃｕを主成分としたＣｕ膜２０をメッキ法によって全面に形成する。続いて、図６（ｉ）に示すように、バリアメタル膜１９及びＣｕ膜２０をＣＭＰ法によって研磨し、開口１７及び溝１８内に埋め込まれたＣｕ膜２０からなる上層Ｃｕ配線を形成する。ＣＭＰ処理を行った後、上述したＨＣｌ／ＨＦ／NH_4 ＯＨ処理或いはＨＣｌ／ＨＦ／Ｃｈｏｌｉｎｅ処理を行って、下層Ｃｕ配線１４の表面を清浄化する。

【００３１】

本実施形態の効果を検証するため、上述したような工程において、バリアメタル及びシードＣｕ膜のスパッタ前に、各種薬液（有機Ｆ系１、有機Ｆ系２、有機アミン系、ＨＣｌ／ＨＦ／NH_4 ＯＨ）を用いて下層Ｃｕ配線１４に対する表面処理を行い、１．２Ｍビア・チェーン（ビア径０．１８５μｍ、ボーダーレスパターン）の歩留まり（スペック０～１０Ω）を調べた。その結果を図７に示す。

【００３２】

図７からわかるように、比較例では、有機Ｆ系１処理は歩留まり０％、有機Ｆ系２処理は７３％、有機アミン系処理は４５％であった。ビア底の様子をＴＥＭ観察により解析したところ、下層Ｃｕ配線の表面に５～１０ｎｍ程度のＣｕ酸化膜が存在していることがわかった。また、表面に形成された酸化膜の厚さも有機Ｆ系１＞有機アミン系＞有機Ｆ系２と、処理依存性があることがわかった。

【００３３】

これに対して、ＨＣｌ／ＨＦ／NH_4 ＯＨ処理（３０秒間の０．２％ＨＣｌ処理、それに続く５秒間の１％ＨＦ処理、それに続く５秒間の０．２８％NH_4 ＯＨ処理）を行ったものは、９６％という極めて高い歩留まりが得られた。また、ＴＥＭ観察の結果、下層Ｃｕ配線表面に存在する酸化膜は非常に薄く１ｎｍ以下であった。

【００３４】

上述した各薬液処理を行ってからバリアメタル膜及びシードＣｕ膜をスパッタするまでの時間は約１日であり、ビア底の酸化膜厚等の違いは、薬液処理後の酸化膜の成長レートの違い、或いはもともとビア底に存在していた酸化膜の除去能力の違いによるものと考えられる。歩留まりがビア底に存在しているＣｕ酸化膜の厚さに依存したような結果になっているため、Ｃｕ酸化膜をＣｕに対して選択的に除去し、その後の自然酸化を抑制する必要

があることがわかった。

【００３５】

また、各種薬液処理後におけるビア底のＣｕ膜表面のＳＥＭ観察を行った（図８及び図９参照）。有機Ｆ系１で処理を行ったものは、図９に示すように、Ｃｕ膜表面が非常に荒れていることがわかった。有機Ｆ系２で処理を行ったものも、同様にＣｕ膜表面が荒れていた。これに対して、ＨＣｌ／ＨＦ／NH_4 ＯＨ処理を行ったものは、図８に示すように、非常に平坦であることがわかった。ビア底が荒れているということは、電流の集中が起こり、ＥＭ耐性が低下する原因となる。本発明の方法を用いた場合には、Ｃｕ膜表面を非常に滑らかに仕上げることができ、ＥＭ特性を向上させることが可能である。なお、ＨＣｌ／ＨＦ／Ｃｈｏｌｉｎｅ処理を行った場合にも、非常に平坦で滑らかな表面が得られることがわかった。

【００３６】

本発明の実施形態においては、まず、ＨＣｌやＨＦのような酸化力の弱い酸によって、Ｃｕ膜に対して選択的にＣｕ化合物（Ｃｕ酸化物等）及びシリコン化合物（シリコン酸化物等）を除去することでＣｕ膜表面を清浄化し、続いて、このような酸処理によってＣｕ膜表面に残留した陰イオン成分（ＨＣｌに起因するCl^-イオン成分、ＨＦに起因するF^-イオン成分）をアルカリ処理によって除去することで、陰イオンによって促進されるＣｕ膜表面の自然酸化を抑制できたものと考えられる。

【００３７】

また、ＨＣｌ処理を先に行い、続いてＨＦ処理を行うことで、層間絶縁膜の側壁も以下のように清浄化することができる。

【００３８】

すなわち、ＲＩＥによってビアホール等を形成する際、下層Ｃｕ配線の表面がスパッタされてビアホール等の側壁（層間絶縁膜の側壁）にＣｕが飛び散るが、その後のアッシング処理によって側壁表面に付着したＣｕが酸化される。そこで、まず、Ｃｕ及びシリコン酸化物に対して選択的にＣｕ酸化物をエッチング可能なＨＣｌによって処理を行い、シリコン酸化膜系の層間絶縁膜と下層Ｃｕ配線の両者に対して選択的にＣｕ酸化物を除去する。このとき、下層Ｃｕ配線上に存在するＣｕ化合物（特にＣｕ酸化物）も除去される。続いて、Ｃｕに対して選択的にシリコン酸化物をエッチング可能なＨＦによって処理を行い、側壁の表面部分（シリコン酸化膜系の層間絶縁膜）を下層Ｃｕ配線に対して選択的に少量エッチングすることで、ＲＩＥの際に側壁内部にまで打ち込まれたＣｕをリフトオフの原理によって除去する。このとき、下層Ｃｕ配線上に存在するシリコン化合物（特にシリコン酸化物）も除去される。

【００３９】

最初からＨＦ処理を行うと、Ｃｕ酸化物が存在する部分と存在しない部分とで側壁に凹凸が生じ、次工程でスパッタリング法によってバリアメタルやシードＣｕを開口内に埋め込む際に埋め込み不良が生じるおそれがあり、上述たような順序でＨＣｌ処理及びＨＦ処理を行っている。

【００４０】

なお、ＨＣｌ／ＨＦ／アルカリ（NH_4 ＯＨ或いはＣｈｏｌｉｎｅ）処理を行う際に、ＨＣｌ→リンス→ＨＦ→リンス→アルカリの連続処理でもよいが、よりスループットを上げるために、ＨＣｌ→ＨＣｌ＋ＨＦ→リンス→アルカリと言った連続処理にしても、同様の効果が得られることがわかった。具体的には、ＨＣｌ／ＨＦ／NH_4 ＯＨ処理、ＨＣｌ／ＨＣｌ＋ＨＦ／NH_4 ＯＨ処理、ＨＣｌ／ＨＦ／Ｃｈｏｌｉｎｅ処理、ＨＣｌ／ＨＣｌ＋ＨＦ／Ｃｈｏｌｉｎｅ処理のいずれも、９５～１００％の高歩留まりが実現できることがわかった。

【００４１】

また、ＨＣｌの代りにＨＢｒやＨＩ、希釈したH_2SO_4 などを用いても、Ｃｕ及びシリコン化合物（特にシリコン酸化物）に対して選択的にＣｕ化合物（特にＣｕ酸化物）をエッチング可能である。また、Ｃｕに対するエッチングの選択性は薄れるが、ＨＣｌの代り

にHNO_3 或いはH_3PO_4 を用いることも可能である。また、上記の各薬液の２種類以上を混合した薬液を用いてもよい。

【００４２】

また、アルカリ処理には、ＮａＯＨやＫＯＨと言った金属水酸化物溶液でも同様の効果を得ることは可能であるが、金属イオンは製造される半導体装置に悪影響を及ぼす可能性があるため、NH_4OH、Ｃｈｏｌｉｎｅ、ＴＭＡＨなどの金属元素を含まないものを用いることが好ましい。また、上記の各薬液の２種類以上を混合した薬液を用いてアルカリ処理を行うようにしてもよい。

【００４３】

なお、上述した説明は主としてビアホール形成後の処理に関するものであったが、ＣＭＰ後におけるＣｕ膜表面の清浄化処理においても、上述した薬液処理を適用することで同様の効果を得ることができる。

【００４４】

ＣＭＰ後に残留しているＣｕキレート等の残さを除去するために、クエン酸処理を行って１週間程度放置すると、配線間でリークが発生するという問題があった。Ｃｕ膜のＣＭＰ後のおけるクエン酸処理やシュウ酸処理がＣＭＰ残さの除去に効果があることは知られているが、クエン酸処理やシュウ酸処理の後にＣｕ膜表面が酸化されてリークの原因になっている可能性がある。

【００４５】

そこで、クエン酸処理後のＣｕ膜表面に、先の例と同様にしてＨＣｌ／ＨＦ／NH_4OH 処理或いはＨＣｌ／ＨＦ／Ｃｈｏｌｉｎｅ処理を行い、１週間放置後に配線間リークを測定した。その結果、放置後の配線間リークは抑制され、効果があることが確認された。この場合も、基本的には先に示した例と同様、まずＨＣｌ処理によってＣｕ及びシリコン化合物に対して選択的にＣｕ化合物をエッチングし、続いてＨＦ処理によってＣｕに対して選択的にシリコン酸化物をエッチングすることで、Ｃｕ膜表面を清浄化し、続いて、このような酸処理によってＣｕ膜表面に残留した陰イオン成分をアルカリ処理によって除去することで、Ｃｕ膜表面の自然酸化を抑制できたものと考えられる。

【００４６】

なお、このようなＣＭＰ後におけるＣｕ膜表面の清浄化処理においても、ＨＣｌ／ＨＦ／NH_4OH処理やＨＣｌ／ＨＦ／Ｃｈｏｌｉｎｅ処理の他、先に示した種々の薬液を用いた処理を適用することが可能である。

【００４７】

以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲内において種々変形して実施することが可能である。さらに、上記実施形態には種々の段階の発明が含まれており、開示された構成要件を適宜組み合わせることによって種々の発明が抽出され得る。例えば、開示された構成要件からいくつかの構成要件が削除されても、所定の効果が得られるものであれば発明として抽出され得る。

【００４８】

【発明の効果】

本発明によれば、銅膜の表面に対して酸性の薬液によって表面処理を行い、その後にアルカリ性の薬液によって表面処理を行うことで、銅膜の表面を十分に清浄化できるとともに自然酸化膜の形成を抑制することができ、信頼性や特性の向上をはかることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

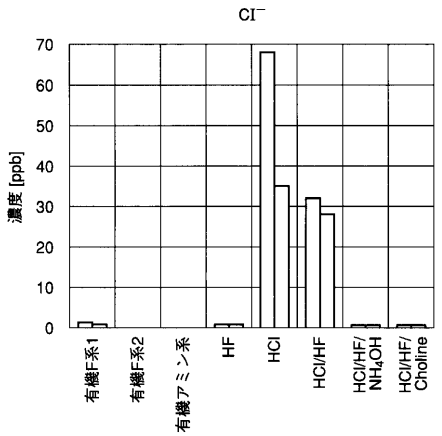
【図１】各種薬液を用いた表面処理後にＣｕ膜表面に残留したＣｌイオンの濃度についてその分析結果を示した図。

【図２】各種薬液を用いた表面処理後にＣｕ膜表面に残留したＦイオンの濃度についてその分析結果を示した図。

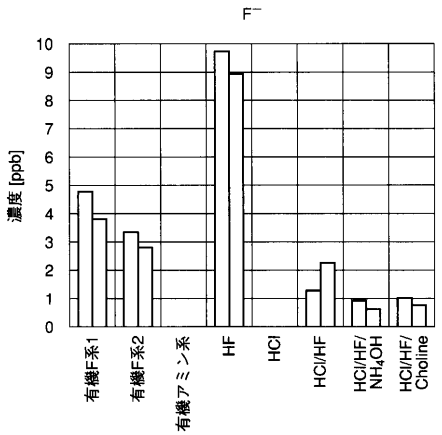
【図３】各種薬液を用いた表面処理後にＣｕ膜表面に残留したNH_4 イオンの濃度につい

てその分析結果を示した図。
【図４】本発明による表面処理の適用例として、ダマシン法によってＣｕ配線を形成する工程の一部を示した工程断面図。
【図５】本発明による表面処理の適用例として、ダマシン法によってＣｕ配線を形成する工程の一部を示した工程断面図。
【図６】本発明による表面処理の適用例として、ダマシン法によってＣｕ配線を形成する工程の一部を示した工程断面図。
【図７】本発明に基づく表面処理によって得られるビアチェーンの歩留まりを比較例と対比して示した図。
【図８】本発明に基づく表面処理によって得られるビア底の状態を示した顕微鏡写真。
【図９】比較例の表面処理によって得られるビア底の状態を示した顕微鏡写真。
【符号の説明】
１１…基板
１２、１６…層間絶縁膜
１３、１９…バリアメタル膜
１４、２０…Ｃｕ膜
１５…ストッパー絶縁膜
１７…開口
１８…溝

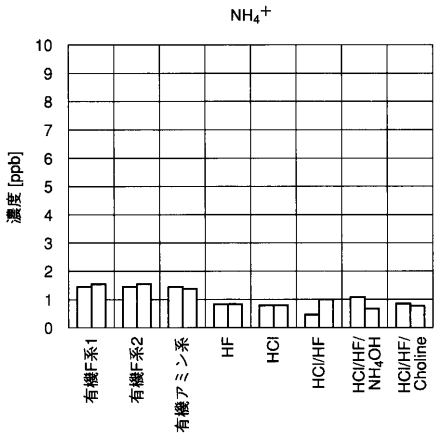
【図１】



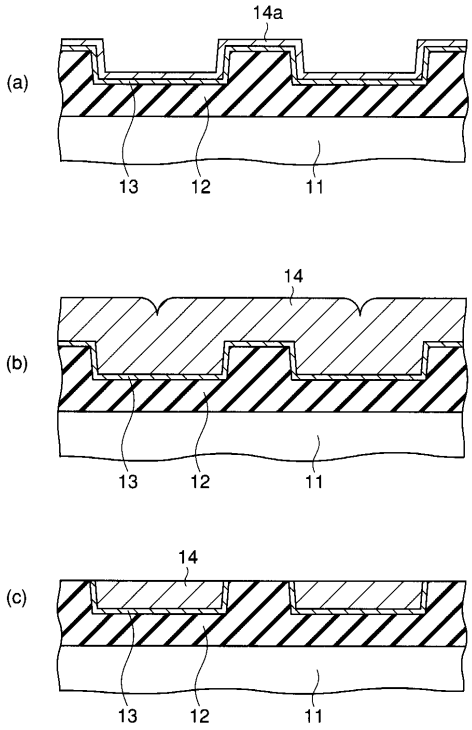
【図２】



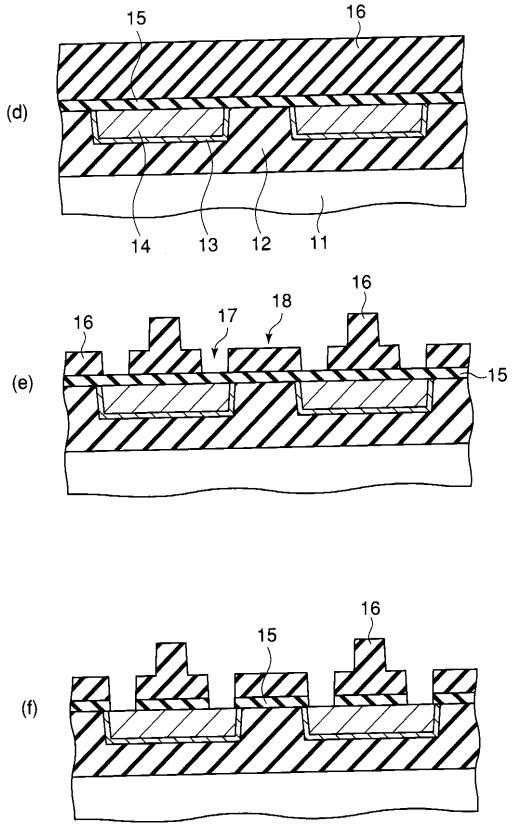
【図３】


NH_4^+
濃度 [ppb]
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
有機F系1
有機F系2
有機アミン系
HF
HCl
HCl/HF
HCl/HF/NH4OH
HCl/HF/Choline

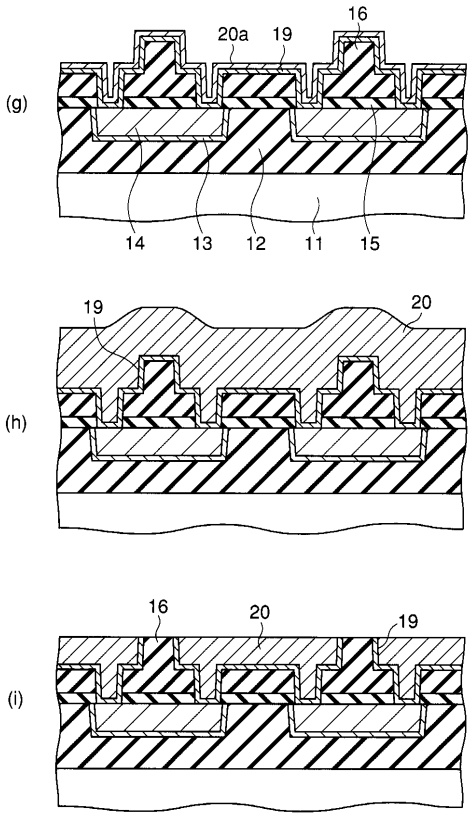
【図４】


(a)
14a
13
12
11
(b)
14
13
12
11
(c)
14
13
12
11

【図５】


(d)
15
16
14
13
12
11
(e)
16
16
17
18
15
(f)
16
15

【図６】

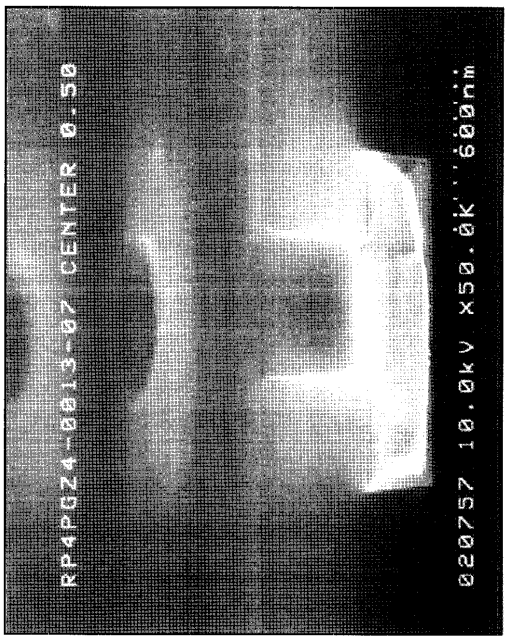

(g)
16
20a
19
14
13
12
11
15
(h)
19
20
(i)
16
20
19

【図７】

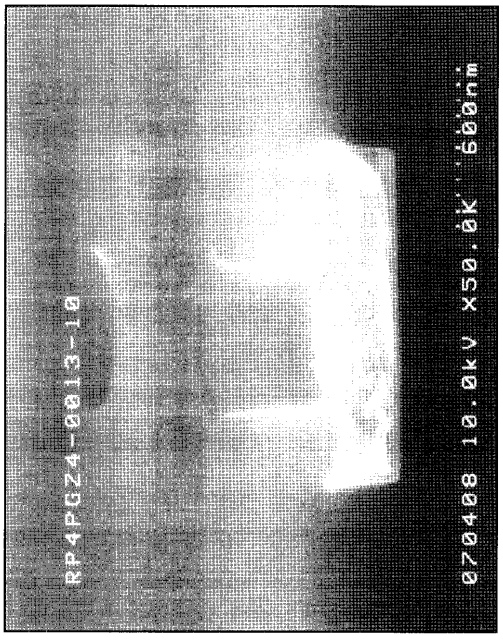
ビア・チェーンの歩留まり

処理	Yield
有機F系1	0%
有機F系2	73%
有機アミン系	45%
HCl/HF/NH_4OH	96%

【図８】



【図９】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI	
H01L 23/52	***(2006.01)***	H01L 21/88	M
H01L 21/768	***(2006.01)***	H01L 21/90	A

(72)発明者 魚住 宜弘
神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地 株式会社東芝横浜事業所内
(72)発明者 宮里 美季江
神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地 株式会社東芝横浜事業所内
(72)発明者 中嶋 崇人
神奈川県横浜市磯子区新杉田町８番地 株式会社東芝横浜事業所内

審査官 瀬良 聡機

(56)参考文献 特開昭６２－０４０３８７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０４１９７１（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２８２０９６（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－００８３８５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０５７７８８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１１２４２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０９９１９６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C23G 1/00-5/06