

(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2006-140471

(P2006-140471A)

(43) 公開日 平成18年6月1日(2006.6.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 21/306 (2006.01)	H01L 21/306	4K057
C23F 1/24 (2006.01)	C23F 1/24	5F043

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2005-316913 (P2005-316913) (22) 出願日 平成17年10月31日 (2005.10.31) (31) 優先権主張番号 10-2004-0091503 (32) 優先日 平成16年11月10日 (2004.11.10) (33) 優先権主張国 韓国 (KR)	(71) 出願人 390019839 三星電子株式会社 Samsung Electronics Co., Ltd. 大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞416 416, Maetan-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si Gyeonggi-do, Republic of Korea (74) 代理人 100064908 弁理士 志賀 正武 (74) 代理人 100089037 弁理士 渡邊 隆 (74) 代理人 100108453 弁理士 村山 靖彦 最終頁に続く
---	---

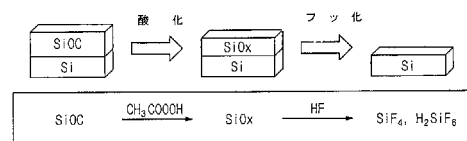
(54) 【発明の名称】 低誘電率の誘電膜を除去するためのエッチング溶液及びこれを利用した低誘電率の誘電膜エッチング方法

(57) 【要約】

【課題】 低誘電率の誘電膜を除去するためのエッチング溶液及びこれを利用した低誘電率の誘電膜エッチング方法を提供する。

【解決手段】 本発明の低誘電率の誘電膜をエッチングするエッチング溶液は低誘電率の誘電膜を酸化させる酸化剤及び酸化物を除去するための酸化物エッチング剤を含み、このようなエッチング溶液を使用して低誘電率の誘電膜を一度の工程で簡単に除去することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

低誘電率の誘電膜を酸化させる酸化剤と、
酸化物を除去するための酸化物エッチング剤を含むことを特徴とする誘電膜エッチング溶液。

【請求項 2】

前記低誘電率の誘電膜の湿潤特性を向上させるための界面活性剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング溶液。

【請求項 3】

前記酸化剤は H_3PO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HClO_2 、 H_2O_2 、 NaOCl 、 ClO_2 、 CH_3COOOH 、 O_3 またはこれらの調合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング溶液。 10

【請求項 4】

前記酸化物エッチング剤は HF 、 HBF_4 、 NH_4F またはこれらの調合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング溶液。

【請求項 5】

前記酸化剤は H_3PO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HClO_2 、 H_2O_2 、 NaOCl 、 ClO_2 、 CH_3COOOH 、 O_3 またはこれらの調合物を含み、

前記酸化物エッチング剤は HF 、 HBF_4 、 NH_4F またはこれらの調合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング溶液。 20

【請求項 6】

前記低誘電率の誘電膜エッチング溶液は残量の純水をさらに含み、

前記酸化剤は約 30 乃至約 90 v/v % で含まれ、前記酸化物エッチング剤は約 0.1 乃至 30 v/v % で含まれ、前記純水は約 0.1 乃至 40 v/v % で含まれることを特徴とする請求項 1 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング溶液。

【請求項 7】

前記酸化剤は H_3PO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HClO_2 、 H_2O_2 、 NaOCl 、 ClO_2 、 CH_3COOOH 、 O_3 またはこれらの調合物を含み、

前記酸化物エッチング剤は HF 、 HBF_4 、 NH_4F またはこれらの調合物を含むことを特徴とする請求項 6 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング溶液。 30

【請求項 8】

前記酸化剤及び酸化物エッチング剤の総体積に対して約 0.05 乃至 10 % の界面活性剤をさらに含むことを特徴とする請求項 6 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング溶液。

【請求項 9】

前記低誘電率の誘電膜は炭素がドーピングされたシリコン酸化膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のうちのいずれか一項に記載の低誘電率の誘電膜エッチング溶液。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 8 のうちのいずれか一項のエッチング溶液を使用して低誘電率の誘電膜をエッチングする方法は、

前記低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハを提供し、 40

前記エッチング溶液に前記ウェーハを接触させることを含むことを特徴とする低誘電率の誘電膜エッチング方法。

【請求項 11】

少なくとも低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハを提供し、

酸化剤及び酸化物エッチング剤を含むエッチング溶液に前記ウェーハを接触させることを含むことを特徴とする低誘電率の誘電膜エッチング方法。

【請求項 12】

前記低誘電率の誘電膜は炭素がドーピングされたシリコン酸化膜であることを特徴とする請求項 11 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング方法。

【請求項 13】

前記低誘電率の誘電膜の湿潤特性を向上させるための界面活性剤をさらに含むことを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング方法。

【請求項 1 4】

前記酸化剤は H_3PO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HClO_2 、 H_2O_2 、 NaOCl 、 ClO_2 、 CH_3COOOH 、 O_3 またはこれらの調合物を含むことを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング方法。

【請求項 1 5】

前記酸化物エッチング剤は HF 、 HBF_4 、 NH_4F またはこれらの調合物を含むことを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 1 または 1 2 の低誘電率の誘電膜エッチング方法を使用して前記低誘電率の誘電膜を前記ウェーハから完全に除去することを含むことを特徴とするウェーハを再使用方法。

【請求項 1 7】

低誘電率の誘電膜をエッチングする方法において、

前記低誘電率の誘電膜を酸化させた後、連続的に酸化された低誘電率の誘電膜を揮発性のフッ化物でフッ化させることを含むことを特徴とする低誘電率の誘電膜エッチング方法。

【請求項 1 8】

前記低誘電率の誘電膜の酸化及び酸化された低誘電率の誘電膜のフッ化はエッチング溶液によって行われることを特徴とする請求項 1 7 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング方法。

【請求項 1 9】

前記エッチング溶液は、

前記低誘電率の誘電膜を酸化させる酸化剤と、

前記酸化された低誘電率の誘電膜を揮発性のフッ化物でフッ化させて除去する酸化物エッチング剤を含むことを特徴とする請求項 1 8 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング方法。

【請求項 2 0】

前記酸化剤は H_3PO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HClO_2 、 H_2O_2 、 NaOCl 、 ClO_2 、 CH_3COOOH 、 O_3 またはこれらの調合物を含み、

前記酸化物エッチング剤は HF 、 HBF_4 、 NH_4F またはこれらの調合物を含むことを特徴とする請求項 1 9 に記載の低誘電率の誘電膜エッチング方法。

【請求項 2 1】

低誘電率の誘電膜を酸化させる酸化剤と、

酸化物を除去するための酸化物エッチング剤とを含み、

前記酸化剤と前記酸化物エッチング剤の体積比が約 1 : 1 乃至約 900 : 1 であることを特徴とする低誘電膜エッチング溶液。

【請求項 2 2】

前記酸化剤は H_3PO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HClO_2 、 H_2O_2 、 NaOCl 、 ClO_2 、 CH_3COOOH 、 O_3 またはこれらの調合物を含み、

前記酸化物エッチング剤は HF 、 HBF_4 、 NH_4F またはこれらの調合物を含むことを特徴とする請求項 2 1 に記載の誘電膜エッチング溶液。

【請求項 2 3】

低誘電率の誘電膜を酸化させる約 30 乃至約 90 v / v % の酸化剤と、

酸化物を除去するための約 0.1 乃至約 30 v / v % の酸化物エッチング剤と、

残量の純水を含むことを特徴とする低誘電率の誘電膜エッチング溶液組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は半導体素子製造に係り、さらに詳細には低誘電率の誘電膜をエッチングするエッチング溶液及びこれを利用した低誘電率の誘電膜エッチング方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体集積回路製造工程で、電氣的に隔離及び絶縁させるか、または半導体集積回路を構成する導電性構造物（例えば金属配線）を隣接した他の導電性構造物と絶縁させるために通常に SiO_2 のような絶縁物質が通常使用されている。しかし、最近半導体集積回路製造工程で、絶えず高い集積度が要求されている状況で、垂直及び水平的に隣接した金属配線の間の距離が徐々に減っている。これによって、 SiO_2 によって互いに絶縁された隣接した金属配線による結合容量（coupling capacitance）が増加している。このような結合容量の増加は素子の速度低下、漏話（cross-talk）の増加につながる。また結合容量の増加は素子の電力消費を増加させる。

【0003】

これに対する解決策として、 SiO_2 より誘電率が低い低誘電率（low-k）誘電物質を使用して金属配線の間の電氣的な隔離及び絶縁する方法が提案されている。低誘電率の誘電物質で炭素がドーピングされた（炭素を含む）シリコン酸化物が広く使われている。 SiO_2 でシリコンに結合した少なくとも酸素原子の一部分が炭素を含む有機物群に置き換わっている。炭素がドーピングされた酸化物はオルガノシリケートガラス（OSG）と呼ばれ、オルガノシラン（organo-silane）およびオルガノシロキサン（organo-siloxane）を使用する化学的気相蒸着法で形成される。

【0004】

一方、半導体集積回路工程は工程の質（process quality）を制御するために特定工程段階の以後にさまざまなテスト工程を進行しており、テスト工程に使用されたウェーハはテストに使用された後に再使用されている。特に、最近ウェーハの口径が増加している状況で値が高いウェーハの再使用は重要な 이슈のうちの一つであるといえる。

【0005】

ウェーハの再使用のためにはウェーハ上に形成された膜が除去されなければならない、このために適する化学物質（chemicals）を使う湿式エッチング方法、スラリーを使う化学機械的研磨CMP方法などが使われている。しかし、化学機械的研磨方法は、湿式エッチング方法に比べて工程が複雑であり、収率が低くてバッチ（batch）ウェーハ工程が難しく湿式エッチング方法が選好されている。

【0006】

ところが、よく知られたように、低誘電率の誘電膜はシリコン-酸素-炭素で構成されていて疎水性を示す。したがって、低誘電率の誘電膜は脱イオン水による湿潤（wetting）が全く行われず、他の化学物質による湿式エッチングも正常に行われないので、低誘電率の誘電膜が形成されたテストウェーハはリサイクルされず、廃棄されている。

【特許文献1】米国特許第6,693,047号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

ここに、特許文献1は低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハを再生する方法を開示している。前記特許文献1が開示する方法は、低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハをファーネス（furnace）酸化処理またはプラズマ酸化処理して炭素成分を除去して、酸化膜湿式エッチング溶液を使って酸化された部分を除去することを含む。前記特許文献1では酸化処理段階と湿式エッチング段階が分離していて工程が経済的ではない。また特許文献1は酸化処理としてファーネス酸化またはプラズマ酸化を採択していて酸化時間が非常に多く要するので、これは経済性及び生産性の側面で短所として作用する。したがって、低誘電率の誘電膜に対する新しいエッチング技術が要求されている。

【0008】

10

20

30

40

50

ここに、本発明は低誘電率の誘電膜を除去するためのエッチング溶液及びこれを利用したエッチング方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述の目的を達成するために本発明の実施形態は低誘電率の誘電膜を除去するためのエッチング溶液を提供する。このようなエッチング溶液の使用によって一度の工程で低誘電率の誘電膜をエッチングすることができる。

【0010】

本発明の実施形態による低誘電率の誘電膜エッチング溶液は、酸化剤及び酸化物エッチング剤を含む。前記酸化剤は低誘電率の誘電膜を酸化させてシリコン酸化物 SiO_x を形成することに推測される。一方、酸化物エッチング剤はシリコン酸化物を除去（ストリップ）することに推測される。

【0011】

すなわち、本発明によると、 SiOC 系列の低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハを本発明が提供する洗浄溶液に接触させれば、酸化及びフッ化（*fluorination*）が連続的に発生して低誘電率の誘電膜がウェーハから除去される。

【0012】

低誘電率の誘電膜として、特にここに限定されるものではなく、例えば、 TMS （ $\text{BLACK DIAMOND}^{\text{TM}}$ ）、 TMCTS （ Coral^{TM} ）、 DMDMOS （ $\text{Aurora}^{\text{TM}}$ ）、 HSG 、 FLARE 、キセロゲル（*Xerogel*）、エアロジェル（*Aerogel*）、パリレン（*Parylene*）、ポリナフタリン、 SiLK^{TM} 、 MSQ 、 BCB 、ポリイミド、テフロン（登録商標）、非晶質フッ化炭素などがある。

【0013】

例えば、シリコン Si 、酸素 O 、炭素 C を含む低誘電率の誘電膜（または炭素がドーピングされたシリコン酸化膜）（以下‘ SiOC 誘電膜’という）に適用される場合、前記酸化剤は SiOC 誘電膜を酸化させてシリコン酸化物 SiO_x を形成し、炭素を含む有機物群を除去する。一方、前記酸化物エッチング剤は前記シリコン酸化物を除去する。前記シリコン酸化物は前記酸化物エッチング剤によって SiF_w 、 HySiF_z （ w 、 y 、 z はプラスの定数）などでフッ化されて（*fluorinated*）ウェーハ表面から除去される。

【0014】

本発明の一実施形態において、疎水性の低誘電率の誘電膜の湿潤能力を改善するため、前記エッチング溶液は界面活性剤をさらに含むことができる。前記界面活性剤は例えば、疎水性の低誘電率の誘電膜を親水性に切り替える一機能があると推測される。したがって、前記界面活性剤を含む前記エッチング溶液のエッチング率はさらに増加するであろう。

【0015】

前記低誘電率の誘電膜エッチング溶液の酸化剤は特にここに限定されるものではなく、例えば、 H_3PO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 HClO_2 、 H_2O_2 、 NaOCl 、 ClO_2 、 CH_3COOH 、 O_3 またはこれらの調合物などが使用されることが

【0016】

過酢酸は酢酸と過酸化水素を混合することで容易に入手することができ、価格も比較的安いという長所がある。

【0017】

前記酸化物エッチング剤は特にここに限定されるものではなく、例えば、フッ化物系還元剤を含む。前記フッ化物系還元剤として HF 、 HBF_4 、 NH_4F またはこれらの調合物などが使用されることができ。望ましくは、 HF が酸化物エッチング剤として使用される。 HF は通常の半導体製造工程に広く使用されるので、入手が容易である。

【0018】

10

20

30

40

50

前記界面活性剤は非イオン性界面活性剤またはイオン性界面活性剤である。前記イオン性界面活性剤は負イオン性、正イオン性または両性界面活性剤を含む。負イオン性界面活性剤として特にここに限定されるものではなく、potassium perfluoroalkyl sulfonate、amine perfluoroalkyl sulfonateなどがある。両イオン性界面活性剤として特にここに限定されるものではなく、fluorinated alkyl quaternary ammonium iodidesがある。両性界面活性剤として特にここに限定されるものではなくて、fluoroalkyl sulfonate、sodium saltなどがある。非イオン性界面活性剤としてfluorinated alkyl alkoxylates、fluorinated polymeric esters、Wako chemical社のNCW1002(登録商標)などがある。 10

【0019】

本発明の一実施形態は前記低誘電率の誘電膜エッチング溶液を使用して低誘電率の誘電膜を除去する方法を提供する。前記低誘電率の誘電膜を除去する方法は、低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハを前記低誘電率の誘電膜エッチング溶液に接触させることを含む。前記接触は前記低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハを前記エッチング溶液に適正時間浸す(dipping)ことを含む。温度が上がると、大々的にエッチング率が増加する。例えば前記エッチング溶液は約25℃乃至約80℃の温度範囲を有することができる。

【発明の効果】

20

【0020】

本発明によると、一度の工程で簡単に低誘電率の誘電膜を容易に除去することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以上の本発明の目的、他の目的、特徴及び利点は添付の図と関わる以下の望ましい実施形態を通じて容易に理解されるであろう。しかし、本発明はここで説明される実施形態に限定されず、他の形態に具体化されることもできる。むしろ、ここで紹介される実施形態は、開示された内容が徹底して完全になれるように、そして当業者に本発明の思想を十分に伝達するために提供されるものである。 30

【0022】

本発明は低誘電率の誘電膜をエッチングするエッチング溶液及びこれを利用した低誘電率の誘電膜エッチング方法に係り、特にSiOC系列の誘電膜を除去するのに有用に適用されることができる。本発明による低誘電率の誘電膜エッチングはエッチング溶液を使用して低誘電率の誘電膜に対する酸化及びフッ化処理を実行することを含む。酸化及びフッ化のために酸化剤(oxidant)及び酸化物エッチング剤(oxides etchant)がそれぞれ使用される。酸化剤は低誘電率の誘電膜を酸化させてシリコン酸化物SiO_xを形成する。この際、実質的に炭素を含む有機物群が低誘電率の誘電膜から、例えば水和された炭素(hydrogenated carbon)、すなわちCH_x形態で除去される。酸化物エッチング剤は酸化結果形成されたシリコン酸化物をフッ化させてシリコン酸化物をウェーハ表面から除去(ストリップ)する。酸化剤及び酸化物エッチング剤の添加量は工程意図を考慮して適切なv/v%を有するように多様に変更されることができる。 40

【0023】

酸化剤及び酸化物エッチング剤は1:1乃至900:1体積の割合で含まれることができる。例えば、前記低誘電率の誘電膜エッチング溶液は約30乃至90v/v%の酸化剤及び約0.1乃至約30v/v%の酸化物エッチング剤を含むことができる。

【0024】

一例として、低誘電率の誘電膜エッチング溶液は約30乃至90v/v%の酸化剤、約0.1乃至約30v/v%の酸化物エッチング剤、および約0.1乃至約40v/v%の純 50

水 (Deionized water) を含むことができる。

【0025】

一方、界面活性剤が含まれる場合、酸化剤及び酸化物エッチング剤の総体積に対して約0.05乃至10%に、界面活性剤が含まれることができる。すなわち、酸化剤及び酸化物エッチング剤の総体積と界面活性剤の体積の割合が100:0.05~10になるように界面活性剤が含まれることができる。本明細書で特別な言及がない場合、界面活性剤が含まれる量は酸化剤及び酸化物エッチング剤の総体積に対して所定%に含まれることを示す。

【0026】

図1には本発明によるSiOC誘電膜エッチング過程を説明するための模式図及び化学反応式が示される。図1を参照すると、少なくとも低誘電率の誘電膜SiOCが形成されたシリコンウェーハSiが過酢酸及びHFを含むエッチング溶液に浸される。この際、SiOC誘電膜が過酢酸のような酸化剤によって酸化され、酸化物SiO_xがHFのような酸化物エッチング剤によってSiF₄、H₂SiF₆などにフッ化されてシリコンウェーハSi表面からストリップされる。

【0027】

低誘電率の誘電膜エッチング溶液の酸化剤は、例えば燐酸(H₃PO₄)、窒酸(HNO₃)、硫酸(H₂SO₄)、過塩素酸(HClO₄)、亜塩素酸(HClO₂)、過酸化水素(H₂O₂)、次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)、二酸化塩素(ClO₂)、過酢酸(CH₃COOOH)、オゾン(O₃)またはこれらの調合物などが使用されることができ 20
ることができる。望ましくは過酢酸が酸化剤として使用される。過酢酸は酢酸と過酸化水素とを混合することで、容易に製造されることができし、価格も比較的安いという長所がある。また過酢酸は例えば脱イオン水に約15%に希薄されたものが使用されることができ 30
る。

【0028】

酸化物エッチング剤は例えば、フッ化物系還元剤を含む。フッ化物系還元剤としてHF、HBF₄、NH₄Fまたはこれらの調合物などが使用されることができ 30
る。望ましくは、HFが酸化物エッチング剤として使用される。HFは脱イオン水に約49%に希薄されたものが使用されることができ 40
る。例えば、フッ化物系還元剤の調合物としてHF及びNH₄Fの混合物BOEが使用されることができ 50
る。

【0029】

(エッチング溶液の製造)

低誘電率の誘電膜エッチング溶液は上述した酸化剤及び酸化物エッチング剤を準備した後、適切なv/v%を有するように、これらを互いに混合することによって容易に製造されることができ 40
る。また、低誘電率の誘電膜の湿潤特性を向上させるために、界面活性剤が前記酸化剤及び酸化物エッチング剤の総体積に対して所定%にさらに添加されることができ 50
る。界面活性剤はエッチングを邪魔しない水準で適正量添加される。界面活性剤は非イオン性界面活性剤またはイオン性界面活性剤が使用されることができ 60
る。イオン性界面活性剤は負イオン性、正イオン性または両性界面活性剤が使用されることができ 70
る。

【0030】

(低誘電率の誘電膜のエッチング)

前記のように製造されたエッチング溶液を使用すれば、低誘電率の誘電膜が一度の工程で簡単に速く除去される。低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハを単純にエッチング溶液に接触させることによって低誘電率の誘電膜がウェーハから除去される。例えば、ウェーハをエッチング溶液で満たされた浴槽に浸すこと(dipping)によって、エッチング溶液とウェーハを接触させることができる。追加的にエッチング率を向上させるためにウェーハをエッチング溶液に浸した後、適切な方法を使用してエッチング溶液を攪拌(agit 40
ation)することができる。このような浸しは配置ウェーハ工程に有用である。またスピン方式によってウェーハにエッチング溶液を接触させることができる。すな 50
わち、回転テーブル上にウェーハを装着させて、その表面上にエッチング溶液をスプレー

方式で噴射するのが使用されることができる。これは枚葉式ウェーハ工程に有用である。

【0031】

図2A乃至図2Cは本発明によるエッチング溶液にSiOC系列の低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハを約65℃で浸してエッチングを進行した時、浸した時間によるウェーハのV-S E Mイメージである。15%で希薄された過酢酸90v/v%、49%で希薄されたHF10v/v%、および過酢酸及びHFの総体積に対して0.6%の非イオン性界面活性剤を含むエッチング溶液が使用された。本実験で約5320Å程度の低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハがエッチング溶液に浸された。図2Aはエッチング溶液に浸す前のウェーハに対するV-S E Mイメージである。図2Bはエッチング溶液にウェーハを浸した後、約5分経過した時のウェーハに対するV-S E Mイメージである。図2Cはエッチング溶液にウェーハを浸した後、約8分経過した時のウェーハに対するV-S E Mイメージである。

10

【0032】

まず、図2Bを参照すると、低誘電率の誘電膜が図2Aに比べて相対的に多孔性であり、その厚さが初期5320Åから3651Åに減少したことが分かる。これは低誘電率の誘電膜が酸化されながら炭素を含む有機物群が除去されたためであると推測される。図2Cを参照すると、約8分程度経過した後、低誘電率の誘電膜がウェーハ表面から全部除去されたことが分かる。

【0033】

上述した低誘電率の誘電膜エッチング溶液のエッチング性能を調べるためにエッチング溶液適用前後のFT-IRスペクトラムを得た。図3は各々のウェーハをエッチング溶液に浸す前後のFT-IRスペクトラムを示す。ここで、SiOC系列の低誘電率の誘電膜に対するエッチングは15%で希薄された過酢酸90v/v%、49%で希薄されたHF10v/v%、そして過酢酸及びHFの総体積に対して0.6%の非イオン性界面活性剤を含むエッチング溶液を使用して約65℃で約8分間進行した。図3で参照記号P1はC-H結合構造に対するピークを、ピークP2及びP3はSi-CH₃結合構造に対するピークを、ピークP4はSi-O-Si結合構造に対するピークを各々示す。図3でスペクトラム‘a’はエッチング溶液を適用する前のFT-IRスペクトラムを、スペクトラム‘b’はエッチング溶液を適用した後のFT-IRスペクトラムを各々示す。

20

【0034】

図3を参照すると、スペクトラム‘a’には、ピークP1、P2、P3、P4を全部示したことが分かり、これはエッチング溶液を適用する前の低誘電率の誘電膜は炭素を含む有機物群を含んでいるということを意味する。これに反して、スペクトラム‘b’には、C-H結合構造に対するピーク及びSi-CH₃結合構造に対するピークが消えて、またSi-O-Si結合構造に対するピークが顕著に減らしてほとんど示さないことを確認することができた。すなわち、エッチング溶液を適用した後、炭素を含む有機物群の除去、シリコン酸化物の顕著な減少などの低誘電率の誘電膜の化学的な構造変化を通じる低誘電率の誘電膜の除去を確認することができた。

30

【0035】

本発明による低誘電率の誘電膜エッチング溶液の性能を調べるため、接触角(contact angle)を測定した。SiOC系列の低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハが15%希薄された過酢酸90v/v%及び49%希薄されたHF10v/v%を含む低誘電率の誘電膜エッチング溶液に約65℃で約8分間浸された。図4A及び図4BはSiOC系列の低誘電率の誘電膜が形成された基板に対して低誘電率の誘電膜エッチング溶液適用の前後の接触角(contact angle)の測定結果を示す。図示したように、エッチング溶液の前には図4Aに示したように、基板の接触角が約85°であったが、エッチング溶液を適用した後の基板の接触角は図4Bに示したように約65°に減ったことが分かり、これは低誘電率の誘電膜が基板から除去されたことを意味する。

40

【0036】

多くの実施形態による多様な組成のエッチング溶液に対するエッチング能力を測定した

50

し、その結果が図5乃至図8に示している。以下で説明されるすべての実験例でエッチングは約5分程度持続された。すなわちSiOC系列の低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハがエッチング溶液に約5分程度浸された。本実験例で使用された過酢酸は脱イオン水に15%希薄されたことであり、HFは脱イオン水に49%希薄されたことが使用された。そして界面活性剤が添加された場合、その量は酸化剤及び酸化物エッチング剤の総体積に対して所定%で添加されたことを示す。

【0037】

(第1実験例)

第1実験例は界面活性剤がエッチングに及ぶ影響を調べるために実施された。本実験例1で過酢酸90v/v%及びHF10v/v%を含む低誘電率の誘電膜エッチング溶液(第1エッチング溶液)と、ここに非イオン性界面活性剤が約0.6%添加されたエッチング溶液(第2エッチング溶液)を使用して、各々に対する低誘電率の誘電膜エッチング速度を約25℃測定した。図5は実験例1の結果を概略的に示す。図5を参照すると、界面活性剤を含まない第1エッチング溶液のエッチング速度は約280Å/minで測定されたし、界面活性剤を含む第2エッチング溶液のエッチング速度は約350Å/minで測定された。第1エッチング溶液に比べて界面活性剤を含む第2エッチング溶液のエッチング率がわずかに増加したことが分かる。既に説明したように、界面活性剤は低誘電率の誘電膜の湿潤能力を増加させることができると理解される。

10

【0038】

(第2実験例)

第2実験例はエッチング溶液に含まれる酸化剤の種類によるエッチング能力を調べるために実施された。本実験例2において酸化剤として、各々過酸化水素を含むエッチング溶液(第3エッチング溶液)と過酢酸を含むエッチング溶液(第4エッチング溶液)に対するエッチング率が測定された。実験例1と同様に、約25℃でエッチングが進行された。第3エッチング溶液は過酸化水素90v/v%、HF10v/v%、および界面活性剤0.6%を含み、第4エッチング溶液は上の第2エッチング溶液と同一に過酢酸90v/v%、HF10v/v%、及び界面活性剤0.6%を含む。本実験例2に対する結果が図6に概略的に示している。

20

【0039】

図6を参照すると、第4エッチング溶液のエッチング率は約350Å/minであり、第3エッチング溶液のエッチング率は約40Å/minであった。酸化剤として過酢酸を含む第4エッチング溶液が過酸化水素を含む第3エッチング溶液に比べて優れたエッチング能力を有することが分かる。これは、過酢酸は酸化電位が過酸化水素の酸化電位より高いためであると推測される。

30

【0040】

(第3実験例)

第3実験例はエッチング溶液に含まれる酸化物エッチング剤、特にHFの含量がエッチングに及ぼす影響を測定するために実施された。HFを10v/v%含むエッチング溶液(第5エッチング溶液)及び20v/v%含むエッチング溶液(第6エッチング溶液)が使用された。第5エッチング溶液は第2エッチング溶液と同一の組成、すなわち、過酢酸90v/v%、HF10v/v%及び界面活性剤0.6%を含み、第6エッチング溶液は過酢酸80v/v%、HF20v/v%及び界面活性剤0.6%を含む。また、本第3実験例は約25℃及び約65℃で実施された。第3実験例に対する結果が図7に示している。図7で—◆—は第5エッチング溶液によるエッチング率を、—■—は第6エッチング溶液に対するエッチング率を示す。

40

【0041】

図7を参照すると、HFの含量が増加すれば増加するほどエッチング率は増加することが分かった。そして温度が増加すればするほどHFの含量によるエッチング率は大きい変動を示さないことを確認した。

【0042】

50

(第4実験例)

本第4実験例は温度によるエッチング溶液のエッチング率を確認するために実施された。本第4実験例で第2エッチング溶液と同一の組成、すなわち、過酢酸90v/v%及びHF10v/v%を含むエッチング溶液(第7エッチング溶液)に対するエッチング率が多く、温度範囲にかけて測定された。図8は第4実験例の結果を概略的に示す。

【0043】

図8を参照すると、温度が増加することによってエッチング率が増加することを確認した。

【0044】

以上で説明した多くの実験例の結果を参考して適切なエッチング特性を有する多様な組成のエッチング溶液を適切に構成することができることは当業者において自明である。

【0045】

以上で説明した本発明によると、一度の工程で簡単に低誘電率の誘電膜を容易に除去することができ、テストに使用される高価なウェーハを再使用することができる。

【0046】

今まで本発明に対して、その望ましい実施形態野を中心に示した。本発明が属する技術分野で通常の知識を持った者は本発明が本発明の本質的な特性から逸脱しない範囲で変形された形態に具現されることができ、これを理解することができる。例えば、半導体素子製造工程で選択的に低誘電率の誘電膜を除去する工程で前記エッチング溶液が有用に適用されることができ、すなわち、配線形成のために低誘電率の誘電膜で形成されたトレンチを確張するために前記エッチング溶液が使用されることができ、この場合、配線の幅がちょっと増加して配線の抵抗を減少させることができる。

【0047】

したがって、本開示された実施形態は限定的な観点ではなく、説明的な観点で考慮されなければならない。本発明の範囲は上述の説明ではなく、特許請求範囲に示しており、それらと同等な範囲内にあるすべての差異は本発明に含まれているものと解釈されなければならない。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】本発明によるSiOC誘電膜エッチング過程を説明するための模式図及び化学反応式を示す。

【図2A】本発明によるエッチング溶液に低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハを約25℃で浸してエッチングを進行した時、浸した時間によるウェーハの垂直走査電子顕微鏡(V-SEM)イメージである。

【図2B】本発明によるエッチング溶液に低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハを約25℃図つけてエッチングを進行した時、つけた時間によるウェーハの垂直走査電子顕微鏡(V-SEM)イメージである。

【図2C】本発明によるエッチング溶液に低誘電率の誘電膜が形成されたウェーハを約25℃図つけてエッチングを進行した時、つけた時間によるウェーハの垂直走査電子顕微鏡(V-SEM)イメージである。

【図3】ウェーハを本発明による低誘電率の誘電膜エッチング溶液に浸す前後のFT-IRスペクトラムを示す。

【図4A】低誘電率の誘電膜が形成された基板に対して低誘電率の誘電膜エッチング溶液の適用の前後の接触角を測定した結果を示す。

【図4B】低誘電率の誘電膜が形成された基板に対して低誘電率の誘電膜エッチング溶液の適用の前後の接触角を測定した結果を示す。

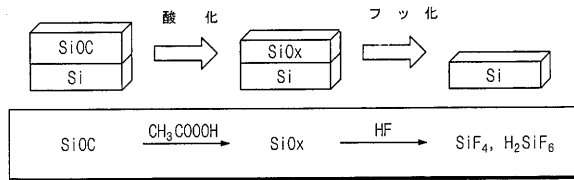
【図5】第1実験例による結果を示す。

【図6】第2実験例による結果を示す。

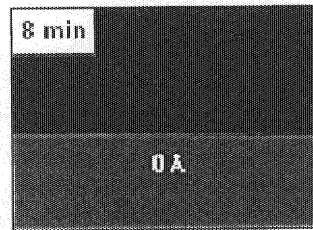
【図7】第3実験例による結果を示す。

【図8】第4実験例による結果を示す。

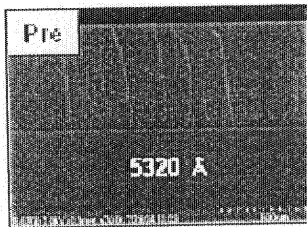
【図 1】



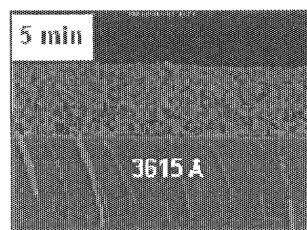
【図 2 C】



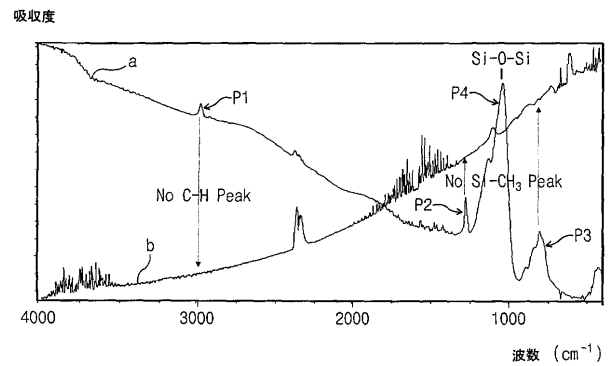
【図 2 A】



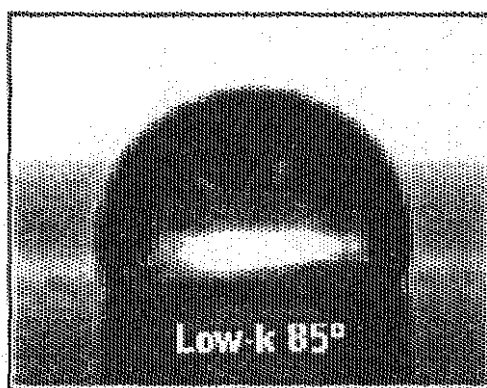
【図 2 B】



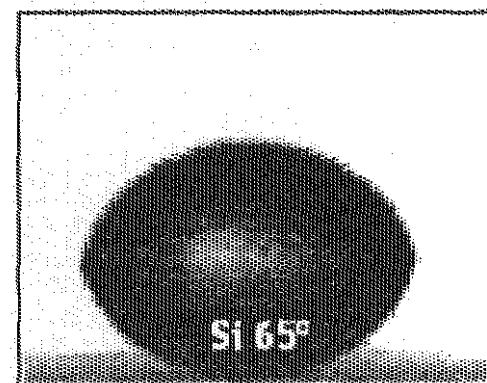
【図 3】



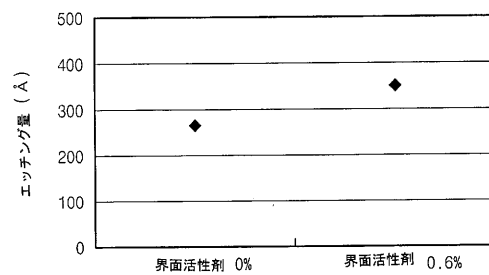
【図 4 A】



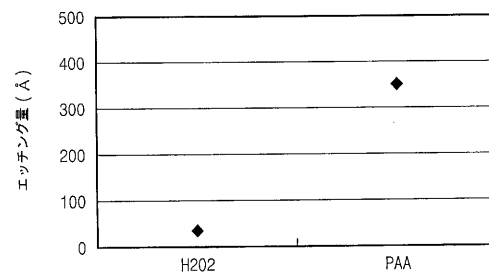
【図 4 B】



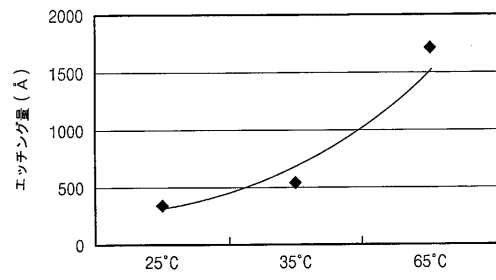
【図 5】



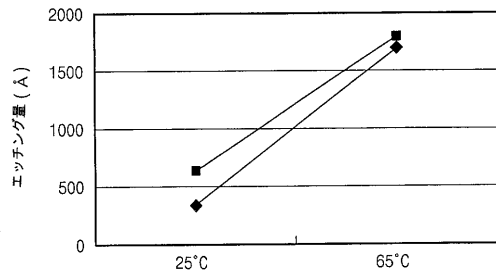
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 金 美英

大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞（番地なし） ビョクジョクゴル8団地アパート843-805

(72)発明者 李 曉山

大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞（番地なし） ビョクジョクゴル8団地アパート843-805

(72)発明者 洪 郁善

大韓民国京畿道城南市盆唐区九美洞（番地なし） ガチタウンロッテスンキュンアパート408-1302

(72)発明者 呉 ▲ジュン▼煥

大韓民国仁川廣域市南洞区萬壽4洞（番地なし） 萬壽住公4団地アパート411-1103

(72)発明者 李 相旻

大韓民国ソウル松坡区蠶室5洞（番地なし） 住公アパート527-801

Fターム(参考) 4K057 WA01 WB06 WE01 WE02 WE03 WE04 WE07 WE25 WF01 WG03
WN01

5F043 AA31 BB22 FF10 GG03