

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5101505号
(P5101505)

(45) 発行日 平成24年12月19日 (2012.12.19)

(24) 登録日 平成24年10月5日 (2012.10.5)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 21/308 (2006.01)	H O 1 L 21/308 F
H O 1 L 21/3213 (2006.01)	H O 1 L 21/88 C
H O 1 L 21/768 (2006.01)	H O 1 L 21/306 F
H O 1 L 21/306 (2006.01)	C 2 3 F 1/00 1 O 3
C 2 3 F 1/00 (2006.01)	C 2 3 F 1/18

請求項の数 8 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-525563 (P2008-525563)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成18年8月7日 (2006.8.7)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2009-505388 (P2009-505388A)		ア
(43) 公表日	平成21年2月5日 (2009.2.5)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/065104		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02007/020206		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成19年2月22日 (2007.2.22)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成21年4月15日 (2009.4.15)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(31) 優先権主張番号	102005038414.5	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成17年8月12日 (2005.8.12)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Cu層及びCu/Ni層用の安定化されたエッチング溶液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

全組成に対して5～50質量%の量の硝酸 (HNO_3)、全組成に対して1～10質量%の量の過酸化水素若しくはジピコリン酸又はEDTMPA (エチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸)) で安定化された過酸化水素、クエン酸、及び、水から成るか、又は、

全組成に対して5～50質量%の量の硝酸 (HNO_3)、全組成に対して1～10質量%の量の過酸化水素若しくはジピコリン酸又はEDTMPA (エチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸)) で安定化された過酸化水素、クエン酸、水、並びに湿潤剤及び界面活性剤から選択される添加剤から成る、
銅層及びニッケル層を、又は銅ニッケル合金からなる層をエッチングするための安定化されたエッチング溶液。

【請求項 2】

硝酸が、全組成に対して15～35質量%の量で存在する、請求項1記載のエッチング溶液。

【請求項 3】

前記過酸化水素が、全組成に対して2～6質量%の量で存在する、請求項1又は2記載のエッチング溶液。

【請求項 4】

クエン酸を、全組成に対して0.5～10質量%の量で含有する、請求項1から3まで

のいずれか 1 項記載のエッチング溶液。

【請求項 5】

硝酸 (HNO_3) を、全組成に対して 15 ~ 35 質量% の量で、過酸化水素 (H_2O_2) を全組成に対して 2 ~ 6 質量% の量で、及びクエン酸を全組成に対して 2 . 5 ~ 6 . 5 質量% の量で含有する、請求項 1 記載のエッチング溶液。

【請求項 6】

湿潤剤及び界面活性剤から選択される添加剤を含有する、請求項 2 から 5 までのいずれか 1 項記載のエッチング溶液。

【請求項 7】

半導体技術における、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載のエッチング溶液の使用 10

【請求項 8】

半導体技術における互いに積層された銅層及びニッケル層のエッチング方法において、銅層及びニッケル層を有する半導体素子を、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載のエッチング溶液中に十分な長さの時間浸漬し、唯一の工程で前記銅層及びニッケル層をエッチングにより除去した後に、前記半導体素子をエッチング溶液から取り出し、水で洗浄し、乾燥することを特徴とする、エッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、半導体技術において適切に銅からなるメタライジング層をさらには Cu / Ni 層をエッチングすることができる新規の貯蔵安定な溶液に関する。この新規エッチング溶液を用いて、純粋な銅メタライジング、銅ニッケル合金からなる層並びに互いに積層された銅及びニッケル層をエッチングしかつ構造化することができる。

【0002】

定期刊行物及び特許文献から、Cu メタライジング及び Ni メタライジング用の微細構造エッチング用のエッチング剤は 20 年以上も前から公知である。特に、前記目的のための HNO_3 及び H_2O_2 からなるエッチング混合物自体も公知である (JP 48103043 又は JP 57089481)。特許明細書 SU 950799 には、 HNO_3 / H_2O_2 混合物及び多様な助剤を用いた V - Ni - Cu 多層のエッチングが記載されている。薄い銅層のエッチングのために、この HNO_3 及び H_2O_2 からなる混合物に他の酸及び助剤を添加することもできる (1974 年の JP 50140333 又は SU 929738)。

30

【0003】

酸性 H_2O_2 含有エッチング混合物の安定化のため及び Fe イオンによる H_2O_2 の分解を抑制するために、DE 2405214 A から EDTMPA (Dequest^(R) 2041) の添加が公知である。

【0004】

現在では、半導体工業において、Cu を含有する多様な多層又は銅だけからなる層が使用されることが増えている。

【0005】

40

特に、Cu 層と Ni 層とからなる多層が使用され、前記多層は上方で外側接触用の貴金属層 (Au) により、下側で Ti 層又は TiW 層により閉じられている。

【0006】

通常では、この層は個々にそれぞれのエッチング溶液によってエッチングされる。それにより、構造化のために層構造に応じて多数のプロセス工程が必要となる。同時に、プロセス工程の数はプロセス精度の要求を高める、それというのも、場合による残留層はその都度、後続するプロセス工程において極端に有害に作用することがあるためである。

【0007】

特に Cu 及び Ni の層序は、今まで通常では異なるエッチング溶液を用いる別個のエッチング工程で加工されていた。

50

【 0 0 0 8 】

例えば銅層は $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{NH}_4\text{OH}$ 溶液を用いてエッチングすることができるが、ニッケル層は酸性のペルオキソ二硫酸アンモニウム溶液でエッチングすることができる。

【 0 0 0 9 】

Cu及びNiからなる層序を唯一の加工工程でエッチングするために、 $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ からなる溶液を使用することができる。Cu層及びNi層をエッチングするために相応する溶液を使用する場合、しかしながらエッチングの間にエッチング速度が著しく低下する。この原因は、Cuイオン及び/又はNiイオンが前記溶液内へ導入されるため前記溶液中に含まれる過酸化水素の接触分解が始まることにあることがわかった。

【 0 0 1 0 】

それにより、エッチング溶液の組成がCu含有メタライジングの最初の攻撃の後で、更なるCu導入が行われるか又は行われなにかには無関係に変化する。エッチング溶液中に含まれる H_2O_2 の消耗により、Cu及びNiについてのエッチング速度は劇的に変化する。このことは、Cu層及びNi層のエッチングのために $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ 混合物をベースとする不安定なエッチング溶液の使用は限定的にのみ可能であり、安定なエッチング速度はより大きな技術的費用をかけてのみ達成することができるにすぎないことを意味する。

【 0 0 1 1 】

従って、本発明の課題は、互いに積層された銅層及びニッケル層も、Cu/Ni合金からなるメタライジングも簡単に変化しないエッチング速度でエッチングすることができる安価で安定化されたエッチング溶液を提供することであった。特に、本発明の課題は、Cu及びNiからなる層序を唯一の加工工程でエッチングすることができるエッチング溶液を提供することである。特に、本発明の課題は、含まれる H_2O_2 の接触分解を抑制し、かつエッチング工程の間に溶液中で濃度が高まる銅イオン及び場合によるニッケルイオンが加工した半導体製品の品質に不利に影響しない改善されたエッチング溶液を提供することである。

【 0 0 1 2 】

前記課題は、硝酸(HNO_3)、過酸化水素(H_2O_2)、クエン酸及び水を含む、銅層及びニッケル層の又は相応する合金からなる層のエッチングのための新規の安定化されたエッチング溶液により、特に硝酸を全組成に対して5～50質量%の量で及び過酸化水素を全組成に対して1～10質量%の量で含有するエッチング溶液により解決される。この溶液中にはクエン酸を全組成に対して0.5～10質量%の量で含有することができる。特に良好なエッチング結果は、硝酸(HNO_3)を全組成に対して15～35質量%の量で、過酸化水素(H_2O_2)を全組成に対して2～6質量%の量で、及びクエン酸を全質量に対して2.5～6.5質量%の量で含有する相応する溶液を用いて達成される。本発明の場合に、新規エッチング溶液中にはさらに他の物質、つまり前記溶液の特性をエッチング工程の実施の間に改善しかつより良好な製品品質を生じさせる物質が含まれていてもよい。このような添加物は、添加剤、例えば湿潤剤又は界面活性剤であることができる。

【 0 0 1 3 】

本発明の場合に、このようなエッチング溶液は半導体工業において使用することができる。

【 0 0 1 4 】

本発明の主題は、同様に、半導体技術における互いに積層された銅層及びニッケル層のエッチング方法において、前記の相応する層を有する半導体素子を前記したようなエッチング溶液中に十分な長さの時間浸漬し、その後で唯一の工程で前記金属層をエッチングにより除去し、エッチング溶液から取り出し、水で洗浄し、乾燥する、エッチング方法でもある。

【 0 0 1 5 】

従来では、 $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ 含有混合物中で有効な H_2O_2 を安定化させて、相応する溶液を使用する際に一定の高いエッチング速度を維持するための試験は不足してはいなかった。しかしながら、今までは、過酸化水素の接触分解を抑制しかつ同時にエッチング溶液

10

20

30

40

50

の特性に不利に影響を及ぼさない添加物は見出されていなかった。適当な安定化添加物を選択するために重要なのは、使用される溶液に添加することにより、通常のプロセス条件下で処理される半導体素子の残りの層に不利な影響を及ぼしてはならないことにある。

【0016】

意外にも、 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 含有エッチング溶液にクエン酸の添加により、銅イオンの存在での過酸化水素の分解は十分に抑制できることが見出された。相応する銅イオン及びニッケルイオンがエッチング溶液中で高濃度になった場合でさえ、エッチング工程はなお比較的高い速度で進行する。溶液中で全体で約5質量%の相応する金属イオンの含有量の場合でもなお、エッチング工程は、不純物の金属イオンをまだ有していない新たなエッチング液を用いたエッチング速度と比較してほとんど変化しない速度で行われる。さらに、銅イオン又はニッケルイオンにより引き起こされる H_2O_2 の分解に関して抑制する効果は高めた温度でも維持される。従って、新規エッチング溶液を用いて低温でも、90℃まで高めた温度でもほとんど同じエッチング速度で作業することが可能である。

10

【0017】

添加されたクエン酸の濃度は、全組成に対して0.5～10質量%の範囲内にあることができ、その際2.5～5.6質量%の範囲が有利である。

【0018】

純粋な銅層又はニッケル層又は相応する合金からなるメタライジングをエッチングするための適当な溶液は、全組成に対して HNO_3 を5～50質量%含有することができる。前記濃度が1.5～3.5質量%の範囲内にあるエッチング溶液を使用するのが有利である。この溶液中に H_2O_2 含有量は、全組成に対して1～10質量%の範囲内にある。2～6質量%の範囲内で H_2O_2 含有量を有する組成物が有利である。

20

【0019】

本発明によるエッチング溶液を製造するために、高度に精製された硝酸を69.5質量%の濃度で、通常では半導体工業において使用されるような品質で使うことができる。エッチング剤として有効な過酸化水素は、高純度の水溶液の形で使うことができる。この溶液は、新たに製造された場合に安定化されていない。この溶液は、しかしながら、例えば適当な量のジピコリン酸又はEDTMPAにより安定化することができる。有利に、ジピコリン酸で安定化されている、 H_2O_2 は精製された、31質量%の市販の水溶液として使用される。このエッチング溶液の適当な希釈のために、半導体工業において適用するために適した品質を有する高度に精製された水の相応する量が添加される。

30

【0020】

このエッチング溶液の製造は、秤量されたクエン酸を、安定化することができる適当な量の希釈されていない過酸化水素溶液に添加することにより行うことができる。こうして得られたクエン酸含有の過酸化水素水溶液は、適当な方法で、場合により冷却しながら、測定された量の濃硝酸と混合し、高度に精製された水で希釈することができる。

【0021】

クエン酸を、希釈のために使用する水に予め溶解させ、この溶液を硝酸及び過酸化水素溶液から製造された混合物に添加することも有利であることが判明した。

【0022】

工業的適用の場合に、第1のバリエーションが適していることが判明した。

40

【0023】

記載された方法で水性エッチング溶液が得られ、このエッチング溶液は硝酸、過酸化水素及び水の他に含まれる過酸化水素用の安定剤としてクエン酸を含有し、場合により濃過酸化水素溶液中に含まれる少量の1種又は数種の安定剤を含有する。既に前記されたように、後者の化合物は、ジピコリン酸、EDTMPA又は他の市販の使用された安定剤のような化合物であることができる。

【0024】

他の添加物なしで、この溶液は、特に半導体工業において、銅層及びニッケル層若しくは相応する合金層のエッチングのために適しており、長時間にわたりエッチングプロセス

50

中でほとんど変化しないエッチング速度を示すことができる。

【 0 0 2 5 】

必要な場合には、エッチング工程の改善のために、本発明によるこの溶液に少量の半導体工業において適した添加物、例えば湿潤剤、界面活性剤等を添加することもできる。このような添加物は金属表面の濡れ性を改善するために使用され、エッチング工程の改善に寄与することができる。実施された試験の場合には、しかしながら、相応する添加物は必ずしも必要ではないことが判明した、それというのも一般に他の添加物なしで高いエッチング速度で優れたエッチング結果が達成されるためである。

【 0 0 2 6 】

既に前記したように、本発明によるエッチング溶液は、問題なく、高めた温度でほとんど変化せずに有効でかつ十分に安定である。このエッチング溶液は、約 90 の温度まで使用可能である。特に良好な結果は、前記溶液を約 10 ~ 40 の温度範囲で使用する場合に達成される。半導体工業において実施可能なエッチング工程は、従って室温で有利に行うことができる。

【 0 0 2 7 】

半導体工業において Cu / Ni 層のエッチングのために前記された新規エッチング溶液を使用することは、自体公知の方法で行う。銅層、ニッケル層又は銅 / ニッケル層をエッチングすべき処理されるべきウェハを、前記したようなエッチング溶液を有する浸漬浴中に適当な温度で浸漬させる。エッチングすべき材料層の厚さに応じて、このエッチング工程は、ウェハをエッチング溶液から取り出しかつ高純度の水で洗浄することにより、20 秒 ~ 数分のエッチング時間の後に完了する。この洗浄工程は数回行うことができる。引き続き、前記ウェハを公知のように乾燥する。

【 0 0 2 8 】

本発明によるエッチング溶液の新規の組成物は、この方法工程の全体の時間にわたり高いエッチング速度で作用することができかつ前記エッチング溶液はより長く使用することができるという利点を有する。同時に、短縮されたエッチング時間によりエッチング溶液のウェハに残留する構造への不利な影響をほとんど完全に抑制することができることが判明した。これは、特に、通常では頻繁に生じる「リフトオン効果」及びウェハ表面上への金属イオンの不所望な再沈着について該当する。この関連で、クエン酸の添加により Cu イオン若しくは Ni イオンによる過酸化水素の接触分解は、エッチング生成物による表面の汚染と同様に遮断されることが判明した。この関連で、エッチングプロセスは本発明による組成物の作用下で、このメタライジング層に対して今まで使用されたエッチング溶液の使用の場合とは明らかに異なるメカニズムによって進行することも明らかとなった。メタライジング層の溶解は、明らかに金属粒子の単なる引き離しによるのではなく、明らかに露出する金属層の溶解によって行われる。相応して、エッチング溶液中で、エッチングプロセスが行われた後でもほとんど粒子を確認することはできない。このことは、ウェハ表面上に粒子の不所望な沈着による品質低下を生じることがないという利点を有する。

【 0 0 2 9 】

さらに、短い反応時間により、ウェハの露出した層及び残りの面の場合によるエッチングが最小に抑制される。

【 0 0 3 0 】

本発明によるエッチング溶液は、銅層及びニッケル層をエッチングすることができるため、この溶液を用いて互いに積層された銅層及びニッケル層を唯一の方法工程でエッチングすることが簡単に可能であり、それにより、銅及びニッケルに対して異なるエッチング溶液を使用する今までの 2 工程のエッチングプロセスを、唯一の方法工程に置き換えることができ、かつ 1 種のエッチング溶液を使用するだけである。このように、本発明によるエッチング溶液の使用は、材料、時間及び費用を著しく節約する。

【 0 0 3 1 】

さらに、互いに積層された銅層及びニッケル層のための一工程のエッチング工程により、銅及びニッケルが残留する残留層により生じる問題を抑制することができる。

【 0 0 3 2 】

従って、本発明によるエッチング溶液の使用により、今までは著しく高い手間をかけかつコストをかけて得られていた高い価値のエッチング結果を達成することができる。

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 2 3 F 1/18 (2006.01) C 2 3 F 1/28
C 2 3 F 1/28 (2006.01)
- (72)発明者 マルチン フリュッケ
 ドイツ連邦共和国 ヴィースバーデン ヴィーラントシュトラーセ 3 3
- (72)発明者 ライムント メリース
 ドイツ連邦共和国 ディーブルク ヴァルトシュトラーセ 6 3 アー
- (72)発明者 トーマス ゲルツェンロイヒター
 ドイツ連邦共和国 ビュッテルボルン ドルンハイマー シュトラーセ 3 7
- (72)発明者 マリアンヌ シュヴァーガー
 ドイツ連邦共和国 ヴァイターシュタット アルバート - シュヴァイツァー - シュトラーセ 1 2
- (72)発明者 リューディガー オエステン
 ドイツ連邦共和国 フランケンタール マックス - フリードリッヒ - シュトラーセ 2 アー

審査官 日比野 隆治

- (56)参考文献 特開平 0 7 - 2 3 5 7 5 2 (J P , A)
 特開平 0 8 - 3 1 1 6 6 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 0 4 3 8 9 5 (J P , A)
 特開平 0 6 - 0 5 7 4 5 4 (J P , A)
 特開平 0 7 - 0 1 8 4 7 2 (J P , A)
 特開平 0 6 - 3 2 2 5 5 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 21/306
 H01L 21/308
 C23F 1/00
 C23F 1/18
 C23F 1/28