

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4355201号
(P4355201)

(45) 発行日 平成21年10月28日(2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 21/308 (2006.01)	H O 1 L 21/308 F
C 2 3 F 1/26 (2006.01)	C 2 3 F 1/26
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/304 6 4 3 A
	H O 1 L 21/304 6 4 7 Z

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-403240 (P2003-403240)	(73) 特許権者	591045677
(22) 出願日	平成15年12月2日(2003.12.2)		関東化学株式会社
(65) 公開番号	特開2005-166924 (P2005-166924A)		東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
(43) 公開日	平成17年6月23日(2005.6.23)	(73) 特許権者	302062931
審査請求日	平成18年12月4日(2006.12.4)		NECエレクトロニクス株式会社
			神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地
		(74) 代理人	100102842
			弁理士 葛和 清司
		(72) 発明者	清水 寿和
			東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
			関東化学株式会社内
		(72) 発明者	渡邊 かおり
			神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地
			NECエレクトロニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 タングステン金属除去液及びそれを用いたタングステン金属の除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコン半導体基板上に成膜または付着したタングステン金属の除去液であって、オルト過ヨウ素酸、フッ化水素酸、及び水からなり、オルト過ヨウ素酸の含有量が5～50質量%であり、およびフッ化水素酸の含有量が0.01～5質量%である、前記除去液。

【請求項 2】

タングステン金属が半導体基板の素子形成領域以外の領域に成膜または付着したタングステン金属である、請求項 1 に記載の除去液。

【請求項 3】

タングステン金属を成膜した半導体基板を水平に保持して回転させ、該半導体基板の素子形成領域以外の領域に、請求項 1 に記載の除去液を吹き付けることによる、該半導体基板の素子形成領域以外の領域に成膜または付着したタングステン金属の除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体基板等に成膜または付着した不要なタングステン金属を除去するのに有効なタングステン金属の除去液に関し、更に詳しくは、基板裏面のシリコン及び下地膜である窒化チタン、酸化シリコンに対して腐食性が少ないタングステン金属除去液、及びそれを用いたタングステン金属の除去方法に関する。

【背景技術】

10

20

【 0 0 0 2 】

半導体のゲート電極材料としてタングステンシリサイドやタングステンシリサイドを熱処理してほぼタングステン金属としたものを使用する例が報告されており（例えば、特許文献 1）、半導体の配線材料としては、チタンタングステンや、チタンアルミニウム合金を使用する事が報告されている（例えば、特許文献 2）。また、半導体基板の多層化に伴い、コンタクトホールやビアホールの埋めこみ用金属としてタングステン金属が使用されるようになり、さらに、コンタクトホールやビアホールにタングステン金属を埋め込んだ後、基板表面に成膜されたタングステン金属を加工して配線として用いる場合も報告されている（例えば、特許文献 2）。

【 0 0 0 3 】

近年、DRAM、FeRAM、システムLSI等の電極材料としてタングステン金属が使用されている。タングステン金属を成膜する方法としてスパッタリングやCVDといった方法があるが、いずれの方法にしても、周縁部を含む基板全面にタングステン金属が成膜される。素子形成領域以外の基板の周縁部及び裏面に成膜または付着したタングステン金属は、自然剥離し易く、剥離したタングステン金属が素子形成部に付着したり、搬送系を介して成膜装置のクロス汚染を引き起こすと考えられているため、次工程に移る前に、素子形成領域以外の基板の周縁部及び裏面に成膜または付着したタングステン金属を完全に除去することが検討されている。ここで「素子形成領域以外の領域」とは、半導体基板の端面や裏面のほか、素子形成面の周縁部を含む領域をいう。

【 0 0 0 4 】

これまで、素子形成領域以外の基板の周縁部及び裏面に成膜または付着したタングステン金属を除去するための除去液の報告は見当たらないが、タングステン金属あるいはタングステン合金のエッチング液は報告されている。

例えば、過酸化水素や過酸化水素水とアンモニアと水との混合液（特許文献 2～4）が、タングステン金属のエッチング液として提案されているが、過酸化水素水は酸素を放出して分解しやすくエッチング液としての寿命が短いという問題がある。さらにこれらのエッチング液は、エッチング後に粒状または膜状の残渣が生じるなど、決して実用的なエッチング液とはいえないものである。したがって、これらはタングステン金属の除去液としても適さないものである。

【 0 0 0 5 】

また、半導体素子製造においては、酸化シリコン絶縁膜及びタングステン金属膜がシリコン基板端面及び裏面に積層した状態となるが、タングステン金属膜を除去する工程と酸化シリコンを除去する工程が同一装置で行われており、酸化シリコン膜の除去は通常フッ化水素酸などの酸性の薬液が用いられる。したがって、タングステン金属膜の除去をアンモニアなどを含む塩基性の薬液を用いて行くと、エッチング室や排気配管内にフッ化アンモニウムなどの塩が析出する問題がある。

塩の析出を防止するための酸性のタングステン除去液としては、フッ化水素酸と硝酸とを含む水溶液が考えられるが、この水溶液はシリコン、酸化シリコンをも腐食するので、デバイス製造において適さないことが報告されている（特許文献 2）。

一方、除去対象金属が異なるが、半導体基板周縁部に成膜または付着したルテニウム金属を除去する酸性除去液として、オルト過ヨウ素酸と硝酸とを含む組成物が報告されている（特許文献 5）。しかし、タングステン金属の除去については何ら開示されていない。

また、本願に類似する組成物として、フッ化水素酸、過ヨウ素酸、及び硫酸を含むエッチング液が報告されている（特許文献 6）。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開昭 62 - 143422 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 250462 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 219946 号公報

【特許文献 4】特開 2000 - 311891 号公報

【特許文献 5】特開 2001 - 68463 号公報

【特許文献6】米国特許第6461978号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、本発明が解決しようとする課題は、半導体基板上に成膜または付着した不要なタングステン金属を除去するための安定で且つ酸性の除去液、及びそれを使用したタングステン金属の除去方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、オルト過ヨウ素酸及び水を含む除去液が、タングステン金属を十分に溶解・除去できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、シリコン半導体基板上に成膜または付着したタングステン金属の除去液であって、オルト過ヨウ素酸、フッ化水素酸、及び水を含み、ただし、硫酸を含まない、前記除去液に関する。

また、本発明は、オルト過ヨウ素酸の含有量が5～50質量%であり、およびフッ化水素酸の含有量が0.01～5質量%である、前記除去液に関する。

さらに、本発明は、タングステン金属が半導体基板の素子形成領域以外の領域に成膜または付着したタングステン金属である、前記除去液に関する。

また、本発明は、タングステン金属を成膜した半導体基板を水平に保持して回転させ、該半導体基板の素子形成領域以外の領域に、前記除去液を吹き付けることをによる、該半導体基板の素子形成領域以外の領域に成膜または付着したタングステン金属の除去方法に関する。

に関する。

【0010】

本発明の除去液として、特許文献5に記載されているルテニウム金属の除去液として知られた硝酸を必須成分とするものを用いると、タングステン金属のエッチングレートが低下して十分な溶解・除去効果が得られない。かかる公知の除去液は、半導体基板上に付着したルテニウム金属のエッチングレートを向上させるのに対し、同じ遷移金属であるタングステン金属のエッチングレートは低下させるところ、本発明におけるフッ化水素酸に顕著なタングステン金属除去効果が見い出されたことは驚くべきことである。

【発明の効果】

【0011】

本発明のタングステン金属の除去液は、シリコン及び下地膜である窒化チタン、酸化シリコンに対して腐食性が少なく、不要なタングステン金属を十分に溶解・除去することができる。特に半導体基板上の周縁部及び裏面に成膜または付着した不要なタングステン金属の除去に適している。本発明のタングステン金属の除去液を用いることによって、不要なタングステン金属が除去可能になり、半導体製造の歩留まり向上に寄与できる。

【0012】

本発明の除去液は、オルト過ヨウ素酸と水からなる場合においてもタングステン金属を、十分な溶解速度で除去することが可能であるが、さらにフッ化水素酸を加えることにより、タングステン金属除去性能を大幅に向上させることができる。しかも本発明の除去液は、フッ化水素酸の含量を調節することでシリコン及び下地膜である酸化ケイ素あるいは窒化チタンに対する溶解を抑えて、タングステンのみを選択的に除去することができる。

また、本発明の除去液は、安定性に優れるため、長期に保存することができる。さらに、本発明の除去液は、エッチング後に粒状または膜状の残渣が生じることもなく、また、他の酸性の液と同一装置で効率良く使用できることから、非常に実用的なエッチング液である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 3 】

以下に本発明の実施の形態について記述する。

本発明の除去液の成分であるオルト過ヨウ素酸と類似の化合物として過塩素酸、過硫酸、臭素酸、過酸化水素水等があるが、過塩素酸、過硫酸は十分なタングステン金属の溶解・除去効果が得られない。また、臭素酸は安定性が無く、過酸化水素水は、前述したようにそれ自体が分解するため使用が難しい。これらに比べオルト過ヨウ素酸は、タングステン金属を十分に溶解・除去し、また、アルカリ金属を含まないため、素子に対する悪影響も少ないことから好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明の除去液の成分である、フッ化水素酸と同様の無機酸として、例えばアルミニウムやアルミニウム合金のエッチング液に使用されている硝酸、塩酸、酢酸、りん酸等があるが、りん酸、硝酸、酢酸をオルト過ヨウ素酸に添加しても、オルト過ヨウ素酸単独と比較し、相乗効果は見られず、タングステン金属の十分な溶解・除去効果が得られない。塩酸は、オルト過ヨウ素酸と混合した際、ガスの発生があり、実用的でない。フッ化水素酸の添加はオルト過ヨウ素酸単独と比較して、相乗効果による顕著なタングステン金属除去効果が発現するため、好ましい。

【 0 0 1 5 】

本発明において、タングステン金属の溶解速度は特に限定されないが、タングステン金属除去液としての処理時間の観点から、 30 nm/min 以上、好ましくは 100 nm/min 以上、より好ましくは 200 nm/min 以上である。

本発明において、オルト過ヨウ素酸の含量は、タングステン金属を十分に溶解・除去することができる程度であれば制限されないが、オルト過ヨウ素酸の析出を効果的に防止することができる程度の含量に抑えることが好ましいことから、典型的には $5 \sim 50$ 質量%であり、好ましくは $15 \sim 30$ 質量%である。

【 0 0 1 6 】

また本発明において、フッ化水素酸の含量も、タングステン金属を十分に溶解・除去することができる程度であれば制限されないが、裏面のシリコン、下地の窒化チタン、酸化シリコンへの腐食を防止することができる程度の量に抑えることが好ましいことから、典型的には $0 \sim 5$ 質量%、好ましくは $0.01 \sim 5$ 質量%、より好ましくは $0.1 \sim 1$ 質量%である。

本発明の除去液は、オルト過ヨウ素酸、フッ化水素酸以外に、通常、水を含有する構成とする。

【 0 0 1 7 】

本発明の除去液による処理温度が高いほどタングステン金属の溶解速度は高まるが、処理温度が高すぎる場合には、高温の水溶液を噴射するために蒸発によるオルト過ヨウ素酸の析出並びに液組成の変化が起きたり、また、処理温度が低すぎる場合は、タングステン金属の十分な除去性能が得られないことがあるため、適宜温度を調整する。好ましくは $30 \sim 60$ であり、さらに好ましくは、 $40 \sim 50$ である。

また本発明の除去液は、除去性能を損なわない範囲で界面活性剤等の各種添加剤や水溶性有機溶剤を添加してもよい。

本発明の除去液の好ましい実施形態としては、オルト過ヨウ素酸からなる水溶液、オルト過ヨウ素酸とフッ化水素酸からなる水溶液、あるいは、これに界面活性剤等の添加剤等を少量加えた構成を挙げることができる。

【 0 0 1 8 】

本発明の除去液は、半導体基板上に成膜または付着した不要なタングステン金属の除去液として用いられる他、タングステン電極配線の微細加工（パターンニング）用のエッチング液として用いることができる。

本発明の除去液は、特に素子形成領域以外の領域にタングステン金属が成膜または付着した半導体基板の洗浄に用いた場合に効果的である。例えば、半導体基板の素子形成領域にタングステン金属を成膜した後、素子形成領域以外の領域に成膜または付着したタング

10

20

30

40

50

ステン金属を洗浄除去することに用いた場合に顕著な効果を示す。

【 0 0 1 9 】

シリコン基板の素子形成領域以外に成膜または付着したタングステン金属を除去するための除去液を用いた処理について説明する。図 1 は、タングステン膜形成後の基板の状態を示す図である。シリコン基板 1 は、基板載置台 5 上に載置された状態となっている。CVD 法によりタングステン膜 2 を形成した場合、シリコン基板 1 の端面及び裏面にタングステンが成膜または付着する。また、図 2 に示すように、絶縁膜や下地膜を形成した後にタングステン膜を形成した場合にも、同様に、シリコン基板の端面及び裏面にタングステン膜が成膜または付着するため、本発明の除去液を用いることが有効となる。

【 0 0 2 0 】

本発明の除去液を用いタングステン金属の除去を行うにあたっては、除去液が素子形成領域に接触しないようにすることが望ましい。たとえば、図 3 に示すように、タングステン金属の除去をスピンの洗浄により行い、素子形成面に窒素ガス等の不活性ガスを吹き付けながらシリコン基板の端面及び裏面にのみ除去液が接触することとしてもよい。

【実施例】

【 0 0 2 1 】

以下に、実施例と比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【 0 0 2 2 】

実施例 1

シリコン基板上にタングステン金属を成膜したもの（膜厚 500 nm）を約 15 mm 角のチップに切り出し、試料を作製した。この試料を本発明の除去液に処理温度 50 にて浸漬した。使用した本発明の除去液の組成を表 1 に示す。各成分の含量は、除去液全体に対する質量%の値で示した。残部は水である。タングステン金属膜が消失するまで浸漬し、タングステン金属膜が消失するまでに要した時間からタングステン金属の溶解速度を求めた。その結果を表 1、2 及び 3 に示す。表中の溶解速度は nm/min である。

表 1 ~ 3 に示した結果から、オルト過ヨウ素酸、または、オルト過ヨウ素酸とフッ化水素酸を組み合わせた場合に顕著なタングステン金属の除去効果が得られたことが判る。

【 0 0 2 3 】

【表 1】

	オルト過ヨウ素酸 (質量%)	フッ化水素酸 (質量%)	溶解速度 (nm/min)
No. 1	1	—	—
No. 2	5	—	51
No. 3	15	—	106
No. 4	30	—	162
No. 5	50	—	150
No. 6	5	0.1	75
No. 7	5	0.5	206
No. 8	5	1	211
No. 9	15	0.1	150
No. 10	15	0.5	278
No. 11	15	1	288
No. 12	30	0.1	204
No. 13	30	0.5	337
No. 14	30	1	341
No. 15	40	0.5	339

【 0 0 2 4 】

【表 2】

	オルト過ヨウ素酸 (質量%)	硝酸 (質量%)	塩酸 (質量%)	酢酸 (質量%)	溶解速度 (nm/min)
No. 16	30	5			92
No. 17	30		5		—
No. 18	30			5	117

No. 17 は、除去液調製時にガスが発生したため、評価を行わなかった。

【0025】

10

【表 3】

	過塩素酸 (質量%)	過硫酸アンモニウム (質量%)	硝酸セリウム(IV) アンモニウム (質量%)	硝酸 (質量%)	溶解速度 (nm/min)
No. 19	30			10	0
No. 20		30		10	0
No. 21			30	10	0

【0026】

実施例 2

20

シリコン基板上にタングステン金属を成膜したもの(膜厚 500 nm)を約 15 mm 角のチップに切り出し、試料を作製した。この試料を、本発明の除去液に浸漬し、除去液をスターラーにより攪拌した場合と攪拌しない場合のそれぞれについて、30、40 及び 50 における溶解速度を求めた。使用した除去液の組成を表 4 に示す。各成分の含量は、除去液全体に対する質量%の値で表示した。残部は水である。タングステン金属膜が消失するまで浸漬し、タングステン金属膜が消失するまでに要した時間から、タングステン金属の溶解速度を求めた。その結果を表 4 に示す。なお、表中の溶解速度の単位は nm/min である。

攪拌を行うことによりタングステン金属の溶解が速くなることが明らかになった。このことから、物理的な作用が働くスピン洗浄においては、浸漬法と比較し速やかなタングステン金属の除去が期待できる。

30

【0027】

表 4 は、30、40 及び 50 のそれぞれの温度における浸漬法による溶解速度を示すものであり、温度が高いほど溶解速度が速いことを示しているが、本発明のタングステン除去液は基板の素子形成領域以外の部分に除去液を噴射して行うことから、処理温度が高すぎる場合には、蒸発によるオルト過ヨウ素酸の析出並びに液組成の変化が起き、また、処理温度が低すぎる場合は、タングステン金属の十分な除去性能が得られないことから、好ましくは 30 ~ 60 であり、さらに好ましくは、40 ~ 50 である。

【0028】

【表 4】

	オルト過ヨウ素酸 (質量%)	フッ化水素酸 (質量%)	攪拌	温度／溶解速度 (nm/min)		
				30℃	40℃	50℃
No. 1	30	—	なし	29	90	162
			あり	30	91	164
No. 2	30	0.1	なし	40	108	204
			あり	49	126	246
No. 3	30	0.5	なし	55	142	337
			あり	65	169	380
No. 4	30	1.0	なし	55	143	341
			あり	65	169	390
No. 5	40	0.5	なし	54	140	339
			あり	63	167	380

【0029】

実施例 3

シリコン基板上に酸化シリコン、窒化チタンを成膜したものを試料とし、50℃における窒化チタン、酸化シリコンの溶解速度を求めた。結果を表5及び表6に示す。一般的にタングステン金属と下地の酸化シリコン、窒化チタンとのエッチング選択比は10以上であることが好ましいが、本発明においては、タングステン金属の溶解速度と比較して、酸化シリコン、窒化チタンの溶解速度は大幅に低く、エッチング選択比は10以上であることが明らかとなった。このことから、本発明の除去液は、タングステン下地膜である窒化チタン及び酸化シリコンに対する腐食の少ない、非常に実用的な除去液であることがわかる。

【0030】

【表 5】

W除去液(HF+H₅IO₆)によるSiO₂エッチングレート(液温50℃ 攪拌浸漬)

HF (wt%)	H ₅ IO ₆ (wt%)	Wエッチングレート (nm/min.)	SiO ₂ エッチングレート (nm/min.)	エッチング選択比 (Wレート/SiO ₂ レート)
—	30	164	0	—
0.1	30	246	0.7	351
0.2	30	278	3	93
0.3	30	330	5	66
0.5	30	380	9	42
1.0	30	390	21	19

干渉式膜厚計によるSiO₂エッチングレート測定

【0031】

【表 6】

W除去液(HF+H₅IO₆)によるTiNエッチングレート(液温50℃ 攪拌浸漬)

HF (wt%)	H ₅ IO ₆ (wt%)	Wエッチングレート (nm/min.)	TiNエッチングレート (nm/min.)	エッチング選択比 (Wレート/TiN レート)
—	30	164	0	—
0.1	30	246	5↓	50↑
0.2	30	278	5↓	50↑
0.3	30	330	5	66
0.5	30	380	8	48
1.0	30	390	14	28

目視によるTiNエッチングレート測定

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 2 】

本発明のタングステン金属の除去液を使用することにより、素子形成領域以外の基板周縁部、その他の部分に成膜または付着したタングステン金属を十分に溶解・除去が可能となり、半導体製造の歩留まり向上に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 3 】

【図 1】タングステン膜成膜後のシリコン基板の外観を示す図である。

【図 2】タングステン膜成膜後のシリコン基板の外観を示す図である。

【図 3】除去液を用いてタングステン金属を除去する方法を説明するための図である。

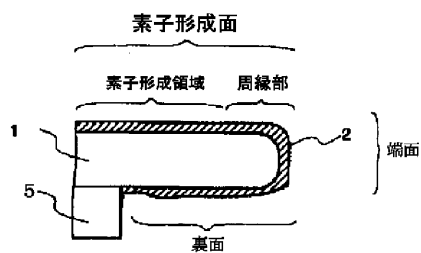
【符号の説明】

10

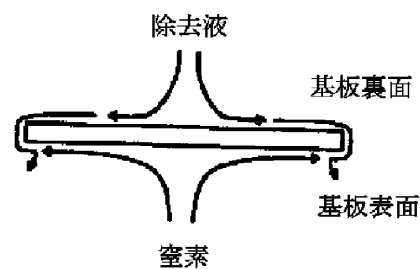
【 0 0 3 4 】

- 1 シリコン基板
- 2、2' タングステン膜
- 3 絶縁膜
- 5 基板載置台

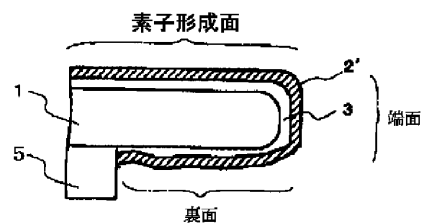
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 青木 秀充

神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地 NECエレクトロニクス株式会社内

審査官 酒井 英夫

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

特開平 0 7 - 2 6 8 6 5 7 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 9 3 4 7 7 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 0 3 1 1 1 4 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 1 3 3 6 3 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 L 2 1 / 3 0 4 , 2 1 / 3 0 6 , 2 1 / 3 0 8 ,

C 2 3 F 1 / 2 6 , 1 / 3 0