

(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 6 月 5 日(05.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/084204 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/308 (2006.01) H01L 21/768 (2006.01)
H01L 21/306 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/081762
- (22) 国際出願日: 2013 年 11 月 26 日(26.11.2013)
- (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 2012-259788 2012 年 11 月 28 日(28.11.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西脇 良典(NISHIWAKI, Yoshinori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 上村 哲也(KAMIMURA, Tetsuya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 稲葉 正(INABA, Tadashi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 水谷 篤史(MIZUTANI, Atsushi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 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, 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), ユーロパ (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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR ETCHING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMI-CONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体基板のエッチング方法及び半導体素子の製造方法

(57) Abstract: An etching method of treating a substrate having a first layer containing a titanium nitride (TiN) and a second layer containing a transition metal is to be treated, wherein a substrate having a surface oxygen content of 0.1-10mol% in the first layer is selected, and a pH7-14 etching solution containing an ammonia compound and an oxidizing agent is brought into contact with the substrate in order to remove the first layer.

(57) 要約: 窒化チタン (TiN) を含む第 1 層と遷移金属を含む第 2 層とを有する基板を処理するに当たり、前記第 1 層における表面酸素含有率が 0.1 ~ 10 モル% の基板を選定し、アンモニア化合物と酸化剤とを含む pH 7 ~ 14 のエッチング液を前記基板に接触させて当該第 1 層を除去するエッチング方法。



WO 2014/084204 A1

明 細 書

発明の名称：

半導体基板のエッチング方法及び半導体素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板のエッチング方法及び半導体素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子の微細化・多様化が益々進み、その加工方法も素子構造や製造工程ごとに多岐にわたっている。基板のエッチングについてみてもドライエッチング及びウエットエッチングの双方においてその開発が進められ、基板材料の種類や構造に応じて様々な薬液や加工条件が提案されている。

[0003] 中でも、高集積化した素子構造を作製する際に所定の材料を精密にエッチングする技術が重要であり、その対応技術の1つとして薬液を利用したウエットエッチングが挙げられる。たとえば、微細トランジスタ回路における回路配線やメタル電極材料、あるいはバリア層、ハードマスク等を有する基板の作製において、精密なエッチング加工が求められる。しかしながら、多様な金属化合物を有する基板にあって、そのそれぞれに適合するエッチング条件や薬液については未だ十分な研究がなされていない。このような状況にあって、素子基板に適用されるハードマスクを効率的に除去することが製造上の課題とされてきている。具体的にメタルハードマスクとして適用される窒化チタン（TiN）についてみると、この材料をエッチングする薬液について検討した例をいくつか挙げるができる（特許文献1～6参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2001-257191号公報

特許文献2：国際公開第2012/048079号パンフレット

特許文献3：特開2009-021516号公報

特許文献4：特表2008-547202号公報

特許文献5：特開2005-097715号公報

特許文献6：特開2007-067367号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記文献1、2ではアンモニア化合物及び過酸化水素を混合したエッチング液を開示している。しかしながら、本発明者らの確認によると、単に上記処方のエッチング液を用いたのでは、エッチング後のTiN含有層の表面が不均一になり、エッチング後の部分的な残り（エッチングムラ）の原因となることがあることが分かってきた。昨今の半導体産業の厳しい要求レベルを考慮すると、このような基板面の不均一さに対しては、その改善が望まれる。また、同時に併設された金属面のエッチング後の均一化も実現したい。

そこで本発明は、窒化チタン（TiN）を含む第1層をエッチングするにあたり、前記TiN含有層および金属層のエッチング後の表面の均一化を実現できるエッチング方法、これに用いられるエッチング液、及びこれを用いた半導体素子の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 上記の課題は以下の手段により解決された。

〔1〕窒化チタン（TiN）を含む第1層と遷移金属を含む第2層とを有する基板を処理するに当たり、上記第1層における表面酸素含有率が0.1～10モル%の基板を選定し、アンモニア化合物と酸化剤とを含むpH7～14のエッチング液を上記基板に接触させて上記第1層を除去するエッチング方法。

〔2〕上記遷移金属がCo、Ni、Cu、Ag、Ta、Hf、W、Pt、及びAuから選ばれる〔1〕に記載のエッチング方法。

〔3〕上記アンモニア化合物がアンモニアもしくはその塩である〔1〕または〔2〕に記載のエッチング方法。

〔4〕上記酸化剤が硝酸又は過酸化水素である〔1〕～〔3〕のいずれか1

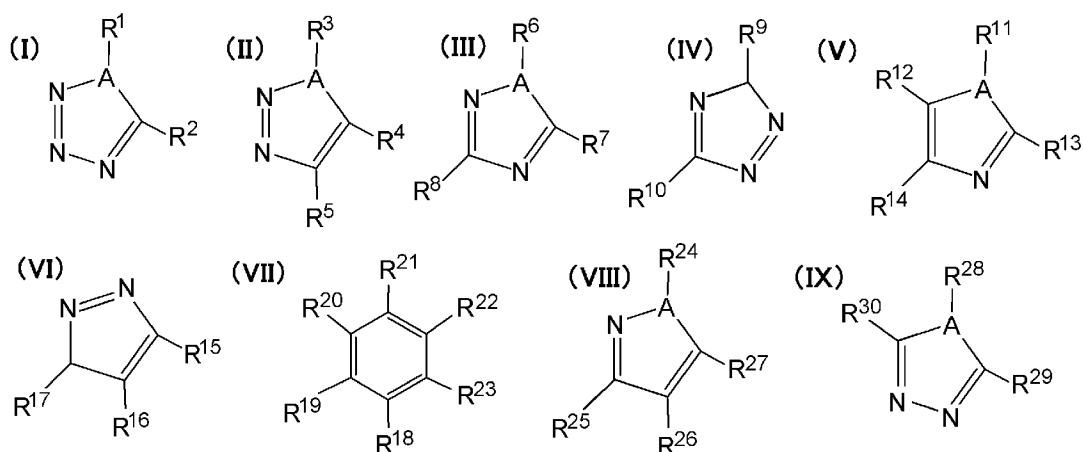
つに記載のエッチング方法。

〔５〕上記第１層のエッチングレート（ $R1$ ）が $200\text{ \AA}/\text{min}$ 以上 $1000\text{ \AA}/\text{min}$ 以下である〔１〕～〔４〕のいずれか１つに記載のエッチング方法。

〔６〕上記エッチング液が、更に含窒素有機化合物、芳香族化合物および含酸素有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも１つの表面均一化剤を含む〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載のエッチング方法。

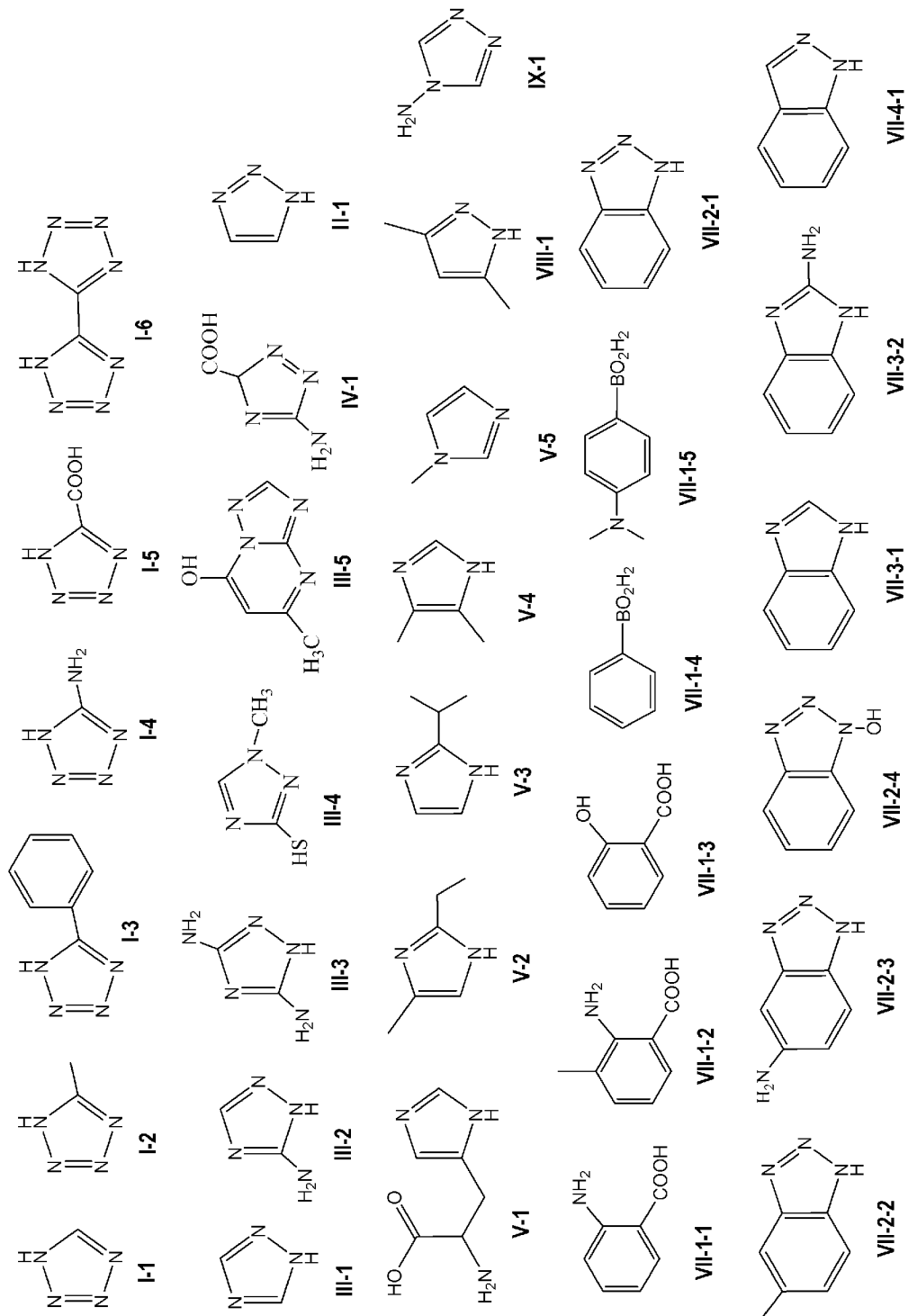
〔７〕上記表面均一化剤が、下記式（Ⅰ）～（Ⅸ）のいずれかで示される化合物からなる〔６〕に記載のエッチング方法。

〔化１〕



（ $R^1 \sim R^{30}$ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を示す。このとき、それぞれ隣接するものどうしが連結もしくは縮環して環状構造を形成してもよい。Aはヘテロ原子を表す。ただし、Aが二価のときはそこに置換する R^1 , R^3 , R^6 , R^{11} , R^{24} , R^{28} はないものとする。）

〔８〕上記表面均一化剤が下記群より選ばれる化合物からなる〔７〕に記載のエッチング方法。



〔 9 〕 上記表面均一化剤が炭素数 2 ～ 1 5 のアルコール化合物溶媒および炭素数 2 ～ 1 5 のエーテル化合物溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種である〔 6 〕に記載のエッチング方法。

〔 1 0 〕 上記表面均一化剤を 0. 0 1 ～ 1 0 質量%の範囲で含有する〔 6 〕

～〔９〕のいずれか１つに記載のエッチング方法。

〔１１〕上記アンモニア化合物を０．１～１５質量％含む〔１〕～〔１０〕のいずれか１つに記載のエッチング方法。

〔１２〕上記酸化剤を０．５～５０質量％含む〔１〕～〔１１〕のいずれか１つに記載のエッチング方法。

〔１３〕上記アンモニア化合物を含有する第１液と上記酸化剤を含有する第２液とを混合して上記エッチング液とした後、適時に上記基板に接触させて処理する〔１〕～〔１２〕のいずれか１つに記載のエッチング方法。

〔１４〕上記第１層の厚さが０．００５～０．３μmである〔１〕～〔１３〕のいずれか１つに記載のエッチング方法。

〔１５〕上記第２層の幅が２nm以上１０００nm以下である〔１〕～〔１４〕のいずれか１つに記載のエッチング方法。

〔１６〕窒化チタン（TiN）を含む第１層と遷移金属を含む第２層とを有する基板を処理するエッチング液であって、上記第１層における表面酸素含有率が０．１～１０モル％の基板を選定して適用するものであり、アンモニア化合物と酸化剤とを含むpH ７～１４のエッチング液。

〔１７〕上記アンモニア化合物を０．１～１５質量％含む〔１６〕に記載のエッチング液。

〔１８〕上記酸化剤を０．５～５０質量％含む〔１６〕または〔１７〕に記載のエッチング液。

〔１９〕更に含窒素有機化合物、芳香族化合物および含酸素有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも１つの表面均一化剤を含有する〔１６〕～〔１８〕のいずれか１つに記載のエッチング液。

〔２０〕窒化チタン（TiN）を含む第１層と遷移金属を含む第２層とを有する基板を処理するpH ７～１４のエッチング液のキットであって、上記エッチング液は上記第１層における表面酸素含有率が０．１～１０モル％の基板を選定して適用するものであり、アンモニア化合物を含有する第１液と酸化剤を含有する第２液とを組み合わせるエッチング液調製用キット。

〔21〕更に上記第1液及び第2液の少なくとも一方あるいはこれらとは別の第3液に、含窒素有機化合物、芳香族化合物および含酸素有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの表面均一化剤を含有させる〔20〕に記載のエッチング液調製用キット。

〔22〕〔1〕～〔15〕のいずれか1つに記載のエッチング方法によりTiを含む第1層を除去し、残された基板から半導体素子を製造する半導体素子の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明の方法によれば、TiNを含む第1層をエッチングするにあたり、当該TiN含有層のエッチング後の表面の均一化（エッチングムラの抑制）とともに、金属層（第2層）のエッチング後の表面均一化も実現することができる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の一実施形態における半導体基板の作製工程例（エッチング前）を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の一実施形態における半導体基板の作製工程例（エッチング後）を模式的に示す断面図である。

[図3]本発明の好ましい実施形態に係るウェットエッチング装置の一部を示す装置構成図である。

[図4]本発明の一実施形態における半導体基板に対するノズルの移動軌跡線を模式的に示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0009] まず、本発明のエッチング方法に係るエッチング工程の好ましい実施形態について、図1、図2に基づき説明する。

[0010] [エッチング工程]

図1はエッチング前の半導体基板を示した図である。本実施形態の製造例

においては、シリコンウエハ（図示せず）の上に、特定の第3層として、SiOC層3、SiON層2を配し、その上側に第1層（TiN層）1を形成したものをを用いている。このとき、上記複合層にはすでにビア5が形成されており、当該ビア5の底部には金属を含む第2層（金属層）4が形成されている。この状態の基板10に本実施形態におけるエッチング液（図示せず）を接触させて、TiN層を除去する。結果として、図2に示したように、TiN膜が除去された状態の基板20を得ることができる。言うまでもないが、本発明ないしその好ましい実施形態においては、図示したようなエッチングが理想的ではあるが、TiN層の残り、あるいは第2層の多少の腐食は、製造される半導体素子の要求品質等に応じて適宜許容されるものであり、本発明がこの説明により限定して解釈されるものではない。

なお、シリコン基板ないし半導体基板、あるいは単に基板というときには、シリコンウエハのみではなくそこに回路構造が施された基板構造体を含む意味で用いる。基板の部材とは、上記で定義されるシリコン基板を構成する部材を指し1つの材料からなっているても複数の材料からなっているてもよい。加工済みの半導体基板を半導体基板製品として区別して呼ぶことがある。これに必要によりさらに加工を加えダイシングして取り出したチップ及びその加工製品を半導体素子ないし半導体装置という。基板の向きについては、特に断らない限り、図1で言うと、シリコンウエハと反対側（TiN側）を「上」もしくは「天」といい、シリコンウエハ側（SiOC側）を「下」もしくは「底」という。

[0011] [エッチング液]

次に、本発明のエッチング液の好ましい実施形態について説明する。本実施形態のエッチング液は酸化剤とアンモニア化合物とを含有する。以下、任意のものを含め、各成分について説明する。

[0012] (酸化剤)

酸化剤としては、硝酸、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過ホウ酸、過酢酸、過ヨウ素酸、過塩素酸、又はその組合せなどが挙げられ、なかでも硝

酸及び過酸化水素が特に好ましい。

- [0013] 酸化剤は、本実施形態のエッチング液の全質量に対して、0.5質量%以上含有させることが好ましく、1質量%以上がより好ましく、5質量%以上含有させることが特に好ましい。上限としては50質量%以下であることが好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましい。上記上限値以下とすることで、第2層の過剰なエッチングをより抑制できるため好ましい。上記下限値以上とすることが、十分な速度で第1層をエッチングする観点で好ましい。また、この量を好適な範囲に調整することで、第1層のエッチング面の均一化を一層効果的に図ることができ好ましい。

上記酸化剤は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

- [0014] (アンモニア化合物)

アンモニア化合物とは、水媒体中でアンモニウムイオン (NH_4^+) を生じる化合物を意味し、アンモニア及びその塩を含むものと定義する。具体的には、 NH_4OH が好ましいが、その他、 NH_4Cl 、 NH_4ClO_4 、 NH_4F 、 NH_4Br 、 $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、などを用いることもできる。

- [0015] アンモニア化合物は、本実施形態のエッチング液の全質量に対して、0.1質量%以上で含有させることが好ましく、0.5質量%以上含有させることがより好ましく、1質量%以上含有させることが特に好ましい。上限としては、15質量%以下で含有させることが好ましく、12質量%以下含有させることがより好ましく、10質量%以下含有させることが特に好ましい。上記上限値以下とすることで、揮発による組成変化を抑え、性能のばらつきを抑えることができるため好ましい。上記下限値以上とすることで、TiNのエッチング速度を安定的に得ることができ、安定したエッチング速度を得ることができるため好ましい。

- [0016] 酸化剤との関係でいうと、酸化剤100質量部に対して、アンモニア化合物を1質量部以上で用いることが好ましく、10質量部以上で用いることがより好ましい。上限としては100質量部以下が好ましく、70質量部以下

がより好ましく、50質量部以下であることが特に好ましい。この両者の量を適正な関係で使用するにより、良好なエッチング性を実現し、かつ高い面内均一性を併せて達成することができる。

上記アンモニア化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

[0017] (表面均一化剤)

本発明のエッチング液においては、金属層におけるエッチング後の表面均一性を改善する表面均一化剤を含有させることが好ましい。このように併設された金属層(第2層)の表面均一性が一層高まることで、上述した第1層(TiN層)の表面均一性(エッチングムラの抑制効果)が実現されたことと相俟って、単独で均一性を有するものに比し、製造工程上の改善および製造品質の向上に大いに貢献することができる。

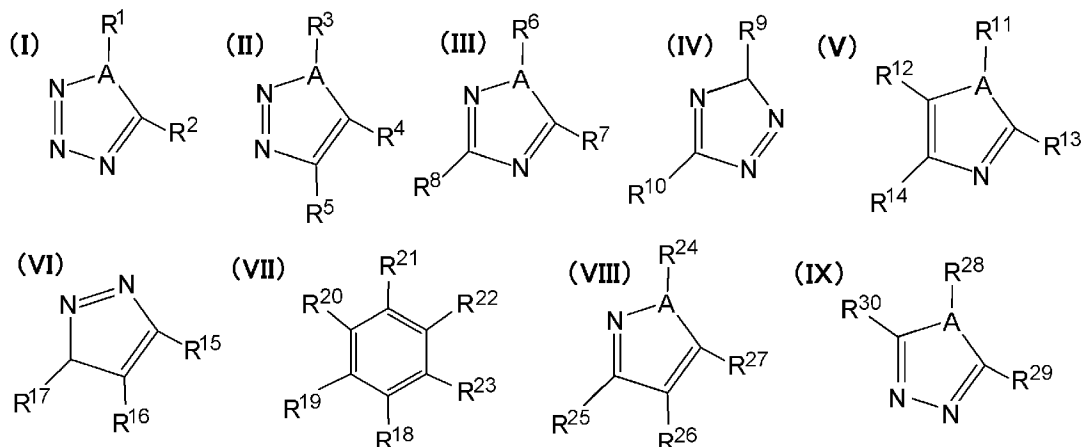
[0018] ・含窒素有機化合物／芳香族化合物

表面均一化剤としては、含窒素有機化合物であることが好ましく、5員または6員の含窒素ヘテロ環化合物(ヘテロ原子は窒素、酸素、硫黄等)が好ましい。あるいは、その好ましいものとして、芳香族化合物が挙げられる。ヘテロ環化合物および芳香族化合物は単環でも多環のものであってもよい。ヘテロ環化合物としては、なかでも5員の含窒素複素芳香族化合物がより好ましい。このときの窒素の含有数は1～4であることが好ましい。芳香族化合物としてはベンゼン環を有する化合物が好ましい。

[0019] 表面均一化剤は下記式(Ⅰ)～(ⅠX)のいずれかで表される化合物が好ましい。

[0020]

[化2]

[0021] ・ R¹～R³⁰

式中、R¹～R³⁰はそれぞれ独立に水素原子または置換基を示す。置換基としては、後記アルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～6）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～6）、アリール基（好ましくは炭素数6～24、より好ましくは6～12）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～6）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～6）、アシル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～6）、アミノ基（好ましくは炭素数0～6）、カルボキシル基、リン酸基、ヒドロキシ基、チオール基（-SH）、ボロン酸基（-B(OH)₂）などが挙げられる。なお、上記アリール基としては、フェニル基、またはナフチル基が好ましい。上記ヘテロ環基としては、含窒素複素芳香族基が挙げられ、なかでも5員の含窒素複素芳香族基が好ましく、ピロール基、イミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、またはテトラゾール基がより好ましい。これらの置換基は本発明の効果を奏する範囲でさらに置換基を有していてもよい。なお、上記の置換基のうち、アミノ基、カルボキシル基、リン酸基、ボロン酸基は、その塩を形成していてもよい。塩をなす対イオンとしては、アンモニウムイオン（NH₄⁺）やテトラメチルアンモニウムイオン（(CH₃)₄N⁺）などの第四級アンモニウムなどが挙げられる。

[0022] 上記の置換基は任意の連結基を介して置換していてもよい。その連結基としては、アルキレン基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～6）、アルケニレン基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～6）、エーテル基（—O—）、イミノ基（好ましくは炭素数0～4）、チオエーテル基（—S—）、カルボニル基、またはこれらの組合せが挙げられる。この連結基を以降連結基Lと呼ぶ。なお、この連結基は、本発明の効果を奏する範囲でさらに置換基を有していてもよい。

[0023] $R^1 \sim R^{30}$ はなかでも、炭素数1～6のアルキル基、カルボキシル基、アミノ基（炭素数0～4が好ましい）、ヒドロキシ基、またはボロン酸基が好ましい。これらの置換基は上記のように連結基Lを介して置換していてもよい。

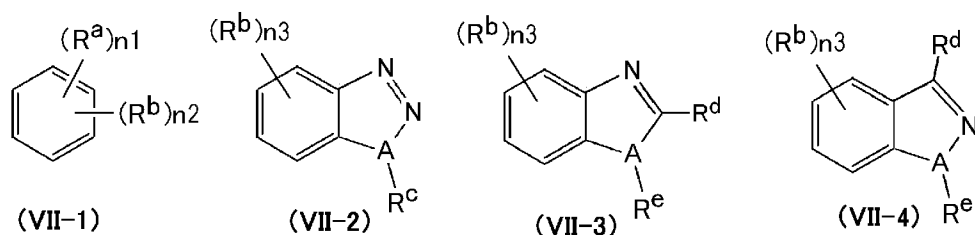
[0024] また、 $R^1 \sim R^{30}$ はその隣接するものどうしが連結もしくは縮環して環構造を形成していてもよい。形成される環構造としては、ピロール環構造、イミダゾール環構造、ピラゾール環構造、またはトリアゾール環構造等が挙げられる。これらの環構造部は、さらに本発明の効果を奏する範囲でさらに置換基を有していてもよい。なお、ここで形成する環構造がベンゼン環であるときは、式(VII)の方に区分して整理する。

[0025] ・A

Aはヘテロ原子を表し、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、またはリン原子を表す。ただし、Aが二価（酸素原子又は硫黄原子）であるとき、 R^1 、 R^3 、 R^6 、 R^{11} 、 R^{24} 、 R^{28} はないものとする。

[0026] 前記式(VII)で表される化合物は、下記式(VII-1)～(VII-4)のいずれかで表されるものが好ましい。

[化3]



[0027] R^a は酸性基を表し、好ましくはカルボキシル基、リン酸基、またはボロン酸基である。上記酸性基は前記連結基 L を介して置換していてもよい。

R^b は炭素数1～6のアルキル基、アミノ基（好ましくは炭素数0～4）、ヒドロキシル基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～6）、またはアシル基（好ましくは炭素数1～6）である。上記の置換基 R^b は前記連結基 L を介して置換していてもよい。 R^b が複数あるとき、これらは連結ないし縮環して環構造を形成していてもよい。

n_1 は1～5の整数である。 n_2 は0～5の整数である。 n_3 は0～4の整数である。 $n_1 \sim n_3$ がそれぞれ2以上であるとき、そこで規定される複数の置換基はそれぞれ同じでも異なってもよい。

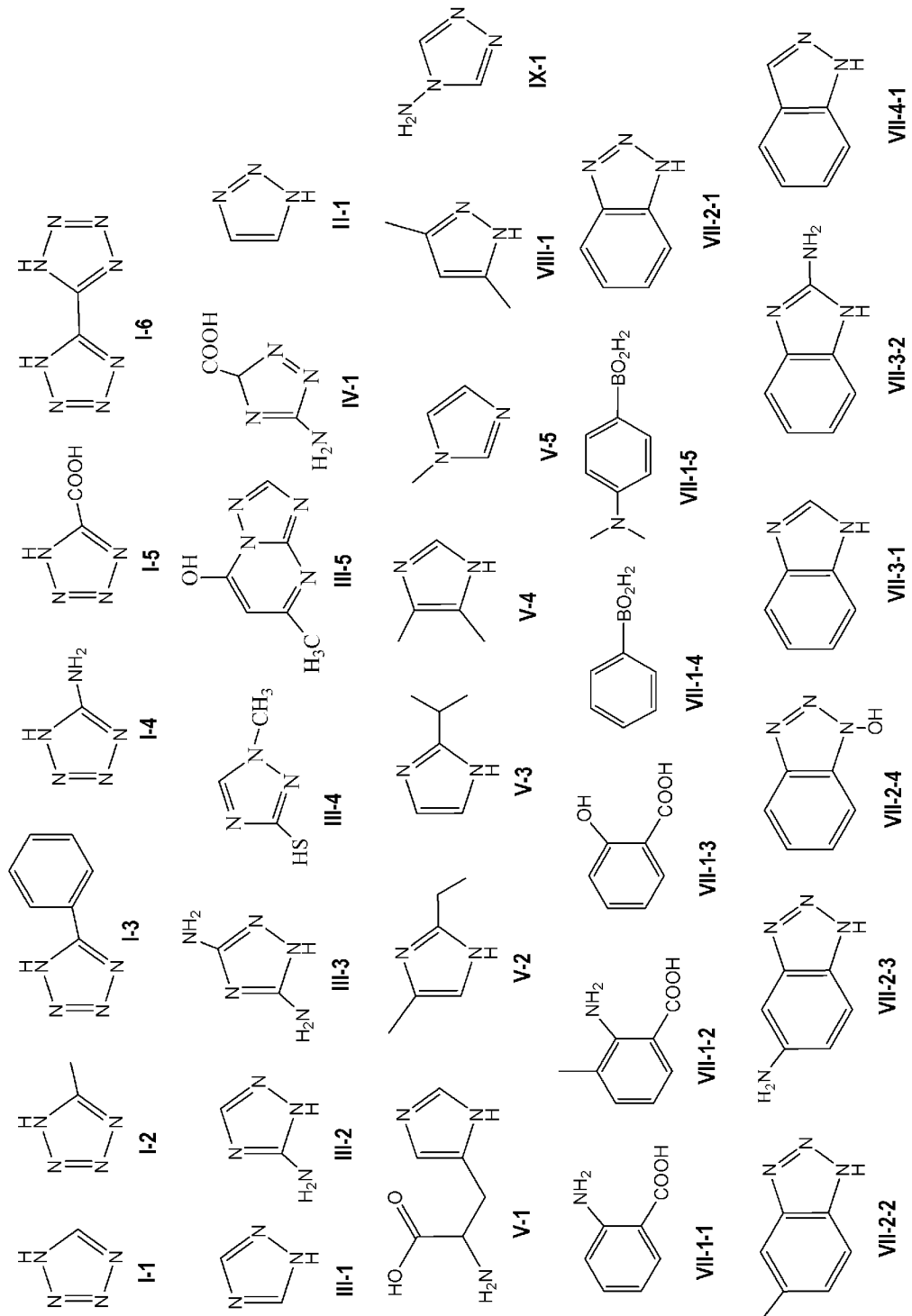
[0028] 式中、 A は前記で定義した A と同義である。 R^c 、 R^d 、 R^e は $R^1 \sim R^{30}$ と同義の基である。ただし、 A が二価のとき、 R^c 、 R^e はないものとする。

[0029] 以下に、上記式(1)～(IX)のいずれかで表される化合物の例を挙げるが、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。

なお、下記の例示化合物においては互変異性体の一例を示したものを含み、他の互変異性体も本発明の好ましい例に含まれるものである。これは、前記の式(1)～(IX)、(VII-1)～(VII-4)についても同様である。

[0030]

[化4]



[0031] 表面均一化剤をなす含窒素有機化合物および芳香族化合物の含有量は特に限定されないが、エッチング液中で、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上が特に好ましい。上限は

特に制限されないが、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましく、1質量%以下が特に好ましい。上記下限値以上とすることで、金属層に対する好適な均一化効果が得られるため好ましい。一方、上記上限値以下とすることが、良好なエッチング性能を妨げない観点から好ましい。

[0032] ・含酸素有機化合物

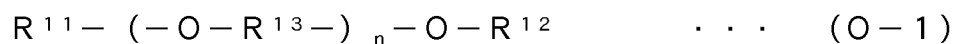
本発明のエッチング液においては、前記表面均一化剤として、含酸素有機化合物を含有させることも好ましい。含酸素有機化合物は水溶性有機溶媒となる化合物であることが好ましい。水溶性有機溶媒は、水と任意の割合で混合できる有機溶媒が好ましい。

[0033] 含酸素有機化合物は、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、2-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ソルビトール、キシリトール、2-メチル-2,4-ペンタジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等のアルコール化合物溶媒、アルキレングリコールアルキルエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等）を含むエーテル化合物溶媒が挙げられる。

これらの中で好ましくは炭素数2～15のアルコール化合物溶媒、炭素数2～15の水酸基含有エーテル化合物溶媒であり、更に好ましくは、炭素数2～10の水酸基を有するアルコール化合物溶媒、炭素数2～10の水酸基を有する水酸基含有エーテル化合物溶媒である。とくに好ましくは、炭素数

3～8のアルキレングリコールアルキルエーテルである。含酸素有機化合物は単独でも2種類以上適宜組み合わせ用いてもよい。なお、本明細書においては、水酸基（－OH）とエーテル基（－O－）とを分子内にもつ化合物は、原則的にはエーテル化合物に含まれるものとし（アルコール化合物とは称しない）、水酸基とエーテル基との両者を有するものを特に区別して指すときには水酸基含有エーテル化合物と称することがある。

[0034] 前記含酸素有機化合物は下記式（O－1）で表される化合物であることが好ましい。



[0035] $\cdot R^{11}, R^{12}$

R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1以上5以下のアルキル基である。なかでも、それぞれ独立に、炭素数1以上5以下のアルキル基であることが好ましく、炭素数1以上3以下のアルキル基であることが更に好ましい。

[0036] $\cdot R^{13}$

R^{13} は直鎖状又は分岐状の炭素数1以上4以下のアルキレン鎖である。複数の R^{13} が存在するときそのそれぞれは異なってもよい。

[0037] $\cdot n$

n は1以上6以下の整数である。

[0038] 含酸素有機化合物の添加量はエッチング液全量に対して0.1～70質量%であることが好ましく、10～50質量%であることがより好ましい。この量が上記下限値以上であることで、上記のエッチングの均一性の向上を効果的に実現することができる。

上記表面均一化剤は、1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] なお、本明細書において化合物の表示（例えば、化合物と末尾に付して呼ぶとき）については、当該化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、置換基を導入するなど

一部を変化させた誘導体を含む意味である。

本明細書において置換・無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基Tが挙げられる。

[0040] 置換基Tとしては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素原子数1～20のアルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルキニル基、例えば、エチニル、ブタジイニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素原子数3～20のシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素原子数6～26のアリール基、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数2～20のヘテロ環基、好ましくは、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5または6員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素原子数1～20のアルコキシ基、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素原子数6～26のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数2～20のアルコキシカルボニル基、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等）、アミノ基（好ましくは炭素原子数0～20のアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基

を含み、例えば、アミノ、N、N-ジメチルアミノ、N、N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、アニリノ等)、スルファモイル基(好ましくは炭素原子数0~20のスルホンアミド基、例えば、N、N-ジメチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等)、アシル基(好ましくは炭素原子数1~20のアシル基、例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ベンゾイル等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素原子数1~20のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素原子数1~20のカルバモイル基、例えば、N、N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、アシルアミノ基(好ましくは炭素原子数1~20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホンアミド基(好ましくは炭素原子数0~20のスルファモイル基、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-エチルベンゼンスルホンアミド等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~26のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、アルキルもしくはアリールスルホニル基(好ましくは炭素原子数1~20のアルキルもしくはアリールスルホニル基、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ベンゼンスルホニル等)、ヒドロキシル基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシル基またはハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基またはヒドロキシル基である。

また、これらの置換基Tで挙げた各基は、上記の置換基Tがさらに置換し

ていてもよい。

[0041] 化合物ないし置換基・連結基等がアルキル基・アルキレン基、アルケニル基・アルケニレン基等を含むとき、これらは環状でも鎖状でもよく、また直鎖でも分岐していてもよく、上記のように置換されていても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、同様に置換されていても無置換でもよい。

[0042] (水媒体)

本発明のエッチング液には、その媒体として水（水媒体）が適用されることが好ましく、各含有成分が均一に溶解した水溶液であることが好ましい。水の含有量は、エッチング液の全質量に対して50～99.5質量%であることが好ましく、55～95質量%であることが好ましい。このように、水を主成分（50質量%以上）とする組成物を特に水系組成物と呼ぶことがあり、有機溶剤の比率の高い組成物と比較して、安価であり、環境に適合する点で好ましい。この観点で本発明のエッチング液は水系組成物であることが好ましい。水（水媒体）としては、本発明の効果を損ねない範囲で溶解成分を含む水性媒体であってもよく、あるいは不可避免的な微量混合成分を含んでもよい。なかでも、蒸留水やイオン交換水、あるいは超純水といった浄化処理を施された水が好ましく、半導体製造に使用される超純水を用いることが特に好ましい。

[0043] (キット)

本発明におけるエッチング液は、その原料を複数に分割したキットとしてもよい。例えば、第1液として前記アンモニア化合物を水媒体に含有する液組成物を準備し、第2液として前記酸化剤を水媒体に含有する液組成物を準備する態様が挙げられる。その使用例としては、両液を混合してエッチング液を調液し、その後適時に前記エッチング処理に適用する態様が好ましい。このようにすることで、酸化剤（例えば過酸化水素）の分解による液性能の劣化を招かずにすみ、所望のエッチング作用を効果的に発揮させることができる。ここで、混合後「適時」とは、混合ののち所望の作用を失うまでの時

期を指し、具体的には60分以内であることが好ましく、30分以内であることがより好ましく、10分以内であることが特に好ましい。下限は特にないが、1秒以上であることが实际的である。

[0044] 第1液におけるアンモニア化合物の濃度は特に限定されないが、0.5質量%以上であることが好ましく、1.5質量%以上であることがより好ましい。上限値としては30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。この濃度を前記の範囲にすることで、第2液との混合に適した状態とすることができ、上記エッチング液における好適な濃度領域とすることができ好ましい。

[0045] 第2液における酸化剤の濃度は特に限定されないが、1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましい。上限値としては、70質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることが好ましい。この濃度を前記の範囲にすることで、第1液との混合に適した状態とすることができ、上記エッチング液における好適な濃度領域とすることができ好ましい。

[0046] 前記表面均一化剤を用いる場合は、第1液側に添加しておくことが好ましい。あるいは、水溶性有機溶媒を水媒体に含有させた液組成物を準備し、これを第3液として前記第1液および第2液と混合するようにしてもよい。

[0047] 第1液と第2液との混合の仕方は特に限定されないが、第1液と第2液とをそれぞれの流路に流通させ、両者をその合流点で合流させて混合することが好ましい。その後、さらに流路を流通させ、合流して得られたエッチング液を吐出口から吐出ないし噴射し、半導体基板と接触させることが好ましい。この実施形態でいうと、前記合流点での合流混合から半導体基板への接触までの過程が、前記「適時」に行われることが好ましい。これを、図3を用いて説明すると、調製されたエッチング液が吐出口13から噴射され、反応容器11内の半導体基板Sの上面に適用される。同図に示した実施形態では、A及びBの2液が供給され、合流点14で合流し、その後流路fcを介して吐出口13に移行するようにされている。流路fdは薬液を再利用するた

めの返戻経路を示している。半導体基板Sは回転テーブル12上にあり、回転駆動部Mによって回転テーブルとともに回転されることが好ましい。なお、このような基板回転式の装置を用いる実施態様は、キットにしないエッチング液を用いた処理においても同様に適用することができる。

[0048] (容器)

本発明のエッチング液は、(キットであるか否かに関わらず) 対腐食性等が問題とならない限り、任意の容器に充填して保管、運搬、そして使用することができる。また、半導体用途向けに、容器のクリーン度が高く、不純物の溶出が少ないものが好ましい。使用可能な容器としては、アイセロ化学(株)製の「クリーンボトル」シリーズ、コダマ樹脂工業(株)製の「ピュアボトル」などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、上記の容器は、本発明のエッチング液がキットの場合であっても、1液の場合であっても、同様に使用することが可能である。

[0049] [エッチング条件]

本実施形態においてエッチングを行う条件は特に限定されないが、枚葉式(スプレー式)のエッチングであっても浸漬式(バッチ式)のエッチングであってもよい。スプレー式のエッチングにおいては、半導体基板を所定の方向に搬送もしくは回転させ、その空間にエッチング液を噴射して前記半導体基板に前記エッチング液を接触させる。他方、バッチ式のエッチングにおいては、エッチング液からなる液浴に半導体基板を浸漬させ、前記液浴内で半導体基板とエッチング液とを接触させる。これらのエッチング方式は素子の構造や材料等により適宜使い分けられればよい。

[0050] エッチングを行う環境温度は、後記実施例で示す温度測定方法において、40℃以上であることが好ましく、50℃以上であることがより好ましく、55℃以上であることが特に好ましい。上限としては、80℃以下であることが好ましく、70℃以下であることがより好ましい。上記下限値以上とすることにより、TiN層に対する十分なエッチング速度を確保することができ好ましい。上記上限値以下とすることにより、エッチング処理速度の経時

安定性を維持することができ好ましい。エッチング液の供給速度は特に限定されないが、 $0.05 \sim 5 \text{ L/min}$ が好ましく、 $0.05 \sim 1 \text{ L/min}$ とすることがより好ましく、 $0.1 \sim 0.5 \text{ L/min}$ とすることが特に好ましい。上記下限値以上とすることにより、エッチングの面内の均一性を一層良好に確保することができ好ましい。上記上限値以下とすることにより、連続処理時に安定した選択性を確保でき好ましい。半導体基板を回転させるときには、その大きさ等にもよるが、上記と同様の観点から、 $50 \sim 1000 \text{ rpm}$ が好ましく、 $50 \sim 400 \text{ rpm}$ で回転させることがより好ましい。

[0051] バッチ式の場合も、上記と同様の理由により、液浴を前記の温度範囲とすることが好ましい。半導体基板の浸漬時間は特に限定されないが、 $0.5 \sim 30$ 分とすることが好ましい、 $1 \sim 10$ 分とすることがより好ましい。上記下限値以上とすることにより、エッチングの面内の均一性を確保することができ好ましい。上記上限値以下とすることにより、エッチング液を再度利用する場合の性能を維持することができ好ましい。

[0052] 本発明の好ましい実施形態に係る枚葉式のエッチングにおいては、半導体基板を所定の方向に搬送もしくは回転させ、その空間にエッチング液を噴射して前記半導体基板に前記エッチング液を接触させることが好ましい。エッチング液の供給速度や基板の回転速度についてはすでに述べたことと同様である。

[0053] 本発明の好ましい実施形態に係る枚葉式の装置構成においては、図4に示すように、吐出口（ノズル）を移動させながら、エッチング液を付与することが好ましい。具体的に、本実施形態においては、Ti含有層を有する半導体基板Sに対してエッチング液を適用する際に、基板がr方向に回転させられている。他方、該半導体基板の中心部から端部に延びる移動軌跡線tに沿って、吐出口が移動するようにされている。このように本実施形態においては、基板の回転方向と吐出口の移動方向とが異なる方向に設定されており、これにより両者が互いに相対運動するようにされている。その結果、半導体

基板の全面にまんべんなくエッチング液を付与することができ、エッチングの均一性が好適に確保される構成とされている。

吐出口（ノズル）の移動速度は特に限定されないが、 0.1 cm/s 以上であることが好ましく、 1 cm/s 以上であることがより好ましい。一方、その上限としては、 30 cm/s 以下であることが好ましく、 15 cm/s 以下であることがより好ましい。移動軌跡線は直線でも曲線（例えば円弧状）でもよい。いずれの場合にも移動速度は実際の軌跡線の距離とその移動に費やされた時間から算出することができる。

[0054] [残渣]

半導体素子の製造プロセスにおいては、レジストパターン等をマスクとして用いたプラズマエッチングにより半導体基板上の金属層等をエッチングする工程がありうる。具体的には、金属層、半導体層、絶縁層などをエッチングし、金属層や半導体層をパターニングしたり、絶縁層にビアホールや配線溝等の開口部を形成したりすることが行われる。上記プラズマエッチングにおいては、マスクとして用いたレジストや、エッチングされる金属層、半導体層、絶縁層に由来する残渣が半導体基板上に生じうる。本発明においては、このようにプラズマエッチングにより生じた残渣を「プラズマエッチング残渣」と称する。なお、この「プラズマエッチング残渣」には、前記の第3層（SiONやSiOC等）のエッチング残渣も含まれる。

[0055] また、マスクとして用いたレジストパターンは、エッチング後に除去される。レジストパターンの除去には、上述のように、ストリッパー溶液を使用する湿式の方法、又は例えばプラズマ、オゾンなどを用いたアッシングによる乾式の方法が用いられる。上記アッシングにおいては、プラズマエッチングにより生じたプラズマエッチング残渣が変質した残渣や、除去されるレジストに由来する残渣が半導体基板上に生じる。本発明においては、このようにアッシングにより生じた残渣を「アッシング残渣」と称する。また、プラズマエッチング残渣及びアッシング残渣等の半導体基板上に生じた洗浄除去されるべきものの総称として、単に「残渣」ということがある。

[0056] このようなエッチング後の残渣 (Post Etch Residue) であるプラズマエッチング残渣やアッシング残渣は、洗浄組成物を用いて洗浄除去されることが好ましい。本実施形態のエッチング液は、プラズマエッチング残渣及び／又はアッシング残渣を除去するための洗浄液としても適用することができる。なかでも、プラズマエッチングに引き続いて行われるプラズマアッシング後において、プラズマエッチング残渣及びアッシング残渣を除去するために使用することが好ましい。

[0057] [被加工物]

本実施形態のエッチング液を適用することによりエッチングされる材料はどのようなものでもよいが、TiNを含む第1層を有する基板を適用する。ここでTiNを含む層 (TiN層) とは、酸素を含有してもよい意味であり、特に酸素を含有しない層と区別して言うときには、TiON層などということがある。本発明において、TiN層の酸素含有率は、10mol%以下であり、8.5mol%以下であることが好ましく、6.5mol%以下であることがさらに好ましい。下限側は0.1mol%以上であり、2mol%以上であることが好ましく、4mol%以上であることがさらに好ましい。

本発明においては、この基板におけるTiN含有層の表面酸素濃度を上記の範囲に設定することが重要である。上記下限値以上かつ上記上限値以下としたことにより、TiNのエッチング後の面内均一性を実現することができる。このような表面の均一化効果は枚葉式エッチング装置を用いることで顕著になる。また、複数の液を組み合わせたキットとして適用することでも顕著になる。

このような基板によるTiN層における酸素濃度の調節は、例えば、TiN層を形成するときのCVDのプロセス室内の酸素濃度を調整することによって行うことができる。なお、第1層は、その主たる成分としてTiNを含むが本発明の効果を奏する範囲でそれ以外の成分を含んでいてもよい。このことは第2層金属層等の他の層についても同様である。

[0058] 前記第1層は高いエッチングレートでエッチングされることが好ましい。第1層の厚さは特に限定されないが、通常の素子の構成を考慮したとき、 $0.005 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度であることが实际的である。第1層のエッチングレート[R1]は、特に限定されないが、生産効率を考慮し、 $50 \text{ \AA}/\text{min}$ 以上であることが好ましく、 $100 \text{ \AA}/\text{min}$ 以上がより好ましく、 $200 \text{ \AA}/\text{min}$ 以上であることが特に好ましい。上限は特にないが、 $1000 \text{ \AA}/\text{min}$ 以下であることが实际的である。

[0059] 本発明の方法は、Cu、W、Co、Ni、Ag、Ta、Hf、Pt、Au等の金属を含む第2層を有する半導体基板に適用されることが好ましい。なかでも、第2層の材料としてCu、Wを適用することが好ましい。

ここで金属層のもつ技術的意義をこの材料として銅(Cu)およびタングステン(W)を利用する例に基づき説明する。近年、半導体デバイス(半導体装置)の高速化、配線パターンの微細化、高集積化の要求に対応して、配線間の容量の低減、配線の導電性向上およびエレクトロマイグレーション耐性の向上が要求されている。これらの要求に対応するための技術として、配線材料として導電性が高くかつエレクトロマイグレーション耐性に優れている銅を用い、層間の絶縁層として低誘電率層(Low-k層)を用いる多層配線技術が注目されている。この銅配線は一般に、該銅配線での銅の拡散を防ぐための銅拡散防止膜として機能する、銅シード層(例えば、タンタル(Ta)及び窒化タンタル(TaN)の二重層)の上に、デュアル・ダマシン・プロセスによって設けられる。

[0060] 一方、半導体素子のコンタクトは通常、銅配線及びビアホールの形成の際に用いられるデュアル・ダマシン・プロセスの代わりに、シングル・ダマシン・プロセスによるタングステンプラグを介して設けられる。このような多層配線技術では、低誘電率層に配線溝やスルーホールなどの凹部を形成してその中に銅を埋め込むダマシン法が採用される。この場合、低誘電率層に凹部をエッチングにより精度良く形成するためには、低誘電率層をエッチングする際のマスクとして、低誘電率層との選択比が十分に高い材料からなるマ

スクを使用する必要がある。

[0061] 上記低誘電率層としては一般に有機系の材料が用いられており、このため、同じ有機系の材料からなるフォトリソ層をマスクとして低誘電率層をエッチングする場合、選択比が不十分になることが考えられる。このような課題を解決するため、TiN膜のような無機系の材料からなるハードマスク層を、エッチングの際のマスクとして使用することが提案されている。そして、このハードマスク層は低誘電率層をエッチングの後のプロセスにて除去が必要となる。特にウェットプロセスのエッチングにおいては、タングステンプラグ等の金属層や、他の配線・低誘電率層材料を過度に腐食もしくは不均一化させずに、的確に前記ハードマスクを除去することが望まれる。

[0062] 上記のような態様でハードマスクを構成する第1層(TiN)層が除去されるため、金属層(第2層)はビアホールもしくはトレンチの底部に位置することが想定される(図1、2参照)。

[0063] 第2層(金属層)のエッチングレート[R2]は、特に限定されないが、過度に除去されないことが好ましく、 $100\text{ \AA}/\text{min}$ 以下であることが好ましく、 $50\text{ \AA}/\text{min}$ 以下であることがより好ましい。下限は特にないが、 $0.001\text{ \AA}/\text{min}$ 以上であることが实际的である。

[0064] 金属層の露出幅(図中のd)は特に限定されないが、本発明の利点がより顕著になる観点から、 2 nm 以上であることが好ましく、 4 nm 以上であることがより好ましい。同様に効果の顕著性の観点から、上限値は 1000 nm 以下であることが实际的であり、 100 nm 以下であることが好ましく、 20 nm 以下であることがより好ましい。

[0065] さらに、本発明の方法は、SiO、SiN、SiOC、SiON等の金属化合物を含む第3層を有する半導体基板に適用されることも好ましい。なお、本明細書において、金属化合物の組成をその元素の組合せにより表記した場合には、任意の組成のものを広く包含する意味である。例えば、SiOとは、シリコンの熱酸化膜、 SiO_2 を含む意味であり、 SiO_x を包含するものである。このことは、本明細書において共通し、別の金属化合物について

も同様である。この第3層についても表面均一化がなされることが好ましい。第3層のエッチングレート〔R3〕は、特に限定されないが、前記第2層のエッチングレート〔R2〕と同様の範囲が好ましい。

[0066] なお、特開2010-10273号等に記載されている発明は、TiN膜を利用するものであるが、これは絶縁膜用途に関するものである。絶縁膜としてのTiN膜は絶縁性を高めるために、表面酸素濃度を高くし、その濃度は通常10mol%を超える。本発明の好ましい実施形態に係るTiN膜の利用においては、メタルハードマスク(MHM)が対象となるので、絶縁性は必ずしも要求されない。そのため、表面酸素濃度はエッチング性等に応じて調節することができる。

[0067] [半導体基板製品の製造]

本実施形態においては、シリコンウエハ上に、前記第1層と第2層とを形成した半導体基板とする工程と、前記半導体基板にエッチング液を適用し、前記第1層を選択的に除去する工程とを介して、所望の構造を有する半導体基板製品を製造することが好ましい。このとき、エッチングには前記特定のエッチング液を用いる。

上記エッチングに係る各工程および半導体基板製品の製造に係る各工程については、本発明の効果を奏する範囲で適宜工程の順序を入れ替えて適用することが許容されるものである。また、「準備」というときには、特定の材料を合成ないし調合等により準備することのほか、単に購入等により調達することを含む意味である。また、本明細書においては、半導体基板をエッチングするようエッチング液を用いることを「適用」と称するが、その実施態様は特に限定されない。例えば、エッチング液と基板とを接触させることを含み、具体的には、バッチ式のもので浸漬してエッチングしても、枚葉式のもので吐出によりエッチングしてもよい。

実施例

[0068] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で示した量や比率の規定は

特に断らない限り質量基準である。

[0069] <実施例 1、比較例 1>

以下の表 1 に示す成分を同表に示した組成（質量％）で含有させてエッチング液を調液した。なお、残部は水（超純水）である。

[0070] （TiN 基板の作成方法）

市販のシリコン基板上に、CVD（Chemical Vapor Deposition）により、表面酸素濃度 6.1 mol % の TiN 膜を作成した。また、実施例 2 については、同様に CVD により、表中の金属層を TiN 層の隣に形成し、試験用基板とした。CVD の際には、その気相中の微量の酸素濃度をコントロールすることで、表面酸素濃度の異なる基板、基板の直径が異なるものを作成した。酸素濃度 12.2 % のものは市販の TiN 基板（Silicon Valley microelectronics 社製）をそのまま使用した。なお金属層の幅（d）は約 3 cm となるように上記試料基板で作成した。

[0071] （表面酸素濃度）

TiN 層の表面酸素濃度はエッチング ESCA（アルバックファイ製 Quanterra）にて 0～30 nm までの深さ方向の Ti, O, N の濃度プロファイルを測定し、5～10 nm での含有率をそれぞれ計算し、その平均酸素含有率を表面酸素濃度とした。

[0072] （エッチング試験）

上記の試験用基板に対して、枚葉式装置（SPS—Europe B. V. 社製、POLOS（商品名））にて下記の条件でエッチングを行い、評価試験を実施した。

- ・処理温度：57℃
- ・吐出量：1 L / min.
- ・ウェハ回転数 500 rpm

[0073] （処理温度の測定方法）

株式会社堀場製作所製の放射温度計 IT-550F（商品名）を前記枚葉

式装置内のウェハ上30cmの高さに固定した。ウェハ中心から2cm外側のウェハ表面上に温度計を向け、薬液を流しながら温度を計測した。温度は、放射温度計からデジタル出力し、パソコンで連続的に記録した。このうち温度が安定した10秒間の温度を平均した値をウェハ上の温度とした。

[0074] (面内均一性評価)

円形の基板の中心のエッチング深さを、時間を変えて条件だしを行い、エッチング深さが300Åになる時間を確認した。次にその時間で基板全体を再度エッチングした時に基板の周辺から中心方向に30mmの位置でのエッチング深さを測定し、その深さが300Åに近いほど面内均一性が高いと評価した。具体的な区分は下記のとおりである。中心と30mmの地点の差(5点の平均)として表している。

[0075]	AAA	±5Å以下
	AA	±5超12Å以下
	A	±12超15Å以下
	B	±15超20Å以下
	C	±20超30Å以下
	D	±30超50Å以下
	E	±50Å超

[0076] (pHの測定)

表中のpHは室温(25℃)においてHORIABA社製、F-51(商品名)で測定した値である。

[0077]

[表1]

試験 No.	H ₂ O ₂ (mass%)	NH ₃ (mass%)	表面均一化剤 種類	(mass%)	水	基板直径 (mm)	面内均一性	
							TiN	W
101	24%	5%	—	0%	残部	150	B	B
102	17%	11%	—	0%	残部	150	C	C
103	26%	3%	—	0%	残部	150	B	C
104	18%	10%	—	0%	残部	150	C	C
105	18%	10%	—	0%	残部	150	C	C
106	23%	5%	I-1	3%	残部	150	AA	AA
107	23%	5%	I-2	3%	残部	150	AA	AA
108	23%	5%	I-3	3%	残部	150	AAA	AAA
109	23%	5%	I-4	3%	残部	150	AA	AAA
110	23%	5%	I-5	3%	残部	150	A	A
111	23%	5%	I-6	3%	残部	150	AA	AAA
112	23%	5%	VII-2-2	3%	残部	150	AA	AAA
113	23%	5%	VII-2-3	3%	残部	150	AA	AA
114	23%	5%	VII-2-4	3%	残部	150	A	B
115	23%	5%	III-1	3%	残部	150	AAA	AAA
116	23%	5%	III-2	3%	残部	150	AA	AAA
117	23%	5%	III-3	3%	残部	150	AA	AAA
118	23%	5%	IX-1	3%	残部	150	A	B
119	23%	5%	III-4	3%	残部	150	B	B
120	23%	5%	IV-1	3%	残部	150	AA	AA
121	23%	5%	III-5	3%	残部	150	A	AA
122	23%	5%	VII-3-1	3%	残部	150	AA	AA
123	23%	5%	VII-3-2	3%	残部	150	A	AA
124	23%	5%	V-1	3%	残部	150	AA	AA
125	23%	5%	V-2	3%	残部	150	A	A
126	23%	5%	V-3	3%	残部	150	B	A
127	23%	5%	V-4	3%	残部	150	B	A
128	23%	5%	VIII-1	3%	残部	150	A	A
129	23%	5%	VII-4-1	3%	残部	150	AA	AA
130	23%	5%	VII-1-1	3%	残部	150	A	A
131	23%	5%	VII-1-2	3%	残部	150	A	AA
C11	30%	0%	—	0%	残部	150	D	面荒れ
C12	0%	25%	—	0%	残部	150	面荒れ	面荒れ

[0078] (表の注釈)

Cで始まる試験は比較例

基板は表面酸素濃度 6. 1 %のものを使用した。

H₂O₂の含有率は 使用した過酸水素水の濃度（30質量%）より算出した。

NH₃の含有率は 使用したアンモニア水の濃度（25質量%）より算出した。

[0079] 上記の結果から、本発明によれば、TiNの好適な除去を行うとともに、TiN層及びW層ともにエッチング後の良好な面内均一性を保つことができることが分かる。

[0080] さらにTiNとCuが併設された基板を作成し、同様の実験を行ったところ、Cuの面内均一性についても、同様の結果が得られた。

[0081] (実施例2、比較例2)

使用するエッチング液および基板のTiN層における表面酸素濃度を表2のように代えた以外、実施例1と同様にして、エッチング試験を行った。その結果を表2に示した。

[0082] [表2]

試験 No.	H ₂ O ₂ (mass%)	NH ₃ (mass%)	表面均一化剤			TiN 基板			
			種類	(mass%)	水	No.	O ₂ 濃度 mol%	基板直径 (mm)	TiN 面内 均一性
201	23%	5%	VII-2-2	3%	残部	1	0.1	150	C
202	23%	5%	VII-2-3	3%	残部	2	1.9	150	B
203	23%	5%	VII-2-4	4%	残部	3	4	150	A
204	23%	5%	III-1	4%	残部	4	6.1	150	AA
205	23%	5%	III-2	5%	残部	5	8.1	150	B
206	23%	5%	III-3	5%	残部	6	10.0	150	C
C21	22%	5%	IX-1	5%	残部	7	0.1 未満	150	D
C21	22%	5%	III-4	6%	残部	8	12.2	150	D

[0083] 上記の結果から、本発明によれば、TiN層（第1層）の表面酸素濃度が好適化され、第1層（W層）及び第1層（TiN層）のエッチング後の面内均一性に優れることが分かる。

[0084] (実施例3)

下表3のようにエッチング条件を変更した以外、実施例1のNo. 101と同様にしてエッチング試験を行った。その結果を下表に示している。

[0085]

[表3]

No.	装置	処理温度 (°C)	液供給 形態	経過時間 (min)	基板直径 (mm)	面内均一性	
						TiN	W
301	SWT	70	1	-	150	B	B
302	SWT	70	1	-	100	C	C
303	SWT	70	1	-	200	A	A
304	SWT	70	1	-	300	AA	AA
305	BT	70	-	-	150	C	C
306	SWT	80	1	-	150	C	C
307	SWT	60	1	-	150	A	A
308	SWT	50	1	-	150	B	B
309	SWT	40	1	-	150	C	C
310	SWT	70	2	10	150	A	A
311	SWT	70	2	8	150	A	A
312	SWT	70	2	5	150	A	A
313	SWT	70	2	3	150	AA	AA
314	SWT	70	2	1 以下	150	AA	AA

[0086] (表の注記)

・ SWT : ノズルスイング式の枚葉式装置

SPS-Europe B. V. 社製 POLOS (製品名)

・ BT : バッチ式装置

瀬戸技研工業社製 手動式ウェットベンチ (製品名)

・ 液供給形態

1 : 1 液として薬液を調製し適用したもの (調液直後に適用した)

2 : 2 液の薬液キットを調製し混合したもの (図 3 の装置を用いた)

・ 混合経過時間 : 2 液の薬液キットを混合した時点から基板に付与

するまでの経過時間

[0087] 上記の結果より、枚葉式使用による製造法、2 液キットで混合する製造方法も金属層の面内均一性を良化させる好ましい態様であることが分かる。

[0088] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0089] 本願は、2012 年 11 月 28 日に日本国で特許出願された特願 2012

－ 2 5 9 7 8 8 に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

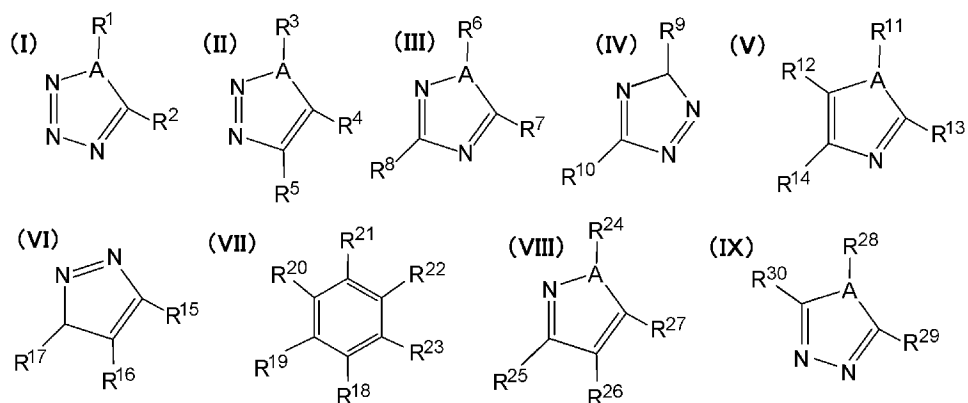
符号の説明

- [0090] 1 T i N 層（第 1 層）
2 S i O N 層（第 3 層（1））
3 S i O C 層（第 3 層（2））
4 C u / W 層（第 2 層）
5 ビア
1 0、2 0 半導体基板
1 1 反応容器
1 2 回転テーブル
1 3 吐出口
1 4 合流点
S 基板

請求の範囲

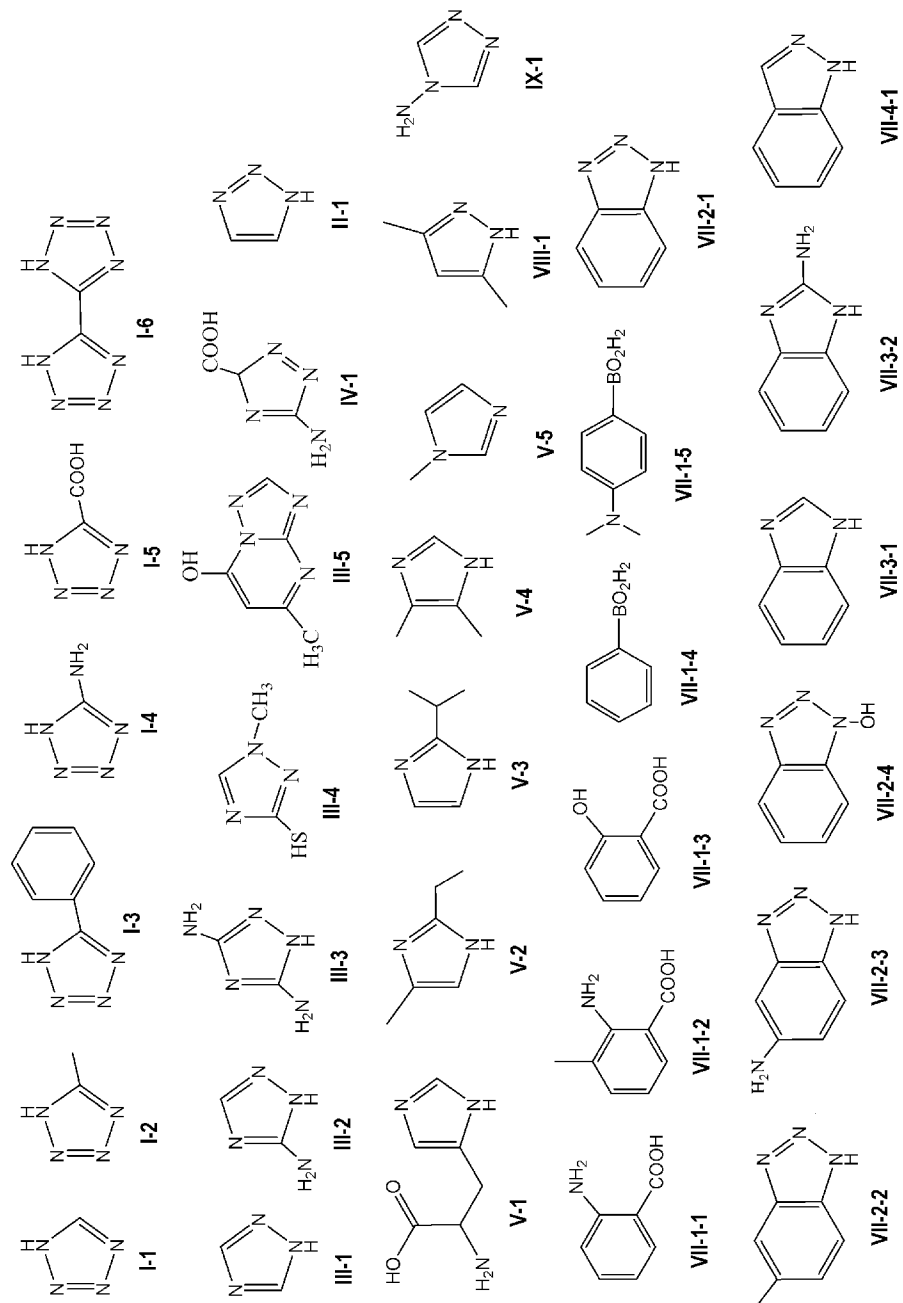
- [請求項1] 窒化チタン (TiN) を含む第1層と遷移金属を含む第2層とを有する基板を処理するに当たり、
前記第1層における表面酸素含有率が0.1～10モル%の基板を選定し、
アンモニア化合物と酸化剤とを含むpH7～14のエッチング液を前記基板に接触させて当該第1層を除去するエッチング方法。
- [請求項2] 前記遷移金属がCo、Ni、Cu、Ag、Ta、Hf、W、Pt、及びAuから選ばれる請求項1に記載のエッチング方法。
- [請求項3] 前記アンモニア化合物がアンモニアもしくはその塩である請求項1または2に記載のエッチング方法。
- [請求項4] 前記酸化剤が硝酸又は過酸化水素である請求項1～3のいずれか1項に記載のエッチング方法。
- [請求項5] 前記第1層のエッチングレート (R1) が200Å/min以上1000Å/min以下である請求項1～4のいずれか1項に記載のエッチング方法。
- [請求項6] 前記エッチング液が、更に含窒素有機化合物、芳香族化合物および含酸素有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの表面均一化剤を含有する請求項1～5のいずれか1項に記載のエッチング方法。
- [請求項7] 前記表面均一化剤が、下記式 (I) ～ (IX) のいずれかで示される化合物からなる請求項6に記載のエッチング方法。

[化1]



(R¹～R³⁰はそれぞれ独立に水素原子または置換基を示す。このとき、それぞれ隣接するものどうしが連結もしくは縮環して環状構造を形成してもよい。Aはヘテロ原子を表す。ただし、Aが二価のときはそこに置換するR¹, R³, R⁶, R¹¹, R²⁴, R²⁸はないものとする。)

[請求項8] 前記表面均一化剤が下記群より選ばれる化合物からなる請求項7に記載のエッチング方法。



[請求項9]

前記表面均一化剤が炭素数2～15のアルコール化合物溶媒および炭素数2～15のエーテル化合物溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項6に記載のエッチング方法。

[請求項10]

前記表面均一化剤を0.01～10質量%含み、
前記アンモニア化合物を0.1～15質量%含み、
前記酸化剤を0.5～50質量%含む

請求項6～9のいずれか1項に記載のエッチング方法。

[請求項11] 前記アンモニア化合物を含有する第1液と前記酸化剤を含有する第2液とを混合して前記エッチング液とした後、適時に前記基板に接触させて処理する請求項1～10のいずれか1項に記載のエッチング方法。

[請求項12] 前記第1層の厚さが0.005～0.3 μ mであり、
前記第2層の幅が2nm以上1000nm以下である
請求項1～11のいずれか1項に記載のエッチング方法。

[請求項13] 窒化チタン(TiN)を含む第1層と遷移金属を含む第2層とを有する基板を処理するエッチング液であって、
前記第1層における表面酸素含有率が0.1～10mol%の基板を選定して適用するものであり、
アンモニア化合物と酸化剤とを含むpH7～14のエッチング液。

[請求項14] 前記アンモニア化合物を0.1～15質量%含み、
前記酸化剤を0.5～50質量%含む
請求項13に記載のエッチング液。

[請求項15] 更に含窒素有機化合物、芳香族化合物および含酸素有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの表面均一化剤を含有する請求項13または14に記載のエッチング液。

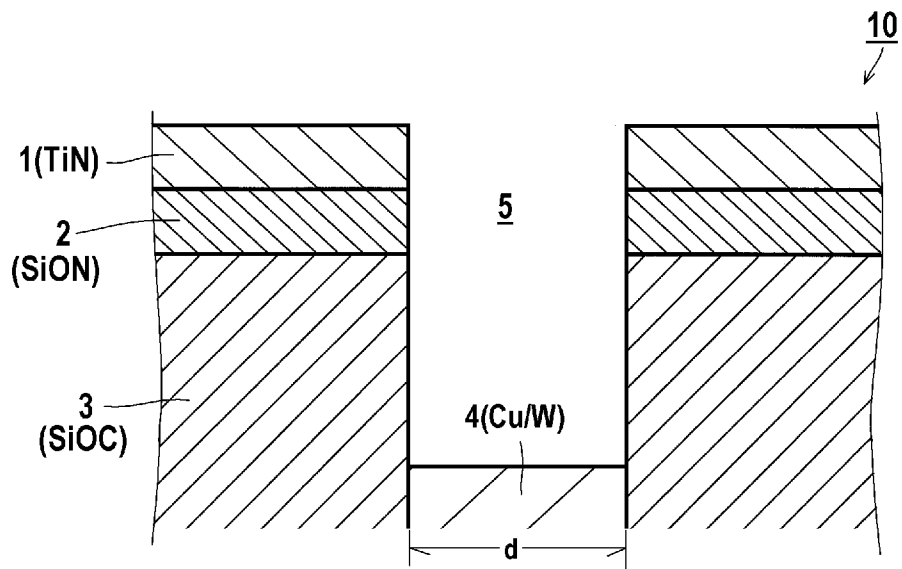
[請求項16] 窒化チタン(TiN)を含む第1層と遷移金属を含む第2層とを有する基板を処理するpH7～14のエッチング液のキットであって、
該エッチング液は前記第1層における表面酸素含有率が0.1～10mol%の基板を選定して適用するものであり、アンモニア化合物を含有する第1液と酸化剤を含有する第2液とを組み合わせるエッチング液調製用キット。

[請求項17] 更に前記第1液及び第2液の少なくとも一方あるいはこれらとは別の第3液に、含窒素有機化合物、芳香族化合物および含酸素有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの表面均一化剤を含有させ

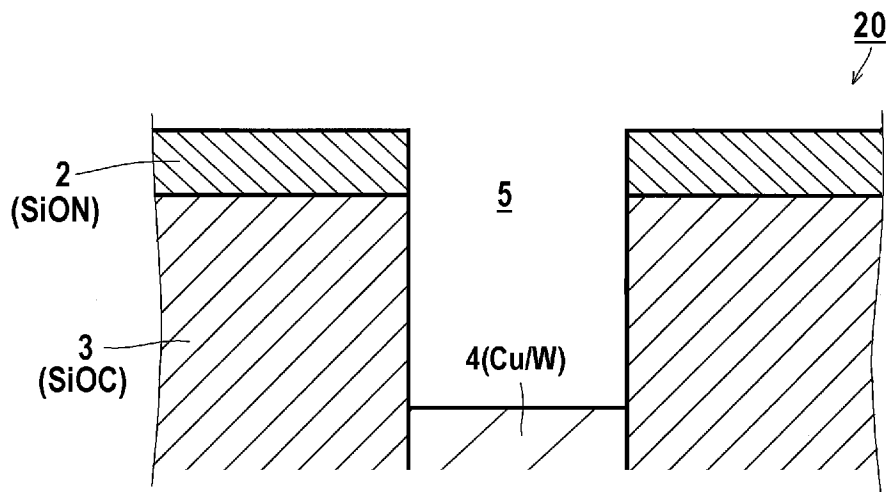
る請求項 16 に記載のエッチング液調製用キット。

[請求項18] 請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のエッチング方法により Ti を含む第 1 層を除去し、残された基板から半導体素子を製造する半導体素子の製造方法。

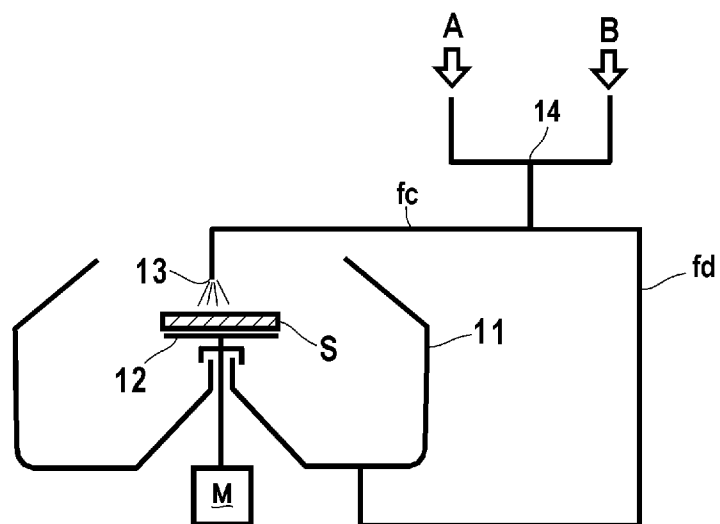
[図1]



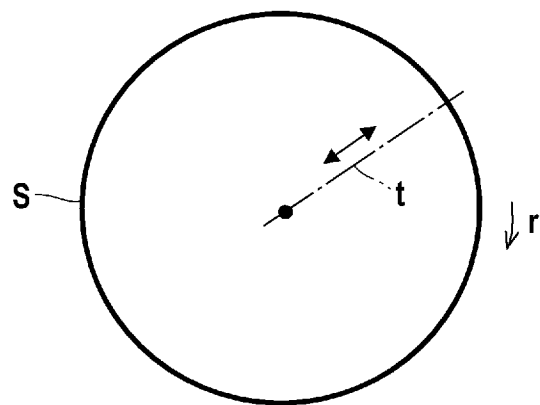
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/308(2006.01)i, H01L21/306(2006.01)i, H01L21/768(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, H01L21/306, H01L21/768

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X Y	JP 2001-257191 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 21 September 2001 (21.09.2001), paragraphs [0018] to [0088] & US 7105458 B1	13-14 1-12, 15-18
Y	JP 11-145144 A (Yamaha Corp.), 28 May 1999 (28.05.1999), paragraphs [0023], [0031] & US 6150250 A	1-12, 18
Y	JP 7-281445 A (Toshiba Corp.), 27 October 1995 (27.10.1995), fig. 2; paragraph [0014] (Family: none)	1-12, 18

☒ 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
20 December, 2013 (20.12.13)

Date of mailing of the international search report
07 January, 2014 (07.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/081762

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-021516 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 29 January 2009 (29.01.2009), paragraphs [0017] to [0025] (Family: none)	6-10, 15, 17
Y	JP 2008-547202 A (Advanced Technology Materials, Inc.), 25 December 2008 (25.12.2008), claim 37; paragraphs [0056] to [0057] & US 2009/0212021 A1 & WO 2006/138235 A2 & KR 10-2008-0015027 A & CN 101233601 A & IL 188082 D	11, 16-17
A	JP 2012-514854 A (International Business Machines Corp.), 28 June 2012 (28.06.2012), paragraphs [0007] to [0036] & US 7691701 B1 & WO 2010/077467 A1 & TW 201036045 A & KR 10-2011-0102939 A & CN 102282655 A	1-18
A	JP 2010-010273 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraphs [0007] to [0038] (Family: none)	1-18

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, H01L21/306(2006.01)i, H01L21/768(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, H01L21/306, H01L21/768

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
X Y	JP 2001-257191 A（沖電気工業株式会社）2001.09.21, 【0018】 －【0088】 & US 7105458 B1	13-14 1-12, 15-18
Y	JP 11-145144 A（ヤマハ株式会社）1999.05.28, 【0023】, 【0031】 & US 6150250 A	1-12, 18
Y	JP 7-281445 A（株式会社東芝）1995.10.27, 図2, 【0014】（ファミリーなし）	1-12, 18

☒ 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

2 0 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 1 . 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100-8915
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）

越本 秀幸

4 R

4 0 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 1

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
Y	JP 2009-021516 A (東京応化工業株式会社) 2009. 01. 29, 【0 0 1 7】－【0 0 2 5】 (ファミリーなし)	6-10, 15, 17
Y	JP 2008-547202 A (アドバンスド テクノロジー マテリアルズ, インコーポレイテッド) 2008. 12. 25, 【請求項 3 7】, 【0 0 5 6】－【0 0 5 7】 & US 2009/0212021 A1 & WO 2006/138235 A2 & KR 10-2008-0015027 A & CN 101233601 A & IL 188082 D	11, 16-17
A	JP 2012-514854 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 2012. 06. 28, 【0 0 0 7】－【0 0 3 6】 & US 7691701 B1 & WO 2010/077467 A1 & TW 201036045 A & KR 10-2011-0102939 A & CN 102282655 A	1-18
A	JP 2010-010273 A (東京応化工業株式会社) 2010. 01. 14, 【0 0 0 7】－【0 0 3 8】 (ファミリーなし)	1-18