

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007 年 2 月 15 日 (15.02.2007)

PCT

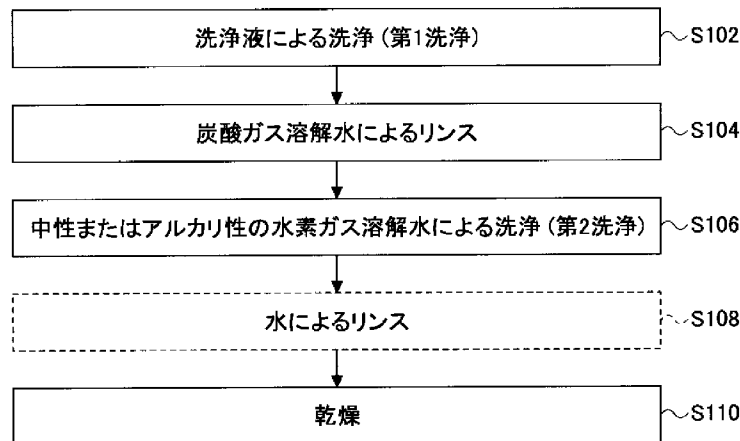
(10) 国際公開番号
WO 2007/017939 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014661
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 10 日 (10.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士通株式会社 (FUJITSU LIMITED) [JP/JP]; 〒2118588 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀧川 幸雄 (TAKI-GAWA, Yukio) [JP/JP]; 〒2118588 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒1506032 東京都渋谷区恵比寿 4 丁目 20 番 3 号 恵比寿ガーデンプレイスタワー 3 2 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体装置の製造方法



S102.. WASHING WITH CLEANING LIQUID (FIRST WASHING)
S104.. RINSING WITH CARBON DIOXIDE GAS-DISSOLVED WATER
S106.. WASHING WITH NEUTRAL OR ALKALINE HYDROGEN
GAS-DISSOLVED WATER (SECOND WASHING)
S108.. RINSING WITH WATER
S110.. DRYING

(57) Abstract: This invention provides a process for producing a semiconductor device having a multilayer wiring structure and comprising an insulating layer, including a low-permittivity film, and wiring. An opening is provided in an insulating layer formed of a low-permittivity film by dry etching. Further, an opening is formed so as to expose the surface of first wiring, and the surface of the opening in the insulating layer and the wiring is washed with a cleaning liquid, followed by rinsing with a rinsing liquid containing any one material, selected from the group consisting of carbonic acid and organic acids, and water. Next, a neutral or alkaline hydrogen gas dissolved water is supplied to the surface of the substrate for washing. After drying, an electrically conductive material is filled into the opening to form via and second wiring.

(57) 要約: 多層配線構造を有し、低誘電率膜を含む絶縁層と配線を有する半導体装置の製造方法を提供する。ドライエッチングにより低誘電率膜からなる絶縁層を開口すると共に、第 1 配線の表面を露出する開口部を形成し、絶縁層の開口部を

[続葉有]

WO 2007/017939 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

よび配線の表面を、洗浄液を使用して洗浄する。次いで、炭酸および有機酸からなる群のうちいずれかと、水とを含むリンス液を使用してリンスする。次いで、中性またはアルカリ性の水素ガス溶解水を基板表面に供給して洗浄する。乾燥後、開口部に導電材料を充填してビアおよび第2配線を形成する。

明 細 書

半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多層配線構造を有する半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置の高集積化および高性能化が進められる中、配線を伝送する信号速度の向上が望まれている。信号が遅延する原因として、いわゆるRC遅延がある。RC遅延は、配線抵抗 R と配線間容量 C との積(RC積)に比例して信号遅延が生じるものである。そこで、配線抵抗 R を低減するために配線材料がAlから比抵抗の低いCuへと変更されてきた。Cuを用いた配線構造を形成する手法として、層間絶縁膜にドライエッチングによりビアホールおよび配線溝を形成し、そのビアホールおよび配線溝にめっき法によりCu材料を充填する、いわゆるダマシン法が採用されている。

[0003] ここで、ドライエッチングは、シリコン酸化膜等の層間絶縁膜を化学的あるいは物理的に除去するが、その際に発生した反応生成物が配線溝の表面やビアホールの内壁に付着する。また、ドライエッチングの際に除去された層間絶縁膜や反応生成物は、ドライエッチング装置の内壁に付着・堆積する。このような堆積物は、プラズマに曝されると硬化し脆くなり、ドライエッチング処理中にプラズマ等の影響により脱離して粒子状となり、ウェハの表面に付着する場合がある。このような反応生成物や粒子状の異物は、十分に除去して表面を清浄化しないと、配線抵抗 R が増加を招いてしまう。

[0004] このため、反応生成物をウェット洗浄を用いて除去することが行われている。ウェット洗浄は、洗浄剤や酸、アルカリ等の薬液で処理する化学的な方法と、超音波を印加したり、純水を窒素ガスによりミスト状にして加速して噴射するような物理的に除去する、いわゆる二流体洗浄法等の物理的な方法を組み合わせて処理している。また、オゾンや水素を溶解した機能水を使用して反応生成物等を除去する手法が提案されている(特許文献1または2参照。)

特許文献1:特開2004-273961号公報

特許文献2:特開2004-096055号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] ところで、半導体装置の高集積化のため、ますますビアや配線のサイズが縮小化されている。このため、レジストの残渣やドライエッチングによる反応生成物がビアホールや配線溝に残留していると、配線抵抗の増加や、ひいては配線の断線が発生し易くなっている。このため、ウェット洗浄における清浄化のレベル向上が望まれている。
- [0006] また、CR遅延低減のため、層間絶縁膜には従来のシリコン酸化膜よりも比誘電率が低い低誘電率(Low-k)材料の採用が提案されている。Low-k材料は従来のシリコン酸化膜よりも機械的強度が低いため、ウェット洗浄において上述した二流体洗浄法を用いると、ビアホールや配線溝の損傷が生じ易くなる。清浄化が望まれる中、二流体洗浄法のような衝撃力の大きな物理的洗浄法の採用が困難になってきている。
- [0007] そこで、本発明は上記の問題を解決した新規かつ有用な半導体装置の製造方法を提供することを概括課題とする。本発明の具体的な目的は、高速動作および高信頼性を有する半導体装置の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の一観点によれば、低誘電率膜を含む絶縁層と配線からなる配線構造を有する半導体装置の製造方法であって、ドライエッチングにより前記絶縁層を開口し、前記配線の表面を露出する開口部を形成するエッチング工程と、前記絶縁層の開口部および配線の表面を洗浄する洗浄工程と、前記開口部に導電材料を充填する工程とを含み、前記洗浄工程は、洗浄液を使用して洗浄する第1の洗浄処理と、炭酸および有機酸からなる群のうちいずれかと、水とを含むリンス液を使用してリンスする処理と、中性またはアルカリ性の水素ガス溶解水を供給して洗浄する第2の洗浄処理と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。
- [0009] 本発明によれば、リンス処理において炭酸および有機酸からなる群のうちいずれかと、水とを含むリンス液を供給することで配線の表面に酸化被膜を形成して不動態化して配線材料の溶出を抑止する。次いで、第2の洗浄処理において、中性またはア

ルカリ性の水素ガス溶解水を供給して、開口部表面に付着したドライエッチングの残渣やドライエッチング装置の内壁の堆積物が再付着した異物を除去すると共に、配線表面の酸化被膜を還元して金属の状態に戻る。したがって、低誘電率膜が露出した開口部表面にダメージを与えることを抑止して清浄化できる。よって、製造歩留まりが向上し、さらに長期的な使用による配線の断線や短絡を抑止できるので、高信頼性の半導体装置を形成でき、また半導体装置の高速動作化を図れる。なお、低誘電率膜は、本願の明細書および請求の範囲において、シリコン酸化膜(比誘電率3.9～4.2)よりも比誘電率の低い絶縁膜をいう。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造工程図(その1)である。
[図2]本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造工程図(その2)である。
[図3]本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造工程図(その3)である。
[図4]本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造工程図(その4)である。
[図5]本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造工程図(その5)である。
[図6]本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造工程図(その6)である。
[図7]本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造工程図(その7)である。
[図8]本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造工程図(その8)である。
[図9]実施の形態に係る半導体装置の製造方法の洗浄工程を示すフロー図である。
[図10]低誘電率膜の弾性率と比誘電率との関係を示す図である。
[図11]図9に示す洗浄工程の変形例を示すフロー図である。
[図12]実施例および比較例の洗浄条件および評価結果を示す図(その1)である。
[図13]実施例および比較例の洗浄条件および評価結果を示す図(その2)である。
[図14]実施例および比較例の洗浄条件および評価結果を示す図(その3)である。
[図15]実施例および比較例の洗浄条件および評価結果を示す図(その4)である。

符号の説明

- [0011] 30 第1配線
31 Cu拡散防止層
32 ビア層

33 エッチングストップ層

34 配線層

35 キャップ層

36 ハードマスク層

37 ビア

39 ビアホール

40 配線溝

41 開口部

45 第2配線

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、図面を参照しつつ実施の形態を説明する。

[0013] 本発明の一実施の形態に係る半導体装置の製造方法は、デュアルダマシン法により多層配線構造を形成する方法であり、低誘電率(Low- ϵ)材料からなる低誘電率膜を層間絶縁膜として有する多層配線構造を形成する方法である。

[0014] 図1～図8は、本発明の実施の形態に係る半導体装置の製造工程図である。

[0015] 最初に、図1の工程では、p型のシリコン基板11の表面には素子領域11Aが、STI型の素子分離構造12により画成されており、かかる素子領域11Aにゲート絶縁膜13とゲート電極14が積層され、ゲート絶縁膜の両側のシリコン基板中に不純物領域(不図示)が形成され、ゲート電極14の両側には側壁絶縁膜15が形成される。このようにして、MOS(金属酸化物半導体)型トランジスタが形成される。なお、MOS型トランジスタに限定されず、例えば、ダイオード、バイポーラトランジスタ等の半導体素子でもよい。

[0016] 図1の工程ではさらに、シリコン基板11の表面とゲート電極14および側壁絶縁膜15を覆う絶縁膜18を形成する。具体的には、絶縁膜18として、化学気相堆積(CVD)法により、例えばホスホシリケートガラス(PSG)膜18を、例えば基板温度600℃で厚さ約1.5 μ m成膜する。さらに、PSG膜18の表面を化学的機械研磨(CMP)法により平坦化する。

[0017] 図1の工程ではさらに、PSG膜18の上にパッシベーション層19を形成する。具体

的には、パッシベーション層19として、プラズマCVD法により、例えばSiC膜を、ES L3(登録商標、Noveluss Systems社製)を使用し、厚さ約50nmを成膜する。得られるSiC膜は疎水性である。このSiC膜は、この上に形成される銅配線に対し、Cuの下方への拡散を防止する銅拡散防止機能も有する。

[0018] 図1の工程ではさらに、パッシベーション層19の上に、レジスト膜20を形成し、フォトリソグラフィ法により、次の工程でコンタクトホールを形成する位置に開口部20-1を形成する。

[0019] 次いで図2の工程では、レジスト膜20をマスクとして、パッシベーション層19、PSG膜18をエッチングしてシリコン基板11の表面を露出させ、コンタクトホールを18-1形成する。さらに、レジスト膜20を除去する。

[0020] 図2の工程ではさらに、シリコン基板11の表面およびコンタクトホール18-1の内壁を覆うように、バリアメタルとしてTiN、Ta等の金属層(不図示)をスパッタリングにより堆積する。さらに、CVD法によりタングステン膜20aを形成して、コンタクトホール18-1内に充填する。さらに、パッシベーション層19の上に堆積したタングステン膜20aおよび金属層を化学的機械研磨(CMP)法により除去する。このようにして、コンタクト21が形成される。

[0021] 次いで図3の工程では、パッシベーション層19の上に、例えば厚さ約150nmのLow-k材料からなる層間絶縁膜22を、例えばSiLK(登録商標)-J150(ダウケミカル社製品名)を用い、塗付法により形成する。層間絶縁膜22は、塗布後ベーキングによって溶媒を蒸発させ、熱処理によって硬化処理を行う。

[0022] 図3の工程ではさらに、層間絶縁膜22の上に、例えばCVD法により、例えばシリコン酸化膜(SiO)のキャップ層23を、厚さ約100nmに成膜する。

[0023] 図3の工程ではさらに、キャップ層23の上にレジスト膜24を形成し、フォトリソグラフィ法により、次の工程で配線溝を形成する位置に開口部24-1を形成する。さらに、レジスト膜24をマスクとして、ドライエッチングにより、キャップ層23および層間絶縁膜22をエッチングしてコンタクト21の表面を露出させる配線溝22-1を形成する。

[0024] 次いで図4の工程では、図3のレジスト膜24を除去し、さらに、コンタクト21の表面が露出した配線溝22-1に、スパッタリング法により、例えば厚さ約30nmのTa₂N₅膜

からなるバリアメタル層25、および厚さ約30nmのCu膜からなるシードメタル層26を形成する。

[0025] 図4の工程ではさらに、シードメタル層26の上に、Cu膜28を電気めっき法により成膜する。さらに、CMP法により、キャップ層20の表面上のCu膜28、シードメタル層26、およびバリアメタル層25を除去する。このようにして、第1配線30が形成される。なお、Cu膜28の代わりにCu合金膜でもよい。Cu合金としては、Cuを主成分とし、Al、Ag、およびAuのいずれかを含む合金が挙げられる。ここで、Cuが主成分とは、Cu含有量が90at%以上の場合である。また、Cu膜28の代わりに、Ag、Ag合金、Au、Au合金、Al、Al合金でもよい。これらの配線材料は、後述する第2配線およびビアを形成する導電材料としても使用される。

[0026] 次に図5の工程では、キャップ層23の上に、例えば厚さ50nmのSiC膜からなるCu拡散防止層31を、上述したパッシベーション層19と同様にプラズマCVD法により形成する。さらに、Cu拡散防止層31の表面にフッ化アンモニウム5%水溶液を滴下し、室温で約2分間接触させ、表面処理を施してもよい。その後、純水洗浄を行って処理液を除去し、スピナ乾燥を行う。疎水性SiC膜の表面が親水化される。

[0027] 図5の工程ではさらに、Cu拡散防止層31の上に、例えば、厚さ約400nmのLow-k材料からなる低誘電率膜のビア層32を形成する。ビア層32は、例えば、Low-k材料のSiLK(登録商標)-J350(ダウケミカル社製品名)を使用し、この液体材料を塗布法により成膜する。さらに、ベーキングおよび加熱キュア処理を行うことによりビア層32が形成される。

[0028] なお、ビア層32は、低誘電率膜の方がRC遅延が低減される点で好ましいが、低誘電率膜に限定されず、公知の層間絶縁膜、例えば、シリコン酸化膜(SiO)、テトラエチルオルソシリケート(TEOS)を使用してSiOを形成したTEOS膜、シリコン酸窒化膜(SiON)、PSG膜等を用いてもよい。

[0029] 図5の工程ではさらに、ビア層32の上に、例えば、厚さ約50nmのSiC膜からなるエッチングストッパ層33を形成する。エッチングストッパ層33は、上述したパッシベーション層19と同様にプラズマCVD法により形成する。なお、エッチングストッパ層33の表面に、上述したフッ化アンモニウム5%水溶液を使用した表面処理を同様にして行

ってもよい。

- [0030] 図5の工程ではさらに、エッチングストップ層33の上に、例えば、厚さ約400nmのLow-k材料からなる低誘電率膜の配線層34を形成する。配線層34は、例えば、Low-k材料のPorous SiLK(登録商標) Y(ダウケミカル社製品名)を使用して、この液体材料を塗布法により成膜する。さらに、ベーキングおよび加熱キュア処理を行うことにより配線層34が形成される。配線層34をLow-k材料により形成することで、RC遅延を大幅に低減できる。
- [0031] なお、ビア層32および配線層34の低誘電率膜は、上述した材料以外の公知の材料を用いて形成してもよい。低誘電率膜は、シリコン酸化膜(比誘電率3.9~4.2)よりも比誘電率の低い絶縁膜であるが、例えば、BSG($\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$)膜(比誘電率3.5~3.7)、SiOC膜(比誘電率2.5~2.8)、ナノクラスタリングシリカ(NCS、触媒化成工業社製品名)等のポーラスシリカ(比誘電率2.4)、ポーラスBlack Diamond(Applide Materials社製品名)、CORAL(登録商標、Noveluss Systems社製)(比誘電率3.2)、HOSP(登録商標、Honeywell Electronic Mateials社)(比誘電率2.5)の有機シロキサンが挙げられる。
- [0032] 図5の工程ではさらに、配線層34の上に、CVD法により、例えば厚さ約100nmのSiC膜で形成されたキャップ層35、厚さ約50nmの窒化シリコン(SiN)層で形成されたハードマスク層36を成膜する。
- [0033] 次いで図6の工程では、ハードマスク層36の表面にレジスト膜(不図示)を形成し、フォトリソグラフィ法により、次の工程で配線溝を形成する位置に開口部を形成する。さらに、このレジスト膜をマスクとして、ドライエッチングにより、ハードマスク層36をエッチングして開口部36-1を形成する。さらに、レジスト膜を除去する。
- [0034] 図6の工程ではさらに、ハードマスク層36およびキャップ層35の表面を覆うレジスト膜38を形成し、フォトリソグラフィ法により、ビアホールを形成する位置に開口部38-1を形成する。さらに、レジスト膜38をマスクとして、ドライエッチングにより、キャップ層35、配線層34、エッチングストップ層33、およびビア層32を貫通し、Cu拡散防止層31の表面を露出するビアホール39を形成する。
- [0035] 次いで図7の工程では、図6のレジスト膜38を除去し、さらにハードマスク層36をマ

スクとして、ドライエッチングにより、キャップ層35および配線層34をエッチングする。

[0036] 図7の工程ではさらに、ハードマスク層36をマスクとして、エッチングストップ層33、およびビアホール39の底部のCu拡散防止層31をエッチングし、第1配線30の表面を露出する。これにより、配線溝40および第1配線30の表面が露出したビアホール39が形成され、デュアルダマシンプ配線用の開口部41(配線溝40およびビアホール39)が完成する。

[0037] 図7の工程ではさらに、図7に示す構造体の表面を洗浄する。この洗浄工程は、特に、開口部41を形成した際に発生したレジスト残渣やエッチング反応生成等の異物を除去するためであり、特に、開口部41および第1配線30の表面に付着した異物を除去するために行う。このような異物はデュアルダマシンプ配線の配線抵抗の増大あるいは断線を生じさせるおそれがあるが、以下に述べる洗浄工程により極めて有効に異物を除去することができると共に、低誘電率膜のビア層32や配線層34の損傷を回避できるものである。

[0038] 図9は、本実施の形態に係る半導体装置の製造方法の洗浄工程を示すフロー図である。図9を参照するに、洗浄工程では、洗浄液による洗浄処理(第1洗浄処理、S102)、炭酸ガス溶解水によるリンス処理(S104)、中性またはアルカリ性の水素ガス溶解水による洗浄処理(第2洗浄処理、S106)、必要に応じて行う水によるリンス処理(S108)、および乾燥処理(S110)をこの順で行う。以下、図7および図9を参照しつつ、洗浄工程の各処理について説明する。

[0039] 最初に、洗浄液による第1洗浄処理を行う(S102)。第1洗浄処理は、図7の構造体が形成されたウェハを、枚葉式のスピンド洗浄装置を用いて、例えば100～1000rpmで回転させながら洗浄液をウェハ表面に供給する。洗浄液としては、例えば、有機アミン系洗浄剤、フッ素化合物(例えば、フッ化アンモニウム)系洗浄剤、リン酸アンモニウム系洗浄剤、有機酸系洗浄剤、フッ化水素酸、シュウ酸、アンモニア等を用いることができる。洗浄液の供給量は、ウェハサイズに応じて適宜選択されるが、0.05L/分～2L/分の範囲に設定することが好ましい。第1洗浄処理により、開口部41および第1配線30の表面に付着したレジスト残渣やエッチング反応生成物等の比較的大きな異物を除去することができる。

- [0040] 次いで、ウェハの表面を炭酸ガス溶解水を使用してリンス処理を行う(S104)。具体的には、リンス処理は、ウェハを回転させながら、炭酸ガス溶解水をウェハ表面に供給して行う。これにより、ウェハ表面に残留する洗浄液を除去する。炭酸ガス溶解水は、純水に炭酸ガスを吹き込んで溶解したものであり、炭酸(H_2CO_3)を含んでいる。炭酸ガス溶解水は弱酸性で、pH6から7未満である。
- [0041] なお、仮にリンス液に純水を用いた場合は、純水とウェハとの摩擦により静電気が発生し、あるいは、ドライエッチングの際にプラズマにより電荷が図7に示す構造体に蓄積されており、構造体を静電破壊することがある。しかし、リンス液に炭酸ガス溶解水を用いることで、静電気の発生を抑止でき、あるいは、蓄積された電荷を放電できる。さらに、このような静電気の発生や電荷の悪影響をいっそう抑止する点で、炭酸ガス溶解水の比抵抗を $0.01\text{M}\Omega\cdot\text{cm}\sim 1.0\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ に設定することが好ましい。炭酸ガス溶解水の比抵抗が $0.01\text{M}\cdot\text{cm}$ 未満では、炭酸ガスの水に対する溶解度の点から実用的ではなく、比抵抗が $1.0\text{M}\cdot\text{cm}$ を超えると静電気の発生の抑制効果が次第に低下する傾向がある。
- [0042] また、第1洗浄処理(S102)において、有機アミン系洗浄剤を使用した場合、第1配線30のCu膜の表面の酸化銅の被膜が除去されてしまう。さらに、リンス液を単に純水にした場合に、純水中に溶存する酸素や蓄積された電荷の影響によりCu膜の溶出が生じるおそれがある。これに対して、リンス液に炭酸ガス溶解水を用いることで、開口部に露出する第1配線30のCu膜の表面に酸化銅あるいは炭酸銅の薄い被膜が形成され不動態化される。このため第1配線30の表面のCu膜が溶出することを防止できる。炭酸ガス溶解水は、炭酸銅の被膜が形成されるので、Cu膜の溶出をいっそう防止できる点で好ましい。また、炭酸ガス溶解水は、第1配線30がCu膜以外に上述したCuを主成分とするCu合金膜でもCu膜と同様の効果がある点で好ましい。
- [0043] また、炭酸ガス溶解水は、図7の構造体の表面に残留した場合でも、炭酸が固体として単離されないので、次の第2洗浄(S106)により容易に除去できる点で、後述する他の弱酸を使用するよりも好ましい。
- [0044] 次いで、ウェハの表面に中性またはアルカリ性の水素ガス溶解水を供給して第2洗浄処理を行う(S106)。第2洗浄処理は、図7の構造体が形成されたウェハを、枚葉

式のスピン洗浄機を用いて、中性またはアルカリ性の水素ガス溶解水をウェハ表面に供給する。第2洗浄処理により、先の第1洗浄処理により除去しきれなかった異物、特に、エッチング反応生成物やエッチング処理容器の内壁等に堆積してウェハ表面に付着した微小な粒子状の異物を除去できる。さらに、第2洗浄処理はこのような異物のウェハ表面への再付着を抑止できる。この水素ガス溶解水の詳細な作用については明らかではないが、水素ガス溶解水は、ウェハ表面に供給されると、ウェハ表面およびそこに付着した異物のそれぞれのゼータ電位を異ならせる働きがあると推察される。水素ガス溶解水の効果は後述する実施例において説明する。

- [0045] 水素ガス溶解水は、純水に電解質を添加せずに電気分解によりカソード側で、 $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$ の反応により発生した水素が純水に溶解して得られるものである。また、水素ガス溶解水は、水素を純水に吹き込んで溶解させることで得られる。水素ガス溶解水中の水素ガスの溶存量は、例えば0.5ppm～1.5ppmに設定する。
- [0046] 水素ガス溶解水は、アルカリ性としてもよく、アルカリ性とするためのpH調整剤が添加されてもよい。このようなpH調整剤としては、水酸化テトラメチルアンモニウム(TM AH)、水酸化カリウム、アンモニアが挙げられる。水素ガス溶解水を中性あるいはアルカリ性に設定することで、開口部41に露出する第1配線30のCu膜の表面の酸化銅を還元しあるいは炭酸銅を除去して、金属Cuを露出することができる。その結果、次の工程でビアホールに埋め込むCu材料と第1配線30との接触抵抗を大幅に低減できる。
- [0047] 水素ガス溶解水の供給量は、ウェハサイズに応じて適宜選択されるが、0.1L/分～3L/分の範囲に設定することが好ましい。
- [0048] また、水素ガス溶解水をウェハの表面に供給する際に、吐出ノズル等を用いてウェハの表面に単に注ぐように供給してもよいが、吐出ノズルに超音波振動子を設置して、水素ガス溶解水に超音波を印加しながらウェハの表面に注ぐ方が好ましい。超音波の衝撃によって粒子状の異物が除去され易くなる。粒子状の異物を除去し易い点で、超音波の周波数は0.5MHz～10MHz、超音波の出力は0.3W～10Wに設定することが好ましい。
- [0049] ところで、従来の二流体洗浄法は、衝撃力が強いので粒子状の異物の除去能力に

優れるが、低誘電率膜、特に多孔質の低誘電率膜は機械的強度が低下しているため、機械的なダメージを受け易い。

[0050] 図10は低誘電率膜の弾性率と比誘電率との関係を示す図である。図10は、縦軸が弾性率Eで対数目盛であり、上方ほど弾性率Eが高くなるように示している。また、横軸は比誘電率kを示し、右方ほど比誘電率kが高くなるように示している。

[0051] 図10を参照するに、低誘電率膜は、比誘電率kが低下するほど、指数関数的に弾性率Eが低下することが分かる。すなわち、RC遅延を低減するために、より低い比誘電率kの材料を使用すると、低誘電率膜の弾性率Eが低下するため、第2洗浄処理において衝撃力のより低い洗浄方法が必要となる。上記の超音波が印加された水素ガス溶解水の衝撃は二流体洗浄法よりも低いため、低誘電率膜からなるビア層32や配線層34の損傷を抑止できる。

[0052] 図9に戻り、次いで、必要に応じて純水をウェハの表面に供給してリンス処理を行う(S108)。また、純水の代わりに純水に弱酸性あるいは弱アルカリ性のpH調整剤を添加してpH6.5～pH7.5に調製されたリンス液を用いてもよい。

[0053] 次いで、乾燥処理を行う(S110)。乾燥処理は、例えばスピンドライヤを用いてウェハを高速回転(2000rpm～5000rpm)し、遠心力によりウェハ表面の水を振り切る。以上により洗浄工程が完了する。

[0054] なお、上述した洗浄工程では、炭酸ガス溶解水によるリンス処理(S104)を行ったが、以下に示すように、炭酸ガス溶解水の代わりに、純水に酸性を示す有機酸を添加した酸性水を用いてもよい。

[0055] 図11は、図9に示す洗浄工程の変形例を示すフロー図である。図中、先に説明した部分に対応する部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

[0056] 図11を参照するに、洗浄工程の変形例では、洗浄液による洗浄処理(S102)、弱酸性水によるリンス処理(S104a)、必要に応じて行う水または炭酸ガス溶解水によるリンス処理(S105)、中性またはアルカリ性の水素ガス溶解水による洗浄処理(S106)、必要に応じて行う水によるリンス処理(S108)、および乾燥処理(S110)をこの順で行う。

[0057] 洗浄工程の変形例では、洗浄液による洗浄処理(S102)の後に弱酸性水によるリ

ンス処理を行う(S104a)。弱酸性水は、純水に、弱酸性を示す有機酸を添加したものである。このような有機酸としては、例えば、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、グリコール酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸等が挙げられる。弱酸性水のリンス液を使用することで、上述した炭酸ガス溶解水と同様の効果、すなわち、静電気の発生や蓄積された電荷による悪影響の抑止、および第1配線30のCu膜の表面の不動態化の効果を有する。

[0058] 次いで、必要に応じて、ウェハの表面を水または炭酸ガス溶解水を使用してリンス処理を行う(S105)。有機酸が図7の構造体の表面に残留することを回避できる。なお、このリンス処理は、次の中性またはアルカリ性の水素ガス溶解水による洗浄処理(S106)により代替できる場合は行わなくともよい。これ以降の処理は上述した図9に示す処理と同様であるので説明を省略する。

[0059] 洗浄工程の後に、図8の工程では、図4の工程と同様に、ビアホール39および配線溝40(図7に示す。)にバリアメタル層42、シードメタル層43、Cu膜44を順に積層する。さらに、CMP法により、ハードマスク層36を研磨ストップ層として、ハードマスク層36上のバリアメタル層、シードメタル層およびCu膜(以上不図示)を除去する。これにより、第2配線45が完成し、ビア37および第2配線45からなるデュアルダマシン配線が形成される。なお、ハードマスク層36は、上述のCMP法による処理の際に消滅してもよい。

[0060] 図8の工程ではさらに、第2配線45およびハードマスク層36の上に、例えば厚さ50 nmのSiC膜で形成されるCu拡散防止層48をプラズマCVD法により成膜する。さらに、拡散防止層48の上に、CVD法によりシリコン酸化膜49、およびシリコン窒化膜からなるパッシベーション層50を形成する。なお、図示を省略するが、第2配線45に電氣的に接続されたパッド電極をパッシベーション層50上に形成してもよい。

[0061] なお、さらに配線を多層に形成する場合は、上述した図5のビア層32等の形成から図8のCMP法による処理の工程を繰り返して行えばよい。

[0062] 本実施の形態によれば、リンス処理(図9に示すS104)においてリンス液として炭酸ガス溶解水をウェハ表面に供給することで、第1配線30の表面に酸化銅あるいは炭酸銅の被膜を形成して不動態化させCu膜28の溶出を抑止する。そして、第2洗浄

処理(図9に示すS106)において中性あるいはアルカリ性の水素ガス溶解水をウェハ表面に供給することで粒子状の異物を除去すると共に、第1配線30の表面の酸化銅の被膜を還元し、あるいは炭酸銅の被膜を除去して第1配線30のCu金属表面を形成する。したがって、第1配線30の溶出を抑止しつつ、低誘電率膜からなるビア層32および配線層34の損傷を回避しつつ、粒子状の異物を除去できる。その結果、損傷が回避されたビア層32および配線層34の低誘電率と、配線抵抗が低減されるので、CR遅延が低減でき、よって、高速動作が可能で高信頼性の半導体装置が実現できる。さらに、第1配線30の表面が金属表面となるので、ビア37との接触抵抗が低減され、CR遅延をいっそう低減できる。

[0063] また、リンス処理(図9に示すS104)においてリンス液として有機酸の水溶液を供給すること(図11に示すS104a)で、炭酸ガス溶解水を使用した場合と同様の効果が得られる。

[0064] なお、本実施の形態では、図8に示すビア層32と配線層34との間にエッチングストップ層33を設けた例を説明したが、エッチングストップ層33を省略してもよい。また、図4の工程において、レジスト膜24を除去した後に、上述した図9または図11に示す洗浄工程を行ってもよい。Low-k材料からなる層間絶縁膜22に形成された配線溝22-1に損傷を与えずに、配線溝22-1の表面を清浄化できる。

[0065] [実施例]

次に上述した実施の形態に係る半導体装置の製造方法の実施例を説明する。上述した実施の形態の半導体装置について、ビア300万個を配線により電氣的に直列に接続したビアチェーンをウェハ表面に100個形成した。先の図8に示したビア層32および配線層34には様々なLow-k材料を使用して、先の図7に示す構造体が形成されたウェハを様々な洗浄条件により洗浄を行った。

[0066] まず、実施例および比較例に共通する半導体装置の製造例について説明する。最初に、200mmのウェハを使用して、上述した製造方法の図1～図3までの工程を行った。次いで、先の図4を参照するに、第1配線30が形成された層間絶縁膜22として、Porous SiLK(登録商標) Y(前出)をスピンコータで厚さ150nmに形成した。さらに、キャップ層23としてCVD法によりシリコン酸化膜(厚さ100nm)を形成した。

- [0067] 次いで、図4で説明した製造方法により、キャップ層23および層間絶縁膜22に、第1配線用の配線溝(幅100nm、深さ250nm)を形成した。次いで、第1配線30を、上述した製造方法と同様に、スパッタ法によりTa₂N₅膜(厚さ30nm)のバリアメタル層25およびCu膜(厚さ30nm)のシードメタル層26を形成し、電気めっき法によりCu膜28を配線溝を充填する厚さに形成した。次いで、CMP法により、キャップ層23を露出するまで平坦化してCu膜28を最終的に厚さ約190nmに形成した。
- [0068] 次いで、先の図5を参照するに、プラズマCVD法により、キャップ層23および第1配線30上に、SiC膜(厚さ50nm)のCu拡散防止層31、後述する材料からなるビア層32(厚さ500nm)、SiC膜(厚さ50nm)のエッチングストップ層33、後述する材料からなる配線層34(厚さ400nm)、SiC膜(厚さ100nm)のキャップ層35、SiN膜(厚さ50nm)のハードマスク層36をこの順に積層した。
- [0069] 次いで、先の図6および図7で説明した方法で第1配線のCu膜の表面を露出するビアホール39(内径130nm、深さ150nm)および配線溝40(幅130nm、深さ150nm)を形成した。なお、内径および幅は、ウェハ面に平行な断面における寸法である。
- [0070] 次いで、ビアホール39と配線溝40からなる開口部41を図9に示す手順、すなわち、S102、S104、S106、およびS110をこの順で行った。まず、スピンドライヤを用いて、ウェハを1000rpmで回転させながら洗浄液(後程示す。)をウェハの表面に1L/分の供給量で供給しながら2分間洗浄した(S102)。次いで、ウェハを1000rpmで回転させながら、pHおよび比抵抗を設定した炭酸ガス溶解水をウェハの表面に2L/分の供給量で供給しながらリンスした(S104)。
- [0071] 次いで、ウェハを1000rpmで回転させながら、pHを設定した水素ガス溶解水を吐出ノズルに超音波振動子を設け、2MHz、40Wのパワーの超音波を印加して0.5L/分の供給量でウェハ表面に供給しながら洗浄した(S106)。なお、比較例4~10では、水素ガス溶解水の洗浄の代わりに、二流体洗浄法により、純水(供給量0.1L/分)を窒素ガス(流量100L/分)でミスト状にして、ウェハ表面に噴射して洗浄を行った。次いで、スピンドライヤを用いてウェハを3000rpmで30秒間回転させて、乾燥した(S110)。以上により、開口部41を含むウェハ表面の洗浄を完了した。
- [0072] 次いで、先の図8に示す製造工程と同様にして、スパッタ法によりTa₂N₅膜(厚さ30nm)

m)のバリアメタル層42およびCu膜(厚さ30nm)のシードメタル層43を形成し、電気めっき法によりCu膜44を配線溝を充填する厚さに形成した。次いで、CMP法により、キャップ層36を露出するまで平坦化してビアおよび第2配線45を形成した。さらに、第2配線45およびハードマスク層36の表面に、プラズマCVD法により、SiC膜(厚さ50nm)のCu拡散防止層48、シリコン酸化膜(厚さ600nm)およびシリコン窒化膜49からなるパッシベーション膜50(厚さ50nm)を形成する。さらに、ビア300万個を第1配線30と第2配線45により電氣的に直列に接続したビアチェーンの両端に導通試験用の端子を形成した。

[0073] 実施例および比較例の評価として、開口部の洗浄を完了した後にウェハ表面の清浄度を評価するため、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、ウェハ表面の異物の数を計数した。計数方法は、SEMによりウェハの表面を拡大し、ウェハの表面の 1cm^2 の領域内にある、 $0.2\mu\text{m}$ 以上の大きさの異物を計数した。

[0074] また、SEMにより洗浄後の配線溝およびビアホール等の配線パターンの損傷の有無を評価した。具体的には、ウェハ表面 1cm^2 の範囲をSEMにより9箇所観察し、配線溝やビアホールの一部に潰れやめくれが1箇所でも認められた場合に損傷有りとした。なお、ウェハ表面 1cm^2 の範囲には、配線溝が全長10m、ビアホールが40000個形成されている。

[0075] また、ビアチェーンの断線を導通試験により評価し、導通有りの場合を合格とし、合格したビアチェーン数/ビアチェーンの総数(100個) $\times 100$ をビアチェーン歩留まり(%)とした。

[0076] 次に、実施例および比較例の洗浄条件および評価結果を説明する。図12～図15は、実施例および比較例の洗浄条件および評価結果を示す図である。

[0077] [実施例1～5および比較例1～4]

図12には、実施例1～5および比較例1～4、並びに次に説明する実施例6および比較例5の洗浄条件および評価結果を示している。以下、図12を参照しながら説明する。

[0078] 実施例1～5および比較例1～4では、先の図6に示すビア層32および配線層34を、Porous SiLK(登録商標) Y(前出)を使用し、スピンコータを用いて形成した。

洗浄液は、フッ素化合物ベースのEKC640(登録商標、EKC社製)を使用した。また、図11に示すように、炭酸ガス溶解水の比抵抗と水素ガス溶解水のpHを設定した。炭酸ガス溶解水の比抵抗は、炭酸ガスの濃度を調整して制御した。また、水素ガス溶解水のpH調整剤としてTMAHを使用して所定のpHに設定した。なお、以下の実施例および比較例も同様にして水素ガス溶解水のpHを設定した。

[0079] 実施例1～5では、ウェハ表面の異物の個数が0個であり、配線パターンの損傷がなかった。比較例1は、ビアチェーン歩留まりが80%に対して、実施例1～3では100%になっている。比較例1は、炭酸ガス溶解水の比抵抗が $2.1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ に設定され、一方、実施例1～3は、 $0.01\text{M}\Omega\cdot\text{cm}\sim 1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ に設定されている。このことから、炭酸ガス溶解水の比抵抗が $0.01\text{M}\Omega\cdot\text{cm}\sim 1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ が好ましいことが分かる。

[0080] また、実施例1、4、および5では、水素ガス溶解水のpHを7～9.8に設定し、これに対し、比較例2では、水素ガス溶解水のpHを6、比較例3では、水素ガス溶解水のpHを11に設定し、これ以外は同様の条件で洗浄工程を行った。異物の個数が比較例2は、実施例1、4および5よりも悪い結果となり、ビアチェーン歩留まりは、比較例2および3が実施例1、4および5よりも大幅に悪化している。これらのことから、水素ガス溶解水のpHを7～9.8に設定することが好ましいことが分かる。

[0081] また、比較例4では、水素ガス溶解水による洗浄を行わず、その代わりに上述した二流体洗浄法を用いて洗浄を行った。比較例4では、異物の個数、配線パターンの損傷、およびビアチェーン歩留まりが実施例1～5よりも悪化している。このことから、実施例1～5の方が、二流体洗浄法よりも洗浄能力が高く、かつPorous SiLK(登録商標) Y(前出)からなるビア層および配線層にダメージを与えず、よって高信頼性の半導体装置を製造できることが分かる。

[0082] [実施例6および比較例5]

実施例6および比較例5では、先の図6に示すビア層32にプラズマCVD法によりシリコン酸化膜を形成した以外は、実施例1～5と同様の構成および洗浄条件とした。但し、比較例5では水素ガス溶解水による洗浄を行わず、その代わりに上述した二流体洗浄法を用いて洗浄を行った。

[0083] 比較例5では、ビア層32がPorous SiLK(登録商標) Y(前出)よりも弾性率等の機械的強度が高いシリコン酸化膜を使用したにも拘わらず、配線パターンの損傷が認められ、ビアチェーン歩留まりが比較例4よりもやや良好であるものの、実施例6よりも大幅に悪化している。このことから、水素ガス溶解水による洗浄の方が二流体洗浄法よりも優れていることが分かる。

[0084] [実施例7～11および比較例6]

図13には、実施例7～11および比較例6、並びに次に説明する実施例12および比較例7の洗浄条件および評価結果を示している。以下、図13を参照しながら説明する。

[0085] 実施例7～11および比較例6では、先の図6に示すビア層32および配線層34を、ポーラスBlack Diamond(前出)を使用し、CVD法により形成した。洗浄液は、シュウ酸3wt%水溶液を使用した。また、図13に示すように炭酸ガス溶解水の比抵抗と水素ガス溶解水のpHを設定した。

[0086] 実施例7～11では、ウェハ表面の異物の個数が0個であり、配線パターンの損傷がなかった。実施例7～9により、炭酸ガス溶解水の比抵抗が $0.01\text{M}\Omega\cdot\text{cm}\sim 1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ が好ましいことが分かる。また、実施例7、10、および11から、水素ガス溶解水のpHを7～9.8に設定することが好ましいことが分かる。

[0087] また、比較例6では、水素ガス溶解水による洗浄を行わず、その代わりに上述した二流体洗浄法を用いて洗浄を行った。比較例6では、異物の個数、配線パターンの損傷、およびビアチェーン歩留まりが実施例7～11よりも悪化している。このことから、ビア層および配線層材料にポーラスBlack Diamond(前出)を用いた場合は、水素ガス溶解水による洗浄の方が、二流体洗浄法よりも洗浄能力が高く、かつダメージを与えず、よって、高信頼性の半導体装置を製造できることが分かる。

[0088] [実施例12および比較例7]

実施例12および比較例7では、先の図6に示すビア層32にプラズマCVD法によりシリコン酸化膜を形成した以外は、実施例7～11と同様の構成および洗浄条件とした。但し、比較例7では水素ガス溶解水による洗浄を行わず、その代わりに上述した二流体洗浄法を用いて洗浄を行った。

[0089] 比較例7では、ビア層32のシリコン酸化膜がポーラスBlack Diamond(前出)よりも弾性率等の機械的強度が高いにも拘わらず配線パターンの損傷が認められ、ビアチェーン歩留まりが比較例6よりもやや良好であるものの、実施例12よりも大幅に悪化している。このことから、水素ガス溶解水による洗浄が二流体洗浄法よりも優れていることが分かる。

[0090] [実施例13～17および比較例8]

図14には、実施例13～17および比較例8の洗浄条件および評価結果を示している。以下、図14を参照しながら説明する。

[0091] 実施例13～17および比較例8では、先の図6に示すビア層32および配線層34を、CORAL(登録商標、前出)を使用し、CVD法により形成した。洗浄液は、シュウ酸3wt%水溶液を使用した。また、図13に示すように炭酸ガス溶解水の比抵抗と水素ガス溶解水のpHを設定した。

[0092] 実施例13～17では、ウェハ表面の異物の個数が0個であり、配線パターンの損傷がなかった。実施例13～15により、炭酸ガス溶解水の比抵抗が $0.01\text{M}\Omega\cdot\text{cm}\sim 1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ が好ましいことが分かる。また、実施例13、16、および17から、水素ガス溶解水のpHを7～9.8に設定することが好ましいことが分かる。

[0093] また、比較例8では、水素ガス溶解水による洗浄を行わず、その代わりに上述した二流体洗浄法を用いて洗浄を行った。比較例8では、異物の個数、配線パターンの損傷、およびビアチェーン歩留まりが実施例13～17よりも悪化している。このことから、ビア層および配線層材料にCORAL(登録商標、前出)を用いた場合は、水素ガス溶解水による洗浄の方が、二流体洗浄法よりも洗浄能力が高く、かつダメージを与えず、よって、高信頼性の半導体装置を製造できることが分かる。

[0094] [実施例18～23および比較例9]

図15には、実施例18～23および比較例9、並びに次に説明する実施例24および比較例10の洗浄条件および評価結果を示している。以下、図15を参照しながら説明する。

[0095] 実施例18～23および比較例9では、先の図6に示すビア層32および配線層34を、ポーラスシリカ系のNCS(前出)を使用し、スピンコータを用いて形成した。洗浄液

は、シュウ酸3wt%水溶液を使用した。また、図15に示すように炭酸ガス溶解水の比抵抗と水素ガス溶解水のpHを設定した。

[0096] 実施例18～23では、ウェハ表面の異物の個数が0個であり、配線パターンの損傷がなかった。実施例18～20により、炭酸ガス溶解水の比抵抗が $0.01\text{M}\Omega\cdot\text{cm}\sim 1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ が好ましいことが分かる。また、実施例18、21、および22から、水素ガス溶解水のpHを7～9.8に設定することが好ましいことが分かる。

[0097] また、実施例23では、水素ガス溶解水による洗浄の際に、超音波を印加せずに水素ガス溶解水をウェハ表面に注いだ。この場合もウェハ表面の異物の個数、配線パターンの損傷、およびビアチェーンの歩留まりが、超音波を印加した実施例22と同様の良好な結果が得られた。このことから、水素ガス溶解水による洗浄は、超音波のような物理的な作用がなくとも異物の除去能力が優れていることが分かる。よって、従来、十分に清浄化できなかった機械的強度が低い低誘電率膜にも適用可能なことが期待できる。

[0098] また、比較例9では、水素ガス溶解水による洗浄を行わず、その代わりに上述した二流体洗浄法を用いて洗浄を行った。比較例9では、異物の個数、配線パターンの損傷、およびビアチェーン歩留まりが実施例18～23よりも悪化している。このことから、ビア層および配線層材料にナノクラスティングシリカ(前出)を用いた場合は水素ガス溶解水による洗浄の方が、二流体洗浄法よりも洗浄能力が高く、かつダメージを与えず、よって、高信頼性の半導体装置を製造できることが分かる。

[0099] [実施例24および比較例10]

実施例24および比較例10では、先の図6に示すビア層32にプラズマCVD法によりシリコン酸化膜を形成した以外は、実施例18～23と同様の構成および洗浄条件とした。但し、比較例10では水素ガス溶解水による洗浄を行わず、その代わりに上述した二流体洗浄法を用いて洗浄を行った。

[0100] 比較例10では、ビア層32のシリコン酸化膜がナノクラスティングシリカ(前出)よりも弾性率等の機械的強度が高いにも拘わらず配線パターンの損傷が認められ、ビアチェーン歩留まりが実施例24よりも大幅に悪化している。このことから、水素ガス溶解水による洗浄が二流体洗浄法よりも優れていることが分かる。

[0101] 以上本発明の好ましい実施の形態について詳述したが、本発明は係る特定の実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載された本発明の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。例えば、本実施の形態に係る製造方法の洗浄工程は、他の半導体装置、例えばビア層および配線層のいずれもがシリコン酸化膜からなる場合でも適用できる。

産業上の利用可能性

[0102] 以上詳述したところから明らかなように、本発明によれば、高速動作および高信頼性を有する半導体装置の製造方法を提供できる。

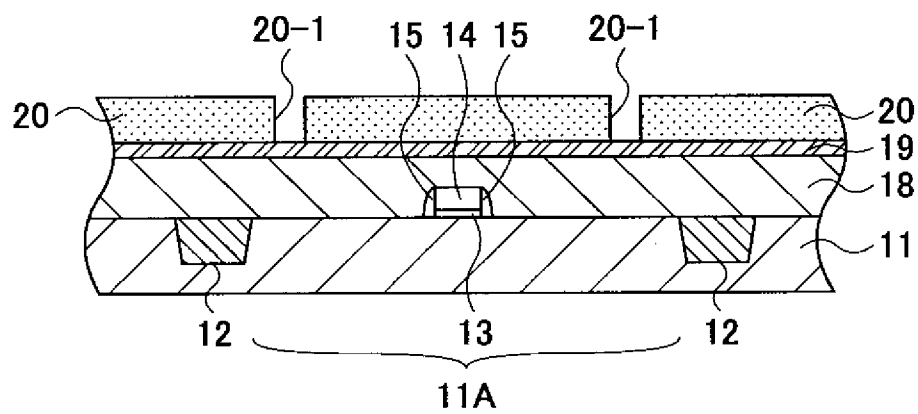
請求の範囲

- [1] 基板上に低誘電率膜を含む絶縁層と配線からなる配線構造を有する半導体装置の製造方法であって、
ドライエッチングにより前記絶縁層を開口し、前記配線の表面を露出する開口部を形成するエッチング工程と、
前記絶縁層の開口部および配線の表面を洗浄する洗浄工程と、
前記開口部に導電材料を充填し他の配線を形成する工程とを含み、
前記洗浄工程は、
洗浄液を使用して洗浄する第1の洗浄処理と、
炭酸および有機酸からなる群のうちいずれかと、水とを含むリンス液を使用してリンスする処理と、
中性またはアルカリ性の水素ガス溶解水を前記基板表面に供給して洗浄する第2の洗浄処理と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。
- [2] 前記絶縁層は、前記配線上にビア層と配線層とがこの順に積層してなり、前記配線層が低誘電率膜からなることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [3] 前記低誘電率膜がシリコン系材料の場合は、第1の洗浄処理の洗浄液にフッ素化合物系の洗浄液を使用することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [4] 前記炭酸を含むリンス液は、炭酸ガスを水に溶解した炭酸ガス溶解水であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [5] 前記有機酸は、その水溶液が酸性を示すことを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [6] 前記リンス液に有機酸が含まれる場合は、前記リンスする処理と、第2の洗浄処理との間に、水または炭酸ガス溶解水を基板表面に供給してリンスすることを特徴とする請求項1の半導体装置の製造方法。
- [7] 前記リンス液の比抵抗が $0.01\text{M}\Omega\cdot\text{cm}\sim 1.0\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲に設定されることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [8] 前記中性またはアルカリ性の水素ガス溶解水は、pHが7～9.8の範囲に設定され

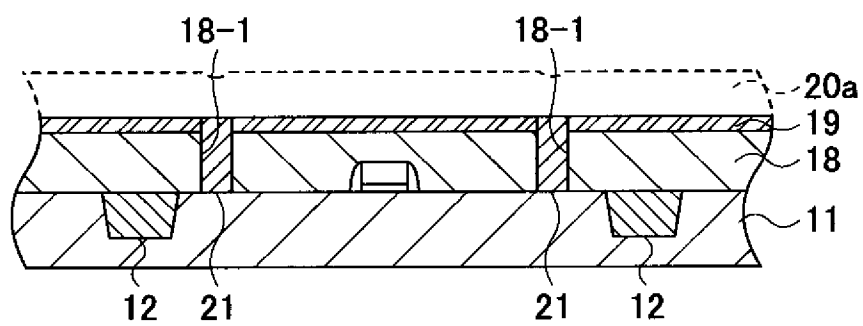
てなることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

- [9] 前記アルカリ性の水素ガス溶解水は、水素ガスを溶解した水にアルカリ性のpH調整剤が添加されてなることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [10] 前記第2の洗浄処理は、前記水素ガス溶解水に超音波を印加して洗浄することを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [11] 前記洗浄工程は、基板を回転させながら行うことを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。
- [12] 前記配線は、Cu、Cuを主成分としAl、Ag、およびAuのいずれかを含む合金からなることを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

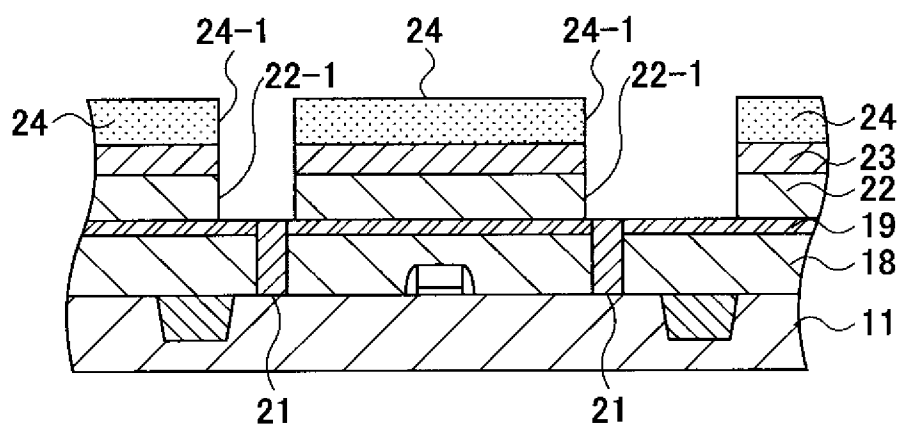
[図1]



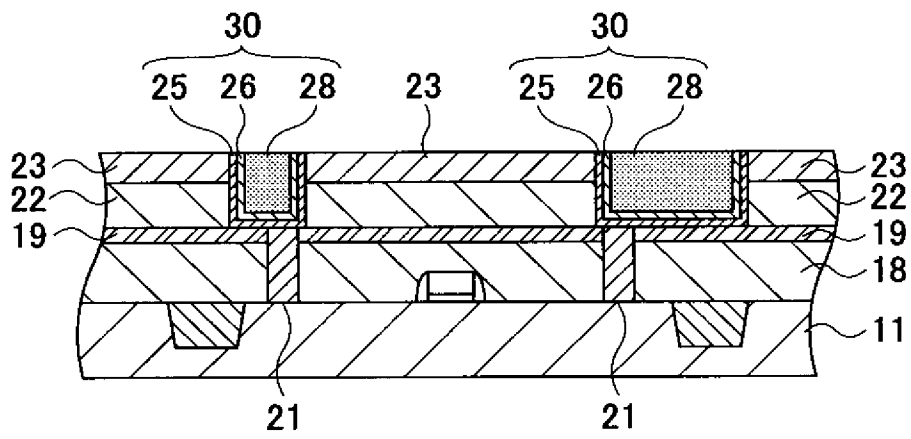
[図2]



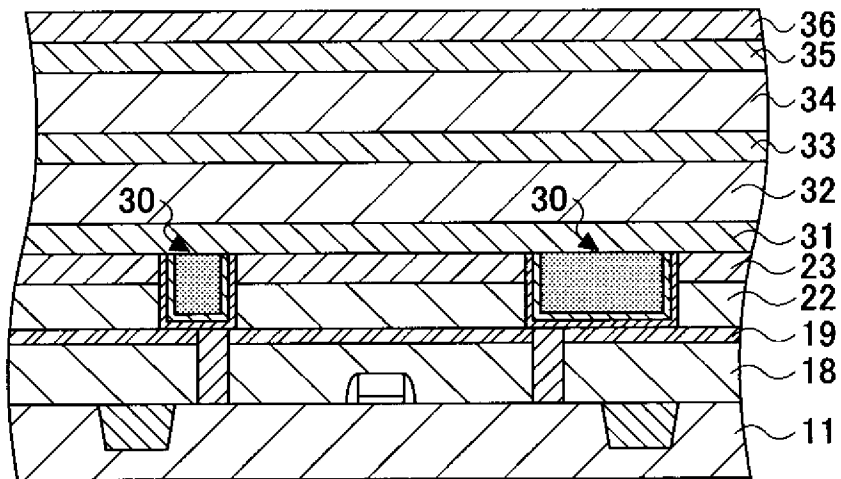
[図3]



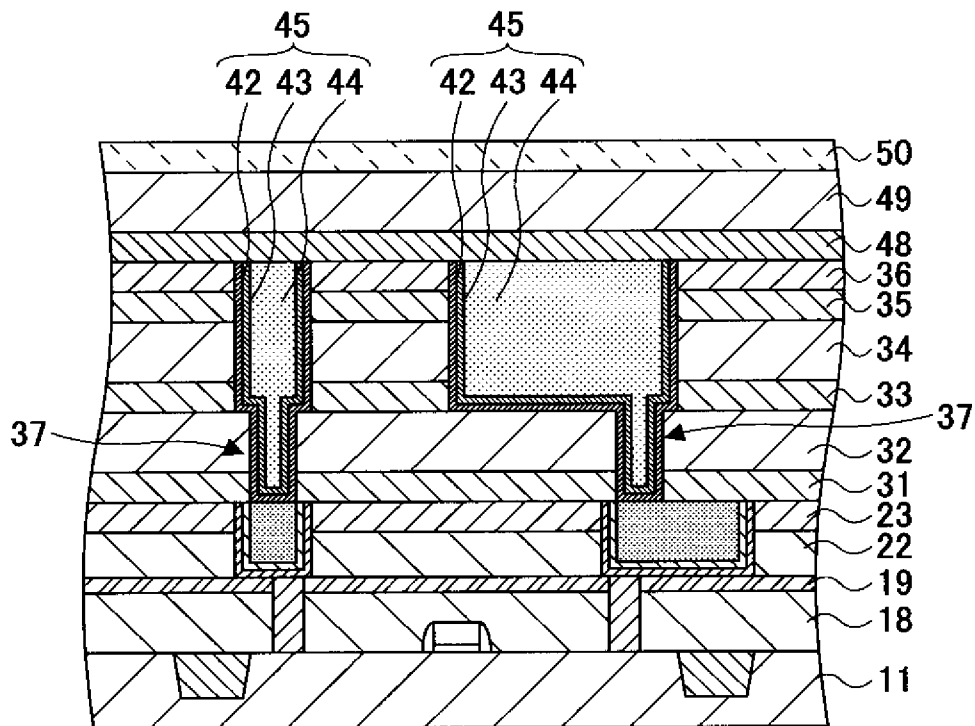
[図4]



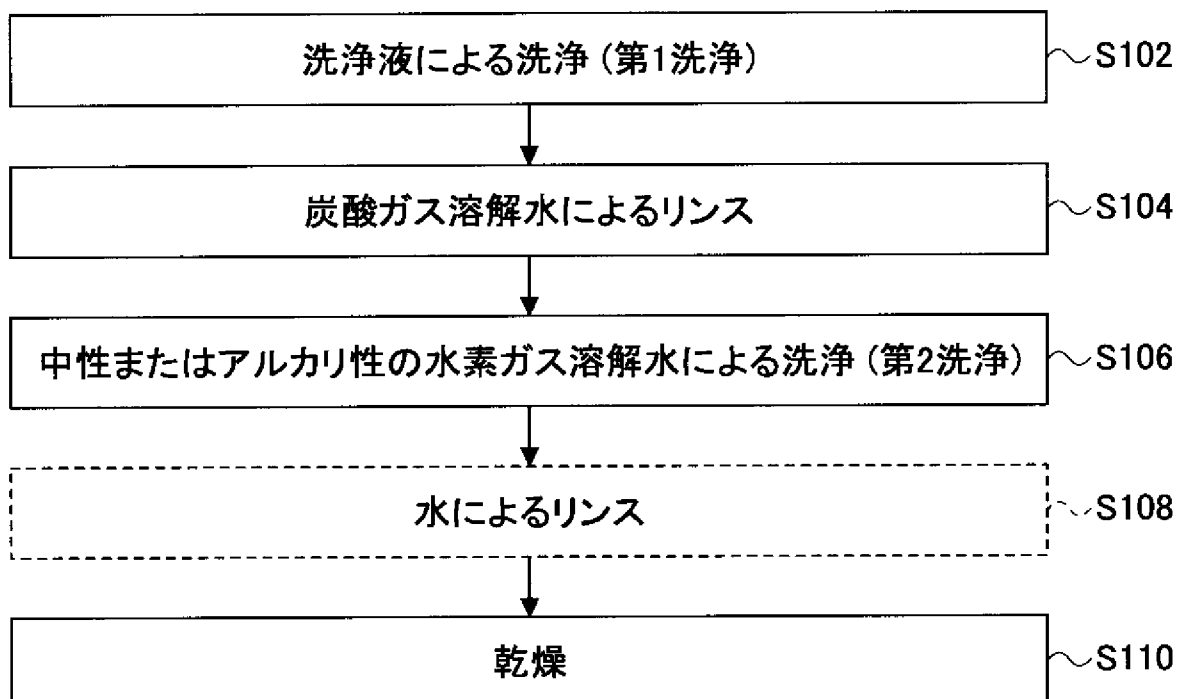
[図5]



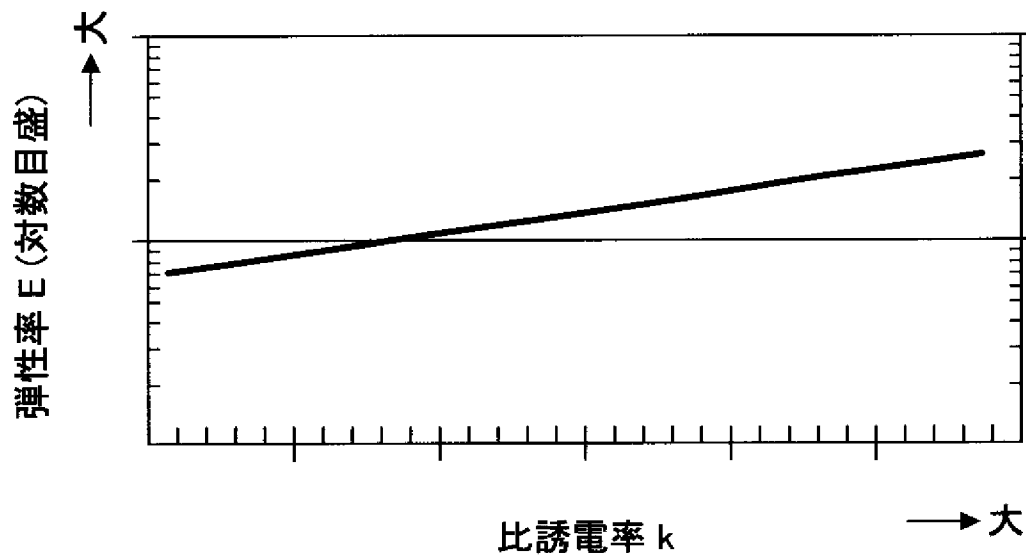
[図8]



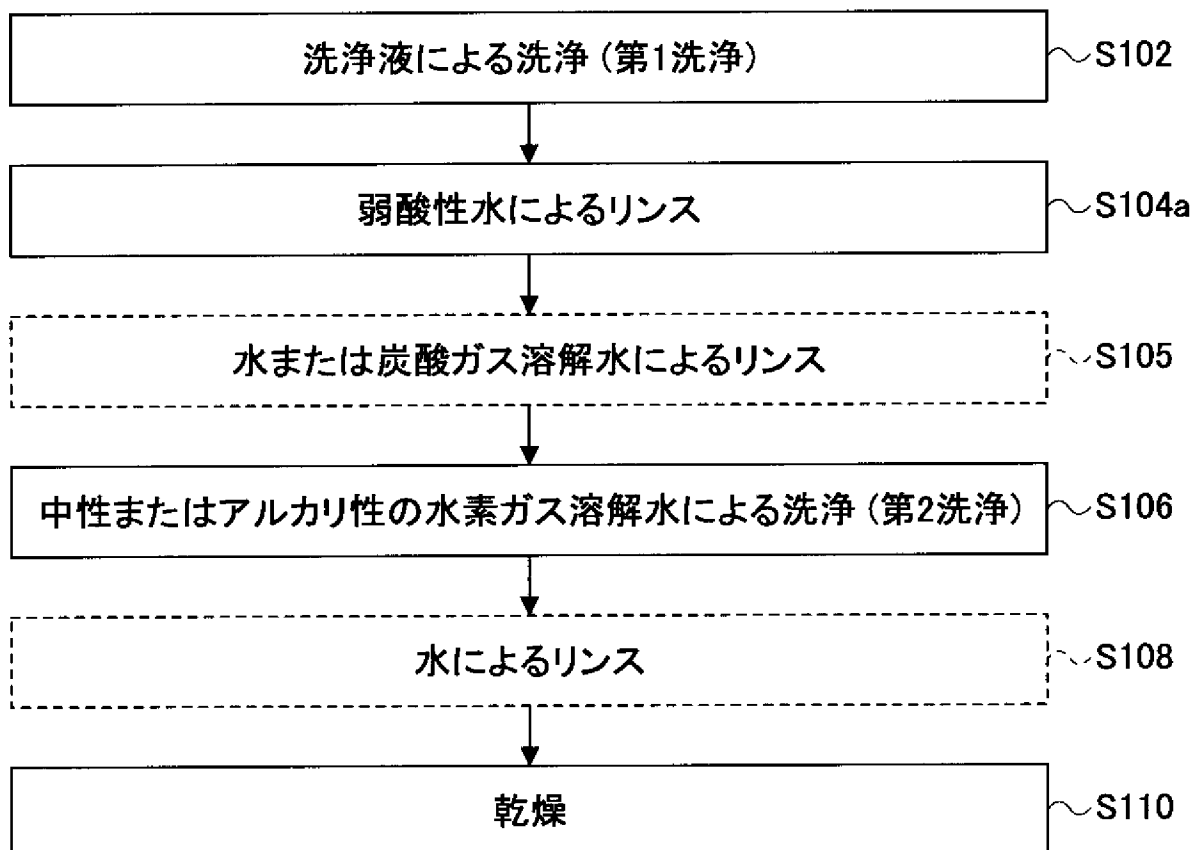
[図9]



[図10]



[図11]



[図12]

	炭酸ガス溶解水 比抵抗(M Ω ・cm)	水素ガス 溶解水 pH	異物 (個)	配線 パターンの 損傷	ビアチェーン 歩留り(%)	備考
実施例1	0.01	8.0	0	なし	100	
実施例2	0.5	8.0	0	なし	100	
実施例3	1.0	8.0	0	なし	100	
比較例1	2.1	8.0	0	なし	80	
実施例4	0.01	7.0	0	なし	100	
実施例5	0.01	9.8	0	なし	100	
比較例2	0.01	6.0	5	なし	60	
比較例3	0.01	11.0	0	なし	50	
比較例4	0.01	—	30	あり	5	二流体洗浄
実施例6	0.01	8.0	0	なし	100	
比較例5	0.01	—	24	あり	7	二流体洗浄

[図13]

	炭酸ガス溶解水 比抵抗(M Ω ・cm)	水素ガス 溶解水 pH	異物 (個)	配線 パターンの 損傷	ビアチェーン 歩留り(%)	備考
実施例7	0.01	8.0	0	なし	100	
実施例8	0.5	8.0	0	なし	100	
実施例9	1.0	8.0	0	なし	100	
実施例10	0.01	7.0	0	なし	100	
実施例11	0.01	9.8	0	なし	100	
比較例6	0.01	—	30	あり	5	二流体洗浄
実施例12	0.01	8.0	0	なし	100	
比較例7	0.01	—	25	あり	7	二流体洗浄

[図14]

	炭酸ガス溶解水 比抵抗(M Ω ·cm)	水素ガス 溶解水 pH	異物 (個)	配線 パターンの 損傷	ピアチエーン 歩留り(%)	備考
実施例13	0.01	8.0	0	なし	100	
実施例14	0.5	8.0	0	なし	100	
実施例15	1.0	8.0	0	なし	100	
実施例16	0.01	7.0	0	なし	100	
実施例17	0.01	9.8	0	なし	100	
比較例8	0.01	—	20	あり	4	二流体洗浄

[図15]

	炭酸ガス溶解水 比抵抗(M Ω ・cm)	水素ガス 溶解水 pH	異物 (個)	配線 パターンの 損傷	ビアチェーン 歩留り(%)	備考
実施例18	0.01	8.0	0	なし	100	
実施例19	0.5	8.0	0	なし	100	
実施例20	1.0	8.0	0	なし	100	
実施例21	0.01	7.0	0	なし	100	
実施例22	0.01	9.8	0	なし	100	
実施例23	0.01	9.8	0	なし	100	超音波印加なし
比較例9	0.01	—	40	あり	0	二流体洗浄
実施例24	0.01	8.0	0	なし	100	
比較例10	0.01	—	40	あり	0	二流体洗浄

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/304 (2006.01)

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)

H01L21/304 (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
A	JP 2003-313594 A (NEC Corp.), 06 November, 2003 (06.11.03), Par. No. [0011] (Family: none)	1-12
A	JP 10-244263 A (Frontec Inc.), 14 September, 1998 (14.09.98), Par. Nos. [0020] to [0024] (Family: none)	1-12

☐ 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
04 November, 2005 (04.11.05)

Date of mailing of the international search report
15 November, 2005 (15.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **H01L21/304** (2006.01)

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 (IPC))

Int.Cl. **H01L21/304** (2006.01)

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
A	JP 2003-313594 A (日本電気株式会社) 2003.11.06, 段落【0011】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 10-244263 A (株式会社フロンテック) 1998.09.14, 段落【0020】 - 【0024】 (ファミリーなし)	1-12

☐ 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

04.11.2005

国際調査報告の発送日

15.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

久保 克彦

3K

8711

電話番号 03-3581-1101 内線 3332