

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成 21 年 9 月 17 日 (2009.9.17)

【公開番号】特開 2007-49145 (P2007-49145A)

【公開日】平成 19 年 2 月 22 日 (2007.2.22)

【年通号数】公開・登録公報 2007-007

【出願番号】特願 2006-213669 (P2006-213669)

【国際特許分類】

H 0 1 L 21/308 (2006.01)

H 0 1 L 21/768 (2006.01)

H 0 1 L 23/522 (2006.01)

H 0 1 L 21/304 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 21/308 E

H 0 1 L 21/90 K

H 0 1 L 21/304 6 4 7 Z

【手続補正書】

【提出日】平成 21 年 8 月 3 日 (2009.8.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭窒化シリコンを含む絶縁膜が形成された対象物に、組成物の総質量 100 質量%に対して、過酸化合物を含む酸化剤 1～50 質量%、フッ素化合物 0.1～35 質量%、および水を含む絶縁材料除去用組成物を供給して前記絶縁膜を除去する段階を含むことを特徴とする、絶縁膜の除去方法。

【請求項 2】

前記絶縁膜は、低誘電率膜および前記低誘電率膜上に形成された炭窒化シリコン膜を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の絶縁膜の除去方法。

【請求項 3】

前記低誘電率膜および前記炭窒化シリコン膜は、同時に除去されることを特徴とする請求項 2 に記載の絶縁膜の除去方法。

【請求項 4】

前記低誘電率膜は、炭素ドーパントシリコンオキシド、シリコンオキシカーバイド、および水酸化シリコン酸化物からなる群より選択される少なくとも 1 つを含むことを特徴とする、請求項 2 に記載の絶縁膜の除去方法。

【請求項 5】

前記絶縁材料除去用組成物の温度が、40～90 であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の絶縁膜の除去方法。

【請求項 6】

前記酸化剤は、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、および過硫酸カリウムからなる群より選択される少なくとも 1 つを含むことを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の絶縁膜の除去方法。

【請求項 7】

前記酸化剤は、過硫酸アンモニウムを含むことを特徴とする、請求項 6 に記載の絶縁膜

の除去方法。

【請求項 8】

前記絶縁材料除去用組成物は、総質量 100 質量%に対して、
 過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、および過硫酸カリウムからなる群より選択される少なくとも 1 つの過酸化合物 1 ~ 50 質量%と、
 フッ化水素、フッ化アンモニウム、および重フッ化アンモニウムからなる群より選択される少なくとも 1 つのフッ素化合物 0.1 ~ 35 質量%と、
 水と、
 を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の絶縁膜の除去方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

一般的に、低誘電率材料は、約 3 以下の誘電率を有する。低誘電率材料は大きく有機系材料と無機系材料とに分けられるが、通常は、有機系材料が使用されている。有機系低誘電率材料の例としては、炭素ドーブシリコンオキシド、シリコンオキシカーバイド、水酸化シリコン、ブラックダイヤモンド (black diamond)、メチルシルセスキオキサン (methylsilsesquioxane; MSQ)、フッ化シリケートガラス (fluorinated silicate glass; FSG)、有機シリケートガラス (organic silicate glass; OSG) などを挙げることができる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

低誘電率材料を用いて絶縁膜を形成する場合、絶縁膜は、ドライエッチング工程において通常用いられるような、半導体素子製造工程の後続の工程でのプラズマによって損傷を受けやすい。また、低誘電率材料で形成された絶縁膜は、多孔性でありうる。多孔性絶縁膜は、気孔を通じて、絶縁膜を劣化させうる外部の水分を容易に吸収する。よって、絶縁膜上には一般的に保護膜が形成され、絶縁膜の劣化を防ぐ。前記保護膜は炭窒化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコンなどの物質から形成される。さらに前記保護膜は、導電性材料上に形成される保護膜として使用されうる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

前記低誘電率膜および / または保護膜はドライエッチング工程またはウェットエッチング工程を経て除去される。例えば、特許文献 1 は、ドライエッチング工程を用いて、低誘電率膜および / または保護膜を除去する方法を開示している。開示されている方法において、前記低誘電率膜は酸化シリコン膜、メチルシスセスキオキサン (MSQ)、ヒドロシルセスキオキサン (HSQ)、シリコンオキシカーバイド、または炭素ドーブシリコンオキシドから形成され、前記保護膜は、窒化シリコンまたは炭窒化シリコンを用いて形成されている。また、特許文献 2 は、フッ化炭素ガス、窒素ガス、および流量比が総ガス流量の 80% 以上である不活性ガスを含む混合ガスを用いて、シリコンオキシカーバイドを

む低誘電率膜をドライエッチングする方法を開示している。さらに、特許文献3は、 CF_4 （四フッ化メタン）/ O_2 （酸素）/ Ar （アルゴン）の混合ガスを用いて、プラズマドライエッチングを経て絶縁中間層を除去する方法を開示している。開示されている方法において、前記絶縁中間層は、酸化膜、有機低誘電率膜、有機多孔性低誘電率膜、またはこれらの組み合わせを含む。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

特許文献4は、半導体素子の金属配線およびキャパシタの製造方法を開示している。開示されている方法において、酸化シリコン、フッ化シリケートガラス（ FSG ）、炭素ドーピングシリコンオキシド、シリコンオキシカーバイド、または水酸化シリコンから形成された絶縁膜が、フッ酸溶液を用いて除去される。しかし、フッ酸溶液は、低誘電率膜を除去する能力が十分でなく、炭窒化シリコン膜のような保護膜をほとんどエッチングできない。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

特許文献5は、エッチング液を用いて窒化シリコン膜、または酸窒化シリコン膜を、シリコンウエハまたは酸化シリコンウエハに対して選択的にエッチングする方法を開示している。開示されている方法によれば、エッチング液は、硫酸、フッ化アンモニウム（またはフッ化水素）、および5%質量以下の水を含む。エッチング工程は、エッチング液の共沸点に該当する温度である150℃以上で実施される。さらに、エッチング液は硫酸を過度に高い含量で含む。したがって、窒化シリコン膜および酸窒化シリコン膜のエッチング速度は調節することが難しく、エッチング液の安定性も低下する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

すなわち、本発明は、低誘電率材料もしくは保護材料のいずれか一方または両方を含む絶縁材料を除去するための組成物であって、前記組成物は、組成物の総質量100質量%に対して、

酸化剤1～50質量%、フッ素化合物0.1～35質量%、および水を含むことを特徴とする絶縁材料除去用組成物である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

また、本発明は、低誘電率材料もしくは保護材料のいずれか一方または両方を含む絶縁膜が形成された対象物に、組成物の総質量100質量%に対して、酸化剤1～50質量%、フッ素化合物0.1～35質量%、および水を含む絶縁材料除去用組成物を供給して前

記絶縁膜を除去する段階を含むことを特徴とする、絶縁膜の除去方法である。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

さらに、本発明は、基板上に低誘電率材料または保護材料を用いて絶縁膜を形成する段階と、前記絶縁膜上に組成物の総質量100質量%に対して、酸化剤1～50質量%、フッ素化合物0.1～35質量%、および水を含む絶縁材料除去用組成物を供給して前記基板から前記絶縁膜を除去する段階と、を含むことを特徴とする基板の再生方法である。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

(絶縁材料除去用組成物)

本発明の一実施形態による絶縁材料除去用組成物は、基板の損傷なしに絶縁膜を基板から除去しうる。具体的には、低誘電率膜および/または保護膜が形成された基板から、前記基板を損傷させることなく、低誘電率膜および/または保護膜を効果的に除去することができる。前記低誘電率膜は炭素ドーブシリコンオキシド、シリコンオキシカーバイド、水酸化シリコンなどのような低誘電率材料から好ましく形成されうる。また、前記保護膜は炭窒化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコンなどのような保護材料から好ましく形成されうる。なお、前記低誘電率材料および保護材料は、それぞれ単独で使用されてもまたは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

前述したように、本発明の絶縁材料除去用組成物は組成物の総質量100質量%に対して、酸化剤1～50質量%、フッ素化合物0.1～35質量%、および水を含む。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

本発明による絶縁材料除去用組成物に含まれる酸化剤は、前記低誘電率材料および前記保護材料と反応して、酸化シリコンを形成する。低誘電率材料の例としては、炭素ドーブシリコンオキシド、シリコンオキシカーバイド、水酸化シリコン、またはこれらの組み合わせなどが好ましく挙げられ、炭素ドーブシリコンオキシドがより好ましい。保護材料の例としては、炭窒化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、またはこれらの組み合わせなどが好ましく挙げられ、炭窒化シリコンがより好ましい。例えば、酸化剤とシリコン炭窒化物とは、下記の反応式1に示すような反応が進みうる。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

本発明による絶縁材料除去用組成物は、低誘電率材料および／または保護材料を除去するために使用されうる。前記低誘電率材料としては、炭素ドーブシリコンオキシド、シリコンオキシカーバイド、水酸化シリコン、またはこれらの混合物が好ましく、炭素ドーブシリコンオキシドがより好ましい。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

前記保護材料としては、炭窒化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、またはこれらの混合物が好ましく、炭窒化シリコンがより好ましい。特に、従来、炭窒化シリコンはドライエッチング工程で除去され、炭窒化シリコンを除去する目的でエッチング溶液は使用されていなかった。しかしながら、本発明による絶縁材料除去用組成物は、炭窒化シリコンを除去するためのエッチング液として用いられうる。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

本発明の一実施形態による絶縁材料除去用組成物は、組成物の総質量100質量%に対して過酸化合物1～50質量%、フッ素化合物1～35質量%、および水を含むことが好ましい。前記過酸化合物としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硝酸、過リン酸、過酢酸、過安息香酸、過フタル酸、またはこれらの混合物が好ましい。前記絶縁材料除去用組成物は、前記低誘電率材料および／または前記保護材料などの絶縁材料を効果的に除去しうる。特に、炭窒化シリコンをより効果的に除去しうる。本実施形態において、フッ素化合物、水、低誘電率材料および保護材料については、前述したものと同様であるので、具体的な説明はここでは省略する。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

図1に示すように、本発明の絶縁膜の除去方法は、組成物の総質量100質量%に対して酸化剤1～50質量%、フッ素化合物0.1～35質量%、および水を含む、本発明の一実施形態による絶縁材料除去用組成物を製造する段階(図1のS110)を含む。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0047】

本発明の一実施形態による絶縁材料除去用組成物は、前記絶縁材料除去用組成物の総質量100質量%に対して酸化剤1～50質量%、フッ素化合物0.1～35質量%、および水を、攪拌器や循環装置で十分に混合することによって製造される。前記絶縁材料除去

用組成物についての説明は、前述したものと同様であるので、具体的な説明はここでは省略する。

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

前記低誘電率材料は、炭素ドーブシリコンオキシド、シリコンオキシカーバイド、水酸化シリコン、またはこれらの混合物を含むことが好ましい。前記保護材料は、炭窒化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、またはこれらの混合物を含むことが好ましい。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

前記絶縁膜は、前記低誘電率材料を含む低誘電率膜、前記保護材料を含む保護膜、またはこれらの組み合わせを含むことが好ましい。本発明の一実施形態によると、前記絶縁膜は、前記低誘電率膜および前記低誘電率膜上に形成された前記保護膜を含むことが好ましい。例えば、前記絶縁膜は、炭素ドーブシリコンオキシドを用いて形成された低誘電率膜、および炭窒化シリコンを用いて形成された保護膜を含む。前記絶縁膜が形成された対象物に対して、本発明の一実施形態による絶縁材料除去用組成物が供給されると、前記絶縁材料除去用組成物内に含まれている酸化剤およびフッ素化合物が、前記低誘電率膜および前記保護膜と反応して、前記対象物から前記低誘電率膜および前記保護膜を同時に除去する。

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

絶縁膜 200 は、前記低誘電率膜、前記保護膜、またはこれらから形成される多層膜を含む。前記低誘電率膜は前記低誘電率材料から形成される。例えば、前記低誘電率膜は、炭素ドーブシリコンオキシド、シリコンオキシカーバイド、水酸化シリコン、またはこれらの混合物などの低誘電率材料を用いて形成され、好ましくは、炭素ドーブシリコンオキシドから形成される。前記保護膜は炭窒化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン、またはこれらの混合物などの保護材料から形成され、好ましくは炭窒化シリコンから形成される。

【手続補正 21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

図 3 に示す本発明の一実施形態によると、絶縁膜 200 は、低誘電率膜 210 および低誘電率膜 210 上に形成された保護膜 220 を含む。例えば、絶縁膜 200 は、炭素ドーブシリコンオキシドを用いて形成された低誘電率膜 210、および炭窒化シリコンを用いて低誘電率膜 210 上に形成された保護膜 220 を含む。

【手続補正 22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

詳細には、絶縁膜200を除去するために、絶縁材料除去用組成物の総質量に対して酸化剤1～50質量%、フッ素化合物0.1～35質量%、および水を含む本発明の絶縁材料除去用組成物を、絶縁膜200が形成された基板100上に供給する。前記絶縁材料除去用組成物についての説明は前述と同様であるので、具体的な説明はここでは省略する。前記絶縁材料除去用組成物が、絶縁膜200が形成された基板100上に供給されると、前記絶縁材料除去用組成物に含まれている酸化剤は、前記低誘電率材料および/または前記保護材料と反応して、酸化シリコン酸化物を形成する。また、前記絶縁材料除去用組成物に含まれているフッ素化合物は、形成された前記酸化シリコンを分解し、基板100から絶縁膜200が除去される。