

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-111409

(P2009-111409A)

(43) 公開日 平成21年5月21日(2009.5.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/304 6 4 7 Z	4 H 0 0 3
C 1 1 D 17/08 (2006.01)	C 1 1 D 17/08	5 F 1 5 7
C 1 1 D 7/08 (2006.01)	C 1 1 D 7/08	
C 1 1 D 7/32 (2006.01)	C 1 1 D 7/32	
C 1 1 D 3/04 (2006.01)	C 1 1 D 3/04	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-329871 (P2008-329871)
 (22) 出願日 平成20年12月25日(2008.12.25)
 (62) 分割の表示 特願2003-40930 (P2003-40930)
 の分割
 原出願日 平成15年2月19日(2003.2.19)

(71) 出願人 000004466
 三菱瓦斯化学株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 (71) 出願人 503121103
 株式会社ルネサステクノロジ
 東京都千代田区大手町二丁目6番2号
 (71) 出願人 000233169
 株式会社日立超エル・エス・アイ・システムズ
 東京都小平市上水本町5丁目22番1号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 津金 賢
 東京都青梅市新町六丁目16番地の3 株式会社日立製作所デバイス開発センタ内
 最終頁に続く

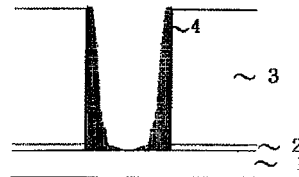
(54) 【発明の名称】 洗浄液およびそれを用いた洗浄法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】半導体集積回路等に用いられる、銅配線が施された半導体素子または表示素子の配線工程におけるドライエッチング後に残存するエッチング残渣を短時間で完全に除去でき、かつ銅配線素材や絶縁膜材料等を酸化または腐食しない洗浄液を提供する。

【解決手段】基板上に銅配線 1、シリコン窒化膜 2 およびシリコン酸化膜 3 を堆積し、その上にレジストを塗布し、現像後、続いてドライエッチングを行い、残存したレジストを除去し、その後にエッチング残渣 4 を洗浄する洗浄液であって、該洗浄液中の硝酸濃度が 0.005 ~ 5 重量%、硫酸濃度が 0.001 ~ 10 重量%であり、かつ、硫酸/硝酸重量比が、1 ~ 100 およびフッ素化合物の濃度が 0.005 ~ 10 重量%であり、塩基性化合物を添加して pH が 3 ~ 7 に調整された水の濃度が 80 重量%以上であることを特徴とする洗浄液。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に銅配線、シリコン窒化膜およびシリコン酸化膜を堆積し、その上にレジストを塗布し、現像後、続いてドライエッチングを行い、残存したレジストを除去し、その後エッチング残渣を洗浄する洗浄液であって、該洗浄液中の硝酸濃度が 0.005 ~ 5 重量%、硫酸濃度が 0.001 ~ 10 重量%であり、かつ、硫酸/硝酸重量比が、1 ~ 100 およびフッ素化合物の濃度が 0.005 ~ 10 重量%であり、塩基性化合物を添加して pH が 3 ~ 7 に調整された水の濃度が 80 重量%以上であることを特徴とする洗浄液。

【請求項 2】

前記フッ素化合物がフッ化アンモニウムまたはフッ化テトラメチルアンモニウムである請求項 1 に記載の洗浄液。 10

【請求項 3】

前記塩基性化合物が、無金属イオン強塩基である請求項 1 または 2 に記載の洗浄液。

【請求項 4】

前記無金属イオン強塩基が水酸化テトラメチルアンモニウムまたは水酸化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムである請求項 3 に記載の洗浄液。

【請求項 5】

前記洗浄液に更に界面活性剤を配合してなる請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の洗浄液。

【請求項 6】

前記界面活性剤が陰イオン性界面活性剤であることを特徴とする請求項 5 に記載の洗浄液。 20

【請求項 7】

前記陰イオン界面活性剤がポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、またはポリオキシエチレンアルキルアールエーテルのリン酸エステルである請求項 6 に記載の洗浄液。

【請求項 8】

基板上に銅配線、シリコン窒化膜およびシリコン酸化膜を堆積し、その上にレジストを塗布し、現像後、続いてドライエッチングを行い、残存したレジストを除去し、その後エッチング残渣を請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の洗浄液を用いて洗浄する工程を含むことを特徴とする半導体素子または表示素子の洗浄法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体集積回路等に用いられる、銅配線が施された半導体素子または表示素子の配線工程におけるドライエッチング後に残存するエッチングを除去する洗浄液、および該洗浄液で洗浄する工程を含む銅配線が施された半導体素子または表示素子の洗浄法に関する。

【背景技術】

【0002】

今日、高集積化された LSI などの半導体素子の製造方法には、一般にリソグラフィ法が採用されている。このリソグラフィ法により半導体素子を製造する場合には、通常シリコンウェハなどの基板上に、導電用配線素材となる金属膜などの導電薄膜や配線間の絶縁を行う目的のシリコン酸化膜などの層間絶縁膜を形成した後、その表面にフォトレジストを均質に塗布して感光層を設け、これに選択的露光および現像処理を施して所望のレジストパターンを形成する。次いでこのレジストパターンをマスクとして下層部の薄膜に選択的エッチング処理を施すことにより該薄膜に所望のレジストパターンを形成する。そして、その後このレジストパターンを完全に除去するという一連の工程がとられている。 40

【0003】

ところで、近年、半導体素子は高集積化が進み、0.18 μm 以下のパターン形成が必 50

要となってきたおり、この加工寸法の超微細化に伴い上記選択的エッチング処理においてはドライエッチング法が主流となってきた。ドライエッチング処理においては、形成されたパターン周辺部にドライエッチングガス、レジスト、被加工膜およびドライエッチング装置内の処理室部材などに起因する残渣(以下、これらをエッチング残渣という)が生成することが知られている。エッチング残渣が、特にビアホール内部およびその周辺部に残存すると高抵抗化を招いたり、電氣的に短絡が生じたりするなどの好ましくない事態を招くおそれがある。

【0004】

従来、半導体素子等に金属配線を形成する工程においてエッチング残渣を除去するための洗浄液として、例えば、特許文献1、特許文献2等にアルカノールアミンと有機溶剤の混合系からなる有機アミン系剥離液が開示されている。

これらアルカリ性剥離液を用いてエッチング残渣およびレジスト等の除去を行うと、半導体集積回路等の使用時に吸湿した水分により残存するアミン類が解離してアルカリ性を呈し、またアルカリ性剥離液を用いた後にアルコール等の有機溶剤を使用しないで水洗を行った場合には水洗時にアルカリ性を呈し、微細配線加工の配線材料に使用される金属等に対する腐食が生ずるおそれがある。一方、上記腐食を避けるためにはリンス液にアルコール等の有機溶剤を使用しなければならないという問題点が生ずる。

【0005】

また、有機アミン系剥離液よりもエッチング残渣、レジスト硬化層の除去能力が高い洗浄剤として、例えば、特許文献3、特許文献4等にはフッ素化合物と第四級アンモニウム塩、フッ素化合物と水溶性有機溶剤とからなるフッ素系洗浄液がそれぞれ開示されているが、近年、半導体素子の製造工程におけるドライエッチングの条件が過酷になり、ドライエッチングの際に使用するガスや温度条件によりレジスト自体も変質をより受け易くなり、上記有機アミン系剥離液や上記フッ素系水溶液ではエッチング残渣の完全な除去が不可能になっている。

【0006】

配線素材として、従来多用されていたアルミニウムを主成分とする素材では電気抵抗が高すぎて回路を高速で動作させることが困難となってきたおり、配線素材として銅単体の利用が高まりつつある。従って、このような配線素材にダメージを与えることなくエッチング残渣を効率良く除去することが、高品質の半導体素子を製造するために極めて重要な課題となってきた。

【0007】

また、例えば特許文献5には有機酸の水溶液である酸系洗浄剤が、また特許文献6には、硝酸と、硫酸および/またはリン酸の水溶液である酸系洗浄剤が開示されているが、いずれもより強固となっているエッチング残渣、特に層間絶縁膜成分であるケイ素を含むエッチング残渣に対しては除去能力が不十分である。

そこで、半導体製造プロセスにおいて配線素材にダメージを与えることなくエッチング残渣を完全に除去できるような洗浄液が強く要望されている。

【0008】

【特許文献1】特開昭62-49355号公報

【特許文献2】特開昭64-42653号公報

【特許文献3】特開平7-201794号公報

【特許文献4】特開平11-67632号公報

【特許文献5】特開平10-72594号公報

【特許文献6】特開2000-338686号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、半導体集積回路に用いられる半導体素子または表示素子の配線工程におけるドライエッチング後に残存するエッチング残渣を短時間で除去でき、かつ銅配線素材や絶

10

20

30

40

50

縁膜材料等を酸化または腐食しない洗浄液を提供すること、および該洗浄液を用いた半導体素子または表示素子の洗浄法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、硝酸、硫酸およびフッ素化合物を含有し、塩基性化合物を添加してpHが3～7に調整された水の濃度が80重量%以上であることを特徴とする、銅配線が施された半導体素子または表示素子用洗浄液を提供することを目的とする。更に本発明は、前記洗浄液で洗浄する工程を含むことを特徴とする銅配線が施された半導体素子または表示素子の洗浄法を提供することを目的とする。

【発明の効果】

10

【0011】

本発明の洗浄液を使用してエッチング処理後の半導体基板を洗浄することにより、配線材料を腐食せずに半導体基板上のエッチング残渣を短時間で完全に除去できるので、半導体基板の微細加工が可能となる。

さらに、リンス液としてアルコールのような有機溶剤を使用する必要がなく、水のみでリンスすることができるので高精度、高品質の回路配線の製造が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の洗浄液中の硝酸濃度は、0.005～5重量%であり、硫酸濃度は、0.001～10重量%であり、好ましくは0.005～8重量%である。

20

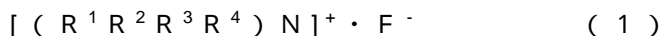
該洗浄液中での硫酸/硝酸の重量比は、1～100であり、好ましくは10～60である。

また、該洗浄液中での水の濃度は、80重量%以上、好ましくは85重量%以上である。

洗浄液中の硝酸濃度、硫酸濃度、および水の濃度を前記範囲とすることで、エッチング残渣が効率良く除去でき、かつ配線材料等の腐食を効果的に押さえることができる。

【0013】

一方、本発明に使用されるフッ素化合物としては、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、および下記の一般式(1)で示されるフッ化第四級アンモニウム等が挙げられる。



30

式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、各々独立してアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシアルキル基またはアルコキシアルキル基を示す。

【0014】

一般式(1)で表されるフッ化第4級アンモニウム類の具体例としては、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化トリエチルメチルアンモニウム、フッ化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、フッ化テトラエタノールアンモニウム、フッ化メチルトリエタノールアンモニウム等が挙げられる。これらの中でフッ化アンモニウムおよびフッ化テトラメチルアンモニウムが好ましい。

上記フッ素化合物は、単独でも2種類以上組み合わせて用いてもよい。また、本発明の洗浄液中のフッ素化合物濃度は、0.005～10重量%である。

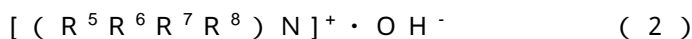
40

フッ素化合物濃度が前記0.005重量%以上でエッチング残渣を効率良く除去でき、また前記10重量%を越えると配線材料等への腐食の問題が生じてくる。

【0015】

本発明で洗浄液のpHを調節するために用いる塩基性化合物としては、無金属イオン強塩基が好ましく、例えば、アンモニア、第1アミン、第2アミン、第3アミン、イミン、アルカノールアミン、窒素原子を有する複素環式化合物、および一般式(2)で示される水酸化第4級アンモニウム類が挙げられる。

【0016】



式(2)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、各々独立してアルキル基、アラルキル基、アル

50

ケニル基、アリール基、ヒドロキシアルキル基またはアルコキシアルキル基を示す。

【0017】

第1アミンの具体例としては、エチルアミン、n-プロピルアミン、ブチルアミン、1-エチルブチルアミン、1,3-ジアミノプロパン、シクロヘキシルアミン等が挙げられる。第2アミンとしては、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン等が挙げられる。第3アミンとしては、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。イミンとしては、1-プロパンイミン、ビス-(ジアルキルアミノ)イミン等が挙げられる。アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、プロパノールアミン等が挙げられる。窒素原子を有する複素環式化合物としては、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピロリジン、2-ピロリン、イミダゾリジン、2-ピラゾリン、ピラソリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン等が挙げられる。

10

【0018】

一般式(2)で表される水酸化第4級アンモニウム類の具体例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム(コリン)、水酸化テトラエタノールアンモニウム等が挙げられる。

【0019】

これらの塩基性化合物の中では、強塩基である水酸化テトラメチルアンモニウム、または水酸化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム(コリン)が好ましい。本発明に使用される塩基性化合物は、単独でも2種類以上組み合わせて用いてもよい。また、本発明の洗浄液中の塩基性化合物の濃度は、通常0.01~15重量%の濃度で使用されるが、塩基性化合物の濃度については、洗浄液のpHが3~7の範囲になるように適宜決定すればよい。

20

【0020】

本洗浄液の濡れ性を向上させるために、洗浄液に界面活性剤を添加して使用することができる。界面活性剤としては、陽イオン性、陰イオン性、非イオン性およびフッ素系界面活性剤の何れの界面活性剤も使用することができる。これらの中で、特に陰イオン性界面活性剤が好ましく、さらにポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、またはポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルのリン酸エステルがより好ましい。ポリオキシエチレンアルキルエーテルまたはポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテルのリン酸としては、例えば、第一工業製薬(株)製の商品名: プライサーフA215C、東邦化学工業(株)製の商品名: フォスファノールRS-710が市販されている。本発明に使用される界面活性剤は単独でも2種類以上適宜組み合わせて用いてもよい。本発明の洗浄液中の界面活性剤の濃度は、好ましくは0.001~5重量%、より好ましくは0.01~1重量%である。

30

また、本発明の洗浄液には、所望により本発明の目的を損なわない範囲で従来から洗浄液に使用されている他の添加剤を配合してもよい。

【0021】

本発明の洗浄液のpHは3~7の範囲であり、より好ましくは4~6の範囲である。洗浄液のpHが3~7の範囲でエッチング残渣が効率良く除去できる。洗浄液のpHは3~7の範囲でエッチングの条件や使用される半導体基体により適宜選択すればよい。

40

本発明の洗浄法を実施する際の温度は、通常常温から90の範囲であり、エッチングの条件や使用される半導体基体により適宜温度条件を選択すればよい。

【0022】

本発明の洗浄法において使用される半導体基体としては、シリコン、非晶性-シリコン、ポリシリコン、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、銅、チタン、チタン-タングステン、窒化チタン、タングステン、タンタル、タンタル化合物、クロム、クロム酸化物、クロム合金等の半導体配線材料あるいはガリウム-砒素、ガリウム-リン、インジウム-リン

50

等の化合物半導体等が挙げられる。

本発明の洗浄液は、前記半導体配線材料のなかでも、金属配線が施された半導体素子または表示素子における回路を高速で動作させるために銅単体又は銅とバリアメタル（境界金属層）の積層構造を含む銅配線に対し、より効果的に使用することができる。

【0023】

本発明の洗浄法は、必要に応じて超音波による洗浄を併用することができる。本発明の洗浄法により半導体基体上のエッチング残渣を除去した後のリンスとしては、アルコールのような有機溶剤を使用する必要はなく、水でリンスするだけで十分である。

【実施例】

【0024】

以下、実施例、比較例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

【0025】

実施例1～6、および比較例1～5

図1に示す下層銅配線体1上にCVD法によりシリコン窒化膜2とシリコン酸化膜3を順に堆積させた後、レジストを塗布し通常の写真技術を用いてレジストを加工し、その後ドライエッチング技術を使用して前記シリコン酸化膜を所望のパターンにエッチング加工し、残存したレジストを除去した。レジスト除去後の半導体素子の一部断面を図1に示す。エッチング加工した側壁にエッチング残渣4が残存している。

上記銅回路素子を表1～3に示す洗浄液を用いて所定の条件で洗浄した後、超純水でリンスして乾燥した。しかる後に、走査型電子顕微鏡（SEM）で表面状態を観察し、エッチング残渣の除去性および銅配線体の腐食について評価した。その結果を表1～3に示した。

【0026】

尚、評価基準は以下の通りである。

(1) エッチング残渣の除去性について

：エッチング残渣が完全に除去された。

：エッチング残渣がほぼ除去された。

：エッチング残渣が一部残存していた。

x：大部分残存していた。

(2) 銅の腐食性について

：腐食が全く認められなかった。

：腐食が殆ど認められなかった。

：クレーター状あるいはピット状の腐食が認められた。

x：銅層の全面に穴が認められ、更に銅層の後退が認められた。

【0027】

10

20

30

【表 1】

実施例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
洗浄液組成 (重量%)				
硝酸	0.6	0.1	2.0	0.3
硫酸	3.0	4.0	3.0	3.0
フッ化アンモニウム	0.3	—	—	—
フッ化テトラメチルアンモニウム	—	0.5	0.3	0.4
水酸化テトラメチルアンモニウム	6.3	7.5	8.4	5.8
水	89.8	87.9	86.3	90.5
pH	4	5	4	5
洗浄条件 温度 (°C)	40	40	40	70
時間 (分)	3	3	3	1.5
エッチング ^レ 残渣除去性	◎	◎	◎	◎
銅の腐食性	◎	◎	◎	◎

10

20

【0028】

【表 2】

実施例	実施例 5	実施例 6	実施例 7
洗浄液組成 (重量%)			
硝酸	0.6	0.2	0.2
硫酸	2.0	4.0	4.0
フッ化アンモニウム	—	—	—
フッ化テトラメチルアンモニウム	3.0	0.5	1.0
水酸化テトラメチルアンモニウム	4.6	7.5	7.3
コリン	—	—	—
界面活性剤*	—	—	0.5
水	89.8	87.8	87.0
pH	6	4	4
洗浄条件 温度 (°C)	40	40	40
時間 (分)	3	3	2
エッチング ^レ 残渣除去性	◎	◎	◎
銅の腐食性	◎	◎	◎

30

40

*界面活性剤：東邦化学工業(株)製、商品名：フォスファノール RS-710

【0029】

【表 3】

比較例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
洗浄液組成 (重量%)					
硝酸	—	6.0	0.2	0.3	0.2
硫酸	3.0	0.1	4.0	3.0	4.0
フッ化アンモニウム	0.7	—	—	0.2	0.2
フッ化テトラメチルアンモニウム	—	0.3	—	—	—
水酸化テトラメチルアンモニウム	5.5	8.5	7.6	—	10.5
水	90.8	85.1	88.2	96.5	85.1
pH	5	4	4	1	11
洗浄条件 温度 (°C)	40	40	50	40	40
時間 (分)	3	3	3	3	3
エッチング [*] 残渣除去性	△	△	△	◎	×
銅の腐食性	◎	◎	◎	×	◎

10

20

【0030】

表 1、2 に示すように、本発明の洗浄液および洗浄法を適用した実施例 1 ~ 7 においては、銅を全く腐食することなく、エッチング残渣の除去性も完全であった。また、表 3 に示すように比較例 1 ~ 5 においては、いずれもエッチング残渣の除去が不完全であったか、または銅の腐食が生じていた。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図 1】下層銅配線体上にシリコン窒化膜とシリコン酸化膜を堆積させた後にレジスト加工し、その後エッチング処理、残存したレジスト除去を行った半導体素子の一部断面図である。

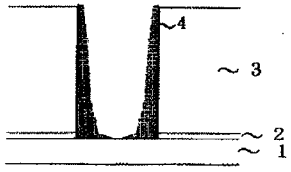
30

【符号の説明】

【0032】

- 1 : 下層銅配線体
- 2 : シリコン窒化膜
- 3 : シリコン酸化膜
- 4 : エッチング残渣

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 1 1 D	1/34	(2006.01)	C 1 1 D	1/34
C 1 1 D	3/26	(2006.01)	C 1 1 D	3/26

(72)発明者 小國 誠基

東京都小平市上水本町5丁目2番1号 株式会社日立超エル・エス・アイ・システムズ内

(72)発明者 松永 裕嗣

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

(72)発明者 木村 善哉

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究所内

Fターム(参考) 4H003 AB39 BA12 DA15 EA03 EA05 EB19 ED02
 5F157 AA23 AA28 AA29 AA30 AA35 AA36 AA63 AA93 AA95 BB66
 BB73 BC03 BC07 BC13 BC54 BD02 BD04 BE12 BE34 BE35
 BE43 BE45 BF39 CB03 DB03 DB57