

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7636425号
(P7636425)

(45)発行日 令和7年2月26日(2025.2.26)

(24)登録日 令和7年2月17日(2025.2.17)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L 21/308 (2006.01) H 0 1 L 21/308 Z

H 0 1 L 21/306 (2006.01) H 0 1 L 21/306 R

請求項の数 5 (全14頁)

(21)出願番号	特願2022-549907(P2022-549907)	(73)特許権者	516172053
(86)(22)出願日	令和3年2月17日(2021.2.17)		4 テツクス・ゲゼルシャフト・ミット・
(65)公表番号	特表2023-519493(P2023-519493		ベシユレンクテル・ハフツング
	A)		オーストリア・9 5 0 0 フイラツハ・ザ
(43)公表日	令和5年5月11日(2023.5.11)		ンクトヨーゼフシュトラーセ 2 7
(86)国際出願番号	PCT/EP2021/053867	(74)代理人	110000741
(87)国際公開番号	WO2021/165308		弁理士法人小田島特許事務所
(87)国際公開日	令和3年8月26日(2021.8.26)	(72)発明者	エンジェサー, フィリップ, トビアス
審査請求日	令和5年9月22日(2023.9.22)		オーストリア・ケルンテン・9 5 0 0 フ
(31)優先権主張番号	GM21/2020		イラッハ・ヴァイセンフェルザーヴェー
(32)優先日	令和2年2月20日(2020.2.20)		ク 1 0
(33)優先権主張国・地域又は機関	オーストリア(AT)	(72)発明者	リンダー, マヌエル
			オーストリア・ケルンテン・9 5 0 0 フ
			イラッハ・マイスター - フリードリヒシ
			ュトラーセ 4 2 アー
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学物質を用いた基板処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの有効化学物質を含有する処理媒体を用いて基板を処理する方法であって、前記処理媒体は加熱されており、処理温度になると崩壊の危険性がある化学物質を含有する前記処理媒体を、前記処理媒体を前記基板上に塗布する直前に前記処理温度にまで加熱し、前記処理媒体が前記基板上に当たる時点での前記処理媒体の温度が、前記処理温度の範囲内にあり、前記処理が、少なくとも 1 つの窒化チタンからなるマスキング層を基板から選択的に除去することを含み、且つ 窒化チタン層を除去するための化学物質として、過酸化水素 (H ₂ O ₂) を含有する処理媒体を使用する、ことを特徴とする、方法。

【請求項 2】

前記基板の前記処理が、前記基板からの少なくとも 1 つの層の選択的除去を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 つの化学物質を水又は有機溶媒中に含有する処理媒体を使用することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの化学物質及び前記有機溶媒に加えて、無機若しくは有機酸、又は無機若しくは有機塩基を含有する処理媒体を使用することを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

腐食防止剤を含有する処理媒体を使用することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化学物質を用いた基板処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、シリコン又はこれ以外の半導体材料の基板表面を処理する場合、しばしば化学物質の複雑かつ高価な混合物（「処理媒体」）を使用する。

10

【0003】

基板表面を処理する目的は、とりわけ基板の下方にある層から選択的に、基板のものは不要である層を除去することである。

【0004】

公知の化学物質の混合物、例えば処理媒体としての「エッチング混合物」も、主成分として水又は有機溶媒（これは、特定の場合には不活性マトリックスとしても機能する）と、その他の活性成分（例えば無機若しくは有機酸、又は無機若しくは有機塩基）とを含有する。

【0005】

多くの場合、基板表面の処理に採用される化学物質の混合物は、例えば、集積回路の製造時に使用される処理媒体と、さらなる成分とを含有する。これらのさらなる成分は、エッチング過程時に酸濃度又は塩基濃度が変化するるので、pH 値を安定化させるための緩衝物質でありえる。

20

【0006】

化学物質を含有する処理媒体の混合物には、しばしば腐食防止剤が添加されるが、これらは、処理媒体例えばエッチング混合物にさらされる特定の材料が、攻撃されない（エッチングされない）ように確保する。多くの場合、エッチング混合物には酸化剤も添加されるが、これは、例えば金属を、イオン化した可溶性の化学状態に変換するために必須である。

【0007】

したがって、半導体の製造時に使用されるエッチング混合物は、有効になるために複数の成分を特定の濃度で含有する。

30

【0008】

基板処理を実施するために、特にエッチングのために特に適した化学物質の濃度は、例えば実験から、すなわち露出した材料のエッチング速度を測定し、これからエッチング選択性を決定する実験から得られる。しばしば高いエッチング速度を得るのが望ましいが、この理由は、これによりプロセス時間を短く保つことができるからである。

【0009】

高濃度の混合物、すなわち活性成分（例えば、酸、塩基又は酸化剤）が高濃度で存在する処理媒体によって、高いエッチング速度を達成することができる。しかし、これにより、通常、処理媒体（化学物質）の混合物は高価となり、いずれにしても不活性マトリックス成分（例えば、水）よりも高価となる結果となる。

40

【0010】

また、化学物質を含有する処理媒体の特定の混合物では、水が、酸又は塩基の解離（活性化）を引き起こし、これにより、エッチング残渣、及びエッチング時に形成されかつエッチング媒体中に可溶な材料を、最終的に溶解させる役割を果たす。

【0011】

より高温でエッチングを実施することで、活性成分が特に高濃度でなくても、より高いエッチング速度が得られることもすでに提案されている。通常、より高温でのエッチングプロセスにより、摩耗率の有意な向上が達成されることが知られている。

50

【 0 0 1 2 】

しかし、エッチング時に温度を上げる場合の問題は、エッチング混合物のうち全体の結果にとって重要な特定の成分が、揮発又は分解する可能性があり、例えば混合物の蒸気圧が高くなりすぎることにより漏れ出る、又は熱不安定であることによりほとんどが無効な成分に分解してしまうという点である。したがって、一方では処理媒体（エッチング媒体）中の化学物質の濃度をより高くすることと、他方では処理（エッチング）を実施する温度（プロセス温度）との間の最適な妥協点を見つける必要がある。

【 0 0 1 3 】

特に基板表面をエッチングする際に発生する問題は、必ずしも、濃度の上昇及び／又は温度の上昇によってエッチングを最適化することができないため、プロセス時間が非常に長くなりうるという点である。

10

【 0 0 1 4 】

プロセス時間が長いと、単位時間あたりに処理される基板数で測定されるプロセスのスループットが低下するがゆえに、通常、生産コストが高くなる。また、化学物質の混合物を含有する処理媒体を（活性成分が分解されるがゆえに）一度しか使用できない場合には、非常にコスト高となる。基板（例えば、ウエーハ）上へ処理媒体を塗布せねばならない時間が長くなるため、処理媒体の消費量が多くなる。

【 0 0 1 5 】

この問題が存在する方法は、具体的には、コーティングの除去、例えば構造化又は非構造化マスキング層（「ハードマスク（hard mask）、HM」）の除去であり、これは、マイクロチップ上に塗布される電子デバイスの電気接点と配線との作成を準備するプロセスシーケンスの間に行われる。マイクロチップ又はデバイス製造におけるこの領域は、一般的に、「配線工程（back end of line（BEOL）」）（これは、金属接点を作成するプロセス領域である）と呼ばれる。典型的なマスキング層は、例えば窒化チタン（TiN）のコーティングでありえる。このマスキング層をエッチングする際、例えば過酸化水素が採用されるが、この過酸化水素は、塩基性pH領域中で、比較的高温時に、かつ場合によってはチタンイオンと長時間接触することによっても、酸素と水とに分解され、窒化チタンの酸化剤としてもはや十分に高濃度で利用できなくなる。しかし、マスキング層の素材がエッチング媒体中で溶けるためには、窒化チタンの酸化は必要である。

20

30

【 0 0 1 6 】

過酸化水素は、中性及び酸性のpH領域中でも分解しうる。これらのpH領域における関連する材料のエッチング混合物は、2つの特定の材料間で特別なエッチング選択性を達成すべき場合には有利でありうる。

【 0 0 1 7 】

マスキング層は、半導体デバイス製造のこれ以外の領域、例えば、FEOL（「基板工程（front end of line）」）、これは、重要な電子デバイス、例えばトランジスタを作成するためのプロセス領域である）、MoL（「中間工程（middle of line）」）、これは、最初の重要な電気接点を作成して、重要なデバイスにするためのプロセス領域である）などでも使用される。マスキング層が利用されるさらなるプロセス領域の例は、いわゆる「バックエンド（back end）」（BE、マイクロチップ又はデバイスを分離及びパッケージングするための最後のプロセス工程の領域）である。

40

【 0 0 1 8 】

エッチング媒体を用いて基板表面を処理する際、特にウエーハ表面を処理する際に生じるさらなる問題は、技術物理的な事情がゆえに、未完成加工品（ウエーハ）全体にわたってプロセスパラメータを、しばしば等しく保つことができないという点である。この結果、基板表面に対して、異なる箇所で、様々な処理又は摩耗が行われるという欠点がある。プロセスパラメータを適合させることによってこの問題に対抗する試みがなされてきたが、これ自体は、例えば特許文献1に記載されている媒体を加熱する装置（誘導加熱装置）

50

を用いて、温度を上げることによって可能である。

【 0 0 1 9 】

エッチング混合物の不安定な成分（例えば、 H_2O_2 ）により生じる問題を、プロセス時間の最適化、化学物質の濃度の最適化、さらにプロセス温度の最適化によって解決する試みがなされている。しかし、最も頻繁に使用される化学物質の混合物（処理媒体）、例えば過酸化水素ベースの混合物は一度しか使用できないため、この試みはコスト高となるという欠点がある。

【 0 0 2 0 】

化学物質の混合物（処理媒体）が一度しか使えないとの事情は、この化学物質の混合物（例えば 40 リットル）全体を、所定のプロセス温度（例えば 60 度）にまで加熱しなければならず、この際、この化学物質、特に過酸化水素は急速に分解し始めるという事実からわかる。

10

【 0 0 2 1 】

基板を処理する際に使用された、化学物質の混合物を含有する処理媒体は、適切に廃棄せねばならず、さらに、有害成分、例えば水酸化テトラメチルアンモニウムなどがあるがゆえに、著しい手間とコストとがかかってしまう。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 2 2 】

【 文献 】 米国特許第 5 1 5 1 4 7 B 1 号公報

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 3 】

本発明の課題は、冒頭に述べた類の方法であって、高い有効性を発揮しつつ、化学物質の消費量を少なくする方法を示すことである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 2 4 】

この課題は、本発明によれば、請求項 1 の特徴を有する方法によって解決される。

【 0 0 2 5 】

本発明による方法の好ましくかつ有利な実施形態は、従属請求項の対象物である。

30

【 0 0 2 6 】

本発明による方法では、処理に有効な少なくとも 1 つの化学物質を含有する、基板を処理するために用いられる処理媒体は、化学物質がまだ十分安定している所定の温度範囲中のある温度にまで加熱される。

【 0 0 2 7 】

さらなる工程では、処理媒体は、基板上に塗布される直前に、非常に短い時間の間、プロセスに必要な温度（プロセス温度）に加熱され、その結果、この短い時間の間では、この少なくとも 1 つの化学物質の分解は生じないか、又はわずかのみに無視できる程度で生じる。

【 0 0 2 8 】

40

この際、処理媒体を基板上に塗布する直前に、ある温度にまで加熱した結果、処理媒体が基板上に当たる時点で、基板の有効な処理にとって最適な温度となり、良好な処理結果（プロセス結果）が達成される。

【 0 0 2 9 】

特に、本発明による方法は、リサイクル不可能（再利用不可能）な処理媒体、例えばウエーハ製造において窒化チタン層の除去に採用される過酸化水素を含む処理媒体を用いた基板の処理に適している。

【 0 0 3 0 】

本発明による方法の有利な効果は、温度を、基板の有効な処理にとって最適である温度へと短時間の間上昇させ、この温度上昇を、処理媒体が基板上に塗布される直前に行うが

50

ゆえに、この非常に短い時間では、有効な化学物質（例えば、過酸化水素）が分解できない、わずかしが分解できないという点にある。

【 0 0 3 1 】

本発明による方法では、化学物質の消費の著しい削減（最大約 3 0 % 又はさらにそれ以上）を達成することができる。

【 0 0 3 2 】

本発明による方法のさらなる利点は、本発明による方法を実施するために使用される器具一式及び装置の広い領域が、低温にのみさらされるため、高温に耐えねばならないように設計するには及ばないという点である。

【 0 0 3 3 】

処理媒体の加熱には、例えば、以下に挙げる装置を用いることができる。

- ・発熱体を用いた抵抗加熱器。この発熱体は、2つの電気接点を用いて、直流電圧又は交流電圧、特に高周波交流電圧に接続される。材料の比抵抗に特定の電流を流すことができ、これが熱を発生させ、かつこの材料を加熱する。この材料は、分離材又はコーティングによって分離された状態で、加熱されるべき媒体と直接又は間接的に接触する。媒体は発熱体の周囲に巻き付き、熱を取る。媒体と直接接触する材料は、例えば、ガラス状炭素でありえる。

- ・熱媒体を用いた抵抗加熱器。熱媒体と直接電氣的に接触する接点電極により電氣的に加熱する。熱媒体は、直流又は低周波若しくは高周波の交流を用いて、その比抵抗がゆえに加熱される。この方法の利点は、発熱体の熱質量を省くことができる点である。この実施形態は、媒体を通る電位を回避するため、ガルバニック絶縁されている。接点電極は、例えばガラス状炭素で実施されうる。接点の形状及び位置付けは、媒体の加熱に有利な様式で選択するべきである。

- ・電磁波を用いた加熱、例えば、マイクロ波加熱など。媒体は、マイクロ波を介して直接加熱される。

- ・電磁波、例えば光又は赤外線などを用いた加熱。赤外線は媒体により吸収される。

- ・電磁波、例えば媒体により吸収されるコヒーレント放射（レーザ）などを用いた加熱。

- ・プラズマを用いた加熱。

- ・化学反応熱による加熱。反応する物質の量を制御することで、熱量を設定する。

- ・熱伝導を介した加熱、又は熱交換器の原理による加熱。

- ・蒸気吹き出しによる加熱。純水蒸気又は過熱水蒸気を媒体中に導入する。

- ・熱を媒体に伝える分離層における、蒸気凝縮による加熱。

- ・温度の異なる媒体の混合による温度制御。例えば、冷たい媒体と温かい媒体とを、別々の配管と別々に制御可能なコントロールバルブとを介して、混合配管中で合流させる。冷たい媒体と温かい媒体とを別々かつ個々に制御可能にして流入させることにより、混合温度を設定することができる（奥国特許第 5 1 5 1 4 7 B 1 号公報参照）。

【 0 0 3 4 】

以下、本発明による方法を例示してさらに詳細に説明する。

【 0 0 3 5 】

本発明では、処理媒体の加熱を時間的に 2 段階に分けることでこの問題を解決している。

【 0 0 3 6 】

1. 処理媒体を、個々の化学成分及び混合比率がまだ安定している温度及び / 又は供給システム中でまだ安全に取り扱うことができる温度にまで加熱する。

【 0 0 3 7 】

2. 処理媒体の温度を、基板（ウエーハ）へのスタブ中で、満足できるプロセスとなる温度に、非常に短時間で適合させ、これにより、処理媒体、特にそこに含有される化学物質が劣化する時間がないようにする。

【 0 0 3 8 】

これにより、経済的に合理的な労力で、高いプロセス速度を達成することができ、処理媒体は、その準備では、個々の化学成分及び混合比率がまだ安定している温度に保つこと

10

20

30

40

50

ができる。

【 0 0 3 9 】

本発明の特別なある実施形態では、最適なプロセス結果を得るために、処理媒体は、基板（ウエーハ）上での衝突点で相応に加熱される。

【 0 0 4 0 】

本発明は、半導体及びデバイスの製造プロセスにおける多くのプロセス（例えば、F E O L、B E O L、M O L 及び B E）用に、また、例えば基板洗浄における望ましくない汚染物の除去用に適用されうる。主な用途は、リサイクル不可能な処理媒体の領域中であり、この場合、特に H_2O_2 （又は、その他の時間若しくは温度に依存して不安定である酸化剤）を含有する媒体の領域中にあり、かつ、そこで、特に T i N（又は、その他の選択的に除去可能及びマスキングに適した材料）からなるマスキング層を除去するためのプロセス中にある。

10

【 0 0 4 1 】

以下、図面を参照しながら、本発明を例示してさらに詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 2 】

【図 1】半導体基板上の典型的な微細構造の配置を示した断面図であり、この配置は、金属接点を作成するためのプロセス領域を模式的に示している（本発明の理解に関連する詳細のみを示し、機能する電子回路に必須の材料層の一部は不図示である）。

【図 2】エッチング速度と温度とを示すグラフである。

20

【図 3】エッチング速度と中心までの距離とを示すグラフである。

【図 4】エッチング速度と直径とを示すグラフである。

【図 5】エッチング速度と直径とを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 4 3 】

図 1 に示す半導体基板 1 1 0 は、その前面にマスキング層（例えば、T i N ハードマスク）1 0 1 を有する。誘電率 k_1 （ k_1 は、B E O L 領域では、大概、熱 SiO_2 の値 k 未満の値である）を有する誘電体 1 0 9 中に、トレンチ 1 0 3 をエッチングできるように、一連のリソグラフィー関連プロセスを介して、マスキング層 1 0 1 中に開口 1 0 2 を設けた。これは大概、（プラズマ又は有効な気体分子を用いた）いわゆるドライエッチングプロセスにより達成される。さらなるリソグラフィー関連プロセスを経て、さらなる開口が定義されたが、これを通して、コンタクトホール 1 0 4 が誘電体 1 0 9 中にドライエッチングされた。トレンチ又はコンタクトホールを生成するための一連のリソグラフィープロセス及びドライエッチングプロセスは、上述とは異なってもよい。

30

【 0 0 4 4 】

コンタクトホール 1 0 4 の底部には、カバー層 1 0 5 があり、これはドライエッチングプロセス後に露出する。カバー層 1 0 5 の下には、金属皮膜 1 0 7 があり、この金属皮膜は、中間層 1 0 8、すなわち誘電率 k_2 の誘電体中に埋め込まれている（ k_2 は、B E O L 領域では、大概熱 SiO_2 の値 k 未満の値であるが、 k_1 と k_2 とは同じ k 値であることもでき、すなわち層 1 0 8 と層 1 0 9 は、同じ又は非常に類似の材料からなりうる）。

40

【 0 0 4 5 】

本発明による方法によって、トレンチ 1 0 3 とコンタクトホール 1 0 4 とをドライエッチングした後、適切な化学エッチング混合物を用いたウェットケミカルエッチングにおいて、カバー層 1 0 5 の露出領域又は中間層 1 0 9 が化学的に攻撃又は腐食されずに、マスキング層 1 0 1 の選択的除去が達成される。特定の場合には、金属皮膜 1 0 7 も露出する。このような場合、例えば、この材料に対して選択的な処理媒体（エッチング媒体）が採用される。

【実施例】

【 0 0 4 6 】

1. ほぼ連続した皮膜の 1 つ若しくは複数の材料層又は構造化された層を、ウエーハか

50

ら除去する。

【0047】

除去すべき材料層は、基板の前面側にあっても、裏面側にあってもよい。

【0048】

材料層は、多くの異なる元素及び元素の組合せ（元素化合物）からなる層とすることができる。非排他的な例としては、以下が挙げられる。

【0049】

半導体：Si、SiGe、Ge、SiC、TiO₂、III/V（GaAs、InGaAs、GaN及び同様の半導体特性を持つさらなる材料）。

【0050】

導体：ポリシリコン（ドーピングあり又はなし）、W、Co、Cu、Mo、Ti、TiN、Ta、Ta₂N₅、BN、グラフェン（特定の条件下では半導体としても反応しうる）及びSn化合物。

【0051】

非導体：Si酸化物、Si窒化物、Al酸化物、低k材料（誘電率の低い材料。kは通常、熱生成されたSiO₂の誘電率より低い）、高k材料（誘電率の高い材料。kは通常、熱生成されたSiO₂、例えばHf酸化物の誘電率より高い）がある。

【0052】

補助膜：マスキング層（ハードマスク）、フォト膜、ブロックマスク、平坦化層があるが、これらは上述の多くの元素及び元素化合物からなりうる。

【0053】

これらの膜の湿式化学除去のためには、温度に応じて除去率が異なる処理媒体が採用される。ほとんど全ての場合で、処理媒体の温度が上昇するとエッチング速度が上昇する。

【0054】

2. TiNマスキング層の除去

TiNマスキング層を除去する際には、TiNを2段階で溶解させる処理媒体を採用する。第1工程では、Ti/TiNを酸化させ、第2工程で、TiO_x、Ti_xO_y、Ti_xOH_y又はTiO₂を溶解させる。ほとんどの場合、酸化にはH₂O₂が使用される。これ以外の酸化剤も可能であり、例えば、過炭酸塩、オキソアニオン、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、酸化金属イオン（例えば貴金属イオン）、ハロゲンオキソ酸のアニオン、又は酸化元素（酸素、硫黄及びハロゲンなど）である。酸化物の溶解は、7を超えるpH領域で行われることが多く、大概7～10のpH領域で行われる。状況によっては、7以下のpH領域のエッチング混合物も望ましく、例えば、2つの材料のエッチングを、特定の選択性で相対的に可能にするために望ましい。

【0055】

可能なプロセスシーケンスの例

- a) TiNマスキング層を塗布する
- b) TiNマスキング層の構造化／マスキング層の開口を作る
- c) TiNマスキング層の開いている領域中の材料をドライエッチングする
- d) TiNマスキング層とドライエッチング副生成物とを除去する

TiNマスキング層とドライエッチング副生成物との除去は、1つの工程で実施することもできるし、連続する2工程で実施することもできる。

【0056】

1工程プロセスの例

典型的な処理媒体として、酸化剤（例えばH₂O₂）の塩基（例：TMAH、NH₄OH、TEAH）と水とからなる混合物を用いる。

【0057】

2工程プロセスの例

第1工程

典型的な処理媒体として、酸化剤（例えばH₂O₂）の塩基（例えば、TMAH（水酸

10

20

30

40

50

化テトラメチルアンモニウム)、 NH_4OH 、 TEAH (水酸化テトラエチルアンモニウム))と水とからなる混合物を用いる。

【0058】

第2工程

典型的な処理媒体として、希釈された HF (フッ酸)を用い、これは、化学添加物を含むこともでき、これにより、存在する材料の好ましくない腐食を防ぐが、これらは、例えば、クエン酸又はベンゾトリアゾールである。特定の前提条件下では、大気中の酸素及び光を、目的を定めて制御することで、腐食過程を、目的を定めて制御することも可能であるとの利点がある。

【0059】

マスキング層(塩基+酸化剤)を除去するために、システム内の処理媒体を、この処理媒体中に含有された化学物質がまだ安定している温度にまで加熱する。この温度は混合物に依存していて、 $30 \sim 70$ でありえる。処理媒体をウエーハに導く配管中で、処理媒体がシステム内で加熱された温度から、基板での最適な処理温度が得られる温度にまで、処理媒体が昇温される。システムと配管の終点との温度差は、 $5 \sim 80$ でありえる。温度が高いほど、 TiN マスキング層の除去のために必要な時間が短縮される。さらに、これにより、処理媒体の必要量を減らすことができる。

【0060】

BEOL 領域で、 TiN マスキング層を除去する場合の例

典型的には、マスキング層101の除去は、トレンチ103及びコンタクトホール104を規定するために適用されるドライエッチングプロセスの完了後に行われる。ドライエッチング時に露出しうる材料(カバー層材料105又は金属皮膜107)、例えば、現在一般的な材料のほんのいくつかを挙げると、 Cu 、 Co 、 CoWP 、 Ta 、 TaN 又は Ru があるがゆえに、より困難になる。半導体チップ内で電流を分配するために機能するこれらの材料は、酸化及び溶解しないように保護されねばならない。

【0061】

このために、処理媒体に腐食防止剤が添加されるが、この腐食防止剤は、表面上での吸収又は吸着によって金属上への望ましくない攻撃を防ぐ有機阻害剤であることが多く、例えば BTA (ベンゾトリアゾール)が用いられ、またクエン酸も用いられる。しかし、マスキング層を除去するプロセスは、基本的に2.で説明した工程と異なる。

【0062】

TiN マスキング層除去の実施例

A) 標準的なプロセスは、図2のグラフに示す。

【0063】

55 で、エッチング媒体を中心(基板の回転中心)に塗布する場合と、非中心(基板の回転中心の外側)に塗布する場合とのエッチングプロファイル(塗布前に処理媒体の追加加熱なし)のグラフを図3に示す。

【0064】

この結果、以下の最小エッチング速度、不均一性、 30nm 厚の層摩耗についての相応のプロセス時間、及び1.6リットル/分の流量設定における処理媒体の消費量は以下のようなになる。

【0065】

10

20

30

40

【表 1】

	最小エッチング速度 [A/分]	不均一性 3s	300Aについてのプロセス時間	1.6 リットル／分における処理媒体の消費量
中心	163.5	21.7%	110.1	2.9
非中心	173.4	6.7%	103.8	2.8

【0066】

10

B) 塗布時に、温度補償を行わずに、すなわち加熱温度を適合させずに、55 から 65 に昇温した場合のエッチング速度を、基板の回転中心からの塗布点の半径距離に応じて示したグラフを図 4 に示す。

【0067】

この結果、以下の最小エッチング速度、不均一性、30nm厚の層摩耗についての相応のプロセス時間、及び1.6リットル／分の流量設定における処理媒体の消費量は以下のようになる。

【0068】

【表 2】

20

	最小エッチング速度 [A/分]	不均一性 3s	300Aについてのプロセス時間	1.6 リットル／分における処理媒体の消費量
中心	349.6	21.7%	51.5	1.4
非中心	347.7	8.9%	51.8	1.4

【0069】

これによって、処理媒体の使用場所のごく近くに追加の加熱装置を使用することによって、10 温度上昇させたのみで、処理媒体の50%節約が得られる。この処理実験の結果、温度補償なしの非中央への塗布で、均一性のわずかな低下(2.2%)しか測定されなかった。

30

【0070】

C) 図 5 は、55 から 65 へ温度を上昇させ、かつ塗布時に追加的に温度を補償した場合のエッチング速度を示したグラフである。

【0071】

エッチングの均一性を向上させるために、処理媒体の温度をウエーハ上の塗布点に対して最適に適合する。この実施例では、中心での65 から、中心から半径方向に60mm離れたところで67.5 まで温度上昇させている。この実施例では、昇温は、位置に線形に依存させて行い、その結果、基板で当たる時に最適な温度に達した。

40

【0072】

この結果、以下の最小エッチング速度、不均一性、30nm厚の層摩耗についての相応のプロセス時間、及び1.6リットル／分の流量設定における処理媒体の消費量は以下のようになる。

【0073】

【表 3】

	最小エッチング 速度 [A/分]	不均一性 3s	300Aについての プロセス時間	1.6 リットル／分 における処理媒体の消 費量
温度補償あり	377.8	7.4%	47.6	1.3

【0074】

したがって、この実験例では、ほぼ同じ摩耗均一性（6.7対7.4%）で、TiNマスキング層を除去するためのプロセス時間を104秒から48秒に短縮し、これにより、処理媒体の消費量を54%削減することが可能であった。

10

【0075】

処理媒体についての実施例

【実施例1】

【0076】

処理媒体は、5体積%の H_2O_2 、150ppmの水酸化テトラメチルアンモニウム及び200ppmの1, 2, 4 - トリアゾールを含む水溶液である。

【0077】

標準プロセスでは、50（基板上の温度）で、エッチング速度は216A/分となり、300Aの摩耗すべきTiN層のプロセス時間は83秒となる。

20

【0078】

基板上への塗布直前に目的を定めて昇温をした結果、基板における処理媒体の衝突温度が10上昇するようにした本発明によるプロセスにより、430A/分のエッチング速度が得られ、これにより、300Aの摩耗すべきTiN層の場合に、プロセス時間が42秒になる。

【0079】

これにより、この本発明によるプロセスを用いて、摩耗の均一性を等しく維持しながら、処理媒体の50%節約を達成した。

【実施例2】

30

【0080】

処理媒体は、10体積%の H_2O_2 、200ppmの水酸化コリン及び150ppmの1, 2, 3 - トリアゾールを含む水溶液である。標準プロセスでは、55（基板上の温度）で、エッチング速度は226A/分となり、350Aの摩耗すべきTiN層の場合、プロセス時間は93秒となる。

【0081】

基板上への塗布直前に目的を定めて昇温をした結果、基板における処理媒体の衝突温度が10上昇するようにした本発明によるプロセスにより、454A/分のエッチング速度が得られ、これにより、350Aの摩耗すべきTiN層の場合に、プロセス時間が46秒になる。

40

【0082】

これにより、この新規のプロセスを用いて、摩耗の均一性を等しく維持しながら、処理媒体の50%節約を達成した。

【実施例3】

【0083】

処理媒体は、15体積%の H_2O_2 、150ppmの水酸化テトラメチルアンモニウム及び550ppmのイミダゾールを含む水溶液である。

【0084】

標準プロセスでは、50（基板上の温度）で、エッチング速度は196A/分となり、250Aの摩耗すべきTiN層の場合、プロセス時間は76秒となる。

50

【 0 0 8 5 】

基板上への塗布直前に目的を定めて昇温した結果、基板における処理媒体の衝突温度が 1 5 上昇するようにした本発明によるプロセスにより、5 5 4 A / 分のエッチング速度が得られ、これにより、2 5 0 A の摩耗すべき T i N 層の場合に、プロセス時間が 2 7 秒になる。

【 0 0 8 6 】

これにより、この本発明によるプロセスを用いて、摩耗の均一性を等しく維持しながら、処理媒体の 6 5 % 節約を達成した。

【実施例 4】

【 0 0 8 7 】

処理媒体は、2 0 体積 % の H ₂ O ₂、2 0 0 p p m の水酸化コリン及び 2 0 0 p p m のイミダゾールを含む水溶液である。標準プロセスでは、5 0 （基板上の温度）でのエッチング速度は 2 2 6 A / 分となり、3 5 0 A の摩耗すべき T i N 層の場合のプロセス時間は 9 2 秒となる。

【 0 0 8 8 】

基板上への塗布直前に目的を定めて昇温した結果、基板における処理媒体の衝突温度が 1 0 上昇するようにした本発明によるプロセスにより、4 5 3 A / 分のエッチング速度が得られ、これにより、3 5 0 A の摩耗すべき T i N 層の場合に、プロセス時間が 4 6 秒になる。

【 0 0 8 9 】

これにより、この本発明によるプロセスを用いて、摩耗の均一性を等しく維持しながら、処理媒体の 5 0 % 節約を達成した。

【 0 0 9 0 】

要約すると、本発明の実施形態は、以下のように説明することができる。

【 0 0 9 1 】

処理に有効な少なくとも 1 つの化学物質を含有する処理媒体で、基板を処理する場合に、例えば半導体基板 1 1 0 からマスキング層 1 0 1 をエッチングにより除去する場合に、処理媒体を、基板 1 1 0 上に塗布する直前になって初めて、処理にとって有効な温度にまで加熱し、これにより処理媒体が基板に当たった時に、処理媒体が処理にとって最適な温度を有する。これにより、処理時間を短くし、化学物質の熱分解による損失の低減、及び処理媒体の節約が達成される。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

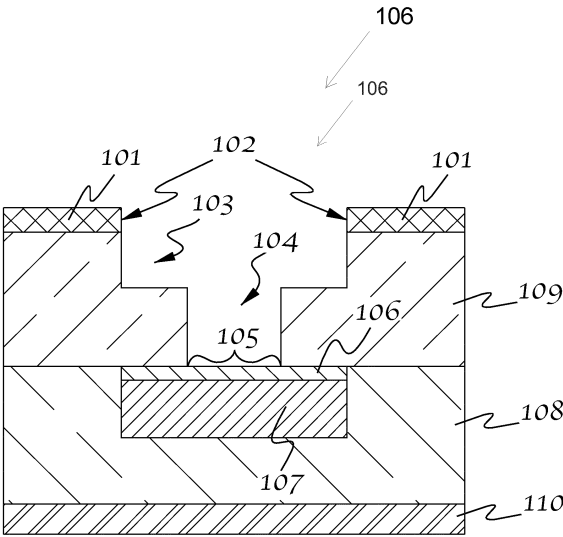


図 1

【図 2】

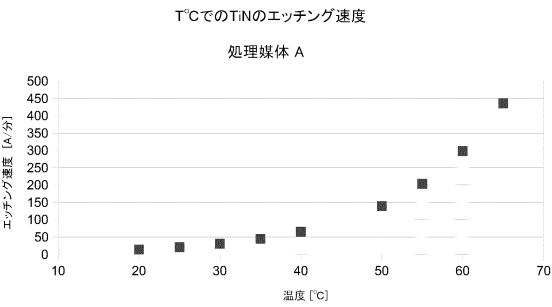


図 2

10

20

【図 3】

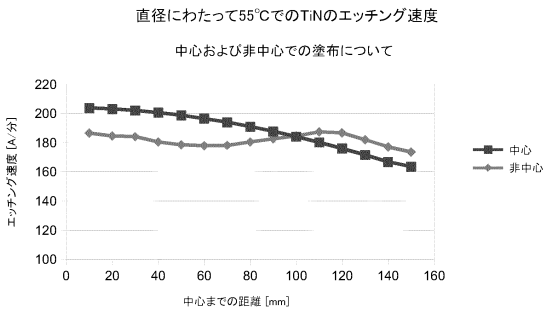


図 3

【図 4】

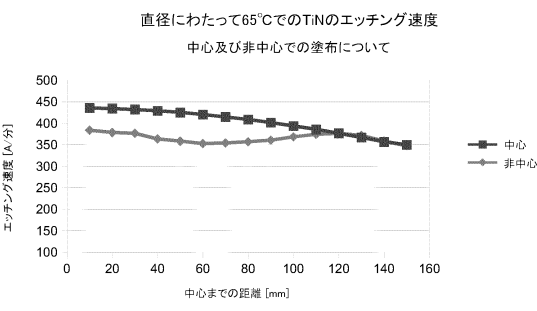


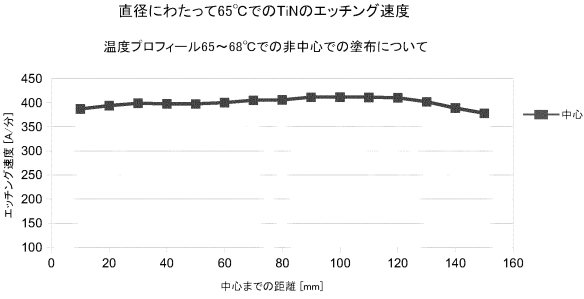
図 4

30

40

50

【図 5】



10

図 5

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 スモリナー, クラウス
オーストリア・ケルンテン・ 9 5 0 0 フィラッハ・ペッカウ 1 7 9
- (72)発明者 ホーファー・モーザー, イェルク
オーストリア・ケルンテン・ 9 5 0 0 フィラッハ・ザンクトヨハンナーシュトラッセ 3 5 ベー
- (72)発明者 オコーン・シュミット, ハラルド
オーストリア・ケルンテン・ 9 0 2 0 クラーゲンフルトアムヴェルターゼー・ゲルリッツェンヴェ
ーク 1 0
- 審査官 桑原 清
- (56)参考文献 特表 2 0 1 6 - 5 2 7 7 0 7 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 2 0 1 0 1 4 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 9 / 0 2 2 1 4 3 8 (U S , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
H 0 1 L 2 1 / 3 0 8
H 0 1 L 2 1 / 3 0 6