

明 細 書

発明の名称： ウェットエッチング方法

技術分野

[0001] 本開示は、半導体製造工程等で使用される基板上の金属含有膜のウェットエッチング方法やエッチング液に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体素子の製造工程において、メタルゲート材料、電極材料、又は磁性材料等としての金属膜や、圧電材料、LED発光材料、透明電極材料、又は誘電材料等としての金属化合物膜、などの基板上に形成した金属膜及び金属化合物膜（以下これらを金属含有膜という場合がある）を、所望のパターンを形成するためにエッチング処理を行う。

[0003] 半導体素子の製造工程における基板上の金属含有膜のエッチング方法としては、薬液を用いるウェットエッチングが知られている。特許文献1では、 $\text{pH} = 8 \sim 10$ もしくは $\text{pH} = 9 \sim 10$ に調整したアンモニア水と過酸化水素水の混合液を銅膜に接触させて銅の酸化膜を形成させ、続いて銅の酸化膜を、酸もしくはアルカリ等をエッチング液とし、銅の酸化膜を選択的に銅膜から除去するエッチング方法が開示されている。特許文献2及3では、無機酸や有機酸、酸化性物質を含むエッチング液が用いられる方法が開示され、特許文献4では、基板上の金属含有膜のエッチングにおいて、エッチング後の金属表面を原子レベルで平滑化させる方法が開示され、特許文献5では、有機アミン化合物と塩基性化合物と酸化剤とを水性媒体中に含み、 pH が7～14であるエッチング液を用いて、Tiを選択的にエッチングする方法が開示されている。また、特許文献6では、従来の無機酸や有機酸、酸化性物質を含むエッチング液に代えて、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合した β -ジケトンと、有機溶媒を含むエッチング液が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2001-210630号公報
特許文献2：特表2008-541447号公報
特許文献3：特表2008-512869号公報
特許文献4：再公表2013-161959号公報
特許文献5：特開2013-033942号公報
特許文献6：特開2017-028257号公報

発明の概要

- [0005] 本出願人が特許文献6に開示したエッチング液は、 β -ジケトンと錯体を形成する金属を含有する材料をエッチングするが、 β -ジケトンと錯体を形成しないシリコン系半導体材料やケイ酸塩ガラス材料をエッチングしないため、金属含有膜のみを基板に対して選択的にエッチングできる。また、基板上に2種以上の金属含有膜を有する場合、含まれる金属などによるエッチング速度の差を利用して、ある金属含有膜を別の金属含有膜に対して選択的にエッチングすることもできる。しかしながら、エッチング速度は十分ではなかった。
- [0006] 半導体デバイスの製造工程において、エッチング技術には高い精度が要求される。エッチング処理において、処理前の表面のラフネス（表面の粗さ；surface roughness）と対比して処理後のパターン表面のラフネスが大きくなると、半導体デバイスの特性に大きな影響を及ぼしかねない。よって、ラフネスを小さく維持しながらエッチングを行うこともまた重要となってくる。
- [0007] 本開示は、半導体製造工程等で使用される基板上の金属含有膜のウェットエッチングに関して、エッチング速度を向上させ、かつウェットエッチング前後の金属含有膜の表面のラフネスの差を小さく維持しながらエッチングを行う方法を提供することを目的とする。
- [0008] 本開示にて提示されるウェットエッチング方法は、基板上の金属含有膜を、表面改質液で前処理し、次いでエッチング液を用いてエッチングするウェットエッチング方法であって、前記エッチング液が、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合した β -ジケトンと、有機溶媒を含む溶液であり、前

記金属含有膜が、前記 β -ジケトンと錯体を形成可能な金属元素を含み、前記表面改質液が、前記金属元素に対する酸化性物質を含み、前記表面改質液を前記金属含有膜に接触させて前記金属含有膜の表面に前記金属元素の酸化膜を形成する第一工程と、前記エッチング液を、前記酸化膜を有する前記金属含有膜に接触させる第二工程と、を含む、というものである。

- [0009] 本開示により開示された前記方法によれば、基板上の金属含有膜のウェットエッチング前後の、前記金属含有膜の表面のラフネスの差を小さく維持しながらエッチング速度を向上できる、という効果を奏する。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]本開示のウェットエッチング方法が適用されたCu表面のSEM画像（実施例3）である。

発明を実施するための形態

- [0011] （金属含有膜のウェットエッチング方法）

本開示のウェットエッチング方法では、基板上の金属含有膜を、酸化性物質を含む表面改質液で前処理して前記金属含有膜の表面に前記金属の酸化膜を形成する前処理工程（第1工程）後に、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合した β -ジケトンを含むエッチング液を用いて前記金属の酸化膜を有する前記金属含有膜をエッチングするエッチング工程（第2工程）を行う。

- [0012] 本開示のウェットエッチング方法でエッチング対象とする金属含有膜は、前記 β -ジケトンと錯体を形成可能な金属元素を含んでいる。例えば、金属含有膜が含む金属元素として、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Sn, Pb, 及びAsを挙げられる。これらの金属は、 β -ジケトンと錯体を形成することが可能であり、エッチング液中の β -ジケトンと錯体を形成し、エッチング液中に溶解する。さらに、金属含有膜が含む金属元素としては、Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni,

Pd, Pt, Cu, Zn, Al, Ga, In, Sn, Pb, 及びAsが好ましく、Ti, Zr, Hf, Cr, Fe, Ru, Co, Ni, Pt, Cu, Zn, Al, Ga, In, Sn, 及びPbがより好ましい。特には、Cuが好ましい。なお、本開示のウェットエッチング方法でエッチングする金属含有膜は、複数種類の金属含有膜の組み合わせであっても良い。

[0013] 金属含有膜は、一種類の金属元素からなる単体の膜や、複数の金属元素を含む合金の膜、金属元素を含む化合物の膜のいずれかであることが好ましい。これらの膜はスパッタリング、化学的気相成長法（CVD）又はメッキ法などで表面のラフネスが小さい膜を製膜できる。前記の複数の金属元素を含む合金の膜としては、NiCo、CoFe、CoPt、MnZn、NiZn、CuZn、FeNi等の合金膜だけでなく、CoFeBなどの、他の元素をドーピングした合金膜であってもよい。また、前記の金属元素を含む化合物の膜としては、GaN、AlGaN等の窒化物膜、NiSi、CoSi、HfSi等のケイ化物膜、InAs、GaAs、InGaAsなどのヒ化物膜、InPやGaPなどのリン化物膜などが挙げられる。また、複数の元素を含む金属含有膜においては、各元素の組成比は製造可能な任意の値をとりうる。

[0014] なお、本開示において、基板は、金属含有膜を成膜でき、ウェットエッチング時にエッチング液と反応しない材料で構成されれば特に限定されないが、例えば、単結晶シリコン、酸化シリコン、ポリシリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、炭化ケイ素等のシリコン系半導体材料基板や、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラスなどのケイ酸塩ガラス材料基板を用いることができる。また、基板上には金属含有膜以外に、シリコン系半導体材料の膜などを有していてもよい。

[0015] 本開示において、前処理工程で用いる表面改質液とは、基板上の金属含有膜と接触することで金属含有膜の最表面を改質できる液のことである。ここで言う「改質」とは、化学反応により金属含有膜表面の結晶粒や粒界を腐食作用により変化させることによって次工程のエッチングにおける錯化を速や

かに進行させる操作のことであり、金属含有膜の最表面の金属が酸素と化合することによって金属が酸化されてもよい。

[0016] すなわち、本開示の表面改質液とは、基板上の金属含有膜と接触することで金属含有膜の最表面に金属酸化物の層を形成することができる液のことである（ここで言う「酸化」とは、化学反応により金属が酸素と化合することで金属元素の価数を増加させる操作である）。本開示の表面改質液を金属含有膜に接触させることにより該金属含有膜の最表面に該金属の酸化物膜が形成される。

[0017] このように金属含有膜の最表面を前処理によって一定の厚みの該金属の酸化物膜とすることができるため、次工程のエッチングにおいてこの酸化物膜に含まれる該金属と、エッチング液中に含まれるトリフルオロメチル基とカルボニル基が結合した β -ジケトンとが錯体を形成し該酸化物膜が除去されることにより、基板上の一定の厚みの金属含有膜のエッチングを促進させることができる。

[0018] ここで金属含有膜の最表面に形成される酸化物膜のエッチング液による除去は、該酸化物膜の一部であっても、全てであっても良い。酸化物膜を一部のみ除去する場合であっても、後述する実施例で示すようにエッチング処理を繰り返すことで、酸化物膜の全てを除去することができる。

[0019] なお、エッチング処理により該酸化物膜が全て除去された場合、エッチング液が該酸化膜に接触していると、雰囲気中の微量の酸素がエッチング液に溶解し、そのことにより、酸化されていない金属含有膜表面の更なる酸化が進行することがある。そこで、エッチング液中から基板を取り出した直後に基板に付着したエッチング液をPGMEA、IPA、超純水等でリンスした後に、ガスブローワー等で乾燥操作を施すことで、エッチング液及び前記錯体が除去される。この操作を施すことにより金属含有膜の更なる酸化が抑制され、エッチング後の金属表面の粗さを小さくすることができる。

[0020] また、本開示の表面改質液は、酸化性物質を含む。ここでいう酸化性物質は、それを含む表面改質液が基板上の金属含有膜と接触することで該金属含

有膜の最表面に酸化物が形成できるものであれば特に制限はない。具体的には、酸素、オゾン、過酸化水素、過酸化ジアルキル、過酸化水素尿素等の過酸化物、硫酸、硝酸、過マンガン酸、過マンガン酸カリウム等の酸化性の酸又はその塩、ヘキサフルオロプロパン過スルホン酸、メタン過スルホン酸、トリフルオロメタン過スルホン酸、又はp-トルエン過スルホン酸等の過スルホン酸又はその塩、過酢酸、過炭酸ナトリウム等の過炭酸又はその塩、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸テトラメチルアンモニウム、過硫酸カリウム及びペルオキシ硫酸カリウム等の過硫酸又はその塩、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸アンモニウム、又は過塩素酸テトラメチルアンモニウム等の過塩素酸又はその塩、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸アンモニウム、又は過ヨウ素酸テトラメチルアンモニウム等の過ヨウ素酸又はその塩、等が挙げられる。これらのうち、酸素、オゾン、過酸化物、酸化性の酸が好ましく、酸素、オゾン、過酸化水素、硝酸、硫酸が特に好ましい。

[0021] 表面改質液の調製は、前述した酸化性物質を溶媒で希釈することにより行う。前記酸化性物質を希釈する溶媒としては、水、後述の有機溶媒、あるいはそれらの混合物があり、酸化性物質を溶解するものであれば、特に限定されずに従来公知のものが使用できる。表面改質液の安定性を考慮すると、希釈する主溶媒は水が好ましい。なお、主溶媒とは、希釈溶媒100重量部に対して50重量%以上を含むことを意味する。表面改質液を接触させる時間の長さと、ウェットエッチング後の金属含有膜のラフネスの改善効果とを考慮すると、金属含有膜中の金属と酸化性物質の酸化力との関係にも依存するが、前記酸化性物質の含有量は、表面改質液100重量部に対して、0.01～50質量%が好ましく、0.02～20質量%がより好ましく、0.05～10質量%が特に好ましい。

[0022] 本開示のエッチング液は、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合したβ-ジケトンと、有機溶媒とを含む溶液である。トリフルオロメチル基(CF₃)とカルボニル基(C=O)が結合しているβ-ジケトンは、トリフル

オロメチル基とカルボニル基が結合していない β -ジケトンに比べて、高速にエッチング可能であり、さらに、金属との錯体が凝集しにくく固体が析出しにくい。エッチング液に含まれる β -ジケトンは、トリフルオロメチル基(CF_3)とカルボニル基($\text{C}=\text{O}$)が結合している部位(トリフルオロアセチル基)を含むものであれば特に限定されないが、例えば、ヘキサフルオロアセチルアセトン(1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ペンタンジオン、本明細書で「HFAc」と言う場合がある。)、トリフルオロアセチルアセトン(1, 1, 1-トリフルオロ-2, 4-ペンタンジオン)、1, 1, 1, 6, 6, 6-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘキサンジオン、4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1, 3-ブタンジオン、4, 4, 4-トリフルオロ-1-フェニル-1, 3-ブタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-3-メチル-2, 4-ペンタンジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2, 4-ペンタンジオン及び1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサンジオンからなる群より選ばれる1種又はこれらの組み合わせであることが好ましい。特にヘキサフルオロアセチルアセトンが好ましい。

[0023] 前記エッチング液に用いられる有機溶媒としては、前記 β -ジケトンを溶解でき、且つ、被処理体の表面に対するダメージの少ないものであれば、特に限定されずに従来公知の有機溶媒を使用することができる。前記有機溶媒は、例えば、アルコール、炭化水素、エステル、エーテル、ケトン、ハロゲン元素含有溶媒、スルホキシド、ラクトン、カーボネート、多価アルコール誘導体、窒素元素含有溶媒、シリコーン、あるいは、それらの混合液が好適に使用される。この中でも、炭化水素、エステル、エーテル、ハロゲン元素含有溶媒、多価アルコール誘導体のうちOH基を持たないもの、あるいは、それらの混合液を使用できる。これらを用いると、エッチング液の安定性が良くなるため好ましい。

[0024] 前記アルコールの例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール

、 t e r t -ブタノール、 1 -ペンタノール、 2 -ペンタノール、 3 -ペンタノール、 2 -メチル-1 -ブタノール、 3 -メチル-1 -ブタノール、 2 -メチル-2 -ブタノール、 3 -メチル-2 -ブタノール、 1 -ヘキサノール、 2 -ヘキサノール、 3 -ヘキサノール、 2 -メチル-1 -ペンタノール、 3 -メチル-1 -ペンタノール、 4 -メチル-1 -ペンタノール、 2 -メチル-2 -ペンタノール、 3 -メチル-2 -ペンタノール、 4 -メチル-2 -ペンタノール、 2 -メチル-3 -ペンタノール、 3 -メチル-3 -ペンタノール、 2, 2 -ジメチル-1 -ブタノール、 3, 3 -ジメチル-1 -ブタノール、 3, 3 -ジメチル-2 -ブタノール、 2 -エチル-1 -ブタノール、 1 -ヘプタノール、 2 -ヘプタノール、 3 -ヘプタノール、 4 -ヘプタノール、 ベンジルアルコール、 1 -オクタノール、 イソオクタノール、 2 -エチル-1 -ヘキサノール等がある。

[0025] 前記炭化水素の例としては、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -ノナン、 n -デカン、 n -ウンデカン、 n -ドデカン、 n -テトラデカン、 n -ヘキサデカン、 n -オクタデカン、 n -アイコサン、並びにそれらの炭素数に対応する分岐状の炭化水素（例えば、イソドデカン、イソセタンなど）、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン、ベンゼン、トルエン、キシレン、（オルト-、メタ-、又はパラ-）ジエチルベンゼン、 1, 3, 5 -トリメチルベンゼン、ナフタレン等がある。

[0026] 前記エステル例としては、酢酸エチル、酢酸 n -プロピル、酢酸 i -プロピル、酢酸 n -ブチル、酢酸 i -ブチル、酢酸 n -ペンチル、酢酸 i -ペンチル、酢酸 n -ヘキシル、酢酸 n -ヘプチル、酢酸 n -オクチル、酢酸 n -ペンチル、プロピオン酸 n -ブチル、酪酸エチル、酪酸 n -プロピル、酪酸 i -プロピル、酪酸 n -ブチル、 n -オクタン酸メチル、デカン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸 n -プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 -オキソブタン酸エチル、アジピン酸ジメチル、3 -メトキシプロピオン酸メチル、3 -メトキシプロピオン酸エチル、3 -エトキシプロピオン酸メチル、3 -エトキシプロピオン酸エチル、

エトキシ酢酸エチル等がある。

- [0027] 前記エーテルの例としては、ジ-*n*-プロピルエーテル、エチル-*n*-ブチルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、エチル-*n*-アミルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、エチル-*n*-ヘキシルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジ-*n*-オクチルエーテル、並びにそれらの炭素数に対応するジイソプロピルエーテル、ジイソアミルエーテルなどの分岐状の炭化水素基を有するエーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルパーフルオロプロピルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、メチルパーフルオロヘキシルエーテル、エチルパーフルオロヘキシルエーテル等がある。
- [0028] 前記ケトンの例としては、アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、シクロヘキサノン、イソホロン等がある。
- [0029] 前記含ハロゲン元素含有溶媒の例としては、パーフルオロオクタン、パーフルオロノナン、パーフルオロシクロペンタン、パーフルオロシクロヘキサン、ヘキサフルオロベンゼン等のパーフルオロカーボン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン、オクタフルオロシクロペンタン、2, 3-ジハイドロデカフルオロペンタン、ゼオローラH（日本ゼオン製）等のハイドロフルオロカーボン、メチルパーフルオロイソブチルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロブチルエーテル、エチルパーフルオロイソブチルエーテル、アサヒクリンAE-3000（旭硝子製）、Novac 7100、Novac 7200、Novac 7300、Novac 7600（いずれも3M製）等のハイドロフルオロエーテル、テトラクロロメタンなどのクロロカーボン、クロロホルム等のハイドロクロロカーボン、ジクロロジフルオロメタン等のクロロフルオロカーボン、1, 1-ジクロロ-2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン、1-クロロ-3, 3, 3-トリ

フルオロプロペン、1, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロペン等のハイドロクロロフルオロカーボン、パーフルオロエーテル、パーフルオロポリエーテル等がある。

[0030] 前記スルホキシドの例としては、ジメチルスルホキシド等がある。前記ラク톤の例としては、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -ヘキサノラクトン、 γ -ヘプタノラクトン、 γ -オクタノラクトン、 γ -ノナノラクトン、 γ -デカノラクトン、 γ -ウンデカノラクトン、 γ -ドデカノラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -ヘキサノラクトン、 δ -オクタノラクトン、 δ -ノナノラクトン、 δ -デカノラクトン、 δ -ウンデカノラクトン、 δ -ドデカノラクトン、 ϵ -ヘキサノラクトン等がある。

[0031] 前記カーボネートの例としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等がある。

[0032] 前記多価アルコール誘導体の例としては、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エチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、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モノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリ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モノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレング

リコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテル、ブ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ジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル

アセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラプロピレングリコールジアセテート、ブチレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ブチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテートなどがある。

[0033] 前記窒素元素含有溶媒の例としては、ホルムアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－ジェチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン、N－エチル－2－ピロリドン、N－プロピル－2－ピロリドン、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、1，3－ジェチル－2－イミダゾリジノン、1，3－ジイソプロピル－2－イミダゾリジノン、アルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、ピリジン等がある。

[0034] 前記シリコーンの例としては、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン等がある。

[0035] また、前記有機溶媒は、エッチング液の安定性の観点から、炭化水素、エステル、エーテル、ハロゲン元素含有溶媒、カーボネート、多価アルコール

誘導体のOH基を持たないものが好ましい。その中でも、コストや環境負荷の観点から、エステル、エーテル、多価アルコール誘導体のOH基を持たないものが好ましく、さらにプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテートが好ましく、特にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0036] なお、 β -ジケトンには、水和物を形成すると固体として析出しやすいため、エッチング液に含まれる水分は、エッチング液100重量部に対して、20質量%以下が好ましく、さらに10質量%以下が更に好ましく、特に1質量%以下が好ましい。

[0037] また、前記エッチング液中の β -ジケトンの濃度が0.5～15量%であることが好ましく、1～12質量%であることがより好ましく、2～10質量%であることが更に好ましい。 β -ジケトンが多すぎると、一般的に β -ジケトンは有機溶媒より高価であるためエッチング液が高価になりすぎる。また、10質量%よりも多くなるとラフネスが悪くなる傾向がある。一方で、 β -ジケトンが1質量%よりも少ないとエッチングが進行しなくなる傾向がある。

[0038] また前記エッチング液には、処理対象物に悪影響を与えない限り、エッチング速度を向上させたり、エッチング選択性を高めたりするなどの目的で、クエン酸、ギ酸、酢酸及びトリフルオロ酢酸等の添加剤を含んでもよい。

[0039] 前記添加剤の添加量は、処理対象物に悪影響を与えない範囲で調整され、例えば、エッチング液に対して0.01～20質量%、0.1～15質量%、さらには、0.5～10質量%の範囲で添加されることがある。前記エッチング液は、実質的に、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合した β -ジケトンと、有機溶媒とからなるものとしてもよい。

[0040] 本開示のウェットエッチング方法は、前記表面改質液を前記金属含有膜に接触させる第一工程と、前記エッチング液を前記表面改質液によって改質された前記金属含有膜に接触させる第二工程とを含むことで、前記金属含有膜のラフネスを増加させずにエッチングすることができる。前記ウェットエッ

チング方法は、基板上に金属含有膜を持つ処理対象物を配置したエッチング装置などの装置に、表面改質液、及び／又はエッチング液を入れるなどして、表面改質液、及び／又はエッチング液を処理対象物の金属含有膜に接触させることにより金属含有膜がウェットエッチングされてもよい。

[0041] 前記処理対象物表面に、前記表面改質液、及び／又は、前記エッチング液を保持できる装置を用いるのであれば、本開示のウェットエッチング液を適用するための装置や方式は特に限定されない。例えば、基板をほぼ水平に保持して回転させながら回転中心付近に液体を供給して基板を1枚ずつ処理するスピン装置を用いる枚葉方式や、槽内で複数枚の基板をまとめて浸漬し処理する装置を用いるバッチ方式が挙げられる。なお、処理対象物表面に液体状態のエッチング液を供給するときの該エッチング液の形態としては、該処理対象物に保持された時に液体になるものであれば特に限定されず、例えば、液体、蒸気などがある。

[0042] 前記第一工程と、前記第二工程は、連続していなくても良い。前記第一工程と、前記第二工程との間に、洗浄工程を設けて表面改質液が付着した金属含有膜表面をリンスするのが好ましい。前記洗浄工程を設けることで、前記エッチング液に含まれる前記酸化性物質の含量を低減でき、さらには前記金属含有膜に接触することを避けることも可能となる。

[0043] 前記洗浄工程の例としては、水や有機溶媒などを前記金属含有膜に接触させて、前記酸化性物質を前記金属含有膜上から排除させることが挙げられる。洗浄工程に使用される有機溶媒としては、前記エッチング液、及び／又は、前記酸化性物質を溶解できるものであれば、特に限定されずに従来公知の有機溶媒を使用することができ、例えば、エッチング液に用いられる有機溶媒として例示したものが使用できる。また、表面改質液の溶解性の観点から、水、アルコール、多価アルコール誘導体が好ましい。また、表面改質液の溶媒を用いることが好ましい。また、洗浄工程では水や有機溶媒を用いて複数回リンスしても良い。例えば、表面改質液の溶媒でリンスしたのちに、エッチング液の溶媒でリンスする方法などがある。表面改質液の溶媒が、エッチ

ング液に含まれる β -ジケトンと反応する場合には好ましいリンス方法となる。

[0044] なお、表面改質液の溶媒とエッチング液の溶媒が相溶しない場合には、両方に溶解するものでリンスすることが好ましく、例えば、後述の実施例に示すように、表面改質液に接触後に、超純水、2-プロパノール、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート、でリンスし、その後にエッチング液に接触させることは好ましい態様の一つである。

[0045] 前記第一工程と、前記第二工程は、繰り返して行っても良い。繰り返して実施すると、表面のラフネスを悪化させることなく、エッチング量を大きくすることができる。

[0046] また、前記第一工程と、前記第二工程を繰り返して行う場合は、エッチング液に接触後に取り出した基板を、超プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート、2-プロパノール、又は超純水などでリンスし、その後に表面改質液に接触させることは好ましい態様の一つである。

[0047] 本開示におけるエッチング液中に含まれる酸化性物質は、エッチング液100質量部に対して0.01質量%以下、好ましくは0.005質量%以下であることが好ましい。なお、この範囲であれば、前記第一工程と、前記第二工程との間に洗浄工程を設け、表面改質液が付着した金属含有膜表面に対してリンスを行う必要は必ずしもないが、リンスを行って前記酸化性物質の量を0.001質量%以下となるように調整することで、エッチング後の金属表面の粗さを最小限にすることが可能になる。

[0048] なお、第二工程において、エッチング液中に含まれる酸化性物質を前記金属含有膜に接触させないためには、酸化性物質の含量を0質量%になるまでリンスを繰り返し行うことが望ましいが、洗浄工程を効率的に行う為、酸化性物質の含量については検出限界を下限として良い。また、0.0001質量%を下限とし、0.0001質量%以上0.001質量%以下となるようにリンスを繰り返しても良い。なお、エッチング液中の酸化性物質が、エッチング液100質量部に対して0.01質量%を超える量が溶け込んでいる

場合、エッチング前後の金属含有膜表面の粗さの差を小さくするのが困難になる。

[0049] 前記第一工程の前に、前記金属含有膜をエッチング可能なエッチング液を前記金属含有膜に接触させる工程を実施しても良い。前記金属含有膜は、表面改質液による処理の前の工程や大気接触の影響で最表面が自然酸化されている場合がある。先にエッチング液に接触させる工程を実施すると、最表面の自然酸化物が除去できるため、好ましい。ここでのエッチング液は、第二工程で使用されるエッチング液が適用されてもよい。

[0050] 本開示のウェットエッチング方法において、表面改質液の温度は、表面改質液が液体状態を保てる温度であれば特に限定されないが、表面改質液を接触させる時間の長さと、エッチング後の金属含有膜のラフネスを考慮して、 $-10 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 程度で適宜設定することができる。

また、エッチング液の温度は、エッチング液が液体状態を保てる温度であれば特に限定されないが、エッチング液を接触させる時間の長さと、エッチング後の金属含有膜のラフネスを考慮して、 $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 程度で適宜設定することができる。

[0051] 表面改質液に接触させる時間の長さは特に制限されるものではないが、半導体デバイス製造プロセスの効率を考慮すると、60分以内、さらに10分以内、特に2分以内であることが好ましい。

また、エッチング液に接触させる時間の長さは特に制限されるものではないが、半導体デバイス製造プロセスの効率を考慮すると、60分以内、さらに10分以内、特に2分以内であることが好ましい。ここで、表面改質液やエッチング液に接触させる時間の長さとは、例えば、処理対象物である基板に液を吐出している時間や、基板を浸漬している時間や、基板が設置されているプロセスチャンバーの内部にエッチング液を導入し、その後、エッチング処理を終える為に該プロセスチャンバーの内のエッチング液を排出するまでの時間を指す。

[0052] 本開示のウェットエッチング方法を用いると、 β -ジケトンと錯体を形成

する金属元素を含有していないエッチング対象外の基板や、シリコン系半導体材料の膜をエッチングせずに、エッチング対象の金属含有膜をエッチングできる。

また、本開示のウェットエッチング方法を用いると、ドライエッチング装置に比べて安価なウェットエッチング装置を使用して、金属含有膜のエッチング後のラフネスを改善することができるため、半導体デバイスの品質を向上することができる。

[0053] (デバイス)

本開示に係るウェットエッチング方法により、高性能のデバイスの製造が可能である。本開示に係るデバイスは、本開示に係るウェットエッチング方法によりエッチングした金属含有膜を用いることにより、安価に製造することができる。このようなデバイスとして、例えば、太陽電池、ハードディスクドライブ、ロックIC、マイクロプロセッサ、ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリ、相変化型メモリ、強誘電体メモリ、磁気抵抗メモリ、抵抗変化型メモリ、MEMS等を挙げることができる。

実施例

[0054] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は係る実施例に限定されるものではない。

[0055] 以下に、評価方法、溶液の調液、エッチング処理、及び評価結果を記載する。

[0056] [評価方法]

(エッチング量の測定)

エッチング量は、エッチング液に浸漬前後の基板の質量変化から算出した。この際、金属含有膜として用いたCuの比重は 8.94 g/cm^3 とした。エッチング速度はエッチング量[nm]/浸漬時間[sec]によって求められる。

(表面粗さの測定)

エッチング前（初期状態）の金属含有膜の表面と、エッチング後の表面、それぞれをAFM（SHIMADZU SPM-9700：走査範囲 $1.00 \mu\text{m}$ 、走査速度1

． 0 H z）で測定し、中心線平均面粗さ R_a （nm）を求め、エッチング処理の前後の R_a 差（ ΔR_a ）を求めた。なお、 R_a は、JIS B 0601で定義されている中心線平均粗さを測定面に対し適用して三次元に拡張したものであり、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」として次式で算出した。

[化1]

$$Ra = \frac{1}{S_0} \int_{Y_T}^{Y_B} \int_{X_L}^{X_R} |F(X,Y) - Z_0| dXdY$$

ここで、 X_L 、 X_R 、 Y_B 、 Y_T は、それぞれ、X座標、Y座標の測定範囲を示す。 S_0 は、測定面が理想的にフラットであるとした時の面積であり、 $(X_R - X_L) \times (Y_B - Y_T)$ の値とした。また、 $F(X, Y)$ は、測定点(X, Y)における高さ、 Z_0 は、測定面内の平均高さを表す。

（表面形状の観察）

表面形状をSEM（日立製SU8010：加速電圧10.0kV、エミッシヨン20μA）で観察した。

[0057] [実施例1]

（溶液の調製）

過酸化水素水と超純水（ H_2O ）を用いて、過酸化水素濃度が1質量%となるように混合させ、表面改質液を調製した。ヘキサフルオロアセチルアセトン（HFAc）、溶媒としてプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセート（PGMEA）を用いて、HFAcが5質量%となるように混合させ、エッチング液を調製した。なお、エッチング液中の水分は1質量%以下であった。

（ウェットエッチング処理）

金属含有膜としてメッキ法にて製膜されたCu膜（厚さ1μm、中心線平均面粗さ $R_a = 6$ nm）を有するシリコン基板を処理対象とした。この基板

を、前記で得られた表面改質液に24℃で20秒間浸漬させて前処理工程を行うことにより、Cuの最表面に酸化物膜が形成された。その後、基板表面に付着した表面改質液をリンスして除去した。リンスは、超純水、2-プロパノール（IPA）、PGMEAに、それぞれ24℃で20秒間浸漬させた。次に、前記で得られたエッチング液に24℃で20秒間基板を浸漬させてエッチング工程を行った。その後、基板表面に付着したエッチング液をリンスした。リンスは、PGMEA、IPA、超純水に、それぞれ24℃で20秒間浸漬させた。最後に、ガスブロワーで10秒間表面を乾燥させた。

[0058] [実施例2～4]

実施例1と同様に表面改質液とエッチング液を調製した。実施例1と同じシリコン基板を処理対象として用い、前処理工程→リンス→エッチング工程→リンスの一連の操作を2、5、10回繰り返し、最後にガスブロワーで10秒間表面を乾燥させた以外は、実施例1と同様の方法でウェットエッチング処理を行った。

[0059] [実施例5]

実施例1と同様に表面改質液とエッチング液を調製した。表面改質液に浸漬する前に、実施例1と同じシリコン基板を、エッチング液に24℃で20秒間浸漬させた後、基板表面に付着したエッチング液をリンスした。リンスは、PGMEA、IPA、超純水に、それぞれ24℃で20秒間浸漬させた。その後、実施例1と同様の方法でウェットエッチング処理を行った。

[0060] [実施例6]

実施例1と同様に表面改質液を調製した。また、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）を用いたこと以外は実施例1と同様にエッチング液を調製した。ウェットエッチング処理において、実施例1と同じシリコン基板を、表面改質液に24℃で20秒間浸漬させた。その後、基板表面に付着した表面改質液をリンスせずに表面改質液が付着した状態でエッチング液に24℃で20秒間浸漬させた。この操作を10回繰り返し、その後、基板表面に付着したエッチング液をリンスした。リンスは、PG

ME、IPA、超純水に、それぞれ24℃で20秒間浸漬させた。最後に、ガスブロワーで10秒間表面を乾燥させた。すなわち、本実施例では、エッチング液に該表面改質液がわずかに溶け込む形となっており、エッチング液と溶け込んだ表面改質液の総量に対して、0.003質量%の過酸化水素が溶け込んでいた。

[0061] 〔比較例1〕

実施例1と同様にエッチング液を調製した。前記実施例1と同じシリコン基板を、エッチング液に24℃で20秒間浸漬させ、その後、PGMEA、2-プロパノール（IPA）に、それぞれ24℃で20秒間浸漬させて、最後にガスブロワーで10秒間表面を乾燥させた以外は、実施例1と同様の方法でウェットエッチング処理を行った。すなわち、本比較例では、表面改質液に浸漬する前処理工程を省略する方法で処理を行った。

[0062] 〔比較例2〕

エッチング工程において、エッチング液に24℃で40秒間浸漬させた以外は、比較例1と同様の方法でウェットエッチング処理を行った。

[0063] 〔比較例3〕

エッチング工程において、エッチング液に24℃で80秒間浸漬させた以外は、比較例1と同様の方法でウェットエッチング処理を行った。

[0064] 〔比較例4〕

98%硫酸とIPAを用いて、硫酸が5質量%となるように混合させて調製したエッチング液を用いた以外は、実施例1と同様の方法でウェットエッチング処理を行った。

[0065] 〔比較例5〕

25%アンモニア水とIPAを用いて、NH₃が2質量%となるように混合させ、エッチング液を調製した以外は、実施例1と同様の方法でウェットエッチング処理を行った。

[0066] 〔比較例6〕

エッチング工程において、エッチング液に24℃で40秒間浸漬させた以

外は、比較例 5 と同様の方法でウェットエッチング処理を行った。

[0067] [比較例 7]

エッチング工程において、エッチング液に 24℃で 80 秒間浸漬させた以外は、比較例 5 と同様の方法でウェットエッチング処理を行った。

[0068] <エッチング量[nm]と $\Delta R a$ [nm]>

結果は、表 1～2 の実施例 1～6、比較例 1～3 に示すとおり、本発明のエッチング方法は、所定の金属元素を含む金属含有膜のエッチングにおけるエッチング速度の向上と $\Delta R a$ の増大の抑制が可能であった。また、エッチング処理の繰り返し回数に応じてエッチング量を増加させることができ、エッチング量が増加しても $\Delta R a$ の増大の抑制ができた。エッチング液に β -ジケトンを使用せずに、酸や塩基を用いた比較例 4～7 では $\Delta R a$ が著しく増大した。

図 1 は、実施例 3 のエッチング処理を 5 回実行した後の Cu 表面の SEM 画像であり、エッチング後の Cu 表面は平滑であり、大きなラフネスも見られなかった。

[0069] なお、実施例 1～5 では、エッチング後の表面粗さは、表面改質液を金属含有膜に接触させる前の Cu 膜表面及びエッチング処理を行う前の Cu の酸化膜表面と比較して大きな変化はなかったが、表面改質液をリンスにより除去した実施例 1～5 の方が、表面改質液をリンスにより除去しなかった実施例 6 と比べ、エッチング後の表面粗さは小さい結果となった。

[0070]

[表1]

	金 属 含 有 膜	表面改質液				エッチング液				
		過酸化化物		溶媒	浸漬 時間 [sec]	β-ジケトン		溶媒	その他	
		種類	濃度			種類	濃度		種類	濃度
実施例1	Cu	H ₂ O ₂	1質量%	H ₂ O	20	HFAc	5質量%	PGMEA	—	—
実施例2	Cu	H ₂ O ₂	1質量%	H ₂ O	20	HFAc	5質量%	PGMEA	—	—
実施例3	Cu	H ₂ O ₂	1質量%	H ₂ O	20	HFAc	5質量%	PGMEA	—	—
実施例4	Cu	H ₂ O ₂	1質量%	H ₂ O	20	HFAc	5質量%	PGMEA	—	—
実施例5	Cu	H ₂ O ₂	1質量%	H ₂ O	20	HFAc	5質量%	PGMEA	—	—
実施例6	Cu	H ₂ O ₂	1質量%	H ₂ O	20	HFAc	5質量%	PGME	—	—
比較例1	Cu	—	—	—	—	HFAc	5質量%	PGMEA	—	—
比較例2	Cu	—	—	—	—	HFAc	5質量%	PGMEA	—	—
比較例3	Cu	—	—	—	—	HFAc	5質量%	PGMEA	—	—
比較例4	Cu	H ₂ O ₂	1質量%	H ₂ O	20	—	—	IPA/H ₂ O	H ₂ SO ₄	5質量%
比較例5	Cu	H ₂ O ₂	1質量%	H ₂ O	20	—	—	IPA/H ₂ O	NH ₃	2質量%
比較例6	Cu	H ₂ O ₂	1質量%	H ₂ O	20	—	—	IPA/H ₂ O	NH ₃	2質量%
比較例7	Cu	H ₂ O ₂	1質量%	H ₂ O	20	—	—	IPA/H ₂ O	NH ₃	2質量%

[表2]

	処理順	前処理とエッチング の間のリンス	エッチング量 [nm]	表面粗さ Ra[nm]		Δ Ra [nm]
				エッチング前	エッチング後	
実施例1	前処理→エッチング	あり	6	6	5	-1
実施例2	(前処理→エッチング)×2	あり	14	6	5	-1
実施例3	(前処理→エッチング)×5	あり	26	6	6	0
実施例4	(前処理→エッチング)×10	あり	45	6	6	0
実施例5	エッチング→前処理→エッチング	あり	12	6	5	-1
実施例6	(前処理→エッチング)×10	なし	29	6	9	3
比較例1	エッチング	—	0	6	5	-1
比較例2	エッチング	—	1	6	6	0
比較例3	エッチング	—	1	6	6	0
比較例4	前処理→エッチング	あり	30	6	18	12
比較例5	前処理→エッチング	あり	3	6	17	11
比較例6	前処理→エッチング	あり	7	6	19	13
比較例7	前処理→エッチング	あり	15	6	25	19

符号の説明

- [0071]
- 1 :

基板
- 2 :

金属含有膜
- 3 :

金属含有膜の表面 (=ラフネスの面)

4 : 金属含有膜の断面

請求の範囲

- [請求項1] 基板上の金属含有膜を、表面改質液で前処理し、次いでエッチング液を用いてエッチングするウェットエッチング方法であって、前記エッチング液が、トリフルオロメチル基とカルボニル基が結合した β -ジケトンと、有機溶媒を含む溶液であり、前記金属含有膜が、前記 β -ジケトンと錯体を形成可能な金属元素を含み、前記表面改質液が前記金属元素に対する酸化性物質を含み、前記表面改質液を前記金属含有膜に接触させて前記金属含有膜の表面に前記金属元素の酸化膜を形成する第一工程と、前記エッチング液を、前記酸化膜を有する前記金属含有膜に接触させる第二工程と、を含む、ウェットエッチング方法。
- [請求項2] 前記第二工程において、前記酸化性物質を前記金属含有膜に接触させない、請求項1に記載のウェットエッチング方法。
- [請求項3] 前記第一工程と、第二工程との間に基板表面の洗浄工程を含む、請求項1又は2に記載のウェットエッチング方法。
- [請求項4] 前記表面改質液に前記金属含有膜を接触させる時間が2分以内であり、前記エッチング液を、前記酸化膜を有する前記金属含有膜に接触させる時間が2分以内である、請求項1～3のいずれか1項に記載のウェットエッチング方法。
- [請求項5] 前記エッチング液中の β -ジケトンの濃度が0.5～15質量%であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のウェットエッチング方法。
- [請求項6] 前記エッチング液中は、エッチング液100質量部に対して0.01質量%以上の酸化性物質を含まない、請求項1～5のいずれか1項に記載のウェットエッチング方法。
- [請求項7] 前記酸化性物質が、酸素、オゾン、過酸化物、酸化性の酸又はその塩、過スルホン酸又はその塩、過炭酸又はその塩、過硫酸又はその塩

、過塩素酸又はその塩、及び過ヨウ素酸又はその塩からなる群より選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載のウェットエッチング方法。

[請求項８] 前記酸化性物質が、酸素、オゾン、過酸化水素、硝酸、及び硫酸からなる群より選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載のウェットエッチング方法。

[請求項９] 前記表面改質液が、表面改質液１００重量部に対して０．０１質量％～２０質量％の酸化性物質を含むことを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載のウェットエッチング方法。

[請求項１０] 前記基板の材料が、シリコン系半導体材料又はケイ酸塩ガラス材料であることを特徴とする請求項１～９のいずれか１項に記載のウェットエッチング方法。