

明 細 書

発明の名称：エッチング液組成物およびエッチング方法

技術分野

[0001] この発明は、エッチング液組成物およびエッチング方法に関するものであり、特に、半導体装置を製造する際のエッチング工程に用いられるエッチング液組成物およびエッチング方法に関するものである。

背景技術

[0002] L S I (L a r g e S c a l e I n t e g r a t e d c i r c u i t) や M O S (M e t a l O x i d e S e m i c o n d u c t o r) トランジスタ等の半導体装置の製造工程においては、シリコン基板上に形成されたシリコン酸化膜 (SiO_2) 等のシリコンを含む膜である絶縁膜のエッチングを行うエッチング工程がある。エッチング工程は、例えば、シリコン基板上に形成された絶縁膜を、所望の形状となるように、その一部を除去する工程である。このようなエッチング工程は、配線層であるアルミニウム (Al) 膜やアルミニウムと他の金属との合金膜を形成し、金属膜とシリコン酸化膜とが共に被処理基板上において露出した状態で行う場合もある。

[0003] このような絶縁膜のエッチングを行うに際しては、被処理基板となるシリコン基板をエッチング液に所定の時間、浸漬等させてエッチングを行うウェットエッチングがある。ウェットエッチングを行う際に用いられるエッチング液として、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、水とからなるエッチング液を用いる場合がある。しかし、このようなエッチング液を用いた場合、アルミニウム膜やアルミニウム合金膜等の金属膜に対する防食性が不十分である。具体的には、エッチングの初期段階において、短時間のうちにアルミニウム膜等の金属膜が多く削り取られてしまうことになる。

[0004] ここで、絶縁膜のウェットエッチングに関する技術が、特開昭49-84372号公報（特許文献1）、特開昭59-184532号公報（特許文献2）、特許第4397889号（特許文献3）、特開昭52-108351

号公報（特許文献4）、および特許第3292108号（特許文献5）に開示されている。特許文献1～特許文献3によると、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、酢酸とからなる混合液を用いてエッチングを行っている。また、特許文献4、および特許文献5によると、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、多価アルコールとからなる混合液を用いてエッチングを行っている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭49－84372号公報
特許文献2：特開昭59－184532号公報
特許文献3：特許第4397889号
特許文献4：特開昭52－108351号公報
特許文献5：特許第3292108号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 昨今の半導体装置の製造工程における要求からすると、上記した特許文献1～特許文献3に開示のエッチング液についても、アルミニウム膜やアルミニウム合金膜に対する防食性が不十分である。また、特許文献4や特許文献5に開示のエッチング液を用いた場合においては、エッチングレート、すなわち、シリコン酸化膜等を除去する速度が遅く、スループットの面において不十分である。
- [0007] さらに、金属膜のエッチングレートに対する絶縁膜等のエッチングレートの比率である選択比についても、さらなる向上が求められている。すなわち、選択比が低いと、形成した金属膜の削られる量が多くなり、その結果、金属膜の特性が不十分となるおそれがある。このような場合、例えば、シリコン酸化膜のエッチングを行った後に金属膜を形成したり、金属膜の上に保護膜を形成する工程を追加すれば対処可能であるが、このような製造工程の追

加や製造工程の順序の制約は、半導体装置の製造工程の柔軟性やスループット向上の観点から、好ましくない。

[0008] この発明の目的は、金属膜の防食性が良好であり、エッチングレートおよび選択比が高く、効率的にエッチングを行うことができるエッチング液組成物を提供することである。

[0009] この発明の他の目的は、効率的にエッチングを行うことができるエッチング方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本願発明者らは、上記した問題を解決するために、エッチング液組成物の構成について鋭意検討し、金属膜の防食性が良好であり、エッチングレートおよび選択比が高く、効率的なエッチングを行うことができるエッチング液組成物を見出すに至った。

[0011] すなわち、この発明に係るエッチング液組成物は、被処理基板上に形成されたシリコンを含む膜のエッチングを行う際に用いられるエッチング液組成物であって、含ヒドロキシ基有機化合物、含カルボニル基有機化合物、無機酸、および無機酸塩からなる群から選択される少なくとも一つと、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、有機酸とを含む。

[0012] このようなエッチング液組成物は、金属膜に対する防食性が良好である。また、被処理基板上に形成されたシリコンを含む膜のエッチングレートの値が高く、かつ、金属膜のエッチングレートに対するシリコンを含む膜のエッチングレートの比率である選択比も高い。したがって、このようなエッチング液組成物を用いると、効率的にエッチングを行うことができる。

[0013] なお、ここでいうエッチング液組成物は、エッチング液のうちの水以外の組成を示すものである。すなわち、上記した構成のエッチング液組成物に、残りの水を合わせてエッチング液とし、このエッチング液に被処理基板を浸漬等させて、エッチングを行うものである。また、本明細書において、含ヒドロキシ基有機化合物、含カルボニル基有機化合物、無機酸、および無機酸塩からなる群から選択される化合物を、添加物という場合がある。

- [0014] 好ましくは、エッチング液組成物は、界面活性剤を含む。このように構成することにより、エッチング液とエッチング対象物との間のいわゆる濡れ性が向上され、より効率的なエッチングを行うことができる。
- [0015] ここで、有機酸は、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、オキシカルボン酸、ホスホン酸、スルホン酸からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。
- [0016] 具体的には、有機酸は、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。
- [0017] また、含ヒドロキシ基有機化合物は、アルコール類、グリコール類、トリオール類、メチロール類からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。
- [0018] 具体的には、含ヒドロキシ有機化合物は、フルフリルアルコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2, 4-ブタントリオール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールからなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。
- [0019] また、含カルボニル基有機化合物は、ケトン類、アルデヒド類、エステル類からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。
- [0020] 具体的には、含カルボニル基有機化合物は、シクロペンタノン、およびシクロヘキサノンからなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。
- [0021] また、無機酸は、硝酸、硫酸、スルファミン酸からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。

- [0022] また、無機酸塩は、無機酸塩は、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、およびスルファミン酸アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。
- [0023] なお、界面活性剤については、界面活性剤は、両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。
- [0024] この発明の他の局面において、エッチング方法は、被処理基板上に形成されたシリコンを含む膜のエッチングを行う際に用いられるエッチング方法であって、含ヒドロキシ基有機化合物、含カルボニル基有機化合物、無機酸、および無機酸塩からなる群から選択される少なくとも一つと、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、有機酸とを含むエッチング液組成物を用いてエッチングを行う。
- [0025] このようなエッチング方法によると、効率的にエッチングを行うことができる。

発明の効果

- [0026] このようなエッチング液組成物は、金属膜に対する防食性が良好である。また、被処理基板上に形成されたシリコンを含む膜のエッチングレートの値が高く、かつ、金属膜のエッチングレートに対するシリコンを含む膜のエッチングレートの比率である選択比も高い。したがって、このようなエッチング液組成物を用いると、効率的にエッチングを行うことができる。
- [0027] また、このようなエッチング方法によると、効率的にエッチングを行うことができる。

図面の簡単な説明

- [0028] [図1]エッチングを行う前の被処理基板の一部を示す概略断面図である。
- [図2]エッチングを行った後の被処理基板の一部を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

- [0029] 以下、この発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。図1は、本願発明に係るエッチング液組成物を用いてエッチングする前の被処理基板の一

部を示す概略断面図である。図1を参照して、被処理基板11は、ベース基板となるシリコン基板12の表面13の全面に、絶縁膜14が形成されている。絶縁膜14は、シリコンを含む膜であり、材質としては、例えば、シリコン酸化膜(SiO_2)がある。絶縁膜14は、例えば、CVD (Chemical Vapor Deposition) やスパッタリング等により形成、すなわち成膜されている。この成膜の方法については、高温環境下においてシリコン酸化膜を形成する方法や、反応ガスとしてTEOS (Tetraethoxysilane: テトラエトキシシラン) ガスを用い、プラズマ処理によりシリコン酸化膜を形成する方法等があり、要求に応じて、種々の方法が採用される。

[0030] 絶縁膜14の表面15に、導電層、すなわち配線としての金属膜16a、16bが所定のパターンで形成されている。具体的には、開口17を設けるようにして、図1中の紙面右側に位置する金属膜16aと、紙面左側に位置する金属膜16bが形成されている。金属膜16a、16bの材質は、例えば、アルミニウム(Al)である。

[0031] このような被処理基板11に対して、本願発明に係るエッチング液組成物を用い、エッチングを行う。ここでいうエッチングは、ウェットエッチングである。

[0032] 図2は、本願発明に係るエッチング液組成物を用いてエッチングを行った後の被処理基板の一部を示す概略断面図であり、図1に示す断面に相当する。図1および図2を参照して、ウェットエッチングにより、図1に示す開口17に対応する部分の絶縁膜14が、エッチングにより除去されている。

[0033] なお、図示はしないが、本願発明に係るエッチング液組成物については、レジスト膜を形成した場合についても適用される。すなわち、例えば、エッチングを行う際に、金属膜の上層にシリコン酸化膜等の絶縁膜を形成し、その上層にフォトリソ膜の層を形成する場合がある。このようなレジスト膜の層を形成した後にエッチングを行う際にも、有効に適用される。

[0034] ここで、本願発明に係るエッチング液組成物は、被処理基板上に形成され

たシリコンを含む膜のエッチングを行う際に用いられるエッチング液組成物であって、含ヒドロキシ基有機化合物、含カルボニル基有機化合物、無機酸、および無機酸塩からなる群から選択される少なくとも一つと、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、有機酸とを含む構成である。

[0035] このようなエッチング液組成物は、金属膜に対する防食性が良好である。また、被処理基板上に形成されたシリコンを含む膜のエッチングレートの値が高く、かつ、金属膜のエッチングレートに対するシリコンを含む膜のエッチングレートの比率である選択比も高い。したがって、このようなエッチング液組成物を用いると、効率的にエッチングを行うことができる。

[0036] なお、エッチング方法としては、上述したエッチング液組成物から構成されるエッチング液に被処理基板を直接浸漬し、被処理基板自体をエッチング液中において静止、または揺動する処理か、あるいは、エッチング液自体を攪拌するようなディップ処理が挙げられる。また、スプレーノズルによりエッチング液を被処理基板に供給するスプレー処理方式も挙げられる。

[0037] 本願発明に係るエッチング液組成物を構成するフッ化水素酸（HF）の濃度については、エッチング対象物となるシリコンを含む膜の構成や金属膜の材質等によって適宜決定されるが、エッチング液の全体に対して0.5重量%～15重量%程度が好適に用いられる範囲であり、さらに好ましくは、1.5重量%～10重量%の範囲である。

[0038] 本願発明に係るエッチング液組成物を構成するフッ化アンモニウム（NH₄F）の濃度については、エッチング対象物となるシリコンを含む膜の構成や金属膜の材質等によって適宜決定されるが、エッチング液の全体に対して5重量%～30重量%程度が好適に用いられる範囲であり、さらに好ましくは、10重量%～25重量%の範囲である。

[0039] 本願発明に係るエッチング液組成物を構成する有機酸の濃度についても、エッチング対象物となるシリコンを含む膜の構成や金属膜の材質等によって適宜決定されるが、エッチング液の全体に対して5重量%～70重量%程度が好適に用いられる範囲であり、さらに好ましくは、15重量%～60重量

％の範囲である。

[0040] 本願発明に係るエッチング液組成物を構成する添加物の濃度についても、エッチング対象物となるシリコンを含む膜の構成や金属膜の材質等によって適宜決定されるが、エッチング液の全体に対して1重量％～70重量％程度が好適に用いられる範囲であり、さらに好ましくは、5重量％～40重量％の範囲である。

[0041] 本願発明に係るエッチング液組成物を構成する有機酸としては、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、オキシカルボン酸、ホスホン酸、スルホン酸からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましく、具体的には、有機酸は、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。なお、これらの有機酸は、2種類以上含まれていてもよい。

[0042] 本願発明に係るエッチング液組成物に含有される含ヒドロキシ基有機化合物としては、アルコール類、グリコール類、トリオール類、メチロール類からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましく、具体的には、含ヒドロキシ有機化合物は、フルフリルアルコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2, 4-ブタントリオール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールからなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。なお、これらの含ヒドロキシ基有機化合物は、2種類以上含まれていてもよい。

[0043] 本願発明に係るエッチング液組成物に含有される含カルボニル基有機化合物としては、ケトン類、アルデヒド類、エステル類からなる群から選択され

る少なくとも一つを含むことが好ましく、具体的には、含カルボニル基有機化合物は、シクロペンタノン、およびシクロヘキサノンからなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。なお、これらの含カルボニル基有機化合物は、2種類以上含まれていてもよい。

[0044] 本願発明に係るエッチング液組成物に含有される無機酸としては、硝酸、硫酸、スルファミン酸からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。なお、これらの無機酸は、2種類以上含まれていてもよい。

[0045] 本願発明に係るエッチング液組成物に含有される無機酸塩としては、無機酸塩は、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、およびスルファミン酸アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。なお、これらの無機酸塩は、2種類以上含まれていてもよい。

[0046] また、本願発明に係るエッチング液組成物に含有される界面活性剤としては、界面活性剤は、両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤からなる群から選択される少なくとも一つを含むことが好ましい。なお、これらの界面活性剤は、2種類以上含まれていてもよい。

[0047] なお、いわゆるエッチング対象物となるシリコンを含む膜については、上記した高温環境下においてシリコン酸化膜を形成した熱酸化膜、反応ガスとしてTEOSガスを用い、プラズマ処理によりシリコン酸化膜を形成したP-TEOS膜に限られず、LP-TEOS (Low-Pressure TEOS) 膜、SOG (Spin On Glass) 膜、NSG (Non Doped Silicate Glass) 膜、BSG (Boro Silicate Glass) 膜、PSG (Phospho Silicate Glass) 膜、BPSG (Boro Phospho Silicate Glass) 膜、SiN膜等についても適用されるものである。

実施例

[0048] 以下において、実施例によってこの発明を具体的に説明するが、この発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0049] 表1、表2、表3、表4、表5、および表6において、実施例1～実施例

24、および比較例1～比較例7に係るエッチング液組成物の構成および評価結果を示す。なお、表中の実施例において、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、有機酸、および界面活性剤以外にエッチング液組成物に含有される化合物、すなわち、含ヒドロキシ基有機化合物、含カルボニル基有機化合物、無機酸、および無機酸塩からなる群から選択される化合物を、添加物として示している。また、表中において、「－」で示すものは、含有されていない場合を示す。また、表中において、化合物の含有量は、重量％で示している。また、表中において示す化合物の略称については、以下の通りである。

[0050] MSA：メタンスルホン酸

PG：プロピレングリコール

1,4-BD：1,4-ブタンジオール

1,6-HD：1,6-ヘキサジオール

1,3-CHD：1,3-シクロヘキサジオール

3-MP-1,3,5-TO：3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール

FFA：フルフリルアルコール

PEG：ポリエチレングリコール

F系-1： α -ペルフルオロノネニルオキシ- ω -メチルポリエチレンオキシド

F系-2：ペルフルオロアルキルアミンオキシド

F系-3：ペルフルオロアルキルスルホン酸

[0051] なお、F系-1（ α -ペルフルオロノネニルオキシ- ω -メチルポリエチレンオキシド）の界面活性剤は、ノニオン性界面活性剤であり、F系-2（ペルフルオロアルキルアミンオキシド）は、両性界面活性剤であり、F系-3（ペルフルオロアルキルスルホン酸）は、アニオン性界面活性剤である。

[0052] また、エッチング液としては、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、有機酸、添加物、および界面活性剤というエッチング液組成物以外の構成を水とするものである。具体的には、実施例1を例に説明すると、エッチング液組

成物として、フッ化水素酸を2.5重量%、フッ化アンモニウムを20重量%、有機酸としての酢酸を35重量%、添加物の含ヒドロキシ基有機化合物としての1,4-ブタンジオールを10重量%とするものである。そして、残りの水を32.5重量%としてエッチング液を構成するものである。この場合、実施例1に係るエッチング液組成物は、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、有機酸としての酢酸と、含ヒドロキシ基有機化合物としての1,4-ブタンジオールとからなるものである。また、実施例1に係るエッチング液は、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、有機酸としての酢酸と、含ヒドロキシ基有機化合物としての1,4-ブタンジオールと、水とからなるものである。また、実施例22に係るエッチング液組成物は、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、酢酸と、有機酸としての1,4-ブタンジオールと、界面活性剤としての α -ペルフルオロノネニルオキシ ω -メチルポリエチレンオキシドとからなるものである。また、実施例22に係るエッチング液は、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、酢酸と、有機酸としての1,4-ブタンジオールと、界面活性剤としての α -ペルフルオロノネニルオキシ ω -メチルポリエチレンオキシドと、水とからなるものである。

[0053] なお、エッチング液組成物の配合については、例えば、フッ化水素酸については、40～50重量%のフッ化水素酸の水溶液を用いて配合しており、表1中に示すフッ化水素酸の含有量については、いわゆるHF換算として表している。他の化合物についても同様である。

[0054] また、表中において、「 t h-SiO_2 」は、高温環境下において熱酸化により形成されたシリコン酸化膜、「P-TEOS」は、反応ガスとしてTEOSガスを用い、プラズマ処理により形成されたシリコン酸化膜、「P-SiN」は、プラズマ処理により形成されたシリコン窒化膜をそれぞれ示す。それぞれ製造方法、いわゆる成膜方法の相違に基づく膜の緻密さ等が異なるものである。したがって、後述するエッチングレート等の値は異なるが、各実施例および比較例における傾向としては、同じである。

[0055] ここで、評価結果については、以下の方法で評価を行った。

[0056] (エッチングレートの測定)

上記した各膜に対して、エッチングレートの測定を行った。測定方法としては、各膜を表中に示す組成のエッチング液に浸漬した。なお、エッチング液の温度は25℃とし、処理時間は、任意の3つの時間を用いた。エッチング液に浸漬後、被処理基板を水洗し、乾燥させた。その後、エッチング量を測定し、測定されたエッチング量および要した処理時間から、エッチングレートを算出した。なお、エッチング量については、エッチング液に浸漬する前後の膜厚を、光干渉式膜厚計で測定し、その膜厚の差分を算出し、エッチング量とした。

[0057] (腐食性の評価)

アルミニウム膜、およびアルミニウムと銅との合金膜についての腐食性の評価を行った。アルミニウム膜やアルミニウム膜と他の金属との合金膜については、エッチングを開始すると一定時間経過後、ほとんどエッチングが進行しない場合がある。そこで、アルミニウム膜およびアルミニウムと銅との合金膜について、それぞれの膜に対する腐食性の評価を行った。

[0058] 腐食性の評価としては、アルミニウム膜およびアルミニウムと銅との合金膜に対し、エッチング開始後の1分間におけるエッチング量を測定し、これを腐食性の評価指標とした。アルミニウム膜のエッチング量の測定方法としては、被処理基板上にアルミニウム膜を形成し、この被処理基板をエッチング液に1分間浸漬させた。浸漬後、水洗し、乾燥した後、エッチング量を測定した。エッチング量については、エッチング前後のアルミニウム膜の膜厚を、4探針抵抗計で測定し、その膜厚の差から算出した。これを1分処理として、表中に示す。

[0059] また、上記した1分処理の値を基に、各膜のそれぞれに対し、アルミニウム膜に対する選択比を算出した。選択比については、以下の式を用いて算出した。

[0060] 選択比＝シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜のエッチングレート／アル

ミニウム膜の1分間のエッチング量

[0061] なお、アルミニウムと銅との合金膜（アルミニウム－銅合金膜）についても、同様の方法でエッチング量を測定し、選択比を算出した。選択比の算出については、アルミニウム膜の1分間のエッチング量の項目を、アルミニウムと銅との合金膜の1分間のエッチング量と置き換えた。

[0062] この場合、シリコン酸化膜のエッチングレートの単位、シリコン窒化膜のエッチングレートの単位、およびアルミニウム膜の1分間のエッチング量の単位はそれぞれ、Å（オングストローム）／分であるため、選択比の単位はない。ここで、この場合の選択比については、エッチング開始後1分間におけるアルミニウム膜のエッチング量に対するシリコン酸化膜またはシリコン窒化膜のエッチング量であり、この値が高い程、エッチング液として優れていることを示すものである。なお、アルミニウム－銅合金膜の場合についても同様である。

[0063] （自然酸化膜の除去性およびシリコンダメージ層の除去性の評価）

半導体装置を製造する工程の一環として、単結晶シリコンの異方性エッチング工程がある。単結晶シリコンの異方性エッチングを行う場合においては、異方性エッチングの工程の前に、単結晶シリコンの表層に形成された自然酸化膜や、単結晶シリコンの上層に形成された絶縁膜に対して行われたドライエッチング後にシリコン表層に生じるダメージ層の除去を行う必要がある。この単結晶シリコンの表層に形成された自然酸化膜等の除去については、従来まで、エッチング液の一つであるフッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、水とからなるバッファードフッ酸が用いられていた。

[0064] しかし、上記したように、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、水とからなるバッファードフッ酸は、アルミニウム膜やアルミニウム合金膜に対する防食性の観点から問題がある。したがって、半導体装置を製造する工程においては、金属膜に対する防食性が良好であり、自然酸化膜を除去できる液が求められる。このような異方性エッチングを行う前の前処理液があれば、従来において必要であったバッファードフッ酸を用いる場合のアルミニウ

ム膜の保護膜の形成工程等が省略でき、半導体装置の製造工程におけるスループットの向上を図ることができる。

[0065] ここで、本願発明に係るエッチング液組成物が、異方性エッチングの前処理工程である自然酸化膜の除去や、ダメージ層の除去を行うことができるか否かの評価を行った。

[0066] 具体的には、シリコン異方性エッチング用の被処理基板を形成し、実施例および比較例に係るエッチング液に3.5分間浸漬した。エッチング液の温度は、25℃とした。浸漬後、水洗し、乾燥後、引き続いてシリコン異方性エッチングを行い、エッチングが進行しているか否かを評価した。なお、表中においては、項目として、「自然酸化膜除去性」とのみ表記している。

[0067] (レジストダメージの評価)

エッチングを行う際には、いわゆるレジストを形成した後に行う場合がある。したがって、このような場合においては、エッチング液組成物として、レジストに対するダメージがない方がよい。ここで、レジストダメージの評価に関しては、以下のように行った。ベアのシリコン基板、すなわち、いわゆる何の層も形成されていない生のシリコン基板上にノボラック系のポジレジスト層を形成した。具体的には、レジストを塗布後、露光を行い、さらに現像を行った後、ベーク処理によりポジレジストを形成した。そして、ポジレジスト層を形成した被処理基板をエッチング液に30分間浸漬した。なお、エッチング液の温度は、25℃とした。30分浸漬後、水洗を行い、乾燥した後、ポジレジスト層の表面の観察を行った。ポジレジスト層の表面の観察については、光学顕微鏡を用いた。なお、ポジレジスト層の表面の観察における評価については、ポジレジスト層に変化がなかったものを「良好」とし、ポジレジスト層に溶出や剥がれが見られるものを「不良」とした。

[0068] (各金属膜のエッチングレートの評価)

銅(Cu)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、タンタル(Ta)、金(Au)のエッチングレートの測定を行った。エッチングレートの測定は、以下のように行った。上記の各

金属膜を被処理基板上に形成し、これをエッチング液に浸漬した。エッチング液の温度は、25℃とし、浸漬時間は、15分および30分とした。それぞれの時間、被処理基板を浸漬後、水洗を行い、被処理基板を乾燥させた。そして、エッチング量を測定し、その結果からエッチングレートを算出した。エッチング量については、エッチング前後の膜厚を、4探針抵抗計で測定し、その膜厚の差から算出した。なお、測定したエッチング量が、4探針抵抗計の測定誤差以下となった場合には、その測定誤差から求めた下限値以下とした。

[0069] この金属層のエッチングレートの評価については、いずれの実施例および比較例についても、同じであった。具体的には、銅については、3 (Å/分) 以下であり、ニッケルについては、3 (Å/分) 以下であり、クロムについては、5 (Å/分) 以下であり、モリブデンについては、3 (Å/分) 以下であり、タングステンについては、5 (Å/分) 以下であり、タンタルについては、3 (Å/分) 以下であり、金については、3 (Å/分) 以下であった。なお、この各金属膜のエッチングレートの評価に関する評価結果については、表中に記載していない。

[0070]

[表1]

	フッ化 水素酸 (重量%)	フッ化 アンモニウム (重量%)	有機酸		添加物		界面活性剤		水 (重量%)
			種類	量 (重量%)	種類	量 (重量%)	種類	量 (重量%)	
実施例 1	2.5	20	酢酸	35	1,4-BD	10	—	0	32.5
実施例 2	1.5	20	酢酸	35	1,4-BD	10	—	0	33.5
実施例 3	4.5	20	酢酸	35	1,4-BD	10	—	0	30.5
実施例 4	10	15	酢酸	35	1,4-BD	10	—	0	30
実施例 5	1.5	25	酢酸	35	1,4-BD	10	—	0	28.5
実施例 6	2.5	10	酢酸	60	1,4-BD	10	—	0	17.5
実施例 7	2.5	20	酢酸	35	1,4-BD	5	—	0	37.5
実施例 8	2.5	15	酢酸	15	1,4-BD	40	—	0	27.5
実施例 9	3.5	20	乳酸	31.1	1,4-BD	7.6	—	0	37.8
実施例 10	1.5	15	乳酸	45.8	1,4-BD	7.6	—	0	30.1
実施例 11	1.5	15	酢酸	44.2	1,4-BD	7.6	—	0	24.1
			MSA	7.6					
実施例 12	3.5	20	酢酸	35	1,6-HD	7.6	—	0	33.9

[0071]

[表2]

	フッ化 水素酸 (重量%)	フッ化 アンモニウム (重量%)	有機酸		添加物		界面活性剤		水 (重量%)
			種類	量 (重量%)	種類	量 (重量%)	種類	量 (重量%)	
実施例 13	1.5	15	酢酸	51.8	1,6-HD	7.6	—	0	24.1
実施例 14	3.5	20	酢酸	35	1,3-CHD	7.6	—	0	33.9
実施例 15	3.5	20	乳酸	31.1	3-MP- 1,3,5-TO	7.6	—	0	37.8
実施例 16	1.5	15	酢酸	51.8	FFA	7.6	—	0	24.1
実施例 17	1.5	15	酢酸	51.8	PG	7.6	—	0	24.1
実施例 18	3.5	20	酢酸	35	PEG	7.6	—	0	33.9
実施例 19	3.5	20	酢酸	35	シクロ ペンタノン	7.6	—	0	33.9
実施例 20	1.5	15	酢酸	51.8	スルファミン酸	7.6	—	0	24.1
実施例 21	1.5	15	乳酸	45.8	硝酸 アンモニウム	7.6	—	0	30.1
実施例 22	3.5	20	酢酸	35	1,4-BD	7.6	F系-1	0.01	33.89
実施例 23	3.5	20	酢酸	35	1,4-BD	7.6	F系-2	0.001	33.899
実施例 24	3.5	20	酢酸	35	1,4-BD	7.6	F系-3	0.001	33.899

[0072]

[表3]

	フッ化 水素酸 (重量%)	フッ化 アンモニウム (重量%)	有機酸		添加物		界面活性剤		水 (重量%)
			種類	量 (重量%)	種類	量 (重量%)	種類	量 (重量%)	
比較例 1	6	30	—	0	—	0	—	0	64
比較例 2	1.5	15	—	0	—	0	—	0	83.5
比較例 3	3.5	20	酢酸	42.7	—	0	—	0	33.8
比較例 4	3.5	20	乳酸	36.9	—	0	—	0	39.6
比較例 5	1.5	15	酢酸	59.3	—	0	—	0	24.2
比較例 6	3.5	20	—	0	PG	42.7	—	0	33.8
比較例 7	1.5	15	—	0	1,4-BD	24.4	—	0	59.1

[0073]

[表4]

	エッチングレート (Å/分)			Al				AlCu				自然 酸化膜 除去性	レジスト ダメージ	
				エッチング量 (Å)	選択比			エッチング量 (Å)	選択比					
	th- SiO ₂	P- TEOS	P- SiN		th- SiO ₂	P- TEOS	P- SiN		th- SiO ₂	P- TEOS	P- SiN			
実施例 1	762	1888	119		77	9.9	24.5	1.5	125	6.1	15.1	1.0	良好	不良
実施例 2	631	1500	100		55	11.5	27.3	1.8	100	6.3	15.0	1.0	良好	不良
実施例 3	1084	2610	161		93	11.7	28.1	1.7	130	8.3	20.1	1.2	良好	不良
実施例 4	2380	5118	322		113	21.1	45.3	2.8	169	14.1	30.3	1.9	良好	不良
実施例 5	729	1626	104		88	8.3	18.5	1.2	108	6.8	15.1	1.0	良好	不良
実施例 6	794	2397	147		84	9.5	28.5	1.8	120	6.6	20.0	1.2	良好	不良
実施例 7	811	1949	127		68	11.9	28.7	1.9	134	6.1	14.5	0.9	良好	不良
実施例 8	685	1519	104		61	11.2	24.9	1.7	108	6.3	14.1	1.0	良好	不良
実施例 9	1176	2743	185		94	12.5	29.2	2.0	204	5.8	13.4	0.9	良好	良好
実施例 10	831	2350	138		97	8.6	24.2	1.4	101	8.2	23.3	1.4	良好	良好
実施例 11	1029	2477	146		102	10.1	24.3	1.4	114	9.0	21.7	1.3	良好	不良
実施例 12	1008	2393	144		86	11.7	27.8	1.7	147	6.9	16.3	1.0	良好	不良

[表5]

	エッチングレート (Å/分)			Al				AlCu				自然 酸化膜 除去性	レジスト ダメージ
				エッチング量 (Å)		選択比		エッチング量 (Å)		選択比			
	th- SiO ₂	P- TEOS	P- SiN	1分処理	th- SiO ₂	P- TEOS	P- SiN	1分処理	th- SiO ₂	P- TEOS	P- SiN		
実施例 13	769	2161	112	59	13.0	36.6	1.9	84	9.2	25.7	1.3	良好	不良
実施例 14	984	2495	141	85	11.6	29.4	1.7	126	7.8	19.8	1.1	良好	不良
実施例 15	986	2262	140	107	9.2	21.1	1.3	123	8.0	18.4	1.1	良好	良好
実施例 16	786	1978	120	103	7.6	19.2	1.2	133	5.9	14.9	0.9	良好	不良
実施例 17	686	1437	94	75	9.1	19.2	1.3	86	8.0	16.7	1.1	良好	不良
実施例 18	969	2228	130	94	10.3	23.7	1.4	133	7.3	16.8	1.0	良好	不良
実施例 19	1001	2376	148	118	8.5	20.1	1.3	162	6.2	14.7	0.9	良好	不良
実施例 20	1068	2529	157	103	10.4	24.6	1.5	132	8.1	19.2	1.2	良好	不良
実施例 21	767	2158	143	86	8.9	25.1	1.7	130	5.9	16.6	1.1	良好	良好
実施例 22	1029	2473	145	118	8.7	21.0	1.2	170	6.1	14.5	0.9	良好	不良
実施例 23	990	2357	139	91	10.9	25.9	1.5	159	6.2	14.8	0.9	良好	不良
実施例 24	1011	2351	143	104	9.7	22.6	1.4	168	6.0	14.0	0.9	良好	不良

[表6]

	エッチングレート (Å/分)			Al				AlCu				自然 酸化膜 除去性	レジスト ダメージ		
	エッチング量 (Å)			選択比			エッチング量 (Å)			選択比					
	th- SiO ₂	P- TEOS	P- SiN	th- SiO ₂	P- TEOS	P- SiN	th- SiO ₂	P- TEOS	P- SiN	th- SiO ₂	P- TEOS			P- SiN	
比較例 1	1111	2598	164		299	3.7	8.7	0.5		1494	0.7	1.7	0.1	良好	良好
比較例 2	333	863	84		848	0.4	1.0	0.1		1747	0.2	0.5	0.0	不良	良好
比較例 3	1044	2361	150		194	5.4	12.2	0.8		291	3.6	8.1	0.5	良好	不良
比較例 4	1187	2448	173		191	6.2	12.8	0.9		340	3.5	7.2	0.5	良好	良好
比較例 5	783	1887	126		134	5.8	14.1	0.9		167	4.7	11.3	0.8	良好	不良
比較例 6	338	811	72		155	2.2	5.2	0.5		269	1.3	3.0	0.3	不良	良好
比較例 7	294	695	55		216	1.4	3.2	0.3		423	0.7	1.6	0.1	不良	良好

[0076] ここで、比較例 1、および比較例 2 については、いわゆる一般的に使用さ

れるバッファードフッ酸の一種であり、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、水とからなる構成である。比較例 3、比較例 4、および比較例 5 は、バッファードフッ酸に有機酸のみを加えたものであり、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、有機酸と、水とからなる構成である。比較例 6、および比較例 7 は、バッファードフッ酸にアルコールのみを加えたものであり、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、アルコールと、水とからなる構成である。

[0077] 表 1～表 6 を参照して、シリコン酸化膜またはシリコン窒化膜のエッチングレートについては、以下の通りである。実施例 1～実施例 24 のうち、熱酸化膜 (t h - S i O_2) のエッチングレートの最も小さいものが、実施例 2 における 631 ($\text{\AA}/\text{分}$) であり、実施例 1～実施例 24 のいずれも、熱酸化膜のエッチングレートが、600 ($\text{\AA}/\text{分}$) 以上であった。これに対し、比較例 2、比較例 6、および比較例 7 においては、それぞれのエッチングレートの値が、333 ($\text{\AA}/\text{分}$)、338 ($\text{\AA}/\text{分}$)、294 ($\text{\AA}/\text{分}$) であり、非常に小さな値であった。このようなエッチングレートの値が小さいものは、スループットの観点から、好ましくないものである。なお、P-T E O S 膜および P-S i N 膜についても、実施例 1～実施例 24 および比較例 1～比較例 7 において、同様の傾向が見られた。

[0078] 腐食性については、以下の通りである。比較例 1～比較例 7 のうち、アルミニウムにおける 1 分処理のエッチング量の最も小さいものが、比較例 5 における 134 ($\text{\AA}$) であり、他の比較例は、150 ($\text{\AA}$) 以上である。これらのようなアルミニウムにおける 1 分処理のエッチング量の値が大きいものは、アルミニウム膜がエッチング開始時に短時間で多く削れてしまうことを意味し、腐食性の観点から、好ましくないものである。これに対し、実施例 1～実施例 24 のうち、アルミニウムにおける 1 分処理のエッチング量の最も大きいもので、実施例 19 における 118 ($\text{\AA}$) である。他の実施例は、この値よりも小さいものであり、100 ($\text{\AA}$) 未満のものも多々ある。このようなアルミニウムにおける 1 分処理のエッチング量の値が小さいものは、

腐食性の観点から良好である。なお、アルミニウム－銅の合金膜についても、実施例 1 ～実施例 24 および比較例 1 ～比較例 7 において、同様の傾向が見られた。

[0079] 選択比については、以下の通りである。比較例 1 および比較例 2 については、アルミニウムおよびアルミニウム－銅合金膜のエッチング量が比較的多く、そのために選択比が低い値となっている。具体的には、熱酸化膜の値において、アルミニウム膜の場合、比較例 1 が 3.7、比較例 2 が 0.4 となっている。比較例 3 ～比較例 5 については、比較例 1 および比較例 2 よりも高い値となっているが、比較例 3 は 5.4、比較例 4 は 6.2、比較例 5 は 5.8 であり、昨今のスループット向上の要求からすると、まだまだ不十分な値である。比較例 6 および比較例 7 についても同様であり、比較例 6 は 2.2、比較例 7 は 1.4 であって、低い値である。これに対し、実施例 1 ～実施例 24 については、いずれもその値が高いものである。具体的には、実施例中の最も低い値である実施例 16 であっても、選択比は 7.6 である。このような値であれば、昨今のスループットの要求に十分応じられるものである。なお、選択比においては、P-TEOS 膜および P-SiN 膜についても、実施例 1 ～実施例 24 および比較例 1 ～比較例 7 において、同様の傾向が見られた。

[0080] 自然酸化膜の除去性およびシリコンダメージ層の除去性については、以下の通りである。実施例 1 ～実施例 24 のいずれについても、自然酸化膜の除去性およびシリコンダメージ層の除去性については、良好であった。すなわち、単結晶シリコンの異方性エッチングを行う際の前処理液として、本願発明に係るエッチング液組成物を用いれば、半導体装置の製造工程におけるスループットの向上を図ることができる。一方、比較例 2、比較例 6、比較例 7 については、自然酸化膜の除去性およびシリコンダメージ層の除去性については、不良であった。

[0081] レジストダメージの評価については、以下の通りである。実施例 9、実施例 10、実施例 15、実施例 21 を用いた場合、レジストダメージは良好で

ある。すなわち、レジスト層へのダメージはない。これらの実施例は、有機酸として乳酸を用いるものである。したがって、エッチングに際し、レジストを形成する場合、レジストダメージの観点から、これらの実施例に即したものをを用いるとよい。

[0082] ここで、界面活性剤を含むエッチング液、すなわち、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、酢酸と、有機酸と、界面活性剤と、水とからなる実施例 22～実施例 24 に係るエッチング液については、界面活性剤を含まない実施例 1～実施例 21 に係るエッチング液とほぼ同等の特性を有するため、エッチング対象物の表面の濡れ性が良好ではない場合に、有効に用いられるものである。すなわち、例えば、パターン形状が非常に微細であるため、エッチング液が細部に入り込みにくい状況下においてエッチングが進行しない場合、このような界面活性剤を含有するエッチング液組成物の系を用いることにより、濡れ性を向上させることができ、エッチング液としての基本的な特性を確保したまま、エッチングを進行させることができる。

[0083] 以上、図面を参照してこの発明の実施の形態を説明したが、この発明は、図示した実施の形態のものに限定されない。図示した実施の形態に対して、この発明と同一の範囲内において、あるいは均等の範囲内において、種々の修正や変形を加えることが可能である。

産業上の利用可能性

[0084] この発明に係るエッチング液組成物およびエッチング方法は、半導体装置を効率よく製造する際に、有効に利用される。

符号の説明

[0085] 11 被処理基板、12 シリコン基板、13, 15 表面、14, 18a, 18b 絶縁膜、16a, 16b 金属膜、17 開口。

請求の範囲

- [請求項1] 被処理基板上に形成されたシリコンを含む膜のエッチングを行う際に用いられるエッチング液組成物であって、
含ヒドロキシ基有機化合物、含カルボニル基有機化合物、無機酸、および無機酸塩からなる群から選択される少なくとも一つと、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、有機酸とを含む、エッチング液組成物。
- [請求項2] 界面活性剤を含む、請求項1に記載のエッチング液組成物。
- [請求項3] 前記有機酸は、モノカルボン酸、ポリカルボン酸、オキシカルボン酸、ホスホン酸、スルホン酸からなる群から選択される少なくとも一つを含む、請求項1または2に記載のエッチング液組成物。
- [請求項4] 前記有機酸は、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸からなる群から選択される少なくとも一つを含む、請求項1～3のいずれかに記載のエッチング液組成物。
- [請求項5] 前記含ヒドロキシ有機化合物は、アルコール類、グリコール類、トリオール類、メチロール類からなる群から選択される少なくとも一つを含む、請求項1～4のいずれかに記載のエッチング液組成物。
- [請求項6] 前記含ヒドロキシ有機化合物は、フルフリルアルコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2, 4-ブタントリオール、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールからなる群から選択される少なくとも一つを含む、請求項1～5のいずれかに記載のエッチング液組成物。

- [請求項7] 前記含カルボニル有機化合物は、ケトン類、アルデヒド類、エステル類からなる群から選択される少なくとも一つを含む、請求項1～6のいずれかに記載のエッチング液組成物。
- [請求項8] 前記含カルボニル有機化合物は、シクロペンタノン、およびシクロヘキサノンからなる群から選択される少なくとも一つを含む、請求項1～7のいずれかに記載のエッチング液組成物。
- [請求項9] 前記無機酸は、硝酸、硫酸、スルファミン酸からなる群から選択される少なくとも一つを含む、請求項1～8のいずれかに記載のエッチング液組成物。
- [請求項10] 前記無機酸塩は、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、およびスルファミン酸アンモニウムからなる群から選択される少なくとも一つを含む、請求項1～9のいずれかに記載のエッチング液組成物。
- [請求項11] 前記界面活性剤は、両性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、およびノニオン性界面活性剤からなる群から選択される少なくとも一つを含む、請求項2～10のいずれかに記載のエッチング液組成物。
- [請求項12] 被処理基板上に形成されたシリコンを含む膜のエッチングを行う際に用いられるエッチング方法であって、
含ヒドロキシ基有機化合物、含カルボニル基有機化合物、無機酸、および無機酸塩からなる群から選択される少なくとも一つと、フッ化水素酸と、フッ化アンモニウムと、有機酸とを含むエッチング液組成物を用いてエッチングを行う、エッチング方法。