

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4838578号  
(P4838578)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int.Cl. F I  
H O 1 L 21/306 (2006.01) H O 1 L 21/306 F

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2005-364890 (P2005-364890)	(73) 特許権者	000162847
(22) 出願日	平成17年12月19日(2005.12.19)		ステラケミファ株式会社
(65) 公開番号	特開2006-203181 (P2006-203181A)		大阪府大阪市中央区淡路町3丁目6番3号
(43) 公開日	平成18年8月3日(2006.8.3)		NMプラザ御堂筋
審査請求日	平成20年8月5日(2008.8.5)	(74) 代理人	110000729
(31) 優先権主張番号	特願2004-367831 (P2004-367831)		特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(32) 優先日	平成16年12月20日(2004.12.20)	(74) 代理人	100104422
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 梶崎 弘一
		(74) 代理人	100105717
			弁理士 尾崎 雄三
		(74) 代理人	100104101
			弁理士 谷口 俊彦
		(72) 発明者	菊山 裕久
			大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地ステ ラケミファ株式会社泉工場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細加工処理剤、及びそれを用いた微細加工処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

タンゲステン膜及びシリコン酸化膜を含む積層膜の微細加工に用いる微細加工処理剤であって、

フッ化水素と、硝酸と、フッ化アンモニウム及び塩化アンモニウムの少なくとも何れか一方とを含み、

前記フッ化水素の含有量をXモル/kg、硝酸の含有量をYモル/kg、フッ化アンモニウム及び塩化アンモニウムの少なくとも何れか一方の含有量をZモル/kgとする場合に、前記X、Y及びZは下記関係式を満たし、

【数1】

$$Z \leq 1.25Y - 1.75 \quad (1)$$

$$Z > 1.4Y - 3 \quad (2)$$

$$Z \leq -0.973Y + 0.108 \times (100 - 4X) \quad (3)$$

$$0.5 \leq X \leq 10, Y > 0, 0 < Z \leq 6 \quad (4)$$

前記タンゲステン膜に対する25 でのエッチレートが0.5~5000nm/分の範囲内であり、且つ、前記タンゲステン膜に対する25 でのエッチレートが、前記シリコン酸化膜に対する25 でのエッチレートの0.5~2倍の範囲内であることを特徴とする微細加工処理剤。

【請求項2】

タングステン膜及びシリコン酸化膜を含む積層膜の微細加工に用いる微細加工処理剤であって、

フッ化水素と、硝酸と、フッ化アンモニウム及び塩化アンモニウムの少なくとも何れか一方とを含み、

前記フッ化水素の含有量をXモル/kg、前記硝酸の含有量をYモル/kg、フッ化アンモニウム及び塩化アンモニウムの少なくとも何れか一方の含有量をZモル/kgとする場合に、前記X、Y及びZは下記関係式を満たし、

【数2】

$$Z \leq -0.973Y + 0.108 \times (100 - 4X) \quad (3)$$

$$0.5 \leq X \leq 10, Y > 0, 0 < Z \leq 6 \quad (4)$$

$$Z \leq 1.4Y - 3 \quad (5)$$

10

前記タングステン膜に対する25 でのエッチレートが0.5 ~ 5000 nm/分の範囲内であり、且つ、前記タングステン膜に対する25 でのエッチレートが、前記シリコン酸化膜に対する25 でのエッチレートの2倍を超えることを特徴とする微細加工処理剤。

【請求項3】

前記タングステン膜は、タングステン、チタンタングステン、銅タングステン、ニッケルタングステン、コバルトタングステン、モリブデンタングステン、タングステンシリサイド、窒化タングステンからなる群より選択される少なくとも1種を主成分とすることを特徴とする請求項1又は2に記載の微細加工処理剤。

20

【請求項4】

前記シリコン酸化膜は、熱シリコン酸化膜、ノンドーパシリケートガラス膜、リンドーパシリケートガラス膜、ポロドーパシリケートガラス膜、リンポロドーパシリケートガラス膜、TEOS膜、フッ素含有シリコン酸化膜、炭素含有シリコン酸化膜、シリコン酸窒化膜、自然酸化膜からなる群より選択される1種の単層、又は任意に選択される2種以上の積層膜であることを特徴とする請求項1 ~ 3のいずれかに記載の微細加工処理剤。

【請求項5】

前記シリコン酸化膜に対する25 でのエッチレートが0.5 ~ 5000 nm/分の範囲内であることを特徴とする請求項1 ~ 4のいずれかに記載の微細加工処理剤。

30

【請求項6】

界面活性剤を0.001重量% ~ 0.1重量%含有することを特徴とする請求項1 ~ 5のいずれかに記載の微細加工処理剤。

【請求項7】

請求項1 ~ 6のいずれかに記載の微細加工処理剤を用いて、タングステン膜及びシリコン酸化膜の少なくとも何れか一方を微細加工することを特徴とする微細加工処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置や液晶表示装置等の製造に於いて、金属薄膜による電極配線形成等の微細加工や洗浄処理等に用いる微細加工処理剤、及びそれを用いた微細加工処理方法に関し、特にタングステン又はタングステン合金等からなるタングステン膜及びシリコン酸化膜の微細加工等に用いる微細加工処理剤、及びそれを用いた微細加工処理方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

各種金属又は金属酸化物は、半導体装置や液晶表示装置等に於ける、微細な積層構造を有する電極・配線材料等として一般的に幅広く使用されている。従来、これらの金属又は金属酸化物等を用いた電極・配線の微細加工技術としては、主として、化学薬品を用いるウェットエッチング法と、イオンエッチング法やプラズマエッチング法等のドライエッチ

50

ング法とが知られている。これらの方法は、エッチング対象とする金属又は金属酸化物種、及びそれらの複合材料とその目的とする微細加工精度、製造方法等によって使い分けられている。

【0003】

ウェットエッチング法は、ドライエッチング法と比較して高価な装置を必要とせず、安価な薬品を用いるために経済的である。また、ウェットエッチング法はエッチング対象の形状に左右されにくいために、3次元構造を有する対象物のエッチングにも適している。更には使用後のエッチング液(エッチング廃液)から、エッチングによりエッチング液に溶解している、電極・配線材料である有用な金属類を比較的容易に回収できるので資源を有効に活用できるといった点からも、広く採用されている方法である。

10

【0004】

このような半導体装置や液晶表示装置用の電極・配線材料としては、様々な金属やその合金、金属酸化物等が使用されている。例えば金属としてはアルミニウム、モリブデン、チタン、タングステン、ジルコニア、タンタル、金、銀、銅等やこれら金属の合金が使用されている。

【0005】

ここで、タングステン又はタングステン合金からなるタングステン膜用のエッチング液としては、例えばアルカリ性溶液及び過酸化水素との混合液(例えば、下記特許文献1~4参照)が挙げられる。

【0006】

しかしながら、エッチング液に過酸化水素が含有されている場合、該過酸化水素の分解によりエッチング液の組成変化が生じ易く、薬液としての安定性に問題がある。また、例えばタングステン膜とシリコン酸化膜との積層膜に対してエッチング等を行う場合、エッチング液がアルカリ性溶液のみからなると、シリコン酸化膜のエッチングが出来ないという問題がある。更に、タングステン膜とシリコン酸化膜とのエッチレートの相違に起因して、エッチング後の形状に不具合が生じたり、エッチングによる基板表面の荒れやエッチングの不均一性と言った問題がある。

20

【0007】

【特許文献1】特開2001-26890号公報

【特許文献2】特開2002-25965号公報

【特許文献3】特開2002-53984号公報

【特許文献4】特開2004-31791号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は前記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、基板上に積層されたタングステン膜及びシリコン酸化膜の微細加工に用いる微細加工処理剤であって、タングステン膜及びシリコン酸化膜を同時に、又は選択的に微細加工処理することが可能な微細加工処理剤、及びそれを用いた微細加工処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本願発明者等は、前記従来の問題点を解決すべく、微細加工処理剤、及びそれを用いた微細加工処理方法について鋭意検討した。その結果、下記構成を採用することにより、タングステン膜及びシリコン酸化膜を有する積層膜の微細加工処理を行う際に、エッチレートの制御が可能になることを見出して、本発明を完成させるに至った。

40

【0010】

即ち、本発明に係る微細加工処理剤は、前記の課題を解決する為に、タングステン膜及びシリコン酸化膜を含む積層膜の微細加工に用いる微細加工処理剤であって、フッ化水素と、硝酸と、フッ化アンモニウム及び塩化アンモニウムの少なくとも何れか一方とを含むことを特徴とする。

50

## 【 0 0 1 1 】

前記構成に於いては、前記タングステン膜に対する25 でのエッチレートが0.5 ~ 5000 nm / 分の範囲内であり、且つ、前記シリコン酸化膜に対する25 でのエッチレートが、前記タングステン膜に対する25 でのエッチレートの0.5 ~ 2倍の範囲内であることが好ましい。

## 【 0 0 1 2 】

シリコン酸化膜とタングステン膜とのエッチレートの相違が大きいと、これに起因して微細加工後のタングステン膜のパターン形状と、シリコン酸化膜のパターン形状とが不均一となる。即ち、例えばタングステン膜に形成された溝とシリコン酸化膜に形成された溝とで、それぞれ溝幅が異なって段差が生じたり、溝の側壁面の形状崩れが生じたりする。しかし、前記構成であると、シリコン酸化膜に対するエッチレート(25 )を、タングステン膜に対するエッチレート(25 )の0.5 ~ 2倍の範囲内に制御するので、パターン形状が不均一となるのを極力抑制して、タングステン膜とシリコン酸化膜を同時に、かつ精度良く微細加工することが可能になる。更に、エッチレートの制御により、基板表面の粗さが大きくなるのを抑制しつつ微細加工を実現できるので、欠陥を低減し平滑で清浄な基板表面にすることが可能になる。

10

## 【 0 0 1 3 】

また、前記構成の微細加工処理剤は、タングステン膜に対するエッチレート(25 )が0.5 ~ 5000 nm / 分の範囲内であるので、タングステン膜に対する微細加工処理の処理時間が長時間となるのを防止し、生産効率の向上が図れる。

20

## 【 0 0 1 4 】

前記の微細加工処理剤に於いては、前記フッ化水素の含有量をXモル / kg、硝酸の含有量をYモル / kg、フッ化アンモニウム及び塩化アンモニウムの少なくとも何れか一方の含有量をZモル / kgとする場合に、前記X、Y及びZは下記関係式を満たすことが好ましい。

## 【 0 0 1 5 】

## 【 数 1 】

$$Z \leq 1.25Y - 1.75 \quad (1)$$

$$Z > 1.4Y - 3 \quad (2)$$

$$Z \leq -0.973Y + 0.108 \times (100 - 4X) \quad (3)$$

$$0.5 \leq X \leq 10, Y > 0, 0 < Z \leq 6 \quad (4)$$

30

## 【 0 0 1 6 】

これにより、タングステン膜に対する25 でのエッチレートが0.5 ~ 5000 nm / 分の範囲内とした場合に、シリコン酸化膜に対する25 でのエッチレートが、タングステン膜に対する25 でのエッチレートの0.5倍 ~ 2倍の範囲内とすることを可能にする。

## 【 0 0 1 7 】

また、前記構成に於いては、前記タングステン膜に対する25 でのエッチレートが0.5 ~ 5000 nm / 分の範囲内であり、且つ、前記シリコン酸化膜に対する25 でのエッチレートが、前記タングステン膜に対する25 でのエッチレートの0.5倍未満、又は2倍を超えることを特徴とする。

40

## 【 0 0 1 8 】

前記構成の微細加工処理剤は、シリコン酸化膜に対するエッチレート(25 )を、タングステン膜に対するエッチレート(25 )の0.5未満、又は2倍を超える様に制御して、双方のエッチレートの差を拡大するので、タングステン膜又はシリコン酸化膜の選択的な微細加工を可能にする。また、タングステン膜又はシリコン酸化膜の膜厚制御も可能にする。更に、エッチレートの制御は、基板表面の粗さが大きくなるのを抑制しつつ微細加工の実現ができるので、欠陥を低減し平滑で清浄な基板表面にすることが可能になる。また、タングステン膜に対するエッチレート(25 )が0.5 ~ 5000 nm / 分の

50

範囲内であるので、タングステン膜に対する微細加工処理の処理時間が長時間となるのを防止し、生産効率の向上が図れる。

【0019】

前記の微細加工処理剤に於いては、前記フッ化水素の含有量をXモル/kg、前記硝酸の含有量をYモル/kg、フッ化アンモニウム及び塩化アンモニウムの少なくとも何れか一方の含有量をZモル/kgとする場合に、前記X、Y及びZは下記関係式を満たすことが好ましい。

【0020】

【数2】

$$Z \leq -0.973Y + 0.108 \times (100 - 4X) \quad (3)$$

$$0.5 \leq X \leq 10, Y > 0, 0 < Z \leq 6 \quad (4)$$

$$Z \leq 1.4Y - 3 \quad (5)$$

10

【0021】

硝酸と、フッ化アンモニウム及び塩化アンモニウムの少なくとも何れか一方との含有量が、前記の各関係式を満たす構成とすることにより、タングステン膜に対する25 でのエッチレートが0.5 ~ 5000 nm/分の範囲内とした場合に、シリコン酸化膜に対する25 でのエッチレートが、タングステン膜に対する25 でのエッチレートの0.5倍未満、又は2倍を超える範囲とすることを可能にする。

【0022】

前記タングステン膜は、タングステン、チタンタングステン、銅タングステン、ニッケルタングステン、コバルトタングステン、モリブデンタングステン、タングステンシリサイド、窒化タングステンからなる群より選択される少なくとも1種を主成分とすることが好ましい。

20

【0023】

また、前記の微細加工処理剤に於いては、前記シリコン酸化膜は、熱シリコン酸化膜、ノンドープシリケートガラス膜、リンドープシリケートガラス膜、ボロンドープシリケートガラス膜、リンボロンドープシリケートガラス膜、TEOS膜、フッ素含有シリコン酸化膜、炭素含有シリコン酸化膜、シリコン酸窒化膜、自然酸化膜からなる群より選択される1種の単層、又は任意に選択される2種以上の積層膜であることが好ましい。

30

【0024】

また、前記の微細加工処理剤に於いては、前記シリコン酸化膜に対する25 でのエッチレートが0.5 ~ 5000 nm/分の範囲内であることが好ましい。これにより、シリコン酸化膜に対する微細加工処理の処理時間が長時間となるのを防止して生産効率の向上が図れると共に、微細加工後のシリコン酸化膜の膜厚及び表面粗度の制御を容易にする。

【0025】

前記の微細加工処理剤に於いては、界面活性剤を0.001重量% ~ 0.1重量%含有することが好ましい。これにより、微細加工処理を施した基板表面の荒れを一層抑制することができる。また、界面活性剤の添加により基板表面への濡れ性を改善し、基板面内に於いて微細加工を均一に行うことが可能になる。

40

【0026】

また、本発明に係る微細加工処理方法は、前記の課題を解決する為に、前記に記載の微細加工処理剤を用いて、タングステン膜及びシリコン酸化膜の少なくとも何れか一方を微細加工することを特徴とする。

【0027】

前記方法では、タングステン膜に対するエッチレート(25 )が0.5 ~ 5000 nm/分の微細加工処理剤を使用するので、タングステン膜に対する微細加工処理の処理時間が長時間となるのを防止し、生産効率の向上を可能にする。また、前記の微細加工処理剤が、シリコン酸化膜に対するエッチレート(25 )をタングステン膜に対するエッチレート(25 )の0.5 ~ 2倍の範囲内に制御するものである場合には、タングステン

50

膜とシリコン酸化膜を同時に、かつ精度良く微細加工することができ、歩留まりの向上が図れる。その一方、0.5倍未満若しくは2倍を超える様に制御するものである場合には、タングステン膜又はシリコン酸化膜の選択的な微細加工を精度よく行うことを可能にする。

【発明の効果】

【0028】

本発明は、前記に説明した手段により、以下に述べるような効果を奏する。

即ち、本発明によれば、微細加工処理剤をフッ化水素と、硝酸と、フッ化アンモニウム及び塩化アンモニウムの少なくとも何れか一方を含む構成とすることにより、タングステン膜及びシリコン酸化膜を含む積層膜に対して、両者を同時に微細加工したり、或いは選択的に何れか一方のみを微細加工することを可能にする。また、タングステン膜及びシリコン酸化膜に対するエッチレートの相違に起因して生ずる微細加工パターンの形状不一致も抑制することができる。その結果、形状制御性に優れ、加工精度の向上が図れる。更に、基板表面の粗さが大きくなることも抑制できるので、欠陥を低減し平滑で清浄な基板表面にすることが可能になる。これにより、歩留まりの向上が可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

(実施の形態1)

本発明の実施の一形態について、以下に説明する。

本実施の形態に係る微細加工処理剤は、少なくともフッ化水素と、硝酸と、フッ化アンモニウム及び塩化アンモニウムの少なくとも何れか一方(以下、「フッ化アンモニウム等」と言う)とを含み構成されるものであり、基板上に積層されたタングステン膜及びシリコン酸化膜を微細加工する際に用いられる。微細加工とは、タングステン膜及びシリコン酸化膜のエッチングや、それらの表面のクリーニングを含む意味である。

【0030】

本実施の形態に係る微細加工処理剤は、タングステン膜に対する25度のエッチレートが0.5~5000nm/分の範囲内であることを必要条件としている。エッチレートが0.5nm/分未満であると、エッチング等の微細加工処理に時間を要し、生産効率の低下を招来する。また、5000nm/分を超えると、エッチング後の膜厚の制御や基板表面(タングステン膜等の形成面とは反対側の面)の荒れが顕著になり、歩留まりが低下する。更に、前記タングステン膜に対するエッチレートは、5~5000nm/分の範囲内であることが好ましく、100~5000nm/分の範囲内であることがより好ましく、400~5000nm/分の範囲内であることが特に好ましい。

【0031】

また、前記微細加工処理剤は、シリコン酸化膜に対する25度のエッチレートが、タングステン膜に対する25度のエッチレートの0.5~2倍の範囲内に制御するものである。前記数値範囲内であると、例えばシリコン酸化膜及びタングステン膜に形成されたコンタクトホールや溝などに於いて、シリコン酸化膜とタングステン膜との界面で段差が生じたり、側壁面の形状崩れが生じたりするのを抑制することができる。その結果、形状制御性に優れ、タングステン膜とシリコン酸化膜の同時加工を可能にする。尚、本実施の形態に係る微細加工処理剤ではフッ化アンモニウムを含有するので、フッ化水素酸単独系のエッチング液を使用した場合に生じるレジスト膜の膨潤や剥離を防止し、該レジスト膜を保護する効果を有する。

【0032】

ここで、シリコン酸化膜に対する25度のエッチレートが、タングステン膜に対する25度のエッチレートの0.5~2倍の範囲内となる様にする為、フッ化水素の含有量をXモル/kg、硝酸の含有量をYモル/kg、フッ化アンモニウム等の含有量をZモル/kgとする場合に、前記X、Y及びZは下記関係式を満たす。

【0033】

## 【数3】

$$Z \leq 1.25Y - 1.75 \quad (1)$$

$$Z > 1.4Y - 3 \quad (2)$$

$$Z \leq -0.973Y + 0.108 \times (100 - 4X) \quad (3)$$

$$0.5 \leq X \leq 10, Y > 0, 0 < Z \leq 6 \quad (4)$$

## 【0034】

また、本実施の形態に係る微細加工処理剤は、フッ化水素溶液の濃度をX'モル/kg、フッ化アンモニウム溶液及び塩化アンモニウム溶液の少なくとも何れか一方（以下、「フッ化アンモニウム溶液等」と言う）の濃度をZ'モル/kgとする場合に、前記X'、Y'及びZ'は下記関係式を満たす。 10

## 【0035】

## 【数4】

$$Z' \leq 1.25Y' - 1.75 \quad (1')$$

$$Z' > 1.4Y' - 3 \quad (2')$$

$$Z' \leq -0.973Y' + 0.108 \times (100 - 4X') \quad (3')$$

$$0.5 \leq X' \leq 10, Y' > 0, 0 < Z' \leq 6 \quad (4')$$

## 【0036】

フッ化水素、硝酸及びフッ化アンモニウム等の含有量、又はフッ化水素溶液及びフッ化アンモニウム溶液等の濃度が、前記各条件を満たす場合は、25に於けるシリコン酸化膜に対するエッチレートがタングステン膜に対するエッチレートの0.5~2倍の範囲内になり、タングステン膜とシリコン酸化膜を含有する積層膜の微細加工に於いて好適に使用できる。25に於けるシリコン酸化膜に対するエッチレートと、タングステン膜に対するエッチレートとが大きく異なる例としては、水酸化ナトリウムと過酸化水素とからなる、タングステン膜用のエッチング液が挙げられる。しかし、このエッチング液の場合、シリコン酸化膜は殆どエッチングされることがない。本発明の微細加工処理剤は、これをエッチング液として使用した場合、タングステン膜とシリコン酸化膜との同時エッチングを可能にし、且つタングステン膜とシリコン酸化膜のエッチング選択性をも制御することができるので、積層膜に対する微細加工の観点から従来のエッチング液と比較して優れた性能を有している。 20 30

## 【0037】

また、本実施の形態の微細加工処理剤は、25に於けるシリコン酸化膜に対するエッチレートが0.5~5000nm/分の範囲内になるよう制御することが好ましい。これはタングステン膜の場合と同様に、エッチレートが0.5nm/分未満であると、エッチング等の微細加工処理に時間を要し、生産効率の低下を招来する場合がある。また、5000nm/分を超えると、エッチング後の膜厚の制御や基板表面（タングステン膜等の形成面とは反対側の面）の荒れが顕著になり、歩留まりが低下する場合がある。前記シリコン酸化膜に対するエッチレートは、1~1000nm/分の範囲内であることがより好ましく、1~500nm/分の範囲内であることが特に好ましい。 40

## 【0038】

微細加工処理剤中に含まれるフッ化アンモニウム等の含有量Z（モル/kg）は0.01~Z6であることから、本実施の形態に係る微細加工処理剤は、低フッ化アンモニウム組成のバッファードフッ酸（BHF）であると言える。フッ化アンモニウム等の含有量Zを前記数値範囲内とすることにより、エッチングの際に生じる生成物（例えば、ケイフッ化アンモニウム）に対する溶解度を上昇させることができ、エッチング不良の発生を防止できる。また、エッチレートを変化させることなく結晶析出温度を大幅に低下させることができるので、例えば冬期に結晶が析出するという問題もない。

## 【0039】

本実施の形態の微細加工処理剤には界面活性剤を添加するのが好ましい。前記界面活性 50

剤としては、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルベンゼン硫酸塩、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、脂肪酸ジエタノールアミド、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの非イオン界面活性剤が好適に例示される。また、脂肪族アルコール、或いは脂肪族カルボン酸及びその塩、或いは脂肪族アミン塩の一種又は二種以上の混合系で使用されても良く、その形態としては固体のまま或いは液状で良い。但し、前記非イオン性界面活性剤と比べて同添加量に於ける界面活性能の発現が弱くなる傾向がある。

10

#### 【0040】

前記界面活性剤の添加量は、0.001～0.1重量%の範囲内であることが好適であり、0.005～0.03重量%の範囲内であることがより好適である。界面活性剤を添加することにより、エッチング処理を施したタングステン膜、シリコン酸化膜及び半導体基板等の表面の荒れを抑制することができる。更に、従来のエッチング液であると、超高集積化に伴い微細パターンが施された半導体基板表面に局部的に残留しやすく、レジスト間隔が0.5 μm程度あるいはそれ以下になると均一的にエッチングすることがより困難となる。しかし、界面活性剤を添加した本発明の微細加工処理剤をエッチング液として使用した場合、半導体基板表面への濡れ性が改善され、エッチングの基板面内に於ける均一性が改善される。但し、前記添加量が0.001重量%未満であると、微細加工処理剤の表面張力が十分に低下しない為に、濡れ性の向上効果が不十分になる場合がある。また、前記添加量が0.1重量%を超えると、それに見合う効果が得られないだけでなく、消泡性が悪化してエッチング面に泡が付着し、エッチングむらが生じたり、微細間隙に泡が入り込んでエッチング不良を生じる場合がある。

20

#### 【0041】

本実施の形態の微細加工処理剤は、その効果を阻害しない範囲内に於いて、界面活性剤以外の添加剤を混合することも可能である。前記添加剤としては、例えば、塩酸（及びその溶液）、硫酸溶液、リン酸溶液等の酸性物質、過酸化水素、キレート剤などが例示できる。

30

#### 【0042】

本発明の微細加工処理剤に含まれる金属元素は、特に限定されるものではないが、半導体の電気諸特性の損失を最小限に抑制することを目的として、その含有量は1 ppb以下であることが好適であり、0.5 ppb以下であることがより好適である。微細加工処理剤に含まれる金属元素は、誘導結合高周波数プラズマ質量分析装置（横河ヒューレットパカード社製、商品名；ICP-MS HP-4500）で評価することができる。

#### 【0043】

本実施の形態に係る微細加工処理剤は、従来公知の種々の方法を用いて、25 に於けるタングステン膜に対するエッチレートが0.5～5000 nm/分の範囲内になるように製造される。具体的には、例えばアンモニアガスをフッ酸にバブリングや表面吸収等で吸収させ、フッ化水素及びフッ化アンモニウムを含む混合溶液を調製する方法（アンモニアガスをフッ酸に吸収させてフッ化アンモニウム溶液を製造し、これをフッ酸と所望の割合に混合する方法でもよい）が例示できる。また、高純度のフッ化アンモニウム粉体をフッ酸に溶解させる方法や、アンモニアガスを超純水に吸収させて高純度のアンモニア溶液を製造した後、そのアンモニア溶液とフッ酸と混合する方法等も例示できる。これらの製造方法のうち、アンモニアガスをフッ酸に吸収させる方法は、より高純度のものが得られるため最も好ましい。尚、フッ酸の代わりに、硝酸や、フッ化水素と硝酸の混合液などを用いても、前記と同様にアンモニア成分を液中に含有させることができる。

40

#### 【0044】

混合に用いるフッ酸、硝酸溶液及びフッ化アンモニウム溶液等の濃度は、前記各条件を

50

満たす様に調製しておくのが好ましい。また、混合の際には必要に応じて水等を加えて濃度調整してもよい。

【 0 0 4 5 】

前記タングステン膜としては、例えば、タングステンを主成分とするものや、チタンタングステン、銅タングステン、ニッケルタングステン、コバルトタングステン、モリブデンタングステン、タングステンシリサイド、窒化タングステンより選択される少なくとも1種を主成分とするタングステン合金膜が例示できる。また、微細加工を行うタングステン膜は1種のみが表面に露出しているとしても良いし、複数種が表面に露出しているとしても良い。

【 0 0 4 6 】

前記シリコン酸化膜としては、例えば、熱シリコン酸化膜、ノンドープシリケートガラス膜、リンドープシリケートガラス膜、ボロンドープシリケートガラス膜、リンボロンドープシリケートガラス膜、TEOS膜、フッ素含有シリコン酸化膜、炭素含有シリコン酸化膜、シリコン酸窒化膜、自然酸化膜等が例示できる。エッチングを行うシリコン酸化膜は1種のみが表面に露出しているとしても良いし、複数種が表面に露出しているとしても良い。

10

【 0 0 4 7 】

タングステン膜及びシリコン酸化膜の少なくとも何れか一方が、超微細間隙などの超高度微細回路を有している場合には、本発明の効果はより顕著になる。つまり、表面荒れの抑制やエッチングの均一性の点でより大きな効果が得られる。

【 0 0 4 8 】

また、エッチング対象がタングステン膜及びシリコン酸化膜以外の膜種、例えば、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン、コバルト、タンタル又はこれらの珪素、窒素もしくは酸素との化合物等が積層されている場合には、従来のタングステンのエッチング液と比較して、本発明の効果の1つである膜種間のエッチレートの選択性制御（ここではエッチレートが等しくなること）に於いて顕著な効果を得ることができる。

20

【 0 0 4 9 】

タングステン膜及びシリコン酸化膜が積層されている前記基板としては、半導体ウエハや液晶用基板等が例示できる。

【 0 0 5 0 】

次に、本実施の形態に係る微細加工処理剤を用いた微細加工処理方法について、ウェットエッチングを例にして説明する。

30

【 0 0 5 1 】

本実施の形態の微細加工処理剤は、種々のウェットエッチング方法に採用される。エッチング方法としては、浸漬式やスプレー式等があるが、いずれの方法にも本発明の微細加工処理剤は採用され得る。浸漬式は、エッチング工程での蒸発により微細加工処理剤の組成変化が少ないので好適である。

【 0 0 5 2 】

微細加工処理剤をエッチング液として使用した場合のエッチング温度は、5～50の範囲内であることが好適であり、15～35の範囲内であることがより好適であり、20～30の範囲内であることが更に好適である。前記範囲内であると、微細加工処理剤の蒸発を抑制することができ、組成変化を防止することができる。また、高温ではタングステン膜や基板表面の荒れが増大し、低温では微細加工処理剤の粘度が上昇して洗浄効果が悪化し、均一性が低下するというデメリットを回避できる。尚、エッチング温度によっては膜毎にエッチレートが変化するので、タングステン膜に対するエッチレートとシリコン酸化膜に対するエッチレートとの差も影響を受ける場合がある。よって、エッチング温度を設定する場合には、シリコン酸化膜に対するエッチレートが、タングステン膜に対するエッチレートの0.5～2倍の範囲内となる様に考慮するのが望ましい。

40

【 0 0 5 3 】

（実施の形態2）

本発明に係る微細加工処理剤の他の実施の形態について、以下に説明する。尚、前記実施の形態1の微細加工処理剤と同様の機能を有する構成要素については、詳細な説明を省

50

略する。

【0054】

本実施の形態に係る微細加工処理剤は、実施の形態1に係る微細加工処理剤と比較して、シリコン酸化膜に対する25でのエッチレートが、タングステン膜に対する25でのエッチレートの0.5倍未満、又は2倍を超える様に制御するものである点が異なる。前記数値範囲内であると、タングステン膜又はシリコン酸化膜の何れか一方のみをエッチングするなど選択的な微細加工を可能にする。

【0055】

ここで、シリコン酸化膜に対する25でのエッチレートが、タングステン膜に対する25でのエッチレートの0.5倍未満、又は2倍を超える様にする為、フッ化水素の含有量をXモル/kg、硝酸の含有量をYモル/kg、フッ化アンモニウム等の含有量をZモル/kgとする場合に、前記X、Y及びZは下記関係式を満たす。

【0056】

【数5】

$$Z \leq -0.973Y + 0.108 \times (100 - 4X) \quad (3)$$

$$0.5 \leq X \leq 10, Y > 0, 0 < Z \leq 6 \quad (4)$$

$$Z \leq 1.4Y - 3 \quad (5)$$

【0057】

また、本実施の形態に係る微細加工処理剤は、フッ化水素溶液の濃度をX'モル/kg、硝酸溶液の濃度をY'モル/kg、フッ化アンモニウム溶液等の濃度をZ'モル/kgとする場合に、前記X'、Y'及びZ'は下記関係式を満たす。

【0058】

【数6】

$$Z' \leq -0.973Y' + 0.108 \times (100 - 4X') \quad (3')$$

$$0.5 \leq X' \leq 10, Y' > 0, 0 < Z' \leq 6 \quad (4')$$

$$Z' \leq 1.4Y' - 3 \quad (5')$$

【0059】

フッ化水素溶液、硝酸溶液及びフッ化アンモニウム溶液等の濃度が前記各条件を満たす場合は、25に於けるシリコン酸化膜に対するエッチレートとタングステン膜に対するエッチレートとが大きく異なり、積層膜の一方のみを選択的に除去することが可能になる。例えば、タングステン膜のみを選択的に除去したい場合には特に好適である。

【0060】

本実施の形態に係る微細加工処理剤は、前記実施の形態1に於いて述べたのと同様の方法により製造可能である。但し、フッ化水素溶液、硝酸及びフッ化アンモニウム溶液の濃度は、前記(3)又は(4)を満たす様に調製しておくのが好ましい。また、混合の際には必要に応じて水等を加えて濃度調整してもよい。

【0061】

(その他の事項)

以上の説明に於いては、本発明の最も好適な実施態様について説明した。しかし、本発明は当該実施態様に限定されるものではなく、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一の範囲で種々の変更が可能である。

【0062】

例えば、本発明の微細加工表面処理剤は、フッ化水素、硝酸及びフッ化アンモニウム等を含むが、フッ化水素、硝酸及び硝酸アンモニウムを溶液に添加する場合に於いても、H<sup>+</sup>イオン、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオン、F<sup>-</sup>イオン、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>イオンの構成組成が同一であれば、フッ化水素、硝酸及びフッ化アンモニウム等を含む薬液と同一の薬液として取扱うことができる。

【実施例】

## 【0063】

以下に、この発明の好適な実施例を例示的に詳しく説明する。但し、この実施例に記載されている材料や配合量等は、特に限定的な記載がない限りは、この発明の範囲をそれらの方に限定する趣旨のものではなく、単なる説明例に過ぎない。

## 【0064】

本実施例等に於ける評価項目については、以下の通り評価を実施した。

## 【0065】

## (a) シリコン酸化膜のエッチレート

光学式膜厚測定装置(ナノメトリクス社製「NanoSpec 6100」)を用いてエッチング前後のシリコン酸化膜の膜厚を測定し、エッチングによる膜厚の変化量を測定した。3つ以上の異なるエッチング時間に於いて前記測定を繰り返し実施し、エッチレートを算出した。

10

## 【0066】

## (b) タングステン膜のエッチレート

タングステン膜表面の一部をコールタール系ワックス(日化精工社製「アピエゾンワックス」)で保護してエッチングを実施した後、トルエンでワックスを剥離した。次に、エッチングした試料を卓上小型プローブ顕微鏡(エスアイアイ・ナノテクノロジー社製「Nanopcis」)を用いて、ワックス塗布界面の段差を測定し、エッチングによる膜厚の減少量を測定した。3つ以上の異なるエッチング時間に於いて前記測定を繰り返し実施し、エッチレートを算出した。

20

## 【0067】

## (c) 表面荒れ

原子間力顕微鏡(デジタルインスツルメンツ社製「NANOSCOPE III」)を用いて、タッピングモードの条件でエッチング前後のシリコンウエハの裏面の荒れ具合を観察した。

## 【0068】

## (d) エッチング均一性

膜構造がタングステン膜/窒化チタン膜/チタン膜/シリコン酸化膜となる様に順次積層されたシリコンウエハを用いて、タングステン膜のエッチングを実施し、窒化チタン膜上に島状に微細加工されたタングステン膜のエッチ残りを目視により観察した。タングステン膜をジャストエッチングしたときに、タングステン膜残渣の干渉縞が視認されなかった場合は「○」とした。干渉縞が視認された場合は更にオーバーエッチングを行い、再び観察した。その結果、干渉縞が視認されなかった場合は「○」とし、干渉縞が視認された場合は「×」とした。

30

## 【0069】

## (実施例1)

フッ酸(ステラケミファ(株)製、半導体用高純度グレード、濃度50%)100重量部と、硝酸溶液(住友化学工業社製、電子工業用グレード、濃度69.5%)1133重量部と、フッ化アンモニウム溶液(ステラケミファ社製、半導体用高純度グレード、濃度40%)694重量部と、超純水573重量部とを混合した薬液に、0.5重量部の非イオン性界面活性剤(ポリエチレングリコールアルキルエーテル)を添加し、攪拌混合した後、混合液を25℃に調温し4時間静置した。これにより、本実施例に係るエッチング液(微細加工処理剤)を調製した。フッ化水素、硝酸及びフッ化アンモニウムの含有量は、それぞれ1モル/kg、5モル/kg、3モル/kgとした(下記、表1参照)。次に、タングステン膜/窒化チタン膜/チタン膜/シリコン酸化膜を順次積層したシリコンウエハを、エッチング液中に浸漬し、その後タングステン膜及び熱シリコン酸化膜に対するエッチレートを評価した。結果を下記表1に示す。

40

## 【0070】

## (実施例2~9、11~16)

実施例2~9、11~16に於いては、表1に示す通りにフッ化水素、硝酸及びフッ化

50

アンモニウムの含有量を変更したこと以外は、前記実施例 1 と同様にして各エッチング液を調製し、その後シリコンウエハのエッチングを行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

( 実施例 1 0 )

本実施例 1 0 に於いては、表 1 に示す通りにフッ化水素、硝酸及びフッ化アンモニウムの含有量を変更し、更に界面活性剤を添加しなかったこと以外は、前記実施例 1 と同様にして各エッチング液を調製し、その後シリコンウエハのエッチングを行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 7 2 】

( 比較例 1 ~ 3 )

比較例 1 ~ 3 に於いては、表 1 に示す通りにフッ化水素、硝酸及びフッ化アンモニウムの含有量を変更し、更に界面活性剤を添加しなかったこと以外は、前記実施例 1 と同様にして各エッチング液を調製し、その後シリコンウエハのエッチングを行った。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

	フッ化水素含有量 [モル/kg]	硝酸含有量 [モル/kg]	フッ化アモニウム含有量 [モル/kg]	熱シリコン酸化膜に対するエッチレート [nm/分]	タングステン膜に対するエッチレート [nm/分]	選択比 <B>÷<A>	裏面シリコンウエハの表面荒れ (Ra) [nm]	エッチングの均一性
実施例 1	1	5	3	79.3	408.5	5.2	0.42	◎
実施例 2	3	5	2	123.2	656.0	5.3	0.46	◎
実施例 3	5	5	3	213.9	1562.8	7.3	0.52	◎
実施例 4	3	3	0.5	64.2	270.8	4.2	0.32	◎
実施例 5	4	3	0.25	85.1	349.7	4.1	0.35	◎
実施例 6	5	3	1	125.9	381.5	3.0	0.36	◎
実施例 7	1	8	1	45.3	101.5	2.2	0.44	◎
実施例 8	5	4	3	234.3	322.1	1.4	0.39	◎
実施例 9	3	2.5	1	61.5	60.1	1.0	0.31	◎
実施例 10	3	7.5	1	120.1	246.7	2.1	0.24	◎
実施例 11	8	3	1	240.4	1416.4	5.9	0.44	◎
実施例 12	1	4	0.6	30	124	4.1	0.28	◎
実施例 13	6.5	4	2	231.5	1605.3	6.9	0.45	◎
実施例 14	5	8	0.25	258.2	600.5	2.3	0.43	◎
実施例 15	9	2	0.25	312.2	442.8	1.4	0.55	◎
実施例 16	1	3	1.2	34	21.1	0.6	0.31	◎
比較例 1	3	3	3	129.5	0	0	2.3	-
比較例 2	3	2	3	161.2	0	0	3.5	×
比較例 3	8	1	4	513.3	0	0	4.2	×

## 【0074】

前記表 1 から明らかな様に、比較例 1 ~ 3 に係るエッチング液では、タングステン膜をエッチングできないことが確認された。その一方、実施例 1 ~ 7、10 ~ 16 に係るエッチング液は何れも選択比が 2 倍を超えており、タングステン膜に対して選択的にエッチング可能であることが分かった。また、実施例 8、9 に係るエッチング液は、タングステン膜に対するエッチレートと熱シリコン酸化膜に対するエッチレートとがほぼ同様の値を示し、同時エッチングが可能であることが分かった。更に、実施例 1 ~ 16 の全てのエッチング液が、シリコンウエハの裏面側の表面荒れを抑制することができ、極めて平滑で清浄であることが確認された。また、均一にエッチングできることも確認された。尚、実施例

10

20

30

40

50

1 ~ 16 で使用したエッチング液中のナトリウム、カリウム、カルシウム、アルミニウム、鉄の濃度を前記の I C P - M S で評価したが、何れも 0 . 5 p p b 以下であった。

【 0 0 7 5 】

( 実施例 1 7 ~ 1 9 )

本実施例 1 7 ~ 1 9 に於いては、エッチング温度を 1 5 、 2 5 又は 3 5 に変更したこと以外は、前記実施例 7 と同様にして各エッチング液を調製し、その後シリコンウエハのエッチングを行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

【表 2】

	エッチング温度 [°C]	熱シリコン酸化膜に対す るエッチレート<A> [nm/分]	タングステン膜に対す るエッチレート<B> [nm/分]	選択比 <B>÷<A>
実施例 17	15	53.1	117.7	2.2
実施例 18	25	85.1	349.7	4.1
実施例 19	35	141.3	651.8	4.6

【 0 0 7 7 】

前記表 2 から明らかな様に、エッチング温度を 1 5 、 2 5 、 3 5 に変化させた場合にも、選択比は 2 倍を超えている。これにより、各実施例 1 7 ~ 1 9 のエッチング液が、タングステン膜に対して選択的にエッチングできることが分かる。

【 0 0 7 8 】

( 実施例 2 0 )

本実施例 2 0 に於いては、フッ化水素及び硝酸の含有量を下記表 3 に示す通りに変更し、更にフッ化アンモニウムに代えて塩化アンモニウムを用いたこと以外は、前記実施例 1

10

20

30

40

50

と同様にして各エッチング液を調製し、その後シリコンウエハのエッチングを行った。結果を下記表 3 に示す。

【 0 0 7 9 】

【表 3】

	フッ化水素 含有量 [モル/kg]	硝酸含有量 [モル/kg]	塩化アンモニウム 含有量 [モル/kg]	熱シリコン酸化膜に 対する 25℃でのエ ッチレート<A> [nm/分]	タングステン膜に対す る 25℃でのエッチレ ート<B> [nm/分]	選択比 <B>÷<A>
実施例 20	6	2	2	101.2	284.1	2.8

10

20

30

40

【 0 0 8 0 】

前記表 3 から明らかな様に、塩化アンモニウムを用いた場合にも選択比は 2 倍を超え、実施例 20 のエッチング液がタングステン膜に対して選択的にエッチングできることが分かる。

## フロントページの続き

- (72)発明者 脇 雅秀  
大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地ステラケミファ株式会社泉工場内
- (72)発明者 伊藤 周徳  
大阪府堺市海山町7-227ステラケミファ株式会社三宝工場内
- (72)発明者 久次米 孝信  
大阪府堺市海山町7-227ステラケミファ株式会社三宝工場内
- (72)発明者 二井 啓一  
大阪府堺市海山町7-227ステラケミファ株式会社三宝工場内
- (72)発明者 長谷部 類  
大阪府堺市海山町7-227ステラケミファ株式会社三宝工場内
- (72)発明者 鶴丸 一志  
大阪府堺市海山町7-227ステラケミファ株式会社三宝工場内
- (72)発明者 中嶋 秀紀  
大阪府堺市海山町7-227ステラケミファ株式会社三宝工場内

審査官 井上 猛

(56)参考文献 特開平05-082502(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/306 - 21/308

H01L 21/465 - 21/467

H01L 21/304