

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4229762号  
(P4229762)

(45) 発行日 平成21年2月25日(2009.2.25)

(24) 登録日 平成20年12月12日(2008.12.12)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 L 21/308 (2006.01) HO 1 L 21/308 E  
 HO 1 L 29/78 (2006.01) HO 1 L 29/78 3 O 1 G

請求項の数 11 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-163017 (P2003-163017)	(73) 特許権者	302062931 NECエレクトロニクス株式会社 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地
(22) 出願日	平成15年6月6日(2003.6.6)	(73) 特許権者	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(65) 公開番号	特開2004-363502 (P2004-363502A)	(74) 代理人	100110928 弁理士 遠水 進治
(43) 公開日	平成16年12月24日(2004.12.24)	(72) 発明者	富盛 浩昭 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地 NECエレクトロニクス株式会社内
審査請求日	平成18年5月12日(2006.5.12)	(72) 発明者	青木 秀充 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地 NECエレクトロニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリコン基板上に、シリコン酸化膜を形成する工程と、  
 前記シリコン酸化膜上に、ハフニウムシリケート(HfSiO<sub>x</sub>)膜を形成する工程と、  
 前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去して前記シリコン基板を露出させる工程とを含み、  
 前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去するに際し、リン酸またはリン酸と硫酸との混合液を除去液として用いて前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

10

【請求項2】

シリコン基板上に、シリコン酸化膜を形成する工程と、  
 前記シリコン酸化膜上に、ハフニウムシリケート(HfSiO<sub>x</sub>)膜を形成する工程と、  
 前記ハフニウムシリケート膜上にゲート電極膜を形成する工程と、  
 前記ハフニウムシリケート膜を選択的に除去してゲート電極の形状に加工するとともに前記ハフニウムシリケート膜を露出させる工程と、  
 前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去して前記シリコン基板の表面を露出させる工程とを含み、  
 前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去するに際し、リン酸また

20

はリン酸と硫酸との混合液を除去液として用いて前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の半導体装置の製造方法において、  
前記シリコン基板にシャロートレンチ構造のシリコン酸化膜を含む素子分離膜が形成されており、

前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去して前記シリコン基板を露出させたとき、前記素子分離膜が露出することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記除去液は純水を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

10

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記除去液の温度を 40 以上 200 以下として前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記除去液がリン酸であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記除去液がリン酸と硫酸との混合液であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

20

【請求項 8】

シリコン基板上に、シリコン酸化膜を形成する工程と、  
前記シリコン酸化膜上に、ハフニウムシリケート ( $HfSiO_x$ ) 膜を形成する工程と、  
前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去して前記シリコン基板を露出させる工程とを含み、

前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去するに際し、フッ化水素酸と、高引火点の有機溶媒であるジ - もしくはトリ - アルキレングリコールモノアルキルエーテル系、N - メチルピロリドン、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド、ブチロラクタン、ジメチルアセトアミド、およびジヒドロフルフリルアルコールから選択される少なくとも 1 種とを含む除去液を用いて前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

30

【請求項 9】

シリコン基板上に、シリコン酸化膜を形成する工程と、  
前記シリコン酸化膜上に、ハフニウムシリケート ( $HfSiO_x$ ) 膜を形成する工程と、  
前記ハフニウムシリケート膜上にゲート電極膜を形成する工程と、  
前記ハフニウムシリケート膜を選択的に除去してゲート電極の形状に加工するとともに前記ハフニウムシリケート膜を露出させる工程と、  
前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去して前記シリコン基板の表面を露出させる工程とを含み、

40

前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去するに際し、フッ化水素酸と、高引火点の有機溶媒であるジ - もしくはトリ - アルキレングリコールモノアルキルエーテル系、N - メチルピロリドン、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド、ブチロラクタン、ジメチルアセトアミド、およびジヒドロフルフリルアルコールから選択される少なくとも 1 種とを含む除去液を用いて前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 に記載の半導体装置の製造方法において、前記ジ - もしくはトリ - ア

50

ルキレングリコールモノアルキルエーテル系が、ジ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、トリエチ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メチル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルから選択される少なくとも1種であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項11】

請求項8乃至10いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記除去液がフッ化水素酸とジエチレングリコールモノブチルエーテルとの混合液であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体基板上に金属化合物膜を備える半導体装置およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体素子の構成材料として、high-kとよばれる高誘電率薄膜の利用が検討されている。high-k材料の代表的なものとしては、Zr、Hf等を含む酸化物が挙げられる。こうした材料をMOSFETのゲート絶縁膜や容量素子の容量膜に用いることにより、従来にない優れた素子性能を実現することが可能となる。

20

【0003】

特許文献1は、ハフニウム酸化膜の上面および下面にアルミウム酸化膜を形成した積層構造( $Al_2O_3 - HfO_2 - Al_2O_3$ )のゲート絶縁膜を有するMOSFETが記載されている。high-k材料をトランジスタのゲート絶縁膜に用いた場合、ゲート絶縁膜の厚みのある程度厚くしてもシリコン酸化膜換算膜厚は薄くなり、物理的・構造的に安定なゲート絶縁膜を実現することができる。

【0004】

このようなゲート絶縁膜を具備するトランジスタを形成するにあたっては、ゲート電極作製後、ゲート電極以外の領域に形成されたゲート絶縁膜を除去することが必要となる。このゲート絶縁膜を除去せずに残存させると、短チャネル効果が顕著になってトランジスタの信頼性が低下する。

30

【0005】

ところが、ハフニウム酸化膜は一般にエッチングが困難である。上記公報には、ゲート絶縁膜はRIE(反応性イオンエッチング)により除去できると記載され、それだけで不十分であれば、プラズマエッチングにより除去してもよいことが記載されている。しかしながら、現実には、ハフニウム酸化膜をドライエッチング除去することは容易ではない。特にMOSFET形成プロセスにおいては、ゲート電極のアニール工程等で比較的高温の熱処理を行う必要があり、この工程で、ハフニウム酸化膜が結晶化し、ハフニウム酸化膜はさらにエッチング困難な膜に変換する。

【0006】

40

また、ハフニウム酸化膜をドライエッチングする場合、high-k材料の下部材料へのプラズマダメージが問題となることがあった。また、ハフニウム酸化膜のドライエッチングによりシリコン基板がエッチングされ、トランジスタの不純物拡散層の接合深さが変わり、リーク電流の増大を招くことがあった。

【0007】

一方、ハフニウム酸化膜をウエットエッチングにより除去しようとしても、容易に除去できない。非特許文献1にはこうした事情が記載されており、ハフニウム酸化膜をエッチング除去することが困難であることが記載され、こうした膜をUV光照射下でリン酸によりウエットエッチングすることによりエッチング可能であることが記載されている。逆に言えば、このような特別な処理をしなければならぬ程、ハフニウム酸化膜はエッチング除

50

去困難な膜なのである。

【0008】

また、ウエットエッチングの場合、エッチングに際し、下地材となるシリコン基板の表面に損傷を与えないことが重要となる。前述のようにhigh-k材料からなる膜と基板との間に、シリコン熱酸化膜を形成することが一般的であるが、ハフニウム酸化膜をエッチング可能なエッチャントは、通常、シリコン熱酸化膜もエッチングし得るので、これらは同じエッチャントと一緒に除去され、シリコン基板表面が露出する。このようなプロセスを採用した場合、シリコン基板が損傷を受けやすい。こうした問題は、シリコン熱酸化膜を形成した場合だけでなく、SPM（硫酸・過酸化水素水）やAPM（アンモニア・過酸化水素水）を用いた基板洗浄工程でシリコン酸化膜が化学的に形成された場合にも同様に発生する。

10

【0009】

さらにウエットエッチングの場合、エッチングによりSTI（Shallow trench isolation）素子分離膜が表面に露出し、上記エッチャントにより溶解したり損傷が発生したりするという問題がある。素子分離膜は通常シリコン酸化膜により構成されるため、ハフニウム酸化膜をエッチング可能なエッチャントにより溶解等しやすいためである。

【0010】

【特許文献1】

特開2003-8004公報（段落0026～0029、図1）

【0011】

20

【非特許文献1】

第50回応用物理額関係連合講演会 公演予稿集NO.2（2003年3月27日発行、神奈川大学）第934ページ 29a-ZW-5 "紫外線を照射するHfO<sub>2</sub>のウエットエッチング"

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこうした事情を踏まえてなされたものであり、シリコン下地材料に損傷を与えることなくhigh-k膜を所望の形状にエッチングする技術を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

30

本発明によれば、シリコン基板上に、シリコン酸化膜を形成する工程と、前記シリコン酸化膜上に、ハフニウムシリケート（HfSiO<sub>x</sub>）膜を形成する工程と、前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去して前記シリコン基板を露出させる工程とを含み、前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去するに際し、リン酸またはリン酸と硫酸との混合液を除去液として用いて前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【0014】

また本発明によれば、シリコン基板上に、シリコン酸化膜を形成する工程と、前記シリコン酸化膜上に、ハフニウムシリケート（HfSiO<sub>x</sub>）膜を形成する工程と、前記ハフニウムシリケート膜上にゲート電極膜を形成する工程と、前記ハフニウムシリケート膜を選択的に除去してゲート電極の形状に加工するとともに前記ハフニウムシリケート膜を露出させる工程と、前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去して前記シリコン基板の表面を露出させる工程とを含み、前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去するに際し、リン酸またはリン酸と硫酸との混合液を除去液として用いて前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

40

【0015】

従来技術の項で述べたように、ハフニウム等の高融点金属を含むhigh-k膜は、一般にエッチングが困難である。これに対し本発明は、こうした金属膜に代えて金属シリケー

50

ト膜を成膜し、これを酸化性酸またはその塩を用いてエッチング除去することにより従来困難であったエッチング加工を容易にし、high-k膜を含む半導体装置を安定的に形成することを可能とする。金属シリケート膜は種々の方法により形成することができるが、成膜時にシリコン系ガスを用いてシリコンを導入する方法とすることが好ましい。こうすることにより充分な量のシリコンを膜中に導入することができ、上記薬液による除去が可能となる。薬液による除去は、たとえば、金属シリケート膜を溶解除去する形態とすることができ、金属シリケート膜中のシリコンとハフニウムのモル比率( $Si/(Si+Hf)$ )は、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上とする。こうすることにより、良好なエッチング特性が安定的に実現される。

【0016】

また、本発明によれば、金属シリケート膜を除去してシリコンを含む下地材を露出させる際、上記のように酸化性酸またはその塩を用いるため、下地材への損傷が最小限に抑制される。ここで、「シリコンを含む下地材」とは、シリコン基板や、シリコン基板表面に膜が形成され、その最表面がシリコン含有膜となっているものをいう。シリコン含有膜としては、シリコン酸化、シリコン窒化膜、シリコン酸窒化膜等が挙げられる。

【0017】

本発明の半導体装置の製造方法において、前記下地材にシャロートレンチ(STI)構造のシリコン酸化膜を含む素子分離膜が形成されており、前記金属シリケート膜を除去して前記下地材を露出させたとき、前記素子分離膜が露出する構成とすることができる。

【0018】

素子分離膜は、通常シリコン酸化膜により構成されるため、上記エッチャントにより溶解したり損傷が発生したりする。これに対し本発明は、酸化性酸またはその塩を用いるため、こうした素子分離膜への損傷は最小限に抑制される。

【0019】

また本発明によれば、シリコン基板上に、シリコン酸化膜を形成する工程と、前記シリコン酸化膜上に、ハフニウムシリケート( $HfSiO_x$ )膜を形成する工程と、前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去して前記シリコン基板を露出させる工程とを含み、前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去するに際し、フッ化水素酸と、高引火点の有機溶媒であるジ-もしくはトリ-アルキレングリコールモノアルキルエーテル系、N-メチルピロリドン、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド、ブチロラクタン、ジメチルアセトアミド、およびジヒドロフルフリルアルコールから選択される少なくとも1種とを含む除去液を用いて前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【0020】

また本発明によれば、シリコン基板上に、シリコン酸化膜を形成する工程と、前記シリコン酸化膜上に、ハフニウムシリケート( $HfSiO_x$ )膜を形成する工程と、前記ハフニウムシリケート膜上にゲート電極膜を形成する工程と、前記ハフニウムシリケート膜を選択的に除去してゲート電極の形状に加工するとともに前記ハフニウムシリケート膜を露出させる工程と、前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去して前記シリコン基板の表面を露出させる工程とを含み、前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去するに際し、フッ化水素酸と、高引火点の有機溶媒であるジ-もしくはトリ-アルキレングリコールモノアルキルエーテル系、N-メチルピロリドン、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド、ブチロラクタン、ジメチルアセトアミド、およびジヒドロフルフリルアルコールから選択される少なくとも1種とを含む除去液を用いて前記ハフニウムシリケート膜および前記シリコン酸化膜を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【0021】

これらの本発明によれば、有機溶剤とフッ化水素酸を組み合わせ用いた薬液により金属シリケート膜の除去を行っている。このため、薬液の取扱性が改善される。また、シリコン下地材料に損傷を与えることなくhigh-k膜を所望の形状にエッチングすることが

10

20

30

40

50

可能となる。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明における薬液は、酸化性酸またはその塩を含む。この薬液は、純水を含んでいてもよい。こうすることにより、シリコンを含む下地材の薬液による損傷を、より効果的に抑制することができる。

【0023】

本発明において、酸化性酸またはその塩は、リン酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、過酸素酸、過マンガン酸およびそれらの塩、硝酸セリウムアンモニウムからなる群から選択される一種または二種以上を含むことが好ましい。こうすることにより、金属シリケート膜を好適に除去することができる。また、シリコン下地材へ与える損傷を最小限に抑制することができる。

10

【0024】

上記酸としてリン酸を選択すると、金属シリケート膜のエッチングをより安定的に行うことができる。さらに、リン酸および硫酸の混合液とすることにより、下地となるシリコンの表面荒れを効果的に抑制できる。この点については実施例にて後述する。

【0025】

金属シリケート膜の除去の際、薬液の温度は、好ましくは200以下、より好ましくは180以下とする。下限は、たとえば40、より好ましくは60以上とする。こうすることにより、下地となるシリコンの表面荒れを抑制しつつ金属シリケート膜を安定的に除去することができる。

20

【0026】

本発明において、金属シリケート膜は種々のものを用いることができる。具体的には、Hf、La、ZrおよびAlからなる群から選択される一または二以上の金属元素、シリコンおよび酸素を主要元素として含む金属シリケートであるが、このうち、特にハフニウムを含む膜としたときに、本発明の効果がより顕著となる。こうした膜を本発明に係る薬液によりエッチングすると、安定的に効率よくエッチングを行うことができる。なお、上記金属シリケート膜は、窒素を含んでいても良い。

【0027】

以下、本発明の半導体装置の製造方法について、図1～図2を参照して説明する。以下、トランジスタの製造方法を例に挙げて説明する。

30

【0028】

まず図1(a)に示すように、シリコン基板50上にシャロートレンチ構造の素子分離膜51を形成し、次いで熱酸化法によりシリコン酸化膜52(たとえば膜厚0.8nm)を形成し、その上にHfSiO<sub>x</sub>からなる高誘電率絶縁膜54(たとえば膜厚2.0nm)を形成し、その上にCVD法により多結晶シリコン層56(たとえば膜厚200nm)を形成する。素子分離膜51は、シリコン基板50に形成されたトレンチ内に、CVD-シリコン酸化膜が埋設された構造を有している。

【0029】

高誘電率絶縁膜54の成膜方法として、ここではMOCVD法を採用する。

40

【0030】

つづいて、図1(b)に示すように、多結晶シリコン層56上にレジスト膜を成膜し、エキシマレーザによるリソグラフィ技術を用いてレジスト層58を形成する。その後、図1(c)および図1(d)に示すように、レジスト層58をマスクとして、多結晶シリコン層56および高誘電率絶縁膜54をドライエッチングにより段階的に選択的に除去する。高誘電率絶縁膜54の途中までエッチングを行った後、SPM(硫酸-過酸化水素水)およびAPM(アンモニア-過酸化水素水)によりレジスト層58およびその残渣物を除去する(図2(a))。

【0031】

つづいて、多結晶シリコン層56をマスクとして、高誘電率絶縁膜54の残りとしシリコン

50

酸化膜 5 2 をウェットエッチングにより選択的に除去する ( 図 2 ( b ) および 図 2 ( c ) ) 。これにより、シリコン基板 5 0 の表面が露出する。エッチング液としては、リン酸および硫酸の混合液を用いる。エッチング液の温度は、好ましくは 2 0 0 以下、より好ましくは 1 8 0 以下とする。下限は、たとえば 4 0 、より好ましくは 6 0 以上とする。

【 0 0 3 2 】

この後、シリコン基板 5 0 表面をリンスする。本実施形態では、純水または温水を用いた第一のリンス工程の後、イソプロピルアルコールを用いた第二のリンス工程を行う。これにより、シリコン基板 5 0 表面に残存する水分を除去することができ、シリコン基板 5 0 表面にウォーターマークが形成されるのを防ぐことができる。

10

【 0 0 3 3 】

つづいて、公知の技術によりエクステンション領域形成のためのイオン注入を行った後、サイドウォール 6 4 を形成し、その後、シリコン基板 5 0 表面にイオン注入を行う。これにより、多結晶シリコン層 5 6 を含むゲート電極の両側に不純物領域 6 2 が形成される ( 図 2 ( d ) ) 。つづいて、シリコン基板 5 0 全面に金属層を形成し ( 不図示 ) 、この金属層の多結晶シリコン層 5 6 および不純物領域 6 2 と接する部分をシリサイド化させた後、その他の部分の金属層を除去してゲート電極、ソース、ドレイン領域に金属シリサイド層を形成する ( 不図示 ) 。なお、ゲート電極としては多結晶シリコン層 5 6 にかえて、ポリ S i G e 層を用いることもできる。

【 0 0 3 4 】

20

本実施形態によれば、ハフニウム酸化膜にシリコンを導入してシリケート膜とした上で、リン酸をエッチング液として用い、さらにエッチング液の温度を好適に選択したため、ハフニウム系のゲート絶縁膜を容易にエッチング除去し、その際の基板表面への損傷を最小限に抑えることができる。従来用いられていたフッ酸等をエッチング液に用いたプロセスでは、図 2 ( c ) の工程でシリコン基板 5 0 の表面が損傷する。また、図 3 に示すように、素子分離膜 5 1 がエッチングに溶解し、リーク電流の増大を招く等の弊害が生じることもあった。本実施形態では、このような問題を解決することができる。また、本実施形態によれば、ゲート電極を構成する多結晶シリコン層 5 6 の表面の損傷を効果的に抑制でき、この点からも素子の信頼性を向上させることができる。

【 0 0 3 5 】

30

また、シリコン基板 5 0 表面にイオン注入を行う際にシリコン基板 5 0 表面に水分が残存していると、ウォーターマークが形成され、イオン注入の条件が不均一になってしまうところ、本実施形態の方法によれば、このような問題を解決できる。

【 0 0 3 6 】

なお、本実施形態では図 2 ( b ) ~ 図 2 ( c ) のウェットエッチングによりシリコン基板 5 0 を露出させたが、図 2 ( b ) の段階で止め、ゲート電極直下以外の領域にシリコン酸化膜 5 2 を残存させてもよい。

【 0 0 3 7 】

また、本実施形態では、図 1 ( d ) のように高誘電率絶縁膜 5 4 の途中までドライエッチングした後、高誘電率絶縁膜 5 4 の残りとしシリコン酸化膜 5 2 をウェットエッチングにより選択的に除去したが ( 図 2 ( b ) および 図 2 ( c ) ) 、ドライエッチングを用いずにウェットエッチングのみにより高誘電率絶縁膜 5 4 をエッチングしてもよい。

40

【 0 0 3 8 】

以上、本発明を実施の形態をもとに説明した。この実施の形態は例示であり、様々な変形例が可能で、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

【 0 0 3 9 】

たとえば、上記実施形態では、高誘電率絶縁膜 5 4 を M O C V D 法により形成したが、これ以外の方法を用いて成膜することもできる。たとえば、固層拡散法を用いることができる。ハフニウムシリケートの成膜を例に挙げて説明すると、まず、シリコン酸化膜の表面

50

に接してPVD法でハフニウム膜を成膜する。成膜後、酸素アニールを行うことにより、ハフニウムシリケート(HfSiO<sub>x</sub>)を形成することができる。なお、窒素を含むシリケート膜を形成する場合は、下地にシリコン酸化膜を用いたり、アニール雰囲気中に窒素を導入する等の方法を用いることができる。

また、高誘電率絶縁膜54は、ハフニウム含有シリケートに限らず、La、ZrおよびAlからなる群から選択される金属のシリケート膜としてもよい。

#### 【0040】

また、高誘電率絶縁膜54の成膜後、その上部にシリコン酸化膜を形成したり、高誘電率絶縁膜54の上部を窒化処理してもよい。こうすることにより、ゲート絶縁膜中の漏れ電流を効果的に低減することができる。窒化処理を行うには、たとえば高誘電率絶縁膜54を形成した後、N<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>のような窒素含有化合物を用いたプラズマ処理を行う。この窒化処理では、リモートプラズマを利用することが好ましい。リモートプラズマによる処理装置では、基板の配置された処理室と異なる場所に、ガス導入口、導波管、マイクロ波印加手段を備えたプラズマ発生室を設け、ここで発生したプラズマを、石英管を經由させ、基板の配置された室に導く。この室内で、基板表面のプラズマ処理を行う。こうした方式を採用することにより、基板へ与える損傷を抑制しつつ十分な窒化処理を行うことができる。なお、このように表面に窒化処理層がある場合でも、本発明に係る酸化性酸等をまたはその塩を含む薬液を用いたウエットエッチングは有効である。

#### 【0041】

また、上記実施形態では、図2(c)の工程でシリコン酸化膜52を完全に除去したが、この膜を全部または一部残してもよい。図4はこうした工程を示すものである。図4(a)~図4(b)のように高誘電率絶縁膜54をエッチング除去した後、シリコン基板50表面にシリコン酸化膜52が残存した状態でイオン注入を行い、図4(c)に示すトランジスタを作製することもできる。

#### 【0042】

上記実施の形態では、高誘電率絶縁膜54をリン酸系薬液を用いて除去したが、これ以外の薬液を用いることができる。たとえば、有機溶剤とフッ化水素酸またはその塩とを含む薬液を用いることができる。こうすることで、薬液の取扱性が改善され、また、シリコン下地材料に損傷を与えることなくhigh-k膜を所望の形状にエッチングすることが可能となる。この場合、有機溶媒としては、取扱の容易性から高引火点のものが好ましく、たとえばジ-またはトリ-アルキレングリコールモノアルキルエーテル系を用いることができる。具体的には、ジ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、トリエチ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メチル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。また、ジ-またはトリ-アルキレングリコールモノアルキルエーテル系に代えて、N-メチルピロリドン(NMP)、炭酸プロピレン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ブチロラクタン、ジメチルアセトアミド、ジヒドロフルフリルアルコール(THFA)等が挙げられ、これらを単独または2種以上を混合して用いることができる。

また、本実施形態では、純水または温水を用いた第一のリンス工程の後、イソプロピルアルコールを用いた第二のリンス工程を行ったが、これに限られず、種々のリンス方法を採用することが可能である。たとえば、純水または温水を用いたリンスのみとすることもできる。また、アンモニアを溶解させた純水またはアンモニアおよび水素を溶解させた純水等によりリンスを行うこともできる。この場合、これらのリンス液によるリンスのみとすることもできるし、その後、さらにイソプロピルアルコールを用いたリンス工程を実施してもよい。

#### 【0043】

また、上記実施の形態ではトランジスタの形成を例に挙げて説明したが、容量素子の形成に適用することもできる。特に、下部電極としてドーパドポリシリコンを用い、その上にhigh-k材料による容量膜および上部電極が積層した構造の容量を形成する場合、容

10

20

30

40

50



量膜のエッチングが困難な上、エッチングの際の下地ポリシリコンへの損傷が問題となる。本発明に係る方法を適用すれば、こうした構造の容量を歩留まり良く安定的に製造することが可能となる。

【0044】

【実施例】

実施例 1

単結晶シリコン基板の表面に、MOCVD法により、 $\text{HfSiO}_x$ を形成した。得られた $\text{HfSiO}_x$ の厚みは4~5nmであった。これを試料1とする。上記シリケート膜中、シリコンとハフニウムとのモル比率( $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Hf})$ )は5%以上であった。

【0045】

比較として、単結晶シリコン基板を熱処理し、基板表面に熱酸化膜を形成した。得られた $\text{SiO}_2$ の厚みは100nmであった。これを試料2とする。

【0046】

試料1および試料2について、以下の薬液でエッチングを行った。

(i) 0.5%希フッ酸 室温

(ii) リン酸 160

(iii) リン酸および硫酸の混合液 160

なお、リン酸および硫酸は半導体用途で一般的に用いられる市販品を使用した。

【0047】

エッチング時間は1分間とした。各試料のエッチング速度およびこれらのエッチング速度比を測定した結果を図5に示す。DHFに比べ、リン酸を含む薬液を用いたエッチングでは、 $\text{HfSiO}_x$ のエッチング速度/ $\text{SiO}_2$ のエッチング速度で定義されるエッチング比を顕著に大きくできることが明らかになった。

【0048】

また、原子間力顕微鏡により、エッチング後のシリコン基板表面粗さを測定した。結果を図5に示す。リン酸に硫酸を添加することにより、表面粗さを抑制できることが明らかになった。なお、別の実験結果から、リン酸に硫酸を添加することにより、ゲート電極を構成する多結晶シリコン表面のラフネスも抑制されることが確認された。なお、DHFについては、十分な選択比が得られなかったため表面粗さの測定は行わなかった。

【0049】

次に、上記試料1および試料2について液温を変え、リン酸でエッチングを行い、そのエッチング速度を測定した。結果を図6に示す。測定した範囲内では、温度を低くするほど、エッチング速度/ $\text{SiO}_2$ のエッチング速度で定義されるエッチング比を顕著に大きくできることが明らかになった。なお、室温のリン酸では、試料1、2ともにエッチング速度が顕著に低下することが確認された。

【0050】

実施例 2

実施例1と同様にして試料1および試料2を作製し、これらについて以下の薬液でエッチングを行った。エッチング温度は室温とした。上記シリケート膜中、シリコンとハフニウムのモル比率( $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Hf})$ )は5%以上であった。

(i) フッ化水素酸、ブチルジグリコール(ジエチレングリコールモノブチルエーテル;以下BDGと略記)、純水を含む溶液

フッ化水素酸と純水の混合比は1:1。

(ii) 希釈フッ化水素酸

【0051】

エッチング時間は1分間とした。各試料のエッチング速度およびこれらのエッチング速度比を測定した結果を図7に示す。図中、「HF(10%)」とあるのは、50%HF水溶液(フッ化水素酸と純水の混合比は1:1)を、エッチング液全体に対して10%の濃度となるように調製したという意味である。また、「DHF(10%)」は、10%HF水溶液を意味する。

10

20

30

40

50

DHFに比べ、フッ化水素酸のブチルジグリコール溶液を用いたエッチングでは、 $HfSiO_x$ のエッチング速度/ $SiO_2$ のエッチング速度で定義されるエッチング比を大きくできることが明らかになった。また、フッ化水素酸のブチルジグリコール溶液を用いた系を用いた場合も、エッチング後のシリコン基板表面粗さも低減されることが明らかになった。

#### 【0052】

本実施例においてBDGを用いたエッチング液により良好なエッチング特性が得られた理由は必ずしも明らかではないが、以下のように推察される。HF水溶液中には、HFと $HF_2^-$ の成分が存在し、膜のエッチング速度はこれらの成分の比に依存する。BDG等の有機溶媒をHF水溶液に添加すると、シリコン熱酸化膜のエッチングに寄与する $HF_2^-$ の濃度が低減する。このため、シリコン熱酸化膜( $SiO_2$ )のエッチング速度が低下し、 $HfSiO_x$ のエッチング速度/ $SiO_2$ のエッチング速度で定義されるエッチング比が向上したものと推察される。

10

#### 【0053】

比較例

実施例2と同様のエッチング液を用い、エッチング対象をハフニウム酸化膜として評価を行った。本比較例では、単結晶シリコン基板の表面に、MOCVD法により、膜厚4~5nmの $HfO_x$ を形成した。この膜に対し、以下の薬液でエッチングを行った。エッチング温度は室温とした。

(i)フッ化水素酸、ブチルジグリコール(ジエチレングリコールモノブチルエーテル;以下BDGと略記)、純水を含む溶液

20

フッ化水素酸と純水の混合比は1:1。

(ii)希釈フッ化水素酸

#### 【0054】

エッチング時間は1分間とした。各試料のエッチング速度およびこれらのエッチング速度比を測定した結果を図8に示す。図中、「HF(10%)」とあるのは、50%HF水溶液(フッ化水素酸と純水の混合比は1:1)を、エッチング液全体に対して10%の濃度となるように調製したという意味である。また、「DHF(10%)」は、10%HF水溶液を意味する。

上記(i)のエッチング液は、ハフニウム酸化膜を十分にエッチングできないことが明らかになった。

30

#### 【0055】

実施例2および比較例の結果から、フッ化水素酸、ブチルジグリコール、純水を含むエッチング液は、エッチング対象の膜の種類によってエッチング能力が大きく相違し、ハフニウムシリケートのエッチングに用いた場合に特異的に優れたエッチング能を発揮することが明らかになった。

#### 【0056】

【発明の効果】

本発明によれば、シリコン下地材料に損傷を与えることなくhigh-k膜を所望の形状にエッチングすることができ、high-k膜を構成要素として含む半導体装置を安定的に形成することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程図である。

【図2】実施の形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程図である。

【図3】従来の半導体装置の製造方法を示す工程図である。

【図4】実施の形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程図である。

【図5】実施例における評価結果を示す図である。

【図6】実施例における評価結果を示す図である。

【図7】実施例における評価結果を示す図である。

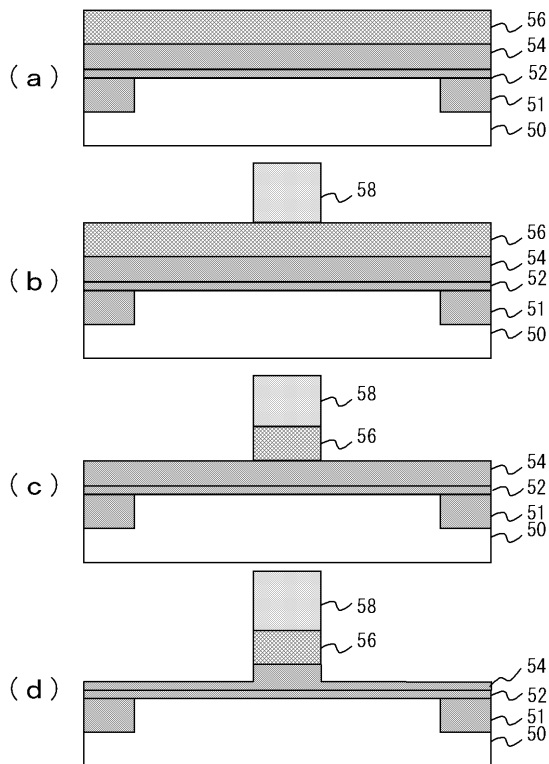
【図8】実施例における評価結果を示す図である。

50

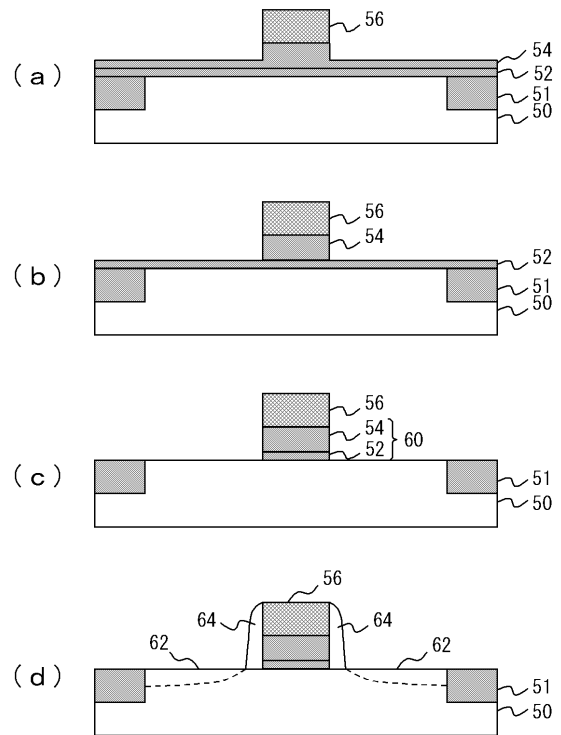
【符号の説明】

- 50 シリコン基板
- 51 素子分離膜
- 52 シリコン酸化膜
- 54 高誘電率絶縁膜
- 56 多結晶シリコン層
- 58 レジスト層
- 60 ゲート絶縁膜
- 62 不純物領域
- 64 サイドウォール

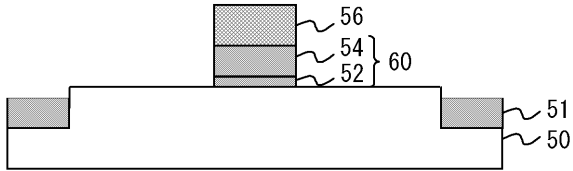
【図1】



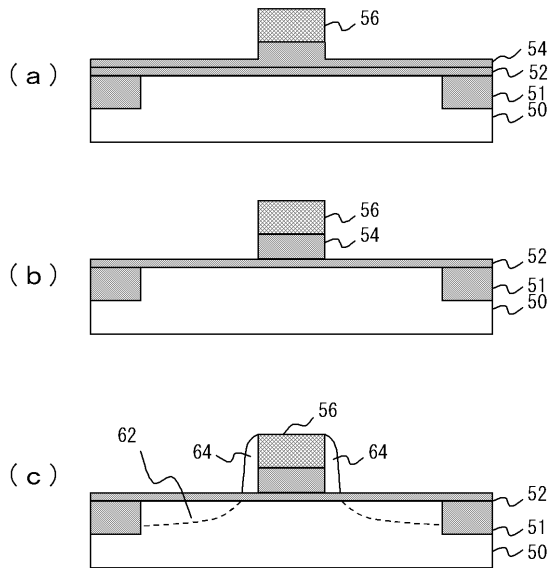
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

	試料 1 エッチング 速度 (Å/min)	試料 2 エッチング 速度 (Å/min)	選択比	Si基板の凹凸 (Å)
DHF (0.5%, RT)	9.5	40	0.24	
リン酸 (160°C)	>40	20	約 2	4~5
リン酸+硫酸 (160°C)	>30	3	>10	0.3~0.5 (1min処理)

【 図 6 】

	試料 1 エッチング 速度 (Å/min)	試料 2 エッチング 速度 (Å/min)	選択比
リン酸 80°C	10	< 0.25	>40
リン酸 120°C	40	1.6	25
リン酸 160°C	>40	20	約 2

【 図 7 】

	試料 1 エッチン グ速度 (Å/min)	試料 2 エッチン グ速度 (Å/min)	選択比	Si基板の凹凸 (Å)
BDG+HF(10%)	>70	250	0.3	0
BDG+HF(5%)	>70	28	<2.6	0
BDG+HF(2.5%)	30	5	8	0
BDG+HF(1%)	20	<1	>20	0
BDG+HF(0.5%)	20	<1	>20	0
DHF(10%)	>120	900	<0.1	0
DHF(5%)	>120	390	<0.3	0
DHF(2.5%)	100	180	0.6	0
DHF(1%)	40	70	0.6	0
DHF (0.5%)	9.5	40	0.24	0

【 図 8 】

	試料 1 エッチング速度 (Å/min)	試料 2 エッチング速度 (Å/min)	選択比	Si基板の凹凸 (Å)
BDG+HF(10%)	<1	250	<0.01	0
BDG+HF(5%)	<1	28	<0.1	0
BDG+HF(1%)	<1	<1	<1	0
DHF(10%)	<1	900	<0.01	0
DHF(5%)	<1	390	<0.01	0
DHF(1%)	<1	70	<0.1	0

---

フロントページの続き

(72)発明者 岩本 敏幸  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

審査官 酒井 英夫

(56)参考文献 特開2003-332297(JP,A)  
国際公開第2004/025718(WO,A1)  
特開2004-311993(JP,A)  
特開2003-257952(JP,A)  
特開昭53-043481(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 21/306,21/308