

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5548225号
(P5548225)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月23日(2014.5.23)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 L 21/306	(2006.01)	HO 1 L 21/306		D
HO 1 L 21/308	(2006.01)	HO 1 L 21/308		E
HO 1 L 21/336	(2006.01)	HO 1 L 29/78	3 O 1 Y	
HO 1 L 29/78	(2006.01)	HO 1 L 29/78	6 1 7 V	
HO 1 L 29/786	(2006.01)	HO 1 L 29/78	6 2 7 C	

請求項の数 26 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2012-61163 (P2012-61163)
 (22) 出願日 平成24年3月16日(2012.3.16)
 (65) 公開番号 特開2013-197214 (P2013-197214A)
 (43) 公開日 平成25年9月30日(2013.9.30)
 審査請求日 平成25年8月12日(2013.8.12)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (74) 代理人 100131288
 弁理士 宮前 尚祐
 (72) 発明者 水谷 篤史
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 上村 哲也
 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体基板製品の製造方法及びエッチング液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

p型不純物とn型不純物とをそれぞれ含む2層以上のシリコンの層と酸化シリコンの層とを有する半導体基板にエッチング液を適用して、前記酸化シリコンの層を選択的にエッチングする半導体基板製品の製造方法であって、前記エッチング液が水とフッ酸化合物と有機溶剤とを含有する半導体基板製品の製造方法。

【請求項2】

前記フッ酸化合物濃度が3質量%以下である請求項1に記載の半導体基板製品の製造方法。

【請求項3】

前記有機溶剤がアルコール化合物および/またはエーテル化合物である記載の請求項1または2に半導体基板製品の製造方法。

【請求項4】

前記エッチング液中の有機溶剤の含有率が25質量%以上80質量%以下である請求項1~3のいずれか1項に記載の半導体基板製品の製造方法。

【請求項5】

前記有機溶剤がアルキレングリコールアルキルエーテルである請求項1~4のいずれか1項に記載の半導体基板製品の製造方法。

【請求項6】

前記エッチングは前記基板上の前記エッチング液の液温が30以下で行う請求項1~

5 のいずれか 1 項に記載の半導体基板製品の製造方法。

【請求項 7】

前記エッチングは、枚葉式エッチング装置にて行う請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の半導体基板製品の製造方法。

【請求項 8】

前記エッチング後の前記エッチング液は循環させて再び前記エッチングに用いる請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の半導体基板製品の製造方法。

【請求項 9】

前記エッチング後にイソプロパノールを用いて前記基板表面をリンスする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の半導体基板製品の製造方法。

10

【請求項 10】

前記不純物を含むシリコンの層が、さらにゲルマニウムを含む請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の半導体基板製品の製造方法。

【請求項 11】

前記有機溶剤が、比誘電率 5 ~ 40 の化合物からなる請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の半導体基板製品の製造方法。

【請求項 12】

前記有機溶剤が、引火点 20 ~ 500 の化合物からなる請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の半導体基板製品の製造方法。

【請求項 13】

前記 p 型不純物層が B^+ および BF_2^+ から選ばれる少なくとも 1 つを含む請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の半導体基板製品の製造方法。

20

【請求項 14】

前記 n 型不純物層が P^+ 、 As^+ 、および Sb^+ から選ばれる少なくとも 1 つを含む請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の半導体基板製品の製造方法。

【請求項 15】

前記 p 型不純物と n 型不純物とをそれぞれ含む 2 層以上のシリコンの層が、前記酸化シリコンの層の下地の層である請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の半導体基板製品の製造方法。

【請求項 16】

前記 p 型不純物と n 型不純物とをそれぞれ含む 2 層以上のシリコンの層のガルバニック腐食によるボイドの発生を抑制もしくは防止して、前記酸化シリコンの層をエッチングすることができる請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の半導体基板製品の製造方法。

30

【請求項 17】

p 型不純物と n 型不純物とをそれぞれ含む 2 層以上のシリコンの層と酸化シリコンの層とを有する半導体基板に適用して前記酸化シリコンの層を選択的にエッチングするエッチング液であって、水とフッ酸化合物と有機溶剤を含有するエッチング液。

【請求項 18】

前記フッ酸化合物濃度が 3 質量% 以下である請求項 17 に記載のエッチング液。

【請求項 19】

前記有機溶剤が 25 質量% 以上 80 質量% 以下である請求項 17 または 18 に記載のエッチング液。

40

【請求項 20】

前記有機溶剤が、比誘電率 5 ~ 40 の化合物からなる請求項 17 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のエッチング液。

【請求項 21】

前記有機溶剤が、引火点 20 ~ 500 の化合物からなる請求項 17 ~ 20 のいずれか 1 項に記載のエッチング液。

【請求項 22】

前記 p 型不純物と n 型不純物とをそれぞれ含む 2 層以上のシリコンの層のガルバニック

50

腐食によるボイドの発生を抑制もしくは防止して、前記酸化シリコンの層をエッチングすることができる請求項 17 ~ 21 のいずれか 1 項に記載のエッチング液。

【請求項 23】

前記 p 型不純物と n 型不純物とをそれぞれ含む 2 層以上のシリコンの層が、前記酸化シリコンの層の下地の層である請求項 17 ~ 22 のいずれか 1 項に記載のエッチング液。

【請求項 24】

シリコンの層に p 型の不純物をドーピングしてなる p 型不純物層と、シリコンの層に n 型の不純物をドーピングしてなる n 型不純物層と、酸化シリコンの層とを表面に露出した状態で有するシリコン基板を準備する工程、

水とフッ酸化合物と有機溶剤とを含有するエッチング液を準備する工程、

前記シリコン基板に前記エッチング液を適用して、前記酸化シリコン層を選択的にエッチングする半導体基板製品の製造方法。

10

【請求項 25】

前記 p 型不純物と n 型不純物とをそれぞれ含む 2 層以上のシリコンの層が、前記酸化シリコンの層の下地の層である請求項 24 に記載の半導体基板製品の製造方法。

【請求項 26】

請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項で規定される工程を経て半導体基板製品を製造し、これに加工を加えて半導体製品とする半導体製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体基板製品の製造方法及びエッチング液に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、絶縁ゲート型電界効果トランジスタのゲートリーク電流を低減し、消費電力を低く抑えるために、ゲート絶縁膜に高誘電率 (High-k) 膜を用い、ゲート電極に金属を用いた、トランジスタが開発されている。この絶縁ゲート型電界効果トランジスタを形成するには、シリコン基板上に酸化シリコン膜でダミー非誘電膜を形成し、その上にダミーゲートを形成した後、ダミーゲートの両側のシリコン基板に n 型不純物 (もしくは p 型不純物) を導入してソース、ドレインを形成する。さらに、ダミーゲートの両側に窒化シリコン膜のサイドウォールを形成した後、ダミーゲート、ダミー膜の順に除去する工程を行い、その後、高誘電率ゲート絶縁膜および金属ゲート電極を形成するのが一般的である。

30

【0003】

上述の製造プロセスにおいて、ダミーゲートを除去した後の酸化シリコン膜のダミー膜の選択的除去に、希釈フッ酸を用いる例がある。しかしながら、希釈フッ酸を用いたダミー膜のウェットエッチングでは、サイドウォールとは選択エッチングが可能であるが、ソース、ドレインとの選択エッチング性が低く、サイドウォール下のダミーゲート端側に露出するソース、ドレインの一部がエッチングされてボイド (窪み) が発生してしまう (例えば、非特許文献 1 参照) (添付の図 2 のボイド v 参照)。これは、ソース、ドレイン間のチャンネル形成領域となるシリコン基板の不純物濃度よりも、ソース、ドレインの不純物濃度のほうが高いためにウェットエッチング時に材料のもつ電極電位に差が生じ、しかもソース、ドレインとチャンネル形成領域とでは導電型が逆の不純物がドーピングされていることも相まって、ガルバニック腐食を受けやすくなり、ソース、ドレイン端がエッチング液により溶解されるためである。

40

【0004】

ソース、ドレインのゲート端にエクステンション層を形成した場合にも、同様にエクステンション層のゲート端側がエッチングされる現象が発生する。エクステンション層はソース、ドレインよりも不純物濃度が低いものの、エクステンション層とチャンネル形成領域

50

とには不純物濃度差があり、また不純物の導電型が逆であるためである。エクステンション層のゲート側端にボイドが発生すると、トランジスタを形成した場合、エクステンション層の端部に形成されるゲート絶縁膜がボイド中に形成され、その部分に電界が集中して絶縁破壊に至り、トランジスタが動作しなくなることがある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Antoine Pacco et al., ECS Trans., Vol. 41, Issue 5, p. 37-43

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、導電型不純物がドーブされたシリコン層を保護して、酸化シリコン層を選択的にエッチングすることを可能にする半導体基板製品の製造方法およびエッチング液を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の課題は以下の手段により解決された。

〔1〕p型不純物とn型不純物とをそれぞれ含む2層以上のシリコンの層と酸化シリコンの層とを有する半導体基板にエッチング液を適用して、前記酸化シリコンの層を選択的にエッチングする半導体基板製品の製造方法であって、前記エッチング液が水とフッ酸化合物と有機溶剤とを含有する半導体基板製品の製造方法。

20

〔2〕前記フッ酸化合物濃度が3質量%以下である〔1〕に記載の半導体基板製品の製造方法。

〔3〕前記有機溶剤がアルコール化合物および/またはエーテル化合物である記載の〔1〕または〔2〕に半導体基板製品の製造方法。

〔4〕前記エッチング液中の有機溶剤の含有率が25質量%以上80質量%以下である〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の半導体基板製品の製造方法。

〔5〕前記有機溶剤がアルキレングリコールアルキルエーテルである〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の半導体基板製品の製造方法。

30

〔6〕前記エッチングは前記基板上の前記エッチング液の液温が30℃以下で行う〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載の半導体基板製品の製造方法。

〔7〕前記エッチングは、枚葉式エッチング装置にて行う〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の半導体基板製品の製造方法。

〔8〕前記エッチング後の前記エッチング液は循環させて再び前記エッチングに用いる〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の半導体基板製品の製造方法。

〔9〕前記エッチング後にイソプロパノールを用いて前記基板表面をリンスする〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の半導体基板製品の製造方法。

〔10〕前記不純物を含むシリコンの層が、さらにゲルマニウムを含む〔1〕～〔9〕のいずれか1つに記載の半導体基板製品の製造方法。

40

〔11〕前記有機溶剤が、比誘電率5～40の化合物からなる〔1〕～〔10〕のいずれか1つに記載の半導体基板製品の製造方法。

〔12〕前記有機溶剤が、引火点20～500℃の化合物からなる〔1〕～〔11〕のいずれか1つに記載の半導体基板製品の製造方法。

〔13〕前記p型不純物層がB⁺およびBF₂⁺から選ばれる少なくとも1つを含む〔1〕～〔12〕のいずれか1つに記載の半導体基板製品の製造方法。

〔14〕前記n型不純物層がP⁺、As⁺、およびSb⁺から選ばれる少なくとも1つを含む〔1〕～〔13〕のいずれか1つに記載の半導体基板製品の製造方法。

〔15〕前記p型不純物とn型不純物とをそれぞれ含む2層以上のシリコンの層が、前記酸化シリコンの層の下地の層である〔1〕～〔14〕のいずれか1つに記載の半導体基板

50

製品の製造方法。

〔 1 6 〕 前記 p 型不純物と n 型不純物とをそれぞれ含む 2 層以上のシリコンの層のガルバニック腐食によるボイドの発生を抑制もしくは防止して、前記酸化シリコンの層をエッチングすることができる〔 1 〕～〔 1 5 〕のいずれか 1 つに記載の半導体基板製品の製造方法。

〔 1 7 〕 p 型不純物と n 型不純物とをそれぞれ含む 2 層以上のシリコンの層と酸化シリコンの層とを有する半導体基板に適用して前記酸化シリコンの層を選択的にエッチングするエッチング液であって、水とフッ酸化合物と有機溶剤を含有するエッチング液。

〔 1 8 〕 前記フッ酸化合物濃度が 3 質量%以下である〔 1 7 〕に記載のエッチング液。

〔 1 9 〕 前記有機溶剤が 2 5 質量%以上 8 0 質量%以下である〔 1 7 〕または〔 1 8 〕に記載のエッチング液。

〔 2 0 〕 前記有機溶剤が、比誘電率 5 ～ 4 0 の化合物からなる〔 1 7 〕～〔 1 9 〕のいずれか 1 つに記載のエッチング液。

〔 2 1 〕 前記有機溶剤が、引火点 2 0 ～ 5 0 0 の化合物からなる〔 1 7 〕～〔 2 0 〕のいずれか 1 つに記載のエッチング液。

〔 2 2 〕 前記 p 型不純物と n 型不純物とをそれぞれ含む 2 層以上のシリコンの層のガルバニック腐食によるボイドの発生を抑制もしくは防止して、前記酸化シリコンの層をエッチングすることができる〔 1 7 〕～〔 2 1 〕のいずれか 1 つに記載のエッチング液。

〔 2 3 〕 前記 p 型不純物と n 型不純物とをそれぞれ含む 2 層以上のシリコンの層が、前記酸化シリコンの層の下地の層である〔 1 7 〕～〔 2 2 〕のいずれか 1 つに記載のエッチング液。

〔 2 4 〕 シリコンの層に p 型の不純物をドーピングしてなる p 型不純物層と、シリコンの層に n 型の不純物をドーピングしてなる n 型不純物層と、酸化シリコンの層とを表面に露出した状態で有するシリコン基板を準備する工程、

水とフッ酸化合物と有機溶剤とを含有するエッチング液を準備する工程、

前記シリコン基板に前記エッチング液を適用して、前記酸化シリコン層を選択的にエッチングする半導体基板製品の製造方法。

〔 2 5 〕 前記 p 型不純物と n 型不純物とをそれぞれ含む 2 層以上のシリコンの層が、前記酸化シリコンの層の下地の層である〔 2 4 〕に記載の半導体基板製品の製造方法。

〔 2 6 〕 〔 1 〕～〔 1 6 〕のいずれか 1 つで規定される工程を経て半導体基板製品を製造し、これに加工を加えて半導体製品とする半導体製品の製造方法。

【発明の効果】**【 0 0 0 8 】**

本発明の製造方法によれば、不純物がドーピングされた酸化シリコン層を保護して、酸化シリコンの層を十分なエッチング速度を維持しつつ選択的にエッチングすることができる。その結果、近時微細化がさらに進む High - K / Metal Gate トランジスタ等の半導体基板製品およびこれを用いた半導体装置をより高い品質で製造することができる。

また、本発明のエッチング液は、前記優れた品質を達成する半導体基板製品ないし半導体装置の製造への適用に有用である。

【図面の簡単な説明】**【 0 0 0 9 】**

【図 1】 本発明の製造方法の好ましい一実施形態を模式的に示した要部拡大断面図である。

【図 2】 本発明の製造方法の好ましい一実施形態（つづき）を模式的に示した要部拡大断面図である。

【発明を実施するための形態】**【 0 0 1 0 】**

以下に、本発明の半導体基板製品の製造方法およびエッチング液の好ましい実施形態に

ついて、図1および図2に基づいて詳細に説明する。なお、下記詳細な説明では、一例として、nMOS絶縁ゲート型電界効果トランジスタのいわゆるゲートラストプロセスによる製造工程の一工程を説明するが、本発明はこれに限定して解釈されるものではない。

【0011】

[実施形態]

図1(工程(a))に示すように、基板11として単結晶シリコン基板を用いる。基板11には、トランジスタが形成される領域にウエル12を形成し、さらにチャネルドープ層13を形成する。ウエル12は、nMOSトランジスタを作製する場合にはp型ウエルとする。例えば、イオン注入法によってイオン種にホウ素(B^+)を用い、注入エネルギー $100\text{ keV} \sim 2\text{ MeV}$ 、ドーズ量 $1 \times 10^{11}\text{ atom/cm}^2 \sim 1 \times 10^{12}\text{ atom/cm}^2$ とする。なお、pMOSトランジスタを作製する場合にはn型ウエルとする。基板11の導電型によっては、ウエル12を作製しない場合がある。

また、チャネルドープ層13は、nMOSトランジスタを作製する場合にはp型とする。例えば、イオン注入法によってイオン種にホウ素(B^+)を用い、注入エネルギー $10\text{ keV} \sim 20\text{ keV}$ 、ドーズ量 $1 \times 10^{12}\text{ atom/cm}^2 \sim 2 \times 10^{13}\text{ atom/cm}^2$ とする。なおpMOSトランジスタを作製する場合にはn型とする。なお、ウエル12形成の前もしくは後に、トランジスタ等の素子形成領域を電氣的に区分する素子分離(図示せず)を絶縁膜素子分離(例えばSTI: Shallow Trench Isolation)もしくは拡散層素子分離で形成するのが一般的である。

上記基板11には、上記単結晶シリコン基板の他に、SOI(Silicon On Insulator)基板、SOS(Silicon On Sapphire)基板、シリコン層を有する化合物半導体基板等、シリコン層を有する種々の基板を用いることができ、基板11に予め回路、素子等が形成されてもよい。

【0012】

次に基板11上にダミー膜、ダミーゲート膜(図示せず)の順に成膜する。ダミー膜14には酸化シリコン膜を用いる。この酸化シリコン膜は、例えばCVD法、熱酸化法、急速熱酸化法、ラジカル酸化法等により形成され、膜中にゲルマニウム、炭素、等の不純物を含んでいてもよい。

次にリソグラフィ技術を用いて、ダミーゲート膜、ダミー膜を加工して、ダミーゲート(図示せず)を形成する。このとき、ダミーゲート下部には、同時加工されたダミー膜14が残される。

【0013】

以下、nMOSトランジスタについて説明する。次にダミーゲートをマスクにして、ダミーゲートの両側における基板11に、ホットキャリアを減少させて耐圧を向上させるために、エクステンション層15, 16をゲート電極端下に入るように形成する。エクステンション層15, 16は、例えばイオン注入技術を用い、n型不純物(例えばヒ素(As^+))をドープする。注入条件は、一例として、注入エネルギー $0.1\text{ keV} \sim 5\text{ keV}$ 、ドーズ量 $5 \times 10^{14}\text{ atom/cm}^2 \sim 2 \times 10^{15}\text{ atom/cm}^2$ とする。なお、エクステンション層15, 16には、トランジスタの移動度を向上させるためにエクステンション層15, 16の形成領域に炭素がドープされていてもよい。これはエクステンション層15, 16に炭素をドープすることによって引張応力が発生し、その引張応力をチャネルドープ層13が受けることでnMOS(nMIS)トランジスタの移動度が向上するためである。なお、pMOSトランジスタの場合には、トランジスタの移動度を向上させるために圧縮応力を発生させるゲルマニウムをエクステンション層15, 16にドープする。

さらに、イオン注入技術を用いて、エクステンション層15, 16下部のソース17端、ドレイン18端となる位置にハ口層19, 20を形成する。例えば、p型不純物のイオン種に BF_2^+ を用い、注入エネルギー $10\text{ keV} \sim 15\text{ keV}$ 、ドーズ量 $1 \times 10^{13}\text{ atom/cm}^2 \sim 1 \times 10^{14}\text{ atom/cm}^2$ とする。ハ口層19, 20は、短チャネル効果に伴って発生するパンチスルーの影響を軽減し、トランジスタの特性を所望値に

10

20

30

40

50

合わせ込むためのもので、ソース１７，ドレイン１８と逆導電型の不純物をイオン注入することで形成され、一般的にはチャネルドープ層１３の不純物濃度よりも高濃度に形成される。図１（ａ）はハ口層１９，２０を形成した直後の状態を示している。ダミー膜１４を除去する前にハ口層１９，２０の形成を行うことにより、ダミー膜１４が緩衝膜になり、イオン注入によるチャネルドープ層１３へのダメージが抑制される利点がある。

【００１４】

次に、基板１１のダミーゲートが形成された側の全面にサイドウォール形成用絶縁膜を成膜した後、エッチバック技術によりサイドウォール形成用絶縁膜をダミーゲートの側壁に残すようにエッチングして、ダミーゲートの側壁にサイドウォール２１を形成する。サイドウォール形成用絶縁膜は、窒化シリコン膜で形成され、一般的な化学的気相成長法によればよい。

10

【００１５】

次に、ダミーゲートおよびサイドウォール２１をマスクにして、基板１１にソース１７、ドレイン１８を形成する。通常、ソース１７、ドレイン１８は、例えばイオン注入技術を用いてｎ型不純物（例えばリン（ P^+ ）またはヒ素（ As^+ ））を、エクステンション層１５，１６よりも深い位置までドープして形成される。例えば、ｎ型不純物にヒ素（ As^+ ）を用い、注入エネルギー１０keV～５０keV、ドーズ量 1×10^{13} atom/cm²～ 5×10^{15} atom/cm²とする。

【００１６】

次に既知の成膜技術によって、基板１１のダミーゲートが形成された側の全面に層間絶縁膜２２を形成する。そして層間絶縁膜２２の表面を平坦化しておく。この層間絶縁膜２２は、酸化シリコン膜、もしくは窒化シリコン膜、または酸窒化シリコン膜で形成される。その後、化学機械研磨（CMP：Chemical Mechanical Polishing）もしくはエッチバック技術によって、層間絶縁膜２２よりダミーゲートの上部を露出させる。さらに、層間絶縁膜２２をエッチングマスクに用いてダミーゲートを選択的にエッチングして除去する。ダミーゲートのエッチングは、ウエットエッチングであっても、ドライエッチングであってもよい。

20

【００１７】

次に、ウエットエッチングによって、上記ダミー膜１４を選択的に除去する。このウエットエッチングでは、水とフッ酸化合物と有機溶剤を含有するエッチング液を用いる。エッチング液については、後に詳述する。ダミー膜１４を除去した直後の状態が図２（工程（b））に示した状態である。その結果、サイドウォール２１間にチャネルドープ層１３が露出した状態が得られる。上記エッチング液を用いることにより、下地のシリコン層であるエクステンション層１５，１６をエッチングすることなく酸化シリコンのダミー膜１４のみをエッチング除去できる。これによって、ゲート端のエクステンション層１５，１６にボイドの発生がないので、その部分にゲート絶縁膜が形成されても、電界集中が起これにくくなり、トランジスタの信頼性が向上される。なお、図２では、理解の便宜のため、円の中にエクステンション１６の先端を拡大して示しており、そこにボイド（窪み） v が発生した状態で図示している。本発明によれば、このボイド v の発生を好適に抑制・防止することができる。

30

40

【００１８】

次に、図示はしないが、露出されたチャネルドープ層１３の表面およびサイドウォール２１の側壁にゲート絶縁膜を形成し、さらに、サイドウォール２１間を埋め込むようにゲート電極膜を成膜する。その後、層間絶縁膜２２上の余剰なゲート電極膜およびゲート絶縁膜を除去する。この除去には、通常、CMP技術を用いる。この結果、サイドウォール２１間のチャネルドープ層１３上にゲート絶縁膜を介してゲート電極膜からなるゲート電極が形成される。

上記、ゲート絶縁膜には、High-k膜を用いることができる。High-k膜としては、酸化ハフニウム（ HfO_2 ）、酸化アルミニウムハフニウム（ $HfAlO_2$ ）、酸化シリコンハフニウム（ $HfSiO$ ）、酸化タンタル（ Ta_2O_5 ）や酸化アルミニウム

50

(Al_2O_3)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)等が挙げられる。これらの膜の成膜には、原子層蒸着(ALD: Atomic layer deposition)法、化学的気相成長(CVD: Chemical Vapor Deposition)法等の一般的な成膜方法を用いる。また、ゲート絶縁膜の膜厚は1nm~3nmとする。また、酸化シリコン膜、酸化シリコン膜との積層膜としてもよい。

上記ゲート電極には、窒化チタン(TiN)、チタン(Ti)、チタンシリコン(TiSi)、ニッケル(Ni)、ニッケルシリサイド(NiSi)、ハフニウム(Hf)、ハフニウムシリサイド(HfSi)、タングステン(W)、タンタル(Ta)、タンタルシリサイド(TaSi)、窒化タンタルシリサイド(TaSiN)、コバルト(Co)、コバルトシリサイド(CoSi)、ルテニウム(Ru)やインジウム(Ir)等が挙げられる。これらの膜は、一般にALD法や物理的気相堆積(PVD: Physical Vapor Deposition)法を用いて成膜される。

10

その後、層間絶縁膜を形成し、配線形成工程、その他の素子形成工程を行う。

なお、上記イオン注入工程におけるドーズ量、注入エネルギーは一例であって、トランジスタと特性に合わせて適宜決定される。

【0019】

[エッチング液]

次に、上記ダミー膜14を除去する工程において説明したウエットエッチングに極めて効果的に用いることができる本願発明のエッチング液の好ましい実施形態について説明する。本実施形態のエッチング液は、水とフッ酸化合物と有機溶剤とを含む。これにより、上述のような酸化シリコン膜の除去を、下地の不純物をドーブしたシリコン層をエッチングすることなく行うことを可能にした。

20

【0020】

(水)

本発明のエッチング液は、その媒体として水が適用されており、各含有成分が均一に溶解した水溶液であることが好ましい。水は、エッチング液の全質量に対してフッ酸化合物および有機溶剤を除く残部であり、全体で100質量%となることを意味している。水としては、本発明の効果を損ねない範囲で溶解成分を含む水性媒体であってもよく、あるいは不可避免的な微量混合成分を含んでいてもよい。なかでも、蒸留水やイオン交換水、もしくは超純水といった浄化処理を施された水が好ましく、半導体基板製品製造に使用される超純水を用いることが特に好ましい。

30

【0021】

(フッ酸化合物)

フッ酸化合物とは、系内でフッ素イオン(F^-)を生じる化合物を意味し、フッ酸(フッ化水素酸)及びその塩を含むものと定義する。具体的には、フッ酸、フッ化アルカリ金属塩(NaF , KF など)、アミンのフッ化水素酸塩(フッ化水素酸モノエチルアミン、トリエチルアミン三フッ化水素酸など)、ピリジンフッ化水素酸、フッ化アンモニウム、第4級アルキルアンモニウムフッ化物(フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラ-n-ブチルアンモニウムなど)、 H_2SiF_6 、 HF_4 、 HPF_6 が挙げられる。なかでも、フッ酸、アミンのフッ化水素酸塩(フッ化水素酸モノエチルアミン、トリエチルアミン三フッ化水素酸など)、ピリジンフッ化水素酸、フッ化アンモニウム、第4級アルキルアンモニウムフッ化物(フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラ-n-ブチルアンモニウムなど)、 H_2SiF_6 、 HF_4 、 HPF_6 が好ましく、フッ酸、フッ化アンモニウム、第4級アルキルアンモニウムフッ化物(フッ化テトラメチルアンモニウム)、 H_2SiF_6 、 HF_4 、 HPF_6 、がより好ましく、フッ酸が特に好ましい。

40

【0022】

フッ酸化合物は、本実施形態のエッチング液の全質量に対して、0.01~10質量%の範囲内で含有させることが好ましく、0.1~3質量%含有させることがより好ましい。上記上限値以下とすることで、シリコン層のエッチングを抑制できるため好ましい。上記下限値以上とすることが、十分な速度で酸化シリコン層をエッチングすることができる

50

ため好ましい。

なお、本明細書において「化合物」と末尾に付して示すとき、あるいは化合物をその名称で表示するときを含め、当該化合物そのもののほか、その塩、錯体、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、所定の一部を変化させた誘導体を含む意味である。さらに、置換・無置換を明記していない化合物について、任意の置換基を有していてもよい意味であるも同義である。

【0023】

(有機溶剤)

本実施形態のエッチング液を構成するのに使われる有機溶剤としては、特に限定されないが、誘電率が低く、水媒体に均一に分散するあるいは溶解するものであることが好ましく、所定の含有量で均一に溶解するものであることがより好ましい。誘電率は低ければ低いほど好ましい。このような水溶性有機溶媒としては、アルコール化合物とエーテル化合物がある。

(水溶性有機溶剤)

水溶性有機溶剤は、腐食防止の点でよい。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、2-ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ソルビトール、キシリトール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等のアルコール化合物溶剤、アルキレングリコールアルキルエーテル(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、ジプロピレングリコール、プロピ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メチルエーテル、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、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メチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、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ブチルエーテル等)を含むエーテル化合物溶剤、ホルムアミド、モノメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、モノメチルアセトアミド、ジメチルアセトアミド、モノエチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド化合物溶剤、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物溶剤、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン化合物溶剤等が挙げられる。

これらの中で好ましいのは炭素数1~4のアルコール化合物、炭素数3~10のエーテル化合物である。更に好ましくは、水酸基とエーテル基とを有するアルコール・エーテル化合物であり、なかでもアルキレングリコールアルキルエーテル(好ましくは炭素数3~10)が好ましく、エチレングリコールアルキルエーテルがより好ましく、エチレングリコールモノブチルエーテル特に好ましい。水溶性有機溶剤は単独でも2種類以上適宜組み合わせ用いてもよい。なお、本明細書においては、水酸基(-OH)とエーテル基(-O-)とを分子内にもつ化合物は、原則的にはエーテル化合物に含まれるものとし(アルコール化合物とはしない)、いずれとも区別するときには上記のとおりアルコール・エーテル化合物と称することがある。

【0024】

エッチング液中における有機溶剤の含有量は、有機溶剤がアルキレングリコールアルキルエーテルの場合など、本実施形態のエッチング液の全質量に対して、10~90質量%の範囲で含有させることが好ましく、20~85質量%であることがより好ましく、25~80質量%であることがさらに好ましい。有機溶剤を含むことで、エッチングにおける選択性を高めることができる。その理由は明らかでないが、エッチング液の比誘電率を低くすることで、液中の電気伝導度を小さくすることが寄与したものと考えられる。これにより、エッチング液が電位差を有するp型不純物層とn型不純物層に接触していてもエッチング液を介して電流が流れにくくなるので、ガルバニック腐食の発生を防止し、導電型不純物を含むシリコン層の耐エッチング性を高めることができると推定される。

【0025】

フッ酸化合物と前記有機溶剤とのエッチング液における含有率の組合せは、下記のとおりであることが好ましい。なお、フッ酸化合物は、代表的にフッ酸の質量として示している。

	H F	有機溶剤
好ましくは	0 . 0 1 - 1 0 質量 %	1 0 - 9 0 質量 %
より好ましくは	0 . 1 - 5 質量 %	2 0 - 8 5 質量 %
特に好ましくは	0 . 1 - 3 質量 %	2 5 - 8 0 質量 %

【 0 0 2 6 】

本発明においては、そこに適用されるエッチング液の引火点が高い方が好ましい。代表的な処理温度が、20～25 であることを考慮すると、引火点が20 以上であることが好ましく、25 以上であることさらに好ましく、35 以上であることが特に好ましい。上限は特にないが、この種の有機溶剤の物性を考慮すると500 以下であることが実際的である。

10

【 0 0 2 7 】

本発明のエッチング液においては、上記の理由により、比誘電率が特定の範囲にある有機溶剤を用いることが好ましい。具体的に比誘電率は、5～40 であることが好ましく、5～30 であることがより好ましく、5～18 であることが特に好ましい。

なお、上記引火点および比誘電率の値は、講談社「サイエンティフィック（第4版）」溶剤ハンドブックを参照することができる。

【 0 0 2 8 】

有機溶剤はさらにpH調整剤を含んでいてもよい。その例として、アルカリ/酸としては、アンモニア、水酸化アンモニウム及びテトラメチルアンモニウムヒドロキサイドなどの有機水酸化アンモニウム、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミンなどのようなアルカノールアミン類などの非金属アルカリ剤、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、硝酸、硫酸、りん酸などの無機酸、炭酸ナトリウムなどの炭酸塩、リン酸三ナトリウムなどのリン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩等を好ましく挙げることができる。特に好ましいアルカリ剤として水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム及びテトラメチルアンモニウムヒドロキサイドである。

20

【 0 0 2 9 】

（被加工物）

加工される半導体基板製品の構造、形状、寸法等は特に限定されないが、上述したような、ダミーゲート、ダミー膜およびサイドウォールを用いてエクステンション層およびソース、ドレインを形成する絶縁ゲート型電界効果トランジスタの作製工程において、特にダミーゲート除去後のダミー膜のエッチングに高い効果が得られ好ましい。

30

本発明の半導体基板製品の製造方法およびエッチング液は、上述の製造工程にのみ適用されるのではなく、特に制限なく種々のエッチングに用いることができる。

【 0 0 3 0 】

（エッチング方式）

本発明で用いられるエッチング装置としては、特に限定されないが、枚葉式を用いることができる。枚葉式はウエハを1枚ずつエッチング処理する方式である。枚葉式の実施形態の一つとしては、スピンのコーターでウエハ表面全体にエッチング液を行き渡らせてエッチングする方法がある。

40

エッチング液の液温、エッチング液の吐出量、スピンのコーターのウエハの回転数は、エッチング対象となる基板の選択によって、適した値に選択して用いられる。

【 0 0 3 1 】

本実施形態においてエッチングを行う条件は特に限定されないが、枚葉式のエッチングが好ましい。枚葉式のエッチングにおいては、半導体基板を所定の方向に搬送もしくは回転させ、その空間にエッチング液を噴射して前記半導体基板に前記エッチング液を接触させる。必要に応じて、スピンのコーターを用いて半導体基板を回転させながらエッチング液

50

を噴霧してもよい。

【0032】

エッチングを行う環境温度は、枚葉式の場合、噴射空間を20～40 とすることが好ましく、20～30 とすることがより好ましい。エッチング液の方は30 以下とすることが好ましく、20～30 とすることがより好ましい。上記下限値以上とすることにより、酸化シリコン層に対する十分なエッチング速度を確保することができ好ましい。上記上限値以下とすることにより、エッチングの選択性を確保することができ好ましい。エッチング液の供給速度は特に限定されないが、基板の大きさにもよるが、0.3～3 L/min とすることが好ましく、0.5～2 L/min とすることがより好ましい。上記下限値以上とすることにより、エッチングの面内の均一性を確保することができ好ましい。上記上限値以下とすることにより、連続処理時に安定した選択性を確保でき好ましい。基板を回転させるときには、その大きさ等にもよるが、上記と同様の観点から、100～1000 rpm で回転させることが好ましい。

10

【0033】

(薬液供給系と温調)

本発明において、温調した薬液供給ライン形式は、特に限定されないが、好ましい例を以下に記す。ここでいう温調とは、薬液を所定の温度に保持することをいう。通常は薬液を加熱して所定の温度に保持する。

薬液の供給ライン例

(1) (a) 薬液保管タンク (b) 温調タンク (c) インライン温調 (d) ウエハに吐出 (a) または (b) へ戻る。

20

(2) (a) 薬液タンク (b) 温調タンク (d) ウエハに吐出 (a) または (b) へ戻る。

(3) (a) 薬液タンク (c) インライン温調 (d) ウエハに吐出 (a) へ戻る。

(4) (a) 薬液タンク (b) 温調タンク (e) エッチング浴槽(循環温調)。

(5) (a) 薬液タンク (e) エッチング浴槽(循環温調)。

(6) (b) 温調タンク (d) ウエハに吐出 (b) へ戻る。

(7) (b) 温調タンク (c) インライン温調 (d) ウエハに吐出 (b) へ戻る。

(8) (b) 温調タンク (e) エッチング浴槽(循環温調)などの使用方法がある。

【0034】

30

本発明の方法で使用した薬液は、循環して再使用することができる。好ましくは、掛け流し(再使用なし)ではなく、循環して再使用する方法である。循環は加熱後1時間以上可能であり、繰り返しのエッチングができる。循環再加熱の上限時間は特にないが、エッチング速度が劣化するため、1週間以内での交換が好ましい。3日以内がより好ましく、1日ごとに新しい液に入れ替えることが特に好ましい。なお、上記ライン形式のエッチングにおいて前記薬液の温調温度の測定位置は適宜ライン構成やウエハとの関係で定めればよいが、典型的には、前記タンク温度によって管理すればよい。性能的により厳格な条件が求められる場合など、測定および管理が可能であれば、ウエハ表面温度によって定義してもよい。この場合は、放射温度計を用いて温度測定を行う。

【0035】

40

本発明の好ましい実施形態における下地層は、p型不純物層とn型不純物層とを有するシリコン層またはp型不純物層とn型不純物層とを有しかつゲルマニウムもしくは炭素を含むシリコン層である。ここでいうシリコン層とは、単結晶シリコン層または多結晶シリコン層の一つ単結晶粒をいう。単結晶シリコン層とは、結晶全体にわたって原子配列の向きがそろったシリコン結晶のことであるが、実際には原子レベルで観察すると、様々な欠陥が存在する。また、p型不純物層とは、上記下地層にp型不純物(例えば、 B^+ 、 BF_2^+ 等)がドーピングされた層をいい、n型不純物層とは、上記下地層にn型不純物(例えば、 P^+ 、 As^+ 、 Sb^+ 等)がドーピングされた層をいう。

本発明における被エッチング層は、構成元素がシリコンと酸素のものをいう。具体的には、二酸化シリコン(SiO_2)、二酸化シリコンのSiに未結合手(ダングリングボン

50

ド)が存在するもの、二酸化シリコンのSiの未結合手に水素が結合したものの、等であり、さらにそれらにゲルマニウムもしくは炭素を含むものであってもよい。

【0036】

本発明の好ましい実施形態におけるエッチング対象は、p型不純物層とn型不純物層とを有するシリコン層またはp型不純物層とn型不純物層とを有しかつゲルマニウムもしくは炭素を含むシリコン層を下地層にした、酸化シリコンまたはゲルマニウムもしくは炭素を含む酸化シリコンである。ここでその意味について述べておく。

本実施形態の酸化シリコンのエッチング液は、異なる導電型不純層を有するシリコン層が下地であっても、ガルバニック腐食を起こさず酸化シリコンまたはゲルマニウムもしくは炭素を含む酸化シリコンの被エッチング層をエッチングにより除去することができる。

10

【0037】

なお、本明細書において、半導体基板とは、シリコン基板(ウェハ)のみではなくそこに回路構造が施された基板構造体全体を含む意味でも用いる。半導体基板部材とは、上記で定義される半導体基板を構成する部材を指し1つの材料からなっても複数の材料からなってもよい。なお、加工済みの半導体基板を半導体基板製品として区別して呼ぶことがあり、必要によってはさらに区別して、これに加工を加えダイシングして取り出したチップ及びその加工製品を半導体素子ないし半導体装置という。すなわち、広義には半導体素子(半導体装置)は半導体基板製品に属するものである。半導体基板の方向は特に限定されないが、説明の便宜上、本明細書では、サイドウォール側を上方(天部側)とし、基板11側を下方(底部側)とする。なお、添付の図面では、半導体基板ないしその部材の構造を簡略化して図示しており、必要に応じて必要な形態として解釈すればよい。

20

【実施例】

【0038】

[実施例1・比較例1]

以下の表1に示す各試験No.の成分および組成(質量%)としたエッチング液(試験液)を調液した。

【0039】

<エッチング試験>

上記実施形態で説明した製造方法により作製した前記図1(工程a)に示したパターンを用意した。

30

基板には単結晶<100>シリコン基板を用い、チャネルドープ層をドーズ量 $3 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^2$ 、注入エネルギー210keVでホウ素をイオン注入して形成した。さらにエクステンション層を形成するよう、ドーズ量 $1.0 \times 10^{15} \text{ atom/cm}^2$ 、注入エネルギー3keVでヒ素をイオン注入した。

サイドウォールには窒化シリコン膜を用い、ダミー膜には SiO_2 膜を用いた。

上述のようなダミー膜とサイドウォールが形成された基板を、枚葉式装置(SPS-Europe B.V.社製、POLOS(商品名))にて下記の条件でエッチングした。

40

(エッチング条件)

- ・薬液温度：25
- ・吐出量：2L/min.
- ・ウエハ回転数500rpm

エッチング後、水にてリンスを行い、乾燥させた。

【0040】

(温度(wafer)測定法)

上記の薬液温度は下記のようにして測定した。株式会社堀場製作所製の放射温度計IT-550Fを枚葉式装置内のウェハ上30cmの高さに固定した。ウェハ中心から2cm外側のウェハ表面上に温度計を向け、薬液を流しながら温度を計測した。温度は、放射温

50

度計からデジタル出力し、パソコンで記録した。なお、測定の時機についてエッチング処理の初期の温度が上昇過程にあり低くなることから、十分に安定した時機として、処理時間の最終の10秒間の温度を平均した値をウエハ上の温度とした。

【0041】

(評価方法)

評価は、チャンネルドープ層上のSiO₂膜の除去性とエクステンション層のボイドの有無について行った。いずれの評価も、TEMによりエクステンション層の断面観察を行い、目視により行った。なお、除去率はエッチング前後で計測されたエクステンション層の面積の比率で評価した。

(SiO₂膜除去性)

SiO₂膜の除去性の評価は、下記のように区分して行った。

- A：除去率が100%の場合
- B：除去率が80%以上100%未満の場合
- C：除去率が50%以上80%未満の場合
- D：除去率が50%未満の場合

(ボイド有無)

ボイドの評価は、エクステンション層にボイドが発生しているか、否かで判定し、ボイドが発生している場合には有と表し、ボイドが発生していない場合には無と表した。

【0042】

【表1】

No.	組成			特性			評価結果	
	HF濃度 (質量%)	溶剤種	濃度(質)	水	比誘電率	引火点 (°C)	SiO ₂ 膜 除去性	ボイド 有無
101	1	IP	35	残部	18.3	12	B	無
102	2	EGmME	65	残部	16.9	46	A	無
103	3	EG	50	残部	38.7	111	C	無
104	0.5	EGmBE	50	残部	9.3	74	A	無
105	1	PGmME	45	残部	12.3	39	A	無
106	0.2	PGmME	90	残部	12.3	39	C	無
107	2	EGmEE	70	残部	29.6	59	B	無
108	1	DPGmME	20	残部	10.5	85	C	無
C11	1	なし	-	残部	-	-	A	有
C12	0	PGmME	40	残部	-	-	D	無

【0043】

<表の注記>

IP：イソプロパノール

EG：エチレングリコール

EGmME：エチレングリコールモノメチルエーテル

EGmEE：エチレングリコールモノエチルエーテル

EGmBE：エチレングリコールモノブチルエーテル

PGmME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

DPGmME：ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

【0044】

上記の結果より、本発明の半導体基板製品の製造方法およびエッチング液によれば、チャンネルドープ層およびエクステンション層のように導電型の異なる不純物層を有したシリコン層に対して、シリコン層をエッチングすることなく、SiO₂層を選択的にエッチングすることができた。

よって、ダミーゲートおよびダミー膜を除去して、ゲート絶縁膜およびゲート電極を形

成する工程を有するMISトランジスタの製造プロセスにおいて、特にダミー膜の除去工程に本発明の方法を適用することが非常に有効であり、トランジスタの信頼性に対して優れた効果を奏することが分かる。

【0045】

[実施例2]

前述のエッチング試験後、実施例で用いたエッチング液（前記薬液No. 104、105）を循環させて、上述の実施例のエッチング試験と同様のエッチングを3回行った。そのエッチング性能としては、SiO₂膜を残りなくエッチングでき、しかもエクステンション層にポイドを発生しないことが確認できた。

【0046】

10

[実施例3]

エッチング液（前記薬液No. 104、105）によりエッチングした後のリンスを水の代わりにイソプロパノールを用いて行った。その結果、ウエハ面内の欠陥数が著しく減少することが確認できた。この欠陥とはウォーターマークの発生をいう。

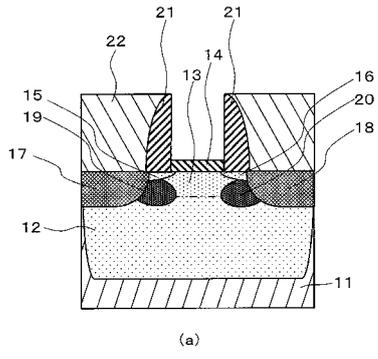
【符号の説明】

【0047】

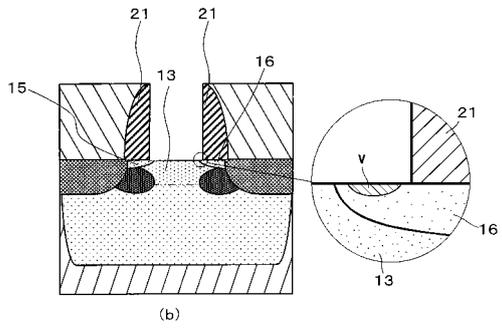
- 11 シリコン基板
- 12 ウエル
- 13 チャネルドープ層
- 14 ダミー膜
- 15, 16 エクステンション層
- 17, 18 八口層
- 19 ソース
- 20 ドレイン
- 21 サイドウォール
- 22 層間絶縁膜
- v ポイド（窪み）

20

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 吉井 朗子

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

(72)発明者 清水 哲也

東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号 富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社内

審査官 越本 秀幸

(56)参考文献 国際公開第2012/023387(WO, A1)

特開2006-093242(JP, A)

特開2002-324901(JP, A)

特開2008-047898(JP, A)

特開平10-050647(JP, A)

特開2003-171692(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/308

H01L 21/306

H01L 21/304

H01L 21/336

H01L 29/78

H01L 29/786