

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3780220号
(P3780220)

(45) 発行日 平成18年5月31日(2006.5.31)

(24) 登録日 平成18年3月10日(2006.3.10)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/306 (2006.01)

H O 1 L 21/306 D

H O 1 L 29/43 (2006.01)

H O 1 L 29/62

H O 1 L 21/306 J

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-75910 (P2002-75910)
 (22) 出願日 平成14年3月19日(2002.3.19)
 (65) 公開番号 特開2003-273069 (P2003-273069A)
 (43) 公開日 平成15年9月26日(2003.9.26)
 審査請求日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(73) 特許権者 000207551
 大日本スクリーン製造株式会社
 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目
 目天神北町1番地の1

(74) 代理人 100088948
 弁理士 間宮 武雄

(72) 発明者 永見 宗三
 京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神
 北町1番地の1 大日本スクリーン製造株
 式会社内

審査官 菅野 智子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板処理方法および基板処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に形成された酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムから成る高誘電体薄膜をエッチングする基板処理方法において、

基板に対して硫酸を供給し、前記高誘電体薄膜を成す酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムと硫酸とを反応させて硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムを生成させる工程と

、
 基板に対して純水を供給し、前記硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムを純水で溶解させて基板上から除去する工程と、

を含むことを特徴とする基板処理方法。

【請求項2】

基板上に形成された酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムから成る高誘電体薄膜をエッチングする基板処理方法において、

前記高誘電体薄膜上に、硫酸に対して難溶性のポリシリコン、酸化シリコンまたは窒化シリコンから成るパターン状の薄膜が形成された基板に対して硫酸を供給し、前記パターン状の薄膜で被覆されていない部分における前記高誘電体薄膜を成す酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムと硫酸とを反応させて硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムを生成させる工程と、

基板に対して純水を供給し、前記硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムを純水で溶解させて基板上から除去する工程と、

10

20

を含むことを特徴とする基板処理方法。

【請求項 3】

前記硫酸が、100 ~ 200 の温度に加熱された熱濃硫酸である請求項 1 または請求項 2 記載の基板処理方法。

【請求項 4】

基板上に形成された酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムから成る高誘電体薄膜をエッチングする基板処理装置において、

硫酸が収容される第 1 処理槽を有し、その第 1 処理槽内の硫酸中に基板が浸漬させられ、前記高誘電体薄膜を成す酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムと硫酸とを反応させて硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムを生成させる第 1 処理部と、

純水が収容される第 2 処理槽を有し、その第 2 処理槽内の純水中に基板が浸漬させられ、前記硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムを純水で溶解させて基板上から除去する第 2 処理部と、

を備えたことを特徴とする基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、半導体ウエハ等の基板上に形成された高誘電体薄膜、特に酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムから成る高誘電体薄膜を選択的にエッチングすることができる基板処理方法および基板処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば半導体デバイスにおいて、ゲート絶縁膜を薄膜化してチップのダウンサイジングを図るためには、ゲート絶縁膜に酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム等の高誘電体材料を用いることが不可欠であると考えられている。ところが、高誘電体材料は化学的に安定しており、このため、高誘電体材料、例えば酸化ハフニウムで形成された薄膜をエッチングする場合には、エッチング液としてフッ化水素酸（フッ酸）を用い、酸化ハフニウムの薄膜が形成された基板をフッ酸中に浸漬させて処理するようにしていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、フッ酸は、酸化ハフニウムだけを選択的にエッチングすることができず、酸化ハフニウムと共にポリシリコンや酸化シリコンなどもエッチングしてしまう。

【0004】

そこで、この発明は、高誘電体材料で形成された薄膜を選択的にエッチングすることができる基板処理方法を提供すること、および、その方法を好適に実施することができる基板処理装置を提供することを目的としてなされた。

【0005】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に係る発明は、基板上に形成された酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムから成る高誘電体薄膜をエッチングする基板処理方法において、基板に対して硫酸を供給し、前記高誘電体薄膜を成す酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムと硫酸とを反応させて硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムを生成させる工程と、基板に対して純水を供給し、前記硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムを純水で溶解させて基板上から除去する工程と、を含むことを特徴とする。

【0006】

請求項 2 に係る発明は、基板上に形成された酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムから成る高誘電体薄膜をエッチングする基板処理方法において、前記高誘電体薄膜上に、硫酸に対して難溶性のポリシリコン、酸化シリコンまたは窒化シリコンから成るパターン状の薄膜が形成された基板に対して硫酸を供給し、前記パターン状の薄膜で被覆されていない部分における前記高誘電体薄膜を成す酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムと硫酸と

10

20

30

40

50

を反応させて硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムを生成させる工程と、基板に対して純水を供給し、前記硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムを純水で溶解させて基板上から除去する工程と、を含むことを特徴とする。

【0007】

請求項3に係る発明は、請求項1または請求項2記載の基板処理方法において、前記硫酸として、100 ~ 200 の温度に加熱された熱濃硫酸を使用することを特徴とする。

【0008】

請求項4に係る発明は、基板上に形成された酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムから成る高誘電体薄膜をエッチングする基板処理装置において、硫酸が収容される第1処理槽を有し、その第1処理槽内の硫酸中に基板が浸漬させられ、前記高誘電体薄膜を成す酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムと硫酸とを反応させて硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムを生成させる第1処理部と、純水が収容される第2処理槽を有し、その第2処理槽内の純水中に基板が浸漬させられ、前記硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムを純水で溶解させて基板上から除去する第2処理部と、を備えたことを特徴とする。

【0009】

請求項1に係る発明の基板処理方法によると、基板に対して硫酸を供給、例えば基板を硫酸中に浸漬させることにより、基板上の高誘電体薄膜を成す酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムと硫酸とが反応して硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムが生成する。次に、基板に対して純水を供給、例えば基板を純水中に浸漬させることにより、硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムが純水中に溶解して基板上から除去される。このように2つの工程を組み合わせることにより、基板上に形成された酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムから成る高誘電体薄膜がエッチングされる。

【0010】

請求項2に係る発明の基板処理方法によると、基板に対して硫酸を供給したとき、基板上の、パターン状の薄膜で被覆されていない部分における高誘電体薄膜を成す酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムは硫酸と反応して硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムとなるが、硫酸に対して難溶性のポリシリコンや酸化シリコンあるいは窒化シリコンは硫酸に溶解されずにそのままの状態である。続いて、基板に対して純水を供給したとき、硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムは純水中に溶解して基板上から除去され、酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムから成る高誘電体薄膜はエッチングされるが、ポリシリコン、酸化シリコンまたは窒化シリコンから成るパターン状の薄膜はエッチングされない。したがって、酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムから成る高誘電体薄膜だけが選択的にエッチングされることになる。

【0011】

請求項3に係る発明の方法では、熱濃硫酸により、基板上の高誘電体薄膜を成す酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムと硫酸成分とが速やかに反応して硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムとなる。

【0012】

請求項4に係る発明の基板処理装置では、第1処理部において、第1処理槽内の硫酸中に基板が浸漬させられることにより、基板上の高誘電体薄膜を成す酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムと硫酸とが反応して硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムが生成する。次に、第2処理部において、第2処理槽内の純水中に基板が浸漬させられることにより、硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムが純水中に溶解して基板上から除去される。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、この発明の好適な実施形態について図1および図2を参照しながら説明する。

【0014】

図1は、この発明の実施形態の1例を示し、基板処理方法における一連の工程を説明するための一部拡大断面図である。また、図2は、この発明に係る基板処理方法を実施する

10

20

30

40

50

ために使用される基板処理装置の概略構成の1例を示す模式図である。

【0015】

図1の(a)は、基板、例えばシリコンウエハ1の表面に金属酸化物から成る高誘電体薄膜2が被着形成され、高誘電体薄膜2上に電極形成用薄膜、例えばポリシリコン薄膜3が被着形成され、さらにポリシリコン薄膜3上に、所定のマスクパターンを有するレジスト膜4が被着形成された状態を示している。図1中の符号5は、素子分離領域(STI；隣り合う素子同士を分離するために設けられた絶縁領域)を示す。高誘電体薄膜2を形成する金属酸化物は、酸化ハフニウム(HfO₂)または酸化ジルコニウム(ZrO₂)である。以下では、高誘電体材料として酸化ハフニウムを用いた場合を例にとって説明することにする。

10

【0016】

図1の(a)に示した状態のウエハ1をドライエッチングすることにより、図1の(b)に示すように、レジスト膜4で被覆されていない部分のポリシリコン薄膜3がエッチングされるとともに、高誘電体薄膜2が厚み方向の途中までエッチングされて、高誘電体薄膜2に溝6aが形成される。ところが、このドライエッチングによっては、高誘電体薄膜2の溝6aの隅部が削れずに、溝6aの底部には、ドライエッチングで削れなかった不要な酸化ハフニウムが残存して、溝6aが所定形状とはならない。そこで、この発明に係る基板処理方法を実施することにより、高誘電体薄膜2の溝6aを所望通りの形状に整形する。

【0017】

20

図1の(b)に示した状態のウエハ1を処理して、図1の(c)に示すように、ポリシリコン薄膜3上からレジスト膜4を除去した後、図1の(c)に示した状態のウエハ1を、図2の(a)に示すように、硫酸、例えば100～200、好ましくは150～200の温度に加熱された熱濃硫酸12が収容された処理槽11内へ搬入し、処理槽11内の熱濃硫酸12中にウエハ1を浸漬させる。これにより、ウエハ1上の高誘電体薄膜2の溝6aの底部に残存した不要な酸化ハフニウムと硫酸とが反応して硫酸ハフニウムが生成する。この際、ポリシリコン薄膜3は硫酸と反応しない。

【0018】

高誘電体薄膜2の溝6a底部の不要な酸化ハフニウムが硫酸と反応して硫酸ハフニウムが生成すると、処理槽11内の熱濃硫酸12中からウエハ1を引き上げ、図2の(b)に示すように、純水14が収容された洗浄槽13内へウエハ1を搬入し、洗浄槽13内の純水14中にウエハ1を浸漬させる。この際、図示を省略しているが、洗浄槽13内へは、その底部の液導入口から連続して純水が供給されており、洗浄槽13の上部から純水が溢れ出ている。このようにウエハ1が純水14中に浸漬せられることにより、ウエハ1上の硫酸ハフニウムが純水14中に溶解してウエハ1上から除去される。以上のように、熱濃硫酸12中へのウエハ1の浸漬および水洗の2つの工程を経ることにより、高誘電体薄膜2が選択的にエッチングされて、図1の(d)に示すように、溝6bの底部が所望通りの形状に整形された高誘電体薄膜2が得られる。

30

【0019】

純水によってウエハ1上から硫酸ハフニウムが除去されると、ウエハ1を洗浄槽13内に保持したままで、洗浄槽13内へ洗浄液、例えばアンモニア水と過酸化水素水と純水との混合溶液を洗浄槽13底部の液導入口から供給し、その洗浄液により洗浄槽13内の純水14を洗浄槽13上部から押し出して、洗浄槽13内を洗浄液で置換する。そして、図2の(c)に示すように、洗浄槽13内の洗浄液15中にウエハ1を浸漬させて洗浄し、ウエハ1に付着したパーティクル等の不要物を除去する。

40

【0020】

続いて、ウエハ1を洗浄槽13内に保持したままで、再び洗浄槽13内へ純水を洗浄槽13底部の液導入口から供給し、その純水により洗浄槽13内の洗浄液15を洗浄槽13上部から押し出して、洗浄槽13内を純水で置換する。そして、図2の(d)に示すように、洗浄槽13内の純水16中にウエハ1を浸漬させて水洗し、ウエハ1に付着した洗浄

50

液等を洗い流す。水洗処理が終了すると、洗浄槽 13 内の純水 16 中からウエハ 1 を引き上げ、図示しない乾燥処理部へウエハ 1 を搬送し、ウエハ 1 の乾燥処理を行う。この後、配線等を形成する工程へ移行する。

【0021】

なお、上記した実施形態では、ポリシリコン薄膜に対して高誘電体薄膜を選択的にエッチングする処理について説明したが、ポリシリコン薄膜に限らず、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜に対して高誘電体薄膜を選択的にエッチングする処理についても、この発明は同様に適用することができ同様の効果が得られる。また、以上の記述においては、基板上に形成された高誘電体薄膜をポリシリコン薄膜等に対して選択的にエッチングする処理について説明したが、この発明は、高誘電体薄膜を選択的にエッチングする処理に限らず、高誘電体薄膜を単にエッチングするだけの処理に適用することもできる。

10

【0022】

【発明の効果】

請求項 1 に係る発明の基板処理方法によると、エッチング液としてフッ酸を用いることなく高誘電体材料で形成された薄膜をエッチングすることができるので、基板上に形成された高誘電体薄膜を選択的にエッチングすることができる。

【0023】

請求項 2 に係る発明の方法では、酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムから成る高誘電体薄膜上にポリシリコンや酸化シリコンあるいは窒化シリコンから成るパターン状の薄膜が形成された基板を処理して、高誘電体薄膜だけを選択的にエッチングすることができる。

20

【0024】

請求項 3 に係る発明の方法では、基板上的高誘電体薄膜を成す酸化ハフニウムまたは酸化ジルコニウムを速やかに硫酸ハフニウムまたは硫酸ジルコニウムに変化させて、高誘電体薄膜を確実にエッチングすることができる。

【0025】

請求項 4 に係る発明の基板処理装置を使用すると、請求項 1 に係る発明の方法を好適に実施することができ、請求項 1 に係る発明の上記効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 この発明の実施形態の 1 例を示し、基板処理方法における一連の工程を説明するための一部拡大断面図である。

30

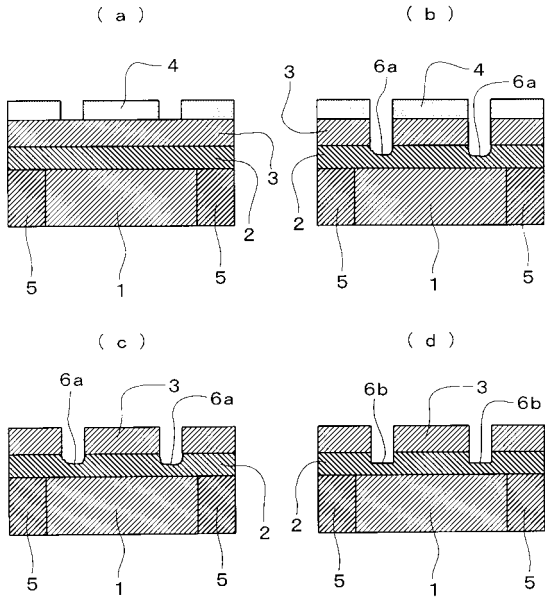
【図 2】 この発明に係る基板処理方法を実施するために使用される基板処理装置の概略構成の 1 例を示す模式図である。

【符号の説明】

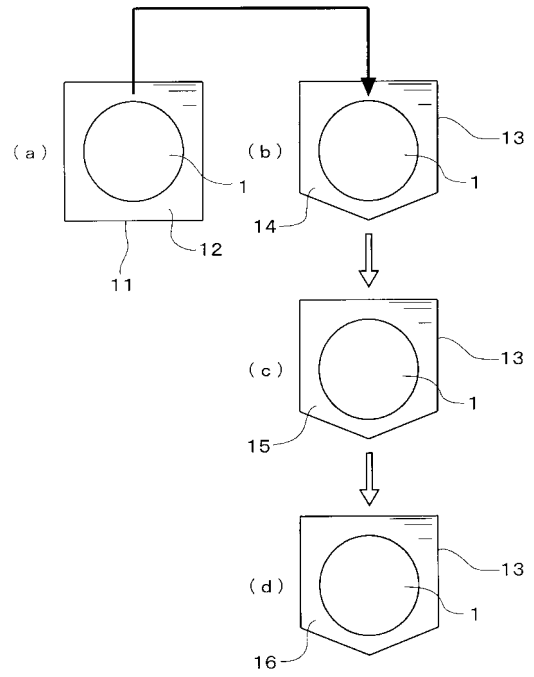
- 1 シリコンウエハ
- 2 高誘電体薄膜
- 3 ポリシリコン薄膜
- 4 レジスト膜
- 11 処理槽
- 12 熱濃硫酸
- 13 洗浄槽
- 14、16 純水
- 15 洗浄液

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-273066(JP,A)
特開2003-234325(JP,A)
特開2002-094016(JP,A)
特開2001-035841(JP,A)
特開2001-244432(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/306
H01L 21/308
H01L 21/304
C23F 1/00-3/06