

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4898030号  
(P4898030)

(45) 発行日 平成24年3月14日(2012.3.14)

(24) 登録日 平成24年1月6日(2012.1.6)

(51) Int.Cl.

H01L 21/308 (2006.01)  
H01L 21/304 (2006.01)

F 1

H01L 21/308 C  
H01L 21/304 647A

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-250341 (P2001-250341)  
 (22) 出願日 平成13年8月21日 (2001.8.21)  
 (65) 公開番号 特開2002-151484 (P2002-151484A)  
 (43) 公開日 平成14年5月24日 (2002.5.24)  
 審査請求日 平成20年8月18日 (2008.8.18)  
 (31) 優先権主張番号 09/650224  
 (32) 優先日 平成12年8月31日 (2000.8.31)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 506076606  
 アバゴ・テクノロジーズ・ジェネラル・アイピー(シンガポール)プライベート・リミテッド  
 シンガポール国シンガポール768923, イーシュン・アベニュー・7・ナンバー1  
 (74) 代理人 100087642  
 弁理士 古谷 聰  
 (74) 代理人 100076680  
 弁理士 溝部 幸彦  
 (74) 代理人 100121061  
 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エッティング後の洗浄処理法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ジルコン酸チタン酸鉛(PZT)からなる強誘電体構造を有する半導体デバイスのエッティング後の洗浄処理法(20)であつて、

前記強誘電体構造およびダメージ領域(9)を有する半導体デバイスを用意し、前記強誘電体構造がドライエッティングにより構成されており、

フッ素化合物と塩素化合物の両方を含むエッティング液を用意し、

ウエット洗浄工程において前記エッティング液を前記半導体デバイスの前記強誘電体構造に適用することにより、ドライエッティングされた強誘電体構造の前記ダメージ領域を除去することを含む、洗浄処理法(20)。

## 【請求項2】

前記フッ素化合物が、 $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 及び $\text{HF}$ からなるグループから選択される、請求項1に記載の処理法。

## 【請求項3】

前記塩素化合物が、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 及び $\text{NaClO}_4$ からなるグループから選択される、請求項1に記載の処理法。

## 【請求項4】

前記フッ素化合物が $\text{NH}_4\text{F}$ からなる、請求項1に記載の処理法。

## 【請求項5】

前記フッ素化合物が $\text{HF}$ からなる、請求項1に記載の処理法。

10

20

## 【請求項 6】

前記塩素化合物が H C 1 からなる、請求項 1 に記載の処理法。

## 【請求項 7】

前記ウエット洗浄工程が、処理槽への浸漬工程を含む、請求項 1 に記載の処理法。

## 【請求項 8】

前記ウエット洗浄工程が、スプレー工程を含む、請求項 1 に記載の処理法。

## 【請求項 9】

前記ウエット洗浄処理が、スピルリス乾燥工程を含む、請求項 1 に記載の処理法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

10

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、エッチング後の洗浄処理に関し、より具体的には、F e R A M の強誘電体領域上に形成されるダメージ領域の除去に好適なエッチング後の洗浄処理に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

強誘電体ランダムアクセスメモリ ( F e R A M ) は、不揮発性の低電力型メモリであり、電気的消去可能なプログラマブルリードオンリーメモリ ( E E P R O M ) 、埋め込み型フラッシュメモリ、埋め込み型ダイナミックランダムアクセスメモリ ( D R A M ) 、非キャッシュ・スタティックランダムアクセスメモリ ( S R A M ) 等に取って代わる可能性がある。図 1 は、従来の F e R A M のキャパシタ積層構造を示す。図に示されるように、F e R A M は、一般的に上部電極、強誘電体領域、及び下部電極を含む。下部電極は通常、例えば二酸化珪素 ( S i O <sub>2</sub> ) 又は窒化珪素 ( S i <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) で形成することが出来る領域間誘電体 6 を貫通するタンゲステンプラグ 7 上に形成される。一般的に、上部電極は 2 つの領域 1 、 2 から構成され、これらの領域はそれぞれ、窒化チタンアルミ ( T i A 1 N ) 及びイリジウム ( I r ) で形成することが出来る。下部電極も一般的に、2 つの領域 4 、 5 から構成され、これらの領域もそれぞれ I r 及び T i A 1 N で形成することが出来る。このキャパシタ積層構造において強誘電体領域 3 は、上部電極及び下部電極の間に設けられる。一例として、強誘電体領域 3 は、ジルコン酸チタン酸鉛 ( P Z T ) から成る。

20

## 【0003】

30

F e R A M のキャパシタ積層構造は通常、その各領域を個別に成長させた後に積層構造を所望の形状にドライエッチングすることによって製作される。多くの場合、F e R A M 積層構造を製作する為に用いられるドライエッチング工程によって、図 2 に示したように積層構造の領域を囲むように塩化物系の析出物 8 、及び強誘電体領域 3 の外周の周りに形成されるダメージ領域 9 が、形成される。塩化物系の析出物は容易に除去される為に問題にはならないが、ダメージ領域は、キャパシタ積層構造の上部及び下部電極間にブリッジを形成し、キャパシタにリークを生じさせる可能性があるので、F e R A M の性能に悪影響を与える可能性がある。キャパシタのリークが問題とはならない場合であっても、ダメージ領域は望ましい強誘電特性を持たないので、適正な F e R A M 性能を妨げる可能性がある。この現象は、各領域の断面積がより小さい程、ダメージ領域が占める面積の比率が大きくなるという点で、キャパシタ積層構造が極めて小さい場合に特に問題である。

40

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

従来、P Z T 薄膜のダメージ領域は、ウエット洗浄及び高温アニールの組み合わせにより除去されていた。エッチング後のアニール処理は、強誘電体においては一般的な処理であり、普通はこれによって良好なコンタクト形成と、薄膜上の水酸化物除去が確実にされる。しかしながら、エッチング後のウエット洗浄の効果は、特定の P Z T の堆積と使用されるエッチング工程に依存する。例えば、ゾル・ゲル技術により形成された P Z T 領域は通常、鉛 ( P b ) を多く含む。これは、ダメージ領域の残留物の大部分が塩化鉛 ( P b C l <sub>2</sub> ) であるということを意味する。このような材料のエッチングにおいて、酢酸、フッ化水素酸及びエタノールを 10 : 5 : 85 の体積比で含む溶液が、首尾良く用いられてき

50

た。しかしながら、有機金属化合物蒸着法（MOCVD）により成長させたPZTは、ゾル・ゲル薄膜と比較すると成長した状態において異なる組成を有する傾向がある。MOCVDによるPZTのダメージ領域を効果的に除去することが出来る強酸性の薬剤は存在するが、このような薬剤は、FeRAM積層構造の他の構成要素を除去する、又は他の構成要素にダメージを与える傾向もある。これは、FeRAMの動作を潜在的に劣化させる可能性がある。従って、MOCVDによるPZTのダメージ領域の除去に極めて効果的であり、かつ処理がFeRAM積層構造の他の構成要素に害を及ぼさないように高い選択性を持つ、エッティング後の洗浄処理が望まれる。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、FeRAM等の半導体デバイスに対するエッティング後の洗浄処理に関する。この処理法は、フッ素化合物と塩素化合物の両方を含むエッティング液を用意することと、ウェット洗浄工程においてこのエッティング液を半導体デバイスに適用することとを含む。他のフッ素化合物を用いることが出来るが、フッ素化合物は、NH<sub>4</sub>F又はHFから成ることが出来る。他の塩素化合物を用いることが出来るが、塩素化合物は、HClから成ることが出来る。エッティング液は通常、水をベースにしている。好適な実施形態において、エッティング液のフッ素化合物：塩素化合物：水の組成は約1:1.6:5000~1:1.6:1000の範囲にある。

#### 【0006】

本発明の特徴及び利点は、添付図面を参照しつつ以下の明細書を読むことにより明らかとなるであろう。

#### 【0007】

本発明は、図面を参照することによって、よりよく理解され得る。図中の各要素は、必ずしも一定の縮尺ではなく、むしろ本発明の原理を明確に示すことに重点があかれている。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

効果的なエッティング後の洗浄処理は、幾つかの目的を果たすことが好ましい。第一に、洗浄の化学的性質は、キャパシタ積層構造を構成する他の膜を腐食することなく、PZT膜の外周にあるダメージ領域を除去する。ダメージ領域は鉛（Pb）、ジルコニウム（Zr）、チタン（Ti）、塩化物、他のハロゲン化物及び酸化物の化合物を構成することが予想され、一方、作用を及ぼしてはならない他の領域は、TiAlN、Ir及びIrO<sub>x</sub>で構成されている。第二に、洗浄処理は、ドライエッティング工程中に形成される可能性のある粒子及び/又は他の残留物を積層構造の外表面から除去する。更に、洗浄の化学的性質は、例えばSiO<sub>2</sub>又はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>で構成される領域間誘電体を除去するものではない。最後に、洗浄の化学的性質は、洗浄工程を簡単にする為に室温で効果のあることが好ましい。

#### 【0009】

ウェット洗浄工程は、ウェット化学反応（wet chemistry）の選択性と、特定の物質の除去におけるこのような工程の効果により、これらの目的を達成することが好ましい。ウェット洗浄工程は、音波振動を有する処理槽への浸漬、スプレー工程、及びスピinnス（rinse）乾燥工程を含むいずれも周知の工程から成ることが出来る。現時点ではこれら周知のウェット洗浄工程が想定されているが、本工程の効果は、エッティング液を適用する方法というよりは、ダメージ領域の除去に用いるエッティング液の化学反応に大きく依存するので、実質的に現在の、又は将来のウェット洗浄工程に使用出来ることは、理解されるべきである。

#### 【0010】

ウェット洗浄工程に現在好適なエッティング液は、フッ素化合物と塩素化合物の組み合わせを有するエッティング液である。フッ素化合物及び塩素化合物の組合せは、PbO、ZrO及びTiOを含む化合物に対して積極的なウェットエッティングを提供する。例えば、HF及びHClはPb、Zr<sub>x</sub>、Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>を、例えば約3~8nm/秒というエッティング速度

10

20

30

40

50

で極めてゆっくりと侵食する。これらの酸を同様の濃度で組み合わせると大幅に効力が高くなり、70 nm / 秒を超えるPZTエッティング速度を達成することが出来る。フッ素化合物及び塩素化合物は水溶性であることが最も好ましい。一例として、フッ素化合物は、フッ化アンモニウム (NH<sub>4</sub>F)、フッ化カルシウム (CaF<sub>2</sub>) 及びフッ化水素 (HF) から選択することが出来る。更に一例として、塩素化合物は、塩化アンモニウム (NH<sub>4</sub>Cl)、塩化水素 (HCl)、塩化ナトリウム (NaCl) 及び過塩素酸ナトリウム (NaClO<sub>4</sub>) から選択することが出来る。一実施形態において、好適なエッティング液はNH<sub>4</sub>F及びHClの組合せを含む。他の実施形態において、好適なエッティング液はHF及びHClの組合せを含む。これらの組合せは現在推奨されるものではあるが、代替のフッ素化合物及び塩化化合物を組み合わせて有利な結果を得ることが出来ることは、理解されるべきである。

10

## 【0011】

NH<sub>4</sub>F : HCl 及び HF : HCl のエッティング液の効果を、当該産業分野において使用されている既知のエッティング液 (HF、HCl) と比較して判定する為に試験を実施した。表1は、試験されたエッティング液の様々な酸濃度に関する試験結果と、PZT、SiO<sub>2</sub>及びTiAlNのエッティングにおけるこれらの効果を含む。試験において、PZT、SiO<sub>2</sub>及びTiAlNの平坦膜を、その小部分が露出されるようにフォトレジスト材料によりマスクした。この試料を表1に示した様々なエッティング液中に20秒から10分間浸漬した。次にフォトレジスト材料を除去し、エッティング液により形成された段を後に残した。そしてこの段の深さを粗面計により測定した。

20

## 【0012】

表1から明らかなように、試験したNH<sub>4</sub>F : HCl : H<sub>2</sub>Oエッティング液の濃度は、最も強い（即ち、最も高い酸性の）状態の1 : 1.6 : 20から最も弱い状態の1 : 1.6 : 5000までにわたる。表1に包含された結果を見ると、最も強い濃度のNH<sub>4</sub>F : HCl : H<sub>2</sub>OはPZTのエッティング（即ち、除去）において非常に強力であり、70 nm / 秒を超えるエッティング速度を示すが、SiO<sub>2</sub>及びTiAlNのエッティングにおいては効果が極めて低く、これらの2つの材料に対して無視し得るエッティング速度を示している。図3のグラフはこの違いを図式的に強調する。特に、図3においては濃度1 : 1.6 : 20のNH<sub>4</sub>F : HCl : H<sub>2</sub>Oエッティング液のPZT、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiAlN及びSiに対するエッティング速度が比較されている。この図に示されるように、このNH<sub>4</sub>F : HCl : H<sub>2</sub>Oエッティング液のエッティング効果は、グラフ中に示された他のいずれの材料よりもPZT材料に対して著しく高い。

30

## 【0013】

## 【表1】

エッティング液の組成	体積による成分の比率	PZTのエッティング速度 (nm/秒)	SiO <sub>2</sub> のエッティング速度 (nm/秒)	TiAlNのエッティング速度 (nm/秒)
NH <sub>4</sub> F:HCl:H <sub>2</sub> O	1:1.6:20	>70	0.1	0
NH <sub>4</sub> F:HCl:H <sub>2</sub> O	1:1.6:100	6	0	0
NH <sub>4</sub> F:HCl:H <sub>2</sub> O	1:1.6:1000	2.5	0	0
NH <sub>4</sub> F:HCl:H <sub>2</sub> O	1:1.6:5000	0.1	0	0
HF:HCl:H <sub>2</sub> O	1:1.6:100	27.1	0	0
HF:HCl:H <sub>2</sub> O	1:1.6:1000	3.3	0	0
HF:H <sub>2</sub> O	1:10	8.4	0	0
HF:H <sub>2</sub> O	1:100	1.0	0.04	0
HF:H <sub>2</sub> O	1:500	0.6	0	0
HCl:H <sub>2</sub> O	1:1	2.9	0	0
HCl:H <sub>2</sub> O	1:2	0.08	0	0
HCl:H <sub>2</sub> O	1:4	~0	0	0

40

## 【0014】

更に表1を参照すると、NH<sub>4</sub>F : HCl : H<sub>2</sub>Oエッティング液のPZTエッティング能力は

50

、酸濃度の低減と共に大幅に低下する。しかしながら、強力かつ選択的なエッティング特性は、これらの低酸濃度においても得られていることが表に示された結果からわかる。これは、エッティング液の酸濃度を調整することでP Z Tに対する所望のエッティング速度を得ることが出来ることを意味する。F e R A Mのエッティング後の洗浄の場合、試験された最も強いN H<sub>4</sub>F : H C l : H<sub>2</sub>Oの調整品（エッティング液）により提供されるエッティング速度は不要であり、実際、F e R A Mの断面積が非常に小さい場合、この速度は速過ぎる可能性がある。従って、例えば、2.5~0.1 nm / 秒の範囲でP Z Tのエッティング速度を生じる為に、1:1.6:1000から1:1.6:500までの、より低い濃度が好み。図4は、様々な酸濃度を有するN H<sub>4</sub>F : H C l : H<sub>2</sub>Oエッティング液のP Z Tのエッティング速度をグラフ化したものである。このグラフに示されるように、エッティング速度は、片対数プロットに沿って溶剤中の酸の体積比が下がると共に低下している。図4より提供されるグラフ情報を用いて、例えばN H<sub>4</sub>F : H C l : H<sub>2</sub>Oのエッティング液の酸濃度を明確に選択して、所望のエッティング速度を得ることが出来る。

#### 【0015】

表1に更に示されるように、H F : H C l : H<sub>2</sub>Oエッティング液も同様に、一方のP Z Tと、他方のS i O<sub>2</sub>及びT i A l Nとの間に高い選択性を持つエッティング特性を示している。やはり、P Z Tのエッティング速度は酸濃度の減少と共に低下する。しかしながら、これらのエッティング速度も、所望のエッティング速度を提供する為にエッティング液の濃度を調節することが出来る事を示している。表にされたN H<sub>4</sub>F : H C l : H<sub>2</sub>O及びH F : H C l : H<sub>2</sub>Oのエッティング液の試験結果も、P Z Tのエッティング速度と選択性におけるフッ素化合物と塩素化合物の組合せの結果が、試験した従来のエッティング液のP Z Tのエッティング速度と選択性を超えることを示している。

#### 【0016】

当業者には明らかなように、どのエッティングの化学的性質が最も良くダメージ領域を除去し、積層構造の電気性能を適正に修復するうように作用するかは、ダメージ領域の組成により決まる。例えば、ドライエッティング工程中のエッティング気体として塩素を用いた場合、通常、塩化鉛（P b C l<sub>2</sub>）、塩化ジルコニウム（Z r C l<sub>4</sub>）及び塩化チタン（T i C l<sub>4</sub>）等の塩化金属が形成されることになる。しかしながら、これらのうち、P b C l<sub>2</sub>及びZ r C l<sub>4</sub>のみが室温にて水に溶け、通常、水リノス（洗浄）工程で除去され得る。従って、上述したウエット洗浄工程に1回以上の水洗浄工程を組み合わせることが有利な場合もある。

#### 【0017】

図5は水洗浄ステップを組み込んだエッティング後の洗浄工程の一例を示す。図5に示したステップは、F e R A Mに使用されるようなキャパシタ積層構造を製作するために使用される工程ステップの小さな部分だけを構成することは、理解されるべきである。ブロック10に示されるように、脱イオン水（D I H<sub>2</sub>O）のリノスを用いて積層構造の外表面に形成された塩化物系の析出物を除去できる。このリノス（水洗浄）が終了した後、ブロック20に示すように、上述したようなフッ素化合物／塩素化合物エッティング液を使ったウエット洗浄工程を実施して強誘電体領域の外周に形成されたダメージ領域を除去することが出来る。このウエット洗浄工程の後、残留するエッティング液を積層構造から除去する為に、ブロック30に示すように、更なる脱イオン水のリノスが実施されることが望ましい。次にブロック40に示すように、積層構造が急速な熱アニールにさらされ、これによりダメージ材料が残っていた場合にはこれを修復し、積層構造中に残る水酸化物（O H）及びH<sub>2</sub>Oを除去することが出来る。これらのステップを実施した後に、残りの従来の製造ステップを実行して最終製品を得ることが出来る。予備の脱イオン水のリノスステップが図5に示され上述されたが、ウエット洗浄工程20において使用されるエッティング液の濃度に応じて、エッティング液中の水含有量が塩化物系の析出物を積層構造から除去するのに非常に充分である場合もあることに留意されたい。このような場合、ブロック10の予備のリノスは必要無い。

#### 【0018】

10

20

30

40

50

$O_2 : C l_2 : CF_4$  混合気体における低温ドライエッティング工程後のリーク電流を評価する為に  $Ir / IrOx / PZT / Ir$  キャパシタに対して実験が実施され、FeRAM キャパシタ積層構造の電気特性について図 5 に示したエッティング後の洗浄処理の効果を検査した。積層構造の PZT 領域は MOCVD 法により堆積され、この PZT 層の最高 15 nm までにダメージを受けているものと想定した。試験の実施にあたっては、同等の幾何学的形状のエッティングされたキャパシタを水洗浄し、その後表 2 に示した平坦 PZT 膜の測定されたエッティング速度に応じて 20 秒から 2 分の継続時間にわたり、様々な化学反応でエッティングした。ウエット洗浄工程に続き、各積層構造は、600 の  $N_2$  中で 10 分間にわたって急速な熱アニールにさらされた。異なる幾何学的形状ではあるが、面積はその積層構造の幾何学的形状に応じて  $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$  又は  $3.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$  と一定に保たれた上部電極を使ってリーク電流  $J$  を測定した。これらの実験結果は表 2 に含められる。  
10

#### 【0019】

表 2 に示されるように、フッ素化合物 / 塩素化合物エッティング液で処理した場合のリーク電流  $J$  は、HF エッティング液及び HCL エッティング液で処理した場合よりも小さかった。更に、フッ素化合物 / 塩素化合物エッティング液による処理では、HF 及び HCl エッティング液の場合に生じたような積層領域の分離（アスタリスクで表示）が生じなかった。これらの分離は、HF 及び HCl エッティング液によって強誘電体領域と上部及び / 又は下部の電極の共通部分において、キャパシタ積層構造に強いエッティング作用が結果として生じたからである。従って、本発明のフッ素化合物 / 塩素化合物エッティング液は、FeRAM キャパシタ積層構造に形成されたダメージ領域を効果的に除去して、従来のエッティング液よりも優れたリーク電流となるのである。  
20

#### 【0020】

本明細書及び図においては、例をあげる目的で本発明の特定の実施形態を詳細に説明したが、請求項に示したような本発明の範囲から逸脱することなく変更及び修正を加えることが可能であることは、当業者に明らかであろう。

#### 【0021】

#### 【表 2】

洗浄処理	溶液の比率/時間	デバイス寸法(μm)	J(1.0V) (A/cm <sup>2</sup> )	J(-1.0V) (A/cm <sup>2</sup> )	J(2.0V) (A/cm <sup>2</sup> )	J(-2.0V) (A/cm <sup>2</sup> )
なし	なし	100 μm x 100 μm	4.1x10 <sup>-7</sup>	7.0x10 <sup>-7</sup>	7.1x10 <sup>-4</sup>	4.3x10 <sup>-4</sup>
		1μm x 1μm	2.3x10 <sup>-6</sup>	8.0x10 <sup>-7</sup>	5.0x10 <sup>-4</sup>	3.2x10 <sup>-3</sup>
		0.8μm x 0.8μm	1.7x10 <sup>-4</sup>	3.8x10 <sup>-5</sup>	1.1x10 <sup>-3</sup>	3.1x10 <sup>-3</sup>
		0.6μm x 0.6μm	短絡	短絡	短絡	短絡
		0.32μmx 0.48μm	短絡	短絡	短絡	短絡
DI H <sub>2</sub> Oのみ	(20分)	100 μm x 100 μm	5.5x10 <sup>-7</sup>	4.7x10 <sup>-7</sup>	1.3x10 <sup>-5</sup>	3.9x10 <sup>-5</sup>
		1μm x 1μm	3.0x10 <sup>-6</sup>	1.4x10 <sup>-6</sup>	8.5x10 <sup>-5</sup>	2.0x10 <sup>-3</sup>
		0.8μm x 0.8μm	7.8x10 <sup>-4</sup>	7.0x10 <sup>-4</sup>	3.3x10 <sup>-3</sup>	4.3x10 <sup>-3</sup>
		0.6μm x 0.6μm	短絡	短絡	短絡	短絡
		0.32μmx 0.48μm	短絡	短絡	短絡	短絡
NH <sub>4</sub> F: HC1:H <sub>2</sub> O	1:1.6:5000 (120秒)	100 μm x 100 μm	4.1x10 <sup>-7</sup>	4.8x10 <sup>-7</sup>	1.6x10 <sup>-5</sup>	4.3x10 <sup>-4</sup>
		1μm x 1μm	2.9x10 <sup>-6</sup>	8.710 <sup>-7</sup>	1.5x10 <sup>-4</sup>	2.7x10 <sup>-3</sup>
		0.8μm x 0.8μm	4.6x10 <sup>-4</sup>	3.5x10 <sup>-4</sup>	2.4x10 <sup>-3</sup>	4.8x10 <sup>-3</sup>
		0.6μm x 0.6μm	短絡	短絡	短絡	短絡
		0.32μmx 0.48μm	短絡	短絡	短絡	短絡
DI H <sub>2</sub> O	(20分)	100 μm x 100 μm	6.4x10 <sup>-7</sup>	5.2x10 <sup>-7</sup>	1.4x10 <sup>-5</sup>	3.4x10 <sup>-4</sup>
		1μm x 1μm	4.3x10 <sup>-6</sup>	1.7x10 <sup>-6</sup>	1.0x10 <sup>-4</sup>	1.5x10 <sup>-3</sup>
		0.8μm x 0.8μm	3.3x10 <sup>-4</sup>	3.1x10 <sup>-4</sup>	1.7x10 <sup>-3</sup>	2.8x10 <sup>-3</sup>
		0.6μm x 0.6μm	短絡	短絡	短絡	短絡
		0.32μmx 0.48μm	短絡	短絡	短絡	短絡
HC1:H <sub>2</sub> O	1:2 (120秒)	100 μm x 100 μm	1.0x10 <sup>-7</sup>	—	—	—
		1μm x 1μm	*	*	*	*
		0.8μm x 0.8μm	*	*	*	*
		0.6μm x 0.6μm	*	*	*	*
		0.32μmx 0.48μm	*	*	*	*
DI H <sub>2</sub> O	(20分)	100 μm x 100 μm	1.0x10 <sup>-7</sup>	—	—	—
		1μm x 1μm	*	*	*	*
		0.8μm x 0.8μm	*	*	*	*
		0.6μm x 0.6μm	*	*	*	*
		0.32μmx 0.48μm	*	*	*	*
HF:H <sub>2</sub> O	1:500 (30秒)	100 μm x 100 μm	1.0x10 <sup>-7</sup>	—	—	—
		1μm x 1μm	*	*	*	*
		0.8μm x 0.8μm	*	*	*	*
		0.6μm x 0.6μm	*	*	*	*
		0.32μmx 0.48μm	*	*	*	*

\* = ウエット洗浄により領域が分離した

### 【0022】

30

以下においては、本発明の種々の構成要件の組み合わせからなる例示的な実施態様を示す。

1. 半導体デバイスのエッチング後の洗浄処理法(20)であって、

フッ素化合物と塩素化合物の両方を含むエッチング液を用意するステップと、及び、

ウェット洗浄工程において前記エッチング液を前記半導体デバイスに適用するステップとを含む処理法。

2. 前記フッ素化合物が、NH<sub>4</sub>F、NaF、CaF<sub>2</sub>及びHFからなるグループから選択される、上記1に記載の処理法。

3. 前記塩素化合物が、NH<sub>4</sub>Cl、HC1、NaCl及びNaClO<sub>4</sub>からなるグループから選択される、上記1に記載の処理法。

4. 前記フッ素化合物がNH<sub>4</sub>Fからなる、上記1に記載の処理法。

5. 前記フッ素化合物がHFからなる、上記1に記載の処理法。

6. 前記塩素化合物がHC1からなる、上記1に記載の処理法。

7. 前記エッチング液が、フッ素化合物：塩素化合物：水を、約1:1.6:5000から1:1.6:1000の範囲の比率で含む、上記5に記載の処理法。

8. 前記ウェット洗浄工程が、処理槽への浸漬工程を含む、上記1に記載の処理法。

9. 前記ウェット洗浄工程が、スプレー工程を含む、上記1に記載の処理法。

10. 前記ウェット洗浄処理が、スピinnリス乾燥工程を含む、上記1に記載の処理法。

### 【0023】

#### 【発明の効果】

50

本発明により、F e R A M 積層構造において、P Z T のダメージ領域の除去に極めて効果的であり、かつ他の構成要素に害を及ぼさないように高い選択性を持つ、エッティング後の洗浄処理法が提供される。

【図面の簡単な説明】

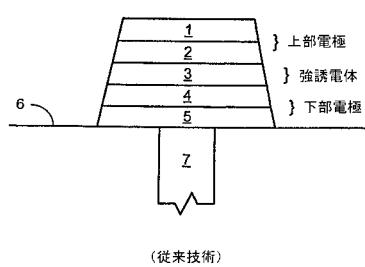
- 【図 1】従来の F e R A M のキャパシタ積層構造の概略図である。
- 【図 2】ドライエッティング工程中に従来の F e R A M のキャパシタ積層構造に形成された塩化物系の析出物とダメージ領域の構造を示す概略図である。
- 【図 3】様々な F e R A M 材料に対する好適な例のエッティング液のエッティング速度を示すグラフである。
- 【図 4】様々な酸濃度を有する好適な例のエッティング液の P Z T に対するエッティング速度を示すグラフである。 10

【図 5】本発明のエッティング後の洗浄処理法の順序を示すフローチャートである。

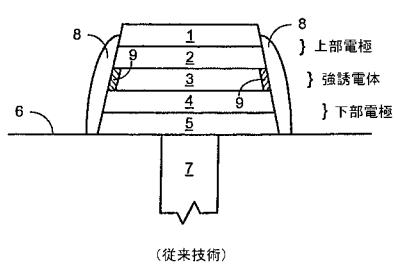
【符号の説明】

- 3 強誘電体領域  
 6 領域間誘電体  
 7 タンゲステンプラグ  
 8 塩化物系の析出物  
 9 ダメージ領域

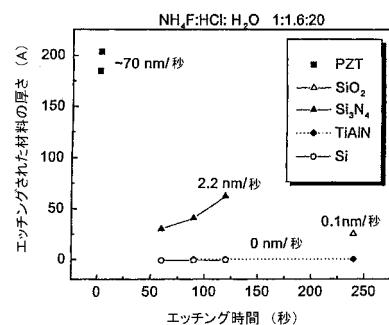
【図 1】



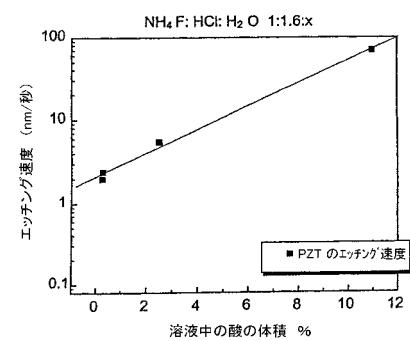
【図 2】



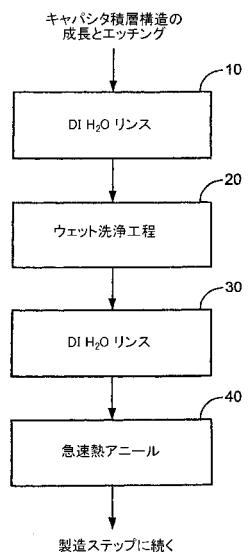
【図 3】



【図 4】



【図5】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ローラ・ウィルス・ミルカリミ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州94304, パロアルト, エム／エス・26エム-7, ディアー  
・クリーク・ロード・3500
- (72)発明者 ステファン・アール・ギルバート  
アメリカ合衆国カリフォルニア州94304, パロアルト, エム／エス・26エム-7, ディアー  
・クリーク・ロード・3500
- (72)発明者 グオキアン・ジン  
アメリカ合衆国テキサス州75093, プラノ, ガーデニア・ウェイ・4609
- (72)発明者 スコット・サマーフェルト  
アメリカ合衆国カリフォルニア州95014, クバチーノ, パロ・ビスタ・ロード・10394
- (72)発明者 トモユキ・サコダ  
アメリカ合衆国カリフォルニア州94129, サンノゼ, サウス・サラトガ・アベニュー・エム-  
201・816
- (72)発明者 テッド・モイス  
アメリカ合衆国カリフォルニア州94024, ロスアルトス, アーサー・コート・1200

審査官 越本 秀幸

- (56)参考文献 特開平11-154659(JP, A)  
国際公開第01/001474(WO, A1)  
特表2001-519599(JP, A)  
特開平11-040550(JP, A)  
特開平06-163496(JP, A)  
特開昭60-064437(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/308  
H01L 21/306  
H01L 21/304  
H01L 21/3065