[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
H01L 21/320
H01L 27/115
H01L 21/8239

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94120036.1

[45]授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1076519C

[22]申请日 1994.12.28
[21]申请号 94120036.1
[30]优先权
[32]1993.12.28 [33]JP [31]336161/1993
[73]专利权人 松下电器产业株式会社
地址 日本大阪府
[72]发明人 松元省二 二河秀夫 中川聪
[56]参考文献

JP 平 2－34920	1990. 2. 5	H01L21/302
JP 平 5－175174	1993. 7.13	H01L21/302

审查员 韩 锦

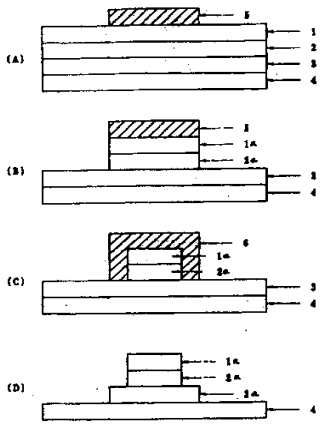
[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 沈昭坤

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 8 页

[54]发明名称 半导体器件的制造方法

[57]摘要

在已经做好电路元件和引线的衬底上，对绝缘底层(4)、下电极用 Pt 层(3)、电介质膜(2)和上电极用 Pt 层(1)进行光刻成形。然后，采用含 S 成份的腐蚀气体，在组成 Pt 和 S 的化合物的同时腐蚀上电极用 Pt 层(1)或下电极用 Pt 层(3)，或首先组成 Pt 和 S 的化合物，然后再腐蚀化合物的办法，来形成上电极(ls)、电容绝缘膜(2a)以及下电极(3a)。



ISSN1008-4274

00.03.28

权 利 要 求 书

1. 一种半导体器件制造方法，其中，电容元件由下述方法制成的：

(1)在电路元件和引线等均已完成的衬底上准备好绝缘层、下电极铂层、电介质膜以及上电极铂层；

(2)干法腐蚀所述上电极铂层和所述电介质膜；以及

(3)干法腐蚀下电极 Pt 层，

其特征在于，腐蚀所述上电极铂层或所述下电极铂层是在存在硫成分的条件下有选择地进行的。

2. 如权利要求 1 所述的半导体器件制造方法，其特征在于，在对包含铂的所述下电极或上电极的干法腐蚀中， 先用注入法把硫注入铂，以形成铂和硫的化合物，然后再对这样组成的所述铂和硫的化合物进行腐蚀。

3. 如权利要求 1 所述的半导体器件制造方法，其特征在于，在对包含铂的所述下电极或上电极的干法腐蚀中，采用一种含有硫成分的气体作为腐蚀气体。

4. 如权利要求 3 所述的半导体器件制造方法，其特征在于，所述含有硫成份的气体是从由硫的氟化物气体和硫的氯化物气体构成的组中选出的一种气体。

5. 如权利要求 1 所述的半导体器件制造方法，其特征在于，

在对包含铂的所述下电极或上电极的干法腐蚀中，采用一种含有硫成份的气体作为铂腐蚀气体的添加气体。

6. 如权利要求 5 所述的半导体器件制造方法，其特征在于，所述添加气体至少是从由硫的氟化物、硫的氯化物、硫化氢和二氧化硫构成的组中选出的一种气体。

说　明　书

半导体器件的制造方法

本发明涉及含有以铁电材料作电容绝缘膜的内置电容器的半导体集成电路制造方法；特别涉及用于所述电容器铂(Pt)电极精细图形的干法腐蚀工艺。

在半导体器件结构朝着更精细方向发展的总趋势中，其发展活动引人注目的领域乃为：能有效地减少不必要的辐射或电磁干扰、含有用高介电常数材料作电容器的微型计算机；以及便于低电压运行和高速读/写、含有内置铁电电容器的非易失性随机存取存储器(RAM)。铁电材料主要由金属氧化物制成，并含有大量非常活泼的氧。用这样的电介质膜来制作电容器时，用作电容器电极的材料必须是活性最小的，必须采用诸如铂、钯一类贵金属。

图 9 示出含有内置电介质电容器的半导体器件中电容器的典型结构。这里，1a 表示上电极，2a 表示电容绝缘膜，3a 表示下电极，4 表示底层，7 表示接触孔，8 表示内绝缘层(氧化物层)以及 9 表示引线。

在上面提到的结构中，下电极 3a 要做得比上电极 1a 大些；其原因是要在两个点(即上电极 1a 和下电极 3a)上分别提供与上引线 9 的接触。

制作电容器的腐蚀工艺包括对 Pt 上电极层和电介质膜的腐蚀以及对 Pt 下电极层 3 的腐蚀；其中，对 Pt 上电极层和电介质膜的腐蚀速度必须不同于对 Pt 下电极的腐蚀速度。

曾经借助王水湿法腐蚀、用氩气的离子磨削或其他方法来对 Pt 进行腐蚀。然而，湿法腐蚀和离子磨削两者本质上都是各向同性腐蚀，这就意味着对于精细图形加工，其精确度等级还不够高。特别

是离子磨削还有这样的缺点，即它对 Pt 和底层材料的腐蚀速度差别不很大。

为了克服上面提到的缺点，在用干法腐蚀的 Pt 精细图形加工方面，已经作了积极的研究与开发努力；其中，作为腐蚀气体，已经报导用氯气(Cl_2)和溴化氢(HBr)(见日本应用物理学会 1991 年秋季会议详细摘要，9p —ZF—17，p. 516；日本应用物理学会 1993 年春季会议详细摘要，30a—ZE—3，p. 577，等等)。现就用 Cl_2 气体作腐蚀气体时，Pt 的腐蚀速度对射频(RF)电功率的依赖关系说明如下。

图 10 示出以 Cl_2 气体作腐蚀气体时，Pt 的腐蚀速度以及 Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比对 RF 功率的依赖关系。这里，水平轴表示 RF 功率，左边的垂直轴表示 Pt 的腐蚀速度，而右边的垂直轴表示 Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比。

腐蚀用的装置是磁控管反应离子腐蚀(RIE)方式的干法腐蚀机。

腐蚀的条件是：Cl_2 气体流量为 20 标准立方厘米/分(SCCM)，气压为 1 帕。由于大园晶片背面用氦(He)来冷却，因此在腐蚀期间它的温度低于 20℃。

图 10 显示出这样一个趋势，即当 RF 功率由 200 瓦升高到 600 瓦时，Pt 的腐蚀速度从 10 纳米/分增加到 100 纳米/分。

当 RF 功率由 200 瓦升高到 600 瓦时，Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比也显示出从 0.2 到 0.3 的上升趋势；然而，该腐蚀速度比仍然很低。上述引用文献也报导了采用 Cl_2 气体时，Pt 的腐蚀速度对 RF 功率依赖关系的类似结果。

此外，上面提到的论文还描述了采用 HBr 气体作为腐蚀气体的情形；此时，按照那些论文，所报告 Pt 的腐蚀速度为 120 纳米/分。

在用诸如 Cl_2 或 HBr 等单一气体物质作为腐蚀气体的那些通常的情形中，Pt 的腐蚀速度很低；这就意味着腐蚀所需厚度(数百个纳米)的 Pt，要花费很长时间，因而其缺点是生产装置的生产效率很低。

再者，腐蚀时间的拖长容易引起腐蚀期间抗蚀剂层被腐蚀的问题。如果抗蚀剂层做得较厚，这将影响光刻图形分辨率的等级，使精细图形的形成十分困难。

增加 Pt/抗蚀剂腐蚀速度比的一种可能做法是添加含有碳成份的气体，并在积聚碳层的同时，借助等离子体的聚合作用进行腐蚀。然而，这一过程导致反应室内成为产生微粒来源的碳层积聚。这就需要时常对装置进行保养，使运行效率欠佳。

本发明的目的是提供一种制造半导体器件的新方法，在该方法中，提高了 Pt 的腐蚀速度，因此，生产装置的生产效率能得以改进。

为了实现这一目的，本发明以这样一种制造半导体器件的方法为特色，即在已经完成电路元件和引线的衬底之上准备好绝缘层、下电极 Pt 层、电介质膜以及上电极 Pt 层，接着在选择性地干法腐蚀上电极 Pt 层和电介质膜之后，再选择性地干法腐蚀下电极 Pt 层来制作电容器；

这种方法包括对构成下电极或上电极的 Pt 层进行干法腐蚀的工艺，其中或是在组成 Pt 和 S(硫)的化合物的同时对 Pt 层进行干法腐蚀，或是先组成 Pt 和 S 的化合物，再对 Pt 的化合物进行干法腐蚀；

这种方法采用含有 S 成份的气体作为腐蚀 Pt 的腐蚀气体，或者采用含有 S 成份的腐蚀气体作为添加气体；以及

这种方法在开始 Pt 干法腐蚀工艺之前，用离子注入办法把 S 注入 Pt 层以构成 S 和 Pt 的化合物，然后再对如此组成的 Pt 化合

物进行干法腐蚀。

因此，按照本发明，Pt 和 S 的化合物在腐蚀期间组成。由于这种化合物的沸点远低于 Pt 的沸点，因此可以提高 Pt 层的腐蚀速度以改进生产装置的生产效率。由此 Pt 的腐蚀时间可以缩短而抗蚀剂的腐蚀得以防止。

图 1(A)—(D)示出本发明的一个实施例中制作电容器的步骤。

图 2 示出本发明第一个实施例中以 S_2Cl_2 为腐蚀气体时，Pt 的腐蚀速度以及 Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比对 RF 功率依赖关系的特性曲线图。

图 3 示出本发明的第二个实施例中 Pt 的腐蚀速度对由 Cl_2 气体和 S_2Cl_2 气体所构成腐蚀气体混合比依赖关系的特性曲线图。

图 4 示出本发明的第三个实施例中 Pt 的腐蚀速度以及 Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比对 RF 功率依赖关系的特性曲线图；在该实施例中，腐蚀气体为 HBr 气体，添加气体为硫化氢(H_2S)气体。

图 5 示出本发明的第三个实施例中 Pt 的腐蚀速度对 HBr 气体和 H_2S 气体之间混合比依赖关系的特性曲线图。

图 6(A)—(D)示出本发明的第四个实施例中电容器的制作步骤。

图 7 示出本发明的第四个实施例中 Pt 的腐蚀速度对 RF 功率依赖关系的特性曲线图；在该实施例中，用离子注入把 S 注入到 Pt 内以构成 S 和 Pt 的化合物，然后再用 Cl_2 气体来腐蚀 Pt。

图 8 是 Pt/S 合金的相图。

图 9 示出用通常半导体器件制造方法所制造的典型电容器的剖面图。

图 10 示出上述制造方法中 Pt 的腐蚀速度以及 Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比对 RF 功率依赖关系的特性曲线图，其中，只用单一物质 Cl_2 气体作为腐蚀气体。

下面结合附图来说明本发明的实施例；这里，与图 9 中所示通常结构中相同的部分以相同的标号给出。

在图 1(A)—(D)中，1 表示上电极用 Pt 层，1a 表示上电极，2 表示电介质膜，2a 表示电容绝缘膜，3 表示下电极用 Pt 层，4 表示绝缘底层，5 和 6 表示抗蚀剂。为简单起见，衬底上电路元件的区域未在图中出现。

在硅半导体衬底上所提供的底层 4 之上，积聚 200 纳米厚的 Pt 层 3 用作下电极；在用作下电极的 Pt 层 3 上积聚 180 纳米厚的电介质膜 2；在电介质膜 2 上积聚 200 纳米厚的 Pt 层用作上电极。

现在来说明由这样制造出的多层结构中做出电容器的工艺步骤。

首先，如图 1(A)所示，为制作上电极 1a 和电容绝缘层 2a，把抗蚀剂 5 置于上电极用 Pt 层 1 之上。接着，如图 1(B)所示，对上电极用 Pt 层 1 和电介质膜 2 进行腐蚀，以形成上电极 1a 和电容绝缘层 2a；当露出下电极用 Pt 层 3 的表面后就停止腐蚀。然后，如图 1(C)所示，用抗蚀剂 6 把上电极 1a 和电容绝缘层 2a 完全覆盖，最后，如图 1(D)所示，对下电极用 Pt 层 3 进行腐蚀，以形成下电极 3a。

在制造上述结构电容器的第一个实施例中，用 S_2Cl_2 气体作为 Pt 的腐蚀气体。

图 2 示出本实施例中 Pt 的腐蚀速度以及 Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比随 RF 功率的变化。

比较图 2 本实施例的特性和图 10 中通常制造方法的那些特性，可以清楚地看出，随着 RF 功率由 200 瓦增加到 600 瓦，本实施例的 Pt 腐蚀速度是通常方法的两倍，而 Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比则由 0.4 增加到 0.5。而且和通常方法相比，Pt/抗蚀剂腐蚀速度比几乎加倍。

作为第二个实施例，图3示出当把Cl_2气体和S_2Cl_2气体加以混合而用作腐蚀气体时，Pt的腐蚀速度对腐蚀气体混合比的依赖关系。水平轴表示气体混合比，垂直轴表示Pt的腐蚀速度。

所用的装置是磁控管RIE方式的干法腐蚀机。

腐蚀条件是：腐蚀气体$S_2Cl_2/(S_2Cl_2+Cl_2)$的混合比是改变的，RF功率为600瓦，气压为1帕。借助大圆晶片背面冷却的办法使腐蚀期间大圆晶片的温度保持低于20℃。

由图可以清楚地看出，当腐蚀气体的混合比从100%Cl_2气体变为100%S_2Cl_2气体时，Pt的腐蚀速度按上升趋势从100纳米/分变到200纳米/分。

按照本发明的情形，采用含有S成份的腐蚀气体可以提高Pt的腐蚀速度，而生产装置的生产效率也能增加，并且可以使Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比变高些。

在本实施例的情形中，作为举例采用诸如S_2Cl_2气体等硫的氯化物气体或采用Cl_2和S_2Cl_2的混合气体作为腐蚀气体。然而，作为含有S成份的气体，可以采用诸如SF_6或S_2F_2一类硫的氟化物气体以得到相同的结果。

作为第三个实施例，将结合附图解释在Pt的腐蚀工艺中把H_2S气体添加到腐蚀气体中去的情形。

图4示出当HBr气体用作腐蚀气体，而H_2S气体作为添加气体时，Pt的腐蚀速度和Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比对RF功率的依赖关系。水平轴表示RF功率，左边的垂直轴表示Pt的腐蚀速度，而右边的垂直轴则表示Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比。

使用的装置是磁控管RIE方式的干法腐蚀机。

腐蚀条件是：HBr气体流量为20SCCM，H_2S气体流量为10SCCM，气压为1帕。借助冷却大圆晶片背面的办法使腐蚀期间大圆晶片的温度保持低于20℃。

由图4可以清楚地看出，当RF功率由200瓦增加到600瓦时，Pt的腐蚀速度按上升趋势由20纳米/分变到200纳米/分；与图10所示的通常情形相比，Pt的腐蚀速度差不多增加了一倍。当RF功率由200瓦增加到600瓦时，Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比按上升趋势由0.4变到0.5。与用Cl_2作为Pt腐蚀气体的情形相比，有抗蚀剂的腐蚀速度比几乎加倍。

图5示出当用HBr气体作腐蚀气体，而H_2S气体作为添加气体时，Pt的腐蚀速度对气体混合比的依赖关系。水平轴表示气体混合比，垂直轴表示Pt的腐蚀速度。

采用的装置是磁控管RIE方式的干法腐蚀机。腐蚀条件是：$H_2S/(H_2S+HBr)$混合比是改变的，RF功率为600瓦，气压为1帕。用冷却晶片背面的办法使腐蚀期间大圆晶片的温度保持低于20℃。

由图5清楚地看出，当混合比在30%附近时，Pt的腐蚀速度最快，达到200纳米/分。

按照本实施例的情形，采用含有S成份的气体作为添加气体，可以提高Pt的腐蚀速度，而生产装置的生产效率得以提高，并且可使Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比较高。

作为举例，在本实施例中采用了H_2S气体作为添加气体。然而，作为含S成份的气体，可以用SO_2气体以得到相同的结果。

接下来，作为本发明的第四个实施例，将说明这样一种情形，其中通过离子注入把S注入Pt，以组成S和Pt的化合物；然后再对Pt进行干法腐蚀。

图6(A)—(D)表示在这一实施例中电容器的制造步骤；这里，1是上电极用Pt层，1a是上电极，2是电介质膜，3是下电极用Pt层，4是由绝缘层做成的底层，5是抗蚀剂。

在硅半导体衬底上提供的底层4上积聚200纳米厚的下电极用Pt层3；在下电极用的Pt层3上积聚180纳米厚的电介质膜；在电

介质膜2上积聚200纳米厚的上电极用Pt层1。

现对由这样制得的多层结构来制造电容器工艺步骤进行说明。

首先，如图6(A)所示，把抗蚀剂5置于作上电极用的Pt层1上。其次，如图6(B)所示，用离子注入的方法把S离子注入作上电极用的Pt层1内，以便在待腐蚀区内组成Pt和S的化合物，如图6(C)所示。在此步骤中，并不把S注入进电介质膜2。然后，如图6(D)所示，把Pt和S的化合物腐蚀掉。

图7示出Pt的腐蚀速度对RF功率的依赖关系，其中，用离子注入方法把S注入Pt内，以组成S和Pt的化合物，然后再用Cl_2作为腐蚀气体。水平轴表示RF功率，垂直轴表示Pt的腐蚀速度。

所用的装置是磁控管RIE方式的干法腐蚀机。离子注入条件是：加速电压为600千电子伏特(KeV)掺杂量为5×10^{15}原子/厘米^2。腐蚀条件是：Cl_2气体流量为200SCCM，气压为1帕。用冷却大圆晶片背面的办法使腐蚀期间大圆晶片的温度保持低于20℃。

由图7可清楚地看出，当RF功率从200瓦升到600瓦时，Pt的腐蚀速度按上升趋势由15纳米/分变至150纳米/分。

与图10通常情形相比，Pt的腐蚀速度增加一半。

按照本实施例，可以提高上电极用的Pt层1的腐蚀刻速度，其做法是，首先用离子注入的方法把S注入作上电极用的Pt层1内以组成S和Pt的化合物，然后再对化合物进行干法腐蚀。这样做了以后，能改进生产装置的生产效率。

现来考察以下两种形，其一，采用一含S成份的气体作为腐蚀气体，而用一含S成份的气体作为添加气体，以及，其二，在Pt和S组成化合物的同时，对Pt进行干法腐蚀，或先组成Pt和S的化合物，然后再对Pt进行干法腐蚀，之后将对Pt的腐蚀速度如何得以提高的机制进行解释。

图8是Pt/S合金的相图，由图可以看出，把极少量的S混入

Pt，它将在1175℃开始升华。

已知Pt的沸点高至3804℃。然而，如上面所提到的，把极少量的S混入Pt，可以降低Pt的沸点。

S_2Cl_2气体和S_2F_2气体，两者都是含S气体，具有大的S/X比(X=Cl,F)，并且当它们在等离子体中分解时，很容易积聚S。

因此，当采用含S气体作为腐蚀气体和含S气体作为添加气体时，在等离子体中分解而得的S成份与Pt作用组成了低沸点的化合物。由于这个原因，与采用Cl_2气体作腐蚀气体的情形相比，Pt的腐蚀速度得以提高。

因此，在要对上电极用Pt层1和电介质膜2进行腐蚀的工艺步骤中，应以相对慢的Pt腐蚀条件进行腐蚀，并在下电极用Pt层3一露出时就停止。在要对下电极用Pt层3进行腐蚀的下一步骤中，应以快的Pt腐蚀条件进行腐蚀。用这种方法，可以做出所需的电容器结构。

由上面所提到的那些实施例可以清楚地知道，按照本发明的工艺，采用含S气体作为Pt的腐蚀气体，或含S成份的气体作为添加气体，以改变电极用Pt为低沸点的S/Pt化合物；并在组成化合物后进行腐蚀；因此，可以提高Pt的腐蚀速度。相对于抗蚀剂的腐蚀速度比也可增加。

因此，本发明完成了一种新的半导体器件制造方法，它能提供高的加工精度以及生产装置高的生产效率。

说　明　书　附　图

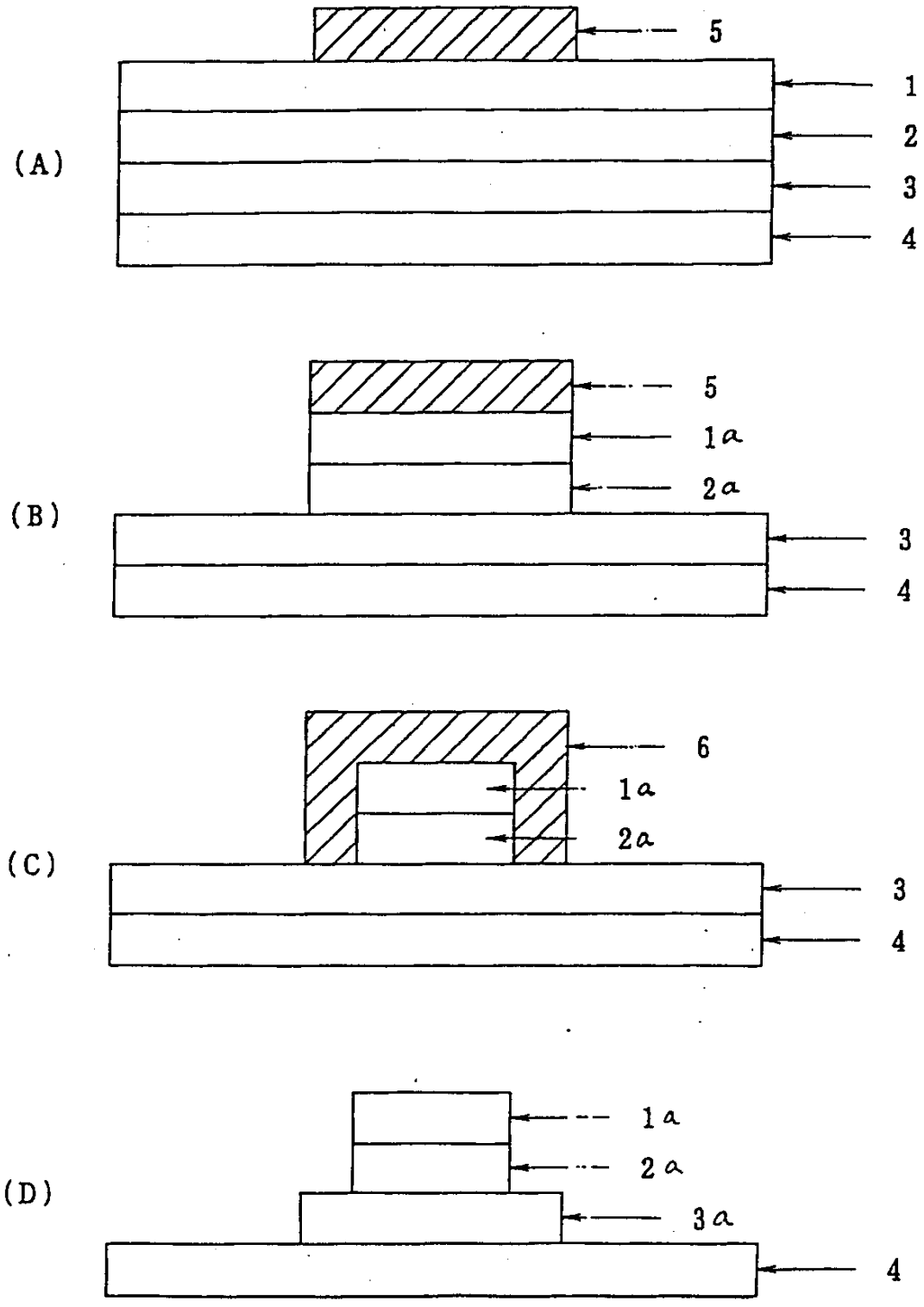


图　1

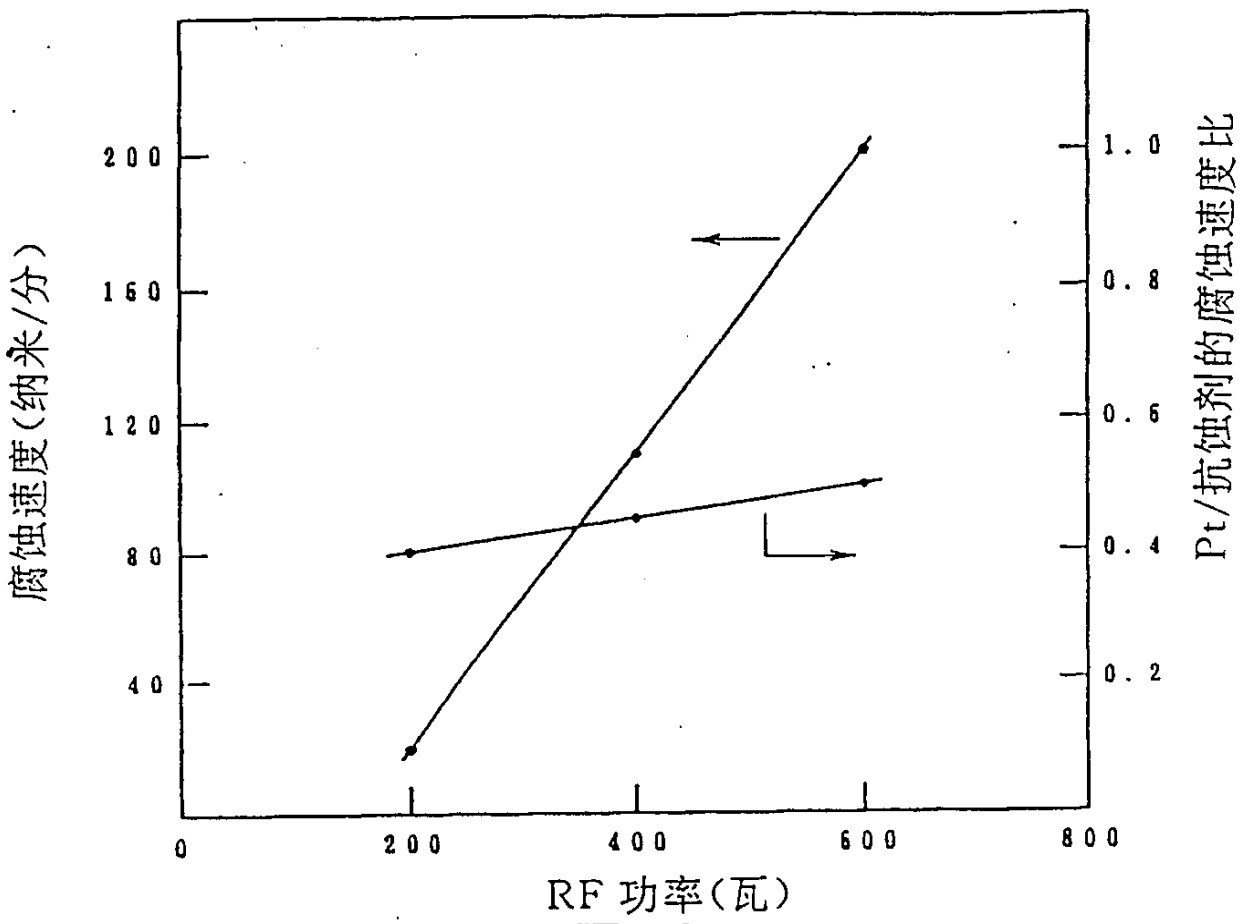

腐蚀速度(纳米/分)
200
160
120
80
40
0
200
400
600
800
RF 功率(瓦)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比

图 2

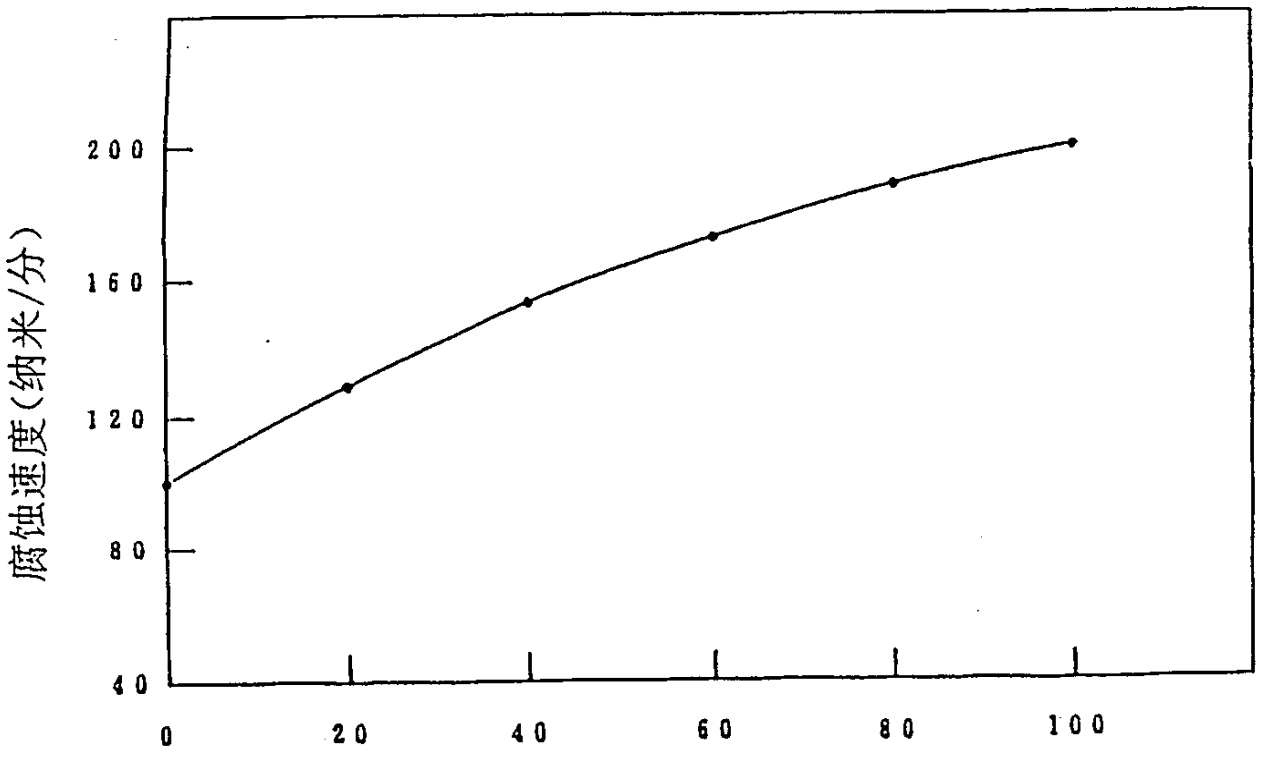

腐蚀速度(纳米/分)
200
160
120
80
40
0
20
40
60
80
100
腐蚀气体 $S_2Cl_2/(S_2Cl_2+Cl_2)$的混合比(%)

图 3

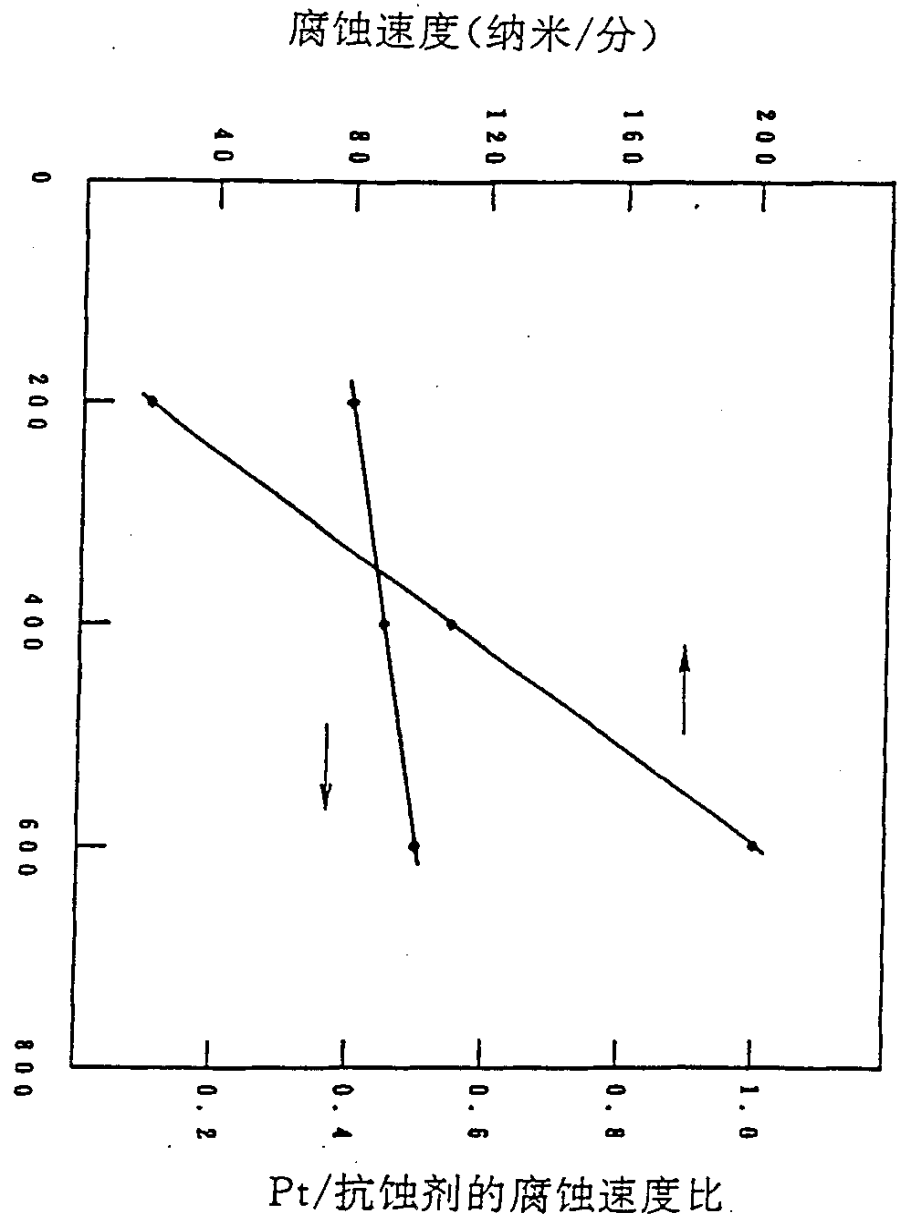

腐蚀速度(纳米/分)
40
80
120
160
200
0
200
400
600
800
RF 功率(瓦)
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比

图 4

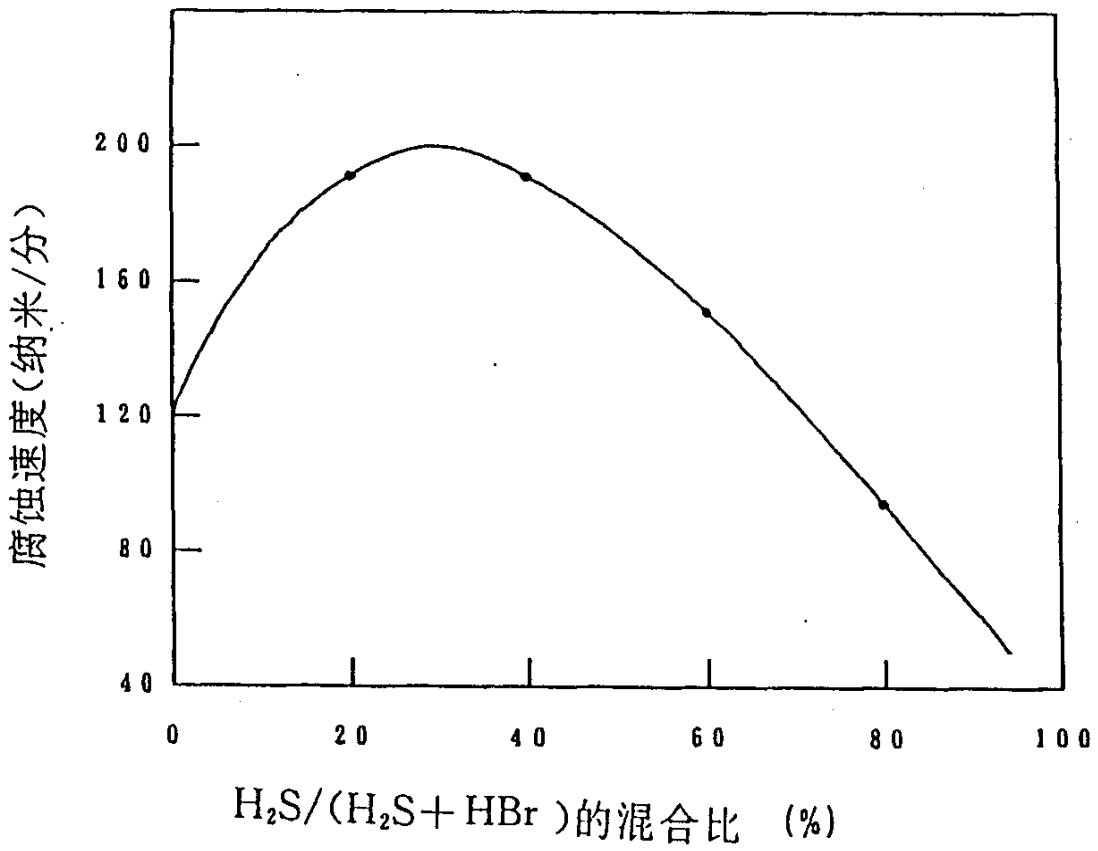


图 5

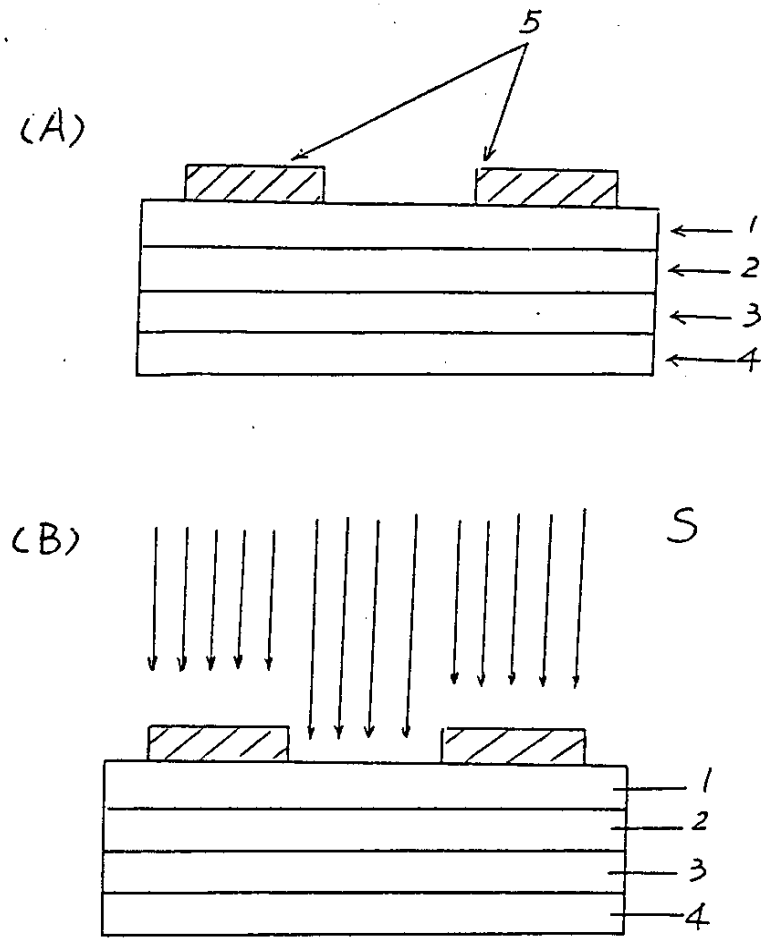


图 6

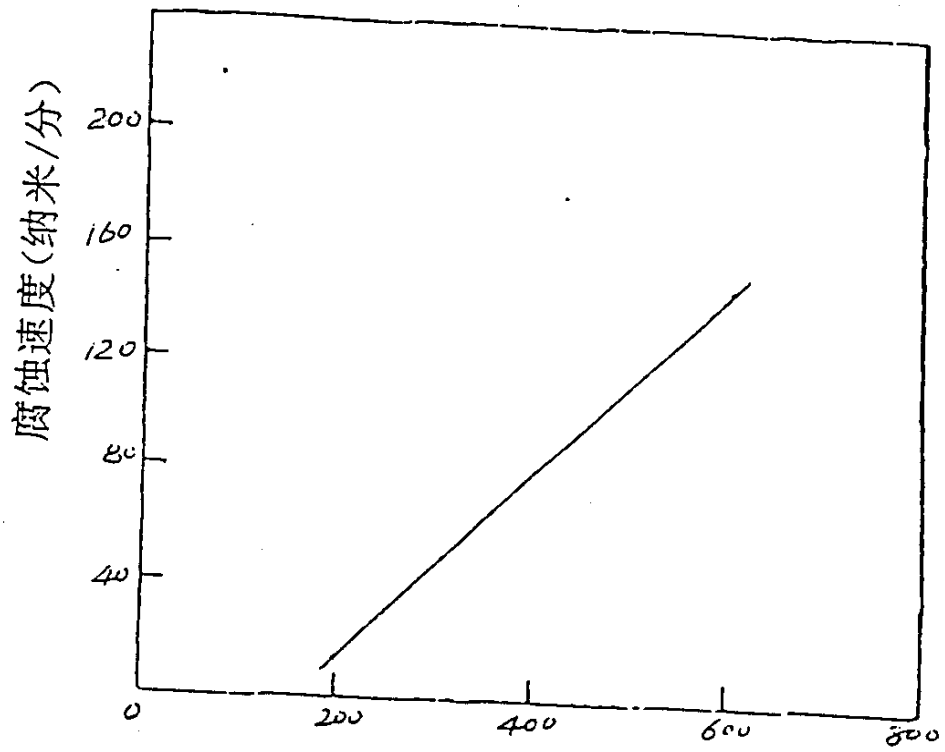


图 7

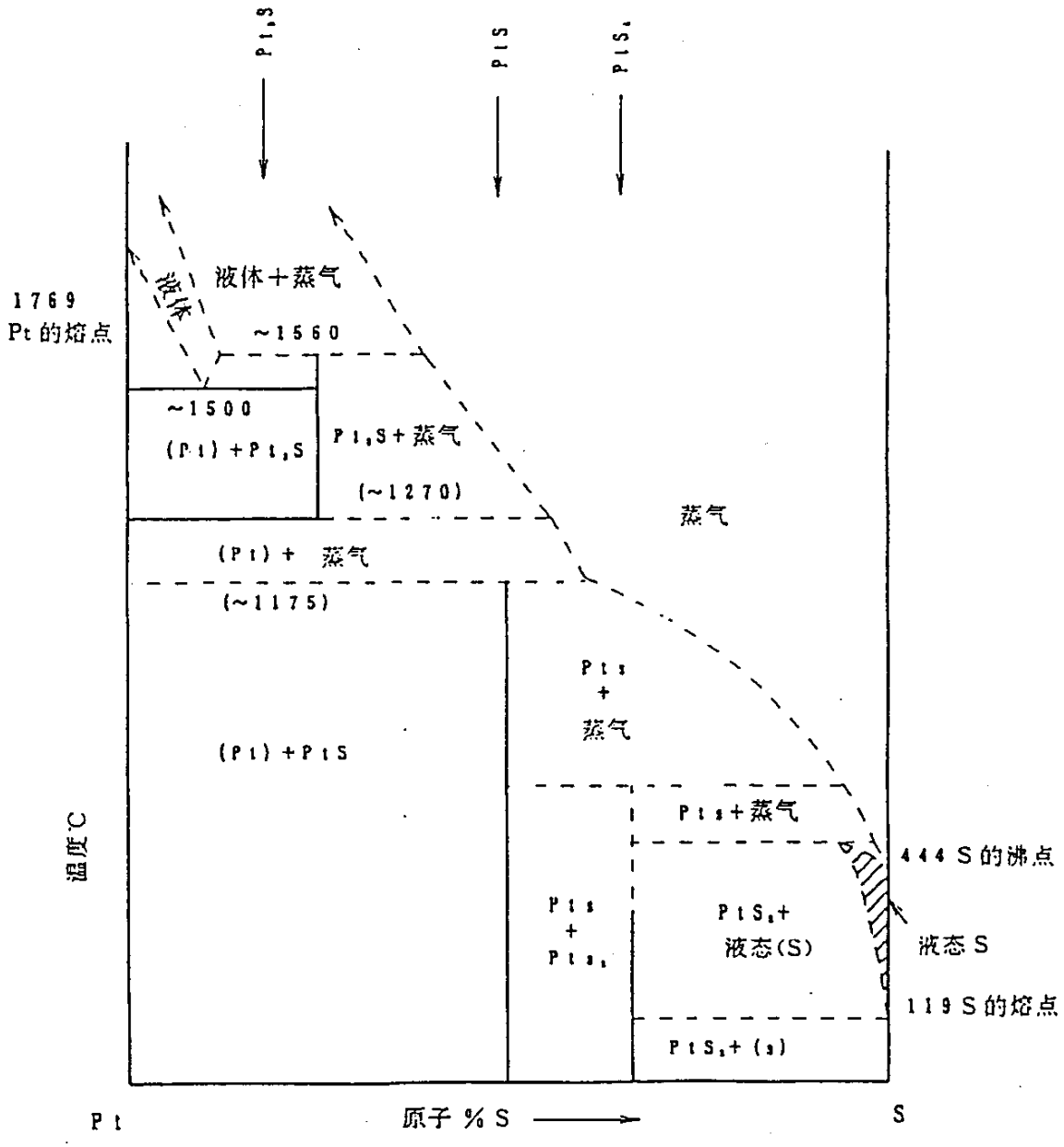

Pt3S
PtS
PtS2
液体
液体+蒸气
1769
Pt的熔点
~1560
~1500
(Pt)+Pt3S
Pt3S+蒸气
(~1270)
蒸气
(Pt)+ 蒸气
(~1175)
Pt3
+
蒸气
(Pt)+PtS
Pt3+蒸气
444 S的沸点
Pt3
+
Pt2
PtS2+
液态(S)
液态S
119 S的熔点
PtS2+(s)
温度℃
Pt
原子 % S
S

图 8

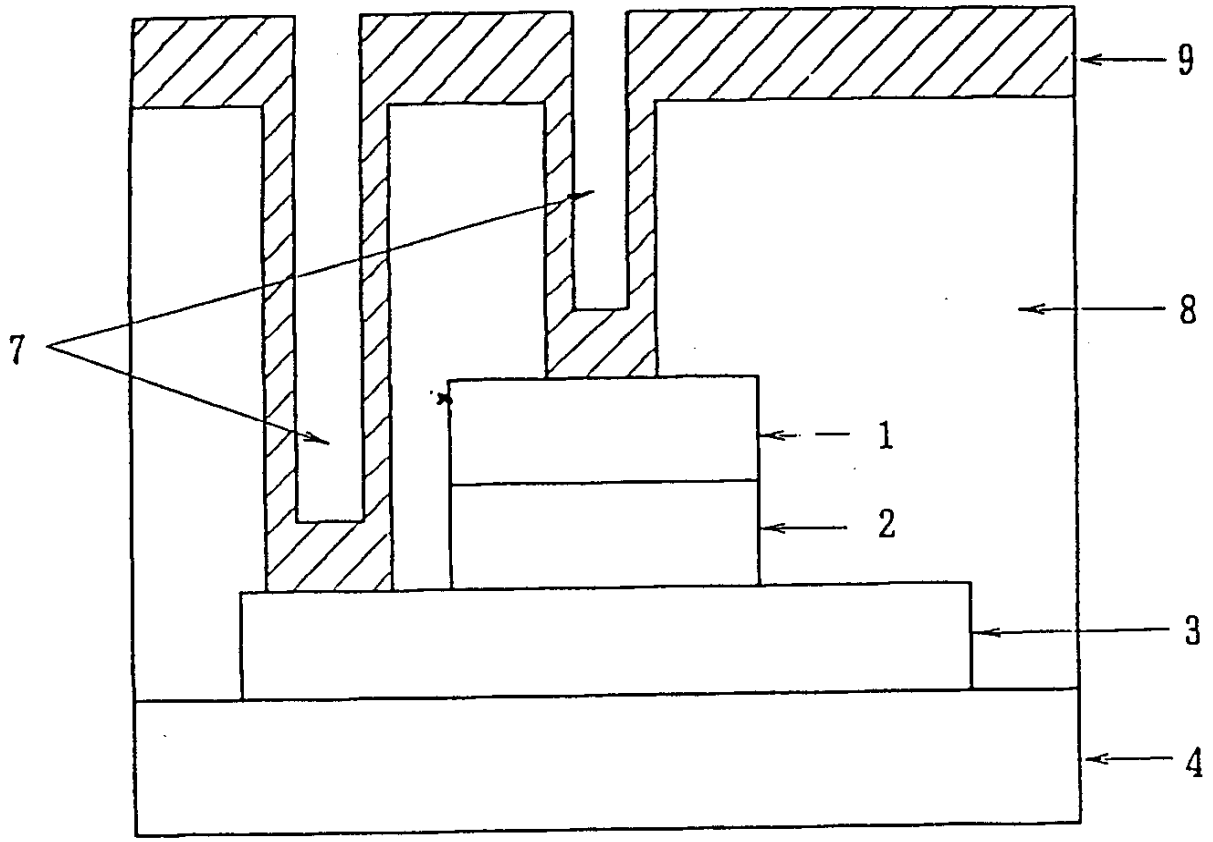

9
8
7
1
2
3
4

图 9

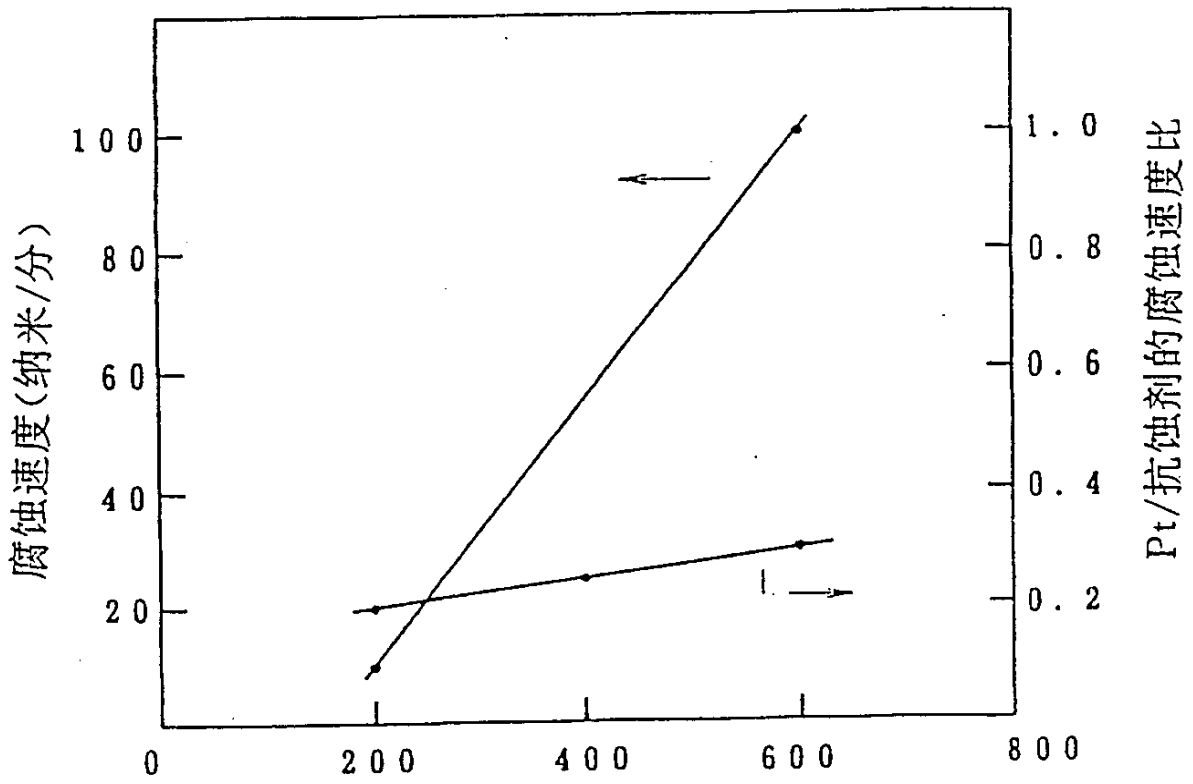

100
80
60
40
20
0
200
400
600
800
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
腐蚀速度(纳米/分)
Pt/抗蚀剂的腐蚀速度比
RF 功率(瓦)

图 10