

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-256077

(P2005-256077A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 3 F 1/20</b>	C 2 3 F 1/20	4 K 0 5 7
<b>C 2 3 F 1/30</b>	C 2 3 F 1/30	5 F 0 4 3
<b>H 0 1 L 21/308</b>	H 0 1 L 21/308 E	5 F 1 4 0
<b>H 0 1 L 29/78</b>	H 0 1 L 29/78 3 O 1 F	
	H 0 1 L 29/78 3 O 1 G	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)		

(21) 出願番号 特願2004-68784 (P2004-68784)

(22) 出願日 平成16年3月11日 (2004.3.11)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県周南市開成町4560番地

(72) 発明者 高橋 史治

山口県周南市政所4-5-5-202

(72) 発明者 原 靖

山口県周南市政所4-6-6-404

(72) 発明者 林 博明

山口県光市岩狩1-25-12

Fターム(参考) 4K057 WA02 WB11 WE04 WE30 WG02

WG03 WN01

5F043 AA37 BB25 GG10

5F140 AA26 BA01 BD11 BD13 BE10

BE14

(54) 【発明の名称】 エッチング液

(57) 【要約】

【課題】 多結晶Si (poly-Si)、Si酸化膜(SiO<sub>2</sub>)などにダメージを与えることなく、ゲート絶縁膜として用いられる難溶性の高誘電体材料であるハフニウム酸化膜等に対する選択エッチングレートが大きく、なおかつフッ酸を含まないエッチング液を提供する。

【解決手段】 二酸化ケイ素を溶解した亜リン酸及び/又はリン酸を含んでなるエッチング液を用いる。亜リン酸及び/又はリン酸に溶解した二酸化ケイ素は飽和又は過飽和まで溶解しているものを用いることが好ましい。

【選択図】 選択図なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

二酸化ケイ素を溶解した亜リン酸及び/又はリン酸を含んでなるエッチング液。

## 【請求項 2】

二酸化ケイ素を飽和又は過飽和まで溶解した亜リン酸及び/又はリン酸溶液である請求項 1 に記載のエッチング液。

## 【請求項 3】

半導体デバイスの高誘電体材料をエッチングする請求項 1 及至請求項 2 のいずれかに記載のエッチング液。

## 【請求項 4】

半導体デバイスの高誘電体材料が、アルミニウム、ハフニウム、ジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも一つの酸化物及び/又はケイ酸塩を含んでいる請求項 1 及至請求項 3 のいずれかに記載のエッチング液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は酸化ハフニウムなどエッチングが困難な金属酸化物、ケイ酸塩を含んでなる高誘電体材料のエッチング液に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、半導体デバイスの微細化に伴い、ゲート幅を狭めるためにゲート絶縁膜の実行膜厚も薄くすることが必要不可欠となっている。しかしゲート絶縁膜を薄くすると、薄膜化に伴うリーク電流の増加や信頼性の低下といった問題が生じていた。そこで、この問題を解決するために従来からゲート絶縁膜に用いられてきた酸化物膜に代えて、誘電率が高くリーク電流を低く抑える高誘電体材料が提案されている。

## 【0003】

このような高誘電体材料としてはハフニウム酸化物膜、ジルコニウム酸化物膜等の金属酸化物があるが、これらの膜はエッチングされ難く、従来から用いられているエッチング液では処理できなかった。また、エッチングする際に基板上に露出している多結晶 Si (poly-Si)、Si 酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) までエッチングされてしまう恐れがあった。特に SiO<sub>2</sub> はダメージを受けやすく、SiO<sub>2</sub> にダメージを与えずに、ゲート絶縁膜だけを選択的にエッチングすることが望まれている。

## 【0004】

これまで、硫酸、塩酸、フッ酸等のエッチング液 (特許文献 1、2) やフッ酸とイソプロピルアルコールを含んだエッチング液 (特許文献 3) 等が提案されている。しかし毒物であるフッ酸を使用することは工業的に問題があった。また、それ以外のエッチング液ではいずれの場合もエッチングレートが低く、十分なものではでなかった。

## 【0005】

【特許文献 1】特開 2003 - 273066 号

## 【0006】

【特許文献 2】特開 2003 - 273068 号

【特許文献 3】特開 2003 - 332297 号

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明の目的は、露出している多結晶 Si (poly-Si)、Si 酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) などにダメージを与えることなく、ゲート絶縁膜として用いられる難溶性の高誘電体材料であるハフニウム酸化物膜等のエッチングレートが大きく、なおかつフッ酸を含まないエッチング液を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

## 【0008】

本発明者らはハフニウム酸化膜等の高誘電体材料のエッチング液について鋭意検討した結果、二酸化ケイ素を溶解した亜リン酸及び/又はリン酸を含んでなるエッチング液が  $\text{poly-Si}$ 、 $\text{SiO}_2$  などにダメージを与えることなく、難溶性のハフニウム酸化膜等に対してエッチングレートが大きいことを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0009】

以下に本発明を詳細に説明する。

## 【0010】

本発明のエッチング液の必須成分は亜リン酸及び/又はリン酸、及びそれに溶解している二酸化ケイ素である。溶解した二酸化ケイ素の状態は特に限定するものではないが、例えばポリシロキサンになっていると推測される。

10

## 【0011】

本発明のエッチング液は亜リン酸及び/又はリン酸に二酸化ケイ素を溶解させて調製することができるが、用いる亜リン酸、リン酸は工業的に使用され、容易に入手することができるものが使用できる。ここで、リン酸にはいわゆるオルトリン酸とも称される  $\text{H}_3\text{PO}_4$  が、亜リン酸には  $\text{H}_3\text{PO}_3$  で、工業的に使用され、容易に入手できるものを用いることができる。

## 【0012】

リン酸には水を含有するものがあるが、 $\text{Si}$  に対するダメージを抑制する観点から、含水率は低い方が好ましい。一方、全く水を含まなくても構わないが、結晶が析出する恐れがある。工業的には一般的に水分が10~25%程度のものが入手できる。

20

## 【0013】

二酸化ケイ素としては、通常市販されている粉末状シリカ等が使用できる。本発明では二酸化ケイ素が亜リン酸及び/又はリン酸に溶解しなくなるまで添加することが好ましい。本発明のエッチング液の二酸化ケイ素の濃度はリン酸、亜リン酸ともに0.1~10000ppmであり、好ましくは、1~1000ppmの範囲である。

## 【0014】

二酸化ケイ素の溶解はエッチングを行う温度以上で溶解させることが好ましい。エッチングを行う温度(例えば100~250)以下で溶解させて二酸化ケイ素の溶解が不十分なエッチング液を用いた場合、 $\text{Si}$  酸化膜にダメージを与える場合がある。

30

## 【0015】

本発明のエッチング液は高誘電体材料のエッチング、特にアルミニウム、ハフニウム、ジルコニウムのいずれか一つ以上を含んでなる酸化物及び/又はケイ酸塩を含んだ高誘電体材料のエッチングに利用できる。

## 【0016】

アルミニウム、ハフニウム、ジルコニウムの酸化物及び/又はケイ酸塩は、半導体基板上にCVD法(化学気相成長)などで成膜されるが、素子、回路を形成するためには、エッチングで不要な部分を取り除く必要がある。本発明のエッチング液を使用すれば、他の半導体材料にダメージを与えることがなく、アルミニウム、ハフニウム、ジルコニウムの酸化物及び/又はケイ酸塩を選択的にエッチングすることができる。

40

## 【0017】

また、半導体は多段階のプロセスを経て製造されるが、その際、酸化ハフニウム等が望ましくない形で、望ましくない場所に付着してしまうことがある。この様な酸化ハフニウム等をエッチング、除去、洗浄する際にも本発明のエッチング液を使用することができる。

## 【0018】

本発明のエッチング液を使用する時の温度は、100~250、好ましくは150~220である。処理温度が低いと酸化ハフニウム等のエッチングレートが低く、工業的に満足できる速度でエッチングすることが難しい。また、処理温度が高すぎると $\text{SiO}_2$ 等、高誘電体材料以外の半導体材料に対してダメージが発生し易くなってしまふ。

50

## 【0019】

本発明のエッチング液を使用し、酸化ハフニウム等をエッチングする際、超音波振動等などを使用し、エッチングを促進しても良い。

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明のエッチング液は、優れたエッチング能力を示すとともに、酸化ケイ素等の他の半導体素子の構成材料にダメージを与えないエッチング液として使用できる。

## 【実施例】

## 【0021】

以下、本発明の方法を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。 10

## 【0022】

以下の方法で調製したエッチング液を用い、シリコン基板上に成膜した高誘電体膜のハフニウムを含む酸化物、ケイ酸塩 ( $\text{HfO}_x$ 、 $\text{HfSiO}_x$ 、 $\text{HfSiON}_x$ ) のエッチング速度を測定した。また同様の方法で  $\text{Si}$ 、酸化ケイ素のエッチング性を熱酸化膜 ( $\text{Th-SiO}_2$ )、多結晶  $\text{Si}$  ( $\text{Poly-Si}$ ) ウエハを用いて評価した。

## 【0023】

エッチング速度は  $\text{NanoSpec 3000AE-T}$  ( $\text{NANO metrics}$  社製) を用い、エッチング前後での膜厚の差をエッチング時間で除して計算した。選択比は各高誘電体膜のエッチング速度を  $\text{Th-SiO}_2$  膜又は  $\text{Poly-Si}$  のエッチング速度で除して計算した。 20

## 【0024】

実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 3

< エッチング液の調製 >

亜リン酸 /  $\text{SiO}_2$  エッチング液

亜リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ 、キシダ化学(株)製) 50 g にシリカゲル 5 g 添加し、200 で1時間溶解させた。冷却した後、上澄み液を採取してエッチング液とした。

リン酸 /  $\text{SiO}_2$  エッチング液

リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、85%、キシダ化学(株)製) 50 g にシリカゲル 5 g 添加し、200 で1時間溶解させた。冷却した後、上澄み液を採取しエッチング液とした。 30

< エッチング評価 >

各種エッチング液に所定の温度で10分間、各種基板を浸漬し、水洗した後、各種基板の膜厚を測定し、それぞれのエッチング速度を測定した。エッチング速度を表1に、選択比を表2、表3に示した。

## 【0025】

【表 1】

	エッチング液	処理温度 (°C)	エッチング速度 (nm/分)				
			HfOx	HfSiOx	HfSiONx	Th-SiO <sub>2</sub>	Poly-Si
実施例 1	亜リン酸/SiO <sub>2</sub>	180	0.19	0.38	0.46	0.02	0.03
実施例 2	亜リン酸/SiO <sub>2</sub>	190	0.25	0.50	0.56	0.03	0.10
実施例 3	亜リン酸/SiO <sub>2</sub>	200	0.56	0.99	0.88	0.03	0.22
実施例 4	リン酸/SiO <sub>2</sub>	200	0.27	0.43	0.95	0.04	0.23
比較例 1	亜リン酸	200	0.50	0.90	0.90	24.7	0.22
比較例 2	リン酸	200	0.25	0.40	0.92	18.4	0.24
比較例 3	硫酸	200	0.09	0.20	0.17	0.14	0.01

10

20

30

40

【表 2】

	エッチング液	処理温度 (°C)	Th-SiO <sub>2</sub> に対する選択比		
			HfO <sub>x</sub>	HfSiO <sub>x</sub>	HfSiON <sub>x</sub>
実施例 1	亜リン酸/SiO <sub>2</sub>	180	9.5	19.0	23.0
実施例 2	亜リン酸/SiO <sub>2</sub>	190	8.3	16.7	18.7
実施例 3	亜リン酸/SiO <sub>2</sub>	200	18.7	33.0	29.3
実施例 4	リン酸/SiO <sub>2</sub>	200	6.8	10.8	23.8
比較例 1	亜リン酸	200	0.02	0.04	0.04
比較例 2	リン酸	200	0.01	0.02	0.05
比較例 3	硫酸	200	0.6	1.4	1.2

表中の数値は各高誘電体材料のエッチング速度をTh-SiO<sub>2</sub>のエッチング速度で除した値を示す。

10

【0027】

【表 3】

	エッチング液	処理温度 (°C)	Poly-Siに対する選択比		
			HfO <sub>x</sub>	HfSiO <sub>x</sub>	HfSiON <sub>x</sub>
実施例 1	亜リン酸/SiO <sub>2</sub>	180	6.3	12.7	15.3
実施例 2	亜リン酸/SiO <sub>2</sub>	190	2.5	5.0	5.6
実施例 3	亜リン酸/SiO <sub>2</sub>	200	2.5	4.5	4.0
実施例 4	リン酸/SiO <sub>2</sub>	200	1.2	1.9	4.1
比較例 1	亜リン酸	200	2.3	4.1	4.1
比較例 2	リン酸	200	1.0	1.7	3.8
比較例 3	硫酸	200	9.0	20.0	17.0

表中の数値は各高誘電体材料のエッチング速度をPoly-Siのエッチング速度で除した値を示す。

20