

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4152589号  
(P4152589)

(45) 発行日 平成20年9月17日(2008.9.17)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 21/306 (2006.01)

H O 1 L 21/306

D

請求項の数 20 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-536100 (P2000-536100)	(73) 特許権者	591020009
(86) (22) 出願日	平成11年1月28日 (1999.1.28)		マイクロン テクノロジー インコーポレ
(65) 公表番号	特表2002-507057 (P2002-507057A)		イテッド
(43) 公表日	平成14年3月5日 (2002.3.5)		MICRON TECHNOLOGY, I
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/001696		N CORPORATION
(87) 国際公開番号	W01999/046808		アメリカ合衆国 アイダホ州 83706
(87) 国際公開日	平成11年9月16日 (1999.9.16)		ボイズ サウス フェデラル ウェイ
審査請求日	平成16年4月8日 (2004.4.8)		8000
(31) 優先権主張番号	09/042,086	(74) 代理人	100075812
(32) 優先日	平成10年3月13日 (1998.3.13)		弁理士 吉武 賢次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100091487
前置審査			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止被覆の選択的エッチング法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハウリンケイ酸ガラス (B P S G)、リンケイ酸ガラス (P S G)、および二酸化ケイ素からなる群から選択される酸化物と接触している Si - N - O 無機反射防止被覆をエッチングする方法であって、

前記無機反射防止被覆にエッチング剤を塗布することを含んでなり、前記エッチング剤が、前記無機反射防止被覆を前記酸化物よりも大きな速度でエッチングすることの特徴とし、前記エッチング剤が、35 ~ 40 重量%の NH<sub>4</sub>F および 0.9 ~ 5.0 重量%の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> を水溶液中に含んでなるものである、エッチング方法。

【請求項 2】

前記エッチング剤が酸化剤をさらに含んでなる、請求項 1 に記載のエッチング方法。

【請求項 3】

前記酸化剤が、O<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> からなる群から選択される、請求項 2 に記載のエッチング方法。

【請求項 4】

前記エッチング剤が、1 重量部の過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、および 30 ~ 300 重量部の、39.2 ~ 39.9 重量%のフッ化アンモニウムおよび 0.9 重量%のリン酸の混合物を水溶液中に含んでなるものである、請求項 2 に記載のエッチング方法。

【請求項 5】

前記エッチング剤が TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム) を含んでなる、請求

10

20

項 2 に記載のエッチング方法。

【請求項 6】

前記エッチング剤が、1 部の T M A H ( 2 5 重量 % 水酸化テトラメチルアンモニウムおよび 7 5 重量 % の水含有溶液 ) および 6 ~ 7 部の水含有溶液を含んでなる、請求項 5 に記載のエッチング方法。

【請求項 7】

前記エッチング剤の p H が 1 1 を超える、請求項 1 に記載のエッチング方法。

【請求項 8】

前記エッチング剤の p H が 1 4 未満である、請求項 7 に記載のエッチング方法。

【請求項 9】

前記エッチング剤が  $\text{NH}_4\text{OH}$  を含んでなる、請求項 8 に記載のエッチング方法。

【請求項 10】

ハウリンケイ酸ガラス ( B P S G )、リンケイ酸ガラス ( P S G )、および二酸化ケイ素からなる群から選択される酸化物と接触している S i - N - O 無機反射防止被覆をエッチングする方法であって、

前記無機反射防止被覆にエッチング剤を塗布して、前記無機反射防止被覆を、前記酸化物の速度を超える速度でエッチングすることを含んでなり、前記エッチング剤が、3 5 ~ 4 0 重量 % の  $\text{NH}_4\text{F}$  および 0 . 9 ~ 5 . 0 重量 % の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を含んでなることを特徴とする方法。

【請求項 11】

ハウリンケイ酸ガラス ( B P S G )、リンケイ酸ガラス ( P S G )、および二酸化ケイ素からなる群から選択される酸化物と接触している S i - N - O 無機反射防止被覆をエッチングする方法であって、

前記無機反射防止被覆にエッチング剤を塗布して、前記無機反射防止被覆を、前記酸化物の速度を超える速度でエッチングすることを含んでなり、前記エッチング剤が、1 重量部の過酸化水素 (  $\text{H}_2\text{O}_2$  )、および 3 0 ~ 3 0 0 重量部の 3 9 . 2 ~ 3 9 . 9 重量 % のフッ化アンモニウムおよび 0 . 9 重量 % のリン酸の混合物を水溶液中に含んでなることを特徴とする方法。

【請求項 12】

ハウリンケイ酸ガラス ( B P S G )、リンケイ酸ガラス ( P S G )、および二酸化ケイ素からなる群から選択される酸化物と接触している S i - N - O 無機反射防止被覆をエッチングする方法であって、

前記無機反射防止被覆にエッチング剤を塗布して、前記無機反射防止被覆を、前記酸化物の速度を超える速度でエッチングすることを含んでなり、前記エッチング剤が、1 部の T M A H ( 2 5 重量 % 水酸化テトラメチルアンモニウムおよび 7 5 重量 % の水含有溶液 ) および 6 ~ 7 部の水含有溶液を含んでなることを特徴とする方法。

【請求項 13】

半導体基材上の半導体デバイス構造の上に絶縁層を施す工程、

前記絶縁層を通して前記半導体基材および前記半導体デバイス構造への開口部を設ける工程、

前記絶縁層上および前記開口部中にハウリンケイ酸ガラス ( B P S G )、リンケイ酸ガラス ( P S G )、および二酸化ケイ素からなる群から選択される酸化物層を施す工程、

S i - N - O 反射防止層を前記酸化物層と接触させて施す工程、

前記反射防止層上にフォトレジストの層を施す工程、

前記フォトレジスト層をパターン化する工程、および

前記反射防止層に、3 5 ~ 4 0 重量 % の  $\text{NH}_4\text{F}$  および 0 . 9 ~ 5 . 0 重量 % の  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を水溶液中に含んでなるエッチング剤を塗布する工程

を含んでなる集積回路の製造方法であって、前記無機反射防止層が前記酸化物層の速度を超える速度でエッチングされることを特徴とする方法。

【請求項 14】

前記エッチング剤が酸化剤を含んでなる、請求項 1 3 に記載の集積回路の製造方法。

【請求項 1 5】

前記酸化剤が、 $O_3$  および  $H_2O_2$  からなる群から選択される、請求項 1 4 に記載の集積回路の製造方法。

【請求項 1 6】

前記エッチング剤が、1 重量部の過酸化水素 ( $H_2O_2$ )、および 30 ~ 300 重量部の 39.2 ~ 39.9 重量%のフッ化アンモニウムおよび 0.9 重量%のリン酸の混合物を水溶液中に含んでなる、請求項 1 5 に記載の集積回路の製造方法。

【請求項 1 7】

前記エッチング剤が、1 部の TMAH (25 重量%水酸化テトラメチルアンモニウムおよび 75 重量%の水含有溶液) および 6 ~ 7 部の水含有溶液を含んでなる、請求項 1 5 に記載の集積回路の製造方法。

【請求項 1 8】

前記エッチング剤の pH が 11 を超える、請求項 1 3 に記載の集積回路の製造方法。

【請求項 1 9】

前記エッチング剤の pH が 14 未満である、請求項 1 8 に記載の集積回路の製造方法。

【請求項 2 0】

前記エッチング剤が  $NH_4OH$  を含んでなる、請求項 1 9 に記載の集積回路の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は、集積回路デバイスの製作に、より詳しくは、無機反射防止被覆（誘電体反射防止被覆または DARC と呼ぶ）を、その下にある酸化物層を過度にエッチングせずに、エッチングする方法に関する。

【0002】

【発明の背景】

無機反射防止被覆は、露出光を反射する構造で起こり得る過剰露光に対処するために使用する。説明のために、図 1 に関して、部分的に完成した集積回路を示す。半導体基材 10 の中および上に電界酸化物区域 (field oxide region) 11 が形成されている。ポリシリコンまたはポリサイド (polycide) ゲート電極 14 が形成されている。誘電体層 16 がゲート電極を被覆している。酸化物層 20、典型的にはホウリンケイ酸ガラス (BPSG)、を誘電体層 16 の上に成長させる。フォトレジストの層を酸化物層 20 の上に塗布し、パターン化し、マスクを形成する。酸化物層 20 の反射表面および使用する深紫外光 22 の強度のために、光線 22 がフォトレジスト層 (PR) の上に反射され、過剰露光を引き起こす。得られるフォトレジストマスクはその中に切込を有する。従って、その後続く層がフォトレジストマスクによりパターン化され、エッチングされると、図 2 の上面図に示す様に、切込 24 が生じる。

【0003】

この問題に対処するために、図 3 に示す様に、反射防止被覆 (DARC) 24 を一般的に使用する。DARC 24 は、一般的に大部分が Si で構成され、次に多い元素が O であり、残りが N である。露光の後、DARC は湿式エッチングを使用して除去される。湿式エッチング溶液は、BPSG の様な酸化ケイ素を大きく、時として優先的に、攻撃する。従って、湿式エッチングを行なう時、特に BPSG を使用する場合、下側にある酸化物層 20 が過剰に除去されることがある。これが起こると、図 4 に示す様に、DARC 24 の張出しが形成される。この張出しは、その後続く堆積作業（例えば DARC 24 が上に伸びている空洞の中に層を堆積させる場合）、を妨害するか、またはそれと反作用することがある。

【0004】

先行技術のエッチング技術は、特定の状況下で、エッチング用に特殊な溶剤を使用する。

10

20

30

40

50

Wei et al.の米国特許第5,449,639号は、過酸化水素、アンモニア、および水の溶液を使用して金属をエッチングする方法を記載している。Izumi et al.の米国特許第5,022,961号は、フッ化水素酸(HF)または他のハロゲン化物含有物質をアルコールと組み合わせて使用する、ケイ素の熱酸化物被膜のエッチングに関する。Maeda et al.の米国特許第4,746,397号は、フッ素含有物質およびアルコール、ケトンまたはカルボン酸を使用してSiO<sub>2</sub>被膜をエッチングする方法を開示している。

しかし、隣接する酸化物の腐食を防止し、または最少に抑えながら、DARCを選択的にエッチングする様に設計された方法が依然として必要とされている。

【0005】

【発明の概要】

DARCを「選択的に」エッチングするとは、隣接する酸化物に対してDARCを優先的にエッチングし、DARCが酸化物よりも高い速度でエッチングされることを意味する。

本発明は、DARCの様な反射防止被覆を選択的にエッチングする方法を提供する。

本発明の一態様では、イオン化し得るフッ素含有化合物と酸または塩基の溶液を使用してDARCを選択的にエッチングする。好ましい実施態様では、エッチング剤は、約35~40重量%のNH<sub>4</sub>Fおよび約0.9~5.0重量%のH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の水溶液からなる。

【0006】

本発明の別の態様では、酸化剤をエッチング剤に加え、DARC/BPSGエッチング率を>1にする。この方法の好ましい実施態様では、約1部の過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を、30~300部の、約39.2~39.9重量%のフッ化アンモニウム、および約0.9重量%のリン酸を水溶液中に含んでなるエッチング剤に加える。本方法の別の好ましい実施態様は、約1部のTMAH(25重量%の水酸化テトラメチルアンモニウムおよび75重量%の水溶液、好ましくは水)および約6~7部の水溶液、好ましくは水、を含んでなるエッチング剤を使用する。

本発明のさらに別の態様では、エッチング剤のpHレベルを11~14に引き上げる。

本発明のこれらの、および他の目的、特徴および利点は、下記の、本発明の好ましい実施態様の詳細な説明から明らかである。

【0007】

【好ましい実施態様の詳細な説明】

本発明は、一般的に周囲の酸化物層および構造よりも優先的にDARCをエッチングする方法に関する。従って、本発明は、DARCを除去し、酸化物を保存することが望ましいすべての分野に広く適用できる。

さらに、本発明には湿式エッチングが関与する。湿式エッチングでは、エッチングすべき表面上に、液体形態の化学エッチング剤を、スプレーまたは浸漬により、塗布する。次いで、エッチング剤の濃度および所望のエッチング深度に応じて所望の時間、エッチング剤を表面と接触させておく。所望の時間が経過した後、典型的にはエッチングした表面を脱イオン水で濯ぐことにより、化学エッチング剤を除去する。

用語「エッチング剤」は、標的とする材料の層を溶解させるのに使用する化学薬品を意味する。用語「基材」は、半導体ウェハにおける半導体材料の最も下側の層を意味する。

用語「半導体デバイス構造」は、基材上に製作される、すべてのゲート、ダイオード、接合部、抵抗、コンデンサー、絶縁体、および接点を含むすべての構造を意味する。

【0008】

第一の好ましい実施態様を図3で説明する。この図で、好ましくは単結晶シリコンで構成される基材10からなる、部分的に完成した集積回路の一部を示す。

基材10の中および上に、電界酸化物区域11およびポリシリコンまたはポリサイドゲート電極14の様な半導体デバイス構造が形成されている。半導体デバイス構造の上に、厚い絶縁誘電体層16が堆積している。次いで、誘電体層16の上に酸化物層20を成長させる。好ましい実施態様では、酸化物層はホウリンケイ酸ガラス(BPSG)で構成されるが、他の酸化物、例えばリンケイ酸ガラス(PSG)、等も使用できる。次に、典型的には化学的気相堆積法により、DARC層24を酸化物層20の上に堆積させる。

10

20

30

40

50

DARC層24は、一般的に大部分がSiで構成され、次に多い元素がOであり、残りがNである。その様な、Si/O/Nから製造される反射防止被覆またはDARCは無機反射防止被覆と呼ばれ、深紫外光を吸収する。DARCの代表的な組成物は下記の通りである。

DARC320: Si/O/N原子濃度に関して65%/25%/10%。

I-線DARC: Si/O/N原子濃度に関して54%/36%/10%。

高KDARC: Si>65%、残り=O、N原子濃度、例えばSi/O/N原子濃度に関して70%/20%/10%。

DARC24を塗布した後、フォトレジストPRの層を基材の上に塗布し、パターン化し、フォトレジストマスクを形成する。DARC24は、フォトレジストPRの過剰露光を阻止し、フォトレジストを剥離する際の酸化物層20の点食も防止する。露光完了後、DARC24を除去するのが望ましい。DARCの除去には湿式エッチングを使用する。

#### 【0009】

上記の様に、湿式エッチングの際、エッチング溶液は、DARC24のアンダーカットを引き起こさない様に、酸化物層20よりも、DARCに対して高い選択性を有するのが好ましい。DARC24のアンダーカットは図4に示す。本発明の一態様では、イオン化し得るフッ素含有化合物の水溶液を使用し、DARCを選択的にエッチングする。好ましい実施態様では、エッチング剤は、水溶液中に10~40重量%のフッ素化合物を含んでなる。第二の好ましい実施態様では、エッチング剤は、約35~40重量%のNH<sub>4</sub>Fおよび約0.9~5.0重量%のH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の水溶液からなる。

これらのフッ素およびフッ化アンモニウム混合物を塗布することにより、DARC/BPSGエッチング率>1が達成され、BPSG層を保存しながら、DARC24をエッチングすることができる。

#### 【0010】

本発明の第二の態様では、酸化剤を公知のエッチング剤に加えることにより、さらにDARC/BPSGエッチング率>1が達成される。公知のエッチング剤には、HCl、HNO<sub>3</sub>、HF、またはH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含む化合物があるが、これらに限定するものではない。好ましい酸化剤には、O<sub>3</sub>およびH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>があるが、これらに限定するものではない。本方法の好ましい実施態様では、約1重量部の過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を、30~300重量部の、約39.2~39.9重量%のフッ化アンモニウム、および約0.9重量%のリン酸を水溶液中に含んでなるエッチング剤に加える。

#### 【0011】

本方法のさらに好ましい実施態様では、約1重量部の過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を、30~300重量部の、約39.2~39.9重量%のフッ化アンモニウム、約0.9重量%のリン酸、および59.2~59.9重量%の水を含んでなるエッチング剤に加える。

#### 【0012】

本方法のさらに好ましい実施態様は、約1部のTMAH(25重量%の水酸化テトラメチルアンモニウムおよび75重量%の水溶液、好ましくは水)および6~7部の水溶液、好ましくは水、を含んでなるエッチング剤を使用する。

この溶液は、5分間で、高KDARCを217~537オングストロームエッチングするが、BPSGは2~3オングストロームしかエッチングしない。

本発明により、元のエッチング剤に酸化剤を加えることにより、43~100オングストローム/分の高KDARCエッチング率が達成される。BPSGと比較したI-線DARCエッチングに関して、酸化剤で強化されたエッチング剤および元のエッチング剤の相対的なエッチング率を測定すると、元のエッチング剤はエッチング率または選択性が約1である。従って、元のエッチング剤は、DARCおよびBPSGをほぼ同じ速度でエッチングする。本発明により酸化剤で強化されたエッチング剤は、エッチング率または選択性が>2である。従って、酸化剤で強化されたエッチング剤は、I-線DARCを、BPSGをエッチングする速度の2倍を超える速度でエッチングする。

#### 【0013】

本発明のもう一つの面により、エッチング剤のpHが11を超え、好ましくは11～14になる様にpHレベルを増加することにより、DARC/BPSGエッチング率 $>1$ を追加的に達成することができる。本発明では、エッチング剤の製造に使用する塩基の濃度を変えることにより、pHレベルを操作することができる。本方法の好ましい実施態様は、 $\text{NH}_4\text{OH}$ を含む水溶液を含んでなる。

上記の実施態様のいずれかを混合または使用する際、温度は重要な変数ではない。ほとんどの用途には、 $19.5 \sim 23.5$  の温度範囲が典型的である。

上記の説明および図面は、本発明の目的、特徴および利点を達成する好ましい実施態様を説明するだけであって、本発明を制限するものではない。請求項の精神および範囲に入る本発明の修正はすべて本発明の一部である。

10

【図面の簡単な説明】

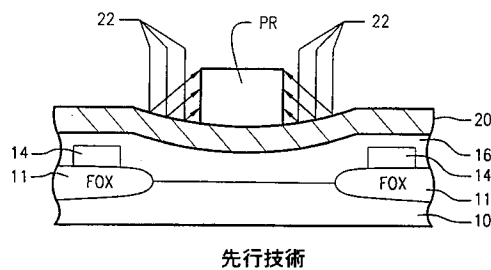
【図1】 露光を行なっている、部分的に完成した集積回路の断面図である。

【図2】 切込形成の問題を示す、図1の構造の上面図である。

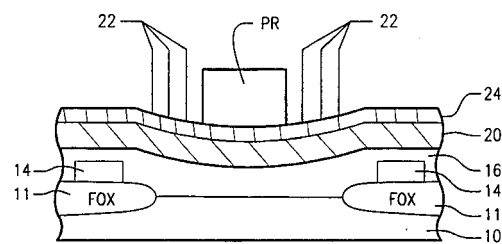
【図3】 DARC層を塗布してフォトリソストPRを保護した、露光を行なっている、部分的に完成した集積回路の断面図である。

【図4】 DARC層のアンダーカットの問題を示す断面図である。

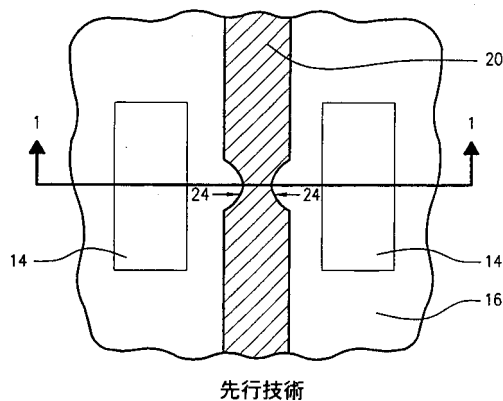
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100107342

弁理士 横田 修孝

(74)代理人 100113365

弁理士 高村 雅晴

(72)発明者 ケビン、ジェームズ、トーレク

アメリカ合衆国アイダホ州、ボーイズ、チェリー、レイン、ビー 3 0 2、2 8 7 2

(72)発明者 リー、フーンチー

アメリカ合衆国アイダホ州、ボーイズ、エス・ブロウニング、アベニュー、4 9 3

(72)発明者 ベッジ、サティシュ

アメリカ合衆国アイダホ州、ボーイズ、イー・レッド、セダー、レイン、2 7 1 2、アパートメント、3 0 4

審査官 酒井 英夫

(56)参考文献 特開平 0 9 - 2 7 5 0 9 1 ( J P , A )

特開平 0 8 - 0 6 4 5 7 4 ( J P , A )

特開昭 6 0 - 1 3 7 0 2 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 21/304,21/306,21/308