

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年6月7日 (07.06.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/063942 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/308 (2006.01) H01L 29/78 (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/323939
- (22) 国際出願日: 2006年11月30日 (30.11.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-348105 2005年12月1日 (01.12.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢口 和義 (YAGUCHI, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒1250051 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 島田 憲司 (SHIMADA, Kenji) [JP/JP]; 〒1250051 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 安部 幸次郎 (ABE, Kojiro) [JP/JP]; 〒1250051 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 プリヂェストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEMICONDUCTOR SURFACE TREATMENT AGENT

(54) 発明の名称: 半導体表面処理剤

(57) Abstract: Provided is a semiconductor surface treatment agent containing a fluorine compound, a water-soluble organic solvent and an inorganic acid, and water for the rest. A semiconductor device manufacturing method for etching a high dielectric constant insulating material by using the semiconductor surface treatment agent is also provided. The high dielectric constant insulating material used in the transistor forming step in the semiconductor device manufacture is selectively and efficiently etched, and even high dielectric constant materials, which are more difficult to be etched, are easily etched in a short time.

(57) 要約: フッ素化合物と水溶性有機溶剤と無機酸を含有し、残部が水からなる半導体表面処理剤および、該半導体表面処理剤を用い高誘電率絶縁材料をエッチングする半導体デバイスの製造方法を提供する。本発明によれば、半導体デバイス製造のトランジスタ形成工程に用いられる高誘電率絶縁材料を選択的に、かつ効率よくエッチングし、さらにエッチングが困難である高誘電率絶縁材料に対しても短時間で容易にエッチングすることができる。

WO 2007/063942 A1

明 細 書

半導体表面処理剤

技術分野

[0001] 本発明は、半導体素子製造において、トランジスタ形成工程に用いられる高誘電率絶縁材料のエッチング液として、リソグラフィ工程で用いられるレジストの現像液や剥離液として、更にはアッシング後の洗浄液として用いられる半導体表面処理剤及び、それを用いた半導体デバイスの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体素子製造における半導体表面処理剤として、従来より、フッ素化合物を含有する組成物が使用されている(特許文献1)。

[0003] ところで、近年の半導体デバイスにおける高集積化及びゲート絶縁層の薄層化に伴って、トランジスタへゲート電圧をバイアスした時の絶縁層を挿入でのトンネル電流の増加が問題となっている。このトンネル電流増加の問題を抑制するために、誘電率3.9であるシリコン酸化物に代わって、誘電率10以上を有する高誘電率絶縁材料を採用する方法がある。この様な高誘電率絶縁材料としては、 Al_2O_3 、 HfO_2 、 Y_2O_3 及び ZrO_2 などの希土類元素酸化物やランタノイド系元素の酸化物が候補材料として検討されている。これらの高誘電率絶縁材料を用いれば、ゲート長を微細にしてもスケールリング則に則ったゲート絶縁材料容量を保持しつつ、ゲート絶縁層としてトンネル電流を防げる厚さにすることができる。

[0004] このような高誘電率絶縁材料を用いたトランジスタの形成には、高誘電率絶縁材料を選択的にエッチングする工程が必須である。この工程に従来のプラズマガスを用いたドライエッチング方法を適用した場合は、シリコンの酸化物、窒化物およびポリシリコン等の絶縁材料やメタル材料がエッチングされてしまい、精密な加工が困難となる。そのため、シリコンの酸化物、窒化物およびポリシリコン等の絶縁材料やメタル材料に対する腐食性が少なく、高誘電率絶縁材料のみを選択的に、かつ効率よくエッチングする性能をもつ薬液によるウェットエッチング法が注目されてきた。

[0005] このウェットエッチング法を適用する場合、成膜温度が低くまたは成膜時間が短い

高誘電率絶縁材料よりも、成膜温度が高くまたは成膜時間が長い高誘電率絶縁材料の方が、エッチングが困難となることが明らかとなっている。

一般的に高誘電率絶縁材料をエッチングする半導体表面処理剤として、例えばフッ化水素とヘテロ原子を有する有機溶媒及び有機酸から選ばれる少なくとも1種と水からなり、水の濃度が40重量%以下であるエッチング液及びエッチング方法が提案されている(特許文献2)。

該薬液は、高誘電率絶縁材料のエッチング力が小さく、高誘電率絶縁材料に対するエッチング能力が十分とはいえない。またその他にも、高誘電率絶縁材料の半導体表面処理剤に関する特許が出願されているが、成膜温度が高くまたは成膜時間が長い高誘電率絶縁材料が主流になってきている中で、このような高誘電率絶縁材料に対するエッチング能力が十分に満たされている半導体表面処理剤は未だ開発されていない。

このことから、エッチングが困難である高誘電率絶縁材料に対しても短時間で容易にエッチングするために、高誘電率絶縁材料に対するエッチング力を向上させた半導体の表面処理剤の開発が切望されていた。

[0006] 特許文献1:特開平7-201794号公報

[0007] 特許文献2:特開2003-332297号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、半導体の製造工程に適応した半導体表面処理剤を提供することにある。特に、トランジスタのトンネル電流抑制の技術に不可欠な高誘電率絶縁材料を用いた半導体デバイスの製造において、シリコンの酸化物、窒化物およびポリシリコン等の絶縁材料やメタル材料に対する腐食性が少なく、選択的に、かつ効率よく高誘電率絶縁材料をエッチングし、さらにエッチングが困難である高誘電率絶縁材料に対しても短時間で容易にエッチングできる半導体表面処理剤及びこれを用いた半導体素子の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、フッ素化合物と水

溶性有機溶剤と無機酸を含有し、残部が水からなることを特徴とする半導体表面処理剤において、高誘電率絶縁材料の微細な加工が可能であり、かつシリコンの酸化物、窒化物およびポリシリコン等の絶縁材料やメタル材料に対する腐食性が少ないという極めて優れた特性が有ることと、エッチングが困難である膜に対しても短時間で容易にエッチングできることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0010] すなわち、本発明はフッ素化合物と水溶性有機溶剤と無機酸を含有し、残部が水からなることを特徴とする半導体表面処理剤に関するものである。更にまた、本発明は上記半導体表面処理剤を用い高誘電率絶縁材料をエッチングすることを特徴とする半導体デバイスの製造方法に関するものである。

発明の効果

- [0011] 本発明の半導体表面処理剤を用いて高誘電率絶縁材料をエッチングすることにより、従来のプラズマガスを用いたエッチング方法のみでは困難である高誘電率絶縁材料の選択的エッチングが可能であり、かつシリコンの酸化物、窒化物およびポリシリコン等の絶縁材料やメタル材料に対する腐食を抑制する事ができる。さらに従来の手法ではエッチングが困難であった成膜条件の厳しい高誘電率絶縁材料に対しても、短時間で容易にエッチングすることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0012] 本発明に使用するフッ素化合物は、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、フッ化セリウム、四フッ化ケイ素、フッ化ケイ素酸、フッ化窒素、フッ化リン、フッ化ビニリデン、三フッ化ホウ素、ホウフッ化水素酸、フッ化ホウ素酸アンモニウム、モノエタノールアミンフッ化水素塩、メチルアミンフッ化水素塩、エチルアミンフッ化水素塩、プロピルアミンフッ化水素塩、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化テトラエチルアンモニウム、フッ化トリエチルメチルアンモニウム、フッ化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、フッ化テトラエトキシアンモニウム、フッ化メチルトリエトキシアンモニウム等のフッ素化合物塩、またはフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、酸性フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、酸性フッ化カリウム、フッ化ケイ素酸カリウム、六フッ化リン酸カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、フッ化亜鉛、フッ化アルミニウム、フッ化第一錫、フッ化鉛、三フッ化アンチモン等

の金属フッ素化合物が挙げられる。なかでも好ましいフッ素化合物は、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化ナトリウム、及びフッ化カリウムである。

[0013] 半導体表面処理剤中のフッ素化合物濃度は、0.001～10重量%、好ましくは0.05～8重量%の範囲である。0.001重量%以上とすることにより好適な高誘電率絶縁材料のエッチング速度が得られ、10重量%以下とすることにより、シリコンの酸化物、窒化物およびポリシリコン等の絶縁材料やメタル材料に対する腐食が生じない。

[0014] 本発明に用いられる上記フッ素化合物は、単独でも2種類以上組み合わせて用いてもよい。また上記フッ素化合物の濃度を大きくすることにより、高誘電率絶縁材料のエッチングレートを大きくすることができることから、シリコンの酸化物、窒化物等の絶縁材料やメタル材料を腐食しない程度までフッ素化合物の濃度を大きくすることが好ましい。

[0015] 本発明に使用する水溶性有機溶剤は、例えば γ -ブチロラクトン等のラクトン類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、アセトニトリル、ベンズニトリル等のニトリル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類が挙げられる。なかでも好ましい水溶性有機溶剤は、グリコールエーテル類、およびアルコール類である。

[0016] 半導体表面処理剤中の水溶性有機溶剤濃度は、1～99重量%、好ましくは30～95重量%の範囲である。1重量%以上とすることにより水溶性有機溶剤の添加効果が得られ、99重量%以下とすることにより高誘電率絶縁材料のエッチング力が小さくなることが回避される。

[0017] 本発明に用いられる上記水溶性有機溶剤は、単独でも2種類以上組み合わせて用いてもよい。また上記水溶性有機溶剤を添加することにより、シリコンの酸化物、窒化物等の絶縁材料やメタル材料を腐食することなく、高誘電率絶縁材料を選択的にエッチングすることができる。

[0018] 本発明に使用する無機酸は、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、次亜リン酸、炭酸、スルフ

アミン酸、ホウ酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、亜硝酸、アミド硫酸等が挙げられ、この中では硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、亜硝酸、またはアミド硫酸が好ましい。

[0019] 無機酸の濃度は、含まれる水への溶解度によって適宜決定されるが、好ましくは50重量%以下、更に好ましくは1~15重量%の範囲である。50重量%以下とすることにより、エッチング対象となる高誘電率絶縁材料以外に本来エッチングによるダメージを与えたくない材料がエッチングされることが回避される。

[0020] 本発明に用いられる上記無機酸は、単独でも2種類以上組み合わせて用いてもよい。また、上記無機酸を添加することにより、シリコンの酸化物、窒化物等の絶縁材料が腐食しにくくなり、さらにより効率的に高誘電率絶縁材料をエッチングすることができる。このことから、エッチングが困難であった成膜条件の厳しい高誘電率絶縁材料に対しても短時間で容易にエッチングすることができる。

[0021] また、本発明の半導体表面処理剤中に含まれる酸は、無機酸が好ましい。無機酸の代わりに有機酸を含んだ、フッ素化合物、水溶性有機溶剤、有機酸の組成では、高誘電率絶縁材料のエッチング力が小さいか、もしくは該絶縁材料のエッチング力が大きい場合でもエッチングしてはならないシリコンの酸化物、窒化物等の絶縁材料やメタル材料を腐食してしまい、選択的な高誘電率絶縁材料のエッチングができない。

本発明の半導体表面処理剤は、フッ素化合物、水溶性有機溶剤、無機酸を組み合わせたものであるが、有機酸を組み合わせた組成物に比べ、シリコンの酸化物、窒化物等の絶縁材料やメタル材料を全く腐食することなく、高誘電率絶縁材料を極めて高選択的にエッチングすることができる。

[0022] また、本発明の半導体表面処理剤は、エッチング対象である高誘電率絶縁材料を全てエッチングする工程で用いられるが、従来のプラズマガスを用いたドライエッチング方法で、酸化物、窒化物等の絶縁材料に対してダメージを与えない程度までエッチングした後、未エッチング部の高誘電率絶縁材料の除去に用いることもできる。

[0023] さらに、本発明の半導体表面処理剤には、濡れ性を向上させる、またはウェハーを処理した後にウェハーに付着するパーティクル、もしくは金属コンタミを抑制する、ま

たは絶縁材料に対するダメージを抑制する等の、エッチング性能を向上させる目的で、従来から使用されている添加剤を配合してもよい。このような添加剤としては、界面活性性能を有する化合物、キレート能を有する化合物、水溶性高分子等が挙げられる。またこれら添加剤は、半導体表面処理剤に溶解すれば使用可能であり、単独でも2種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0024] また、本発明の半導体表面処理剤のpHは特に制限はなく、エッチング条件、使用される半導体基材の種類等により選択すればよい。アルカリ性で使用する場合は、例えばアンモニア、アミン、テトラメチルアンモニウム水酸化物等の第四級アンモニウム水酸化物等を添加すればよく、酸性で使用する場合は、無機酸、有機酸等を添加すればよい。

[0025] 本発明の半導体表面処理剤の使用温度は、エッチング対象となる高誘電率絶縁材料の種類や必要なエッチング量により、使用時間とともに適宜決定される。また洗浄方式としては、例えばバッチ式による浸漬洗浄、もしくは枚葉式によるスプレーまたは噴霧洗浄などを採用することができる。

[0026] 高誘電率絶縁材料は、 Al_2O_3 、 CeO_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 HfO_2 、 Ho_2O_3 、 La_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Nd_2O_3 、 Pr_2O_3 、 ScO_3 、 Sm_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Tb_2O_3 、 TiO_2 、 Tm_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 もしくは ZrO_2 から選ばれる少なくとも一種を含んでいればよく、より好ましくは Al_2O_3 、 HfO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 である。また、これらに珪素原子、及び窒素原子を含む材料、またはこれらに珪素原子、窒素原子の両方を含む材料であっても適用できる。さらに上記材料中2つの材料が混合されていても、積層状態であってもよい。

実施例

[0027] 実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

[0028] 実施例1～13、比較例1～8

シリコンウェハ基板の上に、絶縁材料である th-SiO_2 、さらに高誘電率絶縁材料である HfO_2 を形成したウェハサンプルを用い、エッチング性能の確認を行った。その結果を表1に示した。

なお、 th-SiO_2 は、熱酸化 (thermal oxidation) により形成されたシリコン酸化膜を示す。

高誘電率絶縁材料である HfO_2 の評価基準は次の通りである。

○: HfO_2 のエッチング程度が大きかった ($30 \text{ \AA}/\text{分}$ 以上)

×: HfO_2 のエッチング程度が小さかった ($30 \text{ \AA}/\text{分}$ 以下)

[0029] また、シリコンウェハ基板上に絶縁材料である th-SiO_2 を形成したウェハサンプルを用い、 th-SiO_2 のエッチング性能の確認を行った。また th-SiO_2 のエッチング性能と HfO_2 のエッチング性能との比較を行い、この HfO_2 と th-SiO_2 とのエッチング選択比 ($\text{HfO}_2/\text{th-SiO}_2$) を判断基準とした。その結果も同様に表1に示した。

なお、評価基準は次の通りである。

○: HfO_2 と th-SiO_2 とのエッチング選択比が1よりも大きかった

×: HfO_2 と th-SiO_2 とのエッチング選択比が1よりも小さかった

[0030] 実施例14~26、比較例9~16

表2に示した組成の半導体表面処理剤で処理を行って、高誘電率絶縁材料である Al_2O_3 の確認を行った。また、絶縁材料である th-SiO_2 のエッチング性能の確認を行い、 Al_2O_3 のエッチング性能との比較を行った。その結果を表2に示した。

[0031] 実施例27~39、比較例17~24

表3に示した組成の半導体表面処理剤で処理を行って、高誘電率絶縁材料である HfSiON の確認を行った。また、絶縁材料である th-SiO_2 のエッチング性能の確認を行い、 HfSiON のエッチング性能との比較を行った。その結果を表3に示した。

[0032] 表1、2、及び3において、本発明の半導体表面処理剤を適用することにより、所望の高誘電率絶縁材料のエッチングが可能であり、シリコン酸化物等を腐食することなく、高誘電率絶縁材料を選択的にかつ効率よくエッチングすることが確認された。

[0033] また、本発明の半導体表面処理剤を適用することにより、 TiN 等の金属材料に対する腐食性が少ないことが確認された。

[0034] このように、本発明の半導体表面処理剤を用いて高誘電率絶縁材料、またはシリコンの酸化物、窒化物およびポリシリコン等の絶縁材料をエッチングすれば、シリコンの酸化物、窒化物およびポリシリコン等の絶縁材料や金属材料に対する腐食性が少

なく、 Al_2O_3 、 HfO_2 、 $HfSiON$ 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 等の高誘電率絶縁材料を選択的にかつ効率よくエッチングできることが明らかとなった。

[0035] [表1]

表 1

	フッ素化合物		酸		水溶性有機溶剤		処理温度	高誘電率絶縁材料	高誘電率絶縁材料と絶縁材料とのエッチング選択比	
	種類	濃度 重量%	種類	濃度 重量%	種類	濃度 重量%	℃	HfO ₂	HfO ₂ / tH-SiO ₂	
実施例	1	フッ化水素酸	2.0	塩酸	1.0	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	90	25	○	○
	2	フッ化水素酸	1.5	硫酸	6.0	ジメチルスルホキシド	30	30	○	○
	3	フッ化水素酸	0.5	硝酸	2.0	γ-ブチロラクトン	3.0	40	○	○
	4	フッ化水素酸	1.0	アミノ酸	1.0	イソプロパノール	50	25	○	○
	5	テトラメチルアンモニウムフッ酸塩	5.0	塩酸	3.0	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	45	25	○	○
	6	テトラメチルアンモニウムフッ酸塩	7.5	硫酸	12	ベンゾニトリル	30	30	○	○
	7	テトラメチルアンモニウムフッ酸塩	2.5	硝酸	6.0	酢酸エチル	3.0	40	○	○
	8	テトラメチルアンモニウムフッ酸塩	5.0	アミノ酸	3.0	メタノール	50	25	○	○
	9	フッ化ナトリウム	1.0	塩酸	1.0	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	45	25	○	○
	10	フッ化ナトリウム	1.5	硫酸	6.0	ジメチルアセトアミド	30	30	○	○
	11	フッ化ナトリウム	0.5	硝酸	2.0	テトラヒドロフラン	3.0	40	○	○
	12	フッ化ナトリウム	1.0	アミノ酸	1.0	エタノール	50	25	○	○
	13	フッ化水素酸	1.0	塩酸 硫酸	1.5 6.0	グリセリン	50	25	○	○
比較例	1	テトラメチルアンモニウムフッ酸塩	7.5	—	—	—	—	50	×	×
	2	フッ化水素酸	15	—	—	—	—	40	○	×
	3	—	—	塩酸	36	—	—	50	×	×
	4	—	—	—	—	ジメチルアセトアミド	30	30	×	×
	5	フッ化ナトリウム	2.0	—	—	エタノール	50	25	×	×
	6	—	—	アミノ酸	1.0	イソプロパノール	50	25	×	×
	7	テトラメチルアンモニウムフッ酸塩	5.0	プロピオン酸	3.0	メタノール	20	25	○	×
	8	フッ化水素酸	5.0	酢酸	6.0	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	70	50	○	×

(注) 残部は主に水

[0036] [表2]

表2

	フッ素化合物		酸		水溶性有機溶剤		処理温度	高誘電率絶縁材料	高誘電率絶縁材料と絶縁材料とのエッチング選択比	
	種類	濃度 重量%	種類	濃度 重量%	種類	濃度 重量%	℃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /th-SiO ₂	
実施例	14	酸性フッ化アンモニウム	2.0	塩酸	1.5	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	90	25	○	○
	15	酸性フッ化アンモニウム	1.5	硫酸	4.0	ジメチルホルムアミド	30	30	○	○
	16	酸性フッ化アンモニウム	0.5	硝酸	2.0	γ-ブチロラクトン	3.0	40	○	○
	17	酸性フッ化アンモニウム	1.0	アミド硫酸	3.0	イソプロパノール	50	25	○	○
	18	フッ化アンモニウム	1.0	塩酸	3.0	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	45	25	○	○
	19	フッ化アンモニウム	1.5	硫酸	8.0	N-メチルピロリドン	30	30	○	○
	20	フッ化アンモニウム	0.5	硝酸	4.0	酢酸エチル	3.0	40	○	○
	21	フッ化アンモニウム	1.0	アミド硫酸	6.0	メタノール	50	25	○	○
	22	フッ化カリウム	3.0	塩酸	1.5	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	45	25	○	○
	23	フッ化カリウム	4.5	硫酸	4.0	ジメチルアセトアミド	30	30	○	○
	24	フッ化カリウム	1.5	硝酸	2.0	テトラヒドロフラン	3.0	40	○	○
	25	フッ化カリウム	3.0	アミド硫酸	3.0	エタノール	50	25	○	○
26	酸性フッ化アンモニウム	1.0	硝酸塩酸	4.0 1.5	グリセリン	50	25	○	○	
比較例	9	酸性フッ化アンモニウム	5.0	—	—	—	—	50	○	×
	10	フッ化アンモニウム	1.0	—	—	—	—	40	×	×
	11	—	—	硝酸	10	—	—	50	×	×
	12	—	—	—	—	ジメチルホルムアミド	30	30	×	×
	13	フッ化カリウム	3.0	—	—	エタノール	50	25	×	×
	14	—	—	アミド硫酸	6.0	メタノール	50	25	×	×
	15	フッ化カリウム	4.5	クエン酸	3.0	ジメチルアセトアミド	20	25	○	×
	16	フッ化アンモニウム	0.5	プロピオン酸	6.0	酢酸エチル	70	50	×	×

(注) 残部は主に水

[0037] [表3]

表 3

	フッ素化合物		酸		水溶性有機溶剤		処理温度	高誘電率絶縁材料	高誘電率絶縁材料と絶縁材料とのエッチング選択比	
	種類	濃度 重量%	種類	濃度 重量%	種類	濃度 重量%	℃	HfSiON	HfSiON / th-SiO ₂	
実施例	27	酸性フッ化アンモニウム	2.0	塩酸	1.5	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	90	25	○	○
	28	酸性フッ化アンモニウム	1.5	硫酸	6.0	ジメチルホルムアミド	30	30	○	○
	29	酸性フッ化アンモニウム	0.5	硝酸	2.0	γ-ブチロラクトン	3.0	40	○	○
	30	酸性フッ化アンモニウム	1.0	アミド硫酸	3.0	イソプロパノール	50	25	○	○
	31	テトラメチルアンモニウムフッ酸塩	7.5	塩酸	3.0	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	45	25	○	○
	32	テトラメチルアンモニウムフッ酸塩	5.0	硫酸	12	N-メチルピロリドン	30	30	○	○
	33	テトラメチルアンモニウムフッ酸塩	2.5	硝酸	4.0	酢酸エチル	3.0	40	○	○
	34	テトラメチルアンモニウムフッ酸塩	5.0	アミド硫酸	6.0	メタノール	45	25	○	○
	35	フッ化カリウム	3.0	塩酸	1.5	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	45	25	○	○
	36	フッ化カリウム	4.5	硫酸	6.0	ジメチルアセトアミド	30	30	○	○
	37	フッ化カリウム	1.5	硝酸	2.0	テトラヒドロフラン	3.0	40	○	○
	38	フッ化カリウム	3.0	アミド硫酸	3.0	エタノール	50	25	○	○
	39	フッ化水素酸	1	硝酸 アミド硫酸	2.0 3.0	グリセリン	50	25	○	○
	比較例	17	テトラメチルアンモニウムフッ酸塩	7.5	—	—	—	—	50	×
18		フッ化水素酸	15	—	—	—	—	40	○	×
19		—	—	アミド硫酸	5.0	—	—	50	×	×
20		—	—	—	—	酢酸エチル	3.0	40	×	×
21		酸性フッ化アンモニウム	1.5	—	—	ジメチルホルムアミド	30	30	×	×
22		—	—	アミド硫酸	1.5	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	45	25	×	×
23		酸性フッ化アンモニウム	0.5	マロン酸	3.0	メタノール	20	25	×	×
24		フッ化カリウム	3.0	コハク酸	6.0	エタノール	70	50	○	×

(注) 残部は主に水

請求の範囲

- [1] フッ素化合物と水溶性有機溶剤と無機酸を含有し、残部が水からなることを特徴とする半導体表面処理剤。
- [2] フッ素化合物0.001～10重量%、水溶性有機溶剤1～99重量%、無機酸0.01～50重量%である請求項1に記載の半導体表面処理剤。
- [3] フッ素化合物が、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、酸性フッ化アンモニウム、フッ化テトラメチルアンモニウム、フッ化ナトリウム、及びフッ化カリウムから選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の半導体表面処理剤。
- [4] 水溶性有機溶剤が、ラクトン類、スルホキシド類、ニトリル類、アルコール類、グリコールエーテル類及びアミド類から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の半導体表面処理剤。
- [5] 無機酸が、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、亜硝酸、及びアミド硫酸から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の半導体表面処理剤。
- [6] 請求項1～5のいずれかに記載された半導体表面処理剤を用い、高誘電率絶縁材料をエッチングすることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L21/308(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i, H01L29/78(2006.01)i														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
B. FIELDS SEARCHED														
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/308, H01L21/304, H01L29/78														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
<table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2007</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2007</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2007</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007				
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007											
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X A	JP 2005-209953 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 04 August, 2005 (04.08.05), Claim 1; Par. No. [0030] & US 2005/0187118 A1	1-5 6												
Y A	JP 2005-167087 A (Tokyo Electron Ltd.), 23 June, 2005 (23.06.05), Claims 1, 2; Par. No. [0027] & WO 2005/054543 A1	1-4, 6 5												
Y A	JP 2005-79316 A (Semiconductor Leading Edge Technologies, Inc.), 24 March, 2005 (24.03.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-4, 6 5												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art													
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family													
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means														
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 14 February, 2007 (14.02.07)	Date of mailing of the international search report 27 February, 2007 (27.02.07)													
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer													
Facsimile No.	Telephone No.													

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/323939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-189463 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 14 July, 2005 (14.07.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-6
A	WO 2005/019499 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 03 March, 2005 (03.03.05), (Family: none)	1-6
P,A	JP 2006-49860 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 16 February, 2006 (16.02.06), & US 2006/0014656 A1 & EP 1612858 A2	1-6
P,A	JP 2007-27749 A (Infineon Technologies AG.), 01 February, 2007 (01.02.07), (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/308(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i, H01L29/78(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L21/308, H01L21/304, H01L29/78			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	JP 2005-209953 A (東京応化工業株式会社) 2005.08.04, 請求項 1 及び第 30 段落 & US 2005/0187118 A1	1-5 6	
Y A	JP 2005-167087 A (東京エレクトロン株式会社) 2005.06.23, 請求項 1,2 及び第 27 段落 & WO 2005/054543 A1	1-4, 6 5	
Y A	JP 2005-79316 A (株式会社半導体先端テクノロジーズ) 2005.03.24, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-4, 6 5	
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 14.02.2007		国際調査報告の発送日 27.02.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 菅野 智子 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	4R 9545

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-189463 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2005.07.14, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2005/019499 A1 (ダイキン工業株式会社) 2005.03.03 (ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2006-49860 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコ ーポレイテッド) 2006.02.16 & US 2006/0014656 A1 & EP 1612858 A2	1-6
P, A	JP 2007-27749 A (インフィネオン テクノロジーズ アクチエンゲ ゼルシャフト) 2007.02.01 (ファミリーなし)	1-6