

(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2005-183937
(P2005-183937A)

(43) 公開日 平成17年7月7日(2005.7.7)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 21/027	HO 1 L 21/30 5 7 2 B	4 M 1 0 4
HO 1 L 21/304	HO 1 L 21/304 6 4 3 A	5 F 0 4 6
HO 1 L 29/423	HO 1 L 21/304 6 4 7 A	
HO 1 L 29/49	HO 1 L 21/304 6 4 7 Z	
	HO 1 L 29/58 G	
審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 28 頁)		

(21) 出願番号	特願2004-324601 (P2004-324601)	(71) 出願人	302062931 NECエレクトロニクス株式会社
(22) 出願日	平成16年11月9日 (2004.11.9)		神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地
(31) 優先権主張番号	特願2003-394249 (P2003-394249)	(74) 代理人	100110928 弁理士 遠水 進治
(32) 優先日	平成15年11月25日 (2003.11.25)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	鈴木 達也 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地 NECエレクトロニクス株式会社内
		(72) 発明者	青木 秀充 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地 NECエレクトロニクス株式会社内
		(72) 発明者	清水 裕司 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地 NECエレクトロニクス株式会社内
最終頁に続く			

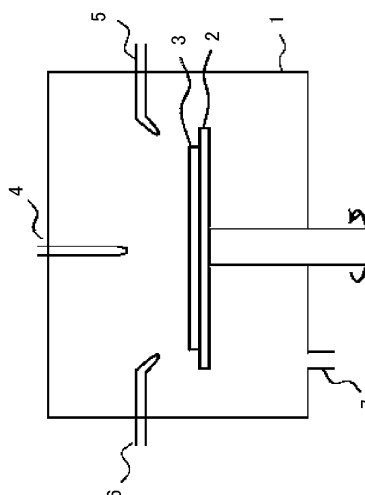
(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法およびレジスト除去用洗浄装置

(57) 【要約】

【課題】 リソグラフィ工程のドライエッチング後において、ウェット洗浄によりレジストを除去するとともに、微細パターンにダメージを与えることなくパーティクルや金属不純物を十分に除去し、素子特性に優れた半導体装置を歩留まりよく製造する。

【解決手段】 半導体基板に設けられた膜上にレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクに用いてドライエッチングを行い、前記膜の微細パターンを形成する工程と、前記半導体基板の微細パターン形成面にレジスト除去液を供給し、枚葉式処理により前記レジストパターンを除去する工程と、前記半導体基板をリンス処理する工程と、を有する半導体装置の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体基板の上部に、所定の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、前記レジストパターンをマスクとして、前記開口部に露出した領域に対して処理を行う工程と、

前記半導体基板を水平に保持して回転させた状態で前記半導体基板のレジストパターン形成面にレジスト除去液を供給し、前記レジストパターンを除去する工程と、を含み、

レジストパターンを除去する前記工程は、

前記半導体基板を相対的に高速で回転させながら前記レジスト除去液を前記レジストパターン形成面へ供給する第一ステップと、 10

該第一ステップの後、前記半導体基板を相対的に低速で回転させながら前記レジスト除去液を前記レジストパターン形成面へ供給する第二ステップと、

を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

前記処理を行う前記工程において、前記レジストパターンをマスクとして基板全面にイオン注入を行う請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

前記イオン注入におけるドーズ量が 10^{14} cm^{-2} 以上であって、

前記イオン注入によりレジストパターン中に生じたレジスト硬化層を、前記第二ステップにより除去する請求項 2 に記載の半導体装置の製造方法。 20

【請求項 4】

前記半導体基板上に設けられた膜上に前記レジストパターンを形成し、

前記処理を行う前記工程において、前記レジストパターンをマスクとして前記膜を選択的にドライエッチングし、前記膜の微細パターンを形成する請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

前記微細パターンは、その幅が 150 nm 以下である部分を有する請求項 4 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】

前記微細パターンは、その幅が 150 nm 以下であって且つその幅に対する高さが 1 以上である部分を有する請求項 4 に記載の半導体装置の製造方法。 30

【請求項 7】

前記微細パターンがゲートパターンである請求項 4 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】

前記ゲートパターンが、Si と Ge を含有する SiGe 層を有する SiGe ゲートパターンである請求項 7 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

前記ゲートパターンが、多結晶もしくは非結晶のシリコンゲートパターンである請求項 7 に記載の半導体装置の製造方法。 40

【請求項 10】

前記微細パターンが、メタルゲートパターンである請求項 7 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】

前記レジスト除去液として、カロ酸を含む液を用いる請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】

前記レジスト除去液が有機系溶剤である請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】

酸を含む第一の液体と、過酸化水素を含む第二の液体とを密閉空間内で混合し、得られ 50

た混合液を前記レジスト除去液とし、前記レジスト除去液を、ノズルを介して前記レジストパターン形成面へ供給する請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 4】

前記第一の液体または前記第二の液体を予め所定の温度に加熱することを特徴とする請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 5】

前記第一の液体が硫酸であり、前記第二の液体が過酸化水素水である請求項 1 3 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 6】

前記第一ステップの前に、前記半導体基板のレジストパターン形成面に硫酸を供給する工程を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 7】

複数のノズルを介して前記レジスト除去液を前記レジストパターン形成面へ供給する請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 8】

前記レジスト除去液を予め所定の温度に加熱した後、前記レジスト除去液を前記レジストパターン形成面に供給する請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 1 9】

前記レジストパターンを除去する前記工程の後、前記半導体基板をリンス処理する工程を含み、

前記リンス処理工程においては半導体基板上にリンス液を供給してリンス処理し、半導体基板を回転させて乾燥させる乾燥工程をさらに含む請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 0】

前記リンス液が、アルカリ性の液体、電解カソード水または水素ガス溶存水である請求項 1 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 1】

レジストパターンが除去された前記半導体基板をフッ化水素酸で洗浄する工程と、フッ化水素酸で洗浄された前記半導体基板をアンモニア水と過酸化水素水の混合液で洗浄する工程をさらに含む請求項 1 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 2 2】

半導体基板を保持する保持手段と、前記保持手段に保持された半導体基板を回転させる回転手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上にレジスト除去液を供給する洗浄液供給手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上にリンス液を供給するリンス液供給手段とを備えた枚葉式の処理槽を有するレジスト除去用洗浄装置。

【請求項 2 3】

半導体基板を保持する保持手段と、前記保持手段に保持された半導体基板を回転させる回転手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上に酸性のレジスト除去液を供給する洗浄液供給手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上にリンス液を供給するリンス液供給手段とを備えた枚葉式の第 1 の処理槽、および

半導体基板を保持する保持手段と、前記保持手段に保持された半導体基板を回転させる回転手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上にアルカリ性の薬液を供給する薬液供給手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上にリンス液を供給するリンス液供給手段とを備えた枚葉式の第 2 の処理槽

を一つの装置内に有するレジスト除去用洗浄装置。

【請求項 2 4】

レジスト除去液を加熱する加熱手段と加熱されたレジスト除去液を保温する保温手段をさらに備えた請求項 2 2 または 2 3 に記載のレジスト除去用洗浄装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、半導体装置の製造方法およびそれに用いるレジスト除去用洗浄装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体装置の製造において、ゲート電極等の微細パターンの形成は、半導体基板上に設けられた膜上にレジスト膜を形成し、これをパターニングして得られたレジストパターンをマスクとしてドライエッチングを行い、所定のサイズ・形状に膜をパターニングすることにより行われている。そして、その後のレジスト除去の一手法として、硫酸と過酸化水素水との混合液（SPM）を用いたいわゆるSPM洗浄を行い、次いで純水によりリンス処理が行われている。

10

【0003】

このSPM洗浄は、従来、石英等の耐酸・耐熱性材料からなる処理槽内にSPMを充填し、所定の温度に保持した後、このSPM中にウエハを浸漬し、いわゆるディップ式処理により行われていた。SPM洗浄後は、純水が充填された処理槽へウエハを浸漬し、ディップ式のリンス処理を行い、最終的にウエハの乾燥が行われる。

【0004】

ディップ式の洗浄方法としては、例えば特許文献1に、複数枚のウエハが収納されたカセットを処理槽に挿入して洗浄を行うカセット方式によるバッチ処理と、カセットを用いないカセットレス方式で複数枚のウエハを同時に処理するバッチ式処理が開示されている。

20

【0005】

一方、特許文献2には、ディップ方式のバッチ式洗浄処理では処理槽が大型化するため洗浄条件の制御が困難になる等の問題を解決することを目的として、ウエハを1枚ずつ処理する、いわゆる枚葉式処理方式の洗浄方法が開示されている。

【0006】

ディップ方式は、複数のウエハを処理槽に浸漬して処理を行うものである。この方式では、一度に複数のウエハを処理できるという利点があるが、複数のウエハを並べて処理液に浸漬するため、ウエハ裏面から除去された汚染物が、溶液中に溶解または分散した後、隣接する他のウエハの表面に再付着することがある。一方、枚葉式は、ウエハ一枚毎に処理を行うもので、ウエハを保持台上に水平固定し、ウエハ面内で回転させながら、その表面に処理液を吹き付け処理を行うものである。この方式によれば、他のウエハによる汚染の問題が発生せず、高い清浄度で処理を行うことが可能となる。

30

【0007】

半導体装置の製造プロセスにおいては、洗浄、エッチング、レジスト剥離等、薬液を用いたウェット処理が頻繁に行われる。このようなウェット処理を行う装置として、大別してディップ方式のものと枚葉式のものがある。ディップ方式とは、複数のウエハを処理槽に浸漬して処理を行うものである。この方式では、一度に複数のウエハを処理できるという利点があるが、複数のウエハを並べて処理液に浸漬するため、ウエハ表面から除去された汚染物が、溶液中に溶解または分散した後、隣接する他のウエハの裏面に再付着することがある。一方、枚葉式は、ウエハ一枚毎に処理を行うもので、ウエハを保持台上に水平固定し、ウエハ面内で回転させながら、その表面に処理液を吹き付け処理を行うものである。この方式によれば、他のウエハによる汚染の問題が発生せず、高い清浄度で処理を行うことが可能となる。

40

【0008】

特許文献3には、枚葉式の基板洗浄装置が記載されている。この装置は、 H_2SO_4 と H_2O_2 の両液の混合により生成する混合熱を反応促進に有効利用するものである。すなわち、 H_2SO_4 と H_2O_2 とをそれぞれ別のノズルから吐出させ、ノズルの至近直下の混合ポイントにて両液を混合し、 $H_2SO_4 - H_2O_2$ 混合液（いわゆる硫酸過水）を調製する。この混合液を回転させたフォトマスク基板の中心近傍に落下させ、遠心力により基板面に展開

50

させる。H₂SO₄とH₂O₂との流量比、混合ポイントPの高さ、基板の回転数を制御することにより、基板面上の混合液の温度分布を最小に抑え、均一な洗浄を行うことができるとされている。これにより、電子線リソグラフィ等に用いられる難溶性のクロロメチルスチレン系レジスト材料等のウェット剥離も可能となると記載されている。

【0009】

しかしながらこの装置は、ノズルから放出された後、2種類の液体が混合する方式となっている上、2種類の液体の混合熱を利用するものであるため、ウエハ表面に到達したときの液温が制御しにくいものであった。実際、同文献の図2、図3および関連する実施例1, 2の記載(段落0035)には、ノズル高さによってウエハ表面温度分布が大きく変動すること、ノズル高さには最適値が存在することが記載されている。このように、ウエハ表面温度を制御しにくいため、良好な処理効率を安定的に得ることが困難であった。

10

【特許文献1】特開平9-17763号公報

【特許文献2】特開平5-121388号公報

【特許文献3】特開平6-291098号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

近年、半導体装置の高集積化によるパターンの微細化に伴い、より一層の清浄化が求められるようになり、従来のディップ式の洗浄方法では、ウエハ表面へのパーティクルや金属不純物の付着の問題が顕在化してきた。

20

【0011】

リソグラフィ工程等の製造プロセスにおいて、ウエハには多量のパーティクルや金属不純物が付着する。このような状態で、複数のウエハを並行配列して同時にディップ式でSPM処理すると、ウエハ裏面に付着していたパーティクルが液中にて離脱し、並行配列されているウエハの対向面(ウエハ表面)に付着するという現象が発生する。この付着したパーティクルを除去するために、後のディップ式のリンス処理においてメガソニック(Megasonic)を加えることが効果的であるが、その副作用としてウエハ上の微細パターンがダメージを受け、場合によってはパターンの欠落が発生するという問題が生じる。この問題は、特にパターン幅が150nm以下の場合に深刻化する。また、ウエハに付着した金属不純物は、液中に溶解され、SPMの再使用により蓄積され、ウエハ表面の金属汚染が

30

【0012】

そこで本発明の目的は、リソグラフィ工程のドライエッチング後、もしくはリソグラフィ工程で開口されたレジストパターンへのイオン注入やウェットエッチング後において、ウェット洗浄によりレジストを除去するとともに、微細パターンにダメージを与えることなくパーティクルや金属不純物を十分に除去し、素子特性に優れた半導体装置を歩留まりよく製造することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明によれば、
半導体基板の上部に、所定の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、
前記レジストパターンをマスクとして、前記開口部に露出した領域に対して処理を行う工程と、

40

前記半導体基板を水平に保持して回転させた状態で前記半導体基板のレジストパターン形成面にレジスト除去液を供給し、前記レジストパターンを除去する工程と、
を含み、

レジストパターンを除去する前記工程は、

前記半導体基板を相対的に高速で回転させながら前記レジスト除去液を前記レジストパターン形成面へ供給する第一ステップと、

該第一ステップの後、前記半導体基板を相対的に低速で回転させながら前記レジスト除

50

去液を前記レジストパターン形成面へ供給する第二ステップと、
を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【0014】

この発明によれば、半導体基板を相対的に高速で回転させながらレジスト除去液を供給する第一ステップと、半導体基板を相対的に低速で回転させながらレジスト除去液を供給する第二ステップと、を含む。このため、レジストパターンを効率良く除去することができる。特に、レジストパターン中に、レジスト硬化層等、通常の除去処理では除去困難な部分も効率良く除去することができる。

【0015】

本発明において、前記処理を行う前記工程において、前記レジストパターンをマスクとして基板全面にイオン注入を行う構成とすることができる。 10

【0016】

また本発明において、前記イオン注入におけるドーズ量を 10^{14} cm^{-2} 以上とし、前記イオン注入によりレジストパターン中に生じたレジスト硬化層を、前記第二ステップにより除去するようにしてもよい。

【0017】

また本発明において、前記半導体基板上に設けられた膜上に前記レジストパターンを形成し、前記処理を行う前記工程において、前記レジストパターンをマスクとして前記膜を選択的にドライエッチングし、前記膜の微細パターンを形成する構成としてもよい。

【0018】

ここで、上記微細パターンは、その幅が 150 nm 以下である部分を有するものとしてすることができる。また、上記微細パターンは、その幅が 150 nm 以下であって且つその幅に対する高さが 1 以上である部分を有するものとしてすることができる。 20

【0019】

上記微細パターンは、ゲートパターンとすることができ、たとえば、 Si と Ge を含有する SiGe 層を有する SiGe ゲートパターン、多結晶もしくは非結晶のシリコンゲートパターン、あるいは、メタルゲートパターンとすることができる。

【0020】

レジスト除去液としては、たとえば、以下のものを用いることができる。

(i) カロ酸（ペルオキソー硫酸）を含む液 30

(ii) 有機系溶剤

(iii) 酸を含む第一の液体と、過酸化水素を含む第二の液体との混合液（たとえば、硫酸と過酸化水素水の混合液）

【0021】

たとえば、酸を含む第一の液体と、過酸化水素を含む第二の液体とを密閉空間内で混合し、得られた混合液を前記レジスト除去液とし、前記レジスト除去液を、ノズルを介して前記レジストパターン形成面へ供給する構成とすることができる。また、第一の液体または前記第二の液体を予め所定の温度に加熱するようにしてもよい。また、上記レジスト除去液を用いる第一ステップの前に、レジストパターン形成面に硫酸を供給する構成としてもよい。 40

【0022】

本発明において、複数のノズルを介して前記レジスト除去液を前記レジストパターン形成面へ供給するようにしてもよい。また、レジスト除去液を予め所定の温度に加熱した後、前記レジスト除去液を前記レジストパターン形成面に供給するようにしてもよい。

【0023】

さらに本発明において、

前記レジストパターンを除去する前記工程の後、前記半導体基板をリンス処理する工程を含み、

前記リンス処理工程においては、半導体基板上にリンス液を供給してリンス処理し、半導体基板を回転させて乾燥させる乾燥工程をさらに含む構成とすることができる。 50

【0024】

ここで、リンス液は、アルカリ性の液体、電解カソード水または水素ガス溶存水とすることができる。電解カソード水とは、純水またはアンモニウムイオンを少量（0.5質量%以下）含む水を電気分解した際に、陰極側に生成される液のことをいう。電解カソード水を得るための生成装置として、たとえば二槽式電気分解方式の装置を用いることができるが、これ以外に三槽式の装置を使用することもできる。水素ガス溶存水としては、電気分解によって陰極で発生した水素ガス、または、ポンプからの水素ガスを弱アンモニア水に溶解させた水が望ましい。

【0025】

また本発明において、レジストパターンが除去された前記半導体基板をフッ化水素酸で洗淨する工程と、フッ化水素酸で洗淨された前記半導体基板をアンモニア水と過酸化水素水の混合液で洗淨する工程をさらに含む構成としてもよい。

10

【0026】

さらに本発明によれば、半導体基板を保持する保持手段と、前記保持手段に保持された半導体基板を回転させる回転手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上にレジスト除去液を供給する洗淨液供給手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上にリンス液を供給するリンス液供給手段とを備えた枚葉式の処理槽を有するレジスト除去用洗淨装置が提供される。

【0027】

また、本発明によれば、半導体基板を保持する保持手段と、前記保持手段に保持された半導体基板を回転させる回転手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上に酸性のレジスト除去液を供給する洗淨液供給手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上にリンス液を供給するリンス液供給手段とを備えた枚葉式の第1の処理槽、および半導体基板を保持する保持手段と、前記保持手段に保持された半導体基板を回転させる回転手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上にアルカリ性の薬液を供給する薬液供給手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上にリンス液を供給するリンス液供給手段とを備えた枚葉式の第2の処理槽を一つの装置内に有するレジスト除去用洗淨装置が提供される。この装置には、回転手段を制御し半導体基板の回転数を調整する回転手段制御部を設けてもよい。

20

【0028】

上記装置は、上述した半導体装置の製造方法を実施するのに用いることができる。これらの装置において、レジスト除去液を加熱する加熱手段と加熱されたレジスト除去液を保温する保温手段をさらに備えた構成とすることができる。

30

【発明の効果】

【0029】

本発明によれば、リソグラフィ工程のドライエッチング後において、ウェット洗淨によりレジストを除去するとともに、微細パターンにダメージを与えることなくパーティクルや金属不純物の付着を十分に抑えることができ、素子特性に優れた半導体装置を歩留まりよく製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0030】

以下、SiGe層を含むゲート電極を有する半導体装置の製造方法を例に挙げて本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0031】

まず、素子分離領域を形成したシリコン基板上に、例えば熱酸化法によりゲート酸化膜となるシリコン酸化膜を形成する。シリコン酸化膜の厚みは、例えば1~10nmの範囲で適宜設定することができる。

【0032】

次に、シリコン酸化膜上に、例えばLP-CVD（減圧化学気相成長法）によりSiGe膜を形成する。このSiGe膜の厚みは、例えば1~400nmの範囲で適宜設定する

50

ことができる。SiGe膜の組成は、適宜設定することができるが、素子特性の観点から、Ge含有量を10～40原子%の範囲に設定することができる。このときのSi含有量は、SiGe層がSiとGeの2成分系の場合90～60原子%の範囲に設定することができる。

【0033】

次に、SiGe膜上に導電性材料膜を形成する。この厚みは、例えば10～400nmの範囲で適宜設定することができる。この導電性材料膜としては、多結晶シリコン膜を用いることができ、例えばCVD法により多結晶シリコン膜を堆積し、n型またはp型不純物を堆積時に添加、あるいは堆積後にイオン注入法により添加して形成することができる。

10

【0034】

次に、導電性材料膜（導電性材料膜を設けない場合は不純物導入SiGe膜）上にフォトリソを塗布してレジスト膜を形成した後、リソグラフィにより所定のレジストパターンを形成する。

【0035】

次に、このレジストパターンをマスクにして、導電性材料膜、SiGe膜及びシリコン酸化膜をドライエッチングし、SiGe層と導電性材料層とからなるゲート電極およびゲート絶縁膜を形成する。ドライエッチング条件は適宜設定することができるが、例えば、エッチングガスとしてCl₂、HBr等を用いた反応性イオンエッチング法により行うことができる。

20

【0036】

以上のようにしてゲートパターンが形成された半導体基板上に、レジスト除去液を供給し、枚葉式のウェット処理により、エッチング残渣とともにレジストパターンを除去する。

【0037】

レジストパターンの除去方法としては、ウェット処理の他にアッシング等のドライ処理が行われることがあるが、酸素プラズマ等の高エネルギーを利用する処理であるため基板がダメージを受けやすく、アッシング残渣の除去も必要になる点から、レジスト除去液を用いたウェット処理が有利である。

【0038】

レジスト除去液としては、ドライエッチング後のレジストパターンを枚葉式処理で十分に除去できるものであることが好ましい。レジスト除去液としては、各種の無機系、有機系溶剤が知られているが、例えば、無機系溶剤としてはSPM（硫酸と過酸化水素水との混合液）が挙げられ、有機系溶剤としてはフェノールとハロゲン系溶剤を主成分とする溶剤、アミン系溶剤、シクロペンタノンやメチルエチルケトン等のケトン系溶剤が挙げられる。ドライエッチング後のレジストは、その表面が変性し、一般にドライエッチング前のレジストに比べて溶剤に対する溶解性が低く、レジスト残渣が残りやすいため、レジスト剥離効果の高いSPM洗浄を行うことが好ましい。

30

【0039】

除去性能および洗浄効率の点から、SPMの組成は、硫酸：30質量%過酸化水素水＝1：1～8：1（容量比）に設定することができ、使用温度は、100～150の範囲とすることができる。

40

【0040】

レジスト除去液の供給は、半導体基板のレジストパターン形成面の全体にレジスト除去液が接触するように行い、レジスト除去液を連続的あるいは断続的に供給しながら、または供給後に所定の保持時間を設けるなどしてレジストを除去することができる。その際、半導体基板を回転可能なステージに保持し、回転させることにより、半導体基板表面とレジスト除去液との均一な接触が可能となり、より効果的な洗浄を行うことができる。また、レジスト除去液の供給開始時には比較的高速で回転させて、半導体基板全体に速やかにレジスト除去液を行き渡らせ、その後、比較的低速で回転させてあるいは回転を停止し

50

て所定時間保持する。

【0041】

また、レジスト除去液は、予め所定の温度にヒータ等の加熱手段により加熱してから半導体基板表面に供給することが好ましい。この場合、レジスト除去液の供給ラインには、断熱材や保温用ヒータ等の保温手段を設けて、ライン内のレジスト除去液を所定の温度に保持することが好ましい。SPMを用いる場合は、100～150の範囲に設定することが好ましい。加熱されたレジスト除去液を用いることにより、短時間で十分な洗浄効果を得ることができる。

【0042】

なお、半導体基板を加熱し、この加熱された半導体基板上に、加熱されたレジスト除去液を供給してもよいが、半導体基板を加熱しなくても十分な洗浄効果が得られるため、装置構成および処理操作の簡略化の点から、常温の半導体基板上に加熱されたレジスト除去液を供給することが好ましい。また、加熱された半導体基板上に、常温のレジスト除去液を供給することも可能であるが、特にSPMを用いる場合は、SPMの比熱が大きく且つ粘度が高く、枚葉式処理ゆえに基板と洗浄液との接触時間が比較的短いために、基板上に供給された洗浄液の温度を所望の温度まで上昇させにくく、加熱された洗浄液を用いる場合に比べて洗浄効果が低下する。

【0043】

本発明において、レジスト除去液としてSPMを用いることが特に好ましい。SPMは、高粘度で腐食性も高いため、従来、ディップ式処理で用いられることが一般的であり、薬液の取り扱い性に加えて、耐熱性や耐酸性構造が必要になるなど装置上の問題等から枚葉式処理が行われることはなかった。特に、リソグラフィ工程のドライエッチング後のレジスト剥離においては、前述の通り、ドライエッチング前に比べてその後のレジストが除去しにくくなることが知られているため、ディップ式に比べて一般に処理時間が短くなる枚葉式処理をあえて行うことはなかった。すなわち、従来、リソグラフィ工程のドライエッチング後のレジスト剥離のために、加熱されたSPMを半導体基板上に供給して枚葉式処理を実施する技術思想はなかった。

【0044】

以上のようにしてレジストパターンを除去した後、半導体基板上面にリンス液を供給して枚葉式のリンス処理を行う。このリンス処理により、半導体基板表面のレジスト除去液および除去液中の残渣物を除去することができる。リンス液としては、純水を好適に用いることができる。その他の、リンス液として、CO₂を純水中へ溶解させたCO₂水、水素ガスを純水へ溶解させた還元水を用いることができる。還元水には微量(10ppm程度)の水酸化アンモニウムを添加することもできる。リンス処理の際、半導体基板を回転可能なステージに保持し、回転させることにより、半導体基板表面とリンス液との均一な接触が可能となり、より効果的なリンスを行うことができる。

【0045】

リンス処理後の乾燥処理は、半導体基板を回転可能なステージに保持し、高速回転(例えば1000rpm)させることにより行うことができる。その際、イソプロピルアルコール蒸気や乾燥不活性ガスを吹き付けながら行ってもよい。高速回転、さらにガスの吹き付けにより効率的な乾燥が可能になる。

【0046】

上記のレジスト除去工程およびリンス処理工程は、一つの枚葉式の処理槽内で連続して行うことが好ましい。さらに乾燥工程を一つの枚葉式の処理槽内で実施することもできる。これにより、半導体基板の装置間の搬送が不要となり、また搬送時における基板の汚染を防止することができる。

【0047】

SPM等の酸性のレジスト除去液を用いる場合、その後にアルカリ性の薬液で半導体基板を処理するときは、異なる処理槽で実施することが好ましい。薬液中の酸性成分およびアルカリ性成分による塩の形成に起因するパーティクルの発生を防止することができる。

【0048】

以上の工程後、ゲートパターンが形成された半導体基板を公知の製造プロセスに供して所定の半導体装置を製造することができる。

【0049】

ここでは、SiGeゲートパターンを形成する場合を例に挙げて説明したが、本発明は、タンゲステンやモリブデン等からなるメタルゲートパターンや、NiSix、ZrN、TiN、IrSix、PtSix等からなるメタルゲートパターンを形成する場合にも好適である。また、本発明は、ライン幅が150nm以下の部分を有する微細パターン、さらにライン幅が150nm以下であってライン幅に対するその高さが1以上の部分を有する微細パターンを形成する場合に好適である。特にゲート長が150nm以下の微細ゲートパターンを形成する場合に好適であり、さらにゲート長が150nm以下であってそのゲート長に対するゲート高さの比が1以上のものを形成する場合に好適である。このような微細パターンは、従来のディップ式レジスト除去処理にて基板に付着したパーティクルを除去するためにディップ式リンス処理にてメガソニックを加えると、パターン剥離等のダメージを受けやすい。本発明によれば、このようなメガソニックを加える必要がないため、微細パターンにダメージを与えることなく、パーティクルや金属不純物の付着を抑えながらレジストを除去することができる。

10

【0050】

以上に説明した製造プロセスにおいては、さらに、レジストパターンが除去されリンス処理された半導体基板をフッ化水素酸（希フッ酸：DHF）で洗浄（DHF洗浄）し、次いで必要によりリンス処理する工程と、DHFで洗浄された前記半導体基板をアンモニア水と過酸化水素水の混合液（APM）で洗浄（APM洗浄）し、次いで必要によりリンスする工程を実施してもよい。

20

【0051】

DHFはドライエッチ残渣の除去力が非常に高く、APMはパーティクル除去力が非常に高いため、これらの洗浄を実施することにより、ドライエッチ残渣およびパーティクルの両方をより一層効果的に除去することができる。

【0052】

DHFのフッ化水素濃度は0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.13質量%以上が特に好ましい、一方、1.0質量%以下が好ましく、0.7質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下が特に好ましい。

30

【0053】

DHFのフッ化水素濃度が高いと、ドライエッチ残渣の除去力が大きくなるが、フッ化水素濃度が高すぎるとゲート酸化膜のエッチレートが大きくなりサイドエッチが問題となるほどに大きくなる。また、フッ化水素濃度が高すぎると、サイドエッチを防止する点から洗浄時間を短くする必要が生じ、ドライエッチ残渣が残留しやすくなり、また洗浄時間の制御の点で洗浄操作が困難となる。逆に、フッ化水素濃度が低いと、ゲート酸化膜のエッチレートが小さくなりゲート酸化膜のサイドエッチは抑制できるが、ドライエッチ残渣の除去力が小さくなる。したがって、第1の薬液の組成を上記の範囲にすることにより、ゲート酸化膜のサイドエッチをより十分に抑制しつつ、半導体基板に付着したドライエッチ残渣をより一層十分に除去することができる。

40

【0054】

DHFの使用温度は40以下が好ましく、35以下がより好ましく、30以下が特に好ましい。DHFの使用温度を上記の範囲にすることにより、ゲート酸化膜のサイドエッチをより十分に抑制することができる。また、DHFの使用温度は5以上が好ましく、10以上がより好ましく、15以上が特に好ましい。DHFの使用温度を上記の範囲にすることにより、基板に付着したドライエッチ残渣をより十分に除去することができる。

【0055】

以上に説明したDHF洗浄の一例として、枚葉式洗浄装置を用いて、液温20のフッ

50

化水素濃度 0.5 質量%の DHF を、ステージに保持された半導体基板を回転（スピン）させながらスプレーノズルより吹きつけ、20～30 秒間処理することで実施することができる。

【0056】

一方、APM 洗浄に用いる APM のアンモニア濃度は 0.05 質量%以上が好ましく、0.1 質量%以上がより好ましく、0.2 質量%以上が特に好ましい。また、APM のアンモニア濃度は 1.5 質量%以下が好ましく、1 質量%以下がより好ましく、0.6 質量%以下が特に好ましい。

【0057】

APM 中のアンモニアに対する過酸化水素の含有比率（過酸化水素/アンモニア；質量基準）は 1 以上が好ましく、1.1 以上がより好ましく、1.2 以上が特に好ましい。また、APM 中のアンモニアに対する過酸化水素の含有比率（過酸化水素/アンモニア；質量基準）は 5 以下が好ましく、3 以下がより好ましく、2 以下が特に好ましい。

10

【0058】

APM 中のアンモニア濃度が低いほど SiGe 層のエッチレートの小さくなる傾向にあるが、アンモニア濃度が低くなりすぎるとパーティクルの除去力は小さくなる傾向がある。一方、APM 中のアンモニアに対する過酸化水素の含有比率は、特定の比率に至るまでは大きくなるほど、APM のパーティクルの除去力が大きくなる傾向がある。また、APM 中のアンモニアに対する過酸化水素の含有比率を大きくしすぎることはコストの点から好ましくない。

20

【0059】

以上の点から、APM の組成を上記の範囲にすることにより、SiGe 層のサイドエッチをより十分に抑制しつつ、半導体基板に付着したパーティクルをより一層十分に除去することができる。

【0060】

APM の使用温度は、SiGe 層のサイドエッチの抑制や温度制御等の点から 45 以下が好ましく、40 以下がより好ましく、35 以下が特に好ましい。また、APM の使用温度は、温度制御やエネルギーコスト等の点から室温にできるだけ近い範囲にあることが望ましく、例えば上記温度範囲を上限として 5 以上、あるいは 10 以上、さらには 15 以上に設定することができる。

30

【0061】

ドライエッチングによるパターンニングを行いゲートパターン及びゲート酸化膜パターンを形成した後、従来の洗浄方法により比較的高い液温で比較的高濃度のアンモニア水と過酸化水素水の混合液を用いて半導体基板を洗浄しようとする、SiGe 層ほどではないが、ゲート酸化膜もある程度はサイドエッチされる。そのため、従来の洗浄方法では、このゲート酸化膜のサイドエッチ量を素子特性の低下が問題とならない許容範囲内、例えば 1 nm 以下にとどまるように洗浄条件を制御していた。本発明では、アンモニア水と過酸化水素水の混合液からなる APM を従来用いられる薬液より低濃度に行うため、APM 洗浄工程における APM によるゲート酸化膜のサイドエッチを十分に抑制あるいは防止することができる。さらに、APM 洗浄工程においてゲート酸化膜のサイドエッチを十分に抑制あるいは防止することができるため、ゲート酸化膜サイドエッチ量の許容範囲を十分に確保することができる、その結果、DHF 洗浄工程において、酸化物にエッチング性を示すフッ化水素酸を用いても、その許容範囲内にゲート酸化膜のサイドエッチ量を抑えながらエッチング残渣を除去することができる。

40

【0062】

以上に説明した APM 洗浄の一例として、枚葉式洗浄装置を用いて、液温 35、組成が 30 質量%アンモニア水：30 質量%過酸化水素水：水 = 1：1：50（容量比）の APM を、ステージに保持された半導体基板を回転（スピン）させながらスプレーノズルより吹きつけ、30 秒～2 分間処理することで実施することができる。

【0063】

50

上記の D H F 洗浄工程およびそのリンス工程、並びに A P M 洗浄工程およびそのリンス工程は、前記のレジスト除去工程およびそのリンス工程に引き続いて、一つの枚葉式の洗浄装置内で連続して行うことが好ましい。また、最終的に乾燥工程を引き続き一つの枚葉式の洗浄装置内で連続して行うことが好ましい。これにより、半導体基板の装置間の搬送が不要となり、また搬送時における基板の汚染を防止することができる。なお、アルカリ性の A P M 洗浄は、パーティクル発生を防止する点から、酸性の薬液 (S P M や D H F) による処理を行った処理槽とは異なる処理槽で実施することが好ましい。

【 0 0 6 4 】

本発明の製造方法に好適な枚葉式洗浄装置としては、半導体基板を保持する保持手段と、前記保持手段に保持された半導体基板を回転させる回転手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上にレジスト除去液を供給する洗浄液供給手段と、前記保持手段に保持された半導体基板上にリンス液を供給するリンス液供給手段とを備えた枚葉式の処理槽を有するレジスト除去用洗浄装置を用いることができる。レジスト除去工程の後に、D H F 洗浄等の他の洗浄を行う場合は、さらに薬液供給手段を有していてもよい。

10

【 0 0 6 5 】

このような枚葉式洗浄装置としては、例えば、図 1 に示す処理槽を有する洗浄装置を用いることができる。この洗浄装置は、処理槽 1 内に、ウエハ 3 を保持し回転可能なステージ 2 が設けられている。ウエハの保持は、ステージ 2 に吸引機構を設けたり、ステージ周囲にウエハ押さえ具を設けたりすることで行うことができる。ステージ 2 の上方には、ステージ 2 に保持されたウエハ 3 上に各種の薬液やリンス液が供給可能なように、レジスト除去液供給ノズル 4、リンス液供給ノズル 5、D H F 等の他の薬液用の供給ノズル 6 が設けられている。処理槽の内面や供給ノズル、ステージ等の薬液との接触部分は、石英やテフロン (登録商標) 等の耐薬品性 (耐酸・耐熱性) 材料で構成あるいは被覆されている。処理槽 1 の底部には廃液ドレイン 7 が設けられ、ウエハ上面に供給された薬液や純水が排出される。また、処理槽 1 には、処理雰囲気を一様に保つために、窒素ガスやアルゴン等の不活性ガスの供給ポートを設けてもよく、これに伴い排気ポートを設けることができる。レジスト除去液等の各種の薬液は、貯留タンク内で所定の温度に保持され、供給ポンプにより圧送され供給ノズルから吐出される。その際、供給ラインを保温材で被覆したりヒータで温度調整したりすることもできる。

20

【 0 0 6 6 】

S P M や D H F 等の酸性の薬液を用いて処理を行った後、A P M 等のアルカリ性の薬液を用いて処理を行う場合は、前記のレジスト除去液供給ノズルに代えてアルカリ性薬液の供給ノズルを有する以外は前記の処理槽と同様な構成を有する処理槽を一つの装置内に別途に有する洗浄装置が好適である。異なる処理槽間の半導体基板の搬送は公知の搬送手段を設けることにより実施することができる。

30

【 0 0 6 7 】

次に、図面を参照して本発明の好ましい実施の形態について説明する。

【 0 0 6 8 】

第一の実施の形態

図 1 1 は、本実施形態で用いる基板処理装置の概略構成を示す図である。この基板処理装置は、半導体基板 1 0 6 を保持した状態で回転する基板載置台 1 0 4 を含む処理室 1 0 2 と、半導体基板 1 0 6 の表面に供給される第一の液体を収容する第一の容器 1 2 6 と、半導体基板 1 0 6 の表面に供給される第二の液体を収容する第二の容器 1 3 0 と、第一の容器 1 2 6 および第二の容器 1 3 0 に連通し、これらの容器から供給された第一および第二の液体を混合して混合液を生成する混合部 1 1 4 と、混合部 1 1 4 と連通し、混合液を半導体基板 1 0 6 の表面に供給するノズル 1 1 2 と、混合部およびノズルを接続し混合部 1 1 4 からノズル 1 1 2 まで混合液を導く配管 1 1 5 とを備えている。配管 1 1 5 の周囲には、配管 1 1 4 を加熱する配管加熱部 1 6 0 が配設されている (図 1 7)。

40

【 0 0 6 9 】

基板載置台 1 0 4 は、被処理対象となる半導体基板 1 0 6 を保持する。基板載置台 1 0

50

4はモータ108と連結しており、半導体基板106を水平に保持した状態で回転するように構成されている。半導体基板106は、基板中心を通り基板面に垂直な軸を回転軸として回転する。基板載置台104や、その周辺に加熱部を設け、半導体基板106が加熱部により所定の温度に保温されるようにしてもよい。図12はそのような構成の例を示す図である。図12の構成では、基板載置台104の上部に赤外線ヒータ134を配設し、これにより半導体基板106の表面が加熱されるようになっている。

【0070】

回転制御部110は、モータ108の回転速度を制御する。本発明者の検討によれば、処理工程中、基板回転数を適宜に変動させることによって処理効率が向上する場合があることが明らかになった。たとえば本実施形態で行うレジスト除去処理では、はじめに相対的に高い回転速度とし、その後、相対的に低い回転速度とすることで、レジスト除去効率が格段に向上することが明らかになった。その理由は必ずしも明らかではないが、以下のように推察される。高ドーズ量の不純物打ち込みを行うと、レジスト表面に硬化層が形成される。このような硬化層は一般に除去することが困難である。そこで、基板を高速回転させることによって、半導体基板106表面が新鮮な薬液に接触させる機会を増加させることで硬化層の除去を促進させることで、除去処理効率が向上する。一方、硬化層が除去された後は、そのように高速回転とする必要は必ずしもなく、むしろ、低速回転として基板表面における液の保持時間を長くした方が薬液使用量の低減につながるの好ましい。回転制御部110は、上記のように、処理内容に応じた回転速度プロファイルを実現することができる。回転制御部110による制御の方式は特に制限がないが、たとえば、時間と回転数とを対応づけたテーブルを保持し、このテーブルに基づいてモータ108を駆動する方式を用いることができる。

【0071】

第一の容器126および保温部118は、処理に用いる第一の液体を収容する。本実施形態では、第一の液体として硫酸を用いる。第一の容器126に収容された第一の液体は、不図示のポンプにより保温部118へ送液される。送液量は制御弁124によって調整される。保温部118の周囲にはヒータ120が設けられており、第一の容器126から送出された第一の液体が所定の温度に保温されるようになっている。本実施形態では、80～100とする。保温部118に収容された第一の液体は、制御弁124によって送液量を調整しながら混合部114へ送液される。

【0072】

第二の容器130は、処理に用いる第二の液体を収容する。本実施形態では、第二の液体として過酸化水素水を用いる。第二の容器130は室温(20～30)に保たれており、第二の容器130から混合部114へ直接第二の液体が供給されるようになっている。第二の液体の送液量は制御弁128によって調整される。

【0073】

混合部114は、保温部118から供給された第一の液体と、第二の容器130から供給された第二の液体とを混合する。混合する方式としては種々の形態のものを用いることができる。図13は、混合部114の構成の一例を示す図である。図示したように、この混合部114は、中空構造の螺旋管からなる配管156と、この配管に第一の液体および第二の液体をそれぞれ導入する第一の導入口152、第二の導入口154を備えている。このような構成の混合部114を用いることにより、混合部(配管)の内壁に沿って螺旋状に移動しながら、第一および第二の液体が効率良く混合される。図22は、混合部114の別の構成例である。この例では、図13と同様の配管156の周囲に、管状加熱部166が配置されている。配管156は、管状加熱部166の内部に配置されている。管状加熱部166は、温水の注入口170および排出口168を有し、内部に熱媒体が流通するようになっている。管状加熱部166の構成材料としては、たとえばガラスが挙げられる。

【0074】

本実施形態では、第一および第二の液体、すなわち、硫酸と過酸化水素水とが混合する

ことにより、反応熱が発生し、混合液の温度は100以上となり、このような高温の混合液を半導体基板106に供給することにより処理効率を高めている。しかしながら、半導体基板106への混合液の供給が停止している間は、混合部114が冷却し、内部に残存する液体の温度が低下することが考えられる。そこで、図11の装置では、混合部114の周囲にヒータ116を設け、残存液体の冷却を抑制している。

【0075】

ノズル112は、混合部114で生成した混合液を半導体基板106表面へ供給する。混合部114から送出された混合液は、配管115を経由してノズル112へ導かれる。ノズル112は、半導体基板106の所定の箇所に向けて混合液を吹き付ける。

【0076】

図17は、混合部114、配管115およびノズル112を含む部分の拡大図である。ノズル112は、反応熱により高温となった混合液を半導体基板106に供給するのであるが、半導体基板106への混合液の供給が停止している間、ノズル112内部に残存する液体の温度が低下することが考えられる。そこで本実施形態では、図17に示すように、ノズル112の周囲にヒータ162を配置し、残存液体の冷却を抑制している。

【0077】

また、配管115の周囲には、ヒータ160を配置している。これにより、混合部114からノズル112まで送液される間、混合液は高温に維持され、混合液の温度や組成を安定にすることができる。

【0078】

次に、上記装置を用いた基板の処理工程について説明する。

【0079】

本実施形態では、以下のステップからなるプロセスを実施する。

(i)シリコン基板上にレジストを形成する。

(ii)レジストに所定の開口を設ける。

(iii)レジストをマスクとしてイオン注入を行う。本実施形態では、イオン種：As、注入濃度： $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ とする。

(iv)硫酸と過酸化水素水の混合液(SPM)によりレジストを剥離する。

【0080】

上記の(iv)のステップにおいて、図11等に示した装置を用いる。(iv)の処理を行う前に、第二の容器130内に過酸化水素水、第一の容器126内に硫酸をそれぞれ満たしておく。第一の容器126から所定量の硫酸を保温部118に導き、ヒータ120により80~110に保温する。この状態に維持し準備をした後、処理を開始する。まず、制御弁122により第一の液体の流量を調整し、制御弁128により第二の液体の流量を調整して、これらを混合部114へ導く。混合部114内では、これらを混合してSPMとする。混合により発熱し100~120の液温に到達した混合液を半導体基板106の表面に導く。

【0081】

処理中の半導体基板106の回転数は、たとえば以下のように制御する。

(a)開始~15秒後 500回転/分

(b)15秒後~40秒後 15回転/分

【0082】

(a)により、高濃度ドーズにより発生したレジスト硬化層が効率的に除去される。次いで(b)を行うことにより、硬化層より下部のレジストが除去される。

【0083】

なお、ウエハ回転数推移は、上記以外の種々の態様をとり得る。たとえば、図6はその一例である。

【0084】

また、図18~図21に示すようなプロファイルとしてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

図 1 8 に示すプロファイルにおいては、ウェーハ周辺部の硬化層が除去できた時点で、再度高速回転に戻しウェーハ全体に高温の新SPMを供給する事により、表面に僅かに残るレジスト残渣を完全に除去する。

【 0 0 8 6 】

図 1 9 に示すプロファイルにおいては、高速、低速を繰り返す事により、イオン注入によるレジスト表面硬化層が厚く形成された場合、高速回転・SPM吐出時に硬化層が除去できない面積が多くなる。そこで、その場合、1回の高速 低速回転処理では、低速回転時に硬化層を完全に除去する事が不可能となる為、再度高速回転・吐出、低速回転を繰り返す事により、最終低速回転時に残存しているレジスト硬化層の面積を少なくする事により、効果的にレジストを除去する事が可能となる。

10

【 0 0 8 7 】

図 2 0 に示すプロファイルは、図 1 9 のプロファイルと同様、イオン注入によるレジスト硬化層が厚く形成された場合の、効率的な処理方法であり、図 1 8 のプロファイルと同様、最終の処理にて高速回転吐出により表面に僅かに残るレジスト残渣を完全に除去する。

【 0 0 8 8 】

図 2 1 に示すプロファイルは、図 1 9 のプロファイルと同様、イオン注入によるレジスト硬化層が厚く形成された場合の、効率的な処理方法の一つであり、第一段階では濃厚硫酸のみにより硬化層を軟化し、第二段階ではSPM吐出により、レジスト溶解除去を行う。また、図 2 0 のプロファイルのように最終の処理にて高速回転のSPM吐出してもよい。イオン注入されたレジストの剥離に関しては、ライトアッシング後に枚葉SPM処理しても良い。例えば 1E15 の濃度の不純物注入後のレジストでは 20 ~ 60sec 程度のライトアッシング後、枚葉SPM処理してもよい。

20

【 0 0 8 9 】

以下、本実施形態で用いる装置および方法の効果について説明する。

【 0 0 9 0 】

本実施形態は、混合部 1 1 4 で第一および第二の液体を混合し、その際に発生する熱を利用して混合液 (S P M) を高温にし、これを半導体基板 1 0 6 へ吹き付ける方式としている。半導体基板 1 0 6 へ吹き付ける直前に混合による反応熱を利用して液温を上昇させているので、加熱のための機構を余計に設ける必要がなく、簡易な構造で処理液を高温にすることができ、処理効率が向上させることができる。

30

【 0 0 9 1 】

また本実施形態では、混合部 1 1 4 から下流側 (半導体基板 1 0 6 側) がヒータにより保温される構成となっている。このため、反応熱により昇温した混合液を、温度を大幅に低下させることなく半導体基板 1 0 6 へ供給することが可能となる。このため、良好な処理効率を安定的に実現することができる。

【 0 0 9 2 】

また、本実施形態で用いる装置は、多数のウェーハを同一の処理液に浸漬するディップ方式ではなく、ウェーハ一枚ごとに処理液を用いて処理する枚葉式の処理を採用している。ディップ方式では、ウェーハ表面から除去された汚染物が、溶液中に溶解または分散した後、隣接する他のウェーハの裏面に再付着するといった問題が生じやすかった。この点、本実施形態では枚葉式の処理としているため、このような問題が発生せず、より高いレベルの清浄度を実現することができる。

40

【 0 0 9 3 】

また、本実施形態では、混合部 1 1 4 においてあらかじめ第一および第二の液体を混合した後、ノズル 1 1 2 から液を放出する構成としている。密閉構造の混合部 1 1 4 内部での 2 液の混合により、カロ酸 (ペルオキソー硫酸 H_2SO_5) が生成し、このカロ酸を一定量含む混合液がノズル 1 1 2 から半導体基板 1 0 6 へ吹き付けられるので、良好なレジスト除去効率が得られたものと考えられる。カロ酸が生成しやすい条件は必ずしも明らかで

50

はないが、本実施形態のように、密閉構造の混合部 114 で 2 液を混合した場合、カロ酸が安定的に生成される傾向があるものと推察される。実施例の項で後述するように、ノズルから外部へ放出された後の 2 液の混合では、安定的なレジスト除去効率を得ることが困難であり、本実施形態のように密閉構造の混合部を設けることが望ましい。

【0094】

また、本実施形態では、硫酸と過酸化水素水を密閉空間内で一度混合させ、混合により発生したカロ酸（酸化種）を SPM 液中に保持しながら、更にヒータ 116 によって加熱している。このため、レジスト除去効率を安定的に向上させることができる。

【0095】

第二の実施の形態

本実施形態では、半導体基板 106 へ混合液を吹き付けるノズルを 2 つ設けた装置を用いて処理を行う例を示す。図 14 は本実施形態に係る基板処理装置の一例を示す図であり、図 15 は、図 14 に示されるノズル 112 a、b と半導体基板 106 の位置関係を示す図である。ノズルの構造以外は、第一の実施の形態で示した装置構造と同様である。配管 115 およびノズル 112 の周囲に、図 17 に示すようにヒータを配置する点も同様である。図 15 に示すように、ノズル 112 a、112 b は、ウエハ主面に対して斜め（角度 a）に設けられ、混合液照射方向およびウエハ周縁の交差点における接線とノズル方向とが斜めに（角度 b）なるように設けられている。

【0096】

図 15 に示すように、ノズル 112 a は、半導体基板 106 の端部に混合液を吹き付け、ノズル 112 b は、半導体基板 106 の中央部に混合液を吹き付ける。

【0097】

本実施形態では、第一の実施の形態で述べた効果にくわえ、以下の効果を奏する。

【0098】

本実施形態で用いる装置は、ノズル 112 a およびノズル 112 b の 2 つのノズルを備える。一方は半導体基板 106 の中央部、他方は半導体基板 106 の端部に、それぞれ処理液を吹き付ける構成となっている。このため、半導体基板 106 の処理面内において、温度が均一になり、その結果、レジスト除去効率が均一となる。本実施形態は 2 液の混合により発生する熱を利用して処理液を高温にするものであるが、このようにした場合、半導体基板 106 表面において、直接、液が当たる場所と、そうでない場所とで温度分布が発生しやすくなる。そこで、上記のようにノズルを複数とし、半導体基板 106 の異なる場所に液を当てるように構成することで、処理の安定性を向上させることができる。

【0099】

第三の実施の形態

本実施形態では、半導体基板 106 へ混合液を吹き付ける例を示す。図 16 は本実施形態に係る基板処理装置の一例を示す図である。ノズルの構造以外は、第一の実施の形態で示した装置構造と同様である。配管 115 およびノズル 112 の周囲に、図 17 に示すようにヒータを配置する点も同様である。図示したように、この装置では、移動部 140 の制御によりノズル 112 が移動可能となっている。ノズル 112 は、噴射箇所を基板中央から周辺部へ移動させながら混合液を噴射するように構成されている。このような構成とすることにより、半導体基板 106 の処理面内において、温度が均一になり、その結果、レジスト除去効率が均一となる。本実施形態は 2 液の混合により発生する熱を利用して処理液を高温にするものであるが、このようにした場合、半導体基板 106 表面において、直接、液が当たる場所と、そうでない場所とで温度分布が発生しやすくなる。そこで、上記のように、液体の噴射箇所を移動させながら処理を行うことにより、処理の安定性を向上させることができる。

【0100】

第四の実施の形態

上記実施の形態で示した装置を用い、SPM によるレジスト剥離処理を行った後、以下の 2 方式によりリンス工程を実施した。

10

20

30

40

50

(i)純水リンス

(ii)希釈アンモニア水によるリンスの後、純水リンス実施。

【0101】

(ii)の方式によるリンスの方が、(i)よりも短時間で完了させることができた。

【0102】

なお、(ii)に代えて、希釈APM(アンモニア過水)やアルカリ還元水を用いても同様の傾向が得られた。

【0103】

以上、レジストを除去する処理の例をあげて、本発明の好ましい実施の形態について説明した。

【0104】

ここで、レジスト残りは、特にウエ八端部で発生しやすい傾向がある。その理由として以下のことが推察される。

【0105】

第一の理由は、ウエ八面内で温度分布が生じやすいことである。ウエ八中央部に比較してウエ八端部が低温になりやすく、この結果、ウエ八端部においてレジスト除去効率が低下するものと考えられる。

【0106】

第二の理由は、ウエ八端部においてレジスト硬化層が強固に固着することである。一般にレジストは、ウエ八中央部から端部に向けて、なだらかに膜厚が薄くなるように形成される。すなわち、レジストの膜厚は、中央部で厚く端部で薄く形成される。中央部では、レジストの上部がレジスト硬化層となっており、レジスト硬化層が除去されると、その下の部分のレジストはリフトオフ作用により容易に除去される。一方、ウエ八端部では、レジストの厚みが薄いため、レジストのほぼ全体が硬化層に変質することから、ウエ八中央部のようにリフトオフ作用によるレジスト除去が期待できない。このため、ウエ八中央部と比較し、端部においては、レジスト硬化層の除去が困難となるのである。

【0107】

第三の理由は、ウエ八端部の表面に処理液が保持されにくいことである。ウエ八端部では処理液のスリップが起こりやすく、この結果、処理効率が低下する。

【0108】

これに対し、本実施形態では、以下の対策を講じ、ウエ八端部のレジスト残りを効果的に解決している。

【0109】

上記第一の理由で述べた事項の対策として、上記実施形態では、混合部114を設けることにより、半導体基板106へ供給する直前で混合液(SPM)を調製し、温度制御している。このため、ウエ八面内の温度分布を均一にすることができる。第二の実施の形態のようにノズル112を複数設ける構成や、第三の実施の形態のようにノズルを移動可能に設ける構成とすれば、温度均一性はさらに向上する。

【0110】

また、上記第二、第三の理由で述べた事項に対しては、上記実施形態では、回転制御部110により基板回転数を適切に制御し、これにより、ウエ八端部における処理液のスリップを抑制するとともにレジスト硬化層の除去効率を高めている。たとえば、相対的に高い回転速度で処理した後、処理液のスリップが起こりにくくウエ八端部に処理液が保持されやすい低速回転による処理を実施する。

【0111】

これらの理由により、上記実施の形態では、ウエ八端部でのレジスト残りを効果的に解決している。

【0112】

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

10

20

30

40

50

【0113】

たとえば、上記実施の形態では、処理液としてSPMを用いたが、ドライエッチング後のレジストパターンを枚葉式処理で十分に除去できるものであれば他のものを用いることもできる。そのようなレジスト除去液として、たとえば、フェノールとハロゲン系溶剤を主成分とする溶剤、アミン系溶剤、シクロペンタノンやメチルエチルケトン等のケトン系溶剤が挙げられる。ただし、ドライエッチング後のレジストは、その表面が変性し、一般にドライエッチング前のレジストに比べて溶剤に対する溶解性が低く、レジスト残渣が残りやすいため、レジスト剥離効果の高いSPM洗浄を行うことが好ましい。SPMの組成は、硫酸：30質量%過酸化水素水 = 1：1～8：1（容量比）に設定することができ、使用温度は、100～150の範囲とすることができる。こうすることにより、良好な除去性能および洗浄効率を安定的に得ることができる。

【0114】

また、上記実施の形態ではシリコン基板の処理を例に挙げたが、Si、Ge等の元素を含む半導体等、種々の半導体基板を適用対象とすることが可能である。このうち、半導体基板をシリコンウェーハとした場合、本発明の効果がより顕著に発揮される。

【0115】

上記実施の形態では、レジストの剥離処理を例に挙げたが、本発明における「処理」とは、薬液やその蒸気を用いた基板表面の処理全般を含む。たとえば、ウエットエッチング処理、エッチング残さを除去する除去処理等を含む。

【実施例1】

【0116】

〔実施例1〕

シリコンウェーハ上に、トランジスタ形成用のゲート長が100nm以下のSiGeゲートパターンを上述の方法に従ってリソグラフィ技術およびドライエッチング技術により形成した。ゲートパターンは、その幅が150nm以下であって且つその幅に対する高さが1以上である部分を有する。

【0117】

ドライエッチング後の不要となったレジストパターンを除去するために、図1に示す枚葉式洗浄装置を用いて下記条件によりSPM洗浄を行った。続いて、同じ枚葉式洗浄装置を用いて、純水によりリンス処理を行い、乾燥処理を行った。

SPM組成：硫酸 / 30wt%過酸化水素水 = 1 / 1（容量比）

ウェーハ表面に吐出するSPM量：100～200ml

SPM温度：100 SPM処理時間：2分

【0118】

〔比較例1〕

実施例1と同様にしてSiGeゲートパターンが形成されたウェーハを用意した。ドライエッチング後の不要となったレジストパターンを除去するために、下記条件で石英槽を用いたディップ方式によりSPM洗浄を行った。続いて、異なる石英槽を用いてディップ方式により純水でリンス処理を行い、乾燥処理を行った。

SPM組成：硫酸 / 30wt%過酸化水素水 = 5 / 1（容量比）、

処理槽：容量45Lの石英槽、

1バッチ当たりのウェーハ処理枚数：50枚、

SPM温度：140、SPM処理時間：10分

とした。

【0119】

〔パーティクル付着数の評価〕

実施例1及び比較例1にて処理されたウェーハを、ウェーハ欠陥検査装置（KLA-Tencor社 2351）を用いてウェーハ表面に付着したパーティクル数の測定を行った。結果を図2に示す。

【0120】

10

20

30

40

50

〔金属付着量の評価〕 実施例 1 及び比較例 1 にて処理されたウエハを、市販のウエハ表面検査装置（全反射蛍光 X 線分析装置）を用いてウエハ表面に付着した Ge 量の測定を行った。結果を図 3 に示す。なお、比較例 1 については、合計 1000 枚のウエハの処理後のウエハ表面の Ge 付着量を測定した。

【0121】

〔パターン剥がれの発生数の評価〕

実施例 1 及び比較例 1 にて処理されたウエハを、ウエハ欠陥検査装置（KLA-Tencor 社 2351）を用いてパターン剥がれ発生数の測定を行った。結果を図 4 に示す。実施例 1 のウエハにはパターン剥がれは観測されなかった。なお、比較例 1 については、リンス処理において周波数 950 kHz、出力 120 W で 10 分間、メガソニック（Megasonic）を加えた場合の結果を示している。

10

【0122】

以上の評価結果から明らかな通り、本発明によれば、微細パターンにダメージを与えることなくウエハ表面のパーティクルや金属不純物の付着量を十分に抑えることができる。

【0123】

〔実施例 2〕

本実施例においては、

(i) 半導体基板の上部に、所定の開口部を有するレジストパターンを形成する工程と、
(ii) レジストパターンをマスクとして、開口部に露出した領域に対して処理を行う工程と

20

、
(iii) 半導体基板を水平に保持して回転させた状態で半導体基板のレジストパターン形成面にレジスト除去液を供給し、レジストパターンを除去する工程と、
を含む半導体装置の製造方法の例を示す。

(ii) は、具体的には、不純物の導入されたポリシリコンをドライエッチングして SiGe ゲートパターンを形成する工程である。

(iii) のレジストパターンを除去する工程は、

半導体基板を相対的に高速で回転させながらレジスト除去液をレジストパターン形成面へ供給する第一ステップ、および、

第一ステップの後、半導体基板を相対的に低速で回転させながらレジスト除去液をレジストパターン形成面へ供給する第二ステップ

30

を含む。

【0124】

以下、具体的に説明する。

まず、シリコンウエハ上にゲート長が 100 nm 以下の SiGe ゲートパターンを形成した。その後、NMOS 領域、PMOS 領域で各々別々に、短チャネル効果抑制を目的とする不純物をレジストパターンをマスクとしてイオン注入する。各イオン注入工程で、ドーズ量を 10^{14} cm^{-2} 以上とする。

【0125】

工程フローは図 5 に示す通りである。ここでイオン注入後の不要なレジストパターンを除去する工程においては、図 1 に示す枚葉式洗浄装置を用いて図 6 に示すシーケンスにて SPM 洗浄を行った。すなわち、高速回転状態でレジスト液を供給する第一ステップと、低速回転状態でレジスト液を供給する第二ステップとからなる洗浄を実施した。本実施例のように高ドーズ量の不純物導入を行うと、レジストパターン中にレジスト硬化層が生じる。このレジスト硬化層を、上記第二ステップにより効果的に除去することができる。

40

【0126】

なお、図示していないが SPM 温度、組成、純水リンス、乾燥工程は実施例 1 と同じである。また、本フローの後、側壁酸化膜形成、ソースドレイン注入が行われトランジスタが形成される。

【0127】

〔比較例 2〕

50

実施例 2 のイオン注入後レジストパターンを除去する工程を比較例 1 に示したディップ方式にて行った。

【0128】

〔レジストパターン除去後の欠陥数評価〕

実施例 1 と同様に、K L A を用いてレジストパターン除去後の欠陥数を評価した。図 7 に結果を示す。

実施例 2、比較例 2 共にレジスト残りは発生しなかったが、比較例 2 ではパターン剥がれやパーティクルが発生した。パターン剥がれはメガソニックによるダメージが原因であり、パーティクルは裏面転写が原因である。

【0129】

これに対して枚葉洗浄を用いた実施例 2 ではメガソニックを使用しないのでダメージがなく、パターン剥がれは全く発生していないし、パーティクル発生数も裏面転写がないため、極僅かに抑制されている。

【0130】

またイオン注入量が $1E14/cm^2$ 以上と比較的多く、レジスト表面に硬化層が形成されているにもかかわらず実施例 2 の枚葉洗浄でも十分にレジストが除去できた。これは図 6 のようにシーケンスを工夫した事による。すなわち硬化層を除去する為に最初、ウエハを高速回転させて S P M 液を 9 秒吐出しつづける。この高速回転ステップではウエハと S P M 液の接触回数が増え、硬化層の除去が大幅に進行する。その後、低速回転数に落とし、10 秒程度 S P M 液を吐出した後、省薬液のために吐出を停止する事で、ウエハ中央部に液盛りされた S P M 液は遠心力でウエハ周辺部に広がり、硬化層下の比較的柔らかいレジスト層が除去される（パドリング）。このとき周辺に僅かに残っていた硬化層もリフトオフで除去される。尚、高速回転を継続しつづけパドリングしない場合には、ウエハ周辺部で液温度低下が起こり剥離残りが発生するので、本実施例のようにイオン注入による硬化層を表面に有するレジスト除去においては本シーケンスが有効である。このレジスト除去過程を模式図で図 8 に示す。

【0131】

〔実施例 3〕

実施例 2 で液供給を $H_2SO_4 + H_2O_2$ でなく、 $H_2SO_4 +$ カロ酸 (H_2SO_5) とした。S P M によるレジスト除去は H_2SO_4 に H_2O_2 を混合する事により発生するカロ酸 (H_2SO_5) が強酸化力を有し、これによりレジストが酸化分解されるために起こる。そこであらかじめカロ酸を調合した H_2SO_4 を用いても $H_2SO_4 + H_2O_2$ による S P M と同等の効果を得ることができる。このようにすれば、単液供給になるため、液供給機構を簡略化できる。このカロ酸を調合した H_2SO_4 で実施例 2 の評価を実施した所、全く同等の結果となることを確認した（図 9、図 10）。

【図面の簡単な説明】

【0132】

【図 1】本発明のレジスト除去用洗浄装置の処理槽の概略構成図である。

【図 2】レジスト除去工程後のウエハ表面のパーティクル数の評価結果を示す図である。

【図 3】レジスト除去工程後のウエハ表面の金属 (Ge) 付着量の評価結果を示す図である。

【図 4】レジスト除去工程後のウエハ表面のパターン剥がれ発生数の評価結果を示す図である。

【図 5】実施例で実施したプロセスの工程断面図である。

【図 6】実施例で実施したプロセスにおけるウエハ回転数推移を示す図である。

【図 7】実施例における洗浄効果を示す図である。

【図 8】レジスト除去過程を模式的に示す頭である。

【図 9】実施例における洗浄効果を示す図である。

【図 10】実施例における洗浄効果を示す図である。

【図 11】実施の形態に係る基板処理装置の概略構成図である。

10

20

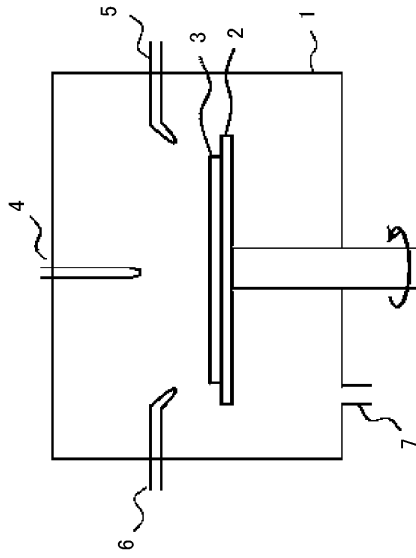
30

40

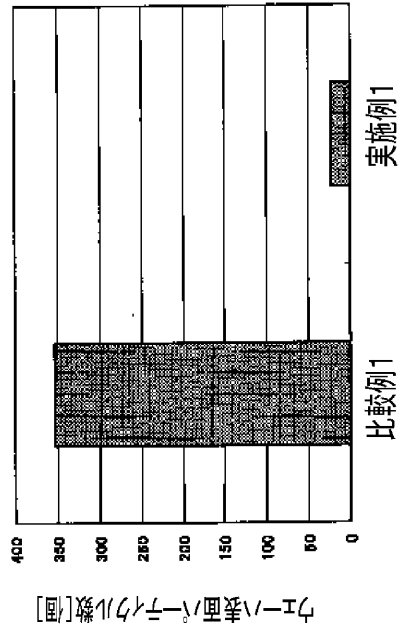
50

- 【図 1 2】基板載置台の構成例を示す図である。
- 【図 1 3】混合部の構成例を示す図である。
- 【図 1 4】実施の形態に係る基板処理装置の概略構成図である。
- 【図 1 5】ノズルと半導体基板との位置関係を説明する図である。
- 【図 1 6】従来の基板処理装置の概略構成図である。
- 【図 1 7】混合部、配管およびノズルを含む部分の拡大図である。
- 【図 1 8】ウエハ回転数推移を示す図である。
- 【図 1 9】ウエハ回転数推移を示す図である。
- 【図 2 0】ウエハ回転数推移を示す図である。
- 【図 2 1】ウエハ回転数推移を示す図である。 10
- 【図 2 2】混合部の構成例を示す図である。
- 【符号の説明】
- 【0 1 3 3】
- 1 処理槽
 - 2 ステージ
 - 3 ウエハ
 - 4 レジスト除去液供給ノズル
 - 5 リンス液供給ノズル
 - 6 洗浄液供給ノズル
- 1 0 0 基板処理装置 20
 - 1 0 2 処理室
 - 1 0 4 基板載置台
 - 1 0 6 半導体基板
 - 1 0 8 モータ
 - 1 1 0 回転制御部
 - 1 1 2 ノズル
 - 1 1 2 a ノズル
 - 1 1 2 b ノズル
 - 1 1 4 混合部
 - 1 1 5 配管 30
 - 1 1 6 ヒータ
 - 1 1 8 保温部
 - 1 2 0 ヒータ
 - 1 2 2 制御弁
 - 1 2 4 制御弁
 - 1 2 6 容器
 - 1 2 8 制御弁
 - 1 3 0 容器
 - 1 3 4 赤外線ヒータ
 - 1 4 0 移動部 40
 - 1 5 2 導入口
 - 1 5 4 導入口
 - 1 5 6 配管
 - 1 6 0 配管加熱部
 - 1 6 2 ヒータ
 - 1 6 6 配管加熱部
 - 1 6 8 排出口
 - 1 7 0 注入口

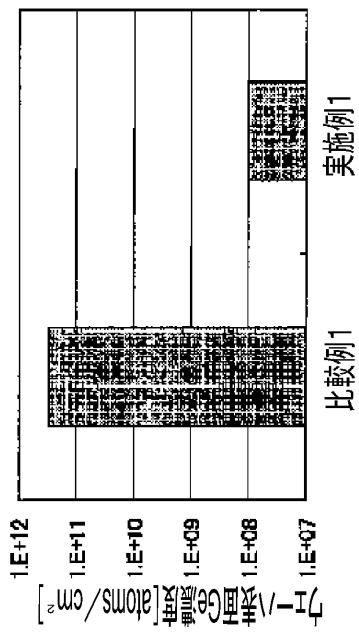
【 図 1 】



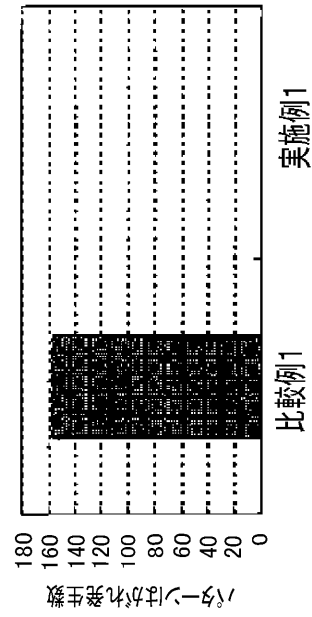
【 図 2 】



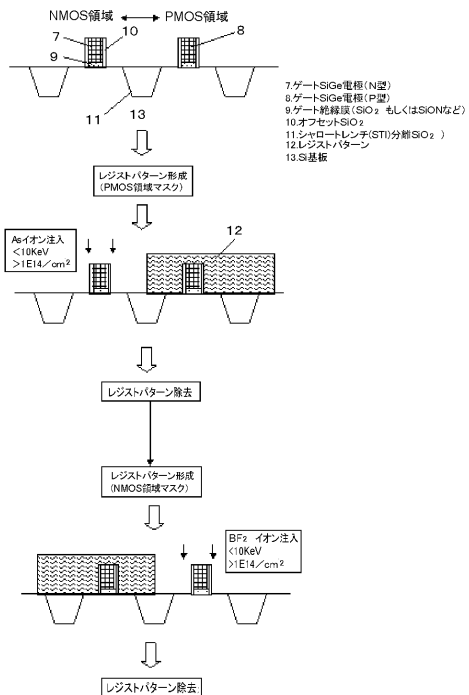
【 図 3 】



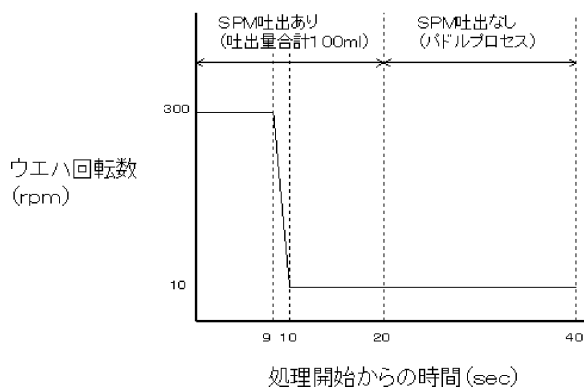
【 図 4 】



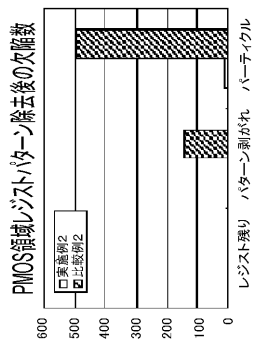
【 図 5 】



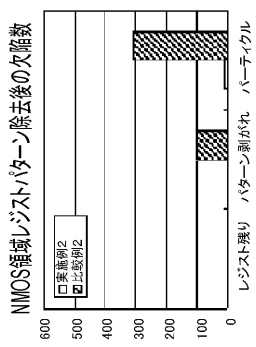
【 図 6 】



【 図 7 】

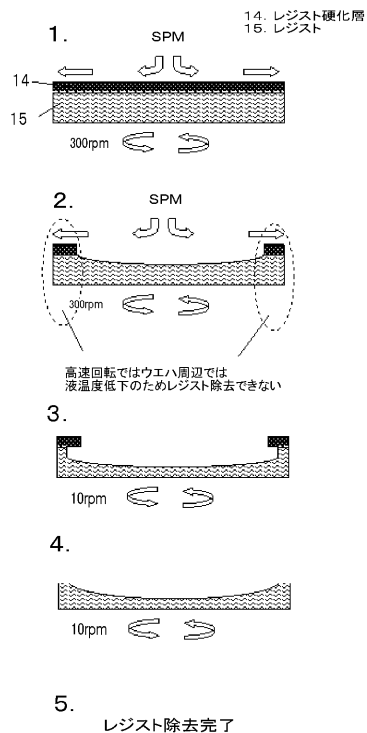


【 図 7 】

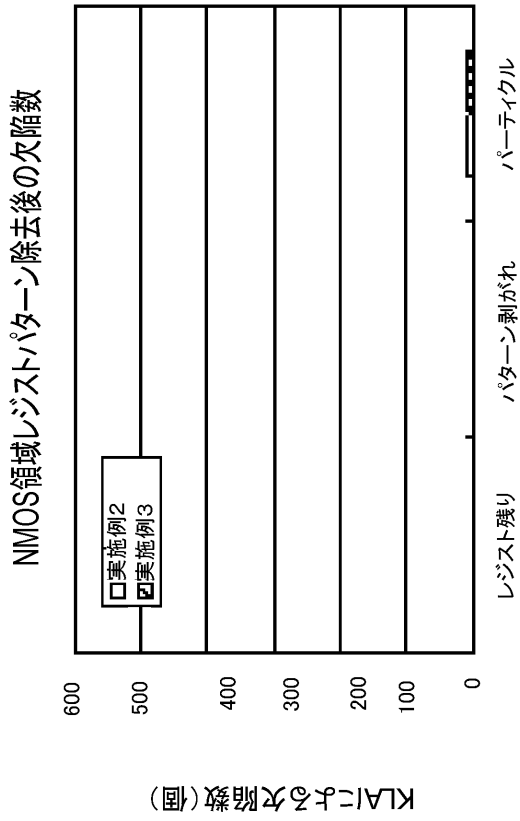


【 図 7 】

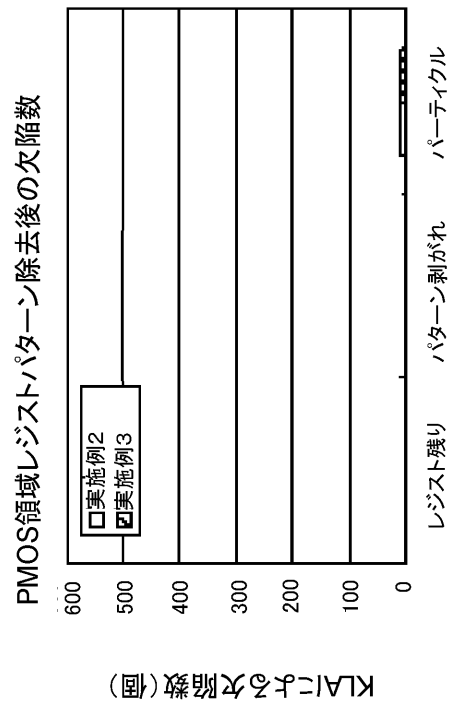
【 図 8 】



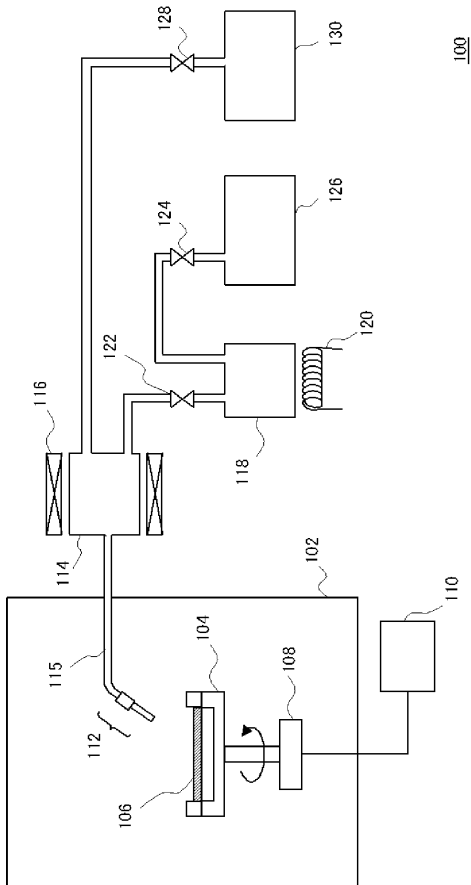
【 図 9 】



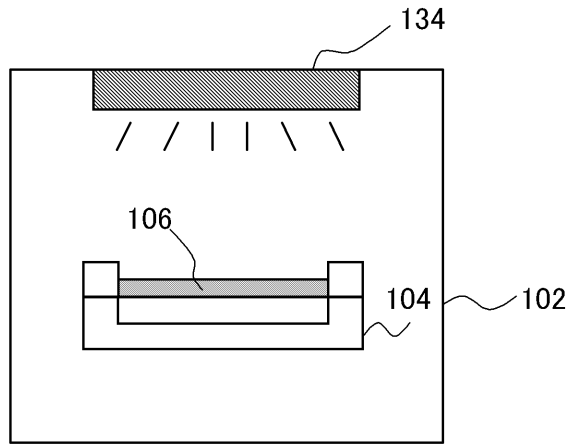
【 図 10 】



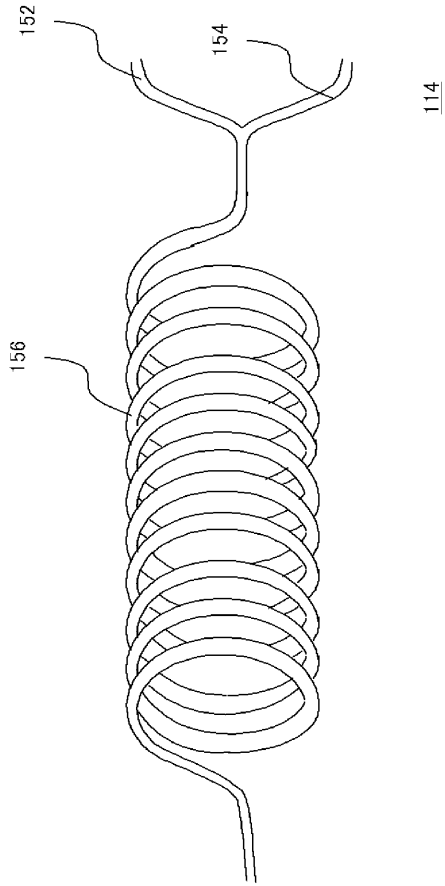
【 図 11 】



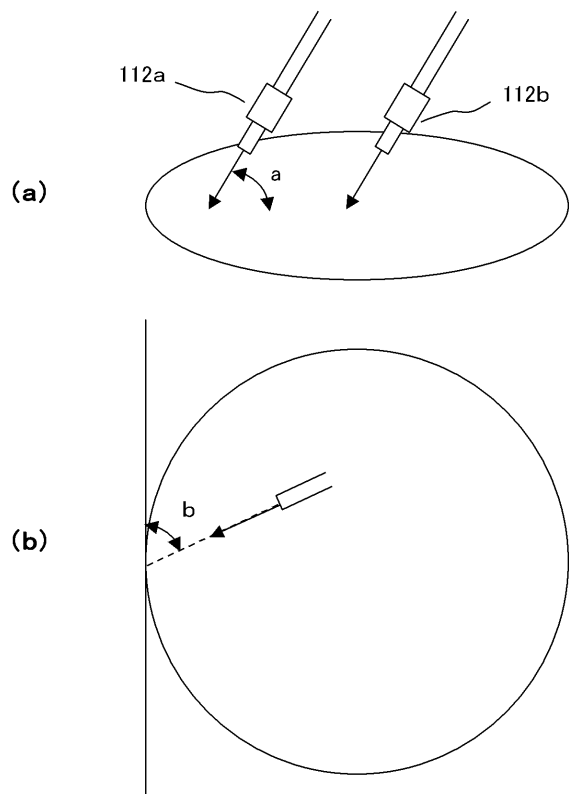
【 図 12 】



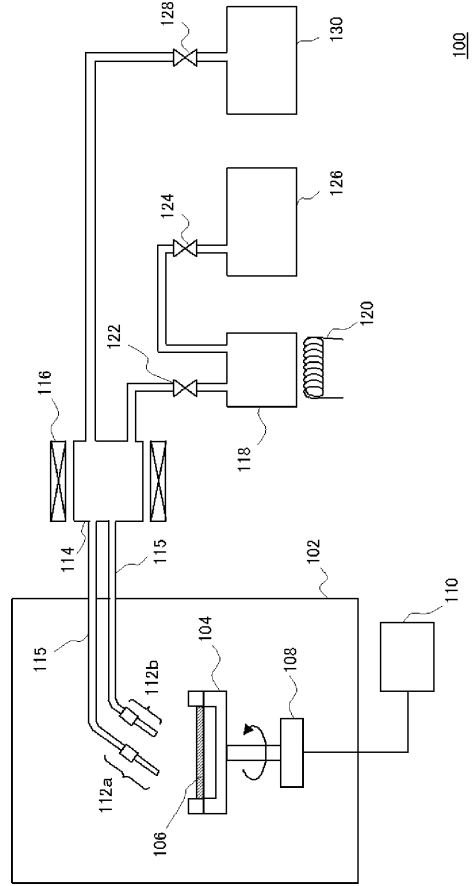
【 図 1 3 】



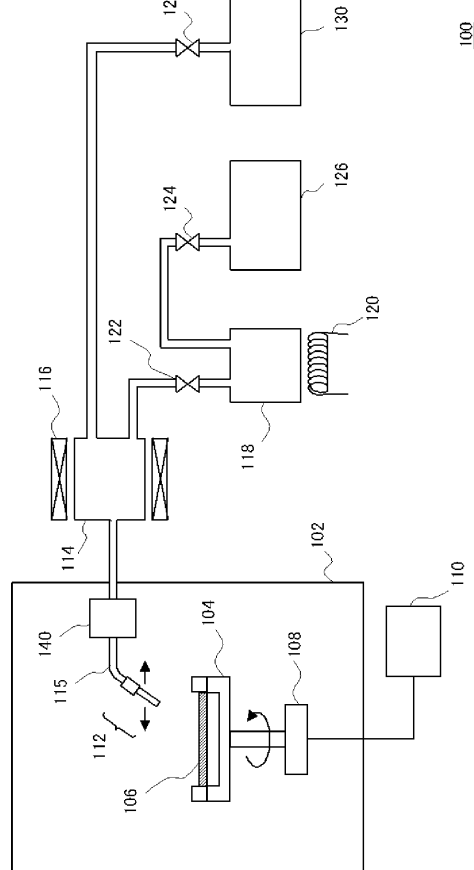
【 図 1 5 】



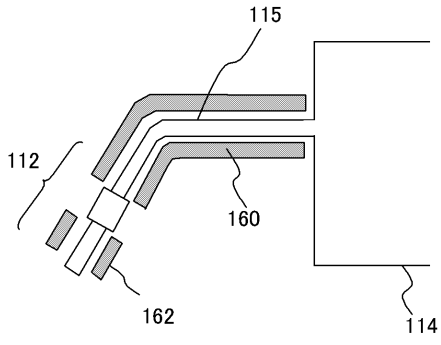
【 図 1 4 】



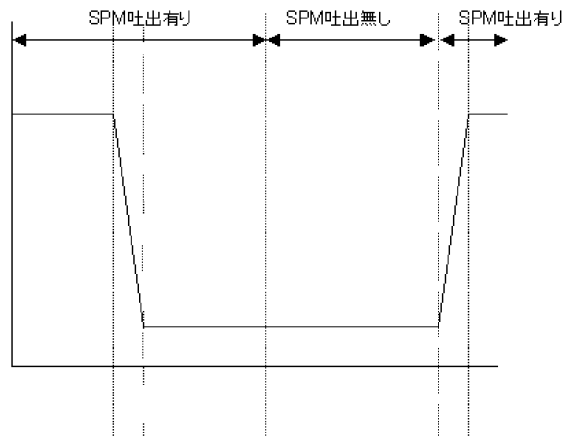
【 図 1 6 】



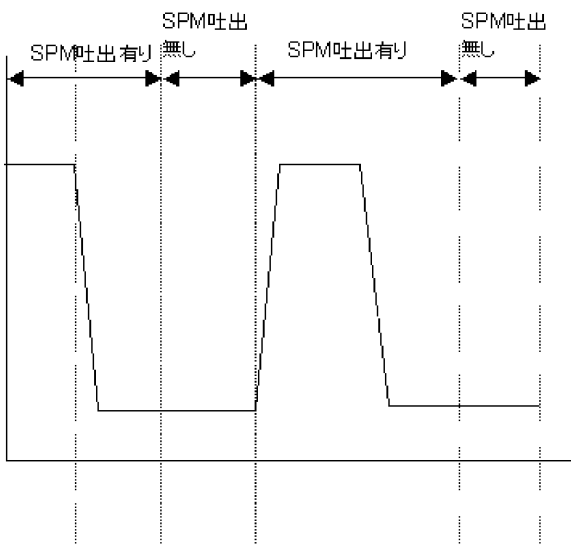
【 図 1 7 】



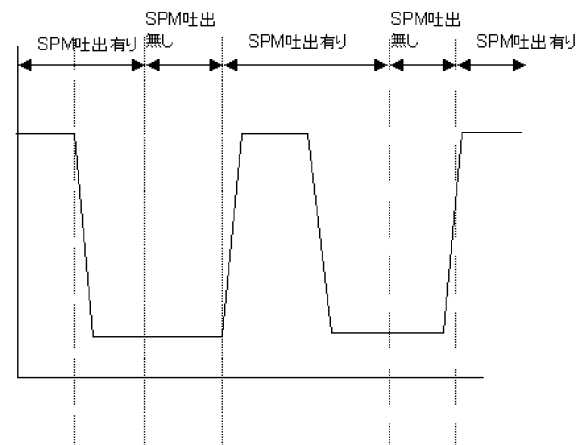
【 図 1 8 】



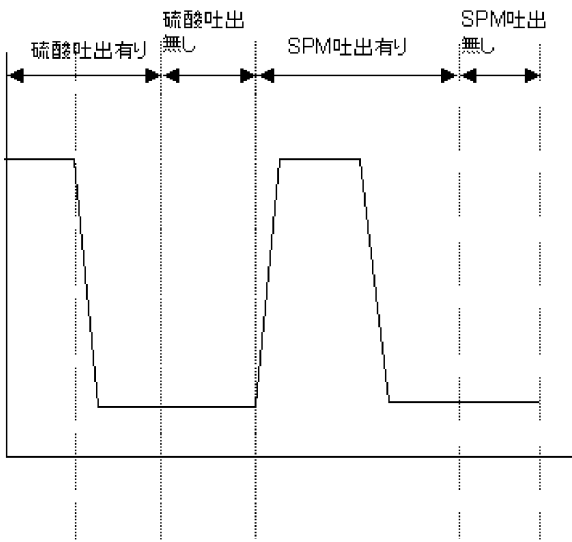
【 図 1 9 】



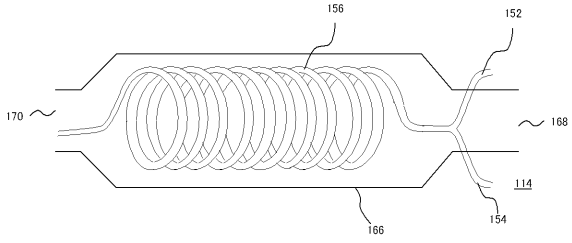
【 図 2 0 】



【 図 2 1 】



【 図 2 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 河野 通久

神奈川県川崎市中原区下沼部 1 7 5 3 番地 N E Cエレクトロニクス株式会社内

Fターム(参考) 4M104 BB16 BB18 BB19 BB21 BB22 BB29 BB30 BB36 BB40 CC05

DD55 DD65 DD81 DD99 FF13 GG09 GG10 GG14 HH20

5F046 MA02 MA06 MA10 MA11