

高誘電体材料ドライエッチングガス

Reactive Gases for Dry Etching of High-Dielectric-Constant Film Materials

北川 智 洋*	斧 高 一**	大 沢 正 典***
KITAGAWA Tomohiro	ONO Kouichi	OOSAWA Masanori
羽 坂 智***	井 上 實***	
HASAKA Satoshi	INOUE Minoru	

高誘電体 HfO_2 膜について、三塩化ホウ素 (BCl_3) を含む高密度プラズマを用いて、高周波 (RF) バイアスなしの低イオンエネルギー条件下 (ノンバイアス条件下) でのエッチング特性を調べた。実験は、ガス圧力とガス組成比を変化させて行い、Si, SiO_2 に対する高いエッチング選択性、および高い HfO_2 エッチング速度を与えるプラズマ条件とエッチングケミストリーに焦点を当てた。圧力 $P_0=10$ mTorr の BCl_3 プラズマにおいて、 HfO_2 エッチング速度は ~ 5 nm/min 程度であり、Si, SiO_2 に対する選択性 >10 を得た。また、 $P_0 \leq 6$ mTorr の低圧力では、 HfO_2 , Si, SiO_2 全てのサンプル表面に、ホウ素・塩素化合物 B_xCl_y の堆積 (保護膜堆積/形成) が生じ、エッチングが妨げられた。ここで、 BCl_3 プラズマに O_2 を混合すると、このような保護膜形成が抑制され、 $P_0=5$ mTorr の $\text{BCl}_3/30\% \text{O}_2$ プラズマにおいて、約 10 倍速い HfO_2 エッチング速度 ~ 50 nm/min が得られた。しかし、さらに O_2 混合割合 $\geq 50\%$ に増大すると、サンプル表面に、ホウ素・酸素化合物 B_xO_y の著しい堆積が生じ、エッチングが妨げられた。ここで、 ~ 50 nm/min 程度の HfO_2 エッチング速度は、高誘電体膜の成膜装置 (CVD, ALD) の量産時における *in-situ* チェンバークリーニングに対して求められるスペックに耐えうる値である。これらの実験結果について、プラズマ診断 (静電プローブ、発光分光)、および表面診断 (走査電子顕微鏡, X線光電子分光) の結果をもとに、 BCl_3 を含むプラズマにおける HfO_2 膜のノンバイアスエッチングの機構を探った。

Etching characteristics of high dielectric constant HfO_2 films have been studied in high-density BCl_3 containing plasmas without rf biasing. Experiments were performed as a function of gas pressure and composition, with emphasis being placed on plasma conditions and etch chemistries to achieve a high selectivity over Si and SiO_2 and to enhance the etch rates. The HfO_2 etch rate was ~ 5 nm/min at a pressure $P_0=10$ mTorr in a BCl_3 plasma, giving a selectivity of >10 over Si and SiO_2 . At lower $P_0 \leq 6$ mTorr in BCl_3 , the deposition of (or the formation of a passivation layer of) boron-chlorine compounds B_xCl_y was observed to occur on all sample surfaces of HfO_2 , Si, and SiO_2 to inhibit etching; the measurements of the etched depth as a function of time indicated that on HfO_2 surfaces, the deposition occurred following the etching during about a half min after some induction period. The addition of O_2 to BCl_3 was then found to suppress the deposition and to significantly enhance the HfO_2 etch rate by about an order of magnitude, giving an etch rate of ~ 50 nm/min at $P_0=50$ mTorr in a $\text{BCl}_3/30\% \text{O}_2$ plasma; however, at higher O_2 addition $\geq 50\%$, heavy deposition of boron-oxygen compounds B_xO_y occurred on surfaces

* 京都大学大学院工学研究科航空宇宙工学専攻
現在、エヌ・ティ・ティ・コミュニケーションズ株式会社

** 京都大学大学院工学研究科航空宇宙工学専攻

*** 電子機材事業本部マーケティング統括部

to inhibit the etching. Note that the HfO_2 etch rate of several tens of nm/min meets the requirement for *in-situ* chamber cleaning of chemical vapor deposition (CVD) and atomic layer deposition (ALD) apparatuses to prepare high- k films in mass production. The etch mechanisms responsible for the phenomena observed are discussed based on plasma and surface diagnostics, including Langmuir probe measurement, optical emission spectroscopy, scanning electron microscopy, and x-ray photoelectron spectroscopy.

1. はじめに

半導体デバイスの高性能化(高集積化, 高速化)・多様化と, それに伴う回路パターンの微細化に対応して, 近年, 新しい材料やデバイス構造が検討され実用化に向けての研究開発が盛んであり¹⁾, 高誘電率(High- k)材料をゲート絶縁膜として用いる High- k ゲートスタック技術は, 今後の半導体技術開発の最重要課題の一つである^{1,2)}。ゲート絶縁膜の薄膜化が限界に近づいている現在の SiO_2 膜 ($k=3.9$) や SiON 膜 ($k\sim 7-8$) にかわり, さらに高い比誘電率 ($k>20$) のゲート絶縁膜を用いることによって, ゲート容量を確保しつつ物理的膜厚を厚くしてゲートリーク電流を抑制することができる。High- k ゲート絶縁膜としては, リーク電流, 移動度, 耐熱性, 膜中・界面欠陥, 不純物拡散などの観点から, 金属酸化物 HfO_2 , ZrO_2 , およびそれらのシリケート (HfSi_xO_y , ZrSi_xO_y), さらに Al_2O_3 やその複合酸化物 ($\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$) などが候補にのぼる。一方, ゲート電極には, 従来の多結晶 Si ゲートが適用されているが, 多結晶 Si の空乏化がゲート容量低下につながるため, メタルゲートの開発が求められる。メタルゲート電極としては, TiN, TaN, Pt, Ru/RuO₂, Ir, およびそれらの積層構造などが候補にのぼる。

本稿では, High- k ゲートスタック形成プロセスのみならず, High- k 膜の成膜装置(化学気相堆積/CVD, 原子層堆積/ALD)における *in-situ* チェンバークリーニングにも不可欠な, High- k 膜材料のドライ(プラズマ)エッチングについて³⁾, 反応ガスの研究の現状と課題について, 基礎となるエッチング反応機構に関する今日の理解⁴⁻⁸⁾ とともに述べる。特に, チェンバークリーニングを念頭に, 低イオンエネルギー条件下(高周波/RF バイアスなしの条件下)における High- k 膜の高速エッチングに焦点を当てる⁹⁾。High- k 膜のノンバイアスエッチングに関する研究は, これまでほとんど行われていない。

2. 高誘電体材料のエッチングガス

Table 1 に示すように, HfO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 など High- k 膜のドライエッチングに関しては, Al 塩化物を除いてハロゲン化物の融点・沸点が高く¹⁰⁾, ハロゲン系ガスを反応ガスとして用いる通常のプラズマエッチングでは蒸気圧が高い(揮発性が高い)反応生成物が得られない。さらに, Table 2 に示すように, Hf-O, Zr-O 結合が強い(結合エネルギーが大きい)こともあり¹⁰⁾, HfO_2 , ZrO_2 はいわゆる難エッチング材料である。エッチング反応機構の観点からは, 自発

Table 1 Physical properties of potential etch product species¹⁰⁾.

Element	Halogen compound	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Al (Z=13)	AlF_3	2250	1276
	AlCl_3	192.6	—
	AlBr_3	97.5	255
Si (Z=14)	SiF_4	-90.2	-86
	SiCl_4	-68.85	57.65
	SiBr_4	5.2	154
Zr (Z=40)	ZrF_4	—	912 sp
	ZrCl_4	—	331 sp
	ZrBr_4	—	360 sp
Hf (Z=72)	HfF_4	—	970 sp
	HfCl_4	—	317 sp
	HfBr_4	—	323 sp

sp : sublimation point

Table 2 Bond strengths for diatomic species¹⁰⁾.

Bond	Bond strength (eV)	Bond	Bond strength (eV)
B-O	8.38	Si-O	8.29
B-F	7.85	Si-F	5.73
B-Cl	5.30	Si-Cl	4.21
B-Br	4.11	Si-Br	3.81
		Si-Si	3.39
C-O	11.15	Zr-O	8.03
C-F	5.72	Zr-F	6.38
C-Cl	4.11	Zr-Cl	5.11
C-Br	2.90	Zr-Br	—
Al-O	5.30	Hf-O	8.30
Al-F	6.88	Hf-F	6.73
Al-Cl	5.30	Hf-Cl	5.16
Al-Br	4.45	Hf-Br	—

的(熱的)な化学反応やイオンアシスト反応のような反応活性種の化学的作用が支配的なエッチングは困難であり、高エネルギー入射イオンによる物理的スパッタリングに頼らざるを得ないと考えられる。ただ、Hf, Zrの塩化物・臭化物は、フッ化物と比較して多少揮発性が高く、イオンアシスト反応など化学的な反応が介在するエッチングが期待できる。すなわち、入射イオンエネルギーの物理的作用によるHf-O, Zr-O結合の切断、エッチャントの化学的作用によるHf, Zrの塩化物・臭化物の形成、物理的・化学的作用による反応生成物の脱離の過程でエッチングが進行し、さらに酸素Oを引き抜く(除去する)ケミストリーが付加されるとエッチングがより容易になると考えられる。

High-k膜材料のドライエッチングに関して、これまで、 BCl_3/Cl_2 プラズマによる $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ 膜¹¹⁾、 Cl_2/Ar プラズマによる ZrO_2 膜¹²⁾、 BCl_3/Cl_2 プラズマによる HfO_2 , ZrO_2 膜¹³⁻¹⁵⁾、 Cl_2/Ar , SF_6/Ar , $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$ プラズマによる HfO_2 膜¹⁶⁾、 CF_4 , $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{O}_2$ プラズマによる HfO_2 膜¹⁷⁾、 Cl_2/HBr , CF_4/CHF_3 プラズマによる HfO_2 膜¹⁸⁾、 CF_4/Ar , $\text{C}_4\text{F}_8/\text{H}_2/\text{Ar}$ プラズマによる HfO_2 膜¹⁹⁾のエッチングが研究されている。いずれも、High-k膜材料のSi基板に対する高いエッチング選択比(High-k/Si>1)を得るためのエッチングケミストリーに重点を置いている。ハロゲン系ガスプラズマによる金属酸化物とSiのエッチングを比較すると、通常Siのエッチング速度の方が大きく、High-k/Si選択比>1は困難である。従って、High-k/Si高選択性の実現には、Siに対するエッチング反応種(エッチャント)であるハロゲン原子ラジカルのプラズマ中の密度を減少させるとともに、Si表面への保護膜形成を促進させて、Siエッチング反応を抑制することが不可欠となる。具体的には、例えば、 Cl_2 プラズマに BCl_3 を混合することにより、Cl原子密度を減少し、Si表面におけるB-Si膜形成を促進して、 $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$, HfO_2 , ZrO_2/Si エッチング選択比~1程度を得ている^{11, 13-15)}。また、フルオロカーボンプラズマでは、C-richな C_4F_8 ガスのAr高希釈条件下で、F原子密度の減少とSi表面での C_xF_y 膜形成(重合膜堆積)の促進をはかり、 HfO_2/Si エッチング選択比>1を得ている¹⁹⁾。 $\text{C}_4\text{F}_8/\text{Ar}$ プラズマではさらに、微量の H_2 添加と入射イオンエネルギーの制御(RFバイアス電圧の調整)により、選択比>10が得られている¹⁹⁾。フルオロカーボンプラズマによるこのような HfO_2/Si 高選択性エッチングは、これまで多くの研究が行われている SiO_2/Si 高選択性エッチングの考え方と同じである

が、 HfO_2 などHigh-k膜のエッチング機構の解明と制御はまだこれからである。

なお、シリケート(HfSi_xO_y , ZrSi_xO_y)や複合酸化物($\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$)のエッチングでは、HfやZrと比較してSiやAlのハロゲン化物の揮発性が高く、 HfO_2 , ZrO_2 よりエッチングは多少容易であると考えられる。

3. 高誘電体材料のノンバイアス下でのプラズマエッチング

3.1 実験方法

Fig. 1に、実験に用いた電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ装置の概要を示す²⁰⁾。ECRプラズマはいわゆる高密度プラズマの一つである。装置は通常の発散磁場型であり、ステンレス製のプラズマ生成室とプロセス室から構成される。プロセス室(内径36cm, 長さ40cm)には6inchウエハ用の基板ステージが設置され、その側壁は複数の計測ポートを有する。基板ステージは、ECR共鳴領域(マクロ波周波数2.45GHzに対して、磁場強度 $B=875\text{G}$)から20cm下流($B\approx 200\text{G}$)に位置し、浮動電位(floating potential)にある。なお、基板ステージは水冷され、また必要に応じてRFバイアス(周波数13.56MHz)を印加することもできる。マイクロ波は石英窓を通してプラズマ室に入射され、反応ガスとして Cl_2 , BCl_3 , および O_2 をプロセス室側壁から導入した。本実験は、マイクロ波入射パワー600W, RFバイアスパワー0W(ノンバイアス), 反応ガス流量40sccm, ガス圧力 $P_0=2\sim 20\text{mTorr}$ (2.66~26.6Pa, 背圧 $<10^{-6}\text{Torr}$)の条件下で行った。

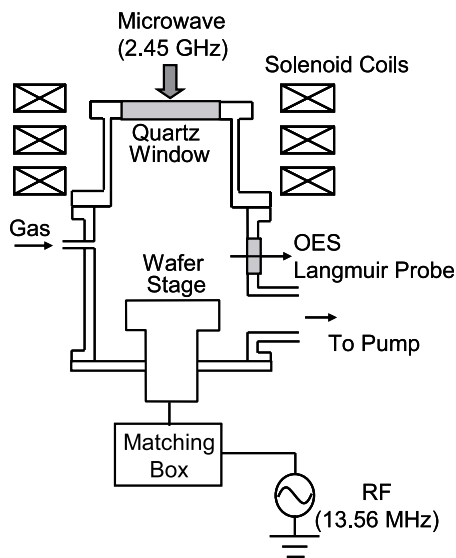


Fig. 1 Experimental setup for ECR plasma etching.

エッチングサンプルとしては、厚み～50nmのCVD-HfO₂膜 (as deposited on Si) のほか、リファレンスとしてSi基板および熱SiO₂基板を用いた。サンプルは2cm²の薄片に分割して6inch-Siウエハ上に載せ、該Siウエハを基板ステージに機械的にクランプした。エッチング深さは段差計あるいはエリプソメトリーによって測定し、エッチング速度はエッチング深さ/エッチング時間として求めた。ここで、典型的なエッチング時間は、5 min (in BCl₃) あるいは0.5 min (in BCl₃/O₂) である。さらに、エッチング後の基板表面の化学組成をX線光電子分光 (XPS)、表面モフォロジーを走査電子顕微鏡 (SEM) で調べた。また、エッチング中の基板ステージ近傍のプラズマ特性を、静電プローブ (ラングミュアプローブ) と発光分光法 (OES) で調べた。なお、実験結果について、エッチング基板サンプルを載せた6 inch-Siウエハの影響 (Siウエハがエッチングされて脱離する反応生成物の影響) がないことを、HfO₂基板表面のXPSスペクトルにSiのピークが観測されないことによって確かめた。

3.2 実験結果と考察・議論

Fig. 2 (a) に、BCl₃プラズマにおけるHfO₂, Si, SiO₂エッチング速度の圧力依存性を示す (エッチング時間5min)。HfO₂は圧力 $P_0=8\sim 12$ mTorrにおいてエッチングされ、 $P_0=10$ mTorrでエッチング速度は最大～5 nm/minであり、選択比>10が得られた (対Si, SiO₂)。また、 $P_0\leq 6$ mTorrの低圧力では、HfO₂, Si, SiO₂全てのサンプル表面に堆積 (デポ, 保護膜堆積/形成) が見られ、 $P_0\geq 15$ mTorrの高圧力ではエッチングが生じなかった。このような傾向はBCl₃/Cl₂プラズマにおいても見られたが、pure Cl₂プラズマではノンバイアス下でのエッチングは得られなかった。さらにFig. 2 (b) に、Fig. 2 (a)のサンプル表面のデポ物質をアルコールで除去し、エッチング速度を計算し直したデータを示す。ここで、 $P_0\leq 6$ mTorrの低圧力でのデータはFig. 2 (a)と大きく異なり、デポ層の下のHfO₂表面はエッチングされ、Si, SiO₂表面は変化がない (エッチングされていない) ことがわかる。

BCl₃プラズマにおけるラングミュアプローブ測定によると、プラズマ電位と浮動電位の差は、圧力 $P_0=10$ mTorrにおいて $V_p-V_f\approx 10$ Vであり、圧力の低下とともに増大した。この V_p-V_f の値は、BCl₃プラズマによるイオンアシストエッチングについて報告されているイオンエネルギーしきい値 $E_{th}\approx 26$ eV¹⁴⁾より高い。さらに、 $P_0=10$ mTorrにおけるプラズマ電子密度と電子温度は、それぞれ $n_e\approx 2\times 10^{10}$ cm⁻³、 $T_e\approx 1.5$ eVであり、それぞれ圧力の低下とともに増大

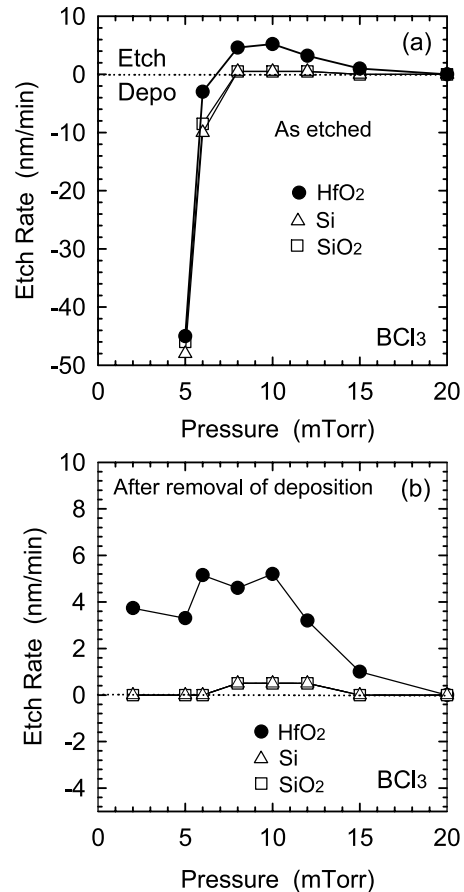


Fig. 2 (a) Etch rates of HfO₂, Si, and SiO₂ as a function of pressure P_0 in a BCl₃ plasma, measured with an etching time of 5 min. Also shown are (b) the etch rates as a function of P_0 in BCl₃, recalculated from the samples of (a) after removal of the deposited films on surfaces by using the solvent of alcohol.

した。このようなプラズマパラメータの変化に対応して、BCl分子バンドスペクトル (272 nm)、BCl₂分子バンドあるいはBCl₃分子連続スペクトル (550 nm)、およびCl原子ラインスペクトル (833 nm) の発光強度は、圧力の低下とともに顕著に増大することがわかった。

Fig. 3 (a) に、圧力 $P_0=5$ mTorrのBCl₃プラズマにおけるHfO₂, Si, SiO₂エッチング深さの経時変化を示す。放電開始後 (エッチング開始後)、いずれのサンプルにも変化が見られない約0.5 minのインダクション時間が経過した後、HfO₂サンプルでは約0.5 min間エッチングが進み、その後からデポが生じていることがわかった。それに対して、Si, SiO₂サンプル表面では、インダクション時間のすぐ後からデポが進展した。ここで、デポが生じる前のHfO₂の瞬間的なエッチング速度は、Fig. 2 (b)の時間平均されたエッチング速度より10倍程度速い。従って、デポを抑制できると、HfO₂エッチング速度の飛躍的な向上

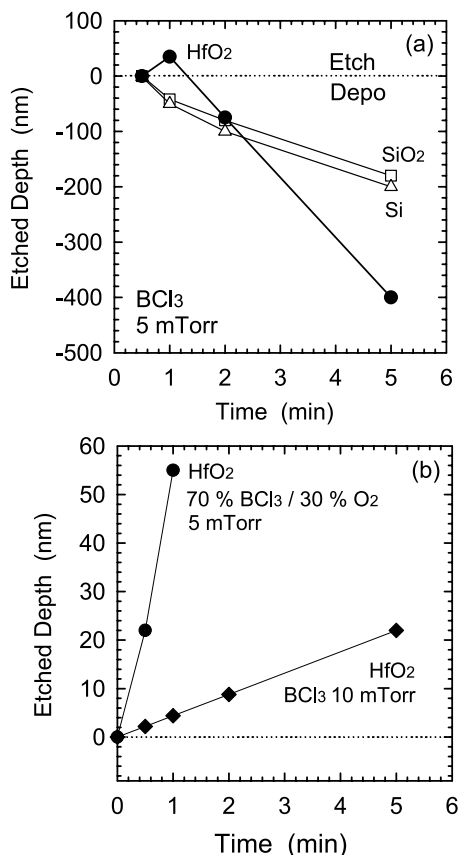


Fig. 3 (a) Etched depth or thickness of HfO₂, Si, and SiO₂ measured as a function of time at P₀=5 mTorr in a BCl₃ plasma. Also shown is (b) the etched depth as a function of time at P₀=10 mTorr in BCl₃ and at P₀=5 mTorr in a BCl₃/30% O₂ plasma.

が期待できる。Fig. 3 (b) に示すように、このようなデポ抑制は、BCl₃に30%程度のO₂を混合することによって実現され、HfO₂エッチングは、インダクション時間なしに、エッチング開始後から約10倍の高速で進展した。ここで、P₀=10 mTorrのBCl₃プラズマによるHfO₂エッチングも、同様に、インダクション時間なしに、ほぼ一定の速度で進展することがわかる。従って、P₀=5 mTorrのBCl₃プラズマで見られたインダクション時間は、サンプル表面でのデポとデポ物質の除去(エッチング)との競合に起因すると考えられる。

Fig. 4 (a) に、BCl₃/O₂プラズマ(P₀=0.5 mTorr)におけるHfO₂, Si, SiO₂エッチング速度のO₂混合割合に対する依存性を示す(エッチング時間0.5 min)。HfO₂はO₂10~30%混合においてエッチングされるが、Si, SiO₂にもエッチングが認められた。O₂30%混合でHfO₂エッチング速度は最大~50 nm/minであり、対Si選択比>10程度、対SiO₂選択比~2程度が得られた。しかし、より大きいO₂混合割合>30%で

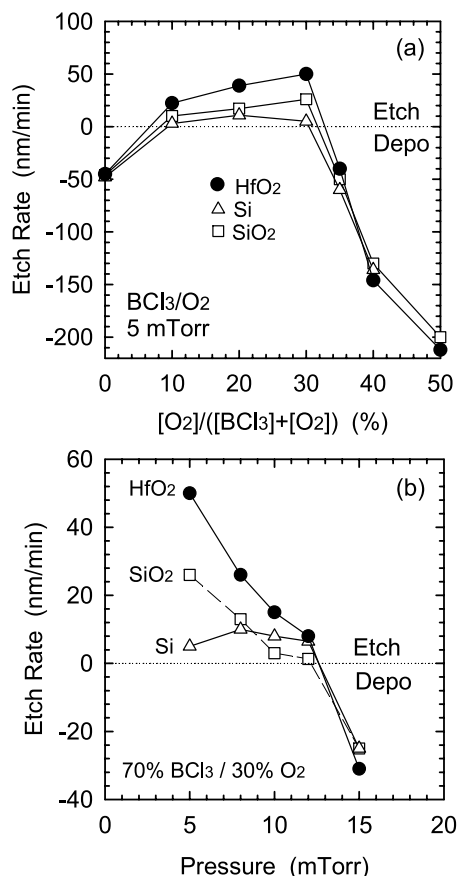


Fig. 4 (a) Etch rates of HfO₂, Si, and SiO₂ in BCl₃/O₂ plasmas, measured as a function of O₂ concentration at P₀=5 mTorr with an etching time of 0.5 min. Also shown are (b) the etch rates measured as a function of P₀ in a BCl₃/30%O₂ plasma with the same etching time.

は、HfO₂, Si, SiO₂全てのサンプル表面に著しい堆積(デポ)が生じた。同様の傾向はBCl₃/Cl₂/O₂プラズマにおいても見られた。ここで、~50nm/min程度のHfO₂エッチング速度は、High-k膜の成膜装置(CVD, ALD)の量産時におけるin-situチェンバークリーニングに対して求められるスペックに耐えうる値である。さらにFig. 4 (b)に、BCl₃/30%O₂プラズマにおけるHfO₂, Si, SiO₂エッチング速度の圧力依存性を示す(エッチング時間0.5 min)。HfO₂エッチング速度は、圧力の増大とともに減少し、P₀≥12 mTorrにおいてデポが生じるが、Si, SiO₂に関しても同様であった。

Fig. 5 に、BCl₃プラズマに5min、およびBCl₃/O₂プラズマに0.5min暴露したHfO₂サンプル表面のSEM写真を示す。それぞれのエッチング条件は、(i) P₀=5mTorr in BCl₃, (ii) P₀=10mTorr in BCl₃, (iii) P₀=5mTorr in BCl₃/30%O₂, (iv) P₀=10mTorr in BCl₃/50%O₂, である。ここで、(i), (iv)の表面は、デポのためラフであり(表面モフォロジーが悪く)、一方、(ii), (iv)表面は、エッチングされてスムーズである(表

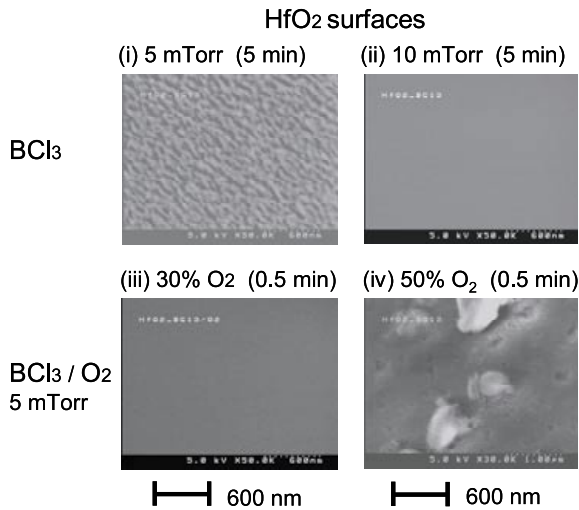


Fig. 5 SEM micrographs of the HfO₂ surfaces etched in (or exposed to) a BCl₃ plasma during 5 min at P₀=(i) 5 mTorr and (ii) 10 mTorr. Also shown are the micrographs etched in BCl₃/O₂ plasmas during 0.5 min at P₀=5 mTorr with (iii) 30% and (iv) 50% O₂ addition. Note that (i) and (iv) are surfaces under deposition conditions, and (ii) and (iii) are surfaces under etching conditions.

面モフォロジーが良好である)。また、デポが著しい (iv) の表面には、大きな粒子のような塊も見える。

Fig. 6 (a), 6 (b) に、BCl₃ プラズマに 5min、および BCl₃/O₂ に 0.5min 暴露した HfO₂ サンプル表面の XPS スペクトルを、プラズマに暴露していない HfO₂ サンプルとともに示す。ここで、Fig. 6 (a) は Hf 4f, Fig. 6 (b) は Cl 2p, B 1s のスペクトルを示し、プラズマ条件 (エッチング条件) (i) ~ (iv) は、Fig. 5 と同じである。プラズマ暴露前、およびエッチングされた HfO₂ 表面 [(ii), (iii)] の Hf 4f スペクトルは類似しており、束縛エネルギー 16.7, 17.93, および 18.13 eV のピークは、Hf-O 種 (HfO₂) によるものと考えられる²¹⁾。一方、デポ表面 [(i), (iv)] では Hf 4f の顕著なピークは認められず、デポ表面は Hf を含まない薄膜あるいはデポ物質層で覆われていることを示唆する。Fig. 6 (b) に示した Cl 2p, B 1s スペクトルに関しては、プラズマ暴露前、およびエッチングされた HfO₂ 表面 [(ii), (iii)] ではピークは見えないが、2つのデポ表面 [(i), (iv)] では互いに様子が異なるスペクトルが観測された。デポ条件 (i) (P₀=5 mTorr in BCl₃) の HfO₂ 表面に観測された束縛エネルギー ~ 190 eV の B 1s ピークは、現時点でまだ完全に同定できないが、B-Cl 種によるものと推測される¹¹⁾。また、デポ条件 (iv) (P₀=5 mTorr in BCl₃/50%O₂) の表面における束縛エネルギー 192 ~ 193.6 eV の B 1s ピークは、B-O 種 (B₂O₃) によるものと考えられる²¹⁾。これらの XPS スペクトル観測結果は、低圧力の BCl₃

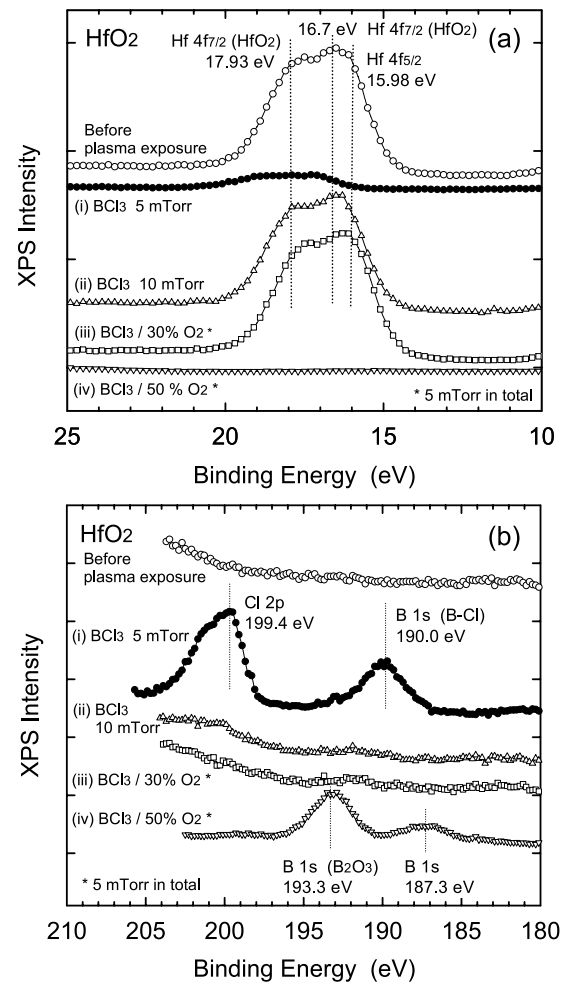


Fig. 6 XPS spectrum (a) of Hf 4f and (b) of Cl 2p and B 1s, obtained from the HfO₂ sample surfaces exposed to BCl₃ and BCl₃/O₂ plasmas under four different conditions of Fig. 4, together with HfO₂ surfaces before plasma exposure. Note that the spectrum was referenced to surface carbon at a binding energy of 284.6 eV.

プラズマでは、ホウ素・塩素化合物 (boron-chlorine compounds) B_xCl_y が表面に堆積あるいは重合して保護膜が形成されエッチングが妨げられた、また、O₂ 混合が大きい BCl₃/O₂ プラズマでは、ホウ素・酸素化合物 (boron-oxygen compounds) B_xO_y が表面に著しく堆積してエッチングが妨げられたことを示唆する。

Fig. 7 (a) に、BCl₃/O₂ プラズマ (P₀=0.5 mTorr) において静電プローブによって測定したプラズマ電子密度 n_e, 電子温度 T_e, およびプラズマ電位と浮動電位の差 V_p-V_f の O₂ 混合割合に対する依存性を示す。電子密度 n_e は O₂ 混合 0 ~ 30% においてほとんど変化しないが、さらに O₂ 混合割合を増大すると混合割合とともに増大した。これに対し、電子温度 T_e と電位差 V_p-V_f は、O₂ 混合割合にほとんど依存せず、ほぼ一定であった。Fig. 7 (b) に、BCl₃/O₂ プラズマ (P₀=0.5 mTorr) における BCl 分子バンドスペク

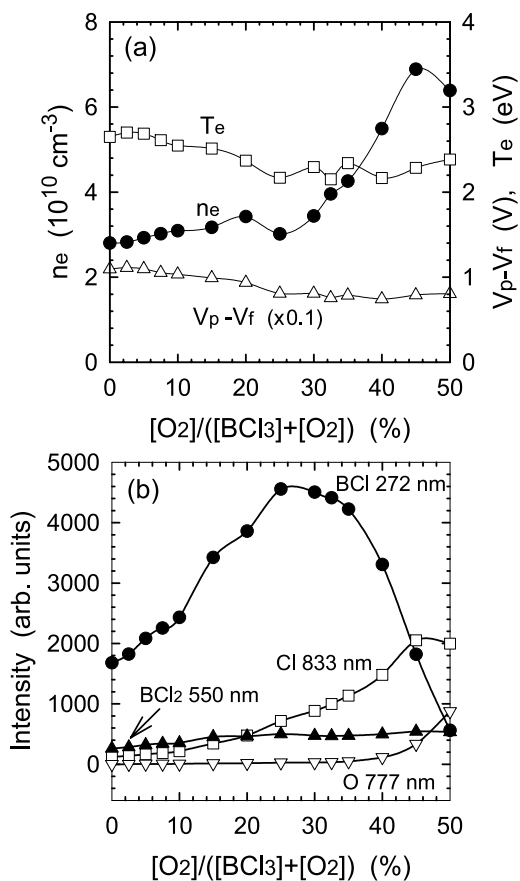


Fig. 7 (a) Plasma electron density n_e , temperature T_e , and the difference $V_p - V_f$ between plasma and floating potentials in BCl₃/O₂ plasmas, measured as a function of O₂ concentration at $P_0 = 5$ mTorr with Langmuir probes. Also shown are (b) the optical emission intensity of BCl bands (272 nm), BCl₂ bands or BCl₃ continuum (550 nm), O line (777 nm), and Cl line (833 nm) as a function of O₂ concentration in BCl₃/O₂ at $P_0 = 5$ mTorr.

トル (272 nm), BCl₂ 分子バンドあるいは BCl₃ 分子連続スペクトル (550 nm), 酸素原子ラインスペクトル (777 nm), および Cl 原子ラインスペクトル (833 nm) 発光強度の O₂ 混合割合依存性を示す。ここで, HfO₂ エッチング中, Hf 原子あるいは Hf を含む分子種からの発光は検出できなかったが, これは, エッチングサンプルの面積が小さいためと推測される。BCl 発光強度は, O₂ 混合割合を増大すると, 25~30% O₂ において最大を示し, Fig. 4 (a) に示した HfO₂ エッチング速度の依存性と似ている。従って, HfO₂ エッチング表面において, 強い Hf-O 結合¹⁰⁾ を切断するため, あるいは BOCl, (BOCl)₃ のような揮発性のホウ素・酸素・塩素化合物の形で酸素を除去するため¹¹⁾, BCl 種が不可欠であることが示唆される。これは, 先述した, pure Cl₂ プラズマではノンバイアス下での HfO₂ エッチングは得られなかったことと矛盾しない。

さらに, Cl 発光強度は, O₂ 混合割合の増大とも

に 10 倍ほど増大し, また, O 発光強度は, O₂ 混合 0~30% まではほとんど変化しないが, さらに O₂ 混合割合を増大すると混合割合とともに 100 倍ほど増大した。このような Cl や O の発光強度の多大な増大は, Fig. 7 (a) に示したプラズマ電子密度 n_e の増大より遙かに大きい。これらの結果は, BCl₃/Cl₂ プラズマによる Al エッチングにおける O₂ の影響に関する研究で既に見出されているように^{22,23)}, BCl₃ に O₂ を混合すると, プラズマ中での BCl₃ あるいは BCl_x 種と O₂ との反応により, 揮発性が高く気体状の BOCl/BOCl₃ 種, あるいは揮発性が低く固体状の B₂O₃ 種が形成される反応が進行して Cl がリリースされ, Cl 原子密度が増大することを示唆する。実際, HfO₂ エッチング表面において, 揮発性の HfCl₄ を形成して Hf を除去するため (例えば, $\text{HfO}_2 + 2\text{BCl} + 4\text{Cl} \rightarrow \text{HfCl}_4 + 2(\text{BOCl})$), Cl 種が不可欠であると考えられる¹⁴⁾。従って, BCl₃ に O₂ を少量混合した場合, プラズマ中で, BOCl/(BOCl)₃ のような気体種が形成される反応により, 表面反応抑制種 (堆積種) BCl_x の密度が減少して (例えば, $2\text{BCl}_2 + \text{O} \rightarrow \text{BOCl} + \text{BCl} + 2\text{Cl}$), サンプル表面では, B_xCl_y 保護膜形成が抑制され, BCl や Cl の効果が大きくなり HfO₂ エッチング速度が増大すると考えることができる。それに対して, O₂ を多量混合した場合は, プラズマ中で, B₂O₃ のような固体種が形成され (例えば, $2\text{BCl}_3 + 3\text{O} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}$), サンプル表面に著しい B_xCl_y 堆積が生じ, エッチング阻止に至ると考えられる。

4. まとめ

高誘電体膜材料のドライエッチング反応ガス研究の現状と課題について, 特に, チェンバークリーニングを念頭に, RF バイアスなしの低イオンエネルギー条件下 (ノンバイアス条件下) における高速エッチングに焦点を当て, 基礎となるエッチング反応機構に関する今日の理解とともに述べた。具体的には, HfO₂ 膜について, BCl₃ を含む高密度 ECR プラズマを用い, ガス圧力とガス混合比を変化させてエッチング特性を調べ, Si, SiO₂ に対する高いエッチング選択性, および高い HfO₂ エッチング速度を与えるプラズマ条件とエッチングケミストリーについて考察した。圧力 $P_0 = 10$ mTorr の BCl₃ プラズマにおいて, HfO₂ エッチング速度は ~5 nm/min 程度であり, Si, SiO₂ に対する選択性 > 10 を得た。また, $P_0 \leq 6$ mTorr の低圧力では, HfO₂, Si, SiO₂ 全てのサンプル表面に, B_xCl_y 化合物の堆積/保護膜形成が生じ, エッチングが妨げられた。エッチング深さの時間依存性の測定によ

ると、 HfO_2 表面では、あるインダクション時間の後、 ~ 0.5 min 程度のエッチングが生じ、さらにその後に堆積が生じていることがわかった。ここで、 BCl_3 プラズマに O_2 を混合すると、このような保護膜形成が抑制され、 $P_0=5$ mTorr の $\text{BCl}_3/30\% \text{O}_2$ プラズマにおいて、約 10 倍速い HfO_2 エッチング速度 ~ 50 nm/min が得られた。しかし、さらに O_2 混合割合 $\geq 50\%$ に増大すると、全てのサンプル表面に B_xO_y 化合物の著しい堆積が生じ、エッチングが妨げられた。ここで、 ~ 50 nm/min 程度の HfO_2 エッチング速度は、高誘電体膜の成膜装置 (CVD, ALD) の量産時における *in-situ* チェンバークリーニングに対して求められるスペックに耐えうる値である。

これらの実験結果について、プラズマ診断 (静電プローブ, 発光分光), および表面診断 (走査電子顕微鏡, X線光電子分光) の結果をもとに、 BCl_3 を含むプラズマにおける HfO_2 のノンバイアスエッチングの機構を探り、次のようなことが示唆された。(1) HfO_2 エッチング表面において、 Hf-O 結合を切断する、および/あるいは BOCl , $(\text{BOCl})_3$ のような揮発性のホウ素・酸素・塩素化合物の形で酸素を除去するため、 BCl 種が不可欠である。さらに、(2) HfO_2 エッチング表面において、揮発性の HfCl_4 を形成して Hf を除去するため、 Cl 種が不可欠である。(3) 低圧力の BCl_3 プラズマでは、プラズマ中の表面反応抑制種 (堆積種) BCl_x により、サンプル表面での B_xCl_y 保護膜形成が顕著で、エッチングが妨げられるが、(4) 少量の O_2 を混合することによって、プラズマ中で、 $\text{BOCl}/(\text{BOCl})_3$ のような気体種を形成する反応が促進され、サンプル表面での B_xCl_y 保護膜形成が抑制され、 BCl や Cl の効果が大きくなり HfO_2 エッチング速度が増大する。一方、(5) O_2 を多量混合した場合は、プラズマ中で、 B_2O_3 のような固体種が形成され、サンプル表面に著しい B_xCl_y 堆積が生じ、エッチング阻止に至る。

参考文献

- 1) 廣瀬全孝. 応用物理. 71 (9), 1091-1101 (2002).
- 2) 鳥海明, 堀川剛, 生田目俊秀. *Nikkei Microdevices*. 12,

- 163-170 (2002).
- 3) 斧高一. 半導体テクノロジー大全 2004年版. 東京, 電子ジャーナル, 2004, 331-335.
- 4) 斧高一. 応用物理. 68 (5), 513-519 (1999).
- 5) 斧高一. 半導体大事典. 菅野卓雄, 川西剛監修. 東京, 工業調査会, 1999, 362-375.
- 6) 斧高一. 次世代ULSIプロセス技術. 広瀬全孝編. 東京, リアライズ社, 2000, 436-454.
- 7) 斧高一. 表面技術. 51 (8), 785-792 (2000).
- 8) 斧高一. 新改訂・表面科学の基礎と応用. 日本表面科学会編. 東京, エヌ・ティー・エス社, 2004, 958-968.
- 9) Kitagawa, T.; Nakamura, K.; Osari, K.; Takahashi, K.; Ono, K.; Oosawa, M.; Hasaka, S.; Inoue, M. submitted to *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*
- 10) Lide, D. R., ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th ed., Boca Raton, FL, CRC Press, 1998.
- 11) Pelhos, K.; Donnelly, V. M.; Kornbilt, A.; Green, M. L.; Van Dover, R. B.; Manchanda, L.; Morris, Y. H. M.; Bower, E. *J. Vac. Sci. Technol.* A19 (4), 1361-1366 (2001).
- 12) Sha, L.; Cho, B. O.; Chang, J. P. *J. Vac. Sci. Technol.* A20 (5), 1525-1531 (2002).
- 13) Sha, L.; Chang, J. P. *J. Vac. Sci. Technol.* A21 (6), 1915-1922 (2003).
- 14) Sha, L.; Puthenkovilakan, R.; Lin, Y. S.; Chang, J. P. *J. Vac. Sci. Technol.* B21 (6), 2420-2427 (2003).
- 15) Sha, L.; Chang, J. P. *J. Vac. Sci. Technol.* A22 (1), 88-95 (2004).
- 16) Norasetthekul, S.; Park, P. Y.; Baik, K. H.; Lee, K. P.; Shin, J. H.; Jeong, B. S.; Shishodia, Y.; Norton, D. P.; Pearton, *J. Appl. Surf. Sci.* 187, 75-81 (2002).
- 17) Maeda, T.; Ito, H.; Mitsuhashi, R.; Horiuchi, A.; Kawahara, T.; Muto, A.; Sasaki, T.; Torii, K.; Kitajima, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (4B), 1864-1868 (2004).
- 18) Chen, J.; Yoo, W. J.; Tan, Z. Y.; Wang, Y.; Chan, D. S. H. *J. Vac. Sci. Technol.* A22 (4): 1552-1558 (2004).
- 19) Takahashi, K.; Ono, K. *Proc. Int. Symp. Dry Process.* 4, 369-374 (2004).
- 20) Ono, K. *Proceeding of the 8th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes.* 258-263 (2005).
- 21) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, web version.
- 22) McNevin, S. C. *J. Vac. Sci. Technol.* B8 (6), 1212-1222 (1990).
- 23) Banjo, T.; Tsuchihashi, M.; Hanazaki, M.; Tuda, M.; Ono, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (7B), 4824-4828 (1997).