

HfO₂系 High-k 材料向け *in-situ* チャンバークリーニング技術の開発Development of *in-situ* Chamber Cleaning Technology for Hf-base High-k Materials

柴田 俊格* 宮 博信** 国井 泰夫** 斧 高一***
 SHIBATA Toshinori MIYA Hironobu KUNII Yasuo ONO Kouichi
 井上 實*
 INOUE Minoru

高誘電体 HfO₂ 膜を使った Si デバイスの量産には、ドライプロセスによる *in-situ* チャンバークリーニングが不可欠であり、バッチ方式の CVD チャンバーに応用するために、加熱（サーマル）による方法を検討した。HfO₂/石英ガラス基板 (SiO₂) サンプルを 450℃ に加熱し、クリーニングガスケミカルとして BCl₃-O₂ (4%(volume)) 混合ガスを用いた場合、HfO₂ のエッチング速度は 30 nm/min であり、SiO₂ 膜に対する選択比は 16 であった。さらに、HfO₂ 膜を完全に除去した基板の表面分析結果から、ガスケミカル由来の B 残渣がなく、石英表面荒れがないことがわかった。以上の結果から、BCl₃-O₂ ガスケミカルは、高誘電体 HfO₂ 膜 CVD 装置への *in-situ* チャンバークリーニングガスとして応用可能と考えられる。

For mass production of Si devices using high dielectric constant HfO₂ films, *in-situ* chamber cleaning through dry process is indispensable. We have investigated the heating method, i.e., thermal method, to apply for a batch type Chemical Vapor Deposition chamber. In the case using BCl₃-O₂ (4 %(volume)) mixture as cleaning gas chemical, the etching rate of HfO₂ obtained was 30 nm/min and the selectivity for SiO₂ was sufficiently 16. Moreover, from the surface analysis results of the quartz substrate with HfO₂ perfectly removed, it was clarified that residuals such as B originating from the etching gas mixture were not remaining and that there was no roughness on the quartz substrate. It was proved that BCl₃-O₂ gas chemistry is the appropriate method as *in-situ* chamber cleaning for the CVD equipment of high dielectric constant HfO₂ films.

1. はじめに

最先端の DRAM (Dynamic Random Access Memory) のキャパシター膜やロジックデバイスのゲート絶縁膜に高誘電体材料 (High-k 材料) である Hf の酸化物 (HfO₂, HfSiO₂, HfAlO₂) の量産導入が本格化している。それに伴い、デバイスの歩留り向上や High-k 成膜装置の稼働率向上の一環として、成膜装置のチャンバークリーニング技術が多くのデバイスメーカーから望まれている。一般に、チャンバークリーニングには薬品を使用するウェット方式と加熱やプラズマによりガスを活性化したドライ方式があるが、装置を停止させない

ドライ方式が量産工場では有利である。

一方、Hf の酸化物のプラズマエッチングでは F 系のガスを用いた報告が多いが¹⁻⁴⁾、この場合にはウェーハに DC バイアス電圧をかけたイオンアシスト反応であり、バイアス電圧を印加できないチャンバークリーニングには適応できない。既に我々は BCl₃ を主成分としたガスに少量の O₂ を添加することで、バイアスなしでも Hf 酸化物のプラズマエッチングが可能なることを見出している⁵⁻⁷⁾。

本報告では、今まで得られたプラズマエッチングでの知見をプラズマレスの熱 CVD-HfO₂ 膜エッチングへの適応を検討した。

量産での導入を前提とした必要条件を以下に示す。

(A) 堆積した HfO₂ 膜の除去速度 (エッチング速度) はできるだけ速いこと。> 20 nm/min を目安とした。

* 電子機材事業本部事業戦略推進部

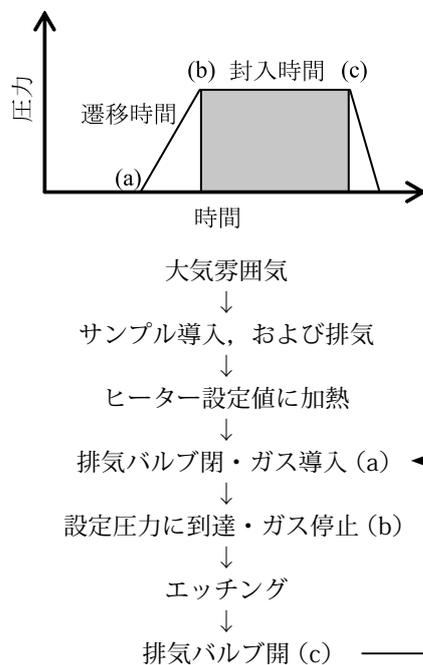
** 株式会社日立国際電気

*** 京都大学大学院工学研究科航空宇宙工学専攻

- (B) HfO₂膜の下地石英に対するエッチング速度の比（選択比）が十分大きく、石英面に荒れなどのダメージを与えないこと。
- (C) 主成分の BCl₃ガスによる B が石英面にできるだけ残留しないこと。
- (D) 主成分の BCl₃ガスによる Cl に起因する金属汚染がないこと。

2. 実験

Fig.1にエッチング速度評価に使用した実験チャンバーの概略図を示す。チャンバー周りの材質は Hastelloy、サセプター材質は SUS である。サンプルは石英ガラス基板上に約 60 nm の HfO₂膜を ALD (Atomic Layer Deposition) 法により成膜した。サンプルサイズは 15 mm × 15 mm であり、サンプルホルダー上にサンプルを設置した。エッチング条件は抵抗加熱によりサンプル表面温度を 350 ~ 450 °C まで加熱し、BCl₃-O₂の酸素混合率は最大 10% (volume) とした。圧力は APC (Auto Pressure Controller) により設定し、ガスの流れの影響を極力抑えるために、バッチ方式とし、チャンバー圧力をできるだけ高圧 (装置制限上、最大 100 torr) とした。エッチングフローは以下の通りである。



((a) - (c) を繰り返すため、以下、サイクルエッチングと呼ぶ)

ここで、以下の議論のために (a) - (b) の時間を遷移時間、(b) - (c) の時間を封入時間と定義する。つまり、遷移時間ではサンプル温度は一定で、チャンバーの圧力は上昇している領域であり、処理時間は温

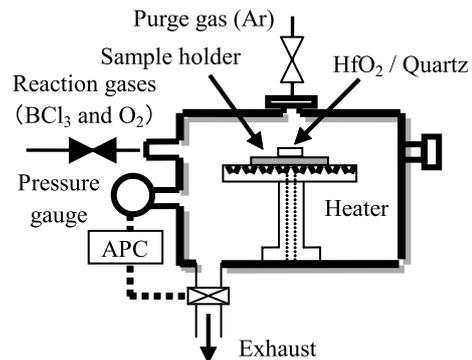


Fig. 1 Schematic set-up for etching of HfO₂ High-k dielectric films.

度・圧力共に一定となっている領域を示す。

エッチング速度はエリプソメトリー (ファイブ ラボ社製 MARRY102, 波長 632.8 nm) を用いて HfO₂膜の膜厚差から求めた。基本となるエッチング速度の計算式は (1) 式とした。

$$\text{エッチング速度} = \frac{\text{初期膜厚} - \text{最終膜厚}}{\text{封入時間}} \quad (1)$$

しかしながら、この式の場合、時間 (a) - (b) の遷移時間中のエッチング量を無視した形になり、エッチング速度を過大評価することになる。そこで、正確に検討する必要がある場合は、以下の (2), (3) 式を用いて、遷移時間のエッチング速度と封入時間のエッチング速度を分けて評価した。

$$\text{遷移エッチング速度} = \frac{\text{初期膜厚} - \text{ガス導入後の膜厚}}{\text{遷移時間}} \quad (2)$$

$$\text{封入エッチング速度} = \frac{\text{初期膜厚} - \text{遷移時間のエッチング量} - \text{最終膜厚}}{\text{封入時間}} \quad (3)$$

次にエッチング後のサンプル表面の分析は X 線光電子分光分析 (XPS PHI 社製 QuanteraSXM) による元素分析を実施し、Hf と反応ガス由来成分である B の有無を確認した。さらに、走査線型電子顕微鏡 (SEM: 日立製作所社製 S-4700) によるサンプル表面状態の観察を実施した。

3. 結果と考察

3.1 封入時間および O₂濃度依存性

サイクルエッチングを実施するにあたり、封入の最適時間を検討した。その結果を Fig.2 に示す。計算式は (1) を用いた。反応ガスは BCl₃-10%O₂, エッチング条件は 100 torr, 400 °C で実施した。1 min 後のエッチング速度はばらつきが大きい、2 min 後のエッチング速度と同程度のエッチング速度を示した。封入時間 5 min ではエッチング速度が減少した。これ

はチャンパー内の反応ガスが消費され、エッチングガスの濃度低下のためエッチング速度が減少したと考えられる。この結果から、エッチングガスの封入時間を2 min とした。

O₂濃度に対するエッチング速度の結果を Fig.3に示す。計算式は(1)式を用いた。エッチング条件は400℃, 100 torr である。BCl₃にO₂を混合することにより、エッチング速度の増加が見られ、サーマルエッチングでもO₂添加効果のあることが確認され、4%O₂の混合条件が最もエッチング速度が速いことがわかる。一方、O₂濃度が10%になるとBCl₃のみのエッチング速度より低下した。

3.2 圧力及び温度の最適化

Fig.4に BCl₃と BCl₃-4%O₂ ガスケミカルでの圧力及び温度依存性を示す。計算式は(3)式を用いた。両条件とも高圧力および高温側でエッチング速度が増

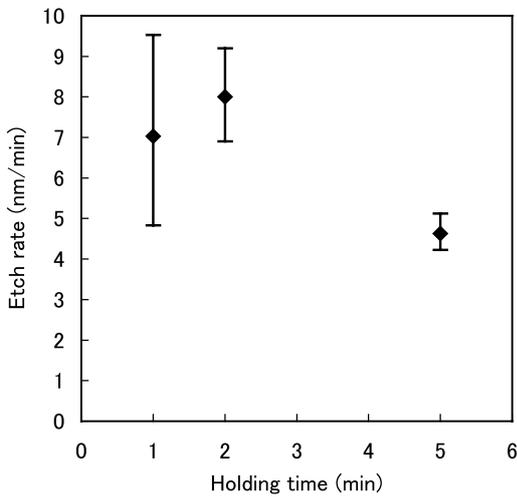


Fig. 2 Etching rate calculated by formula (1) dependence on holding time using BCl₃-O₂ (10% (volume)) at 100 torr and 400℃ .

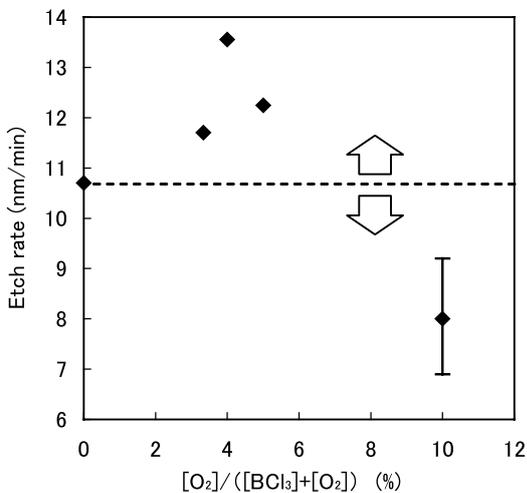


Fig. 3 Etching rate calculated by formula (1) dependence on O₂ concentration in BCl₃ at 100 torr and 400℃ .

加した。また、O₂添加効果は10および50 torr では大きな差が現れないが、100 torr, 400℃でエッチング速度に差が確認され、425℃で目標値であるエッチング速度20 nm/minをほぼ到達し、450℃のときに30 nm/minのエッチング速度が得られた。以上の結果は、サーマルによるガスケミカルでも十分なクリーニング能力を有していること、O₂添加はサーマルプロセスでも有効であることを示している。

反応メカニズムを考慮するため、エッチング速度のアレニウスプロットを Fig.5に示した。見掛けの活性化エネルギー(以後、活性化エネルギーと表記)は10 torr の場合、BCl₃および BCl₃-4%O₂でそれぞれ0.5 eV および0.2 eVであった。これはエッチングガス量が少なく、サンプルへの衝突回数が少なくなったために、温度の影響が小さくなったと考えられる。50および100 torr は BCl₃の場合、活性化エネルギーはそれぞれ1.1 eV および1.0 eVであった。一方、

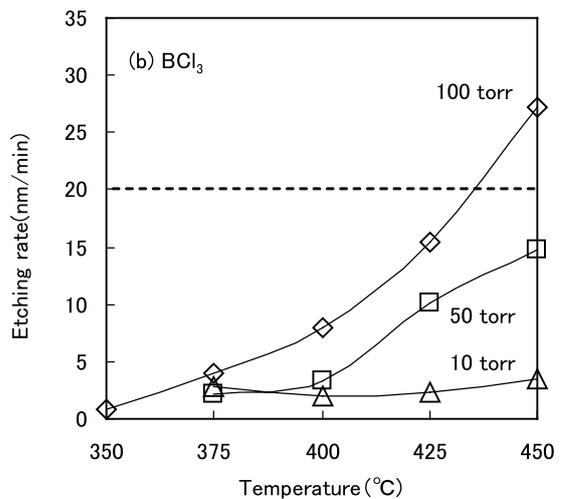
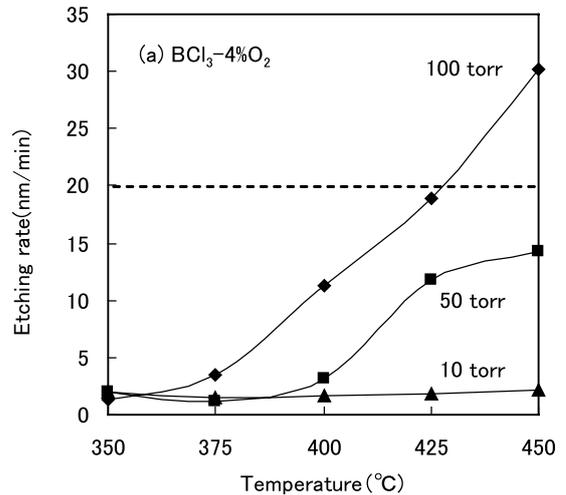


Fig. 4 Relationship between temperature and HfO₂ film etching rate for different process pressures. (solid marks : BCl₃-4%O₂ (a), (◆100 torr ; ■50 torr ; ▲10 torr) and open marks : BCl₃ (b), (◇100 torr ; □50 torr ; △10 torr). Etching rate calculated by formula (3).

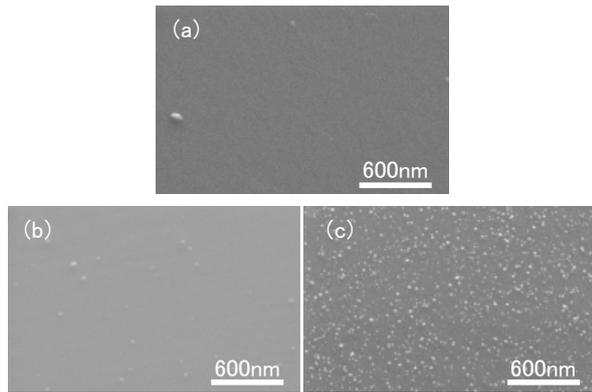
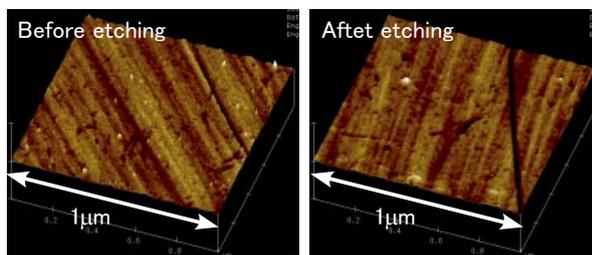


Fig. 7 45°, SEM images of (a) as-deposition HfO₂ film, (b) 100% over etching for quartz glass, and (c) 50 cycle etching for quartz glass, at BCl₃-4%O₂, 100 torr and 450°C.



	Ra (nm)	Rms (nm)
Before etching	0.18	0.23
After etching	0.21	0.30

Fig. 8 AFM images of quartz substrate before and after 50 cycle etching at BCl₃-4%O₂, 100 torr and 450°C.

る B の付着はオーバーエッチング (b), 石英ガラス基板のエッチング (c) 共に観測されなかった。一方, 石英基板エッチング(c)では Fe が観測された。今回, (c) で確認されたパーティクル状の異物は金属汚染で生じた Fe 酸化物であり, 発生源は SUS 製のサセプターの腐食によるものと推測される。

以上の結果から, オーバエッチングされた石英ガラスには BCl₃のエッチング反応で生成すると考えられる B の堆積がなく, 石英ガラス炉体への影響は少ないと判断できる。

4. まとめ

HfO₂のドライクリーニングガスとして, BCl₃-4% O₂混合ガスが最もエッチング速度が速いことを見出し, 100 torr, 450°Cの条件で 30 nm/min の十分なエッチング速度が得られた。また, HfO₂膜と TEOS-SiO₂膜で 450°Cのとき, 高い選択比が得られ, SEM 並びに AFM の評価から石英基板への荒れなどのダメージは懸念されなかった。さらに, XPS 分析結果は, エッチングガスから生成する B の石英ガラス炉体への残渣物がないことを示した。

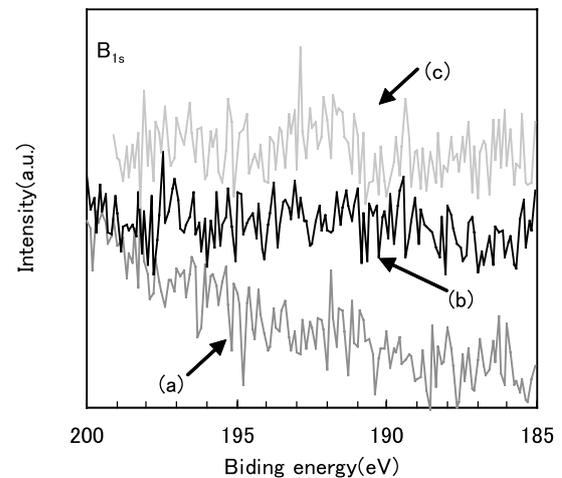
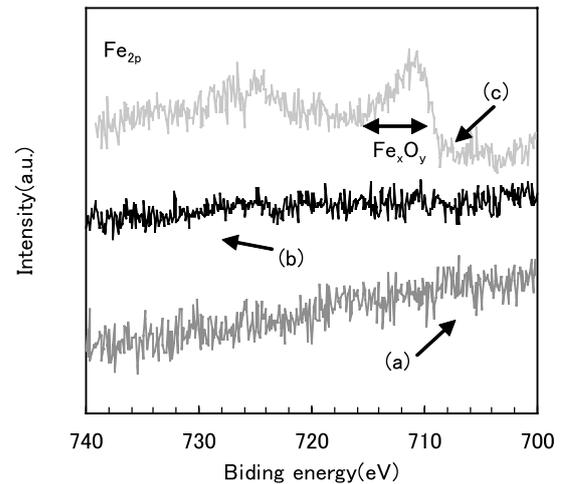


Fig. 9 XPS spectra of B_{1s} and Fe_{2p} for (a) as-depo HfO₂ film, (b) 100 % over etching for quartz glass, and (c) 50 cycle etching for quartz glass at BCl₃-4%O₂, 100 torr and 450°C.

したがって, BCl₃-4%O₂ガスは, High-k 膜 CVD 装置の *in-situ* チャンバークリーニング技術として適応可能であると判断できる。

参考文献

- 1) 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).
- 2) Maeda, T.; Ito, H.; Mitsunashi, R.; Horiuchi, A.; Kawahara, T.; Muto, A.; Sasaki, T.; Torii, K.; Kitajima, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (4B), 1864-1868 (2004).
- 3) Chen, J.; Yoo, W. J.; Tan, Z. Y.; Wang, Y.; Chan, D. S. H. *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (4): 1552-1558 (2004).
- 4) Takahashi, K.; Ono, K. *Proc. Int. Symp. Dry Process.* 4, 369-374 (2004).
- 5) 北川智洋, 斧高一, 大沢正典, 羽坂智, 井上實. 大陽日酸技報. (24), 8-15 (2005).
- 6) Kitagawa, T.; Nakamura, K.; Osari, K.; Takahashi, K.; Ono, K.; Oosawa, M.; Hasaka, S.; Inoue, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (10), L297-L300 (2006).
- 7) Hamada, D.; Osari, K.; Nakamura, K.; Eriguchi, K.; Ono, K.; Oosawa, M.; Sakoda, K.; Hasada, S.; Inoue, M. *Proc. 6th Int. Symp. Dry Process, Nagoya, Japan, Nov. 2006*, p11-12.