



4. 高誘電率(High- k)材料のドライエッチング

斧 高一, 高橋和生*, 江利口浩二

京都大学大学院工学研究科

(原稿受付: 2009年2月24日)

半導体集積回路デバイス (LSI) の高集積化・高速化に伴い, 微細トランジスタのゲート容量を確保する一方ゲートリーク電流を抑制するためゲート絶縁膜に適用される高誘電率 (high- k) 材料のプラズマエッチング技術の現状と課題について, その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概説する. また, 関連するメタル電極材料のエッチングにも言及する. High- k 膜 (HfO_2 などの遷移金属酸化物) の多くは, 金属・ハロゲン化合物の揮発性が低く, さらに金属・酸素間結合が強いため, いわゆる難エッチング材料である. BCl_3 プラズマを用いる HfO_2 エッチングでは, 圧力・混合ガス (O_2 , Cl_2 など), あるいは基板バイアス電圧 (入射イオンエネルギー) により, 基板表面でのエッチング反応, およびエッチング反応と保護膜堆積の競合を制御して, high- k 膜の異方的な高選択 (対下地 Si) 加工が得られる.

Keywords:

plasma etching, chlorine-containing plasma, BCl_3 plasma, high dielectric constant (high- k) materials, metal electrode materials, HfO_2 , Pt, Ru, TaN

4.1 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, 微細トランジスタにおいて高誘電率 (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, SiO_2 膜 ($k=3.9$) や SiON 膜 ($k=7-8$) 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 ($\text{Hf}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$, $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$) などが候補に挙がり, いずれも Hf 系の膜が現在最も有力とされる. 一方ゲート電極には, まず従来の多結晶 Si (poly-Si) が適用されるが, poly-Si の空乏化によるゲート容量低下, B の (p 型 poly-Si ゲート電極から) ゲート絶縁膜を通過して Si 基板への侵入, また high- k ゲート絶縁膜との界面におけるフェルミレベルのピンニングの影響を排除するため, メタルゲート電極の開発が求められる [3, 4]. メタル電極としては, Ti, Ta, Pt, Ir, Ru, W, 導電性窒化物 TiN, TaN, およびそれらの積層構造などが候補に挙がる. これら high- k 絶縁膜材料やメタル電極材料の多くは, 難エッチング材料として知られる.

本章では, high- k ゲートスタック形成プロセスに必要な high- k 絶縁膜材料のドライ (プラズマ) エッチング技術の現状, および課題と展望について, その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る. また最後に, メタルゲート電極材料のエッチングにも言及する.

4.2 High- k 絶縁膜材料のエッチング

High- k ゲートプロセスにおいて, ゲートスタック形成後, コンタクト形成のため, トランジスタのソース・ドレイン領域上の high- k 絶縁膜をエッチングにより除去する必要がある. 現状ではフッ酸などによるウエットプロセスに頼っているが, ドライエッチング技術が望まれ, 下地 Si 基板に対する高選択性 ($\text{high-}k/\text{Si} \gg 1$) が求められる. また, high- k 膜のドライエッチングは, high- k ゲート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である.

High- k 膜 (HfO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 など) のドライエッチングに関しては, 表 1 に示すように, Al 塩化物を除いてハロゲン化合物の融点・沸点が高く [5], ハロゲン系ガスを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にくい. さらに, 表 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 [5], 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難しく, 高エネルギー入射

4. Dry Etching Technology of High Dielectric Constant (High- k) Materials

ONO Kouichi, TAKAHASHI Kazuo* and ERIGUCHI Koji

*現在: 京都工芸繊維大学工学科学研究所

corresponding author's e-mail: ono@kuaero.kyoto-u.ac.jp

表1 High-*k*絶縁膜材料エッチングにかかわるハロゲン化合物の融点と沸点[5].

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

表2 High-*k*絶縁膜材料エッチングにかかわる2原子分子の結合強度[5].

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	—

イオンによる物理的スパッタリングの効果が不可欠と考えられる。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、反応種(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する。ここで、さらに酸素Oを引き抜く(取り除く)機構が付加されるとエッチングが比較的容易になる。なお、シリケート(HfSi_xO_y, ZrSi_xO_y)や複合酸化物(Hf_{1-x}Al_xO_y, Zr_{1-x}Al_xO_y)のエッチングは、HfやZrと比較してSiやAlのハロゲン化合物の揮発性が高く、HfO₂, ZrO₂よりエッチングは容易であると考えられる。

これまで、BCl₃/Cl₂プラズマによるZr_{1-x}Al_xO_y膜[6], Cl₂/ArプラズマによるZrO₂膜[7, 8], BCl₃, BCl₃/Cl₂プラズマによるHfO₂, ZrO₂膜[9-14], Cl₂/Ar, SF₆/Ar, CH₄/H₂/ArプラズマによるHfO₂膜[15], CF₄, Cl₂/HBr/O₂プラズマによるHfO₂膜[16], Cl₂/HBr, CF₄/CHF₃プラズマによるHfO系膜(HfO₂, HfON, HfSiO, HfAlO) [17], CHF₃/ArプラズマによるHfO₂膜[18], CF₄/Ar, C₄F₈/Ar, C₄F₈/H₂/ArプラズマによるHfO₂膜[19, 20], BCl₃/C₄F₈プラズ

マによるZrO_x膜[21], BCl₃, BCl₃/Cl₂, BCl₃/O₂, BCl₃/Cl₂/O₂プラズマによるHfO₂膜[22-25], などのエッチングが研究されている。いずれも、下地Si基板に対する高いエッチング選択性(high-*k*/Si>1)を得るためのエッチングケミストリーに重点が置かれる。ハロゲン系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。したがってhigh-*k*/Si高選択性の実現には、Siのエッチャントであるハロゲン原子ラジカルの密度を減少させるとともに、Si表面への選択的な保護膜形成(重合膜堆積)を促進させて、Siエッチング反応を抑制すること、あるいはhigh-*k*膜とSiのエッチングにかかわるイオンエネルギーのしきい値の差を利用して(high-*k*膜のしきい値<Siのしきい値)、低イオンエネルギー条件下でエッチングすることが不可欠となる。

4.3 フルオロカーボンプラズマによるHfO₂エッチング

フルオロカーボンプラズマでは、C含有量の多いC₄F₈のAr高希釈条件[C₄F₈]/([Ar]+[C₄F₈])<1%において、SiのエッチャントであるF原子密度の減少をはかり、Si表面へのC_xF_y膜堆積の効果とあわせて、HfO₂/Si, SiO₂/Siエッチング選択比>1が得られる[19]。さらに、図1(a)に示すように、C₄F₈/Arプラズマに微量のH₂を添加すると(4~8sccm), Si表面での堆積が顕著になり、HfO₂/Si, SiO₂/Si高選択比>10(実質的に選択比∞)が得られる[20]。図は誘導結合型高周波プラズマ(ICP)装置(チェンバー直径25cm, 高さ25cm)による実験であり(ICP 13.56MHz, P_{RF}=280W; RFバイアス13.56MHz, P_{RF}≈50W; 全ガス流量F_{gas}=250sccm+H₂流量; Ar 247.5sccm, C₄F₈ 2.5sccm; 圧力P₀=20mTorr), 基板ステージの直流自己バイアス電圧はV_{dc}≈-90V, イオン入射エネルギーはE_i=V_p-V_{dc}≈110eV, プラズマ密度はn_e≈1.0-1.5×10¹¹cm⁻³程度である。ここで、V_pはプラズマ電位を示す。フルオロカーボン重合膜をSi上に選択的に堆積させてhigh-*k*/Si選択比∞を得る考えは、BCl₃/C₄F₈プラズマによるZrO_x膜エッチングでも見られる[21]。

このようなHfO₂/Si高選択性は、これまで多くの研究が行われているSiO₂/Si高選択性エッチングと同じ考え方である。フルオロカーボンプラズマにH₂を混合すると、気相中で、HとFとの反応H+F→HFによってFラジカルが減少、さらに、CF_xとFとの反応CF_x+(4-x)F→CF₄が抑制されて、Si表面への堆積種であるCF_xラジカルが増大し、HfO₂/Si, SiO₂/Si選択比が増大する。プラズマの四重極質量分析(QMS)では、図1(b)に示すように、反応生成物として、フッ化物HfF_xとともに、比較的揮発性の高い炭化水素化合物HfCH_x, フッ化水素化合物HfH_xFが検出されるが[20], HfO₂エッチング機構の解明はまだこれからである。

4.4 BCl₃プラズマによるHfO₂エッチング

BCl₃混合プラズマでは、BあるいはBClにより、HfO₂表面においてHf-O結合が切断され、気体種である硼素・酸

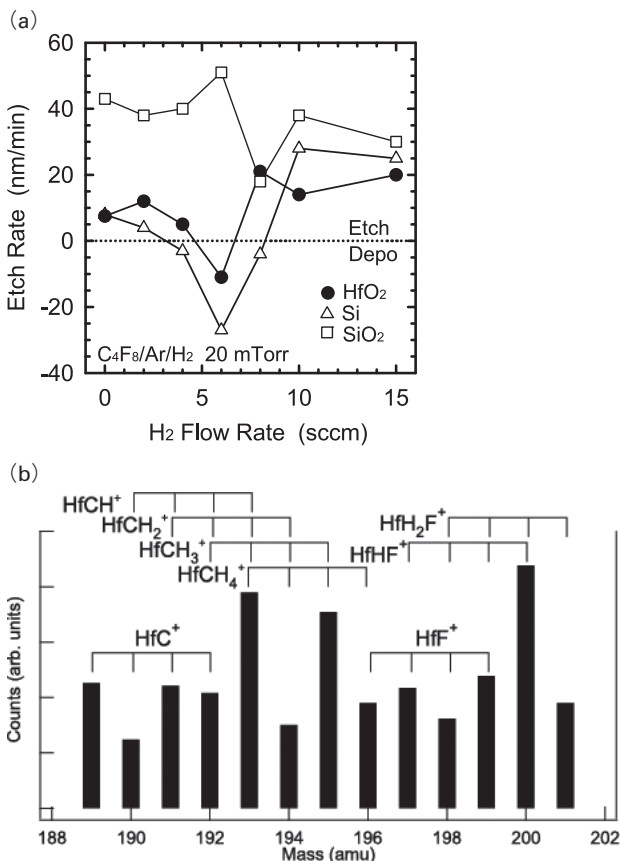


図1 ICP-C₄F₈/H₂/Arプラズマによる(a)HfO₂, Si, SiO₂エッチング速度のH₂流量依存, (b)HfO₂エッチングにおけるQMSスペクトル ($F_{H_2} = 8$ sccm, イオンスペクトル/ionizer off) ($F_{Ar} = 247.5$ sccm, $F_{C_4F_8} = 2.5$ sccm, $P_0 = 20$ mTorr, $P_{RF} = 300$ W, $P_{rf} = 50$ W) [20].

素・塩素化合物BOCl, (BOCl)₃の形で酸素が除去される。さらに, Clにより, HfO₂表面において, 揮発性の塩化物HfCl₄が形成されてHfが除去され, エッチングが進む [例えば $HfO_2(s) + 2BCl_3 + 4Cl \rightarrow HfCl_4 + 2(BOCl)$]. ここで, Cl原子はSiのエッチャントであるため, BCl₃の混合割合を増大して, Cl密度を減少するとともに, Si表面へのB_xCl_y膜堆積の効果とあわせて, HfO₂/Siエッチング選択比>1が得られる [6, 9-14, 22-25]. なお, HfO₂エッチングの後, 下地Si表面に残るBの除去が必要とされ, H₂プラズマによるクリーニングなども検討されている [26, 27].

4.4.1 エッチング速度・選択比

BCl₃プラズマによるHfO₂エッチングでは, 図2に示すように, 基板ステージへのRFバイアスなし(ノンバイアス)の低イオン入射エネルギーの下, HfO₂/Si高選択比>10が得られ, さらに図3に示すように, O₂混合によりHfO₂エッチング速度は顕著に増大する [23, 24]. 図は電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ装置(チャンバー直径36 cm, 高さ40 cm)による実験であり (ECR 2.45 GHz, $P_{MW} = 600$ W; RFバイアス13.56 MHz, $P_{rf} = 0$ W; 全ガス流量 $F_{gas} = 40$ sccm; 圧力 $P_0 = 5$ mTorr), 基板ステージへのイオン入射エネルギーは $E_i = V_p - V_f \approx 10-15$ eV, プラズマ密度は $n_e \approx 2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度である。ここで, V_f は浮遊電位を示す。

具体的には [23, 24], 圧力 $P_0 = 10$ mTorrのECR-BCl₃

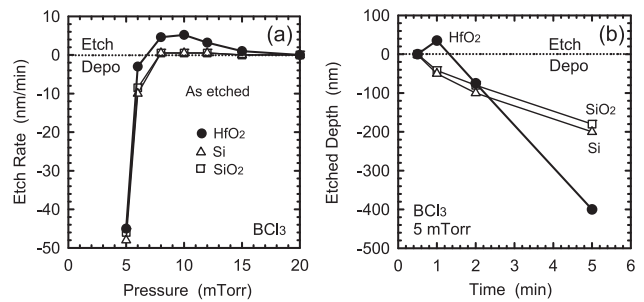


図2 ECR-BCl₃プラズマにおける(a)HfO₂, Si, SiO₂エッチング速度の圧力依存と, (b)エッチング深さのエッチング時間依存 ($F_{gas} = 40$ sccm, $P_{MW} = 600$ W, $P_{rf} = 0$ W) [23].

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, HfO₂/Si, HfO₂/SiO₂選択比>10が得られる。また, $P_0 \leq 6$ mTorrの低圧力では, HfO₂, Si, SiO₂すべての表面でB_xCl_y化合物の堆積が著しく, エッチングが妨げられる。

ここで, BCl₃プラズマにO₂を混合すると, 気相中で, 表面への堆積種であるBCl_xラジカルが減少するとともに, BCl, Clラジカルが増大する [例えば $2 BCl_2 + O \rightarrow BOCl + BCl + 2Cl$]. その結果, $P_0 = 5$ mTorrのBCl₃/30%-O₂プラズマにおいて, HfO₂エッチング速度~50 nm/minが得られ, 選択比はHfO₂/Si>10, HfO₂/SiO₂~2程度である。しかし, さらにO₂混合割合を>30%に増大すると, 気相で, B₂O₃のような固体種が形成され [例えば $2 BCl_3 + 3O \rightarrow B_2O_3 + 6Cl$], すべての表面で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る。

このような添加ガスの効果はCl₂でも生じ, BCl₃/Cl₂, BCl₃/Cl₂/O₂プラズマにおいて, それぞれHfO₂エッチング速度~100 nm/min, ~150 nm/minが得られるとともに, BCl₃/20~50%-Cl₂プラズマでは, Si表面にはまだB_xCl_y堆積が残りエッチングと堆積の競合でSiエッチング速度~0であり, 高いhigh-*k*/HfO₂選択比>100が得られる [24]. また, BCl₃ 0% (pure Cl₂)ではHfO₂エッチング速度~0であり, HfO₂エッチングにはBあるいはBCl種が必要であることがわかる (SiO₂エッチング, およびSi表面の自然酸化膜除去に対しても同様)。ここで, 高いHfO₂エッチング速度>50 nm/minは, high-*k*膜の成膜装置のチャンバークリーニングに対応できる値である。なお, 添加ガスをArとしたBCl₃/Arプラズマでは, HfO₂, Si, SiO₂すべての表面でB_xCl_y化合物の堆積が増大する。したがって, 添加ガスO₂, Cl₂は, 単なる希釈ガスではなく, 気相あるいは表面での化学反応により, 堆積種BCl_xの減少に大きく寄与していると考えられる。

4.4.2 表面モフォロジー

図4に, ECR-BCl₃プラズマ(図2)に5 min, およびBCl₃/O₂プラズマ(図3(a))に0.5 min暴露したHfO₂サンプル表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す [23]. それぞれのエッチング条件は, (a) $P_0 = 5$ mTorr in BCl₃, (b) $P_0 = 10$ mTorr in BCl₃, (c) $P_0 = 5$ mTorr in BCl₃/30%-O₂, (d) $P_0 = 10$ mTorr in BCl₃/50%-O₂, である。ここで, (a), (d)の表面は, 堆積(デポ)のためラフであり(表面モフォロ

ジーが悪く), 一方, (b), (c)表面は, エッチングされてスムーズである(表面モフォロジーが良好である). また, デポが著しい(d)の表面には, 大きな粒子のような塊も見える.

4.4.3 表面化学組成

表3に, ECR- BCl_3 混合ガスプラズマ(図2, 図3)に曝露した HfO_2 , Si 表面の X 線光電子分光(XPS) 分析により求めた表面化学組成を示す[24]. ここで, 曝露時間は, エッチング条件では HfO_2 残膜厚 ~ 25 nm, デポ条件では HfO_2 上の堆積膜厚 ~ 200 nm 程度になるように決めた. エッチング条件下の HfO_2 表面(ii)~(v)では, エッチング前後で表面化学組成はほとんど変わらないが, わずかの量の B, Cl が認められる. 一方, デポ条件下の HfO_2 表面(vi)

~(viii)では, 厚い堆積膜のため Hf がまったく観測されず, B, Cl の量が多い. ここで, (vi), (viii)では組成比 Cl/B が比較的大きく, BCl_3 , BCl_3/Ar プラズマでは B_xCl_y 膜堆積が主であること, また(vii)では組成比 O/B が大きく, BCl_3/O_2 プラズマでは B_xO_y 堆積が主であることがわかる.

一方, エッチング条件下の Si 表面(iii)~(v)では, エッチング表面ではあるが B, Cl の量が多く, Si の組成が減少している. このことは, Si 表面では, エッチング条件下であるが B_xCl_y 堆積が残り, エッチングと堆積が競合し, 結局 Si エッチング速度の低下により, HfO_2/Si エッチング選択比増大に寄与していることがわかる. なお, エッチング Si 表面(ii)では, B, Cl の量は少なく, エッチング HfO_2 表面(ii)と同程度であり, BCl_3 ($P_0=10$ mTorr) プラズマでは BCl_3 の分解が少ないことを示唆する. また, HfO_2 , Si エッチング速度の増大は, 表面の B 組成の減少と Cl 組成の増大と相関があることが, BCl_3/Cl_2 プラズマのデータ(iv), (v)を見るとよくわかる.

図5に, ECR- BCl_3 混合ガスプラズマ(図2, 図3; 表3)に曝露した HfO_2 , Si 表面の XPS $\text{Cl } 2p$, $\text{B } 1s$ ナROWSキャンスペクトルを示す[24]. エッチング条件下の HfO_2 表面(ii)~(v)ではスペクトル強度が小さく似通っているが, デポ条件下の HfO_2 表面(vi)~(viii)のスペクトル強度は大きく, エッチング条件下の Si 表面(ii)~(v)と似ている. ここで, $\text{Cl } 2p$ スペクトルはスピン-軌道分裂 (spin-orbit splitting of 1.6 eV, peak area ratio [$j=3/2$]/[$j=1/2$]) = 2) [28] を考慮してデコンボリューションを行い, $\text{Cl } 2p_{3/2}$ のピークを示している. なお, $\text{B } 1s$ スペクトルは, B-O, B-Cl, B-Si 結合が混じり合い複雑で, ピーク同定はまだ十分でない[29]. 図の $\text{Cl } 2p$ スペクトルは, 表3について述べた HfO_2/Si エッチング選択比の要因(HfO_2 , Si 表面ともエッチング生成物である塩化物が形成されるが, Si 表面では B_xCl_y 堆積が残りエッチングとデポが競合してエッチングが抑制され, 高い HfO_2/Si 選択性に至る)を明確に示している.

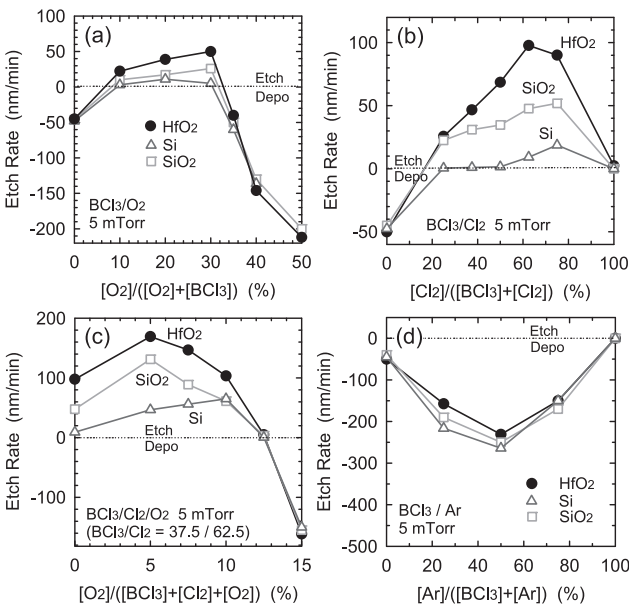


図3 ECR-(a) BCl_3/O_2 , (b) BCl_3/Cl_2 , (c) $\text{BCl}_3/\text{Cl}_2/\text{O}_2$, (d) BCl_3/Ar プラズマにおける HfO_2 , Si, SiO_2 エッチング速度のガス組成依存 ($P_0=5$ mTorr, $F_{\text{gas}}=40$ sccm, $P_{\text{MW}}=600$ W, $P_{\text{rf}}=0$ W) [24].

表3 ECR- BCl_3 混合ガスプラズマ(図2, 図3参照)に曝露した HfO_2 , Si 表面の XPS 分析により求めた化学組成(相対値) ($F_{\text{gas}}=40$ sccm, $P_{\text{MW}}=600$ W, $P_{\text{rf}}=0$ W) [24].

Substrate	Plasma conditions	P_0 (mTorr)	Regime	Ref.	Hf	O	B	Cl
HfO_2	(i) Before exposure	—	—	—	27.9	72.1	0.0	0.0
	(ii) BCl_3	10	Etching	Fig. 2	25.2	71.2	2.2	1.4
	(iii) $\text{BCl}_3/30\%-\text{O}_2$	5	Etching	Fig. 3(a)	25.7	71.7	2.0	0.6
	(iv) $\text{BCl}_3/50\%-\text{Cl}_2$	5	Etching	Fig. 3(b)	25.7	71.1	1.7	1.5
	(v) $\text{BCl}_3/62.5\%-\text{Cl}_2$	5	Etching	Fig. 3(b)	25.5	71.4	1.4	1.7
	(vi) BCl_3	5	Deposition	Fig. 2	0.0	21.6	52.2	26.2
	(vii) $\text{BCl}_3/50\%-\text{O}_2$	5	Deposition	Fig. 3(a)	0.0	42.8	48.3	8.9
	(viii) $\text{BCl}_3/50\%-\text{Ar}$	5	Deposition	Fig. 3(d)	0.0	21.1	54.3	24.6
Sub.	Plasma conditions ^a	P_0 (mTorr)	Regime	Ref.	Si	O	B	Cl
Si	(i) Before exposure	—	—	—	63.5	36.5	0.0	0.0
	(ii) BCl_3	10	Etching	Fig. 2	49.4	45.1	2.0	3.5
	(iii) $\text{BCl}_3/30\%-\text{O}_2$	5	Etching	Fig. 3(a)	43.0	38.0	13.1	5.9
	(iv) $\text{BCl}_3/50\%-\text{Cl}_2$	5	Etching	Fig. 3(b)	17.2	20.3	52.9	9.6
	(v) $\text{BCl}_3/62.5\%-\text{Cl}_2$	5	Etching	Fig. 3(b)	30.5	29.4	29.5	10.6

^a Under plasma conditions in the deposition regime, the XPS spectrum and atomic compositions on Si surfaces were almost the same as those on HfO_2 .

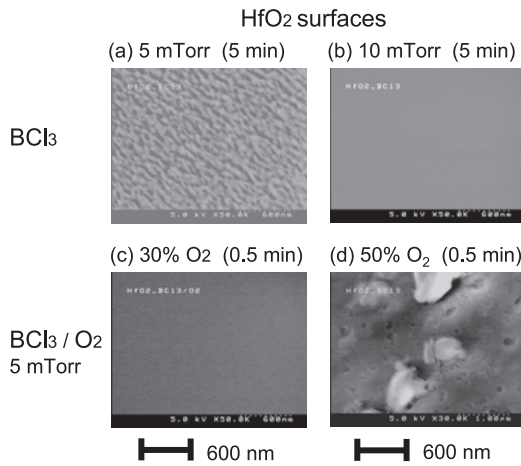


図4 ECR- BCl_3 (図2), BCl_3/O_2 (図3 (a)) プラズマに曝露した HfO_2 表面のSEM像 ($F_{\text{gas}} = 40$ sccm, $P_{\text{MW}} = 600$ W, $P_{\text{rf}} = 0$ W) [23].

4.4.4 エッチング形状

図6に, ECR- $\text{BCl}_3/30\%-\text{Cl}_2$ プラズマ (図3 (b)); $P_0 = 5$ mTorr, RF バイアス $P_{\text{rf}} = 0$ W / ノンバイアス, HfO_2 エッチング速度 ~ 30 nm/min, HfO_2/Si 選択比 >100) による HfO_2 膜のエッチング形状のSEM像を示す[24]. ここで, エッチング時間は約4 min ($\sim 150\%$ オーバエッチ) であり, 基板へのイオン入射エネルギーは $E_i = V_p - V_f \approx 10 - 15$ eV 程度と推定される. 図中, フォトレジスト (PR) マスクは, デポのためややゆがんでいるが, HfO_2 膜側壁は, 下地 Si 近くの小さなノッチを除くと, ほぼ異方的にエッチングされている. したがって, ノンバイアスの低イオンエネルギー条件下であるが, HfO_2 は, 純粋な化学エッチングでなく, イオンアシスト反応によりエッチングされていることが示唆される. 図には, 比較のため, ECR- BCl_3 プラズマ (図2 (a)); $P_0 = 10$ mTorr) において基板 RF バイアスを印加した場合 (RF バイアス $P_{\text{rf}} = 20$ W at 13.56 MHz, HfO_2 エッチング速度 ~ 27 nm/min, HfO_2/Si 選択比 ~ 0.64) の HfO_2 膜エッチング形状もあわせて示す. ここで, エッチング時間は約2 min (\sim ジャストエッチ) であり, イオンエネルギーは $E_i = V_p - V_{\text{dc}} \approx 75$ eV 程度と推定される. HfO_2 側壁は, 反応生成物のパターン側壁への再堆積に起因したテーパ形状を示している. また, オーバエッチをすると, 下地 Si の顕著な後退が見られた.

4.4.5 エッチング反応機構(しきい値エネルギー, 温度依存性, 反応生成物)

上に述べたとおり, ECR- BCl_3 混合プラズマを用いて, RF バイアスなし (ノンバイアス) の条件下で, 高い HfO_2 エッチング速度 ($>20 - 100$ nm/min) と高い HfO_2/Si 選択性 ($>10 - 100$) を有するほぼ異方性の HfO_2 エッチングが得られることがわかった. しかし, このノンバイアスエッチングにおけるイオン入射エネルギー $E_i \approx 10 - 15$ eV は, BCl_3 , BCl_3/Cl_2 プラズマによる HfO_2 エッチングに関してこれまで知られるイオンエネルギーのしきい値 $E_{\text{th}} \sim 25$ eV [10] よりはるかに低く, 従来のイオンアシスト反応機構では十分理解できず, エッチング機構の解明はまだこれからである.

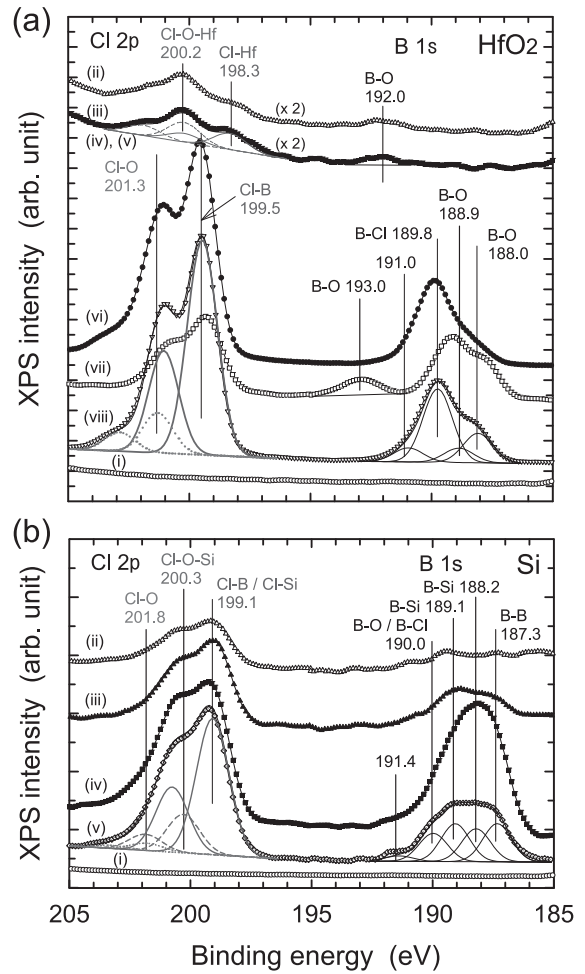


図5 ECR- BCl_3 混合ガスプラズマ (図2, 図3 ; 表3) に曝露した (a) HfO_2 , (b) Si 表面のXPS Cl 2p, B 1s ナローキャンベクトル[24].

図7に, ICP- BCl_3 , Cl_2 プラズマ (ICP 13.56 MHz, $P_{\text{RF}} = 300$ W ; RF バイアス 13.56 MHz, $P_{\text{rf}} = 0 \sim 50$ W ; 全ガス流量 $F_{\text{gas}} = 40$ sccm ; 圧力 $P_0 = 10$ mTorr) で測定した HfO_2 , Si, SiO_2 エッチング速度の入射イオンエネルギー ($E_i = V_p - V_{\text{dc}}$) への依存性を示す[25]. HfO_2 エッチングのしきい値エネルギーは, Cl_2 プラズマの $E_{\text{th}} \approx 25$ eV から, BCl_3 プラズマでは $E_{\text{th}} \approx 11$ eV 程度に低下し, HfO_2 エッチングにおける B, BCl 種の重要さがわかる. また, $\text{BCl}_3/50\%-\text{Cl}_2$ プラズマでは $E_{\text{th}} \approx 14$ eV, $\text{BCl}_3/20\%-\text{O}_2$ プラズマでは $E_{\text{th}} \approx 8$ eV 程度であり [25], O_2 混合により HfO_2 エッチングが比較的容易になる (エッチング速度が増大することと矛盾しない. さらに, 図8に, ICP- BCl_3 , BCl_3/O_2 , BCl_3/Cl_2 , Cl_2 プラズマ ($P_0 = 10$ mTorr, $P_{\text{rf}} = 20 \sim 30$ W / $E_i = V_p - V_{\text{dc}} \approx 50$ eV) における HfO_2 エッチング速度の基板温度 (T_s) への依存性を示す[25]. BCl_3/O_2 プラズマでは活性化エネルギーが大きく (温度依存性の傾きが大きく), 化学反応性が高いことが示唆される. このような BCl_3/O_2 ガスケミストリーによる HfO_2 エッチングの特徴は, プラズマエッチングのみならず, チェンバークリーニングに有用なプラズマを用いない熱 (サーマル) エッチングにおいても認められる [30].

また, 図9に, ICP- $\text{BCl}_3/20\%-\text{O}_2$ プラズマ ($P_0 = 10$ mTorr,

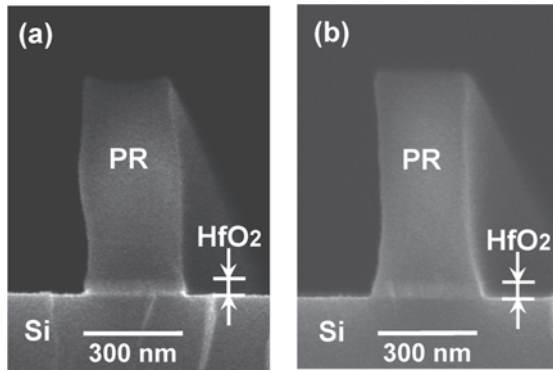


図6 ECR- BCl_3 プラズマによるフォトレジストマスク (PR) を用いた HfO_2 エッチング形状の SEM 像 ($F_{\text{gas}} = 40$ sccm, $P_{\text{MW}} = 600$ W) [24]: (a) $\text{BCl}_3/30\%-\text{Cl}_2$ プラズマ (図 3 (b); $P_0 = 5$ mTorr, $P_{\text{rf}} = 0$ W, $\sim 150\%$ オーバエッチ), (b) BCl_3 プラズマ (図 2 (a); $P_0 = 10$ mTorr, $P_{\text{rf}} = 20$ W, \sim ジャストエッチ).

$P_{\text{rf}} = 0 \sim 50$ W / $E_i = V_p - V_{\text{dc}} = 15 \sim 100$ eV) による HfO_2 エッチングにおける QMS スペクトルを示す. 反応生成物は HfCl_x が主であり HfCl_3 の量が最も多いこと, RF バイアスパワーの増大 (ひいてはエッチング速度の増大) に伴ない反応生成物の量も増大することがわかる.

4.5 メタル電極材料のエッチング

High- k ゲートスタックプロセスにおけるゲート電極エッチングに求められる加工特性は, 本小特集の第 2 章で述べた従来の poly-Si ゲート加工と基本的にかわりない. メタルゲート電極としては, 金属酸化膜半導体型電界効果トランジスタ (MOSFET) のしきい値電圧 (V_{th}) 制御の観点から, 表 4 に示す N-MOS, P-MOS に対して別々の仕事関数を有するメタル材料を選択し, 図 10 に示すようなデュアルメタルゲート構造となる [3, 4]. メタルゲート電極の形状と寸法精度に関しては, ゲート電極加工時のみならず, その後に続く上の 4.2 ~ 4.4 節で述べた high- k 絶縁膜エッチング除去プロセスに際しても注意が必要であり, 電極形状と寸法に変化を及ぼさない除去プロセスであることが肝要である.

メタル電極材料 (Ti, Ta, Pt, Ir, Ru など) のエッチングに関しては, ハロゲン化合物や酸素化合物の融点・沸点を比較すると [5], 表 5 に示すように, Ti, Ta の塩化物・臭化物の揮発性が中程度で, 塩素系・臭素系プラズマによるエッチングが可能である. Ta はフッ化物の揮発性が高く, フッ素系プラズマによるエッチングが容易である. また, Ru はハロゲン化合物の揮発性は低いが酸化物の揮発性が中程度であり, 酸素系プラズマによるエッチングが可能である. したがって, Ti, Ta はハロゲン系プラズマを, また Ru は酸素系プラズマを用いて, 基本的にイオンアシスト反応にもとづきエッチングでき, 異方性エッチング形状が得られる. TaN, TiN のような導電性化合物についても, それぞれの 2 原子分子の結合強度 Ti-N (4.93 eV), Ta-N (6.32 eV) は, ハロゲン化合物 Ti-Cl (5.12 eV), Ti-F (5.90 eV), Ta-Cl (5.63 eV), Ta-F (5.94 eV) と同程度であり [5], ハロゲン系プラズマによるエッチングに問題はない. 一方, Pt, Ir は, ハロゲン化合物の融点・沸点が高く, ハロゲン系

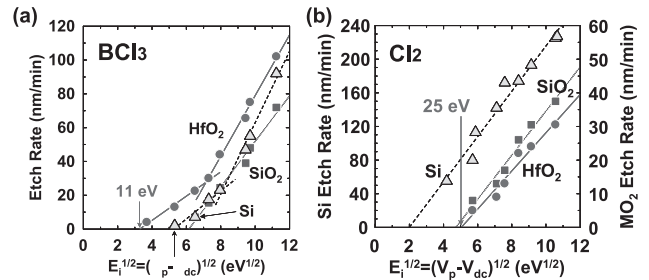


図 7 ICP-(a) BCl_3 , (b) Cl_2 プラズマにおける HfO_2 , Si, SiO_2 エッチング速度の入射イオンエネルギー ($E_i = V_p - V_{\text{dc}}$) 依存 ($P_0 = 10$ mTorr, $F_{\text{gas}} = 40$ sccm, $P_{\text{RF}} = 300$ W, $P_{\text{rf}} = 0 \sim 50$ W) [25]. 図中, V_p はプラズマ電位, V_{dc} は基板ステージの直流自己バイアス電圧.

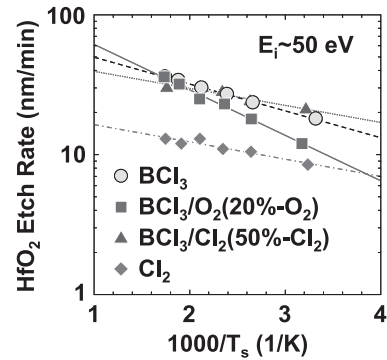


図 8 ICP- BCl_3 混合ガスプラズマにおける HfO_2 , Si, SiO_2 エッチング速度の基板温度 (T_s) 依存 ($P_0 = 10$ mTorr, $F_{\text{gas}} = 40$ sccm, $P_{\text{RF}} = 300$ W, $P_{\text{rf}} = 20 \sim 30$ W) [25].

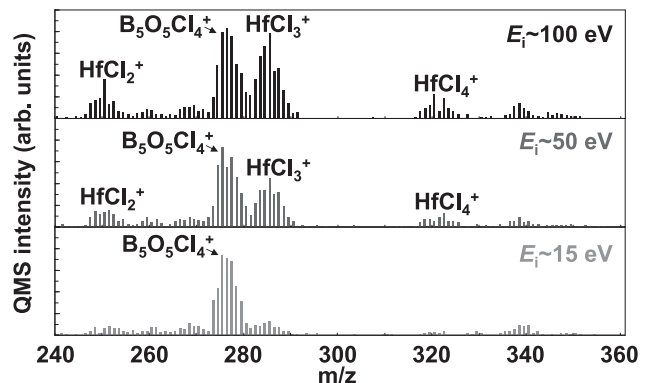


図 9 ICP- $\text{BCl}_3/20\%-\text{O}_2$ プラズマによる HfO_2 エッチングにおける QMS スペクトル (イオンスペクトル/ionizer off) ($P_0 = 10$ mTorr, $F_{\text{gas}} = 40$ sccm, $P_{\text{RF}} = 300$ W, $P_{\text{rf}} = 0 \sim 50$ W) [25].

プラズマエッチングにおいて揮発性の反応生成物が得られず, 代表的な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, 化学的作用がかかわるエッチングは難しく, 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く, 図 11 に示すように, エッチング側壁はテーパ形状となる [31, 32]. ここで, Pt や Ru エッチングについては, 高誘電体/強誘電体キャパシタの下部電極加工に関連してこれまで多くの研究が報告され参考になる [31-34].

これまで, high- k ゲートスタックにおけるメタルゲート電極加工の観点からは, BCl_3 プラズマによる TiN/TaN [35], $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{O}_2$ プラズマによる TaN, TiN [36], Cl_2/SF_6

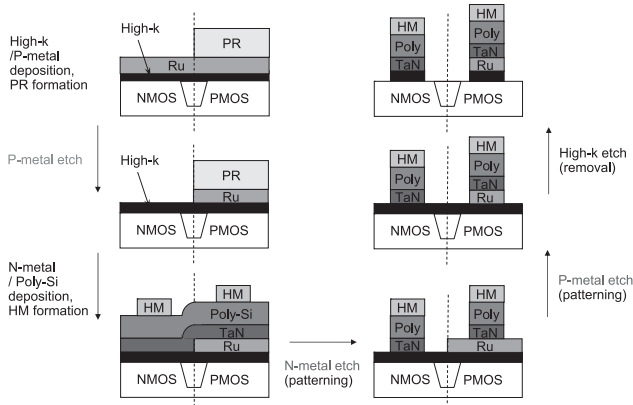


図10 High-*k*絶縁膜を有するデュアルメタルゲート構造の加工プロセスフローの例.

表4 メタルゲート電極材料の例[3, 4].

FET	Metals	Nitrides, Carbides
N-MOSFET	Ti, Ta	TaN, TaC
P-MOSFET	Pt, Ir, Mo, Ru	
Midgap	W	TiN

/Ar, Cl₂/SF₆/O₂/Ar プラズマによる TaN[37], BCl₃/Cl₂ プラズマによる TaC (N-MOS) および O₂/Ar プラズマによる Ru (P-MOS) [38], Cl₂/Ar プラズマによる TaN および Ar/O₂ プラズマによる Pt[22], BCl₃/Ar/O₂ プラズマによる TaN[39], BCl₃/N₂ プラズマによる TiN/TaN[40], などのエッチングが研究されている。いずれも、下地 HfO₂ 膜に対する高いエッチング選択性 (metal/high-*k* > 1) とともにメタルパターン側壁の形状異方性を得るため、エッチングケミストリーの選択と、RF バイアスひいてはイオン入射エネルギーの調整に重点が置かれる。例えば、主たるエッチングガス (Cl₂, BCl₃ for Ta, Ti) に保護膜形成促進のためのガス (HBr, SF₆, O₂, N₂) を添加して、イオンアシスト反応と保護膜形成の競合を制御する [36, 37, 39, 40]。また、エッチングガス (Cl₂ for Ta) と希釈ガス (Ar) との混合比や、RF バイアスパワーの制御も有効である [22]。詳細は著者らの以前の解説に譲る [41]。

4.6 おわりに

High-*k* ゲートスタックプロセスに必要な high-*k* ゲート絶縁膜材料のドライ (プラズマ) エッチング技術の現状と課題について、エッチング反応機構に関する今日の理解とあわせて解説し、さらにメタルゲート電極材料のエッチングにも言及した。サブ 100~10 nm レベルの微細なゲートスタック形成には、形状、寸法精度、選択性、および微視的均一性に関して高精度で、かつ低損傷のゲート電極やゲート絶縁膜の加工技術が不可欠であることはいうまでもない。High-*k* 絶縁膜およびメタル電極とも、近年多くの研究開発が行われているが、エッチング技術の観点からは、未だエッチング機構の理解が乏しい材料が多く、またいわゆる難エッチング材料も多い。

今後、プラズマエッチングによる metal/high-*k* ゲートスタック構造の高精度微細加工には [35-40]、エッチング機構の

表5 メタル電極材料エッチングにかかわるハロゲン化合物の融点と沸点 [5].

Element	Compound	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Ti (Z = 22)	TiF ₄	284	-
	TiCl ₄	-25	136.45
	TiBr ₄	39	230
Ru (Z = 44)	RuO ₄	25.4	40
	RuO ₂	-	-
	RuF ₅	86.5	227
	RuF ₃	> 600 dec	-
	RuCl ₃	> 500 dec	-
Ta (Z = 73)	TaF ₅	95.1	229.2
	TaCl ₅	216	239.35
	TaBr ₅	265	349
Ir (Z = 77)	IrF ₆	44	53
	IrF ₃	250	-
	IrCl ₃	763	-
	IrBr ₃	-	-
Pt (Z = 78)	PtF ₆	61.3	69.1
	PtF ₄	600	-
	PtCl ₄	327	-
	PtBr ₄	180	-

dec: decomposes

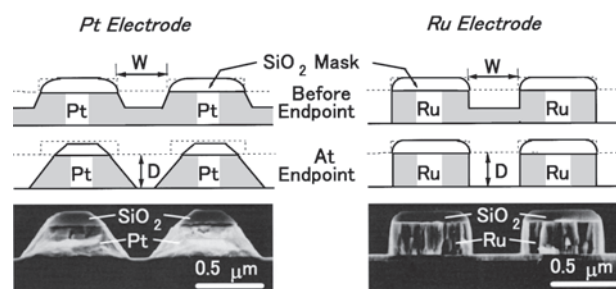


図11 Ar/O₂ プラズマによる Pt エッチング形状 (Pt/SiO₂ 選択比 ~ 6), および O₂/Cl₂ プラズマによる Ru エッチング形状 (Ru/SiO₂ 選択比 ~ 20) の例 [31]. いずれもハードマスク (SiO₂ マスク) 使用.

理解/解明と、その知見に基づく、エッチング反応ガス (揮発性の高いエッチング生成物を得るガスケミストリー), エッチング装置 (再現性・安定性向上のための導電性・非導電性再付着膜への対応), およびそれらを使いこなすプロセス制御技術 (高温エッチング, 高速排気, マスク材料など) に関する研究開発が、一層重要であると考えられる。

謝辞

本章中における著者等の研究の一部は、NEDO/MIRAI プロジェクト、太陽日酸株式会社の援助を受けて行われた。

参考文献

- [1] G.D. Wilk, R.M. Wallace and J.M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
- [2] J.K. Schaeffer *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 11 (2003).
- [3] Y.-C. Yeo, T.-J. King and C. Hu, *J. Appl. Phys.* **92**, 7266 (2002).
- [4] H. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 2231 (2003).
- [5] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th ed., edited

- by D.R. Lide (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1998).
- [6] K. Pelhos, V.M. Donnelly, A. Kornbilt, M.L. Green, R.B. Van Dover, L. Manchanda, Y. Hu, M. Morris and E. Bower, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 1361 (2001).
- [7] L. Sha, B.-O. Cho and J.P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1525 (2002).
- [8] M. Hélot, T. Chevolleau, L. Vallier, O. Joubert, E. Blanquet, A. Pisch, P. Mangiagalli and T. Lill, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 30 (2006).
- [9] L. Sha and J.P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 1915 (2003).
- [10] L. Sha, R. Puthenkovilakan, Y.-S. Lin and J.P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 2420 (2003).
- [11] L. Sha and J.P. Chang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 88 (2004).
- [12] E. Sungauer, E. Pargon, X. Melhaoui, R. Ramos, G. Cunge, L. Vallier, O. Joubert and T. Lill, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 1640 (2007).
- [13] C. Wang and V.M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **26**, 597 (2008).
- [14] R. Wiese, W. Yan, Y. Zhang, N. Gani, N. Sun, M. Shen and T. Lii, *Solid State Technol.* **51**, 18 (2008).
- [15] S. Norasetthekul, P.Y. Park, K.H. Baik, K.P. Lee, J.H. Shin, B.S. Jeong, V. Shishodia, D.P. Norton and J. Pearton, *Appl. Surf. Sci.* **187**, 75 (2002).
- [16] T. Maeda, H. Ito, R. Mitsuhashi, A. Horiuchi, T. Kawahara, A. Muto, T. Sasaki, K. Torii and H. Kitajima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 1864, (2004).
- [17] J. Chen, W.J. Yoo, Z.Y. Tan, Y. Wang and D.S. H. Chan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 1552 (2004).
- [18] X. Wang, Y. Liu, X. Xu, S.Fu and Z. Cui, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 1067 (2006).
- [19] K. Takahashi, K. Ono and Y. Setsuhara, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 1691 (2005).
- [20] K. Takahashi and K. Ono, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 437 (2006).
- [21] S.D. Park, J.H. Lim, C.K. Oh, H.C. Lee and G.Y. Yeom, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 094107 (2006).
- [22] K. Nakamura, T. Kitagawa, K. Osari, K. Takahashi and K. Ono, *Vacuum* **80**, 761 (2006).
- [23] T. Kitagawa, K. Nakamura, K. Osari, K. Takahashi, K. Ono, M. Oosawa, S. Hasaka and M. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L297 (2006).
- [24] K. Nakamura, D. Hamada, Y. Ueda, K. Eriguchi and K. Ono, *Appl. Phys. Express* **2**, 016503 (2009).
- [25] Y. Ueda, K. Nakamura, H. Kiyokami, H. Ohta, K. Eriguchi and K. Ono, *61st Gaseous Electronics Conference (61st GEC), Dallas, Texas, Oct. 2008*, Paper XF1-2; and also to be prepared for publication.
- [26] C. Wang and V.M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 547 (2005).
- [27] C. Wang and V.M. Donnelly, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 42 (2006).
- [28] H. Raaf and N. Schwentner, *Appl. Surf. Sci.* **174**, 13 (2001).
- [29] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, web version, <http://srdata.nist.gov/xps>
- [30] 柴田俊格, 宮 博信, 国井泰夫, 斧 高一, 井上 實 : 大陽日酸技法 **26**, 7 (2007).
- [31] K. Ono, T. Horikawa, T. Shibano, N. Mikami, T. Kuroiwa, T. Kawahara, S. Matsuno, F. Uchikawa, S. Satoh and H. Abe, *Technical Digests of the 1998 International Electron Devices Meeting, San Francisco, Dec. 1998* (IEEE, Piscataway, N.J., 1998) pp. 803-806.
- [32] T. Shibano, K. Nakamura, T. Takenaga and K. Ono, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 799 (1999).
- [33] T. Shibano, K. Nakamura and T. Oomori, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 502 (1998).
- [34] T. Shibano, T. Takenaga, K. Nakamura and T. Oomori, *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 2080 (2000).
- [35] G.P. Kota, S. Ramalingam, S. Lee, B. Coenegrachts and C. Lee, *Proc. 4th Int. Symp. Dry Process (DPS-2004) Tokyo, Nov. 2004* (IEEJ, Tokyo, 2004), p. 133-138.
- [36] W.S. Hwang, J. Chen, W.J. Yoo and V. Bilznetsov, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 964 (2005).
- [37] M.H. Shin, S.-W. Na, N.-E. Lee, T.K. Oh, J. Kim, T. Lee and J. Ahn, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5811 (2005).
- [38] L. Hsu, L.W. Cheng, K.T. Chu, T. Lin, M. Ma, M.C. Yang, J.H. Liao and S.F. Tzou, *Proc. 6th Int. Symp. Dry Process (DPS-2006), Nagoya, Nov. 2006* (IEEJ, Tokyo, 2006) pp. 12-13.
- [39] M.H. Shin, M.S. Park, N.-E. Lee, J. Kim, C.Y. Kim and J. Ahn, *J. Vac. Sci. Technol. A* **24**, 1373 (2006).
- [40] D. Shamiryan, V. Paraschiv, S. Eslava-Fernandez, M. Demand, M. Baklanov, S. Beckx and W. Boullart, *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 739 (2007).
- [41] 斧 高一, 江利口浩二 : 半導体テクノロジー大全 [2007年版] (電子ジャーナル, 東京, 2007) 第4編第4章第4節, pp. 296-301.