

平成22年 5月13日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760023
 研究課題名(和文) 次世代半導体プラズマエッチングプロセスのための遷移金属炭化反応の
 解明と制御
 研究課題名(英文) Analyses of chemical reaction producing carbonized-metal for ULSI
 plasma etching process
 研究代表者
 高橋 和生 (TAKAHASHI KAZUO)
 京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
 研究者番号：50335189

研究成果の概要(和文)：

次世代超大規模集積回路(ULSI)におけるゲート絶縁膜材料として注目されている酸化ハフニウム(HfO_2)に注目し、ゲート幅が数十ナノメートルのMOSFETを形成するためのプラズマエッチング技術の確立を目指した。 CF_4/Ar プラズマに CO もしくは H_2 を添加すると、気相中は炭素が豊富な状態となりSiおよび SiO_2 のエッチレートは減少するのに対して、 HfO_2 のエッチレートは増加した。これはHfの炭化物を生成物として HfO_2 がエッチングされている結果であると解釈できる。

研究成果の概要(英文)：

This study was for plasma etching technology in fabrication of ULSI MOSFET gate with a few ten nm size and hafnium oxide as an insulating material. In CF_4/Ar plasmas with addition of CO or H_2 resulting in making the gas phase carbon-rich, the etch rates of Si and SiO_2 were decreased. On the other hand, that of HfO_2 was increased, which implied that HfO_2 could be etched in the reaction of carbonized-hafnium formed as an etch product.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：プラズマ物性工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：(1) プラズマプロセス (2) プラズマ加工 (3) エッチング
(4) ナノデバイス

1. 研究開始当初の背景

高度情報化社会の発展に伴い高速動作、高機能及び高集積を特徴とする超大規模集積回路の開発が望まれている。高速で動作し、高機能を有する集積回路の製造は、集積回路内の CMOS トランジスタの微細化技術のもとに成り立っており、特に、次世代のものについては、設計ルールが現在の 10 分の 1 程度（数十ナノメートル）のものが必要とされる。

CMOS トランジスタのゲート長を縮小することにおいて、その動作特性が損なわれないためにはチャンネル容量が確保されなければならない。そのため、ゲート絶縁膜を薄膜化する必要がある。かつて多用された SiO₂ については、リーク電流抑制の観点から薄膜化が限界に達しており、薄膜化せずともチャンネル容量が確保できる絶縁材料、すなわち高誘電率の材料（主に HfO₂ を基材とする材料）への転換が進められている。

2. 研究の目的

次世代半導体デバイスを実現するためには、高誘電率材料である遷移金属酸化物を形成し微細に加工（エッチング）する技術が必須となる。この材料のプラズマエッチングを考えると、この材料とハロゲンとの化合物の蒸気圧は非常に低く通常の半導体プロセス温度で揮発生成物として得ることは困難となる。また、これらの材料をウェットプロセスによりエッチングすることは可能であるが、次世代半導体デバイスに要求される寸法精度をウェットプロセスに持たせることは不可能である。従って、遷移金属酸化物をエッチング加工するための新たなプラズマプロセス技術の開発が急務となる。

本研究では、遷移金属酸化物の材料（特に、HfO₂）に対して、室温のプロセスであっても揮発生成物となり得る炭化遷移金属の形成に関わる物理化学過程を理解し、次世代半導体デバイスのための炭化遷移金属形成過程を利用したプラズマエッチング微細加工技術を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

実験では化学気相堆積にて形成された HfO₂ 基板を被エッチング材料として用いた。HfO₂ と称される同じ材料でも、製法や原料が異なれば、材料の化学組成や原子構造などが異なり、エッチング特性が著しく変化することが予想される。このため、熱酸化により形成された SiO₂ 基板と Si 基板も同時に処理し、HfO₂ のエッチング特性を理解する際に、これ

らのエッチング特性を比較の対象とする。また、フッ素系プラズマによる SiO₂ や Si のエッチングについては、古くから研究がなされており、装置開発についても勢力的に進められた経緯があることから、それらのエッチング特性や機構についてはよく理解されている。そのため、SiO₂ や Si のエッチング特性から気相におけるラジカル種の組成などを推測することができ、それらのエッチング特性は HfO₂ のエッチング機構を考察する上で非常に有益である。例えば、エッチレートから見積もられる SiO₂/Si 選択比から気相の CF_x/F ラジカル比を推測することが可能である。

13.56 MHz の高周波電界により誘導結合型プラズマ (Inductively Coupled Plasma: ICP) を発生させエッチングを行った。反応容器の上部を石英窓で封じ、その直上に高周波電力を印加する平面コイルを配置した。反応容器内部、石英窓直下に基板ステージを設け、高周波バイアスとして 13.56 MHz の高周波電力を独立に印加した。この電力により、基板に印加される自己バイアス電圧を制御した。

CF₄/H₂ および CF₄/Ar の混合ガスを用いた。ガス圧力を 3 Pa 一定とし、ガス流量を 40~250 sccm (standard cm³ per minute) の範囲で変化させた。ICP 電力については 300 W 一定とし、バイアス電力については 10~150 W の範囲で変化させた。

4. 研究成果

(1) エッチング特性とその反応

図 1 は、ガスの全流量を 40 sccm としガス組成比 ([H₂]/([CF₄]+[H₂])) を変化させたときの HfO₂、SiO₂、Si のエッチレートを示す。この実験では、自己バイアス電圧を -100 V とし一定に保った。HfO₂ のエッチレートは全ての領域においてそれほど大きくは変化しない。SiO₂ と Si のエッチレートは、H₂ の分率が増加すると減少する。また、ガス組成比が 0.75 のところでは、Si 基板の上には堆積膜が見られる一方で、HfO₂ 基板および SiO₂ 基板の上ではエッチング反応が起こっている。一般的に、フルオロカーボンプラズマにおいて H₂ を添加すると、水素によるフッ素の引き抜き反応 (C_xF_y + H → C_xF_{y-1} + HF) により HF が生成される。HF はプラズマ中で比較的安定であるため、排気により失われる。この結果、気相種の化学組成において炭素が豊富な状態となり特に Si の上では炭素膜の堆積が起こるようになる。このような状況でも、基板に到達する粒子種にフッ素が含まれていれば、酸素を含む HfO₂ と SiO₂ の上では、フッ素は Hf や Si と結合して揮発性物質を生成し、

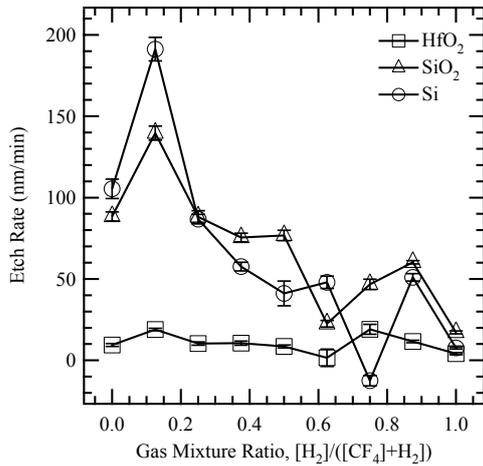


図1 CF₄/H₂ プラズマにおける HfO₂, SiO₂, Si エッチレートのガス組成比 ([H₂]/([CF₄]+H₂)) 依存性

炭素は CO などの揮発性物質となってエッチング反応が進むと考えられる。

フルオロカーボンプラズマにおいて、SiO₂のエッチャントは CF_x および F ラジカルであり、Si のそれは F ラジカルであることはよく知られている。図 1 においてガス組成比が 0.75 のところでは、表面に到達する粒子種は Si の上では堆積するような炭素が豊富な状態であるが、HfO₂ はエッチングされている。この点、HfO₂ は SiO₂ と一部同様のエッチング特性を持つと言え、CF_x ラジカルが HfO₂ エッチングにも寄与すると考えられる。ただし、H₂ を添加し SiO₂ および Si のエッチレートの減少する傾向にある中、すなわち F ラジカルが減少する傾向にある中、HfO₂ のエッチレートのそれほど変化しないことを考えると、HfO₂ はエッチャントとして SiO₂ のそれと全く同様のものを持つわけではないことがわかる。

40 sccm の全ガス流量に対し H₂ を 10 sccm 添加した場合と添加しない場合について、基板に印加される自己バイアス電圧を変化させながらエッチレートを測定した (図 2)。ここでも H₂ を添加すると Si のエッチレートは大きく減少する。H₂ の添加により F ラジカルが失われるため、SiO₂ のエッチレートはわずかに減少するが、この変化が顕著ではないことを考えると、SiO₂ に対して有効なエッチャントである CF_x ラジカルの密度は維持されていることがわかる。HfO₂ のエッチャントが SiO₂ のそれと全く同一であれば、HfO₂ のエッチレートの自己バイアス電圧依存性が SiO₂ と同様になると予想されるが、実際にはそうではない。自己バイアス電圧の絶対値が 85~175 V である範囲において、HfO₂ のエッチレートについて H₂ を添加した場合の方が明らかに大きくなる傾向が見られる。H₂ を添

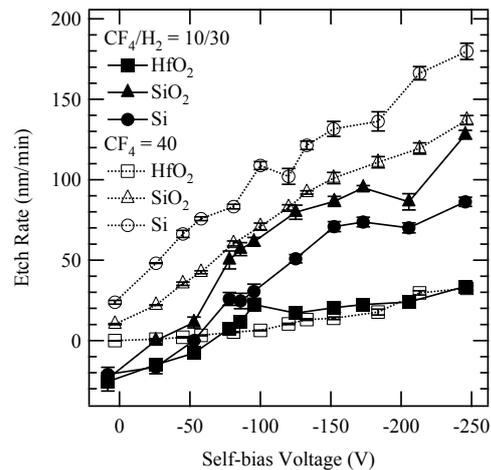


図2 CF₄ および CF₄/H₂ プラズマにおける HfO₂, SiO₂, Si エッチレートの自己バイアス電圧依存性

加すれば SiO₂ のエッチレートの減少する状況で、HfO₂ のエッチレートが増加していることは注目すべきことである。フルオロカーボンプラズマにおける SiO₂ エッチングの場合、その反応は数 nm のフルオロカーボン膜の堆積と揮発性物質の生成との競合の中で起こるとされている。図 2 が示す H₂ を添加したときに HfO₂ のエッチレートが増加する条件は、自己バイアス電圧で決められる入射イオンエネルギーに依存するとも理解できる。ここでは、HfO₂ 表面においてフルオロカーボン膜が堆積すること、またその膜の化学組成、入射イオンにより揮発性物質の生成が促進されること等、表面反応に関わる様々な要素が複雑に絡み合う中でエッチングが進行していると言える。特に、SiO₂ のエッチングをも阻害するような高次の C_xF_y ラジカルが HfO₂ のエッチングには寄与することが示唆される。

ここまで、HfO₂ のエッチャントは SiO₂ のそれとは全く同一ではないにしても、CF_x が HfO₂ のエッチャントとして有効であり、Si の表面では堆積するような炭素を豊富に含む粒子種が HfO₂ のエッチャントとなる可能性について述べた。最後に、ハロゲンであるフッ素の役割について考える。Hf のハロゲン化物について、1 気圧での昇華点は HfCl₄ で 317 °C、HfBr₄ で 360 °C、HfF₄ で 970 °C である。フッ素化物の昇華点は他と比べて極端に高い。このことが、HfO₂ のプラズマエッチングにおいて、フッ素系ガスが用いられない理由である。実際に、1% の CF₄ を含む CF₄/Ar プラズマ (全ガス流量 250 sccm) において、エッチング反応生成物が四重極質量分析器により調べられた。図 3 には基板に -90 V のバイアス電圧が印加された場合とそうでない場合について、気相中の正イオン種の質量

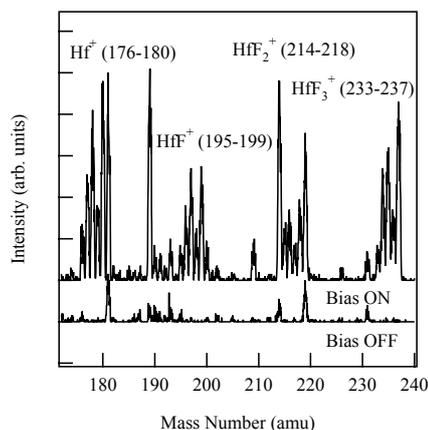


図3 CF₄/Ar プラズマにおける正イオン種の質量スペクトル

スペクトルが示されている。これらスペクトルの差がエッチング反応により生成された粒子種のスペクトルを表す。Hfには同位体が多数有り、自然存在比の大きいものだけをとっても5種ほど(質量数176~180)容易に観測される。エッチング反応生成物として検出された主なものは、Hf⁺、HfF⁺、HfF₂⁺、HfF₃⁺であった。この条件では、気相中においてCF_x/Fラジカル比はH₂添加時と比べると著しく小さく、表面へのArイオンによる照射により反応が促進されていると推測される。この点、図1や2で示した条件とは大きく異なるが、HfF₄の昇華点が高いことはあっても、HfO₂はHfのフッ素化合物であるHfF_xを脱離生成物としてエッチングされることがわかった。

(2)まとめ

Hf系High-k材料の実用化が始まっていることを考えると、その導入に際して加工プロセスにおいては、特に大きな障壁はなかったものと想像できる。また、塩素系ガスを用いるプロセスで生産現場における全てが満足されるならば、敢えてここで課題を見いだす必要はないかもしれない。ただし、High-k材料を遷移金属材料にとらえ、遷移金属の用途がゲートのみならず記憶素子、あらゆる電極、バリアなどへと今後ますます広げられる状況を見るに、遷移金属材料のエッチング反応の理解をおろそかにするわけにはいかない。ここでは、HfO₂エッチングにおけるフッ素の役割に加えて、炭素が豊富である粒子種が重要な役割を果たす可能性があることを述べた。この粒子種の化学式を同定できないにしても、この類の粒子種がHfO₂のエッチングに寄与する傍証は他にもいくつかある。また、Hf系材料の形成プロセスでは、有機金属錯体等の炭素を含む原料が多く使われており、エッチングにおいて遷移金属を錯体様の物質へと還元する反応過程がないとも限らない。

ここで紹介した研究は生産プロセスから大きくかけ離れた内容を持つものかもしれないが、この一連で得られる知見が新しいプロセスを構築する想像力となることに期待している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

① 高橋和生、高橋麗、高誘電率 (High-k) 材料のエッチング反応、Material Stage、査読有、5巻、2010、pp. 45-48

[学会発表] (計3件)

① 美山遼、高橋和生、CO および H₂ 添加 CF₄ プラズマにおける HfO₂ のエッチング特性、第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010.3.18、東海大学

② 吉田昇平、小川達也、福田匡、高橋和生、浦山卓也、青木慎二、Analyses of surface reaction on cellulose and glycine treated in atmospheric microwave-excited plasmas elucidating the mechanism of sterilization、The 31st International Symposium on Dry Process、2009.9.24、Busan Exhibition & Convention Center, Busan, Korea

③ 松田尚輝、高橋和生、中谷達行、岡本圭司、プラズマエッチングにおけるダイヤモンド状炭素膜の表面形状、第 70 回応用物理学学会学術講演会、2009.9.9、富山大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 和生 (TAKAHASHI KAZUO)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・
准教授
研究者番号：50335189

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：