

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5328094号
(P5328094)

(45) 発行日 平成25年10月30日 (2013. 10. 30)

(24) 登録日 平成25年8月2日 (2013. 8. 2)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/3065 (2006. 01)

H O 1 L 21/302 1 O 5 A

請求項の数 11 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-292913 (P2006-292913)	(73) 特許権者	591060898
(22) 出願日	平成18年10月27日 (2006. 10. 27)		アイメック
(65) 公開番号	特開2007-123903 (P2007-123903A)		I M E C
(43) 公開日	平成19年5月17日 (2007. 5. 17)		ベルギー、ペー 3 O O 1 ルーヴァン、カ
審査請求日	平成21年4月17日 (2009. 4. 17)		ペルドリーフ 7 5 番
(31) 優先権主張番号	60/731, 608	(74) 代理人	100101454
(32) 優先日	平成17年10月28日 (2005. 10. 28)		弁理士 山田 卓二
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100081422
(31) 優先権主張番号	60/839, 897		弁理士 田中 光雄
(32) 優先日	平成18年8月23日 (2006. 8. 23)	(74) 代理人	100100479
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 竹内 三喜夫
(31) 優先権主張番号	06121143. 9	(72) 発明者	デニス・シャミリアン
(32) 優先日	平成18年9月22日 (2006. 9. 22)		ベルギー、ペー 3 O O 1 ルーヴァン、ミ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ッデルウェッヒ 5 O 番、ブス O 1 O 1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 選択的に高k材をエッチングするためのプラズマ組成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1材料上の第2材料を選択的にエッチングする方法であって、該方法は、
プラズマを使用したドライエッチング工程を適用し、これにより、そのエッチングの間、上記第1材料のエッチング速度がほぼゼロに落ちるように第1材料上に、B x N yを含む保護及び水溶性の膜が堆積され、それにより、保護及び水溶性の膜は、ほぼ第2材料上に堆積されず、

水でのすすぎによって上記第1材料上から上記保護及び水溶性の膜を除去する、
の工程を備え、

上記プラズマは、ホウ素-ハロゲン化合物及び窒素を備え、ホウ素-ハロゲン化合物は、
、B C l ₃ である、
エッチング方法。

【請求項 2】

プラズマ内における窒素に対するB C l ₃ の比率は、9 : 1 から 6 . 7 : 1 である、請求項 1 に記載のエッチング方法。

【請求項 3】

上記第2材料は、高k材料である、請求項 1 に記載のエッチング方法。

【請求項 4】

上記第2材料は、H f O ₂ である、請求項 1 に記載のエッチング方法。

【請求項 5】

10

20

上記第1材料はシリコンであり、窒素に対するホウ素－ハロゲン化合物の比率は、9：1である、請求項1に記載のエッチング方法。

【請求項6】

上記シリコンは、ドーピングされていない多結晶シリコン、又はドーピングされた多結晶シリコンである、請求項5記載のエッチング方法。

【請求項7】

上記第1材料はシリコン酸化膜であり、窒素に対する上記ホウ素－ハロゲン化合物の比率は9：1から6．7：1である、請求項1記載のエッチング方法。

【請求項8】

プラズマ出力は、100Wから1200Wである、請求項1記載のエッチング方法。

10

【請求項9】

プラズマ出力は、450Wである、請求項1記載のエッチング方法。

【請求項10】

上記プラズマ内の圧力は、5mTから80mTである、請求項1記載のエッチング方法。

。

【請求項11】

上記プラズマ内の圧力は、5mTである、請求項1記載のエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本出願は、2005年10月28日に出願された米国仮出願番号60/731,608、2006年8月23日に出願された米国仮出願番号60/839,897、及び2006年9月22日に出願されたヨーロッパ出願番号06121143.9の優先権を主張し、それらに開示された内容は、そのまま参考としてここに特別に編入され、この出願の一部を特別になすものである。

好ましい実施形態は、半導体プロセスの分野に関する。より詳細には、上記実施形態は、シリコンを備える層上の選択的な高k層のパターニングに関する。好ましい実施形態は、さらに、エッチングプラズマ組成、及び、多結晶シリコンと SiO_2 のようなシリコンを備える層上の選択的な高k層のドライエッチングのためのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

30

90nm以上のテクノロジーノード用のCMOS製造シュリンクにおける臨界的寸法のように、従来の（ポリ）シリコンゲートは、金属ゲート（純粋な金属、合金、又は金属窒化物等を意味する）によって取って代わられてきており、ゲート誘電体としての SiO_2 は、高い誘電率（いわゆる「高k」誘電体）を有する材料に取り替えられている。重要な挑戦は、従来のゲート・エッチングプロセス工程を金属ゲートスタックに適応させることである。

【0003】

堆積及びゲートパターニングに続いて、高k誘電材料は、トランジスタのソース及びドレインの領域から取り除かれる。この除去は、分離酸化物（フィールド酸化膜）をほとんど若しくは全く失うことがないのと同様に、下にあるシリコンを失うことなく達成される。現在まで、最も有望なドライエッチングは、 SiO_2 への HfO_2 （ $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ）とともに、シリコンへの HfO_2 （ HfO_2/Si ）の高々3つの選択しかない。薄い水溶性の沸化水素酸（HF）水溶液は、 HfO_2 をエッチングするであろうが、残念ながら、熱成長したシリコン酸化膜（TOX）に対する HfO_2 のエッチング選択性は、薄い水溶性のHF腐食液に関して、～1：10であり、シリコン酸化膜系のテトラエチルオルソシリケート（TEOS）に対する HfO_2 のエッチング選択性は、～1：100である。水を、アルコールのような非水溶性の溶剤で置き換えることは、エッチングの選択性を改善するであろう。TOXへの HfO_2 のエッチング選択性が3：1であり、TEOSに対する HfO_2 のエッチング選択性は1：1であるとの報告がなされている（Claes等による、「Selective Wet Etching of Hf-Based Layers（Hf系層の選択的なウェットエッ

40

50

チング)」、Electrochem、Soc、2003、Abstract 549、204th Meet)。

【非特許文献1】「Selective Wet Etching of Hf-Based Layers」、Electrochem、Soc、2003、Abstract 549、204th Meet

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって、シリコン及びシリコン酸化膜に対するHfO₂のように高k材料のエッチング選択性を改善する必要性がまだあるということを結論付けることができる。

【0005】

シリコン及びシリコン酸化膜に対するHfO₂のように金属酸化物を含む高k材料をパターン化するために用いられるドライエッチングプラズマのエッチング選択性を改善することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0006】

好ましい実施形態は、選択性が増えた状態で、スタックを有するシリコン又はシリコン酸化膜の方へスタックを有する高k材をパターン化するのに使用されるプラズマ組成に関する。スタックを有するシリコンは、多結晶のSi層又はドーパされた多結晶のSi層になりえる。

【0007】

更に、好ましい実施形態は、スタックを有する高k材のパターニング方法に関する。より詳細には、それらは、シリコン及びシリコン酸化膜に対する高k層のドライエッチングの選択性に関する。高k層は、金属酸化膜層が好適である。高k層の好ましい例は、HfO₂層のようなHf層であるが、他の高k層もまた提供される。

【0008】

好ましい実施形態は、シリコン及びシリコン酸化膜に対する高k材料の低いエッチング選択性の問題を解決する。提供される高k層の例は、HfO₂、ZrO₂、Al₂O₃、La₂O₃、Pr₂O₃、Ta₂O₅、及びその他同種のものである。高k材料は、金属酸化膜が好適で、最も好ましい高k材料は、HfO₂である。高k層をパターン化するために先行技術にて用いられるプラズマは、一般的に、シリコン及びシリコン酸化膜に対して1：3のエッチング選択性を有している。好ましい実施形態の方法を用いることで、シリコン及び／又はシリコン酸化膜に対するHfO₂のような高k材料のエッチング選択性を1：20まで達することを可能にする。

【0009】

エッチング選択性における改良は、明確に定義された窒素の追加を伴うBCl₃プラズマのようなホウ素ハロゲンプラズマの使用がシリコン材料のエッチング速度を減少する、シリコン表面上へのBxNyフィルムの形成及び堆積につながるという驚くべき効果に基づいている。BxNyフィルムは、シリコン及び／又はシリコン酸化膜上に堆積され、高k材料（例えばHfO₂）上には堆積しない。

【0010】

より詳細には、少なくとも2つの材料の選択的エッチングのために、窒素を追加したホウ素ハロゲン含むプラズマが提供され、それにより、第1材料のエッチング速度がゼロまで低下するように第1材料の表面に保護BxNyを備える層を堆積することで、第1材料のエッチング速度がほぼゼロに減じられ、またそれにより、第2材料へのBxNy層の堆積が避けられる。

【0011】

好ましい実施形態にて用いられる好ましいホウ素ハロゲン化合物は、BCl₃である。BCl₃プラズマへの窒素の好ましい追加は、全プラズマ組成の15%未満である。

【0012】

好ましい実施形態では、第1材料はシリコンであり、第2材料は高kの材料である。窒素の好ましい追加は、15%未満であり、より好ましくは5%を超え、最も好ましい窒素

10

20

30

40

50

の追加は、全プラズマ組成の10%である。より好ましくは、第1材料は、ドーピングしていない多結晶シリコン(poly-Si)、又はドーピングされた、あるいは多結晶シリコン(poly-Si)である。より好ましくは、第2材料は HfO_2 である。好ましくは、第1及び第2の材料は、半導体デバイスにおけるゲートスタックの一部である。あるいは、第1及び第2の材料は、不揮発性のメモリ(NVM)デバイスの一部である。

【0013】

他の好ましい実施形態では、第1材料はシリコン酸化膜であり、第2材料は高k材料である。窒素の好ましい追加は、15%未満であり、より好ましくは10%を超え、最も好ましい窒素の追加は、全プラズマ組成の10%から13%までの範囲である。より好ましくは、第2材料は HfO_2 である。好ましくは、第1及び第2の材料は、半導体デバイスにおけるゲートスタックの一部である。あるいは、第1及び第2の材料は、不揮発性のメモリ(NVM)デバイスの一部である。好ましい実施形態では、プラズマ組成は、さらに不活性な化合物を備える。不活性な化合物(これらの化合物は、揮発性の化合物が形成されるようにエッチングされる基板と反応しないことを意味する)の追加は、プラズマにおける解離速度を改善し、 BxNy フィルムの形成(堆積)を改善することができる。その場合、不活性な化合物は、触媒と見なすことができる。

10

【0014】

プラズマが BCl_3 及び窒素以外の不活性な化合物のような他の化合物を含むとき、窒素に対する BCl_3 の特別の比率が好まれる。

【0015】

20

第1材料がシリコン酸化膜で、第2材料が高k材料(例えば HfO_2)であるとき、 BCl_3 に対する窒素の好ましい比率は、1:5.6未満であり、より好ましくは1:9を超え、最も好ましくは1:9から1:6.7までの範囲である。

【0016】

第1材料がシリコンで、第2材料が高k材料(例えば HfO_2)であるとき、 BCl_3 に対する窒素の好ましい比率は、1:5.6未満であり、より好ましくは1:19を超え、 BCl_3 に対する窒素の最も好ましい比率は、1:9である。

【0017】

好ましい実施形態では、保護 BxNy 層は、イオンボンバードによって、エッチング(プラズマ組成を用いて)の間に除去することができる。より好ましくは、イオンボンバードは、プラズマ・エッチングの間に、ゼロとは異なる基板バイアスを用いることにより達成される。最も好ましくは、プラズマ・エッチング中の基板バイアスは、-30Vと-60Vの範囲である。

30

【0018】

好ましい実施形態では、保護 BxNy 層は、湿式のすすぎ(例えば水のすすぎにより)によるエッチング後に、(あるいは)除去することができる。

【0019】

さらに他の好ましい実施形態では、保護 BxNy 層は、ゼロとは異なる基板バイアスを使用するイオンボンバードによるエッチング間の第1除去工程と、湿式のすすぎ(例えば水のすすぎにより)によるエッチング後に実行される第2除去工程との組み合わせによって除去される。

40

【0020】

好ましくは、エッチングチャンバーにおける出力は、約100Wから約1200Wまでである。より好ましくは、エッチングチャンバーにおける出力は、約450Wである。好ましくは、プラズマ(パターニング中の)は、プラズマチャンバー内で、最小0.666Pa(5mT)、最大10.665Pa(80mT)の圧力を有する。上記圧力は、0.666Pa(5mT)であるのが好ましい。

【0021】

好ましくは、プラズマ(パターニング中の)は、100℃未満の温度を有し、最も好ましくは、ドライエッチングパターニング間のプラズマ温度は、約60℃である。

50

【0022】

更に、第1材料に関して第2材料を選択的にエッチングする方法が提供される。上記方法は、プラズマを使用したドライエッチング工程を最初に行い、それによりエッチングの間、第1材料のエッチング速度がほぼゼロまで低下するように、保護及び水溶性膜が第1材料上に堆積され、それにより保護及び水溶性膜が第2材料上にほとんど堆積しない工程を備える。その後、保護膜は、第1材料から取り除かれる。

【0023】

好ましい実施形態は、また、窒素がプラズマ組成の全容積の10%から15%に達するように加えられ、シリコン又はシリコン酸化膜層に対して選択的に（適切な）スタック層（即ち、 BCl_3 組成によりエッチング可能な少なくとも一つの層を備える）をエッチングするための、 BCl_3 を備えた（又はからなる）プラズマの使用に関する。より好ましい窒素の追加は、約10%を超え、最も好ましくは、全プラズマ組成の約10%から約13%までである。

【0024】

好ましい実施形態の方法は、少なくとも一層がシリコン又はシリコン酸化膜層に対して選択的にエッチングされる高k層であるデバイスにおけるスタック層（をパターンニングする）に特に有用である。最も好ましくは、高k層は、 HfO_2 のような金属酸化物である。最も好ましくは、上記デバイスは、ゲートスタックがパターン化される半導体デバイスである。また、上記デバイスは、不揮発性のメモリデバイスであるのが好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

図面に関して、好ましい実施形態は、結局、非常に簡潔にかつ一般的に記載されている。しかしながら、当業者は、どのようにエッチング工程を詳細に行ない、エッチング製法を構成するかを知っていることは明白である。

又、図面はすべて、本発明のいくつかの態様及び実施形態を例示するように意図されている。全ての代案及びオプションが示されているものではなく、したがって、本発明は添付の図面の内容に制限されるものではない。

【0026】

好ましい実施形態の記述において、ここに用いられるような「poly-Si（ポリシリ）」の用語は、一般の用語であり、当業者に通常の及び慣習的な意味として与えられるものであり（及び、特別の又はあつらえた意味に限定されるべきではなく）、かつ、多くの結晶から構成されたシリコンの形態であり半導体デバイスにおいてゲート電極として広く使用される多結晶シリコンに限定されることなく引用されるものである。上記poly-Siは、その性能を増加させるためにさらにドーピング可能である。

【0027】

好ましい実施形態の記述において、ここに用いられるような用語「基板バイアス」は、一般の用語であり、当業者に通常の及び慣習的な意味として与えられるものであり（及び、特別の又はあつらえた意味に限定されるべきではなく）、かつ、反応性イオンエッチング（RIE）チャンバー内の基板に作用される電圧に限定されることなく引用されるものである。この値は、ボルト（負の値として）にて表現される。基板バイアス無し（バイアス=0）は、エッチング作用がほぼ無いことを意味する、実質的にイオンボンバード無しとなる。

【0028】

好ましい実施形態の記述において、ここに用いられるような用語「犠牲層」、「保護層」及び「不動態化層」は、一般の用語であり、当業者に通常の及び慣習的な意味として与えられるものであり（及び、特別の又はあつらえた意味に限定されるべきではなく）、かつ、窒素量が明確である BCl_3/N_2 を備えたプラズマを用いたエッチングの間、堆積される BxNy のような膜に限定されることなく引用されるものである。 BxNy 膜は、構造のパターンニング／エッチングの間、「保護」又は「不動態」膜として使用される。また、 BxNy 膜は、エッチングの間（同時に）又はエッチング後に、除去されるのが好ま

しいことから、犠牲層としても引用される。エッチングの間、 $B \times N_y$ 膜は、 $B \times N_y$ 膜を除去するため十分なイオンボンバードを行うための基板バイアスを調整することで、（完全に又は部分的に）除去可能である。エッチング後、 $B \times N_y$ 膜は、 $B \times N_y$ 膜の不安定で水溶性である特性により、水のすすぎによって除去することができる。

【0029】

好ましい実施形態の記述において、ここに用いられるような用語「選択性」は、一般の用語であり、当業者に通常の及び慣習的な意味として与えられるものであり（及び、特別の又はあつらえた意味に限定されるべきではなく）、かつ、別の材料に対して選択された材料のエッチング速度に限定されることなく引用されるものである。エッチングされるべき材料は、他の材料よりも非常に高いエッチング速度を有するのが好ましい。

10

【0030】

好ましい実施形態の記述において、ここに用いられるような用語「比率」は、一般の用語であり、当業者に通常の及び慣習的な意味として与えられるものであり（及び、特別の又はあつらえた意味に限定されるべきではなく）、かつ、第2化合物に対する第1化合物の量に限定されることなく、例えば9：1の比率は、例えば9 s c c m（毎分標準立方センチメートル）の第1化合物と1 s c c mの第2化合物とを意味することに限定されることなく、引用されるものである。

【0031】

好ましい実施形態の記述において、ここに用いられるような用語「異方性のエッチング」は、一般の用語であり、当業者に通常の及び慣習的な意味として与えられるものであり（及び、特別の又はあつらえた意味に限定されるべきではなく）、かつ、表面（あるいは基板）に垂直な方向におけるエッチング速度が表面（あるいは基板）と平行な方向におけるものよりも非常に高いエッチングに限定されることなく引用されるものである。これに对照的な、ここに用いられたような用語「等方性のエッチング」は、一般の用語であり、当業者に通常の及び慣習的な意味として与えられるものであり（及び、特別の又はあつらえた意味に限定されるべきではなく）、かつ、いずれかの方向においても同じ、つまり非方向性にて生じるエッチングに限定されることなく引用されるものである。

20

【0032】

好ましい実施形態の記述において、ここに用いられるような用語「高k材料」は、一般の用語であり、当業者に通常の及び慣習的な意味として与えられるものであり（及び、特別の又はあつらえた意味に限定されるべきではなく）、かつ、シリコン酸化膜の誘電率よりも大きな誘電率（ $k > 4$ ）を有する誘電材料に限定されることなく引用されるものである。最小の形状サイズは縮むので、ゲート酸化膜の厚さを、比例して縮めることが必要である。高k材料の好ましい例は、 HfO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Pr_2O_3 、等である。好ましい実施形態の記述において、ここに用いられるような用語「集積回路」及び「半導体デバイス」は、一般の用語であり、当業者に通常の及び慣習的な意味として与えられるものであり（及び、特別の又はあつらえた意味に限定されるべきではなく）、かつ、シリコンのようなIV族の材料又はガリウムヒ素のようなIII-V族の化合物のような半導体基板、シリコン・オン・インシュレータ、ストレインド・シリコン、及びシリコン・ゲルマニウムのような構造化された基板、又はそれらの基板を組み合わせた基板に限定されることなく引用されるものである。用語は、メモリ及びロジックのような形成された全てのタイプのデバイス、及び、MOS及びバイポーラのような上記デバイスの全ての設計を含む。用語は、また、フラットパネルディスプレイ、太陽電池、及び電荷結合素子のような応用例を包含する。

30

40

【0033】

少なくとも2つの材料の選択的な異方性ドライエッチング用のプラズマ組成が提供され、それにより、エッチングの間、第1材料の表面に保護層を堆積することにより、第1材料のエッチング速度は、ほぼゼロまで減じられ、その結果、第1材料のエッチング速度がゼロに低下し、それにより第2材料上への保護層の堆積が防止される。

【0034】

50

より詳細には、シリコン及びシリコン酸化膜材料に対する改善された選択性を有する高k材料をエッチングするために最適化されたプラズマ組成が提供される。ドライエッチング方法は、異方性ドライエッチング方法であり、高k材料は、好ましくは金属酸化膜であり、最も好ましくは HfO_2 である。高k層(例えば HfO_2)をパターン化するため、従来技術にて使用されたプラズマは、一般的に(純粋な) BCl_3 プラズマである。問題の金属酸化膜は、揮発性の BOCl_x 化合物の形成による BCl_3 プラズマによって(Cl_2 プラズマに反対)エッチング可能であり、それにより、エッチングされる金属が金属酸化物であっても打開するステップの必要性が除去される。問題の金属(例えばHf)は、揮発性のハロゲン化物(例えば HfCl_4)を形成する BCl_3 プラズマによって、さらにエッチングすることができる。 BCl_3 プラズマは、一般的には、シリコン及びシリコン酸化膜に対して HfO_2 に関して1:3のエッチング選択性を有している。

10

【0035】

好ましい実施形態のプラズマは、 BCl_3 プラズマへ明確に規定した窒素量を加えることにより、低く過ぎるエッチング選択性の問題を解決する。シリコン及びシリコン酸化膜のエッチング速度は、高k層上へではなく、シリコン及びシリコン酸化膜表面への BxNy ポリマーの形成及び堆積により低下する(少なくとも同程度ではない)。 BxNy 膜は、エッチング速度の十分な低下を結果として有するイオンボンバードにより、エッチングの間、同時に除去することができる。プラズマに加えられた窒素の量は、好ましくは15%未満であり、より好ましくは、全プラズマ組成へ10%から13%の範囲の窒素量である。

20

【0036】

高k層をパターン化するために用いられるプラズマは、 BCl_3 が好適である。 BCl_3 プラズマのエッチング選択性(シリコン又はシリコン酸化膜上の高k層のエッチング選択性)における改良は、 BCl_3 プラズマへ明確に規定された濃度の窒素を加えることにより達成される。窒素の濃度は、全プラズマ組成への15%未満の窒素が好適である。

【0037】

BCl_3 プラズマへ窒素を加えることによって、副産物を備えた窒化ホウ素が形成される。窒化ホウ素化合物は、シリコンがそれ自身 BCl_3 を有する揮発性の化合物を形成しないので、 Si-B ボンディングを形成することにより、シリコン上に堆積される。シリコン酸化膜基板が存在した場合、 Si-B ボンディングを形成するためSiが利用可能になるように、 BOCl_x の形成により、酸化物は、 BCl_3 プラズマによって最初に除去される。

30

【0038】

シリコン及びシリコン酸化膜に関し、エッチング選択性における改良は、元のエッチング選択性と比較して、ほぼファクター4~7である。

【0039】

高k層が HfO_2 であり、シリコンを含む層がpoly-Siであるとき、窒素の濃度は、10%を超えるのが好ましい。 HfO_2 層に関し妥当なエッチング速度を与える、全プラズマ組成への窒素の最も好ましい濃度は、全プラズマ組成への10%から13%の範囲の窒素量である。

40

【0040】

高k層が HfO_2 であり、シリコンを含む層がシリコン酸化膜であるとき、窒素の濃度は、好ましくは約5%を超え、より好ましくは全プラズマ組成の約10%である。

【0041】

プラズマはさらに不活性な化合物を備えることができる。しかし、これは BxNy 膜を堆積する効果を達成するのには必要ではない。不活性な化合物は、例えばアルゴン(Ar)またはヘリウム(He)であり得、この化合物は、全プラズマ組成の50%までの濃度にてプラズマに加えることができる。不活性な化合物の追加(揮発性の化合物が形成されるように、これらの化合物がエッチングされる基板と反応しないことを意味する)は、プラズマにおける解離速度を改善し、従って、エッチング速度を改善することができ、そして、より

50

詳細には、好ましい実施形態において、 $BxNy$ 膜の形成(堆積)を改善する。その場合、不活性な化合物は、触媒と見なすことができる。

【0042】

プラズマが BCl_3 及び窒素以外に、不活性な化合物のような他の化合物を備えるとき、窒素への BCl_3 の比率は、好ましい比率を得るために選択される。

【0043】

第1材料がシリコン酸化膜で、第2材料が高 k 材料(例えば HfO_2)であるとき、 BCl_3 に対する窒素の好ましい比率は、1:5.6未満であり、より好ましくは1:9を超え、最も好ましくは1:9から1:6.7までの範囲内である。

【0044】

第1材料がシリコンで、第2材料が高 k 材料(例えば HfO_2)であるとき、 BCl_3 に対する窒素の好ましい比率は、1:5.6未満で、より好ましくは1:19を超え、最も好ましくは1:9である。

【0045】

明確に規定された BCl_3/N_2 を含む(からなる)プラズマの応用例は、高 k 材料のエッチングの間、シリコンを備えた基板上へ $BxNy$ のような膜の堆積に帰着する。上記膜は、イオンボンバードを用いて破壊可能である。イオンボンバードは、基板バイアスを調整することにより、換言するとエッチングの間、基板へ印加される電圧を調整することにより、高 k 材料のエッチングの間、プラズマにおいて調整可能である。基板バイアスは、一般的に、負の値として表現され、基板バイアスを低下させることは、シリコンを備える材料上の高 k 材料のより高いエッチング選択性に導く。基板バイアスは、ゼロとは異なり、より好ましくは-30V及び-60Vの範囲である。

【0046】

好ましい実施形態は、 BCl_3/N_2 を含むプラズマを使用する構造のエッチングの間、 $BxNy$ 膜の選択的な堆積の驚くべき影響を利用する。 $BxNy$ 膜は、異なる種類の材料上に異なって堆積する。このことは、互いに異なる材料のエッチング速度を調整するのを適切にする。 BCl_3/N_2 を含むプラズマは、明確に規定された窒素量を有する。 $BxNy$ 膜の堆積は、従来報告されていない低温(例えば60℃)にて(BN 堆積は、通常、390℃~650℃の温度範囲で行われる。)、プラズマエッチングチャンバー(例えば、LAM(登録商標)製、Versys 2300エッチングチャンバー)内で行われる。 $BxNy$ 膜は、圧力、プラズマ出力、ガス流、及びプラズマ組成(より詳しくは、 BCl_3 と N_2 との比率)に依存して、例えば300nm/minと同じくらいの速度で堆積可能である。堆積された $BxNy$ のような膜は、温度に依存して容易に分解されることがわかり(膜厚は、100℃を超える温度で減少する)、及び室温にて水に可溶である。 Si (例えばpoly-Si)及び/又はシリコン酸化膜のようなシリコンを備えた層上の高 k 材料(例えば HfO_2)のような非シリコンを含む層の選択的なドライエッチング方法もまた提供される。好ましい実施形態は、ドライエッチングプラズマを用いた不十分な選択性の問題を解決し、それにより、保護層はドライエッチングの間、シリコンを含む層上に堆積され、 HfO_2 層のようなシリコンを含まない層上には保護層は堆積されない。シリコンを含む層上への保護層の堆積により、シリコンを含む層のエッチング速度は、低下する。保護層は、シリコンを含む層上へ副産物としてエッチングの間、堆積される $BxNy$ 膜であるのが好ましく、使用されるプラズマは、 BCl_3/N_2 を含むプラズマが好ましい。それにより、 BCl_3 に加えられる窒素の量は、シリコンを含む層上のシリコンを含まない高 k 層の選択的エッチングが著しく増加するように明確に規定される。基板バイアスのようなさらなるエッチングパラメーターに依存して、保護 $BxNy$ 膜は、エッチングと同時に除去することができる。

【0047】

シリコン又はシリコン酸化膜の層上の高 k 材料を備えたスタック層を選択的にパターン化する方法が提供される。そのパターン化は、異方性のドライエッチングである。最も好ましくは、上記スタック層はゲートスタック層である。スタック層は、基板上に位置し

10

20

30

40

50

ているか堆積される。上記基板は、シリコンを含む基板であるのが最も好ましい。パターンニングは、ゲートスタック層におけるゲート構造をパターン化若しくは構成するために使用することができる。ゲート構造は、少なくとも一つのゲート電極(層)、及びゲート電極層下に位置する少なくとも一つのゲート酸化膜又は高k材(層)を備える。より詳細には、好ましい実施形態は、Si基板の方へのゲート酸化膜層(また高k層と呼ばれる)の選択的エッチング(あるいはパターンニング)に関する。

【0048】

基板バイアスは、所望の効果を達成するために好ましく選択される。最も好ましくは、基板バイアスは、高k材料の除去用に達成された妥当なエッチング速度が存在するような値、及びシリコン(又はGe)を含む層上へのBxNy膜の同時堆積により、シリコン(又はGe)を含む層のエッチング速度が最小(又はほぼゼロ)に低下するような値である。

10

【0049】

基板バイアスは、ゼロとは異なるのが好適で、より好ましくは、-30V及び-60Vの範囲である。

【0050】

最も好ましくは、BxNy膜の除去は、イオンボンバード(対応する値に基板バイアスを調整することによる)によって達成される。イオンボンバード(基板バイアス値)は、BxNy膜のほぼ完全な除去が達成され、かつシリコン(又はGe)の除去がほとんど見られないようなものである。

20

【0051】

好ましい実施形態の方法を用いるとき、さらなる決定的な効果を得ることができる。高k層のエッチング選択性を改善するために上記方法を適用したとき、付加的な効果が同時に起こる。上記効果は、既存の垂直断面を保存し、垂直構造の臨界寸法を完全な状態に維持するものとして特徴づけられる。例として、高k層上の垂直構造が既に存在し、上記構造の材料がBCl₃プラズマに非常に敏感で垂直断面の損傷及びゆがみ(例えば、高k層をエッチングするのに使用されるBCl₃プラズマによる側面の攻撃)となるような場合に図示可能である。一例として、上記方法は、高k層の頂部に例えばゲルマニウム(Ge)構造(垂直断面)を備えるスタックをエッチングするのに使用可能であり、それにより攻撃的なBCl₃プラズマによるGe断面の垂直攻撃が避けられる。10~15%の窒素の追加は、エッチングの間に堆積される保護BxNy層の堆積予定の垂直断面を保護するであろう。保護BxNy層は、BxNy層の水溶性特性により、エッチング後、水で容易に除去可能である。

30

【0052】

さらに、上記プラズマは、垂直表面上にBxNyのような不動態化層を形成することにより、既に存在する垂直構造の垂直断面を保護するのに使用可能である。

【0053】

シリコン及びシリコン酸化膜への高k材の選択的エッチングのために窒素を少量加えたCl系のプラズマもまた使用される。

【0054】

例

例1：真下のシリコン基板上でHfO₂に選択的に使用されるBCl₃/N₂の応用。

40

【0055】

BCl₃/N₂プラズマは、高k材料(高k誘電体はHfO₂である。)を有するゲート構造をパターン化するために使用される。高k誘電体は、下にあるシリコン基板へ選択的に移される。ゲートスタックは、さらに高k材の頂部にゲルマニウムを備える。

【0056】

BCl₃/N₂プラズマを使用して、シリコン上でHfO₂が選択的に除去される。BCl₃/N₂プラズマ内の窒素量は、全プラズマ濃度の10%である。

【0057】

50

BCl_3/N_2 プラズマを使用する利点は、パターニング直後で高k材の除去前のゲルマニウムゲートの断面が、図2に示すように真っ直ぐであり、高k材の除去の間にゲルマニウム構造の側壁に保護用の BxNy 層が堆積されることから、 BCl_3 プラズマによる側面の攻撃がないというこの例の事実である。

【0058】

図3Aは、純 BCl_3 プラズマを10秒間作用したことによる高k材を除去した後のゲルマニウムゲートの断面を示し、図3Bは、 BCl_3/N_2 プラズマ(10% N_2)を20秒間作用したことによる高k材を除去した後のゲルマニウムゲートの断面を示す。図3Bでは、ゲルマニウム断面の側面の攻撃は、見られない。

【0059】

例2に示されるように、ゲルマニウムゲートスタックにて高k材を除去する間、 BxNy 不動態化膜の堆積のために使用される最適なプラズマパラメータは、以下のものである。即ち、

圧力 5 mT (5 mT ~ 80 mT の範囲内)、

プラズマ出力 450 W (100 ~ 1200 W の範囲内)、

基板バイアス -30 V、

BCl_3 90 sccm (毎分標準立方センチメートル)、

N_2 10 sccm

【0060】

高k材の除去の間、 BCl_3 プラズマへの少量の N_2 の追加(この例では10%の N_2 が追加された)は、ファクター7による、シリコン上の HfO_2 の選択的エッチングの増加を提供することに加えて、ゲルマニウムゲートの形状をさらに保護する。これは、ゲート(垂直の)側壁の BxNy のような不動態化膜の堆積による。 BxNy のような不動態化膜は、湿式処理により後に除去される犠牲層である。

【0061】

例2：堆積された BxNy 層の特性記述

【0062】

プラズマ組成(BCl_3/N_2)及び上述したような方法は、 BxNy 層を堆積するために使用される。 BxNy 膜は、フーリエ変換赤外線分光測定(FTIR)及びX線の光電子分光法(XPS)により特徴付けられる。 BCl_3 及び N_2 のプラズマ混合は、(イオンボンバードを避けるため)基板にバイアスが作用されない場合に、(平坦な)ウエハ表面に BxNy 膜を堆積することになることが分かった。 BxNy 膜は、エッチングチャンバー(LAM Versys 2300)内で、圧力、プラズマ出力、ガス流量、及び BCl_3 と N_2 との比に依存して、300 nm/min と同様の高い速度にて、60℃及び275℃で堆積される。

【0063】

(比較のため)60℃及び275℃で堆積された BxNy 膜のFTIRスペクトルが図4に示される。約 1400 cm^{-1} での強いピークは、六角形の窒化ホウ素(h-BN)に起因する。このピークは、275℃で堆積された膜のスペクトルを特色付けるが、60℃で堆積された膜のスペクトルは、多数の他のピークを含み、よって、該膜は純粋なBNではない。

【0064】

60℃で堆積された膜の表面のXPS分析は、主としてホウ素(約36%)、窒素(約20%)及び酸素(36%)を示す。いくつかの炭素(約7%)は、環境からの汚染に起因する。塩素量は、1%を超えない。堆積プラズマは、酸素を含んでいないので、膜におけるかなりの量の酸素は、環境にさらされた間の膜の酸化の現れである。

【0065】

堆積された BxNy 膜は、温度により容易に分解し(100℃を超える温度で膜厚が減少する)、室温で水に溶けることが分かった。これらの特性は、堆積されたいずれの抑制材層の清掃を容易にする。水でのすすぎは、エッチング後に残っている BxNy のような

10

20

30

40

50

どの膜を清掃するのに十分である。

【0066】

プラズマエッチングチャンバー内で BCl_3 及び N_2 を混合することで、ほとんど Cl_2 を含まない BxNy のような膜を堆積することが可能である。上記膜は、比較的不安定であり、エッチングの間イオンボンバードにより、あるいは水に可溶性であるのでエッチング後に水によるすすぎにより、容易に除去可能である。

【0067】

ここに引用される全ての文献は、全ての内容が参考としてここに編入される。参考により編入される刊行物及び特許、又は特許出願が明細書に含まれる開示内容と矛盾する範囲まで、明細書は、取って代わり、及び／又はそのような矛盾するいずれの材料に優先することを意図する。

10

【0068】

ここで使用されるような「備える」の用語は、「含む」、「包含する」、又は「特徴付けられる」と同義であり、包括的であり又は制限がないものであり、追加の、列挙していない要素又は方法ステップを排除しない。

【0069】

明細書及び請求の範囲にて使用される、構成要素、反応状態、等の量を表す数値は、「約」の用語により全ての例において修正されることとして理解されるべきである。従って、反対に示されないならば、明細書及び添付の請求範囲にて述べられる数値パラメータは、本発明により得られるように採られる所望の特性により変化可能な近似の値である。非常に少なくとも、請求範囲の権利範囲に等価なものの主義の応用を制限しない試みとして、各数値パラメータは、有効数字の数及び通常の数値を丸めるアプローチに照らして解釈されるべきである。

20

【0070】

上述の記述は、本発明の種々の方法及び材料を提供する。この発明は、製造方法及び装置における変更とともに、方法及び材料における変更を許すことができる。そのような変更は、この開示内容の研究、又はここに開示される発明の実施から、当業者に明らかとなるであろう。従って、この発明がここに開示される特定の実施形態に限定されることを意図するものではなく、添付の請求範囲に具現化されるような発明の精神及び真の権利範囲内で考えられる全ての変更及び代案をカバーするものである。

30

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】図1は、窒素の追加を増加して BCl_3 プラズマを使用する HfO_2 、 SiO_2 、及びポリシリコン (poly Si) のエッチング速度を図示している。窒素のある濃度において、ポリシリコンと SiO_2 のエッチング速度が負になり、また、 BxNy 膜が除去されるよりも速く BxNy 膜の堆積が始まることがわかる。全プラズマ組成（この場合、純粋な BCl_3/N_2 プラズマ）に追加される窒素の最適濃度がグラフ内に示されている。

【図2】図2は、シリコンへの HfO_2 のエッチング選択性、及び SiO_2 への HfO_2 のエッチング選択性を示している。エッチング選択性は、純粋な BCl_3/N_2 プラズマにおいて、 SiO_2 のエッチング速度で割った HfO_2 のエッチング速度として表現されている。

40

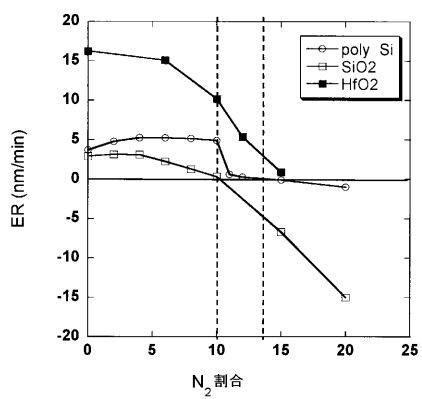
【図3A】図3Aは、10秒間、純粋な BCl_3 プラズマにより高k材を除去した後のGeゲートの形状を示している。

【図3B】図3Bは、20秒間、 BCl_3/N_2 (10% N_2) プラズマにより高k材を除去した後のGeゲートの形状を示している。

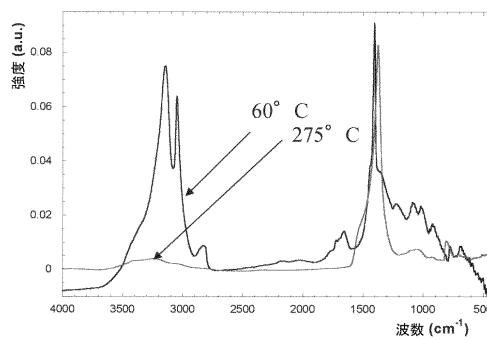
【図4】図4は、275℃及び60℃にて、 BCl_3/N_2 プラズマ混合物 (70% BCl_3) から堆積された膜のFTIR (フーリエ変換赤外分光) スペクトルを示している。

。

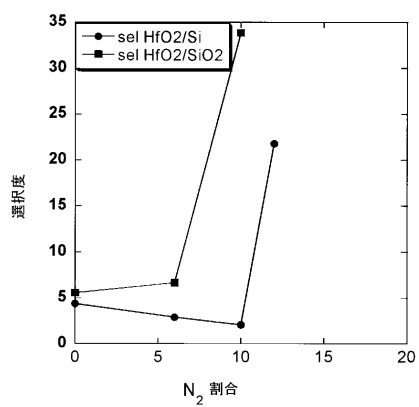
【図 1】



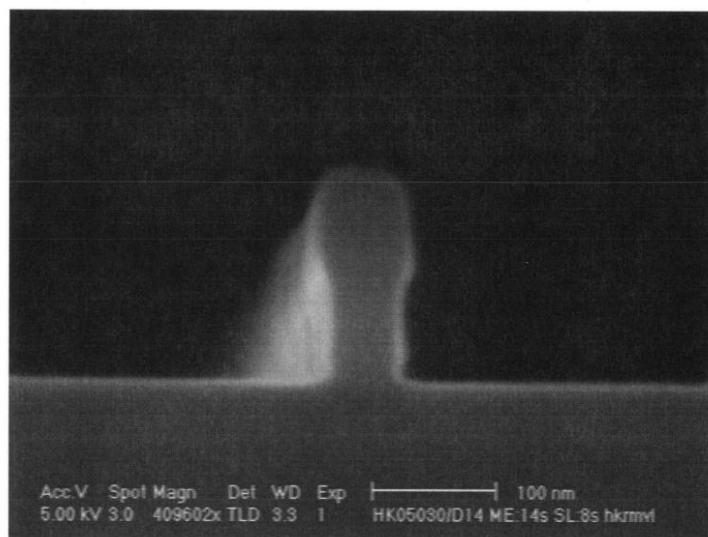
【図 4】



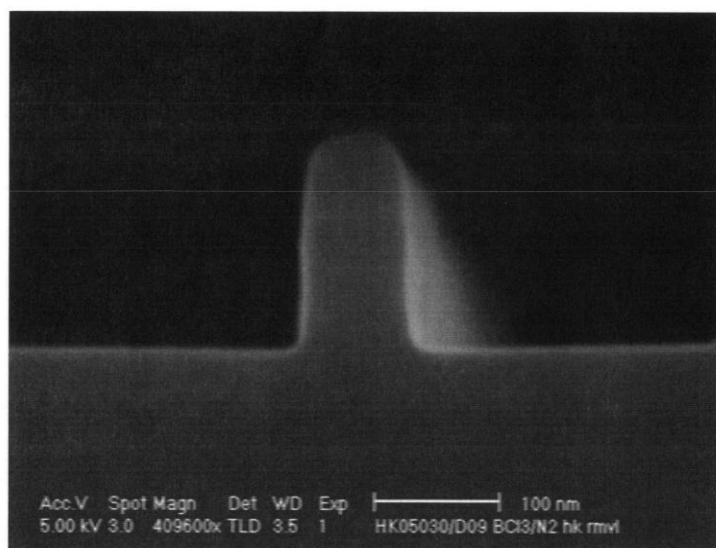
【図 2】



【図 3 A】



【図 3 B】



フロントページの続き

(72)発明者 ワシーレ・パラスキフ

ベルギー、ベール 3010 ケッセルロー、ウェールスタントラン 10 番

(72)発明者 マルク・ドゥマン

ベルギー、ベール 1350 ジャンドラン ジェンドルヌイユ、リュ・バス 12 番

審査官 宮崎 園子

(56)参考文献 特開 2005-032851 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/3065