半導体材料プロセスにおける原子層成長の展開： 薄膜作製装置のクリーニング技術*

羽 深 等*¹

Advance of Atomic Layer Deposition in Semiconductor Materials Manufacturing Process: Cleaning Technology for Thin Film Formation Reactor

Hitoshi HABUKA*¹

*¹Department of Chemical and Energy Engineering, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai Hodogaya-ku Kanagawa 240-8501, Japan

(Received July 7, 2010, Accepted August 24, 2010)

Reactor cleaning processes have been discussed and designed for atomic layer deposition of hafnium oxide film, taking into account the information of silicon epitaxial growth process. One of the key points for designing the reactor cleaning technique is the production of chemical compounds which can be vaporized at low temperatures. Chemical reaction between hafnium oxide and hydrogen chloride was studied and showed that the hafnium chloride was effectively produced by hydrogen chloride gas at temperatures higher than 300 °C. The removal of hafnium oxide film deposited in a reactor is expected to be effectively performed at moderately high temperatures.

1. 序 論

情報通信機器の主要部は、極めて微細な電子回路により構成されている。これらは、沢山の種類の物質により形作られた複雑な微細構造から成り立っている。このような電子回路を品質良く形成するためには拡散、薄膜形成、イオン注入、エッチング、めっき、など種々のプロセス技術が用いられている。これらのうち薄膜形成は、極めて薄い層を広く均一に形成するために用いられている。

薄膜形成の方法には原料蒸気を物理的手段により供給する方法 (Physical Vapor Deposition, PVD) と原料化学物質を化学工学的過程に基づいて供給する方法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) がある。CVD 法は、半導体薄膜 (シリコン、炭化珪素、窒化ガリウムほか) などの形成に用いられている。電気的絶縁膜については、二酸化珪素に代わる材料として酸化ハフニウム (HfO₂) を主成分とする極めて薄い膜を形成する必要に迫られたため、CVD 法を発展させて原子層を制御しながら形成する方法 (原子層堆積法, Atomic layer Deposition, ALD) が開発されている。

CVD 法と ALD 法は、どちらも化学反応を活用して薄膜を形成する方法であり、化学工学的視点から大きな違いはない。そこで、CVD 法において生じる課題が ALD 法にも生じ得るのであり、ALD 法における課題を解決する方法が CVD 法の要素技術の中に見出されることは不思議ではない。

そこで、本稿では、CVD 法と ALD 法を簡単に比較した後、薄膜形成技術を工業的に用いる場合の現実的課題を整理する。それらのうち反応環境を清浄に維持するためのクリーニング技術について紹介し、併せてクリーニング技術を検討する場合の視点を述べる。次に、HfO₂ 用 ALD リアクタのクリーニングに用い得る化学反応について検討し、その可能

性について調べた結果^{1,2)}を紹介する。

2. CVD 法と ALD 法

CVD 法と ALD 法は、共に気相を経由して原料を基板に届け、反応器内の化学反応を活用して薄膜を形成する方法である。CVD 法においては原子・分子層の形成を連続して進行させ、ALD 法においては原子・分子層を一層ずつ断続的に形成させることが一般的特徴である。

CVD 法の代表例にシリコン (Si) エピタキシャル成長³⁾がある。(1)式は、Si エピタキシャル薄膜を形成するために工業的に最も広く用いられている化学反応の総括式である。

これは、トリクロロシラン (SiHCl₃) と水素 (H₂) から Si と塩化水素 (HCl) を生成する化学反応である。その素反応は(2)式と(3)式および Fig. 1 に示す通り、2 つに分けられる。

* : 表面に化学吸着した状態

最初に、SiHCl₃ が Si 基板の表面に届いて化学吸着し、中間体として*SiCl₂ を基板表面に形成する。*SiCl₂ により表面が覆われた場合、その被覆層の表面は塩素 (Cl) 原子により

Fig. 1 Silicon epitaxial growth process.

* 平成22年 6 月 2 日 日本真空協会2010年 6 月研究例会で主要部を講演

*¹ 横浜国立大学大学院工学研究院 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5)

終端された状態となる。これは比較的安定であるために $^*\text{SiCl}_2$ の上に SiHCl_3 は化学吸着できないと考えられている。そこで、 $^*\text{SiCl}_2$ により表面が覆われると、それ以上に $^*\text{SiCl}_2$ が増えることなく飽和する。次に、この $^*\text{SiCl}_2$ と H_2 が化学反応し、表面の Cl 原子が HCl となって取り除かれることにより $^*\text{Si}$ が形成される。この過程を繰り返すことにより Si エピタキシャル成長が進行する。薄膜形成の速度は、化学反応速度論に基づき、ラングミュア型に記述³⁾される。

薄膜形成の様子を更に詳しく記述すると、(2)式と(3)式は一つずつ順序を乱さずに交互に進み、 Si 原子からなる層を基板表面側から秩序を保って順序良く積み上げて行く。この機構であるため、形成された薄膜の内部に欠陥などは少なく、高品質の結晶薄膜が得られる。

しかしながら、その進行の様子は反応環境における原料分子の輸送速度と表面化学反応の速度に支配され、表面においても場所毎に速度の大小がある。ガス流や基板回転などを工夫して原料の輸送状態を最適化することにより、大口径ウエハ全体に亘って均一性の良い Si エピタキシャル薄膜が工業的に形成されているものの、成長速度には大きな分布が潜んでいることが珍しくない。即ち、CVD 法において形成される薄膜の形成速度と厚さは、原子レベルで眺めれば原理的に不揃いである。

次に ALD 法による薄膜形成について簡潔に紹介する。ALD 法においては原料分子が表面に吸着し、その層を一層形成した後に表面化学反応が自己停止する。次に、新たに別種の原料を供給し、目的とする物質を形成すると同時に、停止した化学反応を解除する。この過程で、目的とする物質の層が一層形成される。これを繰り返すことにより、薄膜を原子レベルにおいて一層ずつ断続的に形成させることが特徴である。

ALD 法の一例として、塩化ハフニウム (HfCl_4) を用いた HfO_2 薄膜形成⁴⁾について紹介する。総括化学反応の例は(4)式の通りである。 HfCl_4 と水 (H_2O) を原料とし、これから HfO_2 と HCl を生成する。

(4)を ALD 法の特徴的素反応に書き分けると(5)式、(6)式および Fig. 2 に示す通りである。

ここで、“*”は、表面に吸着した状態を示す。

ALD 法の特徴は、(5)式と(6)式の二つに書き分けられた化学反応を分離して行うことにある。 HfCl_4 を基板に供給すると、 HfCl_4 分子が基板の表面に吸着し、表面を覆い尽くす。ここで、吸着した HfCl_4 の層の上に更には重なって吸着しないため、 HfCl_4 の吸着層は一分子層となり、更に進行することなく自動的に停止する。

次に、 HfCl_4 の供給を停止し、リアクタ内を排気した後に H_2O 分子を供給する。 H_2O 分子は表面に吸着されていた HfCl_4 と反応し、 Cl 原子を HCl の形に変えて取り除くと同時に、 Hf に O を 2 原子与えて HfO_2 を形成する。これにより 1 分子層の HfO_2 膜が形成される。化学反応過程に従って厳密に一分子の層が形成されるため、必要な膜の厚さを得る

Fig. 2 Hafnium oxide film formation process by atomic layer deposition.

ためには、必要な回数だけ(5)式と(6)式を繰り返すこととなる。

Si エピタキシャル成長と HfO_2 原子層堆積は、どちらも原料分子の表面吸着と反応の 2 段階から成っているが、前者では 2 つの素過程を連続して進行させ、後者ではそれらを断続・分離して行うことが相違点である。

3. 工業生産における薄膜形成工程と課題

種々の薄膜を工業的に生産する場合には、得られる薄膜の厚さだけでなく、その品質を満足させなければならない。薄膜の品質には、不純物汚染、薄膜内部の結晶欠陥、薄膜表面の形態、などがある。

不純物、主に金属などによる汚染を減らすためには、使用するガスの高純度化、リアクタ内に置いている部品の高純度化、ステンレス部材の表面保護、など⁵⁾が挙げられる。

薄膜表面の形態には、膜厚の凹凸、突起などがある。基板全体に及ぶ膜厚の凹凸については、ガス導入方法に起因する場合⁶⁾がある。実際に薄膜形成において生じる主な問題の一つは、突起の形で生じる表面欠陥である。基板表面に大小の突起が形成される主な原因には、異物の付着が多い。即ち、付着した異物を取り込んで薄膜が形成されることにより、種々の形態の表面欠陥を生じること⁷⁾が問題である。

次に、突起を形成する原因となる異物の発生原因について簡潔に触れる。異物には、予め基板に付着していたもの、リアクタ内において付着するものがある。後者はリアクタの維持・管理に関わることであるから、これを議論するためには、薄膜形成プロセス全体について説明しなければならない。

薄膜を生産するプロセスは、一般に Fig. 3 のように構成され、成膜に関する工程と、清浄化(クリーニング)する工程から成る。成膜工程においては、基板を挿入(ロード)した後、キャリアガスを用いて必要なガス雰囲気置換して温度を調整し、原料ガスを導入して膜を形成する。所定の時間だけ膜を形成した後には原料ガスの供給を停止し、キャリアガス中で温度を下げた後に安全なガス雰囲気に置換し、基板を取り出す。

異物が付着する可能性を有する機会は、原料を導入して膜を形成する時だけではない。基板を仕込んだ後にゲートバルブを開閉する時、キャリアガスを導入するためのバルブ開閉時、昇温により自然対流が発生する時、および自然対流が形

Fig. 3 Entire process for thin film deposition.

Fig. 4 Film deposition on substrate and susceptor.

成されている間、原料ガスを導入するためにバルブが開閉する時、など複数ある。これらは、何れもガスの輸送に関わる変化が生じ、リアクタ内の圧力に何らかの変化が生じる時である。これらの時に、リアクタ内に存在していた微粒子、或いは、圧力変動により剥離して形成された微粒子が、その場所を離れて気相に移り、ガスにより運ばれて基板の表面に到着し、付着することにより異物付着が生じる。

これらの微粒子の発生源として最も大きな可能性を有するものが、基板支持台（サセプタ）である。その様子を Fig. 4 を用いて説明する。

工程の最初において清浄なサセプタに基板を置き、そこに成膜用のガスを導入すると、基板の温度と原料ガスの濃度により決定される化学反応速度に従って、基板の表面に膜が形成される。ここで、サセプタは基板に近い温度に維持されていることが殆どであるため、原料ガスが届けばサセプタ表面にも基板上に匹敵する厚さだけ薄膜が形成されることが多い。

基板表面に形成される膜は、基板の性質・結晶性に従って秩序を保って形成された緻密な単結晶膜などであり、高品質である。これに比較して、サセプタ表面においては自発的に無数の核が発生して成長する過程を主とするため、無秩序に形成され、小さな結晶粒からなる膜であることが多い。更には、サセプタの端においては十分な温度に加熱されていない場合があることから、原料の分解が不充分となって反応中間体が残留するなど、種々の可能性を包含する低品質膜とな

る。これは、個別に発生した核から成長した粒子同士が付着するように形成されるために、膜が緻密である保証もなく、機械的には脆い膜であると理解すべきである。サセプタだけでなく、リアクタの内壁にも膜が堆積することがあり、その膜についてもサセプタと同様或いはそれよりも無秩序に形成された膜であると推定される。

成膜が終了して基板を取り出した後には、サセプタの中央は成膜前の表面のまま保たれ、粒子付着のない状態が維持されているものの、その外周部には成膜時に堆積した膜がそのまま残留する。サセプタ外周の堆積膜を残したまま成膜を繰り返した場合、その回数分だけ堆積膜が厚くなる。その膜の質は上記の通り脆いため、何らかの衝撃が加わった場合には容易に剥離し、微粒子を発生する可能性が大きい。膜から剥離して生じた破片・粒子が基板の表面に付着すると、それが取り込まれるように膜が形成されるため、薄膜の表面には突起が形成される。ここにおいて衝撃には、上述のようにガスバルブの通常の操作において発生する圧力変動などが該当する。

このような突起を有する薄膜であっては、微細な構造である電子デバイスの作製に用いることはできない。そこで、サセプタに堆積した膜を適宜除去し、Fig. 4 における初期の状態に戻さなければならない。その工程が、Fig. 3 におけるクリーニング工程である。クリーニング工程においては、基板を取り出した後に温度を上げ、腐食性のガス（HCl ガスなど）を導入してサセプタ表面に残留していた膜を除去することが一般的である。

4. リアクタクリーニング：事例と視点

ここでは、リアクタクリーニング方法について、Si エピタキシャルリアクタの事例を紹介すると共に、クリーニング方法を開発する場合の視点を紹介する。

Si エピタキシャルリアクタにおいては、サセプタに付着した Si 膜を除去するために、1200℃付近において HCl ガスを用いることが一般的である。その化学反応は次式の通りである。

(7)式は(1)式に示した Si エピタキシャル成長の逆反応であり、HCl ガスが Si と反応して SiHCl₃ ガスと H₂ ガスを発生する化学反応である。多結晶 Si 膜を除去する速度に関する報告例は見当たらないものの、Si 単結晶を HCl によりエッチングした速度について報告⁸⁾されている。その報告によればエッチング速度は HCl ガス濃度に比例し、毎分 10 μm 以上である。

(7)式における生成物の沸点について述べると、生成物である SiHCl₃ の沸点は室温近傍（33℃）であることから、高温において容易に気化する。そこで、排ガス管の温度を適正化することにより、SiHCl₃ を気体状のままリアクタ・排ガス管の下流に運び去ることが可能である。

Si を除去する方法としては、この他に三フッ化塩素（ClF₃）ガスを用いる方法⁹⁾が知られている。その反応式は次の通りである。

ClF₃ ガスと Si は室温においても活発に反応するため、サセプタやリアクタを加熱する必要がない。従って、リアクタ内において HCl とは反応できない程度にしか加熱できない領域に付着していた Si 膜を除去することも可能である。

やはりここで反応生成物について述べると、SiF₄ の沸点は -95.7℃であり、Cl₂ ガスの沸点も極めて低い。従って、これらの反応生成物は、何れも容易にリアクタの外に運び出される。

これらのクリーニング技術において共通する要点は、生成物の沸点が低いことである。この視点を用いて、次に、HfO₂ について検討する。

HfO₂ 膜が基板以外の場所に形成された場合、それを除去するためには何らかの低沸点化合物に変えて気化させなければならない。そこで、主要な Hf 化合物の沸点・昇華点について知られている値¹⁰⁾を Si の化合物と共に **Table 1** に列挙する。

使い易い腐食性ガスがハロゲン化水素、ハロゲンであることを考えると、ハロゲン化物を中心に生成物を検討することとなる。Table 1 によれば、Hf のフッ化物の昇華点が1000℃付近であり、塩化物の沸点も300℃付近である。その他、臭化物、ヨウ化物の昇華点についても300℃以上である。このように何れの沸点・昇華点も Si 化合物に比して高いことが分かる。

ハロゲン化物以外では、有機金属錯体を形成する方法が報

告¹¹⁾されている。これは、1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione (HFAC) と反応させて Hf(HFAC)₄ を形成する方法である。Hf(HFAC)₄ の蒸気圧は70℃において比較的大きい値 (130 Pa) を示すため、有用なクリーニング法として期待されている。

本稿では、Hf 塩化物の昇華点が Hf 化合物の中では比較的低いことから、HfO₂ から HfCl₄ を形成する方法について検討する。塩化物を生成するための腐食性ガスとして、HCl ガスを用いることとする。HCl ガスは、入手し易く、半導体プロセスにおいて使用実績が豊富であること、配管内で液化しにくいことなどの利点を有しているため、工業生産プロセスに使い易いガスである。

HfO₂ を HfCl₄ に変える化学反応は、**Fig. 5** に示す通りである。これは上記の(4)式の逆反応、即ち、

である。次節以降では、(9)式の化学反応が生じる様子を HfO₂ の粉末と薄膜の場合について実験により調べた結果を紹介する。

5. HfO₂ の化学反応

(9)式の化学反応が生じることを調べるために用いた実験装置を **Fig. 6** に示す。HfO₂ 粉末試料を石英ガラス製の小皿に入れ、それを多結晶 3C-SiC 板の上に置く。これを石英ガラス製リアクタの中に挿入した。その外側から赤外線ランプ (ハロゲンランプ) で加熱して昇温させ、HCl ガスに暴露した。

前述のように、一般に基板以外の箇所に薄膜が堆積する場合には、必ずしも制御されているとは限らない状態で形成されることが多く、細かな粒子の集合体になることが多い。そこで、ここでは HfO₂ 粉末を試料として用いた。HfO₂ 粉末の量は、約0.02 g であった。

エッチングの工程を **Fig. 7** に示す。試料を **Fig. 6** に示すようにリアクタ内に挿入した後、H₂ 雰囲気中で昇温した。試料の温度は300℃～1000℃である。所定の温度に到達した後、HCl ガス (100%) の雰囲気中に切り替え、60～180分保持した。HCl ガスの流量は100～300 sccm であった。その後、H₂ 雰囲気に戻し、降温した。全体を通して圧力は1気圧であった。エッチング前後における HfO₂ 粉末の外観の変化と重量差を用いて、化学反応の進行の様子を考察した。

800℃および1000℃において HCl ガスによりエッチングし

Table 1 Physical properties of silicon and hafnium compounds (Boiling point and sublimation point)

	Silicon	Hafnium
Element	2335℃	>3200℃
Oxide	2230℃	5400℃
Fluoride	-96℃ (Sub)	>968℃ (Sub)
Chloride	33℃	316℃ (Sub) VP: 130 Pa (170℃)
Bromide	153℃	322℃ (Sub)
Iodide	288℃	400℃ (Sub)
Complex	—	Hf(HFAC) ₄ VP: 130 Pa (70℃)

Sub : Sublimation
VP : vapor pressure
HFAC: 1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoro-2, 4-pentanedione

Fig. 5 Process for producing hafnium chloride from hafnium oxide.

Fig. 6 Reactor for etching of hafnium oxide (powder).

Fig. 7 Process for etching of hafnium oxide using hydrogen chloride gas.

Fig. 8 Change in appearance of hafnium oxide powder, etched at 800°C (a) and 1000°C (b).

た際の HfO_2 粉末の外観の変化の様子を Fig. 8 に示す。左側がエッチング前、右側がエッチング後の様子である。

800°Cにおいて HCl ガスに120分間暴露した際の変化の様子を Fig. 8(a) に示す。HCl ガスに暴露する前には皿の中央に HfO_2 粉末がまとまって置かれ、その周囲に粉末の粒子が散乱している。これを800°Cにおいて HCl ガスに暴露することにより、粉末全体の量が明らかに減少していることが分かる。その様子を詳しく観察すると、石英ガラス容器の中央に置かれていた HfO_2 粉末の山が、その中心の位置を移動することなく全体に低くなっていること、粉末の周囲に散在していた粉末が消失していること、粉末が一定方向に尾を引くような分布になっていないことが認められる。以上から、 HfO_2 粉末の減少は、リアクタ内のガス流により飛散したのではなく、HCl により生じた化学反応により、粉末の山の外側から減少して行ったことによるものと判断される。

HfO_2 粉末の減少の程度を1000°Cにおいて観察した様子が、Fig. 8(b) である。HCl ガスに60分間暴露して様子を観察したところ、粉末が僅かに残留していたものの試料の殆どが消失していたことが認められた。

反応の様子を数値化するため、300～1000°Cの温度範囲において HfO_2 粉末の減少量を調べ、その結果から(10)式に従って反応率を求めた。

Fig. 9 Etched ratio of hafnium oxide powder.

$$\text{反応率} = (W_0 - W_E) / W_0 \times 100 \quad (10)$$

ここで、 W_0 、 W_E はそれぞれエッチング前とエッチング後の粉末の重量である。(10)式により得られた反応率を Fig. 9 に示す。300°C以下では反応率は極めて小さく、無視し得る程度である。温度を上げるに伴って反応率は増大し、反応率は700°C付近において40%近い値となる。900°C付近に反応率のばらつきが認められるものの、1000°Cでは120分間のエッチングの後には試料が全て消失していた。以上の結果を基に、HCl ガスを用いて HfO_2 を除去することは可能であることが結論された。

次に、 HfO_2 粉末が減少した原因が化学反応にあることを示すため、 HfO_2 と HCl の化学反応に繋がる現象を調べた。最初に、Fig. 6 に示すようにリアクタから排出されるガスの一部を採取して四重極質量分析器により分析した。しかしながら、排出ガス中に HCl ガスが検出されるものの、Hf に関連する化合物は全く検出されなかった。Fig. 9 に示されているとおり、エッチングにより粉末が減少し始める温度が300°C付近であること、 HfCl_4 の昇華点が300°C以上であること、排出ガスは反応域を出て四重極質量分析器に入るまでの経路において十分に冷やされることを総合すると、エッチングによって生成した物質が HfCl_4 であり、それがリアクタの下流側の低温域において全て堆積していたために、排出ガス中に Hf 化合物が含まれなかったことが理解される。

次に、リアクタ壁に付着していた堆積物の様子を考察した。反応生成物が HfCl_4 であった場合には、リアクタ下流側のうち300°C付近に冷やされている領域を中心に HfCl_4 の粒子・膜が付着していることが予想される。そこで、リアクタ内における化学反応により生起する現象を Fig. 10(a) に示す。

リアクタ内の皿の底に置かれていた HfO_2 粉末は HCl ガスと反応して HfCl_4 となり、気化して下流側に押し流される。リアクタの下流側は反応域よりも低温であるため、 HfCl_4 は昇華点以下の温度になっている領域において堆積することが予想される。これを繰り返すことにより比較的厚い膜として観察されるはずである。ここにおいて、エッチング

Fig. 10 Chemical reactions of hafnium oxide occurred in a cold wall reactor.

Fig. 11 Film formed on inner wall of the reactor. (a) after etching by HCl and fluorination by ClF₃; (b) after scratching and peeling off.

1 回当たりに形成される膜の厚さは極めて小さいことが予想されると共に、種々の温度を用いてエッチングした場合には、その温度が高ければ堆積した膜が再び昇華する可能性があった。そこで、確実に反応生成物を捕集するために、HfCl₄ を昇華点が高い化合物に変えておくこととした。堆積膜を HfF₄ (昇華点約 1000°C) に変えるため、HCl によるエッチングを行った後に、リアクタ内に ClF₃ ガスを流入させた。その様子が Fig. 10 (b) である。ClF₃ は強いフッ素化剤⁴⁾であることから、リアクタに堆積していた HfCl₄ と低温において反応して HfF₄ を生じることが期待された。

エッチングとフッ素化を Fig. 10 に示すように繰り返し、その後にリアクタ下流側を観察した様子が Fig. 11 (a) である。この写真は HfO₂ 粉末が置かれていた反応域より下流側であって、赤外線加熱炉から外に出ているため、室内の空気

により冷却されている箇所である。リアクタの上側の内壁に白色の粉末からなる膜が形成され、その一部は剥がれていることが認められた。そこで、その膜を Fig. 11 (b) に示すように、石英ガラス棒により削り落として採取した。

採取した粉末を XPS により分析した結果を Fig. 12 に示す。500 eV 以下の領域に Hf 原子に起因するピークが複数観察されると共に、700 eV 付近と 800 eV を越えた領域に F 原子に起因するピークが検出された。これに比して、Cl に起因するピークは検出されなかった。

以上から、HfO₂ 粉末は HCl の化学反応により HfCl₄ となり、気化して下流側に運ばれて低温領域で堆積したこと、その後に ClF₃ ガスにより HfF₄ に変化したこと、即ち、Fig. 10 に示すプロセスが進行したことが検証された。

Fig. 12 X-ray photo electron spectra of film formed at the downstream region of reactor.

6. HfO₂ 薄膜の除去

前節においては、粉末状・多孔質の HfO₂ をクリーニングする場合を想定し、粉末試料を用いて HCl との化学反応を調べた結果を紹介した。しかしながら、サセプタのうち基板に隣接する領域においては基板に極めて近い条件に従って堆積することとなり、その場合には堆積物が粉末状・多孔質のものだけでなく、比較的緻密な膜になることが予想される。そこで、HfO₂ 薄膜についても HCl ガスを用いてエッチングを行い、エッチング速度を測定した。用いた装置は Fig. 6 に同じであるが、試料として多結晶 3C-SiC 基板の表面に有機金属 CVD (MOCVD) 法により厚さ約 100 nm に堆積された HfO₂ 膜を用いた。試料の大きさは 3 cm × 4 cm である。エッチング工程および条件は Fig. 7 に同一とした。尚、1000°C 付近において 100% の HCl ガスにより SiC 基板がエッチングされないことを予め確認した。

800°C において 60 分間エッチングした後の表面を目視で観察したところ、HfO₂ 薄膜の色が消失して 3C-SiC 結晶の色が現れていたことから、薄膜の殆どが除去されたものと推定された。そこで、その様子を把握するため、試料表面の化学結合状態を XPS により観察した。その結果を Fig. 13 に示す。

Fig. 13 に示す通り、試料の表面には Hf 原子と O 原子に起因するピークが複数観察されていることから、HfO₂ 膜が残留していることが分かる。それと同時に、SiC 基板に起因するものと推定される Si と C のピークが観察されている。これらから、HfO₂ 膜が残留しているものの、その量は僅かであることが分かった。そこで、HCl ガスに暴露する時間を延長する、或いは、温度を上げることににより完全に除去できるものと推定された。

温度を上げて 900°C において、新たな試料に 60 分間のエッチングを行い、その試料の表面を XPS により測定した。その結果を Fig. 14 に示す。この図において Hf に起因するピークは観察されなかったこと、SiC 基板に起因する Si と C が主に観察されていることから、HfO₂ 膜は完全に除去されたものと考えられる。

尚、Fig. 14 には O 原子が僅かに観察されているが、試料をリアクタから取り出して後、XPS 測定を行うまでに長い時間が経過していたことから、空気中の有機物が付着し、そ

Fig. 13 X-ray photoelectron spectra of hafnium oxide film after exposed to HCl gas at 800°C for 60 min.

Fig. 14 X-ray photoelectron spectra of hafnium oxide film after exposed to HCl gas at 900°C for 60 min.

Fig. 15 Etching rate of hafnium oxide by hydrogen chloride gas.

の中の O 原子が検出されたものと推定される。

種々の温度における HfO₂ 膜のエッチング速度を整理した図が Fig. 15 である。この図には薄膜のエッチング速度に加えて、粉末のエッチング量を膜厚に換算して求めたエッチング速度を併せて示している。粉末のエッチング速度は、

HfO₂ を収めた小皿の面積を見掛けの反応面積として概算した。

薄膜のエッチング速度は温度の上昇と共に大きくなり、800℃では2～3 nm/分程度となる。これに対して、粉末のエッチング速度は薄膜の約10倍の大きさになるものと考えられる。これは、実効的な反応面積が大きいことが主な理由であると推定される。

実際にリアクタ内に堆積した膜をクリーニングする際には、Fig. 15における薄膜と粉末の中間のエッチング速度になるものと推定される。従って、800℃付近においては、2～3 nm/分以上であって最大では数10 nm/分になり得ることが推定される。

尚、エッチング速度が遅いために最後に残った膜が除去されることをもってリアクタクリーニングの完了を判断することとなるため、最小のエッチング速度についても考慮しておくことが必要である。

7. ま と め

CVDによるSiエピタキシャル成長とALDによるHfO₂膜形成を比較し、リアクタのクリーニング方法設計に関する視点を紹介した。HfO₂堆積膜をHClにより除去することを想定して実験により調べたところ、300℃以上において化学反応を生じ、HfCl₄を生成することが結論された。HfO₂のエッチング速度は、800℃付近においては、2～3 nm/分以上であり、粉末状の場合には最大では数10 nm/分になるものと推定される。

謝辞

HfO₂のエッチングに関する研究は、(株)日立国際電気の堀井貞義氏、国井泰夫氏、および、横浜国立大学工学部の山地正彦氏、小堀嘉嗣氏との共同研究によるものであることを記し、謝意を表します。

〔文 献〕

- 1) H. Habuka, M. Yamaji, Y. Kobori, S. Horii and Y. Kunii: Jpn. J. Appl. Phys., **48** (2009) 125503.
- 2) H. Habuka, Y. Kobori, M. Yamaji, S. Horii and Y. Kunii: ECS Transactions, **19** (2009) 289.
- 3) H. Habuka, T. Nagoya, M. Mayusumi, M. Katayama, M. Shimada and K. Okuyama: J. Cryst. Growth, **169** (1996) 61.
- 4) J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö, K. Arstila, T. Sajavaara, J. Lu, K. Kukli, M. Ritala and M. Leskelä: J. Electrochem. Soc., **153** (2006) F39.
- 5) Ultra Clean Society: Shirikon No Kagaku, Realize Inc., Tokyo (1996).
- 6) H. Habuka, S. Fukaya, A. Sawada, T. Takeuchi and M. Aihara: J. Cryst. Growth, **266** (2004) 327.
- 7) M. Iwabuchi, K. Mizushima, M. Mizuno and K. Kitagawara: J. Electrochem. Soc., **147** (2000) 1199.
- 8) H. Habuka, T. Suzuki, S. Yamamoto, A. Nakamura, T. Takeuchi and M. Aihara: Thin Solid Films., **489** (2005) 104.
- 9) H. Habuka, H. Koda, D. Saito, T. Suzuki, A. Nakamura, T. Takeuchi and M. Aihara: J. Electrochem. Soc., **150**(8), G461 (2003).
- 10) Nihon Kagaku Kai: Kagaku Binran, Maruzen Inc., Tokyo (2004).
- 11) T. Umezaki and I. Mouri: Ext. Abs. 2009 Fall Meeting of Japan Soc. Appl. Phys. 8p-TA-3 (2009).