

酸性水溶液による酸化ジルコニウムのエッチング挙動

Etching behavior of zirconium oxide in acid solutions

芝浦メカトロニクス¹, 東芝 生産技術センター² ○根本 悠平¹, 平川 雅章², 池上 友佳子³

Shibaura Mechatronics Corp.¹, Corporate Manufacturing Engineering Center, Toshiba Corporation²

○Yuhei Nemoto¹, Masaaki Hirakawa², Yukako Ikegami³

E-mail: yuhei.nemoto@shibaura.co.jp

1. 背景

近年、半導体デバイスの微細化・集積化に伴い、電界効果トランジスタのゲート絶縁膜の薄膜化が進んでいる。しかし、絶縁膜の薄膜化が進むとトンネル効果によるリーク電流増大が問題となるため、一般的にゲート絶縁膜に用いられているシリコン酸化膜(SiO₂)に代わる新規絶縁材料として、酸化ハフニウム(HfO₂)や酸化ジルコニウム(ZrO₂)などの高誘電率(High-k)材料の適用が検討されている^[1]。ゲートオールアラウンド(GAA)など新規デバイス構成では、High-k材料を選択的にエッチングするため、ウェットプロセスによるエッチングの検討も行われている。しかし、リン酸によるウェットエッチングに関する報告が殆どされていない。そこでリン酸と半導体製造工程で主に用いられる酸性水溶液に対するZrO₂のエッチング挙動について、ゲート絶縁材料であるSiO₂との選択性を中心に比較評価した結果について報告する。

2. 実験方法

液温 150 °C の 85 wt% リン酸及び 84.3 wt% 硫酸と、液温 25 °C の 1 wt% フッ酸及び 35 wt% 塩酸に、それぞれ ZrO₂ と SiO₂ を成膜したシリコン基板を 15 分間浸漬した。また、110 ppm のコロイダルシリカを 85 wt% リン酸に添加し、液温 150 °C で上記と同様の実験を行った。浸漬前後の ZrO₂ の膜厚を、日立ハイテクノロジーズ製の走査型電子顕微鏡(FE-SEM S-5500)を用いて測定した。また、SiO₂ の浸漬前後の膜厚を、J.A.Woollam 社製の分光エリプソメータ(M-2000)を用いて測定した。

3. 結果・考察

各酸性水溶液に対するZrO₂とSiO₂のエッチング速度をFig 1

に示す。硫酸と塩酸ではZrO₂、SiO₂ともにエッチング出来なかった。一方、フッ酸では、ZrO₂のエッチング速度は0.25 nm/min、SiO₂のエッチング速度は4.19 nm/minであり、150 °Cのリン酸を用いた場合、ZrO₂のエッチング速度は0.20 nm/min、SiO₂のエッチング速度は0.12 nm/minであった。150 °Cリン酸はフッ酸と比べ、ZrO₂のエッチング量は変わらないが、SiO₂のエッチングを抑えることができた。更に、コロイダルシリカを添加することで、ZrO₂のエッチング速度は変わらず、SiO₂のみのエッチング速度を低下できることを確認した。ZrO₂はフッ酸中で、フッ化ジルコニウムイオン(ZrF₆²⁻)となり、溶解したと考えられる^[2]。一方、高温リン酸溶液中ではZrO₂がリン酸水素イオン(H₂PO₄⁻)と反応し、ZrO₂の表層にリン酸水素ジルコニウム水和物(Zr(HPO₄)₂・(H₂O))が形成され、その表面と水素イオンが反応し、ジルコニウムイオンとなって溶解したと推測される。

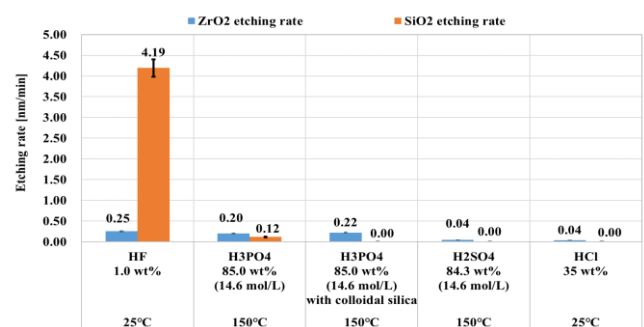


Fig.1 Etching rate of zirconium oxide and silicon oxide in different acidic solutions

参考文献

- [1] 渡部 平司 IEEJ Journal, Vol.128, No.3, 2008
- [2] J. Mater. Res., Vol. 19, No. 4, Apr 2004