

氏 名 ふじい たく や 藤 井 拓 也
授 与 学 位 博士 (工学)
学位授与年月日 令和2年3月25日
学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) ナノメカニクス専攻
学位論文題目 ゲルマニウムにおける原子層加工技術に関する研究
指 導 教 員 東北大学教授 寒川 誠二
論 文 審 査 委 員 主査 東北大学教授 寒川 誠二 東北大学教授 羽根 一博
東北大学教授 小野 崇人 東北大学教授 金森 義明

論 文 内 容 要 旨

半導体デバイスは、コンピュータ、テレビ、スマートフォンといった電子機器や自動車、通信、センサなど現代の幅広い産業分野の根幹を支えている重要なデバイスであり、IT化やデジタル化が進んだ現代社会においてなくてはならない重要なデバイスになっている。半導体 IC の基本デバイスである MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor 金属-酸化物-半導体接合電界効果トランジスタ) は、構造が単純で集積化が容易であるという特徴を持つことから、コンピュータの LSI (Large scale integrated circuit 大規模集積回路) に用いられ、今日に至る高集積化による性能向上が図られてきた。

半導体デバイスの性能向上はムーアの法則 (Moore's Law) と呼ばれるトレンドに従って微細化、高集積化を行うことにより進められてきた。その向上のペースはこの半世紀にわたり、ほぼ2年で2倍という驚異的なペースが継続されてきた。微細化の進展はプラズマエッチング技術の進展、中でも RIE (Reactive Ion Etching 反応性イオンエッチング) 技術の進展により支えられてきた。現在、微細化はマルチチャネル (FinFET) 構造や High-k 材料の導入により、sub-10nm オーダーに達しつつあるが、これ以上の微細化を進めるにあたってはプロセスの複雑化、デバイスごとの性能のばらつき、製造コストの増大といった問題が無視できなくなっている。これらの問題により、微細化の限界が指摘されている。そこで新たな性能向上技術として Si に代わる高移動度材料、特に Ge の利用が期待されている。しかし、Ge は酸化膜の界面が不安定であることや耐熱性が低く高温プロセスの利用が困難であることなどの問題がある。一方で、sub-10nm オーダー以降の微細化を進めようとした場合、従来のプラズマエッチングではプラズマダメージによる欠陥生成が顕在化する懸念があること、寸法ばらつきが無視できなくなるために原子層レベルで平坦な界面の実現が必要となること、といった課題が存在する。本研究はこのような課題を解決するために、無損傷かつ高精度な加工が可能な中性粒子ビームエッチング (NBE) を用いた、Ge の原子層レベルでのエッチングメカニズムの解明と、原子層レベルで平坦かつ無損傷な Ge Fin 加工の実現および Ge FinFET や量子ドットデバイスへの適用可能性を示すことを目的として行われた。

以下に本研究で得られた主な成果を列挙する。

第 1 章では半導体デバイスの進展と今後の微細化に向けての課題および本研究の目的について述べている。

第 2 章では従来のプラズマエッチングに代わる究極の低損傷・高精度なエッチングの実現が期待できる中性粒子ビームエッチング技術の詳細について述べている。中性粒子ビームエッチングは従来のプラズマエッチングにおける反応の複雑さの原因になっている荷電粒子や UV 光によるダメージを排除でき、純粋に中性粒子のみによってエッチングが進行するため、反応プロセスが非常にシンプルとなり理想的な反応性エッチングプロセスが実現できる。特に寒川らが提案した中性粒子ビーム装置は、従来の正イオンを中性化する装置とは異なり、パルス時間変調プラズマにより効率的に生成される負イオンを中性化する方式である。このため、イオンの中性化メカニズム、加速メカニズムが従来の装置とは大きく異なっており、従来の装置で問題となっていた①ビームフラックスが少ない、②低い中性化率、③過剰なビームエネルギー、といった課題を克服できることが期待される。その動作原理及び装置構成およびビーム特性など既に明らかになっている事柄を整理し、新材料である Ge の加工やデバイスへの適用を念頭に、Si-FinFET での知見でわかっていることについて論じた。Si-FinFET では中性粒子ビームエッチングを用いることにより、高い平坦性と損傷のないエッチングが実現できている。また欠陥やラフネスが抑制されたことでドレイン電流や移動度が向上した結果が得られており、Ge-FinFET へ応用する際の参考となる知見を得られた。

第 3 章では中性粒子ビームエッチングによる Ge の原子層エッチングのメカニズム解明に関する研究を行った結果について述べている。その結果をまとめると以下のようになる。

(1) Cl₂ ガスを用いた場合の Ge エッチングのメカニズムの解明

従来のプラズマエッチング (PE) と中性粒子ビームエッチング (NBE) を比較し、Cl₂ ガスを用いた場合の Ge エッチングのメカニズムの解明を行った。その結果、Ge 表面には Si よりも厚い Cl 吸着層が形成されるために、エッチングは化学反応的な要素が強く UV/VUV 光による表面欠陥生成に非常に敏感であり、その結果としてプラズマエッチングではサイドエッチングや表面ラフネスが大きくなることが明らかとなった。また、荷電粒子によるプラズマダメージや UV/VUV 光照射による欠陥生成のない中性粒子ビームエッチングにおいては、Ge 表面に欠陥が生成されず垂直性の高い Ge Fin 構造を実現できることを明らかにした。Cl₂ NB による Ge エッチングの特徴は、エッチング反応が Ge 表面上の Cl の吸着層とエッチング生成物 GeCl₄ の脱離によって制御されることを示唆していることである。Cl が吸着した Ge 表面はエネルギー制御された中性粒子ビームによってのみ衝撃エネルギーが加えられ、エッチングが進行する。その結果、Ge Fin 構造において原子層レベルで平坦な側壁が、中性粒子ビームを使用することで得られた。逆に、プラズマエッチングの場合、側壁上での化学反応の促進によって、ハードマスク直下の Ge 側壁においてより大きなサイドエッチングを引き起こす。これは、プラズマから UV/VUV 光が照射されることにより、Ge 側壁表面に高密度の欠陥が発生したためと考えられる。Ge エッチング反応は、Ge 側壁表面上の表面欠陥生成に対して非常に鋭敏であり、Ge 側壁表面上の欠陥生成は将来の

sub-10nm スケールの Ge Fin 構造作製のために抑制されなければならないことが分かった。

これらの結果より、Cl₂ 中性粒子ビームエッチングを用いることで、Ge 結合へ損傷を与えず、原子層レベルで欠陥のない平坦な Ge Fin 構造の作製が可能であることを初めて明らかにした。

(2) HBr ガスを用いた場合の Ge エッチングのメカニズムの解明

HBr ガスを用いた中性粒子ビームによる Ge のエッチングメカニズムの解明を Cl₂ 中性粒子ビームエッチングと比較により行い、以下を明らかにした。HBr 中性粒子ビームを用いたエッチングでは、Cl よりも原子サイズの大きい Br を用いることで Ge 表面に Cl₂ よりも薄い吸着層が形成されること、また Ge 表面に高沸点のエッチング反応生成物層が形成されることから、Cl₂ に比べてエッチングレートの温度依存性が低く表面反応を制御したエッチングが実現できることを形状観察や表面分析の結果から明らかにした。これにより、Ge 表面では高沸点の Br 反応生成物層が保護膜として作用し、高密度中性粒子ビームエッチングにより原子層レベルで平滑なエッチング表面を実現できた。また SiO₂ 上では Br 酸化物 (SiO_xBr_y) 層が不揮発性保護膜として働くため SiO₂ のエッチングレートが低減し、100 を超える高い選択比の Ge エッチングが実現できることを明らかにした。上記の結果、HBr 中性粒子ビームにより、Cl₂ 中性粒子ビームを用いた場合よりも SiO₂ に対する選択比が高く、広い温度域 (-30 ~ 90°C) において Ge 表面に欠陥が無く、原子層レベルで平滑な垂直性の高い Ge Fin エッチングを初めて実現できた。

以上より、第3章では中性粒子ビームを用いた Ge のエッチングに関して、Cl₂ および HBr でのガスケミストリーについて詳細に調べ、垂直性の高い原子層レベルで平坦な Ge Fin エッチングを実現できたメカニズムについて初めて明らかにすることができ、sub-10nm の Ge FinFET 構造を実現できる見込みが得られた。

第4章では第3章における Ge のエッチング結果を Ge FinFET と量子ドットデバイスに適用した結果について述べている。中性粒子ビームエッチングにより作製した Ge Fin 構造の Ge FinFET への応用を行い、従来のプラズマエッチングにより作製した場合と比較し、エッチング中の紫外線照射によるプラズマ損傷による欠陥、ラフネスが電気特性に与える影響の確認を行った。その結果、中性粒子ビームエッチングにより作製した Ge FinFET は、UV/VUV 光照射によって影響を受ける従来のプラズマエッチングにより作製した Ge FinFET に比べて、I-V 特性およびラフネス散乱の影響が大きい高キャリア密度領域での移動度が大幅に向上しており、ラフネス低減による移動度向上を実証した。また、界面の欠陥密度と相関のあるサブスレッショルド・スイング (SS) の値が改善しており、欠陥の低減による I-V 特性向上を実証した。これは、UV/VUV 光照射によるプラズマ誘起損傷がデバイス性能に大きく影響を与えることを意味する。したがって、プラズマ損傷の無い加工が将来の Ge FinFET の Fin エッチングプロセスに不可欠であることが明らかとなった。この結果は Ge 表面における原子層レベルの UV 照射による欠陥やラフネスのコントロールがデバイス特性の高性能化においていかに重要であることを示している。また、その解決法としての中性粒子ビームエッチングの有用性を示すものである。

さらに NBE による Ge 量子ドットへの適用の結果について論じた。バイオナノプロセスと中性粒子ビームによ

るエッチングを用いた均一・高密度・低損傷なトップダウン加工により、直径およびドット間隔が sub-10nm オーダーである Ge ナノディスク (Ge ND) の 2 次元アレイの作製に成功した。これは超格子構造の形成に必要な条件である高密度量子ドット構造の作製を実現できたことを意味する。これによりバンドギャップエネルギーを制御することで、Ge 量子ドットを用いた高効率 (>40%) の中間バンド型太陽電池への応用が期待できる。本手法は、新しい Ge ベースの中間バンド型太陽電池や多接合太陽電池、その他のフォトニクスデバイスの開発に大きな可能性を示すものである。

第 5 章ではゲルマニウムにおける原子層加工技術に関する将来展望について述べている。今後の展望としては、Br (原子半径 1.2Å) より原子サイズの大きいヨウ素 (I: 原子半径 1.4Å) 系ガスを用いたエッチングを行うことにより、さらに吸着層を薄く、沸点を高くすることができ、より高精度なエッチングが期待できる。また、MOSFET への展開としては、チャンネルを複数のナノワイヤ (直径 10nm 以下程度) で形成し、その全周をゲートで覆ったゲートオールアラウンド (GAA : Gate All Around) 構造のナノワイヤ作製に中性粒子ビームエッチングによるトップダウンプロセスを用いることで FinFET での実現が難しい 5nm プロセス以降の微細化を実現することが期待できる。また量子ドットデバイスへの展開としては、太陽電池の他に Ge 量子ドットを用いた光通信用波長 1.3 μm、1.55 μm 帯の赤外レーザーや熱電変換デバイス、スピントロニクスなどへの展開が期待できることを述べた。

以上より、本研究においては、sub-10nm 世代以降の新材料である Ge の エッチング機構を解明し、中性粒子ビームエッチングにより、原子層レベルで無欠陥、ラフネスフリーの Ge エッチング加工を初めて実現し、デバイスでの特性向上を実証した。これにより Beyond CMOS と呼ばれる将来技術の一つである量子効果デバイスも含めて、様々なデバイスに適用できる可能性を示した。

論文審査結果の要旨

半導体デバイスの高集積化と高機能化を実現するために、配線パターン寸法の微細化が行われてきた。この微細化の発展は、半導体製造プロセス技術の進歩によって支えられてきた。特に、反応性プラズマを用いたエッチング技術の著しい高精度化により微細化が促進されてきたといっても過言ではない。しかしながら、10nm を切る超微細なデバイス製造プロセスにおいては、従来にもまして高精度な加工技術が必要不可欠となり、更に、新しい材料への展開が必要不可欠になっている。本論文では以上の問題を解決するために、超先端半導体デバイスでの新しいチャンネル材料として検討されているゲルマニウム (Ge) の加工において、特に原子層加工技術に適している中性粒子ビームによる表面反応を明らかにし、無欠陥で平坦な原子層加工技術を実証したもので、全編6章よりなる。

第1章は序論であり、本研究の背景や目的を述べている。特に、超先端半導体デバイスにおけるデバイス・材料・プロセスにおける開発動向とプラズマエッチングプロセスの課題に関して詳しく述べている。

第2章では、従来のプラズマエッチング (PE) に代わる低損傷・高精度なエッチング技術である中性粒子ビームエッチング (NBE) に関して、その動作原理、装置構成およびビーム特性を示している。また、エッチング加工表面反応における紫外光照射の寄与を明らかにしている。プラズマエッチングでは紫外線が照射され、中性粒子ビームに比べてエッチング速度が3~4倍速くなることを示している。また、このエッチング速度の増大は、プラズマから放射される紫外光が表面から10nm程度の深さに高密度な結晶欠陥を生成するためであることを明らかにしている。更に、プラズマエッチングと中性粒子ビームエッチングを3次元 Si-Fin FET 作製に適用した結果から、プラズマエッチングでは紫外線照射により表面ラフネスや表面欠陥が形成され、電気特性が大幅に劣化することを明らかにし、Ge エッチングにおける研究課題を抽出している。これは実用上極めて重要な成果である。

第3章では、Cl₂プラズマおよびCl₂中性粒子ビームによるGe エッチング機構を検討し、Ge はSi に比べて3倍エッチング確率が高いこと、Ge はSi に比べてより基板温度依存性が大きく反応性が高いこと、Ge はSi に比べてより表面欠陥生成の影響を受けやすいことを示している。その結果、Cl₂中性粒子ビームによるGe 加工は原子層レベルで表面欠陥や表面ラフネスを制御できることを実証している。一方、Cl₂よりも原子サイズの大きいHBrを用いた中性粒子ビームでは表面吸着層が薄く、更に、表面反応生成物が揮発しにくいいため、表面化学反応が抑制され、原子層レベルでより高精度な加工が実現できることを明らかにしている。これは学問上極めて重要な成果である。

第4章では、中性粒子ビーム加工をGe-Fin FET およびGe 量子ドットに展開し、電気特性および光学特性を評価している。Ge-Fin FET への展開では、中性粒子ビームエッチングはFin チャンネル側壁の欠陥生成およびラフネス生成を抑制でき、プラズマエッチングの場合に比べて電気特性が大幅に改善され、理想的な高電子移動度が実現できることを示している。一方、Ge 量子ドットは中性粒子ビームエッチングを用いることで初めて形成することができ、バンドギャップの高精度制御が可能であることを実証している。これらは、実用上極めて有益な成果である。

第5章は中性粒子ビームによるGe 原子層加工が拓く、今後のデバイスへの展開について述べている。

第6章は結論である。

以上、要するに本論文は、中性粒子ビームにおける物理・化学現象を明らかにし、実際の半導体デバイスにおけるGe エッチングにおいて、プラズマおよび中性粒子ビームによる表面相互作用を初めて観察するとともに、実際のGe-FinFET およびGe 量子ドットを加工する工程での表面反応およびデバイス特性に与える影響の理解と制御を試みている。その成果は、10nm 以下の次世代半導体デバイス製造に適用可能であり、ナノメカニクス及び機械知能工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。