

蒸気プラズマによる金属炭化物のドライエッチングに成功 ～シリコン半導体集積回路材料の最先端微細加工技術を実現～

【本研究のポイント】

- ・ 高密度フローティングワイヤープラズマ^{注1)} を用いるドライエッチング^{注2)} 技術を開発。
- ・ 3 元金属炭化物 (TiAlC) ^{注3)} の揮発除去を実現。
- ・ 次世代シリコン半導体の加工の基盤技術として有望。

【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学低温プラズマ科学研究センターのテイ・トウイ・ガー グエン 特任助教、堀 勝 教授、石川 健治 教授らの研究グループは、(株)日立製作所と(株)日立ハイテクとの共同研究で、フローティングワイヤープラズマへのアンモニア水蒸気導入により、3 元金属炭化物 (TiAlC) の表面変質層を形成し、この材料を揮発除去するドライエッチングに成功しました。本共同研究グループは、世界に先駆けて、シリコン半導体ゲート電極材料に用いられている金属窒化物の化学的ドライエッチングを実現してきました。今回、その技術をさらに進化させ、最先端シリコン半導体材料として有望である 3 元金属炭化物の原子層レベルでの微細加工に成功しました。

本研究で、スマートフォンやデータセンターで使用される、シリコン半導体集積回路の高性能化と、低消費電力化に必要なプラズマプロセス^{注4)} による材料の最先端微細加工技術を実現しました。この技術は、Society 5.0にて提唱されるスマートソサエティーに向けた技術開発が推進されることが期待されます。

本研究成果は、2022 年 11 月 26 日付国際科学雑誌「Scientific Reports」に掲載されました。

【研究背景と内容】

シリコン半導体は、スマートフォンやデータセンターの演算装置には欠かせない電子部品であり、現在 10 億個以上の電界効果トランジスタ^{注5)}が、一つの回路に集積可能であり、その製造工程の 80%にはプラズマプロセスが使用されています。電界トランジスタ構造の技術トレンドでは、fin 型^{注6)}から GAA (Gate all around) 型^{注7)}への移行が検討されており、ゲート部分の複雑な構造を作製するために、Si (シリコン) 以外の材料に Ti (チタン) や Al (アルミニウム) の窒化物が使用されるようになってきました。これら新材料の新たなドライ加工技術の実現を目指し、本共同研究グループでは、一元金属窒化物 (TiN 等) の原子層エッチング (ALE)^{注8)} に 2022 年に成功していました。(Shinoda et al., J. Vac. Sci. Technol. B 40, 022201 (2022).)

一方、電界効果トランジスタの高集積化と低消費電力化には、トランジスタ構造の GAA 型への変更に加えて、ゲート材料に Ti や Al の炭化物を利用することが候補に挙がっていました。さらに、Ti と Al の多元金属炭化物 (TiAlC) の必要性和、その実用化のための微細加工技術の研究を進めてきました。原子レベルで加工するために、薬液による溶解除去方法は使用できないため、揮発除去を実現する化学的なドライエッチング方法が必要でした。しかし、複数の物質を精密に混合して得られる薬液では、複雑な組成比の被加工物でも、高選択的に溶解除去ができますが、ドライエッチング方法では、元素ごとに揮発性が異なることが多いため、その化学組成に依らず高選択的に被加工物を除去することが困難となっていました。

本共同研究グループでは、プロセス圧力を通常のドライエッチングよりも上げ、圧力が高い状態でも高密度プラズマ (10 の 15 乗立方 cm) が生成可能な、独自開発のフローティングワイヤープラズマを活用することで、アンモニア水蒸気のプラズマ生成を高効率に実現する事ができました。この実現によって、アンモニア水蒸気から生成する主要なラジカル成分 (OH (ヒドロキシルラジカル) と NH (イミノラジカル)) を、高密度に反応表面に供給することが可能となりました。さらに、この高密度なラジカル供給により、TiAlC 表面に薬液処理と類似の反応を生じさせ、変性層を形成することにより、炭素除去に応じて Ti と Al の酸窒化物の構成比を調節することで、揮発性を制御できることが明らかになりました。

上記成果は、半導体集積回路の最先端電界効果、トランジスタのゲート電極の微細加工形成の基盤技術創生において、世界に先駆けて実現し、その実用化しうるポテンシャルをもつことを十分に示唆する結果です。

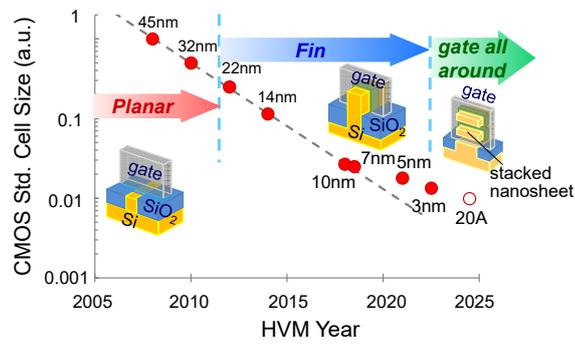


図 1. 電界効果トランジスタ構造の技術トレンド。現在 fin 型が使用されており、今後 GAA (Gate all around の意) 型に移行する開発が行われている。

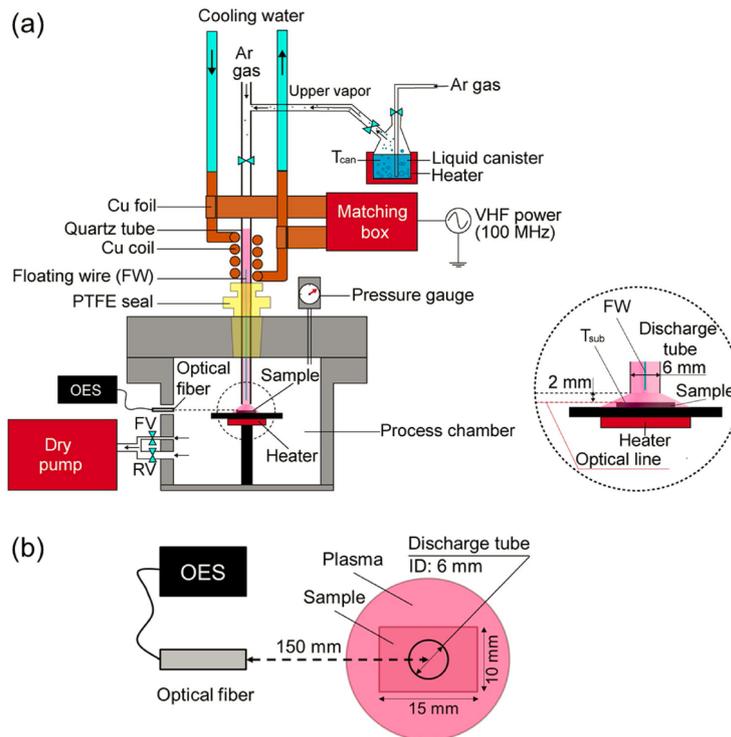


図 2. フローティングワイヤープラズマ技術をつかった実験装置の模式図。

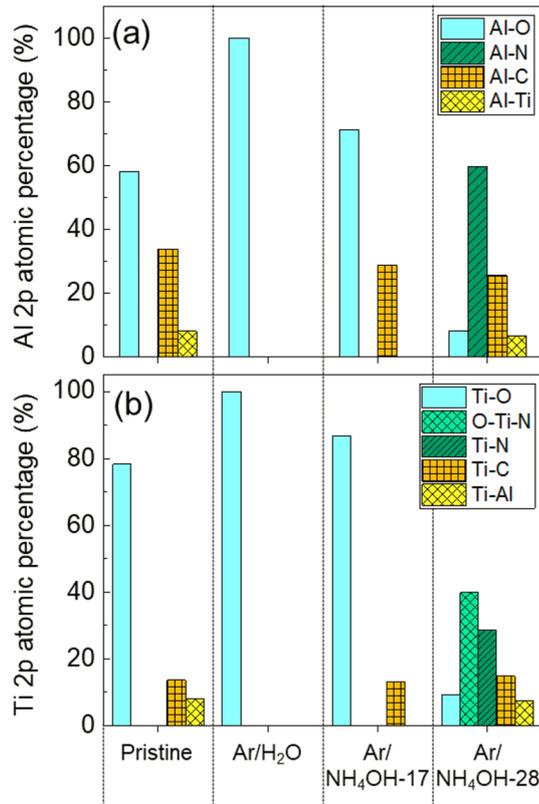


図 3. 被エッチング三元金属炭化物 (TiAlC) のアンモニア水蒸気のフローティングワイヤープラズマ処理前後の表面状態分析結果. 未処理 (Pristine)、水蒸気プラズマ (Ar/H₂O)、17%アンモニア水プラズマ (Ar/NH₄OH-17)、28%アンモニア水プラズマ (Ar/NH₄OH-28) 後のもの。水蒸気の効果で金属炭化物が酸化され、アンモニアの効果で金属の窒酸化物とアミンの形成を制御できている。Tetrakis(dimethylamido)titanium (Ti (N-(CH₃)₂)₄) の沸点は 50°C、Tris(dimethylamino)aluminum (Al (N-(CH₃)₂)₃) の沸点は 90°C と金属アミン化合物は揮発性が高い。本プラズマエッチング時の揮発物は、複雑な構造をもっていて、その特定は解析中である。

【成果の意義】

本研究は、シリコン半導体材料の原子層エッチング (ALE) 技術の実用化に成功し、多元物質の ALE が可能となり、これまで困難であった金属炭化物の ALE の実用化を実現することで、ALE 技術の発展において重要なマイルストーンを達成したものであり、微細加工技術の飛躍的な技術の進歩を示すものです。

【用語説明】

注 1) フローティングワイヤプラズマ :

ガラス容器の中に、電氣的に浮遊している導電性の細線 (フローティングワイヤー) を設置して、その細線に高周波を誘導結合で電力を印加して、容器内に広範囲にプラズマを生成する方法。プラズマ生成する圧力範囲が大気圧 (10⁵ Pa) から低圧 (数 Pa) までと幅広く、特にこれまで困難とされている数 100Pa から数 10⁴ Pa の圧力範囲で、高密度 (~10¹⁵ cm⁻³) プラズマが生成でき、蒸気を原料とするプラズマの生成

も実現可能とする独自開発した手法。

注2) ドライエッチング：

被加工材料をガス化して物質を除去する技術のこと。薬液を使って材料を溶解する場合はウェットエッチングなどと呼ばれ、水洗などの溶液プロセスが不要なため、ドライエッチングと呼ばれる。

注3) 3元金属炭化物 (TiAlC)：

本研究ではTiとAl、Cの3種類の元素を含んだ化合物のことで、金属元素であるTiとAlの両方を含む炭化物である。単純な炭化物は、TiCやAlCなどの化学式で表される化合物である。一般的には、TiとAl以外の金属元素を含んだ元素組成の組み合わせをもつ炭化物のこと。

注4) プラズマプロセス：

高周波放電などによりガスをプラズマ化して、ガスを原料とする化学活性なイオンや電荷中性化学種（ラジカルと総称）を用いて、熱反応に依らずに、基板温度を比較的低温のまま、被加工物となる機能性材料に損傷を与えずに化学プロセス（製膜やエッチング）する方法。

注5) 電界トランジスタ：

半導体上に誘電体を挟んで電極を設け、その電極の両端の半導体中を流れる電流を制御する素子のこと。

注6) fin型：

シリコン半導体部分を背びれ（fin）状の構造をもつ電界トランジスタのこと。

注7) GAA型：

シリコン半導体部分を複数の板を連ねた構造にして、ゲートがその板を取り囲む構造をもつ電界トランジスタのこと。

注8) 原子層エッチング (ALE)：

広義には、被加工物となる材料表面に変質層を数ナノメートルレベルで形成し、引き続いて、その変質層だけを除去する工程を繰り返して材料除去量を制御しながら、エッチングする方法。繰り返し工程とするために、プロセス総時間が延びるのは短所ではあるが、被エッチング材料と下地の材料選択比を高く得られ、除去量もサイクル回数で制御できる点が長所となり、最先端のデバイス製造で広く利用されるようになっている。Atomic layer etching からALEと略される。

【論文情報】

雑誌名 : Scientific Reports (Nature Springer 社 学術雑誌)

論文タイトル : Dry etching of ternary metal carbide TiAlC via surface modification using floating wire-assisted vapor plasma

著者 : Thi-Thuy-Nga Nguyen, Kenji Ishikawa, Masaru Hori (名古屋大学)

Kazunori Shinoda, Hirotaka Hamamura (日立製作所)

Kenji Maeda, Kenetsu Yokogawa, Masaru Izawa (日立ハイテク)

DOI : 10.1038/s41598-022-24949-1

URL : <https://www.nature.com/articles/s41598-022-24949-1>