OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	電子ビーム励起ドライエッチングに関する研究
Author(s)	渡部, 平司
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3075209
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

電子ビーム励起ドライエッチング
に関する研究

平成5年12月

渡部平司

概　要

本論文は、著者が日本電気株式会社基礎研究所在籍中に行った「電子ビーム励起ドライエッチングに関する研究」をまとめたもので、以下の６章からなる。

第１章　序論

本章では、ドライエッチング技術の現状とその問題点について述べると共に、本研究の目的と電子ビーム励起プロセスの研究・開発意義について述べる。

第２章　ＧａＡｓおよびＳｉのエッチング

本章では、従来のイオンビームを用いたエッチング法に代わる新しい低損傷、異方性かつ高選択性を有する加工技術として、電子線励起表面反応を利用した電子ビーム励起ドライエッチング技術を提案し、表記半導体材料のエッチング実験の結果を示す。反射高速電子回折（RHEED）用の電子銃を備えた装置を用いて、電子ビーム励起に伴うエッチング反応の増速を確認し、電子ビーム励起ドライエッチングの実証を行い、各種の基本特性について評価した。また加工損傷をフォトルミネッセンス測定から評価し、本エッチング法の低損傷性を示す。さらに電子ビーム励起により基板表面に形成した数nm厚の堆積層が、電子ビーム励起ドライエッチングに対する高耐性のマスクとして有効であること示し、これを用いてGaAs基板上への反転パターン形成を行った。

第３章　低温エッチングによる異方性改善

本章では、低温下でのエッチングによりガスエッチングを抑制し、電子線照射に伴うアシスト効果分のみを引き出して異方性を向上させ、微細パターン転写特性を改善することを試みた。GaAsの電子ビーム励起ドライエッチングは、ガスエッチングが停止する-170℃でも進行することを明らかにし、良好なパターン転写が可能であることを示す。またエッチングに伴う反応生成物を質量分析法により評価した結果ついて述べる。さらにこれらの実験結果をもとに、電子線励起の機構について検討する。

第４章　塩素吸着ＧａＡｓ表面の観察および電子線照射効果

本章では、電子ビーム励起ドライエッチングの素過程を理解することを目的として、表面分析を行った結果を示す。まず、塩素分子とGaAs表面との反応を評価するため、塩素吸着GaAs表面をX線光電子分光およびオージェ電子分光によりその場分析した結果を述べる。また電子線と塩素吸着GaAs表面との相互作用を、電子線照射によって生じる塩素の脱離特性として観測した。これらの実験結果および理論計算の報告例をもとに、Cl/GaAs系の反応モデルを新たに提案すると共に、電子ビーム励起ドライエッチングのメカニズムについて検討・考察した。

第５章　ＥＣＲプラズマを電子線源としたエッチング

本章では、電子ビーム励起ドライエッチングの実プロセス応用を目指し、アルゴンECRプラズマを電子線源としたエッチング法を新たに提案する。これはアルゴンECRプラズマより電子線シャワーを引き出して基板に照射すると同時に、塩素ガスを試料表面に供給するもので、低加速・高電流密度の大面積電子線シャワーの発生が可能となる。まず本手法によるGaAsのエッチング特性を評価した結果について述べる。また、この技術を応用することにより、同一装置内で電子ビームとイオンビーム励起プロセスを連続的に行い、低損傷性と高速性に優れたエッチングが実施できることを示す。次に電子ビーム励起ドライエッチングによるAlGaAsの加工ならびにGaAs/AlGaAs選択エッチングを実現した結果について述べる。さらに加工損傷の光学的・電気的評価としてGaAs/AlGaAs量子井戸試料のフォトルミネッセンス測定、および2次元電子ガス試料のホール測定を行い、電子ビーム励起ドライエッチングが従来のイオンビームプロセスに比べて遥かに低損傷性に優れていることを示す。

第６章　結論

本章では、各章の研究成果を総括し、本研究の結論を述べる。

目　次

第１章　序論　1

１－１　ドライエッチング技術の現状　1

１－２　本研究の目的と意義　2

１－３　論文の構成　3

参考文献　7

第２章　ＧａＡｓおよびＳｉのエッチング　9

２－１　緒言　9

２－２　電子ビーム励起ドライエッチングの提案　１０

２－３　実験装置　１１

２－４　ＧａＡｓのエッチング　１２

２－４－１　エッチング実証　１２

２－４－２　基本特性評価　１５

２－４－３　微細パターン転写　１９

２－４－４　フォトルミネッセンス法による加工損傷評価　２０

２－５　Ｓｉのエッチングと加工損傷評価　２２

２－５－１　エッチング実証と微細パターン転写　２２

２－５－２　フォトルミネッセンス法による加工損傷評価　２４

２－６　電子ビーム励起デポジションによる反転パターンエッチング　２７

２－６－１　カーボン層をマスクとしたＧａＡｓのエッチング　２７

２－６－２　オージェ電子分光法による評価　３０

２－７　まとめ　３２

参考文献　３４

第３章　低温エッチングによる異方性改善　３６

３－１　緒言　３６

３－２　ＧａＡｓの低温エッチング　３７

３－３　微細パターン転写　３９
３－４　質量分析法による反応生成物評価　４０
３－５　反応機構の検討　４２
３－６　まとめ　４４
参考文献　４５

第４章　塩素吸着ＧａＡｓ表面の観察および電子線照射効果　４６
４－１　緒言　４６
４－２　ビーム励起表面反応評価装置　４７
４－３　塩素ガスエッチングＧａＡｓ表面の観察　４８
４－３－１　オージェ電子分光法による評価　４８
４－３－２　Ｘ線光電子分光法による評価　５０
４－４　塩素吸着ＧａＡｓ表面からの電子衝撃脱離　５２
４－４－１　吸着塩素の脱離特性　５２
４－４－２　結合状態の変化　５４
４－５　電子ビーム励起ドライエッチングの反応メカニズム　５７
４－５－１　Ｃｌ／ＧａＡｓ反応モデルの提案　５７
４－５－２　エッチング反応の考察　５９
４－６　まとめ　６１
参考文献　６２

第５章　ＥＣＲプラズマを電子線源としたエッチング　６３
５－１　緒言　６３
５－２　エッチング概念および方法　６４
５－３　ＥＣＲ電子ビーム励起ドライエッチング装置　６５
５－３－１　実験装置の構成　６５
５－３－２　電子・イオンビーム引き出し特性　６７
５－４　ＧａＡｓのエッチング特性　６８
５－５　電子・イオンビーム連続プロセス　７１
５－５－１　反応性イオンビームエッチング誘起損傷層の除去　７１

５－５－２　連続プロセスによる低損傷微細パータン転写　７３
５－６　カーボン直描マスク層による反転パターンエッチング　７５
５－６－１　カーボン直描層の堆積特性　７５
５－６－２　反転パターンエッチング特性　７８
５－７　ＧａＡｓ／ＡｌＧａＡｓ選択エッチング　８０
５－７－１　ＡｌＧａＡｓのエッチング　８０
５－７－２　$ＳＦ_{6}$ガスを用いた選択エッチング　８２
５－８　量子井戸試料による光学的加工損傷評価　８４
５－８－１　イオンビームプロセスとの損傷比較　８４
５－８－２　オーバーエッチング効果の検討　８８
５－９　２次元電子ガス試料による電気的加工損傷評価　９０
５－１０　まとめ　９２
参考文献　９４

第６章　結論　９５

謝辞　９８

研究業績　９９

著者経歴　１０６

第１章　序論

１－１　ドライエッチング技術の現状

近年の電子機器の発展はめざましく、高度情報化社会の礎となるコンピューターを例にとっても、その高性能化が我々の生活にもたらす影響は多大である。これらの機器の心臓部をなす半導体素子の研究開発は精力的に進められ、高速・高性能化の一途をたどっている。例えば、この分野の技術レベルを反映する半導体メモリーの集積化についても、現在では生産・開発レベルで64Mbit、研究レベルで256Mbitに達し、対象とする加工寸法は0.25μmルールに及んでいる[1]。一方、極微構造中での電子の閉じ込めや干渉効果を積極的に応用した新しい電子・光デバイスの発明・提案も相次ぎ[2-5]、ナノメーターレベルの極微構造形成技術が要求されている。

このような観点から微細加工技術は非常に重要であり、本技術の進歩は既存の電子デバイスの高性能化だけでなく、新デバイスや新現象の探索に必要不可欠となっている。従来のデバイス製造プロセスでは、図1-1に示す様に光露光や電子・イオンの集束ビームを用いた露光手法を用いて、基板上に精細なレジストパターンを作成した後、これをマスクとしたエッチング工程を経て微細構造を形成している。レジストパターンの作成では光露光によりクウォーターミクロン[6]、電子ビーム露光により数十ナノメーター[7,8]寸法のマスク形成が既に実現されている。一方、エッチング工程においては、この微細なマスクパターンを基板に忠実に転写する必要がある。

現在では、反応性イオンエッチング（RIE）[9,10]や反応性イオンビームエッチング（RIBE）[11-13]に代表される、方向性を持ったイオンビームを用いて、異方性に優れた加工方法を採用している。しかし、この様なイオンビームプロセスでは基板表面が加速されたイオンの衝撃に曝されるため、加工損傷層が導入される[14]。微細化が進むにしたがって、この加工損傷層の厚みはパターン寸法に対して大きな割合を占め、深刻な問題となっている。さらに、エッチング中はレジストマスクもイオン照射に曝されるため、レジスト材料とエッチャントとの化学反応が起こらない組み合わせにおいても、イオンビームの物理的なスパッタリング

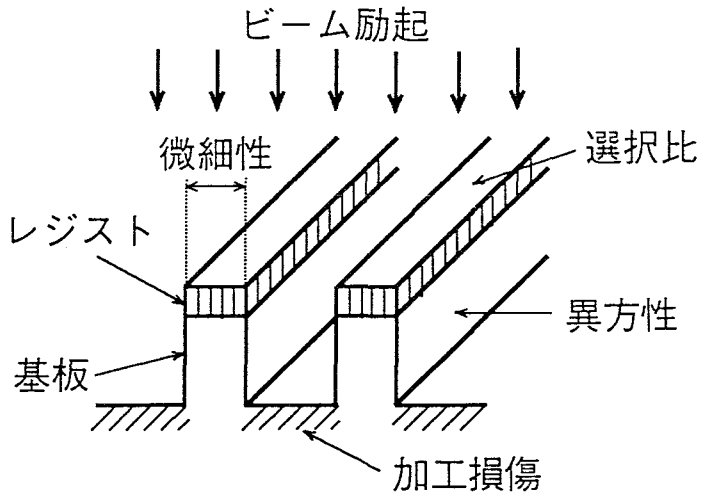


図１－１　微細構造形成におけるエッチング技術への要求

効果により、通常はマスク層のエッチングも同時に進行する。このため基板への所望のエッチングに耐えるために、レジストマスクにも一定以上の厚みが要求される。極微細なレジストマスク作成については、この厚みに対してパターン寸法が小さくなるため高精度の露光の妨げとなっており、レジスト材料との高選択比を実現できるエッチング方法の開発が望まれている。

これらの問題を解決する一つのアプローチとしては、方向性を保ちつつイオンビームの低加速化を図る試み[15-18]がなされ成果をあげているが、最表面層への損傷層の導入は依然危惧される問題である。また、低損傷性のみを追求した場合、ガス分子やラジカルを用いた気相エッチング[19-21]が有効であるが、等方的に進行するため任意形状の微細パターン転写は困難である。また、これらの低損傷プロセスを用いて、イオンビームで誘起された損傷層を除去するなどの提案もあるが、本質的な解決策とはなっておらず、新たなエッチング法の提案が期待されている。

１－２　本研究の目的と意義

低損傷、異方性ならびに高選択性を同時に兼ね備えたドライエッチングの実現は、前節で示したように電子・光デバイスの性能向上に大きく貢献するものであ

る。現在、広く普及している高電子移動度トランジスター（HEMT）などの化合物半導体ヘテロ構造を用いた超高速デバイスの製造についても、加工損傷による素子特性劣化の問題が指摘され、エッチングプロセスの改善が望まれている。また、近年研究レベルで注目を集めている、量子細線や量子箱[4]に代表される新デバイスの実現にあたっては、低損傷加工であることはもとより、極微構造を異種材料で埋め込む手法が効果的である[22,23]。これには、各種の薄膜成長装置と加工装置間で、基板を大気に曝すことなく連続的に実施する真空一貫プロセス[24-26]が有望視されているが、良質の3次元埋め込み構造の作製には極低損傷の理想的な加工面だけでなく、表面汚染の低減が重要である。既存のドライエッチング技術は、現在のところ上述の要求を必ずしも満足するものではない。

本研究の目的は、こうした状況をふまえて、低損傷かつ異方性と高選択性を有した新しいクリーンなドライエッチング技術の確立にある。その手段として、従来のイオンビーム応用に代えて、電子ビームによる表面励起反応を用いた加工法（電子ビーム励起ドライエッチング）を提案する。電子ビームを応用したエッチング技術は、集束電子線を用いて数件報告されている[27-29]が、従来のRIEやRIBEなどのイオンビームプロセスに代わる実用技術としての研究例は、現時点では報告がない。この電子ビーム応用技術は、概念的には現在のエッチングプロセスが抱える問題点を解決する可能性を持つ。さらに、そのエッチングメカニズムは、反応ガスが吸着した固体表面と電子線との相互作用に基づいており、表面科学の観点からも興味が持たれる分野である。

１－３　論文の構成

本研究では、電子ビーム励起ドライエッチングの実現に向けて、本技術の実証と基本特性評価、ならびに実プロセスへの展開のための様々な提案を行うと共に、そのエッチング機構の検討を行った。本論文は、図1-2に示す様に第１章の序論、第２章から第５章までの本文と、第６章の結論により構成されている。

第２章では、電子ビーム励起ドライエッチングを提案し、期待される特徴について述べる。反射高速電子回折（RHEED）用の電子銃を備えた実験装置を試作し、

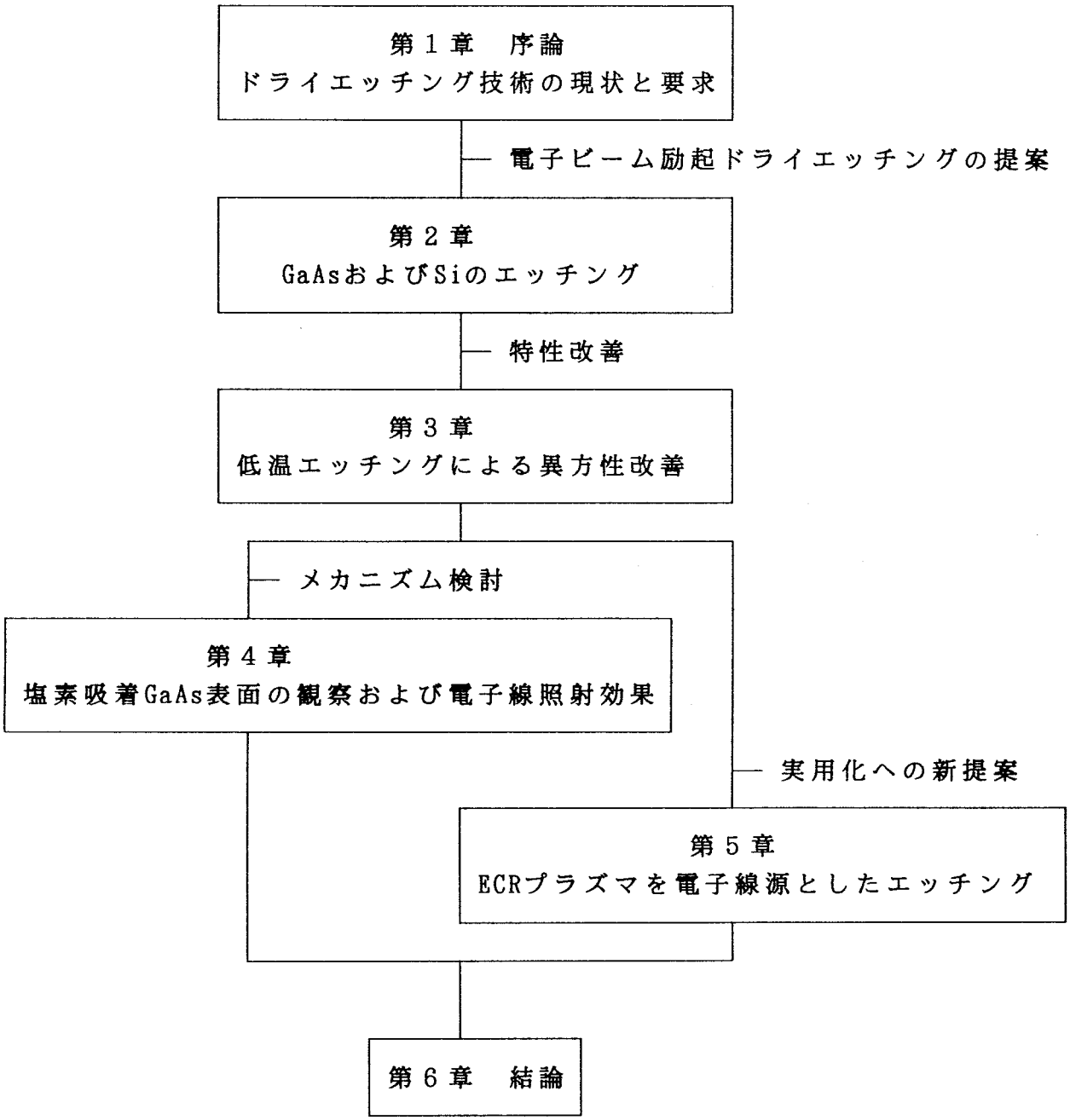

第１章　序論
ドライエッチング技術の現状と要求
電子ビーム励起ドライエッチングの提案
第２章
GaAsおよびSiのエッチング
特性改善
第３章
低温エッチングによる異方性改善
メカニズム検討
第４章
塩素吸着GaAs表面の観察および電子線照射効果
実用化への新提案
第５章
ECRプラズマを電子線源としたエッチング
第６章　結論

図１－２　本論文の構成

半導体材料の代表であるGaAsとSiのエッチングに適用した結果を示す。本エッチング法の基本特性を調べると共に、微細パターン転写を行った結果について述べる。また電子ビーム励起ドライエッチングの低損傷性を、フォトルミネッセンス法で評価した結果を示す。さらに、GaAs基板上に電子ビーム励起デポジションで形成した、原子層オーダーのカーボン超薄膜層が、電子ビーム励起ドライエッチングにおいては高耐性のマスクとして働くことを示す。

第３章では、微細パータン転写特性をさらに向上させるために、様々な温度域で電子ビーム励起ドライエッチングを行った結果について述べる。これは、ハロゲンガスと基板との反応性を制御し、異方性の改善を図るものである。まずGaAsの低温エッチングの実験結果を示し、サブミクロンパターン転写におけるエッチングプロファイルの改善について述べる。またエッチング中の反応生成物を、質量分析法によって評価した結果について示す。これらの実験結果をもとに、電子ビーム励起ドライエッチングの反応機構について検討する。

第４章では、電子ビーム励起ドライエッチングの反応メカニズムを検討するため、新たにビーム励起表面反応評価装置を試作し、X線光電子分光ならびにオージェ電子分光法によるその場観察手段を用いて、GaAs表面上への塩素の吸着状態を評価した結果を述べる。また、塩素ガス吸着GaAs表面と電子ビームとの相互作用を、電子線照射に伴う吸着塩素の脱離過程（電子衝撃脱離）として評価した結果を示す。さらに、得られた実験結果を理論計算の報告例と比較・検討し、塩素とGaAs表面との反応モデルを提案し、このモデルをもとにした電子ビーム励起のメカニズムについて考察する。

第５章では、本技術の実用化に向けて、ECRプラズマを電子線源とした電子ビーム励起ドライエッチングを提案し、その実証と実プロセスに要求される様々な応用技術を検討した結果について述べる。この提案は、アルゴンECRプラズマより引き出した低加速かつ高電流密度の大面積電子線シャワーを、エッチングに用いるものである。まず、新たに試作した超高真空対応ECRドライエッチング装置の基本特性評価を行った後、GaAsのエッチングを実施した結果を示す。またこの技術を応用して、同一の装置内で電子ビームおよびイオンビームプロセスを引き続き実施することで、低損傷性と高速性に優れた連続プロセスが可能であることを示す。また、AlGaAsのエッチングや実プロセスに重要なGaAs/AlGaAs選択エッチングを実

現した結果について述べる。さらに、電子ビーム励起ドライエッチングに伴う加工損傷を、GaAs/AlGaAs量子井戸試料のフォトルミネッセンス測定、ならびに2次元電子ガス試料のホール測定から光学的・電気的に精密評価した結果を示す。

第6章では、第2章から第5章までの研究成果を総括し、本研究で得られた主な結論をまとめる。

参考文献

[1] T. Sugibayashi et al.: ISSCC Digest of Technical Papers 50/51 (1993).

[2] T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu: Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) L225.

[3] A. D. Stone: Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2692.

[4] Y. Arakawa and H. Sakaki: Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 939.

[5] K. K. Likharev and A. B. Zorin: J. Low Temp. Phys. 59 (1985) 347.

[6] E. Tamechika, T. Horiuchi and K. Harada: Proceeding of 6th MicroProcess Conference, 1993, pp.44, Hiroshima.

[7] A. N. Broers et al.: J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 166.

[8] Y. Ochiai, M. Baba, H. Watanabe and S. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3266.

[9] S. W. Pang, J. N. Randall and N. W. Geis: J. Vac. Sci. & Technol. B4 (1986) 341.

[10] S. J. Pearton, U. K. Chakrabarti, W. S. Hobson and A. P. Kinsella: J. Vac. Sci. & Technol. B8 (1990) 607.

[11] N. W. Geis et al.: J. Vac. Sci. & Technol. 19 (1980) 390.

[12] S. Matsuo and Y. Adachi: Jpn. J. Appl. Phys. 21 (1982) L4.

[13] K. Asakawa and S. Sugata: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L653.

[14] S. Namba, M. Kawabe, N. Kanzaki and K. Masuda: J. Vac. Sci. & Technol. 12 (1975) 1348.

[15] S. Samukawa, Y. Suzuki and M. Sasaki: Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 403.

[16] T. Kosugi, R. Mimura, R. Aihara, K. Gamo and S. Namba: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2295.

[17] T. Bickl, B. Jacobs, J. Straka and A. Forchel: Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 1137.

[18] S. K. Murad, C. D. Wilkinson, P. D. Wang, W. Parkes, C. M. Sotomayor-Torres and N. Cameron: Proceeding of 37th International Symposium on Electron, Ion and Photon Beams, 1993, I1, San Diego.

[19] S. C. McNevin: J. Vac. Sci. & Technol. B4 (1986) 1216.

[20] N. Furuhata, H. Miyamoto, A. Okamoto and K. Ohata: J. Electronic Materials 19 (1990) 201.

[21] S. Sugata and K. Asakawa: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L564.

[22] B. E. Maile, A. Forchel, R. Germann and J. Straka: Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 807.

[23] A. Izrael et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3256.

[24] D. J. Ehrlich, J. G. Black, M. Rothschild and S. W. Pang: J. Vac. Sci. & Technol. B6 (1988) 895.

[25] L. R. Harriot, H. Temkin, Y. L. Wang, R. A. Hamm and J. S. Weiner: J. Vac. Sci. & Technol. B8 (1990) 1380.

[26] E. Miyauchi and H. Hashimoto: J. Vac. Sci. & Technol. A4 (1986) 933.

[27] J. W. Coburn and H. F. Winters: J. Appl. Phys. 50 (1979) 3189.

[28] S. Matsui, T. Ichihashi and M. Mito: J. Vac. Sci. & Technol. B7 (1989) 1182.

[29] M. Taneya, Y. Sugimoto, H. Hidaka and K. Akita: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L515.

第２章　ＧａＡｓおよびＳｉのエッチング

２－１　緒言

従来のエッチング技術は、一般に数100から数1000eVに加速された各種イオンビームを用いている。スパッタエッチングでは物理的なスパッタリング現象を、また反応性イオンエッチングや反応性イオンビームエッチングでは、イオン衝撃で基板表面に形成された活性領域がエッチャントとの反応性を高める効果を利用している[1]。これらのイオンビームによるアシスト効果は、基板構成原子の結合エネルギーを遥かに越えた高速イオン照射により得られるものであり、表面の非晶質化や格子欠陥の生成は避けられない。さらにチャネリングなどにより、異種原子の打ち込みによって、加工面より深い領域に損傷層が導入される。

一方、集束電子線によるアシストエッチングは、J.W.CoburnとH.F.Wintersにより1979年に報告されている[2]。彼らは、Si系の材料についてXeF_2ガス雰囲気中で、1500eVの集束電子線を照射することでエッチングが増速することを示した。この成果は、電子ビーム支援エッチングの可能性を最初に示したもので重要である。松井らは走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）を改造した実験装置を用いて、各種の反応ガスまたは原料ガス雰囲気中での集束電子線照射による、Si、GaAsならびにレジスト材料のアシストエッチング、さらには15nm径のタングステン堆積構造の形成を報告している[3-5]。また種谷らは、GaAs表面酸化膜を塩素雰囲気中で集束電子線のアシストエッチングによりパターニングを行い、GaAsの塩素ガスエッチングに対するマスク層として応用した例を報告している[6,7]。このように、電子ビームを応用した技術に対する関心が高まっている。

しかし、これらの実験では集束電子線を用いているため、スループットの観点から従来のエッチング法にかわる技術としては問題がある。また、高加速・高電流密度の電子線を基板に照射しているため、損傷層の形成が懸念されるだけでなく、その反応増速機構としても電子ビームによる加熱効果を無視できない。よって電子線励起の特徴を生かした、実デバイス作製への応用可能な新技術の開発が望まれる。

２－２　電子ビーム励起ドライエッチングの提案

本研究では、低損傷と異方性・高選択比を兼ね備えたドライエッチング技術として、電子ビーム励起ドライエッチングを提案する。その概念を図2-1に示す。本エッチング法は、マスクパターンを有する基板上の反応ガス吸着層の全面に、電子線シャワーを照射することにより、熱反応とは異なる表面反応を励起して、基板構成原子を揮発性の反応生成物として取り除いてエッチングを進行させるものである。その素過程は、図中に示したように反応ガス吸着層の形成と、電子ビーム照射による表面反応励起、ならびに反応生成物の脱離過程である。実際にはこれらの過程は密接に関連し、連続的に進行する。

ここでは反応励起の手段として、従来のイオンビームに比べて質量が無視できる電子ビームを用いているため、エッチングは純粋な化学反応として進行すると考えられる。したがって、イオンビーム照射のように基板表面の原子配列を乱すことはなく、イオン打ち込みなどの不純物導入の効果も無視できるため、低損傷エッチング実現への可能性を持つ。また、従来技術と同様に、方向性を有する電

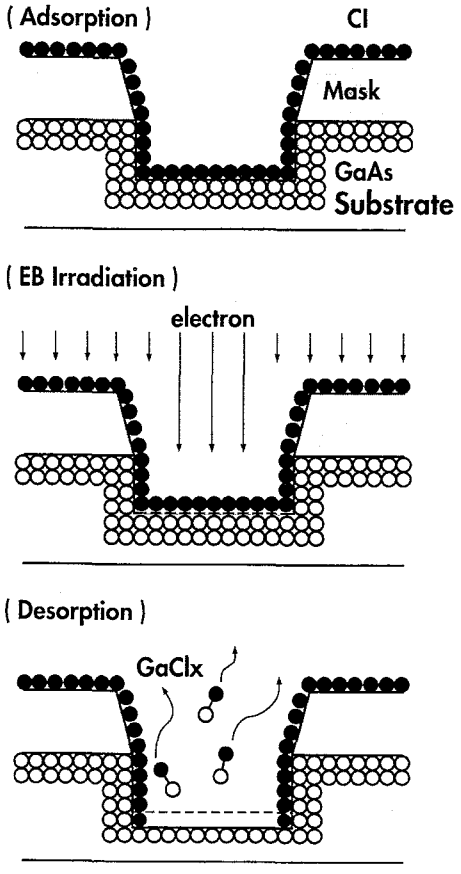


図２－１　電子ビーム励起ドライエッチングの概念

子ビームのアシスト効果に基づくために、異方性エッチングが期待される。さらにマスクとして、反応ガスに対して化学的に安定な材料を用いることで高選択性が実現できると考えられる。

電子ビーム励起ドライエッチングの実施にあたって、半導体材料の代表であるGaAsならびにSiのエッチングについて検討する。用いる反応ガスには、これらの材料と化合して、揮発性の高い反応生成物を形成する塩素ガスを選択した。従来エッチャントとして使用されるカーボンを含むガス（例えばCF_4）に対して、塩素ガスではポリマリゼーションその他の問題が起きないため、電子ビーム励起のエッチングプロセスにおいては有効である。また、電子線照射に際しては、基板温度上昇などの2次的な影響を排除して、電子線励起効果を評価するために、線源としてはフィラメントタイプの単純なものを用い、基板温度の上昇が無視できる低電流密度の条件下で基礎実験を行った。

２－３　実験装置

電子ビーム励起ドライエッチングの基礎実験を目的として試作した実験装置を図2-2に示す。本装置は真空チャンバー、電子銃、反応ガス導入機構および基板加熱・冷却機構から成る。真空排気系には反応ガス耐性を有するケミカル仕様の磁気浮上200Lターボ分子ポンプならびにロータリーポンプを用い、到達真空度は1×10^{-7}Torrである。電子線源は反射高速電子回折（Reflection High-Energy Electron Diffraction；RHEED）用の電子銃を改良したもので、フィラメント径を太くしてビーム電流を増大させて使用した。また50Lターボ分子ポンプで差動排気を行い、真空チャンバー内にガスを導入した状態でも電子銃の動作が可能である。反応ガスである塩素はバリアブルリークバルブを通じて真空チャンバー内に導入する。主排気系には大流量型のケミカルタイプターボ分子ポンプを使用し、10^{-2}Torrまで安定したガス導入が可能である。試料ホルダーは真空チャンバーの下側から、赤外線加熱ランプを用いて昇温可能である。また、試料ホルダー内に冷却水または液体窒素を循環させることで、最低-170℃まで基板を冷却できる。基板温度は熱電対を試料治具に接触させて測定した。さらに質量分析器によりm/e=200ま

でのエッチング中の反応生成物を検出することができる。

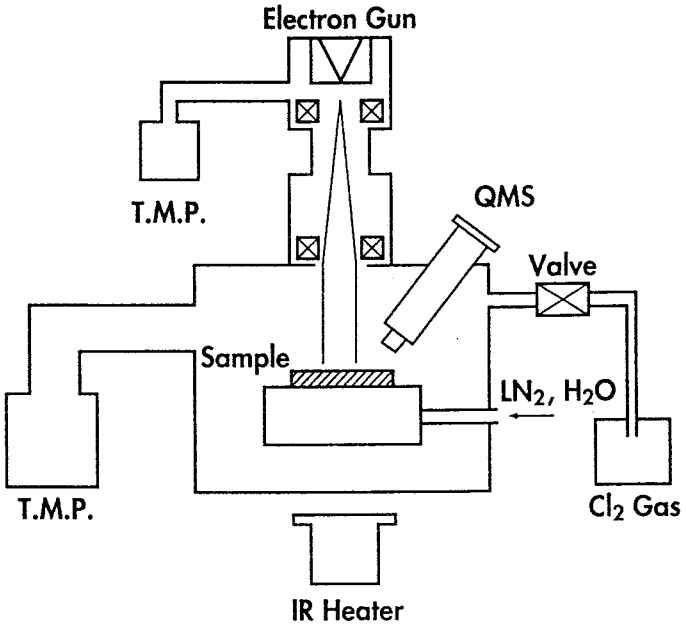


図２－２　RHEED用電子銃を備えた電子ビーム励起ドライエッチング装置

２－４　ＧａＡｓのエッチング

２－４－１　エッチング実証

基板には(100)GaAsウエハーを用いた。エッチング形状の観察には、集束イオンビームリソグラフィーによって露光したSAL601-ER7レジスト（Shipley社製）パターン付きの基板を使用した。またエッチング速度の評価には、0.3mm厚のステンレス板をGaAs基板に接触させてマスクとした。実験は、試料をホルダーにセットし、$2x10^{-6}$Torr以下まで排気してから基板を所望の温度に保持した後、真空チャンバーに塩素ガスを導入すると共に、試料に電子線を照射することでエッチングを行った。典型的な電子線の照射条件は加速電圧10kV、電流密度1.4μA/cm^2、ビーム径は4cmである。塩素ガス圧は$1.5x10^{-4}$Torrとした。

まず、実験条件を設定するために、基板処理ならびに基板温度を変えてエッチング実験を実施した。実験結果を表2-1に示す。基板処理条件としては、ウエハか

ら切り出したままと、塩酸中で1分間処理して自然酸化膜を除去してから純水中で5分間洗浄した後に窒素ブローで乾燥させた2種類の試料を準備した。また、基板温度は25℃または75℃とした。各試料の電子ビーム励起ドライエッチングを60分間行い、段差の有無を調べた。表2-1の結果よりエッチングが進行するのは、塩酸処理を施して基板温度75℃とした条件のみである。一般にGaAsの表面酸化膜は、塩素ガス耐性が高いことが報告されており[6-8]、比較的厚い自然酸化膜が残ったままでは、電子ビーム励起ドライエッチングが進行しないことが容易に理解できる。一方、塩酸処理後の純水洗浄ではGaAs表面に一定量の酸化膜が形成されるが、GaAsの酸化速度は遅いため5分間の洗浄では酸化膜厚は数原子層以下であると考えられる。基板温度が25℃の場合ではGaAsと塩素ガスとの反応性が乏しく、純水洗浄で形成された上述の酸化膜層をエッチングするのに時間を要する。したがって、この結果から、電子ビーム励起ドライエッチングに際しては、GaAs基板表面の酸化膜を除去すると共に、試料洗浄や搬送の工程で形成された極薄の酸化膜層をエッチングするために、75℃まで昇温する必要があることがわかる。

表２－１　各条件での電子ビーム励起ドライエッチング結果

基板温度	HCl処理	エッチングの有無
25° C	未処理	無
75° C	未処理	無
25° C	処理	無
75° C	処理	有

図2-3に塩酸処理を施したGaAs基板について、基板温度75℃とした時のエッチング深さの時間依存性を示した。実験は、塩素ガスのみを供給してガスエッチングを行った場合と、同様の条件で加速電圧10kV、電流密度1.4μA/cm²として電子ビーム励起ドライエッチングを行った場合について検討した。この結果より、両者についてエッチング量は時間に対して比例関係にあり、表面酸化膜によるエッチ

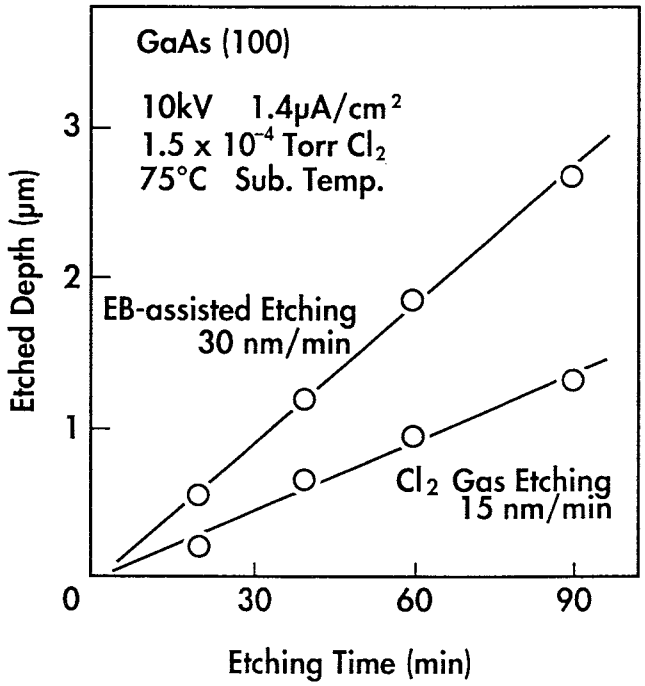


図２－３　塩素ガスエッチングおよび電子ビーム励起ドライエッチング結果

ングの時間遅れは殆ど観測されていない。その傾きからガスエッチング速度は15 nm/minと計算され、これまでに報告されている値に近い。一方、電子線を照射した場合では、各エッチング時刻において加工量はガスエッチングの2倍となり、エッチング速度は30nm/minである。本実験は電流密度の低い（1.4μA/cm²）条件で行っているため、電子線照射によるGaAs基板の加熱効果は計算上も、また試料温度の実測値からも数℃以下であり、エッチングの増速反応は試料の温度上昇の効果ではないことがわかる。

また、入射電子1個当たりGa塩化物を取り除く個数（エッチング率）は、約 60 atoms/electronと計算される。これは従来のイオンビームを用いたエッチングにおいて観測されるエッチング率[1]と比較して、予測される結果より非常に大きな値である。また、集束電子線によるXeF_2を反応ガスとして用いたSiの電子ビーム支援エッチングでも、100程度のエッチング率が報告されている[9]。これらの結果は、電子線励起の反応メカニズムは、イオンに比べて質量の軽い電子線の衝突が及ぼす物理的なスパッタリング効果では説明できないことを示している。したがって、電子ビーム励起ドライエッチングにおいては、従来のイオン励起のモデ

ルでは議論されていない基板表面の電子励起の効果を用いて、反応機構を理解する必要があると考えられる。この問題については、第３章にてエッチング特性の評価から、また第４章にて表面分析の結果から検討・考察する。

２－４－２　基本特性評価

図2-4は、GaAsの電子ビーム励起ドライエッチング速度の電流密度依存性を評価した結果である。エッチングは、基板温度75℃、塩素ガス圧1.5x10^{-4}Torr、電子線の加速電圧10kVとして実施した。図中には図2-3で得られた塩素ガスエッチング速度を破線で示した。これより電流密度の上昇に伴いエッチング速度は速くなるが、その増加傾向は徐々に緩やかになっていることがわかる。

高堂らによると[10]、塩素ガス中での集束電子線を用いたGaAsの電子ビーム支援エッチングにおいて、電流密度0.2A/cm^{2}の条件でのエッチング率は0.2 atom/electronと報告されている。したがって、これまで報告されている集束電子線を用いた電子ビーム支援エッチングにおいては、過剰な電子線照射条件で実施していた可能性がある。これらの結果は、電子ビーム励起ドライエッチングに際して、必要以上の高電流密度のビーム照射は基板への損傷や温度上昇を招く可能性があるため、注意を要することを示唆している。

図2-5は基板温度75℃、電流密度1.4μA/cm^{2}とした時の、電子ビーム励起ドライエッチングとガスエッチング速度の塩素ガス圧依存性を調べた結果である。これより各塩素ガス圧において、電子線照射によりエッチング速度が増加していることがわかる。また低圧領域では、塩素ガス圧の上昇によりエッチング速度は急激に増大するが、塩素ガスを3x10^{-4}Torrまで導入するとガスエッチングが支配的になっていることがわかる。

したがって、本実験装置を用いた場合は、電流密度は1.4μA/cm^{2}前後、塩素ガス圧は1.5x10^{-4}Torr付近が最適条件であることがわかる。

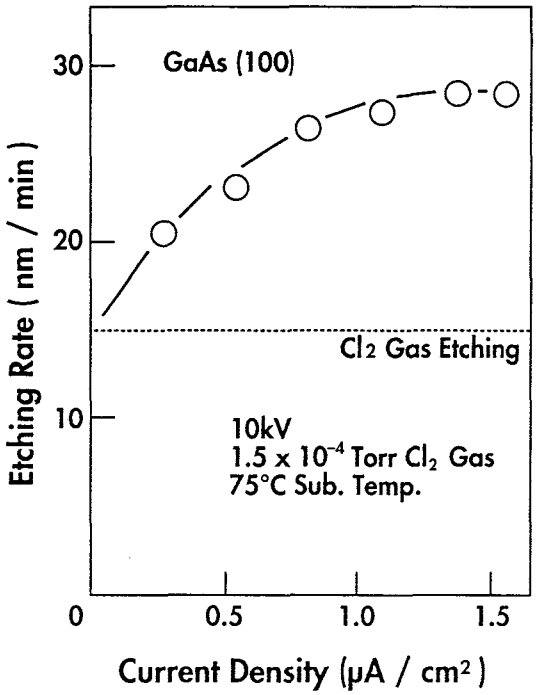


図２－４　電子ビーム励起ドライエッチング速度の電流密度依存

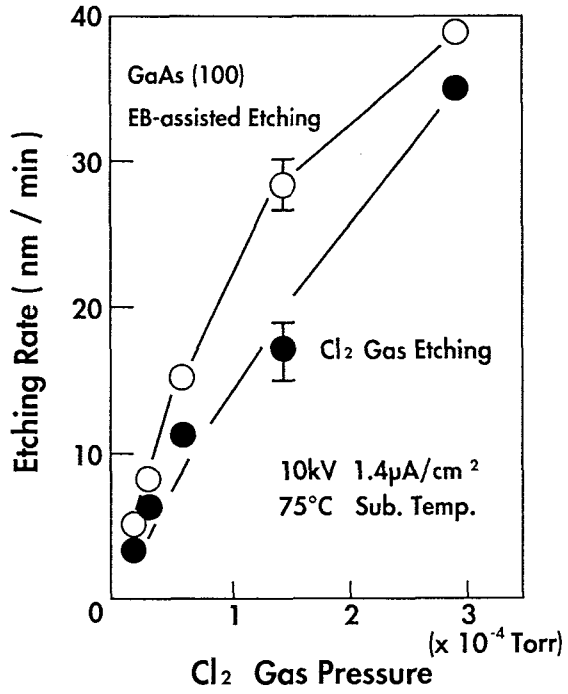


図２－５　塩素ガスおよび電子ビーム励起ドライエッチング速度の塩素圧依存

次に、レジストパターンをマスクとして、GaAs基板上に電流密度1.4μA/cm²、塩素ガス圧1.5x10⁻⁴Torrとして、電子ビーム励起ドライエッチングによりパータン転写を行った。図2-6は、レジスト剥離前のエッチング試料の斜め方向からの、走査型電子顕微鏡（SEM）観察の結果である。触針式表面粗さ計（αステップ）で測定したGaAsのエッチング深さは3μmであった。このSEM写真には、0.6μm厚のレジストパターンの下に、サイドエッチのためマスクの内側に後退したエッチング側壁が見られる。エッチング側壁の形状は、レジストマスクの凹凸を反映している。図2-3で観測した電子ビーム励起による促進効果により、横方向のサイドエッチ量は縦方向の加工量に比べて抑制され、電子ビームの方向性を反映した異方性エッチングが起きていることがわかる。また、エッチング側面は、通常のウエットエッチングやガスエッチングでは逆メサが現れる面方位であるが、電子ビームによって深さ方向のエッチングが2倍に増速されるため、側壁と加工底面は切り立った角をなし、基板に対してほぼ垂直な加工側壁が得られている。

図2-7は、この試料のレジスト剥離後の上方からのSEM観察結果である。両写真は、方向が90°回転したパターンのエッチング結果である。図中の下側がエッチング底面であり、若干の荒れが生じていることがわかる。古畑らは、基板温度が150℃以下の塩素ガスエッチングにおいて、加工面の荒れを報告している[11]。この原因としては、Ga塩化物とAs塩化物の蒸気圧が異なるために、ガスエッチング速度の面方位依存が生じているためであると考えられている。さらに、写真上方のエッチングパータンにおいて、一方の側壁は図2-6で述べた様にほぼ垂直な形状が得られているが、90°回転した側壁については(111)面が顕著に現れている。この結果は、GaAsの(111)面のガスエッチング速度が、他の結晶面に比べて遅いことを示した古畑らの報告に一致している。したがって、このエッチング条件では、電子ビーム励起ドライエッチングの異方性が十分でないため、エッチング深さが数μmに及ぶ場合には、ガスエッチングの特徴が混在した結果となることがわかる。

また、これらのエッチング結果から、(100)GaAs基板とSAL601-ER7レジストマスクとの電子ビーム励起ドライエッチングの速度比を求めたところR_{GaAs}/R_{Resist}=90となり、高選択比が実現できることがわかった。

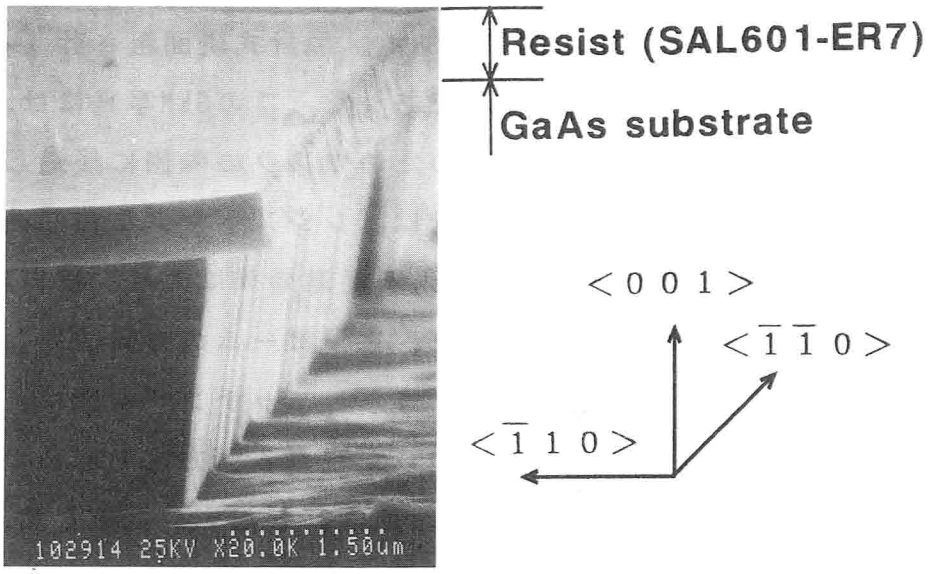


図２－６　レジストマスク付き(100)GaAsエッチングパターンの断面観察結果

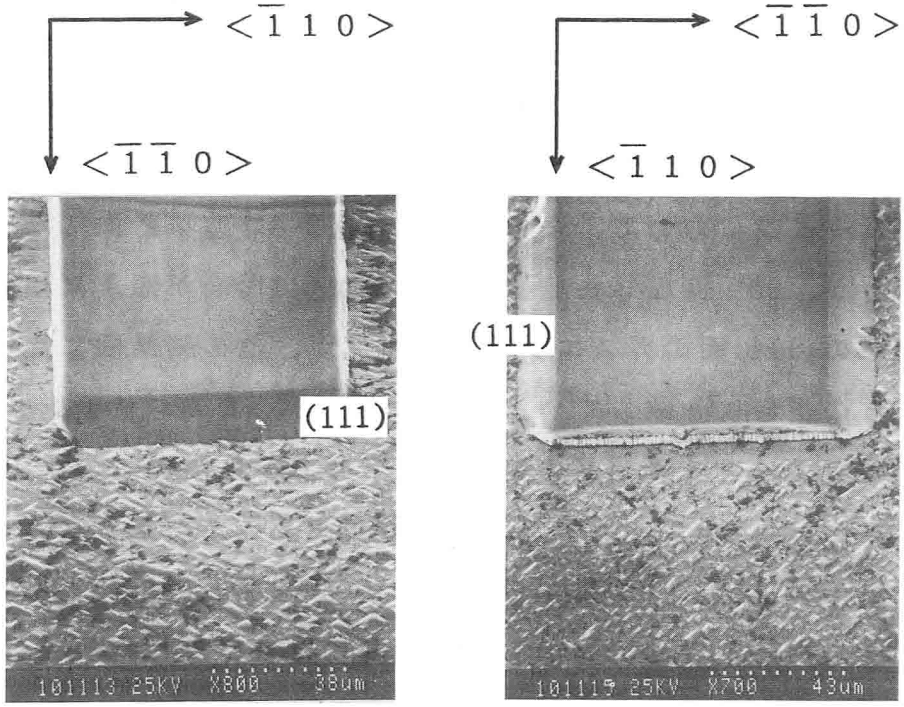


図２－７　(100)GaAsエッチングパターンの観察結果

２－４－３　微細パターン転写

図2-8は、集束イオンビームリソグラフィーで露光したレジストパターンをマスクとして、(100)GaAs基板上に線幅0.7μmおよび0.3μmの微細ラインパターンを形成した試料の、断面SEM観察結果である。基板温度は75℃、塩素ガス圧1.5x10^{-4}Torr、電流密度1.4μA/cm^{2}として電子ビーム励起ドライエッチングを行った。エッチング深さは0.35μmである。用いたレジストマスクの線幅は、それぞれ0.8μm、0.4μmであり、ガスエッチングに伴うサイドエッチの影響で、片側0.05μmのアンダーカットが生じたことがわかる。しかし、電子ビーム励起ドライエッチングによりガスエッチングに比べて異方性が改善され、微細パターン転写が可能であることが確認された。また、サイドエッチ量と縦方向のエッチング深さの比率は、図2-3で求めたガスエッチングと電子ビーム励起ドライエッチングの速度比（1:2）と異なっている。この原因としては、側壁への塩素分子の入射量の違いやガスエッチングの初期過程の影響ではないかと考えられる。

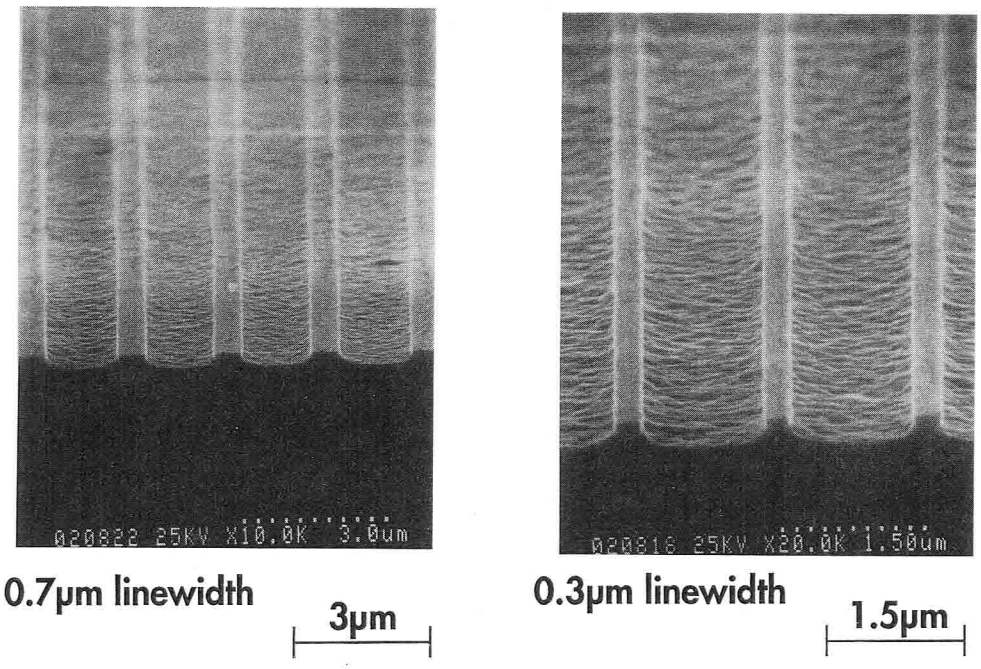


図２－８　電子ビーム励起ドライエッチングによるGaAs微細パターン転写結果
（ラインパターン方向は<011>に沿っている）

一方、問題点としては、サイドエッチは予想以上に抑えられているものの、電子ビーム励起ドライエッチングに対してガスエッチング速度が無視できないため、異方性に関しては満足な結果は得られず、図2-8に見られるように断面プロファイルは波打った形状となっている。また、エッチング底面は、図2-7と同様に平坦性に乏しい。これらについては、克服すべき問題点として次章以降の課題とする。

２－４－４　フォトルミネッセンス法による加工損傷評価

従来のエッチング法においては、イオンビーム誘起損傷が基板内に導入され問題となっている。典型的な損傷層は、最表面に非晶質層が存在し、さらに深い領域にわたって様々な種類の格子欠陥が形成されることが報告されている。この非晶質層の厚みは、ラザフォード後方散乱（Rutherford Back Scattering；RBS）法により数nmに達することが調べられている[12]。深部に広がる損傷層についても、フォトルミネッセンス（Photoluminescence；PL）法などの光学的手法[13]により、またショットキー接合の電流－電圧測定[14]やDLTS（Deep Level Transient Spectroscopy）法[15]などの電気的手法により評価がなされている。これらの光学的・電気的測定は、格子欠陥に対応した非発光再結合中心やバンドギャップ中の欠陥準位を検出するが、欠陥準位の起源や生成メカニズムの詳細については未だ研究対象である。また、エッチャントや真空チャンバー内壁から生じた不純物による、エッチング表面の汚染もデバイス特性に重大な影響を及ぼす。これらの表面汚染については、オージェ電子分光（Auger Electron Spectroscopy；AES）[16]やX線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy；XPS）法[17]により検出されている。いずれにしてもイオンビーム誘起損傷は様々な手法により、比較的容易に検出可能である。

本項では、電子ビーム励起ドライエッチングに伴う損傷をイオンビームを用いたエッチング法と比較検討するために、最も簡便な手法としてエッチング試料のPL測定を行った。本実験にはn型(100)GaAs基板（Siドープ；$1x10^{18}cm^{-3}$）を用いた。測定試料には未処理基板、塩素ガスエッチング、電子ビーム励起ドライエッチング、反応性イオンビームエッチング（Cl-RIBE）、イオンビームエッチング

（Ar-IBE）の5種類を準備した。未処理基板はウエハから切り出した試料を、塩酸中に1分間浸した後に純水洗浄を5分間施したものである。塩素ガスエッチングは洗浄後のGaAs基板を基板温度75℃、塩素ガス圧1.5x10^{-4}Torrとして図2-2の実験装置を用いて実施した。電子ビーム励起ドライエッチングは加速電圧10kV、電流密度1.4μA/cm^{2}の電子線照射条件で行った。Cl-RIBEならびにAr-IBEは、超高真空ECRドライエッチング装置を用いて実施した。エッチングに際しては基板温度75℃、アルゴンまたは塩素ガス圧1.5x10^{-4}Torr、マイクロ波出力300W（入射波；300W、反射波；0W）、加速電圧500Vとして行った。GaAs基板のPL強度は室温でも十分強いため、測定は室温下で励起光源にアルゴンレーザー（波長；514nm）を用いて実施した。それぞれの基板を平行移動可能なステージにセットし、光学系を固定したままPLスペクトルを連続して測定して、試料間の誤差を最小限に抑えた。したがって、各スペクトルの相対強度比較により損傷評価が可能である。

図2-9は、各試料のPL測定結果である。全てのスペクトルには、室温での測定であることを反映して870nm付近を中心としたGaAsのバンド端発光のブロードなピークが観測されている。スペクトルの半値幅に変化はないが、試料の作製手法によりピーク強度が異なっていることがわかる。Cl-RIBEやAr-IBEは、他の試料に比べて明らかに発光強度が低下しており、500eVに加速されたイオン照射による欠陥が導入されていることがわかる。特にAr-IBEについてはスパッタリング効果のみでエッチングを行っているため、発光の劣化は顕著である。これに対して電子ビーム励起ドライエッチングでは、PLスペクトル強度は塩素ガスエッチングに対して数％減少しているが、実験誤差範囲内であると考えられる。また、塩素ガスエッチングでは材料内部に光学的損傷を生じないと予想されるが、発光強度は未処理基板より低下している。この原因としては、塩素ガスエッチングおよび電子ビーム励起ドライエッチングでは、図2-7に示した様に表面ラフネスが確認されており、PL強度の劣化は試料表面の散乱効果によるものと考えられる。

以上の結果から、電子ビーム励起ドライエッチングは、従来のイオンビームを用いたエッチング方法に比べて、明らかに低損傷の加工法であることが明らかになった。

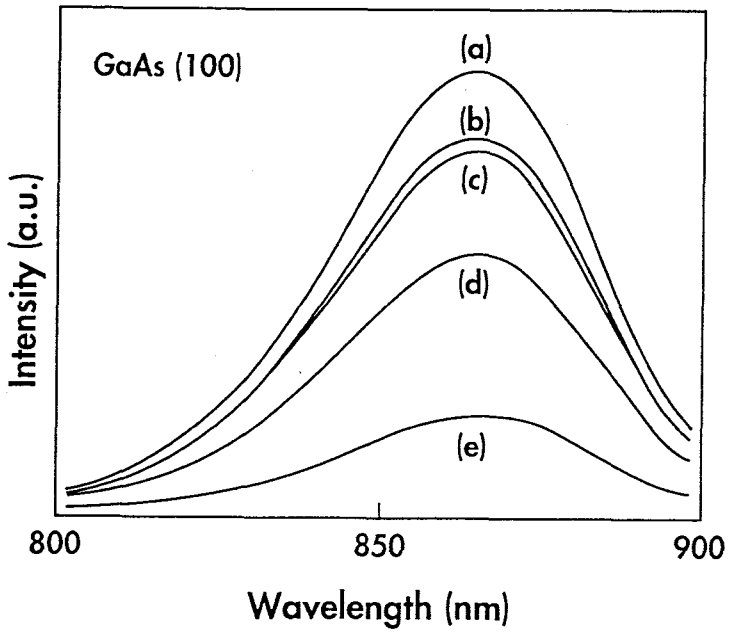


図２－９　GaAs基板および各種エッチング試料のPL測定結果
(a)GaAs基板,(b)塩素ガスエッチング,(c)電子ビーム励起ドライエッチング,(d)Cl-RIBE,(e)Ar-IBE

２－５　Ｓｉのエッチングと加工損傷評価

２－５－１　エッチング実証と微細パターン転写

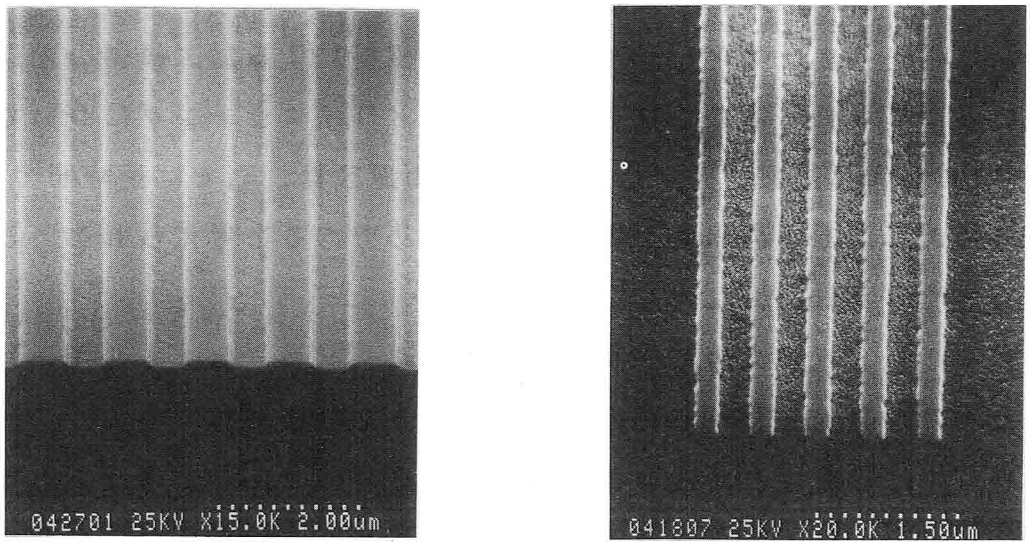
次に、この実験装置を用いてSiの電子ビーム励起ドライエッチングの可能性を検討した。エッチングには、SAL601-ER7レジストまたはSiO_2マスクパターン付きの(100)Si基板を用いた。表2-2は基板温度25℃、塩素ガス圧$1x10^{-4}$Torr、加速電圧10kV、電流密度1μA/cm^{2}として210分間（ドーズ量；$1.3x10^{-2}$C/cm^2）の電子ビーム励起ドライエッチングを行った後の加工量を、Si基板ならびにSiO_2とレジストマスク材料について示したものである。この結果から、GaAsのエッチング速度に対しては遅いが、Siについても塩素を反応ガスとした電子ビーム励起ドライエッチングが実現できることがわかる。エッチング速度は0.24nm/minと求まり、エッチング率は3 atoms/electronと算出された。Siの塩素ガスエッチングは、基板温度600℃以上の条件で開始することが報告されており[18]、ガスエッチングが寄

表２－２　Siの電子ビーム励起ドライエッチング結果

	Si (100)	SiO_2	Resist(SAL601-ER7)
Etched depth	50 nm	4 nm	80 nm

与しない温度条件でも電子線励起によるエッチングが進行していることがわかる。またSi基板のエッチング速度と、マスク材料であるSiO_2やレジストとのエッチング速度比はR_{Si}/R_{SiO2}=12.5、R_{Si}/R_{Resist}=0.63と求まり、Siの電子ビーム励起ドライエッチングではSiO_2をマスクとして用いることが有効であると言える。

図2-10は、集束イオンビームで露光したレジストパターンをマスクとして、Si基板上に電子ビーム励起ドライエッチングにより微細ラインパターン転写を行った試料のSEM観察結果である。(a)は幅0.6μmのラインパターンの断面写真であり、(b)は線幅0.3μmの転写結果である。エッチング深さは共に70nmである。これよりSiにおいても、マスク形状を忠実に再現した微細パータン転写が可能であることがわかる。また、平坦性についても良好な結果が得られている。



（ａ）　　（ｂ）

図２－１０　電子ビーム励起ドライエッチングによるSi微細パターン転写結果

２－５－２　フォトルミネッセンス法による加工損傷評価

Siについても電子ビーム励起ドライエッチングに伴う加工損傷評価を、PL測定から光学的に評価した。GaAsは直接遷移半導体で、PL発光は室温でも容易に観測可能であるが、Siは間接遷移半導体であるためPL強度は非常に弱く、測定に際しては試料を液体ヘリウムで4.2Kまで冷却して行った。図2-11は、Siの未処理(100)基板、および電子線照射、電子ビーム励起ドライエッチング、Cl-RIBEおよびAr-IBEを施した試料からのPLスペクトルである。電子線照射は加速電圧10kV、電流密度1μA/cm^{2}で行った。電子ビーム励起ドライエッチングでは、電子線照射と共に1x10^{-4}Torrの塩素ガスを基板に供給した。Cl-RIBEならびにAr-IBEは超高真空ECRドライエッチング装置により、基板温度25℃、塩素およびアルゴンガス圧1x10^{-4}Torr、マイクロ波出力300Wとして、300eVのイオンビームを用いて行った。

各試料からのPLスペクトルは波長1130nm付近に、Siのバンド端発光に起因する鋭いピークが見られている。図2-12は、加工損傷の効果を先のGaAsの場合と同様に、非発光再結合中心の生成によるバンド端発光強度の劣化として評価した結果である。本実験では試料の液体ヘリウム冷却を行っているために、試料間の測定を連続的に実施できない。したがって、各測定毎でPL強度にばらつきを生じるが、そのバンド端発光強度の変化は図のような傾向を示す。まず、電子線照射だけでは未処理基板とPL強度に変化はないが、Cl-RIBEならびにAr-IBEを実施した試料では、明らかに発光強度は劣化し、イオンビーム照射による加工損傷の効果がGaAsの場合と同様に見られている。電子ビーム励起ドライエッチングについても、PL強度はCl-RIBEと同程度まで低下している。この原因は、Siでは長時間のエッチングを要するため、加工中の損傷が蓄積されたためであると考えられる。しかし、その劣化の度合いはAr-IBEに比べて少ない。

一方、Siのバンド端発光のピークよりもさらに長波長（低エネルギー）側には、微弱でブロードな発光と1570nm付近に鋭いピークが観測されている。これらはバンドギャップ中に形成された浅い準位を介しての発光であると考えられる。未処理基板では1200nm～1800nmの波長域では目立ったピークは見られていない。したがって、各種の処理でこの波長域に現れる新しいピークから、加工損傷を評価できると考えられる。まず、Ar-IBEにおいては1200nm～1800nmの領域のブロードな

発光は、未処理基板を除く他の試料に比べて明らかに弱い。Cl-RIBE試料では、長波長域の発光が電子ビーム励起ドライエッチング試料に比べて強く見られている。図2-12のように、これら二つの試料ではバンド端発光強度に大きな差異はないが、浅い準位生成の観測からは電子ビーム励起ドライエッチングがCl-RIBEに対して低損傷性に優れていることがわかる。また、バンド端発光では劣化が観測できなかった電子線照射試料についても、1200nm～1300nmにかけて新たなピークが観測されている。これは高いドーズ量で高加速の電子ビーム照射を行った場合、何らか

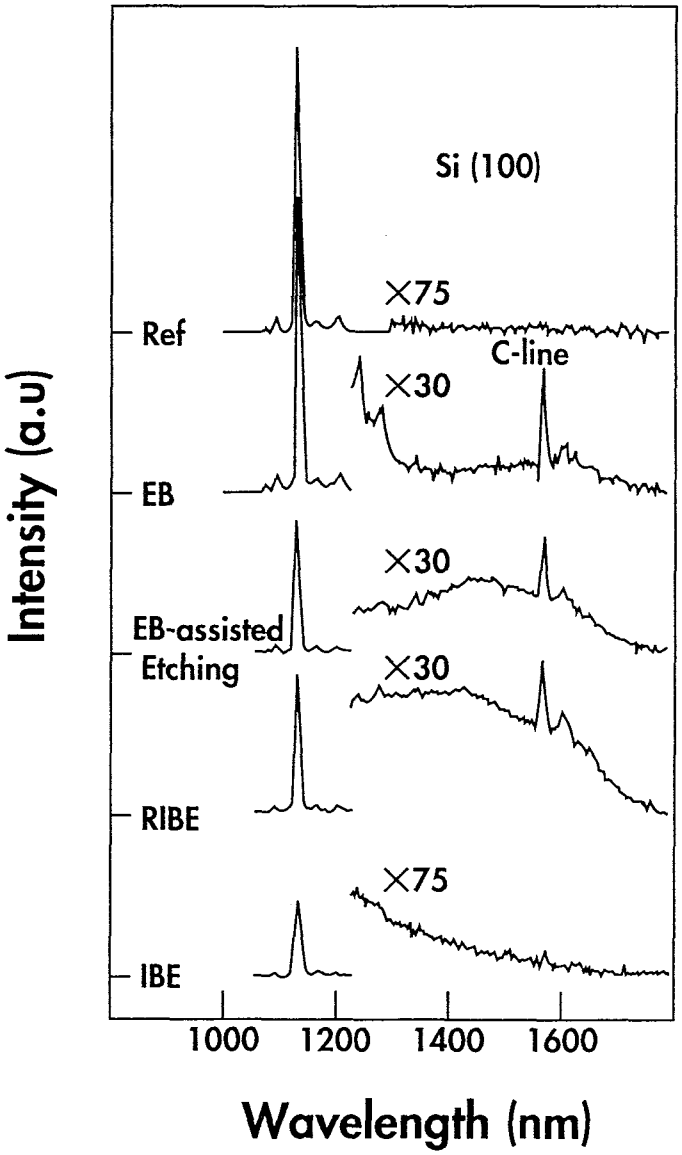


図２－１１　Si基板および各種エッチング試料の極低温PL測定結果

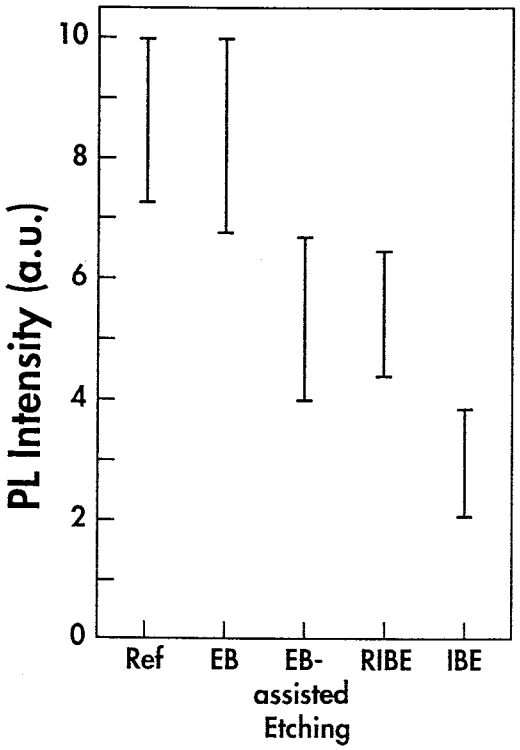


図２－１２　Si基板および各種エッチング試料のバンド端発光強度

の損傷層が形成されることを示している。さらに電子線照射、電子ビーム励起ドライエッチングおよびCl-RIBE試料には、1570nm付近に鋭いピークが観測されている。これはSi中のカーボン不純物に起因する発光であるとの報告があり[19]、真空中ならびに塩素ガス中の残留カーボンや表面汚染が、各種処理により基板内に侵入したと考えられる。

以上の結果から、電子ビーム励起ドライエッチングは低損傷加工法であると結論できる。しかし、Siのようにエッチング速度が遅く高ドーズ量を要する場合には、微少ではあるが電子線誘起損傷が発生することがわかった。電子ビームで損傷が誘起される例としては、最近GaAsについて数10keVの電子ビーム照射により、$1x10^{15}cm^{-2}$以上のドーズで電気的損傷が生じることが報告されている[20]。

２－６　電子ビーム励起デポジションによる反転パターンエッチング

２－６－１　カーボン層をマスクとしたＧａＡｓのエッチング

電子線励起による表面反応を応用した技術は、反応ガスを用いたエッチングだけでなく、堆積反応についても報告されている。A.N.Broersらは、集束電子線を用いて、メタル基板上に真空中の残留ガスに起因するカーボン堆積層を形成し、これをマスクとしてイオンビームエッチングにより微細パターンを転写している[21]。またカーボンの堆積に限らず、原料ガスを積極的に真空チャンバー内に導入して、様々な材料を堆積した例についても発表がある。一方、電子ビーム励起ドライエッチングでは、前述のようにレジスト材料との高選択性が得られる。これはスパッタ効果が無視でき、エッチングが純粋な化学反応として進行することを意味する。したがって、マスク材料として従来のレジストだけでなく、塩素ガスに対して耐性を示す材料であれば、超薄膜であっても十分な選択比を有するマスク層として機能すると考えられる。本節では、電子ビーム励起デポジションにより形成したカーボン超薄膜層を、電子ビーム励起ドライエッチングに対するマスク材料として用い、GaAs基板上に反転パターン形成を行うことを検討した。

図2-13に、カーボン堆積層をマスクとした、GaAsの反転エッチングのプロセスを示す。実験は図2-2に示した装置を用いて実施した。エッチングと同様に、レジスト（SAL601-ER7）パターン付き(100)GaAs基板を用いた。この試料を洗浄して装置にセットし、2×10^{-6}Torr以上の真空度で基板温度を25℃、加速電圧10kV、電流密度1.4μA/cm^{2}として60分間の電子線照射を行った。この工程でレジストマスクに覆われていない領域に、真空中の残留ガスからなるカーボン堆積層が形成されたと考えられる。この堆積層膜厚は、触針式表面粗さ計（縦方向分解能1nm以下）による測定では検出不可能であった。この試料を真空装置から取り出し、塩酸中に1分間浸してから純水中で洗浄してレジストパターンを剥離すると共に、表面酸化膜を除去した。その後再び実験装置にセットして、電子ビーム励起ドライエッチングを行った。基板温度、塩素ガス圧ならびに電子線照射条件はそれぞれ75℃、1.5×10^{-4}Torr、10kV、1.4μA/cm^{2}とした。

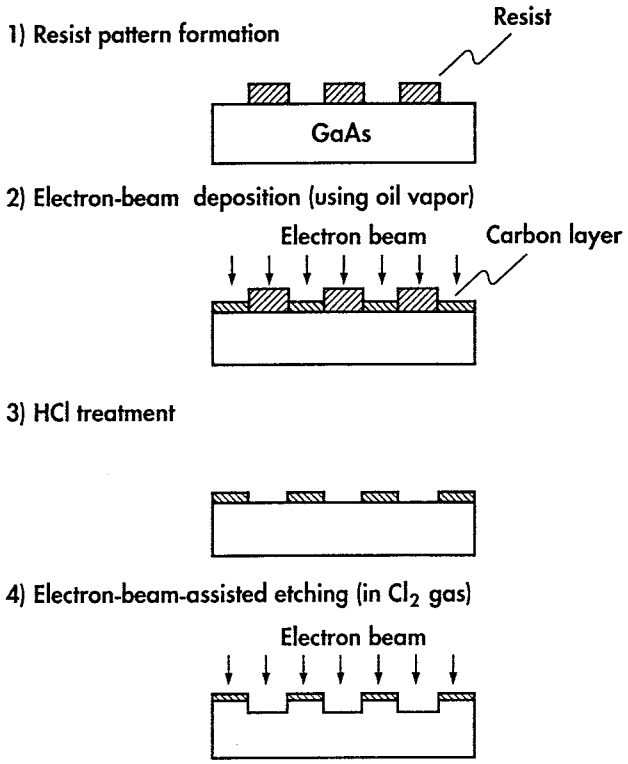
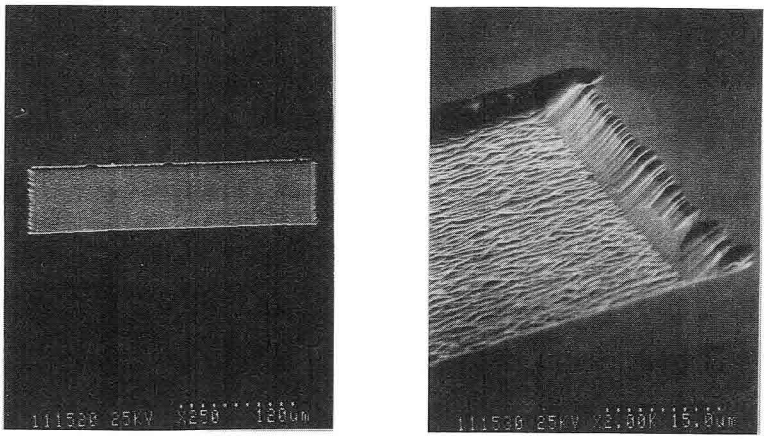


図２－１３　カーボン堆積層をマスクとした反転エッチングのプロセス

図2-14に、上述のプロセスで作成したGaAsの反転エッチングパターンと段差測定結果を示す。それぞれ写真の中央部がレジストに覆われていた領域であり、電子ビーム励起ドライエッチングによる加工が進行している。エッチング側壁には図2-7と同様の面方位依存性が現れていることがわかる。エッチング深さは約4μmに達している。これに対して、電子線に曝されていた領域では、エッチングが全く進行していないことがわかる。この結果は、電子ビーム励起デポジションで形成したカーボン堆積層は、GaAs基板表面の通常のカーボン汚染とは異なり、塩酸による酸化膜除去工程に耐えるだけでなく、電子ビーム励起ドライエッチングに対するマスク層として働くことを示している。

図2-15は、GaAs基板上の微細レジストマスクを用いて、カーボン堆積層から反転パターン転写した試料のSEM観察結果である。SEM写真中のライン領域は、最初にレジストに覆われていた部分で、電子ビーム励起ドライエッチングにより0.1μmの深さまで除去されている。これより、電子ビーム励起デポジション層を用いた反転パターン形成技術により、微細パターン転写が可能であることがわかる。



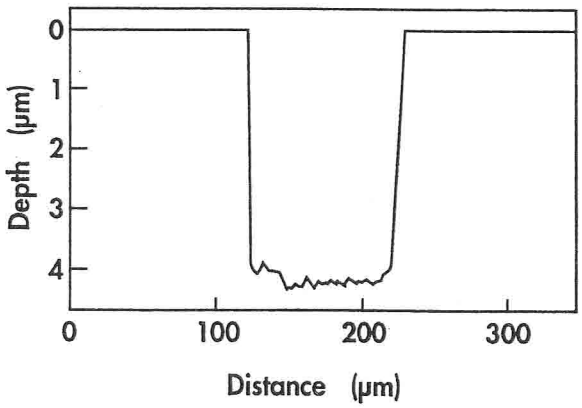


図２－１４　GaAs反転エッチングパターンのSEM観察ならびに段差測定結果

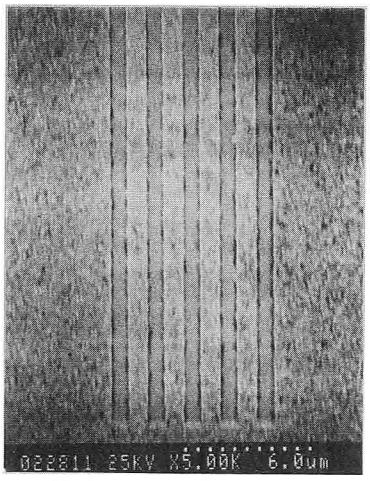


図２－１５　微細反転パターン転写結果

２－６－２　オージェ電子分光法による評価

反転パターン転写を行ったGaAs試料表面の、オージェ電子分光（AES）測定結果を図2-16に示す。AES測定は、電子ビーム励起ドライエッチングに耐性を示したカーボンが堆積した領域と、エッチングが進行した領域について実施した。基板を大気に曝たため、各AESスペクトルにはGaとAsのオージェピークに加えて、カーボンと酸素の信号が見られている。またエッチングに用いた塩素のピークも観測されている。エッチング耐性を示した領域からのスペクトルでは、エッチング面に比べてカーボンの信号が強いのに対して、酸素ピークが弱いことがわかる。これは、電子ビーム励起デポジションによるカーボン層の堆積を示すと共に、カーボン層の被覆でGaAs基板の酸化が抑制されたことを示唆している。

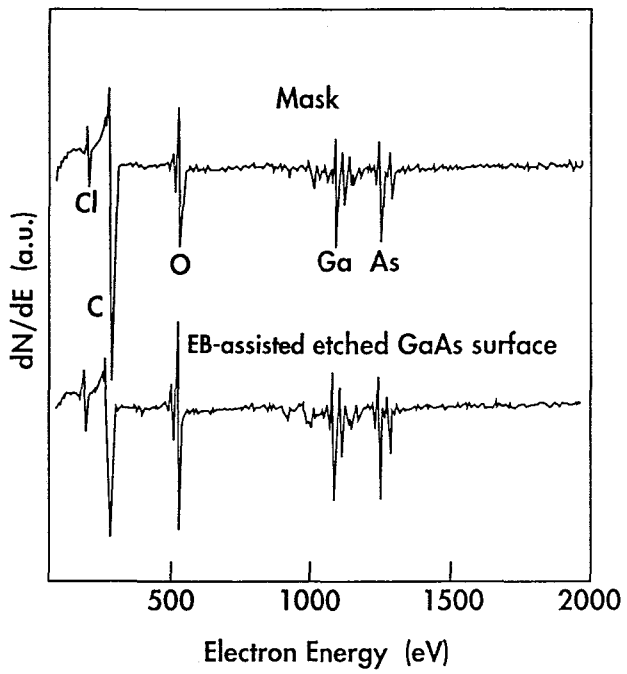
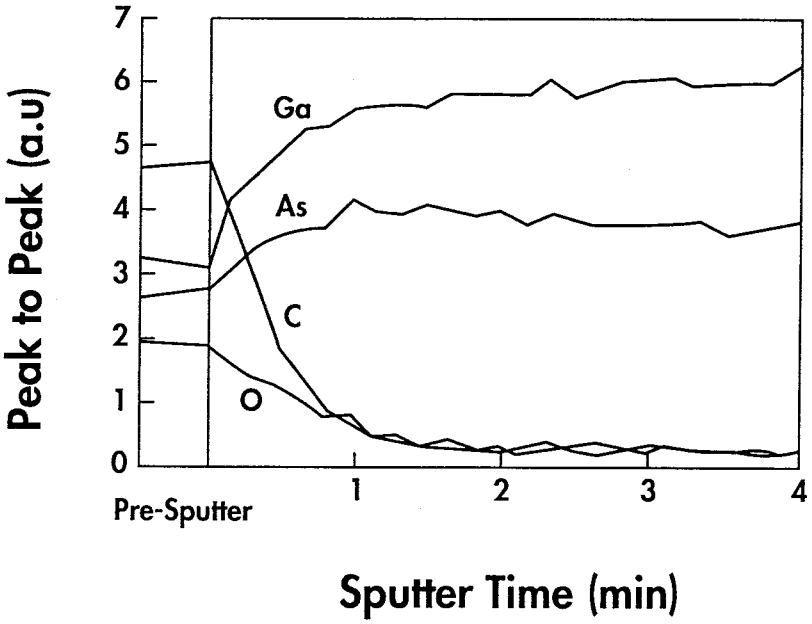
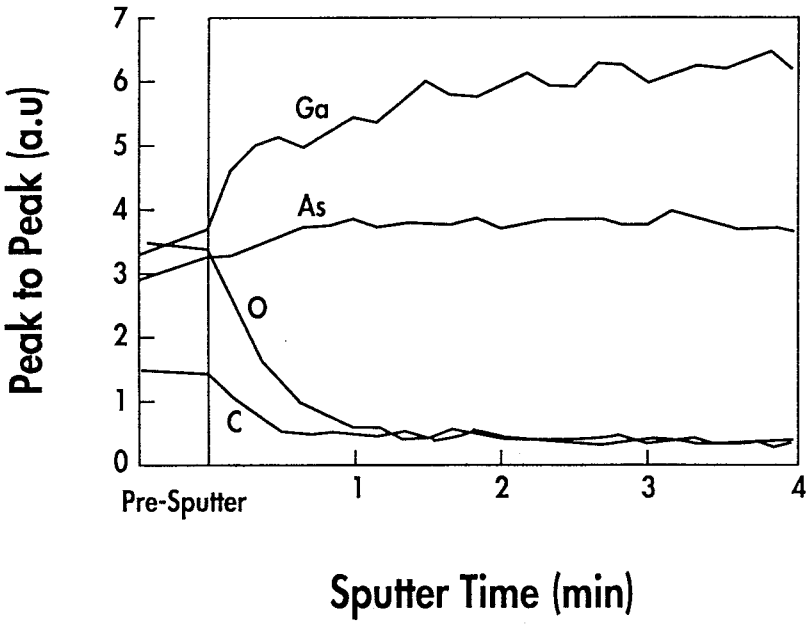


図２－１６　反転エッチング試料のAES測定結果

さらに、これらの測定点のアルゴンイオンスパッタリングによるAES深さ方向分析の結果を図2-17に示す。(a)はカーボン堆積層の測定結果であり、1分までのスパッタ時間では強いカーボンピークが観測されている。これに対して(b)のエッチング面からの結果では、30秒のエッチングでカーボン汚染が除去されている。こ



(a)



(b)

図２－１７　AES深さ方向分析結果

れらの結果は、アルゴンスパッタ速度を考慮すれば、電子ビーム励起デポジションによるカーボン堆積層の厚さが数nm以下であることに対応している。さらに(a)の結果から、この堆積層がBroersらが報告した様なイオンビームエッチングには耐えないほど薄いカーボン層であることは明かである。

また、図2-14のエッチング結果を考慮すると、カーボン層がGaAsの電子ビーム励起ドライエッチングに対して、数1000以上の高選択比を有していることがわかる。従来のレジストプロセスによる数10nmオーダーのリソグラフィー技術では、レジスト層の厚みが無視できないために集積化への妨げとなっていたが、ここで実現された超薄膜マスクの実現は、マスク寸法の微細性を向上させる意味でも効果的である。本技術によれば、上述のカーボン直描パターンについても、数原子層厚で電子ビーム励起ドライエッチングの高選択比マスクとして応用できることを示している。一方、様々な原料ガスを導入することで、カーボンの利用よりもさらに実用に適したマスク層の、電子ビーム励起デポジションによる形成も可能であると考えられる。

2－7　まとめ

電子線励起表面反応を利用した低損傷エッチング方法として、電子ビーム励起ドライエッチングを提案した。電子線源としてRHEED用電子銃を備えた高真空装置を用いて、低電流密度の電子線シャワーと塩素ガスの同時供給によるGaAsならびにSiのエッチング実証を行うと共に、その基本特性と応用を検討し、以下の結果を得た。

(1) 塩素ガス雰囲気中（1.5×10^{-4}Torr）で、加速電圧10kV、電流密度1.4μA/cm^{2}の電子線シャワーを75℃に昇温したGaAs基板に照射することで、エッチング速度がガスエッチングの2倍（30nm/min）に増速することを確認し、電子ビーム励起ドライエッチングの可能性を実証した。

(2) 電子ビーム励起ドライエッチングではGaAs表面酸化膜のエッチング速度が非常に遅いため、酸化膜除去処理ならびに、試料搬送中に生じる極薄の酸化膜によるエッチングの時間遅れを避けるため、基板を75℃程度に昇温する必要がある。

(3) 電子ビーム励起ドライエッチングの異方性ならびに、レジスト材料（SAL601-ER7）との高選択比を確認し、GaAs基板上にレジストマスクを用いての0.3μm幅の微細ラインパターン転写に成功した。

(4) フォトルミネッセンス法により加工損傷を評価した結果、電子ビーム励起ドライエッチングを行ったGaAs試料からのバンド端発光強度は、塩素ガスエッチングとほぼ同じであり、イオンビームを用いたエッチング方法（Cl-RIBE、Ar-IBE）に比べて明らかに低損傷性に優れていることを示した。

(5) Siについても電子ビーム励起ドライエッチングが実現可能であることを示し、レジストマスクによる幅0.3μmの微細ラインパターンの転写に成功した。

(6) Siの加工損傷評価を、極低温のフォトルミネッセンス法により調べ、バンド端発光強度ならびに浅い準位からのブロードな発光強度の相対比較から、電子ビーム励起ドライエッチングの低損傷性を実証した。さらに、ドーズ量が高い場合には、電子線照射のみでも損傷層が形成されることを示した。

(7) 電子ビーム励起デポジションにより、GaAs基板上に形成した数nm厚以下のカーボン堆積層が、電子ビーム励起ドライエッチングにおいては高選択比を有するマスク層として働くことを見い出し、この手法による微細反転パターン転写を行った。

参考文献

[1] 明石和夫、服部秀三、松本修 編：光・プラズマプロセシング，
日刊工業新聞社

[2] J. W. Coburn and H. F. Winters: J. Appl. Phys. 50 (1979) 3189.

[3] S. Matsui, T. Ichihashi and M. Mito: J. Vac. Sci. & Technol. B7 (1989) 1182.

[4] S. Matsui and K. Mori: J. Vac. Sci. & Technol. B4 (1986) 299.

[5] S. Matsui: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 134.

[6] M. Taneya, Y. Sugimoto, H. Hidaka and K. Akita: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L182.

[7] M. Taneya, Y. Sugimoto, H. Hidaka and K. Akita: J. Appl. Phys. 67 (1990) 4297.

[8] J. H. Ha, E. A. Ogryzlo and S. Polyhronopoulos: J. Chem. Phys. 89 (1988) 2844.

[9] S. Matsui and K. Mori: Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 1498.

[10] N. Takado, Y. Ide and K. Asakawa: Multichamber and In-Situ Processing of Electronic Materials (SPIE-The International Society for Optical Engineering, Washington USA, 1989) Vol.1188, pp.134.

[11] N. Furuhata, H. Miyamoto, A. Okamoto and K. Ohata: J. Electronic Materials 19 (1990) 201.

[12] S. Semura and H. Saitoh: J. Vac. Sci. & Technol. A2 (1984) 474.

[13] M. Kawabe, N. Kanzaki, K. Masuda and S. Namba: Optics 17 (1978) 2556.

[14] S. W. Pang: Solid State Technol. April (1984) 249.

[15] Y. Yuba, T. Ishida, K. Gamo and S. Namba: J. Vac. Sci. & Technol. B6 (1988) 253.

[16] R. A. Barker, T. M. Mayer and R. H. Burton: Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 583.

[17] M. Kobayashi, T. Kamijoh, H. Takano and M. Sakuta: Proceeding of Symposium on Dry Process, 1984, pp.31, Tokyo.

[18] K. Karahashi, J. Matsuo and S. Hijiya: Appl. Surf. Sci. 60/61 (1992) 126.

[19] K. Thonke, H. Klemisch, J. Weber and R. Sauer: Phys. Rev. B24 (1981) 5874.

[20] T. Wada, T. Kanayama. S. Ichimura, Y. Sugiyama, S. Misawa and M. Komuro: Proceeding of 6th International MicroProcess Conference, 1993, pp.98, Hiroshima.

[21] A. N. Broers, W. W. Molzen, J. J. Cuomo and N. D. Witteles: Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 596.

第３章　低温エッチングによる異方性改善

３－１　緒言

電子ビーム励起ドライエッチングは低損傷性、高選択性を備えた異方性エッチング方法であるが、少なくともこれまでの条件では、電子線励起によるエッチングの増速分はガスエッチングの2倍にすぎない。したがって、マスクパターンの高精度転写には、縦方向に進行する電子ビームアシストの速度に対して、横方向のサイドエッチを抑えることが要求される。しかし、GaAs表面酸化膜をエッチングするためには、基板を75℃に昇温する必要がある。この条件の電子ビーム励起ドライエッチングではガスエッチング成分は無視できず、図2-6のようにマスクパターンの内側にアンダーカットが生じ、充分な異方性が得られていない。改善策の一つとしては、さらに電流密度の高い電子線シャワーを用いることが考えられるが（この点については第５章にて検討する）、図2-2のようなフィラメントタイプの電子線源を用いた場合では、装置上数$\mu A/cm^2$が限界である。

本章では、もう一つの解決策としてGaAs表面酸化膜を除去した後に、低温条件の電子ビーム励起ドライエッチングを行い、側壁のガスエッチング成分を抑制して異方性の向上を試みる。田地らは、主にSi系の材料のイオンビームプロセスにおいて、低温エッチングを実施することで異方性ならびに、レジストマスクとの選択性が改善できることを既に報告している[1,2]。このようなイオンビーム励起については、熱エネルギーを遥かに上回る高エネルギーイオン照射で起きる反応を用いているため、低温下でもアシストエッチングが進行することは容易に理解できる。しかし、GaAsの電子ビーム励起ドライエッチングでは、ガスエッチングが停止する温度域で、アシスト効果が十分に引き出せるかという点は明かでない。また低温エッチングの特性評価は、反応機構解明の観点からも重要な情報を与えると考えられる。ここでは様々な温度条件で電子ビーム励起ドライエッチングおよび塩素ガスエッチングを行い、加工速度ならびに反応生成物を観測することで異方性の改善と、反応機構に関する検討を試みる。

３－２　ＧａＡｓの低温エッチング

試作した電子ビーム励起ドライエッチング装置は、赤外線加熱ならびに液体窒素と冷却水により幅広い温度制御が可能である。前章の結果から、この装置によるエッチングでは、基板洗浄後の試料搬送中に形成された表面酸化膜をエッチングするため、基板を75℃に昇温する必要がある。したがって、低温エッチングは図3-1に示すように、2工程に分けて実施した。まず(100)GaAs基板に塩酸処理を施して装置にセットし、基板温度150℃、塩素ガス圧1.5×10^{-4}Torr、加速電圧10kV、電流密度1.4μA/cm²で電子ビーム励起ドライエッチングを行い、GaAs酸化膜を取り除いた。この時のエッチング量は80nmとした。その後、塩素ガス供給、電子線照射ならびに基板加熱を中断し、試料ホルダーへの液体窒素または水の導入により試料の冷却を行う。冷却時の試料温度は、液体窒素循環で-170℃、水循環で25℃であった。試料温度が安定した後、低温下での電子ビーム励起ドライエッチングを実施した。試料冷却中の表面酸化は、エッチング面が塩素で覆われていることに加えて、高真空度の装置内であるため無視できると考えられる。

図3-2は、エッチング速度の基板温度依存性を調べた結果である。実験は各温度下で、60分間の塩素ガスエッチングまたは電子ビーム励起ドライエッチングを行

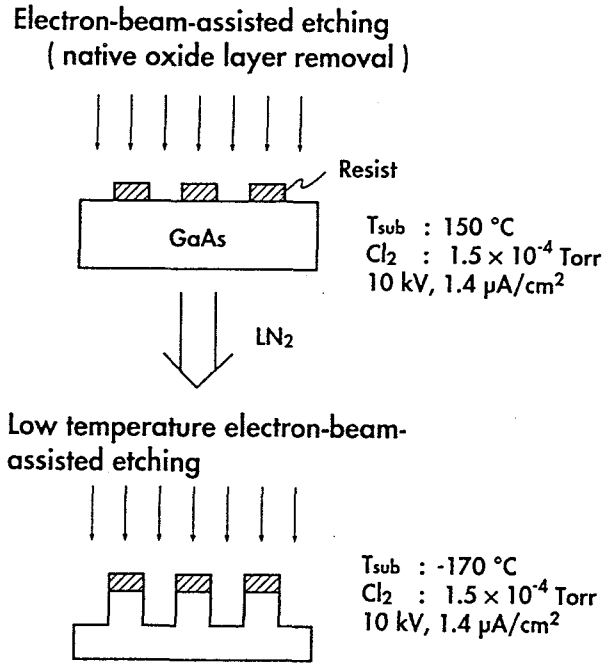


図３－１　低温電子ビーム励起ドライエッチングのプロセス

った時の加工量を測定した。低温エッチングの結果は、酸化膜除去のための150℃での加工量を差し引いた値を示した。この結果から、塩素ガスエッチングについては、基板温度が下がるにしたがってエッチング速度が減少し、-170℃においては完全に停止していることがわかる。これは-170℃ではGaならびにAsの塩化物が表面から脱離できないことからも容易に理解できる。一方、電子ビーム励起ドライエッチングについては、基板温度125℃の場合を除き各温度域で電子ビームアシスト効果によりエッチングが増速していることがわかる。最も注目すべき結果は、ガスエッチングが停止した-170℃でも、電子線照射下ではエッチングが進行している点であり、低温下での電子ビーム励起ドライエッチングが実現可能であることを示している。この時のガスエッチングとの速度比は理論上$R_{EB-assist}/R_{Gas}=\infty$、また基板温度25℃においても$R_{EB-assist}/R_{Gas}=3$と求まり、低温エッチング技術による異方性改善が可能であることが明らかになった。基板温度-170℃での電子ビーム励起ドライエッチング速度は6.5nm/minとなり、イオンビームプロセスに比べて遅いが、極微細構造のエッチングにおいては適切な範囲にあるといえる。

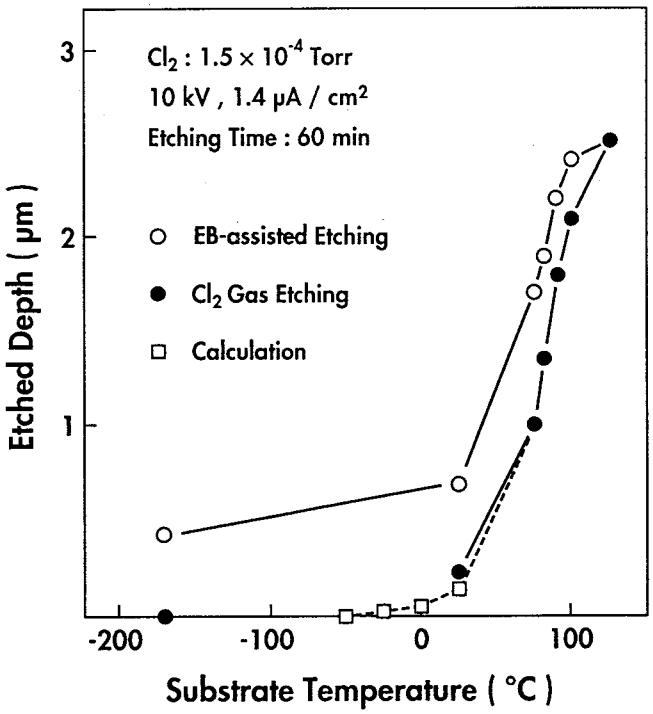


図３－２　エッチング速度の基板温度依存性

３－３　微細パターン転写

図3-3は、レジストマスクを用い、基板温度-170℃で電子ビーム励起ドライエッチングにより、GaAs基板上に線幅0.4μmならびに0.3μmの微細ラインパターン転写を行った試料のSEM観察結果である。エッチング深さは0.7μmである。図2-8で述べたように、基板温度75℃でエッチングを行った場合（エッチング深さ；0.35μm）では異方性が低く、アンダーカットが生じて断面プロファイルは波打った形状となり、0.3μm線幅で0.7μm深さの電子ビーム励起ドライエッチングを行うことは困難であった。しかし、この結果から低温エッチングにより異方性が増し、エッチングプロファイルが改善できることが明らかになった。また、エッチング底面についても、これまでの条件では面荒れが顕著に生じていたが、低温エッチングについては底面の平坦性も改善されていることがわかる。これは、基板温度75℃では電子ビーム励起の効果に対して、熱反応に支配されるガスエッチング速度の面方位依存性が顕著であるのに対して、低温エッチングでは熱反応が停止して、電子ビーム励起効果のみが現れたためであると考えられる。しかし、図3-3の断面形状は、ライン方向が逆メサ方向であることを反映し、逆テーパーの側壁形

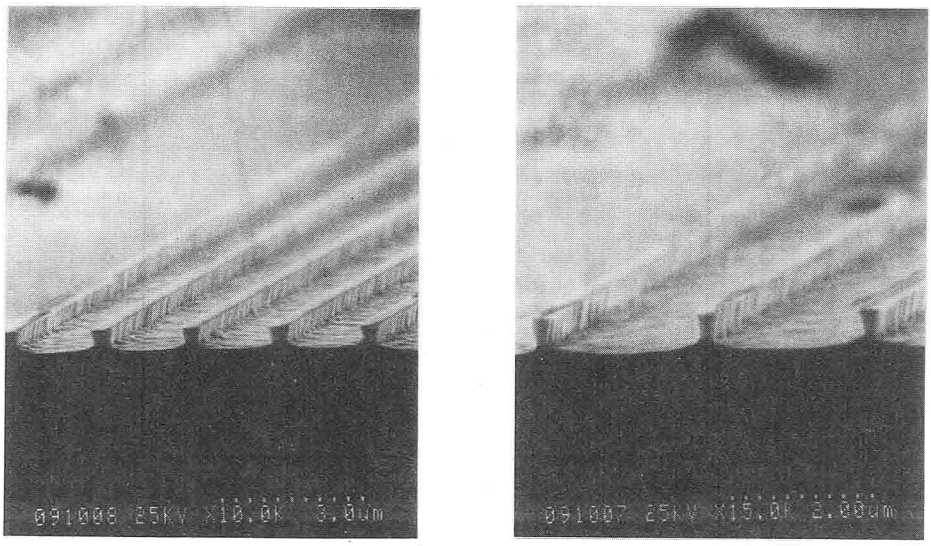


図３－３　低温エッチングによるGaAs微細パターン転写結果

状が若干現れている。この原因としては、入射電子がレジストマスクを透過してGaAs基板中で散乱を受けた後に脱出した成分や、底面で反射した成分により、側壁のエッチングが起きたためではないかと考えられる。

３－４　質量分析法による反応生成物評価

次に、電子ビーム励起ドライエッチングならびにガスエッチング中の反応生成物を、質量分析法により評価した。図3-4は基板温度100℃または-130℃として、電子ビーム励起ドライエッチングならびに塩素ガスエッチングを行った時の反応生成物を、質量分析器で測定した結果である。基板温度100℃での塩素ガスエッチングでは、GaおよびAsの塩化物（GaClx、AsClx、x=1,2,3）が観測され、どちらの塩化物についても、$GaCl_2$と$AsCl_2$が強く検出されている。しかし、基板温度150℃以下の温度域の塩素ガスエッチングの反応生成物は、$GaCl_3$と$AsCl_3$が支配的であるとの報告があり[3]、これら$GaCl_2$と$AsCl_2$信号は、$GaCl_3$ならびに$AsCl_3$が質量分析器のイオン化室で電子線衝撃により分解して生成されたものであると考えられる。また基板温度100℃で実施した電子ビーム励起ドライエッチングにおいても、GaClx、AsClx（x=1,2,3）などの反応生成物が観測され、その強度比はガスエッチングに類似していることがわかる。各ピーク強度は、エッチング速度比を反映して、電子ビーム励起ドライエッチングの方が、1.1～1.5倍強くなっている。この結果は、両者のエッチング反応が、全く異なった機構によるものではないことを示唆している。

一方、基板温度-130℃では塩素ガスのみをGaAs基板に供給しても、検出される信号は残留ガスと同レベルであり、エッチング反応が進行していないことを示している。しかし、電子ビームを照射した場合には、塩化物の信号が観測され、反応生成物が脱離していることがわかる。この結果は、低温での電子ビーム励起ドライエッチングの進行に対応する。またスペクトルの特徴から、低温エッチングにおいても反応生成物は、$GaCl_3$や$AsCl_3$が主であることが予想される。しかし、これらの塩化物は、-170℃では熱反応で脱離しないことから、電子線アシスト効果として反応生成物の脱離促進効果があげられることがわかる。

電子線照射に伴う基板構成原子や吸着原子の脱離現象は、電子衝撃脱離（Electron-Stimulated Desorption；ESD）として知られている[4,5]。特に、水素吸着Si表面の電子衝撃脱離は、種々の表面分析手段で検出困難な水素の定量法[5-7]として、またハロゲン原子については吸着様式の評価手段[8-10]として有効であり、いくつかのモデルの提案が行われている。しかし、上述のような電子ビーム励起のエッチングにおける反応生成物の脱離現象は、非常に複雑であり研究例は少ない。本実験で観測した、GaおよびAs塩化物の脱離過程が、従来と同様のモデルで説明できるかは疑問であるが、広義の電子衝撃脱離現象としてとらえるべきである。

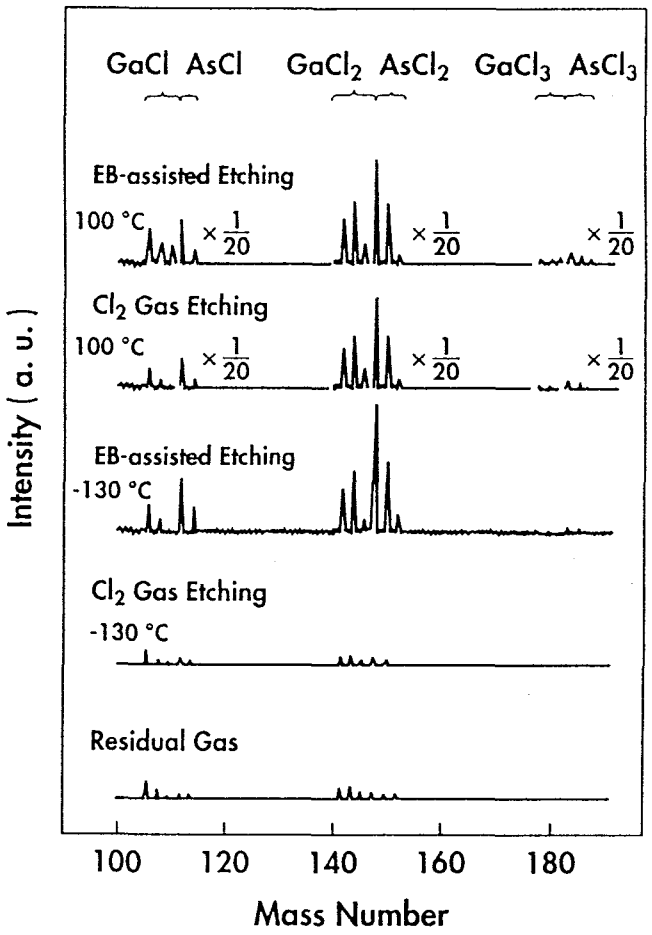


図３－４　エッチング中の反応生成物の質量分析結果

３－５　反応機構の検討

ガスエッチングならびに電子ビーム励起ドライエッチングは、図3-5に模式的に示すようにGaAsと塩素から熱反応または電子線励起反応により、GaClxやAsClxの反応生成物を形成して取り除くものである。このエッチング反応が、始状態から熱的なエネルギーを介して何らかの障壁を越えて終状態に達する（熱活性化過程に従う）場合、反応速度（エッチング速度；R）は基板温度（T(K)）に対して、以下のアレニウスの式に従う。

$$R = A \cdot \exp(-Ea/RT)$$

ここでEaは活性化エネルギーであり、図3-5に示したエネルギー障壁の高さに対応する。エッチング反応はGaAs表面への塩素吸着、塩化物の形成、そして反応生成物の脱離などの一連の過程をたどるが、一般に活性化エネルギーはこれら素過程のうちの律速段階が進行するためのエネルギー障壁に対応する。図3-6は、図3-2に示したエッチング速度の基板温度依存性を、上式に従って$10^3/T-\ln(R)$でプロット（アレニウスプロット）した結果である。塩素ガスエッチングでは、基板温度25℃～100℃の全ての測定結果は直線上にならび、その傾きから活性化エネルギーは7kcal/mol（0.3eV）と求まる。これは100℃～150℃の温度範囲でのGaAsの塩素ガスエッチングで、古畑らが求めた値（10kcal/mol）[3]に比較的よい一致を示す。彼らは実験から求めた活性化エネルギーと$GaCl_3$の気化熱が近いことから、

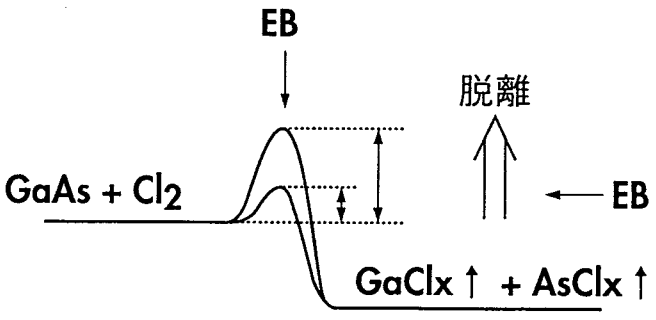


図３－５　エッチングの反応機構の模式図

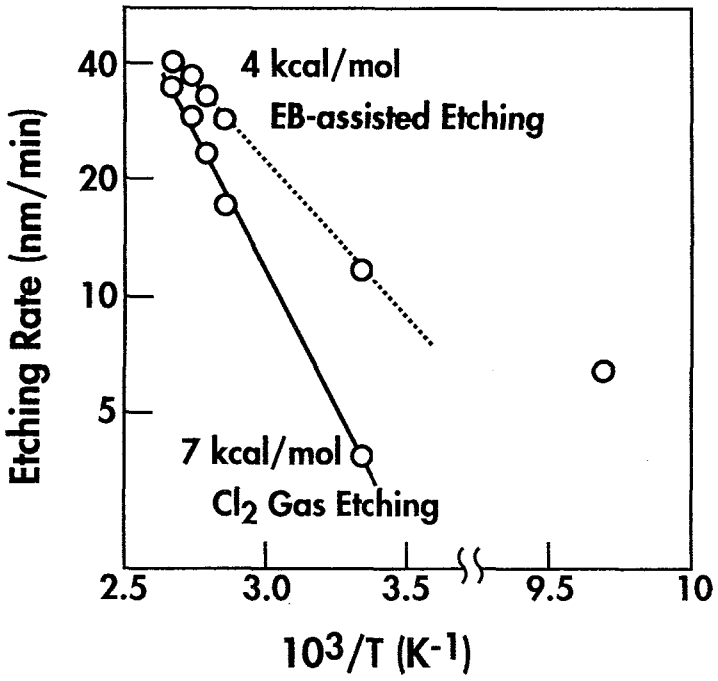


図３－６　エッチング速度の基板温度依存性のアレニウスプロット

塩素ガスエッチングの律速段階は$GaCl_3$の脱離反応であると考察している。また、図3-6中の実線の延長から、基板温度-170℃で塩素ガスエッチングが停止することは明かである。

一方、電子ビーム励起ドライエッチング速度の温度依存性は、25℃～100℃の範囲では各測定点が直線上にならび、その傾きから活性化エネルギーは4kcal/mol（0.17eV）と計算される。この結果の解釈としては、以下のいくつかの場合が考えられる。まず電子線励起の機構として、前述したようなGaClxおよびAsClxの広義の電子衝撃脱離が起きていることは明かであり、この脱離効果が基板温度に依存しないと仮定すれば、図3-6中の電子ビーム励起ドライエッチング速度の温度依存性は、ガスエッチング速度に脱離増速分を加えた値として理解できる。この場合は、電子線励起効果として脱離促進のみを考慮した機構である。もう一つとしては、低温域と25℃以上の温度域で別の律速反応が存在し、低温では電子衝撃脱離による反応促進が、また25℃以上では熱活性化過程に従う異なった律速段階が顕著に現れている可能性がある。この場合、電子線照射により活性化エネルギーが塩素ガスエッチングの7kcal/molから4kcak/molに減少する効果があることを示

唆している。さらに、電子ビーム励起ドライエッチングでも、ガスエッチングにおいて古畑らが指摘したような脱離反応が律速段階であるとするならば、電子線励起の効果として塩化物生成が促進される効果は、上述のアレニウスの式中の係数Aの増大として反映される可能性がある。

3－6　まとめ

電子ビーム励起ドライエッチングの異方性改善を図るため、ガスエッチングを抑えた低温条件での実験を行った。様々な温度条件での実験から、エッチング速度ならびに反応生成物を評価し、以下の結果を得た。

(1) 表面酸化膜を除去したGaAs表面では、塩素ガスエッチングが停止する-170℃の基板温度でも電子ビーム励起ドライエッチングが進行し、異方性改善が可能であることを見い出した。

(2) レジストマスクを用いて線幅0.3μmの微細ラインパターン転写を行い、低温下での電子ビーム励起ドライエッチングによる異方性の増大で、より良好なエッチングプロファイルが得られると共に、エッチング底面の平坦性をも改善できることを示した。

(3) 電子ビーム励起ドライエッチングならびに塩素ガスエッチング中の反応生成物を質量分析により評価した。基板温度100℃での両者の質量スペクトルは類似しており、GaおよびAsの塩化物の脱離を観測した。また、基板温度-170℃では、電子ビーム励起ドライエッチングのみでこれらの塩化物を検出した。

(4) 塩素ガスエッチングが熱活性化過程（活性化エネルギー：7kcal/mol）に従うのに対して、電子ビーム励起ドライエッチングでは電子線励起による反応生成物の脱離促進機構（広義の電子衝撃脱離）が働くために、低温下でもエッチング反応が進行することを示した。

参考文献

[1] S. Tachi, K. Tsujimoto and S. Okudaira: Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 616.

[2] S. Tachi et al.: Extended Abstracts of 20th Conf. Solid State Devices and Materials, 1988, pp.553, Tokyo.

[3] N. Furuhata, H. Miyamoto, A. Okamoto and K. Ohata: J. Electronic Materials 19 (1990) 201.

[4] R. D. Ramsier and J. T. Yates,Jr: Surf. Sci. Reports 12 (1991).

[5] 安江常夫，一宮彪彦，大谷俊介：表面科学 11 (1990) 2.

[6] 上田一之，児玉真二，高野暁巳：表面化学 13 (1992) 17.

[7] R. S. Becker, G. S. Higashi, Y. J. Chabal and A. J. Becker: Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1917.

[8] M. J. Bozack, M. J. Dresser, W. J. Choyke, P. A. Taylor and J. T. Yates,Jr: Surf. Sci. 184 (1987) L332.

[9] S. M. Mokler and P. R. Watson: Solid State Commun. 70 (1989) 415.

[10] S. M. Mokler, P. R. Watson, L. Ungier and R. Arthur: J. Vac. Sci. & Technol. B10 (1992) 2371.

第４章　塩素吸着ＧａＡｓ表面の観察および電子線照射効果

４－１　緒言

これまで電子ビーム励起ドライエッチングの実証と応用を目的として、エッチング反応を加工速度や基本特性として評価し、この結果をもとに電子ビーム励起ドライエッチングの反応機構を、マクロな観点から検討した。本章では、塩素吸着（塩素ガスエッチング）GaAsの表面分析を行うと共に、この表面への電子線照射効果を観測することで反応形態を評価し、塩素によるGaAsのエッチング機構ならびに電子ビーム励起効果を検討・考察することを目的とした。

GaAsのエッチング反応は図3-5で示したように、様々な励起条件下でのGaとAsの塩化物の形成反応に帰着できる。そのメカニズム解明にあたっては、塩素がGaAs表面にいかに吸着して塩化物を形成し、表面から脱離するのかを知ることが重要である。この問題に関しては、近年、実験と計算の両面から検討がなされている[1-7]。GaAs清浄表面へのハロゲンの吸着過程の観察は、表面敏感な条件に波長選択した光電子分光法により、いくつかの研究例が報告されている[1,8]。これらの実験は、主にモノレーヤー以下のハロゲン被覆率で生じる表面状態の変化を観測しており、GaAs表面とハロゲン原子との初期反応を理解する上で重要である。しかし、実際のエッチングプロセスのように、過剰な塩素供給下での研究例は少ない。したがって、塩素を十分に供給した条件での、GaおよびAs塩化物の生成過程を調べるために、塩素ガスエッチング後のGaAs表面を、X線光電子分光法（XPS）ならびにオージェ電子分光法（AES）でその場観測を行った。さらに、塩素吸着GaAs表面からの電子線照射に伴う脱離現象（電子衝撃脱離）を観測し、表面と電子線との相互作用を調べた。

４－２　ビーム励起表面反応評価装置

試作した実験装置（ビーム励起表面反応評価装置）の構成を図4-1に示す。本装置は分析室、反応室および試料交換室の3チャンバーから成る。分析室はイオンポンプで排気し、到達真空度は$2x10^{-10}$Torrである。反応室ならびに試料交換室は、300Lケミカル仕様ターボ分子ポンプ、150Lターボ分子ポンプで排気し、到達真空度はそれぞれ$7x10^{-9}$Torr、$1x10^{-7}$Torrである。分析室には円筒鏡型エネルギー分析器（CMA）、XPS用のX線源、差動排気型アルゴンイオン銃が備え付けられている。CMAはダブルパスタイプであり、高分解能測定が可能であると共に、AES測定用の電子銃内蔵型であり、CMA単体でAES測定ができる。また、X線源と併用することでXPS測定が可能である。X線源はAlまたはMgのターゲットを持つ。XPSおよびAES測定に際しては、GaAs基板上の吸着原子を評価するため、表面敏感な測定が要求される。したがって基板を傾斜させて、試料表面からCMAの仰角を10°とした。CMAの取り込み角は42°であるため、試料表面から脱出してくる光電子の事実上の取り込み角は 0°～31°の範囲となる。また、アルゴンイオンビームによる試料表面のクリーニングが可能である。反応室にはバリアブルリークバルブを通じて、反応ガスである塩素を導入可能である。この装置を用いて、塩素吸着GaAs試料を大気に曝すことなく、XPSならびにAES測定が可能となる。

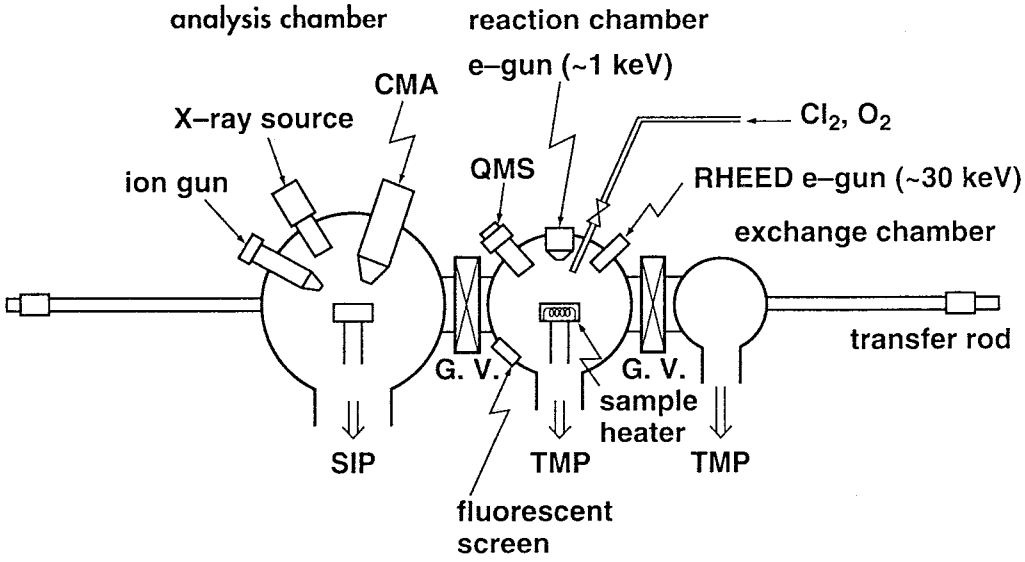


図４－１　ビーム励起表面反応評価装置の構成

４－３　塩素ガスエッチングＧａＡｓ表面の観察

４－３－１　オージェ電子分光法による評価

試料には(100)n型GaAs基板（Siドープ；$1.5x10^{18}cm^{-3}$）を、$6x25mm^2$に切り出して使用した。塩酸系のウエットエッチにより自然酸化膜を除去した後、純水洗浄を行った。これを試料ホルダーに取り付け、試料交換室にセットして十分に排気した後、反応室を経て分析室に導入した。GaAs基板表面はアルゴンイオンスパッタリング（加速電圧5kV、ラスタースキャンモード）により、2分間のクリーニングを行った。その後、試料を反応室に搬送し、基板温度を25℃として、塩素ガス雰囲気中（$5x10^{-6}$Torr）に30分間曝した（9000Lに相当）。第３章で求めた結果をもとに、暴露量の比率のみで塩素ガスエッチング量を見積もると、この塩素暴露では3.8nmの加工量が期待される。エッチング後、反応室を十分に排気してから試料を再び分析室に搬送して、XPSおよびAESによる表面観察を実施した。

図4-2は、GaAs試料のAES分析の結果である。実験は1次電子線の加速電圧を3kVとして、10eV～1500eVのエネルギー範囲で測定した。各スペクトル検出時の感度は、最大ピーク強度にあわせて変えている。スペクトル(a)は、アルゴンイオンスパッタリング後のGaAs試料の測定結果である。GaならびにAsのオージェ信号のみが見られ、カーボンならびに酸素の信号は検出されていないことから、スパッタクリーニングによる表面酸化膜の除去が完了したことが確認される。また、GaとAsのオージェピーク強度比から求めた組成比は、Ga:As=45.3%:54.7%となった。AES測定時のエネルギー分析器の配置を考慮すると、表面から1nm以下からの信号を検出しており、少なくともこの領域の平均としては、スパッタクリーニング後も、GaとAsの組成比はバルクの値に近いことがわかる。

DeLouiseはGaAs(110)面について、10^{15}ions/cm^2オーダーのアルゴンイオンスパッタで、Ga-richな表面層の形成をXPS測定から報告している[2]。今回のスパッタクリーニングではイオンドーズの測定は行っていないが、目立った組成のずれが検出されていないことから、最小のイオンドーズにとどめられていることがわかる。しかし、イオン照射によるダメージ層の導入は避けられないと考えられる。

スペクトル(b)は、塩素吸着（ガスエッチング）後の測定結果であり、強い塩素

ピークが見られている。また、塩素配管からの汚染と思われる、微弱なカーボンと酸素の信号が現れている。各オージェピークの強度比から求めた組成比は、カーボンや酸素の汚染を無視すると、Ga:As:Cl=22.6%:52.7%:24.7%となり、ガスエッチング前に比べて著しくAs比が増大していることが明らかとなった。したがって、基板温度25℃での塩素ガスエッチング表面には、Ar-rich層が存在することがわかる。スペクトル(c)は、この塩素吸着GaAs表面に電子線照射を行った後のAESスペクトルである。電子線照射にはAESの1次電子ビームを用い、0.5x6mm²の領域にラスタースキャンしながら32分間実施した。これより電子線照射に伴い明らかに塩素ピークは減少し、塩素吸着GaAs表面からの電子衝撃脱離現象が起きていることがわかる。

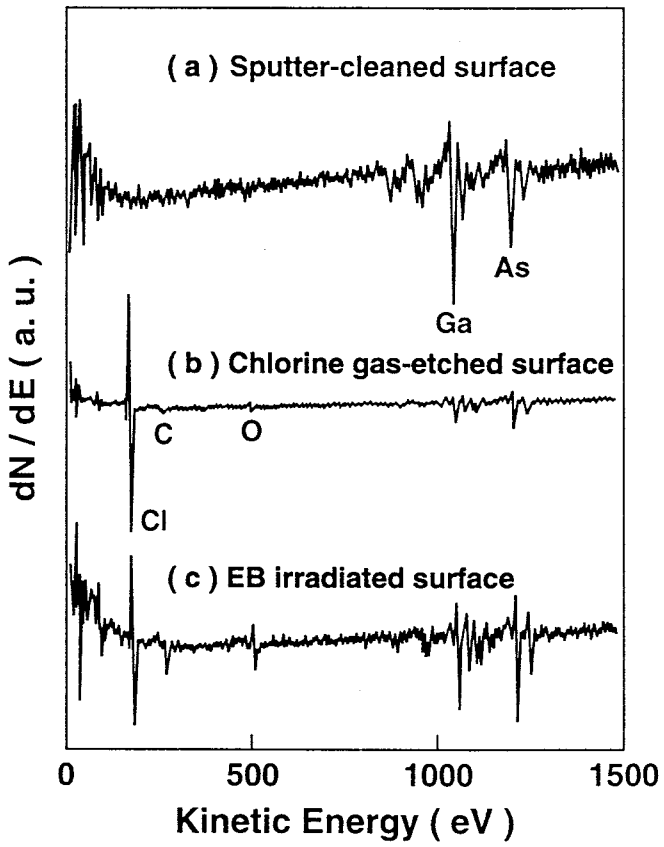


図４－２　GaAs試料のその場 AES 測定結果

４－３－２　Ｘ線光電子分光法による評価

図4-3に、図4-2で評価した各時点でのGaAs表面から得られたGa2p、As2p、As3sならびにCl2pのXPSスペクトルを示す。XPS測定は、線源としてAl Kα（1486.6eV、250W～280W）を用いた。スパッタクリーニング表面では、GaおよびAsスペクトルはそれぞれ1116.8eV、1322.4eVにピークを持つガウス曲線で比較的よくフィッティングできる。また、204eVにはAs3sピークが観測される。一方、塩素暴露後では、Gaピークは1117.6eVと高エネルギー側にシフトし半値幅も広がる。Asでは半値幅の変化は少ないが、スペクトルは高エネルギー側にシフトし1323.2eVにピークを持つ。また、塩素についてはCl2p1/2とCl2p3/2が重なり、一つのピークとして観測されている。これらのピーク分離後のCl2p3/2は198.2eVに現れ、GaAs上に解離吸着した塩素のエネルギー位置に一致している[2]。さらに、電子線照射後ではAES測定結果と同様に、Cl2pピークは電子衝撃脱離効果により減少していることがわかる。電子線照射で吸着塩素の大半が脱離したと考えられるGaAs表面において

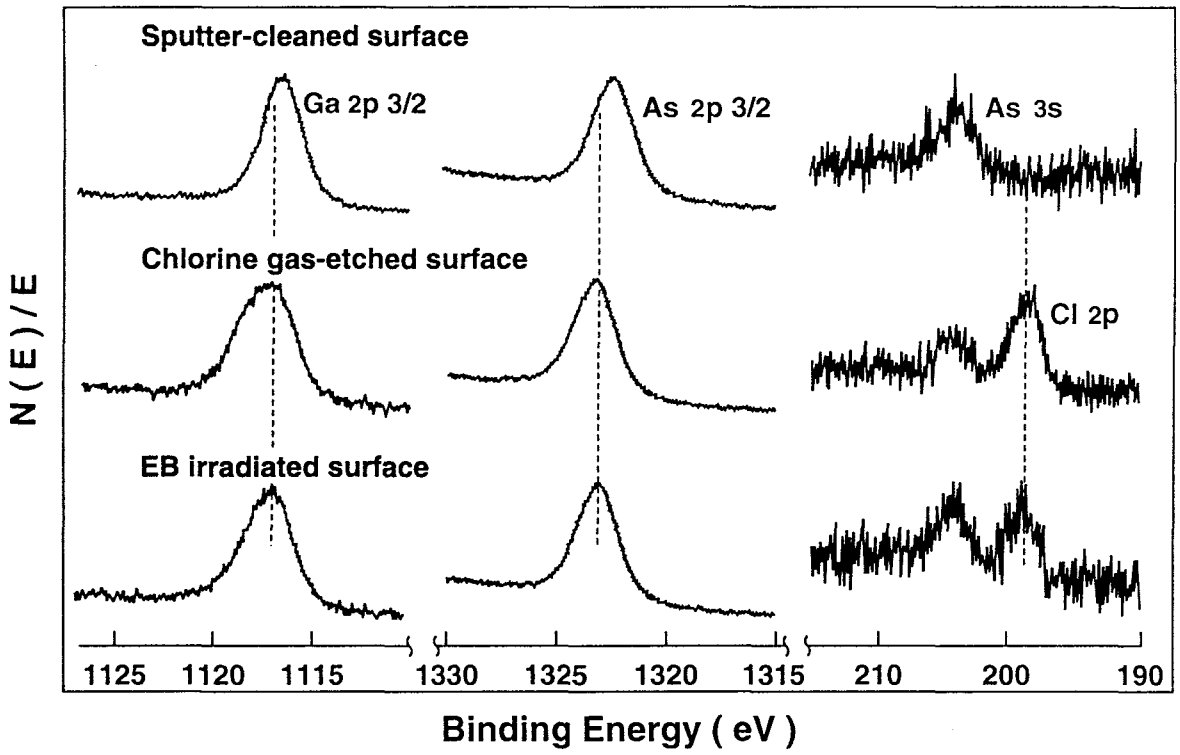


図４－３　GaAs試料のその場 XPS 測定結果

は、GaならびにAsスペクトルは1117.25eVおよび1323.10eVにピークを持ち、電子線照射前に比べて両者とも再び低エネルギー側にシフトすると共に半値幅も減少する。

DeLouiseは(110)GaAs面のスパッタクリーニングについて、イオン照射で形成された表面準位がバンドベンディングを引き起こし、XPSスペクトルが清浄表面に対して低エネルギー側にシフトすることを報告している[2]。今回の実験では、AES測定で示されたように、スパッタ後のGa-rich面は観測されなかったが、図4-3の結果からイオン照射ダメージによるXPSスペクトルの低エネルギーへのシフトが観測されていることがわかる。これに対して、電子線照射後のGaおよびAsスペクトルは、GaAs清浄表面からのピーク位置に一致している。この結果は、室温下での塩素暴露に伴うガスエッチングで、イオンスパッタによるダメージ層が取り除かれたことがわかる。したがって、図4-2や図4-3で評価した分析結果は、イオン照射で形成された格子欠陥が存在する表面ではなく、GaAsバルクの塩素ガスエッチング後の表面であると考えてよい。またAES分析と同様に、塩素ガスエッチング表面の組成比を求めたところAs/Ga=2.2と求まり、XPS測定からもAs-rich表面が確認された。

一方、塩素吸着に伴うGaおよびAsとCl原子との結合の存在は、スペクトル形状の変化（ケミカルシフト）として観測できる。図4-4は塩素吸着GaAs表面への電子線照射前後のGa2pとAs2pスペクトルについて、バックグラウンドを直線近似で除去した結果である。これより電子線照射で大半の塩素が脱離した表面からのXPSスペクトルは、高エネルギー側に若干のずれはあるが、図中に示したガウス曲線で比較的よくフィッティングできることがわかる。また、電子線照射前のスペクトルでは、高エネルギー側にこれらのガウス曲線ではフィッティングできないケミカルシフト成分が存在している。この結果は、塩素暴露に伴うGa-ClならびにAs-Cl結合の形成を意味している。さらに、それぞれのケミカルシフト成分の強度から、塩素ガスエッチング後の表面では、Ga-Cl結合がAs-Cl結合に比べて多く存在していることがわかる。これは、AsClxがGaClxよりも揮発性に富んでいることを考慮すると、塩素ガスエッチングからXPS測定までの間に、AsClxが選択的に脱離している可能性も否定できない。しかし、この仮定はガスエッチング表面が顕著にAs-rich面となる実験結果と矛盾する。

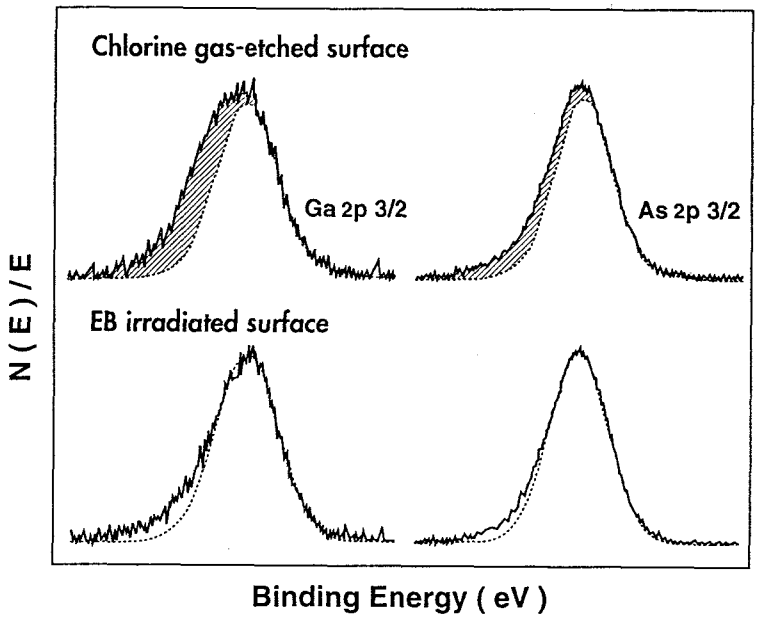


図４－４　塩素吸着に伴うGaおよびAsスペクトルのケミカルシフト

４－４　塩素吸着ＧａＡｓ表面からの電子衝撃脱離

４－４－１　吸着塩素の脱離特性

次に、塩素吸着GaAs表面からの電子線照射による、塩素の脱離過程について評価する。まず、塩素の脱離特性は、AES測定中の塩素オージェ信号の強度変化として観測した。図4-5は、塩素ガスエッチング後のGaAs基板表面のAES測定を、1次電子線の照射を連続的に行いながら、各時刻での塩素オージェ信号の強度を電子線照射時間に対してプロットした結果である。実験に際しては、塩素原子のマイグレーションの効果が否定できないので、1次ビームをラスタースキャンしたままAES測定を行った。この結果から、電子衝撃脱離により吸着塩素が脱離し、塩素オージェ信号が徐々に減衰している様子がわかる。

図4-6は、図4-5の結果を対数でプロットしたものであるが、各測定点の直線近似は不可能である。この結果から、脱離過程が単一の1次反応では説明できないことがわかる。したがって、2種類の独立した1次反応の存在を仮定し、脱離過程をこれらの和として以下の式に従って実験結果のフィッティングを行った。

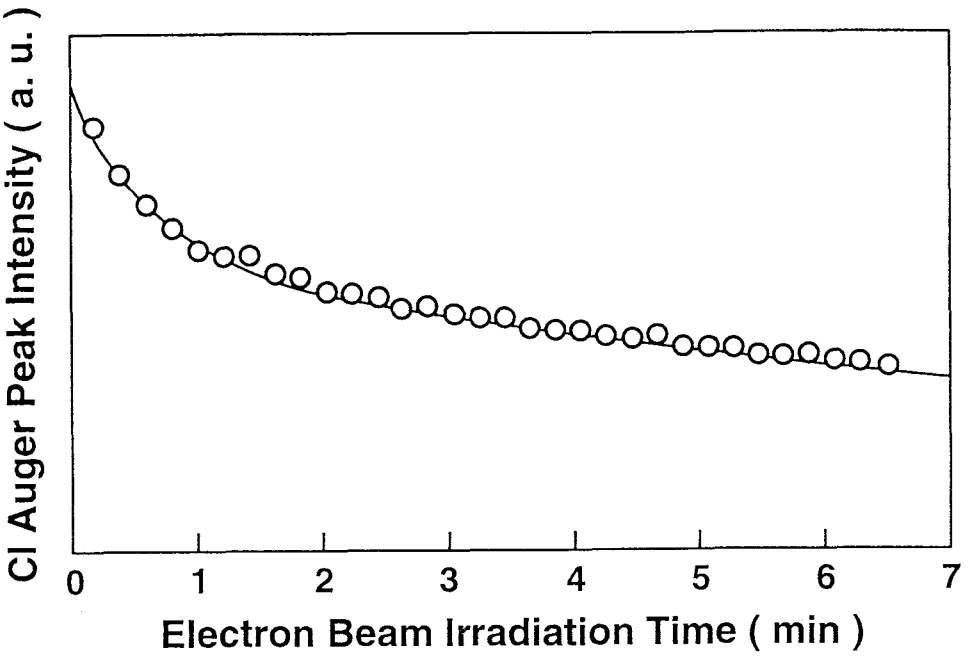


図４－５　塩素吸着GaAs表面からの電子衝撃脱離過程のAES測定結果

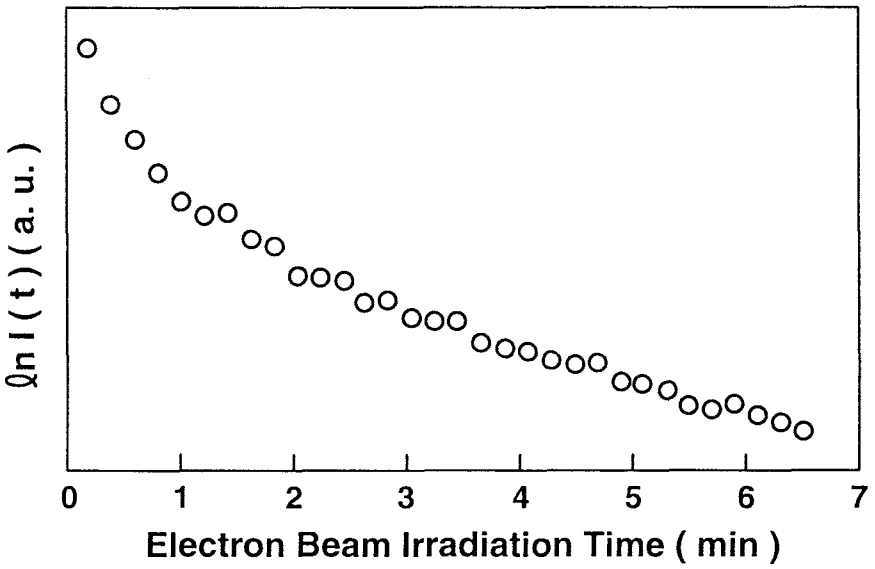


図４－６　吸着塩素脱離特性の対数プロット

$$I(t) = I_1(0) \cdot \exp(-\sigma_1 j t) + I_2(0) \cdot \exp(-\sigma_2 j t)$$

ここでI(t)は時刻t(sec)における塩素オージェ信号の強度、jは電子ビームの電流密度(electron/sec/cm^2)、σは電子線照射に対する脱離反応の断面積(cm^2)である。図4-5中の実線は、表4-1の各パラメータを用いてフィッティングを行った結果であり、実験結果と非常によい一致を示す。したがって、塩素吸着GaAs表面からの電子衝撃脱離過程には少なくとも2種類の異なる素過程が存在することがわかる。

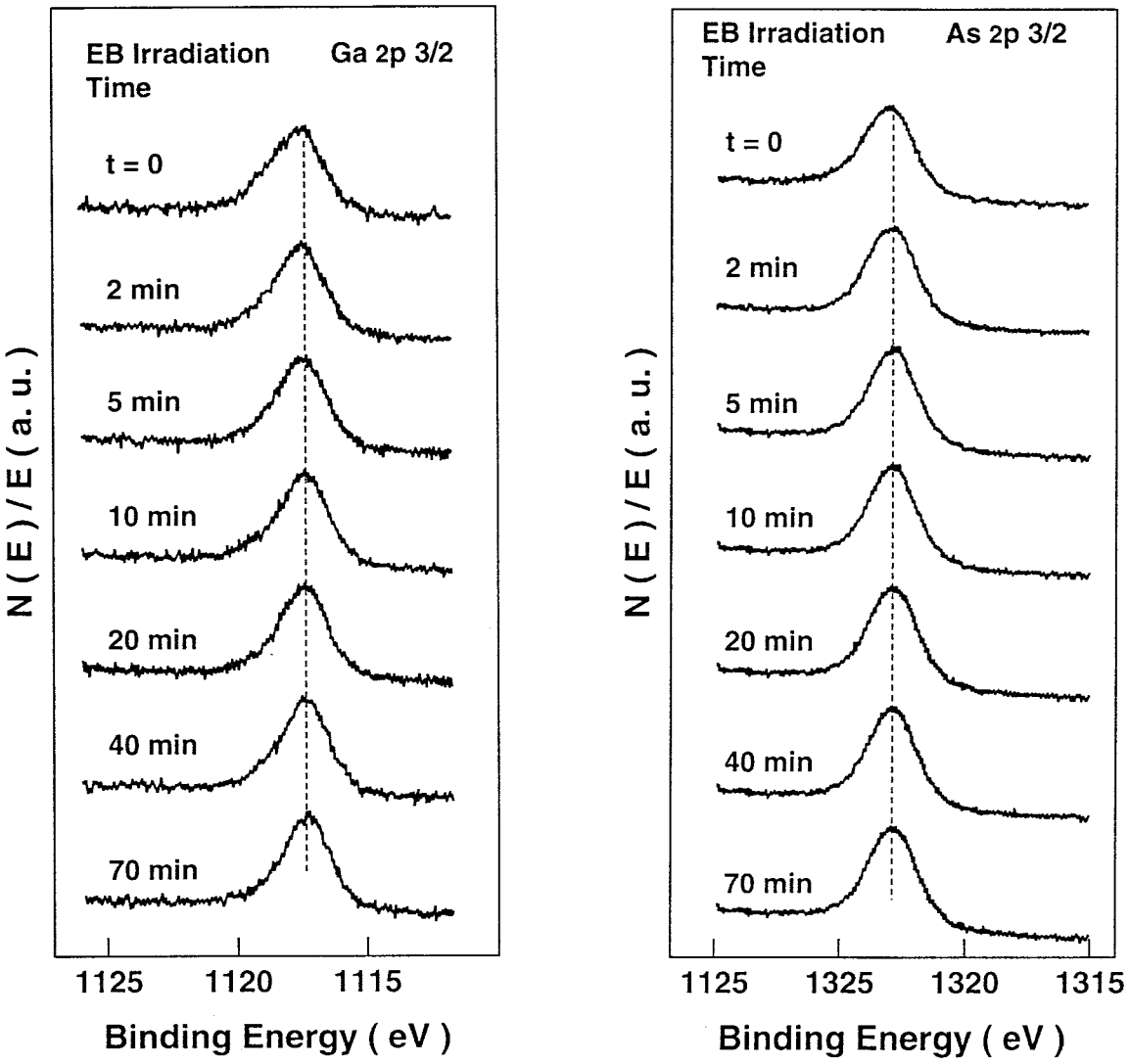
表４－１　塩素脱離過程のフィッティングパラメータ

	$I_{1,2}(0)$	$\sigma_{1,2}$
Fast component	600	3.6×10^{-18}
Slow component	900	1.6×10^{-19}

Moklerらは、(100)GaAs基板の(1x1)-As面において、モノレーヤー以下の塩素吸着表面について類似した実験を行っている[3,4]。彼らの報告でも、塩素の脱離特性を2種類の独立な1次反応で良好にフィッティングしており、パラメータも表4-1の結果に近い値を用いている。この結果は、塩素供給方法や被覆率が大きく異なる条件でも、同様の電子衝撃脱離過程を経ていることを示し、これらの脱離過程の起源がGaAs/Cl系反応において本質的なものであることを意味している。

４－４－２　結合状態の変化

前述のように、AES測定はGaAs表面の吸着塩素の総量に関する情報を与える。本項では、さらに詳細な情報を得るために、電子線照射とXPS測定を交互に実施して、スペクトル形状の変化を評価した。図4-7の(a)はGa2pスペクトル、(b)はAs2pスペクトルの測定結果である。図4-8は、図4-7に示した各時刻のXPSスペクトルを、図4-4と同様にしてGa-Cl結合およびAs-Cl結合に起因するケミカルシフト成分を分離



(a)　　(b)

図４－７　電子線照射に伴うXPSスペクトルの変化

し、電子線照射時間に対してプロットした結果である。電子線照射は先の実験と同様に、AES用の1次電子線をラスタースキャンして実施した。この結果より、Ga-Cl結合の数は時間の経過と共に70分まで徐々に減少しているのに対して、As-Cl結合は数分間の電子線照射で急激に減少し、5分以上の照射では6%前後で一定値をとることがわかる。これらの減少傾向は、表4-1に示した塩素オージェ信号の減衰特性のフィッティングに用いた、脱離速度の異なる2種類の素過程にそれぞれ対応することがわかる。つまり、GaAs表面上での塩素原子の吸着サイトは少なくとも2箇所存在し、電子衝撃脱離においてはAs-Cl結合からの塩素の脱離は速やかに進行するのに対し、Ga-Cl結合は電子線照射に対して比較的安定で、遅い脱離特性を示すと結論できる。

図4-9に、図4-7のGaおよびAsのピーク強度から算出した電子線照射中のGa/As組成比の変化を示す。これより、図4-8のような吸着塩素の脱離反応を表す明瞭な変化と異なり、Ga/Asの組成比には電子線照射による大きな変化は見られず、70分の電子線照射後もAs-richな表面層が保たれていることがわかる。しかし、Ga組成が数%程度ではあるが徐々に減少していることがわかる。

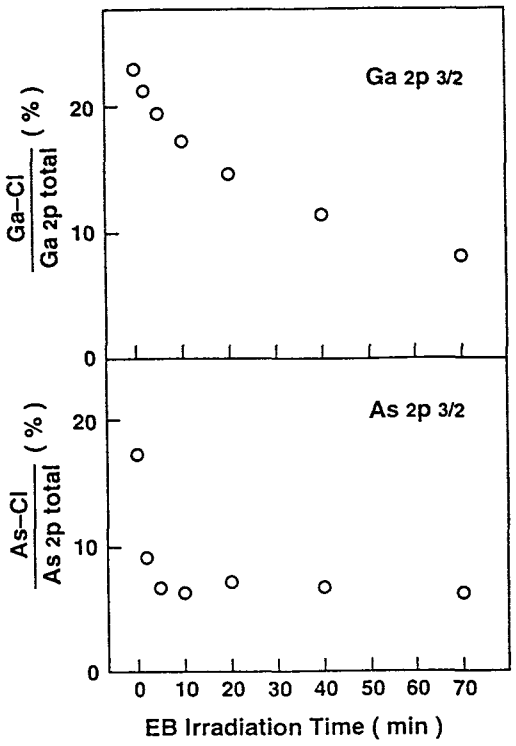


図４－８　電子衝撃脱離に伴うXPSスペクトル中のケミカルシフト成分の変化

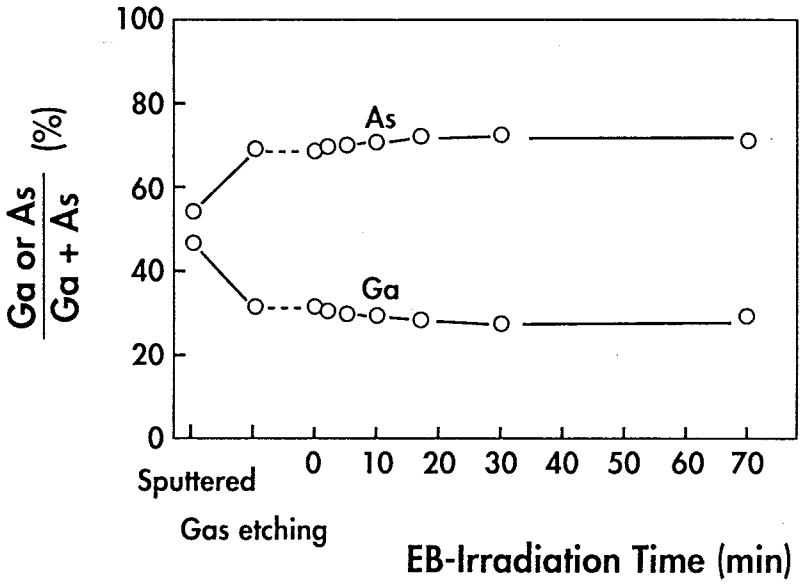


図４－９　電子線照射に伴うGa/As組成の変化

４－５　電子ビーム励起ドライエッチングの反応メカニズム

４－５－１　Ｃｌ／ＧａＡｓ反応モデルの提案

これまでの実験結果から、過剰な塩素ガスが供給されたGaAs表面は、以下のような特徴を有することが明らかになった。

(1) ガスエッチング後のGaAs表面はAs-richである。

(2) Ga-Cl結合が選択的に形成され、As-Cl結合より多くのGa-Cl結合が存在する。

(3) 電子衝撃脱離には2種類の独立した過程が存在し、速い脱離を示す成分がAs-Cl結合に、また遅い脱離成分がGa-Cl結合に起因する。

ここでは、これまでに報告されている計算結果や実験結果を加味して、これらを説明するGaAs表面上への塩素吸着モデルの提案を行う。

大野は、(100)GaAs面と塩素原子との相互作用を(2x1)-Ga面について全エネルギー計算から評価し、ガスエッチングの反応過程について検討している[6]。この計算によれば、最表面でGa-Cl結合を形成し飽和吸着した後、以下の3種類の反応が進行する可能性を指摘している。

(1) 格子間位置への塩素原子の侵入反応

(2) 塩素原子と格子位置As原子との置換反応

(3) 塩素原子のGa-As結合中心位置への挿入反応

これらは塩素原子の電気陰性度が大きいことと、Ga-Cl相互作用がAs-Cl相互作用に比べて強いことを反映したものである。大野の指摘のうち、(1)(2)の反応が支配的であると仮定すれば、本実験結果を説明する図4-10のようなモデルが提案できる。つまり、格子間位置へ塩素原子が侵入した後、格子間塩素と格子位置のAs原子が置換反応を起こし、Ga-Cl結合が選択的に生成される。このサイトからの塩素原子の脱離は、Gaと多くの結合を有するため電子線照射に対して安定であり、遅い脱離特性を示すと考えられる。また、上述の置換反応により格子間位置へ移ったAs原子は、基板温度の低い条件ではAsxの形で熱的に脱離することなく、エッチング表面に留まる。この結果、Asの表面析出層が形成され、As-rich面が観測される。さらに、表面を覆ったAs原子の一部は塩素と結合するが、相互作用が弱いためAs-Cl結合の生成は速やかには進行しない。したがって、ガスエッチング面ではGa-Cl結合が支配的となる。また最表面のAs-Cl結合は不安定であり、電子線照射に敏感な脱離成分の起源となると考えられる。

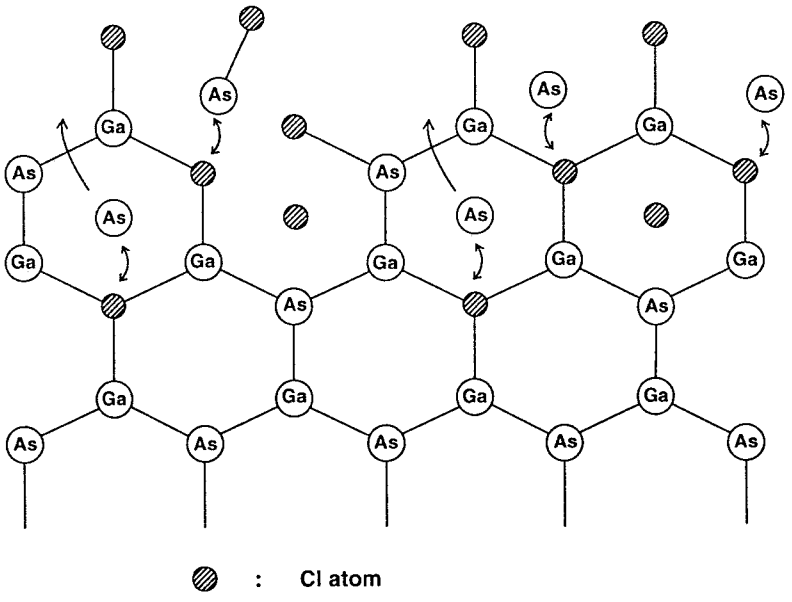


図４－１０　塩素吸着GaAs表面の反応モデル

図4-8において、Asのケミカルシフト成分のうち、5分以上の電子線照射の後に、高エネルギー側にフィッティングしきれない6%前後の成分が残る。As単相からのXPSスペクトルは、バルク中のGa-As結合からのAsスペクトルよりも高エネルギー側にピークを持つことが知られている[9]。したがって図4-10のモデルによれば、上述のフイッティングしきれない成分はAs析出層を検出していると考えられる。

Moklerらは、このモデルを裏付ける塩素吸着GaAs表面からの昇温脱離（TDS）実験を行っており、TDSスペクトル中の主な脱離種は$GaCl^+$とAs_2^+であると報告している[5]。この結果は塩素供給量の少ない条件では、Asと塩素原子との置換反応だけが進み、選択的なGa-Cl結合の生成とAs析出層の形成が起きていることを示唆している。また、(100)GaAsのAs面およびGa面について塩素吸着の速度をAES測定から評価した実験では、Ga面での塩素吸着がより速やかに進行する結果が得られており、Ga-Cl相互作用がAs-Cl相互作用に比べて強いことを示している。

４－５－２　エッチング反応の考察

塩素を用いたGaAsのエッチングにおいて、従来の提案では最表面のGa-Cl結合やAs-Cl結合により、それぞれのバックボンドが緩められることで、エッチング反応が進行すると考えられていた。しかし、大野も指摘したように図4-10のモデルに従えば、GaAs内部への塩素原子の侵入と塩化物層の形成反応を考慮するべきである。上述のモデルにしたがえば、この反応はAsの析出を伴う次の式で表される。

$$GaAs + Cl_2 \rightarrow GaCl_x + As_x + AsCl_x$$

通常GaAs中の塩素原子の拡散障壁は高いため[6]、上述した格子間塩素の侵入は深くには及ばず、表面数原子層に留まると思われる。いずれにしても塩素が過剰に供給されたGaAs表面では、塩化物層の形成がエッチング過程に寄与する。

塩素原子は電子を捕獲して負に帯電しているため、上式で示した塩化物層の生成反応は、エッチング表面に過剰な正孔が存在する時に増速するはずである。GaAsの内殻準位以上のエネルギーを有する電子線照射のもとでは、オージェ過程に

より基板表面に正孔対が形成されることを考慮すると、電子ビーム励起のメカニズムとして、過剰な正孔の存在による塩化物生成反応の促進が期待される。この効果は、正孔に近接する全ての塩素原子の侵入反応を助け、見かけ上は高いエッチング率が得られる可能性がある。

上式の反応で形成された各塩化物の電子線照射下での脱離形態としては以下の反応が考えられる。

$$GaCl_x + EB \rightarrow GaCl_x\uparrow + [\ Cl_x\uparrow + Ga\ ]$$

$$AsCl_x + EB \rightarrow AsCl_x\uparrow + [\ Cl_x\uparrow + As\ ]$$

両式において、前章の低温エッチング時の反応生成物の質量分析結果から、電子線励起機構として右辺初項のGaClxならびにAsClxの脱離促進の効果（広義の電子衝撃脱離）が存在することは明かである。

一方、4-4節で行った塩素吸着GaAs表面からの電子衝撃脱離実験では、塩素ガスエッチングを実施して数十分後のGaAs基板を対象としているため、GaおよびAs塩化物のうち多価のもの（例えば$GaCl_3$や$AsCl_3$）は既に脱離していると考えられる。Moklerらは電子線照射による塩素吸着GaAs表面からの脱離種の質量分析を行い、塩素の脱離は下地のGaやAs原子との塩化物としてではなく、塩素原子として進行すると報告している[4]。また図4-9の結果から、電子衝撃脱離実験中のGaAs基板表面では数％のGa組成の減少が観測されるが、大きな変化は見られていない。したがって本実験についても脱離種の大部分が塩素原子であると共に、表面析出したAs層は電子線照射では容易に脱離しない可能性が強い。また、電子線照射によるGa組成の微量な減少は、選択的なGa-Cl結合の生成で多価のGa塩化物が形成されたため、塩素の一部がGaClxの形態で脱離する可能性があることを示唆している。

上式右辺の第2、3項に示した塩素原子単独の脱離反応は、図4-8の横軸のスケールからもわかるように、GaAsのエッチング反応に比べて遅いため、過剰な塩素が供給された条件下では電子線照射による塩化物の脱離促進効果が支配的に進行すると考えられる。

４－６　まとめ

塩素ガスを過剰に供給した条件下での、塩素とGaAs基板との反応形態、および電子ビーム励起ドライエッチングの反応励起メカニズムを検討・考察するために、塩素ガスエッチング後のGaAs表面のその場観察、および塩素吸着GaAs表面からの電子衝撃脱離過程を評価し、以下の結果を得た。

(1) 塩素ガスエッチングGaAs表面のその場XPSならびにAES分析を行い、AsとGa組成比はAs/Ga=2.2であり、顕著なAs-rich面であることを示した。また、塩素吸着に伴うGa2pおよびAs2pのXPSスペクトルのケミカルシフトを観測し、As-Cl結合に比べて多くのGa-Cl結合が存在していることを明らかにした。

(2) 塩素吸着GaAs表面からの電子衝撃脱離過程を、塩素オージェ信号の時間変化より評価した結果、表面からの塩素脱離特性は、速度の異なる二つの独立な1次反応の和として、良好にフィッティングできることを示した。

(3) 電子線照射に伴うGaおよびAsスペクトルのケミカルシフト成分の減衰傾向を評価した結果、塩素オージェ信号の減衰特性のフィッティングに用いた速い脱離成分がAs-Cl結合に、また遅い脱離成分がGa-Cl結合に起因することを見い出した。

(4) 上述の実験結果は、理論計算からも支持される格子間位置への塩素原子の侵入反応と、格子位置のAsと格子間塩素との置換反応を考慮したモデルにより説明できた。本モデルは、数原子層厚の塩化物層の形成が、エッチング反応に深く関与していることを示唆する。

(5) この反応モデルに従えば、電子ビーム励起ドライエッチングの反応増速のメカニズムは、GaおよびAs塩化物の電子線励起による脱離促進（電子衝撃脱離）効果に加えて、塩化物形成反応の促進効果が期待されることを指摘した。

参考文献

[1] R. D. Schnell, D. Rieger, A. Bogen, K. Wandelt and W. Steinmann: Solid State Commun. 53 (1985) 205.

[2] L. A. DeLouise: J. Appl. Phys. 70 (1991) 1718.

[3] S. K. Mokler and P. R. Watson: Solid State Commun. 70 (1989) 415.

[4] S. K. Mokler, P. R. Watson, L. Ungier and R. Arthur: J. Vac. Sci. & Technol. B8 (1990) 1109.

[5] S. K. Mokler, P. R. Watson, L. Ungier and R. Authur: J. Vac. Sci. & Technol. B10 (1992) 2371.

[6] T. Ohno: Phys. Rev. B44 (1991) 8387.

[7] D. Troost, H. J. Clemens, L. Koenders and W. Monch: Surf. Sci. 286 (1993) 97.

[8] A. B. McLean, L. J. Terminello and F. R. McFeely: Phys. Rev. B40 (1989) 11778.

[9] C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division

第５章　ＥＣＲプラズマを電子線源としたエッチング

５－１　緒言

第２章および第３章で述べたように、電子ビーム励起ドライエッチングは異方性と高選択性を兼ね備えた低損傷加工技術として有効である。これまでは電子線源として、タングステンフィラメントからの熱電子を引き出すRHEED用の電子銃を用いて実験を行ってきた。その典型的な電子線照射条件は、加速電圧10kV、電流密度1.4μA/cm^2、ビーム径は4cmであった。その実験目的は、まず基板温度上昇などの2次的な要因を取り除いた、単純かつ理想的な電子線照射条件のもとで起きる表面励起反応の確認と、これを応用したエッチング方法の実証ならびに応用性の検討であった。

しかし、電子ビーム励起ドライエッチング技術を、実デバイスの作製プロセスに適用するに際しては、上述のような装置では、電子線源の制約から様々な問題が生じる。まず、電子ビーム励起ドライエッチングによりガスエッチングに比べて異方性は得られるが、十分な異方性を実現するためには低温エッチングなどの適用が必要である。したがって、実プロセスにおいては若干の基板温度上昇を伴っても、ビームの電流密度を上げて、電子ビーム励起による効果を高め、さらに異方性を改善することが必要である。また、Siのエッチング試料の極低温フォトルミネッセンス測定から観測されたように、高加速電圧かつ高ドーズ量の電子線照射に際しては、イオンビームに比べて質量が無視し得る電子ビームについても、材料内に微少なダメージが導入される。よって、電子ビーム励起ドライエッチングにおいても、低損傷化のためには電子線の低速化が必要となる。さらに、量産性を考慮した場合には、ウエハレベルの大面積電子線シャワーが要求される。RHEED用電子銃では、これらの要求を満たすことは困難であり、また差動排気を行っても反応ガスの導入量には限界がある。本章ではこれらの問題点を解決するため、アルゴンECRプラズマより引き出した、低加速かつ大電流密度の大面積電子線シャワーを用いた電子ビーム励起ドライエッチングを新たに提案し、実プロセスへの展開を検討する。

５－２　エッチング概念および方法

電子サイクロトロン共鳴（Electron Cyclotron Resonance；ECR）プラズマは磁場中のマイクロ波放電で、低ガス圧でも極めて高密度のプラズマ生成が可能である。近年この原理に基づいた各種のプラズマは、成膜ならびにエッチング技術に広く応用されている[1-3]。特にエッチングにおいては、高密度プラズマ中の正イオンを取り出して基板表面に照射することで、高速かつ高異方性のエッチングを実現している[4]。

本章で新たに提案する電子ビーム励起ドライエッチングでは、通常のイオンビームプロセスに対して、印加電圧の極性を反転させることで、アルゴンECRプラズマ中の負の荷電粒子つまり電子を選択的に引き出して用いる。図5-1にECRプラズマを電子線源とした電子ビーム励起ドライエッチングの概念を示す。装置はプラズマ室とエッチング室から成り、これらは多数の穴が空いた2枚の電極により仕切られている。上方の電極は絶縁されており、下方の電極はアース電位である。

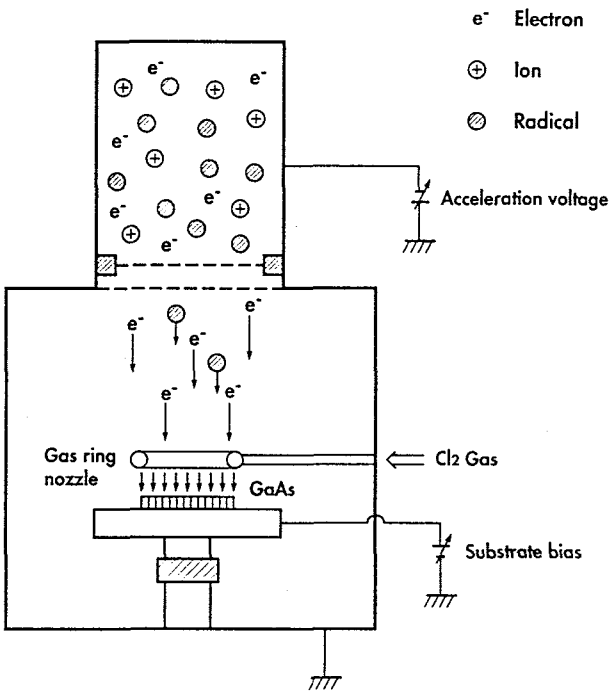


図５－１　ECRプラズマを電子線源としたエッチング法の概念

通常のイオンビーム引き出しの際には、プラズマ室側壁に正のバイアスを印加し、正のプラズマポテンシャルと同電位の上方の電極とアース電位の下方の電極の間の電界により正イオンが加速されて、電極の穴を突き抜けてエッチング室に到達する。同様の原理で、負の荷電粒子の取り出しは、プラズマ室側壁に負バイアスを印加して、プラズマポテンシャルを反転させるだけで可能である。したがって、エッチング室でアルゴンプラズマを形成した場合には、プラズマ中の負の荷電粒子は電子に限定されるため、電子ビームがエッチング室に到達する。また、基板バイアスを印加することで、この電子線シャワーを有効に試料ステージに引き込むことが可能となる。

電子ビーム励起ドライエッチングは、プラズマ室から引き出した電子線シャワーならびに塩素ガスを、同時に基板表面に照射して行う。反応ガスである塩素は、試料ステージ上方に設けたガスリングから基板に照射する。実際のエッチング時には電極の穴を通じて、電子ビーム以外にもアルゴンプラズマから中性分子やラジカルが拡散してくると考えられる。しかし、これらの粒子の速度は遅くかつ不活性であるため、基板表面でのエッチング反応には寄与しないと考えられる。さらに、ガスリングから基板に照射された塩素ガスの一部が、プラズマ室に回り込むことが懸念されるが、もし塩素ガスがプラズマ室に混入したとしても、プラズマ中の負イオンの生成効率が小さいことを考慮すると、基板表面へは電子ビームのみが照射されると考えてよい。

５－３　ＥＣＲ電子ビーム励起ドライエッチング装置

５－３－１　実験装置の構成

図5-2に、新たに試作したECR電子ビーム励起ドライエッチング装置の構成を示す。装置の設計にあたっては、電子ビーム励起ドライエッチングがGaAs上の表面酸化膜や汚染に敏感であると共に、低損傷エッチング表面への再成長技術などの真空一貫プロセスへの応用性を考慮して、超高真空仕様とした。装置は、ECRプラズマ室、エッチング室ならびに試料交換室から成る。主排気はケミカル仕様の磁

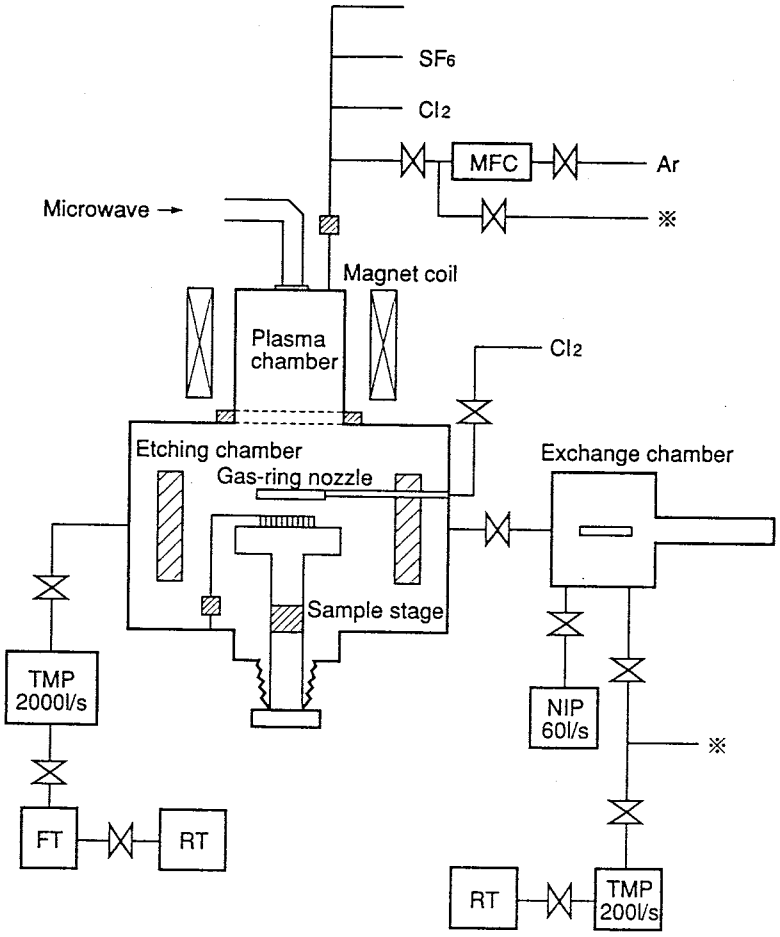


図５－２　ECR電子ビーム励起ドライエッチング装置の構成

気浮上2000Lターボ分子ポンプであり、到達真空度は$2x10^{-9}$Torrである。さらに、液体窒素シュラウドの併用で$3x10^{-10}$Torrの真空度を実現できる。プラズマ源は、マイクロ波導入系（～1kW）およびマグネットコイルから成る。プラズマ室には、マスフローコントローラー（MFC）を介して、アルゴン（Ar）、塩素（Cl_2）および六フッ化硫黄（SF_6）ガスが導入できる。電極はモリブデンコートのステンレス板を使用した。プラズマ室側壁へは、-300V～+1000Vのバイアス印加が行える。エッチング室ならびに試料台には、最大6インチウエハを収納可能である。また、試料台は埋め込み型のヒーターを備えると共に、液体窒素の導入で-170℃～300℃までの温度設定が可能であり、第３章で検討した低温エッチングにも対応している。基板バイアスは±300Vの範囲で制御できる。また、試料台に流れ込む全ビーム電

流のモニターも可能である。さらに、基板バイアスを印加しない場合でも、平板構造の簡易型ビームモニターにより電流密度の評価が行える。塩素ガスは、バリアブルリークバルブを介して、ガスリングから基板に照射する。試料交換室は、60Lイオンポンプならびに150Lターボ分子ポンプで排気し、メインチャンバーを大気に曝すことなしに試料の交換が可能である。

５－３－２　電子・イオンビーム引き出し特性

本装置の基本性能を評価するために、アルゴンECRプラズマからの電子およびアルゴンイオンビームの引き出し特性を調べた。得られた結果を図5-3に示す。アルゴンECRプラズマは、アルゴン圧1.5x10^{-4}Torr、マイクロ波出力300Wとして発生させた。電流密度の測定は、先に述べた簡易型のビームモニターによりバイアスをかけずに測定しているため、実際より小さい値を示している。図の横軸は、プラズマに対する電極の電位に相当し、右側で電子が、左側でアルゴンイオンが加速される。これより、同一のプラズマから、アルゴンイオンビームならびに電子ビームの取り出しが可能であることがわかる。イオン引き出しの場合では、加速電圧（プラズマポテンシャル）を増大させるにしたがって、電流密度は単調に増加している。電子ビームの引き出しにおいては、0～100Vの低加速領域では加速電圧の上昇にしたがって電流密度は増加している。しかし、100V付近で極大となり、その後は徐々に減少する傾向が見られている。以上の結果は、100eV以下の低速領域では、イオンビームに比べて高い電流密度の電子線シャワーの取り出しが可能であることを示している。

また、同様の電子線引き出しの条件下で、基板バイアスを印加した時に試料台に流れ込む全電流は飛躍的に増大する。例えば、加速電圧60Vとした際に+60Vの基板バイアスを印加した場合、全電流は約100倍（約1mA/cm^2）に増加し、基板への低速電子線シャワー照射においては、基板バイアス印加が有効であることが明かとなった。

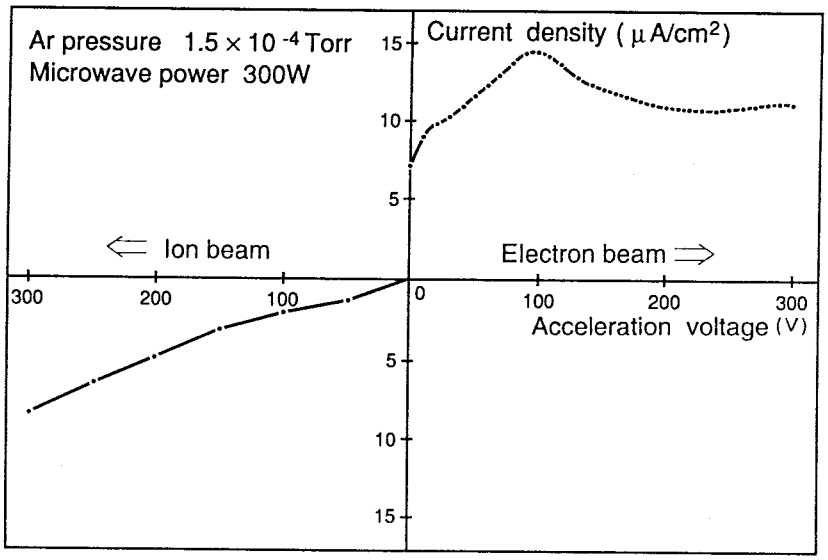


図５－３　アルゴンECRプラズマからの電子・イオンビーム引き出し特性

５－４　ＧａＡｓのエッチング特性

この実験装置を用いて、GaAsの電子ビーム励起ドライエッチングの可能性を検討した。基板には、レジスト（MICRPOSIT-2400、Shipley社製）パターン付きの(100)GaAsウエハを用いた。試料をステージにセットし、試料交換室に導入して排気する。これと同時に、アルゴンECRプラズマでメインチャンバーのプラズマクリーニングを行った。この操作は、エッチング中に発生するチャンバー側壁からの汚染を最小限に抑えるためである。エッチング室と試料交換室の排気を十分に行い、GaAs試料をエッチング室に搬送した。エッチング室の真空度が$6x10^{-8}$Torr以下になった後、アルゴンガスをプラズマ室に$2x10^{-4}$Torr導入すると共に、ガスリングより塩素ガスを基板表面に供給した。塩素ガス分圧は$1x10^{-4}$Torrとした。アルゴンECRプラズマは、マイクロ波出力300W（入射波；300W、反射波；0W）として発生させた。基板温度は25℃とした。

表5-1に、GaAsの電子ビーム励起ドライエッチングならびに塩素ガスエッチングの結果を示す。電子ビーム励起ドライエッチングは、プラズマより60eVの低速電子線を取り出した後、+60Vの基板バイアスを印加することにより120eVの電子線シ

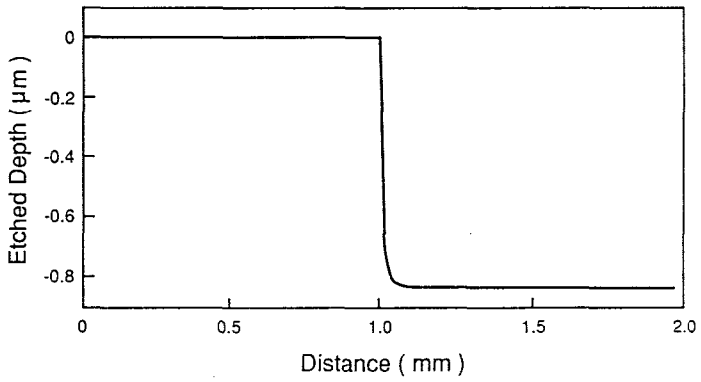
ヤワーを基板に照射して実施した。また、比較のための塩素ガスエッチングは、基板バイアスとして-60V印加することで、60eVで引き出した電子線が基板に到達しない条件で実施した。これらの実験においては、どちらのGaAs試料もアルゴンECRプラズマからの輻射光や拡散でエッチング室に到達するラジカルに曝されるため、電子ビーム励起の効果を明確に比較できると考えられる。表5-1に示したように、電子線を照射しない場合のエッチング速度は2.1nm/minとなり、第３章の結果で得た基板温度25℃としたGaAsに塩素分子を供給した時（ガスエッチング）の結果と比較的よく一致している。この結果は、上述のプラズマからの輻射光による光反応や温度上昇、またはラジカルによるエッチング反応の促進効果は十分に少ないことを示している。これに対して120eVの電子線照射を行った時のエッチング速度は、ガスエッチングの約13倍にまで増速し、本手法による電子ビーム励起ドライエッチングが可能であることが実証された。また、第２章では、試料搬送の際に形成されたGaAs表面酸化膜のエッチングのために、基板温度を75℃に昇温する必要があった。しかし、今回の実験については酸化膜によるエッチング進行阻害の効果は観測されなかった。この原因は、先の実験に比べて高電流密度でエッチングを行っているため、酸化膜のエッチングが速やかに進行したためであると考えられる。

表５－１　GaAsの電子ビーム励起ドライエッチング結果

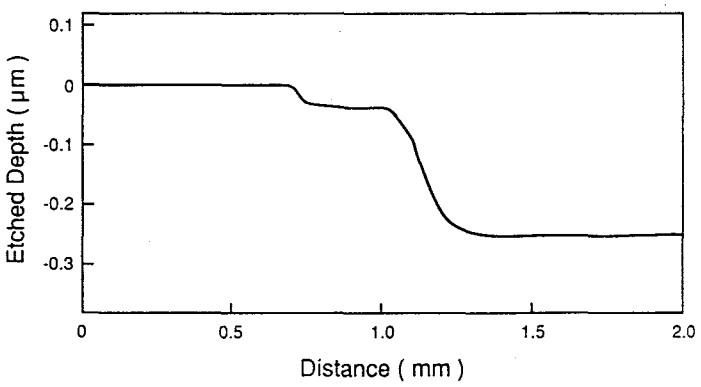
	Acceleration Voltage (V)	Substrate Bias (V)	Etching Rate (nm/min)
EB-assisted Dry Etching	+ 60	+ 60	28
Cl_2 Gas Etching	+ 60	- 60	2.1

図5-4は、電子ビーム励起ドライエッチング時の段差形状を、触針式表面粗さ計で調べた結果である。(a)は上述のエッチング実験で使用したレジストマスクを用いた結果で、良好なエッチングプロファイルが得られている。(b)は試料表面に意図的に電界分布を生じさせるために、レジストにかえてステンレス板をマスクと

した結果である。ステンレス板は試料台と導通し、またGaAs試料には高抵抗の基板を用いたので、基板表面とステンレス板上では電位差が生じる。この時のエッチングプロファイルでは、ステンレス板の端から離れた領域（1.5mm～2.0mm）では、エッチング量は設定値に近いが、端から約300μm以内（0.7mm～1.0mm）でエッチングが正常に進行しない領域が存在することがわかる。この現象は、電子ビーム励起ドライエッチングに特有である。この原因としては、基板表面の電位分布により低速電子線が偏向された結果、ステンレス板の端に電子線が到達しないためであると考えられる。この結果は、上述のエッチング反応が、ラジカルなどの効果ではなく電子ビーム励起にもとづくことを裏付けている。しかし、このような低速電子線の偏向による問題は、(a)のようにレジストマスクを用いた場合では見られておらず、通常のパターン転写の妨げとはならない。



（ａ）



（ｂ）

図５－４　電子ビーム励起ドライエッチングの段差プロファイル

５－５　電子・イオンビーム連続プロセス

５－５－１　反応性イオンビームエッチング誘起損傷層の除去

本実験で試作した装置では、プラズマポテンシャルを反転させるだけで、電子ならびにイオンビームを引き出すことが可能である。現に図5-2に示した実験装置は、従来の反応性イオンビームエッチング（RIBE）またはイオンビームアシストエッチング（IBAE）装置と同じ構成である[5]。電子ビーム励起ドライエッチングは、異方性を有する優れた低損傷加工法であるが、RIBEやIBAEなどのイオンビームプロセスが持つ高エッチング速度ならびに高異方性と比較すると、アスペクト比の大きい深いパターンのエッチングを行うには、十分な特性が得られていない。そこで、ECRプラズマを電子線源とした電子ビーム励起ドライエッチングの応用例として、イオンビームプロセスの高速・高異方性と、電子ビームプロセスの低損傷性を兼ね備えた、連続プロセスを検討した。この提案は、イオンビームプロセスでのエッチングに引き続き、電子ビーム励起ドライエッチングを連続して実施することで、基板表面の損傷層のみを取り除くものである。

電子ビーム励起ドライエッチングによる加工損傷除去の効果を調べるために、エッチング試料のフォトルミネッセンス（PL）測定を行った。図5-5は、未処理のGaAs基板、RIBEを行った試料ならびにRIBEに引き続き電子ビーム励起ドライエッチングを行った試料からのPLスペクトルである。基板には(100)n型GaAs（Siドープ；$1x10^{18}cm^{-3}$）を用いた。RIBEは塩素ガス圧$2x10^{-4}$Torr、マイクロ波出力300W、加速電圧300Vならびに基板温度25℃として行った。損傷層除去の工程は、RIBEで使用した塩素ガスの排気後、5分間の電子ビーム励起ドライエッチングにより行った。エッチング条件はアルゴンおよび塩素ガス圧はそれぞれ$2x10^{-4}$Torr、$1x10^{-4}$Torr、マイクロ波出力300W、引き出し電圧と基板バイアスは共に60V、基板温度は25℃とした。PL測定は、アルゴンレーザー励起により大気中にて室温で測定した。図中には図2-9と同様の、ブロードなGaAsのバンド端発光が観測されている。これより、未処理基板に対してRIBE試料は明らかにPL強度が低下しているのに対し、引き続いて電子ビーム励起ドライエッチングを施した試料では、発光強度が回復していることがわかる。

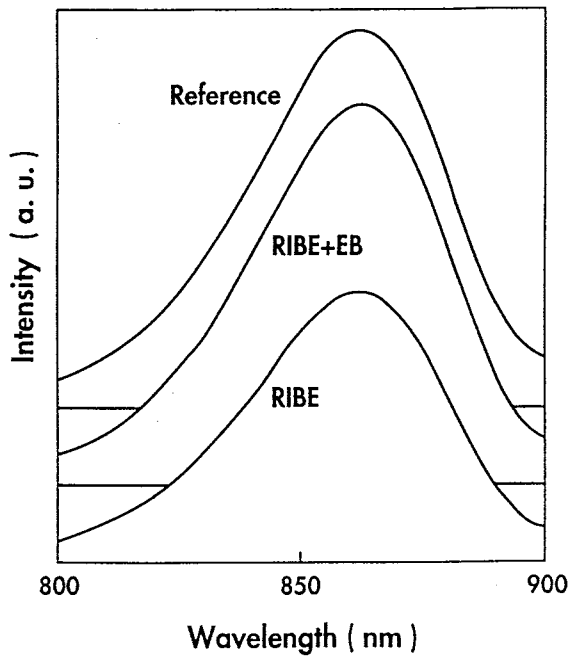


図５－５　GaAs基板および各種エッチング試料のPL測定結果

図5-6は図5-5と同様の測定から、RIBEに引き続き実施した電子ビーム励起ドライエッチング時間に対して、PL測定で検出したバンド端発光強度をプロットした結果である。これより、RIBEを施したGaAs試料表面からのPL強度は、エッチング前に比べてイオンダメージの導入で、明らかに減少していることがわかる。これに対して、電子ビーム励起ドライエッチングを連続的に実施した基板からのPL強度は、2分間の処理を行った試料でさえ、エッチング前のレベルに回復している。この結果は、RIBEで形成された光学的な加工損傷層が、電子ビーム励起ドライエッチングにより除去されたことを意味している。この2分間の加工量は表5-1から56nmに相当し、RIBEで導入された加工損傷層の厚さが、これ以下であることを示唆している。

Wongらは損傷評価方法が異なるものの、350eVに加速されたアルゴンイオンビーム照射に伴う光学的損傷が、表面から80nmにまで及ぶことを報告している[6]。今回の実験では、塩素を用いた化学反応性の高いRIBEによる損傷であることを考慮すると、図5-6の結果はWongらの報告とよい対応を示していると言える。

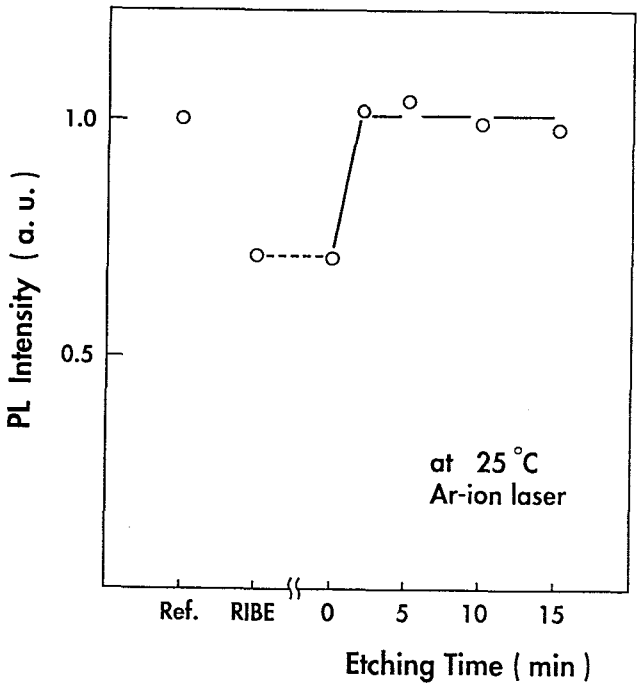
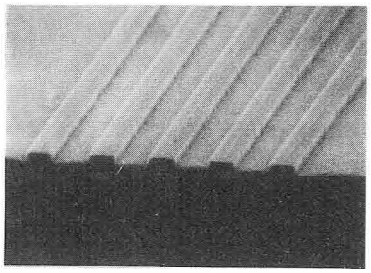


図５－６　損傷層除去に伴うPL強度の回復

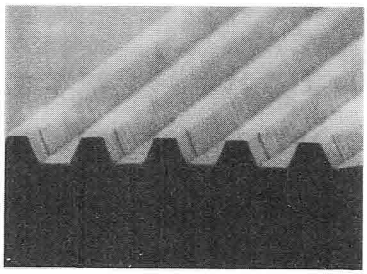
５－５－２　連続プロセスによる低損傷微細パターン転写

次に、上述の電子・イオンビーム連続プロセスによるパターン転写を行った。図5-7は、(a)電子ビーム励起ドライエッチング、(b)RIBE、(c)RIBEに引き続き電子ビーム励起ドライエッチングにより、GaAs基板上に微細パターン転写を行った試料の断面SEM観察の結果である。電子ビーム励起ドライエッチングならびにRIBEは、先の実験と同様の条件で実施した。レジスト材料はSAL601-ER7（Shipley社製）であり、GaAs基板上に電子ビーム露光で0.4μm幅の微細ラインパターンのマスクを作製した。(a)のエッチング深さは0.18μmであり、電子ビーム励起ドライエッチングによりサイドエッチが無く異方性の高い条件で、微細パターンの転写が実現できていることがわかる。また、エッチング底面についても、RHEED用の電子銃を用いた場合に比べて、平滑性に優れていることがわかる。この結果は、電子ビームの電流密度の増加によるものであると考えられる。したがって、極端に多くの加工量と速いエッチング速度が要求されないようなプロセス、例えば超薄

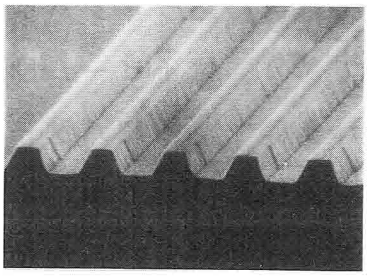
膜の積層構造を利用した各種の量子効果素子の作製においては、電子ビーム励起ドライエッチングのみでの加工が有効であることがわかる。また、(b)はRIBEのみでパターン転写した結果であり、エッチング深さは0.38μmである。(c)はRIBEにより0.33μmのエッチングを行った後に、さらに電子ビーム励起ドライエッチングで2分間の損傷層除去の処理を実施した結果で、全体の加工量は(b)と同じである。2分間の処理時間は、図5-6の結果よりRIBE誘起損傷を除去するのに十分な時間である。(b)と(c)の比較から、損傷層除去のための電子ビーム励起ドライエッチング工程では、パターンプロファイルに変化がないことがわかる。したがって、アスペクト比の大きい深いパターンの転写には、高速性・高異方性ならびに低損傷性に優れた、電子・イオンビーム連続プロセスが有効であると結論できる。



（ａ）



（ｂ）



（ｃ）

図５－７　電子ビーム励起ドライエッチングおよび電子・イオンビーム連続プロセスによる微細パータン転写

５－６　カーボン直描マスク層による反転パターンエッチング

５－６－１　カーボン直描層の堆積特性

電子ビーム励起デポジションでGaAs基板表面に形成したカーボン堆積層は、電子ビーム励起ドライエッチングにおいて高選択比のマスクとして働く。第２章では、基板全面に照射した電子線シャワーによるカーボン堆積層をマスクとして、反転パターンエッチングを行った。ここでは、集束電子線によるカーボン堆積技術と、ECRプラズマを電子線源とした電子ビーム励起ドライエッチングを応用することで、反転パターンエッチングを行った。本技術で期待される特徴としては、2-6節で紹介したような、Broeresが行ったカーボン堆積層とイオンビームエッチングを用いた方法[7]に比べて、遥かに高耐性のマスク層が得られる点である。

カーボン堆積層の直描には、市販の電子ビーム露光機（JBX-5FE；日本電子製）に様々な改良を加えた装置[8]を用いた。電子線源は、Zr/O/W熱電界放射電子銃であり、高輝度でソースサイズが小さいという特徴を持つ。加速電圧は50kVであり、市販の25kVから高加速化を図ることで、最小ビーム径5nm以下の性能を得ている。本実験においては、加速電圧50kV、ビーム径11nm、ビーム電流1nAの条件で使用した。また本装置では、電子ビーム励起デポジションにおいて真空中の残留ガスを用いるのではなく、各種の原料ガスを積極的に露光室に導入可能である。図5-8は、

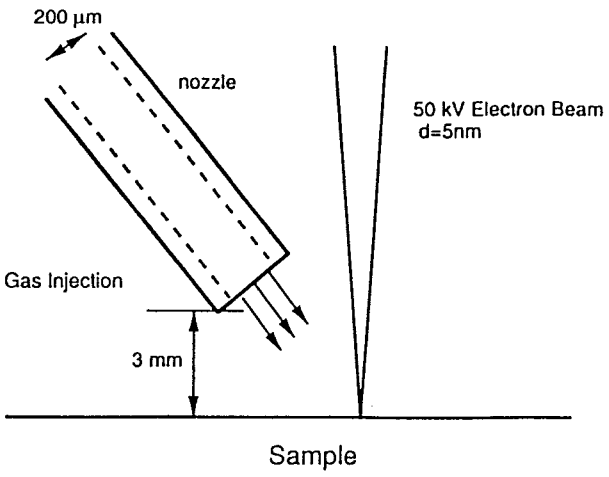


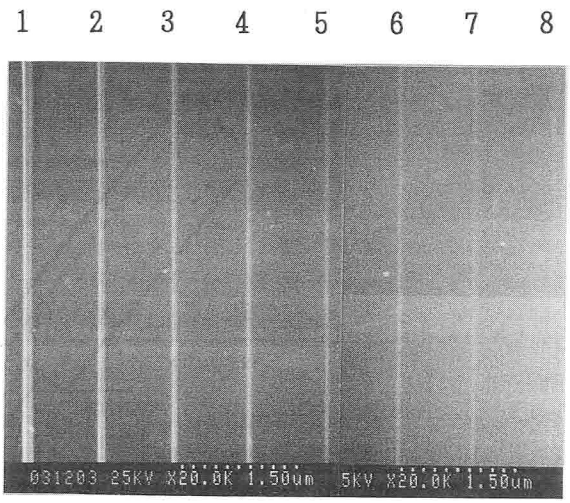
図５－８　原料ガス導入系の構成

原料ガス導入系の構成であり、基板上方3mmに設けた内径200μmのニードルノズルを介して、基板上への局所的な原料ガス供給が可能である。これらのガス導入のため、露光室の真空排気には従来のイオンポンプにかえて、磁気浮上1000Lターボ分子ポンプを用い、到達真空度は$2x10^{-7}$Torrである。排気系の改造に際しては、ロータリーポンプユニットを別置きにすると共に、磁気浮上ターボポンプを使用することで、露光時の振動対策を行っている。カーボン堆積のための原料には、装置保護の点から反応性に乏しいスチレンガス（$C_6H_5CH=CH_2$）を使用した。また、レーザー干渉計付き試料ステージならびにビームの偏向系を備え、6インチウエハまでの全面露光が可能である。

本装置を用いて、スチレンガスによるGaAs基板上へのカーボン堆積実験を行った。基板は、塩酸処理により表面酸化膜を除去した(100)GaAsである。電子線照射は、上述したビーム条件でラインスキャンモードにて実施した。スチレンガス圧は$1x10^{-5}$Torrとした。図5-9(a)に、ラインスキャンの繰り返し回数とラインドーズの関係を、また(b)にはこれらのラインドーズで形成したカーボン堆積パターンのSEM観察結果を示す。これより、高ドーズの条件では電子ビーム励起デポジションが進行して、SEM観測でも堆積領域の確認が可能である。しかし、ドーズ量の減

No.	Repeat Numbers	Line dose (μC/cm)
1	2000	1600
2	1000	800
3	500	400
4	250	200
5	100	80
6	50	40
7	25	20
8	10	8
9	5	4

（a）



（b）

図５－９　ラインドーズ条件およびカーボン堆積パターンのSEM観察結果

少に伴いSEM像による観測が困難となり、ラインドーズが4μC/cm（試料No.9）では堆積層によるコントラストは見られない。

図5-10に、SEM観測結果から求めたカーボン堆積層のパターン寸法とラインドーズの関係を示した。また、同一の試料の原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope；AFM）による観察から、図5-9の堆積層厚を測定してラインドーズに対してプロットした結果を図5-11に示す。まず、図5-11の結果からカーボン堆積層のピーク高さは、ラインドーズにほぼ比例して増大していることがわかる。その傾きから、縦方向の堆積層の成長速度は約0.05nm/(μC/cm)と算出できた。一方、図5-10より堆積したカーボンパターンの線幅は、ラインドーズの増加にしたがい太くなっていることがわかる。しかし、その傾向は低ドーズ量で急激に増加し、高ドーズ量では飽和傾向にあることがわかる。SEM観察においてカーボン堆積層のコントラストが確認できる範囲のラインドーズ量では、図5-10の結果から8μC/cmのドーズで約20nmの最小線幅が観測されている。これは入射電子線のビーム径が11nmであることを考慮すると大きな寸法となっている。この原因として、装置上の問題としては、露光時間が比較的長いことに伴うステージや入射ビームのふらつき、さらには入射ビームの裾引きなどが考えられる。また、電子ビーム励起デポジションの機構はまだ明らかになっていないが、入射電子線の堆積物中での散乱や2次電子の効果により、横方向のカーボン堆積が生じている可能性がある[9]。

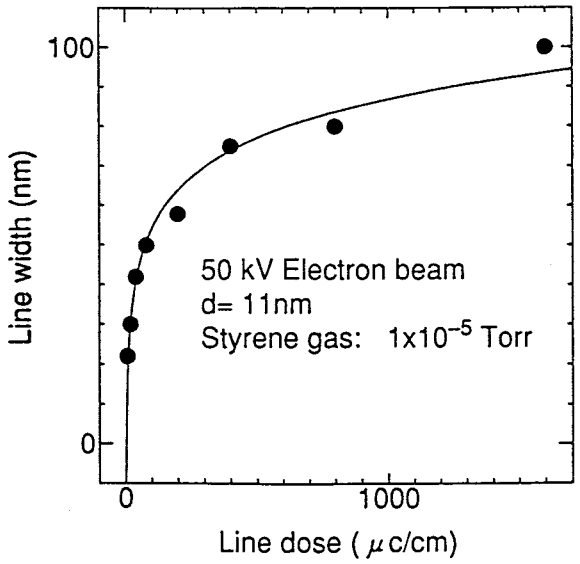


図５－１０　カーボン堆積層の線幅とラインドーズの関係

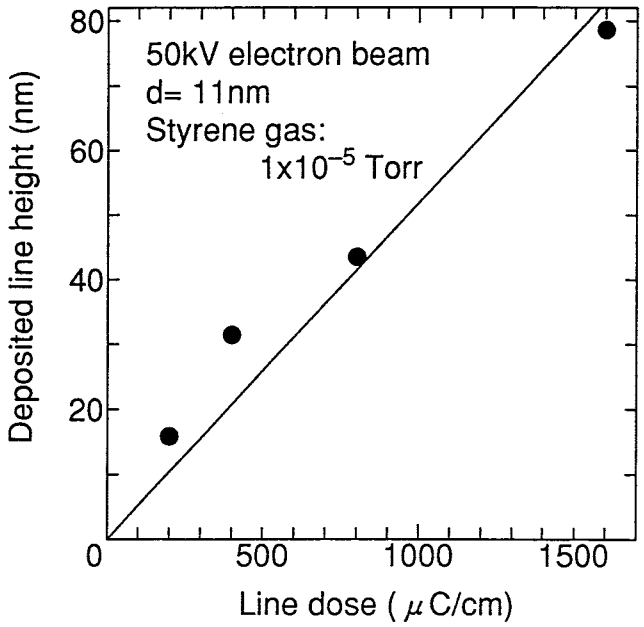


図５－１１　カーボン堆積層の厚さとラインドーズの関係

５－６－２　反転パターンエッチング特性

次に、上述のカーボン直描マスクを用いて、電子ビーム励起ドライエッチングによる反転パターン転写を行った。先の実験では、本装置によるカーボン堆積特性を評価したが、第２章で明らかになったように電子ビーム励起ドライエッチングについては、数nm厚以下のカーボン層で十分な耐性を示す。また先の結果から、カーボン層の堆積速度は0.05nm/(μC/cm)である。したがって、マスク層の形成に際しては、ラインドーズ10μC/cm（カーボン層の厚みに換算して0.5nm）以下の条件で電子線照射を行った。このドーズ領域では、先にも述べたようにSEMによるカーボン堆積層の確認は困難である。

図5-12は、同一のGaAs基板上に様々なラインドーズでカーボン層を堆積し、これらをマスクとして、電子ビーム励起ドライエッチングにより反転パターンエッチングを実施した結果である。電子ビーム励起ドライエッチングは基板温度25℃、アルゴンガス圧2x10^{-4}Torr、マイクロ波出力300W、塩素ガス圧1x10^{-4}Torrとして、

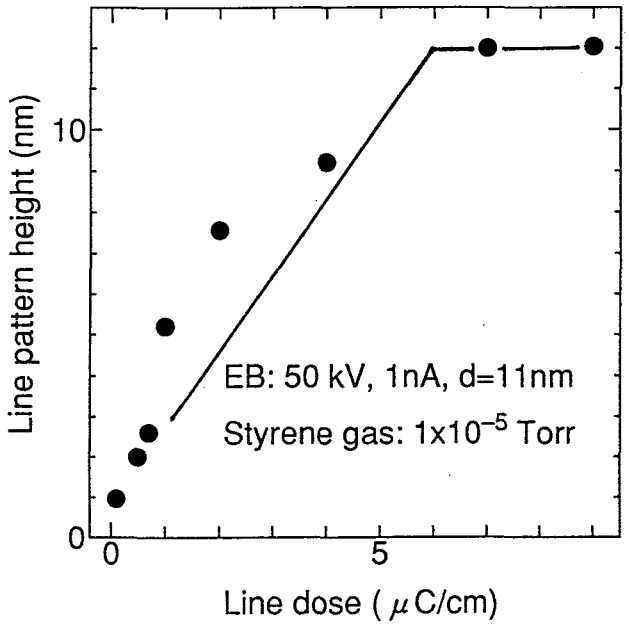


図５－１２　カーボン直描マスクを用いた反転パターンエッチング結果

60eVでプラズマ室から電子線シャワーを引き出すと共に、基板バイアス+50Vを印加して実施した。試料表面の段差測定はAFMを用いて行った。これより、ラインドーズが増大するにしたがって、電子ビーム励起ドライエッチングによりGaAs基板上に転写されるラインパターンが高くなっていることがわかる。カーボン堆積層の厚さは0.5nm以下であるから、図中の縦軸はエッチングにより生じた段差と考えてよい。したがってラインドーズの低い領域では、カーボンマスク層の耐性が十分でないために、エッチング工程の終点まで残らなかったことを示している。しかし、ラインドーズの増大にしたがってエッチングによる段差は深くなり、7μC/cm以上で飽和していることがわかる。この結果は、7μC/cm以上のラインドーズで電子ビーム励起ドライエッチングに耐性を持った、カーボン堆積層が形成されることを意味している。またこの時のカーボン層の厚さは約0.35nmであり、2～3原子層の堆積層が高耐性のマスクとして機能していると結論できる。

図5-13は、このエッチング後の試料のSEM観察から、転写されたパターンの線幅をラインドーズに対してプロットした結果である。エッチング後に残ったパターンの線幅は、図5-10で観測したカーボン堆積層の寸法より大きくなっている。こ

れはSEMでコントラストが現れない堆積厚でも、電子ビーム励起ドライエッチングでは高耐性のマスクとして働くことと一致している。以上の結果は、本技術を用いて数10nmオーダーの微細構造の転写が可能であることを示している。

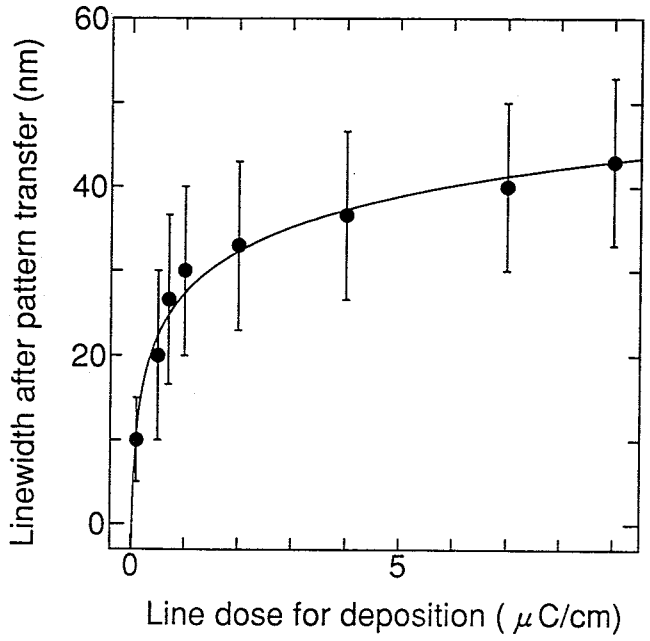


図５－１３　エッチングパターン線幅のラインドーズ依存性

５－７　ＧａＡｓ／ＡｌＧａＡｓ選択エッチング

５－７－１　ＡｌＧａＡｓのエッチング

これまでGaAsを対象として、ECRプラズマを電子線源としたエッチングを検討してきた。しかし、化合物半導体を用いた各種の素子は、GaAsやAlGaAsなどの異種材料の積層構造から成り、実デバイスの作成においてエッチング工程に要求される特性としては、低損傷性や微細性に加えて、これら異種材料間でのエッチング速度を適切に制御できることが重要である。これは、同じエッチング法で異種材料の加工ができるだけでなく、条件を適切に設定することで一方の材料のみを選択的にエッチングすることを意味する。例えば、GaAs/AlGaAsから成る高電子移動度トランジスタ（HEMT）の作成において、ゲート電極形成のためAlGaAs上のGaAs

層のみを選択的にエッチングする技術（選択エッチング）が必要である[10]。また、半導体レーザの端面加工には、これらの等速エッチングが求められる[5]。そこで、次に電子ビーム励起ドライエッチングによるAlGaAsのエッチング、ならびにGaAs/AlGaAs選択エッチングの実現について検討した。

エッチング試料には(100)n型GaAs基板（Siドープ；$1x10^{18}cm^{-3}$）、およびアンドープの$Al_xGa_{1-x}As$（x=0.25、0.40）基板を用いた。エッチング速度の評価にはMICROPOSIT-2400レジストをマスクとして、触針式表面粗さ計でエッチング深さを観測した。GaAs基板の洗浄は、希釈塩酸（$HCl:H_2O=1:10$）中3分間で自然酸化膜を除去してから、純水中で1分間洗浄した。AlGaAsの洗浄は、数秒間純水に浸してから、60℃の燐酸（H_3PO_4）中で1分間処理して自然酸化膜を除去した後、純水中で1分間洗浄した。

AlGaAsの電子ビーム励起ドライエッチングを行った結果を図5-14に示す。エッチング条件は、アルゴンおよび塩素ガス圧をそれぞれ$2x10^{-4}$Torr、$1x10^{-4}$Torr、マイクロ波出力300W、プラズマ室からの電子線シャワーの引き出し電圧60V、基板バイアス50V、基板温度は25℃とした。この結果より、GaAsについてはエッチングが時間に比例して進行していることがわかる。これに対して、AlGaAsでは電子ビーム励起ドライエッチングが進行しているものの、数分の時間遅れが生じている。

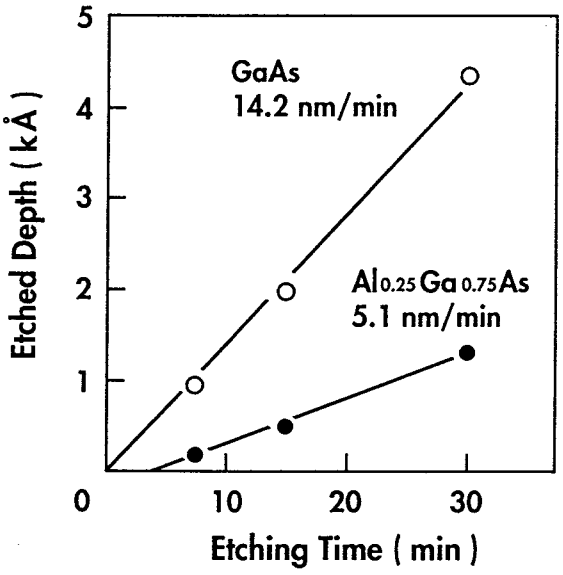


図５－１４　GaAsおよびAlGaAsの電子ビーム励起ドライエッチング

この原因としては、AlGaAs酸化膜が高耐性のAl酸化物を含むために、電流密度の高い条件での電子ビーム励起ドライエッチングにおいても、酸化膜のエッチングによる時間遅れが生じると考えられる。AlGaAsのエッチング速度は5.1nm/minとなり、GaAsの約1/3であった。

５－７－２　ＳＦ$_6$ガスを用いた選択エッチング

GaAs/AlGaAs選択エッチングは、CCl_2F_2ガスを用いた反応性イオンエッチング（RIE）において報告されている[10]。これはプラズマ生成されたフッ素ラジカルが、AlGaAs中のAlと非常に高耐性のフッ化物層（AlFx）を形成し、表面を覆うためにエッチング速度が激減し、ポリマリゼーションを引き起こすためであると理解されている。したがって、電子ビーム励起ドライエッチングについても、フッ化物層の効果を期待して、六フッ化硫黄ガス（SF_6）の混合による選択エッチングを行った。

SF_6は比較的安定なガスであるが、エッチングに際してアルゴンECRプラズマに混合することで、フッ素ラジカルの生成が可能である。ラジカルの一部は拡散によりエッチング室に到達して、AlGaAs表面に供給されると考えられる。図5-15は、図5-14で実施した電子ビーム励起ドライエッチング条件のもとで、プラズマ室にアルゴンに加えてSF_6ガスを導入した時のGaAsおよび$Al_xGa_{1-x}As$（x=0.25、0.40）のエッチング速度を評価した結果である。これよりAlGaAsでは、SF_6ガスの導入に伴いエッチング速度が急激に低下し、その傾向はAl組成が多いx=0.40の試料について顕著であることがわかる。これはエッチング速度の低下がAlのフッ化物の生成によることを裏付けている。一方、GaAsにおいては、$1x10^{-5}$TorrまでのSF$_6$ガス導入では、エッチング速度に大きな変化は見られない。しかし、$2x10^{-5}$Torr以上のガス導入により、エッチング速度が急激に減少していることがわかる。この結果はGaClxに比べてGaFxが揮発性に乏しいことを反映している。図5-16は、図5-15からGaAsとAlGaAsのエッチング速度比（選択比）を求めた結果である。これよりアルゴンプラズマにSF_6ガスを$1x10^{-5}$Torr混合することで、x=0.40で選択比36、x=0.25で選択比8が得られ、電子ビーム励起ドライエッチングでGaAs/AlGaAs選択エ

ッチングが実現できることがわかった。この選択比はRIEの結果（200以上）[10]に比べて低い値であるが、これは電子ビーム励起ドライエッチングではポリマリゼーションの効果を用いていないためである。一般にRIEでは、GaAsのエッチング速度は非常に速いため（数百nm/min）高い選択比が要求されるが、電子ビーム励起ドライエッチングについてはエッチング速度を考慮すると、ここで得られた選択比で十分な制御性を持つと考えられる。

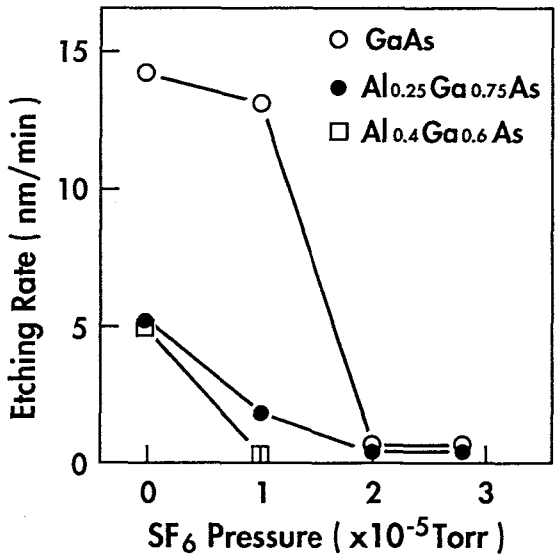


図５－１５　フッ素ラジカルによるGaAs/AlGaAs選択エッチング結果

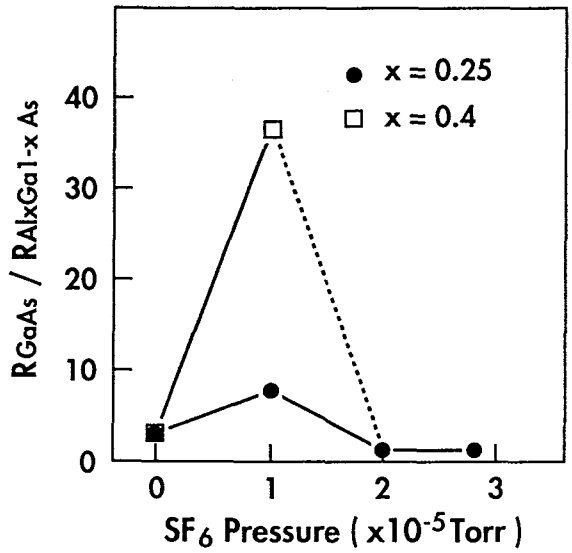


図５－１６　GaAs/AlGaAs選択比のSF$_6$ガス圧依存性

５－８　量子井戸試料による光学的加工損傷評価

５－８－１　イオンビームプロセスとの損傷比較

電子ビーム励起ドライエッチングの低損傷性については、これまでエッチング試料のフォトルミネッセンス測定から評価してきた。この手段は非常に簡便であるが、試料表面から深い領域の平均の情報を与える[11]と共に、損傷に対する感度やエッチング試料の表面状態に影響を受けることが問題となる。一方、上述のようにECRプラズマを電子線源とした電子ビーム励起ドライエッチングでは、数百eVの低速電子線シャワーの照射が容易であり、さらに低損傷化が期待される。したがって、電子ビーム励起ドライエッチングの低損傷性を精密に評価するため、高感度の損傷検出手段が必要となる。本節では光学的な加工損傷評価手段として、GaAs/AlGaAs積層構造からなる量子井戸試料を用いて実験を行った。

図5-17に光学的損傷評価に用いた基板の構造を示した。試料はMBE法で成長した$GaAs/Al_xGa_{1-x}As$（x=0.4）量子井戸構造を有する。GaAs井戸層の幅は表面から深くなるにしたがって厚くなり、これらを隔てるAlGaAs障壁層は40nmである。最も浅い位置にある4nm厚のGaAs井戸層の上には30nm厚のAlGaAs、さらに最表面は30nm厚のGaAsでキャップされている。損傷評価は、最表面のGaAs層をエッチングした試料のフォトルミネッセンス測定により行った。本方法によれば、量子井戸からの発光強度の劣化を観測するため、加工損傷に敏感であると共に、試料の表面状態に影響を受けないと考えられ、イオンビーム誘起損傷の高精度評価に用いられている。さらに、表面から様々な深さに存在する厚さの異なるGaAs量子井戸からの発光を一度に測定できるため、損傷の深さ方向分布を調べることができる[12]。

この試料の電子ビーム励起ドライエッチングによる、選択エッチングの結果を図5-18示す。実験は、MICROPOSIT-2400レジストマスク付きのGaAs/AlGaAs量子井戸試料ならびにGaAs基板について、前節と同様のエッチング条件で、加速電圧を110Vとした電子ビーム励起ドライエッチングを行った。この結果からSF_6を導入しない場合では、GaAs/AlGaAs積層構造試料のエッチングは、時間と共にAlGaAs層をエッチングするのに対して、SF_6ガスの導入により選択エッチングが実現され、最初のAlGaAs層で加工速度が激減しており、本技術の有効性が確認できる。

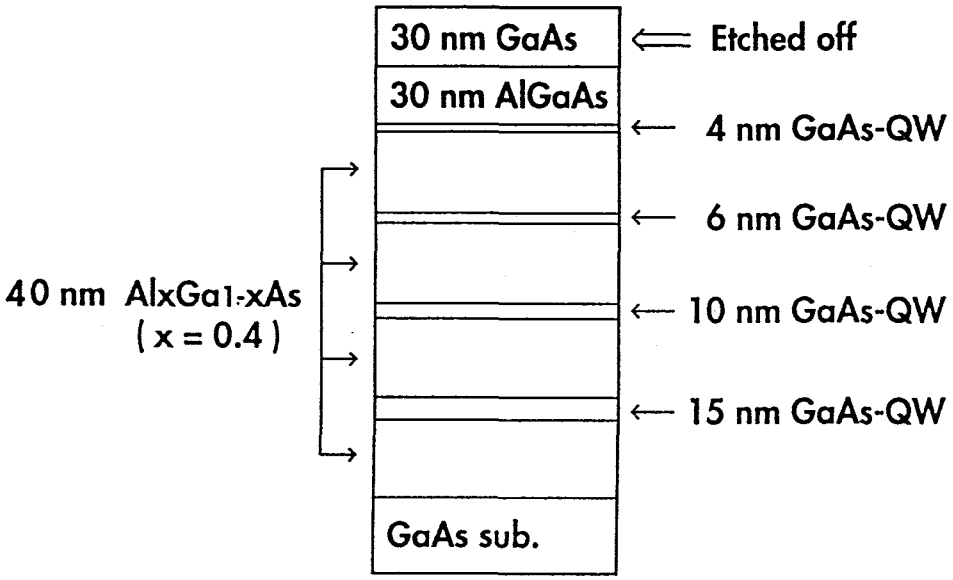


図５－１７　光学的損傷評価に用いた量子井戸試料の構造

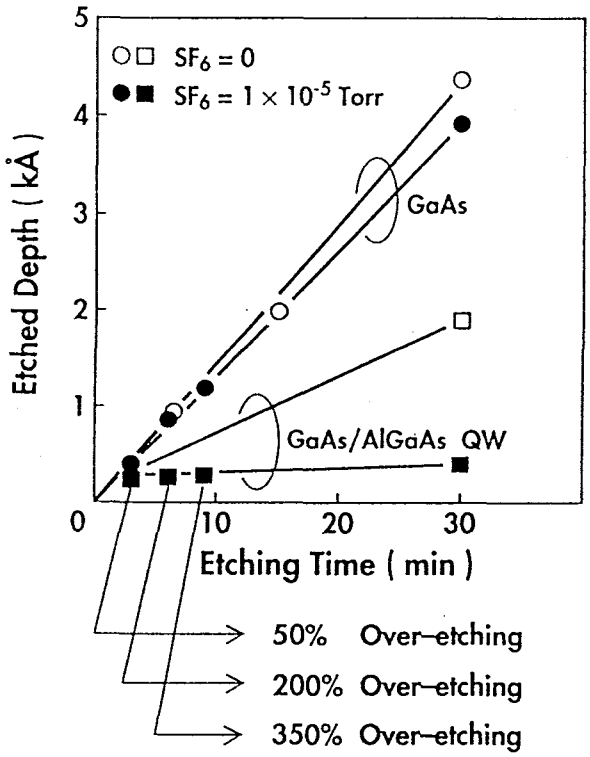


図５－１８　GaAs/AlGaAs積層構造試料の選択エッチング

フォトルミネッセンス測定は、上述の電子ビーム励起ドライエッチング試料に加えて、As-grownの標準試料およびイオンビームアシストエッチング（IBAE）を施した試料について行った。IBAEは、電子ビーム励起ドライエッチングと同じ装置を用いて、ECRプラズマからアルゴンイオンビームを引き出して実施した。エッチングの際のアルゴンおよび塩素ガス圧、マイクロ波出力、基板温度は全て電子ビーム励起ドライエッチングと同一条件で行った。またアルゴンイオンビームの加速電圧は110Vとして、電子線の加速電圧と一致させた。この条件でのIBEAによるGaAs基板のエッチング速度は14nm/minであり、電子ビーム励起ドライエッチング速度にほぼ等しい。フォトルミネッセンス測定は試料を液体ヘリウムで冷却し（4.2K）、アルゴンレーザー（514nm）励起で実施した。

図5-19は、As-grown試料、電子ビーム励起ドライエッチングおよびIBAEを施した試料から得られたPLスペクトルである。電子ビーム励起ドライエッチングは、オーバエッチングを50%として、GaAs層のみをエッチングした。またIBAEでは、加工時間を制御して、GaAs層の内29nmをエッチングした。各PLスペクトルには、それぞれの量子井戸幅に対応する波長域に、鋭い発光ピークか観測されている。しかし、IBAEを行った試料では、エッチング面に最も近い4nm幅の量子井戸からの発光強度が、顕著に低下していることがわかる。

この結果をさらに詳しく評価するために、電子ビーム励起ドライエッチングならびにIBAEのPLスペクトル中の各量子井戸層からの発光強度を、As-grown試料で規格化を行った。規格化に際しては、加工面から最も深い位置（170nm）に存在する15nm厚の量子井戸からの発光強度を用いた。これは、図5-6の結果や他者の報告例[6]からも、加速電圧110eVとしたイオンビームプロセスによる損傷は、エッチング面から170nmの深部には及ばないと予測されるためである。

図5-20は、図5-19の結果から求めた規格化強度を、エッチング面からの量子井戸の深さに対してプロットしたものである。これより、電子ビーム励起ドライエッチングでは、全ての発光強度が数%程度の実験誤差範囲内でばらつくだけで、エッチングに伴う光学的損傷は観測されていない。これに対して、IBAEではエッチング面から30nm～34nmおよび74nm～80nmに位置する量子井戸層からの発光強度がそれぞれ54%、8%低下していることがわかる。この結果は、IBAEに際して、低速のイオンビーム（110eV）を用いた場合でも、エッチング面から数10nmの浅い領域

では、顕著な光学特性の劣化が生じることを示している。井手らは、塩素を用いた反応性イオンビームエッチング（Cl-RIBE）において、加速電圧を30Vまで下げた場合でも、同様の手法により光学的損傷層が基板内に導入されることを報告している[12]。以上の結果は、イオンビームプロセスに対する電子ビーム励起ドライエッチングの低損傷加工法としての優位性を改めて示すものである。

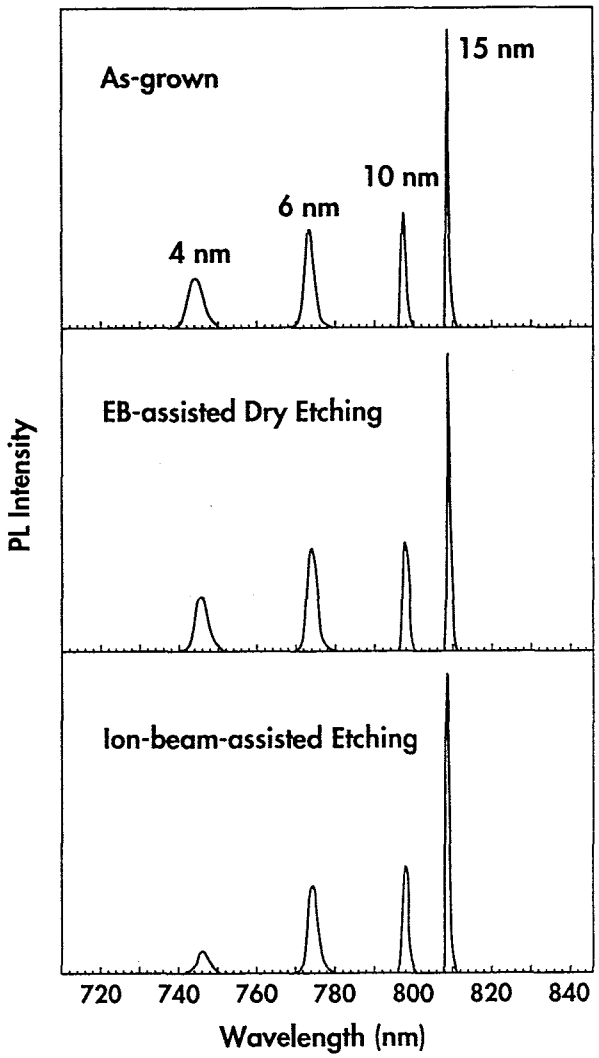


図５－１９　量子井戸試料のPL測定結果

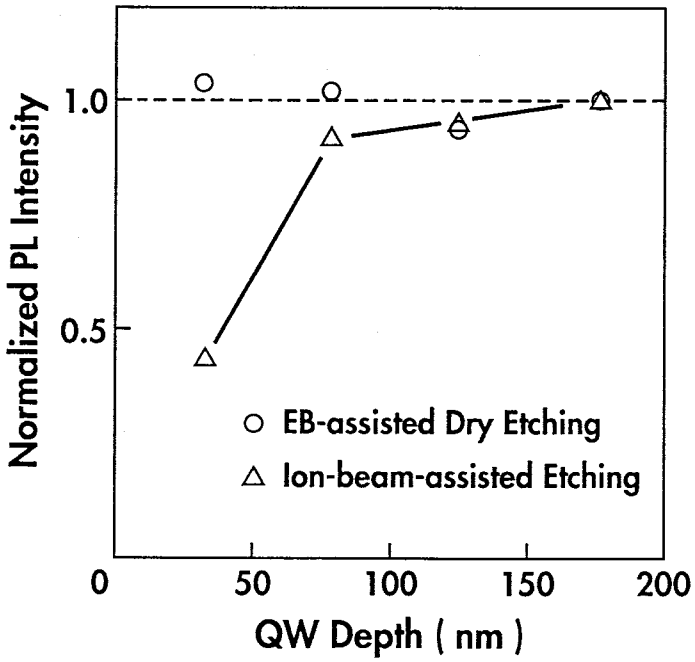


図５－２０　エッチング試料の規格化発光強度の量子井戸深さ依存性

５－８－２　オーバーエッチング効果の検討

上述のように、オーバーエッチングを50%として電子ビーム励起ドライエッチングを行った試料では、光学的損傷は検出されなかった。そこで、オーバーエッチングを必要以上に行った試料についても、同様のPL測定と発光強度の規格化を実施した。これらの試料は選択エッチングの効果で、AlGaAs層の加工速度が激減したために、ジャストエッチ条件の試料に比べて過剰な電子線照射に曝されることによる損傷が懸念される[13]。図5-21に電子ビーム励起ドライエッチングを行う際に、オーバーエッチングを50%、200%および350%かけた試料からのPLスペクトルを示した。また、図5-22は、図5-19中の標準試料のスペクトルと図5-21の結果をもとに、規格化強度をプロットしたものである。これより、非常に多くのオーバーエッチングをかけた場合でも、電子ビーム励起ドライエッチングについては、顕著な光学特性の劣化は観測されていないことがわかる。以上の結果は低速電子線照射による損傷は、高速電子線照射の場合に比べて遥かに少なく、選択エッチングに際しても十分な安全率を見込めることを示している。

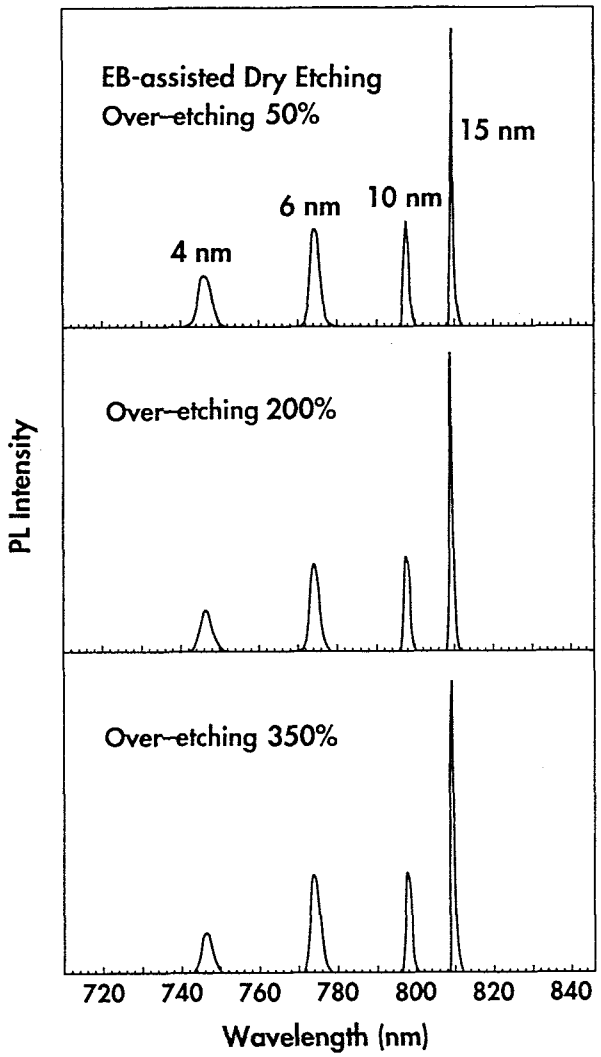


図５－２１　オーバーエッチングを行った試料からのPL測定結果

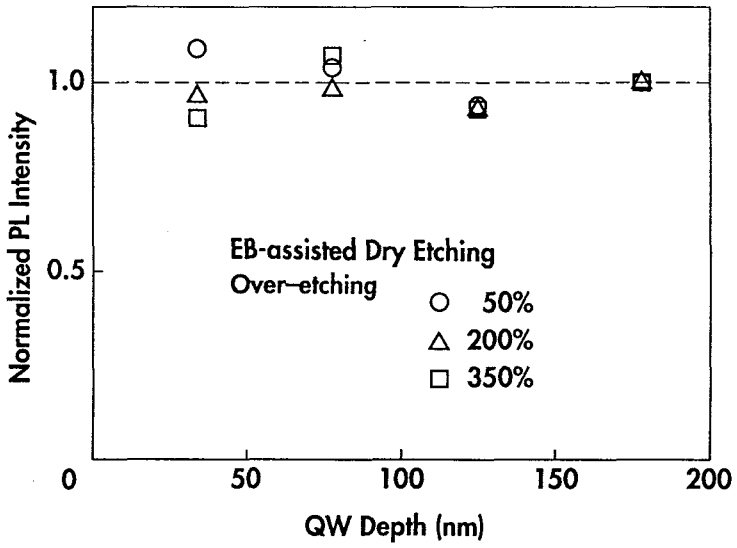


図５－２２　オーバーエッチングを行った試料の規格化発光強度

５－９　２次元電子ガス試料による電気的加工損傷評価

次に電気的手法による加工損傷評価を行った。図5-23に電気的評価に用いた試料の構造を示す。基板は半絶縁性GaAsで、i-GaAs(500nm)、i-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$(6nm)、n-$Al_{0.3}Ga_{0.7}As$(45nm Si;$2x10^{18}cm^{-3}$)、n-GaAs(50nm Si;$3x10^{18}cm^{-3}$)の順で成長したものであり、典型的なHEMTの基本構造を持つ。i-GaAsとAlGaAs層との境界付近に存在する2次元電子ガスは非常に高い移動度を示し、材料内の損傷や不純物に敏感である。現にHEMTの製造において、ゲート電極形成のために最上層のn-GaAs層のエッチングを行うが、この際導入される損傷層がデバイス特性を劣化させる問題が生じている。したがって、図5-23に示したような2次元電子ガス試料を用いた電気的評価は、実プロセスの観点からも重要である。さらにイオンビーム誘起損傷の、高感度検出に用いた報告がなされている[14,15]。本実験においては、最上部のn-GaAs層をエッチングした2次元電子ガス試料について、ホール測定を実施して電気的損傷評価を行った。

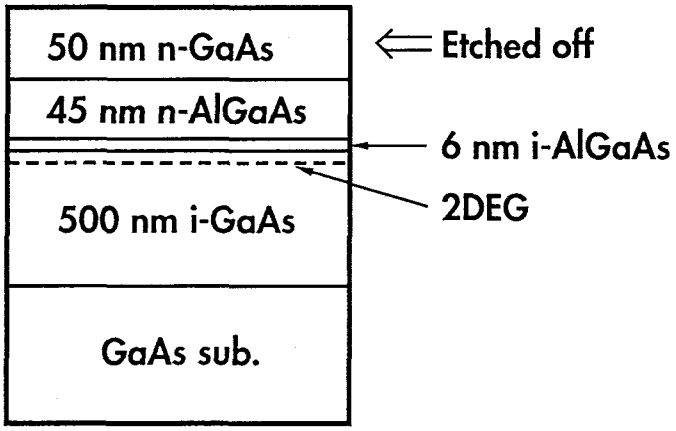


図５－２３　電気的損傷評価に用いた２次元電子ガス試料

試料は図5-23に示した基板を、5x5mm^{2}にカットしたものをインスタントレタリングマスクを用いて、H_3PO_4:H_2O_2:H_2O=4:1:20混合液でクローバー型にメサエッチングして作製した。この4箇所に、インジウムを窒素雰囲気中450℃で3分間アニールすることでオーミック電極を形成した。その後、試料の端にMICROPOSIT-2400レジストマスクを形成し、エッチング量のモニターとした。ホール測定試料には、標準試料のウエットエッチング、電子ビーム励起ドライエッチングならびにIBAEを施したものを準備した。標準試料は、n-GaAs層をH_3PO_4:H_2O_2:H_2O=4:1:90混合液で注意深くウエットエッチングすることで取り除いた。電子ビーム励起ドライエッチングおよびIBAEは、光学的損傷評価実験と同じ条件でエッチングを行った。電子ビーム励起ドライエッチングのオーバーエッチングは40%、IBAE試料は50nm厚GaAs層の48nmをIBAEで加工した後に残り2nmをウエットエッチングで取り除いた。ホール測定はVan der Pauw法で磁束密度4000ガウスとして実施した。試料温度は20Kとして、暗中にて測定した。

表5-2に、ホール測定結果を示した。実験に際してn-GaAs層の除去が完全でないと、2次元電子ガスとn-GaAs層を並列で測定するため、見かけ上の移動度が低下する。しかし、各試料のシートキャリア密度はほぼ同じ値であることから、n-GaAs層からの過剰なキャリアの流入が起きていないことがわかる。したがって、全ての試料について、n-GaAs層のエッチングが完全であるといえる。まず、電子ビーム励起ドライエッチング試料のホール移動度は、標準試料と変化が見られず、電気的損傷が本測定法の検出限界以下であることがわかる。これに対してIBAEでは、約7%の移動度の低下が観測されており、イオンビーム誘起損傷の導入が確認されている。

この移動度の劣化の度合いは、上述の規格化したPL強度の劣化から評価した光学的損傷に比べると軽度であるが、電気的測定がエッチング面から51nm以上の深い位置での損傷を観測していることを考慮すると、光学的測定と矛盾する結果ではない。これらの結果は、低加速イオンビームによる損傷層は表面近傍に局在していることを意味する。いずれにしても電子ビーム励起ドライエッチングについては、光学的・電気的損傷は検出限界以下であり、極めて低損傷のエッチング方法であることが確認された。

表５－２　エッチング試料のホール測定結果

	Carrier Concentration ($x10^{11}cm^{-2}$)	Hall Mobility ($x10^5cm^2/Vs$)
Reference (Wet Etching)	7.09	1.34
EB-assisted Dry Etching	7.10	1.37
Ion-beam-assisted Etching	7.30	1.27

イオンビーム照射に伴う材料内への光学的・電気的加工損傷の最も簡単な起源としては、各種の格子欠陥や入射イオンの打ち込みが考えられる。これらは非発光再結合中心や散乱体として振る舞うが、少なくとも電子ビーム励起ドライエッチングにおいて、これらの欠陥導入は検出限界以下であった。今回の実験では、エッチング面から数10nmの位置に存在する量子井戸や2次元電子ガスへの効果を調べたが、原理的に考えて本手法は基板最表面の原子配列についても無損傷エッチング法である。したがって、電子ビーム励起ドライエッチングは、真空一貫プロセスなどの再成長技術にも有効な加工手段であると結論できる。

５－１０　まとめ

電子ビーム励起ドライエッチングの実プロセスへの展開を目指して、ECRプラズマを電子線源としたエッチング法を提案し、GaAsやAlGaAsのエッチングの可能性実証、ならびに各種の応用例について検討し、以下の結果を得た。

(1) ECRプラズマ源を有する、超高真空対応の電子ビーム励起ドライエッチング装置を新たに試作し、プラズマポテンシャルを反転させるだけで、アルゴンECRプラズマからアルゴンイオンビームまたは電子ビームの引き出しが可能であり、低加速かつ大電流密度の大面積電子線シャワーをエッチング室の基板表面に照射できることを示した。

(2) 本装置を用いて、GaAsの電子ビーム励起ドライエッチングを実施し、電子線シャワーの照射によりエッチング速度が塩素ガスエッチングの13倍に増速することを確認し、エッチング実証を行った。またレジストマスクを用いての0.4μm幅の、良好な微細ラインパターン転写に成功した。

(3) 本装置を用いれば、電子ビーム励起ドライエッチングとIBAEやRIBEなどのイオンビームプロセスが、同一の装置内で実施可能であることを示し、電子・イオンビーム連続プロセスを提案した。この技術は、イオンビーム誘起損傷を電子ビーム励起ドライエッチングで連続的に除去するものであり、低損傷の深い微細パターン転写に有効であることを明らかにした。

(4) スチレンガスを原料とした集束電子線によるカーボン層の直描技術において、堆積特性ならびに電子ビーム励起ドライエッチングによるパターン転写特性の評価を行い、2～3原子層厚のカーボン直描層が高選択比マスクとして働くことを示し、この技術を用いた数10nmサイズの反転パターン形成を行った。

(5) 電子ビーム励起ドライエッチングによるAlGaAsの加工が可能であることを示した。またアルゴンECRプラズマへSF_6ガスを混合することで、GaAs/AlGaAs選択エッチングが可能であることを見い出した。

(6) 量子井戸試料を用いた光学的手法により、電子ビーム励起ドライエッチングに伴う加工損傷を精密評価した結果、110eVの低速イオンビームを用いたIBAEにおいては顕著な光学特性の劣化を観測したのに対し、同加速の電子線シャワーを用いた電子ビーム励起ドライエッチングでは、350%のオーバーエッチングを行っても光学特性の劣化は観測されず、低損傷エッチング法であることを示した。

(7) 2次元電子ガス試料を用いた電気的加工損傷評価からも、電子ビーム励起ドライエッチングによるホール移動度の劣化は観測されず、電気的にも低損傷性に優れていることを示した。

参考文献

[1] Y. Sakamoto: Jpn. J. Appl. Phys. 16 (1977) 1993.

[2] S. Matsuno and M. Kiuchi: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L210.

[3] T. Watanabe, K. Azumi, M. Nakatani, K. Suzuki, T. Sonobe and T. Shimada: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) 1805.

[4] S. Samukawa, Y. Suzuki and M. Sasaki: Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 403.

[5] K. Asakawa and S. Sugata: Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L653.

[6] H. F. Wong et al.: J. Vac. Sci. & Technol. B6 (1988) 1906.

[7] A. N. Broers, W. W. Molzen, J. J. Cuomo and N. D. Witteles: Appl. Phys. Lett. 29 (1976) 596.

[8] Y. Ochiai, M. Baba, H. Watanabe and S. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3266.

[9] K. T. Kohlmann-von Platen, J. Chlebek, M. Weib, K. Reimer, H. Oertel and W. H. Brunger: Proceeding of 37th International Symposium on Electron, Ion and Photon Beams, 1993, C6, San Diego.

[10] K. Hikosaka, T. Mimura and K. Joshin: Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L847.

[11] M. Taneya, Y. Sugimoto and K. Akita: J. Appl. Phys. 66 (1989) 1375.

[12] Y. Ide, N. Takado and K. Asakawa: Proceeding of 16th International Symposium on GaAs and Related Compounds, 1989, pp.495, Karuizawa.

[13] T. Wada, T. Kanayama. S. Ichimura, Y. Sugiyama, S. Misawa and M. Komuro: Proceeding of 6th International MicroProcess Conference, 1993, pp.98, Hiroshima.

[14] M. Yamazawa. et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3261.

[15] Y. Ide, S. Kohmoto and K. Asakawa: J. Electronic Materials 21 (1992) 3.

第 6 章　結論

低損傷・異方性・高選択性を兼ね備えたエッチング技術は、実デバイス開発だけでなくナノ構造形成による新現象探索・新デバイス作製のためのプロセスとして重要である。本論文では、従来技術を越えた新しい加工法の確立を目指して電子ビーム励起ドライエッチングを提案し研究を行った。以下、各章で得られた主な内容・結果を総括する。

第２章では電子ビーム励起ドライエッチング実証を目的として、反射高速電子回折用の電子銃を用いた基礎実験装置により、GaAsおよびSiのエッチング実験を行い以下の結果を得た。

(1) 塩素ガス雰囲気中のGaAs基板のエッチング速度は、低電流密度（1.4μA/cm^2）の電子線シャワーの照射で増速することを示し、電子ビーム励起ドライエッチングの可能性を実証した。

(2) レジストマスクを用いたサブミクロンパターン転写により、本エッチング方法の異方性ならびに高選択性を確認した。

(3) エッチング表面からのフォトルミネッセンス測定から、イオンビームを用いたエッチング法に比べて低損傷であることを示した。

(4) 電子ビーム励起ドライエッチングによるSiの加工が可能であることを示した。

(5) 電子ビーム励起によりGaAs基板表面に堆積したカーボン層が、電子ビーム励起ドライエッチングの高選択比マスク層として働くことを見い出し、これを応用した反転ドライエッチングが可能であることを示した。

第３章では微細パターン転写特性の向上のため、低温条件での電子ビーム励起ドライエッチングによる異方性改善を試み、以下の結果を得た。

(1) 塩素ガスエッチングが停止する低温に於いても、電子ビーム励起ドライエッチングが進行することを確認し、異方性向上に伴うより良好な微細パターン転写を実現した。

(2) エッチング時の反応生成物を質量分析法で観測し、液体窒素温度以上の領域でGaならびにAsの塩化物を観測した。この結果は、電子ビームアシスト効果として反応生成物の脱離促進効果があることを示唆する。

第４章では、電子ビーム励起ドライエッチングの反応メカニズムを検討するため、塩素吸着GaAs表面の観察と電子線照射効果を評価し、以下の結果を得た。

(1) その場X線光電子分光およびオージェ電子分光測定から、室温下での塩素ガスエッチングGaAs表面はAs-richであると共に、Ga-Cl結合が支配的であることを示した。

(2) 電子線照射に伴う吸着塩素の脱離（電子衝撃脱離）過程には断面積の異なる2種類の成分が存在し、As-Cl結合からの塩素脱離が速やかに進行するのに対して、Ga-Cl結合からの脱離は電子線照射に対して比較的安定である。

(3) 実験から得られた結果を、塩素原子のGaAs格子間位置への侵入と、As原子と格子間塩素との置換現象を考慮した反応モデルにより説明した。本反応モデルによれば、電子ビームアシスト効果としてGaおよびAsの塩化物の脱離促進効果に加えて、塩化物層の形成反応の促進効果が考えられること示した。

第５章では、この技術の実プロセス応用を目指してECRプラズマを電子線源とした電子ビーム励起ドライエッチングを提案し、その応用性を広めると共に加工損傷の精密評価を実施し、以下の結果を得た。

(1) アルゴンECRプラズマから電子線を引き出すと共に、塩素ガスを基板表面に供給することで電子ビーム励起ドライエッチングが実現できることを示した。この手法を用いれば、低加速・高電流密度の大面積電子線シャワーが照射可能であり、低損傷性・異方性に優れたエッチングが実現できることを示した。

(2) 本技術では、プラズマポテンシャルの極性を反転させるだけで電子・イオンビーム連続プロセスが可能となり、イオンビームプロセスの高速性と、電子ビーム励起ドライエッチングの低損傷性を兼ね備えた技術が実現可能である。

(3) 集束電子線により形成した数原子層厚のカーボン直描層が、電子ビーム励起ドライエッチングにおける高選択比マスクとして働き、数10nmサイズの反転パターン転写に有効であることを示した。

(4) 本エッチング技術によりGaAsやAlGaAsのエッチング、およびSF_6ガスを用いたGaAs/AlGaAs選択エッチングを実現した。

(5) 加工損傷をGaAs/AlGaAs積層構造からなる量子井戸試料を用いて光学的に、また2次元電子ガス試料を用いて電気的に評価し、電子ビーム励起ドライエッチングがイオンビームプロセスに比べて遥かに低損傷性に優れていることを示した。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、懇切な御指導と御鞭撻を賜りました大阪大学基礎工学部、蒲生健次教授に謹んで感謝致します。また本論文に対して懇切な御指導を賜りました大阪大学基礎工学部、浜川圭弘教授ならびに奥山雅則教授に深謝致します。

筆者が日本電気（株）に入社以来、直接の上司として常に暖かい御指導と励ましを頂きました松井真二課長に深く感謝致します。また本研究の機会を与えてくださると共に、御指導・御鞭撻を賜りました、加藤康雄専務取締役、斎藤冨士朗支配人、覧具博義基礎研究所長、五十嵐等探索研究部長、曽根純一新機能素子研究部長に深く感謝致します。

本研究遂行の全般にわたって、様々な面で御協力頂きました同グループの落合幸徳主任、小島義克氏（現ULSIデバイス開発研究所）、馬場雅和氏の先輩方、ならびに眞子祥子さんに心より感謝致します。Si試料の低温フォトルミネッセンス測定に際し、便宜をはかって頂いたマイクロエレクトロニクス研究所の寺島浩一主任に感謝致します。GaAs反転エッチング試料のオージェ電子分光測定で御世話になった、材料部品分析評価センターの水戸政信氏に感謝致します。また各種基板を提供して頂いた、基礎研究所の望月康則主任、マイクロエレクトロニクス研究所の大野泰夫主管研究員、岡本明彦課長に深く感謝致します。本研究に有益な情報を与えて下さった光エレクトロニクス研究所の高堂宣和主任（現回路基板事業部）、河本滋氏に深謝致します。また表面分析装置の立ち上げに際して便宜をはかって頂きましたマイクロエレクトロニクス研究所の鈴木克美課長に深謝致します。またGaAs/AlGaAs量子井戸試料の作製およびホール測定に御協力頂きました基礎研究所の井手下知史氏ならびに植村哲也氏に心より感謝致します。

最後に、本論文の完成には父ならびに今は亡き母、そして妻の励ましがあったことを記し感謝します。

研究業績

発表論文

（著者筆頭論文）

1. H. Watanabe and S. Matsui: "Reverse Dry Etching Using a High-Selectivity Carbon Mask Formed by Electron Beam Deposition" Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1598.

2. H. Watanabe and S. Matsui: "GaAs Dry Etching Using Electron Beam Induced Surface Reaction" Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3190.

3. H. Watanabe and S. Matsui: "Low-Temperature Electron-Beam-Assisted Dry Etching for GaAs Using Electron-Stimulated Desorption" Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L810.

4. H. Watanabe and S. Matsui: "Electron-Beam-Assisted Dry Etching for GaAs Using Electron Cyclotron Resonance Plasma Electron Source" Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 3011.

5. H. Watanabe, Y. Ochiai and S. Matsui: "Effects of Electron-Beam-Assisted Dry Etching on Optical and Electrical Properties" Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1516.

6. H. Watanabe and S. Matsui: "Low-Damage Electron-Beam-Assisted Dry Etching of GaAs and AlGaAs using Electron Cyclotron Resonance Plasma Electron Source" J. Vac. Sci. & Technol. B11 (1993) 2288.

7. H. Watanabe and S. Matsui: "Electron Beam Irradiation Effects on Cl_2/GaAs" Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 6158.

8. H. Watanabe and S. Matsui: "Electron-Beam-Assisted Dry Etching of GaAs" Proceedings of The International Symposium on Intelligent Design and Synthesis of Electronic Material Systems, 1992, Osaka.

9. 渡部：" 電子ビーム応用加工技術" 43 （1991） 22
大阪大学生産技術研究会.

(共著論文)

1. S. Matsui and H. Watanabe: "Si and GaAs Dry Etching Utilizing Showered Electron-Beam Assisted Etching through Cl_2 Gas" Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 2284.

2. S. Matsui and H. Watanabe: "Dry Etching Utilizing Showered Electron Beam Assisted Etching" Microelectronic Engineering 17 (1992) 337.

3. Y. Ochiai, H. Watanabe, J. Fujita, M. Baba and S. Matsui: "Nanometer Scale Direct Carbon Mask Fabrication Using Electron-Beam-Assisted Deposition" Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 6147.

4. Y. Ochiai, M. Baba, H. Watanabe and S. Matsui: "Ten-Nanometer Resolution Nanolithography Using Newly Developed 50-kV Electron Beam Direct Writing System" Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3266.

5. S. Matsui, T. Ichihashi, Y. Ochiai, M. Baba, H. Watanabe and A. Sato: "Nanostructure Technology Developed Through Electron Beam Induced Surface Reaction" Proceedings of the International Symposium on Science and Technology of Mesoscopic Structures, 1991, pp.26, Nara.

6. S. Matsui, T. Ichihashi, Y. Ochiai, M. Baba, H. Watanabe and A. Sato: "Nanostructure Technology Developed through Electron Beam Induced Surface Reaction" Extended abstracts of International Workshop on Atoms and Clusters, 1992, pp.38, Shizuoka.

7. S. Matsui and Y. Ochiai, M. Baba and H. Watanabe "Nanotechnology Developed through Electron Beam Induced Surface Reaction" Extended abstracts of 10th International Workshop on Future Electron Devices (1st International Workshop on Quantum Functional Devices), 1992, pp.94, Nasu.

8. 松井、市橋、落合、馬場、渡部、佐藤：”電子ビーム励起表面反応を用いたナノテクノロジー”メゾスコピック領域における電子波干渉効果の基礎第2回シンポジウム予稿集，１９９２，２９．

学会発表

（著者筆頭）　国際会議

1. H. Watanabe and S. Matsui: "GaAs Dry Etching Using Electron Beam Induced Surface Reaction" The 4th International MicroProcess Conference, 1991, Chiba.

2. H. Watanabe and S. Matsui: "Low Temperature Electron-Beam-Assisted Dry Etching for GaAs Using Electron-Stimulated Desorption" International Workshop on Science and Technology for Surface Reaction Process, 1992, Tokyo.

3. H. Watanabe and S. Matsui: "Electron-Beam-Assisted Dry Etching of GaAs" Intelligent Design and Synthesis of Electronic Material Systems, 1992, Osaka.

4. H. Watanabe and S. Matsui: "Electron-Beam-Assisted Dry Etching of GaAs Using Electron Cyclotron Resonance Plasma Electron Source (INVITED)" The 37th International Symposium on Electron, Ion and Photon Beams, 1993, San Diego, California.

5. H. Watanabe and S. Matsui: "Electron Beam Irradiation Effects on Cl_2/GaAs" The 6th International MicroProcess Conference, 1993, Hiroshima.

国内会議

1. 渡部、松井：”電子ビーム励起ドライエッチング
－ＧａＡｓのエッチング－”第３８回応用物理学関係連合講演会，１９９１．

2. 渡部、松井：”電子ビーム励起ドライエッチング
－電子ビーム励起デポジションによる高選択比マスク形成－”
第３８回応用物理学関係連合講演会，１９９１．

3. 渡部、松井：”電子ビーム励起ドライエッチング
－フォトルミネッセンス法によるＧａＡｓの加工損傷評価－”
第５２回応用物理学会学術講演会，１９９１．

4. 渡部、落合、松井：”電子ビーム励起ドライエッチング
－ＩｎＰのエッチング－”　第５２回応用物理学会学術講演会，１９９１．

5. 渡部、松井：”電子ビーム励起ドライエッチング
－ＥＣＲプラズマを電子線源としたエッチング－”
第３９回応用物理学関係連合講演会，１９９２．

6. 渡部、松井：”電子ビーム励起ドライエッチング”
第３９回応用物理学関係連合講演会　シンポジウム依頼講演，１９９２．

7. 渡部：”電子ビーム励起ドライエッチング”
第４回量子化材料技術調査専門委員会にて講演，１９９２．

8. 渡部、落合、松井：”電子ビーム励起ドライエッチングによるＧａＡｓ／
ＡｌＧａＡｓ選択エッチング”第５４回応用物理学会学術講演会，１９９３．

9. 渡部、落合、松井：”電子ビーム励起ドライエッチングの光学的・電気的手法による加工損傷評価”第５４回応用物理学会学術講演会，１９９３．

10. 渡部、松井：”塩素吸着ＧａＡｓ表面からの電子衝撃脱離過程の観察”第５４回応用物理学会学術講演会，１９９３．

（共著発表）　国際会議

1. S. Matsui and H. Watanabe: "Dry Etching Utilizing Showered Electron Beam Assisted Etching" MICROCIRCUIT ENGINEERING 91, Rome, Italy.

2. Y. Ochiai, H. Watanabe and S. Matsui: "Nanometer Scale Direct Carbon Mask Fabrication Using Electron-Beam-Assisted Deposition" The 6th International MicroProcess Conference, 1993, Hiroshima.

3. Y. Ochiai, M. Baba, H. Watanabe and S. Matsui: "10 nm Resolusion Nanolithography Using Newly Developed 50 kV Electron Beam Direct Writing System" The 4th International MicroProcess Conference, 1991, Chiba.

4. S. Matsui, T. Ichihashi, Y. Ochiai, M. Baba, H. Watanabe and A. Sato: "Nanostructure Technology Developed Through Electron-Beam-Induced Surface Reaction" International Symposium on Science and Technology of Mesoscopic Structures, 1991, Nara.

5. S. Matsui, T. Ichihashi, Y. Ochiai, M. Baba, H. Watanabe and A. Sato: "Nanostructure Technology Developed Through Electron Beam Induced Surface Reaction" International Workshop on Atoms and Clusters, 1992, Atami, Shizuoka.

6. S. Matsui, Y. Ochiai, M. Baba and H. Watanabe : "Nanotechnology Developed Through Electron Beam Induced Surface Reaction" 1st International Workshop on Quantum Functional Devices, 1992, Nasu.

7. S. Matsui, Y. Ochiai, M. Baba and H. Watanabe : "Nanolithography Using Electron Beam Induced Surface Reaction" NATO Workshop, 1993, Rome.

国内会議

1. 落合、馬場、渡部、松井：”５０ｋＶ電子ビーム直接描画装置による１０ｎｍリソグラフィー”第５２回応用物理学会学術講演会，１９９１．

2. 落合、渡部、藤田、眞子、馬場、松井：”電子ビーム励起堆積したマスクによるGaAsのナノメートル加工”第５４回応用物理学会学術講演会，１９９３．

著者経歴

渡部　平司　　（わたなべ　へいじ）

昭和４０年８月４日生

昭和６３年３月　大阪大学工学部　精密工学科卒業

・・・ａ－ＳｉＣ：Ｈ薄膜中の水素濃度およびその放出過程に関する研究に従事。

平成２年３月　　大阪大学大学院工学研究科　精密工学専攻修士課程終了

・・・ａ－Ｓｉ：Ｈ／ａ－ＳｉＣ：Ｈ超格子薄膜の構造と物性に関する研究に従事。

平成２年４月　　日本電気（株）入社
基礎研究所探索研究部に配属

平成４年１２月　基礎研究所新機能素子研究部

・・・入社以来、電子ビームを用いた低損傷ドライエッチング技術（電子ビーム励起ドライエッチング）に関する研究に従事、現在に至る。