OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	デジタルエッチング法の開発とその反応機構に関する研究
Author(s)	石井, 真史
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3081475
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

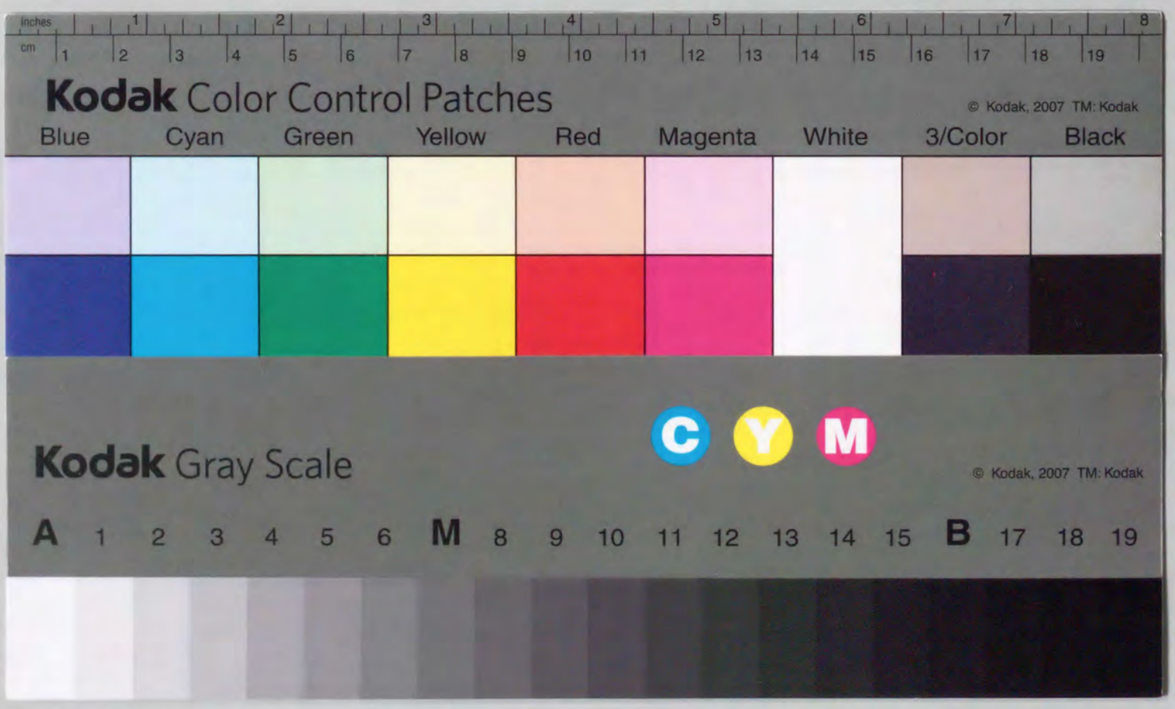
https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

デジタルエッチング法の開発と
その反応機構に関する研究

石井　真史
大阪大学基礎工学部

1995年1月



①

デジタルエッチング法の開発と
その反応機構に関する研究

1995年1月

石井真史

大阪大学 基礎工学部

概要

これまで電子機器の複雑化に伴う半導体デバイスの高性能化は、基本的にデバイスの微細化による集積度の向上に頼ってきたと言える。近年のLSI（Large Scale Integrated Circuit）に要求される加工寸法は、これまでのμmオーダーからnmオーダーの領域、すなわち原子のオーダーに達しつつあり、それに伴い原子層オーダーの加工制御性を有するプロセスの開発が求められてきている。結晶成長技術においては、あるサイクルの中で成長が原子層オーダーで自動的に停止する、いわゆる「自動停止機構」を持つALE（Atomic Layer Epitaxy）が、このようなプロセスとして有効な方法の一つと考えられている。しかしながら、任意の三次元構造を作製して行くためには、ALEのような結晶成長ばかりでなく、エッチング技術についても原子層オーダーの加工制御性を有することが必要不可欠である。一方、従来のエッチング技術の研究は、RIE（Reactive Ion Etching）やRIBE（Reactive Ion Beam Etching）に代表される、高エッチング速度、高異方性等を満足するドライエッチング法の開発が中心になっていた。これらは従来のデバイスを作製する上では非常に有効な方法であるが、将来の極微細構造の作製に適用するのは、その加工精度から考えて困難である。

このような背景のもと、著者は自動停止機構を持つエッチング法であるデジタルエッチング法の開発とその反応機構に関する研究を進めてきた。本論文は、その研究のまとめであり、以下の内容からなる。

第1章　序論

本章では、半導体微細加工の現状と従来のエッチングの問題点を示す。更に、本研究の意義を明らかにする。

第2章　デジタルエッチング法

本章では、自動停止機構を持つエッチング法としてデジタルエッチング法を提案する。デジタルエッチング法は、従来のエッチングの素過程のうち化学アシスト効果のみを用い、更にその吸着過程と反応過程を分けて行う手法であることを示す。つぎに、エッチングガスと反応を誘起するビームにCl_2ガスと電子線あるいは低エネルギーAr^+ビームを用いたGaAsのデジタルエッチングを実際に行い、デジタルエッチングが自

動停止機構を持つことを検証する。

第3章　デジタルエッチングにおけるエッチングガスの多層吸着

本章では、自動停止機構の基本的特性の理解を目的として、GaAs上で吸着確率の高いClラジカルを使ってデジタルエッチングを行う。まず、GaAs上に塩素を多層吸着させることの自動停止特性への効果を明らかにする。つぎに、多層吸着の反応モデルを提案し、速度方程式による解析によりデジタルエッチングの特性をよく説明できることを示す。また、多層吸着の効果の応用例を示し、プロセスへの適用性の向上を図る。

第4章　光化学反応によるデジタルエッチングの反応過程の制御

本章では、光化学反応を用いたデジタルエッチングの反応過程の制御を行う。まず、荷電粒子ばかりでなくレーザーを用いたデジタルエッチングも、自動停止機構が得られることを示す。また、レーザーの波長を変えることにより反応経路を選択し、自動停止を保ったままエッチング速度を変化させることができることを明らかにする。各波長の自動停止特性から、レーザー照射による熱効果もエッチング過程に含まれる可能性があることを示す。

第5章　デジタルエッチングにおける光化学反応の機構

本章では、第4章で明らかになった光化学反応の機構を明らかにするために、エッチング反応の解析を表面吸着種の光刺激脱離により行う。この結果は、エッチング速度、表面に多層吸着した塩素の脱離、反応生成物の形成が互いに密接な関係を持っていることを示す。その上で、光を用いたデジタルエッチングの反応モデルを提案し、反応過程の制御に表面吸着種の励起過程が重要であることを明らかにする。また励起過程の議論を進める中で、理想的な原子層エッチングへの方向付けを示す。

第6章　結論

本章では、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について述べる。

目次

第1章　序論　1

1-1　半導体微細加工技術の現状　1
1-2　従来のエッチング法の問題点　2
1-3　本論文の目的　4
1-4　本論文の構成　4
参考文献　8

第2章　デジタルエッチング法　10

2-1　緒言　10
2-2　デジタルエッチング法　11
2-2-1　自動停止機構　11
2-2-2　従来のエッチングの素過程　13
2-2-3　デジタルエッチングの原理と素過程　17
2-2-4　デジタルエッチングにより期待される効果　20
2-3　Cl_2ガスを用いたデジタルエッチング　24
2-3-1　実験装置とその特性　24
2-3-2　実験方法　28
2-3-3　電子線を用いたデジタルエッチングの自動停止特性　29
2-3-4　イオンビームを用いたデジタルエッチングの自動停止特性　31
2-4　結言　32
参考文献　34

第3章　デジタルエッチングにおけるエッチングガスの多層吸着　37

3-1　緒言　37
3-2　Clラジカルを用いたデジタルエッチング　38
3-2-1　Clラジカルのエッチング及び吸着特性　38
3-2-2　実験条件　41
3-2-3　多層吸着による自動停止特性　43
3-3　表面反応過程の解析　44
3-3-1　従来エッチングの反応速度論　44

3-3-2　表面反応過程のモデルと速度方程式　48
3-3-3　照射時間依存性の解析　53
3-3-4　供給時間依存性のシミュレーション　55
3-4　結言　57
参考文献　58

第4章　光化学反応によるデジタルエッチングの反応過程の制御　59

4-1　緒言　59
4-2　従来のエッチングにおける光の効果　60
4-3　レーザーを用いたデジタルエッチングの自動停止特性　64
4-3-1　実験装置と実験条件　64
4-3-2　KrFエキシマレーザーを用いたデジタルエッチング　66
4-4　自動停止特性の波長依存性　70
4-4-1　可変波長UVレーザーシステム　70
4-4-2　可変波長UVレーザーを用いたデジタルエッチング　72
4-5　レーザー照射による熱効果　76
4-6　結言　78
参考文献　80

第5章　デジタルエッチングにおける光化学反応の機構　82

5-1　緒言　82
5-2　半導体表面の光励起過程　83
5-3　表面吸着種の光刺激脱離特性　87
5-3-1　測定方法　87
5-3-2　Cl_2ガスの供給量依存性　88
5-3-3　波長依存性　92
5-3-4　ドーパント依存性・面方位依存性　95
5-4　光化学反応機構　98
5-4-1　エッチング反応機構　98
5-4-2　塩素の解離過程　102
5-5　結言　104
参考文献　106

第6章　結論　108

謝辞　110

研究業績　111

第1章　序論

1-1　半導体微細加工技術の現状

近年、各種電子機器の高機能化は目覚ましく、それに伴い、電子機器の核心をなす半導体デバイスの高性能化への要求は著しく高まっている。現在、半導体デバイスの高性能化は、基本的に各デバイスを微細化することによる集積度の向上に負うところが大きいことから、微細加工技術の向上は現在の半導体技術の最も重要な課題の一つとなっており、各方面から精力的に研究開発が進められている。実際、集積度の指標の一つとなるDRAM（Dynamic Random Access Memory）のビット数は、1969年の1Kbit開発以来、3年間で4倍という飛躍的な増加を維持し続け、現在は64Mbitに達し、2000年には1Gbitに至ることが予想されている。64MbitDRAMに要求される加工寸法は0.3μm、将来の1GbitDRAMでは0.1μmと言われているが、更にその先の世代のデバイスでは、もはやμmオーダーではなくnmオーダーの加工寸法が求められることは確実であろう。ここで示した加工寸法はパターン幅など基板水平面内方向の寸法を指しているが、基板に垂直な方向の微細化についても同様なことが言えるであろう。将来のデバイスにおいては基板に垂直な方向の微細加工についても、nm、すなわち原子層オーダーの加工制御性、さらには原子層単位の加工制御性が要求されるに至ることは想像に難くない。例えば、現在のSiのような単一組成による半導体材料ではなく、組成の異なる半導体を原子層オーダーで積み重ねる人工材料である超格子構造は、その組成や周期により半導体中の電子状態の制御ができることから、現在のデバイスにない新しい機能を持つ次世代のnmオーダーのデバイスとして注目されており[1,2]、原子層単位の加工が必要な材料の一つとなっている。

基板水平方向、垂直方向を問わずnmオーダーの加工制御性が望まれる現在にあって、基板面内の加工精度については、有機レジストであるPMMA（Polymethylmethacrylate）の電子ビーム露光による8nm [3]、SiO_2 [4]やNaCl [5]等の無機レジストを使った電子ビーム露光による数nmの分解能を持つパターン作製、集束イオンビーム（Focused Ion Beam: FIB）による8nmのPMMAのリソグラフィ、新しい技術である走査トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope: STM）リソグラフィ[6-10]や原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope: AFM）リソグラフィ[11-13]でも～20 nmのパターン作製が可能となるなどの報告例が数多くあり、精力的な研究によりいずれにおいてもnmオーダーの加工精度を満足しつつある。一方、基板垂直方向の加工精度のうち特に高さ方向については、前述の半導体超格子に対する興味により、1980年代

後半には分子線エピタキシ法（Molecular Beam Epitaxy: MBE）[14]やCBE（Chemical Beam Epitaxy）[15,16]において、反射高速電子線回折（Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED）の信号強度が原子層ステップに応じて振動することを利用して、原子層オーダーで成長を制御することが可能となり、またMOCVD（Metalorganic Chemical Vapor Deposition）においても、成長条件を最適化することにより、原子層オーダーで半導体組成を急峻に変化させることに成功している[17]。

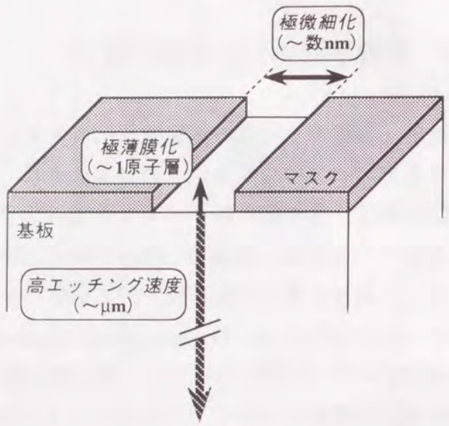


図1-1 半導体加工プロセスの研究方向.

第2章で詳しく述べるが、このほかにも原子層成長（Atomic Layer Epitaxy: ALE）のように、成長条件によらず1原子層で成長が自動的に停止する、理想的な原子層単位の成長の研究も進んでいる[18-21]。

以上のように基板面内、及び高さ方向についてはこれまで精力的に極微細化・極薄膜化の研究が進められてきたにも関わらず、図1-1に示すように深さ方向については、原子層オーダー・原子層単位の加工についての関心は低く、逆に従来のドライエッチングの研究成果に見られるように[22-24]、むしろ速く深く削ることが重要視されていた。しかしながら、原子層オーダーの任意の三次元構造を作製するためには、深さ方向についても原子層オーダーの加工制御性が必要となることは必定である。最近、加工上多くの制約があるにも関わらず、ドライエッチングを用いずに結晶成長のみで量子細線、量子箱構造等の原子層オーダーの三次元構造を作る手法が提案、検討されているが[25-30]、リソグラフィー技術が進む中で、このようなアプローチが考え出された背景には、結晶成長技術に比べてエッチングによる深さ方向の加工精度が著しく悪いことも根底にあると考えられる。

1-2　従来のエッチング法の問題点

従来のドライエッチングは、高エッチング速度、高異方性、高選択度を主眼に置いて発達してきたと言える。このような方向付けはこれまでのμmオーダーのデバイスを作製する上では成功を収め、現在のドライエッチングの主流である反応性イオンエッチング（Reactive Ion Etching: RIE）や反応性イオンビームエッチング（Reactive Ion Beam Etching: RIBE）等は既に完成された技術となっている。RIEやRIBEは真空槽内に化学的に反応性の高いガスを導入し、高周波ないしはマイクロ波などを導入することで低温プラズマを生成し、そこから引き出したイオンや化学的に活性なラジカル等によって基板のエッチングを行う方法である。低温プラズマは比較的容易に生成できる反面、図1-2にRIEについて模式的に示したように、プラズマ自身はリアクタ構造、高周波を印加する電極構造や電極間距離、高周波電力やその周波数、導入するガス種や混合比、等によってその状態が著しく変わり、それに応じて加工に直接携わるイオン種やラジカル種の密度・エネルギー等は複雑に変化する事が知られている[31]。また、パラメータの間の関係は単純ではなく、どれ一つとっても単独に制御することは出来ない上、プラズマ-固体表面の反応過程の複雑さは系の総合的理解を一層難しくしている。これらのことは、エッチングによる加工制御を経験に基づいて行う現状につながっているものの、現在のRIEやRIBEに対する評価の高さから分かるよう

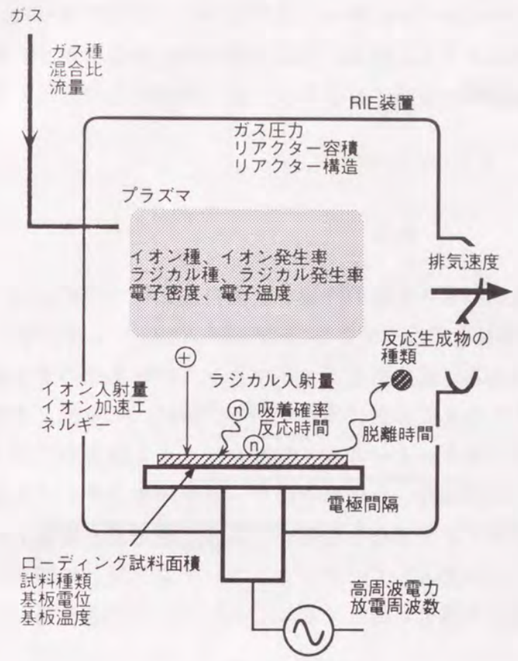


図1-2 RIE法のパラメータ. 数多くの要素が複雑に関係し合い加工制御を困難にしている.

に、μm程度の加工精度ですむ従来のレベルにあっては問題のない範囲であった。しかしながら、このような経験に頼るエッチングを、数原子層のみを削ることが必要となるであろう次世代のデバイスの作製に適用することは、加工精度から考えて不可能であることは容易に分かる。

1-3　本論文の目的

原子層オーダーの複雑な三次元デバイス構造の作製を自由自在に行うためには、リソグラフィ技術や結晶成長技術ばかりではなく、エッチングについても原子層オーダーの加工制御性が必要不可欠である。従来のドライエッチング技術をそのまま適用して行くことは、その加工精度から考えて非常に困難である。特に、エッチング特性の複雑なパラメータ依存性は、原子層オーダーの加工制御を行う上で致命的である。翻って考えると、様々なパラメータに依存しない原子層オーダーのエッチング速度を持つことが、新たなエッチング技術として求められる点であると言える。本論文の目的の第一点は、このようなエッチング法として「デジタルエッチング法」の開発を行い、原子層オーダーの極微細構造の作製を可能とするエッチング法の基礎を築くことにある。

結晶成長においては原子層単位の成長が可能になりつつあり、将来のデバイス作製のための準備が進んでいる。これに対応してエッチングについても、最終的には原子層単位の加工が必要となるであろう。そのためには、原子層オーダーのエッチング反応過程の制御やその機構の理解が重要になる。これまでのドライエッチングでは反応過程の制御や、機構の理解が困難であったが、エッチング特性が各種パラメータに依存しなくなるデジタルエッチング法では、これらが比較的容易に行えることが期待される。本論文の目的の第二点目は、実際にデジタルエッチング法の反応過程の制御及びその機構の解明を進め、理想的な原子層単位のエッチングへの足がかりを築くことにある。

1-3　本論文の構成

本論文は図1-3に示すように、第1章序論、第2章から第5章までの本論と、第6章結論から構成されている。

第2章では、デジタルエッチング法について述べる。従来のエッチング法は、非常に多くのパラメータが複雑に関係しあい、そのことがエッチング特性の理解と制御を困

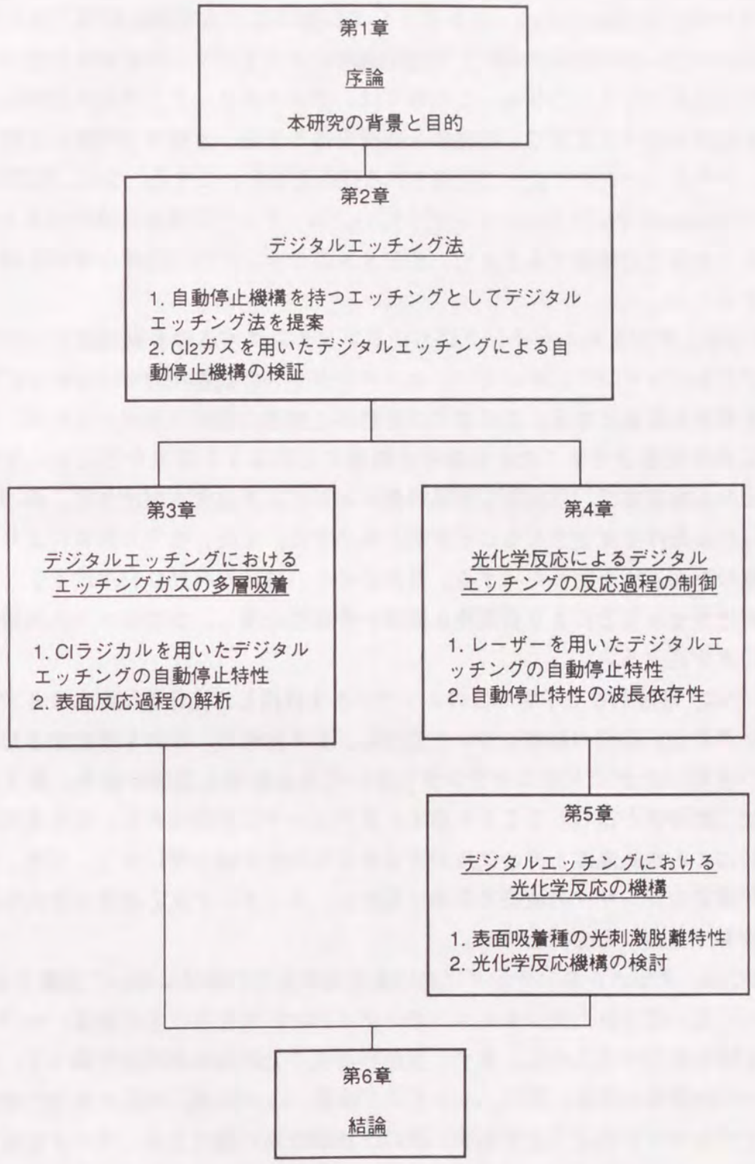


図1-3 本論文の構成.

難にしている。これに対して、デジタルエッチング法は、エッチング特性のパラメータ依存性を無くすために、エッチングとしては初めて「自動停止機構」をとり入れる。これにより、あるサイクルの中で加工条件によらずエッチングが原子層オーダーで自動的に停止することになる。この章では、デジタルエッチング法を提案し、その原理と素過程を述べることで、自動停止機構を得る方法、自動停止機構に必要な素過程、デジタルエッチングによって期待される効果を明らかにする。また、実際にCl_2ガスを用いたGaAsのデジタルエッチングを行い、エッチング特性が各種のパラメータに依存しなくなること確認することで、デジタルエッチングが自動停止機構を持つことを検証する。

第3章では、デジタルエッチングにおけるエッチングガスの多層吸着について述べる。デジタルエッチングにおいては、エッチングガスの吸着状態がエッチング特性を決定する重要な要素となる。この章では自動停止機構の理解を進めるために、塩素を基板上に多層吸着させることが自動停止機構にどのような効果を与えるかを議論する。塩素の多層吸着は、自動停止機構の働くエッチング速度を増加させ、かつ自動停止の得られる条件を変化させることを明らかにする。また、モデル計算によりこのような現象の表面過程を明らかにする。最終的にこの特性の有効な利用法を示し、吸着状態を変化させることにより自動停止機構が多様性を増し、プロセスへの適用性が向上することを述べる。

第4章では、理想的な原子層単位のエッチングを目指し、光化学反応によるデジタルエッチングの反応過程の制御について述べる。まず初めに、反応を誘起するビームにレーザーを用いたデジタルエッチングにおいても自動停止機構が働き、原子層オーダーの加工制御性が得られることを示す。またエッチング特性から、反応過程にレーザー照射による基板温度上昇の効果が含まれる可能性を明らかにする。一方、自動停止特性が特定のレーザーの波長で急激に変化し、エッチング反応過程が光化学反応によって制御できることを報告する。

第5章では、デジタルエッチングにおける光化学反応の機構について議論する。第4章において見いだされたデジタルエッチングにおける光化学反応の効果について、その機構を明らかにするために、まず、表面吸着種の光刺激脱離特性を調べて、反応過程についての情報を得る。特に、エッチング速度、Cl_2の脱離、反応生成物の種類の間に密接なつながりがあることを示す。次に、実験結果に基づきエッチング反応のモデルを示す。このモデルでは、原子層オーダーの反応過程の制御を行うためには表面吸着種の励起過程が特に重要であることを示す。また、今回の反応過程の制御は多層吸着した塩素の光解離の有無が本質であることを示し、その解離過程の機構について考察する。このなかで、表面第1原子層の励起、更に表面第1原子層のみの選択反応の可能性に言及し、理想的な原子層単位のエッチングへの方向付けを示す。

第6章では、第2章から第5章までの結果を総括し、本研究で得られた主な結論についてまとめる。

参考文献

[1] 石橋幸治, 菅野卓雄, 青柳克信: 応用物理 6 3 (1994) 104.

[2] 尾嶋正治: 日本物理学会誌 4 9 (1994) 537.

[3] F. Emoto, K. Gamo, S. Namba, N. Samoto and R. Shimizu: Jpn. J. Appl. Phys. 2 4 (1985) L809.

[4] D. R. Allee, C. P. Umbach and A. N. Broers: J. Vac. Sci. Technol. B 9 (1991) 2838.

[5] M. Isaacson and A. Murray: J. Vac. Sci. Technol. 1 9 (1981) 1117.

[6] M. A. McCord and R. F. W. Pease: J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1986) 86.

[7] M. A. McCord and R. F. W. Pease: J. Vac. Sci. Technol. B 5 (1987) 430.

[8] M. A. McCord and R. F. W. Pease: J. Vac. Sci. Technol. B 6 (1988) 293.

[9] T. R. Albrecht, M. M. Dovek, M. D. Kirk, C. A. Lang and C. F. Quate: Appl. Phys. Lett. 5 5 (1989) 1727.

[10] H. C. Day, D. R. Alle, R. George and V. A. Burrows: Appl. Phys. Lett. 6 2 (1993) 1629.

[11] A. Majumdar, P. I. Oden, J. P. Carrejo, L. A. Nagahara, J. J. Graham and J. Alexander: Appl. Phys. Lett. 6 1 (1992) 2293.

[12] T. Shiokawa, T. Hanada, M. Shigeno, T. Sugano and Y. Aoyagi: *Digest papers MicroProcess '94*, 1994, p.254, Tiwan.

[13] T. Shiokawa, T. Hanada, M. Shigeno, T. Sugano and Y. Aoyagi: RIKEN review 7 (1994) 21.

[14] Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. 2 5 (1986) L867.

[15] W. T. Tsang, T. H. Chiu, J. E. Cunningham and A. Robertson: Appl. Phys. Lett. 5 0 (1987) 1376.

[16] B. Courboules, J. Massies, C. Deparis, N. Grandjean, J. Leymarie, C. Monier, A. M. Vasson and A. Vasson: Appl. Phys. Lett. 6 4 (1994) 1523.

[17] T. Fukui and H. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. 2 9 (1990) L731.

[18] J. Nishizawa, H. Abe, T. Kurabayashi and N. Sakurai: J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 706.

[19] A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: Appl. Phys. Lett. 4 9 (1986) 785.

[20] A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: Appl. Phys. Lett. 4 8 (1986) 1787.

[21] A. Usui and H. Sunakawa: Jpn. J. Appl. Phys. 2 5 (1986) L212.

[22] M. W. Geis, G. A. Lincoln, N. Efremow and W. J. Piacentini: J. Vac. Sci. Technol. 1 9 (1981) 1390.

[23] E. L. Hu and R. E. Howard: J. Vac. Sci. Technol. B 2 (1984) 85.

[24] K. Asakawa and S. Sugata: J. Vac. Sci. Technol. B 3 (1985) 402.

[25] L. Pfeiffer, K. W. West, H. L. Stormer, J. P. Eisenstein, K. W. Baldwin, D. Gershoni and J. Spector: Appl. Phys. Lett. 5 6 (1990) 1697.

[26] L. Pfeiffer, H. L. Stormer, K. W. Baldwin, K. W. West, A. R. Goni, A. Pinczuk, R. C. Ashoori, M. M. Dignam and W. Wegscheider: J. Cryst. Growth 1 2 7 (1993) 849.

[27] J. M. Gaines, P. M. Petroff, H. Kroemer, R. J. Simes, R. S. Geels and J. H. English: J. Vac. Sci. Technol. B 6 (1988) 1378.

[28] P. M. Petroff, A. C. Gossard and W. Wiegmann: Appl. Phys. Lett. 4 5 (1984) 620.

[29] S. Tsukamoto, Y. Nagamune, M. Nishioka and Y. Arakawa: J. Appl. Phys. 7 1 (1992) 533.

[30] D. Bertram, W. Stolz and E. O. Gobel: J. Cryst. Growth 1 3 2 (1993) 179.

[31] 堀池靖浩: 第19回半導体講演会予稿集 (1981) 197

第2章　デジタルエッチング法

2-1　緒言

第1章では、nmオーダーの任意の三次元構造の作製を可能とする微細加工技術が必要となりつつある今日において、とくに深さ方向の加工制御性が十分でない現状を示した。これは、今までのエッチング技術の主な方向付けが、超LSI（Large Scale Integrated Circuit）の高集積化や、化合物半導体におけるOEIC（Optoelectronic Integrated Circuits）のためのマイクロレーザーの端面ミラー等の加工 [1-6]等に要求される、高エッチング速度・高異方性・高選択性を如何に達成するかにあり、原子層オーダーの加工という考え方自体が乏しかったという事に起因する。更に現在主流であるプラズマを用いたドライエッチングの場合、実験装置の構造等のパラメータに応じてエッチング特性が複雑に変化し [7]、エッチング機構の理解や原子層オーダーの加工制御を困難にしていることも示した。すなわちエッチングにおいて原子層オーダーの加工制御性を得るためには、エッチング特性が様々なパラメータに依存しなくなることが必要であることを明らかにした。

加工特性が様々なパラメータに依存しなくなる機構は、自動停止機構としてエッチングに先んじて既に原子層成長（Atomic Layer Epitaxy: ALE）で達成されている [8-11]。ALEでは自動停止機構により、原料の供給量等パラメータによらず、成長はあるシークエンスの中で原子層オーダーで自動的に停止し、このシークエンスを繰り返すことによって原子層オーダーの加工制御性が得られている。更にGaAs等材料によっては自動停止機構が1原子層で働き、理想的な原子層単位の成長も可能となっている。ALEと同様にエッチングにおいて自動停止機構が得られたとすると、エッチングガスの供給量や反応を誘起するビームの照射量等のパラメータによらず、あるシークエンスの中でエッチングが原子層オーダーで自動的に停止することになる。また、自動的に停止するエッチング速度が1原子層となれば、ALEに対応した原子層単位のエッチングとなり、理想的な急峻な界面をもつ任意の三次元構造作製への道が開かれる。

自動停止機構を持つエッチングは、著者等が初めてデジタルエッチングとして発表 [12]を行う以前は、行われていなかった。近年エッチング技術において原子層オーダーの加工を試みた僅かな例として、200eVの低エネルギーXe^+を使ったSiのスパッタリングにおいて、原子層オーダーの凹凸を反射高速電子線回折（Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED）によって観測ながらエッチングを行った例 [13-15]や、真空チェンバー内に化学的に活性なエッチングガスを導入して、やはりRHEEDの信号変化を観測しながら原子層オーダーの化学エッチングを試みたCBET（Chemical Beam Etching） [16-20]の例等がある。これらは、それぞれ分子線エピタキシ法（Molecular Beam Epitaxy: MBE）、CBE（Chemical Beam Epitaxy）の逆過程と考えることが出来るが、いずれも自動停止機構を有していなかった。自動停止機構を有するエッチングは原子層オーダーの加工制御性が得られるばかりでなく、ALEに対応して厳密な原子層単位のエッチングへの可能性をもつ点で特に重要であると考えられ、そのようなエッチングを達成することは、極微細構造作製の上で意義深いと言える。

本章では、大きく分けて2つのことを述べる。1つは2-2で述べる、自動停止機構を持つエッチング法としてデジタルエッチング法を提案することである。もう1つは2-3で述べるデジタルエッチングが自動停止機構を持つことの実験的検証である。2-2ではまず、エッチングにおいて馴染みのなかった自動停止機構を、研究の進んでいるALEを例に簡単に説明する。次に、従来のエッチング法において分かっているエッチングの反応素過程を紹介する。この後、デジタルエッチング法の提案を行い、その素過程と従来のエッチング法における素過程との比較を行うことにより原子層オーダーのエッチングにおいて必要となる素過程を明確にする。特に、デジタルエッチング法では従来のエッチングの素過程のうち、化学アシスト効果を分割・制御することにより自動停止機構を得ることを示す。また、従来のエッチング技術を原子層オーダーの加工に適用した場合に問題となる点を、デジタルエッチング法が、主に自動停止機構を有するが故に解決できる事を明らかにする。2-3では、実際にCl_2ガスを使って代表的な化合物半導体であるGaAsのデジタルエッチングを行い、デジタルエッチングが自動停止機構を持つことを検証する。最後に2-4で結言を述べる。

2-2　デジタルエッチング法

2-2-1　自動停止機構

自動停止機構による半導体の原子層単位の加工の試みは、エッチングに先んじて結晶成長の分野でALEとして行われてきた。ALEはSuntola [21]が$ZnCl_2$とH_2Sを交互に供給することによって、図2-1 [22]に模式的に示すような反応を起こし、ZnS薄膜をまさに原子層ずつ成長を行ったのが最初である。図中(a)でS面上に単分子吸着した$ZnCl_2$のClは、(b)で導入されるH_2Sと選択反応を起こし、(c)HClを生成して(d)Zn上に１原子層のS面を作る。すなわち、成長はClがSに全て置き換わるまで続き、Clが無くなった時点で自動的に停止するため、1回の交互供給で成長が自動的に停止する自動停止機構が

得られることになる。この手法はCdTe、ZnTe等のII-VI族化合物半導体薄膜成長に用いられてきたが、後にIII-V族化合物半導体にも応用され[23]、現在もGaAs等様々な材料について精力的に研究が進められている。GaAsのALEの場合、化学吸着したAsの上のAsは蒸気圧が高く脱離しやすいため、Asを1原子層積むことは容易であるが、蒸気圧の低いGaを如何にして1原子層積もらせるかが問題になる。そこで成長の自動停止を得るために、蒸気圧の比較的高いTMG（Trimethylgallium）やTEG（Triethylgallium）などの有機金属やGaCl等の塩化物が用いられる。例えばTMGはAs面上にメチル基の一部を解離して吸着するが、メチル基の残ったこれらのGa上にはTMGは吸着できない。すなわち、TMGが解離吸着によって表面を1層覆ってしまえば成長は自動的に停止し、それ以上に供給された原料ガスは成長に寄与せず、自動停止機構を持つ成長が可能になる。あるいは塩化物を使ったALE[11]では、As面上に解離吸着した塩化Gaの塩素が1層以上の塩化Gaが吸着することを阻害する結果として自動停止機構が働き、原子層成長
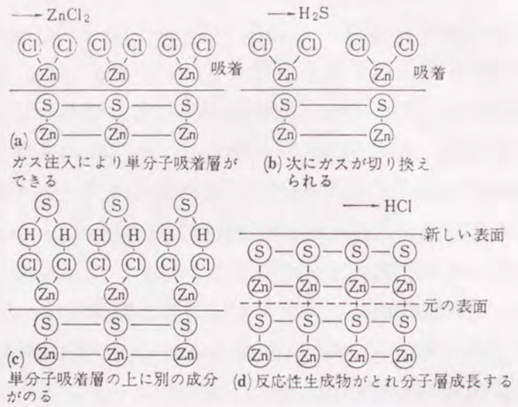


図2-1 ALEの概念図（Nishizawa等）.

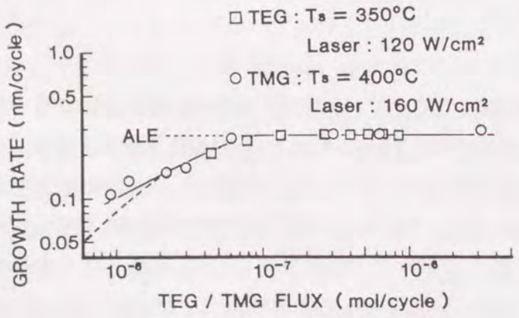


図2-2 レーザーALEの自動停止特性（Aoyagi等）. 成長はパラメータによらず自動的に停止する.

が達成される。また、Ar^+レーザーの照射によって有機金属がAs面上で選択的に解離吸着することを利用したレーザーALE[9,10,24,25]等によっても、図2-2に示すように自動停止機構を持つ原子層単位の成長が得られている[24]。

以上のように自動停止機構は、材料の持つ固有の特性によってプロセスがパラメータに依存せずに自動的に停止することであり、MBE、CBEに見られるような、RHEED振動を観測することによって原料ガスの供給の調整を行って原子層オーダーの加工制御を行っているのとは本質的な違いがある。

この章の前半を占めるデジタルエッチング法の提案においては、この自動停止機構をエッチングで実現するためには、どのような特性を利用すればよいかが議論の中心になる。

2-2-2 従来のエッチングの素過程

現在、超LSIの作製等に必要な微細加工を行うドライエッチング法として、反応性イオンエッチング（Reactive Ion Etching: RIE）と反応性イオンビームエッチング（Reactive Ion Beam Etching: RIBE）が多く用いられている。特に、1974年のHosokawaによる最初のRIE以降、量産性に優れたRIEはドライエッチングの主流となっており、基板加工上欠くことのできない技術となっている。しかしながら、これらのドライエッチングの工業的な応用面での飛躍的な普及にもかかわらず、その全体を把握できる詳細な反応過程はよく分かっていない。その理由は、前述のように装置の構造上の相違や使用するガス種、高周波の導入条件など、数多くのパラメータが複雑に作用しあって、イオン源となる反応室内のプラズマの状態を著しく変化させ、プラズマ-固体表面反応の理解を困難にしているためである。これに対して、以下に述べるようにエッチング過程を単純化し、複数ある素過程について個別に調査することが行われた。その結果、次のような素過程によりエッチングが進んでいることが分かっている。ここでは各素過程と共に、その特徴についても言及してデジタルエッチングの特徴との差異の理解の一助とする。

(a)spontaneousなエッチング

プラズマ中の化学的に活性な中性種であるラジカルや反応性の高い分子は、基板表面で化学反応を起こし、蒸気圧の高い反応生成物を作りエッチングを起こす。このように純粋な化学反応によって進行するエッチングをspontaneousなエッチングという。ラジカルや分子は電気的に中性であり、プラズマに接する基板表面に形成されるシース電位に無関係にランダムに動くため、spontaneousなエッチングは方向性が無くエッ

チング形状は基本的に等方的になる。すなわち、底面だけでなく側壁もエッチングが等速度で進むことからアンダーカットを招き、パターンの寸法精度の悪化につながる。また、結晶方位によりエッチング速度に差があれば、速度の遅い面方位がエッチング後に現れる [26,27]。しかしながら、以下のエッチング過程のような荷電粒子の照射による基板の損傷が無く、ダメージの少ないエッチングとして有効である。また、化学反応のみを利用するために材料間のエッチングの選択性が一般的に高く出来るのが特長である。GaAsのspontaneousなエッチングはCl_2 [26-28]、Br [26]、HCl [29]の各ラジカルを使ったプラズマエッチングや、HCl [30,31]、Cl_2 [27]、$AsCl_3$ [32,33]によるガスエッチングとして報告されている。

(b)物理スパッタリング

プラズマ中からシース電位あるいは加速電圧により引き出される各種イオンは、ある運動量を持って基板に入射し基板原子を物理的にたたき出す。これは物理スパッタリングと呼ばれる。物理スパッタリングはspontaneousなエッチングとは反対に化学的要素が含まれないため、Vossenが指摘したように、エッチング後に表面に汚染物が残らない、側壁のエッチングが起こらないためアンダーカットがない、等の利点がある反面、エッチング速度が比較的遅い、選択性が悪い、照射損傷が起こる、等の不利な点がある [34]。この物理スパッタリングは質量を持った粒子が基板へ入射することによって生じるために、イオン種の化学的活性・不活性によらず観測される。

(c)化学スパッタリング

図2-3はF^+（＝19.0 amu）とNe^+（＝20.2 amu）によるSiのスパッタ率のイオンエネルギー依存性である [35,36]。この特性は、中性種などがチェンバー内に無い状態でイオンによるスパッタリングのみを観測している [37]。このほぼ同じ質量の二つのイオンのスパッタ率の違いは、イオンの化学的な活性度の違いに起因していると考えられる。この化学的活性度の高いF^+のスパッタ率Y_tと化学的に不活性なNe^+のスパッタ率Y_pの差である$Y_c = Y_t - Y_p$を化学スパッタリングという（Wintersらは、次に述べる化学アシスト効果を化学スパッタリングと述べていたことがあったが [38]、混乱を避けるため本論文では通常言われている定義 [39,40] を採用した。）。化学的スパッタリングはこの図に見られるように、高エネルギーになるに従い全体のスパッタ率に含まれる割合が小さくなる。通常のRIEは数百eVの低エネルギーの範囲であるため、RIEにおける化学的スパッタリングの割合は物理スパッタリングと同程度と考えられる。

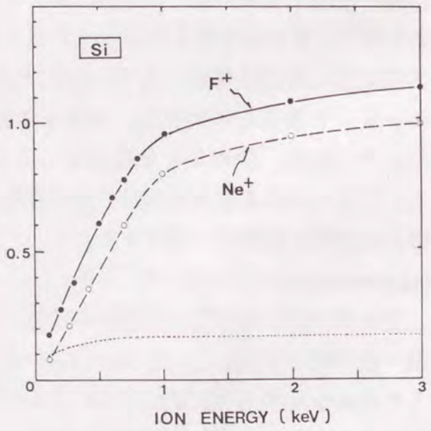


図2-3 F^+とNe^+のスパッタ率のイオンエネルギー依存性（Tachi等）.

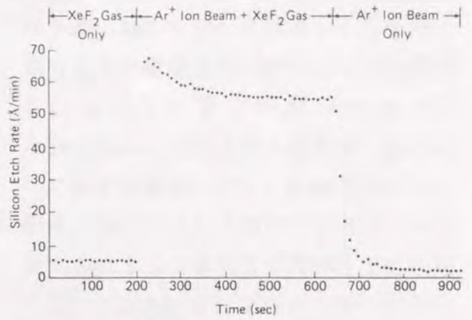


図2-4 イオン照射による化学アシスト効果（Coburn等）.

(d)化学アシスト効果

Coburnらは、XeF_2やCl_2のような反応性ガスをSi表面にノズルによって吹きつけるのと同時に、Ar^+、Ne^+、He^+等の不活性イオンビームを基板に照射し、活性ガス雰囲気中での不活性イオンビームの照射の効果を調べた。その結果、図2-4に示すように、XeF_2のみを基板に吹き付ける場合、あるいはAr^+ビームのみを照射する場合に比べて、およそ8倍エッチング速度の増加を観測した [41]。このことは不活性イオンビームの照射により反応性ガスと基板の化学反応が促進されていることを意味している。この効果はイオンによる化学アシスト効果と呼ばれている。同様の効果は、Cl_2ガスを吹き付けながら0.5-2keVのAr^+を照射するIBAE（Ion Beam Assist Etching）により、GaAsについても確認されている [42,43]。この中でGeis等は、IBAEによる加工が異方性が高くかつ高エッチング速度であることを報告している。化学アシストエッチングは前述のspontaneousなエッチングや物理・化学スパッタリングに比べエッチング速度が大きく、RIEやRIBEの主な機構と考えてよい。また、物理スパッタリングに比べると基板の損傷が少なく、イオンの照射部分において反応が起こるために側壁でのエッチングが小さく異方性が高いことが特長である。

RIE及びRIBEの反応過程は単純に考えると、ここで述べてきた、(a) spontaneousなエッチング、(b)物理スパッタリング、(c)化学スパッタリング、(d)イオンによる化学アシスト効果、の総和（(a)＋(b)＋(c)＋(d)）と考えることが出来る。特に(d)の化学アシスト効果は、後で述べるようにデジタルエッチングにおいて重要な素過程となるが、これはイオン照射だけでなく、電子や光子の照射によっても観測されている。つぎに、電子ビーム励起エッチング・レーザー励起エッチングにおいて見られる化学アシスト効果について述べておく。

(e)電子ビームによる化学アシスト効果

電子ビーム励起エッチングは、電子の質量が小さいために照射損傷の小さい点でイオンに比べて勝っていること[44,45]、電子銃を使えばビーム径を絞ることによりnmオーダーの分解能を持つパターンの加工が可能となること等の半導体の加工上有利な点が多いことから、最近研究が進められている [46-48]。図2-5はGaAsをCl_2ガスでガスエッチングした場合と、これに加えて基板に電子銃を用いて電子を照射した場合のエッチング特性を比較したもの [48]である。電子ビームを同時に照射した場合のエッチング速度は非照射時のおよそ2倍近くになり電子ビームによる化学アシスト効果があることが分かる。また電子銃ではなくECRプラズマから電子を引き出す方法を用いることにより大面積の電子ビーム励起エッチングも行われている [49]。この方法はECRが大電流のソースとなるために、アシスト効果も大きくガスエッチングに比べておよそ10倍のエッチング速度が得られている。

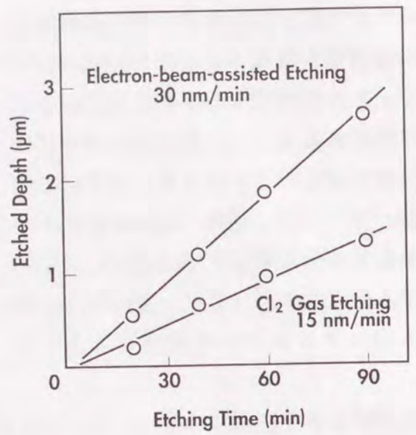


図2-5 電子ビームアシスト効果（Watanabe等）.

(f)レーザーによる化学アシスト効果

レーザーによる化学反応への効果は大別すると、熱の効果と光化学反応の効果の二種類となる。いずれの効果もエッチング反応をアシストすることが報告されているが、その詳細な機構はエッチングガスや基板の種類ばかりでなく、使用するレーザーの波長にも強く依存し、複雑であることが分かっている。幾つか例を挙げると、熱効果により揮発性の低い反応生成物を脱離する事をアシストした例 [50,51]、気相中のエッチングガスの光解離によって反応を促進した例 [52,53]、基板中のキャリアを励起してエッチングを促進した例 [54-56]、等がある。更に、これらの複合過程によるアシスト効果 [53]も考えられる。

従来のエッチング法では、このように幾つかの反応素過程が存在するにも関わらずデジタルエッチングにおいては、ビームによる化学アシスト効果のみを用いることになる。次の節では、デジタルエッチングの原理を述べ、それにより自動停止機構を持つエッチングが達成されることが期待される理由を説明する。

2-2-3 デジタルエッチングの原理と素過程

デジタルエッチングは、図2-6に概念的に示すように

（1）エッチングガスの吸着

（2）過剰なエッチングガスの排気

（3）反応を誘起するビームの照射

（4）反応生成物の排気

の 4つの過程を1シークエンスとして、これを繰り返し行う方法である。すなわち、エッチングガスの吸着した表面第1原子層のみが、反応を誘起するビームによってエッチングされることが繰り返される。この図は、あくまで概念であり、後の章で議論を進めて行く中で明らかになるように、実際の表面過程はもっと複雑である。

（1）エッチングガスの吸着で、基板表面第1原子層上にエッチングガスが吸着することにより、第1原子層と第2原子層の間の結合が弱まる。共有結合成分を持つ半導体の場合、エッチングガスが基板原子間の結合に関与する電子を奪うことが、基板原子

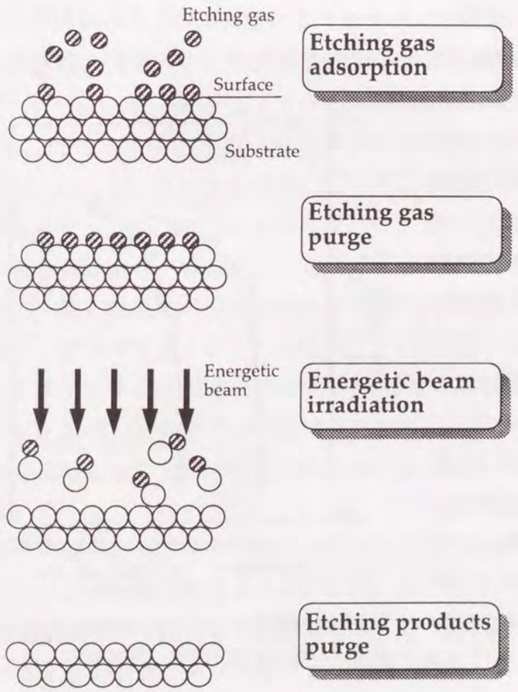


図2-6 デジタルエッチングの概念図. エッチングガスの吸着した表面原子のみがビームによってエッチングされる.

同士の結合力を弛めるのに有効であると考えられる。すなわち、エッチングガスは従来のエッチング法と同様に、電気陰性度の高いハロゲン系ガスが効果的であると考えられる。自動停止機構を得る上で最も重要な点は、このステップにおいて、エッチングガスの供給とともに自然にエッチングが起きること、すなわち前述の「(a)spontaneousなエッチング」を避けなければならないことである。なぜならば、spontaneousなエッチングがあると、もはや表面第1原子層にエッチングガスが吸着するだけでなく、エッチングガスの供給量に応じて第2原子層以下の原子層も自然にエッチングしてしまうからである。

GaAsのデジタルエッチングにおけるエッチングガスとしては、従来のエッチング法でも主に用いられたCl_2が有効であると考えられる。GaAs/Cl_2系のspontaneousなエッチングについては、SugataやLishanらの報告がある[27-29,57]。それによるとspontaneousなエッチング特性はCl_2ガス導入時の圧力に依存し、図2-7の黒丸（●）で示したよう～10^{-3}TorrのCl_2ガス雰囲気中では約300℃までエッチングは起こらないのに対して、～10^{-4}Torrのより低圧下では更に低温である50℃以上でエッチングが起こることが分かっている。いずれも室温でのエッチングは無視できる程度であり、Cl_2ガスを使ったGaAsのデジタルエッチングは室温で行えば十分であることが分かる。

エッチングガスの吸着後、（2）過剰なエッチングガスの排気のための時間を設けている。空間中にエッチングガスが残っている状態で、次の（3）反応を誘起するビームを照射を行うと、第1原子層がエッチングされた後の表面に空間中からエッチングガスが吸着し更に反応が進むため、自動停止機構が得られない。従ってエッチングガスの供給と反応を誘起するビームの照射の間には十分な排気時間を設ける必要がある。

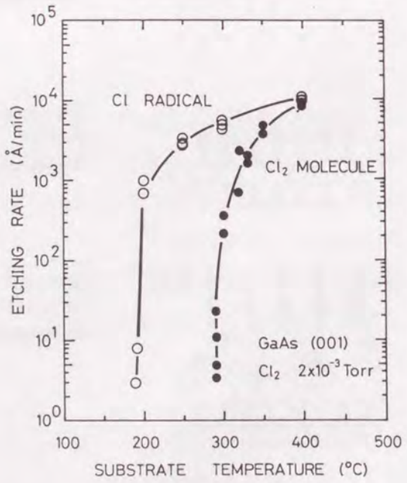


図2-7 GaAsの塩素によるspontaneous なエッチングの基板温度依存性（Sugata等）.

（3）反応を誘起するビームの照射により、第2原子層と結合の弱まったエッチングガスの吸着した表面第1原子層のみがエッチングされることが期待される。この段階において自動停止機構を得る上で重要なことは、従来の素過程のうち「(b)物理スパッタリング」、及び「(c)化学スパッタリング」は排除しなくてはならないことである。第2原子層以下が物理・化学的にスパッタリングによりエッチングされると、自動停止機構は働かなくなる。

Ar^+ビームについて、塩素を用いたGaAsのデジタルエッチングに最適なエネルギー範囲について考察してみる。図2-8はYuによるArを用いたIBE（Ion Beam Etcing）とCl_2を使用したRIBEのGaAsのエッチング速度のイオンエネルギー依存性である　[58]。RIBEでは僅か数eVのイオンエネルギーであってもエッチングされるのに対して、IBEではおよそ30-40eVがエッチングの閾値になることが分かる。この数eVから40eV程度の間が、化学反応を起こしかつ物理スパッタリングの起こらないデジタルエッチングのための最適エネルギー範囲であると考えられる。

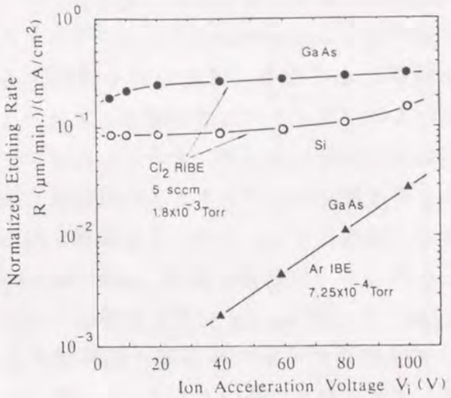


図2-8 塩素によるRIBEとアルゴンによるIBEのエッチング特性の違い（Yu等）.

以上に述べてきたように自動停止機構を得るために、従来のエッチングの素過程のうち、「(a)spontaneousなエッチング」は基板温度を低くおさえることにより、「(b)物理スパッタリング」及び「(c)化学スパッタリング」は反応を誘起するビームの低エネルギー化によって排除された。従ってここで提案したデジタルエッチングでは、原子層オーダーの加工制御性を得るために、ビームによる「化学アシスト効果」のみを用いることになる。Wintersによるとエッチングは、エッチングガスの非解離吸着→解離吸着→反応生成物の形成→反応生成物の脱離→残留物の脱離の過程を踏む[59]。従来のエッチングではこれらの過程は同一の基板上で同時に進行していたのに対して、デジタルエッチングの場合その原理から分かるように、これらの過程を「吸着過程」と「反応過程」に完全に分けて位相をそろえて進めている。すなわち化学アシスト効果を単に使用するだけでなく、その過程を分割することによって自動停止機構を得ている。

この原理に従ってデジタルエッチングを行った場合、図2-9に概念的に示すようなエッチング特性が期待できる。まず、(a)に示すように、エッチングガスの供給量に対するエッチング速度は、供給量の小さいうちはエッチングガスの供給律速になるが、一旦エッチングガスが吸着サイトを覆い尽くしてしまえば、それ以上のエッチングガ

スは反応に寄与しなくなる。従って、エッチング速度はエッチングガスのフラックスに依存しなくなる。また反応を誘起するビームのフラックスについても、少ないうちは反応律速になるが、十分になればエッチング速度はエッチングガスの吸着量で決まる一定値になる。このような領域をALEにならって「自動停止領域（self-limiting region）」と呼ぶ。(b) に示したのはエッチング速度のビームエネルギー依存性である。エネルギーの低いうちは、エッチングガスを完全に反応させることが出来ないために、ビーム誘起反応律速となる。しかし一旦エッチングガスを完全に反応させることが出来るエネルギーに達すると、基板表面上のエッチングガスの量でエッチングが律速され自動停止領域が現れる。さらに高エネルギーにすると例えばイオンを用いた場合ならばスパッタリングが生じてエッチング速度は増加する傾向を示すであろう。

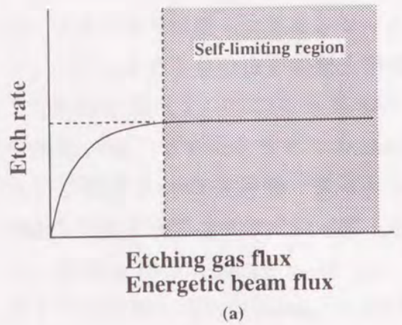


図2-9 デジタルエッチングによって期待されるエッチング特性.

このようにエッチング速度は各種のエッチングパラメータに依存しない自動停止領域が得られ、目的とする自動停止機構を持つエッチングがデジタルエッチングによって達成できる。本研究では、様々な系でデジタルエッチングを試みるが、従来のエッチングには無かった自動停止機構を、このようなパラメータに依存しないエッチング速度を確認することで逐一検証してゆく。

2-2-3　デジタルエッチングにより期待される効果

（1）エッチングの加工制御性の向上

これまで、従来のRIEをnmオーダーの量子デバイスの作製に適用する試みも行われている [60-62]。Kashは、Crマスクの電子ビーム露光と$SiCl_4$によるRIEを行い、量子井戸構造から、量子細線、量子箱を作製した。この手法はSternにより微細加工における

有用性が示されたものである [63,64]。図2-10は、$SiCl_4$のガス圧に対するGaAsとInPのエッチング速度の変化である [63]。この図から分かるようにエッチング速度は数10nm/minであり、量子効果を期待したデバイスの作製がある程度可能であろう。しかしながら、パラメータに対する依存性は複雑であり、エッチングの制御は依然として経験的にならざるをえない。また、Thoms等は、CH_4とH_2の混合ガスによるRIEが$SiCl_4$を用いたRIEよりもエッチング速度が遅いために制御がしやすいことを示したが、そのエッチング特性はエッチング速度ばかりでなくエッチング形状もガス混合比などのパラメータに対する依存性が大きく [65]、原子層オーダーの加工を行うには十分な特性が得られていない。

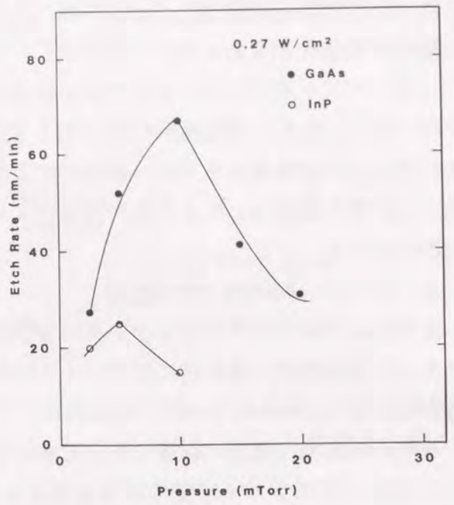


図2-10　$SiCl_4$による従来のRIEのエッチング特性（Stern等）.

いずれにしても、高エッチング速度に重点を置いてきたRIEのエッチング速度を遅くしても、原子層オーダーでエッチングを行うことは困難であるといえる。これに対しデジタルエッチングは自動停止機構によりパラメータの依存性が無く、原子層オーダーの加工制御性が得られる。超LSIの作製においてRIEやRIBEが不可欠であるが、量子効果を利用した次世代のデバイスの作製のためには、デジタルエッチングが従来のエッチング技術の限界に対するブレークスルーとなると期待される。

（2）低損傷化

Kawabe等はAr^+を用いたGaAsのIBEを行い、PL（Photoluminescence）により低エネルギーイオンの照射効果を調べた [66]。彼らは、イオンのエネルギーが100eVであっても、発光強度はエッチング前よりも20パーセント減少することを報告し、明らかにイオンの照射により損傷が起きていることを示した。このような100eV程度の低エネルギーイオンビームによる照射損傷は、n値及び障壁高さの変化 [67]、DLTS（Deep Level Transient Spectroscopy）における損傷準位 [68] としても観測されている。反応性ガスを用いたエッチングの場合、このようなイオンのみの照射を行う場合に比べて損傷の減少がはかられることが分かっているが [69,70]、それでも例えばRIEでは損傷層の深さ

は数十から数百nmに及ぶことが知られており [71,72]、デバイスの微細化に伴ってより一層の低損傷化が求められている。

一方、デジタルエッチングについて考えてみると、反応を誘起するビームにイオンを用いるにしても、基板表面の1原子層と吸着したエッチングガスとの間の化学反応を誘起するのに必要なエネルギーがあればよいわけである。従って、照射エネルギーを加工に必要な最低限に抑えられ、従来のエッチングに比べて照射損傷を低くできる事が期待される。

（3）ウエハー面内均一性の改善

従来のビームアシストエッチングの場合、ビームの面内均一性はエッチング深さのウエハー面内分布、最終的にはデバイスの特性の均一性を決定する上で重要である。通常のECR（Electron Cyclotron Resonance）を用いたRIBE装置の場合、プラズマを生成するための磁場の発散の影響で引き出されるビームが広がり、ビームの中心軸から離れるに従ってプラズマ密度の急激な減少がある。このことはエッチング速度のウエハー面内不均一性をもたらすことから、ECRプラズマの不利な点として知られている [73]。エッチング特性の不均一性は、原子層オーダーの加工を必要とするデバイスの量産を行う上で特に致命的であり、今後より深刻化することが予想される。

デジタルエッチングは図2-9に示したように、ビームの密度やエネルギー変化に依存しない、原子層オーダーで均一なエッチング特性を示すことが期待される。すなわち、反応を誘起するビームの不均一さによらず一定のエッチング速度が得られるため、従来エッチング法よりも次世代のデバイスを量産する上で優れていると予想される。

（4）ローディング効果の改善

従来のドライエッチングにおいて、ウエハーの枚数・マスクの開口面積・パターン密度・パターン幅によってエッチング特性が変わる、いわゆるローディング効果が問題となっている [74,75]。特に微細加工上問題となるのは、マイクロローディング効果と呼ばれる、パターン幅が狭く、かつ高異方性の形状の場合に見られる、高開口面積を持つ部分に対するエッチング速度の低下である [76,77]。この原因としては、底面に入射できるイオンの方向性が限られて、斜め入射イオンがトレンチ底部に到達できず実質的にイオンの入射量が減少しアシスト効果が低下するため、と考えられている。このような減少に対して、エッチング室内を低圧にしてイオンのシース内での散乱を防ぎ、イオンの方向性をそろえる方法も考えられている。しかしながら、エッチング特性はガス圧にも強く依存することから制約が大きい。

これに対してデジタルエッチングの場合、加工面積の広い部分・狭い部分によらず

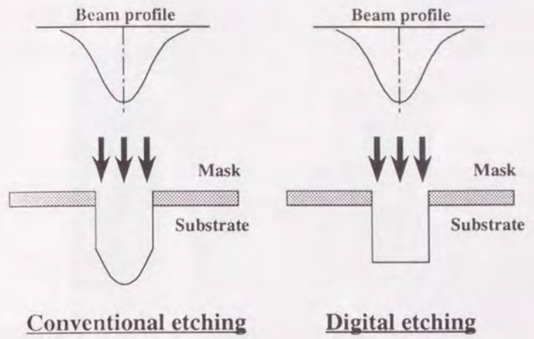


図2-11 期待される従来のエッチングとデジタルエッチングのエッチング形状の違い.

エッチング速度は原子層オーダーで自動的に停止するため、エッチング速度が遅い部分で自動停止が確認される条件で加工を行えば、マイクロローディング効果は起こらないことが期待される。

（5）エッチング形状の制御

レーザー誘起エッチングや電子ビーム誘起エッチングは基板表面へパターンの直接描画が可能であり、微細加工の有効な手段となることが期待されるが、エッチングの断面形状は一般にビームの強度プロファイルを反映することになる。例えばAr^+レーザーを用いたレーザー誘起エッチングの場合、エッチング形状はレーザーのビームの持つガウス型分布に近い形状を持つ [50,78]。

これに対し図2-11に示すように、デジタルエッチングにおいては、自動停止機構を持つ結晶成長であるレーザーALEの場合 [10,24]と同様、自動停止機構によりエッチング形状はビームの強度プロファイルを反映せず平坦なエッチング特性が得られることが期待される。あるいは、反応を誘起するビームの代わりに、瞬間的な基板加熱によりエッチング誘起するならば、原子層オーダーで制御された等方的なエッチングも可能となるであろう。このことは、デジタルエッチングでは反応を誘起する方法を選ぶことによりエッチング形状を自在に制御できることを意味している。超格子構造が、その組成の周期によって電子構造を変えることを考えれば、このような原子層オーダーのエッチング形状の制御は、最終的には厳密な電子構造の自在な制御につながることが期待できる。

ここで述べてきたデジタルエッチングの利点は、（2）を除いて全て自動停止機構を持つことによって得られるものであり、自動停止機構の原子層オーダーの加工における重要性を如実に表したものであると言える。次の節では、エッチングガスとして

Cl_2ガス、反応を誘起するビームとして電子あるいはイオンを用いた代表的な化合物半導体であるGaAsのデジタルエッチングを行い、デジタルエッチングが実際に自動停止機構を持つことを実験的に検証する。

2-3　Cl_2ガスを用いたデジタルエッチング [12,79]

2-3-1　実験装置とその特性

Cl_2ガスを用いたデジタルエッチングでは、実験装置として図2-12に示す電子線励起プラズマ装置（Electron Beam Excited Plasma: EBEP） [80]を使用した。EBEPは、気体を効率的に電離するエネルギーを持つ電子を電子源から加速・入射することにより、エッチング室において高密度プラズマを生成するため、低エネルギーかつ高電流密度のイオンビームを得ることが出来る。また、エッチング室の高密度プラズマが外部から入射する電子によって生成されるために、プラズマの制御がしやすく、デジタルエッチングの基本的特性をおさえるのに適していると考えられる。

EBEPは図2-13に示すように、大きく分けてグロー放電プラズマ領域（K-S_3）、電子加速領域（S_3-A_1）、エッチング領域（A_1-T）の三つの部分からなる。グロー放電プラズマ領域は更にK-S_1、S_1-S_2、S_2-S_3の3つの領域に分けられる。各領域は電極に設けられた孔によってつながっている。S_1からS_3までの孔の径は7 mmである。

グロー放電プラズマ領域では、Ta製の円筒陰極（5 mm径）を通して導入したArガスを放電電流I_dによって電離しプラズマを生成する。S_1とS_2はブレークダウン防止用の補助電極であり、グロー放電が安定した後回路から切り放される。グロー放電プラズマ領域で生成された電子は、加速領域（S_3-A_1）に印加された加速電圧によって加速される。この電子は、次に述べるエッチング領域のエッチングガスを電離してプラズマを生成する。このプラズマに含まれる陽イオンの一部は、この加速領域に流れ込み空間電荷の一部を中和するため、電子ビームは空間電荷による障害を受けることなく加速される。従ってエッチング領域のエッチングガスは高い効率で電離され、プラズマの高密度化が可能となる。電子温度が一定であれば、引き出されるイオンの密度はプラズマ密度に比例することから、最終的にはエッチング領域で高いイオン電流密度が得られることになる。さらに、電子加速領域の加速電圧をコンピュータを用いたシークエンサーによってON/OFFのスイッチングを行うことによって、電子の加速、結果的にはエッチング領域の高密度プラズマの生成をパルス的に行うことが出来る。エッチング領域では、陰極とは別にガス導入ラインを設けてある。この領域のガス圧はグロー

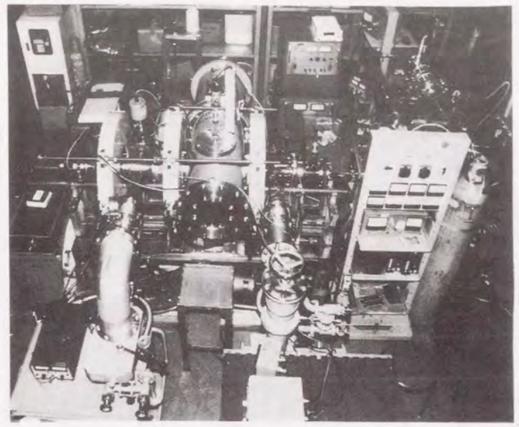


図2-12 実験装置（EBEP）.

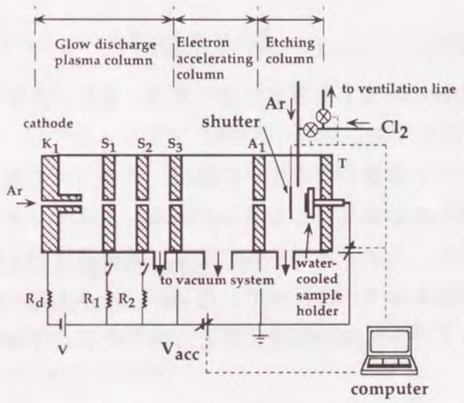


図2-13 EBEPの概略図.

放電プラズマ領域のガス圧に関係なく独立に設定できる。なぜならば、前述のようにこれらの領域は小さな孔を通してしかつながっておらず、また電子加速領域を含めた各領域は別々の真空系によって排気を行っているためである。エッチング領域に連続的に導入しているArガスはCl_2ガスのパージ用と、高密度プラズマ生成用の二つの役割を持っている。Cl_2ガスは、コンピュータシークエンサーでバルブの開閉を行うことによってパルス的にエッチング領域に導入することが出来る。

バイアス電圧を高密度プラズマのプラズマポテンシャルV_pに対して正、あるいは負に基板ホルダーに印加する事によって、エッチング領域に生じたプラズマ中の電子あるいはイオンを基板に照射することが出来る。このときの入射イオンのエネルギーは、バイアス電圧をV_tとすると$|V_t - V_p|$となる。バイアス電圧もコンピュータシー

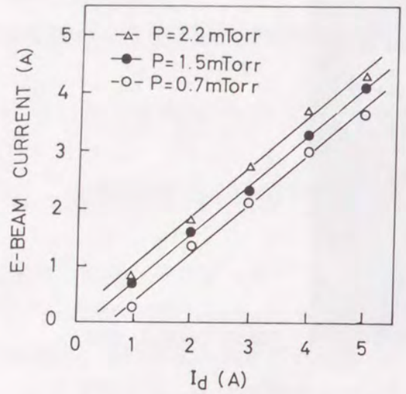


図2-14 電子線電流のI_d依存性.

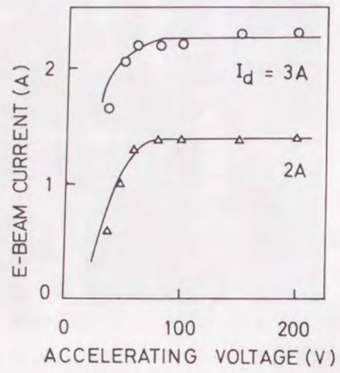


図2-15 電子線電流のV_{acc}依存性.

クエンサーによってパルス的に基板に印加する事が可能である。基板に入射するビームの電流密度は、ビーム方向に水平に印加した均一磁場Bの強度によってビーム径を調整することにより変化させることが出来る。この均一磁場は、プラズマや電子ビームがチェンバー側壁に向かって拡散してしまうことも防いでいる。エッチング室の基板ホルダーは水冷式の冷却機構を持ち、入射するビームによって基板温度が上昇することを防いでいる。サンプルの温度のモニターは行っていないが、エッチングガスの導入によってspontaneousなエッチングが生じない温度に抑えられていることは予め確認している。

図2-14は電子加速領域で加速される電子ビーム電流の、グロー放電プラズマ領域の圧力をパラメータとした放電電流I_d依存性である。この図から明らかなように電子ビーム電流はI_dに比例し、エッチング室にプラズマを生成する電子線の制御が容易であることを示している。また、放電電流に対する電子ビーム電流の比は70%という高効率に達している。図2-15は加速電圧V_{acc}に対する電子ビームの電流の変化である。電子ビーム電流はV_{acc}が60V以上ではV_{acc}に依存しなくなる。これらの二つの結果は、電子ビームの加速エネルギーはV_{acc}によって、また電子ビーム電流はI_dによってそれぞれ独立に制御可能であることを示している。

図2-16は、プラズマ領域で得られるイオン電流の、グロー放電プラズマ領域の放電電流 I_d 依存性である。この図から、イオン電流は I_d に比例していることが分かる。また、Arガス圧が 2.2 mTorr のとき、I_d = 3 Aでイオン電流は 1.1 A を越えており、これ

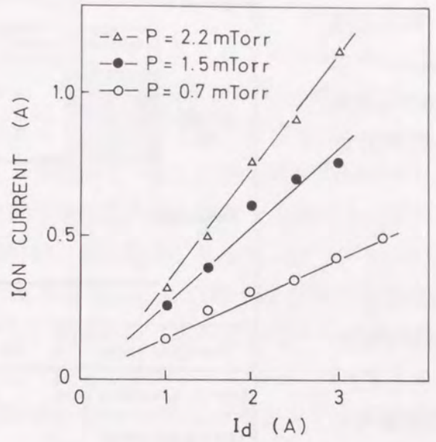


図2-16 エッチング室のイオン電流のI_d依存性.

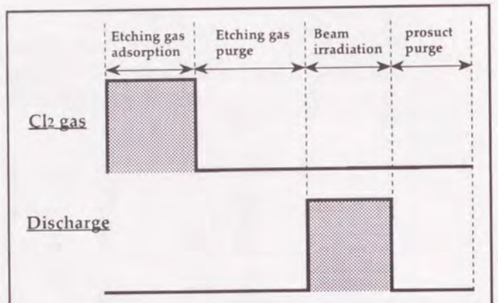
表2-1 実験条件.

glow discharge column	
discharge gas	Ar (40 sccm)
discharge voltage	100 V
discharge current	4 A
electron accelerating column	
electron accelerating voltage	100 V
etching column	
etching gas: Ar	2.0 sccm (continuous)
Cl2	0.5-4.0 sccm (sequential)
energetic beam	electron beam (100V 13mA/cm^2) or Ar ion (40eV)

は 0.26 A/cm^2 の電流密度に相当する。ECRでのイオン電流密度は、せいぜい百数十mA/cm^{2}であることを考えると、EBEPは大電流イオン源であることが分かる。

2-3-2　実験方法

Cl_2ガスを用いたGaAsのデジタルエッチングの実験条件を表2-1に示す。Arガスの連続供給時のエッチング室の圧力はおよそ1 mTorrである。この実験条件のもとでのプラズマポテンシャルはプローブ測定により-10 Vと見積もられた。



Energetic beam	electron	ion
Etching gas adsorption	2 s	2 s
Etching gas purge	2 s	1 s
Beam irradiation	1.5 s	2 s
Product purge	0.5 s	-

図2-17 Cl_2ガスを用いたデジタルエッチングのシークエンス.

基板である(100)方位n型GaAs（1×10^{18}/cm^{3}Siドープ）の前処理は、トリクロロエチレン、メタノールによる有機洗浄、H_2SO_4：H_2O_2：H_2O = 4：1：1によるエッチングの後にCVD （Chemical Vapor Deposition）によりSiO_2膜を堆積、フォトリソグラフィーにより10 μmの線幅のパターンを形成した。基板はホルダーに取り付け真空に引いた後、数十eVのAr^+を用いてプリスパッタリングを行い酸化膜の除去し、直ちに実験を行った。デジタルエッチングのシークエンスは図2-17にまとめた通りである。反応を誘起するビームとして電子ビームを用いた場合は、Cl_2ガスの供給時間を2s、Cl_2ガスの排気を2s、電子の照射を1.5s、反応生成物の排気を0.5s行った。一方、イオンビームを用いた場合、Cl_2ガスの供給時間を2s、Cl_2ガスの排気を1s、イオンの照射を2s行った。エッチング深さは、エッチング後にSiO_2マスクをHFによって除去し、段差を干渉顕微鏡、または表面粗さ計によって測定することによって見積もった。エッチング速度は、デジタルエッチングのシークエンスを数100サイクルから1000サイクル繰り返した後にエッチングされた深さを測定し、実施したサイクル数で割ることにより、サイクルあたりにエッチングされる深さとして算出した。

2-3-3　電子線を用いたデジタルエッチングの自動停止特性

図2-18は、電子線を用いたデジタルエッチングにおける、Cl_2ガス流量に対するエッチング速度の変化である。照射した電子のエネルギーは100 eVで一定である。これは、基板ホルダーを接地し、エッチング室の高密度プラズマ励起用の電子線を直接基板に入射させることによって得ている。今回の実験条件のもとでエッチング領域のプラズマポテンシャルは負であるために、基板を接地することにより基板のポテンシャルはプラズマよりも相対的に高くなる。従って、プラズマ中のイオンは基板に入射せず、電子線アシスト効果のみが起こる。電子線の電流密度は基板前のシャッターによって測定し、およそ13　mA/cm^{2}であった。図中の破線はサイクルあたり1分子層（monolayer: ML）のエッチングが達成された場合に相当するエッチング速度を示している。この結果から、少なくとも1 sccm以上でエッチング速度がCl_2ガスの流量に依存しなくなることが分かる。このエッチング速度は、およそ0.1 nm/cycleでありGaAsの1/3 MLに相当する。この飽和特性は、デジタルエッチングにおいてエッチング速度がパラメータに依存しなくなる、自動停止機構が働いていることを示していると予想されるが、これだけでは反応を誘起するビームによる反応律速である可能性もある。そこで、次にエッチング速度の電子ビームのパラメータの依存性を調べてみた。

図2-19は照射した電子ビームの電流密度に対するエッチング速度の変化を示す。塩素の流量は2　sccmで一定であり、この値は図2-18における飽和領域に相当する。この結果から分かるように、電流密度の増加に対してエッチング速度は変化が無く、またその値は図2-18と同様1/3 ML/cycleである。図2-19のデジタルエッチングの特性との比較として、交互供給ではなく連続供給により従来の電子ビームアシストエッチングをEBEPによって行った場合の、エッチング速度の電子ビーム電流密度依存性を図2-20に示す。このときの塩素の流量及び電子

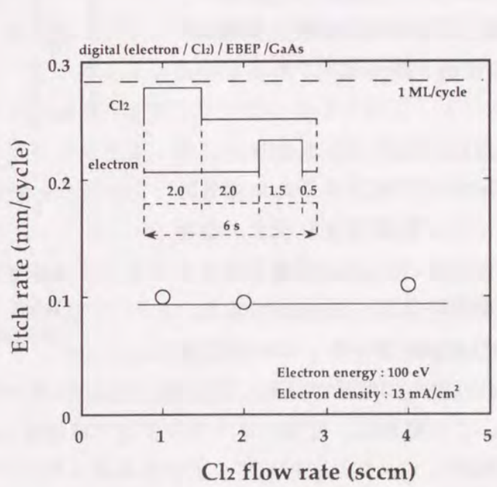


図2-18 Cl_2供給量に対するエッチング速度の変化.
エッチング速度はCl_2流量に依存しない.

線のエネルギーは、それぞれ2 sccmと100eVであり、今回のデジタルエッチングの条件と同じものである。エッチング速度は、通常の単位時間に削れるエッチング深さ[nm/m]を示す。通常のエッチングの場合、この図に示すように電流密度に対してエッチング速度が増加し、図2-19の傾向と明らかに異なっている。したがって図2-18の結果と合わせて考えると、これらの結果はデジタルエッチングにおいて自動停止機構が働いた結果としてエッチング速度がエッチングガスの供給量及び反応を誘起するビームの照射量に依存しなくなったことを示している。すなわち今回実験した範囲は、2-2-3で述べた自動停止領域self-limiting region内であるといえる。

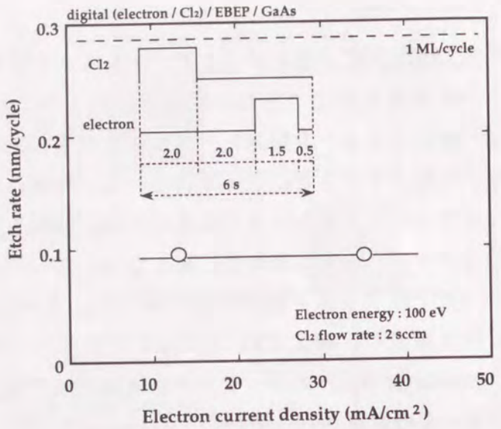


図2-19 エッチング速度の電流密度依存性. デジタルエッチングではエッチング速度が電流密度に対して変化しない.

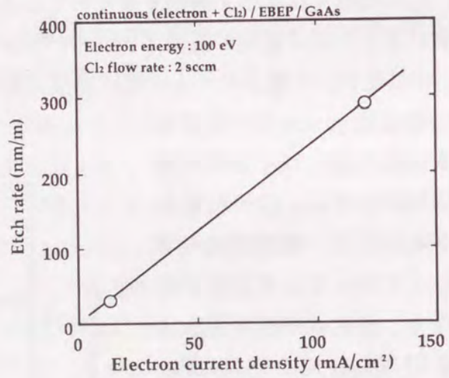


図2-20 従来のエッチング法の電流密度に対するエッチング速度の変化. エッチング速度は増加傾向を持つ.

図2-21はデジタルエッチングによりエッチングされた深さのサイクル数依存性を示す。塩素の供給量は2 sccm、電子ビームの電流密度は13 mA/cm^{2}である。この実験結果から、エッチングされる深さはサイクル数に正比例しており、その傾きは約1/3 ML/cycleである事が分かる。この結果は、従来のエッチング法では経験に従って時間によってエッチング深さを制御していたのに対して、デジタルエッチングでは1回の交互供給を1サイクルとしたサイクル数によって、エッチング量を制御できることを示している。しかも、数十nmのエッチングを数百サイクルによって行っていることから分かるように、原子層

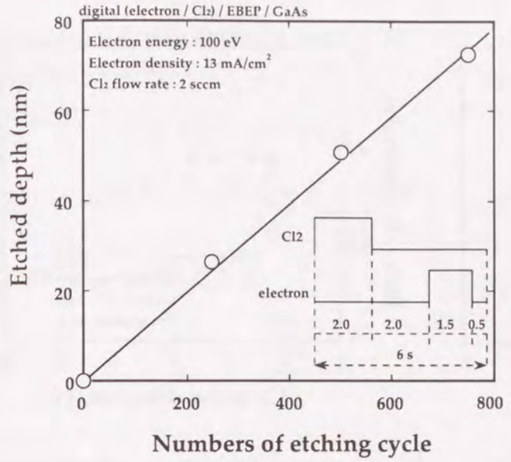


図2-21 エッチング深さのデジタルエッチングサイクル依存性. エッチング深さはサイクル数で制御できる.

オーダーの加工制御性を持っていると言える。尚、これらの全てのサンプルは実験終了後、光学顕微鏡で見る限り鏡面が得られている。

2-3-4 イオンビームを用いたデジタルエッチングの自動停止特性

図2-22は低エネルギーAr$^+$ビーム用いたデジタルエッチングの、エッチング速度のCl_2ガス流量依存性である。この場合、基板にバイアスを印加することによって、入射するAr$^+$のエネルギーは40 eVで一定としている。このエネルギーで塩素を導入しない場合には、物理スパッタリングによるエッチングが生じないことは予め確認している。Cl_2ガスの流量が1 sccm以上ではエッチング速度は、およそ0.1nm/cycle、約1/3 ML/cycleで一定となり、2-3-3の電子ビームを用いた場合のデジタルエッチングと同様に自動停止機構が働いていることが分かる。

図2-23はCl_2ガスの流量を2 sccm一定としたときの塩素供給時間に対するエッチング速度の依存性である。2 sccmの流量は図2-22で示したように、自動停止領域内である。この場合も、エッチング速度はおよそ1/3 ML/cycleで変化がなかった。図2-22と2-23の結果は、自動停止機構によりCl_2ガスの供給速度にエッチング速度が依存しないことを示している。

2-3-3及び2-3-4で明らかにしてきたデジタルエッチングの特性において、エッチング速度が塩素の供給量に依存しなくなったことは、GaAs基板表面上で塩素が飽和吸着し

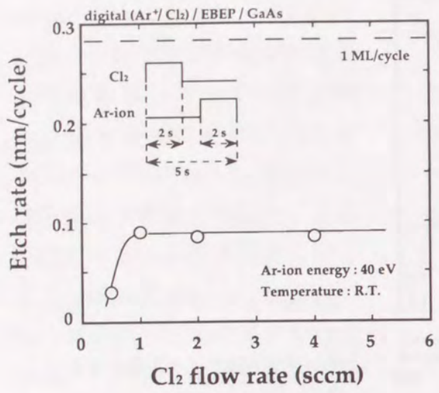


図2-22 エッチング速度のCl_2流量依存性.

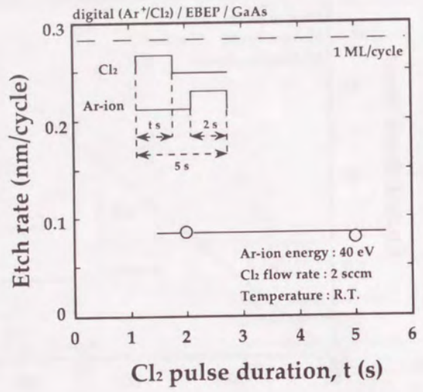


図2-23 エッチング速度のCl_2供給時間依存性.

ていることに起因すると考えられる。このような状態で反応を誘起する低エネルギーのビームを照射する研究はデジタルエッチングが初めてであり、その振る舞いは全く分かっていない。従って、何故およそ1/3ML/cycleで自動停止機構が働くかは現在の所明らかではない。理想的なMLエッチングになっていない可能性としては、従来のエッチングの場合と同じように反応生成物が$GaCl_3$や$AsCl_3$のような多価である [81-83]ため、吸着した塩素が1MLを削るのに十分な反応生成物を形成できないことが予想される。あるいは塩素の一部がビーム照射によってエッチング反応を起こさずに、そのまま脱離していること（塩素のビーム誘起脱離）も考えられるが、いずれにしても、現在の所推測の域を越えられない。本論文ではこれ以上の議論は行わないが、他の解析手法と組み合わせることによってデジタルエッチングが、このような数十eV程度のビーム誘起化学反応の理解のための新しい情報源となる可能性を指摘しておく。

2-4 結言

1. 自動停止機構を有する新たなエッチング法として、エッチングガスと反応を誘起するビームを交互に供給するデジタルエッチング法を提案した。デジタルエッチング法では、エッチングガスの吸着した表面原子層のみがエッチングされるため、原子層オーダーの加工制御性が得られることが期待される。

2. エッチングガスにCl_2ガス、反応を誘起するビームに電子線あるいは低エネルギーAr^+を用いたGaAsのデジタルエッチングを実際に行い、エッチングパラメータに依存しないエッチング速度を得た。これにより、デジタルエッチングが自動停止機構を持つことを初めて示した。

3. この系の飽和エッチング速度は、およそ0.1 nm/cycle、1/3 ML/cycleである事が分かった。すなわち、エッチングされる深さがデジタルエッチングのサイクル数によって原子層オーダーで制御できる。

参考文献

[1] L. A. Coldren, K. Iga, B. I. Miller and J. A. Rentschler: Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 681.

[2] H. Nagasaka, H. Okano and N. Motegi: *Proceedings of Symposium on Dry Process*, 1982, pp. 79.

[3] S. Semura, H. Saitoh and K. Asakawa: *Proceedings of symposium on Dry Process*, 1982, pp. 68.

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

[5] K. Asakawa and S. Sugata: J. Vac. Sci. Technol. B 3 (1985) 402.

[6] W.-X. Chen, L. M. Walpita, C. C. Sun and W. S. C. Chang: J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1986) 701.

[7] 堀池靖浩: 第19回半導体講演会予稿集 (1981) 197.

[8] J. Nishizawa, H. Abe, T. Kurabayashi and N. Sakurai: J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 706.

[9] A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 785.

[10] A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 1787.

[11] A. Usui and H. Sunakawa: Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L212.

[12] T. Meguro, M. Hamagaki, S. Modarassi, T. Hara, Y. Aoyagi, M. Ishii and Y. Yamamoto: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1552.

[13] P. Bedrossian, J. E. Houston, J. Y. Tsao, E. Chason and S. T. Picraux: Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 124.

[14] P. Bedrossian and T. Klitsner: Phys. Rev. B44 (1991) 13783.

[15] P. Bedrossian: Surf. Sci. 301 (1994) 223.

[16] W. T. Tsang, T. H. Chiu, J. E. Cunningham and A. Robertson: Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 1376.

[17] W. T. Tsang, T. H. Chiu and R. M. Kapre: Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 3500.

[18] W. T. Tsang, R. Kapre and J. Sciortino: Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2084.

[19] T. H. Chiu, M. D. Williams, J. F. Ferguson, W. T. Tsang and R. M. Kapre: Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 448.

[20] M. Hiroi and T. Tatumi: Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 2244.

[21] T. Suntola and J. Anston: Finnish Patent No. 52 359 (1974)

[22] 西沢潤一: 応用物理 53 (1984) 516.

[23] J. Nishizawa, H. Abe and T. Kurabayashi: J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1197.

[24] Y. Aoyagi, A. Doi, S. Iwai and S. Namba: J. Vac. Sci. Technol. B 5 (1987) 1460.

[25] S. Iwai, T. Meguro, Y. Aoyagi and S. Namba: Thin Solid Films 163 (1988) 405.

[26] D. E. Ibboston, D. L. Flamm and D. V. M.: J. Appl. Phys. 54 (1983) 5974.

[27] S. Sugata and K. Asakawa: J. Vac. Sci. Technol. B 5 (1987) 894.

[28] D. G. Lishan and E. L. Hu: J. Vac. Sci. Technol. B 8 (1990) 1951.

[29] D. G. Lishan and E. L. Hu: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1667.

[30] S. Iida and S. Hirose: Jpn. J. Appl. Phys. 4 (1965) 1025.

[31] R. Bhat, B. J. Baliga and S. K. Ghandhi: J. Electrochem. Soc. 1975 (1975) 1378.

[32] T. Nozaki and T. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. 11 (1972) 110.

[33] R. Bhat and S. K. Ghandhi: J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1447.

[34] J. L. Vossen and J. J. O'Neoll Jr.: RCA review June (1968) 149.

[35] K. Miyake, S. Tachi, K. Yagi and T. Takuyama: J. Phys. 53 (1982) 3214.

[36] S. Tachi and S. Okudaira: J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1986) 459.

[37] T. Tokuyama, K. Yagi, K. Miyake, M. Tamura, N. Natsukai and S. Tachi: Nucl. Instrum. Methods 182/183 (1981) 241.

[38] Y.-Y. Tu, T. J. Chuang and H. F. Winters: Phys. Rev. B23 (1981) 823.

[39] J. Roth, J. Bohdansky and K. L. Wilson: J. Nucl. Mater. 111&112 (1982) 775.

[40] S. R. Kasi, H. Kang, C. S. Sass and J. W. Rabalais: Surf. Sci. Rep. 10 (1989) 1.

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

[42] M. W. Geis, G. A. Lincoln, N. Efremow and W. J. Piacentini: J. Vac. Sci. Technol. 19 (1981) 1390.

[43] G. A. Lincoln, M. W. Geis, S. Pang and N. N. Efremow: J. Vac. Sci. Technol. B 1 (1983) 1043.

[44] H. Watanabe, Y. Ochiai and S. Matsui: Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 1516.

[45] H. Watanabe and S. Matsui: J. Vac. Sci. Technol. B11 (1993) 2288.

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

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

[48] H. Watanabe and S. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 3190.

[49] H. Watanabe and S. Matsui: Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 3011.

[50] M. Takai, J. Tsuchimoto, J. Tokuda, H. Nakai, K. Gamo and S. Namba: Appl. Phys. A45 (1988) 305.

[51] F. Foulon and M. Green: J. Appl. Phys. 71 (1992) 2898.

[52] T. J. Chuang: J. Chem. Phys. 74 (1981) 1453.

[53] P. Tejedor and F. Briones: J. Chem. Phys. 101 (1994) 2600.

[54] F. A. Houle: J. Chem. Phys. 79 (1983) 4237.

[55] C. I. H. Ashby: Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 752.

[56] M. N. Ruberto, A. E. Willner, D. V. Podlesnik and J. Osgppd R. M.: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 984.

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

[58] J. Z. Yu, T. Hara, M. Hamagaki, T. Yoshinaga, Y. Aoyagi and S. Namba: J. Vac. Sci. Technol. B 6 (1988) 1626.

[59] H. F. Winters: J. Appl. Phys. 49 (1978) 5165.

[60] K. Kash, A. Scherer, J. M. Worlock, H. G. Craighead and M. C. Tamargo: Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1043.

[61] H. van Houten, B. J. van Wees, M. G. J. Heijman and J. P. Andre: Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1781.

[62] S. Thoms, I. Mclntyre, S. P. Beaumont, M. Al-Mudares and R. Cheung: J. Vac. Sci. Technol. B 6 (1988) 127.

[63] M. B. Stern and P. F. Liao: J. Vac. Sci. Technol. B 1 (1983) 1053.

[64] M. B. Stern, H. G. Craighead, P. F. Liao and P. M. Mankiewich: Appl. Phys. Lett. 45 (1984) 410.

[65] R. Cheung, S. Thoms, S. P. Beamont, G. Doughty, V. Law and C. D. Wilkinson: Electron. Lett. 23 (1987) 857.

[66] M. Kawabe, N. Kanzaki, K. Masuda and S. Namba: Appl. Opt. 17 (1978) 2556.

[67] Y. Uenishi and K. Yanagisawa: J. Vac. Sci. Technol. B10 (1992) 67.

[68] K. Gamo, H. Miyake, Y. Yuba, S. Namba, H. Kasahara, H. Sawaragi and R. Aihara: J. Vac. Sci. Technol. B 6 (1988) 2124.
[69] S. W. Pang, M. W. Geis, N. N. Efremow and G. A. Lincoln: J. Vac. Sci. Technol. B 3 (1985) 398.
[70] S. W. Pang: J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 784.
[71] H. F. Wong, D. L. Green, T. Y. Liu, D. G. Lishan, M. Bellis, E. L. Hu and P. M. Petroff: J. Vac. Sci. Technol. B 6 (1988) 1906.
[72] B. S. Ooi, A. C. Bryce, C. D. W. Wilkinson and J. H. Marsh: Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 598.
[73] S. Samukawa, M. Sasaki and Y. Suzuki: J. Vac. Sci. Technol. B 8 (1990) 1192.
[74] C. J. Mogab: J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1262.
[75] M. Doken and I. Miyata: J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 2235.
[76] C. Hedlund, H. Blom and S. Berg: J. Vac. Sci. Technol. A12 (1994) 1962.
[77] S. Kato, M. Sato and Y. Arita: J. Vac. Sci. Technol. A12 (1994) 1204.
[78] T. J. Licata and R. Scarmozzino: J. Vac. Sci. Technol. B 9 (1991) 249.
[79] T. Meguro, M. Ishii, H. Kodama, M. Hamagaki, T. Hara, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2216.
[80] T. Hara, M. Hamagaki, A. Sanda, Y. Aoyagi and S. Namba: J. Vac. Sci. Technol. B 5 (1987) 366.
[81] M. Balooch, D. R. Olander and W. J. Siekhaus: J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1986) 794.
[82] M. S. Ameen and T. M. Mayer: J. Appl. Phys. 63 (1988) 1152.
[83] H. Watanabe and S. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L810.

第3章　デジタルエッチングにおけるエッチングガスの多層吸着

3-1　緒言

第2章では、エッチング特性が様々なパラメータに依存しない新しいエッチング法として、自動停止機構を持つデジタルエッチング法を提案した。デジタルエッチングは反応の素過程としてビームによる化学アシスト効果のみを用い、かつその吸着過程と反応過程を分けて行う手法である。更に実際にCl_2ガスを用いたGaAsのデジタルエッチングを行った結果、反応を誘起するビームであるイオン・電子の別によらず、そのビーム照射条件あるいはエッチングガス供給条件に依存しない一定のエッチング速度を得た。これはデジタルエッチングが自動停止機構を持つことを示す重要な結果である。そのサイクルあたりのエッチング速度はGaAsの1分子層（monolayer: ML）よりも小さな値である約1/3ML/cycleとなった。

デジタルエッチングにおいては、その原理から明らかなようにエッチングガスの吸着特性がエッチング特性を決定する重要な因子となる。エッチングガスの吸着状態の変化がデジタルエッチングの特性にどのような影響を及ぼすのかを調べることは、自動停止機構の理解を深めることにつながる。更に吸着状態の違いによる自動停止特性の変化はデジタルエッチングの多様性を増すことになり、プロセスへの適用性の向上に結びつく。この章の目的の一つは、GaAs上で吸着確率の高いClラジカルを用いたデジタルエッチングを行い、塩素が多層吸着した場合のエッチング特性を明らかにすることである。

GaAs/Cl_2系の従来のドライエッチングに関する報告は数多くあるにもかかわらず、現在のところその吸着・反応過程は、よく理解されているとは言いがたい。特にドライエッチングの中心的な存在である反応性イオンエッチング（Reactive Ion Etching: RIE）や反応性イオンビームエッチング（Reactive Ion Beam Etching: RIBE）については、プラズマの複雑さに加えてプラズマ-固体表面反応という二重の煩雑さを抱えるため、その解析は一筋縄ではない。デバイスの極微細化がより進む中で、ドライエッチングを原子層オーダーの加工に適用して行くためには、デジタルエッチング・従来法を問わず、吸着及び反応過程の解析・制御が必要不可欠である。特にデジタルエッチングは吸着過程と反応過程を別々に行い、反応過程については化学アシスト効果のみを利用するプロセスであること、また自動停止機構により各種パラメータの依存性を無くすことができることから、従来のドライエッチングよりも解析が容易であること

が期待される。従ってデジタルエッチングの解析が、吸着・反応過程において、これまでにない新しい知見を与える可能性がある。この章の二つ目の目的は、多層吸着を利用したデジタルエッチングのモデルを示し、表面過程の解析を行うことである。

まず3-2では、エッチングガスとして用いるClラジカルについてその性質を示し、期待される吸着状態を定性的に述べる。その後、Clラジカルを用いたデジタルエッチングの特性を示し、吸着状態の変化の効果を明らかにする。3-3では、これまでに多く行われてきた、keV程度の高エネルギーイオンビームを用いたIBAE（Ion Beam Assist Etching）での速度方程式による解析を、多層吸着を持つデジタルエッチングへ適用できるようにモデルを改め、3-2で得られた実験結果の解析を試みる。最後に3-4で結言を述べる。

3-2　Clラジカルを用いたデジタルエッチング [1,2]

3-2-1　Clラジカルのエッチング及び吸着特性

ラジカルとは不対電子、あるいは奇数の電子を持つ化学種のことで、1900年M. Gombergによってその存在が初めて確認された。その定義から分かるように、化学結合に寄与していない電子を持つために化学的に非常に活性な種である。ラジカルは、共有結合が十分なエネルギーを受けて均等分解を起こすことによって生成される。均等分解のためのエネルギーは、その共有結合の解離エネルギーにほぼ等しい。エッチングにおいて多く用いられるハロゲン分子の結合F-FやCl-Clなどは、比較的解離エネルギーが小さいためにラジカル化しやすい事が知られている。均等解離は、熱による振動エネルギーの他、分子が可視や近紫外域に吸収を持つ場合には光子のエネルギー、電子の照射を受ける場合には電子のエネルギーによっても生じる。プラズマ中の場合は、主に電子衝突によりラジカルが生成される。

図3-1はAsakawaらによって測定されたCl_2のECR（Electron Cyclotron Resonance）プラズマからのOES（Optical Emission Spectroscopy）の発光スペクトルである [3]。図中に示すCl(I)とCl(II)は、それぞれClラジカルとCl^+からの発光を示す。また上段に示しているのは、従来から知られているClならびにCl_2のスペクトルである。Cl(I)はClラジカルの励起状態から基底状態への遷移に伴うものであり、この発光が多いECRプラズマ中には多くのClラジカルが含まれていることが分かる。これらのラジカルはプラズマエッチングにおいて重要な役割を果たすことが知られている。図3-2は図3-1のECRプラズマにおいて、Cl_2ガス圧を変化させた場合のClラジカルからの発光（837.6 nm,

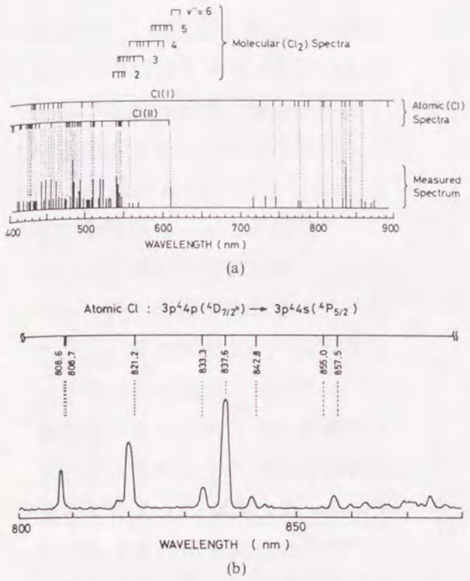


図3-1 ECRプラズマのOESスペクトル. Cl ラジカルの発光が観測される（Asakawa等）.

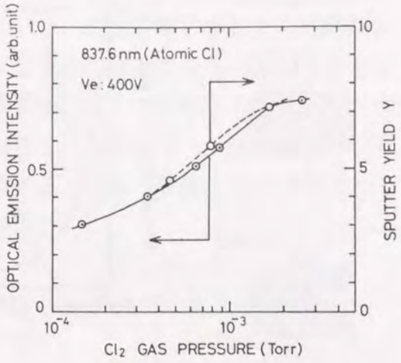


図3-2 Clラジカルからの発光とGaAsのスパッタ率の関係. Clラジカルの量とスパッタリング率が比例する（Asakawa等）.

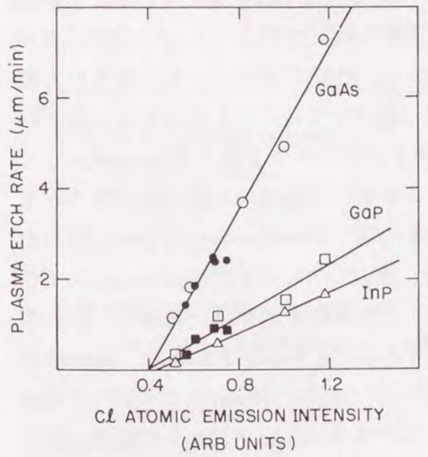


図3-3 RIEにおける塩素ラジカルとエッチング速度の関係（Burton等）.

$3p^44p \rightarrow 3p^44s$遷移）とGaAsのスパッタ率を示す。この図から分かるように発光強度（実線）とスパッタ率（破線）はほぼ一致して、GaAsがエッチングされる量は中性ラジカルの量に比例するといえる。また、平行平板型RIEにおける、CCl_4及びCl_2プラズマへのO_2添加効果について調べたBurtonは、図3-3に示すようにClラジカルからの発光とGaAs、GaP、InPのエッチング速度が比例関係にあることを見いだしている [4]。

このようなエッチングとClラジカルの間の密接な関係は、Clラジカルが化学的に活性であるため基板への吸着確率が高く、エッチング反応に寄与しやすい事に

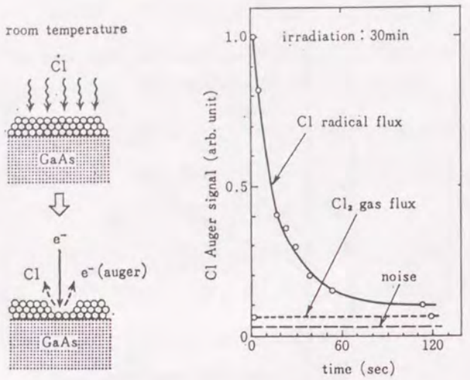


図3-4 Cl_2ガスとClラジカルをGaAs上に30分照射したあとの塩素のオージェ信号（Asakawa等）.

起因すると考えられる。図3-4はGaAs上にCl_2ガスまたはClラジカルを30分照射した後の塩素のオージェスペクトルのピーク強度を示す [5,6]。Clラジカルの場合、プローブの電子ビームを照射する事によって吸着塩素が脱離するためピーク強度は測定時間と共に減少して行くが、Cl_2ガスに比べてClラジカルを照射した場合の方がピーク強度は強く、Clラジカルの方が吸着確率が極めて高いことを示している。また実際に、Cl_2ガスに比べてClラジカルを用いる方がエッチング速度が速いこともよく知られている [7,8]。

ClラジカルがCl_2ガスに比べて吸着確率が高くエッチングを促進する役割を果たしていることが分かったが、Clラジカルの吸着においてもう一つ重要な特性がある。図3-5は、GaAs基板をプラズマに対して反転させてイオンを避けてClラジカルのみを拡散により供給した後、試料をプラズマに対向させ1分間のRIBEを行うことで、Clラジカルの吸着効果を調べたものである [9,10]。この図から、RIBEによりエッチングされる深さはClラジカルの吸着時間と共に増加せず、逆に減少していることが分かる。例えば吸着時間が1分と5分では、吸着時間の長い5分の方がエッチング深さが30nm減少している。このことは、Clラジカルの吸着がむしろエッチングを妨げる効果を持つことを示している。1分と5分のClラジカル吸着後の”その場”オージェスペクトルの結果が図の上部に示されている。吸着時間が5分の場合、強力なClピークが観測されGaおよびAsのピークが消失していることが分かる。このことから塩素は多層に吸着し、その厚みはオージェ電子の脱出深さである1-2 nm以上であることが予想されるが、吸着時間の長短によりエッチング深さに30 nmの差が生ずることから、10 nmのオーダーに及ぶ可能性もあることをAsakawa等は報告している。このように、Clラジカルの吸着確率の高さはエッチング速度を増すだけでなく、吸着の仕方次第では多層に吸着し、逆にエッチング速度を減少させる効果があることが分かる。

デジタルエッチングにおいてはspontaneousなエッチングが生じない分、Clラジカル

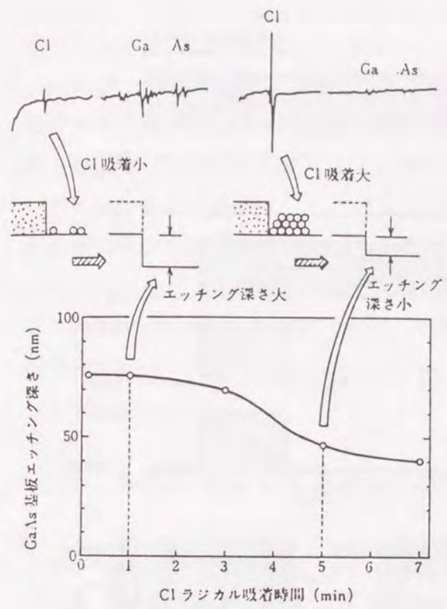


図3-5 GaAs上へのClラジカルの吸着効果. 塩素の多層吸着がエッチングを妨げる（Asakawa等）.

を供給すると容易に塩素の多層吸着層が得られると考えられる。この多層吸着層はエッチング反応に寄与して、自動停止特性を変化させるであろう。このような多層吸着が起こる状況でのエッチング特性は僅かに図3-5に示したAsakawa等の報告例があるのみで詳細なことは分かっていない。

3-2-2 実験条件

実験には第2章のCl_2ガスを用いたデジタルエッチングと同じくEBEPを用いた。実験条件を表3-1に示す。この実験条件のもとでプローブ測定によりエッチング室のプラズマポテンシャルは約-5Vと見積られた。基板に入射するイオンのエネルギーと電流密度は、それぞれ25

表3-1 実験条件.

glow discharge column	
discharge gas	Ar (40 sccm)
discharge voltage	100 V
discharge current	4 A
electron accelerating column	
electron accelerating voltage	70 V
etching column	
etching gas: Ar	5.0 sccm (continuous)
Cl2	0.5 sccm (sequential)
substrate temperature	R. T.
Ar ion energy	25 eV
Ar ion current	1.9 mA/cm^2

eVと1.9 mA/cm²で一定とした。基板は(100)方位n型GaAs（1×10¹⁸/cm³Siドープ）を用い、第2章で述べた方法と同じく、エッチング前に有機洗浄・無機エッチングし、10μmの線幅のSiO_2のパターンをCVD（Chemical Vapor Deposition）により作製した。エッチング開始直前に、Ar^+による短時間のプリスパッタリングを行い自然酸化膜の除去を行っている。エッチング速度は実験後にSiO_2マスクをHFで除去し、表面粗さ計または干渉顕微鏡によって評価した。

Clラジカルを用いたデジタルエッチングのシークエンスは、図3-6に示すとおりである。この系では、プラズマ中で形成されるC1ラジカルをシャッターの背面にある基板に拡散により吸着させるため、Cl_2ガスの場合よりシークエンスは複雑になっている。コンピュータを用いたシークエンサーにより、塩素バルブ、励起用の電子ビームの加速電圧、基板前に設けられたシャッター、基板バイアスの制御を行った。まず、図3-6(a)の(i)に示すように、Arガスと塩素を導入し、併せて電子ビームをグロー放電領域から入射することによってエッチング室にプラズマを生成する。このとき、イオンの基板への入射を妨げてエッチングが起こらないようにするため、シャッターを閉じて基板は接地しておく。このときのエッチング室内の状態を(b)に示す。シャッターの背面では励起用の電子ビームが到達しないためにプラズマが生成されないが、その周囲のプラズマ中で形成されるClラジカルが空間中を拡散し、GaAs基板上に吸着する。このとき基板を接地しているため、プラズマポテンシャルに比べて基板の電位が高くなり、基板へのイオンの入射が起こらずイオン誘起による

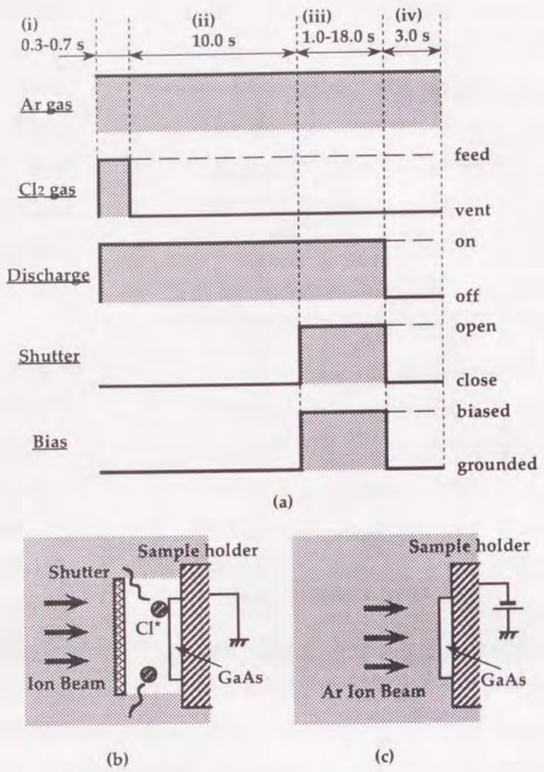


図3-6 Clラジカルを用いたデジタルエッチングのシークエンス.

エッチングは生じない。次に(a)の(ii)に示すように、塩素バルブを閉めてArガスのみで電子ビーム励起プラズマを生成し、エッチング室内の塩素の排気を行う。このときシャッターは閉め、基板は接地したままとなっている。Clラジカルは吸着しやすく石英ガラスチェンバーの内壁等にも吸着することが考えられる。Arのみのプラズマは管壁の残留塩素も脱離・排気させる効果がある。次に(iii)において、(ii)の状態からシャッターを開け基板にバイアスをかける。このことにより、同図(c)に示すようにAr^+が基板に入射して反応を誘起する。最後に(iv)で電子加速電圧・基板バイアスを切り、シャッターを閉じた状態で反応生成物を排気して、1シークエンスを終了する。それぞれの具体的な時間は、Clラジカルの供給が0.3から0.7s、過剰なエッチングガスの排気時間が10.0s一定、反応誘起のためのビーム照射が1.0から18.0s、反応生成物の排気を3.0s一定とした。

3-2-3 多層吸着による自動停止特性

図3-7は塩素の供給時間t_{feed}を0.3、0.5、0.7sとしたときの、Ar^+の照射時間t_{irr}に対するエッチング速度の変化である。このときのエッチング速度は第2章で定義したように1サイクルあたりに削れるエッチング深さとしている。この実験結果から、t_{feed}によらず、t_{irr}が十分に長い場合はエッチング速度は飽和する傾向がある。特にt_{feed}が0.5と0.7sでは、約0.18 nm/cycleおよそGaAsの2/3 MLの同一値で飽和する。エッチング速度が約2/3 ML/cycleで、エッチングガスの供給に関するパラメータt_{feed}と反応を誘起するビームに関するパラメータt_{irr}に依存しなくなることから、自動停止機構がClラジカルを用いた場合でも働いている事が分かる。またこのエッチング速度は、第2章のCl_2ガスを用いたデジタルエッチングにおいて得られたエッチング速度である1/3ML/cycleよりも大きな値となっている。

t_{feed}が0.3sより大きいの場合、t_{irr}の短い間はエッチングが生じない「エッチング開始の遅れ」が見られる。このエッチングの

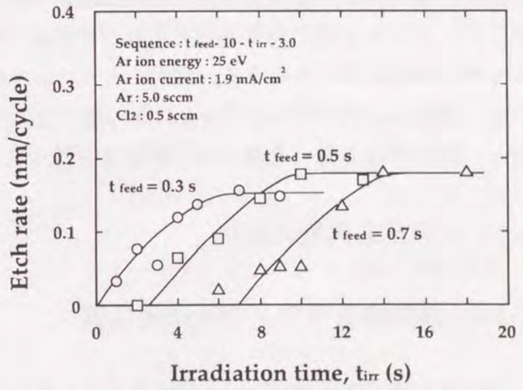


図3-7 エッチング速度のAr^+照射時間依存性. 供給時間が0.5s以上で約2/3ML/cycleの飽和エッチング速度が得られる.

遅れはt_{feed}が大きくなるに従って長くなる傾向がある。このことはt_{feed}の増加とともに、自動停止領域に達するためにはより長いt_{irr}が必要になることを表している。すなわち、t_{feed}によって自動停止が得られるt_{irr}の領域が変わると言える。この特性は、これまで考えていた塩素の化学吸着だけでは説明できない。3-2-1で定性的に述べたClラジカルの吸着特性から考えると、エッチング速度の遅れは多層吸着した塩素によるエッチングの阻害に起因すると考えられる。

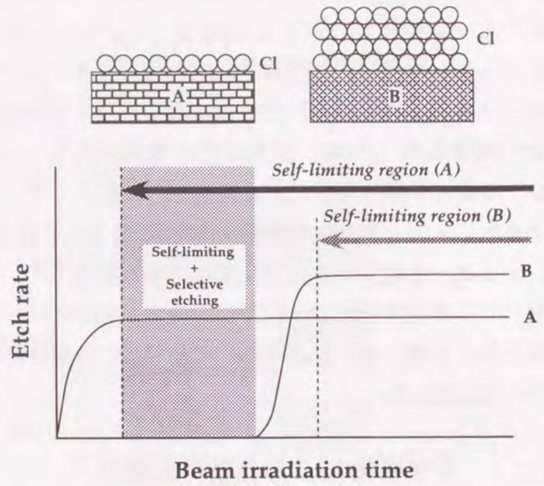


図3-8 多層吸着を利用したデジタルエッチングによる選択エッチング.

多層吸着によって自動停止領域の制御が出来ることになると、図3-8に示すような材料による選択エッチングの可能性がでてくる。すなわち、塩素の吸着しにくい材料Aと吸着しやすい材料Bがあった場合、多層吸着の厚さに差ができることが予想される。両者が塩素によってエッチングが可能であるにしても、Bは多層吸着によってエッチングの開始、更に自動停止特性を得るためにはより長いビームの照射時間が必要になる。従って、ビームの照射時間を短くすれば材料Aのみが自動停止特性を持ち、選択的にエッチングされることになる。以上のように、多層吸着は自動停止特性に多様性を持たせ、選択エッチングなどプロセスへの適用性を向上させる。以下の3-3では、多層吸着した塩素の振る舞いを調べるため速度方程式による解析を行う。

3-3 表面反応過程の解析

3-3-1 従来エッチングの反応速度論

デジタルエッチングにおける新たなモデルを示す前に、比較的よく研究が進められている高エネルギーイオンビームを用いた従来のエッチングにおける解析を示す。GaAs/Cl_2系のエッチングの機構の解析は、系の複雑なRIEやRIBEでは殆ど行われていないが、Cl_2ガスを基板に吹き付けながら別のイオン源から主に不活性元素イオンを照射することでエッチング反応を誘起するIBAEでは、イオンビームとエッチングガスの供給の独立制御が可能である等、系が比較的簡単であることからエッチング機構の解明が進められている [11-16]。特に、ある時間幅でイオンビームをon/offする変調を行い、それに伴う脱離種の量の時間変化を四重極質量分析計（Quadrupole Mass Spectrometer: QMS）によって計測するTOF（Time of flight）法は、イオンビーム誘起エッチング反応過程の理解のための有用な情報を提供している [11-14]。また、反応生成物の脱離量の時間変化はエッチングの反応速度を反映しているため、速度方程式など、適当なモデルに基づく解析と組み合わせることにより反応過程を巨視的に理解することができる。

表3-2にIBAEにおける実験及び解析の主な報告例をまとめる。この表に示すように、反応生成物及びイオンビームの効果について、まだ完全に統一的な見解は得られていない。As系の反応生成物については$AsCl_3$であることが殆ど全体の意見となっているが、Ga系の反応生成物についてはBalooch [12]やAmeen等 [13]が$GaCl_3$と主張しているのに対し、McNevin [11]やO'Brien [14]等は$GaCl_2$であると結論づけている。また、これらの反応生成物の脱離過程におけるイオン照射の効果は、$AsCl_x$については熱的である

表3-2 IBAEにおけるエッチング反応機構の報告例.

	Ion Ion energy (keV)	Etching products	Role of ion beam
McNevin *et al.* ref. [11]	Ar^+ 0.3-3.0	$GaCl_2$	thermal
		$AsCl_3$	thermal
Balooch *et al.* ref. [12]	Ar^+ 3.5	$GaCl_3$	thermal
		$AsCl_3$	thermal
Ameen *et al.* ref. [13]	Ne^+ 1.0	$GaCl_3$	physical sputter
		$AsCl_3$	physical sputter
O'Brien *et al.* ref. [14]	Ar^+ 0.5-1.0	$GaCl_2$	physical sputter
		$AsCl_3$	thermal

とする見解が殆どであるのに対して、以下に測定例を示すように、$GaCl_x$についてはAmeenらとO'Brien等のグループは物理的スパッタリング、その他のグループでは熱的効果としており、二つの考え方に分かれている。反応生成物が熱的効果によって脱離するならば、その速度分布はMaxwell-Boltzmann分布に従う。図3-9はMcNevin等によって報告された、塩素雰囲気中でAr^+ビームのパルス照射を行うことにより脱離する、$GaCl_2$のQMS信号の時間変化である [11]。図中の破線は、塩素を導入しない場合の物理スパッタリングから求めた装置自身の応答特性である。この特性とMaxwell-Boltzmann分布のたたみ込みを行った結果が実線である。実験結果は実線とよく一致して、イオンビームの効果が熱的であることを示していると考えられる。一方、反応生成物が物理スパッタリングによって脱離するならば、脱離種のエネルギーEの分布はMaxewll-Boltzmann分布ではなく、結合エネルギーをUとしてThompson分布$\propto E/(E+U)^3$に従う [17]。図3-10はAmeenによって報告された、塩素雰囲気中でNe^+ビームのパルス照射を行うことにより脱離する$GaCl_2$及び$AsCl_2$のQMS信号の時間変化である [13]。実線は、$GaCl_2$についてはU = 0.7eV、$AsCl_2$についてはU = 1.0eVとしたときのThompson分布で

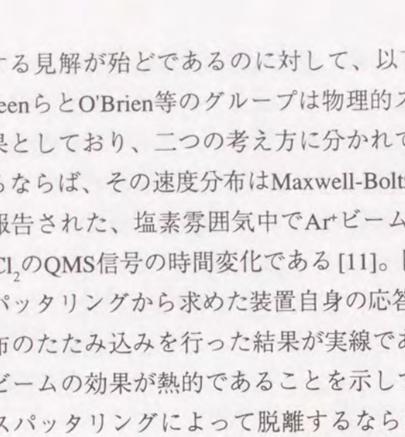


図3-9　　$GaCl_2$のイオン誘起脱離特性. Maxwell-Boltzmann分布（実線）に従う（McNevin等）.

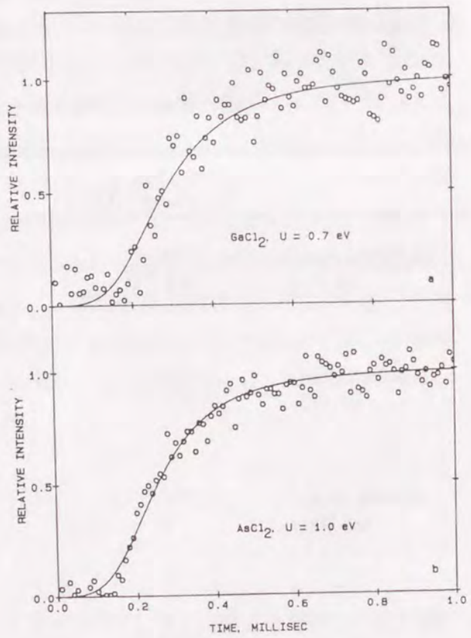


図3-10 $GaCl_2$と$AsCl_2$のイオン誘起脱離特性. Thompson分布（実線）に従う（Ameen等）.

ある。この場合も、実験結果は実線とよく一致してイオンビームの効果が物理スパッタリングであることを示唆している。以上のように、実験条件によってエッチングの機構は様々に変わってくる可能性もあるが、その詳細はまだ分かっていない。

次に、このようにして得られた実験結果を反応速度論に従って速度方程式によって解析を行うには、基本的に以下のモデルが用いられる。エッチング過程は（1）エッチングガスの吸着と（2）反応生成物の生成・脱離に分けられる。例えば、Davis等が示した速度方程式 [15]では、（1）エッチングガスの吸着過程は、

$$N_{Cl_2}\frac{d\theta_{Cl_2}}{dt} = \eta F_0(1-\theta_{Cl_2}) - kN_{Cl_2}\theta_{Cl_2}N_s(1-\theta_{SCl_2}) - \theta_{Cl_2}A, \qquad (3\text{-}1)$$

となる。各パラメータの意味については表3-3にまとめるが、基板表面の塩素の被覆率θ_{Cl2}の時間変化が、右辺第一項の塩素の吸着、第二項の反応生成物の生成、第三項の塩素の脱離の速度のバランスで表されることを示している。次の、（2）反応生成物の生成・脱離過程は、

$$N_s\frac{d\theta_{SCl_2}}{dt} = kN_{Cl_2}\theta_{Cl_2}N_s(1-\theta_{SCl_2}) - \theta_{SCl_2}JCE^m, \qquad (3\text{-}2)$$

となる。この式は、反応生成物の表面被覆率θ_{SCl2}の時間変化が、右辺第一項の反応生成物の生成、第二項のその脱離の速度の釣り合いで表されることを示している。この式の右辺第一項は(3-1)の右辺第二項に等しく、これらの二つの式を解き、実験結果とのフィッティングを行うことにより反応速度等が明らかになる。Baloochのように、これらの過程に加えて反応生成物の脱離に励起過程が含まれると考えたり [12]、表面にGaとAsの組成が1:1でない表面変成層を仮定するモデル [12,16]などもあるが、基本的には(3-1)と(3-2)に類似の式でエッチング過程の解析が行われている。しかしながら、デジタルエッチングにおける多層吸着の効果を調べるのに、これらの従来の速度方程式をそのまま適用すること

表3-3 Davis等による速度方程式の記号の定義.

F_0	Molecular chlorine flux
η	Sticking probability into physisorbed state
k	Dissociative chemisorption rate constant
J,E	Ion beam flux, energy
A	Reemission rate constant of physisorbed chlorine
N_{Cl_2}	Surface state density of physisorbed layer
θ_{Cl_2}	Fractional physisorbed coverage
N_s	Atomic site density at surface
θ_{SCl_2}	Surface fraction of dichloride species
Y_{SCl_2}	Dichloride etch yield (number removed/ion)

は出来ない。なぜならば従来のモデルでは、$\theta_{Cl2} \leqq 1$が仮定されており、塩素が過剰に吸着すること自体が考慮されていないからである。上の式において塩素が最も多く吸着しても$\theta_{Cl2}=1$であり、この場合であっても式(3-1)の第二項は直ちに反応生成物が形成されることを示し、最終的には式(3-2)に従ってエッチングはイオンの照射に対して遅滞なく進む。このことは3-2-3で得られたビームの照射時間に対してエッチングの開始に遅れがあるデジタルエッチングの結果は従来のモデルでは説明できない事を意味している。従って、Clラジカルを用いたデジタルエッチングの場合、$\theta_{Cl2} > 1$を認めた新しいモデルが必要となる。

以下では、デジタルエッチングにおける表面過程のモデルをたてて解析を行うが、特にデジタルエッチングの固有な性質である、エッチング速度の飽和すなわち自動停止特性と、t_{feed}が長い時に観測されるエッチングの開始の遅れをどのようなモデルで説明するかが議論の中心になる。

3-3-2　表面反応過程のモデルと速度方程式

3-2-3で示したように、Clラジカルを用いたデジタルエッチングでは、Cl_2ガスを用いたデジタルエッチングの場合よりも大きい約2/3 ML/cycleの飽和エッチング速度が得られ、またClラジカルの供給時間t_{feed}が大きな場合には、Ar^+ビームの照射時間t_{irr}に対してエッチングの開始に遅れが観測された。このような特性は従来のエッチングにおいては見られないものであり、塩素の多層吸着に起因することを既に示唆した。従来のエッチング法では吸着に引き続いて反応が次々起こっているため、定常状態で多層吸着はないと思われる。交互供給は多層吸着という新たな吸着状態をもたらし、それ故、従来のエッチング法のモデルとは異なる新しいモデルが必要となる。

まず、Clラジカル供給時に塩素はGaAs基板表面に多層吸着し、これは比較的安定であり自然に脱離しないことを仮定した。この多層吸着した塩素は低エネルギーAr^+照射時にGaAs表面へのビームの入射を阻み、エッチング反応を阻害する。しかしこのとき、この多層吸着した塩素はビームによって徐々に脱離していく。そして、吸着量がある臨界値X_c層に達して初めてGaAsと吸着した塩素との間に反応が起こりエッチングが生じる。すなわち、実験結果において観測されたエッチングの遅れ時間は、基板に多層吸着した塩素が徐々に減り、臨界値X_c層に達するまでの時間であったと仮定した。

Clラジカルを用いたデジタルエッチングでは、一連のシークエンスにおける表面状態は図3-11に概念的に示すようになると考えられるが、特にビーム照射による反応過

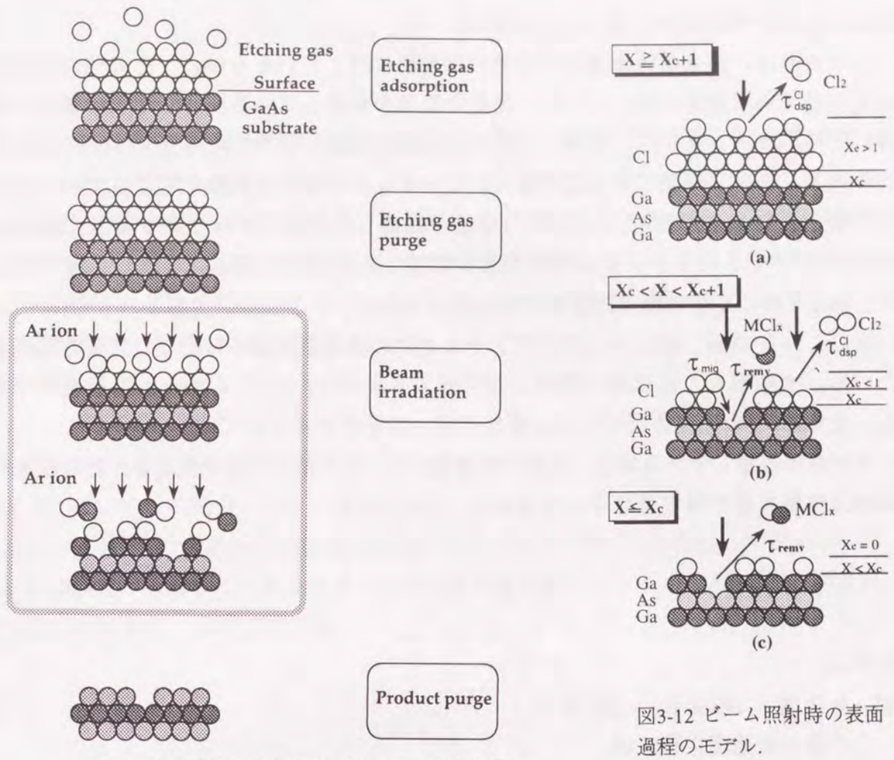


図3-11 多層吸着を利用したデジタルエッチングの1シークエンスの表面過程の概念図.

図3-12 ビーム照射時の表面過程のモデル.

程を調べるために、図3-11の中で枠で囲んであるイオン照射を行っている部分について、基板に吸着した塩素の量をX層として、Xによってエッチング過程を図3-12のように三つに分けた。

(a)基板上に塩素が多量に吸着した場合（$X \geqq X_c+1$）

このときは臨界値よりも多い塩素が吸着しているので、上で説明したようにエッチングは生じない。

(c)塩素が少なく、臨界値よりも少ないとき（$X < X_c$）

この場合、Ar^+の入射と共に直ちに反応が起こり、エッチングが生ずる。ここでBalooch等によって導入された基板表面付近のイオンビーム照射による変成層 [12]は考慮していない。これは、彼らが3.5 keVという高エネルギーのAr^+ビームを用いているのに対し、この実験では十分低エネルギーであるために、エッチング反応が基板表面第1原子層のみで起こると考えられるためである。

(b)(a)と(c)の中間の場合（$X_c < X < X_c+1$）

このときは、塩素の吸着量が部分的にはX_c層に達しているものの、その他の部分ではX_c+1層である場合を示している。X_c層の塩素が吸着している部分では(c)の場合と同様に当然エッチングが起こるが、一方でX_c+1層の塩素が吸着した部分では(a)に示したようにエッチングが生じることが無く、ビームによる塩素の脱離が起こっている。今回のモデルによる解析では、X_c層の塩素が吸着した部分でエッチングが生じbareなGaAs面がでてきたとき、X_c+1層の塩素が吸着した部分から直ちに塩素の拡散が起こり、bareな面にX_c層の塩素が吸着すると仮定した。

次にこれらの(a)、(b)、(c)に従って、それぞれの吸着塩素量に対応した速度方程式をたてる。すなわちこれ以降の解析は全て低エネルギーAr$^+$によるビーム励起過程である。表3-4にこの速度方程式による解析で用いる記号をまとめておく。

まず多層吸着している場合、塩素の吸着量Xを、上で述べた臨界値X_c層とそれ以上の過剰塩素層X_e層の和と考える。すなわち

$$X = X_c + X_e, \tag{3-3}$$

とする。

(a) $X \geqq X_c + 1$の場合　（$X_e \geqq 1$）

この場合の速度方程式は

表3-4 本速度方程式で用いた記号の定義

X	Chlorine amount on GaAs surface
X_c	Critical number of chlorine layer for etching reaction
X_e	Number of excess chlorine layer
X_0	Number of initial chlorine layer
X_{e0}	Number of initial excess chlorine layer
τ_{dsp}^{Cl}	Beam induced desorption time constant of excess chlorine layer
τ_{remv}	Removal time constant of etching product
ER	Etch rate
t_{feed}	Cl radical feed time
t_{irr}	Beam irradiation time
t_{dely}	Etching delay time with respect to beam irradiation

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{1}{\tau_{dsp}^{Cl}}, \tag{3-4}$$

となる。この式は、多層吸着した塩素の表面第1層から塩素が脱離時定数τ_{dsp}^{Cl}で脱離する事によって、塩素の吸着量が減少していくことを示している。右辺の分子の1が多層吸着内部からの脱離を考慮しないことを意味している。またこの式には、多層吸着層によって基板表面へのAr$^+$の入射が阻まれエッチングが起こらないため、エッチングによって消費される塩素の項が入っていない。エッチング速度は従って、

$$ER = 0, \tag{3-5}$$

となる。

(b)$X_c < X < X_c+1$の場合　（$0 < X_e < 1$）

基板の表面積を1、X_c+1層の塩素が吸着している部分の割合をSとし、(1-S)の部分ではX_c層の塩素が吸着しているとする。(1-S)の部分ではエッチングが、Sの部分では脱離が生じているから、速度方程式は

$$\frac{dX}{dt} = -(1-S)\frac{X_c}{\tau_{remv}} - \frac{S}{\tau_{dsp}^{Cl}}, \tag{3-6}$$

となる。右辺第一項が時定数τ_{remv}の反応生成物の脱離、第二項が脱離時定数τ_{dsp}^{Cl}で進む過剰塩素の脱離を示している。エッチング速度ERは、エッチングによって減少して行く塩素の量に比例するであろうから、式(3-6)の第一項をAr$^+$の照射時間によって積分することにより

$$ER = A\int (1-S)\frac{X_c}{\tau_{remv}}dt, \tag{3-7}$$

となる。ここでAは比例定数であり、X_c層の塩素が完全に反応した場合にエッチングされるGaAsの層数を表す。

(c)$X \leqq X_c$の場合　（$X_e = 0$）

この場合、Ar$^+$の入射と共に塩素の吸着している全ての部分で直ちにエッチングが生じる。速度方程式は

$$\frac{dX}{dt} = -\frac{X}{\tau_{remv}}, \tag{3-8}$$

となり、エッチング速度は式(3-7)と異なり

$$ER = A\int \frac{X}{\tau_{remv}}dt, \tag{3-9}$$

となる。

以上のように、塩素の吸着量によって速度方程式が逐一変わってくる。特にビーム照射前の初期塩素吸着量X_0が(c)の$X_0 < X_c$の場合には、

$$X = X_0 \qquad (t = 0), \tag{3-10}$$

のようにX_0を設定することによって式(3-8)は容易に解けて

$$X = X_0 \exp(-\frac{t}{\tau_{remv}}), \tag{3-11}$$

となる。これを式(3-9)に代入して、初期条件

$$ER = 0 \qquad (t = 0), \tag{3-12}$$

のもとで解けば

$$ER = AX_0\left\{1 - \exp(-\frac{t}{\tau_{remv}})\right\}, \tag{3-13}$$

となる。これ以外の多層吸着のシミュレーションでは、吸着塩素量に応じて(a)から(c)でエッチング速度を式(3-5)、(3-7)、(3-9)の順に変える。これらの式の中で未知のパラメータはX_0、X_c、A、τ_{remv}、τ_{dsp}^{Cl}の五つである。このうち臨界値X_cは、多層吸着が始まる塩素層の厚さといえる。ここではこの吸着量を1層と定義し、$X_c \equiv 1$とした。

3-3-3　照射時間依存性の解析

3-3-2節で述べた速度方程式を用いて図3-7に示した実験結果の解析を行った。以下に詳しく述べて行くが、まず$t_{feed} = 0.3$sの場合の実験結果からフィッティングによりτ_{remv}とAを決定した。その後、これらの定数を用いて$t_{feed} = 0.5$sの時の実験結果からτ_{dsp}^{Cl}を求め、最後にこれらのフィッティングにより得られた各定数を用いて$t_{feed} = 0.7$sの場合についてシミュレーションを行い、実験結果との整合性を検証した。

まず、エッチングに遅れのない$t_{feed} = 0.3$sの場合についてフィッティングを行った。この場合は$t_{irr} = 0$からエッチングが始まるため、多層吸着によりエッチングが阻まれる場合は考えなくてもよい。すなわちエッチング速度は式(3-7)と(3-9)を用いてフィッティングできる。図3-13はτ_{remv}を様々に変化させた場合の解析結果である。このときのX_eとτ_{dsp}^{Cl}はそれぞれ0.1層と1.0sとしている。τ_{dsp}^{Cl}の値の妥当性は後のエッチングに遅れのある場合で議論する。臨界値以上の過剰な塩素層X_eを0.1層とした事から分かるように、この層はビームの照射とほぼ同時にX_c層に達する。つまりこのときの初期吸着層はX_cとしてよく、それ故エッチング速度は式(3-13)のX_0にX_cを代入した式で表せることになる。この式はτ_{dsp}^{Cl}を含まず、比例定数Aは実験結果の飽和値に等しくなることから、最終的にフィッティングによってτ_{remv}を一意に決定できる。フィッティングの結果からτ_{remv}を0.25sから10.0sまで変えてみると、2.5sの時が最も良く実験結果と一致していることが分かる。

次にエッチングの開始がビーム照射時間に対して遅れがある、$t_{feed} = 0.5$sの場合についてフィッティングを行う。

Ar^+ビーム照射前の基板上の過剰な塩素の吸着量X_{e0}とτ_{dsp}^{Cl}の間の関係は、式(3-4)を積分することから求められる。ビーム照射前の塩素層の厚さは$X_c + X_{e0}$で表されることと、エッチングが始まるのは吸着塩素層の厚さ$X_c + 1$のときからであることに注意すると、境界条件は$t = 0$で$X \equiv X_0 = X_c + X_{e0}$、エッチング開始までの遅れ時間を$t_{dely}$として$t = t_{dely}$で$X = X_c + 1$となり、

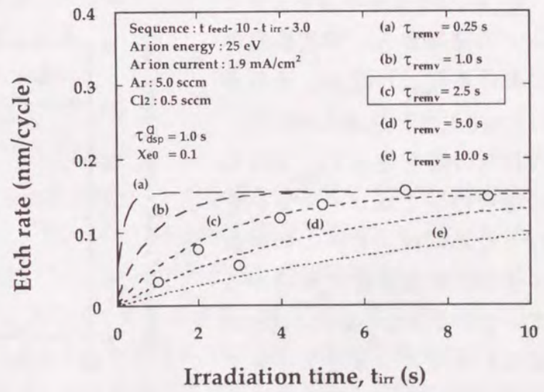


図3-13 $t_{feed} = 0.3$sの実験結果のフィッティングの結果.

$$t_{dely} = \tau_{dsp}^{Cl}(X_{e0} - 1), \qquad (3\text{-}14)$$

となる事が容易に分かる。t_{dely}は実験的に分かりτ_{dsp}^{Cl}が仮定されれば、この式からX_{e0}が求めることが出来る。図3-14は、τ_{dsp}^{Cl}を様々に変化させて実験結果のフィッティングした結果を示す。エッチング速度は式(3-5)、(3-7)、(3-9)を用いて求めている。ここでτ_{remv}は前に求めた2.5sを用いている。τ_{dsp}^{Cl}が3.0sのように長いときには塩素の脱離が遅いために、式(3-6)の第一項が第二項よりも大きくなることから分かるように、X_c+1層目の塩素は脱離するよりむしろエッチングによって消費されていく。すなわち、図に示すようにエッチング速度の立ち上がりがなだらかになり、飽和値が高くなる。一方τ_{dsp}^{Cl}が0.1sのように短い場合は、逆に第二項が重要になりX_c+1層目の塩素はすばやく脱離して行きエッチングに寄与しない。その結果エッチング速度の立ち上がりは鋭くなって、飽和値は低くなる。計算結果は、この中間のτ_{dsp}^{Cl}が1.0sの場合が最もよく実験結果と一致している。このときのX_{e0}は式(3-14)から4層と見積もられる。

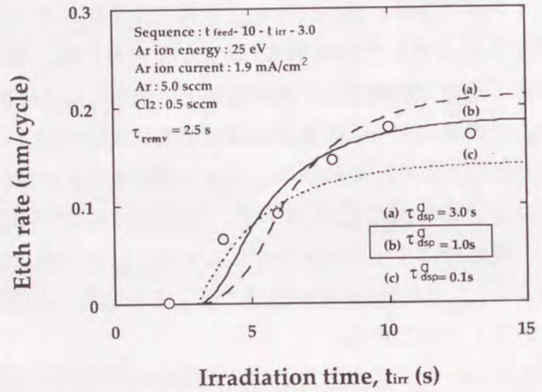


図3-14 t_{feed} = 0.5sの実験結果のフィッティングの結果.

t_{feed}が0.3と0.5sのフィッティングの結果から、本実験条件におけるτ_{remv}とτ_{dsp}^{Cl}は、それぞれ2.5sと1.0sと見積もられた。これらの値を使ってt_{feed}が0.7sの場合のシミュレーションを行うためには、ビーム照射前の過剰吸着塩素量X_{e0}が分かっていなくてはならない。図3-15にこれまでのフィッティングによって得られたt_{feed}に対するX_{e0}の関係を示す。物理吸着す

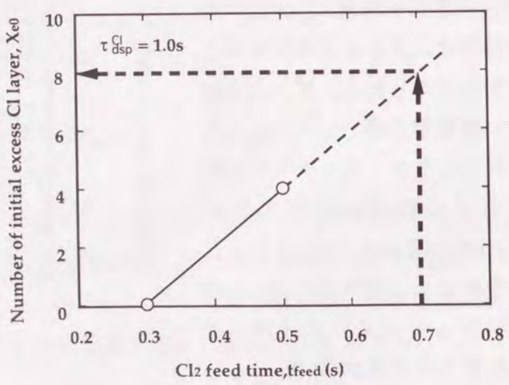


図3-15 過剰塩素層の初期値X_{e0}のt_{feed}依存性.

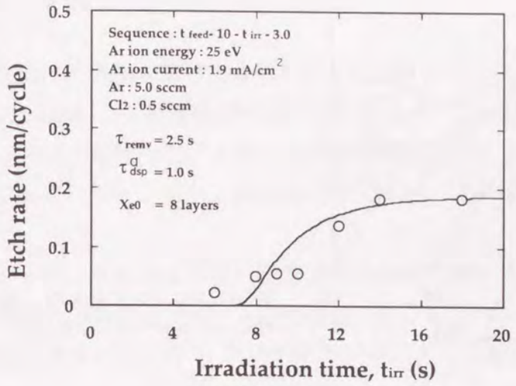


図3-16 t_{feed} = 0.7sのシミュレーションの結果. 実験結果とよく一致する.

る塩素層が吸着時間に比例すると仮定すると、t_{feed}が0.7sについて外挿してみれば矢印で示すようにX_{e0}は8層であると見積もられる。この値を用いてt_{feed} = 0.7sの場合のシミュレーションを行った結果を図3-16に示す。同図に実験結果のプロットも載せておく。この図に示すように、シミュレーションと実験結果はよく一致し、このモデルによってデジタルエッチング特有のビーム照射時間に対する飽和、すなわち自動停止機構とエッチング開始の遅れをよく説明できることが分かる。

3-2-1で述べたAsakawa等のClラジカルを吸着させた後通常のRIBEを行うとエッチング深さが著しく減少することを示した実験結果は、RIBE開始後しばらくはエッチングが生じない時間があることが本モデルから予想される。塩素がエッチングを促進するにもかかわらず、吸着量が多くなるとこのようにエッチングを妨げる効果は、FIBを用いたIBAEでもOchiai等によっても確認されており[18]、塩素の高圧下・高供給下では多層吸着層は考慮すべき要素であるといえる。

3-3-4 供給時間依存性のシミュレーション

図3-17はこれまでに得られたパラメータを用いて、t_{irr}を様々に変化させた場合についてエッチング速度のt_{feed}依存性のシミュレーションを行った結果である。t_{irr}=7sのようにAr+の照射時間が短い場合、t_{feed}が短いうちはエッチング速度の増加が見られるが、その後直ちに減少し最終的に0になる。このエッチング速度の減少はt_{feed}の増加に伴って多層吸着した塩素がエッチングを妨げることを意味している。一方t_{irr}が長くなると、t_{feed}の増加に伴うエッチング速度の減少の前に飽和領域が見られる。この飽和領域は、多層吸着した塩素が、脱離またはエッチングによって全て費やされたことを意味し、

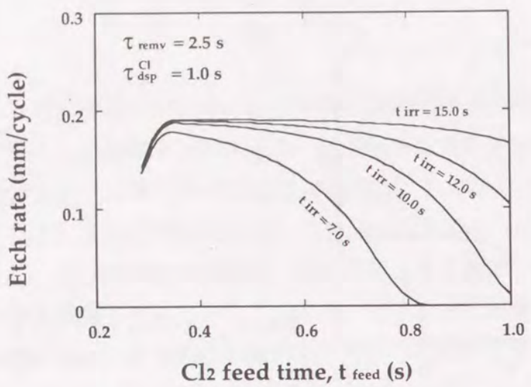


図3-17 エッチング速度のt_{feed}依存性のシミュレーションの結果.

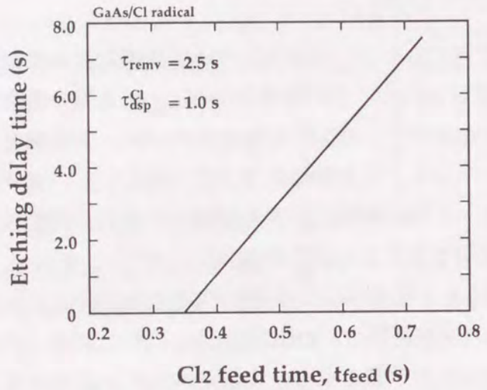


図3-18 GaAsのエッチング開始遅れ時間のt_{feed}依存性.

自動停止領域を示している。その飽和値はこれまでに得られている約2/3ML/cycleとなる。この自動停止領域の下端は、塩素の供給律速が終わる供給量を意味するためt_{irr}に依存しない。一方、自動停止領域の上端はAr^+ビームの照射律速が始まる供給量で決定される。

t_{feed}はこのような飽和特性に加えて、ビームの照射に対するエッチングの開始時間を決める要素となる。図3-18は、t_{feed}に対するエッチングの開始の遅れ時間t_{dely}を示す。本モデルでは図3-15に示したように、多層吸着塩素層の厚さX_{c0}はt_{feed}と比例関係にあることを仮定しているため、式(3-14)によりt_{dely}は結局t_{feed}に比例することになる。遅れ時間の特性は材料によって異なると考えられ、この違いが3-2-3で述べた選択エッチングにつながる。すなわち、塩素が吸着しにくい材料と、吸着しやすく多層吸着が起こりやすい材料では、同じt_{feed}でもエッチングの開始の遅れ時間に差が生じてt_{irr}に対する自動停止領域が異なってくるため、選択エッチングが可能になる。

3-5 結言

自動停止機構の基礎的な特性として、エッチングガスの吸着状態依存性を調べるために、GaAs上で吸着確率の高いエッチングガスであるClラジカルを用いて、デジタルエッチングを行った。また、速度方程式によるエッチング特性のフィッティング及びシミュレーションによる解析を行った結果、次の結論を得た。

1. エッチングガスを多層に吸着させた場合であっても、デジタルエッチングがエッチングガスの供給量とビームの照射量に依存しないエッチング速度を得た。すなわち、多層吸着が起こってもデジタルエッチングが自動停止機構を持つことを明らかにした。

2. 塩素を多層吸着させたGaAsのデジタルエッチングにおける、自動停止機構が働くエッチング速度は、およそ2/3 ML/cycleであり、Cl_2ガスを用いた場合よりもエッチング速度が上昇することを明らかにした。

3. Clラジカルの供給時間が長くなると、ビームの照射時間に対してエッチングの開始に遅れが生ずることを見いだした。すなわち、塩素はエッチングを促進するだけでなく、供給条件によってはエッチングを妨げる効果があるが、ビームの照射時間を十分に設けることで自動停止特性が得られる。

4. GaAs上に多層に物理吸着した塩素層は安定であり、イオンの照射を妨げエッチングを阻害すること、この層がイオン誘起脱離して、ある臨界膜厚に達して初めてエッチングが生ずることを仮定したモデルを提案した。このモデルに基づく速度方程式による解析により、エッチングの自動停止特性、ビームの照射時間に対するエッチング開始の遅れなどの特性がよく説明できることを示した。

5. 自動停止機構がエッチングガスの吸着状態の違いにより多様性を増し、選択エッチングの可能性が示されるなどプロセスへの適用性が向上した。

参考文献

[1] T. Meguro, M. Ishii, H. Kodama, M. Hamagaki, T. Hara, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2216.

[2] M. Ishii, T. Meguro, H. Kodama, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2212.

[3] K. Asakawa and S. Sugata: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L156.

[4] R. H. Burton and G. Smolinsky: J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1599.

[5] K. Asakawa and S. Sugata: *Proceedings of Symposium on Dry Process*, 1985, pp. 138.

[6] K. Asakawa and S. Sugata: J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 677.

[7] D. G. Lishan and E. L. Hu: J. Vac. Sci. Technol. B 8 (1990) 1951.

[8] D. G. Lishan and E. L. Hu: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1667.

[9] 浅川潔, 菅田純雄: 応用物理 54 (1985) 1136.

[10] 浅川潔: GaAsのドライエッチング, 西沢潤一編 半導体研究25, 工業調査会.

[11] S. C. McNevin and G. E. Becker: J. Appl. Phys. 58 (1985) 4670.

[12] M. Balooch, D. R. Olander and W. J. Siekhaus: J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1986) 794.

[13] M. S. Ameen and T. M. Mayer: J. Appl. Phys. 63 (1988) 1152.

[14] W. L. O'Brien, C. M. Paulsen-Boaz and T. N. Rhodin: J. Appl. Phys. 64 (1988) 6523.

[15] R. J. Davis and E. D. Wolf: J. Vac. Sci. Technol. B 8 (1990) 1798.

[16] T. Kosugi, H. Iwase and K. Gamo: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 3051.

[17] M. W. Thompson: Phil. Mag. 4 (1967) 377.

[18] Y. Ochiai, K. Gamo and S. Namba: J. Vac. Sci. Technol. B 3 (1985) 67.

第4章　光化学反応によるデジタルエッチングの反応過程の制御

4-1　緒言

半導体加工プロセスにおいて光化学反応を適用した例は、Siの結晶成長中に高圧水銀ランプを照射することにより、成長可能な基板温度の閾値が光を照射しない場合に比べて約40℃減少することを明らかにした、1968年のNishizawa等による報告[1]が最初であると言われている。このような光励起プロセスは、超LSI（Large Scale Integrated Circuit）の微細化が特に著しくなった1980年代に入ってから急速に注目されだした[2,3]。特にレーザーを用いたプロセスは、従来のプロセスに比較して（1）低温反応であること、（2）低損傷プロセスであること、（3）特定の分子の選択励起により化学反応の選択性があること、（4）直接描画が出来る（空間分解能が高い）こと等の特長があり、超LSI等の作製に必要な微細加工に有効であることから精力的に研究が進められた。1990年代半ばとなった今日では、微細加工として要求されるサイズは、光を用いた場合の空間分解能では十分といえないところに到達しつつあるために直接描画の魅力は薄れてきているが、上述のその他の特長はいずれも、今後要求される原子層オーダーの極微細加工においても極めて有利であるといえる。

これまでに、電子線や低エネルギーAr^+等の荷電粒子を用いたデジタルエッチングが、自動停止機構により原子層オーダーの加工制御性を持つことを明らかにしてきた[4-8]。一方第2章で述べたように、デジタルエッチングの素過程となる化学アシスト効果は、荷電粒子ばかりでなく光子を用いても期待できる。このことはレーザーを用いたデジタルエッチングが可能であることを示している。反応を誘起するビームにレーザーを用いることができれば、デジタルエッチングが自動停止機構による利点と、上述の光励起プロセスの特長を併せ持つことが期待される。特に、従来の光エッチングにおいては、低損傷性[9,10]や直接描画による加工[10-13]が主に論じられ、光化学反応による反応経路の選択を利用した例はこれまでなかった。レーザーを用いたデジタルエッチングにおいて反応過程の制御に成功すれば、光化学反応を原子層オーダーの反応制御という形で積極的にエッチングにおいて活用できるようになり、光励起プロセスの新しい展開としても、自動停止機構の機能性の向上という意味でも非常に意義深い。また最終的には、表面第1原子層のみの選択反応、すなわちデジタルエッチングによる理想的な原子層単位のエッチングへの足掛かりの一つになると考えられる。

この章では、大きく分けて二つのことを示す。一つは反応を誘起するビームとして

レーザーを用いても、デジタルエッチングが自動停止機構により原子層オーダーの加工制御性を持つことである。もう一つは、レーザーの波長を変化させることにより自動停止特性の制御が可能であり、光化学反応をエッチングの原子層オーダーの反応制御に利用できることである。まず4-2では、GaAs/Cl_2系の従来のレーザーエッチングについて概観し、レーザーのエッチング反応での役割を論ずると共に、デジタルエッチングにおける反応過程の制御の可能性を検討する。次の4-3では、KrFエキシマレーザーを用いたデジタルエッチングを行った結果[14]を述べ、反応を誘起するビームとして光を用いても自動停止機構をもつエッチングが可能であることを明らかにする。4-4では、新たに開発された可変波長UVレーザー [15]を使ったデジタルエッチングを行い、KrFエキシマレーザーを用いた場合のエッチング特性と比較をすることによって、デジタルエッチングにおいて光化学反応による反応過程の制御が可能であることを示す。4-3及び4-4の結果は、光化学反応に加えて熱反応もエッチング過程に含まれることを示唆する。そこで4-5では、デジタルエッチングにおけるレーザー照射による熱効果を議論する。熱拡散方程式を使った解析では、熱反応も十分起こり得ることが見いだされる。この一見矛盾する結果は、エッチング反応の過程の詳細な解析とミクロな機構の理解が必要であることを示し、第5章の反応機構の解明への方向付けとなる。最後に4-6で結言を述べる。

4-2 従来のエッチングにおける光の効果

従来のGaAs/Cl_2系のレーザーエッチングは光源に主にエキシマレーザーを用い、193 nm （ArF）、248 nm （KrF）、308 nm （XeCl）等の紫外波長域を中心に行われている[16-24]。エキシマレーザーはパルスレーザーであるため、パルスとパルスの間のCl_2の基板表面への吸着がエッチング特性に影響を及ぼす。Cl_2ガスのGaAsへの吸着・反応過程は、Haのモデル [25]によれば、

$$GaAs(s) + 2Cl_2(g) \rightarrow GaCl_x(s) + AsCl_x(s),\ x = 1,2 \quad \text{(fast process)}, \tag{4-1}$$

$$GaCl_x(s) + AsCl_x(s) + Cl_2 \rightarrow AsCl_3(g) + GaCl_3(s), \tag{4-2}$$

$$GaCl_3(s) \rightarrow GaCl_3(g) + \text{free-surface site} \quad \text{(slow process)}, \tag{4-3}$$

となり、エッチングは3段階の過程によって進む。とくに、反応を律速しているのは蒸気圧の低い$GaCl_3$が基板表面から脱離する過程であることを式(4-3)は示している。Maki等は、MBEのチェンバーを用いて低圧Cl_2ガス雰囲気中（≦5 × 10^{-3} Torr）でArFエキシマレーザーによるエッチングを行い[19]、エッチング特性がHa等のモデルによってよく説明できることを示している。図4-1はMaki等によって報告された、エッチング速度のレーザーの繰り返し周波数依存性である。エッチング特性は図中に表すようにregime 1から3の3つの領域に分かれる。regime 1はレーザーの繰り返し周波数が高いためにレーザーのパルス間隔が短く、この短時間の間に式(4-1)の吸着過程によってできた価数の低い反応生成物をレーザーが脱離させる。繰り返し周波数が低くなるに従ってレーザーのパルス間隔が長くなるために式(4-2)の吸着過程が生じるようになり、次第に式(4-3)の脱離過程がエッチングを律速し始める。Cl_2の$GaCl_x$(s)および$AsCl_x$(s)サイトへの拡散はLangmuir-Hinshelwood則により、拡散定数をDとして$\sqrt{(D/t)}$に比例するため、エッチング速度は図に示すようにregime 2で$t^{-1/2}$に比例して減少する。更に繰り返し周波数が低くなるとエッチングは全て式(4-3)に示す反応に従って起こるため、エッチングは表面を覆う$GaCl_3$の量で反応が律速されregime 3に示すように再び飽和傾向を持つ、としている。

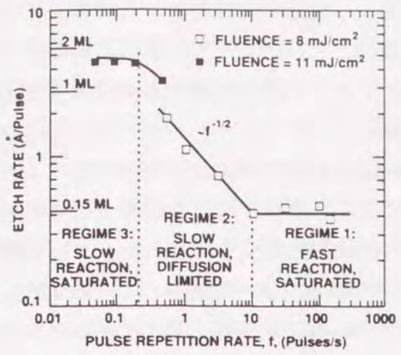


図4-1 エッチング速度のレーザーの繰り返し周波数依存性（Maki等）.

このような吸着・反応過程に対する光の効果は、波長によって変わることが考えられる。Tejedorは、波長193nmのArFエキシマレーザーを用いて、Cl_2ガス雰囲気中（～1 Torr）のGaAsのレーザーエッチングにおける光の効果について論じている [24]。彼らは、図4-2に示すようにエッチング速度が雰囲気のCl_2の圧力に対して3/2の反応次数を持つことを示した上で、この結果が、Cl_2の光解離によって気相中に生成されたClラジカルが、基板表面に形成された$GaCl_2$と式(4-2)に従って化学反応を起こし$GaCl_3$を生成するため、と説明している。すなわち、193 nmの波長あたりでは、

$$Cl_2 + h\nu\ (193\ \text{nm}) \rightarrow 2Cl, \tag{4-4}$$

の光解離が、エッチング反応を促進すると述べている。また、エッチング反応の活性化エネルギーをアレニウスプロットから7.8 kcal/molと見積もり、Haによって示された熱エッチングにおける14.2 kcal/mol [25]や、XeClを用いたレーザーエッチングにおいて報告された11.8 kcal/mol、$GaCl_3$の蒸発エンタルピーにより得られる11.4 kcal/mol [26]等

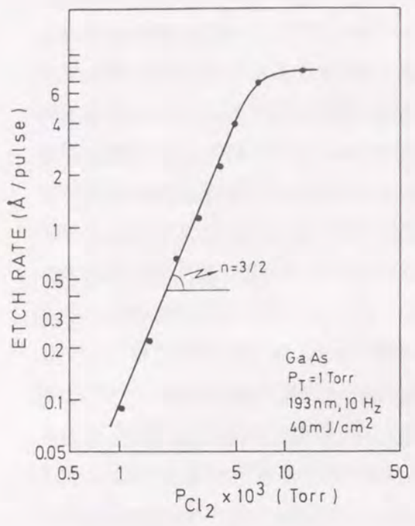


図4-2 エッチング速度の塩素圧力依存性. 3/2の反応次数を持つ（Tejedor等）.

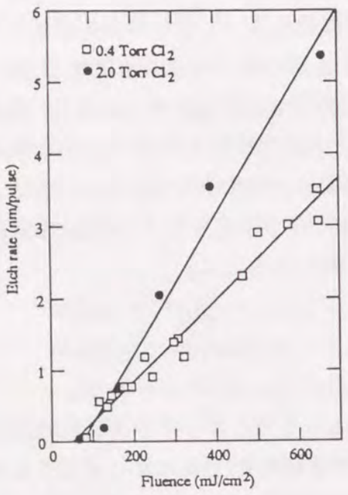


図4-3 エッチング速度のレーザー照射密度依存性（Berman等）.

より著しく小さいことから、この波長では基板表面上の$GaCl_3$を光化学的に励起し式(4-3)をアシストする可能性もあると考察している。

Foulun等は波長248nmのKrFエキシマレーザーによる光エッチングを行うとともに一次元の熱拡散方程式を解き、レーザー照射による熱効果について議論している [23]。彼らは15nsのパルス幅を持つKrFエキシマレーザーの場合、照射密度350mJ/cm²で基板表面最高温度はGaAsの蒸発温度である2073Kに達することを計算により見積もり、レーザー照射による昇温効果が十分あることを示した。実験ではエッチングは照射密度100mJ/cm²付近に閾値を持ち、蒸発温度に相当する350mJ/cm²付近までエッチング速度は増加する傾向を示している。この高いエッチングの閾値は、レーザーのパルス間にエッチング室内の残留物の影響により基板表面に酸化物が形成されるため、と説明している。いずれにしても、Haのモデルによる Ga塩化物や酸化物などの蒸気圧の低い表面上の反応生成物を、レーザー照射による熱により脱離させることがKrFエキシマレーザーによるエッチングの主な機構であると結論づけている。

Berman等は波長308nmのXeClエキシマレーザーを用いてGaAsのCl_2ガス（数Torr）下でのレーザーエッチングを行っている [18]。その結果、図4-3に示すように、エッチング速度は前述のFoulunによるKrFエキシマレーザーを用いたエッチングの場合と同様、レーザーの照射密度50-100mJ/cm²付近にエッチングの閾値を観測した。しかしながらエッチング開始後は、エッチング速度は照射密度に対して比例関係をもって上昇する事を明らかにした。閾値付近の照射密度である58mJ/cm²は基板温度は計算により580K程度と見積もられ、$GaCl_3$の蒸発温度473Kにほぼ対応している。従って式(4-3)の反応をレーザー照射による熱が促進している可能性があるものの、閾値後のエッチング速度の直線的な上昇は熱効果だけでは説明できず、熱的な効果と基板中のキャリア生成などによる光化学的な効果の複合的な過程によりエッチング起こっているものと予想している。

以上のように従来のGaAs/Cl_2系レーザーエッチングについて詳細な反応機構は分かっていないものの、熱的な効果に加え、気相中のエッチングガスの励起、基板の励起など光化学反応が働いていることが実験的に示唆されており、これらを利用した反応過程の制御は基本的に可能であると思われる。デジタルエッチングの場合、以下に述べるように、安定したエッチングガスの吸着層の存在により、光化学反応を利用した反応過程の制御が従来の光エッチングより行い易いことが期待される。

Brownによれば2eVの光子により0.2 mJ/cm²の照射密度で瞬間的にSiを励起した場合、図4-4に示すように6×10^{22}/cm³の濃度のキャリアが表面近傍に励起される [2]。このキャリアは10^{-11}s後には6×10^{20}/cm³程度までオージェ過程（τ_{Auger}）により濃度が減少する。また、キャリアの持つエネルギーは電子-フォノン相互作用（$\tau_{e\text{-}phon}$）により10^{-11}～10^{-12}s程度で熱に変換される。すなわち、短パルスでレーザーを照射した場合この程度の時間のあと、光のエネルギーの99%は熱エネルギーに変わる。$\tau_{g\text{-}s}$は500Torrの圧力下でSi基板に衝突する気相中のガス分子の頻度である。$\tau_{g\text{-}s}$は10^8/s程度であり、時間スケールから考えて光により基板中に励起されたキャリアとの相互作用は殆ど起こらず、気相中から入射する分子ガスは主に熱効果を受けることになる。これに対し、レーザーを照射する前から基板上に存在する吸着分子は寿命が短時間である励起キャリアと相互作用を起こす確率が高い。デジタルエッチングの場合、エッチングガスを十分に吸着させた状態でレーザーを照射するため、基板励起効果を受けやすく、光化学反応を利用するのに適していると言える。

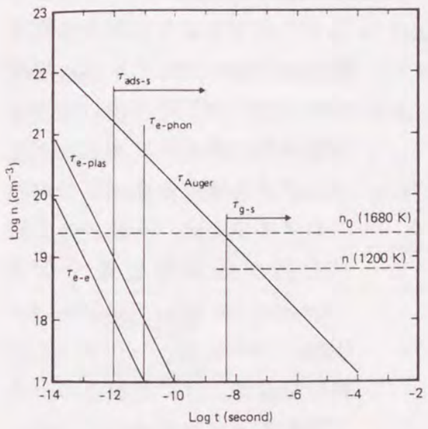


図4-4 2evの光子によりSi表面を励起した場合の、オージェ再結合過程によるキャリア濃度の変化（Brown等）.

Osgood等は、塩素を85Kの低温でGaAs(110)上に多層吸着させた後、193、248、351nmのそれぞれの波長のレーザーを照射することによる反応過程をTOF（Time of flight）で調べている[20,21]。その結果、多層吸着した塩素の吸収がある193nmの反応が著しく速いことを見いだし、実際のエッチングにもこの波長を適用している[22]。デジタルエッチングの場合、レーザー照射時に気相中にエッチングガスがないため、気相中の光化学反応は利用できない。しかしながら、基板表面に十分なエッチングガスの吸着層が存在することにより、上述の基板励起ばかりでなく、Osgood等の例にみられるような吸着層自身の励起効果を反応過程の制御に利用できる可能性がある。

4-3　レーザーを用いたデジタルエッチングの自動停止特性[14]

4-3-1　実験装置と実験条件

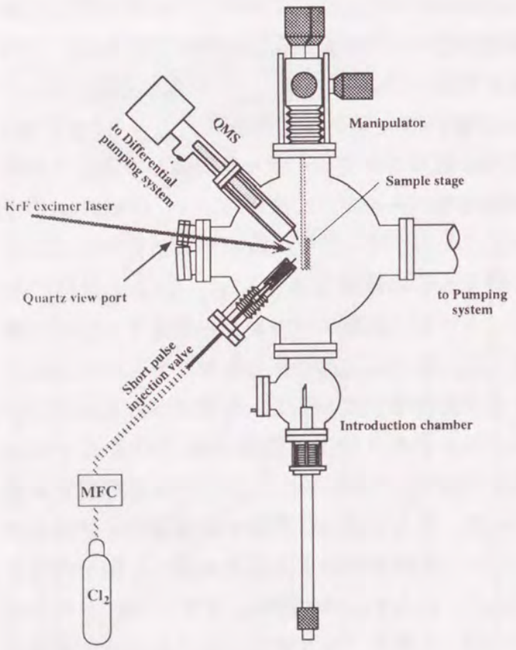


図4-5 KrFエキシマレーザーを用いたデジタルエッチングの実験装置概略図.

実験は前章まで用いていた電子線励起プラズマ（Electron Beam Excited Plasma: EBEP）に代わり、図4-5に概略を示す装置を新たに作製して行った。装置の全体像を図4-6に示す。エッチング室は油拡散ポンプと液体窒素トラップにより実験前に真空度～10^{-9} Torrに達している。基板はエッチング室の中央に紙面と垂直方向に置かれており、エッチングガス導入用高速応答バルブのノズル方向、一段の差動排気を持つ四重極質量分析計（Quadrupole Mass Spectrometer: QMS）の中心軸、レーザーの光軸の交点が、ほぼ基板上の一点となるように設計されている。高速応答バルブは基板の法線に対して45度の方向に位置し、

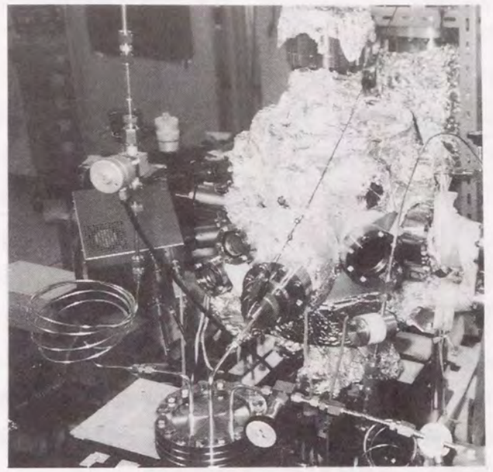


図4-6 実験装置の全体図.

エッチング室を高真空に保つために基板からおよそ5 cmの距離まで近づけて局所的なエッチングガスの供給を行っている。バルブのノズル径とノズル長は、それぞれ0.8 mmと10 mmである。バルブ開閉部前のCl_2ガスライン内の圧力は1.35 kg/cm^2 である。QMSは、チェンバー内に導入するCl_2ガスの量をモニターするために用いている。反応を誘起するレーザーは合成石英窓を通して基板に照射している。

実験条件を表4-1にまとめる。反応を誘起するビームは波長248 nmのエキシマレーザーを用いている。レーザーの繰り返し周波数は、1から160 Hzの間で変化させた。レーザーのパルス幅はおよそ10 nsである。使用した基板は(100)方位n型GaAs（1 × 10^{18}/cm^{3}Siドープ）である。基板の前処理はトリクロロエチレンとメタノールによる有機洗浄を行っている。実験中の基板温度はspontaneousなエッチングを避けるために室温に保った。デジタルエッチングのシークエンスは図4-7に示すように、100 μsの高速応答バルブによるCl_2ガスの導入、6sの空間中の残留Cl_2ガスの排気、レーザーの照射を

表4-1 KrFエキシマレーザーを用いたデジタルエッチングの実験条件.

Etching gas	Cl2 molecule (adiabatic expansion)
Energetic beam	KrF excimer laser wavelength : 248 nm laser power : 0-38 mJ/cm^2 repetition rate : 1-160 Hz pulse width : 10 ns
Substrate temperature	R. T.

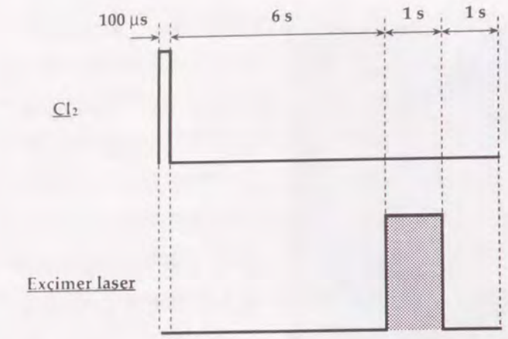


図4-7 KrFエキシマレーザーを用いたデジタルエッチングのシークエンス.

1s、反応生成物の排気を1sとした。エッチング速度はこれまでのデジタルエッチングと同様、上述のシークエンスを1サイクルとして、サイクルあたりにエッチングされた深さとして定義している。エッチング深さは表面粗さ計、または干渉顕微鏡で評価している。

4-3-2 KrFエキシマレーザーを用いたデジタルエッチング

図4-8はKrFエキシマレーザーの照射密度に対するエッチング速度の変化である。このときのレーザーの繰り返し周波数は100 Hzで一定である。この図から分かるように、照射密度が13 mJ/cm²以下ではエッチングは起こらず、エッチングの開始に閾値がある。この閾値以上でエッチング速度は急激に増加し、最終的に20から33 mJ/cm²の間で照射密度に関係なく一定のエッチング速度で飽和する。このときの飽和値はおよそ0.2 nm/cycleであり、GaAsの約2/3 分子層（monolayer: ML）に相当する。エキシマレーザーは大出力で照射面積が大きいという利点があるが、反面、発振の安定性は高いとは言えず微細加工技術に応用する上での問題点となることが予想されていた。しかしながらこの結果は、デジタルエッチングに適用する場合は

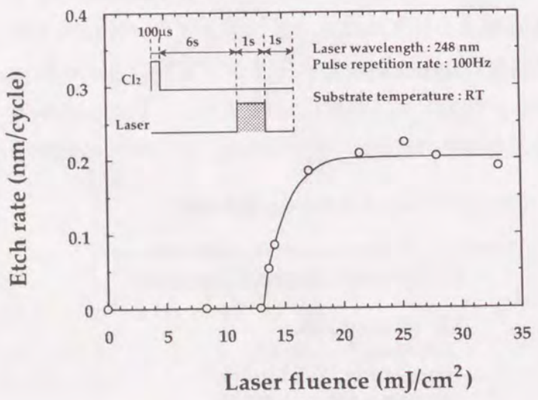


図4-8 エッチング速度のレーザー照射密度依存性.
約20mJ/cm²以上でエッチング速度が飽和する.

ビームの安定性に関係なく原子層オーダーの加工が可能になることを示している。また、通常のレーザーエッチングにおいてはエッチング速度がレーザーの照射密度に依存するため、エッチング形状はレーザーのビーム形状を反映することが知られている[10,27]。図4-8に示したように、デジタルエッチングではエッチング速度がレーザーの照射密度に依存しないことは、エッチング形状がレーザーのビーム形状を反映しない平坦な頂上を持つ形状になることを意味している。このような特長は、既にレーザーALE（Atomic Layer Epitaxy）において報告されているが[28,29]、デジタルエッチングについても実際にエッチング形状は平坦な面を持つことを観測している。

図4-9は、(a)図4-8における自動停止領域の照射密度（28 mJ/cm²）と(b)それ以上の照射密度（38 mJ/cm²）でデジタルエッチングを行った後のGaAs表面の走査電子顕微鏡(Scanning electron microscope: SEM）写真である。自動停止領域では図4-9 (a)に示すように凹凸のないなめらかな面が得られたのに対し、図4-9 (b) で観測されたような荒れた表面が、高いレーザー照射密度でエッチングを行った場合に観測された。このGaAs表面の荒れはアブレーションに起因するものと考えられる。これらの結果は、エッチング速度が飽和する領域では吸着塩素が全て反応して自動停止機構が得られたのに対し、更に高い照射密度では塩素の吸着した表面原子ばかりでなく、アブレーションにより基板原子が脱離し始め、自動停止の条件を満足しなくなることを示している。

図4-10はエッチング速度のKrFエキシマレーザーの繰り返し周波数依存性を示す。図中のシークエンスから分かるように、レーザーの照射時間は1sで一定であることから、横軸に示した繰り返し周波数は、1シークエンスで照射するレーザーのパルス数と言い換えることができる。この図に示すように、33 mJ/cm²のように高いレーザー照射密度においては25 Hzのような低い繰り返し周波数からエッチング速度は飽和する。この飽和値はおよそ2/3 MLであり、図4-8で得られた飽和値と一致する。照射密度が16 mJ/cm²の場合、エッチング速度はレーザーの繰り返し周波数と共に増加し、最終的におよそ2/3 MLで飽和する傾向を持つ。最後に13.5 mJ/cm²のレーザー照射密度が低い場合、エッチング速度の繰り返し周波数に対する増加は更に緩やかになることが分

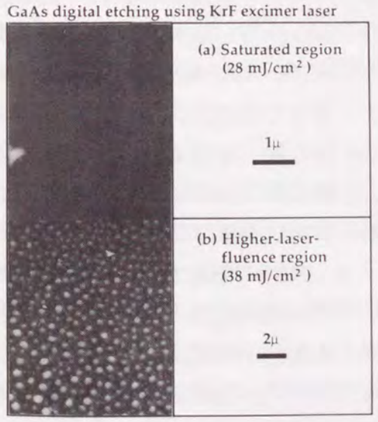


図4-9 レーザーの照射密度が(a)28mJ/cm²と(b)38mJ/cm²の場合のエッチング後の表面SEM写真.

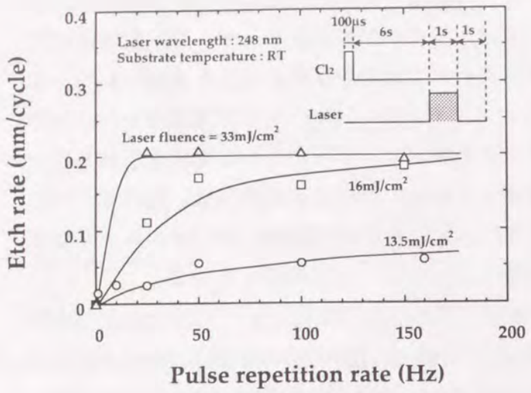


図4-10 エッチング速度の繰り返し周波数依存性.

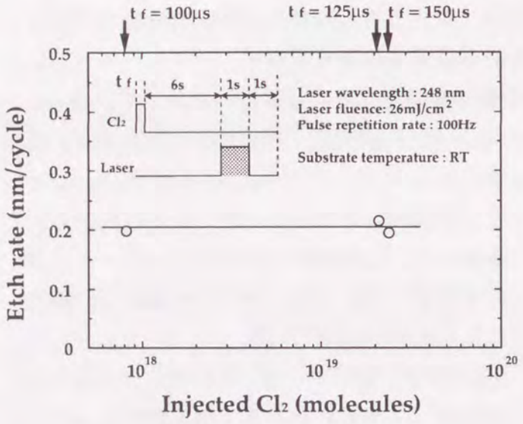


図4-11 エッチング速度のCl_2ガス供給量依存性.

かる。これらの結果は、レーザーの照射密度が減少するにつれて、より多くのレーザーパルスがエッチング速度の飽和のために必要となることを示しており、デジタルエッチングの表面過程から考えると次のように説明される。照射密度が小さな場合、繰り返し周波数が低ければ、1s間で吸着した塩素を完全に反応させるには照射量が十分でなくなり、吸着した塩素の一部分はレーザー照射の後に基板上に残る。従ってエッチング速度が減少することになる。しかしながら、繰り返し周波数が高くなるにつれて、GaAsと塩素の反応及び反応生成物の脱離を完全に行われるようになるため、エッチング速度は上昇・飽和する。一方、照射密度が大きいならば、低い繰り返し周波数であっても表面に吸着した塩素を全て反応させることができ、低周波数からエッチング速度の飽和が観測される。

図4-11はCl_2ガスの供給量に対するエッチング速度の変化を示す。このときのレーザー照射密度と繰り返し周波数は、それぞれ26 mJ/cm²と100Hzである。この条件は図4-8における自動停止領域に相当する。Cl_2ガスの供給時間は100から150 μ sの間で変化させた。供給されたCl_2ガスの量はエッチングガスの導入時のQMS信号の強度から見積もった。実験結果から、Cl_2ガスの供給量が8×10^{17}から2×10^{19}分子の非常に広範囲にわたって、エッチング速度が約2/3 ML/cycleの一定値になることが分かる。

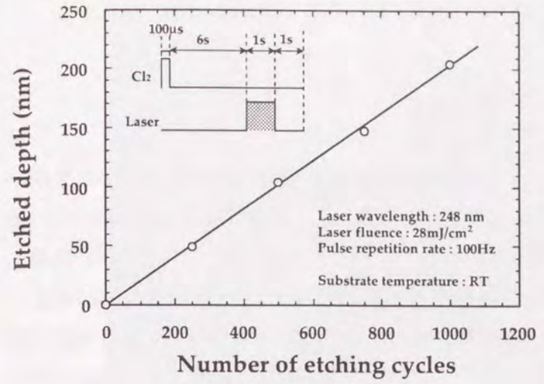


図4-12 デジタルエッチングのサイクル数に対するエッチング深さの変化. エッチング深さはサイクル数に比例する.

以上のように、エッチング速度がレーザー照射密度、レーザーの繰り返し周波数、Cl_2ガスの供給量などの実験パラメータに依存しないことが実験により明らかになった。このことは、これらの実験条件の範囲でKrFエキシマレーザーを用いたデジタルエッチングが自動停止機構を持つことを示している。

図4-12はデジタルエッチングのサイクル数に対するエッチングされた深さの変化である。レーザー照射密度と繰り返し周波数は、それぞれ28 mJ/cm²と100 Hzとした。エッチングされた深さはデジタルエッチングのサイクル数に比例し、エッチングの開始に遅れは認められなかった。このことは、自然酸化膜などのGaAs表面の汚染の影響はなく、レーザーを用いたデジタルエッチングでもサイクル数により原子層オーダーの加工制御が可能であることを示している。

前章では、エッチングガスにClラジカル、反応を誘起するビームにAr^+を用いることで約2/3 ML/cycleの飽和エッチング速度を得た。Clラジカルは GaAs上で吸着確率が高いため多層吸着を起こすことが知られている [30]。第2章のCl_2ガスによるデジタルエッチングのように化学吸着のみで多層吸着塩素がない場合、エッチング速度はおよそ1/3 ML/cycleとなるのに対し、このような場合は、多層吸着塩素のうち塩素の一部がエッチング反応に寄与し、エッチング速度が増加する。今回の高速バルブを用いたCl_2ガスの導入では断熱膨張的になるために、並進エネルギーが増して吸着確率が増加する結果 [31-33]、Clラジカルの場合と同様、塩素は基板上で多層吸着していると考えられる。この吸着状態で約2/3 ML/cycleのエッチング速度が得られていることは、波長248 nmのレーザー照射においても多層吸着塩素層の一部がエッチング反応に寄与し、エッチング速度が増加したものと考えられる。Ar^+を照射した場合とほぼ同じ2/3ML/cycleのエッチング速度が得られたことは、多層吸着した塩素のエッチング反応への寄与に何らかの律速過程が含まれる可能性があるが、現在の所、その詳細な機構は明らかではない。

4-4　自動停止特性の波長依存性

4-4-1　可変波長UVレーザーシステム

4-4では、光源としてTi:Sapphireレーザーを基本波にした波長可変UVレーザーを用いて、デジタルエッチングにおける自動停止機構の波長依存性を明らかにする。この波長可変UVレーザーは、近年、理化学研究所レーザー科学研究グループにおいて開発したレーザーであり、波長が198から300 nmの間の紫外域のレーザー光を連続的に得ることができる[15]。エッチングにおいて光化学的な反応を利用した反応経路の選択が積極的に議論されてこなかった理由の一つに、紫外域の連続的な波長の光を得るための強力な光源が殆どなかったという技術的な問題点がある。すなわちこれまでのレーザーエッチングは4-2で述べたような単一波長による実験が多く、シンクロトロン放射を利用した真空紫外域のエッチング[34]を除いて連続的な波長範囲でエッチングを行う事が困難であり、反応経路の制御を活用するには制約が大きかった。一方、この可変波長UVレーザーは紫外域のレーザー光を連続的に得られる事から、光化学反応の詳細な特性を明らかにするための強力な道具となることが期待される。ここでは初めに、実験で用いた可変波長UVレーザーについて概要と基本的な特性を述べる。

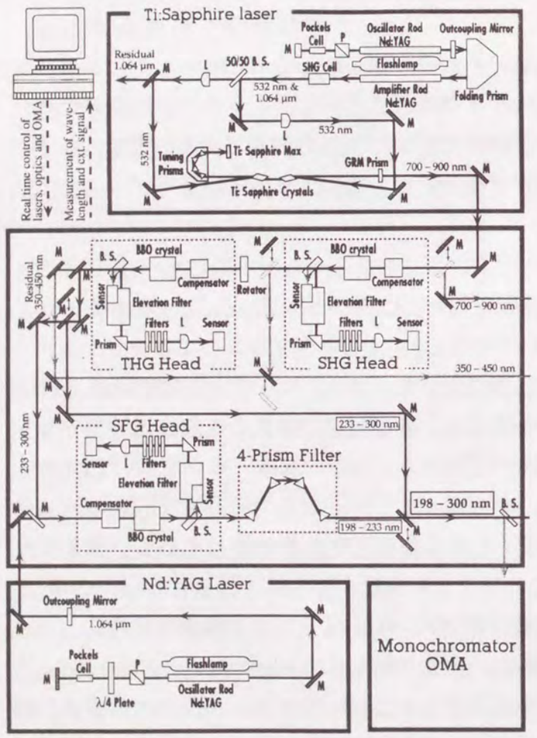


図4-13 可変波長UVレーザーシステムの概略図.

図4-13と4-14はこの波長可変レーザーシステムの概略図と全体像である。Ti:Sapphireレーザーの繰り返し周波数は10 Hzであり、レーザーキャビティのリ



図4-14　可変波長UVレーザーシステムの全体図.

アミラーによって700から900nmの範囲で波長の同調を行っている。Ti:Sapphireレーザーはマルチモードスイッチ Nd:YAGレーザーの第二高調波により励起を行い、およそ中心波長である800 nmにおいて1パルスあたり100 mJ以上、10 ns幅の出力が得られる。この基本波の波長変換は次の手順で行われる。

（1）Ti:Sapphireレーザーの基本波から350～450nmの第二高調波（second-harmonic-generation: SHG）を発生させる。

（2）基本波とSHGを混合することにより、波長233～300nmの第三高調波(third-harmonic-generation: THG）を得る。

（3）THGと同軸になるように調整し、Ti:Sapphireレーザーと同期した1.064 μ mのNd:YAGレーザーとTHGの和周波（sum-frequency-generation: SFG）により198～234 nmの波長を得る。

これにより、（2）と（3）によって198から300 nmの範囲で任意の波長のレーザー光を連続的に得ることが出来る。これらの波長変換は全てBBO（Beta-Barium Metaborate）の結晶で行っている。結晶角度は±10°の間で0.0001°の精度で調整が可能になっている。これらの結晶は全て自動調整ステージに取り付けられており、フォトダイオードによる出力モニターで出力を監視しながら、変換効率が最大になるように角度が自動調整される。THGとSFGは最終的に装置本体から出て行く段階で同軸上を通るように調整してあり、コンピュータにより波長に応じてスイッチングミラーでいずれかを自動的に選択できる。レーザー出力の一部は、光ファイバーを通してモノクロメータで常にモニターされており、照射しているレーザーの波長の同時観測が可能となっている。尚、これらの光学素子等は全てコンピュータによって制御されてい

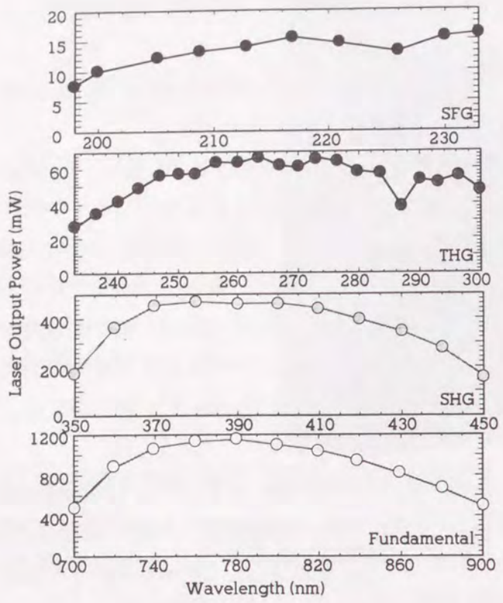


図4-15 可変波長UVレーザーの出力特性.

る。

図4-15は、このレーザーの出力の波長依存性を示す。図は下から基本波、SHG、THG、SFGの特性であり、横軸の波長は基本波を基準として変換後の波長の位置を一致させている。THGの出力特性は、ほぼ全域にわたって50 mW　以上の比較的高出力となっている。287 nm付近における出力の低下は、光学系の吸収に起因すると考えられる。SFGの出力は殆ど10から15 mWで一定となっている。発振の半値幅は198-300nmの間で0.1 nm程度であり非常に鋭い特性が得られている。

4-4-2　可変波長UVレーザーを用いたデジタルエッチング

可変波長UVレーザーによるデジタルエッチングは、4-3で述べたKrFエキシマレーザーによるデジタルエッチングで使用したものと同じチェンバーを用いている。ただし図4-16に示すように、QMSの差動排気を無くして直接チェンバーに取り付け、高速応答バルブを基板の法線方向に近い位置に移動した。この配置において、高速応答バルブと基板の距離はおよそ15 cmであり、KrFエキシマレーザーの場合に比べておよそ3倍離れている。高速応答バルブ前のガス管内のCl_2ガス圧力は1.25 kg/cm^{2}である。QMSと基板の間の距離はおよそ2 cmである。使用した基板は(100)方位n型GaAs（1 × 10^{18}/cm^{3}Siドープ）であり、実験前に有機洗浄によって脱脂されている。実験中の基板温度はspontaneousなエッチングを避けるために室温で一定とした。

可変波長UVレーザーによるデジタルエッチングシークエンスを図4-17に示す。導入したCl_2ガスのパルス幅は100 μsで一定とした。導入するCl_2ガスの量は5パルスとし、パルスとパルスの間に6sの間隔をおいている。先に述べたようにCl_2ガス導入用の高速

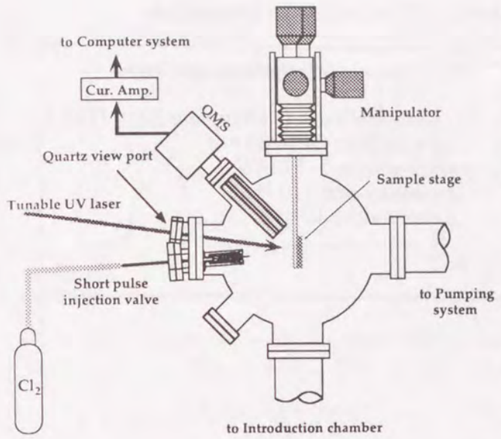


図4-16 可変波長UVレーザーを用いたデジタルエッチングの実験装置.

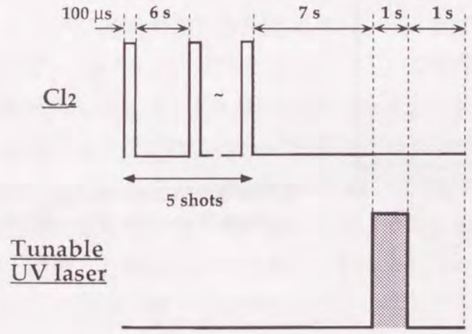


図4-17 可変波長UVレーザーを用いたデジタルエッチングのシークエンス.

バルブの位置はKrFエキシマレーザーによるデジタルエッチングのときと比較して、基板表面からおよそ3倍の距離程度離れており、この5パルスのCl_2ガスによりKrFエキシマレーザーの場合の1パルスに相当する程度の塩素量が基板表面に入射すると考えられる。Cl_2ガス導入後7sのパージをはさみ1s間のレーザーの照射を行っている。レーザーの波長は、エッチングを行うのに十分な出力が得られるTi:Sapphireレーザーの THGを用いて、240から280 nmの範囲で行っている。レーザーのパルス幅と繰り返し周波数は、それぞれおよそ10 nsと10Hz一定である。表4-2に実験条件をまとめておく。

図4-18は波長可変レーザーのレーザーパワーに対するエッチング速度の変化を示す。このときの波長は280 nm である。また、照射したレーザーのパルス数は10パルスで一定とした。この図から分かるように、レーザーパワーがおよそ22 mWの付近にエッチング開始の閾値がある。その閾値を過ぎると、エッチング速度は急激に増加し、24 mW以上で飽和する傾向を示している。このエッチング特性はKrFエキシマレーザーを用いた場合のそれ（図4-8）とよく似ていることが分かる。しかしながら、最も重要なことは、飽和値はおよそ0.1 nm/cycleであり、GaAsの約1/3 MLに相当することである。KrFエキシマレーザーの場合には、エッチング速度の飽和値は2/3 ML/cycleであった。すなわち、飽和エッチング速度が波長によって変化したことがわかる。

図4-19は1シークエンスで照射する波長可変レーザーのパルス数を変化させた場合の

表4-2 可変波長UVレーザーを用いたデジタルエッチングの実験条件.

Etching gas	Cl2 molecule (adiabatic expansion)
Energetic beam	Tunable UV laser (Ti:Sapphire laser THG) wavelength : 240-280 nm laser power : 0-35 mW repetition rate : 10 Hz pulse width : 10 ns
Substrate temperature	R. T.

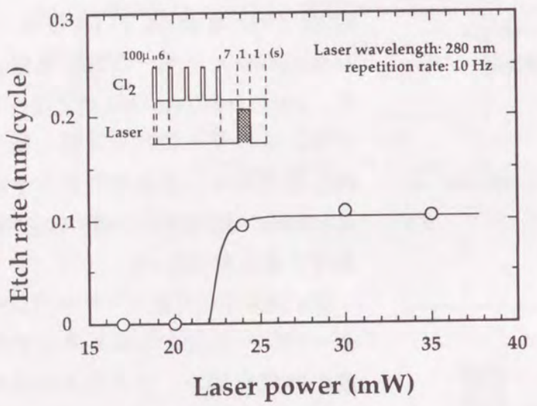


図4-18 波長280nmにおけるエッチング速度のレーザーパワー依存性.

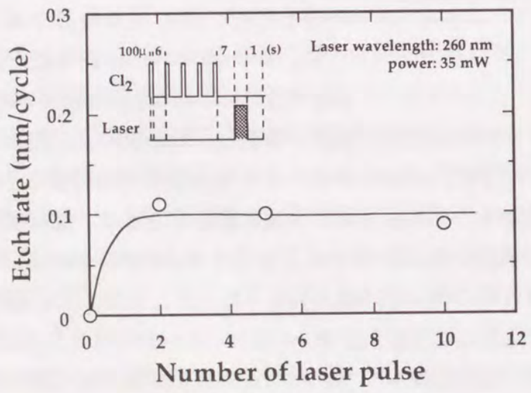


図4-19 波長260nmにおけるエッチング速度のレーザーパルス数依存性.

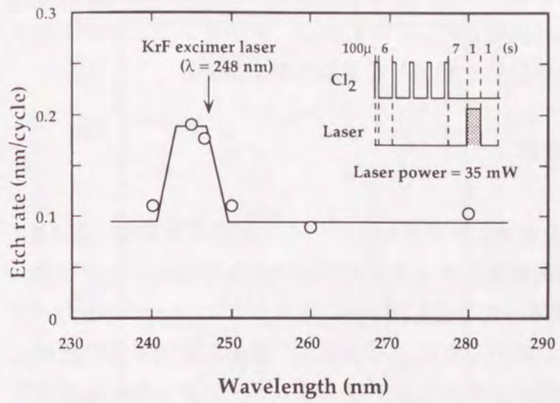


図4-20 エッチング速度のレーザー波長依存性.

エッチング速度の変化である。このときの波長は260 nmである。この波長においても、図4-18の波長280 nmのエッチング特性と同様に、エッチング速度はおよそ1/3ML /cycleで飽和する傾向を示しており、248 nmのKrFエキシマレーザーを用いたときのエッチング速度2/3 ML/cycleと異なっている。この1/3 ML/cycleのエッチング速度はCl_2ガスの供給量にも依存せず、自動停止機構が働いていることを確認している。

このような波長による自動停止特性の違いを明らかにするために、波長に対するエッチング速度の変化を示したのが、図4-20である。レーザーは35mWのレーザーパワーで、10パルスの照射を行っている。この条件は、図4-18、19に示すように自動停止領域に相当する。図4-20から明らかなように、エッチング速度は、250 nm付近の狭い領域でおよそ2/3ML/cycleに上昇し、それ以外では約1/3 ML/cycleとなった。KrFエキシマレーザーの発振波長248 nm付近での飽和エッチング速度2/3 ML/cycleは4-3で得られた実験結果と一致している。このような、波長に対する急激なエッチング速度の変化を観測したのは初めてであり、明らかにエッチング反応過程が光化学反応を利用することにより制御が可能であることを示している。

この1/3 ML/cycleと2/3 ML/cycleのエッチング速度のうち、1/3 ML/cycleについては、第2章のCl_2ガスを用いたデジタルエッチングにおいて得られたエッチング速度と同一の値である。第2章の実験ではCl_2ガスは拡散的に導入しており、基板表面上の塩素は化学吸着のみであると考えられる。今回の実験では、前述のように断熱膨張により塩素が基板上に多層吸着していることが予想されるにも関わらず、波長によっては1/3 ML/cycleのエッチング速度が得られたことは、この波長域では化学吸着した塩素のみがエッチング反応に寄与し、多層吸着した塩素の寄与がない可能性がある。一方、245-250 nmの波長域では、既に4-3のKrFエキシマレーザーを用いたデジタルエッチングにおいて述べたように、多層吸着した塩素が反応に寄与し、その結果2/3 ML/cycleのエッチング速度が得られていると予想される。このことは第5章で再び議論する。

以上のように、吸着状態はそのままにして、反応を誘起するビームを操作することでエッチング反応を制御することに成功した。この結果は、エッチングにおいて原子層オーダーの反応制御として光化学反応を利用した最初の例である。

4-5　レーザー照射による熱効果

KrFエキシマレーザーのデジタルエッチングのレーザーの照射密度依存性（図4-8）において、13 mJ/cm^{2}のレーザー照射密度にエッチング開始の閾値があることが示された。また、可変波長UVレーザーを用いた場合も図4-18に示すようにレーザー出力に対して、エッチングに閾値があった。このことは、エッチング量が入射光子数に比例しないことを示しており、いずれの波長においてもデジタルエッチングに熱的な過程が含まれていることを示している。このようなレーザーの照射密度に対する閾値の存在は、従来のGaAsのレーザーエッチングにおいても報告されており、エッチングが熱反応によって進むことの根拠の一つとなっている [18,23]。一方、可変波長UVレーザーを用いたデジタルエッチングの結果、エッチング速度に波長依存性があることが明らかになり、エッチング過程に光化学的な要素が含まれることも見いだされた。

ここではレーザー照射による熱生成の効果に注目し、KrFエキシマレーザーの場合について熱拡散方程式を解き、表面温度を概算する。

一次元の熱拡散方程式は、よく知られているように

$$C_s\rho \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(K_t \frac{\partial T(x,t)}{\partial x}) + S(x,t), \qquad (4\text{-}5)$$

表4-3 熱拡散方程式のパラメータ.

Quantity	Value	Reference
Density ρ	5.32 g/cm^3	
Specific heat C s	339 J/gK	
Thermal conductivity	$300 \le T < 430$ K	[23]
K t = a /T ^{b}	a = 122.6	
(W/cm K)	b = 1.019	
	$T \ge 430$ K	
	a = 196	
	b = 1.097	
Reflectivity	0.44	
Absorption coefficient	2.07 X 10^6 cm^{-1}	[35]

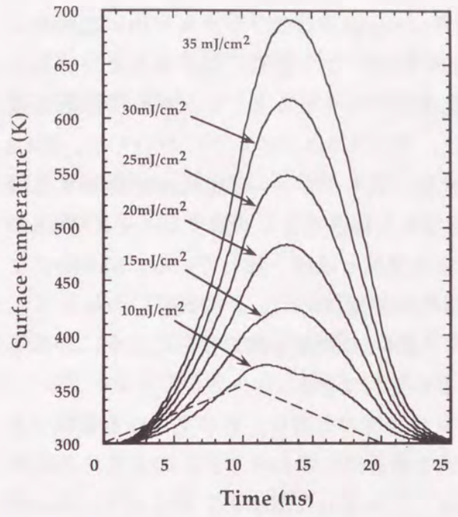


図4-21 基板表面温度の時間変化の計算結果.

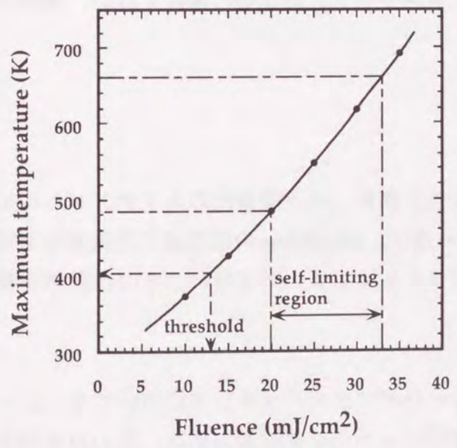


図4-22 基板表面最高温度のレーザー照射密度依存性.

である。ここでC_sは比熱、ρは密度、K_tは熱伝導率である。また、$S(x,t)$は、この場合レーザー照射による熱源を意味し、

$$S(x,t) = I(t)\,(1 - R)\;\alpha\;\exp(-\alpha x), \qquad (4\text{-}6)$$

である。I(t)はレーザー強度、Rは反射率、αは減衰定数 [35]である。これを、表4-3に示した熱的・光学的パラメータを使って数値的に解いた。図4-21は、照射密度をパラメータとした基板表面温度の時間変化である。レーザーのパルス波形は、図中で破線で表した20 ns幅の三角波を仮定した。レーザーパルス波形の観測によると、実際のパルス波形は三角波に比べると若干のテールがあるものの、このテールは後で議論の中心となる基板表面最高温度T_{max}にあまり影響を与えず、この近似は妥当なものであると思われる。図4-21の結果から、レーザーの1パルス後表面温度は急激に減少し、最高160Hzの今回の実験条件のもとでは、次のパルスの照射前には室温に戻っているといえる。すなわち、パルス間の温度の持ち越しは考えなくてよい。

図4-21から各レーザー照射密度における最高温度T_{max}を求めたものが図4-22である。エッチングの閾値である13mJ/cm^{2}付近での温度はおよそ400Kである。自動停止領域である20から

33mJ/cm²は、温度に換算するとおよそ480から660Kの範囲に相当し、自動停止が得られる温度幅は～180Kに及ぶことが概算される。Sugata等はClラジカルを用いた場合のspontaneousなエッチングは、およそ190℃（～460K）から急激に始まることを報告している [36]。この温度を図4-22の表面最高温度に対応させると、レーザーの照射密度では約18mJ/cm²に相当する。この照射密度は、デジタルエッチングにおいては、図4-8に示すようにエッチング速度が13mJ/cm²で急激に立ち上がり、20mJ/cm²で飽和する間の過渡領域に対応し、Sugata等によって報告された特性とよく一致する。更に$GaCl_3$の蒸発温度は473 Kであり、自動停止領域の始まる温度とほぼ一致している。Moklerによる昇温脱離スペクトルによれば、GaAsからのAs脱離は450℃（～720K）からはじまる。この照射密度はおよそ38mJ/cm²にあたり、図4-9のSEM写真で表したように表面荒れが観測される領域に相当し、実験結果をよく説明できる。

KrFエキシマレーザーの波長域は、エッチング速度の急激な上昇が見られる領域であり、光化学反応の効果がはっきり現れる領域であるにも関わらず、このようにエッチング特性が光照射による熱効果で説明できることは注目に値する。すなわち250nm付近の波長域でのレーザーの効果は、光化学的な要素と熱的な要素の複合であることが予想される。エッチング速度の議論からは、これ以上の詳細な機構に踏み込むことは難しいが、エッチングの原子層オーダーの制御を他の系に拡張したり、理想的な原子層単位のエッチングへの指針を示す上でも、更に詳細な機構の理解が必要不可欠である。次の章では、レーザーを用いたデジタルエッチングの反応の解析を行い、機構の解明を行う。

4-6　結言

光化学反応を用いて自動停止機構の機能性を高め、原子層単位のエッチングへの足がかりを得るために、KrFエキシマレーザー及び、240-280nmの紫外域に発振波長を持つ可変波長UVレーザーを用いたGaAsのデジタルエッチングを行い、その自動停止特性を調べた結果、次の結論を得た。

1. 波長248 nmのKrFエキシマレーザーを用いたデジタルエッチングについても、レーザーの照射条件やエッチングガスの供給条件にエッチング速度が依存しない自動停止領域を得た。

2. 波長248 nmにおいて自動停止機構により得られるエッチング速度は、およそ0.2 nm/

cycle、約2/3ML/cycleであることが分かった。

3. エッチングはKrFエキシマレーザーの照射密度に対して閾値を持ち、レーザーの照射による熱の効果がエッチング過程に含まれる可能性を示した。

4. 波長240-280 nmの可変波長UVレーザーを用いたデジタルエッチングでは、この範囲の全波長域で自動停止機構が働くことを明らかにした。

5. どの波長域であっても、レーザーの出力に対してエッチング速度に閾値があることを見いだした。このことは、いずれの波長においてもエッチング過程にレーザー照射による熱効果が含まれることを示している。

6. 飽和エッチング速度はレーザーの波長によって異なり、KrFエキシマレーザーの発振波長である248 nmを含む波長250 nm付近では、約0.2 nm/cycleおよそ2/3ML/cycle、それ以外の波長では0.1 nm/cycleおよそ1/3ML/cycleである事が分かった。このことは、光の波長によってデジタルエッチングの反応過程が制御できることを示している。

参考文献

[1] M. Kumagawa, H. Sunami, T. Terasaki and J. Nishizawa: Jpn. J. Appl. Phys. 7 (1968) 1332.

[2] T. J. Chuang: Surf. Sci. Rep. 3 (1983) 1.

[3] D. J. Ehrich and J. Y. Tsao: J. Vac. Sci. Technol. B 1 (1983) 969.

[4] T. Meguro, M. Hamagaki, S. Modarassi, T. Hara, Y. Aoyagi, M. Ishii and Y. Yamamoto: Appl. Phys. Lett. 56 (1990) 1552.

[5] T. Meguro, M. Ishii, H. Kodama, M. Hamagaki, T. Hara, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2216.

[6] T. Meguro, M. Ishii, M. Hamagaki, H. T., Y. Yamamoto and Y. Aoyagi: Acta Polytechn. Scand. Ch193 (1990) 163.

[7] T. Meguro, M. Ishii, K. Kodama, Y. Yamamoto, K. Gamo and Y. Aoyagi: Thin Solid Films 225 (1993) 136.

[8] M. Ishii, T. Meguro, H. Kodama, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) 2212.

[9] M. Takai, H. Nakai, S. Nakashima, T. Minamisono, K. Gamo and S. Namba: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L755.

[10] M. Takai, J. Tsuchimoto, J. Tokuda, H. Nakai, K. Gamo and S. Namba: Appl. Phys. A45 (1988) 305.

[11] D. J. Ehrlich, J. R. M. Osgood and T. F. Deutsch: Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 698.

[12] M. Takai, J. Tsuchimoto, H. Nakai, K. Gamo and S. Namba: Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L852.

[13] P. D. Brewer, D. McClure and J. R. M. Osgood: Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 803.

[14] M. Ishii, T. Meguro, K. Gamo, T. Sugano and T. Aoyagi: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 6178.

[15] T. Meguro, T. Caughy, L. Wolf and Y. Aoyagi: Opt. Lett. 19 (1994) 102.

[16] Q. Z. Qin, Y. L. Li, Z. J. Jin, Y. Y. Yang, W. J. Jia and Q. K. Zheng: Surf. Sci. 207 (1988) 142.

[17] G. Koren and J. E. Hurst Jr.: Appl. Phys. A45 (1988) 301.

[18] M. R. Berman: Appl. Phys. A53 (1991) 442.

[19] P. A. Maki and D. J. Ehrlich: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 91.

[20] V. Liberman, G. Hasse and R. M. Osgood Jr: Chem. Phys. Lett. 176 (1991) 379.

[21] V. Liberman, G. Hasse and J. Osgood R. M.: J. Chem. Phys. 96 (1992) 1590.

[22] M. C. Shih, M. B. Freiler, G. Haase, R. Scarmozzino and J. R. M. Osgood: Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 828.

[23] F. Foulon and M. Green: J. Appl. Phys. 71 (1992) 2898.

[24] P. Tejedor and F. Briones: J. Chem. Phys. 101 (1994) 2600.

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

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

[27] T. J. Licata and R. Scarmozzino: J. Vac. Sci. Technol. B9 (1991) 249.

[28] Y. Aoyagi, A. Doi, S. Iwai and S. Namba: J. Vac. Sci. Technol. B5 (1987) 1460.

[29] A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 1787.

[30] K. Asakawa and S. Sugata: J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 677.

[31] D. J. Sullivan, H. C. Flaum and A. C. Kummel: J. Phys. Chem. 97 (1993) 12051.

[32] H. C. Flaum, D. J. D. Sullivan and A. C. Kummel: J. Chem. Phys. 100 (1994) 1634.

[33] H. C. Flaum, D. J. D. Sullivan and A. C. Kummel: J. Phys. Chem. 98 (1994) 1719.

[34] B. Li, I. Twesten and N. Schwentner: Appl. Phys. A57 (1993) 457.

[35] E. D. Palik Eds., *Handbook of optical constants of solids* , Academic Press, Inc.

[36] S. Sugata and K. Asakawa: J. Vac. Sci. Technol. B5 (1987) 894.

第5章　デジタルエッチングにおける光化学反応の機構

5-1　緒言

第4章ではレーザーを用いたデジタルエッチングを行い、光化学反応によりデジタルエッチングの反応過程の制御を行うことに成功した。すなわち、波長250nm付近の狭い波長域でエッチング速度はおよそ2/3分子層（monolayer: ML）/cycleとなるのに対して、それ以外の230-280nmの波長域では約1/3ML/cycleである事を見いだし、波長によってエッチング速度が制御できることを初めて示した。また、レーザーの照射密度に対してエッチングの開始に閾値があることを明らかにし、レーザー照射による基板温度の上昇がエッチングを行う上で必要であることを示唆した。熱拡散方程式を用いた計算においても、閾値付近の照射密度でGa塩化物を脱離するのに十分な温度上昇があることが見積もられ、光化学反応に加えてレーザー照射による熱の効果がエッチング反応過程に含まれる可能性を示した。しかしながらエッチング速度の特性のみから、詳細なエッチング機構の解明を行うことは困難であり、反応過程の制御の機構は明らかではなかった。

原子層オーダーの反応過程の制御を$GaAs/Cl_2$以外の系に適用したり、理想的な原子層単位の加工に利用してゆくためには、その機構の解明が必要不可欠である。この章では、可変波長UVレーザーによる光刺激脱離を行い [1-3]、レーザーを用いたデジタルエッチングの反応機構解明を行う。新たに提案するモデルは、原子層オーダーの反応過程の制御には表面吸着層の光励起過程が重要であることを明らかにする。このことは、多量にある気相中のエッチングガスや、減衰はあるものの原子層よりもはるかに深い基板母体を励起するよりも、原子層オーダーの厚さの吸着層を励起することが、原子層オーダーの反応過程の制御に有利である事を示している。更にこの章では、光化学反応による反応過程の制御を拡張して理想的な原子層単位のエッチングを行うための指針を示す。原子層オーダーの反応制御に原子層オーダーの吸着層の励起が重要であることからも予想されるように、原子層単位のエッチングには表面第1原子層の励起が必要になると考えられる。$GaAs/Cl_2$系の吸着層の励起過程の議論を進める中で、このような表面1原子層の励起・反応の可能性を検討する。

まず5-2では吸着層を持つ半導体表面での光励起の一般論を述べ、考えられる反応機構について明らかにする。またエッチングにおける光の効果について、研究の進んでいるSiの光エッチングにおいて提唱されているモデルを紹介する。5-3では、可変波長UVレーザーを用いて$GaAs/Cl_2$系のデジタルエッチングにおける表面吸着種の光刺激脱離特性を明らかにする。これにより、エッチング速度、Cl_2の脱離、反応生成物の種類の波長依存性に強い相関があることを明らかにする。5-4では、実験結果に基づきデジタルエッチングにおける光化学反応機構の提案を行い、理想的な原子層エッチングの可能性に言及する。最後の5-5で結言を述べる。

5-2　半導体表面の光励起過程

デジタルエッチングはエッチングガスを吸着させた基板にレーザーを照射するため、気相中の光励起 [4,5]は考える必要がなく、半導体表面の励起過程のみを考えればよい。これまでの$GaAs/Cl_2$系のデジタルエッチングの議論から、半導体表面は図5-1に概念的に示すように三層構造をしていると考えられる。すなわち、基板であるGaAs上に化学吸着による塩化物層と更にその上に多層吸着による塩素が吸着しているであろう。デジタルエッチングにおける光化学反応を理解するためには、各層への光の作用を知る必要がある。この三層構造は、化学吸着層と物理吸着層をまとめて考えると、（1）表面吸着層と（2）基板に分けることができる。以下に、（1）表面吸着層として塩素あるいは塩化物、（2）基板として半導体を中心に、それぞれの紫外光の吸収・励起と、それに続く反応過程について概観する。

（1）表面吸着層の光励起

表面吸着層の分子の吸収には紫外光による分子軌道電子の励起過程、及び赤外光による振動励起過程がある。本論文で扱っている紫外光の吸収は、分子の結合の直接解離や、基板原子と非結合軌道を形成することによる脱離 [6-8]を誘起することが予想される。

表面吸着層の光吸収特性は、下地基板からの影響等はあるものの、吸着層を構成する分子単独の特性を反映すると考えられる。図5-2は、気相中のCl_2分子の紫外域の光吸収特性である [9,10]。この図から、Cl_2分子は波長330 nm付近に比較的幅の広い吸収帯

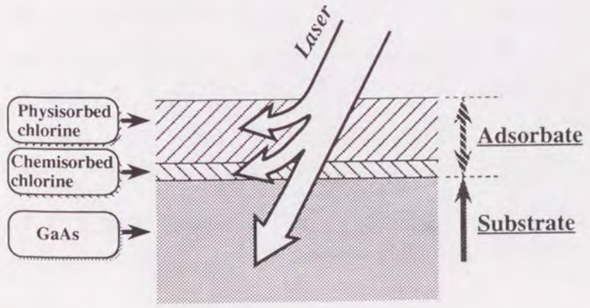


図5-1 デジタルエッチングにおける基板表面の概念図. 基板、化学吸着層、多層吸着層の三層構造を持つ.

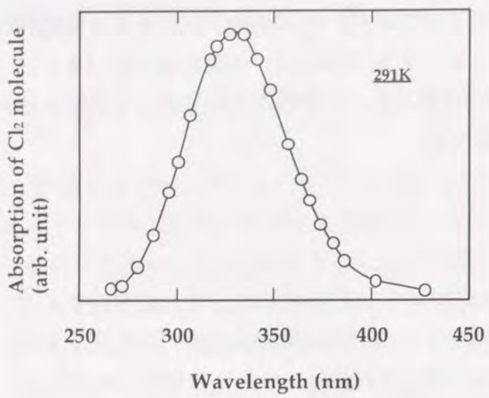


図5-2 気相中のCl_2分子の吸収特性. 330nm付近にピークを持つ（Gibson等）.

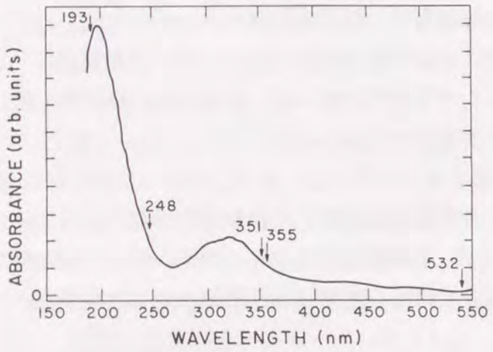


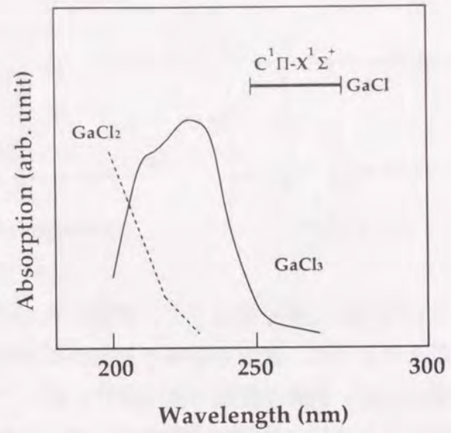
図5-3 石英上に多層吸着した塩素の吸収特性（Cousins等）.

を持つことが分かる。図5-3は、石英基板上に多層吸着した塩素の光吸収特性である [11]。波長200 nm付近と320 nm付近にピークが見られるが、このうち後者は、前述の気相中のCl_2分子の330 nm付近の直接吸収に相当すると考えられる。一方、200 nm付近の強い吸収は気相中では見られないものであり、直接吸収とは異なる機構で光吸収が起きていると考えられる。Libermanはその機構として、この波長の光照射により多層吸着しているCl_2-Cl_2間で共鳴的に電子の移動が起こることによる吸収、と説明している [12]。実際、気相中のCl_2と電子の結合は、電子のエネルギーに対して共鳴的に起こる事が報告されている。また、その結果できたCl_2^-はCl原子とCl^-に解離することが知られている [13-16]。

図5-1に示すようにGaAsのデジタルエッチングの場合、多層吸着塩素層の下には、化学吸着による塩化物層があると考えられる。とくにGa塩化物は揮発性が低い [17]上、後で詳しく議論するが、GaAs(100)面においては塩素はGaと優先的に結合することが報告されており [18-23]、この塩化物層は主に$GaCl_x$（x=1-3）であると予想される。図5-4は気相中の$GaCl_x$（x=1-3）の紫外域の光吸収特性である [24-26]。第4章では波長250 nm付近にエッチング速度の急激な上昇があることを見いだしたが、GaClがこの波長付近に吸収を持つことは興味深い。GaClの250nm付近での鋭い吸収はKuniya等も報告している [27]。またNishizawa等は、GaClを利用したGaAsの光CVD（Chemical Vapor Deposition）において、この吸収に起因すると思われる波長248 nmでの成長速度の増加を観測している [28]。

（2）基板の光励起

デジタルエッチングでは（1）の表面吸着層の光励起に加えて、基板の光励起が考えられる。基板が半導体である場合には、バンドギャップを越えるエネルギーを持つ光子が入射すると、価電子帯から伝導帯へ電子が励起され電子-正孔対が形成される。これらの電荷は基板表面の吸着層に作用し、反応や脱離を誘起する可能性がある。また、バンドギャップ励起による電荷ばかりでなく、基板の仕事関数より大きなエネルギーを持つ光子を照射する場合、基板から光電子が放出され、その光電子が表面吸着層に作用して脱離や反応を起こす可能性も報告されている。



GaCl: F. K. Levin et al., Phys. Rev., 84 (1951) 431.
$GaCl_2$: W. M. Wenk, Phys. Acta, 14 (1941) 355.
$GaCl_3$: A. Bartecki, Spectrochim. Acta 35A (1979) 739.

図5-4 気相中のGaClx (x=1-3)の吸収特性. 250nm付近にGaClの吸収がある.

バンドギャップ励起による電荷が表面吸着種の脱離を促進する例として、半導体上からの酸素分子の脱離がある [29,30]。n型半導体であるZnO上には酸素がイオン化吸着することが知られているが [31]、そのような状態でバンドギャップ以上の光子エネルギーを持つ光を照射すると、生成される電荷のうち正孔が吸着した酸素に拡散する。この結果酸素分子は中性化し、$O_{2ads}^- + h \rightarrow O_{2ads} \rightarrow O_{2gas}$の過程により脱離が起こる事が予想されている。また電子-正孔対が反応を促進する可能性は、Si、GaAs、InP等の半導体の光酸化において報告されている [32,33]。Schaferは、酸素雰囲気中でのSi表面へのAr^+レーザー（波長514.5 nmまたは488.0 nm）の照射を行い、光による酸化促進を確認した。その機構として、バンドギャップ励起で生成された電子-正孔対によりSi-SiO_2界面でSi-Si結合が切れて酸化が促進されるモデルを提案している [32]。

光電子が反応に寄与する例として、Lu等によって調べられたGaAs表面での紫外光励起酸化反応がある [34]。それによると、酸素の供給と共に4.1 eV以上のフォトン照射する事によって、GaAs上の酸化膜厚が急激に上昇する事が分かった。このエネルギーはGaAsとGaAs酸化膜の界面での光電子放出の閾値3.72-3.98 eVに近いことから、光電子が酸化反応に寄与すると考察している。基板が半導体ではなく金属の場合にも、紫外域の光照射により生ずる金属からの光電子やホットキャリアが、吸着種の脱離過程

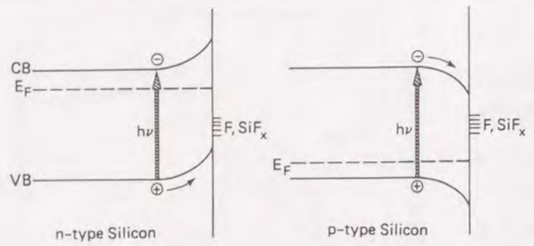


図5-5 Si/XeF_2系の光エッチングのモデル（Houle等）.

などに重要な役割を果たすことが知られている [35-39]。

以上のように、表面吸着層と基板の双方に起因する光励起過程があり、それぞれが解離・反応・脱離を誘起する可能性を持っている。このような光励起過程の理解の上に立って、次に、研究が比較的進んでいるSiの従来の光エッチングにおける光の効果について、提案されているモデルを述べる。

Si/XeF_2系のAr^+レーザーを用いた光エッチングにおいて、基板がn型の方がp型よりもエッチング速度が速いことから、Houleは以下のモデルを提案している [40,41]。まずn型SiはXeF_2でspontaneousにエッチングされるが、これは次のように説明される。電気陰性度の高いFが表面に吸着すると多数キャリアである電子が伝導帯からFに流れ込みF^-を形成する。このことはSiのバンドを上向きに曲げるため、正孔が表面付近に蓄積されF^-を基板中に引き込みエッチング反応を進める。光によるエッチングの増速作用は図5-5に示すようにバンドギャップ励起に基づく表面正孔濃度の増加で説明できる。一方p型基板の場合は、吸着時にF^-を形成する電子がないため、バンドは図5-5に示すように下向きに曲がり、spontaneousなエッチングは起こらない。光照射を行うと電子が伝導帯に励起されるため、吸着したFへ電荷移動が起こりn型と同様にエッチングが進むようになるが、正孔はn型の方が表面に蓄積されやすく、エッチングの増速作用が大きくなる。

Si/Cl_2系の光エッチングの機構についてはChuangが提案しているモデルがある [42]。この系はspontaneousなエッチングが生じず、上述のF系の場合とはエッチング機構が異なってくる。図5-6にそのエッチング過程とバンド図を示す。まず、エッチングガスであるCl_2がSi基板表面で解離吸着する。光照射によって電子-正孔対が形成され、電子と正孔の移動度の違いから基板表面に電界が生じ [43]バンドが上に曲げられる。また、生成された電子の一部は解離吸着しているClに電荷移動しCl^-ができる。このCl^-が前述の表面電界により基板中に引き込まれることで反応生成物が生成されてエッチングが

進む。このような、吸着種へ電子が移動した結果負イオンが形成され、表面電界により基板中に拡散して行く機構は、Mott-Cabreraの酸化機構と同様である。このエッチング機構では、基板中の電子の表面塩素への電荷移動は重要な役割を持っており、エッチングにドーパント依存性が現れることが容易に予想される。実際、Si/Cl_2系のエッチング速度は$n^+ \gg n >$ 無添加 $> p \gg p^+$の順番であることが知られている [44]。さらに、Horiike等は、XeClレーザーを用いたCl原子によるSiのエッチングを行い、エッチング速度は(100) > (111)となることを示し、エッチング特性に面方位依存性があることを明らかにした。この面方位依存性は、(100)の方が(111)に比べて基板の表面原子密度が小さいため、Cl^-の基板内部への拡散が容易であることに起因する、と説明している。

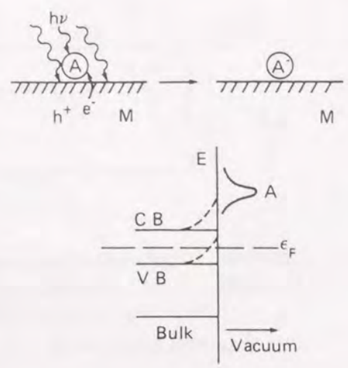


図5-6 Si/Cl_2系の光エッチングのモデル（Chuang等）.

以上のようにHouleとChuangのモデルはいずれも、エッチングのレーザーによるアシスト効果は基板のバンドギャップ励起によって説明されており、表面吸着層の光励起は考慮していない。

5-3 表面吸着種の光刺激脱離特性

5-3-1 測定方法

実験は、4-4-2の可変波長UVレーザーを用いたデジタルエッチングと同じ実験装置を使用した。光刺激脱離特性の測定のためのデジタルエッチングのシークエンスを図5-7に示す。導入したCl_2ガスのパルス幅は100 μsで一定とした。導入するCl_2ガスの量は1から10パルスとしている。複数のパルス数のCl_2ガスを導入する場合のパルスとパルスの間隔は15sである。Cl_2ガス供給後15sのパージ時間を行い、反応を誘起するレーザーを基板に照射する。レーザーは4-4-1で述べた可変波長UVレーザーを用いて、200から300 nmの波長範囲で実験を行った。レーザー光は石英レンズによって集光しているが、前章のデジタルエッチングの自動停止領域である、およそ30 mJ/cm²に相当する照射密度で実験を行っている。脱離種の検出には四重極質量分析計（Quadrupole Mass Spectrometer: QMS）を用いた。QMSのイオン化室の電子のエネルギーは70 eV一定で

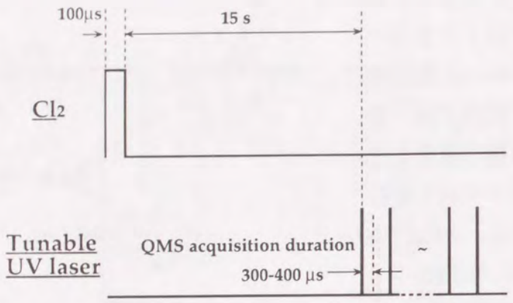


図5-7 光刺激脱離のためのデジタルエッチングのシークエンス.

表5-1 測定条件.

Etching gas	Cl2 molecule (adiabatic expansion)
Energetic beam	Tunable UV laser wavelength : 200-300 nm laser power : 5 mW repetition rate : 10 Hz pulse width : 10 ns
Substrate temperature	R. T.

ある。光刺激脱離は、過剰なエッチングガスの排気後に照射される最初のレーザーパルスに同期したQMSの信号で検出し、電流増幅器及びシンクロスコープとインターフェースを介して300-400 μ sの時間幅でコンピュータに取り込んだ。光刺激脱離特性は、原子層オーダーの微小な信号を測定することから、S/Nの改善を図るためにデジタルエッチングのシークエンスで50回程度の積算を行っている。測定条件を表5-1にまとめておく。

5-3-2 Cl_2ガスの供給量依存性 [1]

まず塩素の吸着特性を明らかにするために、エッチング速度の急激な変化が観測された波長250 nm付近で、GaAs基板表面から未反応で脱離するCl_2（m/e = 70 amu）の光刺激脱離特性の測定を行った。図5-8は、エッチング室に導入するCl_2ガスのパルス数を1から10パルスで変化させた場合のCl_2の光刺激脱離特性である。可変波長UVレーザーのパルスは図中の0 μ sで照射している。このスペクトルから、到達時間がおよそ25 μ

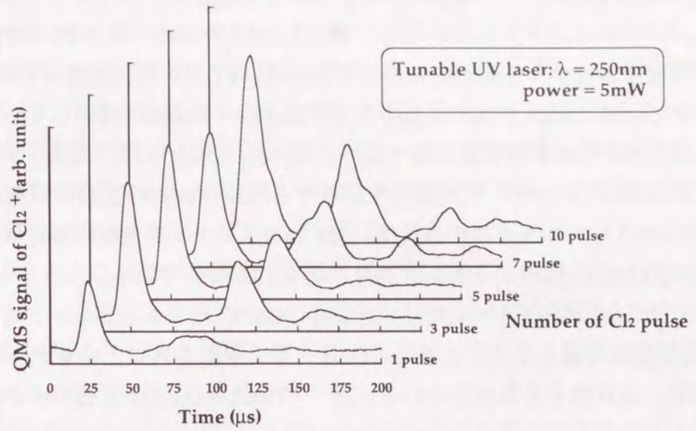


図5-8 Cl_2(70 amu)の光刺激脱離特性のCl_2ガス導入量依存性.

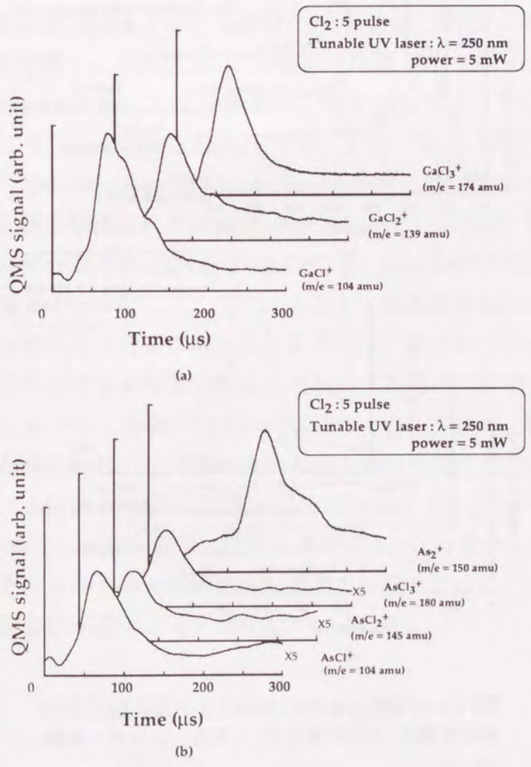


図5-9 (a)$GaCl_x$(x=1-3)と(b)$AsCl_x$(1-3)及びAs_2の光刺激脱離特性（Cl_2ガス5パルス導入、レーザー波長250 nm）.

sと85 μsの二つのCl_2のピークが観測された。これらを便宜的に1stピーク、2ndピークと名付ける。いずれのピークについても、導入したCl_2ガスのパルス数の増加と共にQMSの信号強度は増加する傾向があることが分かる。Cl_2ガスの供給量が1パルスの場合、1stピークは明確に観測されるにも関わらず2 ndピークはほぼ消失している。

図5-8の2 ndピークの減少の効果を調べるために、Cl_2ガスを1パルスと5パルス導入した場合の波長250nmのレーザーに同期して脱離する反応生成物の光刺激脱離特性を比較した。ここで5パルスのCl_2ガスの導入は、図4-20のエッチング速度の波長依存性で示したように、2/3 ML/cycleのエッチング速度が得られた条件である。

図5-9(a)にCl_2ガスの導入を5パルス行った場合の$GaCl_x$（x = 1-3; m/e = 104, 139, 174 amu）の光刺激脱離特性を示す。これらのGa塩化物の脱離特性は、いずれも到達時間～75 μsを持ち、ほぼ同じ分布をしている。従って$GaCl_2$とGaClはQMSのイオン化室において発生した$GaCl_3$からのクラッキングであり、主な反応生成物は$GaCl_3$であると考えられる。図5-9(b)は、同図(a)と同じ条件のもとでのAs_2と$AsCl_x$（x = 1-3; m/e = 110, 145, 180 amu）の光刺激脱離特性を示す。$AsCl_x$（x = 1, 2）は$AsCl_3$とほぼ同じ脱離特性を持つことから、$GaCl_x$（x = 1, 2）と同様にQMSによるクラッキングと考えられ、As塩化物としては$AsCl_3$が主な生成物であると考えられる。これらの結果から、約2/3ML/cycleのエッチング速度が得られる実験条件での反応生成物は、$GaCl_3$、$AsCl_3$とAs_2である事が分かった。

次に1パルスのCl_2ガスを導入し、250 nmのレーザーを照射した場合の$GaCl_x$（x = 1-3）の光刺激脱離特性を図5-10(a)に示す。この条件では吸着塩素量は減少

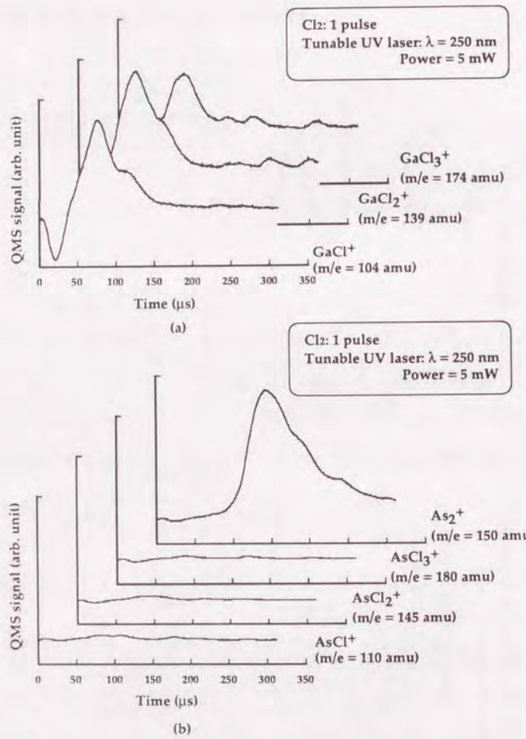


図5-10 (a)$GaCl_x$(x=1-3)と(b)$AsCl_x$(1-3)及びAs_2の光刺激脱離特性（Cl_2ガス1パルス導入、レーザー波長250 nm）.

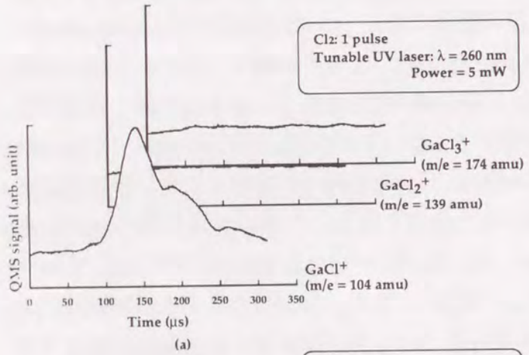
し、図5-8に示すように塩素の2 nd ピークはほぼ消失している。図5-10(a)の光刺激脱離種の到達時間等は、図5-9(a)で観測されたそれと殆ど同じである。すなわち、Ga系の主な反応生成物はCl_2ガスを5パルス導入したときと同じ$GaCl_3$であり、この範囲の吸着塩素量の減少はGaと塩素の吸着状態に影響を及ぼしていないことが分かる。一方、As_2と$AsCl_x$の光刺激脱離特性は、図5-10(b)に示すようにCl_2ガスの導入量の減少により著しく変化する。この図から分かるように、5パルスのCl_2ガスの導入で観測されていた$AsCl_x$のQMSの信号は検出されず、反応生成物はAs_2のみになる。

以上のように、Cl_2ガスの供給量を減らすことによって、Ga系の反応生成物は変化することなく、As系の反応生成物は$AsCl_3$とAs_2からAs_2のみになった。このことは、基板表面で塩素はAsよりもGaと反応しやすいことを示している。実際、Ga-Clの結合エネルギー（4.99 eV）はAs-Clの結合エネルギー（4.64 eV）よりも大きく [45]、この実験結果と一致している。GaAs/Cl_2の吸着については多くの報告例がある [18-23,46-54]。GaとAsが表面で混在する形を持ち表面再配列のない(110)面の研究では、Margaritondo [46,47]やSchnell [48]等は塩素はむしろAsと優先的に吸着する結果を得ているが、(100)面の研究結果では、本研究と同様にGaと優先的に結合を持つとする実験的・理論的報告が多い。Moklerによる塩素を吸着させたGaAs(100)面のAES（Auger Electron Spectroscopy）による解析は、塩素がAs面よりもGa面の方が吸着しやすい事を示している [18,19]。French等は、少ない量の塩素を導入した後の昇温脱離スペクトル（Thermal desorption Spectroscopy: TDS）は、GaClの脱離は観測されるのに対してAs塩化物は観測されずにAs_2のみが見られている [20]。また、Ohnoは局所密度汎関数法により第一原理的にGaAs(100)-Ga(2×1)表面近傍での塩素の振る舞いを理論計算により考察している [21,22]。それによると、塩素原子のGaAs内部への拡散を調べた結果では、塩素原子の留まる場所は、周囲をAsで囲まれた正四面体格子位置よりもGaに囲まれた正四面体格子位置がエネルギー的に圧倒的に有利であることを示している。これは、塩素のGaとの強い相互作用に基づくとしている。更にこの塩素は、格子位置にあるAsと置換を起こし周囲のGaと結合を持つ反応が有利とする結果を得ている。Watanabe等は、GaAs(100)面の塩素によるガスエッチングを行った後のXPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）信号の結合エネルギーシフト量から塩素がGaと優先的に結合していること、スペクトル面積からAs過剰面が現れていることを示し、Ohnoの理論計算の結果と整合性が高いことを報告している [23]。

5-3-4　波長依存性 [1,2]

次に、光化学反応の機構を明らかにするために、光刺激脱離の波長依存性を調べた。

Cl_2ガスの導入を1パルス行い、波長260 nmのレーザーを照射した場合の反応生成物の光刺激脱離特性を図5-11に示す。この波長は第4章において明らかにしたように、およそ1/3ML/cycleのエッチング速度が得られた波長である。図5-11(a)のGa塩化物の反応生成物の光刺激脱離の結果では、到達時間がおよそ140 μ sでGaClのみが検出され$GaCl_x$（x = 2, 3）は観測されていない。エッチング速度が約2/3ML/cycleである波長250 nmの場合、既に図5-10(a)に示したように到達時間がおよそ75 μ sで$GaCl_3$とそのクラッキングである$GaCl_2$とGaClが観測されており、わずか10 nmのレーザーの波長の変化が系の反応経路を変え、反応生成物を$GaCl_3$からGaClに変えていることが分かる。一方、図5-11(b)に示すAsを含む反応生成物のTOFは反応生成物としてAs_2のみを検出しており、波長が250 nmのときの光刺激脱離特性（図5-10(b)）と変化がない。



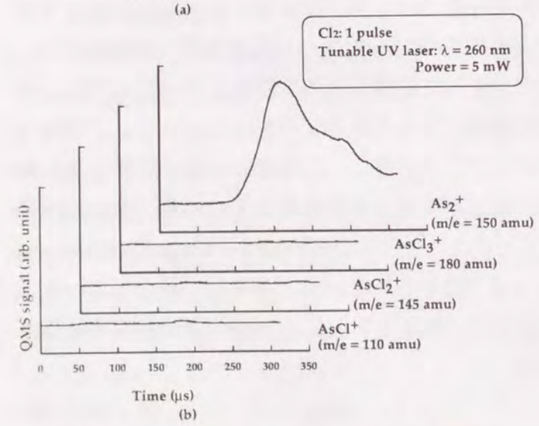


図5-11 (a)$GaCl_x$(x=1-3)と(b)$AsCl_x$(1-3)及びAs_2の光刺激脱離特性（Cl_2ガス1パルス導入、レーザー波長260 nm）.

更に詳細に反応生成物の波長依存性を調べると、200から300 nmの範囲ではGaを含む反応生成物はGaClである場合と$GaCl_3$である場合の二通りに分けられることが明らかになった。図5-12はGa塩化物$GaCl_x$（x = 1-3）のTOFの波長依存性である。$GaCl_3$が主な反応生成物として観測される波長域は245から250 nmであり、それ以外の波長ではGaClのみが検出された。この特性は、Cl_2ガスの供給量の変化に対して依存しなかった。これに対して、Asを含む反応生成物については図5-13に示すようにこの波長域ではAs_2のみで変化は見られない事が分かった。前の章で述べたエッチング速度との対応をみると、$GaCl_3$が観測される領域ではエッチング速度は2/3 ML/cycleであり、一方GaClが観測される領域では1/3 ML/cycleであることが分かる。

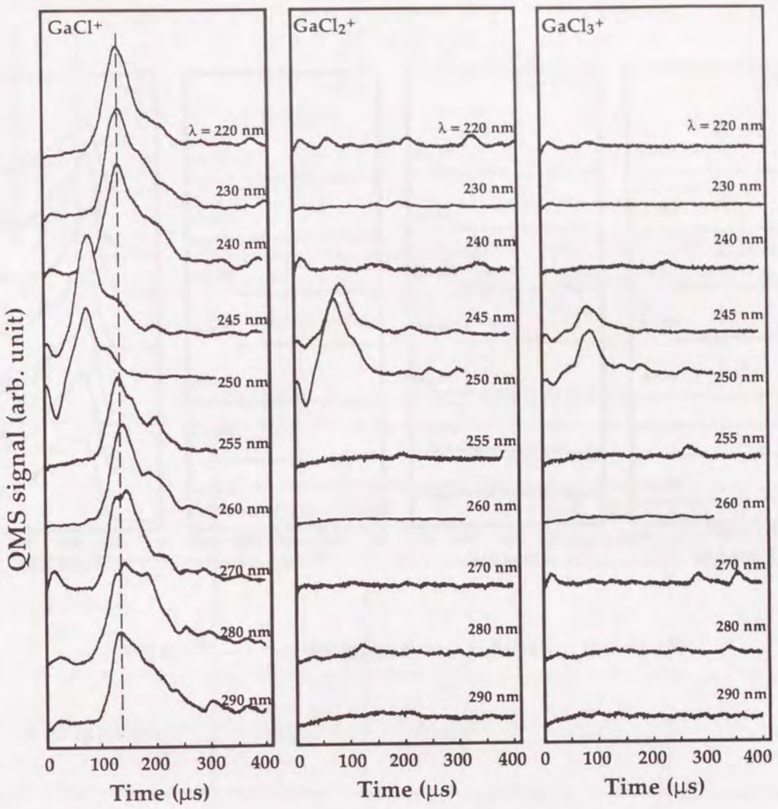


図5-12 $GaCl_x$(x = 1-3)の光刺激脱離特性のレーザー波長依存性.

これらの反応生成物の脱離の波長依存性に加えて、図5-8に示したCl_2（m/e = 70amu）の光刺激脱離についても波長依存性があることが明らかになった。図5-14は250 nm付近のCl_2の脱離の様子を示したものである。明らかに250 nm付近でのみCl_2の脱離が観測されることが分かる。図5-15に、これらのCl_2のQMS信号の時間積分値を波長に対してプロットした結果を示す。210 nm以下の領域と245から250 nmの非常に狭い範囲で塩素の脱離が観測される。この二つの波長域を便宜上α領域、β領域と呼ぶこ

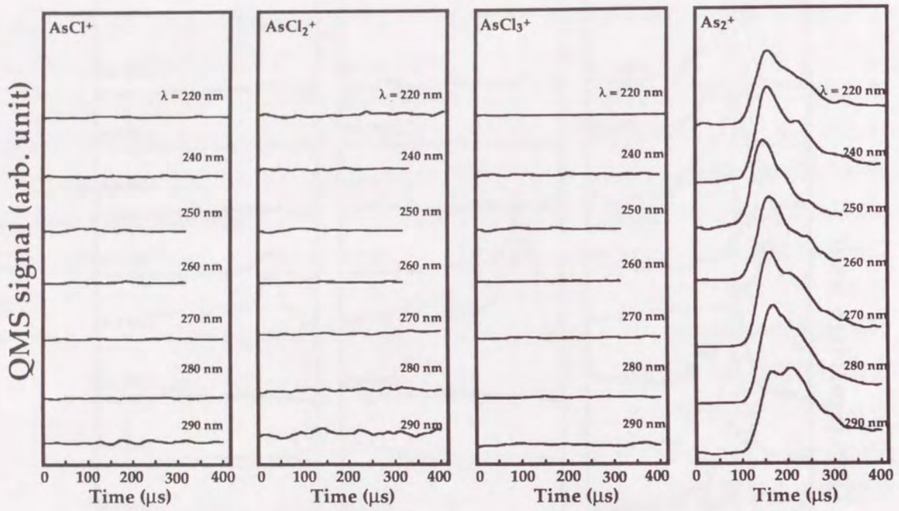


図5-13 $AsCl_x$(x = 1-3)及びAs_2の光刺激脱離特性のレーザー波長依存性.

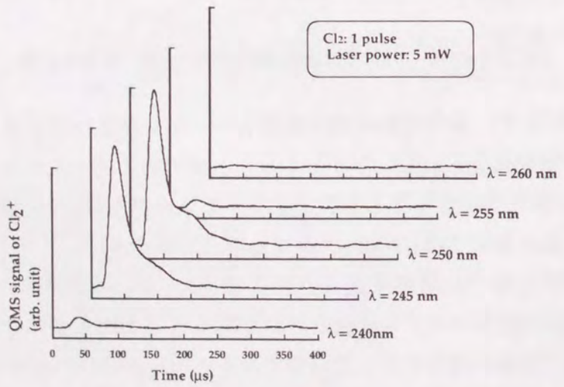


図5-14 レーザー波長250 nm付近のCl_2の光刺激脱離特性.

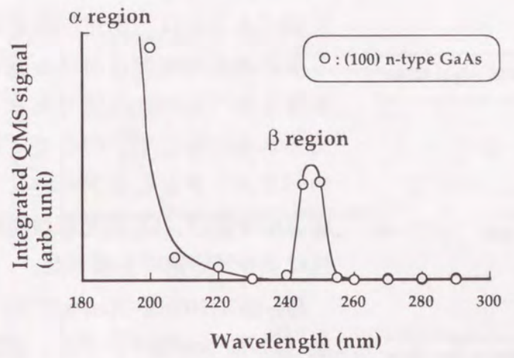


図5-15 Cl_2脱離量の波長依存性. 200nmと250nm付近で脱離が観測される.

表5-2 Cl_2の脱離、エッチング速度、反応生成物の関係.

	Wavelength (nm)			
	<210 (α region)	210~245	245~250 (β region)	250~290
Etch rate (ML/cycle)	——	1/3	2/3	1/3
Etching product	$GaCl_3$	GaCl	$GaCl_3$	GaCl

とにする。ここで特に注意すべき事は、β領域は図5-12に示したように$GaCl_3$が反応生成物として観測された波長域に一致していることである。また、Cl_2の脱離はGaClがGa系の反応生成物として観測された領域では塩素の脱離は観測されていない。α領域での反応生成物は、S/N比が悪く図5-12には示していないが、反応生成物として$GaCl_3$が現れていることを確認している。以上の結果を、表5-2にまとめたが、Cl_2の脱離と$GaCl_3$の生成、そしてエッチング速度の波長依存性には密接な関係があることが分かる。

5-4-4　ドーパント依存性・面方位依存性 [3]

デジタルエッチングのように吸着層に対して光を照射する場合、光化学反応は5-2で述べたように基板励起に起因する可能性がある。基板のパラメータを変えて反応過程

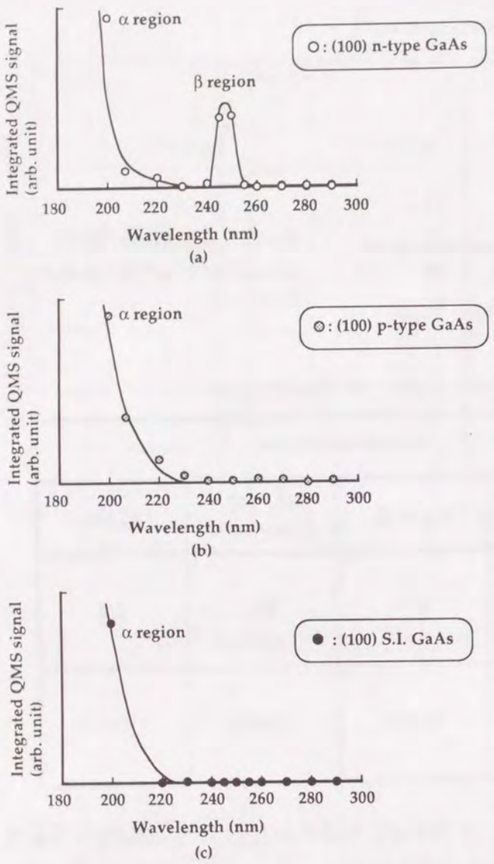


図5-16 Cl_2の光刺激脱離量のドーパント依存性.
(a) n型、(b) p型、(c)S. I. (100)GaAs.

を調べることは、光化学反応による反応過程の制御における基板の影響を調べるのに有効であると考えられる。そこで、ここでは基板のパラメータとしてドーパントと面方位を選び、Cl_2の光刺激脱離特性により反応過程を調べた。

図5-16は(100)面のGaAsについてn型（$1\times10^{18}/cm^3$Siドープ）、p型（$1\times10^{19}/cm^3$Znドープ）、S.I.（semi-insulator; Cr-Oドープ）のCl_2の脱離量の波長依存性である。ここで、Cl_2ガスの導入量は1パルスである。この図のうちn型のGaAsの特性は図5-15に示したものと同じものである。この図から分かるようにp型とS.I.のGaAsではn型に見られるβ領域のピークは観測されず、少なくともこの領域での光化学反応はn型の方が有利であることを示していると思われる。

GaAsの(100)、(110)、(111)B面について、図5-17に図5-15と同様なCl_2の脱離量の波長依存性を示す。基板は全てS.I.であり、(100)面については図5-16(c)で示したものと同じものである。この図から、(100)で観測されなかったβ領域のピークが、(110)と(111)Bでは検出されることが分かる。このように、反応には面方位依存性があり、(100)に比べて(110)や(111)Bは反応を起こし易いことを示していると思われる。

Cl_2の光刺激脱離特性のドーパント依存性と面方位依存性を表5-3にまとめる。詳細な解釈は後に述べて行くが、これらの結果は、基板の光励起による電荷もデジタルエッチングにおいて重要な役割を果たしていること、また5-2で述べたような吸着塩素の基板内への拡散過程がSiばかりでなくGaAsのエッチングにも含まれ、面方位による反応

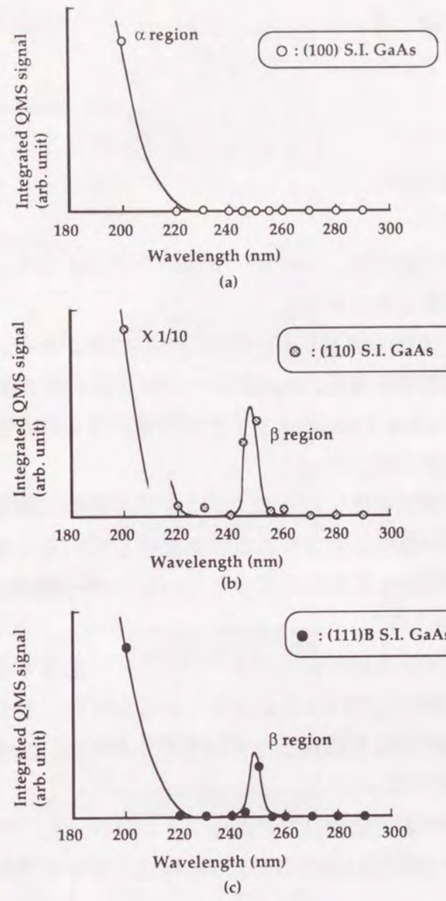


図5-17 Cl_2の光刺激脱離量の面方位依存性. (a) (100)面、(b)(110)面、(c)(111)B面.

表5-3 Cl_2の光刺激脱離特性のまとめ.

	(100)	(110)	(111)B
S.I.	α	α + β	α + β
n	α + β		
p	α		

α: Cl_2 desorption at ~200 nm
β: Cl_2 desorption at ~250 nm

特性の違いの原因となっていることを示唆している。

5-4　光化学反応機構

5-4-1　エッチング反応機構

まず、前章で得られたエッチング特性を含めて、レーザーを用いたデジタルエッチングついて、これまでに得られた結果をまとめてみる。

(a) エッチング速度とCl_2及び反応生成物の脱離の波長依存性に際だった相関がある。すなわち、エッチング速度が約2/3ML/cycleとなる波長250nm付近で、Cl_2と反応生成物として$GaCl_3$の脱離を観測したのに対し、約1/3ML/cycleのエッチング速度が得られる波長域ではGaClの脱離が観測された。（波長依存性）

(b) レーザーの波長によらず、レーザーの照射密度に対してエッチングの開始に閾値があった。このことは、熱反応がエッチング過程に含まれることを意味していると考えられ、熱拡散方程式による解析もこれを支持するものであった。（レーザー照射による熱効果）

(c) 光刺激脱離の結果は波長250 nm付近の反応過程が基板のドーパントにも依存することを示し、基板中の電荷が光化学反応に寄与していることが明らかになった。とくにn型のGaAsはS.I.やp型に比べて250nm付近の反応を誘起しやすい事が分かった。（ドーパント依存性）

(d) 更に波長250 nm付近の反応過程に基板の面方位依存性があることが分かった。すなわち基板がS.I.の場合、(100)方位に比べ(110)や(111)Bの方が250nm付近の反応を誘起しやすい事を示した。（面方位依存性）

これらの結果を説明するために、図5-18に示すようなモデルを考えた[3]。これは、5-2で述べたChuangのSi/Cl_2系の光エッチングのモデル [42]をもとに発展させたものである。この図は200 nm付近（α 領域）と250 nm付近（β 領域）の波長域でのエッチング過程を示している。

［過程 1］物理吸着層の光解離

まず、塩素を基板上に吸着させた後では、図5-1に示したようにGaAs上には化学吸着した塩素と物理吸着した塩素層が存在し、三層構造になっている。このうち化学吸着層は、5-3-2で述べたように塩素とGaの優先的な結合によりGaCl-likeであると考えられる。よって、吸着過程は次のようになる。

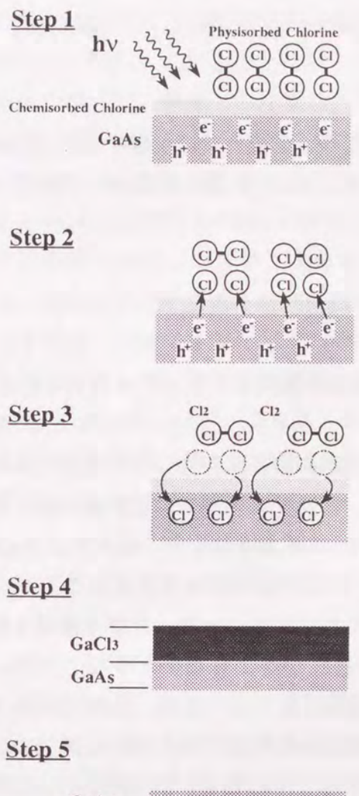


図5-18 デジタルエッチングにおける光化学反応のモデル.

$$Cl_2(g) + Ga \rightarrow GaCl(ad), \qquad (5\text{-}1)$$

$$Cl_2(g) \rightarrow Cl_2(ad). \qquad (5\text{-}2)$$

ここで(5-1)と(5-2)は、それぞれ化学吸着、物理吸着を表している。

このような吸着状態においてα 領域またはβ 領域の波長の光が照射されると、GaAs内にはバンドギャップ励起により電子-正孔対が生じる。また、その過程は5-4-2で議論するが、物理吸着した塩素は光解離を起こす。

$$Cl_2(ad) + h\nu \rightarrow 2Cl(ad). \qquad (5\text{-}3)$$

［過程 2］電荷移動

同時に電子と正孔の拡散速度の違いから基板表面に電場が生じる。Tsongによると、これはSi表面では10^{-1}～1 V/nm程度であると見積もられている [43]。また、基板中に生じた電子の一部が光解離した電気陰性度の高いClに電荷移動を起こす。

$$Cl(ad) + e^- \rightarrow Cl^-(ad). \qquad (5\text{-}4)$$

［過程 3］Cl^-の基板内への拡散

式(5-4)によって生成されたCl^-は、前述の表面に出来た電場によって基板内部に引き込まれる。また、基板に引き込まれなかった塩素が脱離する。

$$Cl_2(ad) \rightarrow Cl_2(g). \qquad (5\text{-}5)$$

これがα 及びβ 領域で観測されたCl_2となる。

［過程 4］$GaCl_3$の形成

基板内に拡散したCl^-は化学吸着層であるGaClと共に$GaCl_3$を形成する。

$$2Cl^{\cdot} + GaCl(ad) \rightarrow GaCl_3(ad). \quad (5\text{-}6)$$

［過程５］$GaCl_3$の脱離

式(5-6)で形成された$GaCl_3$は比較的蒸発しづらいため、形成と共に脱離する事が出来ない。しかしレーザー照射による基板温度の上昇が、$GaCl_3$を基板表面から脱離させる。

$$GaCl_3(ad) \rightarrow GaCl_3(g). \quad (5\text{-}7)$$

このモデルを使って、先に述べた実験の結果(a)-(d)を説明すると次のようになる。

(a)波長依存性

エッチング速度、及びGa系の反応生成物とCl_2の脱離の波長依存性は、［過程１］の多層吸着塩素の光解離の有無によって説明できる。α及びβ領域では図5-18に示す過程が起こる結果、多層吸着塩素の解離と$Cl^{\cdot}$の基板内への拡散がおこり、最終的に$GaCl_3$が形成される。このような$Cl^{\cdot}$の拡散は、より多くの反応生成物を形成することになり、エッチング速度は光解離のない波長域よりも大きくなる。一方α及びβ領域を除く波長域では、［過程１］の物理吸着層の光解離過程が起こらないと予想される。従って［過程２］以降の$Cl^{\cdot}$の形成と基板内部への拡散過程がなくなる。結果的にCl_2ガス導入時に基板表面にできた化学吸着に基づくGaCl-likeな層が、レーザーの照射による熱的な過程によって反応生成物GaClとして脱離すると思われる。Mokler、French等のTPDの実験は脱離種としてGaCl及びAs_2を観測しており[20,49]、このモデルと一致する。尚、この波長域ではCl_2の脱離は観測されていないが、α及びβ領域に比較してエッチング速度が小さいことを考えると、アブレーションのように指向性の強い脱離等が起こっているものの、装置の構成上検出されていない可能性がある。

(b)レーザー照射による熱効果

レーザーによるデジタルエッチングにおける熱効果は、蒸気圧の比較的低いGa塩化物の脱離過程に現れる。α及びβ領域では、光化学反応によって形成された$GaCl_3$が、［過程５］により熱効果で脱離していると考えられる。エッチングが始まる閾値の照射密度が、$GaCl_3$の脱離を起こすのに十分な温度上昇を起こし得ることを示した第4章の熱拡散方程式による解析結果は、このモデルにより光化学反応が反応過程に含まれることと矛盾しなくなる。

(c)ドーパント依存性

(100)GaAsにおける塩素の脱離のドーパント依存性は、S.I.やp型に比較してn型GaAsの方が光化学反応に有利であることを示した。このことは電荷がエッチング反応を進めるのに関与していることを示している。上述のエッチングモデルには基板内で形成された電子が、解離した塩素に拡散していく［過程２］が含まれている。n型GaAsの場合、電子が多数キャリアであるため、この過程を促進しやすいと考えられる。

また、Ohnoが理論計算の結果から提案した$GaAs/Cl_2$系のエッチングのモデル[21,22]によれば、塩素原子がGaAs内部に拡散してGa-As結合ネットワークを壊して、エッチングが進む過程には次の二通りあり、いずれも正孔が必要であるとしている。一つは、Clと格子位置にあるAsが置換を起こすものである。計算によればGaAs中のClは電子を捕獲して負イオン化しているため、格子間位置のAsと置換型のClはドナー的性質を持つ。従って、反応が進むためには正孔が必要になる。もう一つの過程として、ClがGa-As結合中心位置に入り込みエッチングを起こすことを示唆しているが、結合中心のClは中性電荷状態が有利であるために、やはり反応進行時に正孔が必要である。n型半導体の場合、表面近傍でのバンドの曲がりによる正孔の蓄積効果があり、反応を進める上での正孔の供給源となるため反応が進みやすい、としている。

いずれにしてもn型半導体は反応を進める上で有利であり、実験結果をよく説明できる。

(d)面方位依存性

本研究のS.I.のGaAsについて(100)方位が(110)や(111)Bと比較して反応が起こりづらかったことは、5-2で述べたSiの光エッチングの場合と同様に、［過程３］の$Cl^{\cdot}$の基板内部への拡散のし難さに起因していると考えられる。$GaAs/Cl_2$系のエッチング速度の面方位依存性については、熱エッチングについては報告があるが[55]、レーザーエッチングについては知られていない。基板内の拡散過程は、エッチングガスの電気陰性度や電荷にも強く依存することが予想されており[44]、より進んだ議論のためには詳細な拡散機構の解明が待たれる。

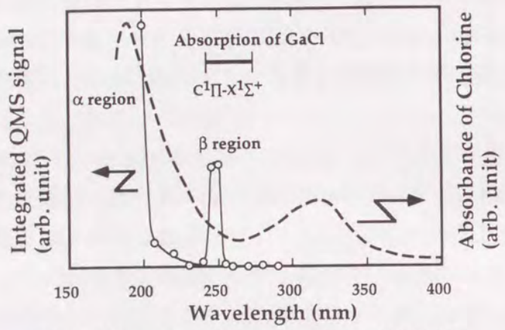
このモデルがChuangのモデルと最も異なることは、表面吸着層であるGaAs基板上に多層吸着した塩素の光解離過程を取り入れていることである。光化学反応によるデジタルエッチングの反応過程の制御は、この表面吸着層の光解離の有無によって行っていたといえる。基板内のバンドギャップ励起は、今回実験を行った全波長域で起こっているにも関わらず、反応制御が表面吸着層の励起過程によって行われていたことは注目に値する。第4章では、安定した表面吸着層を持つデジタルエッチングでは光化学反応を利用しやすいことを予想したが、原子層オーダーの反応過程の制御には、まさにその原子層オーダーの厚さを持つ表面吸着層の励起過程が重要であると言える。こ

のことは、他の系でのデジタルエッチングにおける反応過程の制御を行うにあたっても重要な指針になると考えられる。

5-4-2　塩素の解離過程

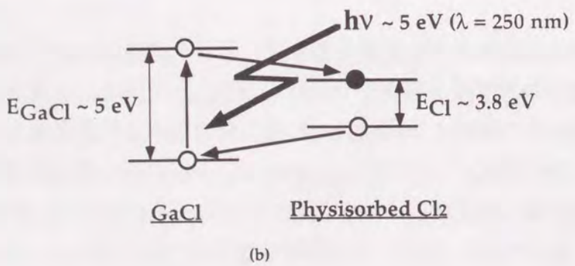
5-4-1で提案したモデルにおいて、吸着層の励起、すなわち多層吸着塩素の光解離を起こすことが$GaAs/Cl_2$系の反応過程の制御の本質であることを示した。そこで、ここでは多層吸着塩素の光解離機構について議論を行い反応過程の制御に対する理解を深める。その上で、デジタルエッチングによって理想的な原子層エッチングを達成するための方向付けを明らかにする。

デジタルエッチング機構のモデルでは、GaAs基板上に化学吸着によるGaCl層があり、更にその上に多層吸着塩素がある三層構造を仮定した。図5-15のCl_2の光刺激脱離



Cl_2: L. M. Cousins *et al.*, Chem. Phys. Lett., 155 (1989)162.
GaCl: F. K. Levin *et al.*, Phys. Rev., 84 (1951) 431.

(a)



(b)

図5-19 (a) Cl_2の光刺激脱離特性と多層吸着塩素及びGaClの光吸収特性. (b) β領域で期待される電子の遷移.

特性、図5-3の多層吸着塩素の光吸収特性、図5-4のGaClの光吸収特性の三つをまとめたものを、図5-19(a)に示す。α領域は多層吸着塩素の吸収波長に一致しているが、β領域は多層吸着塩素の吸収は殆どない代わりに、GaClの吸収波長に一致している。このことからも容易に予想されるように、α領域とβ領域では多層吸着塩素の励起及び光解離の機構が異なっていると思われる。

図5-19(a)に示したように、多層吸着した塩素はα領域に相当する波長200 nm付近に著しい吸収を持っている。従って、α領域での光解離は多層吸着した塩素の吸収によって起こっていると考えられる。この波長域におけるの多層吸着塩素の励起・解離機構はLiberman等によって既に提案されている [12]。それによると、多層吸着した塩素内の隣り合うCl_2-Cl_2はこの波長の光の共鳴的吸収により電荷移動を誘起してCl_2^+とCl_2^-を形成する。この電荷移動を起こす光子エネルギーは、

$$h\nu = I.E. - E.A._{ver} - \frac{e^2}{r_c} - \frac{8(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)}\frac{\mu^2}{(2r_c)^3}, \qquad (5\text{-}8)$$

と表せる [56]。ここで$I.E.$はCl_2^+となる塩素のイオン化エネルギー、$E.A._{ver}$はCl_2の基底状態に対するCl_2^-の電子親和力、最後の二項は隣り合うCl_2の静電相互作用と溶媒和エネルギーを示す。また、εは多層吸着した塩素の誘電率、r_cは最近接の分子間距離、μは双極子モーメント（$e \cdot r_c$）である。93 Kで多層吸着させた塩素について知られている値を代入して計算すると$h\nu$ = 6.7 eVとなり、200 nmの光子のエネルギー6.2 eVにほぼ一致する。本実験は室温で行っているが、断熱膨張を利用しているため、多層吸着している塩素の状態はこのように低温で吸着させた状態に近いと考えられる。電荷移動に基づく共鳴吸収によって生成されたCl_2^-はClとCl^-に解離することが知られており [13-16]、これらが図5-18に示したように基板内に拡散してエッチング反応に寄与すると思われる。

一方、β領域の多層吸着塩素の光解離過程では、図5-19(a)に示すようにGaClの吸収が重要な役割を果たしていると予想される。このことは図5-19(b)に示すバンドの概念図を使って次のように説明される。化学吸着層であるGaClは、波長250nmに相当するおよそ5eVのギャップを持つ軌道を持ち、多層吸着塩素は波長320nmに相当するほぼ3.8eVのギャップを持つ軌道がある。β領域の250 nmの光の照射は、多層吸着塩素を透過してGaClを励起すると考えられる。多層吸着の結合軌道を占有する電子はGaClの励起に伴ってできたGaClの結合軌道の空孔に電荷移動する。一方、GaClの励起準位に励起された電子はエネルギー的に低い多層吸着塩素の反結合軌道に遷移する。従って多

層吸着塩素の結合軌道の電子が反結合軌道に励起されることと等価な電子状態となり、多層吸着した塩素の解離がおこると考えられる。

特にβ領域の光解離の機構で注目すべきことは、化学吸着層であるGaClの励起の可能性が示唆されたことである。このことは、1原子層の化学吸着によって基板表面1原子層の励起が可能であることを意味している。この励起は最終的に表面第1原子層のみの選択エッチング、すなわち理想的な原子層単位のエッチングにつながることが期待される。このような表面最外層の選択励起・脱離の可能性はSR（Synchrotron radiation）を使った光刺激脱離でも報告されている[54]。近年、他機関においてもデジタルエッチングの研究が行われ、様々な系で自動停止機構が確認されている[57-64]が、ここで示した表面第1原子層のみの選択反応は、今後の理想的な原子層単位のエッチング達成への重要な指針となるであろう。

結言

デジタルエッチングの反応過程の制御において重要な役割を持つ光化学反応の機構を明らかにするために、表面吸着種の光刺激脱離特性を測定し、次の結論を得た。

1. 波長250nmでのCl_2ガスの供給量に対する光刺激脱離特性の変化から、GaAs表面上では塩素はAsよりもGaと優先的に反応することを見いだした。

2. 光刺激脱離により検出されるCl_2は、エッチング速度がおよそ2/3ML/cycleである250nm付近の波長域と、200nm付近の波長域で著しく強くなることを明らかにした。

3. 反応生成物についても顕著な波長依存性が観測され、250nmと200nm付近では$GaCl_3$が、それ以外の波長ではGaClが光刺激により脱離する事が分かった。すなわち、エッチング速度、塩素の脱離、反応生成物の脱離の間には強い相関があることが分かった。

4. これらの実験事実は、波長250nmと200nm付近では多層吸着した塩素が光解離し、基板内に拡散してエッチングに寄与するモデルにより、よく説明できる。すなわち、上述の過程はエッチング速度の増加をもたらし、かつ反応生成物が$GaCl_3$になる。このモデルは、エッチングの原子層オーダーの加工制御において表面吸着層の励起過程が重要になることを示している。

5. 波長250nmと200nm付近の塩素の光解離の機構を示した。波長200nm付近では多層吸着した塩素の吸収が塩素の解離を起こしていること、波長250nm付近では化学吸着したGaClの吸収が解離過程に寄与することが予想される。とくに250nm付近のGaClの励起過程は表面第1原子層の選択反応、すなわち理想的な原子層単位のエッチングの可能性を示唆するものである。

参考文献

[1] M. Ishii, T. Meguro, K. Gamo, T. Sugano and Y. Aoyagi: Appl. Surf. Sci. 79 (1994) 104.

[2] T. Meguro, M. Ishii, T. Sugano, K. Gamo and Y. Aoyagi: Appl. Surf. Sci. 82/83 (1994) 193.

[3] M. Ishii, T. Meguro, T. Sugano, K. Gamo and Y. Aoyagi: Appl. Surf. Sci. (1995) (in press).

[4] D. J. Ehrlich, J. Osgood R. M. and T. F. Deutsch: Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 1018.

[5] H. Okano, Y. Horiike and M. Sekine: Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) 68.

[6] D. Menzel and R. Gomer: J. Chem. Phys. 41 (1964) 3311.

[7] P. A. Redhead: Can. J. Phys. 42 (1964) 886.

[8] P. R. Antoniewicz: Phys. Rev. B21 (1980) 3811.

[9] G. E. Gibson and N. S. Bayliss: Phys. Rev. 44 (1933) 188.

[10] D. J. Seery and D. Britton: J. Phys. Chem. 68 (1964) 2263.

[11] L. M. Cousins and S. R. Leone: Chem. Phys. Lett. 155 (1989) 162.

[12] V. Liberman, G. Hasse and J. Osgood R. M.: J. Chem. Phys. 96 (1992) 1590.

[13] E. Schultes, A. A. Christodoulides and R. N. Schindler: Chem. Phys. 8 (1975) 354.

[14] M. V. Kurepa and D. S. Belic: Chem. Phys. Lett. 49 (1977) 608.

[15] D. L. McCorkle, A. A. Christodoulides and L. G. Christophorou: Chem. Phys. Lett. 109 (1984) 276.

[16] R. Azria, L. Parenteau and L. Sanche: J. Chem. Phys. 87 (1987) 2292.

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

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

[19] S. M. Mokler, P. R. Watson, L. Ungier and J. R. Arthur: J. Vac. Sci. Technol. B 8 (1990) 1109.

[20] C. L. French, W. S. Balch and J. S. Foord: J. Phys.: Condens. Matter 3 (1991) S351.

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

[22] 大野隆央: 表面科学 14 (1993) 10.

[23] H. Watanabe and S. Matsui: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 6158.

[24] F. K. Levin and J. G. Winans: Phys. Rev. 84 (1951) 431.

[25] W. M. Wenk: Phys. Acta 14 (1941) 355.

[26] A. Bartecki and M. Sowinska: Spectrochim. Acta 35A (1979) 739.

[27] Y. Kuniya and M. Hosaka: J. Cryst. Growth 28 (1975) 385.

[28] J. Nishizawa, Y. Kokubun, H. Shimowaki and M. Koike: J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1939.

[29] 管孝男, 藤田勇三郎: 化学 18 (1963) 996.

[30] 藤田勇三郎: 触媒 18 (1963) 996.

[31] M. Setaka, K. M. Sancier and T. Kwan: J. Catal. 16 (1970) 44.

[32] S. A. Schafer and S. A. Lyon: J. Vac. Sci. Technol. 19 (1981) 494.

[33] W. G. Petro, I. Hino, S. Eglash, I. Lindau, C. Y. Su and W. E. Spicer: J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982) 405.

[34] Z. Lu, M. T. Schmidt, D. V. Podlensnik, C. F. Yu and J. R. M. Osgood: J. Chem. Phys. 93 (1990) 7951.

[35] E. P. Marsh, T. L. Gilton, W. Meier, M. R. Schneider and J. P. Cowin: Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2725.

[36] C. C. Cho, B. A. Collings, R. E. Hammer, J. C. Polanyi, C. D. Stanner, J. H. Wang and G. Xu: J. Phys. Chem. 93 (1989) 7761.

[37] J. W. Gadzuk, L. J. Richter, S. A. Buntin, D. S. King and R. R. Cavanagh: Surf. Sci. 235 (1990) 317.

[38] E. P. Marsh, F. L. Tabares, M. R. Schneider, T. L. Gilton, W. Meier and J. P. Cowin: J. Chem. Phys. 92 (1990) 2004.

[39] S. K. Jo, X. Zhu, D. Lennon and J. M. White: Surf. Sci. 241 (1991) 231.

[40] F. A. Houle: J. Chem. Phys. 79 (1983) 4237.

[41] F. A. Houle: J. Chem. Phys. 80 (1984) 4851.

[42] T. J. Chuang: Surf. Sci. Rep. 3 (1983) 1.

[43] T. T. Tsong: Surf. Sci. 81 (1979) 28.

[44] Y. Horiike, N. Hayasaka, M. Sekine, T. Arikado, M. Nakase and H. Okano: Appl. Phys. A44 (1987) 313.

[45] R. C. Weast Eds., *CRC Handbook of Chemical and Physics*, (CRC press, Boca Raton, FL, 1986) p. F167.

[46] G. Margaritondo, J. E. Rowe, C. M. Bertoni, C. Calandra and F. Manghi: Phys. Rev. B20 (1979) 1538.

[47] G. Margaritondo, J. E. Rowe, C. M. Bertoni, C. Calandra and F. Manghi: Phys. Rev. B23 (1981) 509.

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

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

[50] D. Troost, L. Koenders, L. Y. Fan and W. Monch: J. Vac. Sci. Technol. B5 (1987) 1119.

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

[52] D. K. Shuh, C. W. Lo, J. A. Yarmoff, A. Santoni, L. J. Terminello and F. R. McFeely: Surf. Sci. 303 (1994) 89.

[53] J. Pankratz, H. Nienhaus and W. Monch: Surf. Sci. 307-309 (1994) 211.

[54] K. Mochiji, I. Ochiai, S. Yamamoto and S. Takatani: Surf. Sci. 311 (1994) L677.

[55] S. Sugata and K. Asakawa: J. Vac. Sci. Technol. B5 (1987) 894.

[56] M. E. Fajardo, V. A. Apkarian, A. Moustakas, H. Krueger and E. Weitz: J. Phys. Chem. 92 (1988) 357.

[57] Y. Horiike, T. Tanaka, M. Nakano, S. Iseda, H. Sakaue, A. Nagata, H. Shindo, S. Miyazaki and M. Hirose: J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 1844.

[58] H. Sakaue, S. Iseda, K. Asami, J. Yamamoto, M. Hirose and Y. Horiike: Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2648.

[59] T. Matsuura, J. Murota, Y. Sawada and T. Ohmi: Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2803.

[60] K. Suzue, T. Matsuura, J. Murota, Y. Sawada and T. Ohmi: Appl. Surf. Sci. 82/83 (1994) 422.

[61] 芳賀岳夫, 松崎順, 今井茂, 服部健雄, 松村正清: 第55回応用物理学会学術講演会講演予稿集 (1994) 546.

[62] Y. Aoyagi, K. Shinmura, K. Kawasaki, T. Tanaka, K. Gamo, S. Namba and I. Nakamoto: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 968.

[63] K. K. Ko and S. W. Pang: J. Vac. Sci. Technol. B11 (1993) 2275.

[64] 高谷信一郎, 紀川健: 第41回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (1994) 512.

第6章　結論

将来のナノ寸法デバイスなどの極微細構造を作製するためには、現在のエッチング技術の精度では十分に対応できないことが予想されるため、原子層オーダーの加工制御性を持つ新たなエッチング法の開発が必要となる。自動停止機構を持つエッチング法はこの要求に応え得る可能性があることから、その基礎を築くことと、理想的な原子層単位のエッチングを目指した反応過程の制御とその機構解明を行うことを目的として研究を進めた結果、以下の結論を得た。

1. 自動停止機構を有する新たなエッチング法として、エッチングガスと反応を誘起するビームを交互に供給するデジタルエッチング法を提案した。デジタルエッチング法では、1回の交互供給内でエッチングが原子層オーダーで自動的に停止する自動停止機構を持つことが期待できる。

2. Cl_2ガスを用いたGaAsのデジタルエッチングにより、エッチング条件に依存しない約1/3 ML/cycleのエッチング速度を得て、エッチングにおける自動停止機構を初めて確認した。

3. Clラジカルを用いたデジタルエッチングを行い、エッチングガスが基板上に多層吸着していても、Cl_2ガスを用いたデジタルエッチング同様に自動停止特性が得られることを明らかにした。

4. Clラジカルを用いた場合のデジタルエッチングのエッチング速度は、およそ2/3ML/cycleであり、Cl_2ガスを用いた場合よりもエッチング速度は増加することが分かった。

5. エッチングガスが多層吸着した場合のエッチング速度は、多層吸着したエッチングガスのエッチング反応への寄与を考慮することで説明できる。

6. エッチングガスが多層吸着する場合、エッチングを妨げる効果があるが、ビームの照射時間を十分に設けることで自動停止特性が得られる。

7. 荷電粒子ばかりでなく、レーザーを用いてもデジタルエッチングによりエッチングの自動停止が得られることを明らかにした。

8. GaAs/Cl_2系のデジタルエッチングにおいて、レーザーの波長により自動停止が得られるエッチング速度が変化することを明らかにし、光化学反応による反応過程の制御が可能であることを示した。光の波長が240-280 nmの範囲では、250nm付近でエッチング速度はおよそ2/3ML/cycle、それ以外の波長では約1/3ML/cycleであることを示した。

9. レーザーを用いたデジタルエッチングの場合、光化学反応に加えてレーザー照射による熱効果がエッチング過程に含まれることを明らかにした。

10. 表面吸着種の光刺激脱離の結果は、GaAs上で塩素はAsよりもGaと優先的に反応することを明らかにした。

11. 塩素の脱離、反応生成物の種類、エッチング速度のレーザー波長依存性は、著しい相関があることを示した。

12. レーザーを用いたデジタルエッチングの反応機構として、基板表面に多層吸着した塩素が光解離した場合、塩素が基板内に拡散するためにエッチング速度が上昇し、反応生成物が$GaCl_3$になるモデルを提示した。このことは、エッチングの原子層オーダーの加工制御において表面吸着種の励起過程が重要であることを示している。

13. 塩素の解離のモデルを示し、波長250 nm付近ではGaClの吸収を介した解離過程、波長200 nm付近では多層吸着塩素の吸収による解離の可能性を示した。とくに塩素の化学吸着に起因するGaClの波長250 nm付近の吸収・励起過程は、表面第1原子層の選択反応、すなわち理想的な原子層エッチングの可能性を示唆するものである。

謝辞

本研究を遂行する上で、様々なご指導、ご配慮を頂きました大阪大学教授蒲生健次先生に深く感謝いたします。多くのご指導、ご鞭撻を頂きました理化学研究所半導体工学研究室主任研究員青柳克信先生に心から感謝いたします。

大阪大学教授浜川圭弘先生、山本錠彦先生、小林猛先生、奥山雅則先生、小林哲郎先生には本論文を執筆する上で、貴重なご意見をいただきました。深く感謝いたします。

学部・修士課程3年間にわたり研究のご指導を頂きました法政大学教授山本康博先生に深く感謝いたします。また、熱心なご指導と激励を頂きました理化学研究所目黒多加志博士に心から感謝いたします。

様々なご教示を頂いた大阪大学基礎工学部助教授高井幹夫先生、大阪大学極限物質研究センター助教授有留宏明先生に深く感謝いたします。

数々のご支援を頂いた大阪大学助手弓場愛彦先生、柳沢淳一先生、若家冨士男先生、大阪大学技官美濃邦夫氏、河崎清氏、原村一等氏に感謝いたします。

レーザーを使ったデジタルエッチングにおいてご指導を頂いた、理化学研究所国際フロンティア菅野卓雄先生に深く感謝いたします。EBEPの使用にあたり、貴重なアドバイスとご便宜をはかって頂きました豊田工業大学教授原民夫先生に心から感謝いたします。理化学研究所岩井荘八博士、塩川高雄博士、石橋幸治博士、尾笹一成博士、東洋大学助教授小室修二先生、理化学研究所国際フロンティア一色秀夫博士、M. Stopa博士、J. Bird博士には研究を進める上で多くの有益なご議論を頂きました。ここに感謝いたします。また、実験を行う上で様々なアドバイスを頂いた、理化学研究所三原勝氏、浜垣学氏に感謝いたします。

実験装置を作製する際に、ご協力を頂いた入江工研株式会社田昭治博士、P. O'Keeffe氏、C. O'Morain氏、株式会社ダイヘン吉迫裕司氏に深く感謝いたします。

研究過程において適切な助言を頂きました、野々山信二先生（名古屋大学）、下村哲先生（大阪大学）、飯村靖文先生（東京農工大学）、草野淳一博士（NHK）、原史朗博士（電総研）、J. Simko博士（元理研国際フロンティア）、永田公氏（松下電工）、新井孝幸氏（日本酸素）、趙新為博士、花田貴博士、蓮見真彦博士、野村晋太郎博士（理研国際フロンティア）、張随安博士、李定植博士、平山秀樹博士（理化学研究所）に感謝いたします。

本研究の一部は、児玉博一氏とともに進めたものであり、ここに感謝いたします。

また、研究を進めるにあたって、惜しみない協力を頂いた小杉敏彦博士、佐山弘和博士、H. Wille博士、高原淳一氏、横井直樹氏、蒲生研究室のみなさまに感謝の意を表します。

理化学研究所半導体工学研究室秘書の小林恵さんには、研究活動を進める上でお世話になりました。感謝いたします。

最後に、長い間様々な支援・協力を続けてきてくれた、父と母、そして姉に心から感謝いたします。

業績

発表論文

1. T. Meguro, M. Hamagaki, S. Modaressi, T. Hara, Y. Aoyagi, M. Ishii and Y. Yamamoto, "Digital Etching of GaAs: New Approach of Dry Etching to Atomic Ordered Processing", Applied Physics Letters, Vol. 56, No. 16, L1552-L1554 (1990).

2. T. Meguro, M. Ishii, M. Hamagaki, T. Hara, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi, "Digital Etching: New Approach of Layer-by-Layer Processing", Acta Polytechnica Scandinavica, Ch195, pp. 163-169 (1990).

3. T. Meguro, M. Ishii, H. Kodama, M. Hamagaki, T. Hara, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi , "Digital Etching of GaAs Using Alternative Incidence of Cl Radicals and Low Energy Ar Ions", Extended Abstracts of 22nd (1990 International) Conference on Solid State Devices and Materials, pp. 893-896, (1990).

4. T. Meguro, M. Ishii, H. Kodama, M. Hamagaki, T. Hara, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi, "Layer-by-Layer Controlled Digital Etching by Means of an Electron-Beam-Excited Plasma System", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 29, No. 10, pp. 2216-2219 (1990).

5. M. Ishii, T. Meguro, H. Kodama,Y. Yamamoto and Y. Aoyagi, "Reaction Processes in Digital Etching", Proceedings of the 1st International Conference on Intelligent Materials, pp. 53-56 (1992).

6. M. Ishii, T. Meguro, H. Kodama, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi, "Study of Surface Processes in the Digital Etching of GaAs", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 31, No. 7, pp. 2212-2215 (1992).

7. P. O'Keeffe, C. O'Morain, S. Komuro, M. Ishii, T. Meguro, Y. Iimura, S. Den,T. Morikawa and Y. Aoyagi, "Reversible Reconstruction Change in GaAs surface due to Hydrogen Termination", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 31, pp. 3301-3302 (1992).

8. T. Meguro, M. Ishii, H. Kodama, Y. Yamamoto, K. Gamo and Y. Aoyagi, "Surface Process in Digital Etching of GaAs", Thin Solid Films, Vol. 225, pp. 136-139 (1993).

9. M. Ishii, T. Meguro, K. Gamo, T. Sugano and Y. Aoyagi, "Digital Etching Using KrF Excimer Laser: Approach to Atomic-Order-Controlled Etching by Photo Induced Reaction", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 32, No. 12B, pp. 6178-6181 (1993).

10. M. Ishii, T. Meguro, T. Sugano, K. Gamo and Y. Aoyagi, "Digital Etching by Using Laser Beam: On the Control of Digital Etching Products", Applied Surface Science, Vol. 79/80, pp. 104-109 (1994).

11. T. Meguro, M. Ishii,T. Sugano, K. Gamo and Y. Aoyagi, "Comtrol of Etching Reaction of Digital Etching Using Tunable UV Laser Irradiation", Applied Surface Science, Vol. 82/83, pp. 193-199 (1994).

12. M. Ishii, T. Meguro, T. Sugano, K. Gamo and Y. Aoyagi, "Surface Reaction Control in Digital Etching of GaAs by Using Tunable UV Laser System: Reaction Control Mechanism in Layer-by-Layer Etching", Applied Surface Science (1995) (in press).

口頭発表

国際会議

1. T. Meguro, M. Ishii, M. Hamagaki, T. Hara, Y. Yamamoto, Y. Aoyagi, "Digital Etching: New Approach of Layer-by-Layer Processeing", 1st International Symposium on Atomic Layer Epitaxy, Espoo, Finland, June, 1990.

2. T. Meguro, M. Ishii, H. Kodama, M. Hamagaki, T. Hara, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi, "Layer-by-Layer Controlled Digital Etching by Using Electron Beam Excited Plasma System", 3rd Micro Process Conference, Chiba, Japan, July, 1990.

3. T. Meguro, M. Ishii, H. Kodama, M. Hamagaki, T. Hara, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi, "Digital Etching of GaAs Using Alternative Incidence of Cl Radicals and Low Energy Ar Ions", 22nd (1990 International) Conference on Solid State Devices and Materials, Sendai, Japan, August, 1990.

4. M. Ishii , T. Meguro, H. Kodama, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi, "Analytical Study on Surface Reaction Process in Digital Etching", International Workshop on Science and Technology for Surface Reaction Process, Tokyo, Japan, January, 1992.

5. P. O'Keeffe, C. O'Morain, S. Komuro, M. Ishii, T. Meguro, Y. Iimura, S. Den,T. Morikawa and Y. Aoyagi, "Low Temperature Hydrogen Radical Beam Cleaning and Subsequent Termination of GaAs Surface", International Workshop on Science and Technology for Surface Reaction Process, Tokyo, Japan, January, 1992.

6. M. Ishii , T. Meguro, H. Kodama, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi, "Reaction Processes in Digital Etching", 1st International Conference on Intelligent Materials, Kanagawa, Japan, March, 1992.

7. T. Meguro, M. Ishii, H. Kodama, Y. Yamamoto K. Gamo and Y. Aoyagi, "Surface Processes in Digital Etching of GaAs", 2nd International Conference on Atomic Layer Epitaxy, Raleigh, U.S.A., June, 1992.

8. M. Ishii, H. Kodama, T. Meguro, K. Gamo, Y. Yamamoto and Y. Aoyagi, "Digital Etching Using KrF Excimer Laser: Approach to Atomic Order Controlled Etching by Photo-induced Reaction", The 6th International MicroProcess Conference, Hiroshima, Japan, July, 1993.

9. M. Ishii, T. Meguro, K. Gamo and Y. Aoyagi, "Digital Etching Using Laser Beam: Photo-induced Etching with Atomic Order Controllability", 1st International Conference on Photo-excited Processes and Applications, Sendai, Japan, October, 1993.

10. T. Meguro, M. Ishii, T. Sugano, K. Gamo and Y. Aoyagi, "Control of Etching Reaction of Digital Etching using Tunable UV Laser Irradiation", 3rd International Symposium on Atomic Layer Epitaxy and Related Surface Processes, Sendai, Japan, May, 1994.

11. M. Ishii, T. Meguro, T. Sugano, K. Gamo and Y. Aoyagi, "Surface Reaction Control in Digital Etching of GaAs by Using Tunable UV Laser System", European Material Research Society 1994 Spring Meeting, Strasbourg, France, May, 1994.

国内会議

1. 目黒多加志、石井真史、石橋幸治、S．モダレッシ、山本康博、青柳克信 、浜垣　学、原　民夫、吉迫裕司、”デジタルエッチング（I）”、第50回応用物理学会学術講演会、福岡工業大学、1989. 9.

2. 目黒多加志、石井真史、浜垣　学、原　民夫、山本康博、青柳克信、”デジタルエッチング（II）”第51回応用物理学会学術講演会、岩手大学、1990. 9.

3. 石井真史、目黒多加志、児玉博一、山本康博、青柳克信、”デジタルエッチング（III）”、第52回応用物理学会学術講演会、岡山大学、1991. 10.

4. P.オキーフ、C.オモーロン、小室修二、石井真史、目黒多加志、飯村靖文、田　昭治、森川滝太郎、青柳克信、難波　進、”水素ラジカルビームによるGaAs表面の低温クリーニング”、第52回応用物理学会学術講演会、岡山大学、1991. 10.

5. 石井真史、児玉博一、目黒多加志、蒲生健次、山本康博、青柳克信、”エキシマレーザーを用いたGaAsのデジタルエッチング”、第40回応用物理学関係連合講演会、青山学院大学、1993. 3.

6. 石井真史、目黒多加志、蒲生健次、青柳克信、”GaAs/Cl_2系デジタルエッチングの表面反応の検討”、第54回応用物理学会学術講演会、北海道大学、1993. 9.

7. 石井真史、目黒多加志、菅野卓雄、蒲生健次、青柳克信、”可変波長レーザーを用いたデジタルエッチングにおける反応制御”、第41回応用物理学関係連合講演会、明治大学、1994. 3.

研究会等

1. 石井真史、目黒多加志、浜垣　学、原　民夫、S．モダレッシ、石橋幸治、吉迫裕司、山本康博、青柳克信、”GaAsのデジタルエッチング”、第8回法政大学イオンビーム工学シンポジウム、東京、1989. 12.

2. 石井真史、目黒多加志、浜垣　学、原　民夫、S．モダレッシ、石橋幸治、吉迫裕司、山本康博、青柳克信、”デジタルエッチング”、理研シンポジウム「第12回レーザー科学」、埼玉、1990. 1.

3. 目黒多加志、浜垣　学、原　民夫、青柳克信、石井真史、山本康博、”GaAsのデジタルエッチン

グ”、電気学会電子材料研究会、東京、1990. 6.

4. 石井真史、児玉博一、山本康博、目黒多加志、浜垣　学、原　民夫、青柳克信、”塩素ラジカルと低エネルギーArイオンの交互供給によるGaAsのデジタルエッチング”、創立10周年法政大学イオンビーム工学シンポジウム、東京、1990. 12.

5. 児玉博一、石井真史、目黒多加志、山本康博、青柳克信、”レート方程式によるデジタルエッチング機構の解析”、第10回法政大学イオンビーム工学シンポジウム、東京、1991. 12.

6. 目黒多加志、青柳克信、石井真史、児玉博一、”GaAsのデジタルエッチング”、第2回メゾスコピック領域における電子波干渉の基礎、東京、1992. 1.

7. 児玉博一、石井真史、山本康博、目黒多加志、青柳克信、”レート方程式によるデジタルエッチング機構の解析”、理研シンポジウム「第14回レーザー科学」、埼玉、1992. 2.

8. 目黒多加志、青柳克信、石井真史、児玉博一、”GaAsのデジタルエッチング”、理研シンポジウム「第1回反応制御による表面加工技術」、埼玉、1992. 3.

9. 目黒多加志、岩井荘八、一色秀夫、菅野卓雄、青柳克信、石井真史、児玉博一、”GaAs表面の極精密制御加工”、理研シンポジウム「第2回反応制御による表面加工技術」、埼玉、1993. 2.

10. 石井真史、目黒多加志、蒲生健次、菅野卓雄、青柳克信、”GaAsのデジタルエッチングにおける表面反応制御”、第12回法政大学イオンビーム工学シンポジウム、東京、1993. 12.

11. 石井真史、目黒多加志、蒲生健次、菅野卓雄、青柳克信、”GaAsのデジタルエッチングにおける表面反応制御”、理研シンポジウム「第16回レーザー科学」、埼玉、1994. 2.

12. 目黒多加志、石井真史、蒲生健次、菅野卓雄、青柳克信、”デジタルエッチングにおける表面制御”、理研シンポジウム「第3回反応制御による表面加工技術」、埼玉、1994. 2.

13. 目黒多加志、石井真史、蒲生健次、青柳克信、”波長可変UVレーザーを用いたデジタルエッチング”、理研シンポジウム「原子スケールサイエンジニアリング（I）」、埼玉、1994. 2.

14. 酒井邦昭、山崎健、石井真史、目黒多加志、山本康博、高井裕司、蒲生健次、菅野卓雄、青柳克信、”デジタルエッチングにおける可変波長レーザーを用いた反応制御”、第13回法政大学イオンビーム工学シンポジウム、東京、1994. 12.

15. 目黒多加志、石井真史、蒲生健次、菅野卓雄、青柳克信、”波長可変レーザーを利用したGaAs表面のエッチング反応”、日本分光学会装置部会 理化学研究所 合同シンポジウム「レーザーを用いた表面計測法の新展開」、埼玉、1995. 1.

16. 目黒多加志、石井真史、蒲生健次、菅野卓雄、青柳克信、”波長可変レーザーを用いたデジタルエッチング”、理研シンポジウム「第4回反応制御による表面加工技術」、埼玉、1995. 2.（発表予定）

