

放射光励起エッチング反応

正島 宏祐

分子科学研究所

SYNCHROTRON RADIATION-EXCITED ETCHING REACTIONS

Kosuke Shobatake

Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444 Japan

The present status of the research on synchrotron radiation-excited etching reactions of SiO_2 and various Si surfaces initiated at the KEK-Photon Factory and at UVSOR is reviewed, although it is at a primitive stage of the development. The recent results obtained for etching reaction of SiO_2/SF_6 system —a) the pressure and temperature dependences of the etch rates, and b) cross-sectional profiles of the etched surfaces as a function of SF_6 pressure, and c) wavelength and pressure dependence of the etch rates using pseudo-monochromatic undulator radiation—are described and the reaction mechanisms are discussed. From the results so far obtained it has been concluded that excitation of the SiO_2 surface covered by reactive species such as F atoms is essential in promoting the etching reaction. The etching reactions of various Si materials by Cl_2 and SF_6 gases are also presented and a possible contribution of surface excitation is discussed. It has been believed that Si surfaces are etched by spontaneous reaction of the radical species formed by photodissociation of gaseous etchants. However it is pointed out that more experiments are needed to clarify the mechanisms of etching reactions of Si surfaces.

1. はじめに

種々の表面反応のプロセスは、半導体素子の超微細加工技術の基となっている。反応性のドライエッチングプロセスが現在の主流となっていることは周知の事実であるが、基本的にどのような機構で表面反応が進んでいるのかということが理解されないまま、生産現場で見いだされた新しい表面プロセスを用いている場合が多い。また、要求される半導体素子の集積度は、毎年のように上がっており、高集積化による加工寸法の超微細化は、近い将来、現在実用化されている熱励起プロセスやプラズマ励起プロセスやプラズマ励起プロセス以外に、より低温、低損傷、低汚染な新しい超微細加工技術を加えることが必要な状況となってきている。これが、表面光化学反応を用いた半導体プロセスの研究が最近活発になされている所以である。

また他方、理学的な観点から表面反応を眺めると、エッチング反応は、固体表面にある原子を取り除く過程であるが、主として(a)反応物の表面への吸着と、(b)吸着分子・原子の結晶内部への拡散過程をも含めた原子の組替え反応、及び(c)反応生成物の脱離といった3種類のプロセスの複合過程であることを認識する必要がある。放射光を用いた各種表面化学反応の研究は始まったばかりである。

放射光励起によって多結晶シリコンや SiO_2 のような半導体の微細加工によく用いられる材料がエッチング反応を起こすことは、わが国で初めて発見され、また最も研究がすすんでいる。¹⁻⁴⁾これには次の2つの理由が考えられる。(1)清浄な放射光ビームラインに窓なしで相当に高い気圧で気体を充満することは許されないと信じられていた。(2)後述するように、放射光の強度はレーザーや共鳴ランプ等に比べると光子数は少ない。従って単位光子数当たりの単価が高いので、実用の可能性が少ない等であろう。それにもかかわらず、赤外・可視・紫外光を用いる場合と比べて、光のエ

ネルギーの高い放射光を用いることによる特異性が見られるであろう期待され、また実際にそれが観測された。ところが、個々の反応過程の解明という点からはまだまだ分からない点が極めて多い。将来にわたってエッチング反応の制御を可能にするためには、表面科学の点から個々のプロセスを明らかにすることが益々要求される。本解説では、 SiO_2 と各種の多結晶シリコン表面の放射光励起エッチング反応の最近の進歩について述べる。

なお、放射光によるエッチング反応の期待される効果と特徴は次のようなものである。

- 1) 光励起であるので加工温度の低温化ができる。
- 2) 波長連続光であるので、反応に特異な波長の選択が可能である。
- 3) 波長が短いのでナノメートル領域の超微細加工が可能である。
- 4) 指向性がよいので、表面選択反応に対して、直接パターン形成、光異方性加工等が可能となる。
- 5) 超高真空系であるため低汚染技術である。

2. 放射光の強度とスペクトル

どのような実験においてもそうであるが、大体の強度の見積をしておくことは、重要である。まず、通常の偏向磁石から放射される放射光の強度の見積をしておく。図1に、2.5GeVの電子エネルギーを有する高エネルギー物理学研究所Photon Factory(PF)(実線)及び0.75GeVの電子エネルギーを有する分子科学研究所のUVSOR(切れ線)から得られる光強度の理論的スペクトルを示す。⁵⁾これら2つの曲線の縦軸の単位は、1 mAの蓄積電流、0.1%波長分解能、水平方向1 mradの広がり角(θ)、毎秒の光子数である。電子の軌道面から垂直方向への面外角(ψ)に関して積分した値を示している。UVSORのBL 8 Aで通常の放射光を集光しないで行った照射実験では、水平及び垂直方向の広がり角約0.5 mradの光を試料

に照射した。この際のスペクトルを図1の点線
で示す。ただし、比較のため水平方向の広がり角
 $\Delta\theta=1$ mradに対する値である。この図から明ら

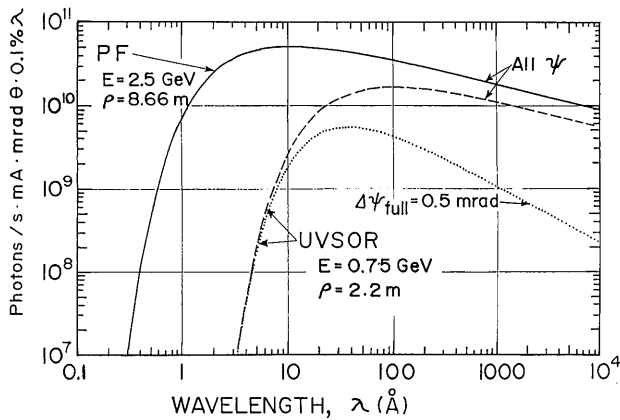


Fig. 1 Calculated spectral distribution of synchrotron radiation from PF (orbital radius of curvature $\rho = 8.66$ m, electron energy $E = 2.5$ GeV) and UVSOR ($\rho = 2.2$ m, $E = 0.75$) versus wavelength λ . The solid and dashed curves correspond to the intensities integrated over the out-of-plane angle from the orbital plane, ψ in units photons/s mA mrad $\theta \cdot 0.1\% \lambda$ for PF and UVSOR, respectively. The dotted curve corresponds to that integrated over $|\psi| \leq 0.25$ mrad for UVSOR.

かなように垂直方向の光を集光しない場合のほう
が、波長の短い光に富む波長スペクトルを有する
放射光を照射することになる。これは、垂直方向
の強度分布は、波長が短ければ短いほど狭いので、
軌道平面内付近では波長の短い成分の寄与が大き
いことによるものである。⁵⁾ さて、波長に関して、
短波長側 (1 \AA) から長波長側 (2000 \AA) まで積分
した光分子数はそれぞれ、PF: 2.48×10^{14} 、UV
SOR (全面外角 ϕ): 6.1×10^{13} 、UVSOR ($\Delta\phi=0.5$ mrad): 1.65×10^{13} 個/mA · 秒 · mrad
となる (表1)。これから明らかなように、UVS
ORのBL 8 Aにおいて光源より6m離れた点に於
て縦横各3 mmの正方形の面、即ち水平及び垂直
方向各0.5 mradに照射される全光量子数は、
 8.2×10^{12} 個/秒 · mAとなる。従って、波長
によらず一律に量子収率=1でエッチングが起
ると仮定すると、 4.99×10^{22} 個/ccの密度を持つ
Si表面から毎秒0.184 Åのエッチング量が期待出
来ることになる。通常、蓄積電流量は100 mAで
あるから、最大18 Å/秒 · 100 mA蓄積電流または
11 Å/min · mA蓄積電流程度のエッチング速度
となる。

UVSORのBL 3 A 1のアンジュレーター光を
用いて行ったエッチング反応に関連してそのスペ
クトルと強度を示しておく。²⁾ 図2 a及びbは、
それぞれ磁石間隔が $L_c=70$ 及び33 mmの場合の理

Table 1 Light Intensities of Synchrotron Radiation from Bending Magnets Intergrated over 1 and 2000 Å

Facility	Electron Energy (GeV)	Orbital Radius (m)	Integrated Photon No. (Photons/mrad $\theta \cdot s$)
PF	2.5	8.66	$2.48 \times 10^{14 a)}$
UVSOR	0.75	2.2	$6.10 \times 10^{13 a)}$ $1.65 \times 10^{13 b)}$

a) Integrated over all out-of-plane angle ϕ .

b) Integrated over $|\phi| \leq 0.25$ mrad.

論スペクトルである。1次光 (λ_1) のピーク波長はそれぞれ143、251Åである。実際には、トロイダル鏡を用いて8度偏向しているの、波長の短い領域は弱いと考えられる。アルミダイオードからの光電効果を用いて測定した強度は、表2に示したように、それぞれ 1.45×10^{12} 、 2.76×10^{13} 個/秒・mAであった。また、 $L_G=33\text{mm}$ の時、透過率の64%のNi金網上のアルミ薄膜フィルター(膜厚1060Å)を通して得た光強度は、 1.21×10^{12} 個/mAであった。このアルミフィルターを用いた場合のスペクトルは、55eV以下の一次光のみが残っていると考えてよい。

上述した放射光の強度を、例えば193nmのArFエキシマレーザーの強度と比較してみよう。150mJ/パルスのレーザーは、 1.46×10^{17} 個/パルスをあたる。蓄積電流=100mA、 $L_G=33\text{mm}$ のときのアンジュレーター光は 2.76×10^{15} 個/秒の光子数を与えるから、レーザー1パルスの約50分の1の光子数を毎秒与えることになる。

3. 実験技術

光、イオン、電子の分光や検出に通常用いられている技術はそのまま利用できる筈である。必ずしもその反応機構が解明されている訳ではない放射光励起エッチング反応の研究においては、エネル

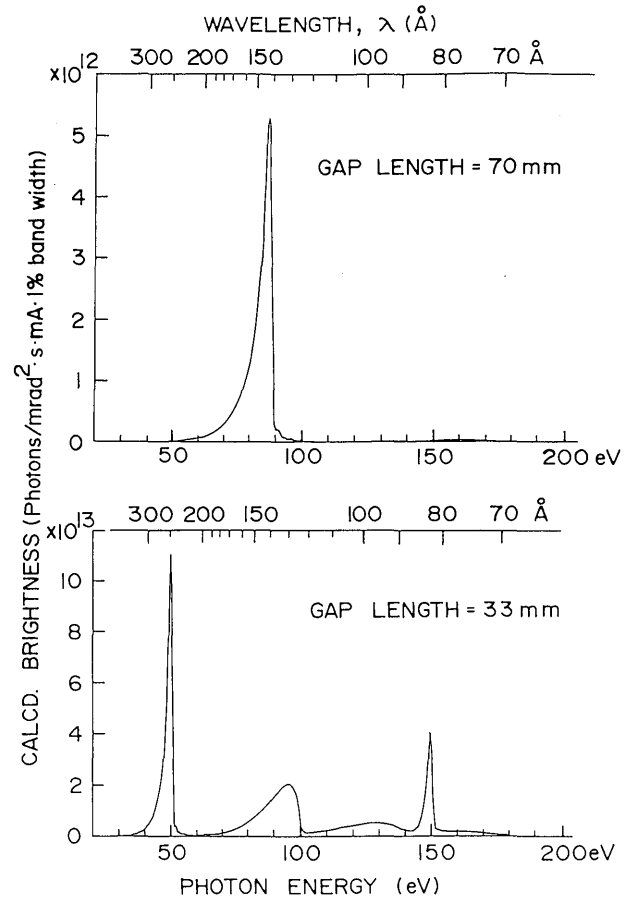


Fig. 2 Calculated spectral distribution of undulator radiation from UVSOR-BL3A1 for gap length $L_G=70$ and 33mm.

Table 2 Observed Photon Numbers of the Undulator Radiation at UVSOR-Beam Line BL3A1.

Gap Length (mm)	λ_1 (Å) ^{a)}	Photon Numbers (Photons/mA · s)	Quantum Yield for Photoelectric Yield ^{b)}
70	143	1.45×10^{12}	0.046
33	251	2.76×10^{13}	0.062
		1.21×10^{12}	0.0545 ^{c)}

a) λ_1 : wavelength of the first order light.

b) Photoelectric Yield from Al_2O_3 on an Al foil.

c) Calculated effective photoelectric yield corresponding to the intensity spectrum shown in Fig.2 ($L_G=33\text{mm}$).

ギ一分解能などを少々犠牲にしても、光強度を極力高くすることや、反応効率の良い反応容器構成を実現することに重点が置かれる。将来的には、反応機構等の解明のために、高感度化に重点を置く検出技術が必要になると思われる。また、純度、汚染等に対する配慮は、既存のドライエッチング装置よりはむしろ厳しい。何故ならば、反応装置は超高真空の蓄積リングに連結されていること、また、反応性エッチング(RIE)に比べてよりマイルドな反応過程であるからである。したがって、最近研究がはじまったばかりの分野であるから、用いられる実験技術は、今後の研究によるところが大きい、これまでの実験における装置の例を以下紹介する。

3.1) ビームラインの構成

図3はPFにおける光反応研究用のビームラインBL-1の構成を示す。⁴⁾ビームラインの特徴の一つは大きな差圧排気特性にある。ビームライン上流の超高真空 (10^{-10} torr台) を維持しつつ反応チャンバのガス圧力をできるだけ高くするための方法としては、まず光の入射を窓材を用いて仕切ることである。窓材はフィルターとして用いることも出来、一応それぞれの波長領域に応じたも

のが知られているが⁶⁾、光反応の研究のように大強度の光を用いる場合には、In、Snなど融点の低い材料のものは、光の吸収にともなう発熱により破損してしまう。そこで図3のビームラインではフィルターを用いなくて光の入射部に約4桁、ビームライン全体で約8桁の真空度差が差圧排気により実現できるよう設計してある。水平方向広がり角約2 mradのビームを光源点より下流11.2 mに設置したトロイダルミラーにより水平面内で約8度曲げ、さらに約20m下流の反応チャンバ内に集光している。入射ビームのスペクトル分布は光源の特性⁵⁾とミラーの反射率で決まり、図3のビームラインでトロイダルミラーで反射したのちのスペクトル分布は図4に示される。ビーム強度は約2 Wである。

また、図5にUVSORの光励起表面反应用ビームラインの概略を示す。²⁾このラインでは、より効率的な差圧排気を行うために、排気速度が極めて大きい液体窒素トラップを用いるという工夫をしている。この方法は、当然のことながら液体窒素表面で十分に排気でき、しかも、その後の処理に支障のない気体に限られるが、極めて有効に働くのでここに述べる。反応装置の光入射側に、それぞれ400 l / 秒のターボ分子ポンプと液体窒素

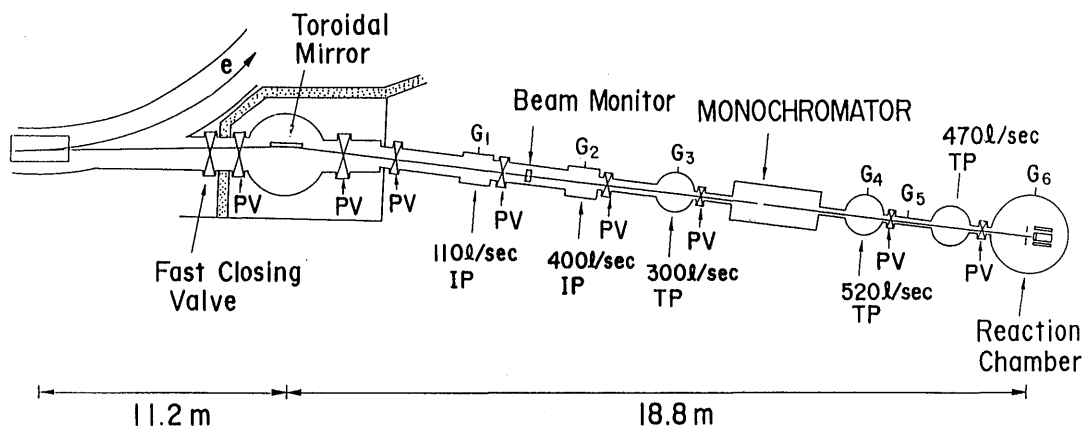


Fig. 3 Schematic diagram of the beam line and the photochemical reaction chamber at beam line BL-1C at Photon Factory. PV: pneumatic valve; IP: ion pump; TP: turbomolecular pump; G: Vacuum gauge.

トラップ各1台を備えた2段の差圧排気室を設けている。反応室と第1差圧排気室との間に $3\phi \times 30$ mmのチャンネルを置いて、光源側への気体の流量を制限すると、極めて大きな圧力比を保つことが可能となる。例えば、反応室の SF_6 圧力を0.5 Torrに保った場合、第1差圧排気室の圧力は、 $2 \times$

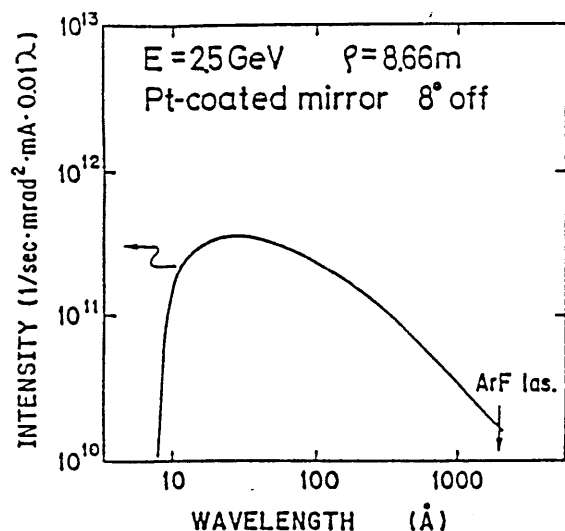


Fig. 4 Spectral distribution of SR focused and reflected by 8 degrees using a toroidal mirror supplied at BL-1C of PF.

10^{-5} Torrとなった。即ち、25000倍の圧力比を達成することが出来る。ところが、 F_2 、 CH_4 、 SiH_4 、 Si_2H_6 、などの気体のように液体窒素温度では排気出来ないか、あるいは、反応後の処理の際に高濃度の気体を取り扱う危険を避けるため、ターボ分子ポンプだけで常時排気した場合には、反応室の圧力が0.3 Torrまで上げると、第1差圧排気室の圧力は 3×10^{-4} Torr程度まで上昇をする。すなわち、約1000倍程度の圧力比しか得られなかった。液体窒素トラップを用いる事によって、そうでない場合よりも、約25倍の高い圧力比を達成することが可能となる。この比は、液体窒素トラップの表面積から概略計算される。 1×10^4 l/sの排気速度を考慮すれば説明できる。液体窒素トラップは安価に得られること考慮すると極めて有効であることが分かる。

3.2) 波長選択

出来るだけ高い高強度の分光光を得ることが重要である。このための技術として、フィルター⁶⁾、反射鏡、多層膜ミラー⁸⁾の利用、これらとアンジュレーター^{2, 8)}、とを組合わせたものなどが考えら

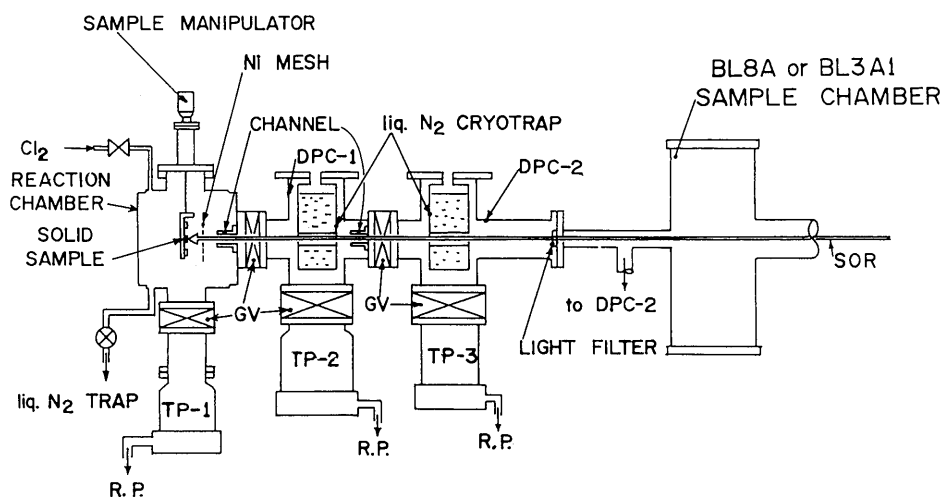


Fig. 5 Schematic diagram of the synchrotron radiation-excited surface reaction apparatus and beam line used at UVSOR-BL8A or-BL3A1. DPC differential pumping chamber; TP: turbomolecular pump; R.P.: vacuum rotary pump; GV: pneumatic gate valve; SOR: SR.

れる。アンジュレーターのスペクトルは、図2に示した様に、中心波長の5-数10%の帯域中の準単色光が得られ、単位波長、単位立体角当りの光強度は通常の偏向磁石からの光に比べ2桁近く大きい。ただし、多数の高次光が含まれるため、集高鏡、フィルター、多層膜ミラー等と組みあわせて、不要な高次光を除去する必要がある。それさえ満足されれば最も単色性の良い高い強度の光が得られる。分子研のアンジュレーター光や偏向磁石からの集光しない放射光を用いた実験では、Alの薄膜が丈夫で満足して使うことができた。Tiのフィルターは、機械的にもろい欠点を考慮すれば、使うことができる¹⁾。

4. 実験例

現状では体系的に述べるだけの十分な実験データの蓄積はまだ無い。いくつかの実験例を紹介する。

4.1) SiO₂表面の光異方性エッチング反応

反応室内に、反応気体としてSF₆を流しながら放射光を表面に照射すると、SiO₂やSiがエッチングされることがNTTの宇理須のグループにより初めて見いだされた。³⁾ この反応系の場合、従

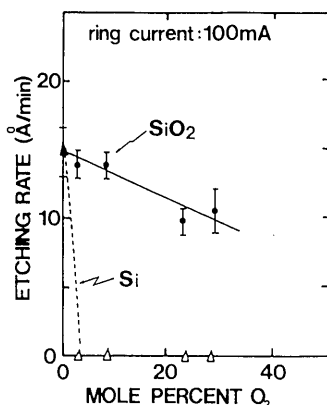


Fig. 6 Observed dependence of etching rate on oxygen content $[O_2]/([SF_6]+[O_2])$. The pressure of SF₆ was 0.1 Torr.

来のエッチング技術にないユニークな特性が見いだされた。図6は、エッチング速度の酸素濃度依存性を示す。酸素を添加しない場合は、SiとSiO₂のエッチング速度はほぼ等しいが、酸素をわずかに添加するとSiのエッチング速度は殆どゼロになり、SiO₂とのあいだで大きなエッチング選択比がとれる。プラズマエッチングの場合⁹⁾は、Siの方がSiO₂よりもエッチング速度が大きく、また酸素添加によりSiもSiO₂もエッチング速度が増大し、エッチング選択性、酸素圧依存性が逆である。この理由は、私見であるが次のように定性的に説明できる。SiO₂上のシリコン原子は、すでに内側の酸素原子と結合している。ところが、Si結晶表面上のシリコン原子は、酸素原子より電気陰性度の低いシリコンと結合している。従って、Si上に結合した酸素Si-Oの結合の方が、SiO₂上のSi-O結合よりもより高い電子密度が供給されるので強く(2重結合性をもって)結合している。したがって、Si結晶上のSi-Oは、反応性の高いF原子によっても容易に反応しない。ところが、プラズマエッチングのように、熱エネルギーよりも高いエネルギーまで加速されたエッチング化学種は、その強いSi-O結合に抗してSi原子と結合をつくることができる。

表面励起機構の場合は、超微細加工性と、光ビームの方向にエッチングが進む光異方性が期待され、実際、ポリシリコンをエッチングマスクとしたSiO₂のエッチングにおいて宇理須らにより確認された(図7)。³⁾ さて、エッチングを起こしたSiO₂表面の形状は、どのようになるであろうか。UV SORのBL 8 Aにおいて、直径3mm長さ30mmのチャンネルを通った通常の放射光を、SiO₂表面に照射した。¹¹⁾ このようにして得られたSiO₂表面の断面の形状のSF₆圧力依存性を、図8に示す。なお、チャンネルの端から基板までの距離は、1.0cmであった。また、SiO₂の断面の形状は、反射光強度の波長依存干渉パターンから薄厚を測定するニコン膜厚計(Nikon FTM-5型)を用いて

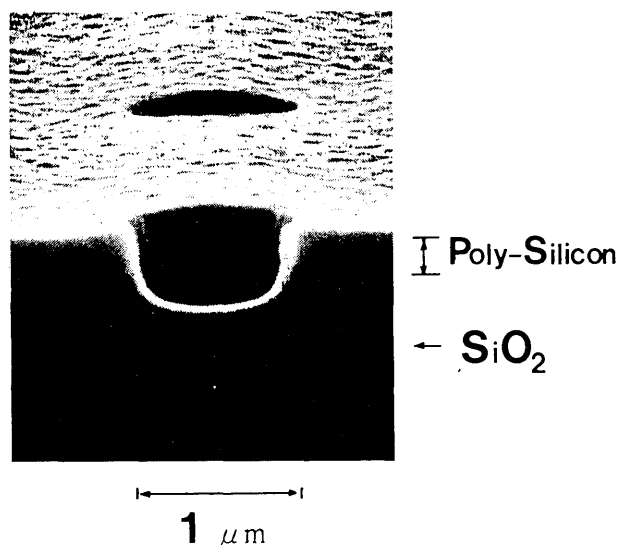


Fig. 7 Etched pattern on SiO_2 observed with SEM. The etching mask was polysilicon film deposited on SiO_2 .

測定した。これによると、断面の形状は、圧力によって大きく変わることが分かる。すなわち、圧力の高い領域では、ほとんど放射光が当たっている領域のみが反応している。しかし、照射領域の外側が全く反応していない訳ではない。注意して見ると、中心の辺りの25分の1程度のエッチングを起こしているのが分かる。これは、光分解反応によって生成した活性種（多分F原子であろう）が照射領域外が拡散して、そこで熱的に反応したものである。ところが、 SF_6 圧力を低くすると、その形状が変わってくる。一番低い圧力15mTorrでは、真中あたりが一番深くまで反応している。また、それより高い圧力でも、光が反射している領域よりもすぐ内側は反応しないでさらに内側が反応している。0.15Torr辺りでは、一番深くエッチング起こしているのは照射領域の中心ではなくて、周りの方である。この形状は、(1)気体の光源側への流出に起因する濃度の位置的不均一による照射光量の不均一性、また(2)それによる活性種の濃度の不均一によると思われる。

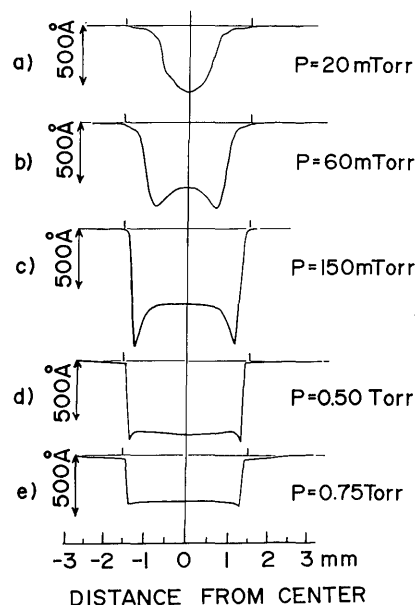


Fig. 8 Observed cross sectional profile of the SiO_2 surface etched by SR-excited with SF_6 as a function of the SF_6 pressure. The irradiation experiments were done at the beam line B L 8 A of UVSOR. The synchrotron radiation was irradiated through a channel (3mm in diameter and 30mm long). The SiO_2 thickness was measured across the center of the SR beam using a film thickness measurement apparatus (Nikon model FTM-5).

SiO_2/SF_6 エッチング反応機構

反応機構について、実験データの範囲で以下考察する。図9はエッチング速度の SF_6 圧力依存性の測定結果を示す。¹⁾ 宇理須らは、圧力の低い領域で圧力の約4乗に比例して増加し徐々に飽和する傾向を示すことを見いだした。図10にアンジュレータ光 (251 Å, 143 Å) を用いた場合のエッチング速度の SF_6 圧力依存性を示す。²⁾ 曲線はそれぞれ、 SF_6 気体による吸収を考慮して求めた試料表面に照射する光量の曲線を実験値にフィットしたものである。この図から分かるように、 SF_6 圧

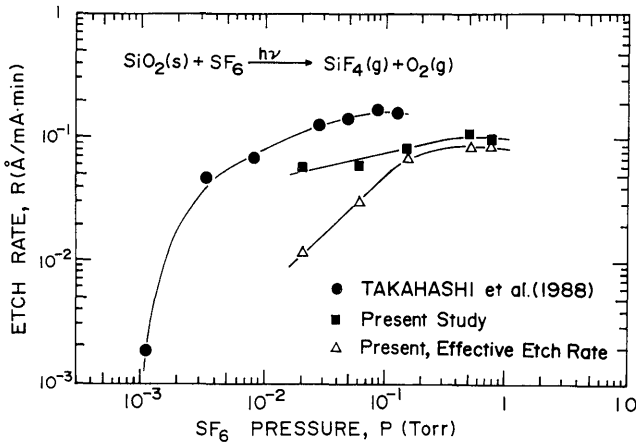


Fig. 9 The etch rate of SR-excited SiO₂ surface versus SF₆ pressure. ● : the value obtained by Takahashi, Utsumi, and Urisu (Ref. 10) done at PF. ■ : the value obtained at UVSOR-BL8A by Ohashi et al. (Ref. 11) which was determined by the etched depth at the center of the irradiated area. △ : the effective etch rate obtained at UVSOR-BL8A (Ref. 11), for the averaged depth determined by dividing the etched volume by the irradiated area.

力が高くまた放射光強度の高い領域では、エッチング速度は表面に照射する光量に比例する。つぎに、エッチング速度と活性種の生成速度の比較を試みる。図11は、251 Åにおける透過光強度の相対値 $f(n) = \exp(-n\sigma L)$ を実線で示す。この式で、 n はSF₆ 気体密度、 σ は吸収断面積、 L は光の透過距離 ($L=4.9\text{cm}$) である。また、 $f(n)$ を L で微分した関数 $g(n) = n\sigma L \cdot \exp(1-n\sigma L)$ は、基板上に於ける吸収光量、すなわち活性種の生成速度に比例する量の相対値を表すが、これを切れ線で表している。なお、これらの式は、最大値を1に規格化している。活性種の生成速度を表す式の圧力依存性は、エッチング速度の圧力依存性と全く対応していないで、表面に照射する光量に対応している。これらのことから表面励起過程が律

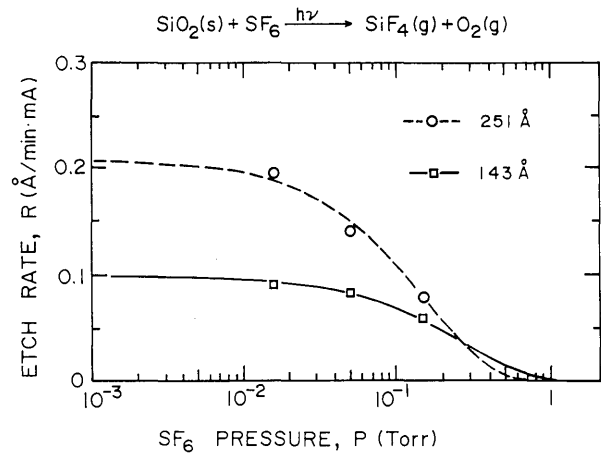


Fig. 10 The etch rate for the undulator radiation-excited SiO₂ surface versus SF₆ pressure at 251 Å (---○---) and 143 Å (—□—). The undulator radiation (UR) at 251 Å was from UVSOR-BL3A1 for gap length $L_g=33$ and filtered with an Al foil (1060 Å thick). UR at 143 Å was unfiltered UR for $L_g=70\text{mm}$.

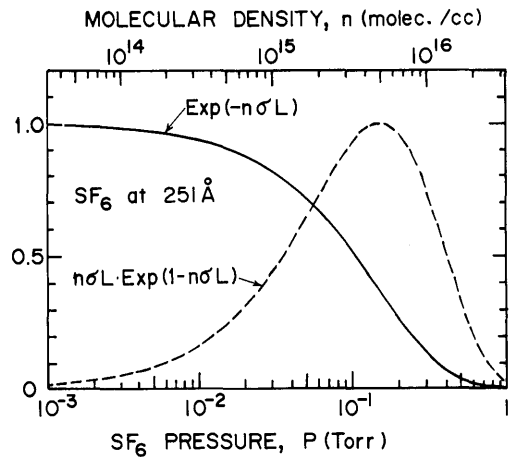


Fig. 11 The solid curve is the relative transparent SR at 251 Å through a SF₆ gas layer of $L = 4.9$ against SF₆ pressure. The adopted absorption cross-section σ is 42 Mb. The dashed curve is the differential of the transparent length $g(\lambda) = n\sigma L \exp[1-n\sigma L]$ with respect to L against λ , $g(\lambda)$ corresponds to the numbers of photons per unit depth absorbed at the sample surface $L = 4.9\text{cm}$. Both quantities are normalized to the maximum value = 1.

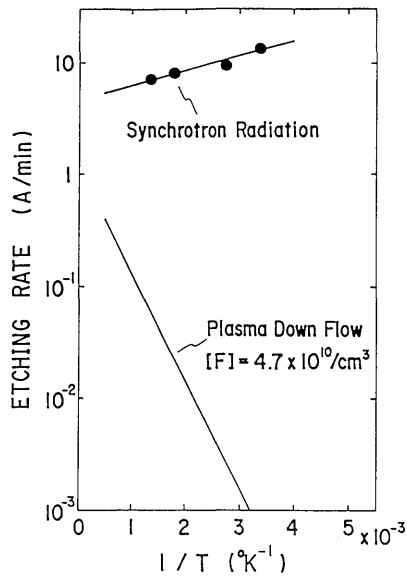


Fig. 12 The temperature dependences of the SR - excited etching rate (Ref.4) and thermal etching rate (Ref.12) of SiO_2 surface with SF_6 .

速となっていることを示す。ところが、図9に示したように、 SF_6 圧力が低いかまたは光量の弱い領域では、反応活性種F原子が表面に吸着する過程が判定律速となっているものと結論できる。

図12は同じ系でのエッチング速度の基板温度依存性の測定結果を示す。⁴⁾ 通常のFラジカルと SiO_2 との熱的エッチング¹¹⁾は見かけの活性化エネルギーが4.5kcal/mol (1eV=23.06kcal/mol)であるが、放射光励起過程の場合は、見かけの活性化エネルギーが負(〜-0.5kcal/mol)となっており、脱離によって必要なエネルギーが光によって供給されていることが分かる。このように負の活性化エネルギーを持つのは、F原子表面への吸着過程が反応律速となっていることを示す。また SiF_4 が最終的なエッチング生成物であること¹²⁾から、気相もしくは表面で生成したいくつかのF原子が表面上のSiの周りに吸着し、光励起により活性化エネルギー障壁を越え更に低い活性化エネルギーを有する過程を経て気相状態の SiF_4 が生成することが考えられる。

この場合基板が励起されているのか、吸着種であるF原子が励起されるのかが問題となる。図10に示したアンジュレータ光励起エッチング反応速度を定量的に検討して、次のように結論した。²⁾ すなわち、 SF_6 気体による光吸収が少ない15mTorrにおけるエッチング速度を、表面に照射する光子数に対して規格化すると、251Åにおける光子数当りのエッチング速度は、143Åのその2.2倍となる。ところが、251Åにおける SiO_2 の吸収係数の143Åにおける値に対する比は2.1倍となり、極めて一致が良い。¹⁴⁾ 2つの波長におけるエッチング速度だけで判断することは危険であるが、光励起によってSi-O結合を弱めることにより反応が進みやすくなっていることも考えられる。

それでは、活性種であるF濃度が十分高ければ、エッチング速度は SiO_2 表面で吸収される光量に比例するかというと、必ずしもそうではないようにみえる。なぜならば、PFで行った宇理須らの実験条件とUVSORで行った我々のそれとくらべてみると、 SiO_2 表面に照射された放射光のスペクトルは、図1(点線)と図4とを比べてみてもほぼ似通っている。図9に示したエッチング速度の SF_6 圧力依存性は少し異なるが、定性的には同じような結果である。ところが、照射された宇理須らの全光量は、我々のものの10倍程度はある。にもかかわらず、最大のエッチング速度は2倍程度しか変わらない。さらに考慮しなければならないのは、表面励起の前駆体は、4個のF原子が表面に結合したものを考えているが、この濃度は、F原子の濃度が十分高ければ極めて速く平衡に達しているかどうかはまだ明らかではない。

今まで述べたエッチング方法では、F原子は光分解で供給した。ところが最近、MW放電によって十分な量のF原子を供給してやれば、より高いエッチング速度を達成することができることが分かってきた。¹¹⁾ 例えば、30% F_2 /70%He混合気体を用いて全圧力0.10Torrでエッチングを行うと、放電をしないときのエッチング速度は1.5Å/

min・mAで、放電したとき $2.0 \text{ \AA}/\text{min} \cdot \text{mA}$ がえられた。ただし、今回用いたアンジュレーター光のスペクトルは図2に示したものと異なって、 $\lambda_1 = 346 \text{ \AA}$ であり、フィルターを用いていない。この場合の光強度は 3.3×10^{12} 個/秒・mAであった。これらが、今までに得られた最高のエッチング速度である。ところが、多くの実験データをすべて満足行くように説明できる機構はまだ見いだされていない。緒言で述べたように、エッチング反応を、活性種の表面への付着と内部への拡散、更に生成物の表面からの脱離の3段階のプロセスをすべて検討しなければならないであろう。Si原子や酸素原子が本当にどのような形で脱離するかも含め詳細な点はまだ殆ど分かっていないと言うべきである。これらに直接答える実験データは今のところ得られていない。

4.2) Si表面のエッチング反応

SF_6 気体を用いエッチング反応では、Siと SiO_2 との間に反応機構に、本質的な違いが見られる。³⁾ 宇理須らは、Si表面は、照射されていない領域でもエッチングされ、したがって、気相で生成した活性種が表面に拡散して反応を起こすとしている。³⁾ われわれも、同様に、自由電子密度の違う各種多結晶シリコンの Cl_2 気体によるエッチングを研究した。確かに、Pドープのn+多結晶シリコンは、光の照射されていない極めて広い領域にまで反応を起こす。ところが、自由電子密度の低いBドープの多結晶シリコンは、光の照射されている領域が強く反応しており、光の照射されない領域はほんの少ししか反応していないことが分かっている。

放射光を Cl_2 分子気体中を通すと、光路が薄緑青に光るのが見える。¹⁾ この発光を分光すると、励起状態の Cl_2^+ イオンのみでなく Cl^+ イオンからの発光も観測された。したがって、正のイオンが生成していることは明らかである。そこで、n+多結晶シリコンの基板から約7mm光源側にNi

の金網を取り付けて印荷してエッチングを行った。その結果は示さないが、 Cl_2 によるエッチングの場合は興味有る結果が得られた。すなわち、正イオンが基板が向かって加速されるように、正にバイアスしても、負のイオンが加速されるようにバイアスしても同様に、エッチング反応が促進されることが分かった。0.5Torrのガス圧で、+70Vにバイアスすると、バイアスしない場合の約2倍のエッチング速度が得られた。同様な実験を SF_6 分子についても行ったが、正イオンを加速するようにバイアスした場合には反応は加速されたが、負にバイアスした場合には加速されなかった。 Cl_2 と SF_6 とでは、生成するイオン及び電子の振舞いが異なるようである。

また、各種多結晶シリコンの Cl_2 の気体による光励起エッチングを、Alフィルターを通さないアンジュレーター光を用いて行った(図13)。¹⁵⁾ ギャップの距離 L_G は33mmで、1次光の波長 λ_1 は、 251 \AA である。これによると、Siサンプルによって、エッチング速度の濃度依存性は著しく異なり、また SiO_2 のものとも著しく異なることがわかる。 Cl_2 分子の 251 \AA における吸収断面積は、 SF_6 のその約20分の1であるから、透過光の強度及び活性種の生成速度の圧力依存性も、 SF_6 のそれよりも20だけ高濃度側にシフトしたものとなる。この濃度依存性からは、表面励起の寄与は否定できない。なお、図14に、0.5Torrにおけるエッチング速度を、自由電子密度に相当する表面抵抗に対してプロットした。ただし、p-型多結晶シリコンの場合には、アンドープシリコンの抵抗値から逆にとっている。これによると、エッチング速度は、自由電子密度とともに急速に減少することが分かる。また、この自由電子密度依存性は、早坂らが行った308nmのエキシマレーザー照射による結果と定性的にはよく対応している。¹⁶⁾ レーザー照射の場合は、表面励起効果があると結論されているので、放射光励起のエッチング反応の場合にも今の所、表面励起効果の可能性はあると思われる。

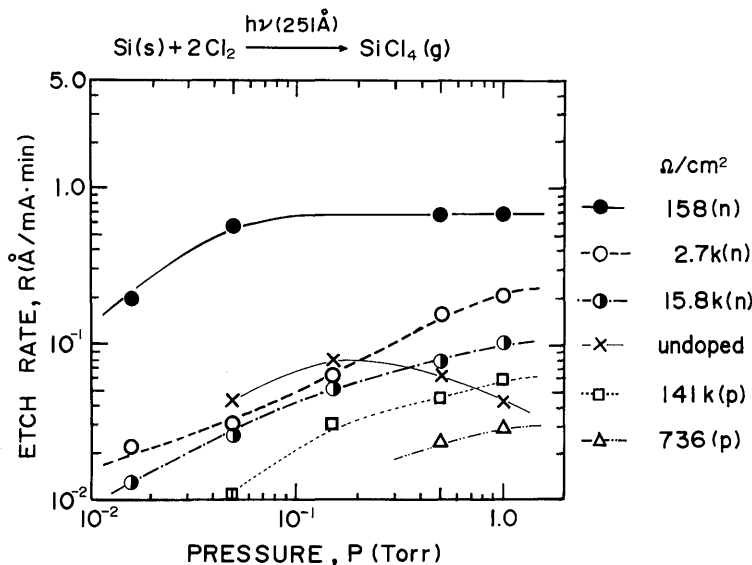


Fig. 13 Cl_2 pressure dependence of the etch rate of the UR-excited Si for various polycrystalline samples using unfiltered UR obtained for gap length $L_g = 33\text{mm}$ ($\lambda_1 = 251\text{\AA}$)

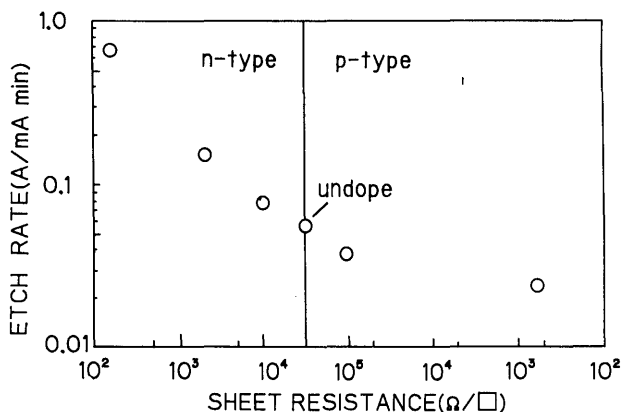


Fig. 14 Etch rate of UR-excited polycrystalline Si plotted versus sheet resistance of Si sample shown in Fig.13. The Cl_2 pressure was 0.5 Torr and the UR used was the unfiltered one for the gap length $L_g = 33\text{mm}$ ($\lambda_1 = 251\text{\AA}$). The sheet resistance, i.e. abscissa is taken so that the free electron density decreases as one goes to the right.

る。この反応系も、まだまだ不明な点は多い。

5. おわりに

真空紫外・極紫外光により光励起エッチング反応について、P.F.と分子研で現在までに行われた研究結果を概括した。F原子を生成する化合物を用いた SiO_2 のエッチング反応では、放射光による表面励起が重要なプロセスであることを示した。これまでの実験結果は、表面特異反応性、光異方反応性、超微細加工性等の将来の半導体プロセス技術に期待される特性を示している。ところが、まだこの反応の重要なプロセスを解明し、極めて高い量子収率を与えるような反応条件を見出すためには、基礎的な研究をさらに続ける必要がある。このように、放射光励起の表面反応はまだ始まったばかりで、解明されなければならない点は極めて多く、光化学の分野としての未開性は、本研究の魅力の一つである。今後の研究が期待される。

謝辞

この解説を書くに当り、NTTの宇理須恒雄博士にはいろいろと御教示頂いたことを感謝致します。豊橋技科大の大橋治彦君には、分子研での実験とデータ解析の多くを行っていただいた。豊橋技科大の吉田明教授、東芝ULSI研の早坂伸夫博士及び岡野晴雄博士、分子研の平谷篤也博士、田林清彦博士、福井一俊博士、新潟大学の久米博博士には、実験と有益な討論とでこの課題に深く関わって頂いたことを、感謝いたします。アンジュレーターの理論スペクトルは、高エネルギー研の北村英男博士から頂いたプログラムで計算した。また、分子研のUVSOR施設の方々の御協力無くしては、私共の研究は不可能で有った。

References

- 1) N. Hayasaka, A. Hiraya, and K. Shobatake, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1110 (1987).
- 2) K. Shobatake, H. Ohashi, K. Fukui, A. Hiraya, N. Hayasaka, H. Okano, A. Yoshida, and H. Kume, "Synchrotron Radiation-Excited Etching of SiO₂ at 134 and 251Å Using Undulator Radiation" (submitted to *Appl. Phys. Lett.*).
- 3) T. Urisu and H. Kyuragi, *J. Vac. Sci. Technol.* **B5**, 1436 (1987).
- 4) T. Urisu, H. Kyuragi, Y. Utsumi, J. Takahashi, and M. Kitaura, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 2157 (1989).
- 5) H. Winick, in *Synchrotron Radiation Research*, eds. H. Winick and S. Doniach, (Plenum Press, New York, NY, 1980), p. 11.
- 6) W. Gudat and C. Kunz, *Synchrotron Radiation Techniques and Applications*, ed. C. Kunz, (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- 7) Y. Utsumi, H. Kyuragi, T. Urisu, and H. Maezawa, *Appl. Opt.* **27**, 3933 (1988).
- 8) J. M. Ortega, M. Billardon, G. Jezequel, P. Thirty, and Y. Petroff, *J. Physique*, **45**, 1883 (1984).
- 9) T. H. Wood, J. C. White, and B. A. Thacker, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 408 (1983).
- 10) J. Takahashi, Y. Utsumi, and T. Urisu, *Proceedings of 1988 SSDM Tokyo(1988)*, p.73.
- 11) H. Ohashi, K. Shobatake, K. Tabayashi, and A. Yoshida, (to be published).
- 12) D. L. Flamm, V. M. Donnelly, and J. A. Mucha, *J. Appl. Phys.* **52**, 3633 (1981).
- 13) J. W. Coburn and H. F. Winters, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 391 (1979).
- 14) H. R. Philipp, *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. E. D. Polic, (Academic Press, New York, NY, 1985), p. 749.
- 15) H. Ohashi, K. Shobatake, A. Hiraya, N. Hayasaka, H. Okano, A. Yoshida (to be published).
- 16) N. Hayasaka, H. Okano, M. Sekine, and Y. Horiike, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1165 (1986).