

多価イオンによる原子層エッチング

持 地 広 造

(株)日立製作所 中央研究所 〒185 東京都国分寺市東恋ヶ窪 1-280
新技術事業団 さきがけ研究 21「場と反応」領域 〒332 埼玉県川口市本町 4-1-8

(1995年1月9日受理)

Atomic Layer Etching by Using Multiply-Charged Ions

Kozo MOCHII

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.
1-280 Higashi-Koigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo 185
“Field and Reaction”, PREST, Research Development Corporation of Japan (JRDC)
4-1-8 Honcho, Kawaguchi-shi, Saitama 332
(PREST: Precursory Research for Embryonic Science and Technology)

(Received January 9, 1995)

多価イオンのもつ電子的内部エネルギーを利用した原子層エッチングについて述べる。この方法は、多価イオンを表面に照射したときに多価イオンの中性化によって表面に生成する複数正孔間の反発力による表面原子の脱離反応を原理とするものである。GaAs 表面に Ar 多価イオンの価数を選択して照射した結果、表面原子の脱離収率が多価イオンの価数、すなわち電子的内部エネルギーとともに著しく増大する現象が見出された。これは多価イオンを利用した原子層エッチングの原理的可能性を示すものである。今後、多価イオンの極低速化ならびにイオン照射を受けた表面状態の解析などを進めることにより高性能な原子層エッチングの開発が期待される。

1. は じ め に

電子デバイス分野では ULSI の高集積化に加えて、電子波エレクトロニクスなど量子効果を利用する極微細素子の研究が活発化している。量子効果を発現させるためには 1~10nm オーダー、いわゆるメゾスコピック領域の構造が必要であり、さらに、これらの構造は原子レベルの寸法精度を有し、かつ無損傷な条件のもとに形成されなければならない^{1,2)}。現状ではこれらの要求に答えられるリソグラフィとエッチングの加工技術が確立されていないために、結晶成長技術や自然に発生した極微構造を巧みに利用して量子井戸や量子細線を形成し、これらの機能を研究している³⁾。今後、量子効果素子を含めて極微細素子の研究を進展させ、次世代マイクロエレクトロニクス分野を切り開くためには、これらの素子構造を高精度かつ再現性よく形成するための加工技術を開発することが不可欠である。とりわけ、半導体材料を原子

レベルの寸法精度でエッチングできる原子層エッチングの出現が強く望まれている。従来のプラズマエッチングではおもに入射イオンの運動エネルギーを利用しているために、加工後の表面や結晶内部に損傷を残さずにエッチングを行うことは困難であると考えられている⁴⁾。また、加工する材料間でのエッチング選択性や加工精度もしだいに限界に近づきつつある。

このようなプラズマ利用とは異なり、半導体表面の電子状態を励起させて、エッチングに有効な化学反応を選択的に生じさせる方法が検討されている。電子状態の励起方法として、レーザーなどを利用して表面の価電子を励起する方法^{5,6)}と波長の短い光や電子線を利用して表面原子や吸着原子の内殻電子を励起する方法^{7,8)}がある。価電子励起の場合は、基底状態の電子が反結合性電子状態に移移してエッチングに必要な解離反応が進むものと考えられている⁹⁾。価電子励起反応の制御性をどの程度まで高められるかは今後の研究に委ねるとしても

エッチングへの応用を念頭においた場合、光の波長が長いことによる解像度の制約は避けがたく、ナノメートル領域の加工には適さないものと考えられる。これに対して、内殻電子を励起できる高エネルギーの光や電子線は解像力に関してはナノメートル領域に対応できる能力をもっている。筆者らは、1keV程度の軟X線あるいは電子線を照射することにより、塩素吸着させたGaAs表面からGa⁺イオンが脱離する事実を見出している⁹⁾。これらの光刺激イオン脱離あるいは電子刺激イオン脱離は、内殻電子準位にできた正孔へのAuger電子緩和によって複数の正孔が表面に形成された結果、これらの正孔間のクーロン反発力により生じたものであると考えられている(K-F脱離機構)^{10,11)}。このような内殻励起による表面原子の脱離反応は原理的には原子層エッチングへの応用の可能性をもっているが、現状では問題点が二つ指摘される。ひとつは、脱離反応の効率が非常に小さいことである。筆者らの実験によれば1光子、あるいは1電子あたりの脱離イオン数はおおむね、 10^{-10} あるいは 10^{-8} オーダーである。第2の問題点はエネルギーの高い光や電子が半導体の結晶内部まで侵入し、損傷を発生させる可能性があることである。光や電子線による損傷発生の機構はイオンの衝突カスケードによる格子欠陥生成などとは異なり、固体バルクの電子状態励起が介在する原子移動によるものと考えられるが詳しいところは明らかにされていない。したがって、これら二つの問題点を改善するためには、エネルギー粒子が表面の原子1層ないし2層とのみ相互作用し、これらの原子の内殻電子を励起できることが必要である。筆者らは、このような表面励起方法のひとつの候補として、極低速化したイオンの内部エネルギーを利用する方法を提案したい。1価イオンを固体のスパッタしきい値(物質によるが、おおむね10~30eV)以下の運動エネルギーで照射した場合、固体内部に与える損傷は著しく改善されると期待されるが、同時に、表面への励起効果もきわめて小さくなってしまう。一方、イオンは運動エネルギーのほかに、その種類と価数で決まる電子的な内部エネルギー(イオン化エネルギーに対応する)をもっており、たとえば、1価のArイオン(Ar⁺)ではただか15eV程度であるが、10価のArイオン(Ar¹⁰⁺)では1keV以上の内部エネルギーをもっている。そこで、多価イオンの運動エネルギーをできるだけ小さく抑えて表面に照射し、多価イオンのもつ内部エネルギーを利用して、エッチングに必要な表面化学反応を引き起こすことができないだろうかというのが筆者らのねらいである。

2. 多価イオンと固体表面の電子的相互作用

多価イオンは二つ以上の電子が剥ぎとられたイオンであり、価数が多くなるほど、より深い準位の電子、すなわち、結合エネルギーの大きい電子が失われている。したがって、多価イオンは1価イオンに比べて他の原子や分子から電子を奪う能力が大きい。この多価イオンと原子、分子間の電子移動の過程は量子力学的に解析することが可能であり、また、最近の多価イオン-原子衝突実験から多価イオンの中性化断面積などが求められている¹²⁾。

一方、多価イオンと固体表面の相互作用に関しては、上述の原子や分子との相互作用の様子からある程度推測はされているものの、実験データは非常に少なく、特に低速の多価イオンを利用した研究例はほとんどない。したがって、現状では多価イオンと表面との相互作用はこれまで行われてきた低価数イオンでの研究の延長線上に立って考えるべきであるが、多価イオンの場合は運動エネルギーを小さくしても、それ自身大きな内部エネルギーをもっていることにより、低価数の場合とは大分異なった現象が現れることも予想される。図1に、多価イオンが固体表面に近づいたときに起こりうる電子的相互作用を模式的に示した¹³⁾。相手が原子分子の場合と異なり、半導体や金属などの固体が標的となると、狭いエネルギー領域に、連続的にはほぼ無限個の電子が存在するような伝導帯との相互作用がかかわってくる。共鳴中性化は表面側電子と多価イオンの空のエネルギー準位がほぼ等しい場合に強く起きるもので、間に存在するエネル

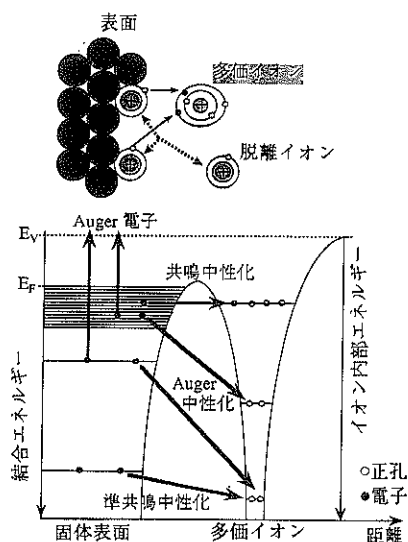


図1 多価イオンと固体表面の電子的相互作用

ギー障壁を乗り越えて電子が移行する場合とトンネル効果で移行する場合がある。Auger 中性化は多価イオンのより深い内殻の空準位へ電子が移行するもので、このときの緩和エネルギーを得て表面原子から新たに電子が Auger 電子として放出される。また、表面側の内殻電子が準共鳴的に多価イオンの内殻空準位に移行する可能性もある。このようにイオンの価数が高くなるにつれて電子遷移の過程は複雑になり、イオンの価数以上の電子が移行することになる。K 殻に一つの空準位をもっている酸素の 7 価イオン (O^{7+}) を金表面に照射したときには、イオン 1 個あたり 90 個の電子が放出されるという観測例もある¹⁴⁾。このような多数の電子放出の結果、複数の正孔が表面に局在して発生する。一般に固体中に発生した単一の正孔は寿命が短く、電子と再結合して消滅してしまうが、近接して複数発生する正孔間の反発エネルギーが固体のエネルギーバンド幅より大きい場合には、これらの正孔の寿命が桁のオーダーで長くなる。そして、正孔の寿命が格子振動の周期と同程度まで長くなってくると、原子核間のクーロン反発により表面原子がイオンもしくは中性粒子として放出される可能性がでてくる¹¹⁾。

しかし、これまで多価イオン照射により生じた表面反応を実際に観測した例はきわめて少ない。Zwart らは『Si 表面に Ar の多価イオンを照射した結果 (運動エネルギー: 20keV), Si^+ の脱離収率 (入射イオン 1 個あたりに脱離する数) は価数が高いところで上昇するが、中性 Si 原子の脱離収率は価数によってほとんど変わらない』と報告している¹⁵⁾。一方、Varga らは、『LiF 結晶に Ar^{2+} を照射した場合 (運動エネルギー: 20~500eV), Ar^+ を照射した場合に比べて、 F^+ および F 原子の脱離収率が 3~4 けた高い』と報告している¹⁶⁾。以上の数少ない実験例からも多価イオンのもつ内部エネルギーの効果がうかがわれるが、その効果の大きさは報告例によって著しく異なっている。これは、多価イオンにより励起される反応が多価イオンの内部エネルギーだけでなく、その運動エネルギーや照射される物質の種類にも深くかかわっているためと考えられる。Apell によると¹⁷⁾、多価イオンが表面に接近する場合、表面側の電子が多価イオンに移動する速度と同程度もしくはそれ以下の速度で多価イオンが接近する場合にのみ、多価イオンの中性化が可能であるといっている。表面電子の速度として金属電子のフェルミ速度を仮定し、 Ar^{10} 価イオンの接近を想定すると、中性化が起きるためにはイオンの運動エネルギーを 1keV 程度以下にする必要がある。

多価イオンの内部エネルギーにより引き起こされる反応が、はじめに述べたようにイオンの中性化によって表面に形成される正孔間の反発力に基づくものであるとす

ると、これらの正孔の寿命が反応の起きる確率に大きく影響してくる。一般に、金属中の正孔は電子と再結合しやすいために寿命が短い、絶縁物に発生した正孔の寿命は長い。前に述べた LiF の結果からも絶縁物に対する励起効果の著しさがわかる。半導体への励起効果はおおむね金属と絶縁物の場合の中間と推定されるが、半導体の種類やキャリアー密度などによって、かなり変わってくる可能性がある。さらに重要なことは、バルクと表面とで励起効果がかなり異なる点である。表面に発生した正孔は表面の欠陥などに捕捉されて寿命がかなり長くなることが予想される。また、表面が吸着状態にある場合には清浄表面の場合に比べて、励起効果が飛躍的に助長されることは、光照射による表面反応などの結果からも容易に推察される。

3. 多価イオン源の現状

表面反応を引き起こすためにはどの程度の内部エネルギーをもつイオンが必要であるか、現状では明らかではないが、表面原子の内殻電子との相互作用を想定した場合、これらの電子の結合エネルギーがひとつの目安になるものと考えられる。図 2 に Ar 多価イオンの内部エネルギーといくつかの元素の内殻電子の結合エネルギーを示す。Si-K 殻や W-M 殻の電子を奪うためには、少なくともエネルギー的には 17 価以上の Ar イオンが必要であると考えられる。

現在、国内では文部省の重点領域研究「多価イオン原子物理学」の一環として、2 種類の大型多価イオン源が開発中である。一つは、高密度化した電子線の空間電荷により低価数イオンをトラップしながら逐次電離によって高価数イオンを生成する方式のもの (EBIS: Electron Beam Ion Source) で、 Ar^{18+} までの発生が期待できる (電気通信大に設置予定)。もう一つは、ECR プラズマ励起方式のもの (ECRIS: Electron Cyclotron Resonance Ion Source) で、すでに東京都立大に設置されてイオン

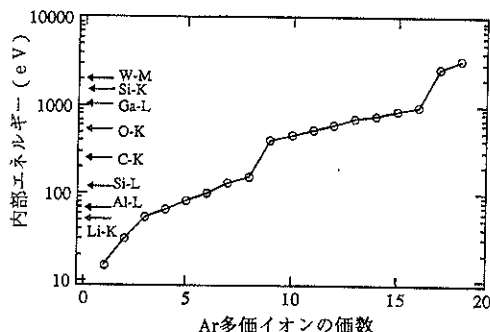


図 2 Ar 多価イオンの内部エネルギーと各種原子の内殻電子の結合エネルギー

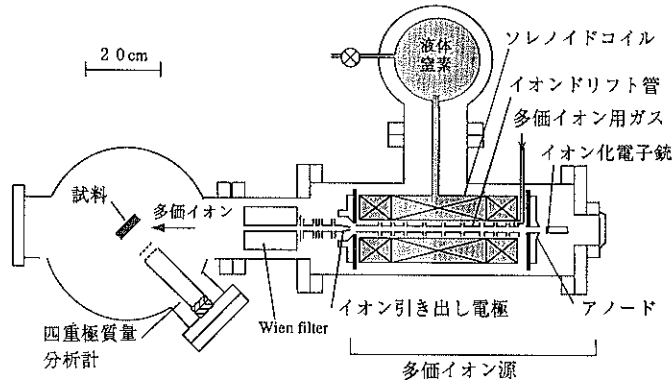


図3 EBIS型小型多価イオン源と多価イオン照射実験装置の概念図

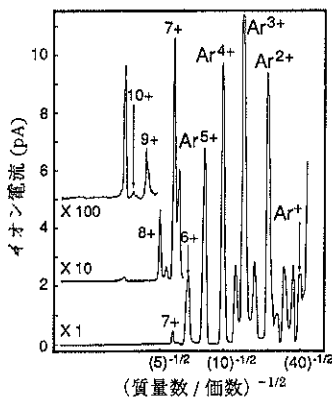


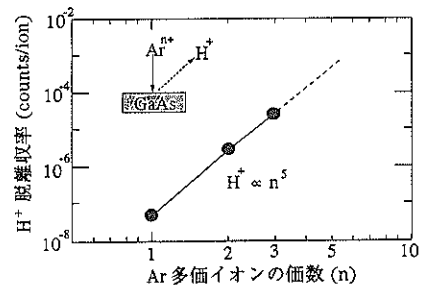
図4 EBIS型小型多価イオン源により生成された
Ar多価イオンの質量スペクトル
イオン化電子電圧: 2kV, Arガス圧力: 1×10^{-7} Pa

ビーム利用実験が開始されている。このイオン源の特徴は、EBISのような価数の高いイオンの生成は困難であるが、中程度の価数のイオンを多く作ることができる点である。たとえば、数百 μA 程度の Ar^{10+} を作することは可能である。

著者らはイオン化用電子ビームを束束させるためのソレノイドコイルを液体窒素で冷却する方法により、図3に示すような小型のEBIS型多価イオン源 (mini-EBIS)¹⁸⁾ を試作した結果、現状で Ar^{10+} までの生成を確認している (図4)。今後、イオン化電圧および電子電流を増大させることにより、 Ar^{18+} の生成も可能であると考えている。ただし、引き出しイオン電流は基本的に低く、ECRISより6~8けた程度低い。

4. GaAs 表面への多価イオン照射評価

図3に示すように、小型多価イオン源で発生させたAr多価イオンビームを試料表面に照射した。多価イオンの価数の選択は直交する電磁場 (Wien filter) の電場を調整

図5 H^+ 脱離収率に及ぼすAr多価イオンの価数依存性

することにより行った。試料にはGaAs(100)を用い、購入したウエーハを $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=4:1:1$ の混合液で洗浄して乾燥したものを試料室に導入した。試料室を 1×10^{-7} Pa 以下まで真空排気した後、多価イオンを照射した。多価イオン照射に伴い、試料表面から放出されるイオンを四重極質量分析計で観測した結果、 H^+ が検出された。この H^+ はGaAs表面に吸着している水素や水が解離し、イオンとして脱離したものと推定される。ここで、照射するAr多価イオンの価数を変えると、 H^+ の脱離収率 (検出された H^+ のイオン数 / 入射したAr多価イオン数) はイオン価数の約5乗に比例して増大した (図5)。このイオン照射実験では、価数に比例してイオンの運動エネルギーが変わっている (Ar^+ は1keV, Ar^{2+} は2keV というように)、別途、スパッタイオン銃からの Ar^+ の運動エネルギーを1~3keVまで変えて照射した結果、 H^+ の脱離収率はほとんど変わらなかった。したがって、 H^+ の脱離収率変化にみられる価数依存性は多価イオンの内部エネルギーによるものであると考えられる。もし、このような価数依存性がより高価数まで成り立つとすると、 Ar^{18+} の照射ではイオン1個あたりに1個オーダの H^+ が脱離する見積りとなる。また、東大の山崎らは、炭素材料にAr多価イオンを照射した結果、表面の吸着物から脱離する H^+ の収率がイオン価

数の3~5乗に比例して増加することを報告している¹⁹⁾。

つぎに、都立大の多価イオン源を利用して、上記と同様に洗浄したGaAs(100)表面に多価イオンを照射した。ここでは、偏向磁石により価数を分離した後、イオン減速器を利用して、試料表面における多価イオンの運動エネルギーを250~1000eVの範囲で揃えて照射した。表面から脱離する中性粒子を四重極質量分析計によって検出したところ、GaおよびAs原子の脱離が観測された。H原子も検出されたが⁸⁾、GaやAsの放出に比べてわずかであった。図6に3種類の価数のAr多価イオンを照射したときのGaおよびAs原子の脱離収率の相対値を示す。ここで、これらの収率は脱離原子を四重極質量分析計の電子衝撃によりイオン化し、それらのイオン電流を入射するAr多価イオンの数で除したものである。イオンの価数増加によってGa、Asともに脱離収率が増加しており、 Ar^{9+} 照射では Ar^{5+} 照射の場合の5~10倍に増加している。より詳しく見ると、 Ar^{5+} 照射と Ar^{8+} 照射の違いに比べて、 Ar^{8+} 照射と Ar^{9+} 照射の場合の脱離収率の増加が著しい。これは、 Ar^{8+} までの電子構造はM殻の電子がとられた構造 $((1s)^2(2s)^2(2p)^6\cdots)$ であるが、 Ar^{8+} 以降はL殻の電子がとられた構造 $((1s)^2(2s)^2(2p)^5)$ になるので、図2に示すようにAr多価イオンの内部エネルギーは9価のところで特異的に大きくなるためと推定される。先に述べた H^+ の脱離と同様、GaおよびAs原子の脱離に及ぼすこのようなイオン価数の効果はイオンの価数が多くなるにつれて多数の中性化過程によってGaAs表面により多くの正孔が発生するためと解釈される。どの中性化過程が脱離反応にとくに寄与しているかを明らかにするためには、今後、放出される2次電子収率と原子脱離収率の相関関係、あるいはAuger電子と脱離原子の発生の時間的相関(コインシデンススペクトル)を調べることが必要である。本実験では Ga^+ や As^+ などの半導体イオンの脱離強度の価数依存性はまだ評価していないが、脱離機構の原理から考えて、イオンの脱離は上に述べた原子の脱離以上に価数の影響をうけるものと予想される。前にも述べたように、Si表面へのAr多価イオンの照射実験では、 Si^+ イオンの脱離には価数依存性が見られるが、Si原子の脱離には価数の影響がほとんど見られないという結果が報告されている¹⁵⁾。これらの原子脱離に見られる価数依存性の違いの原因としてSiとGaAsの表面電子状態の違いも考えられるが、Siの実験では多価イオンの運動エネルギーが20keV、GaAsの実験ではそれが1keV以下であり、このような多価イオンの運動エネルギーの違いも大きく関係しているものと考えられる。

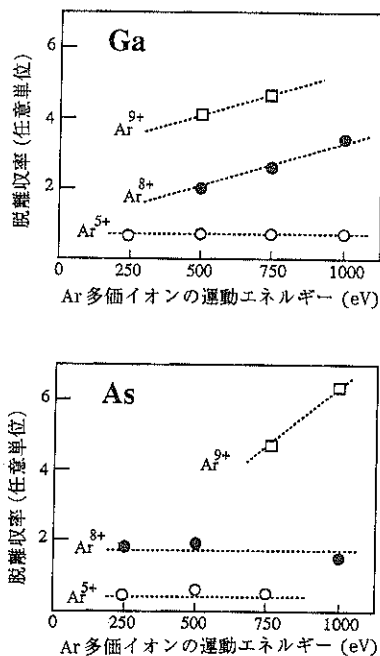


図6 Ar多価イオンの照射によるGaAs表面からのGaおよびAs原子の脱離収率

5. 今後の展望

これまで述べてきたように、筆者らの実験結果および他の研究機関の報告から、多価イオンの内部エネルギーによって表面原子の脱離反応が促進されることは明らかである。ここで、多価イオンの運動エネルギーをかぎりなく小さくしていったとき、内部エネルギーによる脱離反応の効率をどこまで上昇できるのか、また、これらの脱離反応の結果、表面の原子構造や結合状態はどのように変化するのかということは、多価イオンを利用した原子層エッチングの可能性を見きわめるうえで重要な研究課題である。多価イオンの内部エネルギーと運動エネルギーを指定してこれらの表面反応を解析することは表面におけるState-to-State Chemistryの第一歩であり、また、価数の大きい多価イオンの内部エネルギーが作り出す高密度な励起状態はこれまでの熱平衡状態では得られなかった新しい物質相を創製するものと期待される(図7)。これまで、イオンビームはプロセスや計測など多くの分野で応用されてきたが、ここではもっぱらイオンのもつ運動エネルギーによる衝突過程、すなわちKinetic processが主役であった。これに対して、本研究のねらいとするところはイオンの内部エネルギーによる電子励起過程にあり、Potential processといえることができる。本特集の主題である原子層エッチングをはじめとして超低損傷な2次イオン質量分析法(SIMS)など原

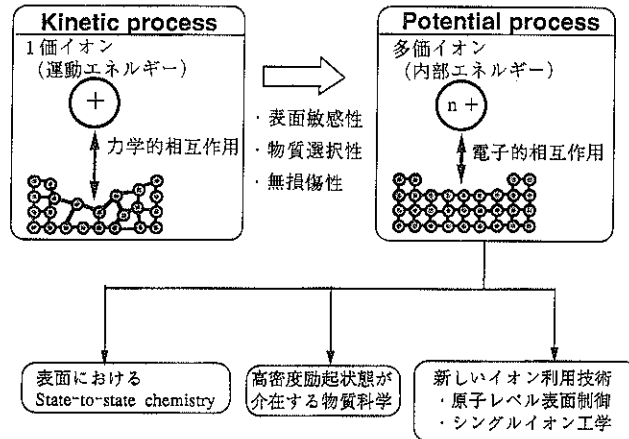


図7 多価イオン励起表面反応研究の展望

子オーダーで表面の構造を制御できる技術を実現していくためには、Kinetic process と Potential process をバランスよく融合させることが必要となってくる。将来、運動エネルギーと内部エネルギーを制御した単一の多価イオンを操作することにより、原子層といわず、文字通り原子1個の単位で3次元の構造を自由につくすることも可能になるかもしれない。

謝 辞

本稿に記載した実験結果の一部は電気通信大学および東京都立大学との共同研究により得られたものである。共同研究においてご指導ならびにご協力をいただいた、電気通信大学の大谷俊介教授、清水 宏大学院生、東京都立大学理学部物理学教室の小林信夫教授、奥野和彦助教授、田沼 肇助手、加藤良裕学生の各氏に深く感謝いたします。最後に、本稿をまとめるにあたり、討論と助言をいただいた共同研究者の板橋直志氏(日立製作所中央研究所)に感謝いたします。

文 献

- 1) A. C. Seabaugh, J. H. Luscombe and J. N. Randall : FEDジャーナル(新機能素子研究開発協会編) **3**, 16 (1992).
- 2) 生駒俊明: FEDジャーナル(新機能素子研究開発協会編) **3**, 10 (1992).
- 3) 菅谷武芳, 川辺光央: 応用物理 **62**, 800 (1993).
- 4) P. Rabinzohn, G. Gautherin, B. Agius and C. Cohen : J. Electrochem. Soc. **131**, 905 (1984).
- 5) P. A. Maki and D. J. Ehrlich : Appl. Phys. Lett. **50**, 91 (1989).
- 6) T. Megoro, M. Hamagaki, S. Modaressi, T. Hara, and Y. Aoyagi : Appl. Phys. Lett. **56**, 1552 (1990).
- 7) K. Mochiji, I. Ochiai, T. Ogawa, S. Yamamoto, N. Itabashi, K. Lee and D. M. Hanson : Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 6173 (1993).
- 8) K. Mochiji, I. Ochiai, S. Yamamoto and S. Takatani : Surf. Sci. **311**, L677 (1994).
- 9) D. Menzel and R. Gomer : J. Chem. Phys. **41**, 3311 (1964).
- 10) M. L. Knotek and P. J. Feibelman : Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
- 11) M. L. Knotek : Phys. Today, 1984, Sept. 24 (1984).
- 12) 大谷俊介: 応用物理 **57**, 190 (1988).
- 13) P. Varga : Comments At. Mol. Phys. **23**, 111 (1989).
- 14) D. M. Zehner, S. H. Overbury, C. C. Havener, F. W. Meyer and W. Heiland : Surf. Sci. **178**, 359 (1986).
- 15) S. T. deZwart, T. Fried, D. O. Boerma, R. Hoekstra, A. G. Drentje and A. L. Boers : Surf. Sci. **177**, L939 (1986).
- 16) P. Varga, U. Diebold and D. Wutte : Nucl. Instr. Methods Phys. Res. **B58**, 417 (1991).
- 17) P. Apell : Nucl. Instru. Methods Phys. Res. **B23**, 242 (1987).
- 18) K. Okuno : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 1124 (1989).
- 19) 東 俊行, 角谷暢一, 山崎泰規, 小牧研一郎, 黒木健郎: 第41回応用物理学関係連合講演会予稿集, No.2, 387 (1994).