HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	半導体表面におけるエッチング反応と光照射効果
Author(s)	千賀, 岳人; 松見, 豊; 川崎, 昌博
Citation	電子科学研究, 3, 1-7
Issue Date	1996-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24334
Type	departmental bulletin paper
File Information	3_P1-7.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

半導体表面におけるエッチング反応と光照射効果

光電子物性研究分野　千賀岳人，松見　豊，川崎昌博

GaAs表面でのHCl，Cl_2のドライエッチング反応機構を角度分解型光電子分光法（XPS，UPS）を用いて研究した。HCl分子は低温でGaAs表面に単層吸着する事を見いだし，昇温と共にGaClを形成しGa単層のみの熱エッチングが進行する事を明らかにした。一方，Cl_2分子はGaAs表面上に多吸着層を形成するので，昇温の際に不規則な熱エッチングが進行することを明らかにした。より損傷の少ない低温でのドライエッチングを実現するためにGaAsの塩化物エッチングの際のレーザー光照射効果を研究した。エキシマレーザー（193 nm，248 nm）YAGレーザー（355，532 nm）の種々の波長の光で調べたところ，エキシマレーザー193 nmの場合にのみ，エッチング生成物の脱離が促進されることを見いだした。

1．序

半導体デバイスの高密度化は集積回路の小型化が進む現在の半導体産業において最も重要な技術である。この高密度化においてウエハー表面の原子オーダー平坦化プロセスの開発は，それ自体が今後の半導体産業を左右するといっても過言ではない。

エッチングは高精度の平坦性を要求しないのであれば，酸と水などにより行われてきた。しかし，非常に微細な加工を基板に施すには酸ウェットエッチングは不利である。また，溶媒自身が含んでいる不純物質は高密度な加工を基板に施す場合，悪影響を及ぼす。技術進歩が分子単位に向かうにつれ，ドライエッチングの局所性，制御性，廃水処理の不必要性が注目されてきた。

ドライエッチングは反応性のイオンを用いたプラズマエッチングが主流だが，イオンのスパッターリングが行われると表面劣化の原因を作る。また基板付近でのプラズマ照射は高温により基板を損傷させる恐れのあるため，結晶性を保つためには，より化学反応にのみ頼ったエッチングが望ましい。このような立場から，効果的なエッチング法を開発する上で重要なことは，半導体のエッチング反応機構の探求であると考え，数多くの研究が行われている。

GaAs基板では塩素や塩化水素を用いた熱エッチングの研究が盛んである。中でもこれら二つのエッチャントについて反応性の違いを調べたLishanとHu[1]は，Cl_2が320 Kでエッチングを起こすのに対し，HClは520 Kに達するまでエッチングを起こさないことを発見した。常温でのHClとGaAsの反応が表面酸化物の除去やカーボンの除去に効果があることも報告されており，同じ塩化物エチャントでもエッチング機構に違いのあることがわかってきている[2-5]。

本稿では，角度分解型光電子分光法を用いて行った化合物半導体GaAs表面における，塩化水素，塩素によるドライエッチング反応機構とその反応の光照射効果について報告する。

2．実　験

実験は，角度分解型光電子分光装置（VG，ADES-400）を用いた。undoped GaAs(100) 基板は，アセトンボイル(10分)，超音波洗浄(アセトン，メタノール，超純水　各5分)，塩酸(10～20分)，N_2ブローの化学処理をクリーンベンチにて行い，10分以内にチャンバー内にセットされ，真空にした。真空中でのクリーニングはAr^+イオンスパッターリング（2 kV，15 min)後，580°Cでアニールして行い，XPSで酸素，炭素の信号の無い事を確認した。XPS線源はAl Kα線を用い，表面吸着種の信号が強調されるように，角度分解の測定角度θをサーフェイスノーマルを90°とし

て，$\theta = 25°$ で測定した。UPS 測定には真空紫外光源として He(I) を用いた。この時，$\theta = 90°$ とした。ガス暴露用試料導入管は基板と垂直に保ち管先と基板の距離約 8 mm とした。光照射に用いたレーザーはそれぞれパルス ArF，KrF エキシマーレーザー，YAG レーザー三倍波，二倍波を用い，それぞれの波長は 193，248，355，532 nm である。

3．結果及び考察

3.1 ドライエッチングの温度効果

3.1.1 HCl の表面反応機構

基板温度−100°C の清浄 GaAs 表面に塩化水素 (HCl) を暴露し，その暴露量による XPS の Cl2p ピーク強度の変化を測定した。その結果を図 1 に示す。2×10^{-8} Torr 300 s の暴露量で，つまり 6 L でほぼ飽和を示したので，この暴露量を本実験条件とした。図 2 はその時の Cl2p，As3s の XPS スペクトルの角度 θ 依存性を示している。この基板温度で HCl は物理吸着せず，表面に解離吸着していることが後述の UPS でわかっている。角度分解測定結果は $\theta = 70°$ では Cl2p はほとんど見られないのに対し，θ が減少するにつれて，Cl2p 強度が As3s 強度と比べ増加していく。つまり，Cl は表面付近にのみ存在することを示している。図 3 はこの HCl 暴露後，基板の昇温による Ga2p，As2p，

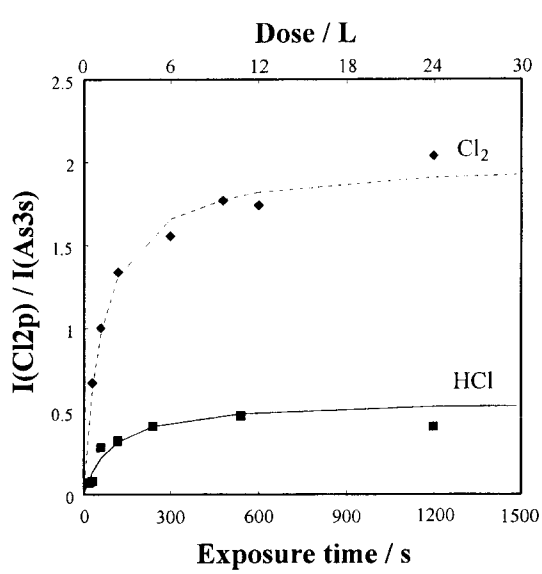

Figure 1 XPS peak intensity ratio $I_{(Cl2p)}/I_{(As3p)}$ as a function of exposure at −100°C.

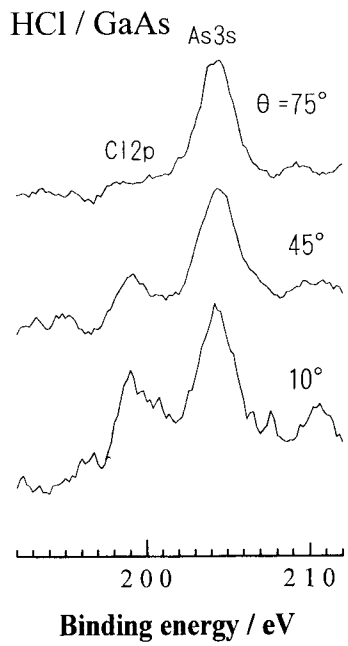

Figure 2 Angle-resolved XPS spectra after exposing 6L HCl at −100°C.

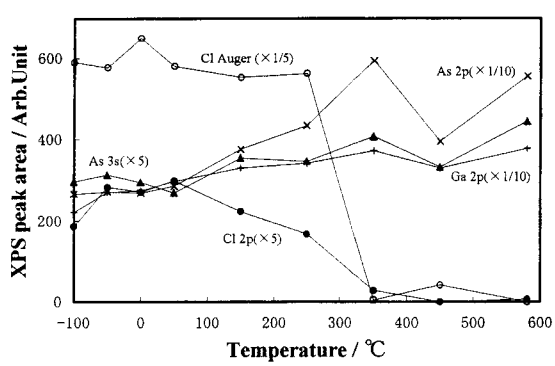

Figure 3 Variation of peak areas measured by XPS with incresing temperature after exposing HCl at 2×10^{-8} Torr for 5 min at −100°C.

Cl2p，As3s の XPS 信号ならびに，Cl の Auger ピーク面積の変化を示す。Cl2p 信号は，100°C付近から減少が始まり，400°C付近でほぼ消失している。Cl2p の減少に対応して表面に露出してきた GaAs 基板の Ga2p，As2p 信号強度は増加している。150〜250°Cの間で，Cl 原子は表面とエッチング反応を起こし，Cl を含む分子が，表面から脱離している。

Cl 原子の吸着形態を調べるために，UPS 測定を

行った。図4aは−100℃でHClを吸着した直後のHe(I)UPSスペクトルを示す。スペクトルは4つのピークを持ち，図にそれぞれ，S_0，S_1，C，S_3と示す。次に温度を上げ，580℃までのいろいろな温度でUPSを測定した。スペクトルは150℃〜250℃の間で大きく変化を起こしている。これは上述のXPSやAuger信号の昇温変化とも一致する。Frenchら[6]のTDS昇温脱離実験ではGaClは250℃から脱離しているが，我々の条件下ではより低温から信号が変化している。250℃以上ではピークCは消え，S_0が大きく立ち上がり，S_2が現れてほぼ清浄な表面のUPSスペクトルを示している。Troostら[7]によると，S_1，S_2，S_3はHe(I)線源による基板のvalence信号であり，ピークCの4.64 eVと4.99 eVのエッジがそれぞれ，As-Cl結合とGa-Cl結合である。また，S_0はHe(II)線源によるGa3dである。これらの事から，a)表面ではCl原子はGaAs基板と−100℃で化学吸着する，b)図1の吸着曲線からHClが解離吸着して，Ga-Cl, As-Cl結合が表面にできると，それ以上HClは吸着しない事が明らかとなった。

3.1.2　塩素の表面反応機構

Cl_2を用いて同様の実験を行った時のCl_2暴露量に対するCl2pのXPS強度変化の測定を行った。その結果を図1に示す。ほぼ飽和と思われる6 Lの暴露時には表面上に単層の吸着層を形成するHClの時と比べて，Cl濃度は約3.5倍高い。Cl_2と(4×1)(100)GaAs基板表面との反応についてFrenchら[6]は，GaAs表面は2 L以上のCl_2吸着に対する障壁を形成するとしている。ここで明らかになったHClとの違いは，Cl_2では多層吸着層を形成するが，HClではそれらが起こらない事である。図5はCl_2を5 L暴露した後，Ga2p, As2p, Cl2p, As3sのXPS信号，Clの Auger信号の基板昇温変化を示している。Cl2pの変化は，−50℃から始まり350℃まで減少が続く。Frenchら[6]のTDS昇温脱離実験によると，脱離は2段階で起こっており，0〜150℃の間でCl_2と$GaCl_3$が脱離し，250〜350℃でGaClが表面から脱離する。これは我々が測定したXPS, UPS温度変化結果と一致している。Clの減少と共にGaAs基板表面に露出してきたGa，Asのピークは増加を示している。HClドライエッチングと比べ，Cl_2ドライエッチングが低い温度においてCl信号の減少が始まるのは，前者ではGaClのみが表面で生成し，一方後者ではGaClと$GaCl_3$の両方が生成し，この$GaCl_3$が低温で脱離するからである。

多層のCl_2吸着は不規則な表面吸着や$GaCl_3$, $AsCl_3$の脱離を引き起こす事をFrenchら[6]が報告している。

図6は0.6 LでCl_2吸着させた表面のXPSの角度分解測定結果を示す。$I_{(Cl)}/I_{(As)}$がθの増加とともに増加する割合が，HClに比べて大きいことは，Cl_2暴露によって，表面に多層吸着層を形成する事を示唆する。

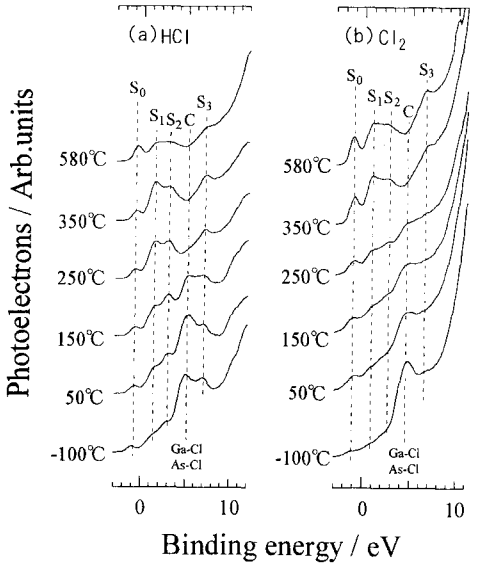

Figure 4　UPS spectra of GaAs surface exposured with Cl_2 or HCl at −100℃, and measured in the substrate temperature range from −100℃ to 580℃.

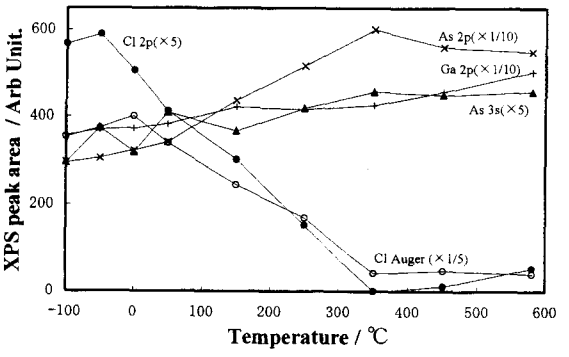

Figure 5　Variation of peak areas measured by XPS with increasing temperature after exposing Cl_2 at 2×10^{-8} Torr for 5 min at 100℃.

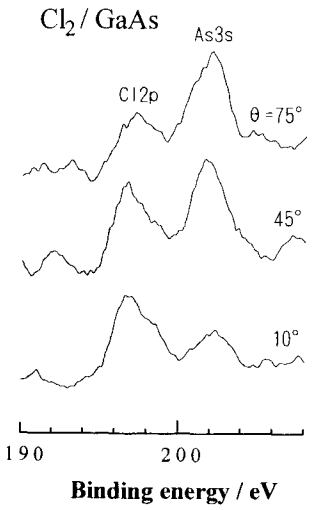

Figure 6 Angle-resolved XPS spectra after exposing 0.6LCl_2 at −100°C.

同じ条件でのUPS測定結果を図4bに示す。−100°CでCl_2吸着直後のスペクトル（a）において，GaAs基板の信号（S_0，S_1，S_2，S_3）はほとんど検出されず，ピークCのみ見られた。つまり，UPSは表面感度が高いので表面層しか信号が出ない事から，本実験条件では，表面はほぼCl_2で埋め尽くされており，GaAs基板の露出部分は無い。

温度を上昇させると50〜250°Cの間でピークCは徐々に減少し，250と350°Cの間で急に減少した。この変化は図5で示すXPSと対応しており，GaCl化合物脱離による表面でのGa-Cl結合ピークの消失によるものである。350°C以上では基板のピークS_1〜S_3，そしてGa3dピークS_0がはっきり出現しており，これはHClの結果と一致する。HClと異なる点は，250°Cのスペクトルであって，Cl_2暴露では表面がdisruptされているためGaAs結晶表面に特有の構造がUPSスペクトルにでない。図6のXPSのAs3sのピークには$\theta=10°$で化学シフトが見られている事から，表面のAsではAs-Clを形成しており，これが基板温度上昇とともに脱離し表面がdisruptされると考えられる。Frenchら[6]らはCl_2は吸着サイトに選択性は存在しないとしながらも，273°CでGaClとして脱離する事からCl_2の初期吸着は図7のようにGa原子上で起こっていると，示唆している。

一方HCl暴露では，表面には，単原子層でGaCl，AsHのみができ，これが熱的にとれるためordered GaAs表面が現れる。この為，350°CのUPSにはっきりした構造が現れ，これはGaAs(100) As-rich(2×8)に相当する。

Nooneyら[5]によると，undoped c(8×2)(100) GaAs表面でのHCl吸着において，図7に示すように，HをGa二量体欠損中のAs原子に結合し，Clを二量体欠損付近にあるGa原子に結合するとしている。熱脱離については，Nooneyら[5]とFrenchら[6]のTDS昇温脱離質量分析の結果からHClでは100°C でH_2が，270°CでGaClが表面から脱離する事がわかっている，またCl_2では，0°Cで$GaCl_3$が，100°CでCl_2が，350°CでGaClが，400°C でAs_2が脱離する。かれらの結果と本実験結果を総合してドライエッチングのプロセスを図8にまとめた。ただし，Cl_2に関してはClの吸着量によって脱離のプロセスは大きく変わってくる。図は過剰に表面Cl_2が存在していた場合のものである。

3.2 ドライエッチング反応の光照射効果

熱的な脱離を光による低温脱離に代えれば，基板の熱損傷を最小限に留めることができる。そこで，波長効果を調べ，選択的エッチングの可能性を検討する為に，基板表面に吸着したCl原子の脱離反応光照射効果を調べた。

HClとCl_2のドライエッチングについて，193 nmと248 nmの光を用いて行ったXPSによる結果を図10a，bにプロットした。Cl_2暴露量0.6 L，HCl暴露量6 L，基板温度−100°Cで行い，その後，25°Cまで昇温し

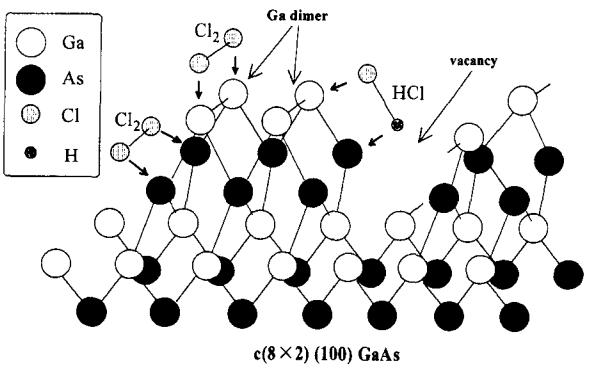

Figure 7 Proposed mechanism for dissociative chemsorption of HCl and Cl_2 on Ga-rich (100) GaAs reconstracted surface.

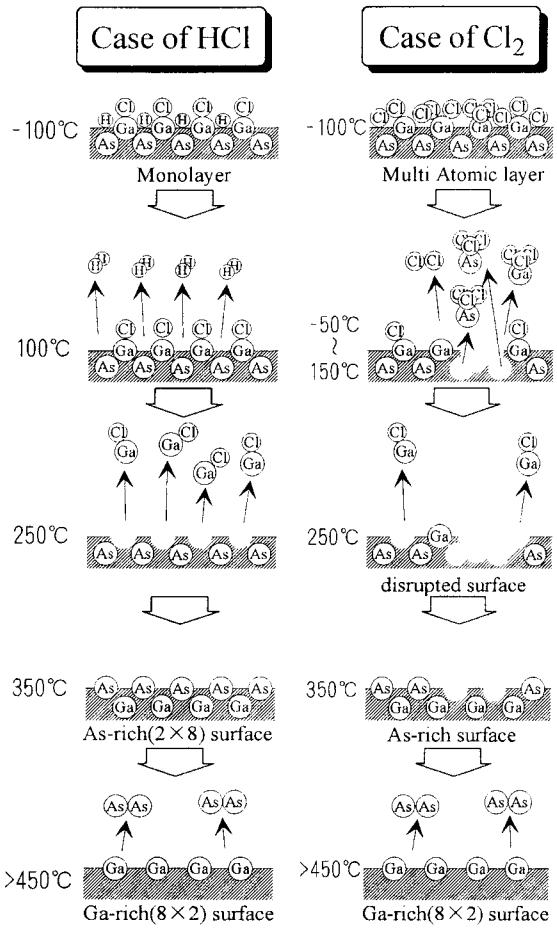

Figure 8 Schematic drawing of etching reactions.

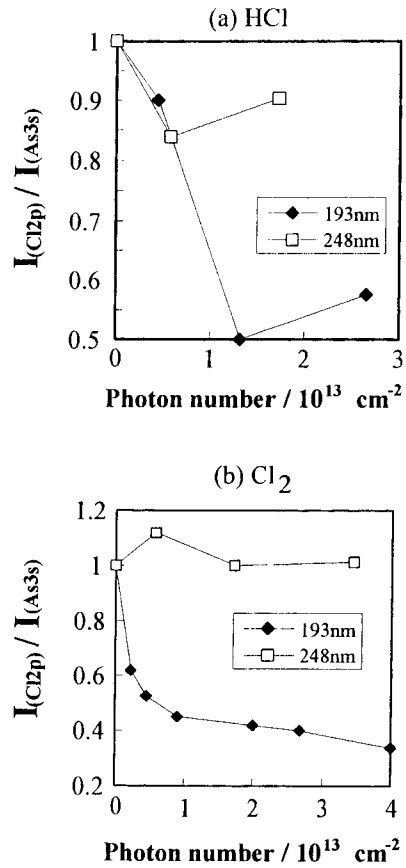

Figure 9 Photoirradiation effect for dry etching on $I_{(Cl2p)}/I_{(As3s)}$ at 193 nm and 248 nm. The laser intensity is 4 mJ/cm². In HCl case, $I_{(Cl2p)}/I_{(As3s)}$ are normalized with 0 min as 1.

た後，光照射した。両エッチャントとも 193 nm では，$I_{(Cl2p)}/I_{(As3s)}$ 比は減少傾向を示したが，248 nm では効果が少なかった。

次に，Cl_2 ドライエッチングで，Cl_2 暴露後の表面に 193 nm をレーザーパワー一定で時間を変化させて UPS を測定した結果，光照射効果が見られた。そのスペクトルを図 11 に示す。Ga-Cl 結合，As-Cl 結合によるピーク C は光照射により減少するのに対し，S_1, S_2, S_3 は増加が確認される。この結果は，Cl の脱離によるものである。

光照射実験は，355 nm, 532 nm の波長も用いて実験してみたが XPS スペクトルに変化は見られなかった。以上の測定結果から，193 nm には Cl 化合物脱離の光照射効果が存在する事が明らかになり，波長特異的反応であることから熱効果ではない光照射効果が 193 nm にあることがわかった。

光照射による脱離のプロセスは次の様に考えられる。実験に用いた波長範囲は 532 nm を除いて，193, 248, 355 nm すべてに基板吸収が存在する。これらの波長範囲で実際に起こりうる脱離のパターンを図 12 に示す。case a は，吸着種自身に吸収が有り，電子励起により脱離する，case b は基板吸収によりバルクの充塡バンド内から放出された電子が吸着種に移動して脱離を起こす，case c は基板吸収により生じた電子励起状態が緩和過程において格子フォノンを励起し，吸着種付近の基板温度を上昇させる事により生じる脱離である。193 nm のみ大きく脱離効果を示したことを考えると，この波長の光は case a の様に吸着種自身が光吸収して脱離反応を起こしていると考えられる。

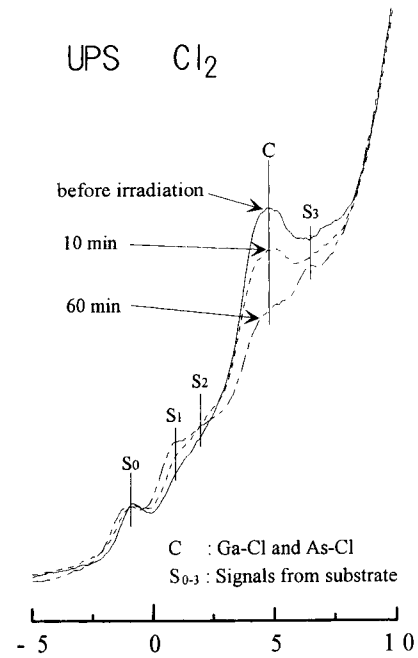

Figure 10 Photodissociation effect on UPS of GaAs substrate covered with Cl_2 at 193 nm.

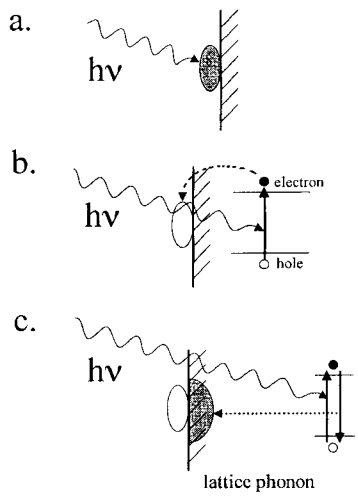

Figure 11 Schematics of photoirradiation effect.
a. direct absorption
b. substrate photoexcitation followed by electron migration
c. thermal effect

4. まとめ

ドライエッチングでは塩素と塩化水素の熱エッチングの反応機構と，塩素原子の光照射脱離効果について調べた。

1）低温での HCl 暴露により表面は単分子 Cl 層を形成する。Cl_2 では，多層 Cl 原子層を形成する。

2）HCl エッチング反応は 250°C付近で，ほとんどの Cl が GaCl となって脱離する事により進む。その際，表面の秩序は比較的保たれる。一方，Cl_2 では，低温域でも高濃度に Cl が存在すれば，$GaCl_3$ としての脱離が起こると共に Cl 原子が内部にまで潜り，表面の構造を荒らす。

3）193 nm の光照射は，Cl の脱離反応に効果を示したが，248 nm，532 nm，355 nm ではその照射効果が少なかった。この光効果は吸着種自身の光吸収によるものであると考えられる。

【参考文献】

[1] D. G. Lishan and E. L. Hu, J. Vac. Sci. Technol. B 8 (1990) 1951.
[2] J. Saito and K. Kondo, J. Appl. Phys. 67 (1990) 6274.
[3] J. Massies and J. P. Contour, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L38.
[4] J. P. Contour et al., J. Vac. Sci. Technol. B 5 (1987) 730.
[5] M. Nooney et al., Surf. Sci. 302(1994) 192-204.
[6] C. L. French et al., J. Phys. Condensed. Matter, 3 (1991) S351-S355.
[7] D. J. D. Sullivan et al., J. Chem. Phys, 101 (1994) 1582.

【出版論文】

1．紫外線パルスレーザーを用いた半導体表面のエッチング計測，川崎昌博，松見豊，オプトロニクス，Vol.80，p.111-115，1988.
2．レーザー分光法による表面化学反応の研究，川崎昌博，

Vol.54, No.9, p.635-640, 1990.
3．表面吸着種の光分解，川崎昌博，化学総説（表面励起プロセスの化学，日本化学会編），p.30-39(学会出版センター)，1992.
4．光励起プロセスの基礎，川崎昌博ほか，光励起プロセスの基礎（高橋清ら編），p.31-64（工業調査会，東京），1994.
5．表面吸着種の光化学，大橋勝文，川崎昌博，表面技術，Vol.46，No.8，p.692-696，1995.
3．半導体表面におけるエッチング反応と光照射効果，千賀岳人，松見豊，川崎昌博，東北大学電気通信研究所論文集，(1995).
7．X-ray photoelectron spectroscopic and atomic force microscopic study of GaAs etching with a HCl solution, Zhen Song et al., Appl. Surf. Sci. 82/83 (1994) 250-260.
8．X-ray photoelectron spectroscopic and atomic force microscopy surface study of GaAs (100) cleaning procedures, J. Vac. Sci. Technol. B 13 (1995).