



## SR 励起エッチングによる微細加工の可能性

寺門 伸悟, 鈴木 茂雄

三洋電機 (株) 筑波研究所\*

### Possibility of Microfabrication by SR-Excited Etching

Shingo TERAKADO and Shigeo SUZUKI

SANYO Tsukuba Research Center

Photochemical etching of several kinds of materials was studied using synchrotron radiation (SR) and reactive species produced by microwave discharge of SF<sub>6</sub> and Ar gas. Area selective etching of Si was realized by introducing O<sub>2</sub> molecules and that of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was also realized by cooling the sample. Possibility of application of the SR-excited etching technique to the microfabrication at sub-micron scale was shown without using resist process. Pattern of the mask was replicated on the sample surface. It was shown that the intensity distribution of the soft X-ray on the sample was replicated as an etched profile by this process.

#### 1. はじめに

LSIをはじめとする半導体デバイスの超高集積化の進展は目覚ましく、それに伴う加工技術への要求は益々高まり、新しい技術の開発が望まれている。このような状況において光励起を用いた加工技術は、低温、低損傷、高制御性実現の可能性を秘めた技術として期待されている。特にシンクロトロン放射光 (SR) を用いた加工技術はその光の短波長性から超微細加工に適した技術と考えられる。

微細加工におけるSRの有用性は、すでにX線リソグラフィ技術により実証され、実用化に近い位置まで到達している。このような微細加工性に優れたSRをエッチングプロセスに応用した例は、宇理須らによる酸素を用いたカーボン膜のエッチ

ング<sup>1)</sup>や、SF<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>系によるSi, SiO<sub>2</sub>のエッチング<sup>2)</sup>などが最初であり、それ以来、この分野の研究は活発に進められている<sup>3-15)</sup>。そこで、本稿では、光を用いた微細加工には欠かすことのできない空間選択エッチング (光照射領域のみが反応する) をまず紹介し、それを実現するために、我々がこれまでに試みてきたアプローチ方法を示す。さらに、空間選択エッチングを応用した非接触配置のマスクによるサブミクロンサイズのエッチングを紹介し、SRを用いた微細加工の可能性を探る。

#### 2. ビームラインと実験装置

実験は、高エネルギー物理学研究所放射光実験施設BL-12Cにおいて行った。このビームライン

\*三洋電機 (株) 筑波研究所 分子デザイン研究室 〒305 茨城県つくば市高野台2-1  
TEL 0298-37-2817 FAX 0298-37-2835

は光励起プロセス用に設計されており、上流から前置集光用トロイダルミラー部、多層膜反射分光器部、そして斜入射平面回折格子分光器部から構成されている<sup>16)</sup>。多層膜分光器と斜入射平面回折格子分光器は用途に応じて選択できるような構造となっている。本研究では斜入射平面回折格子分光器を選択し、主に0次光(1.6nmよりも長波長側の連続光)を用いて実験した。0次光の強度は $10^{14}$  photons/sec $\cdot$ cm<sup>2</sup>程度である。また分光された光の強度は $10^{11}$ ~ $10^{12}$  photons/sec $\cdot$ cm<sup>2</sup>であり分解能( $E/\Delta E$ )は100程度である。

我々の実験装置を図1に示す。光は6mm $\phi$ ×170mmの管(図中:C)で接続された2段の差動排気チャンバー(DPC)を通して反応室(RC)に導かれる。反応室の到達真空度は約 $1 \times 10^{-7}$  Torrである。また反応室にガスが導入されても、差動排気システムにより本装置上流側の真空( $1 \times 10^{-8}$  Torr)は保たれる構造となっている<sup>9,10)</sup>。すべての実験において、反応ガスにはSF<sub>6</sub>とArを混合して用いた。また、後述の通り、ガスの励起・分解にはプラズマプロセスを導入し、ガスの分解効率の向上を計っている。Arは安定なプラズマ状態を作ることを目的に導入した。なお、エッチング深さは表面粗さ計(DEKTAK)を用いて測定し、表面

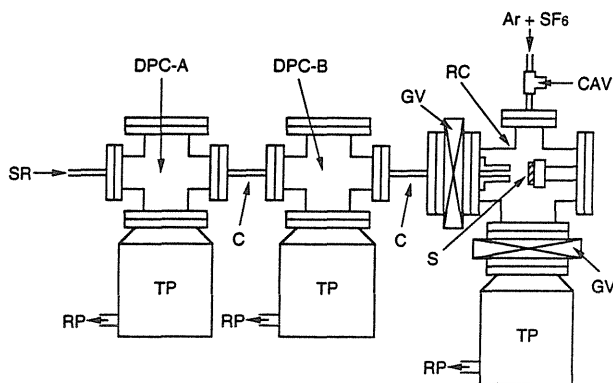


Fig.1 Schematic side view of the apparatus. C: channel; CAV: cavity resonator of microwave discharge; DPC-A and -B: differential pumping chamber; GV: gate valve; RC: reaction chamber; RP: rotary pump; S: sample; SR: synchrotron radiation; TP: turbomolecular pump.

状態は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。照射量は照射時間(min)と平均リング電流(A)の積とした。また、実験時の温度は特に触れない限り、すべて室温(約25℃)である。

### 3. SR励起空間選択エッチング

#### 3.1 空間選択エッチングの概要

一般に、紫外線~軟X線を照射されたガス分子は電子励起されてイオンやラジカル等の活性種に分解される。光励起エッチング反応には、基板に到達した活性種がそのままエッチング反応を起こす場合と、表面上の吸着種や基板の電子が光励起されて初めてエッチング反応を起こす場合がある<sup>17)</sup>。前者が気相反応、後者が表面反応と呼ばれている。気相反応の場合は、試料への光照射を必要とせず、反応は自然(自発的)に進む。したがって加工形状は等方的となり、アンダーカットや非照射領域(光が照射されていない部分)の反応も起こる。一方、表面反応の場合は、試料表面へのSR照射があって初めて反応が起こり、反応は光の照射方向に沿って照射領域でのみ進み、アンダーカットのない空間的選択性の高いエッチングが実現できる。したがって、光化学反応を微細加工に応用するためには良好な空間選択性を実現することが重要であり、表面反応が支配的であることが望ましい。

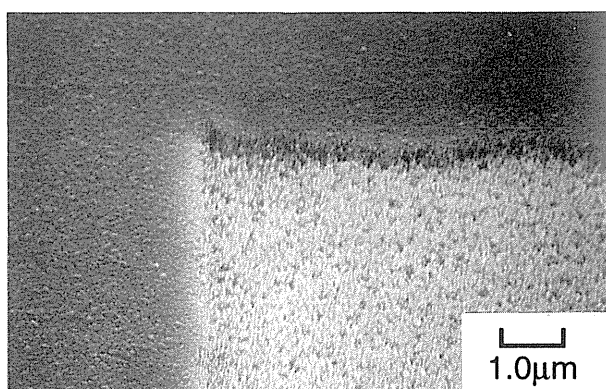
エッチング反応を促進させるためには、各々の材料が吸収するような光を照射することが必要である。通常よく用いられるガスや試料は、主に紫外線~軟X線領域の光を吸収する。加工形状を乱す光の回折の影響を考慮すると、波長の短い軟X線が適当であると思われる。さらに軟X線領域の光は、内殻電子を励起できることから固有の反応過程<sup>18-20)</sup>を持ち、従来の光源と異なる新しい効果も期待される。

ところで、光励起を用いたエッチングでは、反応効率(分解効率)があまり高くないという問題がある。反応効率を向上させるためには、(1)活

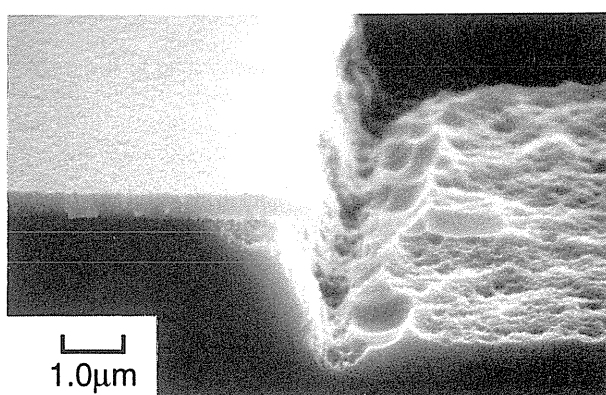
性種-試料間の反応効率の向上, (2) ガス分子の活性化率の向上などが必要である。(1) と (2) に共通した改善策としては光源の高輝度化が考えられるが, 簡単ではない。ガスの圧力を高くすれば, (2) の活性種量を増加させることができるが, その反面ガスによる吸収のため試料に届く光が減衰してしまう。そこでこの問題を解決するために, ガス分子の励起・分解にプラズマ励起を導入して, プラズマ中で作られた活性種をガスの流れの下流に置かれた基板まで導く方法を検討した。光でガス分子を励起する場合は光路中に存在するガス分子のみが活性化されうるのに対し, プラズマ中ではより多くのガス分子が活性化される。したがって, 光でガス分子を活性化する場合に比べて活性化率が向上し, 基板表面に到達する活性種が増えて反応効率が向上することが期待できる。プラズマ源としては, 装置への組み込みが比較的簡単な, 2.45GHzのマイクロ波 (MW) を用いた。活性種と試料の反応に必要なエネルギーはSRから供給され, 試料の加熱や試料へのイオン衝撃は必要としない方法である。図1の実験装置図に示した通り, MW共振器は反応室から離され (試料まで約22cm), 試料はプラズマには暴露されず, イオン衝撃や加熱等を受けにくいような構造となっている。この方法はレーザー<sup>21)</sup> やランプ<sup>22)</sup> との併用からすでに試みられている方法である。

実際にMWを併用して実験を試みたところ, 加工速度が上昇し, かつ空間選択性も維持することができた。具体例として $WO_3$ の結果を図2に示す<sup>11)</sup>。照射量は一定 (20min・A) であるにも関わらず, MWでガスを活性化して導入している図2(b)では, MWを用いなかった(a)に比べて明らかに照射領域の反応が早く進行し, 下地のSiまで反応が到達している。また, 非照射領域は, MWの有無に関わらず, どちらもほとんどエッチングされず, 良好な空間選択エッチングが実現できた。このほか, 空間選択性の観点から材料を分類すると, 図3の通りとなった。なお, 図3に示した結果

は, MWを併用した場合の結果であり,  $WO_3$ と同様にほとんどすべての材料でMWを導入することで加工速度は上昇している。 $WO_3$ 以外にSiC<sup>10,13)</sup>,  $SiO_2$ , 高融点金属およびその酸化物等<sup>11)</sup> は右側のグループに属し, 照射領域のみ反応する良好な空間選択性が得られた。SiCは化学的に不活性であり, 例えば $Cl_2$ 雰囲気中で熱的にエッチングするためには, 1000°C以上の加熱が必要であり<sup>23)</sup>, プラズマエッチング<sup>24)</sup> においても加速されたイオンが必要である等の報告がある。したがって, SiCなどの材料は気相で作られた活性種が基板表面に到達しても室温程度ではエッチングされにくく, 自発的な反応が起こりにくい材料であると考えられ, SR照射による表面反応でエッチングが起きていることが予想される。実際に, SiCについて



(a)



(b)

Fig.2 SEM photographs of  $WO_3$  etched (a) without microwave discharge and (b) with microwave discharge.

は、エッチングや全電子収量の波長依存性等の実験から試料表面の光吸収がエッチング反応に寄与していることが明らかになってきた<sup>10, 13)</sup>。表1に分光した光を用いたSiCのエッチングの照射波長依存性を示す。照射光のエネルギーが85eVから130eVへ上昇するに伴い、光強度で規格化されたエッチレート(表中: NER)も約2倍程度上昇している。Si以外の元素(例えば, C, F, S等)が、この波長領域に吸収端を持たないことを考慮すると、エッチレートの上昇は、SiC試料の構成原子であるSiのL殻電子(100.6eV)<sup>25)</sup>の光吸収がエッチングに寄与していることを示し、そのために空間選択反応が起こっていると結論できる。

一方、Si<sup>9, 15)</sup>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>14)</sup>やW<sup>11)</sup>等は、図3の左側のグループに属し、室温で自発的に反応が起こり、非照射領域(図中: A)もエッチングされた。

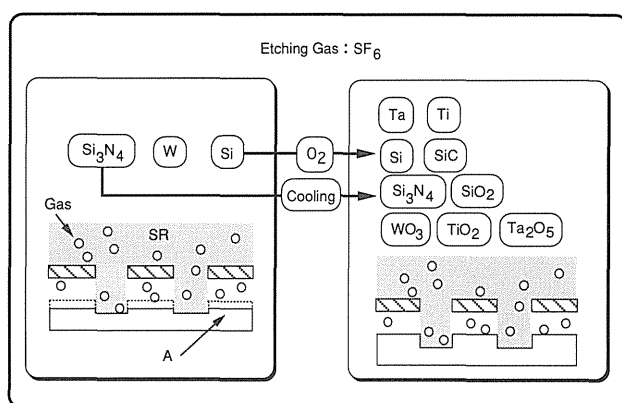


Fig.3 Classification of samples according to the area selectivity.

ただし、試料へのSR照射の効果により、照射領域が深くエッチングされ、ある程度の空間選択性が得られることも見出された。Siに関しては、エッチングや全電子収量の波長依存性等の実験から、SiC同様にSi表面の光吸収がエッチングに寄与していることが明らかになってきた<sup>15)</sup>。したがって、Siのエッチングには表面反応も関与し、その結果ある程度の空間選択性が得られたものと考察できる。なお、SiとWは、MWを併用しなかった場合、ほとんどエッチングされなかった材料である。MW併用による活性種の増加により、エッチングが顕著に現れたものと思われる。

ここでは、光励起プロセスを用いたエッチング技術における空間選択性の重要性と、各々の材料の特性を示した。図3の左側のグループに属するSi、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とWにおいては、自発的な反応が起こり、良好な空間選択性が得にくい材料であった。自発的に起こる非照射領域の反応を抑制する方法としては、基板を冷却する方法<sup>5)</sup>や保護膜を形成する方法<sup>21)</sup>等が考えられている。そこで、Siに関しては、酸素を添加することにより、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>については、基板を冷却する方法から非照射領域の反応を抑制した空間選択エッチングの実現を試みた。

### 3.2 Siの空間選択エッチング<sup>7)</sup>

SF<sub>6</sub>を用いたSiO<sub>2</sub>のエッチングにおいては良好な空間選択性が得られること<sup>2)</sup>(図3参照)を参考にして、Siの非照射領域の反応を抑制する方法と

Table 1 Dependence of the etched depth and the etch rate of the irradiated region on the photon energy.

Photon Energy (eV)	Dose (min·mA)	Etched Depth (Å)	Etch Rate (Å/300mA·min)	I <sub>p</sub> <sup>a</sup> (nA)	NER <sup>b</sup> (Å/300mA·min·μA)
85	1.6 × 10 <sup>5</sup>	75	0.14	2.1	67
110	1.0 × 10 <sup>5</sup>	100	0.30	3.1	97
130	1.0 × 10 <sup>5</sup>	130	0.39	3.1	126

<sup>a</sup>I<sub>p</sub>: Photocurrent of Au at the ring Current 300mA.

<sup>b</sup>NER: Etch rate normalized by photointensity of Au.

して、酸化膜（保護膜）を形成する方法を検討した。すなわち、Si表面に保護膜として酸化物層を形成すれば自発的な反応が抑制され、空間選択性の高いエッチングが行えるものと考えて酸素を添加する実験を試みた。試料は単結晶n型Si (100)であり、反応ガスはSF<sub>6</sub>, ArそしてO<sub>2</sub>ガスである。SF<sub>6</sub>の分圧は40mTorr, Ar + O<sub>2</sub>の圧力は500mTorr, O<sub>2</sub>分圧は0~100mTorrとした。またMW出力は15Wである。照射量（照射時間×SRリング電流）は38min・Aである。まず、SF<sub>6</sub>やArと同様にMW共振器を通してO<sub>2</sub>の導入を試みた。しかし、予想に反してO<sub>2</sub>濃度の増加とともに非照射領域のエッチレートは上昇してしまった。これはO<sub>2</sub>が保護膜の作製には寄与せず、活性種生成（SF<sub>6</sub>の分解）に消費されたためであると考えられた。そこで、O<sub>2</sub>をMW共振器部分を通さずにSF<sub>6</sub>やArとは別の系統から導入することを試みた。その結果を図4に示す。実験条件は同じ系統からの導入実験と同様の設定である。図には照射領域のエッチレート（ER<sub>I</sub>：図中■印）、非照射領域のエッチレート（ER<sub>N</sub>：▲）のO<sub>2</sub>濃度依存性が示されている。また、図中の空間選択性（S：○）は照射領域のエッチング深さを非照射領域のそれで割

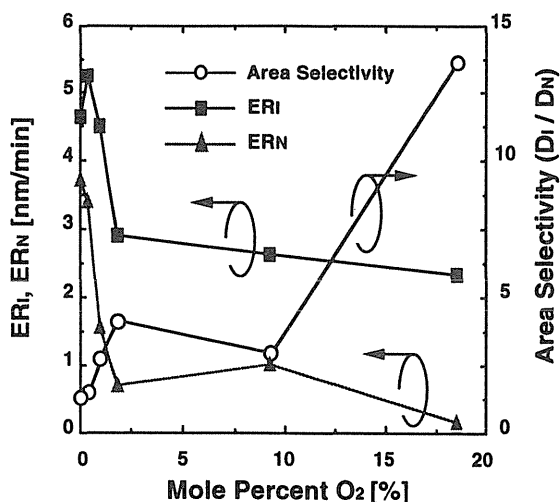


Fig.4 Dependence of the etch rate of Si at irradiated region (ER<sub>I</sub>) and at nonirradiated region (ER<sub>N</sub>), and area selectivity (S) on mole percents O<sub>2</sub>.

て求めた。ER<sub>N</sub>はO<sub>2</sub>濃度の上昇に伴い急激に減少した。O<sub>2</sub>濃度0%と19%を比較すると、3.7から0.15nm/minに減少している。一方、ER<sub>I</sub>も同様に減少傾向にあるが、ER<sub>N</sub>ほど顕著ではなく、4.6nm/minから2.1nm/min程度の減少であり、結果として空間選択性SはO<sub>2</sub>濃度が上昇するに伴い大きくなり、1.2から13.5へと一桁向上した。したがって、非照射領域がエッチングされたSiにおいて、O<sub>2</sub>をMW共振器部分を通さずにSF<sub>6</sub>やArとは別の系統から導入することで、非照射領域の反応が著しく抑制され、高い空間選択性が得られることが判明した。

次にO<sub>2</sub>添加効果による高い空間選択エッチングの確認を目的として、エッチングの側壁形状を調べた。もし自発的な反応でエッチングが起こるのなら、側壁にはアンダーカットが生じることが予想される。まず、O<sub>2</sub>添加なしの結果の断面SEM写真を図5(a)と(b)に示した。図5(a)が照射領域、(b)が非照射領域である。エッチング条件はSF<sub>6</sub>/Ar = 40/500mTorrであり、照射量は40min・Aである。また、この実験では試料上にCrを100nm程度蒸着してマスクとした。図5(b)から明らか通り、O<sub>2</sub>添加がない場合には非照射領域でもエッチングが起こっている。さらに(a)から照射領域の側壁部分にもアンダーカットが生じ、O<sub>2</sub>添加なしでは自発的な反応でエッチングが起こっていることが伺える。ただし、(a)と(b)のエッチング深さに注目すると照射領域は非照射領域に比べ多少ではあるが深くエッチングされている。Siは自発的な反応でもエッチングされるが、表面へのSR照射によりエッチングがさらに促進されることはこの図からも明らかである。次に、O<sub>2</sub>を別の系統から添加した場合の断面SEM写真の結果を図5(c)と(d)に示す。(c)に照射領域を、(d)に非照射領域の結果を示した。実験は、SF<sub>6</sub>/Ar/O<sub>2</sub> = 40/400/100mTorr, 照射量は100min・Aで行った。まず、図5(d)から酸素の添加効果により、非照射領域のエッチングがほとんど起こっていないこと

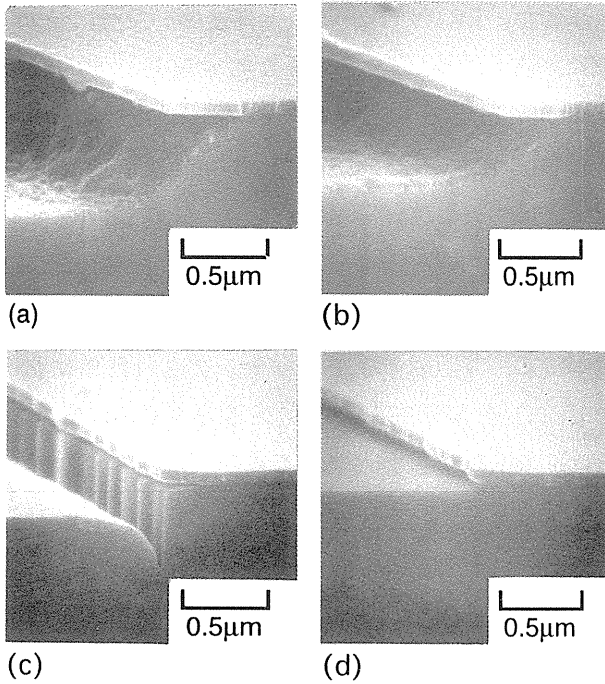


Fig.5 SEM photographs of the cross-sectional view of Si: (a) and (b) 0% of  $O_2$ ; (c) and (b) 19% of  $O_2$ .

が観察できる。さらに(c)の照射領域の結果から、側壁のアンダーカットは起こっておらず、マスクエッジ部分の微細な構造が垂直な側壁の形状に反映し、良好な空間選択エッチングが実現していることが観測される。また、マスク境界部分で最も深くエッチングされているが、これはマスクによる光の回折から生じた光強度分布の影響であるか、もしくは、側壁ではエッチングが起こらないことから、側壁に到達した活性種が、表面泳動して照射-非照射領域境界部分に到達し、その結果、この部分は照射領域の他の部分に比べ、活性種供給量が多くなったためにエッチングが早く進んだものではないかと考えられる。

### 3.3 $Si_3N_4$ の空間選択エッチング<sup>14)</sup>

自然反応を抑制するもう1つの方法である試料を冷却する方法により、 $Si_3N_4$ の非照射領域の反応を抑制することを試みた。試料はSi基板上にCVD法で成膜した厚さ900nmの $Si_3N_4$ を用いた。マスクとしては試料に100nm程度の厚さのCrを蒸

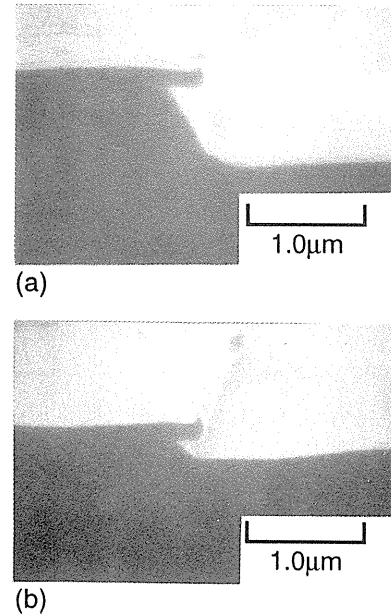


Fig.6 Cross-sectional SEM photographs of  $Si_3N_4$  etched at RT: (a) Irradiated region; (b) nonirradiated region.

着して用いた。 $Si_3N_4$ のすべての実験に共通した条件として、ガスは $SF_6$ とArの混合ガスを用い、 $SF_6$ 分圧は50mTorr、Ar分圧は100mTorrである。MW出力は30Wである。図6に室温における $Si_3N_4$ のエッチング結果の断面SEM写真を示す。(a)が照射領域、(b)が非照射領域である。照射量は50min・Aである。これらのSEM写真から明らかな通り、室温においては照射、非照射の両領域においてエッチング反応が観察され、良好な空間選択性は得られなかった。ただし、非照射領域においては、縦方向(深さ方向)に対して横方向(アンダーカット)でも同程度エッチング反応が進行しているにもかかわらず、照射領域では、図6(a)から明らかな通り、横方向に比べ縦方向に深く反応が進んでいる。この結果は、非照射領域では自発的な反応により等方的にエッチング反応が進行したことを示し、照射領域では自発的な反応に加えて光照射効果による表面反応でエッチングが進み、その結果として縦方向に深くエッチングされていることを示している。ところで、図6に示した結果は、MWによりガスを活性化して導入して

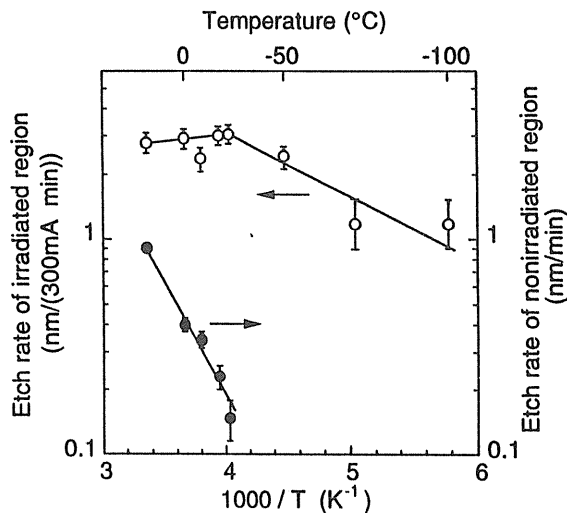


Fig.7 Dependence of the etch rate of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  on sample temperature: (○) irradiated region; (●) nonirradiated region.

いるが、MWを用いなかった場合に比べ、照射領域で約7倍程度エッチングが速く進んだ。試料表面に到達する活性種の量がMWを用いることで増加し、エッチレートが向上していることを示している。

図7にエッチレートの試料温度依存性を示した。試料温度は室温から $-100^\circ\text{C}$ の間で変化させた。照射量は $40\text{min}\cdot\text{A}$ であり、その他の条件は上述の実験と同じである。非照射領域(●)のエッチレートは、試料温度の低下に伴い激しく減少し、 $-50^\circ\text{C}$ 以下ではほとんどエッチングされなかった。一方、照射領域においては、試料を冷却したにもかかわらずエッチング反応が観察でき、 $-100^\circ\text{C}$ においても十分反応した。図8に $-100^\circ\text{C}$ に冷却した場合の照射領域の断面SEM写真を示す。照射量は $150\text{min}\cdot\text{A}$ である。図6(a)に示した室温での照射領域の結果と比較すれば明らかな通り、アンダーカットが見られず、光照射方向にそってエッチング反応が進んでいる。冷却の効果により自発的な反応が抑制され、表面での光化学反応のみでエッチングが進行した結果、このような異方性エッチングが実現できたものと思われる。

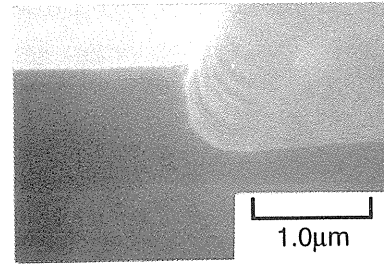


Fig.8 Cross-sectional SEM photograph of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  etched at  $-100^\circ\text{C}$ .

#### 4. 非接触マスクによるサブミクロン加工<sup>12)</sup>

良好な空間選択性を実現できるSR励起エッチングは、低温、低損傷(少なくとも加速された荷電粒子によるダメージはない)、そして制御性の高い加工技術として発展する可能性をもった技術である。さらにこの技術は、レジスト工程を必要としない、クリーンなその場プロセス化<sup>26, 27)</sup>を実現する可能性も秘めた技術である。このような期待の持てるSR励起エッチング技術ではあるが、微細加工技術としての加工限界や加工形状といった加工特性に関する検討は、まだ十分行われていないのが現状である。そこで微細加工技術としての可能性を調べるための第一歩として、サブミクロンサイズのパターンを持つマスクを作製し、非接触、かつ近接配置でエッチングを試みた。

##### 4.1 マスク作製方法

マスク作製方法を図9に示す。図9(a)マスク基板としては、両面に厚さ $0.5\sim 0.6\mu\text{m}$ 程度のBNが形成されたSiを用いた。(b)基板両面にレジストを塗布し、これをマスクとして裏面のBNを $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6/\text{HClO}_4$ 水溶液にて除去する。(c)BNをマスクとしてKOH水溶液を用いてSiをバックエッチして、支持膜となる表側のBNのみを残す。(d)集束イオンビーム装置を用いて、BNに光透過パターンを形成する。通常のリソグラフィーに用いられるマスクでは、パターンは支持膜上に形成される吸収体を加工して作られるのが一般的である<sup>28)</sup>。すなわち、支持膜は加工されずに残り、支

持膜を透過した光が試料に照射される構造となっている。しかし、本実験においては、ガスの供給・排気および光強度の確保を目的として、支持膜に用いたBNを直接加工して光透過パターンを形成した(集束イオンビーム装置を用いて、スパッタエッチしてBNに完全な開口部分を設けた)。そして、(e)最後に光吸収体としてAuを蒸着した。また、Auは、活性種による損傷からマスク基板であるSiやBNを保護することも目的としており、そのためにマスク全面(両面)に $0.15\mu\text{m}$ 程度蒸着した。

この方法で作製したマスクパターンのSEM写真を図10に示す。マスクパターンとして2通りのタイプを準備した。一つは、図10(a)に示した一辺が約 $4.5\mu\text{m}$ の矩形パターンであり、もう一つが(b)のスリットタイプで、開口部線幅がサブミクロン領域の約 $0.4\mu\text{m}$ 、長さが約 $20\mu\text{m}$ のものである。

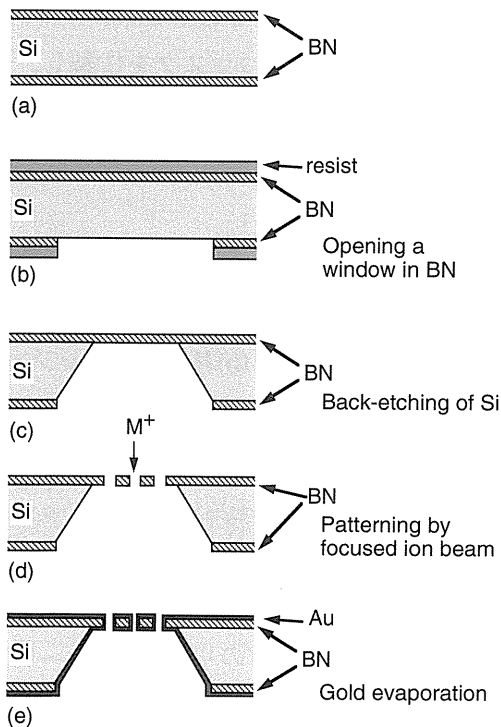


Fig.9 The fabrication process of the stencil mask for SR-excited etching.

#### 4.2 近接配置によるエッチング

図10に示したマスクを用いて、Siの微細加工を試みた。図11にマスクと試料の配置図を示す。マスクと試料の間隔は厚さが約 $5\mu\text{m}$ のAl箔で保持されている。エッチング条件は、 $\text{SF}_6/\text{Ar}/\text{O}_2 = 40/400/100\text{mTorr}$ 、MW出力=15W、照射量=125min・Aである。なお、 $\text{O}_2$ は良好な空間選択性を実現することを目的に、前述の通り、 $\text{SF}_6/\text{Ar}$ とは別の系統から導入した。図12にSiのエッチング結果のSEM写真を示した。

図12(a)に示した矩形パターンのエッチング結果と、図10(a)のマスクパターンを比較すると、ほぼマスクパターン通りに正確にエッチングされている。さらに、非照射領域はほとんどエッチングされていないことも確認できた。ただし、エッチングパターン中の深さ分布は平坦(均一)ではなく、パターン境界部でもっとも深くエッチングされた。一方、(b)に示したスリットパターンのエッチング結果と図10(b)のマスクパターンとを比較すると、マスクの開口部寸法は $0.4\mu\text{m}$ であり、

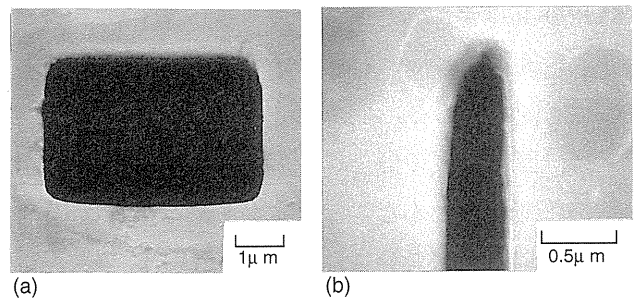


Fig.10 SEM micrographs of mask for (a) square pattern and (b) slit pattern.

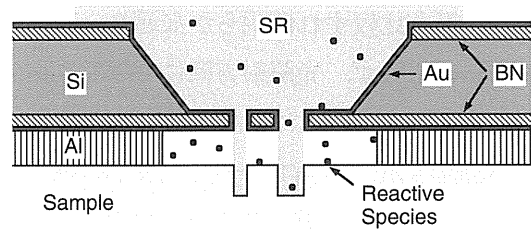


Fig.11 Geometry of stencil mask and sample.



Siのエッチングサイズも試料表面でほぼマスクサイズ通りの $0.4\mu\text{m}$ 程度である。また、スリットパターン周辺部の非照射領域でもほとんどエッチングされていないことが確認できた。したがって、サブミクロンサイズにおいても、非接触型マスクを用いて空間選択性の良好なエッチングが実現できたと結論できる。ただし、図12(b)のSEM写真から明らかな通り、エッチング断面形状は矩形とはならずV字型となった。

#### 4.3 光の強度分布の影響

サブミクロンサイズのパターンにおいてエッチング形状が矩形とならなかった大きな要因の一つとして、マスク部分での光の回折の影響が考えられた。そこで実際のエッチング形状と計算による光強度分布の比較を試みた。計算条件は、開口部寸法 =  $0.4\mu\text{m}$ 、ギャップ =  $5\mu\text{m}$ 、吸収体 (Au) =  $0.3\mu\text{m}$ 、そして波長 =  $90\sim 150\text{\AA}$ とした。照射

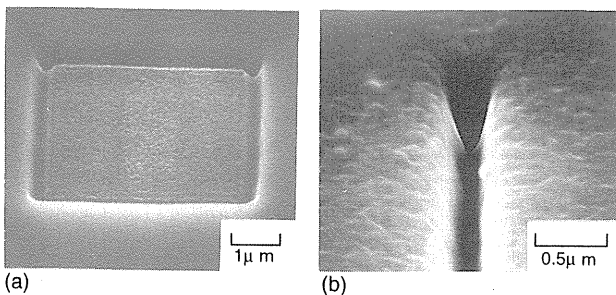


Fig.12 SEM micrographs of (a) square pattern and (b) slit pattern replicated on Si.

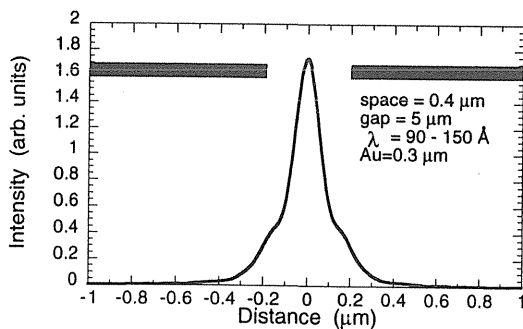


Fig.13 Image of a slit calculated by taking account of the Fresnel diffraction.

光波長領域は照射光の中でSiがもっとも吸収すると思われる波長領域を選択した。光の強度分布の計算結果を図13に示す。マスクを透過した光は矩形とはならず裾を引くような山形(V字型)となり、実際のエッチングパターン(図12(b))に類似した形状を示した。また、図10(a)に示した矩形のパターンについても、スリット型パターン同様の計算を行ったところ、パターン境界部分で照射光強度がもっとも強くなっており、実際のエッチングパターン(図12(a))と同様の分布を示すことも明らかとなった。これらの結果から考察すると、エッチング断面形状は光の強度分布をかなり反映した形状になっているものと思われる。したがって、この方法を用いてサブミクロン以下の微細加工を実現するためには、光強度分布をコントロールすることが重要になっていくことが予想できる。今後は、回折の影響が少ない、より短波長の光を利用することも必要になるだろう。また今回の実験では孤立したパターンで実験を行ったが、パターン分布密度や形状の違ったマスクを製作し、エッチング断面形状を観察すると共に、光強度分布の計算などとの比較から非接触型マスクによる微細加工の限界を探る必要がある。

#### 4.4 マスクの損傷と汚染

マスクは試料と近接配置を取っており、エッチングガスやSR照射による損傷を受けることが予想された。そこでエッチング後のマスク表面のSEM観察を行い、損傷の程度を調べた。図14に、試料側に面してセットされたマスク表面のSEM写真を示す。マスク開口部付近を中心に付着物が残っていることが観察できる。残留物については同定できていないが、マスクの開口部分がマスク全体から見ればごくわずかな領域であることから考えると、エッチング生成物が十分には排気されず、マスク裏面の開口部付近に付着して、残留したものではないかと現在のところ考えている。したがって、今後はマスク構造や基板との配置についても

検討し、改良を加える必要がある。一方、吸収体である Au 自身の損傷は、SEM 観察からは伺えず、Au は SR 励起エッチング用のマスク吸収体として十分対応できることも判明した。

## 5. おわりに

以上のように、Si を初めとするいろいろな材料で空間選択性の高いエッチングが実現できることが次第に明らかになってきた。そして、この空間選択エッチングを微細加工に応用すれば、非接触配置のマスクによるサブミクロンサイズのレジストを使用しない直接加工が実現できることも明らかになってきた。その際、加工された断面形状は矩形とはならなかった。これは、マスク部分での光の回折の影響が一つの大きな要因になっており、試料上に作られた光の強度分布がエッチング断面形状を支配していることを示している。見方を変えれば、この結果は、光学システムなどを検討して、光の強度分布をうまく制御すれば、加工形状も制御できることを示しており、SR 励起エッチングをマイクロプロセッシングなどに利用する場合の重要なヒントを与えている。

さらに、本稿で示した非接触マスクによる微細加工は、材料を直接加工する“その場リソグラフィ技術”であり、エッチングガスと SR のみを用いた完全なドライプロセスでもある。したがって、応用面としては、半導体デバイス材料などの次世代微細加工技術として十分発展することが期待できる技術である。

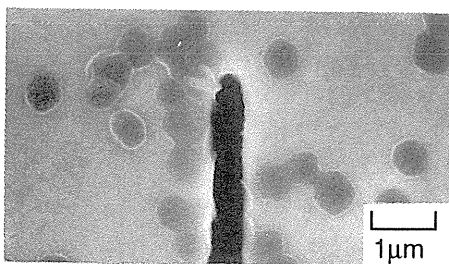


Fig.14 SEM micrograph of mask surface after the etching experiment.

本稿で紹介した研究は、北村修、小倉正義、金田和博、後藤隆（以上三洋電機）、田中健一郎（高エネ研）の各氏との共同研究の成果に基づいてまとめたものであります。また、三洋筑波研の中尾昌夫氏には種々のご支援を戴きました。以上、記して謝辞とします。本研究は、高エネルギー物理学研究所との「民間等との共同研究」により行ったものであります。

## 文献

- 1) H. Kyuragi and T. Urisu, Appl. Phys. Lett. **50**, 1254 (1987).
- 2) T. Urisu and H. Kyuragi, J. Vac. Sci. Technol. **B5**, 1436 (1987).
- 3) N. Hayasaka, A. Hiraya and K. Shobatake, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1110 (1987).
- 4) K. Shobatake, H. Ohashi, K. Fukui, A. Hiraya, N. Hayasaka, H. Okano, A. Yoshida and H. Kume, Appl. Phys. Lett. **56**, 2189 (1990).
- 5) S. Terakado, J. Nishino, M. Morigami, M. Harada, S. Suzuki, K. Tanaka and J. Chikawa, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L709 (1990).
- 6) Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 2507 (1991).
- 7) T. Goto, O. Kitamura, S. Terakado, S. Suzuki and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 4449 (1992).
- 8) H. Ohashi, A. Yoshida, K. Tabayashi and K. Shobatake, Appl. Surf. Sci. **69**, 20 (1993).
- 9) S. Terakado, O. Kitamura, S. Suzuki and K. Tanaka: J. Vac. Sci. Technol. **B11**, 1890 (1993).
- 10) S. Terakado, M. Ogura, S. Suzuki and K. Tanaka, J. Vac. Sci. Technol. **A12**, 379 (1994).
- 11) S. Terakado, K. Kaneda, S. Suzuki and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **64**, 1045 (1994).
- 12) S. Terakado, T. Goto, M. Ogura, K. Kaneda, O. Kitamura, S. Suzuki and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **64**, 1659 (1994).
- 13) M. Ogura, S. Terakado, S. Suzuki and K. Tanaka, Appl. Surf. Sci. **79/80**, 110 (1994).
- 14) O. Kitamura, T. Goto, S. Terakado, S. Suzuki, T. Sekitani and K. Tanaka, Appl. Surf. Sci. **79/80**, 122 (1994).
- 15) O. Kitamura, S. Terakado, T. Goto, S. Suzuki and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **65**, 192 (1994).
- 16) K. Tanaka, H. Kato, T. Kikuchi and A. Yagishita, Rev. Sci. Instrum. **60**, 2252 (1989), 小林, PHOTON FACTORY NEWS **8**, 10 (1990), S. Terakado, SR Sci. Technol. Inform. **4**, 43 (1994).
- 17) T. J. Chuang, J. Vac. Sci. Technol. **21**, 798 (1982), T. J. Chuang, Surf. Sci. Rep. **3**, 1 (1983).
- 18) M. L. Knotek and P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
- 19) W. Eberhardt, T. K. Sham, R. Carr, S. Krummacher, M. Strongin, S. L. Weng and D. Wesner, Phys. Rev. Lett. **50**, 1038 (1983).

- 20) T. E. Madey, D. E. Ramaker and R. Stockbauer, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 215 (1984).
- 21) N. Hayasaka, H. Okano, M. Sekine and Y. Horiike, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1165 (1986).
- 22) N. Ueno, T. Mitsuhashi, K. Sugita and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, 1723 (1988).
- 23) W. V. Münch, *J. Electronic Materials* **6**, 449 (1977).
- 24) J. Sugiura, W. J. Lu, K. C. Cadien and A. J. Steckl, *J. Vac. Sci. Technol.* **B4**, 349 (1986).
- 25) B. L. Henke, P. Lee, T. J. Tanaka, R. L. Shimabukuro and B. K. Fujikawa, *At. Data Nucl. Data Tables* **27**, 1 (1982).
- 26) D. J. Ehrlich, J. Y. Tsao and C. O. Bozler, *J. Vac. Sci. Technol.* **B3**, 1 (1985).
- 27) H. Okano, Y. Horiike and M. Sekine, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 68 (1985).
- 28) K. Suzuki: Proc. of 1989 Intern. Symp. on MicroProcess Conference (The Japanese Society of Applied Physics, Kobe, 1989), p.76.

## きいワード

### エッチング

半導体製造プロセスにおいて、化学薬品、プラズマそして光等によって薄膜材料または基板の不必要な部分を除去することをエッチングという。エッチング方式はウエットエッチングとドライエッチングに大別することができる。ウエットエッチングとは、化学薬品による液相(エッチング液)-固相(被エッチング材料)界面における化学反応を利用した方法である。他方、ドライエッチングとは、ガスプラズマ等による気相(エッチングガス)-固相界面における化学的または物理的な反応を利用した方法である。ドライエッチングは、プラズマを用いるものと光(含むSR)を使うものとに分けられる。プラズマを用いたエッチングは、主にラジカル(分子の解離によって生じる電氣的に中性

の原子や分子であり、化学的な活性度も高い)を用いたプラズマエッチングとイオンを用いた反応性イオンエッチングに分類できる。加工形状からみると、前者は等方性を示し、後者は異方性を示す。等方性とは、縦(深さ)方向以外に横方向にもエッチングが起こり、アンダーカット(被エッチング材料上に形成されたマスクの下にもエッチングが回り込む)も生じる。異方性エッチングとは、縦方向のエッチング速度が横方向のそれに比べ十分大きい場合をさし、アンダーカットのない加工形状が得られる。光を用いたエッチングは、本文中で示したSR以外に、レーザやランプが光源として用いられ、真空紫外線等による電子励起を用いた方法以外に、赤外線等による振動励起を用いた方法もある。