

# 超高速光プロセスラボ (Ultrafast Optical Process Lab.)

研究項目：超高速光プロセス技術の研究  
研究期間：平成9年度～13年度

## 1. 研究の背景

現代情報化社会を支えるシリコン(Si)集積回路技術は、21世紀初めに100ナノメートル(1nm=10<sup>-9</sup>m)以下のパターン寸法領域に入ることが予想され、プロセス技術のひとつとして極限的な精度のエッチング技術が必要となる。従来の比較的大きなパターン寸法を対象としたデバイスプロセスでは多数の反応の統計平均でプロセス特性が決まるため、ミリ秒以上の時間スケールにおける平均的なマクロな反応機構の理解で十分であった。しかしナノメートルあるいは原子スケールの構造を作製するプロセスにおいて、極限的なプロセス精度や低損傷性を実現するためには、個々の原子の反応に対するミクロな反応機構の理解が不可欠となる。このため個々の反応を引き起こす電子励起や格子振動の緩和時間(ピコ秒程度)の時間分解能で反応を観測する必要がある。本研究では、原子層レベルで反応を制御する極限的なエッチング技術の実現を目指して、シリコン表面におけるエッチング反応過程を詳細に観測する技術の研究を開始した。

## 2. 研究経過と現状

反応観測技術として求められる条件は、表面の情報のみを検出できること、および十分に高い時間分解能が期待できること、の2点である。我々が適用したのはFig.1に示す表面第2高調波発生(SHG)法であり、プローブ光の2倍周波数の光を検出することで表面の情報のみを検出し、フェムト秒レーザーを用いることでポンプ光誘起反応による表面の変化を十分に高い時間分解能で観測する。

反応経路としては、塩素(Cl<sub>2</sub>)の解離吸着、光励起と反応の進行、反応生成物(SiCl<sub>x</sub>)の脱離、の過程を経て進行する。この反応系ではClとSiは常温では自発的にほとんど反応しないので、ポンプ光を照射して表面反

応を誘起する。我々はSHGスペクトルを観測することで、塩素吸着に伴う表面電子状態の変化を追いかけた。観測結果をFig.2に示すが、清浄Si(111)7×7表面ではバルクのE<sub>1</sub>遷移に対応するピークが3.4 eVに存在し、塩素吸着によりそのピークが3.2 eV付近にシフトするとともに、塩素誘起準位に対応するピークが4.0 eVに現れる。このSHGスペクトルの各ピークエネルギーにおいてSHG対称性を観測し、反応に伴う表面構造の変化を追いかけた結果をFig.3に示す。バルク側の信号は塩素吸着の前後でほぼ完全な3回対称性を維持し、Si(111)

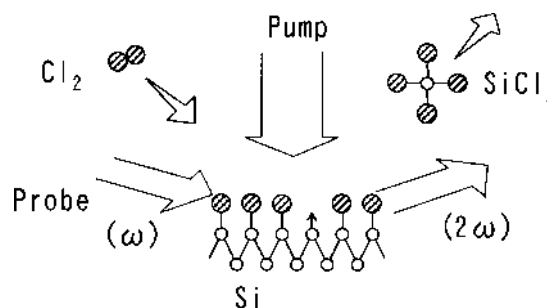


Fig.1 Schematic of photo-induced etching reaction and surface second-harmonic generation (SHG).

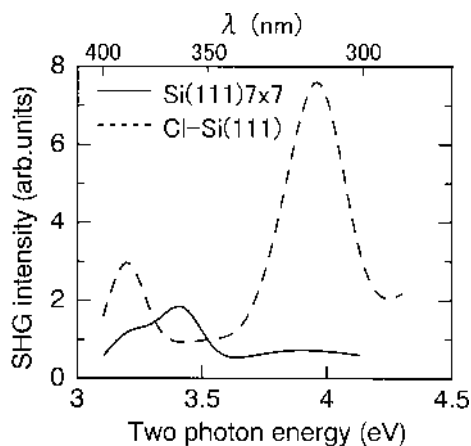


Fig.2 SHG spectra from a clean and a chlorinated Si(111)7x7 surface.

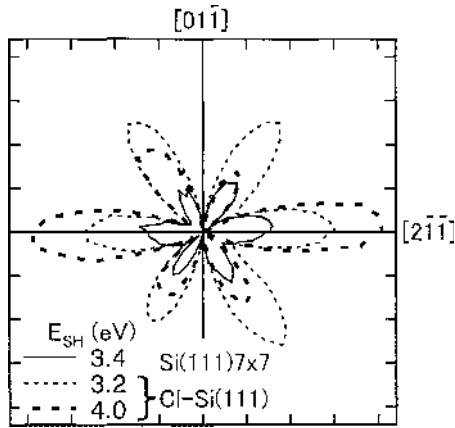


Fig.3 SHG symmetries for a clean and a chlorinated Si(111)7x7 surface.

面を垂直方向から見たバルクの対称性に対応する。これに対して最表面に起因する4.0 eVの信号は[211]方向に増強した対称性を示し、最表面層の非対称性を示唆している。塩素吸着Si(111)7x7面の光誘起エッチング特性を反射差分分光法で別途調べた結果、エッチングが[211]方向に異方的に進行することが分かった。これら吸着および反応の結晶方位依存性から、Fig.4に示すマイクロな反応モデルを提案した。まず清浄表面を形成する際の通電加熱により表面にステップバンチングが生じ、ほぼ[011]方向に並んだ原子ステップが形成される。この表面に塩素が吸着すると、テラスだけではなくステップのダングリングボンドに多数塩素原子が結合し、最表面層に[211]方向に強められた非対称な分極を形成する。従ってFig.3の非対称なSHG信号が観測される。塩素吸着面に光を照射しエッチングを行うと、ステップエッジから容易に反応が進行し、反射差分分光法で観測した[211]方向の異方的なエッチングが説明できる。以上のようにSHG法は最表面の様々な変化を検出でき、かつ単原子層レベルの高い検出感度を有しており、表面反応の観測手段として有効である。

我々は現在エッチングのマイクロな反応機構を明らかにするために、SHG法を用いたピコ秒反応ダイナミクスの観測を進めている。一例として、1.55 eVと3.1 eVのポンプ光による反応臨界強度付近のSHGダイナミクスを調べた結果をFig.5に示す。清浄Si7x7表面では、表面ダングリングボンド準位に起因する速い下向きの応答が200 fs付近に観測され、二つのポンプ光で大きな差は見られない。これに対して塩素吸着面では、

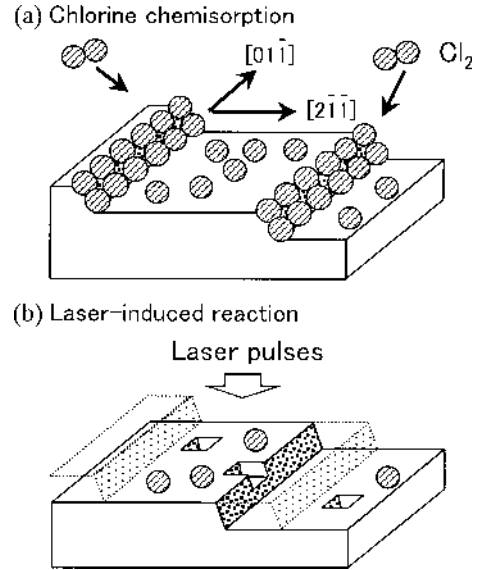


Fig.4 Simple reaction model in which etching mainly progresses from an atomic step edge.

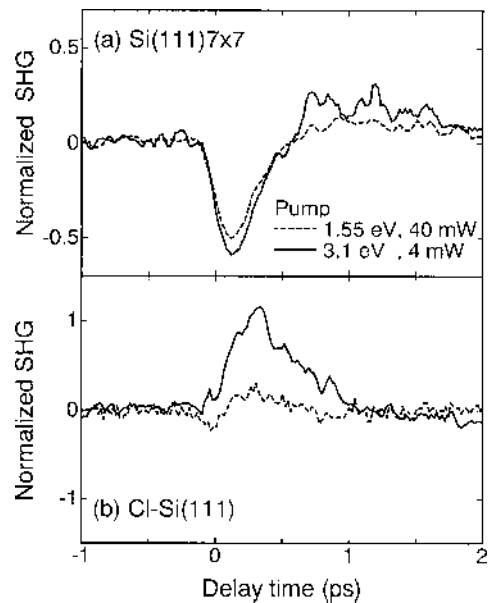


Fig.5 SHG dynamics on a clean and a chlorinated Si(111)7x7 surface.

光励起キャリアに起因する上向きのピークが400 fs付近に観測されるが、二つのポンプ光で応答の強度に大きな差が見られる。どちらも反応の臨界強度付近の応答であり、この違いはポンプ光の光子エネルギーによる励起効率の違いによると推測され、マイクロな反応機構と臨界強度の関係が明らかになりつつある。

### 3. 研究成果

本研究の成果は、観測技術とプロセス技術の両面からさらなる発展が期待できる。観測技術としては、シリコン最表面に対する高感度なプロセスモニタとして、また表面反応のピコ秒ダイナミクスを観測する手法として固体表面物理への新たな応用が期待できる。プロセス技術としては、極限的なエッチング技術を実現することでシリコンデバイスの限界への応用が期待でき、また近い将来のサブ100ナノメートルCMOSプロセスにおいて、光による補助的な低損傷化処理への貢献が期待できる。

### 4. 今後の展開

本研究では、これまでにSi/Halogen系の吸着あるいはエッチング反応に伴う電子状態の変化や表面構造の変化をとらえ、ミクロな反応機構の解明につながるピコ秒領域の反応ダイナミクスの観測に成功した。今後はSiの光誘起エッチング反応機構の解明と原子レベルの反応制御を行い、極限的なエッチング技術の実現を目指していく。来年度以降は新法人のエレクトロニクス領域において、極限CMOSを実現するプロセス技術のひとつとして、また表面の極限的な観測技術として発展させていく。

#### 当該研究担当者等

ラボ構成員(総数2名)

職員(2名) 原市 聡\*(電子デバイス部),佐々木史雄  
(材料科学部)

\*ラボリーダー