II. 放射光励起プロセスの特徴と マイクロマシーニング応用の可能性

キーワード

光化学反応, エピタキシャル成長, ドーピング, 改質, 内殻電子励起

内海 裕一

NTT システムエレクトロニクス研究所

1. まえがき

放射光は極端真空紫外～X線領域の光源としては他光源と比べて2～4桁高い強度を持ち、物質の励起に適しているため、近年、半導体プロセスの反応励起源としても利用されるようになった。特に内殻電子および価電子が励起可能であることから、直接光イオン化、光刺激脱離などの純粋に非熱的な反応が期待できる。表に、励起の対象が気相分子、表面吸着分子および固体分子の場合の典型的な光励起素過程と、それから期待されるプロセス特性をまとめる。表中で、②および③の吸着分子と固体分子をそれぞれ単独で励起することは、従来の励起手法では実現困難であったが、放射光励起反応の場合、気相、表面、バルクを独立に励起でき、反応のブランピングも小さい。すなわち光の照射方向や波長、強度、偏光状態などをプロセス条件のパラメータとして制御することにより、反応の空間選択的な励起のみならず、個別の反応素過程の選択励起も可能となる。したがって反応分子の解離吸着と脱離を独立に制御して初めて達成される原子層プロセスなどの高度な反応制御性を必要とするナノメータプロセスの実現が期待できる。さらに放射光にはバルク励起によって、バルクそのものの組成や結晶構造を変えてしまう作用があり、半導体加工技術に改質という新しい加工法を提示している。このように放射光励起化学反応では、従来のプロセスとは異なったプロセス特性が期待できる。以下これまでに報告されたSiプロセスを中心とする特徴的な放射光励起プロセスの例をいくつか紹介し、そこからマイクロマシーニング応用の可能性を考えたい。

2. 放射光励起による薄膜形成

放射光励起による薄膜形成は、Siエピタキシャル成長を中心に最も盛んに研究がなされている分野である^{(1)~(4)}。この技術はガスソースMBE法を基盤としている。さて、表に示すように、気相分子に放射光が吸収されると内殻電子の励起によるオージェ過程などの電子緩和過程を経て、最終的に価電子軌道に複数の局在した正孔を持つ

表 光励起素過程と期待されるプロセス特性

励起の対象	期待されるプロセス特性
①気相分子 イオン化 単原子に至る解離	低温化 低損傷化 イオン分別による反応制御性の向上
②吸着分子 解離 脱離	単原子レベルの加工 材料および空間選択的な加工 急峻な界面層の形成 表面改質、表面清浄化 表面の再配列構造の制御
③固体分子 電子・正孔対生成 光誘起欠陥生成	固相エピタキシャル成長 結晶性の向上 ドーピング活性化率の向上

図1 放射光照射して分解生成されるイオン種
ジシラン: 1.5×10^{-4} Torr

つ多価イオンになる。多価イオンは正孔間のクーロン反発のために単原子に至るまで解離する。図1は、我々のガスソースMBE装置内にジシランを導入し、放射光照射して分解生成されるイオン種を、四重極質量分析計を用いて得たスペクトルである(質量数2～60)。H⁺とジシランを親分子とするすべての解離生成物が検出されているが、Si⁺、SiH⁺などの裸の原子に近い状態まで解離が進んだものが優位に生成しているのが従来のプロセスと異なる。解離の進んだイオン種の生成はSiエピ成長の反応系においては成長速度の低温化につながる。すなわちSiエピ成長のためには、基板表面に吸着したSiH_xから水素を脱離させな

II. Characteristics of SR-excited semiconductor processes and possibility of their application to micromachining.

By Yuichi Utsumi (NTT System Electronics Laboratories)

くはならないが、吸着した SiH_x の水素の数が少ないほど、低温で成長が可能となる。

図2は、放射光励起成長の代表的な成長速度の温度依存性を示す⁽³⁾。図に示されるように、成長速度の温度依存性は大きく分けて1) 400°C以上と2) 400°C以下の2つの領域に分けられる。それぞれ成長に対する光励起反応と熱反応の寄与が異なり、1)は熱反応と光励起成長が融合した領域。2)は純粋な光励起反応領域であり、従来のガスソースMBE法では成長不可能な領域である。ここで注目すべきは、薄膜の厚さが一定以下であるならば、常温あるいはそれ以下の温度においてもエピ成長が可能なことである⁽⁵⁾。この理由は、Siエピ成長の反応素過程であるジシランの解離吸着と水素脱離が純粋に光反応のみで誘起可能なためである。また、ジシラン圧力を一定以下にすることにより完全に光照射領域のみにエピ成長可能である。さらに、400°C以下では温度に対してほぼフラットな特性が得られているが、従来の熱プロセスでは反応速度が一般的に $\exp(-E_a/kT)$ で効くのと比較し、高い膜厚制御性が得られる。放射光励起エピ成長の素過程の解明については、Si基板表面をUPS⁽⁵⁾や赤外吸収⁽⁶⁾などを用いて直接観察する方法が開発され、大きく進展している。

図2 放射光励起成長の成長速度の温度依存性
実線：放射光照射して成長。波線：放射光照射なし

図3 放射光による選択成長と従来の選択成長における潜伏期間の温度依存性
ジシラン：3×10⁻⁵ Torr, 6×10⁻⁵ Torr

放射光励起による薄膜形成法のもう一つの大きな特徴は、Siの完全選択成長⁽⁷⁾⁽⁸⁾が可能なことである。ガスソースMBEによるSiの選択成長は、Si/SiO₂表面におけるジシランの解離吸着速度の違いを利用し、Si基板上のみエピ成長させ、SiO₂基板上には成長させないセルフアライン技術である。この技術によりヘテロバイポーラトランジスタに代表される高速デバイスの微細構造を高精度に実現できる。しかし、SiO₂上のSi結晶核生成が抑制できないために選択性が崩れることが問題となっていた。放射光励起化学反応により、SiO₂上に吸着したSi原子を結晶核が成長し過ぎないうちに除去して、結晶核の生成を抑制した結果、選択性が崩れない完全選択成長が実現できた。図3は、放射光による選択成長と従来の選択成長における成長開始から選択性が崩れるまでの時間（潜伏期間）の温度依存性を示す。従来の選択成長では720°C付近を境に低温、高温部側で潜伏期間が増加するが、一定時間を経過すると選択成長が不能となる。一方、放射光による選択成長では700°C以上選択性が成長時間にかかわらず維持される完全選択成長が実現していることがわかる。このように放射光を用いることにより、従来は200 nm程度の選択エピ膜しか得られなかったが、数千 nm 以上の所望の厚さの選択エピ膜を得ることが可能となった。図4は、放射光を用いて形成したBドーパのSiエピタキシャル膜のB濃度分布を示したものである。光照射部のみ高濃度なB導入がなされている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。このように放射光励起プロセスは、下地材料の違いによる選択成長のみならず光照射領域のみの空間選択成長も可能である。さて放射光の励起エネルギーを変えることにより、反応に関与する中間生成物の種類を制御することができる。励起エネルギー制御による反応制御の例としては、内殻電子励起成分を含むスペクトルと含まないスペクトルを用いAlの選択成長パターンとその反転パターンの成長を制御した報告がある⁽¹¹⁾。

3. 改質・エッチング

放射光にはバルク励起によって、バルクそのものの組成や結晶構造を変えてしまう改質作用がある。改質は光反応

図4 BのSiエピタキシャル膜面内のB濃度分布

図5 MoO₃結晶膜に放射光を照射した場合のX線回折パターンの変化
厚さ60 nm. 光照射量 (9 A・min: リング電流 x 照射時間(分))

プロセスに特有であり、物質の表面、固体内部の構造や組成を低温で変えることができる。

図5はMoO₃結晶膜に放射光を照射した場合のX線回折パターンの変化を示したもので、基板温度は500°Cである。照射前後でMoO₃結晶膜そのものがMoO₂結晶膜に完全に変化していることがわかる⁽¹²⁾。このように、化学量論比を維持したまま薄膜そのものが別の組成に変わる。さらに注目すべきことは、結晶構造を維持しながら、組成が変化していることで、放射光によるMoO₃結晶膜中の原子間結合手の切断と修復が同時に起き、より安定なMoO₂構造に変化していることがわかる。この他、放射光による改質の例としては、a-Siの結晶Siへの構造変化⁽¹³⁾がある。また、SiO₂膜の表面の組成変化⁽¹⁴⁾の例も表面の分子レベル構造の改質といえる。放射光励起光反応によるエッチングは早くから試みられ、微細な異方性エッチングが実現されている^{(15),(16)}。

4. マイクロマシーニング応用への展望

従来、放射光励起光反応をマイクロマシーニングに応用した例はほとんどない。最近、圧電セラミック材料であるPZTの表面に放射光を照射し酸素を脱離させた結果、導電性を得た報告がなされた⁽¹⁷⁾。これは、放射光励起光反応による表面改質効果の利用によって、マイクロマシン構造上に新たな機能を付加させることに成功した初めての例である。

さて、放射光励起プロセスはマイクロマシーニング応用に適するいくつかの特徴を有している。まず、大きな特徴の一つとして常温で精度の高い加工が可能ながあられる。これは加熱の適さないプラスチックや各種有機材料などの上に薄膜を堆積したり、エッチング加工を施したい場合などに有効であろう。また、下地材質や光照射領域の違いを利用した材料・空間選択加工が可能ながあられる。これはマイクロマシーニング工程のセルフアライン化と工程数の低減が図れるとともに加工精度の大幅な向上が期待できる。加工精度という意味では、放射光励起プロセスは光のオン/オフで瞬時に反応の開始/停止が制御できるが、この特性は、光走査による構造物上へのパターンニ

グなどに適していると考えられる。さらに、大きな特徴として、表面や物質の構造そのものを別の構造に変えられることがあられる。これは、前述例でも示したように、マイクロマシンの機能そのものを変化させたり新たな機能を付加するための最も重要な特徴の一つである。また、この表面改質や物質の構造変化能力をマイクロマシーニングの前処理として用い、通常加工しにくいテフロンなどの不活性材料の加工やそれらを基板とした構造形成に利用することも期待できる。その他、プラズマプロセスなどの他の低温プロセスと比較して被加工材料に対する損傷が少ないことや、プロセスが清浄であるため不純物の混入が非常に少ないことなどのメリットがある。このように放射光励起プロセスのマイクロマシーニングへの応用は大きな可能性を秘めている。ただし課題もある。それは、放射光のガスによる減衰を防ぐために、真空中で加工しなければならないことであろう。しかしそれ以上に期待されるメリットは大きく、今後具体的な応用が大きく進展することが望まれる。

(平成8年7月3日受付)

文 献

- (1) T. Urisu & H. Kyuragi: J. vac. Sci. Technol. B 5, 1436 (1987)
- (2) J. Takahashi, Y. Utsumi & T. Urisu: J. Appl. Phys. 70, 2958 (1991)
- (3) Y. Utsumi, J. Takahashi, H. Akazawa & T. Urisu: Jpn. J. Appl. Phys., 30 (11 B), 3195 (1991)
- (4) Y. Utsumi: Optoelectronics (1996) to be published
- (5) Y. Takakuwa, Y. Enta, T. Yamaguchi, T. Hori, M. Niwano, N. Miyamoto, H. Ishida, H. Sakamoto, T. Nishimori, & H. Kato: Appl. Phys. Lett., 64, 2013 (1994)
- (6) A. Yoshigoe, K. Mase, Y. Tsusaka, T. Urisu, Y. Kobayashi, & T. Ogino: Appl. Phys. Lett., 67, 2364 (1995)
- (7) Y. Utsumi, H. Akazawa, M. Nagase, T. Urisu, & I. Kawashima: Appl. Phys. Lett. 62, 1647 (1993)
- (8) Y. Utsumi, & H. Akazawa: J. Appl. Phys. 77 (5), 2211 (1995)
- (9) Y. Utsumi: Appl. Phys. Lett., 67(7), 992 (1995)
- (10) Y. Utsumi & H. Akazawa: J. Appl. Phys., 79 (2), 717 (1996)
- (11) F. Uesugi & I. Nishiyama, Appl. Surf. Sci., 79/80, 203 (1994)
- (12) M. Nagase, Y. Utsumi, H. Akazawa, & T. Urisu: Appl. Phys. Lett., 62, 234 (1993)
- (13) Y. sato, K. Ueda, A. Yagishita, T. Sasaki, T. Nagata, T. Hayaishi, M. Yoshino, T. Koizumi & A. A. MacDowell: Physica Scripta, 41, 55 (1990)
- (14) H. Akazawa, Y. Utsumi, J. Takahashi & T. Urisu: Appl. Phys. Lett. 57, 2302 (1991)
- (15) Y. Utsumi, J. Takahashi, & T. Urisu: J. Vac. Sci. Technol. B 9 (5), 2507 (1991)
- (16) T. Goto, O. Kitamura, S. Terakado, S. Suzuki & K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., 31, 4449 (1992)
- (17) J. Ohara, Y. Gotoh, M. Nagakubo, T. Kurafashi, T. Hattori, & T. Urisu: Abstracts of The 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (Tokyo), M 38, (1995)

内 海 裕 一 1984年名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了。同年日本電信電話公社厚木電気通信研究所入社。現在に至るまで、放射光を応用した半導体プロセスの研究に従事。現所属 NTT システムエレクトロニクス研究所加工技術研究部 SOR 応用研究グループ主任研究員。応用物理学会会員。日本放射光学会会員。