ArF エキシマレーザによる水晶ウエハの 化学的アブレーション加工*

—高精度発振周波数制御の可能性の検討—

池田正幸** 新輪 隆*** 柴田隆行** 千葉重紀雄† 高橋義美††

ArF Excimer Laser Ablation of Quartz Crystal Wafer
—A Possibility to Control Oscillating Frequency—

Masayuki IKEDA, Takashi NIWA, Takayuki SHIBATA, Akio CHIBA and Yoshimi TAKAHASHI

Demand for the high frequency quartz oscillator is significantly increasing. In order to generate 100 MHz band frequency directly, the thickness of quartz must be thinner than 17 μm and the thickness accuracy must be smaller than nanometer. This paper deals with the chemical ablation of the quartz crystal wafer with an ArF excimer laser in CF_2Br_2 gas. Effects of the reactive gas pressure, beam energy fluence etc. on the surface features, roughness and removal rate were investigated experimentally. It was shown that oscillating frequency of the quartz wafer will be able to control by ArF laser chemical ablation.

Key words : quartz wafer, laser ablation, chemical ablation, CF_2Br_2 gas, surface roughness, frequency control, fluence

1. 結 言

近年、情報処理、情報伝送などの技術進歩を支える各種機器の高速化が著しい。とくに、パーソナルコンピュータや携帯用情報通信機器を高速化するために、クロック周波数の高周波数化に対する要求が高くなっている。そのため、キーデバイスの水晶発振素子は基本発振周波数が 100MHz 以上の直接発振が必要である。

温度特性が安定な AT カット水晶ウエハの厚さ t (m) と発振周波数 f (Hz) の関係は $K=f \cdot t$ (K :定数 1670) と表され、厚さと発振周波数は反比例の関係にある¹⁾。そのため、発振周波数を高くするためには水晶ウエハを薄くすることが必要となる。発振周波数は ppm レベルの精度が要求され、水晶の厚さはナノメートル以下の加工精度が必要である。100MHz を直接発振する水晶の厚さは約 16.7 μm である。現在、水晶振動子は結晶をスライスしたウエハをポリシングで目的に近い周波数を発振できる厚さまで加工して、短冊形状のペレットに裁断する。その厚さは振動周波数で測定する。各ペレットをエッチングによって薄くする工程と発振周波数の測定を繰り返して設計周波数を発振する厚さに調整する生産方式が行われている。しかし、この工程では、厚さ 20 μm 以下にポリシングしたウエハや、約 2×3mm に裁断したペレットをエッチングや周波数測定のために作業者が手で扱うのはきわめて難しい。現状のままでは生産効率が悪く大量生産は困難と予想される。また、産業ロボットでは水晶ウエハが変形や破損しやすく、ペレットは小さく軽いため、空気の弱い流れで移動して正確に把持することや位置決めができず、静電気などによって付着したものを分離したりすることが困難と考えられる。

レーザアブレーション加工はエキシマレーザなど波長の短い、フotonエネルギーの高いレーザ光によって、被加工材料の化学結合を解離してイオン、原子あるいは分子に分解して表面から原子層オーダーで直接除去可能な非接触加工である^{2)~4)}。この加工法はポリシングされた直径約 76mm の水晶ウエハ⁵⁾を約 16.7 μm の一

様な厚さに除去する超精密加工に適用し、実際の生産加工に利用できるものと期待されている。

本研究は直径 3 インチ (約 76mm) の水晶ウエハを 100MHz 以上で直接発振できる全面一様な厚さに加工することを目的としている。ポリシング後にエキシマレーザ光を用いて加工ガスを分解し、その解離した分子、原子あるいはイオンと水晶分子の化学反応をフotonエネルギーで促進し、表面を除去して正確な厚さに加工する。具体的には、エッチングの代わりに発振周波数を調整するための化学アブレーション加工の可能性を検討した。ArF エキシマレーザを用いて CF_2Br_2 ガス雰囲気中で水晶の化学アブレーション加工実験⁶⁾⁷⁾を行い、表面を 1~2 μm 除去してもポリシングと同程度の粗さの面が得られる加工条件について検討した。また、ナノメートルオーダーの非接触除去加工により、ウエハを一様な厚さに加工する工程への適用の可能性についても検討した。

2. 実験装置および方法

2.1 実験装置

実験には ArF レーザ (波長 193nm, 6.4 eV) (日新電機(株) NEX-30)を使用した。比較実験として KrF レーザ (波長 249nm, 5.0 eV) (MPB テクノロジー社 AQX-150) の加工も行った。表 1 にエキシマレーザの出力特性を示す。KrF レーザ光のフotonエネルギーは水晶の分子結合エネルギー約 5.0eV と同じであり、原理的にはアブレーション加工は可能と考えられる。

アブレーション加工装置は反応ガス雰囲気中で加工を行うため、真空槽を使用した。実験装置の構成を図 1 に示す。発振器から出

Table 1 Specification of excimer laser

	NEX-30	AQX-150
Laser gas	ArF	KrF
Wave length nm	193	248
Photon energy eV	6.4	5.0
Pulse energy mJ	200	100
Repetition frequency Hz	100	12
Pulse width ns	13	13
Life time of laser gas shot	5×10^5	10^6
Size of beam cross-section mm	5×22	6×28
Beam divergence angle mrad	—	1×5
Beam energy stability %	10	8

* 原稿受付 平成 11 年 7 月 29 日

** 正 会 員 北海道大学大学院工学研究科 (札幌市北区北 13 条西 8 丁目)

*** セイコーインスツルメンツ(株) (千葉市美浜区中瀬 1-8)

† 正 会 員 日本電波工業(株) (狭山市上広瀬 1275-2)

†† 北海道大学大学院工学研究科

Fig.1 A schema of experimental setup

たエキシマレーザ光は長焦点レンズでビーム広がり補正し、2枚の反射鏡で伝送され、凸レンズで集光し MgF_2 の窓を透過して水晶ウエハに照射した。窓から水晶ウエハ表面までの距離は約200mmである。化学反応効果を検討するため低圧 CF_3Br_2 ガス中と大気中、減圧空気の雰囲気中で実験を行った。

加工面の観察は OM (光学顕微鏡)、SEM (走査型電子顕微鏡)、AFM (原子間力顕微鏡) を使用した。加工除去高さは加工部と元の表面の段差を触針式粗さ計で測定して求めた。加工中のガス組成を質量分析計で測定した。ガス組成分析実験には測定器の作動真空度 $10^{-4}Pa$ 以上のため、レーザアブレーションによる薄膜形成用超高真空装置を利用した⁸⁾。ガス組成分析は質量数100まで測定できる質量分析計 (日本真空(株)マスマート100) を使用した。

加工試料は高純度で高品質な直径40mm、厚さ約0.3mmのATカット水晶ウエハを使用した。ウエハは粗さが数nm以下にメカノケミカルポリッシングした⁹⁾。ポリッシング面には加工変質層がほとんど残留していないことをエッチングによって確認した。

2.2 実験条件

主な加工条件を表2に示す。水晶ウエハを真空槽内の加工テーブル上に載せて、約 $10^{-4}Pa$ までロータリーポンプとターボ分子ポンプで排気した。その後、減圧空気中、真空中あるいは加工ガス雰囲気中で実験を行った。加工ガスは分解後の反応性が比較的低く、実験室レベルでは人体に影響がほとんど無いと考えられる CF_3Br_2 ⁸⁾ を用いた。照射レーザビームのエネルギーフルエンスは加工中のウエハ表面におけるレーザエネルギーを測定できないため、大気中の水晶表面のエネルギーを測定し、Beer-Lambert の式で照射面積から求めた。

超高真空槽の実験では、窓から水晶ウエハまでの距離は約450mmと長い。水晶表面におけるエネルギーフルエンスは照射面

Table 2 Experimental conditions

Laser beam	Pulse duration	nm	13
	Repetition rate	Hz	12-20
	Pulse energy	mJ/shot	200
	Focused beam size	mm	1.5×5.5
	Energy fluence	mJ/cm ²	150-480
	Lens focusing length	mm	500
Atmosphere	Gas		Air, CF_3Br_2
	Gas pressure	Pa	$53-5.3 \times 10^3$
			Vacuum, Atmosphere
Specimen	Quartz wafer		AT-cut polished
	Wafer size	mm	$\phi 40$, 0.35 thick
	Surface roughness	nm	less than 2

(a) Laser beam irradiated area

(b) SEM micrograph

Fig.2 Micrograph of ablated surfaces by KrF laser beam
Energy fluence:2973 mJ/cm², 20 shots

積から前と同様に計算で求め、加工実験とほぼ等しい条件とした。質量分析計のセンサはレーザ光照射位置から30cm以上離れていたが、高真空中における測定であり、検出感度が高いので加工中のガス組成変化は測定できたと考えられる。

3. 実験結果

3.1 加工面性状と表面粗さ

(1) 波長の影響 図2に大気中でKrFレーザ光を用いて加工した通常品質の水晶ウエハの表面を示す。水晶表面におけるレーザ光の吸収が少ないため加工には高いフルエンスが必要であり、ウエハを透過した光で表面と同時に裏面が加工された。発振器から出力したレーザビームの断面形状が長方形であり、ビームを成形していないため、加工部の形状は長円形となる (図2(a))。加工部表面には前加工の加工痕か結晶欠陥が原因と思われる微小なピットが認められる (同 (b))。フルエンス $700mJ/cm^2$ 以下で加工は行われず、レーザ光照射部の周辺に熔融流動した様子が見られ、低出力のYAGやCO₂レーザで行った熱加工と同様な外観となっていた。同図より高いフルエンスでは同図 (b) に示した微小なピットの周辺にクラックが発生する。さらに高くすると、砥粒で加工を行ったと類似の微小な破壊が集積した状態の加工面となった。裏面は表面に比べて、それより高いフルエンスの条件で加工されたような状態となる。フォトンエネルギーが水晶の結合エネルギーにほぼ等しいKrFレーザ光ではフルエンスを高くしなければ加工できず、アブレーションよりはむしろ熱ひずみに起因する破壊による加工が主に行われると思われる。

ArFレーザ光を用いた実験ではフルエンスが低い場合には除去速度は極めて遅い。図3に示すように、加工量が少ないため前加工の影響と思われる凹凸が多少残っているが、表面は滑らかな状態になる。しかし、ショット数を多くして除去量を増加すると表面

Fig.3 Micrograph of ablated surface by ArF laser beam
Energy fluence: 480mJ/cm², 192 shots

Fig.4 AFM micro-graph of ablated surface by ArF laser beam
Gas press.: 532 Pa, Energy fluence: 300 mJ/cm², 1500 shots

粗さは大きくなる。これらKrF, ArFレーザー光による各々の加工状態は数Paの減圧空气中、あるいは10⁻⁴Paの真空中でも大気中のそれと大きな差異は認められない。これらの減圧空气中あるいは真空中では大気中と同様に水晶表面におけるレーザー光の吸収が少ないためアブレーション加工は行われないか、あるいは行われたとしても加工量は極めて少ないと考えられる。

(2) 雰囲気の効果 CF₂Br₂ガス雰囲気中でArFレーザー光を照射して加工した表面のAFM像を図4に示す。粗さは2nm程度である。同じガス雰囲気中でKrFレーザー光を照射して加工した表面の外観は大気中の加工面と同様であった。ArFレーザー光では粗さが特に大きくなることもなく除去されている。しかし、レーザー光照射後の加工表面は前工程であるポリシングの条件や水晶ウエハの結晶品質によって大きく変化した。ポリシング表面にマイクロクラックやスクラッチなどが残留していれば、化学的エッチングによってそれらが現れ、ポリシング面より粗さが悪くなることが知られている。それと同様に、大気中で加工した場合でもポリシング面にスクラッチ等の前加工痕が残存している場合にはアブレーション加工した表面の粗さは低下した。図5はその例で、左下部に潜在していたスクラッチが見られる。水晶に転位、不純物、ひずみなど結晶欠陥があればアブレーションでも同様にその部分が選択的に除去されるため表面粗さは悪くなるので、不純物や欠陥の少ない水晶の選択が必要である。

(3) 加工量による変化 図6は約2.5μm除去した面の粗さ断面曲線である。粗さは約2.0nmでポリシングした面と同程度である。ポリシング後、周波数を調整するために水晶ウエハを加工する場

Fig.5 SEM micrograph of polishing scratch revealed by ablation
Energy fluence: 480mJ/cm², 250 shots

Fig.6 Profile of surface roughness removed about 2.5 μm thick
Gas pressure: 532 Pa, Energy fluence: 300 mJ/cm², 90000 shots

Fig.7 Effect of energy fluence on removal rate

合、ポリシングの加工精度から考えると、必要な除去厚さは最大で0.5μm程度と推測される。したがって、ArFレーザーアブレーションによってポリシングと同程度の粗さの面に周波数調整を行うことは可能である。このような加工面の形態から、CF₂Br₂ガス雰囲気中ではArFレーザービームによって化学的な反応を伴うアブレーション加工が行われていると推察される。

3.2 加工能率

(1) フルエンスの影響 フルエンスと加工能率の関係を図7に示す。フルエンス400mJ/cm²以上で加工能率は急に大きくなっている。この条件範囲では加工面に多数の微細なクラックが見られる。明らかに熱的なひずみに起因するクラックによると考えられる砥粒による機械的加工と類似の微小破壊の集合した面となった。これ以下のフルエンスでは加工能率は小さいが、加工面粗さも小さく、化学的なアブレーションのみの加工が行われているとみなし得る。

(2) ガス圧力の影響 フルエンス261 mJ/cm²一定の条件で加工したときのCF₂Br₂ガス圧力と加工能率の関係を示したのが図8である。ガス圧力が高くなるにつれて加工能率は高くなる。反応ガ

Fig.8 Effect of reactive gas pressure on removal rate

Fig.9 Relation between number of shot and removed thickness

ス 圧力が 133~1333Pa の範囲で加工能率が高い。しかし、それ以上になると急に減少する。フルエンスを高くした場合でも最大の加工能率が得られるのは同様なガス圧力範囲であり、それ以上の圧力では急速に減少する。このことは、ガス圧力が高いとフォトンエネルギーがガス分子に吸収され、ガスを解離するために消費されて、水晶ウエハ表面まで到達しないため加工能率が低下すると考えられる。フルエンスが高くてもガス圧力が高いと解離された分子数が多くなり、同様に水晶表面に到達するフォトン数が少ないため加工能率は高くないと考えられる。

(3) パルス数の効果 図9に示すように、アブレーションによる除去深さは照射したレーザ光のショット数と比例している。ショット数によってナノメートル以下の除去量を制御することが可能である。

3.3 ガス組成変化

レーザ光を照射したときのガス組成を分析した。真空槽を排気した状態、水晶ウエハをテーブルにセットして排気した状態、反応ガスだけを封入した状態、水晶ウエハをセットし反応ガスを封入した状態についてレーザ光照射中のガス組成を分析した。排気した直後、あるいは、排気した状態でレーザ光を照射したとき真空槽内のガスは H_2O , Si , O_2 , C , CO , CO_2 などが多く、その条件下でのレーザ光照射前後のガス組成変化の分析はできなかった。

真空中で水晶ウエハにレーザ光を照射すると SiO_2 が急激に増

Fig.10 Mass spectrum of ablation gas

加した。Si の増加分は分離して検出できなかったが、おそらく水晶は Si , O_2 あるいは SiO_2 分子に解離されたものと考えられる。 CF_2Br_2 ガスはレーザ光のフォトンエネルギーによって CF_2 と Br あるいは Br_2 に分解されていることが確認された。 CF_2Br_2 ガス中で水晶ウエハにレーザ光を照射すると、真空中で照射した時より SiO_2 が減少し、図 10 の矢印で示すように SiF_4 (mass number 90) が検出された。明らかに、レーザ光照射によって SiF_4 が生成されている。

4. 考 察

4.1 アブレーション反応機構

前節で述べたように、ArF レーザ光のフォトンエネルギーによって CF_2Br_2 ガスが解離される。また、今回のガス分析では質量分析装置の性能から、水晶のアブレーションの加工過程を定量的に検討できなかったが、水晶表面はレーザ光により化学的アブレーション加工されていることは明らかとなった。

KrF レーザ光のフォトンエネルギーは約 5eV であり、水晶の結合エネルギーとほぼ等しい。アブレーション加工を行うためにはレーザ光のフルエンスを高くしたマルチフォトンプロセスが必要であった。その時、水晶に吸収された過剰なフォトンエネルギーは熱エネルギーに変わり、アブレーション加工と熱的な加工が同時に行われたものと推察される。フルエンスが高い場合、熱ひずみによる破壊の加工機構によって除去される量が多いため、加工面は微小破壊が目立つ状態になったと思われる。

加工の能率は低い真空中あるいは大気中で ArF レーザ光による水晶のアブレーション加工を行うことは可能である。 CF_2Br_2 ガス中では加工能率が高くなる。レーザビーム照射による反応ガスの分解、反応生成物、ガス圧力の影響などの実験結果を総合的に考えると、アブレーション加工は下記の反応過程で行われているものとみなし得る。

ここで、 h はプランク定数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)、 ν はレーザ光の振動周波数 (約 $1.55 \times 10^{15} \text{ Hz}$) である。今回のガス組成分析では最終的に CO あるいは真空中に存在する酸素と反応した CO_2 のどちらが形成されているか明らかにならなかった。

4.2 適正加工条件

(1) フルエンス フレネルの式で水晶の ArF エキシマレーザ光を垂直に入射したときの屈折率から求めた透過率¹⁰⁾は約 0.94 であり、吸収係数は 0.35/cm である。したがって、1 原子層約 0.3nm で吸収される光のエネルギーは 1 ショット約 0.4 J/cm^2 のレーザ光を照射したとき $0.38 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ となる。分子間隔を 1nm 程度と見積もると水晶分子 1 個に吸収されるエネルギーは約 $2.4 \times 10^{-4} \text{ eV}$ となる。約 0.3nm 除去するために必要なショット数は 20 程度

Fig. 11 An illustration of wafer tuning with laser beam by frequency in-situ monitoring

図9より推定される。ガラスの ArF エキシマレーザによるエッチング加工では 1 J/cm^2 のフルエンスで本実験結果に近い除去量が報告されている¹¹⁾。結晶の最稠密面から分子を蒸発させるために必要なエネルギーは分子の結合エネルギーの 10 分の1~数分の1程度と考えられており¹²⁾、1光子照射すると、1分子の Si や O を解離し、表面から離脱させることが可能と考えられる。

(2) 反応ガス圧力 Beel の法則によれば、気体中を透過する光は気体の分子数すなわち圧力に比例して吸収される。 CF_2Br_2 ガスは ArF レーザ光の照射によって CF_2 と Br_2 に解離してその分子数は増加し、その結果、レーザ光の吸収がさらに増加する。同時に、気体分子の平均自由行程が短くなり、ウエハ表面近傍に到達する CF_2 分子の数が少なくなる。結果的に水晶ウエハ表面付近に存在あるいは到達する CF_2 ラジカルおよび光子の数は少なく、レーザ光によって分解された Si との反応が進まないため、加工能率が低下するものと考えられる。しかしながら、ガスによるレーザ光の吸収は反応ガス圧力だけでなく装置の構造、すなわち、ビームを照射する窓と加工物の距離にも依存する。距離が短ければガス圧力が多少高くても吸収損失は軽減できるが、窓近傍での反応による内面の汚れやレーザ光のエネルギー密度が高くなるため生ずる損傷が原因となる損失が問題となろう。反応過程を基にした装置の構成、適性ガス圧力条件のさらに詳細な検討は今後の研究課題である。

4.3 周波数調整加工の検討

直径約 76mm の水晶ウエハは基板に貼られた状態でポリシングされる。現在、ウエハ全面を $0.1 \mu\text{m}$ 以下の精度で均一な厚さに加工可能である。ポリシング後、水晶ウエハを基板から剥離し、ウエハ全面にわたって厚さ変動を測定できるように電極を配置した電極基板を図 11 に示すように下から接触させる。上側の電極を走査させてウエハ各部の発振周波数を測定する。その周波数から各点の厚さを求め、その厚い部分を適当な断面寸法とフルエンスのレーザビームを照射して、アブレーション加工により非接触で除去しウエハ全面を一定の周波数を発振する厚さに調整する。その後、ウエハをペレットに裁断する。この加工工程を採用することにより、約 $2 \times 3 \text{ mm}$ に切断したペレットを作業者が 1 枚ごとに「エッチング～洗浄～周波数測定」を反復して発振周波数の調整を行う現在

の工程を簡略化し、生産能率の改善が期待できる。すなわち、製品の信頼性、品質の向上と高能率化を図ることが可能となろう。

5. 結 論

メカノケミカルポリシングで鏡面に加工した高純度で結晶欠陥の少ない AT カットの水晶ウエハに ArF エキシマレーザ光を CF_2Br_2 ガス雰囲気中で照射して、厚さ $2 \mu\text{m}$ 以上除去しても最初のポリシング面と同程度の表面粗さを得ることができた。

水晶ウエハの各部の発振周波数を測定して、厚い部分をクライドスコープによってエネルギー強度分布が一樣で任意の断面形状に形成したビームを用いて、アブレーション加工で精密に除去して、全面を一定の発振周波数になるよう加工することが原理的に可能である。

今後、レーザ光導入窓の汚れによる加工能率の低下を抑制できる、あるいは容易にクリーニングができる窓構造の検討、および、より安全で加工能率の高い反応ガスを選択することが本研究結果を実用化するにあたって重要な課題である。

謝 辞

本論文は篠田健一郎君(現キヤノン(株))が大学院修士課程在学中に行った KrF レーザを用いたアブレーション加工の基礎実験結果を一部利用した。KrF レーザ加工実験に装置を利用する便宜を図っていただいた北海道工業技術研究所奥谷猛氏、鈴木正昭氏に感謝の意を表したい。北海道大学電子情報工学専攻物質情報エレクトロニクス講座ナノエレクトロニクス分野武笠幸一教授、末岡和久助教授には質量分析装置を利用させて頂いた。お礼申し上げる。

本研究は平成7年～9年度に行われた(財)北海道科学・産業技術振興財団による産学等共同研究事業の受託研究成果の一部をまとめたものである。

参 考 文 献

- 1) 千葉亜紀雄: 100MHz 帯発振用水晶ウエハの超精密工に関する研究, 北海道大学学位論文 (1998) 31.
- 2) 池田正幸編: レーザー工学, オーム社, (1995).
- 3) N.Bloembergen: Laser-Material Interaction; Fundamentals and Applications, AIP Conf. Proc. 288, AIP Press, New York, (1993) 3.
- 4) D.J.Elliott ed.: Ultraviolet Laser Technology and Applications, Academic Press, (1995) 33.
- 5) 千葉亜紀雄ほか: ポリシングパッドの粘弾性とポリシング機構/解析, 精密工学会誌, 65, 2 (1999) 219.
- 6) J. H. Brannan: Glass Etching Initiated by Excimer Laser Photolysis of CF_2Br_2 , J.Chem.Phys., 90 (1986) 1784.
- 7) 千葉亜紀雄 他: 水晶のエキシマレーザ加工, 第 64 回レーザエネルギー応用機器研究会資料 (1997, 2, 20) 1.
- 8) 森野 貴 ほか: ArF エキシマレーザアブレーション法によるセラミックス超薄膜の形成, 精密工学会誌, 65, 12 (1999) 1589.
- 9) 千葉亜紀雄 ほか: 砥粒加工学会誌, 水晶複合板の高精度ポリシングの研究, 43, 5 (1999) 214.
- 10) 飯島徹徳: 光波, レーザ安全スクールテキスト1, 光産業技術振興協会 (1998, 10) 1.
- 11) 文献 6) 1784.
- 12) 黒田司: 表面電子物性, 日刊工業新聞社, (1992, 7) 117.