真空紫外光プロセスの現状と将来

佐々木 亘

宮崎大学工学部電気電子工学科 ☎ 889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1-1

(1999 年 2 月 10 日受理)

A Review of the Present Status and Future Prospects on Materials Processing Using Vacuum-Ultraviolet Light

Wataru SASAKI

Department of Electrical and Electronics Engineering, Faculty of Engineering, University of Miyazaki
1-1 Nishi, Gakuen-kibanadai, Miyazaki 889-2192

(Received February 10, 1999)

Efficient and intense light sources in the vacuum-ultraviolet spectral region and their applications have been reviewed. High-intensity dielectric-barrier-discharge Ar, Kr and Xe excimer lamps were emphasized. Rare gas excimer lasers such as Ar₂, Kr₂ with electron beam excitations and discharge pumped F₂ lasers were briefly mentioned as coherent VUV light sources. Potentialities of ArKr hetero-eximer lasers were also discussed. Applications of VUV light to surface cleanings, SiO₂ thin films decompositions and compositions on Si wafers were reviewed.

1. はじめに

紫外域の KrF レーザー (波長 249 nm) が 64 MDRAM の量産ラインのステッパー光源として実用化され、次のステッパー光源として 193 nm ArF レーザーの実用化開発が精力的に行われている。一方、波長 100 nm から 200 nm の真空紫外光の光子エネルギーはほとんどの物質の原子間結合より大きいので、真空紫外光の照射によって物質を構成する原子の電子遷移励起を起し、前期解離過程を経て原子の結合を切断することができる。この現象を利用したプロセスは、従来の光プロセスのように照射された光が熱エネルギーとして吸収され、熱解離、溶融、蒸発などの過程による物質プロセスとはまったく異なる。すなわち、1 光子で 1 つの原子結合を切断する、純粋に光子のみによる作用で、「光量子プロセス」と呼ばれている。

このような真空紫外光子による新しい光量子プロセスが可能なのは数年前から実証されていたが¹⁾、実用化に耐えるような光源がなかったためにあまり注目されなかった。しかし、放電励起による F₂ レーザーの普及と

1991 年に Kogelschatz ら²⁾による希ガスエキシマランプの開発により、種々の応用研究がなされ、実用化の可能性がみえてきた。

現在、工業的に実用化の可能性のある真空紫外光源としては、インコヒーレントな光源として、希ガスエキシマランプ、コヒーレントな光源として、希ガスエキシマレーザーおよび F₂ レーザーである。したがって、本論文では上記の 3 種類の真空紫外光源に絞って解説する。

2. インコヒーレント光源

真空紫外光による種々のプロセスの実用化が注目されるきっかけを与えたのは、Kogelschatz らによる希ガスおよび希ガスハライドエキシマランプの報告である²⁾。彼らは、オゾナイザーなどに用いられていた、誘電体バリアー放電 (無声放電ともいわれる) により、希ガスエキシマや希ガスハライドエキシマが効率よく生成されることを報告した。これらのエキシマは紫外域から真空紫外域の波長でレーザー発振が 1970 年代のはじめに報告され³⁾、レーザーとして盛んに研究された。レーザー媒質としての研究結果から、理論的には真空紫外域のスペクトルを非常に高い効率で発光することが明らかになっていた⁴⁾。しかし、希ガスエキシマのレーザー発振にお

E-mail: sasakiw@opt.miyazaki-u.ac.jp

いては数気圧以上で 60 MW/cm^2 程度の強い励起をしなければならないため、放電励起による発振が困難であった。高気圧での放電はすぐにアーク放電に移行するため、エキシマの生成が困難である。

一方、筆者らは希ガスエキシマレーザを放電励起で発振させようと種々の試みを行う中で、ジェット放電励起^{5, 6)}と無声放電励起⁷⁾で希ガスエキシマおよび ArKr,

Fig. 1 VUV spectra of rare gas excimer lamps.

Table 1 Characteristics of silent discharge excimer lamps.

	λ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	P (W)	η (%)
Ar ₂ *	126	9	0.9	3.4
Kr ₂ *	147	12	3.4	13.1
Xe ₂ *	172	13	5.3	20.4
Ar ₂ */Kr ₂ *	145	30	0.54	2.2
Kr ₂ */Xe ₂ *	162	30	3.4	13.6

KrXe 等の希ガスヘテロエキシマが効率よく生成されることを明らかにした。Fig. 1 に無声放電希ガスエキシマランプの発光スペクトルを、Table 1 に発光特性を示す。発光スペクトルはピークの値で規格化してある。このほかには近赤外付近に弱い発光が見られるだけである。インコヒーレントなエキシマ光の発光効率は入力電気エネルギーに対して、Ar エキシマで 1%, Xe エキシマで 20%, で従来の真空紫外光源に比べ非常に高効率である。その他のヘテロエキシマもこれらの間の値である。

また、五十嵐らはこれらの無声放電のエキシマ光源を実用光源として精力的に開発し⁸⁾、希ガスエキシマランプおよび希ガスハライドエキシマランプとして製品化に成功し、真空紫外光の実用化に大きく貢献した。

無声放電は Fig. 2 (a) に示すように金属電極を誘電体で覆っているので、高気圧放電においてもアークに移行することがなく、マイクロ放電と呼ばれる直径数十 nm の微少な放電が多数生成しては数 μs で消滅する持続放電形態である。このマイクロ放電は平均電子温度が数 eV あり、通常のグロー放電 (1 eV 以下) より高く、希ガスエキシマを効率よく生成することができる。

放電電極が誘電体で覆われているので、放電回路の等価回路は Fig. 2 (b) に示すように誘電体の静電容量 C_{diele} と放電空間の静電容量 C_{dsc} の直列回路となる。したがって、直流放電は困難で、10 kV 程度で数十 kHz の高周波電源を使用する。周波数は前述の直列回路の共振周波数に近い値が用いられる。真に放電空間だけにかかる電界を測定することが不可能なため、放電特性を表す換算電界 E/p を求めるには、電極間電圧から計算すると $E/p = 20 \text{ V/mmHg}$ 程度が適当である。

放電管への入力電力は放電管の形状、電極間隔、ガス

Fig. 2 Schematics of a dielectric-barrier-discharge (silent discharge) lamp (a) and its equivalent circuit (b).

Fig. 3 Various types of rare gas excimer lamps.

圧、ガスの種類により大きく変化するが、 1 cm^3 当たり 0.5 W 程度の電力を入れることができる。電極間隔、放電管の形状を適当に設計することにより、最大出力が得られるガス圧を 1 気圧付近にすることが可能である。

無声放電希ガスエキシマランプは、上述のように非常に高性能の真空紫外光源であるが、1つ欠点を有している。それは、後に述べるように真空紫外光子はほとんどの原子結合を切断するため、発生した真空紫外光によって電極に用いた誘電体が分解する。特に、誘電体として石英を用いた場合は、Si と O の結合が切断され希ガス中に O_2 ガスが発生する。 O_2 ガスは 200 nm 以下の波長に対して、吸収係数の非常に大きな広い吸収バンド（シューマン・ルンゲバンド）を有しているため、発生したエキシマ光を吸収して急速にランプの出力が低下する。後述のように、Si と O の結合の切断には 9 eV 以上の光子エネルギーが必要とされる。したがって、この問題は Ar エキシマランプだけに生ずるはずであるが、Kr エキシマ、Xe エキシマでも同様な現象が見られる。その理由は、 9 eV 以下の波長では光の照射だけでは Si-O 結合の切断は起こらないが、無声放電電極の誘電体の場合はプラズマ中で真空紫外光にさらされるので、相乗効果により 9 eV 以下の光子でも結合の切断が生じるものと思われる。石英ガラスからの酸素の放出による出力低下をさけるため、筆者らは誘電体として MgF_2 や LiF を用いることを提案している。また五十嵐らは放電館内にゲッターを設けて長寿命化をはかっている。

希ガスエキシマランプは無声放電を用い単位体積当たりの放電入力小さく、連続放電においても放電管自体の温度上昇は大きくない。したがって、放電管の形状が自由に設計でき、現在知られているだけでも、Fig. 3 に示すように 2 重円筒型、直線型、平面型、内部電極型などがある。良質の合成石英ガラスは Xe エキシマランプ

の 172 nm の光を 80% 以上透過するが、Kr エキシマの 147 nm および Ar エキシマ 126 nm 光の透過窓材は、 MgF_2 又は LiF しかない。したがって、Ar エキシマランプおよび Kr エキシマランプは材料面の制約から製作できるランプの形状に制限を受ける。筆者らは Fig. 3 に示す、内部電極型 (D) の構造と MgF_2 窓を用いて、大面積照射ランプを開発した。しかし、現在、我が国で入手できる MgF_2 窓は最大で直径 150 mm で、今後材料の開発が必要とされる。

3. コヒーレント光源

現在までに発振が報告されている真空紫外域のレーザーとしては、希ガスハライドの ArF レーザー（波長 193 nm ）、 F_2 レーザー（ 157 nm ）および Ar エキシマ（ 126 nm ）、Kr エキシマ（ 147 nm ）、および Xe エキシマ（ 172 nm ）の 3 種類の希ガスエキシマレーザーがある。これらのなかで、ArF レーザーの波長は真空紫外域に属するが、放電形式、使用光学素子、開発の歴史的過程などから考えるとむしろ紫外域の KrF レーザー（ 249 nm ）や XeCl レーザー（ 308 nm ）の仲間として扱われている。すでに次世代のリソグラフィ用ステッパー光源として量産ラインへの導入にむけ精力的に開発が進められ、完成したレーザーと考えられるので、本解説では取り上げない。

真空紫外域のレーザーで、現在最もその開発が希求されているのは、ArF レーザーの後にくる半導体リソグラフィの光源としての 130 nm から 150 nm の波長で発振する高性能レーザーである。高繰返し動作が可能性である放電励起で発振している真空紫外レーザーは、 F_2 レーザーのみである。希ガスエキシマレーザーのうち 147 nm の Kr エキシマレーザーおよび波長 135 nm の ArKr ヘテロエキシマレーザーはリソグラフィ光源としては最適な波長域であるが、Kr エキシマレーザーは電

子ビーム励起でのみ発振が確認されており、ArKr ヘテロエキシマに至ってはまだ発振の報告がなされていない。

F₂ レーザーは放電励起で発振する真空紫外域のレーザーとして、実用化への開発が進められているが、レーザーガスとして化学的活性の非常に強い F₂ ガスを使用するため多くの技術的困難を克服しなければならない。F₂ レーザーは希ガスハライドレーザーよりさらに強励起の放電条件を必要とするうえ、光学素子の光吸収および光損傷が大きい真空紫外域ではレーザー装置の構成上多くの制限を受ける。この点においては後述の希ガスエキシマレーザーに一步を譲る。しかし、放電励起で発振が達成されている唯一の真空紫外レーザーとして、技術的進歩が期待されている。

希ガスエキシマレーザーは、真空紫外域の広い範囲にわたって発振波長を有しており、レーザーガスとしても不活性ガスのみを使用するので技術的には F₂ レーザーより多くの利点を有している。しかし、現在までのところ電子ビーム励起による発振しか実現されておらず、装置が大型であることと低繰り返し動作のため実用化に対して大きな問題点を抱えている。

筆者等をはじめ多くの研究者が、希ガスエキシマレーザーの放電励起発振を試みたが、現在のところ何れも成功していない⁹⁻¹²⁾。希ガスエキシマレーザーは下準位が解離のポテンシャル曲線を有しているの、理論的には下準位のポピュレーションがない 4 準位レーザーであり、容易に反転分布が形成されるように思われるが、実際には非常な強励起が必要である。その理由は、真空紫外域においては光学素子の性能が、可視域や紫外域に比較して劣るためスレッショールドを越すには大きな利得を必要とする。例えば、Kr エキシマの 147 nm に対して最近やっと誘電体多層膜の共振器鏡が入手できるようになり、反射率 95%-70% 程度の共振器が構成できるようになったが、Ar エキシマの 126 nm ではアルミの蒸着膜の上に MgF₂ を蒸着して酸化を防いだ反射鏡で 70-80% の反射率が得られるのみであり、しかもこれを製作してくれるところは筆者の知るかぎり 1 社 (米国) しかない。部分透過鏡にいたっては、MgF₂ 基板をそのまま使用するしかない状況である。具体的には、10¹⁵ から 10¹⁶ cm⁻³ 程度の上準位密度を実現する必要がある。したがって、希ガスハライドエキシマレーザーの数倍もの強励起を必要とする。このため数気圧以上のガス圧で安定な放電を行う必要があるため、短パルス放電以外の放電形態は技術的に非常に困難である。筆者らのこれまでの知見によると 50 MWcm⁻³ 程度の励起強度が必要である。更に、レーザー上準位が寿命の短い (約 5 ns) 1 重

項と寿命の長い (Ar エキシマで μ s, Xe エキシマで ns) 3 重項に分かれており、3 重項からのミキシングによる 1 重項への供給を使わないと前述のような高密度の反転分布を実現することは難しい。

更に、我々が長年行ってきた電子ビーム励起実験の結果によると、希ガスエキシマレーザーの上準位はレーザー発振光を吸収してイオン化される。この吸収係数はかなり大きく誘導放出断面積に比べて無視できない。したがって、レーザー発振は、上準位の生成速度、誘導放出による光の増幅およびレーザー光による上準位の破壊の 3 つの機構が微妙なバランスになったとき発振が維持されると考えられる。この発振の難しさが放電励起による発振条件を非常に厳しいものにしていく。

以上の状況から真空紫外域のレーザーは実用的な光源としては十分な開発が達成されておらず、今後の開発による光源としての完成度がどこまで進歩するかが、実用化への鍵を握っている。

4. 真空紫外光の応用

真空紫外光プロセスには、実用化技術の開発段階にあるものから、まだ研究室レベルでその可能性を確かめている段階のものまで、非常に広範囲にわたっている。実用化に近いものについては、本特集の中でそれぞれの専門の方々詳しい報告をされているのでこちらに譲り、本稿ではその他のものについて述べる。

真空紫外光の応用を考えるときその特徴として光の波動性に注目し、集光性を利用して超微細加工を指向するものと、粒子性に注目して光子エネルギーによる光量子プロセスを利用する応用がある。

波動性を利用した応用としては、半導体プロセスのステッパー光源として ArF レーザーが用いられようとしている。波長 193 nm で 0.18 μ m の刻線による 256 DRAM のプロセスが計画されている。その次の世代としては 1 GDRAM 更には 4 GDRAM のステッパー光源として真空紫外の 150 nm 近傍の光源の開発が希求されている。その候補としては、F₂ レーザーの 157 nm、Kr エキシマレーザーの 147 nm および ArKr ヘテロエキシマレーザーの 135 nm 等が候補となる。この中では、波長的には ArKr ヘテロエキシマレーザーの 135 nm が最も望ましいが、上記の 3 種類のレーザーでは F₂ レーザーだけが放電励起による放電が得られており、他の 2 つは電子ビーム励起のみで放電励起による発振が達成されていない。生産ラインへの導入のためには、放電励起による高繰り返し動作が必須条件となる。

波動性の利用ではないが、真空紫外レーザーの今ひとつの応用としては、レーザーアブレーションがある。真

空紫外レーザーによるアブレーションは、長波長レーザーのアブレーションと異なり、加工面が滑らかになる等、特徴的なことが報告されているが、詳細は後述の論文を参照されたい。

真空紫外域のレーザーの工業的な応用としては、ArFレーザーのステッパー光源として開発が進められているだけであるが、将来さらに高集積ICのステッパー光源としての応用が大きく進展するものと期待されている。

次に、真空紫外光子による光量子プロセスとしては、光エッチング、光CVD、有機材料の表面改質、表面洗浄、SiO₂膜の除去、光分解、アッシャー等、真空紫外光子による原子間結合の切断を効果的に利用した応用がすでに研究室レベルでは原理実証がされている。これらの内、光エッチング、光CVDによる膜生成、表面改質、については本特集に詳しい報告があるのでそちらに譲り、その他のものについて解説する。

希ガスエキシマランプを用いた表面洗浄は、1994年頃から液晶ディスプレイ用ガラスの洗浄、リソグラフィ用マスクやシリコンウエハの洗浄に適用する研究が開始された。特にXeエキシマランプを用いた液晶ディスプレイ用ガラスの洗浄は五十嵐らにより詳しく研究開発され、すでに生産ラインに導入されるまでに至っている¹³⁾。現在真空紫外光の実用化としては、最も進んでいる分野であろう。

SiO₂のバンドギャップは約9 eVで、Arエキシマの9.8 eVの光子を照射すると価電子帯から伝導帯へ電子が励起され、SiとOの結合が切断されることがArエキシマレーザーを用いて明らかにされている¹⁴⁾。筆者らはこの現象を利用してArエキシマランプの照射によりSiウエハの自然酸化膜を除去する実験を行った。光照射のみによるSiとOの結合の切断は酸化膜の性質に大きく依存することがわかった。

真空紫外光子による原子結合の切断を利用すると、多くの大気汚染物質の分解に利用できることは理論的には明らかである。例えば、NO_x、CO₂、O₃、フロン、ダイオキシン等、現在大きな社会問題になっている汚染物質ほとんどに適用可能であろう。しかし、実証例としては、筆者の知る限りでは、H. Esromら¹⁵⁾のNO_xの分解例があるだけである。フロンやダイオキシンの分解は今後大いに期待されるテーマである。

5. 将来展望

本解説で述べたように、真空紫外光と物質の相互作用は従来の可視光より波長の長い光と物質の相互作用とは大きく異なる。紫外域のレーザーが利用できるようになったときにこのような光量子現象が期待されたが、やは

り熱作用の方が支配的であった。すなわち、真空紫外域になり、明確に光量子が利用できるようになった。しかし、この光が手軽に使えるようになってまだ日が浅いため、これから種々の応用が考えられ開発されるものと思われる。現段階で、正確な予測をすることはもちろん不可能である。

光源においては、希ガスエキシマレーザーの放電励起による発振が実現すれば、大きく様相を変えるものと思われる。エキシマランプについては、更に高出力、高効率化が追求されることも必要と思われるが、むしろ応用範囲の拡大の方が重要である。広い範囲への実用化開発が望まれる。

応用面では、まったく新しい応用も多く開発されると思われるが、現在考えられているだけでも、光洗浄、半導体プロセス、光分解、生物工学への応用など大きく発展するものと思われる。

文 献

- 1) 黒澤 宏, 佐々木 亘, 瀧川靖雄: レーザー研究 **20**, 11 (1992).
- 2) B. Gellert and U. Kogelschatz: Appl. Phys. B **52**, 14 (1991).
- 3) C.K. Rhodes (ed.): "Excimer Lasers", 2nd ed. (Springer, Berlin, Heidelberg, 1984).
- 4) D.C. Lorents: Physica C **82**, 19 (1976).
- 5) J. Kawanaka, S. Kubodera, W. Sasaki, K. Kurosawa, K. Mitsuhashi and T. Igarashi: IEEE J. Selected Topics in Quantum Electron. **1**, 852 (1995).
- 6) J. Kawanaka, S. Kubodera, W. Sasaki and K. Kurosawa: Appl. Phys. B **65**, 609 (1997).
- 7) S. Kubodera, M. Honda, M. Kitahara, J. Kawanaka, W. Sasaki and K. Kurosawa: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L 618 (1995).
- 8) H. Sugahara, T. Igarashi, H. Matsuno, Y. Ohnishi, T. Hiramoto and Y. Asahina: Ext. Abs. of 41st Spring Meeting of Jpn. Soc. of Appl. Phys. 30 p-ZE-3 (1994).
- 9) T. Efthimiopoulos, B.P. Stoicheff and R.I. Thompson: Opt. Lett. **14**, 624 (1989).
- 10) J.E. Tucker, M.F. Masters, B.L. Wexler and S.K. Searles: Opt. Lett. **17**, 288 (1992).
- 11) H. Phillips, S. Kubodera, R. Sauerbrey, F.K. Tittel and P. J. Wisoff: IEEE J. Quantum Electron. **27**, 95 (1991).
- 12) W. Sasaki, K. Kurosawa and S. Matsuzono: Technical Digest of CLEO '92 **12**, 112 (1992).
- 13) S. Iso, H. Matsuno, T. Igarashi, H. Sugahara and T. Hiramoto: Ext. Abs. 56th Autumn Meeting of Jpn. Soc. of Appl. Phys. 28-ZT-7 (1995).
- 14) K. Kurosawa, W. Sasaki, Y. Takigawa, M. Ohmukai, M. Katto and M. Okuda: Appl. Surf. Sci. **70/71**, 712 (1995).
- 15) H. Esrom and U. Kogelschatz: Thin Solid Films **218**, 231 (1992).