レーザー光化学加工

豊田 浩一[†]

Laser Photochemical Processing

Koichi TOYODA[†]

(Received October 15, 2009)

Application of photochemical processing is described. The short wavelength and high intensity exposure of excimer laser was applied for the surface fabrications of microstructure. The exposure of excimer laser was demonstrated for the first time to fabricate submicron lines on the PMMA photoresist films. Excimer laser lithography has become worldwide industry technology of semiconductor. Selective depositions of metallic films on the doped GaAs are useful as the self-aligned process. Self-aligned deposition would eliminate the overlay problems of masks. Contact resistance to semiconductor was remarkably reduced. The grating and dot structure were made by the application of the photochemical etching of surface electromagnetic wave (SEW). Exponential increase of the depth of the groove with the irradiation time was observed and suggested the positive-feed back process of etching. Multiwavelengths excitation enabled effective ablation of transparent material. Physical processes are described.

Key Words: Laser, Photochemical processing, Lithography, Ablation

1. はじめに

1960年Maimanによるルビーレーザーの発振が報告された¹⁾。ついでPatel²⁾によるCO₂レーザーの報告があり、レーザー加工に有望と言うことで一斉に高出力化競争が始まった³⁾。レーザー微細加工には紫外線レーザーが必要であり、それが本稿テーマのレーザー光化学加工である。加工というところか泥臭いイメージだがこれに光化学という新しい知識を利用するわけで、未知の分野を開拓して行くような楽しい気分を味わったのである。紫外線レーザーは短波長レーザーであるから解像度が高く、加熱影響が少ない。したがって半導体のような微細構造の要求にも合致している。レーザー光化学加工は1977年頃、米国のTACHISTO社によるエキシマレーザーの商品化によって急速に発展した。高出力・短波長レーザーを使った光化学加工は従来の長波長レーザーによる熱的加工とはまったく異なるものであり、新しい物質処理法としていろいろの分野で応用されている。

次に、レーザー光化学加工の現代的な意義について述べよう。まずエキシマレーザーによるリソグラフィーを紹介する。IT社会を支えるマイクロ・リソグラフィーである。現代社会は高度情報化社会といわれ日々、パソコ

ンや携帯電話のお世話にならない日はない。半導体IC製造には、エキシマレーザーの発展がそれを支えているのである。2番目はドーピング。不純物添加を利用し、自己整合的薄膜形成によりドーピング領域にのみ選択的堆積するプロセスである。微細化が進むにつれてマスク合わせによる不具合が生じるが、自己整合では自然に整合し加工部位が一致する。自己整合によってマスク合わせ誤差の低減、プロセスの簡素化がなされれば、コスト低減と同様、実用面での利点を発揮するとされる。エッチングの自律性は、加工寸法が物質定数に依存することを利用する。デバイスがどんどん微細化・精密化してゆくと寸法決定に高度な技術が必要になってくるのだが、自律的に寸法決定がなされればこんな楽なことは無いだろう。我々は微細な規則的溝形成が表面電磁波(SEWと略記)の伝播特性で決定されることを利用した。SEWのエッチングのユニークさはその正帰還的なエッチング過程にあることも注目しなければならない。アブレーションによる除去加工はエキシマレーザーによって始めて実現されたが、多重波長励起プロセスは、加工品質向上に資する。また、ここではアブレーションの光化学的なメカニズムを分りよく説明した。

[†]東京理科大学 基礎工学部 (〒278-8510 千葉県野田市山崎2641番地)

[†]Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510

2. エキシマレーザーマイクロリソグラフィ

エキシマレーザーの実用化によってサブミクロン加工が実現した^{4,5)}。当時はまだキロビット時代であったが20世紀の末頃にはサブミクロン加工が必要になると言われ、微細加工に対する要請は非常に強いものがあつた。エキシマレーザーの実用化が仮に1995年と仮定すれば、もう15年も露光光源の地位を守り続けるわけで短波長光の威力を知るのである。半導体ICの高集積化に対応するため、露光光源が水銀灯からエキシマレーザーに変わったのである。解像度 R は次式によって与えられるが、この式を使って短波長化の意味を考えてみよう。

$$R = k_1(\lambda/NA) \quad (1)$$

ここに、 R は解像度、 k_1 はプロセス定数、 λ は光源波長、 NA は縮小投影レンズの開口数である。解像度 R は光源波長に比例するから解像度を向上させるには短波長とすることが直接的であり、かつ効果が大きい。したがってエキシマレーザーの導入は解像度の向上に非常に有効であった。今までの例を見ると、半導体ICの高集積化に伴って露光光源は、i線露光(波長365 nm)から、KrFエキシマレーザー(波長248 nm)露光へ、更にArFエキシマレーザー(波長193 nm)へと短波長化したのである。

エキシマレーザーによる露光実験は1982年報告された⁴⁾。Fig. 1に示す写真は、1982年、我々が最初に行ったArFエキシマレーザー露光による線幅0.5 μm ホットエッチングの例である。世界初のサブミクロンパターンであるので、ここに写真を掲載させていただく。エキシマレーザーはピーク出力の高い光源であるため露光特性には未知のことが多かった。アブレーションはその一例だが、アブレーションは無現像エッチングとも言われ、現像処理前のレジスト膜厚の減少が問題視されたのである。反対に低強度光源はどうかと言えば、例えばIBMのLinらの研究では重水素ランプを使った例があるが実に4.05 J/cm²という大量の露光を行っていて実用には程遠いと言わざるを得なかった。我々が行ったKrFエキシマレーザー露光では同程度のエッチング深さを得るのに必要な

Fig. 1 SEM photograph of 0.5 micron line pattern of PMMA resist duplicated by ArF excimer laser contact lithography.

露光量は約1/50であった。これによってエキシマレーザーのサブミクロン加工が実証されたことに大きな意義があつたわけである。

半導体ICの進歩には一定のルールがありMooreの法則と呼ばれる。ICの最小線幅は年々一定の割合で縮小するというルールであり、過去45年間、外れていないそうである。いまや45 nm時代が到来するが、これに対しては新しく液浸法が候補とされている。液浸法とは投影レンズとSiウエーハの間に高屈折率の液体を満たす技術である。水の場合、屈折率1.44だけ短波長化(193 nm/1.44)したことに同等と考えられている。液浸法によりエキシマレーザーの延命化が図られれば今後も引き続き露光光源の地位を維持することとなる。半導体ICの細線化を通じ、レーザー加工のIT社会への貢献を知るのである。

3. 自己整合的薄膜形成(レーザードーピング応用)

レーザードーピングは非加熱的に不純物拡散を行うプロセスであり、熱拡散法やイオン注入などと比較して低温プロセス・低損傷プロセスといわれる。半導体プロセスでは重ね合わせ誤差の低減が大きな課題である。ここで述べるのは自己整合(セルフアラインメント)と言われ、レーザードーピングを下地としてめっき処理するとレジストなしでパターン状の金属薄膜を形成する。精密ステージにマウントされたガスセルを有するエキシマレーザードーピング装置(縮小率1/5 N.A. = 0.25)が開発された⁶⁾。縮小投影レンズを通してマスクに応じたパターン状にレーザードーピングを行い、ついで電気めっきがなされた。このとき、銅薄膜はレーザードーピング領域にのみ選択的堆積する。このプロセスは2段階プロセスではあるがレジストを使用しないためシンプルであり、しかもコントラスト比がほぼ無限大である。形成された金属薄膜は接触抵抗低減に寄与することが明らかにされた。直径60 μm のドット電極を形成し基板との接触抵抗を測定された例では合金型オーミックコンタクトに比して1/30と言う非常に低い値を示した⁷⁾。

この例が示すように、レーザードーピングと電気めっきを組み合わせると高コントラスト比で自己整合的な堆積がなされる。これはプロセス簡素化、コントラスト比向上、重ね合わせ誤差の低減等、新しいプロセスの創出に寄与する。そればかりでない。この場合オーミックコンタクトの低抵抗化というICの性能向上に寄与する効果がありレーザー光化学加工の意義を一層高めるものと思われる。

4. 表面電磁波(SEW)によるエッチング

半導体表面に微細な凹凸を形成する方法としてSEWによるレジスト無しの直接エッチングについて述べよう⁸⁾。通常ホログラフィ格子はS偏光が用いられるが化合物半導体では、このような干渉縞とは別にSEWによるエッチングがなされる。S偏光で励起されるSEW格子縞はホログラフィ格子と直角に交わり微小なドットが形成され

る。ドットの直径は光波長程度の極小となるので、厚さ100 ÅのInGaP 2次元量子井戸の基板にドットを形成したとき量子効果によりフォトルミネセンス計測において発光ピークのシフトが観測された。

SEWによるエッチングはいくつかの特長を持っている。まず、ホログラフィ格子の場合、溝深さはレーザー光の照射時間に対し比例的増大であるが、それに対してSEWの場合、指数関数的増加である。2点目の特徴は溝ピッチがSEWの伝播定数によって決定される点である。これは基板物質の光学定数で決定される。つまり、溝ピッチはマスク寸法など他律的に決まるのではなく、物質自体で自律的に決まると言うわけである。これを我々は自律的プロセスと呼んでいる。

レーザー直接プロセスにおいて微細加工を実現するためにはプロセス自体の高いコントラスト比が必要とされる。SEWによる直接エッチングはレジスト無しで空間選択的エッチングを行うのであるから、高いコントラスト比(アスペクト比)を得るためにはSEWを高強度にすること、暗反応による基板エッチングを最小にすることが肝要である。前者についてはSEWによるエッチング深さが照射時間に対して指数関数的に増加したことから⁸⁾照射時間と共にSEWが高強度となることが理解される。後者の暗反応に関しては、コロムビア大学Ehrlichらの論文を参照し、GaAs及びInP試料の1気圧CH₃Brによる暗反応速度は高々 10^{-3} Å/sであると知った。これがどの程度影響を与えているか不明であるが、指数関数的増加が助けているとも考えられる。この指数関数的増加は正帰還的なエッチングであり、アスペクト比向上に資するものである。

5. 真空紫外-紫外多重波長励起プロセス

真空紫外-紫外多重波長励起プロセスはレーザーアブレーションが熱的作用によるものではなく、レーザー光化学加工の一種であることを実証した。また応用面では、透明材料のようなアブレーション困難な難加工材について効果的なアブレーションを行う方法としても知られる。真空紫外光源として以前は真空紫外ラマンレーザーが用いられていたが¹¹⁾、F₂レーザー(波長157 nm)に代わり、紫外レーザー光源としてはKrFが多く用いられている。多重波長励起プロセスによって、大幅に加工特性が改善されることが分ってきた。以下、石英ガラスの例をとって多重波長励起のメカニズムを説明する¹⁰⁾。

多重波長励起プロセスの加工メカニズムとしては真空紫外レーザー光によって形成された励起準位による紫外レーザーの吸収(Excited State Absorption: ESA)によるのである。石英ガラスの例ではバンドギャップ・エネルギーは9 eVであり、F₂レーザーの光子エネルギー: 7.9 eVであるから価電子帯から伝導帯への電子の直接励起は不可能である。しかし、石英の場合は、不純物や欠陥のためにバンドの禁制帯中の7.3 eV(石英のガラスの吸収端波長170 nmに対応)より上のエネルギー位置に多くの欠陥準位が存在する。F₂レーザーによるこれらの準位への励起は

可能である。欠陥準位に捕獲された電子は、欠陥準位から伝導帯までのエネルギー差(<1.7 eV)と電子親和力(0.9 eV)の和(<2.6 eV)より大きい光子エネルギーの光によって容易に真空準位に引き上げられる。したがって、大きいパルスエネルギーを持つKrFエキシマレーザー光(5.0 eV)は欠陥準位の捕獲電子に強く吸収され、励起電子を真空準位外に引き上げることによって電子を剥ぎ取る。その結果、構成原子の光イオン化や光解離へと進展し最終的にアブレーションが生じる。

6. まとめ-将来への展望

レーザー光化学加工は、自己整合、自律性、多重波長励起プロセス等、新規な物質処理法を見出したが、まだ初歩的な段階であり今後の研究が必要であるのはいうまでも無い。しかし、レーザー・加工・光化学など学問の垣根を低くし、違う分野の人達との議論も出来るようになった。レーザーアブレーションを冠した国際会議もあり国際交流を盛んにした。さらに新分野であるから新規参入の抵抗感が少ないことや、未開拓分野だけに若い人達は創造性を発揮しやすい利点がある。レーザー光線には我々がまだ利用できていない多様な能力があり、これからの社会のニーズにマッチして引き出す努力が必要である。レーザー物質処理の将来展望として、若い人達の創造性を取り入れて複雑化する社会のニーズに応える物質処理の着想を伸ばす努力が必要のように思われる。

Fig. 2 Photograph of the table-top ruby laser micro machining apparatus developed in RIKEN Research Institute in 1963 (ruby rod: 8 mm in diameter, 15 cm in length).

7. [付録]理化学研究所で開発された 草創期の卓上型ルビーレーザー加工機

本号はレーザー生誕50周年特集号であるので、ここに、理化学研究所の卓上型ルビーレーザー加工機の写真 (Fig. 2) をお目にかけられる良い機会であるように思う。1963年に日本電気の協力で製作されたそうである¹²⁾。私が理研に入所したのは68年でありその頃は既に加工研究は一段落した後であったが、この装置はその後長く研究室にあって見学者には時々レーザー発振させてカミソリ刃に微小穴あけ加工を実演していた。一般の人達にレーザー光線の威力を見てもらふ都合の良い装置であった。当時の学会誌にも掲載されたが、草創期のレーザー加工機として完成度の高いものであるから、参考になれば幸いである。

参考文献

- 1) T. H. Maiman: *Nature* **187** (1960) 493.
- 2) C. K. N. Patel: *Phys. Rev.* **136A** (1964) 1187.
- 3) 山中 千代衛：電気学会100年史 3章 レーザー (電気学会，東京，昭和52年)p.282.
- 4) Y. Kawamura, K. Toyoda, and S. Namba: *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 6489.
- 5) Y. Kawamura, K. Toyoda, and S. Namba: *Appl. Phys. Lett.* **40** (1982) 374.
- 6) K. Sugioka, K. Toyoda, T. Gomi, and S. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.* **5** (1989) 619.
- 7) K. Sugioka and K. Toyoda: *Vacuum* **41** (1990) 1258.
- 8) M. Esaki, H. Kumagai, K. Toyoda, and M. Obara: *IEEE J. Sel. Top. in Quantum Electron.* **1** (1995) 841.
- 9) H. Kumagai, K. Toyoda, H. Machida, and S. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 2974.
- 10) 杉岡 幸次：レーザーマイクロ・ナノプロセッシング 複合レーザー加工 (シーエムシー出版，東京，平成16年)p.274.
- 11) K. Sugioka, S. Wada, H. Tashiro, and K. Toyoda: *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1510.
- 12) 難波 進：レーザープロセッシング応用便覧 (エヌジーティー，東京，平成18年) p.5.