レーザー解説

レーザー誘起エッチング及びCVD

広瀬 全孝*・横山 新*

(1984年12月20日 受理)

Laser-Induced Etching and CVD

Masataka HIROSE* and Shin YOKOYAMA*

(Received December 20, 1984)

1. はじめに

紫外領域の光子によって、反応性ガスを光化学分解し、固体表面をエッチングしたり、基板上に薄膜を形成することができる。このような光化学プロセスの研究は、最近、エキシマレーザーの進歩によって急速に盛んになって来た。レーザー誘起光化学反応が注目されるようになった大きな理由は、次世代超高密度集積回路 (VLSI) のプロセス技術として期待されていることにある。反応系が高エネルギーイオンを含まず、半導体表面への照射損傷が少いこと、及びフォトレジストを使わずにパターン転写ができること、などの特徴が、サブミクロンデバイス製作のためのプロセス技術として適合しているからである。現在VLSIデバイスの製作プロセスにおいて、広く使われているのは、プラズマ中での反応性イオンエッチングや、プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) である。これらの方法においてはプラズマ中の高エネルギーイオンによってデバイスが損傷を受ける。

デバイス寸法が微細化するに従って、この問題が次第に顕在化して来たのである。光励起プロセスは、このような技術的障害を取り除くのに有力な方法となり得るというわけである。

2. 光化学反応の基礎過程と特色

分子が光を吸収して分解する過程は、Fig. 1(a)のように分子が直接解離ポテンシャルへ励起され分解する直接光分解と、Fig. 1(b)のように、一度安定な結合ポテンシャルに励起されて後に解離ポテンシャルへ移行して分解する前期解離がある。前者の励起状態の寿命は、分子の振動周期の半分で極めて短い ($<10^{-12}$ sec)。光吸収スペクトルはブロードとなる。後者では、解離ポテンシャルに移るのに時間を要するので寿命はやや長くなる。また、励起状態での分子の回転・振動状態に関係して、光吸収に微細構造が現われる。したがって、反応性ガスの光吸収係数を知り、励起光の波長を知れば、光分解するかどうか判定できる。また1光子吸収では入射光子数 (光強度) に比例して反応種が

* 広島大学工学部電子物性工学講座 (〒724 東広島市西条町下見)

* Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima University (Saijocho, Higashihiroshima 724)

Fig.1 Light absorption through (a) direct dissociation or (b) predissociation.

増加するので反応速度の調整も可能である。エキシマレーザーのようにパルス動作する光源では単一ショット当りのエネルギーを高くとれる特徴があるが、ショット当りの強度が強すぎると多光子吸収の確率が高くなったり、吸収の飽和が起るなどの点を考慮しないとイケない。この点では高繰り返しパルスの方が望ましい場合も多い。但し、レーザーアニーリングや表面熱反応も併用したいときには、単一ショットのエネルギーが重要になる。

光励起プロセスの特色は単に低温、低損傷という条件を兼備しているだけではなく、反応選択性という重要な特色をもっている。光照射を行なっている場所だけに薄膜を形成したり、その部分だけをエッチングで取り去ったりできる。いわばひと筆書き的な加工ができる空間的な反応選択性を利用できる。

さらにプラズマ反応では分子がその種類によらず高エネルギー電子との衝突で解離されてしまうが、光化学反応では励起波長を適切に選択し、反応ガス中の特定の分子のみを励起したり、種類の異なる分子の励起度を制御したりできるので、化学反応に対する選択性も実現できる。分

子の光解離過程はその光学吸収スペクトルによって支配されるので、レーザーのように光源の単色性が良い場合には、化学反応のブランピングがそれほど多岐にわたらず反応過程の制御性はプラズマ反応より良くなる。Table Iには半導体プロセスにかかわりの深い分子の吸収端の

Table I. Light absorption edge of typical reactive gases.

Gas	Absorption Wavelength (nm)	References
SiH ₄	< 160	1)
Si ₂ H ₆	< 200	2)
O ₂	< 242	3)
CO ₂	< 228	3)
NO ₂	< 398	3)
N ₂ O	< 240	3)
NH ₃	< 200	4)
PH ₃	< 200	5)
B ₂ H ₆	< 200	6)
HCl	< 280	7)
Cl ₂	< 330	8)
CFCl ₃	< 265	3)
CF ₂ Cl ₂	< 240	3)
CCl ₄	< 235	3)
Al(CH ₃) ₃	< 260	9)
W(CO) ₆	< 300	10)
Mo(CO) ₆	< 300	10)

Table II. A classification of laser excitations.

Laser excitation	Gas phase excitation	Electronic excitation
		Vibrational excitation
	Adsorbate excitation	Electronic excitation
		Vibrational excitation
	Solid excitation	Band gap excitation
		Interband transition
		Excitation of free electrons

Fig. 2 Chemisorption process of photo-excited species (solid circles) for (a) vertical and (b) parallel light incident to the sample surface. Resonant excitation of the adsorbate may promote adsorbate-adsorbate and adsorbate-adsorbent interaction as well as molecular desorption (c). Direct laser excitation and heating of the substrate may also induce surface reaction and desorption (d).

目安を示した¹⁻¹⁰⁾。励起フォトンエネルギーによって、解離生成物の種類やエネルギー状態が変わるが、主要な反応素過程はこれまで光化学の分野で比較的良く調べられているため、目的とするCVDやエッチングに対して、どのような反応パスを利用するかをあらかじめ予測できる場合が多い。

3. 光分解反応種と固体表面の相互作用

ガス及び固体表面における、レーザー励起の基本モードをTable IIに、またそれぞれの励起

によって引き起こされる反応をFig. 2に示す。ガス相にレーザー光が照射されるとガス分子は電子励起または振動励起され、場合によっては光分解する。ガス相の光励起によって生じた分解種または励起種（ここでは単に化学種という）は基板に吸着する。吸着確率は光入射法によって異なる。Fig. 2(a)のような垂直入射の場合には、ガス相の励起によって生じた化学種の種類、励起状態以外に、基板の励起状態が関係してくる。(b)ではガス相の光励起だけに限定できる。吸着した化学種（吸着種）が、光励起されると吸着種間、吸着種と基板間の相互作用が促進されるだけでなく吸着種の脱離も促進される(Fig. 2(c))。

Fig. 2(d)の例のように基板の光励起および加熱によっても基板とガスとの表面反応および吸着種の脱離が起こる。固体の場合は、ガス原子や分子の場合と異なり、光吸収係数は、広い波長範囲にわたって大きい。レーザー光と固体との相互作用は、赤外または遠赤外における直接格子振動励起を除いて、ほとんどの場合、その固体中の電子との間で起こる。光子吸収の結果、バンドギャップ励起、バンド内励起、および自由電子の励起が起こる。電子に吸収されたエネルギーは最終的には固体原子に分配され格子振動（熱）となる。光—電子—格子振動相互作用は固体の電子構造およびレーザー光強度に強く依存する。高強度の光に対しては、その相互作用は極めて複雑になりほとんど理解されていないのが実状である。少し具体的な例を検討してみよう。

(イ) 表面熱反応が重要な場合

ガス分子とパルス的に光励起された結晶シリコン表面との反応レイトは、ガス分子と表面との衝突頻度から推定できる。たとえば500 Torrのガスではガスと表面との衝突頻度は25℃で約 $1 \times 10^{23}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ であるから、Siの表面原子1個当たりへのガス分子の衝突割合は約 $1 \times 10^8/\text{sec}$ となる(Siの表面原子密度 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)。もし、レーザーパルスが、Si表面に到達する以前に吸着分子がSi表面に存在しないと、また

Fig.3 Decay of carrier concentration (n) by Auger recombination (τ_{Auger}) as a function of time following a UV or visible laser impulse excitation on Si. Also shown are the time scales for electron-plasmon ($\tau_{\text{e-plas}}$), electron-electron ($\tau_{\text{e-e}}$), electron-phonon ($\tau_{\text{e-phon}}$) collisions, the gas surface ($\tau_{\text{g-s}}$) collision time for $p \leq 760$ Torr and the time for adsorbate-surface chemical interactions ($\tau_{\text{ads-s}}$). The equilibrium carrier concentrations at 1680 K (Si melting point) and 1200 K are also indicated.

表面反応は完全にガス-表面衝突頻度に依存すると仮定すれば、表面の化学プロセスの関与するタイムスケールは 1×10^{-8} sec またはこれ以上となる。固体に吸収された光のエネルギーが熱エネルギーに変わる時間は 10^{-11} sec のスケールであるから、このような場合に表面反応は熱効果によって支配されることになる。

たとえば Si に 2 eV のフォトンが 0.2 J/cm^2 の強度で固体表面から約 $1000 \text{ \AA}$ の深さに吸収されたとすると、(Si で $500 \sim 600 \text{ nm}$ の光が入射した場合に相当する) 約 $6 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ の電子・正孔対が生成されるが、電子-正孔再結合が関与したオーグジュプロセスによって約 1 % に減少し、残りの 99 % の光エネルギーは熱に変換される¹¹⁾。

これを説明したのが Fig. 3 の τ_{Auger} で示した直線で、反応に関係する各種の時定数も示されている¹²⁾。レーザーパルスによって生成されたキャリア (n) はオーグジュ再結合時定数 τ_{Auger} で時間とともに指数関数的に減少する。この直線

と、光エネルギーが熱エネルギーに変換される時間、すなわち電子-格子衝突時定数 $\tau_{\text{e-phon}}$ ($\sim 10^{-11}$ sec) との交点における電子濃度は $\sim 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ となっており、上述したように $6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ と高濃度に生成した電子-正孔対は、 10^{-11} sec 程度の時間内に格子振動を励起し、初期値の 1 % 程度まで、減少することがわかる。また、このようなプロセスを経て、Si は melt 状態になる。図において、 $\tau_{\text{e-e}}$ は電子-電子衝突時定数、 $\tau_{\text{e-plas}}$ は電子-プラズモン衝突時定数であり、光励起される電子-正孔対密度が 10^{20} cm^{-3} 程度になるレーザー光強度 ($\geq 10^8 \text{ W/cm}^2$) で重要な過程となる¹³⁾。この場合も短時間のうちに、光エネルギーは格子振動を励起し、熱となる。

(ロ) 非熱的表面反応

化学種が最初から固体表面に吸着していて、そのあとでレーザーパルスが入射する場合を考えよう。このときには、吸着種と基板との反応時間 $\tau_{\text{ads-s}}$ は 10^{-9} sec より短く、活性化バリアが低ければ 10^{-12} sec 以下の場合もあり得る。このように $\tau_{\text{ads-s}} < \tau_{\text{e-phon}}$ の条件が満たされる場合には、反応は非熱的なものとなる。Fig. 3 に示したタイムスケールは、パルスレーザーを使用したときに起こる化学反応がガス分子の熱励起反応によるか、吸着種-基板間の光励起反応によるかを識別するときに有用である。たとえば、与えられたガス圧に対して、ガス-表面衝突時定数が、レーザーのパルス幅より十分に長い場合に生ずる化学反応は、吸着種の光励起反応または吸着種と基板の光励起反応が支配的となる可能性がもっとも大きい。

4. レーザーアシストエッチング

光励起反応によるエッチングは半導体表面の無損傷ドライ洗浄法として興味を持たれるばかりでなく、超 LSI 微細加工用の異方性エッチング技術として期待されており、この技術の将来性をうかがわせるに足る興味ある結果が得られつつある。レーザーエッチングには、エキシマレーザー ArF (193 nm), KrF (248 nm), XeCl

(308nm) 発振線, Arイオンレーザー (514.5 nm), CO₂レーザー (10.6 μ m) などが使われる。例えば, フォトリソグラフィを使わずに, Si上にレリーフを直描することが試みられた。

Ehrlichら¹⁴⁾はFig. 2(c)のような垂直入射配置で, 励起源としてArイオンレーザー (7 W)を用いた。1~500 TorrのCl₂またはHClガス中に置いたSi基板に光照射し, 高速でSiがエッチングされることを示した (Fig. 4)。入射レーザーパワーが4 Wをこえると, 熱励起表面反応が主要な律速過程となる。4 W以上でエッチング速度が飽和するのは, Siの融点に近く反射率が変化するこゝと, および熱の横方向拡散があるためである。Ar⁺レーザーの波長はCl₂の吸収帯のテイルには含まれるが, HCl吸収帯より長波長側にあるため, 低パワーではCl₂でのエッチングが起る。レーザー光を5 μ m程度に絞ることによって, Si(100) 基板上に同じ線幅の溝を直描できることが示された。Arikadoら¹⁵⁾は, Cl₂ガスの吸収帯に対応するXeClエキシマレーザーを用いて, 低抵抗 n 型多結晶シリコンをエッチングした。Fig. 5には, 石英板上に描かれた, 64Kビットの集積度をもつDRAM用のAlパターンを多結晶Siに近接して置き, エキシマレーザー光照射により, Cl₂ガス中でエッチングしたパターンと断面が示されており, レジストレスエッチングによるパターン転写が可能な

Fig. 4 Dependence of etch rate of Si on multiline argon-ion-laser power using either Cl₂ or HCl.

Etching Pattern

Cross-sectional View of Etching Pattern

Fig. 5 The photo-etching pattern (a) and its cross-sectional view (b) of 64 K DRAM on Si.

ことが示された。レジストの塗布, 露光, 除去などのプロセスを一挙に短縮できる点で技術的に価値が高い。また, この方法でサブミクロンパターンを転写できる可能性もある¹⁶⁾。多結晶Siと並んで半導体プロセスで良く使われているのが, SiO₂である。SiO₂膜のレーザーアシストエッチングについて見てみよう。Yokoyamaら¹⁷⁾は, SiO₂をNF₃+H₂混合ガス中でArFエキシマレーザー光 (193 nm) 照射によってエッチングした。in-situ X線光電子分光法(XPS)およびin-situ赤外吸収測定から次のようなエッチング反応モデルを提唱した。すなわち, NF₃+H₂混合ガスにArFエキシマレーザー光を照射することにより, FおよびNラジカルが生成され, これらがSiO₂表面に吸着・反応してSiF₄, NO₂, N₂Oなどの揮発性分子を生じてエッチングが進行する。Fig. 6はin-situ XPSが可能なエッチング装置を示す。ArFエキシマレーザー (193 nm) のパルス出力は 40 mJ/shot, パルス繰返し周波数は80 Hzである。光エッチン

Fig. 6 Schematic diagram of photochemical etching apparatus for in-situ XPS.

グ後のサンプル表面を大気にさらすことなく XPS測定室に移すことができるようになってい

る。これによってエッチング表面の化学結合状態の分析ができる。Fig. 7は、in-situ XPSスペクトルを示す。レーザー照射時間とともにNの信号は高エネルギー側へFの信号は低エネルギー側へシフトしていく。これは、 NF_3 が光解離して生じたNおよびFラジカルが表面吸着の状態から、光励起化学反応によりNOおよび SiF_4 表面ボンドを形成していく過程を反映している。すなわち、原子の電気陰性度のちがい ($\text{N} < \text{O}$, $\text{Si} < \text{F}$) によって、NO結合においては窒素原子の電子雲が酸素原子に移動し、N原子は弱く正に帯電するので高エネルギー側への化学シフトを生ずる。同様にF原子は負に帯電する結果、低エネルギー側への化学シフトを生ずるとして説明される。つまり、 SiO_2 のエッチングによって SiF_4 , N_2O , NO_2 などの揮発性ガスが生成していることを示唆する。実際、エッチング反応による気相中の反応生成物として N_2O , NO_2 , SiF_4 の存在が、反応系ガスのin-situ赤外吸収スペクトルから確認された。このエッチングは等方的であるが添加ガスによる脱励起現象を利用するか、またはOkanoら¹⁸⁾の示したように、

Fig. 7 XPS spectra for a sample photochemically etched in the atmospheric pressure with low pressure pretreatment.

Cl_2 ガスに $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ を微量添加し、多結晶Siのエッチング側壁にうすい保護膜を形成するサイドウォールコーティング法を用いて、異方性エッチングが可能になると期待される。

5. レーザーCVD

紫外線レーザー光による反応性ガスの光分解により、金属、 SiO_2 、Si、 Si_3N_4 などの半導体デバイス用薄膜の形成が広く試みられている。反応性ガスの光化学分解の過程は比較的良く調べられており、例えば SiH_4 では、

の反応が起こる。(1)式の量子収率 (quantum yield) $\phi = 0.83$, (2)式のそれは0.17と求められている¹⁹⁾。 SiH_4 はArFエキシマレーザー光では分解しないが、 Si_2H_6 は分解する。すなわち、

ϕ は(3), (4), (5)の反応に対して、順に0.61, 0.18, 0.21である。 ϕ は勿論励起波長でいくらか変る。 NH_3 では、

(7)式の反応は二光子吸収による⁴⁾。 PH_3 も類似の解離過程をたどると考えられている⁵⁾。半導体プロセスに必要な SiO_2 、Si薄膜のレーザーCVDの例をみてみよう。Boyerら²⁰⁾によって SiO_2 膜のレーザーCVDが試みられた。エキシマレーザー光 (ArF, 193nm) をシリンドリカルレンズで集光し、断面 $1.5 \times 12\text{mm}$ のシートビームとして基板表面に平行に入射した。シートビームと基板の距離は0.3mmに保たれ (Fig. 8), 8 Torrの $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ ガス中で反応が行われた。波長193nmで N_2O は勿論光解離する。 SiH_4 は光吸収断面積 $1.2 \times 10^{-21}\text{cm}^2$ と小さく解離しないが、レーザーパワー $\sim 10\text{MW}/\text{cm}^2$ を越えると

Fig. 8 Photo-CVD system using laser beam (a), and the configurations between laser beam and substrate (parallel (b) and vertical (c)).

恐らく二光子吸収で解離する²¹⁾。Boyerらは $40\text{MW}/\text{cm}^2$ のピークパワーを使っているので SiH_4 も解離していると考えられる。成長した SiO_2 膜のエッチングレイト、絶縁耐圧は、減圧熱CVD膜に比べて遜色のない値が、基板温度 300°C 以上で得られている。

さて、入射レーザー光は、基板に垂直に照射される場合もある。Andreattaら²¹⁾は、この配置で、450 Torrの SiH_4 、 GeH_4 をエキシマレーザー光 (ArF, KrF) で解離し、石英製窓の内側にSi、Ge薄膜を形成した。膜成長にはGeでは $1\text{MW}/\text{cm}^2$ 以上、Siでは $\sim 10\text{MW}/\text{cm}^2$ 以上を必要とする。また膜は多結晶であった。この場合もガスは二光子吸収で解離していると考えられる。多結晶化の原因は、成長したアモルファス薄膜の大きい光吸収係数のために、熱アニールされるせいかも知れない。

Fe, Cr, Wのカルボニル金属やAl, Cdのアルキル金属にエキシマレーザー光を照射すれば、これらの金属薄膜が得られる^{9, 22)}。またArイオンレーザーの第2高調波 (257nm) を用いて、サブミクロンのメタルラインが直接描画できることも示された¹⁰⁾。prenucleationと呼ばれる、興味ある直描堆積技術も開発されつつある²²⁾。これは、例えば石英基板を $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ (~ 20 Torr) に1分間露出し、 ~ 0.1 Torr以下に排

気して、 Ar^+ イオンレーザー-SHG (第2高調波) UVビームで基板を高速スキャンすると100Åよりずっと薄いZnの線状デポジットが得られ、これが前期核形成ラインとなる。再び10 Torrの $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ 中でディフォーカスしたレーザー光を全面照射すると核形成ライン上にZnが析出する。これらの結果はパターン光転写によって金属の直描堆積が可能であることを示唆する。

CO_2 レーザー (10.6 μm) は、 SiH_4 や NH_3 ガスを振動励起できるので、Siや Si_3N_4 膜の形成に使うことができる。Fig. 8(b)のような配置で CO_2 レーザーを照射し、 SiH_4 ガスを分解すると300℃以下でSi薄膜が形成できる²³⁾。

6. まとめ

光励起プロセスに有用な光源として最も期待されているエキシマレーザーについては、発振時間の長寿命化が大きな課題である。現在の寿命(XeCl で 10^7 ショット)を更に2~3桁向上させる技術開発が必要である。 ArF レーザーでは寿命は 3×10^5 ショットと短いので、特段の改善が必要である。

レーザープロセスの装置工学的な研究もまだ十分とはいえない。光励起化学反応の詳細は、エッチングやCVDについて、良く分っていると言うわけではない。現状では、空間選択性の高いエッチングや選択デポジションのような、価値の高いプロセスを自在に利用できる状態からはほど遠い。レーザーを使ってどのようなプロセスが可能かが次第に明らかになって来たというのが実状である。従って、光源、反応機構、反応装置など多方面にわたる基礎研究がこれから必要である。ここでは述べなかったが、レーザーを使って半導体結晶中へ不純物を導入(ドーピング)したり、光励起下でエピタキシャル成長をしたりする試みも行われている。レーザープロセス技術は、まだ、ゆりかごの時代にあるが、次世代VLSIプロセス技術の有力候補であることは確かである。

参考文献

- 1) Y. Harada, J. N. Murrell and H. H. Sheena: Chem. Phys. Lett. **1** (1968) 595.
- 2) Y. Mishima, Y. Ashida, M. Hirose and Y. Osaka: Conf. on SSDM (Tokyo, 1983) p. 121.
- 3) 鷲田・秋元: 化学総説No.39, 無機光化学 (学会出版センタ, 1983) p. 14.
- 4) J. R. McDonald: Chem. Phys. **43** (1979) 271.
- 5) C. L. Sam and J. T. Yardley: J. Chem. Phys. **69** (1978) 4621.
- 6) 村原: 1983年秋電気四学会予稿集 p. 3-61.
- 7) D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr. and T. F. Deutsch: Appl. Phys. Lett. **38** (1981) 1018.
- 8) *Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules*, edited by B. Rosen (Pergamon, Oxford, 1970).
- 9) T. F. Deutsch, D. J. Ehrlich and R. M. Osgood, Jr.: Appl. Phys. Lett. **35** (1979) 175.
- 10) D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr. and T. F. Deutsch: J. Electrochem. Soc. **128** (1981) 2039.
- 11) W. L. Brown: *Laser and Electron Beam Processing of Materials*, Eds. C. W. White and P. S. Pearcy (Academic Press, New York, 1980).
- 12) T. J. Chuang: J. Vac. Sci. Technol. **21** (1982) 798.
- 13) M. von Allmen: *Laser and Electron Beam Processing of Materials*, Eds. C. W. White and P. S. Pearcy (Academic Press, New York, 1980) p. 6.
- 14) D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr. and T. F. Deutsch: Appl. Phys. Lett. **38** (1981) 1018.
- 15) T. Arikado, M. Sekine, H. Okano and Y. Horiike: Mat. Res. Soc. Fall Meeting Abs. **19.5** (1983) 408.
- 16) Y. Horiike, M. Sekine, K. Horioka, T. Arikado and H. Okano: *Extended Abstracts of the 16th (1984 International) Conference on Solid State Devices and Materials (Kobe, 1984)* p. 441.
- 17) S. Yokoyama, Y. Yamakage and M. Hirose: *Extended Abstracts of the 16th (1984 International) Conference on Solid State Devices and Materials (Kobe, 1984)* p. 451.
- 18) H. Okano, M. Sekine and Y. Horiike: Tech. Digest of 1984 Symposium on VLSI Technol. (San Diego, 1984) p. 74.
- 19) G. G. A. Perkins, E. R. Austin and F. W. Lampe: J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 1109.
- 20) P. K. Boyer, G. A. Roche and W. H. Ritchie: Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 716.
- 21) R. W. Andreatta, C. C. Abele, J. F. Osmurdsen, J. G. Eden, D. Lubben and J. E. Greene: Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 183.
- 22) D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr. and T. F. Deutsch: J. Vac. Sci. Technol. **21** (1982) 23.
- 23) M. Meunier, T. R. Gattuso, D. Adler and J. S. Haggerty: Appl. Phys. Lett. **43** (1983) 273.