レーザー解説

真空紫外レーザーを用いたスーパードライ
プロセスによる表面改質

黒 澤 宏*, 佐々木 亘*, 瀧川 靖雄**,

(1991年11月18日 受理)

Surface Modification by Superdry Processes
with Vacuum Ultraviolet Lasers

Kou KUROSAWA*, Wataru SASAKI* and Yasuo TAKIGAWA**

(Received November 18, 1991)

Electron beam-pumped rare gas excimer lasers are capable of producing intense coherent light in the vacuum-ultraviolet region. Their photons were found to modify the surface of SiO_2 . The modified surfaces were measured by means of a surface profiler, reflectance and transmission spectra, atomic force microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The surfaces were modified when they were used as a cavity reflector for argon and krypton excimer lasers. Silicon was found to be enriched in the surface layers exposed to 9.8 eV photons from an argon excimer laser, but not by krypton excimer laser photons of 8.5 eV. The argon excimer laser photons, surmounting the fundamental band gap of SiO_2 , 9 eV, are assumed to create high-density excitons that induce Si-O bond breaking, resulting in silicon enrichment and oxygen desorption.

Key Words: Superdry process, Vacuum ultraviolet excimer laser, Laser material processing, Silicon, Silicon dioxide.

1. はじめに

レーザープロセッシングは、大きく分類して、吸収されたレーザー光のエネルギーが熱に変換され、その熱を用いてプロセスを行うものと、レーザー光の光量子による量子効果によってプロセスを行うものとに大別できる。熱効果と量子効果は常に独立して生じているわけではなく、両

方の効果が共存していることが多い。使用するレーザーの波長によって、どちらが主効果となり、他方が従効果となる場合を選択できる場合もある。CO₂やYAGレーザーに代表される赤外レーザーの場合には、もっぱら熱効果を利用することになるし、希ガスハライドエキシマレーザーに代表される紫外レーザーでは、量子効果が主効果となることが期待される。半導体

* 宮崎大学工学部電気工学科 (〒889-21 宮崎市学園木花台西1-1)

** 大阪電気通信大学工学部電子物性工学科 (〒572 寝屋川市初町18-8)

* Department of Electrical Engineering, University of Miyazaki (Gakuen-Kibanadai, Miyazaki 889-21)

** Department of Solid State Electronics, Osaka Electro-Communication University (Hatsuchou, Neyagawa, Osaka 572)

集積回路が高密度になり、また複雑な回路となるにしたがって、その製造プロセスとしては、所定の場所以外への損傷を避けなければならない、そのためには熱効果ではなく、量子効果を利用する方が望ましくなる。その場合、波長が短くなればなるほど、強い化学結合を量子力学的に切断できるので、できるだけ短波長のレーザーが強く望まれることになる。現在、活発に研究されている紫外希ガスハライドエキシマレーザーでは、光化学反応によってガスから反応種を作り、それと固体表面との反応であるドライブプロセスを利用することが多い¹⁾。これらのレーザーより短い波長のレーザーを開発できれば、さらに多様な化学プロセスの制御とか、結晶のように強い化学結合の量子切断などが可能となる。このような真空紫外域でのレーザーとしては、 F_2 (157 nm), Xe_2 (172 nm), Kr_2 (146 nm), Ar_2 (126 nm), Ne_2 (74 nm) などがある²⁾。しかし、一般に、波長が短くなればなるほどレーザーの出力を得ることが困難となるので、真空紫外域におけるレーザーとしては、上記の Ar_2 エキシマレーザーまでが、実現されている。

このような真空紫外域におけるレーザーをマテリアルプロセッシングに利用した場合、従来にはない新しいプロセスが期待されるが、その実施例は少ない。我々は、最も短波長の Ar_2 エキシマレーザーを用いて、酸化シリコン(SiO_2)の表面改質を行ったところ、 Si と O の結合が切断され、さらに酸素の脱離が生じ、最後にシリコンが析出することが明かとなった³⁻⁶⁾。このような反応は、今までに観測されておらず、短波長レーザーを用いたことによって発生した新しいプロセスである。この種の反応は SiO_2 だけでなくほかの物質においても生じる可能性があり、従来にはない新しい半導体製造プロセス技術として有用となるであろう。また、この反応は、反応ガスを一切用いないで起こることから、ガスを用いたドライブプロセスと区別する意味で、スーパードライブプロセスと呼んでいる。最近、シンクロトロン放射光からの軟X線による酸化シリコンのエッチングが行われており、これも反応ガス

を用いないで起こり、スーパードライブプロセスの一種であろう。このスーパードライエッチングに関しては、解説⁷⁾を参照して頂くことにして、本解説では、 Ar_2 エキシマレーザーを用いたスーパードライブプロセスに関する研究成果について紹介する。

2. レーザー照射と観察方法

我々の開発した希ガスエキシマレーザーは、高速電子ビームで励起する方式であり、その詳細については論文を参考にされたい⁸⁻¹¹⁾。レーザー部はFig.1のようになっており、外径5 mmのステンレス管の中に20~40気圧の圧力で充填したアルゴンないしはクリプトンガスを電子ビームで励起し、レーザー発振を得る。共振器としては、 MgF_2 単結晶板を透過鏡に、そして SiO_2 板を反射鏡に用いた。 MgF_2 単結晶板を通して測定したレーザー出力は、約10 mJの全エネルギーを持ち、5~10 nsの時間幅のパルスであった。本論文で観測対象とした SiO_2 は、この共振器反射鏡に用いたものであり、数ショットのレーザーパルスを観測した後においてその表面上にできた直径5 mmのビームパターンに関するものである。レーザー照射パルス数が多くなればなる程ビームパターンは明瞭になったが、1パルスだけでもはっきりと確認された。代表的なパルス当りのサンプル表面上のフルエンスは、 Ar_2 エキシマレーザーの場合が 125 mJ/cm^2 で、 Kr_2 エキシマレーザーの場合が 300 mJ/cm^2 であった。

レーザー照射した SiO_2 表面のビームパターンは、肉眼でもはっきり見ることが出来る。原子間力顕微鏡 (Park Scientific Instruments) を

Fig.1 Schematic illustration of the electron-beam pumped rare gas excimer laser.

用いた原子サイズの観察も行った。さらに、結合状態の変化を調べるために、X線光電子分光による観測も行った。レーザー照射によるビームパターンが直径5 mmであり、この部分と照射していない部分とを区別して測定するために、制限視野X線光電子分光装置(島津製作所, ESCA-1000)を用いた。この装置の最小分析面積は約 $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ であった。この装置では、さらに、精密並進ステージを装着することによって、特定のエネルギーを持つ光電子スペクトル強度の二次元分布を測定することが出来る。

3. 反射・透過スペクトル

可視、紫外から極端紫外域における透過率の測定結果をFig.2に示す。曲線1は未照射部分のスペクトルであり、この SiO_2 の光学的吸収端は7.3 eV(170 nm)であることがわかる。Kr₂エキシマレーザー照射部分とAr₂エキシマレーザー照射部分のスペクトルを曲線2と3に示す。エキシマレーザー照射によって、特に吸収端から250 nmの領域の透過率が大幅に減少していることがわかる。しかも、その低下の程度はAr₂エキシマレーザー照射の場合の方がKr₂エキシマレーザー照射の場合に比べてはなはだしい。この透過率の低下は、一部は表面凹凸によるものであり、またレーザー照射によってバンドギャップ内にエネルギー内にエネルギー準位を持った欠陥が形成されたためと推定される。Fig.3は、同様の反射率の測定結果を図示したものである。

Fig.2 Transmission spectra of SiO_2 . Curve 1 is taken from an unirradiated surface ; curve 2 from a surface irradiated with a Kr₂ excimer laser ; curve 3 from a surface irradiated with an Ar₂ excimer laser.

Fig.3 Reflectance spectra of SiO_2 . Curve 1 is taken from an unirradiated surface ; curve 2 from a surface from a Kr₂ excimer laser ; curve 3 from a surface irradiated with an Ar₂ excimer laser.

曲線1の未照射部分のスペクトルには、 SiO_2 に特有の反射ピークが現れている¹²⁾。曲線3はAr₂エキシマレーザー照射部分からの測定値を示しているが、曲線1とは大きく異なっている。表面凹凸の増加にともなう反射率の減少を示すはずであったが、逆に反射率が増加した。しかもそのスペクトルは200 nm付近で最大値を持っている。一方、Kr₂エキシマレーザー照射による変化は、予想通り、波長域全域にわたるわずかな減少となった。したがって、反射率スペクトルはAr₂エキシマレーザー照射によって大きく変化したことが明かとなった。200 nm付近にピークを持つ反射率スペクトルは、シリコン結晶のそれに類似のものであり¹²⁾、Ar₂エキシマレーザー照射によって表面にシリコン層ができたものと推定された。

4. X線光電子スペクトル

このような結合変化を調べるべく、X線光電子分析を行った。Ar₂エキシマレーザー照射によるビームパターンとKr₂エキシマレーザー照射によるビームパターンの両方を含む SiO_2 のX線光電子分析を行った。Fig.4 (a) にSi-2pからのXPSスペクトルを、また(b)にはO-1sからのスペクトルを示す。図中のスペクトル1は未照射の部分から、2はKr₂エキシマレーザー照射部分から、そして3はAr₂エキシマレーザー照射部分からのスペクトルを示す。未照射部分からは

Fig. 4 X-ray photoemission spectra of Si-2*p* (a) and O-1*s* (b) from SiO₂ surfaces : Curves 1 are taken from an unirradiated surface ; curves 2 from a surface irradiated with a Kr₂ excimer laser ; curves 3 from a surface irradiated with an Ar₂ excimer laser.

103.4 eVの結合エネルギーを持つSiO₂中のSi-2*p*ピークのみが観測される。Kr₂エキシマレーザー照射によって、このピークの位置はそのまま、高さが幾分低くなり、幅が少し広がる。レーザー照射によって結合が緩くなったことを示すのであろう。一方、Ar₂エキシマレーザー照射によって、Si-2*p*スペクトルは大きく変化する。すなわち、103.4 eVのピークは大幅に低くなり、さらに98.9 eVに新しいピークが現れる。この新しいピークは固体シリコン中のSi-2*p*スペクトルに一致することから、Ar₂エキシマレーザー照射によってSiO₂表面にシリコンが析出することがわかる。一方、O-1*s*スペクトルを見ると、Kr₂エキシマレーザー照射によって、高さがわずかに低くなり、幅が広がっている。Ar₂

エキシマレーザー照射では、幅が広がっているが、高さはKr₂エキシマレーザー照射の場合と比べて大幅に減少していることがわかる。これらのことをもう少し定量的に調べるために、Table Iに各ピークの高さと幅、およびそれらの積としてのピーク面積をまとめてある。未照射部分からのXPSスペクトルにおけるSi-2*p*とO-1*s*の面積比は4.9でありKr₂エキシマレーザー照射部分からのスペクトルにおいてもこの比に変化は認められない。すなわち、Kr₂エキシマレーザー照射によってSi-O結合の長さや角度にバラエティーが生ずるが、その数に変化はないと結論できる。一方、Ar₂エキシマレーザー照射によって生じた二種類のシリコンに関して、同様の比をとると、103.4 eVの結合エネルギーを持つピーク

Table I Peak position, intensity and half-width of XPS peaks ; the peak area and their ratio of O-1s to Si-2p estimated from the data are also shown.

Photon energy [eV]	Sample	Peak assignment	Binding energy [eV]	Height [cps]	Half-width [eV]	Area [kcps:eV]	Area ratio O1s/Si2p
No	SiO ₂	Si-2p O-1s	103.45 532.80	6366 31184	1.70 1.69	10.8 52.7	4.9
8.5	SiO ₂	Si-2p O-1s	103.40 532.80	4816 24651	2.20 2.12	10.6 52.3	4.9
9.8	SiO ₂	Si-2p (1) Si-2p (2) O-1s	103.40 98.90 532.80	3165 1620 17158	2.30 1.73 2.11	7.3 2.8 36.2	5.0

クについては、ほぼ同じ値の5となることがわかる。すなわち、Ar₂エキシマレーザー照射によってシリコンが析出するが、その場合でも残りのSiO₂については、そのままで変化なく、酸素が完全に抜けてその結果シリコンが析出したと結論できる。

レーザー照射にともなうSiO₂の減少と、固体のシリコンの析出状況を調べるために、SiO₂に相当する103.4 eVと、固体シリコンの98.9 eVのXPSスペクトルがサンプル表面のどこから来ているのかを調べるべく、XPSの電子エネルギーアナライザーをそのエネルギー値に固定して、サンプルを走査し、そのエネルギーを持つ光電子の二次元分布を測定した。Fig.5にそれらを

示す。画面左側にある円形の部分がAr₂エキシマレーザーを5ショット照射した部分であり、右側の薄い円形は1ショットの照射部分に相当する。ここで画素の大きさは0.2×0.2 mm²である。各画素からのXPS強度は白い方が強く、黒い方が弱い。すなわち、5ショットのレーザー照射でできたビームパターンには、1ショットでできたものよりも、SiO₂の減少が大きく、しかも多くのシリコンを含むことがわかる。さらに、シリコンの分布は、この大きさで見える限り一様である。

5. 表面形状

レーザー照射によるビームパターンの部分は表面が粗くなっていて、それによる散乱のため

Fig. 5 Two-dimensional distribution of photo-excited electrons of 103.4 eV (a) and 98.9 eV (b). The circles of 5 mm in diameter in the left-hand side of the figures correspond to the beam patterns produced by 5 shots of the Ar₂ excimer laser ; those in the right-hand side correspond to the beam patterns produced by 1 shot of the Ar₂ excimer laser.

ビームパターンは肉眼ではっきり見ることが出来る。Fig.6は SiO_2 表面のレーザー照射部分を含む領域の表面凹凸を表面粗さ計で測定した結果を示す。(a)は Ar_2 エキシマレーザー照射を、そして(b)に Kr_2 エキシマレーザー照射の結果を示す。いずれの場合も照射部分の端に盛り上がった部分のあることがわかる。これは、レーザー光が当たった部分が熔融状態にあり、それが周辺に向かって膨張しようとして、熔融していない固体の部分にぶつかって、「しわ」となって盛り上がったものと推測される。この盛り上がりは、レーザーの光量子エネルギーには依存せず、いずれの場合でも同様のことが生じていることがわかる。

原子間力顕微鏡を用いて析出シリコンの微細構造を調べた。Fig.7に、 SiO_2 に30ショットの Ar_2 エキシマレーザーを照射した時に得られたビームパターンについての観測結果を示す。サブミクロンの大きさの球形のものが析出していることがわかる。この球状析出物が何であるのかは、いまのところ直接確かめたわけではないが、先のXPS分析結果が表面にシリコンが存在

Fig.7 Detailed surface topographic image of the SiO_2 surface taken with an atomic force microscope.

することを示していることから、この球状析出物はシリコンであると予想される。すなわち、 Ar_2 エキシマレーザー照射によって、 SiO_2 における Si-O 結合が切断されて、酸素が脱離し、最後にシリコンが残されたものと考えられる。析出シリコンは、熔融状態において球形であったものが、そのまま凝固したものであろう。

6. 低フルエンス照射

次に、 SiO_2 に 30 mJ/cm^2 と低フルエンスの Ar_2 エキシマレーザーを5パルス連続して照射した場合の観察を行った。表面には、前述の高フルエンスパルスを照射した場合とは異なり、明瞭なビームパターンは観測されなかった。表面温度の計算から、この程度のフルエンスでは融点に達していないことが明かであり、したがって熔融が起こっていないためにビームパターンが明瞭ではないと結論できる。Fig.8に、未照射部分(スペクトル1)と照射部分(スペクトル2)からのXPSスペクトルを示す。図(a)は Si-2p 準位からのエミッションであり、照射によって低結合エネルギー側に肩を持つようになる。前述のように固体Siのピークは $\sim 99 \text{ eV}$ であり、ここにはそのピークは見られないが、その代わり $\text{Si}^{4+}(\text{SiO}_2)$ に加えて、 $\text{Si}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_3)$ 、 $\text{Si}^{2+}(\text{SiO})$ 、 $\text{Si}^{1+}(\text{Si}_2\text{O})$ などの低価数のシリコンイオンが形

Fig. 6 Surface topographic images of the SiO_2 surface taken with a surface profiler.

Fig. 8 X-ray photoemission spectra of Si-2p (a), C-1s (b) and O-1s (c). Curves 1 are taken from an unirradiated surface; curves 2 from a surface irradiated by the Ar₂ excimer laser of a relatively low fluence of 30 mJ/cm².

成されたことがわかる。さらに、図(b)のC-1s準位からのピークを見ると、レーザー照射によって高結合エネルギー側に小さなピークが存在する。いまのところこのピークについて、正確な同定はできていないが、285 eVの主ピークがSiO₂表面に吸着している炭化水素化合物の中の炭素原子を見ているとすれば、287 eVのサブピークは、それより結合の強い化合物ができていることを示している。我々は、いまのところこれは炭化珪素と考えている。少なくとも、レーザー照射によってSi-O結合の切断が生じていることは明かである。しかも、このように低フルエンスの照射によっては結合切断だけで、酸素の大量脱離、そしてシリコンの析出には至らないことがわかる。なお、図(c)には、O-1sのスペクトルを示すが、照射によってわずかに幅が広がっているのがわかる。また、その高さが低くなっており、SiO₂表面から酸素がわずかながら減少していると考えられる。

7. 反応メカニズム

SiO₂にAr₂エキシマレーザーを照射することによって酸素の脱離とシリコンの析出が生じる

ことを見いだした。Kr₂エキシマレーザー照射ではこのような結果が得られなかったことから、この現象には光量子エネルギーの大きいことが必要のように思われる。Ar₂エキシマレーザーの光量子エネルギーがSiO₂のバンドギャップエネルギーの約9 eVを丁度越えたところにあり、一方Kr₂エキシマレーザーの光量子エネルギーはそれよりわずかに小さいことが、Si-O結合切断とその結果として生じるSi析出にとって、最も重要である。SiO₂の複素屈折率の虚数部¹³⁾から計算したAr₂エキシマレーザーの侵入深さは52 nmである。125 mJ/cm²のAr₂エキシマレーザー光には 7.5×10^{16} 個/cm²の光量子が含まれており、この光量子による電子励起の量子効率を1と仮定するならば、SiO₂表面の単位体積当りに 10^{22} 個の電子-正孔対が生成されることになる。ところで、電子線やγ線のような高エネルギー電離放射線を照射した実験において、高密度の励起子生成が結合破壊を伴う欠陥生成になることが報告されており¹⁴⁻¹⁶⁾、われわれの結果はこれと同様のメカニズムで結合切断が生じたものと考えられる。

SiO₂表面に、表面温度が融点を越えない程度

の Ar_2 エキシマレーザーパルス照射した場合、 Si-O 結合の切断は生じたが、シリコンの析出は見られなかった。したがって、酸素の脱離とその結果生じるシリコンの析出には、 SiO_2 表面が熔融状態にあることが必要であると結論できる。 SiO_2 表面の Si-O 結合が破壊され、酸素と結合しない状態のシリコン原子が存在することは、低価数のシリコン原子ができていたことと、炭化珪素と思われる化合物ができていたことからわかる。以上の結果を総合的に見ると、 SiO_2 と9.8 eVの光量子との相互作用は、以下の3段階の過程で進むと考えられる。(1) 9.8 eV光量子が SiO_2 中の電子のバンド間直接遷移を生じ、その結果 Si-O の結合が切断される。(2) 切断された酸素原子(あるいは分子)は熱エネルギーを得て、熔融状態にある SiO_2 中を表面に向かって拡散し、表面から脱離する。(3) SiO_2 の表面層にシリコンが析出する。このなかで、(1)の過程に対しては、光量子のエネルギーが重要な役割を果たしている。原子間力顕微鏡による観察結果に基づいて、析出シリコンは球形をしており、その各々は単結晶であると予想している。この予想が正しいとすると、スーパードライブプロセスによって、絶縁体 SiO_2 表面内に多結晶シリコン層を形成できることになる。液晶表示装置の駆動回路として、この回路の作成技術が利用できるかもしれない。

SiO_2 以外でもこのようなスーパードライブプロセスによる表面改質が可能であるのか?という点に興味を持たれる。それに対する答えは「YES」である。いままでに、 Al_2O_3 単結晶や Si_3N_4 薄膜について照射実験を行った。その結果を公表するまでには至っていないが、結合切断を生じることは明かとなっている。その結果については順次報告する予定である。

7. おわりに

SiO_2 に Ar_2 エキシマレーザーを照射すると、 Si-O 結合が切断され、遊離した酸素がサンプル表面から出て行き、その結果シリコンが析出することがわかった。このような現象は Kr_2 エキシ

マレーザーを照射した時には見られなかったことから、このシリコン析出には、 SiO_2 において電子のバンド間遷移の生じることが本質的に必要である。析出したシリコンは球状の結晶となっていることが正しいならば、レーザー照射によって絶縁体 SiO_2 の表面に多結晶シリコン層を形成することが出来たことになる。これは、たとえば液晶駆動回路の作成技術としては大変有用な技術と成り得る。すなわち、いっさい反応ガスを用いない「スーパードライブプロセス」によって、シリコン回路を作成できることになり、レーザーの直接描画によって複雑な回路を作成することが出来ることは、LCD駆動回路のみならず高密度集積回路の製作技術としてもきわめて重要な要素技術となるであろう。本研究によって、真空紫外レーザーを用いることによって、従来の紫外レーザーではできなかったプロセスが実現できることを実証した。このような高エネルギーの真空紫外レーザーを用いたスーパードライブプロセスは、新しい半導体製造プロセスの道をひらくことになるであろう。

謝辞：希ガスエキシマレーザーの開発に関しては大阪大学レーザー核融合研究センター、X線光電子分析は(株)島津製作所、原子間力顕微鏡観察は(株)伯東のお世話になりました。

参 考 文 献

- 1) 例えば、レーザー学会編：レーザープロセッシング (日経技術図書、東京、1990)
- 2) Ch. K. Rhodes (ed) : *Excimer Lasers* (Topics in Applied Physics Vol.30, Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- 3) Y. Takigawa, K. Kurosawa, W. Sasaki, K. Yoshida, E. Fujiwara and Y. Kato : J. Non-Crystal. Solids **116** (1990) 293.
- 4) Y. Takigawa, K. Kurosawa, W. Sasaki, M. Okuda, K. Yoshida, E. Fujiwara, Y. Kato and Y. Inoue : J. Non-Crystal. Solids **125** (1990) 107.
- 5) K. Kurosawa, Y. Takigawa, W. Sasaki, M. Okuda and Y. Inoue : Surf. Science **242** (1991) 475.
- 6) K. Kurosawa, Y. Takigawa, W. Sasaki, M. Katto and Y. Inoue : Jpn. J. Appl. Phys. **30** (1991) 3219.

- 7) 宇理須, 高橋, 内海, 赤澤 : 化学総説 No.12 (1991) p.104.
- 8) 佐々木, 上原, 黒澤, 藤原, 加藤, 山中, 藤田 : レーザー研究 **14** (1986) 391.
- 9) 佐々木, 黒澤 : レーザー研究 **16** (1988) 200.
- 10) K. Kurosawa, W. Sasaki, E. Fujiwara and Y. Kato : IEEE J. Quantum Electron. **24** (1988) 1908.
- 11) K. Kurosawa, Y. Takigawa, W. Sasaki, M. Okuda, E. Fujiwara, K. Yoshida and Y. Kato : IEEE J. Quantum Electron. **27** (1991) 71.
- 12) H. R. Phillip : J. Phys. Chem. Solids **32** (1971) 1935.
- 13) H. R. Phillip : *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. by E. D. Palik (Academic Press, Orlando, 1985) p.749.
- 14) N. Itoh and T. Nakayama : Nucl. Instrum. and Methods **B13** (1986) 550.
- 15) K. Tanimura and N. Itoh : Nucl. Instrum. and Method : **B32** (1988) 211.
- 16) 伊藤 : 物理学最前線17巻, 大槻義彦編 (共立出版, 東京, 1987) p.169.