高輝度放射光SPring-8における半導体材料プロセス研究への期待

奥山 雅則

大阪大学基礎工学研究科物理系専攻機能材料デバイス講座 (〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-3)

Semiconductor Material Processes in Synchrotron Radiation SPring-8

Masanori OKUYAMA

Area of Materials and Device Physics, Department of Physical Science

Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 1-3 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-8531

(Received April 14, 1998)

Material processes related to semiconductor device manufacturing in research project in synchrotron radiation facility, SPring-8, have been discussed. SPring-8 has 61 beamlines including 23 bending magnet beamlines and 38 insertion device beamlines. Soft X-ray beamline in SPring-8 will be available for the material processing near future and has 8-figure undulator which radiates strong polarized soft X-ray in energy range of 0.5-5 keV. Possibilities of the SR research are discussed showing the reported results. Research plans such as SR-CVD, SR-etching, surface modification, SR-ablation and their analyses have been proposed as effective subjects.

Key Words: Synchrotron radiation, Semiconductor process, SPring-8

1. まえがき

産業の米とも呼ばれている半導体デバイスにおいては年々高機能化・高集積化の要求が強くなり、その中でも大きな比重を占めるDRAMは64bits, 256Mbitsから1Gbitsまでload mapに従って着実に製品化がすすんでいる。こういった高機能化・高集積化を実現していくためには原子レベルでの薄膜形成、エッチングや不純物ドーピング等の超微細加工プロセスの低温化、低損傷化、高纯净化が不可欠なポイントとなってきている。現在用いられている加工プロセスは高温処理やプラズマによる高損傷などの問題が多く、それに代わって光励起プロセスが注目されている。光励起プロセスでは、高エネルギーのフォトンが励起源として有効であり、中でも内殻電子による高励起が期待される放射光励起による薄膜形成やエッチングに大きな期待がかかっている。折しも1997年3月26日、西播磨に建設された世界最高の電子加速エネルギー8GeVの放射光施設SPring-8から放射光発生が確認された。これにより材料科学、地球科学、生命科学、医療等の幅広い分野において、高輝度放射光を用いた先端研究に大きな門戸が開けられた。特に上記の半導体材料プロセス技術においても飛躍的發展が促されるものと期待される。さらに、SPring-8で実現される軟X線アンジュレータは従来の放射光源では得られない高輝度、波長選択性や低エミッタンス等の優れた特質を有する。そこで、これを物質の創製・低温合成ある

いは加工に応用し、新たな材料科学分野を形成することが期待される。

上記の半導体材料プロセスに最も関連するのが軟X線CVDビームラインであり、これを利用した実験が開始されようとしている。そこで、本稿では、このビームラインにおける実験ステーションの現状と実施される研究の将来への期待について述べたい。

2. SPring-8と軟X線CVDビームラインの概要

SPring-8では、8GeVまで加速した電子を周長1436mの蓄積リングに閉じ込め、輝度が高く、指向性が良く、幅広いスペクトル領域の放射光を得ることができる。Fig.1に偏向磁石と挿入光源からのBrillianceを示す。(提供：SPring-8)偏向磁石からの光はスペクトル幅が広いが、直線部に挿入されたアンジュレータは物質を非常に化学的に活性化する、より強力な軟X線の発生が可能となり材料プロセスに最適な光源となる。利用するビームラインとしては、偏向磁石からの23本のビームラインと、アンジュレータやウィグラーの挿入光源からの38本のビームラインの計61本ある。一般的用途としては、原子や物質の構造解析や精密分析、化学反応解析や医療診断の研究が多い。

半導体材料プロセス関連ではアンジュレータからの軟X線を利用する軟X線光化学ビームラインが利用できる。このアンジュレータは、これまでの円偏光や楕円偏光を発生

Fig.1 Spectral brilliance of bending magnet and insertion devices in SPring-8.

するものではなく、新たに開発され、電子の軌道が8の字を描くことにより偏光が非常に強く、高調波成分を多く含む。そのため、狙った1つの原子の内殻励起だけを行うのは場合によっては難しくなるが、軟X線の光子エネルギーは0.5から5keVまで磁石位置を調整することにより自由に变化させることができ、輝度も高い。アンジュレータからのビームは放射線防護壁を出てハッチに入り、反射鏡により軟X線光化学あるいは軟X線CVDのビームラインに分けられる。軟X線光化学では、超高分解能分光器による光イオン化/解離反応の研究が行われる。一方、反射鏡で振り分けられたビームはアンジュレータから60-70mに位置する実験ステーションまで運ばれる。この軟X線は、光量を確保するため分光器を通さずに、直接真空容器まで運ばれる。

3. 半導体材料プロセス研究と SPring-8 における計画

3.1 放射光励起を用いた材料プロセス

半導体デバイス作製における重要な材料プロセスとして薄膜形成や微細加工が挙げられるが、これらに大きく影響するのが固体表面近傍における物理、化学反応である。Fig.2に固体表面における種々の相互作用と軟X線のかかわりあいを示している。軟X線が気相の物質に照射されると分解や結合などの化学反応が促進される。上述のようにアンジュレータからのスペクトル幅の狭い軟X線であればエネルギーをチューンすることにより分子中の特定の結合サイトを励起し (Site Selection), 最適の分解反応を選ぶことのできる“分子メス”の働きをさせることができる。また、内殻励起によりガス分子はより小さな分子、原子またはイオンに分解される。例えば、モノシラン SiH_4 に1864 eVの軟X線を照射した場合の光励起解離では、 SiH や SiH_2 等の化合物は少なく、 Si , Si^+ の他、大量の Si^{2+} , Si^{3+} 等の多価イオンが生成される¹⁾。これを利用すれば、 Si の低温エピタキシャルや多結晶成長また水素含有量の少ない Si 酸化膜や窒素化膜の低温成長が可能である。例として、SR光CVDにより $\text{Si}(111)$ 基板上に室温で成長した SiO_2 膜の赤外線透過スペクトルを、 Kr-He 共鳴線ランプおよび D_2 ランプを励起光源とした光CVDによる室温成長の SiO_2 膜とともにFig.3に示す²⁾。ランプやレーザーを用いた光CVDでは 2260cm^{-1} , 880cm^{-1} に Si-H , 3600cm^{-1} に Si-OH による吸収が見られるが、SR励起CVDではこれらの吸収がまったく見られない。これもSR励起では内殻励起により分解反応が高い効率で起こるため水素の取り込みが少なくなったと考えられる。このように内殻励起を含む反応は他よりも効率良く分子を分解することがわかる。 SiH_4 と N_2 を原料ガスとした Si_3N_4 のSRCVDにおいても成長した Si 窒化物中の水素含有が少少ないことが報告されている³⁾。照射部のみに成長がこる選択成長が可能なのは言うまでもない。

固体表面にSRからの軟X線が照射された場合、表面またはバルクの原子が励起され状態の変化がおこる。アモルファスシリコン膜に放射光を照射後アニールを行うと結晶化が促進される。これは放射光によりアモルファスシ

Fig.2 Several phenomena excited by soft X-ray irradiation in gas, surface and solid.

Fig.3 Infrared transmittance spectra of SiO_2 films deposited by photo-CVD using SR, Kr-He resonance lamp and D_2 lamp.

リコン中に非熱的に原子移動がおり、欠陥が生成され、これを中心に結晶化がおこるものと考えられる。放射光照射で導入される欠陥について陽電子寿命が測定され⁴⁾、 γ 線強度の減衰の議論からマイクロボイドのサイズが $8\text{\AA}^3$ から $15\text{\AA}^3$ に増加したものと考えられている。表面は、また、軟X線照射によりその化学的性質を大きく変化させることが期待される。レーザー光照射ではあるが、弗素樹脂の表面疎水性を親水性に変え接着力の飛躍的向上も報告されている。また、表面付近に不純物原子を含む物質を置いて軟X線を照射すれば低温でのドーピングも可能になるであろう。

さらに固体表面からは軟X線励起による原子の離脱も起こり、これによりエッチングや、アブレーションによる薄膜成長が期待される。エッチングでは、非常に硬度が高く加工しにくいダイヤモンドやSiCが容易に加工される。また、エミッタンスが小さく透過性がよいことを利用したLIGAプロセスも注目される。この方法により非常にアス

ペクト比が大きく、数百 μm の深さまで真直ぐにカットできるので、マイクロマシンやマイクロセンサへの応用が期待されている。アブレーションもCVDと並んでSR利用で期待される薄膜作製法である。Fig.4にSRアンジュレータからの軟X線を用いたアブレーション装置の1つの例を示す。アンジュレータ光は直接または凹面鏡で絞られてターゲットに照射され、蒸発、昇華した種が基板上で反応、堆積して薄膜を形成する。薄膜作製が困難であるとされていたテフロンが、最近、SRアブレーションにより非常に高速に薄膜作製されることが報告された⁵⁾。Fig.5に成長速度の光子密度依存性を示す。成長速度は光子密度とともに増加し、特にターゲット温度が 200°C の時 $200\text{\AA}/\text{sec}$ にも達した。

3.2 SPring-8における研究計画

上記の観点からSPring-8において期待される研究課題は以下のように考えられる。

1) 高品質機能性材料薄膜の成長

Si, ダイヤモンド, SiO_2 , Si_3N_4 , ZnO, PbTiO_3 , $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, Al, W 等の応用範囲の広い機能性材料での高品質薄膜を種々の基板上に低温で得る。例えば液晶ディスプレイの高性能化においては、ガラス基板上に薄膜のFETアレイや駆動用素子を作ることが望まれているが、これは結晶性の良いSiを低温で成長させなければならない。そこでSiのCVD反応時に適切に選択された軟X線照射で生ずる内殻励起によって原料ガス(SiH_4)を気相で選択的に解離し表面反応の促進を行うことで成長温度の低温化を計り、高品質薄膜の低温成長を目指す。また、マイクロビームを固体ターゲットに照射するSRアブレーションによる成膜への応用を可能にする。

2) 機能性材料のエッチングによる微細加工

超高集積回路用材料をはじめ、ダイヤモンドやセラミックスなどの切削困難な機能性材料を微細加工する。そこで平行性の良いダイレクトビームを用いたLIGAプロセスやマイクロビームによる微細加工により実用的なマイクロマシンの製作を可能にする。

3) 材料改質と不純物ドーピング

アモルファスシリコンやセラミックにSR光を照射し、表

Fig.4 SR-ablation system.

Fig.5 Deposition rate of PTFE film as a function of beam current.

面やバルクを改質し、その結晶性、導電性等の性質を改良する。また、半導体や誘電体に不純物を堆積させてやり、あるいは気相で供給しながらSR光照射してドーピングを低温で行う。

4) 成膜や加工における反応機構の解明

上述のような軟X線CVDや加工の反応機構の解明は、新たな機能性材料の設計や作製手法の指針を得るために極めて重要である。また、反応機構を解明することは、薄膜作製や加工の制御性を高めるために有用である。そこで気相で解離生成した活性種や基板表面での励起種の種類やエネルギー状態をその場観測し、反応制御の条件を明らかにする。

4. 実験ステーションの概要

実験ステーションでは薄膜作製、材料改質やエッチングなどを行うとともに、反応素過程の解析や形成膜の評価は種々の手法を駆使して行いたい。具体的には、光照射によって物質の組成と構造がどのように変化したかをその場で計測する。反応を光で制御するためには、多くの物理パラメータ(励起光エネルギー、フォトン数、試料温度、反応ガス圧力、流量など)を変化させ、望みの反応が得られる条件を探さなければならない。これには膜の元素組成・構造をすでに確立された手法で簡便に測定できる以下の実験システムを想定している。

1) 反応装置

実験装置概念図をFig.6に示す。装置は超高真空対応の反応チャンバ、解析チャンバ、差圧排気装置から構成される。試料は精密に位置制御ができるように微動機構付きのホルダー上に設置し、冷却、加熱を可能としている。アブレーションや励起強度を変化させるため、マイクロビーム用楕円体ミラーチャンバを設けたい。反応チャンバ、解析チャンバ間は精密位置制御可能なオリフィスで仕切られている。反応チャンバの光源側には差圧排気を行い、低真空下でのプロセス実験を可能としている。分析チャンバにおいて、組成・構造についてのその場観察が可能な構成としたい。

2) 計測装置

照射により反応した表面での種々の分析をその場観測を含めて行いたい。元素組成変化をするために、2次元位置分解能のある光電子分光装置(オージェ電子分光装置あるいはX線光電子分光装置)を設置したい。また洗滌後の表面清浄化状態の確認および形成された膜の結晶性評価のため、高速電子線回折装置(RHEED)を用いたい。これらは、光化学反応した表面状態の基本的な情報(膜組成、構造)を得るために重要で、その場で反応実験の条件設定にフィードバックされなければならない。また、光化学反応で得られる多くの興味ある物質は大気中での酸化などにより著しく変化することがある。従って、SR光励起CVD実験にはこれら装置は反応装置に併設されることが望ましい。また、照射領域近傍では温度変化が著しいため、これ

Fig.6 Experimental station in soft X-ray CVD beamline.

を観測するために温度情報が得られるカメラを用意したい。表面微細構造分析のためプローブ顕微鏡も併設したい。さらに、反応検出のために必要な差圧排気型質量分析装置、レーザー誘起蛍光装置、オプティカルマルチチャンネル分光計などが反応チャンバと適宜連結できる構成としておく。

5. おわりに

以上のようにSPring-8において期待される半導体材料プロセス研究について述べた。これらの研究を進める軟X線CVDビームラインは建設中で、近々稼働することにはなっているが、実験ステーションの整備や初期調整が必要である。また、上記の装置、特に分析装置は付随していないものが多く、今後設置されるよう強く期待している。ここで述べた研究計画は実際に実験できる状況に達するには、ま

だかなりの時間を要すると考えられる。また、実際に実験ステーションに持ち込める材料としては、毒性、爆発性、可燃性等の危険性のないものに限られており、当面は固体照射や大気放出可能なガス等に限られざるを得ない。しかし、なんといっても素晴らしいSR光源利用が実現するのであるから、なんとしても優れた成果を上げられるよう精進したいと考えている。

参考文献

- 1) 上田 潔, 佐藤 幸紀: 放射光 **1** No. 2 (1988) 1.
- 2) M. Okuyama, M. Nakamura, and Y. Hamakawa: Solid State Electronics **33** (1990) 149.
- 3) H. Kyuragi and T. Urisu: J. Appl. Phys. **61** (5) (1987) 2035.
- 4) F. Satoh, Y. Hirano, H. Kitajima, R. Suzuki, T. Motooka, J. Chikawa, and K. Takizawa: Optoelectronics **11** (1996) 43.
- 5) T. Katoh and Y. Zhang: Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 865.

レーザーワード

SRアブレーション (synchrotron radiation ablation)

放射光 (Synchrotron Radiation: SR) をターゲットに照射し、昇華、蒸発させて薄膜を作製する方法。レーザーアブレーション (laser ablation または pulsed laser ablation) では、高強度の数~数十nsのレーザー光パルスを集光してターゲットの極表面のみを励起、超高温にして蒸発、昇華させるのであるが、本方法では、SRからの高エネルギーの軟X線を物

体に照射し、高励起の分子、原子、イオン (多価を含む) にして基板上に堆積して薄膜を形成することにより薄膜形成温度の低減化、新物質の創製が期待されている。テフロンで試みられ、通常より1桁高い成長速度が得られ、他の物質の薄膜形成が期待されている。 (奥山 雅則)

リソグラフィ (lithography)

美術の世界でリトグラフとも呼ばれ、元々は石版画を意味する言葉である。ギリシャ語の石を意味するリトス (lithos) から名づけられた。現在のエレクトロニクスにおいては半導体ウエハの上に塗布されたレジストにLSIのパターンを焼き付ける技術を言う。半導体におけるリソグラフィ技術の中で、現在の主流は光を用いてマスクパターンをウエハ上に転写するフォトリソグラフィであ

る。LSIの微細化、高集積化とともにリソグラフィ技術は量産性を有しながら精密性、微細性に優れたものが要求される。そこで将来は光に代ってより波長の短い紫外線や電子ビーム、あるいはX線を用いて、より微細なパターンをウエハ上に描こうという研究が世界でなされている。

(斎藤 徳郎)