真空紫外光源の開発とその応用 Vacuum ultraviolet light sources and applications

窪寺 昌一 (宮崎大学地域共同研究センター)、横谷 篤至 (宮崎大学工学部)
河仲 準二 (日本原子力研究所関西研究所)、竹添 法隆 (ウシオ電機(株))

Shoichi Kubodera (Miyazaki University), Atsushi Yokotani (Miyazaki University),
Junji Kawanka (Kansai Establishment, JAERI), Noritaka Takezoe (Ushio Inc.)

1. はじめに

希ガスエキシマ分子は、電磁波の波長が 200 nm より短い真空紫外域で効率よく発光する分子のひとつであることは古くから知られている [1]。レーザー発振が確認されている希ガスエキシマの遷移の中心波長は Ar_2 , Kr_2 , Xe_2 でそれぞれ 126 nm, 147 nm, 172 nm である。また Ne_2 からの自然放光も 80 nm 付近で確認されている。 Ne_2 の波長を除きこれらの発光波長は透過光学素子が使用できる波長域であり真空紫外光を応用に供する上で重要である。

遷移波長が真空紫外域にあるということは光量子的に見ると光子エネルギーが高い (6 eV 以上) ということであり、この光子エネルギーはほとんど全ての物質の化学結合エネルギーの値より大きな値となっている。これにより光量子と物質の表面との相互作用の結果、量子的な化学結合の切断といった現象を観測することが出来る。一方、この波長領域の光を古典的な波と考えた場合、真空紫外レーザーはサブミクロン程度の超微細加工に適しており、次々世代のリソグラフィ用光源としても候補に挙がっている。

電子ビームを用いての希ガスエキシマレーザーの開発は 70 年代より行われてきており [2]、希ガスエキシマ生成機構についても現在までに十分な知見が得られている [3]。また高強度の希ガスエキシマレーザーによる物質プロセスの先駆的な研究も行われてきている [4]。

一方インコヒーレントな真空紫外光源の開発も応用を目的として盛んに進められてきている。特に無声放電を利用した希ガスエキシマランプ [5] やホローカソード電極による希ガスエキシマ光源 [6]、さらに最近ではプラズマディスプレイのための希ガスの共鳴線の発光特性にも興味を持たれている。

我々はこれまでにいくつかのインコヒーレントな希ガスエキシマ光源の開発を行ってきた。無声放電 (誘電体バリア放電) 励起による希ガスエキシマランプでは従来の希ガスエキシマに加えて ArKr , KrXe のような新しい希ガスヘテロエキシマを同定した [7]。さらにこの励起法によるエキシマランプを用いて TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を光分解し良質の石英膜を生成する光 CVD を提案し、これを実証した [8]。パルスガスジェット放電では超音速ガスジェットで生成される希ガスダイマーを衝突励起することにより希ガスエキシマを生成する効率良いプロセスを提案、実証し、発光効率が 20% にも及ぶ疑似点光源ランプを開発した [9]。最近では超短パルスレーザーにより希ガスを光電界電離し、よく制御されたプラズマからの Ar_2 エキシマ発光を観測している [10]。

本講演では宮崎大学で開発を行ってきた真空紫外光源につ

いての最新の成果を述べるとともに、それらの光源を用いた最新の応用成果である光 CVD、光洗浄プロセスについて述べる。

2. コヒーレント真空紫外光源

これまで希ガスエキシマでレーザー動作が確認されているのは大強度電子ビーム励起方式を用いたものに限られていた。電子ビーム励起による希ガスエキシマ生成キネティクスの深い理解の結果、波長 126 nm においてピーク出力 16 MW という世界最高の出力を得ている [11]。

励起方式を電子ビームから自己持続放電方式に移行することはレーザーの応用、利用率という観点からも重要であり、これまでこの励起方式による希ガスエキシマレーザーの実現にむけて多くの時間と労力が費やされてきた [12]。希ガスエキシマレーザーは、遷移の誘導放出断面積が小さく、レーザー発振に必要な小信号利得を得にくいいため、レーザー発振には高いエキシマ数密度 (10^{14} cm^{-3} 程度) を生成しなければならない。また、希ガスエキシマの主な生成機構は、励起単位の希ガス原子 1 個と基底単位の希ガス原子 2 個による 3 体衝突である。この 3 体衝突によるエキシマ生成速度はガス圧の 2 乗に比例するため、高密度のエキシマを生成するためには、高ガス圧下で希ガスを励起しなければならない。そこで希ガスエキシマレーザーを放電励起で発振させるには高ガス圧下で安定なグロー放電を得るということが不可欠となる。しかしながら自己持続放電を単一希ガス数気圧程度の高圧力で維持することは技術的には非常に困難である。また真空紫外域において高い反射率ならびに損傷しきい値を持つ誘電体多層膜鏡の作成も困難であった。我々は放電装置、回路、レーザーガスの扱いに関して改良を加え、Kr ガス 10 気圧において安定な自己持続放電を得ることに成功した。さらに Kr_2 レーザーの発振波長 148 nm についての光共振器を構成することにより小型の放電励起装置によりレーザー発振を確認した [13]。

実験装置図の詳細は参考文献 [13] に詳述している。レーザー管内には一対の電極と 102 本の予備電離ピンが配置されている。電極長は 110 cm、電極間隔は 5 mm に設定した。共振器は内部鏡とし、出力鏡、反射鏡とも波長 148 nm における反射率は 85% で、出力鏡には同波長において透過率 6% を持たせている。共振器長は 135 cm である。レーザー管内の高圧 Kr ガスは 2 枚の MgF_2 窓によって封じた。

励起放電回路は紫外自動予備電離の容量移行型を用いた。1 次コンデンサ、2 次コンデンサの容量はそれぞれ 150 nF、127 nF であり、電圧波形より求められた 2 次側回路のインダ

クタンスの値は 10 nH であった。放電のインピーダンスは 1 Ω 程度であった。ギャップスイッチにはミッドプレーン型を用いた。

放電部からの発光はソーラーブラインドの光電子増倍管を取り付けた真空紫外分光器を用いて検出した。検出装置の分解能は 0.4 nm (半値) であった。光電子増倍管からの信号はオシロスコープを用いて観測し、これに接続されたコンピュータによりデータの解析を行った。

図 1 に光共振器を組まない場合に波長 148 nm の発光強度をガス圧に対してプロットしたものを示す。ガス圧 8 気圧ならびに 9 気圧のときの典型的な時間分解波形も合わせて示している。発光強度はガス圧の 2 乗に比例して増加した。このことは前述した 3 体衝突反応を反映したものである。特筆すべきは Kr 圧 9 気圧まで安定な自己持続放電が得られたことである。このことは特に予備電離の改良、電極間距離の最適化、レーザー管内の不純物の低減の結果と考えている。

図 2 に異なる充電電圧での Kr₂ 発光強度を示している。ここではレーザー発振を実現するために光共振器を構成して測定を行った。時刻ゼロ付近のスパイクはスイッチングにより生ずるノイズである。Kr 圧 10 気圧において充電電圧 27~31 kV の間で安定な放電が得られた。このとき放電内に投入されたパワー密度は 20 MWcm⁻² 程度と見積もられた。充電電圧が 29 kV を超えると波長 148 nm の発光強度は急激に約 10 倍近くに増加するしきい値的な挙動を示した。また充電電圧 29 kV のとき発光のパルス幅 2.6 μ s、立ち上がり時間 1.2 μ s であったものが、31 kV ではそれぞれ 0.4 μ s、0.4 μ s に減少した。

図 3 は発光スペクトルの狭帯域化の様子を表している。充電電圧が 29 kV で 4.0 nm (半値) であったスペクトル幅は 31 kV では 0.5 nm (半値) まで狭帯域化された。因みに共振器を組まない自然放出光での半値幅は 13 nm と測定されている。スペクトルの狭帯域化ならびに充電電圧に対する急激な発光強度の増加からレーザー発振を確認した。真空中に配置した焦電型のエネルギーメーターを用いたレーザーエネルギー測定により波長 148 nm において 最大エネルギー 150 μ J を得た。(なお、このエネルギーメーターは波長 148 nm においては保証されていない。波長 193 nm の値から外挿した表面の吸収率を考慮するとこの値以上にエネルギーが出ている可能性がある)

3. インコヒーレント真空紫外光源

無声放電 (あるいは誘電体バリア放電) 励起によるエキシマランプは小型で操作性が高く、また発光形態の自由度も高いことから種々の応用に適している。このエキシマランプを用いたプロセス応用は次節で詳述する。ここでは、希ガス中のレーザー生成プラズマからのインコヒーレントな真空紫外発光を用いて固体結晶の透過吸収特性を測定した例を述べる。

これまで真空紫外域での光学素子の透過吸収測定のための分光光源としては、重水素ランプが広く用いられてきた。また時間と予算が可能ならば高輝度のシンクロトロン放射光 (部分コヒーレント光であるが) も応用には有効な光源である。パルスレーザーを希ガス中に集光照射することによって生ずる自己ブレイクダウンプラズマを用いる真空紫外発光光源は、これらの既存の光源と相補的に利用される可能性を持つ

ている。この光源はプラズマ生成用レーザーの時間的空間的特性 (発光時間、発光体のサイズ、繰り返し率等) に準じた光源となることが示されており [14]、希ガスを用いると真空紫外域で連続スペクトルを発生することが知られている [15]。ターゲットを用いたレーザー生成プラズマ光源と比較してもスペクトル域を 10 eV 以下に限定すればむしろデブリの影響がないことから、本装置の実用性は高いと考えられる。

これまでこのレーザー生成プラズマを真空紫外光源として同波長域に吸収を持つアルカリハライド分子の時間分解吸収分光を行い、共有結合ポテンシャルの精密な同定に成功している [16]。本研究ではこの光源を固体媒質に応用し、真空紫外域でレーザー発振が報告されている Nd:LaF₃ 結晶の透過吸収特性を測定した。

図 4 に実験装置の概略を示す。装置構成はプラズマ生成用レーザーとプラズマ生成用希ガスチャンバならびにサンプルホルダー、発光を検出する分光器、検出器からなっている。希ガスチャンバには希ガス (He, Ne, Ar) を 1 気圧程度封入した。そこに 10 Hz で動作する Q スイッチ YAG レーザー (波長 1.06 μ m) を 10¹¹ Wcm⁻² 程度の強度で集光し、プラズマを発生させた。分光器の入射スリット手前にサンプルを配置し、サンプルの吸収透過特性を測定した。分光器は高真空としているので、希ガスチャンバとの間は MgF₂ 窓で仕切っている。検出器にはこの波長域で感度を増加させるための CsI を塗布したマイクロチャンネルプレート (MCP) を用いており、これにより通常はサンプル時間 1 秒以下で測定が終了する。

図 5 に Ar を希ガスとして用いた場合の典型的な発光スペクトルを示す。Ar 圧力は 1 気圧で、レーザーの集光強度は 1.9 x 10¹¹ Wcm⁻² であった。これらの値は最適化されている。観測されたスペクトルの短波長側は上述した MgF₂ 窓のカットオフにより制限されており、長波長側は MCP の感度により制限されている。細い方のスペクトルは MCP の感度特性で補正したスペクトル形状であり、長波長側にむけて発光強度が増加する発光スペクトルとなっている。波長域 120 nm から 200 nm において連続スペクトルが得られていることが大きな特徴であり、分光光源として用いるのには適している。ナノ秒レーザーで生成されるプラズマはレーザーエネルギーとの結合がよく、光学的に十分に濃い状態と考えられることからプラズマを近似的に黒体と扱うことができ [14]、これにより連続発光が得られたと考えている。不純物を完全に除去することはできず、窒素の原子線が観測されているが、この不純物を含めてのスペクトル強度の安定性は $\pm 5\%$ であった。これはプラズマ生成用レーザーの出力変動を反映している。波長域 120~180 nm において積分された発光出力は 8.4 kW と見積もられた。またこの波長域での光源のパルス幅は 30 ns (半値) であり、時間分解測定にも十分に対応できる値となった。この出力値は重水素ランプの μ W レベルと比べて十分に大きなものであり、またスペクトル形状も連続であることから光量を必要とする吸収透過測定にはより優れた光源となると考えている。

この光源を用いて波長 172 nm 近辺で発振が報告されている 0.1%Nd:LaF₃ 結晶の透過吸収特性の測定を行った。LaF₃ 結晶の特性は古くから定性的には調べられているが [17]、最近のレーザー発振の報告でも結晶の定常的な吸収係数については報告がない。図 6 に測定された透過スペクトルを示す。サンプル

長が0.91 mmと5.0 mmの2種類について測定を行った。共に波長172-174 nmにおいて透過スペクトルはピークを示し、その半値は13 nmから20 nm程度であった。ピークの透過波長における結晶の吸収係数は 1.4 cm^{-1} と見積もられた。これらの結果をもとに現在 Kr_2 レーザーを励起光源とした Nd:LaF_3 の真空紫外レーザー発振に向けての研究を進めている。

4. 真空紫外光を用いた光プロセス

一般にレーザーは短波長のもののほど発振させることが困難になるが、量子力学的な反応をひきおこす効率が高くなり、新しい応用分野が展開できる可能性が高いため、開発が期待されている。我々は前述の真空紫外領域のレーザー光源の開発を行うとともに、それと併行して応用分野の開発を行っている。ここでは、インコヒーレントな希ガスエキシマランプを用いた真空紫外領域の光プロセス応用技術について、真空紫外光CVDによる半導体層間絶縁膜作成技術の開発と真空紫外光による半導体ウェハー洗浄技術の開発に大別して述べる。

真空紫外領域の光源として、最近開発されたエキシマランプを用いて、半導体絶縁膜生成技術を開発した[8,18]。実験装置を図7に示す。波長126 nm (Ar_2)、146 nm (Kr_2)、172 nm (Xe_2)、222 nm (KrCl)、308 nm (XeCl)の5種類のランプ(照度2~10 mWcm^{-2})を用いてTEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を原料に石英膜の作製を試みた。Si基板を用い、チャンバーに約1 Torrの圧力となるようTEOSを導入し、約30分真空紫外光を照射した後のFT-IRスペクトルを図8に示す。波長172 nm以下のランプで石英質の膜ができていることが判る。これらのランプのうちもっとも不純物混入量が少なく、堆積速度が速く、なおかつ表面の滑らかな膜がえられた Xe_2 ランプについて8インチウェハーが処理できるプロトタイプ実験機を作製し、L18と呼ばれる実験計画法にしたがって基板温度、ランプ照度、原料ガス圧力/流量、添加ガス種/流量などの要因が膜生成速度にあたる影響について測定を行った。その結果、基板温度が低く室温に近いほど、ランプ照度が高いほど堆積速度が速くなることがわかった。これらの条件を最適化することで、現在、室温、照度50 Wcm^{-2} において、約30 nmmin^{-1} の堆積速度が得られている。図9にテストパターンに堆積させた薄膜の断面SEM写真の例を示す。絶縁特性試験の結果、1 MVcm^{-1} 以下の印加電圧に対し、リーク電流 10^{-12} A以下と、実用上十分な特性を有していることが判った。

光CVD技術と同じく、エキシマランプの真空紫外光による有機物分解効果を利用した半導体ウェハーの洗浄技術の開発を行った。サンプルとして3 cm角のシリコン基板にPMMAを約650 nmの厚さスピンコートしたものを用いた。図7と類似の装置で光源としてヘッドオン型 Xe_2 エキシマランプ(ウシオ電機製:波長172 nm)を使用し、テーバー付六角柱筒状のアルミ製ライトガイドによりサンプル上の照度を5~20 mWcm^{-2} と変化させた。照射時間を30、60、180、600秒と変え、基板温度は室温で、アルゴン1 Torr雰囲気中にて実験を行った。エリブソメーターにより膜厚を測定し、ランプ照射前の膜厚から引くことで分解除去量を割り出し、分解除去速度を求めた。

結果を図10に示す。分解除去速度は 1 cm^2 あたり

30~60 ngsec^{-1} となった。また基板温度を200℃にすると分解速度は約100倍に早くなることもわかった。一般的にクラス10程度のクリーンルーム内に放置した6インチウェハーには約40 ng前後の有機不純物が付着しているとされているので、本方法により1秒以下の照射で完全分解できる計算となる。

次に、図11に示す装置を作製し、実際に使用されている6インチウェハーに対して従来法($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ による湿式洗浄)との比較実験を行なった。サンプルとしてクラス10のクリーンルーム内に約10日間放置したSiウェハーに対し、5分間の湿式洗浄と、真空紫外光洗浄を行った。光洗浄の条件は、 N_2 0.38 Torr 雰囲気、基板温度は室温と200℃、照射時間は1分とした。評価にはTD-GC-Massをもちいた残留有機物量測定およびICテストデバイスによる破壊寿命測定を行った。

TD-GC-Mass分析結果を図12に示す。室温においてもウェハー工場内で行われている湿式洗浄と同等の残留有機物となっていることがわかる。MOS-ICの絶縁破壊強度測定でも湿式洗浄と同等のデバイス寿命が達成できることがわかった。

5. まとめ

宮崎大学で開発された真空紫外光源ならびにそれらを用いた新しい応用について述べた。

①放電励起による Kr_2 レーザー発振の成功

これまで有効な光源がなかった波長域での実用性の高い真空紫外光源として発展が期待できる。また同様の技術により波長126 nmの Ar_2 レーザーの実証に向けても研究を進めている。

②レーザープラズマ真空紫外連続スペクトル光源

簡便な装置構成により、この波長域で有用となる光学素子の特性測定に用いられることを示した。特に今後、①の真空紫外放電レーザーに使用され需要が増加すると予想される光学素子の特性評価に威力を発揮すると考えている。

③エキシマランプによる光CVD技術の開発

TEOSを真空紫外光で光分解し石英薄膜を生成する新しい光CVDプロセス技術を確立し、既存の石英薄膜作成技術に匹敵する特性を得た。

④エキシマランプによる光洗浄

真空紫外光によりウェハー表面の有機物分解を行い、こちらから従来の湿式洗浄と同等かそれ以上の効果があることを確認した。酸、アルカリ等を用いない光洗浄はこれからの循環型社会に適した技術として有望である。

参考文献

- [1] 例えば Y. Tanaka, *J. Opt. Soc. Am.* **45**, 710 (1955).
- [2] 例えば M. V. McCusker, "The rare gas excimers" in "Excimer Lasers" (Springer, New York, 1984).
- [3] 例えば D. J. Eckstrom, et al., *J. Appl. Phys.* **64**, 1691 (1988).
- [4] M. Ohmukai, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1062 (1993).
- [5] B. Eliasson, et al., *Appl. Phys. B* **46**, 299 (1988).
- [6] A. El-Habachi, et al., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 885 (1998).
- [7] S. Kubodera, et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 452 (1996).
- [8] A. Yokotani, et al., *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1399 (1996).
- [9] K. Mitsuhashi, et al., *Opt. Lett.* **20**, 2423 (1995). J. Kawanaka, et al., *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **1**, 852 (1995).
- [10] S. Kubodera, et al., *Opt. Commun.* **182**, 407 (2000).

- [11] Y. Uehara, et al., *Opt. Lett.* **9**, 539 (1984).
 [12] 例えば T. Sakurai, et al., *J. Phys. D* **20**, 709 (1987).
 [13] T. Shirai, et al., *Proc. SPIE* (in press, 2001).
 [14] 例えば T. P. Hughes, "Plasmas and Laser Light" (Adam Hilger, UK, 1975).
 [15] P. Laporte, et al., *Opt. Lett.* **12**, 987 (1987).
 [16] S. Kubodera, et al., *J. Chem. Phys.* **92**, 5867 (1990).
 [17] W. S. Heaps, et al., *Phys. Rev. B* **13**, 94 (1976).
 [18] A. Yokotani, et al., *Nonlinear Opt.* **22**, 465 (1999).

図4 実験装置図

図1 Kr_2 発光強度の Kr 圧力依存性

図2 充電電圧の増加による Kr_2 発光強度の発展

図3 Kr_2 レーザースペクトルの狭帯域化

図5 Ar プラズマからの連続スペクトル発光

図6 Nd:LaF_3 結晶の真空紫外透過特性

図7 エキシマランプを用いた光CVD実験装置

図8 得られた薄膜のFT-IR スペクトル

図9 作製した膜断面のSEM写真

図10 Xeエキシマランプによる有機物分解除去速度

図11 6インチウェハー洗浄実験装置

図12 各種洗浄前後のウェハー上の残留有機物量