特集

放射光による応用加工技術の現状と将来

放射光化学反応によるナノレベル・エピタキシャル成長*

内海 裕一^{**}, 服部 正^{**}

内海 裕一

Nano-order Epitaxial Groth Using Synchrotron Radiation Excited Chemical Reaction*

by UTSUMI Yuichi^{**} and HATTORI Tadashi^{**}

キーワード マイクロシステム, LIGA, 放射光, 光化学反応, ナノ加工, エピタキシャル成長, 選択成長

1. はじめに

ナノレベルの加工, 即ち分子を数十個から数百個ずつ加工対象物上で除去したり付着させる加工を実現するひとつの方法として, 表面化学反応を利用する方法がある. 機械加工によってもナノレベル加工はもちろん可能であるが, これは強制的に物質を剥ぎ取る方法であり, 表面化学反応を用いる方法は原子, 分子間の結合を順次外してゆくために, 速度は前者と比較して劣るが, 物質が本来持っている性質を利用した自己整合性の高い秩序立った方法といえる. 表面化学反応は, 多くの場合, 表面の状態に強く依存するが, これが逆に加工の自己停止機能をアップし, ナノレベル即ち, 分子のモノレイヤーレベルの加工が可能となる. 表面化学反応による加工は従来はほとんどが熱反応を用いているが, 反応の場をナノ領域に限定するには加工の観点から熱反応は不都合といえる. 即ち熱はオン・オフが瞬時に制御できないために加工精度を低下させ, 場合によっては熱拡散によって被加工物の本来必要とする性質を変えてしまうことさえある. 特にさまざまな材料が複雑に集積されているエレクトロニクスデバイスにおいては, デバイスのサイズがナノレベルに近づくほど, 熱による材料の相互拡散の影響は致命的なものとなる. 一方熱に変わる高い効率の反応励起方法としてプラズマの利用が一般化している. これは非常に有効な方法であるが, やはりデバイスのサイズがナノレベルに近づく, 加工の際の表面欠陥の影響が無視できない. このように, エレクトロニクスデバイスの高速化, 高機能化に対応した, ナノレベルの加工制御性を有し, かつ電気的特性に対するダメージの少ない低温微細加工プロセスが長く求められ続けているが, いまだに実現されていない.

一方そういったプロセスの有力候補として光プロセス^{1, 2)}が古くから研究されてきた. しかし従来の紫外ラプやレーザー等の励起光源は, エネルギーが多くの反応ガスのイオン化エネルギーより低いため, 分子の電子励起が効率良く行われず, 主に熱による反応での加工を脱し切れていない. 一方, 放射光は反応ガス分子の内殻電子まで励起しうる高いエネルギーを有し, 気相分子および表面吸着種を直接分解しうるため, 表面反応優位の低ダメージなプロセスが可能である. また反応が光でオン・オフできるために制御性が良く, 常温近くで加工ができるために材料への熱的影響もない. 実際に内殻電子励起の緩和過程がもたらす特異なプロセス特性が次々と観察され, そのプロセス応用として, エッチング, 薄膜成長, ドーピング, 表面改質等の各種半導体プロセスに対する放射光の有効性が確認されてきた³⁻⁵⁾. ここでは, 薄膜, 特にSiのエピタキシャル成長を取り上げ, ナノ加工法としての可能性について概説する.

2. 放射光励起によるシリコンエピタキシャル成長

紫外線励起によるSiエピタキシャル成長については, これまで放電ランプやエキシマレーザを用いた報告がなされており^{1, 2)}, 成長速度の促進等に効果があるとされている. 励起源として放射光を用いた場合は, 反応ガスの直接光解離が起こると同時に, 基板表面から数百 nm 以内の固相部分まで励起されるため, 同様な効果がより顕著な形で見られることが期待される.

図1に, 放射光励起による薄膜形成に用いられている装置の例を示す⁶⁾. 基本構成は, ガスソース分子線エピタキシャル成長 (MBE: Molecular Beam Epitaxy) 用の超真空槽 (背圧: $\sim 5 \times 10^{-10}$ Torr) と放射光を蓄積リングから取りだすための差動排気ビームラインから構成されている装置は複数の真空槽 (①試料導入, ②試料前処理,

*原稿受付 平成14年2月1日

** 姫路工業大学 Himeji Institute of Technology

図1 放射光励起エピタキシャル成長装置の例⁴⁾

図2 エピタキシャル膜成長速度の基板温度依存性

③反応, ④分析) で構成されており, 蓄積リングの真空度保持のために反応槽と蓄積リングの間には, 差動排気によって8桁程度の真空度差を設けている. Siのエピタキシャル成長は, 反応槽にジシランガス等のシラン系反応ガスを導入し, これを所定温度に設定したSi基板の近傍で連続的に励起することによって行っている. 放射光の照射方向は, 基板に対して垂直にして基板も励起する方法, 基板に平行として気相分子のみ励起する方法とがある.

図2にSiの放射光励起エピタキシャル成長の典型的な成長速度の温度依存性を示す(実線). 比較のために照射を行わない場合(すなわち熱成長)の結果も示す(破線). Si薄膜はこの温度領域ですべて2×1構造のRHEEDパターンを示し, エピタキシャル成長であることが確認されている. 400°C以上では, 温度依存性が大きく放射光照射の有/無しによる成長速度の差も小さい. この領域の温度依存性は, シラン系ガスを用いたガスソースMBE法や超高真空CVD法で報告されている典型的な温度依存性と同種の形状を示し, この温度領域では, 放射光照射下でも, 熱成長の寄与が大きいことを示している. 具体的に活性化エネルギーを求めてみると, 600°C以上の高温領域では, 7.5kcal/molであり, 反応ガスとして用いたジシランの解離吸着の活性化エネルギー(6.3kcal/mol)に近い

Si(100) substrate
Si₂H₆ 2×10⁻⁵ Torr

40 °C

annealed at 500 °C

図3 Si エピタキシャル膜のRHEED像(基板温度40°C, ジシラン圧力3×10⁻⁵ Torr)

値を示す. この温度領域では水素の表面被覆率はほぼ0であり, 水素の脱離も十分進んでいるため, ジシランの解離吸着が反応律速になっていると考えられる. 600~400°C以下の領域では放射光照射の効果が顕著になってくる. この領域では, 表面に水素が吸着するようになり, これが脱離しないとエピタキシャル成長が進まないため, 水素脱離が成長の律速となる. ただし, この領域の活性化エネルギーは36kcal/molで, 水素の熱脱離の活性化エネルギー(47kcal/mol)より低い. これは熱脱離以外に, 放射光による水素の光刺激脱離, および光解離種による水素の引抜き反応等の, 光過程に基づく水素脱離が起こるためと予想されている. 水素の熱脱離量は低温ほど低下するので相対的に光反応の寄与は大きくなる. 次に, 基板温度40~600°Cの領域における成長速度の温度依存性について着目する. ここでは水素脱離による表面反応が律速となっているが, 成長速度依存性の変化点(約400°C, 500°C)より低い領域では成長速度の温度依存性はほとんどない. すなわち熱によってSi膜は成長せずに,

光反応のみで成長が進む。光反応の素過程としては主に、①気相もしくは表面吸着分子の直接光解離および解離生成種による水素引き抜き反応、および②表面末端 Si-H 結合からの水素原子の光刺激脱離の2つが挙げられる。この低温領域は、光反応によりエピタキシャル成長が行われるため、原理的には室温でもエピタキシャル成長が見られるはずである。実際、図3上の RHEED 像に示すように、基板温度 40℃、ジシラン圧力 3×10^{-5} Torr の条件で Si 基板上にエピタキシャル膜が形成された（成長速度は約 0.1 Å/min）⁷⁾。ここで図下の RHEED 像は図上の表面を 500 度でアニールした結果であり、 2×1 パターンが見られることから良好なエピタキシャル成長が確認できる。以上のように、ジシランを放射光で連続的に励起することによって誘起される化学反応を利用し Si 基板上にエピタキシャル成長を行うことにより、熟成長の起こらない低温領域でナノレベルの膜厚制御性を有するエピタキシャル成長が可能である。

3. 表面励起反応と気相励起反応

放射光励起による光反応は、気相中と基板表面の両方で起こる。それぞれにおける反応の成長速度に対する寄与は成長膜の基板面内方向に対する膜厚分布を測定することによって大まかに見積もることができる。図4は各基板温度における Si エピタキシャル膜の膜厚分布を示したものである。図中波線は放射光の強度分布である。400℃ 以上では、分布はビーム強度分布と比較して広い裾を有しており、この裾レベルの温度依存性を調べてみると、放射光励起エピタキシャル成長が、①熱成長、②光励起による表面反応、③光励起による気相反応から成ることが分かる。②は光照射部のみに起こり、表面吸着分子の直接光解離とそれに続く水素原子の脱離による Si-H 結合の解離によって反応が進む。③は図4の裾部分から①と②を差し引いた部分であり、純粋に光によるもので、ジシラン圧力が一定であれば温度にかかわらず一定の値を示す。③では気相中の光解離で生成された SiH_x 活性種による反応（例えば水素の引き抜き反応など）で成長が進む。基板温度 200℃ 以下では成長は完全に無視し得るため、光照射領域外部の裾の部分は光による気相励起反応のみ（③）による成長速度の分布を示していることとなる。放射光の光路中で生成した活性種が基板の任意の位置に到達する割合を求め、基板上の活性種の密度分布を求めることにより、気相励起反応による基板上の成長速度分布を 1 次近似的に求めることができる^{8, 9)}。これは成長のジシラン圧力においては、ジシラン分子の平均自由行程は 100 cm 以上となり、気相中で生成したラジカルやイオン等の活性種は他の活性種やガス分子と衝突することなく基板に到達するため、反応モデルが単純化されることによる。図4の基板温度 200℃ 以下の図のピーク値から③を引いた差が表面励起反応の寄与である。実験的には基板に対して平行に光照射して成長速度を求めることによってこの寄与を見積もる事ができる⁸⁾。このように、表面反応および気相反応の成長速度に対する

図4 Si エピタキシャル膜厚分布の基板温度依存性

図5 Si エピタキシャル膜の断面 TEM 像

寄与を定量的に求めることができる。異なるジシラン圧力で同様に気相励起反応の相対的寄与を見積もった結果、ジシラン圧力が減少するにつれて気相励起反応の相対的寄与は減少することが分かっている。以上のように放射光照射しても温度領域によっては熱成長が優位である場合もあり、純粋な光励起成長が得られるのは約 400℃ 以下の低温領域である。またエピタキシャル成長に寄与する光反応には複数の機構があるため、ドーピング等のより複雑な化学反応系では、成長の制御性を高めるために、包含される複数の反応素過程を切り分けて制御する必要がある。これは前述したように、基板温度と反応圧力を制御することによって可能である。こういった制御は従来の熱やプラズマによる加工方法では全く不可能であった。

さて、気相励起反応の寄与を抑え、放射光励起による表面反応のみによる成長を行うことにより、原子層レベルで膜厚が制御されたエピタキシャル成長が可能となる。図5はジシラン圧力 2×10^{-4} Torr、常温において原子層レベルでエピタキシャル成長して得られた Si 薄膜の断面

TEM 像である。格子像が観察され、良好なエピタキシャル成長が確認された。

4. 完全選択成長

選択エピタキシャル成長は、SiO₂とSiの材料的性質の違いを利用してSi上のみに選択的に成長を行う技術であり、ヘテロバイポーラトランジスタ等の高速デバイスの構造形成に必須な高精度セルフアライン技術として重要である。特にガスソースMBE法による選択成長法^{10, 11)}は、低温成長が可能であり膜厚制御性に優れている。しかし成長の初期に選択性が得られても、成長が進むとSiO₂上にSiが堆積して選択性が破綻するという問題があった。完全な選択性を得るためには、SiO₂表面へのSi原子の吸着を完全に抑えるか、もしくは吸着してしまったSi原子を何らかの方法で除去することが必要である。一方放射光を用いたSiエピタキシャル成長においては、特異な選択成長が見られるが、これはナノレベルの表面反応によって得られている。即ち放射光励起によって誘起される表面反応を、SiO₂表面に吸着したSiの除去に用い、選択性が破綻しない完全な選択成長が実現された¹²⁾。以下簡単のために、放射光を用いた場合の選択成長をSRSEG (Synchrotron Radiation induced SEG)、放射光を用いない場合の選択成長をTSEG (Thermal SEG)と表現する。用

いた試料基板は、SiO₂とSiのパターンが交互に形成されているものを用いている。SRSEGの場合、選択性は光照射部のみ観察されることが特徴的である。次に選択性が破綻、すなわちSiO₂上にSiが核発生するまでの潜伏時間 (IP: Incubation Period) をSRSEGとTSEGで比較する。基根温度は750℃、ジシラン圧力は3×10⁻⁵Torrである。Auger スペクトルの時間依存性を調べた結果、TSEGの場合 (図6, a) は92eVのSi (LVV) ピークがSEG開始40分後から現れ、選択性が破綻しているが、SRSEGの場合 (図6, b) は800分経過後でもピークは現れなかった。すなわち選択性が全く破綻しない。以上のことはRHEEDによる表面の結晶構造観察によっても確認できる。このように、SRSEGの場合は、破綻のない完全選択性が得られる (12)。この機構についてやや詳しく述べてみよう。図7はSRSEG (実線) とTSEG (破線) において、潜伏時間の温度依存性を示したものである。TSEGの場合、700℃を境に低温、高温部側で潜伏時間が増加する。これは、低温ほどジシランの解離吸着量が減少するためであり、高温ほどSiO₂の吸着Siによるエッチング (SiO₂(s)+Si(ad)→2SiO(g)↑) が進むためと考えられる¹³⁾。しかし完全選択性は得られない。一方SRSEGの場合、低温部ではTSEGより低い潜伏時間を示す。これはSiO₂表面で放射光による刺激蒸発が起こり、700℃以下では放射光照射による酸素欠損欠陥の蓄積により、SiO₂表面がSi-richになるためである¹⁴⁾。一方700℃以上ではSiO₂表面の化学量論比が保たれる。即ちSiO₂表面はSi-richとならずいつまでも選択性が保たれる。我々は、オージェ電子分光によるSiO₂表面組成の照射時間変化の観察結果から、このことがジシラン導入を行っている場合にも言えることを確認した。すなわち 図7に示すように、700℃以下ではSiO₂表面がSi-richになり、SiO₂表面上のSi核生成点が増大するためにpoly Siが堆積しやすくなり選択性が破れる。一方、700℃以上ではSiO₂上にはpoly Siが全く堆積せず、完全選択性が得られる。以上示したようにSRSEGの大きな特徴は、選択性が成長時間の長さにか

図6 選択成長時の SiO₂表面のオージェパターンの時間変化 (左: 放射光照射あり 右: 放射光照射無し)

図7 選択成長が保持される時間の基板温度変化 (実線: 放射光照射あり 破線: 放射光照射無し)

図8 Si エピタキシャル膜中の B 取り込み濃度の基板温度依存性 (黒●■: 放射光照射あり ○: 放射光照射無し)

かわらず持続することである。このことは、poly Si 成長の核生成点となる吸着 Si 原子が完全に SiO₂ 表面から除去されていることを意味する。これは放射光を間欠照射しつつ成長を行い潜伏時間の変化を調べることによって確かめられた¹⁵⁾。さらに、SiO₂ 上に吸着した Si 原子の放射光照射による除去は、光反応のみによるものではなく一定の温度依存性を持つ放射光誘起化学反応によるものであることがわかっている。

以上放射光による完全な選択成長もやはり、光励起表面反応、即ち表面の分子層レベルの反応に起因するものであると言える。

5. ホウ素不純物導入 (B ドーピング)

さて、Si 系エピタキシャル成長技術におけるもう一つの試みとして、B の高濃度低温ドーピングについて述べる。ガスソース MBE 法によるドーピング法では、飽和蒸気圧の高い P や As のドーピングが可能である。しかし、プロセスの低温化を考慮した場合、下限は反応ガスの熱分解温度と表面終端した元素の脱離温度で決まってしまう。このため、B などの拡散係数の大きい不純物元素は、ドーピング中にデバイス構造中の他の部分に熱拡散し、デバイスの特性を劣化させるため、不純物元素として利用できない。この低温化の限界は直ちに δ ドーピングや変調ドーピング等を実現する上で必須な、不純物分布の高精度制御に限界があることを示す。このため、不純物の熱拡散距離を抑えるためには、ドーピング温度を低温化する必要がある。放射光励起による低温、高濃度 B ドーピングが試みられた¹⁶⁾。ドーピングは、超高真空チャンバ中に Si ソースのジシランとドーピングガスを流量制御して導入し、同時に基板に対し垂直方向に放射光を照射することによって行った。ドーピングガスにはデカボラン (B₁₀H₁₄) が用いられた。デカボランは熱解離温度が高く安定で、光解離によってドーパント濃度が制御できる。図 8 に本研究で得た B 濃度の温度依存性を示す。450℃ 以上の場合、光照射による B の取り込み率の促進効果が見られる。さらに光照射の有無に関わらず、温度上昇と共に B 濃度は急激に低下する。450℃ 以下の場合には光化学反応のみによって成長が進む。この領域においては B 濃度の温度依存性がほぼ一定であり、デカボランの解離と生成した水素の脱離という一連の素過程が光化学反応によって行われていることを示唆している。ここで注目すべきことは、80℃ という低温においても、高濃度にされた膜が成長していることである。即ち B の導入時の熱拡散が殆ど起こらず、モノレイヤーレベルの急峻な B 導入層が形成しうる可能性を示している。

6. ま と め

ガスソース MBE 装置中に導入したジシランガスを放射光で連続的に励起しながら Si 基板上にエピタキシャル成長を行った結果、40℃ という室温近くの低温でもエピタキシャル成長が可能であることを確認した。また、SiO₂ と

Si 基板間の選択成長を試みた結果、放射光の照射により選択性が永続することが分かった。また 80℃ の低温において、高濃度に B 導入されたエピタキシャル膜が形成され、これらの殆どが光励起によってナノレベルの空間領域で誘起される表面反応がもたらすことを説明した。

放射光エネルギーを利用したエピタキシャル成長は、日本で始められ³⁻⁸⁾、Si 系半導体や化合物系半導体、金属材料等において多くの試みがなされて来た。これまでに明らかとなった特徴は、1) 常温で成長が可能なこと、2) 顕著な空間、材料、波長選択性があること、3) 照射領域で結晶性が向上するなどの改質効果が認められること等である。これらの特性は、将来のナノプロセスに対する放射光利用のひとつの可能性を示唆するものである¹⁷⁾。しかし実際のプロセスに応用可能な有効なナノレベル加工を実現するためには、吸着種の直接光解離や光刺激脱離等の表面反応の効率を格段にアップして行くことが必須である。またエッチング、薄膜形成、改質といった加工の種類を順次、同じ雰囲気中で切り替えるというように、ナノ加工で実際にモノを作ってゆくには、反応の制御性を追求しなくてはならない。このためには、1 プロセスに包含される複数の光反応素過程を、励起エネルギーを変えるなどして単独に分けて制御することも一手段である。さらには、立体的なマイクロ構造体を形成する方法として有効な LIGA プロセスへの応用等、他の加工方法とのハイブリッド的な応用を広く探っていくことも重要となろう。

参 考 文 献

- 1) M. Kumagawa, H. Sunami, T. Terasaki and J. Nishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. 7, 1332, 1968.
- 2) S. Nishida, M. Konagai and K. Takahashi, J. Appl. Phys. 58, 1427, 1985.
- 3) H. Kyuragi and T. Urisu, J. Appl. Phys. 61, 2035, 1986.
- 4) Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, J. Vac. Sci. Technol. B 9, 2507, 1991.
- 5) H. Akazawa, Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, Appl. Phys. Lett. 57, 2302, 1990.
- 6) Y. Utsumi, J. Takahashi, H. Akazawa and T. Urisu, Jpn. J. Appl. Phys. 30, 3195, 1991.
- 7) 内海, 赤沢, 応用物理 63, 390, 1994.
- 8) Y. Utsumi, Optoelectronics, 11 (1), 23-42, 1996.
- 9) T. H. Wood, J. C. White and B. A. Thacker, Appl. Phys. Lett. 42, 408, 1983.
- 10) H. Hirayama, T. Tsumi and N. Aizaki, Appl. Phys. Lett. 52, 2242, 1988.
- 11) K. Aketgawa, T. Tatsumi and J. Sakai, Appl. Phys. Lett. 59, 1735, 1991.
- 12) Y. Utsumi, H. Akazawa, M. Nagase, T. Urisu and I. Kawashima, Appl. Phys. Lett. 62, 1647, 1993.
- 13) M. Tabe, Jpn. J. Appl. Phys. 21, 534, 1982.
- 14) H. Akazawa, M. Nagase and T. Utsumi, Nucl. Instr. And Meth. B91, 644, 1994.
- 15) Y. Utsumi and H. Akazawa, J. Appl. Phys., 77 (5), 2211-2213, 1995.
- 16) Y. Utsumi, and H. Akazawa, Appl. Phys. Lett. 62, 1647, 1993.
- 17) Y. Utsumi, H. Mekaru, and T. Hattori, Transactions of Japan Material Research Society of Japan, 26 [2], 763-766 (2001)