

Title	シンクロトロン放射光照射によるAlの熱CVD反応制御 に関する研究
Author(s)	上杉, 文彦
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3075301
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

シンクロトロン放射光照射によるAlの熱CVD反応制御に関する研究

Synchrotron Radiation Induced Reaction Control of Al CVD

上杉 文彦
 日本電気(株)
 マイクロエレクトロニクス研究所
 LSI基礎研究部

Fumihiko Uesugi NEC Corporation Microelectronics Research Laboratories LSI Basic Research Laboratory

(1994年1月)

本論文は大阪大学に学位請求論文として提出された。

概要

コンピューターや通信技術、及びこれらの融合によって、巨大な情報ネットワ ークで結ばれたギガビット社会と呼ばれる高度情報化社会の到来が予測されてい る。この社会の実現のためには、情報処理や通信の高機能化、高速化が要求され、 半導体デバイスの微細化によるLSI(大規模集積回路)の一層の集積度の向上 が図られる必要がある。高性能なLSIの製造には数多くのプロセス工程と高度 な微細加工技術が必要であり、製造コストを増大させる原因となっている。そこ で、高性能化をはかると同時に、開発効率の向上や低コストプロセス開発が必要 になってきた。工程数を低減できるLSIの設計技術や新プロセス技術の研究、 および、プロセス中の反応を深く理解してプロセス研究・開発の効率化をはかる プロセスサイエンスが必要になってきている。

本論文では、工程数を削減でき、しかもデバイスの設計自由度の大きな新プロ セス技術として研究されてきた光プロセスの分野において、光化学反応の励起用 光源としてシンクロトロン放射光(SR)を用いたAl-CVDの研究について 報告する。特に、SR照射によって熱CVD反応の抑制や誘起といった制御がで きる現象を新しく見いだしたこと、これの発現機構がSR励起表面光化学反応に よって形成される原子層オーダの表面修飾層の作用によること、さらに、この修 飾層の作用を決める要因は基板表面の状態、温度、及び、励起光エネルギーであ ることを明らかにする。また、これらの要因を制御することによって同一基板上 で熱CVD反応の抑制や誘起の作用を任意に生じさせることが可能なことを示す。 さらに、この現象を用いたレジストレス直接パターニング技術への応用の検討と その展望について述べる。

本論文は8章から構成されており、その内容は以下の通りである。

第1章では、光プロセスの研究背景、プロセス用光源としてのSRの特徴について述べ、Alの熱CVDにSRを利用する目的と意義について明確にする。

第2章では、SRを用いたプロセス研究のために、高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設に建設した、表面光化学研究用のビームラインBL-9Bと反応 装置の特徴について述べる。

第3章では、SR照射によってAlの熱CVD反応を制御できるという新たに

見いだした現象について述べる。化学的に活性なSi表面上ではCVD反応が抑 制され、不活性なSiO2表面上では、逆に誘起される。これらの抑制・誘起の現 象は、SR照射部での表面光化学反応で形成される原子層オーダの表面修飾層の 作用で発現することを明らかにする。また、この現象を利用して、レジストレス の直接パターン転写が可能なことを示す。

第4章では、表面修飾層の作用が、これを構成する元素の電子状態によって決まることを示す。さらに、この電子状態は基板表面に敏感であることを明らかにする。

第5章では、SR励起表面光化学反応によって形成される修飾層の作用が、照 射する光エネルギーによって異なることを示す。CVDの抑制効果は内殻電子励 起領域の光によって顕著に発現すること、および、誘起効果の発現には価電子励 起領域の光が有効であることを明らかにする。

第6章では、SR励起表面光化学反応によって形成される修飾層の作用が、これを形成する基板温度に敏感であることを示す。これは修飾層を構成する元素の 電子状態が基板温度によって変化することによってもたらされるためであることを明らかにする。

第7章では、第4章、第5章、および、第6章で明らかにしたように、CVD 反応に対する修飾層の作用の仕方を決める3つの要因である基板表面、励起光エ ネルギー、基板温度を制御することによって、同一基板上でもCVD反応を抑制 したり誘起できることを示す。

第8章では、第3章から第7章までの研究結果を総括すると共に、本研究結果 に基づくSR励起表面光修飾CVDと命名したCVD方法の特徴と将来の展望に ついて述べる。 目次

第1章 序論	(1~14)
1.1 研究の背景	1
1.2 励起光源としてのシンクロトロン放射光	4
1.3 シンクロトロン放射光励起プロセス	6
1.4 研究の目的	8
1.5 論文の構成	8
第1章参考文献	9
第2章 シンクロトロン放射光照射実験用ビームラインと	
反応装置	(15~33)
2.1 はじめに	1 5
2.2 放射光実験施設の概要	1 5
2.3 ビームライン構成	19
2.4 ビームラインのインターロックシステム	21
2.5 ガス供給・処理システム	23

 2.6
 分光器の分光特性
 24

 2.7
 反応装置
 26

 2.8
 照射実験
 30

 第2章参考文献
 33

第	3	章		シ	ンクロトロン放射光照射によるCVD反応の制御効果(34~5	55)
	3	•	1		はじめに	34
	3	•	2		Si表面上でのシンクロトロン放射光照射による	
					CVD反応の抑制効果	35
	3	•	3		SiOឧ表面上でのシンクロトロン放射光照射による	
					CVD反応の誘起効果	43
	3	•	4		レジストレス直接パターン転写	50
	3	•	5		まとめ	52

 第4章 シンクロトロン放射光励起表面光化学反応のケミカルシフト分析 (56~63)

 4.1
 はじめに

 56

 4.2
 ケミカルシフト分析によるCVD反応制御の機構解明

 56

 4.3
 CVDの反応制御過程

 60

 4.4
 まとめ

 62

 第4章参考文献

第5章 シンクロトロン放射光励起表面光化学反応の光エネルギー依存性

5.	1	はじめに	64
5.	2	反応抑制効果の光エネルギー依存性	64
5.	3	反応誘起効果の光エネルギー依存性	68
5.	4	まとめ	71
第5章参考文献			71

第6章 シンクロトロン放射光照射によるCVD反応制御効果の温度依存性

 $(73 \sim 90)$ 6.1 はじめに 73 6.2 Si表面上でのCVD反応抑制効果、及び、CVD速度の 温度依存性 73 6.3 抑制効果の温度依存性の発現機構 75 6.4 CVD速度の温度依存性の発現機構 79 6.5 SiO₂表面上でのCVD反応誘起効果の温度依存性 85 6.6 誘起効果の温度依存性発現機構 85 6.7 ±20 89 第6章参考文献 90

 $(64 \sim 72)$

第7章 同	司一基板上でのCVD反応抑制 • 誘起効果の発現制御	♥ (91~99)
7.1	はじめに	91
7.2	水素終端、及び、基板温度によるSi表面の化学液	舌性度の
	制御	92
7.3	水素終端Si表面上でのCVD反応制御の光エネパ	/ギー
	依存性	94
7.4	水素終端Si表面上での抑制・誘起効果の発現制御	96
7.5	まとめ	99
第7章3	診考文献	99
第8章 新	古論	(100~105)
8.1	本論文の総括	100
8.2	今後の展開	102
第8章参	診考文献	104
謝辞		106

研究業績リスト

108

第1章 序論

1.1 研究の背景

コンピューターの性能が向上し、通信技術と融合することによって高度情報化 社会が誕生しつつある。この社会では、従来の音声を伝える64kbps(キロ ビット/秒)の回線伝送速度を基本とするのではなく、映像を双方向に伝送する ものであり、光ファイバーと通信衛星によって結合された巨大な情報ネットワー クになるものと予測されている。このネットワークによって通信と放送が融合し た新たな情報社会が構築されると考えられている。TVやHDTVの画像伝送の 必要性から、数百MbpsからGbpsの大容量の回線、情報処理装置が望まれ ている。それゆえに、このような情報社会はギガビット社会と呼ばれることがあ る。¹⁾

このような社会を実現するためには、一層の情報処理や通信の高速化、高性能 化、高機能化が必要である。これを実現する基になるのは低消費電力、高速のL SI(大規模集積回路)であり、設計ルール0.1~0.18μmの1G DRA Mであるといわれる。現在、MOSトランジスタについては、CMOS、nMO S、pMOSといった単体で、0.1μmのゲート長のものが原理実証されつつあ る。²⁻⁵⁾

ところが、これら半導体デバイスを高集積化してLSIを製造しようとすると、 1Gよりも設計ルールの緩い、64Mから256Mへ集積度を上げようとする時 点で、既に、0.35~0.25μ mレベルの微細パターン形成やコンタクト配線 形成などのプロセス技術において様々な困難に直面している。これまで、LSI の高性能化を最優先事項として、工程数の増加や高度なプロセス技術の導入によ って製造コストの上昇があっても、量産ラインでのTAT(Turn Around Time) 短縮や大量生産によるコスト低減で対処してきた。しかし、プロセスの複雑化や 工程数の増大とプロセスコストの増加などを量産ラインの努力だけでは吸収でき なくなってきた。

そこで、LSIの高性能化をはかりつつ、同時に、開発効率の向上や低コスト 化プロセスの研究・開発が必要になってきた。つまり、従来プロセス技術の延命 か、それとも新技術を導入するかの選択や、プロセスインテグレーション、新材

-1-

料の導入、新構造の設計、プロセスシミュレーション技術の利用といったプロセ スサイドからの研究・開発、または、回路技術の向上をはじめとするLSIの設 計技術やCADなどによる設計自動化の研究・開発を行い、高性能LSI開発の TAT短縮と低コストプロセス実現を目指している。さらに、プロセス中の反応 について従来以上に深く理解し、その知見をプロセス設計にフィードバックする ことによって、プロセス開発のTAT短縮が必要になってきている。この意味に おいて、プロセスに関連した反応研究の重要性が増しており、プロセスサイエン スと呼べる研究分野の進展と拡充が望まれている。

このような状況において、レーザやランプを用いる光プロセス技術が新プロセ ス技術として期待され研究されている。その理由は、この技術が良好な空間選択 性をもって光を照射できること、および、光エネルギーで誘起される化学反応に よって従来に無いプロセスを期待できることにある。

空間選択的な光照射の特長は、直接パターン化した成膜やエッチングなどのプロセスが可能になるので、従来のレジスト・露光・剝離などの工程が不用になることにある。そのため、1979年にT.F.Deutschらによってレーザを用いた局所的な金属CVD (Chemical Vapor Deposition)が発表されて以降、⁶⁾数多くの研究が報告されている。⁷⁻⁹⁾これらの光プロセスによるCVDでは、反応を誘起する光源の作用によってレーザCVDと光CVD (Photo-chemical Vapor Deposition)の2つに大別できる。

レーザCVDは集束レーザ光を用いて基板表面を局所的に加熱することによっ て選択的に熱CVDを誘起するものである。この研究の始まった比較的初期にpo ly-Si、Mo、Wの直接描画の研究が行われ、ついで、Al、Au等を対象に した研究が行われた。^{1@-19)}これらの研究は、開発段階のLSIの配線修正によ るTAT (Turn Around Time)の短縮やカスタムLSIの配線形成などへの応用 を目指して研究が進められ、^{1@.14)}生産ラインでの使用を目指して装置開発も行 われてきた。^{16.20)}

これらのレーザCVDに対して、光CVDは原料ガスを光化学的に分解して、 照射部に選択的にCVDを誘起するものである。この技術はレーザCVDと同様 にレジストレスであるのでプロセス工程を短縮できる特長を持っているが、その 他にも非熱的な光化学反応を用いることに由来する特長も持っている。つまり、

光エネルギーによる選択的な反応誘起、低温成長、低損傷等の特長である。その ためLSI製造工程に新たな進展をもたらすものと期待され、研究の初期には、 Cd、W、Moなどの金属材料の直接パターニングの研究が、KrFやArFな どのエキシマレーザ、Ar⁺レーザの第2高調波光等の紫外領域の光を用いて行わ れた。11-13.21-23) これらの金属はLSI用の材料として重要であるが、さらに 重要な物に配線材料としてのAIがある。この金属のCVD用原料として、これ までTMA (trimethylaluminum) やTIBA (triisobutylaluminum) が用いら れ、直接描画や直接パターニングの研究が行われてきた。24-27)最近、蒸気圧が 高く、取扱いが容易な有機金属材料としてDMAH(dimethylaluminum hydride) が合成され、これを用いた研究が行われるようになった。²⁸⁻³⁴⁾これらの研究の うち文献 [25] ~ [27] 、 [33] 、 [34] では、紫外線励起による表面 光化学反応によって、Si、SiО₂等の表面に吸着させたTIBA、DMAH分 子を分解してCVDを生じさせるための核をパターニングし、その後、核の部分 にだけAlを熱CVDで成長させる方法が報告されている。このようなCVD方 法は、光イニシエーション法または光核形成法と呼ばれ、表面の化学的な活性度 を変化させることによって同一基板上での選択成長を実現する方法として工業的 観点から興味が持たれているだけでなく、吸着分子の光化学反応によって表面の 化学的性質を変えられるという現象、および、その機構といった学術的観点から も興味が持たれている。しかし、これまで表面光化学反応によって形成される核 の素性、この核によって熱CVDが誘起される機構についての理解は充分には進 んでいない。

一方、熱CVDによる基板全面にわたるAlの成長は、取扱い易いDMAHが 合成されたこと、および、LSIの微細化に伴ってAl配線の形成における問題 点が顕在化してきたために研究が進められている。現在のLSI製造工程では、 Al膜はスパッタリングによって成膜されているが、LSIの微細化によって良 好なステップカバレージの成膜や微細なビアホールへの埋め込みが困難になって きている。これらの問題の原因は、高真空中でスパッタリングされたAl原子の 平均自由行程が成膜表面の凹凸のサイズよりも長いために、Al原子がこの凹凸 によってブロックされるためであると考えられている。これを解決するために、 凹凸があっても原料ガスが充分に入っていけるCVDによる成膜技術が望まれて いる。これまでに、DMAHを原料とするCVDの研究が行われており、Si SiО2上での選択CVD、ブランケットCVD、および、これら両CVD方法を 切り換えるCVD方法も実現されている。³⁵⁻⁴³⁾このような選択成長とブランケ ット成長の切り替えは、CVD前に基板のTi含有水溶液への浸漬³⁸⁾や水素プラ ズマ暴露^{48.41)}等の基板処理によって実現されている。これらの前処理によって 表面の化学的な活性度を変化させ、成長様式を変化させていると考えられている。 しかし、先に述べた光化学反応による表面の化学的性質の改変と同様に、その機 構については不明な点が多い。

1.2 励起光源としてのシンクロトロン放射光

前節で述べたように、光CVDの分野でも熱CVDの分野でも表面反応の制御 が重要であると考えられる。このような表面反応の制御を効率よく行うには、反 応の第1段階としての表面またはCVDガスの効率的な励起が必要であると考え られる。この観点から従来のエキシマレーザや紫外線ランプなどの光源を見ると、 真空紫外(VUV)領域に大きく広がる吸収断面積の裾を励起している場合が多 く、効率的に励起しているとは言い難い。

これに対してシンクロトロン放射光(SR)は、X線領域にピークを持ち、X 線から遠赤外線までの広いエネルギー範囲に分布した連続スペクトルを持つ。つ まり、SRのスペクトル分布は表面やガス分子の吸収断面積を十分にカバーして いることになる。したがって、SRは表面反応の制御を効率よく行うのに適した 光源と考えられる。

SRは、光速に近い早さを持った電子や陽電子が磁場の中を通過してローレン ツカによって運動方向が曲げられるとき、その加速度運動によって発生する光で ある。SRの発生原理と基本的な物理量の導出はJ. Schwingerによって明らかに されている。⁴⁴⁾ ビーム電流1mAあたり、立体角1mrad²あたり、波長幅 Δ $\lambda / \lambda = 1$ %あたり、毎秒軌道水平面内に放射される光子数(輝度; brilliance) は次式で与えられることが知られている。⁴⁵⁾

d³N/dtdλdω=3. 46x10⁴γ²F (1−1) ζζζ

 $F (\lambda / \lambda_{c}) = (\lambda_{c} / \lambda)^{2} [K_{2/3} (\lambda_{c} / 2\lambda)]^{2}$

γ=E/m₈c²; 電子のローレンツ因子
 λ_o=4πρ/3γ³; 臨界波長
 K_{2/3}; 変形ベッセル函数
 m₈; 電子の静止質量
 E;電子の運動エネルギー
 ρ; 電子の軌道半径

また、函数F(λ / λ_o)は、図1-1に示されるように、λ / λ_oに対して滑ら かな形状を持つ函数である。Eとρは各放射光実験施設のストレージリングによ って異なる値を持つ。しかし、式(1-1)の函数形状は函数Fによって決まり、 この函数はλ_oによって規格化されているので、どのストレージリングでも函数F は同じである。米国のNBSでは絶対強度測定を誤差2~3%で測定し、実際の 観測値が式(1-1)で得られる値と等しいことを確かめており、この式の正し さが検証されている。^{46.47)}



図1-1 函数F (λ / λ_o) の λ / λ_o 依存性

SRの特徴は、大まかには以下のようにまとめられる。

- (1) X線から遠赤外にわたる広いエネルギー領域でのなめらかな連続スペク トルを持ち、ピークはX線領域にある。
- (2) 高輝度で、VUV~X線領域では実用的な代替え光源がない。
- (3) 指向性が強く準平行光であり、広がり角は1/r程度である。
- (4) 軌道面上で直線偏光である。軌道面からの角度分布を持つ部分では円偏 光成分を持つ。

(5) パルス光である。

これらの特徴は、光プロセス用光源として魅力的なものである。(1)と(2) の特徴は、材料の光吸収断面積が大きなVUV~X線領域で、分光器を用いるこ とで所望の光エネルギーを選択できることを可能にする。(3)の特徴は光源か ら離れた所でもビームの発散によるSR強度の減少が少ないので有限の開口を有 する光学系に大きなパワーを供給できる。また、平行性とマスクの回折によるパ ターンぼけが小さいので、微細パターン転写を可能にすると考えられる。(4) の特徴は、VUV~X線領域では可視光領域における偏光子が使えないので重要 な性質である。直線偏光の利用によって表面への分子の吸着や脱離の機構を探る ことが可能になる。また、円偏光の利用によって磁気量子数が関与する原子や分 子の光電子のスピン偏極の測定が可能になる。(5)の特徴は、化学反応の機構 を理解する上で有用である。表面からの脱離物を飛行時間法によって調べたり、 反応時間の時定数測定などが可能になる。つまり、SRは光プロセスの光源とし て有用であると同時に、プロセス中の反応を理解する上でも有効な特徴を兼ね備 えている。

1.3 シンクロトロン放射光励起プロセス

前節で述べたようにSRはプロセス用光源として有用な特徴を多く備えている。 SRを用いることによって光プロセスに新たな進展をもたらすのではないかとい う期待のもとに、5~6年前からシンクロトロン放射光(SR)を用いた研究が 行われている。⁴⁸⁻⁵⁵⁾

SRを光プロセスの光源として用いた最初の研究はNTT(当時の日本電信電 話公社電気通信研究所)によって行われた。⁴⁸⁾従来の紫外線領域の光による分解 が困難なSiH₄とN₂を原料ガスとして、約1keV以下の白色光の照射による SiHN膜の成長を報告した。また、光エッチングが困難だと言われていたC膜 のO₂ガスを用いたエッチングも実証された。これは、SRの高エネルギー光とい う特徴を活かして、光CVDや光エッチングを実証したことに意義があると考え られる。この報告を契機として、高エネルギー光によるガス分子の高効率な励起 や分解反応を利用し、特定のラジカルの生成によるa-C膜の成長⁴⁹⁾、高純度の SiO₂膜成長^{5a)}、MoやWの低温成膜^{51,52)}に関する研究が行われた。また、 SRの短波長性を活かし、レジストレス直接パターニング時のマスクの回折効果 を低減してサブμmのエッチングパターンを形成できることが示された。⁵³⁾また、 低温でのB成膜と加熱拡散によってSiのごく表面だけにBをドーピングできる ことも示された。⁵⁴⁻⁵⁶⁾

このような研究が進む中で、SRのような高エネルギー光の照射によって表面 吸着種や基板構成物質を脱離させる現象をプロセスに応用しようとする研究もは じまった。H₂ガスを用いたSi表面の光クリーニング⁵⁷⁾、SiO₂の光励起蒸散 ⁵⁸⁾、CaF₂やSrF₂のガスを用いない光エッチング⁵⁹⁾、Siエピタキシャル 成長中の表面H原子の脱離による成長温度の低温化⁶⁰⁾、超伝導材料のO原子脱離 による特性制御の試み、⁶¹⁾プロセスの基礎情報を得るために水素終端されたSi 表面からのイオン脱離の観測⁶²⁾、などがある。

一方、こうしたSR励起プロセスの進展にともなって、SR励起による分子の 解離ダイナミックスの研究も盛んになり、SiH₄^{63.64)}をはじめⅢ族やⅣ族の元 素を中心金属とする有機金属分子⁶⁵⁻⁷³⁾などの内殻電子励起後の解離で生成され るイオンについて調べられている。SiH₄の場合は、中心のSi原子の深い内殻 を励起するにつれて解離度の高いSiイオンが測定され、SR励起によって効率 良く解離反応が生じていることが分かった。ところが、有機金属分子の場合は、 中心金属原子の励起による炭化水素基の解離反応は複雑で、SiH₄の場合のよう には単純ではなく、今後の解明が望まれている。

このように、SRの特徴を活かしたプロセスは、光プロセスの1分野を形成しつつあり、有用性の検証、新規な現象の探索とそれの応用、および、反応機構の理解といった技術的側面と学術的側面とが絡み合って進展しつつあるといえる。

-7-

1.4 研究の目的

1.2と1.3節で述べたように、SRは、従来用いられてきたエキシマレー ザや紫外線ランプなどの紫外線領域の光源よりも多くの特徴を持っており、新た な光プロセスの進展をもたらすものと期待されてる。一方、LSIの研究開発に おいて、配線形成技術はキーテクノロジーの1つであり、CVDによるAlの成 膜が望まれている。そこで、配線材料として重要なAlのCVDへのSR励起プ ロセスの適用を試みた。

本研究の目的は、SR励起Al-CVDによるAlの直接パターン転写の可能 性を検討し、CVD反応におけるSRの役割を明らかにすること、および、VU V~X線領域での波長選択CVDをおこない、光エネルギー依存性を明らかにし て、内殻電子励起反応と価電子励起反応の差の有無を明らかにすることである。 また、本研究によるSR励起CVD方法の特長と今後の展望を明らかにする。

1.5 論文の構成

本論文は本章を含めて8章から構成されており、内容は以下のとうりである。 第1章では、光プロセスの研究背景、プロセス用光源としてのSRの特徴につ いて延べ、Alの熱CVDにSRを利用する目的と意義を明らかにする。

第2章では、SRを用いたプロセス研究のために、高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設に建設した、表面光化学研究用のビームラインBL-9Bと反応 装置について述べる。

第3章では、SR照射によってAlの熱CVD反応を制御できるという新たに 見いだした現象について述べる。化学的に活性なSi表面上ではCVD反応が抑 制され、不活性なSiO2表面上では、逆に誘起される。これらの抑制・誘起の現 象は、SR照射部での表面光化学反応で形成される原子層オーダの表面修飾層の 作用で発現することを明らかにする。また、この現象を利用して、レジストレス の直接パターン転写が可能なことを示す。

第4章では、表面修飾層の作用が、これを構成する元素の電子状態によって決 まることを示す。さらに、この電子状態は基板表面に敏感であることを明らかに する。

第5章では、SR励起表面光化学反応によって形成される修飾層の作用が、照

射する光エネルギーによって異なることを示す。CVDの抑制効果は内殻電子励 起領域の光によって顕著に発現すること、および、誘起効果の発現には価電子励 起領域の光が有効であることを明らかにする。

第6章では、SR励起表面光化学反応によって形成される修飾層の作用が、これを形成する基板温度に敏感であることを示す。これは修飾層を構成する元素の 電子状態が基板温度によって変化することによってもたらされるためであること を明らかにする。

第7章では、第4章、第5章、および、第6章で明らかにしたように、CVD 反応に対する修飾層の作用の仕方を決める3つの要因である基板表面、励起光エ ネルギー、基板温度を制御することによって、同一基板上でもCVD反応を抑制 したり誘起できることを示す。

第8章では、第3章から第7章までの研究結果を総括すると共に、本研究結果 に基づくSR励起表面光修飾CVD法と命名するCVD方法の特徴と将来の展望 について述べる。

第1章参考文献

1)郵政省メディア・ソフト研究会 「ギガビット社会」 三田出版会 (1993).
 2)Y. Taur, S. Cohen, S. Wind, T. Lii, C. Hsu, D. Quinlan, C. Chang,
 D. Buchanan, P. Agnello, Y. Mii, C. Reeves, A. Acovic and V. Kesan,
 1992 International Electron Device Meeting Technical Digest, p.901 (1992).

- 3)K. Lee, R. Yan, D. Jeon, Y. Kim, D. Tennant, E. Westerwick, K. Early,
 G. Chin, M. Morris, R. Johnson, T. Liu, R. Kistler, A. Voshchenkov,
 R. Swartz and A. Ourmazd, 1992 International Electron Device Meeting
 Technical Digest, p.1013 (1992).
- 4)M. Saito, T. Yoshitomi, M. Ono, Y. Akasaka, H. Nii, S. Matsuda,
 H. Momose, Y. Katsumata, Y. Ushiku and H. Imai, 1992 International Electron Device Meeting Technical Digest, p.897 (1992).

5)T. Mizuno, A. Toriumi, M. Iwase, M. Takahashi, H. Niiyama, M. Fukumoto

-9-

and M. Yoshimi, 1992 International Electron Device Meeting Technical Digest, p.897 (1992).

- 6)T. F. Deutsch, D. J. Ehrlich and R. M. Osgood, Jr., Appl. Phys. Lett., <u>35</u>, 175 (1979).
- 7)D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr. and T. F. Deutsch, IEEE J. Quantum Electron., <u>QE-16</u>, 1233 (1980) and references therein.
- 8)D. J. Ehrlich and J. Y. Tsao, J. Vac. Sci. Technol. B, <u>1</u>, 969 (1983) and references therein.
- 9)Y. Horiike, IEICE Trans. Electrons., <u>E-76C</u>, 32 (1993).
- 10)D. J. Ehrlich, J. Y. Tsao, D. J. Silversmith, J. H. Sedlacek,
 R. W. Mountain and W. S. Graber, IEEE Electron Device Lett., <u>EDL-5</u>,
 32 (1984).
- 11)H. Yokoyama, F. Uesugi, S. Kishida and K. Washio, Appl. Phys., <u>A37</u>, 25 (1985).
- 12)F. Uesugi, H. Yokoyama and S. Kishida, Extended Abstracts of the 17th Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1985, 193 (1985).
- 13)F. Uesugi, Y. Morishige, T. Shinzawa and S. Kishida, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., <u>101</u>, 61 (1987).
- 14)S. Kishida, Y. Morishige, F. Uesugi, H. Yokayama, T. Mizuno,S. Masuda and K.Matsumoto, Technical Digest, CLEO'87 paper FD6.
- 15)Y. Morishige, S. Kitamura and S. Kishida, Appl. Surf. Sci., <u>46</u>, 108 (1990).
- 16)F. Uesugi and Y. Morishige, United States Patent, #4873413 (Oct. 10, 1989).
- 17)T. Cacouris, G. Scelsi, P. Shaw, R. Scarmozzino and R. M. Osgood, Appl. Phys. Lett., <u>52</u>, 1865 (1988).
- 18)G. Q. Zang, T. Szorenyi and D. Bauerle, J. Appl. Phys., <u>62</u>, 673 (1987).
- 19)M. Jubber, J. I. B. Wilson, J. L. Davidoson, P. A. Fernie and

-10-

P. John, Appl. Phys. Lett., <u>55</u>, 1477 (1989).

20) 村上、吉野、尾野間、鈴木、望月、 NEC 技報、<u>42</u>, 72 (1989).

- 21)D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr. and T. F. Deutsch, Appl. Phys. Lett., <u>38</u>, 946 (1981).
- 22)Y. Rytz-Froidevaux, R. P. Salathe, H. H. Gilgen and H. P. Weber, Appl. Phys. A, <u>27</u>, 133 (1982).
- 23)J. Y. Tsao, D. J. Ehrlich, D. J. Silversmith and R. W. Mountain, IEEE Electron Device Lett., <u>EDL-3</u>, 164 (1982).
- 24)D. J. Ehrlich and R. M. Osgood Jr., Chem. Phys. Lett., <u>79</u>, 381 (1981).
- 25)J. Y. Tsao and D. J. Ehrich, Appl. Phys. Lett., 45, 617 (1984).
- 26)G. S. Higashi and C. G. Fleming, Appl. Phys. Lett., <u>48</u>, 1051 (1986).
- 27)G. E. Blonder, G. S. Higashi and C. G. Fleming, Appl. Phys. Lett., 50, 766 (1987).
- 28)T. Cacouris, G. Scelsi, P. Shaw, R. Scarmozzio and R. M. Osgood, Jr., Appl. Phys. Lett., <u>52</u>, 1865 (1988).
- 29)M. Hanabusa, K. Hayakawa, A. Oikawa and K. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., <u>27</u>, L1392 (1988).
- 30)M. Hanabusa, A. Oikawa and Peng Ying Cai, J. Appl. Phys., <u>66</u>, 3268 (1989).
- 31)G. S. Higashi, Appl. Surf. Sci., <u>43</u>, 6 (1989).
- 32)K. Sahara, H. Ouchi and M. Hanabusa, Jpn. J. Appl. Phys., <u>30</u>, 1545 (1991).
- 33)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzio and R. M. Osgood, Jr., Appl. Phys. Lett., <u>58</u>, 1178 (1991).
- 34)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzio and R. M. Osgood, Jr., J. Vac. Sci. and Technol. B., <u>10</u>, 1167 (1992).
- 35)T. Shinzawa, K. Sugai, S. Kishida and H. Okabayashi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. VLSI V, p.377 (1990).
- 36)H. Kawamoto, H. Sakaue, S. Takehiro and Y. Horiike, Jpn. J. Appl.

-11-

Phys., 29, L2657 (1990).

- 37)K.Tsubouchi, K. Masu, N. Shigeeda, T. Matano, Y. Hiura and
 N. Mikoshiba, Appl. Phys. Lett., <u>57</u>, 1221 (1991).
- 38)K. Sugai, T. Shinzawa, S. Kishida and H. Okabayashi, Digest of Papers 1991 4th Micro Process Conference, p.206 (1991).
- 39)T. Shinzawa, F. Uesugi, I. Nishiyama, K. Sugai, S. Kishida and
 H. Okabayashi, Advanced Metallization for ULSI Applications, Japan Conference, Tokyo, 1991, p.17 (1991).
- 40)K.Tsubouchi and K. Masu, J. Vac. Sci. Technol. A, <u>10</u>, 856 (1992).
- 41)K.Tsubouchi, K. Masu and S. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., <u>32</u>, 278 (1993).
- 42)R. A. Levy, M. L. Green and P. K. Gallagher, J. Electrochem. Soc., <u>131</u>, 2175 (1984).
- 43)T. Kobayashi, A. Sekiguchi, N. Akiyawa, N. Hosokawa and T. Asamaki,
 J. Vac. Sci. Technol. A, <u>10</u>, 525 (1992).
- 44) J. Schwinger, Rhys. Rev., <u>75</u>, 1912 (1949).
- 45)日本物理学会 「シンクロトロン放射」 培風館(1986).
- 46)G. Bathow, E. Freytag and R. Haensel, J. Appl. Phys., <u>37</u>, 3449 (1966).
- 47)K. Codling and R. P. Madden, J. Appl. Phys., <u>36</u>, 380 (1965).
- 48)H. Kyuragi and T. Urisu, J. Appl. Phys., <u>61</u>, 2035 (1987).
- 49)H. Ohashi, K. Inoue, Y. Saito, A. Yoshida, H. Ogawa and K. Shobatake, Appl. Phys. Lett., <u>55</u>, 1644 (1989).
- 50)Y. Matsui, R. Nagayoshi, M. Nakamura, M. Okuyama and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys., <u>31</u>, 1972 (1992).
- 51)F. Cerrina, B. Lai, G. M. Wells, J. R. Wiley, D. G. Kilday and
 G. Margaritondo, Appl. Phys. Lett., <u>50</u>, 533 (1987).
- 52)R. Zanoni, M. N. Piancastelli, M. Marsi and G. Magaritondo, Solid State Commun. <u>76</u>, 1239 (1990).
- 53)T. Goto, O, Kitamura, S. Terakado, S. Suzuki and K. Tanaka, Jpn. J.

Appl. Phys., <u>31</u>, 4449 (1992).

- 54)R. A. Rosenberg, F. K. Perkins, D. C. Mancini, G. R. Harp,
 B. P. Tonner, S. Lee and P. A. Dowben, Appl. Phys. Lett., <u>58</u>, 607 (1991).
- 55)R. Zanoni, M. N. Piancastelli, M. Marsi and G. Magaritondo, J. Vac. Sci. Technol. A, <u>9</u>, 931 (1991).
- 56)F. K. Perkins, R. A. Rosenberg, S. Lee and P. A. Dowben, J. Appl. Phys. <u>69</u>, 4103 (1991).
- 57)Y. Nara, Y. Sugita, N. Nakayama and T. Ito, J. Vac. Sci. Technol. B., 10, 274 (1992).
- 58)H. Akazawa, J. Takahashi, Y. Utsumi, I. Kawashima and T. Urisu, Appl. Phys. Lett., <u>60</u>, 974 (1992).
- 59)M. Oshima, S. Maeyama, H. Takenaka and Y. Ishii, J. Vac. Sci. Technol. A., <u>10</u>, 163 (1992).
- 60)Y. Utsumi, J. Takahashi, H. Akazawa and T. Urisu, Jpn. J. Appl. Phys., <u>30</u>, 3195 (1991).
- 61)S. Kohiki, S. Hatta, K. Setsene and K. Wasa, J. Appl. Phys., <u>70</u>, 6945 (1991).
- 62) I. Ochiai, T. Ogawa, Y. Takakuwa and K. Mochiji, Surf. Sci., <u>287/288</u>, 175 (1993).
- 63)Y. Sato, A. Yagishita, T. Nagata, T. Hayashi, M. Yoshino, T. Koizumi,
 Y. Itoh, T. Sasaki and A. A. Macdowell, Photon Factory Activity
 Report 1986, p.228 (1986).
- 64)T. Hayashi, T. Koizumi, T. Matsuo, T. Nagata, Y. Sato, H. Shibata and
 A. Yagishita, Chem. Phys., <u>116</u>, 151 (1985).
- 65)A. Yagishita, S. Arai, C. E. Brion, T. Hayashi, J. Murakami, Y. Sato and M. Ukai, Chem. Phys. Lett., <u>132</u>, 437 (1986).
- 66)S. Nagaoka, S. Suzuki and I. Koyano, Phys. Rev. Lett., <u>58</u>, 1524 (1987).
- 67)M. C. Nelson, J. Murakami, S. L. Anderson and D. M. Hanson, J. Chem.

Phys., <u>86</u>, 4442 (1987).

- 68)S. Nagaoka, S. Suzuki and I. Koyano, Nucl. Instr. Methods. A, <u>266</u>, 699 (1988).
- 69)K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, S. Nagaoka, I. Koyano, A. Yagishita,
 T. Nagata and T. Hayashi, Chem. Phys. Lett., <u>154</u>, 357 (1989).
- 70)S. Nagaoka, I. Koyano, K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, A. Yagishita,
 T. Nagata and T. Hayashi, Chem. Phys. Lett., <u>154</u>, 363 (1989).
- 71)K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, S. Nagaoka, I. Koyano, A. Yagishita and T. Hayashi, Chem. Phys. Lett., <u>166</u>, 391 (1990).
- 72)K. Ueda, Y. Sato, S. Nagaoka, I. Koyano, A. Yagishita and T. Hayashi, Chem. Phys. Lett., <u>170</u>, 389 (1990).
- 73)S. Nagaoka, I. Koyano, T. Imamura and T. Matsuoka, Appl. Organometal. Chem., <u>5</u>, 269 (1991).

第2章 シンクロトロン放射光照射実験用ビームラインと反応装置

2.1 はじめに

前章で述べたように、真空紫外から軟X線領域に亙るエネルギー領域は分子の 吸収断面積が大きく、光励起を効率よく起こせる領域である。また、このエネル ギー領域では内殻励起が可能で、これによって誘起される新しいタイプの反応も 期待される。そこでこの領域の表面光化学を研究し、光プロセス技術に有望な効 果を探索するために、文部省高エネルギー物理学研究所放射光実験施設内に光化 学用ビームラインBL-9Bを設計し、建設した。本章ではビームライン、分光 器、および、これらに接続されている反応装置について述べる。

2.2放射光実験施設の概要

文部省高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設はフォトンファクトリー(PF)と呼ばれ、東京から北東の方向に約60kmの所にあるつくば市の北端に 位置している。図2-1はこの施設の平面図である。¹⁾全長400mの2.5G eVの電子/陽電子線形加速器と長径68m、短径50mの全周187mの楕円 形の2.5GeVのストレージリングから構成されている。線形加速器はPFに だけでなくトリスタンメインリングへも電子および陽電子を供給し、これらの衝 突実験で生成される素粒子を測定することによって、物質を構成する究極の素粒 子を探求している。

PFでのシンクロトロン放射光(SR)は、線形加速器からストレージリング に入射された高エネルギーの陽電子の軌道が、リングのベンディングマグネット で曲げられるときに放射される電磁波として得られる。PFではE=2.5Ge V、ρ=8.66mなので、式(1-1)に基づいてSRのスペクトルを計算す ると図2-2のようになる。¹⁾また、最も輝度が高くなる光子エネルギー特性光 子エネルギーと呼ばれ、次式で与えられることが知られている。²⁾

 $\varepsilon_{\circ} \ [k \in V] = 2.218 \ x \ E^{3} / \rho$ (2-1)

E [GeV];入射される陽電子のエネルギー
 ρ [m]; 陽電子の軌道の曲率半径



図2-1 放射光実験施設(フォトンファクトリー、PF)の平面図



図2-2 フォトンファクトリー (PF)のSRスペクトル図

である。PFでは ε。=4 k e V と求まる。

図2-3はPFの実験ホールの平面図である。¹⁾ストレージリングには28個 のベンディングマグネットが有り、その各々にビームラインが建設されている。 ストレージリングからの放射線防護のため、約1mのコンクリートの壁を通して 各ビームラインが実験ホール内に引き出されている。ビームラインBL-9Bの 位置をハッチングで示した。

各ビームラインは装着している分光器の性能や真空度に特徴があり、1 e Vの 赤外領域から25 k e Vの硬X線までの光を用いて、凝縮系、非凝縮系での微量 分析、表面界面解析、超微細加工等の研究が行われている。



図2-3 フォトンファクトリー(PF)の実験ホールの平面図

2.3 ビームライン構成

ビームラインの構成概念図を図2-4に示す。ストレージリングのベンディン グマグネットからシンクロトロン放射光(SR)を2階の実験ステーションには ね上げるためのミラー部、はね上げられたSRを導くためのビームダクト部、実 験エリアに設置してある分光器と反応装置とで構成されている。分光器と反応装 置については項を改めて述べる。

このビームラインは真空紫外から軟X線の領域の光を用いる光化学の研究を行 なえるように、3つの方針に基づいて設計した。その1つは光化学反応を誘起で きる十分な強度のSRをベンディングマグネットから取り出すことである。2つ めは、取り出したSR強度の減衰を極力抑えて反応室に導くことである。3つめ は、可能な限り広いエネルギー領域のSRを利用できることである。これらの方 針を具体化するために採った手段を以下に述べる。

第1の方針を実現するために、ベンディングマグネットから水平角10mra dのSRを取り出した。この取り出し角はPFの中でも最大といって良いほどの の大きさを持つ。取り出されたSRは、SiCの平面ミラーとPtをコーティン グしたSiO2製のトロイダルミラーの各々に対して視斜角(glancing angle)3 。、合計12。の角度で2階の実験ステーションにはね上げられる。SRをはね 上げる1枚目のミラーは熱や放射線の負荷が大きいと考えられるので、熱伝導率 が大きく、熱膨張率が小さく、かつ、放射線耐性が大きな材料としてSiCを使 用した。はね上げ角は、与えられたビームライン建設可能な敷地面積に納まる範 囲内で、最も高エネルギーの光まで利用したいという要求から決まった。また、 この角度によって使用可能な最短波長であるカットオフ波長は約4 n mと決まる。 つまり、約310 e V以下のエネルギーのSRが使用できる。

2枚のミラーではね上げられたSRはビームダクトを通って分光器を経由して 反応室へと導かれる。このとき、第2の方針であるSR強度の減衰を抑えるため にストレージリングに最も近いミラー部はもちろんのこと、ビームダクト、分光 器、反応室を含めて、ビームライン全体を10⁻⁹Torr台以下の高真空に維持 している。

このようにしてSRは反応室に導かれ、実験用の試料ガスおよびサンプル基板 に照射される。反応室ではガスを導入するので、ビームラインやストレージリン



図2-4 ビームラインBL-9Bの構成概念図 LP:光点, FCV:高速遮断バルブ, ADL:音響遅延管 PM:平面ミラー, TM:トロイダルミラー, PGM:平面回折格子 FM:集光ミラー, RC:反応チャンバー

グの高真空維持のためには反応室のSR導入ポートに窓を取り付けて真空を分離 することが望ましい。しかし、3つめの可能な限り広いエネルギー領域のSRを 利用したいという要請のために、窓を用いていない。現在、真空紫外領域の窓と して用いられている材質として、LiF、MgF2、CaF2、SrF2、BaF2、 サファイアなどがあるが、105nm(13eV)以下の波長の光を透過させる ことはできない。これらの材料によって光が吸収されるためである。そこで、窓 を用いずに、BL-9Bで利用可能なSRの全てのエネルギー領域(h ν ≤ 31 O e V)の光を使用できるようにした。

2.4 ビームラインのインターロックシステム

ビームライン、および、ストレージリングの真空維持は重要である。そこで、 ハード・ソフトの両面からインターロックシステムを組み、真空維持と装置保護、 および、放射線防護を行っている。図2-5にインターロックを組み込んだビー ムラインの操作パネル図を示す。

ビームラインとストレージリングの間にはメインビームシャッター(MBS) があり、これを開けることによってベンディングマグネットからのSRがビーム ラインの最も上流部分である基幹チャンネルに導入される。導入されたSRはブ ランチビームシャッター(BBS)で遮られている。これの下流側に2枚のミラ ーを設置しているミラーチャンバーがある。基幹チャンネルとミラーチャンバー の真空度はストレージリングのそれに最も影響を与えるので、真空ゲージGmain とGABCD2の値がストレージリングの真空度と同定度のときにMBSを開けること ができるように電気的にインターロックが組まれている。

BBSを開けてSRを下流側に導入することができるのは以下の条件を全て満 たしているときである。真空ゲージG_{B1}からG_{B4}の値が10⁻⁹Torr台以下で あること、かつ、ゲートバルブMV_B、VB1、V_{B2}、MV_{B3}、V_{B4}、および、高速 遮断バルブ(FCV)が開いていること、かつ、反応装置バルブ閉状態(U_B)が 正常であり、反応室真空状態(S_B)が正常であることである。これらの条件はビ ームラインの真空度を維持するために必要であり、同時に、ゲートバルブ内面へ のSR照射による損傷からの防護のために必要である。

また、このビームラインでは窓無しで真空的につながっている反応室にガスを



図2-5 ビームラインBL-9Bの操作パネル面の図

MBS:メインビームシャッター

BBS:ブランチビームシャッター

Gmain, GABCDB, GB1, GB2, GB3, GB4, GB5: 真空ゲージ

MV_B:手動バルブ, M_{UB3}: 窓付手動バルブ

VB1, VB2, VB4:ニューマチックバルブ, FCV:高速遮断バルブ

Q MASS: 質量分析計, MONO: 分光器

U_B:反応装置バルブ閉状態OK, S_B:反応室真空状態準備OK

導入するので、さらに、以下に述べる2つの対策を施している。その1つは、差 動排気システムを組んで反応室の真空度が低下してもビームラインの真空度に影 響がおよばないようにしている。事実、反応室の真空度が10⁻⁷Torr台でも ビームラインやストレージリングのそれは10⁻⁹Torr台以下を維持している ことを確かめている。2つめは、不慮の突発的ガス導入に備えるものであり、音 響遅延管(ADL)と作動時間12msの高速遮断バルブ(FCV)が設置され ている。ビームラインのADL下流に設置されているFCVセンサーが急激な圧 力上昇を関知すると、センサーから信号がFCVへ伝わり、遮断される。一方、 急激な圧力上昇で形成される衝撃波はADLによってその伝搬速度が小さくなる。 衝撃波がFCVに到達する前にFCVを遮断することによって、ビームラインの 真空度が悪化しても、ストレージリングの真空度を維持できるようになっている。

2.5 ガス供給・処理システム

光化学反応研究用のガスを反応室に供給するためのガス供給システムと、反応 後の、または、未反応ガスを廃棄するためにガス処理システムを設計・製作した。 使用するガスには有害なものもあるので、安全対策の観点からいくつかのインタ ーロックシステムを構築した。基本的な設計指針は、実験エリア内にガスを出さ ないこと、有害成分はそれを除去してから廃棄することである。

ガス供給システムはボンベを収納するボンベボックスと筐体で覆われているガ スミキサーからなる。両方ともPFの排気ダクトに接続すると共に、内部を負圧 にして、ガスのリークがあっても実験エリアに出ないようにしている。また、排 気ダクトの直前に除外装置を設置して、ガス供給システム内でリークがあっても 有害物質が排出されないようにしている。これら筐体内にはガス検知器が設置さ れており、ガスを検知すると供給を停止するインターロックが組まれている。

ガス供給システム内で用いている配管は1/4インチのステンレス製である。 接続部は極力溶接とし、リークが生じないようにした。ボンベ、または、ステン レス製シリンダーと配管の接続部は溶接できないのでリークタイトなVCR継ぎ 手またはMCG継ぎ手を使用した。

ガス処理システムは反応装置から排出されるガスの除外を行うものである。2 本の吸着タイプの除外塔からなり、通常はそのうちの1本を使用し、他の1本は

-23-

緊急時のバックアップ用である。これらも筐体で覆い、その内部を負圧にしてリ ークがあっても実験エリアに漏れ出ないようにしている。また、処理システム出 ロにガス検知器を設置して、処理後のガス中の有害成分が許容濃度以下であるこ とを確かめるようになっている。有害成分がこれよりも高いときは、ガス供給シ ステムに信号が伝達され、供給を停止する。

この他に、地震に対する感震センサー、温度の異常上昇に対する感温センサー を設置し、これらが感知した場合にもガス供給が停止される。また、反応装置と の間でもインターロック信号の授受を行っており、反応装置側が正常状態にある ときに限りガス供給が行えるシステムになっている。

2.6 分光器の分光特性

光化学反応の研究において反応の励起波長依存性を調べることは重要である。 この目的のために分光器を設置した。分光器は2つの設計方針に基づいて作られた。

その1つは、詳細な波長依存性を調べることが出来るように、平面回折格子型の分光器として使用できるようにすることである。この場合、分光器の波長分解 能は高いが、その分暗くなり、充分な光化学反応を誘起するのが困難になるとい う欠点がある。

そこでこの問題を解決するための設計が、2つ目のものである。つまり、分解 能を多少犠牲にしても、光化学反応を充分に誘起できるほどに明るくするという ものである。この場合、平面回折格子をミラーで置き換えて、ミラーへの入射角 を変えて、分光器を短波長カットのフィルター的な使い方をする。

本論文での波長依存性の実験では、短波長カットのフィルター的な使い方をした。動作モードは用いるミラーの組合せによってPaからP4の5通りある。表2 -1に各モードにおける分光器通過後のSRの短波長限界、および、分光後の光 の相対強度をまとめて示す。ミラーの材質はAlである。各モードにおける反射 可能な最短波長λminは視射角θに対して次式で与えられることが知られている。 3)

-24-

$$\lambda_{\min} = \{ (e^2 / m_{\theta} c^2) (N / \pi) \}^{-1/2} \sin \theta$$

= 3. 3 3 x 1 0¹³ N^{-1/2} sin θ
= 7. 9 sin θ (2-2)

ここで、

N;単位体積当りの自由電子の個数

式(2-2)に各モードでのミラーの視射角 θ を代入すると最短波長 λ_{min} が求まる。

各モードにおける透過光強度は、Au表面からの光電子電流の測定から求めた。 ビームラインで使用可能な全白色光であるPaモードの光強度は10¹⁶ photons/ cm²sのオーダである。また、図2-6に高エネルギー物理学研究所放射光実験施 設のフォトンファクトリーでのSRのスペクトル分布とBL-9Bの分光器にお ける各モードでの照射波長領域を示す。

分光モード	短波	長限界/ n m	相対強度	
Pø	4	(310eV)	100	
P 1	6	(208eV)	68	
P 2	9	(138eV)	50	
Рз	15	(83eV)	20	
P ₄	27	(46eV)	6	

表2-1 分光モードの短波長限界と相対強度



図2-6 フォトンファクトリーのスペクトルとBL-9Bの 各分光モードの短波長限界

2.7 反応装置

CVDにおける表面反応へのSR照射効果を調べるために、CVD原料ガスを 分子線の形態で供給する分子線技術を用いた。分子線を用いてCVDを生じさせ るので、この手法を以下分子線CVDと呼ぶ。このCVD方法は以下に述べるこ とから表面反応の研究やSRによる表面反応の制御の研究に適していると考えら れる。

通常の低圧CVDや大気圧CVDでは原料ガスは粘性流として基板表面を流れ るので、境界層などの淀み層が形成され、原料ガスはこの層中で衝突、分解、拡 散を繰り返しながら基板表面に到達してCVD反応が生じる。しかし、分子線C VDでは淀み層が形成されないので気相中の反応が抑制され、CVD反応は表面 だけで生じる。 さらに、SRで励起される分子線の気相中での体積は小さいので、気相励起の 効果を無視できる。このことは、次のような概算で確かめることができる。一分 子当りの吸収光子数N_{photon}は次式で求められる。

$$N_{photon} = F_{sR} \cdot \sigma \cdot t \qquad (2-3)$$

ここで、

Fsp; SRの光子フラックス

σ ;分子の吸収断面積

t ; 分子と光子の相互作用時間

2.6節から $F_{SR} = 10^{16}$ photons/s·cm²である。また、典型的な分子の吸収断面 積の大きさは $\sigma = 10^{-16}$ cm²である。また、実験装置の構成上SRのビーム幅は 1 cmで、分子の速度を500m/sとすると、分子がSR照射を受ける時間はt=2 x 10⁻⁵ sである。これらの値を用いると、N_{photon}=2x10⁻⁵ photonsとなる。 つまり、励起される確率は2x10⁻³%となる。このことからSR照射による気 相励起の効果は無視できると考えられる。

反応装置の全体図を図2-7に示す。この装置は分子線装置、評価室、交換室の3つから構成されており、ゲートバルブを介して真空的につながっている。基 板は交換室に導入した後、ロードロックによって真空を破ることなく交換室、評 価室、分子線装置の反応室の間を搬送できる。これら各装置の構成、機能の概略 を以下に述べる。

分子線装置の主要部分の概念図を図2-8に示す。この装置は、反応室、中間 室、ノズル室の3室から構成されている。軟X線領域の高エネルギー光までの照 射実験ができるようにするために、反応室は窓無しでビームラインと真空でつな がった状態で接続されている。各室はそれぞれ、20001/sのターボ分子ボ ンプとTiサブリメーションポンプ、10001/s、20001/sのターボ 分子ポンプで排気されている。反応室の到達真空度は約5x10⁻¹⁰Torrで、 CVD実験で分子線供給中でも約5x10⁻⁸Torr以下である。このような高 真空中におけるガス分子の平均自由行程は数十kmなので、気相中での二次反応 は充分に無視できる。また、この反応室の基板マニピュレータには、熱CVDや 基板の加熱クリーニングのために、1000℃以下の任意の温度で基板を加熱で きるカーボンヒータが取り付けられている。基板温度制御は、最短時間で所望の




図 2 - 8 分子線発生装置の概念図

温度にするモードと時間に対して線形に上昇させるモードの2通りが可能である。 後者のモードは、昇温脱離法(TDS)の測定時に使用する。

基板表面から脱離する反応生成物を調べるために四重極質量分析器(QMS; 日電アネルバ(株)製AQA-360)が装着されている。QMSのイオン化部 は基板から5cmの距離にある。信号のS/Nを大きくとれるように、QMSを 液体窒素シュラウドで覆い冷却すると共に、1101/sのイオンポンプで差動 排気している。また、QMSは基板表面からの脱離生成物の角度分布測定にも使 用できるようにするために、反応室内で基板に対して水平面内で240°回転で きるようにした。この回転は、QMSが取り付けられている反応室下部のフラン ジを反応室に対して回転させることによって行う。回転時のリークを防ぐために、 3本のテフロン製O-リングを用い、^{4,5)}それらの間を501/sのターボ分子 ポンプとロータリーポンプで差動排気している。QMS回転時でも反応室の真空 度の上昇は10⁻¹¹Torr以下であった。さらに、基板の表面構造の観測のため に反射高エネルギー電子線回折装置(RHEED;日電アネルバ(株)製)が装 着されている。

評価室には、表面の組成分析と電子状態分析のために円筒鏡面型(CMA)の 分析管を用いたオージェ電子分光装置(AES)、電子エネルギー損失分光装置 (EELS)、および、X線光電子分光用のX線源を装着した(Ulvac-P hi Co.製,ESCA/AES255)。これらを用いた表面分析中に表面が 汚染されるのを防ぐために、4001/sのイオンポンプとTiサブリメーショ ンポンプを用いて排気し、真空度を10⁻¹⁰Torr台に保った。

交換室は3301/sのターボ分子ポンプで排気され、到達圧力は10⁻⁷To rrである。ここには最高4枚の基板を収納できる。

2.8 照射実験

SR照射によるSiまたはSiO2基板上へのAl膜の直接パターン転写実験の 概念図を図2-9に示す。SRはステンレス製のマスクを通して基板上に照射さ れる。このマスクには、幅100~130μ■のストライプ状で、1mmピッチの 短冊状の開口部を持っており、基板表面から約2mm浮かせて固定されている。 SRの基板への入射角は約25°である。SRの光強度は、2.6節で述べたよ



図2-9 SR照射による直接パターン転写実験の概念図

うに使用可能な全白色光を照射した場合、10¹⁶photons/cm²sのオーダと見積られる。

AlのCVD原料ガスとしてジメチルアルミニウムハイドライド(DMAH; Al (CH₃)₂H)を使用した。これをHeガスをキャリヤガスとし、分子線に して基板に供給する。基板に対する入射角は約65°であり、DMAHの分子線 強度は10¹⁴molecules/cm²sのオーダである。

Si基板の前処理として、RCA洗浄と反応室中での加熱クリーニングを行っ た。RCA洗浄では、H₂O:H₂O₂:NH₄OH(5:1:1)の混合溶液中で 15分間煮沸した後、純水で15分間リンスする。加熱クリーニングでは、5x 10⁻¹⁸Torrの反応室中で1000℃、10分間の加熱を行い、RCA洗浄で Si表面に形成された自然酸化膜を除去して清浄表面を出す。清浄表面が形成さ れたことを、AESによる組成分析とRHEEDによる表面超構造の観測で確認 した。

SiO₂基板はSi表面を熱酸化することによって得た100nm~200nm の厚さのSiO₂膜を用いた。この表面を希フッ酸(HF/H₂O=1.6%)に 約30秒間浸して化学的に洗浄した後、純水で15分間リンスし、その後、N₂中 で乾燥させた。最後に、SiO₂表面の水分を除去するために、反応室中で100 0℃で10分間加熱した。この処理によって表面が清浄化されていることをAE Sによる組成分析で確認した。

水素終端されたSi表面の形成は、以下のような方法で行った。上述のRCA 洗浄後のSi基板を希フッ酸(HF/H2O=1.6%)に約60秒間浸漬した。 さらに、その後N2中で乾燥させた。表面が水素で終端されていることをAESに よる組成分析と昇温脱離法(TDS)で確かめた。

パターン転写実験で得られたΑ | 膜の厚みは段差計(Tencor 製α-st ep-2000またはSaloam製Dektak 3030ST)で測定した。 膜の組成はAESで分析し、膜の化学結合状態についてはAESで得られたスペ クトルのケミカルシフト分析によって調べた。

第2章参考文献

1)Photon Factory Activity Report 1993, KEK.

2)J. Schwinger, Phy. Rev., <u>75</u>, 1912 (1942).

3)E. Koch, Handbook on Synchrotron Radiation, 1A (1983).

4)J. A. Baker and D. J. Auerbach, Surf. Sci. Rep., $\underline{4}$, 1 (1985).

5)D. J. Auerbach, C. A. Becker, J. P. Cowin and L. Wharton, Rev. Sci Instrum., <u>49</u>, 1518 (1978). 第3章 シンクロトロン放射光照射によるCVD反応の制御効果

3.1 はじめに

A 1 は L S I の配線材料として重要な金属の1つであり、現在スパッタリング によって成膜が行われている。しかしながら、L S I の微細化が進むにつれてス テップカバレージや微細なビアホールへの埋め込みが困難になってきたために、 C V D による成膜によってスパッタリングによるそれで生じる問題を解決できる ものと期待され、ジメチルアルミニウムハイドライド (D M A H)を用いる A 1 の熱C V D の研究が行われている。これまでに、S i / S i O₂の選択成長、選択 成長とブランケット成長の切り替えが実現されている。¹⁻⁶⁾これらの熱C V D で は、基板表面の前処理による表面反応の制御が重要であるといわれているが、そ の機構については充分には明らかになってはいない。

一方、真空紫外領域の光励起による光化学反応を用いたAl-CVDの研究も 行われており、表面での光化学反応の重要性が指摘されている。⁷⁻⁹⁾また、光化 学反応によって表面に熱CVDを誘起する核を形成し、その部分にだけAlを成 長させるCVDも実現されており、光核形成方法あるいは光イニシェーション法 と呼ばれている。¹⁸⁻¹⁷⁾このCVDでは、表面光化学反応によって熱CVDを制 御できることを意味しており、興味深い現象であるが、核の組成・結合状態、熱 CVDの誘起機構などについては明らかになっていない。

一方、シンクロトロン放射光(SR)は真空紫外から軟X線にわたる高エネル ギー領域に強い放射スペクトルを持っている。この領域では、多くのCVD原料 ガス分子が大きな吸収断面積を持っているために、従来の真空紫外光よりも活性 な表面光化学反応を誘起できることが期待される。また、この領域では内殻電子 励起による新たな反応の誘起を期待できる。そこで、このような特徴を持つSR を用いて、Alの成長制御の可能性をさぐった。その結果、SR照射によってA lの熱CVDを抑制・誘起できる現象をはじめて見いだした。この現象がSR励 起表面光化学反応によって形成される原子層オーダの表面修飾層の作用によって 引き起こされることを明らかにする。さらに、この現象が、表面光修飾CVDと 命名する新たなレジストレス直接パターン転写CVDに適用可能なことを述べる。 3.2 Si表面上でのシンクロトロン放射光照射によるCVD反応の抑制効果 清浄Si表面上で、Alの分子線CVD中にSRを照射して得られたパターン 転写の結果を、図3-1に示す。転写時の実験構成は前章の図2-9と同じ構成 である。CVD温度は200℃で、成長時間は90分間である。照射したSRの 波長は4nmよりも長波長側の白色光で(h ν ≤ 310 e V)、CVD中継続し て照射した。白っぽく見える部分は分子線CVDによって成長したAl膜であり、 黒っぽく見える部分はSi表面である。清浄Si表面は化学的に活性なため、2 00℃でも熱CVDによるAlの成長が生じる。DMAHの分子線は、Si基板 に対して入射角65°で照射されるので、CVDによるAlの成長パターンは楕 円になる。これが図中の白く見える部分に相当する。このパターン転写の写真か ら、SR照射部ではAlの成長が生じてないように見える。

そこで、このSR照射による抑制の現象を確かめるために、段差計でAl膜厚 のプロファイルを測定した。その結果を図3-2に示す。SR非照射部でのAl の膜厚は100nmであり、照射部の膜厚は段差計の測定限界以下の厚さのため に測定できなかった。このAlが成長していない領域の幅は、マスクのストライ プのそれと一致している。これらの結果は、SR照射によって200℃でのAl のCVD反応が抑制されていること示している。

SR照射によってCVD反応が抑制されている部分の組成を調べ、さらに、オ ージェ電子の脱出深さから照射部での厚みを測定するために、AES分析を行っ た。図3-3(a)~(d)にAESスペクトルを示す。(a)はSR照射部、 (b)は非照射部、(c)はCVD後のSRもDMAHの分子線も照射されてい ない部分、(d)はこれらのレファレンスとしての清浄Si表面、の各スペクト ルである。(a)のスペクトルから、SR照射部分はAlとCから成る層で覆わ れていることが分かる。さらに、92eVのSiLVVのピークがなく、161 9eVのSiKLLビークが現れていることから、これらのオージェ電子の脱出 深さに基づいて、AlとCから成る層の厚みが0.5nm以上2nm以下である と見積られる。また、AlとCの信号強度から相対感度法によって、それぞれの 存在比は各々60%と40%であると見積られる。

-35-



図3-1 SR照射によるAl膜の直接パターン転写の写真
 SR照射時間:90分

CVD時間:90分, 温度:200℃



A | 膜の膜厚プロファイル





- (a) SR照射部
- (b) SR非照射部
- (c)CVD後のバックグランド
- (d)清浄Si表面

一方、SR非照射部では熱による分子線CVDによってAl膜が成長し、その 組成は、(b)のスペクトルが示すように、純度が高いAlである。スペクトル 中に小さなCの信号が観測されているが、この大きさは(c)のそれとほぼ同じ であり、反応室中の残留ガスの影響と考えられる。分子線CVDでは、低圧また は大気圧CVDで重要な役割をする境界層等の淀み層が形成されず、この層中で の分解反応の寄与は無い。また、分子線は超高真空中で形成されるため、分子同 士の衝突や表面に散乱された分子と入射分子との反応も無視できる。つまり、分 子線CVDでは、DMAH分子の分解とAlの成長はSi表面上だけで生じてい る。このことは、高純度のAlが純粋な表面反応で成長することを示している。

このように、清浄Si表面上ではSR照射によってAlの熱CVD反応が抑制 されることが明らかになった。この抑制効果の発現機構を考える場合、SR照射 部での基板温度上昇による熱的効果と、SR励起による表面反応の効果の2つに 大別できる。まずはじめに、SR照射による基板温度の上昇の効果について述べ る。我々と類似のビームラインを用いた実験では、O.75WのSR照射による Si基板温度の上昇は15℃以下であることが知られている。¹⁸⁾一方、我々のビ ームラインで使用できるSR強度はO.3Wで、既報告のそれに比べて小さい。 しかも、抑制効果は150℃から300℃の温度領域で観測されており、この温 度範囲に対してSR照射による温度上昇の効果はほとんど影響無いと考えられる。 つまり、抑制効果はSR励起による表面反応の効果であると考えられる。これに よる抑制効果のモデルとして、図3-4(a)~(c)の3つのモデルを考える ことができる。

(a)のモデルはSR 誘起光化学的CVDによる反応抑制層の形成である。前 節の図3-3(a)に示したように、SR照射部はAlとCからなる層に覆われ ている。この層の形成がCVD反応の抑制に本質的であると考えるのが、このモ デルである。

(b)のモデルはCVD原料ガスのDMAH分子、または、Alを含む反応中 間体のSR刺激脱離である。このSRを用いた光刺激脱離はよく知られている現 象である。¹⁹⁾この現象は、吸着原子・分子または表面構成原子の価電子、あるい は、内殻電子の光励起後、そのエネルギーの一部が吸着原子・分子の脱離エネル ギーに変換されて、これらが脱離するというものである。前者の機構による脱離

-38-



(c)



図3-4 SR照射によるAlの成長抑制のモデル

(a) 反応抑制層の形成

- (b) SR刺激脱離
- (c) 表面光電圧効果

は、Menzel-Gomer-Redheadモデルと呼ばれている。^{20,21)}また、後者の機構による脱離はKnotek-Feibelmanモデルと呼ばれている。²²⁾これらの光刺激脱離による DMAH分子、または、反応中間体の脱離は、CVD反応の抑制機構として充分 に起こり得るものである。

(c)のモデルはSR照射による光電子放出、または、電子・正孔対生成によ る表面光電圧(surface photovoltage)効果によるDMAH分子の吸着阻害であ る。²³⁾SR照射による表面電気状態変化が化学反応に影響を与える例が、GaA s表面のO₂分子による酸化反応と、GaAs表面からのO₂分子の脱離反応の場 合について報告されている。この例ではSR照射によって誘起された表面光電圧 効果によってこれらの反応効率の大きさが影響を受けており、その機構は光電子 放出によって表面にアクセプター的な状態が形成されるためであると述べられて いる。²⁴⁾このようなSR照射による表面光電圧効果も、CVD反応の抑制機構と して充分に起こりえるものである。

これら3つのモデルの内、どれが最もらしい抑制機構であるかを明らかにする ために必要な情報の1つは既に得られている。それは、SR照射部の組成分析の 結果である。図3-3(a)からSR照射部には原子層オーダのAlとCから成 る層が形成されていることを述べた。しかし、この結果からだけでは抑制効果が 図3-4(a)の反応抑制層の形成によると断定できない。それは、(b)と(c)の機構を否定できないためである。

そこで、新たにSR照射とDMAH供給のシーケンスの変化に対するCVD特 性の差を調べる2つの実験を行った。実験のシーケンスと結果を表3-1にまと めて示す。タイプーAでは90分の全CVD時間中、SR照射とDMAH供給を 常に行なった。一方、タイプーBでは、DMAHを供給してCVDを行わせる全 90分のCVD時間の内、はじめの15分間だけSRを照射した。両タイプのC VDの実験後、SR照射部の膜厚と非照射部の膜厚を測定した結果、タイプーA もタイプーBもそれぞれ同じ膜厚であった。また、タイプーBで得られたAI膜 のパターン転写写真を図3-5に示す。この図も、タイプーAの実験結果に対応 する図3-1と同様に、SR照射部でのCVD抑制が明瞭に現れていることを示 している。

これらの結果は、AIの成長抑制効果がSR照射停止後も持続することを示し

-40-

ている。つまり、SR照射部では照射停止後75分以上AlのCVD反応が生じ ない。このことはAlの成長抑制機構が、熱CVD反応を抑制する作用を持つ層 によること、つまり、CVD反応抑制層の形成によるとする図3-4(a)のモ デルであることを示す。なぜなら、他の(b)、(c)のモデルでは、SR照射 停止と共にAlの成長が再開すると考えられるからである。

以上のように、本節で述べたことから、活性なSi表面上ではAlの熱CVD が生じるが、SR照射によってこれが抑制されることが分かった。また、この現 象が発現するのは、熱CVD反応を抑制する作用を持つ原子層オーダの表面修飾 層が形成されるためであること、および、この層はSR励起表面光化学反応によ って形成されることが明らかになった。

表3-1 清浄Si表面上でのCVDのシーケンスと成長膜厚の関係

CVDのシーケンス			SR照射部 の膜厚(nm)	非照射部 の膜厚(nm)
タイプー A S R 照射 D M A H 供給	0	90分	< 2	100
タイプー B S R 照 射 D M A H 供給	0 15	90分	< 2	100



図3-5 抑制効果の持続現象を用いたAlの直接パターン転写の写真 SR照射時間:90分のCVD時間のはじめの15分間 CVD時間:90分, 温度:200℃

3.3 SiO₂表面上でのシンクロトロン放射光照射によるCVD反応 の誘起効果

SiO₂表面上で、Alの分子線CVD中にSRを照射して得られたパターン転 写の結果を図3-6に示す。転写時の実験構成は第2章の図2-9と同じ構成で ある。CVD温度は200℃で、成長時間は90分間である。照射したSRの波 長は4nmよりも長波長側の白色光であり(h $\nu \leq 310 eV$)、90分の熱C VDのはじめの10分だけ照射した。白っぽく見える部分はSR照射部に成長し たAl膜であり、黒っぽく見える部分はSiO₂表面である。DMAHの分子線は、 SiO₂基板に対して入射角65°で照射されるので、CVDによるAlの成長パ ターンは楕円になる。これが図中の白く見える部分に相当する。SiO₂表面は化 学的に不活性なため、200℃では熱CVDは生じない。しかし、SR照射部に だけはAlが成長しているように見える。

そこで、このSR照射によるAlの成長を確かめるために、段差計でAl膜厚 のプロファイルを測定した。その結果を図3-7に示す。SR照射部でのAlの 膜厚は60nmであり、非照射部での膜厚は段差計の測定限界以下の厚さのため に測定できなかった。このAlが成長した領域の幅は、マスクのストライプ幅の それと一致している。これらの結果は、SR照射によって200℃でもSiО₂表 面上にAlを成長できること示している。

SR照射部と非照射部のAl成長の選択性をさらに厳密に確かめるために、A ES分析を行った。図3-8(a)~(c)にAESスペクトルを示す。(a) はSR照射部に成長したAl膜、(b)はSR非照射部、(c)はこれらのレフ ァレンスとしての清浄SiO2表面、の各スペクトルである。

(a)のスペクトルから、SR照射部分に成長したAlはCの混入量が2.5 %以下の高純度であることが分かる。一方、(b)のスペクトルが示すように、 SR非照射部ではAlの信号強度はAESの測定感度以下であった。つまり、A lは成長しておらず、SR照射部と非照射部間の選択性はほぼ100%であると いえる。また、このスペクトルは(c)と同じあり、このことは200℃の温度 では純粋な熱によるAlの成長が困難なこと、つまり、DMAH分子とSiO₂表 面と熱反応が困難であることを示している。



図3-6 SR照射によるAl膜の直接パターン転写の写真 CVD:200℃,90分 SR照射時間:CVD初期の10分



A | 膜の膜厚プロファイル



図3-8 SiO₂表面上のSR照射・非照射部のAESスペクトル
 CVD時間:90分、SR照射時間:CVD初期の10分
 (a) SR照射部に成長したA1膜

- (b) SR非照射部
- (c)清浄SiO2表面

このように、SiO₂表面は化学的に不活性で熱CVDによるAlの成長は困難 であるがSR照射によってAlを成長できることが分かった。この成長誘起にお けるSR照射の効果を調べるために、SR照射時間とDMAH供給時間のシーケ ンスを変えた一連のCVD実験を行った。これらを表3-2にまとめて示す。

図3-6で示したSR照射部上への明瞭なAlの成長が得られるのはタイプー Aの実験条件に相当する。この条件の特徴は熱CVDの初期にだけSR照射を行 う点にある。本スキームに到達するに至った過程を以下に述べる。

先ず、タイプーBのようにSRをCVD中照射し続ける実験を行った。その結 果は照射部にだけAlが成長し、その膜厚は90分の照射で15nmであった。 次に、この成長がSR照射によって生じることを確かめるために、SRを照射し ないタイプーCの実験を行った。その結果は当然のことながらAlの成長は観測 されなかった。以上の結果から、Alの成長を生じさせるためにはSR照射が必 要なことが分かった。つまり、SR照射はAlのCVDを誘起する作用があるこ とを示している。

タイプーBでは、CVD中SRの照射が継続されているので、SR照射によっ てCVDが誘起された後、Alがさらに成長する反応機構については、

①DMAHの純粋な光化学反応による分解

②DMAHの熱分解反応+光化学反応

の2つを考えることができる。もし、A 1の成長が純粋な光化学反応によって生 じるなら成長膜厚は反応時間に比例すると予測できる。そこで、反応時間をタイ プーBの1/9の10分にしたタイプーDの実験を行い、タイプーBの結果と比 較した。タイプーDで得られた膜厚は、段差計の測定限界以下であったが、基板 に由来するSiのオージェ電子の脱出深さから、0.5nm程度と見積られた。 この値は、タイプーBの膜厚の1/9として見積られる1.7nmよりも小さい。 つまり、膜厚は反応時間には単純には比例しておらず、②の熱分解反応の寄与を 示唆している。

そこで、この熱分解反応の寄与を確かめるため、タイプーAのようにCVDの 初期10分だけSRを照射し、その後の80分間は熱CVDだけで成長させる実 験を行った。もし、光化学反応だけで成長するなら、この膜厚はタイプーDのそ れと一致するはずである。結果はタイプーAの膜厚は60nmで、タイプーDの

CVDのシーケンス			SR照射部 の膜厚(nm)	非照射部 の膜厚(nm)
タイプーA SR照射	0 10	90分	6 0	0
DMAH	供給			
タイプー B SR照射 DMAH	0 供給	90分	15	0
タイプー C S R 照射 D M A H	0 供給	90分	0	0
タイプー D S R 照射 D M A H	0 10 ())))))))))))))))))))))))))))))))))))	90分	<0.5	0
タイプー E S R 照射 D M A H	-10 0 供給	90分	0	0

表3-2 SiO2表面上でのCVDのシーケンスと成長膜厚の関係

それよりも2桁大きい。これらの結果は、一度SR照射によってCVDが誘起されると、その後のAlの成長は熱CVDによって進むことを示している。

さて、ここでタイプーAとタイプーBの膜厚を比較すると、もう1つのSR照 射効果が存在することが明らかになる。それは、SR照射によってCVDが誘起 され、その後のAlの成長は熱CVD反応によって進むのであるから、タイプー Bの膜厚はタイプーAのそれと等しいか大きくなるはずである。しかし、結果は タイプーBの膜厚は15nmでタイプーAの60nmよりも小さい。このことは、 SiO2表面上でのCVD中のSR照射は、CVD反応を誘起する作用だけでなく、 Alの成長を抑制する作用もあることを示している。このことは、Al表面上で SR照射によるAlのCVDの抑制が生じることを示している。この成長抑制効 果の大きさは、タイプーBの結果と前節3.2の表3-1中のタイプーAの結果 と比較から、清浄Si表面上のそれよりも小さいことが分かる。

さて、ここまでのことから、SR照射によってCVD反応が誘起されることが 分かった。そこで、以下、反応がどの様にして誘起されるのかを調べる。誘起の 機構として、

①SR照射によるSiO2表面の改質

②SR照射とDMAH分子の両方の存在によるSiO2表面の改質 を考えることができる。この2つのどちらの機構であるかを判断するために、タ イプーEの実験を行い、タイプーAの成長膜厚結果と比較した。タイプーEでは、 SR照射時間は同じ10分であるが、SR照射とDMAH供給とを分離してある。 結果は、タイプーEではAlは成長しなかった。したがって、AlのCVD反応 の誘起は、SR照射によるDMAHの光化学的分解によって形成された薄膜によ って引き起こされると考えられる。

この薄膜の存在を確かめるために、SR照射部の組成をAESで分析した。そ のスペクトルを図3-9(a)~(b)に示す。(a)はSR照射部のスペクト ルで、(b)はレファレンスとしてのSR非照射部、つまり、清浄なSiO2表面 のそれである。(a)のスペクトルから、SR照射部はAlとCから成る膜に覆 われていることが分かる。また、この膜の厚みは、同時に観測されたSiLVV オージェ電子の脱出深さから、O.5nm以下と見積られる。



図3-9 SiO₂表面上でのSR照射部、非照射部のAESスペクトル
 CVD時間:10分、SR照射時間:10分

- (a) SR照射部
- (b) 非照射部

本説で述べたことから、SiO2表面は化学的に不活性で熱CVDによるAlの 成長は困難であるが、SR照射によって成長を生じさせることができることが分 かった。これは、SR励起表面光化学反応によって活性な原子層オーダの修飾層 が形成されるためであることが分かった。

3.4 レジストレス直接パターニング

3.2節と3.3節で、清浄Si表面、SiO2表面上のAlの熱CVD中にS Rを照射することによって熱CVD反応を制御できることを述べた。この現象は SR励起表面光化学反応によって形成される修飾層によって引き起こされるので、 このCVD方法を表面光修飾CVD法と呼ぶことにする。本節ではこのCVD方 法をレジストレスの直接パターン転写に応用した結果について述べる。

パターン転写実験の構成は、3.2節、3.3節と同一の構成で行った。使用 したマスクはニッケル製で、開口部は一辺20μmの正方形である。一般に、SR のような平行光を用いて、マスクを基板に近接させてパターンを形成する近接法 では、得られる最小線幅はマスクエッジのフレネル回折によって制約を受ける。 最小線幅Lm(μm)がフレネル回折で決まるとする単純なモデルを用いると、マ スクと基板の間のギャップをG(μm)、照射波長をλ(μm)とすると次式で近 似的に求められることが知られている。²⁵⁾

 $L_m \sim 1.5 (\lambda G/2)^{1/2}$ (3-1) ここで、マスクの開口形状が20µmなので $L_m = 20µm$ 、照射するSRの波長と して $\lambda = 4$ n m = 4 x 10⁻³µm (310 e V) で代表させると、G = 900µm と求まる。実際のパターン転写では4 n mよりも長波長成分の光も照射されるの で、Gをさらに小さくする必要がある。CVD条件は、清浄Si表面の場合もS iO₂表面の場合も、200℃で90分間である。SRは90分のCVD時間のは じめの10分間だけ照射した。

図3-10(a)と(b)にパターン転写で得られたA | 膜の光学顕微鏡写真 を示す。(a)は清浄S i 表面上でのSR照射による成長抑制効果を用いたパタ ーニングの結果であり、(b)はS i O2表面上での成長誘起効果を用いたそれで ある。(a)の抑制された部分は下地が出ているために黒っぽく見えている。ま た、(b)では成長が誘起された部分にはA | が成長しているので白っぽく見え (b)



図3-10 SR照射によるメッシュパターンのAlの直接転写膜の写真

 (a)清浄Si表面上でのネガ型パターン転写
 (b)SiO2表面上でのポジ型パターン転写

(a)

る。これらの領域は、どちらもマスクの20μm角の正方形が良好に転写されてい ることが分かる。つまり、メッシュマスクのパターンに対して、(a)ではネガ 型の転写を実現できており、(b)ではポジ型のそれを実現できている。

このように、SR照射によるAlの熱CVD反応の制御という現象を用いて、 レジストレスでの直接パターン転写が原理的に可能なことが示された。20μmと いうサイズは微細パターンとはいいにくいが、さらなる微細パターンの転写を実 現するには、マスクと基板のギャップを小さくしてSRのマスクエッジによるフ レネル回折を抑え、²⁵⁾このギャップにCVD原料のDMAH分子を供給すること によって可能になる。上述の式(3-1)を用いると、1μmオーダのパターン転 写をするためには基板とマスク間のギャップは200μm程度以下になる。このス ペースにガスを導入することは困難であることが予測されるが、SR照射による レジストレスのSiエッチングではこれと同等のギャップへのCl2ガスの導入を 実現しているので、²⁶⁾AlのCVDの場合でも可能であると考えられる。また、 この困難さは本方法の表面光修飾CVDの欠点ではない。というのは、現在研究 中の軟X線領域での光学素子や光学系の進展によって縮小転写光学系が開発され れば、^{27,28)}基板とマスクの間の距離は数cm以上の距離を取れるので、DMA H分子の供給に関する問題は解決されるからである。

この表面光修飾CVD法では、SR照射で表面修飾層を形成した後は、熱CV DによってA | 膜を成長させている。したがって、このCVD方法は光化学的C VD方法と熱CVDの両方の特長を兼ね備えている。つまり、(1)レジストレ スによる工程簡素化を可能にすると共に、SR照射パターンの可変性による形状 制御が容易であること、(2) A | 膜の成長は熱CVDによって生じるので高速 成長が可能であること、また、(3) SRは短波長光であるので高分解能の直接 パターニングが可能である、といった特長を持っている。

3.5 まとめ

本章ではDMAHを原料とするAlの熱CVDにおいて、純粋な表面反応によ る成長を実現できる分子線条件下で、SR照射によるCVD反応の制御の可能性 を探った。その結果、SR照射によってCVD反応を抑制・誘起できるという現 象をはじめて見いだした。また、この現象はSR励起表面光化学反応によって形 成される原子層オーダの修飾層の作用で発現することが分かった。

清浄Si表面では、化学的に活性なために熱CVDが生じるが、SR照射によって反応抑制層が形成され、Alの成長が抑制される。この層は、AlとCから 成り、その厚みは2nm以下である。また、SR非照射部では純粋な表面反応で Cの混入を無視できる高純度のAlを成長できることが分かった。

S i O₂表面は化学的に不活性なために熱CVDによるA | の成長は困難である が、SR照射によって反応誘起層が形成され、熱CVD反応が誘起される。この 層はA | とCから成り、その厚みは0.5 n m以下である。

さらに、これらのSR照射による熱CVD反応制御の現象を用いて、レジスト レス直接パターン転写が可能なことを原理的に実証した。このCVD方法を表面 光修飾CVD法と呼ぶことにする。このCVD方法は光化学的CVDと熱CVD の両者の特長を兼ね備えている。つまり、短波長光による高精細パターニングと 熱CVDによる高速成膜である。

第3章参考文献

- T. Shinzawa, K. Sugai, S. Kishida and H. Okabayashi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. VLSI V, 377 (1990).
- 2)K. Tsubouchi, K. Masu, N. Shigeeda, T. Matano, Y. Hiura and
 N. Mikoshiba, Appl. Phys. Lett., <u>57</u>, 1221 (1991).
- 3)K. Sugai, T. Shinzawa, S. Kishida and H. Okabayashi, Digest of Papers 1991 4th Micro Process Conference, 206 (1991).
- 4)T. Shinzawa, F. Uesugi, I. Nishiyama, K. Sugai, S. Kishida and
 H. Okabayashi, Advanced Metallization for ULSI Application, Japan Conference, Tokyo, 1991, 17 (1991).
- 5)K. Tsubouchi and K. Masu, J. Vac. Sci. Technol., A, <u>10</u>, 856 (1992).
- 6)K. Tsubouchi, K. Masu and S. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., <u>32</u>, 278 (1993).
- 7)M. Hanabusa, K. Hayakawa, A. Oikawa and K. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., <u>27</u>, L1392 (1988).

- 8)M. Hanabusa, A. Oikawa and Peng Ying Cai, J. Appl. Phys., <u>66</u>, 3268 (1989).
- 9)K. Sahara, H. Ouchi and M. Hanabusa, Jpn. J. Appl. Phys., <u>30</u>, 1545 (1991).
- 10)Y. Rytz-Froidevaux, R. P. Salathe, H. H. Gilgen and H. P. Weber, Appl. Phys. A, <u>27</u>, 133 (1982).
- 11)J. Y. Tsao and D. J. Ehrich, Appl. Phys. Lett., <u>45</u>, 617 (1984).
- 12)G. S. Higashi and C. G. Fleming, Appl. Phys. Lett., <u>48</u>, 1051 (1986).
- 13)G. E. Blonder, G. S. Higashi and C. G. Fleming, Appl. Phys. Lett., 50, 766 (1987).
- 14)T. Cacouris, G. Scelsi, P. Shaw, R. Scarmozzio and R. M. Osgood, Jr., Appl. Phys. Lett., <u>52</u>, 1865 (1988).
- 15)G. S. Higashi, Appl. Surf. Sci., <u>43</u>, 6 (1989).
- 16)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzio and R. M. Osgood, Jr., Appl. Phys. Lett., <u>58</u>, 1178 (1991).
- 17)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzio and R. M. Osgood, Jr., J. Vac.
 Sci. Technol. B, <u>10</u>, 1167 (1992).
- 18)Y. Utsumi, J, Takahashi and T. Urisu, J. Vac. Sci. Technol. <u>B9</u>, 2507 (1991).
- 19)M. L. Knotek, Rep. Prog. Phys., <u>47</u>, 1499 (1984).
- 20)D. Menzel and R. Gomer, J. Chem. Phys., <u>41</u>, 3311 (1964).
- 21)P. A. Redhead, Can. J. Phys., <u>42</u>, 886 (1964).
- 22)M. L. Knotek and P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett., <u>40</u>, 964 (1978).
- 23)M. Alonso, R. Cimino and K. Horn, Phys. Rev. Lett., <u>64</u>, 1947 (1990).
- 24)S. G. Andersen, T. Komeda, J. M. Seo. C. Capasso, G. D. Waddill,

P J. Benning and J. H. Weaver, Phys. Rev., <u>B42</u>, 5082 (1990).

25)N. Atoda, H. Kawakatsu, H. Tanino, S. Ichimura, M. Hirata and K. Hoh,

J. Vac. Sci. Technol. B, <u>1</u>, 1267 (1983).

26)寺門、後藤、金田、北村、小倉、藤原、鈴木、田中、第53回応用物理学会学術 講演会、p.540(1992年9月)

- 27)A. M. Hawryluk and L. G. Seppala, J. Vac. Sci. Technol. B., <u>6</u>, 2162 (1988).
- 28)H. Kinoshita, K. Kurihara, Y. Ishii and Y. Torii, J. Vac. Sci. Technol. B, 7, 1648 (1989).

第4章 シンクロトロン放射光励起表面光化学反応のケミカルシフト分析

4.1 はじめに

第3章で述べたように、Alの熱CVD中にSRを照射すると、その領域に光 化学的CVDによって修飾層を形成でき、この作用でAlの成長を制御できる。 つまり、清浄なSi表面は化学的に活性なために熱CVDによるAlの成長が生 じるが、SR照射によって成長を抑制できる。この場合、表面修飾層は反応抑制 層として作用し、原子層オーダのAlとCからなる層である。一方、SiO2表面 は化学的に不活性なために熱CVDによるAlの成長は困難であるが、SR照射 によって成長を誘起できる。この場合、表面修飾層は反応誘起層として作用し、 原子層オーダのAlとCからなる層である。

本章では、清浄Si上でもSiO₂上でもSR照射部に形成される修飾層が同じ 組成を持つにもかかわらず、これらの基板上で抑制・誘起といった正反対の作用 が発現する原因を、修飾層の化学結合状態を調べることによって明らかにし、修 飾層の作用がそれが形成される表面によって異なることを示す。

4.2 ケミカルシフト分析によるCVD反応制御の機構解明

修飾層がどのような化学結合状態にあるのかを、AESスペクトルのケミカル シフト分析によって調べた。化学結合状態の変化がケミカルシフトに与える影響 を、図4-1の単純化したKLLオージェ電子の放出過程を例にとって考える。 この電子の運動エネルギーE_{KLL}は、エネルギー保存の法則によって次式のように 表される。

 $E_{KLL} = E_{K} - E_{L1} - E_{L2.3} \qquad (4-1)$

ある原子が他の原子と結合すると、内殻電子のエネルギー準位E_K、E_{L1}、およ び、E_{L2.3}が変化するため、オージェ電子の運動エネルギーE_{KLL}も変化する。つ まり、オージェ電子スペクトルを詳細に調べ、E_{KLL}の変化であるケミカルシフト の大きさを調べれば、原子の結合状態に関する情報を得ることができる。^{1.2)}特 に、価電子がオージェ遷移に関与するLVV遷移では、結合状態が直接エネルギ ー準位E_Uに影響を与えるので、ケミカルシフトが大きくなることが知られている。 ケミカルシフト測定用の表面修飾層は、清浄Si表面上では200℃、90分



図4-1 単純化したKLLオージェ電子放出過程の図

の熱CVD中、SRを継続照射して形成し、SiO₂表面上の場合は200℃、1 0分の熱CVD中のSR照射によって形成した。その後に、AES測定を行った。 清浄Si表面上とSiO₂表面上の修飾層のAESスペクトルを、それぞれ図4 -2の(a)、(b)に示す。修飾層と基板を構成する元素に関連するのはAl、 C、SiとOであるが、CとOのオージェ電子スペクトルに現れるケミカルシフ トは小さく、測定するのが困難なので、AlLVVとSiLVVのそれについて 詳細に調べた。

(a)のスペクトルから分かるように、AILVVは64eVにピークを持っている。また、SiLVVの信号が現れていないのは、修飾層の厚みがこのオージェ電子の脱出深さよりも厚いためである。一方、(b)のスペクトルでは、AILVVは67.5eVにピークを持ち、SiLVVは92eVにピークを持っている。



従来の報告によると、AlLVVの場合は、元素(金属)状態では68eV、 炭化状態では64eV、酸化状態では55eVにピークを持ち、SiLVVは、 元素状態では92eV、炭化状態では87eV、酸化状態では78eVにピーク を持つことが知られている。³⁻⁵⁾

(a)のスペクトルでは、Alのオージェ信号は64eVにピークを持ってお り、炭化状態であることを示している。したがって、清浄Si表面上のAlとC から成る修飾層は炭化アルミニウムであることが分かった。このことは、炭化ア ルミニウムがSi表面よりも化学的に不活性なことを示している。また、SR非 照射部での熱CVDでは、その初期はSi上のAlの成長であるが、CVDがす すむとAl上でのAl成長になる。ところがこの場合でもSR照射部に形成され た炭化アルミニウム上ではAlの成長が抑制されているので、炭化アルミニウム の化学的活性度はAlのそれよりも小さいことが分かる。つまり炭化アルミニウ ムの化学的活性度はSi、Alの両方に対して小さいということである。

一方、(b)のスペクトルは、AlとSiのケミカルシフトについて、2つの 特徴的な結果を示している。その1つは、Alの信号が67.5 eVにピークを 持つことである。この値は金属状態の68 eVに極めて近い。もう1つの結果は、 Siの信号が92 eVの元素状態にピークを持っていることである。一般に、S iO2表面のSiのオージェ信号は通常78 eVの酸化状態に現れることが知られ ている。したがって、この結果はSiO2表面が還元されて元素状態のSiになっ ていることを示している。これらの結果から、SiO2表面上の修飾層は、Cを含 む金属状態のAlとSiO2表面が還元された元素状態のSiから構成されている ことが分かった。

このS i O₂表面上の修飾層に関する新しい知見から、金属状態のA l と還元さ れてできた元素状態のS i のどちらがC V D 反応を誘起するのに重要な役割を果 たしているかが、新たな問題として出て来る。もし、後者の元素状態のS i がC V D 反応の誘起に重要な役を果たしていると考えると、SR照射はS i 表面上で A l の成長を誘起することになる。しかし、この帰結は第3章で述べたSR照射 によるS i 上での熱C V D 反応の抑制という事実に反することになる。したがっ て、金属状態のA l がC V D 反応の誘起に重要な役割を果たしていると考えられ る。この金属状態のA l 膜中に含まれているC の構造は明確にはなっていないが、 グラファイトや有機物等の安定な構造を持っていると考えられる。

以上の考察から、AlのCVD中のSR照射によって、抑制・誘起といった正 反対の現象が生じる理由は、SR照射部に形成される修飾層内のAlの化学結合 状態の差によることが明らかになった。CVD反応の抑制現象は炭化アルミニウ ムによって引き起こされ、誘起現象は金属状態のAlによって引き起こされる。 AlとCの化学結合状態の差がなぜ生じるのか、現在のところ明らかになってい ないが、清浄Si表面とSiO2表面上ではDMAH分子の吸着状態が異なるため、 SR照射後の光化学的分解反応に差が生じるためではないかと考えている。

4.3 CVD反応の制御過程

SR照射部に形成される表面修飾層のケミカルシフト分析の結果から明らかに なったCVD反応の制御の模式図を図4-3に示す。清浄Si表面は化学的に活 性なため、200℃で熱CVDによってAlが成長する。しかし、それはSR照 射によって抑制される。(a)に示すように、SR照射によるAlのCVD反応 の抑制は、炭化アルミニウムによって引き起こされる。一度この反応抑制層が形 成されると、SR照射停止後もCVD反応は抑制される。その結果、ネガ型のC VDが可能になる。一方、SiO₂表面は化学的に不活性なため、200℃では熱 CVDによるAlの成長は困難である。しかし、SR照射によって成長が誘起さ れる。(b)に示すように、SR照射部に形成される金属状態のAlによってC VD反応が触媒的に誘起される。一度金属状態のAlが形成されると、この状態 のAlは非常に活性なので、CVD反応が継続して生じる。そのため、SR照射 はCVD反応の初期だけ必要であり、ポジ型のCVDが生じる。

これまでにも、SiO2表面上でのAl-CVDの研究において光CVDをAl を成長させるための誘起層や核の形成に用いて、その後熱CVDでAlを成長さ せる光イニシェーション法を用いたCVDに関する研究が報告されている。⁶⁻¹¹ ,しかしながら、これまでの報告では光CVDによって形成される層の組成や化学 的結合状態については明らかになっていない。これらの報告では、使用している 光源はレーザやランプで、SRに比べてエネルギーの小さな光を用いている。C VD誘起効果における光エネルギー依存性については次章で詳しく述べる。



清浄Si表面上でのCVD反応の抑制

-

Ъ

5

i 02表面上でのCVD反応の誘起

-61-

4.4 まとめ

清浄S i 表面上とS i O2表面上における、S R 照射によるA l - C V D 反応制 御の機構を、S R 照射部に形成される修飾層の化学結合状態を調べることによっ て明らかにした。

清浄Si表面上での抑制効果が発現する原因は、SR照射による反応抑制層の 形成によることが分かった。この抑制層は炭化アルミニウムからできており、そ の厚みは2nm以下の原子層オーダである。一方、SiO2表面上ではAlの成長 が誘起される。この誘起現象はSR照射部に形成される触媒層によって引き起こ される。触媒層はCを含む金属状態のAlと元素状態のSiからなり、その厚み は0.5nm以下の原子層オーダである。これらCVD反応の抑制と誘起といっ た正反対の現象は、Alの化学結合状態の差によって生じることが分かった。ま た、結合状態は基板表面状態(組成)によって定まることが分かった。

第4章参考文献

1)A. Zangwill, Physics at Surface (Cambridge University Press, 1988).

2)山科、福田 表面分析の基礎と応用 東京大学出版会 (1991).

- 3)L. E. Davis, N. C. Mcdonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and
 - R. E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy (Perkin-Elmer, Corp., Minnesota, 1978).
- 4)P. G. Lurie and J. M. Wilson, Surf. Sci., <u>65</u>, 453 (1977).
- 5)Y. Katayama, K.L.I. Kobayashi and Y. Shiraki, Surf. Sci., <u>86</u>, 549 (1979).
- 6)J. Y. Tsao and D. J. Ehrlich, Appl. Phys. Lett., <u>45</u>, 617 (1984).
- 7)G. S. Higashi and C. G. Fleming, Appl. Phys. Lett., <u>48</u>, 1051 (1986).
- 8)G. S. Higashi, Appl. Surf. Sci., <u>43</u>, 6 (1989).
- 9)M. Hanabusa, K. Hayakawa, A. Oikawa and K. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., <u>27</u>, L1392 (1988).
- 10)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzino and R. M. Osgood, Jr., Appl. Phys. Lett., <u>58</u>, 1178 (1991).

11)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzino and R. M. Osgood, Jr., J. Vac. Sci. Technol. B, <u>10</u>, 1167 (1992). 第5章 シンクロトロン放射励起表面光化学反応における光エネルギー依存性

5.1 はじめに

第3章、および、第4章でSR照射による表面光化学反応で形成される修飾層 の作用によって熱CVD反応を制御できることを示した。清浄Si表面上では、 この修飾層は原子層オーダの炭化アルミニウムからなり、CVD反応を抑制する。 また、SiO2表面上では、形成される修飾層は原子層オーダの金属状態のアルミ ニウムを主成分とし、CVD反応を誘起する。

これまでにもAlの光化学的CVDの研究において、紫外線領域の光エネルギ ーを使用できるレーザやランプを用いた研究がいくつか報告されている。¹⁻⁷⁾こ れらの論文で報告されている結果では、Si表面上でもSiO2表面上でも共にC VDが誘起されており、本論文でここまでに述べてきたものと比較すると顕著な 違いがある。このような既報告の結果との違いが生じる理由として最も考えられ る実験条件の違いは、光化学反応を誘起するエネルギーの違いである。つまり、 本論文で用いているSRの光エネルギー領域は、基板のSiやSiO2、および、 原料ガス分子のジメチルアルミニウムハイドライド(Al(CH₃)2H;DMA H)の内殻電子を励起できる高エネルギー光成分を含んでいる。一方、既報告の 紫外線領域の光では価電子励起だけが可能である。

本章では、CVD反応の抑制・誘起といった現象を引き起こす修飾層の作用が、 内殻電子励起による表面光化学反応によって形成される修飾層と、価電子励起に よって形成されるそれとで異なることを明らかにする。

5.2 CVD反応抑制効果の光エネルギー依存性

清浄Si表面では200℃で熱CVDによるAlの成長が可能であること、S R照射による表面光化学反応によって形成される炭化アルミニウムから成る修飾 層の作用によって、この成長が抑制されることを第3章と第4章で述べた。これ らの章におけるCVD反応の抑制現象は、光子エネルギー310eV以下の白色 光のSR照射で発現したものである。この抑制現象の光エネルギー依存性を調べ るために、2.6節で述べたように、分光器を短波長カットのフィルター的な使 い方をすることによって、高エネルギー成分を逐次カットし、照射部と非照射部
でのAI膜厚を比較した。

光エネルギー依存性の実験では、各実験において光強度は一定であることが望 ましい。しかし、本実験のような高エネルギー成分をカットする方法では、表2 -1のように元の全波長使用時よりも光強度が低下するので、得られた光エネル ギー依存性の結果に強度変化の効果も一緒に入ってくる。そこでこれを分離する ために、310eV以下の全光エネルギー使用時でも低光強度実験が可能なシン グルバンチ運転時での実験を行い、高エネルギー成分カットの結果と比較した。 シングルバンチ運転では、通常の運転時に比べて蓄積電流が1/7~1/8に弱 くなっているので、SR強度も蓄積電流に比例して1/7~1/8の強度になる。 この程度まで強度を低下させて、はじめて高エネルギー成分を大きくカットした P₃やP₄の実験結果をP₈のそれと比較できる。また、SRの照射は、200℃、 90分のCVD中継続して照射した。

図5-1にCVD抑制効果の光エネルギー依存性の結果を示す。横軸には各分 光モードにおける高エネルギー限界をeVのエネルギー単位で示してある。した がって、各データ点は横軸の値よりも低エネルギー側の全ての光が照射されてい ることを意味する。この照射する光エネルギー領域と放射光実験施設で使用でき るSRスペクトルとの関係を、同図の上部に参考として示してある。また、縦軸 の抑制率の意味は、SR非照射部での純粋な熱CVDで成長したA1膜厚に対す るSR照射部と非照射部の膜厚の差の比をとったものである。したがって、SR 照射部での膜厚が零であれば、抑制率は100%になる。さらに、関連する元素 の内殻準位のエネルギーレベルも参考として図中に示した。

図から分かるように、抑制効果の大きさに光エネルギー依存性があり、内殻電 子励起によって顕著に発現する。最も浅い内殻準位のAl2p電子励起でさえ抑 制効果は100%である。一方、価電子だけの励起に対応するP₄モードでは抑制 効果の大きさは約15%で小さい。

このような光エネルギー依存性の発現機構は以下のように予測できる。第4章 で述べたように、SR照射部では表面光化学反応によってAlとCから成る原子 層オーダの修飾層ができ、両元素間の結合状態が炭化アルミニウムであれば抑制 効果が発現し、両元素間に結合がなくCが混入している金属状態のアルミニウム



図5-1 CVD抑制効果の光エネルギー依存性

であれば誘起効果が発現する。この結果から、DMAHの吸着分子の内殻電子励 起による光分解では化学的に不活性な炭化アルミニウムの修飾層が形成され、一 方、価電子励起によるそれはCを含む金属状態のアルミニウムが形成されると考 えると、抑制効果の大きさが内殻電子励起と価電子励起とで急に変化する機構を 説明できる。また、価電子励起による分解反応では、C混入によってAlの成長 が阻害される分、非照射部の純粋な熱CVDに比べて成長速度が低下すると考え られる。

これまでの紫外線領域のレーザやランプを用いたSi表面上での光化学反応に よるAl-CVDに関する報告¹⁻³)によると、200℃付近では生じないAlの CVDを、光照射によって照射部にだけAlの成長を起こさせている。使用した 光のエネルギーは、Ar⁺レーザの第2高調波の4.5 eV、¹⁾D₂ランプの5. 2 eVまたは7.7 eV付近の光、²⁾KrFレーザの5 eVである。³⁾これらの エネルギーでは、図5-1の横軸の値から分かるように、価電子励起だけが可能 である。これらの報告と、上述の本論文の結果を比較すると2つの点で違いがあ ることが分かる。1つは熱CVDが可能な温度が異なることである。もう1つは、 価電子励起の光によってCVDが生じていることである。

本節の図5-1の結果に基づいて上述した考察が、これらの既報告の結果と矛 盾しないことは次のようにして示される。まず、熱CVDが可能な温度が異なっ ている点についてであるが、これはSi表面の処理方法が異なっているためと考 えられる。つまり、彼らの報告では清浄表面の形成が困難であるため、200℃ で熱CVDが生じない。一方、本論文では2.8節で述べたように、清浄Si表 面を形成し、それをオージェ電子分光法(AES)と反射高エネルギー電子回折 法(RHEED)とで確認している。したがって、活性な清浄表面を形成できて いるために、200℃の低温でも熱CVDが可能になったと考えられる。

次に、価電子励起の光によるCVDであるが、図5-1の価電子励起領域の光 の照射では抑制作用が小さい理由として、抑制効果を持つ炭化アルミニウムが形 成されるのではなく、Cを含む金属状態のアルミニウムが形成されるためと考え られることを述べた。このことは、清浄表面が出ていないSi表面上ではこの領 域の光照射によってCVDを起こせることを意味する。このように考えることに よって、本節で述べた光エネルギー依存性の結果と既報告の結果とが矛盾せずに

-67-

説明できる。

5.3 CVD反応誘起効果の光エネルギー依存性

SiO₂表面は化学的に不活性なために200℃では熱CVDによるAlの成長 は困難であるが、SR照射による表面光化学反応によって形成される修飾層の作 用でCVD反応を誘起できることを第3章と第4章で述べた。この中で、SRの 照射時間が長くなると誘起効果だけでなく、抑制効果も現れることも述べた。そ こで、修飾層形成時の光エネルギー依存性を、照射時間をパラメータにして調べ た。具体的には、200℃、90分の熱CVDのはじめの10分の場合と、CV D中継続して照射する90分の2通りである。光エネルギー依存性を調べる実験 方法は前節で述べたのと同様で、分光器の高エネルギー成分カットによって光エ ネルギー依存性を調べた。

図5-2にCVD誘起効果の光エネルギー依存性の結果を示す。この図からS R照射時間が10分の場合は全てのモードで誘起効果が観測され、抑制効果は観 測されなかった。一方、90分の場合は誘起効果だけでなく、内殻電子励起領域 に対応するPa.2.3モードでは抑制効果も観測された。最も浅い内殻準位のA12 p電子の励起でさえ抑制効果が現れ、成長膜厚は約50%に低下する。これらの 事実から誘起効果だけが発現するのは、価電子励起領域の光を照射した場合であ ることが分かった。つまり、誘起効果は価電子励起によって効果的に生じると考 えられる。

SRを90分照射した場合に光エネルギー依存性が現れる機構については、前 節で述べたのと同様に、価電子励起領域の光によるDMAHの吸着分子の分解で は化学的に活性な金属状態のアルミニウムを主成分とする修飾層が形成され、一 方、内殻電子励起では炭化アルミニウムから成る修飾層が形成されCVD反応の 抑制効果が現れる考えると説明できる。

また、90分照射の場合、P_{0.2.3}モードで抑制効果だけでなく誘起効果も観測 される理由は2つ考えられる。はじめの理由は以下のようなものである。内殻電 子励起によってもSiO₂表面上でCVD反応の誘起効果が生じるが、誘起された CVDによってSiO₂表面がAlで覆われてしまう。このAl表面上でのAlの CVD反応が内殻電子励起によって抑制されると考えるものである。2番目の理



図5-2 CVD誘起効果の光エネルギー依存性

由は、 P g.2.3 モードに含まれている価電子励起光によって誘起効果が生じ、内殻 電子励起光の成分で抑制効果が生じるとするものである。どちらが正しい機構か については、分光された S R を用いた実験で明らかにできると考えられる。

このような価電子励起領域の光照射によるSiO₂表面上でのAlの熱CVD反応の誘起に関しては、これまでにもいくつかの報告がある。⁴⁻⁸⁾これらの報告ではAr⁺レーザの第2高調波の4.5eVの光やKrFレーザの5eVの光が用いられている。これらの結果は上述したSRの価電子領域での結果と一致している。本論文では、内殻電子励起領域にまでわたる広い光エネルギー領域での依存性を 調べることによって、誘起効果が価電子励起領域の光で顕著であり、内殻電子励起領域の光によって抑制効果も発現することを明かにできた。

上述の5.2節と5.3節の結果から分かるように、内殻電子励起による吸着 状態のDMAH分子の分解反応と価電子励起によるそれとは異なると考えられる。 このことは、これらの励起ではそれぞれの解離する分子内の結合が異なることを 意味する。これをさらに明らかにするためには、修飾層の化学結合状態を明らか にするだけでなく、光刺激脱離法(PSD)によって脱離イオンや中性種につい ても調べることが重要であると考えられる。

また、光照射を受けるDMAH分子の吸着状態についても明らかにする必要が あると考えている。表面上での吸着構造は、光励起における初期状態としての、 分子の構成原子の電子状態を規定すると考えられる。したがって、吸着状態を明 らかにすることは、SR励起による初期表面光化学反応を理解するために重要で あると考えられる。これまでに、Si表面上についてはいくつかの報告があり、 ⁹⁻¹³⁾ CH₃基が解離してH-Al/Siの形態で化学吸着しているモデルや、H が解離して(CH₃)₂Al/Siのように化学吸着しているモデルが提案されて いる。また、分子軌道法計算によってH(H₃C)Al-CH₃の結合エネルギー は60.8kcal/mol、(H₃C)₂Al-Hのそれは68kcal/mo lと求められ、CH₃基の方が解離しやすいことが予測されている。¹⁴⁾しかしな がら、統一のとれた描像を描くまでには至っていない。また、SiO₂表面上の吸 着状態についての報告は無い。これらについては、イオン生成物や中性種のPS D、赤外吸収分光法、高分解能電子エネルギー損失分光法、紫外線光電子分光法 等を用い、既報告の結果と併せて総合的に判断することによって、今後、明かに すべき問題であると考えている。

5.4 まとめ

本章では、清浄Si表面上とSiO2表面上でのSR照射によるAl-CVD反応制御において、SR照射による表面光化学反応によって形成される修飾層の作用の光エネルギー依存性を調べた。その結果、内殻電子励起領域の光照射で形成される修飾層と、価電子励起領域の光で形成されるそれとでは、修飾層の作用に 違いがあることが明らかになった。

清浄Si表面上での修飾層の作用は、内殻電子励起領域の光照射で形成される 場合に抑制として現れる。また、価電子励起領域の光では抑制効果は小さい。

SiO2表面上での修飾層の作用は、価電子領域の光照射で形成される場合に、 誘起として現れる。さらに、内殻電子励起領域の光照射によって抑制効果が現れ る。

つまり、Si、SiО2表面上とも抑制効果は内殻電子励起領域の光によって顕 著に発現し、誘起効果の発現には価電子励起領域の光が有効であることが示され た。

第5章参考文献

- G. E. Blonder, G. S. Higashi and C. G. Fleming, Appl. Phys. Lett., <u>50</u>, 766 (1987).
- 2)M. Hanabusa, K. Hayakawa, A. Oikawa and K. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., <u>27</u>, L1392 (1988).
- 3)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzino and R. M. Osgood, Jr., J. Vac. Sci. Technol. B., <u>10</u>, 1167 (1992).
- 4)J. Y. Tsao and D. J. Ehrlich, Appl. Phys. Lett., <u>45</u>, 617 (1984).
- 5)G. S. Higashi and C. G. Fleming, Appl. Phys. Lett., <u>48</u>, 1051 (1986).
- 6)G. E. Blonder, G. S. Higashi and C. G. Fleming, Appl. Phys. Lett., <u>50</u>, 766 (1987).

- 7)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzino and R. M. Osgood, Jr., Appl. Phys. Lett., <u>58</u>, 1178 (1991).
- 8)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzino and R. M. Osgood, Jr., J. Vac. Sci. Technol. B, 10, 1167 (1992).
- 9)D. R. Strongin and P. B. Comita, J. Phys. Chem., <u>95</u>, 1329 (1991).
- 10)K. Tsubouchi and K. Masu, J. Vac. Sci. Technol. A, <u>10</u>, 856 (1992).
- 11)K. Tsubouchi, K. Masu and S. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., <u>32</u>, 278 (1993).
- 12)M. Ohashi, S. Shogen, M. Kawasaki and M. Hanabusa, J. Appl. Phys., <u>73</u>, 3549 (1993).
- 13)H. Kawamoto, H. Sakaue, S. Takehiro and Y. Horiike, Jpn. J. Appl. Phys., <u>29</u>, 2657 (1990).

14)吉田政次 「有機金属化合物と塩化物を原料とするGaAsの気相成長に関する研究」(学位論文:東京工業大学)1989年7月.

第6章 シンクロトロン放射光照射によるCVD反応制御効果の温度依存性

6.1 はじめに

第3章、第4章、及び、第5章の結果から以下のことを明らかにすることがで きた。SR照射によってAlの熱CVD反応の抑制・誘起といった制御をでき、 それが表面光化学反応によって形成される修飾層の作用によって発現する。また、 修飾層の作用が抑制・誘起のどちらの効果で発現するかは、この層を形成するA lとCの間の結合状態によって定まる。さらに、この結合状態は修飾層が形成さ れる基板表面の組成、光化学反応の励起波長によって異なる。

本章では、熱CVD反応の制御が特定の温度領域だけで発現するという現象に ついて報告し、これが修飾層の結合状態が基板温度によって変化するために生じ ることを明らかにする。このことは、修飾層の作用が抑制・誘起のどちらの効果 で発現するかを決める3番目の要因として基板温度があることを意味している。

6.2 Si表面上でのCVD反応抑制効果、及び、CVD速度の温度依存性

熱CVD速度は温度の上昇と共に増大することが知られている。そこで、CV D速度が大きくなってくると、SR照射による抑制効果にどのような影響が生じ るかを調べるために、分子線CVDによるAlの成長速度の温度依存性と、SR 照射部でのCVD反応の抑制効果の大きさのそれを調べた。各温度ごとに90分 のCVDを行い、SRはCVD中90分間継続して照射した。得られたCVD膜 のSR照射部と非照射部の各々の膜厚は、第2章で述べたように、段差計で測定 した。

図6-1にSR照射部と非照射部の膜厚の温度依存性を示す。CVD時間が9 0分で一定なので、膜厚はCVD速度に対応する。このグラフから2つの特徴的 な温度依存性が現れていることに気づく。その1つは、SR照射による成長抑制 効果が限られた温度領域においてだけ観測されることである。つまり、抑制効果 は150℃付近から発現し、200℃で顕著になり、その後徐々に消失する。3 00℃以上では、SR照射の効果は熱CVDの現象中に埋没してしまい、非照射 部の熱CVDの温度依存性と一致する。他の1つの特徴的なことは、分子線CV DによるAlの成長速度が、2度にわたって温度に対して増減することである。



SR照射による成長抑制効果の温度依存性

-74-

つまり、CVD速度は、150℃付近から増大し、200℃で極大値を持った後 減少して250℃で極小値を持つ。その後、再び増大して300℃で極大値を持 ち、再度減少して400℃で極小値を持った後増大する。通常、熱CVD速度の 温度依存性はアレニウスの速度式に従うことが知られており、CVD速度は温度 の上昇と共に増大する。したがって、基板温度が上昇しているにもかかわらず、 CVD速度が減少するという実験結果は、単純にアレニウス型の速度式を用いて 説明することは困難である。そこで、これら2つの温度依存性の発現機構につい て、節を改めて述べる。

6.3 抑制効果の温度依存性の発現機構

SR照射部に形成された表面修飾層の成分が炭化アルミニウムであり、これが 反応抑制層として作用するためにAlのCVD反応が抑制されることを第3章と 第4章で述べた。そこで、抑制効果の温度依存性が修飾層の組成の温度変化によ って生じるのではないかと考えて、オージェ電子分光法(AES)によってSR 照射部の組成の分析を行った。

図6-2にSR照射部の表面修飾層の組成の温度変化を示す。この温度依存性 と図6-1のSR照射部のそれとの比較を容易にするために、膜厚の温度依存性 の模式図を図6-2にも掲載した。両者を比較すると以下のことが分かる。SR 照射部での抑制効果が最も顕著になる200℃付近では、照射部表面はAlが6 0%、Cが40%の炭化アルミニウムで覆われている。これは既に述べたことで ある。200℃以上での抑制効果の減少は、SR照射部の修飾層の組成が非照射 部の分子線CVD膜のそれに近付く現象と良い対応関係があるように見える。こ のことから、CVD反応抑制効果の温度依存性について、表面修飾層の組成の温 度変化に基づき、以下のように説明できる。200℃以下では、SR照射による 吸着DMAH分子の分解によって炭化アルミニウムが形成されて、CVD反応が 抑制される。200℃を越すあたりから、DMAH分子の熱分解によるAlの成 長の効果が、SR照射で形成される炭化アルミニウムによるCVD反応の抑制効 果よりも大きくなり、同時にAlの含有率が高まる。

このように、SR照射部の表面修飾層の組成変化の温度依存性によって抑制効 果のそれを説明できる。しかし、第4章で述べたように、AlとCの組成比が同



図6-2 SR照射部の組成の温度変化

ーであっても化学結合状態が異なる場合がある。したがって組成比の温度変化か らだけでは、表面修飾層の化学結合状態が200℃の炭化アルミニウムから温度 の上昇につれて変化するのか、それとも、化学結合状態に変化は無く単に組成が 変化するだけなのかを区別できない。そこでAlとCの化学結合状態の温度変化 を調べた。SR照射部の修飾層のAlLVVと非照射部での分子線CVD膜のA lLVVについて調べた結果を図6-3に示す。

A | L V V のケミカルシフトから、S R 照射部の表面修飾層は200℃以下で は炭化アルミニウムであり、この温度を越すと徐々に金属状態に近付き、300 ℃では金属状態のA | になる。さらに、この温度以上では、熱による分子線C V D 膜の変化と一致している。このケミカルシフトの温度変化を図6-1のS R 照 射による抑制効果のそれと比較すると、よく対応していることが分かる。また、 この依存性は、図6-2の組成の温度依存性ともよい対応関係にあることが分か る。これらのことから、S R 照射による抑制効果の温度依存性の発現機構は、表 面修飾層の化学結合状態の温度変化によって説明できることが分かる。つまり、 表面修飾層は200℃以下では炭化アルミニウムであり、化学的に不活性なため にC V D 反応を抑制する。ところが、200℃を越すと炭化アルミニウムから化 学的に活性な金属状態に変化し始めるために、C V D 反応を完全には抑制できな くなって抑制効果が小さくなる。300℃では表面修飾層はC を含むがその結合 状態は金属状態のA | であるので、もはやC V D 反応を抑制できない。300℃ 以上では熱による分子線C V D の効果がS R 照射効果を覆うために、照射部も非 照射部も同じ温度依存性を示す。

-77-



図6-3 清浄Si表面上のSR照射部・非照射部のAlのケミカルシフト の温度依存性

6.4 CVD速度の温度依存性の発現機構

この節では、図6-1の分子線CVDの成長速度が、温度に対して増減する機 構について考察する。6.2節で述べたように、熱CVD速度が温度に対して増 減する現象はアレニウスの反応速度式では説明するのは困難である。つまり、各 ピークに対応して異なる反応を考えても、アレニウス型の速度式の単純な和では 温度上昇にともなうCVD反応速度の現象を説明すことはできない。この現象を 説明するために、温度が上昇するとある温度からこれまでとは異なる反応がはじ まり、これによって今までのCVD反応が抑制されるのではないかと考えた。そ の結果として、表面状態が温度に対して変化するのではないかと考え、各温度に 対する表面の組成を調べた。その結果を図6-4に示す。分子線CVD速度の温 度変化との比較が容易になるように、この図中にこれも併せて記載した。

はじめに300℃から400℃にわたってみられる成長速度の減少の発現機構 について考察する。図6-4の組成変化の温度依存性からCの混入が始まる温度 と成長速度が減少する温度は共に300℃で一致している。また、AlとCの化 学結合状態を調べると、図6-3から分かるように、分子線CVD膜は300℃ 以下では金属状態のAlであるが、300℃を越すとCの混入と共に炭化アルミ ニウムの状態に変化する。したがって、この温度領域での成長速度の減少は、表 面状態が活性な金属状態のAlから不活性な炭化アルミニウムに変化するために、 Alの成長が抑制されるために生じると考えられる。400℃以上で再び成長速 度が上昇するのは、炭化アルミニウム上での炭化アルミニウム成長が始まるため である。

次に、200℃から250℃で見られる成長速度の減少の発現機構について考 察する。この温度領域では図6-4から分かるように、Cの混入がないA1膜が 成長している。また、図6-3のケミカルシフトからも、このA1は金属状態で あることを示している。表面状態の変化によってCVD反応が抑制されるとする 考え方に基づいて考察を進めると、オージェ電子分光法(AES)では検出でき ない元素で表面が覆われるためではないかと考えられる。この系においてCVD 反応に関連する元素はA1、C、H、Si、Oであり、AESで検出できないの は水素である。したがって、いま考えている成長速度の減少は、DMAH分子の SistにA1表面上での分解によって表面が水素原子で覆われることによって

-79-



図6-4 分子線CVDによって成長したA | 膜の組成の温度変化

A 1 の熱CVD反応が抑制されるために生じるのではないかと予想される。DM A H分子のHが表面に存在することを直接検出するには困難であるので、間接的 ではあるが、水素終端されたS i 基板を用いて分子線CVDの成長速度の温度依 存性を調べることによって、表面の水素の効果を探った。特に、表面を覆ってい る水素原子によって、200℃にピークを持つA1の成長反応が抑制されるのか 否かに着目した。

水素終端されたSi表面の形成方法は、2.8節で述べたRCA洗浄後のSi 基板を1.6%の希沸酸に60秒浸漬し、乾燥させるものである。この方法で形 成された表面が水素で終端されていることを確かめるために、オージェ電子分光 法(AES)と昇温脱離法(TDS)で確かめた。図6-5は、この方法で得ら れた表面の2時間後のオージェ電子スペクトルである。強いSiビークが観測さ れているが、大気による酸化を示す0の信号も、炭化水素による汚染を示すCの 信号もAESの感度以下である。つまり、充分に酸化やC汚染に対して強い表面 が形成されていることを示している。また、図6-6はTDSスペクトルである。 550℃付近と600℃付近に明瞭なビークが観測されている。550℃のビー クはSi-H2からのH2の脱離に対応し、600℃のピークはSi-Hからの脱 離に対応することが知られている。^{1.2)}また、この2つのピークが測定されると きのSi表面のH原子のカバレージは1以上であることも報告されている。²⁾こ れらのことから、水素終端されたSi表面が形成されていることが分かる。

上述の方法で作成した水素終端したSi表面を用いて分子線CVDによるA1 膜厚の温度依存性を調べた。CVD時間は各温度に対して90分であり、膜厚は 段差計で測定した。CVD時間が共通なので、膜厚はCVD速度に対応する。そ の結果を図6-7に示す。200℃付近から成長が始まり、300℃でピークを 持った後、400℃で極小になり、その後再び成長速度が増大する。この温度依 存性を図6-1と比較すると、200℃にピークを持つ山が消失し、300℃に ピークを持つ山だけが存在することが分かる。また、成長したA1膜の組成をA ESで分析すると、300℃以下ではCの混入のないA1であり、そのケミカル シフトは金属状態であることを示していた。300℃以上になるとCの混入が始 まり、ケミカルシフトも金属状態から炭化アルミニウムの状態に変化した。これ



図6-5 水素終端されたSi表面のAESスペクトル



図6-6 水素終端されたSi表面のTDSスペクトル



図6-7 水素終端されたSi表面上での分子線CVDによる A | 膜厚の温度依存性

らのことから、水素終端したSi表面上での分子線CVD速度の温度依存性は、 清浄Si表面上のそれの200℃のピークが消失したのと類似の依存性を持って いることが分かる。つまり、表面を覆っている水素原子によって200℃にピー クを持つAlの成長反応が抑制されることが分かった。

この結果は、CVD速度の200℃から250℃にかけての減少が反応表面の 水素によって引き起こされることを示唆するが、その詳細は不明である。この問 題を明らかにするためにはSi表面上でのDMAHの吸着状態、Al表面上での それを明らかにすることが必要である。また、これらの表面上での分解反応過程 を調べ、表面に水素原子を残す反応の存在を検出することが重要であると考えら れる。

以上述べてきたAESによる組成分析、ケミカルシフト分析、及び、水素終端 Si表面上での実験を通じて、清浄Si表面上での温度に対して増減する成長速 度の機構について、推定される反応機構をまとめると以下のようになる。

150℃以下のAlの成長が生じない温度領域では、清浄Si表面がでている が、基板温度が高くなり150℃から200℃の温度領域では清浄Si表面上で Alの成長が生じる。さらに温度が高くなり、200℃から250℃になるとA lの成長が抑制される。250℃から300℃の温度領域では、再びAlの成長 がはじまる。さらに温度が高くなり、300℃から400℃の領域では、炭化ア ルミニウムの成長がはじまりAlの成長が抑制される。400℃以上では炭化ア ルミニウム上での炭化アルミニウムの成長が始まる。

このように、CVD反応の進行に伴って反応生成物が表面に残り、より高温で の反応を抑制するため、CVD速度が温度に対して増減すると考えられる。この ような現象は表面反応に特有なものであると考えられる。

-84-

6.5 SiO2表面上でのCVD反応誘起効果の温度依存性

本節ではSR照射によるCVD反応誘起効果に対する温度の影響について調べ る。図6-8にSiO₂表面上でのSR照射部でのAl膜厚の温度依存性と、非照 射部でのAl膜厚のそれを示す。成膜実験は第2章の図2-9に示す構成で行っ た。各温度ごとに90分のCVDを行い、SRの照射はCVDの初期の15分間 だけ行った。得られたCVD膜の厚みを段差計で測定した。CVD時間が各温度 で一定なので、膜厚はCVD速度に対応する。

SR照射部で誘起されるAlのCVD速度は温度に対して増減していることが 分かる。150℃から立ち上がって250℃でピークを持つ。その後、減少して 300℃で極小値を持ち、再び増大する。一方、非照射部でのCVD速度は、4 00℃以上で単調に増大している。

SR照射部でのCVD速度の温度に対して増減する依存性、特に250℃から 300℃での減少は単純なアレニウスの速度式では説明できない。この現象を理 解するためには、6.4節で考えたのと同様に、温度の上昇によって異なる反応 が生じたのではないかと考えた。以下、節を改めて、この観点から、温度に対し て増減するCVD速度の特異な温度依存性の発現機構について述べる。

6.6 誘起効果の温度依存性発現機構

CVD速度が温度に対して増減する機構として、温度の上昇によって異なる反応が生じたと予測し、この反応によって表面の組成が変化する結果、低温側で生じている成長反応が抑制されるのではないかと考えた。SR照射によるSiO₂表面上でのA1膜の成長は、CVD反応を誘起する誘起層の形成と、この層上への熱による分子線CVD膜の成長の2つのステップから成る。したがって、誘起層の組成の温度依存性と、誘起層上に成長する熱CVD膜の組成のそれとの両方を調べる必要がある。

両者の組成をAESで調べた結果、実験を行った全温度領域にわたり、誘起層 はAlとCからなり、その比率は6:4で一定であった。一方、誘起層上の熱C VD膜の組成は、300℃以下ではCを含まない純粋なAlであり、400℃以 上になるとAlとCの両方を含み、組成の比率は各々50%であることが分かっ た。これらの組成の温度依存性の結果は、250℃から300℃にかけてのCV



図6-8 SiO2表面上でのSR照射部に誘起されたA | 膜厚と 非照射部でのA | 膜厚の温度依存性

D速度の減少とは直接の対応関係はみられない。つまり、CVD速度の減少は組 成変化では説明できない。

そこで、化学結合状態の温度変化によってCVD速度の増減を説明することを 試みた。300℃以下では、誘起層上に熱で成長する分子線CVD膜の組成は純 粋なA1であり、その結合状態も金属状態のA1であった。400℃以上では炭 化アルミニウムが成長している。このように、熱CVD膜の組成、結合状態から では、250℃から300℃でのCVD速度の温度依存性を説明できない。そこ で、誘起層の化学結合状態を調べた。A1とC間の結合状態を調べるためにA1 LVVのケミカルシフトの温度依存性を、また、基板のSiO2表面は第5章で述 べたように、還元されて元素状態のSiになっているので、SiLVVのケミカ ルシフトの温度依存性についても測定した。

図6-9にAILVVとSiLVVのケミカルシフトの温度依存性を示す。A ILVVは200℃以下では67.5eVの値を持ち、300℃付近で徐々に小 さくなりはじめ、400℃を越すと64eVの一定値を持つ。一方、SiLVV は400℃以下では92eVの一定値を持っているが、500℃を越すと87e Vになる。これらの温度依存性を図6-8のCVD速度のそれと比較すると、2 つの対応関係があることに気が付く。その1つは、誘起層のAILVVのケミカ ルシフトの変化と熱CVD速度の減少が同じ温度領域で生じていることである。 もう1つは、SiLVVのケミカルシフトの変化はSR照射部と非照射部の選択 性の消失に対応していることである。

A 1 L V V のケミカルシフトの温度依存性から、A 1 の結合状態は、金属状態 から炭化状態に変化していることが分かる。炭化アルミニウムの化学結合は共有 結合で、各結合手は互いに結合し合って閉じているので、この反応性は金属状態 のA 1 よりも小さいと考えられる。事実、第3章と第4章で述べたように、清浄 S i 表面では炭化アルミニウムによってC V D 反応の抑制が生じることを述べた。 したがって、図6-8の250℃から300℃にかけてのA 1 膜の成長速度の減 少は、反応誘起層中のA 1 の化学結合状態の変化によって生じると考えられる。

一方、300℃以上で再び成長速度が増大するのは次のようにして説明できる。 AESによる組成分析の結果、この温度で形成される修飾層の結合状態は炭化ア ルミニウムと金属状態のAlの中間的な状態にある。具体的にどのような結合が

-87-



図6-10 誘起層中のAILVVとSiLVVの ケミカルシフトの温度依存性

形成されているかは現段階では明かではないが、この変化によるA | の成長速度 の低下と400℃以上からはじまる炭化アルミニウムの成長との競合によって3 00℃で極小となり、この温度以上で再び成長速度が増大すると考えられる。

一方、誘起層のSiLVVのケミカルシフトは400℃以下では元素状態であ る。このことは、SiO₂表面がDMAH分子の存在下でSR照射によって還元さ れていることを示している。400℃から500℃の温度領域で元素状態から炭 化状態に変化する。この温度領域はSiO₂上のSR非照射部にも炭化アルミニウ ムが成長しはじめる温度領域に対応している。したがって、炭化アルミニウムの 熱CVDによる成長が、500℃以上でのSR照射部と非照射部の選択性の消失 をもたらす原因であると考えられる。

6.7 *まとめ*

本章ではSR照射によるAlの熱CVD反応の制御効果の温度依存性を調べた。 この効果は特定の温度領域だけで発現することを見いだし、その機構が修飾層の 化学結合状態の温度変化で説明できることが分かった。

Si表面上でのSR照射によるCVD反応の抑制効果は150℃~300℃の 温度領域だけで観測される。この温度依存性は、表面修飾層を形成しているAl とC間の化学結合状態の温度変化によって説明できることが分かった。つまり、 表面修飾層が化学的に不活性な炭化アルミニウムからなる200℃以下の場合は、 この層は反応抑制層として作用する。ところが200℃以上では、温度が上昇す るにつれて表面修飾層は化学的に活性な金属状態のAlに近付くため、反応抑制 層としての作用を失い、300℃では抑制効果は消失する。

また、Si表面上でのSR非照射部では、分子線CVDの成長速度は温度に対 して2度にわたって増減する特異な温度依存性をもつ現象を見いだした。この温 度依存性は、表面状態が温度に対して変化し、次の反応が抑制されることによっ て発現することが分かった。200℃から250℃にかけての成長速度の減少の 機構については、詳細は明らかではないものの、表面の水素が重要な役割を果た していると考えられる結果を得た。300℃から400℃にかけての減少は、反 応表面に炭化アルミニウムが形成されるためにCVD反応が抑制されるために起 こる。 SiO₂表面上でのSR照射によるAlの熱CVD反応の誘起効果は温度に対し て増減する特異な依存性を持つ。この温度依存性は、表面修飾層を構成するAl とCの間の化学結合状態の変化によって引き起こされることが分かった。250 C以下では、Alの結合状態が活性な金属状態であるために、表面修飾層は反応 誘起層として作用する。ところが、250℃以上になるとAlの結合状態は炭化 状態に変化しはじめ、化学的に不活性な状態になるので、CVD反応を誘起する 作用が小さくなり、その結果CVD速度が小さくなる。400℃以上では表面修 飾層は炭化アルミニウムからなっており、Alの熱CVDを誘起できないが、炭 化アルミニウムの熱CVDが生じるために再びCVD速度が増大する。

第6章参考文献

- 1)H. Tomita, T. Kikuchi and K. Furuya, Jpn. J. Appl. Phys., <u>30</u>, 897 (1991).
- 2)K. Sinniah, M. G. Sherman, L. B. Lewis, W. H. Weinberg,
 J. T. Yates, Jr. and K. C. Janda, J. Chem. Phys., <u>92</u>, 5700 (1990).

第7章 同一基板上でのCVD反応抑制・誘起効果の発現制御

7.1 はじめに

第3章、第4章、第5章、および、第6章の結果から以下のことを明らかにす ることができた。SR照射によるAlの熱CVD反応の制御は表面光化学反応に よって形成される原子層オーダの修飾層の作用によって引き起こされる。この修 飾層の作用が抑制として発現するか誘起として現れるかは、修飾層を形成するA lとCの間の化学結合状態によって定まり、両元素が結合して炭化アルミニウム になっているときには抑制として作用し、両元素間に結合がなくAl同士、C同 士が結合しているときは誘起として作用する。どの結合状態が生じるかを決める 要因は3つあって、それらは基板表面の組成や表面処理後の表面状態、基板温度、 および、励起光エネルギーである。これらのことを図示すると図7-1のように まとめられる。



図7-1 SR励起表面光修飾層による熱CVD反応の制御模式図

本章ではこれらの3要因を独立に制御することによって、水素終端されたSi 表面という同一表面上で、SR励起表面光修飾層の化学的活性度を制御でき、C VD反応の抑制と誘起の両効果を任意に発現できるできることを示す。

7.2 水素終端、及び、基板温度によるSi表面の化学活性度の制御

Si表面の酸化膜や有機汚染物を除去するために、沸化水素(HF)水溶液で エッチングする方法は最も簡便なものであり、これまでにもよく用いられてきた 表面の清浄化方法である。最近、HF水溶液に浸漬した後の表面構造や安定性に ついての研究が進展し、表面が水素によって終端されていること、また、この水 素終端された表面は化学的安定性が高いことが分かってきた。さらに、酸化耐性 が高く有機物が付着しにくいことが明らかになり、表面の清浄化法として注目さ れるようになってきた。¹⁻⁴⁾

このことは、化学活性度の観点から見ると、水素終端によって清浄表面の活性 度を低めていると考えることができる。事実、清浄Si表面上でのAlの熱CV D速度の基板温度依存性(図6-1)を水素終端したSi表面上のそれ(図6-7)と比較すると、水素終端面の化学活性度が低下していることが明らかになる。 比較を容易にするために図7-2に両者を並べて示す。清浄Si表面の場合は1 50℃から熱CVDが始まっているが、水素終端表面上では、熱CVD開始温度 が高くなっており200℃を越さないと始まらない。

したがって、水素終端Si表面上の場合、150℃~200℃の温度領域では 熱CVDを生じさせるのは困難であるが、SiO₂表面上の場合と同様に、SR照 射によって表面を活性化することができれば、熱CVDによるAl成長を誘起で きる可能性がある。一方、200℃~400℃の温度領域では熱CVDが生じる ので、SR照射によるCVD反応の抑制を期待できる。つまり、Si表面を水素 終端し、基板温度を選択すると、SR照射によってCVD反応の抑制・誘起の発 現を制御できることが期待できる。

-92-

(a)



図7-2 分子線CVDによるA | 膜厚の温度依存性

(a)清浄Si表面上

(b) 水素終端Si表面上

7.3 水素終端Si表面上でのCVD反応制御の光エネルギー依存性

前節で述べたように基板表面状態と温度の2つの要因を制御することによって SR照射による抑制・誘起の制御を期待できる。ここでは3番目の要因である光 エネルギーによる抑制・誘起の制御の可能性を明らかにするために、これらの効 果の光エネルギー依存性を調べた。実験は5.2節と5.3節で述べた方法と同 様に、分光器を短波長カットフィルター的に用いて行った。また、光強度の補正 を行うために、低光強度での実験が可能なシングルバンチモードでの実験を行っ た。SRは90分の熱CVD中継続して照射した。抑制効果を調べるためには水 素終端Si表面上で熱CVDが生じていることが必要なので、図7-2(b)を 参考にして、CVD温度は300℃で代表させた。また、誘起効果を調べるため には水素終端Si表面上では熱CVDは生じないが、一度CVDがはじまればC VDが持続する温度に設定することが必要である。その温度として175℃を選 んだ。抑制・誘起効果の大きさはSR照射部と非照射部の膜厚の差から求めた。

光エネルギー依存性の結果を図7-3(a)と(b)に示す。横軸には各分光 モードにおける高エネルギー限界をeV単位で示してある。したがって、各デー タ点は横軸の値よりも低エネルギー側の全ての光が照射されていることを意味す る。また、放射光実験施設で使用できるSRスペクトルとの関係を参考として図 の上部に示してある。この実験結果から、抑制効果、誘起効果共に明瞭な励起光 エネルギー依存性があることが分かる。

図7-3(a)は300℃の熱CVD中のSR照射による抑制効果の場合につ いて示してある。内殻電子励起領域の光励起によって抑制が生じており、基板の Si2p内殻電子エネルギー準位以上の高エネルギー励起によって発現している。 これは、5.2節の図5-1の清浄Si表面上での抑制が吸着分子のAl2p内 殻電子の励起で発現するのとは異なっている。つまり、Si表面上に吸着してい るDMAH分子の内殻電子励起による分解反応過程が、水素終端されているSi 表面でのそれと異なることを示唆している。

Si2p内殻電子励起によって抑制効果が発現するという実験結果から、Si と直接結合しているH原子の脱離がこの差の原因ではないかと予想される。しか し、H原子の脱離は、Si化合物の結合形成に直接関与する3s電子励起でも、 また、最も深い1s内殻電子励起でも観測されているので、^{5.6)}これが抑制効果



図7-3 水素終端Si表面上での抑制•誘起効果の光エネルギー依存性 (a)抑制効果光エネルギー依存性

(b) 誘起効果光エネルギー依存性

発現の励起光エネルギーの差をもたらす主な原因とは考えにくい。反応機構の詳細は今後に残された問題であるが、基板から放出された光電子の吸着DMAH分子への作用や基板と吸着分子間での内殻正孔のオージェ過程による緩和の違い等が原因ではないかと考えている。

図7-3(b)は熱CVDが生じない175℃での、SR照射によるCVD反応の誘起効果の場合について示してある。誘起効果は価電子励起領域の光励起で 生じる。最も浅い内殻電子準位のAl2pの励起によって抑制効果が発現する。 この依存性は5.3節の図5-2のSiO2表面上での誘起効果発現時の光エネル ギー依存性と同じである。

これらの光エネルギー依存性が現れる機構は、5.2節と5.3節で述べたの と同様に、吸着しているDMAH分子の内殻電子励起によって炭化アルミニウム が形成され、価電子励起では活性な金属状態のアルミニウムが形成されることに よって、AIの熱CVD反応が制御されていると考えるられる。

7.4 水素終端 Si表面上での抑制・誘起効果の発現制御

7.2節と7.3節とからSi表面を水素終端して化学的活性度を変化させ、 基板温度と照射するSRの光エネルギーを制御すると、CVD反応の抑制・誘起 ができる可能性があることが分かった。そこでこれらの知見に基づいて、水素終 端Si表面上での抑制・誘起の発現制御を試みた。

図7-4と図7-5に、水素終端されたSi表面上での、抑制・誘起効果を用 いたAl膜の直接パターン転写の写真と膜厚の測定結果を示す。図7-4は、3 00℃の熱CVDにおけるSR照射による直接パターン転写の結果である。図中 の白い部分がAl膜であり、縦に黒っぽく抜けている部分では基板が見えている。 この黒い部分はSR照射部に対応しており、SR照射によってAl成長が抑制さ れているように見える。膜厚測定の結果、SR照射部でAlが成長していないこ とが確かめられた。つまり、SR照射による抑制効果を用いて、レジストレス反 転パターン転写が実現できることを示している。図7-5は、175℃での熱C VDが生じない温度におけるSR照射によるパターン転写の結果である。図中の 白い部分がAl膜であり、SR照射部分に対応している。膜厚測定の結果から照 射部分にだけAlが成長していることが分かった。このことは、SR照射による



(b)



 図7-4 水素終端Si表面上でのAl膜の反転パターン転写 Ts=300℃、hv≤310eV
 (a)反転パターン転写膜の写真
 (b)Al膜厚のプロファイル

-97-



(b)



図7-5 水素終端Si表面上でのAl膜のパターン転写
 Ts=175℃、hν≤46eV
 (a)パターン転写膜の写真
 (b) Al膜厚のプロファイル

(a)

誘起効果を用いて、正のパターン転写が実現できたことを示している。

7.5 まとめ

本章では、SR励起表面光化学反応によって形成される修飾層の作用が抑制と して発現するか誘起として発現するかを決める3要因である基板状態、基板温度、 励起光エネルギーを独立に制御することによって、水素終端Si表面の同一基板 上でCVD反応の抑制・誘起の発現を制御できることを示した。

水素終端Si表面上で熱CVDが可能な300℃で、Si2p内殻電子励起に よって形成される修飾層によってCVD反応の抑制が生じる。これよりも浅い内 殻準位であるAl2pの励起、および、価電子励起では抑制は生じない。

一方、熱CVDが生じない175℃でも価電子励起領域の光照射によって熱C VD反応が誘起される。ところが、最も浅い内殻準位のAl2pを励起すると抑 制効果が発現する。

第7章参考文献

1)高萩、応用物理、59, 1441 (1990). and references therein.

2)K. Sinniah, M. G. Sherman, L. B. Lewis, W. H. Weinberg,

J. T. Yates, Jr. and K. C. Janda, J. Chem. Phys., <u>92</u>, 5700 (1990).

- 3)H. Tomita, T. Kikughi and K. Furuya, Jpn. J. Appl. Phys., <u>30</u>, 897 (1991).
- 4)Z. H. Lu, K. Griffiths, P. R. Norton and T. K. Sham, Phys. Rev. Lett., <u>68</u>, 1343 (1992).
- 5)Y. Takakuwa, M. Nogawa, M. Niwano, H. Katakura, S. Matsuyoshi,
 H. Ishida, H. Kato and N. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys., <u>28</u>, L1274 (1989).
- 6)M. L. Knotek, G. M. Loubriel, R. H. Stulen, C. E. Parks, B. E. Koel and Z. Hussain, Phys. Rev. B, <u>26</u>, 2292 (1982).

第8章 結論

8.1 本論文の総括

本論文では、ジメチルアルミニウムハイドライド (DMAH) を原料とするA 1の熱CVDにおいて、シンクロトロン放射光 (SR) 照射によってCVD反応 の抑制・誘起といった制御をできる現象を新たに見いだし、この現象の発現機構 がSR励起表面光化学反応によって形成される数原子層の厚さの表面修飾層の作 用によること、また、これらの制御が高エネルギー領域の光励起によってはじめ て可能になることを示した。また、この修飾層の作用を決める要因は基板表面状 態、温度、及び、励起光エネルギーであることを明らかにした。これらの要因を 制御することによって、同一基板上で、抑制・誘起の発現を制御できることを示 した。さらに、この現象が原理的にレジスト工程を用いない直接パターニングC VDに適用可能なことを示した。

(1)純粋な表面反応による成長を実現できる分子線条件下で、SR照射によっ てAlの熱CVDを抑制・誘起できる現象をはじめて見いだした。この現象はS R励起表面光化学反応によって形成される原子層オーダの修飾層の作用で発現す ることが分かった。

清浄Si表面は化学的に活性なので、200℃でも熱CVDによってAlの成 長が可能である。ところが、熱CVD中にSRを照射すると、反応抑制層が形成 され、Alの成長が抑制される。この層はAlとCからなり、その厚みは2nm 以下である。

一方、SiO2表面は化学的に不活性なため熱CVDによるAlの成長は困難で ある。しかし、SRの照射によって反応誘起層が形成され、熱CVD反応が誘起 されることが分かった。この層はAlとCからなり、その厚みはO.5nm以下 である。

(2) SR照射によるAl-CVD反応制御の機構を、表面光化学反応によって 形成される修飾層の化学結合状態を調べることによって明かにした。

清浄Si表面上で抑制効果が発現する原因は、SR照射部に形成される厚み2
nm以下の化学的に不活性な炭化アルミニウム層の存在によることが分かった。 一方、SiO2表面上では、活性な金属状態のアルミニウムを含む触媒層が形成さ れるためにCVD反応が誘起される。この層の厚みは0.5nm以下の原子層オ ーダのものである。

(3) SR照射によるAlの熱CVD反応の抑制・誘起の現象を用いることによって、レジスト工程を用いない直接パターニングCVDが可能なことを示した。 このCVD方法を表面光修飾CVD法と呼ぶことにした。このCVD法の特長は、 以下に述べるように2つある。1番目は、レジスト工程が不要なので工程を簡素 化できること、2番目は、パターニングは短波長のSRによる表面光化学反応で 行い、Alの成長は熱CVDで行うので、高精細パターニングと高速成膜といっ た光CVDと熱CVDの両者の特長を兼ね備えていることである。

(4) SR照射によるAl-CVD反応の制御において、SR照射部に形成され る修飾層の作用が、これを形成する光化学反応を励起する光エネルギーによって 異なることを明らかにした。

清浄Si表面上に形成される修飾層の作用は、内殻電子励起領域の光によって 形成される場合に、抑制として発現することが分かった。価電子励起領域の光に よる場合は抑制効果は小さい。一方、SiO2表面上の修飾層の作用は、価電子励 起領域の光で形成される場合に誘起として発現することが分かった。さらに、内 殻電子励起領域の光では抑制効果が現れる。

つまり、抑制効果は内殻電子励起領域の光によって顕著に発現し、誘起効果の 発現には価電子励起領域の光が有効であることが分かった。

(5)SR照射によるAlの熱CVD反応の制御効果は特定の温度領域だけで発 現することを見いだした。その機構が修飾層の化学結合状態の温度変化で説明で きることを示した。

清浄Si表面上でのSR照射による抑制効果は150℃~300℃の温度領域 だけで観測される。この温度依存性は次のようにして説明できることが分かった。 150℃~200℃では、修飾層が化学的に不活性な炭化アルミニウムからなっ ており反応抑制層として作用するので抑制効果が現れる。200℃を越すと、修 飾層の結合状態が化学的に活性な金属状態のアルミニウムに近付き始め、300 ℃では完全に金属状態アルミニウムになるために抑制効果が消失する。

SiO₂表面での誘起効果の大きさの温度依存性は、150℃から始まり、25 0℃付近でピークを持った後、300℃で極小になり、その後再び大きくなる。 これは以下のようにして説明できる。250℃以下では修飾層の化学結合状態が 活性な金属状態のアルミニウムなので誘起層として作用する。この温度以上では 不活性な炭化アルミニウム状態に近付きはじめるために抑制作用が現れ、250 ℃~300℃では減少する。300℃以上では炭化アルミニウム上への炭化アル ミニウム成長が始まり、再び増大する。

(6) SR励起表面光化学反応によって形成される修飾層の作用が抑制として発現するか誘起として発現するかを決める要因は3つあり、それらは、基板表面組成・処理後の表面状態、温度、および、励起光エネルギーであることが分かった。これら3つの要因を制御することによって、水素終端されたSi表面の同一基板上でも、CVD反応の抑制・誘起の発現を制御できることを示した。

熱CVD温度が生じる温度では、内殻電子励起領域の光照射によって抑制効果 が発現する。熱CVD温度以下では価電子励起領域の光照射によって誘起効果が 発現する。

8.2 今後の展開

本論文では、SR励起表面光化学反応によって基板表面に原子層オーダの表面 修飾層を形成して元の基板表面の化学反応性を変えることによって、AlのCV D反応を制御できることを示し、この応用として直接パターン転写CVDの可能 性を示すことができた。このCVD方法を一層発展させるには、以下に述べる学 術的側面と技術的側面の2つの面での進展が必要と考えられる。

学術的側面では、SR励起表面光化学反応のより深い理解である。本論文で述 べたように、吸着DMAH分子の光化学分解反応に光エネルギー依存性があるこ とを示した。これは分光器の短波長カット的な使用によって得られたラフな依存 性ではあるが、DMAH分子の中心に位置するA1原子の内殻電子励起では水素 原子が脱離して炭化アルミニウムが生成物として残る反応が生じ、一方、価電子 励起ではAlとC間の結合が切断され金属状態のアルミニウムが形成される反応 が生じることを強く示唆している。

これまでにも、吸着状態のCd(CH₃)₂、Zn(CH₃)₂やHg(CH₃)₂ などの有機金属分子の価電子励起による光化学的分解反応によって金属とC間の 結合が切断されて金属が生成物として残ることが報告されている。¹⁻⁴⁾

一方、気相での有機金属の軟X線励起による分解反応の研究が、局在する内殻 正孔の緩和による選択的な化学結合の切断を調べる目的で行われている。これら の研究ではPb(CH₃)₄、Sn(CH₃)₄、Ge(CH₃)₄やGa(CH₃)₃、 Al₂(CH₃)₆、Al₂(CH₃)₃Cl₃などのN族およびⅢ族の有機金属を対象 にして分解生成物のうちイオンを測定する研究が行われている。⁵⁻¹²⁾その結果、 中心に位置する金属原子の内殻電子励起によってメチルイオンだけでなく、メチ ル基が解離してできたフラグメントイオンと水素原子イオンの生成が検出されて いる。このことは、主な反応生成物がイオンであるならば、内殻電子励起によっ て中心金属原子とC間の結合が切断されることを示している。この帰結は、吸着 DMAH分子の内殻電子励起では中心金属であるAlとC間の結合が残っている ことと異なるものである。

このように、吸着状態の有機金属分子の内殻電子励起による分解反応は気相で のそれと異なることが示唆される。これは軟X線領域での有機金属分子の反応の 立場から興味深いものであり、エネルギー分解能を上げても光化学反応を充分に 生じさせることができる程の輝度がある施設での実験によって、明かにできるも のと期待される。また、得られた知見を基に、励起原子の選択やケミカルシフト を利用する結合状態の選択による新たな光化学反応利用プロセスの進展も期待で きる。

また、技術的側面では、軟X線領域での光学素子、および、これを用いた集光 技術、縮小転写技術の開発が望まれる。これによって、基板と転写用マスク間の ギャップの制約がなくなり、CVDガスを導入する上での問題点が解決されると 考えられる。現在、軟X線領域での直入射タイプの高反射率ミラーや集光用ミラ ーは開発中であり、まだ充分に使いやすいものは入手が困難である。これらの光 学素子やシステムが開発されれば、軟X線領域での縮小転写リソグラフィー^{13.1} 4)と同様、本論文で提案した表面光修飾CVD法による微細パターンの縮小転写 が可能になり、LSIプロセスにおける工程簡素化をもたらすものと期待される。

第8章参考文献

- 1)D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr. and T. F. Deutsch, Appl. Phys. Lett., <u>38</u>, 946 (1981).
- 2)D. J. Ehrlich and R. M. Osgood, Chem. Phys. Lett., 79, 381 (1981).
- 3)J. Y. Tsao, D. J. Ehrlich, D. J. Silversmith and R. W. Moutain, IEEE Electron. Device Lett., <u>EDL-3</u>, 164 (1982).
- 4)Y. Rytz-Froidevaux, R. P. Salathe, H. H. Gilgen and H. P. Weber, Appl. Phys, <u>A27</u>, 133 (1982).
- 5)S. Nagaoka, S. Suzuki and I. Koyano, Phys. Rev. Lett., <u>58</u>, 1524 (1987).
- 6)S. Nagaoka, S. Suzuki, U. Nagashima, T. Imamura and I. Koyano, Rev. Sci. Instrum., <u>60</u>, 2201 (1989).
- 7)S. Nagaoka, S. Suzuki and I. Koyano, Nucl. Instr. Meth. <u>A266</u>, 699 (1988).
- 8)K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, S. Nagaoka, I. Koyano, A. Yagishita
 T. Nagata and T. Hayashi, Chem. Phys, Lett., 154, 357 (1989).
- 9)S. Nagaoka, I. Koyano, K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, A. Yagishita
 T. Nagata and T. Hayashi, Chem. Phys, Lett., <u>154</u>, 363 (1989).
- 10)K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, S. Nagaoka, I. Koyano, A. Yagishita and T. Hayashi, Chem. Phys, Lett., <u>166</u>, 391 (1990).
- 11)K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, S. Nagaoka, I. Koyano, A. Yagishita and T. Hayashi, Chem. Phys, Lett., 170, 389 (1990).
- 12)S. Nagaoka, I. Koyano, T. Imamura and T. Masuoka, Appl. Organometal. Chem., <u>5</u>, 269 (1991).
- 13)A. M. Hawryluk and L. G. Seppala, J. Vac. Sci. Technol. B., <u>6</u>, 2162 (1988).

14)H. Kinoshita, K. Kurihara, Y. Ishii and Y. Torii, J. Vac. Sci. Technol. B., <u>7</u>, 1648 (1989). 本論文の作成に当たり、終始、懇切なご指導と適切なご助言をくださり、終始 激励してくださった大阪大学基礎工学部 蒲生健次教授に深甚なる感謝の意を表 します。また、本論文の内容について詳細にご意見ご批判を賜り、本論文の作成 をご指導いただきました大阪大学基礎工学部 小林猛教授、ならびに、奥山雅則 教授に深く感謝いたします。

本論文の研究は、著者が勤務する日本電気株式会社において、光エレクトロニ クス研究所光基礎研究部に所属した期間のうち1990年から1993年にかけ て行ったものと、現在所属するマイクロエレクトロニクス研究所LSI基礎研究 部で1993から1994年かけて引続き行ったものをまとめたものです。

本研究を進めるにあたり、ビームラインBL-9Bの建設以降、共同研究者と して、また、指導者として叱咤激励をいただいた西山岩男課長に感謝いたします。 また、学位論文の執筆にあたり、ご激励とご配慮をいただいた浅川潔部長(現主 管研究員)、小林功郎所長に感謝いたします。松井真二課長には蒲生先生への橋 渡しの労を執っていただきましたことに感謝し、深くお礼申し上げます。また、 所属変更後も学位論文の執筆にご理解をいただいた水谷隆部長、渡辺久恒所長に 感謝致します。

本研究の様々な段階で、 貴重なご教示と有益なご議論をいただきました下記の 方々に感謝したします。 SRプロジェクトが発足してからビームライン建設にい たる過程では、松井純爾主管研究員(現主席研究員)、 鷲尾邦彦部長(現開発本 部長代理)、岸田俊二課長(現担当部長)、石谷明彦課長(現部長)、 河瀬豊課 長(現専任部長)、 正畑伸明課長(現部長)、 野崎忠敏課長(現部長)、 西山岩 男課長、大下祥雄主任、 宮本良之主任には有益な議論をしていただき、 共にビー ムラインの建設に携わることができたことを感謝いたします。 また、 斎藤冨士郎 所長(現支配人)、 阪口光人所長(現支配人)、 覧具博義部長(現所長)、 小林 功郎所長には、 SR プロジェクト発足以降、研究の進展に対して暖かく見守って くださり、また、 叱咤激励してくださったことに感謝いたします。

また、ビームラインの設計・建設においては、文部省高エネルギー物理学研究 所放射光実験施設の先生がたには多大なご助言、ご指導をいただことに深く感謝 致します。また、実際の建設に当たっては、日電アネルバ株式会社の方々の多大 なご努力とご協力をいただきました。また、ガス供給装置、ガス処理装置の製作 においては東横化学株式会社の方々に多大なご努力とご協力をいただきました。 これらの方々に深く感謝いたします。

また、研究結果について共に議論をしていただき有益なご批判をいただいた、 寺岡有殿主任、森重幸雄課長、関祐子主任、新沢勉主任、菅井和己主任、ベルガ ーセム・ハバ主任、北村昌太郎氏に感謝いたします。また、本研究中、機会ある ごとに激励してくださった沼居貴陽主任、横江養子氏、鳥海かおる氏、Tey Morthaisong氏に深く感謝いたします。

1. 発表論文

- (1) F. Uesugi and I. Nishiyama, "Resistless inverse projection patterning of aluminum by using synchrotron radiation induced suppression of thermal chemical vapor deposition", Appl. Surf. Sci., <u>54</u>, 284 (1992).
- (2) F. Uesugi and I. Nishiyama, "Synchrotron-radiation-induced growth suppression and initiation in molecular-beam chemical vapor deposition of aluminum", Appl. Surf. Sci., <u>60/61</u>, 587 (1992).
- (3) F. Uesugi and I. Nishiyama, "Direct projection patterning of aluminum on the SiO₂ surface by using synchrotron radiation induced growth initiation of thermal chemical vapor deposition", Appl. Surf. Sci., <u>62</u>, 587 (1992).
- (4) F. Uesugi and I. Nishiyama, "Temperature dependence of synchrotron radiation induced growth initiation in the molecular beam CVD of Al on SiO₂ surface", Appl. Surf. Sci., <u>69</u>, 27 (1993).
- (5) F. Uesugi and I. Nishiyama, "Synchrotron radiation induced direct projection patterning of aluminum on Si and SiO₂ surfaces", IEICE Trans. Electron., <u>E76-C</u>, 47 (1993).
- (6) F. Uesugi and I. Nishiyama, "Photon energy dependence of synchrotron radiation induced growth suppression and initiation in aluminum chemical vapor deposition", Appl. Surf. Sci., (in press).

2. 口頭発表目録

国際学会発表

- F. Uesugi and I. Nishiyama, "Resistless inverse projection patterning of aluminum by using synchrotron radiation induced suppression of thermal chemical vapor deposition", (招待講演) European Marerial Research Society 1991 Spring Meeting, Extended Abstract, E-IX.2.(1991).
- (2) I. Nishiyama and F. Uesugi, "Oscillatory temperature dependence of deposition rate in Al molecular-beam CVD, and its suppression by synchrotron radiation excitation", The First International Forum of OPTOELECTRONIC INDUSTRY AND TECHNOLOGY DEVELOPMENT ASSOCIATION: PROCEEDINGS OF NEW ASPECTS OF PHOTON-INDUCED PROCESSES ON SURFACES, p.68(1991).
- (3) T. Shinzawa, F. Uesugi, I. Nishiyama, K. Sugai, S. Kishida and H. Okabayashi, "New molecular compound precursor for selective Al CVD", Workshop on Tungusten and Other Advanced Metals for ULSI Applications, Extended Abstract p.17(1991).
- (4) F. Uesugi and I. Nishiyama, "Synchrotron radiation induced growth suppression and initiation in the molecular beam chemical vapor deposition of aluminum", The 1st International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, Extended Abstract, p.163 (1991).
- (5) I. Nishiyama and F. Uesugi, "Temperature dependence of synchrotron radiation induced growth initiation in the molecular beam CVD of Al on SiO₂ surface", European Marerial Research Society 1992 Spring Meeting, Extended Abstract, B-II.3.(1992).

(6) F. Uesugi and I. Nishiyama, "Photon energy dependence of synchrotron radiation induced growth suppression and initiation in aluminum chemical vapor deposition", 1st International Conference on Photo-Excited Process and Applications, Extended Abstract, p.91 (1993).

学会等

- (1) 上杉、西山、岸田、石谷、河瀬、河上 「表面反応研究用ノズルビーム装置」、第49回応用物理学会学術講演会、p.482(1988年10月).
- (2) 西山、上杉、岸田、石谷、河瀬 「光化学用ビームラインBL-9B」、
 第37回応用物理学関係連合講演会、p.501(1990年3月).
- (3) 上杉、西山 「分子線CVDによる高純度A」成長とシンクロトロン放射 光による成長抑制効果」、第51回応用物理学会学術講演会、p.505(1990年 9月).
- (4) 西山、上杉 「AlのCVD反応に見られる、温度に対して増減する堆積 速度とシンクロトロン放射光励起による堆積抑制」、日本化学会第61春季 年会、p.518(1991年4月).
- (5) 上杉、西山、新沢、菅井、岸田 「分子線CVDによるA 」 膜の成長」、
 第38回応用物理学関係連合講演会、p.730(1991年3月).
- (6) 上杉、西山 「シンクロトロン放射光励起によるSiO2上のAl選択成 長」、第38回応用物理学関係連合講演会、p.560(1991年3月).
- (7) 上杉、西山 「A 1の分子線CVDとシンクロトロン放射光励起による成長抑制効果(Ⅱ)」、第38回応用物理学関係連合講演会、p.560(1991年 3月).
- (8) 上杉、西山 「SR励起によるA」の選択CVD」、日本放射光学会第4
 回年会p.62(1991年4月).
- (9) 上杉、西山 「シンクロトロン放射光励起によるSiO₂上のA」選択成
 長(Ⅱ)」、第52回応用物理学会学術講演会、p.573(1991年10月).

- (10) 上杉、西山 「SR 誘起表面修飾CVDによるSiO₂上のA]選択成長
 一温度依存性ー」、第39回応用物理学関係連合講演会p.531(1992年3月).
- (11)上杉、西山 「水素終端Si表面上のSR誘起反転パターニングAl-C
 VD」、第39回応用物理学関係連合講演会、p.531(1992年3月).
- (12) 上杉、西山 「SR励起によるAlの選択CVD(2)」、日本放射光学
 会第5回年会p.151(1992年5月).
- (13)上杉、西山 「分子線CVDによるA」の成長とシンクロトロン放射光誘起成長抑制効果(Ⅲ)」、第53回応用物理学会学術講演会、p.540(1992年 9月).
- (14) 上杉、西山 「水素終端Si表面上のSR誘起CVDによるAlのポジ型 パターニング」第40回応用物理学関係連合講演会p.597(1993年3月).
- (15)上杉、西山 「Al-CVDにおけるSR励起成長抑制・誘起効果の励起 波長依存性」、第54回応用物理学会学術講演会、p.610(1993年9月).
- (16) 上杉、西山 「SR照射によるA」の熱CVD反応の制御」、レーザー学 会第199回研究会(1993年9月).
- (17) 上杉、西山 「Si上SR励起Al-CVDの励起波長依存性の発現機構」
 第41回応用物理学関係連合講演会 発表予定(1994年3月).
- (18)上杉、西山 「SR励起A」-CVDにおける励起波長依存性 -反応制 御層の化学構造分析-」 日本放射光学会第7回年会 発表予定(1994年 5月).

研究会等

- (1) 西山、上杉 「シリコン表面のSR励起プロセス」 結晶加工と評価技術 第145委員会B分科会 第19回研究会資料p.7(1990年12月).
- (2) 上杉、西山 「放射光励起によるAlの反転パターニング」、第8回PF シンポジウム予稿集、p.50(1991年1月).
- (3) 上杉、西山 「放射光誘起表面光修飾Al-CVDにおける成長抑制・開始効果の機構」、第9回PFシンポジウム予稿集、p.124(1992年1月).

- (4) 上杉、西山 「SR照射によるAlの熱CVD反応の制御」、電気学会、
 光・量子デバイス研究会資料0QD-93-49~54、p.45(1993年9月).
- (5) 上杉、西山 「放射光励起によるA」選択成長」、日本学術振興会、 極限構造電子物性第151委員会(第28回)原子層オーダープロセシング分 科会(第14回)合同研究会資料、p.36(1993年12月).
- (6) 上杉、西山 「SR励起によるAl-CVD反応抑制・誘起効果における 励起波長依存性」、第11回PFシンポジウム予稿集、p.23(1994年1月).
- (7) 西山、上杉 「シンクロトロン放射光励起によるA|選択CVDとその反応制御機構」、理研シンポジウム第3回反応制御による表面加工技術予稿 集、p.23(1994年2月).