



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	15
2. 2 放射光実験施設の概要	15
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 ~ 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 SiO ₂ 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3章参考文献	53
---------	----

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	62

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	(64~72)
-----------------------------------	---------

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	(73~90)
------------------------------------	---------

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 SiO ₂ 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 まとめ	89
第6章参考文献	90

第7章 同一基板上での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表面の化学活性度の 制御	92
7.3	水素終端Si表面上でのCVD反応制御の光エネルギー 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章参考文献		99

第8章 結論 (100~105)

8.1	本論文の総括	100
8.2	今後の展開	102
第8章参考文献		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64 kbps（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LSI（大規模集積回路）であり、設計ルール0.1～0.18 μm の1GDRAMであるといわれる。現在、MOSトランジスタについては、CMOS、nMOS、pMOSといった単体で、0.1 μm 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、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、0.35～0.25 μm 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を選択や、プロセスインテグレーション、新材

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poly-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。¹⁰⁻¹⁹⁾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、^{10,14)}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Al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、SiO₂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を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を持たれている。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ッ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/SiO₂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^{40, 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力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 $\Delta\lambda/\lambda = 1\%$ 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⁾

$$d^3N/dt d\lambda d\omega = 3.46 \times 10^4 \gamma^2 F \quad (1-1)$$

ここで

$$F(\lambda/\lambda_0) = (\lambda_0/\lambda)^2 [K_{2/3}(\lambda_0/2\lambda)]^2$$

$\gamma = E / m_0 c^2$; 電子のローレンツ因子

$\lambda_c = 4 \pi \rho / 3 \gamma^3$; 臨界波長

$K_{2/3}$; 変形ベッセル函数

m_0 ; 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 $F(\lambda/\lambda_c)$ は、図 1-1 に示されるように、 λ/λ_c 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_c 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)}

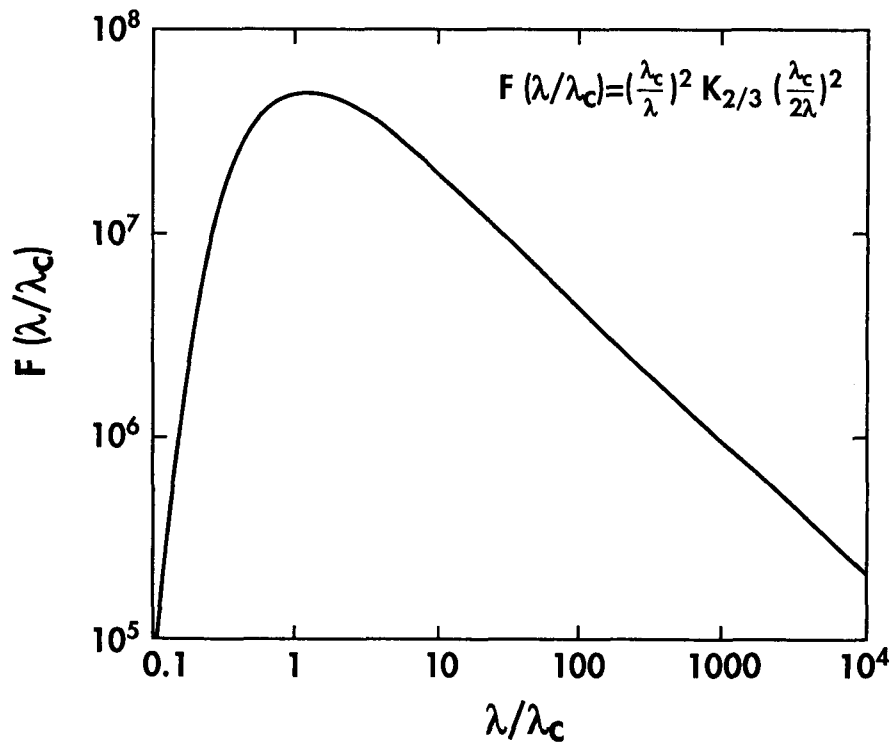


図 1-1 函数 $F(\lambda/\lambda_c)$ の λ/λ_c 依存性

S R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、V U V～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 $1/\gamma$ 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V U V～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S R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、V U V～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、S R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S Rはプロセス用光源として有用な特徴を多く備えている。S R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期待のもとに、5～6年前からシンクロトロン放射光(S R)を用いた研究が行われている。⁴⁸⁻⁵⁵⁾

S Rを光プロセスの光源として用いた最初の研究はN T T(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 SiH_4 と N_2 を原料ガスとして、約 1 keV 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 O_2 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 SiO_2 膜成長⁵⁰⁾、 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ン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。 H_2 ガスを用いた Si 表面の光クリーニング⁵⁷⁾、 SiO_2 の光励起蒸散⁵⁸⁾、 CaF_2 や SrF_2 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、 SiH_4 ^{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。 SiH_4 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、 SiH_4 の場合のように単純ではなく、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。

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、VUV～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

- 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., 35, 175 (1979).
 - 7) D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr. and T. F. Deutsch, IEEE J. Quantum Electron., QE-16, 1233 (1980) and references therein.
 - 8) D. J. Ehrlich and J. Y. Tsao, J. Vac. Sci. Technol. B, 1, 969 (1983) and references therein.
 - 9) Y. Horiike, IEICE Trans. Electronics., E-76C, 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., EDL-5, 32 (1984).
 - 11) H. Yokoyama, F. Uesugi, S. Kishida and K. Washio, Appl. Phys., A37, 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., 101, 61 (1987).
 - 14) S. Kishida, Y. Morishige, F. Uesugi, H. Yokoyama, T. Mizuno, S. Masuda and K. Matsumoto, Technical Digest, CLEO'87 paper FD6.
 - 15) Y. Morishige, S. Kitamura and S. Kishida, Appl. Surf. Sci., 46, 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., 52, 1865 (1988).
 - 18) G. Q. Zang, T. Szorenyi and D. Bauerle, J. Appl. Phys., 62, 673 (1987).
 - 19) M. Jubber, J. I. B. Wilson, J. L. Davidoson, P. A. Fernie and

- P. John, Appl. Phys. Lett., 55, 1477 (1989).
- 20)村上、吉野、尾野間、鈴木、望月、NEC技報、42, 72 (1989).
- 21)D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr. and T. F. Deutsch, Appl. Phys. Lett., 38, 946 (1981).
- 22)Y. Rytz-Froidevaux, R. P. Salathe, H. H. Gilgen and H. P. Weber, Appl. Phys. A, 27, 133 (1982).
- 23)J. Y. Tsao, D. J. Ehrlich, D. J. Silversmith and R. W. Mountain, IEEE Electron Device Lett., EDL-3, 164 (1982).
- 24)D. J. Ehrlich and R. M. Osgood Jr., Chem. Phys. Lett., 79, 381 (1981).
- 25)J. Y. Tsao and D. J. Ehrlich, Appl. Phys. Lett., 45, 617 (1984).
- 26)G. S. Higashi and C. G. Fleming, Appl. Phys. Lett., 48, 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., 52, 1865 (1988).
- 29)M. Hanabusa, K. Hayakawa, A. Oikawa and K. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L1392 (1988).
- 30)M. Hanabusa, A. Oikawa and Peng Ying Cai, J. Appl. Phys., 66, 3268 (1989).
- 31)G. S. Higashi, Appl. Surf. Sci., 43, 6 (1989).
- 32)K. Sahara, H. Ouchi and M. Hanabusa, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 1545 (1991).
- 33)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzio and R. M. Osgood, Jr., Appl. Phys. Lett., 58, 1178 (1991).
- 34)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzio and R. M. Osgood, Jr., J. Vac. Sci. and Technol. B., 10, 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.

- Phys., 29, L2657 (1990).
- 37) K. Tsubouchi, K. Masu, N. Shigeeda, T. Matano, Y. Hiura and N. Mikoshiba, Appl. Phys. Lett., 57, 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, 10, 856 (1992).
- 41) K. Tsubouchi, K. Masu and S. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 278 (1993).
- 42) R. A. Levy, M. L. Green and P. K. Gallagher, J. Electrochem. Soc., 131, 2175 (1984).
- 43) T. Kobayashi, A. Sekiguchi, N. Akiyama, N. Hosokawa and T. Asamaki, J. Vac. Sci. Technol. A, 10, 525 (1992).
- 44) J. Schwinger, Rhys. Rev., 75, 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., 37, 3449 (1966).
- 47) K. Codling and R. P. Madden, J. Appl. Phys., 36, 380 (1965).
- 48) H. Kyuragi and T. Urisu, J. Appl. Phys., 61, 2035 (1987).
- 49) H. Ohashi, K. Inoue, Y. Saito, A. Yoshida, H. Ogawa and K. Shobatake, Appl. Phys. Lett., 55, 1644 (1989).
- 50) Y. Matsui, R. Nagayoshi, M. Nakamura, M. Okuyama and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys., 31, 1972 (1992).
- 51) F. Cerrina, B. Lai, G. M. Wells, J. R. Wiley, D. G. Kilday and G. Margaritondo, Appl. Phys. Lett., 50, 533 (1987).
- 52) R. Zanoni, M. N. Piancastelli, M. Marsi and G. Magaritondo, Solid State Commun. 76, 1239 (1990).
- 53) T. Goto, O. Kitamura, S. Terakado, S. Suzuki and K. Tanaka, Jpn. J.

- Appl. Phys., 31, 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., 58, 607
(1991).
- 55) R. Zanonì, M. N. Piancastelli, M. Marsi and G. Magaritondo, J. Vac.
Sci. Technol. A, 9, 931 (1991).
- 56) F. K. Perkins, R. A. Rosenberg, S. Lee and P. A. Dowben, J. Appl.
Phys. 69, 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., 60, 974 (1992).
- 59) M. Oshima, S. Maeyama, H. Takenaka and Y. Ishii, J. Vac. Sci.
Technol. A., 10, 163 (1992).
- 60) Y. Utsumi, J. Takahashi, H. Akazawa and T. Urisu, Jpn. J. Appl.
Phys., 30, 3195 (1991).
- 61) S. Kohiki, S. Hatta, K. Setsene and K. Wasa, J. Appl. Phys., 70, 6945
(1991).
- 62) I. Ochiai, T. Ogawa, Y. Takakuwa and K. Mochiji, Surf. Sci., 287/288,
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., 116, 151 (1985).
- 65) A. Yagishita, S. Arai, C. E. Brion, T. Hayashi, J. Murakami, Y. Sato
and M. Ukai, Chem. Phys. Lett., 132, 437 (1986).
- 66) S. Nagaoka, S. Suzuki and I. Koyano, Phys. Rev. Lett., 58, 1524
(1987).
- 67) M. C. Nelson, J. Murakami, S. L. Anderson and D. M. Hanson, J. Chem.

- Phys., 86, 4442 (1987).
- 68) S. Nagaoka, S. Suzuki and I. Koyano, Nucl. Instr. Methods. A, 266, 699 (1988).
- 69) K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, S. Nagaoka, I. Koyano, A. Yagishita, T. Nagata and T. Hayashi, Chem. Phys. Lett., 154, 357 (1989).
- 70) S. Nagaoka, I. Koyano, K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, A. Yagishita, T. Nagata and T. Hayashi, Chem. Phys. Lett., 154, 363 (1989).
- 71) K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, S. Nagaoka, I. Koyano, A. Yagishita and T. Hayashi, Chem. Phys. Lett., 166, 391 (1990).
- 72) K. Ueda, Y. Sato, S. Nagaoka, I. Koyano, A. Yagishita and T. Hayashi, Chem. Phys. Lett., 170, 389 (1990).
- 73) S. Nagaoka, I. Koyano, T. Imamura and T. Matsuoka, Appl. Organometal. Chem., 5, 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線領域に亘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60 km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400 mの2.5 GeVの電子／陽電子線形加速器と長径68 m、短径50 mの全周187 mの楕円形の2.5 GeV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 $E = 2.5 \text{ GeV}$ 、 $\rho = 8.66 \text{ m}$ 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⁾

$$\varepsilon_e [\text{keV}] = 2.218 \times E^3 / \rho \quad (2-1)$$

ここで

$E [\text{GeV}]$; 入射される陽電子のエネルギー

$\rho [\text{m}]$; 陽電子の軌道の曲率半径

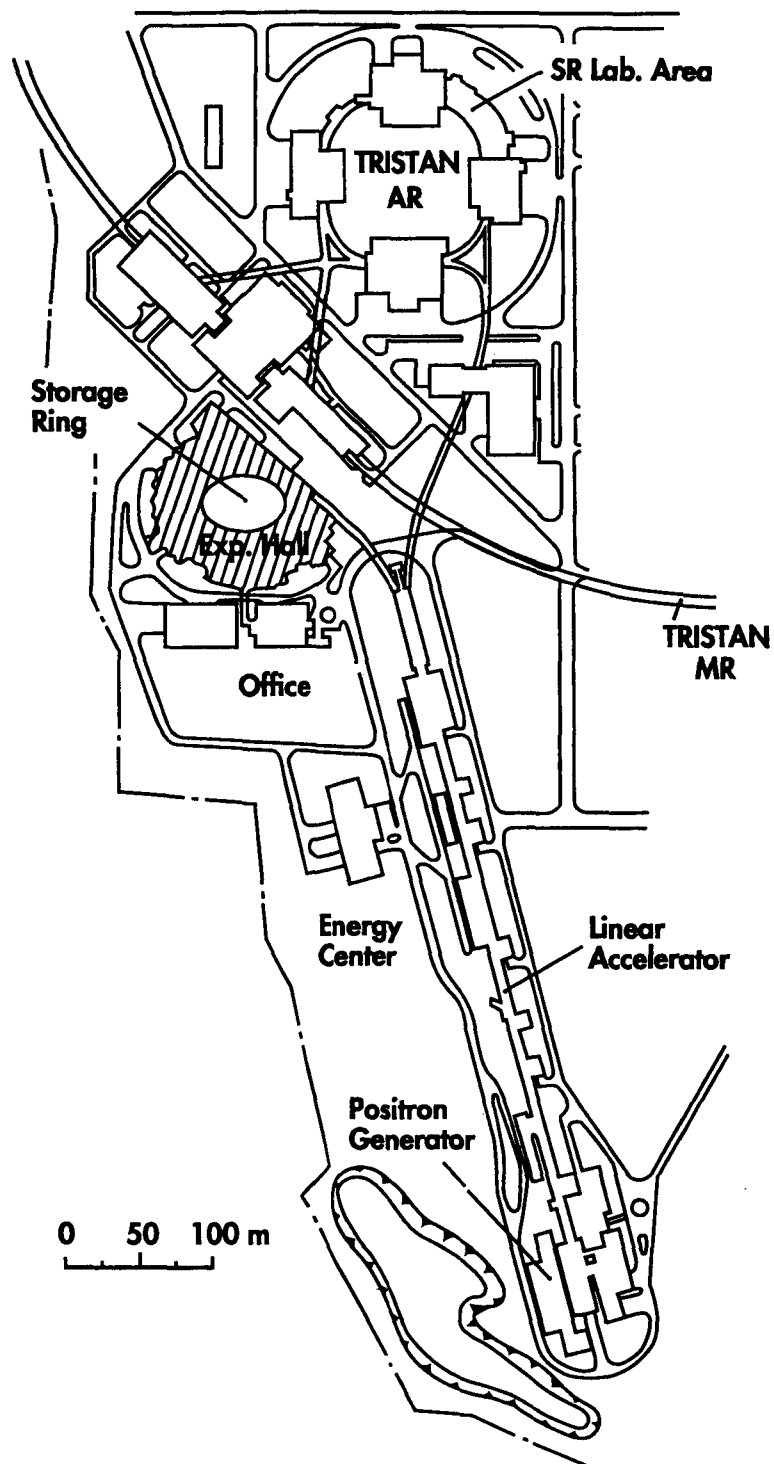


図 2 - 1 放射光実験施設（フォトンファクトリー、PF）の平面図

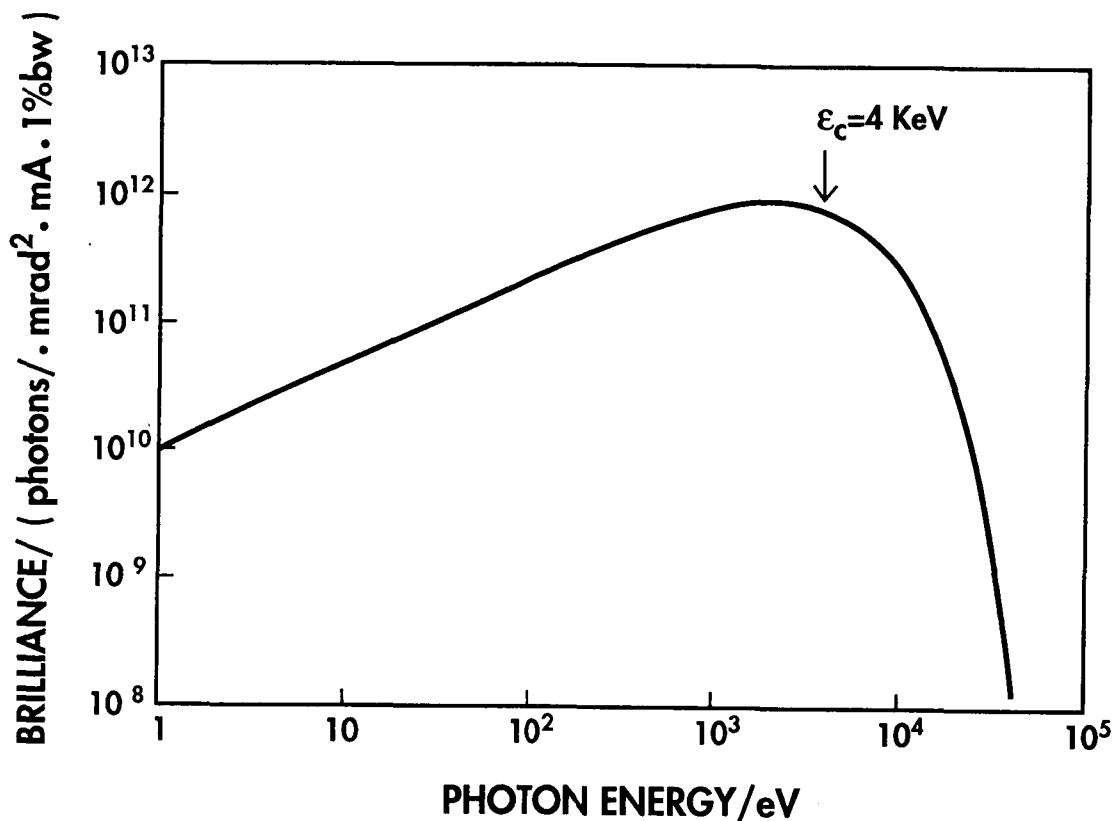


図 2-2 フォトンファクトリー (PF) の SR スペクトル図

である。PF では $\epsilon_c = 4 \text{ keV}$ 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 1 m 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の特徴があり、1 eV の赤外領域から 25 keV 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。

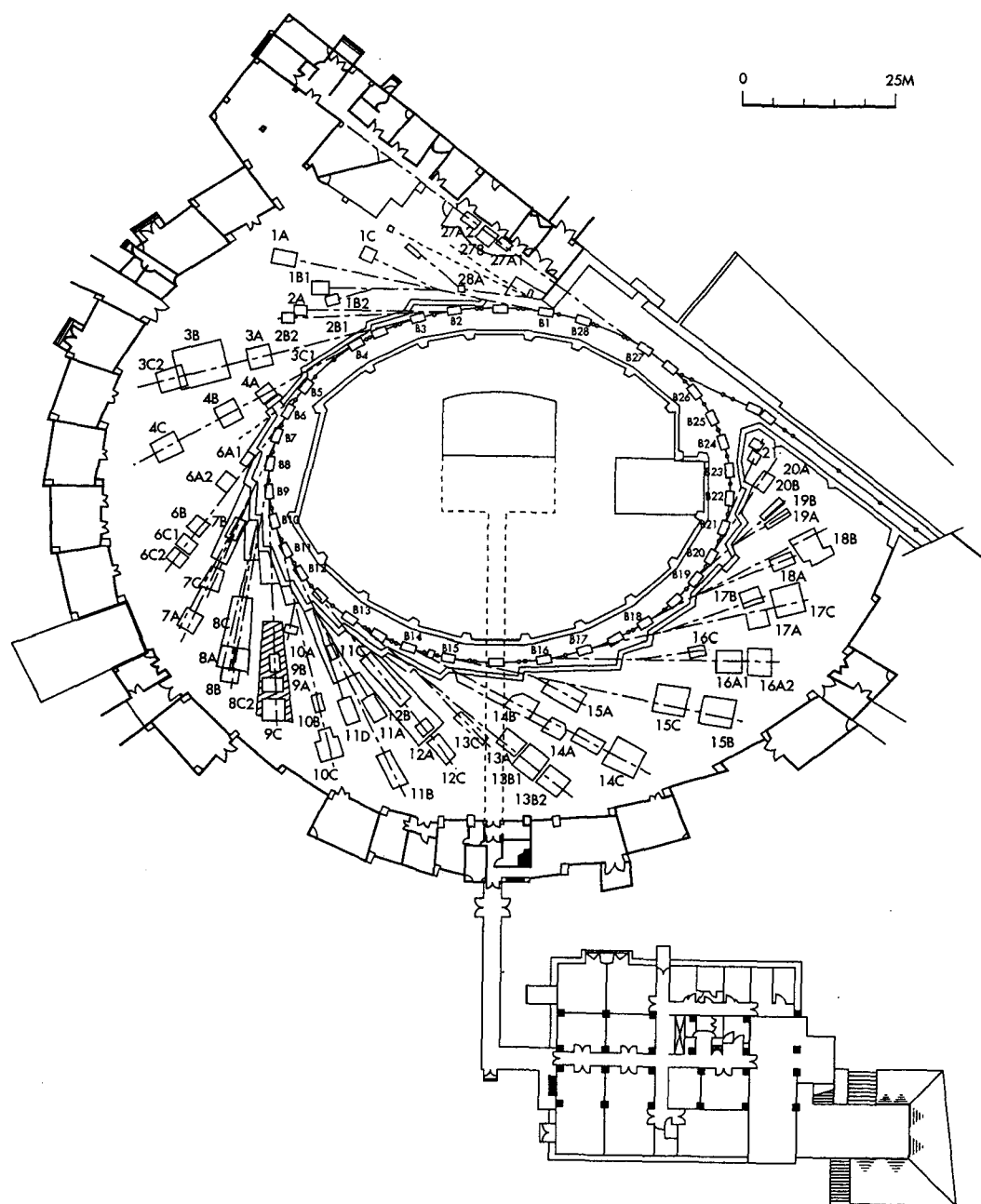


図 2-3 フォトンファクトリー (PF) の実験ホールの平面図

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 10 mrad 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 nm と決まる。つまり、約 310 eV 以下のエネルギーのSRが利用できる。

2枚のミラーではね上げられたSRはビームダクトを通し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^{-9} Torr 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

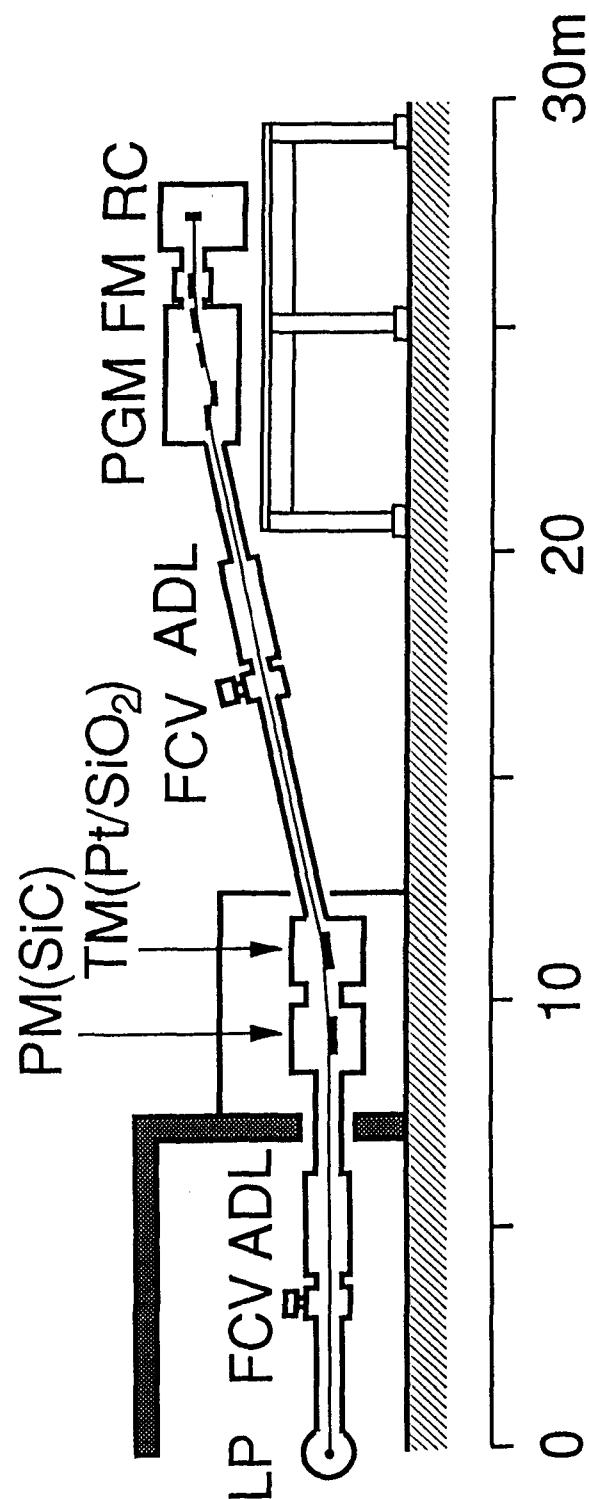


図2-4 ビームラインBL-9Bの構成概念図

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 、 MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 、サファイアなどがあるが、 105 nm (13 eV) 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 ($h\nu \leq 310\text{ eV}$) 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 G_{main} と G_{ABCD} 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氣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^{-9} Torr 台以下であること、かつ、ゲートバルブ MV_B 、 $VB1$ 、 $VB2$ 、 MV_{B3} 、 $VB4$ 、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

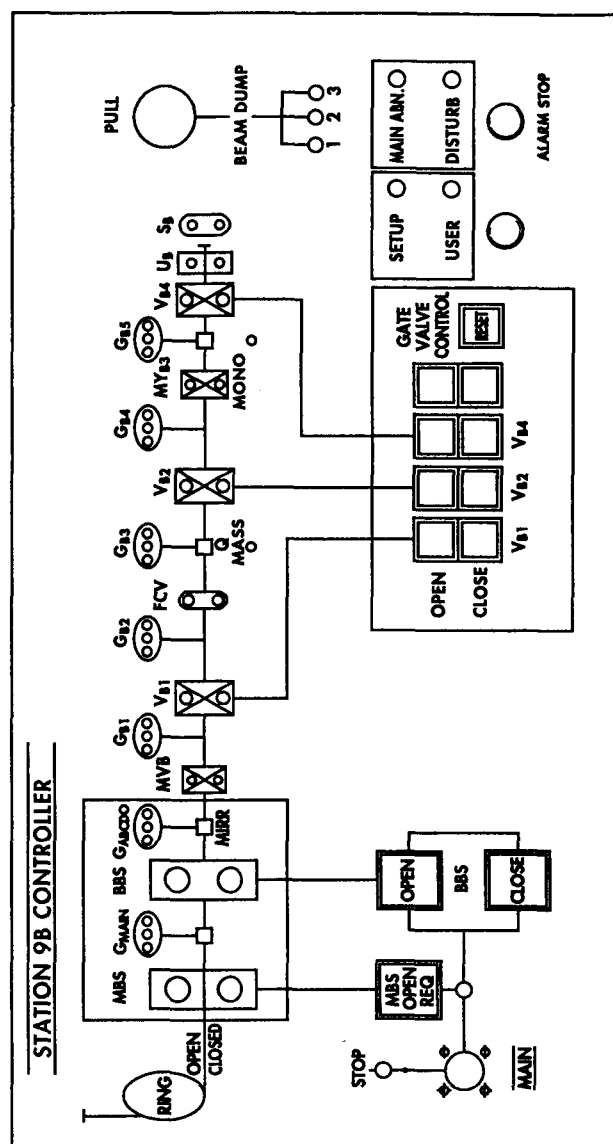


図 2-5 ビームライン BL-9B の操作パネル面の図

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

G_{main}, G_{ABCD0}, G_{B1}, G_{B2}, G_{B3}, G_{B4}, G_{B5} : 真空ゲージ

MV_B : 手動バルブ, M_{UB3} : 窓付手動バルブ

V_{B1}, V_{B2}, V_{B4} : 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^{-7} Torr台でもビームラインやストレージリングのそれは 10^{-9} Torr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感知すると、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ポンペを収納するポンペ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。ポンペ、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

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、処理システム出口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、十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、光化学反応を十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の的な使い方をする。

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の的な使い方をした。動作モードは用いるミラーの組合せによって P_0 から P_4 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 λ_{min} 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。

$$\begin{aligned}
\lambda_{\min} &= \{ (e^2 / m_0 c^2) (N / \pi) \}^{-1/2} \sin \theta \\
&= 3.33 \times 10^{13} N^{-1/2} \sin \theta \\
&= 7.9 \sin \theta
\end{aligned}
\tag{2-2}$$

ここで、

$e^2 / m_0 c^2$; 電子の古典半径

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 $\lambda_{\min}$ 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 P_0 モードの光強度は 10^{16} photons/cm²sのオーダーである。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。

表2-1 分光モードの短波長限界と相対強度

分光モード	短波長限界 / nm	相対強度
P_0	4 (310 eV)	100
P_1	6 (208 eV)	68
P_2	9 (138 eV)	50
P_3	15 (83 eV)	20
P_4	27 (46 eV)	6

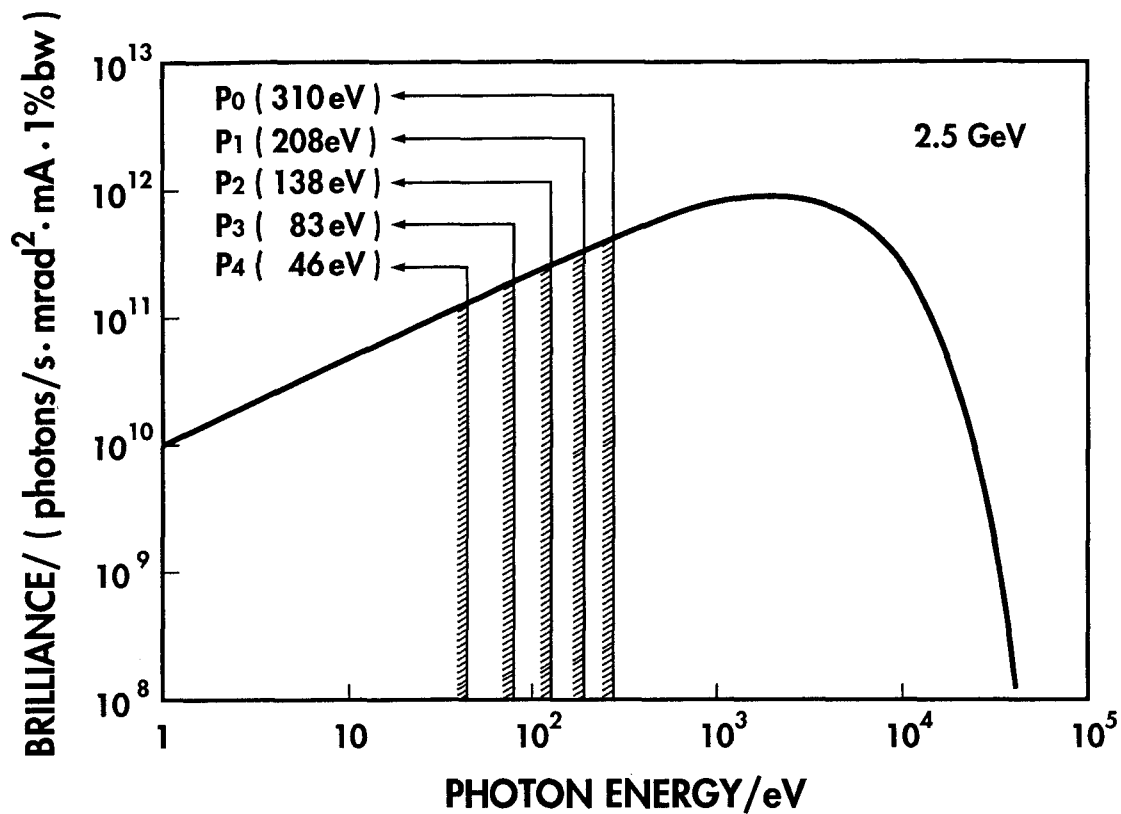


図2-6 フォトンファクトリーのスペクトルとBL-9Bの
各分光モードの短波長限界

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CVDでは淀み層が形成されないため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。

$$N_{\text{photon}} = F_{\text{SR}} \cdot \sigma \cdot t \quad (2-3)$$

ここで、

F_{SR} ; 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 $F_{\text{SR}} = 1.0 \times 10^{16} \text{ photons/s} \cdot \text{cm}^2$ である。また、典型的な分子の吸収断面積の大きさは $\sigma = 1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ 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500 m/sとすると、分子がSR照射を受ける時間は $t = 2 \times 10^{-5} \text{ s}$ である。これらの値を用いると、 $N_{\text{photon}} = 2 \times 10^{-5} \text{ photons}$ となる。つまり、励起される確率は $2 \times 10^{-3} \%$ 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、2000 l/sのターボ分子ポンプとTiサブリメーションポンプ、1000 l/s、2000 l/sのターボ分子ポンプで排気されている。反応室の到達真真空度は約 $5 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ で、CVD実験で分子線供給中でも約 $5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 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 2-7 反応装置の全体図

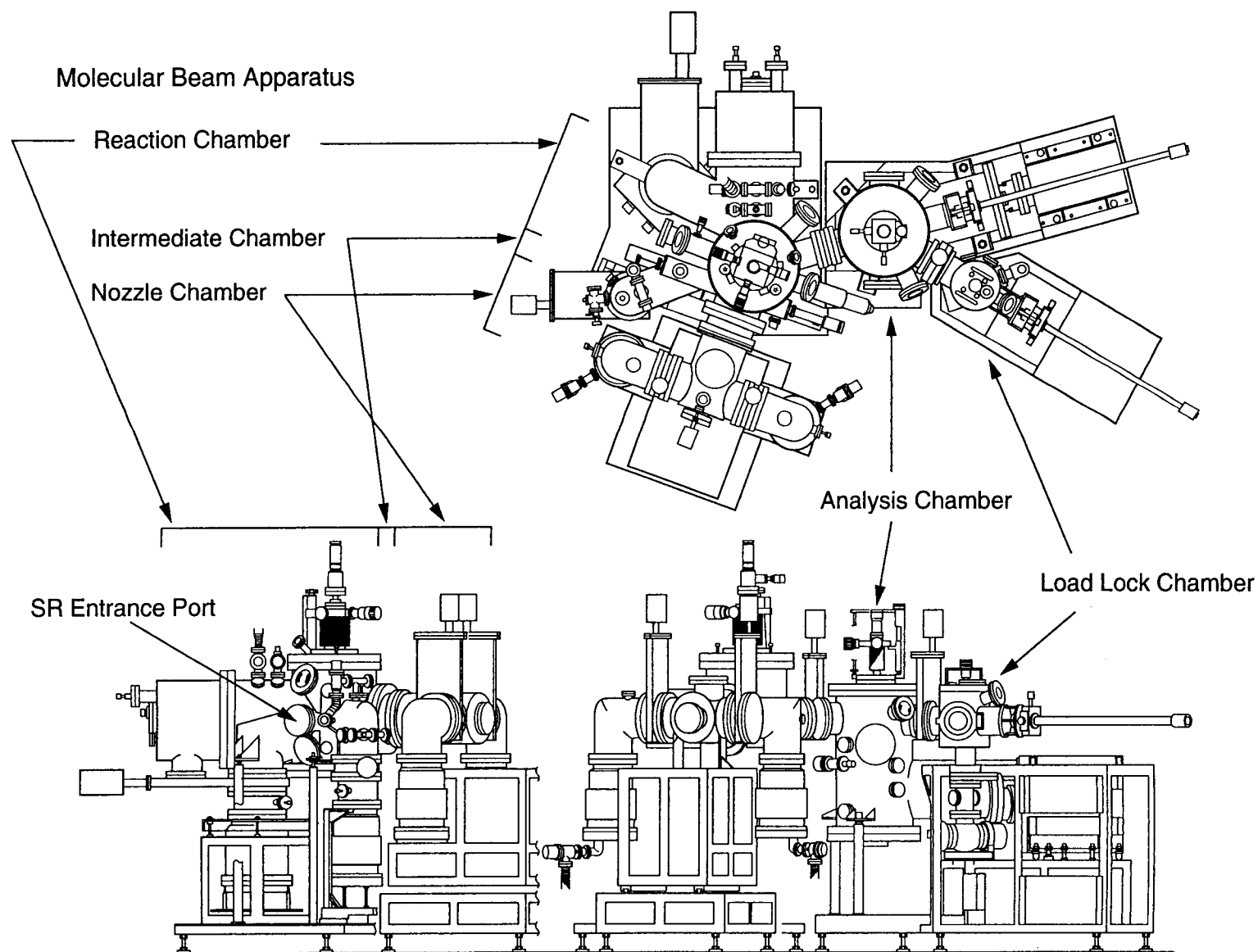
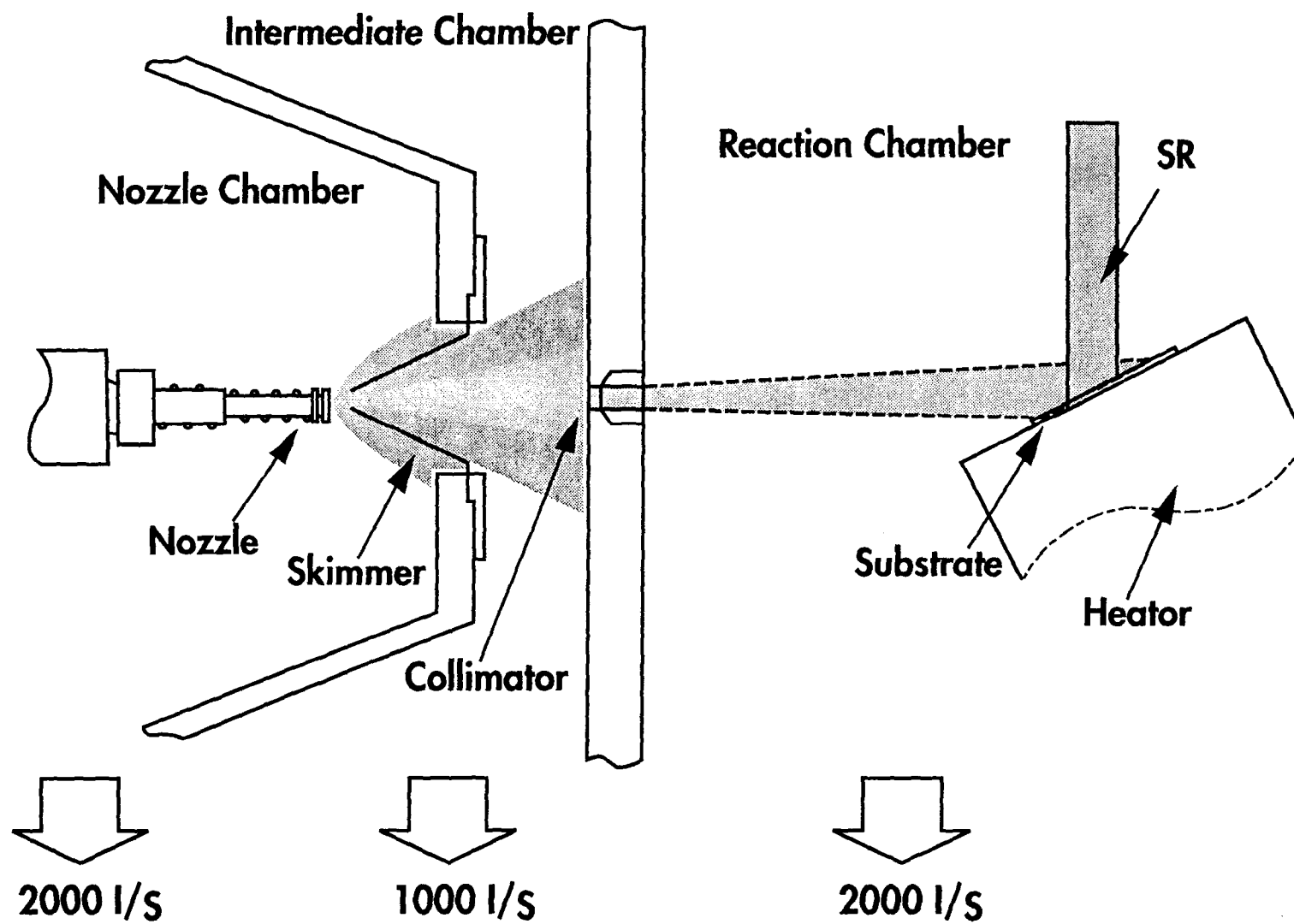


図 2-8 分子線発生装置の概念図



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5 cm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、110 l/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50 l/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^{-11} Torr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-Phi 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、400 l/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^{-10} Torr台に保った。

交換室は330 l/sのターボ分子ポンプで排気され、到達圧力は 10^{-7} Torr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100～130 μmのストライプ状で、1 mmピッチの短冊状の開口部を持っており、基板表面から約2 mm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

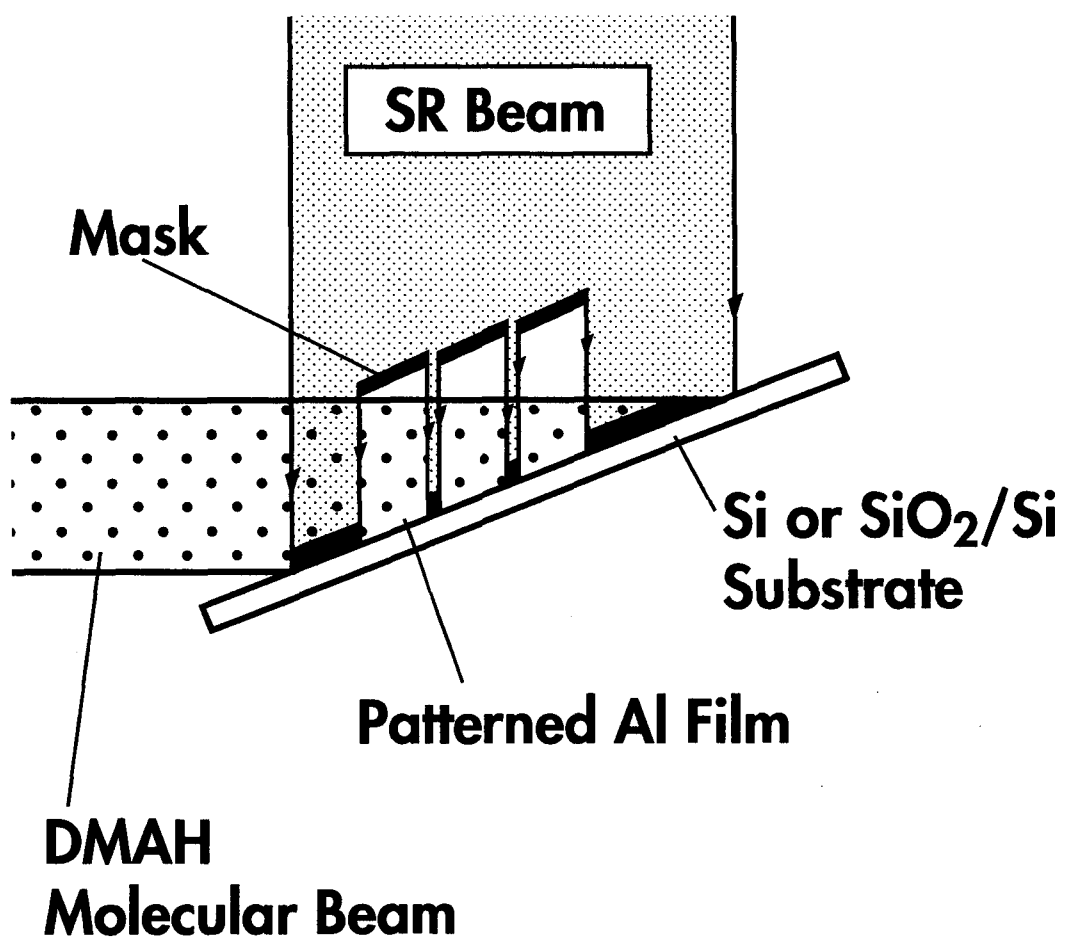


図 2 - 9 S R 照射による直接パターン転写実験の概念図

うに使用可能な全白色光を照射した場合、 1.0×10^{16} photons/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ヒドライド(DMAH; Al(CH₃)₂H)を使用した。これをHeガスをキャリアガスとし、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 1.0×10^{14} molecules/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、 5×10^{-10} Torr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1000℃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AES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Al膜の厚みは段差計(Tencor製α-step-2000またはSalom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.*, 75, 1912 (1942).
- 3) E. Koch, *Handbook on Synchrotron Radiation*, 1A (1983).
- 4) J. A. Baker and D. J. Auerbach, *Surf. Sci. Rep.*, 4, 1 (1985).
- 5) D. J. Auerbach, C. A. Becker, J. P. Cowin and L. Wharton, *Rev. Sci Instrum.*, 49, 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

AlはLSI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、LSIの微細化が進むにつれてステップカバレッ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、CVD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(DMAH)を用いるAlの熱CVDの研究が行われている。これまでに、Si/SiO₂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CVD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エーション法と呼ばれている。¹⁰⁻¹⁷⁾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($h\nu \leq 310\text{ eV}$)、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、200℃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、1619eVのSiKLLピ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。

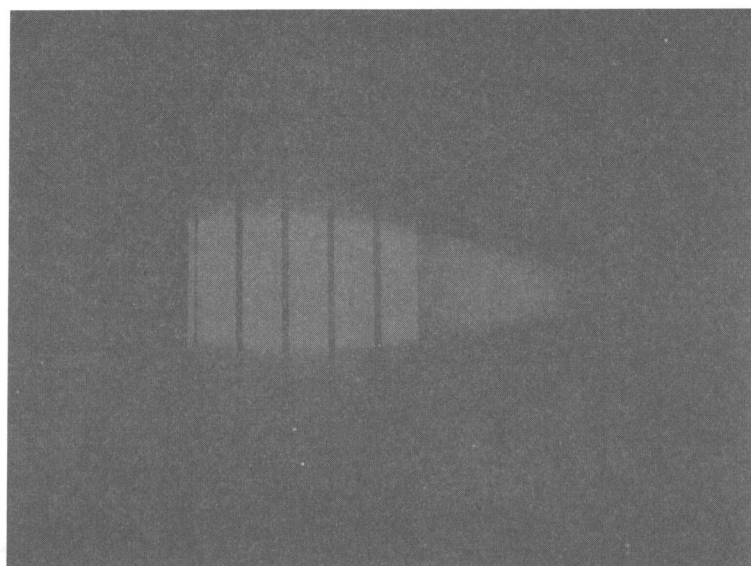


図3-1 SR照射によるAl膜の直接パターン転写の写真

SR照射時間：90分

CVD時間：90分， 温度：200℃

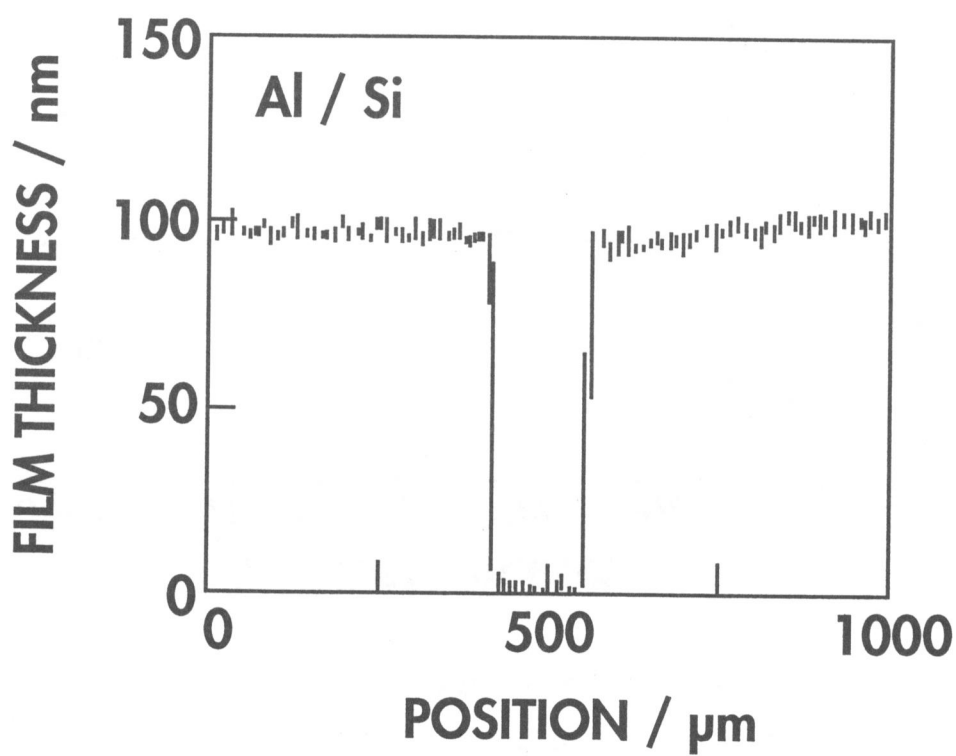


図3-2 SR照射によってパターン転写された

Al膜の膜厚プロファイル

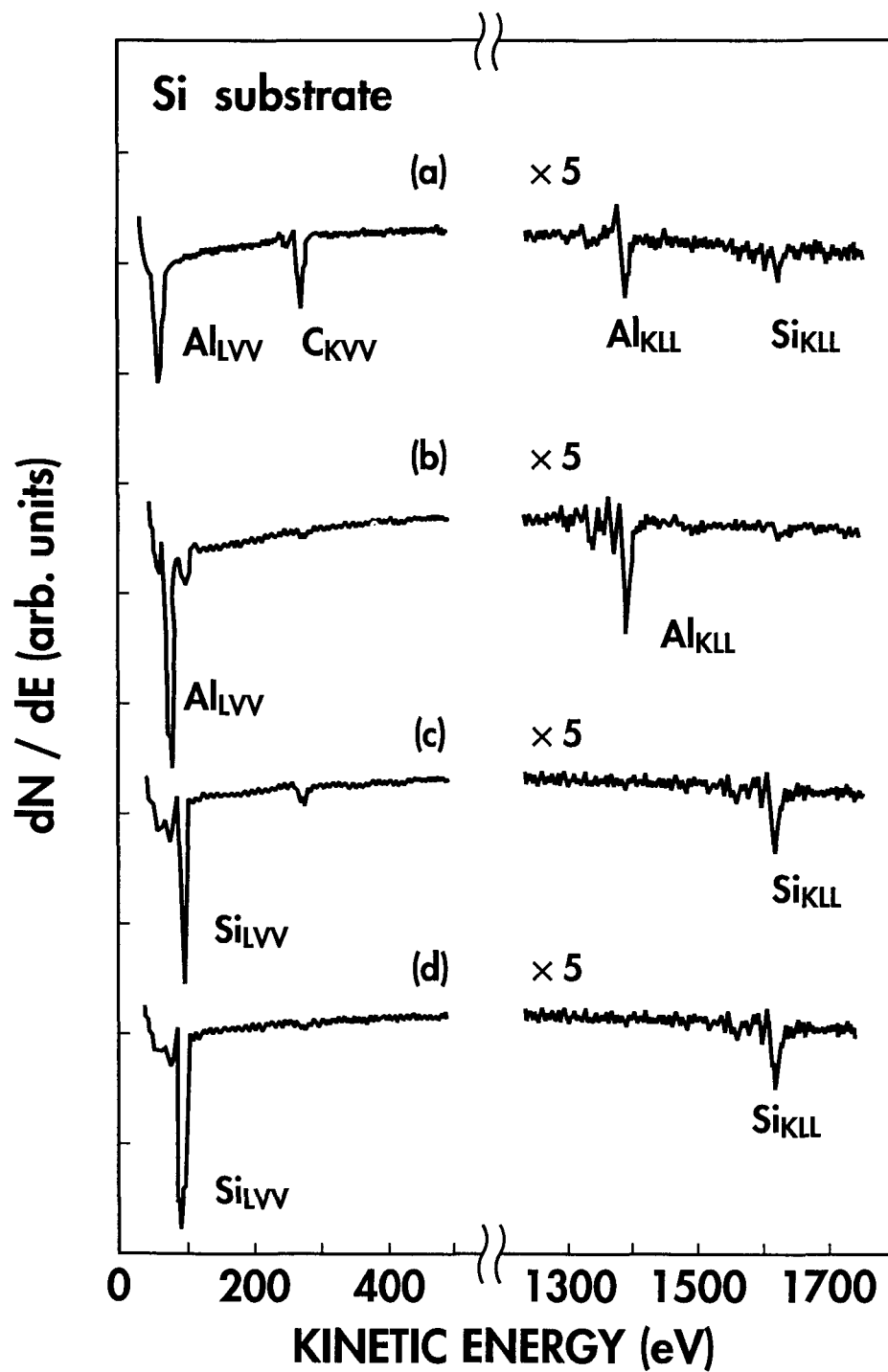


図 3-3 清浄 Si 表面上の SR 照射・非照射部の AES スペクトル

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

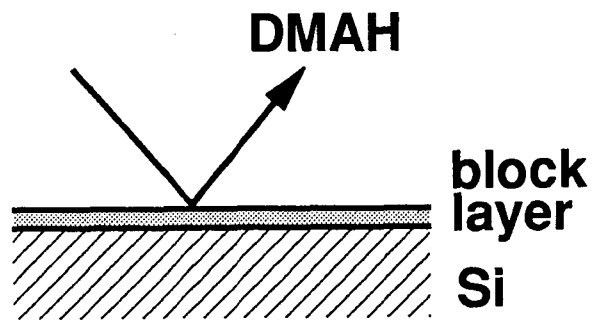
一方、SR非照射部では熱による分子線CVDによってAl膜が成長し、その組成は、(b)のスペクトルが示すように、純度が高いAlである。スペクトル中に小さなCの信号が観測されているが、この大きさは(c)のそれとほぼ同じであり、反応室中の残留ガスの影響と考えられる。分子線CVDでは、低圧または大気圧CVDで重要な役割をする境界層等の淀み層が形成されず、この層中の分解反応の寄与は無い。また、分子線は超高真空中で形成されるため、分子同士の衝突や表面に散乱された分子と入射分子との反応も無視できる。つまり、分子線CVDでは、DMAH分子の分解とAlの成長はSi表面上だけで生じている。このことは、高純度のAl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效果と、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、0.75W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0.3W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。

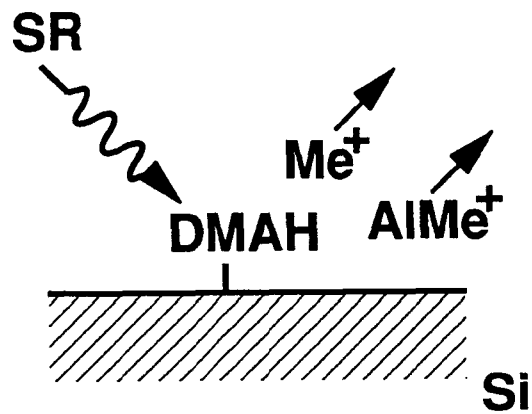
(a)のモデルはSR誘起光化学的CVDによる反応抑制層の形成である。前節の図3-3(a)に示したように、SR照射部はAlとCからなる層に覆われている。この層の形成がCVD反応の抑制に本質的であると考えるのが、このモデルである。

(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

(a)



(b)



(c)

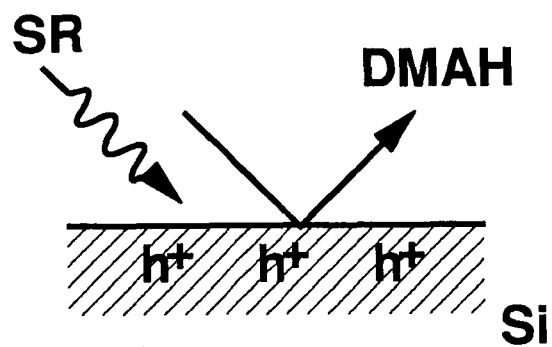


図3-4 SR照射によるAlの成長抑制のモデル

(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十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、GaAs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十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-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-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CVD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-Aもタイプ-Bもそれぞれ同じ膜厚であった。また、タイプ-Bで得られたAl膜のパターン転写写真を図3-5に示す。この図も、タイプ-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、Alの成長抑制効果がSR照射停止後も持続することを示し

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-A	0	90分		
SR照射			< 2	100
DMAH供給				
タイプ-B	0 15	90分		
SR照射			< 2	100
DMAH供給				

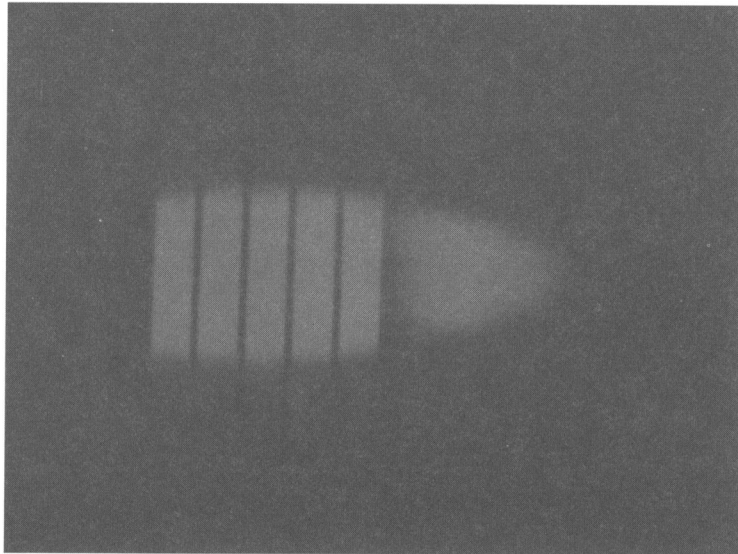


図 3 - 5 抑制効果の持続現象を用いた Al の直接パターン転写の写真

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($h\nu \leq 310\text{ eV}$)、90分の熱CVD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SiO₂表面上にAlを成長できることを示している。

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、AES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、Al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。

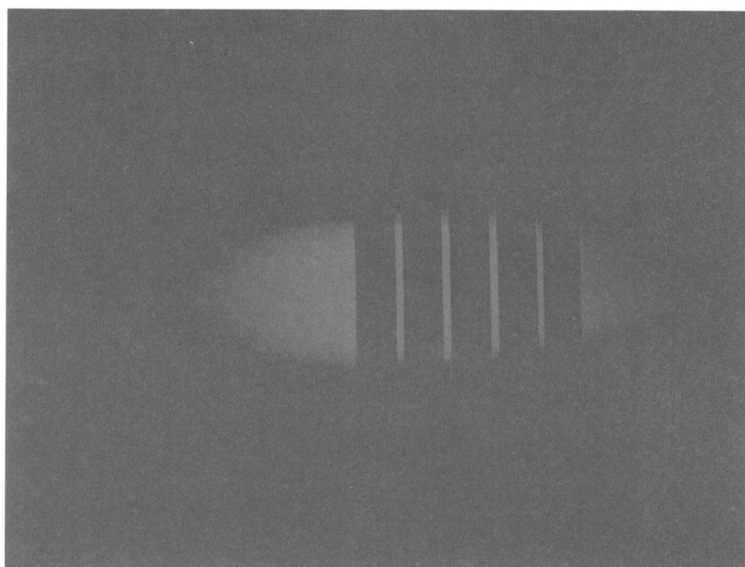


図3-6 SR照射によるAl膜の直接パターン転写の写真

CVD: 200℃, 90分

SR照射時間: CVD初期の10分

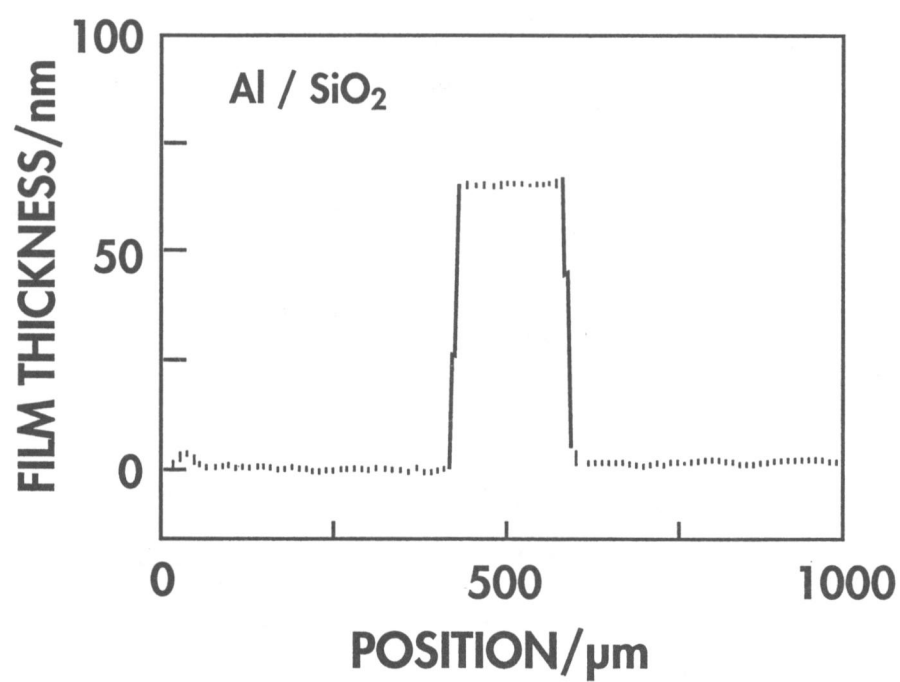


図3-7 SR照射によってパターン転写された

Al膜の膜厚プロファイル

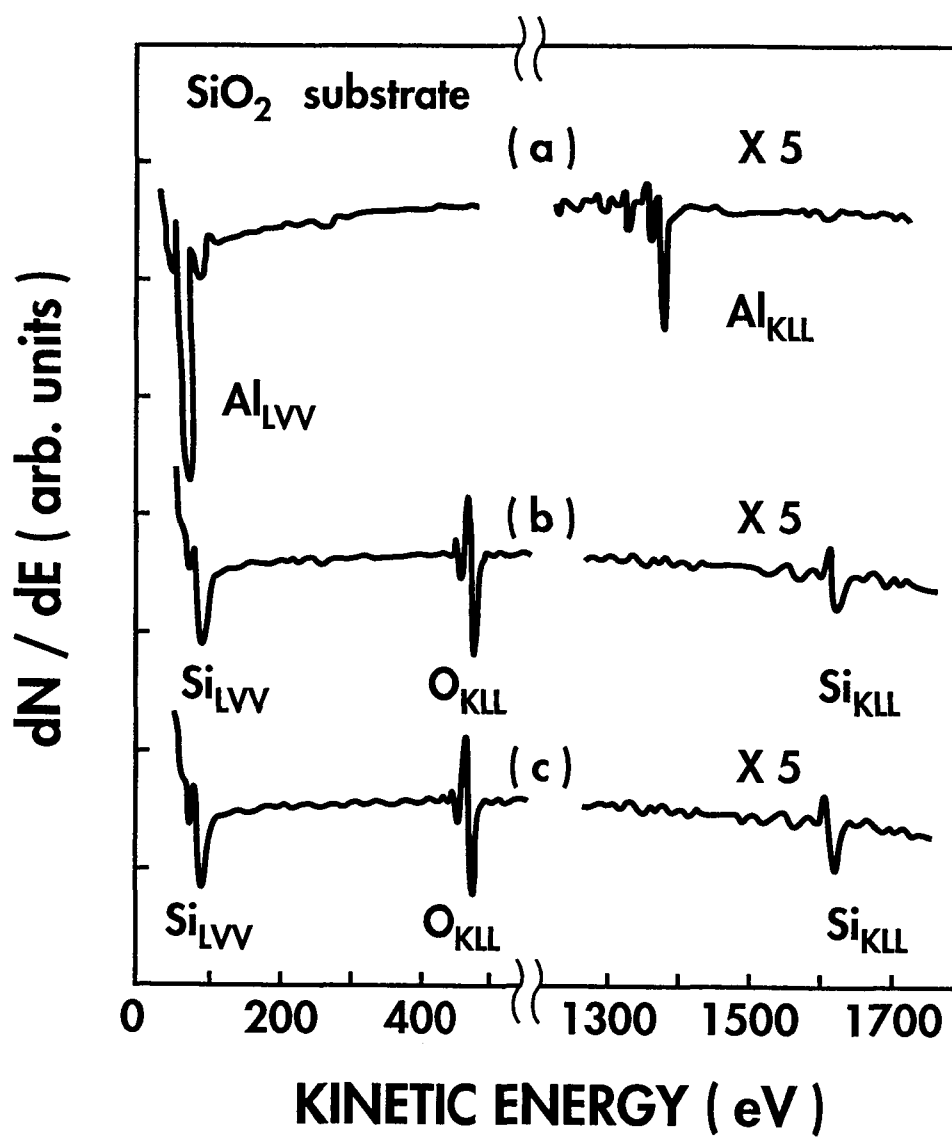


図 3 - 8 SiO_2 表面上のSR照射・非照射部のAESスペクトル
 CVD時間：90分、SR照射時間：CVD初期の10分
 (a) SR照射部に成長したAl膜
 (b) SR非照射部
 (c) 清浄 SiO_2 表面

このように、 SiO_2 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照射が必要ながことが分かった。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、

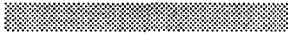
①DMAHの純粋な光化学反応による分解

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、Al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Bの1/9の10分にしたタイプDの実験を行い、タイプBの結果と比較した。タイプ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Dのそれと一致するはずである。結果はタイプAの膜厚は60nmで、タイプDの

表 3-2 SiO₂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-A	0 10	90分		
SR照射			60	0
DMAH供給				
タイプ-B	0	90分		
SR照射			15	0
DMAH供給				
タイプ-C	0	90分		
SR照射			0	0
DMAH供給				
タイプ-D	0 10	90分		
SR照射			< 0.5	0
DMAH供給				
タイプ-E	-10 0	90分		
SR照射			0	0
DMAH供給				

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Aとタイプ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Bの膜厚はタイプ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Bの膜厚は15 nmでタイプAの60 nm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Bの結果と前節3.2の表3-1中のタイプ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、

① SR照射によるSiO₂表面の改質

② SR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Eの実験を行い、タイプAの成長膜厚結果と比較した。タイプ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、0.5 nm以下と見積られる。

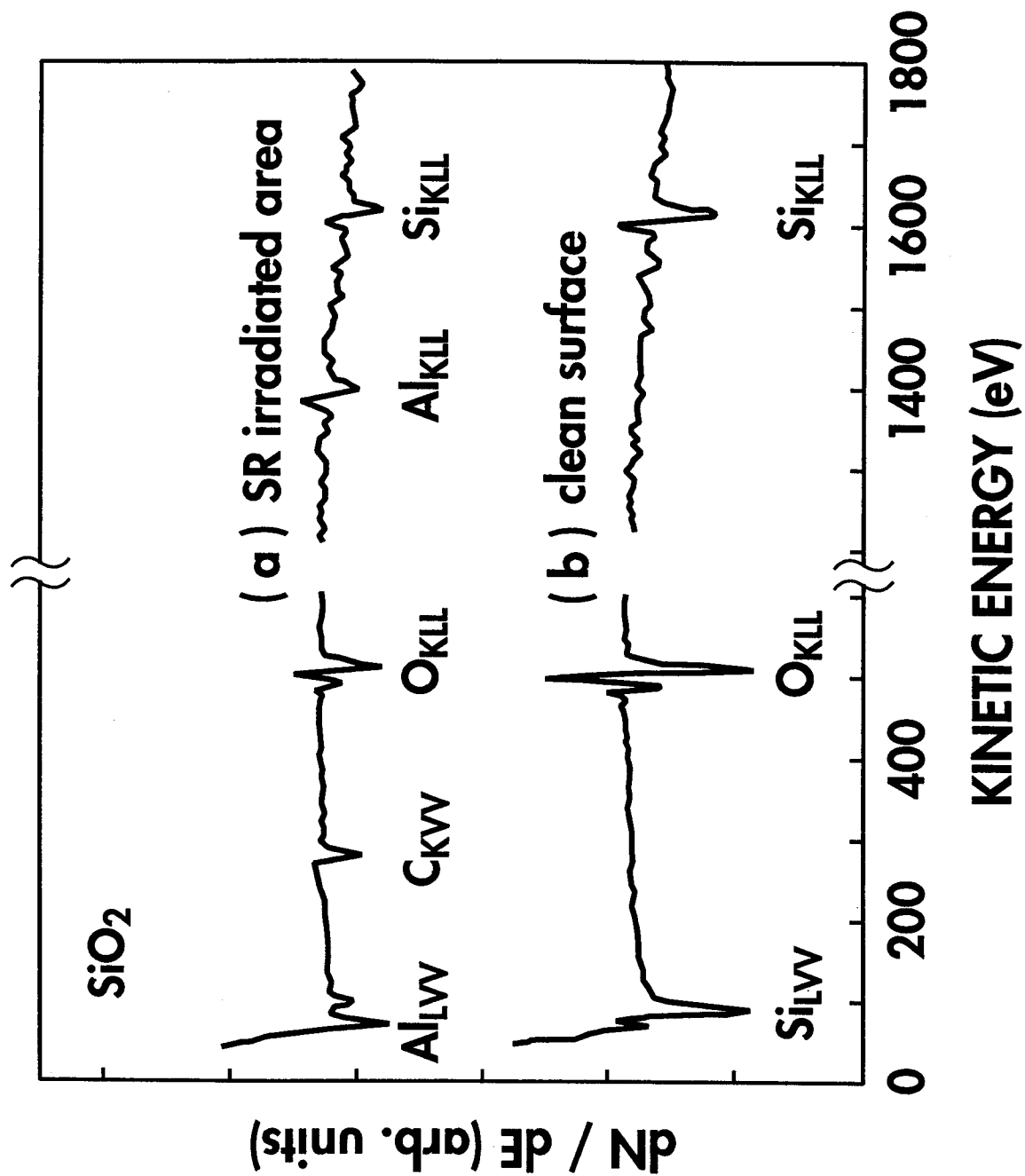


図 3-9 SiO₂表面上でのSR照射部、非照射部のAESスペクトル

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、 SiO_2 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ンニング

3. 2節と3. 3節で、清浄Si表面、 SiO_2 表面上のAlの熱CVD中にSR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。

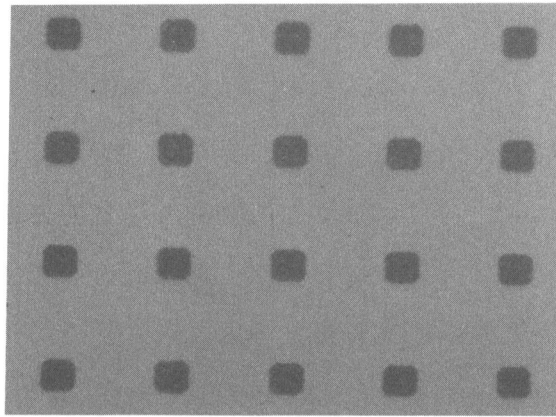
パターン転写実験の構成は、3. 2節、3. 3節と同一の構成で行った。使用したマスクはニッケル製で、開口部は一辺 $20\text{ }\mu\text{m}$ の正方形である。一般に、SRのような平行光を用いて、マスクを基板に近接させてパターンを形成する近接法では、得られる最小線幅はマスクエッジのフレネル回折によって制約を受ける。最小線幅 L_m (μm) がフレネル回折で決まるとする単純なモデルを用いると、マスクと基板の間のギャップを G (μm)、照射波長を λ (μm) とすると次式で近似的に求められることが知られている。²⁵⁾

$$L_m \sim 1.5 (\lambda G / 2)^{1/2} \quad (3-1)$$

ここで、マスクの開口形状が $20\text{ }\mu\text{m}$ なので $L_m = 20\text{ }\mu\text{m}$ 、照射するSRの波長として $\lambda = 4\text{ nm} = 4 \times 10^{-3}\text{ }\mu\text{m}$ (310 eV) で代表させると、 $G = 900\text{ }\mu\text{m}$ と求まる。実際のパターン転写では 4 nm 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 SiO_2 表面の場合も、 200°C で90分間である。SRは90分のCVD時間の最初の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Al膜の光学顕微鏡写真を示す。(a) は清浄Si表面上でのSR照射による成長抑制効果を用いたパターンニングの結果であり、(b) は SiO_2 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Alが成長しているので白っぽく見え

(a)



(b)

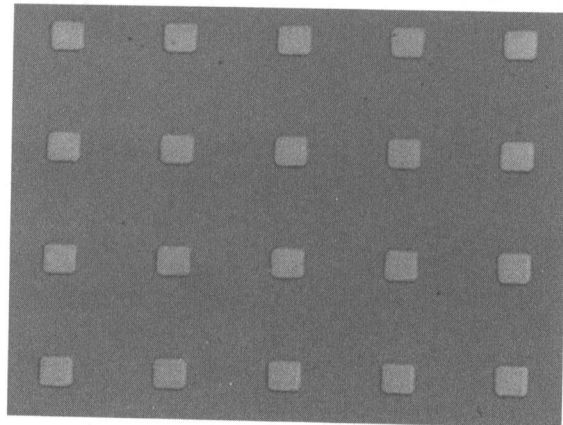


図3-10 SR照射によるメッシュパターンのAlの直接転写膜の写真

(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

る。これらの領域は、どちらもマスクの $20\mu\text{m}$ 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。 $20\mu\text{m}$ というサイズは微細パターンとはいいいくいが、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、 $1\mu\text{m}$ オーダー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 $200\mu\text{m}$ 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 Cl_2 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、DMAH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CVDによってAl膜を成長させている。したがって、このCVD方法は光化学的CVD方法と熱CVDの両方の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)Al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ンニングが可能である、といった長を持っている。

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 2 nm 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。

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 照射によって反応誘起層が形成され、熱 CVD 反応が誘起される。この層は Al と C から成り、その厚みは 0.5 nm 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ンニングと熱 CVD による高速成膜である。

第 3 章参考文献

- 1) 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., 57, 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, 10, 856 (1992).
- 6) K. Tsubouchi, K. Masu and S. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 278 (1993).
- 7) M. Hanabusa, K. Hayakawa, A. Oikawa and K. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L1392 (1988).

- 8)M. Hanabusa, A. Oikawa and Peng Ying Cai, J. Appl. Phys., 66, 3268 (1989).
- 9)K. Sahara, H. Ouchi and M. Hanabusa, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 1545 (1991).
- 10)Y. Rytz-Froidevaux, R. P. Salathe, H. H. Gilgen and H. P. Weber, Appl. Phys. A, 27, 133 (1982).
- 11)J. Y. Tsao and D. J. Ehrich, Appl. Phys. Lett., 45, 617 (1984).
- 12)G. S. Higashi and C. G. Fleming, Appl. Phys. Lett., 48, 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., 52, 1865 (1988).
- 15)G. S. Higashi, Appl. Surf. Sci., 43, 6 (1989).
- 16)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzio and R. M. Osgood, Jr., Appl. Phys. Lett., 58, 1178 (1991).
- 17)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzio and R. M. Osgood, Jr., J. Vac. Sci. Technol. B, 10, 1167 (1992).
- 18)Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, J. Vac. Sci. Technol. B9, 2507 (1991).
- 19)M. L. Knotek, Rep. Prog. Phys., 47, 1499 (1984).
- 20)D. Menzel and R. Gomer, J. Chem. Phys., 41, 3311 (1964).
- 21)P. A. Redhead, Can. J. Phys., 42, 886 (1964).
- 22)M. L. Knotek and P. J. Feibelman, Phys. Rev. Lett., 40, 964 (1978).
- 23)M. Alonso, R. Cimino and K. Horn, Phys. Rev. Lett., 64, 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., B42, 5082 (1990).
- 25)N. Atoda, H. Kawakatsu, H. Tanino, S. Ichimura, M. Hirata and K. Hoh, J. Vac. Sci. Technol. B, 1, 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., 6, 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。

$$E_{KLL} = E_K - E_{L1} - E_{L2,3} \quad (4-1)$$

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_v 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

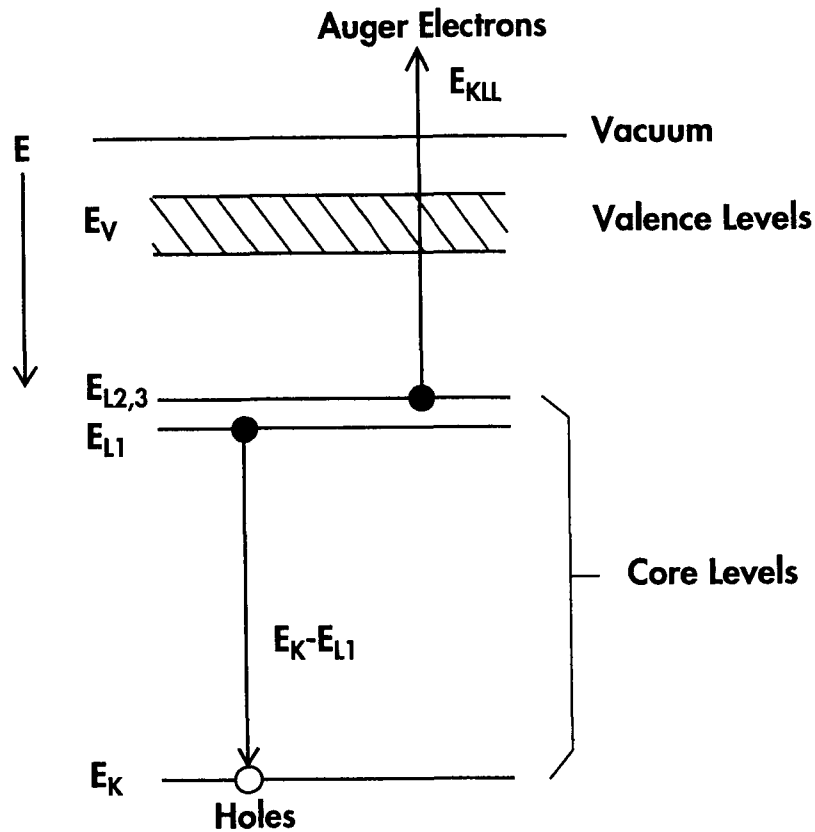


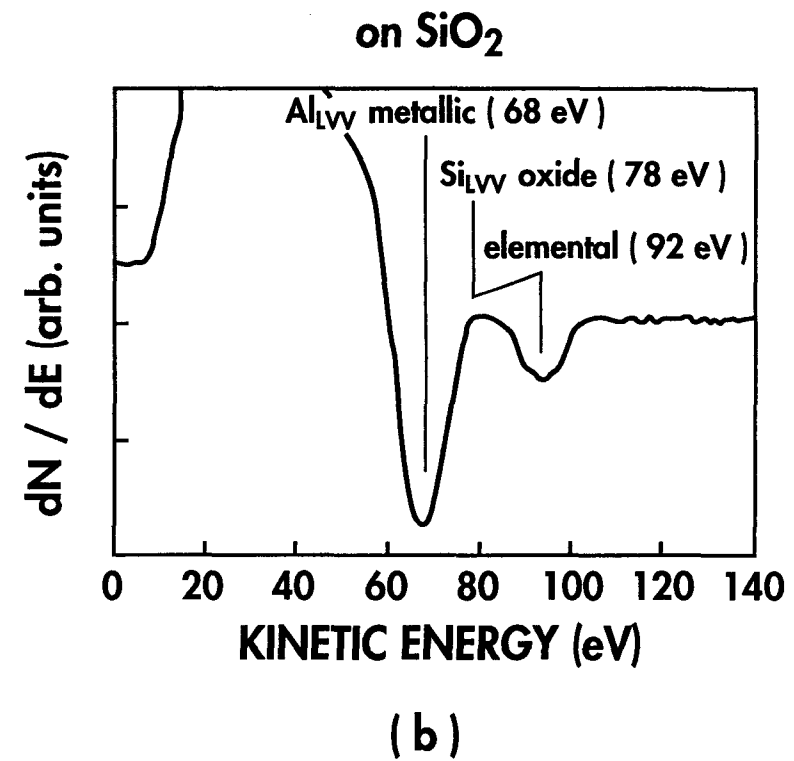
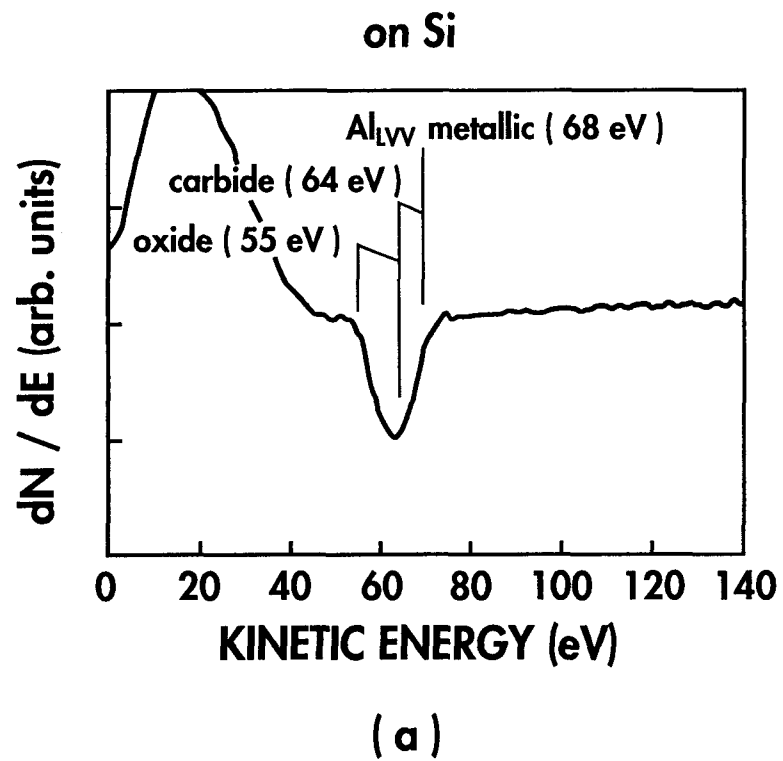
図 4 - 1 単純化した K L L オージェ電子放出過程の図

の熱 CVD 中、SR を継続照射して形成し、SiO₂ 表面上の場合は 200℃、10 分の熱 CVD 中の SR 照射によって形成した。その後、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、Al LVV と Si LVV 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、Al LVV は 64 eV にピークを持っている。また、Si LVV 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、Al LVV は 67.5 eV にピークを持ち、Si LVV は 92 eV にピークを持っている。

図 4-2 修飾層のAESスペクトル
 (a) 清浄 Si 表面上
 (b) SiO₂ 表面上



従来の報告によると、AlLVVの場合は、元素（金属）状態では68 eV、炭化状態では64 eV、酸化状態では55 eVにピークを持ち、SiLVVは、元素状態では92 eV、炭化状態では87 eV、酸化状態では78 eV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64 eV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、SiO₂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SiO₂表面上の修飾層に関する新しい知見から、金属状態のAlと還元されてできた元素状態のSiのどちらがCVD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SiがCVD反応の誘起に重要な役を果たしていると考えたと、SR照射はSi表面上でAl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Si上での熱CVD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AlがCVD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Al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CVD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CVD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エ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。CVD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。

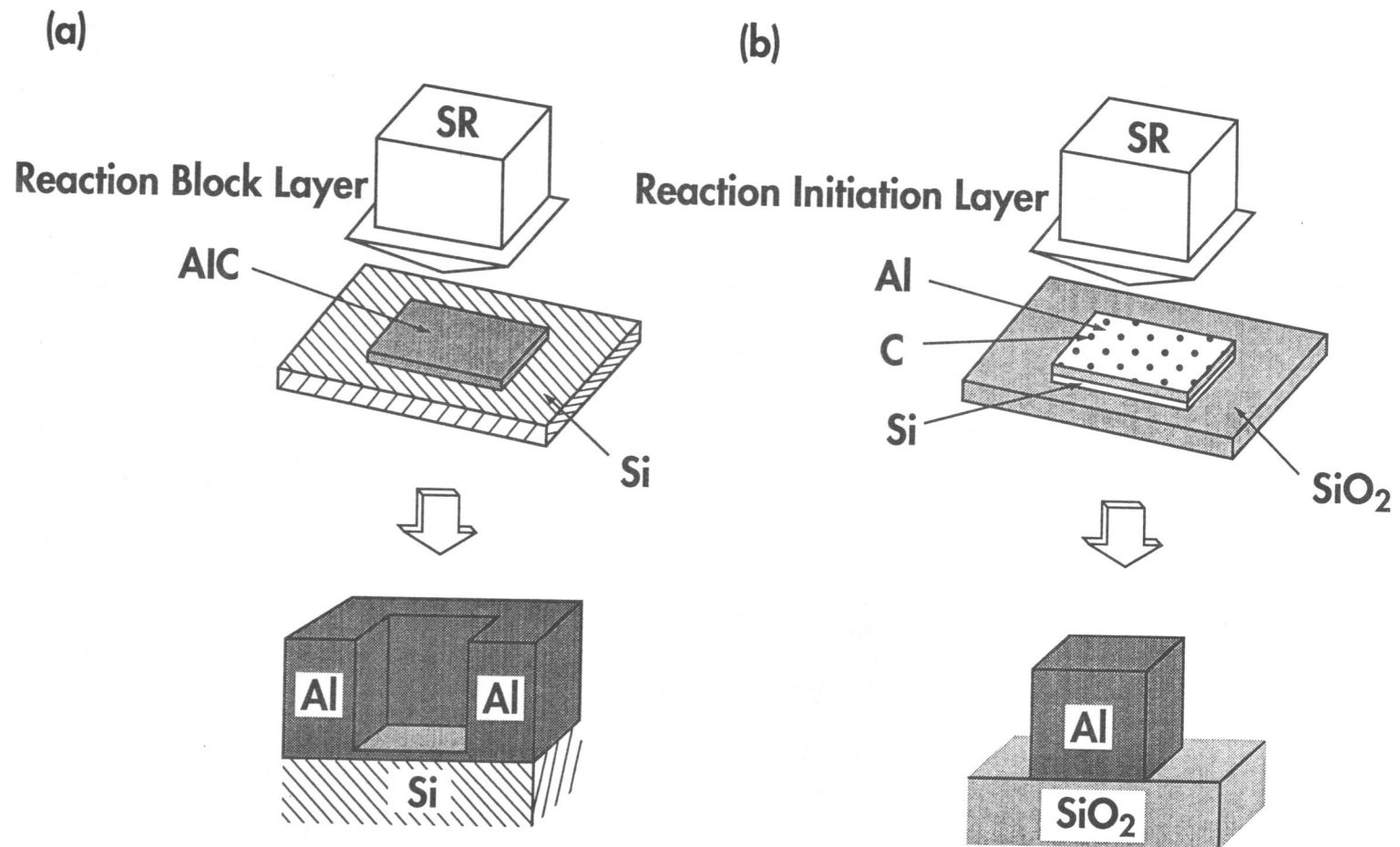


図 4-3 SR 照射による Al-CVD の反応制御の模式図

(a) 清浄 Si 表面上での CVD 反応の抑制

(b) SiO₂ 表面上での CVD 反応の誘起

4. 4 まとめ

清浄 Si 表面上と SiO₂ 表面上における、SR 照射による Al-CVD 反応制御の機構を、SR 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 2 nm 以下の原子層オーダーである。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 0.5 nm 以下の原子層オーダーである。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., 65, 453 (1977).
- 5) Y. Katayama, K. L. I. Kobayashi and Y. Shiraki, Surf. Sci., 86, 549 (1979).
- 6) J. Y. Tsao and D. J. Ehrlich, Appl. Phys. Lett., 45, 617 (1984).
- 7) G. S. Higashi and C. G. Fleming, Appl. Phys. Lett., 48, 1051 (1986).
- 8) G. S. Higashi, Appl. Surf. Sci., 43, 6 (1989).
- 9) M. Hanabusa, K. Hayakawa, A. Oikawa and K. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys., 27, L1392 (1988).
- 10) N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzino and R. M. Osgood, Jr., Appl. Phys. Lett., 58, 1178 (1991).

- 11)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scaruzzo and R. M. Osgood, Jr., J. Vac. Sci. Technol. B, 10, 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CVD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ヒドライド (Al(CH₃)₂H; DMAH) 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、SR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310 eV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の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 Al 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、310 eV 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 $1/7 \sim 1/8$ に弱くなっているので、SR 強度も蓄積電流に比例して $1/7 \sim 1/8$ 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 P_3 や P_4 の実験結果を P_0 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利用できる 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 Al 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 Al 2p 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 P_4 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

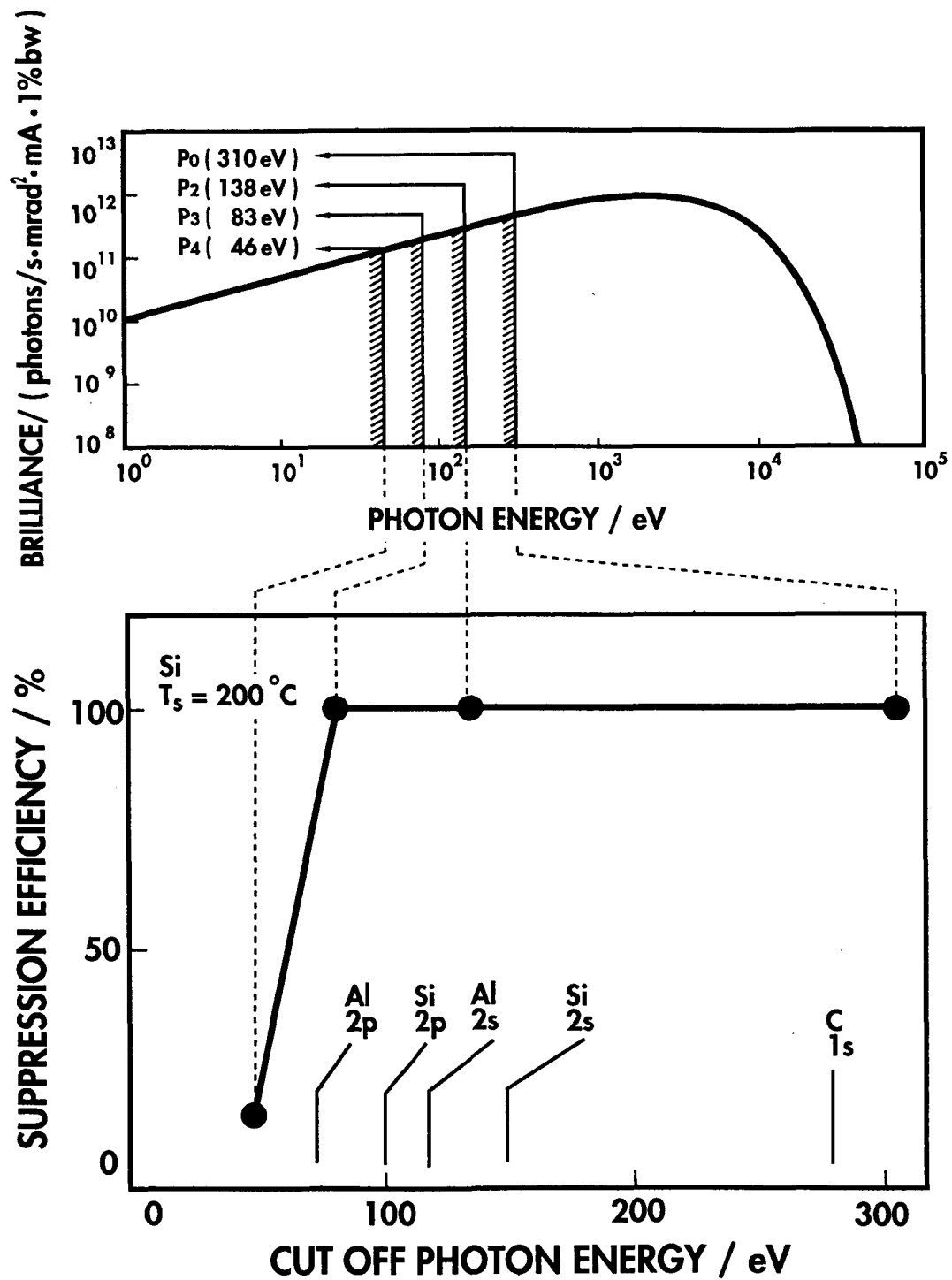


図5-1 CVD抑制効果の光エネルギー依存性

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ないと考えると、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ーやランプを用いた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⁺レーザーの第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レーザーの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

説明できる。

5. 3 CVD反応誘起効果の光エネルギー依存性

SiO_2 表面は化学的に不活性なために 200°C 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°C 、90分の熱CVDのはじめの10分の場合と、CVD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SR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 $P_{0.2.3}$ モードでは抑制効果も観測された。最も浅い内殻準位のAl 2p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と考えたと説明できる。

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 SiO_2 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 SiO_2 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

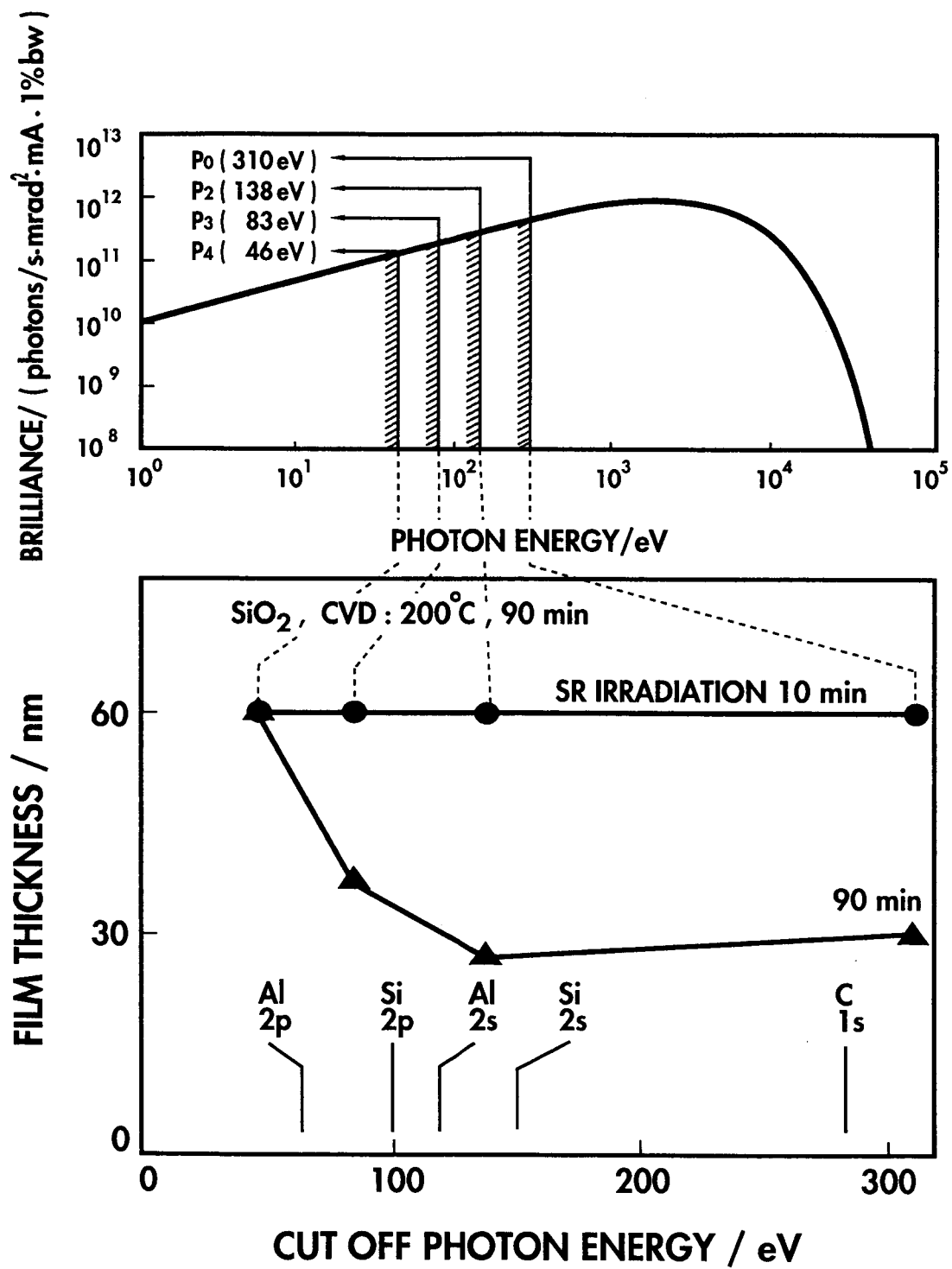


図5-2 CVD誘起効果の光エネルギー依存性

由は、 $P_{0.2.3}$ 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SR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4.5 eVの光やKrFレーザの5 eV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60.8 kcal/mol、(H₃C)₂Al-Hのそれは68 kcal/mol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PSD、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、SiO₂ 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

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

- 7)N. Zhu, T. Cacouris, R. Scarmozzino and R. M. Osgood, Jr., Appl. Phys. Lett., 58, 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., 95, 1329 (1991).
- 10)K. Tsubouchi and K. Masu, J. Vac. Sci. Technol. A, 10, 856 (1992).
- 11)K. Tsubouchi, K. Masu and S. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 278 (1993).
- 12)M. Ohashi, S. Shogen, M. Kawasaki and M. Hanabusa, J. Appl. Phys., 73, 3549 (1993).
- 13)H. Kawamoto, H. Sakaue, S. Takehiro and Y. Horiike, Jpn. J. Appl. Phys., 29, 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Al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、CVD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90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。300℃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CVD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。

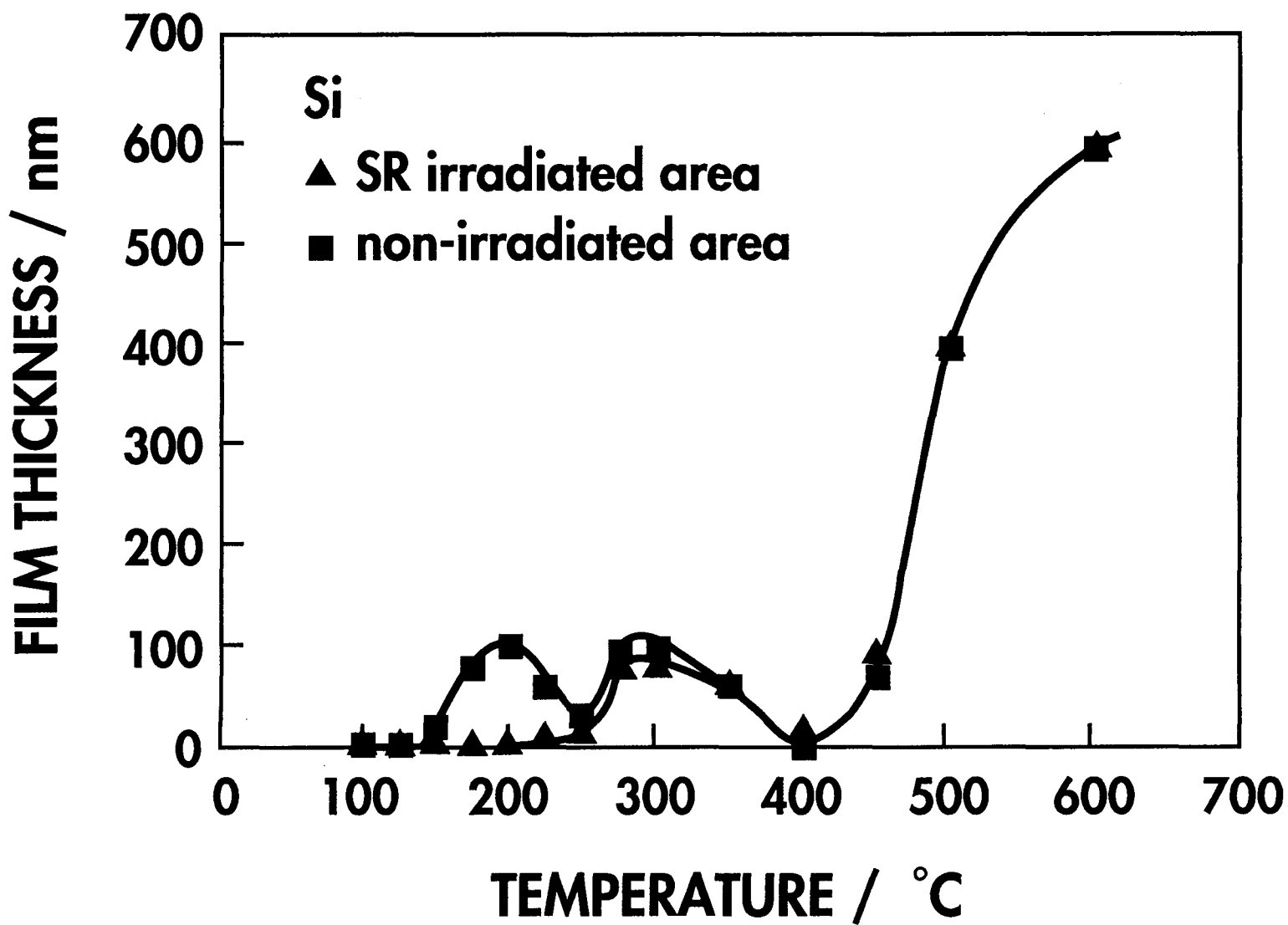


図6-1 清浄Si表面上での分子線CVDで成長したAl膜厚とSR照射による成長抑制効果の温度依存性

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60%、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膜のそれに近づ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

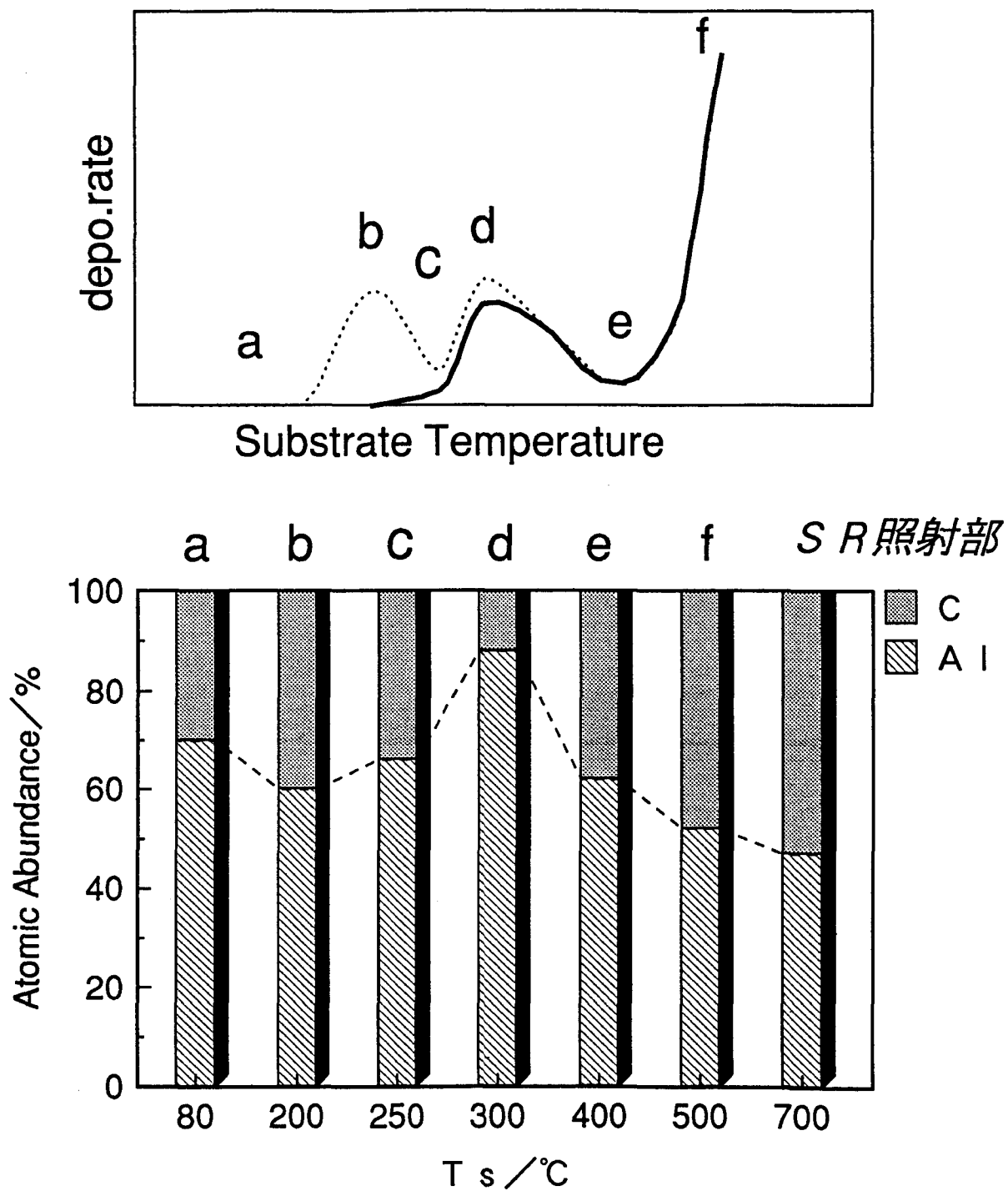


図6-2 SR照射部の組成の温度変化

一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A1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A1LVVと非照射部での分子線CVD膜のA1LVVについて調べた結果を図6-3に示す。

A1LVVのケミカルシフトから、SR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A1になる。さらに、この温度以上では、熱による分子線CVD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SR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、SR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CVD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、CVD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A1であるので、もはやCVD反応を抑制できない。300℃以上では熱による分子線CVDの効果がSR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。

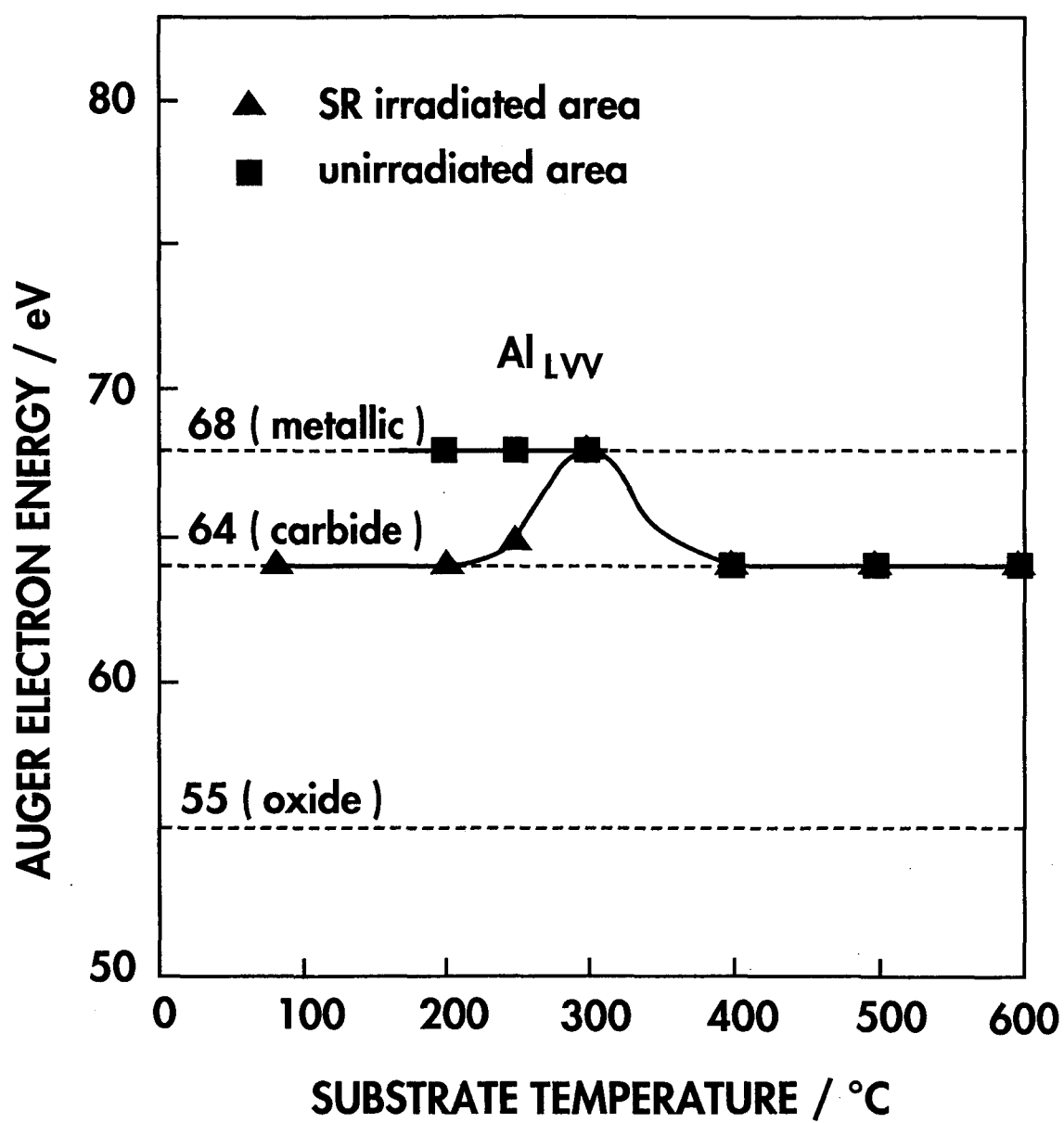


図6-3 清浄Si表面上のSR照射部・非照射部のAlのケミカルシフトの温度依存性

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ることはできない。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Al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Al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Al、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SiまたはAl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

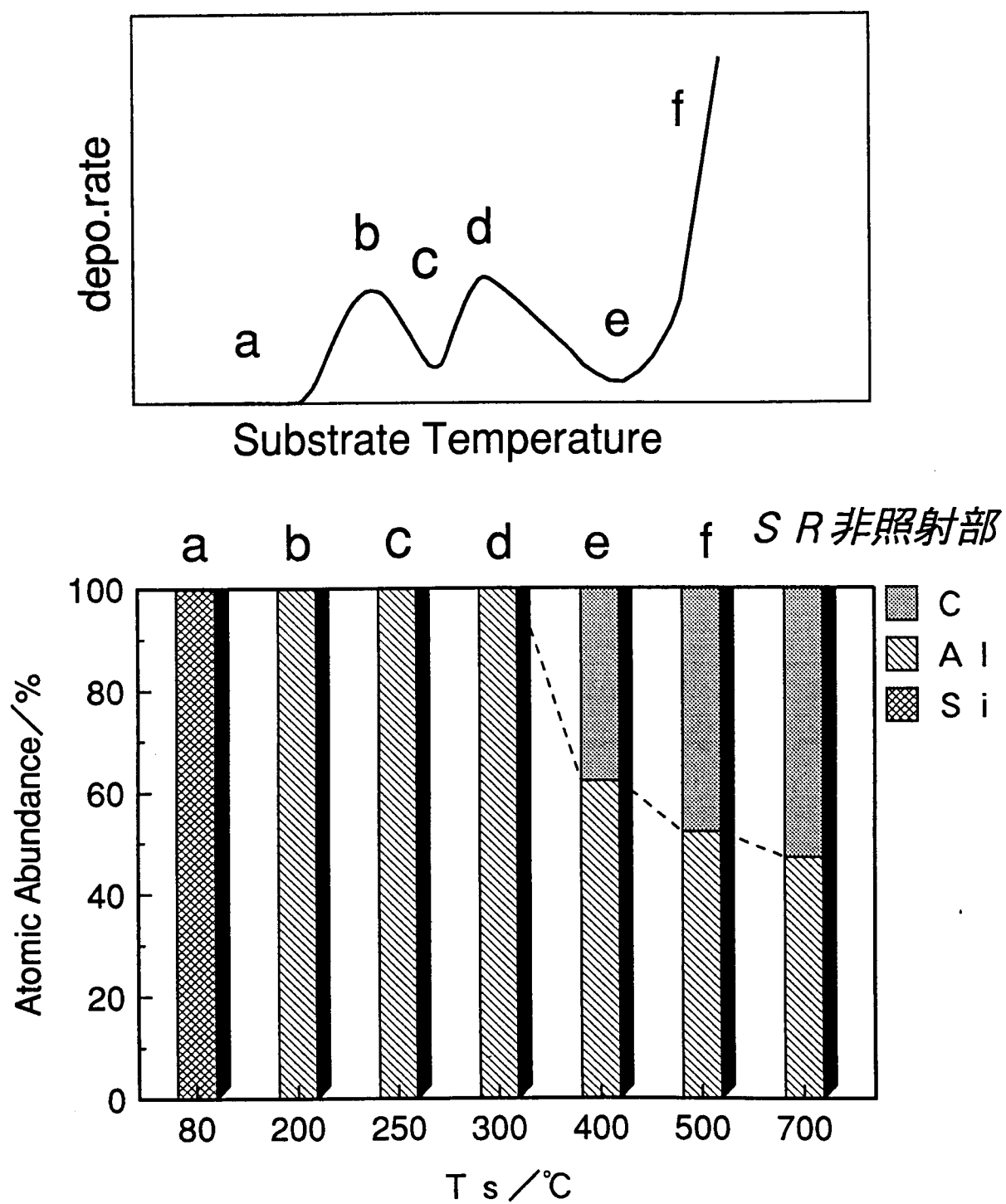


図6-4 分子線CVDによって成長したAl膜の組成の温度変化

Al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。DMAH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Si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Al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%の希硝酸に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ピークが観測されているが、大気による酸化を示すO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、十分に酸化や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℃付近に明瞭なピークが観測されている。550℃のピークは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原子のカバレッジは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Al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Al膜の組成をAESで分析すると、300℃以下ではCの混入のないAl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

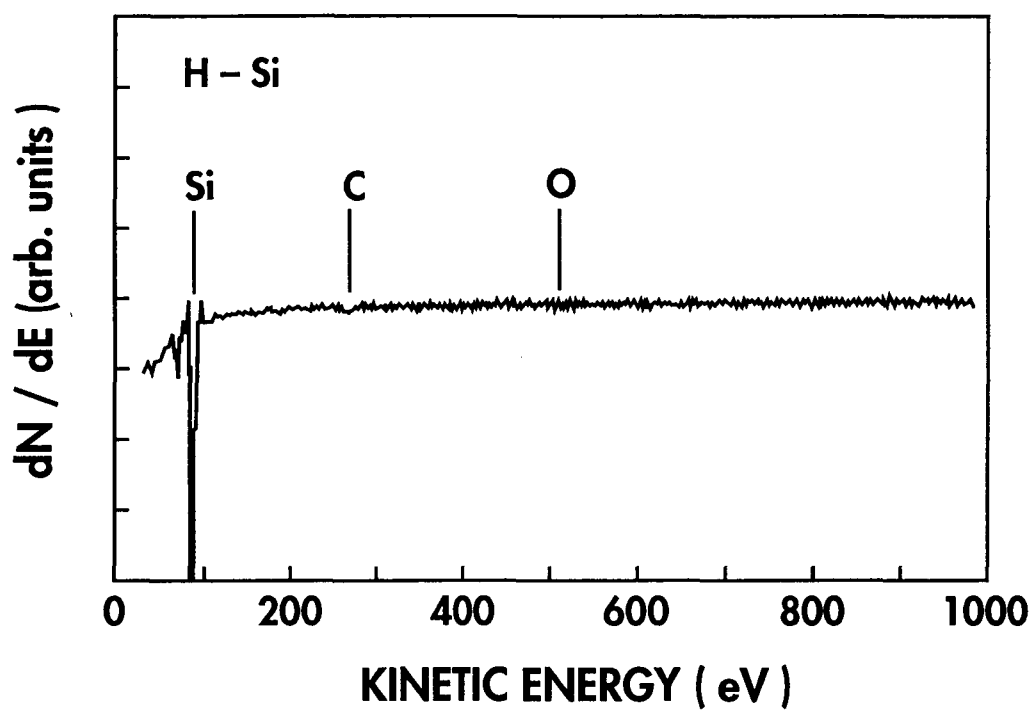


図 6 - 5 水素終端された S i 表面の A E S スペクトル

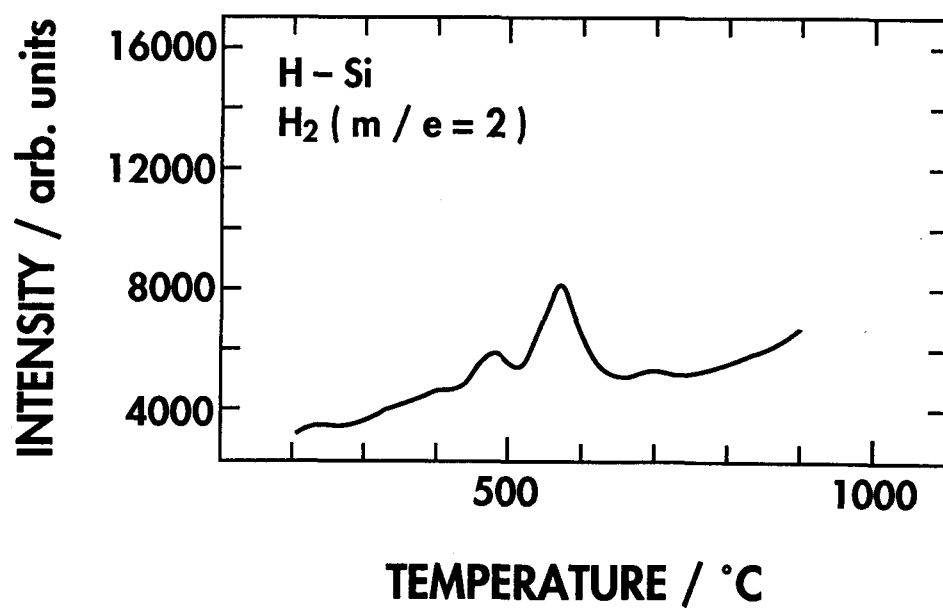


図 6 - 6 水素終端された S i 表面の T D S スペクトル

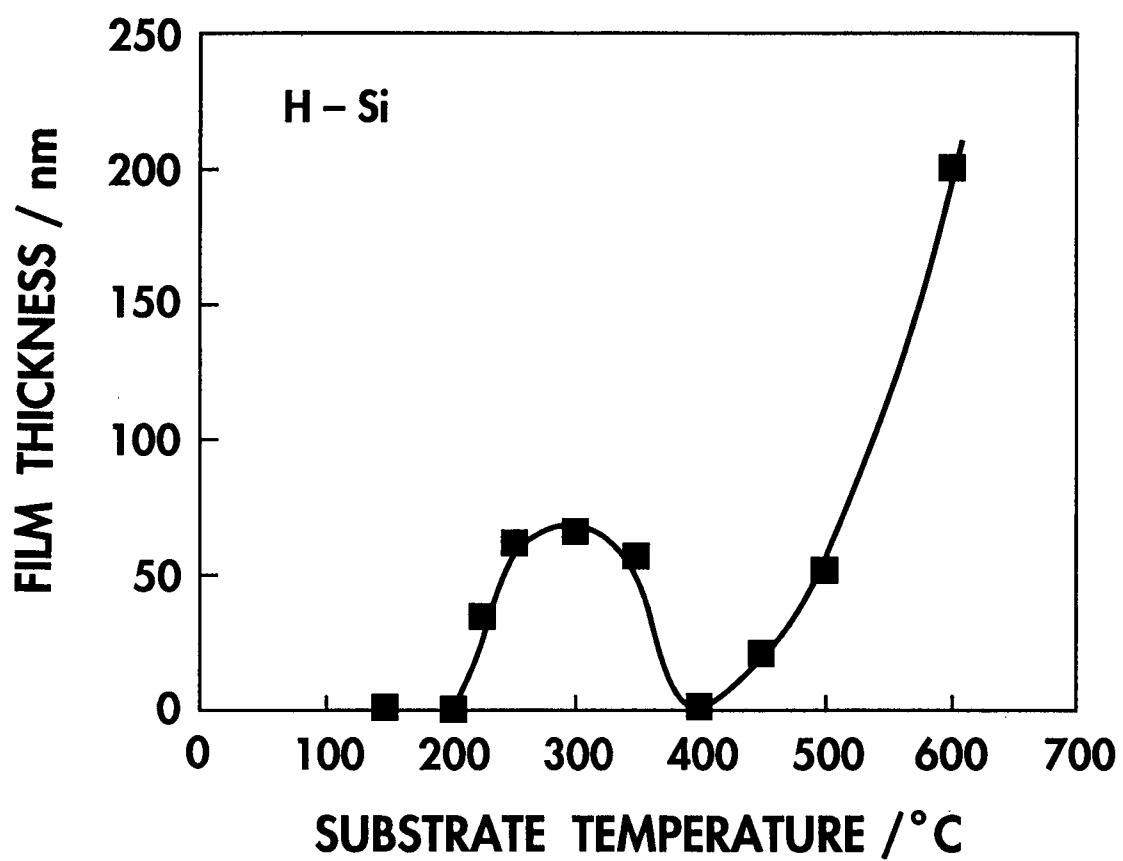


図6-7 水素終端されたSi表面上での分子線CVDによる
Al膜厚の温度依存性

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なになる。

150℃以下のAlの成長が生じない温度領域では、清浄Si表面がでていますが、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Al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。

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、400℃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Al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CVD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

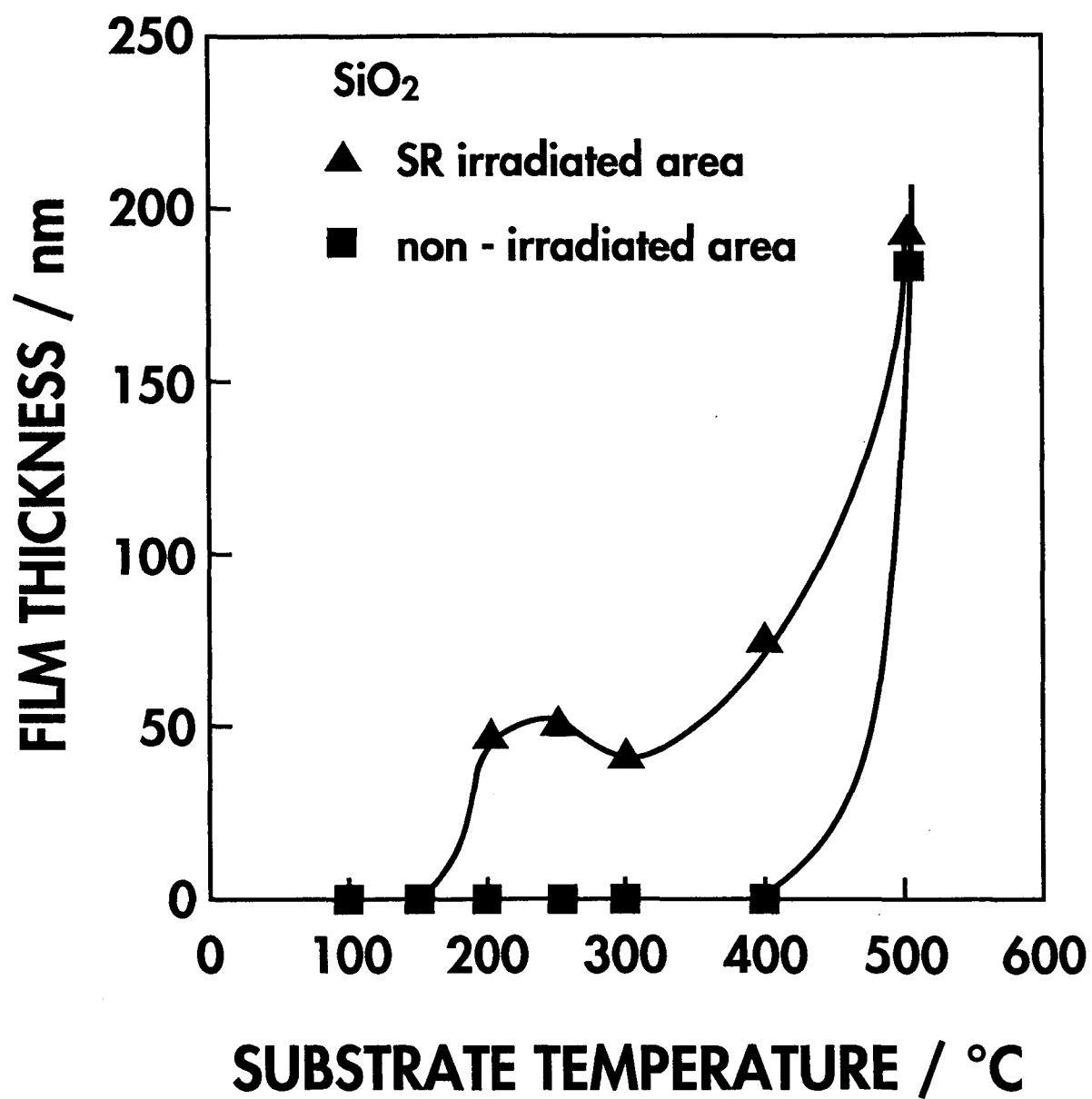


図6-8 SiO_2 表面上でのSR照射部に誘起されたAl膜厚と非照射部でのAl膜厚の温度依存性

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Alであり、その結合状態も金属状態のAl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。AlとC間の結合状態を調べるためにAlLVV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AlLVVとSiLVVのケミカルシフトの温度依存性を示す。AlLVVは200℃以下では67.5 eV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64 eVの一定値を持つ。一方、SiLVVは400℃以下では92 eVの一定値を持っているが、500℃を越すと87 eV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AlLVV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。

AlLVVのケミカルシフトの温度依存性から、Al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Al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Si表面では炭化アルミニウムによってCVD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Al膜の成長速度の減少は、反応誘起層中のAl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

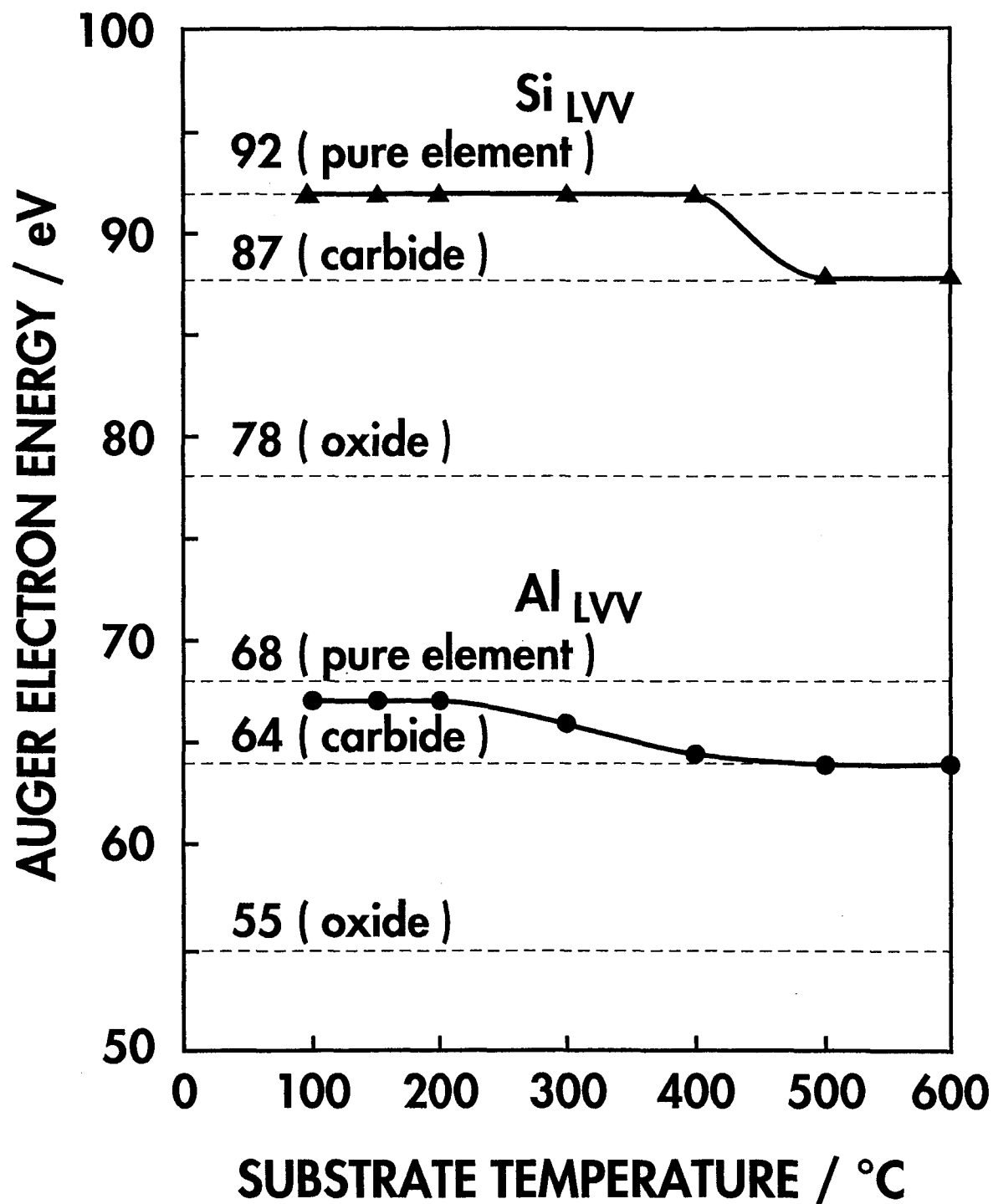


図6-10 誘起層中のAl LVVとSi LVVの
ケミカルシフトの温度依存性

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Al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300℃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、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℃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., 30, 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., 92, 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Al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。

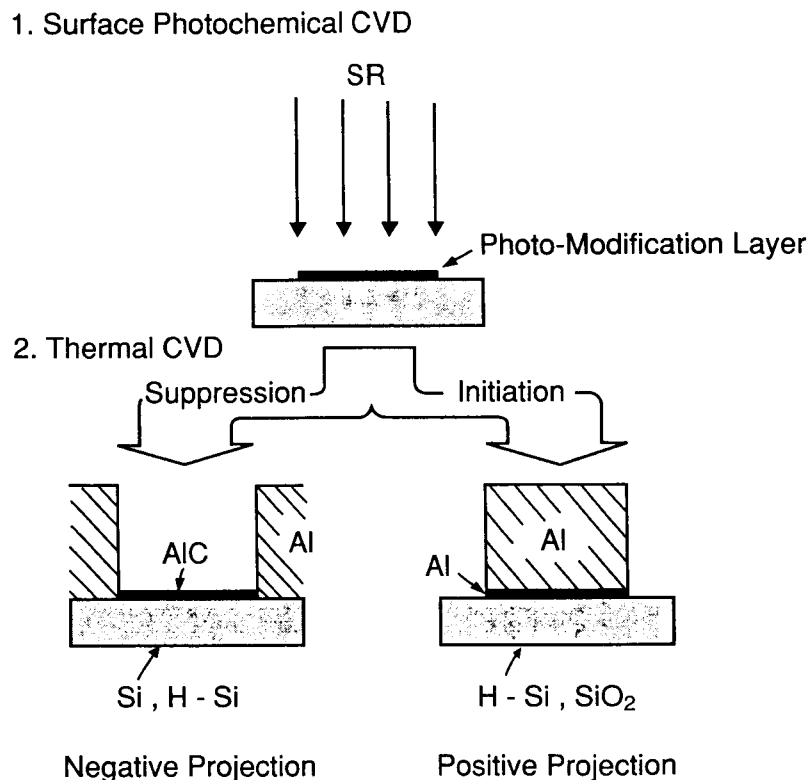


図7-1 SR励起表面光修飾層による熱CVD反応の制御模式図

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、CVD反応の抑制と誘起の両効果を任意に発現できることを示す。

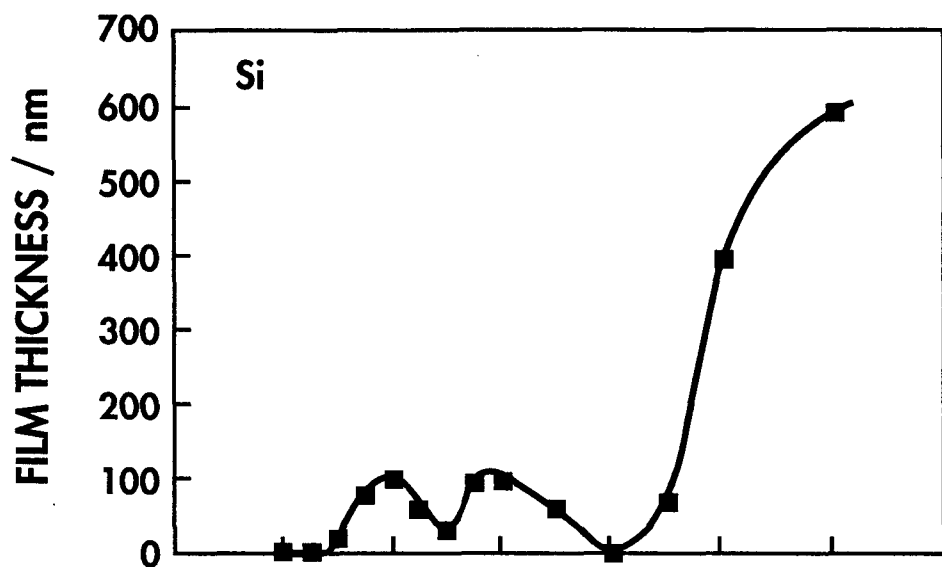
7. 2 水素終端、及び、基板温度によるSi表面の化学活性度の制御

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CVD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150℃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。

(a)



(b)

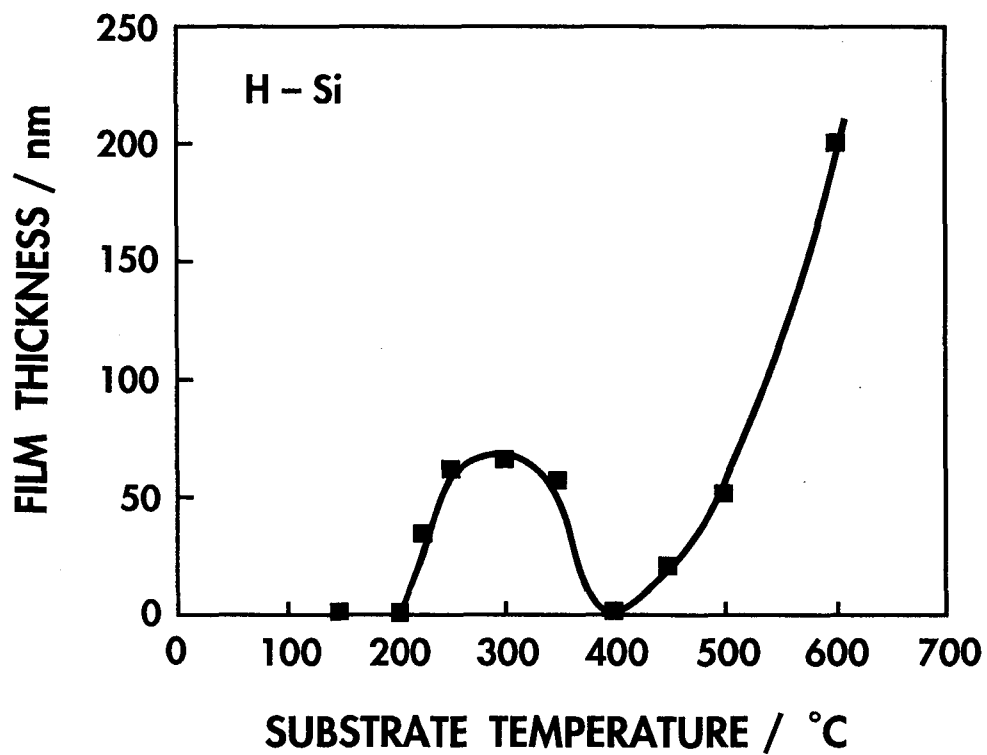


図 7 - 2 分子線 C V D による A l 膜厚の温度依存性

(a) 清浄 S i 表面上

(b) 水素終端 S i 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の的に用いて行った。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CVD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、放射光実験施設で利用できる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Si 2p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Al 2p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。

Si 2p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

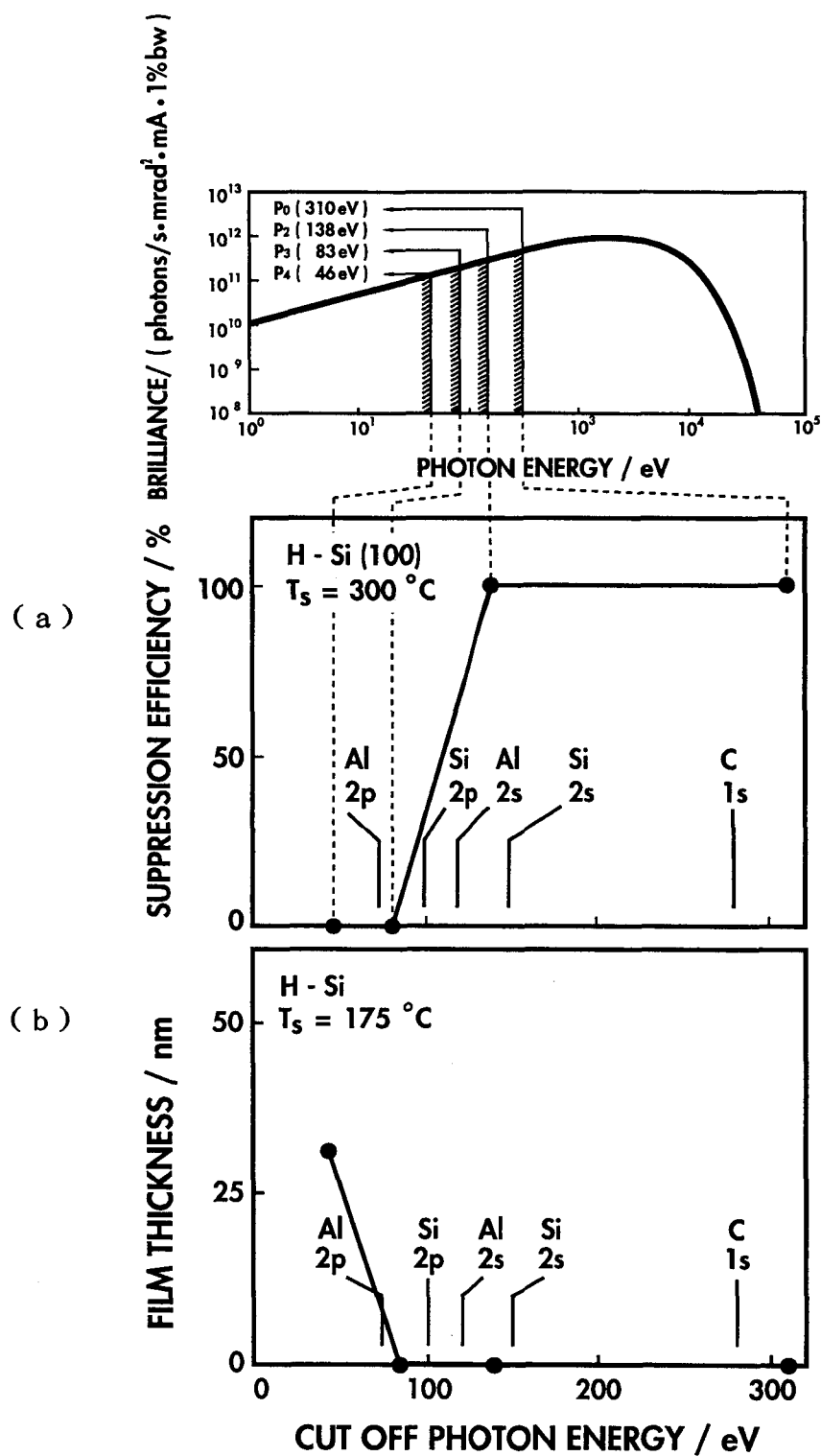


図 7 - 3 水素終端 Si 表面上での抑制・誘起効果の光エネルギー依存性

(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Al 2p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。

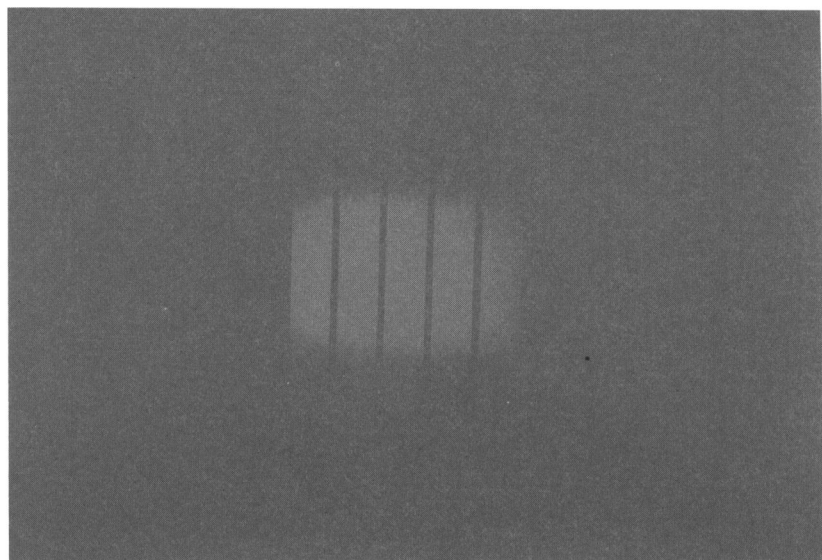
これらの光エネルギー依存性が現れる機構は、5.2節と5.3節で述べたのと同様に、吸着しているDMAH分子の内殻電子励起によって炭化アルミニウムが形成され、価電子励起では活性な金属状態のアルミニウムが形成されることによって、Alの熱CVD反応が制御されていると考えるられる。

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、300℃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CVD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

(a)



(b)

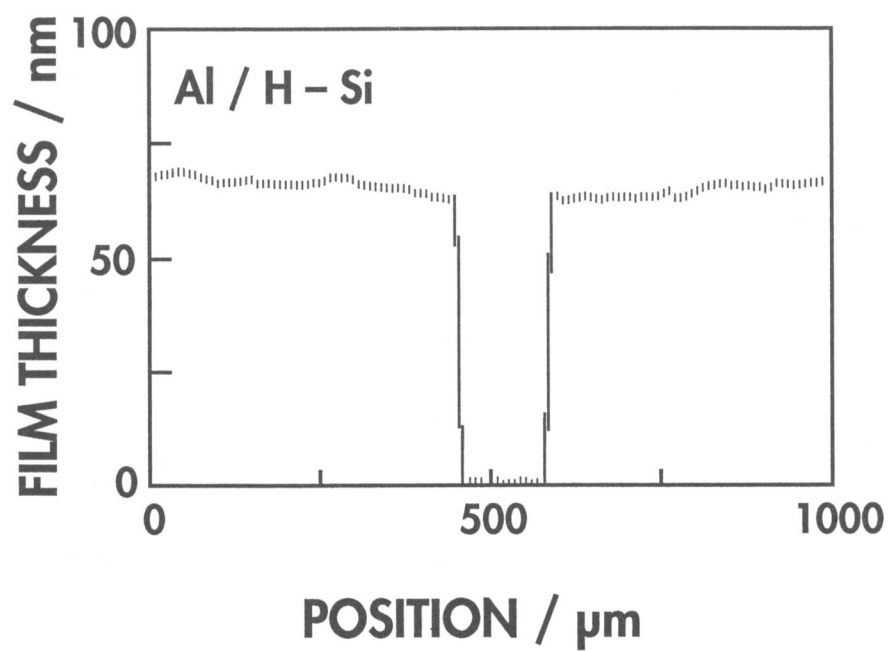


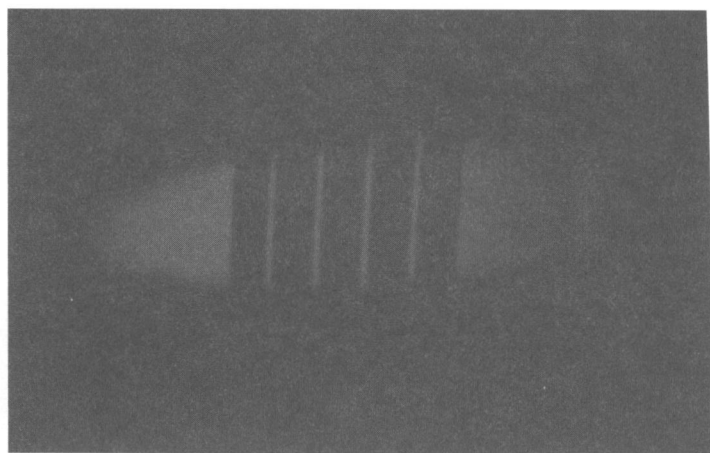
図 7-4 水素終端 Si 表面上での Al 膜の反転パターン転写

$T_s = 300^\circ\text{C}$ 、 $h\nu \leq 310\text{ eV}$

(a) 反転パターン転写膜の写真

(b) Al 膜厚のプロファイル

(a)



(b)

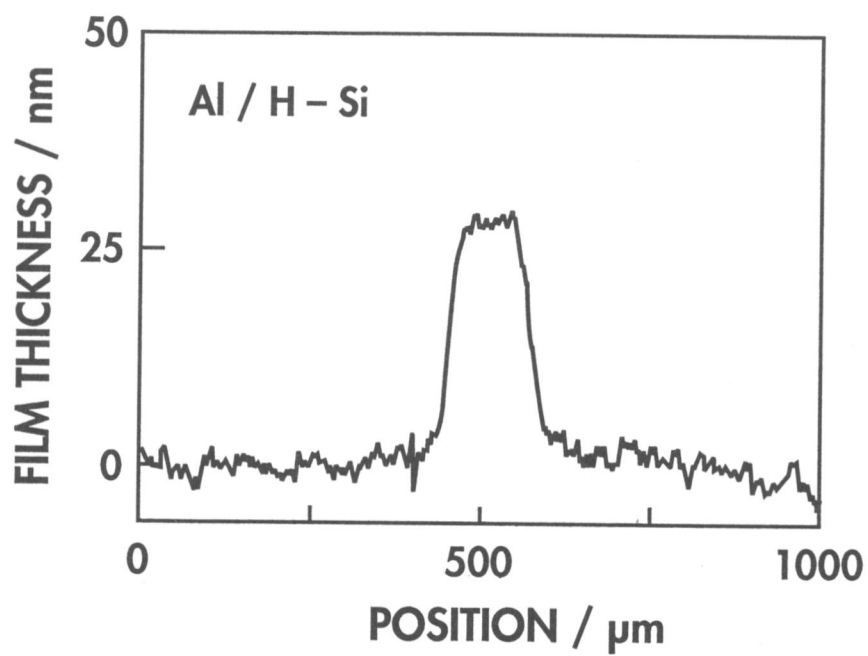


図 7-5 水素終端 Si 表面上での Al 膜のパターン転写

$T_s = 175^\circ\text{C}$ 、 $h\nu \leq 46\text{ eV}$

(a) パターン転写膜の写真

(b) Al 膜厚のプロファイル

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、S R 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CVD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., 92, 5700 (1990).
- 3)H. Tomita, T. Kikughi and K. Furuya, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 897 (1991).
- 4)Z. H. Lu, K. Griffiths, P. R. Norton and T. K. Sham, Phys. Rev. Lett., 68, 1343 (1992).
- 5)Y. Takakuwa, M. Nogawa, M. Niwano, H. Katakura, S. Matsuyoshi, H. Ishida, H. Kato and N. Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L1274 (1989).
- 6)M. L. Knotek, G. M. Loubriel, R. H. Stulen, C. E. Parks, B. E. Koel and Z. Hussain, Phys. Rev. B, 26, 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 Al 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出し、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ンニング CVD 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 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ー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 2 nm 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 0.5 nm 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らかにした。

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

n m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、S i O₂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C V D反応が誘起される。この層の厚みは0. 5 n m以下の原子層オーダーのものである。

(3) S R照射によるA lの熱C V D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ンニングC V Dが可能なことを示した。このC V D方法を表面光修飾C V D法と呼ぶことにした。このC V D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、パターンニングは短波長のS Rによる表面光化学反応で行い、A lの成長は熱C V Dで行うので、高精細パターンニングと高速成膜といった光C V Dと熱C V Dの両者の特長を兼ね備えていることである。

(4) S R照射によるA l-C V D反応の制御において、S R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S i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、S i O₂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) S R照射によるA lの熱C V D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S i表面上でのS R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、250℃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ー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CVD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Al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、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IV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十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、まだ十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^{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., 38, 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., EDL-3, 164 (1982).
- 4)Y. Rytz-Froidevaux, R. P. Salathe, H. H. Gilgen and H. P. Weber, Appl. Phys, A27, 133 (1982).
- 5)S. Nagaoka, S. Suzuki and I. Koyano, Phys. Rev. Lett., 58, 1524 (1987).
- 6)S. Nagaoka, S. Suzuki, U. Nagashima, T. Imamura and I. Koyano, Rev. Sci. Instrum., 60, 2201 (1989).
- 7)S. Nagaoka, S. Suzuki and I. Koyano, Nucl. Instr. Meth. A266, 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., 154, 363 (1989).
- 10)K. Ueda, E. Shigemasa, Y. Sato, S. Nagaoka, I. Koyano, A. Yagishita and T. Hayashi, Chem. Phys. Lett., 166, 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., 5, 269 (1991).
- 13)A. M. Hawryluk and L. G. Seppala, J. Vac. Sci. Technol. B., 6, 2162 (1988).

- 14)H. Kinoshita, K. Kurihara, Y. Ishii and Y. Torii, J. Vac. Sci. Technol. B., 7, 1648 (1989).

謝辞

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いたします。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、斎藤富士郎所長（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、ご指導をいただくことに深く感謝

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 Mor-thaisong氏に深く感謝いたします。

研究業績リスト

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., 54, 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., 60/61, 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., 62, 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., 69, 27 (1993).
- (5) F. Uesugi and I. Nishiyama, "Synchrotron radiation induced direct projection patterning of aluminum on Si and SiO₂ surfaces", IEICE Trans. Electron., E76-C, 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

- (1) 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 Material 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 Tungsten 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 Material 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Al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Al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 「Al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Al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Al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Al選択成長－温度依存性－」、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誘起反転パターンニングAl-CVD」、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Al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のポジ型パターンニング」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Al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Al-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の反転パターンニング」、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QQD-93-49～54、p.45(1993年9月).
- (5) 上杉、西山 「放射光励起によるAl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ッシング分
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Al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).