

真空紫外希ガスエキシマランプを利用した薄膜形成

竹添法隆・横谷篤至・黒沢 宏

宮崎大学工学部電気電子工学科 ㊟ 889-2192 宮崎県宮崎市学園木花台西 1-1

(1999 年 3 月 8 日受理)

Thin Film Preparation Using Vacuum Ultraviolet Rare Gas Excimer Lamps

Noritaka TAKEZOE, Atsushi YOKOTANI and Kou KUROSAWA

Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Miyazaki
1-1 Nishi, Gakuen-Kibanadai, Miyazaki 889-2192

(Received March 8, 1999)

Rare gas excimer lamps using dielectric-barrier discharge are a new type of compact and high-efficient light source for vacuum ultraviolet wavelength region. Since the lamps produce incoherent and quasi-continuous radiation, uniform processing over large sample areas is expected to be possible without thermal effects and speckling or interference fringes. The purpose of this paper is to exploit a new technique of material processing by use of the newly developed incoherent rare gas excimer lamps. We will describe some findings obtained by applying the excimer lamps to preparation of silica thin films. A photochemical vapor deposition using a Xe_2^* excimer lamp has made it possible to prepare silica films by means of a single precursor process from tetraethoxyorthosilicate (TEOS) at room temperature. Transparent SiO_2 thin films were obtained with a deposition rate of 0.9 nm/min. The refractive index was 1.476 at 632.8 nm and the surface roughness reached 0.2 nm-rms. These findings indicate that the VUV excimer lamp CVD is a promising method for preparing smooth and fine thickness-controllable films of SiO_2 at room temperature. We confirmed that, this technique provides a very promising photo-quantum process for the fabrication of semiconductors and opt-electronic devices, and others.

1. は じ め に

LSI を始めとする種々のエレクトロニクスおよびフォトリソグラフィデバイスの微細化が進む中で、フォトリソグラフィプロセスへの期待が高まってきている。フォトリソグラフィの供給源としてはレーザー、特に紫外から真空紫外におけるエキシマレーザーが代表的であるが、一方では、レーザー照射による表面改質時の温度上昇や薄膜形成時のデブリ発生などの問題もでてきている。フォトリソグラフィにおけるフォトリソグラフィとしては、このような問題が発生せず、しかも高密度照射が可能なのが望ましいが、このような理想的な光源はまだ現れていないのが現状である。このような状況にあって、簡単な放電構造で発光するエキシマランプは、密度こそ低いが、レーザー発振の難しい波長域で、高エネルギーフォトリソグラフィを供給できる光源として、そ

の応用研究が活発になってきている。本研究では、真空紫外 (Vacuum Ultra Violet) 希ガスエキシマランプを用いた室温でのフォトリソグラフィ (光 CVD) による、石英薄膜の形成を試みた¹⁾。

従来の真空紫外光源の代表としてまずあげられるのが低圧水銀ランプであり 254 nm の強い共鳴線と 185 nm の弱い共鳴線が得られる²⁻⁶⁾。重水素ランプではそれよりも短い波長で 122 nm の原子線と、160 nm 付近にピークを持つ連続解離域が得られており、さらに短い波長となると、低圧放電による希ガス共鳴線が Ar に関して 107 nm, Kr に関して 124 nm, Xe に関して 147 nm が得られている。しかしながら、物質の電子状態を変えることに對してこのようなランプは強度と波長選択性において不十分である。シンクロトロン放射 (SR) は X 線から赤外線領域にわたる連続スペクトルを持ち、光源として理想的であるとされてはいるものの、大きくて高価な設備を必要とする。VUV スペクトル領域での光源として現

E-mail: kurosawa@opt.miyazaki-u.ac.jp

在もっとも利用されている希ガスハロゲンエキシマレーザー^{7~24)}はUVからVUVスペクトル領域において高強度パルス光を放射可能であり、このレーザーの開発によってVUV光が材料加工の幅広い分野にわたって応用されるようになった。

現在ではこのようなハイパワーレーザーが、材料加工分野において明らかに不可欠なツールとなっている。しかしながら、照射部位の急激な温度上昇によって基板や前処理された材料に望ましくない損傷を誘発するといった問題がある。それに加えて、レーザーは本質的にスポット処理であるので、大面積処理が要求される産業的なアプリケーションに適していない。このような事態の下で、希ガスエキシマランプが真空紫外(VUV)領域の新しい光源として開発されている。このランプはレーザー発振の難しい波長において、高エネルギーフォトン放射可能な魅力的な光源となっている。さらにインコヒーレントな疑似連続光を放射できるので熱的ダメージのない大面積均一処理が可能であり、産業上非常に大きなメリットがある。

希ガスエキシマ光を得る方法の1つとして、高効率なインコヒーレントVUV点光源として有望視されているジェット放電励起法^{25~27)}があり、もう1つが無音放電方式である。無音放電はまたの名をバリア放電と呼ばれ、Kogelschatz²⁸⁾によって希ガスエキシマ生成に最適な方法として報告されている方法である。これまで述べたようなVUV光源と比較しても、希ガスエキシマランプはコンパクトであり、かつその特性はまさに材料加工用VUV光源として打って付けであることから、アプリケーション分野に与えるインパクトは非常に大きいとされており、その研究も盛んに行われつつある。

エキシマランプを応用した例としては、フォトマスク、Siウエハー、液晶ガラス等の光洗浄があり、実際に使用されているものもあり^{29~31)}、プラスチック、PET(polyethylene terephthalate)、PBT(polybutylene terephthalate)、PC(polycarbonate)、特に低圧水銀ランプによって改質させることができないPE(polyester)とPP(polypropylene)を改質した例なども報告されている^{32, 33)}。村原らが高エネルギーフォトンと水の相互作用によってフッ素樹脂の親水化を行っており³⁴⁾、同じく、GaAs³⁵⁾あるいはSiC³⁶⁾のエッチングも報告されている。公害物質であるNO_xの光分解等、環境問題へのアプリケーションも報告されている³⁷⁾。

エキシマランププロセッシングの先駆者であるBergonzoらは^{38, 39)}、エキシマ光で作った活性酸素とシランなどのガスとの反応を利用して薄膜生成を試み、エキシマランプがP-CVDの光源として有効であることを示し

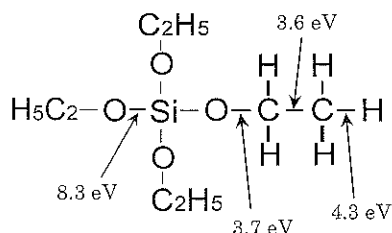


Fig. 1 Structural formula of TEOS.

た。しかしながら、シランは引火性が非常に強く、研究室での使用は危険を伴う⁴⁰⁾。そこで我々は、比較的安全でその分子設計の容易さから最近エレクトロニクス分野でも頻繁に使われるようになってきた有機金属化合物であるTEOS(tetraethoxysilicate)を原材料として用いた。TEOSはゾル-ゲル法による光ファイバー形成用の原料などとして用いられており、172 nmにおいて強い吸収を示すこともわかっている⁴¹⁾。Fig. 1に化学構造式を示す。TEOSの化学結合に含まれるSi-O、C-O、C-Hの結合エネルギーはそれぞれ8.3 eV、3.8 eV、4.2 eVである。キセノンエキシマランプの172 nmの光のフォトンエネルギーが7.2 eVであるので、Si-O結合以外のC-OとC-Hの化学結合は照射によって切断されることが期待できる。その結果、ガス反応プロセスではなくフォトンによる光分解プロセスからシリコン酸化膜を生成できると予想され得る。本論文では、エキシマランプの高エネルギーフォトンによる直接光分解プロセスから、室温でシリカ薄膜を生成する新しいプロセス技術について報告する。

2. 実験

Fig. 2にエキシマランプを光源としたP-CVD実験装置図を示す。光源として放射波長1172 nm高強度タイプ(max 50 mW/cm²)のヘッドオン型キセノンエキシマランプ(USIO Inc. UER 20 H-172)を使用し、基板としてサファイア、水晶またはシリコンの単結晶基板を用いたが、基板の種類による堆積膜の差異は特には見られなかった。ランプからのVUV光は厚さ2 mmのMgF₂窓を透しサンプルステージ上に設置された基板に照射される。原料として用いるTEOSは常温で液体であるので、バブラーにより気化させ、ステージ上部に設けた円環状のノズルからサンプルに均一に導入される。キャリアガスはアルゴンガスを用い、チャンバー内全圧は室温(20 °C)におけるTEOSの蒸気圧である1.5 Torr程度に保った。基板表面での光強度をかせぐことと照射窓の曇りをさけるために、透明な基板に限って、場合によっては窓に直接張り付ける形を取った。このときの基板表面での

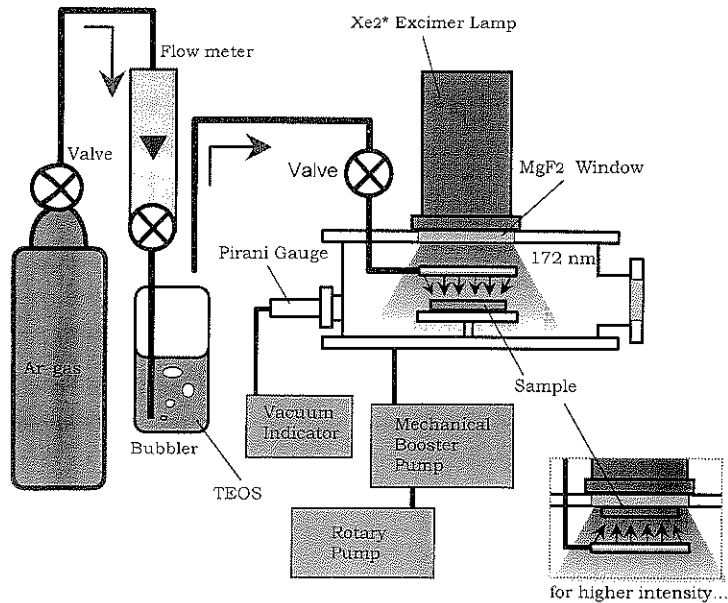


Fig. 2 Schematic drawing of the photo-CVD experimental setup using the excimer lamp.

照度は 20 mW/cm^2 程度である。この程度の照度および波長における基板表面の温度上昇を計算したところ、ほぼ 0°C であり、生成プロセスに対する熱の影響はほとんど無視できる。したがって、本プロセスでは TEOS とエキシマランプによる高エネルギーフォトンとの直接反応によって薄膜を生成することとなる。TEOS の化学結合に含まれる Si-O 以外の C-O と C-H の結合エネルギーは、キセノンエキシマランプ光のフォトンエネルギーより小さいので、C-O と C-H の化学結合は照射によって切断される。そして、その後の多段階反応によって最終的には基板表面に酸素過剰のシリコン酸化膜が生成されると予想される。得られた薄膜の特性評価をフーリエ赤外分光 (FT-IR)、走査電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、X 線光電子分光 (XPS)、エリブソメトリを用いて行った。

3. 結果と考察

Fig. 3 に 300 分のオペレーションで得られた薄膜の SEM 写真を示す。付着性の良い非常に均一できれいな膜が生成されており、また膜厚は約 300 nm であることがわかる。生成された膜の厚さと表面荒さ (rms 値) を AFM を用いて測定した結果を Fig. 4 に示す。堆積速度は約 1 nm/min であり、膜厚の制御性に優れている。さらに表面荒さは 0.4 nm 以下であることから、光学的にも非常に滑らかで、密度の高い膜が得られている。照射開始直後では膜の成長初期段階に見られるアイランドの影響で R-rms が比較的高いものの、約 10 分の照射以降

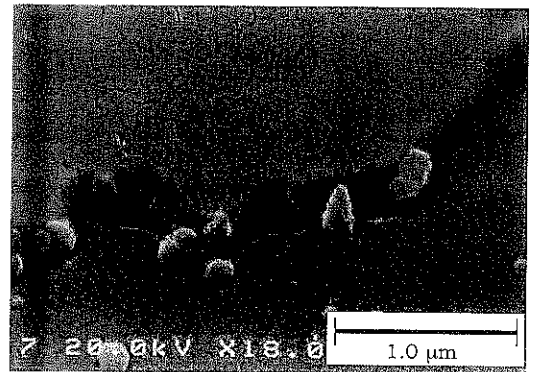


Fig. 3 SEM photograph of the scratched part of the obtained film.

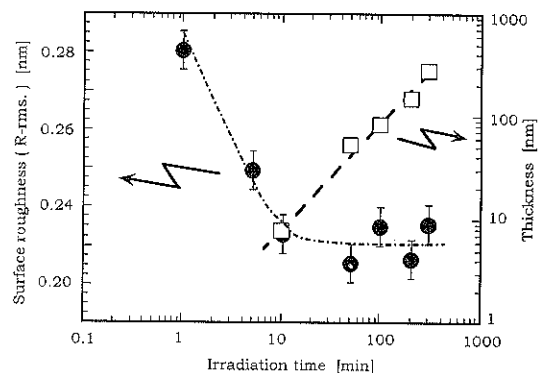


Fig. 4 The thickness and the surface roughness (R-rms) of the deposited film.

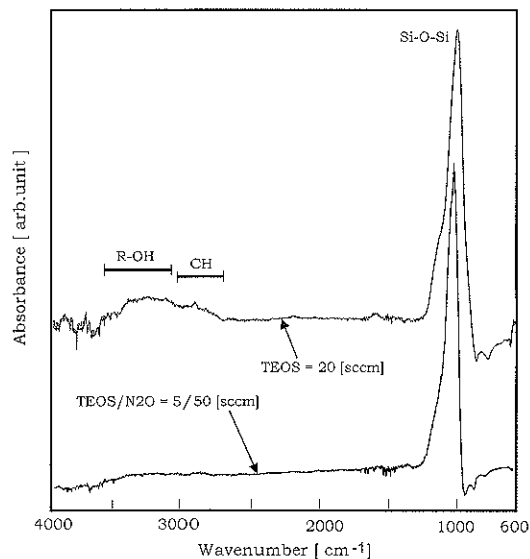


Fig. 5 FT-IR spectra for comparing with the flow rate of mixed gas (TEOS/N₂O) was 20/0 [sccm/sccm] and 5/50 [sccm/sccm].

から一定値に落ちついて薄膜として成長していることがわかる。

TEOSのみから得られた薄膜のFTIRスペクトルをFig. 5 (図中の上の線)に示す。Si-O-Si伸縮振動を示す1027 cm⁻¹をピークとする強い吸収が支配的であることから、得られた膜は明らかにシリカ膜である。しかしながら、一般的なSi-O-Si伸縮振動のピーク1080 cm⁻¹よりも低波数側にシフトしている。また、その半値全幅(FWHM)値も157 cm⁻¹と熱CVD等で得られる石英などと比べて2倍程大きい。Si-O非対称振動領域が1000 cm⁻¹~1270 cm⁻¹にあることから、得られた膜はSiO₂の不完全なネットワークで構成されたアモルファスのシリカ膜であると思われる。さらにC-H結合の吸収である2950 cm⁻¹と842 cm⁻¹のピーク、R-OHの残留を示す3500 cm⁻¹付近の広いピークもあることがわかる。3500 cm⁻¹付近の広いピークは加水分解によって合成した石英膜によく見られる吸収であり、このようなピークはArFエキシマレーザーによるCVD (T<200°C)でも見られるという報告もある^{42, 43)}。したがって、室温で作製したこのサンプルにおけるOHの残留は当然の結果であるともいえる。またCの残留は有機化合物を原料とした光CVDでは必ずといっていいほど存在するといわれており⁴¹⁾、これは本研究でもXPSによって確認できている。この際の反応は、次式にまとめられる。

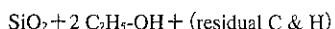
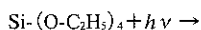
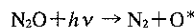


Table 1 Comparison of the results from Ellipsometry, FT-IR and XPS of the obtained film at different TEOS/N₂O ratio.

TEOS/N ₂ O [sccm]	Refractive index	Si-O-Si stretching absorption peak [cm ⁻¹]	FWHM [cm ⁻¹]	O/Si	C/Si
20/0	1.476	1027	157	2.84	0.66
5/50	1.429	1037	92	2.50	0.39

このように光子による光分解反応からシリカ膜を生成することは可能であるが、半導体デバイスとしてこの膜を利用することを考えた場合には、膜質がこのままでは明らかに不十分である。そこで、膜中に残留しているC(C-H)とO(R-OH)を除去するための酸素ラジカルを反応プロセスに導入することを試みた。今回、酸素源としてはN₂Oを用いた⁴⁴⁾。172 nm 光照射によってN₂Oは以下のように分解される。



生成された酸素が膜中に導入されることによる屈折率制御の可能性も期待して検討した。Fig.5 中の下の線がTEOS=5 sccm に対してN₂Oを50 sccm 混合して生成させた膜のFTIRスペクトルである。R-OH、C-Hとも明らかにピークが減少しているとともに、Si-O-Siのピーク値とFWHMも熱CVDのものに近づいており、結晶性も向上している。XPSによる定量分析、エリプソメトリーによる屈折率測定の結果の比較もあわせてTable 1にまとめた。XPSの結果からも明らかにCとOが減少しており、その減少によって屈折率も低くなったものと考えられる。Nの混入は残念ながら確認されなかったが、膜質は確実に改善されていることがわかった。条件の最適化をはかることで半導体デバイス用として十分利用できる、より良質なシリカ膜を形成することも可能であると思われる。

酸素ラジカルによる膜質の改善とは対照的に、光源の波長を変えることによる改善方法も検討した⁴⁵⁾。アルゴンエキシマランプ(波長=126 nm)の9.8 eVの高い光子エネルギーでTEOSのすべての結合を切断することで、化学量論的によりSiO₂に近い膜が形成される可能性が期待できる。アルゴンエキシマランプを光源とした200分のオペレーションで生成されたシリカ膜のAFM像をFig. 6に、XPS解析および屈折率等の測定結果をTable 2にまとめた。得られた膜は非常にporosityの高い膜であり、表面荒さR-rms値も高い。堆積速度は光強度がキセノンの場合と比較して10分の1程度であることも関係して、約0.13 nm/min とかなりおそい。O/Siの値がXe₂ランプの場合よりも減少していることから、高エネルギー光子による効果でSi-Oの結合が

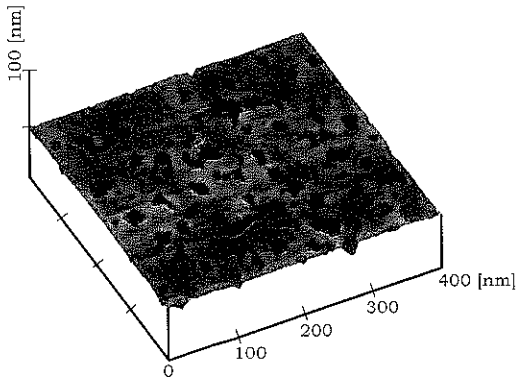


Fig. 6 AFM image of the deposited film using the Ar excimer lamp.

Table 2 The results from AFM, Ellipsometry and XPS of the obtained film by Ar₂* lamp.

R-rms[nm]	Film thickness[nm]	Refractive index	O/Si	C/Si
1.34	25	1.436	2.38	1.73

切断されていることが示唆される。一方でCの残留が3倍近く増加する傾向もあることがわかった。屈折率に関しては、ここではCの混入量よりも膜の porosity の高さが効いているようで、結果として屈折率は下がる傾向にある。以上の結果から現在のところ光源としてはXe₂*ランプのほうが有効であることがわかった。エキシマランプは放電管内のガスの種類を変えることで、146 nm (Kr*), 222 nm (KrCl*), 308 nm (XeCl*) の光を放射できるので、波長最適化についても今後検討していく予定である。

4. ま と め

エキシマランプの高エネルギーフォトンによるTEOSの光分解プロセスから、良質のシリカ膜を室温で生成することができた。このプロセスは、柔らかく加工が困難とされる材料や熱に弱い材料などの無反射、保護コーティングとして有効である。さらに現在豊富に研究開発されている有機金属化合物を原料として、各種金属、酸化膜を形成することも可能である。

これは従来の光によるプロセスのように光エネルギーが物質に吸収されることによる温度上昇でプロセスを行う熱作用によるのではなく、高い光子エネルギーを利用した非熱作用による新しいプロセスであり、その応用分野においてさらなる発展が将来期待される。Ar₂*ランプの9.8 eVの光によるシリコンウエハー表面の自然酸化膜除去が最近になって報告されており、例えばシリコンウエハーをエキシマランプ光で前処理した後にP-CVD

によって絶縁保護コーティングを行うといった、半導体プロセス分野における実用レベルでの応用も期待できる。

文 献

- 1) A. Yokotani, N. Takezoe, K. Kurosawa, W. Sasaki, T. Igarashi and H. Matsuno: Appl. Phys. Lett. **69**, 1399 (1996).
- 2) L.R. Koller: "Ultraviolet Radiation", Second Edition (John Wiley, New York, 1965).
- 3) G.R. Harrison: "M.I.T. Wavelength Tables" (MIT Press, Boston, 1969).
- 4) R. Stair, W.E. Schneider and J.K. Jackson: Appl. Opt. **2**, 1151 (1963).
- 5) H. Zschaek: Exper. Tech. Physik **12**, 373 (1964).
- 6) H.G. MacPherson: J. Opt. Soc. Amer. **30**, 189 (1940).
- 7) A.T. Hattensburg: Appl. Opt. **6**, 95 (1967).
- 8) J. Kanasaki, I.K. Yu, Y. Nakai and N. Itoh: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 859 (1993).
- 9) K. Hattori, Y. Nakai and N. Itoh: Surf. Sci. **227**, L 115 (1990).
- 10) A. Doi, Y. Aoyagi and S. Namba: Appl. Phys. Lett. **49**, 785 (1986).
- 11) H. Isshiki, Y. Aoyagi, T. Sugano, S. Iwai and T. Meguro: Appl. Phys. Lett. **63**, 1528 (1993).
- 12) 前田三男: "エキシマレーザー", 日本分光学会 (1993).
- 13) M. Murahara, M. Okoshi and K. Toyoda: SPIE **2207**, 577 (1994).
- 14) T. Urisu and H. Kyuragi: J. Vac. Sci. Technol. B **5**, 1436 (1987).
- 15) K. Shobatake, H. Ohashi, K. Fukui, A. Hiraya, N. Haya-saka, H. Okano, A. Yoshida and H. Kume: Appl. Phys. Lett. **56**, 2189 (1990).
- 16) S. Terakado, O. Kitamura, S. Suzuki and K. Tanaka: J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1890 (1993).
- 17) B. Li, I. Twesten and N. Schwentner: Appl. Phys. A **57**, 457 (1993).
- 18) H. Akazawa, Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu: Appl. Phys. Lett. **57**, 2302 (1990).
- 19) H. Kyuragi and T. Urisu: J. Electrochem. Soc. **138**, 3412 (1991).
- 20) J. Takahashi, Y. Utsumi, H. Akazawa, I. Kawashima and T. Urisu: Appl. Phys. Lett. **58**, 2776 (1991).
- 21) M. Ikejiri, T. Ogata, H. Ogawa, M. Nishio and A. Yoshida: J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 278 (1994).
- 22) J. Ohara, Y. Gotoh, M. Nagakubo, T. Kuraishi, T. Idogaki, T. Hattori and T. Urisu: J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **67**, 141 (1994).
- 23) Y. Zhang, T. Katoh, M. Washio, H. Yamada and S. Hamada: Appl. Phys. Lett. **67**, 872 (1995).
- 24) 佐々木 亘: レーザー研究 **13**, 912 (1985).
- 25) K. Mitsunashi, T. Igarashi, M. Komori, T. Takada, E. Futagami, J. Kawanaka, S. Kubodera, K. Kurosawa and

- W. Sasaki: Opt. Lett. **20**, 2423 (1995).
- 26) J. Kawanaka, S. Kubodera, W. Sasaki, K. Kurosawa, K. Mitsuhashi and T. Igarashi: IEEE. J. Select. Top. Quantum Electron. **1**, 852 (1995).
- 27) 二神英治, 高田敏明, 河中準二, 窪寺昌一, 佐々木 亘, 黒沢 宏, 三橋健一, 五十嵐龍志: レーザー研究 **23**, 389 (1995).
- 28) B. Gellert and U. Kogelschatz: Appl. Phys. B **52**, 14 (1991).
- 29) 磯 慎一, 五十嵐龍志: 第41回応用物理学会学術講演会予稿集, 30 p-ZE-2 (1994).
- 30) 磯 慎一, 松野博光, 菅原 實, 五十嵐龍志, 平本立躬: 第56回応用物理学会学術講演会予稿集, 28 a-ZT-7 (1995).
- 31) 山口浩司, 植松 豊, 渡鍋文哉, 五十嵐龍志, 松野博光, 本岡輝昭: 第56回応用物理学会学術講演会予稿集, 28 p-ZV-3 (1995).
- 32) 五十嵐龍志, 松野博光, 野澤繁典, 村島竹夫, 平本立躬, 村原正隆: 第54回応用物理学会学術講演会予稿集, 27 a-HE-2 (1993).
- 33) 松島竹夫, 五十嵐龍志, 平本立躬: 日本化学会第68秋季年会予稿集, 2 c 25 (1994).
- 34) 津田 裕, 村原正隆: 第54回応用物理学会学術講演会予稿集, 27 a-HE-6 (1993).
- 35) S. Habibi and S. Matsumoto: EDMO 94, 196 (1994).
- 36) 出納真澄, 長谷川浩一, 鎌田尚之, 佐藤博紀, 関谷歳明, 村原正隆: 第56回応用物理学会学術講演会予稿集, 28 a-ZT-2 (1995).
- 37) H. Esrom and U. Kogelschatz: Thin Solid Films **218**, 231 (1992).
- 38) P. Bergonzo and I.W. Boyd: Appl. Phys. Lett. **63**, 157 (1993).
- 39) P. Bergonzo, U. Kogelschatz and I.W. Boyd: Appl. Sur. Sci. **69**, 393 (1993).
- 40) “薄膜作成ハンドブック”: 応用物理学会, (1991) p. 293.
- 41) P.B. Comita and B. Yang: Appl. Phys. Lett. **66**, 1463 (1995).
- 42) A. Klumpp and H. Sigmund: Appl. Surf. Sci. **36**, 141 (1989).
- 43) D. Rieger and F. Bachmann: Appl. Surf. Sci. **54**, 99 (1992).
- 44) N. Takezoe, A. Yokotani, K. Kurosawa, W. Sasaki, T. Igarashi and H. Matsuno: Appl. Surf. Sci. **340**, 138 (1999).
- 45) 竹添法隆, 横谷篤至, 黒沢 宏, 佐々木 亘, 松野博光, 五十嵐龍志: レーザー学会学術講演会第19回年次大会, 28 aVII-9 (1999).