報告番号 乙 第 5170 号

放射光励起半導体素子作製プロセスに関する研究

名古屋大学図書
和 1253588

内海　裕一

目　次

第1章　序論 1
1.1　半導体素子の基本加工技術と問題点 1
1.2　光励起による半導体プロセスの可能性と課題 4
1.3　シンクロトロン放射光の発生原理と特徴 7
1.4　放射光励起反応の素過程と半導体プロセスへの応用 11
1.5　研究目的 16
参考文献 18

第2章　放射光励起Ｓｉエピタキシャル成長 20
2.1　はじめに 20
2.2　従来のガスソースＭＢＥ法 23
2.2.1　ジシランの解離吸着 23
2.2.2　基板吸着水素の熱脱離 31
2.2.3　ガスソースＭＢＥ法の低温化と制御性の向上 31
2.3　放射光励起成長に関わる主要な反応素過程 34
2.3.1　ジシランの光解離 34
2.3.2　基板吸着水素の光刺激脱離 38
2.4　放射光励起成長の諸特性と反応機構 42
2.4.1　実験方法 42
2.4.2　放射光励起による成長速度の増大 45
2.4.3　気相励起反応と表面励起反応 48
2.4.4　放射光励起成長の反応機構 51

2.4.5　放射光励起成長における
反応量子収率の波長依存性：内殻励起効果 61
2.5　エピタキシャル成長温度の下限 66
2.5.1　放射光照射による結晶性の向上 66
2.5.2　エピタキシャル成長低温化の下限 72
2.6　要約 77
参考文献 80

第3章　完全選択成長 84
3.1　はじめに 84
3.2　実験方法 88
3.3　放射光励起による完全選択成長の諸特性 89
3.3.1　選択成長におけるSi基板上ホモエピタキシャル成長 89
3.3.2　完全選択性の発現 90
3.3.3　放射光励起選択成長の諸特性 97
3.4　完全選択性発現の機講 102
3.5　要約 109
参考文献 111

第4章　高濃度低温不純物導入（ドーピング） 113
4.1　はじめに 113
4.2　ドーピングガスの放射光励起 113
4.2.1　ガスソースMBE法におけるドーピング 113
4.2.2　放射光励起により期待されるメリット 115
4.2.3　実験方法 115

4.2.4　デカボランの光解離 117
4.3　放射光励起ドーピングの特性 121
4.3.1　B導入効率 121
4.3.2　B活性化率に対する放射光照射効果 129
4.4　要約 130
参考文献 132

第5章　波長帯域幅制御ＳＰＤ法による極微細パターンの形成　134
5.1　はじめに 134
5.2　ＳＰＤ(Spatial Period Division)法の原理 136
5.3　波長帯域幅制御したＳＰＤ法による0.2 μmパターンの形成 . 145
5.3.1　帯域幅制御で得られる予想分割パターン 146
5.3.2　放射光を用いたＳＰＤ法による分割パターン形成 148
5.4　要約 152
参考文献 154
付録 157

第6章　表面励起反応による高精度異方性エッチング 165
6.1　はじめに 165
6.2　実験方法 167
6.3　放射光励起エッチングの特性 167
6.3.1　エッチングの材料選択性 169
6.3.2　気相励起反応と表面励起反応 170
6.4　放射光励起エッチングの反応機構 173
6.5　poly-Siエッチングにおける気相励起反応の抑制 177

6.6　表面励起反応を利用した異方性エッチング 180
6.7　要約 183
参考文献 185

第7章　結論 186

謝辞 194

本研究に関する発表論文及び口頭発表 195

第１章　序論

１.１　半導体素子の基本作製プロセスと問題点

急速な進歩を遂げている半導体産業は、今や内外の基幹産業として確固たる地位を築いている。その要因は半導体素子の集合体である集積回路の利用が日常生活の中に深く浸透すると同時に、その応用分野が社会の情報化と共に飛躍的に拡大しているためである。集積回路の進歩はその回路設計技術と共に製造技術の進展が大きな鍵を握っている。そして半導体素子の製造技術は、常により高性能の集積回路が投入されることにより新たな拡大を繰り返す半導体市場との相乗効果によって短期間に飛躍的な技術的進歩を遂げてきた。最近では、液晶ディスプレイや太陽電池等のエレクトロニクス産業のみならず、精密機械産業等の半導体以外の産業の製造技術に対しても重要な影響を及ぼすまでに至っている。一方、半導体製造技術そのものがこれまで様々に改良され、洗練化しつくされた結果、新たな進展を促すためには技術の基本的な部分のブレークスルーが必要になりつつある。

さて、半導体素子の製造工程は、種々の素子作製プロセスが複雑に組み合わされて成り立っているが、それらをできる限り細分化すると、ほぼ5つの基本的な作製プロセスに分類することができる。この基本的な作製プロセスを以下に列記する。

【1】一連の製造工程の前に行う 表面処理（洗浄技術）プロセス
【2】基板もしくは半導体構造上に所定の薄膜を積層する 薄膜形成プロセス
【3】半導体素子間の絶縁分離を行うための絶縁膜を作る 酸化プロセス
【4】基板上に形成した薄膜の面内方向のパタニング加工を行うためのリソグラフィー及びエッチングプロセス。
【5】ｎ型、ｐ型半導体を作るための 不純物導入（ドーピング）及び不純物拡散プロセス

図1-1は、これらの基本作製プロセスを組み合わせ、酸化膜を加工して開口部に不純物を導入するという半導体製造の典型的な一工程を示したものである。実際の半導体素子の完成に至るまでの製造工程はこの工程が、【5】のリソグラフィー、エッチングプロセスを軸として数10回から数百回反復して行われたものである。実用の半導体素子は現在もなお、高集積化、高機能化、低電力化に向けて一層そのサイズが微細化し、素子の高機能化に伴って半導体素子構造そのものも複雑化している状況にあるが、このような半導体素子の進歩を支えているのは、とりもなおさず、【1】～【5】に列記した個々の基本作製プロセスの進歩にほかならない。本研究の主目的は、後述するように、放射光を活用することにより、半導体素子の基本作製プロセスの進歩に寄与する事にある。

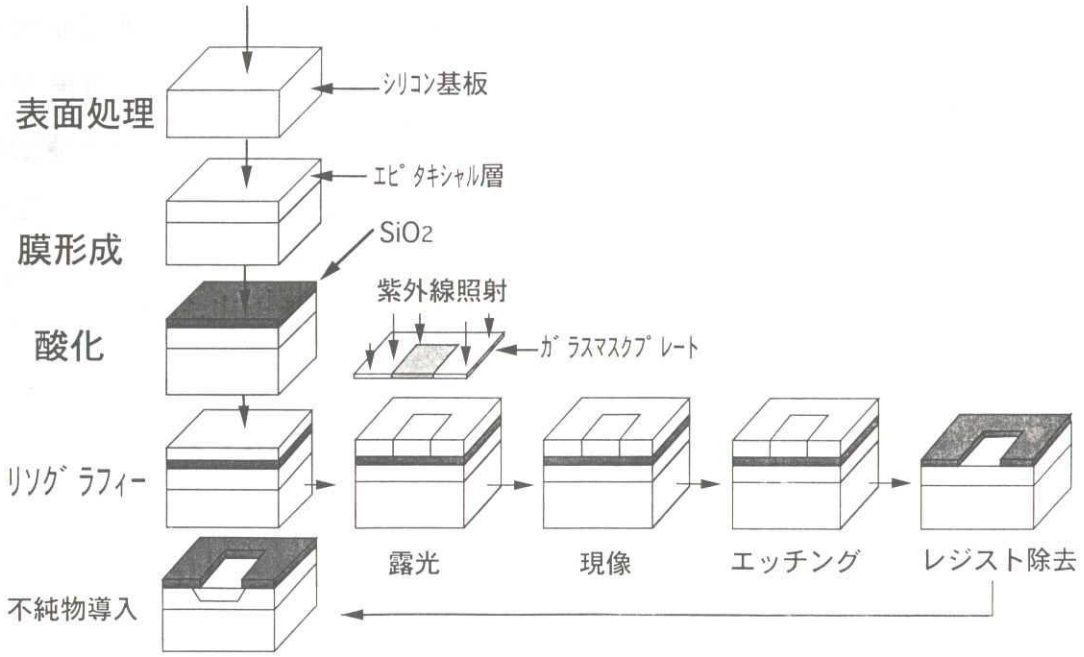


図1-1　半導体素子製造の典型的な一工程（酸化膜の開口部に不純物導入）

さて、半導体素子が微細化するにつれ、素子の動作原理による限界[1-4]とともに、既存の素子作製プロセスの限界についても深く議論がなされるようになった[5,6]。ここで現在の素子作製プロセスの限界について少し詳しく触れる。前記5つの基本作製プロセスのうちで【1】の表面処理技術を除いた全てのプロセスにおいて、素子サイズの微細化に伴って重要な問題が生じてくる。酸化プロセスについて言えば、サイズが微細化すると素子の構造形状の違いや異種材料間の格子定数の違いに

起因する、素子構成薄膜の内部応力のばらつきが無視できなくなる。Si薄膜ならばこれを酸化するとSiO_2膜厚のばらつきとなり、結果的に素子特性の局所的なばらつきとなる。同時に形状的に内部応力の集中し易い場所に発生する積層欠陥や転位などの各種欠陥の存在も、素子サイズが微細化するにつれて相対的に素子全体の特性に影響を与えるようになる。薄膜形成とドーピング、拡散プロセスにおける主な問題点は、プロセスの温度が1000℃以上と高いことに起因する素子構成材料中の不純物、あるいは構成材料そのものの他構成材料への拡散である。従来これらは、素子サイズに対して無視しうる量であったが、素子サイズがnmへと微細化するにつれて、無視できない量となりつつある。またドーピングに用いられるイオン注入では、加速粒子による物理的弾性/非弾性効果により、イオン注入層内部および界面に多数の欠陥が導入され、これによる損傷領域の存在が、やはり素子サイズの微細化とともに素子特性に悪影響を及ぼすようになる。リソグラフィーにおいては、素子の微細化に伴ってマスクと基板との位置合わせ精度とパターン解像度が限界にきており、現状ではパターン線幅0.2μmルール以下の素子に対応できる量産技術はない。　また、エッチングにおいてはﾌﾟﾗｽﾞﾏによる加工が一般的に用いられているが、加工精度自体の進展が行き詰まっている他、エッチング時に発生する各種ラジカルやイオンによって基板に導入される損傷も無視できなくなってきた。以上のように、半導体素子の微細化、高機能化をさらに進めてゆく上で、現状の半導体プロセスは解決すべき多くの重要な課題をかかえている。特に、最近注目されつつある単電子素子（7-9）や共鳴トンネル素子（10-12）などの新しい計算アーキテクチャを実現しうる量子効果素子を実現、集積化し、所定の機能を有したチップに仕上げるためには多くの技術上のブレークスルーが必要となろう。

以下に現在のプロセスの問題点を踏まえ、将来の半導体素子作製プロセスに最低必要となるべき条件を以下に列記する。

［1］プロセスの精度がnmﾚﾍﾞﾙもしくはそれ以下であること。

［2］熱拡散の起こらない低温でプロセスが可能なこと。

［3］低損傷、低欠陥であり、かつ清浄であること。

［4］材料の物性の差異を利用した選択的な面内方向のプロセスが可能なこと。

［1］は将来の半導体素子のサイズがナノメーターレベルに到達することが予想されることから必須な第一条件として挙げられる。［2］については既に述べたように、デバイス構成材料中の不純物、あるいは構成材料そのものの他構成材料への拡散を防ぐためであり、熱応力の発生によって生ずる素子の特性の局所的なばらつきを防ぐためである。プロセスは加熱の必要のない室温で行われることが理想である。［3］についても既に述べたように、特に低次元伝導体の量子効果を利用する場合は、欠陥や汚染物の存在による新たな電子準位の発生や電子の散乱による素子特性の劣化が無視できなくなるため重要な条件となる。［4］は下地の構造材料の違いや表面状態の違いを利用して自己整合的に面内方向のプロセスを行うもので、位置合わせやﾚｼﾞｽﾄ現像などの、複雑で精度を要するリソグラフィーが省けるため、寸法精度が結果的に大幅に向上する。具体的には、微細パターン上への選択成長や、選択エッチングなどがあげられる。以上列記したこれらの条件を全て満足した高精度な低温低損傷の素子作製プロセスは現状では達成されていないが、実現されれば、量子効果素子などの未来の素子の実現と実用化に大きく寄与すると思われる。以下ではこのような高精度かつ低温低損傷の素子作製プロセスの実現の一手段として光励起による素子作製プロセスが適していることと同時に問題点についても述べる。

1.2　光励起による半導体素子作製プロセスの可能性と課題

化学反応を起こさせて目的とする生成物を得たり、物質を分解するためには、外部からエネルギーを与えて活性化エネルギーと呼ばれるエネルギーの障壁を越えさせる必要がある。薄膜成長や表面清浄化、エッチングを中心とした気体分子や表面吸着分子の反応を利用する半導体プロセスにおいては、光励起により反応系全体の活性化エネルギーを下げることが可能である。光エネルギーによる励起のされ方には、分子の電子が直接励起される場合と、分子の振動が直接励起される場合とがあり、励起する光のエネルギーによってどちらの励起が優勢になるかが決まる。いずれにしろ、光励起を利用することにより加工温度を下げることができる。一方、光励起では、反応の開始と停止が光照射の開始と停止で容易に制御できるとともに反

応の速度、経路、空間的な進行領域が、光の強度、エネルギー、偏光状態、照射位置によって任意に制御しうる。また、対象とする分子を励起する過程にプラズマやイオン励起のような物理的な弾性効果や原子・分子間の衝突過程がないために、反応の対象となる材料や基板に対して損傷を与えない。同時に反応系の材料中の元素がスパッタリングや熱拡散などによって析出することもなく、反応に必要な元素だけが関与する清浄な反応雰囲気が保たれる。また、異種の基板表面に対する分子の吸着量や吸着状態の違いを利用し、光励起でこれらの分子を解離、結合、脱離することによって、自己整合的な選択反応が実現できる可能性もある。

以上の理由から光励起による半導体素子作製プロセスは、1.1で述べたような将来のプロセスに必要とされる条件を満たす重要な技術の一つとなりうる可能性が期待できる。

光反応の半導体素子作製プロセスへの応用研究は、主にCVD (chemical vapar deposition：化学気相堆積) を中心とする薄膜堆積の分野で行われて来た。光CVDの起源は水銀増感光分解によるモノシランの分解実験に見る事ができる[13,14]。この方法による薄膜形成は長い歴史を持ち、窒化Si膜、酸化Si膜、太陽電池用のｱﾓﾙﾌｧｽSi膜の形成に応用されている[15-17]。一方、D_2ランプ[18]の他、Ar、CO_2レーザー[19-21]、ArF、KrFエキシマレーザー[21-23]などのレーザーも用いられ、薄膜堆積以外に、ｴｯﾁﾝｸﾞやﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞへ[20,22,24-26]の応用も試みられており、低温での反応速度の増加や、薄膜の膜質の向上効果などが報告されている。

さて、従来試みられた光励起プロセスにおける反応機構について述べる。光励起プロセスにおける化学反応には、大きく分けて、（A）電子の励起による反応と、（B）振動の励起による反応と、（C）光加熱反応とがある。フォトンを物質が吸収して電子が励起する反応（A）は、ガス状態の分子、基板に吸着された分子、および基板の影響を受けたガス状態、または吸着状態の分子について起きる。反応がガス状態の分子で起きる場合には、反応生成物は基板まで拡散してゆき、基板に付着して膜成長が起きる。これらの反応には、ガス分子中の１つの分子が相互作用なくフォトンから直接エネルギーを受取る単分子反応と、フォトンから直接エネルギーを受取った１つの分子が、他の分子と衝突することにより、必要とするエネルギーを受け取る２分子反応とがある。例えば、シラン（SiH_4）の水銀増感光化学反応[22,23]は、水銀原子がフォトンの吸収により励起され、次にこの励起水銀原

子がシラン分子と衝突して、シラン分子が電子励起した結果Siが基板に堆積するので２分子反応である。一方、シランにＸｅランプなどの遠紫外光を照射すると、単分子反応によってシラン分子が直接電子励起されSiが基板に堆積する[27]。（Ｂ）の反応は、ガス分子の振動を励起する波長の光を照射した場合におきる。例としてはシランに炭酸ガスレーザー（波長10.6μｍ）を照射した場合が上げられる[28]。この場合、ガスの分子振動が励起されて大きくなり、ついに分子結合が切れて反応過程に入る。ただし１つのフォトンでは十分振動エネルギーを励起できず、励起した分子同士の反応、または多フォトン吸収によって分子結合が切れる。（Ｃ）の場合、強力なレーザー光等によって基板が加熱されると、その熱によって近接したガス、または基板に吸着したガスが熱分解し、薄膜堆積やエッチングなどが起こるものであり、基本的に熱反応である。

以上、従来試みられた光励起プロセスにおける反応機構について述べたが、殆どの例が２分子反応や多フォトン吸収による振動励起反応、もしくはレーザー加熱による熱反応であり、反応分子を直接電子励起して誘起される化学反応を利用して堆積やエッチングがなされた例は少ない。シランにＸｅなどの共鳴ランプを照射し、直接電子励起してSi堆積した例はあるがこれもシランの光イオン化吸収の低いエネルギー領域での励起であり、光源の強度も10^{10}photon/sec/ cm^2程度と微弱なため、反応効率は非常に低い[27]。これは、従来用いられて来た光源のエネルギーが、分子の光吸収するエネルギー領域より低いためである。これに対し、シンクロトロン放射光（以下放射光と省略）は、まさに気相分子および吸着分子の光吸収のエネルギー領域にスペクトルを有する。即ち分子の直接電子励起が可能であるため、従来光源で見られるような、振動励起から反応に至る光反応と比較すれば、反応効率の一定の向上が見られる事が期待される。

一方で、放射光励起による半導体素子作製プロセスを既存の半導体プロセスと比較した場合、問題点も予想される。ひとつには、放射光を用いても反応速度は実用のプロセスと比較して劣ることである。例えば反応装置中の反応ガスを所定の放射光で励起した場合、どの程度の数の分子が励起されるかを、光吸収断面積から単純に見積もると、多くの反応ガスの場合、光路中に含まれる分子の10^{-3}～10^{-5}程度の分子が励起されるのみである。従って、反応量子収率も高々10^{-3}程度であることが予想される。高エネルギ- 物理学研究所の放射光施設に代表される典型的な電子蓄積

リングの放射光を用いた場合、単位時間当たりに励起されるフォトン数から、単位時間当たりに反応する原子数を大まかに見積もると、既存のプロセスの10^{-1}～10^{-3}程度の反応速度である。このことは、放射光励起による半導体素子作製プロセスが量産に不適切なことを直接的に示す。かといって反応速度を上げるために放射光の強度をやみくもに上げても、プロセスの対象となる基板の表面温度が著しく増加するなど、熱の寄与が主となり、従来の熱プロセスと実質的に同じ結果が得られるのみになってしまう。プロセスの低温化が光プロセスの大きな特徴でもあるが、エピタキシャル成長などの、本質的に熱励起によって誘起される表面泳動が結晶品質を決定づけるプロセスなどは、放射光を用いても従来のプロセスに匹敵するような高品質の結晶が低温で得られるか疑問でもある。さらにもう一つの大きな問題は、反応の起こる空間領域が狭く、高々数cm^2であることである。これでは、8インチウェハの実用化が間近の昨今の実用プロセスに到底追いつかない。以上のような、大きな問題点に対する有効な解決策を探索することも、放射光励起半導体素子作製プロセスの研究を進めてゆく上での重要な課題である。

1.3　シンクロトロン放射光の発生原理と特徴

シンクロトロン放射光（以下放射光と略）は、光速に近い速さで運動する電子が磁界中で加速度を受けるときに、その軌道の接線方向に放出される制動輻射である。放射光を安定に利用するためには、この相対的電子をリング状閉軌道に保持、蓄積する装置が必要であり、これを蓄積リングという。図１－2(a),(b)は、磁場中を運動する電子から放出される電磁波の強度分布を示したものである。電子の速度が小さいときは、電磁波の分布は、図1-2(a)のように求心力方向を軸としたsin2乗形のダイポールとなる。一方,電子の周回軌道から離れた静止系でみると、電子の速が光速に近づくにつれ、相対論的なドップラー効果により、１方向に強い指向性を持った分布に見える(b)。電子は、蓄積リング内を、いくつかの集団毎にまとまって（バンチ）周回するため、この電子のバンチが偏向電磁石を通過する毎に放射光がパルスとして発生することになる。放射光の基本理論はすでにSchwingerによっ

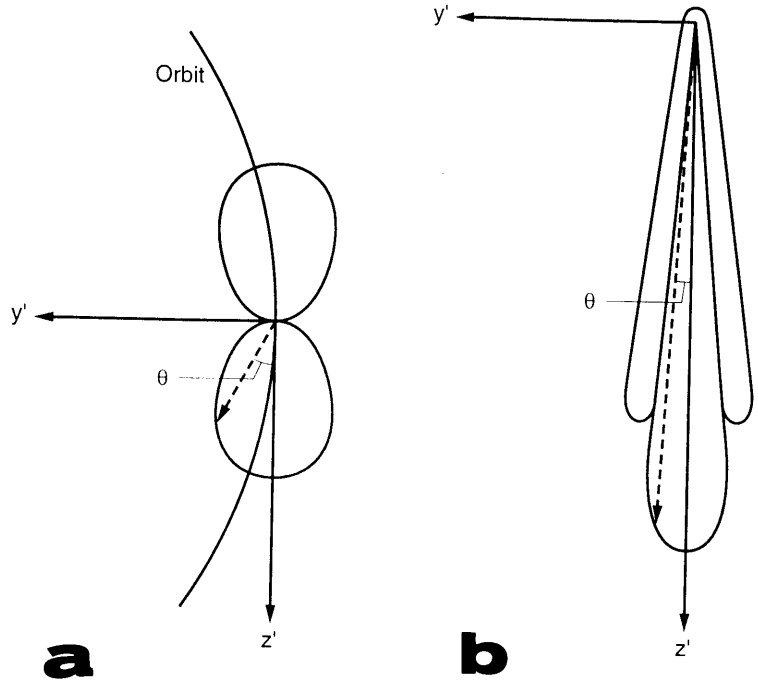


図1-2　磁場中を運動する電子から放出される電磁波の強度分布
a ：電子の速度が光速に比べて充分小さいとき
b ：電子の速度が光速に近い場合

て確立されており[29]、理論が示すスペクトル分布、絶対強度、角度分布、偏光特性などについては、１９６０年代を中心に、世界各国で検証が行われた[30]。この結果、絶対強度測定の誤差は２～３％まで追い詰められ、シンクロトロン放射の理論が実際の観測条件で検証された。従って、蓄積リングの基本的なパラメータがわかれば放射光の強度やスペクトル分布などの特性は解析的に求めることができる。このようにスペクトル分布、単位時間当たりのフォトン数、偏光、波長の空間分布等が理論によって正確に予想できるため、放射光は人工光源としての黒体輻射では手の届かない紫外・Ｘ線領域での標準光源としても有用である。

Schwingerによれば、円運動をする１電子から放出される波長λの放射光の、上下方向角度ψにおける単位立体角、単位時間当たりのフォトン数は

$$P(\lambda,\psi,\theta)=\frac{27}{32\pi^3}\ \frac{e^2\theta}{\rho^2}\left(\frac{\lambda_c}{\lambda}\right)^4\gamma^8\left(1+x^2\right)^2\left[K^2{}_{2/3}(\zeta)+\frac{X^2}{1+X^2}K^2{}_{1/3}(\zeta)\right] \qquad (1\text{-}1)$$

で表される。ここで 、e，λ_c，ρ，B，θはそれぞれ電子の電荷、臨界波長、電子の軌道半径、軌道に印加される磁場、および加速度を受ける領域の軌道角度である。さらに、

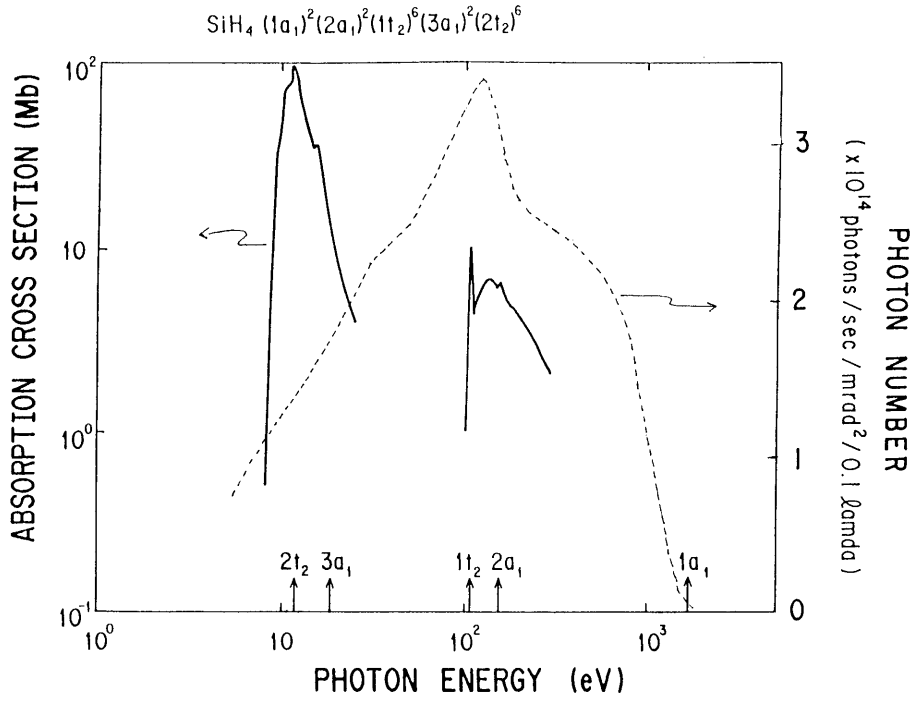
$$X = \gamma\psi, \quad \gamma = \frac{E}{mc^2}, \quad \lambda_c = \frac{4\pi\rho}{3\gamma^3}, \quad \xi = \frac{\lambda_c\left[1+X^2\right]^{3/2}}{2\lambda}, \quad E = 0.3B\rho \tag{1-2}$$

である。また、$K_{2/3}(\xi)$, $K_{1/3}(\xi)$ は、それぞれ垂直方向と水平方向の偏光成分で、Bessel関数によって与えられている。実際の放射光強度は、軌道を周回する電子の数を乗ずれば良い。 以上から、蓄積リングから発生する放射光スペクトルの形状は、磁場と電子の軌道半径で決まることがわかる。 実際に用いる放射光スペクトルは、ビームラインで集光のために用いられるミラーや回折格子のなどの光学素子の光学特性の影響をさらに受ける。図1-3 ，a) の波線は、(1-1）式および集光用Ptミラーの反射特性を用いて計算した、高エネルギー物理学研究所、放射光実験施設のビームライン（ ＢＬ－１：図1-3 ，b) ）における放射光スペクトルである。このように、放射光は、硬Ｘ線から遠赤外領域の広範な波長領域にスペクトルを有する連続光であり、ﾋﾟｰｸにおける輝度は、１０^{14} photons/sec/mrad^2、総フォトン数は10^{17} photons/sec/mrad^{2}程度と極めて高強度の光源である。ﾋﾟｰｸ波長における強度で比較しても、従来の真空紫外光源より４～５桁高い。また放射光のﾋﾟｰｸ波長は、多くの蓄積リングで軟Ｘ線領域にある。

以下に放射光の特徴をまとめる。

①真空紫外、Ｘ線光源として、他の光源と比べて２～４桁高い強度を持つ。
②遠赤外領域からＸ線領域まで、切れ目のない滑らかな連続スペクトルである。
③レーザーに匹敵する準平行光である。
④スペクトル、角度分布、偏光、輝度は理論的に計算できる標準光源である。
⑤パルス光である。
⑥光源からフォトン以外のものを放出しない。

a



b

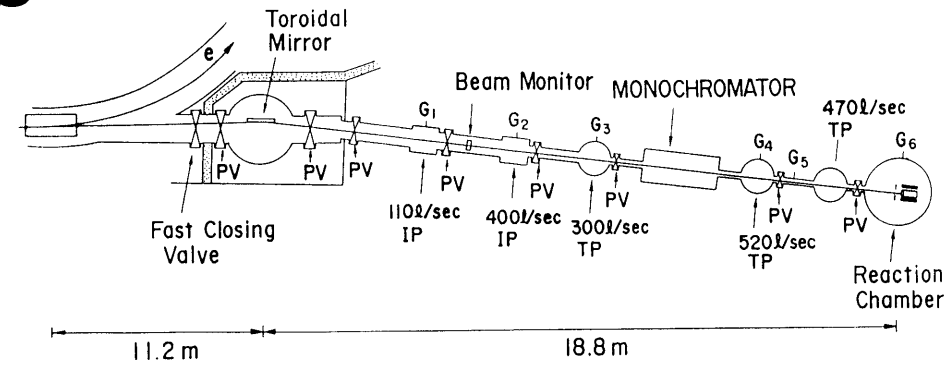


図1-3　高エネルギー物理学研究所、放射光実験施設のビームライン(BL-1C)
a：放射光スペクトル（波線：理論値）とシランの光吸収ピーク（実線）
b：ビームラインの構成

⑦軌道面上で直線偏光であり、全強度をとっても軌道面に平行な偏光成分が優勢で、偏光光源として利用可能。また、角度分布の裾部分は円偏光である。

⑧非干渉性であるが、周期磁界を用いたアンジュレーター光放射[31]では、一部可干渉性となる。

１．４　放射光励起反応の素過程と半導体素子作製プロセスへの応用

放射光の光源としての特徴を上に述べたが、放射光を物質の励起光源としてとらえた場合、もっとも効率の高い電子励起光源といえる。図１-３の実線は、Ｓｉのエピタキシャル成長に一般的に用いられるシランの光吸収ピークと高エネルギー物理学研究所放射光実験施設のビームラインＢＬ１Ｃにおける放射光のスペクトルを重ねて表示したものである。シランの価電子励起及び内殻電子励起領域の吸収ピークが放射光スペクトルの範囲にあることがわかる。即ち、シランに放射光を照射すると、速やかに解離する。これはシランに限らず、ほとんどの反応ガスについて言えることである。このように放射光のスペクトルは、価電子励起から内殻電子励起のエネルギー領域を含むため、物質との相互作用が非常に強い。しかも、熱的緩和過程に移行する振動励起ではなく、強い電子励起を引き起こすため、直接化学反応を誘起する。特に、エネルギが価電子励起領域以上であることから、直接光イオン化、光刺激脱離等、従来の紫外光源では見られなかった反応が期待できる。このように、放射光は、光化学反応の励起光源として、最も有力な光源である。以下に、放射光によって引き起こされる特徴的な反応素過程を価電子励起、内殻電子励起領域に分けて述べる。

光子エネルギー６～２０ｅＶ（波長600～2000Ａ）の価電子励起領域では、気相及び表面吸着分子の光解離、光イオン化が起こる。特に、価電子がリドベルグ準位に励起された後、解離、イオン化される確率が非常に高い[32]。絶縁体では、バンド間遷移による電子正孔対生成、励起子生成が中心である。また、半導体ではバンドギャップが小さく、価電子は主に光電子として放出される。このようにして得られたイオンは非常に反応性に富むために、薄膜堆積やエッチング反応などの作製プ

ロセスに利用できる。

一方、光子エネルギー２０ｅＶ以上（波長600Å以下）の内殻電子励起領域になると、高い励起状態に特有の現象が観測される[33,34]。気相分子では、内殻電子の直接イオン化後、オージェ過程により、正孔が結合軌道に局在するようになる。正孔が構成原子に分配されるとクーロン反発力で単原子にいたるまで解離する。内殻電子は、分子内の特定の原子に局在しているから、特定の結合を選択的に切れる可能性もある。これが実現するならば、分子レベルの物質創製に、新たな道が切り開かれることになろう。一方イオン結晶では、原子間でのオージェ遷移により、価電子帯に正孔が局在し、構成原子が光刺激脱離することが知られている。半導体表面においても、基板原子と吸着原子との結合軌道に正孔が局在し、吸着原子はイオンとして脱離する。光刺激脱離現象は価電子／内殻電子励起領域において共に見られ、それぞれの機構としてＫＦ(Knotek-Feibelman)機構[35]、ＭＧＲ(Menzel-Gomer-Redhead)機構[36,37]が提案されている（図1-4 (a),(b))。前者の機構を以下に説明する。図1-4(a)のように内殻励起すると内殻に正孔ができる。正孔生成に対してオージェ脱励起が起こり、価電子軌道から１個の電子が内殻の正孔に落ち、保存則によりさらにもう１個の電子が真空中に放出される。その結果として２個の正孔が同一の価電子軌道に局在することになり、その反発で脱離するというものである。後者は、図1-4(b)のように価電子軌道が励起されて半結合性軌道($M+A^+$), ($M+A^*$)に移り吸着原子の脱離が生じるとするものである。

このように放射光励起反応では、内殻電子励起が可能なために、他の励起光源では不可能な特徴的な反応素過程が誘起される。従って、全く新しい特性を有した光化学プロセスが実現できる可能性を秘めている。表1-1に気相分子、表面吸着分子及び固体分子を放射光でそれぞれ励起した場合に誘起される代表的な光励起素過程とその素過程を半導体素子作製プロセスに利用した場合に期待される新たなプロセスの特性をまとめる。

これらの期待されるプロセス上の特性で、従来の熱及びプラズマプロセスで実現できなかった特性は、吸着分子と固体分子の励起によって得られる特性である。従来の熱及びプラズマプロセスでは気相分子と吸着分子の励起が同時に起こり、さらに表面に対するイオン衝撃が状況を一層複雑にしているためにそれらを個別に制御することはできない。従って、反応分子の解離吸着と脱離を独立に制御してはじめ

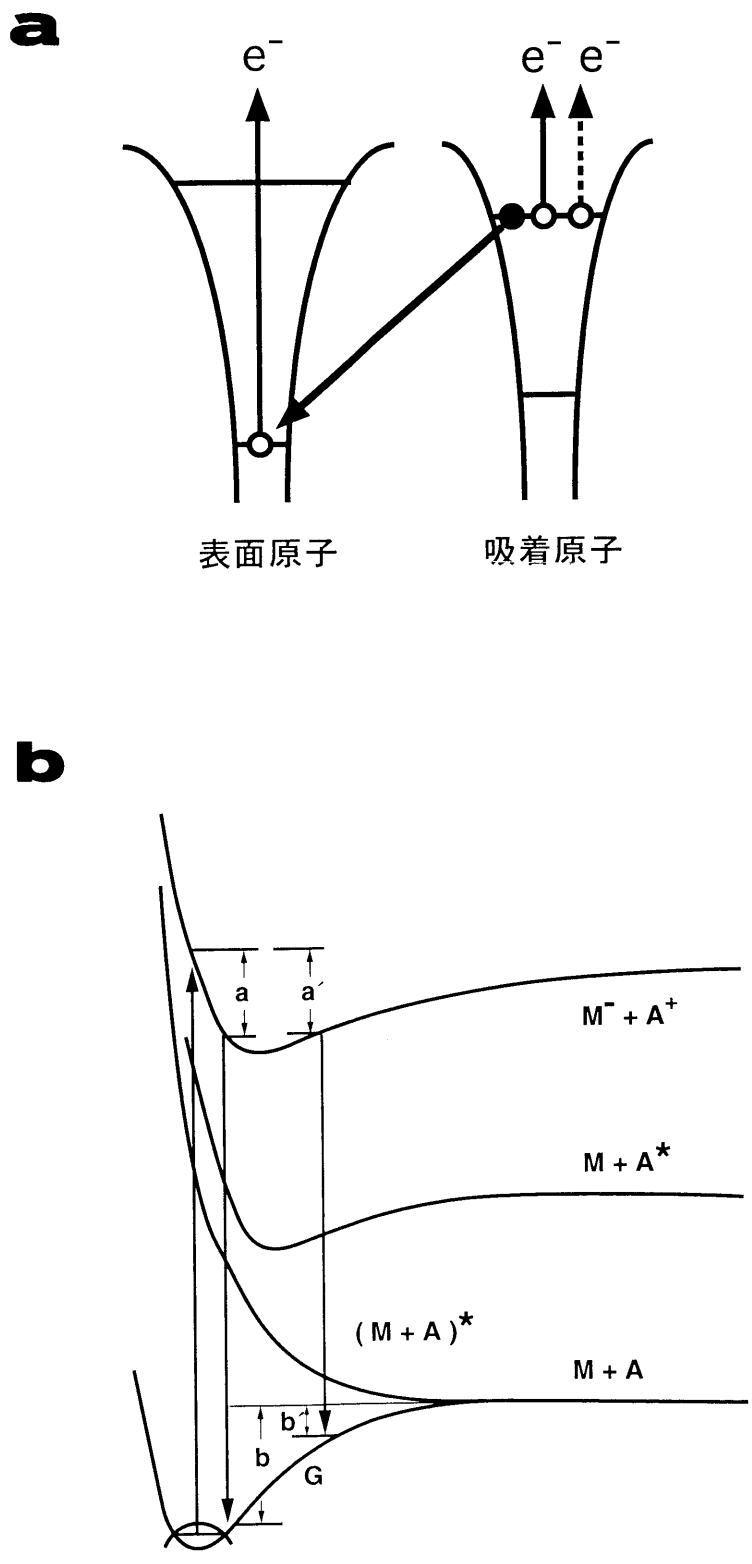


図1-4　a：KF(Knotek-Feibelman)機構
b：MGR(Menzel-Gomer-Redhead)機構

【表1-1】　気相/ 吸着/ 固体分子を放射光励起して誘起される素過程と期待される素子作製プロセス上の特性

励起の対象	*素過程*	*期待されるプロセス上の特性*
気相分子	イオン化 単原子に至る解離	低温化、低損傷化 イオン分別による反応制御性の向上
吸着分子	解離 脱離	単原子レベルの加工 材料及び空間選択的な加工 急峻な界面層の形成 表面改質、表面清浄化
固体分子	電子・正孔対生成 光誘起欠陥生成	固相エピタキシャル成長 結晶性の向上 ドーピング活性化率の向上

て達成される原子層レベルの半導体プロセスは実現が不可能である。逆に放射光励起反応は、反応素過程を光照射の方向や光の波長を変化させたり、選択的に表面吸着層や凝集相を励起することによって個別に励起することができるために、反応制御性に富んだ種々の特性が発現されると見ることもできる。さらに、のバルク分子は熱及びプラズマプロセスでは誘起できない。放射光によるバルク励起によって、バルクそのものの組成や結晶構造を変えてしまう可能性があり、半導体素子作製プロセスに［改質］という全く新しく、かつ重要な自由度を加えることになる。さらに最近開発が一層進展しているアンジュレーター、ウィグラー等の挿入型光源(31)の利用により、より高強度の準単色光が、任意のエネルギ領域で利用可能ならば、

放射光励起反応を半導体素子作製プロセスに応用する場合の有用性は、さらに高まるものと期待出来る。従来の半導体素子作製プロセスで主に用いられてきたプラズマ反応と放射光励起反応を表1-2によって比較する。

【表1-2】プラズマ反応と放射光励起反応の比較

	プラズマ反応	*放射光励起反応*
励起過程	電子－分子衝突	光子－分子衝突
励起源のエネルギ分布	電子のエネルギ－分布関数（単色不可）	光のスペクトル強度分布（単色可能）
反応種	基底および励起状態ラジカルとイオン （気相）	基底および励起状態ラジカルとイオン（気相および表面）自己捕獲励起子（固体中）
入射粒子速度	プラズマ電位,セルフバイアスなどによる加速（イオン）熱速度（ラジカル）	熱速度
反応素過程	気相中、表面共に複雑表面はイオン衝撃受ける	気相/ 表面/ 固体で独立に誘起可能。反応のブランチング小
反応制御性	パラメータが相互依存	励起波長、光強度、照射方向偏光利用で制御可能
反応の種類及び経路の選択	困難	光の各種ﾊﾟﾗﾒｰﾀ、及び基板の種類を変えて選択可能

1.5　研究目的

本研究は、単電子トランジスター等の量子効果素子に代表される将来のナノメータデバイスの製造に最適と期待される放射光励起光化学反応の基本的な特性を明らかにし、これを利用して超高精度かつ低温低損傷の光励起半導体作製プロセスを提案、検証することを第1の目的としている。また、この過程を通じ、まだ未開の放射光励起光化学に対する学問的知見を深めることを第2の目的としている。具体的には放射光励起による光化学反応系において、微細パターン転写、材料のエッチング、薄膜の堆積、材料改質という４つのＳｉ半導体素子作製の基本プロセスを試みた。まず、そもそもこれらの作製プロセスが可能か否かを検証した後、そのプロセスの基本的特性を把握するとともに、その起源、即ち反応機構を考察した。反応系は、表面反応利用による反応制御性の高精度化、プロセスの低損傷化（表面欠陥の低減）および清浄化、反応機構解明のための反応素過程の単純化等の観点から、清浄な超高真空下における反応ガスとＳｉ系基板との間の化学反応系を用いた。この反応系において放射光で気相分子や表面吸着層、さらにはバルクそのものを光励起し、単結晶Ｓｉを中心とする半導体基板上に起こった変化をその場、あるいは真空槽から取り出して定量的に測定し、それぞれの素子作製プロセス特性を評価した。

上記目的のもとに、本論文の各章は以下のように構成されている。

第2章では、半導体素子の電子的特性を決定する上で最も重要なプロセスである、エピタキシャル成長への放射光励起反応の応用について述べる。具体的には放射光励起によるＳｉエピタキシャル成長の諸特性と得られたＳｉ膜の結晶性について述べ、さらにエピタキシャル成長の反応機構を明らかにすると共に、将来の半導体素子作製プロセスとしての有用性を検証する。

第3章では、第2章で述べた放射光励起Ｓｉエピタキシャル成長法をＳｉ／SiO_2基板を用いた選択成長に応用した結果と、得られたプロセス特性の起源について述べる。

第4章では、Ｓｉエピタキシャル膜中への放射光励起による高濃度かつ低温ドーピングを試みた結果について述べる。さらに、放射光励起反応の材料改質応用に対す

る展望も合わせて述べる。

第5章では、放射光励起反応のパターン転写プロセスへの応用として、帯域幅制御された放射光の回折効果を利用した極微細パターン形成法について述べる。

第6章では、放射光励起反応の材料切削応用として試みたＳＦ$_6$ガスによるエッチングについて述べ、その反応機構を推測する。さらに、反応系への酸素添加の効果と機構を明らかにし、これを用いた新たな高精度異方性エッチング法を提案する。

第７章は、総括的結論である。

参考文献

(1) B.Hoeneisen and C.A.Mead, Solid State Electronics,**15**,819(1972).

(2) R.W.Keyes, proc.IEEE, **63**, 740 (1975).

(3) P.K.Chatterjee, W.R.Hunter, T.C.Holloway and Y.T.Lin, IEEE Electron Device **ED-29**, 1828 (1982).

(4) W.H.Lee, T.Osakama, K.Asada, T.Sugano, IEEE Trans.Electron Devices, **35**, 2245 (1988).

(5) 赤坂洋一、応用物理、**61**, 364 (1992).

(6) 後藤俊夫、応用物理、**61**, 343 (1992).

(7) M.H.Devoret, D.Esteve, and C.Urbina, Nature **360**,547(1992).

(8) J.R.Tacker, Appl. Phys. Lett. **72**, 4399 (1992).

(9) Y.Takahashi,M.Nagase,H.Namatsu,K.Kurihara,K.Iwadate,Y.Nakajima, S.Horiguchi,K.Murase,and M.Tabe, Ext.Abstr.Int.Electron Devices Meeting, pp. 938-939, 1994

(10) L.L.Chang, L.Esaki,and R.Tsu, Appl.Phys.Lett.,**24**, 593(1974).

(11) N.Yokoyama,K.Imamura,S.Muto,S.Hiyamizu, and H.Nishi, Jpn.J.Appl.Phys.,**24**,L853 (1985).

(12) K.Maezawa and T.Mizutani, Jpn. J. Appl.Phys.**32**,L42(1993).

(13) H.J.Emelius and K.Stewart, Trans.Faraday Soc., **32**, 1577 (1936).

(14) H.Niki and G.J.Mains, J.Phys.Chem., **68**, 304 (1964).

(15) C.H.J.v.d.Brekel and P.J.Severin, J.Electrochem.Soc., **119**, 372 (1972).

(16) T.Saitoh, S.Muramatsu, S.Matsubara and M.Migitaka, Jpn.J.Appl.Phys., **22**, 617 (1983).

(17) T.Inoue, M.Konagai and K.Takahashi, Appl.Phys.Lett.,**43**, 774 (1983).

(18) Y.Koide, S.Zaima, K.Itoh and Y.Yasuda, J.Crystal Growth, **120**, 284 (1992).

(19) C.P.Christensen and K.M.Lakin, Appl.Phys.Lett.,**32**, 254 (1978).

(20) D.J.Ehrlich, R.M.Osgood and T.F.Dentsch, Appl.Phys.Lett., **39**, 957 (1981).

(21) M.Hanabusa, A.Namiki and K.Yoshihara, Appl.Phys.Lett., **35**, 626 (1979).

(22) R.W.Andreatta, C.C.Abele, J.F.Osmundsen, J.G.eden, D.Lubben and J.E.Green, Appl.Phys.Lett.,**40**, 183 (1982).

(23) T.F.Deutsch, D.J.Ehrlich and R.M.Osgood, Appl.Phys.Lett., **35**, 175 (1979).

(24) T.Inoue, T.Tanaka, M.Konagai and K.Takahashi,Appl.Phys.Lett., **43**, 774 (1984).

(25) D.J.Ehrlich, R.M.Osgood and T.F.Dentsch, Appl.Phys.Lett., **38**, 1018 (1981).

(26) T.J.Chuang, J.Chem.Phys.,**72**, 6303 (1980).

(27) G.G.A.Perkins, E.R.Austin and F.W.Lampe, J.Am.Chem.Soc., **101**, 1109 (1979).

(28) M.Hanabusa and H.Kikuchi, Jpn.J.Appl.Phys.,**22**, L712 (1983).

(29) J.Schwinger, Phys.Rev.,**75**,1912 (1949).

(30) 佐々木泰三編：シンクロトロン放射光とその利用（物理学論文選集204 日本物理学会　1979）

(31) H.Winick, G.Brown, K.Halbach and J.Harris, Phys.Today, **34**, 50 (1981).

(32) H.Okabe,"Photochemistry of small Molecules",(Academic Press, New York, 1975).

(33) M.B.Robin,"Higher Excited States of Polyatomic Molecules", (Academic Press, New York, 1979).

(34) J.Berkowitz,"Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy",(Academic Press, New York, 1979).

(35) M.L.Knotek and P.J.Feibelman, Phys.Rev., **B40**, 964 (1978).

(36) D.Menzel and R.Gomer, J.Chem.Phys., **41**, 3311 (1964).

(37) P.A.Redhead, J.Phys., **42**, 886 (1964).

第2章　放射光励起Siエピタキシャル成長

2.1　はじめに

半導体素子構造を３次元的に形成するためには、薄膜の堆積技術が必須であることは言うまでもない。薄膜堆積技術は半導体素子のエピタキシャル膜や配線膜、パッシベーション膜の形成などで用いられる。特にエピタキシャル膜の成長は半導体素子のキャリア輸送の場となり、電気的特性に直接関わるため重要であると同時に、量子効果素子などのナノメーターデバイスでは１ｎｍ以下の膜厚精度が要求される。本章では、放射光励起化学反応を、材料の堆積技術という素子作製基本プロセスに応用した結果を述べる。特に堆積技術の中でもSiデバイスの電気的特性を決定づける上で重要なエピタキシャル成長技術への応用を述べる。

シリコンのエピタキシャル技術には、大きく分けて以下の3つの方法がある。（Ａ）ＣＶＤ法(気相成長法：Chemical Vapor Deposition)[1-3]、（Ｂ）ＭＢＥ法(分子線成長法：Molecular Beam Epitaxy)法[4-6]、及び（Ｃ）ＬＰＥ法（液相成長法：Liquid Phase Epitaxy) [7,8]である。現在のSi半導体プロセスで主に用いられている方法は、（Ａ）のＣＶＤ法であり数100Torr～常圧のシラン系ガスを加熱した反応管に導入し、熱分解／脱離反応によってシリコン膜をシリコン基板上に堆積させるものである。この方法は、大面積で良質な単結晶膜が形成可能である一方、１１００℃以上という高温プロセスであるため、第１章で述べたような材料間の相互拡散や熱歪みによる欠陥の導入、あるいは浅いｐｎ接合が不純物の熱拡散によって深くなる等の問題がある。さらに反応速度の制御は温度で行っているが、反応速度自体が非常に大きく、温度に対して指数関数で変化するためにナノメーターレベルの寸法制御には適さない。そこで、従来のＣＶＤ法の欠点を解決する低温エピタキシャル技術としてＭＢＥ法が用いられるようになってきた。ＭＢＥ法に

はシリコン供給源として固体ソースを用いる方法(4-6)と、シランなどのガスソースを用いる[9-11]方法の２つの方法がある。両者ともに、10^{-4}Torr以下という高真空下で材料ガスおよび固体分子を分子線状態にして反応基板上に化学的／物理的に付着させるもので、非平衡状態下で成長を行うために低温化が図れ、反応速度もnmレベルの膜厚制御を行いやすいレベルである。以下の表2－１に固体ソースを用いる方法とガスソースを用いる方法のそれぞれの特質を記す。

【表2-１】　固体ソース及びガスソースＭＢＥの特質比較

	反応過程	選択成長	欠陥	成長の低温限界	原料補給	膜厚精度
固体ソース	物理吸着	不可	表面欠陥多	約200℃	難	＜1nm
ガスソース	解離吸着/熱脱離	可	少	約350℃	易	＜1nm

表2－１に記したように、シリコンの原料が固体か気体かでエピタキシャル成長の反応過程は異なる。製造の観点からは、反応性の高いシラン系ガスの取り扱いに注意を要するが、特定材料基板上への選択成長が可能で、かつ表面欠陥の少ないガスソースＭＢＥ法がより有利である。本研究では放射光の持つ、気体や吸着分子を最も高効率に励起しうる特質が利用できる点と、素子製造上いくつかのメリットを有する点から、エピタキシャル成長の基盤技術としてガスソースＭＢＥ法を選択した。ＳｉガスソースＭＢＥ法はHirayamaらよって提案され[9-11]、ヘテロバイポーラトランジスタや量子効果デバイス等の次世代の極微細半導体デバイスを実現するうえで必須な低温、低損傷プロセスの候補の一つとして、多くの研究機関によってその反応過程解明や素子応用が試みられてきた[12-16]。しかし、基板表面への原料ガスの解離吸着の結果生成される水素の熱脱離に成長が律速されているため、熱脱離の起きない温度（350℃以下）では成長が進まないという限界がある。そこで、

放射光励起によって熱反応の起こらない温度においても、成長が実現できることを目標として、ガスソースＭＢＥ中の放射光照射によるエピタキシャル成長法を提案した。

以下にガスソースＭＢＥ法に放射光を用いる利点について述べる。第１章で述べたように、放射光のフォトンエネルギは反応ガスの光吸収ピークを全て含む広範なエネルギ領域のスペクトルを有しているため、ガス分子や表面吸着種を直接電子励起できる。ガス分子励起後の失活過程は分子の解離過程が主であるため、直接光解離が効率良く起こる。さらに内殻励起が可能なため、光刺激脱離などのオージェ脱励起過程や高い励起状態がもたらす特有な化学反応が期待できる。たとえば解離の非常に進んだ気相分子の生成などである。これらの高効率な反応ガス分子の解離はプロセスの低温化に直接寄与する。また放射光のエネルギ範囲（数eV～数KeV）の広範さは、いかなる他の光励起手法と比較しても類を見ない。放射光が材料分析のための励起光源として広く用いられているのは、分光器を用いることにより、全ての必要な励起エネルギーを連続的に取り出せるからである。この特質は、反応の制御を行う観点からは、励起エネルギを分光器あるいはアンジュレータ等の挿入型光源を用いて任意に選択することにより、反応分子の特定の結合を切断したり、反応経路そのものを制御する可能性をもたらす。さらに非常に強い指向性があるため、微細パターンの光投影による空間選択的な選択エピタキシャル成長や、深い溝の底部等へのエピタキシャル成長も可能である。このように、放射光をエピタキシャル成長反応の励起源として用いた場合、多くのプロセス上の利点が期待できる。

我々は反応励起源としての放射光がもたらすエピタキシャル成長の特性と、プロセス応用上の利点を予想するために、高真空中においてＳｉの原料ガスであるジシラン及び基板を放射光で電子的に励起し、誘起される光化学反応を用いてＳｉのエピタキシャル成長を行った。この中で種々の成長条件下における成長速度や膜厚分布等の変化を測定し成長の基本特性を明かにすると共に、結晶性等得られた膜の評価を行い、従来の熱によるガスソースＭＢＥ法と比較した。さらに反応系の中からいくつかの反応素過程を分離することにより、放射光励起成長の成長機構を推定した。

2.2　従来のガスソースＭＢＥ法

まず、放射光励起によるシリコンエピタキシャル成長（以下放射光励起成長と略す）について述べる前に、その基盤技術となるガスソースＭＢＥ法の主要な反応機構について、これまでに明かにされていることを中心に述べる。ガスソースＭＢＥ法による成長は、シランやジシランなどの反応ガスのＳｉ基板表面への解離吸着と、それに続く解離吸着種からの水素脱離を繰り返すことによって進む。解離吸着は一般に室温で起こるが、解離吸着種からの水素の脱離は室温以下では起こらない。従って基板加熱によって水素脱離を行うのが従来のガスソースＭＢＥ法である。本節では、ガスソースＭＢＥ法の主要な反応素過程であるジシランの解離吸着と解離吸着種からの水素脱離について述べ、Ｓｉエピタキシャル成長の低温化と反応制御性の向上には何が必要であるかについて考える。

2.2.1　ジシランの解離吸着

解離吸着とは、分子が基板表面に近づく時、分子内の化学結合が切断されて表面原子との間に新たな化学結合が形成されることである。解離吸着は表面における最も重要な反応素過程であるが、その機構はまだ充分明らかになっていない。ジシランのＳｉ表面への解離吸着は、ＳｉガスソースＭＢＥ法の基礎過程として重要であると同時に、将来のナノメータ加工の主要な手法となることが期待される原子層レベル成長の鍵ともなることから、Gatesらを中心として精力的に研究が行われてきた[17-28]。大まかな反応機構はほぼ確立しているが、詳細な点については不明な部分も少なくはない。

熱成長が開始する温度以下での、ジシランとＳｉ表面の反応は、一旦表面に単分子層のジシランが解離吸着すれば、その吸着点にはもはや次のジシラン分子は吸着しない自己停止飽和吸着[17]である。自己停止飽和吸着は、単分子層の吸着層の表面が水素などの保護基で終端され、表面が不活性化されているために起こる。この素反応は、図2-１、（１）～（３）で与えられる。ここで(g)と(a)はそれぞれガス種と

表面吸着種を、＿は未結合手を示す。

(1) Si_2H_6 (g) ⇔ Si_2H_6 (a)

(2) Si_2H_6 (a) + 2＿ → $2SiH_3$(a)

(3) SiH_3 (a) + ＿ → SiH_2 (a) + H(a)

(4) SiH_2 (a) + ＿ → SiH (a) + H(a)

(5) SiH_2 (a) → Si(a) + H_2(g)

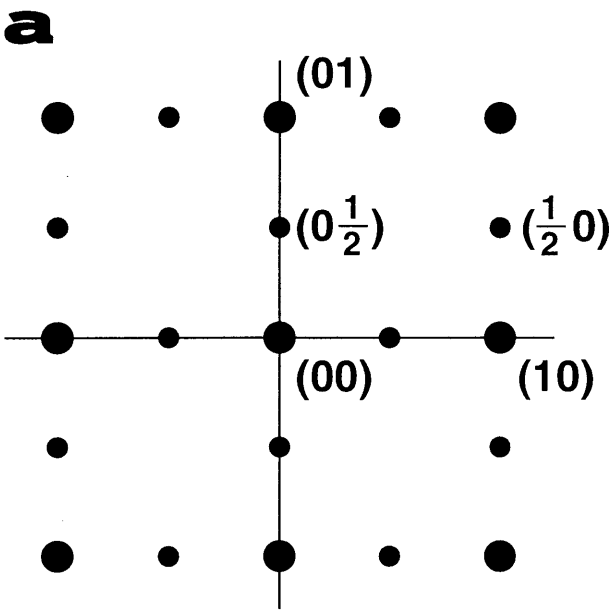
(6) 2SiH (a) → 2Si(a) + H_2(g)

(7) 2H (a) → H_2(g) + 2＿

図2-1　ジシランの吸着過程と水素の脱離過程。　反応（１）-（3）は室温で進行。（4）-（7）は熱成長温度（>350℃）で進行。

ジシランガス分子がSiの清浄表面に接触すると、基板表面と相互作用して、表面上に物理的に弱く捕捉されたSi_2H_6(a)（表面滞在種という）になる（１）。表面滞在時間は、基板温度が高温の場合、数μsec以下であるが[18]、３００℃以下では２０～５０μsec程度である[19]。さて、ジシランガス分子と表面滞在種との間には動的平衡が成り立っている。したがって、ジシランガス分圧が下がれば、表面滞在種Si_2H_6(a)も減少する。Si_2H_6(a)は、未結合手が2つ隣接した表面二量体列上で、２つのSi-Si結合が切れ、新たに表面のSi原子と２本のSi－Si結合をつくることによりSiH_3(a)へと解離吸着する（反応(2)、[19,20]）。この反応は基板温度100K以上で、清浄表面に対しては吸着確率0.5程度で進むことが報告されている[21]。ここで、ジシラン分子のSi-Si 結合は、Si-H 結合より先に切れるが、Si-Si結合の結合エネルギー（74 kcal/mol）が、Si-H 結合の結合エネルギー（86 kcal/mol）より低いためである[22]。SiH_3(a)はさらに、隣接するSiに未結合手が残っている

と、水素原子１個を放出し、ジハイドライド：SiH_2(a)と、モノハイドライド：SiH(a)の対を形成する（反応(3)、(4)[21,22]）。この過程も室温以上の基板温度で速やかに進行する。Si(100)表面上にジシランが吸着するときは、まずSiの表面二量体列上にSiH_3(a)が形成され、水素原子の放出に伴って、表面二量体が開裂する。従って表面は、2X1構造と1x2構造が共存する状態から1X1構造のみの状態に変化してゆく[23]。図2－2に表面吸着種とそれが与える逆格子像を示す。図2-3(a)、(b)、(c)は、ジシラン分子が（100）面に解離吸着していったときの表面の変化



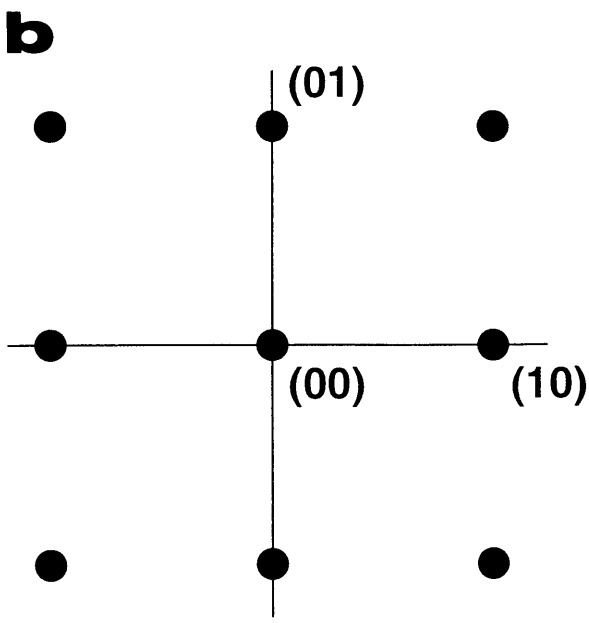


図2-2
(100)面上の表面吸着種とそれが形成する表面構造の逆格子像
(a)
(2x1)構造。表面がSi表面二量体またはモノハイドライド対の場合

(b)
(1x1)構造。表面がジハイドライドとモノハイドライドの両構造の混在状態 またはジハイドライドの対の場合

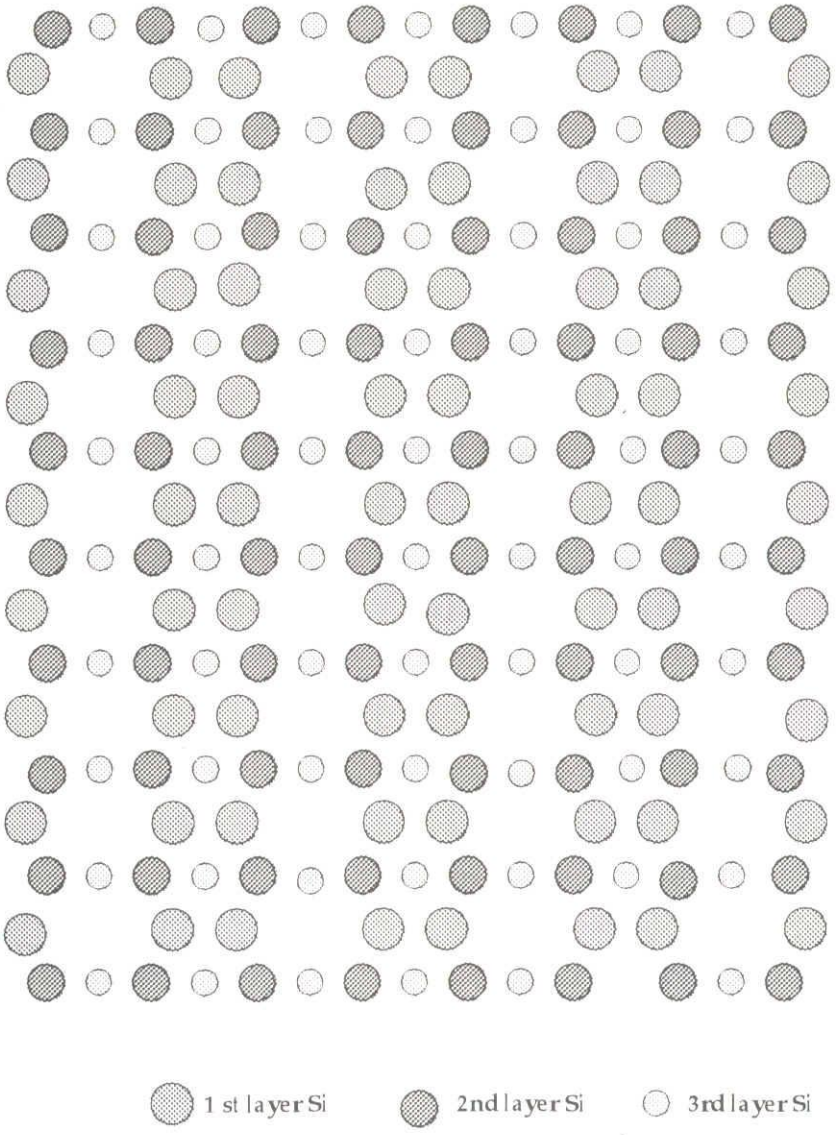


図2-3　ジシランの解離吸着に伴う表面構造の変化
（a）Si表面二量体

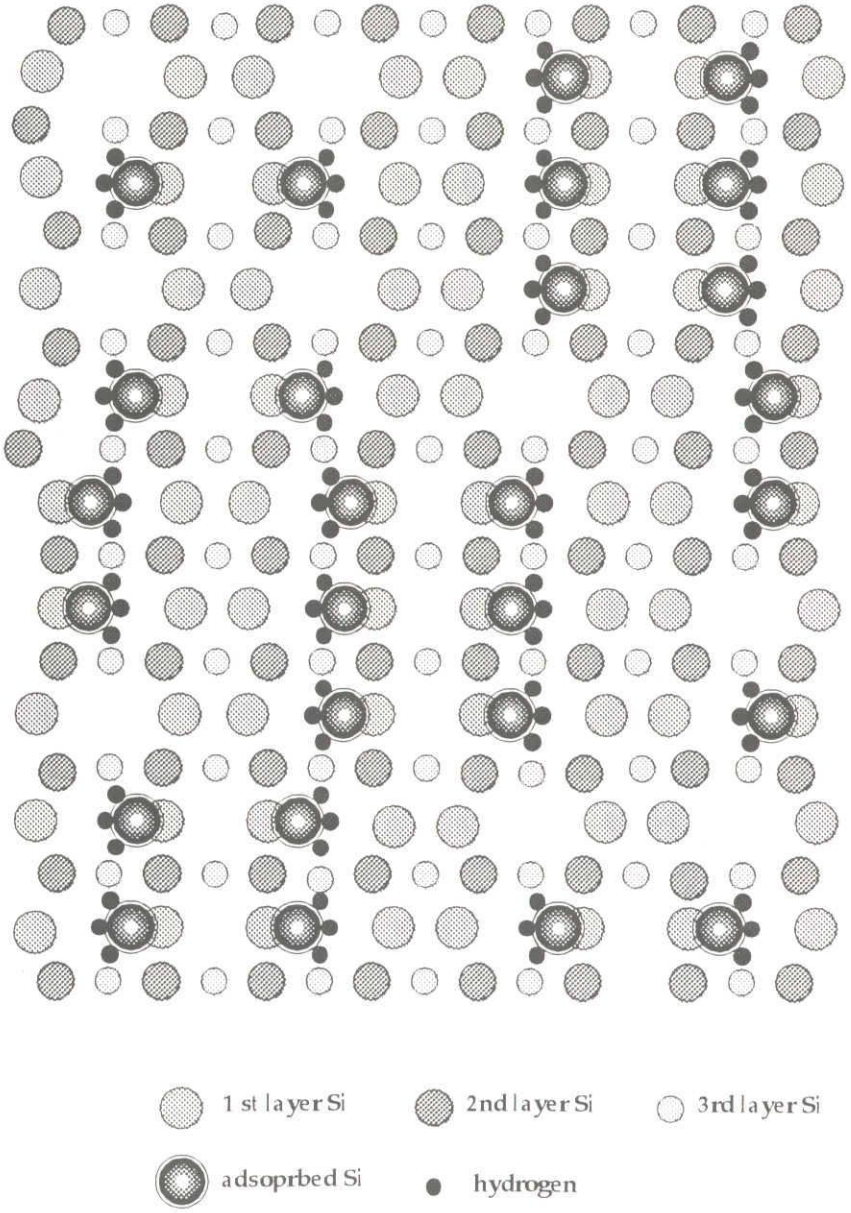


図2-3　ジシランの解離吸着に伴う表面構造の変化
(b)トリハイドライドのみの表面

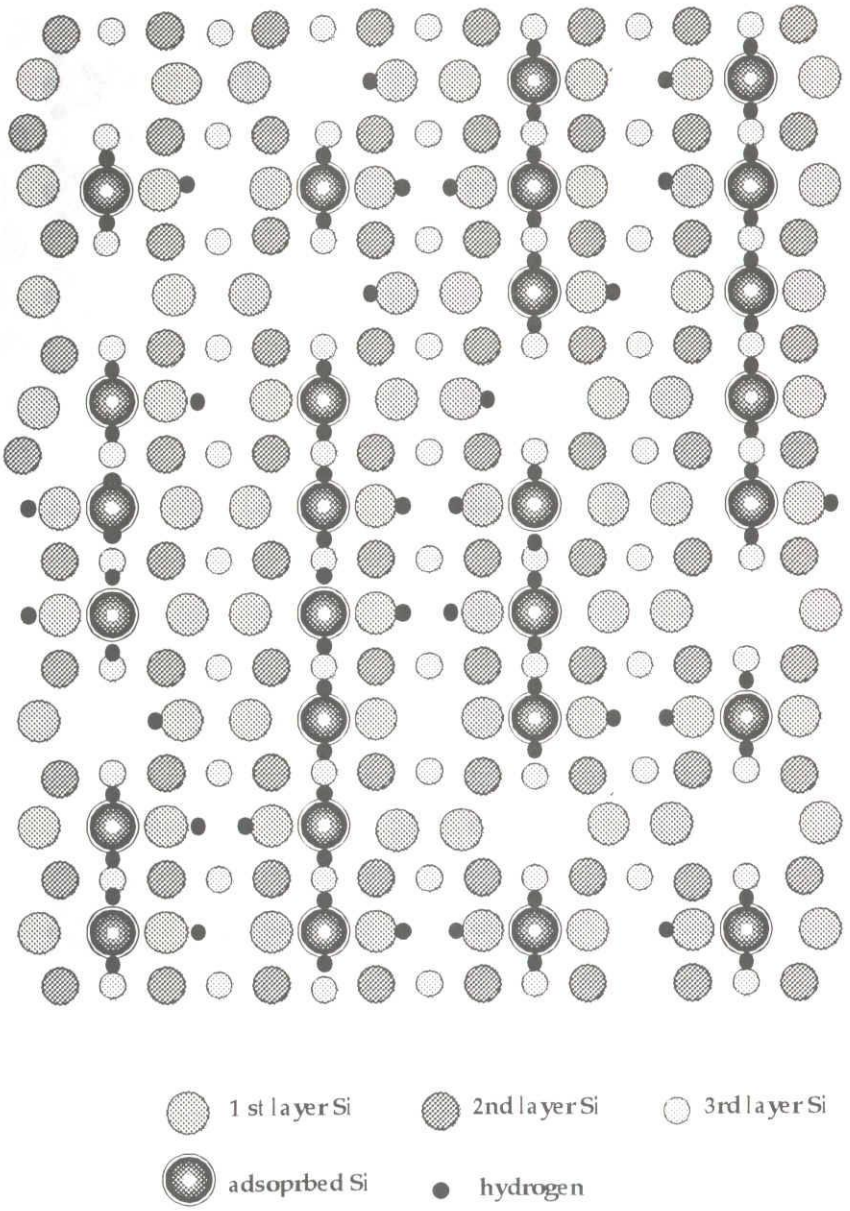


図2-3　ジシランの解離吸着に伴う表面構造の変化
（c）ジハイドライドとモノハイドライドの混在表面

を描いている。　図2-3　(a)は清浄表面、(b)　はSiH$_3$　(a)の飽和吸着表面、(c)はSiH$_2$(a)とH$_2$(a)の混在表面である。図2-4　(a)、(b)に、基板温度40℃の低温でSi(100)の表面に5.4x10^6　L(Langmur:1L=10^{-6}Torr•sec)の、ジシランガスを暴露し、飽和吸着させたときのRHEEDパターンの変化を示す。暴露前はa、暴露後はbである。零次のラウエゾーンでは整数次の強度が強くなり、1/2次の強度は弱くなっている。他方、1/2次あるいは1次のラウエゾーンは完全に消滅しており、モノハイドライドとジハイドライドが混在した表面が形成されていることを裏付けている[24]。ここで強調すべきは、1分子のジシランが解離吸着してジハイドライドとモノハイドライドになると、2原子分のSiがSiH$_2$(a)として表面に導入されるが、同時に2原子分のH(a)も表面に導入され、2個の未結合手を埋めてしまうことである。従って、すべての未結合手を埋めるように吸着が進んだとしても、清浄表面への吸着によって新たに表面に吸着されるSiH$_2$(a)の量は高々0.5ML(1ML＝1単分子層)であり、1MLにはならない。さらに解離吸着がランダムに進行した結果、吸着分子の構造による立体障害効果で吸着できないような場合も生じる。そうなると飽和吸着時に新たに生じるSiHx(a)の量は、0.5MLをさらに下回る。Lubbenらは、Si（100）表面上にジシランが吸着する過程を立体障害効果を取り入れたモンテカルロシュミレーションで予想し、飽和被覆率を求めた。この結果、SiH$_x$の被覆率は、0.4ML程度になることを示した[25]。また最近になって、ジシランが飽和吸着したSi（100）表面のSTM観察が報告され、それによると、飽和吸着量はやはり0.4～0.5ML程度であることが分かっている[26]。

なお、表面構造が著しく異なるSi(100)-(2x1)表面と、Si(111)－(7x1)表面の両方に対して、図2－1の反応式が成立することが知られている[20]。

以上、大まかに、Si基板へのジシランの解離吸着について通説となっていることを述べた。但し実際には、反応（1）－（3）以外にも、より活性化エネルギーの高い反応も、飽和吸着までの過程で存在する可能性が高い。さて、実際にSiが薄膜として成長するためにはジハイドライドとモノハイドライドの吸着表面から水素が脱離し、Siの未結合手、即ち解離吸着の活性点が現れなければならない。ガスソースMBE法では水素脱離を基板加熱することによって行っている。次項では、水素の熱脱離について述べる。

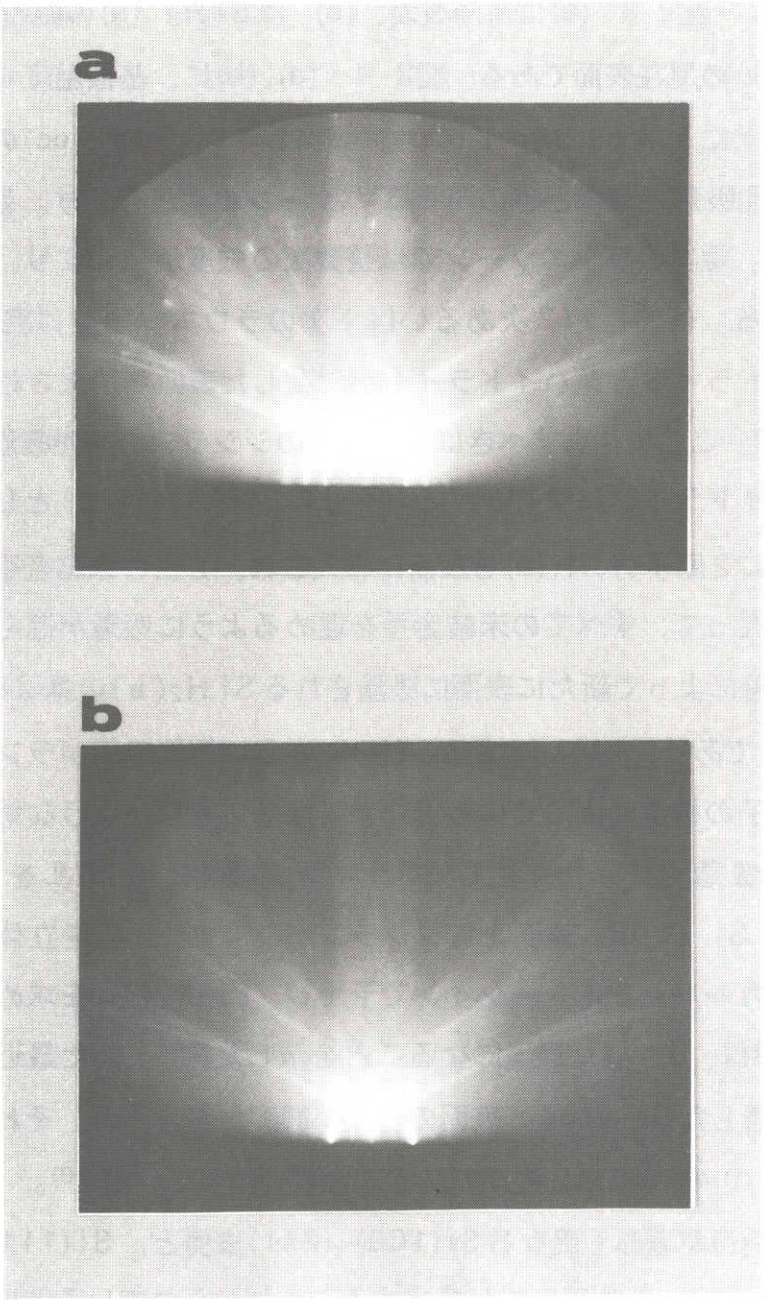


図2-4　基板温度40℃におけるSi(100)清浄表面（a）と
ジシラン飽和の吸着表面のＲＨＥＥＤ像（b）

2.2.2　基板吸着水素の熱脱離

ジハイドライドとモノハイドライドが吸着したSi表面は、水素で終端されているために、もはやそれ以上SiHxを吸着させることはできない。従ってエピタキシャル成長を連続的に進行させるためには、終端した水素を脱離させることが必要となってくる。ジシランの解離吸着は室温で速やかに進行するために、水素の脱離反応が、従来のガスソースＭＢＥ法における重要な律速過程となってくる。図2－5に、Gateらが、80℃の2ｘ１再配列構造のSi(100)面にジシランを飽和吸着させて得た、昇温脱離スペクトルを示す[22]。ジハイドライドからの脱離を示すβ2ピークが430℃に、モノハイドライドからの脱離を示すβ1ピークが540℃に見られる[22,29]。脱離の開始温度はほぼ350℃である。この脱離温度は表面構造に殆ど影響されないことが報告されているが[28]、この理由としては、会合脱離の際の遷移状態が、単一のSi原子に局在しているためとされている。ジハイドライドからの脱離は図2－１の（４）または（５）に従い、モノハイドライドからの脱離は、反応（６）または（７）に従う。（４）は２分子のジハイドライドからH_2が会合脱離して、表面に２分子のモノハイドライドが残される反応である。一方、反応（５）はジハイドライドからの単分子解離である。反応(（６）と（７）はモノハイドライドからの会合脱離である。脱離の活性化エネルギーはジハイドライドからが４５kcal/mol,モノハイドライドからが６０kcal/mol,である。脱離過程における、ジハイドライドとモノハイドライドのポテンシャルエネルギーの関係を図2-6に示す。

2.2.3　ガスソースＭＢＥ法の低温化と制御性の向上

以上、ガスソースＭＢＥ法の主要な反応機構であるSi基板表面へのジシランの解離吸着と、それに続く解離吸着種からの水素脱離について述べた。ジシランの解離吸着は室温以下の温度で速やかに起こるが、モノハイドライドとジハイドライドの両者から水素脱離が始まるのは図2－６で測定したように約４３０℃以上である。従って、基板加熱によるガスソースＭＢＥ法の低温化の下限は４３０℃程度と言え

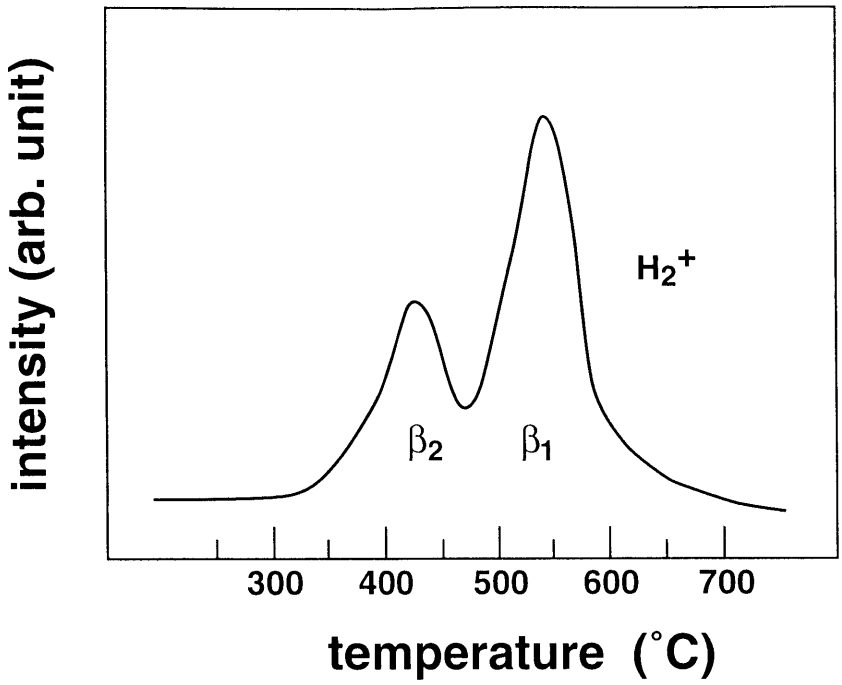


図2-5　ジシラン飽和吸着Si(100)表面から熱脱離させた
水素分子のＴＰＤスペクトル（Gates ら[22]による）

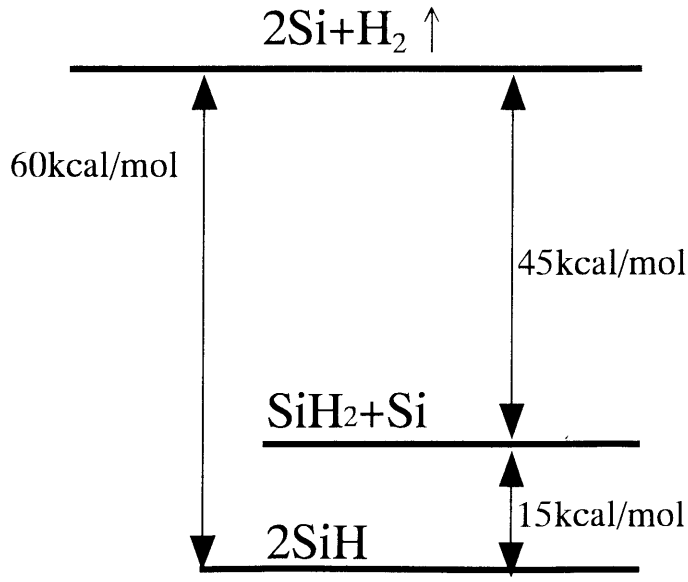


図2-6　水素吸着Si(100)表面から、水素が熱脱離するまでの
各表面状態のエネルギー差

る。エピタキシャル膜中のドーピング原子やデバイス構成材料間の相互拡散が無視しうる温度領域（＜400℃）まで低温化するためには、吸着種を電子的に励起することによって脱離の活性化エネルギーを実効的に下げてやる必要がある。電子的な励起の手段としては光や電子線を用いる方法があり、これらによって吸着種が脱離する現象は光刺激脱離あるいは電子線刺激脱離として知られている[34,35]。これらの方法以外にプラズマを用いる方法や気相活性種との表面反応を用いる方法も考えられる。

次に、反応の制御性から従来のガスソースＭＢＥ法を評価してみる。膜厚の制御に焦点を絞ると、その制御パラメータとして成長時間、基板温度、ガス導入圧力があげられる。このうち基板温度は常に変動し、後述するように成長速度は基板温度の指数関数で変化するので、常にサブナノメーターレベルの誤差の要因となる。また成長時間に関しても一定の膜厚に達する時間は基板の僅かな表面状態の違いや、基板温度やガス導入圧力の変動により、常に一定しているとは限らない。従って、これらの制御パラメータの制御のみでは高々ナノメーターレベルの精度を得るのが限度である。従来のガスソースＭＢＥ法でナノメーターレベル以下の精度を得るためには、RHEED振動[36]や分光エリプソ法[37]などの膜厚のその場測定を用いたフィードバック制御が必須となってくる。反応の制御性を追求した最終的な形態としては原子層成長法[38-42]があげられるが、2.2.1で述べたように、ジシランの飽和吸着表面のSiHxの表面被覆率は高々0.5MLであるために、ジシラン吸着-水素脱離というサイクルを単純に繰り返す手法では、1ML/サイクル毎の原子層成長は実現不可能である。1ML/サイクルの原子層成長を実現するには、ジシランの解離吸着時に他のSiサイトに吸着したH(a)を選択的に除去し、埋められたSi未結合手を復帰させた後、新たにSiHxを吸着させ、被覆率を1にする過程が必要になる。この方法として、原子状水素を用いる方法[43]が現時点で最も有効と考えている。一方、エピタキシャル反応を電子的な励起で誘起することができれば励起源の強度やエネルギーをパラメータとして、速やかに反応の開停止や速度を変化させられる可能性がある。ただし、この場合、励起源の強度やエネルギーの変動がないことが前提となる。次に、反応経路の制御性という観点からは、従来のガスソースＭＢＥ法は熱による振動励起が全てであり、電子的に励起エネルギーを変えて、分子の特定の結合を選択的に切断したり、反応経路そのものを変更させることも不可能である。以上

から、Siエピタキシャル成長の低温化と反応制御性の向上のためには、反応の電子的な励起が有利であると言える。

2.3　放射光励起Siエピタキシャル成長に関わる主要な光反応素過程

前節では、ガスソースＭＢＥ法の反応素過程として重要なジシランの解離吸着と水素の熱脱離について説明した。本節では、気相もしくは吸着状態のジシランを放射光で電子的に励起した場合に誘起される特徴的な光反応素過程について説明する。光反応素過程の詳細についてはすでに１章で述べたが、ここではエピタキシャル成長に直接関わる重要な反応素過程としてジシランの光解離と水素の光刺激脱離に焦点を当てて述べる。

2.3.1　ジシランの光解離

分子が軟Ｘ線領域の光を吸収すると、内殻電子の励起またはイオン化が起こり、速やかに解離する。光等による電子的な励起により、分子の内殻に正孔ができると、オージェ過程等の電子緩和過程により電子の再配列が起こり、多くの場合、最終的に価電子軌道に２つ（Ｌ殻励起）またはそれ以上（Ｋ殻励起）の局在した正孔を持つ多価イオンになる。表2－２に、シラン（SiH_4）のＫ殻を励起した場合の正孔カスケード過程と、その分岐比をSi原子の計算データを用いて見積もられた結果[44,45]を示す。生成される多価イオンは正孔間のクーロン反発のために解離し、比較的大きな運動エネルギを持つイオンを放出する。このような内殻励起分子の解離は分子物理あるいは物理化学の基本的問題として興味深いばかりでなく、光反応プロセスの観点からも、新しい反応制御の道が開かれる可能性がある。例えば、多原子分子中の特定の原子の内殻を励起することにより、この原子に最も近い化学結合

表2-2　シランのK殻を励起した場合の正孔カスケード過程とその分岐比

Ratios of Vacancy relaxation processes starting from the Si : 1s (K shell) hole in SiH_4 estimated from theoretical data on Si atom

vacancy cascade processes			(%)	Number of electrons ejected
Radiative				
K–V			0.4	1
K–L_{23}	– $L_{23}VV$		4.6	2
Auger				
KVV			0.7	2
$KL_{23}V$	– $L_{23}VV$		1.0	3
KL_1V	– L_1VV		0.3	3
	– $L_1L_{23}V$	– $L_{23}VV$	6.8	4
$KL_{23}L_{23}$	– $2(L_{23}VV)$		22.1	4
KL_1L_{23}	– $L_1VV\ L_{23}VV$		1.5	4
	– $L_1\ L_{23}VL_{23}VV$	– $L_{23}VV$	35.4	5
KL_1L_1	– $2(L_1VV)$		0.0	4
	– $L_1L_{23}VV\ L_1VV$	– $L_{23}VV$	1.4	5
	– $2(L_{23}L_{23}V)$	– $2(L_{23}VV)$	16.8	6

が選択的に切断される場合[46]がある。即ち、この化学結合の切断の選択性が所定の化学反応系で期待できるならば、励起エネルギを変えることによってこの化学反応を制御しうる。化学結合の切断の選択性は、ある特定の化学結合に寄与している特定の価電子のみが電子緩和過程で取り除かれしかも価電子軌道正孔間の相互作用が強い場合に発現する。

上田らはアンジュレータによる内殻励起光をSiに照射し、生成したイオン種をTOF(Time of flight：飛行時間差質量分析)法による質量分析で検出した。この結果、単原子状態まで解離の進んだイオンが大量に生成されていることを確認した[47]。一方、アンジュレータによる価電子励起光を用いてシラン(SiH_4) の価電子を励起した場合は、主にSiH_2やSiH_3などの解離の進んでいないイオンが生成されていることも確認した[48]。これは価電子励起ではオージェ遷移による複数の正孔の生成が起こらないためである。

図1-3に示すように、本研究で用いた高エネルギー物理学研究所、放射光実験施設、BL1Cの放射光も、内殻電子励起領域のフォトンが優位なスペクトルを持つ。ま

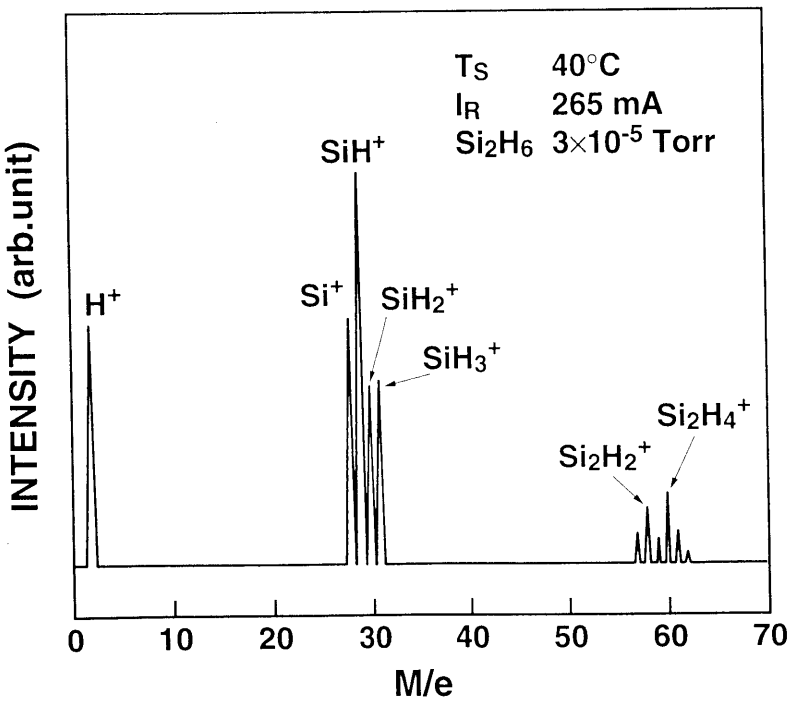


図2-7　ジシランガスの放射光による光解離イオンの質量スペクトル

た、本研究でSi成長に主に用いているジシランの光イオン化断面積スペクトルのエネルギ分布は、ほぼシランに等しいため[49]、我々の成長装置中に導入したジシランに放射光を照射した場合も、上田らと同様の結果が得られるものと予想される。図2-7は、我々のガスソースMBE装置内にジシランを導入し、放射光照射して分解生成されるイオン種を、四重極質量分析計のイオン化フィラメントを消灯して測定して得られたスペクトルである(質量数2～60)。それぞれ導入ガス圧は1.5×10^{-4} Torrに設定した。H_2^+とジシランを親分子とするすべての解離生成物が検出されているが、Si^+、SiH^+等の裸のSi原子もしくはそれに近い状態まで解離が進んだイオン種が優位に生成している。ここで、Siの同位体である^{28}Si、^{29}Si、^{30}Siの存在比は、それぞれ92.23、4.67、3.10%と^{28}Siが多く、^{29}Si、^{30}Siによるハイドライドのピークを図2-7のスペクトルから差し引いても、Si^+、SiH^+の割合が多いことには変わりはない。このような解離の進んだイオン種が観察されている事は内殻励起の特徴であり、本研究が用いた我々の放射光スペクトルが内殻電子励起領域にピークを有することが反映された結果となっている。

このように、解離の進んだイオン種の生成は、Siエピ成長の反応系においては成長速度の促進につながることが予想される。即ち、Siがエピ成長するためには、基板表面に吸着したSiH_xから水素を脱離させなければならないが、吸着したSiH_xの水素の数が少ないほど、脱離量は少なくてすむ。つまり水素脱離が成長の律速段階となる温度領域では、水素の表面被覆率が低下し、次のSiH_x の吸着が速くなり、結果的に、成長速度が上がる可能性がある。さらに、ジシランを励起する放射光が内殻電子励起領域光である場合と、価電子励起領域光である場合では、前者がより解離の進んだイオンを生成するために、より成長速度が大きくなると予想される。言い換えると、成長速度を照射される放射光の単位フォトン当たりで比較すると、量子効率は内殻電子励起領域光の方が大きく、成長速度に照射光のエネルギー依存性が生ずるものと予想される。これに関しては、2.5.2節で実証した結果を述べる。

以上、気相中のジシランの放射光による光解離について述べたが、気相ジシランに限らず、表面に物理吸着したジシランやその解離吸着種も同様に放射光照射によって解離することも類推でき、TOF法を用いてこれを確かめる実験も最近試みられている[50]。このように放射光によるジシランの光解離は、従来の水銀増感法などによる光解離と異なり、解離の非常に進んだイオン種が多く生成されると同時に吸

着種の解離も可能なことが特徴的である。

2.3.2　基板吸着水素の光刺激脱離

気相もしくは吸着状態のジシランを放射光で電子的に励起した場合に誘起されるもう一つの特徴的な光反応素過程として、吸着した水素の放射光による光刺激脱離について述べる。光刺激脱離は、第１章で述べたように、真空紫外光、特に内殻電子励起が可能な軟Ｘ線に特有の現象であり、純粋に光による電子励起のみによって吸着分子が脱離するものである。従って分子が吸着していれば基板温度にかかわらず脱離が誘起されるため、エピタキシャル成長の律速過程である水素の熱脱離をこの光刺激脱離で置き換えることにより、原理的にはジシランの解離吸着温度（約100Ｋ以上）で、Ｓｉの成長が可能となる。このように、放射光による水素の光刺激脱離は、エピタキシャル成長の低温化のための鍵となる素過程といえる。以下に放射光による水素の刺激脱離に関して、これまで得た知見を述べる。

$SiH_x(a)$からの光刺激脱離は、吸着種の励起もしくはＳｉ基板の励起によって誘起され、以下の反応式で表される。また、②は基板を励起して発生する2次電子によって水素脱離がなされる可能性を示したものである。

①吸着種の励起

$$SiH_2(a) + h\nu \rightarrow SiH(a) + H^+(H) + e^-$$

$$SiH(a) + h\nu \rightarrow Si(a) + H^+(H) + e^-$$

②Si基板の励起

$$Si + h\nu \rightarrow Si + e^- + hole$$

$$SiH_x(a) + e^- \rightarrow SiHx\text{-}1(a) + H^+(H) + e^-$$

我々が用いている放射光は、Siの内殻励起が可能な波長の成分（100eV以上）を主に含んでいる。SiH_x(a)のSi原子の内殻が励起されると、Knotek-Feibelman機構が働き、H^+の脱離が起きる[34]。これは1章の図1-4,(a)にも示しように、内殻の正孔に対してオージェ脱励起が起こり、価電子軌道から1個の電子が内殻の正孔に落ちて、保存則により、さらにもう1個の電子が真空中に放出される。結果として2個の正孔が同一の価電子軌道に局在することになり、その反発で脱離する。一方、Si基板が励起された時に放出される電子（光電子と2次電子）によって価電子帯が励起されても、H原子の脱離が生じ得る（Menzel-Gomer-Redhead機構：[51]）。これは、図1-4,(b)に示したように、価電子レベルの励起で行先の軌道が反結合性だと、その面に沿って結合の切断が進むというものである。どちらの機構が主に寄与しているかは、未解明である。さて、SiH_x(a)自身がそのまま脱離する確率は非常に低い。なぜならば、基板Siとの、2本のSi-Siを同時に切断する必要があるからである。

一般に、UV光（レーザ光）やVUV光（放射光）照射によって、電子励起過程を通して固体内や表面に欠陥が生じるのは、酸化膜や窒化膜のような化合物に限られる。価電子帯にできた正孔が局在すること（長寿命なこと）が、その励起が化学切断に結びつくための必須条件であるため、イオン結合性が増加するほど、欠陥生成の確率は加速度的に高くなる。共有結合性の単体物質に対する欠陥生成の確率は非常に小さい[52]。さらに、アモルファスになると結晶よりも欠陥は生成され易くなる[53]。従って、Si結晶に対する放射光照射による欠陥生成（Si-Si結合の切断）は考慮しなくて良い。実際、超高真空中でこれらの基板に放射光を照射しても、RHEED像に何の変化も見られないし、エッチングも生じない。

現実にSi膜の成長が連続的に進行するためには、ジハイドライドから少なくとも1つの水素原子が除かれなくてはならない。もしそうでないと表面はすぐにジハイドライドで覆われてしまい、自己停止吸着状態になって、成膜がそこで止まるからである。もし、放射光刺激脱離がジハイドライドに対して有効であれば、ジハイドライドはモノハイドライドになり、モノハイドライドの表面に対しては、新たにジシランが吸着できる。

これまで電子励起による刺激脱離の分野では、主に脱離種の検出に重点がおか

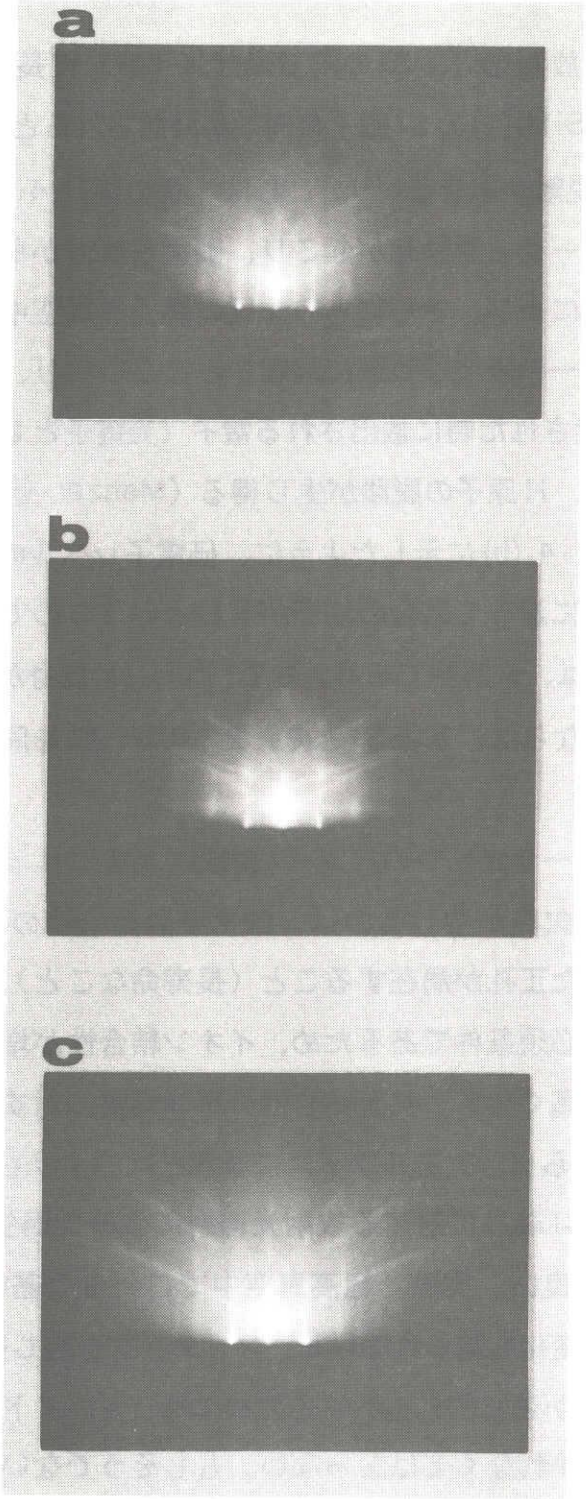


図2-8　ジシラン飽和吸着Si(100)表面に放射光照射したときの
RHEED像変化（基板温度40℃）
a：2×1再配列　　b：飽和吸着表面　c：30分照射後

れ、脱離後の表面について殆ど関心が払われなかった。本研究では、実際に光刺激水素脱離を確かめるために、次のような実験を行った。Si(100)表面に、４０℃で１０^{6}　Ｌのジシランを飽和吸着させた。真空中で放射光を照射したときのRHEED変化を図2-8に示す。照射に伴って０次のラウエゾーンの1/2次のストリークが徐々に出現した。このことは、放射光照射により、確かにジハイドライドから水素原子が光刺激脱離していることを示している。しかし、1/2次のラウエゾーンのスポットは、30分照射しても不明瞭であり、１次のラウエゾーンのスポットは出現しなかった。一方、500℃に基板を加熱して水素を熱脱離すると、容易にSi(100)清浄表面とほぼ同一のRHEEDが観測される。これらの観察結果は、３０分間の照射だけでは、まだかなりの水素原子が脱離しないで残存しており、Si原子の表面移動を抑制しているために、(2x1)構造への再配列が十分進んだ、秩序立った表面になれないでいることを示唆している。吸着水素の存在により、表面Si原子の運動が阻害されることは、最近のSTM観察によっても確かめられている[26]。従って、完全に水素を取り除くためにはより長時間の光照射が必要である。

では、放射光励起によるエピタキシャル成長の反応系において、ガスソースＭＢＥ法によるエピタキシャル成長の熱脱離過程に置き変え得る有効な水素脱離の過程が存在しないかというと、そうとも言えない。それは、上記実験結果は、超高真空中の吸着したSiH_x凝集層からの放射光刺激脱離であり、ジシランガスの存在しない系での結果であるからである。実際の放射光励起によるエピタキシャル成長は、ジシランガスが常に存在する雰囲気中で行われるわけで、その場合は、図2－8で示したように、ジシランガスの放射光による解離の結果、大量の水素原子イオンが生成される。この水素原子イオンは、ジハイドライド、モノハイドライドの両者から水素を引き抜くことが知られている[53]。さらに水素原子イオン以外の光解離種も水素を引き抜く。このように吸着しているSiH_xから全ての水素を純粋に光励起で脱離できる可能性がまだ残っている。このことが可能であれば、全て光励起反応によって基板温度に関わらずSiの成長が実現できることになる。

2.4　放射光励起成長の諸特性と反応機構

先に、2.3.1と2.3.2で述べたように、放射光励起反応に特有な光反応素過程がもたらすエピタキシャル成長の特性を把握するために、実際にGSMBE中に放射光でジシランを電子励起し、Siの低温エピタキシャル成長を実際に試みた。本節ではその結果について述べ、さらにこれを根拠として成長機構を推定した。

2.4.1　実験方法

Siエピタキシャル成長に用いた装置は、ガスソースMBE用の超真空槽（背圧：～5 x 10^{-10} Torr）と放射光を蓄積リングから取り出すための差動排気ビームラインから構成されている。放射光は高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の、2.5GeVの蓄積リングのビームラインBL1Cで得られたものを用いた(4)。この末端の反応装置の概要を図2-9に示す。装置は4つの真空槽（試料導入、試料前処理、反応、分析）で構成されている。また、蓄積リングの真空度保持のために、反応槽と蓄積リングの間には、差動排気によって8桁の真空度差を設けている。Si薄膜のエピタキシャル成長は、反応槽に反応ガスを導入し、これを所定温度に設定したSi基板の近傍で、放射光によって、時間的に連続励起する事によって行った。原料ガスは、99.99%ジシランを用い、マスフローコントローラーとバリアブルリーク弁を通してチャンバ内に導入した。放射光の照射方向は、基板に対し垂直もしくは平行であり、前者は基板及び表面吸着種も励起し、後者は基板近傍の反応のみ励起する。励起光源として用いた放射光は蓄積リング(2.5GeV)から得られたビームをPtトロイダルミラー（入射角86°）で集光したものである。基板面におけるビーム寸法は4mmx6mmである。照射光の強度スペクトルは10-1000Åの範囲にあり、ピーク値は約100Åである。

基板は2インチのSi(100)及びGe(100)基板を用いた。基板は洗浄後、ウェット化学処理によって表面酸化したものを用いた（6)。これを試料前処理室で加熱処理するが、表面清浄化温度はSi基板で約950℃(10分)、Ge基板で約500℃(10分)である。清浄化後の表面超構造及び成長膜の結晶性のその場観察にはRHEEDを用い

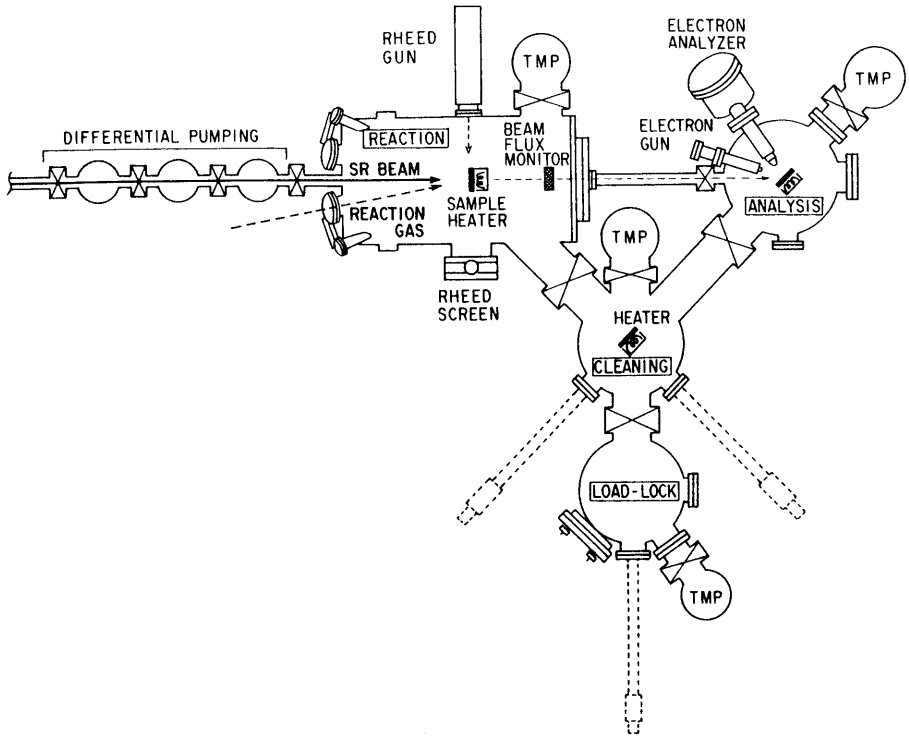


図2-9　放射光励起Siエピタキシャル成長装置

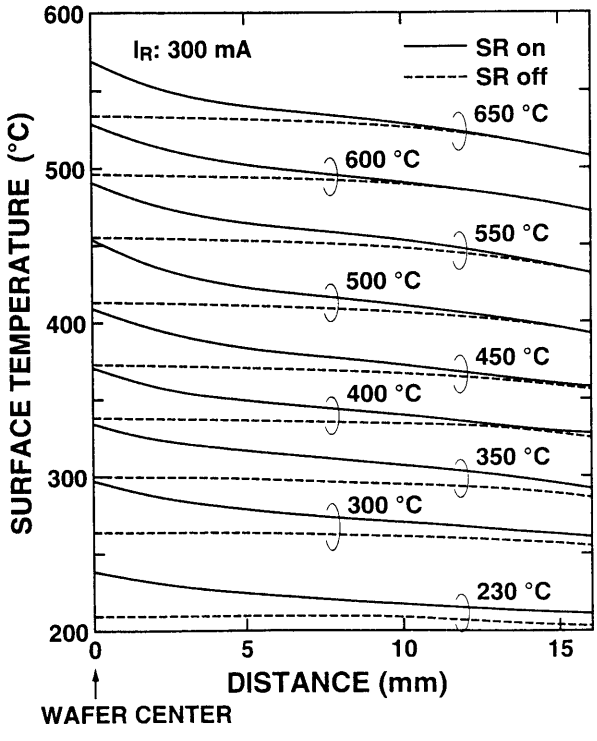


図2-10　放射光照射時の加熱基板表面の温度分布

た。成長膜の膜厚は、SIMS、触針式段差計および分光反射率測定によって求めた。さて、基板表面温度の測定であるが、本研究ではＩＲパイロメータで基板表面の温度を測定し、基板背面に接触させた熱電対の指示温度を補正した。さらに、InSbの走査型赤外線放射計で蓄積リング電流３００mAの放射光を照射した場合の加熱基板表面上の温度分布（図2-10）を求めた結果、両者の差は１０℃以内であった。表面温度は全く異なる方法によっても確認した。即ち、物質組成の温度変化を調べる方法である。例えばMoO_3は６５０℃でMoO_2に変わる事が知られているが、この構造変化はオージェ分光測定でその場観察できる。逆にこの構造変化が見られた温度が真の組成変化温度である。本研究でもSi基板上に形成したMoO_3の組成変化オージェ分光測定で確認し、真の基板温度を求めた結果、前述の２方法で得た温度と一致した。このようにして、補正した熱電対の温度と真の基板温度の差を、ほぼ１０℃以内の誤差で求めることができた。この結果、放射光照射により、加熱基板の表面温度は約３０℃上昇することが分かった。表2－３に成長条件を示す。

【表2－３】　　成長条件

各種パラメータ	*成長条件*
放射光強度	2.3W　フォトン数:～3×10^{17}photons/(sec・cm^2) (蓄積電流300mAの値)
放射光エネルギー	5～3000　eV
放射光照射量	＜10^6　mA・min　（蓄積電流x照射時間）
反応槽背圧	5×10^{-10}　Torr
原料ガス	99.99%（ジシラン），1×10^{-6}～3×10^{-4} Torr
基板種類	Si(100)及び SiO_2（厚さ130～1000nm）付きSi(100)
基板温度	４０～１１００℃（±１０℃）
Si表面清浄化	酸・処理の後、980℃で加熱清浄化

2.4.2　放射光励起による成長速度の増大

励起エネルギーが内殻になるほど解離の進んだイオン種が得られ、これが基板に吸着するエピ成長系では、成長速度が促進する可能性を2.3.1で述べた。本研究で用いている放射光のスペクトルは、内殻電子励起領域にピークがあるので、この成長速度の促進が期待される。さらに2.3.2で述べたように、放射光による水素の光刺激脱離と光解離種による水素の引き抜き反応で、エピタキシャル成長温度が原理的には室温レベルまで低下できることを予想した。本節では、これを実際に確認する意味で種々の成長条件に対する成長速度依存性を調べた(54,55)。

図2-11に基板温度４０～８４０℃における放射光励起成長の成長速度の温度依存性を示す。熱成長（放射光照射を行わない）の結果については波線で示す。成長速度はSIMS及び分光反射率測定によって得たＳｉ膜厚から求めた。ここでは、放射光励起による成長速度をドーズ量100mA・min（蓄積リング電流ｘ照射時間）で規格化して得ている。規格化が可能なのは、光照射部の成長速度が光強度（蓄積リング電流）にほぼ比例するためである。得られたSi膜の結晶構造及び表面構造は主にRHEEDパターンで調べた。500℃以上で成長したＳｉ膜の結晶性はラマン散乱測定でも評価したが、ＬＯフォノンのピーク位置及び半値幅は単結晶Siと同一の値を示している。図2-11に示されるように、成長速度の温度依存性は①７００℃以上、②３５０－７００℃、③３５０℃以下の３つの領域に分けられることが分かった。成長速度は７００℃以上では、温度依存性が小さく、放射光照射の有無による速度の差も小さいが４００－６００℃の領域では、温度依存性が大きく、放射光照射の効果も顕著になってくる。さらに３５０℃以下ではもはや熱によっては成長せず、純粋な光反応のみによって成長が進むことを示す、温度依存性の小さい特性が得られている。このように、これら３つの領域はそれぞれが反応律速となる反応素過程が異なっており、光化学反応と熱反応の寄与の割合も大きく異なっている。

以下に、それぞれの温度領域ごとの依存性についてやや詳しく述べる。先ず①と②の領域であるが、ここで示された温度依存性は、実はシラン系ガスを用いたガスソースＭＢＥ法や超高真空ＣＶＤ法で報告されている典型的な温度依存性と類似であり、この温度領域では放射光照射下でも、熱成長の寄与が大きいことを示してい

る[54]。具体的に活性化エネルギーを求めてみると７００℃以上の高温領域では、7.5kcal/molであり、ジシランの解離吸着の活性化エネルギー(6.3kcal/mol)に近い値を示す。この温度領域では水素の熱脱離が十分進んでいるため、水素の表面被覆率はほぼ0であるとされ、ジシランの解離吸着が反応律速となっている。基板温度６００℃での成長速度は熱成長と比較して約1.5倍大きい。一方、②の温度領域まで基板温度が低下すると、水素の熱脱離速度がジシランの解離吸着速度より遅くなる。水素が脱離しないとSi原子が堆積しなくなり、水素脱離が成長の律速反応となる。従ってこの領域の熱成長の活性化エネルギー（43Kcal/mol）は、水素の熱脱離の活性化エネルギー（45Kcal/mol）にほぼ等しい。ところで、放射光励起成長の活性化エネルギーを求めると36Kcal/molで、熱成長の活性化エネルギーより低く、光励起の水素脱離への寄与を示唆している。反応系全体の活性化エネルギーが低下するのは、光励起過程により、表面に吸着した水素およびジシランの表面滞在種中のSiH_x分子の電子状態が何らかの中間励起状態を経由して、脱離ポテンシャルの低い状態に移るためと考えている。また熱成長との速度差が低温ほど顕著になっているのは、熱成長では、律速となる水素の熱脱離反応速度が低温ほど急激に低下するのに対し、放射光励起成長では、基板温度によらない一定速度の水素脱離が存在するためと解釈できる。それでは具体的にどのような光励起素過程が水素脱離に寄与しているかであるが、2.3.2節で予想したように、放射光励起による光刺激脱離と②光解離種による水素の引き抜きが推定できる。前者は図2-9に示したように本実験系で実証されている素過程であり、後者は紫外線による光ＣＶＤ等で確かめられている反応である[53]。以上のように、②の７００～３５０℃の基板温度領域は、熱励起過程と光励起過程が融合した反応による”光アシスト”成長の領域であると言える。

次に、基板温度３５０℃以下の成長速度の依存性について述べる。この領域はもはや熱反応では成長が不可能で、光反応のみで成長が進んでいる。従って、図2-11に示すように、温度変化に対して比較的フラットな特性を示す[54,55]。ただし厳密には、成長速度は温度の低下に伴い漸増する。この増加傾向は反応ガス圧が高いほど顕著である。基板温度３５０℃以下の領域において、水素の熱脱離は起こらないので、成長に関わる素過程で温度依存性を有するものはジシラン及びその解離種の吸着反応のみである。温度低下に伴う速度上昇は，吸着係数が低温ほど大きくなる

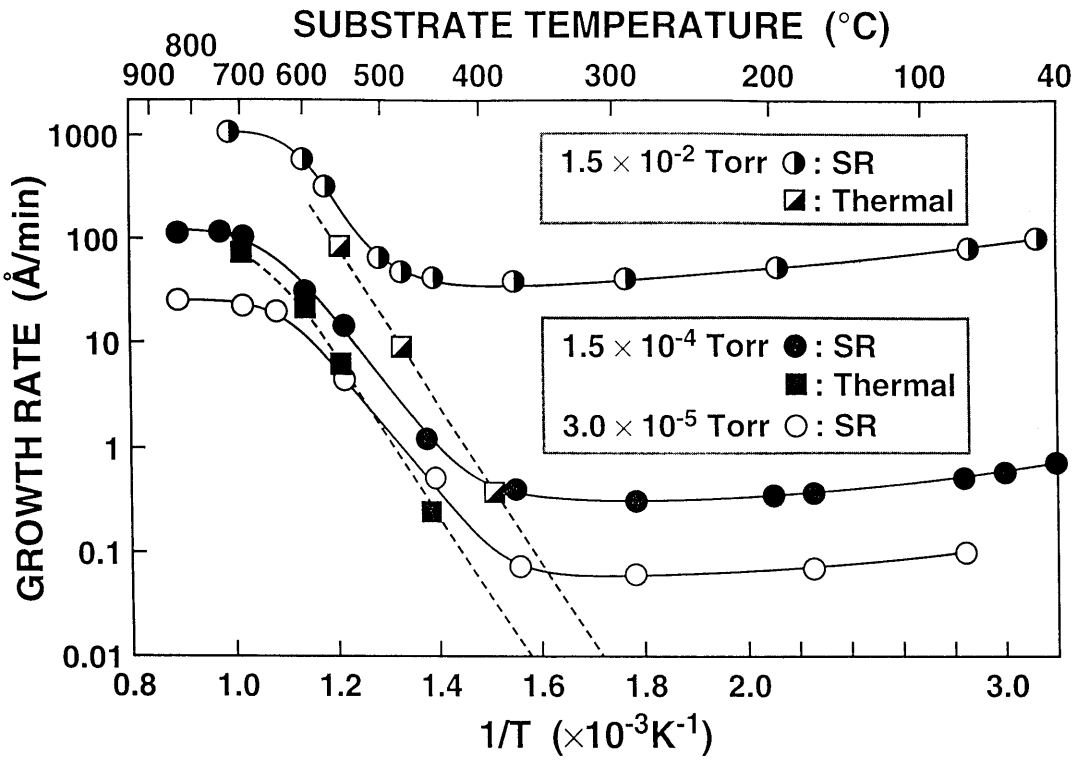


図2-11　成長速度の基板温度依存性
（平均蓄積リング電流：300mA）

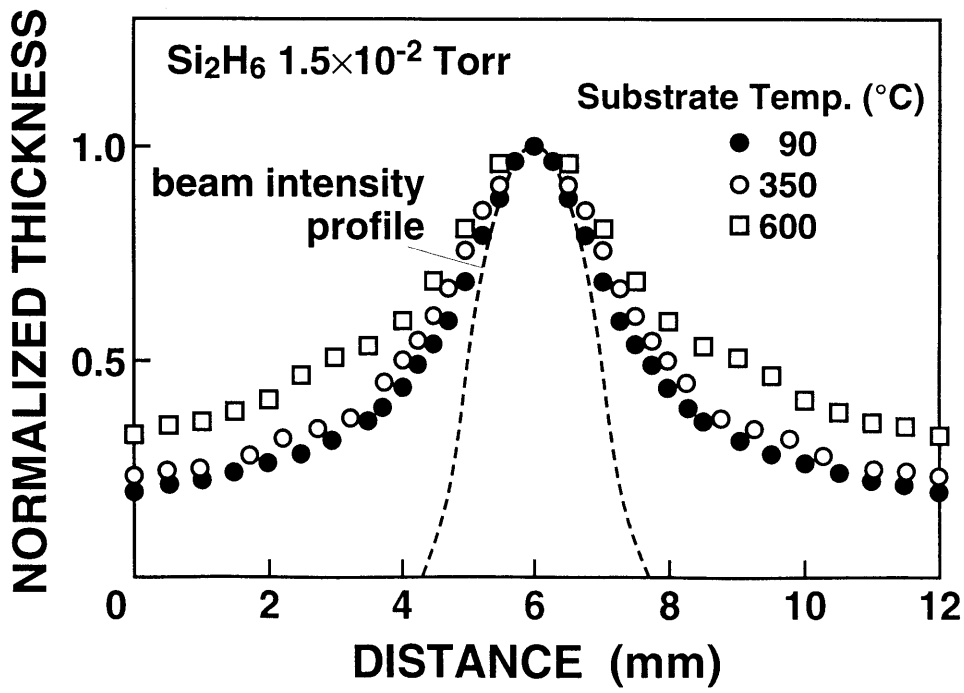


図2-12　成長膜厚の基板面内分布

ためと解釈している。従って、この領域の律速反応はジシラン及びその解離種の吸着反応である。前述したように、この領域の成長速度は光励起のみによる水素脱離の寄与を定量的に示すが、この反応系における反応速度の最大値（７００℃以上）と比較し、約２桁低い値となっている。膜厚制御性の点からみると、
放射光励起成長におけるこの温度領域は極緩やかであるから、熱成長において
$\exp(-E_d/kT)$の形で温度依存性が効いてくるのに比べると、はるかに膜厚制御性は高いと言える。

以下の項では、放射光励起成長の具体的な反応機構について考える。

2.4.3　気相励起反応と表面励起反応

図2-12は、反応ガス圧1.5×10^{-2}Torrの雰囲気下で、放射光を基板に対し垂直方向から照射してエピ成長したSi膜厚の基板面内分布である。基板温度は、９７℃、３５０℃、６００℃である。膜圧分布測定は触針式段差計を用いた。図2-11で示したように、基板温度が９７℃、３５０℃の成長は光によるものであり、６００℃の成長は熱による。波線は放射光の強度分布を示すが、比較すると、膜厚分布が尾を引いており、非照射部にもSi成長が起きていることが分かる。また、非照射部の裾のレベルは熱成長が始まる基板温度(350℃）以上で上昇している。一方、非照射部の裾のレベルは熱成長の寄与を差し引くと、一定の値を持つことが分かった。この値は後述するように温度依存性を持たない。一方、照射部の成長速度は非照射部と比較して顕著に高くなっているが、図2-11で示したように熱成長の始まる温度以下では、基板温度の低下につれ徐々に上昇する。このように放射光励起成長においては非照射部にも成長が見られ、しかもそれぞれの温度依存性が全く異なっている。即ち、照射部と非照射部では反応機構が異なる。照射部においては放射光照射による表面吸着種及び滞在種の光解離と、水素脱離の表面反応が起きるのに対し、非照射部では気相ジシランが光解離し、水素の解離の進んだ生成種がそのまま基板に降り積もって成長が進むと考えられる。このように、照射部と非照射部のSi成長様式を特徴付ける反応機構を大まかに分けると、表面励起反応と気相励起反応に分けら

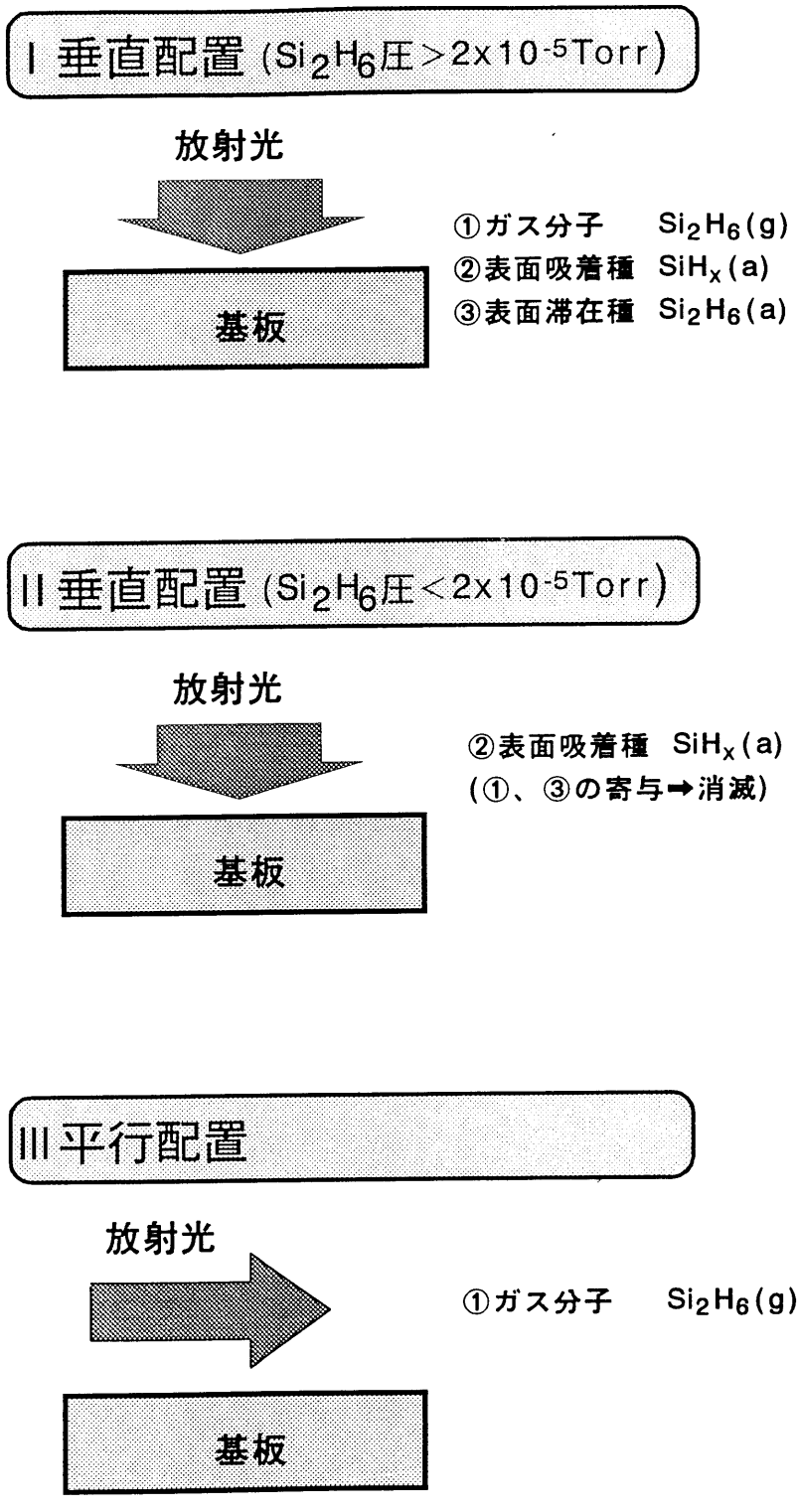


図2-13　気相励起と表面励起の分離

れる。

さて、放射光励起成長の反応機構をさらに掘り下げて解明するためには、気相励起反応と表面励起反応が混在する反応系からそれぞれを分離し、それぞれ成長速度に対する寄与を定量的に把握する必要がある。その方法の一つとして、図2-13に示すように、放射光照射の方向と基板の幾何学的配置を垂直配置と平行配置の両方にとり、前者の各成長条件における成長速度と後者の成長速度の差分を求める方法がある。垂直配置は基板の垂直方向から放射光が入射する配置であり、平行配置は基板と放射光が平行で放射光が基板に当たらない配置である。垂直配置の場合は、照射部を中心として非照射部にもSi膜が堆積するが、平行配置の場合は、放射光の光路に沿って帯状のSi膜が堆積する。垂直配置ではジシラン分子（$Si_2H_6(g)$）、ジシラン分子が表面に弱く捕捉された表面滞在種[20]（$Si_2H_6(a)$；図2－1,(1)

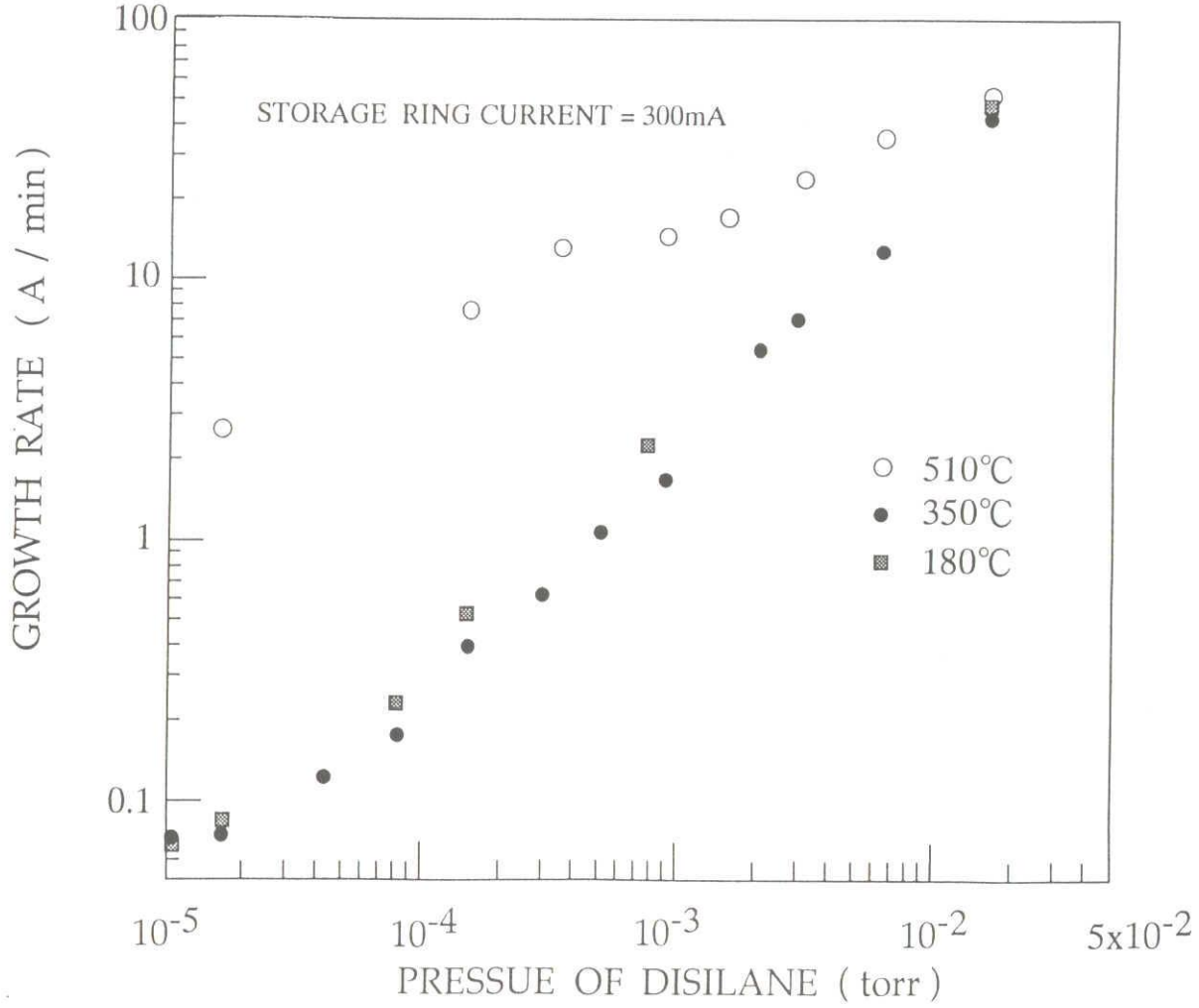


図2-14　成長速度のジシラン圧力依存性

式）、ジシランが解離吸着した表面吸着種　（$SiH_x(a)$）、さらには、Si基板の全てが励起される。ところが、平行配置で励起されるのは、気相分子（ジシラン(g)）のみである。一方、反応ガス圧を一定以下にすると、$SiH_x(a)$のみが励起される。図2-14は垂直配置における成長速度の圧力依存性を示したものである。熱成長の起こらない350℃以下の基板温度においては、ほぼガス圧に対して成長速度は比例するがガス圧が3×10^{-5} Torr以下では、成長速度は漸近的に一定値（0.07 Å/ min）に収束している。これはガス圧が低くなって、$Si_2H_6(a)$と$Si_2H_6(g)$の励起の寄与が小さくなることによって現れる、圧力に関係なく進行する反応素過程を意味している。即ち、表面は常に$SiHx(a)$で被覆されていて、$SiH_x(a)$からの水素の光刺激脱離だけで成長が進行する。このことは、ジシランの飽和吸着と光刺激脱離を繰り返す原子層成長の別の実験において、成長速度が0.08 Å/ minであり、ほぼ両者が一致することからも裏付けられる[56]。一方、ガス圧に比例する部分は、Si_2H_6（g）と,$Si_2H_6(a)$の光励起に由来する成長である。

以上のように、I)垂直配置、圧力2×10^{-5} Torr、II)垂直配置、圧力$<2\times10^{-5}$ Torr、III)平行配置の3つの配置における反応速度の差分を求めることにより、気相分子、表面滞在種、表面吸着種の光励起反応による反応速度へのそれぞれの寄与を定量的に求めることができる。

2.4.4　放射光励起成長の反応機構

本節では上述のように表面励起反応と気相励起反応を分離して、各々の成長速度に対する寄与を定量的に求め、これに基づき放射光励起成長の機構を推定する。図2-15、a～dは、1.5×10^{-4}Torrのジシラン雰囲気下で、垂直配置で成長したSiエピ膜の面内の膜厚分布を各基板温度毎に示したものである。図2-15、aの波線は、規格化した放射光の強度分布を示すが、比較すると、図2-12と同様に、非照射部にも成長が見られる。a～cは、熱成長が起こらない温度での膜圧分布を示すが、非照射部は温度依存性を持たないことがわかる。ただし、熱成長が充分起こっている600℃では非照射部のレベルが上昇している。即ち、非照射部の成長は、光励

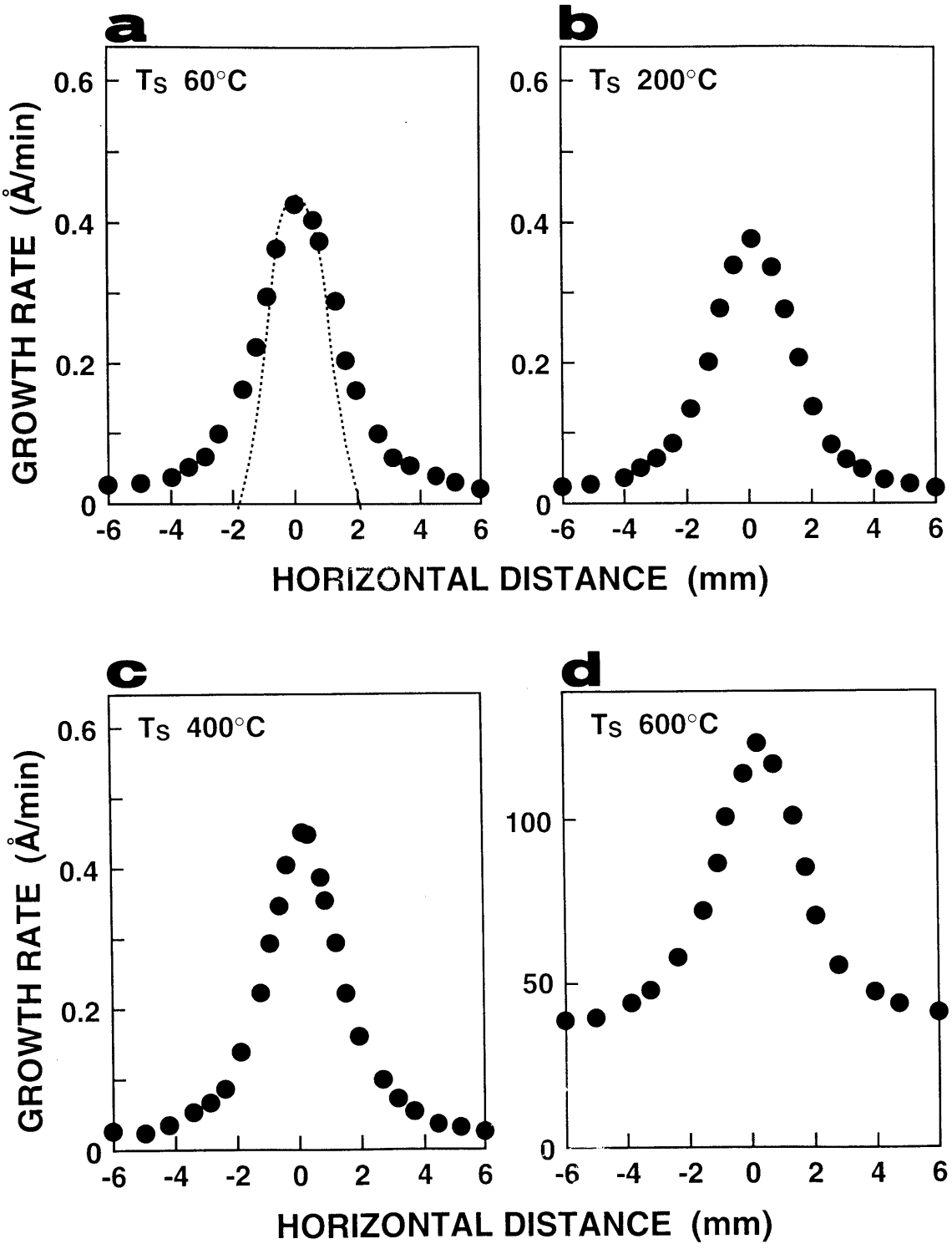


図2-15　成長速度の基板面内分布の温度依存性
a：60℃　b：200℃　c：400℃　d：600℃

起によるものである。一方、照射部は温度依存性を示している。この状況をより一層明確にするために、平行配置の実験を試み、垂直配置の場合と比較した。図2-16

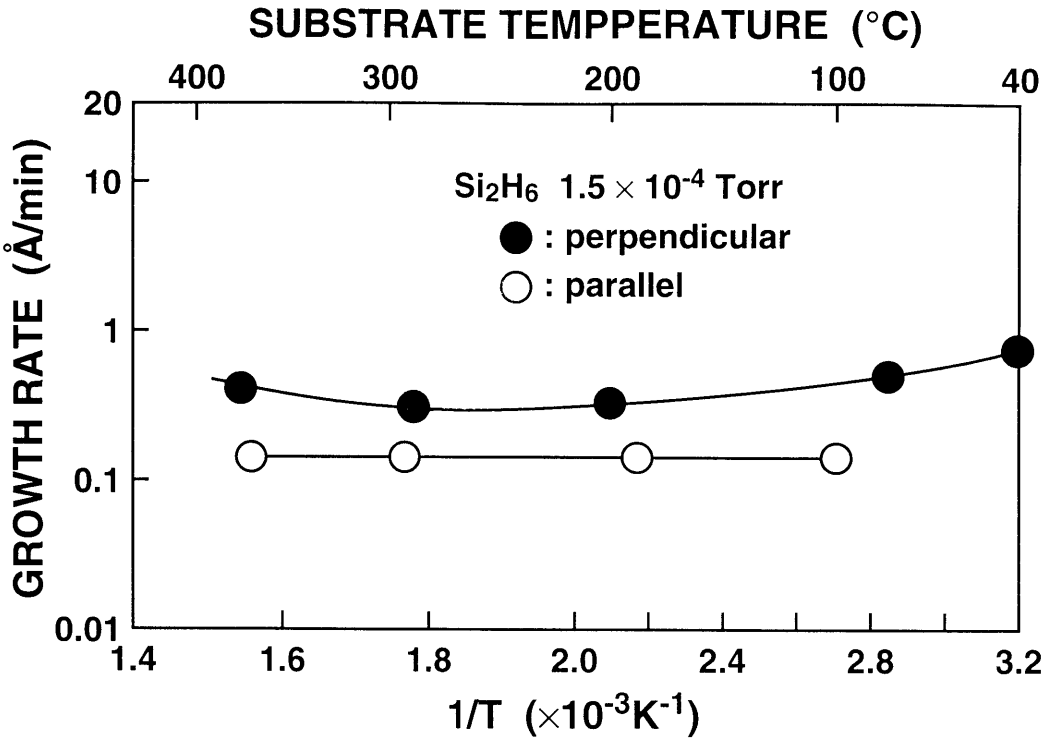


図2-16　平行配置と垂直配置における成長速度の温度依存性
●：垂直配置　○：平行配置

は、平行配置と垂直配置の成長速度の４００℃以下における基板温度依存性である。垂直配置の場合は照射部の中心、平行配置の場合は帯状の成長領域の中心における速度をプロットしている。垂直配置の照射部では温度依存性を示している一方、平行配置では全く温度依存性を示していない。また、図2-17　a～dは、基板温度６０℃において、垂直入射で成長したSiエピ膜の面内の膜厚分布を各ジシラン圧力毎に示したものである。図2-15　a～cで変化しなかった非照射部のレベルが、圧力と共に変化しているのが分かる。このレベルは圧力に対して一次の依存性を有し、図2－１５で述べたように、3X10-5 Torr以下で殆ど０となる　(図2-17　d)。図中の実線（図2-17　a～c）は、基板上の活性種の密度分布を理論的に求めることによって、気相反応による堆積速度分布を見積もったものである。ジシランの圧力が1.5x10-4Torr以下になると、ジシラン分子の平均自由行程は100cm以上となり，気相中で生成したラジカルやイオン等の活性種は他の活性種やガス分子

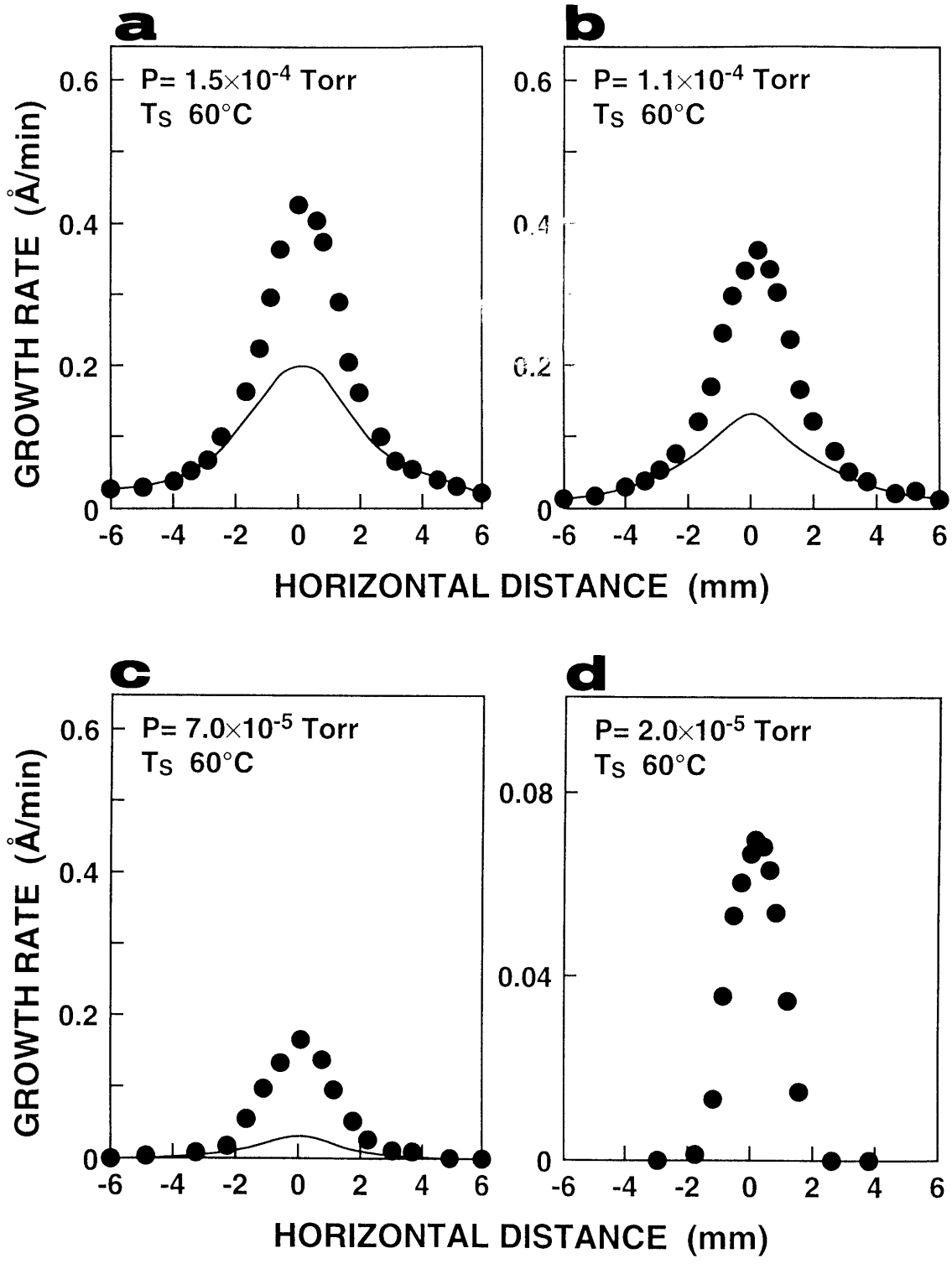


図2-17　成長速度の基板面内分布の圧力依存性

a : 1.5×10^{-4} Torr　b : 1.1×10^{-4} Torr

c : 7.0×10^{-5} Torr　d : 2.0×10^{-5} Torr

と衝突することなく基板に到達する。この計算はビーム光路中で生成した活性種が他の分子や活性種と衝突せずに基板に到達し、そこで反応するという仮定に基づいている。なお、熱成長は無視している。図2-18に示すように、半径w_oの放射光

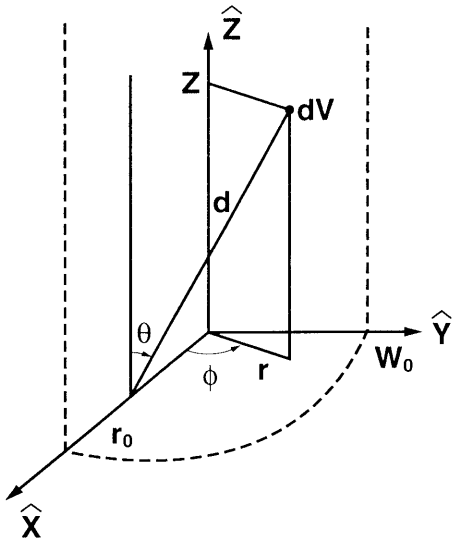


図2-18　気相励起反応による成長速度算出のための座標

ビームをSi基板に照射した場合に、光路中で生成したラジカル、イオンが基板r_oの位置に到達する割合　$A_g(r_o,w_o)$　を計算し、基板上に吸着した活性種の密度分布$n_f(r_o,w_o)$ を求めた[57]。$A_g(r_o,w_o)$, $n_f(r_o,w_o)$は以下の式で表せる。

$$A_g(r_o,w_o) = 1/4\,\pi \int (dV_\rho)\cos\theta/\gamma 2\exp(-\gamma/L)$$

$$n_f(r_o,w_o) = 6.02\mathrm{x}1023/760/22400m/(0.051(M/T)1/2)\cdot A_g(r_o,w_o)$$

ここで　L:光路長、V_ρ:(r, θ, z)における単位体積、時間当たりのイオンの生成率
M：解離分子の分子量、 m：解離分子の質量、 T：解離分子の温度である。図2-17 a～c　までの実線は、実際に実験と同一の圧力で計算したSi膜厚の面内分布を示す。非照射部の分布とほぼ一致しており、気相中で生成した活性種が、基板に到達して成長するという気相励起反応モデルによって、非照射部の成長が起こることを

示唆している。ここで、実測と計算結果はピーク値に差が見られる。この差が表面滞在種と表面吸着種の寄与に対応する。圧力1.5x10^{-4}Torrにおいては、ガス分子の寄与は表面滞在種と表面吸着種の寄与とほぼ同等である（図2-17ａ）。しかし、ジシラン圧力が低下するにつれて、ガス分子とそれと動的平衡状態にある表面滞在種は減少し、図2-14に示すように、3x10^{-5}Torr以下ではこれらの寄与は消失する。図2-17、ｄはガス分子と表面滞在種の反応速度に対する寄与が消失し、表面吸着種の寄与のみを示している。表面吸着種の光励起反応は、ジシランの自己停止飽和吸着と、吸着分子からの水素の光刺激脱離のみで成長が進む。従って、図2-14の2x10^{-5}Torr以下の測定点が示すように、水素の熱脱離が起こる温度以下では、温度と圧力に依存しない。図2-17、a～cの各ピークと気相励起反応のモデル計算によるピークの差分が、表面滞在種と表面吸着種の成長速度の寄与であるが、この差分から、さらに図2-17、ｄの表面吸着種の寄与を差し引くことによって、ジシラン分子が表面に弱く捕捉された表面滞在種:Si_2H_6(a)の寄与を、定量的に分離することができる。表面滞在種の寄与は、ジシラン圧力が1x10^{-4}Torr以上になると、表面吸着種の寄与と比較し、より大きくなる。以上の方法により、気相励起反応モデルと各ジシラン圧力のガス分子:(Si_2H_6(g))、表面滞在種:Si_2H_6(a)、および表面吸着種:(SiH_x(a))の全ての成長速度に関わる反応種の寄与を、定量的に見積もることができた。

成長の反応機構についてもう少し掘り下げたい。まず垂直配置の成長機構についてもう一度考える。垂直配置では、ガス分子、表面滞在種、表面吸着種と全ての反応種を励起する配置であるが、成長速度は図2-17に示すように温度依存性を有する。300℃以上の緩やかな増大は、水素の熱脱離によるものであるが、300℃以下でも、基板温度が低下するにつれて成長速度は緩やかに増大している。しかも、図2-11が一部示すように、この増大量はジシラン圧力にほぼ比例して増大し、表面での解離吸着過程によらないことを示している。図2-14、2-16で示すように、ガス分子と表面吸着種の励起は温度依存性を持たない。従って、300℃以下の成長速度の増大は、表面滞在種によるものである。表面におけるジシラン分子の捕捉が負の活性化エネルギーを持つことがこれを裏付けている。さて、表面滞在種:Si_2H_6(a)が、表面近傍で放射光励起されると、SiHxの解離生成物ができることが予想される。このSiHxの解離生成物は、やはり表面近傍に滞在し、一種の凝集層を形成して

いるものと考えている。表面滞在種の寄与は、ジシラン圧力が高くなるほど顕著になるが、その理由として、圧力が高くなるほど凝集層の密度が高まり、光解離および、それと平行して起こる水素脱離の量子収率が実効的に増すことがあげられる。従って、表面吸着種による成長のように、表面の１ＭＬ以内の解離吸着層から薄皮をはぐように水素が脱離する場合と異なり、凝集層の状態でジシラン分子が連鎖的に解離しながら水素が大量に抜けるので、反応速度は表面吸着種による成長より高くなる。そして基板温度が低下するとSi_2H_6(a)の表面滞在時間が増大し[58、59]、実効的に表面近傍に存在するSi_2H_6(a)の量が増すことになり、成長速度も増大すると解釈できる。一方基板温度が350℃以上になると、熱成長が開始するので、温度の増大と共に成長速度は急激に増大する。しかし、この増大の様子は、図2-11に示すように、熱成長のみの場合より数倍大きい。この理由として、放射光照射した場合に光分解によってできた（SiHx）凝集層の厚みが、熱成長の場合の単純に分子が表面で解離吸着してできた１ＭＬ以下のSiHx(a)よりも厚いためと考えられる。さらにこの温度領域の活性化エネルギーが熱成長と比較して低いことから、電子的な励起の寄与も考えなくてはならない。即ち、光励起により（SiHx)凝集層中の水素の電子状態が何らかの中間励起状態を経由して脱離ポテンシャルの低い状態に移り、単純な熱脱離の場合と比較し、脱離し易くなっていると考えられる。さて、ここで、エピタキシャル膜中の水素含有量に関して、放射光励起成長とプラズマ-CVDを比較してみる。放射光励起成長においても、放射光の光路に沿って発光が観察されるように、プラズマは生成されているが、従来のプラズマＣＶＤとの大きな違いは、Si^+やSiH^+等の水素の解離の進んだ種が主に生成することと、光励起によって、水素の電子状態が何らかの中間励起状態を経由して脱離ポテンシャルの低い状態に移ると考えられるために、脱離し易くなることである。もちろん水素の光刺激脱離も起こり、これを促進している。これに対し、プラズマ- CVDでは、SiH_3^+(g)や、$Si_2H_5^+$(g)のような、分解があまり進んでいない反応種が生成することが知られている[60]。従って放射光励起成長はプラズマ- CVDと比較して、Ｈの含有量が少ない膜が形成される。既に窒化膜の放射光励起CVDにおいては、このことが、実験的に立証されている[61]。

次に、平行配置の成長機構について考える。反応としては、ガス励起で生じた反応種だけで、Ｓｉ堆積が生じる場合であり、熱成長の寄与を除くと、成長速度は基板

温度に依らない。この理由としては、反応種のうちSiH+(a)のような水素原子の少ないものにより、表面のSiH_x(a)から水素原子が引き抜かれ、活性な未結合手が現れたり、Si+(g)のような、水素原子のない反応種が表面に直接吸着することによる、非振動励起的な過程が成長を進めるためと考えられる。図2-17で、気相励起反応モデルが、実測と良い一致を示したことから、少なくともジシラン圧力が1.5x10^{-4}Torr以下では、水素原子を引き抜く活性種は、基板に到達するまでに他の活性種に衝突することなく、直接基板表面のSiH_x(a)から水素原子を引き抜くものと考えられる。Si+(g)は、基板に触れると速やかに中性化され、確立はほぼ1で直接吸着する。平行配置の成長は、固体ソースのMBEに一部成長機構が似ているが、結晶品質で比較するとやや劣る。これは水素引き抜きが充分でなく、一部エピタキシャル膜中に混入するためである。

以上、放射光励起成長の反応機構について述べたが、これと関連して言及すべき事柄として、基板に対する光照射によって生成される2次電子の成長に対する寄与である。放射光は、硬X線～真空紫外の領域の強い強度スペクトルを持っているため、基板に照射されると光電子、オージェ電子等の2次電子を生成する。電子の分布は基板近傍に限られているが、ジシランと衝突することによりこれを解離するため、結果的に成長が起こる可能性がある。この寄与が実際に存在するか調べた。図2-19はSi基板からの真空紫外光の反射率の入射角依存性を示したものである。入射角が70°を越えると、ジシランの内殻励起光の成分が反射光として現れてくる。この結果、入射光の内殻励起光の成分と、反射光の内殻励起光成分が干渉しあい、内殻励起光の強い定在波が基板に生じる。内殻励起光の成分は、ジシランを激しく解離するため、次節で述べるようにSi成長に及ぼす寄与は顕著である。もし本研究の実験系におけるSi成長に対して光励起による寄与が優位であれば、この定在波が生ずるのに応じて、気相ジシランが強く励起され、成長速度が上昇することが予想される。一方、Si成長が2次電子によるものであれば、2次電子のエネルギー分布は入射角によって変化しないため、成長速度は全く変化しないはずである。図2-20に基板温度330℃、ジシラン1.5X10^{-4}Torrと3x10^{-5}Torrにおける成長速度の入射角依存性を示す。内殻励起光の反射光成分が強くなる70°以上の入射角で成長速度が増加しているのが観察された。80°で減少しているのは、入射角が大きくなると急激に単位面積当たりの照射強度が減少するためである。この結果は

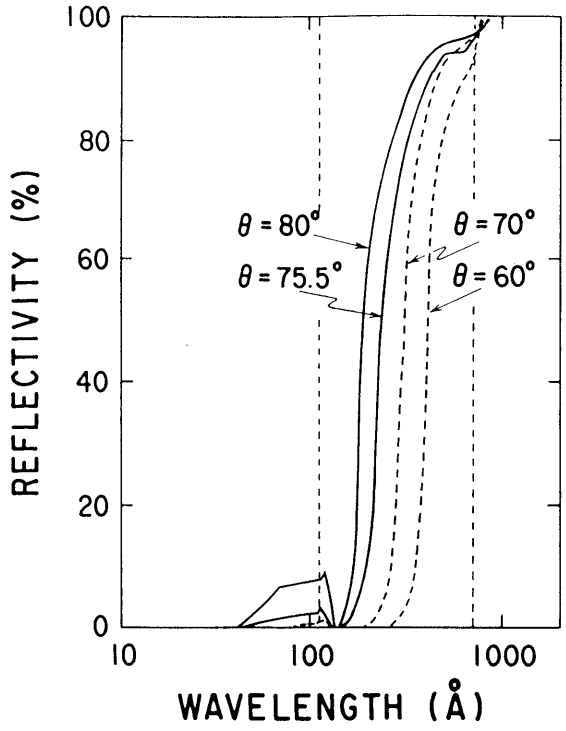


図2-19　Si基板表面での真空紫外光の反射率の波長依存性

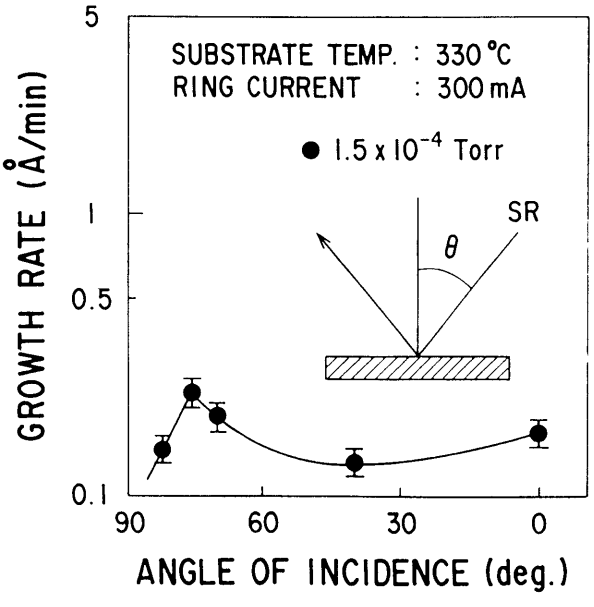


図2-20　成長速度の放射光入射角依存性

表面吸着種

A 解離吸着

$Si_2H_6(g) \Leftrightarrow Si_2H_6(a)$

$Si_2H_6(a) + 2_ \rightarrow 2SiH_3(a)$

$SiH_3(a) + _ \rightarrow SiH_2(a) + H(a)$

$SiH_2(a) + _ \rightarrow SiH(a) + H(a)$

B 表面吸着水素の光刺激脱離

$SiH_x(a) + h\nu \rightarrow SiH_{x-1}(a) + H^+(g)$

表面滞在種

A 動的平衡状態

$Si_2H_6(g) \Leftrightarrow Si_2H_6(a)$

B 光解離・水素脱離

$Si_2H_6(a) + h\nu \rightarrow (SiH_x(a))n + mH^+(g)$

ガス分子

＊光解離

$Si_2H_6(a) + h\nu \rightarrow SiH_X(g)\ (x=0\sim3) + nH^+(g)$

$Si^+(g) \rightarrow Si(a)$

＊引き抜き

$SiH_2(a) + SiH_2^+ \rightarrow SiH_4^+ + _$

$SiH(a) + SiH_3^+ \rightarrow SiH_4^+ + _$

図2-21　放射光励起成長における表面吸着種、表面滞在種
ガス分子の関わる主要な反応

光によるジシラン励起が成長に対して支配的であることを直接的に示す証拠である。このように、２次電子による影響は優位ではないことが予想され、放射光励起成長におけるＳｉ成長が、光励起によるものであることがいえる[62、63]。

以上放射光励起成長の反応機構を考察した。結果を図2-21にまとめる。

2.4.5　放射光励起成長における反応量子収率の波長帯域依存性：内殻励起効果

これまで放射光励起成長の反応機構について述べてきたが、応用の観点からは波長選択による反応経路の選択や励起対象分子の特定の結合の選択的切断が可能となれば、成長以外にエッチングも可能になるなど、対象とする加工機能の多様化が期待できる。また、反応速度制御や反応が起こる基板の選択など、反応の制御性が飛躍的に向上することが期待される。このような波長選択による反応制御を実現するためにはまず、反応量子収率の波長依存性を明らかにする必要がある。また、各波長領域毎に如何なる素過程が存在しているかも詳細に調べる必要もあり、今後の基礎的データの積み重ねが重要である。さて、放射光励起反応の反応収率の波長依存性に関しては、筆者らがSiO_2の光刺激蒸発反応で試みたのみで他に例がなかった[65]。これは、堆積、エッチングなど、光化学反応の結果として起きる現象が測定可能なレベルまで反応速度が高められる高強度の分光光が得にくいためであった。

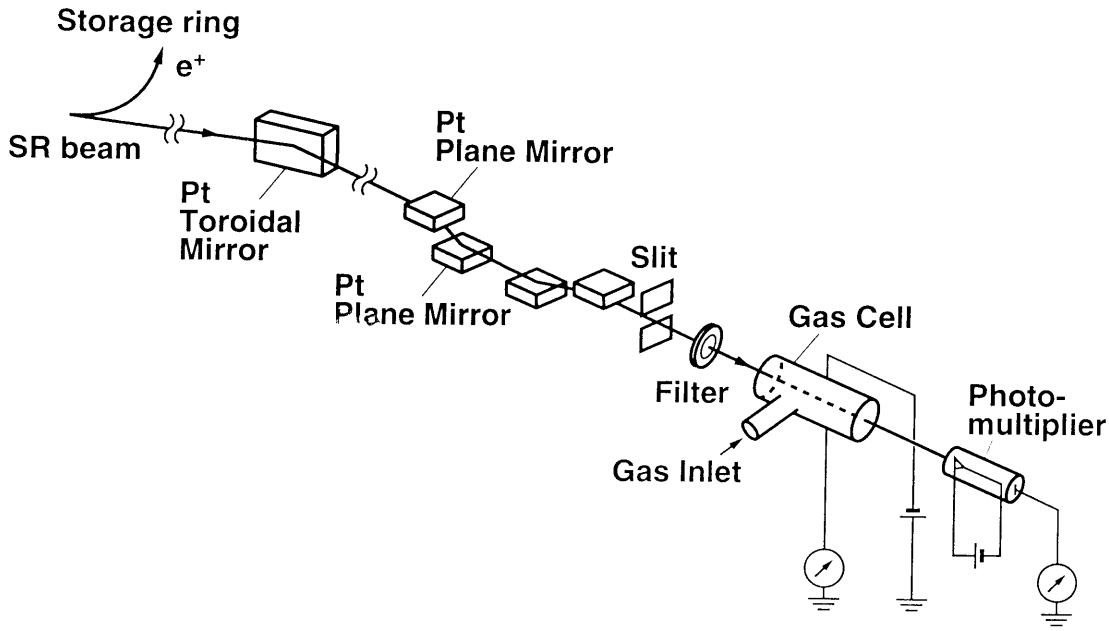
さて4.3.1節で述べたように、光解離によって解離の進んだイオン種が得られるのが放射光励起の特長の一つである。特に前節で述べたように、気相イオン種の生成は、直接、非照射部で見られた気相励起反応による寄与となる。気相励起反応の寄与はジシラン圧力1.5×10^{-4}Torr以上では半分以上（図2-18　ａ）となるために、圧力の高い領域では解離の進んだイオン種の生成がSiエピ成長の成長速度に寄与する可能性がある。即ち、水素脱離が律速となる温度領域では、解離の進んだイオン種が表面吸着すると、表面を終端する水素の絶対量が少ないために水素の表面被覆率も低くなる。従って、次なるSiH_xの解離吸着も早まり、結果として薄膜の成長速度が増大することが予想される。従ってジシランを励起する放射光が、内殻電子励起光である場合と価電子励起光である場合とでは、前者がより解離の進んだイオ

ンを生成するために、前者の成長速度がより大きくなることも予想できる。本節では、放射光励起成長における成長速度の反応量子効率の波長依存性を明かにすることを試みた。

本研究では光強度を得ることを最優先し、白色光を内殻電子励起領域と価電子励起領域の２つのスペクトルに大まかに分け、それぞれの波長帯域における反応収率を求め、内殻電子励起の成長速度に対する寄与を求めた。放射光から所定の帯域のスペクトルを選択する方法には、ミラーの反射特性を用いる方法、分光器を用いる方法、ｱﾝｼﾞｭﾚｰﾀｰ等の挿入型光源を用いる方法が一般的であるが、内殻電子励起領域から価電子励起領域までの広いエネルギー領域にわたって、一定の帯域幅を持ち且つ高強度のスペクトルを得る簡便な方法は無い。そこで、図2-22　ａに示すように薄膜フィルタを用い、白色放射光から一定のエネルギー帯域幅の光を得る方法を試みた。Ｃ薄膜の透過光により、シランの内殻励起光が得られる。一方、Ａｌ，Ｉｎ薄膜により、価電子励起光が得られる。但し、薄膜フィルタは放射光のような高強度光に対して損傷しやすいという問題点がある。まずＣ、Ａｌ，Ｎｉ，Ａｕ薄膜（厚さ1000Å）について放射光の照射試験を行った。Ｃ薄膜以外の薄膜は照射直後に溶解、蒸発した。Ｃ薄膜のみ放射光に対する耐性は強く、１３時間照射後の光強度変動も2.5％と少なく、透過率も充分高いため、実験に使用可能であることが判った。一方、Ｉｎフィルタは、実用的な透過率を得るためには1000Å以下に薄層化しなければならず、現状では製作が困難である。従って、内殻励起以下のエネルギーのスペクトルは、Ａｌ（3at％Si含有）薄膜を用いた。但し、Ａｌ薄膜は照射によって損傷しやすいため、図2-23ａに示すように、４枚のＰｔミラー（１０度入射：２枚、２.１度入射：２枚）によって短波長カットし、総フォトン数を減らして用いた。図2-23に、Ｃ薄膜及びＡｌ薄膜＋Ｐｔミラーを用いて得られた実際の放射光スペクトルを示す。

放射光励起成長の反応量子収率を正確に求めるためには、各帯域光の実際のフォトン数を正確に測定する必要がある。放射光は標準光源としても用いられ、蓄積リングから直に発生するビームのフォトン数は正確に算出することができるが、集光や分光などに用いられる各種光学素子の損失によって実際得られる光は理論値よりも低いためである。通常は、Ａｕなどの金属表面からの２次電子放出に伴う正電荷の生成量を測定する方法が用いられているが、この方法は、金属表面が雰囲気中のガ

a)



b)

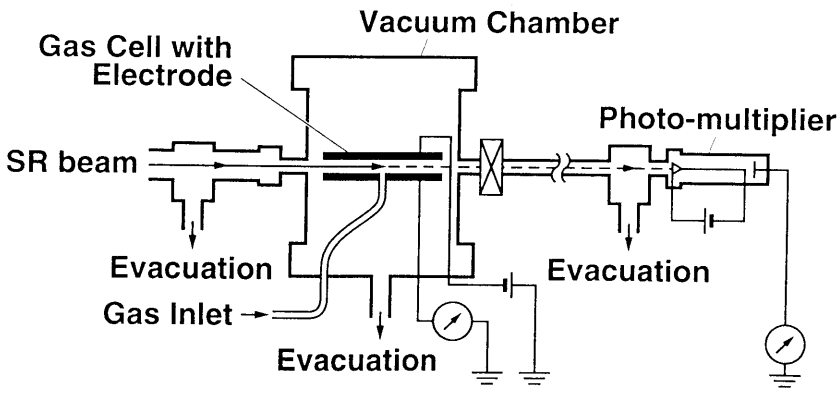


図2-22　a）反応量子効率の波長依存性測定系
b）フォトン数の絶対値測定系

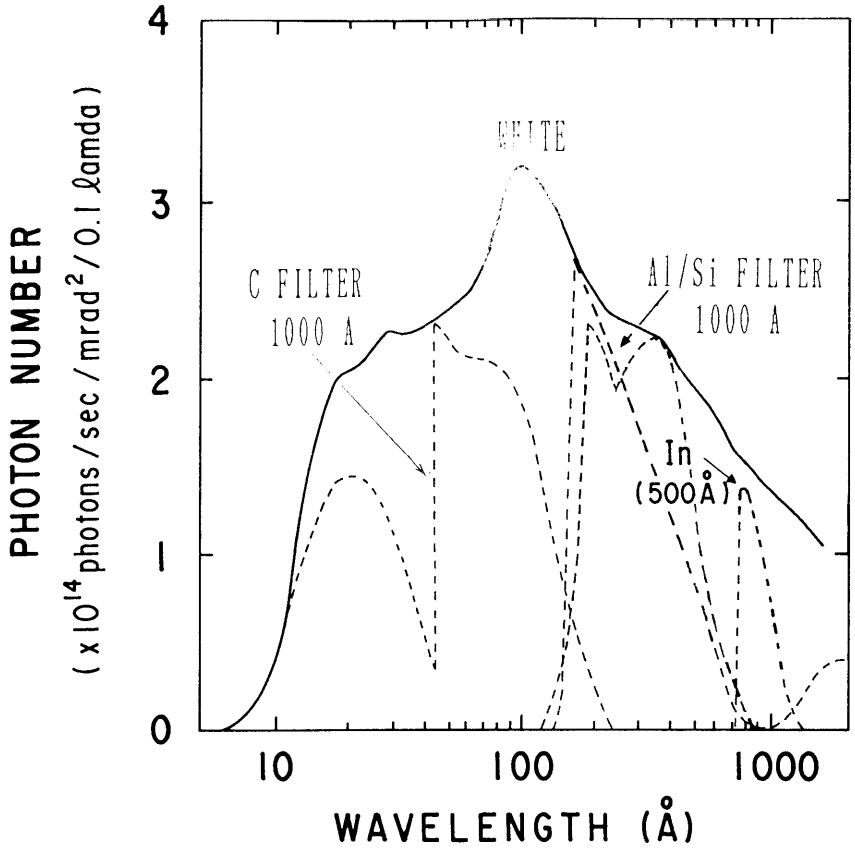


図2-23　金属薄膜フィルターによって帯域幅選択された放射光スペクトル

ス吸着や光照射に伴う汚染等によって変化しやすいことと、２次電子放出効率の内殻から価電子励起領域にわたる一貫したデータが欠落しているとの２つの理由で、精度の点でやや問題がある。現在最も精度の高い測定方法と考えられているものとして、希ガスの光イオン化電流を測定する方法がある。希ガスの光イオン化断面積は、多価イオン化断面積まで含めた正確なデータが得られているので[64]、光イオン化電流から総フォトン数の換算が精度良く得られる。総フォトン数は、以下の関係式から得られる。

$$i = I_0 \int e \cdot I(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot n(L) \cdot L \cdot dL d\lambda$$

ここで、I_0：総フォトン数、e：電子の電荷、$I(\lambda)$：波長λにおける相対強度
$\sigma(\lambda)$：光イオン化断面積、$n(L)$：ガス分子密度、L：光路長、
i：光イオン化電流である。

なお、一般に、放射光の実際の相対強度は、Schwingerの式より導出される理論値に良く一致するため、I(λ)はSchwingerの式[65]から求めた。作製した、光イオン化セルの概略図を図2-23bに示す。セルにはXeを導入し、放射光を透過させる。この際セル中の電極に電圧を印加し得られる光イオン化電流を電流計で測定した。このようにして得られた毎秒当たりのフォトン数（蓄積リング電流１００ｍＡ）を表2－４に示す。

【表2－４】　ＢＬ１Ｃ放射光のフォトン数実測値

フィルタ	フォトン数（個／100mA／sec）
白色放射光（フィルタなし）	2.3×10^{16}
Ｃ薄膜透過光	1.1×10^{16}
Ａｌ薄膜＋Ｐｔミラー（４枚）	8.4×10^{14}

反応量子収率は、以上の薄膜フィルタ透過光を光励起源としてSi薄膜の成長をさせ、堆積した総Si原子数を表2－４で得られたフォトン数で除して求めた。成長基板温度は３００℃であり、この温度では、熱によるSi成長は起こらない。また、ジシラン圧力は1.5×10^{-2}Torrである。堆積した総Si原子数は、堆積薄膜の膜厚の基板面内分布を測定し、薄膜の体積を求めることによって算出した。堆積した薄膜はラマン散乱測定から単結晶Siであることがわかった。また。不純物（Ｃ，Ｈ，Ｏ）濃度はSiＭＳによって測定し、これらの総量がSi総量の0.7％以下であることがわかった。従って、Si原子数の算出に用いた密度の値は純単結晶Siの値（2.33g／cm3）を用いても大きく異ならない。このようにして得た反応量子収率の各エネルギー帯域毎のデータを表2－５に示す。

【表2－5】　各エネルギー帯域毎の反応量子収率（ジシラン圧：1.5x10^{-2}Torr）

エネルギー帯域（半値幅）		*反応量子収率(atom/photon)*
6～2．5ｋｅＶ	白色光	1.9 x10^{-3}
60～2．5ｋｅＶ	Ｃフィルタ透過光	2.0 x10^{-3}
20～85ｅＶ	Alフィルタ透過光	7 x10^{-4}

以上のようにして求めた各帯域における反応量子収率の値を比較すると、内殻電子励起光（②）を用いた量子効率が最も高く、価電子励起領域における値の約3倍もの値を持つ。このように、放射光励起成長においては、2.3.1節で予想したように成長速度が顕著な波長帯域依存性を持つことが分かった[63]。このように内殻電子励起による解離の進んだイオン種の生成が量子収率の増大に大きく寄与すると考えられる。応用的観点からは、最も効率良く放射光励起成長を行うには、内殻電子励起光のみの光源を用いる必要があり、コスト的に問題があるがアンジュレーターの使用が現状での最良の選択である。

2.5　エピタキシャル成長温度の下限

2.5.1 放射光照射による結晶性の向上

放射光励起成長によるSi系薄膜は、解離の進んだイオン種の生成と放射光による水素の刺激脱離による成長で得られるため、膜中のHの含有量が少ない[61]。Hの含有量が少ないことは堆積膜がアモルファスになるのを防ぐのに何らかの影響を与えていると考えられる。即ち、薄膜が結晶になるかならないかは、水素原子の脱

離と反応種の供給速度と、結晶化を促進するSiの拡散度のバランスによって決定されるが、水素原子の光励起による脱離が反応種の供給速度と比較して優勢な状況が作り出され、結果的に、結晶成長が促進されることが期待できる。さて、エピタキシャル成長の際の結晶構造劣化要因としては次の3点が挙げられる。以下放射光励起成長の場合如何にしてこれらの要因が解決できるかに焦点を当ててみたい。

①薄膜成長の際の不十分な水素脱離。薄膜中に水素原子が蓄積すると、ある成長条件のもとではa-Si:Hにアモルファス化する。

②不純物の混入。

③原子の表面拡散が低減することによって誘起される薄膜表面の粗面化。

通常の超高真空装置（到達圧力10^{-9} ～10^{-10} Torr）を用いた場合、基板温度を下げるに従って、上記効果が1、2、3の順で結晶化を妨げる要因として効いてくる。①の効果は、本研究の放射光励起成長やプラズマCVDのような水素の熱脱離温度以下で成長を行う場合に問題となる。もちろん、固体ソースによるMBEの場合や水素の熱脱離温度以上で行うガスソースMBEの場合は問題にならない。放射光励起成長の場合、結晶／アモルファスの転移温度はガス圧（図2-11）と放射光強度をパラメータとして変わる。この理由を以下に説明する。ジシランの表面滞在種を励起して得られるSi網状構造の厚さがガス圧に比例する一方で、膜中から水素を取り除く効果を持つ光刺激脱離の速度及び水素の引き抜き反応に寄与する気相解離種の生成速度は、放射光強度に比例する。従って、Si表面からの水素の除去は、ガス圧と放射光強度のバランスによって決まる。ガス圧力を増して行くと、あるところで膜質は結晶からアモルファスへと変化するので、ガス量を十分下げれば、①の条件は克服できる。しかし、成長温度を下げていくと今度は②の不純物の影響が効いてくる。不純物としてはCやOなどが主であり、ハイドロカーボン、CO、CO_2、O_2、H_2O等から混入する。蓄積量は温度に関してアレニウス型（$\exp(-E_a/kT)$）の依存性を示すので、低温になるほど真空度の重要性は高まる。このように、従来は結晶構造劣化要因として、①と②の効果が主に議論されていた。真空雰囲気中の不純物が少なく、基板温度が200℃以下になってもエピタキシャル成長するようであれば、最終的に結晶化を阻害する要因である③が重要となる。③は低温において表面の原子拡散が低減するに従って表面が乱雑になり、結晶性が維持できなくなる効果であるが、実験結果（TEM観察）に基き、実証され

たのは、比較的最近のことである[66]。各温度に対するエピタキシャル膜になる限界の膜厚h_{epi}を越えたところでそこからの成長膜はアモルファスとなる。h_{epi}はエピタキシャル成長を続けるのに必要な表面の平滑さが保たれる下限の膜厚であり、アレニウス型の温度依存性を有する。

放射光励起成長では①の条件をクリアするのに、ガスの解離が十分進んで、水素が殆ど結合していないような励起種を優先的に発生させることや、水素引き抜きに寄与するイオン種を多量に生成することが重要である。しかし、水素の熱脱離温度以下では、ある程度の水素原子の混入は避けられない。②の条件は、真空系のベーキングを十分行えば解決できる。①、②で比較すると、結晶成長の低温化という点では、固体ソースのＭＢＥよりも不利である。③の条件は、そもそもＳｉの表面拡散で決定されるh_{epi}は熱力学的な量であるから、放射光を照射しても、表面拡散が促進することはあり得ない。しかし、Smithらの興味深い報告がある。それは、カウフマン型のイオンビームスパッタによるＳｉエピタキシャル成長において、基板温度が120℃以上の領域において、h_{epi}が固体ソースＭＢＥと比較して大きな値が得られるというものである[67]。もちろん運動エネルギーの付加が、表面泳動を促進する結果は得られていないが、彼らは、真空中を基板に向けて飛来するＳｉ分子に運動エネルギーを付加することにより、Ｓｉエピ表面のボイドの形成が抑制され、この結果、統計的な表面粗さが低減し、h_{epi}が増大したと説明している。放射光照射の場合、電子的に固体内部が励起されると、材料によってはホールの局在化が起こり、その結果、点欠陥等の欠陥が導入され、局所的に結合の組み替えが起きる。実際に、ａ-Ｓｉの結晶化の促進効果も報告されている。Ｓｉ結晶はバンドギャップの広い絶縁体などと比較して、ホールの局在は起こりにくい材料であるが、エピタキシャル成長中の表面では一部分極したＳｉ分子の構造が露出しており、そのような部分ではホールの局在が誘起する格子構造の緩和が起こり、ボイドの形成を抑制する可能性がないとは言えない。

本節では気相励起反応と表面励起反応の成長速度に対する寄与がほぼ同等である1.5×10^{-4}Torrのガス圧力条件、および気相励起反応の寄与が無い3×10^{-5}Torrのガス圧力条件においてエピタキシャル成長温度の下限を明かにした。同時に局所的（特に成長最表面）原子組み替えに基づく結晶化促進効果についてその有無を検討した。

図2-24は、ジシラン圧力1.5x10^{-4}Torr、基板温度350℃において放射光励起成長して得たエピタキシャル薄膜の、照射部(a)と非照射部(b)におけるRHEEDパターンである。(a)では1/2次のstreakが見られ、層状成長していることが分かる。一方、非照射部におけるパターンは1/2次のストリークが消え、照射部のパターンと比較するとbackgroundも大きく、結晶性が劣っている。このＲＨＥＥＤパターンの違いは、表面に吸着した水素が照射部のみ脱離するために生じている可能性があるが、水素が熱脱離する５００℃以上に加熱しても変化しないため、その可能性は低い。従って、RHEEDパターンは結晶性の違いに基づくことがわかる。また、図2-25 (a)、(b)に、垂直照射及び平行照射によって得たエピ膜のそれぞれのRHEEDパターンを示す。(a)に1/2次のストリークが現れており、基板照射によって結晶性に差が生じているのがわかる。さらにラマン散乱分光法を用いて照射部／非照射部間の結晶性の違いを調べた。この場合、基板と成長膜のピークを分離するために、基板はＧｅを用いた。図2-26にその結果を示す。（反応ガス圧:1.5x10^{-2} Torr）Ａは照射部におけるSiエピ膜のピークであり、Si単結晶のピークと同じ位置及び半値幅を有し、良質な結晶薄膜が形成されていることを示している。一方Ｂ、Ｃは非照射部におけるピークであり、照射部から離れるほど半値幅が増大している。Si薄膜とＧｅ基板界面の歪の半値幅に与える影響に関しては測定した試料の厚さが300Å以上と厚いため、殆ど無視しうる。従って半値幅の違いは結晶性の違いによるものである。このように放射光照射による何らかの効果によって照射部／非照射部間に結晶性の違いが生ずることが明かとなった。さらにSi基板を用いた場合において、照射部／非照射部間の結晶性の違いがどの基板温度領域で観察されるか調べた。ジシラン圧力は、1.5x10^{-4}Torrである。図2-27に照射部／非照射部間のRHEEDパターンを各基板温度毎に示した。まず通常の熱成長の場合５００℃以下ではエピタキシャル成長しないにも関わらず、放射光励起成長の場合は照射部／非照射部共に３２０℃においてもエピタキシャル成長している。さらに照射部では、６００℃から３４５℃までは２ｘ１パターンを示す（1/2次のstreakあり）のに対し、非照射部では５００℃以下では１ｘ１パターン（1/2次のstreak消滅）である。このように約１５０℃の広範囲にわたって照射部／非照射部間の結晶性に差が見られた。光照射部は非照射部と比較して温度上昇があり、その温度の違いが結晶性の違いを生んでいる可能性もあったが、放射光照射による基板表面温度の上昇

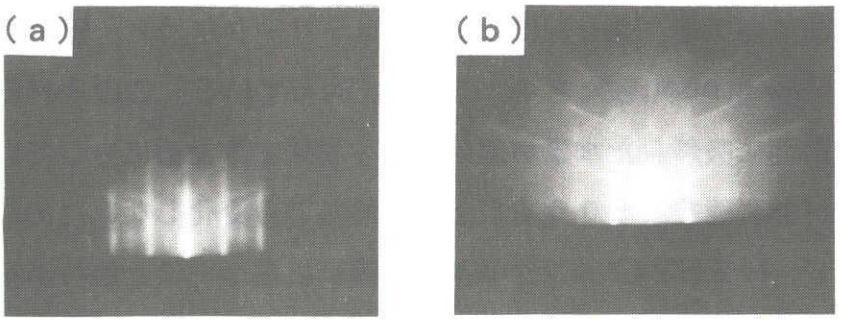


図2-24　成長後の表面の照射部/ 非照射部におけるRHEED像
(a)照射部　(b)非照射部

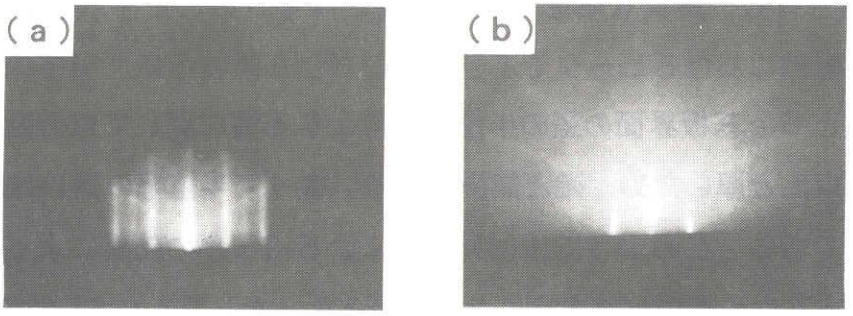


図2-25　垂直配置および平行配置による成長後のRHEED像
(a)垂直配置　(b)平行配置

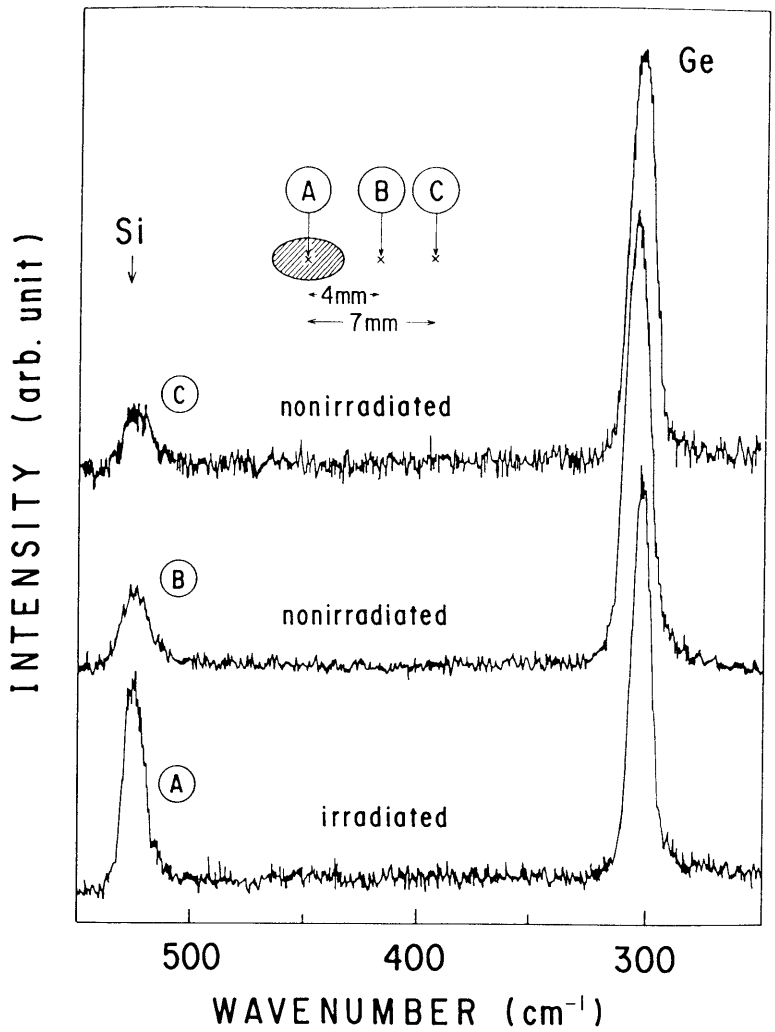


図2-26　照射部/ 非照射部のラマン散乱スペクトル
A ：照射部　　B ：非照射部（照射部中心より4mm）
C ：非照射部（照射部中心より7mm）

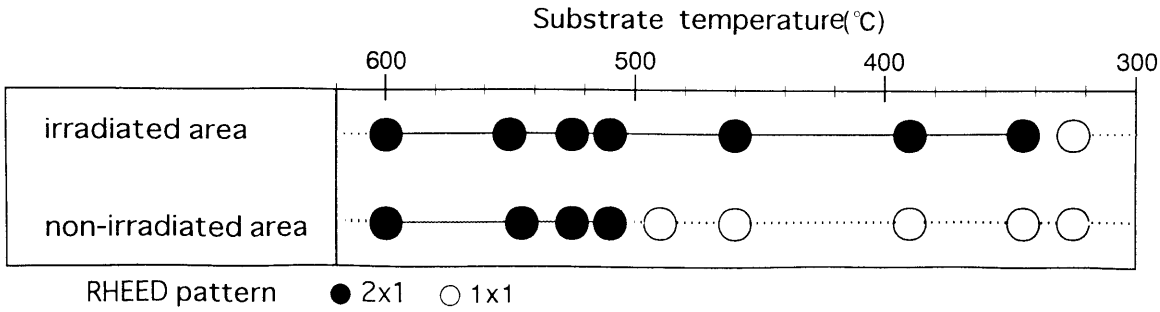


図2-27　成長後のSi表面の照射部/ 非照射部におけるRHEED像の基板温度変化

は、高々３０℃であり、結晶性に差の見られる温度範囲（150℃）よりかなり小さい。従ってこの差は純粋に光励起効果によるものであることを示している。この結晶性の差をもたらす原因として、前述したように、①薄膜成長の際の水素脱離量の差。②不純物の混入量の差。③原子拡散の違いによる薄膜表面の粗面化の差の３つがあげられるが、①、②に関しては光照射部と非照射部の成長膜中に含まれるＨ、Ｃ及びＯ濃度をＳＩＭＳにより測定したところ両者に差はなく、それぞれ5×10^{20}、5×10^{17}および$1\times10^{19}cm^{-3}$程度であることから、水素の脱離量及び不純物の混入量が照射部／非照射部間で異なった結果ではないことが分かった。著者は放射光によって電子的に基板表面が励起されて誘起される表面構造の何らかの緩和状態が、表面粗さの低減に繋がった結果として、照射部の結晶性が向上したものと推定している。

2.5.2　基板温度40℃でのピタキシャル成長

さて、以上のように放射光照射部の結晶性の促進効果が確かめられたが、エピタキシャル成長の特性を把握する上で、どの程度まで低温化が実際に可能であるかは重要な点である。

放射光励起成長の場合、前述したように、エピタキシャル成長とアモルファス成長の転移温度、即ちエピタキシャル成長の下限温度は大まかに言って、ガス圧と放射光強度をパラメータとして変わる。これは表面近傍の(SiH_x) の凝縮層中の厚さがガス圧に比例する一方で、膜中から水素を取り除く速度は放射光強度で決まるからである。放射光強度はそれを発生する蓄積リングの運転条件から大きく増大させることは不可能であるため、エピタキシャル成長の下限温度のパラメータとして実際に用いることができるのはガス圧である。表2-6に、各ジシラン圧力において、表面の再配列構造が2ｘ1および、1ｘ1構造が維持できる、エピタキシャル成長温度のおおよその下限を示す。ここでは、エピタキシャル成長後に表面に残った水素の単原子層膜を、500℃に加熱して除去した後、RHEEDパターンを観察した。

【表2-6】各ジシラン圧力における2ｘ1、1ｘ1成長温度の下限

ジシラン圧力 (Torr)	2x1成長の下限(℃)	1x1成長の下限(℃)
$1.5x10^{-2}$	460	180
$1.5x10^{-4}$	410	＜40
$3x10^{-5}$	350	＜40

この表で、ジシラン圧力が、$1.5x10^{-4}$及び$3X10^{-5}$Torrにおける1ｘ1成長の下限が４０℃以下となっているのは、本研究で用いた実験装置の基板温度は40℃以下に下げられないからである。この表から、ジシラン圧力が$1.5x10^{-4}$Torr以下であれば、基板温度４０℃でもエピタキシャル成長が可能なことがわかる。

さて、2.4.4節で述べたように、ガス圧を下げることによって気相励起反応の成長に対する寄与は低減し、３ｘ１０$^{-5}$Torr以下では表面励起反応のみとなる。表面励起反応のみで成長が進む場合は、上述した、(SiHx)の凝集層、及びそこから水素を引き抜くＳｉＨx(g)の気相励起種が存在しなくなり、ジシランの0.5ＭＬ以下の解離吸着種の形成とそこからの水素の放射光刺激脱離のみによって成長が進む。このような状況では、水素が抜けないとジシランが解離吸着しない。従って光刺激脱離のみによって水素が抜けきるのを待って次なるＳｉ原子が堆積する１層毎の成長、即ち、原子層モードでエピタキシャル成長を行うことになる。実際にジシラン圧力３ｘ１０$^{-5}$Torr、到達真空度２ｘ１０$^{-10}$Torrの条件で放射光励起成長した結果、基板温度４０℃でSi基板上にエピタキシャル膜を形成することが出来た（成長速度は約0.1Å/ｍｉｎ)[68,69]。図2-28は、得られたエピタキシャル膜のRHEEDパターンを示している。１次のstreakがみられる。図2-28の下図は、この膜を５００℃で５分間アニールし、膜表面の水素を脱離させた後のRHEEDパターンである。1/2次のstreak（２ｘ１パターン）が見られ、薄膜が４０℃という低温にもかかわらず２次元成長していることがわかる。次に、ガス分子と表面滞在種が成長に寄与する圧力$1.5x10^{-4}$Torr、到達真空度２ｘ１０$^{-10}$Torrの条件で、同様に40℃の基板温度でエピタキシャル成長が可能なことも確かめた。図2-29、ａ、ｂは、成長膜の断面

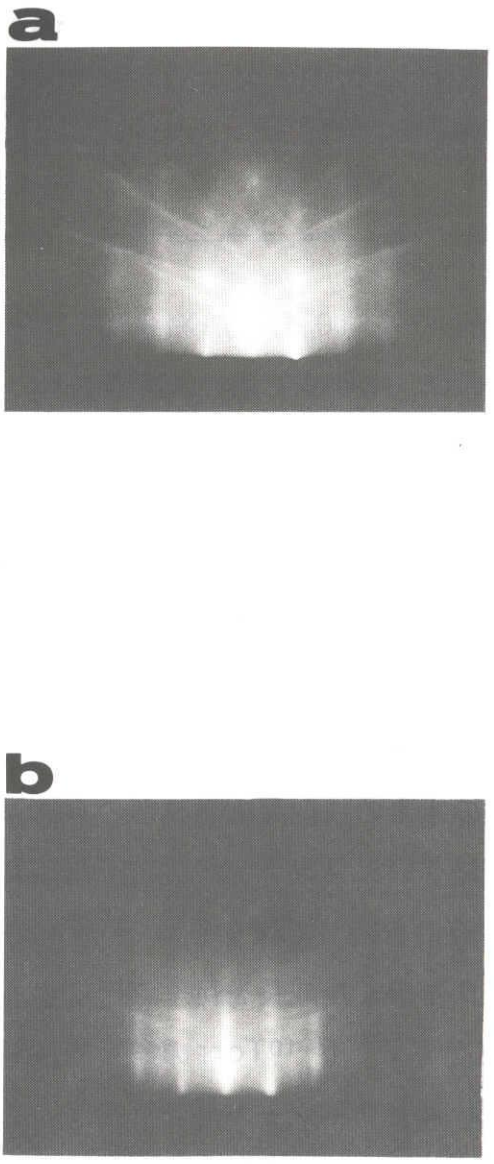


図2-28　基板温度40℃で成長したSiエピ膜のRHEED像
a：成長直後　b：500℃、5分間アニール

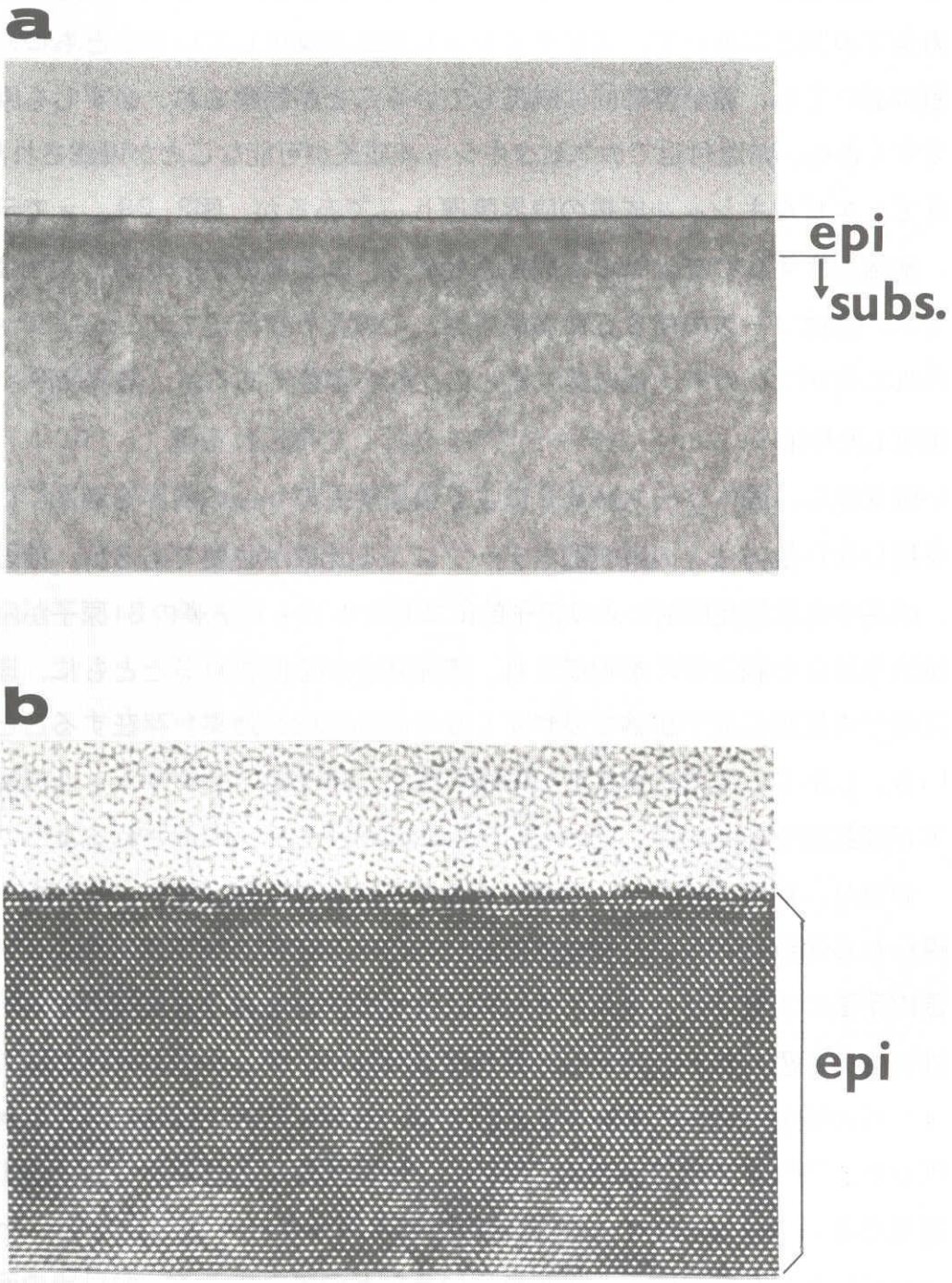


図2-29　基板温度40℃で成長したSiエピ膜の断面ＴＥＭ像
a：150000倍　b：3000000倍

ＴＥＭ写真である。ここでｂの図は、ａの倍率をさらに20倍増やしたものである。膜の全ての深さにおいて、エピタキシャル成長が実現しているとともに、基板との界面においても、膜が連続的に成長していることが観察され、必ずしも原子層モードでなくとも、常温付近でのエピタキシャル成長が可能なことが確認された。

さて、エピタキシャル成長の臨界膜厚h_{epi}であるが、図2-29、ａで示したように、基板温度４０℃では350Å成長させても、エピ膜のアモルファス化は見られなかった。固体ソースのＭＢＥにおいても、このような低温でエピタキシャル成長が行われた例がないので、他成長方法との比較が困難であるが、臨界膜厚h_{epi}の存在を実証したEagleshamらのデータ[68]を外挿して得られる値（～100Ａ）より数倍高い値を示し、固体ソースＭＢＥによる結晶成長のh_{epi}の限界を越えている。放射光を用いない他方法との系統的なデータによる比較が必要であるが、前述したように、成長中の放射光照射により電子的にエピタキシャル薄膜のＳｉ原子が励起され、局所的な結合の組み替えが促進され、表面粗さが低減されるとともに、理想結晶の結晶格子の位置に原子が納まりやすくなる結晶化促進効果が存在することを示唆している。しかし、実用的観点から評価すると、40℃のエピタキシャル成長では、一応エピ成長はするものの、図2-28下のRHEEDパターンに示されるように、結晶性は、やはり、従来の熱ＣＶＤで得られるエピ成長膜に及ばない。しかもエピ成長膜の得られる面積は狭く、反応速度の低いため、本研究の如き放射光エピタキシャル成長の手法のままでは、実用のエピ成長技術の欠点を補う成長技術としての応用は困難なものと思われる。結晶性を良化するための、何らかの工夫が必要である。例えば水素の膜中への混入を押さえるために、放射光照射と同時に原子状水素などの水素脱離を支援する物質を表面に照射し、水素脱離を完全に行うなどの工夫や、水素脱離の最も有効に行われる放射光の励起エネルギー　をつきとめ、そのエネルギー　に特定した高強度挿入光源を用いるなどの工夫である。成長膜の面積の拡大は、光学素子の設計、光源の高強度化、放射光の光路と試料の相対位置関係の走査等により改善しうる。ビームと試料の相対位置関係の走査とは、例えば、放射光の光路と基板が平行配置の場合は、放射光の光路に沿って帯状のＳｉ膜が堆積する。帯の両端では、放射光強度は殆ど同一であるため、膜厚の均一性は良好である。そこで、平行配置を保ったまま基板を放射光に直交した方向に走査させれば、面積の拡

大は可能である。

なお、放射光の固体励起による局所的原子組み替えに起因すると思われる現象が放射光励起成長中へのBﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞでも見られている。これについては4章で詳しく述べたい。

2.6　要約

特定材料基板上への選択成長が可能で、かつ表面欠陥の少ないガスソースＭＢＥ法は、ＣＶＤ法の欠点を解決する低温エピタキシャル技術として有力であるが、基板表面への原料ガスの解離吸着の結果生成される水素の熱脱離に成長が律速されているため、熱脱離の起きない温度（５００℃以下）では成長が進まないという限界がある。これに対して放射光のフォトンエネルギーは反応ガスの光吸収ピークを全て含む広範なエネルギー領域のスペクトルを有しているため、ガス分子や表面吸着種を直接電子励起でき、反応ガスの解離と表面終端水素の脱離が純粋に光励起で可能である。このため室温でのエピタキシャル成長が期待できる。本研究では、ガスソースＭＢＥ装置中に導入したジシランを放射光で連続的に励起しながらSi基板上にエピタキシャル成長を行い、その特性を調べ、これに基づきその反応機構を考察した。

以下に結果を要約する。

［1］ガスソースＭＢＥ中に導入するジシランガスを放射光で励起することにより、従来のガスソースＭＢＥではエピタキシャル成長が不可能だった350℃以下の温度領域においても、エピタキシャル成長が可能となることを初めて見出した。

［2］成長速度に対する光反応と熱反応のそれぞれの寄与は、成長温度によって大きく異なることが明らかとなった。それぞれの寄与の度合いによって、①熱反応が主に寄与する700℃以上の熱成長領域、②光反応と熱反応による寄与が対等な

700℃～350℃の②光アシスト領域、③光反応のみが寄与する350℃以下の光反応領域の３つに成長温度領域が分られることを明らかにした。

［3］反応速度の温度依存性、圧力依存性、および成長速度の基板面内プロファイル等を調べた結果、成長には、気相のジシラン分子、表面滞在種、および表面吸着種が本質的な役割を担っていることを明らかにした。また、放射光照射の方向とジシラン圧力を変化することにより、それぞれの寄与を分離し単独に見積もることが可能なことを見いだした。この結果気相のジシラン分子、表面滞在種の寄与はジシラン圧力に比例するが、約3 X10^{-5}Torr　以下ではこれらの寄与は消失し、表面吸着種のみの寄与が支配的となることを明らかにした。

［4］1フォトン当たりの反応量子収率は100eVの内殻電子励起領域で最大となることを明らかにし、放射光励起プロセスにおける光源の選定に一定の基準を与えた。

［5］放射光励起エピタキシャル成長の低温化の限界を追求した。この結果、少なくとも４０℃まではエピタキシャル成長が可能なことを確認した。

［6］放射光光照射部における成長薄膜の結晶性が明瞭に向上することを見出した。この結果は、放射光励起によって局所的な結合の組み替えが起こり、表面粗さが低減されるとともに、理想結晶の結合格子の位置に原子が納まりやすくなる結晶化の促進効果が存在することを示唆する。

以上のように、新たに試みた放射光励起によるエピタキシャル成長の基本特性の大まかな全容とその反応機構をほぼ明らかにするとともに、プロセスの低温化、反応の高い制御性等が確認でき、将来のナノメーター加工技術の有力な候補技術として期待されうることが分かった。一方で、反応効率の低さ、低温での結晶性が十分でないこと、プロセス面積が小さいなど、実用のプロセス技術として用いるには、まだ解決すべき重要な問題もあることが明らかとなった。今後の課題として、まず、これらの本質的な解決策を探ってゆくことがあげられる。たとえば、反応効率を上げるためには、2.2.4項で示したように、表面滞在種の成長速度に対する寄与が大きいことが示すように、基板表面に何らかの凝集層を形成し、光の励起効率を上げてやれば良い。また、表2-5に示したように、反応効率の高いエネルギー領域は

内殻励起領域にあるので、この領域に高い強度を有する放射光光源を用いる方法もある。低温での結晶性を上げるためには、Siの表面泳動を促進する必要があるが、このためには、まず、放射光照射で脱離しきれない表面吸着水素を、原子状水素の併用照射等で完全に脱離することが必要である。原子状水素はジシランの放射光励起によっても大量に生成するので、これをうまく利用する方法もある。さらには、表面の原子移動が促進されるような空格子等の何らかの点欠陥を放射光のエネルギーを制御することにより、選択的に表面に導入する方法も考えられる。プロセス面積の拡大には、現状では、基板に対して放射光ビームを走査するのが最も現実的である。

放射光エピタキシャル成長の利点を実質的に活かすためには、成長反応に包含される複数の機構の励起エネルギー依存性を解明し、プロセスとして有効なエネルギー領域を明らかにするとともに、反応の制御性をさらに向上させるためには、反応経路の選択性をさらに探ってゆく必要がある。一方微細加工応用の観点からは、放射光励起反応の利点を活かした、原子、分子レベルのナノメータ加工の実現が期待される。そのためには、吸着種の直接光解離や光刺激脱離等の表面励起反応を積極的に制御してゆくこととともに、放射光励起反応の空間選択性、材料選択性の高さを活かした面内方向の加工精度の向上が必要である。

参考文献

(1) H.C.Theuerer, J.Electrochem.Soc., **108**, 649 (1961).

(2) T.I.kamins and T.R.Cass, Thin Solid Films, **16**,147 (1973).

(3) F.C.Eversteyn and B.H.Put, J.Electrochem.Soc., **120**, 106 (1973).

(4) B.A.Joyce, R.R.Bradley, B.E.Watts, and G.R.Booker, Phil.Mag.,**19**,403 (1969).

(5) L.Esaki and R.Tsu, IBM J. Res. Develop.,**14**, 61 (1970).

(6) R.J.Bennett and C.Parish, Sol. St. Elec.,**18**,833 (1975).

(7) T.J.Stultz, J.F.Gibbons, Appl.Phys.Lett.,**39**, 498 (1981).

(8) S.kawamura, J.Sakurai, M.Nakano and M.Takagi, Appl. Phys. Lett., **40**, 394 (1982).

(9) H.Hirayama, T.Tastumi, A.Ogura and N.Aizaki, Appl. Phys. Lett. **51**, 2213 (1988)

(10) k.Aketagawa, T.Tatsumi and J.Sakai, J. Crystal.Growth, **111**,860 (1991).

(11) H.Hirayama, T.Tastumi,and N.Aizaki, Appl. Phys. Lett.,**52**, 2242 (1988).

(12) T.R.Yew, Kenneth O and R.Reif, Appl.Phys.Lett.,**52**,1797 (1988).

(13) M.Racanelli and D.W.Greve, Appl.Phys.Lett.,**58**,2096 (1991).

(14) S.S.Dana, M.Liehr, M.Anderle and G.W.Rubloff, Appl.Phys.Lett., **61**,3035 (1992).

(15) B.S.Meyerson,K.J.Uram and F.K.LeGoues, Appl.Phys.Lett., **53**,2555 (1988).

(16) M.Suemitsu,F.Hirose,Y.Takakuwa and N.Miyamoto, J.Crystal Growth, **105**, 203 (1990).

(17) D.Lubben, R.Tsu,T.R.Bramblett and J.E.Greene, J.Vac.Sci.Technol., **A9**, 223 (1991).

(18) M.K.Farnaam and D.R.Olander, Surf.Sci., **145**, 390 (1984).

(19) S.M.Gates, B.A.Scott, D.B.Beach, R.Imbihl and J.E.Demuth, J.Vac.Sci.Technol., **A5**, 628 (1987).

(20) F.Bozoso and Ph.Avouris, Phys.Rev. **B38**, 3943 (1988).

(21) S.M.Gates, C.M.Greenlief and D.B.Beach, J.Chem.Phys. **93**, 7493 (1990).

(22) S.M.Gates, R.R.Kunz,and C.M.Greenlife, Surf.Sci., **207**, 364 (1989).

(23) P.C.Weakliem and E.A.Carter, J.Chem.Phys., **96**, 3240(1992).

(24) Y.Suda, D.Lubben, T.Motooka and J.E.Greene, J.Vac.Sci.Technol. **B7**, 1171 (1989).

(25) D.Lubben, R.Tsu, T.R.Bramblett and J.E.Greene, J.Vac.Sci.Technol. **A9**, 3003 (1991).

(26) D.S.Lin, E.S.Hirschorn, T.C.Chiang, R.Tsu,D.Lubben and J.E.Greene, Phys.Rev., **B45**, 3494 (1992).

(27) U.Myler, P.Althainz and K.Jacobi, Surf.Sci.,**251/252**,607 (1991).

(28) P.Gupta, V.L.Colvin and S.M.George, Phys.Rev., **B37**, 8234 (1988).

(29) S.M.Gates, C.M.Greenlief, D.B.Beach and P.A.Holbert, J.Chem.Phys. **92**, 3144 (1990).

(30) K.W.Kolasinski, S.F.Shane and R.N.Zare, J.Chem.Phys., **96**, 3995 (1992).

(31) S.F.Shane, K.W.Kolasinski and R.N.Zare, J.Chem.Phys., **97**, 3704 (1992).

(32) K.Sinniah, M.G.Sherman, L.B.Lewis, W.H.Weinberg, J.T.Yates and K.C.Janda, J.Chem.Phys., **92**,5700 (1990).

(33) J.J.Boland, J.Vac.Sci.Technol., **A10**, 2485 (1992).

(34) M.L.Knotek and P.J.Feibelman, Phys.Rev., **B40**, 964 (1978).

(35) D.E.Ramaker, J.Vac.Sci.Technol.**A1**, 1137 (1983).

(36) T.Sakamoto,H.Funabashi,K.Ohta,T.Nakagawa,N.J.Kawai,T.Kojima and Y.Bando, Superlattices and Microstructures, **1**, 347 (1985).

(37) O.Acher, S.M.Koch, F.Omnes,M.Defour, M.Razeghi and B.Drevillon J.Appl.Phys.,**68**, 3564 (1990).

(38) T.Suntola and J.Anston, US patent 4058430 (1977).

(39) J.Nisizawa, H.Abe and T.Kurabayashi, J.Electrochem.Soc., **132**, 1194 (1985).

(40) Y.Takahashi, H.Ishii and K.Fujinaga, J.Electrochem.Soc. **136**, 1826 (1989).

(41) Y.Takahashi, Y.Sese and T.Urisu, Jpn.J.Appl.Phys. **28**, 2387 (1989).

(42) J.Nisizawa, K.Aoki, S.Suzuki and K.Kikuchi, J.Cryst.Growth **99**, 502 (1990). ; J.Electrochem. Soc., 137,1898 (1990).

(43) S.Imai, T.Iizuka, O.Sugiura and M.Matsumura, Thin Solid Films, **225**, 168 (1993).

(44) J.H.Scofield, Phys.Rev., **A179**,9 (1969).

(45) V.O.Kostroun, M.H.Chen and B.Crasemann, Phys.Rev.,**A3**, 553 (1971).

(46) S.Nagaoka,S.Suzuki and I.Koyano, Phys.Rev.Lett.,**58**,1524 (1987).

(47) E.Shigemasa, K.Ueda, Y.Sato, A.Yagisita, H.Maezawa, T.Sasaki, M.Ukai and T.Hayaishi, Physica Scripta, **41**, 67 (1990).

(48) Y.Sato, K.Ueda, A.Yagishita, T.Sasaki, T.Nagata, T.Hayaishi, M.Yoshino, T.Koizumi and A.A.MacDowell, Physica Scripta, **41**, 550 (1990).

(49) M.Suto and L.C.Lee, J.Chem.Phys., **84**, 1160 (1986).

(50) H.Akazawa, to be published in Phys.Rev.,B (1996).

(51) D.Menzel and R.Gomer, J.Chem.Phys. **41**, 3311 (1964). ; P.A.Redhead, J.Phys., **42**, 886 (1964).

(52) I.Nishiyama, Y.Teraoka and F.Uesugi, Extended Abstract of the 52nd Autumn Meeting of the Japan Society of Applied Physics, 576 (1991).

(53) K.Y.Coo, P.P.Gasper and A.P.Wolf, J.Phys.Chem.,**79**, 1752 (1975).

(54) Y.Utsumi, J.Takahashi, H.Akazawa and T.Urisu, Jpn.J.Appl.Phys. **30**, 3195 (1991).

(55) Y.Utsumi, J.Takahashi, H.Akazawa and T.Urisu,

KEK Progress Report91-1, A/M, PF Activity Report, 9 (1991).
(56) H.Akazawa, M.Nagase and Y.Utsumi, Appl.Phys.Lett., **64**, 754 (1994).
(57)T.H.Wood, J.C.White, and B.A.Thacker, Appl.Phys.Lett., **42**, 408 (1983).
(58) S.K.Kulkarni, S.M.Gates, B.A.Scotto and H.H.Swain, Surf. Sci., **239**, 13 (1990).
(59) R.A.Rosenberg, J.Vac.Sci.Technol., **A4**, 1463 (1986).
(60) H.Yamada, J.Appl.Phys., **65**, 775 (1989).
(61) H.Kyuragi and T.Urisu., Jpn. J.Appl.Phys., **61**,2035 (1987).
(62) 内海裕一、赤沢方省、高橋純一、宇理須恒雄、日本放射光学会第４会年会.
(63) Y.Utsumi, submitted to Appl.Phys.Lett.
(64) 例えば D.M.P.Holland, K.Codling,J.B.West and G.V.Marr, J.Phys., **B12**, 2465 (1979).
(65) J.Schwinger, Phys.Rev., **75**, 1912 (1949).
(66) D.J.Eaglesham, H.J.Gossmann and M.Cerullo, Phy.Rev.Lett.,**65** 1227, (1990).
(67) D.L.Smith, C.C.Chen, S.B.Hagstrom, Appl.Phys.Lett.,**62**, 570 (1993).
(68) 内海裕一、高橋淳一、赤沢方省、NTT R&D, **43**,1255 (1994).
(69) Y.Utsumi, Optelectronics, **11**, 23 (1996)

第3章　完全選択成長

3.1　はじめに

シリコンの選択エピタキシャル成長 (SEG : selective epitaxial growth) は, 主に、SiO_2基板表面とSi基板表面の材料特性の違いを利用し、Si基板上のみSiエピ成長させ、SiO_2基板上には成長させないセルフアライン技術である。この技術を用いれば、常に合わせ寸法誤差を伴うリソグラフィー工程を用いることなく自動的にSi基板上のみに製膜でき、LOCOS(local oxidation of silicon) 技術に代わる新しい素子間分離方法として、ヘテロバイポーラトランジスタに代表される高速デバイスの微細構造を高精度に実現できる。これまではSiH_2Cl_2- H_2- HClガス系と50 Torr以下の減圧、900 - 1100℃の成長温度という成長条件が多用され、素子製作に利用されてきた[1-4]　。

これに対し、ガスソースＭＢＥ法による選択成長法は、低温成長が可能であり、かつ表面欠陥密度が低く、膜厚制御性に優れるというメリットを有しており、特に次世代の低温プロセスの有力候補として期待が持たれ、幅広く研究もなされてきた[5-9]。しかし、この方法は選択成長が維持できる時間に上限があるという、プロセス設計上の大きな問題点を有している（図3-１Ａ）。図3-２ａ）に、ガスソースＭＢＥにおける選択成長開始から選択性が破綻するまでの時間（一般に潜伏時間 :incubation　periodという）の、成長室へのジシラン導入速度依存性を示す(7)。ここで潜伏時間というのは、選択成長が破綻する場合はSiO_2上にpoly- Si膜が形成され始めることであるから、成長開始してから破綻までの間は核形成とその成長という薄膜形成の前段階の時間に費やされる。その意味で潜伏時間という。ここで潜伏時間と導入速度の積（Si_2H_6の成長室への総導入量）が同一値において選択性が破綻していることがわかる。即ち、基板に対するジシランの総暴露量が一定値を越えればSiO_2上にpoly-Si膜が成長し始める。これは、ジシランの総暴露量と比例関

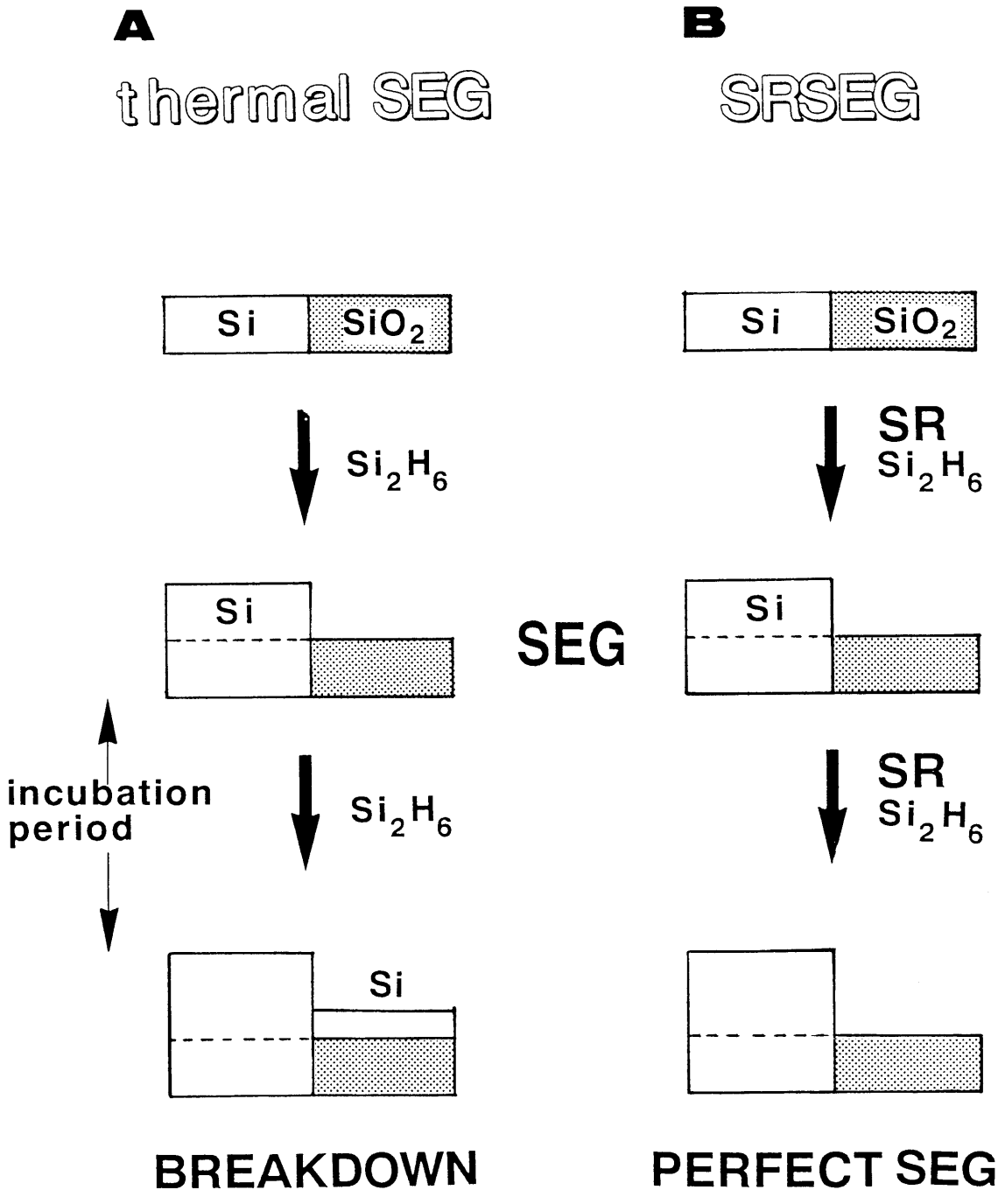
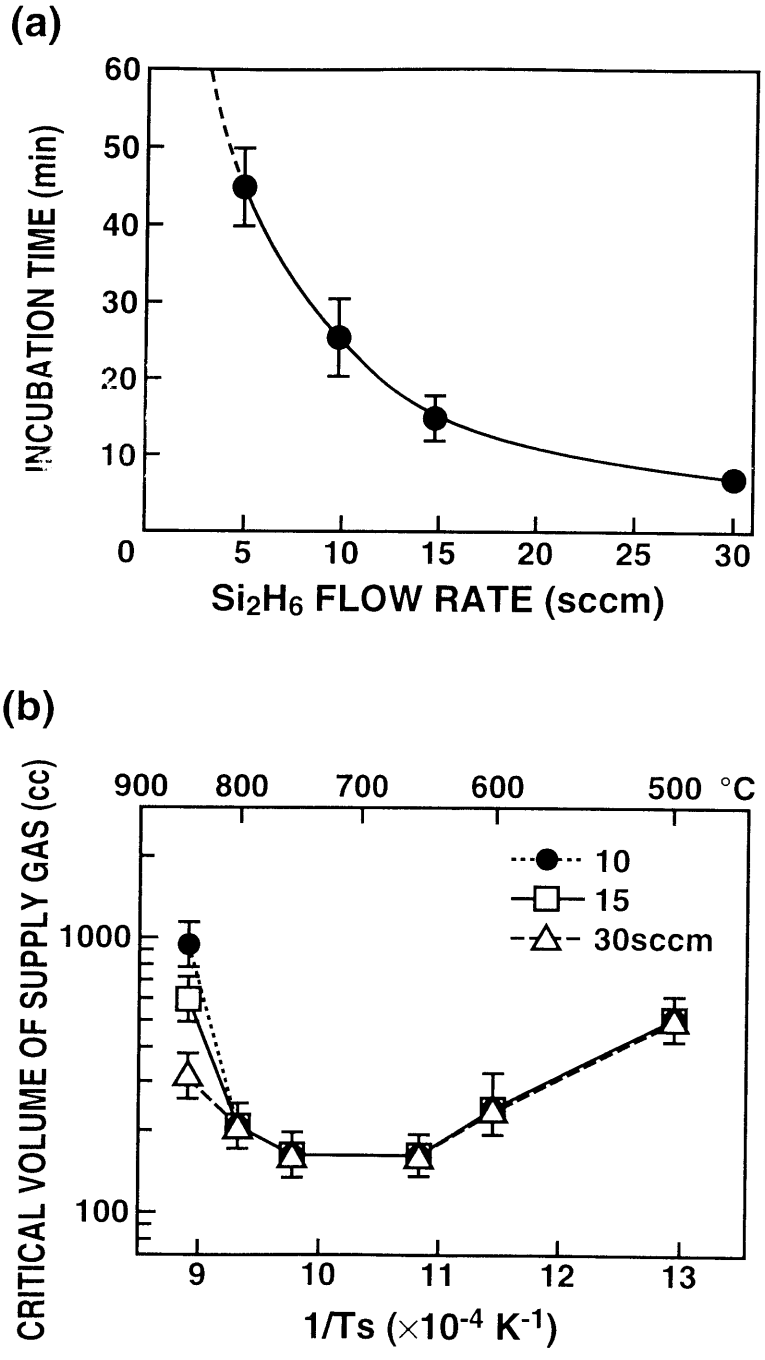


図3-1　ガスソースＭＢＥによる従来の選択成長の問題点（Ａ）と放射光励起反応によるその解決（B）



K. Aketagawa et al. Appl. Phys. Lett. 59 1735 (1991)

図3-2　(a)選択成長開始から破綻までの時間とジシラン導入速度
(b)選択成長におけるジシラン臨界総暴露量と 基板温度

係にあるSiO_2表面のSi被覆率が、臨界被覆率を越えるとSi核が形成され、これが基となってSiO_2上にpoly-Siが形成され、選択性が破綻することを示している。このような選択性が破綻するまでの臨界となる総暴露量は温度依存性を有する（図3-2b))。一方、Si上でも核発生までの極短い潜伏時間があり、結晶核生成までのジシランの総暴露量は、SiO_2と比較して約1-2桁低い値であることが一般的に知られている(10)。SiとSiO_2表面における核発生までの潜伏時間の差を利用して選択成長が実現されるわけであるが、このような結晶核生成をもたらす総暴露量に大きな差異が存在するのは、SiとSiO_2表面におけるジシランの解離吸着速度が大きく異なるからである。解離吸着速度の差異はSiとSiO_2表面構造の違いを反映しており、Si表面は解離吸着の活性点となるダングリングボンドが無数に存在するのに対し、SiO_2表面はダングリングボンドが非常に少なく、従って活性点も少ない。SiO_2表面の解離吸着の活性点は具体的に何であるかは確かめられていないが、熱酸化膜上の何らかの欠陥において局所的に開裂しているSiダングリングボンドを介してジシランがSiO_2上で解離吸着するものと推測している。事実、熱酸化膜中において少なくとも2種類以上のE'ｾﾝﾀ等の酸素欠損欠陥が存在することがESR測定等によって確かめられている(11-13)。即ち、表面の酸素欠損欠陥においてはSiのダングリングボンドが局所的に露出しており、このダングリングボンドを介したジシラン分子への電子輸送によりジシランの解離吸着がおきると考えている。

以上のように、ガスソースＭＢＥにおける選択成長はSi、SiO_2表面におけるジシラン解離吸着速度の違いに基づくものであり、技術的側面からはSiO_2上のSi結晶核生成が抑制されないために選択性の破綻が起こることが問題となっている。完全な選択性を得るためには、吸着したSi原子を結晶核が成長し過ぎないうちに何らかの方法で除去するか、解離吸着しない活性点のない無欠陥のSiO_2表面を何らかの表面改質方法で実現することなどが必要となってくる。

本研究は、放射光励起による表面化学反応(14-17)をこの目的に用い、選択性が破端しない完全選択成長を実現しようとするものである（図3-1、Ｂ）。放射光の光子エネルギ領域はSiO_2（光吸収スペクトルは図3-3）やジシラン（光吸収スペクトルは図1-4）の電子状態を励起するのに最も適した領域に位置しており、SiO_2表面に吸着したSi化合物の光刺激脱離(18)やSiO_2表面及びバルク中の結合切断(19)など表面化学反応を誘起することが期待される。

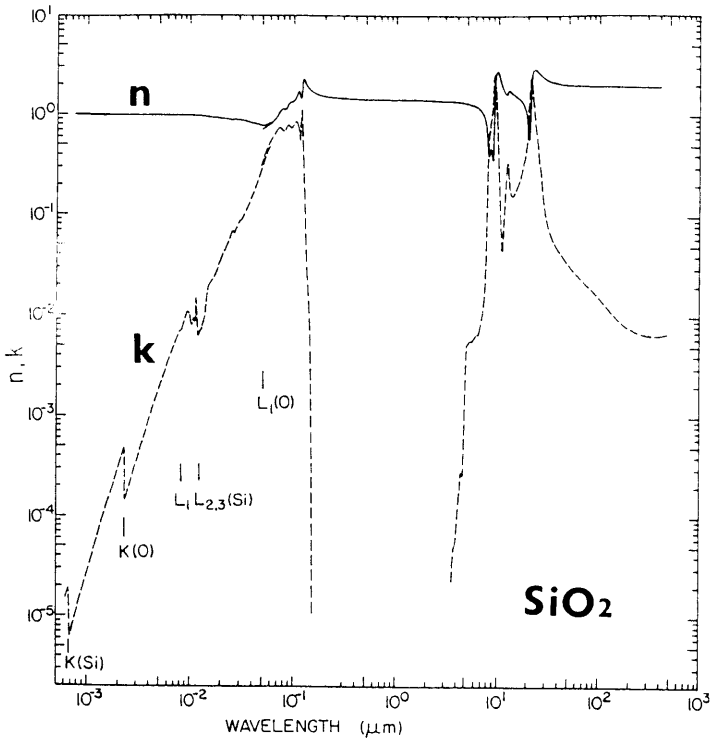


図3-3 SiO_2の光吸収スペクトル

本章ではガスソースＭＢＥを用いてSi／SiO_2基板表面に放射光照射することにより完全選択成長が実現できること及びこの完全選択性発現の機構について述べる。以下放射光を用いて誘起される選択成長をRSEG(synchrotron radiation induced SEG)、放射光を用いない熱過程のみによる選択成長をTSEG(thermal SEG)と表現する。

3.2 実験方法

実験は、高エネルギ物理学研究所放射光施設の２.５ＧｅＶの蓄積リングのビームライン（ＢＬ１Ｃ）で行った。このﾋﾞｰﾑﾗｲﾝ末端の反応装置の概要は図2-9に示した通りであり、４つの真空槽（ﾛｰﾄﾞﾛｯｸ、試料前処理、反応、分析）で構成されている。表3-1に実験条件を示す。

【表3-1】　　実験条件

各種パラメータ	条件
放射光強度	2.3W、光子数：～3 x 10^{17}photons/(sec・cm^2) （平均蓄積リング電流：300mA）
放射光ｴﾈﾙｷﾞｰ	8～3000　eV
放射光照射方向	基板に対し垂直
放射光照射量	＜10^6　mA・min　（蓄積ﾘﾝｸﾞ電流x照射時間）
反応層背圧	5 x 10^{-10}　Torr
反応ガス	99.99%　ジシラン　　1 x 10^{-6}～3 X 10^{-4}　Torr
基板種類	SiO_2パターン（厚さ130-1000nm)/Si(100)
基板温度	550°C～900°C（±10°C）
Si表面清浄化	酸・ｱﾙｶﾘ処理の後、980°Cで加熱清浄化

3.3　放射光励起による完全選択成長の諸特性

3.3.1　選択成長におけるSi基板上ホモエピタキシャル成長

Si/SiO_2基板上の選択エピ成長は、Si基板表面においてはホモエピ成長反応が常に進行する一方で、SiO_2基板表面においてはSi結晶核の生成が遅延しているか、もしくは核生成の抑制反応が同時に進行している場合に実現される。ここでまず、放射光照射下におけるSi基板上のホモエピ成長反応について考える。Siのホモエピ成長は、すでに4章で述べたように、基板温度領域によってその反応過程は異な

る。放射光誘起選択成長(SRSEG)の場合、後述するように選択成長が観察される温度領域は700℃以上であるから、図2-12（放射光励起エピ成長速度の温度依存性）で示したように、光反応過程よりも、熱反応過程（表面吸着水素の熱脱離反応）がエピ成長に主に寄与している。この領域では非支配的な反応過程にわずかの差が見られるものの、プロセスとしての特性の差はなく、従来のガスソースＭＢＥと同じと考えて良い。従って、SRSEGで見られる特徴的な諸特性は、殆どがジシランガスとＳｉO_2表面との間（気相、表面、界面）の光励起反応に由来するものである。言い換えれば、選択性が発現する機構は、ＳｉO_2表面におけるＳｉ核生成とその成長の抑制の機構である。また、得られるＳｉ選択成長膜の結晶性に関しては、７００℃以上の高温で成長するため、良く秩序化された(2x1)の再配列表面構造が得られ、ラマン散乱分光法によるラマンシフトのピークも市販の引き上げ法によるＳｉ基板のピークと反応幅、ピーク位置共にほぼ同等のものが得られた。

3.3.2　完全選択性の発現

一般に半導体や絶縁体基板を用いた薄膜成長においては、反応槽への原料ガス導入を開始してから、実際に薄膜が堆積し始めるまでには一定の時間的遅延がある。これは、解離吸着した原料原子の表面被覆率が、核生成の起きる臨界被覆率に達するまでに、一定の時間が必要なためであり、原料ガスの導入開始後直ちに核生成が始まる導体基板とは異なるところである。この遅延時間を、一般的に成長の潜伏期間（incubation　period）と呼ぶが、潜伏期間は基板の材質、表面状態に大きく依存する。半導体プロセス応用の観点からは、隣接した異種基板間の潜伏期間の差が大きいほど選択成長可能な時間は長くなるメリットがある。このように潜伏期間は、選択性の有無の判断基準となる。潜伏期間を精度良く求めるには、成長膜厚の時間依存性を調べ、膜厚０の外挿時間を求めれば良い。これ以外の簡便かつ精度の良い方法として、RHEEDを利用してその場観察する方法がある。この方法は、Ｓｉ上のＳｉなど同種基板上の成長の場合には利用できないが、異種基板上の成長の場合には、成長が開始した時点でRHEEDパターンが基板のパターンから成長膜のパターンに変化するので潜伏期間がわかる。本研究における反応系では、Ｓｉ基板の潜伏期間

は数秒程度とSiO_2基板と比較して２桁以上短いために、SiO_2表面にSi（実際にはpolySiが成長）が成長し始めるまでの潜伏期間を選択成長時間とみなせる。従って本研究ではRHEEDパターンを用い、SiO_2表面のパターン変化を見る方法を主に用いた。選択成長している間はSiO_2表面のRHEEDパターンはアモルファス構造に特有なハローを示すのに対し、選択成長が破綻した場合、即ちpolySiがSiO_2上に成長開始した場合はリングパターンを示す。選択性の判断はこれらの方法以外にもＡＥＳで表面状態をその場観察する方法、SIMSで基板の元素分布を測定する方法もある。図3-４に、放射光照射とｶﾞｽ導入を同時に行って選択成長した（SRSEG）後の基板各部のRHEEDパターンを示す。図中の楕円部分は放射光照射部を示す。Si表面は常に2x1ストリークパターンが観察される一方、SiO_2表面の光照射部にはｱﾓﾙﾌｧｽ構造特有のハローパターンが観察される。このハローパターンはSiO_2のもので、ｱﾓﾙﾌｧｽSiのものでないことはSIMS分析において確認した。さらに、SiO_2上の照射部周辺では、環状のRHEEDパターンで示されるようにpolySiが成長する。これはジシランの気相励起反応で生成したSi原子がSiO_2基板に吸着して成長したものである。プロセス応用の観点からは、SiO_2上へのpolySiの成長は選択成長領域を制限するために望ましくないが、後述するように放射光照射とｶﾞｽ導入を交互に行うことによりこの問題は回避できる。図3-４のように放射光照射とｶﾞｽ導入を同時に行った場合は、選択性は光照射部のみ観察されることが特徴的である。即ちSi原子が次々とSiO_2表面に降り積もっている状況下で光照射によって降り積もったSi原子の除去が行われていること示唆する。

図3-５(a)、(b)にSiO_2パターン付きSi基板にSRSEGを行った前(a)と後(b)の断面ＳＥＭ像を示す。SiO_2パターン上にはSiの成長が起きない一方で、Si基板上のみに(113)　ファセットを持つエピタキシャル膜が形成されている（図3-５(b)）。両方の図(ａ),(ｂ)を比較するとSRSEG後ではSiO_2パターンの幅が減小すると共にｴｯｼﾞ部分が丸くなっており、SiO_2パターンがエッチングされた形跡が見られる。これは、第3章でも触れたSiO_2の光刺激蒸発によるものである[16,17]。この現象について少し詳しく説明する。図3-６に放射光、及び放射光をC，Ａｌ-3% Siの各フィ

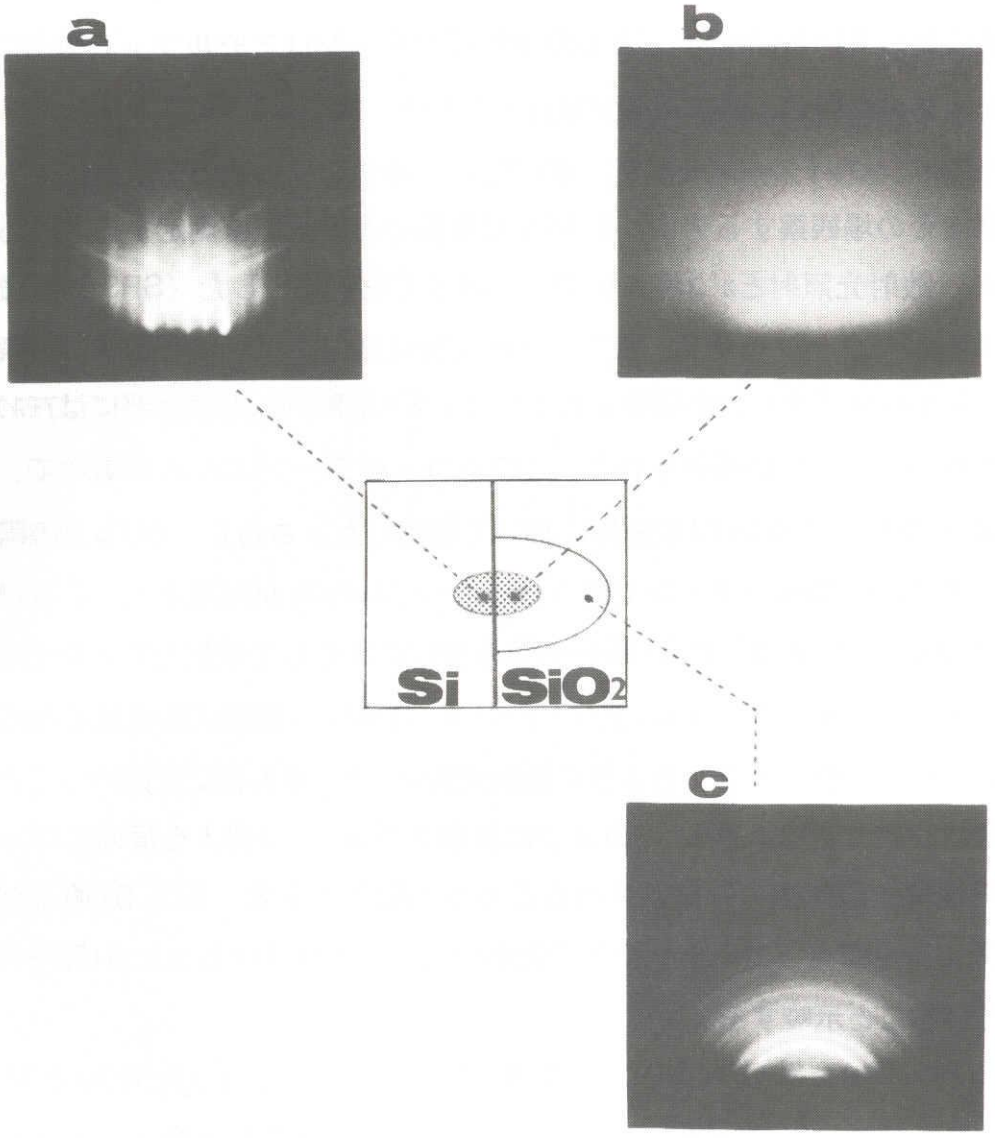


図3-4　放射光照射とｶﾞｽ導入を同時に行って選択成長した後の基板各部のRHEEDﾊﾟﾀﾝ
a：Si上照射部　b：SiO_2上照射部　c：SiO_2上非照射部

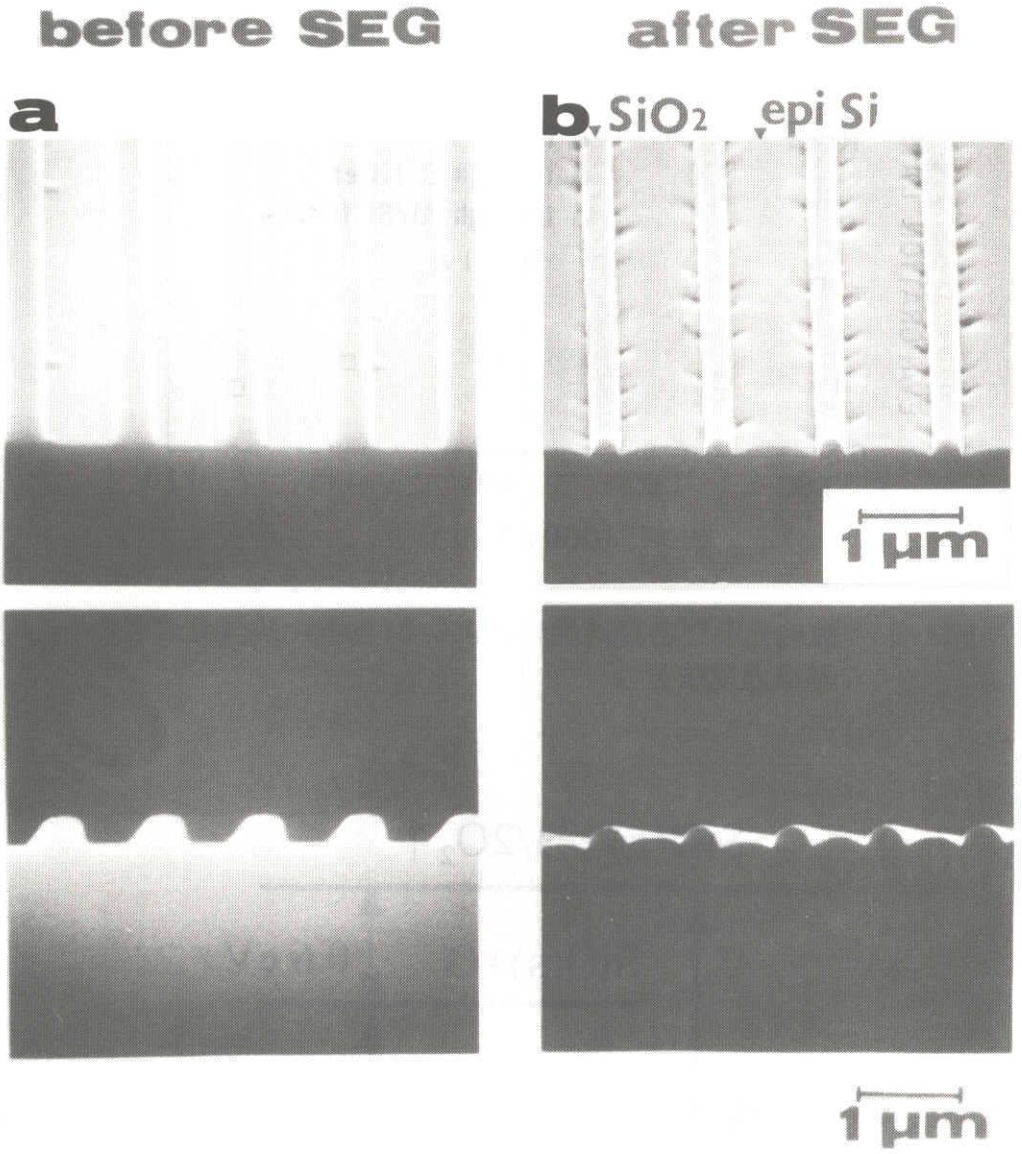


図3-5　SiO_2/ Si基板にSRSEGした前(a)と後(b)の断面ＳＥＭ像

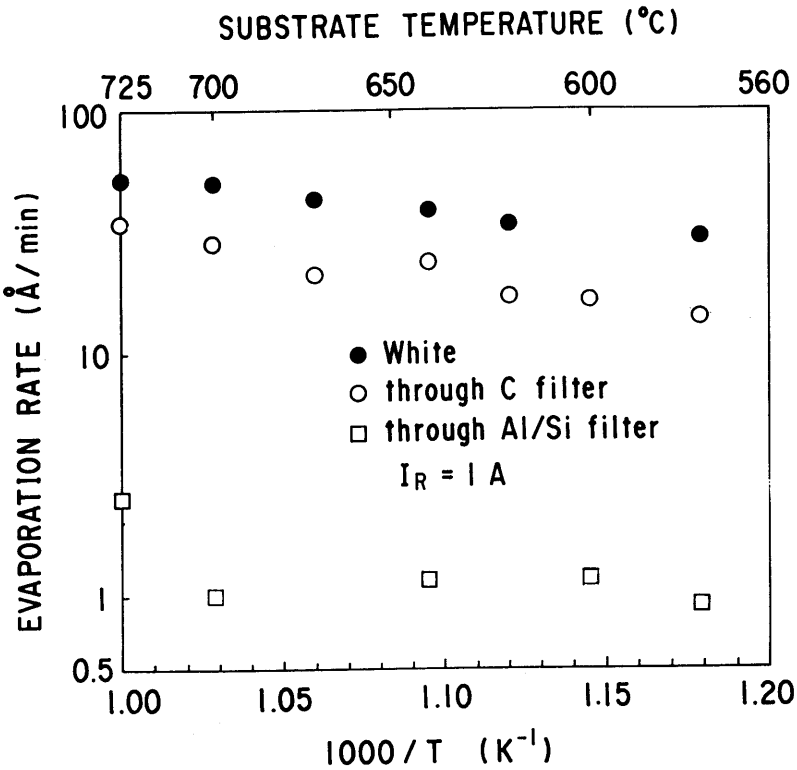


図3-6　放射光及び各種透過光によりSi熱酸化膜蒸発速度の基板温度依存性

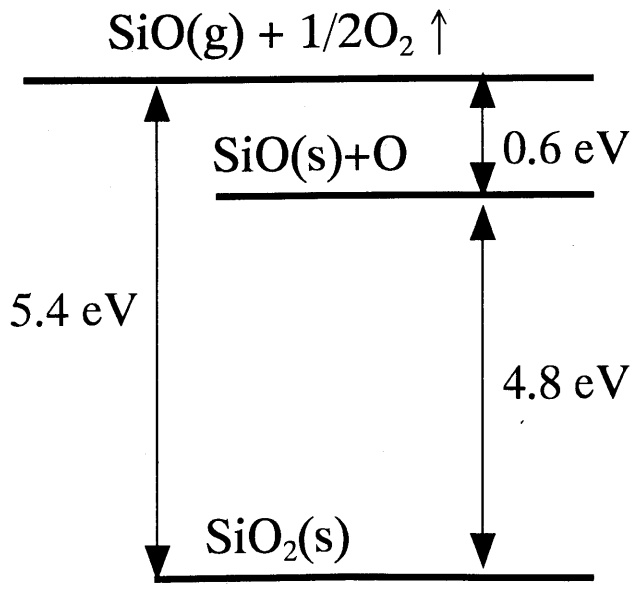


図3-7　SiO_2が蒸発するまでの各状態のエネルギー差

ルタを通して得られた光（それぞれ内殻電子励起領域光、価電子励起領域光に対応）をSi熱酸化膜に照射した際の蒸発速度の基板温度依存性を示す。蒸発の活性化エネルギは0.6eVであった。図3-7にSiO_2が蒸発するまでの各状態のエネルギー差を示す。SiO_2の基底状態から、Si-Oの結合切断に至るまでに乗り越えなければならない高い活性化障壁が形成されている。観測された活性化エネルギー0.6eVは、SiO_2の　SiO＋O　への解離エネルギー4.8eVよりも遥かに小さい。これは電子励起によるSi-O結合の切断が、光照射により行われていることを示す直接的証拠である。蒸発速度は結合切断の速度とSiO、O、O_2等の分解生成物の熱拡散や、熱脱離の速度の積で与えられるため、もしすべての素過程を熱的に進めようとすると、Si-O結合の切断が律則段階となり、全体の活性化ｴﾈﾙｷﾞは4.8eV以上で、この高い障壁は容易に越えられない。光反応により励起状態に電子励起され、別のポテンシャル面を通って反応が進む。Si-O結合の切断が光過程に置き換わると、分解生成物の拡散や、脱離の活性化ｴﾈﾙｷﾞは低いので、観測された活性化ｴﾈﾙｷﾞ0.6eVを説明できる。分解生成物の脱離、拡散については、SiO_2分子が光ｲｵﾝ化された後に中性化する緩和過程で発生したｴﾈﾙｷﾞが駆動力となって起きていると考えることもできる。いずれにしても、放射光誘起によるSiO_2中の欠陥生成とこれに続く拡散過程によって揮発性のSiOとO_2がSiO_2膜から抜け出し、SiO_2膜が連続的に蒸発するものと考えられる。

以上のようにSRSEGにおいては成長条件に関わらず光照射によるSiO_2の光刺激蒸発反応が起き、SiO_2膜を連続的にエッチングしている。このことは、加工プロセスの観点からはﾃﾞﾒﾘｯﾄを招き易く、選択成長する場合はSiO_2膜のｴｯﾁﾝｸﾞ速度に比べてSi膜の成長速度が十分とれるように成長条件を設定する必要がある。また後述するように、SiO_2の光刺激蒸発反応は、ある基板温度領域ではSiO_2表面の組成を変化させ、選択成長の特性を複雑なものにしている。

次に、従来の熱的選択成長（TSEG）とSRSEGとの間で、具体的にどのような特性の差異が見られるか、潜伏期間の種々のﾊﾟﾗﾒｰﾀに対する依存性と選択成長条件の点から調べた。まず、SRSEGの場合、TSEGと比較してSiO_2膜がエッチングされて消失しない限り選択性が永続することを示す。図3-8にジシラン導入圧3×10^{-5} Torr、基板温度750℃という典型的なTSEG条件において選択成長を行った場合のSiO_2表面のRHEEDパターン変化を示す。パターンは45分を過ぎると、ハローパ

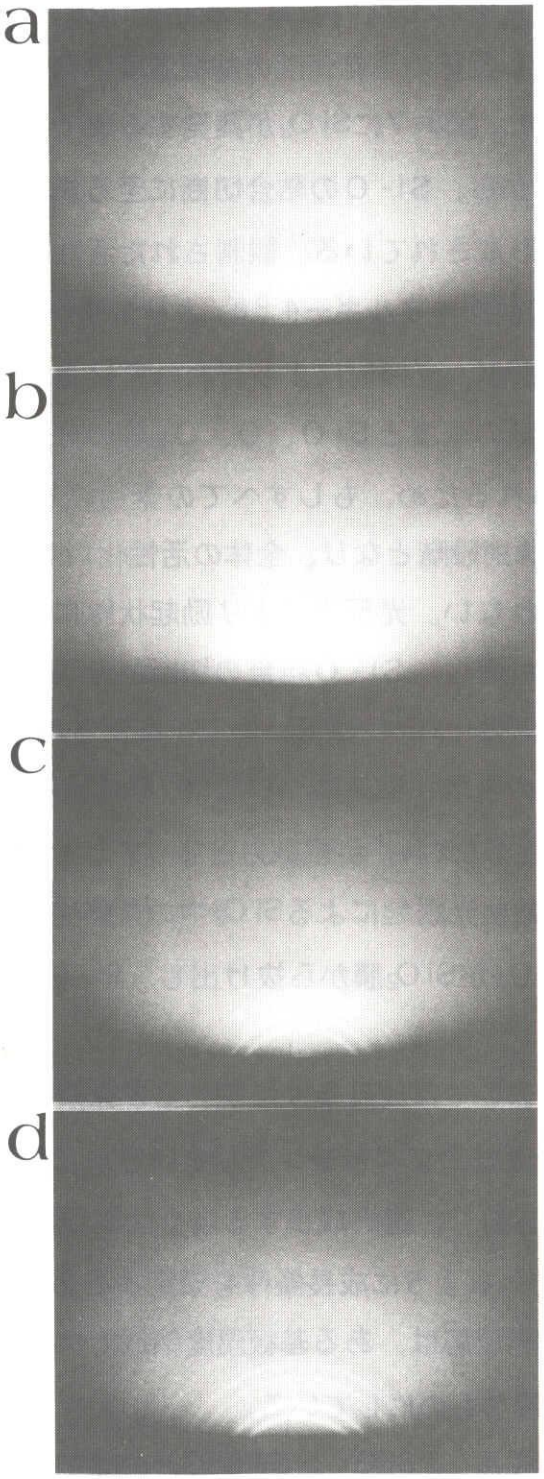


図3-8　GSMBEによる選択成長を行った場合のSiO_2表面のRHEEDパターン変化
（ジシラン導入圧：$3x10^{-5}$Torr、基板温度：750℃）
a：成長前　b：40分後　c：45分後　d：60分後

ターンから環状パターンへと変わり、polySiが成長し始める。即ち選択性が破綻する。図3-9（a）はTSEGの場合のSiO_2表面のオージェスペクトルの時間変化であるが、40分経過時に既に92eVのSi（LVV）ピークが現れ、Si原子がオージェスペクトルに現れる程度に吸着していることを示す。図5-8では、40分経過時ではRHEEDパターンの変化はなかったが、polySiの結晶核がまだ形成されていないだけで、Si原子は既に吸着している状態ということになる。一方、図3-9（b）は、同一条件で1.5μm厚のSiO_2パターン付きの基板を用いてSRSEGを行った場合のSiO_2表面のオージェスペクトルの時間変化であるが、800分経過後でも、SiのLVVﾋﾟｰｸが現れず、SiO_2表面へのSi原子の吸着が少なくともオージェの感度以下に保たれていることがわかる（20）。800分以上では、光刺激蒸発反応によって、SiO_2膜が消失してしまうために測定は不可能であった。本測定では、1.5μm厚のSiO_2パターン付き基板を用いたが、より厚い基板を用いれば800分以上経過してもSiのLVVﾋﾟｰｸは現れないものと思われる。このようにSRSEGの場合は基板にSiO_2膜が存在している限り完全な選択性が持続する。従来の選択成長ﾌﾟﾛｾｽにおいて、このような低温で、選択性が持続する例はなく、光励起表面反応がもたらす大きな特徴であり、加工ﾌﾟﾛｾｽ上の最大のﾒﾘｯﾄである。

3.3.3　放射光励起選択成長の諸特性

SRSEGでは、基板上にSiO_2パターンが存在するかぎり選択性が持続するが、この成長条件には一定の範囲がある。具体的にどの範囲かを以下にTSEGの場合と比較しながら述べる。まず、選択性が持続する温度範囲を調べた。図3-10は、SRSEGとTSEGにおける潜伏期間の温度依存性を示す。まずTSEGの場合を見る。720℃付近を境に低温、高温部側で潜伏期間が増加する。低温側ではジシランの解離吸着量が減少するためである。ただし400℃以下では、Si表面の吸着SiHxからの熱的水素脱離が行われないために、Si基板上にSiがｴﾋﾟﾀｷｼｬﾙ成長しなくなるので、400℃がTSEGの低温限界である。一方、高温側では、SiO_2と吸着Siとの間の不均化反応

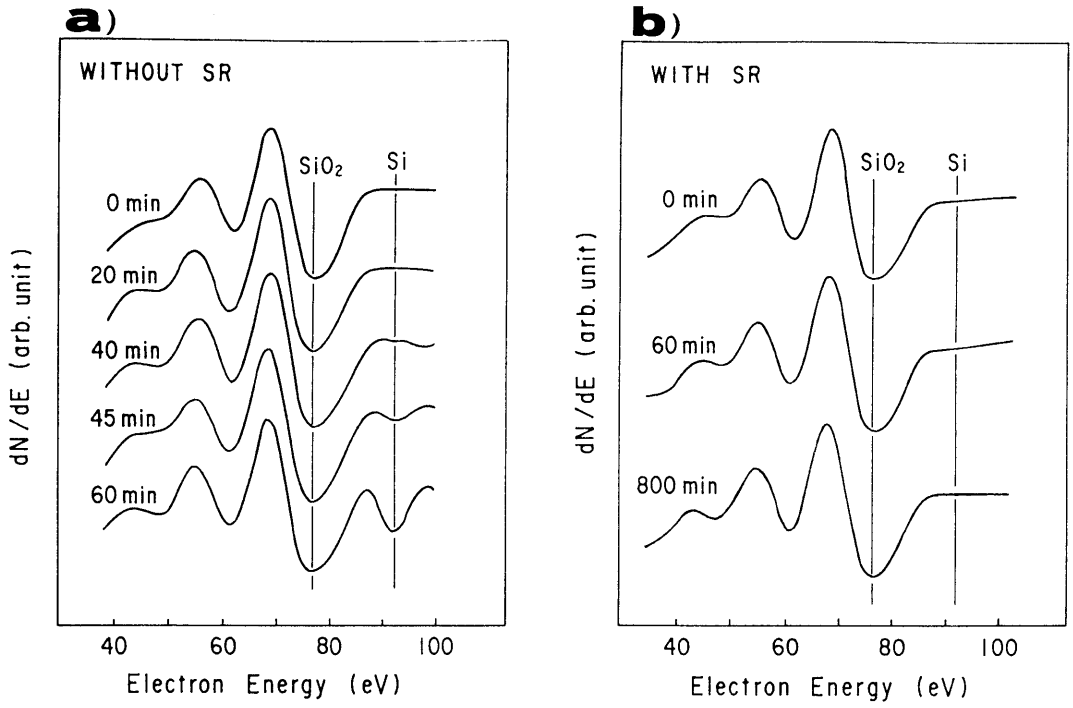


図3-9　選択成長の際のSiO_2表面のｵｰｼﾞｪｽﾍﾟｸﾄﾙの時間変化
(a)熱成長の場合　(b)放射光励起成長の場合

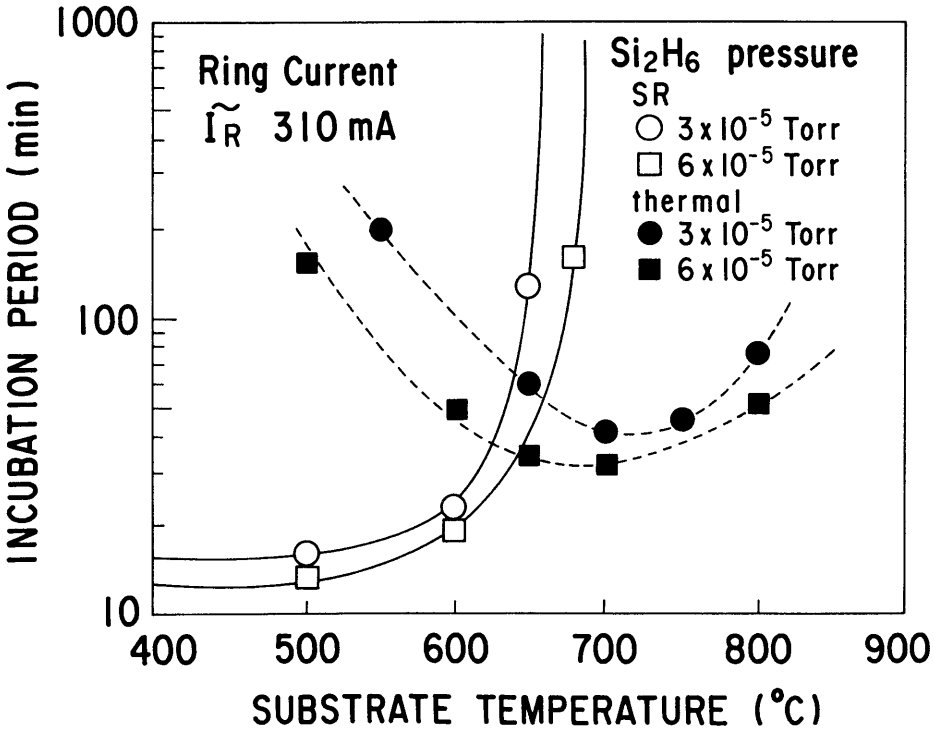


図3-10　SRSEGとTSEGにおける潜伏期間の温度依存性

$$SiO_2(s) + Si(ad) \rightarrow 2SiO(g)\uparrow \quad \text{-------} \quad (1)$$

が起こり、吸着したSi原子の一部が揮発性のSiOとなってSiO_2表面から脱離するため、潜伏期間が長くなると考えられている[19]。いずれにしても図3-11における温度領域では、潜伏期間は数100分以内である。次にSRSEGの場合をみる。低温側ではむしろTSEGより短い潜伏期間を示している。この理由として、SiO_2表面が光刺激蒸発反応によりSi-richになり、ジシランの解離吸着を促進しているためと考え、これを検証した。図3-11に、超高真空雰囲気で所定温度に加熱したSiO_2膜基板表面に放射光を照射し、光刺激蒸発反応によりSiO_2が300nmエッチングされた時点でのオージェスペクトルを示す。700℃以下ではSiのLVVが現れ、SiO_2表面の組成がSi-richになりつつあることがわかる。これは、この温度領域では、光刺激蒸発により、SiOよりO_2が優先的に表面から脱離するため、結果的に酸素欠損欠陥の蓄積が進むためと考えている[17]。一方、図3-10において700℃以上では潜伏時間は急激に増大する。図には潜伏時間が測定できなかったため示されていないが、750℃においては選択成長開始後800分経過しても選択性が持続した。これは、図3-11に示されるように、光刺激蒸発反応下でも700℃以上ではSiO_2表面の化学量論比が保たれているため、Si-richになってSiO_2表面でのジシランの解離吸着が促進されることがなく、何らかの光励起表面反応によってSiO_2表面に吸着したSi原子が除去されるためと推測できる。このように選択性が成長時間に関係なく持続するのは、基板温度700℃以上であることがわかった。

図3-12に図3-9(b)と同一条件で放射光照射下で選択成長した場合の潜伏時間の光強度依存性を示す。ここで光強度とは、基板上の単位面積当たりに照射される放射光強度であり、放射光強度は蓄積リングの電流で便宜的に表している。蓄積リングの電流100mA当たり、5×10^{16}photons/sec/mrad^{2}のフォトンが得られる。500mA／cm^{2}以上で選択性が持続することを確認した。図3-10、図3-12で示されるように、一定の温度依存性と光強度依存性を有する表面反応によるSiO_2表面からのSiの除去と、ジシランのSiO_2表面への競合によって選択性が持続するかどうかが決まる。

次に、基板温度とジシラン圧力をﾊﾟﾗﾒｰﾀとした選択成長の可能な範囲を図3-13に

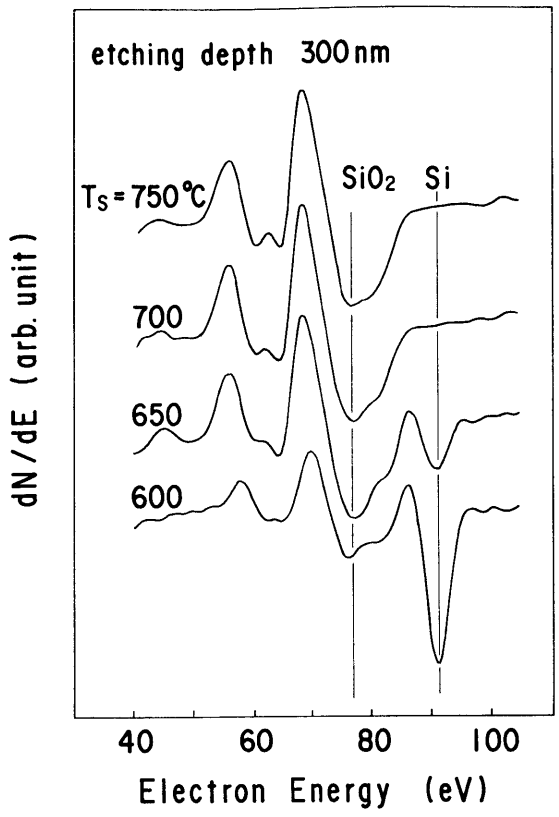


図3-11　光刺激蒸発反応によるSiO_2 300nm
ｴｯﾁﾝｸﾞ時のｵｰｼﾞｪｽﾍﾟｸﾄﾙの基板温度依存性

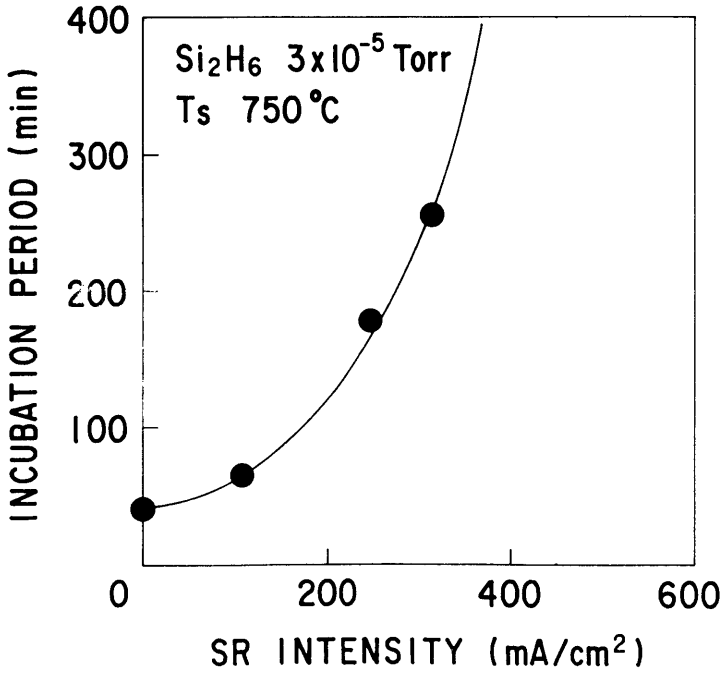


図3-12　潜伏時間の光強度依存性。
（ジシラン：3x10^{-5}Torr、750℃）

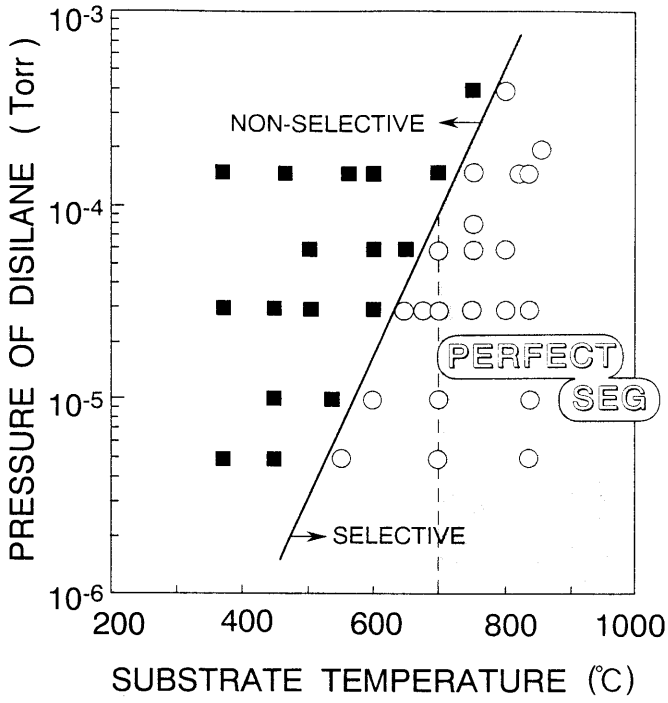


図3-13　完全選択成長可能な基板温度とジシラン圧力範囲

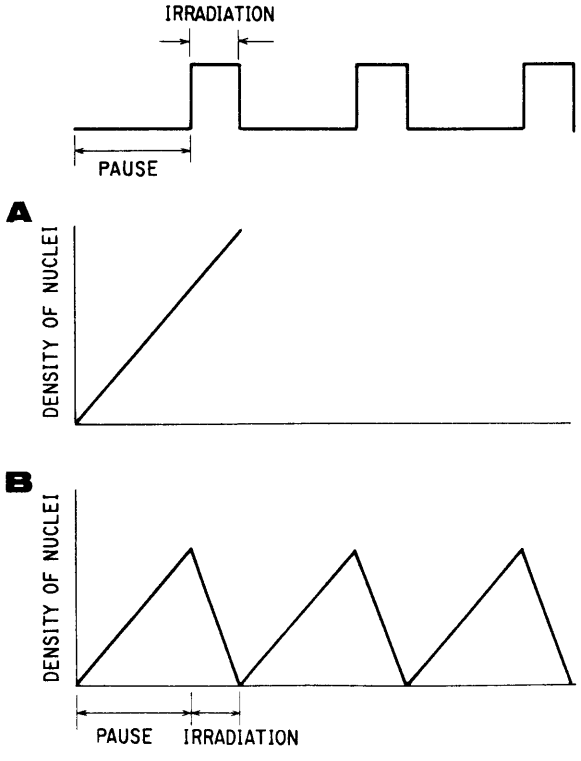


図3-14　間欠照射によるSiO_2に上Si原子の除去モデル

A：除去されない場合のSiO_2上の核密度の変化

B：除去される場合のSiO_2上の核密度の変化

示す[20]。選択成長領域及び非選択成長領域の境界では、４０分成長した後のRHEEDパターンから選択性を判断した。700°C以下の温度領域では、一定時間の後に選択性は破綻するが700°C以上では成長時間に関わらず、完全選択性が保たれることを確認した。AketagawaらのTSEGの結果(7)と大きく異なる点は、高温側に選択性が持続する領域があることである。これはSiO_2表面からのSiの除去過程が光反応だけでなく、熱のアシストを受けて起こっていることを示唆するものである。

3.4　完全選択性発現の機構

これまで述べたように、SRSEGにおいては所定の成長条件において選択性が成長時間に関わらず持続することを確認し、これが何らかの光励起表面反応によるSiO_2表面からのSi吸着原子の脱離によるものであることを推定してきた。以下にこの推定の検証も含め、どのような機構によって選択性が持続するのか調べた。

選択性が持続するためには、選択成長中に徐々にSiO_2上に吸着し、polySi成長の核生成点となるSi原子を完全にSiO_2表面から除去することが必要である。放射光照射によって、実際に、核生成／成長が抑えられているかについて、放射光を間欠照射することによって調べた。間欠照射は、一定の照射停止時間の後に、一定時間、放射光を照射することを１サイクルとし、このサイクルを所定回繰り返すことにより行った。照射停止時間を、SiO_2上にSi原子が吸着するが、polySiの連続膜形成まで至らない時間に設定した。これはAugerスペクトルにおいてSiのLVVピークは既に確認されるが、RHEEDパターンは、ハローの状態のままの時間を設定した。　図3-１４，Ａ に示すように、もし吸着原子が照射時間内に除去されなければ、SiO_2上におけるSi吸着原子の被覆率は増大の一途を辿り、臨界被覆率に達してSiの核生成が起こり、やがてpoly-Si膜が形成されて選択性は破綻する。一方、図3-１４，　Ｂ に示すように、吸着Siが放射光照射時間内に完全に除去されれば、SiO_2上のSi被覆率は常に臨界被覆率以下の一定レベルに保たれ、間欠照射下でも選択性は永続するはずである。図５-１５に照射停止時間を４０分に設定し、１サイクル当たりの照射時間を、０～２分と変化させた場合の潜伏時間変化を示す。この成長条件では、

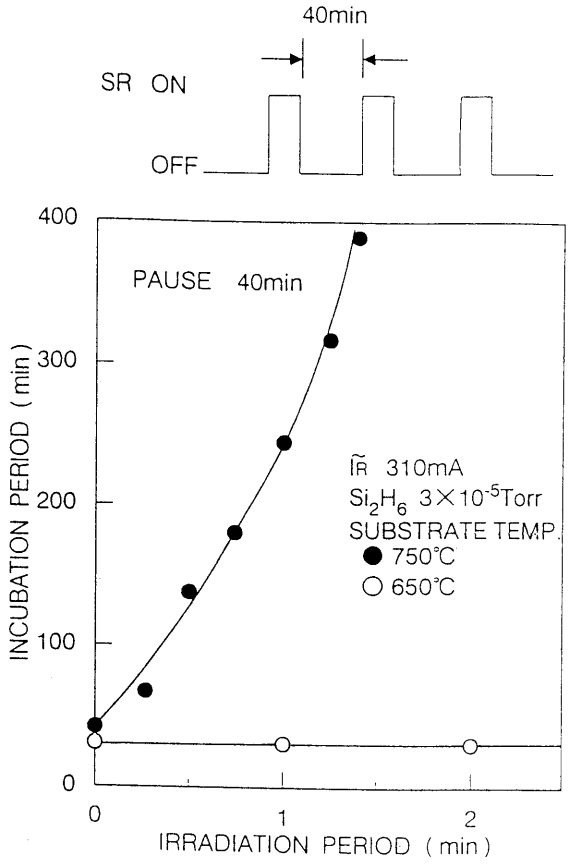


図3-15
間欠照射において１サイクル当たりの照射時間を０～２分と変化させた場合の潜伏時間の変化。
（照射停止時間：４０分）

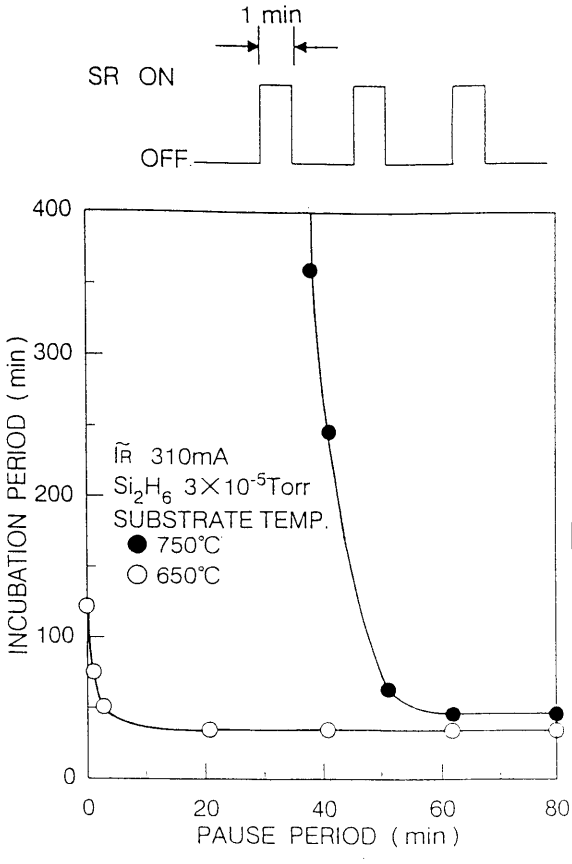


図3-16
間欠照射において１サイクル当たりの照射停止時間を変化させた場合の潜伏時間の変化（照射時間：1分）

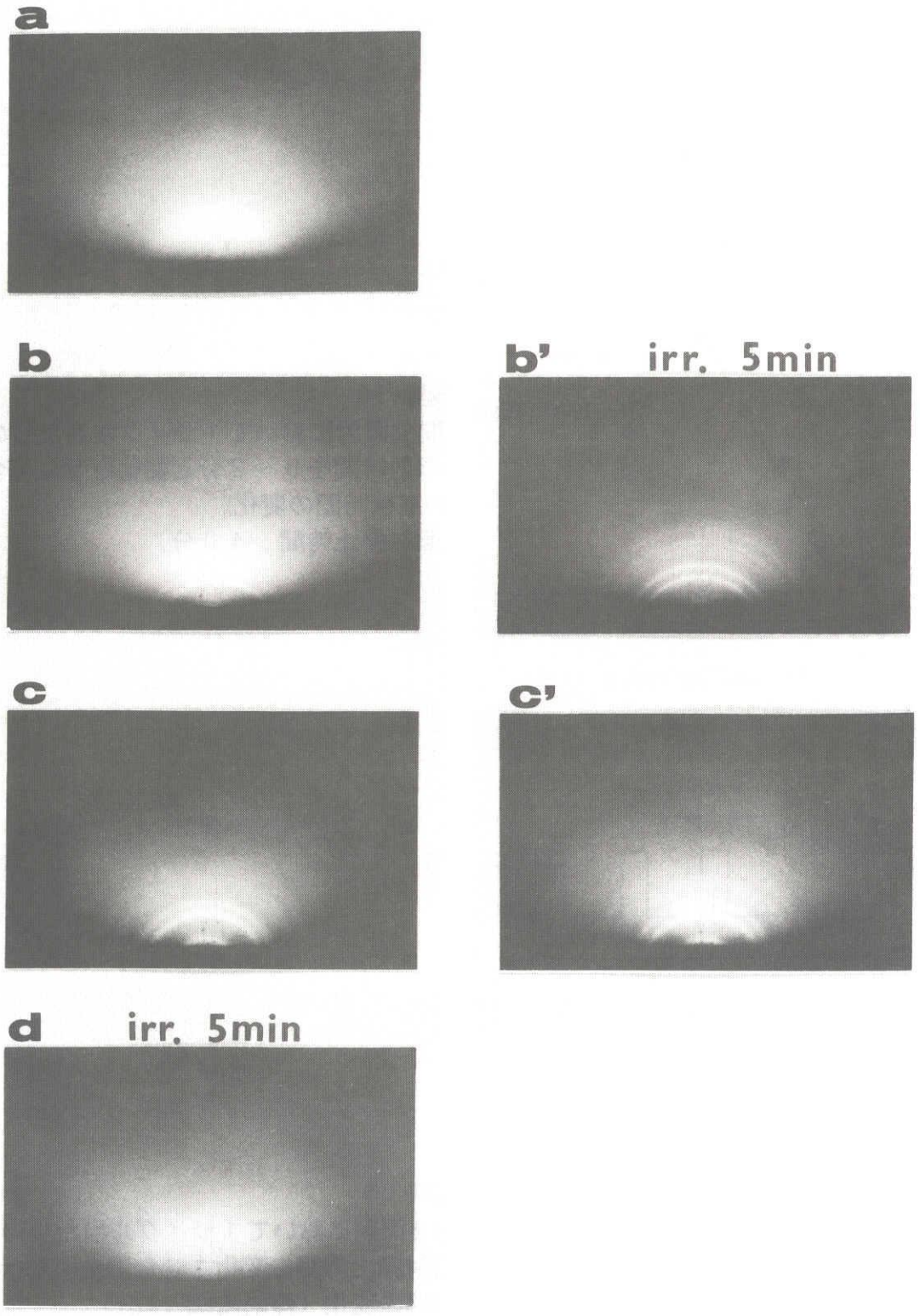


図3-17　ジシラン暴露の後に昇温加熱し、再び放射光を照射する
一連のﾌﾛｰを試みた際のSiO_2表面のRHEEDﾊﾟﾀﾝ変化

４０分照射停止すると図3-9　b)に示すようにオージェスペクトルに現れる程度のSi原子がSiO_2表面に吸着する。ただしRHEEDパターンはハローのままである。基板温度７５０℃において、潜伏時間は１サイクル当たりの照射時間が増大するとともに増大し、２分以上で800分成長しても選択性が維持される完全選択成長が実現できた。図3-15は、SiO_2上に吸着したSi原子の被覆率が照射時間に応じて順次減少してゆく様子を示していると言える。一方、基板温度６５０℃では図3-11で述べたようにSiO_2表面が放射光照射でSi-richになるため、最初の照射停止時間内でpolySiの薄膜が形成される。図5-16は逆に照射時間を１分に設定し１サイクル当たりの照射停止時間を変化させた場合の潜伏時間の変化を示す。基板温度７５０℃においては、潜伏時間は１サイクル当たりの照射停止時間が減少するとともに増大し、３０分以下で完全選択成長が実現できた。これは、１分の照射で完全に除去できる吸着Si原子の数が、照射停止時間３０分でSiO_2上に吸着する原子数にほぼ等しいことを示す。基板温度６５０℃では、図3-11で示したように選択性は持続しない。以上図3-15、16で示したように、間欠照射しても選択性の持続が観測された。このことは、加工プロセスの観点からはジシラン導入と放射光照射を独立に行っても選択性が持続するので、図3-4で示した気相ジシランの光励起による照射周辺部のpolySi堆積の問題は解決できる。

以上図3-15、16の結果は、照射停止時間内にSiO_2上に吸着したSi原子が、照射時間内に放射光によって完全に除去されることを直接的に示す証拠である。この場合、SiO_2上に吸着したSi原子の放射光照射による除去は、図3-10にも示されるように、光反応のみによるものではなく熱励起過程を含む表面反応によるものである。これが実際にどのような反応であるかを推定するために以下の実験を試みた。図3-17はジシラン暴露の後に昇温加熱し、再び放射光を照射するという一連のﾌﾛｰを試みた際のSiO_2表面のRHEEDパターン像である。(a)は600℃におけるジシラン暴露前のRHEEDパターン。(b)は$3x10^{-5}$Torrのジシランを７分暴露した後のRHEEDパターンである。(b)はringが観察され、SiO_2表面にpolySiが形成されていることを示す。この状態は、基板温度一定で１２時間放置しても維持された。さて、この状態のSiO_2表面に放射光を照射すると、５分経過後には環状パターンはよりｺﾝﾄﾗｽﾄの強いものに変化した（図3-17(b')）。　つまり、図3-11で示したように、基板温度700℃以下では光刺激蒸発によってSiO_2表面は数分でSi-richになるために

polySiの偏析が起こり、環状パターンはよりはっきりしたものになったと言える。(c)は、(b)の状態からさらに温度を750℃に昇温し、30分放置したものである。(b)と同様に環状パターンが観察される。環状パターンは、さらに6時間放置しても変化しなかった（図3-17(c')）。　さて、基板温度が高くなると前述（1）式の不均化反応が起きることが知られているが、もしこの基板温度（750℃)でこの反応が起きるとするならば、polySiが下地のSiO_2と反応し、ｴｯﾁﾝｸﾞされるはずである。しかしRHEEDパターンに変化がないことから、(1)式の不均化反応の速度はRHEEDパターンで観察されるほど大きくないことがわかる。一方、これに放射光を約5分間照射した結果、(d)のように、SiO_2上のpolySiは完全に除去され、もとのSiO_2表面が現れる。図3-18は、この一連のﾌﾛｰをAugerｽﾍﾟｸﾄﾙで観測した結果であり、750℃の昇温後は、1分の放射光照射でも元のSiO_2面に戻ることを示す。図3-19は、SiO_2上に形成したpolySiが5分間の光照射でエッチングされた場合の、ジシランの暴露時間（基板温度600℃)と、600℃からの昇温温度の関係を示した図である。ここで興味深いのは、700℃以上に加熱しないとSiO_2上のpolySiが除去されないことである。この700℃という温度は、図3-11で放射光刺激蒸発において、SiO_2表面の組成が、Si-richからSiO_2の化学量論比になる温度と一致する。そこで筆者は1つの仮定として、前述(1)式の不均化反応が放射光照射によって、より低温の700℃でも起こるものとした[21]。

$$SiO_2(s) + Si(a) + h\nu \rightarrow 2SiO(g)\uparrow \quad \text{-------} \quad (2)$$

（2）の不均化反応が起きるためには基板のSiO_2分子間及び基板SiO_2と吸着Si原子同士の結合がまず切断される必要があるが、光反応では励起状態に電子励起され、別のﾎﾟﾃﾝｼｬﾙ面を通って反応が進むために結合の切断が容易に進む。これはSiO_2の光刺激蒸発で立証されている。一旦切断すると、Siと酸素の結合はより低いﾎﾟﾃﾝｼｬﾙで行われるので、後はSiOの脱離のみが起こるかどうかであるが、この活性化エネルギーは低いので、容易に表面から脱離する。このように光照射により、より低温で反応速度の大きい不均化反応が起こる可能性は十分あるものと考えられる。

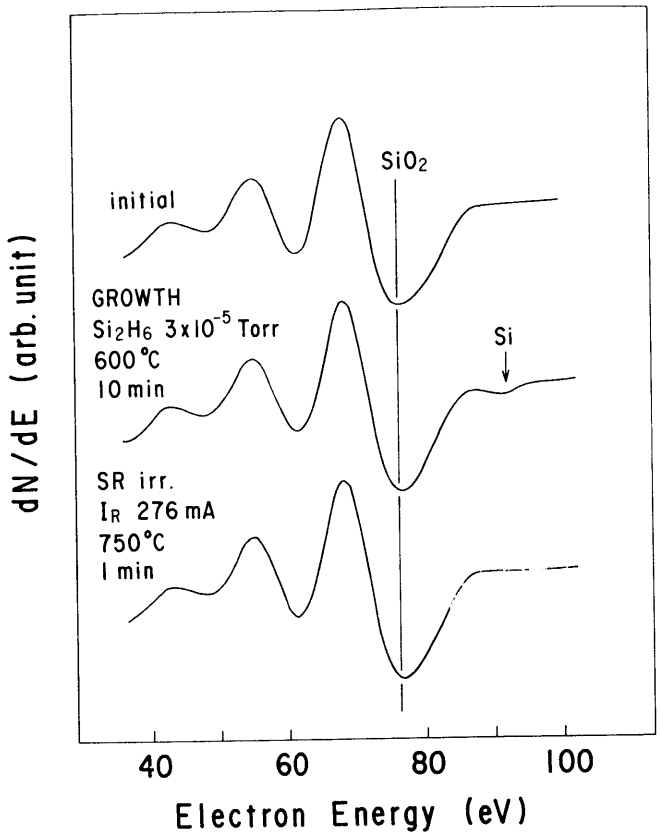


図3-18　ジシラン暴露の後に昇温加熱し、再び放射光を照射するという一連のﾌﾛｰにおけるAugerｽﾍﾟｸﾄﾙの変化

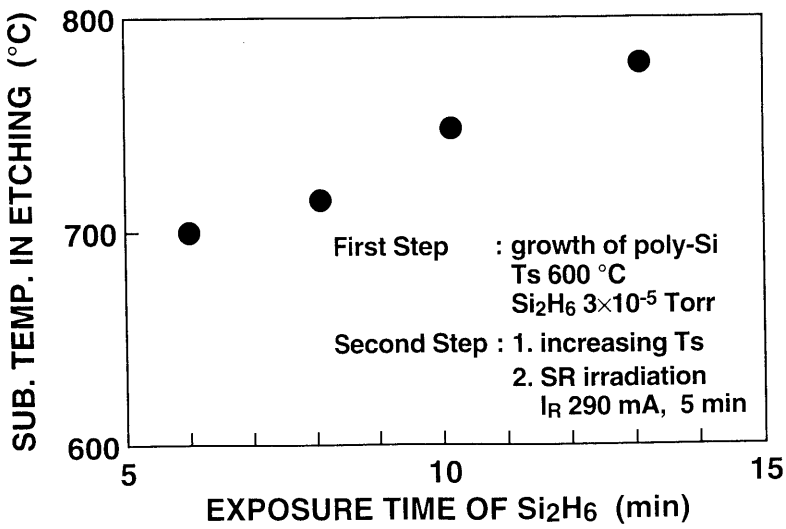


図3-19　SiO_2上に形成したpolySiが５分間の光照射でエッチングされる基板温度のジシラン暴露時間（基板温度600℃)依存性

ただし図3-17の結果が示すように、この不均化反応は、強い温度依存性をもつ熱的素過程を内包しており、光照射を行っても700以上でなければ起こらないと考えられる。具体的には熱による振動励起の寄与が、SiOの拡散や脱離過程を支配していると考えている。そして、放射光刺激蒸発により、700℃以上でSiO_2表面がSi-richからSiO_2の化学量論比になる理由は、とりもなおさずこの反応によって、Si-rich部分がSiOとなって脱離するためと考えるとつじつまがあう。（2）の反応が実際に起きているかどうかは、SiO_2表面からの脱離種の質量分析等を詳しく行って検証する必要がある。

以上の点からSRSEGの機構をまとめると、①Si_2H_6のSiO_2表面での解離吸着と、②SiO_2表面分子と吸着Si原子との間の光励起不均化反応による吸着Si原子の脱離との競合によって選択性が持続するか否かが決定されると結論できる。このように考えるとSRSEGで観測された特性を矛盾なく定性的に説明可能である。

3.5　要約

ガスソースＭＢＥ法（以下ガスソースＭＢＥと略）による選択成長法は、低温成長が可能であり、かつ表面欠陥密度が低く、膜厚制御性に優れるというメリットを有しており、特に次世代の低温プロセスの微細化技術として期待が持たれている。しかしこの方法は、選択成長が維持できる時間に上限があるという、プロセス設計上からみて大きな欠点を有している。この問題に対し、放射光励起による表面化学反応を利用し、吸着したSi原子を結晶核が成長し過ぎないうちに除去することを狙いとした。これが可能ならば、選択性が破端しない完全選択成長が実現可能となる。

本研究では、これを検証するために、ジシランガスソースＭＢＥ中にＳｉ/ SiO_2基板に対し放射光照射しつつ選択成長を行い、その特性を調べた。結果を以下に要約する。

［1］選択性が成長の続く限り維持される完全選択成長を放射光を用いることにより初めて実現した。

［2］選択Ｓｉエピタキシャル膜のRHEEDによる評価では、良く秩序化した２ｘ１の再配列パターンが得られると共に、ラマン散乱分光法による評価では、実用の引き上げ法によるＳｉ基板とほぼ同等なピークが得られ、結晶性が高品質であることが明かとなった。

［3］完全選択性は基板温度700℃以上の温度領域において放射光照射部のみ得られる。

［4］所定の時間間隔で間欠的に放射光を照射しても完全選択性が得られる。

［5］完全選択性発現の機構として、SiO_2表面に吸着したSi原子がSiO_2表面分子との光励起還元反応によって、ＳｉＯとなって脱離することが明らかとなった。

以上、従来のガスソースＭＢＥでは達成できなかった完全選択成長を、放射光を用いることにより初めて実現できただけでなく、選択性発現の機構解明の過程で、放射光の間欠照射によって完全選択成長の空間領域が拡大できること、気相励起反応の影響のない表面励起反応のみによって選択的に光照射領域のみ選択成長が可能

であることなど、プロセス応用の観点から有益かつ重要な知見が得られた。

次にプロセス応用上の問題と解決策を以下に述べる。まず、最も重要な問題点として、SiO_2パターンが放射光刺激蒸発によって寸法減小することが上げられる。この減少速度は、数十Å/minであり、選択成長膜を厚く積みたい場合は、プロセスの時間が長引くため、無視できない量となる。SiO_2の放射光刺激蒸発は避けられないため、放射光の間欠照射や、SiO_2表面で放射光ビームを面内走査するなど、SiO_2への照射時間を抑えるとともに、より低温で成長を行う等、SiO_2の刺激蒸発の反応速度自体を低く抑えることにより、この問題は解決しうる。また、SiO_2上照射周辺部にpolySiが堆積してしまう問題もある。これは、ガス導入と放射光照射の時間を別にする間欠照射によって解決しうる。最後にエピ成長膜にファセットが形成されることである。これは従来のガスソースMBEでも見られた問題であり、エピタキシャル成長の機構と本質的に関連する。ファセット形成の抑制には、Si基板上におけるSiO_2パターンの構造やエピタキシャル成長時の条件の最適化等の工夫が必要である。

参考文献

(1) N.Endo, N.Kasai,A.Ishitani,Y.kurogi and H.Tsuya, IEEE IEDM Tech. Dig., 241 (1982).

(2) K.Tanno, N.Endo, H.Kitajima, Y.Kurogi and H.Tsuya, Jpn.J.Appl.Phys., **21**, L564 (1982).

(3)E.G.Alexander and W.R.Runyan, Trans.Metall.Soc.,AIME, **236**, 284 (1966).

(4) J.L.Regolini, D.Bensahel, E.Scheid and J.Mercier, Appl.Phys.Lett., **54**, 658 (1989).

(5)H.Hirayama, T.Tastumi,and N.Aizaki, Appl. Phys. Lett. **52** 2242 (1988).

(6)F.Hirose, M.Suemitsu, and N.Miyamoto, Jpn. J. Appl. Phys. L2003 (1989).

(7)K.Aketgawa, T.Tatsumi, and J.Sakai, Appl. Phys. Lett, **59** 1735 (1991).

(8) M.Racanelli and D.W.Greve, Appl.Phys.Lett., **58**, 2096 (1991).

(9) S.S.Dana, M.Liehr, M.Anderle and G.W.Rubloff, **61**, 3035 (1992).

(10)J.Murota, N.Nakamura, M.Kato, N.Mikoshiba and T.Ohmi, Apl.Phys.Lett., **54**, 1007 (1989).

(11)P.M.Lenahan and P.V.Dressendorfer, IEEE Trans.Nucl.Sci., **NS-29**, 1459(1982).

(12)P.M.Lenahan and P.V.Dressendorfer, IEEE Trans.Nucl.Sci., **NS-30**, 4602(1983).

(13)J.F. Conley,jr. , P.M.Lenahan, H.L.Evans, R.K.Lowry and T.J.Morthorst, Appl.Phys.Lett., **65**, 2281 (1994).

(14)J.Takahashi, Y.Utsumi, H.Akazawa, I.Kawashima, and T. Urisu, Appl. Phys. Lett., **58** 2776 (1991)

(15)Y.Utsumi, J.Takahashi, H.Akazawa, and T.Urisu, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 3195 (1991)

(16)H.Akazawa, Y.Utsumi, J.Takahashi, and T.Urisu,
Appl. Phys. Lett., **57** 2302 (1990)

(17)H.Akazawa, M.Nagase, and Y.Utsumi,
Nucl.Instr. and Meth. **B**, 644 (1994).

(18)Y.Utsumi, H.Akazawa, M.Nagase, T.Urisu, and I. Kawashima
Appl. Phys. Lett., **62** 1647 (1993).

(19)M.Tabe, Jpn. J. Appl. Phys., **21**, 534 (1982).

(20)Y.Utsumi and H.Akazawa, J.Appl.Phys., **77**, 2211 (1995).

(21)Y.Utsumi and H.Akazawa, J.Vac.Sci.Technol., **B13**, 936 (1995).

4章　高濃度低温不純物導入（ﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ）

4.1　　はじめに

2、3章では、放射光励起によるSiエピタキシャル成長と選択成長について述べた。形成したエピタキシャル膜に所望の電気的特性を付与するためにはドーピングや活性化のための熱処理が必要である。このドーピングに代表されるような、既存の物質の電気的特性などの物性や組成、結晶構造などを変える技術は、広い意味で材料の改質のひとつと考えることができる。改質技術は、放射光励起半導体素子作製プロセスにおける特徴的な技術である。放射光は半導体の内部に深く進入し、界面や、バルクそのものを低温で変えうるからであり、これはプラズマプロセス等の、他の低温プロセスでは不可能である。材料をより低温でかつ制御性良く、さらにその物性まで広く改質することができれば、素子の設計製造の際の自由度は飛躍的に向上するであろう。放射光励起光反応の材料改質への応用については、MoO_3のMoO_2への改質[1]、Si基板の表面清浄化[2-3]、表面改質によるAlの選択成長[4]、a-Siを用いた固相エピタキシャル成長[5]などが既に試みられている。本章では、放射光励起化学反応を「改質」という基本加工プロセスに応用した例として、半導体エピタキシャル膜中に低温で高濃度のBドーピングを試みた結果を述べる。

4.2　ドーピングガスの放射光励起

4.2.1　ガスソースMBE法におけるドーピング

超高真空中のＳｉエピタキシャル成長において、ドーピング で初めて良い成果を挙げた例としてThomasらの研究がある[6]。７０年代後半から、各不純物を独立して精密に制御し、デバイスにも応用可能なドーピング膜が得られるようになった。しかし、将来の量子効果トランジスタなどの超高速かつ高機能の素子実現のためにはナノメーターレベルの精密な不純物濃度分布の制御やゲート- チャネル間距離の短縮などが急務で、δドーピング[7]や特定の微小領域への選択ドーピング[8]など、より高い段階の技術が求められている。従来のＭＢＥ法によるドーピングは、不純物材料をセルに入れて加熱させる蒸発ドーピング法が一般的であった[9]。しかしこの方法に用いられる不純物材料としては、飽和蒸気圧及びＳｉ基板への付着係数が適当な値のものでなければ取り扱いが困難である。例えばＰやＡｓは、飽和蒸気圧が高すぎて不純物濃度の制御が困難で、また逆にＢは蒸発しにくい。一方、不純物材料の供給源にガスを用いるガスソースMBE法によるドーピング法[10]は、成長時に一定の流量比でドーパントガスを流すもので,ガス種としてはPH_3、AsH_3、B_2H_6などの水素化物のほか、希にPCl_3や$AsCl_3$、$SbCl_3$などの塩化物が用いられる。濃度制御は基板温度やガス分圧を制御することによって広範に行うことができ、飽和蒸気圧の高いＰやＡｓのドーピングも可能となった[11-12]。この方法では、不純物ガスをイオン化することにより、基板への不純物の付着係数を大きくできるメリットもある[13]。しかし、プロセスの低温化を考慮した場合、下限は反応ガス（Siｿｰｽｶﾞｽおよび不純物ｶﾞｽ）の熱分解温度と水素もしくは塩素等の表面終端した元素の脱離温度できまる。実際には500℃以下の基板温度ではドーピングはできない状況である。このため、Ｂなどの拡散係数の大きい不純物元素は、ドーピング中にデバイス構造中の他の部分に熱拡散し、デバイスの特性を劣化させるため、不純物元素として利用できない。この低温化の限界は、直ちにδドーピングや変調ドーピング等を実現する上で必須な、不純物分布の高精度制御の限界を意味する。このため、将来のナノメータデバイス等の構造で予想されるナノベレルの不純物分布制御が要求される場合には、不純物の熱拡散距離を抑え込むために、ドーピング温度を低温化する必要がある。例えばＢの拡散をサブナノメータ以下に抑えるためには少なくとも400℃以下に低温化する必要がある[14]。さらにサイズ効果を利用した単電子輸送や共鳴トンネル現象[15、16]を利用してトランジスタ特性を得るためには拡散を抑えるだけでなく、急峻かつ高精度に濃度分布制御されたドーピングを行う必要もあ

り、従来のGSMBEに代わる新しい低温、高精度なドーピング方法が期待される。

4.2.2　放射光励起により期待されるメリット

放射光は、殆どの反応ガスを高効率で直接解離でき、かつ基板表面に吸着したガス分子の脱離も可能なために、Siエピ成長のみならずドーピングの低温化も期待できる。Siエピ成長では、限られた膜厚以内であれば、基板温度55°Cでもエピ成長可能なことが立証された（第2章）が、放射光励起による低温ドーピングは、まだ試みられていない。第2章にてジシランを用いたエピタキシャル成長が常温付近まで低温化できたのと同じ理由で、同じ水素化物をドーパント供給源とするGSMBEによるドーピングの場合でも、放射光を用いることにより、熱過程では実現不可能な500°C以下の低温ドーピングの実現が期待できる。プロセス温度が低温化すると不純物原子の拡散が抑えられ、不純物濃度分布の精密な制御も容易となる。GSMBEでは、不純物の制御は不純物ガスの供給量制御によって行われているが、放射光の強度や単位時間当たりの照射量を変化させ、不純物ガスの解離量を変化させることによって、短時間に広範なダイナミックレンジで不純物濃度を変化させることも期待できる。

これらの可能性を確認するために放射光励起によるドーピングを初めて試みた。本章では、その結果得られた基本特性と従来方法との違いについて述べる。

4.2.3　実験方法

反応装置は、既に図2-9で示したGSMBE用の装置を用い、反応チャンバ中にSiソースのジシランとドーピングガスをマスフローコントローラーで流量制御して導入し、同時に基板に対して垂直方向から放射光を照射する構成である。実験条件を表4-1に示す。

表4-1　実験条件

基板	Si（１００）
前洗浄処理	H_2O_2：NH_3OH：H_2Oボイル　HFディップ H_2SO_4：H_2O_2：H_2Oボイル　HFディップ
反応ガス	ジシラン(Si_2H_6)：1×10^{-3}～3×10^{-5} Torr デカボラン($B_{10}H_{14}$)（６０°C加熱） 1×10^{-6}～1×10^{-8} Torr
基板温度	３００～６００°C
背圧	～5×10^{-10} Torr
光学系	1st Mirror：SiC（4 deg. 曲げ）
照射強度	～10^{16} photons/sec（平均リング電流：～３００mA）
照射量	＜10^{16} mA. min
評価方法	SIMS、RHEED

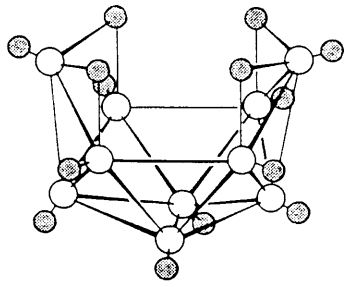
用いたドーピングガスについて述べる。従来ガスソースMBEにおけるドーピングガスとして、ホスフィン(PH_4)やジボラン(B_2H_6)が一般的に用いられてきた。これらは熱分解しやすく高い不純物濃度が得られ、純度の高いものが入手できるが毒性が極めて強いため、取扱いは細心の注意を必要とする。放射光励起によるドーピングの場合、光解離によってプロセス温度と関係なくドーピングガス分子を解離できるため、これらのガスほど化学的に活性なものを選択する必要はなく、かえって熱解離温度が高く安定で、光解離によってドーパント濃度が濃度が制御できるもののほうが望ましい。化学的に安定であれば、ジシランなどの他の反応ガスと混ざっても分解せず、光解離効果の確認がより確実である。以上の要求に適合する、ドーピングガスの一例としてデカボラン（$B_{10}H_{14}$）を取り上げた。

図4-１ａ）、ｂ）にデカボランの分子構造と蒸気圧曲線を示す。３中心２電子結合によるかご状の分子構造をしており、中性ボラン類では最も安定している。常温大気中では固体で昇華精製が容易であるため、原料として高純度のものを得ることができる。６０°C程度の固形試料の加熱により、ドーパント供給量として充分な圧力の蒸気が得られるので、供給ラインを真空引きすることにより、反応チャンバ内に導入できる。ｂ）に蒸気圧曲線を示す。デカボランの熱解離機構に関しては、２００°C以上で分解し、４１０°Cまでは水素脱離の反応律速を示し、それ以上では物理吸着過程が律速となるために解離量は徐々に減少することがわかっている[17]。Si上の解離吸着温度の詳しいデータは得られていない。

なお、得られたドーピング膜中のＢ濃度分布はＳＩＭＳで測定した。キャリア濃度は比抵抗から求めた。ドーピング膜の表面構造はRHEED、断面構造は断面TEMで評価した。

4.2.4　デカボランの光解離

デカボランを用いたSi基板上へのＢ膜の堆積は、既にRosenbergらによって試みられており、光照射部のみ堆積する事及び、得られたＢ薄膜と基板との界面が急峻であることが確認されているが、どの様な反応素過程を経て堆積が進むかについては、具体的に検証は行われていない[18-20]。ここでは、飛行時間差質量分析法（TOF:time of flight mass spectroscopy）を用いて、デカボランに放射光照射した場合に生成される解離種や基板からの脱離種を検出した。この方法の概要を図4－２に示す。放射光ﾘﾝｸﾞの運転に使われている500MHzの基準信号を312分割して、単ﾊﾞﾝﾁ運転に同期した参照信号を作りだす。次に、これをTAC (time to amplitude converter)のストップチャンネルにいれる。MCP (microchannnel plate)からの出力信号は、高速ﾌﾟﾘｱﾝﾌﾟで増幅された後、CFD(constant fraction discriminator)によってロジック信号に変換してスタートチャンネルにいれる。この、スタート-ストップの繰り返しで得られたｽﾍﾟｸﾄﾙは、MCA(multichannnel



$B_{10}H_{14}$

mp 99.7 ℃
bp 213℃
aw 122.22

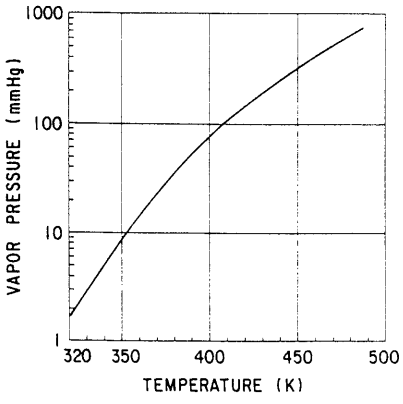
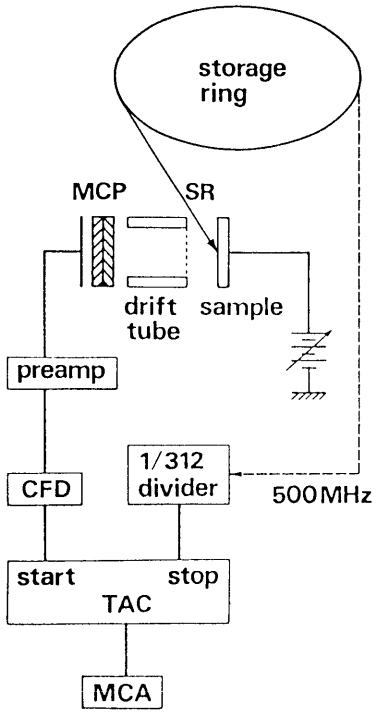


図4-1　デカボランの分子構造（a）と蒸気圧曲線（b）



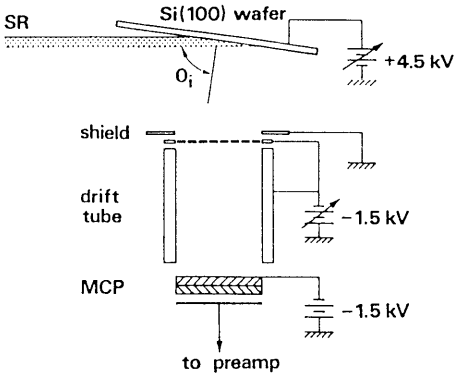


図4-2　飛行時間差質量分析法の測定系

analyzer)に蓄えた。放射光は表面すれすれ方向から入射角θ(70<θ<85°)で照射される。放射光の光路で生成したｲｵﾝは試料基板とｸﾞﾘｯﾄﾞとの間の電場で加速され、飛行管に入り、MCPによって検出される。以上が概略であるが、その特徴として、高い時間分解能が得られることである（本測定系で270ps）。従って分解能の高い質量ｽﾍﾟｸﾄﾙを得ることができる。図4－3（a）は、表面に吸着させたデカボランに放射光を照射した場合のｽﾍﾟｸﾄﾙであり、H_2^+,BH_2^+,BH_3^+,$B_2H_4^+$等のｲｵﾝが同定できる。それぞれ（b）は、デカボランを反応層中に導入し続け、放射光を照射した場合に生成される光解離種を検出したものである。広帯域な$B_{10}H_x$の重畳したｽﾍﾟｸﾄﾙが得られた。この$B_{10}H_x$とH_2の信号強度（即ち生成速度）は、デカボラン分圧に比例する。これらのデカボラン圧力に比例するｲｵﾝ種は、デカボランの光解離によって生成したものである。一方、H^+の強度はデカボラン分圧に関係なく一定である。これは、圧力に関係なくＢ水素化物で終端された表面からの光刺激脱離によるH^+と考えられる。BH_3とB_2H_4の強度は、デカボラン圧力の増加につれて減少する。この理由はこれらが表面に吸着したＢ水素化物に由来するものであり、表面に弱くトラップされたデカボランの表面滞在層中（圧力増加で厚くなる）を通過する際に中性化されるためと推定した。（c）は、デカボランの導入を停止し、放射光照射のみ行った場合のｽﾍﾟｸﾄﾙである。$B_2H_4^+$以外に、$B_2H_3^+$、$B_2H_5^+$がはっきりと同定できるようになる。これは基板表面がいく種かのＢ水素化物で終端されていることを示す。ちなみにHF^+、F^+は検出感度が非常に高く、この方法では常時検出されるものである。また、Ｂの同位体である^{11}B、^{10}Bの存在比は、80.1、19.9％であり、^{10}Bによるボロンハイドライドの寄与を見積もる必要があるが、^{11}Bの存在比が大きいため、図4－3の傾向は大きくは変化しない。この結果で重要なことは、表面に吸着したＢハイドライドはいずれも解離の進んだものであり、検出される種類が限られていることである。このことは、表面が常に一定のＢハイドライドで終端されていることを示唆する。即ち、デカボランが何らかのＢハイドライドによってself-limit吸着している可能性が高い、もしデカボランがself-limit吸着していなければ、もっと表面に吸着するＢハイドライドは（b）で見られたような種々雑多なＢハイドライドが検出されるはずである。デカボランがself-limit吸着していれば、デカボランの圧力を十分さげるか、デカボランを吸着させた後に光照射させて

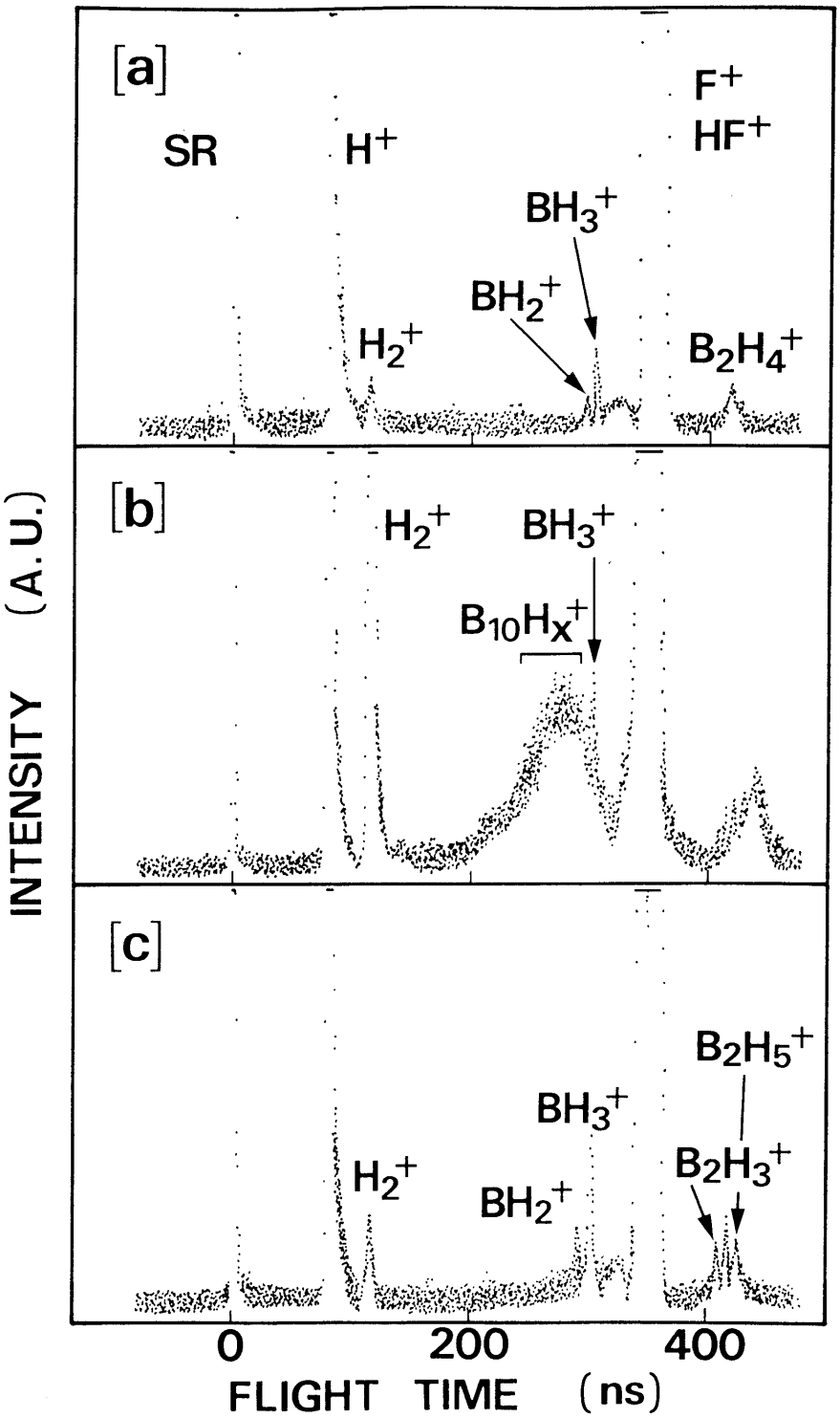


図4-3 飛行時間差質量スペクトル

(a)表面に吸着させたデカボランに放射光を照射した場合

(b)デカボラン導入中の光解離種

(c)デカボランの導入を停止し、放射光照射のみ行った場合

Hを脱離させるということを繰り返すことにより、Bの原子層成長、即ちδドーピングが達成できる可能性がある。

4.3 放射光励起ドーピングの特性

4.3.1 B導入効率

ドーピングを低温化させるためには、まず、ガスソースMBEによるSiエピ成長も低温化させる必要があるのは言うまでもないが、このためSi成長も放射光励起で行った。Siエピ膜の成長速度の温度依存性は第2章 図2-12に示したとおりである。ドーピングを行った基板温度範囲は、Si成長においては、600°C～350°Cの水素の脱離律速領域および350°C以下の光反応領域の両領域にわたっている。

さて、放射光励起でSiエピ成長を行いつつB導入を行った結果得られたエピタキシャル膜のB濃度はSIMSで求めた。B濃度の深さ分布の測定例を図4-4a）、b）に示す。a）は基板温度550°Cでドーピングした試料のSIMSプロファイルであり、b）は、熱過程ではSi成長の起こらない基板温度300°Cにおいて、B導入した場合のプロファイルである。両者共に、Bは膜中に均一に取り込まれており、下地Si基板との界面部分は、本SiMS装置の分解能のほぼ限界に等しい裾の引き方を示し、基板との間に急峻な界面が得られている事を示す。このことは、δドーピングの実現に有利である。

次に放射光励起ドーピングの特性、機構を明かにするために、ドーピング量（B濃度）の種々の実験パラメータに対する依存性を調べた。ドーピング機構に対する研究はCVD法を中心に数多いが、その中心となるテーマは主に以下の3項目を説明することにある。

（a）エピタキシャル層中のドーピング量(ドーパント濃度)の成長温度依存性

（b）ドーピング量のドーピング・ガス分圧依存性

（c）ドーピング量のSi成長速度依存性

この分野ではガスソースMBEによるデータは少ないので、従来のCVD法につい

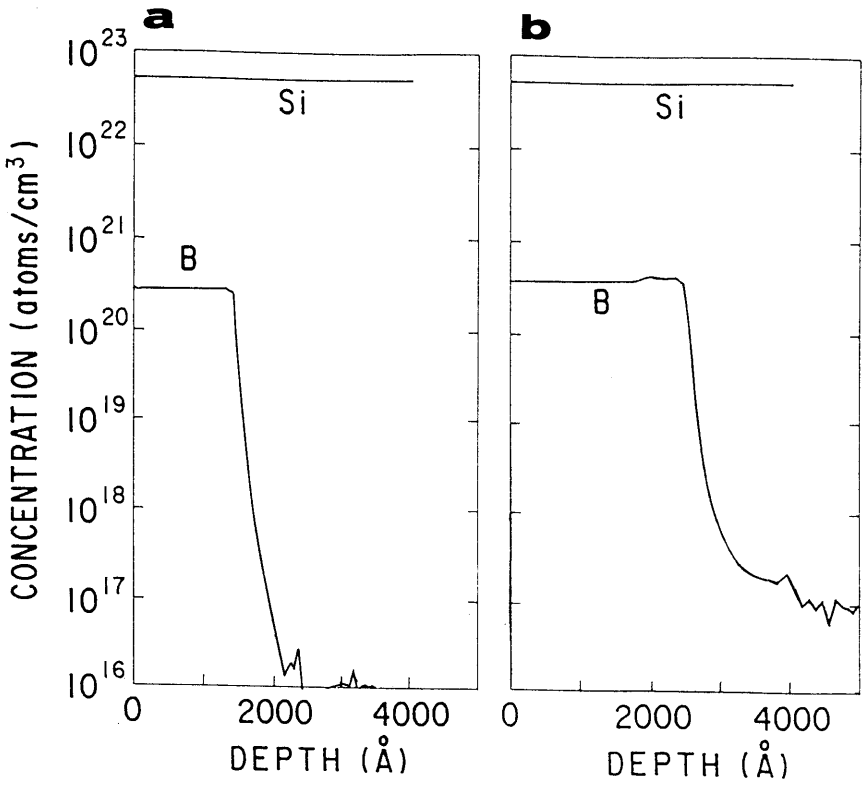


図4-4　放射光励起ドーピングで得た薄膜のB濃度の深さ分布
a：基板温度550℃　b：基板温度300°C

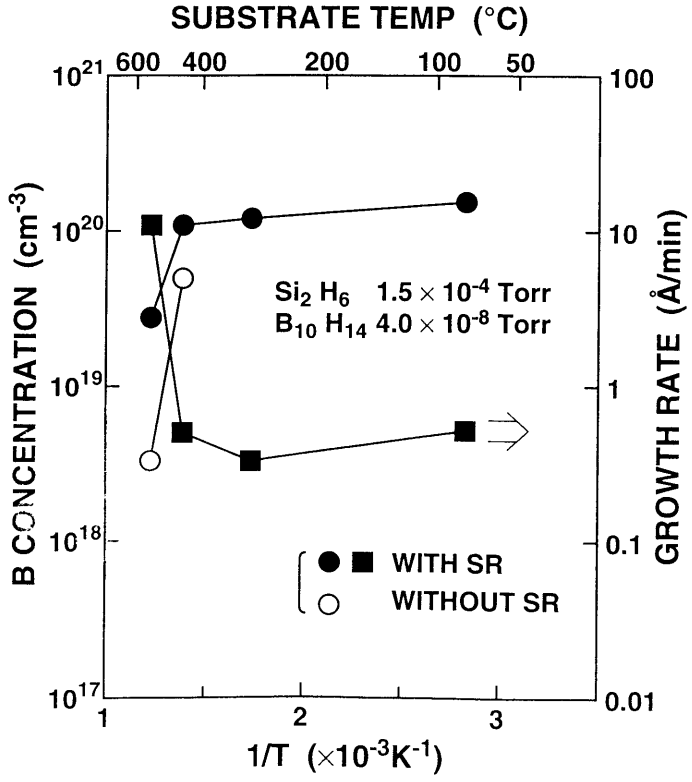


図4-5　放射光励起ドーピングにおけるB濃度の温度依存性

て得られている特性を以下に簡単に紹介する。（ａ）については、報告者の用いたガス種やガス分圧などの実験条件の差異に起因してデータにばらつきがある。しかし従来の低圧ＣＶＤの場合、成長速度が増大すると、ｎ型のドーパント濃度はは減少し、ｐ型のドーパント濃度は場合は増大することが知られている。（ｂ）についても低圧ＣＶＤにおいて特にPH_3についてBloemら[21、22]によって特に詳しく調べられている。それによるとエピタキシャル膜中のＰ濃度はPH_3分圧（P_{PH3}）が約10^{-3}TorrまではP_{PH3}に比例し、それ以上の高い分圧下では$(P_{PH3})^{1/2}$に比例する。（ｃ）については同じくPH_3で調べられており、一定の成長速度を越えるまではドーピング量は殆ど変化しないことが確かめられている。本研究においてもこれらの３項目を中心にドーピング特性を調べた。

図4-5に本研究で得たＢ濃度の温度依存性を示す。450℃以上の場合、放射光照射によるＢの取り込み率の促進効果が見られる。さらに放射光照射の有無に関わらず、温度上昇と共にＢ濃度は急激に低下する。この急激な低下の理由は以下のように推測できる。450℃以上では、吸着した水素が熱脱離するためにＳｉの成長速度が２～５倍程度増大する。（図中■印）一方この温度領域においてはデカボランの堆積速度（即ちＢの熱分解速度）は比較的緩やかであることが分かっている[17]。つまり単位時間あたりのＳｉとＢの堆積量の温度依存性は、Ｓｉのほうが急激に増大するので、Ｂの濃度が急激に減少すると考えることができる。一方Ｂ濃度は光照射によって数倍増大していることから、デカボランの分解は光解離による寄与が熱解離による寄与よりも数倍大きいことがわかる。

450℃以下の場合はもはや熱過程によってはＳｉの成長は起こらない。この領域では放射光照射による光化学反応のみによって成長が進む。もう少し具体的に述べると、ジシランが放射光によって光解離し、かつ表面からの水素が光刺激脱離するか、もしくは解離生成種の引き抜きによって除去されることによる。従って、この温度領域ではＳｉの成長速度は一定である。図4-5に示されるようにＢの濃度がほぼ一定であるということは、Ｂの取り込みも同様に光化学反応によって行われていることを意味する。ここでも、Ｓｉと同様に、Ｂが取り込まれるためには、デカボランが解離し、その過程で生成した水素が脱離しなければならないが、この一連の素過程が光化学反応によって行われていることを実験結果は示している。ここで注目すべきことは、８０℃という低温においても、高濃度にﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞされたｴﾋﾟ膜が成長し

ていることである。従来の如何なる方法によっても、このような低温でのﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞされたｴﾋﾟ膜の成長は実現できなかった[23]。ｴﾋﾟ膜の形成はRHEEDパターンと断面TEM写真観察によった。図4-6に、８０℃で成長したﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞされたｴﾋﾟ膜のRHEEDパターンを示す。パターンが１ｘ１であるのはエピ膜表面に水素が吸着しているためである。その証拠として、図4-6の試料を５００℃に加熱して表面の水素を熱脱離すると、２次元成長を示す２ｘ１ﾊﾟﾀﾝが得られた。ただし、良く秩序化した(2x1)パターンではない。図4-7に、８０℃で成長したﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞされたｴﾋﾟ膜の断面TEM像を示す。欠陥のない、結晶性の高い膜が形成されている。膜厚は５０Åであり、Ｂ濃度は$5x10^{19}$である。80℃の低温においても、高濃度のエピタキシャル膜が実際に形成されていることがわかる。ただし、エピタキシャル成長が維持できる臨界膜厚に関しては不明である。2章で述べたように、固体ソースのＭＢＥの場合の臨界膜厚を越えているかどうかについては、注目されるところである。

以上、Ｂ濃度の温度依存性の結果をまとめると450℃以上では、Ｓｉエピタキシャル成長は主に熱過程によって進むが、Ｂの取り込みは光過程の寄与が優位である。一方450℃以下では、Ｓｉのｴﾋﾟ成長もＢの取り込みも純粋に光過程のみで進む。

放射光照射下でのＢ取り込みに関する反応機構に対するより詳しい知見を得るために、Ｂ濃度のデカボラン分圧依存性を調べた。図4-8は、基板温度550°C、ジシラン$1.5 x 10^{-4}$Torrにおける結果である。光照射の有無で結果を比較すると２～５倍程度大きい濃度が得られており、光照射によるＢ濃度増大の効果が広いデカボラン分圧領域で確認できた。また、10^{19}～$10^{21}cm^{-3}$の高い濃度領域にわたってＢ濃度はデカボラン分圧に比例している。このことは、ﾌﾟﾛｾｽ応用の観点からは、Ｂの導入濃度の制御がデカボラン分圧の制御によって容易に行えることを意味する。ただし、Ｓｉに対するＢの固溶限があり、それを境にﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞされたｴﾋﾟ膜の結晶性は変化する。図4-9にその様子を示した。Ｂ濃度が$1 x 10^{20}$を越えるとRHEEDﾊﾟﾀﾝはｽﾎﾟｯﾄ状となり、３次元成長していることがわかる。

図4-10は、基板温度80°C、ジシラン$1.5 x 10^{-4}$Torrにおける結果である。前述したように、この温度においてはＳｉは熱成長しないので、放射光照射した場合の結果のみ示す。図4-8と同様に、Ｂ濃度はデカボラン分圧に比例する。この理由を以下に考察する。先ずＢ導入が行われるためには、デカボランの解離及び解離の結果生

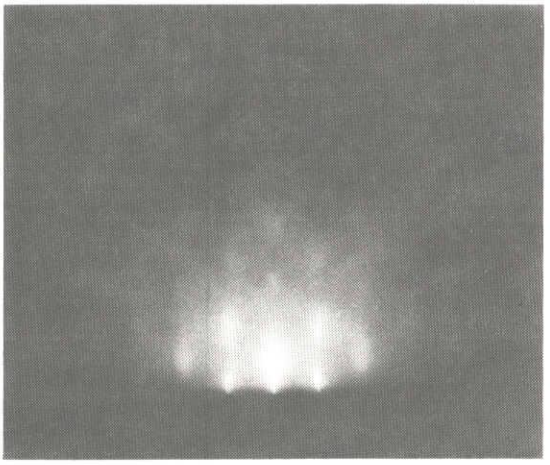


図4-6　８０℃で成長したｴﾋﾟ膜のRHEEDﾊﾟﾀﾝ
ジシラン：6X10^{-5}Torr，デカボラン：4x10^{-8}Torr

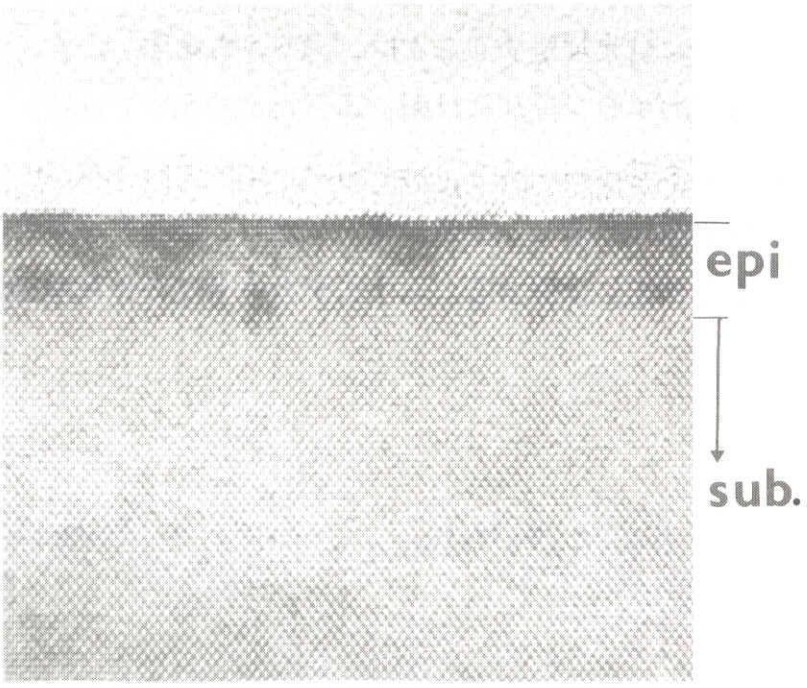


図4-7　８０℃で成長したｴﾋﾟ膜の断面TEM像(X3000000)
ジシラン：6 X1 0^{-5}Torr，デカボラン：4 X1 0^{-8}Torr

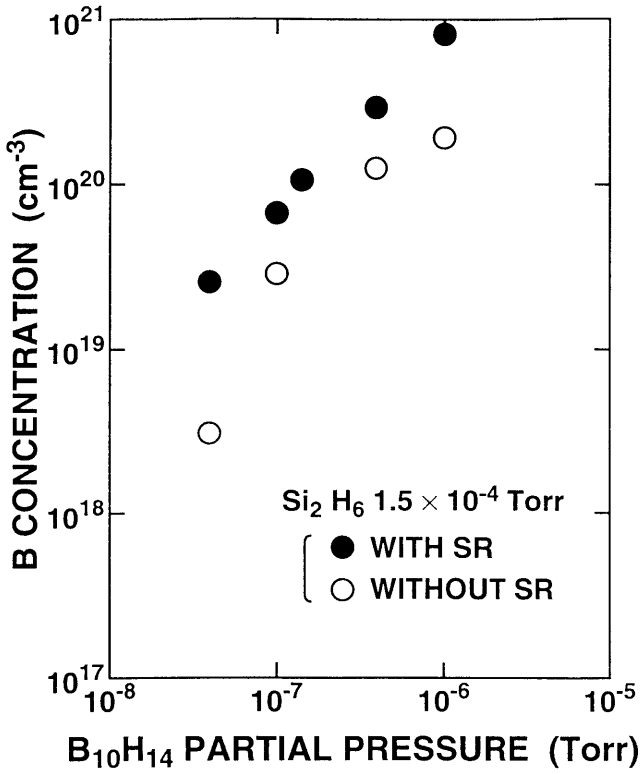


図4-8
基板温度550°C、ジシラン
1.5X１０$^{-4}$ Torrにおける
Ｂ濃度のデカボラン分圧依存性

成した表面吸着水素の脱離の両者が同時進行する必要がある。放射光照射することによりデカボランは光解離することは、図4-3の結果が示す。この場合、気相解離種の生成量はデカボラン分圧に比例することが分かっている。また後者の水素脱離は、放射光による光反応によって行われる（図4-3の水素ピークが光脱離の結果である）が、脱離量は吸着した水素の数に比例し、結局デカボラン分圧と比例関係にある気相解離種の数に比例する。以下にデカボランの光解離過程と水素の脱離過程を示す。

光解離

①$B_{10}H_{14}(g) + h\nu \rightarrow B_xH_y(g)$　　（$B_xH_y \propto B_{10}H_{14}$）

水素脱離

②$B_xH_Y(a) + h\nu \rightarrow B_xH_{y-2}(a) + H_2$　　（表面励起反応）

③$B_xH_Y(a) + B_nH_m(g) \rightarrow B_xH_{y-a}(a) + B_nH_{m+a}(g)$　　（気相励起反応）

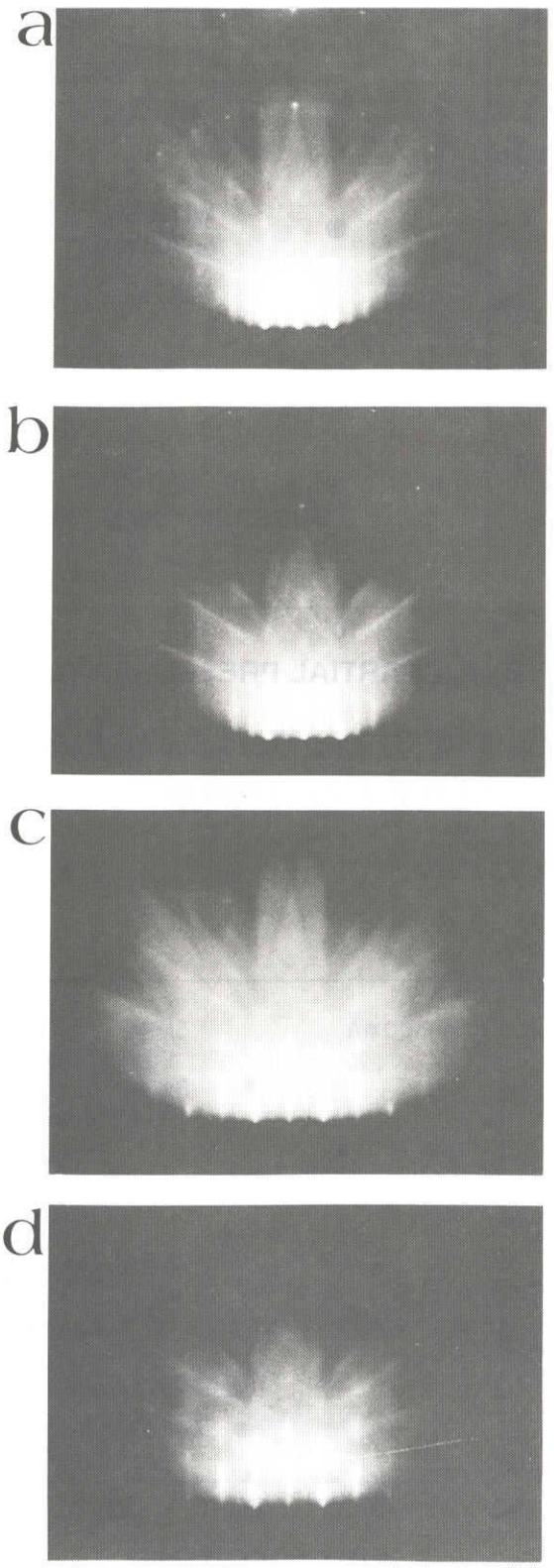


図4-9　ﾄﾞｰﾌﾟﾄｴﾋﾟ膜の結晶性のＢ導入圧力依存性(Torr)
a：4X10^{-8}，b：1X10^{-7}，c：4X10^{-7}，d：1x10^{-6}

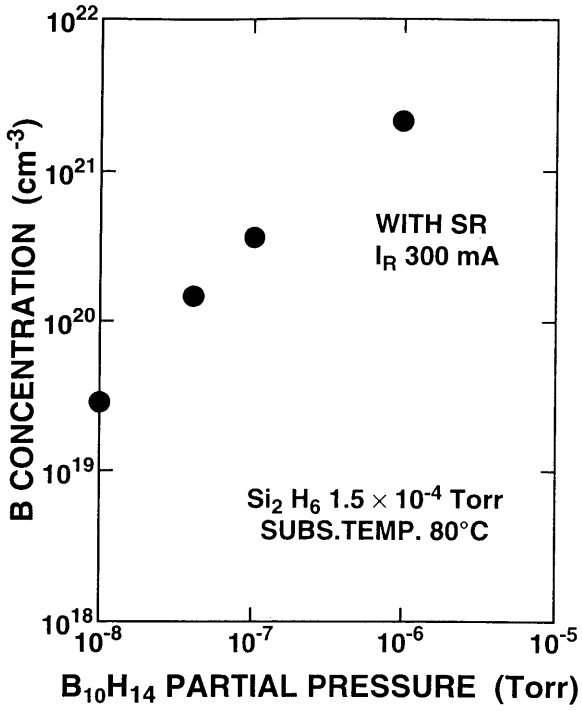


図4-10 基板温度80°C、ジシラン1.5 x 10-4Torrにおける
B濃度のデカボラン分圧依存性

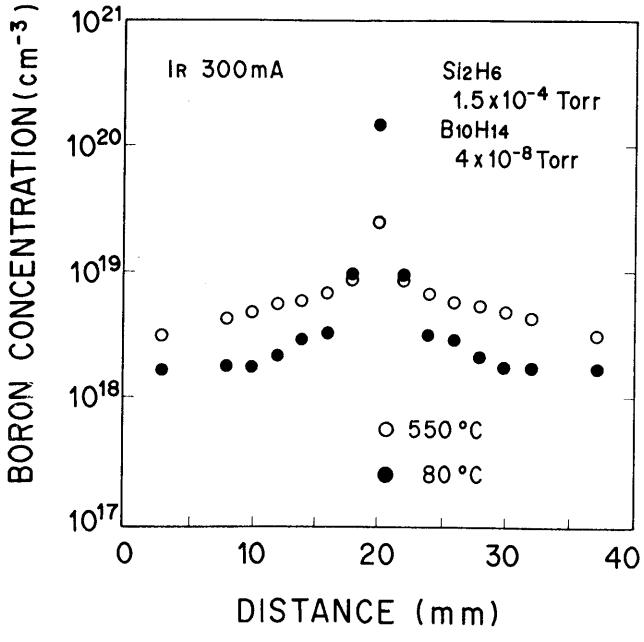


図4-11 成長膜のB濃度の基板面内分布

一方、水素は、気相解離種の引き抜き反応によっても脱離（上記③式）するが、この脱離量も気相解離種の数に比例する。従って、水素の総脱離量は気相解離種の数に比例する。結局、Ｂの取り込み速度は、生成速度に比例し、気相解離種はデカボラン分圧に比例するものと思われる[24]。

次に、前図と同一の試料のＢ濃度の基板面内分布を測定した（図4-11）。ピーク幅は光照射部とほぼ一致するが、ピーク周辺部に裾を引く形状を示しており、光照射部以外にもＢが導入されている。この裾は温度低下による熱過程の寄与の減少と共にそのレベルは低下するが、熱過程の起こらない８０℃においても見られることから、光励起による気相反応の寄与があることを示す。しかし、光照射部では２桁大きいＢ濃度を示しており、Ｂ取り込みに対する表面励起反応の寄与が優位であることを示す。従って、水素の脱離も表面励起反応によって起こっているものと考えられ、即ち上記③式で示した引き抜き反応よりも、放射光による光刺激脱離によって主に行われているものと結論づけられる。

4.3.2　Ｂ活性化率に対する放射光照射効果

図4-12は、放射光照射によって、活性化率がB濃度に対してどう変化するか調べたものである。活性化率は、得られたＢ導入膜の比抵抗から、活性なＢ濃度を見積り、その膜中の総Ｂ濃度に対する割合から求めた。この温度（550℃）におけるＳｉ中のＢの固溶限は約$1.5 \times 10^{20}/cm^3$である。活性化率はＢの固溶限以下では放射光照射如何に関わらずほぼ１００％を示すが、固溶限近くになると放射光照射しない場合は８％程度に大きく低下する。これに対し、放射光照射した場合の活性化率は７０％以上である。このように、放射光照射することにより、特に固溶限近くで活性化率の顕著な上昇が見られる。これは放射光照射によって表面もしくは、個体内部のＢ－Si結合が切れ易くなり、Ｂが格子間もしくは格子上の安定な位置に移動し易くなるため、もしくは放射光によるＳｉ、Ｂの表面吸着原子の表面移動が促進され、格子間もしくは格子上位置にＢが位置しやすくなっている可能性がある。同種の現象はa- Siの放射光照射による固相エピタキシャル成長の報告[5]にも示されて

おり放射光による電子励起がもたらす原子移動を直接的に示す証拠となっている。

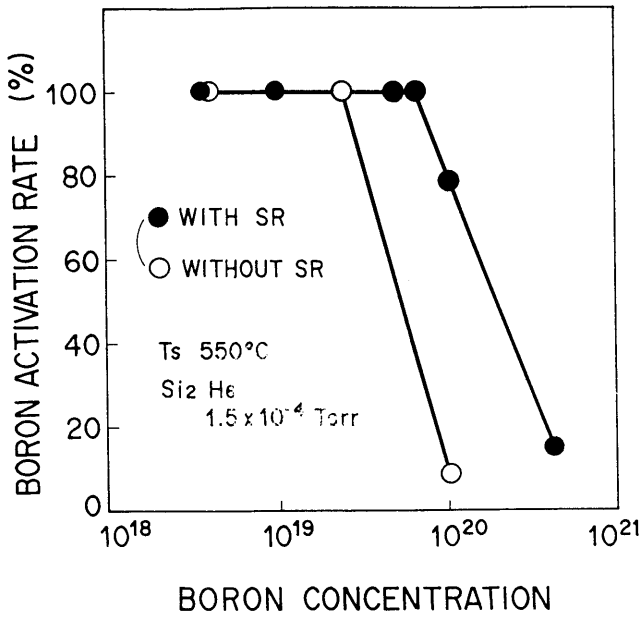


図4-12 B活性化率のB濃度依存性
●：放射光照射あり，○：放射光照射なし

4.4 要約

プロセス温度が低温化すると不純物原子の拡散が抑えられ、不純物濃度分布の精密な制御も容易となる。また、GSMBEでは、不純物の制御は不純物ガスの供給量制御によって行われているが、放射光の強度や単位時間当たりの照射量を変化させ、不純物ガスの解離量を変化させることによって、短時間に広範なダイナミックレンジで不純物濃度を変化させることも期待できる。また、Siエピ成長では、限られた膜厚以内であれば、基板温度40°Cでもエピ成長可能なことが立証された（第2章）が、ドーピングも同様に低温化できなければ常温での半導体素子の製造は不可能である。本研究では、GSMBEのドーピング技術を基板として、放射光励起によるドーピングを試み、ドーピング技術に対する放射光励起化学反応適用のメリットを検証した。以下に結果を要約する。

[1] 放射光照射により、従来不可能だった８０°Cの低温ドーピングに成功した。
得られたドーピング膜をＲＨＥＥＤ、断面TEM等で評価した結果、欠陥の観察

されない、結晶性の良質な膜であることが確認された。

[2] デカボランとジシランを用いたガスソースＭＢＥ中に放射光照射することにより、膜中のＢ濃度は約１桁増加することが明らかとなった。

[3] 放射光照射した部分に、より高濃度のＢ濃度が得られ、その傾向は基板温度が低温化するほど顕著となることが明らかとなった。ただし光励起による気相励起反応の寄与も確認された。

[4] Ｂの活性化率が固溶限付近で顕著に向上することを見出した。この機構として、放射光による電子励起がもたらす固体内部の原子拡散が考えられる。

[5] ドーピング膜と基板との界面は、急峻であり、Ｂの基板への拡散は確認されなかった。

以上、放射光励起によるドーピング技術が、δドーピング等の将来の量子効果デバイス等の製作に必須とされる、ナノメータレベルの薄膜の低温・高濃度ドーピング技術として有力であることが確認できた。

今後の課題とプロセス応用上の問題点について以下に述べる。Ｂの活性化率が固溶限付近で向上する結果が得られたが、その機構については不明である。この機構は、2章末で一部紹介したように、放射光による電子励起がもたらす固体内部の原子拡散の機構と密接な関係にあることが予想される。従ってこれを解明することによって、表面原子の拡散を光によってある程度制御する方法に対する知見が得られ、さらには表面/界面における規則的なナノメータ構造（量子細線、ドット等）の形成にもつながると考えられる。一方、本研究におけるドーピング法は、放射光励起反応による光エピタキシャル成長中に行われたものであるから、2章の要約で述べたように、反応効率の低さや、結晶品質が十分でないなどの大きな問題点がある。また、ドーピング濃度を光の強度やパルス間隔、方向などのパラメータで制御しようとすると、Ｓｉのエピタキシャル成長の条件を変えてしまうことになり、よりドーピング濃度の制御が困難になる。この解として、ドーピングは放射光励起反応で、Ｓｉのエピタキシャル成長は固体ソースＭＢＥなどの他の高い結晶品質が得られる成長法で行うことが考えられる。こうすることによって、ドーピングの制御が光によって独立に行えると共に、良好な結晶性を維持することが期待できる。

参考文献

(1) M.Nagase, Y.Utsumi, H.Akazawa and T.Urisu, Appl.Phys.Lett., **62**, 234 (1993).

(2) H.Akazawa, J.Takahashi, Y.Utsumi, I.Kawashima and T.Urisu, J.Vac.Sci.Technol., **A9**, 2653 (1991).

(3) J.Takahashi, Y.Utsumi, H.Akazawa, I.Kawashima and T.Urisu, Thin Solid Films, **218**, 40 (1992).

(4) F.Uesugi, and I. Nishiyama, Appl.Surf.Sci., **79/80**, 203 (1993).

(5) Y.Sato, K.Ueda, A.Yagishita, T.Sasaki, T.Nagata, T.Hayaishi, M.Yoshino, T.Koizumi and A.A.MacDowell, Physica Scripta, **41**, 550 (1990).

(6) R.N.Thomas and M.H.Francombe, Sol.St.Elec.,**12**,799(1969).

(7) E.F.Schubert and K.Ploog, Jpn.J.Appl.Phys.Lett.,**24**,L608(1985).

(8) F.Foulon, A.Slaoui and P.Siffert, Appl.Surf.Sci.**43**,333(1989).

(9) T.Sakamoto, J.Cry.Growth.,**61**,705(1983).

(10)J.Shewchun and F.D.King, Sol.St.Elec.,**15**,775(1972).

(11)H.Hirayama and T.Tatsumi, Appl.Phys.Lett.,**55**,131(1989).

(12)A.Yamada,M.Tanda,F.Kato, M.Konagai and K.Takahashi, J.Appl.Phys.,**69**,(1991).

(13)M.Naganuma and K.Takahashi, Appl.Phys.Lett.,**27**,342(1975).

(14)M.Ghezzo and D.M.Brown, J.Electrochem.Soc.,**120**, 146(1973).

(15)Y.Takahashi,M.Nagase,H.Namatsu,K.Kurihara,K.Iwadate,Y.Nakajima, S.Horiguchi,K.Murase,and M.Tabe:Ext.Abstr.Int.Electron Devices Meeting, pp. 938-939, (1994).

(16)K.Maezawa and T.Mizutani; Jpn. J. Appl.Phys.**32**,L42(1993).

(17)K.Nakamura:J.Electrochem.Soc.,**131**,2691(1984).

(18)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).

(19)F.K.Perkins, R.A.Rosenberg, S.Lee and P.A.Dowben, J.Appl.Phys., **69**, 4103 (1991).

(20)R.A.Rosenberg, S.P.Frigo, S.Lee and P.A.Dowben, J.Appl.Phys., **71**,4795 (1992).

(21)J.Bloem, L.J.Gilling and K.W.M.Graef, J.Electrochem.Soc., **119**, 1354 (1974).

(22)J.Bloem, J.Cryst.Growth, **13/14**, 302 (1972).

(23)Y.Utsumi, Appl.Phys.Lett., **67**, 992 (1995).

(24)Y.Utsumi, J.Appl.Phys., **79**,717 (1996).

第5章　帯域幅制御ＳＰＤ法による 極微細パターンの形成

5.1　はじめに

点接触トランジスタからわずか半世紀の間、集積回路は小規模集積回路（SSI）、中規模集積回路(MSI)、大規模集積回路(LSI)から超大規模集積回路(VLSI)とその集積度を著しく高めてきている。そして今や一チップ内に数千万個以上の素子数の超々大規模集積回路が量産されるに至っている。このLSIの高集積化は、特にリソグラフィー技術とエッチング技術に依存している。リソグラフィー技術は半導体基板表面に塗布した感光性樹脂（フォトレジスト）に、あらかじめガラス等のマスク上に形成しておいたLSI回路パターンを1/5～1/10に縮小して焼き付ける（露光・現像処理）工程を指し、露光の光源としては、一般にｇ線（波長436nm）やｉ線（波長365nm）などの紫外線が用いられている。最近は市場で要求されるＬＳＩの集積度が16～64Ｍビットレベルと、一チップ内に数千万個以上の素子数を集積することが必要となってきており、リソグラフィー技術の一層の進展が急務となっている。しかし紫外線を用いたリソグラフィー技術では、位相差露光法[1、2]などの特殊な微細化技術を用いてもマスク回路の最小パターン寸法が高々0.25μｍと、すでにその限界に達してしまっている。従って、これ以上の解像度は望めない状況である。
一方、波長が数～数十nmと短くかつ回折の影響も小さい軟Ｘ線を露光光源として用いれば原理的にnmレベルの解像度の回路パターンが実現できる(3)。　放射光は、第1章で述べたように、高強度で平行性が非常に高いためにＸ線露光に最適であり、0.2μｍ以下のリソグラフィー技術の本命の光源として、熱い期待が寄せられている。近年世界各地で中型の放射光光源施設の建設が活発化した背景には、リソグラフィー技術応用への産業界の強い後押しがあったことは否めない。さて、放射光による軟X線リソグラフィについては1976年にＩＢＭのグループにより最初に報告されて以来[4]、多くの研究機関によって、実用化に向けた研究が進められている[5-8]。
一方、軟Ｘ線を用いた露光技術は、紫外線のようにレンズを用いて縮小する手段がなく、光学系の材料選定や設計が困難なこと、露光パターンと同じ寸法の微細な等

倍マスクを製作しなければならないこと、マスクと基板の位置合わせ精度にも0.01μmレベルの高い精度が要求されるなどの解決すべきいくつかの技術的課題がある。最近では、この問題を解決するために、高反射率のX線ミラーを用いて、元のマスクパターンを1/5程度に縮小する軟X線縮小投影露光法が提案され、実用化に向けた研究[9-11]が活発化している。

さて、ここで、回路パターン形成の基本となるレジストに軟X線を照射した場合の光化学反応について簡単に説明する。軟X線の物質への吸収は、第1章で述べたように、主に物質をイオン化して自らのエネルギーを光電子に受け渡す過程を通して行われる。即ち光電子吸収過程が主である[12]。従って、レジスト（通常有機ポリマー樹脂）が軟X線に感光する初期の過程は、光吸収過程と、それに続く光電子、オージェ電子のエネルギー散逸過程である。光電子は、軟X線から0.5～3 KeV程度のエネルギを受け取り、レジストを構成している元素と衝突したときの散乱過程で、元素間の結合電子を含む束縛電子を多数回励起する。

hνのフォトンエネルギーを持った軟X線の吸収で発生した光電子が、軟X線から受け取るエネルギーE_pは、次式で与えられる。

$$E_p = h\nu - E_b$$

ここでE_bは電子の束縛エネルギー（binding energy）である。元素の各軌道を占めている電子が光電子となる効率は、光イオン化断面積として理論的及び実験的に得られており、光電子の飛び出す方向の分布（光電子角度分布）についても得られている[12-15]。一方、軟X線（0.04～10 KeV）は内殻電子を励起するため、オージェ緩和過程によってオージェ電子が放出される。放出されたオージェ電子のエネルギー（E_A）は次式で与えられる。

$$E_A = E_K - E_L$$

ここでE_Kは、K殻の束縛エネルギー、E_Lはオージェ電子が束縛されていたL殻の束縛エネルギーである。このように、レジストが軟X線に感光するのは、軟X線の吸収で発生した光電子やオージェ電子がレジスト中に放出されるときに散乱される過程で、レジストの高分子に電子エネルギーが与えられ、高分子の鎖切断やクロスリングが起るためである。感光したレジストは、現像溶媒に対する溶解度に著しい差が生じるため、感光した部分が残ったり（ポジレジスト）あるいは溶解し（ネガレジスト）マスクのパターンが転写される。

さて、放射光を利用した転写露光びおいて解像性を決定する主な要因はフレネル回折と基板及びレジストからの二次電子（光電子、オージェ電子）の影響である。

これらの影響を低減することによってより微細な加工法が実現できるが、等倍転写露光においてはマスクと得られるパターンの大きさは同じであるために、得られるパターンの微細化技術の進展が、マスク製造の微細化の技術レベルに制限を受けざるを得ないという欠点がある。我々はこの問題の一解決手段として、X線の波動性に基づく干渉、回折効果を利用することにより、得られるパターンは周期的であるが、もとのマスクの周期が逓倍に縮小できるSpatial Period Division（空間周期分割）法を取り上げ、0.2μmの極微細周期パターンを大面積に形成することを試みた。

5.2 ＳＰＤ(Spatial Period Division)法の原理

サブミクロンあるいはそれ以下の2次元周期構造は、二次元超格子素子[16]、分布帰還型レーザ[17]や、光導波路用光学素子[18]、X線光学素子[19]等の各種電子、光学素子を実現するうえで必要であり、その構造パラメータはこれらの素子の電気的、光学的特性に大きな影響を及ぼす。これらの素子の機能を向上させるためには、一般に微細な周期構造を高精度かつ大面積で実現することが必要である。我々は放射光の干渉、回折効果を積極的に利用し周期的な元のマスクの縮小パターンが形成できる方法として、空間周期分割法（ Spatial Period Division：以下ＳＰＤ法と略)を検討した。ＳＰＤ法の露光系は透過型回折格子マスクとレジストを塗布した基板と、両者の垂直間隔（ギャップ）調整機構からなり、光の干渉、回折効果を利用して、微細な2次元周期構造を形成する。この方法は特定の寸法的条件を満たした回折格子マスクを用い、基板とのギャップを所定の値に設定することにより、もとのマスクに対して逓倍に縮小された周期パターンが得るものである[20]。ＳＰＤ法は、従来単色光を光源としており、①元となるマスクパターンの逓倍縮小が可能、②短時間(<10sec)の一括露光が可能、③二光束干渉露光法などの他の干渉露光法と比較して外部振動の影響を受けにくい、などの特徴を有する。一方、ギャプ設定が高精度に行われないとパターンが解像せず、回折強度分布のウエハ面内での均一性も著しく悪くなるという欠点があり、大面積にわたって高精度な微細周期構造を再現性良く得ることは従来困難であった。この欠点は露光に用いる元のマスクとレジスト塗布ウエハとのギャップが設定値より僅かでもずれるとレジスト塗布基板上の露

光回折強度の分布が著しく乱れることによるものである。例えば0.1μmラインアンドスペースパターン形成の場合はギャップ設定の精度を2μm以内に押さえ込まなければならず、現状の技術レベルでは困難である。これまで点光源のX線源によってＳＰＤ法は試みられて来たが、完全なパターン形成に至っていない[21]。このように、ＳＰＤ法の実現は、いかにこの露光回折強度分布の敏感なギャップ依存性を緩和するかにかかっている。放射光は波長連続光であるために、スペクトル帯域幅の制御が可能であり、かつ光学素子を用いてスペクトルの中心波長を変化させることができる。従って、単色X線光源と比較して、ＳＰＤ法の露光条件の設定の自由度をより大きくできる可能性がある。さらに強度が高いため、露光時間が短く、外部振動の影響も低下できる。本研究においては放射光のスペクトル帯域幅をＳＰＤ法の新たな露光パラメータとして加え、条件の最適化を行うことによって完全なパターン形成を大面積にわたって行うことを試み、放射光を用いたＳＰＤ法の有用性を検証した。

以下に具体的結果を述べる。

まずレジスト塗布基板上の露光強度分布を計算することによってＳＰＤ法の最適条件を理論的に予想した。図5-1はこの計算を行う上での各種露光パラメータを定義したものである。

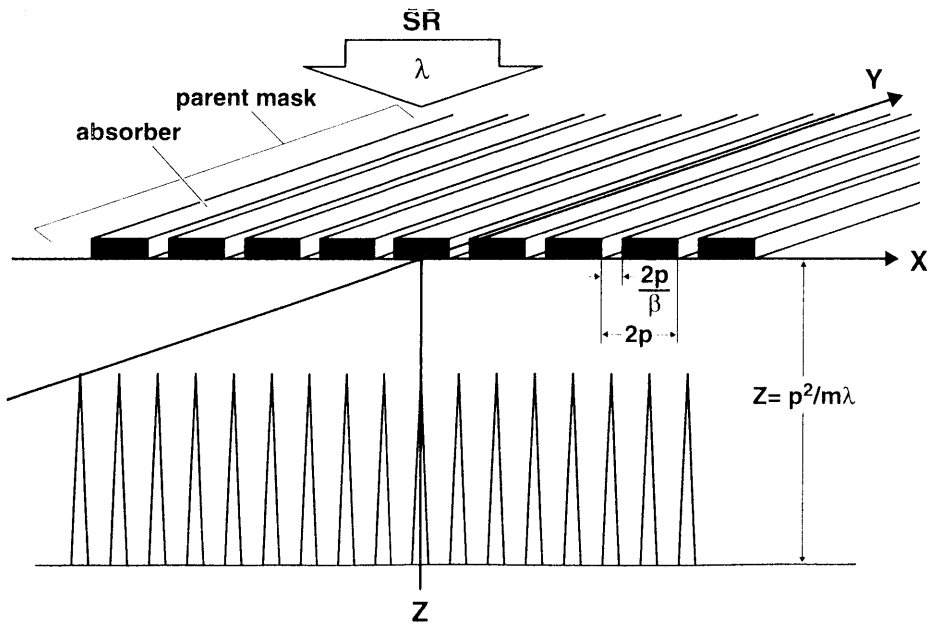


図5-1　ＳＰＤ法における各種露光パラメータ

露光のマスクとなる回折格子マスクの周期をp，抜きパターン幅を$2p/\beta$（βは任意の正の整数）、露光光源の波長をλ、回折格子マスクとレジスト塗布基板とギャップをZと定義する。また回折格子マスクはX方向,Y方向に対して無限に伸びているものと仮定する。(x, y, 0) 面からZ離れた面(x, y, z) における複素電界E(x, y, z) は次のような積分式で表わされる[22]。

$$E(x,\ y,z) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} A_0(K_x, K_y)\exp\{jK_z \cdot z\}\exp\{jK_x \cdot x\}\exp\{jK_y \cdot y\}\ dK_x\, dK_y \tag{5-1}$$

ここで

$$A_0(K_x, K_y) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} E(X,\ Y,\ 0)\exp\{-j\,(K_x \cdot x)\}\exp\{-j\ (K_y \cdot y)\}\ d_x d_y \tag{5-2}$$

Kは波数ベクトルであり、

$$|\overline{K}| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

また

$$K_X = \overline{K}\cdot\hat{x} \quad 、\quad K_y = \overline{K}\cdot\hat{y} \quad 、\quad K_z = \overline{K}\cdot\hat{z} \quad 、\quad K = 2\pi/p \tag{5-3}$$

（x, y, z は,それぞれ単位ベクトル）

従って、回折格子マスク面からzだけ離れた面における複素電界E(x,z)は次のように定義できる。y方向に関しては積分値が定数となるので無視して考えている。

また, $k^2 = K_X^2 + K_Z^2$である。

$$E\,(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} A_0(K_X)\exp\{jk\sqrt{1-\left(\frac{k_x}{k}\right)^2}\cdot z\}\exp\{j(K_X \cdot x)\}\ dK_x \tag{5-4}$$

ここで

$$A_0\,(K_X) = \int_{-\infty}^{\infty} E\,(x,\ 0)\exp\{j(K_X \cdot x)\}d_x \tag{5-5}$$

上式を,フーリエ級数で考えると以下のように表わせる。

$$E(x,z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} B_n \exp(jK_x \cdot x) \exp(jK_z \cdot z) \qquad (5\text{-}6)$$

ここで，K_xは波数ベクトルKのx方向成分であるので$2\pi/p$ごとの不連続な値をとる。よって，　$K_x=K_x(n)=n\bullet 2\pi/p=n\bullet K$　　また　$k^2=K_y^2+K_z^2$　であるので

$$K_z = K_z(n) = k\sqrt{1-(K_x/k)^2} = K\sqrt{1-\left(\frac{n\lambda}{p}\right)^2} \qquad (5\text{-}7)$$

(5-7)において，K_zが実数である場合，それが伝播波であるからnは以下の式

$$(n\lambda/p)^2 < 1 \qquad \text{or} \qquad -p/\lambda < n < p/\lambda \qquad (5\text{-}8)$$

より，そのとりうる範囲は有限である。またB_nは以下のように表わせる。

$$B_n = \frac{1}{p}\int_{-p/2}^{p/2} E(x,0)\exp\{-j_n K_x\}d_x \qquad (5\text{-}9)$$

$$B_0 = \frac{1}{p}\int_{-p/2}^{p/2} E(x,0)\,d_x \qquad (5\text{-}10)$$

$$E(x,_0) = \begin{cases} -\frac{p}{2} < x < -\frac{p}{\beta} & : be^{j\phi} \\ -\frac{p}{\beta} < x < \frac{p}{\beta} & : 1 \\ \frac{p}{\beta} < x < \frac{p}{2} & : be^{j\phi} \end{cases} \qquad (5\text{-}11)$$

（5-10），（5-11）より、

$$B_0 = \frac{1}{p}\ [\frac{2p}{\beta} + be^{j\phi}\ (p - 2p/\beta)\ ] \tag{5-12}$$

ここで (5-9), (5-11)より,

$$B_n = \sin(2n\pi/\beta)/n\pi \cdot [1\text{-}be^{j\phi}] \tag{5-13}$$

E(x,0)は隅関数であるので,E(x,z)は次のように書き換えることができる。

$$E(x, z) = B_0 \exp(jkz) + 2\sum_{n=1}^{n_0} B_n \cos(nKx) \exp(jKz(n) \cdot z) \tag{5-14}$$

従って、強度の空間分布は次式であらわされる。

$$I(x, z) = |B_0|^2 + 4\sum_{n=1}^{n_0} B_0 B_n \cos(nK_x) \exp((k - Kz(n))z)$$
$$+ 4\sum_{n=1}^{n_0}\ \sum_{q=1}^{n_0} B_n B_q \cos(nK_x) \cos(qK_x) \cos((K_z(n) - K_z(q))z) \tag{5-15}$$

さて、λ<<pの場合,

$$K - K_z(n) \sim [k - \frac{2\pi}{\lambda}\ (1 - n^2\lambda^2/2p^2)\ ] = \frac{\pi n^2 \lambda}{p^2} \tag{5-16}$$

$$K_z(n) - K_z(q) \sim \frac{\pi\lambda}{p^2}\ (q^2 - n^2) \tag{5-17}$$

となり, (5-18)は以下のように近似できる。

$$I(x,z) = |B_0|^2 + 4\sum_{n=1}^{n_0} B_0 B_n \cos(nK_x)\cos\left(\frac{\pi m^2\lambda}{p^2}z\right)$$

$$+4\sum_{n=1}^{n_0}\sum_{q=1}^{n_0} B_n B_q \cos(nK_x)\cos(qK_x)\cos\left(\frac{\pi\lambda}{p^2}(q^2-n^2)z\right) \qquad (5\text{-}18)$$

(5-18) より,グレーティングのライン部分が完全に光透過しないときに、以下に示す条件を満たすことによって,もとの回折格子マスクの周期pをm分割した強度パターンが得られる。

$$\beta = 4m \qquad (5\text{-}19)$$

$$z = p^2/m\lambda \qquad (5\text{-}20)$$

しかし,上記条件は(5-18)から予想される全ての条件の一部である。厳密には(ただしグレーティングのライン部分が完全不透明とする。)ピッチpをm分割した強度パターンを得るためのβの条件は

$$\beta = 4m/(2l-1) \quad (l\text{は整数}) \qquad (5\text{-}21)$$

以上のようにして求めた分割条件のいくつかを(表5-1)に示す。また、m=2、3の場合について、波長とそれに対応する強度パターン分割を起こしうるギャップの関係を図5-2,(a),(b)に示した。ここで再び(5-18)に立ち戻ると,m分割の空間周期分割は、第二項においてはn=mの周波数成分、第三項においてはm=evenのとき n=q=m/2, m=oddのときn=(m-1)/2、かつq=(m+1)/2の周波数成分の寄与が大きくなるようなギャップzの位置において起こるものであるが,以上の条件を満たした場合,$B_{n=m}$の値は,mが小さくなる程大きくなるので結果的に得られる強度パターンのピークの相対強度が大きくなる。よってm=2の場合(2分割の場合)に最もコントラストの高い強度パターンを得ることができる。

一方図5-2で示したように、波長が変われば分割の起きるギャップもかわることから異なる波長を含んだ所定の帯域幅の白色光を用いれば、分割の起こりうるギャップは所定値ではなく、一定の幅を持つことが予想される。逆に、基板上の分割さ

λ: wavelength P: pitch
Z: gap l: integer (β>2)

m	β	t	Z
2	$\frac{8}{2t+1}$	0	$P^2 / 2\lambda \cdot l$
		1	$P^2 / 4\lambda \cdot (2l+1)$
3	$\frac{12}{2t+1}$	even	$P^2 / 3\lambda \cdot l$
		odd	$P^2 / 9\lambda \cdot l$
4	$\frac{16}{2t+1}$	even	$P^2 / 8\lambda \cdot l$
		odd	$P^2 / 16\lambda \cdot (2l+1)$
5	$\frac{20}{2t+1}$	0	$P^2 / 5\lambda \cdot l$
		2	$P^2 / 25\lambda \cdot (2l+1)$
		3	$P^2 / 5\lambda \cdot l$
		4	$P^2 / 5\lambda \cdot l$
6	$\frac{24}{2t+1}$	even	$P^2 / 18\lambda \cdot l$
		odd	$P^2 / 36\lambda \cdot (2l+1)$
7	$\frac{28}{2t+1}$	0	$P^2 / 7\lambda \cdot l$
		3	$P^2 / 49\lambda \cdot (2l+1)$
		4	$P^2 / 7\lambda \cdot l$
8	$\frac{32}{2t+1}$	even	$P^2 / 32\lambda \cdot l$
		odd	$P^2 / 64\lambda \cdot (2l+1)$
9	$\frac{36}{2t+1}$	0	$P^2 / 9\lambda \cdot l$
		2	$P^2 / 9\lambda \cdot l$
		4	$P^2 / 81\lambda \cdot (2l+1)$
		5	$P^2 / 9\lambda \cdot l$
		7	$P^2 / 9\lambda \cdot l$
10	$\frac{40}{2t+1}$	even	$P^2 / 50\lambda \cdot l$
		odd	$P^2 / 100\lambda \cdot (2l+1)$

表5-1　ＳＰＤ法による周期の逓倍分割条件

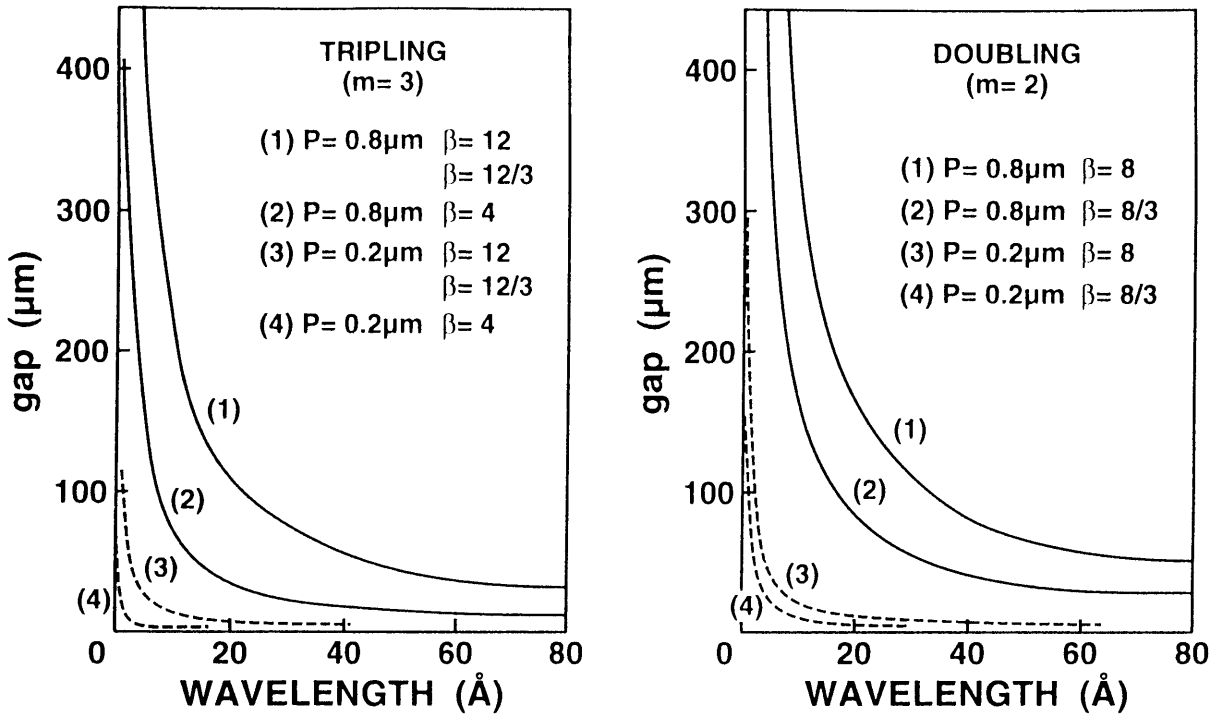


図5-2　ＳＰＤ法によって1/２周期（doubling）および1/３周期（Tripling)パタンを形成する際のギャップ設定条件

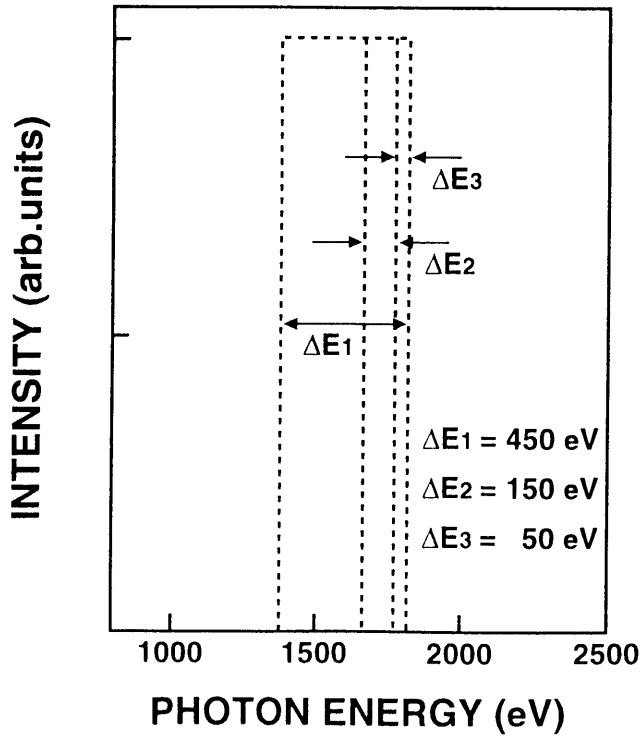


図5-3　ＳＰＤ法による1/2周期(m=2)の理論計算を行う場合に用いた各帯域幅域のスペクトル

れた光強度分布はギャップを所定値に正確に設定しなくとも、一定の変動が許されることが予想される。即ち、帯域幅を調節することにより、最もギャップ設定の余裕度が広い条件が見つかるはずである。このことを1/2周期(m=2)の場合について（5-18）式による計算を行なって確かめた。強度パターンがもとの回折格子の1/2の周期になるための回折格子の寸法と基板とのギャップの条件は以下の通りである。

$$\beta=8,\quad z=p^2/2\lambda \qquad (5\text{-}22)$$

計算は、放射光がそれぞれ50、150、450eVの帯域幅ΔE（図5-3に用いたスペクトルを示す）をもつ場合について、ギャップを分割条件から±100μm変化させて計算した。回折格子マスクのライン幅/スペース幅は1.2μm/0.4μm。結果を図5-4, (a)-(c)に示す。ΔEが150eVの場合に、比較的光強度分布のギャップ変動

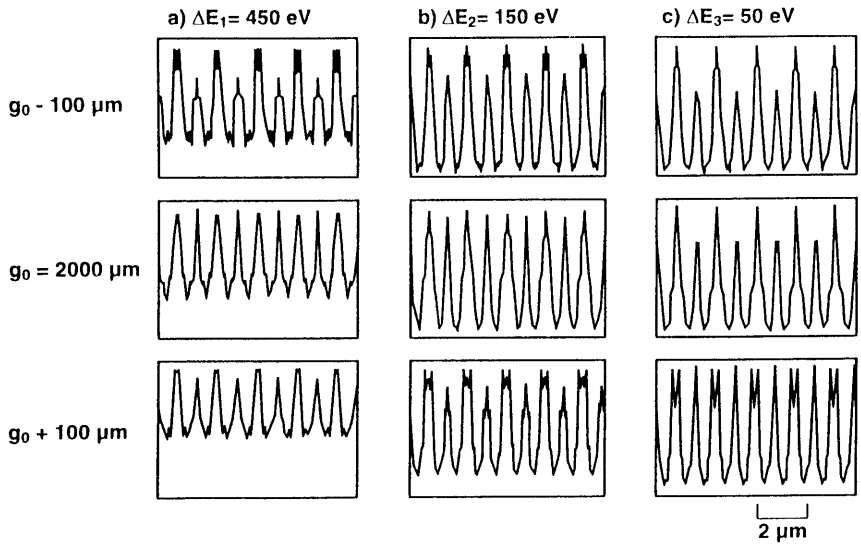


図5-4　SPD法による1/2周期パタンの形状のギャップ依存性

に対する変動が少ないことが分かる。一方、単一波長（7.5Å）で露光を行った場合、g_0を中心値2000μmから100μmずらすともはや周期パターンは形成されない。このようなシミュレーションの結果、パターン形状のギャップ依存性は白色光を用

いると大きく緩和されると同時に、ギャップ依存性が最も緩やかとなる帯域幅が存在することがわかった。従って適切なスペクトル帯域幅を選択することにより、もとの回折格子マスクとレジスト塗布基板とのギャップ設定に誤差が生じても露光強度分布の乱れが少なく均一なレジスト露光パターンが得られることになる。特に、段差のついた素子構造上に新たに微細パターンを3次元的に形成する場合などは、適切なスペクトル帯域幅の選択が必須となるであろう。このように、ＳＰＤ法に放射光を用いる最大の利点は、最適なスペクトル帯域幅を選べる点である。これにより単色光を用いた時の問題点である光強度分布の敏感なギャップ依存性が緩和できるほか、露光強度も大幅に増大でき短時間で露光できる。放射光の指向性が良いことも微細パターンを形成するうえで大きな利点である。なお、元のマスクの抜きパターンと残しパターンを透過した光との間に(2m+1) πの位相差を設けることによってよりギャップ依存性の少ないＳＰＤ分割パターンを形成することができる（付録参照）。

さて放射光スペクトルの帯域幅の制御方法であるが、これには光学素子を利用せざるを得ない。ところが扱う波長領域が10 Å近傍の軟Ｘ線領域であり、この領域では材料の光学特性や表面散乱の影響などの理由から、帯域幅制御の可能な適切な光学素子が従来作製困難であった。従って本研究では、Ｂｅを構成材料として用いた高反射率のＷ／Ｂｅ多層膜ミラーを新たに開発し、これを帯域幅制御適用し、良好な結果を得た。次節では、Ｗ／Ｂｅ多層膜ミラーを用いた帯域幅制御により、実際のＳＰＤ分割パターンを形成した結果について述べる。

5.3　波長帯域幅制御したＳＰＤ法による0.2μmパターンの形成

新たに製作したW/ Be多層膜ミラ- を用い、実際に放射光のスペクトル帯域幅を適切に制御しSPD法による干渉露光実験を行った。実験系を図5- 5に示す。また帯域幅制御をしない放射光によるSPD実験（図5-5、①の位置）も併せて行い比較する

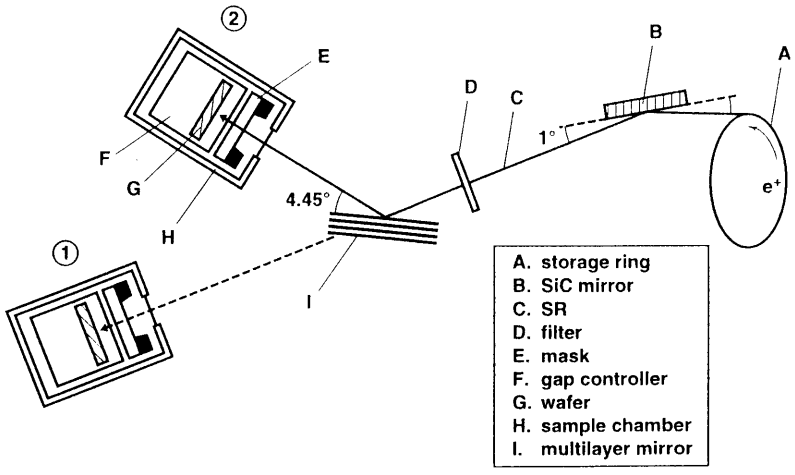


図5-5　ＳＰＤ法による干渉露光実験系
①：帯域幅制御なし　②：帯域幅制御あり

ことにより帯域幅制御の効果を調べた。さらに回折強度分布のシミュレーションを行い、実験で得られた結果と比較した。

5.3.1　帯域幅制御で得られる予想分割パターン

図5-6に露光光源として用いた①放射光スペクトル(BL-1B、SiCミラー2度曲げ、polyimide(7.5μm)/Ti(0.5μm)、窒化膜(2μm)フィルタ；ΔE=280eV)及び②W/Be多層膜ミラーを用いてこれをΔE=160eVに帯域幅制御したスペクトルを示す（W/Be多層膜ミラー(周期;d=77Å、層数;N=30層、W層厚さ/周期;γ=0.5)の反射率スペクトルは図5-9に示す）。波長帯域幅域(160eV)は、図5-4で計算したように、ライン幅/スペース幅が1.2μm/0.4μmの回折格子マスクで元の周期を1/2に縮小した分割パターンを形成する際の最適値(150eV)に近い値をとっている。①と②のピーク位置に差がみられるが、パターン形成の際にはマスク-ウエハ間の設定ギャップが変わるのみで、SPDパターン形状のギャップ依存性や形状などに大きな影響を与えない。なお、(2)のピーク位置はミラーへの放射光の入射角により変えることができる。①及び②で示されるスペクトル幅の光源を用い、SPDパターン形成を

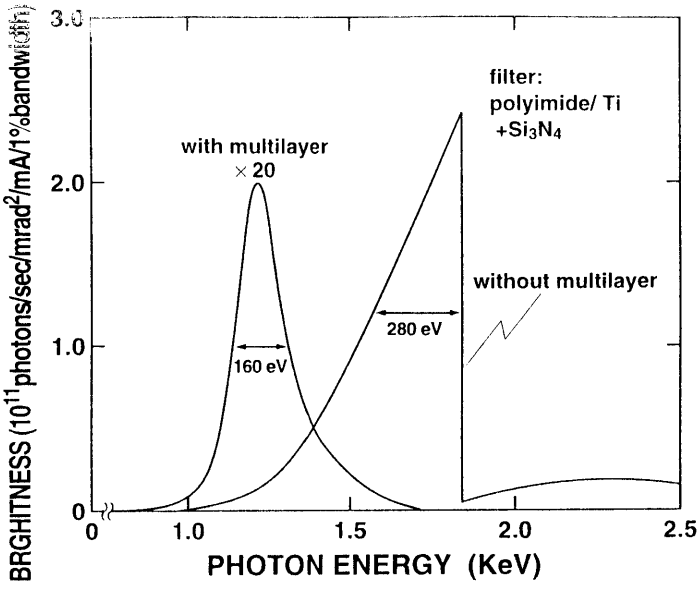


図5-6　ＳＰＤ法による干渉露光実験で用いた放射光スペクトル

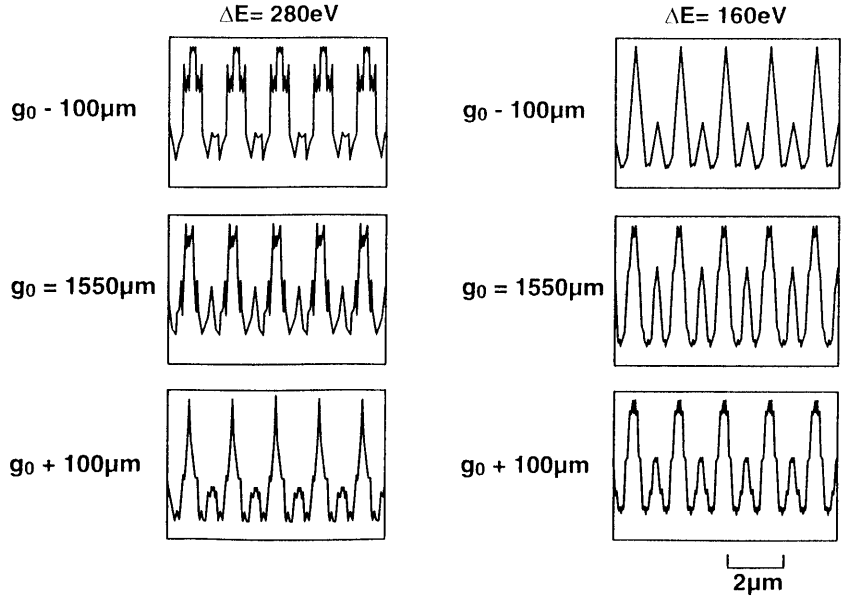


図5-7　図5-6のスペクトルを用いて得られるSPDパタン（計算）

行った場合に得られる回折強度を計算した結果を図5-7(a)、(b)に示す。帯域幅制御しない場合(a)は隣接し合う回折強度ピークの形状が著しく不均一であり実際の露光ではSPDパターンが十分解像しないものと思われる。これに対し、均一なL&Sパターンは得られないものの帯域幅制御(b)することにより露光強度分布のギャップ依存性が緩和されていることがわかる。完全なL&Sパターンが得られない理由は、製作したマスクパターンのライン幅/スペース幅比が最適値から外れていることによる。

5.3.2 放射光を用いたSPD法による分割パターン形成

帯域幅制御の効果を確認するために(ⅰ)多層膜ミラーを用いてスペクトル帯域幅を適切に制御する場合(図5-5①の位置で露光；ΔE=160eV)、および(ⅱ)しない場合(図5-5②の位置で露光；ΔE=280eV)についてギャップを種々変化させながら露光を行った。レジストはFBMG(塗布厚さ0.5μm)を用いた。帯域幅ΔE=280eVの場合について、ギャップgを最適値(最も均一かつ高アスペクト比の露光強度ピークの得られる値)g=1350μmから±100μm変化させて露光した結果を図5-8(a)-(c)に示す。また多層膜ミラーで帯域幅制御した放射光源(ΔE=160eV)を用い、同様の露光を行った結果を図5-8(a)'-(c)'に示す。帯域幅制御しない場合はパターンの長手方向および、幅方向の乱れが顕著であり、パターンのアスペクト比も低い。また最適ギャップg(1350μm)から±100μm異なるギャップではパターンが解像していない。即ちg±100μmのギャップ範囲において、パターン形状のギャップ依存性が著しい。これに対し、帯域幅制御した場合はパターン形状が均一かつ高アスペクト比であり、パターン形状のギャップ依存性はあまり見られない。このように、帯域幅制御によって、もとのマスクパターンの周期が半分に縮小された0.2μmの極微細パターンが均一形成できた[23]。この結果と図5-7で示されたシュミレーション結果を比較するとパターンのピーク位置が良く一致しており、パターン形状のギャップ依存性の傾向も良く一致していることが分かる。ただし回折強度分布以外にレジ

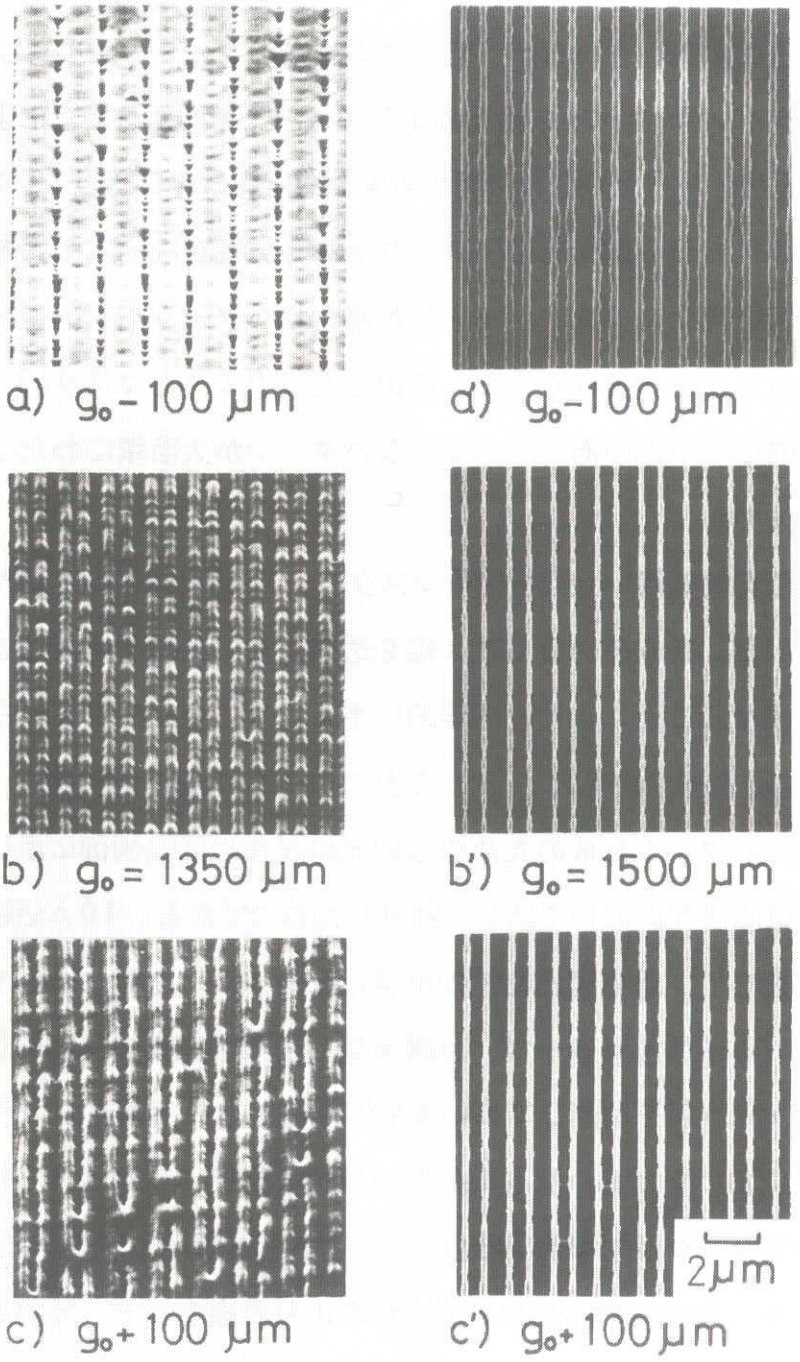


図5-8　ＳＰＤ法によって得たレジストパタン
(a)-(c)：帯域幅ΔE=280eVの場合
(a)'-(c)'：帯域幅ΔE=160eV（多層膜ﾐﾗｰによる制御）の場合

ストの溶解、現像特性も考慮したシュミレーションを行って比較したほうがより厳密である。なお図5-8で示されたSPDパターンにおいてパターン間隔がひとつおきに異なっているのが観察されるが、回折強度分布のシュミレーションを行った結果、X線マスクのライン幅/スペース幅比およびギャップを変えることにより均一な間隔が得られることが分かった。これに関する実験的確認はまだ行っていない。

以上の実験結果から露光光源のスペクトル帯域幅を適切に制御することにより、均一な形状の極微細なレジストパターンが得られパターン形状のギャップ依存性も大幅に緩和されることが実証できた。このことはウエハとマスク間ギャップに多少の(±10%)面内ばらつきがあっても均一なパターンが大面積にわたって形成可能であることを意味する。

さて、以上の実験で用いた回折格子マスクは、Ta吸収体で軟X線が完全に吸収され、透過しないが、吸収体からも軟X線を透過させ、透過体を透過する軟X線との間に位相差を設けることにより、原理的にギャップに殆ど影響されない分割パターンが得られることを見い出した[24]。これについては付録を参照。

さて、SPDパターン形成のための放射光の波長帯域幅制御に用いた、W/Be多層膜ミラーは本研究において新しく開発したものである。10Å近辺の波長領域のX線光学素子として、最も優れた性能が得られたので、これについて簡単に述べる。X線領域における多層膜ミラーは、金属薄膜と軽元素薄膜を交互に積層し、各薄膜界面からのBragg反射を利用して高い反射率を得るものであるが[25-28]、10A近辺のX線領域においては高い反射率のものは得られていなかった。例えば、典型的なW/Cミラーでピーク反射率=5%程度（ピーク波長=15Å）であった。[29]。これは、多層膜ミラー内でのX線の吸収[30]があまり考慮されず、反射率を大きくするための材料が充分検討されていなかったためである。我々は、種々の材料を検討した結果、軽元素薄膜層にX線吸収の小さいBeを用いることにより、反射率が従来の6-7倍大きく増加することを見いだした。そこで金属層にW薄膜を選択したW/Be多層膜ミラーを製作し、評価を行なった[31-34]。多層膜ミラーの製作は、堆積膜厚精度が高く、良質な連続膜が得られる原子線スパッタ法を用いた[31]。図5-9は、放射光を用いて測定したW/Be多層膜ミラーの反射率の光子エネルギ依存性

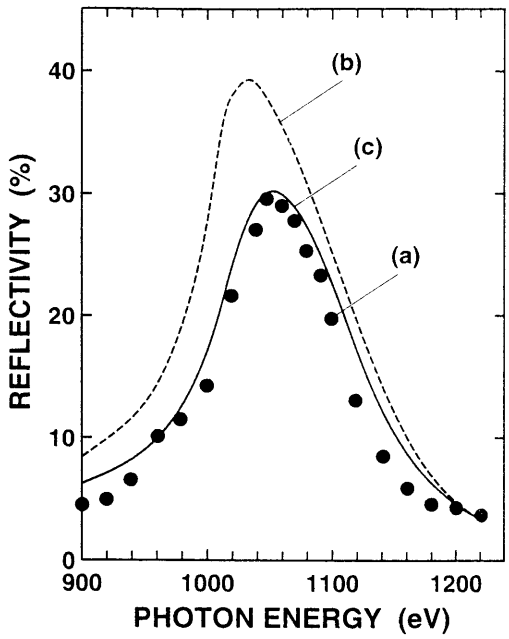


図5-9　W／Ｂｅ多層膜の反射率
実線：実測値、波線：理論値

である（図中(a)）。放射光の多層膜ミラーに対する斜入射角は5度。ピーク反射率は３０％と理論値(図中(b)：39%)　の約75％であり、1000eV領域の多層膜ミラーとしては最も高い値が得られた[31、32]。(c)は、多層膜界面の荒さを考慮した理論反射率特性で、実測と良く一致している。ここから見積もった界面の凹凸の標準偏差（通常Bennett因子と呼ばれる）は、1.9Åであり、W(2.7Å)およびBe(2.2Å)の格子定数に近い値を示した[31]。このように、荒さが高々1原子層程度に押さえられた、平坦性の非常に良い多層膜が得られた。この多層膜は面内の膜厚分布も均一であり、強度ムラのない反射光が得られる。

このような、良好な特性の多層膜ミラーを用いて波長帯域幅制御を行ったことがＳＰＤパターンの形成に成功した主要因であると考えている。なお、この多層膜ミラーの発展型として、露光強度となる積分反射率のより高い、単一周期構造の多層膜を複数個重ねた複合構造の多層膜ミラーを提案製作し、帯域幅制御が可能であることを確かめた[34]。

2.5. 要約

従来の主要技術である紫外線を用いたリソグラフィー技術は、位相差露光法などの特殊な微細化技術を用いてもマスク回路の最小パターン寸法が高々0.25μmと、すでにその限界に達してしまっている。そこで波長が数～数十nmと短くかつ回折の影響も小さい軟X線を露光光源として用いれば原理的にnmレベルの解像度の回路パターンが実現できる。そこで、放射光の干渉、回折効果を積極的に利用し、周期的な元のマスクの縮小パターンが形成できる方法として軟X線干渉露光法の一種であるSPD法をとりあげ、放射光を光源として応用することを試みた。このSPD法を用いて、サブクオーターミクロン以下の極微細周期パターンを均一に形成するためにはスペクトル帯域幅が適切に制御された光源を用いる　ことが必要である。帯域幅制御方法として最適な、W／Ｂｅ多層膜ミラーを新たに開発し、これを用いて実際の放射光(PF、BL-1B)の帯域幅を制御し、SPD法による縮小パターン形成を行った。更に得られたレジストパターンを回折強度分布のシュミレーション結果と比較した。以下にこれらの結果を要約する。

［1］多層膜ミラーでスペクトル帯域幅を制御(160eV)した放射光光源を用い、SPD法による露光実験を行った結果、制御しない光源を用いた場合と比較し、形状乱れの少ない　極微細のレジストパターン(幅約0.2μm)が1mm x 1mmの大面積にわたって均一に形成 できることを確認した。

［2］露光光源のスペクトル帯域幅を適切に制御することにより、回折強度分布のギャップ依存性が大幅に緩和されることを実験的に検証した。

［3］帯域幅制御用の光学素子として、Ｂｅを新たな構成材料として用いた多層膜ミラーを製作した結果、原理的に反射率の得にくい10Ａ近辺の波長領域で、高い反射率（従来の多層膜と比較して5倍程度）を有し、かつ多層膜界面の平坦度が良いミラーが得られた。

次に本方法の問題点を述べる。まず0.2ミクロン以下のレジストパターンを作製し

ようとすると、本方法における有効な縮小率は高々1/３であるため、元のマスクのパターン寸法も結局小さくしなければならず、得ようとするパターンの微細化が元のマスクの微細化に依存することである。さらに、ギャップの設定精度も厳しくなる。結局ナノメータレベルのパターンの形成は本方法では困難と言える。縮小率を1/８-1/１０と大きく上げることにより、数十nmのパターニングが可能となるが、そのためには、よりスペクトル幅の高い光源を用いる必要がある。その場合は、ギャップの設定精度が非常に厳しくなり、結局、現在のアライメント技術では不可能である。解決策としては、ギャップに依存しないＳＰＤ法を実現する必要があり、そのためには、付録で説明するような、Ｘ線領域での位相シフトマスクの実現が必須である。次の問題点として、形成できる面積が、1mm x 1mm と狭いことである。これは多層膜ミラーの反射強度の面内ムラが原因である。すなわち、ミラーの加工精度が向上すれば、得られる微細パターンの面積も広くなる。多層膜ミラーの基板研磨技術、多層膜の形成技術の両者の向上が必要となる。

参考文献

(1) M.D.Levenson, N.S.Viswanathan, and R.A.Simpson, IEEE Trans. Electron . Devices, **ED-29**, 1928 (1982).

(2) H.Ohtsuka, T.Onodera and K.Kuwabara, SPIE, Optical Microlithgraphy III, **1463**, 112 (1991).

(3) D.L.Spears and H.I.Smith, Electron Lett., **8**, 4 (1972).

(4) E.Spiller, D.E.Eastman, R.Feder, W.D.Grobman, W.Gudat and J.Topalian J.Appl.Phys., **47**, 5450 (1976)

(5) H.Aritome et al., J.Vac.Sci.Technol., **15**, 992 (1978)

(6) H.Betz, F.K.Fey, A.Heuberger and P.Tischer, IEEE Trans. Electron Devices, **ED-26**, 693 (1976).

(7) H.Tanino, K.hou, M.Hirata, S.Ichimura, N.Atoda,T.Tomimasu,T.Noguchi, S.Sugiyama and T.Yamazaki, Jpn.J.Appl.Phys., **22**, L677 (1983).

(8) T.Ogawa, S.Murayama, S.Mochiji and E.Takeda, Digest Paper of Micro Process Conference 1992, **210** (1992).

(9) 木下、金子、武井、竹内、石原、第47回応用物理学会学術講演会予稿集、p322 (1986).

(10)A.H.Hawryluk and L.G.Seppala, J.Vac.Sci.Technol., **B6**, 2162 (1986).

(11)H.Kinosita, K.Kurihara, Y.Ishii and Y.Torii, J.Vac.Sci.Technol., **B7**, 1648 (1989).

(12)N.A.Dyson,"X-ray in atomic and nuclear physics",Longman Group Ltd.,London , p203 (1973).

(13)K.H.Huang, M.Aoyagi, M.H.Chen, B.Crasemann and H.Mark, Atomic Data and Nuclear Data Tables **18**, 243-291 (1976).

(14)J.J.Yeh and I.Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**,1-155 (1979).

(15)I.M.Band, Y.I.Kharitonov and M.B.Trzhaskovskaya, Atomic Data and Nuclear Data Tables **32**,443-505 (1979).

(16)H.Sakaki, K.Wagatsuma, J.Hamasaki and S.Saito, Thin Solid Films **36**, 497 (1976).

(17)A.Yariv and M.nakamura, IEEE J.Quantum Electron **QE-13** ,233 (1977).

(18)A.Yariv, Sci.Am.**240**, 64 (1979).

(19)J.H.Dijkstra and L.J.Lantwaard, Opt.Commun.**15**,300(1975)

(20) D.C.Flanders: J.Vac.Sci.Technol., **16**, 1615 (1979).

(21)A.M.Hawryluk, H.I.Smith, R.M.Osgood and D.J.Ehrlich, Opt.Lett.**7** 402(1982).

(22)J.W.Goodman, "Introduction to Fourier Optics" , McGrawHill (1968).

(23)Y.Utsumi,H.Kyuragi and T.Urisu, J.Vac.SciThechnol., **B8**, 436 (1990).

(24)内海裕一、久良木億、宇理須恒雄　第３３回応用物理学関係連合講演会 (1986).

(25)J.H.Underwood, T.W.Barbee, Appl.Opt.**20** 3027(1981).

(26)P.Lee, Appl.Opt., **22** 1241(1983).

(27)T.W.Barbee, D.L.Keith, Shynthesis and Properties of Metastable Phase, 93(AIME, New York, 1980)

(28)P.Lee, Optics Comm., **37** 159(1981).

(29)S.V.Gaponov, E.S.Gluskin, S.A.Gusev, Yu.Ya.Planonov,N.N.Salashchenko, Optics Comm., **15** 229(1983).

(30)B.L.Henke, P.Lee, T.J.Tanaka, R.J.Shimabukuro and B.K.Fujikawa, Atomic Data and Nuclear Data Tables, **27** 1(1982).

(31)Y.Utsumi, H.Kyuragi,T.Urisu and H.Maezawa, Appl.Opt., **27**, 3933 (1988).

(32)Y.Utsumi, J.Takahashi and T.Urisu, Rev.Sci.Instrum., **2024** (1989).

(33)内海裕一、久良木億、宇理須恒雄　第３３回応用物理学関係連合講演会

(1986).

(34) 内海裕一、久良木億、宇理須恒雄　第３２回応用物理学関係連合講演会 (1985).

(35) H.E.Bennett and J.O.Porteus, J.Opt.Soc.Am., **51** 123 (1961).

付録　　位相シフト型回折格子の設計

設計の指針

第5章で示したＳＰＤ法は光の吸収体（マスクの残しパターン）に,露光光を完全に吸収するTaやAuなどの材料を用いたグレーティングを用いている。これに対し、マスクの残しパターンの吸収体に透過率の高い材料を用いて意図的に光を透過させ、透過体（マスクの抜きパターン）を透過した光との間に所定の位相差を設けることによって、よりギャップ依存性の少ないＳＰＤパターン形成を行うことができる。このようなタイプのマスクを、位相シフト型回折格子という。紫外領域および軟X線領域の位相シフト型回折格子マスクはこれまでに設計,製作された例はない。本研究では、紫外領域でのＳＰＤパターン形成用の位相シフト型回折格子マスクの設計を行った。

ＳＰＤ法において,回折格子の周期pが,入射光の波長λに対して,

$$\lambda < p < 2\lambda \qquad (v\text{-}1)$$

の条件を満たし,かつ,残しパターン部分を光が透過する場合,残しパターン部分を透過した光の位相と,抜きパターン部分を通過した光の位相が(2m+1)π,(m:整数)だけ異なる,ライン・アンド・スペースマスクを考えた場合,(5-15),(5-16)において,$\phi=\pi$, $\beta=4$であるので,

(5-15),(5-16)は,以下のように直せる。

$$B_0 = 0 \qquad (v\text{-}2)$$

$$B_n = \frac{2}{n\pi}\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \qquad (v\text{-}3)$$

よって,(5-17),(5-18)の電界と,強度は次下のように表わせる。

$$E(x,z) = 2\exp(jkz)\exp(-jz\pi\lambda/p^2)\cdot\sum_{n}^{n0/2} B(2n-1)\cos((2n-1)K\cdot x)$$
$$\exp(jK_z(2n-1)\cdot z) \qquad (v\text{-}4)$$

$$I(x,z) = 4B_{2n-1} \cdot B_{2q-1} \cdot \sum_{n=1}^{n_0/2} \sum_{q=1}^{n_0/2} \cos((2n-1)K \cdot x) \cos((2q-1)K \cdot x)$$

$$\cos(Kz(2n-1)(2q-1)z^2)$$ （但し，b=1） （v-5）

また(v-1)の条件がつくと,(v-4),(v-5)はそれぞれ

$$E(x,z) = B_0 \exp(jKz) + 2B_1 \cos(K \cdot x) \exp(jKz \cdot z)$$ （v-6）

$$I(x,z) = |B_0|^2 + 4B_0 B_1 \cos(K \cdot x) \cos((K-K_z)z) + 4|B_1|^2 \cos^2(K \cdot x)$$

であるから,(v-3),(v-4)より,(但し,b=1)

$$E(x,z) = \frac{4}{\pi} \cos(K \cdot x) \exp(jK_z \cdot z)$$ （v-7）

$$I(x,z) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^2 \cos^2(K \cdot x)$$ （v-8）

となる。ここでK=2π/pであるから,(v-8)より,回折強度分布は,ギャップzに依存することなく,p/2の周期を持つことがわかる。

回折強度分布の計算結果

以上のことにより,条件(v-1),(v-2),(v-3)を満たす回折格子マスクに所定の波長を有する光を照射することによりマスクと基板とのギャップzに依存することなくＳＰＤパターン形成が行える。一般に,誤差が数μmの範囲内でzの制御を行なうことは困難である場合が多いので位相シフト型のＳＰＤ法は実際のパターン露光時において重要な効果を与えるものと思われる。従って,このタイプの回折格子の設計を行い,回折強度分布の計算により製作誤差の影響を検討した。

ｉ）位相シフト型回折格子マスクの設計

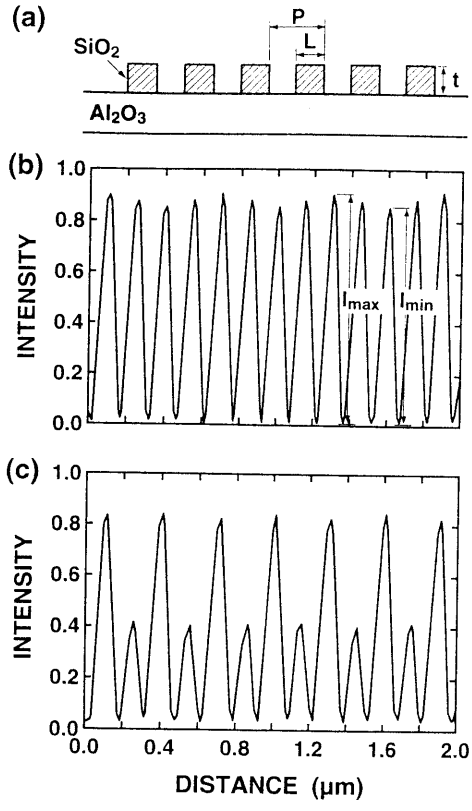
マスクは(図v-1,a)に示すように露光用光源の波長λにおいて透過率の十分大きい基板上に一定の周期pを有した幅L,厚みtの透過パターンを形成する構成とした。なお抜きパターン幅はSとする。波長λの光が透過パターンを通過した時の位相遅れπと抜きパターン部分を通過した時の位相差Tは,透過パターンの屈折率をnとすると,

$$T = \frac{2\pi}{\lambda}(n-1)t$$

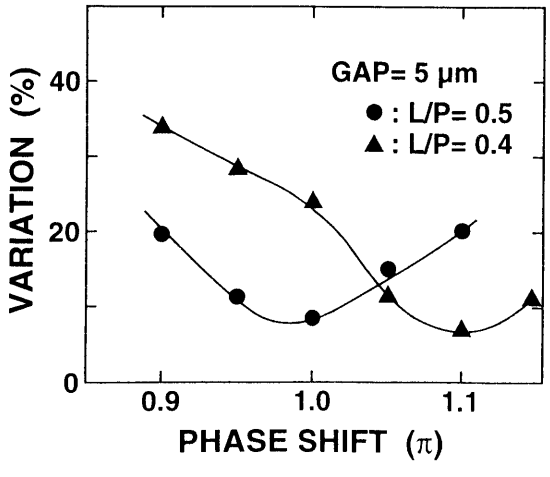
で示される。ここでは位相シフトをT=(2m+1)πとしたので,透過パターンの厚みは

$$t = \frac{\lambda}{2}(n-1) \times (2m+1) \qquad (m：整数)$$

で示される。ここで基板上の回折強度の空間的分布を計算する際に仮定したマスクの具体的な設計値等を以下に示す。露光用光源は,マスクの設計値から要求される波長の光を放射光から取り出せば良いが,ここでは実現性の高いマスク製作を狙いとして、ArFエキシマレーザー光(λ=193nm)による露光を前提として,サファイア(Al_2O_3)基板上にSiO_2(λ=193nmにおいて屈折率1.56,吸収係数0.0)の回折格子パターンを形成する構成とした。以下に計算結果を述べる。なお回折強度分布のピーク強度ばらつきの変動を表わす量として(図v-1,b)に示すように,最大ピーク強度I_{max}と最小ピーク強度I_{min}の差を最大ピーク強度でわった量$(I_{max}-I_{min})/I_{max}$をとった。なおpは全て300nmとした。グレーティングの本数は約200本である。理想的に位相シフトT=π(t=172.3nm), L/p=0.5の場合には(図 v-1,b)に示すように,変動量$(I_{max}-I_{min})/I_{max}$の小さいSPDパターン露光が得られるがマスクパターン製作上の誤差によりL/pが0.5よりはずれると(L/p=0.3),(図v-1,c)に示すようにピーク強度のばらつき,すなわち変動が大きくなる。マスクパターン製作上の誤差は,このようなパターン幅方向の誤差と共にパターン厚み方向の誤差,すなわち位相シフト量Tの誤差も存在する。(図v-2)はギャップが一定(5μm)のときに,変動が位相シフト量に対してどのように変化するのかを示した図である。L/p=0.5の場合はT=πのときに最も変動は小さいが、L/p=0.5の場合はT=πのときに最も変動は小さいが,L/p=0.5の場合はT=1.1πのときに最も変動が小さい。このことは仮にギャップが精度良く設定できうると仮定すると,パターン幅の製作誤差による変動への影響を比較的制御のし易いパターン膜厚を変化させることによって少なくしてやることができること



図V-1　位相シフト型回折格子の構成とそれを用いた場合に得られる回折強度分布
(a)位相シフト型回折格子の構成
(b)回折強度分布(L/P=0.5)
(c)回折強度分布(L/P=0.3)



図V-2　ピーク強度ばらつきの位相シフト量依存性
（ギャップ一定）

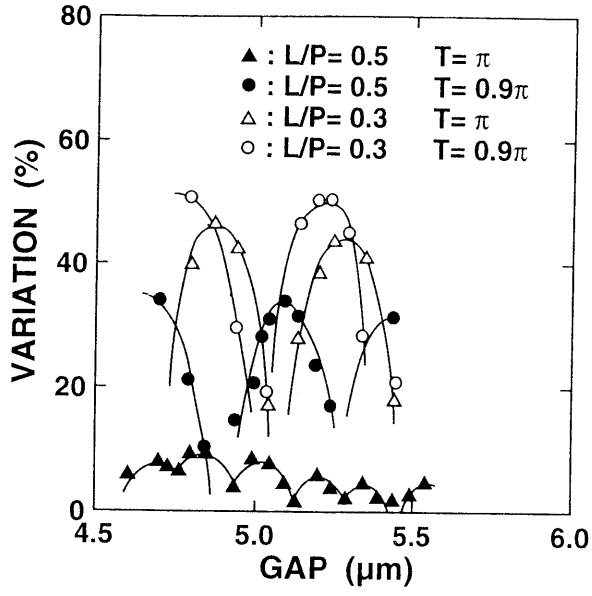
を示している。(図ｖ-3)は,パターン幅及び膜厚方向の誤差が同時に存在したときに変動はどのようなギャップ依存性を示すかを表わしたものである。計算に用いたギャップは,4.5～5.5μmとした。L/p=0.5　T=πの場合には変動のギャップ依存性は小さいが,L/p比,位相シフト量Tともにそれぞれ0.5,πからずれると顕著なギャップ依存性を示す。実際に1μm以下の高精度でギャップ制御を行なうことは困難であるので,(図ｖ-3)において曲線のピーク点で示される最大の変動を避けることができない。(図ｖ-4)は,この最大の変動の値のL/p比及び位相シフト量に対する依存性を示したものである。厚みの変動を10%程度(17nm)内に押えることは比較的容易であると思われるのでT=π,0.9πについて調べた。この図から所定の現像条件が与えられた時の設計パラメーターの許容範囲を評価できる。例えば$(I_{max}-I_{min})/I_{max}$の値が0.5までのパターンが全て現像可能なγ値（ガンマ値：レジストの露光残膜特性を示す値）を有するレジストを選定し露光すると仮定するとL/pの0.5からのずれ量である（0.5-L/P）は0.1まで許されることとなる。ただしpは一定であると仮定した。次に同じくPが一定の条件のもとでLとSの製作誤差がある範囲内でランダムに変化した場合の変動$(I_{max}-I_{min})/I_{max}$を調べた。ただしT=π,z=一定(5μm)とした。−1から1まで一様に発生する乱数をαとし,ある範囲内で変化する製作誤差の最大値を与えるパラメータをRと設定することにより,L及びSを次のように定義し,計算を行った。

$$L=\frac{p}{2}(1+2\alpha R) \qquad (v\text{-}9)$$

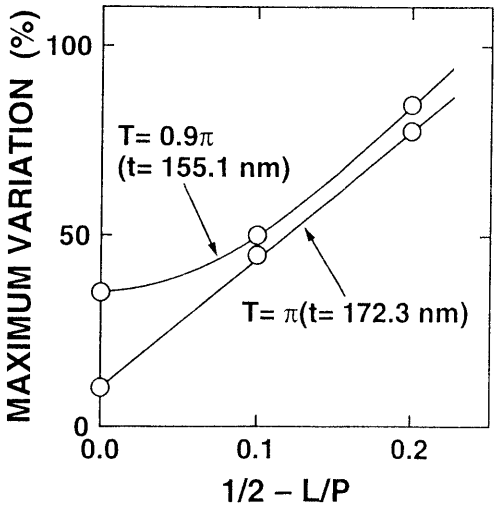
$$S=\frac{p}{2}(1-2\alpha R) \qquad (v\text{-}10)$$

用いたグレーティングの本数は約120本である。(図ｖ-5)はR=0.15,P=300nmの場合に得られた露光強度分布である。P=300nm、T=πの場合についてRと$(I_{max}-I_{min})/I_{max}$の関係を(図ｖ-6)に示す。Rの値が大きくなるにつれ,変動$(I_{max}-I_{min})/I_{max}$の値も直線的に大きくなっている。この図も(図ｖ-4)と同じ意味で設計パラメータの許容範囲を評価するのに利用できる図であるが,より現実に近い状況を反映した図といえる。変動のギャップ依存性については検討していない。L/P比の製作誤差が各パターン毎に一様である場合の結果も含め,ＳＰＤパターン露光を実現させる位相シフト型回折格子の作製は十分可能である。

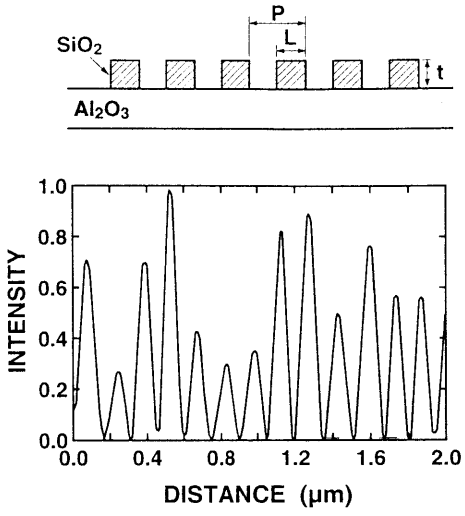
以上はArFエキシマレーザーによるＳＰＤパターン露光を想定したが、同様な原理で放射光の軟Ｘ線～真空真空紫外領域の位相シフト型の回折格子マスクの作成が可



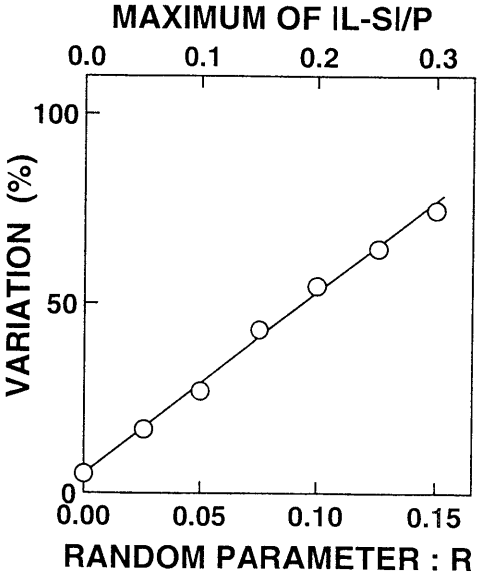
図Ⅴ-3　マスク製作誤差に対するピーク強度ばらつきのギャップ依存性



図Ⅴ-4　最大のピーク強度ばらつきの(1/2-L/P)依存性



図Ⅴ-5　位相シフト型回折格子による回折強度分布
（R=0.5,P=300nm,T=π）



図Ⅴ-6　ピーク強度ばらつきのR依存性（P=300nm,T=π）

能である。但し、元のマスクの残しパターンと抜きパターンの材質を考慮する必要がある。一例として、Ｓｉの吸収体とBeの透過体のマスクが考えられる。この場合、適用可能なＸ線の波長領域は10～100Ａである。

第6章　表面励起反応による高精度異方性エッチング

6.1　はじめに

第5章では放射光を用いた極微細レジストパタンの形成について述べた。前述したように、放射光は光の干渉・回折効果を利用した露光法に適しており、原理的にはnmレベルのレジストパタンの解像も可能である。一方、実用レベルでは、0.2μm以下の等倍パタン転写露光においてその有用性が既に実証されている[1-3]。ところで、露光によって形成されたレジストパタンを半導体基板材料に転写し、所望の素子構造を形成するためにはレジストパタンをマスクとしたエッチング技術が必要である。Si集積回路素子製造におけるエッチングは、1970年代前半はすべて、溶液によるウェットエッチングが用いられていた。この方法は簡便で再現性の良い方法であったが、エッチングが露出面に対して均等に進む特性がある。このようなエッチングを等方性エッチングというが、エッチングが等方的に進むため、エッチングマスク開口部の下はアンダーカットが生じ、素子パタンの寸法精度を大きく低下させる。集積回路のパタンの最小寸法が数μm程度の時代はこの方法でも問題なかったが、1980年代後半に入り、メガbit級のＬＳＩの集積度が要求され、サブミクロンレベルのパタン形成が必要となると、もはや等方性エッチングでは対応しきれなくなり、より異方性の高いエッチングを用いざるをえなくなってきた。これまでに実現されているプラズマドライエッチングなどによる異方性エッチングは、物理的/化学的反応素過程をうまく利用して、深さ方向のみにエッチングを進行させるものであり、装置的にも反応条件達成の点からも複雑で高度になるが、数十nmオーダーの高い寸歩精度を有し、現在の実用集積回路の微細化に対して必須の技術となっている。また、異方性エッチングは、エッチング反応が被エッチング材料に対して一定の選択性がある。これはエッチングマスクと被エッチング基板材料の組み

合わせによって、選択比の大きなエッチングが得られることを意味する。このことは、素子構造上で深い溝の形成が可能となり、素子の３次元化による集積度の飛躍的な向上をもたらすことにもつながる。以上のように、今後の極微細パタン形成に対応したエッチング技術には異方性エッチングが必須であるが、従来のプラズマドライエッチングに代表される異方性エッチングではまだ、アンダーカット発生が完全に解消されたレベルには到達していない。また、選択比も10以下のレベルである。従って、将来のナノメータレベルの素子の加工には、より高精度/ 高選択かつ損傷の少ないエッチング技術が必要となる。特に従来のプラズマドライプロセスによるエッチングで生ずる、種々の損傷層の素子特性に与える悪影響が無視できなくなってきている。

さて、放射光は気体のみならず、固体や表面吸着種との相互作用も強いため、半導体基板表面の吸着種と下地原子間の表面反応の誘起が可能という大きな特長を有している。特定の材料の表面反応のみによってエッチングすることができれば、従来のプラズマエッチングで見られるような気相励起反応に起因するアンダーカットのない、高精度かつ高選択性の異方性エッチングが実現できる。また、基板表面に吸着層を形成し、この吸着層と下地基板との表面反応を選択的に励起することができれば単原子層レベルで制御されたのエッチングができる可能性もある。プラズマエッチングでは、高エネルギー粒子や荷電粒子の大量入射に伴う種々のデバイス損傷の問題[4,5]が素子の微細化と共に深刻になりつつある。特にエッチングガスの構成粒子や、真空槽壁や電極からスパッタによってプラズマ中に放出された重金属などの不純物が高エネルギーイオンとなってＳｉ基板に打ち込まれることが問題となっている。光励起反応の場合、スパッタやシース層によるイオン加速がなくこの問題が軽減できるという重要なメリットがある。さらに従来の光源と比較して波長が短く、光のビームも殆ど平行に近いため、回折や半影ぼけ（発散光源による幾何学的な寸法変化）がなく、マスク転写によるレジストレスエッチングも可能である。以上のように、放射光励起光反応をエッチングプロセスに応用することにより、低損傷、高精度かつ選択的なエッチング技術の実現が期待できる。

筆者らは、エッチングガスを放射光で励起して誘起される光化学反応を利用してＳｉ、SiO_2のエッチングを初めて試み、現在の実用技術であるプラズマ励起エッチングと異なる種々の特性（具体的には、反応ガス圧依存性、温度依存性、材料依存

性）を見い出し、新しい高精度エッチング実現への可能性を示した[6-9]。しかしながら、ＬＳＩパタン形成への適用を念頭に置いた加工精度の高い、異方性エッチングはまだ実現されていなかった。さらに、加工精度を高めるための、エッチング反応に内在する複数の素過程をそれぞれ独立に制御する方法についても未検討のままである。本研究ではエッチング反応に内在する複数の素過程から表面励起反応のみを分離し、これによる高精度な放射光励起異方性エッチングを試みた。

6.2　実験方法

図6-1に本研究で用いた超高真空反応槽の平面図を示す。本装置は、試料導入槽（ａ）、および試料準備槽（ｂ）の2つの真空槽から構成されいる。それぞれの到達真空度は（ａ）５ｘ１０$^{-9}$Torr、（ｂ）５ｘ１０$^{-10}$Torrである。反応槽には質量分析器を設置している。反応槽中へのガス導入は、マスフローコントローラを用いている。試料は、Wヒータにより、室温～５００℃まで加熱可能である。また、試料に対する放射光の入射角は、０～１２０度。エッチング基板は不純部が導入されていない、多結晶Si　CVD膜(polySi)、Ｓｉ単結晶膜（c-Si）、およびＳｉ熱酸化膜(SiO_2)を用いた。エッチレートは放射光強度にほぼ比例するが、各試料ともに同一の強度範囲（170-250ｍＡ）で照射を行った。照射量（蓄積リング電流ｘ照射時間）は、7000-22000ｍA・ｍinである。反応ガスはＳＦ$_6$を用い、全圧を0.08Torrから0.13Torrの範囲に設定した。

6.3　放射光励起エッチングの諸特性

本節は、これまで明かにされた放射光励起エッチングの諸特性について述べる。

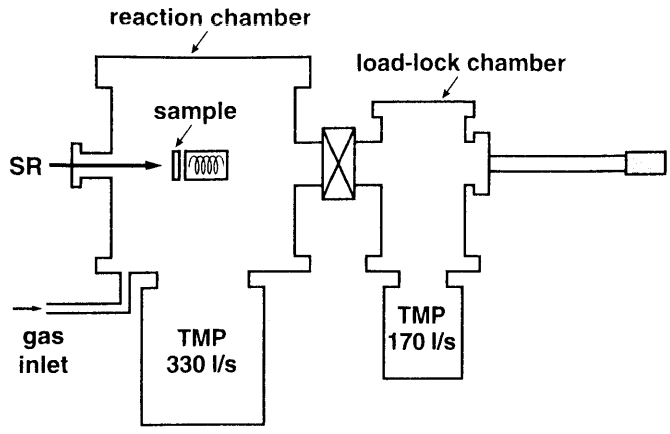


図6-1　本研究で用いた超高真空反応槽

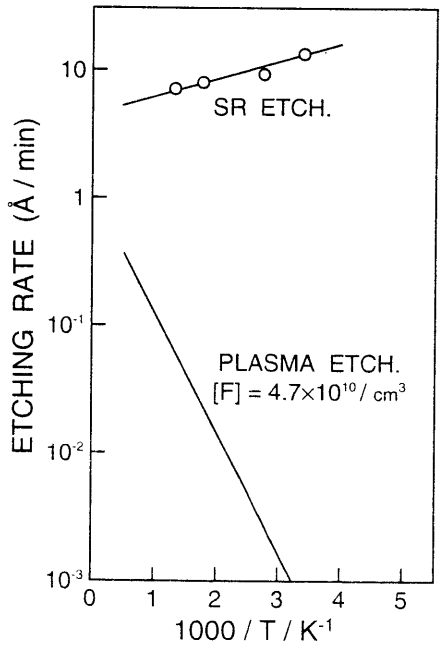


図6-2　放射光励起エッチングおよびプラズマダウンフローエッチングによりSiO_2をエッチングした場合のエッチング速度の基板温度依存性

6.3.1　エッチングの材料選択性

放射光励起エッチングは、従来のプラズマやレーザー励起エッチングとは大きく異なる特性を示すことが分かっている。図6-2は放射光励起エッチングおよびプラズマダウンフローエッチングにより、SiO_2をエッチングした場合のエッチング速度の基板温度依存性である。反応ガスはSF_6を用いている。放射光励起エッチングの場合は基板温度上昇と共にエッチング速度は小さくなり、見かけ上の活性化エネルギーが負の値となっている。このことは、エッチング反応が熱的効果によるものではないことを証明しているが、これは、吸着種の脱離、または温度上昇により、反応活性点の寿命が短くなる効果によって説明できる。これは反応が熱よりも光励起により誘起されるためである（６）。このように放射光励起エッチングはプラズマダウンフローエッチングと全く逆の傾向を示す。

また、放射光励起エッチングは、エッチング速度が材料によって顕著に異なることが分かっている[7]。一般にエッチング反応は加工対象となる下地の材料の種類にその速度が依存しており、このような材料依存性を材料選択性と呼んでいる。実用のプロセスはこの材料選択性を利用して、同一のエッチング反応ガスに対してエッチング速度の遅い材料をパタン形成のためのマスクとして用い、エッチング速度の大きい材料を被加工材料として用いている。このエッチングマスクと下地材料とのエッチング速度の比を選択比と言う。エッチング速度の材料選択性を調べることは、選択比を調べるのみならず、エッチング反応の機構を解析する上でも重要な課題となる。放射光励起エッチングにおける材料選択性、特にSiの結晶性依存性、polySiのエッチング速度のドーピング濃度依存性等に関する高橋らの結果を、表6-１と図6-3に引用する[7]。SiO_2とSiについては、非晶質も結晶もほぼ同程度のエッチング速度を示すのに対し、poly-Siはアニール温度の増加による単結晶化と共にエッチング速度が低下する傾向が見られる。８００℃アニールしたpolySi（Ｐドープ）より、単結晶Si（ノンドープ）のエッチング速度が大きいが、これはアニールした試料がドーピングされているためである。次に述べるようにドーピングによってエッチング速度は減少する。さて、エッチング速度のドーピング濃度依存性の結果（図6-3）であるが、試料はpoly-Siに、ＰもしくはＢをイオン注入に

表6-1　各種基板のエッチング速度

材料	エッチング速度 (x１０^{14}分子／A・min)
SiO_2 熱酸化膜 単結晶	 12 8
polySi（Pドープ） 堆積後アニールなし ６５０℃アニール ８００℃アニール	 17 4 3
単結晶シリコン（non-dope)	12

よりドーピングし、９００℃で５分間のアニールを施したものである。図で明かなように、n型p型いずれ
の場合もドーピング濃度の増加と共にエッチング速度が低下する。これらの材料依存性については、同じくSF_6ガスを用いたプラズマエッチングと比較すると興味深い。プラズマエッチングでは単結晶SiもSiO_2もエッチングされるが、単結晶SiのほうがSiO_2より数十倍エッチング速度が大きい。また、ドーピング依存性については、p型は濃度の増加に対してエッチング速度が低下するのに対し、n型は、濃度増加に対してエッチング速度が増加することが知られている。このような放射光励起特有の材料依存性は、励起機構の特徴を反映しているものと考えられる。

6.3.2　気相励起反応と表面励起反応

一般に、真空紫外～軟X線を照射されたガス分子は電子励起されて主にイオンに、一部がラジカルに分解される。光励起エッチング反応には、基板に到達したこれらの活性種がそのままエッチング反応を起こす場合と、表面上の吸着種や基板が電子

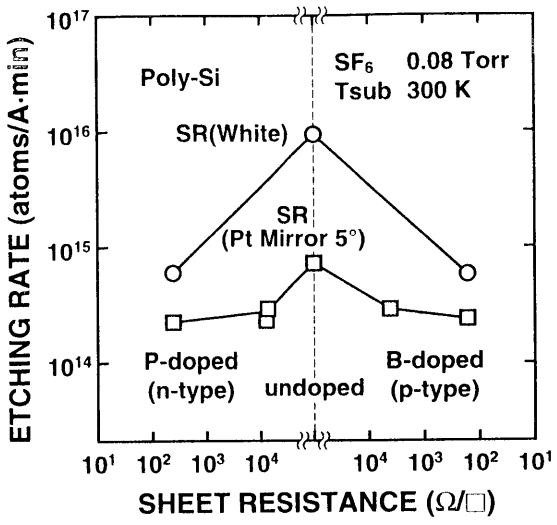


図6-3　poly-Siのエッチング速度のドーピング濃度依存性
[J. Takahashi et.al., Proceedings of the MRS Fall Meeting 531989 (Boston)]

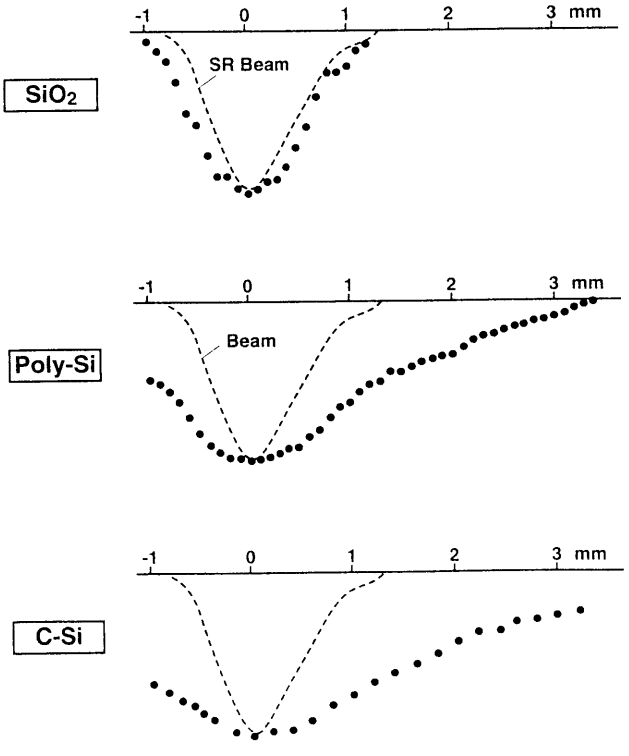


図6-4　SiO_2、poly-Si及びc-Siエッチングにおけるエッチング深さの基板面内プロファイル
（エッチング深さは任意単位）。

励起されて初めてエッチング反応を起こす場合とがある[10]。前者が気相励起反応、後者が表面励起反応と呼ばれている。気相励起反応の場合は、エッチング反応を起こすべき活性種が気相中で生成されているために、加工形状は等方的となり、パタン下部が優先的にエッチングされた結果生じるアンダーカットや、非照射領域の反応も起こり、ＬＳＩパタンの場合は加工形状精度は著しく低下する。ただしLIGAプロセス等、LSI加工プロセス以外のプロセスでは等方性エッチングが有効である可能性もありうる。一方、放射光励起エッチングの場合は、試料表面への光照射によって表面励起反応が誘起される場合がある。反応は光の進行方向に沿って照射領域表面でのみ進むため、エッチングは一方向にのみ進む。従って加工形状精度に非常に優れる。実用のＬＳＩプロセスにおけるエッチング技術の課題は、如何に再現性良く異方性エッチングを実現するかにあり高い精度を実現するためには表面励起反応が支配的であることが望ましい。

放射光励起エッチングにおける各種基板材料の気相励起反応と表面励起反応の寄与を確認するために、エッチング深さの基板面内プロファイル（エッチングプロファイル）を、触針式表面粗さ計（α-step：A/S100）によって測定した。また比較のために、ＰＭＭＡレジストを低ドーズで露光し、残膜厚の分布を測定することにより、エッチング位置における放射光ビーム断面の強度分布（ビームプロファイル）を求めた。残膜とは現像後に残るレジストの膜厚である。このときの露光量は、露光量－残膜厚特性が線形である領域の値（180mA・min）に設定した。図6-4に、SiO_2、polySi及びc-Siについての結果を、ビームプロファイル（点線）と共に示す。エッチング深さは任意単位である。SiO_2のエッチングプロファイルは点線で示されたビームプロファイルと良く一致し、光照射部のみエッチングされている。これに対し、c-Si、polySiは光照射部の外側の部分もエッチングされている。即ちSiO_2のエッチングでは、表面励起反応のみが寄与するのに対し、c-Si、polySiのエッチングでは、気相励起反応も寄与することがわかる。気相励起反応以外の反応としては、放射光照射による温度上昇がもたらす熱励起反応が考えられるが、照射中の試料温度上昇が30℃以内と低く、かつ光照射による温度分布とc-Si、polySiのエッチングプロファイルが全く一致しないことからこの寄与は無視しうる。ただしc-Si、polySiのエッチングでは、気相励起反応以外に表面励起反応も寄与している可能性が充分ある。

以上のように、SiO_2は表面励起反応のみ、c-Si、polySiは気相励起反応もしくは気相／表面励起反応の両者が放射光励起エッチングに寄与することが分かった。

なお、プラズマエッチングの場合はエッチングの対象材料の種類にかかわらず、気相励起反応と表面励起反応が常に共存しており、放射光励起エッチングのようにエッチングの対象材料によってそれぞれの寄与が一方に偏るということがない。また気相/表面の両者の分離は困難である。このように、放射光励起エッチングの場合は気相／表面励起反応の両者が単独で存在することが大きな特徴であり、それぞれを反応系から単独に分離したり制御することにより、異方性エッチングから等方性エッチングへとエッチングのモードを任意に制御できる可能性がある。

6.4　放射光励起エッチングの反応機構

次に放射光励起エッチングの反応機構について定性的に述べる。まず表面励起反応が優位であるSiO_2のエッチングについて述べる。図6-5は、SiO_2のエッチング速度のSF_6ガス圧力依存性について、既に報告されている結果である。圧力の増加に伴い、急峻に増大した後、飽和するラングミュアーヒンシェルウッド型[11]の傾向を示し、吸着反応に代表される表面反応が重要な素過程であることを示唆する。ところが、常温においてはSF_6ガスはSiO_2上に吸着しないので、単純なSF_6の吸着では表面反応の機構を説明できない。より詳細な知見を得る目的で、SF_6ガスによるSiO_2の放射光励起エッチング中に生成されるイオン種を質量分析で調べた報告がある[13]。SF_6ガスの放射光による解離については、持地らが飛行時間計測による質量分析法を用いた実験において、650-712eVの放射光でSF_6ガスを解離した結果、S^+,F^+, SF^{2+}, SF_3^{2+} などの解離の進んだイオンが生成されることを報告している[12]。このような解離の進んだイオンは、高い吸着率でSiO_2表面に吸着し、エッチング反応を誘起するものと考えられる。図6-6（a）は、既に報告されたデータを引用したものであるが、基板SiO_2表面をSF_6ガス（0.3　Torr）に暴

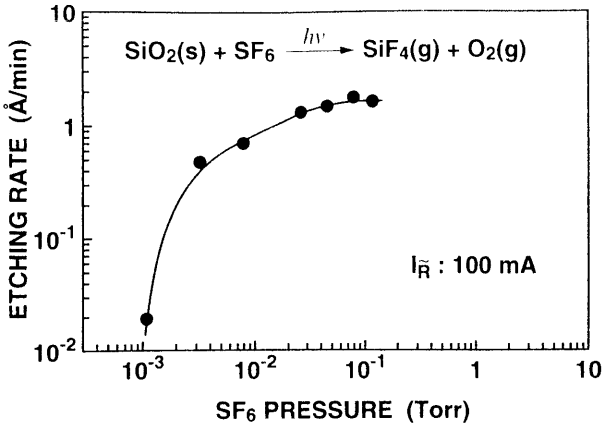


図6-5　SiO_2のエッチング速度のＳＦ$_6$ガス圧力依存性
[J. Takahashi et.al., Extended　abstracts of the 20th Conference on SSDM　73　1988 (Tokyo)]

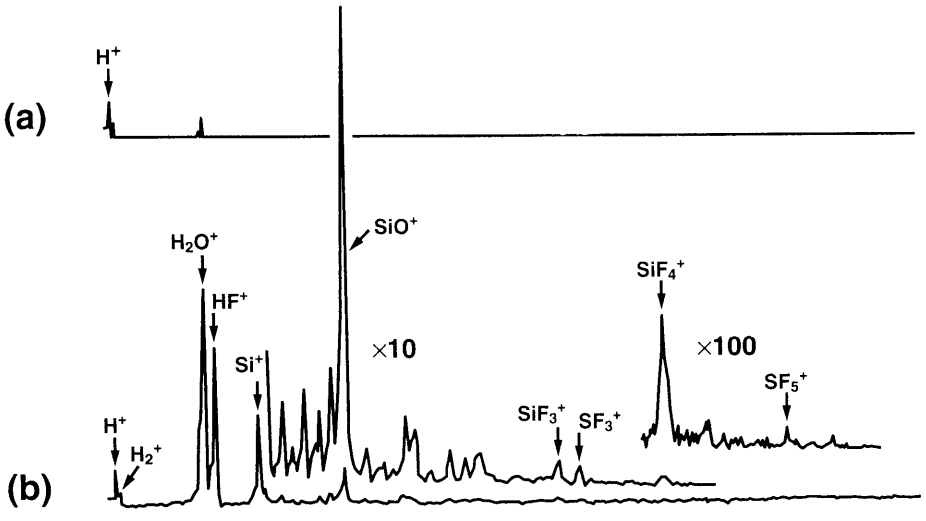


図6-6 (a)SiO_2表面をＳＦ$_6$ガス（0.3　Torr）に暴露し排気した後の質量分析スペクトル
(b)SiO_2表面をＳＦ$_6$ガス（0.3　Torr）の暴露と光照射によってエッチングした後の質量分析スペクトル
(宇理須ら、1988年春　応用物理学関係連合講演会)

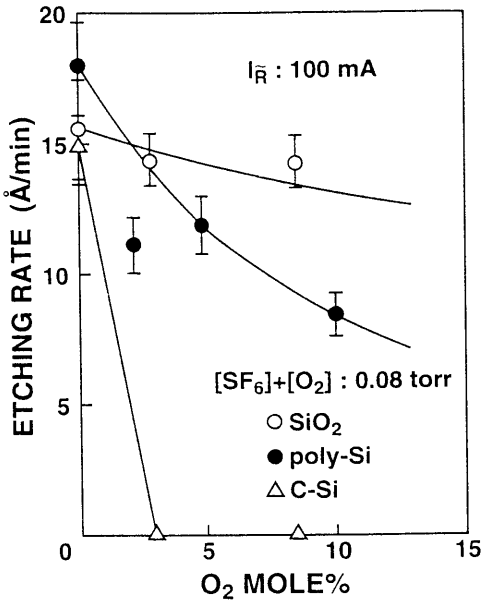


図6-7　各試料に対する、エッチング速度の酸素分圧依存性
○：SiO_2、●：poly-Si、△：c-Si

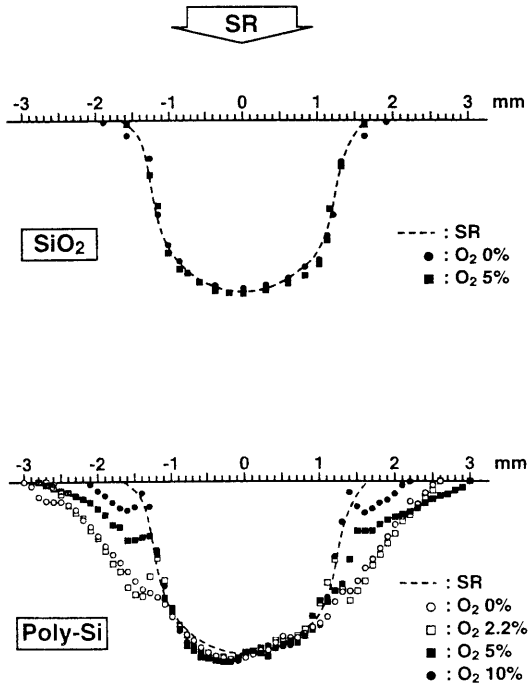


図6-8　SF_6によるエッチングプロファイルの酸素分圧依存性
上図：SiO_2、下図：poly-Si

露し、1.8 x 10^{-8}Torrに排気した後の質量分析スペクトルである[13]。（a）では残留ガス成分としてH_2Oとそのフラグメントイオンが観察されるのみで、SF_6に関するものは何も観察されずSF_6が吸着性でないことを示している。一方、暴露時に光照射を行ってエッチングし1.8 x 10^{-8}Torrに排気した後のスペクトルを(b)に示す。プラズマエッチングでも観察される代表的なエッチング生成物でもあるSiF_nやSFnなどのフッ化物やSiOが観察される。このように多量のフッ化物イオンが検出されることから、基板のSiあるいはO原子の内殻電子もしくは価電子の励起により何らかの反応活性点が生成され、(O-Si-)m構造からSiF_nに至るフッ化反応が促進されると考えられる。実際に、このような活性点は何かということが問題となるが、放射光照射で誘起される結合の切断により生成する未結合手やイオン化により生成する電子励起状態、あるいはこれらの結果として生成する欠陥が、反応生成点となっているものと考えられる。

例えばこれを裏づける興味深い現象として、先に述べた放射光によるSiO_2の光刺激蒸発現象が挙げられる。SiO_2については、反応ガスを用いなくても、放射光を照射するだけで蒸発する事が報告された[14]。この場合SiO_2はSiOとO_2の形で蒸発することが分かっており、光照射部のみが蒸発することや、蒸発の活性化エネルギーが0.6eVとSiO_2の$SiO+O_2$への解離エネルギー（4.8eV）よりはるかに小さいことから、Si-O結合の切断が光照射によって進むことが確かめられた。光照射によるSi-O結合の切断は、エキシマレーザーなどでも確認され、SiO_2基板原子の電子励起による欠陥導入によって誘起されるとする説が通説となっている。SiO_2の蒸発速度は、温度700℃で、SF_6を用いた場合と同程度のエッチング速度が得られる。図6-6でSiOが観察されていることは、SF_6によるエッチング時においてもSiO_2中に絶えず放射光照射によって欠陥が導入され、放射光刺激蒸発によるSiO_2のエッチングも同時に進行していることを示している。ただし、エッチング時の基板温度は室温と低いため、エッチング速度に対する寄与は無視しうるほど小さい。

さて、放射光によるSF_6の解離種は反応活性であるため、SiO_2の表面の活性点に到達するなりエッチング反応を引き起こすことが考えられる。非照射部でエッチングされないのは、光照射による活性点の生成がないためであると考えられる。一方、c-SiとpolySiのエッチングの活性点についてであるが、放射光誘起による欠陥

の導入は殆ど観察されないことが分かっている[15]。しかし照射部／非照射部共にエッチングされていることから、放射光照射とは無関係な何らかの活性点があることは疑えない。この場合のエッチングの活性点は表面Siの未結合手であると考えている。いずれにしろ、エッチングの反応機構については定性的に憶測する域を出ない。今後反応機構の定量的な理解が必要である。

6.5 poly-Siエッチングにおける気相励起反応の抑制

これまでは、放射光励起エッチングの基本特性及びその反応機構について述べた。以下の節では、本章の主目的である放射光励起による異方性エッチングを試みた結果について述べる。放射光励起エッチングの反応系には表面励起反応と気相励起反応の両者が共存する場合があるが、エッチングに異方性を持たせるためには表面励起反応を優位にすることが必要である。これは、気相励起反応を抑制することでもある。本研究ではpoly-SiをマスクとしたSiO_2エッチングを具体的な異方性エッチングの対象材料とした。SF_6ガスを用いた放射光励起エッチングでは、poly-Si、SiO_2共にエッチングされるが、加工対象であるSiO_2は表面励起反応でエッチングが進行するのに対し、polySiは表面励起反応と気相励起反応の両者で進行する。エッチングされる材料がSiO_2だけなら理想的であるが、実際にはマスクとなるpolySiもエッチングされる。もしpolySiが気相励起反応によって等方的にエッチングされると、エッチングの進行に伴ってマスクの面内方向の寸法も変化してしまうため、結局、加工対象となるSiO_2パタンの寸法も変化し、アンダーカットができる。従って。polySiも異方性エッチングされなければならない。従って本研究では、マスクとなるpoly-Siのエッチングを表面励起反応のみで誘起する手法を検討した。

さて、SF_6ガスによるpolySiエッチングにおいて異方性エッチングを実現するには気相励起反応を抑制する必要がある。気相励起反応は、気相中で生成した活性種が基板に到達し、基板原子とエッチング反応を起こす機構であるため、それを抑

制するには活性種を基板に到達させないか、基板に到達させても直に基板と反応させないようにする必要がある。具体的方法としては以下の2つの方法が考えられる。

①気相中で生成した活性種は主にイオンであるため、電場を用いてイオンが基板に到達しないようにする。

②基板表面を生成イオンと反応しにくい何らかの吸着分子で覆い、イオンが基板に到達しても反応しないようにする。

本研究で用いた実験装置は、基板バイアスや外部電場を印可できる構成ではないため、①の方法は不可能である。従って、②の方法をとることとした。

①の方法では、具体的にどのような分子を基板吸着分子として用いるのかが課題であるが、a）SF_6中のFと化合物を作りにくくかつ、b）Si上に吸着し、c）放射光によって光刺激脱離する分子を選択する必要がある。このような分子として、水素、酸素、窒素があげられる。水素はFと化合物を作る可能性があり、窒素はSiに対する吸着係数が、3分子中最も低いため、a）、b）、c）の3つの条件を同時に満たす酸素を選択した。

以下エッチングガスとしてのSF_6に酸素を添加したとき、実際に気相励起反応が抑制されるか調べた。試料は結晶Si（c-Si）、多結晶Si(non-dopeのpolySi)およびSiO_2を用いた。照射量は、7000-22000mAminである。SF_6と酸素の全圧は、0.08、0.13 Torrの各値で一定とした。各試料基板に対する、エッチング速度の酸素分圧依存性を図6-7に示す。このエッチング速度は、単位照射量（照射量：蓄積リング電流の照射時間に対する積分値 A.min）当りのエッチング深さを示している。酸素分圧が0％の場合、polySiとc-Si、SiO_2のエッチング速度はほぼ同程度である。酸素分圧の増大につれてc-Siの速度は急激に減少しほぼ0となる。また、polySiは徐々に現象する。これに対しSiO_2はあまり変化しない。c-Siは気相励起反応が優位であるため、酸素添加によってエッチングが止まるということは、酸素添加が気相励起反応を抑制したことを示している。これに対し表面励起反応の寄与が殆どであるSiO_2のエッチング速度はあまり変化せず表面励起反応と気相励起反応の両者が寄与するpolySiは、約50％エッチング速度が減少している。

次に、SF_6に酸素を除々に添加していってエッチングした場合の各試料のエッチングプロファイルを調べた。エッチング深さはピーク値で規格化した。 図6-8に

その結果を示す。SiO_2のプロファイルは殆ど変化しない。またc-Siの分布は、酸素添加に反比例してエッチング深さは減少してゆくが、各点のエッチング深さの相対速度比は変化しない。これに対し、polySiは、酸素を添加することによりエッチング深さプロファイルは放射光ビームの強度分布プロファイルに近づき濃度１０％でほぼ両者は一致することがわかった。このことは、酸素を添加することにより、気相励起反応が抑制され、polySiにおいても表面励起反応が支配的になることを直接的に証明している(16)。

さらに、このプロファイルをもとに、エッチングされたＳｉ原子数の酸素分圧依存性を求めた。その結果を図6-9中の黒丸で示す。図6-8と同様、酸素分圧を増加させてゆくにつれて減少する。このように、酸素を１０％添加することにより、表面励起反応のみの反応系が実現できることになる。

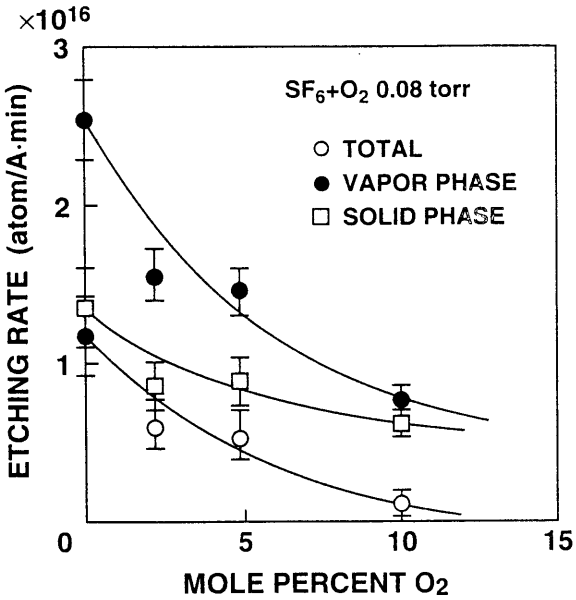


図6-9
エッチングされたＳｉ原子数の酸素分圧依存性
○：気相励起反応による寄与
□：表面励起反応による寄与
●：両者を加え合わせた寄与

以上の結果に基ずき、SF_6およびこれに酸素を添加したエッチングガスによるpolySiの放射光励起エッチングの反応機構を推定した。ここで、エッチング雰囲気のマススペクトル測定の結果（図6-6）と持地らの結果(12)から、エッチングに寄与する活性種は、主にＦラジカルとＦイオンを考えている。まず、SF_6のみによるエッチングの場合、気相励起反応と表面励起反応が共に起こる。気相励起反応では放射光照射により解離したイオンやラジカルが直接基板と反応してエッチングが進行する。表面励起反応では、SF_6分子の解離によって生成したＦラジカル、イオン

が基板表面の活性点に吸着し、励起された基板原子と反応してエッチングが進行する。次にSF_6に酸素を添加した場合を考える。酸素は、Siもしくはpolysi基板表面で解離吸着する。いったんSi表面が吸着した酸素で覆われてしまうと、SF_6の解離により生成した活性種は酸素分子に阻止されて基板Si原子と接触することができず、エッチング反応は起こらない。しかし、放射光を照射すると酸素の脱離が起こりSi原子が表面上に現れた領域のみSF_6の解離により生成した活性種が吸着し、結果的に光照射領域のみエッチングされることになる。このように、光照射部では、酸素の脱離及び励起された基板とFイオン、Fラジカルによる反応のそれぞれが競合してエッチングが進み、非照射部では、吸着した酸素原子がFイオンとSiとの反応を阻止するものと考えることができる。

6.6 表面励起反応を利用した異方性エッチング

以上の結果から、SF_6中に酸素を添加することにより、polySiにおいても、表面励起反応のみのエッチングが実現できることがわかった。このことは、polySiをマスクとしたエッチングにおいて、気相励起反応によるマスクパターン側壁のエッチングがなく寸法変換差の少ない異方性エッチングが実現可能なことを示す。かつ下地のSiは酸素添加雰囲気中では全くエッチングされないため、より高精度なSiO_2パターン異方性エッチングが期待できる。本節では、polySiパターンをエッチングマスクとし、Si単結晶基板上に形成した熱酸化膜の異方性エッチングを試みた結果を述べる。

まず、酸素を添加せずにSF_6のみでエッチングを行い、得られたパターンをSEMで観察した。図6-10にその結果を示す。SiO_2のみをエッチングした場合と比べ、polySi存在下では、エッチレートが減少している。またpolySiパターンは気相励起反応によって丸みをおびており、その中央部からSiO_2露出部に向かってエッチレートが徐々に変化しているのが見られる。　また、polySiパターン部からSiO_2露出部に向かって縞状の凹凸ができている。このように、SF_6のみでは、

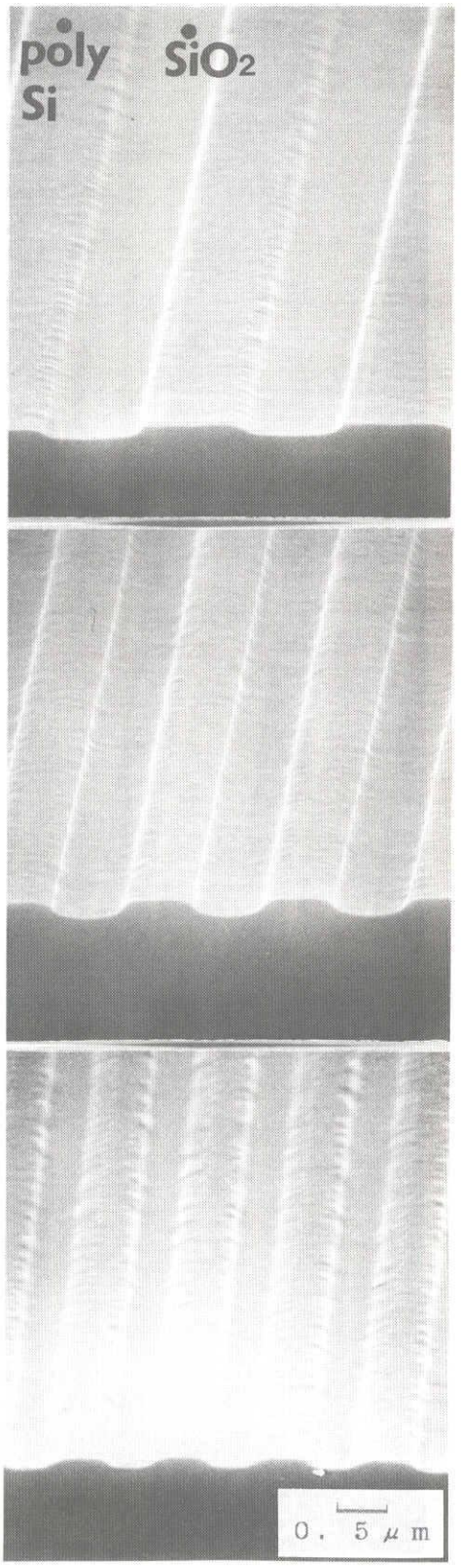


図6-10　ＳＦ$_6$のみでエッチングして得られたSiO_2パタンのＳＥＭ像

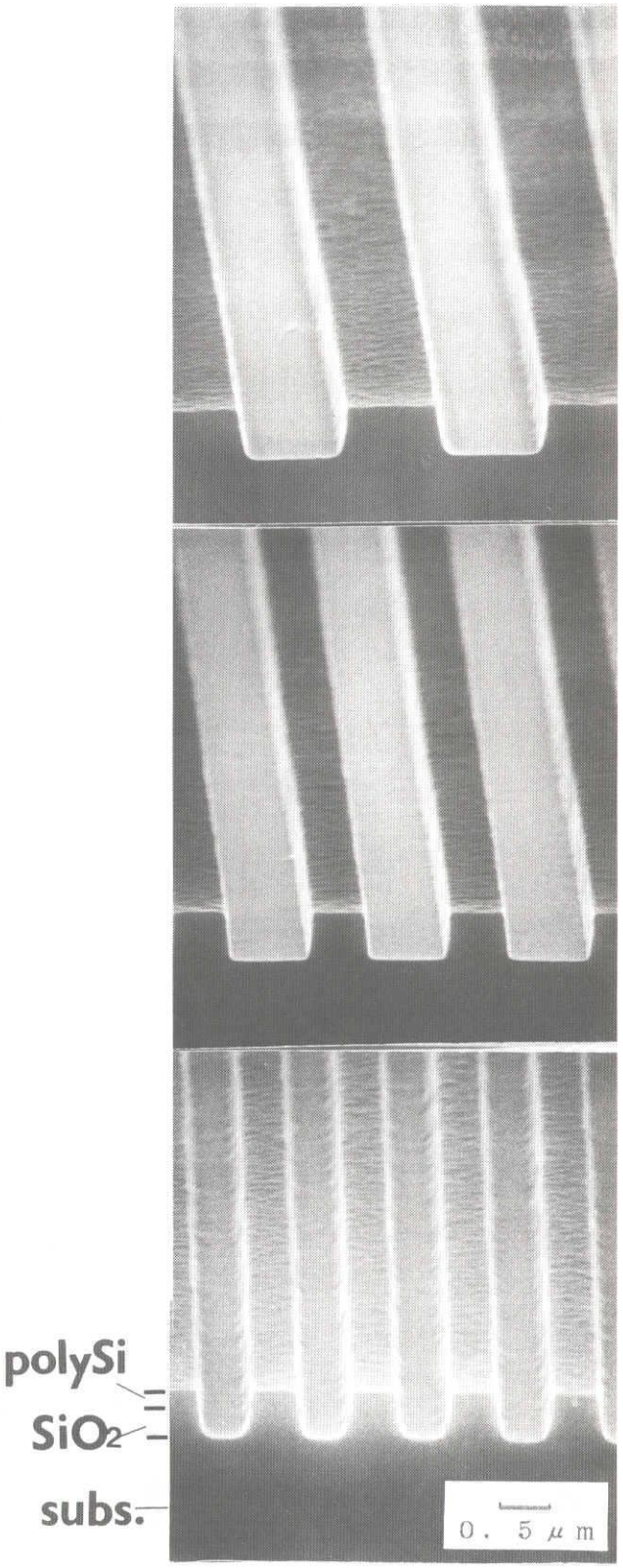


図6-11　ＳＦ$_6$に酸素を１０％添加しエッチングして得られた
SiO_2パタンのＳＥＭ像

精度の高い異方性エッチングは実現できない。

次に、酸素をＳＦ$_6$に１０％添加し、同様にエッチングを行った。図6-11に示すように、寸法変換差の少ない、均一な矩形パターンが得られた。polySi面は平滑であり、表面励起反応によるエッチングが均一に進んだことがわかる。さらに下地Ｓｉが全くエッチングされていないことがわかる。これはSF_6に酸素を添加した系では、全くSiがエッチングされないためである（図6-8参照）。即ち選択比は無限大となる。パターン幅の最小寸法は、polySiマスクパターンの最小線幅である0.4μmまで得られている。一方、polySiマスク側壁のEB描画つなぎの数十nmレベルの微細構造まで忠実に下地SiO_2パターンに転写されており、少なくとも、本方法のエッチング分解能は数十nmレベル以下であることがわかる。このように、光照射部のみエッチングする表面励起機構と、放射光の指向性の良さを反映し、アンダーカットのない、異方性エッチングが、放射光励起エッチングにおいて初めて実現できた。さらにSiO_2と単結晶Siの大きな選択比の結果として、かなりオーバードーズにもかかわらず、エッチングが単結晶Si表面で停止した。このように、放射光励起エッチングの重要な特徴を明瞭に実際のパターンレベルで実現できた[16]。

6.7　要約

放射光は気体のみならず、固体や表面吸着種との相互作用も強いため、半導体基板表面の吸着種と下地原子間の表面反応の誘起が可能という大きな特長を有している。表面反応のみによってエッチングすることができれば、従来のプラズマエッチングの問題点であった気相励起反応に起因するアンダーカットのない、高精度の異方性エッチングが期待できる。本研究では、エッチングガスとしてＳＦ$_6$を用い、気相ガス分子および基板を放射光励起することにより、単結晶Ｓｉ、多結晶Ｓｉ、ＳｉO_2のエッチングを試みた。以下に得られた結果を要約する。

［1］放射光励起によるエッチング反応系には表面励起反応と気相励起反応の両者が

存在することがわかった。

［2］SiO_2のエッチングにおいては、表面励起反応が支配的である。一方polySiエッチングにおいては、気相励起と表面励起の両反応が寄与し、c-Siにおいては気相励起反応のみが寄与する。

［3］polySiエッチングにおいては反応系に酸素を添加することにより表面励起反応のみ分離することができる。添加した酸素分圧は、増加するにつれて、気相励起反応の寄与が減少し、表面励起反応の寄与が支配的となる。酸素を１０％以上添加することにより、完全に表面励起反応のみ分離することができる。

［4］SF_6に酸素を１０％添加した表面励起反応により、polySiパターンをマスクとしてSiO_2のエッチングを行った結果、0.4μm幅の異方性エッチングパターンを実現できた。得られたパターンは寸法変換差が少なく、下地のSi基板との選択比も無限大であった。エッチング の分解能は数十nmレベル以下であった。

以上、放射光励起反応の大きな特徴の一つである表面励起反応とそれによる顕著な材料選択性を利用し、高精度な異方性エッチングが可能なことを初めて示した。

次に半導体プロセス応用を考慮した場合の本方法の問題点について述べる。表面反応を利用することにより、高い精度が得られるが、マスクパターンの寸法によっては、放射光の回折によって、パターン幅が元のマスクパターンからずれてしまう問題がある。特にパターンの寸法が微細になり、そのアスペクト比が高くなるほど顕著となる。このような場合、より短い波長の放射光を用いる必要があるが、波長が短波長化するとエッチング基板表面での反応効率が低下するため、回折による誤差が低く抑えられ、かつエッチング速度も十分な、適切な波長領域を選択する必要がある。エッチング面積が高々1ｃm^2と狭いことであるが、エッチングにはステップ・アンド・リピート方式は用いられないため、量産プロセスへの適用は不適と思われる。限られた領域への高精度な加工や、あるいは既成の半導体素子の修復等、一点毎の特殊な用途への適用が向いていると考えられる。その意味では、マイクロマシニング加工にも広い用途が開ける可能性もある

参考文献

(1)E.Spiller, D.E.Eastman, R.Feder, W.D.Grobman, W.Gudat and J.Topalian J.Appl.Phys., **47**, 5450 (1976)

(2)H.Aritome et al., J.Vac.Sci.Technol., **15**, 992 (1978).

(3)H.Tanino, K.Hou, M.Hirata, S.Ichimura, N.Atoda,T.Tomimasu, T.Noguchi, S.Sugiyama and T.Yamazaki, Jpn.J.Appl.Phys., **22**, L677 (1983).

(4)G.S,Oehrlein, R.M.Tromp, Y.H.Lee and E.J.Petrillo, Appl.Phys.Lett., **45**, 420 (1984).

(5)T. Urisu and H. Kyuragi, J.Vac.Sci.Technol., **B 5**, 1436(1987).

(6)J. Takahashi, Y. Utsumi and T. Urisu, Extended abstracts of the 20th Conference on Solid Strate Devices and Materials p73 1988 (Tokyo)

(7)J. Takahashi, Y. Utsumi and T. Urisu, Proceedings of the Material Research Society, Fall Meeting p53、1989 (Boston)

(8)T. Urisu, H. Kyuragi, Y.Utsumi, J.Takahasi and M.Kitamura, Rev. Sci.Instrum., **60**, 2157 (1989).

(9)L.Baldi and D.Beardo, J.Appl.Phys., **57**, 2221(1985)

(10)T.J.Chuang, J.Vac.Sci.Technol.**21**,798(1982).

(11)C.R.Prichard and C.N.Hinshelwood, J.Chem.Soc., **127**, 806 (1925).

(12)K.Mochiji, K.Lee, C.-I.Ma, D.Y.Kim, M.Mahalingam and D.M.Hanson, J.Vac.Sci.Technol. ,**A12**, 216(1994).

(13)宇理須恒雄、内海裕一、高橋純一、唐沢毅、春応用物理学会 (1988).

(14)H.Akazawa, Y.Utsumi, J.Takahashi and T.Urisu, Appl.Phys. Lett., **57**, 2302 (1991).

(15)H.Akazawa,J.Takahashi, Y.Utsumi, I.Kawashima and T.Urisu, J.Vac. Sci.Technol., **A9**, 2653 (1991).
57, 2302 (1991).

(16)Y.Utsumi,J.Takahashi and T.Urisu, J.Vac.Sci.technol., **B9**, 2507, (1991).

第７章　　結論

本研究は、我々が最初に提案し、量子効果素子に代表される将来のナノメータ素子作製プロセスへの応用が期待される、半導体材料を対象とした放射光励起光化学反応の基本的な特性を明らかにし、これを利用して高精度・高選択的かつ低温・低損傷の光励起半導体素子作製プロセスを提案し、その有用性を検証することを第1の目的とした。また、この過程を通じ、未開拓の放射光励起光化学に対する学問的知見を深めることを第2の目的とした。(1)材料の堆積、(2)材料の改質（ドーピング）、(3)パターン転写、(3)材料の切削という半導体素子作製の基本プロセスの分類に従って、①Ｓｉエピタキシャル成長、②選択成長、③不純物導入、④極微細パターン形成、⑤エッチングの5つのプロセスを具体的に試みた。まず、そもそもこれらのプロセスが放射光励起光化学反応によって純粋に実現可能か否かを試みた後、そのプロセス特性及びそれの起源となる反応機構を明らかにし半導体素子作製プロセス応用の可能性を探った。以下に試みた各プロセスごとの結果を順に要約する。

①放射光励起Ｓｉエピタキシャル成長

特定材料基板への選択成長が可能で、表面欠陥の少ないガスソースＭＢＥ法はＣＶＤ法の欠点を解決する低温エピタキシャル技術として有力であるが、基板表面への原料ガスの解離吸着の結果生成される水素の熱脱離に成長が律速されているため、熱脱離の起きない温度（350℃以下）では成長が進まない。即ち350℃以下の低温化は無理という限界がある。これに対して放射光のフォトンエネルギは反応ガスの光吸収ピークを全て含む広範なエネルギ領域のスペクトルを有しているため、ガス分子や表面吸着種を直接電子励起でき、反応ガスの解離と表面終端水素の脱離が純粋に光励起で可能である。従って室温でのエピタキシャル成長も可能と期待さ

れる。以上が本研究の放射光励起によるガスソースＭＢＥ法の提案の根拠である。さて実際に、ガスソースＭＢＥ中に導入したジシランを放射光で連続的に励起しながらＳｉ基板上にエピタキシャル成長を行い、その特性を調べ、これに基づいてその反応機構を考察した。まず、成長に対する放射光励起の効果を究明することを試みた。この結果、従来のガスソースＭＢＥではエピタキシャル成長が不可能だった350℃以下の温度領域においても、エピタキシャル成長が可能となること、および成長速度に対する光反応と熱反応のそれぞれの寄与は、成長温度によって大きく異なることが明らかとなった。それぞれの寄与の度合いによって、①熱反応が主に寄与する700℃以上の熱成長領域、②光反応と熱反応による寄与が対等な700℃～350℃の②光アシスト領域、③光反応のみが寄与する350℃以下の光　反応領域の３つに成長温度領域が分られることを見出した。さらに反応速度の温度/ 圧力依存性、基板面内プロファイル等から、成長には気相のジシラン分子、表面滞在種、および表面吸着種の光励起が本質的な役割を担っていることを明らかにした。さらに放射光と基板の配置とジシラン圧力を変化することにより、それぞれの寄与を分離し、単独に見積もることが可能なことを見出した。この方法により、気相のジシラン分子、表面滞在種の寄与はジシラン圧力に比例するが約3×10^{-5}Torr以下ではこれらの寄与は消失し、表面吸着種のみの寄与が支配的となることを明らかにした。さらに、内殻電子励起効果により、1フォトン当たりの反応量子収率は100eV付近で最大となることを明らかにし、放射光励起プロセスにおける光源の選定に一定の基準を与えた。以上の結果をもとに、放射光励起エピタキシャル成長の低温化の限界を追求した。この結果、少なくとも４０℃まではエピタキシャル成長が可能なことを確認した。またこの過程で、光照射部における成長薄膜の結晶性が明瞭に向上することを見出した。この結果は、放射光励起によって局所的な結合の組み替えが起こり、表面粗さが低減されるとともに、理想結晶の結合格子の位置に原子が納まりやすくなる結晶化の促進効果が存在することを示唆する。もしこのような新たな表面励起効果の存在が明らかとなれば、表面科学の分野にとっても新たな現象となるだけでなく、応用面からも量子効果素子のナノメータ構造の作製に結びつく重要な現象になると予想される。今後の解明が重要である。以上のように、新たに試みた放射光励起によるエピタキシャル成長の基本特性の大まかな全容とその反応機構をほぼ明らかにするとともに、プロセスの低温化、反応の制御性等が確認され、将

来のナノメーター加工技術の有力な候補技術として期待されうることが分かった。一方で、反応効率の低さ、低温での結晶性が十分でないこと、プロセス面積が小さいなど、実用のプロセス技術として用いるには、解決すべき問題もあることが明らかとなった。今後の課題として、まず、これらの問題の有効な解決策を探ることが重要である。たとえば、反応効率を上げるためには、2.2.4項で示したように、表面滞在種の成長速度に対する寄与が大きいことが示すように、基板表面に何らかの凝集層を形成し、光の励起効率を上げてやれば良い。また、表2-5に示したように、反応効率の高いエネルギー領域は内殻励起領域にあるので、この領域に高い強度を有する放射光光源を用いる方法もある。低温での結晶性を上げるためには、Ｓｉの表面泳動を促進する必要があるが、このためには、まず、放射光照射で脱離しきれない表面吸着水素を、原子状水素の併用照射等で完全に脱離することが必要である。原子状水素はジシランの放射光励起によっても大量に生成するので、これをうまく利用する方法もある。さらには、表面の原子移動が促進されるような空格子等の何らかの点欠陥を放射光のエネルギーを制御することにより、選択的に表面に導入する方法も考えられる。プロセス面積の拡大には、現状では、基板に対して放射光ビームを走査するのが最も現実的である。

放射光エピタキシャル成長のメリットを実質的に活かすためには、成長反応に包含される複数の機構の励起エネルギー依存性を解明し、プロセスとして有効なエネルギー領域を明らかにするとともに、反応の制御性をさらに向上させるためには、反応経路の選択性をさらに探ってゆく必要がある。一方微細加工応用の観点からは、放射光励起反応の利点を活かした、原子、分子レベルのナノメータ加工の実現が期待される。そのためには、吸着種の直接光解離や光刺激脱離等の表面励起反応を積極的に制御してゆくとともに、放射光励起反応の空間選択性、材料選択性の高さを活かした面内方向の加工精度の向上が必要である。

②完全選択成長

ガスソースＭＢＥ法（以下GSMBEと略）による選択成長法は、低温成長が可能でありかつ表面欠陥密度が低く、膜厚制御性に優れるというメリットを有しており、

特に次世代の低温プロセスの微細化技術として期待が持たれている。しかしこの方法は、選択成長が維持できる時間が短く、プロセス設計上からみて大きな欠点を有している。しかし、放射光励起による表面化学反応を利用し、吸着したSi原子を結晶核が成長し過ぎないうちに全て除去できるならば、選択性が破綻しない完全選択成長が、③の放射光励起エピタキシャル成長においても実現可能となる。

本研究では、これを検証するために、ジシランガスソースＭＢＥにおいてＳｉ/ SiO_2基板に対し放射光照射しつつ成長を行いその選択性を調べた。その結果、一定のジシラン圧力と基板温度領域で、光照射部のみ選択性が永続する完全選択成長領域が存在することを見出した。この完全選択性をもたらす機構を究明する目的で、所定の時間間隔で間欠的に放射光を照射し、照射の時間パラメータを変化させながら選択成長の特性を調べた。この結果、完全選択性が、SiO_2表面に吸着したSi原子がSiO_2表面分子との間の光励起による還元反応によってもたらされることを明らかにした。また、この反応機構から、放射光の間欠照射によって完全選択成長の空間領域が拡大できること、気相励起反応の影響のない表面励起反応のみによって選択的に光照射領域のみ選択成長が可能であることなど、プロセス応用の観点から有益かつ重要な知見が得られた。

プロセス応用上の問題と解決策を以下に述べる。まず、最も重要な問題点として、SiO_2パターンが放射光刺激蒸発によって寸法減小してしまうことが上げられる。この問題は、放射光による選択成長で得られる完全選択性のメリットを相殺してしまう。SiO_2の放射光刺激蒸発は避けられないため、放射光の間欠照射や、SiO_2表面で放射光ビームを面内走査するなど、SiO_2への照射時間を抑えるとともに、より低温で成長を行う等、SiO_2の刺激蒸発の反応速度自体も低く抑えることにより、この問題は解決しうる。また、SiO_2上照射周辺部にpolySiが堆積してしまう問題もある。これは、ガス導入と放射光照射の時間を別にする間欠照射によって解決しうる。最後にエピ成長膜にファセットが形成されることである。これは従来のガスソースＭＢＥでも見られた問題であり、エピタキシャル成長の機構と本質的に関連する。ファセット形成の抑制には、Ｓｉ基板上におけるSiO_2パターンの構造やエピタキシャル成長時の条件の最適化等の工夫が必要である。

③高濃度低温不純物導入（ﾄﾞｰﾋﾟﾝｸﾞ）

プロセス温度が低温化すると不純物原子の拡散が抑えられ、不純物濃度分布の精密な制御も容易となる。従来のガスソースMBE法では、不純物の制御は不純物ガスの供給量制御によって行われているが、放射光の強度や単位時間当たりの照射量を変化させ、不純物ガスの解離量を変化させることによって、短時間に広範なダイナミックレンジで不純物濃度を変化させることも期待できる。また、放射光励起エピタキシャル成長では、限られた膜厚の範囲内であれば、基板温度40°Cでもエピ成長が可能であることが立証された（第2章）が、ドーピングも同様に低温化できなければ具体的な半導体素子の能動層の低温形成は不可能である。能動層の低温形成は、δドーピング等の急峻な界面のドーピング層形成にもつながる。本研究では、ガスソースＭＢＥ法のドーピング技術を基盤として、デカボランの放射光励起によるＢドーピングを試み、その低温化限界と特性把握を通じて、ドーピング技術に対する放射光励起のメリットを検証した。この結果、従来実現できなかった８０°Cの低温ドーピングに成功した。得られたドーピング膜を、ＲＨＥＥＤ、断面TEMにより評価した結果、欠陥の観察されない結晶性の高い膜であることが確認された。また放射光照射した部分に、より高濃度のＢ濃度が得られ、その傾向は基板温度が低温化するほど顕著となることが確認された。さらに、Ｂの活性化率が固溶限付近で顕著に向上することを見出した。この機構として、放射光による電子励起がもたらす固体内部の原子拡散を推定した。この放射光による原子拡散効果は、最近a-Si で現に実証されている。①のＳｉエピタキシャルプロセスにおいても、この機構に基ずくと思われる光照射による結晶性の向上がみられたが、広義には、バルクおよび表面の放射光励起による改質と位置付けることができる。バルク/ 表面の改質は、光刺激脱離と同じく放射光励起による半導体プロセスを特徴付ける重要な反応素過程の一つになるものと予想され、今後この効果を究明することによって、表面　原子の拡散を光によってある程度制御する方法に対する知見が得られ、さらには表面/ 界面における規則的なナノメータ構造（量子細線、ドット等）の形成にもつながると考えられる。以上、放射光励起によるドーピング技術が、δドーピング等の将来の量子効果デバイス等の製作に必須とされる、ナノメータレベルの薄膜の低温・高濃度ドーピング技術として有力であることが確認できた。一方、本研究におけるドーピング

法は、放射光励起反応による光エピタキシャル成長中に行われたものであるから、反応効率の低さや、結晶品質が十分でないなどの大きな問題点がある。また、ドーピング濃度を光の強度やパルス間隔、方向などのパラメータで制御しようとすると、Siのエピタキシャル成長の条件を変えてしまうことになり、よりドーピング濃度の制御が困難になる。この解として、ドーピングは放射光励起反応で、Siのエピタキシャル成長は固体ソースMBEなどの他の高い結晶品質が得られる成長法で行うことが考えられる。こうすることによって、ドーピングの制御が光によって独立に行えると共に、良好な結晶性を維持することが期待できる。

④帯域幅制御SPD法による極微細パターンの形成

従来の主要技術である紫外線を用いたリソグラフィー技術は、露光しうる半導体回路の最小パターン寸法が0.25μmまで達し、すでにその限界に来ている。そこで波長が数～数十nmと短くかつ回折の影響も小さい軟X線を露光光源として用いれば原理的にnmレベルの回路パターンが実現できる。そこで、放射光の干渉、回折効果を積極的に利用し、元のマスクの寸法を縮小した周期的パターンが形成できる方法としてSPD法をとりあげ、これに放射光を光源として応用することを試みた。従来SPD法によって実際の微細パターン形成に成功した例はなかった。サブクオーターミクロン以下の極微細周期パターンを均一に形成するための手法を検討した結果、露光光源のスペクトル帯域幅を適切に制御することにより、回折強度分布のギャップ（ﾏｽｸ-基板間距離）依存性が大幅に緩和され、パパターン形成が可能となることを理論的に見出した。このように、SPD法による極微細パターン形成には、スペクトル帯域幅が適切に制御された光源を用いることが必要である。このため、帯域幅制御方法として最適と判断されるW/Be多層膜ミラーを新たに開発した。Beを新たな構成材料として開発した多層膜ミラーは、原理的に反射率の得にくい1nm近辺の波長領域で、従来の多層膜と比較して5倍程度高　い反射率を実現した。さらにこの多層膜ミラーで実際の放射光(PF,BL-1B)のスペクトル帯域幅を制御(160eV)した放射光光源を用い、SPD法による縮小パターン形成を行った。この結果、制御しない光源を用いた場合と比較し、形状乱れが大きく減少した　　極微細のレジストパ

ターン(幅約0.2μm)を、大面積にわたって均一に形成することに成功した。

一方、本方法における有効な縮小率は高々1/3であるため、元のマスクのパターン寸法も結局小さくしなければならず、得ようとするパターンの微細化が元のマスクの微細化に依存し、ギャップの設定精度も厳しくなるため、結局ナノメータレベルのパターンの形成は本方法では困難である。縮小率を1/8-1/10と大きく上げることにより、数十nmのパターニングが可能となるが、そのためには、よりスペクトル幅の高い光源を用いる必要がある。その場合は、ギャップの設定精度が非常に厳しくなるため、X線領域での位相シフトマスクの実現が必須である。次に、形成できる面積が、1mm x 1mm と狭い問題もある。これは多層膜ミラーの反射強度の面内ムラが原因であり、ミラーの加工精度の向上が必要となる。

⑤表面励起光反応による高精度異方性エッチング

放射光は気体のみならず、固体や表面吸着種との相互作用も強いため、半導体基板表面の吸着種と下地原子間の表面反応の誘起が可能という大きな特長を有している。表面反応のみによってエッチングすることができれば、従来のプラズマエッチングの問題点であった気相励起反応に起因するアンダーカットのない、高精度の異方性エッチングが期待できる。本研究では、エッチングガスとしてSF_6を用い、気相ガス分子および基板を放射光励起することにより、Si系材料のエッチングを試みその特性を調べた。この結果、放射光励起によるエッチング反応系には表面励起反応と気相励起反応の両者が存在することを明らかにした。具体的には、SiO_2のエッチングでは、表面励起反応が支配的である一方、poly-Siエッチングでは、気相励起と表面励起の両反応が寄与し、c-Siにおいては気相励起反応のみが寄与する。また、poly-Siエッチングにおいては反応系に酸素を添加することにより表面励起反応のみ分離することができることを見出した。酸素分圧が、増加するにつれて気相励起反応の寄与が減少し、10%以上の添加で完全に表面励起反応のみ分離することができる。さらにSF_6に酸素を添加した表面励起反応のみの反応系を用い、poly-SiパターンをマスクとしてSiO_2のエッチングを試み、0.4μm幅の極微細エッチングパターンを基板面に対して均一に実現した。得られたパターンは寸法変換差が少

なく、かつ下地のSi基板との選択比が非常に大きくとれることが明らかになった。またこのエッチングの分解能は数十nmレベル以下である。以上、放射光励起反応の大きな特徴の一つである表面励起反応とそれによる顕著な材料選択性を利用し、高精度な異方性エッチングが可能なことを初めて示した。しかし、表面反応を利用することにより、高い精度が得られるが、マスクパターンの寸法によっては、放射光の回折によって、パターン幅が元のマスクパターンからずれてしまう問題がある。また、表面反応により、高い選択性を持つが、逆に加工しうる材料が非常に限られてしまう欠点もある。回折による誤差が低く抑えられ、かつエッチング速度も十分な、適切な波長領域を選択するのみならず、より広く有用な反応系を探索してゆく必要がある。エッチング面積が高々1 cm^2と狭いことから、量産プロセスへの適用は不適と考えられるが、限られた領域への高精度な加工や、あるいは既成の半導体素子の修復等、一点毎の特殊な用途への適用が向いていると考えられる。その意味では、マイクロマシニング加工にも広い用途が開ける可能性もある。

以上の①-⑤の結果により、半導体プロセスの基本加工技術が放射光励起によって全て可能であることを明らかにするとともに、その有用性が実証され、従来のレーザーや紫外線ランプによる光励起プロセスから放射光励起による光励起半導体プロセスへの移行が実のりあるものであることが認識されるに至った。しかし、実用の半導体プロセスと比較すると、解決すべき問題も多いことが明かとなった。これらの問題点の早急な解決が必要であることは言うまでもないが、今後の研究の方向として、表面励起反応を積極的に利用した原子層レベルの加工や放射光による原子移動の効果を利用したナノメータ構造の形成など、将来のナノメーターデバイスの実現に向けたより現実的なアプローチが必要である。この場合、放射光励起光反応の素過程に関する定量的な理解とその巧妙な利用法の探索がますます重要になってくるであろう。同時に、既存のデバイスにおいて放射光励起プロセスを具体的に適用し、その有用性を着実に実証してゆくことも重要であると考えられる。

謝辞

本論文をまとめるにあたり、懇切なる後指導と御助言ならびに種々の御高配を賜った名古屋大学工学部　材料機能工学科　松井正顕教授に感謝の意を表します。また、本論文の作成にあたり、有益な後討論と御助言を頂いた名古屋大学 工学部 材料機能工学科 竹田美和 教授、結晶材料工学専攻 安田幸夫 教授に厚く御礼申しあげます。

ＮＴＴ　旧ＬＳＩ研究所における本研究の機会を与えて頂いた　酒井保良 元研究所長、吉川昭　元集積マスク研究室長、酒井徹志　元微細加工技術研究部長、泉勝俊 元ナノ部研究部長（現システムエレクトロニクス研究所　Ｌ２Ｐリーダー）に感謝致します。

また、本研究に関して懇切な御指導を頂いた宇理須恒雄　元主幹研究員（現岡崎分子化学研究所教授）、久良木億 主幹研究員、村瀬克実 主幹研究員、細川照夫 主幹研究員に感謝致します。

最後に本研究に関して御協力、御討論頂いた　ＮＴＴ　基礎研究所　生津英夫 主幹研究員、木下博雄 元主幹研究員、ＮＴＴ　システムエレクトロニクス研究所　北村　守 主幹研究員、河合義夫　主幹研究員、高橋淳一 主任研究員、赤沢方省 主任研究員、関本美佐夫 主任研究員、小松一彦 主幹研究員、光エレクトロニクス研究所 松岡隆志 主幹研究員に感謝致します。また、本研究遂行の上で多大なる御協力を頂いた文部省　高エネルギー物理学研究所　放射光施設のスタッフの方々、ＮＴＴ　旧ＬＳＩ研究所　旧集積マスク研究室、旧微細加工研究部の方々に感謝致します。

本研究に関する発表論文および口頭発表

発表論文

(1)Tungsten-beryllium multilayer mirrors for soft x rays
Y.Utsumi, H.Kyuragi, T.urisu, and H.Mezawa
Appl. Opt. 27(18), 3933 (1988).

(2)Soft x-ray W/Be multilayer and its application to a diffraction grating
Y.Utsumi, Takahashi, and T.Urisu
Rev.Sci.Instrum. 60(7), 2024 (1989).

(3)Spatial period division with synchrotron radiation bandwidth control by W/Be multilayer mirror
Y.Utsumi, H.kyuragi, and T.Urisu
J.Vac.Sci.Thechnol. B8(3), 436 (1990).

(4)Oxygen addition effects in synchrotron radiation excited etching using SF_6
Y.Utsumi, J.Takahashi, and T.Urisu
J.Vac.Sci.Thechnol. B9(5), 2507 (1991).

(5)Crystallinity improvement by synchrotron radiation irradiation in low-temperature Si epitaxial growth using disilane
Y.Utsumi, J.Takahashi, H.Akazawa, and T.Urisu
Jpn.J.Appl.Phys. 30(11B), 3195 (1991).

(6)Synchrotron radiation excited Si epitaxy using disilane
Y.Utsumi
Optoelectronics, 11,23 (1996).

(7)Synchrotron radiation-assisted Si epitaxial growth using Si_2H_6 and SiH_2Cl_2 gasses
T.Urisu, J.Takahashi, and Y.Utsumi
J.Electrochem.Soc.,141(6), 1562 (1994).

(8)Perfectly selective Si epitaxial growth due to synchrotron radiation irradiation during disilane molecular beam epitaxy
Y.Utsuni, H.Akazawa, M.Nagase, T.Urisu, and I.Kawashima
Appl.Phys.Lett. 62(14), 1647 (1993).

(9)Origin of perfect selectivity of Si epitaxial growth through disilane molecular-beam epitaxy using synchrotron radiation
Y.Utsumi, and H.Akazawa
J.Appl.Phys. 77(5), 2211 (1995)

(10)Effects of synchrotron radiation irradiation on selective Si epitaxial growth by disilane molecular beam epitaxy
Y.Utsumi, and H.Akazawa
J.Vac.Sci.Technol. B13(3), 936 (1995)

(11)Low temperature B doping of Si by synchrotron radiation irradiation of disilane/decaborane during gas-source molecular beam epitaxy
Y.Utsumi
Appl. Phys. Lett. 67(7), 992 (1995).

(12)Synchrotron-radiation-induced photodoping using disilane molecular beam epitaxy : Low-temperature high doping of B
Y.Utsumi, and H.Akazawa
J.Appl.Phys., 79, 717 (1996).

(13)Effect of inner-shell excitaion of disilane on the reaction quantum yield of SR-excited ultrahigh vacuum-chemical vapor deposition
Y.Utsumi
submitted to Appl.Phys. Lett.

国際会議講演 (招待講演含む)

(1)A soft X-ray W/Be multilayer and its application to a diffraction grating
Y.Utsumi, J.Takahashi, T.Urisu, and H.Maezawa
The 3rd International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (Aug. 1988) Tsukuba

(2)The crystallinity improvement by the SR irradiation in the low temperature Si epiaxial growth using disilane
Y.Utsumi, J.Takahashi, H.Akazawa, and T.Urisu
Micro Process Conference (July 1991) Kanazawa

(3)Perfect selective Si epitaxial growth realized by synchrotron radiation irradiation during disilane molecular beam epitaxy
Y.Utsumi, H.Akazawa, and M.Nagase
Material Research Society Fall Meeting (Oct.1993) Boston

(4)Synchrotron-radiation excited Si photoepitaxy (invited)
Y.Utsumi
SPIE Internatiuonal symposium on LASE'97 (Feb 1997) San Jose

学会講演

- 波長帯域幅制御ＳＰＤ法による極微細縮小パタンの形成 -

(1) 空間周期分割に用いる位相シフト型回折格子マスクの設計
内海裕一、久良木億、宇理須恒雄
第32回応用物理学関係連合講演会 (1985)

(2) 軟Ｘ線の干渉効果を用いた周期パタンの形成
内海裕一、久良木億、宇理須恒雄
第46回応用物理学会学術講演会 (1985)

(3) 高い積分反射率を有する軟Ｘ線多層膜反射鏡の設計
内海裕一、久良木億、宇理須恒雄
第33回応用物理学関係連合講演会 (1986)

(4) W/ Ｂｅ軟Ｘ線多層膜反射鏡の製作
内海裕一、久良木億、宇理須恒雄
第33回応用物理学関係連合講演会 (1986)

(5) W/ Ｂｅ軟Ｘ線多層膜反射鏡の構造及び光学特性の評価
内海裕一、久良木億、宇理須恒雄
第47回応用物理学会学術講演会 (1986)

(6) W/ Ｂｅ軟Ｘ線多層膜反射鏡の光学特性
内海裕一、久良木億、宇理須恒雄、太田俊明
第４回 フォトン・ファクトリーシンポジウム (1986)

(7) W/ Ｂｅ軟Ｘ線多層膜反射鏡による放射光スペクトル幅の制御と
微細パタン形成への応用
内海裕一、久良木億、宇理須恒雄
第34回応用物理学関係連合講演会 (1987)

(8) W/ Ｂｅ軟Ｘ線多層膜ミラーの製作と放射光による反射率測定
内海裕一、宇理須恒雄、北村守、久良木億
第５回 フォトン・ファクトリーシンポジウム (1987)

(9) 多層膜ミラー利用軟Ｘ線干渉露光による微細周期パタン形成
内海裕一、宇理須恒雄、久良木億
第５回 フォトン・ファクトリーシンポジウム (1987)

(10) 放射光を用いたW／Ｂｅ多層膜反射鏡の反射率測定
内海裕一、北村守、久良木億、宇理須恒雄、前沢秀樹
第48回応用物理学会学術講演会 (1987)

(11) W／Ｂｅ多層膜を蒸着した軟Ｘ線回折格子の製作
内海裕一、久良木億、宇理須恒雄
第35回応用物理学関係連合講演会　(1988)

-表面励起反応による高精度異方性エッチング -

(12) ＳＦ６を用いた放射光励起エッチングにおける酸素添加効果(I)
内海裕一、高橋淳一、宇理須恒雄
第49回応用物理学会学術講演会　(1988)

(13) 多結晶Ｓｉの放射光励起エッチング特性
高橋淳一、内海裕一、宇理須恒雄
第49回応用物理学会学術講演会　(1988)

(14) 放射光励起ＳｉＯ2エッチングの反応機構
宇理須恒雄、内海裕一、高橋淳一、唐沢　毅
第49回応用物理学会学術講演会　(1988)

(15) ＢＬ１Ｃ光反応用分光器
内海裕一、高橋淳一、宇理須恒雄
第６回フォトン・ファクトリーシンポジウム　(1988)

(16) 分光放射光のフォトン数測定
内海裕一、高橋淳一、宇理須恒雄
第36回応用物理学関係連合講演会　(1989)

(17) 多結晶 Si の放射光励起エッチングにおけるドーピング依存性
高橋淳一、内海裕一、宇理須恒雄
第50回応用物理学会学術講演会　(1989)

(18) ＳＦ６を用いた放射光励起エッチングにおける酸素添加効果(II)
内海裕一、赤沢方省、高橋淳一、宇理須恒雄
第37回応用物理学関係連合講演会　(1990)

-放射光励起Ｓｉエピタキシャル成長 -

(19) 放射光励起a- Si堆積における堆積速度のフォトンエネルギ依存性
内海裕一、高橋淳一、宇理須恒雄
第50回応用物理学会学術講演会　(1989)

(20) 放射光励起光反応におけるカーボンフィルタの利用
内海裕一、赤沢方省、高橋淳一、宇理須恒雄
第51回応用物理学会学術講演会 (1990)

(21) シリコン熱酸化膜の光刺激脱離における内殻励起の寄与
内海裕一、赤沢方省、高橋淳一、宇理須恒雄
第8回フォトン・ファクトリーシンポジウム (1990)

(22) 放射光励起ＣＶＤによるSiエピタキシャル成長
内海裕一、高橋淳一、赤沢方省、宇理須恒雄
第38回応用物理学関係連合講演会 (1991)

(23) Si_2H_6による放射光励起Si表面清浄化
高橋淳一、赤沢方省、内海裕一、宇理須恒雄
第38回応用物理学関係連合講演会 (1991)

(24) SiO_2の光刺激蒸発における反応量子効率と波長依存性
内海裕一、赤沢方省、高橋淳一、宇理須恒雄
日本放射光学会第4回年会 (1991)

(25) Siホモエピタキシャル成長における放射光照射による結晶性向上
内海裕一、赤沢方省、永瀬雅夫、宇理須恒雄
第39回応用物理学関係連合講演会 (1992)

(26) ガスソースSiホモエピタキシャル成長における放射光照射効果
内海裕一、赤沢方省、永瀬雅夫、宇理須恒雄
日本放射光学会第5回年会 (1992)

(27) ガスソースSiホモエピタキシャル成長における放射光照射効果(II)
内海裕一、赤沢方省、永瀬雅夫、宇理須恒雄
日本放射光学会第6回年会 (1993)

(28) ジシランを用いた低温エピ成長におけるＳＲ照射による結晶性の向上
内海裕一、高橋淳一、赤沢方省、宇理須恒雄
第9回フォトンファクトリーシンポジウム (1992. 1.9)

(29) 放射光刺激水素脱離によるSi-ＡＬＥ
赤沢方省、内海裕一、宇理須恒雄、永瀬雅夫
第9回フォトンファクトリーシンポジウム(1992)

(30) 放射光刺激脱離によるSi-ＣＶＤの原子制御
赤沢方省、永瀬雅夫、内海裕一、宇理須恒雄
第39回応用物理学関係連合講演会 (1992)

(31) ジクロルシランを用いた放射光励起ＡＬＥ
赤沢方省、内海裕一
第40回応用物理学関係連合講演会 (1993)

- 完全選択成長 -

(32) 放射光励起Siエピタキシャル成長における選択成長
内海裕一、赤沢方省、永瀬雅夫、宇理須恒雄、川島泉
第53回応用物理学会学術講演会 (1992.9.16)

(33) SiガスソースMBE中の放射光照射による選択成長(II)
内海裕一、赤沢方省
第41回応用物理学関係連合講演会 (1994)

(34) 放射光による選択エピタキシャル成長の機構
内海裕一、赤沢方省
日本放射光学会第7回年会 (1994.5.11)

- 高濃度低温不純物導入 -

(35) 放射光励起Siエピ成長におけるB10H14を用いたB導入
内海裕一、赤沢方省、永瀬雅夫
第54回応用物理学会学術講演会 (1993.9.28)

研究会

(1) 放射光励起光化学反応とX線光学素子
内海裕一、宇理須恒雄
平成3年度文部省科学研究費 重点領域研究［X線結像光学］
コヒーレントX線光学ワークショップ (1991.12.10)

(2) SOR光励起低温Siエピタキシャル成長
内海裕一、高橋淳一、赤沢方省、宇理須恒雄
電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会 (1991.8.30)

(3) ジシランによるSR照射Siエピ成長」
内海裕一、高橋淳一、赤沢方省、永瀬雅夫、宇理須恒雄

日本学術振興会 結晶加工と評価技術第145委員会B分科会
第21回研究会 (1992. 2.28)

(4) 放射光励起半導体プロセス
内海裕一、赤沢方省、永瀬雅夫
平成4年度文部省科学研究費　総合研究（B）
［電子励起が誘起する原子移動過程］研究会　(1992.10.22)

(5) 放射光励起Siエピタキシャル成長技術
内海裕一、高橋淳一、 赤澤方省、永瀬雅夫
応用物理学会応用電子物性分科会研究例会 (1993. 1.19)

(6) 放射光励起Siエピタキシャル成長
内海裕一
量子放射技術研究会第6回滋賀プロジェクト委員会 (1993.6.25)

(7) 放射光を利用したシリコンエピタキシャル成長および表面改質
内海裕一
電気学会　第11回放射光励起プロセス技術調査専門委員会
(1993.7.26)

(8) 放射光誘起Si選択エピ成長
内海裕一、赤沢方省
日本学術振興会　極限構造電子物性第151委員会　(1993.12.14)

(9) 放射光励起CVD成長
内海裕一
日本電子材料技術協会光デバイス委員会　(1994.6.24)

(10) 放射光励起Siエピタキシー
内海裕一
日本学術振興会 結晶加工と評価技術第145委員会B分科会
第67回研究会　(1994.10.14)

(11) 放射光励起SiガスソースMBEにおける選択成長
内海裕一
東北大学電気通信研究所
［光励起反応の半導体プロセスへの応用研究会］(1995.1.28)

(12) 光化学反応による半導体微細加工技術
内海裕一
新磁性応用研究会第4回講演会 (1995.4.28)

(13) 放射光励起プロセス　- 半導体微細加工への応用を探る-
内海裕一
電気学会「放射光励起プロセス技術」講習会　(1995.11.22)

(14) ジシランを用いた放射光励起Siエピタキシャル成長

内海裕一

第5回放射光産業利用懇談会　(1996.12.13)