

解説

レーザー利用プロセス

豊田 浩一

理化学研究所 〒351-01 和光市広沢 2-1

(1985年5月2日受理)

Laser-induced Processing of Surfaces

Koichi TOYODA

Riken, the Institute of Physical and Chemical Research,
2-1, Hirosawa, Wako 351-01

1. ま え が き

最近5年間位のあいだにレーザー CVD やレーザーエッチングなどレーザー光化学反応を利用するプロセスに関心が高まっている。光化学反応を利用すると分子結合を切断して遊離基(ラジカル)を生成するのにとくに高温を必要としない。つまりプロセス温度という観点からするとその低温化が実現する。IC や LSI のような微細な構造をもったデバイスの製作技術においてはプロセス温度の低温化は重要であって、その意味からレーザー利用プロセスが注目されていると考えられる。

レーザー利用プロセスというのは必ずしも明確な定義があるわけではないので、ここではレーザー CVD, エッチング, ドーピングなど通常レーザー光化学プロセスと考えられているもののほか、レーザー酸化やレーザーリソグラフィなど多少ともレーザー光化学に関係していると思われるものをとり上げて、その現状を述べてみたい。

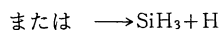
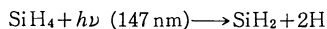
2. レーザー光化学

レーザー利用プロセスはレーザー光照射によって分子結合を切断して進行する光化学反応を利用するプロセスであるからレーザー光化学に対する理解が重要である。レーザー光化学による分子の分解には光分解とレーザー熱分解がある。

2.1 光分解

シラン系ガスを例にとる。光 CVD によるシリコン膜の形成には SiH_4 (シラン) や Si_2H_6 (ジシラン) が用い

られる。 SiH_4 は光照射によって



と分解することが知られている。半導体プロセスに用いられるガスの吸収は表1のように多くの場合、紫外領域にある。紫外光のように光子エネルギーが大きい場合には単一光子の吸収によって分子結合が切断される。図1は紫外波長とそれによって切断しうる分子の結合エネルギーを示す。たとえば、C-C の結合エネルギーは 80 kcal/モルである。したがって、レーザー光がこれ以上の量子エネルギーを持ち、しかもその波長帯に分子の吸収があれば単一光子の吸収で分子結合を切断することができる。XeCl エキシマレーザー (308nm) を用いれば、その量子エネルギーが 92 kcal/モルであるから十分分子の C-C 結合を切断することができる。

上述の SiH_4 の例では Si-H の結合エネルギーは 94 kcal/モルであるから KrF レーザー (249 nm, 114 kcal/モル) で光分解するはずであるが、表1に見るように吸収端は 160 nm 以下であるから 1 光子吸収は起こらない。しかし、パルスレーザーのようにピーク出力の大きいレーザーを用いると多光子吸収による光分解を起こすことが可能である。事実、後で述べるようにパルス発振の CO_2 レーザーで SiH_4 の光分解が報告されている。

レーザーを用いる光分解はこのように高い量子エネルギーを有するエキシマレーザーや多光子吸収を利用して多様なプロセスに利用される。

2.2 レーザー熱分解

レーザー熱分解は光分解と違ってレーザー光を基板加

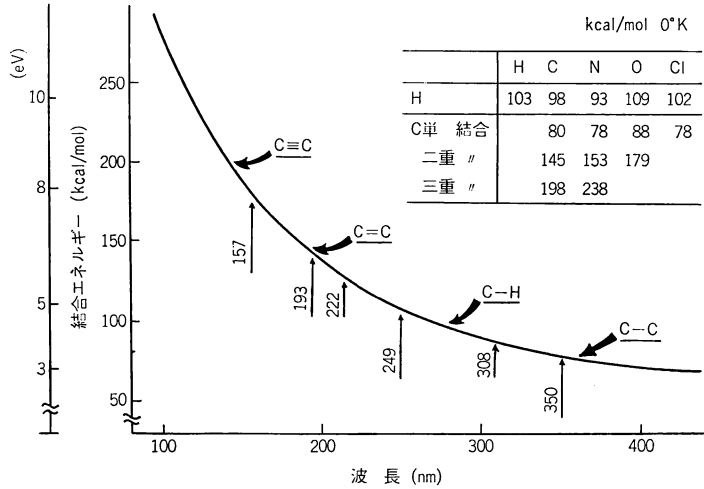
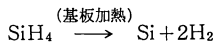


図 1 結合エネルギーと波長の関係

表 1 反応ガスの光吸収端

ガス	吸収波長 (nm)	ガス	吸収波長 (nm)
SiH ₄	<160	HCl	<280
Si ₂ H ₆	<200	Cl ₂	<330
O ₂	<242	CFCl ₃	<265
CO ₂	<228	CF ₂ Cl ₂	<240
NO ₂	<398	CCl ₄	<235
N ₂ O	<240	Al(CH ₃) ₃	<260
NH ₃	<200	W(CO) ₆	<300
PH ₃	<200	Mo(CO) ₆	<300
B ₂ H ₆	<200		

熱に利用し、分子の分解がガスの触れる基板の温度で律速される場合である。通常の CVD 法はこれに当たる。SiH₄ の例では

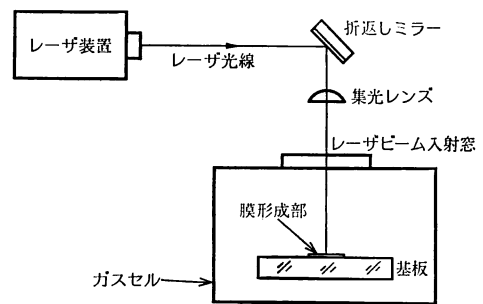


となる。この反応は数百度の高温で行なわれ、反応の活性化エネルギーは 44±4 kcal/モルである。レーザー熱分解が通常の熱分解と著しく違うのはレーザー光線が 1μm 程度の小さなスポットに絞れる点である。この微小領域の光化学はとくにマイクロ光化学とも称せられるが、スポット径がガスの平均自由行程と同程度に小さいことから動作圧力の増加、膜堆積速度の上昇の効果などが論じられている²⁾。レンズで絞った微小な焦点内で成膜、エッチング、トーピングなどの微細加工がレジストを使わない直接描画方式でできる。このことが、直接パターン転写方式と並んで初期の頃から今までレーザー利用プロセスの大きな魅力の一つとなっているのである。

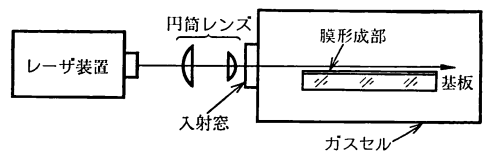
3. レーザー CVD による薄膜形成

薄膜形成は IC や LSI など電子デバイスの製作において欠かせないものがある。そのため従来から蒸着、スパッタリング、CVD、MBE など多種多様の成膜法が開発され実用されている。こういった方法は原理的に物理的方法または化学的方法であるが、これに対してレーザー CVD 法というのは前節で述べた光化学的方法であるという点に特長がある。従来の成膜法と比較して、レーザー CVD 法の利点は次のような点である。

a) 低温で薄膜形成が可能である



(a) 垂直入射法



(b) 平行入射法

図 2 レーザー CVD 法におけるレーザー光の照射法

- b) 基板に対する照射損傷がない
- c) リアクターなど容器壁への不必要な膜付着がない
- d) 膜成長速度, 膜厚がレーザーパワーでコントロールできる
- e) 直接描画等によりホトレジストなしでパターン形成ができる(レジストレス法)

レーザー CVD 法でレーザー光を照射する方法は大別すると図2のようになり, 基板に対して垂直に入射する方法と基板に平行に入射する方法がとられている. どちらの場合もレーザー光によって起こる基板表面反応もしくは表面近傍の光化学反応によって膜形成がなされるものである.

4. レーザー CVD の具体例

4.1 シリコン膜

レーザー CVD の最初の報告は1978年に Christensen らによってなされた¹⁾. 彼らの実験では SiH_4 (シランガス) 中に置いた基板に集光した cw- CO_2 レーザー光を垂直入射して基板加熱し, SiH_4 ガスの分解によって厚さ $5\mu\text{m}$, 直径 0.4mm のスポット状の多結晶 Si 膜を得た. また, ビームを平行移動することによって線引きがなされることを示した. 1981年に Ehrlich らは CO_2 レーザーの代わりに Ar イオンレーザーを用い線幅 $5\mu\text{m}$ の平坦なメサ型構造の線を $90\sim 440\mu\text{m/s}$ の走査速度で形成した²⁾. 図3はこの実験におけるレーザーパワーと膜厚の関係を示す. 一方, わが国では1979年に英らが TEA 型 CO_2 レーザーによる SiH_4 の多光子光分解を利用して膜形成を行なっている³⁾. 図4は SiH_4 ガス圧力と膜厚の関係を示したものである. 図では SiH_4 圧力が 100Torr 以上では膜厚は圧力に比例している. 100Torr 以下の圧力では膜厚が著しく低下するが, これは, 励起光パルス (200ns) の照射時間内に十分な分子衝突が起こらないためとされる.

4.2 酸化シリコン膜

レーザー CVD 法による SiO_2 膜の形成は1982年コロラド大学の Boyer らがレーザー光を平行に入射して行なった⁴⁾. この方法では $\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ 混合ガスを用い ArF エキシマレーザーによって N_2O を光分解し, SiH_4 を酸化する. 実験装置は図5に示すように, Si 基板をヒーターの上に置きこの表面と平行にシート状に絞られたレーザービームが入射するようになっている. このようにして得られた酸化膜の性質は, 基板温度 $300\sim 350^\circ\text{C}$ という比較的低温においてもピンホール密度も小さく, またエッチレートも減圧 CVD と遜色のない値が得られ

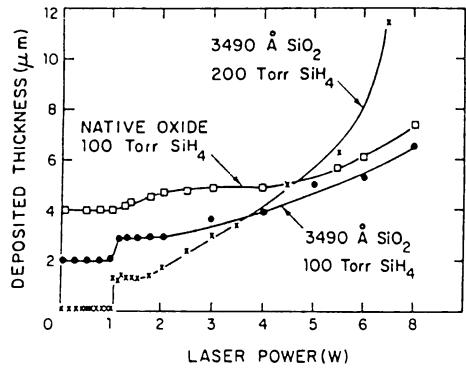


図3 Si 基板上への Si 膜形成における Ar イオンレーザーパワーと膜厚の関係 (わかりやすいように $2\mu\text{m}$ ずつ上へずらしてある)²⁾

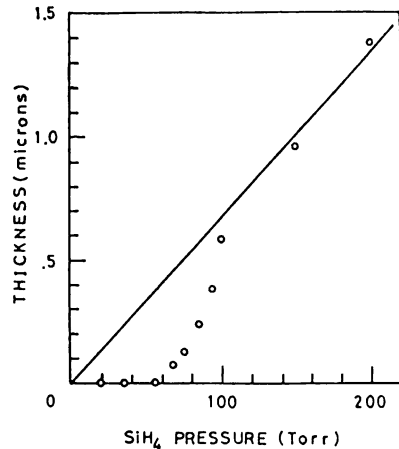


図4 SiH_4 の赤外多光子分解による圧力と膜厚の関係³⁾

ている. 通常の CVD 法での所要基板温度 $900\sim 950^\circ\text{C}$ と比較するとレーザー CVD でこのような低温化がなされることはデバイス工程では非常に有利である.

4.3 金属膜

金属配線, シリサイド, オーミックコンタクト, マスク修正など金属膜の必要性は高い. Al, Cd などはそれぞれ TMAI, DMCd などアルキル金属の光分解によって膜形成がなされた. 用いられるレーザーとしては Ar イオンレーザーの高調波 (波長 257nm) や ArF エキシマレーザーなどがある.

また, Cr, Mo, W など高融点金属の膜形成が可能な点もレーザー CVD の一つの特長であろう. こういった金属の CVD 材料に用いるカルボニル化合物の室温での蒸気圧が $0.1\sim 0.3\text{Torr}$ と低いのが難点であるが, これらのガス雰囲気種々の紫外レーザーを用いて膜形成が

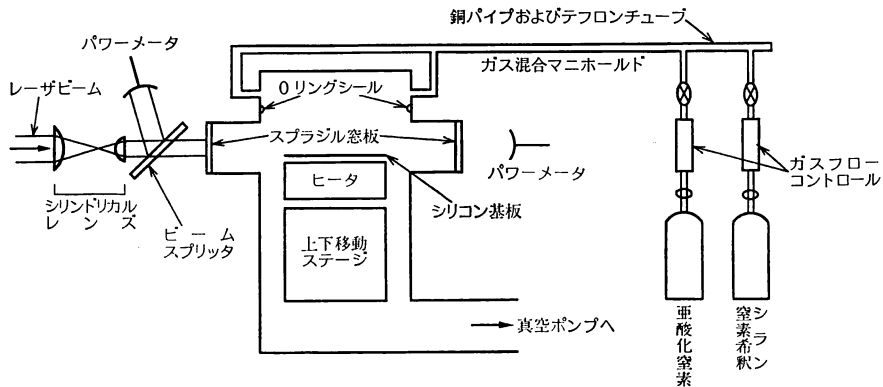


図 5 エキシマレーザーを用いる酸化シリコン膜製作装置の概略⁴⁾

なされた。

4.4 成長核の効果⁵⁾

金属膜形成に関する研究の中でとくに興味を持たれるのは成長核の効果である。膜形成の初期段階には成長核が形成されることは知られているが、レーザー CVD 法ではとくにその効果が顕著である。一例をあげる。DMCd (ジメチルカドミウム) の雰囲気中に基板を置いた後高真空排気し、その基板の上に ArF エキシマレーザー光でパターンを転写する。このとき、ノマルスキー顕微鏡を用いて観察しても何も視認できない。しかし、ここでもう一度 DMCd ガスの雰囲気中で今度は一様に ArF エキシマレーザー光を照射すると、高いコントラスト比でパターンの部分のみに Cd のデポジションが起こる。この現象は基板に吸着された単分子層が最初のレーザー照射によって分解してこれが成長核となって、引きつづく一様照射ではこの部分の膜堆積速度が大となったものと説明されている。今後、大きい面積を対象とした直接パターン形成を考えると、成長核の効果の利用面がひろかれるのではないかと考えられる。

4.5 エピタキシャル成長

レーザー CVD で形成される半導体膜の結晶性については X 線回折やラマン分光法で評価されているが、多くの場合アモルファスか、もしくは多結晶である。しかし、最近の研究において単結晶基板を用いたエピタキシャル成長の報告がなされている。

GaAs 結晶については通常の $AsCl_3$ -Ga- H_2 の系を用い、Cr ドープ Si GaAs (結晶方位は (1 0 0) から (1 1 0) 方向に 4° ずれている) 上に KrF エキシマレーザー光を照射してエピタキシャル成長がなされた。700 $^\circ C$ 以下では $AsCl_3$ が完全に分解しないのでレーザー光を照射しないと成長速度が低下するが、レーザー光によって 480~700 $^\circ C$ の温度範囲にわたって成長速度の増大

が認められた⁶⁾。

Si のエピタキシャル成長は抵抗率 $10 \Omega \cdot cm$ 程度の B ドープ (1 0 0) Si を使い cw- CO_2 による SiH_4 ガスの熱分解によってなされた。基板温度は 550 $^\circ C$ 、 SiH_4 圧力 0.05 Torr、 CO_2 レーザー出力 10 W において単結晶 Si 膜が成長することが RHEED 観察により確認された⁷⁾。エピタキシャル成長の例は現在あまり多くはないが、今後のレーザー利用プロセスの有力な分野となる。

5. レーザー励起エッチング

レーザー励起エッチングが期待されるのは次のような理由によるものである。

- (1) 基板に対する損傷が少ない。
- (2) 高分解能である。
- (3) ドライエッチングである。
- (4) 直接エッチングが可能である。

従来用いられている反応性イオンエッチング (RIE) のようなプラズマプロセスが LSI 技術の発展に寄与していることはもちろんであるが、プラズマ中に含まれるイオンや電子などの荷電粒子が素子に放射損傷を与えることはやはり否定できない。イオン衝撃が原因となって生じる単結晶 Si の結晶格子の破壊やゲート酸化膜の絶縁破壊の問題があるとされている。

レーザー励起エッチングは光エネルギーによって反応性ガスを分解し、生じたラジカルと被エッチング物との反応によって進む過程である。シリコンの例をあげる。シリコン基板を塩素ガス雰囲気中に置き、XeCl (波長 308 nm) レーザーを照射する。レーザーパルス幅は 10 ns、くり返し速度は 80 pps、平均出力を約 $3 W/cm^2$ とした⁸⁾。

図 6 はリン添加 n 型 Si およびボロン添加 p 型 Si のシート抵抗とエッチングレートとの関係を示す。n 型試

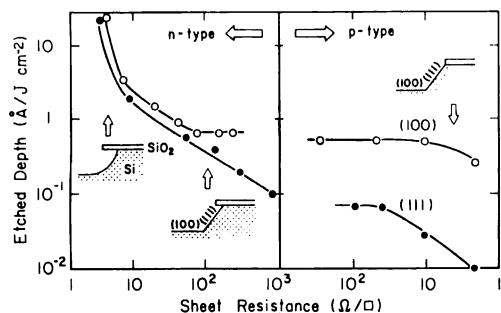


図6 シリコン基板の比抵抗とエッチング速度の関係⁸⁾

料ではシート抵抗の増加とともにエッチングレートが減少し、p型試料では逆にシート抵抗の減少とともにエッチングレートが減少する。このシート抵抗によるエッチングレートの傾向は、伝導帯における電子数の変化と同一の傾向であるから、伝導帯中の電子濃度がエッチング速度を決定する重要な因子であると結論される。

エッチングの機構としては Cl 原子へ Si 側から電子移動が起こり、生じた Cl⁻ イオンが Si 表面に生じた電界によって中間層内に引きこまれ、生成物 SiCl₄ を形成して気相中へ脱離していくと考えられる。したがって、リン添加 n 型 Si では伝導帯中に 10²¹cm³ 程度の電子が存在するため、十分な Cl⁻ が形成される。その結果、表面を照射しなくてもエッチングが進行する。一方、無添加もしくはボロン添加 p 型 Si の場合、伝導帯中に電子が乏しいため、表面を照射し伝導帯中に電子を励起しないとエッチングが進まない。

エッチング速度の結晶方位依存性に関しては図6に示されるように (1 0 0) > (1 1 1) である。単結晶 Si の場合、(1 1 1) 面は (1 0 0) 面に比較して原子空隙が小さく Cl⁻ イオンが侵入しにくいいため、エッチング速度は (1 0 0) > (1 1 1) となると考えられる。

上に述べたように Si 結晶は紫外光が照射された領域のみがエッチングされる。したがってガラスマスクを通してパターン状の光を照射するならば、リソグラフィ工程を経ることなく直接パターンを形成することが可能となる。図7はレジストレスエッチング装置の概略図である。光源として XeCl レーザーを用い、マスクとしては石英基板上に Al でパターンを形成したものである。このマスクを無添加多結晶 Si 表面から 100 μm の位置に配置した。照射されたレーザー光のうちマスクを透過した光はマスクと試料間で Cl₂ を分解して Cl ラジカルとし、さらに多結晶 Si に吸収されて電子-ホール対を生産する。Cl ラジカルとレーザー光で励起された Si だけ

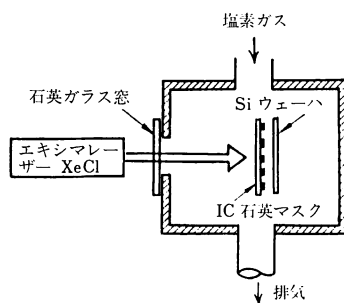


図7 レジストレス装置の概念図

がエッチング反応を行ないレジストレスエッチングがなされる。

レーザーエッチングは将来、このような密着露光ばかりでなく投影露光法が利用されるようになると、さらに多様性のある応用が実現される。そのためには適切な投影露光装置の開発が重要な課題であるといえよう。

6. レーザードーピング

レーザーによるドーピングは、ドーピングガスの気相における光分解過程と同時に生成した元素がレーザーで溶融した固体表面に拡散する過程を瞬時に行なうものである。したがってレーザードーピングはレーザー光を照射した箇所だけに不純物を添加する局所的ドーピングやパルスレーザーを使ってドーピングのプロファイルを制御することも可能である。

一例として ArF エキシマレーザーによる Si への B ドーピングを考えよう。B ドナーである BCl₃ は ArF レーザーの 193 nm に強い吸収があり、このレーザー光によって B-Cl 分子結合が切断される。図8は太陽電池への応用のための、シリコンリボンのドーピング装置である。シリコンリボンに垂直にレーザー光を照射する。シリコン表面はレーザー光によって深さ約 1 μm まで溶

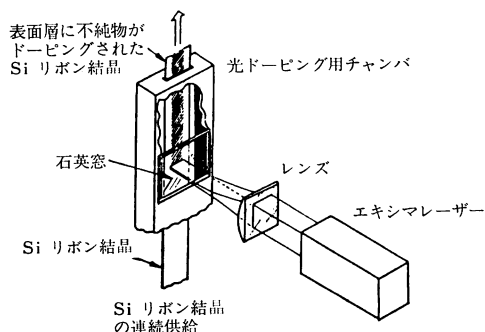


図8 太陽電池への応用を目的とした Si リボン結晶へのレーザードーピング

融し、その部分に B が拡散する。接合深さは $0.3\sim 0.4\ \mu\text{m}$ であるとされている。

この方法で製作された太陽電池は無反射コーティングなしで 10.3% の効率を得られている⁹⁾。レーザードーピング法は装置が簡便で、連続処理に適している。

7. シリコンの高速レーザー酸化

レーザー CVD で SiO_2 膜を形成すると基板温度が $300\sim 350^\circ\text{C}$ という低温においても減圧 CVD と同程度のもので得られることは先に述べたとおりである。

一方、Si の酸化というプロセスもデバイス工程では重要であるが、これもやはり低温で行なわれることが望ましい。Xerox の Orłowski らの研究によると p 型 Si ($10\sim 20\ \Omega\cdot\text{cm}$ ($1\ 0\ 0$) 面) に $1\ \text{atm}$ O_2 雰囲気中で XeCl レーザー (波長 $308\ \text{nm}$, パルス幅 $5\ \text{ns}$) を $0.9\ \text{J}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度で照射し、高速酸化が行なわれることを示している¹⁰⁾。

図 9 は XeCl レーザーを $100\ \text{Hz}$ のくり返し速度で照射した時の照射時間と酸化層の厚さの関係である¹⁰⁾。図でみるように SiO_2 厚が $300\sim 1800\ \text{Å}$ の間では酸化速度は $100\ \text{Å}/\text{s}$ と一定であるが、それより厚くなると厚さ $X\propto(Bt)^{1/2}$ というように時間の平方根に比例する。ここで B は速度定数であるが、この場合 $B=8.5\ \mu\text{m}^2/\text{h}$ となる。これは $1\ \text{atm}$ O_2 中での熱酸化にくらべると 30 倍以上も大きい値となる。また、加熱されている時間が $100\ \text{Hz}$ の各レーザーパルスの後 $1\ \mu\text{s}$ くらいと考えたと B の値は通常の熱酸化の場合の実に 3×10^5 倍という大きい値となる。

SiO_2 の赤外吸収には $1070\ \text{cm}^{-1}$, $850\ \text{cm}^{-1}$, $450\ \text{cm}^{-1}$ の三つの強いピークがある。レーザー酸化で形成された SiO_2 膜の $1070\ \text{cm}^{-1}$ (Si-O 伸縮振動) 吸収スペクトルは熱酸化膜とくらべるとピーク位置は変わらないが、ス

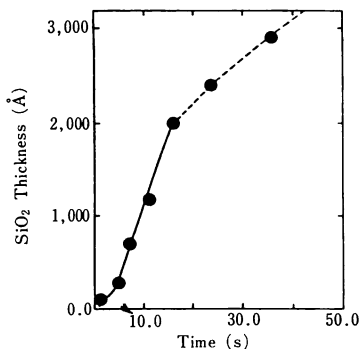


図 9 100 Hz XeCl レーザーの照射時間と酸化膜厚との関係¹⁰⁾

ペクトル幅が熱酸化膜の $90\ \text{cm}^{-1}$ に対して $133\ \text{cm}^{-1}$ と広がっている。このことは、レーザー酸化膜は化学量論的組成を有するものの、O-Si-O 結合角に影響を与えるような構造的ひずみを有しているためであろうと説明されている。

8. レーザーリソグラフィ¹¹⁾

現在、IC、LSI などの微細加工はほとんどレジストを使ったリソグラフィ技術によるといっても過言ではない。光リソグラフィはスループットが高く、低コストのため、今後ますます広く使われるであろう。

レーザーを露光光源に使ったレーザーリソグラフィはどうか。とくに、エキシマレーザーを使ったレーザーリソグラフィは微細加工にもっとも適したもののひとつであるといえよう。

エキシマレーザーによるリソグラフィの研究で見いだされた興味ある現象の一つにレジストの非相反性がある。これはピークパワーの高いレーザー光でレジストを露光したとき、必要な露光量の低減がなされるものである。このことは微細パターンの転写には有利と考えられている。

微細パターンの転写を行なった例としては ArF エキシマレーザーを用いて $0.5\ \mu\text{m}$ 幅というサブミクロンパターンの転写が PMMA ホトレジストでなされている¹¹⁾。また、ベル研究所では波長 $157\ \text{nm}$ の F_2 レーザーによって $0.25\ \mu\text{m}$ 幅のパターン転写に成功している¹¹⁾。

レジストの現象特性でもうひとつ注目されるのは、無現象エッチングである。これは有機物レジストにエキシマレーザー光を照射すると、照射部だけレジストが除去され、化学的エッチングを行わずに微細パターンの転写が可能となるものである。IBM 社では、これによる投影露光を行ない、サブミクロンリソグラフィの実現に努力している模様である。

9. あとがき

レーザー利用プロセスの一つの方向は光化学を利用したプロセス温度の低温化である。他の一つは直接描画方式やレジストレスの直接パターン転写方式を利用した微細加工である。レーザー利用プロセスは今後こういったメリットをいかしてさらに広い分野に活用されていくものと期待される。

文 献

- 1) C. P. Christensen and K. M. Lakin: Chemical vapor deposition of silicon using a CO₂ laser. *Appl. Phys. Lett.*, **32** (1978) 254.
- 2) D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr. and T. F. Deutsch: Laser microreaction for deposition of doped silicon films. *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1981) 957.
- 3) M. Hanabusa, A. Namiki and K. Yoshihara: Laser-induced vapor deposition of silicon. *Appl. Phys. Lett.*, **35** (1979) 626.
- 4) P. K. Boyer, G. A. Roche, W. H. Ritchie and G. J. Collins: Laser-induced chemical vapor deposition of SiO₂. *Appl. Phys. Lett.*, **40** (1982) 716.
- 5) D. J. Ehrlich, R. M. Osgood, Jr. and T. F. Deutsch: Spatially delineated growth of metal films via photochemical pre-nucleation. *Appl. Phys. Lett.*, **38** (1981) 946.
- 6) J. Nishizawa and Y. Kokubun: Recent progress in low temperature photochemical process. *16th (1984 Int'l) Conf. Solid State Devices and Materials*, (Kobe, 1984) pp. 1-4.
- 7) 目黒多加志, 石原走人, 伊藤糾次, 田代英夫, 金 弼鉉, 難波 進: レーザ CVD による単結晶 Si 膜の成長 (I). 昭 60 春応物連合講演会, 1a-C-6 (東京, 1985).
- 8) T. Arikado, M. Sekine, H. Okano and Y. Horiike: *Laser-Controlled Chemical Processing of Surfaces*, eds. D. J. Ehrlich, *et al.* (North-Holland, New York, 1984) p. 167.
- 9) T. F. Deutsch, J. C. C. Fan, G. W. Turner, R. L. Chapman, D. J. Ehrlich and R. M. Osgood, Jr.: Efficient Si solar cells by laser photochemical doping. *Appl. Phys. Lett.*, **38** (1981) 144.
- 10) T. E. Orłowski and H. Richter: Ultrafast laser-induced oxidation of silicon. *Appl. Phys. Lett.*, **45** (1984) 241.
- 11) 豊田浩一, 河村良行: サブミクロンリソグラフィ, 難波 進監修 (サイエンスフォーラム社, 1985) p. 39.