

## 新博士紹介

1. 氏名 上杉文彦 (NEC マイクロエレクトロニクス研究所)
2. 論文提出大学 大阪大学
3. 学位の種類 博士 (工学)
4. 取得年月 1994年3月
5. 題名 シンクロトン放射光照射によるAlの熱CVD反応制御に関する研究

### 6. アブストラクト

シンクロトン放射光 (SR) は、物質の吸収断面積が大きくなる真空紫外から軟X線領域にかけて高輝度・高指向性といった特長を持っており、光化学反応やこれを応用した光プロセス用光源として有用なものと考えられる。また、この領域では内殻電子励起によって、価電子励起による光化学反応とは異なる新たなタイプの反応が生じることも期待される。しかし、この波長領域における光化学反応の研究は、光源の制約もあって未開拓の分野である。そこで、短波長光励起による新たな表面光化学反応現象の探索、および、それを応用する新鋭な半導体プロセス技術の検討の観点からAlのCVD反応に対するSR照射効果の研究を行った。

AlはLSIの配線に用いられている材料で、ジメチルアルミニウムヒドライド (DMAH; Al(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H) を原料としたCVD法による成膜の研究が行われている。筆者は、このDMAHを用いた200°CのCVD中にSR ( $\lambda \geq 4\text{nm}$ ) を照射すると、清浄Si表面とSiO<sub>2</sub>表面上とでは、正反対の現象が生じることを見いだした。Si上ではSR非照射部だけにAlが成長し、SiO<sub>2</sub>上では照射部だけに成長する。これは、Si上では熱反応でAlの成長が可能であるのに対して、SRはそれを抑制することを示す。SiO<sub>2</sub>上では熱反応だけではAlの成長は困難であるが、SRによって成長が誘起される。これらの現象は、プロセスの立場からみると、Si上ではネガ型パターン転写が、SiO<sub>2</sub>上ではポジ型パターン

転写が可能であることを示している。

このようなSR照射によるCVD反応制御機構を探るために、SR照射とDMAH供給のシーケンスを変化させる実験、および、オージェ電子分光法 (AES) による組成分析とケミカルシフト分析を行った。その結果以下のことが明らかになった。(1) SR照射効果はCVD初期の照射だけでも生じ、照射停止後もこの効果は持続する。(2) 照射部にはAlとCからなる原子層オーダの薄い層が形成されている。(3) Si上の層はAICであり、SiO<sub>2</sub>上のそれは金属状態のAlである。これらのことからSR照射による反応制御の機構は以下のように述べることができることが分かった。CVD初期のSR照射によって表面に原子層オーダの修飾層が形成される。この層はSi上ではAICであり、SiO<sub>2</sub>上では金属状態のAlである。この化学的反応性の違いによってSi上では反応の抑制効果が発現し、SiO<sub>2</sub>上では誘起効果が発現する。

このように、CVD反応の制御は表面に形成される修飾層によって発現するので、このCVD方法を表面光修飾CVDと呼ぶことにする。この方法による直接パターン転写の利点は、煩雑なレジスト工程を省略して直接パターン化されたAl膜を成長できることである。さらに、SR励起表面光化学CVDと熱CVDの両者の利点を兼ね備えているという特長を持っている。つまり、SRの短波長性を活かした高分解能パターンニングの後に、高速成長が可能な熱CVDで厚膜を成長できる。

前述のように表面光修飾層の作用によってCVD反応が抑制されたり誘起されたりする。そこで、この層の作用がCVD反応の抑制として発現するのか、それとも誘起として発現するのかを決める要因を探るために、基板表面の組成・状態、表面光化学反応の励起波長、基板温度を変化させる実験を行った。修飾層の作用が基板表面の組成で変化することは既に述べた。励起波長依存性については以下のようなことを明らかにした。SR励起表面光修飾CVDではネガ・ポジ両タイプのものができ

るが、紫外線領域のレーザやランプを用いた研究ではSi上でもSiO<sub>2</sub>上でもポジ型のもだけが報告されている。この差が生じるもっとも大きな原因は修飾層を形成する光の波長にあると考えられるので、抑制・誘起効果の励起波長依存性を調べた。Si上の抑制効果は内殻電子励起の場合は成長が100%抑制されるが、価電子励起の場合は数%以下であった。つまり、抑制効果は内殻電子励起によって顕著に発現することが分かった。また、SiO<sub>2</sub>上の誘起効果はCVDの初期にだけSRを照射した場合はどの波長領域でも誘起効果だけが観測されたが、CVD中継属して照射すると、内殻電子励起を含む波長域では誘起効果に混じって抑制効果も観測された。このことから、抑制効果は内殻電子励起によって、また、誘起効果は価電子励起によって効果的に生じることが分かった。

また、基板温度依存性については以下のことを明らかにした。Si上の抑制効果もSiO<sub>2</sub>上の誘起効果も特定の温度領域だけで観測される。そこでこの機構を探るために表面修飾層をAESを用いたケミカルシフト分析で調べた。Si表面上の場合、抑制効果が顕著に発現する温度領域では表面修飾層はAICであり、この効果が弱くなり始める温度領域では金属状態のAlへと変化しはじめた。一方、SiO<sub>2</sub>表面上では、誘起効果が顕著に観測される温度領域での誘起層は金属状態Alであり、この

効果が小さくなる領域ではAICへと変化した。このように、表面修飾層の作用の大きさは、それが形成される温度によって変化することが分かった。

以上述べてきたように、SR励起表面反応によって形成される修飾層の作用を決める要因は3つあり、それらは基板表面の化学活性度、励起波長、基板温度である。そこで、これらの要因を制御することによってCVD反応の制御を試みた。水素終端Si表面上の化学活性度は清浄Si表面とSiO<sub>2</sub>表面のそれとの中間の大きさを持っている。熱CVDが生じる温度領域では、清浄Si表面の場合と同様に、内殻電子励起領域の光励起によって抑制効果が生じ、価電子励起の場合では抑制は生じなかった。一方、熱CVDが生じない温度領域では、SiO<sub>2</sub>表面の場合と同様に、価電子励起によって誘起効果が発現する。このように、Si表面を水素終端することによって化学活性度を変化させ、さらに、励起波長と基板温度を選択することによって、水素終端Si基板表面という同一表面上でCVDの抑制と誘起の各効果を発現できることを示した。

SR励起表面光修飾CVDは、表面での内殻電子励起反応と価電子励起反応の差の機構解明などの反応の深い理解と、軟X線領域での縮小光学系の開発の進歩によって、新規なCVD方法となることが期待される。

(受付番号 94014)

