

## 物質表面における光化学反応の原子レベルでの観察と制御

上村一秀<sup>1)</sup> 吉田智司<sup>1)</sup> 黒澤宏<sup>2)</sup> 横谷篤至<sup>3)</sup>

## Observation and control of the photochemical reaction on the material surface with a resolution of as atomic level

Kazuhide UEMURA, Satoshi YOSHIDA, Kou KUROSAWA, Atushi YOKOTANI

## Abstract

We have observed the surface of Si substrate at the initial stage of the photochemical reaction in VUV-CVD process and the thin film growth in PLD method with a resolution of as atomic level. We used the STM and the TOF for the observation. Si(111) sample which has a cleaned surface was used as a substrate. TEOS and TEOG were used as raw materials for forming the oxide films, and Ar<sub>2</sub>\* lamp (126 nm) as a light source for photo-decomposition of these materials. When the cleaned surface was exposed with TEOS vapor, TEOS was slightly decomposed and absorbed onto the surface. The absorption was found to be extremely weak. Subsequently, irradiating the VUV-radiation, photo-decomposed molecules which consist of mainly C and H were generated from the adsorption, and desorbed from the surface. After this process, molecules consisting of mainly Si and O were remained on the surface. By the further irradiation, the remaining molecules were reacted with the substrate, and surface structure was changed. In the case of PLD, Ag was used as a target material, and Nd:YAG2  $\omega$  (532 nm) used as a light source of ablation. Ag stuck on the surface in the form that attracted several atoms. Furthermore, structural defects were found by the collision of Ag atoms onto the surface. The stuck Ag atoms were observed in the defect on the surface.

## Key word:

VUV-CVD, PLD, STM, TOF, Si(111), Atomic level, TEOS, TEOG, Surface, Ag, Photochemical reaction, Ablation.

## 1. はじめに

急速な進歩を遂げている半導体業界は、今や内外の基幹産業として確固たる地位を築いている。その要因は半導体デバイス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。応用分野が多方面に拡大するにつれ、驚くべきスピードでその性能向上が求められている<sup>3)~4)</sup>。この半導体デバイスの高性能化のためには、その製造プロセスにおいてデバイスに与えられる熱によるダメージを低減するために、できるだけ低温で極薄な膜を堆積させることが望ましく、現在その形成技術が多方面

1) 電気電子工学専攻大学院生

2) 電気電子工学科教授

3) 電気電子工学科助教授

から研究されている<sup>1)</sup>。その代表例として、我々は真空紫外光 CVD 法(Cheical Vapor Deposition)を開発した<sup>2)</sup>。また、現在新しい結晶成長法として、PLD 法(Pulse Laser Deposition)が注目されている<sup>3)</sup>。これらは原理的に成膜技術として使用可能なものであり、実用レベルの技術とするためには、より良質で信頼性の高い薄膜作製及び高品質の結晶作製のために形成過程を微視的観点から、原子レベルで理解、制御することが重要である。以上のことを踏まえ、今回基板に Si(111)清浄表面を用い、TEOS( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )を原料とする真空紫外光 CVD 法による酸化物薄膜の形成初期過程、及び Ag をターゲットとする PLD 法による結晶成長の成膜初期過程の違いを明らかにする目的で、原子レベルでの観察が可能な走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)、飛行時間型質量分析計(Time of Flight Mass Spectrometer: TOF-MS)を用いて観察を行ったので、報告する。

## 2. 原理

### 2.1 真空紫外光 CVD 法

真空紫外光 CVD 法は、エキシマランプから放射される真空紫外光による原料ガスの分解を利用して、薄膜を堆積させる方法である。Fig. 1 に真空紫外光による薄膜作製のモデルを示す。真空紫外光を照射すると、原料ガスが光子エネルギーを吸収し電子励起を起こすことで化学結合の一部が切れ、基板表面上に分解物が吸着する。また、原料ガスに吸収されることなく基板表面上へ届いた真空紫外光が吸着物に照射されることで、さらに分解、合成が起こり、薄膜として堆積する。極薄の薄膜が要求される将来の半導体分野において、基板表面での成膜初期過程の理解は重要となる。今回は基板表面上での光化学反応に注目し、原料分子の基板への吸着、真空紫外光照射による原料分子の分解、合成を観察した。

### 2.2 PLD 法

Fig. 2 に PLD 法のモデル図を示す。真空チャンバー内へ集光した高出力のパルスレーザーをターゲット

となる物質に照射すると、ターゲット表面は高温・熔融状態となり、その箇所が爆発的に蒸発・気化し、ガス状粒子が放出される。この現象をアブレーションといい、ガス状粒子をプルームという。プルームが対向した位置に配置した基板表面に付着、堆積させて薄膜を作製する方法を、PLD 法という。特徴として、蒸気圧の異なる多元素の材料を同時に蒸発させる事ができ、組成ずれの少ない成膜が可能で、多元素の化合物の薄膜作製には有効である。また、レーザーの吸収が問題にならない限り自由に雰囲気を選ぶことができ、超高真空から低真空まで同一の装置が使える。また、膜厚をレーザーのパルス数で制御できる。本研究ではターゲットに Ag を用い、レーザー強度やターゲット～基板間距離、パルス数などを制御して基板表面にわずかな数の Ag を付着させ、Si(111)清浄表面上での付着サイトや、粒子の大きさなどを観察した。

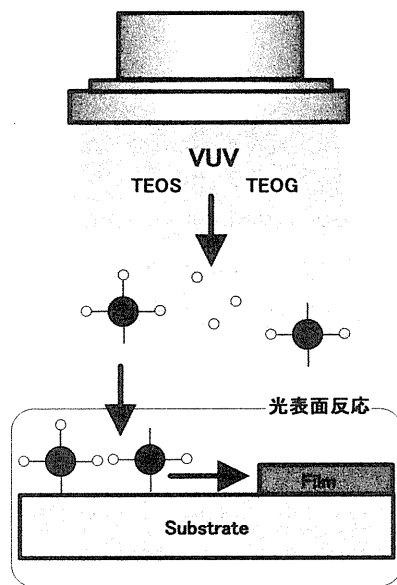


Fig. 1 真空紫外光 CVD の原理図

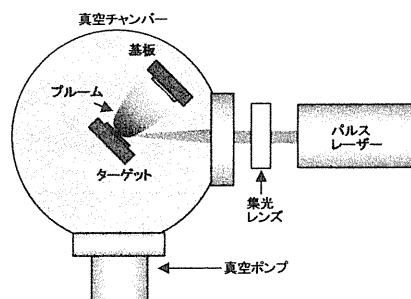


Fig. 2 PLD 法の原理図

### 3. 実験装置及び方法、条件

#### 3.1 実験装置

本研究では、3体の超高真空チャンバーに、STMとTOF-MSを組み合わせた分析装置を使用した。Fig. 3に実験装置の模式図を示す。チャンバーI、IIにはイオンポンプ、チタンサブリーションポンプを取り付け、真空度を $10^{11}$ Torr台に保った。またIIには基板清浄化のための通電加熱装置を取り付けた。チャンバーIIIにはロータリーポンプ、ターボ分子ポンプを取り付け、大気状態から真空引きを行えるようにし、真空度を $10^9$ Torr台に保った。また真空紫外光照射窓としてMgF<sub>2</sub>窓、酸化物の原料ガス導入のためのバリアブルリークバルブを取り付けた。真空紫外光CVDにおける光源として、波長126nm、光子エネルギー9.8eVのAr<sub>2</sub>\*ランプを用いた。照度は5mW/cm<sup>2</sup>であった。TOF測定におけるイオン化用光源及びPLDにおけるアブレーション用光源として、Nd:YAGの2 $\omega$ 光(波長532nm)を用いた。最大出力は10mJであった。2 $\omega$ 光に含まれる $\omega$ 光を除去するために、2枚の2 $\omega$ 用ミラー及び $\omega$ 光を $2.9 \times 10^{-5}$ %にカットするフィルターを用いた。レーザー出力調整には偏光板を用いて行い、出力0.02~10mJ可変となった。レーザー光を基板及びターゲットに集光照射させるために、焦点距離300mmのレンズを用いた。

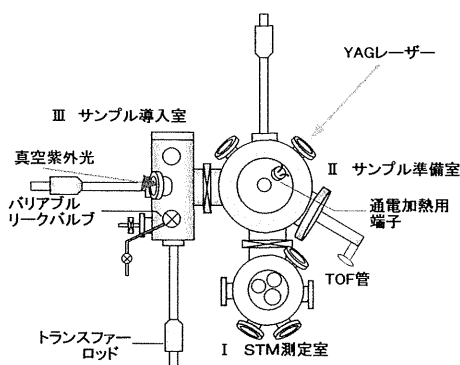


Fig.3 実験装置模式図

#### 3.2 実験方法及び条件

Table 1 に実験方法の手順、Table 2 に実験条件を示

す。真空紫外光CVDにおいては、チャンバーIIIよりサンプルを導入し、チャンバーIIにて高温フラッシング加熱法を用いて表面を清浄化して、STM、TOF測定を行った。原料ガスの吸着過程観察では、チャンバーIIIで原料ガスを基板表面に曝露した後STM、TOF測定を行った。真空紫外光照射による分解~合成過程観察では、同じくチャンバーIIIにて真空紫外光を基板表面へ照射し、その後STM、TOF測定を行った。

PLDにおいては、同じくチャンバーIIIからサンプルを導入、チャンバーIIにて表面の清浄化を行った。その後チャンバーIIにてターゲットにレーザーを照射しPLD実験を行い、STM測定を行った。

Table 1 実験方法

① 真空紫外光CVD法		② PLD法	
III室	サンプル導入 Si(111) TEOS曝露 Ar <sub>2</sub> *ランプ照射	サンプル及び ターゲット導入 Si(111)及びAg	
II室	表面清浄化 TOF測定	表面清浄化 FLD	
I室	STM測定	STM測定	

Table 2 実験条件

① 真空紫外光CVD	② PLD
TEOS[SiO <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]曝露量: TOF測定:30秒 分圧 $3.0 \times 10^{-6}$ Torr×曝露時間 STM測定:20秒	レーザー強度:6mJ/Pulse サンプル~ ターゲット間距離:30mm
Ar <sub>2</sub> *ランプ照射時間: TOF測定:30分 STM測定:10秒~30分	ショット数:10~500shot

### 4. 実験結果及び考察

#### 4.1 真空紫外光CVD (TEOS 光表面反応)

Si 清浄表面、Si 清浄表面にTEOSを曝露した表面、その表面にAr<sub>2</sub>\*ランプを30分照射した後の表面のTOFマスペクトルをFig.4に示す。TEOS曝露後を見ると、Si<sup>+</sup>(28)以外にも多数ピークが検出され、特にm/e=100以上に多数検出された。それぞれのピークは図中に示された分子によるピークであると考えられる。続いて照射30分後を見ると、曝露後に比べピークの本数が減り、特にm/e=100以上のピークが検出さ

れなくなり 100 以下に検出された。それぞれのピークは図中に示した分子によるピークであると考えられる。このことから、Si 清浄表面に TEOS を曝露すると、TEOS はそのままの構造及びそれに近い形のフラグメントとして表面に存在し、 $Ar_2^*$  ランプを照射することで、存在分子から主に C、H から成る分子が脱離して、表面には主に Si、O から成る分子が残存すると考えられる。

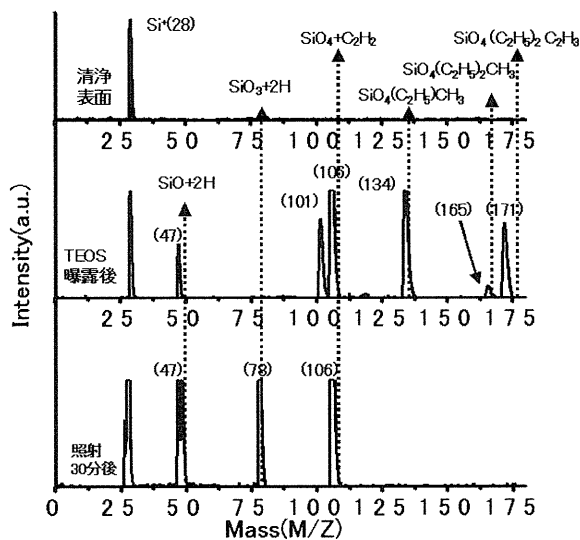


Fig. 4 TOF マススペクトル(真空紫外光 CVD)

続いて、Si(111)清浄表面、TEOS 曝露後の表面、 $Ar_2^*$  ランプ照射 10 秒～30 分後の表面の STM 像を Fig. 5(a)～(f)に示す。測定範囲は全て  $25 \times 25$  nm で行った。(a)を見ると、 $7 \times 7$  構造が観察され、また矢印で示したような原子 1～2 個分の大きさの原子欠陥が観察された。続いて(b)を見ると、(a)と比較して Si 原子 3～5 個分の黒く見える領域が増えたのが観察された。また  $7 \times 7$  構造が観察された。このことから、TEOS は、TEOS 及びそれに近い形のフラグメントとして表面に極めて弱く吸着していると考えられる。続いて(c)～(d)を見ると、(b)と比較して黒く見える領域が増えたのが観察された。このことから、 $Ar_2^*$  ランプ照射によって分解した主に C、H から成る分子が一時的に表面に付着したものである。続いて(e)を見ると、(c)、(d)と比較して黒く見える領域が減ったのが観察された。このことから、さらに照射を続けると、付着して

いた主に C、H から成る分子が表面から脱離し、主に Si、O から成る分子が残存するものと考えられる。さらに(f)を見ると、表面構造が変化し、 $7 \times 7$  構造が全く観察されなかった。このことから、さらに続けて照射すると、残存していた Si、O が基板と結合し表面構造を変化させるものと考えられる。以上の段階を経て、TEOS を用いた真空紫外光 CVD による酸化薄膜の形成初期過程は進んでいると思われる。

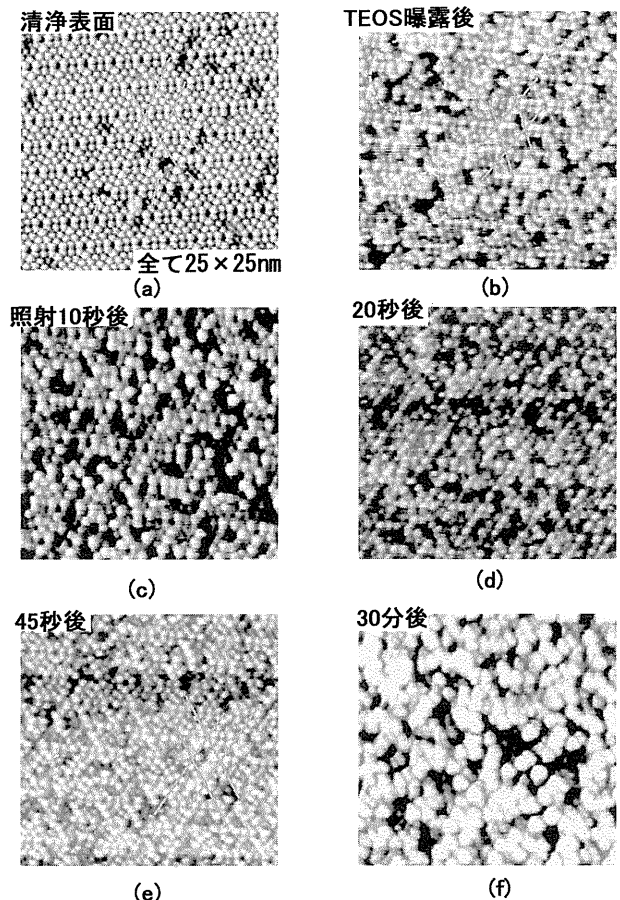


Fig. 5 STM 像(真空紫外光 CVD)

#### 4.2 PLD 法

Fig. 6(a)～(d)に、PLD 法を用いて Ag を Si(111)清浄表面へ付着させた表面の STM 像を示す。(a)～(b)を見ると、Fig. 5(a)と比較して、点線の円中に示したような  $7 \times 7$  構造に見られるコーナーホール付近に Si 原子 2～5 個分の大きさの白く見える部分が観察された。Ag 原子の大きさは約  $1.44 \text{ \AA}$ 、Si 原子は  $1.17 \text{ \AA}$  であることと、Si の  $7 \times 7$  構造におけるアドアトムを持つダンダリングボンドの影響を考慮すると、Ag は原子

2~5 個分の分子となりコーナーホール付近に付着するものと考えられる。また、Fig. 5(a)と比較して Si 原子 1~3 個分程度の大きさの黒く見えるスポットが増えたのが観察された。このことから、ショット数 10~50 ショット程度までは、運動エネルギーの大きな Ag 粒子は基板に付着することなく衝突し、表面の Si 原子を削り飛ばすものと考えられる。続いて Fig. 6(c)~(d)を見ると、Fig. 6(a)~(b)と比較して黒く見えるスポットが増え、その中に白く見える部分が付着している様子が観察された。このことから、さらにショットを重ね、100~500 ショット程度では、運動エネルギーの大きな粒子が大量に衝突することで削り飛ばされる Si 原子が増えることで大きな欠陥を形成し、それに変化した表面構造の中に Ag が付着しているものと考えられる。以上のような段階を経て、Ag をターゲットに用いた PLD 法の結晶成長初期過程は進んでいるものと思われる。

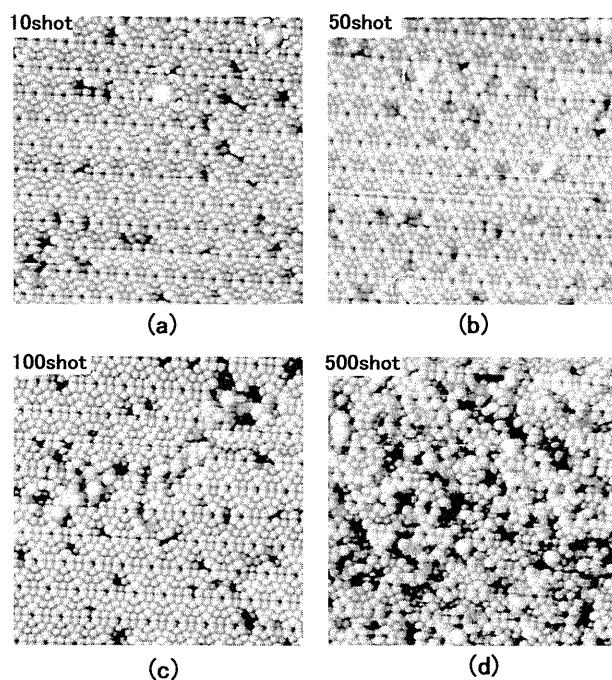


Fig. 6 STM像(PLD法)

## 5. まとめ

今回 TEOS を原料とする真空紫外光 CVD 法による酸化薄膜の形成初期過程、及び Ag をターゲットとす

る PLD 法による結晶成長初期過程の観察及び制御を目的に、STM 及び TOF-MS を用いて実験を行った。その結果、真空紫外光 CVD 法における成膜初期過程では、酸化薄膜の原料は極めて弱く表面に吸着し、その形成過程はいくつかの段階を経て進んでいることが分かった。また PLD 法における結晶成長初期過程では、Ag は原子数個分の分子として付着し、Ag が衝突することで表面の Si 原子を削り飛ばすことが分かった。以上のことから、真空紫外光 CVD 法と PLD 法の、基板上での成膜初期過程の違いを明らかにすることができ、本研究の成果は、今後さらに良質な薄膜作製を行い、これらの技術を実用レベルの成膜技術として発展させるための指針になると言える。

## 参考文献

- 1) 岸野正剛、現代 半導体デバイスの基礎 オーム社、(1995).
- 2) 川崎泰宏 真空紫外エキシマランプを用いたシリカ薄膜の作成 (1998).
- 3) 麻蔭立男 薄膜作製の基礎 日刊工業新聞社 (1996).
- 4) 平尾孝、吉田哲久、早川茂 薄膜作製の新潮流 多彩な新規応用をカバー 工業調査会 (1997).
- 5) 電気学会 レーザーアブレーションとその応用 コロナ社 (1999).
- 6) 小間篤、八木克道、坂田捷、青野正和 表面科学入門 丸善 (1994).
- 7) 土屋正彦、大橋守、上野民夫 質量分析法の新展開 東京化学同人 (1988).
- 8) 森田清三 はじめてのナノプローブ技術 工業調査会 (2000).
- 9) 西川治 走査型プローブ顕微鏡 - STM から SPM へ - 丸善 (1999).
- 10) 八木克道 表面の構造解析 丸善 (1998).
- 11) J. Spitzmuller, J. Braun, H. Rauscher and R. J. Behm: Surf. Sci. **400** (3) (1998) 356-366.
- 12) H. Okuyama, T. Miki, T. Aruga and M. Nishijima: Jpn. J. Appl. Phys. **41** (12B) (2002) L1419-1421.