

氏 名 今 泉 吉 明

学位（専攻分野） 博士(理学)

学 位 記 番 号 総研大甲第251号

学位授与の日付 平成9年3月24日

学位授与の要件 数物科学研究科 構造分子科学専攻

学位規則第4条第1項該当

学 位 論 文 題 目 有機アルミニウム低温凝集層を用いた放射光励起薄膜形成と
炭素汚染

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 田中 晃二
教 授 宇理須 恆雄
助 教 授 鎌田 雅夫
助 教 授 松本 吉恭
教 授 上野 信雄 (千葉大学)

有機アルミニウム化合物は半導体製造における化学気相堆積(CVD:Chemical Vapor Deposition)用の反応ガスとして広く用いられている。有機アルミニウムガスを用いた光CVDは、領域選択的な直接描画ができるために、マイクロマシンや、表面金属化などへの応用が期待されている。しかし、堆積膜中への炭素汚染の問題は深刻であり、またその機構もまだ解明されていない。また、これらの化合物の物理化学的な基礎的性質も、十分に調べられていない。放射光は真空紫外領域から遠赤外までの非常に広い範囲にわたる連続したスペクトルを持つ光源である。レーザーなどの他の光源に比べて、波長可変性、光強度などの点で優れた点を持つ。本研究では、 SiO_2 上に低温で吸着させたジメチルアルミニウムヒドライド(DMAH)の分子構造および吸着状態を埋め込み金属層基板を用いた赤外反射吸収分光法(BML-IRAS:Buried Metal Layer-Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)によって調べ、また、DMAHの放射光照射効果についてBML-IRASにて考察した。また、堆積膜中の炭素の汚染をX線光電子分光法にて観察し、炭素汚染の励起エネルギー依存性を検討した。また、DMAHの気相の真空紫外吸収スペクトル、He(I)光電子分光スペクトルを測定してDMAHの詳しい電子状態を決定し、炭素汚染が励起エネルギーに強く依存し、価電子の励起が炭素の汚染を引き起こし、内殻電子の励起が炭素汚染の低減に大きく寄与するという事を見いだした。さらに、放射光のフォトンフラックスを白色光、LiF、アルミニウム、炭素のフィルターについて検討した結果、堆積膜厚の量子収率が価電子励起の場合と比較して、内殻電子励起の場合の方が2から3桁も大きいことを見いだした。

実験は、分子科学研究所極端紫外光実験施設UVSOR(リングエネルギー:0.75GeV)の非分光照射ラインであるビームラインBL4Aにて、光照射時におけるBML-IRAS、XPS、QMSの実験を行い、真空紫外吸収スペクトルの測定を1mの瀬谷一波岡型分光器を備えたビームラインBL2Aにて行った。BML-IRASの基板は最上層を半導体あるいは絶縁物の薄膜、第2層を金属の薄膜、最下層を基板(多くはシリコン)とする構造を持つ。BML-IRASは従来のIRASが金属基板表面上では高い感度を持つが半導体や絶縁物表面上では低くかなりスペクトルの歪みが大きいという問題点を改良した赤外反射吸収分光法で赤外線に対しては金属表面の性質を示すが、化学的には半導体あるいは絶縁物上に吸着した分子の性質を測定できるという利点を持つ。XPS測定に用いた基板はSi(100)をフッ酸にて自然酸化層を除去し、塩酸過酸化水素水溶液中で新たに酸化層を形成したものをを用いた。反応ガスは液体窒素凍結排気を繰り返して不純物を除去したのちに使用した。BML-IRASの測定にはフーリエ変換型の赤外分光装置(HoribaFT-300)を用い、分解能は 4 cm^{-1} 、積算回数は200回、赤外線の基板への入射角度は 86° である。XPS装置(VSW HAC-5000)を装備した半球型の電子エネルギー分析器からなり、励起光源として、Mg K α 線(1253.6eV)を用いた。束縛エネルギーの校正は銀、シリコン、アルミニウムの基板により行った。

BML-IRASの実験から、 SiO_2 上に低温凝集したDMAHは、110Kから130Kの温度範囲では二量体と三量体が混じった状態であり、130K以上に昇温すると、二量体は三量体へ変化することがわかった。また、その変化は不可逆的で、再び冷却しても二量体はあられもないということがわかった。 SiO_2 表面上でDMAHの三量体は安定な状態にあるということが考えられる。DMAHに放射光を照射した場合においても、二量体は三量体へと低温のまま変化する

ことがわかった。XPSからは、アルミニウム膜中の炭素汚染を示すC/Al比は放射光の照射によって堆積直後の2.0から約0.8へ減少することが見いだされた。一方、Mg K_{α} 線の照射によってもDMAHは分解することがわかっているがこの場合にはC/Al比は変化しなかった。これは放射光とMg K_{α} 線の励起エネルギーの違いに関係があるのではないかと考え、DMAHの光吸収スペクトルを測定した。これにより、放射光照射の場合はアルミニウムまたは炭素の内殻電子を効率よく励起し、Al-C結合を切断し、炭素汚染を減少させるが、Mg K_{α} 線を照射した場合には基板から発生する二次電子がDMAHの $\pi_{\text{C-H}}$ 軌道を高い効率で励起するので、C-H結合の切断を引き起こし、炭素の汚染が起こるものであるという推測を与える。

上記の推測をさらに詳しく調べるために、カットオフエネルギーの異なるフィルターを用いて炭素汚染の励起エネルギー依存性の検討を行った結果、内殻電子励起が含まれるアルミニウム、炭素のフィルターを用いて放射光を照射した場合には、炭素濃度が堆積直後の値の約半分程度へと大きく減少した。(C/Al=1.1)が、価電子励起のみのLiFフィルターの場合には、堆積直後の値とほとんど変化はなかった(C/Al=1.9)。一方、付着膜厚に関しても、内殻電子励起が含まれる場合の方が、2から3桁高い量子収率が得られるということがわかった。

このことは、光薄膜堆積における炭素汚染を低減するためには、内殻電子励起が重要であるということを強く示唆し、分子間相互作用の強い凝集層においても内殻電子励起の重要性を示唆するものである。今後、単色光源を用いた実験により、アルミニウムの内殻電子を選択的に励起して炭素汚染を検討する必要がある。

審査結果の要旨

今泉吉明君の論文は、有機アルミニウム化合物の低温凝集層に放射光を照射し、堆積するアルミニウム金属薄膜中の炭素濃度について調べたもので、励起光のエネルギー依存性を調べることにより、内殻電子励起の場合と価電子励起の場合とで明瞭な違いのあることを発見し、炭素汚染低減の可能性を示した。有機金属ガスを用いた光CVDによる金属薄膜堆積は、堆積膜中の炭素濃度が高いために実用化がさまたげられているが、その混入メカニズムについてはほとんど解明されていない（その原因の一つは励起波長依存性が調べられていないことである）。また、一般的に、光CVDに用いられている有機金属ガスについては吸収スペクトルなども未知のものが多く、基礎データがあまりにも不足している状況にある。

今泉君は、分子研UVSORの放射光を照射して、Al膜堆積を行い、炭素汚染のメカニズムを調べるため、まず、試料基板のクリーニング法の確立、反応チャンバーの真空度の改善などの実験の準備を行った後、低温凝集層の基礎データとして、表面SiO₂の埋め込み金属層基板を用いて、その赤外反射吸収スペクトルを測定した。測定された赤外ピークを帰属し、それらの温度や、放射光照射による変化を調べ、低温(120K付近)での堆積直後はトリマーとダイマーの混合構造であるものが、130K以上に基板温度を上昇するとトリマーのみの構造に不可逆的に変化することを見出した。これより、低温凝集層ではトリマー構造が安定であると結論した。次にこの低温凝集層にLiF、C、Al薄膜フィルターを通過した放射光を照射し、それぞれの場合の堆積膜中の炭素濃度をXPSで評価し、一方、別途測定したDMAHの真空紫外吸収断面積スペクトルの結果とあわせて詳細な解析を行った。炭素汚染と膜堆積速度の励起エネルギー依存性に(1) 価電子励起と比較し、内殻電子励起の場合、膜堆積の量子収率が2桁から3桁高い。(2) 価電子励起と比較し、内殻電子励起により炭素汚染が減少するという関係があることを見出した。光CVDの炭素汚染について初めて励起エネルギー依存性を調べたもので、かつ、今後のこの分野の研究に影響を与える、大変重要な事実を発見していると言える。

以上より、これまで、ほとんど解明されていなかった、光CVDにおける炭素汚染の機構の問題に関し、重要な手がかりとなる結果を得ており、今泉君の高い実験能力と解析力とを示すものである。また、これらの結果は3報の英文論文誌に掲載されており、総合的に判断して、本論文は学位授与の対象として十分な学問的内容を含んだものであると判断する。

また、今泉吉明君は表面がSiO₂の埋め込み金属層基板を用いることにより、有機アルミニウムの低温凝縮層の赤外反射吸収スペクトルを高感度で測定することに成功した。ジメチルアルミニウムハイドライドの詳細なスペクトルの解析から120K以下の温度では二量体と三量体が存在し、130K以上では三量体のみに変化することを明らかにした。そして、UVSORの放射光をLiF、C、Al薄膜フィルターを通じることにより、低温凝縮層の価電子と内殻電子の選択的な励起を行った。その結果、後者は前者に比べて、膜堆積の量子収率では2～3桁大きく、また膜内の炭素汚染も減少することを見いだした。今泉吉明君の行った赤外反射吸収装置の制作および励起波長に依存した炭素汚染の発見は、光CVDの開発にとって極めて重要な知見をあたえることが期待される。本論文は日本語で書かれているが、同君の研究成果は既に3報の英語論文に発表されており、英語に関しては十分な学力を持って

いると判定された。また、口述試験および公開発表会での質疑応答では適切な返答を行ったので、合格と判定した。