

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05727

研究課題名(和文) 高強度EUVパルス光を用いたワイドバンドギャップ材料プロセッシング

研究課題名(英文) Processing of wide-bandgap material with intense EUV light

研究代表者

田中 のぞみ (Tanaka, Nozomi)

大阪大学・レーザー科学研究所・特任助教(常勤)

研究者番号：60581296

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：高強度極端紫外(EUV)光を用いたアブレーションによる成膜を行い、従来光との比較を行うことでEUV光成膜の可能性を示した。産業化に有用なコンパクトEUV光源を改良することでEUV光エネルギー5-8 mJ、デブリフリーの照射システムを構築した。Si, SiC, AlNをそれぞれターゲットとしてAl₂O₃基板上に成膜をし、同条件でのレーザー照射との比較をした。膜質分析を行い、EUV光では熱的影響を抑えながらアブレーションおよび成膜ができること、薄膜として十分な50-60 nmの膜厚生成が可能であることを実験的に示した。また低強度EUV光を薄膜に照射することで膜粒子の焼結による結晶化を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年パワーデバイスなどにワイドバンドギャップ(WBG)材料や、誘電体の薄膜の利用が着目されている。一方波長10-20 nmの極端紫外(EUV)光は光子エネルギーの高さと材料への吸収率の高さから、このような新規材料の加工へ応用が期待される光である。本研究では高強度パルスEUV光を用いた固体材料のアブレーションによる成膜に取り組んだ。EUV光により成膜したSi, SiC, AlNの薄膜は、従来光と比較してターゲット材や薄膜粒子への熱影響が抑えられることを示した。更にEUV焼結による膜の結晶化にも成功し、EUV光の成膜技術応用への可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：We have shown possibilities of thin film synthesis by irradiation of intense pulsed extreme ultraviolet(EUV) radiation. We have mitigated debris accumulating on the target material by improving the EUV optical layouts. High EUV radiation energy of 5-8 mJ at the target was confirmed. Si, SiC, and AlN thin films were successfully deposited on Al₂O₃ substrates. The ablation spot on the target materials and synthesized thin films were compared with laser ablation deposition at a same irradiation condition. Our results showed EUV thin film synthesis had less heat effect on the target ablation and deposited particles for all materials. This can be considered as an advantageous characteristics for future application in industry. The x-ray reflectometry analysis showed deposition of 50-60 nm of layers for all materials, which are thick enough as films. Further, we showed that low intensity EUV irradiation on the SiC film sinters the particles to form SiC₂₂₀ and SiC₃₁₁ crystal structures.

研究分野：極端紫外光応用

キーワード：極端紫外(EUV)光 ワイドバンドギャップ材料 物質アブレーション 薄膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

時代の要請に応え、薄膜生成技術は小型化が進むデバイスや医療機器など、あらゆる産業分野で必要とされている。近年は特に毒性や環境性を考慮して化学物質を用いないドライプロセスが好まれているが、その中でも高強度レーザーアブレーションを用いた材料プロセスは環境のクリーンさ、制御の容易さ、組成比保存などの利点があり、近年着目されている手法である[1]。PLD と呼ばれるパルスレーザーデポジション法は固体または液体の表面に高強度パルスレーザーを集光照射した時に生じるアブレーションを利用した薄膜生成法であるが、膜上へのマイクロメートルサイズの微粒子の堆積などの課題が残り、原理的にガラスなどの透明材料を対象とすることは困難である。現在は波長選択、雰囲気ガス選択、基板温度制御など様々な条件を整えることで化学的組成比の保存や成膜レート、膜上の微粒子の抑制など膜質制御の技術開発が進められている。

材料プロセスには短波長のエキシマレーザーも頻繁に用いられるが、さらに短波長の極端紫外(EUV)光は全ての物質の極浅表面(~20 nm)で吸収され、光子エネルギーが 100 eV 程度であるため、従来のレーザーでは難しかったワイドバンドギャップ(WBG)材料や透明材料なども対象とすることができる。近年、世界的な EUV リソグラフィ用レーザー駆動高出力 EUV 光源開発の進展を契機として、透明材料の微細加工[2]や深さ方向で高分解能な質量分析[3]など、EUV 光による物質アブレーション(以下 EUV アブレーション)の研究が発展しつつある。

代表者らは、これまでに科学研究費若手研究(B)(H25-H27, 代表: 田中のぞみ)、科学研究費特別研究員(RPD)奨励費(H28-H30, 代表: 田中のぞみ)の支援を受け、世界的にはほぼ未着手であった高強度集光 EUV パルス光によるアブレーション過程を明らかにしてきた。この研究により、EUV アブレーションではレーザーアブレーションと比較してイオンがより狭角に一次元平板的に膨張すること[4]、レーザーアブレーションと比較して電離が進まないことなどを明らかにした。レーザーアブレーションの場合逆制動放射によって加熱された亜臨界密度の電子が電子熱伝導により固体を加熱するのとは大きく異なり、EUV アブレーションでは高密度領域における光電離を伴う直接的なエネルギー付与が主な過程である。一般に材料アブレーションでは分子結合は破断させるが、それ以上加熱して大量のイオンを発生することは避けたい。その意味で高密度領域へ直接エネルギーを注入できる EUV 光源は PLD 法と比較して格段の優位性がある。また WBG 材料や透明材料のアブレーションが可能であるため、化学的特性に優れるガラスに対しこれまでにない薄さ(nm オーダー)の薄膜形成、形状を選ばない成膜等の可能性を持つ。以上の背景及びこれまでに得られた知見を元に、成膜技術を始めとする材料プロセッシングに EUV アブレーションを利用することを着想した。

2. 研究の目的

本研究では EUV アブレーションにより成膜を行い、様々な成膜条件について生成された薄膜の特性を調査すること、また同一の条件下で Nd:YAG レーザーによる成膜を行い、特性の相違点を明らかにすることで実験的に EUV 光アブレーションによる成膜の優位性と課題を明確にし、EUV アブレーションを成膜技術に応用する可能性を検証することを目的とした。また成膜技術に関わる、EUV 光エネルギーの精密な計測やデブリ抑制など、技術的な改善を行うことも目的とした。

3. 研究の方法

本研究では固体キセノンターゲットとした EUV 光源を用いた。具体的な計画は以下の3つの小テーマに進めた。(A) デブリ抑制システムおよび EUV モニタの構築、(B) Si をターゲットとした成膜及び膜質分析、そして(C) EUV アブレーションの特徴を発揮できる炭化ケイ素(SiC)などのワイドバンドギャップ材料や、誘電体の成膜および膜質分析を行なった。図1に本研究で用いる EUV 光源及び高強度パルス EUV アブレーション成膜システムを示す。光源は液体窒素冷却した銅製の回転ドラム表面に付着した固体キセノンであり、11-20 nm の広帯域にわたる EUV 光が放射される。帯域内 EUV 光のパルス長は、駆動レーザーの加熱が続く 10 ns と同じと仮定している。EUV 光は1枚目の集光鏡で一旦中間集光点に集光される。EUV 光はすべての物質に吸収されるため、金の全反射を利用した回転楕円集光鏡を用いている。

2枚の回転楕円鏡と中間集光点を囲むデブリシールドを用いて、光源から飛来する高エネルギーXeイオンと、Xeイオンにより回転楕円鏡自身からスパッタされたAu粒子がターゲット上に堆積することを防ぐ

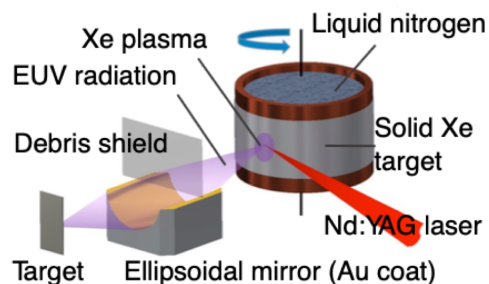


図1 EUV 光源および EUV 照射システム

デブリ抑制光学系を提案し、集光能力の確認、および成膜された薄膜中の不純物割合を蛍光 X 線分析(XRF: Rigaku, ZSX PRIMUS II)により評価した。この方法がうまく行かなかった場合のため、光源直後に電場を印加することで高速イオンをダンピングする方法も準備した。

成膜ターゲットには基本材料として Si ウェハ(111)、SiC (amorphous)、AlN を用いた。ターゲットは EUV 光に対し 45 度傾けて設置した。成膜基板には 10 mm x 20 mm の Al₂O₃ を使い、ターゲットから 10 mm 離れた位置に設置した。成膜実験は EUV 光を 30,000 ショット積算することで行なった。また、従来光との比較のため、Nd:YAG レーザーの二倍波(532 nm)を同じ照射強度、ショット数で各ターゲットに照射し、レーザーアブレーションによる成膜も行った。

成膜後は、各ターゲットのアブレーション痕をレーザー顕微鏡で観測し、アブレーションレートを求めた。また成膜された薄膜は、膜厚を X 線反射率計測(XRR: Rigaku SmartLab)、結晶構造を X 線回折(XRD: Rigaku SmartLab)、表面形状を電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM: Carl Zeiss NVision)により分析した。更に成膜された SiC 薄膜に対し低強度 EUV 光を照射することで焼結を行い、結晶化を試みた。粒径は AFM (Keyence VN-8000/VN-8010)で計測し、結晶構造は X 線回折(XRD: Rigaku SmartLab)で分析した。

4. 研究成果

4-1. EUV 光エネルギーの計測

ターゲットに到達する光のうち、帯域内の EUV 光の割合を確認した。まず駆動レーザー強度を $1.5 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ から $4.2 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ まで変化させ、Xe プラズマから放射される EUV 光エネルギーを光軸上に設置した IRD 社の SXUV フォトダイオードで計測した。その結果 30 mJ/sr から 48 mJ/sr の範囲で EUV エネルギーが変化することが分かった。一方この計測値を元に、捕獲立体角と反射率を考慮した二枚の回転楕円鏡による捕捉率を用いてターゲット位置に到達する EUV 光エネルギーを求めたところ、図 2 に示すように 5-8 mJ であった。また EUV 光源における駆動レーザーのエネルギー(600 mJ)に対して、EUV 利用効率は 1.3% であった。フラットレスポンスカロリメータ(Ophir 12A-TEC)で計測したエネルギーの最大値が 17 mJ であったため、パルス内で時間積分された帯域内光の割合は半分程度であることが分かった。

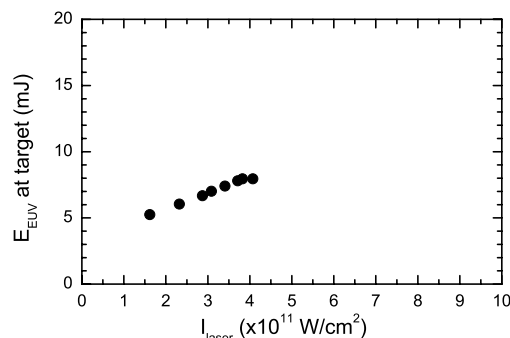
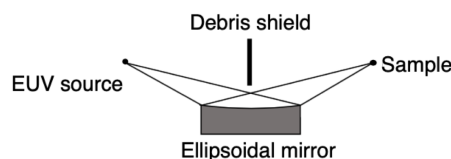


図 2 ターゲット位置における EUV エネルギーの駆動レーザー強度依存性。

4-2. 2 枚の回転楕円鏡によるデブリ抑制

まず Xe プラズマから飛来する Xe イオンエネルギーの角度依存性を計測し、1 枚目の回転楕円鏡に到達する Xe イオンのエネルギー分布を求めた。Xe イオンのエネルギー分布は 10 keV に及ぶ高エネルギーであり、このイオンにより 1 枚目の回転楕円鏡の金コートがスパッタされ、デブリとして堆積することが分かった。2 枚の回転楕円鏡を図 3(b)のように配置し、回転楕円鏡 1 枚の場合(図 3(a))と集光特性を、光線追跡計算およびコアラインした He-Ne 散乱光により求めた。結果、エネルギーは一枚の時の 30 mJ から 17 mJ に約半減したものの、アブレーションは可能なエネルギーをターゲットに照射できることが分かった。集光サイズは 150-200 μm 、照射強度は 10^9 W/cm^2 台であった。また照射径は 116% の広がりには抑えることができ、こちらもターゲット照射の許容範囲内であった。回転楕円鏡 1 枚および 2 枚の場合それぞれについて、Si をターゲットとし、Al₂O₃ 基板上に EUV アブレーションにより Si を成膜した。薄膜中の元素質量比を XRF により分析したところ、回転楕円鏡 1 枚の場合は膜中に Au などのデブリ不純物が 69% 含まれ Si は 31% であった。一方回転楕円鏡を 2 枚用いた場合は、Si 以外の不純物が 0.0% となり、大幅なデブリ抑制がされていることが示された(図 4)。同時に TRM (Transport of ions in matter)コードによる計算を行い、ターゲット位置に到達する Au 粒子の数が、回転楕円鏡 1 枚に比較して 2 枚

a) Reference layout



b) Double ellipsoidal mirror layout

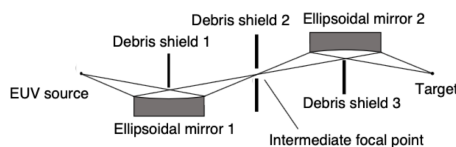


図 3 デブリ抑制のための EUV 光学レイアウト

の時は3桁低くなることを明らかにした。

4-3. アブレーション痕および薄膜の分析・評価

Si, SiC, AlN 全てのターゲットに対する EUV アブレーションが成功した。SiC, AlN などの固体への EUV 光によるアブレーションは初めてである。成膜後のターゲット上のアブレーション痕をレーザー顕微鏡で分析した。SiC に対するアブレーションレートはレーザーで $1.29 \times 10^7 \mu\text{m}/\text{shot}$ 、EUV 光で $5.52 \times 10^6 \mu\text{m}/\text{shot}$ であった。残りのターゲットに対しても $10^7 \mu\text{m}/\text{shot}$ オーダーのアブレーションレートを示した。このことから EUV においてもレーザーと同等のアブレーション能力を示すことが分かった。Si 上のアブレーション痕を図5に示す。アブレーションレートはレーザーの場合が $4.36 \times 10^7 \mu\text{m}/\text{shot}$ 、EUV 光の場合が $4.02 \times 10^7 \mu\text{m}/\text{shot}$ で同等であるにもかかわらず、アブレーション痕の形状は大きく異なっていることが分かる。レーザーによるアブレーション痕は、縁にドロスと呼ばれる盛り上がりを確認され、周囲には溶融後に飛散したドロップレットが観測された。このようなアブレーション痕の特徴は熱的に材料が加工された場合に見られる現象であり、ナノ秒の可視光レーザーによるアブレーションが、光子エネルギーが逆制動放射により自由電子に与えられ、材料は電子熱伝導により加工されることに起因する。EUV アブレーション痕ではドロスの形成がほぼみられず、周囲へのドロップレットの飛散も起こっていなかった。背景に示した通り従来光と比較して EUV アブレーションではナノ秒パルスにおいても光エネルギーがプラズマ中を通過しても逆制動放射で自由電子に吸収されず、高密度領域を光電離していくことから、熱影響の少ないアブレーション痕が得られたと考えられる。同様の傾向は AlN, SiC ターゲットにも見られた。

図6に Si および SiC 成膜後の表面の SEM 像を示す。EUV の場合、細かい粒子が一面に広がっていることが分かる。粒径は大きなものでも 800 nm 程度であり、比較的均質に粒子が付着している。一方レーザーの場合はマイクロメートルほどの粒径の付着が観察された。

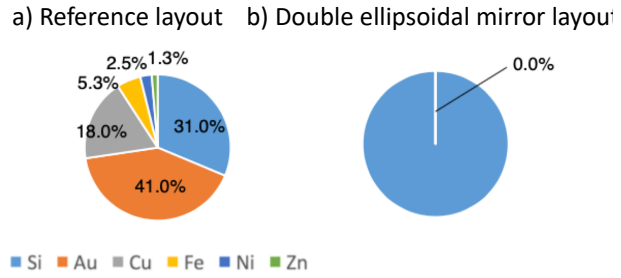


図4 XRFで分析した薄膜中の元素質量比

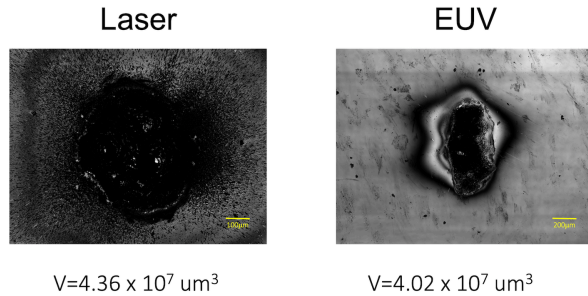


図5 アブレーション痕のレーザー顕微鏡像。

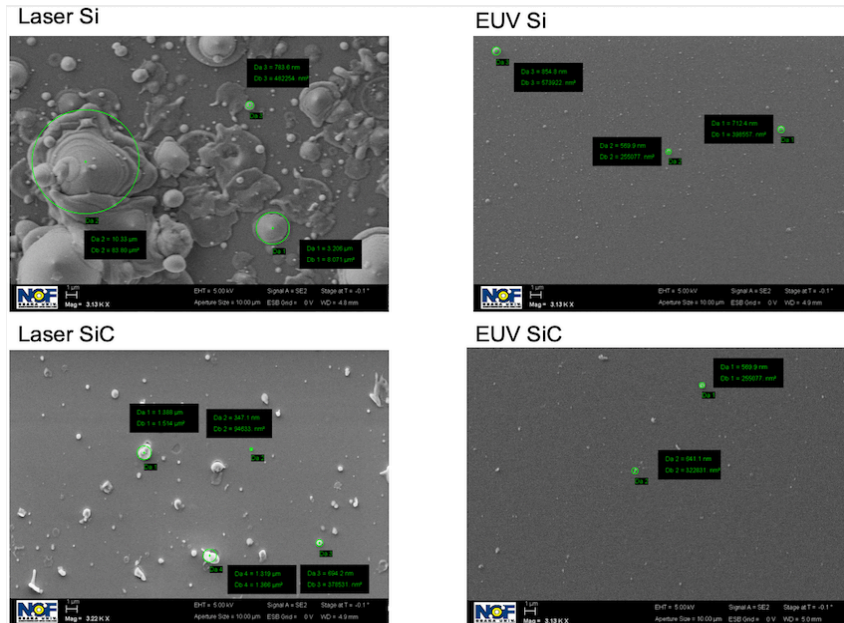


図6 薄膜表面のFE-SEM像。

このような形状は、一旦熔融したドロップレットが成膜基板に高速で衝突したことを示す。照射条件とアブレーションレートがレーザーと EUV でほぼ一致していることから、EUV アブレーションの方が細かい粒径でターゲットから放出され、堆積していると考えられ、アブレーション時の熱影響に起因することが示唆された。

膜圧についても XRR を用いて計測した。Si 薄膜に関しては 28 nm の膜厚であることが分かった。これは薄膜としての分析を行うあたり十分な膜厚である。また密度は 1.8 g/cm³ であり、Si の 2.33 g/cm³ よりも小さかった。理由として基盤加熱などをせずに成膜した結果、焼結が起こらず粒子が疎に堆積していることを示している事が考えられる。SiC に関しては膜厚 57.0 nm、密度 1.72 g/cm³ であった。成膜に用いた SiC ターゲットの密度は 3.15 g/cm³ であるため、こちらも疎に堆積していることを示す。比較としてレーザーアブレーション成膜による SiC 薄膜に対しても XRR (X 線反射) 分析を行なったが、振動スペクトルが検出されず薄膜が均一に堆積していないことを示した。得られた Si, SiC 薄膜それぞれに対し、XRD (X 線回折法) を用いて結晶構造の分析を行なったが、共に回折ピークは観測されなかった。高強度 EUV 光照射により薄膜は形成できるものの、特に WBG 材料薄膜に機能性を付与するには、成膜中または成膜後における結晶化が必要であるという結論に至った。

4-4. 低強度 EUV 光照射による薄膜上粒子焼結の効果

代表者らの過去の研究から、高フルエンス低強度 EUV 光照射による極浅表面ナノ粒子のコロニー化が観測されていることに着想を得て、SiC 薄膜に低強度 EUV 光を照射し焼結を試みた。照射後の SiC 膜厚、密度は 59.6 nm、および 1.70 g/cm³ と大きく変化が無かったものの、AFM 分析により 100 nm 程度であった粒径が照射後 1 μm 程度のコロニーを形成していることが分かった。この薄膜を XRD 分析した結果、図 7 に示すように 220 および 311 結晶の回折ピークが検出された。この実験により、当初の成膜という目的を超える、EUV 光による膜質コントロールの可能性を示した。

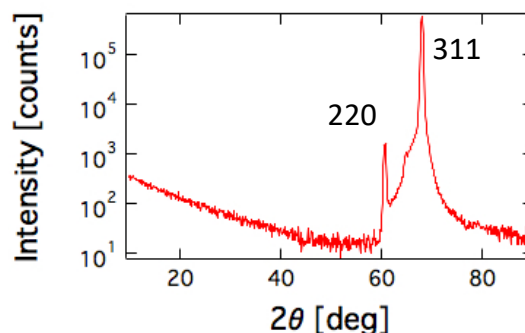


図 7 低強度 EUV 照射による SiC 薄膜焼結後の XRD ピーク。

4-5. スイス EMPA との研究協力

期間中スイス連邦材料試験研究所(EMPA)において、放電プラズマ EUV 光源の材料プロセス利用の可能性を検討した。放電プラズマ EUV 光源は装置の運転の容易さ、デブリフリーな点などで利点があるが、物質アブレーションの実績が無いためまずは EUV パラメータを求めた。10-20 nm 領域に輝線ピークが観測され、本研究で対象とする 100 eV 前後の EUV 光の利用が可能であることが分かった。また最終年度には EMPA において 49.6 nm のキャピラリー放電型 EUV レーザーの立ち上げがされ、両光源を用いた今後のワイドバンドギャップ加工の可能性を検討しはじめた。

参考文献

- [1] 岡田龍雄 他 J. Plasma Fusion Res. Vol.79, No.12 1278 (2003)
- [2] T. Makimura et al, J. Phys. Conf. Ser. Vol.59 279 (2007)
- [3] Ilya Kuznetsov et al, Nat. Comm. Vol.6 6944 (2015)
- [4] N. Tanaka et al, Appl. Phys. Lett. Vol.107 114101 (2015) [5] M. Masuda et al, Appl. Phys. B, Vol.119, 421-425, (2015)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 K. Yasuda, N. Tanaka, N. Wada, and H. Nishimura,	4. 巻 -
2. 論文標題 Creation and Functional Control of Metal Nanoparticle-Polymer Interface by Laser Plasma EUV Light Excitation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IEEE Explore, ICEP-IAAC 2018 Proceedings	6. 最初と最後の頁 535-538
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.23919/ICEP.2018.8374644	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田中のぞみ	4. 巻 31
2. 論文標題 高強度・高フルエンスパルスEUV光による材料プロセッシング	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 光アライアンス	6. 最初と最後の頁 5-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 田中のぞみ, 高垣昂佑, 安田清和, 西村博明
2. 発表標題 レーザープラズマX線による材料改質と材料加工
3. 学会等名 日本物理学会第74回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Tanaka, N. Wada, Y. Kageyama, K. Yasuda, H. Nishimura
2. 発表標題 Laser-plasma EUV source for advanced materials processing
3. 学会等名 The 16th International Conference on X-ray Lasers（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中のぞみ, 安田清和, 景山恭行, 西村博明
2. 発表標題 高強度・高フルエンスパルスEUV光による材料プロセッシング
3. 学会等名 第89回レーザー加工学会講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 和田直, 田中のぞみ, 景山恭行, 余語覚文, 西村博明
2. 発表標題 レーザー駆動 EUV光源による光学系の損傷とスパッタ粒子の抑制
3. 学会等名 Plasma Conference 2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中のぞみ, 和田 直, 景山恭行, 西村博明
2. 発表標題 高強度パルスEUV光による材料プロセッシングに向けたレーザー駆動光源のデブリ抑制法開発
3. 学会等名 応用物理学会春期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nozomi Tanaka, Kosuke Takagaki, and Hiroaki Nishimura
2. 発表標題 Laser Produced Plasma EUV source for Materials Testing
3. 学会等名 The 11th International Conference on Inertial Fusion Sciences and Applications (IFSA2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力 者	西村 博明 (Nishimura Hiroaki) (60135754)	福井工業大学・工学部・教授 (33401)	