電子ビーム応用加工技術*

松井真二**

Electron Beam Microfabrication / Shinji MATSUI

Key words: electron beam, surface reaction, deposition, etching, nanofabrication

1. ま え が き

電子ビームはマイクロデバイス作製プロセスに積極的に利用されており、特に、電子ビームリソグラフィはマスク作製、微細デバイス作製、さらには、ASIC (Application Specific Integration Circuit) デバイス作製にとってきわめて重要な技術となりつつある。ここでは、電子ビームの将来技術である電子ビーム励起表面反応プロセスについて述べる。電子ビーム励起表面反応は^{1)~4)}、(1) 基板表面に吸着させた分子を解離し、所望の材料を析出させる電子ビームデポジション、(2) 基板表面原子と基板表面に吸着させた分子との反応による電子ビームエッチング、(3) トーピンク元素と基板表面原子との結合による電子ビームドーピング等を可能にする多機能反応である。電子ビーム励起表面反応を用いたマスクレス選択プロセス技術は、(1) ナノメートルレベルの高分解能、(2) マスクレスプロセス、(3) 計算機制御による直接描画が可能、(4) 低温プロセス、等の優れた特徴があり、ナノメートルデバイスや新構造デバイス作製にとって、今後重要な技術になると考えられる。

本報告では、(1) WF_6 ソースを用いた W のデポジション、さらに、その初期成長過程を、オーシェ、透過電子顕微鏡 (TEM) その場観察した結果について述べ、次に、(2) XeF_2 ソースを用いた Si の直接描画エッチング、最後に、電子ビームエッチングの一応用として、電子ビーム励起リソグラフィについて述べる。

2. 電子ビームデポジション

これまでに、 $Cr(C_6H_5)_2$ 、 WCl_6 、 WF_6 、 SiH_2Cl_2 ソースを用いて、Cr、W、Si デポジションについて報告した^{3)~5)}。ここでは、 WF_6 ソースを用いた W デポジションについて述べる。

2.1 W デポジション

図1は電子ビームプロセスの基礎特性を明らかにするために作製した高真空装置を示している。ターボポンプで排気しており、到達真空度は 2×10^{-8} Torr である。図2(a)は WF_6 ソースガスを $0.5 \mu m$ 厚 SiO_2 on Si 基板上に流しながら電子ビームを照射し、デポジション膜厚の基板温度依存性を測定した結果を示している。基板温度は $-110^\circ C$ から $160^\circ C$ まで変化させた。約 $50^\circ C$ 以上では基板がエッチングされた。このことは、基板への電子ビーム照射が基板表面に吸着した分子の解離だけでなく、基板表面と吸着分子との反

図1 電子ビーム励起表面反応の基礎特性測定装置

* 原稿受付 昭和63年12月13日

** 日本電気(株) (川崎市宮前区宮崎 4-1-1)

(a) 電子ビーム励起表面反応の基板温度依存性

(b) W デポジションオージェ分析結果

図 2

応をも引き起こしていることを示している。基板温度の減少と共にデポジション膜厚は増大し、-110°Cでは25°Cに比べて約4000倍もの膜厚である。これは、基板表面へのWF₆分子の吸着率の増大に起因するものと考えられる。図2(b)は、基板温度が-110°C及び25°Cにおけるデポジション膜及び基板温度160°Cでエッチングされた表面のオージェ分析結果を示している。これらのオージェ分析結果から組成(atm%)を計算すると、-110°Cで形成されたデポジション膜では、66% W, 2% F, 10% C, 31% O, 25°Cで形成されたデポジション膜では、66% W, 1% F, 19% C, 14% O, 160°Cでエッチングされた基板表面に対しては、66% W, 1% F, 19% C, 14% Oであった。これらの結果は、電子ビーム励起表面反応により形成されたデポジション膜がW, F, C, Oから構成されており、F含有量がきわめて少なく、雰囲気中から取り込まれるC, Oを超高真空化により除去することにより、高純度のW膜の形成が可能であることを示している。さらに、エッチングされた基板表面にはWが残存しており、オージェ深さ方向分析からタングステンシリサイド(WSix)の形成が確認された。

2.2 オージェその場観察

電子ビーム励起表面反応プロセスの励起ビームである電子ビームをオージェ分析のプロブとして用いることにより、電子ビーム励起表面反応プロセスのオージェ分析によるその場観察が可能である⁹⁾。試料としては、Siの(100)基板を用いた。試料室を2 × 10⁻⁹ Torrまで排気した後、Arスパッタエッチングにより

Si表面をクリーニングした。その後、WF₆ガスを2 × 10⁻⁸ Torrで15 s間試料室へ導入し、ベース真空まで直ちに排気しSi基板表面にWF₆分子の吸着層を形成した。オージェ分析結果から、169, 179, 350 eVのWのピークが観測された。このWピークはWF₆吸着層が電子ビーム照射によりWが基板表面に析出した結果であると考えられる。このことは、吸着層を用いた電子ビーム励起表面反応プロセスが可能であることを示している。図3はWF₆ソースガス圧3.5 × 10⁻⁷ TorrでWF₆ガスをSi基板上に供給しながら電子ビームデポジションさせた場合のW薄膜形成過程をin situにオージェ分析した結果を示している。電子ビームを、加速電圧10 kV、ビーム電流1

図 3 W デポジションの in situ オージェ分析

(a) Si 微粒子上に形成された W クラスタ

(b) 15 nm 径 W ロッドパターン

図 4

μA でポイント照射した (W : 169, 179 eV, F : 647 eV, Si : 91 eV). ビーム径はビームプロファイルの影響を避けるためにデフォーカスしており, 約 $30 \mu\text{m}$ であった (電流密度: $0.14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). W 薄膜の初期成長過程が観測されており, 電子ビーム照射と共に, W のオージェ強度は漸増し, 照射時間 10 min で W のオージェ強度は飽和している. これは W オージェ電子の脱出深さ ($\sim 1 \text{ nm}$) 以上の膜厚になったことを意味している. これから, $3.5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ のガス圧に対する成長速度を計算した結果, $0.15 \text{ nm}/\text{min}$ であった.

2.3 透過電子顕微鏡その場観察

電子ビーム励起表面反応プロセスの励起ビームとして透過電子顕微鏡 (TEM) の電子ビームを用いることにより, その場観察が可能となる¹⁰⁾. ここでは, Si 微粒子 (粒径約 100 nm) 上への WF_6 ソースを用いた W デポジションの TEM による in situ 観察について述べる. 実験は室温で行った. 通常の TEM (最大加速電圧 120 kV) に, ソースチャンバを付加し, バリアブルリークバルブを介して TEM の試料室にソースガスを導入している. TEM の試料室は, ターボポンプで排気されており, ベース真空 $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ である. さらに, TEM のカメラ室には VTR 撮影装置が備えられており, in situ 観察 (実時間 VTR 観察) が可能である. Si 微粒子の表面は, 1 nm 程度の自然酸化膜に覆われている. この Si 微粒子をアセトンに懸濁し, TEM 用マイクログリッド上に分散させる.

このマイクログリッドを TEM の試料室にセットし, $1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ まで排気する. その後, WF_6 ソースを約 0.1 Torr 導入し, ただちに排気し, Si 微粒子上に WF_6 の吸着層を形成した. 図 4 (a) に WF_6 吸着分子を電子ビーム照射することによって形成された W クラスタの TEM 像を示す (電流密度 $100 \text{ A}/\text{cm}^2$). Si 微粒子上に粒径 $2 \sim 3 \text{ nm}$ の W クラスタが形成されている. これらのクラスタは, 電子線回折, 及び像観察時のモアレの出現から, 結晶であることがわかる. また, Si 微粒子の結晶格子間隔から, この W 結晶が $\beta\text{-W}$ であることを確認した. 形成された W クラスタは, TEM 観察中, 徐々に融合し, 成長する. ビーム径を 3 nm に絞った電子ビームを用いて, WF_6 ガスを $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 供給しながら, マニュアルで Si 微粒子表面からゆっくりと空間へ向けて走査 ($1 \text{ nm}/\text{s}$) することにより, 図 4 (b) に示すように, 15 nm 径の W ロッドを空間に形成できた. この 15 nm 径 W ロッドは, 電子ビーム励起表面プロセスを用いることによりナノ構造形成が可能であることを示している.

3. 電子ビームエッチング

電子ビームエッチングは基板表面原子と吸着分子との反応を利用してエッチングするものであり, イオンビームエッチングと異なり, 物理的エッチングを用いず, 化学反応のみを用いた無損傷エッチング技術であり, 今後, 重要な技術になると考えられる. 揮発性反

図5 電子ビーム励起表面反応による微細パターン描画装置

応生成物を形成する反応ガスを選択することにより、ほとんどの基板のエッチングが基本的に可能である。例えば、Si, Ge 基板に対しては、反応性ガスとしてフッ素系ガスを用い、GaAs, InP 基板に対しては塩素系ガスを用いればよい。ここでは、 XeF_2 ガスを用いた Si エッチング¹¹⁾、 ClF_3 ガスを用いた PMMA レジストエッチング¹²⁾ について述べる。

3.1 Si エッチング

XeF_2 ガスソースを用いた電子ビーム励起表面反応による、Si 基板の直接描画エッチングについて述べる⁹⁾。 XeF_2 による Si のエッチング現象については、IBM の Coburn らによって研究され¹¹⁾¹³⁾、(1) XeF_2 雰囲気中に置かれた Si 基板は、 XeF_2 分子が Si 基板表面で衝突解離することにより、 SiF_4 、 SiF_2 等の揮発性シリコンフッ化物が形成され、イオンや電子等の荷電ビーム照射なしでもエッチングされる。(2) XeF_2 雰囲気中に置かれた、 SiO_2 、 Si_3N_4 基板は Si 基板と異なり、エッチングされないが、電子ビーム照射によりエッチングされることが報告されている。しかし、この電子ビームアシストエッチングによる微細加工についてはまだ報告がない。図5は、通常の走査電子顕微鏡 (SEM) を改造した描画装置の構成図を示す。電子ビームは、差圧をつけるために設けられたサブチャンバ上部の穴 (1 mm 径) を通して試料に照射される。試料室及び鏡筒は拡散ポンプで排気され、試料室のベース真空は 5×10^{-5} Torr であった。電子ビーム径は約 $0.1 \mu\text{m}$ であり、加速電圧 10 kV、ビーム電流 100 pA で実験を行った。図6(a), (b) は、 XeF_2 雰囲気だけによる Si 基板のエッチング深さと電子ビームアシストエッチングによる Si 基板のエッチング深さを測定する手順を示している。まず、図6(a)に示すように、マスク材として AZ レジストを Si 基板の一部に塗布し 80°C、30 min ベーキング後、希薄フッ酸に浸し、Si 基板表面の自然酸化膜を除去する。そして、Si 表面の一部を電子ビーム照射により、矩形パターン照射し電子ビームアシストエッチングを

図6 Si の電子ビームエッチングレートの測定

行う。その後、AZ レジストマスクをアセトンにより除去する。図6(b)はその結果を模式的に示している。 d_1 は XeF_2 雰囲気のみによってエッチングされた深さであり、 d_2 は電子ビームアシストエッチングによってエッチングされた深さである。図6(c)は、電子ビームの加速電圧 10 kV、ビーム電流 100 pA、ドーズ量 $4 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ 、 XeF_2 ガス圧 5 mTorr で実験したものであり、 α ステップによりエッチング深さ d_1 、 d_2 を測定した。 XeF_2 雰囲気によるエッチング深さ d_1 は 500 nm、電子ビームアシストエッチングによるエッチング深さ d_2 は 500 nm である。電子ビーム照射部のエッチング深さ ($d_1 + d_2$) は XeF_2 雰囲気によるエッチング深さ (d_1) の 2 倍の大きさである。電子ビームアシストエッチングによるエッチングレート (d_2 /照射時間) は 7 nm/min であり、1 電子当たり約 100 個の Si 原子がエッチングされている。これは、電子ビーム照射が Si 基板上の吸着分子の解離だけでなく、吸着分子が解離することにより生成した F と Si 表面原子との反応をも促進していることを示唆し

図7 Si 直接描画エッチングパターン

ている。図7はドーズ量 $5 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ で Si (100) 基板上に電子ビームで矩形パターンをつなぐことにより、直接描画エッチングされた線幅 $0.5 \mu\text{m}$ のパターンを示している。もちろん、シングルスキャンにより、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微細パターン形成も可能である。

3.2 電子ビーム励起リソグラフィ

従来の電子ビームリソグラフィは、レジストに電子ビームを照射し、レジスト内にエネルギー蓄積の潜像を形成し、現像工程を経て、パターン形成がなされる。ここでは、電子ビーム励起エッチングによりレジストを直接描画する電子ビーム励起エッチングについて述べる。電子ビーム励起リソグラフィは表面反応を用いるため、従来の電子ビームリソグラフィで問題となっていた基板からの後方散乱による近接効果がなく、高精度のリソグラフィ技術が達成される可能性がある。また、従来の電子ビームリソグラフィでは困難であった深さ方向の形状制御が可能となる。ここでは、図5で示した SEM 描画装置を用いた電子ビーム励起表面反応の基本特性について述べる。加速電圧 10 kV、電流 100 pA の電子ビームを用いた。反応ガスとして ClF_3 ガスを用いた。 ClF_3 ガスは室温で液体であるが、高い蒸気圧をもっており、ガス圧制御が容易である。試料として、Si 基板にスピン塗布法で形成した $0.2 \mu\text{m}$ 厚の PMMA レジストを用いた。PMMA レジストのプリベークは 170°C 、30 min 行った。図8は、 ClF_3 ガス 15 mTorr、加速電圧 10 kV、電流 100 pA での、ドーズ量と PMMA レジストのエッチング深さの関係を示している。エッチング深さは、電子ビームのドーズ量と比例関係にある。このことは、エッチング深さがドーズ量により、精度良く制御できることを示している。図9は電子ビーム励起リソグラフィが通常の電子ビームリソグラフィでは困難である深さ方向の形状制御が可能であることを示すものである。まず、 $200 \mu\text{m}$ の正形状に電子ビームを照射し(図9(a))、次に、 $140 \mu\text{m}$ の正形状に電子ビームを照射した(図9(b))。最後に、 $85 \mu\text{m}$ の正形状に電子ビームを照射した(図9(c))。照射後の

図8 PMMA レジストの電子ビームエッチングレート測定

図9 電子ビームリソグラフィによる深さ方向の形状制御

図10 電子ビーム励起リソグラフィにより形成された PMMA パターン

エッチング形状を段差計で測定した結果を図9(d)に示している。図9(e)にパターン形成後のSEM写真を示している。この実験結果は、電子ビーム励起表面反応技術を使うことにより、従来の電子ビームリソグラフィでは不可能であった深さ方向のエッチング形状の制御が可能であることを示している。図10は加速電圧10 kV、電流100 pA、 ClF_3 ガス圧15 mTorr、ドーズ量 $2 \times 10^{-3} \text{ C/cm}^2$ でパターンニングされたPMMAのラインパターンを示している。サブミクロンパターンが形成されている。

電子ビーム励起リソグラフィを例にして深さ方向の形状制御を示したが、今後、新構造デバイスを作製するために、電子ビーム励起表面反応による深さ方向の高精度制御技術が重要になると考えられる。

4. む す び

電子ビーム励起表面反応プロセスは、-イオンビーム励起表面反応プロセスと比較すると、そのデポジションレート、エッチングレートは1けた以上小さい。今後、大きなレートを得るために、ラジカルビームによる励起分子を反応ソースとして検討する必要がある。

また、吸着層を用いることにより原子層レベルでのナノプロセスを可能にし、また、1 nm以下のビーム径の電子ビームを用いることにより、原子オーダーの三次元的なナノ構造形成技術となり得る。今後、超高真空中における清浄表面を用いた吸着層の電子ビーム励起反応メカニズムの研究が、電子ビーム励起表面反応技術を原子レベルのナノ構造形成技術として確立するためにきわめて重要である。

文 献

- 1) J. W. Coburn and H. F. Winters: Ion and Electron Assisted Gas-surface Chemistry - An Important Effect in Plasma Etching, *J. Appl. Phys.*, (1979) 3189.
- 2) B. H. Chin and G. Ehrlich: Formation of Silicon Nitride Structures by Direct Electron Beam Writing, *Appl. Phys. Lett.*, 38, (1981) 253.
- 3) S. Matsui and K. Mori: New Selective Deposition Technology by Electron Beam Induced Surface Reaction, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, (1984) L 706.
- 4) S. Matsui and K. Mori: New Selective Deposition Technology by Electron Beam Induced Surface Reaction, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 4, (1986).
- 5) S. Matsui and M. Mito: Si Deposition by Electron Beam Induced Surface Reaction, *Appl. Phys. Lett.*, 53, (1988) 1492.
- 6) S. Matsui and K. Mori: In Situ Observation on Electron Beam Induced Chemical Vapor Deposition, *Appl. Phys. Lett.*, 51, (1987) 646.
- 7) T. E. Gallon: A Simple Model for the Deposition of Auger Intensities on Specimen Thickness, *Surface Sci.*, 17, (1969) 486.
- 8) M. P. Seah: Quantitative Auger Electron Spectroscopy, *Surface Sci.*, 32, (1972) 703.
- 9) J. C. Riviere: Auger Electron Spectroscopy, *Contemp. Phys.*, 14, (1973) 513.
- 10) S. Matsui and T. Ichihashi: In Situ Observation on Electron Beam Induced Chemical Vapor Deposition by Transmission Electron Microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 53 (1988) 842.
- 11) S. Matsui and K. Mori: Direct Writing onto Si by Electron Beam Stimulated Etching, *Appl. Phys. Lett.*, 51, (1987) 1498.
- 12) S. Matsui: Electron Beam Lithography using Surface Reaction, submitted to *Appl. Phys. Lett.*
- 13) H. F. Winters and J. W. Coburn: The Etching of Silicon with XeF_2 Vapor, *Appl. Phys. Lett.*, 34, (1979) 70.