電子線反応の応用

林 田 敏 明*

(昭和42年6月16日受理)

Chemical Reaction induced by Electron Beam, and its Applications

Toshiaki HAYASHIDA

(Research and Development Center, Sanyo Electric Co.)

(Received June. 16, 1967)

1. はじめに

近年、半導体工業が発展するに伴って、基板上に薄膜の微細なパターンを形成する技術が必要となってきた。薄膜は、通常真空蒸着法によって作られることが多いがその場合、パターンを形成するのに代表的方法としてマスク法とホットエッチ法がある。

マスク法は、モリブデン等の主として金属の箔に、精密なパターンを穿孔したマスクを蒸着基板上に密接しておき、その上から真空蒸着を行ない、蒸気によって穿孔されたマスクを通して、基板上に所望のパターンを形成させる方法である。この方法の長所は、この工程を繰返せば、異種の物質で種々のパターンのものを幾重にも重ねて蒸着できる点にある。一方欠点として、他の方法に比べてパターンの精度が悪い点があけられる。マスクは通常 30μ 程度の金属箔が用いられ、これを後述のホットエッチ法によって、パターンを穿孔するのであるが、そのときのパターンの精度は箔厚の半分程度といわれており、また画きうる最小線巾は、実用上箔厚の5倍とみてよい。すなわち、マスク法の限界は、最小線巾 150μ 、精度 15μ とみてよい。もちろん、これを改善する努力も払われ、極めて薄いマスクが開発されているが、機械的強度と価格の両面において、一般的生産技術として適当ではない。

一方ホットエッチ法は、基板上に先ず蒸着膜を作り、その上に重ねて、写真製版法によって、耐蝕性のホットレジストのパターンを形成した後、適当なエッチ液により、蒸着膜のうち露出した部分を除去して、高精度のパターンを得ようとするものである。この方法によれば、現在 $10\mu \pm 1\mu$ 程度の細線が容易に作られる。この

工程から明らかなように、ホットエッチ法では、一つのパターンを得るのに必ず一回のエッチングを必要とするのでいくつかのパターンを重ねることは、困難であって、材料やエッチ液を適当に組合せて、二三層の重ね合わせは可能となる場合があるが、その場合でも材料や工程に大きな制限がでてくる。

これら二つの方法の長所、すなわち、マスク法の多層蒸着の容易さとホットエッチ法の高精度を共に満足する方法の開発を目標として、電子線反応を応用した蒸着法の研究が進められてきた。これは、基板上に適当な物質を蒸着して、その上から所望のパターンに従って電子線で衝撃すれば、被衝撃部分は変化を起し、これに後処理を施して所望の蒸着膜のパターンを得ようとする方法である。

電子線反応法をホットエッチ法と比較すれば、前者は $150\text{\AA}$ 程度に収束された電子線をもって走査するのに対して、後者は光学系を用いてホットレジスト面上に光像を結び、光化学反応によってホットレジストに感光させて、パターンを得ている。従って、その分解能は前者では $150\text{\AA}$ 以下にできるが、後者では光学理論から明らかなように $2000\text{\AA}$ 以下にするのは殆ど不可能である。この点に着目して、ホットエッチ法において露光する代りに電子線走査による高精度化をねらった通称“電子線露光法”といわれる方法がある。

一方多層蒸着の可能性であるが、最初に形成される蒸着膜パターンは、すでに電子線衝撃による反応生成物であって、電子線衝撃に対して安定である。その上に次の蒸着膜パターンを重ねて作る場合、最初の蒸着膜には殆ど変化は起らない。ただ特に強い電子線によって衝撃して温度上昇を引起し、融解や合金化等の心配はあるがここで用いられる電子線の強度は、温度上昇が問題にな

* 三洋電機株式会社中央研究所 (大阪府枚方市止谷町1丁目18-13)

る値より2桁位小さくて充分である。

2. 電子線反応法¹⁾

電子線反応法とは、基板の表面に蒸着した層に電子線を照射して、その部分に分解、重合等の反応を起させて電子線衝撃部分のみに目的の物質を得ようとするものである。従来から、この種の研究は殆どみられなくて、最近マイクロエレクトロニクスの要請で始められたものが多く、まだ体系的研究はみあたらない。

2.1 分解反応

金属錫の蒸着を行う場合、まず塩化第一錫を基板に蒸着した後、20KeVの電子線で衝撃すれば、その部分に反応が起って灰白色に変化する。この基板を約300°Cに加熱すれば塩化第一錫は再蒸発し、灰白色部分のみが残る。X線分析によれば、これはβ-Snであることが確認された²⁾。

金属インジウムを蒸着する場合³⁾、初期化合物として三塩化インシウムを選んで、金属錫の場合と同様な処理を施したが、極微量のこん跡を残すのみであった。分光分析ではインシウムの存在を確認したが、その量は極めて少なく、厚さは100Å程度と推算される。インシウムの塩化物は、表1の如く3種知られている。

InCl, InCl₂は湿気中で分解するのでInCl₃のみ安定であり、原材料としてもこれに限られる。

InCl₃は電子衝撃によって次の反応を起すと考えられる。

真空中では、反応によって発生する活性のClは蒸発することになるが、一部では周囲の低塩化物(InCl, InCl₂)に反応してこれをより高塩化物に変化させる。この逆行反応は実験の結果ではそれ程顕著ではないが、一方、少々の電子衝撃ではなかなかInが出現しにくいということもまた事実であった。その結果600°C位に加熱しても、殆どInは残らない。

表1によればInCl, InCl₂は水分によって分解する

表1 インシウム塩化物の物性

	分子位	色	比重	融点	沸点	水溶性
In	115	金属色	7.30	156.4	2000	不溶
InCl	150	黄、暗赤	4.18	225	550	分解
InCl ₂	186	白色結晶	3.66	235	560	〃
InCl ₃	221	白色板状	3.46	580	600	可溶

表2 分解法を利用した電子線反応

得られる膜*	材 料	文献
錫	塩化第1錫, テトラメチル錫	2
	テトラブチル錫	
鉛	テトラエチル鉛	4
銀	硝酸銀	3
金	塩化金	3
インジウム	3 塩化インシウム	3
アンチモン	3 塩化アンチモン	3
タンクステン	ヘキサカルホニルタングステン	5, 6
ゲルマニウム	窒化ゲルマニウム	6

(注) *主成分であって、単体とは限らない。

が、その反応は次の通りと考えられる。

そこで電子衝撃後加熱蒸発をやめて、湿気中におけば、InCl, InCl₂からもInを取出すことができる。

これは写真反応に例えれば、現像処理をしなければ殆ど銀の定着は出ないのに、現像によって多量の銀が出るのと同様に、上記の湿気中でやる処理が現像にあたり、InCl₃を除去する加熱蒸発や水洗が定着の処理ということになる。実際この方法によれば約30μのIn膜を得ることができる。

金属膜を得る場合、分解法によることは必須であるがそのとき初期化合物としては、上記の例の如く塩化物を用いることが多いが、その他二三の有機金属化合物を用いる例もある。これらの例を表2に一覧表としてあげた。

2.2 重合法⁷⁾

真空槽内に電子銃と対向して導電性基板をおき、基板上に拡散ポンプ油MS704を蒸着して約750 eVで電子衝撃したところ、高電圧で絶縁性があまりよくなかった。これは恐らく電子エネルギーが高かったので、膜が破壊

図1 重合したMS704膜の厚さと電子エネルギーの関係。

されたためであると考えられたので、以後は50~300eVの範囲で研究した。この範囲では、膜の成長速度は電子エネルギーの函数となる(図1図)からわかるように、120eVに極大があり、その成長速度は約100Å/minである。

次にチメルポリシロキサン⁵⁾の重合もまた試みられた。これは次の分子式をもっている。

式中nは0~16まで試みられた。とくにn=0, 1については、常温での水蒸気圧は30および2 torrでかなり高いが、MS 704に比べて、電子線衝撃によってより容易に相互結合が起る。

3. 微細パターンの書込み

電子線反応の一つの特長は、電子線の収束が径100Åまで可能であることを応用して、極めて分解能がよいパターンを記録できることである。以下その目的を達するために注意すべき点を二三考察してみよう。

3.1 蒸着中衝撃を蒸着後衝撃

実際膜を作るのに二つの方法がある。一つは、電子線衝撃を受ける化合物がすでに薄膜として基板上についている場合(蒸着後衝撃)この時には、電子線はかなりの厚さの化合物の膜を透過しなくてはならないから、加速電圧は少なくとも数KVは必要である。もう一つの方法は化合物を基板に蒸着しながら電子線衝撃する方法(蒸着中衝撃)で。この場合は基板に到達する化合物が直ちに衝撃をうけて反応を起すので、衝撃すべき化合物は常に衝撃面の表面のみにあることになり、電子線の透過力は弱くてもよく、50~1000eV程度のエネルギーで充分である。

またとくに分解反応を用いるとき、分解の結果生ずる不要生成物は膜表面から離脱するだけでよいから、前の方法に比べて分解の効率はよい。しかし一方基板の表面近くの空間で、電子と化合物分子が衝突を起し、電子散乱の結果基板の衝撃点のホケがでる可能性があるが、化合物の蒸着速度を小さくして、実効的な水蒸気圧を 10^{-5} torr位にすれば、衝突の確率は殆どなくなる。

3.2 電子エネルギー

とくに細い線を記録する場合、電子のエネルギーもまた重要な要素となる。細い線を引くには先ず細い電子線を得なければならない。電子線の収束可能な線径は、そのエネルギーが大きくなる程小さくなる。ここで問題にしているような1μ程度の細線書込みのためには少く

とも線径が0.5μ以下にする必要があり、そのためには実際上5KeV以上のエネルギーが望ましい。

一方他の一面から考えると、基板表面からの反射電子、二次電子、基板内部の転移によって生ずる放射線もまた化合物膜と反応を起すに充分のエネルギーを有している。これらの電子や放射線の発生する部分の拡がりは大体入射電子の飛程程度の半径の球内にあるとみてよい。しかしそのエネルギーの流れから考えると実効的には直径が飛程と同程度の球内にあるとしてよい。5KeVの電子の飛程は0.08mg/cm²で、比重2程度のものでは0.4μ位と考えられる。すなわち極細線の中は大体電子線径と飛程の和とみなしてよい。飛程は電子のエネルギーが大きくなる程大きくなるので、中間的値において最も細い線がひけるが、そのエネルギーは大体10KeV近傍の値をとり、そのときの線巾は0.4μ位とみられている。すなわちこの値が、電子線反応の可能な最小線巾と考えてよい。

4. 応用¹⁾

電子線反応では、前節で述べた如くかなり細かいパターンが書込める。また蒸着可能な物質も研究の進展と共に増加しているが、初期化合物と電子衝撃条件の組合わせを適当に組合わせ、また後処理条件を検討しなければ、なかなか所望の特性の膜を得ることは困難で、現状ではまだ真空蒸着法程広くは適用できない。以下現在成功している例について二三述べよう。

4.1 導電体薄膜

表1にあるように、今のところいくつかの金属について成功している。その他にも数例試みられているが、充分実用に耐えるまでにはいたっていない。

抵抗薄膜としては、ヘキサカルホニルタンクステン^{5),6)}や窒化ゲルマニウム分解が試みられ、ヘキサカルホニルタンクステンからは、30Ω~530 KΩ/sqの面積抵抗をもった膜が作られるが、膜には完全なタンクステンのみならず、酸化タンクステンや炭化タンクステンも含まれていて、抵抗の温度係数は負となる。窒化ゲルマニウム⁶⁾から作られる膜は、1~10 MΩ/sqの面積抵抗をもったものになる。

4.2 絶縁体薄膜

珪酸エチルのような化合物を基板に噴射しながら電子線衝撃を行い、分解によって酸化シリコンを作る方法⁹⁾もあるが、絶縁膜は有機物の重合によって作ることが多い。

有機物の重合膜については、種々の材料を使って、いろいろの特性をもったものが作られており、目的も単なる絶縁膜として用いるものと、コンデンサ用誘電体とし

て用いるものがある。

絶縁性のよい膜を作ろうとすれば、電子線の加速電圧は 500V を越えない方がよいが、これでは電子の透過力が弱いので、基板にモノマーを蒸着しながら電子衝撃して次々と重合していく方法がとられている。もし電子の加速電圧が大きくなると、重合はかりてなく、炭素原子が遊離するようになるので、絶縁性が悪くなり、誘電体としての特性も落ちてくる。また電子衝撃によって発生した遊離基が、衝撃終了後も長時間に残って、これが空気中の水分や湿った酸素と反応して、誘電体としての特性が経時変化することも知られている⁷⁾

通常真空蒸着法で作られた絶縁薄膜は往々にしてピンホールの発生が問題となっているが、電子線反応を用いて重合した膜には殆どピンホールができない。たとえば、拡散ポンプ油 DC704 を用いると 50Å 厚位の均一な膜が、殆どピンホールなしに作られる。

4.3 エッチングマスク

電子線反応によって得られる重合膜は、エッチングマスクとしても使える。通常光で感光させるホトレジストは蒸着はできないが、電子線に対して高い感度を持ち、厚さが 2000Å 位の KPR では 10^{-5} クーロン/cm²⁽⁹⁾ の照射量で充分で、あまり照射量を多くするとエッチング後のレジストの除去が困難となる。この場合、絶縁膜と異って電子の加速電圧も 20KV 位のものが使えるので、0.1μ 以下の細い電子線が使える。この方法で露光したレジストをエッチングマスクとして、各種金属の 1μ 巾の細線パターンが作られている。これは、通常の光蝕法では殆ど不可能な高精度であって、とくに各種トランジスタの最高動作周波数は素子の寸法に反比例することを考えると、今後に大きな期待がもたれる技術と考えられる(これが通称電子露光法といわれるものである)

図 2 帰還制御方式による MOS トランジスタのゲート電極の作り方

電子露光法にはもう一つの利点がある。MOS トランジスタの性能を向上させるためには、ゲート電極がソースやドレン部分に重ならないようにすることが必要であるが、図 2 のような方法¹⁰⁾で、ホトレジストを露光するビームがソースやドレンの方に片寄ると、もとに引もどすようなフィードバックをかけて正確な位置にアルミのゲート電極を作ることができる。その他マスクの位置合わせも、走査型電子顕微鏡として働かせて位置を確認した後露光を行えば、その相対位置の精度は 0.2μ にずてあけることができる。

4.4 拡散マスク¹¹⁾

半導体材料に不純物を拡散する場合の SiO₂ マスクを電子線反応で直接作ることも考えられる。トリフェニルシラノールをゲルマニウム表面に 4000Å 位蒸着し、5KV の電子線で重合させた後、酸素雰囲気中で 500°C に加熱すると、重合していないシラノールは蒸発するが、重合した部分は蒸発せず、基板上で酸化されて 800Å 位の酸化シリコン膜になる。この膜はアンチモンの拡散に対してマスク作用をもっている。従来は熱酸化で作ったシリコン酸化膜をホトエッチングで加工するのが普通であったが、上の方法によれば、任意のパターンをシリコン以外の物質の上にも直接作ることができる。

5.5 その他の応用

蒸着されたエポキシ (EPON 828) を加速電圧 200V、電流密度 0.6mA/cm² の電子線で 15 秒照射重合させるとその部分は吸着エネルギーが大きくなるので、その全面にカドミウム、鉛、錫、銀等を蒸着すると、衝撃部分のみに蒸着膜が成長する¹²⁾(これを選択蒸着法という)

以上いくつかの応用例を述べてきたが、この技術は主として電子工業の分野において発展してきたものであるから、その応用とまたその分野に限られているのも止むを得ない。しかしながら、その他の分野への応用も考えられる。たとえば、現在高密度情報記録法としてマイクロフィルムが重用されているが、その情報密度は常用の紙の 10³ 倍位である。しかるに電子線反応を用いれば、少くとも 10⁶ 倍の密度が得られるので、その方面の応用も開発が期待されている。

5. むすび

これまで電子線衝撃によって起る反応と、微細パターンの記録法およびその応用について述べてみた。しかしこの技術の基礎は広大で、物理、化学の殆どの分野と関連している。また一方その応用も、単に電子工学の範囲のみならず、広く理工学のあらゆる分野が考えられる。ここに関連分野の諸賢の興味の糸口となれば幸と見え、拙文を敢えて提する次第である。

終りにあたり、本文執筆にあたり数々の援助を賜った当研究所谷井靖夫氏はじめビームグループの諸氏に厚く御礼申上げる次第である。

〔文 献〕

- (1) 谷井靖夫：電子材料 5 (1966, 9) 69
- (2) R. W. Christy : J. Appl. Phys. **33** (1962) 1884.
- (3) 林田, 谷井, 中田, 福田：荷電ビーム研究会資料 40A-106 (1966) .
- (4) A. G. Baker and W. C. Morris : Rev. Sci. Instrum. **32**(1961) 458.
- (5) O. G. Fritz Jr. : J. Appl. Phys. **35** (1964) 2272.
- (6) J. M. Hlavin and R. A. Fotland : 1st Internat. Conf. on Electron and Ion Beam Sci. and Tech (1965) 231.
- (7) G. W. Hill : Microelectronics and Reliability, **4** (1965) 109.
- (8) 中村, 柳田：第13回応物学会, 第21回日本物理学会合同講演会予稿集 (1966) 99.
- (9) R. F. M. Thornley and T. Sun : J. Electrochem. Soc. **112** (1965) 1151.
- (10) O. C. Wells, T. E. Everhart and R. K. Matta : IEEE Trans. Electron Device ED-12 (1965) 556.
- (11) T. P. Woodman : Brit. J. Appl. Phys. **16** (1965) 359.
- (12) H. L. Caswell and Y. Budo : Solid State Electronics **8** (1965) 479.

図 書 紹 介

L. Ward, J. P. Bunn 共著

Introduction to the theory and practice of High Vacuum Technology

Butterworths 社, 216頁, 1967年, 約 2700円

最近の研究成果まで引用してあるが、主に学生を対象として書かれた教科書であって、図も詳細なものよりも原理を説明する目的で単純化されたものが多い。また基礎的な計算を行なうのに必要な式については、演習の意味もあってか、実際に数値を入れて計算をしてみせており、初心者にはかなり親切である。

内容的には、気体運動論の説明から入って、気体の流れ、真空の作成、圧力の測定、真空システムの構成、設計、操作、真空の応用と、一応正統的な形式を保っており、お国ぶりを示しているように思える。

しかし、全体を通してみると、油回転ポンプの記事が多い割に蒸気噴射ポンプの頁は少なく、昨今実験室で多く使われているスパッタイオンポンプについてはお座なりの感が深い。真空計についてもラファティ真空計やマグネトロン真空計まで図入りで説明しているのに、B-A形真空計は図も原理的な模形図で、実際上の注意も少ない。ヘリウムリークデテクタの説明も1頁足らずといった具合である。

専門家の座右におく本ではないし、教科書としても今日のわが国ではもっとすぐれた本を邦文書籍で探そうとができると思われる。

(中山勝矢)