アモルファス三酸化モリブデン薄膜の イオンレジスト効果*

池津 勇一**・越田 信義**

(昭和60年9月3日受理)

Properties of Amorphous MoO_3 Film as an Ion Resist

Yuichi IKETSU and Nobuyoshi KOSHIDA

(Department of Electronic Engineering, Faculty of Technology,
Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184, Japan)

(Received September 3, 1985)

Ion-beam modification of thin amorphous films of molybdenum trioxide ($\alpha\text{-MoO}_3$) was studied using thermionic sodium ions with an accelerating voltage of 4–12 kV. The films become abruptly insoluble in alkaline solutions at ion doses beyond a threshold value D_{th} . The $\alpha\text{-MoO}_3$ film is potentially useful as a negative-type inorganic ion resist with extremely high contrast. From the analysis of the voltage dependence of D_{th} , it is suggested that the resistive property is a result of the insulator-metal transition of sodium molybdenum bronze (Na_xMoO_3) produced by ion implantation. This hypothesis is also supported by a significant decrease in the sheet resistance of the film with increasing ion dose.

1. まえがき

半導体微細加工プロセスにおいて、リソグラフィーは最も重要な技術の一つである。現在はホトリソグラフィーが最も多く使われているが、波動性の強い光では、実現できるパターンの解像度が用いる光の波長に制限されてしまうという問題がある。そこでVLSIなどの集積度の増大に対応するため、X線や粒子性の強い電子ビームまたはイオンビームによる露光法が開発されてきている。また、これにともなって、高感度、高解像度のレジスト材料の開発も必要となっている。

本研究でとりあげるイオンビームは、電子ビームと比較して固体中での散乱が少ないため、優れた解像度が期待できる。また、電界および磁界によりビームの集束、偏向、走査などの制御が比較的容易にでき、レジスト上に直接パターンを描画できる可能性もある¹⁾。一方、レジスト材料としては現在、有機レジストが一般に用いられているが、解像度の点では巨大分子構造をもたない無

機レジストが本質的に有利と思われる。

われわれは先に、アモルファス三酸化タングステン ($\alpha\text{-WO}_3$) 薄膜が非常にコントラストの高いネガ形のイオンレジスト効果を示すことを報告した²⁾。イオン照射後の光学的特性などから判断して、レジスト効果の原因はイオン注入によるタングステンブロンズの生成にあるという可能性が高い³⁾。したがって、この効果はブロンズを作る他の遷移金属酸化物共通の特性と思われる。そこでここでは、アモルファス三酸化モリブデン ($\alpha\text{-MoO}_3$) 薄膜をとりあげ、イオンビーム露光特性を測定した。その結果、 $\alpha\text{-WO}_3$ 薄膜と同様のレジスト効果が認められた。また、レジスト感度特性および電気的特性などから、レジスト効果発現の機構について先の予測を支持する若干の知見が得られたので、それらの結果を報告する。

2. 実験

MoO_3 薄膜は純度99.99%の MoO_3 粉末をWボートにのせ、抵抗加熱蒸着により透明電極 (In_2O_3) をコートしたガラス基板上に形成する。蒸着時の真空度は 10^{-4}

* 昭和60年4月1日 第32回応用物理学関係連合講演会で発表

** 東京農工大学工学部電子工学科 (東京都小金井市中町2-24-16)

Fig. 1 Contrast curves of a-MoO₃ film exposed to different doses of sodium ions. Threshold dose D_{th} is defined as an ion dose which results in 50% thickness remaining.

Pa 程度，基板温度は100°Cである．膜厚は150～660 nmとした．作成した MoO₃ 薄膜は X 線回折によりアモルファス状態であることが確認されている．照射するイオンは Na⁺ ビームで，線径 0.08 mm の白金メッシュとケイ酸ナトリウム (Na₂O・2SiO₂) からなる直熱型の熱イオンエミッターから放出される．このイオン源は使用前に 10⁻⁴ Pa 程度の真空中で充分エージングする．放出されたイオンは二段階で加速・集束され，偏向・走査系を経てターゲットに達する．最終的なビーム径は 1 mm 以下，電流密度は 1～5 μA/cm² である．二次元的な偏向・走査により，同一ターゲット上の数カ所にイオンを照射した．

a-MoO₃ 薄膜への Na⁺ の照射は 10⁻⁴ Pa 以下の真空中で加速電圧 4～12 kV でおこなう．まず，a-MoO₃ 薄膜のイオンビームによるレジスト効果を調べるため，イオン照射後の a-MoO₃ 薄膜を 0.01～0.04 N の NaOH 水溶液で化学エッチングし，イオンドーズによるエッチング特性の変化を測定した．蒸着したままの a-MoO₃ 薄膜のエッチング速度は 100～200 nm/min であった．また，イオン照射部の a-MoO₃ 薄膜の室温での表面シート抵抗を四端子法により測定し，イオンドーズによる変化も調べた．そのさい，電極には Au の蒸着膜を用いた．

3. 結果と検討

3.1 露光特性

Fig. 1 は Na⁺ ビーム照射後の膜厚 660 nm の a-MoO₃ 薄膜の NaOH 溶液によるエッチング特性をイオンドーズに対して示したもので，縦軸の原点は a-MoO₃ 薄膜が NaOH 溶液に完全に溶解したこと，1.0 は現像前の膜厚のまま溶けずに残ったことを意味する．この特性から a-MoO₃ 薄膜はイオンドーズがある臨界値を越えた所で急に NaOH 溶液に不溶性となり，ネガ形のレジスト効果を示すことがわかる．図中に示した θ からコントラスト γ ($=\tan \theta$) を求めると 8～10 となり，従来のネガ形有機イオンレジスト ($\gamma \approx 1 \sim 2$)⁴⁾ と比べると，著しく高い値を示した．図の縦軸すなわち規格化膜厚が 0.5 となる時のイオンドーズを D_{th} とすると，これは a-MoO₃ 薄膜のレジストとしての感度の目安となる．この D_{th} はイオン加速電圧 V の上昇とともに若干増加する．膜厚 660 nm および 200 nm の a-MoO₃ 薄膜の D_{th} の V 依存性を Fig. 2 に示す．本実験で用いた加速電圧でのイオンによる改質は表面層に限定されたものであることから，本来， D_{th} 特性は膜厚に依存しないはずである．しかし，実際には膜厚が増すとアンダーエッチングの影響が現われやすくなり，見かけ上 D_{th} が大きくなるという結果となっている．この傾向は a-WO₃ においてもみられた²⁾．

Fig. 2 Threshold dose D_{th} as a function of accelerating voltage of ions. The voltage dependence of the dose, $D_{0.16}$, required to obtain a sodium composition at the surface of 0.16 is also shown by the dashed curve.

ところで、 α - MoO_3 薄膜に入射した Na は原子核や価電子との相互作用によりしだいにそのエネルギーを失い、 α - MoO_3 薄膜中にある分布をもって停止する。この時、基板がアモルファスであるので、薄膜表面から Na が停止した位置までの距離を入射方向へ投影した長さ（投影飛程）の分布は正規分布で近似できる。イオンの平均投影飛程 R_p および標準偏差 ΔR_p の一般的な定式化は Lindhard ら⁵⁾によって報告されている。Dearnaley ら⁶⁾はこの LSS 理論に基づき、イオン加速電圧に対する R_p 、 ΔR_p の数値データをイオン種とターゲットのいろいろな組み合わせに適用可能な形で与えている。われわれはこの数値データをもとに、 Na^+ を MoO_3 に照射した場合の R_p および ΔR_p の V 依存性を求めた。その結果が Fig. 3 である。 V が増加すると R_p も増加するので、ドースが一定なら α - MoO_3 薄膜表面の Na の濃度は減少する。 NaOH 溶液に対する溶解性の変化が α - MoO_3 薄膜表面での Na 濃度の増加にともなう改質の結果と考えるならば、これを達成するためには V の増加とともにより多くの Na ドースが必要となり、Fig. 2 の傾向が説明できる。レジスト効果の原因が単なるエネルギーデポジションによる構造変化とすると、Fig. 3 における R_p の V 依存性（実験の電圧範囲では $R_p \propto V^n$ で $n < 1$ ）からみて、 D_{th} は V の上昇に対して減少傾向を示すはずである。

3.2 電気的特性

Fig. 4 は膜厚 150 nm の α - MoO_3 薄膜に加速電圧 12

Fig. 3 Projected range R_p and its straggling ΔR_p for sodium ions in MoO_3 versus accelerating voltage.

Fig. 4 Sheet resistance R_s of α - MoO_3 film as a function of ion dose. The threshold dose is also shown by the arrow.

kV で Na^+ ビームを照射した時の室温における表面シート抵抗 R_s をイオンドースに対してプロットしたものである。 R_s は D_{th} 付近ではほぼ 4 桁にわたって急激な減少を示している。イオンの投影飛程が膜厚の 5~6 % でしか

Fig. 5 (a) Concentration profile for implanted ions in a-MoO₃ film. (b) The dose dependence of stoichiometric parameter x of sodium molybdenum bronze at the surface.

ないことを考慮すると、イオン照射部分の比抵抗はイオン照射前 $(1.6 \times 10^8 [\Omega/\square] \times 1.5 \times 10^{-5} [\text{cm}]) = 2.4 \times 10^3 [\Omega\text{cm}]$ に比べて 6 桁程度変化しているとみられる。

3.3 レジスト効果の機構

a-MoO₃ 薄膜に Na⁺ ビームを照射することにより上記のような化学的、電気的性質が変化する機構として、ナトリウムモリブデンブロンズ Na_xMoO₃ の形成が考えられる。一般に、遷移金属酸化物である MoO₃, WO₃, ReO₃, TiO₂, V₂O₅ などは外部からイオン M を導入することによってブロンズと呼ばれる物質群を形成する。その反応式は MoO₃ の場合次のようになる。

但し M の種類はプロトン、アルカリ金属、アルカリ土類金属、In, Sn, Ag などである。このとき M は電気的にはドナーとして働き、光学的にはカラーセンター形成の原因となる。このようなブロンズには以下の様な特徴がある⁷⁾。

- ① アルカリ、酸に侵されにくく、化学的に安定。
- ② M の種類により特有な色を呈し、金属光沢をとも

なう。

- ③ x がある値になると絶縁体から金属へ転移をおこす。

a-MoO₃ 薄膜が Na⁺ ビーム照射により、NaOH 水溶液に対する溶解度の変化を示すのは上記①の特徴を裏付けるものである。またイオンドースが増加するにつれ、ペイルブルーから金属光沢をもつダークブルーへ変化すること、シート抵抗 R_s が D_{th} 付近で急減することも、②、③の性質と矛盾しない。

ここでは③の性質との関連を定量的に調べるため、イオンドースと表面における x 値との関係を計算してみた。前述のように、a-MoO₃ 薄膜に入射した Na の濃度分布は正規分布で近似でき、Fig. 5(a) の様なプロファイルが考えられる。図中斜線で示した部分は実際には a-MoO₃ 薄膜の表面層に堆積するものと考えて a-MoO₃ 薄膜表面での Na の濃度を計算し、MoO₃ との組成比 x を求めた。その結果を Fig. 5(b) に示す。図から、加速電圧 $V=12 \text{ kV}$ のとき、例えば膜厚 660 nm の D_{th} に対応するドースでは $x=0.15$ となり、Na_xMoO₃ が金属的

挙動を示すとされる x 値(0.16)⁸⁾とほぼ一致する。また逆に $x=0.16$ に必要なドース $D_{0.16}$ を V に対して求めると、Fig. 2に点線で示すように実験データと同様な挙動を示すことがわかった。

以上のことから、 $a\text{-MoO}_3$ 薄膜の Na^+ ビームによるレジスト効果は、イオン注入により生成されたモリブデンブロンズ Na_xMoO_3 がしきい値ドースで絶縁体—金属転移を起こすことに伴う化学ポテンシャルの変化の結果として説明できる。しかし、この他にもイオン衝撃による薄膜表面の結晶化や組成変化などの影響も考えられるので、この機構を裏付けるためには光学吸収スペクトル、電子線回折、表面組成分析などの幅広い測定が必要である。

MoO_3 は $10^{-6}\sim 10^{-5}$ Torrにおける蒸発温度が $489\sim 526^\circ\text{C}$ と WO_3 のそれ($865\sim 989^\circ\text{C}$)に比べて非常に低く⁹⁾、容易に膜の形成ができる。また、蒸着したままの薄膜のアルカリに対する溶解性も高く、プロセス上は WO_3 より有利である。さらに、バンドギャップが 4.5 eV ¹⁰⁾で、 WO_3 の 2.6 eV ¹¹⁾よりも大きく、蒸着膜のシート抵抗が高いので、本実験でも示されたように、イオン照射による電気的特性の変化を検出するのに都合がよい。 MoO_3 の使用によって電気的特性の面からもブロンズの生成が裏付けられたといえる。ブロンズが金属に転移する x 値は Na_xWO_3 についてはほぼ特定($x=0.2\sim 0.3$)¹²⁾されている。 Na_xMoO_3 についての正確な値はまだ不明であるが、前述したように $x=0.16$ ですでに金属的挙動を示すことがわかっている。イオンの飛程は $a\text{-MoO}_3$ の方が大きいにもかかわらずレジスト感度が $a\text{-WO}_3$ よりもやや高い¹³⁾のは、 x のしきい値の差が強く影響しているためと思われる。

無機アモルファス薄膜のレジスト効果はイオン照射によるドーピング効果または構造変化に基づいている。このことは分子鎖の切断・架橋という高加速電圧領域における電子的励起を基本としたポリマーレジストの機構と対照をなす。分子間相互作用が強く、励起状態の様々な緩和過程が存在するポリマーにおいては、イオンドースの増大に対してエッチング特性の変化が急激には起こりにくい。このため、 γ 値が小さく、解像度が大きな制約をうける。これに対して無機レジストでは、上述のような一種の相転移ともいふべき現象がレジスト効果の基本となっている。したがって、 D_{th} 付近でのドースのわずかな変化に対してエッチング特性が鋭く変化し、 γ 値はきわめて大きくなる。このような強い非直線性は高解像度リソグラフィを実現するのに非常に有利である。また、膜厚を任意に設定できることや膨潤の問題がないこ

とも無機レジストの利点といえよう。

4. むすび

$a\text{-MoO}_3$ 薄膜は比較的低エネルギーのイオン照射により、 $a\text{-WO}_3$ 薄膜と同様、高コントラストのネガ形レジスト効果を示すことがわかった。イオン照射後の化学的、電気的性質の変化は Na_xMoO_3 の生成に基づくものと考えられる。特にシート抵抗の著しい減少は、 $a\text{-MoO}_3$ 薄膜が単に無機レジストとして機能するだけでなく、メタライゼーションへの応用の可能性ももっていることを示す。今後はレジストとしての特性を実用的な観点から検討するため、より高い加速電圧による解像度の評価、イオンビームミキシングによる感度の向上、ドライエッチングへの適用なども試みていく。また、イオン種に実用的なプロトンなどを用いて実験を行う。さらに、 WO_3 、 MoO_3 と同様にブロンズを生成すると思われる ReO_3 、 TiO_2 、 V_2O_5 なども含め、系統的な実験および改質効果の機構の検討を行う予定である。

終りに、ご援助いただいた本学、木内雄二教授、ならびに日頃ご指導いただく東北大学名誉教授吉田重知先生に深く感謝申し上げます。

〔文 献〕

- 1) D. B. Rensch, J. Y. Chen, W. M. Clark, Jr. and M. D. Courtney: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **3** (1985) 286.
- 2) 越田信義・富田 修: 真空, **27** (1984) 596.
- 3) N. Koshida and O. Tomita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **24** (1985) 92.
- 4) T. M. Hall, A. Wagner and L. F. Thompson: *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 3997.
- 5) J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott: *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.* **33** (1963) 14.
- 6) G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson and J. Stephen: *Ion Implantation* (North-Holland, Amsterdam, 1973) 766.
- 7) 可知祐次, 小菅皓二: 「非化学量論的金属化合物」(丸善, 1975) 59.
- 8) A. Wold, W. Kunnmann, R. J. Arnott and A. Ferretti: *Inorg. Chem.* **3** (1964) 545.
- 9) 「薄膜ハンドブック」学振薄膜第131委員会編(オーム社, 1983) 917.
- 10) S. K. Deb and J. A. Chopoorian: *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 4818.
- 11) G. Hoppmann and E. Salje: *Phys. Status solidi (a)* **37** (1976) K187.
- 12) P. A. Lightsey, D. A. Lilienfeld and D. F. Holcomb: *Phys. Rev. B* **14** (1976) 4730.
- 13) N. Koshida, O. Tomita and Y. Iketsu: *Ext. Abstracts of the 17th Conf. on Solid State Devices and Materials, Tokyo, 1985*, pp. 369-372.