

電子線励起表面反応による3次元ナノ構造形成

松井 真二・馬場 雅和・落合 幸徳・藤田 淳一

日本電気(株)基礎研究所 ㊟305 つくば市御幸が丘 34

(1995年6月29日受理)

Three-Dimensional Nanostructure Fabrication by
Electron Beam Induced Surface ReactionsShinji MATSUI, Masakazu BABA, Yukinori OCHIAI
and Jun-ichi FUJITAFundamental Research Laboratories, NEC Corporation
34 Miyukigaoka, Tsukuba, Ibaraki 305

(Received June 29, 1995)

電子線照射によって誘起された基板表面原子と吸着分子との反応を利用した電子ビームデポジションによる3次元ナノ構造形成について述べる。まず、電子ビームデポジションの基礎特性として、 WF_6 ガスソースを用いたWのデポジションの基板温度依存性、オージェ分析および透過電子顕微鏡その場観察結果について述べる。これらの実験結果から、デポジション薄膜の基礎特性が明らかになった。また、集束電子線、STMを用いた3次元ナノ構造形成の実例を示す。さらに、これまで電子の粒子性を用いた3次元ナノ構造について研究を行ってきたが、今後の展開として、物質波の利用、つまり、電子線描画技術によって作製されたComputer Generated Hologramを用いた電子・原子の物質波による3次元立体構造形成の可能性について言及する。

1. はじめに

電子ビーム励起表面反応は(1)基板表面に吸着させた分子を解離し、基板上に所望の材料を析出させる電子ビームデポジション¹⁾、(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り基板表面エッチングを行う電子ビームエッチング²⁾、(3)ドーピング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、を可能にする多機能プロセスである³⁾。現在、電子ビーム描画装置のビーム径は数nmレベルに達しているため、電子ビーム励起表面反応プロセスの解像度はナノメートルレベルである。ここでは、電子ビームデポジションを用いた3次元ナノ構造形成について述べる。

2. 電子ビームデポジションの基礎特性

2.1 基板温度依存性

図1は到達真真空度が 2×10^{-8} Torrである高真空装置を用いて、 WF_6 ソースガスを0.5 μ m厚SiO₂ 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℃から160℃まで変化させた。約50℃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℃では25℃に比べて約4000倍もの膜厚である。これは、基板表面への WF_6 分子の吸着率の増大に起因している。ただし、低温成長での膜質はポーラスである。

基板温度が-110℃および25℃におけるデポジション膜および基板温度160℃でエッチングされた表面のオージェ分析を行った。これらのオージェ分析結果から組成(atomic%)を計算すると、-110℃で形成されたデポジション膜では66%W, 2%F, 10%C, 31%O, 25℃で形成されたデポジション膜では66%W, 1%F, 19%C, 14%O, 160℃でエッチングされた基板表面に対しては、66%W,

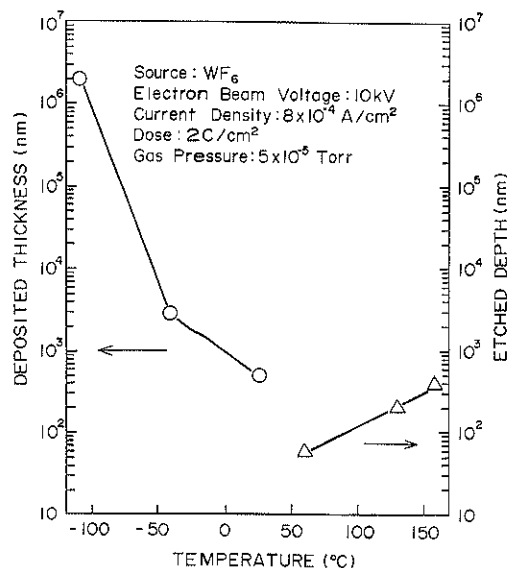


図1 電子ビーム励起表面反応の基板温度依存性

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ゲステンシリサイド(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⁴⁾。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秒間試料室へ導入し、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, 350eVのWのピークが観測された。このWピークはWF₆吸着層において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2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。電子ビームは、加速電圧10kV、ビーム電流1μA

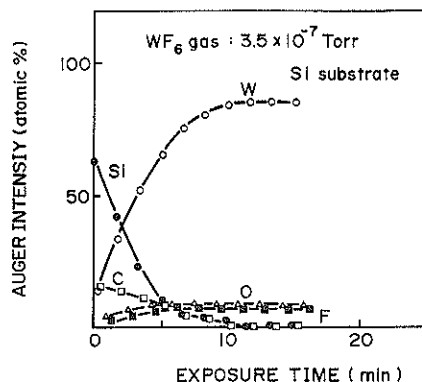


図2 Wデポジションのin situ オージェ分析

でポイント照射を行った(各元素のオージェピークはW: 169, 179eV, F: 647eV, Si: 92eV)。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30μm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10minでWのオージェ強度は飽和している。これは堆積膜がWオージェ電子の脱出深さ(~1nm)以上の膜厚になったことを意味しており、堆積速度は~0.1nm/minであることがわかる。

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⁵⁾。ここでは、Si微粒子(粒径約100nm)上へのWF₆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: 120kV)に、ソースチャンバーを付加し、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、ターボ分子ポンプで排気されており、ベース真空は 1×10^{-7} 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、1nm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、 1×10^{-7} Torrまで排気する。その後、WF₆ソースを約0.1Torr導入し、ただちに排気し、Si微粒子上にWF₆の吸着層を形成した。図3(a)~(d)にWF₆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クラスターのTEM像の照射時間依存性を示す(電流密度: $100 \text{A}/\text{cm}^2$)。図3(a)は電子ビーム照射前、図3(b), (c), (d)は3分、15分、30分照射後

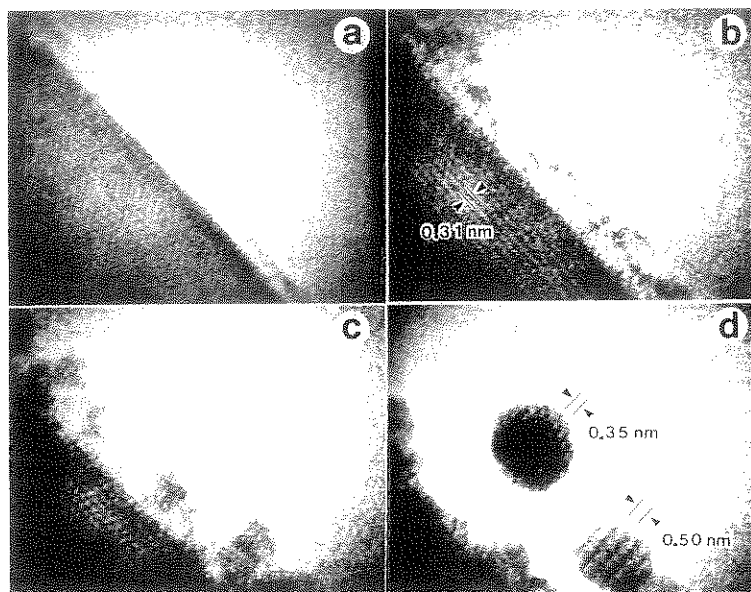


図3 Si微粒子上の WF_6 吸着層から形成されたWクラスターのin situ TEM観察
電子線照射時間 (a) 0, (b) 3, (c) 15, (d) 30分

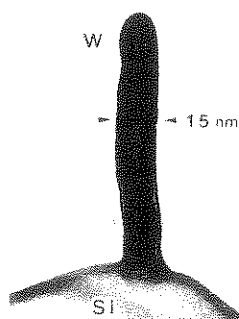
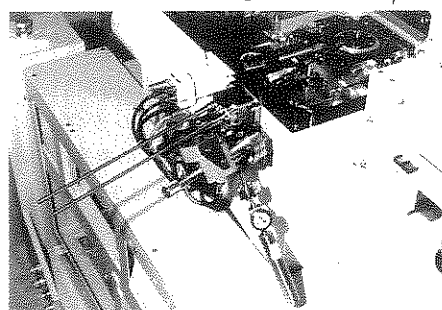
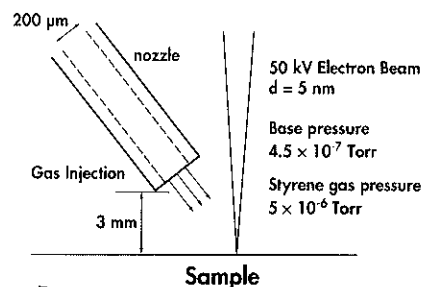


図4 15nm径Wロッドパターン

のTEM像である。電子線照射により、 WF_6 がWと F_2 に解離し、W原子が融合しながら30分照射後には図3(d)に見られるように、Si微粒子上に粒径2~3nmのWクラスターが形成されている。これらのクラスターは、電子線回折、およ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 β -Wであることを確認した。形成されたWクラスターは、TEM観察中、徐々に融合し、成長する。図4にビーム径を3nmに絞った電子ビームを用いて、 WF_6 ガスを 1×10^{-6} Torr供給しながら、マニュアルで電子ビームをSi微粒子表面からゆっくりと走査(1nm/s)することにより、15nm径のWロッドを形成できた。この15nm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。



Gas injection system for electron beam induced surface reaction

図5 50kV電子ビーム描画ノズルビームシステム

2.4 抵抗測定

図5に抵抗測定に用いた電子ビーム装置の基板上へのガス供給システムを示す。 $\text{Zr}/\text{O}/\text{W}$ 熱電界放射型電子銃を用いて、加速電圧50kV、ビーム電流100pAで5nmの

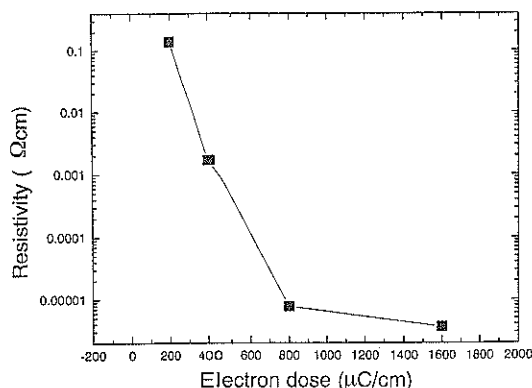


図6 Cu有機金属ガスソースを用いて電子ビームデポジションにより形成されたラインパターンに対する抵抗率のドーズ量依存性

ビーム径が得られている⁶⁾。ソースガスにはノズル内径は200μmであり、ノズル先端と基板との距離は3mm離れている。銅の有機金属ガスであるHFA銅ビニルトリメチルシラン付加体((C₃H₆F₆O₂)Cu(CH₃)₃SiCH=CH₂)を用いた。この物質は常温で液体であり、室温で0.4Torrの蒸気圧があり、そのまま真空チャンバー中に導入することができる。このシステムを用いて、4端子法による電気測定を行い、抵抗のドーズ量依存性を測定した⁷⁾。長さ64μmのラインパターンを電極近傍に電子ビームデポジションで形成した。その後、電気測定用にこの堆積ラインと金電極を長さ14μmの電子ビーム励起堆積ラインで結んだ。図6は堆積したラインの幅、高さならびに測定した抵抗値を示したものである。抵抗率は、断面形状が矩形として計算した。ドーズ量が大きくなるにつれて抵抗値は下がり、ドーズ量1600μC/cmで堆積したラインの抵抗率は3.6μΩcmであることがわかる。銅の抵抗率は1.67μΩcmであるので、この値は約2倍程度である。ソースガス自体にかなりのカーボンが含まれており、オージェ測定の結果、堆積ラインの組成はCu12%, C85%, O3%であった。Cuの含有率は少ないものの、抵抗率が低いため、デバイスの配線修正などへの適用が期待される。

3. 集束電子線による3次元ナノ構造形成

3.1 パターン側壁ラフネス測定用探針作製

ナノパターン評価には、高分解能SEMが主に用いられるが、AFM/STMが3次元パターン形状評価方法として汎用されてきている。それらの針先端径はサブミクロンオーダーと大きい。電子ビームデポジションにより針先端にナノサイズの針を形成すると、ナノパターン評価が可能になる。ここでは測定例として、STM側壁ラフ

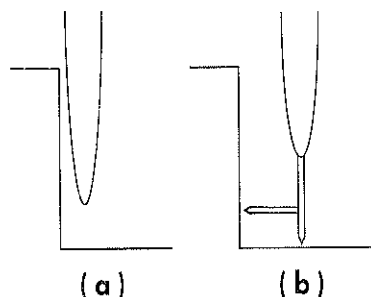


図7 側壁ラフネス測定図

ネスの評価について述べる。側壁ラフネスの評価は素子の微細化と共に重要になりつつある。電子ビームデポジションにより形成された避雷針形状のSTM針を用いることにより、直接パターンの側壁ラフネスの評価が可能となった⁸⁾。図7(a),(b)は通常のSTM針と避雷針型STM針を用いた場合の側壁ラフネス測定の比較を行っている。比較してわかるように、通常のSTM針では側壁ラフネスを測定することは困難であり、避雷針型STM針により初めて測定が可能になることがわかる。図8はSEMの中に通常の電解エッチングされたタングステンSTM針を置き、そのSTM針の先端に加速電圧25kVの電子ビーム照射することにより、カーボンコンタミネーションにより形成された避雷針型STMを示している。堆積速度は1μm/hであった。図9(a),(b)は電子ビーム描画したSAL601-ER7ネガレジストパターンの側面とそれをマスクとして用いて加速電圧300V、Cl₂ガス圧1.5×10⁻⁴でエッチングしたGaAsパターンの側壁ラフネスの測定結果を示している。レジストとGaAsエッチングパターンの側壁ラフネスの測定結果(rms)はそれぞれ3.49, 3.05nmであった。

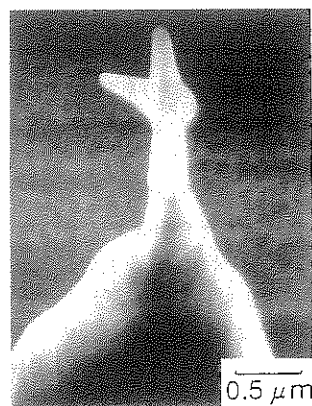
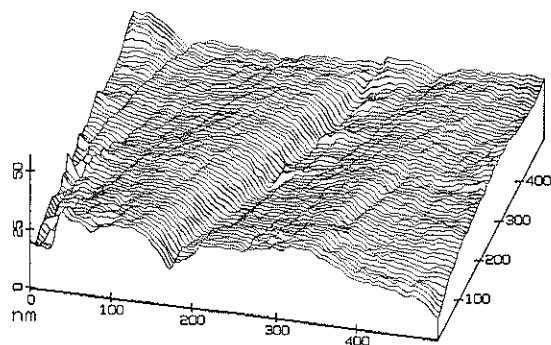
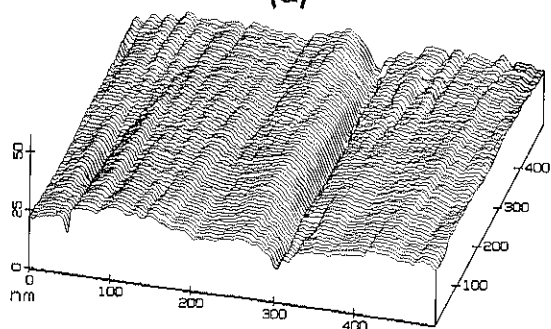


図8 避雷針型STMチップ



Resist Pattern

(a)



RIBE

(b)

図9 側壁ラフネス測定結果

3.2 電界放射電子銃とコレクタの作製

Koopsらは、図10に示すように、金の有機化合物であるジメチルゴールドトリフルオロアセトネート ($\text{Me}_2\text{Au}(\text{tfac})$) を用いて電子線を照射し、電界放射電子銃とコレクタの立体的な構造を形成し、その電界放射特性を評価した⁹⁾。金の含有率は10%で90%は炭素であった。10–25Vの引出電圧で850 μA の電流が放出され、電界放射電子銃として働いた。電界放射電子銃だけでなく、微細静電レンズなどを作り、マイクロ電子線カラムを基板上に形成することを目指している。

4. STMによるナノ構造形成

電子ビームと同様に、STMのトンネル電子のエネルギーにより、基板原子と吸着ガス分子との間の化学反応を引き起こし、吸着分子に含まれる金属原子を堆積させることができる。図11に WF_6 ソースを用いたWデポジションの例を示す。 1×10^{-7} Torrのベース真空のSTM装置に WF_6 ソースガスを 10^{-4} Torr 流し、針としてフッ



図10 Au有機金属ガスソースを用いて電子ビームデポジションで形成されたフィールドエミッタチップとコレクター

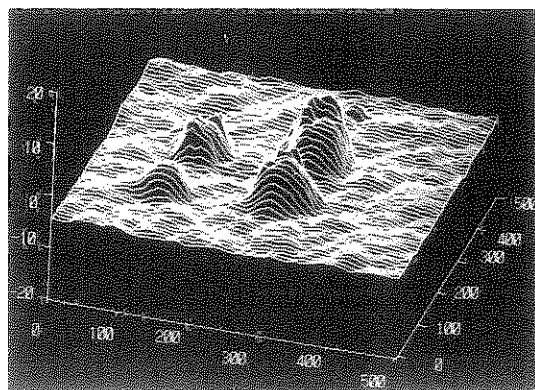


図11 STMデポジションにより形成されたWドットパターン

素に反応しないPt針を用いて、金蒸着されたSi基板上で2.8V、パルス幅6ms、パルス周波数100Hzの加工電圧を針に印加し、直径40nm、高さ10nmのドットパターンを形成した。電圧印加時間を4, 5, 6, 7秒と変化させてデポジションを行った¹⁰⁾。電圧印加時間を変えることにより、ドットの高さを制御できる。STMは原子分解能をもち、原子レベルのパターン形成が期待されるが、現状では10nm程度のパターン分解能しか得られていない⁹⁾。これは、針先端からのトンネル電子の広がり起因していると考えられる。STMを用いた本手法の特徴は、励起電子ビームが電子ビーム描画装置の電子ビームに比べて低エネルギーであり、基板へのダメージがないことである。

5. 物質波によるナノ構造形成

粒子性を用いたナノ構造形成技術は、電子ビームで1nm、STMで原子操作と、行きつくところまできた感がある。今後は、これまでの粒子性を用いた2次元加工ではなく、物質波(電子、原子)を用いた3次元立体構

造形成への展開が期待される。

5.1 電子線ホログラフィによるナノ加工

干渉性の良い電界放出型電子銃が開発され、電子線ホログラフィがナノ領域の物性評価手段として実用されている。電子線の波長は短く、200keVでは0.087nmであ

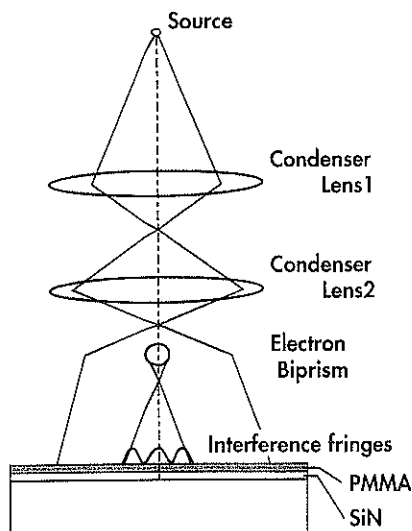


図12 電子線ホログラフィによるナノパターン形成装置

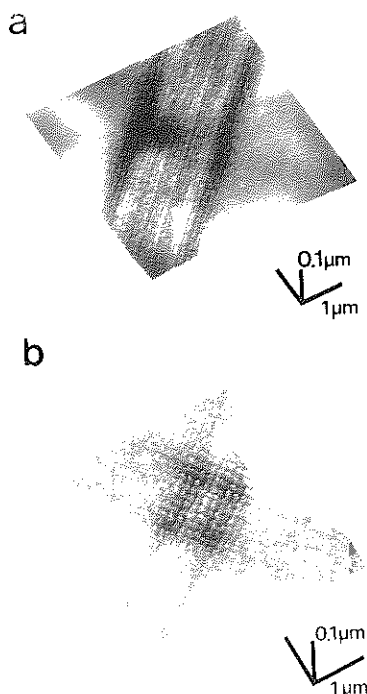


図13 電子線ホログラフィによるナノパターン形成
周期100nm PMMAレジスト (a)ライン,
(b)ドットパターン

り、電子線干渉によって形成されるホログラフィの縞間隔は加速エネルギーおよびバイプリズムへの印加電圧に依存し、原理的には格子間隔レベルの周期間隔も可能である。1本のバイプリズムを用いるとグレーティングパターン形成ができ、交差するX-バイプリズムを用いるとドットパターンが形成できる。大阪大学の小粥らは40keVの加速エネルギーを用いて、電子線ホログラフィをナノパターン形成に適用した。図12は露光構成を示し、図13(a),(b)はPMMAレジスト上にピッチ0.1μmのラインおよびドットパターン形成を行った後のAFM測定の結果を示す。このようにして、電子線ホログラフィによるナノ加工の原理実証を行っている¹¹⁾。この方法は、格子間隔レベルのパターン形成が可能であるため、将来、2次元人工格子作製などの原子操作に適用することが可能であると考えられる。

5.2 Computer Generated Hologram (CGH)

による3次元ナノ構造形成

バイプリズムを用いた電子線ホログラフィでは、グレーティングパターンとドットパターンの形成が可能であるが、われわれはつぎの展開として、図14の概念図に示す、物質波(電子、原子)を用いた任意の3次元ナノパターン形成方法を提案している。これは、物質波を、電子ビーム描画技術で作製したCGHを通過させることにより、空間または基板上に任意の立体構造を形成

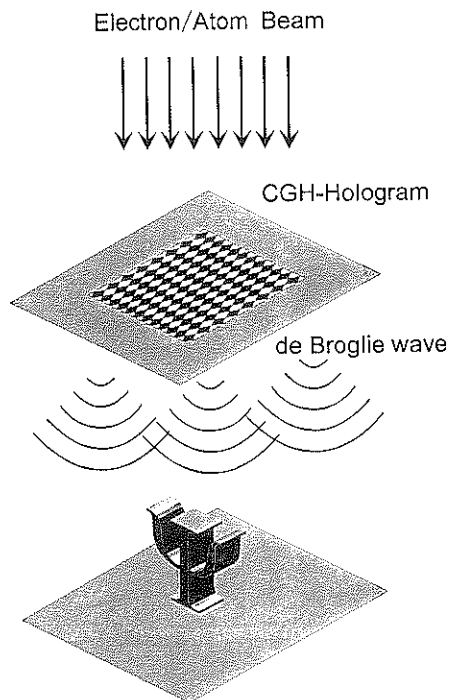


図14 物質波を用いたCGHによる3次元立体構造形成概念図

する方法であり、電子波の場合には CVD (Chemical Vapor Deposition) を用いることにより、また原子波を用いる場合には原子堆積そのもので立体構造形成が可能になる。

6. 今後の展望

電子ビーム励起表面反応プロセスは、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、1nm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3次元的なナノ構造形成技術となる。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。本稿では、金属のデポジションについて述べたが、半導体である Si¹²⁾, GaAs¹³⁾についても電子ビームによるデポジションが報告されている。今後、電子ビーム励起デポジションの応用展開を進めるためには、膜質向上、スループットの向上に対する研究開発が必要である。さらに、立体ナノ構造形成技術の今後の展開として、電子ビーム描画により作製した CGH を用いた電子・原子物質波による3次元立体構造形成技術の研究を進める。

文 献

- 1) S. Matsui and K. Mori : J. Vac. Sci. Technol. **B4**, 299 (1986).
- 2) 松井真二, 馬場雅和, 渡部平司, 藤田淳一: 表面科学 **16** (6), 353 (1995).
- 3) S. Matsui, T. Ichihashi and M. Mito : J. Vac. Sci. Technol. **B7**, 1182 (1989).
- 4) S. Matsui and M. Mori : Appl. Phys. Lett. **51**, 646 (1987).
- 5) S. Matsui and T. Ichihashi : Appl. Phys. Lett. **53**, 842 (1988).
- 6) Y. Ochiai, M. Baba, H. Watanabe and S. Matsui : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 3266 (1991).
- 7) 落合幸徳, 藤田淳一, 中村泰信, 眞子祥子, 松井真二: 1994年秋応用物理学会予稿集 NO.2, p. 584 講演番号 22a-ZP-5, To be submitted to Appl. Phys. Lett.
- 8) A. Sato, Y. Tsukamoto, M. Baba and S. Matsui : Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 3298 (1991).
- 9) H. W. P. Koops, J. Kretz, M. Rudolph, M. Weber, G. Dahm and K. L. Lee : Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 7099 (1994).
- 10) M. Baba and S. Matsui : Jpn. J. Appl. Phys. Proc. of 1990 Inter. Micro Process Conf. pp. 296-299.
- 11) K. Ogai, Y. Kimura, R. Shimizu, J. Fujita and S. Matsui : Appl. Phys. Lett. **66**, 1560 (1995).
- 12) S. Matsui and M. Mito : Appl. Phys. Lett. **53**, 1492 (1988).
- 13) T. Takahashi and Y. Arakawa : Appl. Phys. Lett. **60**, 68 (1992).