クラスタイオンビーム加工技術*

高木俊宜**

Ionized Cluster Beam Technique for Surface Treatment / Toshinori TAKAGI

Key words: cluster, ionized cluster beam technique, migration effect, surface treatment, defect free etching, focus ion beam, new material, functional device

1. はじめに

イオンは、その物質固有の性質と共に運動エネルギー、運動量、電荷を基板あるいはターゲットに向かって輸送する。用いられる運動エネルギーは、数 eV というような極低エネルギー領域から MeV、さらには GeV の領域に及び、数十 μA から等価的にはアンペアにもおよぶ大電流を用いる (図 1 参照)¹⁾。運動エネルギーの比較的低い領域では、表面・界面の物性を制御した薄膜形成や表面加工処理が可能となる。また低エネルギーの反応性ガスイオンビームによる無欠陥エッチングも新しい加工プロセスとして興味もたれている。

イオンを利用する作業領域からみると、プラズマ中でイオンを直接利用するプラズマ法と高真空領域へイオンを引き出して利用するイオンビーム法に大別される。雰囲気ガスの平均自由行程が近づくと基板の間隔、あるいは作業空間の距離と同程度となる $10^{-4} \sim 10^{-3}$ Torr が両者の境の目安となる。両手法それぞれに長所、短所を有するので目的に応じた使い分けが大切である。

プラズマ法のように大面積蒸着・加工が比較的容易で、イオンビーム法のように信頼性、再現性が良く、放電維持用ガスに基づく障害のない技術として、クラスタイオンビーム (Ionized

Cluster Beam; ICB) 技術が開発された。この技術は蒸着膜形成や結晶成長に適した極低エネルギーで等価的に大電流を輸送し、あわせてイオンの空間電荷に基づく障害なしにイオンの電荷の効果を活用するという画期的な手法である。しかも、 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ Torr という工業応用に適した真空中で高品位の成膜ができ、金属、半導体、絶縁物、磁性体、誘電体など無機材料はもちろん、モノマー、ポリマーなど有機材料まで制御できる。

2. イオンビームと固体との相互作用²⁾³⁾

図 2 に、低エネルギーのイオンビームと固体表面との相互作用による変位断面積の計算結果の一例を示す。イオンビームプロセスの特徴は、図に示すように数 eV ～ 十数 eV のような極低速で基板原子の変位が生じない、いわゆる無欠陥蒸着あるいは反応性ガスイオンを用いた無欠陥エッチングとして興味ある領域か

図 1 運動エネルギー的にみたイオン工学的手法の利用分野

* 原稿受付 平成元年 1 月 9 日

** 京都大学工学部 (京都市左京区吉田本町)

図2 低速イオンの衝突による基板表面原子層の変位断面積 (計算値の一例)

ら、数十 eV～数百 eV のようにむしろ適度の欠陥や変位を基板表面に積極的に作って良質の薄膜形成あるいは加工を行おうとする領域まで、広範囲にわたって運動エネルギーが変えられることである。到来粒子と基板表面との間の各種の相互作用にエネルギー依存性があるので、それを積極的に利用できる。そのうえイオンの持つ電荷が薄膜形成機能や化学反応機能を活性化する。したがってイオンビームを用いた手法は運動エネルギー、イオン化粒子の混在量、基板温度などが自由にかつ広範囲にわたって独立して制御できるという大きな特徴がある。

運動エネルギーの温度換算は $kT/e = T/1.16 \times 10^4$ できるので、1 V 加速で粒子に与えた運動エネルギー 1 eV は実に 11 600 K に相当する。したがって、等価的に 0.01～1 eV というような極めて低いいわゆる熱じょう乱エネルギーから、イオンの運動エネルギーを次第に増加してゆくと、入射イオン粒子と基板との間、あるいは入射粒子相互間の付着確率の増大や化学反応の促進効果がみられる。このことはイオンビームによる化合物合成において A_xB_{1-x} の組成 x を運動エネルギーによって連続的に制御できることを示唆する。付着確率はほとんど運動エネルギーが零に近い領域から運動エネルギーの増加に伴って増大し数十ないし数百 eV で飽和する。もちろん、基板と蒸着物質との組合せによって大きく異なる。

基板表面との化学反応促進効果が生ずるエネルギーは、基板表面の清浄度、イオンと基板材料の組合せなどによって異なるが、通常基板表面上への照射では数十～数百 eV 位から始まる。もちろん、エネルギー増すに従ってスパッタ現象が生ずる。スパッタ現象(概念的には約 10 eV～数十 keV の範囲)を利用したプラズマエッチング、イオンビームエッチング、化学

反応効果を併用して比較的低いエネルギーで効率よく行う反応性イオンビームエッチングなど微細加工技術として重要な表面加工分野が活況を呈しているのは周知の通りである。

一方、イオンが膜形成や結晶成長にあずかるときの最適運動エネルギーは、堆積の条件(数 eV からスパッタ率が 1 を超えないエネルギーまで)、表面清浄化の条件(入射エネルギーが、基板とその表面に存在する物理的ないしは化学的吸着物との結合エネルギー以上であること)、良質膜形成の条件(蒸着原子が十分なマイグレーションエネルギーを持つこと、適度な格子欠陥が膜質に良好な影響を与えるに十分なエネルギーを持つこと)の 3 つの条件から数 eV～数百 eV の範囲と結論づけることができる。

3. クラスティオンビーム (ICB) 技術^{4)～6)}

数 eV～数十 eV の極低速エネルギーイオンビームによる格子無欠陥蒸着あるいは反応性ガスイオンを用いた無欠陥エッチング、さらには結晶性のみならず表面・界面をも制御した新材料、高機能デバイスの開発などには、低エネルギー(数 eV～数百 eV、特に 100 eV 程度まで)で等価的に大電流を輸送する技術の開発が重要である。原子状あるいは分子状のイオンをこのような低エネルギーで大量に輸送することは、イオンによる空間電荷効果に基づく障害のため磁界で集束させることも不可能で、輸送しようとするエネルギーが低くなるほど、また電流が多くなるほど困難になる。そこで、100～2 000 個の原子が互いに緩く結合した塊状原子集団(クラスタ)を作り、これに電子のシャワーを浴びせてクラスタ構成原子のうち 1 個の原子をイオン化してクラスティオンとすれば、10 kV 加速でクラスタに 10 keV のエネルギーを与えても個々の原子の持つエネルギーは 5～100 eV となり、1 mA の電流は、もしクラスタの構成原子数を平均 1 000 個とすれば、1 A に相当することになって、等価的に、膜形成に適した低速、大電流輸送が実現できる。

図 3 に、クラスティオンビーム (ICB) 蒸着装置の概念図を示す。まず、るつぼの噴射ノズルから高真空中 (10^{-7} ～ 10^{-4} Torr) に蒸気化した蒸着物質を噴射させクラスタを形成する。これにイオン化のための電子電流を照射し、クラスタを構成する原子のうちの 1 個の原子をイオン化してクラスティオンとし、加速電極に印加した負電圧 V_a で加速して基板に射突させる。イオン化領域でイオン化されなかった中性のクラスタは、加速電圧によって加速はされない。しかし、ノズルからの噴射速度に相当する運動エネルギーを持

図3 クラスタイオンビーム蒸着装置の概念図

ち、加速されたクラスタイオンとともに膜形成にあずかる。イオン化領域を通過するクラスターのうち、イオン化される割合は浴びせかける電子のシャワーの量 I_e によって調整できる。シングルノズル方式の場合、 $I_e=100\text{ mA}$ で約7~10%、 $I_e=300\text{ mA}$ では30~35%となる。500 mA 以上では50~60%で飽和する。クラスタイオンはクラスターを構成する原子のうちの1個の原子がイオン化した、いわゆる1価イオンで、等価的に電荷質量比 e/m が極めて小さいと言える。したがって、半導体や絶縁物基板の上に、チャージアップによる障害なしに蒸着できる。また、クラスターは互いに緩く結合した原子集団であるため、基板射突時にこわれて個々の原子となり、入射エネルギーは基板表面上でのマイグレーションエネルギーに変換され、入射エネルギーを変えることによって表面での拡散エネルギー（吸着原子のモビリティ）を自由に制御できる。

4. ICB 技術による応用例^{(4)~(8)}

ICB 法はイオンを基礎としたプロセス技術で、表面・界面の物性制御をはじめ蒸着膜の平坦度、基板との付着力などの諸物性を加速電圧やイオン化のための電子電流によって制御できる。また、金属、半導体、絶縁物、有機物など各種の高機能薄膜形成や結晶成長が可能である。ここでは、特に金属、絶縁物を例にとり、その薄膜形成、結晶成長ならびに表面加工処理につい

て述べる。

デバイスの微細化、高集積化に伴いパターニングの微細化への要求も厳しくなり、例えばサブミクロン加工技術の開発が重要となっている。それにあわせ、パターニングされた基板に電極、配線形成を行う場合、下地の形状に対する蒸着膜の被覆特性は、VLSI 用デバイス作製のみならず表面加工処理のうえからも興味がもたれている。図4は、イオンビームエッチング法によって形成した矩形溝あるいはSi 基板上にフォトリソ法によって形成したパターニングの上に、ICB 技術によってAl を蒸着した試料の断面の走査電子顕微鏡写真である。図4(a)に示すように、溝幅 $1\text{ }\mu\text{m}$ の矩形溝の底面にその側壁まで一様に表面平坦度も良くAl 膜が蒸着されている。蒸着原子のマイグレーション効果が加速電圧の増大によって促進されたためと考えられる。スパッタ法などの従来の手法によるAl 膜では、平坦な表面をもったような堆積層は得られていない。また、図4(b)に示すように、ICB 技術によって蒸着したAl 膜はステップカバレッジも良く、比較のために示したスパッタ法による場合では、BPSG ライン間に空隙が生じ均一に蒸着されない。

ICB 法を用いると格子間隔間のミスフィット（不整合）が25%あるにもかかわらず、室温で清浄なSi

図4 (a) 溝幅が $1\text{ }\mu\text{m}$ の矩形溝内、および (b) Si 基板上のパターニングの上にそれぞれ蒸着されたAl 膜の断面 SEM 像

図5 ICB法で形成したAl膜とスパッタ法で形成したAl膜の走査型Gaイオンビーム顕微鏡像

(111)基板上にAl(111)膜をエピタキシャル成長させることができる。こうしたエピタキシャルAl膜とスパッタ蒸着によるAl膜の粒界を100 kV極細Gaイオンビームによる走査電子顕微鏡によって観察した。図5に、Gaイオンビームエッチングによる(a)蒸着膜の表面層近傍、および(b)蒸着膜の内部の二次電子像をそれぞれ示す。図の左側はICB法で作製した場合、右側はスパッタ法で蒸着した場合である。ス

パッタ法で形成したAl膜は $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の粒径を持つ粒界が存在するが、ICB法によるAl膜には、表面や内部に明りょうな粒界は観察されない(写真ではエッチングした後のため荒れてみえる)。したがって図5(c)に示すように、Gaイオンビームの走査によるエッチング領域とエッチングされない領域との境界線が左側では直線となり、右側では粒界の影響で凹凸がみられる。極微加工に重要な示唆を与える。こうした粒界のないエピタキシャルAl膜は電氣的、熱的に安定で優れた特性を示す。

Cuは半導体中での拡散が非常に大きく、Siは多くの金属とシリサイドを形成するため、熱的・化学的に安定な表面・界面を持った金属/半導体あるいは半導体/金属構造作製のためのプロセス技術が必要となる。その一例を示す。図6は、Si基板上に(a)中性のCuクラスタのみを蒸着した場合、および(b)Cuクラスタ、Alクラスタをそれぞれ $I_e=300 \text{ mA}$ 、 $V_a=5 \text{ kV}$ の条件で蒸着したCu/Al二層膜の場合について、それぞれ 230°C 、30 min間のアニール前後におけるRBSスペクトルである。中性クラスタで作製したCu薄膜の場合、アニールによって表面・界面のCu原子からのバックスキャタリングイールドは減少し、Cuエッジでの立

上がりも緩やかになっている。特に、Si基板との界面付近でのCuおよびSi原子はお互いに相互拡散しているのがわかる。一方、Cuクラスタ、Alクラスタをイオン化・加速して蒸着したCu/Al二層膜では、アニール前後でRBSスペクトルはほとんど変化せず、表面・界面は熱的に安定であることがわかる。Cuクラスタ、Alクラスタをイオン化・加速することによって、膜中の原子間の結合力や界面の熱的安定性などが

図6 Si(111)基板上に(a)中性のCuクラスタを蒸着した場合、および(b)イオン化・加速したCu、Alクラスタを用いて作製したCu/Al二層膜の蒸着後およびアニール後のRBSスペクトル

図7 Si(111)基板上に作製したCaF₂膜の(a)微分干渉顕微鏡像と(b)低加速電界放出型走査電子顕微鏡像

促進され、より緻密で一様な膜が形成され、SiとAlやCuの相互拡散を防止することができる。

もちろん、ICB技術によって作製した金属薄膜は高い付着力を示す。例えば、ガラス基板に蒸着したCu薄膜の付着力は V_a の増加と共に増大し、 $V_a=9$ kVで100 kg/cm²の付着力が得られている。セラミックス基板に作製した銅/酸化銅二層膜では、400 kg/cm²の高い付着力が得られ、その他、テフロン、マイラなどの有機基板上にも良好な付着力を持ったCu薄膜の作製に成功している。また、ICB技術で作製した蒸着膜は、この技術の特徴であるマイグレーション効果によって表面は極めて平坦であり、レーザーミラー、X線ミラー作製にも注目されている。

今後、金属/絶縁物/半導体構造を三次元デバイスへ応用する場合はもちろん、金属/セラミックス、半導体/有機物など異種物質間の結晶性を制御した超階段接合が重要となる。ここでは、半導体への絶縁物薄膜のエピタキシャル成長の一例を示す。絶縁物のCaF₂と半導体のSiとの組合せでは、一般に格子間隔間のミスフィットは0.6%と小さいが、熱膨張係数の差が大きく(Si: $2.5 \times 10^{-6}/K$, CaF₂: $19 \times 10^{-6}/K$ at 300 K), そのためクラックが生じやすい。また、Si基板の面方位によってはCaF₂膜の表面の凹凸がはげしい。ICB法を用いてSi(111)基板上に作製したCaF₂膜はエピタキシャル成長を行い、また表面の平坦度も良好である。図7はSi(111)基板に種々の加速電圧で蒸着したCaF₂薄膜の微分干渉顕微鏡像および低加速電界放出型走査電子顕微鏡像を示す。いずれの場合も加速電圧の増加とともに、クラックやマイクロ

の凹凸が減少し、表面の平坦化が促進されているのがわかる。

5. あとがき

ここでは紙面の制約上、半導体結晶成長、半導体デバイス形成、磁性膜制御など高機能素子開発のためのICB技術については割愛した。また、有機膜形成、有機膜コーティングについても割愛した。さらに、ICB技術についても、反応性ガス雰囲気中で行う反応性ICB法や、ICB技術

と反応性ガスイオン源を併用する蒸着・注入併用法についても他の機会にゆずらざるを得なかった。いずれも、今後、固体表面の物性制御、機能化、高機能デバイス開発のための新技術として有力候補といえる。加工という言葉が単に研磨や切削ばかりではなく、ますます多様化してくる現状認識にたって、クラスターイオンビーム技術の概略について述べた。クラスターイオンビーム技術はイオンを基礎とした薄膜形成技術としての応用は広く、また表面物性制御など表面加工処理のための新しい技術としても高く評価されており、無欠陥蒸着・エッチングなどへの応用も期待される。

参考文献

- 1) 高木俊宜: イオンビームを用いた薄膜形成技術と将来の展望, 応用物理, **53** (1984) 695.
- 2) T. Takagi: Role of Ions in Ion-Based Film Formation, Thin Solid Films, **92**, (1982) 1.
- 3) T. Takagi: Ion-Surface Interactions during Thin Film Deposition, J. Vac. Sci. Technol., A **2**, (1984) 382.
- 4) 高木俊宜: クラスターイオンビーム技術とその応用, 応用物理, **55** (1986) 746.
- 5) T. Takagi: Ionized Cluster Beam Deposition and Epitaxy, in *Physics of Thin Films*, Academic Press, Inc., (1987) Vol. 13, Chap. 1.
- 6) T. Takagi: Ionized-Cluster Beam Deposition and Epitaxy, Noyes Publications, (1988) 1-231.
- 7) T. Takagi: Ionized Cluster Beam Systems, in *Processing of Electronic Materials*, Engineering Foundation, (1986) 264-291.
- 8) I. Yamada and T. Takagi: Metallization by Ionized Cluster Beam Deposition, IEEE Trans. on Elec. Devices, **ED-34**, (1987) 1018.