低エネルギーイオンビーム蒸着による 薄膜作製技術

石 川 順 三*

(昭和63年 7 月 29 日 受理)

Thin Film Preparation Technology by Low Energy Ion Beam Deposition

Junzo ISHIKAWA

(Department of Electronics, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyotoshi)

(Received July 29, 1988)

1. はじめに

イオンビームが他の粒子ビームと異なる点は、表 1 に示すように、まず第一に、元素そのものの性質を持っていないが、荷重粒子であることにより、その運動エネルギーを広い範囲に変化できることである。また、イオンは原子や分子の結合に関わる最外殻電子が最高に励起された状態、すなわちそれだけのポテンシャルエネルギーを持った状態であることから、化学活性度が極めて高い粒子である。このように自由度の多い特長を持っているために、広範囲の運動エネルギー、すなわち加速エネルギーにおいて、数多くの工業応用が行なわれている。図 1 は、現在工業応用に利用されているイオンビームのエネルギーと電流範囲、およびイオンの種類を示したものである。固体との相互作用に限れば、非常に低い数 eV か

ら数百 eV のエネルギーにおいて薄膜形成、中程度の数百 eV から数十 keV のエネルギーにおいて加工、数 keV から数百 keV、最近では数 MeV までの領域において注入、表面層の改質に利用されている。

これらの応用の中でも、最近特に注目を集めているの

表 1 種々の粒子ビームの持つ特長

	運動エネルギー	内部エネルギー	元素の性質
イオンビーム	広範囲に制御可能	電離電圧 電子親和力	有り
電子ビーム	広範囲に制御可能	なし	なし
中性粒子 (励起粒子) ビーム	制御できない	(励起エネルギー) 寿命有り	有り

* 京都大学工学部電子工学教室 (京都市左京区吉田本町)

図 1 工業応用に利用されるイオンビーム電流、エネルギー範囲およびイオン種

は、従来法では創れなかった特性や機能を持つ薄膜を作製するための手法として、低エネルギーのイオンビームを用いて蒸着する方法である。従来の熱的手法、化学的手法による薄膜作製法では、与えられた熱エネルギーと中性元素が持つ化学活性度のごく限られた範囲内で膜形成の制御を行なってきた。その意味では従来のバルク物質作製法の延長でしかなかった。ところが、蒸着物質に運動エネルギーを与えたりイオン化による活性化を行なうと、従来法の熱エネルギーが0.1~0.3 eVの限られた範囲であったのに対して、数倍から数桁大きなエネルギーを付与することができる。同時に、イオン化が物質の結合に関わる最外殻電子が最高に励起された状態であることから、化学活性度の非常に高い粒子を創り上げたことになる。このように、イオンビームによる薄膜作製技術は、非熱・化学平衡の薄膜作製過程での原動力となるイオンの運動エネルギーと電荷量を、電気的にしかも高範囲に自由に制御しながら膜形成ができるため、膜作製条件変化の自由度が従来法に比べて二つ増えたことになる。自由度が増せば膜作製条件の最適化が非常に行きやすく、従来法では作製が難しかったり、できなかった結合状態や組成の物質合成、従来法では作製できなかった条件の下での物質合成が可能となってくる。とくに、イオンの強い化学活性度を利用した化合物の超低温形成、およびイオンビームの運動エネルギーを用いた膜の結晶性制御は、イオンビーム蒸着法の大きな特長であろう。このような特長は、現在種々の分野から要求されてきている新機能材料、新物質の合成法の有力な一手法を与えるものとして注目される。

本稿では、まずイオンビーム蒸着を行なうための種々のイオンビーム形成技術について述べる。次に、イオンビーム蒸着の特長を、筆者等が得た具体的な実験結果を用いて、説明を加えたい。

2. 蒸着のためのイオンビーム形成技術

イオンビーム蒸着に用いられるイオンの最適運動エネルギーは、イオンビーム粒子が基板表面に堆積するためにスパッタ率が1以下であること、イオンビームにより基板表面の清浄効果があること、および良質な膜が形成されること、の三つの条件が互いに効果的に作用するエネルギー領域である^{1,2)}。そのような運動エネルギー領域は、多くの場合、一原子当り数 eV から数百 eV の範囲にある。

膜形成におけるイオンの役割は、従来法にない顕著な効果がある。したがって、イオンの運動エネルギーの効果や電荷の効果等の自由度をできるだけ独立に変化できるようにして、膜形成の最適化を行なうのが望ましい。

すなわち、イオンの持つ運動エネルギーの値や電荷の状態が正確に分かっていること、それらが自由に制御できること、蒸着時に電子や放電維持用ガスのような粒子が同時に入り込まないことなどが重要である。そのためには、プラズマ中でイオンとの衝突が頻繁に生じるガス圧力中でイオンを利用するのではなく、高真空中にイオンを取り出して利用するイオンビーム蒸着がより適切であることが分かる。このような手法をイオンビーム法と呼んでいる。この方法では、イオンはイオン源で発生し、そこから引き出したイオンビームを、少なくともターゲットまでの空間を残留ガス粒子と衝突しない程度の真空中で輸送し、制御されたエネルギーで蒸着する。

一方、蒸着に必要なイオンビーム量は、従来の半導体への不純物導入を目的としたイオン注入応用に比べると、桁違いに多い。不純物導入量としては、バルクの密度の $10^3 \sim 10^7$ 分の1程度でよいが、蒸着により物質合成を行なうためには、バルクの密度と同程度のイオン量が必要である。例えば、蒸着膜を一箇の原子状イオンビームだけで堆積するとし、膜の厚みとして5000 Åと仮定した場合について考える。理想的な場合として、固体表面と相互作用したシリコンイオンビームが、100%の確率で付着すると仮定する。この膜ができるために要する時間と成長速度は、イオンビームの電流密度によって異なり、表2のようになる。薄膜の実用的な成長速度を考えると、mA/cm²オーダーの電流密度が必要となる。

以上のように、イオンビーム蒸着のためには、プラズマ領域から高真空領域にビームとして引き出した状態で、一原子当り数百 eV 以下の運動エネルギーに制御された高密度のイオンが必要となる。実際にイオンビーム蒸着を行なう場合、その基本構成は図2に示すように、(a)イオン源から引き出されたイオンビームを総て利用して直接蒸着する方式、(b)質量分離器を通して蒸着したいイオンだけを選択して膜形成をする方式、および(c)蒸着物質は通常の真空蒸着またはスパッタによって行ない、同時にイオンビームをも照射して膜形成においてイオンの効果を付加する方式の三つがある。この内、(b)の構成

表2 イオン電流密度と5000 ÅのSi層を形成するために必要な時間、およびそのときの成長速度

電流密度 (mA/cm ²)	時間 (sec)	成長速度 (Å/sec)
0.01	40,000	0.125
0.1	4,000	1.25
1.0	400	12.5
10	40	125

④±: 蒸着したい粒子のイオン、⑤: 蒸着したい粒子の中性粒子
 ⑥±: 蒸着したくない粒子のイオン、⑦: 蒸着したくない粒子の中性粒子

a-1 イオン源から直接引き出したイオンのエネルギーを利用

a-2 イオン源からのイオンビームを高電圧で引き出し減速してから利用

(b) 質量分離したイオンビーム蒸着

(c) イオンビームと他の蒸着との併用

図2 イオンビーム蒸着の基本構成の種々の形態

表3 イオンビームを用いる利点

低温形成	イオンの電離エネルギー
組成制御	イオンの原子軌道の変化
結晶性制御	化合物の付着確率が1
純粋膜形成	イオンの運動エネルギー
	純粋な材料を使用

のものが最も正確なイオンビームの制御ができ、研究用の装置としてしばしば用いられる。しかし、現在のところ十分な電流量を得るのが難しいため、実用的には、(a)の構成のものが利用されることが多い。イオンの効果としては、総ての原子がイオン化していなくても、著しい効果のある場合が多いので、(c)の構成のように、多量に蒸着物質が得られる手法にイオンビームの効果を付加するイオンビームアシスト的な方法もよく用いられる。多量の低エネルギーイオンビームを効果的に輸送する手段として、クラスターイオンビーム法がある³⁾。100~2000個の原子が緩く結合して塊状となった金属クラスターを発生させ、イオン化して高電圧に加速する。このとき、一原子当りの運動エネルギーは加速電圧を原子の個数で割った低エネルギーであり、しかも多量の粒子を空間電荷の影響がほとんどない状態で効率的に輸送できるので、イオンビーム蒸着に適した一手法である。

3. イオンビーム蒸着の特長

イオンビームのエネルギーが数百 eV 以下になると、固体に照射したときのスパッタリング率が1以下となっ

図3 マイクロ波イオン源—ICB 併用方式の装置構成図

(b)

Negative ion source (NIABNIS)

(a)

図4 (a)質量分離した負イオンビームによる蒸着装置と(b)減速した炭素負イオンビーム電流の例

て、イオンビームによる蒸着が可能となる。イオンは基底状態の中性粒子と比べれば、電離エネルギーだけ高いポテンシャルエネルギーを持ち、また熱エネルギーに比べれば数桁大きな運動エネルギーを持っている。このようなエネルギーが存在し、またそれらを精確に制御できるイオンビーム蒸着法には、薄膜形成において数多くの特長がある。

薄膜形成においてイオンビームを用いる利点を、表3にまとめた。ここでは、これら各利点を、石川等が開発した図3のマイクロ波イオン源—ICB 併用法イオンビーム蒸着装置（マイクロ波—ICB 併用装置と略す）^{4,5,6)}によるアルミニウム・シリコンの窒化物および酸化物

図5 化学反応におけるエネルギー変化図

薄膜の形成と、石川等が開発した図4の質量分離した負イオンビームによる蒸着装置（負イオンビーム蒸着装置と略す）^{7,8,9)}を用いた炭素負イオンビームによる炭素膜の形成の実験結果、及び、図3中に示した高木等が開発したクラスターイオンビーム蒸着装置（ICB装置と略す）³⁾だけを用いたシリコン上への銅蒸着膜の形成の実験結果を例にとりながら述べてみよう。これらの実験で作製した膜は、1500~4000 Åの厚みのものである。

4. イオンであることによる化学反応性の増加—低温形成

これには主として二つの理由がある。まず、第一に、正イオンは励起状態の中では最も高いポテンシャルエネルギー（電離エネルギー）に励起されたエネルギーの高い状態である。一般に、化学反応が進むためには、図5に示すように、反応の最初と最後のエネルギー状態間に存在するポテンシャルバリアー（活性化エネルギー）を越え、また、分子の場合にはその解離エネルギーが必要である。イオンは、電離エネルギー（数eV~十数eV）分だけ中性状態より高いエネルギー状態にあるの

図6 窒素における中性分子と分子イオンの原子軌道

で、このエネルギーによって分子の解離エネルギーが供給され、またポテンシャルバリアーを容易に乗り越えることができ、反応が円滑に進行する。第二に、最外殻の電子が一個取り去られ、より化合力の強い原子または分子軌道の粒子ができる場合がある。例えば、窒素分子を例にとると、図6に示すように、中性の窒素分子が安定な三重結合の分子軌道構造を持つのに対し、窒素正イオンは σ_3 軌道に對のない一個の電子が残った化学的に活性な分子軌道構造となる。

マイクロ波—ICB併用装置を用いた窒化アルミニウムの形成を例にとって、イオンであることによる化学活性度の増加について観てみよう。100°Cのサファイア基板上に、種々の条件でイオンビーム蒸着したAlN膜の光透過特性を図7(a)に、そのXPSスペクトルを図7(b)に示す。窒素分子をイオン化すれば、光学的バンド幅が約5.5 eVの化学量論的組成を持ったAlN膜が得られる。しかし、中性の窒素分子だけでは、アルミニウム

図7 (a)異なる蒸着条件におけるAlN膜の光透過特性、(b)(a)の蒸着条件に対応するXPSスペクトル

金属光沢をした不透明な膜しか得られない。中性の窒素分子を用いたときの膜の Al_{2p} からの XPS スペクトル信号には、 AlN 結合によってシフトした 75 eV の信号と、未結合の Al 金属による 72.5 eV 信号が混合したものとなっている。この相対値および感度比から、膜中に残存している未結合の Al 金属量は約 80% と計算される。蒸着面に到達する Al の原子数は、毎秒 6.1×10^{14} 個/ cm^2 (蒸着速度が約 1 Å/秒)、到達中性窒素分子の原子換算量は毎秒 1.5×10^{17} 個/ cm^2 (2.7×10^{-3} Pa, 300 K) であるとき、20% の AlN 結合が形成されていることから、到達窒素原子の 0.4% が化学結合に与っていることが分かる。それに対して、蒸着面に到達する窒素イオン ($60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) の原子換算量は、分子イオンとして、 6.8×10^{14} 個/ cm^2 、原子状イオンとして、 0.4×10^{14} 個/ cm^2 、合わせて 7.2×10^{14} 個/ cm^2 となり、 Al の到着原子数とほぼ等しい。すなわち、ほぼ 100% のイオンが化学結合に与っており、付着確率は 1 である。イオンとなったことにより、化学活性度が如何に増加したかが良く分かる。

この実験において、窒素イオンは 500 eV の運動エネルギーを持ち、中性窒素分子は熱速度であり、それらの運動エネルギーの違いがある。従って、上記の化学活性度の極端な違いが、完全にイオンのポテンシャルエネルギーだけの違いによって生じているとはいいきれない。この中には、運動エネルギーによる違いも含まれていると考えられる。しかし、他の多くの実験において、イオンであることによる化学活性度の増加が認められているので、ここでは、この実験における化学活性度の極端な違いが、主として、イオンのポテンシャルエネルギーによって生じたものと考えた。化学反応性の増加は、高い基板温度でなくても化合物を作ることができることを意味している。イオンのように非常に活性な粒子を利用すれば、多くの物質において室温のような低温でも良質な膜が形成できる。作製した膜が良質であれば、光学的バンド幅がバルク値に近い値となる。光透過特性を見ると、イオンビームを用いた場合には基板温度が 100°C と非常に低温であるにも拘らず、図 7(a) の AlN 膜では約 5.5 eV (バルクは約 6 eV) とほぼバルク値に近い光学的バンド幅を持つ良質な膜が形成されていることが分かる。その他の、 Al_2O_3 膜では 6 eV 以上 (バルクは約 7 eV)、 Si_3N_4 膜では約 5 eV (バルクは約 5 eV)、 SiO_2 膜では 6.5 eV 以上 (バルクは約 9 eV) とやはりバルク値に近い光学的バンド幅を持つ良質な膜が形成される。

5. 反応粒子量の正確な制御—組成制御

反応性スパッタや反応性イオンプレーティングにおいては、非常に反応性の強い金属化合物合成の場合を除い

て、中性粒子状態の反応ガスが基板表面に衝突しても、その極く一部しか反応に与らない。従って、実際に反応する粒子量の制御は必ずしも容易ではない。しかし、イオンのように反応性が強いと、多くの化合物の組み合わせにおいて、ガス粒子の反応性の確率はほぼ 1 に等しくなる。したがって、基板に到達する化合物構成原子の相対量を変化させることにより、化合物の組成制御が容易に行なえる。すなわち、 A_xB_{1-x} のような物質を制御性良く形成することができる。しかも反応ガス粒子量のモニターとして、基板に到達するイオンの電流密度を利用することもできる。

アルミニウムおよびシリコンの酸化、窒化膜は、化学量論的組成の膜のときバンド幅が広く優れた絶縁物であり、化学的にも熱的にも安定な物質である。したがって、一般的には、化学量論的組成を持つ膜の作製が行なわれる。酸素や窒素粒子を蒸着表面上に化学結合に必要な量以上に供給しても、化学反応に与らない粒子は気体となって逃げ去るので、化学量論的組成を持つ膜の作製には必要量より多少多めの酸素や窒素粒子を供給すれば良い。このような条件で、マイクロ波—ICB 併用装置によって作製した膜の組成は、 AlN 、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 SiO_2 と何れも化学量論的組成比を満足するものであることを、RBS, XPS, 屈折率等の測定で確かめられている。また、これらの膜は、表 4 に示すように非常に高い絶縁性を示す。酸素や窒素をイオンビーム化して供給すれば、ほとんど 100% の粒子が化学結合に与るので、それほど多量に粒子供給をする必要がない。したがって、高真空状態でイオンビームの密度、運動エネルギーを精確に制御した状態で膜形成ができる。

イオンビームを使うことにより、化学結合に与る粒子の制御が容易となるので、酸素や窒素のような場合にはイオンビームの相対量を減らすことにより膜の組成制御が可能となる。図 8 は、マイクロ波—ICB 併用装置を用いて、酸素イオンビームと SiO クラスターの相対量を変化することにより、 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$) を作製した例である。バルクの SiO の屈折率が 1.9、 SiO_2 が 1.46 であることから、屈折率の変化によって組成の変化を見積ることができる。酸素の中性分子は窒素分子に比べると化

表 4 マイクロ波イオン源—ICB 併用装置によって作製した薄膜の絶縁特性

膜の種類	AlN	Al_2O_3	Si_3N_4	SiO_2
抵抗率 [Ωcm]	5×10^{13}	10^{14}	10^{14}	10^{14}
絶縁破壊電圧 [V/cm]以上	3×10^6	5×10^6	2×10^6	4×10^6

図8 酸素イオンとSiOの入射粒子数の比に対する酸化シリコンの屈折率（組成と関連）の変化

学活性度が少し高いので、図8の条件においては、約40%以上のイオン量が供給されれば、薄膜のSiO₂の屈折率（バルク値より少し低い）を持つ膜が形成される。供給するイオンの量が40%より少ない時には、 $x \leq 2$ の組成の膜が形成される。

6. イオンの運動エネルギー効果の利用—結晶性制御

イオンの運動エネルギーは、蒸着粒子との弾性衝突によって、蒸着粒子の運動エネルギーとして伝えられる。その際、エネルギー転換量の少ない衝突が主として行なわれることから、弾性衝突の理論から推察できる。した

(a)

(b)

(c)

(d)

図9 炭素原子一個当たり (C⁻ および C₂⁻ に対して) の入射エネルギーに対する負イオンビーム蒸着炭素膜の諸特性: (a)光学的バンドギャップ, (b)電気抵抗率, (c)原子密度, (d)熱伝導率

がって、イオンの入射エネルギーが比較的低ければ、イオン照射後に特別アニール処理を行わなくても、多くの損傷が残ることはなく、むしろ結晶性の改善に役立つ。

正イオンに比べると、負イオンはポテンシャルエネルギー状態が負でありその量も小さいので、ポテンシャルエネルギーの効果はより少ない。それだけ、運動エネルギーの効果により明確に現われるものと考えられる。また、負イオンビーム減速装置では、逆極性の荷電粒子である正イオンの発生が極めて少ないので、それが減速系で加速されることがなく、負イオンの運動エネルギーを正確に制御できる特長がある⁷⁾。

負イオンビーム蒸着装置を用いて、カーボン負イオンビームの運動エネルギーを25 eV から1015 eV まで変化し、イオン種として C^- と C_2^- を使って、カーボン膜を室温で作製した場合について、運動エネルギーの効果を観てみよう^{8,9)}。膜の光学的バンドギャップを図9(a)に、電気抵抗率を図9(b)に、原子密度を図9(c)に、熱伝導率を図9(d)に示す。これらの特性は、何れの場合もダイヤモンド結晶（高光学的バンドギャップ、高電気抵抗率、高原子密度、高熱伝導度）とグラファイト（不透明、低電気抵抗率、低原子密度、低熱伝導度）の特性値の中間値を示していると考えられる。しかし、原子一個当りの運動エネルギーとイオン種によって著しい変化が見られる。運動エネルギーが数十～数百数十 eV まではダイヤモンド結晶の特性値へと近づき、それ以上の運動エネルギーでは値が低下する。また、 C^- より C_2^- イオンを用いた方が、よりダイヤモンドに近い特性値となる傾向が著しい。

これらの特性の傾向は、定性的に以下のように解釈できる。低運動エネルギー領域では、イオンと固体原子と

図10 弾性衝突においてイオンの入射エネルギーが固体中の変位に費やされる割合（入射粒子と固体構成原子が同一質量の場合）

の相互作用が弾性衝突だけによるものとする。イオンの入射エネルギーが変位のような損傷の発生に費やされる割合が急激に多くなるのは、図10に示すように、変位エネルギー（種々の固体で二十数 eV 程度と言われている）の数倍以上になったときである。特性値が、数十～数百数十 eV 以上で、一原子イオンおよび二原子イオンの場合に連続した形で低下するのは、この理由によるものと考えられる。一方、膜作製条件では、イオン照射は空間的にも時間的にも独立に生じるから、入射エネルギーの変化と一原子および二原子イオンの照射に対して固体原子群の受けるエネルギー密度（局所的および瞬間的な温度や圧力に関する量）に特徴がある。図11に示すように運動エネルギー増加に対してはエネルギー密度は緩やかに増加する。しかし、一原子イオンに比べて、二原子イオンの場合には、二倍の運動エネルギーを持って同時に同じ場所に衝突するため、エネルギー密度が非常に高くなる。ところが、原子一個当りの損傷量は同じである。このように、固体原子群の受けるエネルギー密度と図9の特性値の良さとの間には、定性的に比例関係があると考えることができる。非常に低い入射エネルギーにおいて、 C_2^- の膜の電気抵抗率のような特性値が低いのは C_2^- が多重結合をしており、衝突時にその結合が壊れるだけのエネルギーが伝わらず、膜中に一部二重結合として残っているためと考えられる。

次に、マイクロ波-ICB 併用装置を用いた場合の、正イオンビームによる化合物合成における運動エネルギーの効果を観てみよう。一般に、化合物膜が不純物を含

図11 原子一個当りの入射エネルギーおよび構成原子数 (C^- および C_2^-) と固体原子群の受けるエネルギー密度の関係

図12 窒素イオンの運動エネルギーの変化に対する Si_3N_4 膜の屈折率の変化

図13 酸素イオンの運動エネルギーの変化に対する Al_2O_3 膜の屈折率の変化

まない化学量論的組成であるときは、屈折率がパッキング密度の指標になる。すなわち、屈折率が大きくバルク値に近いほど密度が高いと考えられる。 AlN 膜、 Al_2O_3 膜、 Si_3N_4 膜では、酸素または窒素分子の運動エネルギーが500 eV 程度までは入射エネルギーが増加するほど、膜の屈折率は増加する。しかし、図12に示すように Si_3N_4 膜では、500 eV 以上の運動エネルギーにおいて照射損傷によって屈折率が低下する。図9の炭素膜における照射損傷が始まるエネルギー約数十～百数十 eV との違いは酸素や窒素イオンのほとんどが分子イオンであることと、図10は同じ質量の粒子間の弾性衝突によるエネルギー転換量を示しているが、質量の異なる粒子間でエネルギー転換効率は悪いので、照射損傷による影響がより高い運動エネルギーから始まるものと考えられる。また、 Al_2O_3 膜では、図13に示すように、屈折率が1.64以上になると多結晶になる関係があるが、100°Cの低温形成であるにも拘らず、イオンのエネルギーの増加によって容易に多結晶領域に入る。この領域の膜が多結晶であることは RHEED によって確かめられている。

膜の結晶性の向上と共に、化学的特性や熱的特性が向上する。膜を構成する原子間の化学結合の強さを、薬品に対するエッチング速度の大きさから判断することができる。膜の化学安定性は、屈折率の増加と極めて正確に対応している。 Al_2O_3 膜は、図14に示すように、酸素および Al クラスターイオンの入射エネルギーが500 eV のとき、5% HF 液にはほとんどエッチングされなくなる。 Si_3N_4 膜も、図15に示すように、窒素イオンの入射エネルギーが500 eV のとき、他の手法で作製されるの膜よりも BHF 液に対するエッチング速度が低下する。一方、膜の熱的安定性は、膜中の原子間結合力の強さや、

図14 酸素イオンの運動エネルギーの変化に対する Al_2O_3 膜のエッチング速度の変化

膜中の歪の量を判断する指標になる。膜の熱的安定性を表5に示す。 AlN と Si_3N_4 膜は1000°Cの加熱に対しても極めて安定である。 Al_2O_3 膜は、イオンビームのエネルギー条件によって熱的安定性が異なるが、化学的特性の最も良好な条件で作製したものが、やはり熱的安定性が最も良い。

このように、イオンビームの運動エネルギーによって蒸着膜の結晶性が制御できるので、金属膜とシリコン結晶間や金属膜間の相互拡散量を制御できるようになる。図16は、ICB 装置を用いてシリコン(111)面上に銅を蒸着したのち、230°Cで30分間アニールした場合のシリコンおよび銅の界面近くの原子分布を、RBSにより観たものである。明らかに、クラスターイオンビームの加速電圧の増加と共に、相互拡散が抑制されていることが分

図15 窒素イオンの運動エネルギーの変化に対する Si_3N_4 膜のエッチング速度の変化

表5 マイクロ波イオン源—ICB 併用装置によって Si 基板上に作製した薄膜の熱的安定性 (窒素雰囲気中60分加熱)

膜の種類	AlN	Al_2O_3	Si_3N_4
500°C	安定	安定	安定
800°C	安定	100 eV 以外安定	安定
1000°C	安定	500 eV のみ安定	安定

かる。種々のアニール温度における分布の変化から、クラスターイオンの加速電圧に対する拡散係数の変化を描いたのが図17である。アルミニウム膜、ニッケル膜でも同様な変化が観測される。このような、拡散係数の変化が起こるのは、次のような理由と考えられる。通常の真空蒸着膜では、多くの粒界とその中に多くの欠陥を含んだ膜であるため、粒界拡散が支配的である。そのために拡散係数が大きな値を示している。しかし、イオンビームの運動エネルギーにより、粒界の結晶性の改善、あるいは、原子間の結合が密になることにより、粒界拡散が抑制されるものと考えられる。

7. 不純物のない化合物合成—純粋膜形成

意図的に不純物を混入する場合を除いて、膜中にできるだけ不純物の混入のないものを作ることが、再現性のある膜作製には欠かせない。CVD 法では、高温時に抜け去り膜特性の経年変化を招く水素の混入の問題がある。また、ガスとイオン化しないリアクティブ法では、残留ガス中に僅かに混入している不純物ガスでも、その化学反応性が高いと優先的に取り込まれる可能性がある

図16 Si(111) 基板上に ICB 法で作製した Cu 薄膜の蒸着後 (破線) およびアニール後 (実線) の RBS スペクトル。Cu クラスターイオン加速電圧は、(a) 0 kV (中性)、(b) 1 kV、(c) 3 kV

図17 230°Cにおける、Si(111)中へのCuの拡散係数のCu クラスター加速電圧依存性

(中性の酸素と窒素では、酸素の化合力の方が極めて高い)。しかし、マイクロ波—ICB 併用装置におけるように、反応を起こしたい物質をイオン化することによってその化学反応性を飛躍的に高めると、残留ガス中からの不純物取り込み率が非常に低下する。例えば、窒化シリ

図18 マイクロ波イオン源—ICB法により作製した窒化シリコン膜の(a)RBSスペクトルと(b)赤外光透過特性

コン膜には、図18(a)のRBSスペクトルから酸素が、図18(b)の赤外透過特性から水素が混入していない純粋な膜が作製できていることが分かる。

8. おわりに

粒子をイオンビーム化すると、電気的に膜作製条件を制御できる。これが、従来高エネルギーのイオンビームが数多くの応用に利用されてきた第一の理由である。イオンビーム蒸着のように、イオンの運動エネルギーがイオンの電離エネルギーに近づくと、粒子をイオンビーム化することによる長所は更に大幅に増加する。電離エネルギー分だけ高いポテンシャルエネルギーを持ったイオ

ンは、粒子の化学結合力が飛躍的に増加し、超低温形成、組成制御、純粋膜の作製が可能となる。また、従来、イオンの運動エネルギーは照射損傷を招くと言った、高エネルギー利用者の考え方が、あまりにも一般的に流布されてきているが、イオンビーム蒸着に用いる低エネルギー領域では、照射損傷と言う欠点より結晶性制御の可能性という大きな長所が現れてくる。

ここで示したように、イオンビームを用いる手法が可能となってきた背景には、イオン源およびイオンビーム技術の装置面における進展によるところが大きい¹⁰⁾。条件が精確に分かったイオンビームが発生できるようになってきたため、反応に与る粒子の働きが次第に明らかにされつつある。これらを精確に制御し最適化することによって、非常に品質の高い膜形成が可能となった。

あらゆる分野において、今後低温プロセスがますます要求され、拡大してくるものと考えられる。イオンビームを用いた薄膜形成技術は、この要求を満たす一つの技術として、その広い応用が期待される。

文 献

- 1) T. Takagi: Thin Solid Films, **92** (1982) 1.
- 2) T. Takagi: J. Vac. Sci. Technol., **A2**, 2 (1984) 382.
- 3) 高木俊宜: 応用物理, **55**, 8 (1986) 746.
- 4) J. Ishikawa, H. Takaoka, K. Fujime and T. Takagi: Proc. 6th Intern. Conf. on Ion & Plasma Assisted Techniques, Brighton, 1987 (CEP Consultants Ltd., Edinburgh, 1987) p. 33.
- 5) H. Takaoka, J. Ishikawa and T. Takagi: Thin Solid Films, **157** (1988) 143.
- 6) H. Takaoka, K. Fujime, J. Ishikawa and T. Takagi: Proc. 11th Symp. on Ion Sources and Ion-Assisted Technology, Tokyo, 1987 (The Research Group of Ion Engineering, Kyoto, 1987) p. 357.
- 7) J. Ishikawa, Y. Takeiri and T. Takagi: Rev. Sci. Instrum., **57**, 8 (1986) 1512.
- 8) J. Ishikawa, Y. Takeiri, K. Ogawa and T. Takagi: J. Appl. Phys., **61**, 7 (1987) 2509.
- 9) 石川順三: NEW DIAMOND, **4**, 2 (1988) 22.
- 10) 石川順三: イオン源工学 (アイオニクス社, 1986)