ガスクラスターイオンビーム：その生成と応用

山 田 公

(受理1996年6月3日, 掲載決定1996年10月7日)

Gas Cluster Ion Beams: Their Formation and Applications

Isao YAMADA

(Ion Beam Engineering Experimental Laboratory Kyoto University Sakyo, Kyoto 606-01)

(Received June 3, 1996, Accepted October 7, 1996)

ガス原子や分子からクラスターイオンビームを生成し, これを加速して固体表面に照射したとき, 従来から用いられている単原子・分子のイオンビーム照射では見られない特長ある相互作用が生ずる. クラスターイオンビームによるイオン注入, スパッタ, 薄膜形成などの基本特性を述べる. また, クラスターイオンビームプロセスの展望を, 単原子や分子イオンビームプロセスと比較しながら述べる.

1. ま え が き

現在, 実用に供されているイオンビーム装置は, ゴールドシュタイン (1886年) やトムソン (1907年) が初めて行った装置と原理的に変わっていない¹⁾. プラズマからイオンを引き出し, 静電レンズでビーム状に収束させ, 磁界によって質量分離し, 高電圧で加速する方式である. イオンビーム技術は, 早くから半導体へのイオン注入に利用され超 LSI の製造には不可欠のプロセスになっている. 一方, 早くから, 蒸着, 結晶成長, コーティング, エッチング, 表面加工, 表面改質などのプロセスにも利用され, 現在では広く実用に供されている.

筆者は, 今まで用いられている原子や分子状のイオンでなく, アルゴンなどのガス原子をブドーの房のように集団にし, これをイオン化して用いるガスクラスターイオンビーム技術を提案し, 基本的な特性を明らかにしてきた²⁻⁴⁾. クラスターの生成は, すでにモレキュラービ

ームの実験中に見出され, 1956年 Becker 等が thermonuclear plasma の燃料補給のための研究に用いたが実用には到らなかった⁵⁾. 筆者は, 充分強い強度が得られるガスクラスターイオンビーム源と, クラスターサイズを選別する機能を持つ照射装置を開発した. これを用い, クラスターイオンビームの特長ある超低エネルギー照射効果と, 超高密度照射効果を明らかにし, 従来の単原子分子イオンでは得られない材料プロセスが期待できることを示した. ガスクラスターイオンビーム技術は, 低エネルギー・大電流輸送効果を兼ね備え, 超高密度照射を実現する新しいイオンビーム技術である.

Fig. 1 にガスクラスターイオンビームと従来のイオンビームの比較を示す. 今までに 10 kV, 30 kV と 200 kV 加速装置を製作し, 薄膜形成, スパッタ, イオン注入などを検討した. クラスターイオンビームを固体表面に照射したとき, 固体表面の数十から数百の原子は, 一度に何千個の巨大原子集団の衝突を受ける. これは, 従来のイオンビームでは得られない超高密度照射である. この場合, クラスターはクラスター構成原子同士, クラスター構成原子と基板原子同士などの間で多体衝突が顕著になる. このため, 低エネルギー効果, ラテラルスパッタ効果などきわめて特長ある衝突ダイナミックスを示す. 本報告では, 損傷, 注入, エッチング, 薄膜形成にかかわる基本特性や, それらの材料プロセスへの応用を, 要約して述べる.

2. ガスクラスターイオンビームの特徴

数百 kV の比較的高い電圧で加速したクラスターイオ

* 京都大学工学部附属イオン工学実験施設 (〒606-01 京都市左京区吉田本町)

Fig. 1 Schematic illustration of cluster and monomer ion beam system.

ンビームを用いる分野では、半導体への浅いイオン注入、超高密度イオン注入による表面改質などが適している。数十kV程度の電圧の加速では、高速スパッタ加工、超平坦面形成、低損傷表面加工が期待できる。表面加工分野では、通常のイオンを用いる場合に比べて、加工速度が早い（スパッタ率が高い、数十から100倍以上）、絶縁物の加工が可能（少ない電荷で多くの原子を輸送する）、超低エネルギー照射効果（ほとんど基板内の結晶を破壊せずに表面原子に作用する）などの従来のイオンでは得られない特徴が活用できる。特に、基板との衝突によって生ずる表面に平行な運動量成分が効果的に作用するラテラルスパッタは、基板の損傷をおさえた超平坦面形成に効果的である。この効果によって数十分の1ナノメートル程度の平均荒さの表面加工が、高温酸化物などの難加工材料で可能である。さらに、低い数kV程度の電圧の加速では、低基板温度で、高品質の薄膜形成に利用できる。

クラスターイオンビームプロセスの特長を以下にまと

める。

- (1) クラスターを構成する一原子あたりのエネルギーは、ほぼ加速エネルギーをクラスターサイズで割った値に近い。したがって、非常に低いエネルギーで照射した場合と同様の効果が期待できる。（例えば、加速電圧30 kV、クラスターサイズ3000の場合、10 eV程度のエネルギーになる。）
- (2) 質量電荷比が大きく、少電流でも多量の原子が輸送できる（クラスターサイズ倍）。すなわち等価的に大電流輸送が可能で、空間電荷効果の影響が少ない。また、絶縁物に照射した場合のチャージアップ効果が妨げられる。
- (3) クラスターは高密度（クラスター）で基板に衝突するため、基板原子と多体衝突が起こる。クラスターイオンの構成原子は衝突時に基板に平行な方向の速度成分に変換され、ラテラルスパッタ効果があらわれる。このため、低損傷表面クリーニング、高いスパッタ率、浅いイオン注入などの特長あるプロセスが期待できる。

3. ガスクラスターイオンビーム装置の開発

今までに10 kV、30 kV及び200 kVのガスクラスターイオンビーム装置を試作した。装置は、クラスタービームを発生するソースチャンバー、電子衝撃によるイオン化、静電レンズによるビームの集束、クラスターサイズ選別などの機能を持つビーム輸送系、およびターゲットチャンバーから成る。10 kV及び30 kV装置では静電レンズとアパーチャを組み合わせ、静電レンズの収差効果を利用したサイズ選別器を用いている。200 kV装置ではE×B型質量分離器を用いている。200 kV装置の概略をFig. 2に示す⁶⁾。

クラスターは、ソースチャンバー内に設けたラーパルノズルとスキマーの間で形成される。Fig. 3は、直径0.1 mmのスロートをもつラーパルノズルからガスを真

Fig. 2 Schematic illustration of 200 kV gas cluster ion accelerator.

Fig. 3 Cluster beam intensity as a function of inlet pressure. Cluster beams are generated by expanding the gases through a Laval nozzle into a high-vacuum chamber after collimation by a skimmer. Dns is the distance between nozzle and skimmer.

空中に噴出させて形成した Ar ビームの強度の圧力依存性を示す。ビーム強度はガス分子数で示した。Dns はノズルとスキマーの間の距離を示す。ノズルに加えるガス圧力を 2~3 気圧ぐらいにするとビームの強度は急激に増加する。これはクラスタービームが形成されたことを示す。クラスタービームはスキマーを通してイオン化系に入り、電子衝撃によりイオン化される。静電レンズ系とアパーチャを用いておこなうクラスターサイズの選別法では、選別後比較的大きいサイズ分布をもつ。スパッタや薄膜形成には、この方式が、磁界による方法に比べて装置の小型軽量化が可能であるから実用上有利である。イオン注入では、注入原子の数が重要であるから、クラスターのサイズ分布が狭い程良いので、E×B 方式を用いる。

サイズを選別したクラスターイオンビームは、その後必要エネルギーまで加速し、必要に応じて偏向電極でビームを走査させ、ターゲットに照射する。Fig. 4 にラールノズルで発生させたクラスタービームのサイズ分布を E×B 質量分離器で測定した結果を示す。平均クラスターサイズは 3000 であるが 1000 から 5000 の広い分布をもつ。

4. クラスターイオンの照射シミュレーション

クラスターイオンを固体に照射したとき生ずる特異な相互作用を分子動力学法を用いて検討した⁷⁾。Ar クラスターのモデルには Buckingham ポテンシャル、

Fig. 4 Typical ExB spectra for an Ar cluster ion beam. P is incident gas pressure to Laval nozzle. V_{ext} is the acceleration voltage of cluster ion beam. Magnetic field intensity B of ExB analyzer is fixed at 4.0 kG.

Si(100) 基板のモデルには Stillinger-Wever ポテンシャルを用いた。また、クラスターの衝突で発生した熱の系外への拡散は、摩擦力とランダムな力による熱吸収層を基板の下層に設定したモデルを用いた。

1 原子当たり 10 eV の Ar_{688} クラスター (加速電圧 6.9 kV に相当) を 32768 個の Si(100) 基板に衝突させた場合のスナップショットを Fig. 5 に示す。時間の経過とともに、表面に周辺が盛り上がった微小クレターができる (5 に述べる STM による観察結果参照)。また、クラスターイオンの注入進行方向に大きな非晶質領域ができる⁸⁾。

Fig. 6 は、クラスターイオン特有の横方向に基板原子をスパッタするラテラルスパッタ効果を示す (5 に述べる実験結果参照)。単原子イオンビームの照射では、スパッタされた原子は基板に垂直な方向の成分が多い余弦分布をしているが、クラスターイオンビームの場合は、基板に平行な成分が多い。

クラスターイオンの高いスパッタ率⁹⁾、表面平坦化¹⁰⁾、クラスターイオン衝突による局所的な温度と圧力変化¹¹⁾、ダメージや注入飛程¹³⁾などの結果も計算機シミュレーションで得られている。Fig. 7 は、 Ar_{688} イオンを加速電圧を変えて金の表面に照射したときのスパッタ率依存性を示す。スパッタ率はクラスターイオン一個当たりの原子放出数を示す。実験で得られた値も比較のために示してある。クラスターイオンの場合、単原子イオンでは得られない高いスパッタ率が得られることがわかった。

Fig. 5 Molecular dynamics simulation of an impact of a Ar_{688} cluster ion on a $\text{Si}(100)$ surface at an energy of 10 eV per constituent atom.

Fig. 6 Molecular dynamics simulation of angular distribution of sputtered Au target atoms by Ar_{688} cluster ion beam irradiation at an energy of 10 eV per constituent atom.

Fig. 7 Comparison between molecular dynamics simulation and experiment for sputtering yield of Au as a function of Ar cluster size. Sputtering yields are indicated by sputtered atoms per cluster ion.

5. クラスターイオンの照射特性

イオンの注入飛程や照射損傷は、イオンと固体材料の種類やイオンビームのエネルギーによって決まるが、クラスターイオンの場合にはさらに、クラスターサイズに依存する。クラスターイオンが固体に衝突したとき生ずる低エネルギー照射効果は、200 keV までのエネルギー範囲で、モノマーイオンの場合と比較した。平均クラスターサイズ3000の Ar クラスターイオンを加速電圧150 kV まで変化して $\text{Si}(100)$ 基板にドーズ量 1×10^{13} ions/cm² で照射した場合と、Ar の単原子イオンビームをそれぞれ150, 100 及び50 kV で 1×10^{14} ions/cm² 照射し、ラザフォード後方散乱法 (RBS 法) によって損傷深さを比較した。加速電圧150 kV の時、Ar モノマーイオンの場合は表面から約2500 Å の深さまで非晶質になったが、クラスターイオンの場合は、表面からわずか200~300 Å の範囲であった。これから、同じ電圧で加速して

も、クラスターイオンの場合は、モノマーイオンに比べると、非常に低いエネルギーで照射した場合と同じ効果が得られることがわかった²⁾。

クラスター構成原子の平均エネルギーは、クラスターのエネルギーを構成原子数で割って見積もることが出来る。サイズ3000のアルゴンクラスターを150 kV で照射した場合、個々の原子の実効エネルギーは約50 eV になる。TRIM シミュレーションを用い、単原子イオンを照射して、上に述べた深さの損傷層を作るには、単原子イオンビームのエネルギーは約10 keV になる。この差の原因を、分子動力学法によるシミュレーションを参考にして調べると、クラスターイオンの衝突では、ショックウェーブが発生し、この伝播によって非晶質層が形成されることが分かった¹⁴⁾。

Fig. 8 Number of displaced atoms in silicon substrate surface after bombardment by Ar₃₀₀₀ cluster ion beams at different acceleration voltages through thin SiO₂ layer.

Fig. 8 は、クラスターイオンビームのエネルギーを変えて、100Åと200Åの SiO₂ 薄膜を形成した Si 基板上にそれぞれ照射し、シリコン基板内に生じた変位原子の数を測定した結果を示す。この実験は、クラスターイオン照射によって Si 基板表面が酸化され、そのため生ずる測定誤差を回避するためである。100 Å の酸化膜を持つ Si 基板では、クラスターイオンのエネルギーの増加とともに Si 基板内に生じた変位原子数も増加する。一方、200 Å の酸化膜を持つ Si 基板では顕著な変化は見られない。この結果はクラスターイオンの加速電圧が150 kV 程度までは、照射効果は基板表面から200 Å 以内であることを示している。

Fig. 9 は STM で観察したクラスターイオン照射部の痕跡を示す。イオンビームの電流密度、ドーズ量から計算した照射量と痕跡の数の間の対応は得られている。周辺の白い部分は基板から盛り上がり、中央の黒い部分はクレーターを示す。これは、前述の分子動力学法によるシミュレーションの結果とよく一致する。加速電圧の増加とともにクレーターの大きさも大きくなる。痕跡の直径は加速電圧 V_a の $1/3$ 乗に比例している。このことは、クラスターイオンの場合は、衝突エネルギーがクラスターの周辺の基板原子に等方的に伝達される多体衝突が生じていることを示している。モノマーイオンの衝突では原子同士の2体間衝突のカスケードであるのに対して、極めて対照的であることが明らかになった。

Fig. 9 Bombardment traces on Au substrate surface due to Ar₃₀₀₀ cluster ions irradiated at different acceleration voltages.

6. クラスターイオンのラテラルスパッタ特性

比較的大きなサイズの大きなクラスターイオンを固体表面に照射すると、多体衝突効果が顕著になり、基板表面で入射原子の基板に平行な運動が助長され、高効率のスパッタ作用を示す。我々はこれをラテラルスパッタと呼んでいる。クラスターイオンのスパッタ率を、クラスターイオン1個の照射による放出原子数で示し、通常のイオンビーム即ちモノマーイオン1個の照射による放出原子数と比較すると、クラスターイオンの場合はモノマーイオンの数百倍に達する。

ラテラルスパッタ効果は、スパッタ粒子の角度分布を測定し、実験的に確認した。Fig. 10は、クラスターイオンビームの場合と単原子イオンビームの場合のスパッタ原子の角度分布を示す。単原子イオンの場合には余弦法則に従うが、クラスターイオンの場合には基板に沿う方向のスパッタ粒子が多い。Fig. 6に示したように、分子動力学シミュレーションでも同様の結果を得ている。Fig. 11は、種々の基板の Ar クラスターイオンによるスパッタ率を示す。加速電圧は20 kVで、クラスターサイズは3000である。

Fig. 12は、平均サイズ3000の Ar クラスターイオンビームを20 kVで加速して、シリコン基板上に蒸着した Cu 薄膜表面に照射した場合の平均荒さのドーズ量依存性を示す。平均荒さは5.8 nm から0.8 nm に減少する。しかし、単原子イオンの場合は5.8 nm から4.9 nm の変化に留まり、ドーズ量の増加とともに荒さが増加する。

Fig. 10 Angular distribution of sputtered atoms from a Cu target irradiated by an Ar₃₀₀₀ cluster ion beams and by monomer ion beams.

このほか poly-Si, SUS, ニッケル, ダイヤモンドなど同様の結果を得ている。

7. クラスターイオンの表面改質特性

ガスクラスターイオンビームの照射によって低損傷表面改質が可能である。サイズ500以上の O₂ と CO₂ クラスターイオンビームを加速電圧10 kV で Si(100) 表面にドーズ量 1×10^{16} ions/cm² で照射すると室温で酸化層ができる。断面 TEM の観察からクラスターイオン照射後の表面の改質層は 8 nm である。この改質層は SiO₂ であり, HF によるエッチングによりほぼ除去される。また, Si と SiO₂ の界面は平坦である。それに対し, モノマーイオン照射後の表面の改質層は 12 nm である。この層はダメージ層であり, HF エッチングにより除去することができない。このことから, O₂ や CO₂ クラスターイオン照射により, 界面の平坦な SiO₂ 膜が形成され, モノマーイオンに比べて基板の損傷は小さい¹⁴⁾。Fig. 13 は, クラスターイオンを照射した試料, 熱酸化により SiO₂ を 5 nm 形成した試料, 及び 1.5 nm の自然酸化膜をもつ試料の Si-O-Si 吸収帯付近の FT-IR スペクト

Fig. 11 Dependence of sputtering yields on the atomic number due to 20 kV-Ar₃₀₀₀ cluster ions and monomer ions. Reactive sputtering yield of Si, W and Au due to SF₆ cluster ion beam bombardment is also shown.

Fig. 12 Average surface roughness of Cu coated Si substrate irradiated by 20 kV-Ar₃₀₀₀ cluster ion beams.

ルの比較を示す。クラスターイオンの照射条件は, 加速電圧10 kV, イオンドーズ量は 2×10^{15} ions/cm² である。これらの結果から, クラスターイオンビーム照射により, 低温で表面の改質が可能であることが示された。

8. ま と め

ガスクラスターイオンビームプロセスの基本特性を示し, 超精密加工にかかわる照射特性を示した。特に, ラテラルスパッタ作用は高速エッチング, 超平坦面形成等など表面の超精密加工に適していると思われる。半導体への浅いイオン注入, 表面の平坦化, 不純物除去, 薄膜

Fig. 13 FT-IR spectra of SiO₂ films formed by 10 kV CO₂ cluster ion irradiation. Spectra for thermally grown SiO₂ film and native oxide are also shown for comparison.

の形成，曲面金型の表面研磨，ダイヤモンド薄膜の表面平坦化，X線ミラーの形成などを検討している。

〔文 献〕

- 1) 山田，エレクトロニクス，（オーム社）1994年12月，1995年1，2，4，11月号
- 2) I. Yamada: Proc. 14th Symp. on Ion Sources and Ion-Assisted Technology, Tokyo, 1991 (The Ion Engineering Society of Japan, Tokyo) p. 227. 最近の比較的詳しい報告は，I. Yamada and J. Matsuo: in Advanced Metallization for future ULSI, edited by K. N. Tu et al. (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 427 Pittsburgh

PA, 1996) に掲載。

- 3) I. Yamada, W. L. Brown, J. A. Northby and M. Sosnowski: Nucl. Instrum. & Methods, B79 (1993) 223.
- 4) I. Yamada and G. H. Takaoka: Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) 2121.
- 5) Becker, in Metal Cluster, eds. F. Trager and G. Putlitz (Springer-Verlag, Heidelberg, 1986) pp. 1-8.
- 6) J. Matsuo, H. Abe, G. H. Takaoka and I. Yamada: Proc. 13th Conf. on Appl. of Accelerator, Denton, 1994, Nucl. Instr. and Methods, B99 (1995) 244.
- 7) Z. Insepov, M. Sosnowski and I. Yamada: Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. on Adv. Mat., Tokyo, 1993, Adv. Mat. '93, IV/Laser and Ion Beam Modification of Materials, edited by I. Yamada et al. (Elsevier, Amsterdam, 1994) p. 111.
- 8) Z. Insepov and I. Yamada: Nucl Instr. Methods in physics Research B 112 (1996) 16.
- 9) I. Yamada and J. Matsuo: in Ion Solid Interactions for materials modification and processing, edited by D. Illa et al. (Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 396 Pittsburgh PA, 1996) in Print.
- 10) A. Yoshida, M. Deguchi, T. Hirao, J. Matsuo, N. Toyoda, T. Yamaguchi, G. Takaoka and I. Yamada: Nucl Instr. Methods in physics Research B112 (1996) 248.
- 11) Z. Insepov and I. Yamada: 1996 MRS Spring Meeting abstracts, p 405.
- 12) D. Takeuchi, J. Matsuo, G. H. Takaoka and I. Yamada: Proc. International Conference on Nano Clusters and Granular Materials, Sendai, September 1995.
- 13) J. Matsuo, D. Takeuchi, A. Kita and I. Yamada: Nucl Instr. Methods in physics Research, B112 (1996) 89.
- 14) M. Akizuki, J. Matsuo, H. Harada, S. Ogasawara, A. Doi and I. Yamada: Proc. Int. Conf. on Nano-Cluster and Granulars Materials (NCGM '95), Sendai, 1995, Materials Science and Engineering A. in Press.