イオン照射を利用した成膜プロセスの評価法*

節 原 裕 一**, 三 宅 正 司***

節 原 裕 一

三 宅 正 司

Characterization of Ion-Assisted Deposition Processes for Surface Modifications*

by Yuichi Setsuhara** and Shoji Miyake**

キーワード：表面改質，イオンビーム支援蒸着，物理蒸着，計測，粒子供給束

1. は じ め に

高硬度，耐磨耗性，高耐食性，あるいは高誘電率等の基材の保護・延命あるいは基材とは異なる機能性を基板材料上に付与することを目的とした薄膜形成技術は，切削工具から高温材料，光学機器，半導体にわたる広い産業応用の可能性を秘めており，また，多くの工業分野で実用化されてきている．特に，近年の機能材料創製あるいは超微細加工等の分野においては，基材を高温状態に保ってプロセスを行うことによる基材の変形，不純物の拡散等の弊害を避け高品質の薄膜を得るため，なるべく低い基材温度での表面改質プロセスが求められている．この傾向は，ポリマー等を含む基材の多様化とともに顕著になりつつある．このため，従来のいわゆる熱加工あるいは熱プロセスにかかわって，低い基材温度での非平衡プロセスの研究が，表面改質分野においてますます重要となりつつある．また，次世代のエンジニアリング材料として注目されている立方晶窒化ホウ素等は，高温高压下でのみ合成が可能な準安定化合物であり，その低温合成にはイオン衝撃等による非平衡活性場を利用することが不可欠となっている^{1,2)}．このため，イオンビームあるいは加速粒子ビームを用いた材料プロセスは，プラズマおよび光プロセスとならんで，非平衡場を利用した機能性表面改質技術の重要な核の一つとして近年大いに注目されている．本稿では，イオン照射効果を利用した表面改質の研究あるいは実務にこれから入られる方々を念頭に置き，主としてイオンビームを用いた成膜プロセスにおける，基本的なプロセスパラメータの評価方法について解説する．

2. イオン照射を利用した表面改質プロセス

イオン照射効果を利用したプロセスと関連するイオン-固体相互作用の関係を図1³⁾示す．関与する粒子の運動エネルギーから分類すると，核子当たり1-100電子ボルト (eV) 程度の低エネルギーイオンを利用するイオンビーム蒸着 (Ion Beam Deposition, IBD) およびクラスターイオンビーム蒸着 (Ionized Cluster Ion Beam Deposition, ICBBD)，数 keV 程度までのエネルギー領域にあるイオンプレーティング (Ion Plating, IP) やスパッタリング (Ion Beam Sputtering, IBS) 等のいわゆる物理蒸着 (Physical Vapor Deposition, PVD)，数 10 eV から数 10 keV のイオンを照射しながら成膜を行うイオンビーム支援蒸着法 (Ion Beam Assisted Deposition, IBAD) 等がある．さらに高いエネルギー領域では，数 10 keV から MeV 領域のイオン注入 (Ion Implantation) により半導体素子製造における不純物添加法あるいは各種材料の母材表面の改質技術として有効性が実証

図1 各種イオンビームプロセスと，関連するイオン-固体相互作用．

*原稿受付 平成9年2月24日

** 大阪大学 Osaka University

***正 員 大阪大学 Member, Osaka University

図2 イオン照射を併用した成膜プロセスの概念図。

されている。さらに近年、プラズマ中に置かれた試料に数10 kV から数100 kV の負のパルス高電圧を印可することによりイオン注入を行うプラズマ・イメーション・イオン注入法 (Plasma Immersion Ion Implantation, PI³, PI³) が開発され、特に複雑形状を有する工具あるいは機械部品等の母材改質における画期的な技術として注目されている⁴⁾。

これらの中で、膜成長と同時にイオンを照射しながら薄膜を形成する IBAD 法あるいは各種の PVD 法における薄膜形成プロセスの概念図を図2に示す。蒸着原子は電子ビーム蒸着源あるいはスパッタリング等により供給され、さらに薄膜の成長と同時に、IBAD 法ではイオンビーム源により、PVD 法では基板に印加された直流の負バイアスあるいは高周波による自己負バイアスにより、加速されたイオンが供給される。イオン照射により成長膜に供給されるエネルギーは、蒸着物質の運動エネルギーに比べて格段に大きく、室温近傍の基板温度での膜形成でも、表面拡散(あるいは表面マイグレーション)の促進による膜の均一性や緻密性の向上、基板材料との密着性の向上(界面混合層の形成、スパッタクリーニングによる)、あるいは準安定化合物の合成、結晶性の向上ならびに相構造や配向性の制御等、機能的表面改質を行う上で有利な効果が期待できる。これらの効果については、Smidt によるレビュー⁵⁾に詳述されているので参照されたい。また、基板への粒子入射角を適切に設定することにより、基板法線方向への選択配向性(1軸配向)のみならず面内の2軸配向性の制御が可能であることも示されている⁶⁾。特に後者の一例として、斜入射のアルゴン-酸素混合イオンビームを併用した IBAD 法で YSZ 薄膜を合成することにより、エピタキシャル関係を

図3 イオンビーム支援蒸着における装置構成の例。

満たさない非晶質基板上でも優れた面内配向性が得られ、その結果この YSZ 薄膜をバッファ層としてその上に成長させた YBCO 系の高温超伝導薄膜において、従来よりも一桁以上高い臨界電流特性が実現されている⁷⁾。

イオン照射を併用したこの成膜過程では、

[1] 基板に到達する蒸着原子供給束 (v_m) に対するイオン(あるいは加速粒子)供給束 (v_i) の比(輸送比, v_i/v_m), [2] イオンエネルギー, [3] 各粒子の入射角, [4] 基板温度, [5] 成膜室内の気体分子の基板への衝突頻度 (v_g) 等が、薄膜の微細構造(組成, 相, 結晶性, 配向性等)とともにマクロな特性(トライボロジー, 化学的特性, 電気的特性, 光学的特性等)に影響を与える重要なプロセスパラメータとなる。

IBAD 法による成膜装置構成の一例を図3に示す^{8,9)}。本装置は、無電極放電型 ECR バケットイオン源、電子ビーム蒸着源、基板ホルダー(水冷)ならびに真空排気系(クライオポンプ、ターボ分子ポンプ)から構成されている。電子ビーム蒸着源による真空蒸着と同時にイオンを照射することにより成膜を行う。成膜室の到達真空度は $10^{-7} \sim 10^{-6}$ Torr であるが、イオン源動作時はイオン源からのガス流入により $10^{-5} \sim 10^{-4}$ Torr となる。また、イオン電流測定用ファラデーカップ、水晶振動子膜厚モニター、および磁場偏向型イオン質量分析器を備えている。

ここでは、これらの計測器による測定結果から上述のプロセスパラメータを評価する上での基本的な考え方について以下にまとめ、次節以降で各々の測定手法と評価法について詳述する。

イオン源から基板に到達する加速粒子の供給束 v_i [ions/cm²s] は、

$$v_i = \frac{\alpha(1+\beta)}{e} J_i$$

$$= 6.24 \times 10^{18} \alpha(1+\beta) J_i \text{ [A/cm}^2\text{] [ions/cm}^2\text{s]} \quad (1)$$

で与えられ、主としてファラデーカップにより測定されるイオン電流密度 J_i [A/cm²] で決定されるが、基板に到達するイオン種(原子イオン, 分子イオン, 多価イオン)ならびにイオン源から基板への輸送時における電荷移行再結合によるビーム中性化を考慮する必要がある。そのための補正係数である α および β は各々、イオン源

から基板に供給される単位素電荷当たりの実効的な原子数, および輸送過程での電荷移行再結合によるビーム中性化の(測定されたイオン電流に対する)割合であり, その評価方法については次節で述べる。また, e は素電荷 ($1.602 \times 10^{-19} \text{C}$) である。

一方, 電子ビーム蒸着源等から基板に到達する蒸着原子供給束 $v_m [\text{atoms}/\text{cm}^2\text{s}]$ は, 水晶振動子膜厚モニター等によりその場測定される蒸着速度 $R [\text{\AA}/\text{s}]$ を用いて評価されるとともに, 成膜時の蒸着源の制御にも用いられる。

$$v_m = R f_i \rho_f (M/N_a)^{-1} \\ = 6.02 \times 10^{15} [\text{\AA}/\text{s}] f_i \rho_f [\text{g}/\text{cm}^3] / M [\text{amu}] \\ [\text{atoms}/\text{cm}^2\text{s}] \quad (2)$$

ここで, ρ_f , N_a および M は各々, 蒸着物質の密度, アボガドロ数, および蒸着物質の原子量である。しかし, 膜厚モニターはイオン照射の影響を避けるため基板ホルダーとは異なる場所に設置することが一般的であるうえ, 基板と水晶振動子での付着係数ならびに膜の密度が異なるため, 蒸着速度の計測値を実際の蒸着原子供給束に対し較正して用いることが不可欠である。式(2)に陽に含まれている係数 f_i は, このための補正係数で一般にツーリング・ファクター (Tooling Factor) と称する。

さらに, 成膜中のガス雰囲気から基板上へ単位面積・単位時間当たりに衝突する気体分子の頻度 $v_g [\text{molecules}/\text{cm}^2\text{s}]$ は,

$$v_g = p_g (2\pi k_B T_g M_g / N_a)^{-1/2} \\ = 3.51 \times 10^{22} p_g [\text{Torr}] (T_g [\text{K}] M_g [\text{amu}])^{-1/2} \\ [\text{molecules}/\text{cm}^2\text{s}] \quad (3)$$

により評価される。ここで, p_g , T_g , M_g および k_B は各々, 雰囲気ガス圧力, 雰囲気ガスの絶対温度, 気体の分子量, およびボルツマン定数である。特に酸素雰囲気において, チタン等の比較的反応性の高い金属の酸化物薄膜を合成する場合, 膜の組成ならびに構造に与える影響を考慮する上で, イオンエネルギーあるいは式(1)および(2)から評価される輸送比と同等に無視できないプロセスパラメータである^{8,10)}。

3. 粒子供給束の計測手法と補正係数の較正

3.1 イオン電流密度 $J_i [\text{A}/\text{cm}^2]$

基板上に照射されるイオンの供給束を評価するためには, 基板に入射するイオン電流密度を正確に計測することが必要である。ところが, 加速された粒子が固体表面に入射する場合, その表面からは, スパッタ原子, 2次イオン, 2次電子等が放出され, これらの内特に, 2次電子放出に伴い見かけの電流測定値は実際のイオン流入量よりも高い値に狂わされてしまう。すなわち, 入射イオン1個当たりの2次電子放出比を γ とすると, 2次電子放出による電流の寄与はイオン流入による電流方向と同じであるため, 正味のイオン流入電流量の $(1+\gamma)$ 倍の値となってしまう。この γ 係数は, 気体放電における Tow-

nsend の第2係数としても知られ, 入射する固体表面の状態(仕事関数), イオン種およびエネルギーに依存するが, イオンエネルギーが100 keV 程度までの範囲ではエネルギーの増加と共に高い値を持つ傾向にある^{11,12)}。このため, 基板ホルダー単体での測定電流をそのままイオン電流とみなすことは極めて危険であり, 2次電子放出の影響を抑制する機構を備えた電極系を構成して計測する必要がある。通常, この目的のための電極系はファラデーカップと呼ばれる。

このファラデーカップ構造の電流測定系の一例を図4に示す。「イオン電流検出電極」で放出される2次電子は, 負のバイアス(検出電極に対して $-50 \sim -300 \text{V}$) を「2次電子抑制電極」に印加して作られる電界により, 電極系外部への流出が抑えられる。この際, 抑制電極の開孔よりも十分に小さい開孔径を有する「イオンビーム制限電極」を抑制電極の前面に設ける必要がある。これは, 抑制電極の開孔端に直接イオンビームが入射して発生する2次電子による誤差を避けるためである。ここで, この制限電極の開孔は, 電流密度計測における面積のレファレンスを与える。さらに, 抑制電極と検出電極へ流入する電流の合計として正味のイオン電流が計測可能となる。これは, 検出電極から放出される2次粒子が抑制電極に衝突して2次電子が放出されても, これらの電極間で迷走する電流として相殺されるためである。

3.2 単位素電荷当たりの実効的な原子数 α

イオン源プラズマあるいは各種 PVD 法におけるプロセスプラズマ中では, 一般に複数のイオン種(原子イオン, 分子イオン, 多価イオン, 負イオン)が生成する。IBD 法等のようにビーム輸送過程で質量分離して照射する場合を除き, イオン照射効果を利用した多くの成膜プロセス (IBAD 法, PVD 法等) では複数のイオン種が同時に基板に照射されることになる。このため, 基材へ供給される加速粒子の算定に当たっては, 上述のイオン電流密度を単に素電荷で除したものとは異なり, 照射されるイオンの質量スペクトルあるいはイオンの価数を考慮する必要がある。

荷電粒子として同一の電圧で加速されたイオンビームを供給する場合, 加速粒子の速度は(質量/価数)の平

図4 ファラデーカップ構造を用いたイオン電流密度測定系の例。

方根に比例するため、速度あるいは運動量の差異を利用することにより質量/価数スペクトルの分析を行うことが可能である。これらを利用した手法として、飛行時間型分析器(速度)、ウィーンフィルターあるいは $E \times B$ 型分析器(速度)、磁場偏向型質量分析器(電気素量当たりの運動量)等が用いられる¹³⁾。これらの分析手法の概念図を図5に示す。

これらの分析手法により得られる質量/価数スペクトルを用いることにより、単位素電荷に対する実効的原子数 α は、

$$\alpha = \sum \left(\frac{m}{z} \cdot J_{x_m^{z+}} \right) / (J_{x_m^{z+}}) \quad (4)$$

で見積もることが可能である。ここで、 m, z , および $J_{x_m^{z+}}$ は、イオン種 X_m^{z+} を構成する原子の数、価数、および電流量である。磁場偏向型質量分析器を用いて、図3の成膜装置で計測した窒素イオンビーム(加速電圧、20 kV)の質量/価数スペクトルの一例を図6に示す。この例では、分子イオン N_2^+ が73.6%、原子イオン N^+ が22.5%、2価のイオン N^{2+} が3.9%であり、単位素電荷当たり1.72個の窒素原子が加速粒子として基板に供給されることがわかる。

3.3 電荷移行再結合 $1+\beta$

イオン源から引き出されたイオンビーム X^+ は、基板表面までの輸送過程で成膜室内の中性原子(気体分子あるいは蒸着原子) B との衝突相互作用で、電荷移行による再結合¹³⁾が起こると、中性化した加速粒子としてふるまう。

この電荷移行衝突の前後で、イオンと原子の内部エネルギーの和が式(5)のように保存されるものを「共鳴型電荷移行」、式(6)のように発光($h\nu$)等により内部エネルギーが保存されないものを「非共鳴型電荷移行」という。低エネルギー領域での全断面積 $\sigma_{z,z-1}$ は種々の経験式があるが、その一例として Müller and Salzborn¹⁴⁾により、

$$\sigma_{z,z-1} \sim 1.43 \times 10^{-12} z^{1.17} I^{-2.76} \quad [\text{cm}^2] \quad (7)$$

と与えられている。ここでは、 I は標的 B の電離エネルギー[eV]である。また、低エネルギーから1 MeV程度までのイオンに対する共鳴型電荷移行断面積に関しては、文献¹⁵⁾において理論的な数値計算結果とともに実験値との詳しい比較がなされているので参照されたい。

ファラデーカップによる電流密度測定値から算定した荷電粒子束に対する、本来イオン源から供給される加速粒子束の総量(荷電粒子+電荷移行再結合による中性化粒子)の比を評価するための補正係数 $(1+\beta)$ は

$$1+\beta = \exp(\sigma_{z,z-1} L p_g / k_B T_g) \quad (8)$$

により与えられる。ここで、 L, p_g, T_g は各々、イオン源の引出し電極から基板表面までの距離、成膜室内の気体圧力、気体の絶対温度である。また、式(8)で与えられる量の逆数は、イオン源から中性化されることなく荷重粒子として輸送されるビーム透過率となっていることに注意されたい。一例として、 $L=50$ cmの場合における、5 kVの電圧で加速された Ar^+ イオンの透過率の Ar 圧力依存性を図7に示す。

補正係数 $(1+\beta)$ を実験的に較正する方法として、イオン源の動作パラメータを一定に保ったままで、排気系のコンダクタンスを制御することにより成膜室の気体圧力を変化させて、イオン電流を計測する手法を用いるこ

図5 質量分析系の概念図。これらの分析系はいずれも、同一電圧で加速されたイオン種に対し、質量/価数の分離を行うことが可能である。

図6 磁場偏向型質量分析器を用いて計測した、加速電圧20 kVで引き出された窒素イオンビームの質量スペクトルの例。

図7 エネルギー5 keV の Ar⁺イオンがアルゴン気体中を 50 cm 走行する場合における、電荷移行再結合を考慮したイオン透過率のアルゴン圧力依存性。

とも可能である。この場合、対数表示したイオン電流の計測値を気体圧力に対しプロットした直線の傾きから、式 (8) を用いることによりこの補正係数の直接測定が可能である。

3.4 蒸着におけるツーリング・ファクター f_t

成膜中に電子ビーム蒸着源あるいはスパッタリング源から基板に供給される蒸着原子束の測定には、水晶振動子膜厚モニター¹⁶⁾を用いることができる。しかし、第2節で述べたように、膜厚モニターと基板とで、蒸着源に対する空間的配置ならびに振動子への付着係数は一般に異なる。このため、膜厚モニターによる成膜速度の表示に対する基板への蒸着原子供給束の比 (ツーリング・ファクター、 f_t) を較正することが不可欠である。

ツーリング・ファクターの較正は以下の手順で行うことができる。まず、基板ホルダーに設置したテスト基板上に、蒸着源のみを用いて (イオン照射を遮断した状態で) 成膜を行う。次いで、蒸着物質を成膜した薄膜の面密度 ($\rho_t X_t$) を測定する。 X_t , ρ_t は、テスト膜の膜厚ならびに密度である。これにより、ツーリング・ファクター f_t は、

$$f_t = (\rho_t X_t / \Delta t) / R p_f \quad (9)$$

で与えられる。ここで、 Δt , R , および p_f は、テスト膜の成膜時間、膜厚モニターによる平均成膜速度の表示値、および蒸着物質の密度である。

テスト膜の面密度は、ラザフォード後方散乱 (RBS) 等を用いることにより精度よく計測することが可能である。ラザフォード後方散乱法の概念図を図8に示す。テスト膜の面密度 ($\rho_t X_t$) と後方散乱による検出収量 (Y) との関係は、

図8 ラザフォード後方散乱法における実験配置の概念図。

$$Y = \sigma_s \left(\frac{\Omega}{4\pi} \right) Q \rho_t X_t (M/N_a)^{-1} \quad (10)$$

で与えられる。ここで、 σ_s , Ω [sr], Q は、ラザフォード散乱における平均微分散乱断面積、ステラジアン単位の検出立体角、ビーム中の入射粒子の総数である。

4. おわりに

イオン照射を用いた薄膜形成におけるプロセスパラメータについて、計測・評価ならびに較正における基本的な概念と手法を述べた。ここで述べたイオン照射効果のみならず、光および各種ラジカルの照射を併用した「非平衡活性場」の構築と新しい機能性表面改質法の研究がますます重要になりつつあることを付記しておく。本稿が、これからこの分野の研究に入られる方々の一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) T. A. Friedmann, P. B. Mirakami, D. L. Medlin, K. F. McCarty, E. J. Klaus, D. R. Boehme, H. A. Johnsen, M. J. Mills, D. K. Ottesen, and J. C. Barbour: J. Appl. Phys. 76 (1994) 3088.
- 2) Y. Setsuhara, T. Suzuki, Y. Tanaka, S. Miyake, M. Suzuki, M. Kumagai, K. Ogata, M. Kohata, K. Higeta, T. Einishi, Y. Suzuki, Y. Shimoitani, and Y. Motonami: Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B. 127/128 (1997) in press.
- 3) 三宅正司: 高温学会誌 18 (1992) 122.
- 4) R. Hutchings, G. A. Collins and Y. Tendys: Surf. Coat. Technol. 51 (1992) 489.
- 5) F. A. Smidt: Int. Mat. Rev. 35 (1990) 61.
- 6) W. Ensinger: Surf. Coat. Technol. 65 (1994) 90.
- 7) Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno: Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 769.
- 8) S. Miyake, K. Honda, T. Kohno, Y. Setsuhara, M. Satou and A. Chayahara: J. Vac. Sci. and Technol. A 10 (1992) 3253.
- 9) Y. Setsuhara, H. Ohsako, Y. Makino and S. Miyake: Surf. Coat. Technol. 66 (1994) 495.
- 10) Y. Setsuhara, H. Aoki, S. Miyake, A. Chayahara and M. Satou: Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B. 80/81 (1993) 1406.
- 11) 武田 進: 気体放電の基礎 (東明社, 1973).
- 12) 石川順三: イオン源工学 (アイオニクス株式会社, 1986).
- 13) プラズマ核融合学会編: プラズマ診断の基礎 (名古屋大学出版会, 1990).
- 14) A. Müller and E. Salzborn: Phys. Lett. 62 A (1977) 391.
- 15) S. Sakabe and Y. Izawa: Atomic Data and Nucl. Data Tables 49 (1991) 257.
- 16) C. LU and O. Lewis, J. Appl. Phys. 43 (1972) 4385.