イオンビームによる薄膜形成

山 田 公*

1. ま え が き

数十 eV～数 KeV の低エネルギーのイオンを薄膜形成に利用すると薄膜の結晶性や付着力などが改善されることが示されこれを応用した種々のイオン工学的薄膜形成法が開発されてきた。その中には、蒸着注入併用法¹⁾、低エネルギーイオンビーム蒸着法²⁾、クラスタイオンビーム法³⁾などがある。これらの手法は、結晶性や付着力などの改善のみならず、薄膜の密度、不純物の含有量、結晶成長、種々の化合物形成過程などが制御でき、新材料の開発に多くの可能性を持つことがわかった。たとえば、よく知られているアルミニウム薄膜でも、クラスタイオンビーム法を用いて形成すると、結晶格子の下整のためにできないといわれている単結晶が、シリコン基板上に大面積にわたって室温で成長する⁴⁾。それは、おそらく現在世界一大きい単結晶であるといわれ、その性質は従来のアルミニウムとは違って熱的、電気的、化学的に安定で、新材料と呼んでも過言ではない。このようにイオン工学的手法は新材料開発に高いポテンシャルを持ち将来の発展が期待されている。

真空蒸着法で薄膜を形成する場合、蒸発物質をるつぼまたはヒータから蒸発させて基板上に堆積させる。この場合、蒸着粒子の基板への入射エネルギーを

$$KT/e = T/(1.16 \times 10^4) \text{ (eV)}$$

の係数を用いて見積ると、るつぼの温度を 2,300 K とした場合 0.2 eV にすぎない。このことから普通の真空蒸着は運動エネルギー的には 0.01～1 eV のところにあると位置付けられる。一方、粒子をイオン化して 200 V で加速すれば同様の計算では等価的に 230 万℃に相当するエネルギーを持つことになる。必要なエネルギーを熱の形で加えようとすると現実不可能なものでも、イオン化加速するとこのように等価的に運動エネルギーの形で与えてやることができる。また、後述するように、蒸着時に混

在するイオンの量のわずかであっても、きわめて効果的に反応に作用するので薄膜の形成プロセスを制御するのに好都合である⁵⁾。

本解説では、種々のイオン工学的手法の特長を要約し、これらを用いた薄膜材料の開発状況を筆者らの研究室の成果を中心に述べ、あわせて最近の内外の動向、将来の可能性についてもふれる。

2. 蒸着注入併用法

筆者らは 1973 年にイオンを照射しながら薄膜を形成し、その結晶性を制御する蒸着注入併用を開発した¹⁾。この場合、Mn イオンビームを照射しながら ZnS を堆積すると 450℃ のアニールによって、低電圧の直流で発光する EL が形成できた。Marinov らは 1977 年薄膜形成時のイオン照射効果を調べ、イオン照射によるアドアトムマイグレーションが助長されることを示し、膜形成の基本プロセスが制御できることを示した⁶⁾。その後、種々の方法が研究され始めた。

この技術は、イオンビームのエネルギーが低くても一般的な注入イオンの濃度分布や不純物分布をもった膜形成が深さ方向の広い範囲にわたってできる特長を持ち、しかも濃度分布が自由に制御できる。また反応性ガスの注入と蒸着を組み合わせる方法や、注入と MBE 法を組み合わせる手法などが用いられ始めた。

図-1 は最近 IBM の Cuomo らによって示された蒸着注入併用法を示す⁷⁾。一般にはイオンを援用した蒸着法 (Ion assisted deposition) と呼ばれている。用いられる

〔氏名〕 やまだ いさを
〔現職〕 工学部付属イオン工学実験施設施設長、教授、工学博士。
〔経歴〕 昭和36年 大阪府大電気工学科卒業、昭和46年京大工博。昭和36—42年 神戸工業(株)(現在富士通)に勤務。京大助手、講師、助教授を経て工学部教授、昭和63年イオン工学実験施設施設長に就任現在に至る。この間オランダ原子分子物理研究所、米国ノースウエスタン大学、MIT、コーネル大学、などの客員研究員、客員教授を勤めた。現在の研究はイオン工学、デバイスプロセス工学。

昭和 63.10.3 受理
Thin Film Formation by Ion Beams
Isao YAMADA

* 京都大学イオン工学実験施設
京都市左京区吉田本町 (〒606)

図-1 最近のイオンを援用した蒸着法（蒸着注入併用法）

イオン源は通常カウフマンタイプである（カウフマンがロケットの推進用に開発したイオン源で、大口径低エネルギーを特長とする）。蒸着は 10^{-6} Torr 付近で行われ、イオン源は 10^{-4} Torr くらいで動作する。使用するガスは一般に不活性ガスであるが、活性化ガスを用いて、反応性蒸着も行われる。

図-2 イオン照射によって形成した薄膜特性のイオン/蒸着粒子数の比とイオンエネルギーの関係（図中の番号は表-1 のサンプル番号に対応）

図-2 および表-1 はイオンを援用した薄膜形成の効果を照射イオンエネルギーとイオン量の関係を用いて示したものである⁷⁾。イオン照射によって形成される膜の付着力、硬度、ストレスなどの物理的性質から結晶性、磁気特性、屈折率や透過率などの光学特性などが改善される。これらの実験結果を総合すると蒸着アトム1個当たり

表-1 蒸着中にイオンを照射して形成した膜の特性

Example	Film material	Ion species	Property modified	Ion energy (eV)	Ion/atom arrival rate ratio
1	Ge	Ar ⁺	Stress, Adhesion	65~3,000	2×10^{-4} to 10^{-1}
2	Nb	Ar ⁺	Stress	100~400	3×10^{-2}
3	Cr	Ar ⁺ , Xe ⁺	Stress	3,400~11,500	8×10^{-3} to 4×10^{-2}
4	Cr	Ar ⁺	Stress	200~800	$\sim 7 \times 10^{-3}$ to 2×10^{-2}
5	SiO ₂	Ar ⁺	Step coverage	500	0.3
6	SiO ₂	Ar ⁺	Step coverage	~1~80	~4.0
7	AlN	N ₂ ⁺	Preferred orientation	300~500	0.96 to 1.5
8	Au	Ar ⁺	Coverage at 50 Å thickness	400	0.1
9	GdCoMo	Ar ⁺	Magnetic anisotropy	~1~150	~0.1
10	Cu	Cu ⁺	Improved epitaxy	50~400	10^{-2}
11	BN	(B-N-H) ⁺	Cubic structure	200~1,000	~1.0
12	ZrO ₂ , SiO ₂ , TiO ₂	Ar ⁺ , O ₂ ⁺	Refractive index, amor→Xtal	600	2.5×10^{-2} to 10^{-1}
13	Si ₂ O, TiO ₂	O ₂ ⁺	Refractive index	300	0.12
14	SiO ₂ , TiO ₂	O ₂ ⁺	Optical transmission	30~500	0.05 to 0.25
15	Cu	N ⁺ , Ar ⁺	Adhesion	50,000	10^{-2}
16	Ni on Fe	Ar ⁺	Hardness	10,000~20,000	~0.25

1 eV 以下では蒸着膜の特性の変化はないが、5~25 eV/atom 以上の範囲で効果が生じ、イオン1個に対し中性粒子 100~1,000 個くらいまでイオン照射効果が顕著である。イオンエネルギーを増やすと中性/イオン比が高くても効果が強いことが示された。

最近の代表例では、Al の蒸着中に 100~500 eV の N_2 イオンを照射して形成すると加速電圧の変化により C 軸の配向強度が制御できる。加速電圧の低い場合は基板に垂直に、加速電圧の高い場合は基板に平行になる。熱的手法ではとてもこのような結果は望めない。 SiO_2 上に Cu を蒸着しながら Ar イオンビームを照射すると、蒸着膜のグレインサイズは Ar イオンのエネルギーを増加するとともに小さくなる。また、Cu を 0.03~0.3 nm/s で蒸着しながら 0.01~1.2 mA/cm² の O_2 イオンを照射して Cu の酸化物を作成する場合、100 eV の O_2 イオンを照射したとき、Cu と O_2 イオンの基板流入量を変化すると Cu_2O 、 Cu_5O_4 や CuO などが形成できる。 O_2 イオンを 200 eV としたときは CuO が安定相として形成される。ここで、 Cu_5O_4 は回折データ等には記載されていない準安定化合物であり、新材料といえる。このような例は半導体にも見られ、 $InSb_{(1-x)}Bi_x$ 、 $(GaAs)_{(1-x)}(Ge_2)_x$ 、 $(GaSb)_{(1-x)}(Ge_2)_x$ 、 $(GaSb)_{(1-x)}(Sn_2)_x$ 、 $Ge_{(1-x)}Sn_x$ などの新材料が合成されている⁸⁾。

3. 質量分離イオンビームによる蒸着法

図-3 は、最近報告されたオークリッジ研究所のイオンビーム蒸着装置を示す⁹⁾。ビームは 35 keV で蒸着チャンバに入り減速され、0~1,000 eV のエネルギーで蒸着される。基板は 900°C までアニールでき、チャンバの真空度は 3×10^{-10} Torr である。本装置は、2.5 MeV のバンデグラフ加速機に接続され、RBS による解析が可能である。この装置には分析能のよい質量分析装置がついているので、アイソトープのみを取り出して薄膜を作ることができる。図-4 は、 ^{74}Ge (存在比 36.54%) と ^{30}Si (存在比 3.9%) のみを取り出して 65 eV のエネルギーで薄膜を形成した多層膜の RBS 法スペクトルを示す。応用についてはまだ検討されていないが、材料合成として興味がある。このような方式で低温で純度の良い半導体薄膜のエピタキシャル成長ができる。ゲルマニウムを 40 V で照射し 400°C に加熱した Ge (100) 基板の上にエピタキシャル成長させた場合、RBS の x_{min} は 3% (基板は 4%) であり、シリコンを 40 V で加速と 600°C に加熱した Si (100) 基板の上にエピタキシャル成長させた場合、 x_{min} は 3.9% であった。

質量分離したイオンビームを用いるイオンビーム蒸着では、使用するビームのエネルギーが精度よく制御でき、イオン電流も精密に測定できるので、薄膜形成過程の研究に好都合である。筆者らは膜形成の初期過程のエネルギー依存を調べた²⁾。たとえば、計算によると Pd イオン

図-3 オークリッジ研究所のイオンビーム蒸着装置の構造

図-4 65 eV で Si(100) 上に蒸着した Ge/Si 多層膜の RBS スペクトル

が Si 基板を変位させる閾値エネルギーは 32 eV であるが、10 eV で照射するとすでに核密度は真空蒸着の場合より大きくなる。20 eV で加速すると $5 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ の Pd イオンの照射ですでに連続膜が形成でき、表面からのオージェ信号では Si は検出できない。400 eV になると基板温度が室温のままでも PdSi が形成され化学反応が生じる。このような結果はイオンビーム蒸着が極薄膜形成やその多層化、高純度膜形成などの応用に広がるものと思われる。

4. クラストイオンビーム蒸着法¹⁰⁾

新材料、高機能デバイス開発には低エネルギー（数 eV ～100 eV 程度）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 20 eV 以下の低速で 500 μA 以上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、事実上困難である。そこで、100～2,000 個の原子がお互いに緩く結合した塊状原子集団を作り、これに電子のシャワーを浴せてクラスタ構成原子のうちの一個の原子をイオン化して用いるクラスタイオンビーム (ICB) 蒸着技術を開発した³⁾。

この技術の特長は次のようになる。すなわち、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 となる。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る。よって、等価的に、膜形成に適した低速、大電流輸送が実現できる。そのうえクラスタはお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吸着原子のマイグレーションエネルギー（吸着原子のモビリティ）を助長する。さらに、実際にイオン化した量は絶対値としては少ないが、イオンの持つ電荷の効果は十分期待でき、その効果はクラスタをイオン化させるための電子のシャワーを制御すること

図-5 クラストイオン源の構造

によって自由に調整できる。電荷量が少ないことは半導体、絶縁物などの膜形成にも好都合である。図-5にICB蒸着用イオン源の構造を示す。

ICB技術による金属・半導体材料の形成では、クラスタイオンのエネルギー、イオン化率を変えて膜形成過程を変化させることができるので、低温結晶成長、極薄多層膜形成、高密度膜形成、高付着力膜形成など物理的特性はもちろん、電気的、機械的特性の優れた膜形成が可能である。また、化合物薄膜 A_xB_{1-x} を合成する場合、 x を連続的に変えることができるので、新材料開発に有効な手段となる。さらには、

(1) エピタキシャル成長範囲の拡大 (Si, Al_2O_3 , CaF_2 の上に Al エピタキシン¹¹⁾, この場合ミスフィットは 25% 以上)。

(2) 結晶系の制御 (CdTe 膜形成時における六方晶系、立方晶系の自由な変換¹⁰⁾, CdTe/PbTe 極薄多層膜形成¹⁰⁾ TiO_2 膜におけるルチル系、アナターゼ系の変換など¹²⁾。

(3) 有機物質の合成、結晶性制御¹³⁾ などの特長をもつ新しいデバイス用新材料の開発が可能になった。ICB 技術による薄膜作成技術は広い適用範囲をもつが、ここではごく最近の結果のみを述べる。

格子不整 (ミスフィット) が 25% 以上あるにもかかわらず ICB を用いると Si 基板上に室温で Al をエピタキシャル成長させることはすでに詳しく報告している¹⁴⁾。従来の真空蒸着法で作成した場合は 400°C のアニールで多くのヒロックやアロイペネトレーションが観測されるが、ICB で作成した膜は表面、界面ともにまったく平坦であった。550°C の加熱後も同様であった。このように ICB 法によるエピタキシャル膜が優れた熱的安定性をもつことはオージェ分光や RBS などによっても確認されている。Si (111) 上に形成した Al 膜は 1 度以内の小角粒界をもつほぼ単結晶に近いエピタキシャル膜であることが最近明らかになった。この粒界は高い加速電圧で蒸着するほど減少する。

図-6 (a) は室温でエピタキシャル成長させた Al 膜の代表的な小角粒界の一部を示す電子顕微鏡写真である。この粒界は 400°C で 70 分アニールすると図-6 (b) に示すようにまったく消失し、ほぼ完全な単結晶膜になる。現在 Au や Cu の ICB による成長プロセスを光電子分光法を用いた同時観測で調べている¹⁵⁾。この結果 Si 上のこれらの膜は加速電圧 V_a を高くして (1~3 kV) 蒸着すると蒸着の初期 (1 モノレイヤ) ですでに金属的な結合を示し Si の反応も少ないことが示されている。ICB 蒸着膜は、従来の真空蒸着法によって形

図-6 クラスタイオンビーム蒸着によって室温で 3 kV の加速電圧で Si(111) 上に形成したエピタキシャル Al(111) 膜の TEM 像

(a) は 1 度程度の小角グリーンバウンダリが存在することを示す。(b) は蒸着後 400°C で 70 分アニールした後の TEM 像を示す。小角グリーンは消失し、ほぼ完全な単結晶になる。

成されるプロセスと大きな違いがあり、その結果性質も随分異なる。

酸素雰囲気 (10^{-4} ~ 10^{-5} Torr) 中で行うリアクティブ ICB 法を用いると、各種高温酸化物 (セラミックス) が低温で形成できる。基板温度 $T_s=300^\circ\text{C}$ で Ti を ICB 蒸着するとき、 V_a を変化させるとアナターゼ系 TiO_2 やルチル系 TiO_2 ができる。図-7 に種々の加速電圧で蒸着した TiO_2 膜の X 線回折パターンを示す¹²⁾。イオン化電子電流 $I_e=300\text{ mA}$ のときは V_a が 3~4 kV の範囲でルチル系が形成される。屈折率もこれに応じて変化し、光学的特性の制御を可能にした例である。

Al のリアクティブ ICB 法で Al_2O_3 膜の低温形成可能で¹⁶⁾、この場合イオンの照射による基板結晶の損傷を少なくすることができる。 $V_a=1\text{ kV}$, $I_e=200\text{ mA}$, $T_s=100^\circ\text{C}$ で O_2 圧力を変化させて作成した $Al/Al_2O_3/Si$ の界面単位密度は $10^{11}\text{ cm}^{-2}\text{ eV}^{-1}$ 程度で良好である。

有機材料では電子移動や分子間エネルギー移動特性が分子の配向性や結晶性に大きく影響される。ICB 蒸着はドライプロセスであるため、膜中への不純物の混入が少なく、また表面や界面特性や結晶性の制御が容易であるため、機能発現の有効なプロセスと考えられる。すでにアントラセン、銅フタロシアニン、ポリエチレンなどを製作して特長ある結果を得ている¹³⁾。

図-8 に、ガラス基板上に基板温度 -10°C で蒸着したアトランセン薄膜の X 線回折パターンを示す。アトランセンの最適蒸着条件は、イオン化電子電流 $I_e=10\text{ mA}$, イオン化電子加速電圧 $V_e=50\text{ V}$, イオン加速電圧 $V_a=100\text{ V}$ である。得られた膜は (001) 面を基板と平行にし

図-7 加速電圧を変化してクラスタイオンビーム蒸着によって形成した TiO_2 膜のX線回折パターン

図-8 ガラス基板上に作成したアントラセン薄膜のX線回折パターン

て高い結晶配向性を示す。偏光顕微鏡による観察から、結晶配向性の向上と共に結晶粒が大きく成長することが観察された。一方、ICB法により銅フタロシアニン薄膜を蒸着する場合、基板温度 180°C では $I_e = 20$ mA, $V_a = 200 \sim 500$ V が最適条件であり、顕著な (100) 面配向性を示す α 型結晶が得られた。Si 基板上に作成した膜は、反射電子線回折によりストリーク状のパターンが観察され、得られた膜が高い結晶配向性を持つのみならず

図-9 Si基板上に作成したポリエチレン薄膜の電子線回折パターンの蒸着条件による変化

表面の平坦性にも優れていることが示された。銅フタロシアニンは結晶多型も持ち、高温では β 相が安定である。ICB法を用いて基板温度 250°C , $I_e = 30$ mA で蒸着した場合は、 V_a を上げることによって β 相の成長が促進され、イオンの運動エネルギーによって結晶系をも制御できることが分かる。

アトランセンや銅フタロシアニンはモノマー分子性結晶を構成する。これに比べて、一般にポリマー材料は結晶化させにくい。図-9に、最も代表的なポリマーであるポリエチレン (平均分子 900, 密度 0.95) を 70°C の基

図-10 種々の加速電圧で蒸着した銅フタロシアニン薄膜の電気伝導度の温度依存性

板上に蒸着して得られた膜の電子線回折スペクトルを示す。これから、 I_e 及び V_a の増加によって結晶性が向上することがわかり、ICB 法をポリマー材料に用いても有効であることが示された。

銅フタロシアニンは有機半導体として最も広く研究されている材料の一つである。特に α 型銅フタロシアニンは酸素を吸着しやすく、アクセプタ準位を形成して p 型半導体となる。そのため、膜の電気的特性は雰囲気ガスや膜の履歴によって左右され、制御しにくいことが知られている。ICB 法を用いると優れた銅フタロシアニン薄膜を得ることができるので、電気的特性の制御も可能となる。図-10 に 180°C のガラス基板上に蒸着条件を変えて作成した銅フタロシアニン薄膜の導電率の温度依存性を示す。得られた膜は活性化型導電性を示し、真空蒸着法によって作成した膜は、0.32 eV の活性化エネルギーを持つのにに対し、ICB 法で作成した膜は抵抗率が高く、活性化エネルギーも $V_a=200$ V, 500 V の時にそれぞれ 0.42 eV, 0.6 eV と高い値を示した。これは、ICB 法で作成した膜は結晶性が良いためにガスの吸着が少なく、蒸着中のスパッタクリーニング効果によって不純物の混入が防止されるためだと考えられる。銅フタロシアニンは Al とショットキー接合を形成することが知られている。ガラス基板上に蒸着した Al 電極上に銅フタロシアニン薄膜を形成した場合、ICB 法を用いることによって真空蒸着法で作成した接合に比べ、良好な整流性と高い光起電力が得られ、界面特性が制御できることが示されている。

る。一般に高分子材料は蒸発気化させにくい、平均分子量 900 程度のポリエチレンを蒸着した場合は、蒸着膜は原材料と比べて平均分子量に大きな差異はなく、分子量分布が揃った膜が得られた。ただし平均分子量 4,000 程度の材料を蒸着した場合には得られた膜の分子量は原材料に比べてかなり小さくなる。ICB 蒸着ポリエチレン薄膜は、電氣的にも優れた絶縁性を示す。破壊電界は、膜厚 130 nm のポリエチレン薄膜で、約 10^7 V/cm と高い値が得られた。また、膜の誘電率はバルクの値と等しく、誘電損失も少ないことから、膜のバックリング密度が高く、極性基等の不純物を含まないことがわかる。ICB 法では低エネルギーイオンによるスパッタクリーニング効果によって膜-基板間の界面特性の向上に効果がある。

5. あとがき

種々のイオン工学的薄膜形成法をのべ、それらの特長を概説した。形成される薄膜の特性は、使用するイオンビーム装置によって大きく左右されるので、プロセスの開発は装置の開発に依存しているといっても過言ではない。プラズマ中のプロセス、真空中でイオンを用いるプロセス、原子状イオン、クラスターイオンなど各種方式の特長を目的に応じて選ぶことが必要である。それぞれのプロセスの特長は利用するイオンビームと基板材料によっても異なる。したがって材料ごとにそれぞれのプロセスの特長を明らかにしなければならないところにイオンビームによる薄膜形成の難しさがある。

今後多くのデータが蓄積され装置の開発も進むにつれて、本解説でそのきざしを示したようにユニークな新材料の開発が進むものと思われる。

参考文献

- 1) T. Takagi, I. Yamada and A. Sasaki: IEEE Trans. Electron Devices, ED-20 (1973) 1110
- 2) I. Yamada, H. Inokawa and T. Takagi: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., B6 (1985) 493
- 3) T. Takagi, I. Yamada, M. Kunori and S. Kobiyama: Proc. Int. Conf. on Ion Sources, p. 790, Osterreiche Studiengesellschaft fur Atomenergie, Vienna (1972)
- 4) I. Yamada, H. Inokawa and T. Takagi: J. Appl. Phys., 56 (1984) 2746
- 5) 山田 公: '86 イオン工学特別シンポジウム, 大阪日刊工業新聞 (1986) 1
- 6) M. Marinov: Thin Solid Films, 46 (1977) 267
- 7) S. M. Rossnagel and J. J. Cuome: MRS Bull., X 11 (1987) 226

- 8) J. E. Greene : *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B 27** (1987) 226
  - 9) B. A. Appleton, R. A. Zuhr, J. S. Naggle, N. Herbots, S. J. Penycook and G. D. Alton : *MRS Bull.*, **X 11** (1987) 52
  - 10) 高木俊宜 : 応用物理, **55** (1986) 746
  - 11) I. Yamada, H. Usui, H. Inokawa and T. Takagi : *Surf. Sci.*, **168** (1986) 365
  - 12) K. Fukushima, I. Yamada and T. Takagi : *J. Appl. Phys.*, **58** (1985) 4146
  - 13) H. Usui, I. Yamada and T. Takagi : *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 4**, 1 (1986) 52
  - 14) I. Yamada and T. Takagi : IEEE Trans. Electron Devices, ED-34 (1987) 1018
  - 15) I. Yamada, H. Usui and T. Takagi : 1987 MRS Fall Meeting, Boston 1987 (in print)
  - 16) H. Hashimoto, L. L. Levenson, H. Usui, I. Yamada and T. Takagi : *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) 241
-