

低エネルギー集束イオンビームによる薄膜形成

長町 信治・上田 雅弘・石川 順三*

(株) 鳥津製作所けいはんな研究所 ☎619-02 京都府相楽郡精華町光台 3-9
*京都大学大学院工学研究科電子物性工学教室 ☎601-01 京都市左京区吉田本町

(1995年 7月17日受理)

Thin Film Growth by Low Energy Focused Ion Beam

Shinji NAGAMACHI, Masahiro UEDA and Junzo ISHIKAWA*

Keihanna Research Laboratory, Shimadzu Corporation
3-9 Hikaridai, Seika-cho, Kyoto 619-02

*Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University
Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 601-01

(Received July 17, 1995)

集束イオンビームの新しい利用法として、低エネルギー集束イオンビームによりイオンビーム蒸着を行う「集束イオンビーム直接蒸着法」を開発した。この方法は、原料ガスを用いることなく、また電流密度の大きなビームを用いるため高純度の成膜ができることが特長である。われわれは低エネルギーにおける集束特性に対して特に考慮を払った集束イオンビーム装置を設計製作した。この装置により 30~200eV のエネルギーにおいて最小ビーム径 0.5 μm 、ビーム電流密度 20mA/cm² の Au⁺ ビームなどが得られている。これらのビームを用いて付着確率、蒸着膜の純度、抵抗率、臨界温度などの測定を行った。その結果、予想どおりの高純度成膜が可能であること、金、銅においてバルクの 1.5~1.6 倍程度の抵抗率であること、ニオブにおいて超伝導薄膜が作成可能であることなどの結果が得られた。現在、この手法の特長を最大限生かした応用を開拓中である。

1. はじめに

集束イオンビーム技術は、1970年代の終わりに液体金属イオン源の出現とともに始まり¹⁾、マスクレス、あるいはレジストレスの微細加工手段として開発が行われてきた²⁾。集束イオンビーム技術を生み出した液体金属イオン源は、プラズマからイオンを引き出すプラズマ型イオン源とは異なり、実効的なソースサイズがきわめて小さい、輝度が高い、金属イオンが容易に得られるといった特徴をもつ。これらの液体金属イオン源の特徴により、サブミクロンのビームサイズを得ることが比較的容易であり、ビーム電流値は小さくてもビーム電流密度はきわめて大きいといった集束イオンビームの特長が生じる。

一方、イオンビームを用いた成膜方法として、低エネルギーのイオンビームを直接基板上に堆積させるイオン

ビーム蒸着法が知られている³⁾。イオンビームであるのでエネルギーおよび蒸着量の制御が容易であり、また構造を制御できる可能性もあり、1970年代より研究が行われてきた。しかし、プラズマ型のイオン源が用いられてきたためにビーム電流密度はせいぜい 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度であり、残留ガスが蒸着面に入射する線束密度とイオンの線束密度に大きな差をつけることができなかった。そのため不純物を多く含む薄膜が形成される場合が多く、これがイオンビーム蒸着法の実用化をさまたげる最大の要因であった。最近では超高真空中でイオンビーム蒸着を行う試みもなされている⁴⁾。

もし、集束イオンビームでイオンビーム蒸着を行えばどうなるであろうか？現在、A/cm² オーダーの電流密度が集束イオンビームにおいて報告されるようになってきているが²⁾、それに近い電流密度をイオンビーム蒸着可能な低エネルギーで実現できれば、上述したイオンビーム

ム蒸着法の欠点は解消し、その利点を追求することができる。また、マスクレス、レジストレスでサブミクロンの微細加工ができる集束イオンビームの特長はそのまま生かされる。われわれは、このような可能性に注目し、集束イオンビーム直接蒸着法という手法を考案し、新しい成膜方法として確立することに成功した⁵⁻⁸⁾。本稿においては、低エネルギーの集束イオンビームを得るために設計製作した装置の概要および集束イオンビーム直接蒸着膜に関するいくつかの測定結果について紹介する。

2. 低エネルギー集束イオンビーム装置

2.1 光学系の計算による評価

集束イオンビーム直接蒸着法における最大の技術的課題は、いかにして数十eV～数百eVのサブミクロンビームを得るかにある。一般的に低エネルギーのイオンビームは収差が増大するのみならず、わずかな電場の乱れや空間電荷などの影響を強く受けるために輸送が困難である。そこで、一度加速したイオンビームをターゲット基板の直前で減速する光学系を採用し、減速ビームにとって最良の特性が得られるような低エネルギー集束イオンビーム装置の光学系を設計した。

イオン光学系の設計にあたっては、まず計算による特性の評価を行い、低エネルギー集束イオンビームを得るために最適な光学部品の形状と配置を決定した。光学系の特性評価は軸上球面収差と軸上色収差について行った。その手順はつぎのようなものである。まず、光学系を構成する電極によって生じる電界を有限要素法により計算し、つぎに電界の計算結果を用いて軌道方程式を解いて基準となる近軸軌道を求め、続いて近軸軌道にそって積分公式を用いて収差係数を求め、最後に収差係数を用いてビーム径を評価する。ビーム径と収差係数の関係は以下に示す(1)式で表わされる。

$$d^2 = (Md_0)^2 + (\alpha^3 C_s / 2)^2 + (\alpha C_c \Delta E / E)^2 \quad (1)$$

ここで、 d はビーム径、 d_0 はソースサイズ、 M は光学系の倍率、 α はビームの半角、 ΔE はビームのエネルギー幅、 E はビームのエネルギー、 C_s は軸上球面収差係数、および C_c は軸上色収差係数を表わす。ビームの半角はビーム電流値に対応した量である。このように、ビーム径はソースサイズおよび倍率により決まる第1の項、球面収差により決まる第2の項および色収差により決まる第3の項により表わされる。このような計算により得られた結果を吟味し、光学系の電極形状および配置を変更し、同じ計算を繰返し、最小ビーム径が得られる解を求める。実際に用いた計算プログラムは、文献に発表されたもの⁹⁾を元にいくつかの改良を加えたものである。

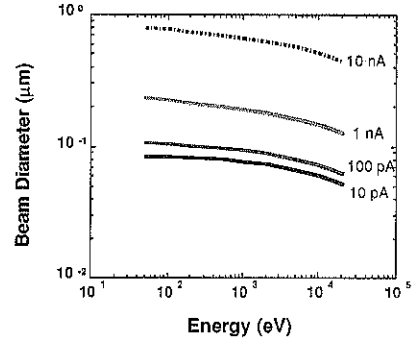


図1 計算により評価したわれわれの鏡筒におけるエネルギーとビーム径の関係

以上述べたような手法により得られたわれわれの光学系における計算結果の例を図1に示す。20keVの1価イオンを減速したときのビーム径とビームエネルギーの関係をいくつかのビーム電流値について計算した結果を表わしている。図より明らかなように50eVの減速時でも、減速しないときの20keVのビームと比べて、ビーム電流10pAおよび100pAにおいてビーム径は1.6倍程度になっているにすぎない。この計算結果を(1)式における三つの項の寄与について項別にみると、1nAにおいてはビーム径はほとんど色収差の項によって決まっており、100pAにおいては色収差項とソースサイズ項の寄与がほぼ同程度であり、10pAではほぼソースサイズ項によってビーム径は決まっている。なお、この計算ではソースサイズ50nm、エネルギー幅10eVを用いている。このように、50eV程度の減速ビームにおいてもビーム径0.1μm以下が可能であるという計算結果が得られており、これらの計算に基づいて光学系の設計を行った。

2.2 集束イオンビーム装置の概要

鏡筒部分のほか真空系、XYZステージ、搬送室などを含む装置の概念図を図2に示す。液体金属イオン源には、京都大学において開発された含浸電極型のもの¹⁰⁾を抵抗発熱体のブロックによって固定し、用いた。このイオン源にNb-Au-Cu合金、Al-Au-Ge合金などの合金を充填し、Au⁺、Cu⁺、Nb²⁺、Al⁺などのイオン種を発生させて実験に用いた。合金を用いる理由は、合金化することにより融点を下げることとイオン源構成材料であるタングステンに対する反応性を緩和することにある。発生したイオンは、20kVまで加速され、まずコンデンサレンズによって集束される。多種のイオン種を含むビームは、質量分離器において所望のイオン種のみが選別される。デフレクタにより偏向されたビームは対物レンズを通り集束されながらステージ上にセットされた基板に向かう。ステージ上の基板は荷子で電気的に浮い

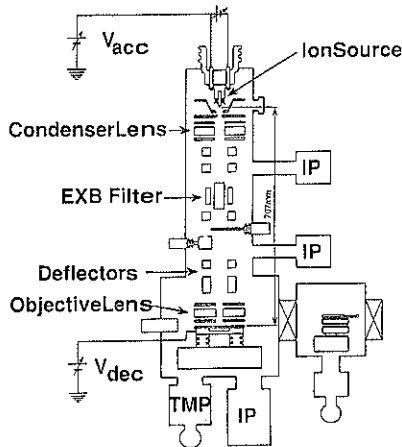


図2 低エネルギー集束イオンビーム概念図

ており、この部分に0~20keVの減速電位をかけることにより、最終エネルギーは0~20keVの範囲で連続的に可変となる。たとえば直接蒸着時に減速電位として19.9kVをかけると、20keVまで加速されたAu⁺イオンは、基板に到達するときには100eVまで減速される。

対物レンズと基板間を見込む位置には2次電子検出器があり、走査イオン顕微鏡(SIM)像を得るために使用する。減速時は2次電子の検出ができないため、非減速時のSIM像を用いて蒸着パターンを観測することにより、ビーム調整および位置検出を行う。

XYZステージは4インチ対応であり、移動用の粗動機構と描画用の微動機構が組み込まれている。

真空系は、イオンポンプ3台、ターボポンプ2台およびロータリーポンプ2台から構成されている。鏡筒部は、2台のイオンポンプ(140L/s)、XYZステージが組み込まれているプロセスチャンパー部は、500L/sのイオンポンプで排気する。プロセスチャンパーに設置されたターボポンプ(550L/s)は荒引き用である。搬送用チャンパー内にはウェハ搬送ロボットが組み込まれており、ターボポンプ(330L/s)で排気する。装置運転中におけるプロセスチャンパー内の真空度は、通常 $2\sim 7\times 10^{-7}$ Pa程度である。ターゲット基板を大気側より搬送チャンパーを経由してXYZステージ上に搬送し、 10^{-7} Pa台の真空度に戻るまでに要する時間はおよそ1時間程度である。

2.3 低エネルギー集束イオンビームの特性

以上述べたような装置により、エネルギー0~20keVの集束イオンビームを得ることが可能となった。ビーム径の評価は蒸着したラインパターンの線幅の観測により行った。得られたイオンビームの主な特性のうちAu⁺ビームに関しては、以下のようなものである。ビームエ

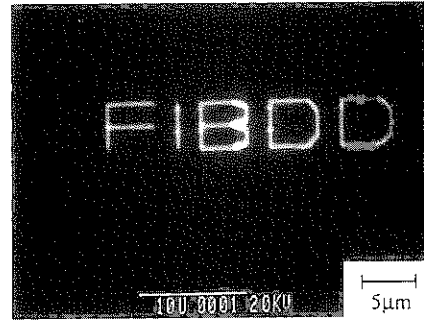


図3 最小径ビームによるシリコン基板上の金パターン蒸着例(SEM写真)

ネルギー20~200eVにおいて、最小ビーム径は0.5μm、このときのビーム電流値は40pAであった。また、ビーム電流密度が低下しない最大ビーム径は8μm、このときのビーム電流値は10nAであった。ビーム電流値が10nAを越えると急速にビーム電流密度は低下する。また、ビーム電流値が40pA以下においてもビーム電流密度は低下し、ビーム径は0.5μmよりも小さくはならなかった。ビーム径0.5~8μmの金ビームにおいてビーム電流密度は一定値をとり、約20mA/cm²であった。これは、すべてのイオンが成膜に寄与すると仮定すると、ビームスポット内での蒸着速度約20nm/sに対応する。実際の蒸着時には均一性を重視して、一定面積を高速で走査して実効的な蒸着速度を落とすことも可能である。ビーム電流密度が一定値をとる電流領域においては、ビーム径は色収差つまり(1)式における第3項により決定されているとみなすことができる。定性的にはこれは計算結果と一致している。しかし測定したビーム径の絶対値は計算値と比べておよそ5~10倍程度となっている。われわれはこの差の主な原因は、計算において行った仮定のうちエネルギー幅を過小評価していることにあるのではないかと考えている。図3に最小ビーム径0.5μmのビームをデフレクタにより走査し、シリコン基板上に描画した金パターン例を示す。40pA、54eVのAu⁺ビームを約100μm/sで600回走査して描いたものである。

3. 集束イオンビーム直接蒸着膜の特性

3.1 直接蒸着膜の付着確率

基板上に入射したイオンがどのような確率で成膜に寄与するかは、イオン種および入射エネルギーにより決まり、イオンビーム蒸着において最も基礎的な物理量である。われわれは、入射したイオン数と成膜した原子数(すなわち、化学的に結合して薄膜を形成している原子数)の比をイオンビーム蒸着における付着確率と定義し、その測定を行った。測定には、一辺が約30μmの正方形

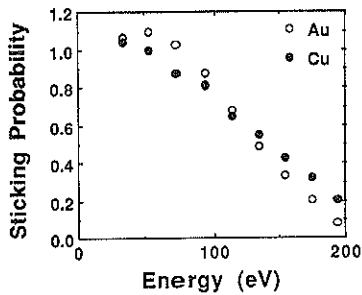


図4 金と銅の付着確率とエネルギーの関係

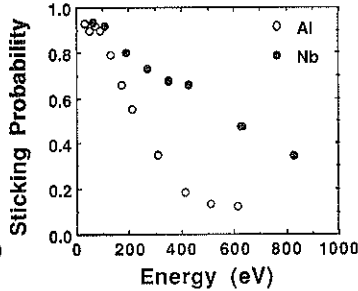


図5 アルミニウムとニオブの付着確率とエネルギーの関係

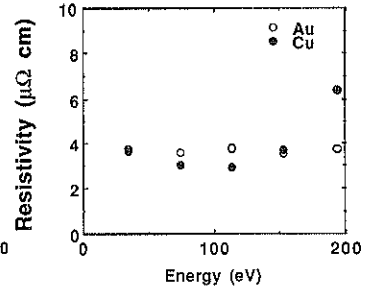


図6 金と銅の抵抗率とエネルギーの関係

で厚さが $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ のパターンをエネルギーを変えて蒸着し、面積は光学顕微鏡により、また厚さを段差計(Dektak)により評価した。このようにして得られた体積にバルクの原子密度を乗じて成膜した原子数を見積もった。図4に金と銅、図5にアルミニウムとニオブの付着確率の測定結果を示す。元素によりそれぞれ異なる値をとることが示されている。これらの値は、蒸着時のビーム電流値と時間より、蒸着膜の体積を計算するときに使用することができる。金、銅で低エネルギー側で1を若干越えているが、これは密度にバルク値を用いたために生じた誤差であろうと思われる。これを証明するために膜厚を透過電子顕微鏡(TEM)で、単位面積当たりの原子数をラザフォード後方散乱法(RBS)により測定し、密度を求めてみた。54eVで蒸着した金の薄膜をサンプルとした場合、バルクに対して4~10%小さいという結果を得た。この値を用いて付着確率を補正すると測定誤差の範囲で1となる。

このエネルギー領域(30~1000eV)では、われわれの定義した付着確率は入射イオンの付着とターゲット表面原子のスパッタリングの競合によりほぼ決まるため、付着確率は自己スパッタリング率に対して、 $(1 - \text{自己スパッタリング率})$ の関係にあることが予想される。したがって、これらのデータより自己スパッタリング率を読みとることも可能であろう。

3.2 金蒸着膜の純度

54eVでシリコン基板上に成膜した金のパターンをオージェ電子分光法(AES)で分析した結果、酸素と炭素の混入は、検出限界(~1%)以下であった。この結果により、たとえば有機金属ガスを原料とした集束イオンビームアシスト蒸着法に比べて高純度成膜ができることが確認される。また、同様に54eVでシリコン基板上に成膜した金のパターンを2次イオン質量分析法(SIMS)で分析した。1次イオンは Cs^+ 、検出した2次イオンは Au^+ 、 O^+ 、 C^+ である。炭素、酸素とも最表面への付着とそのテイリング以外は有意なカウントは認められな

かった。標準サンプルを用いていないために、厳密には定量分析ではないが、2次イオンの生成効率を同じだと仮定すると、100ppm以下の含有量に相当する。

3.3 金および銅の直接蒸着膜の電気抵抗率

電気抵抗率の測定は、直接蒸着法で測定用パターンを作成して四探針法により行った。まず半絶縁性のGaAs基板上に線状パターンを蒸着し、続けて同じビームにより四探針用のパッドを蒸着した。このように高真空中で連続的に成膜することにより理想的な接触を得ることができる。金、銅の抵抗率の測定結果を図6に示す。どちらもバルク抵抗率(金: $2.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、銅: $1.72 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)の1.5~1.6倍程度という結果になっている。金にはエネルギー依存性はみられないが、銅には若干認められる。高純度にもかかわらずバルク抵抗率と異なることは、構造の差を反映しているものと予想される。

3.4 ニオブ薄膜の臨界温度

われわれは、集束イオンビーム直接蒸着法が、不純物あるいは汚染に対してきわめて敏感であるニオブ超伝導薄膜形成に適した方法であり、超伝導デバイスの作成に利用できる可能性が大きいことに注目し、この方法によるニオブの成膜とその超伝導特性測定を行った。図7にいくつかの条件により成膜したニオブの臨界温度測定結果を示す。図の横軸は残留ガスの吸着速度とニオブビームの蒸着速度の比、つまり残留ガスから取り込んだ不純物濃度に比例した量を表わす。すなわちこの量を P と置くとき、 P は残留ガスの吸着速度 $Y_{\text{res, gas}}$ とニオブの蒸着速度 Y_{Nb} の比で、またそれぞれは残留ガスの線束密度 $J_{\text{res, gas}}$ 、残留ガスの付着確率 $S_{\text{res, gas}}$ 、ニオブイオンの線束密度 J_{Nb} およびニオブイオンの付着確率 S_{Nb} により(2)式に示すように表わされる。

$$P = \frac{Y_{\text{res, gas}}}{Y_{\text{Nb}}} = \frac{J_{\text{res, gas}} \times S_{\text{res, gas}}}{J_{\text{Nb}} \times S_{\text{Nb}}} \quad (2)$$

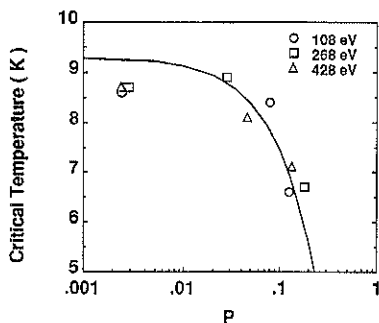


図7 ニオブの臨界温度とPの関係

残留ガスの線束密度は真空度から算出することができるが、付着確率は未知であるので図においては1と仮定している。しかし、バルクニオブにおける不純物濃度と臨界温度の関係を当てはめることにより、逆にこの測定結果より推定することが可能である。バルクニオブにおける臨界温度は酸素濃度1%に対して0.92K下がるという経験的な関係が知られている¹¹⁾。図中の実線は、残留ガスの付着確率を0.2としたときのバルクニオブの臨界温度変化を示しており、われわれの測定結果と比較的良好一致している。残留ガスの成分を分析したところ H_2O であった。したがってこの一致は、ニオブイオンの蒸着中に入射した H_2O 分子のうち酸素原子が取り込まれる確率が0.2であることを示している。

図7は、成膜時の真空度と成膜速度をチェックしてPが十分小さな値になることを確認しておけば、一定の質の超伝導成膜ができることを示している。また、臨界温度において蒸着エネルギーの影響は認められなかった。

3.5 絶縁物上への蒸着

イオンビーム蒸着の最大の欠点は、チャージアップのために絶縁物上への蒸着が困難であることである。イオンエネルギーが低いために、絶縁物上にビームを照射した場合に比較的少量の電荷により基板電位がイオンエネルギー程度となり、イオンビームが基板に到達できなくなる。われわれは、絶縁基板上に何らかの方法で接地された金属(導電性)部分があれば、そこから蒸着を開始し、絶縁物上に電荷の逃げ道を自分自身で作りながらパターンを延ばしていく方法を考案した。このような方法により絶縁物上への蒸着も可能となった。

4. ま と め

以上、集束イオンビーム直接蒸着法に関して装置およびいくつかの測定結果について述べてきた。当初この手法に対して期待した、微細加工を直接行う高純度成膜と

いう点ではほぼ期待通りの結果が得られた。現在、高純度成膜、損傷汚染のないクリーンなプロセス、イオン種やエネルギーの組合せによる3次元微細加工などこの手法の特長を最大限に生かした応用について開拓中である。しかし、この手法の最大の特長は、マスクレスな微細加工技術という面よりも、むしろイオンビーム蒸着法における構造制御の可能性にあるかもしれない。すなわち、低エネルギーイオンと物質の相互作用においてイオンの運動エネルギーが物質形成過程を支配することによる物質制御の可能性、さらにはそのような過程を経るために初めて可能となるような原子間結合(われわれは運動力結合^{12,13)}と呼んでいる)を探索し、それを応用まで結びつけることのできる有力な手段となる可能性がある。われわれは、そのような可能性にも注意を払いつつ、この手法により初めて実現するような応用例の確立をめざして研究を進めていく予定である。

文 献

- 1) R. L. Seliger, J. W. Ward, V. Wang and R. L. Kubena : Appl. Phys. Lett. **34**, 310 (1979).
- 2) P. D. Prewett and G. L. R. Mair : "Focused Ion Beams from Liquid Metal Ion Sources"(Research Studies Press LTD., England, 1991).
- 3) K. Miyake and T. Tokuyama : "Ion Beam Assisted Film Growth", 289-318 (Elsevier Science Pub. B. V., 1989).
- 4) T. E. Haynes, R. A. Zuhr, S. J. Pennycook and B. R. Appleton : Appl. Phys. Lett. **54**, 1439 (1989).
- 5) J. Ishikawa, H. Tsuji, T. Kashiwagi, Y. Aoyama and T. Takagi : Nucl. Instrum. Methods **B37/38**, 151 (1989).
- 6) S. Nagamachi, Y. Yamakage, H. Maruno, M. Ueda, S. Sugimoto, M. Asari and J. Ishikawa : Appl. Phys. Lett. **62**, 2143 (1993).
- 7) S. Nagamachi, Y. Yamakage, M. Ueda, H. Maruno, K. Shinada, Y. Fujiyama, M. Asari and J. Ishikawa : Appl. Phys. Lett. **65**, 3278 (1994).
- 8) 長町信治, 山藤康弘, 丸野浩昌, 上田雅弘, 杉本征治, 浅利正敏, 石川順三 : 真空 **36**, 885 (1993).
- 9) E. Munro : "A Set of Computer Programs for Calculating the Properties of Electron Lenses", Cambridge Univ. Engineering Dept. Report, CUBD/B-ELECT/TR 45 (1975).
- 10) J. Ishikawa and T. Takagi : J. Appl. Phys. **56**, 3050 (1984).
- 11) W. DeSorbo : Phys. Rev. **132**, 107 (1963).
- 12) 石川順三 : 応用物理 **62**, 1180 (1993).
- 13) J. Ishikawa : Surf. Coat. Technol. **65**, 64 (1994).