

## 集束イオンビームを用いたナノ構造の作製

蒲生健次

大阪大学基礎工学部、極限物質研究センター 〒560 豊中市待兼山町 1-3  
(1995年9月8日受理)

### Nanofabrication by Focused Ion Beams

Kenji GAMO

Faculty of Engineering Science and Research Center  
for Extreme Materials, Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560

(Received September 8, 1995)

半導体ナノ構造の製作技術は、電子波デバイス、単電子トランジスタなど新しい極微量子化機能素子実現の鍵をなぎつけており、電子ビーム、イオンビームやSTMを用いた超微細加工技術の開発が進められている。集束イオンビームはマスクレス加工ができるため、クリーンな界面の形成が必要な半導体ナノ構造の作製に有望な技術の一つである。これまで100nm程度の微細構造の作製ができていたが、最近ではビーム径10nm以下の装置も開発され、これを用いて10nm程度の超微細パターンの形成も実現されており、微細加工の能力も向上している。本稿では、イオン注入、イオンビームミキシング、その場加工など集束イオンビームを用いた加工技術について紹介する。

### 1. はじめに

集束イオンビーム(FIB)を用いると、イオン注入、エッチング、膜形成などがマスクレスで直接行え、さらに2次電子像を観測することによって加工位置や加工状態のモニターもその場で行える。したがって、プロセスは簡単でかつ信頼性の高いものとなる。これは、高精度の超微細加工が必要なナノ構造の製作に有用な特長である。

エレクトロニクス分野でナノ構造製作の大きな目的は、電子を低次元構造に閉じ込めてることによって生じるメゾスコピック現象を利用して、電子波デバイスや単電子デバイスなどの新しい超微細機能デバイスを作ることである<sup>1)</sup>。このためには低損傷で、形状やポテンシャルを制御できる加工法が必要である。また、クリーンな界面が得られることも重要である。

電子ビームやイオンビームなどの粒子ビームを用いる加工では、照射損傷が懸念される。このため、選択成長や自己組織化などの現象を応用した、ビームを用いないで微細構造を作製する方法も注目され、開発が進められ

ている<sup>2)</sup>。これらの方法は低損傷の点で優れているが、結晶成長や吸着などの異方性、局所歪みなどを巧みに利用して微細構造を作るため、材料や結晶方位などに制約を受ける。また、面方位、成長温度やガス流量などの加工条件をかなり正確に制御する必要がある。これに対してビーム加工では、面方位や材料にあまり制約されず、自由度が大きい。損傷は、低エネルギービームの利用、アニールや照射条件などの最適化などによって低減できるものと期待される。

本稿ではこのような極微電子デバイスの製作をめざしたFIBによる加工について述べる。したがって、加工される材料はGaAs, GaAlAs III-V化合物半導体を中心である。

### 2. FIB 加工

これまでにFIBを用いて行われた代表的な加工例を表1に示す。加工は、一般に損傷を低減しつつ加工時間を短縮するために照射量は少ないことが望ましい。FIBは電流密度は高いが電流強度は小さく、図1に示すように加工時間がかかるため、特に低照射量で加工ができる

表1 集束イオンビームによるナノ加工例

| プロセス      | FIB<br>照射量 (/cm <sup>2</sup> )  | パターン   | 文献  |
|-----------|---|--|-----|
| リソグラフィー   |   |  |     |
|           | 50keV Ga <sup>+</sup><br>$10^{13}$                                    | AZ1350/ポリフェニルシリ<br>セスキオキサン2層レジスト<br>75nm ドット | 6)  |
|           | 50keV Ga <sup>+</sup>   | PMMA レジスト<br>11~14nm ライン                     | 3)  |
| ドーピング     | 40keV Si <sup>+</sup>   | GaAs<br>20nm 細線                              | 5)  |
|           | 100keV Si <sup>+</sup><br>$10^{14}$                                   | GaAlAs<br>230nm 周期回折格子                       | 6)  |
|           | 50keV Si <sup>++</sup><br>$10^{13}$                                   | GaAs/GaAlAs<br>細線                            | 10) |
|           | 35~100keV Si <sup>+</sup><br>$2 \times 10^{12} \sim 6 \times 10^{13}$ | GaAs/GaAlAs<br>800nm                         | 11) |
| 照射損傷      | 100keV Ga <sup>+</sup>  | GaAs/GaAlAs<br>量子ポイントコンタクト                   | 9)  |
|           | 260keV Be <sup>++</sup>   | GaAs/GaAlAs<br>細線                            | 10) |
|           |   | サイドゲート素子                                     | 11) |
| ミキシング     | 100keV Ga <sup>+</sup>  | GaAs/GaAlAs<br>量子箱                           | 12) |
|           | 100keV Ga <sup>+</sup>  | InGaAs/InP                                   | 13) |
| その場加工     |   |  |     |
| エッチングと再成長 |   | GaAs量子ドット                                    | 15) |
| 真空リソグラフィー |   | InP<br>細線                                    | 14) |

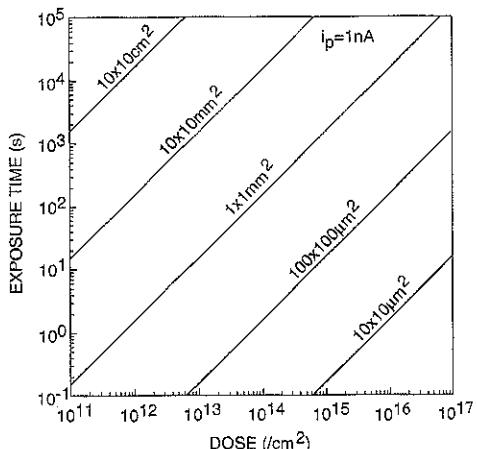


図1 加工面積と加工時間  
ビーム電流は  $I_p=1nA$  としている。このとき、ビーム径は100nm程度で、10nm以下のビーム径では、ビーム電流は数pAになる

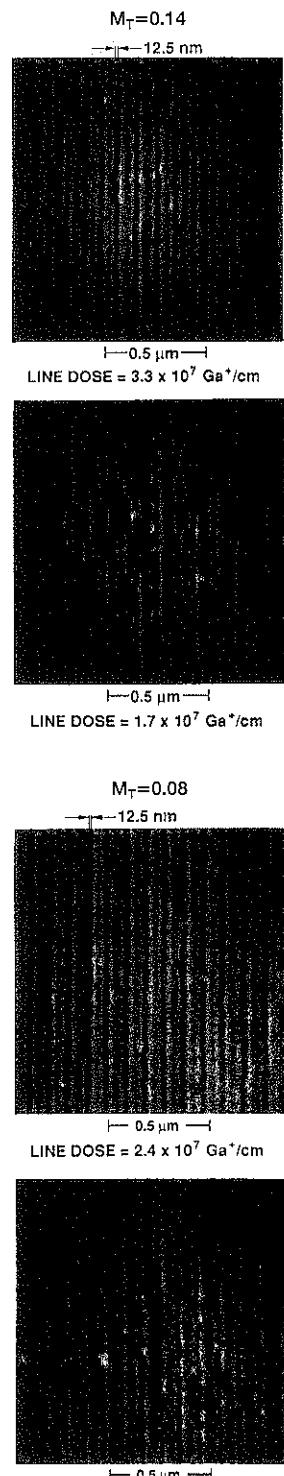


図2 60keV Ga FIB 露光により形成した膜厚  
60nmのPMMAレジストパターン

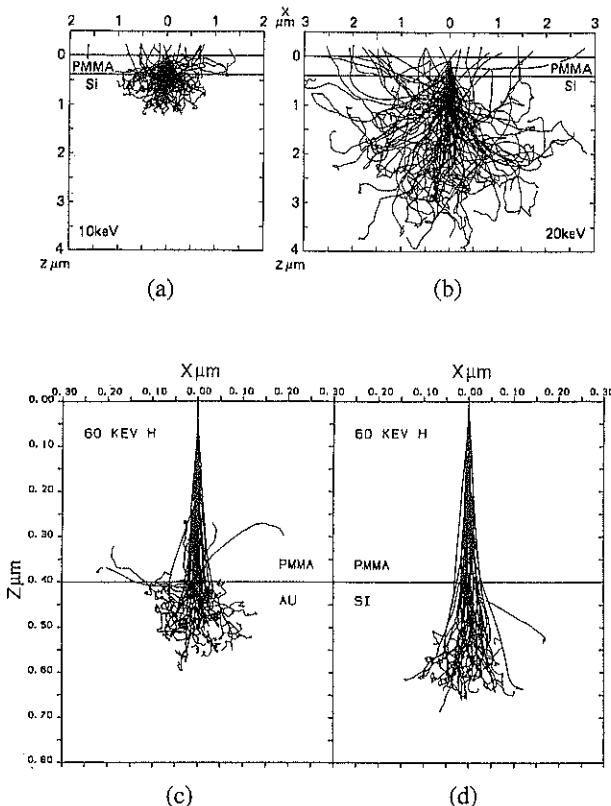


図3 電子およびイオンビームの飛跡のモンテカルロシミュレーション  
 (a) 膜厚400nmのPMMAを塗布したSiに照射した10keV電子ビーム、(b) 膜厚400nmのPMMAを塗布したSiに照射した20keV電子ビーム、(c) 膜厚400nmのPMMAを塗布したAuに照射した60keV Hビームおよび(d) 膜厚400nmのPMMAを塗布したSiに照射した60keV Hビームの飛跡

プロセスが重要である。この観点からは、エッチングや膜形成過程では、物理的なスパッタエッチングやイオンの直接デポに加えて、化学的过程を利用するイオンビーム支援プロセスの応用が重要である。以下に各プロセスの例を述べる。

### 3. リソグラフィー

集束イオンビームはマスクレス加工ができることが特長であり、リソグラフィーに用いることは矛盾しているようであるが、電子ビーム露光などと比較して優れた特長があり、一つの魅力的な応用である。その特長の一つは電子ビームに比べて散乱がきわめて小さいため、近接効果がなく高分解能でかつ微細パターンの描画が比較的容易にできることである。すでにPMMAレジストに12nm程度の超微細パターンが近接効果がなく描画できることが実証されている。図2は、厚さ60nmのPMMAレジストを60keV Ga FIBを用いて描画した例である<sup>3)</sup>。

用いたビーム径は8nmであるのに対して描画された線幅はGaビームのレジスト中の散乱のため12nmになっている。電子ビームではすでに~5nmのラインパターンの描画ができることが実証されているが、これは近接効果のない孤立パターンや低密度パターンの場合である。イオンビームでも電子衝突が優勢になる高エネルギー、軽イオン（たとえばBe FIB）を使えば散乱は軽減するため、さらに微細パターンが描画できるはずであるが、まだ実証はされていない。

さらに、露光感度が高いという特長がある。これは衝突によるレジスト分子へのエネルギー付与率が高いからで、電子ビームに比べて2~3桁高い感度が得られる。

イオンビームでは、照射損傷の生成が問題であるが、これは多層レジストの使用や適当なアニール処理によって避けられる。図3は電子ビームおよびイオンビームの飛跡のモンテカルロシミュレーションの例を示す<sup>4,5)</sup>。電子ビームでは散乱のため広範囲にわたってぼやけて分

布するが、イオンではシャープで局所的に分布する。したがって多層レジストや損傷に敏感な活性層の上に金属膜などの損傷の影響をほとんど受けない層がある場合は、適当なビームエネルギーを選択することによって活性層への損傷の影響をなくすことができる。たとえばゲート電極中にイオンが停止するようなエネルギーを選ぶことによって、MOS特性を劣化することなく微細ゲートのパターニングができる。二層レジスト(下層:500nm厚AZ1350B, 上層:40nm厚ポリフェニルシルセスキオサン)を用いて量子ドットパターンを描画した例では、60keV Ga FIBによって上層にパターン描画し、下層のAZ1350Bは酸素プラズマによる反応性イオンエッティング(RIE)によってパターニングすることによって基板試料の損傷を低減して直径~60nmのドットアレイを描画しており、低損傷で超微細描画が可能であることが示されている<sup>6)</sup>。

#### 4. イオン注入ードーピング効果と高抵抗層の形成

図4はFIB注入を用いたナノ構造の加工法の例を示す。同図(a)はイオン照射によって生じる高抵抗層を利用して2次元電子ガス層に量子細線を形成するものである。GaAs/GaAlAsヘテロ構造試料では、 $10^{12}/\text{cm}^2$ 程度の比較的低い照射量で高抵抗化する。これは、おそらくイオン照射損傷に伴って深いトラップ準位が生じるためであろう。この高抵抗層の幅はイオンの散乱による広がり、ビーム径や照射量および基板のキャリア濃度などに依存する。数十keVのイオンビームでは散乱による広がりは~20nm程度であるので、0.1~0.2μm程度の典型的なFIBでは、ビーム径または空乏層の広がり幅でほぼ決定される。空乏層の広がりは基板のキャリア濃度に依存するが、0.1μm程度であるので、集束イオンビームを一筆書きすることによってサブミクロン幅の絶縁層ができる。これによって量子ポイントコンタクト、サイドゲート量子細線素子、単一電子トンネル素子など種々のナノ構造素子を作製できる<sup>7~9)</sup>。

図4(b)ではSiイオン注入(ドーピング)によって選択的に2次元電子ガス層を作る。ビームの散乱、チャンネル効果やイオン注入欠陥のアニールなどによって、イオン注入により形成したドープ層は広がる。GaAs/GaAlAsヘテロ構造にビーム径100nmのSi集束イオンビーム注入した例では、カソードルミネッセンスの測定から線幅200nm程度の擬1次元細線が形成できている<sup>10)</sup>。HEMT(高移動度トランジスタ)構造では、移動度は残留欠陥、不純物に敏感であり、高移動度を得るにはこれらを最小にする必要がある。FIB注入で逆HEMT構造を形成し

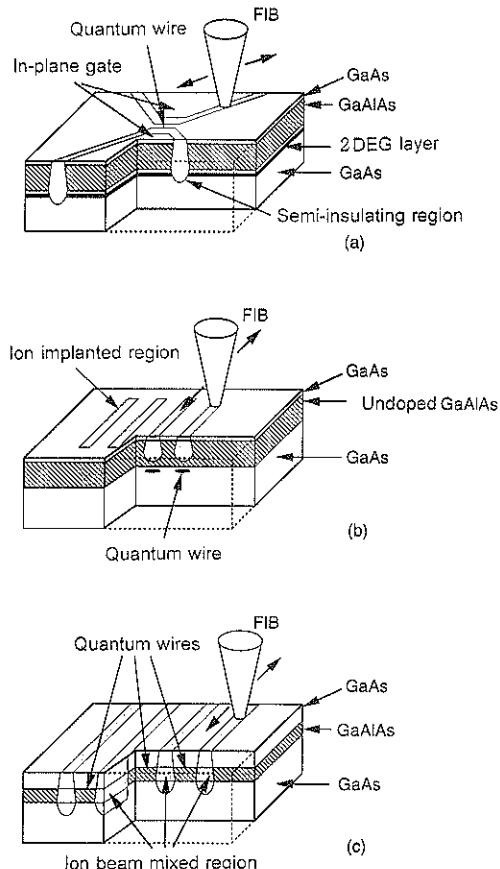


図4 集束イオンビーム注入を用いたナノ構造の加工法の例  
(a) 照射損傷による絶縁層の形成、(b) ドーピングによる伝導チャンネルの形成、(c) イオンビームミキシング

た例では、適当なアニールによって $48,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ 程度の比較的高い移動度が得られている。

FIB注入によりHEMT構造を形成する場合、損傷の影響をさける方法として表面にイオン注入して表面のボテンシャルを下げ、伝導チャンネルを形成する方法が工夫されている<sup>11)</sup>。これは、図5に示すように35~100keVのSi FIBを $2\sim30\times10^{12}/\text{cm}^2$ 注入し、表面にドープ層を形成し、これによって最初、図(a)のように高い表面ボテンシャルのため空乏化していたヘテロ接合界面に、図(b)のように表面ボテンシャルを下げるこによって2次元電子ガスを形成するものである。35~100keV Siの平均飛程は30~85nmであるので2次元電子ガス層での欠陥の生成はほとんどない。しかしチャンネリング効果によって深くまで進入する成分があるため、低エネルギーのほうが良好な特性が得られる。35keVでは $1.5\text{K}$ で $5.3\times10^5/\text{cm}^2/\text{Vs}$ という高移動度が得られ、曲がり抵抗、伝達抵抗などパリスティック伝導に特有の効果も観

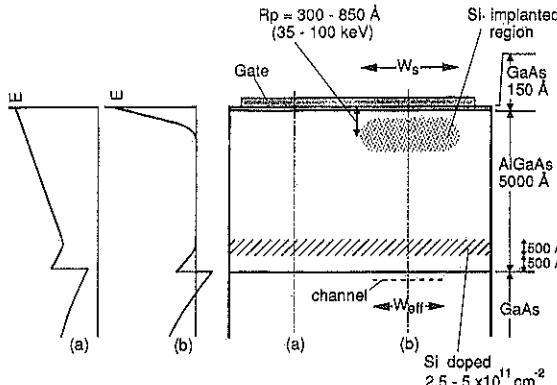


図5 FIB注入により表面ボテンシャルを制御して高移動度  
2次元ガス層を形成する例

測され低損傷高移動度層が形成できている。

## 5. イオンビームミキシング

イオン照射によって、超格子やヘテロ構造界面で原子の相互拡散が誘起され界面の組成が変わる。すなわち、図4(c)に示すようにFIB照射によってミキシングが誘起される結果、局的に組成がかわり、これに伴ってバンドギャップも変化するためボテンシャルバリアができる、電子の閉じ込めができる。この方法はFIBを一筆書きするだけで簡単にできるため、これまで量子箱、量子細線などの製作にしばしば応用してきた<sup>12)</sup>。一例を図6に示す。これは、InP(35nm)/InGaAs(5nm)/InP(50nm)量子井戸に集束イオンビーム照射して混晶化し量子細線を形成した例である<sup>13)</sup>。ここで、量子細線はビーム電流5pA、ビーム径100nmの100keV Ga集束イオンビームを格子状に $10^{14}/\text{cm}^2$ 注入し、650または670°Cで30分間

アニールして形成している。フォトルミネッセンスのピーク位置は格子の間隔(Lateral period)が狭くなるにつれ高エネルギー側にシフトしている。これは、界面の相互拡散によってイオン照射部分の井戸層は、InGaAsPとなり、これがバリヤとなって量子細線ができたことを示している。図中の破線は井戸型ボテンシャルを仮定した場合、実線は拡散およびLSS理論によるビームの広がりを考慮した傾斜側壁をもつボテンシャルを仮定した場合の計算値を示すが、測定値は実線とよく一致している。このことは、ミキシングの起こる範囲は拡散や散乱による広がりを考慮する必要があることを示している。

## 6. エッティングおよびデポジション

リソグラフィーやイオン注入に比べてエッティングやデポジションで直接ナノ構造を作るとすると照射量は $10^{17}/\text{cm}^2$ 以上必要である。このため、加工損傷が問題であり、さらに加工時間も長くなる。このため化学的過程を利用したイオンビーム支援プロセスが必要である。エッティングでは、反応性ガス中でFIBを照射してエッティング反応を増速する方法によって、物理スパッタに比べて十倍～数百倍のエッティング速度が得られる。これによって損傷が低減することが観測されている。

エッティングによってナノ構造を作製する方法として、つぎに述べるように真空リソグラフィーにおけるレジストのその場現像や歪み層の加工などでその場再成長と組合せた方法が試みられている。

膜形成では、エッティングと同様な方法で、トリメチルアルミニウム、ジメチル金ヘキサフロロアセチルアセトネートやタンゲステンカルボニルなどの有機金属やカルボニルガス雰囲気中でFIB照射し、表面吸着分子を分解して金属膜を形成できる。図7はこの方法によってAu膜を形成した例を示す<sup>14)</sup>。電子ビームでも同様の方法に

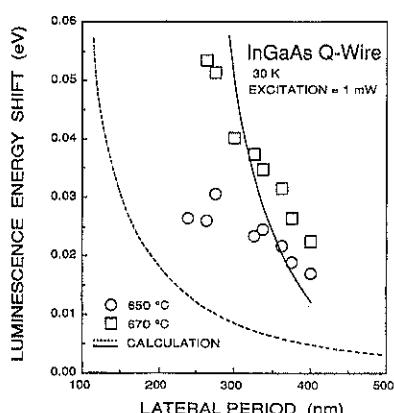


図6 100keV Ga FIBにより誘起されるイオンビームミキシングにより形成したInGaAs量子細線からのフォトルミネッセンスのピーク位置のシフト

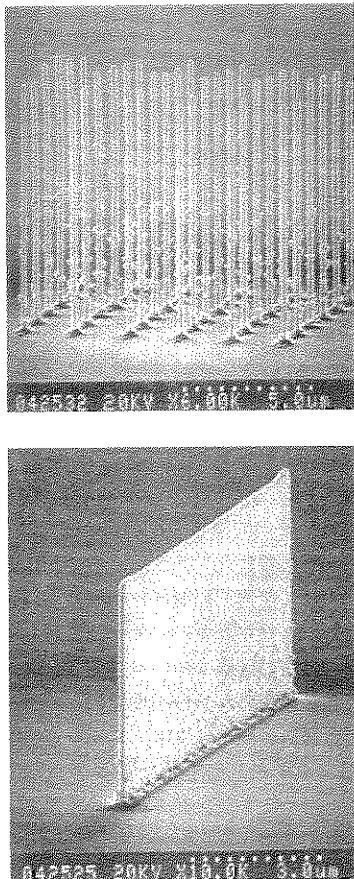


図7 イオンビーム支援法によりデポしたAu膜

よってナノ構造が形成されている。電子ビームで形成したナノ構造は、原子間力顕微鏡のプローブや電子のマイクロエミッタなどへの応用が試みられるほど微細であるが、FIBでは10nmに集束した最新の微細FIBを用いた例はなく、まだそれほど微細な(十数nmの)パターンは形成できていない。

## 7. その場加工

超高真空などの清浄な環境中で、エッチング、ドーピング、膜形成や計測をその場で行うと、汚染がなく、清浄な界面が形成できる。これは特に、ヘテロ構造によって電子の閉じ込めを行う、低次元量子構造素子の製作に望ましい。このため、集束イオンビーム装置と分子線エピタキシー装置を組合せたその場加工装置とその場加工法の開発も早くから進められてきた。図8はその場加工装置の一例で、低エネルギー(100eV)集束イオンビーム装置、高エネルギー(100keV)集束イオンビーム装置および分子線エピタキシー装置を超高真空トンネルを介し

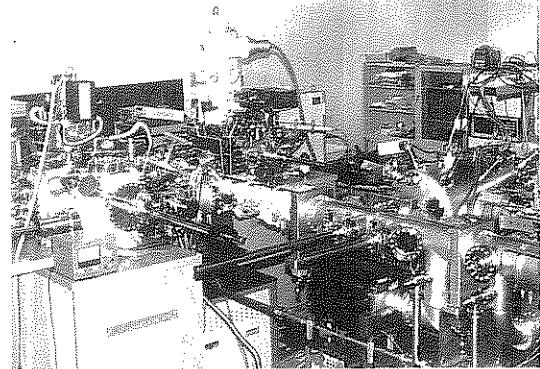


図8 その場加工装置

100keV FIB, 35keV FIB および MBE を超高真空トンネルで結合している

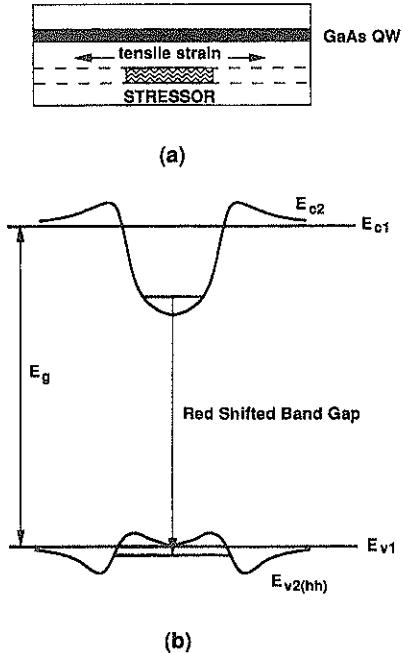


図9 格子不整合によって発生する局所歪みを利用した電子閉じ込め構造の製作例

て結合した装置である。

これまで、FIB注入と結晶成長をその場で行うことにより、界面でCやOの汚染がなく、埋め込みドープ層や2次元電子ガス層が形成できることが示されている<sup>15)</sup>。

イオン注入以外にも種々の方法で量子構造が製作できる。たとえば、基板を図9のようにエッチング加工し、その上に結晶成長することによって埋め込み量子構造ができる。これは、GaAsに対するInGaAsのように異なる格子定数をもつ薄層をエッチングしてパターニング

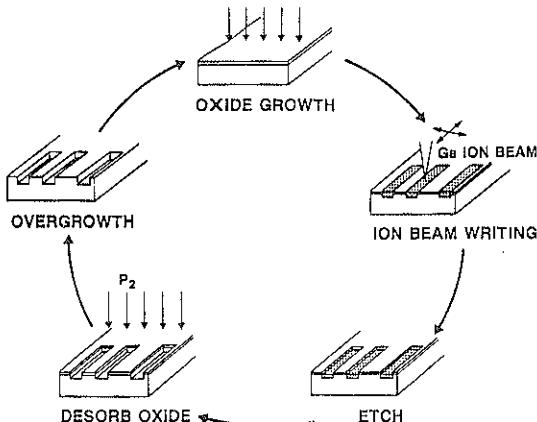


図 10 真空リソグラフィープロセス

し、その上に擬整合成長させることによって局所的に歪を発生させ、歪によるバンドギャップの変調によって電子の閉じ込め構造を形成する方法である<sup>16)</sup>。

真空リソグラフィー法も興味を集めている方法である。これは、図 10 に示すようにたとえば極薄酸化膜などの極薄膜をレジストとして用い、集束イオンビームエッチャリングによってレジストパターンを形成し、基板はこれをマスクとしてエッチャリングなどの加工をする方法である<sup>17)</sup>。極薄酸化膜は、加工後熱処理などで除去する。極薄膜のパターニングには照射量は比較的少量でよく、損傷の低減、加工時間の短縮が期待できる。

Siでは、水素終端表面で水素を STM で電子照射して局所的に脱離させ、水素終端層をマスクとしてナノ加工ができる。このような適当な吸着種と表面化学反応を見つけることによって、他の材料にも低損傷での加工の可能性が広がる。

## 8. まとめ

集束イオンビームによるナノ加工例について述べた。パターニングだけでは  $\leq 10\text{nm}$  の微細パターンの形成もされているが、ナノ構造素子では  $100\text{nm}$  程度の大きさである。これは、一つにはこれまでの集束イオンビーム装置の特性によって制約されているからであり、最新の超微細集束イオンビーム装置の普及によってより微細なナノ構造素子の製作も可能となろう。一方、加工損傷も

微細化を制約する要因であるが、これは、プロセスの最適化、低エネルギービームの開発などによって克服できよう。

## 文 献

- 1) 難波 進編：“メゾスコピック現象の基礎”(オーム社, 1994).
- 2) R. Notzel, J. Temmyo and T. Tamamura : Nature **369**, 131 (1994).
- 3) R. L. Kubena, J. W. Ward, F. P. Stratton, R. J. Joyce and G. M. Atkinson : J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 3079 (1991).
- 4) D. F. Kyser and K. Murata : IBM J. Res. Develop. **18**, 352 (1974).
- 5) L. Karapiperis, I. Asesida, C. A. Lee and E. D. Wolf : J. Vac. Sci. Technol. **19**, 1259 (1981).
- 6) R. L. Kubena, R. J. Joyce, J. W. Ward, H. L. Garvin, F. P. Stratton and R. G. Brault : J. Vac. Sci. Technol. **B6**, 353 (1988).
- 7) Y. Hirayama, T. Saku and Y. Horikoshi : Phys. Rev. **B39**, 5535 (1989).
- 8) K. Nakamura, D. C. Tsui, F. Nihey, H. Toyoshima and T. Itoh : Appl. Phys. Lett. **56**, 385 (1990).
- 9) A. D. Wieck and K. Ploog : Appl. Phys. Lett. **56**, 928 (1990).
- 10) Y. J. Li, S. Sasa, W. Beinstingl, M. S. Miller, Z. Xu, G. Snider and P. M. Petroff : J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 3456 (1991).
- 11) T. Fujisawa, T. Saku, Y. Hirayama and S. Tarucha : Appl. Phys. Lett. **63**, 51 (1993).
- 12) Y. Hirayama and H. Okamoto : J. Vac. Sci. Technol. **B6**, 1018 (1988).
- 13) S. J. Yu, H. Asahi, J. Takizawa, K. Asami, S. Emura, S. Gonda, H. Kubo, C. Hamaguchi and Y. Hirayama : J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 2683 (1991).
- 14) A. Wagner, J. P. Levin, J. L. Mauer, P. G. Blauner, S. J. Kirch and P. Longo : J. Vac. Sci. Technol. **B8**, 1557 (1990).
- 15) E. Miyauchi and H. Hashimoto : J. Vac. Sci. Technol. **A4**, 933 (1986).
- 16) Z. Xu, M. Wassermeier, Y. J. Li and P. M. Petroff : Appl. Phys. Lett. **60**, 586 (1992).
- 17) L. R. Harriott, H. Temkin, R. A. Ham, J. Weiner and M. B. Panish : J. Vac. Sci. Technol. **B7**, 1467 (1989).