

ガスクラスターイオンビームによる表面エッチング

山田 公・松尾二郎・豊田紀章・青木学聡・Zinetulla INSEPOV

京都大学工学部附属イオン工学実験施設 ㊄ 606-01 京都府京都市左京区吉田本町

(1997年8月7日受理)

A New Sputter Etching Technology by Gas-Cluster Ion Beam

Isao YAMADA, Jiro MATSUO, Noriaki TOYODA, Takaaki AOKI and Zinetulla INSEPOV

Ion Beam Engineering Experimental Laboratory, Kyoto University
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-01

(Received August 7, 1997)

Sputtering with gas cluster ions, which are aggregates of a few thousands of atoms, has been investigated experimentally and theoretically. Cluster ion beam etching is equivalent to low-energy high-current ion etchings with very low damage. Interesting new phenomena resulting from multiple collisions of incoming atoms in a very localized area were found. A surface smoothing effect is one of the typical phenomena, which is caused by lateral sputtering in which many atoms are ejected from the substrate in a lateral direction. Molecular dynamics simulation clearly shows that these sputtered atoms are ejected from the edge of craters formed by cluster ion impact.

1. ま え が き

ガスクラスターイオンビームは、ガス原子や分子が数十から数百個集合した巨大粒子をイオン化したビームである。著者らは、ガスクラスターイオンビーム技術を提案し¹⁾、クラスターサイズの選別が可能で、固体表面プロセスに十分な量のイオン電流を発生するガスクラスターイオンビーム装置を開発した。また、ガスクラスターイオンビームを適当なエネルギーに加速し、イオン注入、スパッタ、薄膜形成などの基本的な固体表面プロセスを検討してきた。その結果、クラスターイオンビームでは、低エネルギーで大電流ビーム効果が得られるだけでなく、固体表面との相互作用においては、従来に単原子や分子のイオンビームでは得られない新規の表面プロセスが提供できることがわかった²⁾。

イオンビーム技術が始まって以来、ほとんどのイオンビームプロセスには、単原子や分子状イオンビームが用いられてきた。このようなイオンビームを利用したデバイス製作技術は、現在高度に発展し、その技術水準は限界にまで達している。最近のデバイス製作技術の要求はさらに高く、必要なイオンビーム技術は、もはやその限

界を迎え始めている。例えば、ナノスケールの電子デバイスの製作に必要なエッチング技術においては、イオン照射時の電荷蓄積によるデバイスの破壊³⁾、照射による基板表面の結晶破壊⁴⁾などが重要な問題になっている。また、デリケートな光学薄膜形成の分野では、基板のクリーニングや蒸着などの基本的なプロセスにさえ、未だイオンビームが用いられておらず、依然として薄膜の特性はもちろん、付着力、表面界面平坦度などに多くの問題を残している。

一個のイオン衝突によって放出される原子の数で定義するスパッタ率は、一般的に単原子イオンの場合には数個程度であるが⁵⁾、ダイヤモンドや炭素系高硬度材料では、スパッタ率は極めて低い。また、単原子イオンビームの照射では、照射に伴い表面の凹凸が増加し、微細加工が困難になる。高速加工が可能で、しかも低エネルギーで表面のダメージの少ないスパッタ加工が望まれている。ガスクラスターイオンビーム技術はこのようなイオンビームによる材料表面プロセス技術の限界を打開する新技術として、現在実用化の検討が進みつつある。

クラスターイオンビームによるスパッタリングでは、同じ速度の単原子イオンの場合と比較して、大きな違い

が見られる。スパッタ率は、クラスターサイズが数百から数千個の場合、原子状イオンの場合に比べて数十から数百倍高い⁶⁾。また、クラスターイオンの照射を続けると表面は平滑になり、照射前の表面の形状や結晶性にかかわらず、原子サイズの超平坦面が得られる⁷⁾。スパッタの閾値エネルギーは、単原子の場合より低く、基板原子の損傷は極めて少ない⁸⁾。これらは、クラスターイオンビームが固体表面に衝突したとき、クラスターを構成する多数の原子による多体衝突効果によるものである。

また、単原子イオン照射ではイオンを照射すると表面は荒れるが、クラスターイオンの場合には、基板に垂直な方向の照射でも平坦化が進む。これは、基板表面に平行な運動量成分を得て、基板原子をスパッタするラテラルスパッタ効果によるものである⁹⁾。このようなクラスターの持つ基本的な照射効果は、クラスターイオンが固体表面に極めて高密度で衝突する際に引き起こされる非線形照射効果に基づくものであり¹⁰⁾、最近のデバイス製作技術が要求する高度のビームプロセスとして活用できる。

一般に Ne, Ar や Kr などの希ガスイオンを基板に照射したときに生じるスパッタリング現象は、Sigmund による線形カスケード理論で良く表すことができるが¹¹⁾、これまでの実験結果によると Xe などの重いイオンを照射したときには大きくずれる。このようなスパッタリング現象の非線形効果は、多原子分子イオンを用いて検討された。例えば Sb, Sb₂ や Sb₃ などのイオンをエネルギーを 45 keV として Ag 基板に照射したとき、スパッタ率は Sb の時は 32 であるが Sb₃ 時は 301 に増加している⁹⁾。原子一個当たりのエネルギーを 15 keV にして比較すると、Sb, Sb₂ や Sb₃ のそれぞれの場合、スパッタ率は 18, 101, 301 であった。同様の結果が Se, As, Bi イオンなどの場合にも得られている^{12, 13)}。

さらに大きな原子の集団であるクラスターイオンによるスパッタリングについては Beuhler と Friedman¹⁴⁾ が種々のサイズの H₂O クラスターを用いて調べた。彼らは H₂O クラスターイオンを C や Pt-C のフォイルに照射して、形成された孔を電子顕微鏡で観測した。例えばサイズ 50 の H₂O クラスターを Pt-C のフォイルに 250 keV で照射した場合には約 60 Å の孔が観測され、C のフォイルの場合には、15-25 Å, Ta フォイルの場合には 50-150 Å の孔がそれぞれ観測されている。これらの結果から、クラスターイオンの照射が、極めて大きいスパッタ率を持つことを示唆した。一方、クラスターイオンの照射による二次イオンや電子放出の検討も行われ、これらの結果から、高いスパッタ効果を持つことも推測されている¹⁵⁾。クラスターイオンビームによる表面改質の報告

では、わずかに Henkes らが CO₂ クラスターを 155 keV で Cu 表面に照射しスパッタ率が約 600 であることを示し、表面が平坦化されることを示す論文¹⁶⁾や続いて報告された Gspann によるエッチングによる加工の論文があるにすぎない¹⁷⁾。

このようなクラスターイオンの持つ特徴を解析するために計算機によるシミュレーションを用いた研究も行われている。計算機シミュレーションによるクラスターイオンのスパッタリング現象の先駆的な解析には、Yamamura らのバイナリーコリジョンコードによるものがある¹⁸⁾。クラスターサイズが 200 の Ar イオンを一原子当たり 100 eV で C 基板に照射した場合、200 個の Ar イオンの照射によるスパッタ収率の約 80 倍以上の収率が得られ、クラスターイオンの特異性が示された。Insepov らは分子動力学法を用いてクラスターイオンのスパッタリングにおける非線形特性を取り扱った⁹⁾。サイズが 55 から 200 の Ar クラスターイオンを Au 基板に一原子当たり 10-100 eV のエネルギーで照射した場合を取り扱い、スパッタ率 Y がクラスターサイズ N の $N^{2.35}$ の関係にあることを示した。また、Aoki らはクラスターイオンの多体衝突効果により基板表面においてクラスターの運動エネルギーが水平方向に付与し、基板原子が水平方向にスパッタされることを明らかにした¹⁰⁾。これらの計算機シミュレーションにより、クラスターの持つ非線形スパッタリング現象の理解も進んできた。

本論文では筆者らのグループで行った研究成果を中心に、クラスターイオンビーム装置の開発とその主な特性、クラスターイオンによるスパッタの特長と応用など概観する。特にクラスターイオンに特有の固体表面照射効果やこれに基づく高いスパッタ率、表面平坦化効果など基本的なスパッタ特性を示す。また、クラスターイオンに特有のラテラルスパッタを実験と分子動力学法による解析から示し、これが超平坦面形成に重要な効果を及ぼしていることを示す。また、これらのクラスターイオンビームの特徴を利用したいくつかの応用について述べ、イオン工学プロセスの新分野への展開の可能性を述べる。

2. ガスクラスターイオンビーム装置

今までに 10 kV, 30 kV および 200 kV のガスクラスターイオンビーム装置を試作した。それぞれの装置は中性のクラスターの発生を行うソースチャンバー部、イオン化および引出部、収束レンズ部、クラスター照射部から成る。基本構成は同じであるが、10 kV および 30 kV 装置の質量分離は静電レンズ法と逆電界法を用いている¹⁹⁾。200 kV 装置には ExB 質量分離器を採用した。200 kV のクラスターイオンビーム装置の概略を Fig. 1 に示

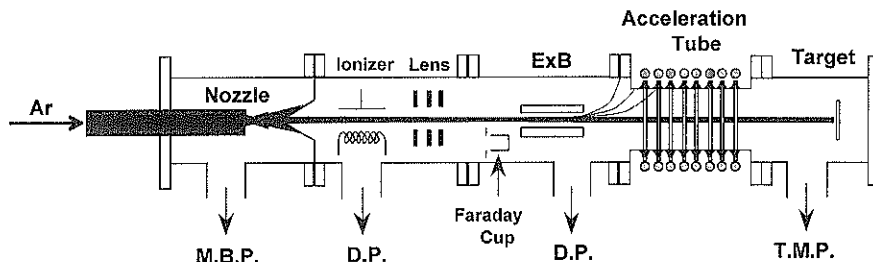


Fig. 1 Schematic diagram of 200 keV gas-cluster ion beam system.

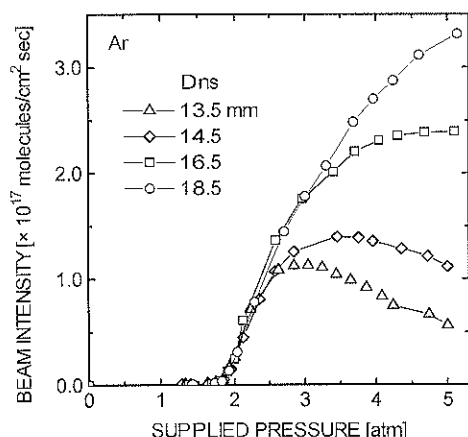


Fig. 2 Pressure dependence of cluster beam intensity.

す。クラスターは、ノズルから噴出したガスがソースチャンパー内に設けられたラバールノズルとスキマーとの間で、断熱膨張することにより形成される。Fig. 2 は直径 0.1 mm のスロットをもつラバールノズルから噴出される Ar ビームの強度の圧力依存性を示す。ノズル・スキマー間の距離 (Dns) にかかわらず 2-3 気圧からビームの強度は急激に増加し、クラスタービームが形成されたことがわかる。

クラスターイオンビームは Ar や CO₂ ガスのほか、N₂, O₂, N₂O や SF₆ さらに有機金属ガスのクラスター生成も行った。これらのガスは He と混合ガスにし、それらの混合比を制御して効率よくクラスターの発生を行った。Fig. 3 は He ガスの混合比を変えたときのクラスタービームの強度の変化を示す。ノズル圧力は 6 気圧、温度は室温で実験を行った。この場合 He ガスは沸点が極めて低いため、クラスターを形成しない。ガス種によって最適な混合比が著しく異なっており、He 混合比がクラスタービーム発生にとって重要なパラメータであることがわかる。

クラスタービームをスキマーからイオン化部に入射させ、電子衝撃法によりイオン化する。静電レンズ系とアパーチャを用いて行うクラスターサイズの選別では、静電レンズの持つエネルギー収差効果と逆電界により大きいクラスターのみを通過させるハイパスフィルターを活用して、比較的広いサイズ分布を持つクラスタービームを選別して利用する。例えば逆電圧を 200 V にとれば、サイズが約 3000 以上のクラスタービームが試料に到達する。この場合ビームの最小クラスターサイズ 3000 でそれよりサイズの大きいクラスターを含む広いサイズ分布を持つが、表面加工では特に支障はない。この方法は磁界による方法に比べて小型軽量化が可能であるため、スパッターや薄膜形成などの利用に適している。

イオン注入法では固体内に注入される原子数を限定する必要があるため、ExB 法が必要である。Fig. 4 に、ExB 質量分離器で測定したクラスターイオンビームのサイズ分布の一例を示す。この場合平均クラスターサイズは 3000 であるが 1000 から 5000 と広く分布をしている。電極からの金属コンタミネーションの少ないビームを得るために、イオン化部等の構造を検討し、半導体プロセスにも対応できる金属不純物の少ないイオンビームが得られている。サイズ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 (本装置の場合 200 kV まで)、偏向電極でビームを走査させ、ターゲットに照射する。

3. クラスターイオンの照射シミュレーション

クラスターイオンの衝突過程は、多数の原子が局所的に衝突し多数の相互作用をなすことから、従来のモノマーイオンにおける線形カスケード衝突理論とは大きく異なる衝突過程を持つ。この衝突過程を詳細に調べクラスターイオンが固体に衝突したとき生ずる特異な現象作用を理解するために、分子動力学法による計算機シミュレーションを用いて検討した¹⁰⁾。Ar クラスターのモデルには Buckingham ポテンシャル、Si(100) 基板のモデル

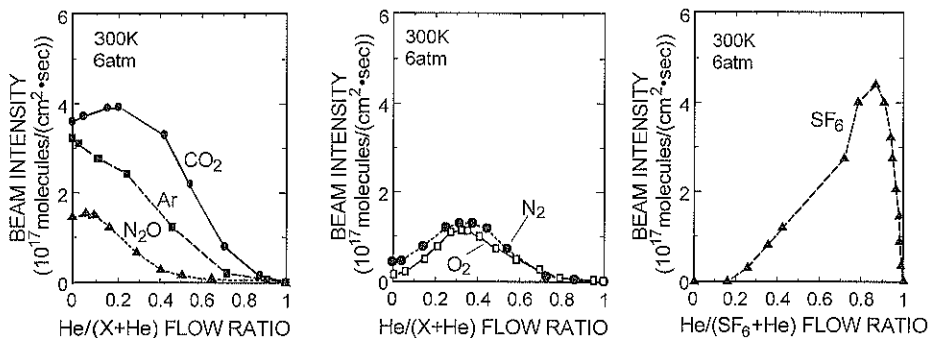


Fig. 3 Cluster beam intensity dependence on He flow rate for various kinds of gas molecules.

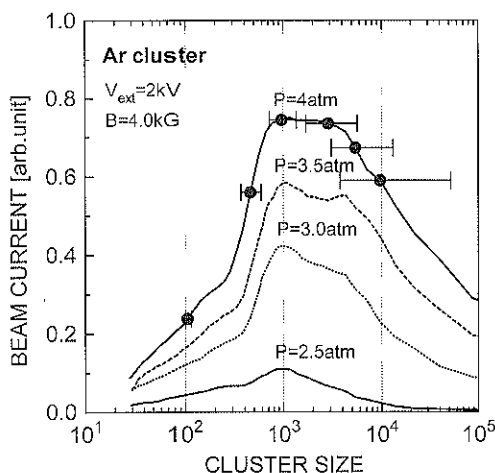


Fig. 4 Mass spectra of Ar cluster beam measured by ExB technique. Average size is about 1000 for various pressure.

には Stlinger-Wever ポテンシャルを用いた。またクラスター衝突で発生した熱の系外への拡散は、Langevin 方程式を用いて摩擦力とランダムな力による熱吸収を行う層を基板の最下層に設定した。

一層当たり 2048 原子、128 層からなる Si(100) 原子に対し、1 原子あたり 80 eV、688 個からなる Ar_{688} クラスターを衝突させるシミュレーションを行った。この時 Ar クラスターの総加速エネルギーは約 55 keV となり、計算に用いた基板の総原子数は約 260000 である。クラスターが表面に衝突した様子を Fig. 5 に示す。クラスターイオンが表面に衝突すると基板表面でクラスターは変形するが、完全に分解するのではなく固体中へ進入している間もクラスターとしての形状を保っている様子がわかる。これは、Ar クラスターが分子間力によりクラスターを維持しているからではなく、クラスターの持つ運動エネルギーが一方に揃っていることによるものであ

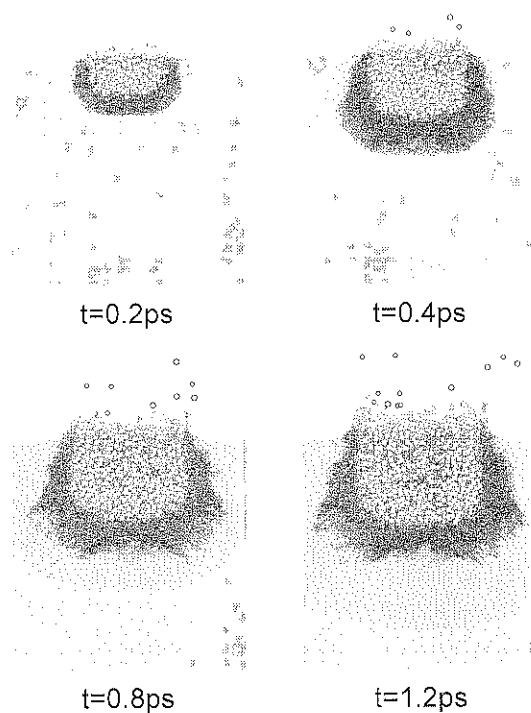


Fig. 5 Snapshot of Ar cluster impacting on Si(100) surface.

る。固体中でもクラスターとして進入していくため、クラスターはモノマーとは大きく異なった照射効果を持つ。

クラスターが衝突すると表面に多くの原子衝突が起こるため（多体衝突効果）、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。また、クラスターの持つ運動エネルギーが局所的に付与される（高密度照射効果）ために、局所的に高温・高圧状態が作り出され、この極限状態が数 ps とモノマーイオンより 1 桁以上長い時間持続する。このあとすべての Ar 原子が表面から

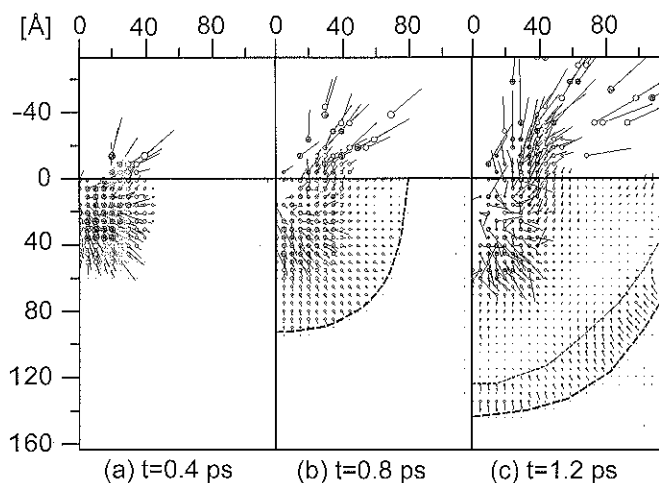


Fig. 6 Energy and momentum profiles of Ar_{688} impacting on $\text{Si}(100)$.

脱離し、表面には周辺が盛り上がった微小クレータができる。あとで述べるように、この特徴的な衝突跡はクラスター照射表面の STM による観測によって確認されている²⁰⁾。

Fig. 6 に衝突後 0.4 ps, 0.8 ps, 1.2 ps における各原子の運動エネルギーと運動量のプロファイルを示す。黒丸、白丸の大きさはそれぞれ Ar 原子、Si 原子の運動エネルギーの大きさを示し、直線は運動量の大きさと向きを示す。Ar クラスターは衝突時に崩壊することなく基板内部に侵入し、この時クラスター構成原子同士、および基板原子との間に多数の衝突が生じる。この多数の衝突により、クラスターの運動エネルギーは衝突地点を中心として等方的に伝搬する。この結果、基板表面の Si 原子は一様に基板に対し水平方向に押しのけられ、基板表面にはクレータ状の衝突跡が残る。

衝突するクラスターの運動エネルギーが大きい場合、クレータの縁の原子は水平方向に十分な運動エネルギーを得、基板に対し水平に近い角度で基板から脱離する、ラテラルスパッタリング現象が生じる。またクラスターの運動エネルギーが一様に伝搬するため、運動エネルギーおよび運動量の揃ったクレータの縁の基板原子が原子集団の状態ではがれるように脱離し、きわめて高いスパッタ率が実現される。これらの計算機シミュレーションを用い、多体衝突効果による特異な損傷形成、およびスパッタリングのモデルを提案し、また実験との比較を行うことによって、クラスターイオンビームプロセスの基礎理論の確立を行っている。

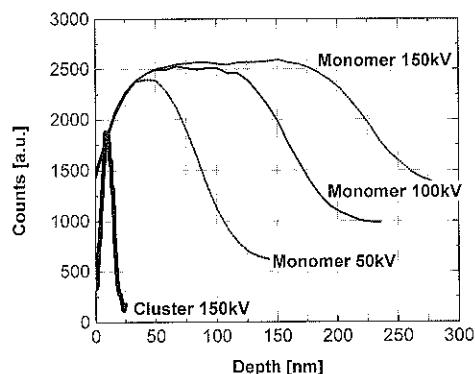
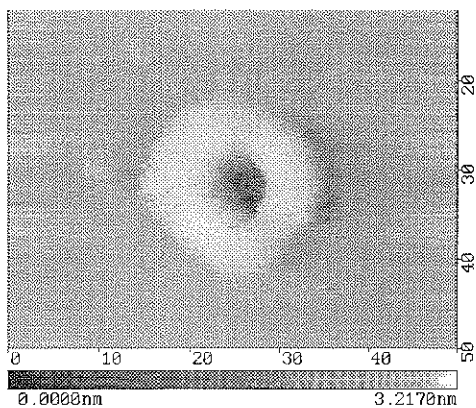


Fig. 7 RBS channeling spectra of $\text{Si}(100)$ irradiated with Ar monomer or cluster ions.

4. クラスターイオンの照射注入特性

モノマー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 のエネルギー範囲の照射実験によって確かめた。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 で $\text{Si}(100)$ 基板にドーズ量 $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 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 および 50 kV で $1 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 照射した試料の RBS チャネルングスペクトルを Fig. 7 に示す。損傷深さは、モノマーイオンの場合には数ミクロンにもおよぶが、クラスターイオンの場合は表面からわずか 200 Å の範囲にあ



Ar cluster ion → HOPG
150 keV, cluster size 100

Fig. 8 STM images of a trace formed by single cluster ion impact.

り、極めて浅い領域に注入されている。同じ加速電圧で照射した場合、単原子イオン照射の場合に比較して、クラスターイオン照射は極めて浅い注入飛程を示し、クラスターイオンの低エネルギー効果を実験的に実証している²¹⁾。

この場合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と、約 50 eV となる。TRIM シミュレーションを用い、同じ深さに損傷を生ずる単原子イオンエネルギーを求めると約 10 keV に相当する。このようなクラスター構成原子一個あたりのエネルギーから予想された値より深い損傷効果は、分子動力学法によるシミュレーションをもちいて調べた結果、クラスターイオンの衝突時に発生するショックウェーブの伝播によって非晶質化したものであると解釈される²²⁾。

Fig. 8 に STM (走査トンネル顕微鏡) で観察したクラスターイオン一個が表面に衝突した痕跡を示す。イオンビームのドーズ量から計算した痕跡の数は、実験で観察された痕跡数と良く一致している。周辺の白い部分は基板から盛り上がり、中央の黒い部分はへこんだクレターを示す。この結果は先に示した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ターの大きさも大きくなる。種々の条件で行った実験結果から、クレターの大きさは、クラスターサイズにはあまり依存せず加速電圧の 1/3 乗に比例することが明らかになった。分子動力学によるシミュレーションで明らかのように、注入エネルギーが等方的に伝播することから損傷領域も等方的に形成される。このため、損傷領域の大きさは注入エネルギーの 1/3 乗に比例すると考えられる。

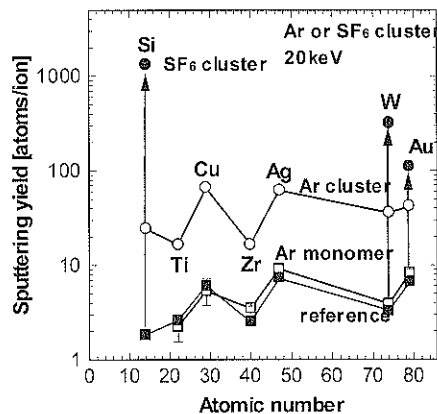


Fig. 9 Sputtering yields of various materials with Ar cluster ions.

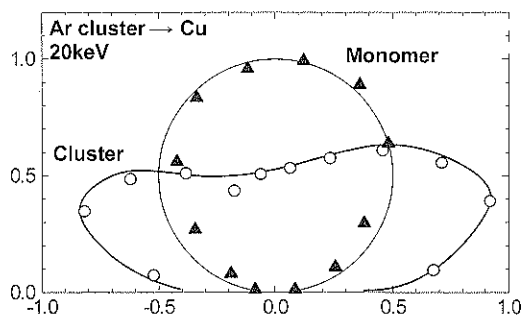


Fig. 10 Angular dependence of sputtered Cu atoms by Ar cluster.

5. クラスターイオンのラテラルスパッタ特性

クラスターサイズ数十以上の比較的大きい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あらわれ高効率のスパッター作用を示す。スパッター率は、通常のイオンビームの数百倍にも達する。**Fig. 9** は種々の基板の Ar および SF₆ クラスターイオンによるスパッター率を示す。加速電圧は 20 keV でクラスターサイズは 3000 である。希ガスイオンによるスパッタリングでは、基板原子の結合力に応じてスパッタリング率が変化することが知られている。Ar クラスターの場合にも、スパッタリング率は数十倍と高いが同様な傾向が見いだされている⁸⁾。

また、基板表面で入射原子の基板に平行な運動が助長され横方向に多くの原子がスパッタリングされるというモノマーイオンには全く見られないラテラルスパッタリング現象が現れる。ラテラルスパッタリング効果はスパッター粒子の角度分布を測定し実験的に確認されており。**Fig. 10** に示すようにクラスターイオンビームの場合

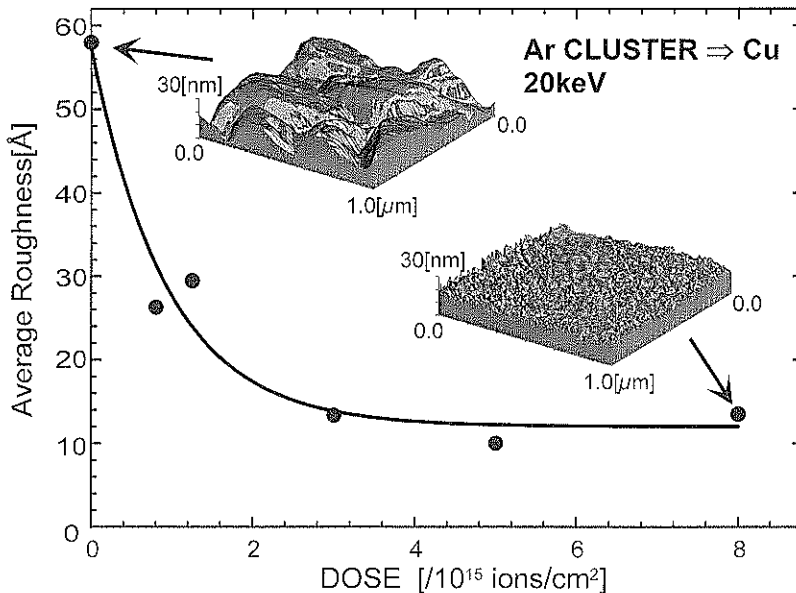


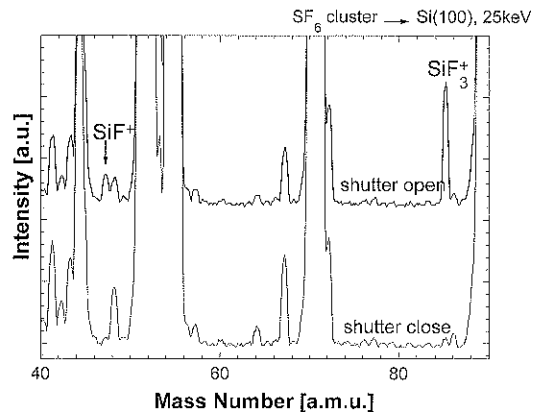
Fig. 11 Ion dose dependence of surface smoothness.

合と単原子イオンビームの場合のスputter原子の角度分布は大きく異なる。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横方向（ラテラル方向）のスputter粒子が多い。分子動力学シミュレーションでも Fig. 6 に示したように同様の結果を得ている。

ラテラルスputterは、超平坦面形成に効果的である。Fig. 11 はシリコン基板上に蒸着した Cu 薄膜表面を 20 kV で平均クラスターサイズ 3000 の Ar クラスターイオンビームで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。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。このほか poly-Si, SUS, ニッケル, ダイヤモンドなど様々な材料にも同様の結果が得られており、クラスターイオンビームが超平坦表面の形成に広く用いることができることが明らかになった^{6, 7)}。

6. 反応性クラスターイオンによるエッチング

RIE (Reactive Ion Etching) 等のプラズマ中のイオンを用いた微細加工技術は、優れた量産性と微細加工性を持つが、プラズマ中の高エネルギー粒子により、表面の損傷が発生する。さらに高アスペクト比や高密度のパターンでのエッチング速度の低下現象（ローディング効果）や、チャージアップによるノッチの発生やデバイスの破壊等が問題となっており、低損傷、低電流、高選択性、

Fig. 12 Mass spectra of etching products with SF₆ cluster ion bombardment.

高異方性という特徴を兼ね備えた微細加工プロセスが求められている。

クラスターイオンは、一原子当たりのエネルギーが数 eV という極低エネルギーのイオンビームを実現でき、全原子数あたりの電荷が非常に小さいため、中性ビームプロセスに近い技術である。さらに数十 Å 程度の狭い領域に、数千個の原子が数 psec という短時間に衝突する超高密度照射効果により、高い物理的スパッタ率や表面平坦化効果といった特徴を有する。SF₆ や O₂ などの反応性ガスを用いれば、化学反応と高い物理的なスパッタ

リング効果を組み合わせた高効率の反応性スパッタリング効果が実現できる²³⁾。

Fig. 12 に Si(100) 基板に対して SF₆ クラスターイオンを、エネルギー 20 keV で照射したときの反応生成物を四重極質量分析計で測定したときのスペクトルを示す。シャッターの開閉により SiF₃⁺ のピークが大きく変化し、SF₆ クラスターイオンと Si との反応の結果、揮発性の高い SiF₄ が生成されていると考えられる²⁴⁾。

室温で SF₆ 分子は、非常に安定でありシリコンとはまったく反応しない。Si と SF₆ が反応するためには、SF₆ 分子の解離が必要であり、SF₆ クラスターが Si 基板に衝突する際にクラスターの崩壊とともに、SF₆ 分子の解離が起こると考えられる。SF₆ 分子の解離に伴い放出された化学反応性の高い F 原子がシリコン原子と反応し、SiF₄ が生成したと考えられる。

Fig. 9 に示すように、このときの SF₆ クラスターイオンによる Si のスパッタ率はおおよそ 1300 [atoms/ion] であり、同一エネルギーの Ar クラスターイオンのスパッタ率 (おおよそ 20 [atoms/ion]) に比べて、60 倍以上大きな値となる。このように原料ガスに反応性ガスを用いることにより、高効率のエッチングを行うことが可能である。

7. クラスターイオンの表面改質特性

低エネルギーのガスクラスターイオンビーム照射により低損傷の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 keV 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^{25, 26)}。Fig. 13 は CO₂ クラスターイオンを加速電圧 10 keV, イオンドーズ量 2×10^{15} ions/cm² で照射後の試料、熱酸化により SiO₂ を 5 nm 形成した試料、および 1.5 nm の自然酸化膜を形成した試料の Si-O-Si 吸収帯付近の FT-IR スペクトルである。このスペクトルは、CO₂ クラスターイオンビーム照射により Si(100) 上に 7 nm 程度の良質の SiO₂ 層が形成されることを示している。

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、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 と CO₂ クラスターイオン照射により室温で界面の平坦な 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ということが明らかになった²⁷⁾。

このようにスパッタリングを起こさない低エネルギーのクラスターイオンの持つ運動エネルギーを化学反応に利用した表面改質や薄膜形成プロセスが実現されている。

8. あとがき

クラスターイオンビームプロセスは上述のスパッタリング分野のみならず、半導体へのイオン注入にも、クラスターイオンの特徴を利用したプロセスが実現できる。2000 年には 4 Gbits 以上のデバイスの製作が計画され、ギガビットのメモリに使われる MOSFET の製作には、数十ナノメートル以下の浅い接合が不可欠である。この接合を形成するためのイオン注入技術を量産規模で達成することが求められており、極めて浅いイオン注入法の開発が切実な問題になっている。

このイオン注入技術には、1 keV 以下の超低エネルギーでイオン注入することが必要である。このような低エネルギーで、量産装置として必要十分なイオン電流を得るのは、空間電荷制限のため、原理上困難とされている。また、電荷蓄積によるデバイスの破壊、注入後のアニールプロセスで発生する Transient Enhanced Diffusion (TED)²⁸⁾ や、End of Range (EOR) 欠陥²⁹⁾ など、注入後のプロセスにおいてもイオン注入に関わる諸問題が顕在化している。これまでに、クラスター注入法による極浅接合形成や微細デバイスの試作を行い、クラスターイオンの超高密度照射に伴う非線形照射効果が、これらの問

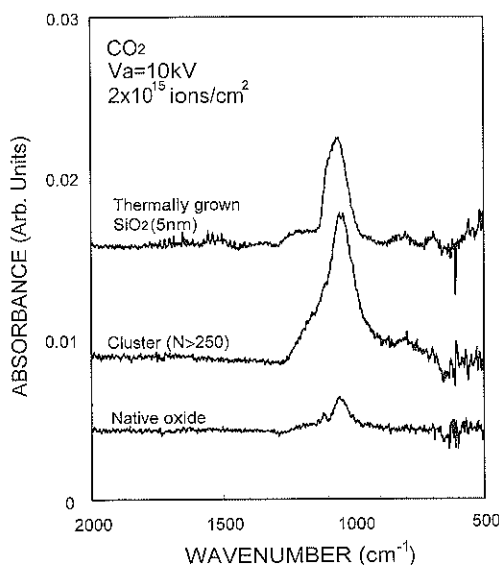


Fig. 13 FT-IR spectra of SiO₂ formed by oxygen cluster ions.

題に解決策を与えることを明らかにした^{30, 31)}。

また、極低エネルギークラスターイオンを用いたクラスター支援蒸着法を提案し、十分な量の低エネルギーイオン電流を得ることが困難であったモノマーイオンビームを用いる蒸着法にかわる新しい薄膜形成法として開発を進めている。数 keV 程度のクラスターイオンビームを基板表面に照射することにより、核形成、表面マイグレーション、核成長、合体などの薄膜形成の基本プロセスが十分制御できることを示した。これにより、付着強度が強く経時変化の少ない良質の薄膜が低温で成長できる²⁶⁾。

このように、クラスターイオンの多体衝突効果により起こる新しい現象は、非常に広範囲にわたる応用分野への利用が期待されており、注入、スパッタ、薄膜形成とイオンを用いる全ての分野に新しい分野を開拓しつつある。

文 献

- 1) I. Yamada, G.H. Takaoka, M.I. Current, Y. Yamashita and M. Ishi: Nucl. Instrum. Methods, B **74**, 341 (1993).
- 2) 山田 公, 松尾二郎: 応用物理 **66**, 559 (1997).
- 3) K. Nojiri and K. Tsunokuni: J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 1819 (1993).
- 4) G.S. Oehrlein, R.M. Tromp, J.C. Tsang, Y.H. Lee and E. J. Petrillo: J. Electrochem. Soc. **132**, 1441 (1985).
- 5) H. Handersen and H.L. Bay: "Sputtering by Particle Bombardment 1" (Springer-Verlag, Berlin, 1981) p. 145.
- 6) I. Yamada and J. Matsuo: Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 427, "Advanced Metallization for Future ULSI", eds. by K.N. Tu, J.M. Poate, J.W. Mayer and L.C. Chen, 1996 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1997) p. 265.
- 7) I. Yamada, J. Matsuo, Z. Insepov, D. Takeuchi, M. Akizuki and N. Toyoda: J. Vac. Sci. Technol. A **14** May/Jun, 781 (1996).
- 8) J. Matsuo, N. Toyoda, M. Akizuki and I. Yamada: Nucl. Instrum. Methods B **121**, 459 (1997).
- 9) Z. Insepov and I. Yamada: Nucl. Instrum. Methods B **99**, 248 (1995).
- 10) T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada: Nucl. Instrum. Methods B **121**, 49 (1997).
- 11) P. Sigmund: Appl. Phys. **47**, 9 (1981).
- 12) S.S. Johar and D.A. Thompson: Surf. Sci. **90**, 319 (1979).
- 13) D.A. Thompson: Radiation Effects **56**, 105 (1981).
- 14) R. Beuhler and L. Friedman: Chem. Rev. **86**, 521 (1986).
- 15) M.G. Blain, S. Della-Negra, H. Joret, Y. Le Beyec and E. A. Schweikert: Phys. Rev. Lett. **63-15**, 1625 (1989).
- 16) P.R.W. Henkes and R. Lingelhöfer: Vacuum **39**, 541 (1989).
- 17) J. Gspann: Nucl. Instrum. Methods B **112**, 86 (1996).
- 18) Y. Kitazoe, N. Hiraoka and Y. Yamamura: Surf. Sci. **111**, 381 (1981).
- 19) J. Matsuo, H. Abe, G.H. Takaoka and I. Yamada: Nucl. Instrum. Methods B **99**, 224 (1995).
- 20) T. Seki, T. Kaneko, D. Takeuchi, T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov and I. Yamada: Nucl. Instrum. Methods B **121**, 498 (1997).
- 21) J. Matsuo, D. Takeuchi, A. Kitai and I. Yamada: Nucl. Instrum. Methods B **112**, 89 (1997).
- 22) Z. Insepov and I. Yamada: Nucl. Instrum. Methods B **112**, 16 (1995).
- 23) J. Matsuo, N. Toyoda and I. Yamada: J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3951 (1996).
- 24) 豊田紀章, 木谷博昭, 松尾二郎, 山田 公: 電子情報通信学会技術研究報告 **95**, 69 (1995).
- 25) M. Akizuki, J. Matsuo, M. Harada, S. Ogasawara, A. Doi, K. Yoneda, T. Yamaguchi, G.H. Takaoka, C.E. Ascheron and I. Yamada: Nucl. Instrum. Methods B **99**, 229 (1995).
- 26) M. Akizuki, J. Matsuo, I. Yamada, M. Harada, S. Ogasawara and A. Doi: Nucl. Instrum. Methods B **112**, 83 (1996).
- 27) M. Akizuki, J. Matsuo, S. Ogasawara, M. Harada, A. Doi and I. Yamada: Extended Abstracts of the 1995 Internal Conference on Solid State Devices and Materials, Osaka, 1995 (The Japan Society of Applied Physics, Tokyo, 1995) p. 31.
- 28) R.B. Fair: "Rapid Thermal Processing", ed. by R.B. Fair (Academic Press, Inc., Boston, 1993) p. 169.
- 29) K.S. Jones: "Rapid Thermal Processing", ed. by R.B. Fair (Academic Press, Inc., Boston, 1993) p. 123.
- 30) K. Goto, J. Matsuo, T. Sugii, H. Minakata, I. Yamada and T. Hisatsugu: IEDM Tech. Dig. 1996, p. 435.
- 31) D. Takeuchi, N. Shimada, J. Matsuo, I. Yamada: Nucl. Instrum. Methods B **121**, 345 (1997).