



Title	イオンビームプロセス技術の研究
Author(s)	金山, 敏彦
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1146
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

イオンビームプロセス技術の研究

金山 敏彦

目 次

第1章 序 論	1
1.1 はじめに—イオンビームプロセスの特長と課題	1
1.2 集束イオンビーム技術の特長と課題	3
1.2.1 描画技術としての集束イオンビーム	4
1.2.2 パターン転写技術の展望	6
1.2.3 シンクロトロン放射X線リソグラフィの技術課題	8
1.2.4 集束イオンビームの役割と技術課題	9
1.3 本研究の目的と本論文の構成	10
第2章 イオン照射による応力制御を用いた高精度X線マスクの作製	14
2.1 はじめに	14
2.2 イオン照射による金属膜の内部応力制御	15
2.2.1 実験方法	15
2.2.2 イオン照射による内部応力制御	17
2.2.3 イオン照射による応力制御機構	21
2.3 X線マスクの位置歪の低減	24
2.3.1 X線マスクの作製工程	24
2.3.2 吸収体へのパターン形成に伴う位置歪の低減	25
2.4 結 論	27
第3章 集束イオンビーム増速エッチングによるパターン形成	28
3.1 照射増速エッチングによるSi, GaAsの微細加工	28
3.1.1 はじめに	28
3.1.2 選択エッチングによる微細パターンの形成	29
3.1.3 増速エッチングによるGaAsの傾斜面加工	32
3.1.4 GaAs加工面の残留損傷の評価	35
3.1.5 結 論	38
3.2 スパッタ・アルミナ膜をレジストとする集束イオンビームリソグラフィ	39
3.2.1 はじめに	39
3.2.2 イオンビームレジストとしてのスパッタ・アルミナ膜	39

3.2.3	WN _x へのパターン形成	43
3.2.4	X線マスクの作製	46
3.2.5	結 論	47
3.3	X線リソグラフィへの応用—転写特性と回折効果	47
3.3.1	はじめに	47
3.3.2	実験方法	49
3.3.3	シンクロトロン放射X線によるパターン転写	50
3.3.4	計算機シミュレーションによる検討	57
3.3.5	結 論	60
第4章	イオン照射誘起原子混合を用いた構造形成	62
4.1	はじめに	62
4.2	イオン照射誘起固相反応による金属シリサイドの形成	63
4.2.1	はじめに	63
4.2.2	実験方法	64
4.2.3	シリサイドの形成過程	64
4.2.4	イオン照射条件への依存性	70
4.2.5	シリサイドの成長機構	74
4.2.6	結 論	77
4.3	集束イオンビーム誘起原子混合を用いた微細加工	78
4.3.1	はじめに	78
4.3.2	パターン形成プロセス	78
4.3.3	Auへのパターン形成	80
4.3.4	Wへのパターン形成	88
4.3.5	結 論	93
第5章	イオン照射による非晶質Siの固相エピタキシャル成長	95
5.1	はじめに	95
5.2	集束イオンビーム誘起横方向固相成長によるSOIの形成	97
5.2.1	実験方法	97
5.2.2	成長結果	99
5.3	イオン照射によるSiの固相エピタキシャル成長と非晶質化	102
5.3.1	目 的	102
5.3.2	実験方法	102

5.3.3	イオン照射による固相エピタキシャル成長	103
5.3.4	イオン照射による非晶質化	108
5.3.5	欠陥反応の素過程	116
5.4	結 論	117
第6章	マスクレス・イオン注入による微小ホール素子の作製	118
6.1	はじめに	118
6.2	微小ホール素子の構造と作製工程	119
6.2.1	微小ホール素子の設計理論	119
6.2.2	作製工程	120
6.3	GaAs微小ホール素子の特性	122
6.3.1	イオン注入分布と素子特性	122
6.3.2	検出領域の幅と最大磁束密度感度との関係	125
6.4	結 論	127
第7章	結 論	128
謝 辞		132
参考文献		134

イオンビームプロセス技術の研究

金山敏彦

第1章 序 論

1.1 はじめに—イオンビームプロセスの特長と課題

昨今のエレクトロニクスの著しい進展は、半導体素子を製造する技術、即ち、プロセス技術の開発に負うところが大きい。プロセス技術の高度化は、集積回路の微細化とそれに基づく集積度の増大を可能にし、半導体メモリやマイクロプロセッサなどのLSI (Large Scale Integrated Circuit) の性能を日々向上させる原動力になっている。

本論文の主題は、イオンビームを用いたプロセス技術である。イオンビームプロセスの第1の魅力は、その高い制御性にある。これは、このプロセスが物質の状態を特徴づけるeVオーダのエネルギーより桁はずれに大きな $\sim 1 \sim 100$ keVのエネルギーを用いることに基づいている。そのため、イオンビームが固体に照射されたときに、イオンが侵入し作用を及ぼす深さは、イオンのエネルギーで正確に制御できる。また、イオンの照射量は電氣的に計測制御できるため、精度が高い。さらに、イオンビームの効果は照射部分に限られ、他に余分な影響を与えない。言い替えると、クリーンなプロセスである。

従来、LSI作製プロセスの中で、イオンビームは不純物の導入法として独占的な地位を占めてきた。この方法—イオン注入法は、目的とする不純物のイオンビームを作り、それを所定のエネルギーに加速して半導体ウェーハの表面からたたき込む手法である。この手法が広範に用いられてきた理由は、導入不純物の量と分布の制御性が良いことの他に、プレーナ技術との整合性が良いことが挙げられる。即ち、Siウェーハの表面に設けたレジストなどの膜やMOSトランジスタのゲートをマスクとして、所定の部分のみに不純物を注入できることもイオン注入法の特長である。

ところで、イオンビームが固体に照射されたときには、単にイオンが固体の中にたたき込まれる以外に、様々な照射効果を生み出している。これはイオンと固体を構成する原子がほぼ同じ構造と質量を持つ粒子であるため、この両者の間でエネルギーと運動量の受渡しが極めて効率的に行われることに基づく。イオンが運動量を持ち込むのに起因する効果は、固体を構成する原子がイオンとの散乱によりはじき飛ばされることに基づき、端的には、イオン照射損傷の形成である。このよう

な効果は、損傷という否定的な名が示す通り、注入されたイオンを不純物としてのみ利用する目的からは邪魔な存在であり、注入後の熱処理によって取り除くべき対象とされてきた。むしろ、イオン注入がLSIの作製に問題なく使用できたのは、半導体素子の動作に重大な悪影響を与えない程度に照射損傷を除去できたことも大きな理由である。この意味で、イオン注入は、イオンが固体内に入り込む以外の様々なイオン照射効果をわざわざ消去することにより成り立っている技術であると言える。

しかし、イオンビームが作り出す多彩な照射効果にはプロセス技術としての豊かな可能性を秘めるものが多い。例えば、イオンとの散乱により固体表面の原子が跳ね飛ばされるスパッタ現象で固体表面のエッチングが行えることは良く知られているが、この時、固体の内部でも同様に原子の移動が生じている。また、この散乱の過程で作られた照射欠陥も熱的に移動し易いので、その運動によっても物質の移動もたらされる。こうしてイオン照射にともなって、様々な固相反応が進行する。このような照射効果を巧みに利用すると、イオン注入と同様な制御性の高さを持つプロセスが実現できると期待される。本研究の第1の目的は、プロセス技術として有用なイオン照射効果を見出し、その有効性を実証することである。このためには、実際にその照射効果を利用してプロセスを実現してみせると同時に、それがどのような現象に基づくかを解明することが欠かせない。十分に使いこなされて成熟した技術になっているかに見えるイオン注入でさえも、微細化に伴ってプロセス精度の要求が厳しくなるにつれ、改めて、注入原子の分布や照射損傷の振舞いなどが問い直されている。まして、新しい照射効果を高精度なプロセスに利用するには、何が起きているかに注意を払わないブラックボックス的な使い方では目的を果たすことはできない。このように新しいプロセスの開発には基礎現象の十分な理解が不可欠であり、これが本研究の第2の目的となる。

10年ほど前に、液体金属イオン源を用いて、イオンビームをサブミクロン径に集束することが可能になった。この集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) の出現により、イオンビームプロセスはマスクを用いずに、自ら作用を及ぼす場所を特定する能力を獲得することになり、その活躍の場は一挙に拡大した。現在の半導体プロセスは、リソグラフィプロセスでその次のプロセスが作用を及ぼす場所を特定し、その後でイオン注入やエッチングなどの処理を加えるという2段階構造を採っている。これに対し、FIBの登場は1段階のプロセスで、リソグラフィで定義したマスクを用いずに、つまりマスクレスに所望の処理を行う道を拓いた。このことは単にイオン注入がマスクレスで行えるのみならず、FIBが微細構造を形成するための手段となり得るとの期待を抱かせる。

しかし、従来用いられてきたプロセスをそのままFIBで置き換えることはもちろん不可能である。そのため、FIBを種々の目的に利用するにはその照射効果を活かしたプロセスを開発しなければならない。このようにFIBの登場により、様々なイオン照射効果をプロセスに利用する方法を探ることが一層重要になった。ところで、FIBで逐一、構造を作っていく方法は必然的に所要時間が長くなり、実用に供する際にスループットの低さが問題となる。従って、FIBの有効性を発揮させるには、いかなる用途を選ぶかも重要な課題である。このように、FIBをどのような目的にいかん使用す

ればその特長を発揮させられるかに答えることが、本研究のもう1つの目的となる。

この章では、次に、FIB をプロセス技術に利用する際の特長と課題をもう少し詳しく考察し、検討すべき主題を明確にする。特に、FIB を微細構造の形成に活用するには、どのような研究方針を採るべきかを検討する。そこで、 $0.2\ \mu\text{m}$ のパターン寸法に対応するリソグラフィ技術の1つの形態として、FIB で描画したパターンのシンクロトロン放射X線による転写という方式を描く。その後、本研究の目的を明確にし本論文の構成を概観する。

1.2 集束イオンビーム技術の特長と課題

イオンビームを集束してマスクを用いずに局所的な照射を実現する試みは、イオン注入が半導体プロセスに利用され始めた頃の1973年に遡る¹⁾。この時のビーム径は $3\ \mu\text{m}$ 程度で電流密度も低かったが、1979年に Seliger ら^{2,3)}が液体金属イオン源⁴⁾を用いて $0.1\ \mu\text{m}$ 以下にビームを集束し $1\ \text{A}/\text{cm}^2$ 以上におよぶ電流密度を得てから、FIB 技術は俄然、広範な興味を集めることになった^{5,6)}。

液体金属イオン源は電界放出型のイオン源であり、溶融状態の金属に強い電界を掛けると表面張力と静電力の釣合により Taylor cone⁷⁾と呼ばれる円錐上の突起が形成され、その先端での電界がさらに強くなることを利用している。このイオン源は輝度が高く、その像を等倍で結像するだけで $50\ \text{nm}$ 以下にビームを集束できる。これに匹敵する輝度をもつイオン源は他に、エミッタ表面での電界電離型のガスイオン源⁸⁻¹²⁾のみであるが、これは安定性に乏しいために液体金属イオン源ほど広く用いられるに至っていない。

図1.1に、我々が用いているイオンビ

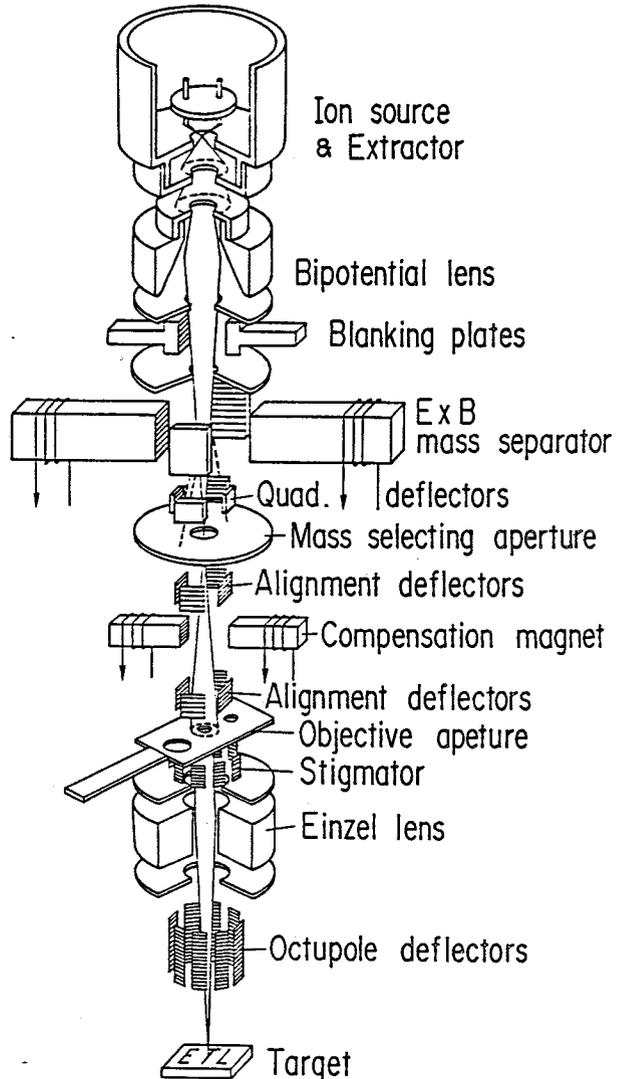


図1.1 イオンビーム集束装置の構造。液体金属イオン源からのイオンビームをE×Bで質量分離した後、試料上に倍率1で、結像させる機能を持つ。

ーム集束装置¹³⁾の構造を示す。この装置の基本構成は古室¹³⁾による。イオンビーム集束装置の構成は、電子ビームの集束装置に類似しているが、イオンは質量が大きいため磁界レンズを用いることができず静電レンズで結像系を構成する点が、基本的に異なる。この装置のレンズ系は、液体金属イオン源の像をほぼ1対1の倍率で試料上に結像する機能を持っている。また、所望のイオンのみを選択するためのE×B質量分離器と、その作用を打ち消して質量の異なるイオンのビームを再び集束させるための補償電磁石 (Compensation magnet) とを備える。本研究はFIBを利用する技術の開拓を対象にしており、FIBの装置技術は取り立てて議論しない。しかし、FIB装置の完成度は電子ビーム装置に比べてまだまだ低く、FIB技術を発展させるには、FIB装置技術の開発が必要なことは言うまでもない。

1.2.1 描画技術としての集束イオンビーム

次に、FIBを微細構造の形成技術として用いるときの得失を検討してみよう。FIBと同様に微細パターンを描画できる手法に電子ビーム (Electron Beam, EB) がある。FIBの特長をEBと比較して考えてみると、1) 固体に照射されたときに散乱による広がり小さく、解像度が高いこと、2) 固体との相互作用が大きく、多様な照射現象を引き起こすことが、挙げられる。EBは1 nm以下の径に集束できるが、固体内での散乱による広がりが大きく、主にこれが解像度を決めている。これに対し、イオンは質量が大きいため散乱を受けても進行方向が変わりにくい。特に、電子と違って後方に散乱される確率が小さい。EBリソグラフィでは基板からの後方散乱が大ききときには、複数のパターンを近くに描画すると、パターンが変形したり解像しなくなる。これが良く知られた近接効果であるが、FIBはほとんどその影響を受けない。

FIBを用いた最も簡単な微細加工法は、固体表面をFIBで直接スパッタエッチングする方法である。この方法でも精度の高い加工が可能ではある^{14,15)}が、スパッタした物質が再付着して加工精度を損なうことと、必要な照射量が $\sim 10^{17} \sim 10^{18} / \text{cm}^2$ ときわめて大きいことが難点である。そのため、塩素などの反応性のガスを導入し、ガス分子との反応を利用してエッチング¹⁶⁻¹⁹⁾や堆積²⁰⁾を行うガス・アシスト・プロセスが開発されている。この方法を用いると必要な照射量を1桁程度、低下させることができる。

図1.2は、電流密度が 1 A/cm^2 のFIBで $5 \times 10^{11} \sim 10^{18} / \text{cm}^2$ の照射を行うときに必要な 1 cm^2 当りの時間をビーム径の関数として計算した結果である。この図の縦軸は、 100 cm^2 のウエーハの1%に照射するのに要する時間と読み換えることもできる。現在、FIBによるスパッタエッチングやガス・アシスト・プロセスはフォトマスクや集積回路の配線の修正に用いられているが、図のように、大きな面積に亘って加工を行おうとすると膨大な時間を要する。

このように集束イオンビームを用いる加工プロセスは、スループットが低いことが欠点である。この問題はただ単に感度のよいプロセスを捜し出すだけでは解決しない。それは描画に用いるイオン数の統計的ばらつきを考慮すると、高感度と解像度の高さは相反する要求になるからである^{21,22)}。

感度，即ちそのプロセスを実行するのに必要なイオンの単位面積当りの照射量が s の時には，1つのイオンは少なくとも $\sim 1/\sqrt{s}$ 程度の範囲に影響を及ぼしていることになる。FIB のビームの中では個々のイオンはランダムに照射されるので，このプロセスで描写したパターンにはこの式の程度の寸法揺らぎが起きてしまう。実際には1個のイオンが直ちにパターンを形成するのではなく，ある範囲に何個かのイオンが入射することが必要な場合が多いため，感度とプロセス精度を議論するにはもっと立ち入ったモデルが必要であるが，上の式はこの関係を考える目安になる。従って，FIB がパターン形成に有効になるのは $0.1 \mu\text{m}$ に近い寸法なので，そこでは適正な照射量は少なくとも $10^{13}/\text{cm}^2$ 以上のオーダーになる。この意味で，一般に EB レジストは重いイオンには高感度すぎる。とりわけ感度の低いレジストである PMMA (poly-methyl-methacrylate) さえも Ar イオンのような重イオンに対する感度は $10^{12}/\text{cm}^2$ を越え^{23,24)}，微細なパターン形成に適さない。

ここで改めて，FIB のビーム径と電流密度がどの程度の値を採り得るか検討してみよう。一般にビームを集束したときの径と密度は，発生源の大きさと輝度，及び集束系の収差で決まる。液体金属イオン源の輝度は $10^6 \text{A}/\text{cm}^2\text{sr}$ 以上と大きく^{2,25)}，LaB₆ 電子源と比肩し得る値である。しかし，エネルギー分散 ΔE が $5 \sim 10 \text{eV}$ もあり^{26,27)}，これが FIB の電流密度を規定する要因になっている。倍率1の集束系を用いたとき，ビーム電流 I は，イオン源の立体角当りの放出電流を $dI/d\Omega$ とすると，集束レンズへのビームの入射半角 α (ビームが見込む角の $1/2$) と共に，

$$I = (dI/d\Omega) \pi \alpha^2 \quad (1.1)$$

の関係で増加する。しかしこの時，レンズの色収差 (エネルギー収差) により，ビーム径 d_c が

$$d_c = C_c (\Delta E/E) \alpha \quad (1.2)$$

と増加してしまう。但し， C_c はレンズの色収差係数， E はビームのエネルギーである。そのため結局，電流密度は一定値に留まることになる。一方， ΔE はイオン源からの全放出電流 I_t とイオンの質量 m と電荷 q との間に，ほぼ

$$\Delta E \propto (m/q)^{0.5} I_t^{0.6} \quad (1.3)$$

の関係を持つ²⁶⁾。この関係は I_t を増すと，かえって電流密度が減ることを意味する。その理由は I_t と共に ΔE も増加し，式(1.2)によってビームの面積が I_t に比例する以上に大きくなるためである。ま

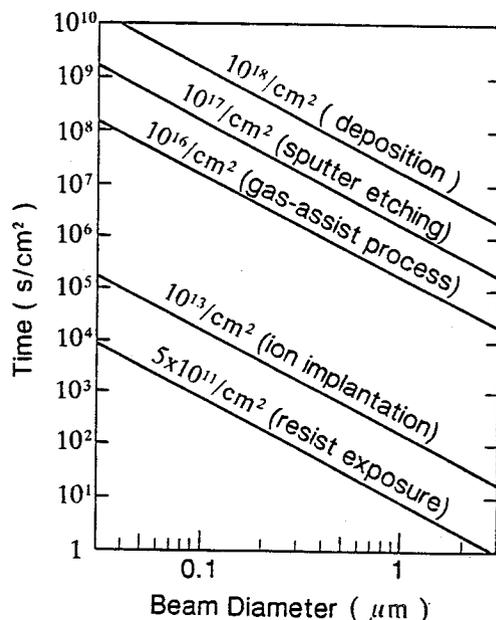


図 1.2 電流密度 $1 \text{A}/\text{cm}^2$ の FIB で図中に示した照射量を要するプロセスを行う場合の，単位面積当りの所要時間。() 内にほぼその感度を持つプロセスの例を記した。

た、 α を減らしてもビーム径はイオン源のクロスオーバー径 d_c (レンズ側から見たときのイオンの放出領域の径) 以下にはならない。即ち、実際のビーム径 d は、

$$d = (d_c^2 + d_s^2)^{1/2} \quad (1.4)$$

となる。 d_s の値は、例えば 50 keV の Ga^+ で $I_c \sim 10 \mu\text{A}$ で $dI/d\Omega = 75 \mu\text{A}/\text{sr}$ のときに 40 nm 程度になる²⁵⁾。

イオンの電界放出現象から予想される ΔE の値は ~ 1 eV で、実測された値よりもかなり小さい。このことと、式(1.3)の関係から ΔE の原因は、イオンが液体金属から引き出された直後の電流密度の高い領域でのイオン同士のクーロン散乱であると考えられている。また、 d_s もイオン放出領域の幾何学的な大きさと言うよりは、同じイオン同士の散乱による角度広がりに基づく可能性が高い。このように、 ΔE や d_s の値を、これまでに述べた以上に大幅に改善することは原理的に困難である。

イオン源の特性向上が望めそうにないとすると、電流密度を増すには色収差の低減を図らねばならない。これまでに $10 \text{ A}/\text{cm}^2$ の電流密度が既に報告されており²⁶⁾、 $100 \text{ A}/\text{cm}^2$ が可能との予測もある⁹⁾。しかし、静電レンズの設計には耐圧などの制約が多く、飛躍的な特性改善は容易ではない。このため、FIB の利用技術を考える際には電流密度の限界とスループットを常に考慮に入れる必要がある。

1.2.2 パターン転写技術の展望

現在、LSI 作製のためのパターン形成には EB で描画したパターンを紫外線により 1/5 程度に縮小して投影する方法が用いられている。これと同様に、スループットの制約の大きな FIB をリソグラフィに利用するには、FIB で描画したパターンを他の方法で転写するやり方が現実的である。この節では、この方針に沿って FIB の特長を活かした使用方法を考えるために、パターン転写技術を展望してみる。

光学的な縮小投影法は、パターン寸法の減少とともに、光の回折による解像度の低下と焦点深度の減少の制約を受ける。これらの値は理論的に、解像度 $= k\lambda/\text{NA}$ 、焦点深度 $= k'\lambda/\text{NA}^2$ で与えられる。ここで、 λ は露光に用いる紫外線の波長、NA は縮小光学系の開口数 (Numerical Aperture) で、 k と k' は 0.5~0.8 のプロセスファクタと呼ばれる定数である。そのため、波長を短くすると同時に NA を上げる努力が続けられている。これまでは Hg ランプの g 線 (波長 436 nm) が LSI の量産に用いられていたが、i 線 (365 nm) の利用が始まっており、KrF エキシマレーザ (248 nm) の期待も高い。g 線ステッパの NA は 0.5 を越え、i 線ステッパの NA も 0.4 以上になっている。仮に、上の式で i 線に対し $\text{NA} = 0.5$ 、 $k = 0.5$ の値を用いても、解像度は $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m}$ に留まる。

X線リソグラフィ²⁹⁾は、波長が $0.5 \sim 1 \text{ nm}$ の X線を用いてパターン転写する技術である。このように、波長を紫外線から一気に X線まで短縮させることにより回折効果を抑制する。そのため、この方法は高い解像度と大きな露光深度を有し、 $0.2 \mu\text{m}$ 以下の極微細パターンの量産プロセスで威力を発揮する期待が大きい。図 1.3 にその基本構成を示す。X線の縮小光学系を構成することは極め

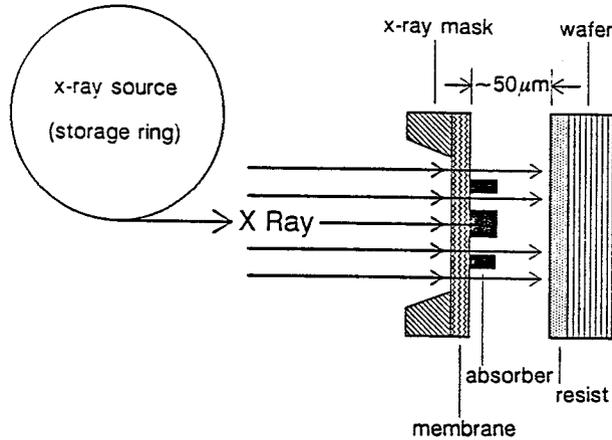


図 1.3 X線リソグラフィの基本構成。ウェーハに近接させたマスクのX線吸収体の像を、X線によりウェーハ上のレジストに転写する。

て難しいので、図のようにマスクのパターンをそのまま焼き付けることになる。この時、X線でも回折効果は無視できないため、ウェーハとマスクは数 $10 \mu\text{m}$ の距離に近接させる必要がある。X線の光源に電子ビームやプラズマで励起された線源を用いると、X線の発散によりパターン精度が損なわれる。これに対し、シンクロトロン放射光³⁰⁾は、指向性と強度に優れ、これを用いるリソグラフィ^{31~36)}は、高い解像度と実用的なスループットとを期待されている。

シンクロトロン放射は、光速に近い速度の電子が磁界中で偏向されたときに電子軌道の接線方向に放射する光であり、そのスペクトルはX線からマイクロ波に亘る。この放射は、電子が加速度を受けたときに放射する電磁波のエネルギーが相対論的な効果により電子の進行方向に集中するために生じる³⁷⁾。そのため、その波長と角度分布は $\gamma = (E + m_e c^2) / m_e c^2 \sim E / m_e c^2$ で特徴付けられる。但し、 E は電子の加速エネルギー、 m_e は電子の静止質量、 c は光速である。放射光の広がり相対論的な効果を直接反映し、ほぼ $1/\gamma$ となる。また、周波数がやはり相対論的な効果によりサイクロトロン周波数の γ^3 倍までの高調波を含むようになる。そのため、強度が最大になるピーク波長は、軌道半径を R (m) とし、 E を GeV 単位で測ると $0.2 R/E^2$ (nm) となる。露光に適したX線の波長は 1 nm 程度で^{*)} R は通常 1 m のオーダーなので、リソグラフィ用には 1 GeV 弱のエネルギーが適する。この時、広がり角は 1 mrad 程度になり、平行性のよいビームが利用できることが分かる。

この他、電子ビーム³⁸⁾やイオンビーム^{39~45)}を用いてもパターン転写が行える。電子ビームを用いた投影法は、大きな面積の転写が行える投影系の構成が困難であり電子ビームの試料内での散乱により解像度が制約される。X線リソグラフィのようにイオンビームを用いてパターンを直接転写す

(脚注)

^{*)} 露光に適したX線の波長については、本論文の 3.3 節で詳しい検討を行う。

る方法もしばしば試みられている³⁹⁻⁴²⁾。しかし、このためのマスクはイオンビームを散乱させないで十分なコントラストを与え、かつ耐久性に優れる必要があるなど問題が山積しており、実現性に乏しい。これとは別に、イオンビームの縮小投影装置⁴³⁻⁴⁵⁾により、 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の分解能で $0.1\sim 1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度が達成できることが報告されているが、装置の構成やマスクの構造・製法に困難が多い。このようにこれらの技術には未解決の問題が多く、開発の見通しが立っていない。

以上の理由で、ここでは $0.2\ \mu\text{m}$ のパターン寸法を転写できる技術として、シンクロトロン放射X線リソグラフィを選ぶ。この技術は、短波長の紫外線による縮小転写と競合する関係にある。この後者の技術開発が目ざましいため、X線リソグラフィは必ずしもこの寸法の量産技術として採用されるとは断言できない。しかし、縮小光学系の構成が波長が短くなるに従って技術的にきわめて困難になるのに対し、X線リソグラフィは原理的に十分な解像度を持っている。次節では、シンクロトロン放射X線リソグラフィを実用化するにはどのような技術課題を克服しなければならないかを検討してみよう。

1.2.3 シンクロトロン放射X線リソグラフィの技術課題

X線リソグラフィではマスクパターンが1対1で転写されるので、マスクの精度が直接にパターン精度を規定する。また、適正なコントラストを得るには、薄い支持膜の上に、十分な厚さのX線吸収体膜を形成しなければならない。この理由は、X線の透過率が物質によってそれほど変化しないことである。Siのような軽元素であっても、X線を透過させるには、数 μm 程度の薄膜にしなければならない。また、X線を吸収するためには、AuやWのような重元素でも $0.5\ \mu\text{m}$ ほどの厚さが必要である。従って、パターン寸法が $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ のX線マスクを作製するには、重元素の膜にアスペクト比の高い加工を行わなければならない。

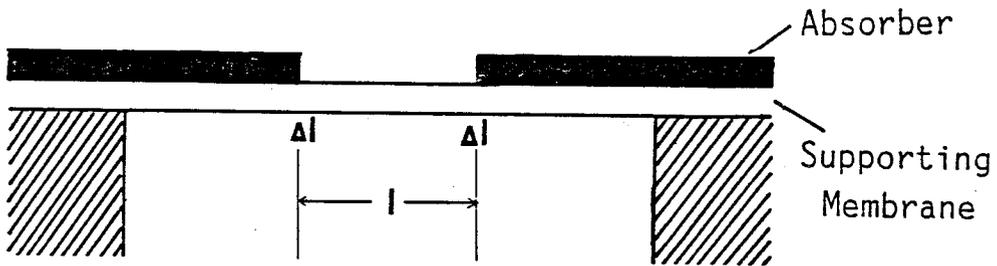
このことはEBによるパターン描画には大きな障害になる。重元素の上では電子の後方散乱が大きく、描写コントラストの低下が甚だしい。そのためEBによるX線マスクの描画には、多層レジストプロセスを使いこなすことが不可欠になる⁴⁶⁾。これに対し、FIBは後方散乱の影響をほとんど受けないので、高精度のパターン描画にきわめて有利である。

また、マスクの構造がこのような薄膜で形成されていることは、マスク材料の機械的な性質、特に内部応力に大きな制約を課す⁴⁷⁻⁴⁹⁾。X線吸収体が内部応力を持っていると、パターン加工によって機械的な変形が生じ、マスクの寸法精度が損なわれるからである。図1.4にX線マスク材料に要求される応力制御条件を示す。図のようにX線吸収体が σ_a の応力をマスク支持膜に及ぼしているとしよう。このときに、幅 l の十分に長い帯状のパターンが形成されると、この部分では応力が解放されるために支持膜の弾性変形が生じる。パターン端での歪量を Δl とすると、その相対値 δ は

$$\delta = \Delta l / l = (1 - \nu^2) \sigma_a t_a / 2 E_s t_s \quad (1.5)$$

となる⁴⁹⁾。但し、 E_s と ν は支持膜のヤング率とポアッソン比、 t_s は支持膜の厚さ、 t_a は吸収体の厚さである。また、マスクの開口部は十分大きいと仮定している。仮に、寸法安定性の必要条件を 10^{-5}

Distortion Caused by Absorber Patterning



$$\delta = \frac{\Delta l}{l} = \frac{(1-\nu^2)\sigma t_a}{2E_s t_s}$$

Δl : in-plane distortion

l : dimension of the pattern

ν : Poisson's ratio of the supporting membrane

E_s : Young's modulus of the supporting membrane

t_s : membrane thickness

t_a : absorber thickness

σ : stress of the absorber

Requirement : 10^{-5} for $1/4\mu\text{m}$ lithography

(e.g. 20-mm pattern $\rightarrow \delta < 0.2\mu\text{m}$)

$\sigma < 2 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ ($E_s = 2 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$)

図 1.4 X線マスク材料に要求される応力制御条件

(20 mm あたり $0.2\mu\text{m}$) とし、 $E_s = 2 \times 10^{11} \text{ Pa}$ と大きめの値を仮定しても、 $t_a = t_s/5$ の吸収体に許容される内部応力は $2 \times 10^7 \text{ Pa}$ となる。この値は、スパッタや蒸着で堆積した金属膜が通常 $\sim 10^9 \text{ Pa}$ の応力を有することを考えると、きわめて厳しい要求であることが分かる。

このように、X線マスクの作製は、最高度の制御性が要求される技術課題である。本論文では、この目的にイオンビームプロセスが有効なことを実証することを1つの主題にしている。

また、転写パターンの微細化とともに、露光時の位置合わせ精度に対する要求も当然高くなる。シンクロトロン放射X線リソグラフィを実用化するには、マスク技術の確立と共に、十分な位置合わせ精度を持つ露光システムの開発が重要である。筆者らは、X線マスクとウェーハ上に作製した回折格子の相対位置を光ヘテロダイン検出する方法を考案し⁵⁰⁻⁵²⁾、これに基づいて放射光露光システムの開発を進めている^{53,54)}が、本論文では触れない。

1.2.4 集束イオンビームの役割と技術課題

以上で検討してきたように、本論文では、リソグラフィ技術の1つの将来像として、FIBで生成

したパターンをX線リソグラフィで転写するという方式を描いてみる。原子番号の大きな元素で構成されているX線吸収体に高精度のパターン形成を行うには、FIBが有用である。それは、固体内での散乱が小さいという特長を、十分に発揮できるからである。また、マスク作製では、集積回路の作製に直接FIBを用いるより、スルーブットに対する要求が緩やかになる。

先に、FIBによる微細パターンの描画には既存のレジストは高感度すぎてあまり適していないことを述べた。さらに、FIBをEBと同じように用いるには、イオンの飛程が短く、極薄いレジストしか露光できないという欠点がある。そのため、レジスト表面にGa^{55,58)}やIn⁵⁶⁾、Si⁵⁷⁾をFIBでイオン注入すると、これらの酸化物が揮発性でないためその部分の酸素プラズマに対するエッチング耐性が上がることを利用してレジストを加工する方法が試みられている。一方、FIBで直接加工する方法は、ガス・アシスト・プロセスを用いるにしてもスルーブットが低い。このように考えてくると、FIBの特長を活かすには、FIBに特有な照射効果の活用が必要であることが分かる。そこでは、なるべく簡単な工程で高精度の微細加工を実現すると共に、 $10^{13}\sim 10^{14}/\text{cm}^2$ 前後の感度のプロセスを開発することが目標になる。

FIBはパターン形成以外にも、多彩な目的に利用できる。マスクレス・イオン注入はFIBの応用として第1に思い浮かぶプロセスである。FIBを用いてSi⁵⁹⁾やGaAs^{60~62)}にイオン注入すると、通常の電流密度の低いビームを用いたイオン注入と損傷のつき方^{59,61)}や注入分布⁶²⁾に差があるものの、ほぼ同様なドーピング特性が得られる。また、この方法を用いたFET (Field effect transistor) の作製が報告されている^{63,64)}。しかし、通常のマスクを用いたイオン注入と比較して、マスクレス・イオン注入の方が有効な用途を見出すことは意外と難しい。通常のイオン注入でも、トランジスタの構造そのものをマスクとして自己整合的に注入できるために、FIBを用いても注入位置の精度は向上しない。むしろFIBはその電流分布が裾を引いているために、かえって特性が悪くなるのが懸念される。また、スルーブットはFIBが圧倒的に不利である。マスクレス・イオン注入の特長はむしろ、ウェーハ面内で注入量を自由に変えられることにある。本論文では、微小ホール素子の作製にこの特長を活かせることを示す。

FIBの照射効果を利用すると、それを照射した部分でのみ局所的に固相反応を進行させられる。本論文ではその例として、非晶質Siの固相エピタキシャル成長をFIB照射で誘起し薄膜Si結晶を作製するプロセスについて議論する。

1.3 本研究の目的と本論文の構成

先に述べたように、本研究は3つの目的を持っている。第1はイオンビーム、特に集束イオンビームの新しい利用法を開発することであり、第2に、そのプロセスの基礎現象の解明がある。第3にFIBを用いたリソグラフィ技術の開発が挙げられ、ここではX線マスクのパターン描画を目的としている。

表1.1 本論文の各章で取り上げるイオン照射効果と目的とするプロセス

	イオン照射効果	プロセス技術
第2章	膜の内部応力の低減	低歪のX線マスクの作製
第3章	化学エッチング速度の増速	X線マスクのパターン形成
第4章	原子混合による合金・化合物の形成	X線マスクのパターン形成
第5章	固相エピタキシャル成長の誘起	SOI (Siの薄膜結晶)の作製
第6章	マスクレス・イオン注入	微小ホール素子の作製

これに対応して本論文も3重の構造を持つことになる。まず、本論文の各章は、それぞれが独立した照射効果を取り扱うように構成してある。表1.1に本論文の各章が扱う照射効果と目的とするプロセスを示す。この内、2章で扱う応力制御と3章のエッチング速度の増速効果、及び6章のイオン注入がバルクな固体への照射効果であり、4章の原子混合効果と5章のエピタキシャル成長が固体界面への照射効果である。また、前半の2～4章がX線リソグラフィを扱い、特に3章と4章がFIBで描画したパターンを放射光により転写する技術の開発を目指している。さらに、3.3節ではここで培ったマスク技術を基に、放射光リソグラフィの基礎特性を検討する。5章と6章は、FIBをリソグラフィ以外の目的に活用することに当ててある。以上の章を通じて、イオン注入以外の照射効果を扱う2～5章では、それぞれの照射効果の基になる現象の基礎過程を明らかにするように努めた。マスクレス・イオン注入を扱う6章では、イオン注入現象そのものの検討はあまり行っていないが、FIBが威力を発揮するような $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の領域での電子伝導現象の特徴を論じる。

以下、本論文の構成を章ごとに述べる。

第2章 イオン照射による応力制御を用いた高精度X線マスクの作製

この章で扱うのは、堆積膜の内部応力に対するイオン照射効果である。スパッタリングや蒸着で堆積した金属膜にイオン照射を施すことにより、制御性よく内部応力を低減させられることを示し、そのプロセス技術としての特徴について述べる。次にその機構について議論し、この応力制御プロセスがイオン照射が格子欠陥を発生させることに基づいていることを示す。最後に、この方法により実際にX線マスクの歪を低減させた結果を考察する。ここでは吸収体に非晶質 WN_x を用い、その内部応力をイオン照射で制御することにより、パターン形成に伴う位置歪を 10^{-5} (=歪/パターン幅)以下に減少させられることを示す。

第3章 集束イオンビーム増速エッチングによるパターン形成

固体のイオン照射により損傷を被った部分は、適当な溶液中でのエッチング速度が速くなるために選択的に溶解除去できる。これがこの章の主題の増速エッチング効果である。この効果が最も端的に現われるのは、結晶性の物質、特に、半導体の単結晶である。ここでは、まず、この効果を用いて、FIBによりSiとGaAsに幅30 nmのパターン形成を行った結果を述べ、FIBプロセスの解像度の限界を議論する。

増速エッチングを利用すると、多くの材料に高解像度のイオンビームレジストとしての作用を行わせることができるが、リソグラフィプロセスに利用するには、簡単に堆積できることとドライエッチング耐性に優れていることが必要である。ここでは、高周波スパッタで堆積したアルミナ膜がこれらの条件を満足する優れたイオンビームレジストであることを示す。これを用いて、パターン寸法 $0.2\ \mu\text{m}$ のパターン形成を行い X 線マスクを作製した結果を基に、このプロセスの利点を実証する。

さらに、ここで開発したマスク技術を基に、シンクロトロン放射 X 線リソグラフィのシステムを構成するのに必要な、X 線によるパターン転写条件の検討を行う。

第 4 章 イオン照射誘起原子混合を用いた構造形成

この章では、イオンビームを用いて注入以外の方法で組成を変化させるプロセスを採り上げる。それは、異種の物質が積層された構造に、界面を貫通するようにイオン照射したときに生じる原子的な混合現象である。この効果を用いると、目的の原子を直接イオン注入するのに比べて少ない照射量で効率的に組成を変化させられる。また、単に原子組成を混合させられるだけでなく、定組成の化合物層を低温で形成することができる。

ここでははじめに、Mo と Nb のシリサイド形成反応の照射条件依存性を詳細に調べた結果を基に、この現象の機構を議論する。また、この現象がイオン照射部位で局所的に進行する、制御性の高い現象であり、構造形成プロセスとして有用であることを示す。さらに Al/Au 系と Al/W 系の原子混合により、Au と W を加工し、パターン寸法 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の X 線マスクを作製した結果を述べ、この加工プロセスの特性を議論する。

第 5 章 イオン照射による非晶質 Si の固相エピタキシャル成長

この章の主題は、Si の非晶質/結晶界面にイオン照射した時に非晶質 Si の固相エピタキシャル成長が誘起される効果である。この効果と FIB を組み合わせるとユニークなプロセスが実現できる。即ち、FIB で横方向の固相エピタキシャル成長を誘起することによる Si の薄膜結晶 (Silicon on Insulator, SOI) の形成である。

ここでは、線状に集束した Si イオンビームを用いて 500°C 程度の低温で熱酸化膜上に堆積した非晶質 Si の横方向エピタキシャル成長を起こさせ、SOI を成長できることを示す。また、この成長誘起効果はイオンビームのドーズレートに大きく依存し、成長を持続させるにはドーズレートを下げねばならないこと、高いドーズレートのビームは逆に単結晶 Si を非晶質化してしまうことを示す。

次に、このドーズレート依存性はイオン照射効果の素過程を直接に反映していることを議論する。イオン照射による Si の固相成長と非晶質化のドーズレートと照射温度への依存性を測定した結果を基に、固相成長と照射欠陥の消滅反応が移動エネルギー $0.86\ \text{eV}$ の欠陥の運動に基づくことを結論する。

第 6 章 マスクレス・イオン注入による微小ホール素子の作製

この章の目的は、微小ホール素子の作製に FIB によるマスクレス・イオン注入が威力を発揮する

ことを示すことである。ここでは、半絶縁性 GaAs への Si^{2+} FIB のマスクレス注入により、極めて簡単な工程で実用的な特性を持つサブミクロン寸法のホール素子を作製できること、特に、ウェーハ面内で注入量を容易に変えられるというマスクレス・イオン注入の特長が素子特性を向上させていることを示す。また、微小ホール素子の特性は主にキャリアの速度飽和で定まり、作製したホール素子の感度がほぼ理論限界に達していることを論じる。

最後に第 7 章に本研究の結論をまとめる。

第2章 イオン照射による応力制御を用いた 高精度X線マスクの作製

スパッタリングや蒸着で堆積した金属膜にイオン照射を施すことにより、制御性よく内部応力を低減させられる。非晶質 WN_x を吸収体とするX線マスクにこのイオン照射による応力制御法を適用し、パターン形成に伴う位置歪を 10^{-5} (=歪/パターン幅) 以下に減少させることができた。この章では、初めに金属膜の内部応力に対するイオン照射効果と、そのプロセス技術としての特徴について述べる。次にその機構について議論し、この応力制御プロセスがイオン照射が格子欠陥を発生させることに基づいていることを示す。最後に、この方法をX線マスク歪の低減に利用した結果を考察する。

2.1 はじめに

X線マスクの形状歪を低減させ、パターン精度を向上させるためには、マスク材料の内部応力を適切な値に制御することが必要である。この要求はX線吸収体に対してとりわけ厳しいものとなる。 $0.2\ \mu\text{m}$ のパターン転写に用いるためには、その内部応力を 10^7Pa 程度以下にまで低減させなければならないことを、先に述べた。一方、スパッタリングや蒸着で堆積した金属膜は、通常 10^9Pa にも及ぶ内部応力を有している。このため、上記の要求を満たすためには、きわめて精度の高い応力制御を行わなければならない。単に堆積条件を最適化するだけでこの要求に応えるのはきわめて困難であり、膜の堆積後に内部応力を高精度に調整できる技術が必要とされている。

この章の主題は、内部応力に対するイオン照射効果の、プロセス技術としての特徴とその機構である。筆者らは、金属膜にイオン照射を施すことにより、制御性よく内部応力を低減させられることを見いだした⁶⁵⁻⁶⁹。この方法の特長は、イオンビームプロセスの制御性の高さを、十分に活用できることである。また、 300°C 程度に温度をあげてイオン照射すると、高精度な制御と同時に、応力の優れた安定性を実現できる。実際に、非晶質 WN_x に 300°C で $400\ \text{keV}$ の N^+ を照射することにより、 $1\ \text{GPa}$ の内部応力を $10\ \text{MPa}$ 以下に低減させた。またこれを吸収体とするX線マスクで、パターン形成に伴う位置歪をパターン幅に対する相対値で 5×10^{-6} 以下に減少させることができた。

2.2 イオン照射による金属膜の内部応力制御

2.2.1 実験方法

内部応力の小さなX線マスク吸収体を作製するために、金属膜の内部応力をイオン照射により制御することを試みた。ここで試みた金属は、W、Taとその窒化物膜 WN_x 、 TaN_x である。これらの材料は、1) X線吸収能が大きい、2) ハロゲン化物の蒸気圧が高く、ドライエッチングが容易である、3) 単体金属の中では、熱膨張率が小さい、4) 高融点金属であり、微細パターンを形成した時の寸法安定性に優れる、といつ特長を持つ⁷⁰⁾。また、窒素は、これらの金属と侵入型の化合物を形成する。従って、窒化物を作ることにより、密度、即ち、X線吸収能をあまり減少させることなく、特性を変化させることができる。

これらの膜は、高周波スパッタリングまたは真空蒸着により Si ウェーハ上に堆積した。スパッタリングは、Wと Ta には 5 mTorr の Ar ガスを、 WN_x と TaN_x には 5 mTorr の Ar- N_2 混合ガス (Ar : $N_2 = 5 : 1$) を用いて、100 mm 径の W または Ta をターゲットとして行った。用いた高周波電力は 300~500 W である。スパッタガス中に適当な割合で N_2 を混入させることにより、様々な組成の金属窒化物を作ることができる^{71,72)}。また、電子ビーム蒸着した W についても、応力制御を試みた。これらの膜の膜厚は、0.4~0.5 μm の範囲にある。堆積した膜の構造を、走査電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) 観察および X 線回折により解析した。上記の条件で堆積させると、 WN_x 膜は構造を持たない非晶質となるが、他の膜はすべて、基板に垂直な柱状の結晶粒を持つ多結晶膜である。これらの膜に、イオン照射、及び、窒素中あるいは真空中での熱処理を行い、応力の変化を測定した。

膜の内部応力は、図 2.1 と図 2.2 に示す 2 つの方法を用いて測定した。図 2.1 の方法は、基板の Si ウェーハの反りを測定し、この値から薄膜が Si ウェーハに及ぼしている力を算出して内部応力を測定するもの^{73,74)}である。ここでは、図のようにオプティカルフラット上に Si ウェーハを置き、ナトリウムランプ (波長 $\lambda = 589 \text{ nm}$) の照明下でニュートンリングの直径 D を観察することにより、Si ウェーハの反りの曲率半径 R を測定した。リング径 D は反りの半径 R と、

$$D^2 = 4 \lambda R n + \text{定数} \quad (2.1)$$

の関係で結ばれている。但し、 n はリングの序数である。図に示すように、測定した D を最小自乗法でこの関係式 (2.1) に当てはめ、 R を算出した。基板の曲率半径 R は、その上に堆積した厚さ t_a の薄膜の内部応力 σ から受けている力 σt_a と、

$$\sigma t_a = E_s t_s^2 / 6 (1 - \nu_s) t_a R \quad (2.2)$$

の関係にあるので、 R の値より σ を算出できる。ここで、 E_s は基板のヤング率、 t_s は基板の厚さ、 ν_s はポアソン比である。ここでは、基板の (100) Si の弾性常数に、 $E_s / (1 - \nu_s) = 1.805 \times 10^{11} \text{ Pa}$ の値⁷⁵⁾を用いた。この測定方法の精度は、基板表面の平坦度で制限され、ほぼ $5 \times 10^7 \text{ Pa}$ の程度であ

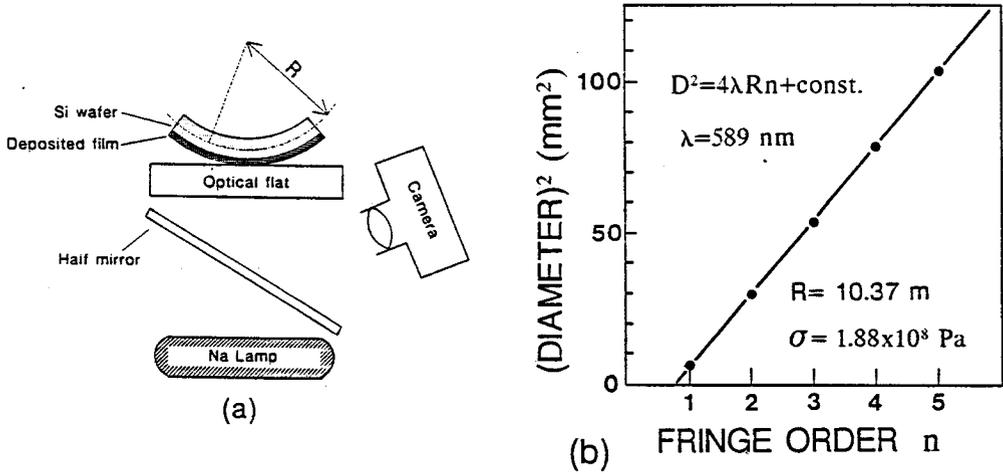


図 2.1 膜の内部応力の測定法。(a)のように、オプティカルフラット上にウェーハを置き、下面から Na ランプで照明してニュートンリングを撮影する。このリング径の自乗とリングの序数の直線関係から、最小自乗法で(b)のようにウェーハの曲率半径 R を求め、これから堆積膜の応力 σ を算出する。この例のように、 R は ~ 10 m のオーダーになる。

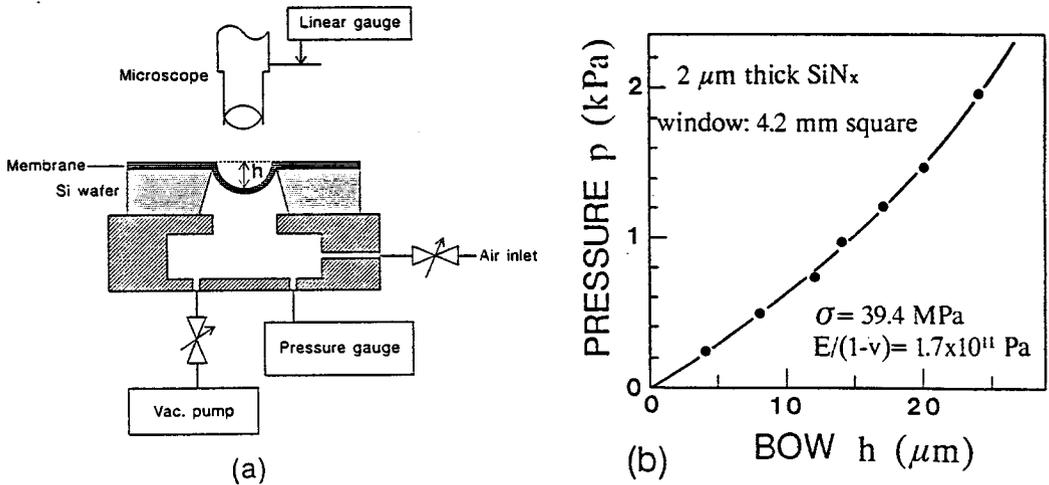


図 2.2 自己支持膜の内部応力の測定法。膜の片側を真空ポンプ排気して差圧 p を発生させ、この時の膜のたわみ量 h を測定する。 h の測定は、膜の表面を高倍率の光学顕微鏡で追跡し、鏡筒の移動量をリニアゲージで測定して行っている。この測定値を (b) のように式 (2.4) に当てはめ、応力を求める。(b) の実線は最小自乗法で当てはめた結果であり、これより $2 \mu\text{m}$ 厚の SiN_x 膜に対して 39.4 MPa の値が得られている。

る。

基板で裏打ちされていない自己支持の膜には、図 2.2 に示すように、膜に静圧を掛け変形量を測定する方法^{47,76,77)}を用いた。膜の両側で差圧 p を発生させると、膜の張力に反比例して図のようにたわみが生じる。たわみの大きさ h は初め差圧 p に比例するが、 h が大きくなるにつれて膜が引き延ばされるので張力も大きくなり、比例性は失われる。この時、円形の自己支持膜の中心部でのたわみの大きさ h と差圧 p の関係は、

$$p = (4 t_m / r^2) \{ \sigma + 2 E_m h^2 / 3 (1 - \nu_m) r^2 \} h \quad (2.3)$$

となることが導かれている⁴⁷⁾。但し、 t_m と r は自己支持膜の厚さと半径、 E_m と ν_m は膜のヤング率とポアソン比である。また、自己支持膜の周辺は完全に固定されていると仮定している。従って、 p の関数として h を測定することにより、自己支持膜の張力 σ と弾性常数 $E_m / (1 - \nu_m)$ を求めることができる。

ここでは正方形の自己支持膜を用い、1 辺 a の正方形に対して、この式の係数を、

$$p = (C t_m / a^2) \{ \sigma + 2 E_m h^2 / 3 (1 - \nu_m) a^2 \} h \quad (2.4)$$

$$C = \frac{\pi^4}{16} \sum_{m,n=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (-1)^n}{(2m+1)(2n+1) \{ (2m+1)^2 + (2n+1)^2 \}}$$

$$= 13.5745$$

と修正したものを用いた。この式 (2.4) の内、 σh に比例する項は近似を含まない正しい表式であるが、 h^3 の項は厳密には正しくない。従って、式 (2.4) は応力 σ の値を正しく与えるものの、この式から求めた弾性常数の値は系統的な誤差を含んでいる。

ここで用いた実際の測定法は次の通りである。図のように膜の片側を真空排気して差圧を発生させながら膜の表面を高倍率の光学顕微鏡で追跡し、顕微鏡の鏡筒の移動量からたわみ量 h を測定した。たわみ h の測定精度は顕微鏡の焦点深度で決まり、ほぼ $1 \mu\text{m}$ である。また、差圧はダイアフラム型の圧力計で測定している。この h と p の測定結果に式 (2.4) を最小自乗法で当てはめ、応力 σ を算出した。この方法により、応力 σ を 10 MPa より良い精度で測定できる。しかし、同時に算出される弾性常数の値は、式 (2.4) の h^3 の係数の最小自乗法による当てはめが h の測定値に敏感で精度が悪いため、時には数 10% に及ぶ比較的大きな誤差を含んでいる。

図 2.1 と 2.2 には、測定結果の例も併せて示した。このように、測定結果は理論式によく適合する。また、これらの 2 つの方法での測定結果は誤差の範囲内で一致する。

2.2.2 イオン照射による内部応力制御

図 2.3 は、種々の金属膜に 400 keV の N^+ を照射したときの内部応力の変化をイオン照射量に対してプロットしたものである。 400 keV の N^+ の W 中での投影飛程は $0.3 \mu\text{m}$ 、その標準偏差は $0.15 \mu\text{m}$ であり、他の金属中での値も概ねこれに近い。従って、このエネルギーでの照射により、ここで用

いた膜厚 $\sim 0.4 \mu\text{m}$ の金属膜は表面から基板付近までほぼ全体に亘ってイオン照射の影響を受けている。これに対し、基板にはほとんど効果が及んでいないと言える。

一般に、堆積後の金属膜は $\sim 1 \text{ GPa}$ を越える内部応力を保持している。応力の方向は堆積方法により異なり、スパッタリング膜は圧縮応力、蒸着膜は張力である。図のように、 N^+ イオン照射により、金属膜の圧縮応力と張力を共に減少させることができる。ここでやっているようにX線マスクの吸収体の応力をイオン照射で制御することは、Plotnik と Smith ら^{78,79)}も試みている。彼らは、イオン照射が圧縮応力を増加させるという予測の下に、張力を持つW膜にのみ応力制御を試みている。しかし、ここで示したように、応力に対するイオン照射効果は、照射を受ける材料の初期状態に依存して変化の方向が異なり、単純に圧縮応力のみをもたらすのではない。この結果は、イオン照射による応力制御がプロセス技術として広範な可能性を持つことを意味すると同時に、これを使いこなすためには現象の正確な把握と機構の理解が必要であることを示している。

この図に示したスパッタリング膜の内、最も優れた応力制御特性を示しているのが WN_x 膜である。イオン照射前の応力は 1.5 GPa と比較的小さい。また、イオン照射による応力の低減も良好であり、 $2.5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ の N^+ 照射により応力をほぼ完全に除去することができる。この理由と次に述べる特長により、我々は WN_x をX線吸収体材料に選択した。He イオンの後方散乱法とオージェ電子分光による分析では、窒素の組成比 x は 0.1 である。この材料の密度は 16.3 g/cm^3 と大きく、後に3.3節で述べるように十分なX線吸収能を持っている。さらに、この膜は構造の無い均質な非晶質であるため、結晶粒の存在に妨げられることなく微細構造を作り込むことができる。ところで、堆積膜の応力の発生には、結晶粒の構造が関与していることが指摘されている^{80,81)}。 WN_x の応力が堆積時から小さくイオン照射によりほぼ完全に除去されるのは、この膜が非晶質であり構造の自由度が大きいことに起因していると筆者は推定している。

次に、イオン照射による応力制御とそれ以外の方法との比較を行う。堆積膜の応力は、様々な堆積条件、例えば、基板温度、高周波電力、基板バイアス、スパッタガスの圧力、に敏感に依存することが知られている。高融点金属膜の持つ大きな内部応力は、これを集積回路内の配線材料に利用する際にも重要な問題なので、このような依存性が詳しく調べられ⁸⁰⁻⁸⁶⁾、堆積条件の選択により応

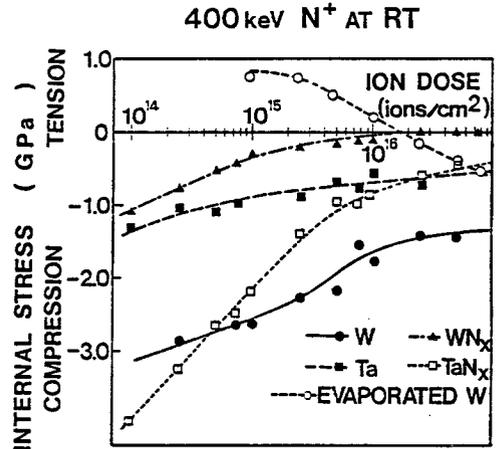


図 2.3 種々の金属膜に室温で 400 keV の N^+ イオンを照射したときの内部応力の変化。図の横軸は N^+ イオンの照射量、縦軸は、Si基板のその測定結果から算出した金属膜の内部応力である。縦軸の正側は膜が張力を、負側は圧縮応力を受けていることを示す。

力を制御することが一般に試みられている^{70,86)}。しかし、このような制御には、1) 応力の堆積条件に対する依存性がきわめて敏感であり、制御性が悪い、2) 応力とともに膜質も変化してしまう、という大きな欠点がある。例えば、スパッタガスの圧力が低い時には、一般に堆積膜は大きな圧縮応力を持つが、圧力を上昇させるとその堆積条件に固有の圧力以上で圧縮応力は急激に減少し、逆に張力を持つに至る^{70,83~86)}。この圧縮応力から張力への遷移はきわめて急であり、この変化を用いて応力を小さな値に制御するのは非常に困難である。またこの時、同時に膜の光学的な反射率が低下し電気抵抗率が増加する^{83~85)}。これは、応力が圧縮から張力に変化するときに、膜の構造が粗な柱状構造に変わること起因している。我々もSEM観察により、スパッタガスの圧力を増加させると応力の変化と共にこのような構造変化が起きることを認めている。一般に、圧縮応力を持つ膜の方が高密度で不純物濃度が低く吸収体材料に適している。このように、膜質と応力を同時に最適化させる堆積条件を見つけ出すことは可能性が低い。

内部応力の制御は堆積後の熱処理によっても行うことができる。非晶質 WN_x 膜の内部応力は30分間の熱処理により図2.4のような大きな変化を示す。熱処理温度が上がるにつれ、応力は1.5 GPaの大きな圧縮から1 GPaの大きな引っ張りへと急速に変化する。従って、熱処理で応力を低減させるには、温度と熱処理時間の正確な制御が必要である。図2.4の結果から見積ると、30分の熱処理で応力を10 MPa以下にするには、温度を $\pm 4^\circ\text{C}$ 以内の精度で設定しなければならない。また、後で図2.6で示すように、応力は熱処理時間と共に大きな変化を示すので、熱処理時間や昇降温度速度にも精密な制御が要求される。これに対し、イオン照射を用いるとイオンの照射量により応力を制御できるので、優れた制御性が得られる。照射量が同じであれば、イオン照射時のビーム電流を $0.1\sim 2.5\ \mu\text{A}$ で変化させて照射に要する時間を変えても、照射効果には変わりがないことを確かめてある。ちなみに、熱処理で応力が大きく変化する原因は、膜の構造が次第に変化し、最後には非晶質の膜が多結晶化することである。700°C以上で変化がみられなくなるのは、非晶質膜の結晶化が完了することによる。

ところで、制御を行った後の応力の安定性が実用的にはきわめて重要である。応力を1度除去しても、時間の経過やその後の他のプロセスによって変動を来したのでは目的は達し得ない。そこで、 WN_x の応力を室温での N^+ 照射で除去した後に、熱処理を行っ

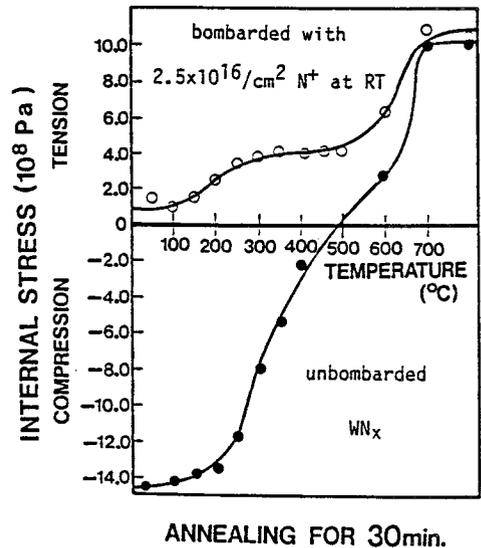


図2.4 非晶質 WN_x 膜の熱処理による内部応力の変化。イオン照射を施さない試料と、室温で400 keVの $2.5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ の N^+ イオンを照射した試料とに、30分間の熱処理を施したあとの内部応力を、熱処理温度に対してプロットしてある。

て安定性を評価した。結果は図 2.4 に併せて示してある。このように、イオン照射後もやはり熱処理によって応力が変化してしまう。

しかし、この結果を検討してみると、イオン照射の有無により振舞いが異なっていることに気づく。イオン照射を行わない WN_x では $250\sim 600^\circ\text{C}$ の熱処理で極めて大きな応力変化がみられるのに対し、イオン照射した試料はこの温度範囲ではあまり大きな変化を示さない。この結果は、イオン照射後の方が応力の安定性が高くなっていることを意味し、この温度範囲に加熱しながらイオン照射すれば、高い安定性が得られるとの期待を抱かせる。なお、 700°C 以上でイオン照射の有無に関わらずに同じ応力が得られる原因は、結晶化後の応力が結晶化前の履歴によらないことである。

そこで、加熱下の N^+ イオン照射を試みた。結果を図 2.5 に示す。このように、加熱しながら照射する方が応力に対する制御効果大きい。例えば、応力を 0 にするために室温の照射では $2.5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ の照射量を要するのに対して、 300°C では $4 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ でよい。このように、イオン照射の効果は照射時の温度に依存するが、その温度依存性はイオン照射を行わないで熱処理のみを行った場合よりかなり小さく、精密な応力制御が行える。例えば、図 2.4 のように、 300°C の熱処理と 400°C のとは得られる応力に 0.6 GPa の差がある。これに対し、 300°C と 400°C の照射のもたらす応力差は、図 2.5 のように 0.13 GPa に過ぎない。このため図 2.5 (b) に示すように、 300°C での N^+ イオン照射で応力を 10 MPa 以下にするためには、 $\pm 7^\circ\text{C}$ の温度変化が許容できる。

昇温照射による応力制御の特長は、図 2.6 に示すように、このプロセスを経た後の応力の安定性が優れていることである。図のように、 300°C の N^+ 照射で応力を除去した試料に同じ 300°C の熱処理を行っても、応力の変化は測定誤差以下である。これに対して、単なる熱処理のみでは、6 時間を経てもなお、応力が変化するのがみられる。

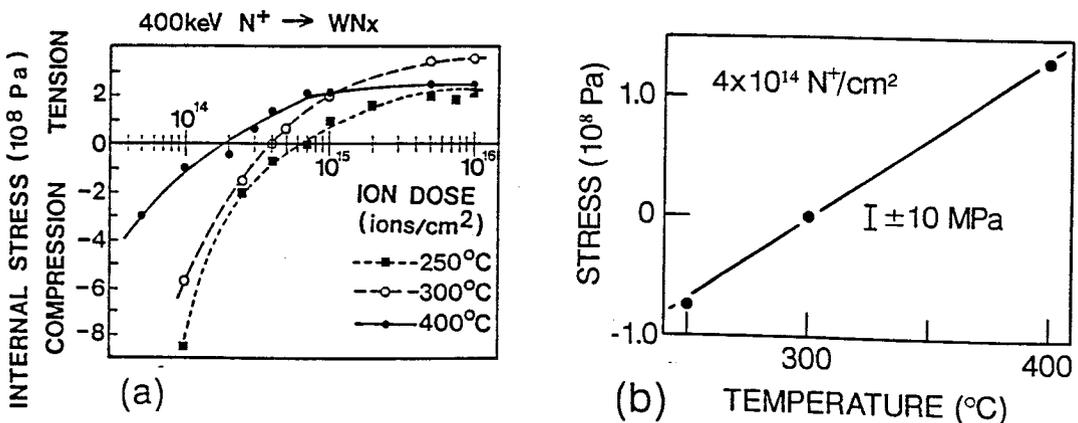


図 2.5 250~400°C の温度で非晶質 WN_x 膜に 400 keV の N^+ を照射したときの内部応力の変化 (a)。 (b) では $4 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ の照射を行ったときの応力を、照射温度に対してプロットした。この図中の線分は、 ± 10 MPa の応力範囲を表わす。

2.2.3 イオン照射による応力制御機構

次に、イオン照射による応力制御の機構を考察する。異なるイオン種による照射効果を比較してみることから考察を始めよう。図2.7は、非晶質 WN_x 膜に室温で400 keVの Ne^+ を照射したときの内部応力の変化を、400 keVの N^+ 照射の結果と比較したものである。このように、 Ne^+ イオンの方が少ない照射量で応力変化を引き起こすことができる。この照射効果の差は、次の理由によりこれらのイオンのエネルギー放出機構の差に起因すると考えている。

まず初めに、この照射効果の差は、 WN_x 膜にイオンが注入されたことによって膜の組成が変わることによるものではないことを指摘しておこう。圧縮応力を除去するためには、膜の収縮を起こさせねばならない。応力の除去に必要な収縮量は、 WN_x のヤング率をタングステンと同程度の $\sim 3 \times 10^{11} Pa$ と仮定すると、 $\sim 0.5\%$ に達する。一方、イオン照射の効果は、 $10^{14} \sim 10^{15}/cm^2$ の照射量で顕著に現われている。この時、注入されたイオンのピーク濃度は、 $10^{15}/cm^2$ の照射量でも $2.5 \times 10^{19}/cm^3$ である。この程度の濃度の窒素では、膜の組成に影響を与えて構造変化を起こさせ収縮をもたらすには、濃度が低すぎる。ましてネオンは不活性ガスであり、化学的な効果で膜の収縮を起こさせるのに窒素より効果が大きいとは考えられない。

図2.8は、この2つのイオンが WN_x の中で放出するエネルギーの深さ分布を計算した結果である⁸⁷⁾。この図では、イオンの放出エネルギーを、イオンがWまたはNの原子核と衝突して放出するエネルギーと電子を励起して放出するエネルギーの2つに分けて示してある。図から分かるように、電子的なエネルギー放出はこの2つのイオンに対してほぼ同じであるが、核衝突による放出エネルギーは重いNeイオンが軽いNイオンのほぼ2倍である。一方、図2.7では Ne^+ 照射の効率、照射量が $10^{15}/cm^2$ を越える部分をのぞいて N^+ 照射のほぼ1.5~2倍であることが分かる。従ってこの結果

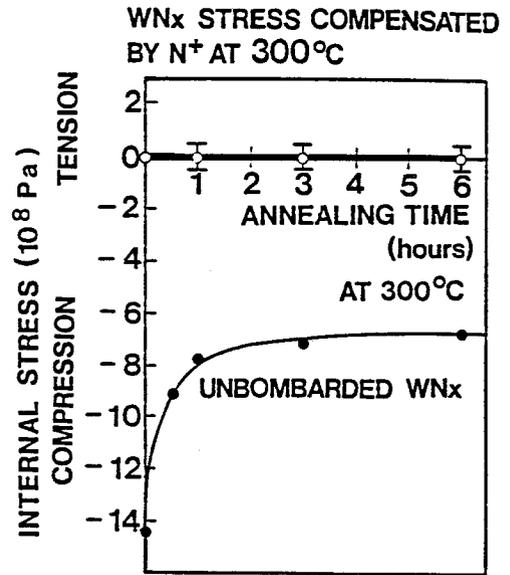


図2.6 300°C、 $4 \times 10^{14}/cm^2$ 、400 keVの N^+ 照射で応力を除去した WN_x (○)、及び、イオン照射を施さない WN_x (●)の300°Cの熱処理による応力の変化。イオン照射していない WN_x は応力が時間と共に変化し続けるのに対し、イオン照射したものは変化が見られない。

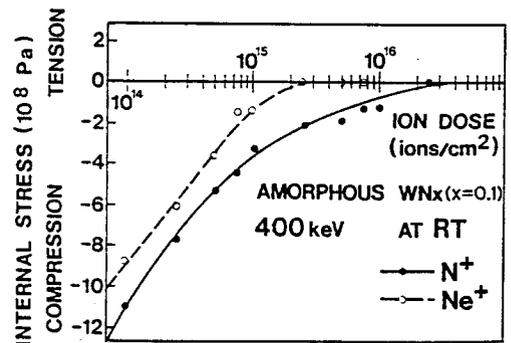


図2.7 非晶質 WN_x 膜に400 keVの N^+ および Ne^+ を照射したときの内部応力の変化。

は、応力へのイオン照射効果が核衝突による原子のはじき出しに起因していることを示している。

ところで、この応力制御プロセスは図2.5のように照射温度に依存する。この照射温度依存性は、イオン照射を行わないで熱処理のみを行った場合の温度依存性とは基本的に異なり、かなり小さなものとなっている。従って、図2.5の結果は、単に熱処理効果がイオン照射効果に重畳したことのみによって現われたものではなく、イオン照射効果自体が温度に依存することに基づいている。このことを確かめるために、300°Cまたは400°Cで1時間の熱処理を行った後で、室温でN⁺イオンを照射した時の内部応力の変化を測定した。結果を図2.9に示す。この図の結果は、図2.5とかなり異なっている。応力の除去に必要な照射量も、1桁程度大きく、照射温度により照射効果に大きな差があることを示している。

このことと、イオンによる原子のはじきだしが照射効果の原因であることを考え合わせると、このプロセスの機構は、イオン照射により原子が元の位置からはじき出されて作られる「格子欠陥」が熱的に移動することに基づくとの結論に達する。WN_xのような非晶質物質でも、イオンによりはじき出された原子は結晶物質中の格子間原子のように、安定な位置に到達するまで固体内を熱的に拡散するはずである。また、原子がはじき出された後にできる空孔は、やはり結晶内の原子空孔と同様な動きをするであろう。この様にして、非晶質中でもイオン照射は格子欠陥の生成を通じて、結晶性の物質に照射した時と類似の効果をもたらすと筆者は考えている。非晶質と結晶との照射効果の違いは、非晶質中に格子欠陥を捕捉して安定化させるような部位—歪エネルギーが集中している部分—がもともと多く存在しているので、1) 生成された格子欠陥の拡散距離が短い、またそのため、2) 照射欠陥が短時間で消滅してしまうために照射効果が直ちに完結しむしろ安定である、こ

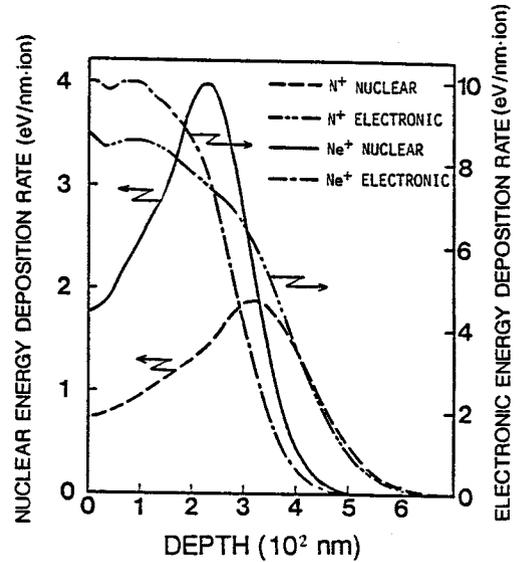


図2.8 非晶質WN_x膜中で400 keVのN⁺およびNe⁺イオンが放出するエネルギーの深さ分布。イオンの放出エネルギーを、イオンがWまたはNの原子核と衝突して放出するエネルギー (Nuclear Energy Deposition) と電子を励起して放出するエネルギー (Electronic Energy Deposition) の2つに分けて示してある。

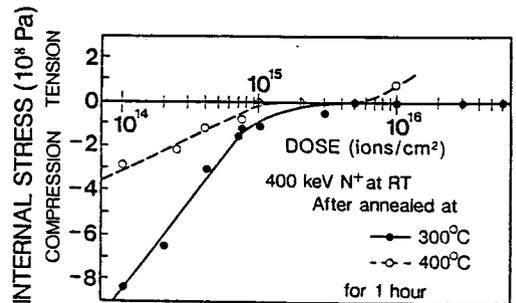


図2.9 非晶質WN_x膜に300°Cまたは400°Cで1時間の熱処理を行った後で、室温で400 keVのN⁺イオンを照射した時の内部応力の変化。

とである。300°Cでの照射によりこの温度の熱処理では変化しないように構造が安定化することが、イオン照射した試料が応力の安定性に優れる原因であろう。

一般に、完全性の高い結晶にイオン照射を行って格子欠陥を多量に発生させると、結晶格子が膨張し圧縮応力が生じる。これに対しここでは、スパッタ膜中の圧縮応力がイオン照射により低減されるという結果を得ている。この様に逆の結果が得られる理由は、ここでイオン照射を受けている物質が大きな応力下にあり多くの欠陥を含む堆積膜であることにあるはずである。

それでは、イオン照射によりどのような変化が生じて応力が緩和されるのだろうか。図 2.10 はこれを調べるために、イオン照射の前後で WN_x 膜の X 線回折を薄膜用の Seeman-Bohlin 回折計⁸⁹⁾で測定した結果である。この図のように X 線回折の結果には有意な差が認められない。この図で見られる変化は、回折ピークの位置がわずかにずれていることのみであり、照射の前後とも WN_x は同じ非晶質構造を保っている。この回折ピーク位置の変化は、ほぼ応力の変化に帰することができる。他の金属についても照射前後での X 線回折を比較したが、同様に差は認められなかった。

この結果は、応力緩和の原因が膜構造のミクロな変化ではないことを示している。従って、応力緩和は、もっとマクロな変化、つまり照射欠陥が拡散して膜の変形を生じさせることに基づくと、結論する。言い替えれば、この機構は照射下クリープに類似している。強い応力の下にある物質がイオン照射を受けると、照射欠陥が拡散する際に応力の影響により一定方向の流れを生じ、結果として応力を緩和するように変形が生じる。これが、張力と圧縮応力が共に同一の機構で緩和される理由である。

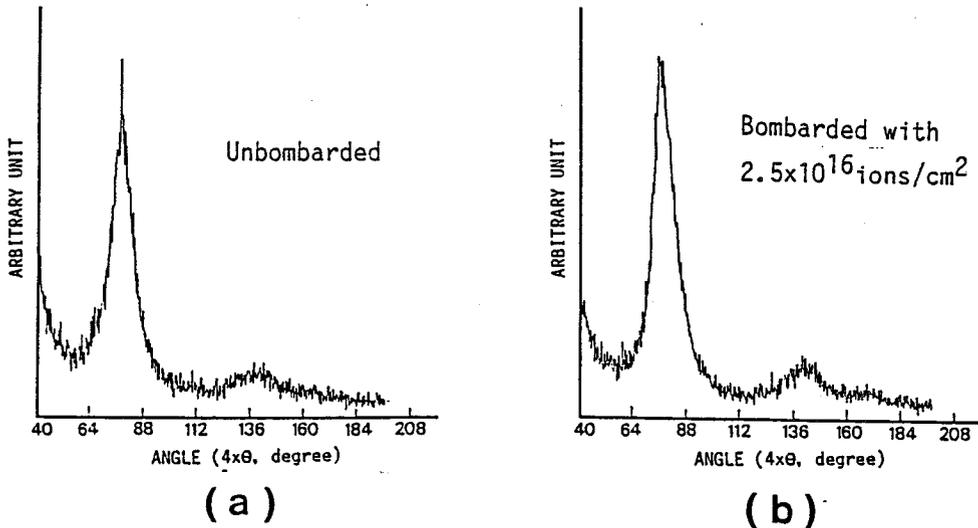


図 2.10 非晶質 WN_x 膜の Seeman-Bohlin 回折計による X 線回折測定結果。(a) はイオン照射を施していない試料、(b) は室温で 400 keV の $2.5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ の N^+ イオンを照射した試料の結果である。

2.3 X線マスクの位置歪の低減

非晶質 WN_x を吸収体とする X 線マスクに、イオン照射による応力制御法を適用し、パターン形成に伴う位置歪を 10^{-5} (=歪/パターン幅) 以下に減少させた。初めにここでの X 線マスクの作製法を述べ、次に応力と位置歪の低減結果について議論する。

2.3.1 X線マスクの作製工程

図 2.11 の工程にしたがって、X 線マスクを作製した。作製した X 線マスクは、 SiN_x の支持膜と WN_x の吸収体の 2 層で構成されている。この構造を支えるための支持枠と膜堆積のための基板として、(100) Si ウェーハを用いた。まず、このウェーハの両面に高周波スパッタリングで SiN_x 膜を堆積する。ここで、表面に堆積した膜は最後に X 線マスクの支持膜となり、裏面に堆積したものは Si ウェーハをエッチング除去する際のマスクとして働く。次に、 $1000^{\circ}C$ で 30 分の熱処理を行い SiN_x 膜の膜質を改善する。この上に WN_x を堆積し、 $300^{\circ}C$ で N^+ イオン照射を行って応力を除去する。最後に、Si ウェーハの裏面に堆積した SiN_x をマスクとして、ウェーハを加熱した NaOH 溶液中で部分的にエッチングして取り去って開口部を作り、X 線マスクを完成する。

寸法精度の高い X 線マスクを作製するには、吸収体と共に支持膜の応力制御が重要である。マスクの構造を保持するために、支持膜に $10\sim 100$ MPa の適度な張力を持たせなければならない。ここでは、スパッタリングに用いるガスの組成を最適化することで、応力を制御している。このスパッタリングは直径 100 mm の焼結 Si_3N_4 をターゲットとし

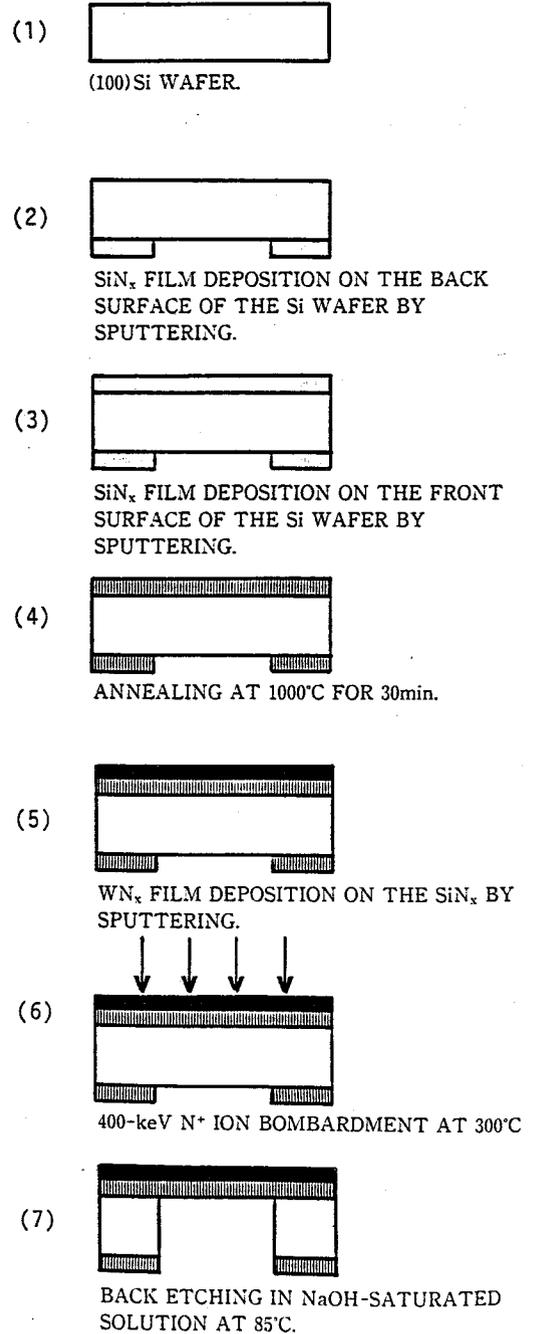


図 2.11 X線マスクの作製工程。

て、10 mTorr の Ar-N₂混合ガスを用いて行った。図 2.12 は Ar と N₂の混合比を変えたときの、SiN_x膜の応力の変化を測定した結果である。このように、ガスの混合比と共に応力が-300~200 MPa の範囲で変化する。従って、混合比を選ぶことにより容易に上記の応力値に制御できる。1000°Cでの熱処理は SiN_xをち密化し、膜質を改善する。この時、同時に張力も増加する。しかし、その増加分は 50 MPa 程度なので、膜堆積時に予め見込むことが可能であり、応力の制御性にさほど影響を与えない。

この条件でスパッタした SiN_x膜は次のような特性を持つ。純 Ar ガスでスパッタした SiN_xは Si リッチの着色した膜となる。これに対し、5%以上の N₂を含むガスでスパッタした膜は可視光に対して透明となり、スパッタガスの混合比を変えても膜組成に変化は見られない。この時、組成比 x は He⁺の後方散乱測定によると 1.43 であり、化学量論組成 ($x=1.33$) よりもわずかに窒素の含有量が多い。また、後方散乱測定と赤外吸収測定では O や H は検出されず、不純物の含有が少ない。He-Ne レーザ光の波長 (632.8 nm) での屈折率は 2.02 である。

スパッタガスの混合比を変化させたとき、応力の他に系統的な変化を示す量は、膜の密度である。密度は図 2.12 (b) のように、N₂比の増加と共に漸増し、膜応力が張力から圧縮に転じるとより急速に上昇する。この密度変化の原因は不明だが、N₂比の変化が膜の組成ではなくまず密度に影響を与え、その結果、応力が変わると推定している。

2.3.2 吸収体へのパターン形成に伴う位置歪の低減

上記の工程で X 線マスクを作製し、WN_x吸収体にパターン形成を行ったときに発生するマスク面内の歪を測定した。測定に用いた X 線マスクの構造を図 2.13 に示す。WN_x膜の厚さは 0.4 μm、SiN_x支持膜の厚さは 2 μm である。基板は 250 μm 厚の Si ウェーハであり、これに 6 mm 角の窓を形成

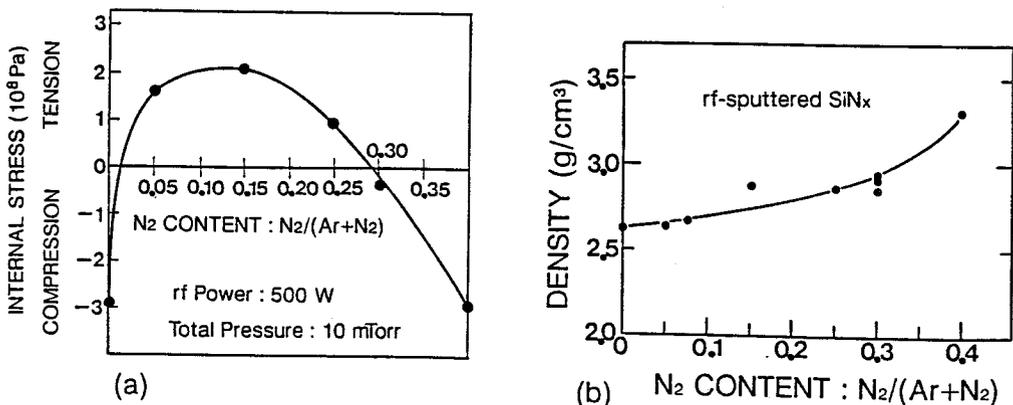


図 2.12 窒化珪素膜の応力制御 (a)。スパッタリングガスの Ar と N₂の組成比を変化させて、内部応力を制御している。この方法で、化学量論組成に近い組成を持つ、窒化珪素膜が得られている。(b) はガス組成を変化させたときの密度の変化を示す。

Distortion Caused by Absorber Patterning

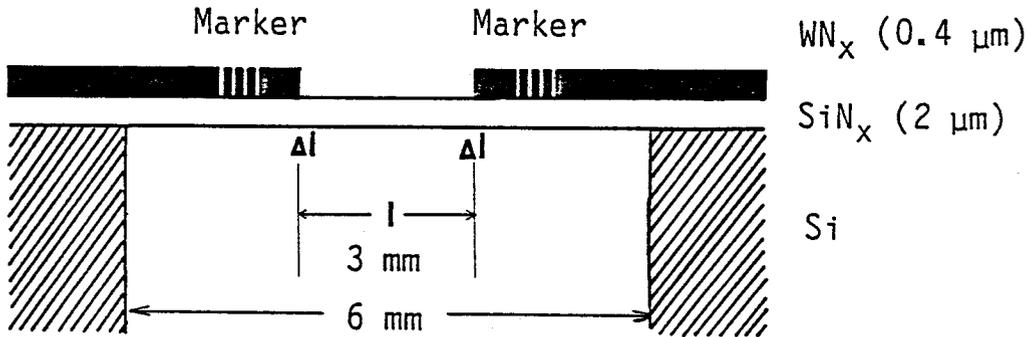


図 2.13 マスク歪の測定法。 WN_x に $l = 3 \text{ mm}$ 角の開口部を設けた時に発生するマーカの位置ずれ Δl を測定し、相対歪 $\delta = \Delta l/l$ を求める。

してある。

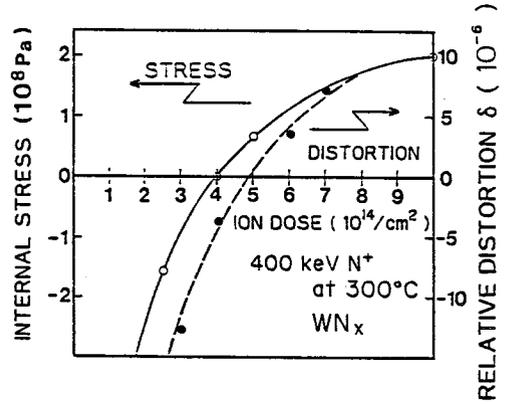
歪の測定は次のようにして行った。初めに、 Ga^+ 集束イオンビームでスパッタエッチングして、一対の位置測定用マーカを WN_x 膜に書き込む。マーカは周期 $1.08 \mu\text{m}$ の回折格子であり、マーカ間の距離は 4 mm である。次に、マーカ間の距離を高精度に測定する。この測定は、マスクを位置精度の高いステージに乗せ、マーカ位置を光学顕微鏡で検出してこの時のステージの位置をレーザ干渉計で測定して行っている。この測定の精度は、標準偏差で $\sim 0.05 \mu\text{m}$ である。この後、フォトリソグラフィで2つのマーカの中央部の WN_x に 3 mm 角の開口部を設ける。再びマーカ間距離を測定し、開口部を設ける前の値との差から、歪を算出する。ここでは、位置歪 Δl は WN_x 開口部の両側で対称的に発生すると仮定し、マーカ間距離の変化の $1/2$ として算出している。

結果を、図 2.14 に示す。この図は、 WN_x に 3 mm 角の開口部を設けたときに発生する位置歪の相対値 δ を、 WN_x の応力制御に用いた 400 keV の N^+ の照射量に対してプロットしたものである。ここで、 $\delta = \Delta l/l$ 、 l は開口部の長さ $= 3 \text{ mm}$ である。図には、 WN_x の応力も併せて示してある。このように、イオンの照射量を変えることにより、応力が制御され、位置歪が低減されているのが分かる。この図で相対歪 δ が 5×10^{-6} 以下に低減されているのは、注目に値する。先に議論したように、これは十分実用に供し得る値である。この図では、応力と歪の振舞いが完全には一致しておらず、例えば、応力の0点で歪は0にはなっていない(最小ではある)。この理由は主に、応力と歪の

測定精度がともに不十分なことである。高精度な測定が可能になれば、イオン照射により相対歪を 10^{-6} 以下に制御することも可能であると筆者は予想している。

2.4 結 論

以上述べてきたように、昇温下のイオン照射で、正確な応力制御と高い熱安定性を実現することができる。この方法を用いて非晶質の WN_x を吸収体とするX線マスクを作製し、マスクの面内歪の相対値を 5×10^{-6} 以下に低減させた。現在、この方法の制御性は、応力と歪の測定精度で制約されている。これらの測定精度の向上が望まれる。特に、イオン照射中に応力を正確に測定できれば、応力が適切な値になった時点で照射を終了させることにより、その制御性は一層高いものとなる。このための応力測定法としては、基板や自己支持膜の反り量、または、自己支持膜の共鳴振動数⁴⁷⁾の連続的な監視が有望であると考えている。



distortion by 3-mm square opening

図 2.14 0.4 μm 厚の WN_x 吸収体を持つ X 線マスクで、 WN_x に 3 mm 角の開口部を設けたときに発生する位置歪を、 WN_x の応力制御に用いた 400 keV の N^+ のドーズに対してプロットした図。 WN_x の内部応力も併せて示した。

第3章 集束イオンビーム増速エッチングによるパターン形成

固体のイオン照射により損傷を被った部分は、適当な溶液中で選択的に溶解除去できる。この効果が最も端的に現われるのは、結晶性の物質、特に、半導体の単結晶である。ここでは、まず、この効果を用いて、集束イオンビームにより Si と GaAs に 30 nm のパターン形成を行った結果を述べ、集束イオンビームプロセスの解像度の限界を議論する。

増速エッチングを、実際のパターン形成プロセスに応用するには、被加工物の上に簡単に堆積できる材料を用いなければならない。高周波スパッタで堆積したアルミナ膜は、ドライエッチ耐性に優れたイオンビームレジストであることを見出した。これを用いてパターン寸法 0.2 μm のパターン形成を行い X 線マスクを作製した結果を基に、このプロセスの利点を実証する。

さらに、ここで開発したマスク技術を基に、シンクロトロン放射 X 線リソグラフィのシステムを構成するのに必要な、X 線によるパターン転写条件の検討を行う。

3.1 照射増速エッチングによる Si, GaAs の微細加工

3.1.1 はじめに

固体の化学エッチング速度が、結晶性の完全な部分と欠陥を含む部分で異なることは、古くから知られた事実である。この現象は、転位や結晶粒界などの結晶欠陥の観察に広く利用されている。一方、イオン照射を用いると、固体表面の任意の部分に効率的に損傷を生み出せる。従って、結晶欠陥によるエッチング速度の増速効果とイオン照射とを組み合わせると、簡単なプロセスで高精度の表面形状加工が行える。

イオン照射によるエッチングの増速効果を加工プロセスに利用した例は、Gibbons⁸⁹⁾らが Si の加工を報告したのが最初である。これに続いて鶴島ら^{90,91)}は、ガーネット、Si, GaAs, InSb などの微細加工を行い、この効果を促食効果と名づけてそれを用いた微細加工の詳しい特性を報告している⁹²⁾。さらにより高い精度での微細加工を目指して、電子ビームでイオン照射マスクのパターンを描画することにより Si にサブミクロン周期の回折格子を作製した例⁹³⁾や、固体内でのイオンの広がりを考慮にいた加工形状の検討結果⁹⁴⁾が報告されている。

ここではまず、集束イオンビームによる加工手段として、この効果を取り上げる。Si や GaAs のような単結晶半導体は、適切なエッチング液を用いると促食効果を用いて高精度の加工が行え⁹⁵⁻⁹⁷⁾、集束イオンビームの忠実な記録媒体となること^{25,98)}を示す。

また、促食効果を巧みに利用すると、一定の傾きを持つ斜面を加工できることが知られている⁹⁹⁻¹⁰²⁾。従来このような傾斜面加工は、IC の作製工程で絶縁物膜へ窓開けして配線を行う際に、上層の配線

層が段差部で断線するのを防止することを目的に、 SiO_2 や Si_3N_4 のような非晶質材料を対象として試みられている。このような材料では、イオン照射の促進効果はそれほど大きくなく、そのため形成できる斜面の傾きは、 10° 以上に限られている。しかし、このような加工が思い通りに精度よくできるのは、さらに傾きが小さいときである。ここではGaAsに傾き $2\sim 20^\circ$ の緩やかな斜面を再現性よく加工できること^{96,97)}を示す。GaAs系の化合物半導体にこのような傾斜面を作り込む技術は、3次元的に集積した光導波路を作製する際に有用となると期待している。

イオン照射による促進効果を実際のプロセスに用いるときに懸念されるのは、イオン照射が作りだした結晶損傷の問題である。特に、半導体の発光効率は結晶性に敏感であるため、光集積回路の作製のために化合物半導体を加工する際にこの問題が深刻になる恐れがある。この節では最後に、このプロセスを経てGaAsに残留している損傷は、比較的低い温度の熱処理で完全に除去でき^{95,97)}、重大な障害とはならないことを示す。

3.1.2 選択エッチングによる微細パターンの形成

一般に、SiやGaAsのような単結晶半導体にイオンビームを照射して非晶質化させると、その部分の化学溶液によるエッチ速度が変化する。中でも、Siに対して $\sim 190^\circ\text{C}$ に加熱したリン酸を、GaAsに対して $40\sim 50^\circ\text{C}$ に加熱した塩酸を用いると、極めて高い選択性が得られる。図3.1は、このプロセスでSiとGaAsにエッチング加工を行ったときに、エッチングされる深さを、イオンの照射量に

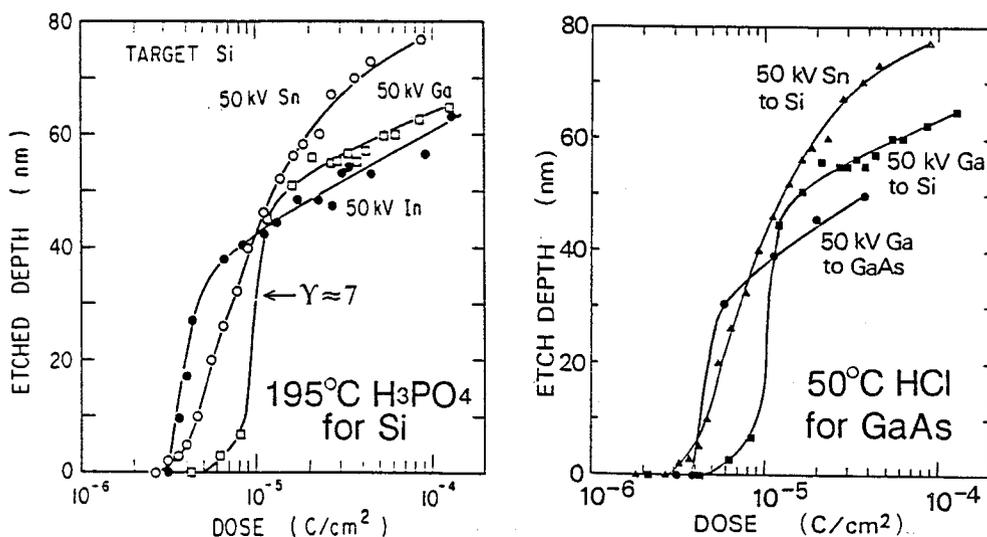


図3.1 SiとGaAsの増速エッチング加工の感度曲線、即ち、図中に示したイオンを面状に照射した後、Siに対して 190°C のリン酸で10分間の、GaAsに対して 50°C の塩酸で5分間のエッチングを行ったときにエッチングされる深さを、イオンの照射量に対してプロットした図。これらのイオンは液体金属イオン源から引き出し、質量分離せずに照射している。

対してプロットした図である。ここでは、図中に示したイオンを面状に照射した後に、Si に対して 190°C のリン酸で 10 分間の、GaAs に対して 50°C の塩酸で 5 分のエッチングを行っている。このイオン照射は、液体金属イオン源を持つ単一レンズの集束イオンビーム装置¹⁰³⁾で行った。この装置では、液体金属イオン源から引き出したイオンビームを質量分離せずに、試料に照射している。このエッチング液中では、イオン照射しない GaAs の表面は全くエッチングされない。また、Si の非照射面は 0.6 nm/min のエッチングを受ける。

図のように、エッチング深さは、ある照射量から急速に立ち上がり、その後ゆっくりと増加する。この図の感度曲線は、コントラスト $\gamma = 7$ 以上に及ぶ高い解像度を示し、良好な微細加工が期待できることが分かる。また、パターンの形成精度に対する粒子数の統計的バラツキの効果を考慮すると、この図の感度は 10~100 nm のパターン形成に適当な値になっている。液体金属イオン源から得られるイオンビームは、Ga と In について 1 価イオンが大部分を占めるのに対し、Sn では全ビーム電流の内、2 価イオンが ~70 %、1 価イオンが ~20 % を構成する^{98,104)}。図 3.1 で Sn の曲線のみが他のイオンと異なって立ち上がりが緩やかなのは、この理由により 50 keV の Sn^+ と 100 keV の Sn^{++} の曲線が重畳しているためである。

表 3.1 は、この図に登場するイオンの飛程パラメータの計算値である。この表の値と図 3.1 の結果を比較してみると、ある照射量でエッチングが開始された後に図の曲線が立ち上がる深さがほぼ $R_p + \Delta R_p$ までであることが分かる。この振舞いは、イオン照射で形成された非晶質部分が選択的にエッチングされていることに起因する。エッチングが立ち上がる照射量は、試料の表面が非晶質化する照射量に対応している。イオンがターゲット物質内に損傷を作り出し非晶質化させるのは、イオンがターゲット中の原子の原子核と衝突して放出するエネルギーに基づいている。この放出エネルギー分布はイオンの飛程付近にピークを持ち、表面は飛程付近よりも損傷を被る割合が少ない。従って、表面が非晶質化したときには、既に $R_p + \Delta R_p$ 付近まで非晶質化が進行している。これが、エッチング量が鋭い立ち上がりを見せる理由である。この立ち上がりに比べてそれに続く増加が緩やかな理由は、 R_p より深い部分ではそこに到達するイオンの数が深さとともに急速に減少するため、照射量を増しても非晶質化する厚さがあまり増加しないことによる。選択的にエッチングされる部

表3.1 Ga, In, Sn イオンの Si 及び GaAs 中での飛程パラメータ

イオン	ターゲット	平均投影飛程 R_p (nm)	R_p の標準偏差 ΔR_p (nm)	横方向広がり ΔX (nm)
50 keV Ga^+	GaAs	22.2	10.2	8.3
	Si	33.7	8.3	7.9
50 keV In^+	Si	27.6	4.8	5.5
50 keV Sn^+	Si	27.5	4.6	5.4
100 keV Sn^{++}	Si	46.7	7.6	8.9

分がまさしく非晶質であることは、He イオンのチャネリング測定に基づいて、GaAs については 3.1.4 節で、Si については 5.2.1 節で改めて議論する。

次に、Ga⁺FIB により加工した結果を示しながら、このプロセスが実際に極めて高い解像度を持つことを見てみよう。図 3.2 と図 3.3 は、この方法を用いて、50 keV の Ga⁺FIB により、GaAs と Si に形成した溝の SEM (走査電子顕微鏡) 写真である。ここでも、使用した装置は先に述べたのと同じ、単一レンズの集束装置¹⁰³⁾である。図 3.2 では幅 30 nm 以下の溝が形成されており、この方法が優れた解像度を持つことを示している。

図 3.3 では、Si に形成した 40 nm 幅の溝の間隔を変えながら、形状を比較している。同図 (c) のように間隔が 50 nm と小さくなると、所々で溝が繋がっているのが見られるが、それでも、溝の幅は間隔の大きな同図 (a) と変化していない。図 3.4 は、65 nm 幅の溝の横に、60 nm 離して 1 μm 角の領域をエッチングした結果である。このように、溝のすぐそばに、大きな領域を彫り込んでも、溝幅は不変である。以上の結果は数 10 nm 離れると、描画したパターンは互いに影響を及ぼしあわないことを示している。集束イオンビームによるパターン形成の最小寸法を規定するのは、集束イオンビーム自身の径と Si や GaAs 中でのイオンの散乱による広がりである。図 3.3 や図 3.4 の結果は集束イオンビームの散乱広がりが少なくとも数 10 nm より小さいことを示している。図に示

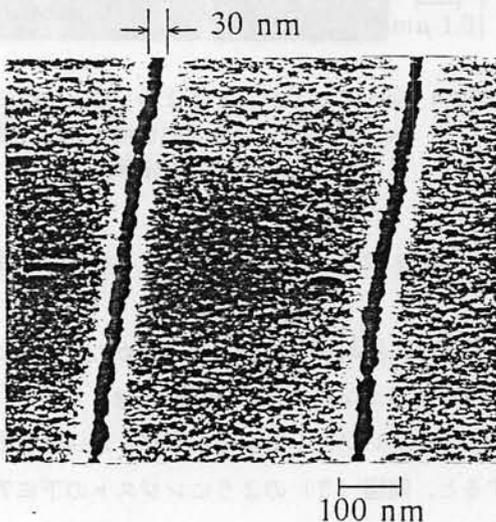


図 3.2 50 keV の Ga⁺FIB により、GaAs に形成した溝の SEM 写真。FIB の単位長さ当りの照射量は 3.9×10^9 ions/cm である。

50kV Ga⁺ to Si(100)
 $I_t = 4 \mu\text{A}$, 0.28 mrad
 $Q_l = 2.2 \times 10^{-10}$ C/cm

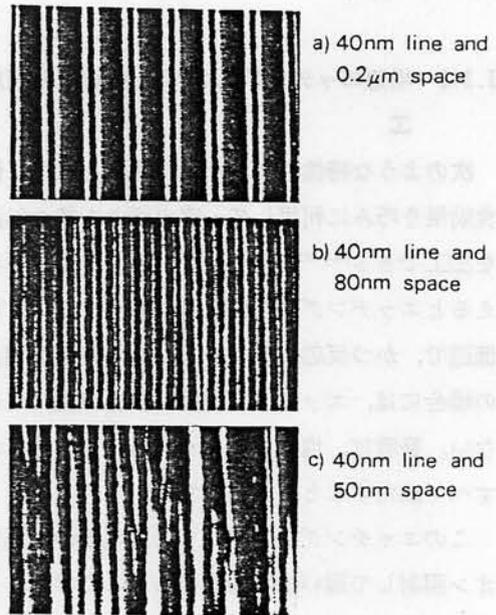


図 3.3 50 keV の Ga⁺FIB により、Si に 40 nm 幅の溝を加工した試料の SEM 写真。FIB の単位長さ当りの照射量を 2.2×10^{-10} C/cm = 1.4×10^9 ions/cm に保って、間隔を 0.2 μm (a) から 50 nm (c) に変化させている。

したイオンの、SiあるいはGaAs内での横方向の広がりは表3.1のとおりおよそ5~10 nmの程度である。このことから、集束イオンビームプロセスの加工限界は~10 nmであると見積れる。SiやGaAsの増速エッチングは、この限界にあたる加工精度を実現していると結論できる。

このように、SiやGaAsは適切なエッチング液を用いると、FIBの記録媒体として際だって優れた特性を示す。これを利用して、照射量を変えたときのパターン寸法の変化を測定することにより、1つのFIB内の電流分布が評価できる²⁵⁾。本論文で用いているビーム径の値は、このようにして評価したものである。また、この値より液体金属イオン源の輝度を算定することも行っている²⁵⁾。

3.1.3 増速エッチングによるGaAsの傾斜面加工

次のような特性のエッチング液があれば、促進効果を巧みに利用して一定の傾きを持つ斜面を加工できる⁹⁹⁻¹⁰²⁾：1)イオン照射で損傷を与えるとエッチング速度が数倍に増加する、2)低速で、かつ反応律速である、3)材料が結晶の場合には、エッチング速度が結晶方位によらない。筆者は、塩化第2鉄(FeCl_3)と塩酸の水溶液がGaAsのエッチング液としてこれらの条件をすべて満たすことを見出した。

このエッチング液を用いて、図3.5の工程によりGaAsに傾斜面を作製した。初めに、表面にイオン照射して薄い損傷層を作る。ここでは、6 keVのArイオンを $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 照射している。次に、フォトレジストを塗布してパターン露光を行い、フォトレジストにエッチングしたい形状の窓を形成する。この試料を、前記の液でエッチングすると、同図(3)のようにレジストの下にアンダーカットが進行する。レジストに接する表層部分はイオン照射によりエッチング速度が大きくなっているため、このアンダーカットは、窓開けした部分の深き方向へのエッチングより速い速度で進む。その結果、図に示すように、傾き $\gamma = (\text{傾斜面の幅}) / (\text{傾斜面の高さ})$ がエッチング速度の比にほぼ等しい傾斜面ができあがる。レジストを除去し、最後に塩酸で表面に残った損傷層を選択

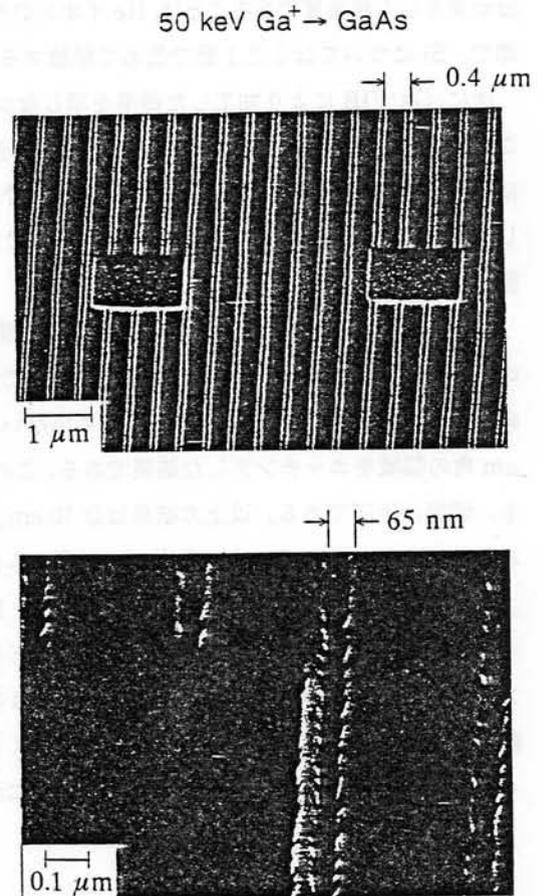
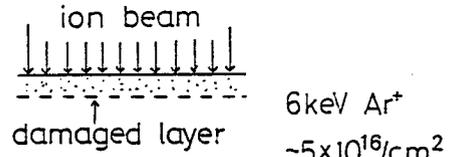


図3.4 50 keVの Ga^+ FIBにより、GaAsに65 nm幅の溝と1 μm 角の領域を60 nm離して加工した試料のSEM写真。

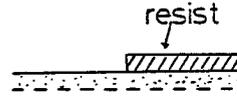
エッチングして、なめらかな傾斜面が完成する。
このアンダーカットがうまく進行するためには、先に述べた条件を全て満たすエッチング液が必要である。

この工程で分かるように、傾きを決めるのは損傷を受けた部分とそうでない部分のエッチング速度の比であり、この比の値を自由に設定できるのが望ましい。図 3.6 は、GaAs の塩化第 2 鉄-塩酸溶液中でのエッチング特性である。Ar イオンを $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射した表面は初め速い速度でエッチングされるが、照射損傷層が取り除かれた後はイオン照射しない表面と同じ速度でエッチングされる。このため、イオン照射した部分としない部分の間に形成される段差は、ある時間の後は一定の値を示す。この図の (a) と (b) を比較してみると、溶液組成を変えた時に、イオン照射しない表面のエッチング速度はあまり変化しないのに対し、イオン照射損傷層のそれは塩酸の濃度を増すと低下していることが分かる。この様子をまとめたのが図 3.7 である。このように、溶液組成により、損傷層のエッチング速度が変わり、エッチング速度比を数倍～20 倍の範囲で制御できる。従って、この程度の傾きの傾斜面が作製できる。

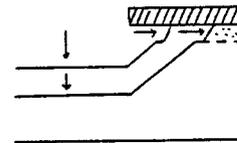
作製した傾斜面の形状を図 3.8 と図 3.9 に示す。図 3.8 の SEM 写真では、エッチング速度の比に従って傾き $r=10$ の平滑な傾斜面ができています。図 3.9 ではエッチング液の組成を変えたときの、傾斜面の形状を比較した。同図 (a) と (b) では、塩酸の濃度を 1.2 mol/l に保って塩化第 2 鉄の濃度を 0.5 mol/l から 5 分の 1 に変えた。この時、エッチング速度が変化するのに従って、傾き r も 10 から 6.5 に変わり、予想通りエッチング液組成により傾きを制御できるのが分かる。同図 (c) では、用いたエッチング液のエッチング速度比が



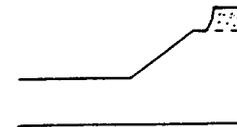
(1) ion bombardment



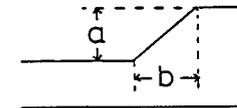
(2) resist coating patterning



(3) etching



(4) resist removal



(5) etching

図 3.5 増速エッチングによるアンダーカットを利用した傾斜面の作製工程。傾き $r = b$ (傾斜面の幅) / a (傾斜面の高さ) が照射損傷層と非照射部のエッチング速度の比に等しい傾斜面ができあがる。

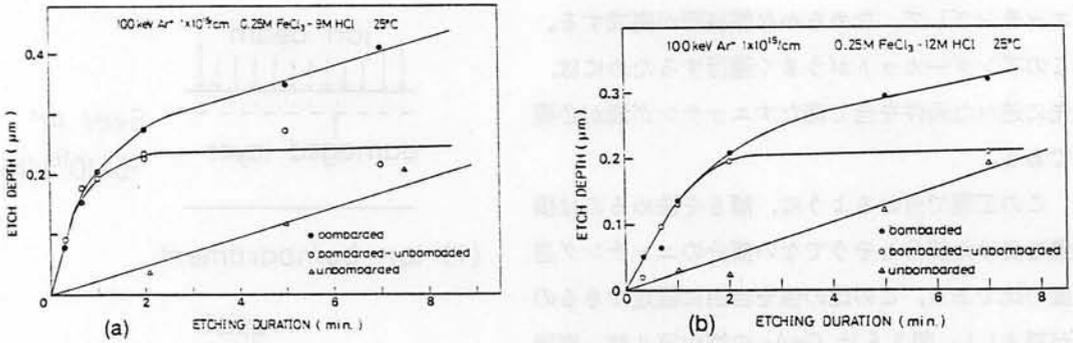


図 3.6 塩化第 2 鉄-塩酸混合液による GaAs のエッチング量。100 keV の Ar イオンを $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射した表面 (●) とイオン照射しない表面 (Δ) のエッチング深さ、およびイオン照射した部分としない部分の間に形成される段差 (○) をエッチング時間の関数として示す。エッチング液の組成は、(a) 0.25 mol/l FeCl_3 -9 mol/l HCl 、(b) 0.25 mol/l FeCl_3 -12 mol/l HCl で、液温は 25°C である。

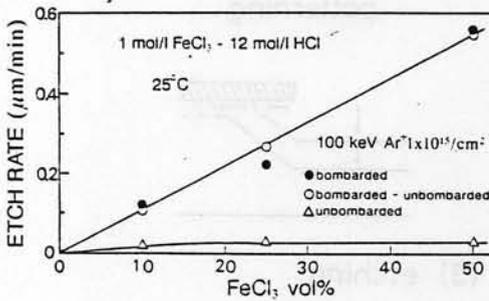
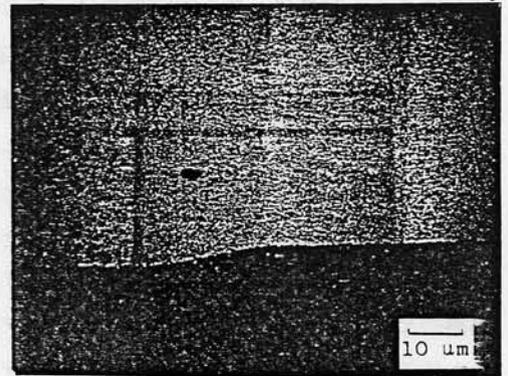


図 3.7 塩化第 2 鉄-塩酸混合液による GaAs のエッチング速度。100 keV の Ar イオンを $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射した表面 (●) とイオン照射しない表面 (Δ)、およびイオン照射した部分としない部分の間に形成される段差 (○) のエッチング速度を、1 mol/l の FeCl_3 と 12 mol/l の HCl を混合したときの FeCl_3 の体積濃度の関数として示す。



0.5 mol/l FeCl_3 -1.2 mol/l HCl , 30 min

図 3.8 傾斜面加工した GaAs 表面の SEM 写真。10 : 1 の定傾斜のなめらかな斜面ができている。

~23 (図 3.7) であるので、 $r \sim 30$ の傾斜面ができています。しかし、傾斜面以外の面の平滑性が悪い。また、同図 (d) では、逆に傾斜の急な $r=3$ の面が形成されている。ところが、この程度にエッチング速度比の小さな加工を行うと本来のアンダーカットの影響が出始め、傾斜面の傾きが一定ではなく、傾斜面を下るにともない傾きが緩やかになっているのが見られる。このように、この方法で最も精度良く作製できるのは、 r が 10 前後の傾斜面である。なお、ここで述べた加工法が $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ にも同様に適用できることを、 $x=0.3$ まで確認している。

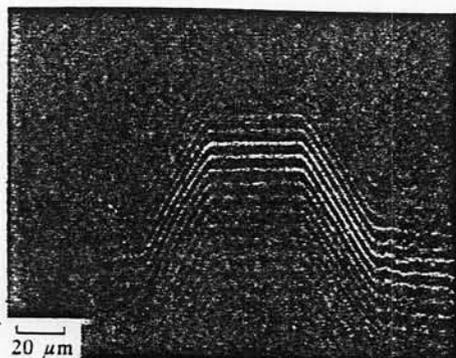
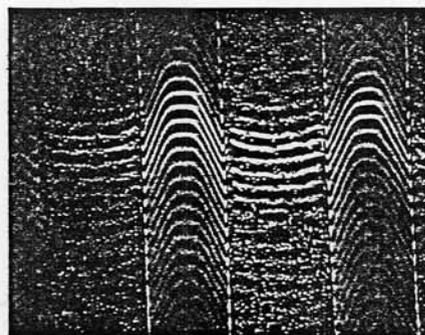
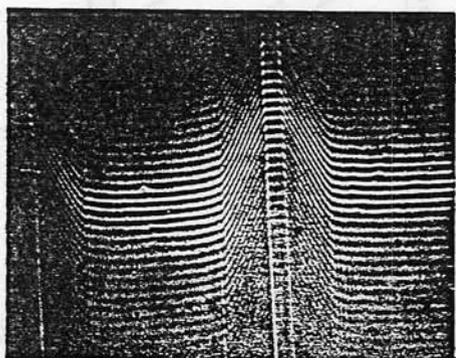
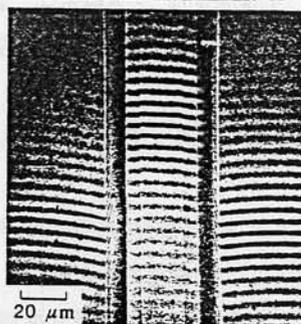
(a) 0.5 mol/l FeCl_3 -1.2 mol/l HCl, 30 mina=2.5 μm b=25 μm r=10(c) 0.5 mol/l FeCl_3 -6 mol/l HCl, 40 mina=1.2 μm b=35 μm r=30(b) 0.1 mol/l FeCl_3 -1.2 mol/l HCl, 83 mina=2.9 μm b=19 μm r=6.5(d) 0.25 mol/l FeCl_3 -0.15 mol/l HCl, 30 mina=3 μm b=9 μm r=3

図 3.9 傾斜面加工した GaAs 表面の干渉顕微鏡写真。干渉縞 1 本のずれは、0.3 μm の凹凸に相当する。エッチング条件と形成した傾斜面の寸法を図 3.5 の記号により各写真の下に記す。

3.1.4 GaAs 加工面の残留損傷の評価

まず、GaAs に塩酸による増速エッチング加工を行ったときに、選択エッチングされる部分がイオン照射損傷とどの様に対応しているかを検討してみよう。Ar イオンを $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射した GaAs は塩酸中で図 3.10 のようなエッチングを受ける。エッチングは最初の ~1 分間でほぼ完了し、5 分以降は進行していない。このエッチングに伴って GaAs の損傷がどの様に除去されるかを、He イオンの後方散乱/チャネリング測定で調べた。結果を図 3.11 に示す。この図のように、イオン照射した表面には、ある厚さの非晶質層ができている。非晶質層の厚さはエッチングの進行に従って薄くなり、40 秒のエッチングではほとんど除去される。さらに、5 分間のエッチング後はスペクトルがイオン照射しない表面と同じになり、損傷が除去されている。この結果を図 3.10 のエッチング特性と対照すると、エッチング速度が大きいのは非晶質層に対してであり、後方散乱測定で検出される

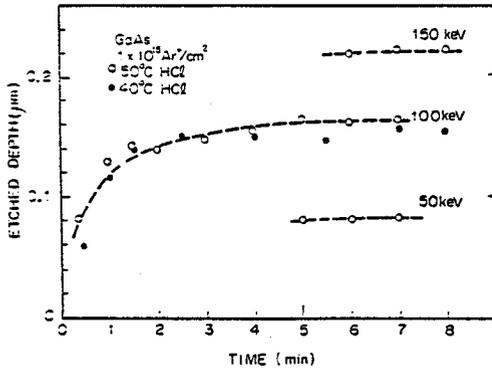


図 3.10 Ar イオンを $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射した GaAs の濃塩酸中でのエッチング特性。エッチング深さは、5 分間のエッチングで飽和する。この特性は液温に依存しない。

損傷が除去されるとエッチングが停止するのが分かる。

次に、エッチングが始まる照射量が、非晶質の形成に対応することを見てみよう。Ar イオンの照射量を変えながらエッチング深さを測定すると、図 3.12 の特性が得られる。 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 以下の照射量ではエッチングが進行しないのに対し、 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ では $0.1 \mu\text{m}$ 以上にエッチングされる。図 3.13 はこの 2 つの照射量で形成される損傷量を比較した後方散乱スペクトルである。図のように、 $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ では非晶質層が形成されているが、 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ では損傷の形成はみられるものの非晶質化するには至っていない。この結果は、エッチングの進行には非晶質の形成が必要であることを示している。

このように、後方散乱測定で検出できる結晶損傷は、塩酸エッチングで完全に除去されている。しかし、後方散乱測定は欠陥に対する感度が低いため、この結果だけでは加工した表面が欠陥を含まないとは言えない。そこで、欠陥に敏感なフォトルミネッセンスの強度を測定した。測定した試料は、水平ブリッジマンで成長した、ノンドープ、キャリア濃度 $\sim 1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ の (100) GaAs ウェハである。これに 100 keV の Ar イオンを $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射して、 50°C の濃塩酸で 5 分間エッチングし、その後でフォトルミネッセンス強度を測定した。励起光は波長 514.5 nm、強度 200 mW の Ar イオンレーザー光で、測定温度は 2 K である。測定結果は図 3.14 (a) のように、イオン照射しな

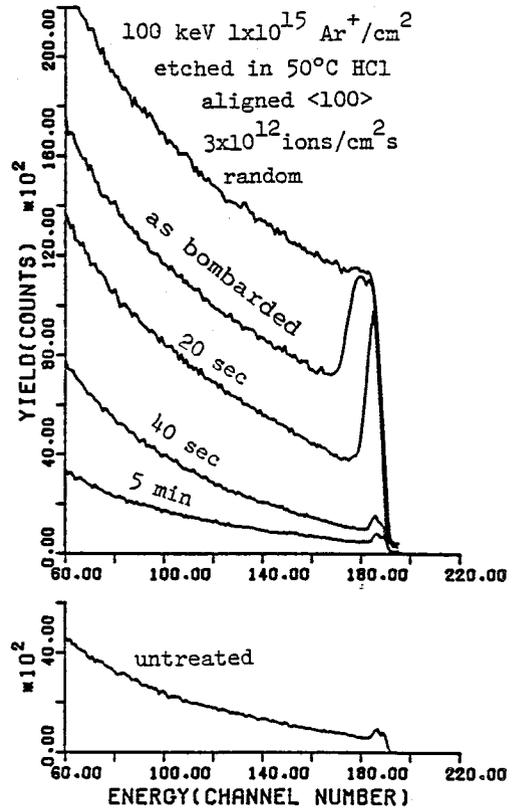


図 3.11 100 keV の Ar イオンを $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射した後に、 50°C の濃塩酸で図中に示した時間だけエッチングした GaAs の 1.5 MeV の He イオンの後方散乱スペクトル。random と記したものを除くは、He ビームの入射方向を試料の (100) 方向にそろえて取ったスペクトルである。

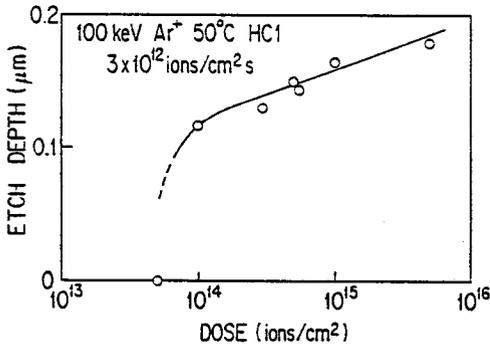


図 3.12 100 keV の Ar イオンを $3 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{s}$ のドーズレートで照射した GaAs に、50°C の塩酸で 5 分間のエッチングを行ったときにエッチングされる深さを、イオンの照射量に対してプロットした図。 $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 以下の照射量では、エッチングが進行しない。

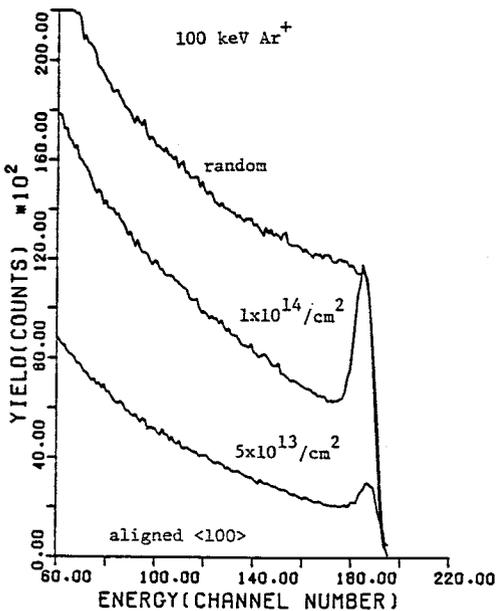


図 3.13 100 keV の Ar イオンを $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 照射した GaAs と $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 照射した GaAs の 1.5 MeV の He イオンの後方散乱スペクトル。random と記したものを以外は、He ビームの入射方向を試料の (100) 方向にそろえて取ったスペクトルである。

い試料の $\sim 1/200$ 程度にルミネッセンス強度が低下し、同時にスペクトルの形が変わっている。このスペクトルは、イオン照射しない試料で励起光強度を $1/100$ にした時のスペクトルと一致し、塩酸でエッチングした GaAs には再結合センタとして働く欠陥が多数残留していることを示している。

そこでこの欠陥を取り除くために、アニールを試みた。図 3.15 は水素中で 30 分のアニールを行った結果である。ルミネッセンス強度は 500°C から鋭い立ち上がりを見せ、600°C では元の強度まで回復している。同時に、スペクトルの形も図 3.14 (b) のように元に戻り、加工欠陥が完全に取り除かれているのが分かる。Ar イオンを照射しただけで塩酸エッチングしていない試料は、この程度のアニールでは欠陥を除去できない。一方、プロトン

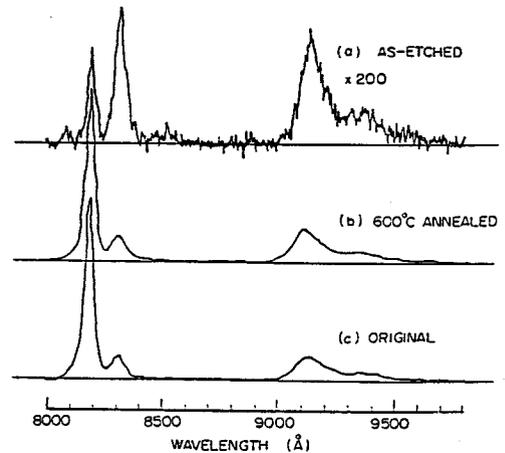


図 3.14 (a) 100 keV の Ar イオンを $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射した後に、50°C の濃塩酸で 5 分間エッチングした GaAs のフォトルミネッセンススペクトル。(b) はこの試料を 600°C の水素中で 30 分アニールした時の、(c) はイオン照射していない GaAs のフォトルミネッセンススペクトル。励起光は、波長 514.5 nm の Ar イオンレーザ光で測定温度は 2 K である。

照射して軽度に損傷を与えた GaAs のルミネッセンス強度は 500~600°C のアニールで回復することが報告されている¹⁰⁵⁾。従って、塩酸エッチングにより Ar イオンによる照射損傷がほとんど除去されたために、600°C 程度のアニールで欠陥が除去できたと結論できる。

3.1.5 結 論

Si に対して~190°C に加熱したリン酸を、GaAs に対して 40~50°C に加熱した塩酸を用いると、FIB 照射による増速効果を用いて 10 nm オーダの高精度の加工が行えることを示した。この特性は、1) ここで用いたエッチング液の選択性が極めて高く非晶質部分のみをエッチングできることと、2) 非晶質部分の形状が、イオンが放出するエネルギー分布を忠実に反映していること、に起因する。それ故、この方法の加工精度は、イオンビームを用いて固体の内部を行うプロセスの解像度の限界を与えている。この意味で、この方法は FIB プロセスの加工特性を調べるよい手段となる。今のところ、FIB の径の方がイオンの固体中での散乱広がりよりも大きいため、この加工法で評価できるのは、FIB の電流分布に留まっている^{25,98)}。今後、FIB が 10 nm 程度に集束されるようになると、改めて解像度の限界が問われるようになり、この方法による評価が威力を発揮するようになろう。

また、増速エッチングで加工した GaAs の表面の残留欠陥を評価した。この表面は欠陥を含むものの、イオン照射欠陥の大部分が既に除去されているために比較的低温のアニールで完全に回復する。従って、残留欠陥が特に重大な障害となることはなく、この加工法を半導体の微細加工に用いることができる。さらに、増速エッチングによるアンダーカットを利用すると、GaAs 表面に 2~20° の一定の傾きの斜面を作り込めることを示した。このように緩やかな傾斜を狙い通りに作製する手法は他にない。適切な用途に用いれば、大きな効果を生み出すと期待される。

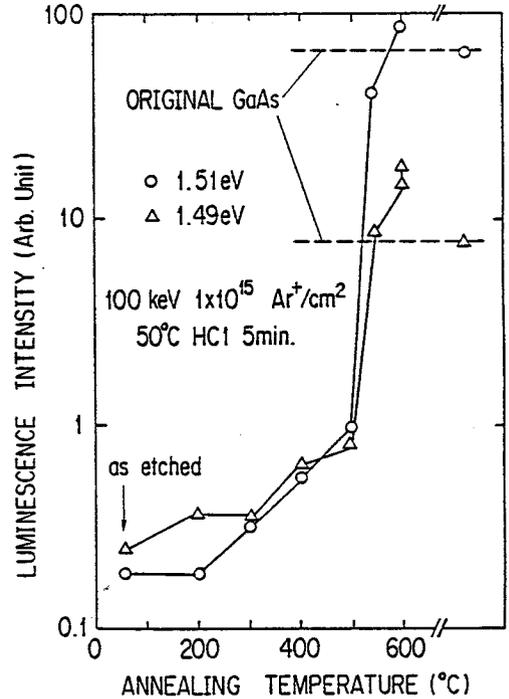


図 3.15 異なる温度でアニールした試料のルミネッセンス強度。試料は 100 keV の Ar イオンを $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射した後に、50°C の濃塩酸で 5 分間エッチングした GaAs である。バンド間発光 (1.51 eV, ○) とドナー-アクセプタ発光 (1.49 eV, △) の 2 つのピークの強度を示す。破線はイオン照射していない GaAs のルミネッセンス強度を表わす。

3.2 スパッタ・アルミナ膜をレジストとする集束イオンビームリソグラフィ

3.2.1 はじめに

電子ビームや光を用いてパターン形成を行おうとすると、特定のレジスト材料、つまり、これらのビームの照射により化学的性質が変化する物質を用いねばならない。これに対して、前節で述べたように、増速エッチングを利用すると様々な材料に、高解像度のイオンビームレジストとしての作用を行わせることができる。実際のパターン形成プロセスに応用するには、被加工物の上に簡単に堆積できる材料を用いなければならない。さらに、被加工材料に高解像度を活かした加工を行うには、レジスト材料がドライエッチングに対する耐性に優れていることが要求される。イオンビームリソグラフィではパターン形成に用いるイオンの飛程が限られているため、厚いレジストを使用できない。そのため、これはイオンビームレジストに特に求められる要件である。

高周波スパッタで堆積したアルミナ膜は、ドライエッチ耐性に優れたイオンビームレジストであることを見いだした¹⁰⁶⁻¹¹²。適当な条件下の rf スパッタで堆積した非晶質のアルミナ膜は、リン酸に不溶であるがイオン照射により可溶となり、イオンビームレジストとして働く。この材料はスパッタ率が低く、塩素や弗素を含むプラズマへの化学的耐性が高いために、ドライエッチング耐性に優れる。

この材料のレジスト特性は、堆積条件に大きく依存する。ここでは、スパッタアルミナ膜のレジスト特性が、堆積条件による膜質の変化とどの様に関係するかを議論する。また、このレジストを用いて FIB によりパターン寸法 $0.2\ \mu\text{m}$ のパターン形成を行い X 線マスクを作製した結果を基に、このプロセスの利点を実証する。

3.2.2 イオンビームレジストとしてのスパッタ・アルミナ膜

(1) レジスト特性

アルミナ膜は、高周波マグネトロンスパッタにより焼結アルミナをターゲットとして 5 mTorr の Ar ガスを用いて堆積した。ターゲットの直径は 100 mm、高周波電力は 500 W である。ターゲットの裏面に設置した永久磁石により、ターゲットの表面に磁界を印加している。ターゲットと永久磁石の距離を変えて、ターゲット面上の磁界を 0~24 mT の範囲で変化させた。ターゲットと堆積基板の距離は 75 mm である。基板温度を室温から 380°C に変えて堆積した効果も調べた。

図 3.16 はスパッタアルミナ膜のリン酸中でのエッチング特性であり、堆積したままのアルミナと 50 keV の Ga イオンを $2.8 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 照射したものを示してある。この図では同時に、堆積条件の異なるアルミナを比較している。即ち、条件 A：基板温度 = 25°C、ターゲット表面磁界 = 24 mT と、条件 B：基板温度 = 380°C、ターゲット表面磁界 = 9 mT の 2 つである。どちらのアルミナも Ga イ

オン照射によりリン酸中でのエッチング速度が増大し、ポジ型のイオンビームレジストとして働く。しかし図のように、スパッタリング条件に依存してエッチング特性が大きく異なる。条件Aで堆積した膜は、Ga イオン照射で40°Cのリン酸中でのエッチング速度が~1.5倍になるのみである。これに対し、条件Bで堆積した膜は優れたレジスト特性を示す。この膜は、堆積したままの状態ではリン酸ではエッチングされない。これにGa イオンを照射すると、80°Cのリン酸で10 nm/min の速度でエッチングされるようになる。このエッチングは、40 nm の深さで停止する。この値はGa イオンの飛程とほぼ一致する(平均投影飛程は19.6 nm, その標準偏差は6.7 nm である)。ここで、リン酸の温度を80°Cに上げたのは、イオン照射部分のエッチング速度が適当な値になるようにするためである。図3.16で条件Bのイオン照射部分が、条件Aの膜とほぼ同じエッチング速度を持つことは、堆積条件の効果がイオン照射効果より大きいことを意味している。ちなみに、条件Bで堆積した膜は120°Cのリン酸で溶解除去できる。

表3.2は堆積条件を変えたときのアルミナ膜のリン酸中でのエッチング特性をまとめたものである。この表の中で、リン酸に不溶なアルミナ膜はただ1つの条件、即ち先に述べた条件Bでしか得られない。換言すれば、このアルミナ膜を堆積するには、基板加熱とターゲット面での磁界強度の最適化の両方が必要である。そこでこれ以後は、上記の2つの堆積条件、最適条件である条件Bと

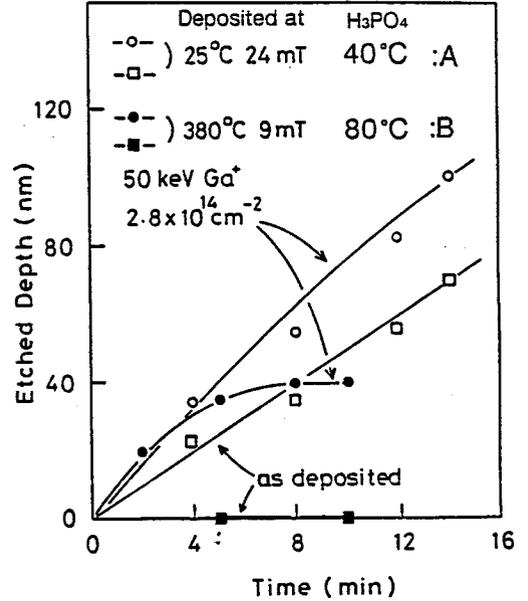


図3.16 スパッタアルミナ膜のリン酸中でのエッチング特性。堆積したままのアルミナと50 keVのGa イオンを $2.8 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 照射したものの特性を示す。次の2つの堆積条件のアルミナを比較している：条件A：基板温度=25°C, ターゲット表面磁界=24 mT, 条件B：基板温度=380°C, ターゲット表面磁界=9 mT。

表3.2 スパッタアルミナ膜のリン酸中でのエッチング特性への堆積条件の効果

基板温度 (°C)	磁界強度 (mT)	リン酸への溶解特性
25	24	可容
380	24	可容
25	9	可容
380	9	不溶
380	0	可容

対照として条件Aのみを比較して考察することにする。

図3.17はスパッタアルミナ膜の50 keV Ga⁺に対する感度曲線を表わす。この図では、アルミナ膜にある面積に亘って一様にGaイオンを照射し図中に示す温度のリン酸でエッチングしたときに、イオン照射した部分とそうでない部分の間に形成される段差を、Gaの照射量の関数として示してある。このように、最適の条件Bで堆積したアルミナはコントラスト $\gamma=1.5$ 程度のレジスト作用を持つ。この値は、SiやGaAsの単結晶の半導体よりは劣るものの、FIBによる0.1 μm オーダの微細加工には十分な値である。図に示したように、条件Aのアルミナの γ 値はその約1/2である。感度、つまりパターン形成に必要な照射量は、ともに $\sim 1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ である。これは、さきに述べたSiやGaAsの増速エッチングよりやや多い値になっている。

(2) スパッタアルミナ膜のキャラクタリゼーション

次に、堆積条件による膜質の変化が何に基づくかを議論する。これを探るために、X線回折と膜密度の測定を行った。密度は、Siウェーハにアルミナ膜を堆積する前後の重量変化を秤量してアルミナの重量を求め、この値と膜厚およびウェーハ面積の値から算出した。膜厚は2インチ径のウェーハ面上で7点測定し、これを平均した値を用いている。

図3.18はX線回折の測定結果である。この図には、アルミナ膜の密度も併せて記してある。この図のように回折ピークはかなりブロードであり、2つの条件で堆積したアルミナ膜はともに非晶質であることが分かる。しかし、条件Bで堆積した膜の方が $2\theta=45^\circ$ と 67° のピークがより明瞭になっている。この違いは、条件Bで堆積した膜の方がより秩序だった構造を持つことを示している。同様に、この2つの膜で密度も異なる。条件Bの膜の密度は、 3.75 g/cm^3 で単結晶サファイアの 3.99 g/cm^3 に近い。一方、条件Aの膜の密度は 3.2 g/cm^3 しかない。一般に、低密度の誘電体は高密度のものより化学的なエッチング速度が大きいことが知られている¹¹³⁾。特にアルミナの堆積膜については、 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理して膜を緻密にすると、リン酸やフッ酸でのエッチング速度が減少することが報告されている^{114,115)}。従って、堆積条件によるアルミナの膜質の変化は、膜の緻密化に起因していると結論する。

スパッタ条件を変えたときに、膜の緻密化が起こる原因は次のようであると推測している。その1つは明らかに、基板加熱によるアニール効果である。第2の原因は、スパッタ中に電子やイオンが膜表面に照射されることであると考えられる。ターゲット面の磁界を低下させると、膜に入射する電

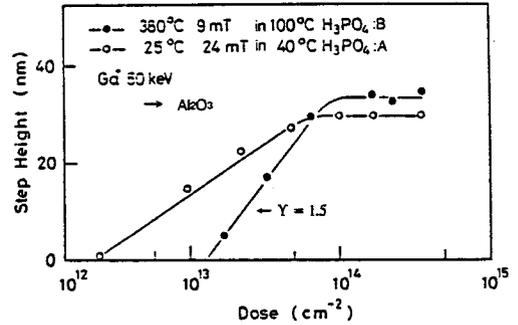


図3.17 2つの条件(A, B)で堆積したスパッタアルミナ膜の50 keV Ga⁺に対する感度曲線。200 μm 角の面にGaイオンを照射し図中に示す温度のリン酸でエッチングしたときに、イオン照射部分と周辺部分の間に形成される段差を、Gaの照射量の関数として示す。

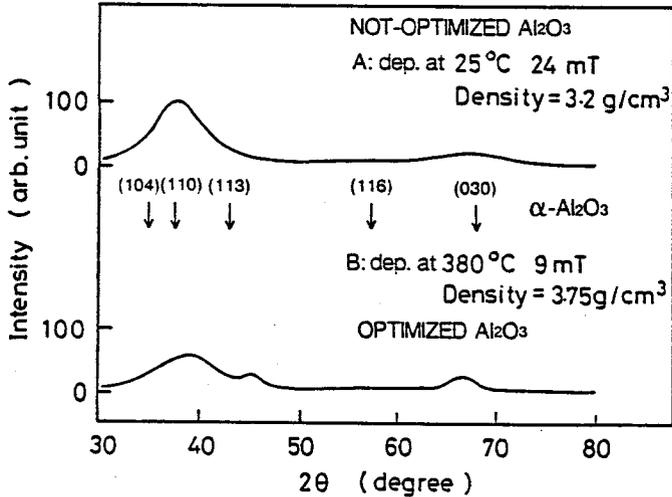


図 3.18 異なる条件で堆積したスパッタアルミナ膜のX線回折測定結果。上：条件A，基板温度=25°C，ターゲット表面磁界=24 mT，下：条件B，基板温度=380°C，ターゲット表面磁界=9 mT（最適条件）。測定に用いたX線はCu-K α である。図中の矢印は α -Al $_2$ O $_3$ （サファイア）の回折ピーク位置を表わす。膜の密度も記す。

子の量が増加し，これに伴って入射イオンも増す。このイオンは膜表面に緩く結合した原子を再スパッタし，密度を増加させる働きをすると推定する。また，電子照射はアルミナのエッチング速度を減少させることが報告されている¹¹⁶⁾。以上が磁界強度を24 mTから9 mTに下げると膜質が向上する理由である。磁界を0にすると逆に膜質が低下する理由は，過剰なイオン照射が損傷を与えるためであると考えている。

(3) レジスト作用の機構

次に，このレジスト作用がイオン照射損傷による増速エッチングに基づくことを示す。このために，異なるイオンに対する感度を比較してみる。ここでは，50 keVの $^{14}\text{N}^+$ と260 keVの $^{84}\text{Kr}^+$ を用いた。この2つのイオンを選んだ理由は，質量が大きく異なり，エネルギーを放出する主な機構が違っていることである。照射エネルギーは2つのイオンが等しい平均投影飛程(72.8 nm)を持つように設定した。50 keVのN $^+$ がアルミナに照射されたときにアルミナ表面で放出するエネルギーの密度の計算値は，核衝突によるものが1.92 eV/nmで電子励起によるものが3.48 eV/nmであり，電子励起の方が大きい。一方，260 keVのKr $^+$ ではこの関係が逆転する。Krイオンの核衝突による放出エネルギー密度は25.5 eV/nmで電子励起によるものは8.56 eV/nmである。

図 3.19で，スパッタアルミナ膜のこれらのイオン照射に対する応答を比較した。図のように，KrイオンはNイオンのほぼ1/13の照射量で同じ効果を与える。この値は，KrイオンとNイオンの核衝突による放出エネルギー密度の比の逆数に一致する。従ってアルミナ膜のレジスト作用は，イオ

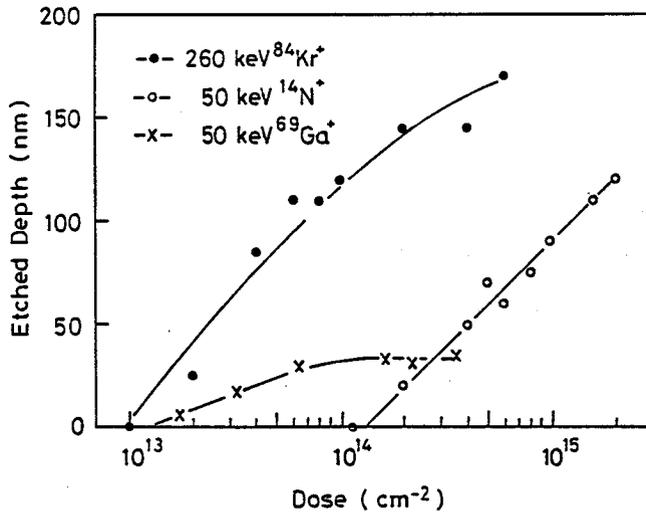


図 3.19 50 keV の $^{14}\text{N}^+$ 、260 keV の $^{84}\text{Kr}^+$ 、50 keV の $^{69}\text{Ga}^+$ をアルミナ膜に照射した後、100°Cのリン酸でエッチングしたときに、イオン照射部分がエッチングされる深さの照射量依存性。このアルミナ膜は良いレジスト特性を示す条件Bで堆積したものである。

ンが核衝突によって放出したエネルギーにより損傷が発生し、その結果、リン酸でのエッチング速度が増すことに基つくと結論する。これを確かめるために、イオン照射によるX線回折の変化を測定してみた。しかし、 $2\theta = 45^\circ$ と 67° の回折強度がイオン照射によりわずかに減少するのみで、有意な変化は検出できなかった。この結果は、先に指摘した、堆積条件の効果の方がイオン照射効果より大きいことを裏付けている。

3.2.3 WN_x へのパターン形成

このレジストを用いて WN_x にパターン寸法 $0.2\ \mu\text{m}$ のパターン形成を行った。この WN_x はX線マスクのX線吸収体材料として選択したものである。その理由は、1) 適当な条件でスパッタすると、非晶質構造の膜が得られ、結晶構造に妨げられずに加工できること、2) 第2章で述べたように、内部応力がイオン照射により制御性良く除去できること、3) 密度が $16.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ と大きく3.3節で後述するように、X線吸収能が高いこと、である。

パターン形成は、50~80 keV の Ga^+ FIBにより行った。また、パターン形成したスパッタアルミナ膜をマスクに WN_x 膜をエッチング加工するために、電子サイクロトロン共鳴 (ECR, Electron Cyclotron Resonance) 型のマイクロ波プラズマエッチング¹¹⁷⁾を用いた。エッチング中には、試料とプラズマ容器の間に70~100 Vの直流電圧を印加した。図3.17からわかるように、50 keV の Ga^+ でパターン形成できるアルミナ膜の厚さは、30 nm程度である。しかし、アルミナは、塩素や弗素を

含むプラズマに対して化学的耐性が大きく、スパッタリング率も小さい。そのため、 WN_x に対して大きなエッチング選択比が得られ、十分な加工が行える。図3.20に ECR エッチング条件を変えたときの、 WN_x とアルミナのエッチング速度の変化を示す。図のように、 SF_6 の流量を増すと WN_x のエッチング速度が増加し、アルミナとの選択比も向上する。しかし、化学的な作用が強まり、アンダーカットが目立ってくる。逆に、流量を減らすと、イオンの効果が顕著になってアンダーカットの少ない加工が行えるが、選択比が減少する。これらを勘案して、ここでは1.7 sccmの流量を用いた。この時の選択比は ~ 30 であり、これは30 \sim 40 nmのアルミナで0.5 \sim 0.6 μm の WN_x を加工するのに十分な値である。

図3.21は、このプロセスで加工したアルミナのSEM写真であり、2つの堆積条件AとBの膜を比較している。どちらの膜でも、ほぼFIBのビーム径に相当する幅の溝が描かれている。しかし、溝の形状には大きな違いがある。条件Aの膜の側壁はこの写真では傾きが判定できないほどに緩やかなのに対し、条件Bの膜では側壁が立っている。この差はもちろん γ 値の違いに起因する。図3.22は、パターン形成した WN_x のSEM写真である。この図で、(a) - (c)には最適ではない条件A

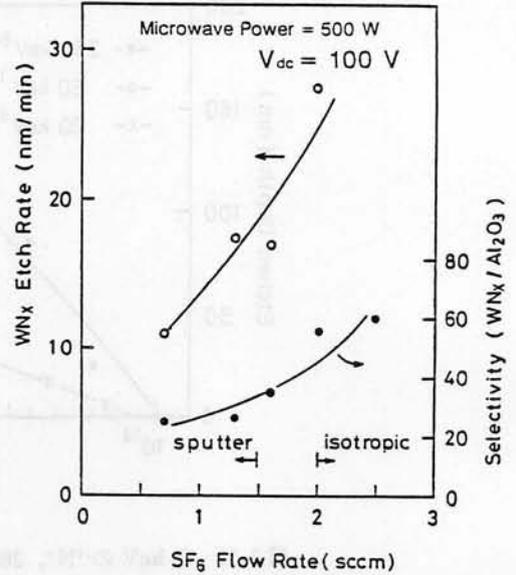
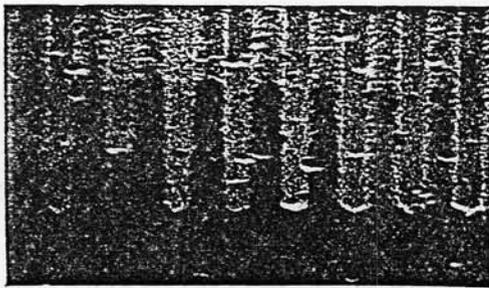
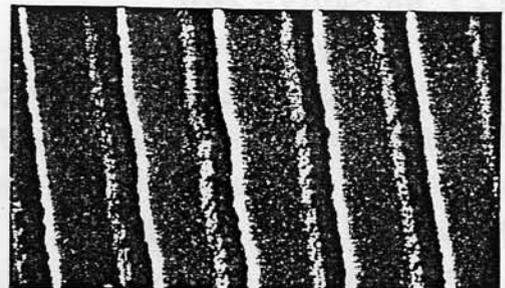


図3.20 WN_x の ECR エッチング速度およびアルミナに対する選択比(エッチング速度の比)の SF_6 ガス流量依存性。マイクロ波電力は500 Wで、試料には、プラズマ容器に対して -100 Vの直流電圧を印加している。



(a) 500 nm



(b) 200 nm

図3.21 Ga^+ FIBによりパターン形成したスパッタアルミナ膜のSEM写真；(a)最適ではない条件Aで堆積したアルミナ膜，(b)最適条件Bで堆積したアルミナ膜。FIBのビーム径は，(a)0.3 μm ，(b)130 nmで，単位長さ当りの照射量は 1.5×10^{10} ions/cmである。

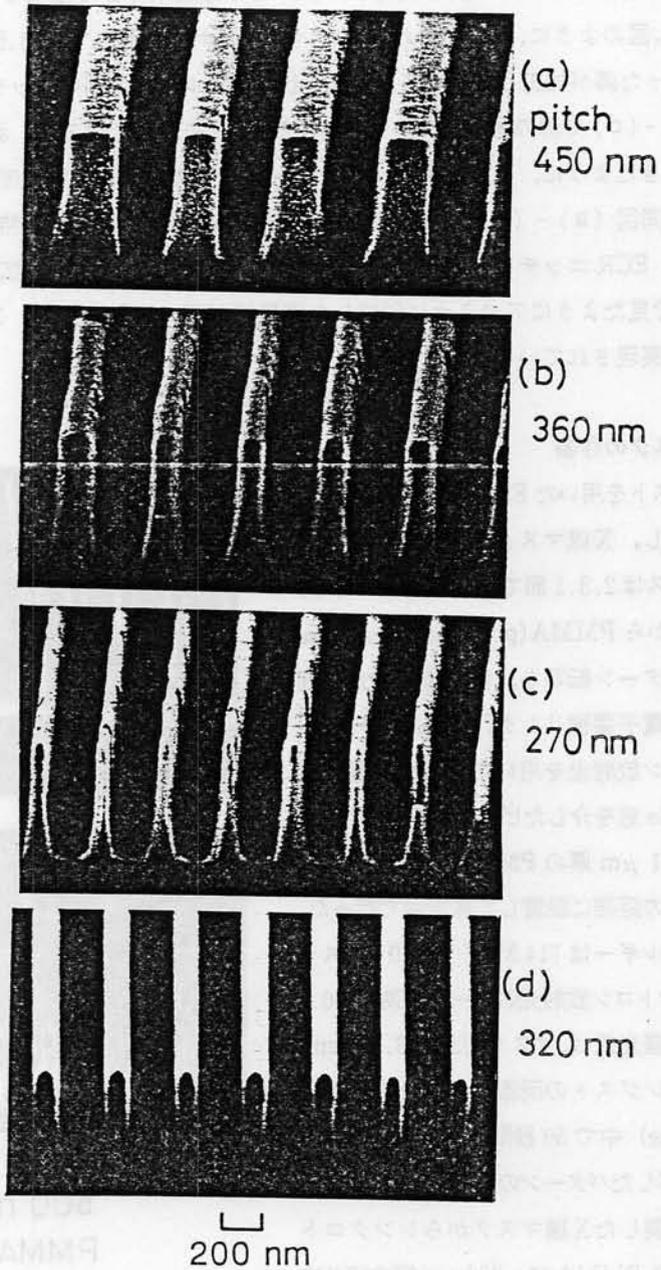


図 3.22 パターン形成した 500~550 nm 厚の WN_x の SEM 写真；(a) - (c)：最適ではない条件 A で堆積したアルミナ膜を使用，(d)：最適条件 B で堆積したアルミナ膜を使用。パターン形成に用いた Ga^+ FIB のビーム径は 130 nm で，単位長さ当りの照射量は 2.7×10^9 ions/cm である。

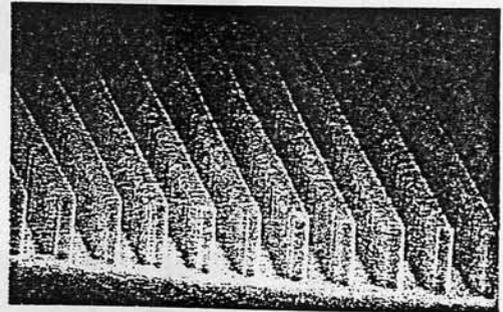
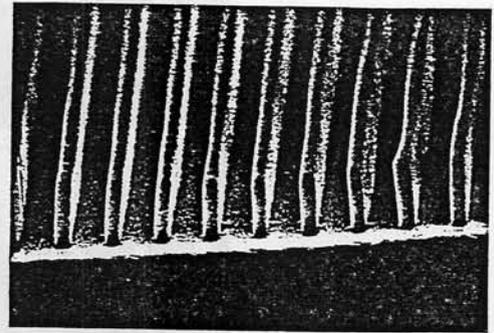
で堆積した 100 nm 厚のアルミナ膜を使用し、(d)には最適条件Bで堆積した 40 nm 厚のアルミナ膜を用いている。図のように、最適化されていないアルミナ膜を用いても、0.5 μm 厚の WN_x に 0.25 μm 幅の切り立った溝が加工されている。この形状は、アルミナの高いエッチング選択性に基づく。また、同図 (a) - (c) で溝の周期を 450 nm から 270 nm に変えているが、溝幅は変化していない。何度も強調してきたように、この結果はイオンビームリソグラフィの解像度の高さを如実に示している。しかし、同図 (a) - (c) では溝の側壁が完全には垂直ではなく、特に底部で緩やかになっている。これは、ECR エッチング中にアルミナがエッチングされて溝幅が広がったことに基づいており、図 3.21 で見たようにアルミナに形成した溝形状が悪い結果である。これに対し、(d) ではより鋭い加工が実現されている。

3.2.4 X線マスクの作製

アルミナレジストを用いた FIB 描画により WN_x にパターン形成し、X線マスクを作製した。マスクの作製プロセスは 2.3.1 節で述べた通りである。作製したマスクから PMMA (poly-methy-methacrylate) へのパターン転写を、電子技術総合研究所に設置された電子蓄積リング「TERAS」^[118]からのシンクロトロン放射光を用いて行った。露光には 25 μm 厚の Be 窓を介したビームライン^[53,54]を使用し、マスクと 1 μm 厚の PMMA を塗布したウェーハを 15 μm の距離に設置して真空中で行った。蓄積電子のエネルギーは 714 MeV であり、マスク面上でのシンクロトロン放射光のピーク波長は ~ 0.7 nm である。また露光量は、マスク面上で 3.3 J/cm² とした。露光後、レジストの現像を MIBK (Methyl-isobutyl-ketone) 中で 50 秒間、行った。

図 3.23 は転写したパターンの SEM 写真である。この図では、作製した X線マスクからシンクロトロン放射光により PMMA に ~ 200 nm 幅の切り立ったパターンが転写されているのが見られ、作製した X線マスクが十分なコントラストを持つことを示している。

ここで、この集束イオンビームプロセスのスループットを考察してみよう。アルミナレジストの



┌┐
500 nm
PMMA

X-Ray Mask
2 μm Si N_x 0.6 μm WN_x

図 3.23 作製した X線マスクからシンクロトロン放射光により 1 μm 厚の PMMA に転写したパターンの SEM 写真。

感度は 50 keV の Ga⁺ビームに対して、ほぼ 10¹⁴/cm²である。現在得られている FIB の電流密度は 1 A/cm²であるので、0.1 μm 径の FIB でパターン形成を行うと、この感度では、1 cm²を全て描画し尽くすのに 44 時間を要する。これは、実際の工業生産には長すぎる値であるが、小面積の研究試作には許容できる。実際、我々は、X線リソグラフィの研究のための X線マスクの作製に、このプロセスを標準的に用いている。次の 3.3 節で述べるのは、その結果の一端である。しかし、10 A/cm²の電流密度が既に報告されており²⁸⁾、100 A/cm²が可能との予測もある⁹⁾。マスク作製で要求されるスルーputはもともとそれほど大きくないので、このように大きな電流密度が実現されれば、実用的なスルーputが達成可能である。

3.2.5 結 論

高周波スパッタで堆積したアルミナが、高解像度とドライエッチング耐性を兼ね備えた、優れたイオンビームレジストであることを示した。レジスト特性のよい膜を堆積するためには、基板加熱と同時にターゲット上の磁界強度を最適化し、膜質を緻密にすることが必要である。このレジストの優れた特性を実証するために、FIB 描画で WN_x にパターン形成を行い、パターン寸法 0.2 μm の X線マスクを作製した。また、この材料のレジスト作用がイオン照射損傷による増速エッチングに基づいていることを示した。前 3.1 節の議論を考え合わせると、このレジストが威力を発揮するのは、さらに小さな寸法領域、おそらく ~10 nm の領域であると期待している。第 1 章で考察したパターン形成の統計的ばらつきを考慮すると、10¹⁴ions/cm²の必要照射量は、0.2 μm パターンにはやや大きすぎる値であるが、この寸法領域では適切なものとなる。

イオン照射による増速エッチング効果を利用できるレジスト材料が、ここで取り上げたスパッタアルミナ膜のみであるはずは、もちろんない。フォトリソグラフィで従来用いられている有機レジストの開発過程がそうであるように、様々な材料を探索してみることは、イオンビームリソグラフィにとって重要な課題である。

3.3 X線リソグラフィへの応用—転写特性と回折効果

3.3.1 はじめに

X線マスクを作製する技術を確認することと、パターン精度に見合う高精度な位置合わせ露光装置を開発することが、X線リソグラフィの主要な課題であることを先に述べた。この内、マスク技術にイオンビームプロセスが大きく貢献できることは、既に示した通りである。ここでは、前節で培ったマスク技術を基に、シンクロトロン放射 X線によるパターン転写条件の検討を行う。この検討の目的は、X線リソグラフィのパターン転写特性に影響する要因を明らかにし、露光システムを構成するのに必要なパラメータを決定することである。

このような議論で最も重要な要因は、X線の回折効果である。この効果は X線リソグラフィで転

写できるパターンの解像度の原理的な限界を与える¹¹⁹⁾。このため、これまでに種々の検討が行われている¹²⁰⁻¹²²⁾。X線のフレネル回折によるパターンのボケの大きさは、パターン幅 w 、X線の波長 λ およびマスクとウェーハの間隔 g で決まる。図3.24はこの関係を表わす模式図である。幅 w のスリットでX線を遮ると、波の位置と波数の不確定関係によりスリットの幅方向に $\sim 2\pi/w$ の波数が発生する。その結果、X線の進行方向が $\sim (2\pi/w)/(2\pi/\lambda) = \lambda/w$ だけ広がる。これがX線の回折現象である。この角度広がり、 g だけ離れたレジスト面上で $\sim g\lambda/w$ の寸法広がりを生じさせる。結局、いま転写しようとしている寸法 w でこの寸法広がり規格化すると、フレネル回折の大きさは $g\lambda/w^2$ という無次元量で現わされることが分かる。但し実際には、X線は図のように一様に広がるのではなく、様々な経路を経てきた位相の異なる波が干渉しあうために、スリット端で強度が大きく波打つ現象が現われる。

一般にはX線のフレネル回折の大きさを特徴づけるのに、この量の代わりに無次元パラメータ $u = w/(g\lambda/2)^{1/2}$ を用いる。 u の値が大きいかほど回折の影響が少ない。阿刀田ら¹²⁰⁾は、電子技術総合研究所の「TERAS」リングからのシンクロトロン放射X線を用いてマスク-ウェーハ間隔を変化させて露光した結果を基に、忠実なパターン転写に必要な条件を $u \geq 3$ とした。

実際のパターン転写特性は、回折効果以外にも様々な要因の影響を受ける。例えば、マスク吸収体は有限の厚さしかないため、これを透過してきたX線と回折波とが重畳する。このことを考えると、回折現象はパターン幅を広げるだけではなく、むしろマスクのコントラストを下げる働きをする。そのため、適切な露光量と現像条件を選べば、回折効果によるパターンの劣化が起こらないようにできる。しかしこのことは逆に、回折効果により露光量や現象条件の余裕度が狭くなっていることを意味する。このような問題は、様々な要因が輻輳しているために、主に計算機シミュレーションで扱われることが多い。複雑な問題を扱うのに優れたシミュレータが有用であることは言うまでもないが、基本的な特性を把握しシミュレーションの基盤を与えるために、転写実験による評価が欠かせない。

筆者らは、シンクロトロン放射X線によるパターン転写特性を把握するために、マスクコントラスト、マスク-ウェーハ間隔、露光量など系統的に変化させて、転写パターンを評価した^{123,124)}。この

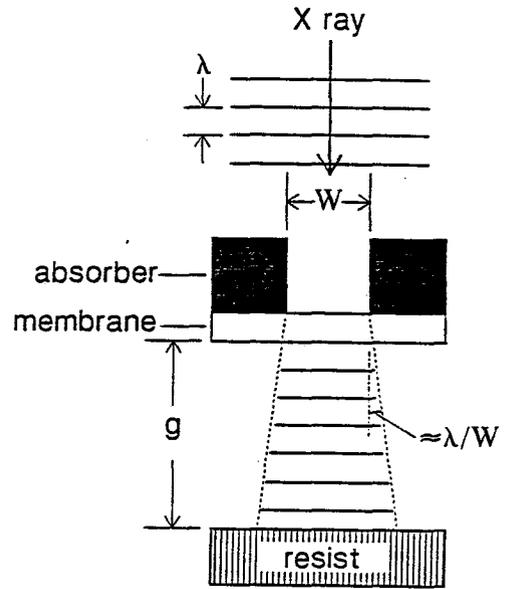


図3.24 X線のフレネル回折と、パターン幅 w 、X線の波長 λ およびマスクとウェーハの間隔 g の関係を表わす模式図。幅 w のスリットでX線を遮ると、 $\sim \lambda/w$ の角度だけX線が回り込み、レジスト面上で $\sim g\lambda/w$ の寸法広がりが生じる。

節では、この結果を基に $0.2\ \mu\text{m}$ パターンの転写に必要な条件を議論する。

3.3.2 実験方法

第2章と前3.2節で述べたプロセスでX線マスクを作製し、これを用いて露光条件を変えながら転写特性を評価した。その実験条件を表3.3にまとめた。光源は、電子技術総合研究所に設置された電子蓄積リング「TERAS」¹¹⁸⁾で、蓄積電子のエネルギーは714 MeVである。このリングの光源から10 mの距離にある露光ステージ^{53,54)}を用い、 $25\ \mu\text{m}$ 厚のBe窓を介して真空中で露光した。実験に用いたX線マスクは $2\ \mu\text{m}$ 厚 SiN_x の支持膜と WN_x 吸収体で構成されている。 WN_x の厚さは $0.4\ \mu\text{m}$ と $0.5\ \mu\text{m}$ の2種類を用い、これに前3.2節で述べたアルミナレジストを用いる Ga^+ FIB描画プロセスでパターンを形成した。評価したパターンは、長さ $200\ \mu\text{m}$ の周期的な平行線群からなる回折格子パターン(いわゆる、ライン-アンド-スペース)で、 $0.2\ \mu\text{m}$ ライン/ $0.2\ \mu\text{m}$ スペース(周期 $0.4\ \mu\text{m}$)と $0.28\ \mu\text{m}$ ライン/ $0.2\ \mu\text{m}$ スペース(周期 $0.48\ \mu\text{m}$)の2種である。レジストはSiウェーハ上に塗布した $1\ \mu\text{m}$ 厚のPMMAを用いた。露光中のマスクとウェーハの間隔は、適当な厚さのスペーサを挟んで $17\sim 127\ \mu\text{m}$ に設定した。間隔の測定は、高倍率の光学顕微鏡でウェーハとマスクのそれぞれに焦点を合わせ、この時の鏡筒の移動量をリニアゲージで測定して行った。露光量は、蓄積リングの蓄積電子電流と露光時間の積の単位で $30\sim 110\ \text{As}$ の間で変化させた。マスク支持膜を通過した後のX線強度は蓄積電流1 Aあたり、 $0.13\ \text{W}/\text{cm}^2/\text{A}$ になっている。露光したレジストの現像をMIBK (methyl-isobutyl-ketone) 中で1分間行い、パターン形状をSEMで評価した。

まず始めに、この実験で用いたシンクロトロン放射X線の特徴を把握しておこう。図3.25は、電子蓄積リング「TERAS」から得られるシンクロトロン放射光のスペクトルを計算した結果¹²⁵⁾である。これを見ると、シンクロトロン放射光そのものは広い波長分布を持っているが、最終的にレジストに吸収される成分の波長スペクトルは比較的狭いことが分かる。以下では、X線の回折効果を議論

表3.3 シンクロトロン放射光による転写実験の実験条件

(a)光源	電子蓄積リング「TERAS」、蓄積電子のエネルギー=714MeV
(b)露光ステージ	光源からの距離=10m、 $25\ \mu\text{m}$ 厚のBe窓を介して真空中で露光
(c)X線マスク	支持膜： $2\ \mu\text{m}$ 厚 SiN_x 吸収体： WN_x 厚さ $0.4\ \mu\text{m}$ と $0.5\ \mu\text{m}$ の2種 パターン： $0.2\ \mu\text{m}$ ライン/ $0.2\ \mu\text{m}$ スペース(周期 $0.4\ \mu\text{m}$)と $0.28\ \mu\text{m}$ ライン/ $0.2\ \mu\text{m}$ スペース(周期 $0.48\ \mu\text{m}$)の2種
(d)レジスト	$1\ \mu\text{m}$ 厚PMMA
(e)露光条件	マスク-ウェーハ間隔= $17\sim 127\ \mu\text{m}$ 露光量= $30\sim 110\ \text{As}$ (マスク支持膜通過後のX線強度は蓄積電流1Aあたり、 $0.13\ \text{W}/\text{cm}^2/\text{A}$)
(f)現像	MIBK 1分

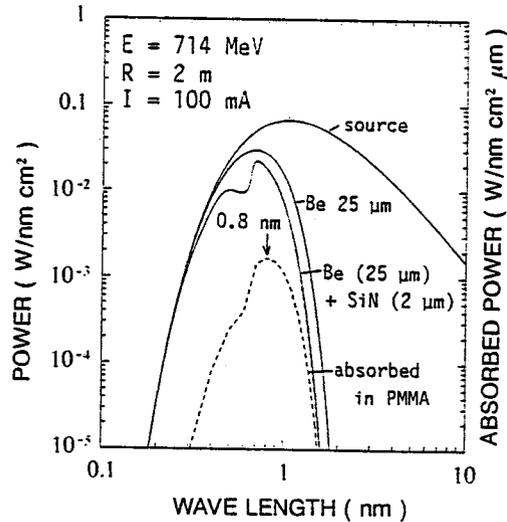


図 3.25 露光実験に用いた電子蓄積リング「TERAS」から得られるシンクロトロン放射光のスペクトルの計算結果。露光は、25 μm 厚の Be を介したビームラインで、2 μm 厚の SiN 支持膜を持つ X 線マスクを用い、真空中で行っている。

するのには、波長の分散を無視し、吸収された X 線のスペクトルのピーク波長 0.8 nm を用いる。

3.3.3 シンクロトロン放射 X 線によるパターン転写

ライン-アンド-スペースパターンの転写特性を考察する前に、ここで用いているマスクがどの程度のコントラストを持つかを調べておこう。図 3.26 はこのために行った実験の結果で、図中に示した構造のマスクブランク（支持膜と吸収体が積層されているだけで、パターン形成していない X 線マスク）を通してシンクロトロン放射 X 線を露光し現像した時の PMMA 膜厚の変化である。PMMA はポジ型のレジストなので、図のように露光量の増大とともに残存膜厚が減少する。この図で吸収体のない SiN_x 支持膜だけの時には、20 As の露光量で残存膜厚が 0 になっている。従って、最適な露光量—パターンのない部分が完全に除去される最低の露光量—はこの値よりやや大きい、 ~ 30 As である。

この図の曲線の横軸に沿って図った距離は、マスクのコントラスト、つまり WN_x による X 線の減衰を表わしている。図中に記したように、ここでパターン形成に用いている 0.4 \sim 0.5 μm の WN_x では、4.5 \sim 8 のコントラストが得られる。この値の対数を WN_x の膜厚に対してプロットしたのが図 3.27 である。このように、測定したマスクコントラストは、 WN_x 膜厚と指数関数の関係にあり、図 3.26 の結果が X 線の減衰特性を正しく表わしていることが分かる。図 3.27 の直線の傾きから求めると、 WN_x は 4.0 μm^{-1} の吸収係数を持つ。

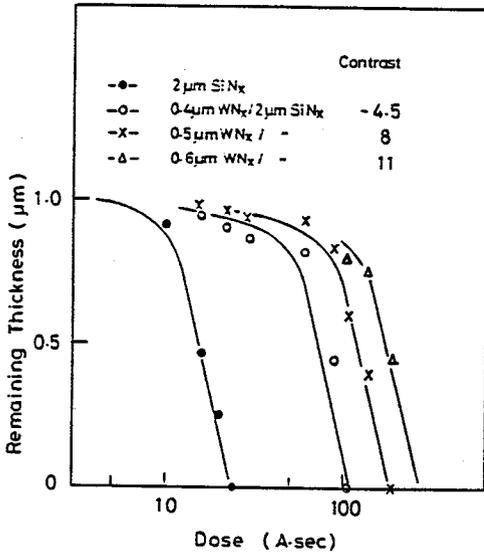


図 3.26 図中に示す構造のX線マスクで全面露光した時に残存するPMMA膜厚の露光量依存性。

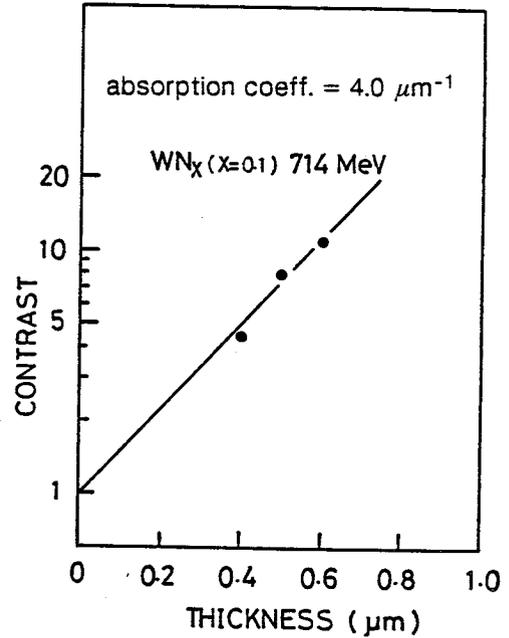


図 3.27 WN_x 膜厚の関数として表わしたマスクコントラスト。図の直線関係から、 WN_x が $4.0 \mu\text{m}^{-1}$ の吸収係数を持つことが分かる。

図 3.28~31 は、 $1 \mu\text{m}$ 厚の PMMA にパターンを露光した結果を表わす SEM 写真である。図 3.28 では $0.2 \mu\text{m}$ パターン ($0.2 \mu\text{m}$ ライン-アンド-スペース) について、 WN_x 吸収体の厚さとマスクウェーブ間隔 g の 2 つのパラメータを変えた場合を比較している。露光量は、最適値の 30 As とした。この図のように、露光量が適当である場合には、コントラストの低いマスクで g が大きくとも、マスクパターンにはほぼ忠実なパターン形成が行える。 WN_x の膜厚による差は、 $g \leq 75 \mu\text{m}$ では認められない。これに対し、 $g = 95 \mu\text{m}$ では回折効果が大きくなるため、 WN_x 膜厚 $0.4 \mu\text{m}$ の場合にパターンの劣化が顕著になる。図 3.29 は同じ比較を $0.48 \mu\text{m}$ 周期のパターン ($0.28 \mu\text{m}$ ライン-アンド- $0.2 \mu\text{m}$ スペース) について行ったものである。図 3.28 と比べると、 $g = 95 \mu\text{m}$ でもパターンは劣化しておらず、周期の増大により回折効果が減少しているのが分かる。

図 3.30 と図 3.31 は $0.2 \mu\text{m}$ パターン ($0.2 \mu\text{m}$ ライン-アンド-スペース) について、露光量 (単位は、蓄積リングの電子電流 \times 露光時間; レジスト表面では、1 As は 0.13 J/cm^2 に相当) を変えた効果を調べた結果である。図 3.30 のように、 $g = 45 \mu\text{m}$ では露光量を増してもそれほどパターンに劣化はみられない。この図で、 WN_x 膜厚が $0.4 \mu\text{m}$ の時に、100 As の露光量でパターンが消滅しているが、図 3.26 にあるようにこれは、一様な大面積露光と同じ特性である。従って、 $g = 45 \mu\text{m}$ では回折効果はパターンの高さにはあまり大きな影響を与えていない。これに対し、 $g = 75 \mu\text{m}$ では、露光量を最適値から 60 As に増すともはやパターンは残らない。このように、回折効果は露光量の

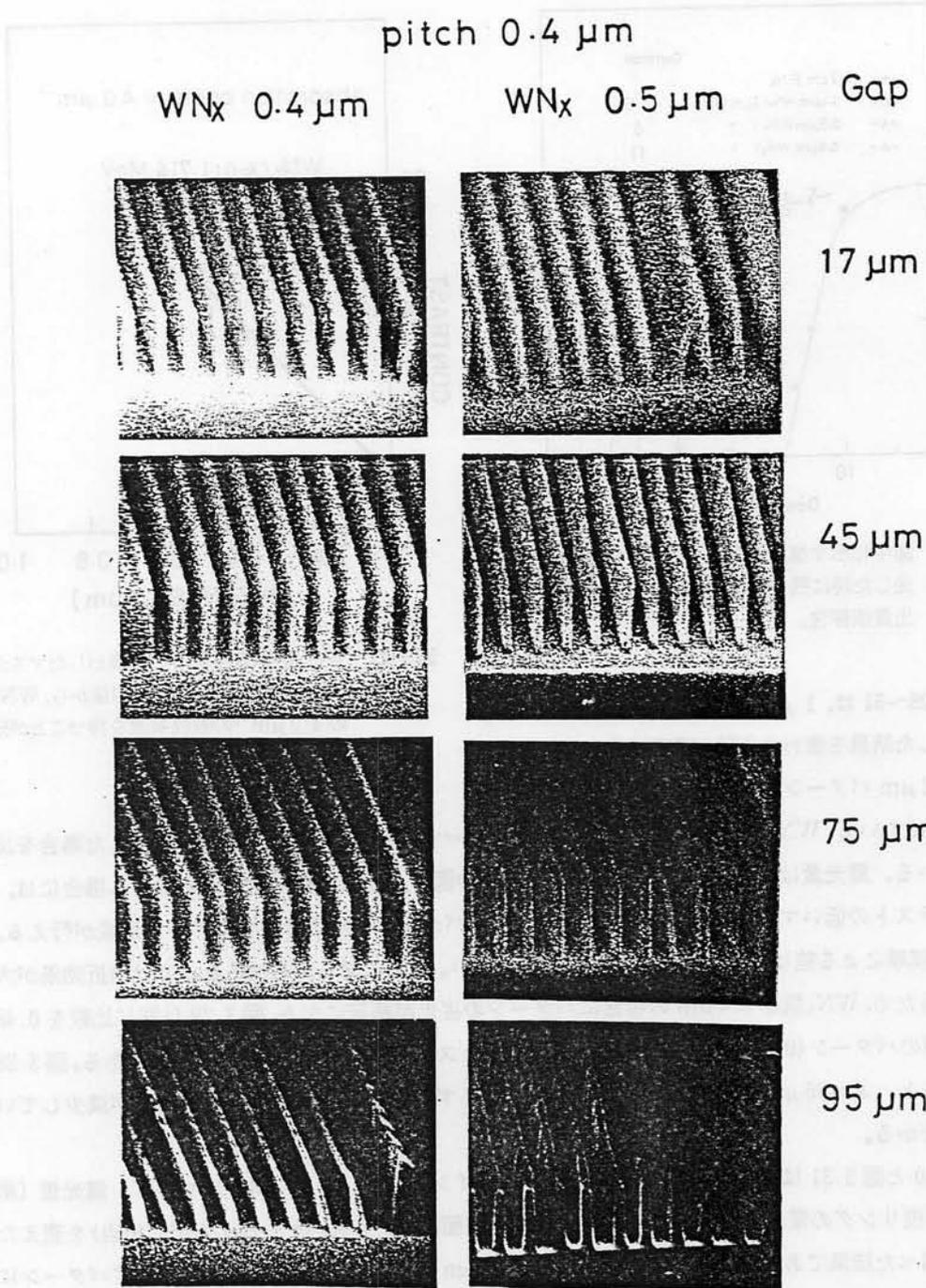


図 3.28 $0.2 \mu\text{m}$ パターン ($0.2 \mu\text{m}$ ライン-アンド-スペース) を, WN_x 吸収体の厚さとマスク-ウェーハ間隔 g の 2 つのパラメータを変えながら, $1 \mu\text{m}$ 厚の PMMA に露光した結果を表わす SEM 写真。露光量(単位は, 蓄積リングの電子電流 \times 露光時間; レジスト表面では, $1 \text{ As} = 0.13 \text{ J/cm}^2$ に相当) は最適値の 30 As である。

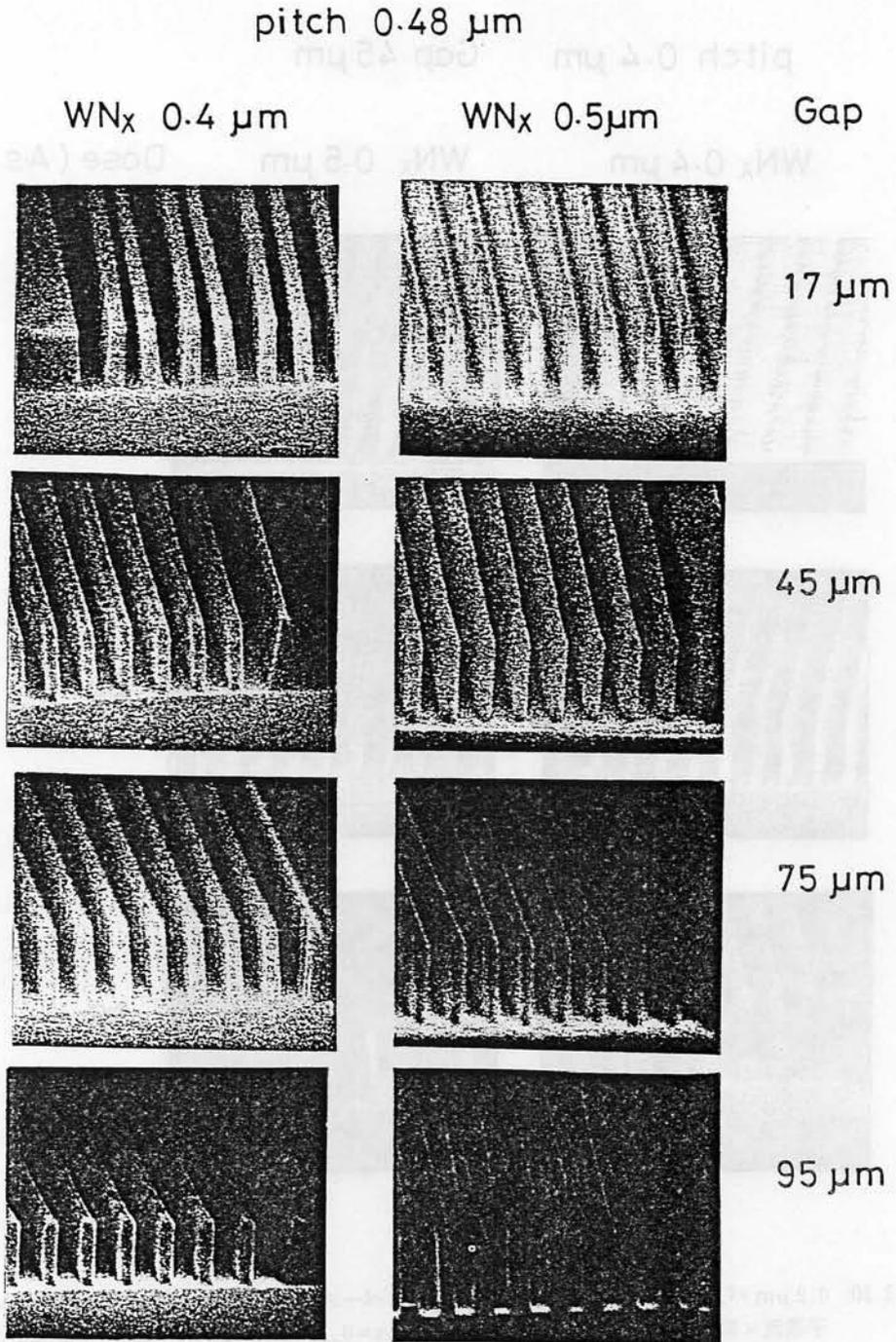


図 3.29 $0.48 \mu\text{m}$ 周期のパターン ($0.28 \mu\text{m}$ ライン-アンド- $0.2 \mu\text{m}$ スペース) を, WN_x 吸収体の厚さとマスク-ウェーハ間隔 g の 2 つのパラメータを変えながら, $1 \mu\text{m}$ 厚の PMMA に露光した結果を表わす SEM 写真。露光量は最適値の 30 As である。

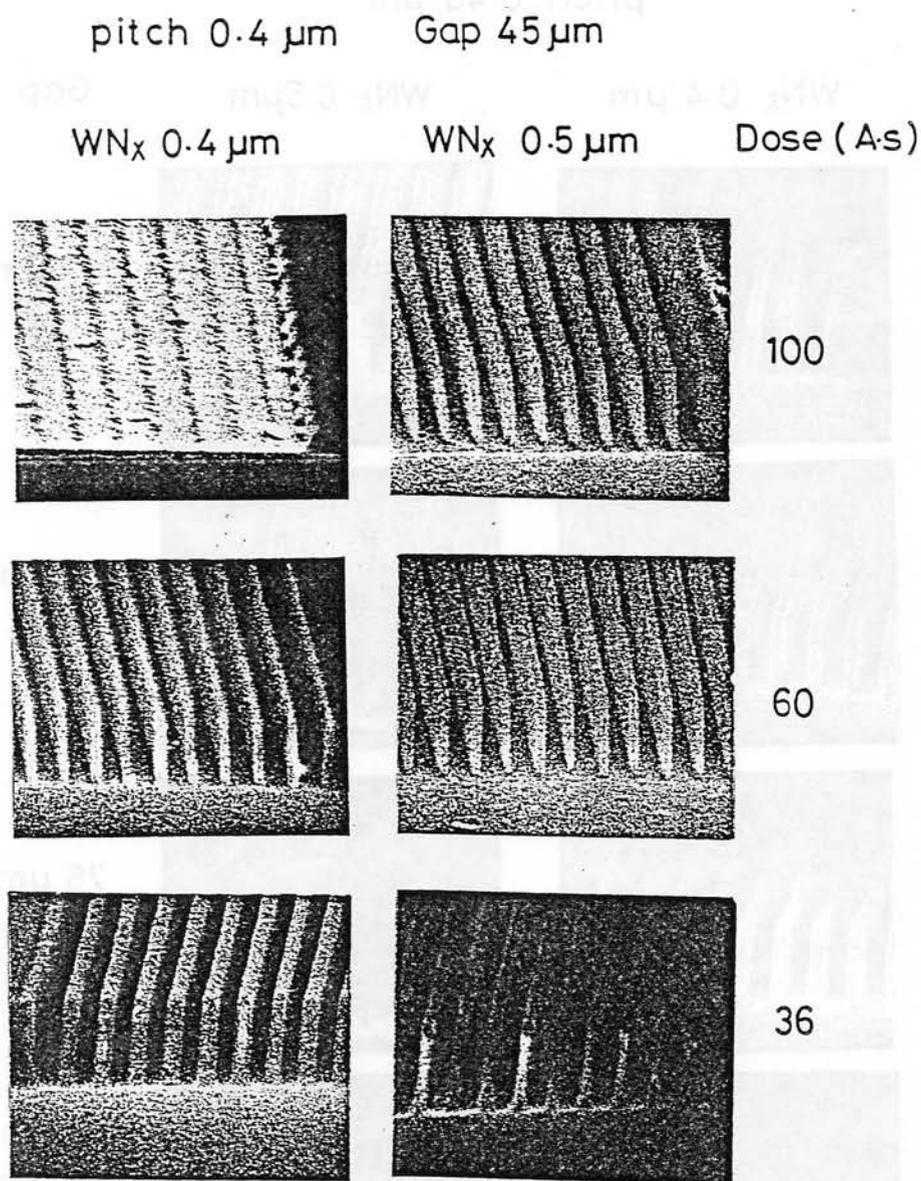


図 3.30 $0.2 \mu\text{m}$ パターン ($0.2 \mu\text{m}$ ライン-アンド-スペース) を、露光量 (単位は、蓄積リングの電子電流 \times 露光時間；レジスト表面では、 $1 \text{ As} = 0.13 \text{ J/cm}^2$ に相当) を $36 \sim 100 \text{ As}$ で変えて $1 \mu\text{m}$ 厚の PMMA に露光した結果を表わす SEM 写真。マスクウェーハ間隔 g は $45 \mu\text{m}$ で、WN_x 吸収体の厚さは $0.4 \mu\text{m}$ と $0.5 \mu\text{m}$ とを比較している。

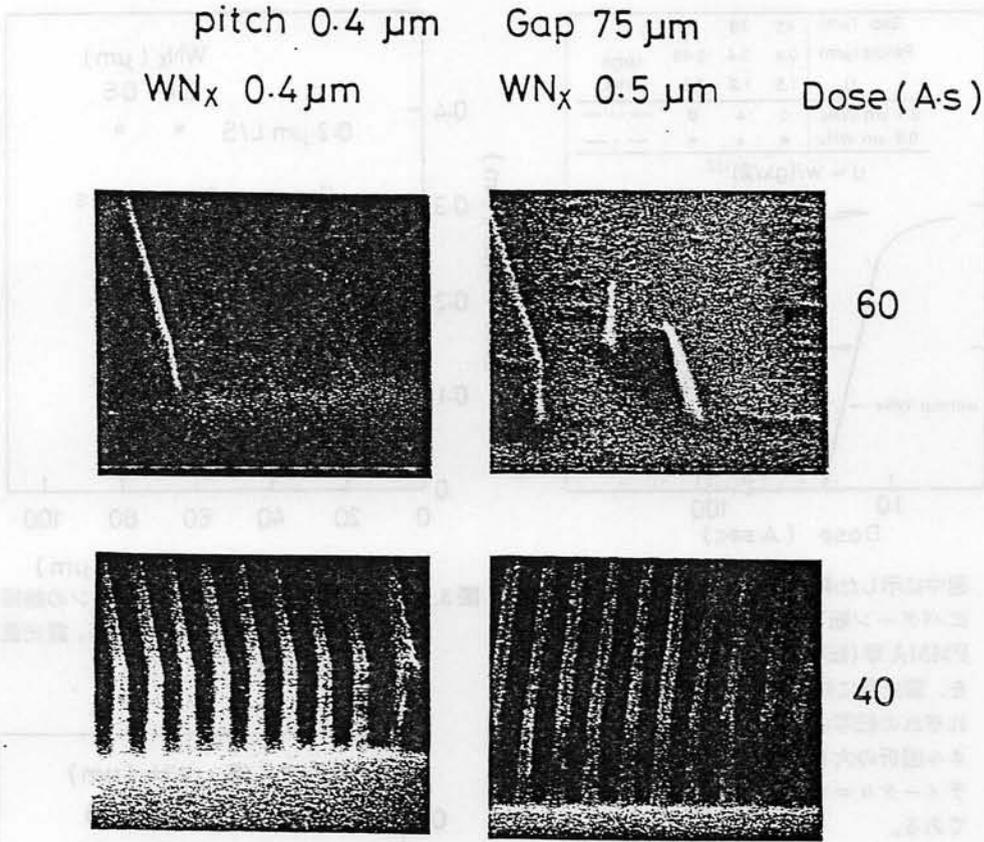


図 3.31 $0.2 \mu\text{m}$ パターン ($0.2 \mu\text{m}$ ライン-アンド-スペース) を、露光量を変えて $1 \mu\text{m}$ 厚の PMMA に露光した結果を表わす SEM 写真。マスク-ウェーハ間隔 g は $75 \mu\text{m}$ で、 WN_x 吸収体の厚さは $0.4 \mu\text{m}$ と $0.5 \mu\text{m}$ とを比較している。

余裕度に大きな影響を与える。

これらの結果をまとめたのが、図 3.32 である。この図は、図中に示した条件で $1 \mu\text{m}$ 厚の PMMA にパターン転写したときに、残存する PMMA 厚 (転写されたパターンの高さ) と、露光量の関係を表わしている。また、それぞれの転写条件に対して、X線のフレネル回折の大きさを特徴づける無次元パラメータ $u = w / (g\lambda/2)^{1/2}$ の値も示してある。但し、 w はパターン幅、 λ は波長である。この図で、 $u \geq 1.5$ ($0.4 \mu\text{m}$ 周期で $g = 45 \mu\text{m}$ 、及び $0.48 \mu\text{m}$ 周期で $g = 75 \mu\text{m}$) では露光のコントラストが大面積の場合とほぼ同じである。これに対し、 u が 1.2 になると ($0.4 \mu\text{m}$ 周期で $g = 75 \mu\text{m}$) 大きく劣化することが分かる；この時のマスクコントラストは、図に示したように実効的には ~ 3 程度まで下がっている。言い替えれば、露光波長が 0.8 nm の時、 $0.2 \mu\text{m}$ パターンの転写には g を $\sim 40 \sim 50 \mu\text{m}$ 以下に保つことが必要である。この結論は、同じ蓄積リングからのシンクロトロン放射 X線を用いて定めた阿刀田ら¹²⁰⁾の基準 $u \geq 3$ とかなり異なっている。この相違は、阿刀田ら

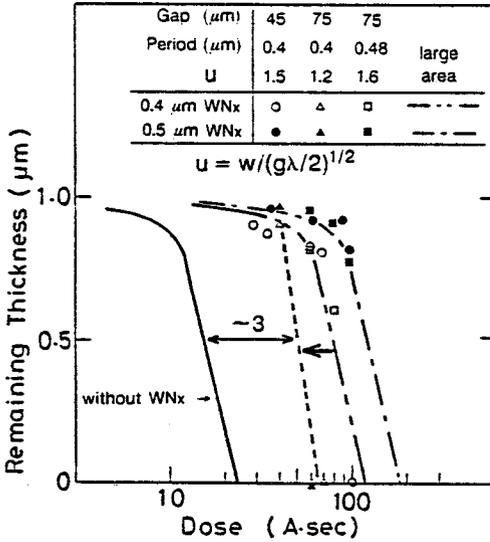


図 3.32 図中に示した条件で、1 μm 厚の PMMA にパターン転写したときに、残存する PMMA 厚(転写されたパターンの高さ)を、露光量に対してプロットした図。それぞれの転写条件に対して、X線のフレネル回折の大きさを特徴づける無次元パラメータ $u = w / (g\lambda/2)^{1/2}$ の値も示してある。

の実験では、露光が 600 MeV の電子エネルギーで Be 隔壁を用いずに真空中で行われたために、露光に用いた X 線が長波長成分を多く含む広い分布を持つためと考えている。

次に、転写したパターンの線幅の変化を議論する。このために測長用の SEM(日本電子製, JEPAS-1200 F)を用いて、パターン寸法を評価した。この測定は、2 次電子信号のノイズをいかに処理してパターンエッジをどの様に判定するかの影響を受け易く、残存膜厚の測定より大きな誤差を含んでいる。

図 3.33 は適正露光量の時の、マスク-ウェーハ間隔 g とパターン幅の関係を表わす。図のように、露光量が適切なきには、残存膜厚が変わらなか

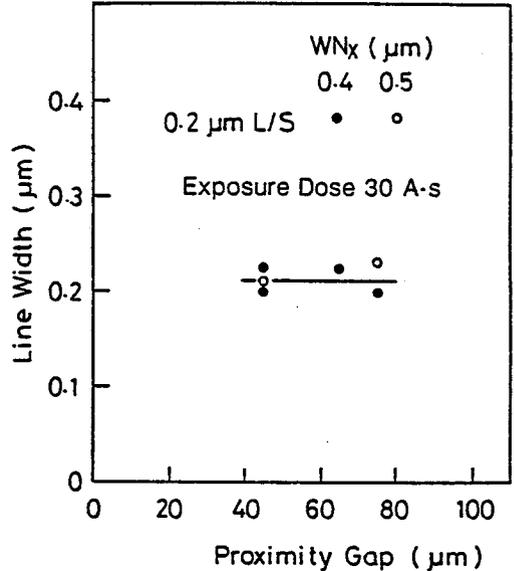


図 3.33 PMMA に転写されたパターンの線幅とマスク-ウェーハ間隔の関係。露光量は 30 As である。

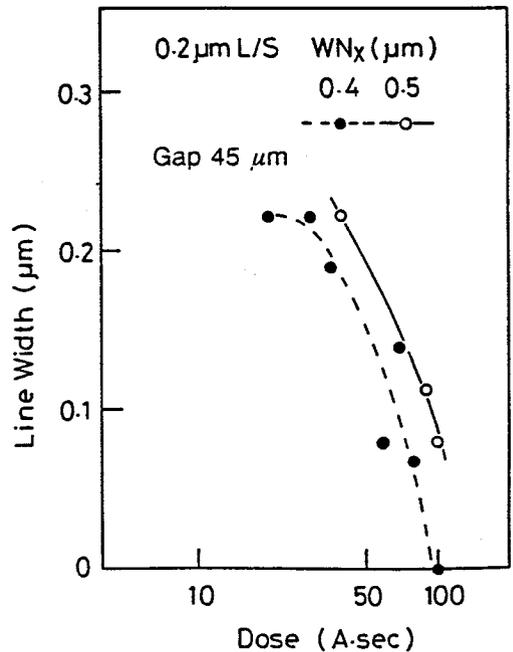


図 3.34 PMMA に転写されたパターンの線幅と露光量の関係。マスク-ウェーハ間隔は 45 μm である。WN_x 吸収体の厚さは 0.4 μm と 0.5 μm とを比較している。

ったと同様に、パターン幅も変化していない。図 3.34 は、図 3.30 に対応する、露光量を変化させた結果である。露光量を増すと残存膜厚が減少すると同時に、パターン幅もやせ細る。もし、レジスト面上の X 線強度がマスク透過後と同じ分布を保っていれば、過剰露光してもパターン幅は減少しないはずである。従ってこの結果は、パターンの高さの評価では目立たなかった回折効果が、過剰な露光量ではパターン幅に現われることを示している。この意味でも、忠実な転写を行うには露光量を適正な値に維持することが重要である。

3.3.4 計算機シミュレーションによる検討

次に、以上の結論の妥当性を計算機シミュレーションによって検討してみる。

ここでは、伊藤らの開発したレジスト形状のシミュレーションプログラム¹²⁵⁾を用いた。このプログラムは次のような機能を持つ。電子蓄積リングのパラメータとビームラインの構造およびマスクの構成材料を与えると、このプログラムはマスクを透過した X 線のスペクトルを計算する。図 3.25 はこの出力結果である。次に、マスクのパターンによる X 線の回折を計算し、スペクトルの各波長についてレジスト面上の X 線強度分布を求める。この計算には、Huygens の原理に基づいて球面波の重ね合わせを行う。この時、マスク面をメッシュに切り分け、それぞれの部分ではいわゆるフレネル近似を用いてレジスト面上の X 線の振幅を求め、最後に各部分からの寄与を加えあわせる方法をとっている。フレネル近似とは、マスク面の各点からの球面波をレジスト面で重ね合わせるときに、マスク-レジスト間の距離 g に比べてマスク面上の距離 ξ が小さいとして、球面波の位相計算で ξ の 3 乗以上を無視する計算法である。この強度分布に、レジストの吸収スペクトルを掛け合わせて積分し、レジストの吸収エネルギー分布を算出する。

最後に、レジストが吸収したエネルギーから現像特性を考慮してパターン形状を計算する。この時にこのプログラムでは、吸収エネルギー ΔE のべき乗 ΔE^a に比例してレジストの膜厚が減少するという近似を用いている^{125,126)}。ここでは、図 3.26 の特性を再現するように、PMMA が単位体積当り ΔE (J/cm³) のエネルギーを吸収した時に、 $D = 1.93 \times 10^{-5} \Delta E^{1.5}$ (μm) だけ厚さが減少するとした。実際には、現像で除去される膜厚はパターンの形状にも依存する。例えば孤立したパターンの現像は、レジスト表面からだけでなく、パターンの側面からも進行する。このように、このシミュレーションプログラムはレジスト形状の詳細を描き出すことを意図したものではない。そのため、ここではパターン幅の比較は行わず、膜厚の比較に留める。

図 3.35 と図 3.36 は、図 3.30 と図 3.31 の状況を計算機シミュレーションした結果である。これらの図を比べると、残存膜厚がわずかに変わったものを除けば、ほぼ実験結果を再現している。膜厚が小さくなったところで、食い違いが大きくなる理由は、先に述べたように、実際にはこのようなパターンは周りから現像されて消失してしまうことである。

図 3.37 は、 $0.2 \mu\text{m}$ パターン ($0.2 \mu\text{m}$ ライン-アンド-スペース) について残存膜厚と露光量の関係をシミュレートした結果である。この図の曲線も、ほぼ図 3.32 の実験結果を再現している。この

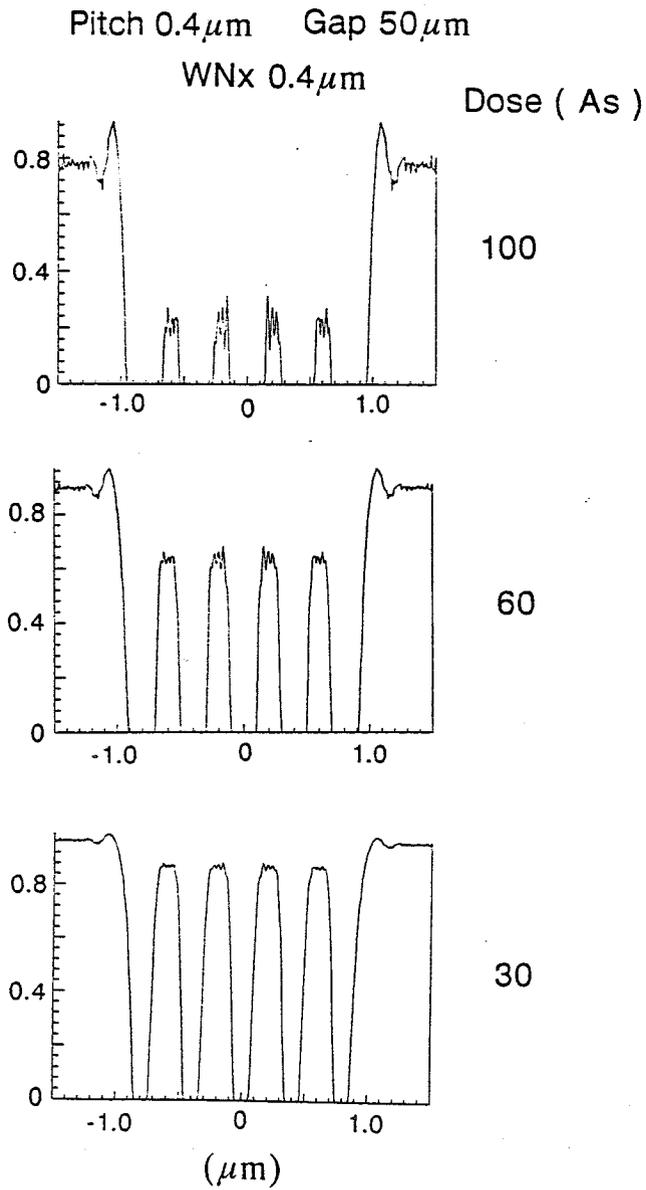


図 3.35 計算機シミュレーションにより図 3.30 の左列を再現した結果；WN、膜厚 $=0.4\mu\text{m}$ 、 $g=50\mu\text{m}$ 。露光量を 30~100 As で変えて $1\mu\text{m}$ 厚の PMMA に露光した結果を表わす。

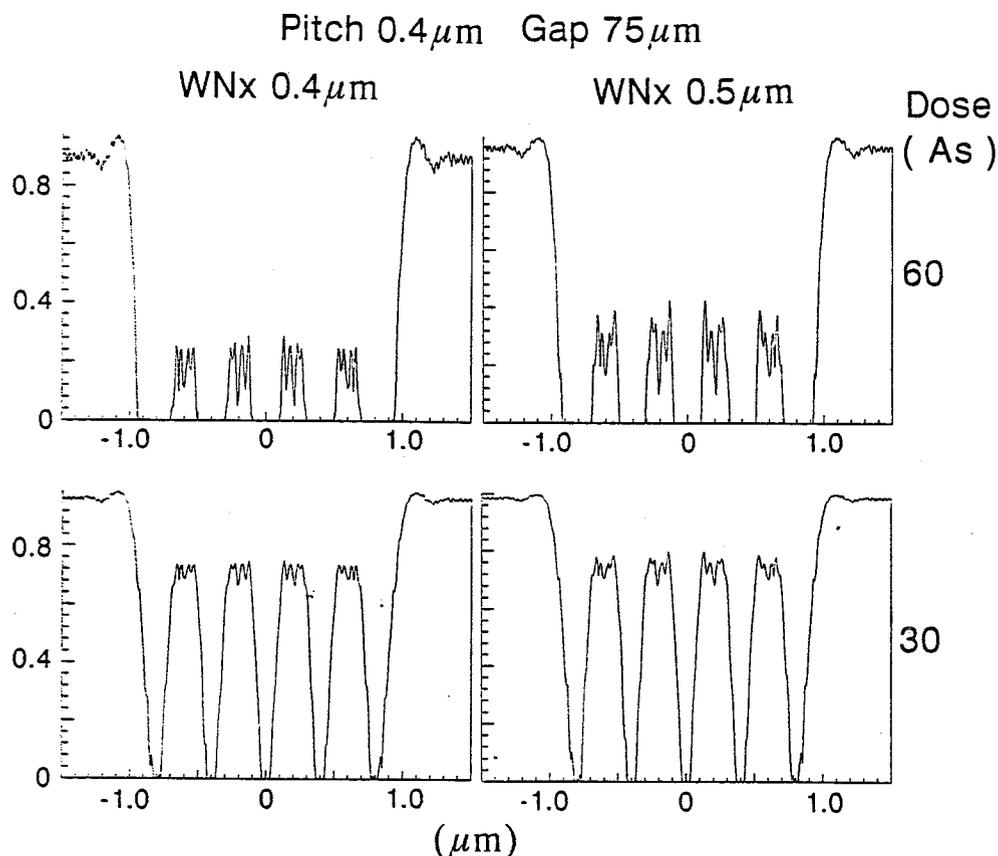


図 3.36 計算機シミュレーションにより図 3.31 を再現した結果。マスクウェーハ間隔 g は $75\mu\text{m}$ で、 $0.4\mu\text{m}$ と $0.5\mu\text{m}$ の WN_x 吸収体厚と 30As と 60As の露光量を比較している。

図の結果によれば、 $g = 50\mu\text{m}$ では吸収体の WN_x 膜厚を 0.4 から $0.5\mu\text{m}$ に増してマスクコントラストを上げるのが有効である。しかし、この膜厚を $1.2\mu\text{m}$ にしてもあまり効果はない。これは、 $g = 50\mu\text{m}$ でもやはり回折効果が効いているため、吸収体を厚くしても実効的なコントラストは回折で決まる値以上には上昇しないことに起因する。この効果が際だって現われているのが $g = 75\mu\text{m}$ の場合である。この場合には、 WN_x の膜厚を $1.2\mu\text{m}$ にしても結果は $0.4\mu\text{m}$ 膜厚の時とほとんど変わらない。つまりこの場合には、この $0.2\mu\text{m}$ パターンでの実効的なコントラストは、回折の影響が大きいため吸収体の厚さに関わりなく相当に低下してしまっているのである。

この節の露光実験は全て、 714MeV の蓄積電子エネルギーを用いている。このエネルギーは、「TERAS」リングの定常運転の最高エネルギーであり、これ以上のエネルギーでの実験は今のところ行うことはできない。そこで、計算機シミュレーションで蓄積電子のエネルギーを変えたときの残存膜厚と露光量の関係を予測してみた。結果を図 3.38 に示す。このように、電子エネルギーを変えても露光特性はあまり変化しない。この原因は、電子エネルギーを変えてもレジストに吸収される X 線のス

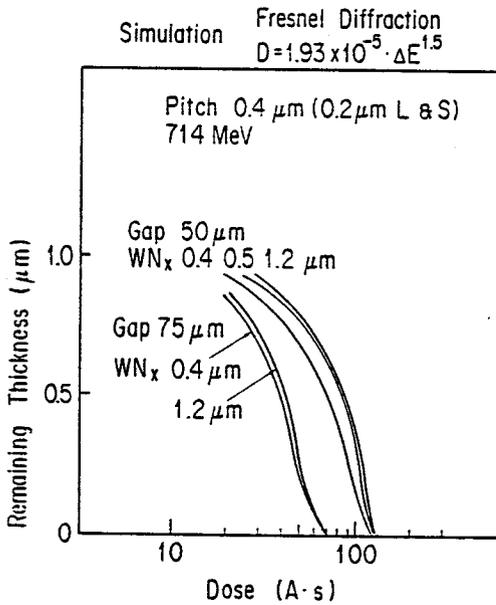


図 3.37 計算機シミュレーションによる残存膜厚 (パターンの高さ) と露光量の関係。マスクウェーハ間隔 g は $50 \mu\text{m}$ と $75 \mu\text{m}$ で、 WN_x 吸収体厚を変えた結果を比較している。

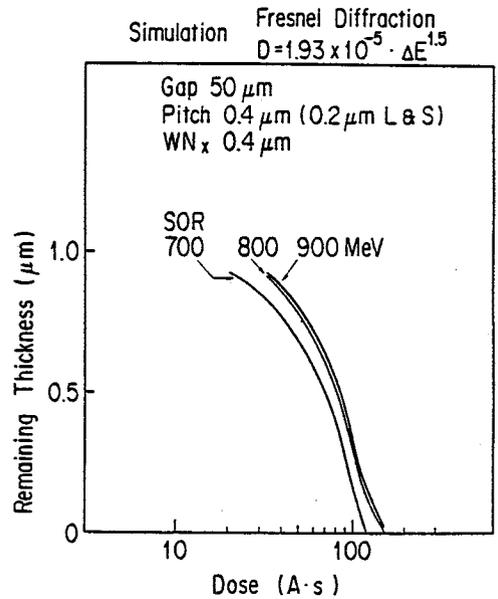


図 3.38 計算機シミュレーションで予測した残存膜厚と露光量の関係。パラメータは蓄積電子のエネルギーである。電子エネルギーを変えても結果はあまり変化しない。

ベクトルがそれほど変化しないことである。エネルギーを上げると、光源のスペクトルは短波長側に伸びる。しかし、短波長成分は、レジストの吸収能が小さいために、露光特性への寄与は小さい。特に、マスク支持膜の成分の Si が 0.67 nm に K 吸収端を持つため、それ以下の波長はマスク支持膜で吸収され寄与が小さくなる。

3.3.5 結 論

シンクロトロン放射 X 線によるパターン転写特性を把握すめために、マスクコントラスト、マスクウェーハ間隔、露光量などを系統的に変化させて、転写パターンの評価を行った。ここで特に検討したのは、X 線の回折効果とマスクコントラストの関係である。孤立したパターンは回折効果により転写パターンが変形する。しかし、ここで検討したような繰り返しパターンでは、回折効果は主として実効的なコントラストを低下させることを示した。この効果により、露光量を増大させたときにパターンの高さや幅が急速に減るようになり、適正なパターン転写のための露光量の余裕度が狭くなる。

X 線の回折効果を抑えるには、無次元パラメータ $u = w / (g\lambda / 2)^{1/2}$ の値を $u \geq 1.5$ にすればよい。言い替えれば、露光波長が 0.8 nm の時、 $0.2 \mu\text{m}$ パターンの転写には g を $\sim 40 \sim 50 \mu\text{m}$ 以下に保つことが必要である。また、マスク吸収体 WN_x の厚さは $0.5 \mu\text{m}$ (コントラスト = 8) で十分である。

これ以上厚くしても、回折効果による実効的なコントラストの低下のために、特性は改善されない。

ここでの結論は、蓄積電子のエネルギーつまりX線の波長や、マスクの構成材料とレジストの吸収スペクトル、レジストの特性などによって変わり得る要素を含んでいる。しかし、以上に示したように、ここで用いた構成により、十分な余裕度を以て $0.2\ \mu\text{m}$ パターンを再現性よく転写することができる。この意味で、ここで検討した値はほぼ最適値に近い。現在、筆者らは、シンクロトロン放射X線を用いた位置合わせ露光システムの開発を進めている⁵⁰⁻⁵⁴⁾。上記の検討やこれまでに述べたX線マスクの作製技術を、このシステム開発に活用しているところである。

第4章 イオン照射誘起原子混合を用いた構造形成

イオンビーム照射が固体内に誘起する様々な効果の中で、異種の物質の界面を貫通して照射したときに生じる混合現象は、低温で多量の物質を輸送することができ、種々の目的に利用できる可能性が高い。ここでは、Mo と Nb のシリサイド形成反応の照射条件依存性を詳細に調べた結果を基に、この現象の機構を議論する。また、この現象がイオン照射部位で局所的に進行する、制御性の高い現象であり、構造形成プロセスとして有用であることを示す。さらに、Al/Au 系と Al/W 系の原子混合により、Au と W を加工し、パターン寸法 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の X 線マスクを作製した結果を述べ、この加工プロセスの特性を議論する。

4.1 はじめに

この章で扱うのは、図 4.1 に示す現象に基づくプロセスである。このプロセスは、固体状態での

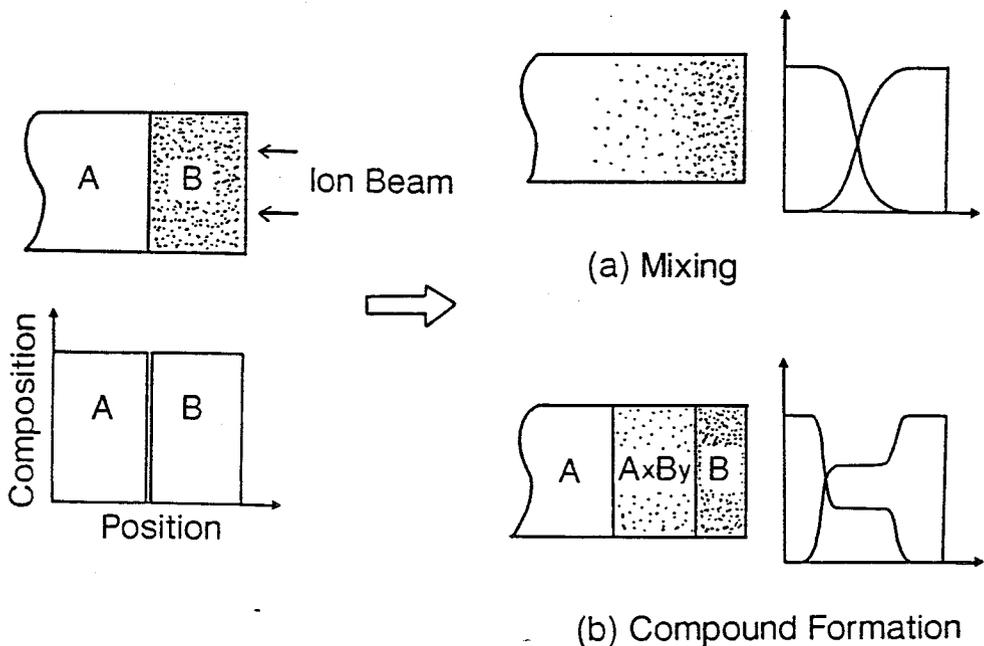


図 4.1 積層構造にイオンビームを照射したときに生じる組成分布の変化。物質 A と B から成る積層構造にイオン照射することにより、緩やかに組成が変化している混合層(a)や組成の定まった化合物層(b)を形成できる。(a)と(b)のどちらが出現するかは、物質の組み合わせと照射温度による。

原子の混合（あるいは、ミキシングと呼ばれる）をイオン照射によって生じさせることを意図している。異種の材料が積層されている構造に、界面を貫通できるエネルギーのイオンを照射すると、この図のように組成分布を変化させることができる。このような混合現象が、材料の改質プロセスとして利用できることは、既に1973年にLeeら¹²⁷⁾が指摘していた。ほぼ同時期に、van der Wegら¹²⁸⁾がSi基板上にPdを堆積した構造にイオン照射することによりPdのシリサイドが形成できることを示した。しかし、これらの報告はあまり注目を引かず、現象の記述以上にプロセス技術として突っ込んだ検討はなされなかった。その後、カリフォルニア工科大学のグループ¹²⁹⁻¹³¹⁾と筆者ら¹³²⁻¹³⁷⁾がこの混合現象を用いたシリサイド形成のプロセス技術としての可能性に注目して以来、イオン照射によるシリサイド形成は活発な研究の対象になっている¹³⁸⁻¹⁵²⁾。また、金属とSi以外の組み合わせについても、多くの研究が行われている¹⁵²⁻¹⁶⁷⁾。

この混合現象の機構についてはこれまでに様々な提案が成されているが、一致した結論は得られていない。固体に入射したイオンは、固体内の原子と散乱を繰り返し、衝突カスケードを引き起こす。この散乱の過程で原子の移動が起き、混合がもたらされる。この衝突カスケードに基づく原子混合は、イオン照射を受けた固体の中では必ず起きているはずである。しかし、このような素朴な考え方だけでは、この現象は説明できない。その理由として、1) ミキシングの効率が構成物質により大きく異なること、2) ミキシングの量が理論的な予測¹⁵³⁾よりもはるかに多いこと、さらに、3) 一般的なミキシングではなく、図4.1(b)のように定組成の化合物層が形成されることが多いこと、が挙げられる。

このように、イオン照射による混合現象は、低温で積層構造の組成を変化させ得るプロセス技術として魅力秘めているが、未成熟な点も多い。これを十分に使いこなすためには、その機構を明らかにし、特性を正確に把握することが必要である。この章の前半では、この目的のためにMoとNbのシリサイド形成反応の進行過程を議論する。また後半では、AuとWにパターン形成してX線マスクを作製した結果を基に、イオンビームの効果が照射位置から10 nm オーダの範囲しか及ばず、この現象が集束イオンビームに適合した分解能を持つことを示す。

4.2 イオン照射誘起固相反応による金属シリサイドの形成

4.2.1 はじめに

Si基板とその上に堆積させた金属膜の間の固相反応をイオン照射により誘起し、金属シリサイドを形成することができる。この現象はシリコンプロセスで電極形成に利用可能であるとの期待が高く、それ故に混合現象の中では最もよく調べられるに至っている。この現象の機構を考察する上で重要な手がかりは、室温以上の照射温度ではほぼ定組成のシリサイドが形成されることである。これは、衝突カスケードによるランダムな混合の後に原子の再配列が生じており、シリサイド形成にはこの再配列の過程がむしろ重要な役割を果たしていることを示している。従って、イオン照射に

よるシリサイド形成の機構を明らかにするためには、この現象の詳細に立ち入った検討が不可欠である。

この目的のために、筆者らは Nb と Mo のシリサイドがイオン照射で形成される過程の比較検討を行った。この2つの金属を選んだのは次の理由により、比較に適しているからである；1)高融点金属のシリサイドを低温で作製する技術は、実用上の重要性が高い、2)これらの金属は熱処理によるシリサイド形成で、似かよった振舞いを示す¹⁶⁸⁻¹⁷⁰⁾、3)周期律表で隣合っており原子質量がほぼ等しい、そのため、入射イオンが作る衝突カスケードはこの2つの系でほぼ同じである。その結果、これらの系では、共通した振舞いも見られるものの、シリサイド形成のカイネティクスが異なることを見出した。Mo/Si系では、シリサイド層厚が照射量の平方根に比例するのに対し、Nb/Si系ではシリサイド/Si界面で入射イオンが核衝突で放出するエネルギーに比例する。また、Nb/Si系ではSi基板の非晶質化でシリサイドの形成効率が増すのに対し、Mo/Si系はSi基板の非晶質化の影響を受けないのである。以下では、この結果を基に、シリサイドの形成機構の議論を行う。

4.2.2 実験方法

試料は、(111)Si ウェーハ上に Nb または Mo 膜を 4×10^{-5} Pa より良い真空中で電子ビーム蒸着したものを用いた。膜厚は 35~87 nm である。この試料に、 N^+ 、 N_2^+ 、 Ne^+ 、 Ar^+ のイオンを 200~400°C の温度で照射した。照射中には、イオンビームによる試料の加熱を防ぐために、試料を液体 Ga を介して銅製のホルダに圧着した。照射エネルギーは 30~400 keV、照射量は $5 \times 10^{15} \sim 6 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ である。イオンビームの入射方向は試料表面に垂直方向から 7° 傾けた。また、上記のような昇温照射の前に、予め室温で Ar イオンを照射し、Si 基板の表面を非晶質化することの効果も調べた。

試料表面から深さ方向の原子組成分布を、 $^4\text{He}^+$ の後方散乱法(ビームエネルギー 1.5 MeV または 400 keV、散乱角 160°)により解析した。深さ方向の分解能を高めるため、 He^+ ビームの入射角を試料表面に垂直方向から 50° に取った場合の測定も併せて行った。さらに、Cu-K α -X 線の回折パターンを測定して、形成したシリサイド層の同定を行った。

4.2.3 シリサイドの形成過程

(1) Nb/Si 系

図 4.2 は、Si ウェーハ上に 76 nm の Nb を堆積した試料(以下、76 nm Nb/Si と略記)に種々の温度で 200 keV の Ar イオンを照射したときの後方散乱スペクトルである。この図の後方散乱スペクトルでは Ar イオンの照射により、Nb と Si の界面に相当する部分にステップが生じ、両者の間の組成分布が変化して混じりあった層が形成されているのが見られる。このステップの出現が示すように、イオン照射により Nb と Si の一様な相互拡散が生じるのではなく、ほぼ一定の組成を持つ層が形成される。ステップの高さから見積った組成は、ほぼ Nb : Si = 1 : 2 であり、Nb のダイシリサイド NbSi_2 ができていることを意味している。これは、Nb/Si の熱処理でできる相と同じである¹⁷⁰⁾。

図から分かるように、形成されたシリサイド層とSi基板との界面は明瞭である。これに対し、Nbとの界面はあまり明瞭ではなく、組成が緩やかに変化している。

シリサイド層は同図(b)のように室温の照射でも形成されるが、(c)、(d)のように照射温度を上昇させるほどその厚さが増大する。この図で(b)から(d)へと照射量が減るにも関わらず、照射温度の上昇にともなってシリサイド層の厚さが増加しているのに注目されたい。これに対し、イオン照射とは別に熱処理を行っても、図4.3のように大した効果はみられない。同図(a)のように、500°Cで1時間の熱処理を行っても、後方散乱スペクトルに変化は起きない。さらに、同図(c)の後方散乱スペクトルは(b)と全く同じであり、イオン照射後に300°Cの熱処理を行っても効果はないことが分かる。同図(d)で初めてわずかにシリサイド層が形成され、イオン照射が熱処理によるシリサイド形成を助長しているのが認められる。このように、イオン照射中に加熱を併用することが本質的に重要である。

次に、どのような相のシリサイドが形成されているかを検討してみよう。図4.4は76 nm Nb/Siに300°CでArイオンを照射したときのX線回折パターンの変化を示している。照射前に見られるピーク(a)は、ほぼNb(110)に一致する。このピーク位置が、格子定数の値にして1%程ずれているのは、膜の応力によるものと推定している。イオン照射を受けた試料の回折パターンは、この図の(b)と(c)のように、 $2\theta=36.5^\circ$ のピークを除いて、NbSi₂からのものに一致し、組成比からの予想通りダイシリサイドが形成されていることが分かる。

この余分なピークは、次の理由により歪んだNb(110)であると考えている。それは、後方散乱スペクトルはシリサイド化していない未反応のNb層が残存していることを示しており、後方散乱スペクトルから見積った未反応層の厚さが回折ピークの強度と一致すること、及び、ピーク位置が照射量と共に変化していることである。ピーク位置から見積った格子定数の膨張は同図(c)で5%、(b)で6%である。このように大きな膨張は膜の内部応力によるものとは考えられない。現に、このNb膜と接し、ほぼ同じ大きさの応力を受けているはずのNbSi₂膜にはこのように大きな変化はみられない。また、Nb膜に室温でArイオンを照射してもこのような変化は現われない。従って、単なる照

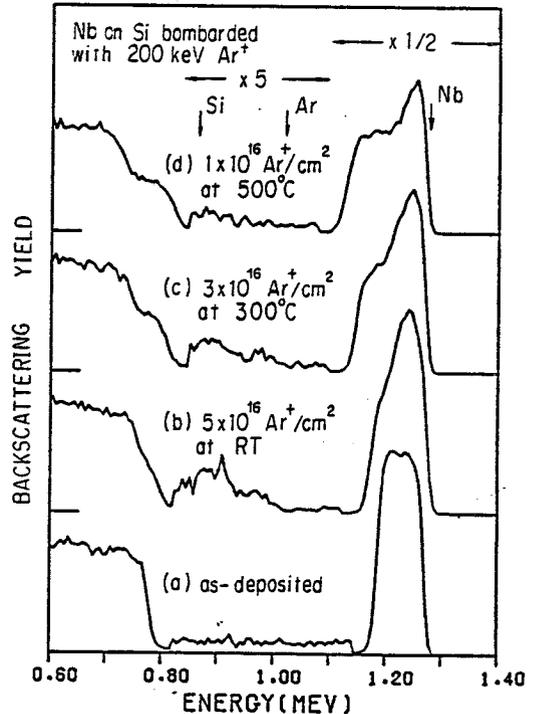


図4.2 Si ウェーハ上に76 nmのNbを堆積した試料の後方散乱スペクトル。測定イオンは、1.5 MeVのHe⁺イオンである。200 keVのArイオンの照射により、NbとSiの間にシリサイドが形成されているのがみられる。

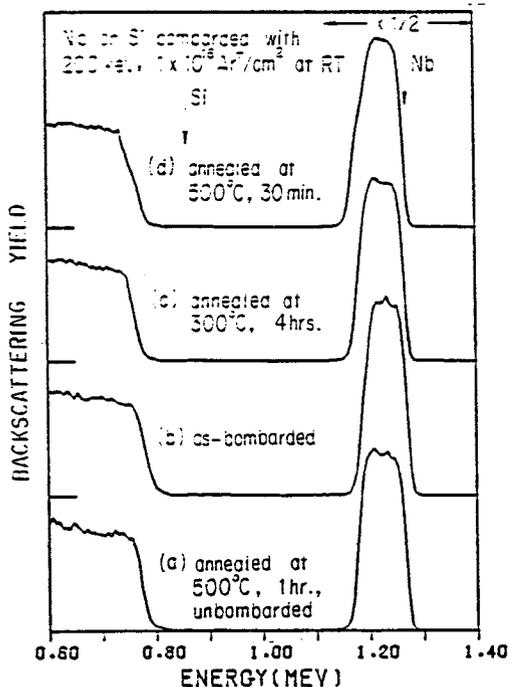


図 4.3 Si ウェーハ上に 76 nm の Nb を堆積した試料の後方散乱スペクトル。(a)イオン照射せずに 500°C で 1 時間の熱処理を行った試料；(b)室温で 200 keV の Ar イオンを $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 照射；(c)(d) Ar イオン照射後に図中に示す条件で熱処理した試料。図 4.2 と比較すると、熱処理をイオン照射とは別に行っても、シリサイド形成はほとんど進行しないことが分かる。

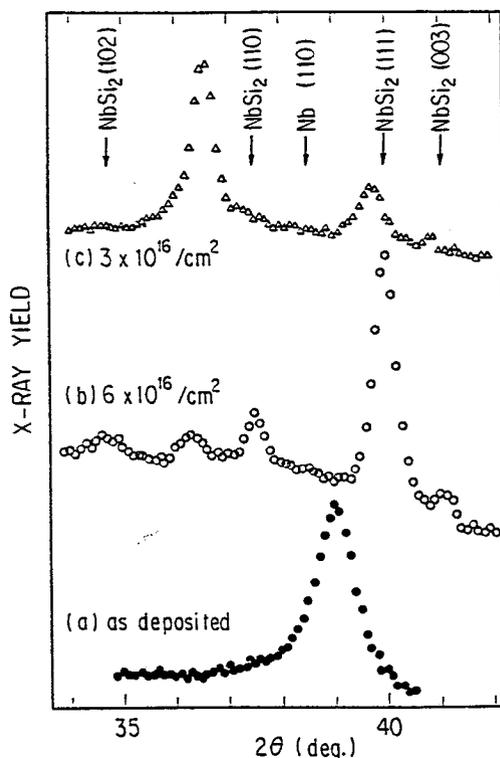


図 4.4 76 nm Nb/Si の Cu-K α X 線の回折の測定結果。図中の矢印は、Nb と NbSi₂ の回折ピーク位置を示す。

射損傷に依るものでもない。以上の結果より、この膨張の原因は、Nb 膜への Si 原子の混入であると考えている。先に指摘したように、Nb 層とシリサイド層の界面が不鮮明であり、組成が緩やかに遷移していることも、この推定を裏付けている。ところで、このように大きな格子膨張は、ふつう大きな応力を発生させる。ここで応力の発生がみられないのは、第 2 章で述べたイオン照射による応力緩和機構が働いている可能性が大きい。

(2) Mo/Si 系

Mo/Si 系でも Nb/Si 系と同様にイオン照射によりシリサイド層を形成することができる。図 4.5 は、400°C で Ar イオンを照射した 72 nm Mo/Si の後方散乱スペクトルである。このようにイオン照射により 1 : 2 の組成のシリサイド層が形成され、その厚さは照射量と共に増大する。この図を Nb/Si 系の結果 (図 4.2) と比較すると、Mo/Si 系の方が形成されたシリサイド層の組成が一定で、シリサイドと Mo の界面も明瞭であることが分かる。

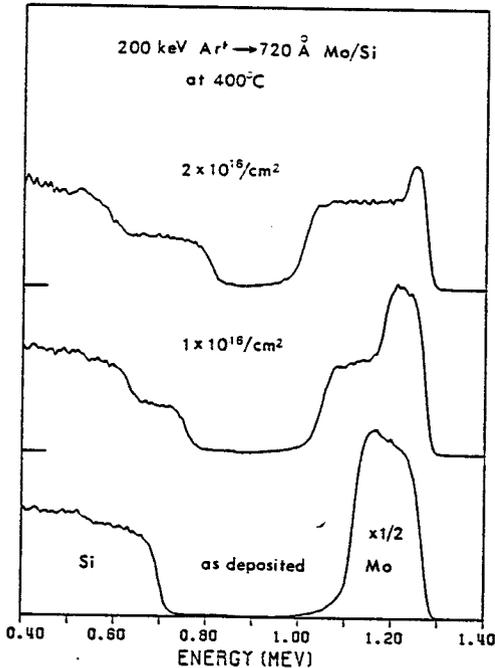


図 4.5 400°Cで200 keVのArイオンを照射した72 nm Mo/Siの後方散乱スペクトル。膜厚方向に亘って組成の一定なMoSi₂が形成されている。

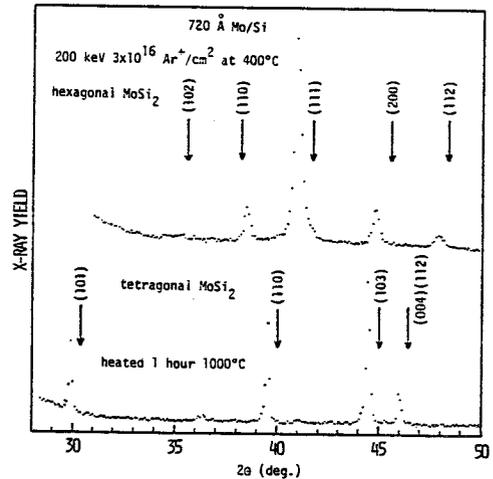


図 4.6 72 nm Mo/Siに400°Cで200 keV Arイオンを $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 照射した試料(上)と、1000°Cで1時間熱処理した試料(下)のX線回折パターン。図中の矢印は、hexagonal構造のMoSi₂(上)とtetragonal構造のもの(下)の回折ピーク位置を表わす。

ここで形成されているのは、図 4.6 から分かるように、hexagonal 構造のダイシリサイド MoSi₂ である。この相は、同図にあるように、熱処理で形成される tetragonal 相と異なっている。hexagonal 相は低温相であり、800°C以上の温度で tetragonal に転移することが報告されている¹⁷¹⁾。

(3) シリサイド形成のカイネティクス

次にシリサイド層の形成が、どのような過程を経て進行するかを考察する。先に述べたように、Si 基板とシリサイド層は明瞭な界面で区切られているので、後方散乱スペクトルからシリサイド層に取り込まれた Si 原子の数 n_{Si} を算出することができる。ここでは、この n_{Si} の値を用いてシリサイドの形成量を表わし、その形成過程を議論する。

図 4.7 は 78 nm Nb/Si に対して、 n_{Si} の値を Ar イオンの照射量の関数としてプロットした図である。このように、 n_{Si} はそれぞれの照射温度で照射量に比例して増大する。この図には、Ar イオンのドーズレートを変えた場合の結果も併せて示してあるが、 n_{Si} はドーズレートには依存しない。この結果は、イオンビームによる加熱効果が無視できる程度に小さいことを示している。また、この結果により、照射イオン 1 個あたりにシリサイド層に取り込まれる Si 原子数 n_{Si}/ion を定義できる。後で、Nb/Si 系でシリサイド形成過程のイオン照射条件への依存性を議論するのに、この量を用い

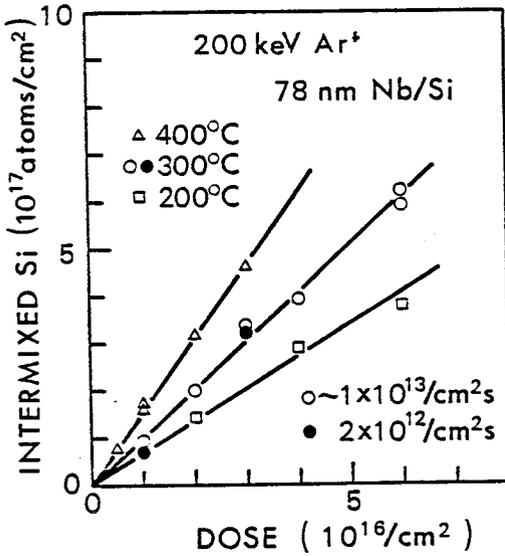


図 4.7 78 nm Nb/Si に図中に示した温度で 200 keV の Ar イオンを照射したときにシリサイド中に取り込まれる Si 原子数 n_{Si} をイオン照射量に対してプロットした図。異なるドーズレートによる結果も併せて示した。

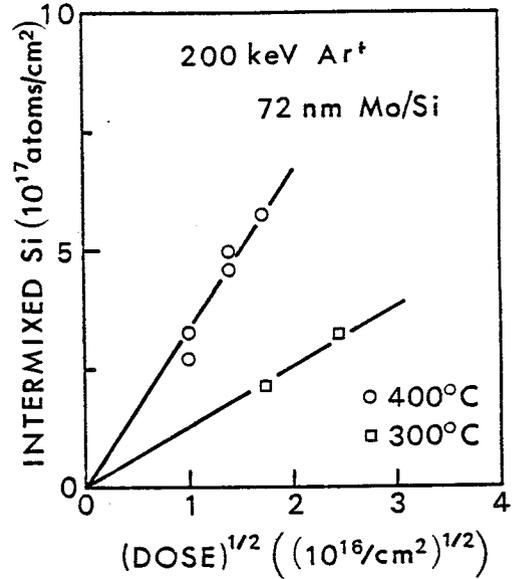


図 4.8 72 nm Mo/Si に図中に示した温度で 200 keV Ar イオンを照射したときにシリサイド中に取り込まれる Si 原子数 n_{Si} を照射量の平方根に対してプロットした図。

る。

ところが、Mo/Si 系では n_{Si} は照射量に比例せず、図 4.8 のように照射量の平方根に比例する。このように、2つの系で照射量に対する依存性が異なるのは、シリサイド層の形成量を規定している過程が異なっているからである；つまり、シリサイドの形成量を規定しているのは、Mo/Si 系ではシリサイド層内で原子が輸送される過程であり、Nb/Si 系ではシリサイド/Si 界面での界面反応である。

このことを図 4.9 に沿ってやや詳しく説明する。初めに界面反応、つまり界面での原子輸送が全体の反応量を規定している場合を考える。この時、 N 個のイオンが照射されたときに界面を越えて移動する Si 原子の数は、平均的にはイオン 1 個当りに移動する原子数の N 倍になる。従って、シリサイド層厚は照射量に比例することとなる。次に、シリサイド層内の原子輸送を考える。イオンが入射する度にシリサイド層内でランダムに原子の移動が引き起こされ、原子の輸送が生じる。この時、シリサイド層を通して運ばれる正味の Si 原子数は、シリサイド層内の濃度勾配に dc/dx 比例してイオン 1 個当り、

$$\text{原子輸送量} = K dc/dx = K \Delta C / X \quad (4.1)$$

となる。ここで、 K は拡散係数に似た比例定数で、1 個のイオンが平均的にもたらす原子移動を表

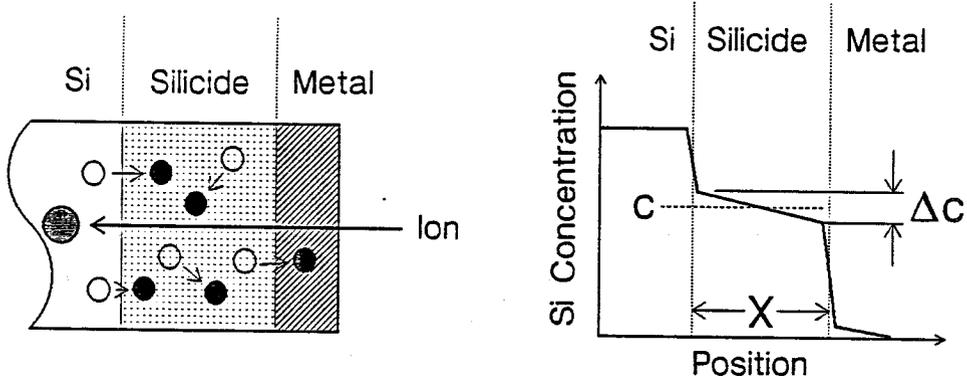


図 4.9 イオン照射に伴う原子輸送を模式的に表わす図(左)と試料内の Si 原子の濃度分布 (右)。

わす。また、 X はシリサイド層の厚さ、 ΔC はシリサイド層の表面側の界面と裏面側の界面での Si の濃度差である。さらにシリサイド層内で濃度勾配は一定であると仮定した。ところでシリサイド層内の Si 原子の平均濃度を C とすると、シリサイド層が dX の厚さだけ成長するために必要な Si 原子の数は、 CdX 個である。従って成長量がシリサイド層内の原子輸送で規定されている時、イオン 1 個当りの成長量 dX/dN は、

$$CdX/dN = K\Delta C/X \quad (4.2)$$

となる。この式からシリサイド層厚 X が照射量 N の平方根に比例することが導かれる。

以上の結論を確かめるために、シリサイドの成長量が Si 基板の状態に依存するかどうかの検討を行った。Nb/Si 系のようにシリサイドの形成量がシリサイド/Si 界面の反応で規定されている時には、形成されるシリサイド層厚が Si 基板の状態に大きく依存するはずである。一方、Mo/Si 系のようにシリサイド層中の原子輸送が成長量を規定するときには、基板状態の影響をほとんど受けないと予想される。次に述べる結果はまさにこの予想通りになっている。

図 4.10 は Nb/Si 系で、Si 基板の表面を室温での Ar イオン照射により予め非晶質化しておいたことの効果を調べた結果である。この図から明らかなように、非晶質化により 300°C の Ar イオン照射で形成されるシリサイド層厚は、単結晶基板のものに比べて約 1.5 倍に増える*。ところが、Mo/Si 系で同じ比較を行ってみても、図 4.11 のように基板の非晶質化による変化は全く認められない。これらの結果は、この 2 つの系でシリサイド層の形成量を規定する過程が異なることを裏付けている。

(脚注)

*300°Cでの Ar イオン照射は、Si を非晶質化しない。室温以上、特に 200°C以上の温度では、非晶質化に必要な照射量はきわめて大きくなることが報告されている¹⁷²⁾。また、第 6 章で詳しく議論するように、この温度でのイオン照射は非晶質化とは逆に、非晶質 Si の固相エピタキシャル成長を誘起する。

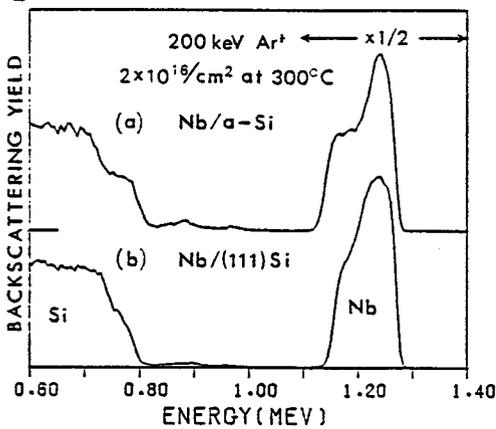


図 4.10 78 nm Nb/Si に 200 keV の Ar イオンを 300°C で $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 照射した試料の後方散乱スペクトル: (a) Si 基板を非晶質化した試料, (b) 単結晶の (111) Si 基板を持つ試料。(a) の Si 基板の非晶質化は, 300°C の照射に先立って, 室温で Nb 膜を通して 200 keV の Ar イオンを $2 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 照射して行った。基板を非晶質化した(a) では, (b) に比して厚いシリサイド層が形成されている。

この結論に照らして, 先に指摘した Nb/Si と Mo/Si の後方散乱スペクトルの差異を, 再び考察してみよう。図 4.2 と図 4.5 を比較した議論で, Mo/Si 系の方がシリサイドの組成が一定で, シリサイド層と未反応の Mo 層との界面も明瞭であることを述べた。この結果は, Nb/Si 系では Nb または NbSi_2 中で Si 原子の移動が起き易く組成が不定になるのに対し, Mo/Si 系では Si 原子が移動しにくいために定組成が保たれることを意味している。このことは, シリサイドの形成量を規定しているのが Nb/Si 系ではシリサイド/Si 界面での反応であり, Mo/Si 系では MoSi_2 中の原子輸送であることと整合する。即ち, イオン照射が誘起する原子移動が界面とシリサイド層内のどちらでより多く起こるかが, この 2 つの系での組成分布とカイネティクスの相違をもたらしているのである。

4.2.4 イオン照射条件への依存性

次に, シリサイド形成にイオン照射が果たしている役割を明確にし, シリサイドの形成機構を探るために, イオン照射条件への依存性を検討してみよう。前節の議論で, Mo/Si 系ではシリサイド層中の原子輸送が成長量を規定していることを結論した。この系で照射温度に対する依存性が存在

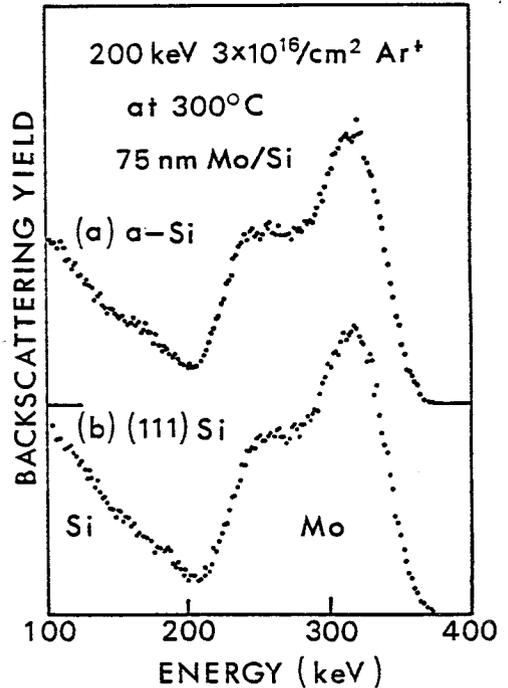


図 4.11 75 nm Mo/Si に 200 keV の Ar イオンを 300°C で $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 照射した試料の後方散乱スペクトル: (a) Si 基板を非晶質化した試料, (b) 単結晶の (111) Si 基板を持つ試料。測定イオンは 400 KeV の He^+ である。(a) の Si 基板の非晶質化は, 300°C の照射に先立って, 室温で Mo 膜を通して 200 keV の Ar イオンを $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 照射して行った。図 4.10 とは異なり, (a) と (b) のスペクトルに差は認められない。

することは、この原子輸送の原因がイオン照射で生み出された欠陥の熱的な運動であることを意味している。これは、照射増速拡散として一般に知られた現象である。そこで、以下の議論をシリサイド/Si 界面での反応が律速である Nb/Si 系に限ることにする。但し、Mo/Si 系ではシリサイド形成の温度依存性が何に起因するかの議論が残っている。これについては後で触れることにする。

先に述べたように、形成されるシリサイド層厚は、照射温度に依存する。これから一見、イオン照射の効果は、単なるビーム加熱のような熱的な現象であるように見える。しかし、その照射条件に対する依存性を詳しく調べてみると、照射温度に対して一定の活性化エネルギーを持ち、イオンが放出するエネルギーに比例して進行する現象であることが分かる。

図 4.12 は図 4.7 に示した温度依存性をアレニウスプロットの形に書き直したものであり、照射イオン 1 個当りにシリサイドに取り込まれる Si 原子数 n_{Si}/ion の対数を照射温度の逆数に対してプロットしてある。またこの図には、Ne イオン照射の結果も併せて示してある。この図から明らかなように、Nb/Si 系でのシリサイド形成プロセスは 0.12 eV の活性化エネルギーを持つ。この値は、単なる熱処理によるシリサイド形成の活性化エネルギーよりかなり小さい；高融点金属のシリサイド形成反応の活性化エネルギーは一般に 2~3 eV である¹⁷⁹⁾。

次に照射エネルギーに対する依存性を検討する。図 4.13 は 300°C で $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ の Ar イオンをエ

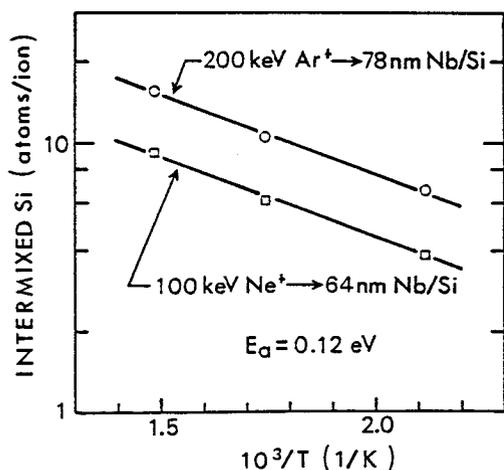


図 4.12 Nb/Si 試料に 200 keV の Ar イオンまたは 100 keV の Ne イオンを照射したときに、照射イオン 1 個当りにシリサイド中に取り込まれる Si 原子数 n_{Si}/ion のアレニウスプロット。図に見られる直線関係は、この現象が 0.12 eV の活性化エネルギーを持つことを示す。

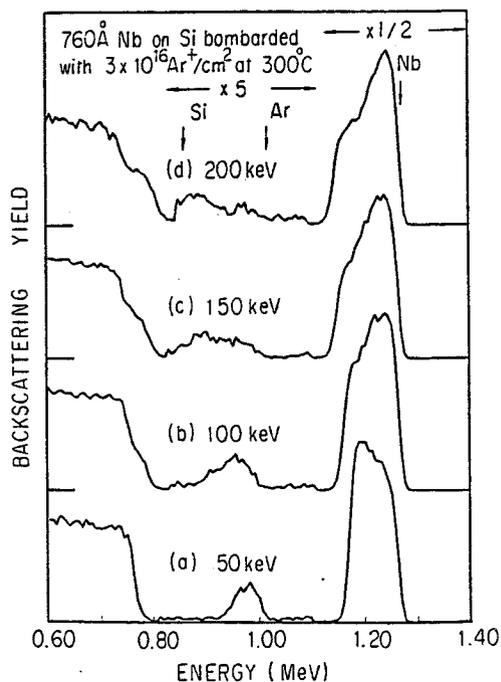


図 4.13 50~200 keV の異なるエネルギーの Ar⁺ イオンで照射した 76 nm Nb/Si 試料の後方散乱スペクトル。照射温度は 300°C である。

エネルギーを変えて照射した結果である。この図で、50 keV の照射(a)ではシリサイド形成は全く起こっていないのに対し、100 keV 以上ではエネルギーの増大につれてシリサイド層の厚さも増すのがみられる。この図で、0.9 MeV 付近のピークは、注入された Ar イオンの分布を表わしている。この分布は同図(a)では単純なピーク形状となっているが、100 keV (b)では肩が出現し、150 keV (c)や 200 keV (d)では双頭型になっている。このような 100 keV 以上での分布形状の変化は、注入された Ar イオンが Nb 膜を貫通して Si 基板にまで到達していることを示している。この変化が現われる理由は、Si の阻止能が Nb より小さいため、Nb 膜を貫通した Ar イオンが平均的にはより深くまで進入できるために、Si 表面付近の濃度が Nb 中よりも下がるためである。実際に、この分布に見られるくぼみの位置は同図(b)~(d)で同じで、Nb/Si 界面の位置に相当している。以上から、50 keV の Ar イオンはほとんど Nb 膜内に留まっているのに対し、100 keV 以上では相当量のイオンが Nb 膜を貫通して Si 基板に到達していることが分かる。言い替えれば、シリサイドの形成にはイオンが Si 基板に到達することが必要である。

シリサイドの形成量のエネルギー依存性をより詳しく調べてみると、形成量はエネルギーの増大とともに単純に増加するのではなく、Nb 膜の厚さに応じてシリサイド形成に最も効率的な照射エネルギーが存在することが分かる。図 4.14 は Ne イオンで照射した時の n_{Si} の照射エネルギー依存性を表わしている。このように、エネルギー依存性はピークを持ち、このピーク位置は膜厚に応じて変わる。また、このエネルギー依存性は照射温度に依らず、同じ形を保っている。図中の 2 本の曲線は、Ne イオンが Nb/Si 界面にある Nb 原子との核的衝突により単位深さ当りに放出するエネルギーの平均値を、35 nm と 64 nm の厚さの Nb 膜についてそれぞれ計算した結果である。図のように、エネルギー依存性の実験結果は、放出エネルギー密度の計算値³⁷⁾にほぼ従う。

この関係、イオン 1 個当りのシリサイドの形成効率 n_{Si}/ion とイオンの放出エネルギー密度の関係を、400°Cでの照射についてまとめた結果が図 4.15 と図 4.16 である。これは、様々な照射条件、即ち、Ar⁺、Ne⁺、N⁺、N₂⁺のイオンによる種々のエネルギー、照射量での様々な Nb 膜厚

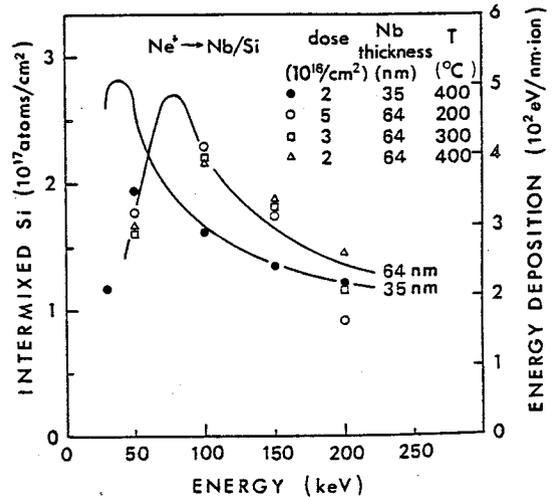


図 4.14 様々な条件下で、Nb/Si 試料に Ne イオンを照射したときに、シリサイド中に取り込まれる Si 原子数 n_{Si} の照射エネルギー依存性。図中の曲線は、Ne イオンが Nb/Si 界面にある Nb 原子の原子核と衝突して単位深さ当りに放出するエネルギーの計算値を表わす。曲線の横に示した数字は、計算に用いた Nb の膜厚である。また、異なる温度での照射量は、0.12 eV の活性化エネルギーを用いて同じ n_{Si} を与えるように変えてある。

の試料への照射の結果をプロットしたものであり、この2つの図で横軸が異なっている。図4.15では入射イオンがNb/Si界面にあるNb原子の原子核と衝突して放出するエネルギーの関数として n_{Si}/ion を表わし、図4.16ではSi原子核への放出エネルギー密度の関数として表わしている。放出エネルギー密度の計算方法は次の通りである³⁷⁾。まず入射イオンのNb/Si界面でのエネルギー分布を求め、次に標的原子の核阻止能をこのエネルギー分布に関して積分する。この時、図4.15の横軸 dE/dx_{Nb} の計算では標的原子はバルクのNbと同じ密度を持つNb原子であると仮定し、図4.16の横軸 dE/dx_{Si} の計算では単結晶Siと同じ密度を持つSi原子であると仮定している。このように2つの図にした理由は、シリサイド/Si界面での実際の放出エネルギー密度を正確に算出するのが困難であるからである。これを行うには、界面付近での原子組成分布と入射イオンによってはじき飛ばされた原子がエネルギーを運ぶ距離とを取り込んだ計算を行わねばならない。

この両方の図で、 n_{Si}/ion はイオンの放出エネルギー密度にほぼ比例しているのが分かる。入射イオンがNb/Si界面で核衝突により放出するエネルギーの期待値は、ここでの計算に用いている近似の範囲内ではこの2つの計算値 dE/dx_{Nb} と dE/dx_{Si} を界面付近での原子組成に従って加重平均した値となる。ここで考察しているシリサイド形成の場合には、シリサイド/Si界面の組成分布は反応の極

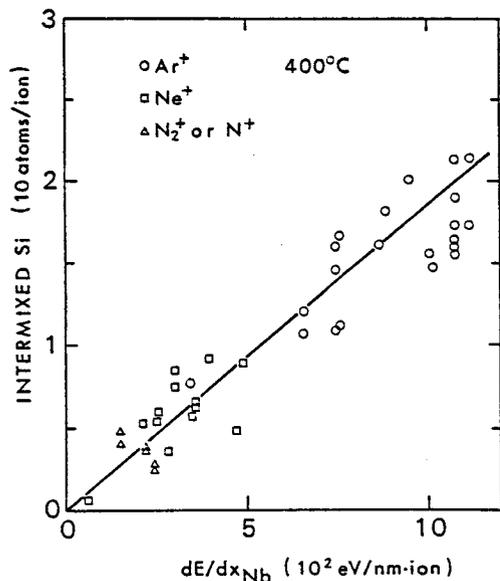


図4.15 400°Cでの種々のイオンによる照射で、イオン1個当りにシリサイド中に取り込まれるSi原子数 n_{Si}/ion を、イオンがNb/Si界面にあるNb原子と衝突して単位深さ当りに放出するエネルギーの計算値に対してプロットした図。

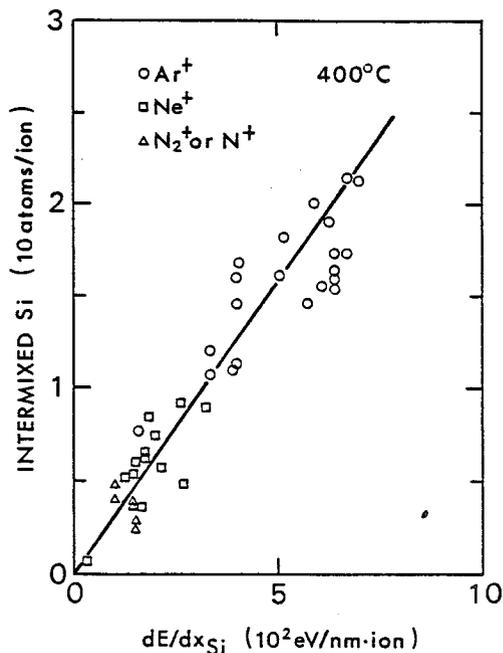


図4.16 400°Cでの種々のイオンによる照射で、イオン1個当りにシリサイド中に取り込まれるSi原子数 n_{Si}/ion を、イオンがNb/Si界面にあるSi原子と衝突して単位深さ当りに放出するエネルギーの計算値に対してプロットした図。

初期を除いてはあまり変化しない。なぜなら、一定の組成のシリサイド層が成長する形で反応が進行するからである。従って、両方の図で比例関係が成り立っていることは、 n_{Si}/ion が実際の放出エネルギー密度にもやはり比例していることを意味している。

入射イオンが作る1次欠陥の密度が入射イオンの放出エネルギー密度にほぼ比例することは、よく知られた事実である。従って、上記の結果は、シリサイド形成が入射イオンによって生成された欠陥の数に比例して進行する現象であることを意味している。このことと、この現象が0.12 eVの活性エネルギーで表わされる照射温度依存性を持つことから、シリサイド形成の原因は照射欠陥による界面反応の誘起であると結論する。

4.2.5 シリサイドの成長機構

次に、照射欠陥がどのような機構で界面反応を誘起し、活性化エネルギーが何に基づいているかを議論する。初めに、重イオン照射に伴う欠陥の振舞いについての一般論を考察しておこう。欠陥は、熱運動できる温度で形成されると、他の欠陥や表面、結晶粒界、転位などのシンクと出合って消滅または不動化するまで固体内を拡散し、この過程で増速拡散などの効果を引き起こす。ところで、重いイオンが固体に入射したときには、多数の原子が引き続いてはじき出され、入射イオンの軌跡に沿って高密度の照射欠陥を含む損傷領域が作り出される。その密度は多くの場合に $10^{21}/\text{cm}^3$ を越える¹⁷⁴⁾。このように高密度の欠陥が1度に形成されたときには、欠陥の消滅・不動化は1つの損傷領域内ではほぼ完結してしまう。そこから外部に洩れて、固体内を長距離に拡散する欠陥はわずかな数に限られる。その結果、欠陥の熱運動に基づく現象は、照射温度にもドーズレートにも依存しなくなる。温度が変わっても、1つの損傷領域内での欠陥反応の進行速度が変化するのみで、全体としての反応量や欠陥の拡散距離はあまり変わらない。温度依存性が現われるのは、反応速度の温度依存性が異なる反応が競合しているときに限られる。また、ドーズレートに対する依存性が現われるのは、欠陥反応の進行に要する時間が、異なるイオンが作る損傷領域が互いにオーバーラップし始めるのに要する照射時間と同程度になるときのみである。図4.7でドーズレート依存性が見られなかったのは、この理由による。

シリサイド/Si界面では、図4.17のような過程でシリサイド形成が進行し、温度依存性が現われると考えている。これは、界面の近くで作られた照射欠陥の状況を模式的に表わした図である。この図の横軸は、シリサイド形成反応の反応座標であり、図の中央に位置するシリサイド/Si界面の右方向がシリサイドの形成を表わし、左方向が分解を表わす。縦軸は欠陥が移動する際のエネルギー変化を示す。界面付近で作られた欠陥が熱的に動き回る過程で、シリサイド/Si界面を越えて移動すると、シリサイド形成を進行させることとなる。逆方向の分解反応は、逆方向の運動に対するエネルギー障壁が順方向の障壁よりも大きいので事実上、阻止される。このエネルギー障壁の差は、シリサイドの形成エネルギーに起因し、形成エネルギー程度の大きさである。ちなみに、 NbSi_2 の形成エネルギーは1.44 eV¹⁷⁵⁾、 MoSi_2 のそれは1.22 eV¹⁷⁶⁾である。また、界面自体がある種の欠陥に対

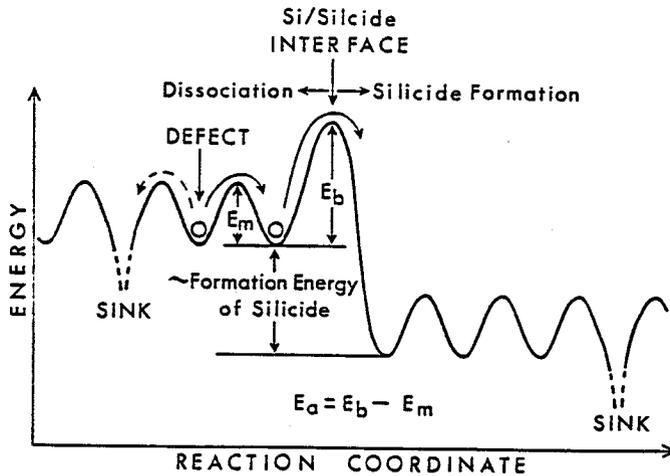


図 4.17 イオン照射中の Si/シリサイド界面付近の状況を模式的に表わす図。

してシンクとして働くことも可能である。

この図のモデルでは、移動エネルギー E_m と順方向のエネルギー障壁 E_b の 2 つのエネルギーが欠陥の運動を規定している。シリサイド形成は界面付近での欠陥濃度 C に比例して κC の速度で進行するとしよう。この時、 κ の温度依存性は、障壁の高さ E_b で定まり、

$$\kappa \propto \exp(-E_b/kT) \quad (4.3)$$

となる。一方、界面以外のところで、欠陥の運動速度を規定しているのは、 E_m である。このため、欠陥が消滅・不動化するまでの寿命 τ は

$$1/\tau \propto \exp(-E_m/kT) \quad (4.4)$$

の温度依存性を持つ。従って、イオンが濃度 C_0 の欠陥を作り出したときに、その中で消滅・不動化するまでに E_b の障壁を越えてシリサイド形成に寄与するものの個数は、ほぼ $\kappa\tau C_0$ である。これは上の 2 式より、

$$\kappa\tau C_0 \propto \exp\{-(E_b - E_m)/kT\} \quad (4.5)$$

の温度依存性を持つ。このように速度の温度依存性の異なる過程が競合しているときには、界面反応の進行に温度依存性が現われ、それは $E_b - E_m$ の活性化エネルギーを持つことになる。この $E_b - E_m$ の値が、Nb/Si 系の活性化エネルギーの値 0.12 eV を与えていると考えている。

以上の議論で界面付近での欠陥の振舞いが重要であることを強調した。しかしこのことは、Nb/Si 系でのイオン照射の役割が単に界面反応を誘起するのみであることを意味してはいない。図 4.18 は

Nb/Si系でも、シリサイド層中の原子輸送がイオン照射で誘起されていることを示す結果である。この図は、まずNb/Siに400°CでArイオンを照射してNb(未反応)/NbSi₂/Si構造を作り(同図(a)),これに200 keVのXeイオンを照射した試料の後方散乱スペクトル(同図(b))である。Xeイオンの照射エネルギーは、その投影飛程がほぼNb/NbSi₂界面の位置に一致するように選んであり、このエネルギーのXeイオンは、NbSi₂/Si界面までは到達できない。この図の(a)と(b)のスペクトルを比較してみると、Xe照射によりシリサイドの成長は全く起こっていないのに対し、Siの分布が表面近くまで広がっていることが分かる。この結果は、シリサイド/Si界面まで到達できないイオンも、その飛程内で原子の移動を誘起していることを意味する。従って、界面を貫通できるイオンは、界面反応とシリサイド層内の原子輸送の両者を誘起していると言える。

同様に、Mo/Si系でもシリサイド層内の原子輸送の他に、界面反応がイオン照射により誘起されて、シリサイド形成が進行していると考えている。この系の熱反応では、界面反応が律速過程であり^{173,177)}、400°C以下の温度はイオン照射の介在無しに界面反応を進行させるには低すぎるからである。ここで、Mo/Si系の温度依存性の起源を考察しておこう。先に述べたように、重イオン照射に引き続いて起こる、欠陥の熱運動に起因する効果は、必ずしも温度依存性を示さない。温度に依存するのは、速度の温度依存性が異なる過程が競合しているときのみである。Mo/Si系では、形成されるシリサイド層の構造が照射温度で変わるために、形成量の温度依存性が出現すると筆者は推定している。定組成のシリサイドが形成されるためには、イオン照射がもたらした構造的な乱れが速やかに回復して蓄積されないことが必要である。現に、低温での照射では組成が不定な非晶質の混合層が形成される。逆に高温であるほど、シリサイド層が含む構造的な欠陥は少ない。言い替えれば高温ほど、発生した照射欠陥が複合欠陥や転位などの形で残存する割合が減り、完全に消滅する率も高くなる。このことは、温度の上昇とともに欠陥の寿命や拡散距離が長くなり、原子輸送の効率も向上することを意味する。ここで、欠陥の拡散と競合してシリサイド形成の温度依存性を与えている現象は、欠陥を捕捉する複合欠陥などのシンクの成長と分解である。

以上をまとめると、シリサイドの形成機構として次のような描像を得る。シリサイドの成長は、界面反応の進行とシリサイド層中の原子輸送の2つの過程を経て起こるが、この両方がイオン照射

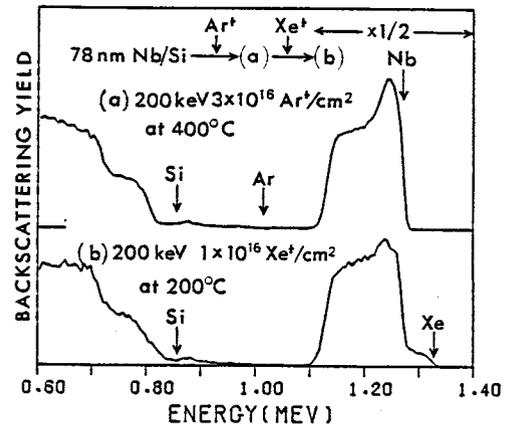


図 4.18 78 nm Nb/Si に Ar と Xe イオンを順次照射した試料の後方散乱スペクトル：(a) 200 keV の Ar イオンを 400°C で $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 照射；(b) 続いて、200 keV の Xe イオンを 200°C で $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 照射。シリサイド/Si 界面に到達できない Xe イオンは、シリサイド形成を進行させないものの、Si 原子の分布を表面付近にまで広らせているのが見られる。

で作られた欠陥の熱的な運動により誘起される。この機構は、実は熱処理によるシリサイド形成に類似していると言える。高温下でシリサイドが形成される際にも、この2つの過程が進行しなければならない。その時には必要な欠陥が熱的に作られることによって、これらの過程が維持されると推定する。もし高融点金属の熱シリサイド化がこの機構に基づいているのなら、その活性化エネルギーは界面反応の進行に必要な欠陥を(おそらく、シリサイド/Si界面で)生成するのに要するエネルギーで定まるはずである。Si中で空格子点と格子間原子の対を発生させるのに要するエネルギーが $2\sim 3\text{ eV}^{178-182)}$ と、高融点金属の熱シリサイド化の活性化エネルギーにほぼ等しいことは、この推定を裏付けている。イオン照射は欠陥を作り出すことにより、いわば高温の代役を果たしているのである。

4.2.6 結 論

Nb/Si系とMo/Si系にイオン照射を行ったときに、これらの金属のシリサイドが形成される過程を比較しながら議論してきた。これらの系では、共に組成の定まったダイシリサイドが形成され、その形成効率、つまり同じ照射条件で形成されるシリサイド層の厚さが照射温度と共に増加することが共通している。しかし、この2つの系でシリサイド形成のカイネティクスは異なる。Mo/Si系では、シリサイド層厚が照射量の平方根に比例するのに対し、Nb/Si系ではシリサイド/Si界面で入射イオンが核衝突で放出するエネルギーに比例する。また、Nb/Si系ではSi基板の非晶質化でシリサイドの形成効率が増すのに対し、Mo/Si系はSi基板の非晶質化の影響を受けない。

従って、シリサイドの形成効率を規定しているのは、Mo/Si系ではシリサイド中の原子輸送であり、Nb/Si系ではシリサイド/Si界面での界面反応である。この2つの過程は共に、イオン照射で作られた欠陥が熱的に移動することにより誘起されている。Nb/SiとMo/Siのいずれの系でも、この両方の過程が進行することによりシリサイドが成長する。

ここで以上の結果をプロセス技術としての視点から眺めてみよう。ここで取り上げたシリサイド形成のような、イオン照射で積層構造の組成分布を変化させるプロセスは、次のような特長を持つ。

(i)低温で大量の物質を輸送でき、シリサイドのような定比の化合物層を形成できる。上述のように、単なる熱処理では反応が起こらないような 400°C 以下の温度でも、1個のイオン当たり10個以上のSi原子をシリサイド化させられる。このように目的の元素を直接イオン注入するのに比べて、少ない照射量で大量の物質を輸送できる。また、組成が不定で緩やかに変化した混合層ができるよりも組成の定まった化合物層ができることは、有利な点が多い。

(ii)制御性が良い。先に、1)シリサイドの形成過程は界面反応とシリサイド中の原子のランダムな運動が照射量に比例して起こることに基づくこと、2)Nb/Si系でシリサイドの形成効率がイオンの放出エネルギーに比例していること、を示した。このことは、シリサイド層厚をイオン照射条件で良く制御できることを意味する。また、温度依存性を表わす活性化エネルギーが 0.12 eV と熱反応の $2\sim 3\text{ eV}$ よりもかなり小さいことも、制御性の向上に貢献している。さらに、不純物や界面の汚

染の影響を受けにくいことも、大きな利点である。高融点金属の熱処理によるシリサイド化は、Si 基板表面の酸化膜などの存在に影響され、反応が一様に進行しなかったり、再現性に乏しいことがしばしばである。

④局所的なプロセスである。シリサイドの形成効率がイオンの放出エネルギーの計算値によく合致することは、この現象の広がりが小さく、微細構造の形成に利用可能であることを示唆している。これは、重イオンが作る欠陥の密度が高いために、欠陥がイオンの軌跡から遠くはなれて拡散することがまれであるためである。次節では、集束イオンビームによる混合現象を用いて、実際に $0.1\ \mu\text{m}$ オーダの加工が可能であることを示す。

以上の特長とは逆にこのプロセスの欠点は、対象とする材料の物性に支配され、任意の構造を作することは困難だということである。現に、Nb/Si と Mo/Si のように似かよった系でも、カイネティクスが異なることを見てきた。組成を自由に制御することも難しい。ここで取り上げたような定比化合物ではなく合金を作るときにも、例えば Ag と Ni には互いに固溶させ得る濃度に限度があることが報告されている¹⁵⁴⁾。また、Ge と Si のように全く混じり合わない系もある¹⁵⁵⁾。さらにイオン照射により、逆に合金からの析出が進行することも一般的な現象である¹⁵³⁾。

以上の議論のように、イオン照射で組成分布を変化させ、合金や化合物を作製する手法は、積層構造の形成や改質に有効なプロセスである。この技術がより使い易くなるためには、結果の予測、即ち、イオン照射によりどのような変化が進行しどんな組成や構造ができあがるかの予測が確実になることが必要である。このためには、この章で述べてきたようなプロセスの進行過程の詳細な検討や機構の議論が重要であることを再度強調しておきたい。

4.3 集束イオンビーム誘起原子混合を用いた微細加工

4.3.1 はじめに

異種の金属薄膜間の原子混合を集束イオンビームにより誘起し、照射部分のみを合金化させることにより、微細パターンの形成が行える。合金化した部分は当然、残りの部分と物性が異なる。そのため、FIB による合金化の後に適当なエッチングを行えば、選択的な加工が可能となる。ここでは、X 線マスクの吸収体に $0.1\ \mu\text{m}$ オーダのパターン形成を行い、このようなミキシング現象が FIB による微細構造の形成に適した局所性を持つことを実証する。

4.3.2 パターン形成プロセス

ここでパターン形成を行う材料は、X 線吸収能の大きな Au と W である。この被加工材料の上に、スパッタエッチングやドライエッチングに対する耐性の大きな Al を積層する。Al と Au または W の原子混合を利用して Al を選択加工し、さらにこれをマスクとして被加工材料のエッチングを行う。この加工プロセスは、図 4.19 のようにきわめて簡単である。図 4.19(a)は Al と Au の 2 層構造を用

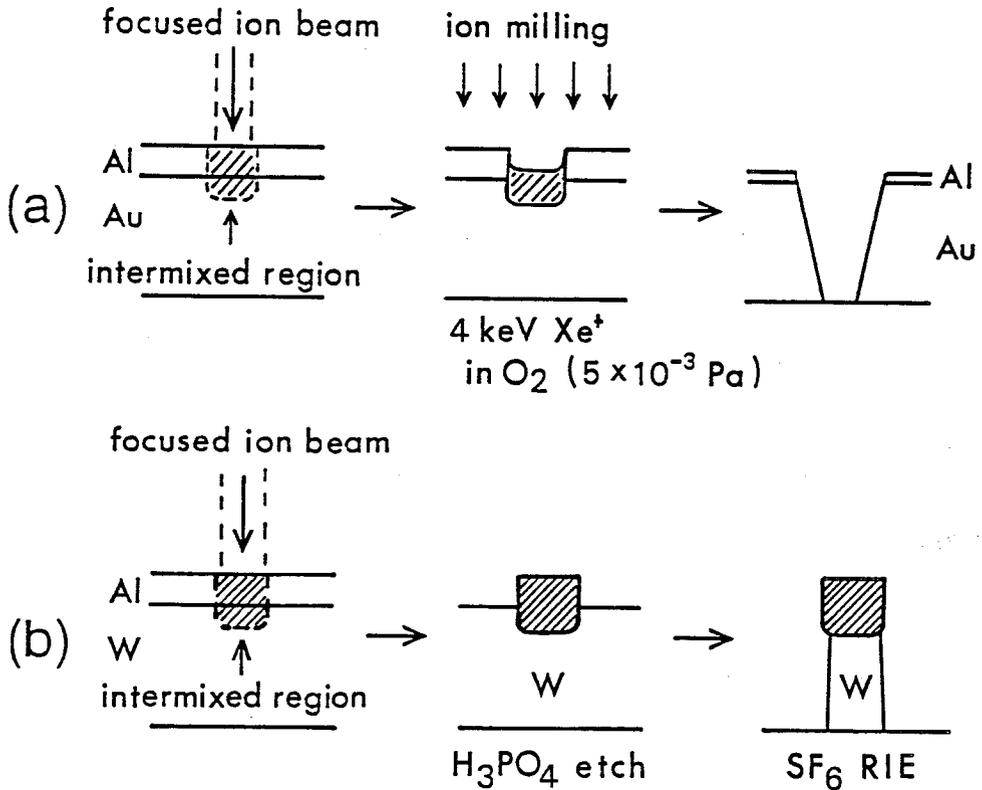


図 4.19 集束イオンビームによる原子混合現象を用いた Au と W の加工プロセス：(a) Al と Au の 2 層構造を用いた Au の加工プロセス、(b) Al と W の 2 層構造を用いた W の加工プロセス。(a)では、集束イオンビームによる描画の後に全面にイオンミリングを施すと、描画した部分が選択的に彫り込まれる。(b)では、リン酸エッチングを経て、SF₆による反応性イオンエッチング (RIE) により、(a)とは逆のネガ型のパターン形成を行う。

いた Au の加工プロセス^{184~187)}である。Au や Au-Al 合金は Al よりもスパッタ率が高い。従って、集束イオンビーム照射で照射部分にのみ局所的に Au-Al 合金を形成した後に、低エネルギーのイオンで全面をエッチングすると、集束イオンビームの照射部分のみを選択的に彫り込める。この時、エッチングに用いているイオンはエネルギーが低いために、Al/Au 界面まで到達できず、合金化を誘起できない。

これらの金属の間で、スパッタ率が異なるのは次の理由に基づく。Sigmund¹⁸⁸⁾によれば、物理的なスパッタ率はイオンが固体表面で放出するエネルギー密度に比例し、表面への原子の結合エネルギーに反比例する。結合エネルギーの代わりに昇華エネルギーで比較してみると、Au の 3.80 eV に対して Al は 3.36 eV とむしろ小さい。従って、Al のスパッタ率が小さいのは主に、イオンに対する阻止能が小さいことに起因する。Al は Au と合金を形成することにより、阻止能が大幅に増大し、

スパッタ率が増す。

この差を際立たせるようにエッチング条件を設定するのが有利である。実際のエッチングは、4 kVで加速したXeイオンを用い、 5×10^{-3} Paの酸素雰囲気中で行っている。Xeのように重いイオンを使うと、阻止能の差が顕著になる。また、酸素添加は、Alのスパッタ率を下げるのに有効である。この効果は、Alの酸化物を形成して結合エネルギーを増加させることに基づく。一方、Auのスパッタ率は酸素の影響を受けない。実測したエッチング速度の比は、酸素を添加しない時（酸素分圧 $< 10^{-4}$ Pa）にAu: Au₅Al₂: Al = 7 : 4 : 1なのが、酸素の添加により30 : 6 : 1まで増加する。ちなみに、このAu₅Al₂組成の金属間化合物は、Al/Auの熱処理で作製したものである。

このプロセスは工程が簡単であり、全ての工程を真空中で処理できるという特長がある。しかし、後述するように、Auのエッチングに物理的なスパッタを用いているために、加工特性が悪く、得られるアスペクト比が1程度に限られるという欠点がある。また、スパッタ率の増大が物理的な原因に基づくために、加工の選択比があまり大きくなく、パターン形成に必要なFIBの照射量も多い。つまり、描画プロセスとしての感度が低い。

そこで、化学的な効果を活用するように同図(b)のプロセス^{189,190}を開発した。ここでは、被加工材料にハロゲン系のガスによるドライエッチングが容易なWを用いる。集束イオンビーム照射で形成したAl-W合金を残して、未反応のAlをH₃PO₄で化学エッチングする。次にこの残ったAl-W合金をマスクとしてWをドライエッチングする。ドライエッチングには、平行平板型の反応性イオンエッチング（RIE, Reactive Ion Etching）を用いている。エッチングガスは2 PaのSF₆であり、直径210 mmの電極に100 Wの高周波電力を印加している。この条件の下で、エッチング速度比はW: Al = 70 : 1と大きな値である。Al-W合金のエッチング速度はAlにほぼ等しい。このプロセスは簡便さでは同図(a)のプロセスに劣るものの、感度と加工の選択比は共に改善されており、より高精度の加工が行える。

以下、それぞれのプロセスの特性を詳細に検討する。

4.3.3 Auへのパターン形成

(1) 加工特性

Al/Auの2層構造にイオン照射してAu原子をAl層に混入させると、スパッタ率を増加させることができる。この様子を示したのが図4.20である。この図では、16 nm Al/195 nm Auの構造に、あ

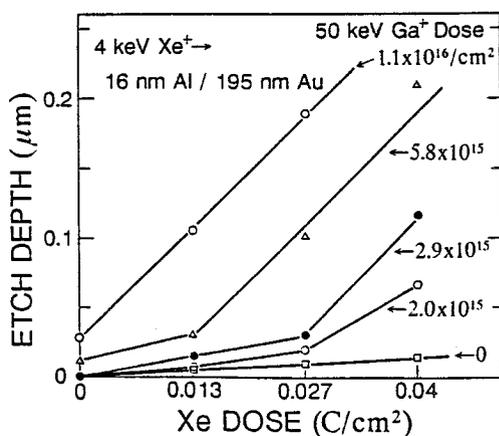


図4.20 50 keVのGa⁺イオンを照射した16 nm Al/195 nm Auの4 keV Xe⁺によるスパッタエッチング特性。横軸はXe⁺の照射量である。図中の数字は、Ga⁺イオンの照射量を表わす。

る面積 (200 μm^2) に亘って一様に 50 keV の Ga^+ イオンを照射し、続いて 4 keV Xe^+ によるスパッタエッチングを行ったときにエッチングされる深さを Xe -照射量の関数として示してある。試料は通常の真空蒸着で作製している。この図で、 $1.1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ の Ga^+ を照射した試料では、エッチング量は Xe^+ 照射量に比例して増加する。この時のエッチング速度は Au とほぼ同じである。これは、 Ga^+ 照射により表面の Al がスパッタエッチングされて消失してしまったことの結果である。一方、 Ga^+ を照射していない試料も一定のエッチング速度を示す。この速度は、Au で裏打ちされていない Al と同じであり、Au の速度よりもかなり小さい。これに対し、 $2 \sim 5.8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の Ga^+ 照射を受けた試料は、初め $\sim 30 \text{ nm}$ の深さまでは Al よりやや大きな速度でエッチングされ、その後 Au とほぼ同じ速度のエッチングを受ける。この結果は、 Ga^+ イオンの照射により表面から $\sim 30 \text{ nm}$ の厚さの Al/Au 合金層ができていて、この層が Al と Au の中間のエッチング速度を持つことを示している。

図 4.21 は 16 nm Al/195 nm Au の試料のエッチング特性を、50 keV の Ga イオンに対する感度曲線の形に書き直した図である。この図の縦軸は、面状の Ga イオン照射と Xe によるスパッタエッチングを受けた時に、試料がエッチングされる深さである。各曲線の横の数値は、スパッタエッチングに用いた Xe イオンの照射量を表わしている。この図で、Ga イオンの照射量が増すとともに、 Xe によるスパッタエッチングの深さが増加するのがみられる。黒丸は Au 層で裏打ちされていない厚い Al の 50 keV の Ga イオンによるスパッタエッチング量を表わす。これと Al/Au のエッチング量を比較すると、2 層構造を採ることにより Ga イオン自身によるスパッタ率も単層の Al より増大していることが分かる。

この図のように、このプロセスのコントラストは 1.8 で、高い解像度が期待できる。またこのプロセスの感度、即ち 0.2 μm 厚の Au にパターンを形成するのに必要な Ga イオンの照射量は $\sim 5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ である。この値は、Au を直接スパッタエッチングするのに要する照射量 ($\sim 10^{17}/\text{cm}^2$) や 16 nm 厚の Al をエッチングするのに要する量 ($4 \times 10^{16}/\text{cm}^2$) よりも小さい。しかし、FIB の電流密度は現在 1 A/ cm^2 程度であり、この感度で例えば 1 cm^2 の半導体チップの全面に亘って微細パターンを形成するには $\sim 10^5 \sim 10^6$ 秒の膨大な時間を要し、現実的ではない。しかし、このプロセスは工程が簡単な点が、ごく小規模の試作には魅力的である。

次に、このプロセスの感度を定めている要因を検討してみよう。図 4.22 は Al 層の厚さと照射イ

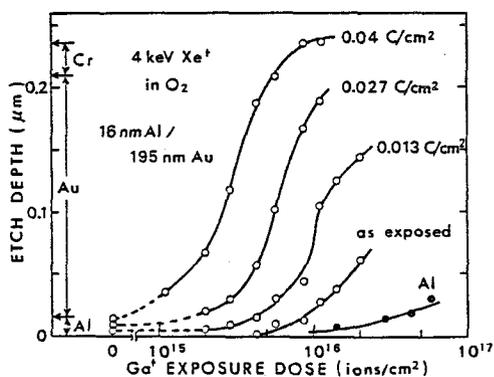


図 4.21 16 nm Al/195 nm Au の試料の 50 keV の Ga イオンに対する感度曲線。縦軸は、面状の Ga イオン照射と Xe によるスパッタエッチングを受けた時に、試料がエッチングされる深さを表わす。各曲線の横の数値は、スパッタエッチングに用いた Xe イオンの照射量である。縦軸の横に、試料構造を示してある。ここで、Cr は Au と Si 基板の間の接着のために挟んだ層である。黒丸は Au 層で裏打ちされていない厚い Al の 50 keV の Ga イオンによるスパッタエッチング量を表わす。

オンとを変えたときの感度曲線を比較したものである。この図で次のことが見て取れる；1) 100 keV の Kr^+ イオンは 50 keV の Ga^+ イオンより、低い照射量で同じ効果を与える、2) Al 層を 16 nm から 9 nm に薄くすると、感度は上昇するが同時にコントラストが低下する。この変化は、イオンの飛程と試料構造の関係に原因がある。ここで用いている 2 種のイオンの Al と Au の中で飛程パラメータの値を、表 4.1 に示した。さきに図 4.20 の議論で指摘したように、16 nm の Al のスパッタエッチング速度を有意に変えるには、 ~ 30 nm の厚さまで合金化する必要がある。この結果は、Al と Au の原子密度がほぼ同じであることを考慮すると、Al とほぼ等量の Au 原子が合金化することがパターン形成に必要であることを意味している。(この推定は、

既述の合金化によるスパッタ率が增大する機構に照らした考察に合致する) ここで表 4.1 のように、50 keV の Ga イオンの Au 中での平均投影飛程 R_p は 10.2 nm と短い。イオンがミキシングを誘起できる範囲は概ねその飛程内である。従って、16 nm の Al をこれとほぼ同じ厚さの Au と合金化させるには、 R_p 以上に進入した Ga イオンの寄与が大きくなる。これが、Al の厚さを薄くすると、感度が大きく増加する理由である。また同じ理由で、50 keV の Ga イオンの 1.5 倍の平均投影飛程を持つ 100 keV の Kr イオンを用いると、感度を顕著に改善できる。しかし、Al を薄くすると、これをマスクとしてエッチングできる Au の厚さが限られ、加工特性上は明らかに不利になる。これが、コントラストを低下させている原因である。

従って、感度を改善するためには、1) より小さなミキシング量で特性が変化するような現象を利用する、2) エッチング速度の選択比を大きくして、必要な Al 層の厚さをイオンの飛程より十分に小さくする方法を探ればよい。図 4.19 (b) の Al/W のミキシングを利用したパターン形成プロセスは、この方向に沿って改善を図ったものである。

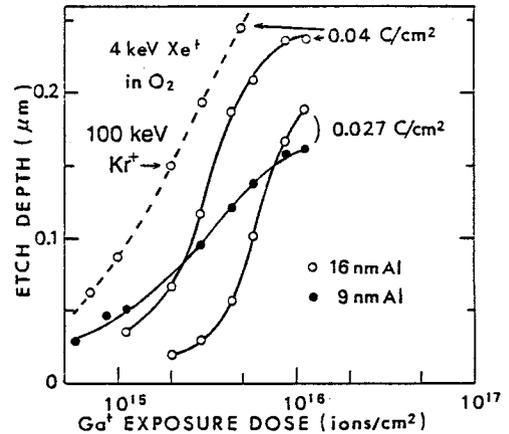


図 4.22 試料構造と照射イオン種による感度曲線の変化。白丸は 16 nm 厚の Al 層を持つ試料の、黒丸は 9 nm 厚の試料の結果である。また、実線は 50 keV の Ga^+ を破線は 100 keV の Kr^+ を照射した結果を表わす。

表 4.1 50 keV Ga^+ と 100 keV Kr^+ の Al および Au 中での平均投影飛程 R_p とその標準偏差 ΔR_p

	Al		Au		
	R_p	ΔR_p	R_p	ΔR_p	
50 keV Ga^+	29.0	10.7	10.2	7.8	(nm)
100 keV Kr^+	47.9	16.3	15.9	11.0	

(2) パターン形成の機構

これまでこの加工プロセスが、Al と Au のミキシングに基づくと仮定して議論を進めてきた。ここでは、実際にイオン照射により合金形成が起きていることを確かめてみよう。図 4.23 は 78 nm Al/140 nm Au/75 nm Al の 3 層構造の試料に 300 keV の Kr^+ イオンを $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射した時の後方散乱スペクトルの変化を示している。同図(b)では、 Kr イオンの照射によって表面側の Al と Au の間に合金層が出現しているのが見られる。一方、基板側の Al と Au の組成分布は全く変化していない。この理由は、300 keV の Kr イオンが 140 nm の Au を貫通できず、基板側の Al/Au 界面に到達できないことである。この結果から、ミキシングの機構がイオンビームによる加熱に基づくものではなく、この章の前半で議論したように照射欠陥の寄与によることが分かる。ここでのミキシング効率は、図 4.20 の議論で指摘したように $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ のイオンが ~ 15 nm の Au を Al と合金化させていることから推定すると、イオン 1 個当り ~ 20 原子に達している。この値は、この章の前半で議論した Nb/Si 系のシリサイド化効率に近い値であり、ミキシングが同様の機構に基づくことを裏付けている。ここで、Al/Au 系でのミキシングが Nb/Si や Mo/Si 系よりもかなり低い温度で同程度に起きる理由は、この系での相互拡散がもともと起こり易い¹⁹¹⁾ことにある。

次に、パターン形成に用いているのと同じ ~ 10 nm の Al 層を持つ試料でミキシングが起きていることを実証してみよう。このように薄い層の組成分布を調べるには、通常の後方散乱測定は無効である。ここでは Seeman-Bohlin 型の X 線回折計¹⁹²⁾を用い、入射角 2° の小角入射 X 線回折測定を行った。結果を図 4.24 に示す。図のように 100 keV の Kr イオン照射の結果、矢印で示したピークが新たに出現し、合金層が形成されたことが分かる。しかし、このピーク位置はどの熱平衡相のとも異なっていて、形成された相を同定するには至っていない。図 4.25 は同じ構造の試料を 125°C で 10 分間熱処理した後の測定結果である。ここでは、回折パターンが際だった変化を示していて、これより Au_5Al_2 構造の金属間化合物ができていることが分かる。このように、イオン照射で形成した合金相は熱処理によるものとは異なり、完全な結晶構造を持たない非平衡相ができている。

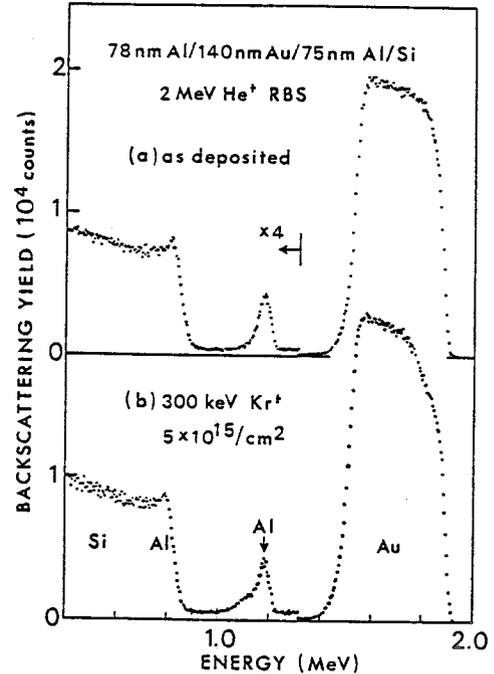


図 4.23 78 nm Al/140 nm Au/75 nm Al の 3 層構造の試料に 300 keV の Kr^+ イオンを $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射した時の後方散乱スペクトルの変化。測定イオンは 2 MeV の $^4\text{He}^+$ である。図中の矢印は、表面にある Al 原子から散乱された He イオンのエネルギーを表わす。

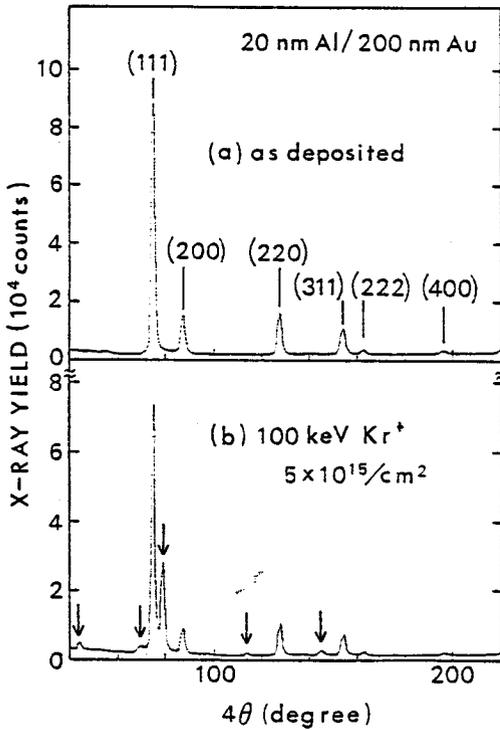


図 4.24 Seeman-Bohlin 回折計で測定した、100 keV の Kr^+ イオンを $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射した 20 nm Al/200 nm Au 試料の Cu- $\text{K}\alpha$ X 線回折パターン。X 線の入射角は試料表面から 2° である。図(a)中のインデックスは Al と Au の面指数を表す。Au と Al は格子定数がほぼ等しいので、両者の回折線はこの図の精度では区別できない。 Kr^+ イオン照射の結果、(b)で矢印で示したピークが出現している。

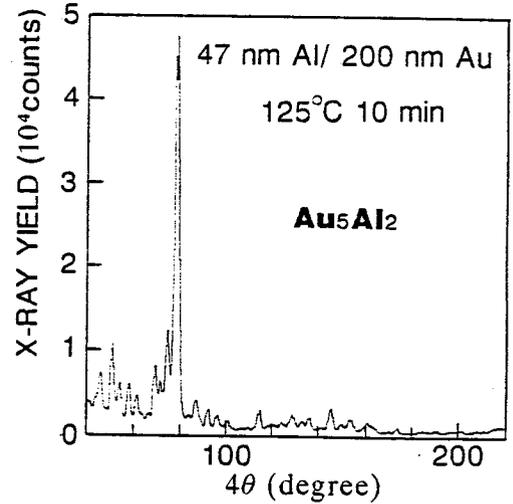


図 4.25 47 nm Al/200 nm Au を 125°C で 10 分間熱処理した試料の X 線回折パターン。測定条件は図 4.24 に同じである。この回折線から、熱処理で Au_5Al_2 が形成されたと同定できる。

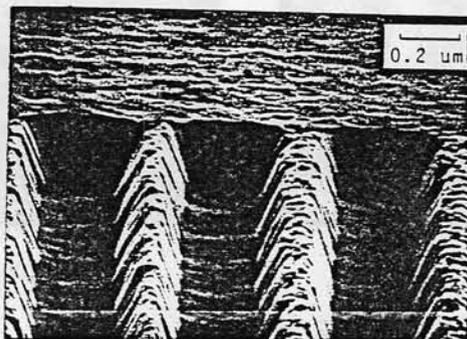
(3) 集束イオンビームによるパターン形成

このプロセスを用いて、 Ga^+ FIB によるパターン形成を行った。ここで FIB は、液体金属イオン源を持つ単一レンズの集束イオンビーム装置¹⁰³⁾により、半値幅 $0.2 \mu\text{m}$ 径に集束したものをを用いた。また、ビーム径は 3.2 節で述べた Si または GaAs の増速エッチングにより加工した溝の幅を測定して決定した。

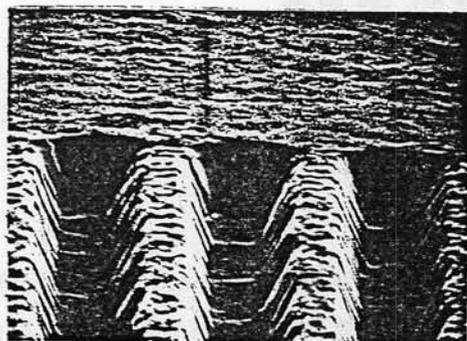
この方法で溝加工した Au 膜の SEM 写真を図 4.26 に示す。用いたビームの径に従って、 $0.2 \mu\text{m}$ の加工が実現されている。この図の下の 2 枚の写真では、他の条件を一定に保ったまま、溝の周期のみを $0.5 \mu\text{m}$ から $0.35 \mu\text{m}$ に変化させている。この時、図のように溝幅はほとんど変化していない。この結果は、このプロセスの解像度が高いこと、言い替えば、イオン照射で誘起されるミキシング現象の広がりが小さいことを示している。

しかし、形成された溝の側壁は垂直ではなく、約 70° の一定の傾斜を持つ。このため形成可能なパターンのアスペクト比は 1 程度に留まることになる。また、図 4.27 のように、スパッタエッチングに用いる Xe イオンの照射量を増すと一定の角度を保ったまま溝幅が拡大してしまう。このような結果になるのは、図 4.28 のような原因に基づくかと推定している。これは、スパッタエッチングが角度依存性を持つことと、形成した溝の側面に露出した Al/Au 界面ではエッチング用の Xe イオンもミ

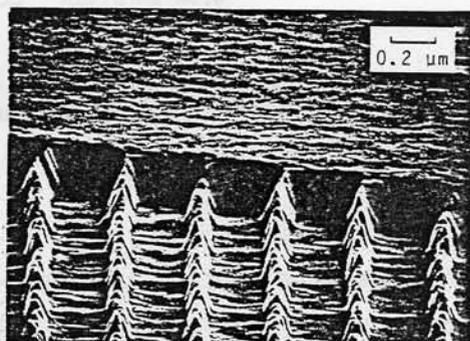
50 keV Ga⁺ 0.2 μm beam
 18 nm Al/203 nm Au
 4 keV Xe⁺ 0.06 C/cm²



period 0.5 μm, 7.8×10^{-8} C/cm



period 0.5 μm, 5.2×10^{-8} C/cm



period 0.35 μm, 5.2×10^{-8} C/cm

図 4.26 図 4.19 のプロセスで加工した Au 膜の SEM 写真。試料構造は、18 nm Al/203 nm Au であり、これに 50 keV の Ga⁺FIB を照射して溝パターンを形成した。Ga⁺及びスパッタエッチング用の 4 keV の Xe イオンの照射量を図中に示した。溝の底部に見られる波状のパターンは、FIB の掃引電圧に換算すると 50 Hz の周波数に対応しており、イオンビーム集束装置のビーム掃引系の電気的ノイズでビームが揺らいでいることにより現われたものである。

キシングを誘起できることとに起因する。一般に、スパッタ率はイオンビームと被加工表面のなす角度が $\sim 20\sim 30^\circ$ で最大値を取り、それより小さい角度では急速に減少する。このため形成される溝の形状は初めから図 4.28 の左図のように、一定の傾斜を持つ。しかしこの後、十分な量のエッチングを行えば、マスクの Al 膜が消耗しない限り、側壁の角度は次第に急になるはずである。ところが同図の円内では Al/Au 界面が露出しているために、低エネルギーのイオンでもミキシングを誘起できてしまう。このため、溝の上部には Al よりもエッチング速度の大きな合金層が形成され、Al のサイドエッチングが進行する。このようにして、常に $\sim 70^\circ$ の側壁の溝ができあがる。従って、高アスペクト比のパターンを得るにはエッチング方法の改善が必要である。

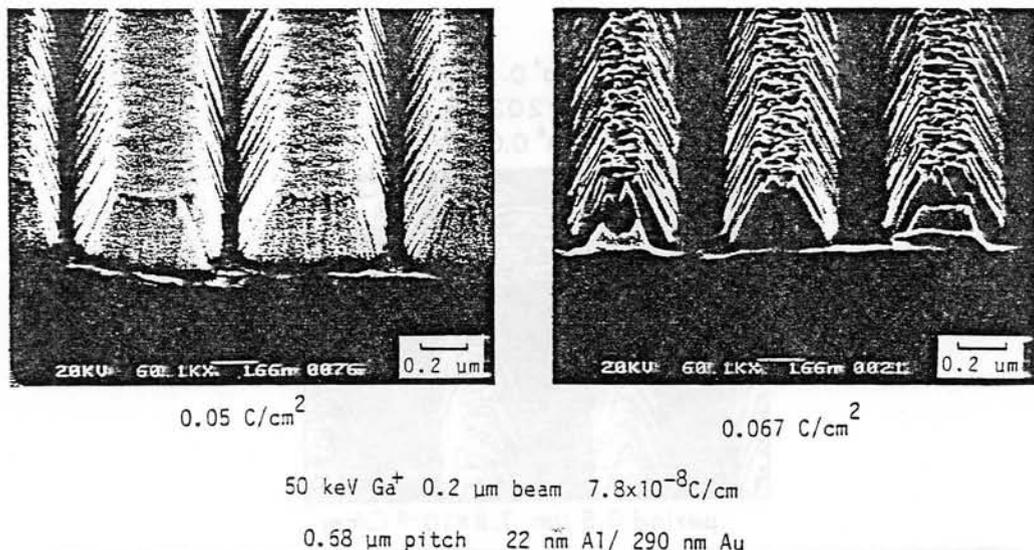


図 4.27 Au 膜に作製した溝形状のエッチング量による変化。左の写真は 290 nm 厚の Au の底部まで溝が彫り込まれた時点での、右の写真は 22 nm 厚の Al 膜がちょうどエッチングされた時点での SEM 写真である。

(4) X 線マスクの作製

このプロセスを用いて Au にパターン形成を行い X 線マスクを作製した。マスクの構造と作製工程は、先に 2.3.1 節で述べたのと同じである。作製した X 線マスクとこのマスクから PMMA (poly-methyl-methacrylate) にシンクロトロン放射光で転写したパターンの SEM 写真を図 4.29 に示す。この時に用いているマスクの吸収体は、21 nm Al/320 nm Au/27.5 nm Al の 3 層の金属から構成されている。ここで、上層の 21 nm 厚の Al は Au 吸収体のパターン形成のための層である。下層の Al は Au 吸収体層とマスク支持膜の接着層として働くとともに、スパッタエッチング時のエッチングストップの役割を果たす。パターン転写は、電子技術総合研究所に設置された電子蓄積リング「TERAS」¹¹⁸⁾からのシンクロトロン放射光を用い、マスクと 1 μm 厚の PMMA を塗布したウェーハをほぼ密着させて真空中で行った。マスクとウェーハの距離は 15 μm 以下である。蓄積電子のエネルギーは 600 MeV であり、この時のシンクロトロン放射光のピーク波長は 1.8 nm である。露光量は、蓄積電子電流と露光時間の積の形で図 4.29 中に示した。露光に用いているビームライン¹⁹³⁾では、発光源とウェーハの距離が 10 m なので、1 As の露光量はマスク面上で 0.65 J/cm² のエネルギー密度に相当する¹²⁵⁾。露光後、レジストの現像は 20°C の MIBK (methyl-isobutyl-ketone) 中で行った。

図 4.29 (a) のように、作製した X 線マスクのパターンの側壁はやはり 70° の傾斜を呈している。この側壁の傾斜はパターンの転写特性にも影響を与えている。同図 (b) のように、露光量が適当なときには良好なパターン転写が行え、0.2 μm 幅のパターンが 1 μm 厚の PMMA に形成されている。し

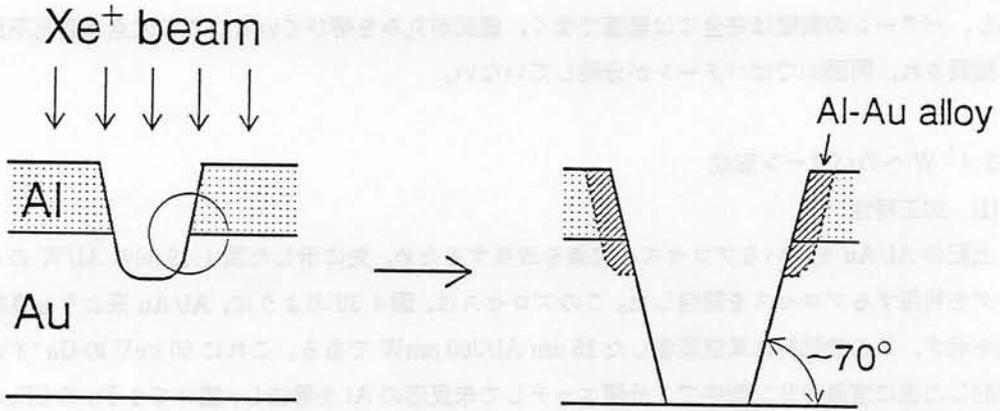
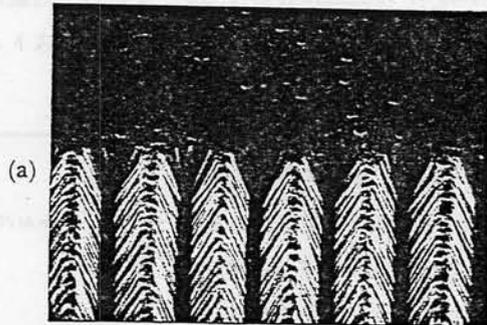
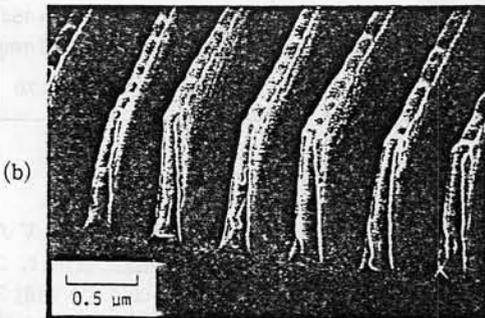


図 4.28 定傾斜の側壁の形成機構。左図の円内で Al/Au 界面が露出しているため、低エネルギーの Xe イオンでも Al-Au 合金層を形成でき、Al のサイドエッチングが進行して側壁の定傾斜が保たれる。

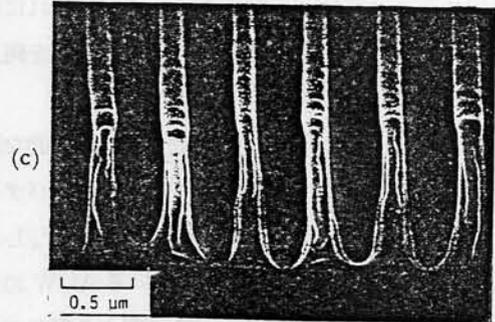


Mask: 21 nm Al/320 nm Au/27.5 nm Al
(top) (bottom)

50 keV Ga⁺ 7.8 × 10⁻⁸ C/cm, Xe⁺ 0.06 C/cm²



exposure: 150 A·s, development: 30 s



exposure: 70 A·s, development: 90 s

Electron Energy: 600 MeV

図 4.29 作製した X 線マスク(a)とそれから 1 μm 厚の PMMA にシンクロトロン放射 X 線で転写したパターン (b, c) の SEM 写真。SEM 撮影時の傾斜角度は 60° である。各写真の下にマスクの吸収体構造、シンクロトロン放射の露光量、現像時間を示す。蓄積電子のエネルギーは 600 MeV であり、この時 1 As の露光量はマスク面上で 0.65 J/cm² のエネルギー密度に相当する。

かし、パターンの側壁は完全には垂直でなく、底部が丸みを帯びている。この欠点は露光不足の時に強調され、同図(c)ではパターンが分離していない。

4.3.4 W へのパターン形成

(1) 加工特性

上記の Al/Au を用いるプロセスの欠点を改良するため、先に示した図 4.19 (b) の Al/W のミキシングを利用するプロセスを開発した。このプロセスは、図 4.30 のように、Al/Au 系よりも良好な特性を示す。ここで試料は真空蒸着した 15 nm Al/300 nm W である。これに 50 keV の Ga⁺ イオンを照射した後に室温のリン酸中で 2 分間エッチして未反応の Al を除去し、続いて 2 Pa の SF₆ による RIE を 4 分 15 秒間行った。図 4.30 は面状に一樣な Ga イオン照射を行い、続いてこのプロセスを経た後に残っている W の厚さを、Ga⁺ の照射量に対してプロットした図である。

図のように、0.3 μm 厚の W の加工に必要な Ga イオンの照射量は、 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ と Al/Au よりも数倍高感度になっている。この図の曲線から求めたコントラスト γ は約 1.9 であり、Al/Au よりもやや大きい。さらに、Al/W では低照射量でのテールが小さく、この点で特性がよくなっている。これは、Al/Au 系では全く Ga イオンの照射を受けない部分もある程度スパッタエッチングされてしまうのに対し、Al/W 系ではエッチングの選択比が高いために照射部をほとんどエッチングすることなく非照射部を完全に除去できることに基づく。この結果は、Al/W 系のミキシング現象そのものは Al/Au 系とそれほど異ならないものの、それに続くエッチング工程での選択比の増大が特性を向上させていることを示している。

ところで、イオン照射を受けた Al は化学的な耐食性が向上し、この効果を用いてネガ型のパターン形成ができることが報告されている^{194,195}。しかし図 4.31 のように、ここで用いている Al/W の合金化はこの Al の耐食効果とは全く異なる現象である。この図では、W と積層されていない単層の Al と Al/W とのリン酸中でのエッチング特性を比較

した。イオン照射しない Al は、約 1 分半の不感時間の後は典型的な拡散律速のエッチング特性を示す。これに 100 keV の Kr⁺ イオンを $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射しても、不感時間がやや延びるのみで振舞いはあまり変化しない(この原因は、イオン照射により Al 表面の酸化膜厚が増すためと推定している)。

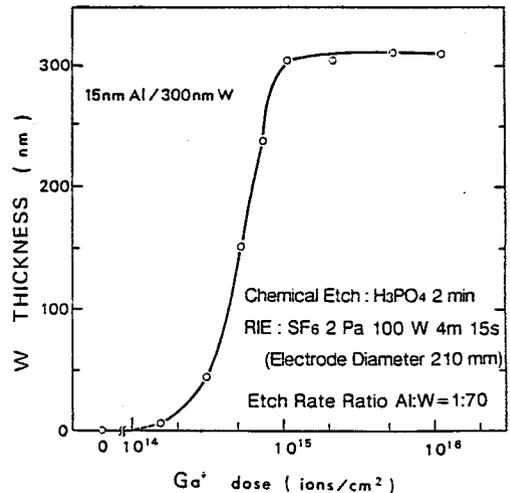


図 4.30 15 nm Al/300 nm W の試料の 50 keV の Ga イオンに対する感度曲線。縦軸は、この試料に面状に一樣な Ga イオン照射を行い、続いて図中に示した条件でリン酸エッチングと SF₆ による RIE を行った後に残っている W の厚さを表わす。

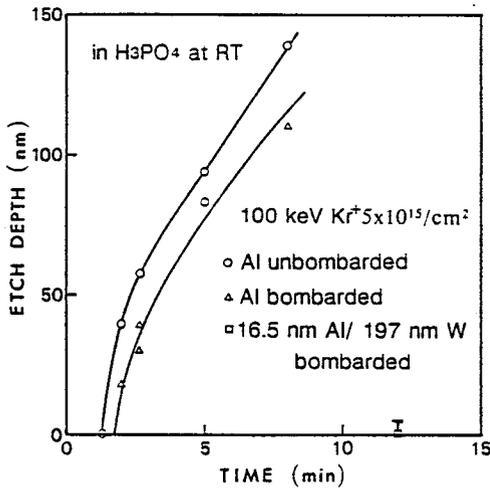


図 4.31 W と積層されていない単層の Al と 16.5 nm Al/197 nm W の室温のリン酸中でのエッチング特性。100 keV の Kr^+ イオンを $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射すると、Al/W は全くエッチングされなくなるのに対し、単層の Al の振舞いはあまり変化しない。イオン照射しない Al/W のエッチング特性は、未照射の Al と同じである。

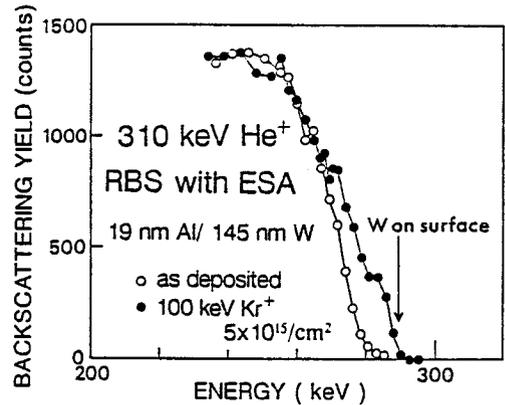


図 4.32 100 keV の Kr^+ イオンを $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射した 19 nm Al/145 nm W 試料の後方散乱スペクトル。測定イオンは 310 keV の $^4\text{He}^+$ で、トロイダル型の静電エネルギー分析器を用いて散乱イオンのエネルギーを測定した。図中の矢印は、試料表面にある W 原子に相当する散乱エネルギーを表わす。

これに対し、Al/W は Kr イオンの照射を受けると 12 分間リン酸に浸しても全くエッチングされなくなる。イオン照射しない Al/W のエッチング特性は、未照射の Al と同じである。

(2) パターン形成の機構

次に、Al/W 系でのミキシングを実際に観測してみよう。組成分布の変化を nm オーダの深さ分解能で捕らえるために、トロイダル型の静電エネルギー分析器^{196,197)}を用いて高分解の後方散乱スペクトルを測定した。図 4.32 がその結果である。この図で、100 keV の Kr^+ イオンを $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射すると、W 原子が 19 nm 厚の Al と合金化し試料表面にまで進出しているのが見られる。この後方散乱スペクトルでは 292 keV 付近にステップが認められる。このステップの高さから見積ると、Al-W 合金の W 原子組成は ~18% である。この値は、Al-W の平衡組成に WAl_x ($x = 3, 4, 5, 7$) の Al リッチの金属間化合物相が存在すること¹⁹⁸⁾と整合する。

次に、このプロセスの加工特性がどのような機構で決定されているかを議論する。このプロセスは、Al 以外の金属、例えば Ni を用いても行うことができる¹⁹⁹⁾。この 2 つの金属を用いたプロセスの特性を比較することから議論を始める。図 4.33 は Al に代えて Ni を用いたときの感度曲線であり、一連のプロセスを経た後に残存している W 膜厚を、面状に照射した Ga イオンの照射量に対してプロットしたものである。ここでは、未反応の Ni を選択的に除去するのに、50% の塩酸溶液で 2 分間の

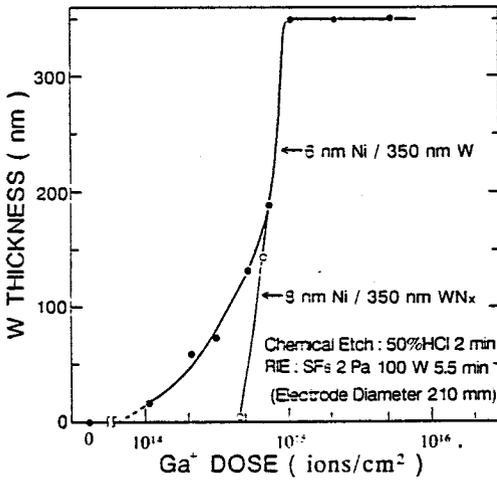


図 4.33 6 nm Ni/350 nm W 及び 8 nm Ni/350 nm WN_x の 50 keV の Ga イオンに対する感度曲線。縦軸は、この試料に面状に一樣な Ga イオン照射を行い、続いて図中に示した条件で塩酸エッチングと SF₆ による RIE を行った後に残っている W または WN_x の厚さで表わす。

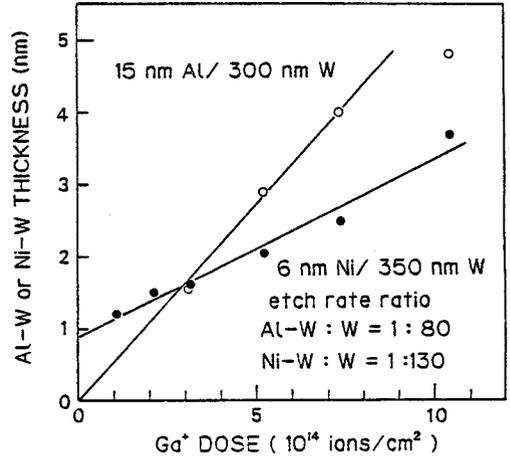


図 4.34 図 4.30 と図 4.33 の結果から算出した合金層厚の Ga 照射量依存性。計算には、合金層が図中に示した一定の RIE 速度を持ち、RIE の過程で新たにミキシングが進行することはないと仮定している。

エッチングを行っている。その後に行う RIE の条件は図 4.30 の Al/W の場合とほぼ同じである。Ni は Al よりも RIE 速度が低いために、6 nm とさらに薄い層を使って W を加工できる。この図では、 $5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ 以上の照射量では Al/W とほぼ同じ特性であるのに対し、低照射量で大きくテールを引くのが見られる。この図には、同じ方法で W の代わりに WN_x (x=0.1, 2.2 節で述べた反応性スパッタで堆積) を加工したときの特性も示してある。このように、W を WN_x に取り替えると裾引きがなくなる。この理由は、次に述べるように Ni と W の反応性が強すぎ、堆積ただけで塩酸で除去できない Ni 原子ができてしまうことである。

図 4.30 と図 4.33 の結果から、Ga イオン照射で形成された合金層の厚さを算出することができる。結果を図 4.34 に示す。ここで、合金層は図中に示した一定の RIE 速度を持ち、RIE の過程で新たにミキシングが進行することはないと仮定している。この図のように、Al/W 系では、Al と W の合金層が Ga イオンの照射量に比例して形成される。これに対し、Ni/W 系でも合金層の厚さは Al/W 系と同様に照射量に線形に増加するものの、この直線を外挿すると、照射量が 0 つまり堆積ただけで $\sim 0.9 \text{ nm}$ の合金層ができていたことが分かる。これが図 4.33 の感度曲線の裾を作った原因である。W を WN_x に置き換え Ni との反応性を減少させたことが、特性の改善に寄与している。

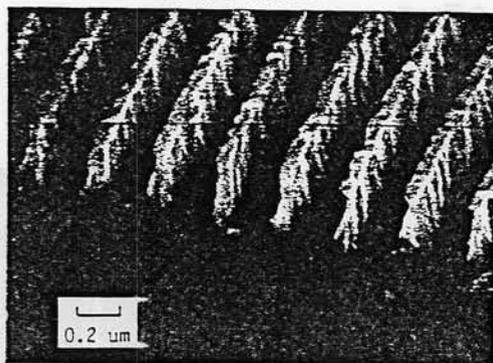
この図の直線の傾きから、イオンビームによる合金層の形成効率を算出できる。Al/W に対して、Ga⁺ の照射量あたりに形成される合金層厚は $5.5 \times 10^{-15} \text{ nm cm}^2$ である。また図 4.32 の後方散乱スペ

クトルから見積った Al-W 合金の W 原子組成は $\sim 18\%$ である。それ故、Al-W 合金の原子密度が Al と同じ $6 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ と仮定すると、この値はイオン 1 個あたり ~ 6 個の W 原子が Al と合金化することに相当する。この値は、先の Al/Au の値よりも小さい。従って、Al/W のプロセスの方が高感度である理由は、この系がミキシングし易いためではなく、選択エッチングの選択比が高いことである。

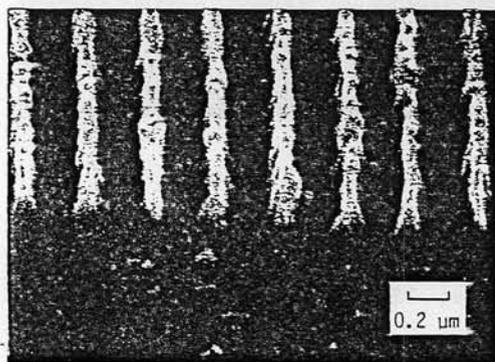
(3) 集束イオンビームによるパターン形成

このプロセスを用いて Ga-FIB によるパターン形成を行った。使用した装置は前節で Al/Au のパターン形成に用いたものと同じである。図 4.35 は、半値幅 70 nm のビーム径の Ga-FIB により形成したパターンの SEM 写真である。用いた FIB のビーム径に従って、350 nm の W 膜に幅約 80 nm

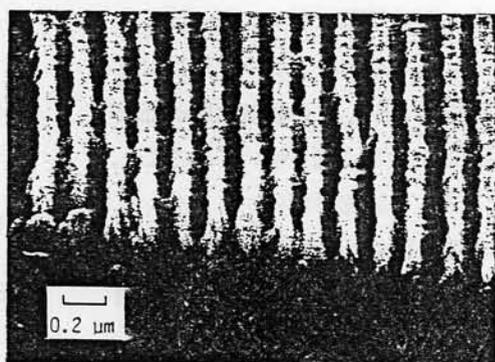
50 keV Ga⁺ 70 nm beam 8.4×10^{-9} C/cm
15 nm Al/350 nm W
80 nm lines



period $0.35 \mu\text{m}$



period $0.35 \mu\text{m}$



period $0.17 \mu\text{m}$

図 4.35 図 4.19 (b)のプロセスで加工した W 膜の SEM 写真。試料は 15 nm Al/350 nm W であり、70 nm 径の Ga⁺FIB によりパターンを形成した。下の 2 枚の写真では、パターンの周期を $0.35 \mu\text{m}$ から $0.17 \mu\text{m}$ に変えても、線幅は変化していない。

の線が加工されている。この図の下の2枚の写真では、他の条件を一定に保ったまま、周期のみを $0.35\ \mu\text{m}$ から $0.17\ \mu\text{m}$ に変化させている。ここでも、パターン周期を変えても、線幅は変化していない。この結果は、ミキシング現象の広がりが $0.1\ \mu\text{m}$ より有意に小さく $10\ \text{nm}$ のオーダーであることを示している。この図で、形成したパターンの側壁に見える凹凸は、W膜が柱状の結晶粒からなる多結晶構造を持つことに起因すると推定している。

図4.36は同じ Ga^+ FIBを用いて、Ni/W構造の試料に作製したパターンである。この写真では、パターン表面の合金層とW層が明瞭に区別できる。合金層はビーム径に対応して、ほぼ $0.1\ \mu\text{m}$ の幅を保っている。しかし、その下層のWの形状はこのパターンに忠実ではない。Wの上部はかなりアンダーカットを受けているし、逆に下部は所々で張り出している。このようにパターン形状が悪い理由は、図4.33の感度曲線が低照射量側で大きく裾を引いていることである。この裾の部分のエッチングして取り除くためにRIEの時間を長く取ったため、アンダーカットが顕著になったのである。このように、良好なパターン形成を行うには、適当な反応性を持つ材料を組み合わせることが重要である。

(4) X線マスクの作製

50 keV Ga^+ 70 nm beam
 6.0×10^{-9} C/cm
 6 nm Ni / 380 nm W

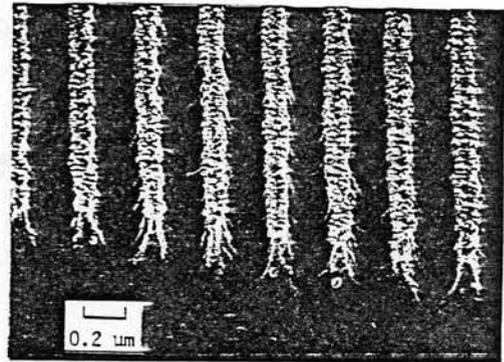
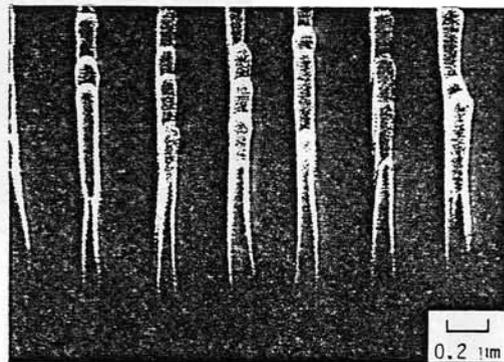


図4.36 Alに代えてNiとWの原子混合を用いて加工したW膜のSEM写真。試料は6 nm Ni/380 nm Wであり、70 nm径の Ga^+ FIBによりパターンを形成した。



1 μm thick PMMA
 Mask: 20 nm Al / 510 nm W
 50 keV Ga^+ 70 nm beam 8.4×10^{-9} C/cm
 Exposure: 150 A sec (600 MeV)

図4.37 作製したX線マスクから $1\ \mu\text{m}$ 厚のPMMAにシンクロトロン放射X線で転写したパターンのSEM写真。マスクの吸収体は20 nm Al/510 nm Wであり、電子エネルギー600 MeVの蓄積リングからのシンクロトロン放射光に150 As露光してパターン転写した。

図 4.37 は、Al/W のプロセスで作製した X 線マスクから $1\ \mu\text{m}$ 厚の PMMA にシンクロトン放射 X 線で転写したパターンの SEM 写真である。X 線マスクの作製工程とパターン転写の方法はほぼ前述の通りである。この図のパターンは、 $510\ \text{nm}$ 厚の W 吸収体から $150\ \text{As}$ の露光量で転写し、MIBK 中で 60 秒間現像して形成した。蓄積リング TERAS の電子エネルギーは同前の $600\ \text{MeV}$ である。この図では、 $1\ \mu\text{m}$ 厚の PMMA に幅約 $0.1\ \mu\text{m}$ の線が高いアスペクト比で転写されている。この結果は、このプロセスの解像度の高さを示している。この図で転写されたパターンの上部が周期的に波打っているのは、図 4.35 で見た W パターンの側壁の凹凸がシンクロトン放射光の回折により強調されて現われたと考えている。先に 3.4 節で議論したように、マスクとウェーハの間隔が $10\ \mu\text{m}$ 程度であっても、ここで用いている $1.8\ \text{nm}$ の波長は、 $0.1\ \mu\text{m}$ パターンの転写には長すぎ、回折の影響が大きいのである。

4.3.5 結 論

積層構造を FIB 照射でミキシングすることにより $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の寸法の微細構造を形成できることを述べた。ここで取り上げたのは、Au または W とその上に堆積した Al との原子混合を FIB で誘起し、形成した合金の物性が Al と異なることを利用して選択エッチングするプロセスである。

Al/Au に FIB でパターン描画した後に Xe イオンでスパッタエッチングすると、FIB 照射で形成された Al-Au 合金を選択的に除去でき、続いて残った Al をマスクとして Au の加工が行える。このプロセスはエッチングを一貫して真空中で行える点が特長である。しかし、物理的なスパッタエッチングを用いているため、形成した溝の側壁は $\sim 70^\circ$ の傾斜を持つ。このために、実現できるアスペクト比はほぼ 1 に留まる。

Al/W にイオン照射して Al を W と合金化させるとリン酸に全く不溶となり、未反応の Al を溶解することにより、FIB で描画したパターンの現象が行える。この Al-W 合金は SF_6 による RIE への耐性が高く、この性質を活かしてアスペクト比の高い加工ができる。このプロセスにより、パターン寸法 $0.1\ \mu\text{m}$ の十分なコントラストを持つ X 線マスクを作製できた。この Al/W を用いるプロセスは、Al/Au より FIB に対する感度が優れている、即ちパターン形成に必要な照射量が小さい。この違いは、両方の系でのミキシングの起こり易さにはなく、エッチング速度の比が Al/W の方が大きいことに起因する。

このプロセスでパターン描画を行うのに最も問題となるのが、感度が低いことである。Al/W でも、パターン形成に必要な照射量は $10^{15}/\text{cm}^2$ である。この値は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 径の FIB を用いると、現状の $1\ \text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度ではこのプロセスで $1\ \text{cm}^2$ の面積を埋め尽くすのに 500 時間近くを要することを意味する。そのため、このプロセスが利用できるのは今のところ小規模な試作のみである。

この章では、 Ga^+ FIB によるパターン形成の結果から、このミキシングプロセスが $\sim 10\ \text{nm}$ の分解能を持つことを示した。ここで議論したパターン形成法の特徴は、被加工材料の照射効果を利用する点にある。このため、工程が簡単になり、パターンの形成精度が向上する。この点は同時に、被

加工材料に応じて組み合わせる材料やエッチング方法を探さなければならないという欠点でもある。しかし、加工材料によって最適なプロセスが異なるのは当然でもある。集束イオンビームによるミキシングプロセスは、高い分解能と工程の簡単さを活かして、様々な構造形成に用途が開けるものと期待している。

第5章 イオン照射による非晶質Siの 固相エピタキシャル成長

線状に集束したSiイオンビームをSiの非晶質/結晶界面に照射することにより、500°C程度の低温で横方向の固相エピタキシャル成長を誘起し、Siの薄膜結晶（Silicon on Insulator, SOI）を成長させることができる。この成長を持続させるには、照射量や照射温度などのパラメータを最適化しなければならないが、中でもイオンビームのドーズレートの影響が大きい；低いドーズレートが良く、高いドーズレートのビームは逆に単結晶Siを非晶質化してしまう。

この現象の機構を探るために、イオン照射によるSiの固相成長と非晶質化のドーズレートと照射温度への依存性を測定した。その結果を基に、1) 固相成長はイオン照射欠陥が非晶質/結晶界面まで拡散して、そこでの原子の再配列を誘起することに基づく、2) 0~300°Cの温度範囲で固相成長と照射欠陥の消滅反応の速度は移動エネルギー0.86 eVの欠陥の運動で規定されている、ことを議論する。

5.1 はじめに

この章の主題は、イオンビームをSiの非晶質/結晶界面に照射することにより、非晶質の固相エピタキシャル成長（SPE, Solid-Phase Epitaxy）を誘起するプロセスである。単結晶Siのような結晶性の固体にイオン照射を行うと、照射欠陥が生成されついには非晶質化に至るのが一般的な現象である。ところが、イオン照射が逆に結晶欠陥の回復をもたらす場合があることは、かなり以前から指摘されていた¹⁹⁹⁻²⁰¹。特に図5.1のようなSiの非結晶質層が単結晶の上に乗っている構造に、~200°C以上の温度に加熱しながら非晶質/結晶界面を貫通するようにイオン照射すると、非晶質の固相エピタキシャル成長を誘起することができる²⁰²。この現象は、1) 損傷形成とまさに逆の現象であり、同じイオン照射がなぜ相反する照射効果を与えるのかという興味と、2) エピタキシャル成長の温度を下げられるというプロセス上の利点により、詳しい検討がなされている²⁰²⁻²²⁴。その結果、この現象は、イオンが核衝突で放出するエネルギーに起因し、照射欠陥の作用に基づくことが明らかになっている^{207,208}。

これまでにこのような検討がなされているのは、図5.1のような基板表面に垂直な方向の固相成長、いわば縦方向の成長に限られている。筆者らはこの現象を用いて基板表面に沿った方向、つまり横方向の固相エピタキシャル成長（LSPE, Lateral Solid-Phase Epitaxy）を誘起しSiの薄膜結晶（SOI, Silicon on Insulator）の作製を試みた^{211,212,222-224}。その動機は、縦方向の成長は~500°C程度の温度に加熱するだけで容易に起こさせることができるのに対し、横方向の成長を単なる加熱

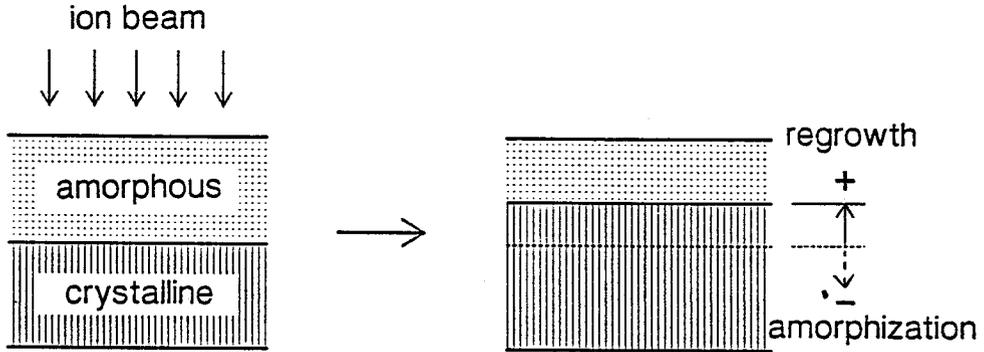


図 5.1 イオン照射による縦方向固相エピタキシャル成長の実験方法。照射条件により単結晶 Si の固相エピタキシャル成長が進行する場合(図中の+方向)と、逆に非晶質層厚が増大する場合(-方向)とがある。

だけで持続させるには困難が多く、イオン照射を併用したときの利点が多いことである。非晶質 Si 層に LSPE を進行させるのに、通常 600°C 付近の温度で 10 時間以上の熱処理をする方法が採られる^{225~228)}。これ以上の温度では単結晶成長より先に多結晶化が進行してしまい、また逆に低温では成長速度が遅くなりすぎる。ところがこの温度でも成長速度は ~ 50 nm/min 程度であり、多結晶化により SPE が阻まれるために単結晶化する距離は数 μm に留まる。この成長距離は、非晶質 Si に高濃度の不純物を加えることで伸ばすことができる^{229,230)}。B や P の不純物をドーピングすると成長速度を数倍に上げることができ、成長距離を 10 μm 以上にできることが報告されている^{229,230)}。しかしこのためには、 $10^{20}/\text{cm}^3$ オーダの不純物濃度を必要とし、不純物濃度の少ない SOI を作製するには部分的にドーピングする²³¹⁾などの工夫を要する。これに対し、Si イオンビームで LSPE を誘起すれば、純度を下げることなく SOI を作製できる。

イオン照射で横方向の固相成長を起こさせるには、イオンビームを線状に細く絞って非晶質/結晶界面にのみ照射するのが有効である。なぜなら、界面から離れた所に照射されたイオンは LSPE に寄与しないのみならず、過度の照射により、できあがった SOI に損傷を与えることが懸念されるからである。この目的のために、ここでは Si の集束イオンビームを線状に走査して疑似線状化したイオンビームを用いた。ところがこのビームにより LSPE を行わせる際に問題になったのが、FIB の高い電流密度である。高いドーズレートで照射すると固相成長が進行しないばかりか逆に単結晶 Si が非晶質化してしまうのである。これを避けるには、FIB の走査をできるだけ高速で行って実効的なドーズレートを下げると同時に、照射温度を上げてイオンが作り出した欠陥が速やかに回復するようにしなければならない。このようにして 500°C での FIB 照射により、これまでに試みた範囲内では 30 μm まで LSPE を伸長させることができた^{211,212)}。この章の前半ではこの LSPE プロセスの特性を議論する。

このようにイオンビームのドーズレートや走査速度で LSPE が影響されることは、この現象がイ

オン照射後にある程度の時間を掛けて進行することを物語っている。従って、ドーズレートや走査速度への依存性を検討することにより、SiのSPEや非晶質化の機構を探ることができる。そこで、90~600 Kの温度範囲で、イオン照射による非晶質化と縦方向のSPEのドーズレート依存性を調べた。その結果、270~600 Kの広い温度範囲で照射欠陥の消滅やSPEの進行は0.86 eVの単一の活性化エネルギーを持つことを見出した²¹³⁾。この章の後半はこの結果を基に、イオン照射されたSiの中で進行する欠陥の反応過程を検討する。

5.2 集束イオンビーム誘起横方向固相成長によるSOIの形成

5.2.1 実験方法

図5.2は、線状に集束したイオンビームによりLSPEを誘起する方法を示したものである。ここでは2種類の試料を用いている。その1つは、(100)Siウェーハの表面に400 keVと800 keVのAsイオンを室温で $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ ずつ照射して650 nmの深さまで非晶質化したものである。この試料ではイオン照射していない部分が固相エピタキシャル成長の種となる。このタイプの試料でLSPEを行ってももちろんSOIを作製できないが、非晶質Si中やSi/SiO₂界面の不純物などにわずらわされ

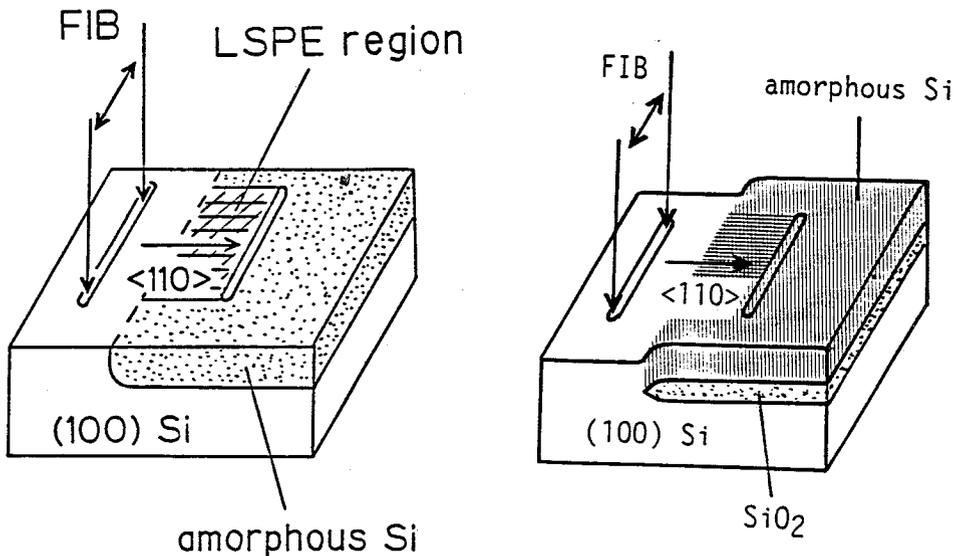


図5.2 線状に集束したイオンビームを用いるSiの横方向エピタキシャル成長プロセス。0.3 μm径の点状に集束したSi²⁺イオンビームを5~10 kHzで走査して線状の集束イオンビームとし、試料を500°C程度に加熱しながら、この線状イオンビームで種部から非晶質部へゆっくりと掃引し、固相エピタキシャルを誘起して横方向に薄膜結晶を成長させる。掃引方向は<110>である。Asイオン照射で非晶質化した(100)Siウェーハ(左)とLOCOS酸化した上に非晶質Siを堆積したもの(右)の2種類の試料を用いている。

ることなく、LSPE の特性を調べることが出来る。もう1つのタイプはSOIを作製するためのもので、熱酸化膜上に非晶質Siを堆積したものである。この非晶質Si膜は、まず多結晶Siを超高真空中で基板を加熱しながら蒸着することにより堆積し、これにSiイオンを照射して非晶質化して作製した。

また、熱酸化を SiN_x をマスクとして部分的に行い(いわゆるLOCOS, Local Oxidation of Silicon)、酸化していない部分をLSPEの種として用いた。

点状に集束したイオンビームを5~10kHzで走査し、線状の集束イオンビームを作る。試料を500°C程度に加熱しながら、線状イオンビームで種部から非晶質部へゆっくりと掃引し、固相エピタキシャルを誘起して横方向に薄膜結晶を成長させる。実際に用いたビームはAu-Si合金を用いた液体金属イオン源から引き出した、エネルギー140keV、ビーム径0.3 μm 、電流25~30pAの Si^{2+} ビームである。これを長さ~15 μm の線状に走査して、これと直交する方向に0.1~1 $\mu\text{m}/\text{min}$ の速度で掃引した。掃引方向は $\langle 110 \rangle$ である。この線状FIB照射による温度上昇は、Siの熱伝導率から見積ると0.01°C以下であり、全く無視できる。後で議論するように、LSPEを起こさせるには、高速で走査して電流密度の低い線状FIBを作ることが必要である。また、表5.1にここで用いているイオンの飛程パラメータをまとめて示した。

結晶性の評価には、3.1.2節で述べた熱リン酸エッチングを用いた。結晶化した部分を観察するために、195~200°Cのリン酸で20分間エッチングし非晶質部分を選択的に除去した。図5.3はイオン照射により縦方向のSPEを行った試料について、熱リン酸エッチングの選択性を調べた結果である。この図の(a)と(b)を比較すると、370°CでのAsイオ

表5.1 AsイオンとSiイオンの飛程パラメータ

イオン	平均投影飛程 R_p (nm)	R_p の標準偏差 ΔR_p (nm)
200 keVAs ⁺	111	36
400 keVAs ⁺	222	64
800 keVAs ²⁺	454	114
140 keVSi ²⁺	185	59

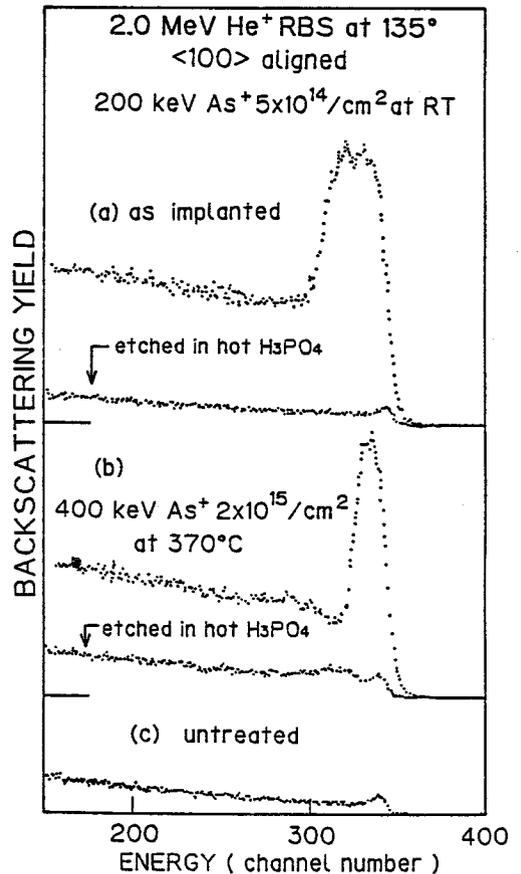


図5.3 試料の $\langle 100 \rangle$ 軸に沿って入射させた2 MeVHeイオンの後方散乱スペクトル：(a)室温で200 keVのAsイオンを $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 照射、(b)この試料に370°Cで400 keVのAsイオンを $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 照射、(c)イオン照射していないSiウェーハ。(a)と(b)ではイオン照射したままの試料と200°Cのリン酸でエッチングした試料のスペクトルを比較した。

ン照射により SPE が生じ、非晶質層が薄くなっているのが見て取れる。この時、元あった非晶質層より深い部分に欠陥が形成され、後方散乱イールドが増している。熱リン酸でエッチングすると、同図(b)のように表面の非晶質層が取り除かれてそのすぐ下にある欠陥の存在がより明瞭になっているのが分かる。この結果は熱リン酸エッチングの選択性が高いことを物語っている。

5.2.2 成長結果

図 5.4 は、この方法で As イオン照射により非晶質化した Si の横方向エピタキシャルを行った結果を、195°Cでのリン酸エッチングして顕在化させた SEM(走査電子顕微鏡)写真である。この LSPE は、500°Cで 140 keV の Si^{2+} FIB を 1.14 $\mu\text{m}/\text{min}$ の掃引速度で $2.7 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 照射して行った。この図のように、種部から Si の薄膜結晶が 30 μm 程度の距離まで成長しているのがみられる。この時、同じ照射条件で種付けをせずに、つまり単結晶部分から掃引せずに非晶質部分にのみ照射しても、このような結晶領域は形成されない。従って、この結晶化は縦方向の SPE ではなく種部からの LSPE であると結論する。同図(b)は FIB 照射を終了させた終端部分の拡大写真である。ここでは厚さ 0.2 μm の結晶化した層が、その下部にある非晶質層がエッチングされてしまったために基板から離れて浮かんでおり、縦方向の SPE が起きていないことを裏付けている。

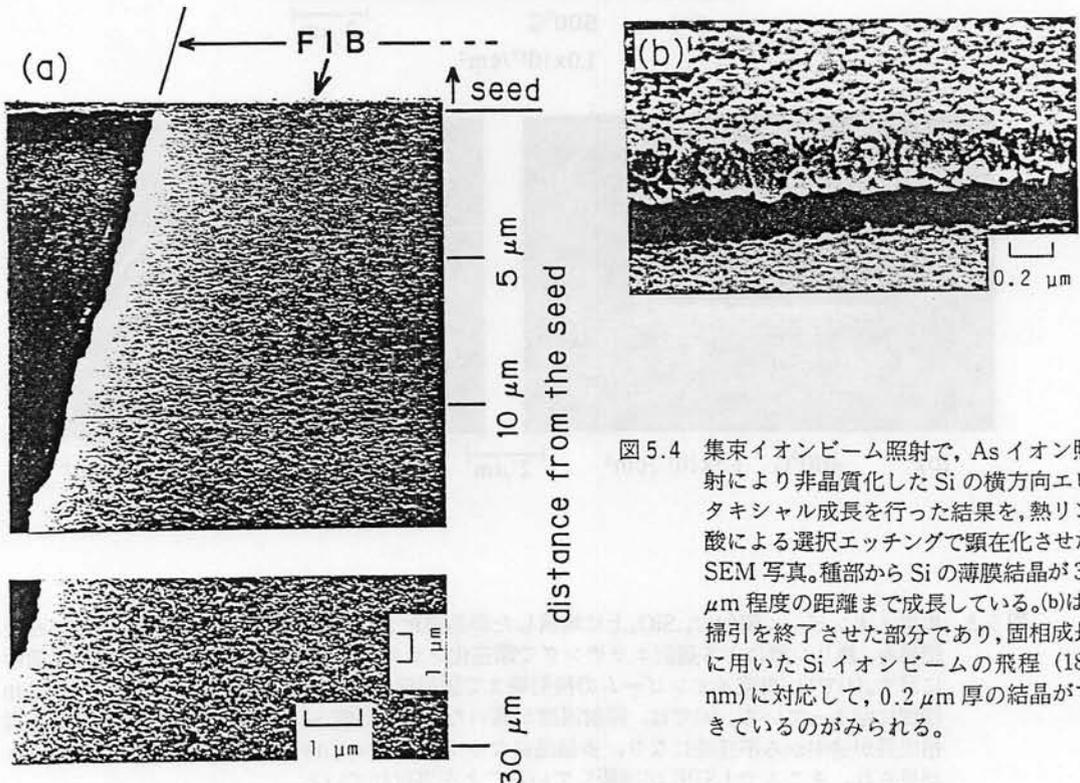


図 5.4 集束イオンビーム照射で、As イオン照射により非晶質化した Si の横方向エピタキシャル成長を行った結果を、熱リン酸による選択エッチングで顕在化させた SEM 写真。種部から Si の薄膜結晶が 30 μm 程度の距離まで成長している。(b)は、掃引を終了させた部分であり、固相成長に用いた Si イオンビームの飛程 (185 nm) に対応して、0.2 μm 厚の結晶ができていたのがみられる。

この図では LSPE した層の結晶性が種部から離れるにしたがって悪くなるのがみられる。エッチピットの密度が次第に増し、ついには多結晶的な形状を呈するにいたる。この原因は、図 5.3 で見たようにイオンビームが LSPE と同時に損傷をももたらすことである。このため結晶性を改善するには、LSPE が速やかに進行して損傷の蓄積が少ない照射条件を見いだすことが重要である。

図 5.5 は、熱酸化膜上に堆積した非晶質 Si の LSPE により作製した SOI の SEM 写真である。この構造の試料でも、さきに述べた非晶質化した Si ウェーハと同様に LSPE を行わせることができる。同図(a)では、500°Cでの照射により集束イオンビームの掃引端まで固相成長が進行している。同図(b)の 460°Cの結果と比べると、照射温度を上げることは、同じ照射量で成長する距離がのびるので LSPE

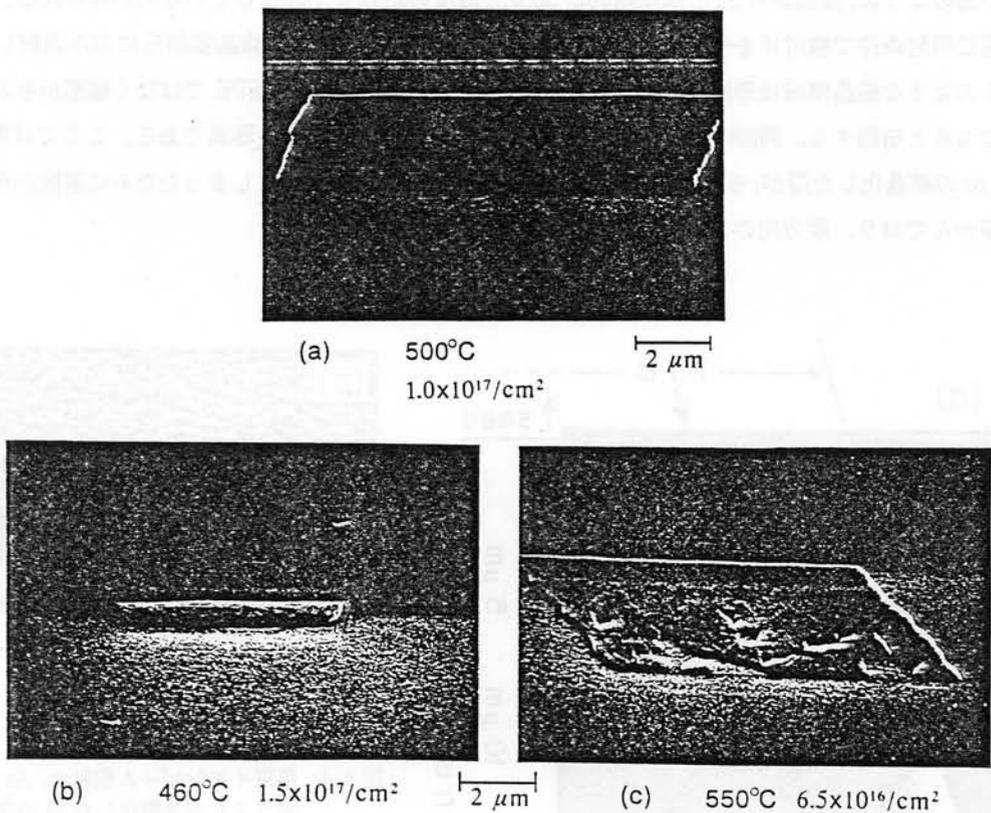


図 5.5 集束イオンビーム照射で、 SiO_2 上に堆積した非晶質化 Si を横方向エピタキシャル成長させた結果を、熱リン酸による選択エッチングで顕在化させた SEM 写真。照射温度と照射量を図中に示す。(a)では、集束イオンビームの掃引端まで固相成長しているが、(b)では種部から 1.5 μm 程度に留まっている。(c)では、照射温度が高いために非晶質 Si 中で結晶核が発生し易く、固相成長が途中から不連続になり、多結晶になっている。(a)と(b)では SOI の端部にファセットが見られ、そこまで LSPE が継続していることを裏付けている。

に有利に働くことが分かる。しかし、これより高温の 550°C で LSPE をさせた(c)では、固相成長が途中から不連続になり、多結晶になっている。これは、照射温度が高いと非晶質 Si 中で結晶核が発生し易くなり、LSPE が阻まれるためである。このように、LSPE に適当な温度範囲はあまり広くない。また、結晶核の発生は、Si ウェーハをイオン照射で非晶質化した試料よりも、この図のような堆積膜で顕著である。この原因は、1) SiO_2 との界面で核発生が起こり易い、2) 堆積膜は結晶核の原因となる不純物を含み易く、また、3) 同じ原因となる内部応力が大きい、ことにあると考えている。

イオンビームによる LSPE で形成できる SOI の長さを伸ばすには、イオンの照射量や掃引速度、照射温度など、数多くのパラメータを最適化しなければならない。現在、成長距離と結晶性を向上させるために、この最適化を行っているところである²²⁴⁾。

これらのパラメータの中でも、興味を引くのは、この固相成長現象が大きなドーズレート依存性を持つことである。また、集束イオンビームを線状化するときの走査周波数を $1\text{ Hz} \sim 10\text{ kHz}$ の範囲で変化させると、この周波数にも依存することを見いだしている。図 5.6 は、FIB を $15\ \mu\text{m}$ の長さの線状に走査するのに、 1.1 Hz と遅い周波数で行うと、この照射により 400°C で単結晶 Si が非晶質化してしまうことを示している。同じ条件の照射を、走査周波数を 5 kHz に変えて行ってみるとこのような非晶質化は起こらない。さらに、照射温度を 500°C に上げると図 5.4 のように LSPE が進行する。

この結果は、固相成長がイオン照射時に瞬時に起こるのではなく、少なくとも msec オーダの時間を要する現象であることを意味している。線状に走査したビームで照射したとき、試料の各部分はパルス的にイオン照射を受ける。上記の実験で用いている点状に集束した Si^{2+} FIB のドーズレートは $8.9 \times 10^{16}/\text{cm}^2\text{s}$ である。これを 1.1 Hz で

走査したとき、走査線の中央部ではパルスの繰り返し周期は 0.45 s で持続時間はほぼ 9 ms であり、1 回のパルスで $8 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ の照射を受ける。走査周波数を増すに応じてこれらの値は小さくなり、 5 kHz ではそれぞれ繰り返し周期 0.1 ms 、持続時間 $2\ \mu\text{s}$ 、パルス当りの照射量 $1.8 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ となる。この 2 つの走査周波数の照射で結果に大きな違いが生まれることは、 400°C での固相成長や非晶質化がこの程度の時間に亘って進行している現象であることを意味している。先に述べたように、非晶質化が起らずに固相成長が進行するには、イオンが作り出した欠陥が速やかに消滅し蓄積されないことが必要である。遅い走査では、

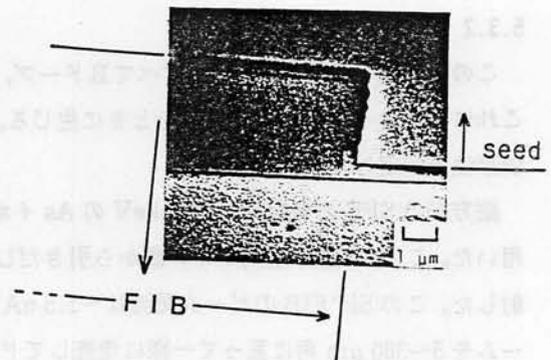


図 5.6 As イオン照射により部分的に非晶質化した後に、 400°C で 140 keV の Si^{2+} FIB を照射し、熱リン酸で非晶質部分を選択エッチングした試料の SEM 写真。FIB は 1.1 Hz で $15\ \mu\text{m}$ の長さに走査して、種部から掃引している。照射量は $3.7 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ である。このイオン照射は LSPE を起こさせないばかりか、種部を非晶質化しているのがみられる。

1回のパルスで欠陥が消滅するより前に多量の照射を受けてしまうために、欠陥が次々と蓄積し非晶質化する。これに対し、速い走査では1回当りの照射量が少なく繰り返し周期が短いために多くのパルスの効果を積算して受け取ることになる。このため、多量の照射を被る前に欠陥が十分に消滅する時間があり、非晶質化が進行しない。速い走査の場合に試料の各部分が、遅い走査のパルス1回当りの照射量 $8 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ を受け取るには0.45 sを要する。このことから考えると、400°Cでの固相成長や照射損傷の回復現象の進行には0.1 ms以上、概ね $\sim 9 \text{ ms} \sim 0.45 \text{ s}$ のオーダーの時間が掛かることが分かる。

このように、ドーズレート依存性にはSiのイオン照射による固相エピタキシャル成長と非晶質化の機構が直接に露呈している。これはLSPEの条件を最適化する際に重要なパラメータであると同時に、欠陥の振舞いを探る上でよい手がかりになる。次節ではドーズレート依存性を中心にイオン照射条件依存性とその機構を詳細に議論する。

5.3 イオン照射によるSiの固相エピタキシャル成長と非晶質化

5.3.1 目的

イオン照射で誘起される固相エピタキシャル成長はイオン照射条件、特にドーズレートに大きく依存し、成長を持続させるためには条件を最適に設定することが重要である。ここでは、90 \sim 600 Kの広い温度範囲で固相エピタキシャル成長と非晶質化のドーズレートに対する依存性を調べた結果を基に、これらの現象の素過程が移動エネルギー0.86 eVの欠陥の運動であることを議論する。

5.3.2 実験方法

この節で用いている試料は、すべてBドーパ、P型、抵抗率 $\sim 10 \Omega\text{cm}$ の(100)Siウェーハである。これに一樣なイオン照射を行ったときに生じる、SPEと非晶質化の現象のイオン照射条件に対する依存性を測定した。

縦方向のSPEの測定には、200 keVのAsイオン照射で180 nmの深さに非晶質化した(100)Siを用いた。これに、液体金属イオン源から引きだした160 keVの Si^{2+} ビームを200 \sim 310°Cの温度で照射した。この Si^{2+} FIBのビーム電流は $\sim 2.5 \text{ nA}$ で、ビーム径は1 μm 以下に集束している。このビームを5 \sim 300 μm 角に亘って一樣に走査してドーズレートを所定の値にし、試料に照射した。走査周波数は、直交する縦横の2方向に対して1 kHzと10 kHzである。従って、 $\sim 1 \text{ ms}$ 以下の時間ではビームは連続ではなくパルス状になっており、このビームを用いてこの時間より短い現象を調べることはできない。この照射に続いて195 \sim 200°Cでリン酸エッチングを行って非晶質層を選択的に除去し、SPEした距離あるいは非晶質層が増大した厚さを測定した。エッチング深さの測定には探針型の表面形状測定器を用いている。

また(100)Siにイオン照射した時に発生する損傷量のドーズレートと照射温度への依存性を測定

した。このために、上記と同じ 160 keV の Si^{2+} FIB と、通常のイオン注入装置による 80 keV の Ne^+ のビームを用いた。この Ne^+ ビームも 1 kHz と 7 kHz の直交する走査を行っているため、 Si^{2+} FIB と同様に ~ 1 ms 周期のパルスとなっている。 Si^{2+} FIB の照射温度は室温 $\sim 310^\circ\text{C}$ で、 Ne^+ の照射温度は液体窒素で冷却した試料ステージを用いて 90 K \sim 室温の範囲で変化させた。

損傷量の評価には、2 MeV の He^+ イオンの後方散乱測定と熱リン酸での選択エッチングによる非晶質層厚の測定を用いた。後方散乱測定は He^+ ビームを試料の $\langle 100 \rangle$ 軸に沿って入射させ、室温で行った。

5.3.3 イオン照射による固相エピタキシャル成長

(1) 照射量依存性

図 5.7 は、200 keV の As イオン照射で 180 nm の深さに非晶質化した (100)Si の 160 keV の Si^{2+} ビームによる SPE 成長距離を熱リン酸エッチングにより測定した結果である。ここでは、照射温度とドーズレートを変えた効果を比較している。このように、どの条件の照射でも SPE 層の厚さは Si^{2+} イオンの照射量に比例する。この結果は、イオンの作用が非晶質/結晶界面での SPE を起こさせることであることを示している。

この図では、同じ 394°C の照射でもドーズレートを $5.6 \times 10^{14}/\text{cm}^2\text{s}$ から $1.7 \times 10^{13}/\text{cm}^2\text{s}$ に下げると SPE 層厚が 2 倍になるのが見られる。この場合でも、SPE 層厚は常に照射量に比例しており、SPE の効率そのものがドーズレートに依存することを示している。

(2) ドーズレート依存性

ドーズレートをもっと大きく変化させて SPE の依存性を調べた結果を図 5.8 に示す。この図は、200 \sim 310°C での 160 keV、 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ の Si^{2+} イオン照射で固相成長する厚さの、ドーズレート依存性を測定した結果である。この図では図 5.1 に示したように、縦軸の正側は固相成長した距離を示し、負側は逆に非晶質層厚の増加を示している。このように、SPE 現象はイオンビームのドーズレートに顕著に依存する。照射温度を一定に保ったままドーズレートを増加させると、エピタキシャル層厚は次第に減少し、ついには、逆に非晶質層が増大するに至る。

次に、このようなドーズレート依存性が現われ

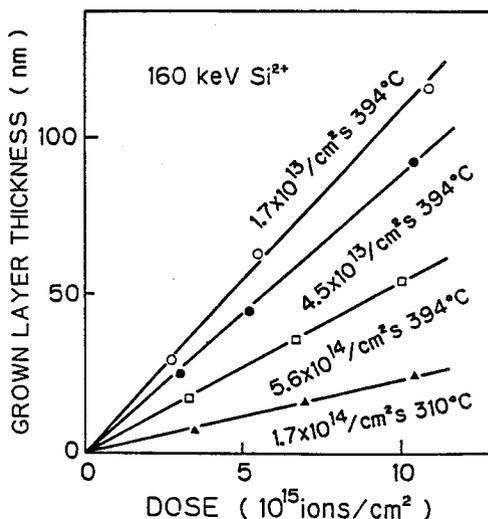


図 5.7 200 keV の As イオン照射で 180 nm の深さに非晶質化した (100)Si の 160 keV の Si^{2+} ビームによる SPE 成長層厚の照射量依存性。照射温度とドーズレートを変えた効果を比較している。

る機構を考察してみよう。先に指摘しておいたように、ドーズレート依存性は、Siの固相成長あるいは非晶質化が、イオン照射後に、ある時間に亘って起こる現象であることに基づく。ある照射効果が、例えば衝突カスケードのようにイオンの入射後にきわめて短時間の内に完結する現象に起因するものであれば、ドーズレート依存性は現れない。この時には、多くのイオンの効果は1個のイオンの効果が加算されるだけである。

このことと、SPEあるいは非晶質化が照射温度に依存することは、これらの現象が照射欠陥の熱的な運動に起因することを示している。熱運動による欠陥の消滅やSPEが、イオンによる欠陥の生成と競合して進行するためにドーズレートが現われる。ところで、一般に、重いイオンはその軌跡の周りに高密度の欠陥を局所的に作り出す。このため、欠陥同士の反応は1個のイオンが形成した損傷領域の中で完結してしまう。このため、重イオンによる照射効果は、それが有限な時間を要する現象に基づいているとしても、必ずしもドーズレートに依存しない。ある現象がドーズレートに依存するのは、その現象の進行に要する時間が、複数個のイオンが互いに影響を及ぼしあえる距離に入射するのに要する時間と同程度になるときに限られる。

この様子をもう少し詳しく考えてみる。はじめに、単結晶の固体にイオンが入射した時の現象を考えてみよう。この時、固体の中では図5.9のような変化が起きている。1個のイオンはその軌跡の周りに高密度の欠陥を作り出す。Siに入射した160 keVのSiイオンがエネルギーを失って停止するまでに、Si原子を結晶位置からはじき出す回数は、平均的にほぼ1900と見積られている¹⁷⁾。これだけの数の欠陥がイオンの軌跡から数nmの範囲に形成される。これらの欠陥は熱的に移動して、消滅したり安定な複合欠陥を形成するなどの反応を起こす。この反応が持続する時間が τ の程度であり、この時に欠陥がイオンの軌跡からほぼ d の範囲に広がっているとしよう。ドーズレートが $1/\tau d^2$ より十分に小さいときには、1個のイオンが作り出した欠陥の消滅反応が第2のイオンが d 以内の距離に入射する前に終了してしまう。このため、第1のイオンに起因する欠陥の消滅反応は、第2のイオンに妨害されることなく進行することができる。逆に、イオンのドーズレートが $1/\tau d^2$ より高いと、この時間 τ 内に複数のイオンが d 以内の距離に入射する確率が高まる。このため、2つのイオンが生成したより高密度の欠陥は互いに結合しあって安定化し、消滅の機会が減る。このようにしてイオン照射後に残存する欠陥量が、イオンのドーズレートに依存することとなる。

非晶質/結晶界面でのSPEが以上のような欠陥の振舞いとどの様に関わっているかを明らかにす

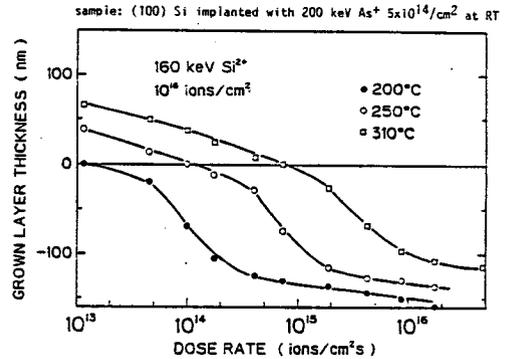


図5.8 Asイオン照射により非晶質化したSiが、160 keV、 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ のSiイオン照射で固相成長する厚さの、Siイオンのドーズレートに対する依存性。縦軸の正側は固相成長した距離を示し、負側は逆に非晶質層厚の増加を示している。

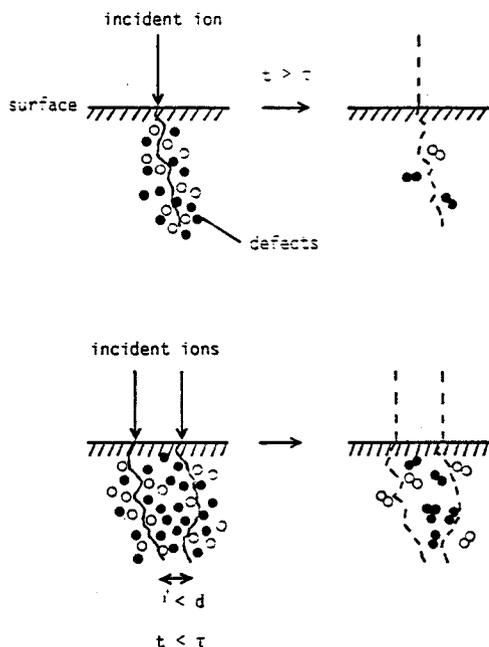


図 5.9 固体にイオンが入射したときのイオン照射欠陥の振舞い。イオンは自分自身の軌跡の周りに高密度の欠陥を含む損傷領域を作り出す。欠陥が熱的に動ける温度で作られると、欠陥同士の間で消滅や安定な複合欠陥の形成などの反応が起きる。この反応が τ 程度の時間内に起こり、欠陥が存在する範囲が d 程度に広がっているとすると、照射イオンのドーズレートが $\sim 1/\tau d^2$ のオーダーの時に限ってドーズレート依存性が現われる。

るには、より立ち入った考察が必要である。ここでは、1)照射欠陥の熱的な移動による消滅と安定化、2)非晶質層の増大、3)SPEの3つの現象が起きている。イオン照射でSPEが進行するのは、イオン照射欠陥が速やかに消滅して蓄積されないときに限られる²¹⁵⁾。また、非晶質層の増大がみられるときには同時に、照射イオンの飛程付近に高密度の損傷が形成される²¹⁵⁾。従って、筆者はSPEと照射欠陥の消滅反応とは同じ原因に基づくと考えている。つまり、欠陥が非晶質/結晶界面に捕獲されて消滅することにより、界面での原子の再配列が生じSPEが起きる。ドーズレートが低いと、発生した欠陥は、他の欠陥に捕獲されることなく非晶質/結晶界面に到達し、SPEを進行させる。逆にドーズレートが高いときには、欠陥が安定し残存し易く、非晶質層の増大をもたらす。

(3) 温度依存性

ところで、図 5.8 をみると、異なる温度の曲線がほぼ同じ形をしているのが分かる。この図の横軸はドーズレートの対数であり、このことは温度の変化が単に現象の進行速度を変化させているに過ぎないことを意味している。従って、この図の曲線間の距離から、現象の進行速度の温度変化が見積れる。例えば、310°Cの曲線は250°Cの曲線を横軸に沿って7.2倍に相当する距離だけ移動させたものになっている。このことから、310°Cの現象の進行速度が250°Cの7.2倍になっていることが分かる。

図 5.10 は、図 5.8 の曲線間の距離から算出した現象の進行速度を、アレニウスプロットした図である。この図の縦軸は、250°Cを基準とした時の他の温度の進行速度を表わす。ここで分かるように、これらの現象は、0.86 eVの活性化エネルギーを持っている。図 5.8 のデータをこの活性化エネルギー

一に従って 250°Cでの値に換算してプロットしてみると、図 5.11 のように1つの曲線で表わされると、図 5.11 のように1つの曲線で表わされると、これは、この現象の素過程が移動エネルギー 0.86 eV の欠陥の運動であることを意味する。固相エピタキシャル成長は、この欠陥が非晶質/結晶界面に到達して、結晶化を進行させることに基づく。

(4) パルスイオンビームによる照射実験

先に述べたように、イオン照射に伴う欠陥の振舞いは d と ϵ の2つのパラメータで特徴付けられる。ドーズレート依存性の測定だけでは、この2つを分離して決定できない。そこでパルスイオンビームによる照射実験を行った。この実験の目的は、平均的なドーズレートを常に一定に保ったままパルスの周期を変化させ、SPE あるいは非晶質化の量がどう変わるかを調べることである。図 5.12 にパルスビームによる照射方法を示す。ある一定強度のイオンビームを用意し、このビームを電気

(100) Si 200 keV As⁺ 5×10¹⁴/cm² at RT

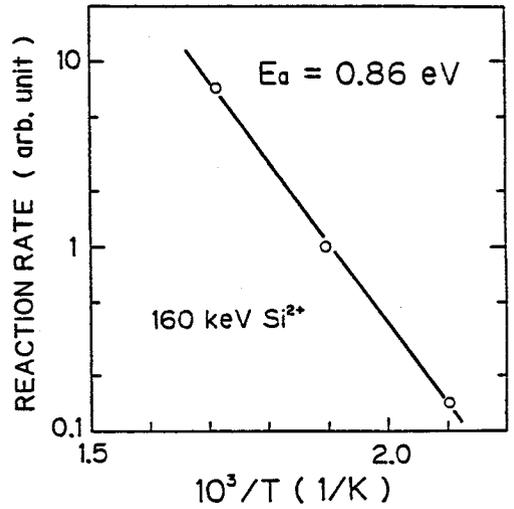


図 5.10 図 5.8 の曲線間の距離から算出した現象の進行速度を、アレニウスプロットした図。縦軸は、250°Cを基準として他の温度の進行速度を表わす。この現象は、0.86 eV の活性化エネルギーを持つことが分かる。

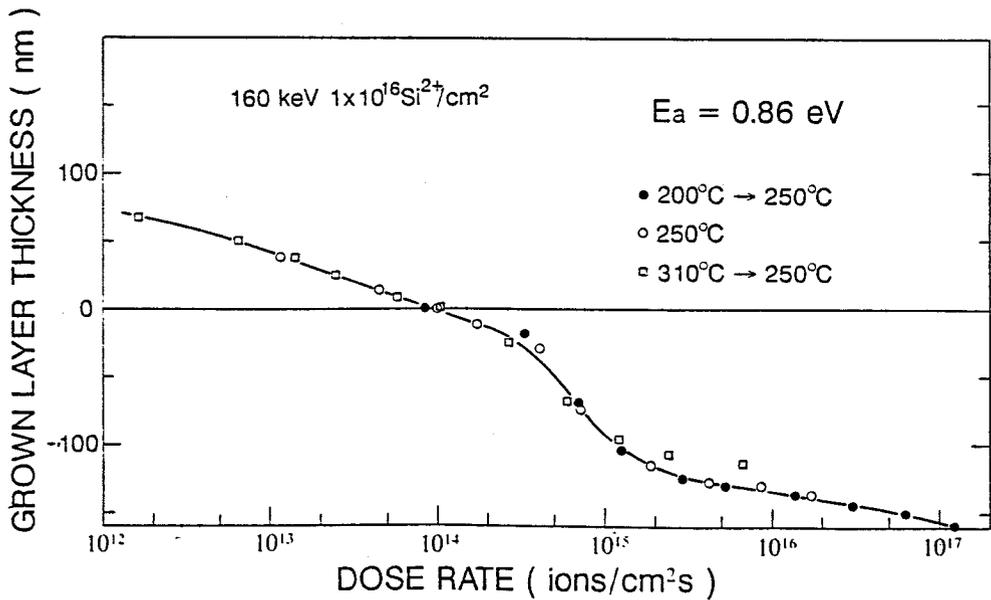


図 5.11 図 5.8 のデータを、ドーズレートを 0.86 eV の活性化エネルギーを用いて 250°Cの値に換算してプロットしなおした図。

的に on-off してパルスビームを作る。この時、パルスの duty ratio を所定の値に保ちながらパルス周期を変化させる。こうすることで、パルス周期より長い時間で平均したドーズレートと、それぞれのパルス内でのドーズレートを一定に保っている。

この照射により、次のような結果が期待できる。パルス周期 T が長く $T \gg \tau$ の時には、それぞれのパルスの照射効果は次のパルスが照射される前にそれだけで完結してしまう。そのため、このパルスビームによる照射結果は、いま用いているイオンビームをパルス化しないで照射したときに近いものになる。逆に $T < \tau$ の時には、 τ の時間内に照射されるイオンが全体として効果を与える。このために、平均的なドーズレートの連続したビームで照射したときと同じ結果を与えるはずである。

ここでは、図 5.8 から 2 つの照射条件を選び 310°C でパルス照射を行った。その 1 つは SPE が起きる条件であり、 $9.7 \times 10^{14}/\text{cm}^2\text{s}$ のビームを $1/5$ の duty ratio で間引いてパルス状にした。もう 1 つは非晶質化させる条件で、 $1.3 \times 10^{16}/\text{cm}^2\text{s}$ のビームを $1/2$ に間引いて照射した。このパルスイオンビームによる照射結果を図 5.13 に示す。この

図には SPE した層厚と非晶質層厚の増加を、パルス周期の関数として示してある。このように、SPE と非晶質化の結果は共に、パルス周期 $T = 20 \text{ ms}$ の前後で階段状に変化する。変化の方向は予想通りで、 $T < 20 \text{ ms}$ では低いドーズレートの連続照射と同じく SPE の効率が高く非晶質層の増大は小さい。これに対し $T > 20 \text{ ms}$ になると、SPE 効率が減少し非晶質化が増す。この結果は、1) SPE と非晶質化が同一の素過程で規定されていること、2) 310°C では $\tau \sim 20 \text{ ms}$ であることを示している。なお、この 20 ms の値はビーム走査周期の 1 ms よりも十分に長く、ここでのパルス照射方法で正しく得られる範囲内にある。

しかし、 T が 20 ms をよぎる前後の変化は、上の議論から予想されるよりもやや小さい。 $T < 20 \text{ ms}$ での結果はほぼ平均のドーズレートで照射した場合に等しいものの、 $T > 20 \text{ ms}$ の結果は $9.7 \times 10^{14}/\text{cm}^2\text{s}$ あるいは $1.3 \times 10^{16}/\text{cm}^2\text{s}$ のドーズレートで連続照射した場合を再現していない。この理由

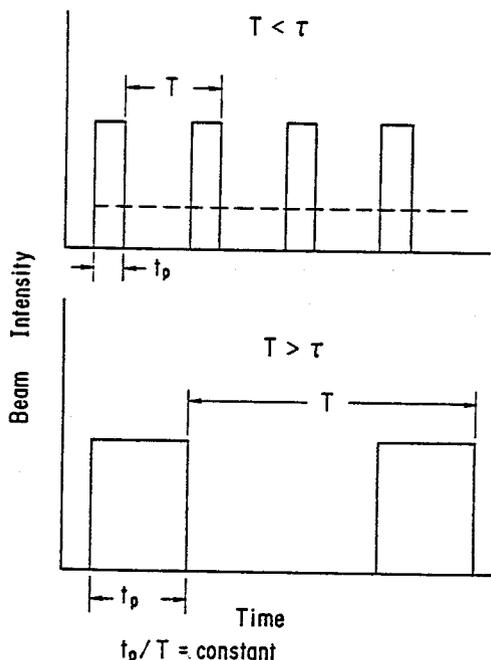


図 5.12 パルスイオンビームによる照射方法。所定のドーズレートのイオンビームを一定の duty ratio (=パルスの持続時間 t_p /周期 T) で間引いてパルス状のビームを作る。この条件を保ってパルス周期 T を変化させる。周期 T が欠陥の反応時間 τ より大きい小さいかで、パルス照射に対する Si の応答が異なると期待される。例えば $T < \tau$ のパルス照射は図中の破線のように平均的なドーズレートのビームで連続的に照射したのと同じ効果を与える。

は、欠陥の反応が1つの時定数 τ で表わされるような単純なものではなく、より長時間に亘って変化する成分をも含んでいるためであると考えている。

5.3.4 イオン照射による非晶質化

ここまで、非晶質層が予め単結晶と接して存在する試料について、イオン照射でSPEや非晶質化が進行する現象について議論してきた。ここで、以上のような欠陥の振舞いは、このような界面を有する試料でSPEが起きるような温度に特有のものだろうかという疑問が浮かぶ。一方、単結晶のSiに室温前後の温度でイオン照射したときに形成される損傷量が、照射温度^{200,232-237}やドーズレート²³⁵によって異なることは、イオン注入の研究が始まった1970年頃から報告されていた。その後、

このような現象はそれ以上の検討が行われずに、機構が十分に解明されることなく現在に至っている。

この節の目的は、前節よりも低い温度にドーズレート依存性の測定を拡大することである。ここでは、単結晶Siにイオン照射で形成される損傷量がイオン照射条件にどの様に依存するかの議論を基に、SPEの議論でみたような欠陥の振舞いが広い温度範囲で生じていることを示す。

(1) 温度依存性

初めに照射温度に対する依存性を考察する。図5.14は、80 keVのNe⁺を、-180°C、10°C、22°Cと温度を変えて照射した結果である。ここで照射量は $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 、ドーズレートは $9.36 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{s}$ と一定にした。この図で、375チャンネル付近の散乱イールドがランダムイールドに届いており、表面付近に非晶質層が形成されているのが分かる。図のようにこの非晶質層の厚さは、照射温度の上昇とともに薄くなっている。

この温度依存性を詳しく調べるために、同じ80 keVのNe⁺で温度を変えながら照射し、熱リン酸エッチングで非晶質化した層の厚さを測定した。ここでは、照射量は $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 、ドーズレートは $1.56 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{s}$ とした。結果を図5.15に示す。

図のように、170 K以下では非晶質層厚は $0.23 \mu\text{m}$ と一定であり、照射温度によらない。ところが、これ以上の照射温度では、温度上昇にしたがって形成される非晶質層厚が減少する。例えば、

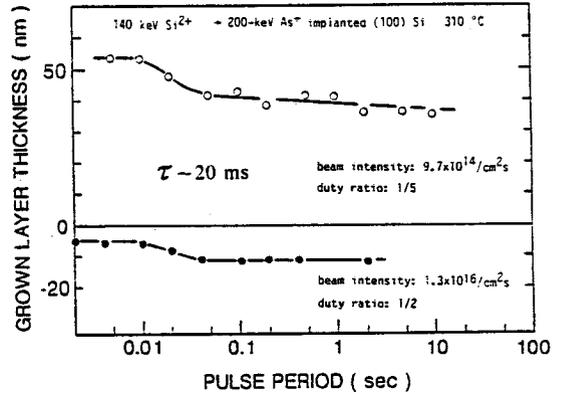


図 5.13 パルスイオンビームによる照射結果。横軸はパルスの周期、縦軸はSPE層厚(正側)または非晶質層厚の増加分(負側)である。用いたイオンは140 keVのSi²⁺で、照射温度は310°Cである。白丸は $9.7 \times 10^{14}/\text{cm}^2\text{s}$ のビームを1/5のduty ratioで間引いてパルス状にした時の結果を、黒丸は $1.3 \times 10^{16}/\text{cm}^2\text{s}$ のビームを1/2に間引いて照射した時の結果を示す。

295 K では $0.15 \mu\text{m}$ にまで減っている。さらにこれ以上の温度では、この照射条件では非晶質層が形成されなくなる。以上の結果は次のことを示している。170 K 以下ではイオン照射で作られた欠陥が動けないために損傷の回復が進行しない。これに対し、それ以上の温度では欠陥が熱的に動けるために欠陥同士の消滅反応が起こり得るようになり、損傷がイオン照射中に回復して、形成される非晶質層厚が小さくなる。

(2) ドーズレート依存性

次に、欠陥の回復が認められる温度で、SPE と同様にドーズレート依存性が現われるかどうかを調べてみよう。ここでは、80 keV の Ne^+ と 160 keV の Si^{2+} を $0 \sim 200^\circ\text{C}$ でドーズレートを変えながら照射した。この2種のイオンを使った理由は、これだけ広い温度範囲で損傷形成を追跡するには、温度に応じてドーズレートを大幅に変える必要があるためである。先に図 5.15 で示したように、室温以上ではこの図の条件の Ne イオン照射では非晶質層が形成されなくなる。このため、室温以上の照射には液体金属イオン源から得られる電流密度の高い Si^{2+} ビームを、以下の照射にはイオン注入装置からの Ne^+ ビームをと、この2つを使い分けて用いている。表 5.2 にこれらのイオンの飛程パラメータとここで用いた照射条件を示す。なお、この表の最下段に、図 5.8 で用いた 160 keV Si^{2+} の照射条件を併せて記した。これだけの照射条件を組み合わせると、後述するように $0 \sim 310^\circ\text{C}$ の全ての範囲で非晶質層を作ることができる。

図 5.16 はドーズレートを変えた効果を調べた後方散乱スペクトルである。このように、ドーズレートを $9.36 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{s}$ から $6.24 \times 10^{11}/\text{cm}^2\text{s}$ に 1/15 に減らすと損傷量が有意に減少する。まず、同図

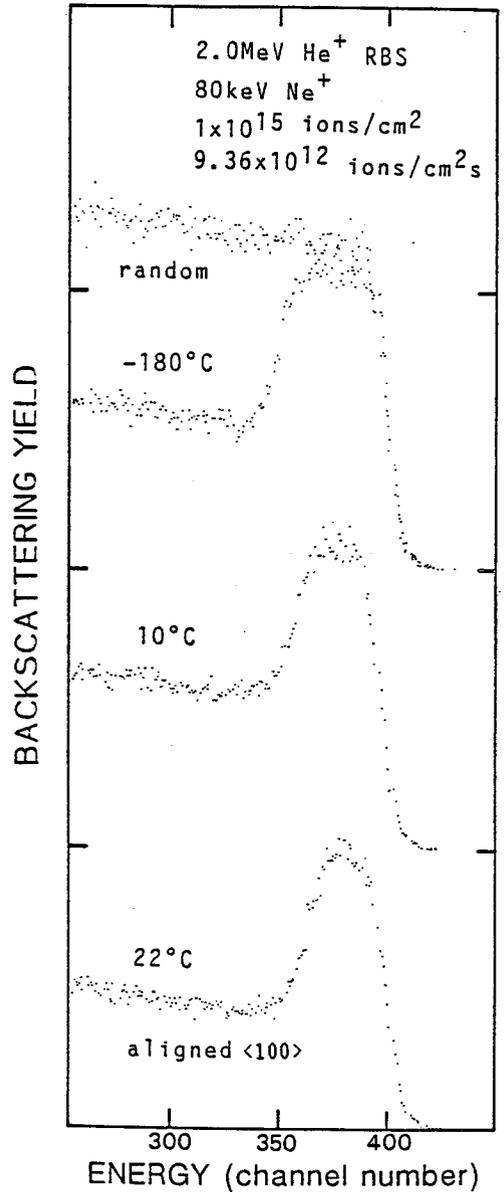


図 5.14 図中に記した温度で 80 keV の Ne^+ を照射した (100)Si の後方散乱スペクトル。測定イオンは 2 MeV の He^+ で、ビームの入射方向を $\langle 100 \rangle$ に採っている。 Ne^+ の照射量は $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 、ドーズレートは $9.36 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{s}$ である。照射温度が低いほど厚い非晶質層が形成されているのがみられる。

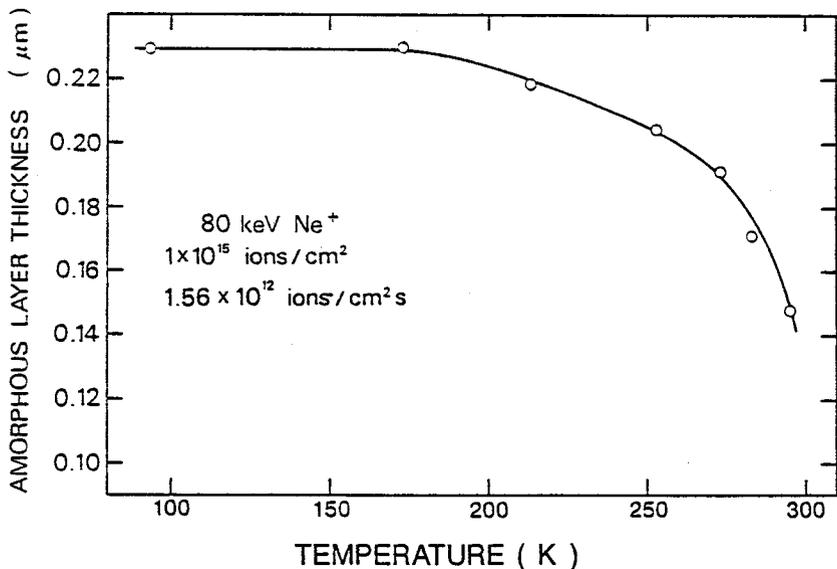


図 5.15 80 keV の Ne^+ 照射で (100) Si に形成された非晶質層厚の照射温度依存性。照射量は $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ ，ドーズレートは $1.56 \times 10^{12} / \text{cm}^2 \text{s}$ である。非晶質層厚の測定は熱リン酸エッチングによる。

表 5.2 80keV Ne^+ と 160keV Si^{2+} の Si 中での飛程パラメータと照射条件

イオン	平均投影飛程 R_p (nm)	R_p の標準偏差 ΔR_p (nm)	照射量 (ions/cm ²)	ドーズレート (ions/cm ² s)	照射温度 (°C)
80keV Ne^+	153	54	1×10^{15}	$6 \times 10^{11} \sim 1.6 \times 10^{13}$	0 ~ 22
			1.5×10^{15}	$1.9 \times 10^{13} \sim 1.1 \times 10^{15}$	22 ~ 105
160keV Si^{2+}	212	66	1.5×10^{16}	$1.9 \times 10^{13} \sim 1.8 \times 10^{15}$	104 ~ 203
			1×10^{16}	$1.1 \times 10^{13} \sim 4.7 \times 10^{16}$	200 ~ 300

(a)では非晶質層厚が変化しているのが認められる。また、(b)では高いドーズレートでの照射で非晶質層が形成されているのに、低いドーズレートでは非晶質の形成に至っていない。さらに(c)で分かるように、このドーズレート依存性は非晶質層が形成される時に限って現われるのではない。このように、損傷量が非晶質の形成に達しないときにも、ドーズレートを下げると損傷量が大きく減少するのがみられる。

図 5.17~19 は、表 5.2 に示した条件で 80 keV の Ne^+ と 160 keV の Si^{2+} を 0~200°C でドーズレートを変えながら照射し、その時に形成される非晶質層厚を熱リン酸エッチングで測定した結果である。どの図においても、照射温度が低いほど、またドーズレートが高いほど、厚い非晶質層が形成される。

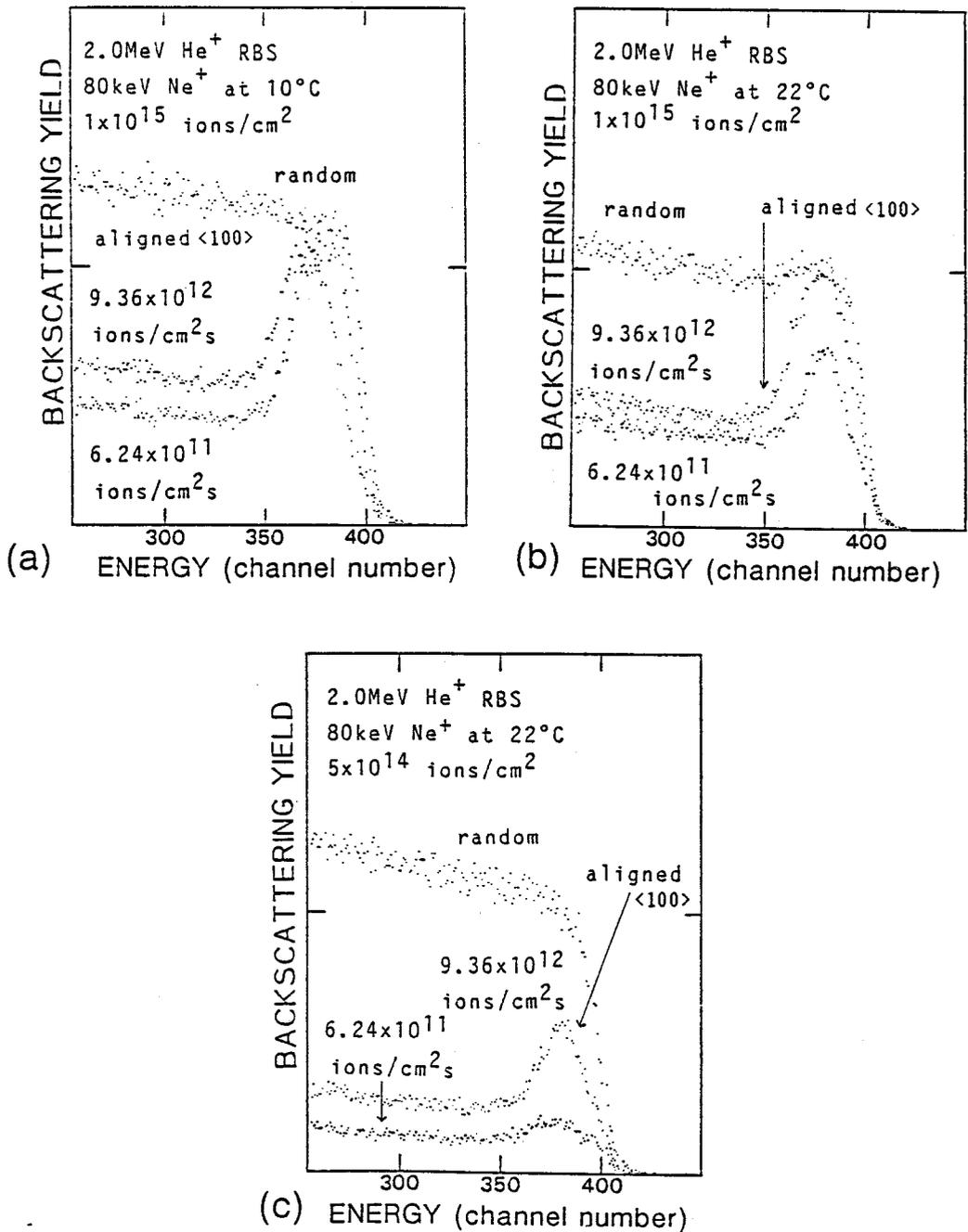


図 5.16 図中に示した条件で 80 keV の Ne⁺ イオンを照射した (100) Si の後方散乱スペクトル。測定イオンは 2 MeV の He⁺ で、ビームの入射方向を <100> に採っている。Ne⁺ イオンのドーズレートを $9.36 \times 10^{12} / \text{cm}^2 \text{s}$ から $6.24 \times 10^{11} / \text{cm}^2 \text{s}$ に減らすと損傷量が有意に減少するのが見られる。

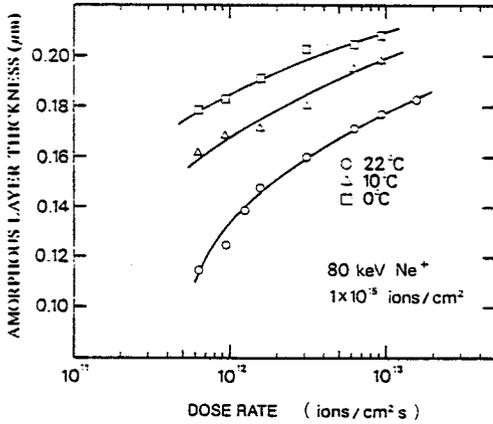


図 5.17 0~22°Cで80 keVのNe⁺イオンを(100) Siに1×10¹⁵/cm²照射した時に形成される非晶質層厚のドーズレート依存性。非晶質厚の測定は熱リン酸エッチングによる。

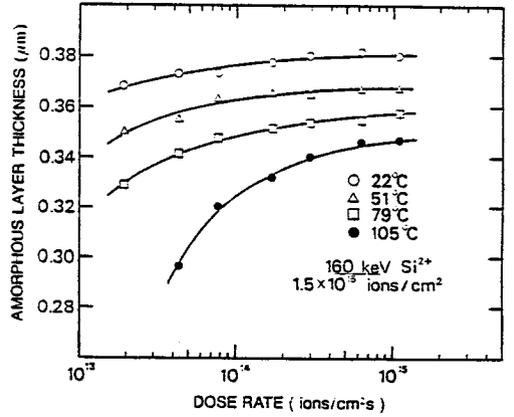


図 5.18 22~105°Cで160 keVのSi²⁺イオンを(100) Siに1.5×10¹⁵/cm²照射した時に形成される非晶質層厚のドーズレート依存性。非晶質厚の測定は熱リン酸エッチングによる。

これらの図の曲線は共通した特徴を持っている。非晶質層厚の変化は非晶質層が薄いときに大きく、厚くなるにしたがって乏しくなる。これは、イオンが作り出す欠陥量の深さ分布に起因する。試料表面からの距離がイオンの飛程 R_p より大きくなるにつれて、欠陥の生成密度が減る。このため、非晶質化の効率が高いとき、つまり形成された欠陥の内、消滅してしまわずに非晶質化に寄与する割合が高いときには、表面から離れた欠陥の生成密度の低い部分まで非晶質化する。特に、 R_p よりその標準偏差 ΔR_p 以上に深い部分では、内部に行くにしたがって急速に欠陥の生成密度が減る。それ故、深さのわずかな変化が実は非晶質化効率の大きな差に対応している。これが、非晶質層が厚くなると変化が小さく見える理由である。従って、ここでの非晶質層厚の変化は、形成された欠陥が消滅せず安定な欠陥として残る割合が、ドーズレートの増大と照射温度の低下と共に増すことを示している。

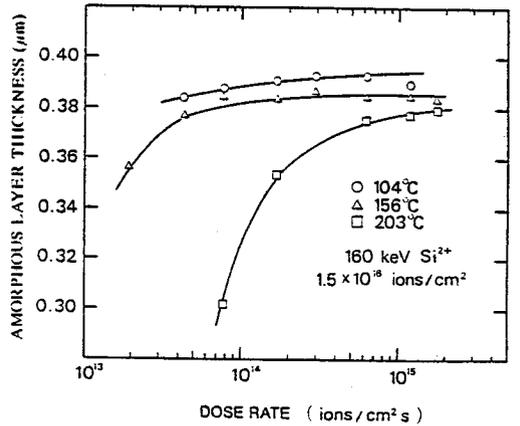


図 5.19 104~203°Cで160 keVのSi²⁺イオンを(100) Siに1.5×10¹⁶/cm²照射した時に形成される非晶質層厚のドーズレート依存性。非晶質厚の測定は熱リン酸エッチングによる。

この原因は、先に5.3.3節で議論したようにイオン照射中に欠陥の回復が、イオンによる欠陥生成と競合して進行していることである。温度が低いほど、またドーズレートが大きいほど欠陥の回復が欠陥生成に比べて遅くなり、その結果、厚い非晶質層が形成される。ここでも先の議論と同様

に、ドーズレート依存性が現われる理由は、欠陥の回復に複数個のイオンが近くに入射する程度の時間を要することである。1つのイオンが作り出した欠陥が熱的に動き回って十分に消滅しきる前に、2番目のイオンが影響を及ぼし得る距離に入射すると欠陥の消滅反応が妨げられ、残存する欠陥の量が多くなる。実際に、透過電子顕微鏡により観察しながらSiにBイオンを照射することにより、1)個々のイオンが形成した損傷領域は室温では数10秒で回復すること、2)損傷領域が重なりあうことで非晶質化が進行すること、が見出されている²³⁸⁾。

(3) 回復速度の温度依存性

図5.17~19でも先に図5.8で行ったように、照射温度によるドーズレート依存性の変化から欠陥の回復速度の温度依存性を見積ってみよう。それぞれの図で、異なる温度の曲線を横軸に沿って適当な距離だけ移動させることにより、重ね合わせて1つの曲線にすることができる。ここでも横軸はドーズレートの対数だから、この移動距離は現象の進行速度の温度変化に相当する。

図5.20は、このようにして算出した現象の進行速度を、アレニウスプロットした図である。この図の縦軸は、図5.17~19のそれぞれの図で最高温度を基準にとった時の、他の温度の回復速度を表わす。例えば、図5.17の80 keVのNe⁺照射のデータは、22°Cの回復速度を1とした時の他の温度の回復速度の相対値をプロットしてある。図のように、

Siの非晶質化現象は、この0~203°Cの温度範囲で0.86 eVの単一の活性化エネルギーを持っている。また図5.21(a)~(c)は図5.17~19のデータをこの活性化エネルギーに従ってそれぞれの図で1つの温度での値に換算した結果である。それぞれの図で、異なる温度の結果は1つの曲線で表わされ、確かにこの現象の温度依存性が0.86 eVの活性化エネルギーで表わされることを裏付けている。この活性化エネルギーは、先に5.3.3節でイオン照射によるSPEと非晶質化について算出した値と全く同じである。つまり、Siのイオン照射欠陥が消滅する反応は、0~310°Cでただ1つの活性化エネルギーを持つ。この結果は、この反応の速度を規定している素過程が常に同じであり、移動エネルギー0.86 eVの単一の欠陥の運動であることを意味している。

(4) パルスイオンビームによる照射実験

室温付近での80 keVのNe⁺についてもパルス照射の実験を行った。この実験の目的は、先の5.3.3(4)節と同じ

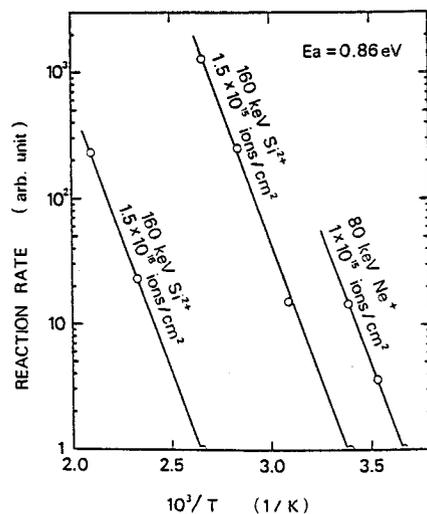
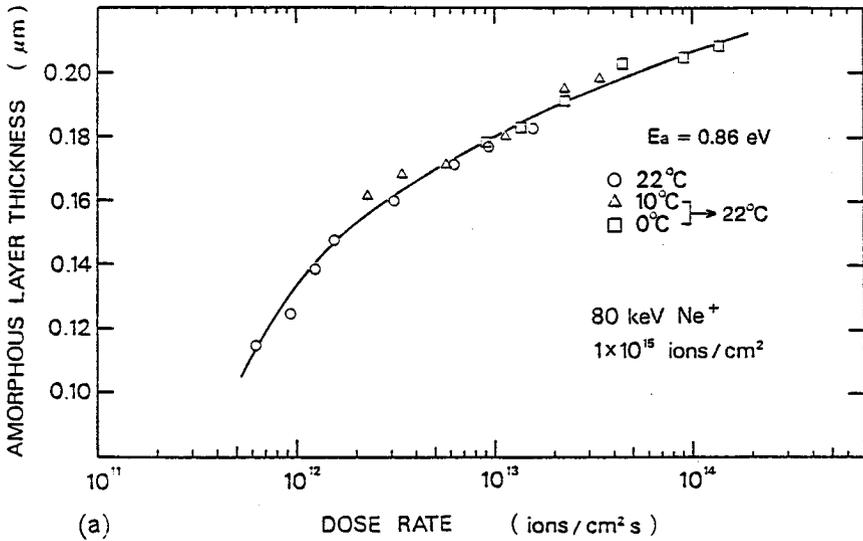
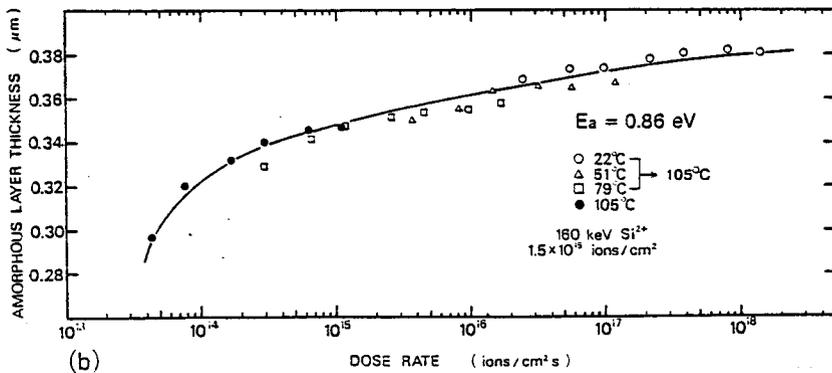


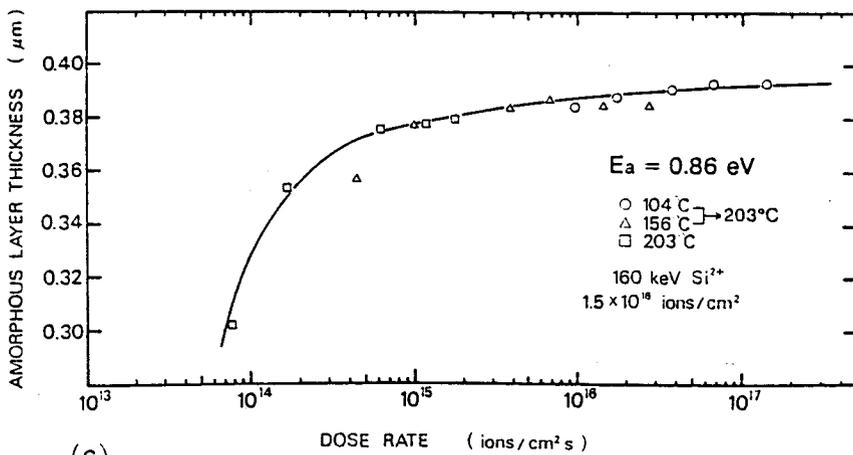
図5.20 図5.17~19の曲線間の距離から算出した損傷回復の進行速度を、アレニウスプロットした図。この図の縦軸は、図5.17~19のそれぞれの図で最高温度を基準にとった他の温度の回復速度を表わす。これらの現象はすべて、0.86 eVの活性化エネルギーを持つことが分かる。



(a)



(b)



(c)

図 5.21 図 5.17~19 のデータを、ドーズレートを 0.86 eV の活性化エネルギーを用いて(a) 22°C , (b) 105°C , (c) 203°C での値に換算してプロットしなおした図。

く、ドーズレート依存性の結果から欠陥の回復時間 τ と空間的な広がり d を分離することにある。ここでは、 10°C と 22°C の2つの温度を選び、全照射量は共に $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ とした。

それぞれの温度での照射条件とパルス照射の結果を図 5.22 に示す。同図(a)のように、 22°C では $9.36 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{s}$ のビームを 1/6 に、 10°C では $6.24 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{s}$ を 1/5 に間引いて照射している。この図(b)では、形成された非晶質層厚をパルス当りの照射量に対してプロットしてある。このように、非晶質層厚はパルス当りの照射量が $\sim 5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ の前後で階段状に増加する。この原因は、パルス当りの照射量がこの値を越えると1つのパルス内で図 5.9 のような損傷領域の重なり合いが始まり、残存する欠陥量が増すことである。従って、この2つの温度で同じ変化がみられることは、欠陥の広がり d が温度に依存せず、回復速度のみが変わることを意味する。

ところで、平面上にランダムに密度 s で並んでいる点の最近接距離の平均値は、 $1/2\sqrt{s}$ である。従って、欠陥の広がり d は上記の損傷領域の重なり合いが始まる照射量 $\sim 5 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ からこの関係を用いて見積ることができる。 $d \sim 2.2 \text{ nm}$ となる。また、欠陥の回復時間 τ はパルスの持続時間と周期から見積ると、 22°C では $0.6 \sim 3$ 秒程度、 10°C では $0.8 \sim 4$ 秒となる。この2つの温度での τ の値は、活性化エネルギーの値から期待されるほどには変化はしていない。この理由は、先に図 5.13 の議論でも述べたように、欠陥の回復反応が1つの時定数で記述されるような単純な時間変化を示さないことにあると考えている。

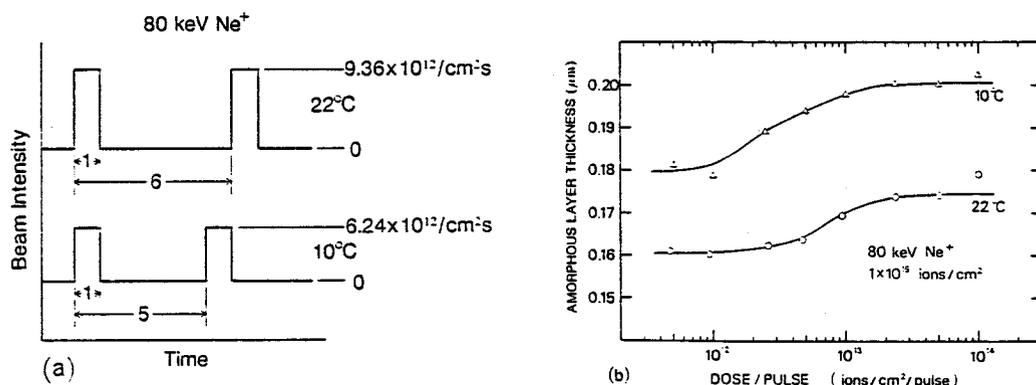


図 5.22 パルスイオンビームによる照射方法(a)と照射結果(b)。 22°C では $9.36 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{s}$ の 80 keV の Ne^+ ビームを 1/6 の duty ratio で間引いてパルスビームとし、 10°C では $6.24 \times 10^{12}/\text{cm}^2\text{s}$ を 1/5 に間引いている。(b)ではパルス当りの照射量に対して形成された非晶質層厚をプロットしてある。

5.3.5 欠陥反応の素過程

上記のように、Si の SPE とイオン照射中の欠陥回復の速度は共に 0.86 eV の活性化エネルギーを持ち、同じ素過程により規定されている。次に、この素過程が何であるかを検討してみよう。

これには、0.86 eV の活性エネルギーの値が唯一の手がかりになる。この値の移動エネルギーを持つ点欠陥があれば、その欠陥の熱的な移動が反応を規定する素過程であると結論できる。ところが、Si 中の点欠陥については、意外なほど不明な点が多い²³⁹⁻²⁴¹。また、不純物拡散の機構についても確定したモデルはない²⁴¹。空格子点 (vacancy) は電子スピン共鳴 (ESR) で検出できるので、移動エネルギーなどの特性が知られている。また、複空格子点 (di-vacancy) の検出には波長 1.8 μm の赤外吸収測定が有効に働く。これに対し、格子間原子 (interstitial) やその複合欠陥の直接的な検出は、未だ報告されていない。格子間原子は、電子やイオンビームの照射中に荷電状態が変動することにより 4 K 以下の極低温でも拡散できることが知られているのみで、通常の状況での移動エネルギーも不明確である。

このため、イオン照射欠陥の回復現象は空格子点の運動と関連付けて考えられることが多い^{234,235,242,243}。実際、80~90 K 程度の低温での照射で作られた空格子点は 150 K くらいの温度から動き始め、その結果、複空格子点が形成されることが観測されている^{234,243,244}。この空格子点の拡散が始まる温度は、図 5.15 で非晶質層厚に変化がみられ始めた温度に近い。しかし、空格子点の移動エネルギーは、荷電状態によって異なるもの高々 0.33 eV であり^{239,240}、ここでの結果に合わない。また、単一空格子点は 0°C 以下の温度のアニールで消滅してしまう。このため、これが 200~300°C のような高温での反応速度を規定するとは考えられない。この他、複空格子点のような複合欠陥の分解が全体の反応速度を規定することも可能である。イオンが入射した後の極短時間の間に複合欠陥が形成され、その後はこの複合欠陥の分解速度により全体の反応速度が決定される場合である。しかし、複空格子点の解離エネルギーは 1.3 eV と大きく^{239,240}、~200°C 以上の温度でしか分解が起こらない²⁴⁴点で、ここでの結果に合わない。

一方、Tan ら²⁴⁵は、B イオンを注入した Si の内部摩擦の測定で、1) 移動エネルギー~0.85 eV の点欠陥が内部摩擦の主な原因の 1 つであり、2) この欠陥は 100°C のアニールで消滅し始め、300°C で完全に消滅することを見出している。この特性は本実験の結果と一致し、Tan らの捕らえた点欠陥は、まさにここで問題にしているものと同一である。Frank²⁴⁶はこの欠陥を、正に帯電した格子間原子と同定している。

この同定には根拠の乏しいところもあるが、筆者は次の理由により、荷電状態は別としても Frank の解釈どおり、この欠陥は Si の単一格子間原子であると考えている。イオン照射損傷の回復反応速度を、0~300°C の広い範囲で規定している欠陥は、単一の空格子点や格子間原子の単純で基本的な点欠陥である可能性が高い。特定の複合欠陥がこの温度範囲の全てに亘って、律速要因になると考えるには無理が多い。とすれば、空格子点の移動エネルギーは上記の実験結果と異なるので、ここで問題にしている欠陥は格子間原子であることになる。実際には、ここで議論してきたような照射

損傷の大きな回復や非晶質層の SPE には、空格子点と格子間原子の両方の欠陥の運動の寄与が必要であろう。空格子点の方が移動エネルギーが小さく速やかに動けるために、全体の反応速度が、移動エネルギーが大きくて動きの遅い格子間原子で規定されるのである。本実験でドーズレート依存性を測定していない 250 K 以下では、格子間原子がほとんど動けなくなって、むしろ空格子点の運動が律速要因となり活性化エネルギーが異なることも可能であると考えている。

ここで再び、SPE の機構を考えてみよう。SPE が進行するためには、非晶質/結晶界面で原子の再配列が連続して起こらねばならず、このためには共有結合の切断と付け替えが必要である。ところで、通常の熱処理による SPE の活性化エネルギーは $2.3 \text{ eV}^{247,248)}$ で、この値は空格子点や格子間原子の形成エネルギー^{178~182)}に近い。結局、イオンビームは空格子点や格子間原子のような動き易い欠陥を多量に作り出すことにより、SPE に必要なエネルギー障壁を下げる働きをしているのである。

5.4 結 論

線状に集束した Si イオンビームを Si の非晶質/結晶界面に照射することにより、 500°C で非晶質 Si の LSPE を誘起し、SOI を成長させた。これまでに試みた範囲内では種部から $30 \mu\text{m}$ まで LSPE を伸長させている。この LSPE の特性と作製した SOI の結晶性は、照射量や照射温度などの照射条件の影響を受ける。その中でも、特にイオンビームのドーズレートが重要である。SPE を誘起するには低いドーズレートを用いねばならず、高いドーズレートのビームは逆に単結晶 Si を非晶質化してしまう。FIB のドーズレートを実効的に下げるには数 kHz 以上の周波数でビームを走査する必要があり、 $\sim 1 \text{ Hz}$ の遅い周波数で走査しても効果はない。

このようにイオンビームのドーズレートや走査速度で LSPE が影響されることは、これ現象がイオン照射後にある程度の時間を掛けて進行することに起因する。そこでこの現象の機構を探るために、 $90\sim 600 \text{ K}$ の温度範囲で、イオン照射による非晶質化と縦方向の SPE のドーズレート依存性を調べた。その結果、照射欠陥の消滅や SPE が進行する速度は $0\sim 310^\circ\text{C}$ の広い温度範囲でただ 1 つの活性化エネルギー 0.86 eV を持つことを見出した。この結果は、この反応の速度を規定している素過程が常に同じであり、移動エネルギー 0.86 eV の単一の欠陥の運動であることを意味している。SPE はイオン照射欠陥が非晶質/結晶界面まで拡散して、そこでの原子の再配列を誘起することに基づく。この欠陥が何であるかは、Si の点欠陥についてのデータがあまり集積されていないために断定できないが、Si の格子間原子である可能性が高い。

第6章 マスクレス・イオン注入による 微小ホール素子の作製

高精度の位置測定や磁気メモリーの検出のために、空間分解能の高い磁気センサが必要である。このような微細センサの作製は集束イオンビーム (FIB) によるマスクレス・イオン注入に適した利用分野である。なぜなら、1) センサは一般に単純な構造を持つのでマスクレス・イオン注入でもスルーブットがそれほど落ちない、2) 構造が性能を直接に規定するため、FIB の高い制御性を十分に発揮させられるからである。ここでは、半絶縁性 GaAs への Si^{2+} 集束イオンビームのマスクレス注入により、極めて簡単な工程で実用的な特性を持つサブミクロン寸法のホール素子を作製できること、特に、ウェーハ面内で注入量を容易に変えられるというマスクレス・イオン注入の特長が素子特性の向上に寄与していることを示す。また、微小ホール素子の特性は主にキャリアの速度飽和で定まることを論じる。

6.1 はじめに

ホール素子は、ホール効果を利用した磁気センサであり^{249,250)}、1) 構造が簡単で作りやすい、2) 低ノイズで検出感度が高い、などの特長の故に、磁界の測定をはじめとして位置や回転角度の測定に広く用いられている。この位置測定の分解能はもちろんホール素子の磁界検出領域の大ききで決まる。そのため、これまでも絶えずホール素子の微小化が試みられてきた。ホール素子の大ききは、数 $10 \mu\text{m}^{251\sim 253)}$ から数 $\mu\text{m}^{254,255)}$ へ、さらに $1 \mu\text{m}^{256)}$ へと縮小されてきており、その内のいくつか^{253\sim 255)} は磁気バブルの磁界分布の測定に成功している。また、杉山ら²⁵⁷⁾ は $5 \mu\text{m}$ 角の検出領域を持つ GaAs ホール素子で 1 V/T 以上に及ぶ高い検出感度を実現している。

筆者らは、 Si^{2+} -FIB を用いて半絶縁性 GaAs にマスクレス注入することにより、サブミクロンの検出領域を持つ微小ホール素子を作製した^{258\sim 261)}。ここではまず微小ホール素子の設計理論と作製工程を述べ、マスクレス・イオン注入がサブミクロン寸法のホール素子の作製に有効であることを示す。特に、小さなホール素子では素子内部の電界がきわめて大きくなるため、高い感度を実現しようとすると、磁界の検出を行う領域にのみ高い電界が集中するようにしなければならない。これを実現するために、面内でイオン注入量を任意に変えられるというマスクレス・イオン注入の特長が威力を発揮する。また、作製したホール素子の測定結果を基に、微小ホール素子では特性がキャリア輸送の高電界効果で決まることを議論する。このため、達成できる磁束密度に対する感度はもはやキャリア濃度に依らず、磁界検出領域の幅とキャリアの最大速度に比例することになる。

6.2 微小ホール素子の構造と作製工程

6.2.1 微小ホール素子の設計理論

まず始めに、ホール素子の特性を理論的に検討し^{249,250,262)}、微小な素子を作製するときに考慮すべき要因を把握しておこう^{259,260)}。ホール素子の出力電圧 V_H は、素子に流す駆動電流 I と磁束密度 B に比例して、

$$V_H = R_s I B \quad (6.1)$$

となる。ここで比例係数 R_s は、シートホール係数あるいは積感度と呼ばれ、単位面積当りのキャリア濃度、即ちシートキャリア濃度 N_s とキャリアの電荷 e と

$$R_s = 1/e N_s \quad (6.2)$$

の関係にある。以上が良く知られたホール効果で、磁界の測定以外にキャリア濃度の測定に広く用いられている。

この効果を、磁気センサに用いるには、上記の簡単な関係以外にいくつかの特性を考慮しなければならない。センサとしては、少ない駆動電流あるいは駆動電力で、大きな出力電圧を得ることが望ましい。上記の積感度 R_s はホール素子がある決まった電流で駆動するときの感度を規定する。

小さなホール素子にとって特に重要なのが最大磁束密度感度 S_m である。上記の関係 (6.2) からは電流を増せばいくらでもホール電圧を大きくできるが、実際にはもちろん無制限に大きな電流を流すことはできない。従って、ホール素子に流し得る最大電流を I_m とすると、素子の磁界に対する感度は、最大磁束密度感度 S_m

$$S_m = R_s I_m \quad (6.3)$$

を越えることはできない。通常のホール素子では、駆動電流による発熱で I_m が決まる。これに対し、微小ホール素子では素子内部の電界強度が非常に大きくなるため、キャリア輸送の高電界効果が主役を演ずる。素子電流は、低電界では印加電圧に比例するが、電界が高くなるとキャリアの速度が電界に比例しなくなるために飽和特性が現われる。この電流の飽和特性により、ホール素子に流し得る最大電流 I_m が定まる。即ち、キャリアの最大速度を v_m とすると、

$$I_m = e v_m N_s w \quad (6.4)$$

但し、 w は検出領域の幅、 N_s はシートキャリア濃度、となる。従って、式 (6.2) ~ (6.4) を組み合わせると、

$$S_m = v_m w \quad (6.5)$$

となり、 S_m はキャリア濃度にも移動度にも依存しない。これは、通常のホール素子の感度がキャリア濃度に反比例するのに比べて際だった特徴である。この式は実はホール効果の原理そのものである。ホール効果の原因はキャリアに働くローレンツ力だが、キャリアの速度が v_m と定まった値を採ることによってこれがそのままの形で現われたのである。

この他、微小ホール素子の作製時に特に留意しなければならないパラメータに、不平衡電圧と入力抵抗 R_i がある。ホール素子の構造が非対称になっていると、駆動電流を流しただけで磁界を加えなくとも出力端子に電圧が発生する。これが不平衡電圧である。微小ホール素子ではホール電圧が式(6.5)に従って低下するので、これは特に有害で、磁界の検出限界を定める要因となる。従って、微小ホール素子の作製には特に高い加工精度が要求される。また、素子の入力抵抗は R_i は、 ~ 10 k Ω 以下の適当に低い値になることが望ましい。これが高すぎると、外部の測定回路とのマッチングが悪くなり、測定ノイズが増す。また、RC時定数が大きくなって応答速度が落ちる。素子寸法を縮小するときには不用意に検出領域の大きさだけを小さくすると、電流路の幅が狭くなって R_i が増大する。このため、適切な構造設計が必要である。

6.2.2 作製工程

微小ホール素子の作製に用いた工程は次の通りである。素子構造を図6.1と図6.2に示す。用いた材料は、LEC(Liquid Encapsulated Czochralski)法で成長した(100)方位の半絶縁性GaAsウェーハである。初めに位置合わせマーカをフォトリソグラフィで形成した後、120~140 keVの Si^{2+} 集束イオンビームを1辺3~6 μm の十字型に照射して、ホール素子の検出領域を作製する。この十字の交点の部分が磁界を検出する領域になる。この Si^{2+} ビームは、Au-Si合金を用いた液体金属イオン源から引出し、0.3 μm 径に集束したものである。ビーム電流は30~60 pAで、注入量は $8 \times 10^7 \sim 1.5 \times 10^9/cm$ とした。この注入の所要時間は、10 ms以下と短く、十分なスループットが得られる。次に、同じビームを用いて周りの電極と電流路の

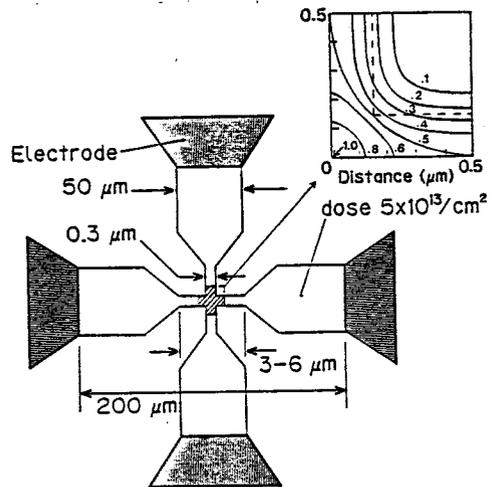


図6.1 作製した微小ホール素子の構造。中心の斜線部分は1 μm の長さを持つ十字で、この部分でFIBの照射量を周りの部分と変化させて、磁界検出領域を作製した。挿入図は、この斜線領域でのイオン注入量の分布を、用いたFIBの電流分布が半値幅0.3 μm のガウス分布であると仮定して計算した結果を示す。濃度は中央部のピーク濃度で規格化して表示してある。破線は、幅0.3 μm の十字を表わす。これから、作製したホール素子の磁界検出領域の幅は、ほぼ0.5 μm 程度であることが分かる。

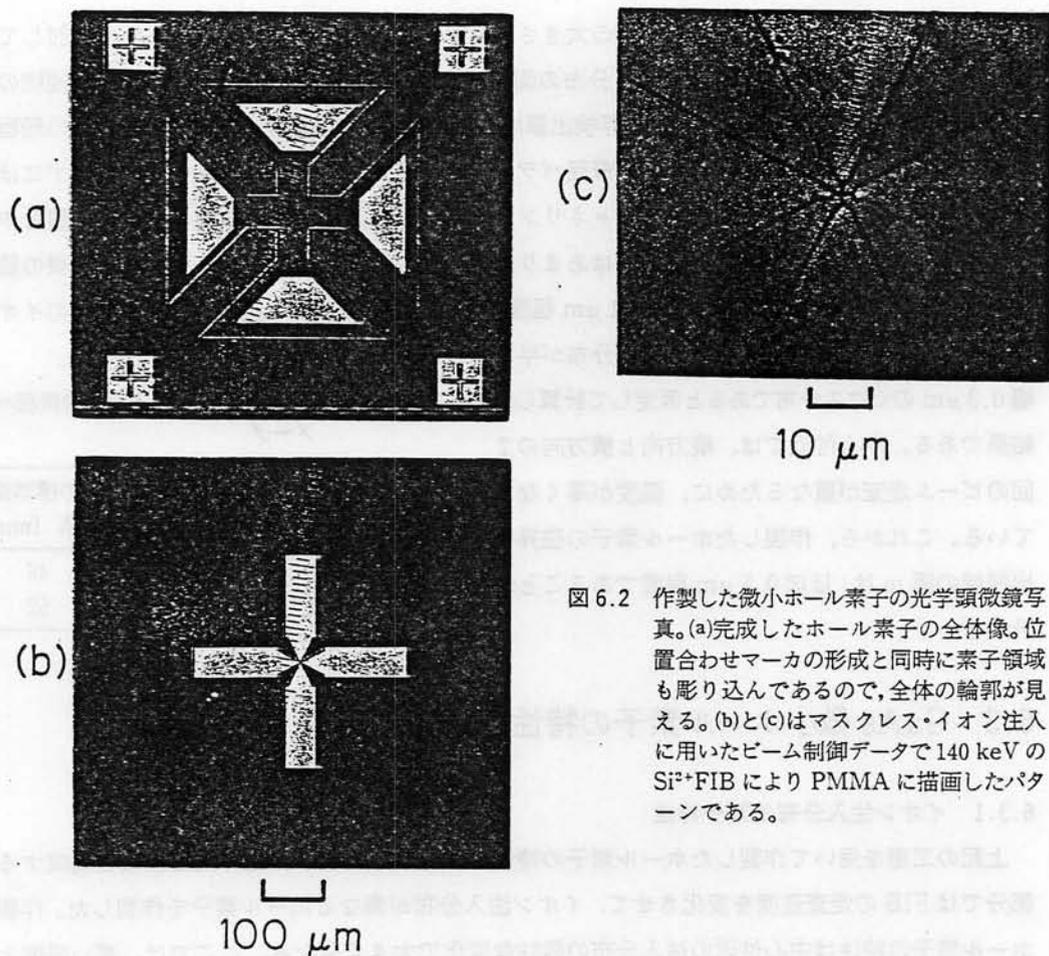


図 6.2 作製した微小ホール素子の光学顕微鏡写真。(a)完成したホール素子の全体像。位置合わせマーカの形成と同時に素子領域も彫り込んであるので、全体の輪郭が見える。(b)と(c)はマスクレス・イオン注入に用いたビーム制御データで 140 keV の Si^{2+} FIB により PMMA に描画したパターンである。

部分にも $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ のイオン注入を行う。この注入には数 10 秒を要するが、電極の形状を改良することによりこれを大幅に低減することができる。従って、ここで用いている程度のビーム電流でも、高いスループットが可能である。続いて、窒素雰囲気中で $850 \sim 900^\circ\text{C}$ の熱処理を 1 分間行い、注入不純物を活性化させる。この時ウェーハ表面からの As の蒸発を防止するため、イオン注入したウェーハの表面をもう 1 枚のウェーハと接触させ、その周囲を GaAs を飽和させた液体 Sn で囲んでそこから As 蒸気を供給している。最後に、電極を形成してホール素子を完成する。ここでは Au-Ge 合金を電極材料に用いた。

この時、ホール素子の入力抵抗を下げ、電流がサブミクロン寸法の検出領域に集中するようにするには、検出領域の注入イオン量を周りの電流路の部分よりも小さく保つことが必要である。マスクレス・イオン注入を用いると、ビームの走査速度を場所によって変化させるのみで注入量を変化

させられ、工程が簡単になる。また、ビーム走査のみで素子形状を規定するため、形状精度が高い。そのため、不平衡電圧が小さい。

次にこのホール素子の磁界検出領域の大きさが実際にはどの程度になっているかを検討してみよう。C-V法によるキャリア濃度の深さ分布の測定によれば、上記の熱処理による注入不純物の拡散は無視できる程度である。従って、磁界検出領域の形状はFIBの電流分布と注入イオンの飛程で定まる。表6.1にここで用いたイオンの飛程パラメータを示す。ここではウェーハを傾けずにほぼ垂直方向からイオン注入しているためチャネリング効果により実際の注入分布はこの表の値とやや異なっている可能性が高いが、その違いはあまり大きくないと推定している。そこでこの表の値から見積ると、イオン注入層の厚さは $\sim 0.1 \mu\text{m}$ 程度である。図6.1の挿入図は、中心付近でのイオン注入量の面内分布を、用いたFIBの電流分布が半値幅 $0.3 \mu\text{m}$ のガウス分布であると仮定して計算した結果である。中心付近では、縦方向と横方向の2回のビーム走査が重なるために、濃度が高くなっている。これから、作製したホール素子の磁界検出領域の幅 w は、ほぼ $0.5 \mu\text{m}$ 程度であることが分かる。

表6.1 GaAs中でのSiイオンの飛程パラメータ

エネルギー	平均投影飛程 R_p (nm)	R_p の標準偏差 ΔR_p (nm)
120 keV	100	46
140 keV	120	52

6.3 GaAs微小ホール素子の特性

6.3.1 イオン注入分布と素子特性

上記の工程を用いて作製したホール素子の特性を検討してみよう。磁界検出領域を構成する中心部分ではFIBの走査速度を変化させて、イオン注入分布が異なるホール素子を作製した。作製したホール素子の特性は中心付近の注入分布の微妙な変化で大きく異なる。ここでは、高い感度と低い入力抵抗を実現するには、適切な注入分布が必要であることを示す。

作製したホール素子は室温で図6.3~7のような特性を示す。このそれぞれのホール素子が、異なった注入分布を持っていて、それに応じて特性が異なっている。

はじめに図6.3に示したのは最も単純なもので、単に一定の速度(長さ当りの注入量 $=5 \times 10^{10}$ ions/cm)でFIBを走査して長さ $6 \mu\text{m}$ の十字を書いただけのものである。そのため、このホール素子の検出領域のイオン注入量は、十字の腕の電流路の部分の2倍になっている。図のようにこのホール素子の $I-V$ 特性(電流-電圧特性)は、明瞭な電流飽和を示す。積感度 R_s は、 $I-V$ が比例しているときは一定値に留まり、 I がそれ以上になると急速に増加する。この特性は一見、感度が増加して好都合のように見える。しかし、このような電流値を維持するにはきわめて大きな電圧を加えねばならず、電力効率はいむしろ悪化する。同時に、ノイズが増加することが知られている²⁵⁷⁾。後述するように、不平衡電圧も急増する。このように、 R_s の増加は恩恵をもたらさない。従って $I-V$ 特性が

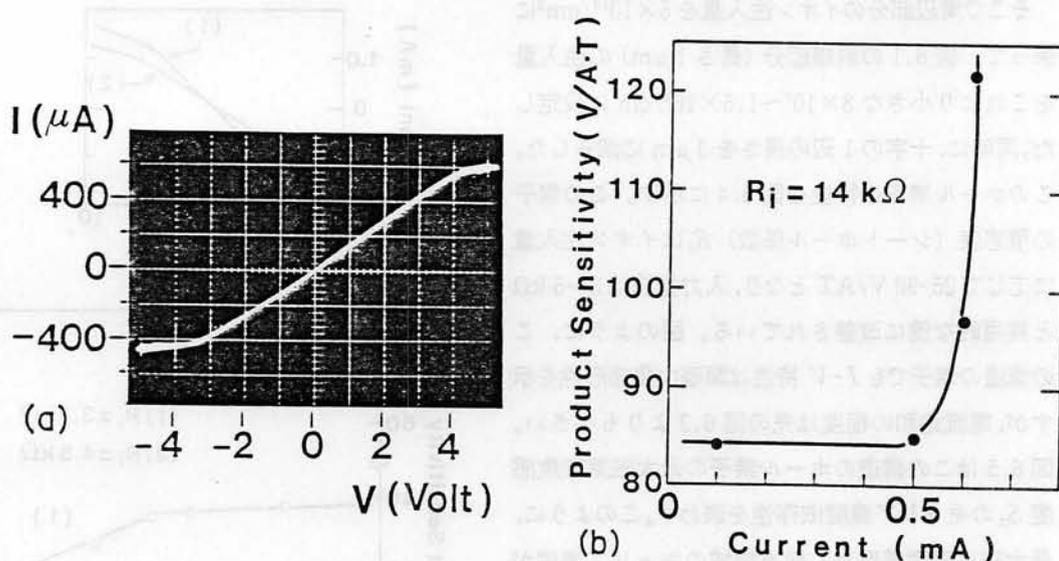


図 6.3 最も単純なイオン注入分布を持つ微小ホール素子の(a) I - V 特性と(b)積感度(シートホール係数)の入力電流依存性。

飽和する電流値が最大電流 I_m となる。

このホール素子は実用的な特性を持っている。積感度は $85 \text{ V}/\text{A}\cdot\text{T}$ で、最大電流は $\sim 0.4 \text{ mA}$ である。従って、最大磁束密度感度 S_m は $34 \text{ mV}/\text{T}$ となる。移動度は $3.7 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と LEC 基板へのイオン注入で通常に得られる大きさだが、入力抵抗は $14 \text{ k}\Omega$ とやや高い。また、不平衡電圧は $49 \text{ V}/\text{A}$ である。この値は、検出領域の両側で、十字の横腕の位置が 30 nm ずれていることに相当する。これはおもに FIB の位置振動に起因し、イオンビーム集束装置の改善により低下させられると考えている。

次に、上記の感度を先に述べた式 (6.5) と比較してみよう。この式から最大感度 S_m を算出するには、キャリアの最大速度 v_m と検出領域の幅 w の値が必要である。室温では、移動度が $3.7 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の GaAs の最大速度 v_m は $\sim 1.2 \times 10^7 \text{ cm}/\text{s}$ である^{263,264})。先に検討した通り w の値として $0.5 \mu\text{m}$ を用いると、式 (6.5) より $S_m \sim 60 \text{ mV}/\text{T}$ が得られる。この値は、測定値 $34 \text{ mV}/\text{T}$ よりかなり大きい。この不一致の原因は、このホール素子の検出領域のキャリア濃度が周りの電流路の部分よりも高いことにある。そのため、キャリアの速度飽和が検出領域以外で起きてしまい、これによって電流と感度が制限される。実際、 S_m の測定値は理論値の約 $1/2$ であり、この比は検出領域とその周りの部分のイオン注入量の比にほぼ一致している。この素子で $I > I_m$ の時に積感度 R_0 が増加する理由は、高電界の部分が検出領域の外で発生しているために、1) 高いエネルギーを獲得したキャリアがイオン注入量の低い部分へあふれ出し、幅 w が実効的に増す、2) 検出領域からキャリアが引き出され、結果としてキャリア濃度が減る、ことだと考えている。

そこで周辺部分のイオン注入量を $5 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ に保って、図 6.1 の斜線部分 (長さ $1 \mu\text{m}$) の注入量をこれより小さな $8 \times 10^7 \sim 1.5 \times 10^9/\text{cm}$ に設定した。同時に、十字の 1 辺の長さを $3 \mu\text{m}$ に減らした。このホール素子の特性を図 6.4 に示す。この素子の積感度 (シートホール係数) R_s はイオン注入量に応じて $25\text{--}90 \text{ V/AT}$ となり、入力抵抗は $3\text{--}5 \text{ k}\Omega$ と実用的な値に改善されている。図のように、この構造の素子でも $I\text{--}V$ 特性は顕著な非線形性を示すが、電流飽和の程度は先の図 6.3 よりも小さい。図 6.5 はこの構造のホール素子の最大磁束密度感度 S_m のキャリア濃度依存性を表わす。このように、最大磁束密度感度は、検出領域のキャリア濃度が周辺部分の値 ($\sim 3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$) よりも低く保たれている限りキャリア濃度に依存しない。この振舞いは、最大感度が高電界効果で決まるとした理論的な考察の結果通りである。また、その値は 48 mV/T と理論的な予測値に近くなっている。従って、この素子では高電界効果が正しく検出領域で起きていると結論できる。ここで、キャリア濃度が増すと最大感度が低下する理由は、キャリア濃度の増加とともに検出領域の抵抗が低下し、高電界効果がそれ以外の周りの領域で起きるようになるからである。

このタイプのホール素子の積感度 R_s は、図 6.4 のように電流 I が I_m を越えると緩やかに減少する。ところがこの変化の方向は、キャリア輸送の高電界効果から予測されるのと逆である。GaAs で高電界効果が顕著に現われるときには、かなりの数の電子がコンダクションバンドの upper valley に遷移している。この upper valley に入った電子は質量が大きくなるため、ホール効果にほとんど寄与しない。そのため、この電子の分だけ実効的にはキャリア濃度が減少することになり、 R_s が上がる

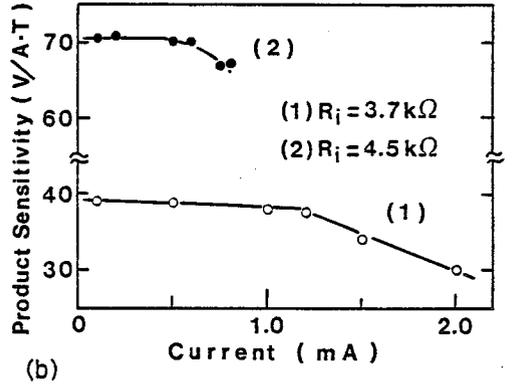
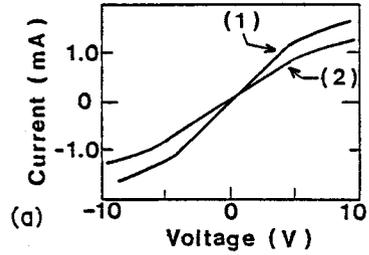


図 6.4 作製した微小ホール素子の(a) $I\text{--}V$ 特性と(b)積感度 (シートホール係数) の入力電流依存性。図中の数字は、異なる注入濃度を持つ試料の番号を表わす。

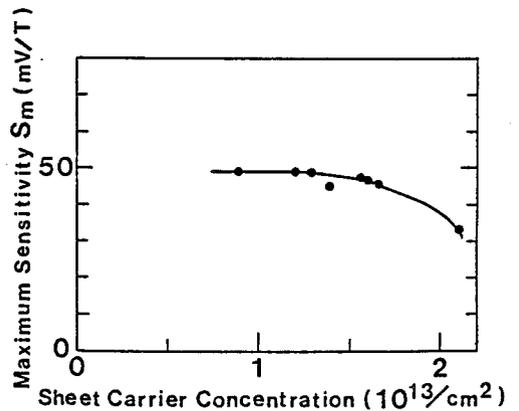


図 6.5 図 6.4 と同じイオン注入分布を持つホール素子の最大磁束密度感度 S_m のキャリア濃度依存性。

はずである。従って、ここで見られた R_s の減少は、 $I-V$ 特性の電流飽和がそれほど顕著でなかったことと併せて、印加電界が高くなる場所が十分に検出領域に制限されていないことを示している。ここで電流飽和が緩やかで R_s が減少する理由は、検出領域の周辺部分でも電界が高くなって、そこからキャリアが検出領域へ注入されるためであると考えている。

図 6.6 は、別のタイプのホール素子の $I-V$ 特性と積感度の入力電流依存性である。このホール素子は上記の図 6.5 のタイプとはわずかにイオン注入分布が異なるだけで、違いは図 6.1 の中央斜線部分の端での注入量を増したに過ぎない。この変化だけでも、図 6.6(a) のように鋭い電流飽和がみられるようになる。この図には、通常の $I-V$ 特性だけでなく不平衡電圧、つまりホール電圧端子の電圧 V_H も示してある。このように $I-V$ 特性が非線形になると同時に、 V_H も大きく直線からはずれる。この特性は、図 6.7 のように微分抵抗 $\partial V/\partial I$ と微分ホール抵抗 $\partial V_H/\partial I$ をプロットしてみれば一層明瞭になる。これは、高電界効果がまさに検出領域で起こっていることを示している。 $I-V$ 特性が線形な範囲では、 V_H も形状の非対称性に比例するだけであるが、電流飽和が起こるとわずかな非対称が拡大される。この図で、電流を正負のどちらに増加させても非線形な領域では不平衡電圧が負の値に振れるのは、非線形な不平衡電圧が線形なものとは原因が異なることを物語っている。また、同図(b)では、積感度が理論的な予測通りに増加するのがみられる。

このように、高電界効果に基づく非線形な伝導が主役を演ずる領域では、イオン注入分布のわずかな差が大きな特性変化をもたらす。良好な特性を得るには、正確な注入分布の制御が必要である。

6.3.2 検出領域の幅と最大磁束密度感度との関係

式 (6.5) によれば、最大磁束密度感度 S_m はキャリアの最大速度 v_m を比例定数として検出領域の

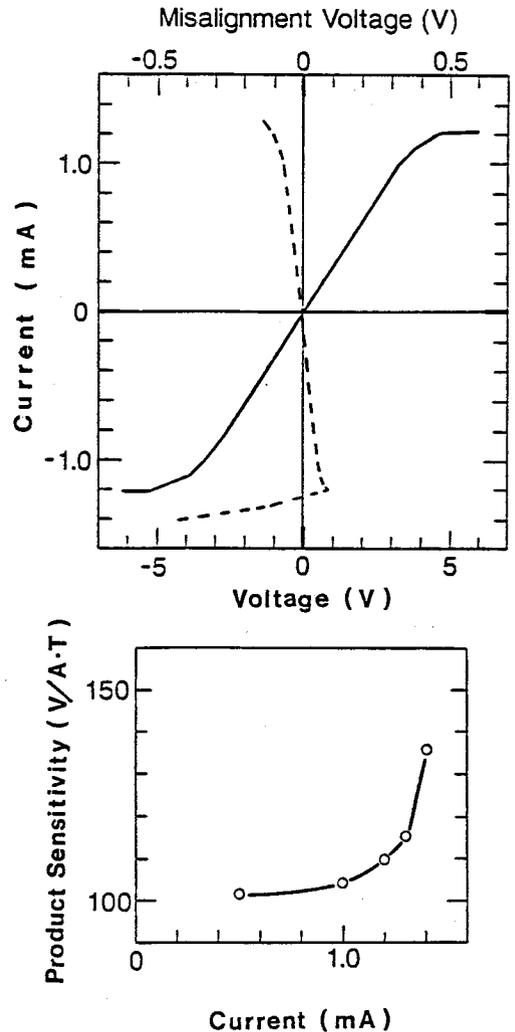


図 6.6 作製した微小ホール素子の(a) $I-V$ 特性と(b)積感度(シートホール係数)の入力電流依存性。(a)では実線が入力電圧を、破線が不平衡電圧を表わす。

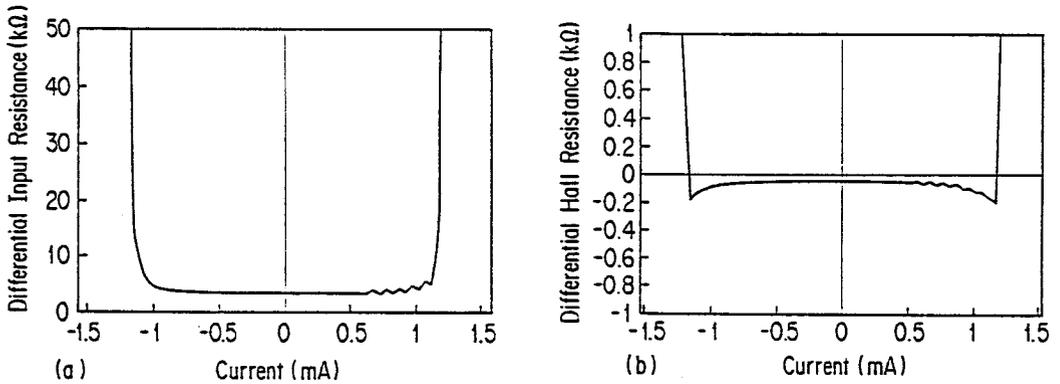


図 6.7 微分抵抗 $\partial V/\partial I$ と微分ホール抵抗 $\partial V_H/\partial I$ の電流依存性。

幅 w に比例する。ここでは、この関係を確かめてみよう。このため、FIB を W の幅に亘って走査してマスクレス・イオン注入し、検出領域の幅の広いホール素子を作製した。このホール素子の検出領域の幅 w は、 W と FIB のビーム径の和で定められる。

図 6.8 は、この幅広のホール素子でキャリア濃度を変えたときの最大感度 S_m を示している。ここでは、最大電流 I_m を微分抵抗 $\partial V/\partial I$ の値が低電流時の 2 倍になる点と定め、 S_m を算出した。このように S_m は W が一定であればキャリア濃度には依存しない。図 6.9 は測定した S_m と W の関係である。予想通り、 S_m は W とほぼ直線関係にある。この図の直線の傾きは $121 \text{ mV}/\text{T}\mu\text{m}$ で、 v_m からの予測値 $\sim 120 \text{ mV}/\text{T}\mu\text{m}$ と一致する。またこの直線を外挿すると横軸と $-0.4 \mu\text{m}$ の点で交わる。この交点の値は、FIB の径で定まる検出領域の幅を意味しており、ほぼビーム径からの推定値に近い。

最後に、ここで作製したホール素子の感度を通常の大きさの素子と比較しておこう。数 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の検出領域を持つ市販の GaAs ホール素子の感度は $\sim 0.1 \sim 1.5 \text{ V}/\text{T}$ である。これと比べてここで作製したサブミクロンのホール素子の感度はそれほど劣らない。このため、この微小ホール素子は様々な目的に問題なく利用できると期待している。例えば、磁気メモリに使われている磁界は $1 \sim 10 \text{ mT}$ の程度で、 $50 \text{ mV}/\text{T}$ の感度のホール素子では出力電圧は $\sim 0.1 \text{ mV}$ 以上になる。これは十分に検出可能な電圧である。また、ここで作製したホール素子のノイズは 10 Hz 以下の周波数では典型的な $1/f$ 特性を示す^{265,266)}。一般に、半導体の電圧ノイズは伝導に与るキャリアの数に反比例するため、素子寸法を縮小するとノイズも増大してしまう。しかし、ここで作製したホール素子の $1/f$ ノイズはキャリア数で規格化すると 4.6×10^{-6} となり、これまでに報告されている^{267,268)} 6×10^{-3} や 5.6×10^{-5} よりもかなり小さい。この値はむしろ量子力学的な理論値²⁶⁹⁾ 7×10^{-6} に近く、微小ホール素子では寄生的なノイズが相対的に無視できることを示している。また、ここでは述べなかったが InP に同じように Si^{2+} FIB をマスクレス・イオンに注入して作製したホール素子のノイズは GaAs ホール素子よりも小さく、 $\sim 100 \text{ kHz}$ までの周波数で $1/f$ 特性を示す²⁶⁶⁾。この理由は、GaAs ではイオン注入の結果、コンダクションバンド端から 0.6 eV の位置にトラップ準位が形成され、これがノイ

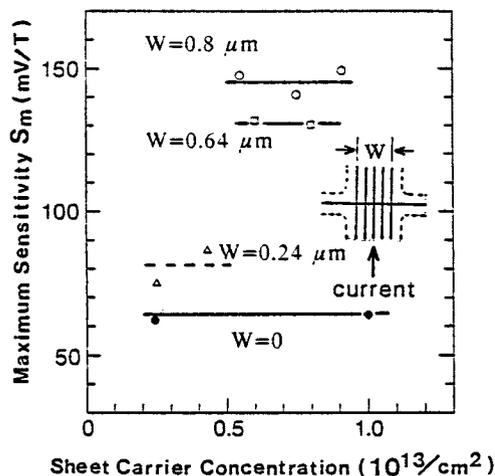


図 6.8 最大磁束密度感度 S_m のキャリア濃度依存性。 W は FIB を走査した幅である。

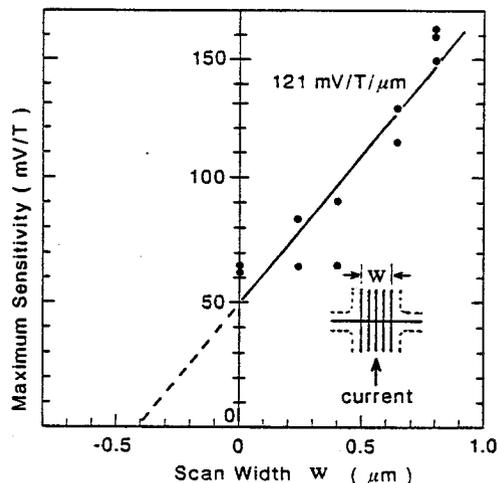


図 6.9 最大磁束密度感度 S_m の W (FIB の走査幅) 依存性。作製したホール素子の磁界検出領域の幅 w は、 W と FIB のビーム径の和で定められる。

ズ源になっているのに対し、InP ではこのような準位が形成されないことである。

6.4 結 論

FIB を用いた GaAs へのマスクレス・イオン注入が微小ホール素子の作製に適した方法であることを示した。感度の高い微小ホール素子を作製するには、ウェーハ面内のキャリア濃度分布を適切に設定しなければならない。マスクレス・イオン注入は注入量を場所ごとに変えるのが容易で、この要求に最適である。一般的に言って、マスクレス・イオン注入の欠点はスループットが低いことである。しかし、この欠点も、構造の簡単なホール素子の作製ではあまり問題にならない。実際には、イオン注入に要する時間は電極部分への注入で決まる。上述のように、ホール素子の入力抵抗は数 $k\Omega$ のオーダーなので、 $\sim 100 \Omega$ 程度までのコンタクト抵抗が許容できる。この値を実現するには、 $10 \mu\text{m}$ 角のコンタクト領域への $2 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 程度の注入で十分である²⁷⁰⁾。そうすると、電流 30 pA の Si^+FIB でも 1 秒以下の注入時間で済むことになり、十分な生産性が得られる。

また、作製したホール素子の特性を測定した結果を基に、サブミクロン寸法のホール素子の特性は主にキャリア輸送の高電界効果で決まることを示した。微小ホール素子の最も重要な特性パラメータは最大磁束密度感度である。その値はサブミクロンの素子ではもはやキャリア濃度に依存せず、検出領域の幅に概ね比例して $121 \text{ mV/T}\mu\text{m}$ となる。この振舞いは理論的な考察どおりで、比例係数の値も電子の最大速度から見積った値と一致する。

第7章 結 論

本論文では、それぞれの章で異なるイオン照射効果を取り上げ、そのプロセス技術としての有効性を実証すると共に、その照射効果の基礎をなす現象の機構を考察してきた。この過程で集束イオンビーム (FIB) の解像度を活かしたプロセスを確立することに特に留意してきた。

第2章の主題は、膜の内部応力に対するイオン照射効果で、これを応力制御プロセスとして用いることを目的として検討を行った。この章では重金属膜に昇温下でイオン照射することで、正確な応力制御が実現でき、その後の応力が安定であることを示した。この応力制御法の特長は、イオンビームプロセスの制御性の高さを十分に活用できることである。ここでは、このプロセスが最も有効性を発揮する例として、X線マスク材料の応力制御を取り上げた。X線マスクの形状歪を低減させ、パターン精度を向上させるためには、マスク材料の内部応力制御に極めて高い精度が要求される。実際に、非晶質 WN_x に 300°C で 400 keV の N^+ を照射することにより、 1 GPa の内部応力を 10 MPa 以下に低減させ、この材料を吸収体とする X線マスクで、パターン形成に伴う位置歪をパターン幅に対する相対値で 5×10^{-6} 以下に減少させることができた。さらにこの応力制御プロセスがイオン照射が格子欠陥を発生させることに基づいていることを示した。

第3章で扱ったのは、固体の化学エッチング速度に対するイオン照射効果である。Si に対して $\sim 190^\circ\text{C}$ に加熱したリン酸を、GaAs に対して $40\sim 50^\circ\text{C}$ に加熱した塩酸を用いると、FIB 照射で非晶質化した部分のみを選択的にエッチングでき 10 nm オーダの高精度の加工が行えることを示した。このように解像度が高いのは、1)ここで用いたエッチング液の選択性が極めて高く非晶質部分のみをエッチングできることと、2)非晶質部分の形状が、イオンが放出するエネルギー分布を忠実に反映していること、に起因する。それ故、この方法の加工精度は、イオンビームを用いて固体の内部に行うプロセスの解像度の限界を与えている。

また、増速エッチングで加工した GaAs の表面は欠陥を含むものの、イオン照射欠陥の大部分が既に取り除かれているために、比較的低温のアニールで残存する欠陥を完全に除去できることを示した。さらに、増速エッチングによるアンダーカットを利用すると、GaAs 表面に $2\sim 20^\circ$ の一定の傾きの斜面を作り込めることを述べた。

次に、この増速エッチング効果を利用すると、高周波スパッタで堆積したアルミナ膜が、高解像度とドライエッチング耐性を兼ね備えた優れたイオンビームレジストとして働くことを示した。この材料のイオン照射部分がリン酸で選択エッチングできるのである。ここで検討したように、レジスト特性の良い膜を堆積するためには、基板加熱と同時にターゲット上の磁界強度を最適化し、膜質を緻密にすることが必要である。このレジストの優れた特性を実証するために、FIB 描画で WN_x にパターン形成を行い、パターン寸法 $0.2\ \mu\text{m}$ の X線マスクを作製した。

この章では最後に、シンクロトロン放射 X 線によるパターン転写特性を把握するために、ここで培ったマスク作製技術を基にマスクコントラストやマスク-ウェーハ間隔などの露光条件を系統的に変化させて、転写パターンの評価を行った。X 線リソグラフィの解像度を決定するのは X 線の回折効果である。ここでは、マスク-ウェーハ間隔を増すと回折効果によって実効的なコントラストが低下し、適正にパターン転写できる露光量の範囲が狭くなることを示した。さらに、X 線の回折効果を抑えるには、無次元パラメータ $u = w / (g\lambda/2)^{1/2}$ の値を $u \geq 1.5$ にすればよいことを結論した。ここで w はパターン幅、 g はマスク-ウェーハ間隔、 λ は露光に用いた X 線の波長である。言い換えれば、露光波長が 0.8 nm の時、0.2 μm パターンの転写には g を 40~50 μm 以下に保つことが必要である。

第 4 章では、イオン照射で誘起される原子混合現象の機構とプロセス技術としての有用性を検討した。この現象は低温で多量の物質を輸送することができ、種々の目的に利用できる可能性が高い。

この章の前半では、Si 基板上に Nb を堆積した系と Mo を堆積した系にイオン照射を行ったときに、これらの金属のシリサイドが形成される過程を比較して議論し、次のような結論を得た。これらの系ではシリサイド形成のカイネティクスが異なり、このことは、シリサイドの形成効率を規定している過程がこの両者で違うことに基づく。それは、Mo/Si 系ではシリサイド中の原子輸送であり、Nb/Si 系ではシリサイド/Si 界面での界面反応である。また、イオン照射条件に対する依存性の測定結果を基に、この 2 つの過程は共に、イオン照射で作られた欠陥が熱的に移動することにより誘起されていることを結論した。Nb/Si と Mo/Si のいずれの系でも、この両方の過程が進行することによりシリサイドが成長する。

この章の後半では、この現象が、FIB による微細構造形成に適合する、0.1 μm を切る高い空間分解能を持つことを述べた。ここで取り上げたのは、Au または W とその上に堆積した Al との原子混合を FIB で誘起し、形成した合金の物性が Al と異なることを利用して選択エッチングするプロセスである。Al/Au では、選択エッチングに物理的なスパッタエッチングを用いた。FIB 照射で形成した Al-Au 合金は Al よりもスパッタ率が高いので選択的に除去できる。続いて、残った Al をマスクとして Au の加工が行える。このプロセスはエッチングを一貫して真空中で行える点が特長である。また、Al/W にイオン照射して Al を W と合金化させるとリン酸に全く不溶となる。従って、未反応の Al をリン酸で溶解すると、FIB で描画したパターンの現象が行える。この Al-W 合金は SF_6 によるドライエッチングへの耐性が高く、この特性を活かしてアスペクト比の高い加工ができる。これらのプロセスにより、パターン寸法 0.2 μm 以下の X 線マスクを作製できることを示した。このような FIB によるミキシングプロセスは、高い分解能と工程の簡単さを活かして、様々な構造形成に用途が開けるものと期待している。

第 5 章では、イオン照射で非晶質 Si の固相エピタキシャル成長を誘起するというユニークな照射効果を取り上げた。FIB を使うと、非晶質/結晶界面が基板表面に横たわっている時に、その部分にイオン照射し続け、この効果を長い距離に亘って持続させることができる。このようにして非晶質

Siの基板表面に沿った方向へのエピタキシャル成長を進行させ、 SiO_2 のような非晶質膜上でSiの薄膜結晶(SOI)を作製するプロセスが実現できる。この章の前半では、SiのFIBを高速走査して線状にしたビームを用いて、 500°C 程度の低温でSOIを成長させ得ることを示した。この固相成長はイオンによる損傷形成と競合する過程であり、その成長特性と作製したSOIの結晶性は、照射量や照射温度などの照射条件の影響を受ける。ここでは、その中でもイオンビームのドーズレートが重要であり、1)成長を誘起するにはドーズレートを下げねばならず、高いドーズレートのビームは逆に単結晶Siを非晶質化してしまうこと、2)FIBのドーズレートを実効的に低下させるには数kHz以上の周波数で高速走査する必要があること、を示した。

この結果は、固相成長や非晶質化の現象が進行するのにイオン照射後にある程度の時間を要することを物語っている。そこでこの章の後半では、この現象の機構を探るために、 $90\sim 600\text{ K}$ の温度範囲でイオン照射による非晶質化と固相成長のドーズレート依存性を調べた。その結果、照射欠陥の消滅や固相成長が進行する速度は $0\sim 310^\circ\text{C}$ の広い温度範囲でただ1つの活性化エネルギー 0.86 eV を持つことを見出した。この結果は、この反応の速度を規定している素過程が常に同じであり、移動エネルギー 0.86 eV の単一の欠陥の運動であることを意味している。つまり、固相成長が進行するのは、この欠陥が非晶質/結晶界面まで拡散してそこでの原子の再配列を誘起することに基づく。ここでは、この欠陥がSiの格子間原子である可能性が高いことを指摘した。

第6章では、FIBを用いたGaAsへのマスクレス・イオン注入が微小ホール素子の作製に適した方法であることを示した。感度の高い微小ホール素子を作製するには、ウェーハ面内のキャリア濃度分布を適切に設定しなければならない。マスクレス・イオン注入は注入量を場所ごとに変えるのが容易で、この要求に最適である。一般的に言って、マスクレス・イオン注入の欠点はスループットが低いことである。しかし、この欠点も、構造の簡単なホール素子の作製ではあまり問題にならない。

また、作製したホール素子の特性を測定した結果を基に、サブミクロン寸法のホール素子の特性は主にキャリア輸送の高電界効果で決まることを示した。微小ホール素子の最も重要な特性パラメータは磁束密度に対する最大感度である。その値はサブミクロンの素子では、もはやキャリア濃度に依存せず、検出領域の幅に概ね比例して $120\text{ mV/T}\mu\text{m}$ となる。この振舞いは理論的な考察どおりで、比例係数の値も電子の最大速度から見積った値と一致する。

以上の議論を通じて、イオンビームの照射効果の多様さとプロセス精度の高さが種々の目的に有用であることを実証してきた。特に集束イオンビームを用いるとその有用性が著しく増大することを、X線マスクの作製技術を例にとって示した。本論文でも示したように、本研究で開発した膜の内部応力の制御技術とFIBによるパターン描画技術とによりパターン精度の優れたX線マスクを作製できる。これらの技術は、筆者らが開発を進めているシンクロトロン放射X線を用いた露光システムと相俟って、 $0.2\mu\text{m}$ のパターン寸法に応えるリソグラフィ・プロセスの完結した姿となっている。

また、このような新しいプロセス技術の開発には、照射効果の基礎をなす物理の解明が重要であることを強調してきた。一般に、イオン照射効果は様々な要因の影響を受けるために複雑な振舞いを呈し、機構が特定しにくい。このことがイオンビームプロセスの利用を進める上で問題の1つとなっている。本論文の各章ではそれぞれの照射効果に応じて異なる解析方法を用いることにより、その機構を明らかにできることを示した。適切な方法で解析すると、一見複雑な現象も単純な素過程に基づくことが分かる。

本論文の議論は、もとよりイオンビームプロセスの可能性の一断面を描いたに過ぎない。しかし、本論文で提示した結果はイオンビームプロセスの有効性を実証するに足るものであり、本研究で用いた基礎現象の解析手法がイオン照射効果の理解を深める基盤となることを確信している。

謝 辞

本論文は、筆者が電子技術総合研究所の電子デバイス部で行ってきた研究をまとめたものである。この研究はもとより筆者一人の力でなし得たものではなく、多くの方々のご指導とご協力のたまものである。

中でも、鶴島稔夫電子デバイス部長には本研究を始めるに際しての方向を定めて頂いたのみならず、終始、貴重なご指導と激励を賜った。本研究は、同部長をはじめ電子技術総合研究所の方々に多くを負っている。プロセス基礎研究室の田上尚男主任研究官には本研究の細部にいたる様々な点で、ご指導とご協力を頂いた。本研究の主題である集束イオンビームを筆者が心おきなく使用できたのは、マイクロビーム研究室の古室昌徳主任研究官と廣島洋氏の御努力の賜物である。さらに、この両氏には再三に亘って有益な討論と助言を頂いた。阿刀田伸史マイクロビーム研究室長には X 線リソグラフィや電子顕微鏡の技術的な指導をして頂いたのみならず、数多くの討論を通じて常に貴重なご指示を頂いた。鳳紘一郎元三次元デバイス研究室長（現、横浜国立大学教授）には、様々な有益なご教示と励ましを頂いた。本論文をこのようにまとめることができたのは、清水啓三プロセス基礎研究室長の励ましによるところが大きい。第 3 章で論じたアルミナレジストの研究には、藤定広幸主任研究官の御教示を数多く頂いている。坂本統徳微構造エレクトロニクス研究室長には SOI 作製用の非晶質 Si の一部を堆積して頂いた。また、本研究の内、X 線リソグラフィに関する部分はプロセス基礎研究室の伊藤順司主任研究官のご協力によるところが大きい。第 5 章で集束イオンビームにより SOI を作製できたのは主にプロセス基礎研究室の金丸正剛博士の御努力の結果である。プロセス基礎研究室の大平恒公氏には第 4 章の X 線マスクの作製にご協力頂いた。第 6 章の微小ホール素子の研究では、デバイス機能研究室の杉山佳延主任研究官と鷹野致和主任研究官に何度も有益なご指示と討論を頂いた。以上にはお名前を掲げなかったが、電子デバイス部の方々には数多くの場面で様々な御助力を頂くことができ、その結果初めて本研究が遂行できたものである。

また、第 2 章で GaAs 加工表面の評価に用いたフォトルミネッセンスは、光技術部、光機能研究室の牧田雄之助主任研究官に測定して頂いた。本研究で頻繁に用いた後方散乱測定には、林伸行放射線応用研究室長、小林直人主任研究官、西島俊二主任研究官をはじめ、量子放射部、放射線応用研究室の方々のご協力を頂いた。

また、本研究でたびたび行ったシンクロトン放射光による X 線露光には、電子技術総合研究所に設置された電子蓄積リング「TERAS」からの放射光を使わせて頂いている。この研究は、富増多喜夫量子放射部長や山崎鉄夫放射線技術研究室長、杉山卓主任研究官をはじめとする放射線技術研究室の方々の御尽力による「TERAS」の定常的な運転と放射光の供給がなければ、全くなし得なかったものである。

本研究には電子技術総合研究所以外の方々のご協力も数多く頂いている。大阪工業技術試験所の佐藤守イオン工学研究室長には後方散乱測定にご協力頂いた。また、第2章はHOYA株式会社の菅原稔氏に、第3章は沖電気工業株式会社の太田恒明氏によるところが大きい。微小ホール素子の作製には住友金属鉱山株式会社の大塚正弘氏のご協力を頂いた。さらに、実習生として電子技術総合研究所で研究に従事された坂上恭志郎氏と駒木章氏にも本研究に参加して頂いた。

大阪大学基礎工学部の難波進教授には本研究の遂行の過程でしばしば有益な助言を頂いただけでなく、本論文をまとめるに際しても貴重なご教示を賜った。

この場を借りて以上の方々から心から深甚な謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) R. L. Seliger and W. P. Fleming : J. Vac. Sci. Technol., **10** (1973) 1127.
- 2) R. L. Seliger, J. W. Ward, V. Wang and R. L. Kubena : Appl. Phys. Lett., **34** (1979) 310.
- 3) R. L. Seliger, R. L. Kubena, R. D. Olney, J. W. Ward and V. Wang : J. Vac. Sci. & Technol., **16** (1979) 1610.
- 4) V. E. Krohn and G. R. Ringo : Appl. Phys. Lett., **27** (1975) 479.
- 5) 蒲生達次, 難波進 : 応用物理, **50** (1981) 542.
- 6) J. Melngailis : J. Vac. Sci. Technol., **B5** (1987) 469.
- 7) G. Taylor : Proc. Roy. Soc. London, **A 280** (1964) 383.
- 8) J. Orloff and L. W. Swanson : J. Vac. Sci. & Technol., **12** (1975) 1209.
- 9) J. Orloff and L. W. Swanson : J. Vac. Sci. & Technol., **15** (1978) 845.
- 10) J. Orloff and L. W. Swanson : J. Appl. Phys., **50** (1979) 6026.
- 11) G. R. Hanson and B. M. Siegel : J. Vac. Sci. & Technol., **19** (1981) 1176.
- 12) K. Horiuchi, T. Itakura and H. Ishikawa : J. Vac. Sci. & Technol., **B6** (1988) 937.
- 13) 古室昌徳, 廣島洋, 金山敏彦, 田上尚男 : 信学技報, **SSD84-46**(1984) 9.
- 14) R. L. Kubena, R. L. Seliger and E. H. Stevens : Thin Solid Films, **92** (1982) 165.
- 15) H. Yamaguchi, A. Shimase, S. Haraichi and T. Miyauchi : J. Vac. Sci. & Technol., **B3** (1985) 71.
- 16) K. Gamo, Y. Ochiai and S. Namba : Jpn. J. Appl. Phys., **21** (1982) L 792.
- 17) Y. Ochiai, K. Gamo and S. Namba : Jpn. J. Appl. Phys., **23** (1984) L 400.
- 18) Y. Ochiai, K. Gamo and S. Namba : J. Vac. Sci. & Technol., **B3** (1985) 67.
- 19) Y. Ochiai, K. Shioyama, A. Masuyama, K. Gamo, T. Shiokawa, K. Toyoda and S. Namba : Jpn. J. Appl. Phys., **24** (1985) L 169.
- 20) K. Gamo, N. Takakura, N. Samoto, R. Shimizu and S. Namba : Jpn. J. Appl. Phys. **23** (1984) L 293.
- 21) M. P. Lepselter and W. T. Lynch : *VLSI Electronics*, vol. 1, ed. N. G. Einspruch (Academic Press, Orlando, 1981) Chap., 3, p.118.
- 22) H. I. Smith : J. Vac. & Sci. Technol., **B4** (1986) 148.
- 23) M. Komuro, N. Atoda and H. Kawakatsu : J. Electrochem. Soc., **126** (1979) 483.
- 24) J. E. Jensen : Solid State Technology/June (1984) 145.
- 25) M. Komuro, T. Kanayama, H. Hiroshima and H. Tanoue : Appl. Phys. Lett., **42** (1983)

908.

- 26) 古室昌徳：応用物理, 53 (1984) 191.
- 27) L. W. Swanson, G. A. Schwind and A. E. Bell : J. Appl. Phys., 51 (1980) 3453.
- 28) K. Kurihara : J. Vac. Sci. & Technol., B3 (1985) 41.
- 29) D. L. Spears and H. I. Smith : Solid State Technol., 15 (1972) 21.
- 30) J. Schwinger : Phys. Rev., 75 (1949) 1912.
- 31) E. Spiller, D. E. Eastman, R. Feder, W. D. Grobman, W. Gudat and J. Topalian : J. Appl. Phys., 47 (1976) 5450.
- 32) B. Fay, J. Trotel, Y. Petroff, R. Pinchaux and P. Thiry : Appl. Phys. Lett., 29 (1976) 370.
- 33) H. Aritome, T. Nishimura, H. Kotani, S. Matsui, O. Nakagawa and S. Namba : J. Vac. Sci. & Technol., 15 (1978) 992.
- 34) H. Aritome, S. Matsui, K. Moriwaki and S. Namba : J. Vac. Sci. & Technol., 16 (1979) 1939.
- 35) 鳳紘一郎：応用物理, 53 (1984) 17.
- 36) A. Heuberger : J. Vac. Sci. & Technol., B6 (1988) 107.
- 37) H. Winick : *Synchrotron Radiation Research*, ed. H. Winick and S. Doniach (Plenum, New York, 1980) Chap., 2, p.11.
- 38) J. P. Scott : J. Vac. Sci. & Technol., 15 (1978) 1016.
- 39) D. B. Rensch, R. L. Seliger, G. Csanky, R. D. Olney and H. L. Stover : J. Vac. Sci. & Technol., 16 (1979) 1897.
- 40) L. Csepregi, F. Iberl and P. Eichinger : Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 630.
- 41) J. L. Bartelt, C. W. Slayman, J. E. Wood, J. Y. Chen, C. M. McKenna, C. P. Minning, J. F. Coakley, R. E. Holman and C. M. Perrygo : J. Vac. Sci. & Technol., 19 (1981) 1166.
- 42) J. N. Randall, D. C. Flanders, N. P. Economou, J. P. Donnelly and E. P. Bromley : Appl. Phys. Lett., 42 (1983) 457.
- 43) G. Stengel, R. Kaitna, H. Löschner, R. Rieder, P. Wolf and R. Sacher : J. Vac. Sci. & Technol., 19 (1981) 1164.
- 44) G. Stengel, H. Löschner, W. Maurer and P. Wolf : *Proc. SPIE*, 537 (1985) 138.
- 45) G. Stengel, H. Löschner and P. Wolf : Nucl. Instrum. & Methods, B19/20 (1987) 987.
- 46) M. Sekimoto, A. Ozawa, T. Ohkubo and H. Yoshihara : *Extended Abstracts of the 16th Conf. Solid State Devices and Materials, Kobe*, 1984 (Japan Soc. of Appl. Phys., Tokyo, 1984) p.23.
- 47) M. Karnezos : J. Vac. Sci. & Technol. B4 (1986) 226.
- 48) K. -H. Müller, P. Tischer and W. Windbracke : J. Vac. Sci. & Technol., B4 (1986) 230.

- 49) A. W. Yanof, D. J. Resnick, C. A. Jankoski and W. A. Johnson *Proc. SPIE*, **632** (1986) 118.
- 50) J. Itoh and T. Kanayama : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25** (1986) L 487.
- 51) J. Itoh and T. Kanayama : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25** (1986) L 684.
- 52) J. Itoh, T. Kanayama, N. Atoda and K. Hoh : *Proc. SPIE*, **773** (1987) 7.
- 53) J. Itoh, T. Kanayama, N. Atoda and K. Hoh : *J. Vac. Sci. & Technol.*, **B6** (1988) 409.
- 54) J. Itoh, and T. Kanayama, N. Atoda and K. Hoh : *Rev. Sci. Instrum.*, **60** (1989) 1638.
- 55) H. Kuwano, K. Yoshida and S. Yamazaki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16** (1980) L 615.
- 56) T. Venkatesan, G. N. Taylor, A. Wagner, B. Wilkens, D. Barr : *J. Vac. Sci. & Technol.*, **19** (1981) 1379.
- 57) I. Adesida, J. D. Chinn, L. Rathburn, E. D. Wolf : *J. Vac. Sci. & Technol.*, **21** (1982) 666.
- 58) H. Kuwano, H. Takaoka and A. Ozawa : *J. Vac. Sci. & Technol.*, **B3** (1985) 1357.
- 59) M. Tamura, S. Shukuri, S. Tachi, T. Ishitani and H. Tamura : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983) L 700.
- 60) Y. Bamba, E. Miyauchi, H. Arimoto, K. Kuramoto, A. Takamori and H. Hashimoto : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983) L 650.
- 61) Y. Bamba, E. Miyauchi, H. Arimoto, A. Takamori and H. Hashimoto : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L 515.
- 62) Y. Bamba, E. Miyauchi, M. Nakajima, H. Arimoto, A. Takamori and H. Hashimoto : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** (1985) L 6.
- 63) R. L. Kubena, C. L. Anderson, R. L. Seliger, R. A. Jullens, E. H. Stevens and I. Lagnado : *J. Vac. Sci. & Technol.*, **19** (1981) 916.
- 64) S. Shukuri, Y. Wada, H. Masuda, T. Ishitani and M. Tamura : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) L 543.
- 65) T. Kanayama, M. Sugawara and J. Itoh : *J. Vac. Sci. & Technol.*, **B6** (1988) 174.
- 66) M. Sugawara, T. Kanayama, T. Ohta and J. Itoh : *Proc. 18th Symp. Ion Implantation and Submicron Fabrication, Wako, 1987* (Inst. Phys. Chem. Rec., 1987) p.181.
- 67) 菅原稔, 金山敏彦 : 第 47 回応用物理学学会学術講演会 (1986) 30 p-ZG-9.
- 68) 菅原稔, 金山敏彦, 伊藤順司 : 第 34 回応用物理学関係連合講演会 (1987) 28 p-N-6.
- 69) 菅原稔, 金山敏彦, 伊藤順司 : 第 48 回応用物理学学会学術講演会 (1987) 19 p-F-3.
- 70) M. Karnezos, R. Ruby, B. Heflinger, H. Nakano and R. Jones : *J. Vac. Sci. & Technol.*, **B5** (1987) 283.
- 71) H. F. Winters and E. Kay : *J. Appl. Phys.*, **43** (1972) 794.
- 72) H. P. Kattelus, E. Kolawa, K. Affolter and M-A. Nicolet : *J. Vac. Sci. & Technol.*, **A3** (1985) 2246.

- 73) G. G. Stoney : Proc. R. Soc. London, **A28** (1909) 172.
- 74) R. J. Jaccodine and W. A. Schlegel : J. Appl. Phys., **37** (1966) 2429.
- 75) W. A. Brantley : J. Appl. Phys., **44** (1973) 534.
- 76) J. W. Beams : *Structure and Properties of Thin Films*, ed. C. Neugebauer, J. B. Newkirk and D. A. Vermilyea (Wiley, New York, 1959) p.183.
- 77) E. I. Bromley, J. N. Randall, D. C. Flanders and R. W. Moutain : J. Vac. Sci. & Technol., **B1** (1983) 1364.
- 78) I. Plotnik, M. E. Porter, M. Toth, S. Akhtar and H. I. Smith : *Microelectronic Engineering*, **5** (1986) 51.
- 79) Y. C. Ku, H. I. Smith and I. Plotnik : J. Vac. Sci. & Technol., **B6** (1988) 2174.
- 80) R. C. Sun, T. C. Tisone and P. D. Cruzan : J. Appl. Phys., **44** (1973) 1009.
- 81) R. C. Sun, T. C. Tisone and P. D. Cruzan : J. Appl. Phys., **46** (1975) 112.
- 82) P. Petroff, T. T. Sheng, A. K. Sinha, G. A. Rozgonyi and F. B. Alexander : J. Appl. Phys., **44** (1973) 2545.
- 83) R. S. Wagner, A. K. Sinha, T. T. Sheng, H. J. Levinstein and F. B. Alexander : J. Vac. Sci. & Technol., **11** (1974) 582.
- 84) J. A. Thornton and D. W. Hoffman : J. Vac. Sci. & Technol., **14** (1977) 164.
- 85) D. W. Hoffman and J. A. Thornton : *Thin Solid Films*, **45** (1977) 387.
- 86) A. Bensaoula, J. C. Wolfe, A. Ignatiev, F-O. Fong and T-S. Leung : J. Vac. Sci. & Technol., **A2** (1984) 389.
- 87) T. Tsurushima and H. Tanoue : J. Phys. Soc. Jpn., **31** (1971) 1695.
- 88) 田上尚男, 金山敏彦, 鶴島稔夫 : 第 30 回応用物理学関係連合講演会 (1983 春) 4 a-V-5.
- 89) J. F. Gibbons, E. O. Hechtl and T. Tsurushima : Appl. Phys. Lett., **15** (1969) 117.
- 90) 鶴島稔夫, 田上尚男 : 電気学会電子装置研究会資料, **EDD-73-102** (1973).
- 91) 鶴島稔夫, 田上尚男, 舟橋秀夫 : 電気学会論文誌, **96-A** (1976) 527.
- 92) 鶴島稔夫 : 電子技術総合研究所研究報告第 793 号 (電子技術総合研究所, 1978) 第 4 章 p.78.
- 93) K. Moriwaki, N. Masuda, H. Aritome and S. Namba : Jpn. J. Appl. Phys., **19** (1980) 491.
- 94) K. Moriwaki, H. Aritome and S. Namba : Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981) 1305.
- 95) 金山敏彦, 田上尚男, 鶴島稔夫, 牧田雄之助 : 第 39 回応用物理学学会学術講演会 (1978 秋) 3 a-X-6.
- 96) 金山敏彦, 鶴島稔夫, 坂上恭志郎 : 第 26 回応用物理学関係連合講演会 (1979 春) 29 p-P-9.
- 97) 金山敏彦, 牧田雄之助, 鶴島稔夫 : 信学技報, **SSD79-31** (1979) 29.
- 98) M. Komuro, H. Hiroshima, H. Tanoue and T. Kanayama : J. Vac. Sci. & Technol., **B1** (1983) 985.

- 99) R. A. Moline, R. R. Buckley, S. E. Haszko and A. U. MacRae : IEEE Trans. Electron Devices, 20 (1973) 840.
- 100) G. Bell and J. Hoepfner : *Proc. Symp. Etching for Pattern Definition*, ed. H. G. Hughes and M. J. Rand (The Electrochemical Society, Princeton, 1976) p.47.
- 101) J. C. North, T. E. McGahan, D. W. Rice and A. C. Adams : IEEE Trans. Electron Devices, 25 (1978) 809.
- 102) J. Götzlich and H. Ryssel : J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 617.
- 103) M. Komuro : *Thin Solid Films*, 92 (1982) 155.
- 104) M. Komuro and T. Kato : *Proc. 6th Symp. Ion Sources and Ion Assisted Technology* (Kyoto University, Kyoto, 1982) p.63.
- 105) J. S. Harris and F. H. Eisen : Radiat. Eff., 7 (1971) 123.
- 106) 太田恒明, 金山敏彦, 原照佳, 古室昌徳 : 第 47 回応用物理学学会学術講演会(1986 秋) 28 a-ZG-3.
- 107) T. Ohta, T. Kanayama, T. Hara and M. Komuro : *Proc. 18th Symp. Ion Implantation and Submicron Fabrication, Wako, 1987* (Inst. Phys. Chem. Res., 1987) p.137.
- 108) 太田恒明, 金山敏彦, 原照佳, 古室昌徳 : 第 34 回応用物理学関係連合講演会 (1987 春) 28 p-P-9.
- 109) T. Ohta, T. Kanayama and M. Komuro : *Microelectronic Engineering*, 6 (1987) 447.
- 110) 太田恒明, 金山敏彦, 菅原稔, 伊藤順司, 古室昌徳 : 第 48 回応用物理学学会学術講演会 (1987 秋) 19 p-F-12.
- 111) T. Ohta, T. Kanayama and M. Komuro : *Proc. 12th Int. Symp. Hosei University. Application of Ion Beams in Materials Science, Tokyo, 1987* (Hosei University Press, Koganei, 1988) p.289.
- 112) T. Ohta, T. Kanayama, H. Tanoue and M. Komuro : J. Vac. Sci. & Technol., B7 (1989) 89.
- 113) W. Kern : *Proc. Symp. Etching for Pattern Definition*, ed. H. G. Hughes and M. J. Rand (The Electrochemical Society, Princeton, 1976) p.1.
- 114) J. A. Aboaf : J. Electrochem. Soc., 114 (1967) 949.
- 115) M. T. Duffy and W. Kern : RCA Rev., 31 (1970) 754.
- 116) B. H. Hill : J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 668.
- 117) T. Ono, M. Oda, C. Takahashi and S. Matsuo : J. Vac. Sci. & Technol., B4 (1986) 696.
- 118) T. Tomimasu, T. Noguchi, S. Sugiyama, T. Yamazaki, T. Mikado and M. Chiwaki : IEEE Trans. Nucl. Sci., 30 (1983) 3133.
- 119) T. Nishimura, H. Kotani, S. Matsui, O. Nakagawa, H. Aritome and S. Namba : *Proc. Oth*

- Conf. Solid State Devices, Tokyo 1977*, Jpn. J. Appl. Phys. 17 (1978) Suppl. 17-1, p.13.
- 120) N. Atoda, H. Kawakatsu, H. Tanino, S. Ichimura, M. Hirata and K. Hoh : J. Vac. Sci. & Technol. B1 (1983) 1267.
- 121) H. Betz, K. Heinrich, A. Heuberger, H. Huber and H. Oertel : J. Vac. Sci. & Technol., B4 (1968) 248.
- 122) M. Suzuki, T. Kaneko and Y. Saitoh : J. Vac. Sci. & Technol., B7 (1989) 47.
- 123) 太田恒明, 伊藤順司, 金山敏彦, 阿刀田伸史, 鳳紘一郎 : 第 35 回応用物理学関係連合講演会 (1988 春) 31 p-K-3.
- 124) T. Kanayama, T. Ohta, J. Itoh, N. Atoda and K. Hoh : *Digest of Papers, 1988 1st Microprocess Conference, Tokyo, 1988* (Japan Soc. of Appl. Phys., Tokyo, 1988) p.84.
- 125) 伊藤順司, 金山敏彦, 阿刀田伸史, 鶴島稔夫 : 電子技術総合研究所彙報, 49 (1985) 613.
- 126) 阿刀田伸史, 川勝久三, 谷野浩史, 一村信吾, 平田正紘, 鳳紘一郎 : 信学技報, SSD82-180 (1983).
- 127) D. H. Lee, H. R. Hart, D. A. Kiewit and O. J. Marsh : Phys. Stat. Solidi, a15 (1973) 645.
- 128) W. F. van der Weg, D. Sigurd and J. W. Mayer : *Application of Ion Beams to Metals*, ed. S. T. Picraux E, P. Ernisse and F. L. Vook (Plenum, New York, 1974) p.209.
- 129) B. Y. Tsauro, Z. Liau and J. W. Mayer : Appl. Phys. Lett., 34 (1979) 168.
- 130) B. Y. Tsauro, S. S. Lau and J. W. Mayer : Appl. Phys. Lett., 35 (1979) 225.
- 131) B. Y. Tsauro, Z. Liau and J. W. Mayer : Phys. Lett., A71 (1979) 270.
- 132) 金山敏彦, 田上尚男, 鶴島稔夫, 佐藤守 : 第 39 回応用物理学学会学術講演会 (1978 秋) 5 p-F-10.
- 133) 金山敏彦, 田上尚男, 鶴島稔夫 : 第 10 回シンポジウム, イオン注入とサブミクロン加工, 1979 (理化学研究所, 1979) p.147.
- 134) T. Kanayama, H. Tanoue and T. Tsurushima : Appl. Phys. Lett., 35 (1979) 222.
- 135) 金山敏彦, 鶴島稔夫 : 第 40 回応用物理学学会学術講演会 (1979 秋) 2 a-P-7.
- 136) T. Kanayama, H. Tanoue and T. Tsurushima : *Proc. 4th Symp. Ion Source and Ion Application Technology* (IEE Japan, 1980) p.155.
- 137) 金山敏彦, 田上尚男, 鶴島稔夫 : 第 41 回応用物理学学会学術講演会 (1980 秋) 17 p-W-4.
- 138) K. L. Wang, F. Bacon and R. F. Reihl : J. Vac. Sci. & Technol., 16 (1979) 130.
- 139) S. Matteson, J. Roth and M. -A. Nicolet : Radiat. Eff., 42 (1979) 217.
- 140) H. Ishiwara and N. Kuzúta : Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 641.
- 141) B. Y. Tsauro, J. W. Mayer and K. N. Tu : J. Appl. Phys., 51 (1980) 5326.
- 142) B. Y. Tsauro, J. W. Mayer, J. F. Graczyk and K. N. Tu : J. Appl. Phys., 51 (1980) 5334.
- 143) F. M. d'Heurle, C. S. Petersson and M. Y. Tsai : J. Appl. Phys., 51 (1980) 5976.

- 144) J. W. Mayer, B. Y. Tsaur, S. S. Lau and L. -S. Hung : Nucl. Instrum. & Methods, 182/183 (1981) 1.
- 145) R. S. Averback, L. E. Rehn, P. R. Okamoto and R. E. Cook : Nucl. Instrum. & Methods, 182 183 (1981) 79.
- 146) F. M. d'Heurle, M. Y. Tsai, C. S. Petersson and B. Stritzker : J. Appl. Phys., 52 (1982) 3067.
- 147) R. S. Averback, L. J. Thompson Jr., J. Moyle and M. Schalit : J. Appl. Phys., 53 (1982) 1342.
- 148) E. Nagasawa, H. Okabayashi and M. Morimoto : Jpn. J. Appl. Phys., 22 (1983) 57.
- 149) T. Kanayama, H. Tanoue and T. Tsurushima : Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984) 277.
- 150) T. Kanayama and T. Tsurushima : *Layered Structures and Interface Kinetics*, ed. S. Furukawa (KTK Scientific Publishers, Tokyo, 1985) p.273.
- 151) Y. Horino, N. Matsunami and N. Itoh : Appl. Phys. Lett., 47 (1985) 967.
- 152) B. M. Paine R. S. Averback : Nucl. Instrum. & Methods, B7/8 (1985) 666.
- 153) B. Y. Tsaur, S. S. Lau and J. W. Mayer : Appl. Phys. Lett., 36 (1980) 823.
- 154) B. Y. Tsaur and J. W. Mayer : Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 389.
- 155) P. Sigmund and A. Gras-Marti : Nucl. Instrum. & Methods, 182/183 (1981) 25.
- 156) B. Y. Tsaur, S. S. Lau, L. -S. Hung and J. W. Mayer : Nucl. Instrum. & Methods, 182/183 (1981) 67.
- 157) G. Dearnaley : Radiat. Eff., 63 (1982) 25.
- 158) G. J. Clark, A. D. Marwick and D. B. Poker : Nucl. Instrum. & Methods, 209/210 (1983) 107.
- 159) S. S. Lau, B. X. Liu and M. -A. Nicolet : Nucl. Instrum. & Methods, 209/210 (1983) 97.
- 160) T. Banwell, B. X. Liu, I. Golecki and M. -A. Nicolet : Nucl. Instrum. & Methods, 209/210 (1983) 125.
- 161) B. X. Liu, B. M. Clemens, R. Gaboriand, W. L. Johnson and M. -A. Nicolet : Appl. Phys. Lett., 42 (1983) 624.
- 162) A. J. Barcz, B. M. Paine and M. -A. Nicolet : Appl. Phys. Lett., 44 (1984) 45.
- 163) A. J. Barcz and M. -A. Nicolet : Appl. Phys., A33 (1984) 167.
- 164) Y. -T. Cheng, M. van Rossum, M. -A. Nicolet and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett., 45 (1984) 185.
- 165) P. Gerard, G. Suran, B. Blanchard, J. Devenyi, M. Dupuy and P. Martin : *Ion Implantation and Ion Beam Processing of Materials*, ed. G. K. Hubler, O. W. Holland, C. R. Clayton and C. W. White (North Holland, New York, 1984) Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 27, p.175.

- 166) M. van Rossum, Y. -T. Cheng, M. -A. Nicolet and W. L. Johnson : Appl. Phys. Lett., 46 (1985) 610.
- 167) D. Peak and R. E. Averbach : Nucl. Instrum. & Methods, B7/8 (1985) 561.
- 168) R. W. Bower and J. W. Mayer : Appl. Phys. Lett., 20 (1972) 359.
- 169) R. J. Wagner, S. S. Lau, J. W. Mayer and J. A. Roth : *Extended Abstracts of the Fall Meeting of the Electrochemical Society, Atlanta, 1977* (The Electrochemical Society, Princeton, 1977) p.451.
- 170) K. N. Tu and J. W. Mayer : *Thin Films : Interdiffusion and Reactions*, ed. J. M. Poate, J. W. Mayer and K. N. Tu (Wiley, New York, 1978) Chap. 10, p.375, p.378.
- 171) M. Y. Tsai, C. S. Petersson, F. M. d'Heurle and V. Maniscalco : Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 295.
- 172) L. Csepregi, E. F. Kennedy, S. S. Lau, J. W. Mayer and T. W. Sigmon : Appl. Phys. Lett., 29 (1976) 645.
- 173) K. N. Tu and J. W. Mayer : *Thin Films : Interdiffusion and Reactions*, ed. J. M. Poate, J. W. Mayer and K. N. Tu (Wiley, New York, 1978) Chap. 10, p.399.
- 174) T. Tsurushima and H. Tanoue : *Ion Implantation in Semiconductors*, ed. S. Namba (Plenum Press, New York, 1975) p.429.
- 175) I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski : *Thermodynamic Properties of Inorganic Substances Supplement* (Verlag Strahlisen, Berlin, 1977) ; through MALT (Materials-oriented Little Thermodynamic Database), 日本熱測定学会・熱力学データベース作業グループ.
- 176) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttall : *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties*, J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 11, Supplement No.2 (1982) ; through MALT (Materials-oriented Little Thermodynamic Database), 日本熱測定学会・熱力学データベース作業グループ.
- 177) R. W. Bower and J. W. Mayer : Appl. Phys. Lett. 20 (1972) 359.
- 178) R. A. Swalin : J. Phys. & Chem. Solids, 18 (1961) 290.
- 179) L. Elstner and W. Kamprath : Phys. Status Solidi, 22 (1967) 541.
- 180) J. C. Phillips and J. A. Van Vechten : Phys. Rev. Lett., 30 (1973) 220.
- 181) J. A. Van Vechten : Phys. Rev., B10 (1974) 1482.
- 182) A. Seeger, H. Föll and W. Frank : *Radiation Effects in Semiconductors, Dubrovnik, 1976*, ed. N. B. Urli, Conf. Ser. No.31 (The Institute of Physics, London and Bristol, 1977) p. 12.

- 183) 石野榮：照射損傷（東京大学出版会，1979）p.166.
- 184) T. Kanayama, M. Komuro, H. Hiroshima, H. Tanoue and T. Tsurushima : *Proc. 15th Symp. Ion Implantation and Submicron Fabrication, Wako, 1984* (Inst. Phys. Chem. Res., 1984) p.177.
- 185) 金山敏彦, 古室昌徳, 廣島洋, 田上尚男, 鶴島稔夫：第 31 回応用物理学関係連合講演会(1984 春)29 p-W-6.
- 186) T. Kanayama, M. Komuro, H. Hiroshima, T. Ohira, N. Atoda, H. Tanoue and T. Tsurushima : *Extended Abstracts of the 16th Conf. Solid State Devices and Materials, Kobe, 1984* (Japan Soc. of Appl. Phys., Tokyo, 1984) p.27.
- 187) 金山敏彦, 古室昌徳, 廣島洋, 大平恒公, 田上尚男, 鶴島稔夫：第 45 回応用物理学学会学術講演会 (1984 秋)14 a-T-9.
- 188) P. Sigmund : *Phys. Rev.*, 184 (1969) 383.
- 189) T. Kanayama, J. Itoh, M. Komuro, T. Ohira, H. Hiroshima, N. Atoda, H. Tanoue and T. Tsurushima : *Proc. 16th Symp. Ion Implantation and Submicron Fabrication, Wako, 1985* (Inst. Phys. Chem. Res., 1985) p.29.
- 190) 金山敏彦, 伊藤順司, 田上尚男, 古室昌徳, 廣島洋, 鶴島稔夫：第 46 回応用物理学学会学術講演会 (1985 秋) 1 p-Q-16.
- 191) J. E. E. Baglin and J. M. Poate : *Thin Films : Interdiffusion and Reactions*, ed. J. M. Poate, J. W. Mayer and K. N. Tu (Wiley, New York, 1978) Chap. 9, p.334.
- 192) 田上尚男, 金山敏彦, 鶴島稔夫：第 30 回応用物理学関係連合講演会 (1983 春) 4 a-V-5.
- 193) K. Hoh, M. Hirata, N. Atoda, H. Tanino, S. Ichimura and H. Onuki : *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22 (1983) Suppl. 22-1, p.661.
- 194) J. I. Pankove and C. P. Wu : *Technical Digest of 1980 International Electron Device Meeting, Washington D. C., 1980* (IEEE, 1980) p.156.
- 195) J. I. Pankove, J. T. McGinn and C. P. Wu : *Appl. Phys. Lett.*, 39 (1981) 119.
- 196) 田上尚男, 鶴島稔夫：電気学会, 電子材料研究会 (1985) EFM-85-1.
- 197) H. Tanoue and T. Tsurushima : *Proc. 4th Symp. Ion Beam Technology, 1985* (Hosei University, Koganei, 1985) p.145.
- 198) M. Hansen : *Constitution of Binary Alloys* (McGraw-Hill, New York, 1958) 2 nd. ed., p. 149.
- 199) N. N. Gerasimenko, A. V. Dvurechenskii, G. A. Kachurin, N. B. Pridachin and L. S. Smirnov : *Sov. Phys. Semicond.* 6 (1973) 1588.
- 200) J. E. Westmoreland, J. W. Mayer, F. H. Eisen and B. Welch : *Radiat. Eff.*, 6 (1970) 161.
- 201) G. Holmén and P. Högberg : *Radiat. Eff.*, 12 (1972) 77.

- 202) I. Golecki, G. Chapman, S. S. Lau, B-Y. Tsaur and J. W. Mayer : Phys. Lett., **A71** (1979) 267.
- 203) J. Nakata and K. Kajiyama : Appl. Phys. Lett., **40** (1982) 686.
- 204) B. Svensson, J. Linnros and G. Holmén : Nucl. Instrum. & Methods, **209/210** (1983) 755.
- 205) J. Linnros, B. Svensson and G. Holmén : Phys. Rev., **B30** (1984) 3629.
- 206) G. Holmén, J. Linnros and B. Svensson : Appl. Phys. Lett., **45** (1984) 1116.
- 207) R. G. Elliman, S. T. Jhonson, A. P. Pogony and J. S. Williams : Nucl. Instrum. & Methods, **B7/8** (1985) 310.
- 208) J. Linnros, G. Holmén and B. Svensson : Phys. Rev., **B32** (1985) 2770.
- 209) J. S. Williams, R. G. Elliman, W. L. Brown and T. E. Seidel : Phys. Rev. Lett., **55** (1985) 1482.
- 210) J. Linnros and G. Holmén : J. Appl. Phys., **59** (1986) 1513.
- 211) 金山敏彦, 坂本統徳, 田上尚男, 古室昌徳 : 第 33 回応用物理学関係連合講演会(1986 春) 1 p -Q-14.
- 212) T. Kanayama H. Tanoue, and M. Komuro : Jpn. J. Appl. Phys., **26** (1987) L 84.
- 213) 金山敏彦, 駒木章, 田上尚男, 古室昌徳 : 第 34 回応用物理学関係連合講演会 (1987 春) 31 a -B-7.
- 214) R. G. Elliman, J. S. Williams, D. M. Maher and W. L. Brown : Nucl. Instrum. & Methods, **B19/20** (1987) 435.
- 215) A. Leiberich, D. M. Maher, R. V. Knoell and W. L. Brown : Nucl. Instrum. & Methods, **B19/20** (1987) 457.
- 216) A La Ferla, S. Cannavo, G. Ferla, S. U. Campisano, E. Rimini and M. Servidori : Nucl. Instrum. & Methods, **B19/21** (1987) 470.
- 217) G. Holmén and J. Linnros : Nucl. Instrum. & Methods, **B22** (1987) 520.
- 218) G. Alestig, G. Holmén and J. Linnros : J. Appl. Phys., **62** (1987) 409.
- 219) J. Linnros, R. G. Elliman and W. L. Brown : *Beam-Solid Interactions and Transient Processes, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol.74*, ed. M. O. Thompson, S. T. Picraux and J. S. Williams (Materials Research Society, 1987) p.477.
- 220) J. Linnros and G. Holmén : J. Appl. Phys., **62** (1987) 4737.
- 221) D. M. Maher, R. G. Elliman, J. Linnros, J. S. Williams, R. V. Knoell and W. L. Brown : *Material Modification and Growth Using Ion Beams, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol.93*, ed. U. Gibson, A. E. White and P. P. Pronko (Materials Research Society, 1987) p.87.
- 222) 金丸正剛, 金山敏彦, 田上尚男, 古室昌徳 : 第 35 回応用物理学関係連合講演会 (1988 春) 28 p-M-12.

- 223) 金丸正剛, 金山敏彦, 田上尚男, 古室昌徳 : 第 3 6 回応用物理学関係連合会講演会(1989 春) 1 p-ZF-8.
- 224) S. Kanemaru, T. Kanayama, H. Tanoue and M. Komuro : to be published in *Proc. 2nd MicroProcess Conference, Kobe, 1989* (Japan Soc. of Appl. Phys.).
- 225) Y. Ohmura, Y. Matsushita and M. Kashiwagi : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21** (1982) L 152.
- 226) Y. Kunii, M. Tabe and K. Kajiyama : *J. Appl. Phys.*, **54** (1983) 2847.
- 227) H. Ishiwara, H. Yamamoto, S. Furukawa, M. Tamura and T. Tokuyama : *Appl. Phys. Lett.*, **43** (1983) 1028.
- 228) M. Tamura, T. Tokuyama, H. Yamamoto, H. Ishiwara and S. Furukawa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984) 1294.
- 229) H. Yamamoto, H. Ishiwara and S. Furukawa : *Appl. Phys. Lett.*, **46** (1985) 268.
- 230) H. Ishiwara, A. Tamba, H. Yamamoto and S. Furukawa : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** (1985) L 513.
- 231) H. Ishiwara, M. Tanaka and S. Furukawa : *Appl. Phys. Lett.*, **49** (1986) 1363.
- 232) R. R. Hart and O. J. Marsh : *Appl. Phys. Lett.*, **15** (1969) 206.
- 233) J. E. Westmoreland, J. W. Mayer, F. H. Eisen and B. Welch : *Appl. Phys. Lett.*, **15** (1969) 308.
- 234) F. L. Vook and H. J. Stein : *Radiat. Eff.*, **6** (1970) 11.
- 235) S. T. Picraux, W. H. Weisenberger and F. L. Vook : *Radiat. Eff.*, **7** (1971) 101.
- 236) F. H. Eisen and B. Welch : *Radiat. Eff.* **7** (1971) 143.
- 237) J. W. Mayer : *Radiat. Eff.* **8** (1971) 269.
- 238) M. O. Ruault, J. Chaumont and H. Bernas : *Nucl. Instrum. & Methods*, **209/210** (1983) 351.
- 239) 石野乗 : 応用物理, **46** (1977) 458.
- 240) 石野乗 : 照射損傷 (東京大学出版会, 1979) 8 章 p.177.
- 241) 吉田正幸 : 応用物理, **50** (1981) 2.
- 242) F. F. Morehead, Jr. and B. L. Crowder : *Radiat. Eff.*, **6** (1970) 27.
- 243) E. C. Baranova, V. M. Gusev, Yu. V. Martynenko, C. V. Starinin and I. B. Haibullin : *Radiat. Eff.*, **18** (1973) 21.
- 244) H. J. Stein, F. L. Vook and J. A. Borders : *Appl. Phys. Lett.*, **14** (1969) 328.
- 245) S. I. Tan, B. S. Berry and W. F. J. Frank : *Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials*, ed. B. L. Crowder (Plenum Press, New York, 1974) p.19.
- 246) W. Frank : *Radiat. Eff.*, **21** (1974) 119.
- 247) L. Csepregi, J. W. Mayer, T. W. Sigmon : *PHys. Lett.*, **54A** (1975) 157.

- 248) L. Csepregi, E. F. Kennedy, J. W. Mayer, T. W. Sigmon : J. Appl. Phys., 49 (1978) 3906.
- 249) H. Weiss : *Structure and Application of Galvanomagnetic Devices* (Pergamon, Oxford, 1969).
- 250) 片岡照栄 : 磁電変換素子 (日刊工業新聞社, 1975).
- 251) D. D. Roshon, Jr. : Rev. Sci. Instrum., 33 (1962) 201.
- 252) J. E. Simpkins : Rev. Sci. Instrum., 39 (1968) 570.
- 253) W. Strauss : J. Appl. Phys., 42 (1971) 1251.
- 254) S. Yoshizawa, N. Yamamoto, H. Ota, T. Oi, J. Shigeta and G. Kamoshita : IEEE Trans. Magn., 8 (1972) 454.
- 255) Y. Sugiyama and S. Kataoka : Proc. IEEE, 64 (1976) 1643.
- 256) H. T. Minden and M. F. Leonard : J. Appl. Phys., 50 (1979) 2945.
- 257) Y. Sugiyama and S. Kataoka : *Proceedings of International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Boston, 1985* (IEEE, 1985) p.308.
- 258) 金山敏彦, 大麻正弘, 廣島洋, 古室昌徳, 杉山佳延, 鷹野致和 : 第 34 回応用物理学関係連合講演会 (1987 春) 28 a-T-1.
- 259) T. Kanayama, M. Oasa, H. Hiroshima and M. Komuro : *Proc. 4th International Conf. Solid-State Sensors and Actuators, Tokyo, 1987* (Inst. Electr. Eng. Japan, 1987) p.532.
- 260) T. Kanayama, H. Hiroshima, and M. Komuro : J. Vac. Sci. & Technol., B6 (1988) 1010.
- 261) T. Kanayama, J. Itoh and M. Komuro : *Technical Digest 8th Sensor Symposium, Tokyo, 1989* (Inst. Electr. Eng. Japan, 1989) p.215.
- 262) Y. Sugiyama, T. Taguchi and M. Tacano : *Proceeding of the 6th Sensor Symposium, Tsukuba, 1986* (Inst. Electr. Eng. Japan, 1986) p.55.
- 263) W. R. Curtice : IEEE Trans. Electron Devices, 29 (1982) 1942.
- 264) M. S. Shur : IEEE Trans. Electron Devices, 32 (1985) 70.
- 265) M. Tacano, T. Kanayama, H. Hiroshima, M. Komuro and Y. Sugiyama : J. Appl. Phys., 62 (1987) 4301.
- 266) M. Tacano, T. Kanayama, Y. Sugiyama and S. Hashiguchi : *Proc. 10th Int. Conf. Noise in Physical Systems, Budapest, 1989*.
- 267) L. K. J. Vandamme : Phys. Lett., 49A (1974) 233.
- 268) K. H. Duh and A. van der Ziel : IEEE Trans. Electron Devices, 32 (1985) 662.
- 269) A. van der Ziel, P. H. Handel, X. Zhu and K. H. Duh : IEEE Trans. Electron Devices, 32 (1985) 667.
- 270) B. M. Welch, D. A. Nelson, Y. D. Shen and R. Venkataraman : *VLSI Electronics*, vol.15, ed. N. G. Einspruch, S. S. Cohen and G. Sh. Gildenblat (Academic Press, Orlando, 1987)

