

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

第	1 章		序	論	•••••	•••••	•••••	•••••	••••••	•••••	•••••	•••••	••••••	•••••	1
1	.1	は	じめ	に一イ	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	特長と謬	題	••••••	•••••	•••••	•••••	•••••			3
	1.	2.1	描	画技術	としての集	東イオン	/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	tX線リン	<b>グラフ</b>	ィの技術調	課題・	•••••	•••••	•••••	•••••	•••••	8
	1.	2.4	集	束イオ	ンビームの	役割とお	大術課題	•••••	•••••	•••••	•••••		• • • • • • • • • • •	•••••	9
1	.3	本	研究	の目的	と本論文の	構成 …	•••••	•••••	•••••					······j	10

次

目

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	はし	じめに		14
2	.2	イズ	トン照線	封による金属膜の内部応力制御	15
	2.2	2.1	実験	方法	15
	2.2	2.2	イオ	ン照射による内部応力制御	
	2.2	2.3	イオ	ン照射による応力制御機構	21
2	.3	Xź	泉マス	クの位置歪の低減	24
	2.3	3.1	X線 <sup>-</sup>	マスクの作製工程	24
	2.3	3.2	吸収值	本へのパターン形成に伴う位置歪の低減	25
2	.4	結	論		27

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
.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
.2 Z	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章 .1 照: 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5 .2 ス 3.2.1 3.2.2	<ul> <li>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</li></ul>

3.2.3	$WN_x$	へのパターン形成	43
3.2.4	X線マ	マスクの作製	46
3.2.5	結	論	•••••47
3.3 Xš	湶リソク	ブラフィへの応用一転写特性と回折効果	47
3.3.1	はじめ	りに	•••••47
3.3.2	実験力	ち法	49
3.3.3	シンク	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	幾シミュレーションによる検討	
3.3.5	結		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1	じめに
4.2 12	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
4.2.2	実験方法
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
4.2.5	シリサイドの成長機構
4.2.6	結 論
4.3 集团	京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78
4.3.2	パターン形成プロセス
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
4.3.5	結 論

;
;
,
,
)
r

5.4 結	論	
5.3.5	欠陥反応の素過程	116
5.3.4	イオン照射による非晶質化	
5.3.3	イオン照射による固相エピタキシャル成長 ・	103

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	
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	
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	
6.3.2 検出領域の幅と最大磁束密度感度との関係	
6.4 結 論	
第7章 結 論	
謝 辞	
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~1~100 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気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がもたらされる。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、それがどの様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、何が起こっているかに注意 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段構えを 採っている。これに対し,FIBの登場は1段のプロセスで,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 をどの様な目的にいかに使用す 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、どの様な研究方針を採るべきかを検討する。そこで、0.2 µm 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。その後に、本研究の目的を明確にし本論文の構成を概訳する。

# 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<sup>11</sup>。この時のビー ム径は3  $\mu$ m 程度で電流密度も低かった が、1979 年に Seliger ら<sup>2,3)</sup>が液体金属イ オン源<sup>41</sup>を用いて 0.1  $\mu$ m 以下にビームを 集束し1 A/cm<sup>2</sup>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<sup>5,61</sup>。

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 cone<sup>77</sup>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 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<sup>3~121</sup>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<sup>13</sup>の構造を示す。この装置の基本構成は古室<sup>13</sup>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に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 (Campensation 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が小さく、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に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いときには、 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<sup>14,15)</sup>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~10<sup>17</sup>~10<sup>18</sup>/cm<sup>2</sup>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<sup>16~19)</sup>や堆積<sup>20)</sup>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<sup>2</sup>の FIB で 5×10<sup>11</sup>~10<sup>18</sup>/cm<sup>2</sup>の照射を行うときに必要な1 cm<sup>2</sup>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<sup>2</sup>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<sup>21,22</sup>。

4

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~1/√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 µm に近い寸 法なので、そこでは適正な照射量は少なくとも1013/ cm<sup>2</sup>以上のオーダになる。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



図 1.2 電流密度 1 A/cm<sup>2</sup>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。

ンに対する感度は10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>を越え<sup>23,24</sup>), 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<sup>6</sup>A/cm<sup>2</sup>sr 以上と大きく<sup>2,25)</sup>、LaB<sub>6</sub>電子源と比肩し得る値である。しかし、エ ネルギー分散  $\Delta E$ が 5 ~ 10 eV もあり<sup>26,27)</sup>、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 d*I*/dΩ とする と、集束レンズへのビームの入射半角  $\alpha$ (ビームが見込む角の 1/2)と共に、

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

(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  $d_c = C_c$  ( $\Delta E/E$ )  $\alpha$  (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、 $\Delta E$ はイオン源からの全放出電流  $I_{c}$ とイオンの質量mと電荷 q との間に、ほぼ

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

(1.3)

の関係を持つ<sup>26</sup>。この関係は L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 Lと 共に Δ E も増加し、式(1.2)によってビームの面積が Lに比例する以上に大きくなるためである。ま た, α を減らしてもビーム径はイオン源のクロスオーバ径 d<sub>a</sub> (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,

 $d = (d_{\rm c}^2 + d_{\rm s}^2)^{-1/2}$ 

(1.4)

となる。  $d_0$  の値は、例えば 50 keV の Ga<sup>+</sup>で  $I_t$ ~10  $\mu$ A で d $I/d\Omega$ =75  $\mu$ A/sr のときに 40 nm 程度に なる<sup>25)</sup>。

イオンの電界放出現象から予想される  $\Delta E$ 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  $\Delta E$ 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,  $d_{0}$ 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,  $\Delta E$ や d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 A/cm<sup>2</sup>の電流密度が既に報告されており<sup>28)</sup>, 100 A/cm<sup>2</sup>が可能との予測もあ る<sup>6)</sup>。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, L S I 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 $\lambda$ /NA、焦点深度=k $\lambda$ /NA<sup>2</sup>で与えられ る。ここで、 $\lambda$  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 L S I 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 NA=0.5、k=0.5 の値を用いても、解像度は 0.3~0.4  $\mu$ m に留まる。

X線リソグラフィ<sup>29</sup>は, 波長が0.5~1 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 μm 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。

て差しいので、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10μm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<sup>30</sup>は、指向性と強度に優れ、これを用いるリソグラフ ィ<sup>31-36</sup>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、光遠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<sup>377</sup>。そのため、その波長と角度分布は $\gamma = (E + m_e c^2)/m_e c^2 \sim E/m_e c^2 c$ 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。放射光の広がりは相対 論的効果を直接反映し、ほぼ  $1/\gamma$ となる。また、周波数がやはり相対論的効果によりサイクロトロ ン周波数の $\gamma^3$ 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  $R/E^3(nm)$ 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<sup>39)やイオンビーム<sup>39~45)</sup>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</sup>

(脚注)

\*) 雰光に適した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<sup>39-42</sup>。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<sup>43-45</sup>により、0.1 µm 程度の分解能で0.1~1 mA/cm<sup>2</sup>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 µm 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様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  $\mu$ m 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  $\mu$ m ほどの厚さが 必要である。従って、パターン寸法が 0.1~0.2  $\mu$ 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<sup>40</sup>。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<sup>47-49</sup>。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  $\sigma_a$ 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 $\Delta l$ とすると、その相対値 $\delta$ は

 $\delta = \Delta l/l = (1 - \nu^2) \sigma_a t_a/2 E_s t_s$  (1.5) となる<sup>49</sup>。但し,  $E_s \ge \nu$  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<sup>-5</sup>



 $\Delta t$ . In-plane distortion

*l*: dimension of the pattern

y: Poisson's ratio of the supporting membrane

 $E_s$ : Young's modulus of the supporting membrane

ts: membrane thickness

ta: absorber thickness

 $\sigma$ : stress of the absorber

Requirement :  $10^{-5}$  for  $1/4\mu$ m lithography (e.g. 20-mm pattern  $\rightarrow \delta < 0.2\mu$ m)  $\sigma < 2 \times 10^8$  dyn/cm<sup>2</sup> ( $E_s = 2 \times 10^{12}$  dyn/cm<sup>2</sup>)

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  $\mu$ m)とし、 $E_s = 2 \times 10^{11}$ 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2×10<sup>7</sup>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~10<sup>9</sup>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へテロダイン検出する方法を考案し<sup>50~52</sup>,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<sup>53.54</sup>)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、スループ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<sup>55,580</sup>や In<sup>560</sup>, Si<sup>57)</sup>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プットが低い。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<sup>13</sup>~10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>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 Si<sup>59</sup>や GaAs<sup>60~62</sup>)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でき方<sup>59.61</sup>)や注入分布<sup>62</sup>)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<sup>63.64</sup>)。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、スループットは 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

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。

	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

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

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0.5µm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<sub>x</sub>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<sup>-5</sup>(=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 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。

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 μm 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 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

12

ことを示すことである。ここでは、半絶縁性 GaAs への Si<sup>2+</sup>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 WNx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<sup>-5</sup>(=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。 0.2μmのパターン転写に用いるためには、その内部応力を10<sup>7</sup>Pa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<sup>9</sup>Pa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<sup>65-69</sup>。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<sub>x</sub>に 300°Cで 400 keV の N<sup>+</sup>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<sup>-6</sup>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<sub>x</sub>、TaN<sub>x</sub>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、とい特長を持つ<sup>70</sup>。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5mTorrのArガスを、WNxとTaNxには5mTorrのAr-N2混合ガス(Ar: N2=5:1)を用いて、100mm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 300~500Wである。スパッタガス中に適当な割合でN2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<sup>71,72)</sup>。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 られの膜の膜厚は、0.4~0.5  $\mu$ m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、WNx 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<sup>73,74)</sup>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 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、

 $D^2 = 4 \lambda Rn + 定数$ 

(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な の薄膜の内部応力 σ から受けている力 σaと、

$$\sigma t_{\rm a} = E_{\rm s} t_{\rm s}^2 / 6 \left( 1 - \nu_{\rm s} \right) t_{\rm a} R \tag{2.2}$$

の関係にあるので、Rの値より $\sigma$ 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、 $u_s$ はポアッソン比である。ここでは、基板の(100) Si の弾性常数に、 $E_s/(1 - u_s) = 1.805 \times 10^{11}$ Paの値<sup>73)</sup>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 $5 \times 10^7$ 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 ρ 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 μm 厚の SiN<sub>x</sub>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<sup>47,76,77)</sup>を用いた。膜の両側で差圧クを発生させると、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は初め差圧クに比例するが、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と差圧クの関係は、

 $p = (4 t_m/r^2) \{\sigma + 2 E_m h^2/3 (1 - v_m) r^2\} h$  (2.3) となることが導かれている<sup>47)</sup>。但し、 $t_m \ge r$ は自己支持膜の厚さと半径、 $E_m \ge v_m$ は膜のヤング率と ポアッソン比である。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 $\sigma$ と弾性常数 $E_m/(1 - v_m)$ 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、

 $p = (Ct_{\rm m}/a^2) \{\sigma + 2 E_{\rm m} h^2 / 3 (1 - \nu_{\rm m}) a^2\} h$ (2.4)

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

#### = 13.5745

と修正したものを用いた。この式 (2.4) の内,  $\sigma$  h に比例する項は近似を含まない正しい表式であるが, h<sup>2</sup>の項は厳密には正しくない。従って,式(2.4) は応力  $\sigma$ 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  $\mu$ 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  $\sigma$ を算出した。この方法により、応力 $\sigma$ 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 精度が悪いために、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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>のW中での投影飛程は 0.3  $\mu$ m, その標準偏差は 0.15  $\mu$ 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~0.4 µm 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~1 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<sup>+</sup>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。ここで行っているように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<sup>78,79)</sup>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

### 400 keV N<sup>+</sup> AT RT



図 2.3 種々の金属膜に室温で 400 keV の N<sup>+</sup>イ オンを照射したときの内部応力の変化。 図の横軸は N<sup>+</sup>イオンの照射量,縦軸は, Si 基板のそり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。

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<sub>x</sub>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、 2.5×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>の N<sup>+</sup>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<sub>x</sub>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<sup>3</sup>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<sup>80.81</sup>。WN<sub>x</sub>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<sup>80-80</sup>、堆積条件の選択により応 力を制御することが一般に試みられている<sup>70,86</sup>。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<sup>70,83~86</sup>。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<sup>83~85</sup>。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に起因している。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 WNx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±4°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0.1~2.5 μA 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 わりが無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<sub>x</sub>の応 力を室温でのN<sup>+</sup>照射で除去した後に、熱処理を行っ



ANNEALING FOR 30min.

図 2.4 非晶質 WNx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 2.5×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup> の N<sup>+</sup>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 WNxでは 250~600°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<sup>+</sup>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が大きい。例えば、応力を 0 にするために室温の照射では  $2.5 \times 10^{16}$ / cm<sup>2</sup>の照射量を要するのに対して、300°Cでは 4 × 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>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 よりかなり小ざく、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 とでは得られる応力に 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<sup>+</sup>イオン照 射で応力を 10 MPa 以下にするためには、 $\pm$  7°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℃のN+照射で応力を除去した試料に同じ 300℃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℃の温度で非晶質 WN<sub>x</sub>膜に 400 keV の N<sup>+</sup>を照射したときの内部応力の変化(a)。(b) では 4 × 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>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<sub>x</sub>膜に室温で400 keVのNe<sup>+</sup>を照射したときの 内部応力の変化を,400 keVのN<sup>+</sup>照射の結果と比 較したものである。このように、Ne<sup>+</sup>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<sub>x</sub>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<sub>x</sub>のヤング率をタングステンと同程度の~3×  $10^{11}$ Paと仮定すると、~0.5%に達する。一方、イ オン照射の効果は、 $10^{14}$ ~ $10^{15}$ /cm<sup>2</sup>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<sup>2</sup>の照射量でも $2.5 \times 10^{19}$ /cm<sup>3</sup> 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WNx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<sup>87</sup>。 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



 図 2.6 300°C, 4×10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>, 400 keV の N<sup>+</sup>照 射で応力を除去した WN<sub>x</sub>(○),及び, イオン照射を施さない WN<sub>x</sub>(●)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<sub>x</sub>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 WNx膜に 400 keV の N<sup>+</sup>および Ne<sup>+</sup>を照射したときの内部応力の変化。

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<sup>+</sup>照射の効率は,照射量 が10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>を越える部分をのぞいて N<sup>+</sup>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 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<sub>x</sub>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



図2.8 非晶質 WNx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。



 非晶質 WNx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<sup>+</sup>イオンを照射した時の内部応力 の変化。

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 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 WNx膜のX線回折を薄膜用の Seeman-Bohlin 回折計<sup>38)</sup>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<sub>x</sub>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<sub>x</sub>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 2.5×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>の N<sup>+</sup>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<sub>x</sub>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<sup>-5</sup>(=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、SiNxの支持膜とWNx 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 SiNx 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°Cで 30 分の熱処理を行い SiN、膜の膜 質を改善する。この上に WN<sub>x</sub>を堆積し, 300°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<sub>x</sub>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10~100 MPa の適度な張力を持たせねばならない。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 Si₃N₄をターゲットとし



(2)

SIN, FILM DEPOSITION ON THE BACK SURFACE OF THE SI WAFER BY SPUTTERING.



 $SiN_x$  FILM DEPOSITION ON THE FRONT SURFACE OF THE SI WAFER BY SPUTTERING.

10000000000

(4)

ANNEALING AT 1000°C FOR 30min.



BACK ETCHING IN NaOH-SATURATED SOLUTION AT 85°C.

図 2.11 X線マスクの作製工程。

て,10 mTorr の Ar-N<sub>2</sub>混合ガスを用いて行った。図 2.12 は Ar と N<sub>2</sub>の混合比を変えたときの,SiN<sub>x</sub> 腹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<sub>x</sub>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<sub>x</sub>膜は次のような特性を持つ。純 Ar ガスでスパッタした SiN<sub>x</sub>は Si リ ッチの着色した膜となる。これに対し、5%以上の N<sub>2</sub>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<sup>+</sup>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、N<sub>2</sub>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、N<sub>2</sub>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<sub>x</sub>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<sub>x</sub>膜の厚さは 0.4  $\mu$ m, SiN<sub>x</sub>支持膜の厚さは 2  $\mu$ m である。基板は 250  $\mu$ m 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<sub>x</sub>に l = 3 mm角の開口部を設けた時に発生するマーカの位置ずれ  $\Delta l \in$  測定し、相対歪  $\delta = \Delta l/l \in \mathcal{A}$  を求める。

してある。

至の測定は次のようにして行った。初めに、Ga<sup>+</sup>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<sub>x</sub>膜に書き込む。マーカは周期1.08  $\mu$ 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~0.05  $\mu$ 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<sub>x</sub>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  $\Delta l$  は WN<sub>x</sub>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<sub>x</sub>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  $\delta \epsilon$ , WN<sub>x</sub>の応力制御に用いた 400 keV の N<sup>+</sup>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 mm である。図には、WN<sub>x</sub>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  $\delta$  が 5 × 10<sup>-6</sup>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<sup>-</sup>の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WNx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<sup>-6</sup>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ろう。こ



distortion by 3-mm square opening

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

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4<sup>70</sup>の連 続的な監視が有望であると考えている。

# 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、Gibbons<sup>39)</sup>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<sup>90,91)</sup>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<sup>92)</sup>。 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<sup>93)</sup>や、固体内でのイオンの広がりを考 慮にいれた加工形状の検討結果<sup>94)</sup>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<sup>95-97</sup>,集束イオンビームの忠実な記録媒体となること<sup>25,99</sup>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<sup>99~1021</sup>。 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<sub>2</sub>や Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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、イオン照射の促食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<sup>°</sup>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 ~ 20<sup>°</sup>の緩やかな斜面を再現性よ く加工できること<sup>96,97)</sup>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食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<sup>95,97)</sup>、 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~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、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 後に,Si に対して 190℃のリン酸で 10 分間の,GaAs に対して 50℃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<sup>103</sup>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つき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<sup>98,104)</sup>。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<sup>+</sup>と 100 keV の Sn<sup>++</sup>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

イオン	ターゲット	平均投影飛程 <i>R</i> p(nm)	<i>R</i> <sub>p</sub> の標準偏 <u>差</u> Δ <i>R</i> <sub>p</sub> (nm)	横方向広がり ΔX (nm)
EQ IroV Cot	GaAs	22.2	10.2	8.3
50 Kev Ga	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

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

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<sup>103)</sup>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、所々で溝がつな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  $\mu$ m 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

50kV Ga to Si(100)

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<sup>+</sup>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<sup>s</sup>ions/cm である。



図 3.3 50 keV の Ga<sup>+</sup>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<sup>-10</sup>C/cm=1.4×10<sup>9</sup>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 の増速ニッチングは,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<sup>250</sup>。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<sup>250</sup>。

### 3.1.3 増速エッテングによる 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 食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<sup>99~1021</sup>: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 50 keV Ga<sup>+</sup>→ GaAs





図 3.4 50 keV の Ga<sup>+</sup>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。

ない。筆者は,塩化第2鉄(FeCl<sub>3</sub>)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5×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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さ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r = (傾斜面の幅)/(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 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× 1015/cm2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る。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  $1.2 \mod 1$  に保って塩化第 2 鉄の濃度を  $0.5 \mod 1$  に保って塩化第 2 鉄の濃度を  $0.5 \mod 1$  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



6keV Ar<sup>+</sup> ~5×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>







(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1×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>照射 した表面(●) とイオン照射しない表面(△) 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/1 FeCl<sub>3</sub>-9 mol/1 HC 1, (b) 0.25 mol/1 FeCl<sub>3</sub>-12 mol/1 HC 1 で,液温は 25℃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 1×10<sup>13</sup>/cm<sup>2</sup>照射した表面(●) とイオン 照射しない表面(△),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/1 の FeCl<sub>3</sub> と 12 mol/1 の HC 1 を混合した ときの FeCl<sub>3</sub>の体積濃度の関数として示 す。



0.5 mol/l FeCl3-1.2 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る。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Al<sub>x</sub> Ga<sub>1-x</sub>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<sub>3</sub>-1.2 mol/l HCl, 30 min

a=2.5 µm b=25 µm r=10

(b) 0.1 mol/l FeCl<sub>3</sub>-1.2 mol/l HCl, 83 min (d) 0.25 mol/l FeCl<sub>3</sub>-0.15 mol/l HCl, 30 min  $a=2.9 \ \mu m \ b=19 \ \mu m \ r=6.5$ 



(c) 0.5 mol/l FeCl<sub>3</sub>-6 mol/l HCl, 40 min

 $a=1.2 \ \mu m \ b=35 \ \mu m \ r=30$ 

Anteresting In	W Press during a	P. De Witten and Street and
and the second s	Fart Allow -	
PA STAR	-	1
See. 17.44		A DE LA TANK
a children and		der verse maibre +
and the state of the		-
Contraction of the local distance of the loc		
State State State		
Contraction of the local division of the loc		
and the second s	1	
	Junior	
Contraction of the local division of the loc	Trans-	
	- antimute	
20 µm	1340	

 $a=3 \mu m b=9 \mu m r=3$ 

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1×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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 ×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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。 $5 \times 10^{13}$ /cm<sup>2</sup>以下の照 射量ではエッチングが進行しないのに対し、 $1 \times 10^{14}$ /cm<sup>2</sup>では  $0.1 \mu$ 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、  $1 \times 10^{14}$ /cm<sup>2</sup>では非晶質層が形成されているが、  $5 \times 10^{13}$ /cm<sup>2</sup>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。



図 3.11 100 keV の Ar イオンを 1×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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。

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取り除かれている。 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~1×10<sup>16</sup>/cm<sup>3</sup>の(100) GaAs ウ ェーハである。これに 100 keV の Ar イオンを1×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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 3.12 100 keV の Ar イオンを3×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>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。5×10<sup>13</sup>/ cm<sup>2</sup>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 × 10<sup>13</sup>/cm<sup>2</sup>照 射した GaAs と 1 × 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>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~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℃から 鋭い立ち上がりを見せ,600℃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,プロトンを



図 3.14 (a)100 keV の Ar イオンを 1×10<sup>15</sup>/ cm<sup>2</sup>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<sup>1051</sup>。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℃に加熱したリン酸を, GaAs に対して 40~50℃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 用いて固体の内部に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



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 1×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>照射した後に,50<sup>°</sup>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, 〇) と ドナー-アクセプタ発光 (1.49 eV,  $\triangle$ ) 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。

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。

## 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<sup>106-112</sup>。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 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。

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

アルミナ漠は,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  $2.8 \times 10^{14}$ /cm<sup>2</sup>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℃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℃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。



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 2.8×10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>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 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

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	不容
380	0	可容

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

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<sup>+</sup>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  $\mu$ m 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  $\gamma$  値はその約 1/2 である。感度,



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<sup>+</sup>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。

つまりパターン形成に必要な照射量は,ともに~1×10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>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いてる。

(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 θ=45°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<sup>3</sup>で単結晶サファイアの3.99 g/cm<sup>3</sup>に近い。一方、条件Aの膜の密度は3.2 g/cm<sup>3</sup>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<sup>113</sup>。特にアルミナの堆積膜について は、600~1000°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<sup>114,115</sup>。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 3.18 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-Kαで ある。図中の矢印はα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(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<sup>116)</sup>。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<sup>14</sup>N+と 260 keV の<sup>84</sup>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<sup>-</sup>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<sup>+</sup>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<sup>14</sup>N<sup>+</sup>, 260 keV の<sup>84</sup>Kr<sup>+</sup>, 50 keV の<sup>79</sup>Ga<sup>+</sup>をアル ミナ膜に照射した後,100<sup>°</sup>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 度が増すことに基づくと結論する。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 θ=45°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<sub>x</sub>へのパターン形成

このレジストを用いて WN<sub>x</sub>にパターン寸法 0.2  $\mu$ m のパターン形成を行った。この WN<sub>x</sub>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 g/cm<sup>3</sup>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<sup>+</sup>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<sub>x</sub>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<sup>117)</sup>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<sup>+</sup> 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<sub>x</sub>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<sub>x</sub>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<sub>6</sub>の流量を増すとWN<sub>x</sub>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 30~40 nmのアルミナで 0.5~0.6  $\mu$ mのWN<sub>x</sub>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



図 3.20 WN<sub>x</sub>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<sub>6</sub>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。

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<sub>x</sub>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 3.21 Ga<sup>+</sup>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<sup>9</sup>ions/cm である。



図 3.22 パターン形成した 500~550 nm 厚の WN<sub>x</sub>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<sup>+</sup>FIB のビーム径 は 130 nm で,単位長さ当りの照射量は 2.7×10<sup>9</sup>ions/cm である。

45

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  $\mu$ m 厚の WN<sub>x</sub>に 0.25  $\mu$ m 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<sub>x</sub> 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」<sup>1181</sup>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  $\mu$ m 厚の Be 窓を介したビームライン<sup>53,541</sup>を使 用し,マスクと1  $\mu$ m 厚の PMMA を塗布したウ x-ハを 15  $\mu$ m 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/cm<sup>2</sup> 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シ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 Nx 0.6µmWNx

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<sup>+</sup>ビームに対して,ほぼ 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>である。現在得られている FIB の電流密度は 1 A/cm<sup>2</sup>であるので,0.1  $\mu$ m 径の FIB でパターン形成を行うと,この感度では,1 cm<sup>2</sup>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/ cm<sup>2</sup>の電流密度が既に報告されており<sup>28)</sup>、100 A/cm<sup>2</sup>が可能との予測もある<sup>9)</sup>。マスク作製で要求され るスループット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、 実用的なスループットが達成可能である。

#### 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<sub>x</sub>にパターン形成を行い、パターン寸法 0.2  $\mu$ m 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、10<sup>14</sup>ions/cm<sup>2</sup>の必要照射量は、0.2  $\mu$ m 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一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立することと、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<sup>119</sup>。このため、これまでに種々の検討が行われ ている<sup>120~122)</sup>。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ω、X線の波長λ およびマスクとウェーハの間隔8で決まる。図3.24 はこの関係を表わす模式図である。幅ω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~2 π/wの波数が発生 する。その結果、X線の進行方向が~(2 π/w)/(2  $\pi/\lambda$ )= $\lambda/w$ だけ広がる。これがX線の回折現象で ある。この角度広がりは、8だけ離れたレジスト 面上で~gλ/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 りを規格化すると、フレネル回折の大きさはgλ/ w<sup>2</sup>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。



図 3.24 X線のフレネル回折と、パターン幅w, X線の波長  $\lambda$  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、 $-\lambda/w$ の 角度だけX線が回り込み、レジスト面 上で $-g\lambda/w$ の寸法広がりが生じる。

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の値が大きいほど回折の影響が少ない。阿刀田ら<sup>120)</sup>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 $u \ge 3$ 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<sup>123,124</sup>。この 節では、この結果を基に 0.2 µm 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」<sup>118)</sup>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<sup>53,54)</sup>を用い、25  $\mu$ 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  $\mu$ m 厚 SiN<sub>x</sub>の支持膜と WN<sub>x</sub>吸収体で構成されている。WN<sub>x</sub>の厚さは0.4  $\mu$ m と 0.5  $\mu$ 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<sup>+</sup>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  $\mu$ 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  $\mu$ m ライン/0.2  $\mu$ m スペース(周期 0.4  $\mu$ m) と 0.28  $\mu$ m ライン/0.2  $\mu$ m スペース(周期 0.48  $\mu$ m) の2 種である。レジストは Si ウェーハ 上に塗布した 1  $\mu$ 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 17~127  $\mu$ 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 30~110 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 W/cm<sup>2</sup>/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線の特性を把握しておこう。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<sup>125)</sup>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、25μm厚の Be 窓を介して真空中で露光
(c)X線マスク	支持膜:2μm厚 SiN <sub>x</sub> 吸収体:WN <sub>x</sub> 厚さ0.4μmと0.5μmの2種 パターン:0.2μmライン/0.2μmスペース(周期0.4μm)と 0.28μmライン/0.2μmスペース(周期0.48μm)の2種
(d)レジスト	lµm厚PMMA
(e)露光条件	マスク-ウェーハ間隔=17~127μm 露光量=30~110 As (マスク支持膜通過後のX線強度は蓄積電流1Aあたり,0.13W/cm²/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,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 た溝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<sub>x</sub>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 霓光量-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<sub>x</sub>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 0.4~0.5  $\mu$ m の WN<sub>x</sub>で は、4.5~8のコントラストが得られる。この値の対数を WN<sub>x</sub>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<sub>x</sub>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<sub>x</sub>は 4.0  $\mu$ m<sup>-1</sup>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 3.28~31 は、1 µm 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 µm パターン (0.2 µm ライン-アンド-ス



図 3.27 WN<sub>x</sub>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<sub>x</sub> が 4.0 µm<sup>-1</sup>の吸収系数を持つことが分 かる。

ペース)について、WN<sub>x</sub>吸収体の厚さとマスク-ウェーハ間隔*g*の2つのパ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、マスクパターンにほぼ忠実なパターン形成が行える。 WN<sub>x</sub>の膜厚による差は、 $g \le 75 \mu m$  では認められない。これに対し、 $g = 95 \mu m$  では回折効果が大 きくなるため、WN<sub>x</sub>膜厚 0.4  $\mu m$  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  $\mu m$  周期のパターン(0.28  $\mu m$  ライン-アンド-0.2  $\mu m$  スペース)について行ったものである。図 3.28 と比べると、 $g = 95 \mu m$  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  $\mu$ m パターン (0.2  $\mu$ 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×露光時間: レジスト表面では、1 As は 0.13 J/cm<sup>2</sup>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、 $g = 45 \mu$ 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<sub>x</sub>膜厚が 0.4  $\mu$ 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、 $g = 45 \mu$ 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、 $g = 75 \mu$ m では、 露光量を適正値から 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 µm パターン (0.2 µm ライン-アンド-スペース)を、WNx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 µm 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×露光時間:レジスト表面では、1 As=0.13 J/cm<sup>2</sup>に相当)は最適値の 30 As である。

pitch 0.48 µm



図 3.29 0.48 μm 周期のパターン(0.28 μm ライン-アンド-0.2 μm スペース)を、WNx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 μm 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 µm パターン (0.2 µm 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×露光時間:レジスト表面では,1 As=0.13 J/cm<sup>2</sup>に相当)を 36~100 As で変えて 1 µm 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 µm で, WN<sub>x</sub>吸収体の厚さは 0.4 µm と 0.5 µm とを比較している。



図 3.31 0.2 µm パターン(0.2 µm ライン-アンド-スペース)を,露光量を変えて1 µm 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 µm で, WN<sub>x</sub>吸収体の厚 さは 0.4 µm と 0.5 µm 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  $\mu$ 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、 $\lambda$  は波長である。 この図で、 $u \ge 1.5$  (0.4  $\mu$ m 周期で $g = 45 \mu$ m、及び 0.48  $\mu$ m 周期で $g = 75 \mu$ 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  $\mu$ m 周期でg = 75 $\mu$ 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  $\mu$ m パターンの転写には gを~40~50  $\mu$ 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<sup>120)</sup>の基準 $u \ge 3$ 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  $\mu$ 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) 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8とパターン幅の関係を表わす。図のように、 露光量が適切なときには、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 マスクー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<sub>x</sub>吸収体の厚さは0.4µm と0.5µm 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のと同時に、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、伊藤う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<sup>125)</sup>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 cが小さいとして、球面波の位相計算で c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  $\Delta E$ のべき乗  $\Delta E^a$ 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<sup>125,126)</sup>。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  $D \Delta E$  (J/cm<sup>3</sup>)のエネルギーを吸収した時に、 $D=1.93\times10^{-5}\Delta E^{1.5}$  ( $\mu$ m) 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なったものを除けば、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 µm パターン (0.2 µm 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:WNx膜厚=0.4 µm, g = 50 µm。露光量を 30~100 As
で変えて 1 µm 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 *B* は 75 µm で, 0.4 µm と 0.5 µm の WN<sub>x</sub>吸収体厚と 30 As と 60 As の露光量を比較している。

図の結果によれば、 $g = 50 \ \mu m$  では吸収体の WN<sub>x</sub>膜厚を0.4 から0.5  $\mu m$  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  $\mu m$  にしてもあまり効果はない。これは、 $g = 50 \ \mu m$  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 $g = 75 \ \mu m$ の場合である。この場合には、WN<sub>x</sub>の膜厚を1.2  $\mu m$  にしても結果は0.4  $\mu m$  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  $\mu m$ 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に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、714 MeV 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 クーウェーハ間隔 g は 50 µm と 75 µm で, WNx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。

ペ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 クーウェーハ間隔、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と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 が厳しくなる。

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 $u \ge 1.5$  にすればよい。 言い替えれば,露光波長が0.8 nm の時, 0.2 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。また,マスク吸収体 WN<sub>x</sub>の厚さは0.5 μm (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 µm 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<sup>50~54)</sup>。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 μm 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



(b) Compound Formation

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<sup>127)</sup>が指摘していた。ほぼ同時期に、van der Weg ら<sup>128)</sup>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<sup>129-131)</sup>と筆者ら<sup>132-137)</sup> 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<sup>138-152)</sup>。また、金属と Si 以外の組み合せ についても、多くの研究が行われている<sup>152-167)</sup>。

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こっているはずである。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<sup>155)</sup>よりもはるかに多いこと、さらに、3) 一様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 として魅力を秘めているが、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<sup>168~170)</sup>,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<sup>-5</sup>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<sup>+</sup>、N<sub>2</sub><sup>+</sup>、Ne<sup>+</sup>、Ar<sup>+</sup>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 5×10<sup>15</sup>~6×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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、 'He<sup>+</sup>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<sup>+</sup>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 $\alpha$ -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<sub>2</sub>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<sup>170</sup>。 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。 (GM)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)の後方款記スペクトルは(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。



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<sup>+</sup>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。

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°のピークを除いて、NbSi<sub>2</sub>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 4.3 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× 10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>照射;(cXd) 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-Ka 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 MoSi<sub>2</sub>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 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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 MoSi<sub>2</sub>(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 MoSi<sub>2</sub> 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<sup>171</sup>。

(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、どの様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<sub>si</sub>を算出することができる。ここでは、この n<sub>si</sub>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 nsi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<sub>si</sub>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<sub>si</sub>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、

原子輸送量=
$$K dc/dx = K \Delta C/X$$
 (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,

 $CdX/dN = K\Delta C/X$ 

(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)

<sup>\*300℃</sup>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℃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<sup>172</sup>。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 2×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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 2×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup> 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



図 4.11 75 nm Mo/Si に 200 keV の Ar イオンを 300°Cで 3 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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<sup>+</sup>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 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup> 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。

たは NbSi2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 MoSi2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 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 価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<sup>173)</sup>。

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℃で3×10<sup>16</sup>/cm²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<sub>st</sub>/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<sup>+</sup> 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。

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<sub>s1</sub>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<sup>s7)</sup>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  $n_{sl}/ion$  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<sup>+</sup>、Ne<sup>+</sup>、N<sup>+</sup>、N<sub>2</sub><sup>+</sup>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  $n_{sl}$ 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  $n_{sl}$ 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<sup>870</sup>。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<sub>Nb</sub>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<sub>S1</sub>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<sub>si</sub>/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<sub>sb</sub>と dE/dx<sub>si</sub>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<sub>sl</sub>/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<sub>st</sub>/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<sub>si</sub>/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<sup>21</sup>/cm<sup>3</sup> を越える<sup>174</sup>)。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、NbSi2の形成 エネルギーは 1.44 eV<sup>175</sup>, MoSi2のそれは 1.22 eV<sup>176</sup>)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  $E_o$ 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 xC の速度で進行す るとしよう。この時、x の温度依存性は、障壁の高さ  $E_o$ で定まり、

$$\kappa \propto \exp(-E_{\rm b}/{\rm k}\,T) \tag{4.3}$$

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

$$1/\tau \propto \exp(-E_{\rm m}/kT) \tag{4.4}$$

の温度依存性を持つ。従って、イオンが濃度 G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 の障壁を営えてシリサイド形成に寄与するものの個数は、ほぼ xrG である。これは上 の2式より、

$$\kappa \tau C_0 \propto \exp\{-(E_{\rm b} - E_{\rm m})/\mathrm{k}T\}$$
(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。



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 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>照射;(b)続いて,200 keV の Xe イオンを 200°Cで1 ×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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が らせているのが見られる。

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<sup>173,177</sup>, 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 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2~3 eV<sup>178~182)</sup>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2~3 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。

(前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 µm 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 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<sup>154)</sup>。また、Ge と Si のように全く混じり合わない系もある<sup>158)</sup>。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<sup>183)</sup>。

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様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0.1μm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, SF<sub>6</sub>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<sup>184~187</sup>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。Sigmund<sup>188)</sup>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。

この差を際だ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<sup>-3</sup>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  $E<10^{-4}Pa$ )に Au: Au<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>: 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 Au<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>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<sup>189,190)</sup>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 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>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 SF<sub>6</sub>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<sup>+</sup>イオンを照射した 16 nm Al/195 nm Au の 4 keV Xe<sup>+</sup>によるスパ ッタエッチング特性。横軸は Xe<sup>+</sup>の照射 量である。図中の数字は、Ga<sup>+</sup>イオンの 照射量を表わす。

る面積 (200 µm 毛) に亘って一様に 50 keV の Ga<sup>+</sup>イオンを照射し, 続いて4 keV Xe<sup>+</sup>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<sup>-</sup>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,  $1.1 \times 10^{16}$ /cm<sup>2</sup>の Ga<sup>+</sup>を照射した試料では, エッチン グ量は Xe<sup>+</sup>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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>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, 2~5.8×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>の Ga<sup>+</sup>照射を受 けた試料は, 初め~30 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<sup>+</sup>イオンの照射により表面から~30 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 曲線の形に書き這した図である。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  $\gamma$ は1.8で、高い鮮像度が期待できる。またこのプ ロセスの感度、即ち 0.2  $\mu$ m 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~5×  $10^{15}$ /cm<sup>2</sup>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(~ $10^{17}$ /cm<sup>2</sup>)や16 nm 厚の Al をエッチングするのに要する量(4×  $10^{16}$ /cm<sup>2</sup>)よりも小さい。しかし、FIB の電流密 度は現在1A/cm<sup>2</sup>程度であり、この感度で例えば 1 cm<sup>2</sup>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~ $10^{5}$ ~ $10^{6}$ 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<sup>+</sup>イオンは 50 keV の Ga<sup>+</sup>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 の中での飛程パラメータ 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増大する機構に



 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<sup>+</sup>を破線は 100 keV の Kr<sup>+</sup>を照射した結果を表わす。

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 大きいと言える。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。

	AI		Au			
	$R_{p}$	$\Delta R_{p}$	$R_{ m p}$	$\Delta R_{p}$		
50 keV Ga+	29.0	10.7	10.2	7.8	(nm)	
100 keV Kr+	47.9	16.3	15.9	11.0		

表 4.1 50 keV Ga<sup>+</sup>と 100 keV Kr<sup>+</sup>の Al および Au 中での平均投影飛程 R<sub>p</sub>とその標準偏差 ΔR<sub>p</sub>

(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5×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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5×10<sup>15</sup>/ cm<sup>2</sup>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



 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<sup>+</sup>イオンを 5×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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 <sup>4</sup>He<sup>+</sup> 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。

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<sup>191)</sup>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力で ある。ここでは Seeman-Bohlin 型の X 線回折計<sup>192)</sup>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<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>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 4.24 Seeman-Bohlin 回折計で測定した,100 keVのKr<sup>+</sup>イオンを5×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>照射し た 20 nm Al/200 nm Au 試料のCu-Ka 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の面指数を表わす。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<sup>+</sup>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℃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<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>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<sup>+</sup>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<sup>103)</sup>によ り、半値幅 0.2  $\mu$ m 径に集束したものを用いた。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 μm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 μmから0.35 μm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,言い替えれば、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



period 0.5 µm, 5.2 x10<sup>-8</sup> C/cm

period 0.35 µm , 5.2 × 10<sup>-8</sup> 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~20~30°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~70°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。



0.05 C/cm<sup>2</sup>

0.067 C/cm<sup>2</sup>

50 keV Ga<sup>+</sup> 0.2 µm beam 7.8x10<sup>-8</sup>С/ст 0.58 µm pitch 22 nm A1/ 290 nm Au

- 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」<sup>1189</sup> からのシンクロトロン放射光を用い、マスクと 1  $\mu$ m 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  $\mu$ m 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<sup>1930</sup>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/cm<sup>2</sup>のエネルギー密度に相当す る<sup>1259</sup>。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<sup>+</sup> 7.8 x10<sup>-8</sup> C/cm, Xe<sup>+</sup> 0.06 C/cm<sup>2</sup>





exposure: 150 A·s , development: 30 s Electror

ent: 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/ cm<sup>2</sup>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 nmW である。これに 50 keV の Ga<sup>+</sup>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 SF<sub>6</sub>による RIE を 4分 15 秒間行った。図 4.30 は面状に一様な 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<sup>+</sup>の照射量に対してプロットした図である。

図のように、 $0.3 \mu m$ 厚の W の加工に必要な Ga イオンの照射量は、 $1 \times 10^{15}$ /cm<sup>2</sup>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  $\gamma$  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<sup>194,195)</sup>。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



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 の試料に面状に一様な 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 SF。による RIE を行った後 に残っている W の厚さを表わす。

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<sup>+</sup>イオンを5×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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 4.31 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 5×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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5×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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\*He\*で,トロイダル型の静電エネルギ 一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<sup>196,197)</sup>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<sup>+</sup>イオンを 5 × 10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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き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<sub>x</sub>(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<sup>198)</sup>と整合する。

次に,このプロセスの加工特性がどの様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<sup>190</sup>。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<sub>x</sub>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様な Ga イオン照射を行い、続いて図中に示した条件で這酸エッチングと SF。による RIE を行った後に残っている W または WN<sub>x</sub>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、5×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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<sub>x</sub>(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<sub>x</sub>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、堆積しただけで塩酸 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 つまり堆積しただけ で~0.9 nm の合金層ができていることが分かる。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<sub>x</sub>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<sup>+</sup>の照射量あたりに形成される合金層厚は5.5×10<sup>-15</sup>nm cm<sup>2</sup>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~18 %である。それ故, Al-W 合金の原子密度が Al と同じ 6×10<sup>22</sup>/cm<sup>3</sup>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<sup>-</sup>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<sup>-</sup>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



period 0.35µm

period 0.17µm

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 μm から0.17 μm 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 $0.35 \mu$ m から $0.17 \mu$ m に変化させている。こ こでも、パターンの周期を変えても、 線福は変化していない。この結果は、 ミキシング現象の広がりが $0.1 \mu$ mよ り有意に小さく10 nmのオーダであ 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.

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 µm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。この裾の部分をエッチング 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

	<b>A</b>					all
		T	No.		NAME OF	
	Market R		all and the second		and a	Main
東景	覆			の		<b>BRIT</b>
1 53	A		欧	A		2

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 A1/ 510 nm W 50 kev Ga<sup>+</sup> 70 nm beam 8.4x10<sup>-9</sup> C/cm Exposure: 150 A sec ( 600 MeV )

 図 4.37 作製した X 線マスクから 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  $\mu$ 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 nm 厚の W 吸収体から 150 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 MeV で ある。この図では、1  $\mu$ m 厚の PMMA に幅約 0.1  $\mu$ 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ロン放射光の回折 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  $\mu$ m 程度であっても、ここで用いている 1.8 nm の波長は、0.1  $\mu$ 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 μm 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~70°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像が行える。この Al-W 合金は SF。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 µm 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ではなく,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。AI/W でも, パターン形成に必要な照射量は10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>である。この値は,0.1 µm 径の FIB を用いると,現状の 1 A/cm<sup>2</sup>の電流密度ではこのプロセスで1 cm<sup>2</sup>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<sup>+</sup>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~10 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<sup>199~201</sup>。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<sup>202</sup>。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<sup>202~2241</sup>。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<sup>207,2081</sup>。

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<sup>211,212,222-224)</sup>。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大きいことである。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<sup>225-228</sup>。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  $\mu$ m 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<sup>229,230</sup>。BやPの不純物をドープすると成長速度を 数倍に上げることができ、成長距離を 10  $\mu$ m 以上にできることが報告されている<sup>229,230</sup>。しかしこの ためには、10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>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<sup>231)</sup>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  $\mu$ m まで LSPE を伸長させることができた<sup>211,212</sup>。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<sup>213)</sup>。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 5×10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>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 Si<sup>2+</sup>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で きる。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<sub>x</sub>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5~10 kHz で走 査し,線状の集束イオンビームを作る。試料を 500℃ 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だした,エネルギー140 keV, ビーム径 0.3 µm, 電流 25~30 pA の Si<sup>2+</sup>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 μm/min の速度で掃引 した。掃引方向は<110>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℃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 <i>R<sub>P</sub></i> (nm)	R <sub>P</sub> の標準偏差 ΔR <sub>P</sub> (nm)
200 keVAs+	111	36
400 keVAs⁺	222	64
800 keVAs <sup>2+</sup>	454	114
140 keVSi <sup>2+</sup>	185	59



図 5.3 試料の <100> 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× 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>照射, (b)この試料に 370°Cで 400 keV の As イオンを 2×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>照 射, (c)イオン照射していない Si ウェー ハ<sub>o</sub>(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<sup>2+</sup>FIB を 1.14  $\mu$ m/min の掃引速度で 2.7×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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  $\mu$ m 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  $\mu$ m 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,0.2µm 厚の結晶がで きているのがみられる。 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<sub>2</sub>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1.5μm 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 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<sub>2</sub>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<sup>224</sup>。

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 Hz~10 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  $\mu$ 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<sup>2+</sup>FIB のドーズレート

は8.9×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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8×10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>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 $\mu$ s,パルス当りの 照射量1.8×10<sup>11</sup>/cm<sup>2</sup>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 晶質化が起こ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<sup>2+</sup>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 μm の長さに走査して、種部から掃引している。 照射量は 3.7×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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 8×10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>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~9 ms~0.45 s のオーダの時間が掛か 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,90~600 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ドープ、P型、抵抗率~10 Ωcm の(100)Si ウェーハである。 これに一様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<sup>2+</sup>ビームを 200~310<sup>°</sup>Cの温度で照 射した。この Si<sup>2+</sup>FIB のビーム電流は~2.5 nA で、ビーム径は 1  $\mu$ m 以下に集束している。このビ ームを 5~300  $\mu$ m 角に亘って一様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、~1 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 195~200<sup>°</sup>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<sup>2+</sup>FIB と、通常のイオン注入装置による 80 keV の Ne<sup>+</sup> のビームを用いた。この Ne<sup>+</sup>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<sup>2+</sup>FIB と同様に~1 ms 周期のパルスとなっている。Si<sup>2+</sup>FIB の照射温度は室温~310°Cで、Ne<sup>+</sup>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~室温の範囲で変化させた。

損傷量の評価には,2 MeV の He<sup>+</sup>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<sup>+</sup>ビームを試料の <100> 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<sup>2+</sup> 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 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 5.6×10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>s から 1.7×10<sup>13</sup>/cm<sup>2</sup>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、 200~310°Cでの 160 keV,1×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>の Si<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>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われ 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





図 5.8 As イオン照射により非晶質化した Si が, 160 keV, 1×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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。

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<sup>174)</sup>。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  $\tau$  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  $\tau$  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 5.9 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 ~ 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~1/rd<sup>2</sup>のオーダ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<sup>2159</sup>。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<sup>2159</sup>。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 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、他の欠陥に清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。 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 r 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 10 Ea = 0.86 eV

(100) Si 200 keV As<sup>+</sup> 5x10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup> at RT



図 5.8 の曲線間の距離から算出した現 図 5.10 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 してブ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  $T >> \tau$ 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、 $\tau$ 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、 $9.7 \times 10^{14}$ /cm<sup>2</sup>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、 $1.3 \times 10^{16}$ /cm<sup>2</sup>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 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 な/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 r より大きいか小さいかで、 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 < r 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。

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 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 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 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  $r \sim 20$  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 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 ms の結果は 9.7×  $10^{14}$ /cm<sup>2</sup>s あるいは  $1.3 \times 10^{16}$ /cm<sup>2</sup>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

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<sup>200,232-237)やドーズレート<sup>235)</sup>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,</sup>



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 Si<sup>2+</sup>で,照射温 度は 310°Cである。白丸は 9.7×10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>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 1.3×10<sup>16</sup>/ cm<sup>2</sup>s のビームを 1/2 に間引いて照射した時 の結果を示す。

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<sup>+</sup>を、 $-180^{\circ}$ C、 $10^{\circ}$ C、 $22^{\circ}$ C と温度を変えて照射した結果である。ここで照射量は $1 \times 10^{15}$ /cm<sup>2</sup>、ドーズレートは $9.36 \times 10^{12}$ /cm<sup>2</sup>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<sup>+</sup>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  $1 \times 10^{15}$ /cm<sup>2</sup>、ドーズレートは  $1.56 \times 10^{12}$ /cm<sup>2</sup>s とした。結果を図 5.15 に示す。

図のように、170K以下では非晶質層厚は0.23 µm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、

295 K では 0.15 µm 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<sup>2+</sup>を0~200°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<sup>2+</sup>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 keVSi<sup>2+</sup>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0~310°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 9.36×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>から 6.24×10<sup>11</sup>/cm<sup>2</sup>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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>で,ビ ームの入射方向を(100)に採っている。 Ne<sup>+</sup>の照射量は 1×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>,ドーズレ ートは 9.36×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>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<sup>+</sup>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 1×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>, ドーズレートは 1.56×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>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。

イオン	平均投影飛程 <i>R</i> <sub>P</sub> (nm)	<i>R</i> <sub>P</sub> の標準偏差 Δ <i>R</i> <sub>P</sub> (nm)	照射量 (ions/cm²)	ドーズレート (ions/cm <sup>2</sup> s)	照射温度 (°C)
80keV Ne <sup>+</sup>	153	54	1 × 1015	6×10 <sup>11</sup> ~1.6×10 <sup>13</sup>	0~22
160keV Si <sup>2+</sup>	212	66	1.5×10 <sup>15</sup>	1.9×10 <sup>13</sup> ~1.1×10 <sup>15</sup>	22~105
			1.5×10 <sup>16</sup>	1.9×10 <sup>13</sup> ~1.8×10 <sup>15</sup>	104~203
			1 × 1016	1.1×10 <sup>13</sup> ~4.7×10 <sup>16</sup>	200~300

表5.2 80keV Ne<sup>+</sup>と160keV Si<sup>2+</sup>の Si 中での飛程パラメータと照射条件

(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<sup>+</sup>と 160 keV の Si<sup>2+</sup>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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>で,ビームの入射方向を <100> に採っている。Ne<sup>+</sup>イオンのドーズレートを 9.36×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>s から 6.24×10<sup>11</sup>/cm<sup>2</sup>s に減らすと損傷量が有意に減少するのが見られる。





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  $\Delta R_P$ 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、



図 5.18 22~105°Cで 160 keV の Si<sup>2+</sup>イオンを (100) Si に 1.5×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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 5.19 104~203°Cで 160 keV の Si<sup>2+</sup>イオンを (100) Si に 1.5×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>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。

ここでの非晶質層厚の変化は、形成された欠陥が消滅せずに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。

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 季日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<sup>238)</sup>。

(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<sup>+</sup>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<sup>+</sup>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。



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  $\tau$ 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 1×10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>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×  $10^{12}$ /cm<sup>2</sup>s のビームを 1/6 に、10°Cでは 6.24×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>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~5×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>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~5×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>からこの関係 を用いて見積ることができ、 d~2.2 nm となる。また、欠陥の回復時間 r はパルスの持続時間と周 期から見積ると、22°Cでは 0.6~3 秒程度、10°Cでは 0.8~4 秒となる。この 2 つの温度での r 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 9.36×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>s の 80 keV の Ne<sup>+</sup> 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 6.24×10<sup>12</sup>/cm<sup>2</sup>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<sup>239-241)</sup>。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<sup>241)</sup>。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  $\mu$ m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4K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<sup>234,235,242,243)</sup>。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<sup>234,243,244)</sup>。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の高々0.33 eV であり<sup>239,240)</sup>、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<sup>239,240)</sup>、~200°C以上の温度でしか分解が起 こらない<sup>244</sup>点で、ここでの結果に合わない。

一方, Tan ら<sup>245</sup>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。Frank<sup>246</sup>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℃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 eV<sup>247,248)</sup>で,この値は空格子点や格子間 原子の形成エネルギー<sup>178~182</sup>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  $\mu$ 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、~1 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、90~600 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、照射欠陥の消滅や SPE が進行する速度は 0 ~310°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 ループットがそれほどは落ちない、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<sup>2+</sup>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<sup>249,250</sup>, 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さで決 まる。そのため、これまでにも絶えずホール素子の微小化が試みられてきた。ホール素子の大きさ は、数 10  $\mu$ m<sup>251~253</sup>から数  $\mu$ m<sup>254,255</sup>へ、さらに 1  $\mu$ m<sup>256</sup>へと縮小されてきており、その内のいくつか<sup>253~255</sup> 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<sup>257</sup>は 5  $\mu$ 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<sup>2+</sup>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<sup>258-261)</sup>。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。

#### 6.2.1 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<sup>249,250,262)</sup>、微小な素子を作製するときに考慮すべ き 要 反を 把握しておこう<sup>259,260)</sup>。ホール素子の出力電圧 V<sub>H</sub>は、素子に流す 駆動電流 I と磁束密度 B に比例して、

$$V_{\rm H} = R_{\rm S} \quad I \quad B \tag{6.1}$$

となる。ここで比例係数 R<sub>s</sub>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 凄度,即ちシートキャリア濃度 N<sub>s</sub>とキャリアの電荷 *e* と

$$R_{\rm s} = 1/e \quad N_{\rm s} \tag{6.2}$$

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*<sub>5</sub>はホール素子を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 Sm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 Imとすると、素子の磁界に対する感 度は、最大磁束密度感度 Sm

 $S_{\rm m} = R_{\rm s} \quad I_{\rm m} \tag{6.3}$ 

を認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 L<sub>m</sub>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 L<sub>m</sub>が定まる。即ち、キャリアの最大速度を v<sub>m</sub>とすると、

$$I_{\rm m} = e \quad v_{\rm m} \quad N_{\rm s} \quad w \tag{6.4}$$

但し, w は検出領域の幅, N<sub>s</sub>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,

$$S_{\rm m} = v_{\rm m} \quad w$$

120

となり、Sm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 vm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<sub>1</sub>とがある。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<sub>1</sub>は, ~10 kΩ 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<sub>i</sub>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に、120~140 keV の Si<sup>2+</sup> 集束イオンビームを1辺 3~6  $\mu$ m 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<sup>2+</sup>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  $\mu$ m 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 8×107 ~1.5×10<sup>9</sup>/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 $\mu$ m 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 $\mu$ m 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 $\mu$ m 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 $\mu$ m 程度である ことが分かる。



100 µm

部分にも 5×10<sup>13</sup>/cm<sup>2</sup>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 850~900°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ので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~0.1 µm 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 μm 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 μm 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 <sub>P</sub> (nm)	$R_P$ の標準偏差 $\Delta R_P$ (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=5×10<sup>8</sup>ions/ cm)で FIB を走査して長さ 6  $\mu$ 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(電流一電圧特性)は、明瞭な電流飽和を示す。積感度 *R*<sub>s</sub>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<sup>2570</sup>。後述する ように、不平衡電圧も急増する。このように、*R*<sub>s</sub>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 Im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 V/AT で、最大電流は~0.4 mA である。従って、最大磁束密度感度  $S_m$ は34 mV/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 k $\Omega$  とやや高い。また、不平衡電圧は49 V/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 Smを算出するに は、キャリアの最大速度 vmと検出領域の幅 w の値が必要である。室温では、移動度が  $3.7 \times 10^3$  cm<sup>2</sup>/ Vs の GaAs の最大速度 vm は~ $1.2 \times 10^7$  cm/s である<sup>263,264</sup>。先に検討した通り w の値として  $0.5 \mu$ m を用いると、式(6.5)より Sm~60 mV/T が得られる。この値は、測定値 34 mV/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、Sm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  $R_s$ 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5×1013/cm2に 保って,図6.1の斜線部分(長さ1µm)の注入量 をこれより小さな 8×10<sup>7</sup>~1.5×10<sup>9</sup>/cm に設定し た。同時に、十字の1辺の長さを3µm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。はイオン注入量 に応じて 25-90 V/AT となり、入力抵抗は 3~5 kΩ 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-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 Sm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(~3×10<sup>13</sup>/cm<sup>2</sup>)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48mV/ 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-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 Smのキャリ ア濃度依存性。

125

はずである。従って、ここで見られた R<sub>s</sub>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は 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<sub>s</sub>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<sub>H</sub>も示してある。このように I-V 特性が非 線状になると同時に、Va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 aV/aI と微分ホール抵抗 ∂V<sub>4</sub>/∂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、Vu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、非線形な不平衝電圧が線



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。

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 Smはキャリアの最大速度 vmを比例定数として検出領域の



図 6.7 微分抵抗  $\partial V/\partial I$  と微分ホール抵抗  $\partial V_{\mu}/\partial I$  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 Smを示している。ここでは、最大電流 Im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、Smを算出した。このように Sm 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 Sm と W の関係である。予想通り、Sm は W とほぼ直線関係にある。この図の直線の傾きは 121 mV/T $\mu$ m で、 $v_m$ からの予測値~120 mV/T $\mu$ m と一致する。またこの直線を外挿すると横軸と-0.4  $\mu$ 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 10~100 µm 程度の検出領域を持つ市販の GaAs ホール素子の感度は~0.1~1.5 V/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は劣らない。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 1~10 mT の程度で、50 mV/T の感度のホール素子では出力電圧は~0.1 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<sup>265,2661</sup>。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<sup>-6</sup>となり、これまでに報告されている<sup>267,268)</sup> 6×10<sup>-5</sup>よりもかなり小さい。この値はむしる量子力学的な理論値<sup>2690</sup>7×10<sup>-6</sup>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<sup>2+</sup>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、~100 kHz までの周波数で 1/f 特性を示す<sup>266)</sup>。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 Sm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 Sm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 kΩ のオーダなので、~100 Ω 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  $\mu$ m 角のコンタクト領域への 2×10<sup>13</sup>/cm<sup>2</sup>程度の注入で十分である<sup>270</sup>。そうすると、電流 30 pA の Si<sup>2+</sup>FIB でも 1 秒以下の注入時間ですむことになり、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 mV/Tμm となる。この振舞いは理論的な考察どうりで,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<sub>x</sub>に 300°Cで 400 keV の N<sup>+</sup>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<sup>-6</sup>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~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 ~ 20°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<sub>x</sub> 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。 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ー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、マスクー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  $u \ge 1.5$  にすればよいことを結論した。こ こで w はパターン幅、g はマスクーウェーハ間隔、 $\lambda$  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  $\mu$ m パターンの転写には g を 40~50  $\mu$ m 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 誘定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  $\mu$ m 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像が行える。この Al-W 合金は SF。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  $\mu$ m 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<sub>2</sub>のような非晶質膜上でSi の薄 漠結晶 (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、90~600 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0~310°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 mV/Tµm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取って示した。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 µm 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 多くを負うている。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ロン放射光による 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、冨増多 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麻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に心から深甚な謝意を表する。

## 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.
- 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) 蒲生違次, 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.
- 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.
- Y. Ochiai, K. Shioyama, A. Masuyama, K. Gamo, T. Shiokawa, K. Toyoda and S. Namba
  : Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985) L 169.
- K. Gamo, N. Takakura, N. Samoto, R. Shimizu and S. Namba : Jpn. J. Appl. Phys. 23 (1984) L 293.
- 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.
- 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.
- H. Aritome, T. Nishimura, H. Kotani, S. Matsui, O. Nakagawa and S. Namba : J. Vac. Sci. & Technol., 15 (1978) 992.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- M. Tamura, S. Shukuri, S. Tachi, T. Ishitani and H. Tamura : Jpn. J. Appl. Phys., 22 (1983) L 700.
- Y. Bamba, E. Miyauchi, H. Arimoto, K. Kuramoto, A. Takamori and H. Hashimoto : Jpn. J. Appl. Phys., 22 (1983) L 650.
- Y. Bamba, E. Miyauchi, H. Arimoto, A. Takamori and H. Hashimoto : Jpn. J. Appl. Phys., 23 (1984) L 515.
- Y. Bamba, E. Miyauchi, M. Nakajima, H. Arimoto, A. Takamori and H. Hashimoto : Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985) L 6.
- 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.
- 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回応用物理学会学術講演会(1987)19 p-F-3.
- 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.

<sup>136</sup> 

- 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.
- 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.
- P. Petroff, T. T. Sheng, A. K. Sinha, G. A. Rozgonyi and F. B. Alexander : J. Appl. Phys., 44 (1973) 2545.
- 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.
- 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)4a-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.
- 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.
- 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.
- 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.

- 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 1 st 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.
- 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. Tsaur, Z. Liau and J. W. Mayer : Appl. Phys. Lett., 34 (1979) 168.
- 130) B. Y. Tsaur, S. S. Lau and J. W. Mayer : Appl. Phys. Lett., 35 (1979) 225.
- 131) B. Y. Tsaur, 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回応用物理学会学術講演会(1978秋)5p-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回応用物理学会学術講演会(1979秋)2a-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. Kuzuta : Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 641.
- 141) B. Y. Tsaur, J. W. Mayer and K. N. Tu : J. Appl. Phys., 51 (1980) 5326.
- 142) B. Y. Tsaur, 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. Averback : 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.
- 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. Maniscalno : Appl. Phys. Lett., 37 (1980) 295.
- L. Csepregi. E. F. Kennedy, S. S. Lau, J. W. Mayer and T. W. Sigmon : Appl. Phys. Lett., 29 (1976) 645.
- 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 Strahleisen, Berlin, 1977); through MALT (Materialsoriented 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.
- 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.

- 142
- 183) 石野菜: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回応用物理学会学術講 演会(1985秋)1p-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)4a-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.
- H. Tanoue and T. Tsurushima : Proc. 4th Symp. Ion Beam Technology, 1985 (Hosei University, Koganei, 1985) p.145.
- 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. Holmen 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. Holmen : Nucl. Instrum. & Methods, 209/210 (1983) 755.
- 205) J. Linnros, B. Svensson and G. Holmen : Phys. Rev., B30 (1984) 3629.
- 206) G. Holmen, 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. Holmen 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. Holmen : 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)1p
   -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)31a
   -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. Holmen and J. Linnros : Nucl. Instrum. & Methods, B22 (1987) 520.
- 218) G. Alestig, G. Holmen and J. Linnros : J. Appl. Phys., 62 (1987) 409.
- 219) J. Linnros, R. G. Elliman and W. L. Brown : Beam-Solid Interactions and Transient Prosses, 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. Holmen : 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36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.
- 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.
- 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.
- M. O. Ruault, J. Chaumont and H. Bernas : Nucl. Instrum. & Methods, 209/210 (1983) 351.
- 239) 石野菜:応用物理, 46 (1977) 458.
- 240) 石野栞: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.

<sup>144</sup> 

- 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.
- 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 8 th 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.
- 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)

Chap.9, p.393.