

技術紹介

1

ガスクラスターイオンビームを用いた固体表面の超平坦化法

Ultra Smoothing Method for Solid Surfaces using Gas Cluster Ion Beam

鈴木 晃子

Akiko Suzuki

中央研究所 研究開発部 主任 理学博士

ブーレル エマニュエル Emmanuel Bourelle

中央研究所 研究開発部 工学博士

佐藤 明伸

Akinobu Sato

中央研究所 研究開発部 マネージャー 工学博士

キーワード：ガスクラスター、表面粗さ、平坦化、角度入射、側壁、フォトニック結晶

Keywords : gas cluster, surface roughness, smoothing, angled irradiation, sidewall, photonic crystal

要 旨

次世代ナノデバイスのキーテクノロジーを目指して、ガスクラスターイオンビームを用いた固体表面の超平坦化技術の開発を行いました。従来、平坦化には逆効果であると考えられてきた化学反応性の高いガスクラスターを角度入射させる方法により、これまで実現できなかったレベルまで表面粗さを低減させることに成功しました。この手法は、従来の不活性ガスクラスターイオンビームを垂直入射させる平坦化法と比べ、基板表面に与える損傷が小さく、表面の突起のみを削り取ることができる画期的な方法です。この角度入射平坦化法の特長を生かす例として、微細加工により形成した3次元パターンにガスクラスターイオンビームを照射し、深い溝や細長い構造体の側壁表面の平坦化が実現できることを示しました。

なお、本研究は京都大学との共同研究、および独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が推進しているプロジェクト「次世代量子ビーム利用ナノ加工プロセス技術」の委託を受けて実施しているものです。

SUMMARY

We have developed a new flattening technique for solid surfaces using the gas cluster ion beam (GCIB) to establish a key process technology for next-generation nanoscale devices. We succeeded in reducing surface roughness to a level never realized before by introducing the angled irradiation of a reactive gas cluster ion beam, which has been thought to have an opposite effect to flattening. The method we developed can remove only protrusions on the surface, and minimize surface damages compared to the conventional method that uses the normal incident irradiation of inert gas clusters. It is demonstrated that sidewall surfaces of patterned structures such as deep grooves or high aspect-ratio structures are smoothed by taking advantage of our angled irradiation GCIB flattening technique.

This research is being conducted under the collaboration with Kyoto University and by reference contract for the project "Advanced Nano-Fabrication Process Technology Using Quantum Beams" promoted by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

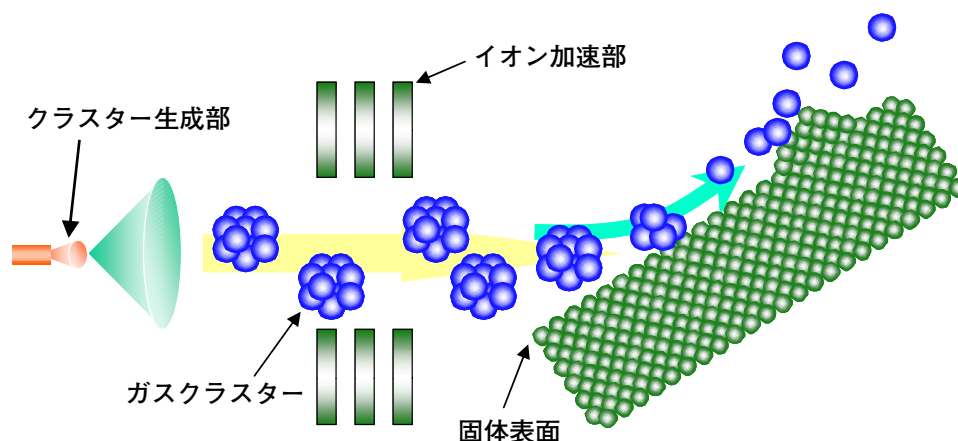


図1 ガスクラスターイオンビームによる角度入射平坦化法の概略図

1 まえがき

次世代の半導体デバイスや光デバイス開発には、ナノメートルオーダーでの高精度微細加工技術が必須かつ重要となっています。中でも、最先端の微細加工技術のひとつとして重要性が増しているのが、固体表面の平坦化技術です。例えば、超 LSI の多層配線、光 IC の実現が期待されているフォトニック結晶デバイス、量子ドットに代表される次世代半導体デバイスなどは、大きさが数 nm から数 100 nm の 3 次元構造の集合体であり、これらのデバイスが本来の性能を発揮するためには、3 次元構造体に現れる種々の表面に損傷がなく原子層レベル (1 nm 以下) で滑らかであることが不可欠です。従来微細加工分野では、固体表面の平坦化技術として砥粒を含む化学反応性溶液を表面に塗布して布で研磨する方法、ケミカル・メカニカル・ポリッシング法 (CMP 法)、が主に用いられています。しかしながら、CMP 法はダイヤモンドのような硬度の高い物質には適用できないなどの材料的制約があること、ウエハのような広い平面の研磨には適しているがナノスケールデバイスなどのパターン表面には適用できない、といった問題点がありました。われわれは、これらの問題を解決する方法としてガスクラスターイオンビームを用いた表面平坦化技術に注目しました。本報では、化学反応性の高いガスクラスターイオンビームを固体表面に対して角度をつけて入射させる独自の平坦化法の開発について紹介します。本手法は、表面の突起のみを取り除き、表面に損傷を残さないことが特長です。表面粗さを 1 nm 以下と非常に小さくすることができ、化学反応性を利用するため高速プロセスです。この手法を用いることによって実現した 3 次元微細パターンの側壁の平坦化についても報告します。

2 ガスクラスターイオンビーム技術

ガスクラスターイオンビーム (GCIB) 技術は、ナノテクノロジー分野のプロセスとして極めて高いポテンシャルを有しています¹⁾。GCIB 技術とは、原子や分子のクラスター (集合体) からなるイオンビームを発生させ、固体表面に照射させる技術です (図 1)。単原子・ (単) 分子イオンビームでは見られない数々の新しい固体との相互作用が明らかになっており、加工プロセスの新しい分野を切り開きつつあります。この技術は、イオンが発見されて 100 年余り続いたイオンビーム技術分野に、京都大学などが中心となって日本が新たに開拓・導入した独創技術です。

ガスクラスターイオンビームには、原子あたりのエネルギーが非常に小さい (例えば、20 keV で加速された原子数 2000 のクラスターの原子あたりのエネルギーは 10 eV) という特徴があります。この超低エネルギー照射効果を利用して、次世代超 LSI の極浅イオン注入²⁾ や半導体表面の無損傷加工プロセスへの応用が検討されています。また、クラスター特有の表面と水平方向へのスパッタ率の増大効果 (ラテラルスパッタ効果) は、ナノレベルの超平坦化プロセス³⁾ やダイヤモンド・SiC などの難加工材料の高速エッチングに応用されています。さらに、クラスター固有の高密度照射効果は固体表面に超高压高温状態を形成し、反応性が非常に高まることから、高品位薄膜形成に応用されつつあります⁴⁾。

3 ガスクラスターイオンビームを用いた固体表面の超平坦化

— GCIB-CMP 法の開発 —

これまで、GCIB による固体表面の平坦化では、Ar などの不活性ガスクラスターを固体表面に垂直に入射する方法がとられてきました。その理由は、固体表面の法線から測った角度が大きくなると、表面粗さが大きくなるという実験結果が得られていたこと⁵⁾、SF₆ ガスクラスターのように化学反応性が高いクラスターを照射すると、不活性ガスクラスターを照射する場合と比較して表面粗さが大きくなること⁶⁾が知られていたためです。クラスターがほぼ垂直に入射した場合、固体表面にはクレーター状の変形が起こることが知られています⁷⁾。これはモノマーイオン照射の場合とは大きく異なる現象で、クラスターの衝突過程において、表面を構成する多くの原子が表面に水平な方向へスパッタされたり(ラテラルスパッタリング⁸⁾)、移動したりするためです。このような水平方向へ運動量をもった原子は、表面の凹んだ部分を埋める役割を果たし、結果として固体表面が平坦化されると考えられています⁷⁾。しかしながら、垂直入射による平坦化ではクレーター状構造の形成にともなう表面層のダメージが避けられないため、さらなる表面粗さ低減には限界がありました。クレーター状構造の形成を避けるためには、GCIB の運動エネルギーを低くする、あるいはクラスターサイズを大きくするという方法がありますが、いずれもスパッタ率が非常に小さくなり、時間がかかるプロセスとなります。産業応用上は、スパッタ率を下げずにさらなる表面粗さ低減の方法を開発することが重要な課題となっていました。

ところで、砥粒を含む化学反応性溶液を用いてウエハ表面などの研磨する CMP 法では、砥粒の水平方向の動きによる機械的切削効果と溶液下での化学反応が平坦化の過程に関与しています。われわれはこの CMP 法にヒントを得て、化学反応性の高いガスクラスターを固体表面とほぼ水平に入射させることにより、表面の粗さを従来より効率的に低減することができないかと考えました。

このアイデアをたしかめるため、シリコンウエハ表面に SF₆ ガスクラスターを照射した場合の表面粗さの入射角依存性を広い角度範囲で詳しく調べました。結果を図 2 に示します。入射角が 0° から 60° の間では、入射角が大きくなるにつれて表面粗さは大きくなっていきます。これは従来の研究結果と一致しています。60° 以上においても入射角度と共に表面粗さが増加する傾向があることが過去のシミュレーションによる研究で示されていました⁵⁾。しかしながら、実際には図 2 に示すように、60° 以上の入射角では、60° 以下の領域とは対照的に、角度と共に表面粗さが小さくなっていき、83° において、垂直入射の場合より表面粗さが小さくなることがわかりました。60° 以上の領域で見られる GCIB の入射角と表面粗さとの関係は、本研究で初めて見いだされたものです。

次に、60° 以上の入射角で起こっている現象を理解するため、表面のモフォロジーを詳しく観察しました。図 3 は SF₆ ガスクラスターを、入射角度 7°, 53°, 60°, 68°, 75°, 82° で照射した場合のシリコンウエハ表面の原子間力顕微鏡像です。矢印は SF₆ ガスクラスターの面内に投影した照射方向を示しています。原子間力顕微鏡像から、60° を境に表面のモフォロジーが大きく変化していることがわかります。60° 以下では丸い粒子状の構造が形成され、角度と共にその粒径が大きくなっているのがわかります。この粒子状の構造は、ガスクラスターが基板に入射した際に形成されるクレーター状の構造の形成と関連していると考えられます。一方、入射角度が 60° を超えると、丸い粒子状の構造が形

成されている痕跡はなくなります。その一方で、GCIB の照射方向に引きずるような細長い跡が見られるようになります。この構造は角度が大きくなるにつれて目立たなくなり、実験で用いた最大角度である 82° では、構造のない非常に平坦な表面が得られることがわかりました。これらの結果は、 60° を境に平坦化のメカニズムが異なっていることを示唆しています。平坦化のメカニズムについては次章で議論しますが、われわれは 60° 以上の入射角度領域で実現できる新しい平坦化法を GCIB-CMP 法と名付けました。

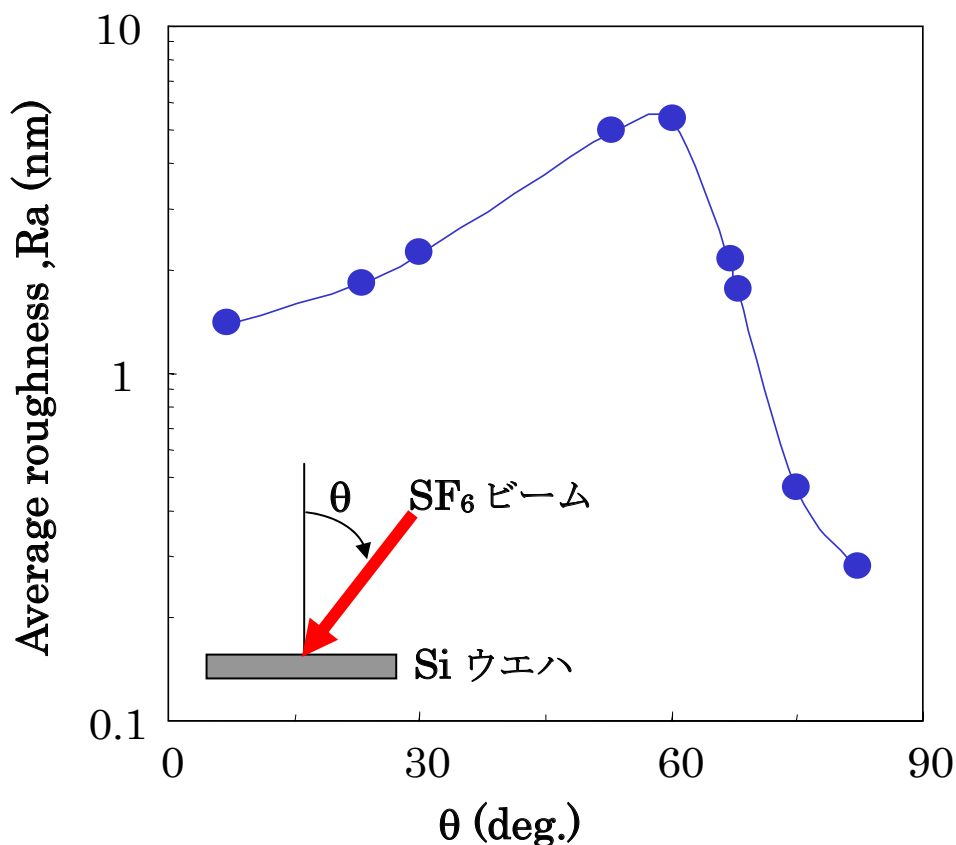


図2 SF_6 ガスクラスターを照射した場合のシリコンウエハの表面粗さの入射角 (θ) 依存性

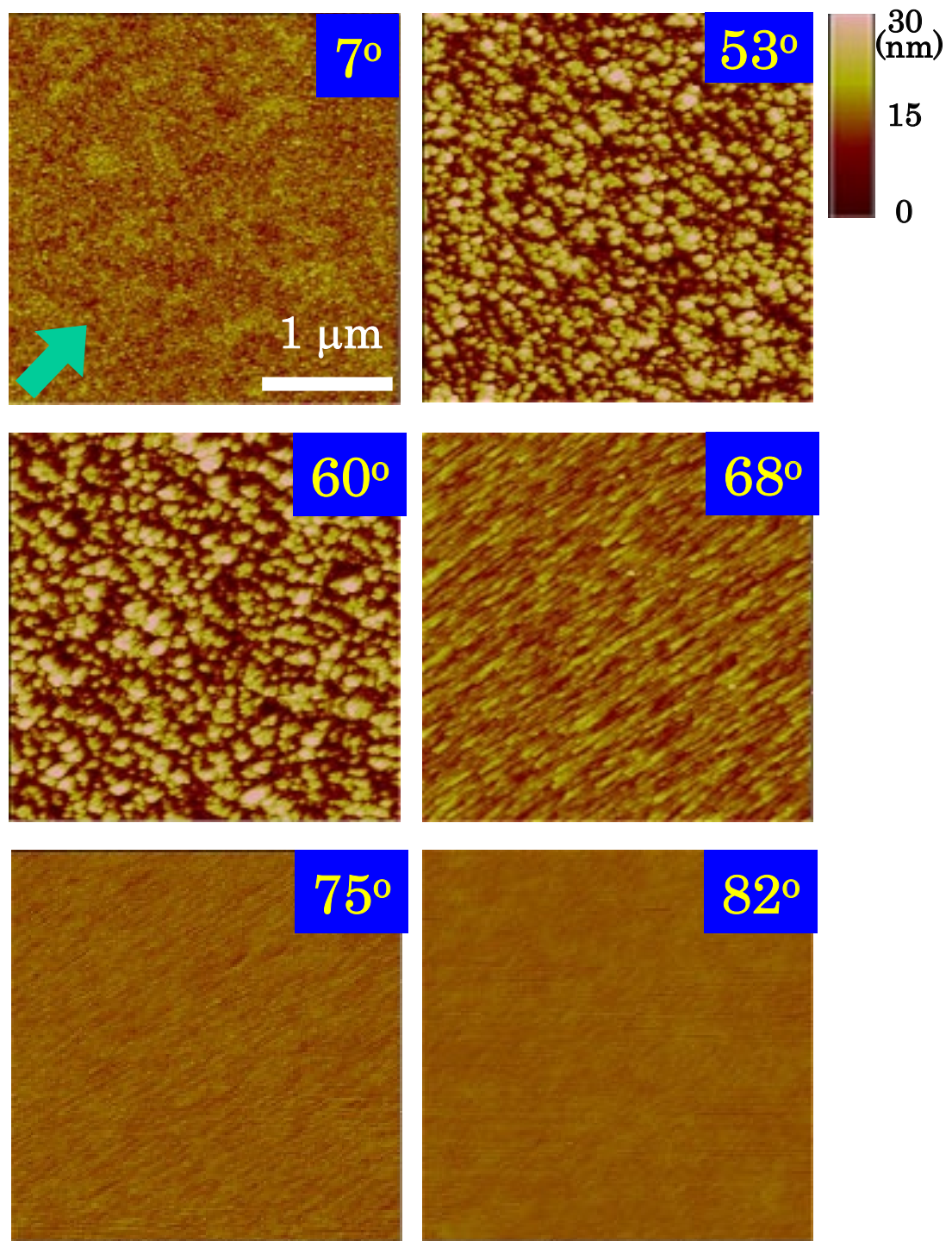


図3 異なる入射角で SF₆ ガスクラスターを照射した場合のシリコン表面の原子間力顕微鏡像

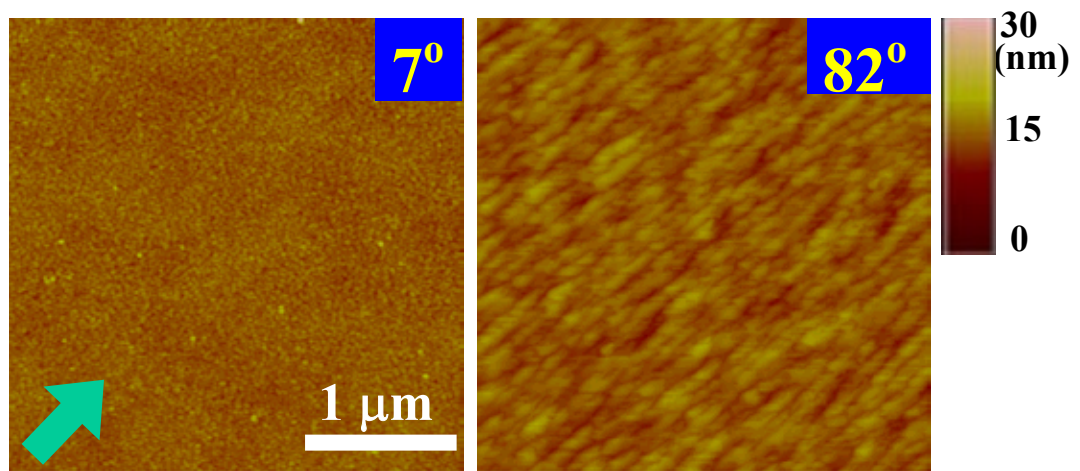
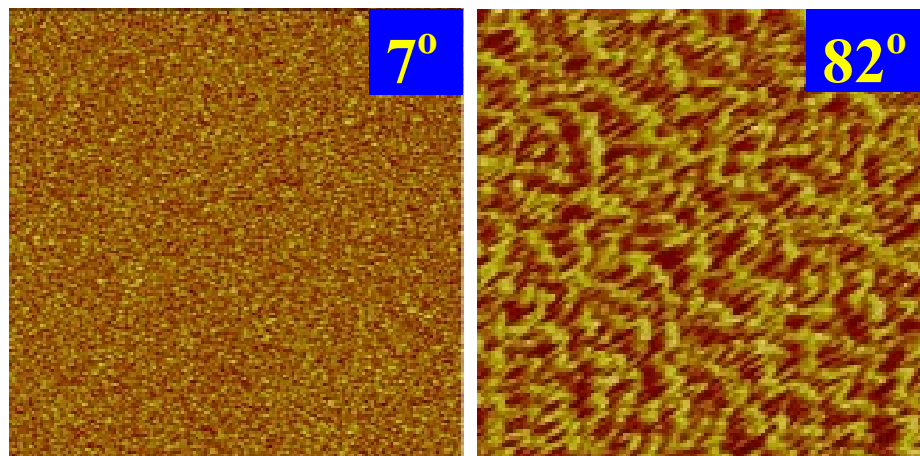
4 GCIB-CMP 法による表面平坦化のメカニズム

入射角が 60° 以上の領域で表面が超平坦化されるメカニズムを考察するため、種々のガスクラスターと物質の組み合わせに対し、入射角が 60° 以下の場合と 60° 以上の場合の表面モフォロジーを調べました。図 4 に SF_6 クラスターと MgF_2 , SiO_2 の各物質の組み合わせ、および Ar クラスターと Si の組み合わせに対して、入射角度がほぼ垂直の場合と、 82° の場合における各物質表面の原子間力顕微鏡写真を示します。図 4(a) からわかるように、 MgF_2 表面は SF_6 ガスクラスターが 82° で入射した場合においても、表面粗さは垂直入射の場合より大きく、超平坦化は起こりません。Si 表面と Ar クラスターの組み合わせにおいても同様で、 60° 以上の入射角で照射しても超平坦化は起こらないことがわかりました。一方 SiO_2 の場合、 SF_6 クラスターを 82° で入射した場合には極めて平坦な表面が得られることがわかりました。以上のように 60° 以上の入射角における平坦化の過程は、クラスターと物質との組み合わせによって大きく異なっていることがわかりました。

この結果を理解するため、ガスクラスターと物質の各組み合わせの化学反応性の違いを検討しました。図 5 に、 SF_6 ガスクラスターを 82° の入射角で照射した場合の物質の表面粗さと、エッチング率（入射ガスクラスターイオン 1 個あたりに除去される物質の原子数）との関係をプロットしました。 SF_6 ガスクラスターを物質に照射する場合、エッチング率はその物質のフッ化物の融点と相関があることがわかっています⁹⁾。すなわち、物質のフッ化物の融点が高い物質では、 SF_6 クラスターとの化学反応によりフッ化物の形成と蒸発が起こりやすく、エッチング率が大きくなるという関係が得られています。このことから、エッチング率を化学反応性の指標として用いることができます。図 5 から明らかなように、エッチング率が大きい物質ほど表面粗さが小さくなることがわかります。 60° 以上の入射角度領域における超平坦化過程では、化学反応性が高いほど平坦化が起こりやすいという、従来の垂直入射による平坦化メカニズムとは逆の関係があることがわかりました。

ところで、 SF_6 モノマーを用いた反応性イオンビームエッチングでは、 SiO_2 はほとんどエッチングされない材料として知られています。しかしながら SF_6 ガスクラスターの照射においては、 SiO_2 はエッチング率が高く、 60° 以上の入射角において表面の超平坦化が起こります。このことから、表面の超平坦化には、化学反応性だけでなく、GCIB のもつ物理的スパッタ効果も重要な役割を果たしているものと考えられます。

以上のように、 60° 以上の入射角度領域での超平坦化のメカニズムには化学反応効果と物理的（機械的）効果が複合しており、この超平坦化法を GCIB-CMP 法と名付けた理由であります。GCIB-CMP 法では、垂直入射の場合に観測されるクレーター状構造の形成がなく、表面に損傷が残りません。これは、角度入射により垂直方向の運動エネルギー成分が小さくなるためであると考えられます。一方で、水平方向への運動エネルギー成分が大きくなり、この効果が化学反応の効果と複合することにより、水平方向のスパッタ率が高まり、表面上の突起部分の切削効率を高めているものと考えられます。GCIB-CMP 法は、化学反応性を有効に用いることができることから、平坦化速度を下げずに、従来以上の平坦化を実現する画期的な手法といえます。

(a) MgF_2 (SF_6 クラスター)

(b) Si (Ar クラスター)

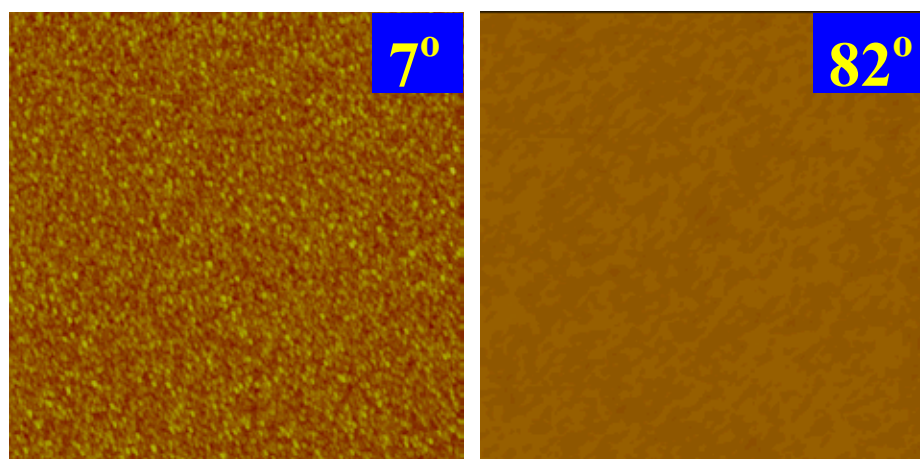
(c) SiO_2 (SF_6 クラスター)

図4 7°と82°の入射角でGCIB照射された種々の物質表面の原子間力顕微鏡像

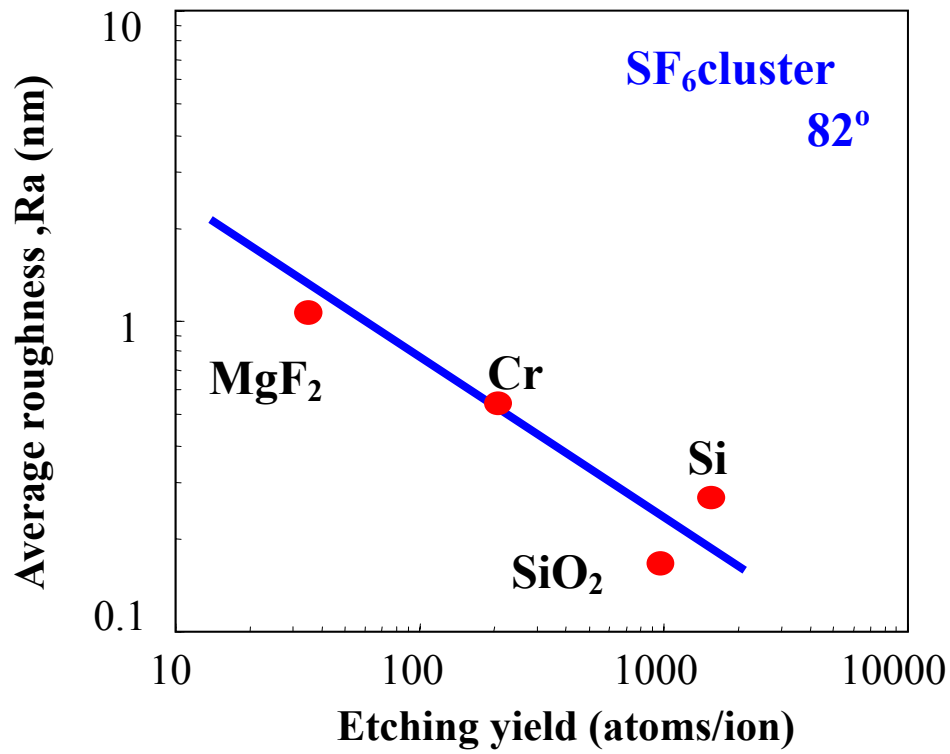


図5 各種物質に 82° で SF_6 クラスターを入射したときの表面粗さとのエッチング率との関係

5 GCIB-CMP 法を用いた 3 次元パターンの側壁表面平坦化

CMP 法や、ガスクラスタイオンビームを垂直に入射させる従来の平坦化法では、微細パターン側壁などのいろいろな角度表面を平坦化することはできませんでした。それに対して、われわれが開発した GCIB-CMP 法は、微細パターンの側壁を平坦化することができるという大きな特長があります。そこで、実際にシリコンの微細パターンの側壁の研磨を試みました¹⁰⁾。図 6 に、プラズマエッチングにより作製したシリコンの微細パターンの電子顕微鏡写真を示します。直径が $1\ \mu\text{m}$ 、高さが $6\ \mu\text{m}$ のシリコンロッドが $2\ \mu\text{m}$ の間隔で配列した構造です。シリコンロッドの側壁にはプラズマエッチングの過程でできた周期的な凹凸が残っています。この微細パターンに対し、 SF_6 ガスクラスタイオンをシリコンロッドの側壁と垂直な方向から 83° の角度で入射させました。照射前と照射後の拡大写真を図 6(b) と (c) にそれぞれ示します。照射前にあった側壁の凹凸が完全に除去され、非常に平坦な側壁になっていることがわかります。しかも、GCIB 照射により減少したシリコンロッドの直径は $50\ \text{nm}$ で、照射前の凹凸の高低差である約 $40\ \text{nm}$ よりわずかに大きい値でした。すなわち、GCIB の照射により側壁の突起のみが選択的に削り取られるため、凹凸の高低差と同程度のエッチング量で平坦化を実現することができるのです。なお、この平坦化加工にかかった時間はわずか 8 分でした。GCIB-CMP 法は、さらに微細なパターンに対しても適用することができます。側壁幅が $120\ \text{nm}$ 、深さが $2.5\ \mu\text{m}$ 、間隔が $380\ \text{nm}$ の溝が配列したパターンに対しても、図 6 に示すパターンと同程度の速度で溝の側壁の平坦化が可能であることを実証しました¹¹⁾。GCIB-CMP 法では、プラズマエッチングで問題となっている、パターンの微細化とともにエッチング速度が著しく減少するという問題が起こらないことがわかります。これは、GCIB は質量電荷比がプラズマ中のモノマーイオンと比較して何桁も高く、実質的に中性ビームに近い性質を持つためであると考えられます。このことは、GCIB-CMP 法が、ナノメートルスケールのデバイスの表面加工に極めて有望であることを示しています。

今後は、GCIB-CMP 法の技術を、次世代デバイスであるフォトニック結晶や量子ドットデバイス、さらには次世代インターコネクションデバイスに応用することを考えています。

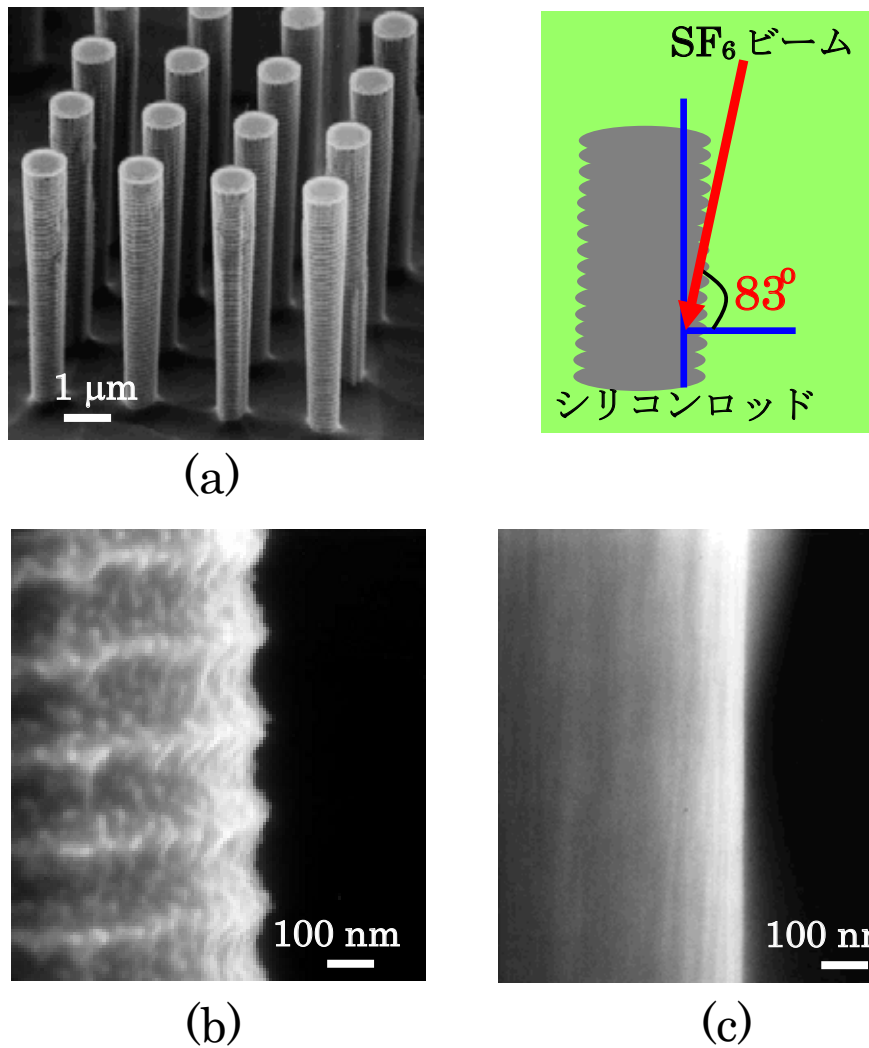


図6 シリコンロッド配列パターンの電子顕微鏡写真
(a) GCIB 照射前 (b) GCIB 照射前 (拡大図) (c) GCIB 照射後 (拡大図)

6 むすび

次世代ナノテクノロジープロセスとして有望な、ガスクラスターイオンビーム (GCIB) を用いた固体表面の超平坦化技術の開発を行いました。

固体表面の法線から 60° 以上の入射角で GCIB を照射することにより、従来の垂直入射による平坦化法と比べて表面粗さをさらに低減させることに成功しました。われわれはこの手法を GCIB-CMP 法と名付けました。GCIB-CMP 法は、垂直入射による平坦化過程とは異なり、化学反応性が高いガスクラスターと物質の組み合わせにおいて特に顕著に効果が現れるという特徴があります。表面の突起のみを選択的に除去することができるため、表面損傷も少なく、また、化学反応性を用いるため、高速プロセスであり、工業的にも有利です。さらに、GCIB-CMP 法はウエハのような平面だけでなく、微細パターンに現れる各種角度表面の平坦化にも適用可能です。例としてシリコンの微細ロッドアレイに対して、ロッドの側壁の平坦化を実現した例を紹介しました。

今後は、GCIB-CMP 法を実際にフォトニック結晶デバイスやインターコネクションデバイスに適用し、実用性実証をしていきたいと考えています。

なお、本研究は、京都大学との共同研究、および独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が推進しているプロジェクト「次世代量子ビーム利用ナノ加工プロセス技術」の委託、により行なわれたものであり、共同研究者の京都大学 松尾二郎助教授、瀬木利夫博士に深謝いたします。

【参考文献】

- 1) I. Yamada et al. : "Materials processing by gas cluster ion beams," Mat. Sci. and Eng. R 34, p.231 (2001)
- 2) K. Goto et al.: "A high performance 50 nm PMOSFET using decaborane($B_{10}H_4$) ion implantation and 2-step activation annealing process," IEDM Tech. Dig., IEEE (1997) 471
- 3) W. K. Chu et al.: "Smoothing of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films by ion cluster beam bombardment," Appl. Phys. Lett., 72, p.246 (1998).
- 4) N. Toyoda and I. Yamada: "Optical thin film formation by oxygen cluster ion beam assisted depositions," Appl. Surf. Sci., 226, p. 231 (2004).
- 5) H. Kitani et al. : " Incident angle dependence of the sputtering effect of Ar-cluster-ion bombardment," Nucl. Instr. and Meth., B 121, p.489 (1997)
- 6) N. Toyoda et al. : "Surface smoothing effects with reactive cluster ion beams," Mat. Chem. Phys., 54, p.106 (1998)
- 7) N. Toyoda et al. : "Surface smoothing mechanism of gas cluster ion beams," Nucl. Instr. and Meth., B 161, p.980 (2000)
- 8) N. Toyoda et al. : "Angular distributions of the particles sputtered with Ar cluster ions," Mat. Chem. Phys., 54, p.262 (1998)
- 9) E. Bourelle et al. : "Highly accurate machining of silicon through thin film masks with high etching selectivity using gas cluster ion beam," Extended abstracts of 4th workshop on cluster ion beam and advanced quantum beam process technology, p.41 (2003)
- 10) E. Bourelle et al. : "Polishing of sidewall surfaces using a gas cluster ion beam," Jpn. J. Appl. Phys., 43, p. L1253 (2004)
- 11) E. Bourelle et al. : "Sidewall polishing with a gas cluster ion beam for photonic device applications," Nucl. Instr. and Meth., submitted.