



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類<sup>4</sup> H01J 1/02, 37/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 87/ 03739</p> <p>(43) 国際公開日 1987年6月18日 (18.06.87)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP86/00618                  (22) 国際出願日 1986年12月5日(05. 12. 86)                  (31) 優先権主張番号 特願昭60-278925                  (32) 優先日 1985年12月13日(13. 12. 85)                  (33) 優先権主張国 JP                  (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)                  株式会社 日立製作所                  (HITACHI, LTD.)(JP/JP)                  〒101 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo, (JP)                  (72) 発明者: および                  (75) 発明者/出願人(米国についてのみ)                  梅村 馨 (UMEMURA, Kaoru)(JP/JP)                  〒185 東京都国分寺市西恋ヶ窪4-14-6 日立第4協心寮B205                  Tokyo, (JP)                  石谷 亨 (ISHITANI, Tohru)(JP/JP)                  〒350-13 埼玉県狭山市入間川1354-56 西武狭山台ハイッR304                  Saitama, (JP)                  会田 敏之 (AIDA, Toshiyuki)(JP/JP)                  〒182 東京都調布市国領町4-25-7 Tokyo, (JP)                  田村一二三 (TAMURA, Hi fumi)(JP/JP)                  〒193 東京都八王子市清川町10-8 Tokyo, (JP)</p>		<p>(74) 代理人                  弁理士 小川勝男 (OGAWA, Kauro)                  〒100 東京都千代田区丸の内一丁目5番5号 株式会社日立製作所                  特許部内 Tokyo, (JP)                  (81) 指定国                  DE(欧州特許), GB(欧州特許), U.S.                  添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title: LIQUID METAL ION SOURCE

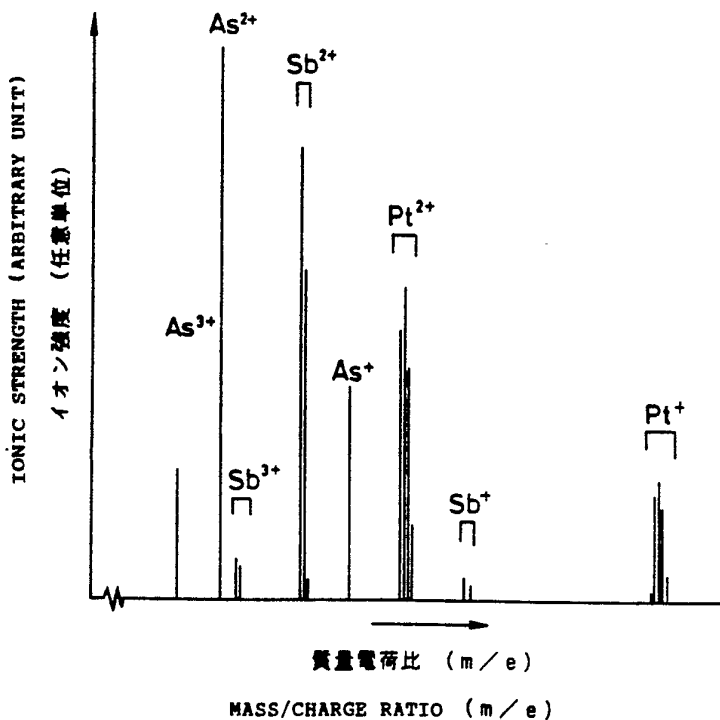
(54) 発明の名称 液体金属イオン源

$I_T = 20 \mu A$

(57) Abstract

$Pt_{64} As_{24.5} Sb_{11.5}$

A liquid metal ion source which is prepared by melting a material to be ionized. The material to be ionized is an alloy represented by the compositional formula of  $L_X R_Y M_A$  wherein X, Y, and A each represents an atomic %, L represents at least one element of Pt, Pd, and Ag, R represents at least one element of As, P and B, M represents at least one element of Ge, Si, and Sb, wherein  $5 < A < 50$ ,  $40 < X < 70$ , and  $X + Y + A = 100$ . This material enables at least one element of As, P, and B to be drawn out stably for a long time.



(57) 要約

本発明はイオン化すべき物質を溶融してイオンを引出す液体金属イオン源に関する。As, P, Bのうち少なくとも1元素を安定にかつ長時間引出すことを可能にするために、イオン化すべき物質は組成式  $L_x R_y M_A$  で示され、X, Y, Aは原子%数を示し、LはPt, Pd, Agのうち少なくとも1元素であり、RはAs, P, Bのうち少なくとも1元素であり、MはGe, Si, Sbのうち少なくとも1元素である組成を有し、かつ、 $5 < A < 50$ ,  $40 < X < 70$ ,  $X + Y + A = 100$ である合金とされる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

(1)

## 明 細 書

発明の名称 液体金属イオン源

## 技 術 分 野

本発明は、マスクレス・イオン打込み装置、微細領域二次イオン質量分析計、微細領域デポジション装置などのイオン源として好適な液体金属イオン源に係り、特に、ホウ素（B）、リン（P）、ヒ素（As）のうち少なくとも1元素のイオンを安定に長時間引出すのに好適な液体金属イオン源に関する。

## 背 景 技 術

液体金属イオン源から放出されるイオンビームは、高輝度であり、サブミクロンの微細径のビームが得られることから、半導体プロセスにおけるリソグラフィーやドーピング（打込み）、エッチングなどが、従来用いられてきたマスクを使用せず（マスクレス）に行えることや、化学的な手段を用いずに行える可能性を秘めているため、液体金属イオン源が近年注目を浴びている。

この液体金属イオン源の動作原理は次の如くである。先ず、タングステン（W）、モリブデン（Mo）、タンタル（Ta）、炭化ケイ素（SiC）などの高融点材料から成り、その先端が鋭く尖らされたエミッターに、抵抗加熱あるいは、電子線衝撃、レーザー光などにより溶融させたイオン化すべき物質（液体金属）を供給する。エミッターに対して引出し電極に負の高電圧を印加していくと、エミッター先端部に電界が集中する。更に高電圧を印加すると、あるしきい値でエミッター先端部の液体金属はテーラーコーン（Taylor Cone）と呼ばれる円錐状突起を形成し、その先

(2)

端からイオンが引出される。

このような液体金属イオン源を種々の分野で利用する場合、イオン源としては長時間、安定して目的とするイオン種のビームが引出せることが重要となる。

- 5       ところで、シリコン半導体に対する n 型不純物元素のうちで最も重要とされているものに、ヒ素 (As), リン (P), また p 型にはホウ素 (B) がある。P 単体は、融点が 44.1 °C で、その温度での P<sub>4</sub> の蒸気圧が約 24 Pa と高蒸気圧のために P 単体を液体金属イオン源のイオン化物質として用いることは困難である。また、As 単体も、融点が 817 °C に対して、その時の蒸気圧が  $3.6 \times 10^6$  Pa と高蒸気圧であるため As 単体もイオン化物質には使用できない。一方、B 単体は、融点が約 2400 °C と非常に高いために B 単体もイオン化物質には適しない。
- 10

- この様に、所望のイオンを放出する単元素が高蒸気圧であつたり、高融点である場合には、その所望の元素と他元素との合金や化合物の形にして上記難点を軽減し、この合金や化合物をイオン化物質として用いる。合金や化合物がイオン化物質である場合、引出されたイオンには所望のイオンの他に他元素イオンや他元素との分子イオンなども含まれるので、イオン源の後段に質量分離器を設けて所望のイオンのみを得る方法が有効となる。この様な方法
- 15
- 20
- 方法は従来よく用いられており、例えば、シリコン (Si) イオンを液体金属イオン源から放出させたい場合には、融点が約 1420 °C の Si 単体を用いずに、金 (Au) との合金 Au-Si をイオン化物質とする。合金 Au-Si の共晶組成での融点は約

(3)

370℃とSiのそれに比較して非常に低い。融点を下げることにより、溶融の際に消費する電力の低減化は勿論のこと、ヒーターやエミッターの熱損傷の機会が少なくなり、また、イオン化合物の余分な蒸発が防げるなどの利点を有している。

- 5 液体金属イオン源からのAsイオン引出しに関しては、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・フィジックス，第19頁，第10号，1980年10月，L第595頁～598頁（Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 19, No 10 Oct. (1980) L. 595～598）における
- 10 Gamoらによる“B, As and Si Field Ion Sources”と題する論文にはイオン化合物として $Sn_{68}Pb_{24}As_8$ を用いるものが示されている。ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー，第19巻，第4号，1981年11月/12月，第
- 15 1158頁～1163頁（J. Vac. Sci. Technol., Vol. 19, No 4 Nov, /Dec. (1981) 1158～1163）におけるWangらによる“ア・マス・セパレーティング・フォーカスト・イオン・ビーム・システム・フォア・マスクレス・イオン・インプランテーション”（“A
- 20 mass-separating focused-ion-beam system for maskless ion implantation”）と題する論文には $Pd_{40}Ni_{40}B_{10}As_{10}$ が示されている。さらに、ジャーナル・オブ・バキューム・サイエンス・アンド・テクノロジー・B，第1巻，第4号，1983年10月～12月，第1117～1120頁（J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 1, No 4, Oct. ~Dec. 1 (1983) 1117～1120）におけるShiokawaらによる“100 keVフォーカスト・イオン・ビーム・システ

(4)

ム・ウイズ・ア・E X B・マス・フィルター・フォア・マスクレ、  
ス・イオン・インプランテーション” (“100 keV focused  
ion beam system with a E X B mass filter for maskless  
ion implantation”) と題する論文においては Pt - As 合金を  
5 イオン化物質として用いるものが示されている。

また、液体金属イオン源からの P イオンの引出しに関しては、  
ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・フィジックス、第 23 巻、第  
5 号 1984 年 5 月、第 330 頁～332 頁 (Jpn. J. Appl. Phys.  
23 (1984) L 330～332) における Ishitani らによる “デ  
10 ベロツプメント・オブ・フォスフォラス・リキッドメタルイオン  
・ソース” (“Development of Phosphorus Liquid-Metal  
Ion Source”) と題する論文において発表されているのみである。  
本従来例においてはイオン化物質として銅とリンの合金  $Cu_3P$   
(P の濃度が 25 原子パーセント) を用いている。本報告では、  
15 放出イオンの中で、P イオンでは  $P^+$  が最も強く、その次に  $P^{2+}$   
であるとしている。

さらに、液体金属イオン源からの B イオン引出しの従来例とし  
ては、ニュークリヤー・インスツルメンツ・アンド・メソツズ・  
イン・フィジックス・リサーチ、第 218 号、1983 年、第 363  
20 頁～第 367 頁 (Nucl. Instrum. & Methods. 218, (1983)  
363～367) における Ishitani らによる “マスセパレーテツ  
ド・マイクロビーム・システム・ウイズ・ア・リキッドメタルイ  
オンソース” (“Mass-separated Microbeam System With a  
Liquid-Metal-Ion-Source”) と題する論文がある。B は高温で金

(5)

属と非常に反応しやすいために、エミッター材やヒーター（溜め部）材に金属材料を用いることは、イオン源が短寿命に終ることから好ましくないのに対し、本従来例5においては、イオン化物質としてNi<sub>50</sub>B<sub>50</sub>なる合金（融点約1000℃）を用い、エミッターとしてグラツシー・カーボンなる炭素材料を用いてイオン源寿命として200時間を達成している。

上記従来例には以下のような問題点があった。イオン化物質としてSn<sub>68</sub>Pb<sub>24</sub>As<sub>8</sub>を用いたものの放出イオンを質量分析した結果、放出されたAs<sup>+</sup>イオンの量は少なく、全体の0.4%、As<sup>2+</sup>は0.1%、As<sup>3+</sup>も0.1%であり、寿命については5時間程度と発表されている。Pt-As合金を用いたものについては、イオン源寿命として10時間程度と報告されている。また、CuP<sub>3</sub>を用いるものについては、P<sup>+</sup>の質量電荷比m/e（m：質量数、e：電荷数）が31であり、イオン化物質のもう一つの元素であるCuの2価イオン<sup>63</sup>Cu<sup>2+</sup>のm/eが31.5と、両者のm/eの差が0.5しかないため、このイオン化物質を使ったイオン源を搭載した装置は、最低63の質量分解能を持つ、高分解能質量分離器の設置が必要となる。また、このイオン源の寿命は20時間程度であると発表されている。Ishitaniらによるボロンイオン源については、エミッターにグラツシーカーボンを用いたがグラツシー・カーボンなど炭素材料に濡れやすい金属は限られており、Niは非常に濡れやすいが、PtやCu、Pdなどは濡れにくいため、所望のイオンとなる元素を含んだイオン化物質の種類は限定されるという問題を有している。

(6)

上述の如く従来技術では、AsおよびPイオン源については、寿命が短いことや、放出されるAs、Pイオン電流量が微弱であること、また、Bイオン源については、Bと金属との反応を避けるために用いた炭素材料に対して濡れ易い金属は限られていたためBイオンを引出すことのできるイオン化合物は限られているなどの問題を有していた。このため、従来技術では液体金属イオン源からAsイオン、PイオンもしくはBイオンを長時間安定に引出し、Si半導体基板に打込むといった応用には十分に生かされなかつた。

10      このような現状から、融点が比較的 low、エミッターや溜め部又はヒーターによく濡れ、AsやPの選択蒸発が少なく、これによる融点の変化があまりないイオン化合物を用いて、長時間、安定してAsイオン又はPイオン又はBイオン、もしくはこれら3種のうち、少なくとも1種のイオンを放出する液体金属イオン源  
15      の開発が望まれていた。

#### 発 明 の 開 示

本発明は上述した点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、As、P、Bのうち少なくとも1元素のイオンを安定に且つ、長時間引出すことのできる液体金属イオン源を提供すること  
20      にある。

上記目的は、イオン化すべき物質を溶融して保持する溜め部と、この溜め部から供給される上記溶融イオン化合物のイオンをその先端から放出するように配置されたエミッターと、このエミッターの先端からイオンを引出す引出し電極とから構成される液体金



(7)

属イオン源において、上記イオン化合物が、組成式  $L_xR_yM_A$  で示され、上記  $X$ 、 $Y$ 、 $A$  は原子パーセント数を示し、 $L$  は  $Pt$ 、 $Pd$ 、 $Ag$  のうち少なくとも1元素であり、 $R$  は  $As$ 、 $P$ 、 $B$  のうち少なくとも1元素であり、 $M$  は  $Ge$ 、 $Si$ 、 $Sb$  のうち少なくとも1元素である組成を有し、かつ、 $5 < A < 50$ 、 $40 < X < 70$ 、 $X + Y + A = 100$  である合金を用いて液体金属イオン源を構成することにより達成される。

また、イオン化合物は、組成式  $L_xR_yM_A$  の  $L$  が特に  $Pd$ 、 $Pt$  のうち少なくとも1元素であり、 $R$  が特に  $As$ 、 $P$  のうち少なくとも1元素である組成を有し、かつ、 $5 < A < 50$ 、 $40 < X < 70$ 、 $X + Y + A = 100$  である合金を用いて液体金属イオン源を構成することが有効である。

本発明者らは、 $Si$  半導体プロセスにおいて重要とされているが高蒸気圧性のために単体元素のイオン化合物を用いて液体金属イオン源からのイオン引出しが困難とされていた  $As$  および  $P$  イオン電流を多く安定に得るために、 $As$  もしくは  $P$  を含む合金の中で、比較的融点で、しかも溶融時に低蒸気圧を呈し、かつ、放出した  $As^+$ 、 $As^{2+}$  もしくは  $P^+$ 、 $As^{2+}$  イオンの  $m/e$  が他元素イオンの  $m/e$  に近くなく、質量分解能が30程度であっても所望イオンを質量分離でき、所望の  $As^+$ 、 $As^{2+}$  もしくは  $P^+$ 、 $P^{2+}$  イオンを単元素イオンビームとして得ることのできる液体金属イオン源を得ることを試み、本発明に到達したものである。

本発明者等は、先ず、 $Ag_{75}As_{25}$  合金（融点約  $540^\circ C$ ）、

(8)

Pt<sub>80</sub>P<sub>20</sub>合金（融点：約590℃）およびPt<sub>60</sub>B<sub>40</sub>合金（融点：約830℃）の3種の合金からそれぞれAsイオン，Pイオン，Bイオンを引出すことを試みたが、上記三種の合金には以下のような問題が生じた。

5 ・ Ag - As 合金およびPt - P 合金

溶融した両合金（液体金属）からのAsおよびPの選択蒸発が激しく、Ag - As およびPt - Pの組成率が時間と共に変化し、それに伴ない融点が上昇し、ついには、放出開始後、10時間程度でAsイオンおよびPイオンが放出しなくなるという問題が生じた。これは、AsやPが高蒸気圧性元素であるからである。

そこで、Ag - As 合金ならびにPt - P合金の融点の上昇（つまりは、AsやPの選択蒸発）を抑制し、長時間、AsイオンもしくはPイオンを放出し続けるイオン源を開発する目的で、Ag, As, Geの各元素を調合し、原子濃度組成でAg<sub>60</sub>As<sub>32</sub>Ge<sub>8</sub>三元合金を作製した。また、Pイオン源についてはPt, P, Sbの各元素からPt<sub>68</sub>P<sub>17</sub>Sb<sub>15</sub>なる三元系合金を作製した。これらをそれぞれイオン源に搭載して溶融し、イオン放出させたところ、いずれも融点が700～800℃程度で、イオン放出開始時から約100時間経過した後も融点は著しく上昇せず、AsイオンもしくはPイオンが放出し続けていることを見出した。つまり、Ag - As 合金やPt - P合金に更に加えた第三元素のGeやSbがAsやPの選択蒸発を抑制する働きをしたため融点は長時間、安定を保つたのである。ここで、混入すべきSbもしくはGeの量は、5原子パーセントを越えるのが望まし

(9)

い。これ以下であると融点の上昇を抑制する働きが少ない。逆に、  
余り多くなり過ぎてS b又はG eの量が上記三元系元素の大半を  
占めると、目的とするA sイオンもしくはPイオン電流量が著し  
く少なくなるためA sイオン放出用もしくはPイオン放出用のイ  
5 オン源としての実用性は小さくなってくる。従つて、第三元素と  
なるS bやG eの混入量は最大でも全体の50原子パーセントで  
あることが望ましい。

上記の如きS bまたはG eの添加による融点上昇抑制効果は、  
S iについても見られ、これら三元素のうち少なくとも1元素を、  
10 上記A g-A s合金もしくはP t-P合金に加えることにより、  
融点上昇抑制効果が見られる。さらに、母材となる金属が、A s  
に対してA gの他にP tやP dの場合、Pに対してはP tの他に  
A gやP dの場合についても上記と同様の効果が見られる。

ただし、上記のA g-A s, P t-A s, P d-A s, A g-P,  
15 P, P t-P, P d-Pの各二元合金に対する添加材であるS i  
やS bやG eという元素は、周期律表や合金の状態図(相図)、  
融点など机上の既知の物性値のみからでは容易に探し出すことが  
できない。つまり、第三、第四元素を添加して一時的に合金の融  
20 点が低下するという見通しがあつても、イオン源に搭載すべきイ  
オン化物質として十分か否かの判断は下せないのである。即ち、  
選択蒸発を抑制することにより液体金属の融点や成分が長時間一  
定で、かつ、液体金属が安定してエミッター先端に供給されてイ  
オン化させることや、液体金属がエミッターやイオン化物質の溜  
め部と化学反応を起こさないことなどの重要な選択条件について

(10)

も考慮しなければならないからである。このような厳しい条件に  
対して、Pt, Pd, Agのうち少なくとも1元素を母材金属と  
し、As, Pのうち少なくとも1元素を所望の元素、さらに融点  
上昇抑制のために添加する元素としてSi, Sb, Geのうち少  
5 なくとも1元素を組み合わせた合金が十分満足する結果をもたら  
す。

・ Pt - B 合金

前述の如く、Bは高温において金属材料と非常に化学反応し易  
いために、イオン源のエミッターや溜め部に従来の液体金属イオ  
10 ン源に用いられていたようなタングステン(W)やモリブデン  
(Mo)を用いることができず、これに対処するため、エミッタ  
ーや溜め部に炭素材料を用いて、Bとの反応を回避した例がある。  
炭素材料には溶融Niが非常に良く濡れるためNi-B合金をイ  
オン化合物としてBイオン源として用いられてきた。

15 このように炭素材料はBとの反応を抑制するのに対して絶大な  
る有効性を示すが、炭素材料に濡れ易い金属は限られている。そ  
の一例がNiである。しかし、Niを母材金属としたイオン化物  
質には以下のような欠点がある。

20 イオン打込みのターゲットとなる半導体基板に対するn型およ  
びp型ドーパントのイオンが、一つのイオン源から放出されるこ  
との有効性は、イオン源の後段に設けられた質量分離器の調整の  
みで、n型、p型の両イオンを打分けることができることから容  
易に認めることができる。このn型、p型ドーパントは、例えば、  
Si基板に対して、n型はAsやP, Sbなどであり、p型はB

(11)

などが低られている。もし、上記の様な1つのイオン源からB

(p型)イオンとP(n型)イオンを引出すことを望むなら、前記のBと金属との反応から炭素材料のエミッターや溜め部を使わざるを得なくなり、この炭素材料に濡れ易い金属としてNiがある

5 るのでB、P両イオンを引き出すためのイオン化物質としては

Ni-B-P系合金が適当と考えることができる。しかし、この合金をイオン化物質として用いた場合、放出イオン中に含まれる

$^{62}\text{Ni}^{2+}$ と $^{31}\text{P}^{+}$ は質量分離できず、 $\text{P}^{+}$ のみの単元素イオンビームは得られない。つまり、 $^{62}\text{Ni}^{2+}$ の質量電荷比 $m/e$ ( $m$ :質量、 $e$ :荷電数)と $^{31}\text{P}^{+}$ の $m/e$ が共に31であるためである。

10 量、 $e$ :荷電数)と $^{31}\text{P}^{+}$ の $m/e$ が共に31であるためである。

このように、Niを母材金属とした場合、Pを共に用いることができないという致命的な欠点を有している。

Bを含む他の合金はNi-B合金以外に、Pt-B、Pd-Bなどがあるが、いずれも炭素材料には全く濡れないため、イオン

15 源としての役割は全く果たすことはできない。たとえ、金属製のエミッターや溜め部を用いたとしても、寿命が数時間であるので、致命的である。

そこで発明者等は、Pt-B合金に第三さらには第四元素を添加して炭素材料との濡れを改善することを目的として、種々の元素について検討を行つた結果、添加するに値する元素として、

20 Sb, Si, Geであることを見出した。例えば、イオン源寿命で比較すると、Pt-B合金を用いた場合数分の寿命であるに対し、Pt-B-Si三元合金の場合、炭素材料によく濡れ、安定しており、約100時間経過してもイオン放出し続けている。こ

(12)

のような効果は、S i の代わりに S b でも G e でも、さらに、これらを二種以上複合して用いても同様であつた。

ここで混入すべき S b , S i , G e の量は、5 原子パーセント以上が望ましく、それ以下の場合、炭素材料との濡れを改善する働きが少ない。逆に、余り多くなりすぎて、S b , S i , G e の量は作製した合金の大半を占めると、目的とする B イオンの電流量が微弱となるため、混入量は最大でも全体の 5 0 原子パーセントであることが望ましい。

このような効果は、母材となる合金が P t - B 以外にも、P d - B や A g - B 合金でも同様に見られる。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の一実施例における質量スペクトルの説明図、第 2 図は本発明の一実施例における液体金属イオン源の概略断面図、第 3 図は他の実施例における質量スペクトルの説明図である。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を図を用いて詳細に説明する。

#### 実施例 1

第 2 図は本発明に係る液体金属イオン源の基本構成を示す図である。このイオン源のイオン化物質 5 の溶融の仕方は通電加熱型である。エミッター 1 は支持部 2 に接続され、この支持部 2 は絶縁材 1 4 に固定されている。イオン化物質 5 を溶融するための通電加熱ヒーターを兼ねた溜め部 3 は、その両端で電流導入端子 4 , 4 ' に固定されており、溜め部 3 の中央には溶融したイオン化物質 5 で濡れたエミッター 1 が通る円孔 6 が設けられている。第 2

(13)

図は、溶融イオン化物質 5 で濡れたエミッター 1 が溜め部 3 にある円孔 6 から突出した状態を示している。7 は引出し電極であり、この引出し電極 7 とエミッター 1 との間に数 k V の電界を印加することにより、エミッター 1 の先端からイオンビーム 8 を、引出し電極 7 にあけた貫通孔 9 を介して下方に引出すことができる。

5 本実施例の場合、エミッターは直径 0.3 mm のタングステン (W) 製であり、その先端は電解研磨により曲率半径を数  $\mu$  m 以下に鋭く尖らせてある。ヒーターを兼ねた溜め部 3 は、厚さ 0.1 mm のモリブデン (Mo) 板製で、中央にある凹部は、イオン化物質 5

10 を数  $\text{mm}^3$  溜めることができるように加工されている。この溜め部 3 の中央に設けられた円孔 6 の直径は約 1 mm である。

第 2 図において、符号 10 はイオン化物質 5 の加熱電源、11 はイオン引出し電源、12 はイオン加速電源、13 は真空容器である。

15 本実施例 1 で用いたイオン化物質 5 は、 $\text{Pt}_{64}\text{As}_{24.5}\text{Sb}_{11.5}$  である。このイオン化物質 5 の融点は約 600 °C である。このイオン化物質 5 を溜め部を兼ねたヒーター 3 の上に乗せ、約 700 °C まで加熱し、イオン源を動作させたところ安定なイオンビーム 8 の放出を得ることができた。この放出イオンを質量分析するために、イオン源を扇形磁極を有する質量分離器 (図示せず) に搭載した。その時の質量スペクトルの典型例を示したのが第 1 図である。横軸は質量電荷比  $m/e$  であり、縦軸はイオン強度 (任意単位) を示している。この時のイオン引出し電圧は 5.7 k V で、全放出イオン電流は 20  $\mu$  A である。

20

(14)

このスペクトルから、本イオン源は  $As^+$  ,  $As^{2+}$  ,  $Pt^+$  ,  $Pt^{2+}$  ,  $Sb^+$  ,  $Sb^{2+}$  などのイオンを放出しており、特に、 $As$  イオンに注目すると  $As^+$  より  $As^{2+}$  の方がイオン強度が強いことがわかる。

5  $As^{2+}$  が多く放出することは次のような効果をもたらす。例えば、本発明によるイオン源を半導体へのイオン打込みプロセスに適用する場合が考えられる。ある加速電圧  $V$  (kV) で加速された  $As^+$  は  $V$  (keV) なるエネルギーで半導体基板に打込まれる。一方、 $As^{2+}$  は2倍の  $2V$  (keV) のエネルギーを持つので、 $As^{2+}$  は  $As^+$  に比べてより深く基板内に打込まれることになり、  
10 具体的数値を挙げると  $V = 100$  (kV) で加速された  $As^+$  と  $As^{2+}$  を  $Si$  基板に打込んだ場合、それぞれの侵入深さ (飛程) はおよそ  $0.06 \mu m$  ,  $0.11 \mu m$  となり、 $As^{2+}$  の方が飛程が大きい。従って、 $As^+$  と  $As^{2+}$  とを使い分けて打込むことにより、同一加速電圧で違った深さに打込めるという効果をもつ。  
15

本実施例の有する効果は、 $Pt-As$  合金に  $Sb$  を添加したことにより、イオン化物質の融点の上昇が押えられ、従来の  $Pt-As$  二元系合金をイオン化物質として用いた時に比べ、 $As$  の選択蒸発が抑制される。従って、本イオン源からは所望の  $As$  イオンが長時間放出することができるという効果をもたらす。具体的には、イオン放出直後から累積100時間経過後でも  $As^+$  ,  $As^{2+}$  の両イオン電流はほとんど変動せず安定して放出し続けた。

さらに、本実施例が有する特徴は、 $Sb$  イオンである。 $Sb$  も



(15)

第V族元素であり、Si基板に対するn型ドーパントである。従つて、本イオン源からは、質量の異なる2種のn型ドーパント、AsとSbを放出させることができ、しかも、両イオンとも2価イオンが多く放出するという特徴を有する。

- 5 上述の如き基合金であるPt-As合金に第三元素を添加してAsの選択蒸発を防ぐ効果は、本実施例で示したSbの他に、SiやGeでも良く、さらには、Sb, Si, Geのうち2元素以上を複合して用いても同様の効果をもたらす。具体的には、  
Pt<sub>64</sub>As<sub>25</sub>Si<sub>11</sub>, Pt<sub>58</sub>As<sub>22</sub>Sb<sub>10</sub>Si<sub>10</sub>, Pt<sub>64</sub>As<sub>25</sub>  
10 Ge<sub>11</sub>などである。

#### 実施例2

- 本実施例では、イオン化合物5を除いて実施例1で用いた液体金属イオン源と同じ構成であり、本実施例2で用いたイオン化合物5は、組成式、Pt<sub>68</sub>P<sub>17</sub>Sb<sub>15</sub>である。融点は約600℃で  
15 ある。

- このイオン源を約700℃で動作させ、安定なイオン放出を確認した。この放出イオンを質量分析した結果の典型例を第3図に示す。この時の全放出イオン電流I<sub>T</sub>は20μAである。この結果からP<sup>+</sup>, P<sup>2+</sup>, Sb<sup>+</sup>, Sb<sup>2+</sup>, Pt<sup>+</sup>, Pt<sup>2+</sup>、その他微弱な分子イオンのピークも見られる。本実施例のイオン源も実施  
20 例1のイオン源と同様に比較的低融点(800℃以下)で安定にイオンを放出し続け、イオン放出開始後累積150時間経ても質量スペクトルのパターンに著しい変化は見られなかつた。このことから溶融イオン化合物からのPの選択的な蒸発はあまりないも

(16)

のと考えられ、これはS b混入によつて融点の上昇が抑制されたものと考えられる。

寿命は200～300時間程度で、Pt-Pイオン源に比べ約10～15倍延びた。

5 第3図のスペクトルから、特に、 $P^{2+}$ のイオン強度が $P^+$ より強いことがわかる。

イオン化物質がCu-P二元系合金の場合、放出される $P^{2+}$ と $P^+$ の強度比 $P^{2+}/P^+$ は極めて小さく、特に、従来例においては $P^{2+}$ の放出については記述がない。しかし、本実施例において  
10 は強度比 $P^{2+}/P^+$ は約1～3と、 $P^+$ に比べて $P^{2+}$ が多く放出していることがわかる。ただし、強度比 $P^{2+}/P^+$ は、全放出イオン電流量 $I_T$ に依存し、 $I_T$ が $10\mu A$ 付近で最大となる。

$P^{2+}$ のイオン強度が強いことから、 $P^{2+}$ イオンビームをイオン打込みに用いると実施例1での説明同様、1価イオンに比べ深く  
15 打込めるという利点を有する。

本実施例におけるもう一つの効果は、第3図の質量スペクトルからわかるように、 $P^{2+}$ のピークの周辺には他元素イオンはなく、 $P^{2+}$ のみの単独イオンビームを得るためには引出し電極7の後段に設ける質量分離器の質量分解は小さくてすむ。本実施例の場合、  
20  $P^{2+}$ のイオンビームのみを得るためには、質量分解能は10以下で済む。これに対し、Cu-Pイオン源においては、Pイオンの中で最大ピークである $P^+$ を得るためには、 $^{31}P^+$ と $^{63}Cu^{2+}$ の分離が必要で、これには62の質量分解能が必要となるから、Pt-P-Sbイオン源から $P^{2+}$ を分離する方が1/6程度の分

(17)

解能で済むことになる。

上述の如き基合金であるPt-P合金に第三元素を添加してPの選択蒸発を防ぐ効果は、上記三元合金Pt-P-SbのうちのSbの代わりに、SiもしくはGe、もしくはSiとGe、SiとSb、SbとGe、SiとSbとGeと置換えたもの、すなわち、Si、Sb、Geなる群から少なくとも1元素以上のものと置換えた場合についても見られた。具体的成分を挙げると、

$Pt_{64}P_{16}Si_{20}$ 、 $Pt_{67}P_{16.5}Ge_{16.5}$ 、 $Pt_{64}P_{16}Sb_{10}Si_{10}$ 、 $Pt_{60}P_{15}Ge_{12}Si_{18}$ などである。

### 10 実施例3

Ag、AsおよびGeの粉末を、それぞれ原子濃度で $Ag_{60}As_{32}Ge_8$ になるように調合し、加圧成形機により、直径5mm、高さ約10mmの円柱に成形した。この成形物をガラス製アンプルに入れ、加圧Ar封じした後、電気炉内にこのアンプルを設置、 $Ag-As-Ge$ の成形物を溶解させた。加圧Ar封じは溶解時のAsの揮散を防ぐのが目的である。

AgとAsは $Ag_{75}As_{25}$ なる成分率の時、融点は約540℃にまで低下する。AgもAsも単体で溶融させると、蒸気圧が高いためにイオン化物質として用いることはできない。また、上記二元合金 $Ag-As$ についてはイオン放出後数時間で融点が上昇し、安定してイオンを引き出すことが困難となる。これも、AgやAsが蒸発して $Ag-As$ の成分率が変化するためである。しかし、この $Ag-As$ 二元系合金にGeを混入することで、融点の上昇は抑制され、長時間、同程度の温度で溶融状態を保ち、液

(18)

体金属がエミッター先端に供給され続け、累積約100時間のイオン放出の後でも、所望とするAsイオンは安定に放出し続けた。

このような効果は、上記三元合金Ag-As-GeのうちのGeの代わりにSbもしくはSiもしくはSbとSi, SiとGe, SbとGeと置き換えた場合についても見られた。具体的成分を挙げるとAg<sub>60</sub>As<sub>24</sub>Sb<sub>16</sub>, Ag<sub>60</sub>As<sub>25</sub>Si<sub>15</sub>, Ag<sub>55</sub>As<sub>21</sub>Sb<sub>14</sub>Ge<sub>10</sub>, Ag<sub>54</sub>As<sub>23</sub>Si<sub>13</sub>Sb<sub>10</sub>, Ag<sub>54</sub>As<sub>23</sub>Si<sub>13</sub>Ge<sub>10</sub>, Ag<sub>50</sub>As<sub>21</sub>Si<sub>12</sub>Sb<sub>9</sub>Ge<sub>8</sub>である。これらはいずれも融点の著しい変化は見られず、基合金Ag-Asに更にSiやSbやGeを添加することによる効果が見られた。

ただし、本実施例の場合、Geの同位体<sup>74</sup>Geおよび<sup>76</sup>Geの1価イオンと<sup>75</sup>Asの1価イオンさらには、<sup>74</sup>Geと<sup>76</sup>Geと<sup>75</sup>Asの各2価イオンの質量分離には分解能が75以上必要である。

#### 15 実施例4

本実施例で用いたイオン化物質は、Pt-B-Si三元合金である。Pt-B共晶合金(Pt<sub>60</sub>B<sub>40</sub>:融点約830℃)とPt-Si共晶合金(Pt<sub>77</sub>-Si<sub>23</sub>:融点約830℃)とをそれぞれ粉末状で調合し、実施例3同様加圧成形機で円柱状に成形した後、電気炉内で溶融し、Pt<sub>65</sub>B<sub>28</sub>Si<sub>7</sub>三元合金を得た。

前述の如く、BおよびAsを含んだ合金は、溶融状態で他金属と反応し合うために、エミッターや溜め部にタングステン(W)やモリブデン(Mo)など、従来、液体金属イオン源に用いられてきた金属材料はできず、これに対処するために炭素材料を用いる

(19)

例も見られる。しかし、炭素試料に良く濡れる金属材料は限られたものだけで、PtやPdなどは熔融状態でほとんど濡れない。したがって、Pt-B合金をイオン化物質とし、炭素材料をエミッターや溜め部に用いて液体金属イオン源を構成することはなかなか困難である。しかし、Pt-B合金にさらにSiを添加することによつて、炭素材料によく濡れるようになった。具体例を挙げると、エミッターは炭化タングステン(WC)で、ヒーターを兼ねた溜め部は炭素(C)である。このような構成によりイオンは安定に放出し、質量分析の結果、所望のB<sup>+</sup>イオン電流は試料面到達イオン電流中約20%を占めていることが明らかになった。このB<sup>+</sup>イオン電流は、イオン放出後約100時間経てもほとんど変化せず、本イオン源から安定にイオン放出されていることが示された。

このように、炭素材料に濡れにくいB系合金に第三、第四元素を添加して、濡れを著しく改善できる例として、Pd-B合金、Ag-B合金にSiもしくはSbもしくはGe、もしくは上記三元素を二元素以上複合して添加しても、本実施例5を同様な結果が得られた。もちろん、Pt-B合金にSb, Ge, もしくは、Si, Sb, Geの中から二元素以上複合して混入しても同様である。具体例として、Pd<sub>53</sub>B<sub>22</sub>Sb<sub>20</sub>, Pd<sub>66</sub>B<sub>24</sub>Ge<sub>10</sub>, Pt<sub>54</sub>B<sub>36</sub>Ge<sub>10</sub>, Ag<sub>67</sub>B<sub>23</sub>Sd<sub>10</sub>, Ag<sub>67</sub>B<sub>23</sub>Si<sub>10</sub>, Ag<sub>67</sub>B<sub>23</sub>Ge<sub>5</sub>Si<sub>5</sub>, Pt<sub>53</sub>B<sub>25</sub>Sb<sub>7</sub>Ge<sub>5</sub>などである。

#### 実施例5

本実施例で用いたイオン化物質は、Pt-B-P-Sb四元系

(20)

合金である。つまり、母材金属としてPt，融点上昇抑制のための元素としてSbを用いて、所望の元素としてB，Pの二元素とした。すなわち、このイオン源からは、n型(P)とp型(B)元素の二種を放出させるためのイオン源である。

- 5 従来、Pt-BやPt-P液体金属は炭素材料に濡れず、また、Pt-PについてはPの選択蒸発という問題を有していたため、Ptを母材金属として、1つのイオン源からB，P両イオンを放出するイオン源の開発は困難であった。エミッターや溜め部にタングステンなど金属材料を用い、さらに、金属との反応を避けるためにBの成分率を著しく低くして、短寿命覚悟でB，Pイオン
- 10 放出させることは可能であるが実用的でない。

しかし、本実施例では、Pt-B-P合金にさらにSbを添加することにより、上記問題点が解決できた。具体的成分を示すと、 $Pt_{64}B_{23}P_7Sb_6$ である。

- 15 本実施例は次のような効果をもたらす。つまり1つのイオン源からn型(P，Sb)とp型(B)のイオンを放出することは勿論のこと、Sbの添加によりPの選択蒸発は著しく減少し、イオン放出開始後、累積で約100時間の経過後もイオン化物質の融点はほとんど変化せず、放出イオン強度もほとんど変化はなかつた。さらには、Sbの添加により、炭素材料への濡れ性が改善され、エミッターや溜め部に、炭化タングステンや炭化チタンなど炭素化合物が用いることができ、これらはBと反応しないためBの
- 20 成分率を増したイオン化物質を用いても寿命は延びる。

上述の如き、高蒸気圧性物質の蒸発に伴なう融点の上昇の抑制

(21)

効果と、炭素材料との濡れ性改善は、上記四元素合金のSbの代わりにSiやGeを用いても同様の効果を示す。

また、上記四元合金のうち、Pの代わりにAsであつても同様の効果を示す。

- 5 以上、実施例1～5の他にPおよびAs, Bの混入量を変化させたイオン化合物についてもイオン放出の実験を行った。その結果、所望のP, AsもしくはBのイオン電流を増加させるためには、混入量を増すことが望ましい。しかし、P, AsもしくはBの量が多すぎれば、イオン化合物を溶融させたときにPやAsが
- 10 蒸発しやすくなつたりBの増加のために融点が上昇する。また、PやAsが選択的に蒸発すると、イオン化合物の組成率が変わり融点は上昇する。これらを溶融するためには、ヒーター加熱用の電流を増加させなければならないとともに、PやAsの蒸発によつてPやAsイオン電流が減少してくるといった問題が生じる。
- 15 従つて、PやAsの選択的蒸発が少なく、比較的低融点(600～1000℃)を長時間保ち、所望のイオン電流が長時間安定であるためには、P, AsまたはBの混入量が最大でも全体の50at%であることが望ましい。

#### 産業上の利用可能性

- 20 以上説明したところから明らかなように、本発明によれば、リン(P), ヒ素(As), ホウ素(B)のうち少なくとも1元素のイオンを安定にかつ長時間引出すことのできる液体金属イオン源を提供することができる。イオン打込み装置, 微細領域二次イオン質量分析計, 微細領域デポジション装置などのイオン源とし

(22)

て利用される。

5

10

15

20



(23)

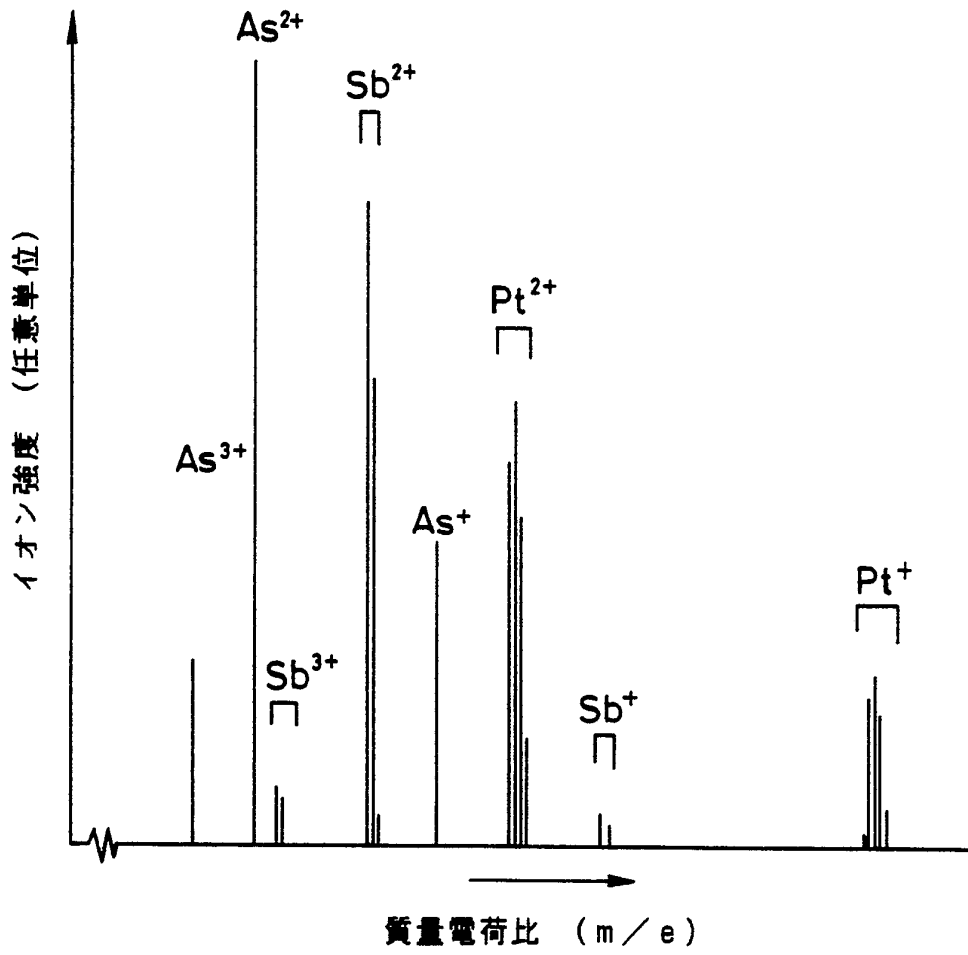
## 請求の範囲

1. イオン化すべき物質を溶融して保持する溜め部と、該溜め部から供給される上記溶融イオン化物質のイオンをその先端から放出するように配置されたエミッターと、該エミッターの先端からイオンを引出す引出し電極とから構成される液体金属イオン源において、上記イオン化すべき物質が、組成式  $L_x R_y M_A$  で示され、上記  $X$ 、 $Y$ 、 $A$  は原子パーセント数を示し、 $L$  は  $Pt$ 、 $Pd$ 、 $Ag$  のうち少なくとも1元素であり、 $R$  は  $B$ 、 $As$ 、 $P$  のうち少なくとも1元素であり、 $M$  は  $Ge$ 、 $Si$ 、 $Sb$  のうち少なくとも1元素である組成を有し、かつ、 $5 < A < 50$ 、 $40 < X < 70$ 、 $X + Y + A = 100$  である合金である液体金属イオン源。
2. 上記イオン化すべき物質が、上記組成式の  $L$  が  $Pt$ 、 $Pd$  のうち少なくとも1元素であり、 $R$  は  $P$ 、 $As$  のうち少なくとも1元素である組成を有する合金である請求の範囲第1項記載の液体金属イオン源。

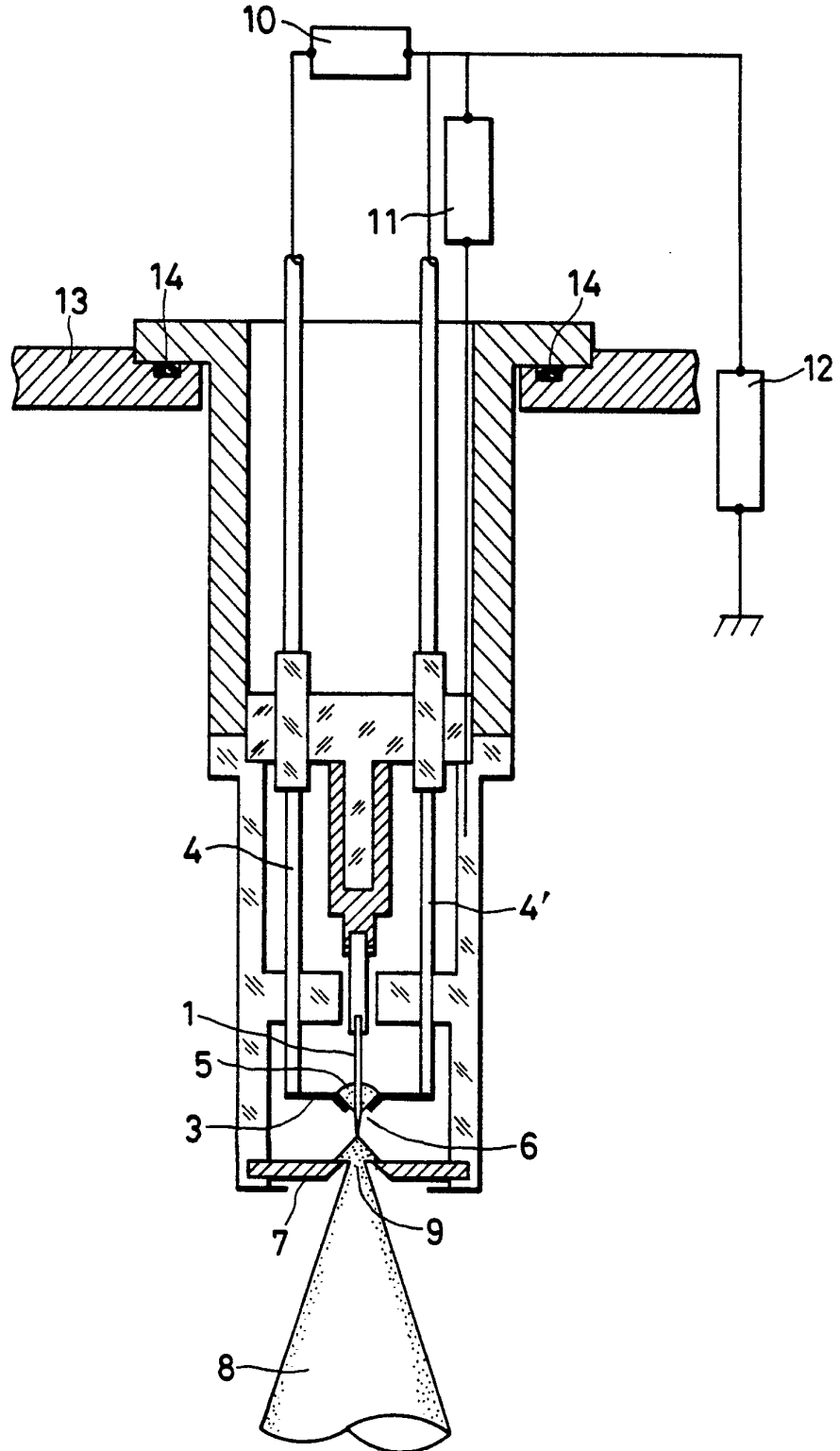
第 1 図

$I_T = 20 \mu A$

$Pt_{64} As_{24.5} Sb_{11.5}$



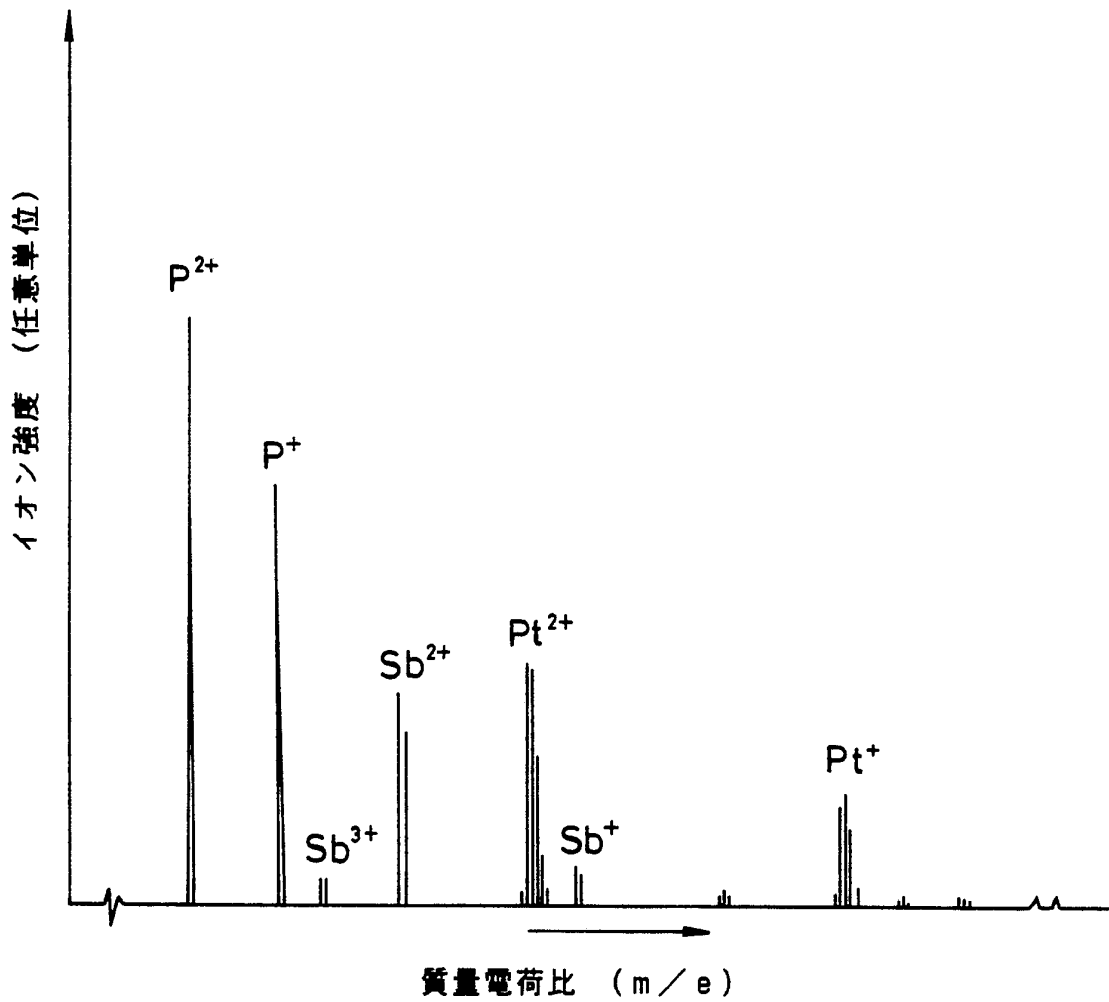
第 2 図



### 第 3 図

$I_T = 20 \mu A$

Pt<sub>68</sub> P<sub>17</sub> Sb<sub>15</sub>



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/JP86/00618

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl <sup>4</sup> H01J1/02, 37/08		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	H01J1/02, 37/08	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup>		
Jitsuyo Shinan Koho		1974 - 1985
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1963 - 1983
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>14</sup>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>
A	JP, A, 59-191225 (Hitachi, Ltd.) 30 October 1984 (30. 10. 84) (Family: none)	1, 2
A	JP, A, 60-56327 (Hitachi, Ltd.) 1 April 1985 (01. 04. 85) (Family: none)	1, 2
<p><sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>15</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>2</sup>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>	
February 12, 1987 (12.02.87)	March 2, 1987 (02.03.87)	
International Searching Authority <sup>1</sup>	Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>	
Japanese Patent Office		

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) <b>Int. Cl.</b> <b>H01J1/02.37/08</b>		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
<b>IPC</b>	<b>H01J1/02.37/08</b>	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
<b>日本国実用新案公報 1974-1985年</b> <b>日本国公開実用新案公報 1963-1983年</b>		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
<b>A</b>	<b>JP, A, 59-191225 (株式会社 日立製作所)</b> <b>30. 10月. 1984 (30. 10. 84) (ファミリーなし)</b>	<b>1, 2</b>
<b>A</b>	<b>JP, A, 60-56327 (株式会社 日立製作所)</b> <b>1. 4月. 1985 (01. 04. 85) (ファミリーなし)</b>	<b>1, 2</b>
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	<b>12. 02. 87</b>	国際調査報告の発送日 <b>02. 03. 87</b>
国際調査機関	日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 <b>5 C 6 7 2 2</b> 特許庁審査官 <b>島野 栄二</b> 