

メタンイオンビームによる Si (100) 基板上ダイヤモンド薄膜成長に関する研究 I (実験装置とその特性)

生地文也

九州共立大学大学院工学研究科 機械電子システム工学専攻

A study of diamond film growth on Si (100) surface by a low-energy CH_4^+ ion beam technique
(Experimental apparatus and its performance)

Fumiya Shoji

A low-energy ion beam deposition system has been developed for studying the heteroepitaxial diamond film growth on the Si (100) surface. The system consists of an ultrahigh vacuum chamber of which two beam lines for the low energy ion scattering spectrometry (LEIS) and for the ion depositions are attached. The ultrahigh vacuum chamber contains both the electrostatic energy analyzer and the LEED optics to analyze the sample surface. The LEIS allows us to use both the He^+ ion beam and the Li^+ ion beam for analyzing the surface. The ion deposition line is equipped with both an electron bombardment type ion gun and a sector type mass analyzer. **Keywords:** diamond thin film, CH_4^+ ion, ion beam deposition

1 はじめに

次世代の半導体基板として結晶学的にフラットな大面積のダイヤモンド単結晶薄膜層を成長させたハイブリッド型シリコンウエハが期待されている。このため、その実現を目指した研究が ECR プラズマ CVD 法に代表される様々な低圧合成法によって国内外で精力的に進められている。しかし、未だ実用に耐え得る高品質なダイヤモンド層の付いたハイブリッド型シリコンウエハは実現していない。

本研究では Si (100) 清浄表面にメタンイオンビームを衝突反応させることによって表面に形成される構造および物質を解析し、シリコン表面上におけるダイヤモンドヘテロエピタキシャル成長を促進させるために必要な表面構造および供給メタンイオンに付与すべき条件を調べることを目的とした。

原子状あるいは分子状のイオンビーム蒸着ではイオンのエネルギーを数 eV から数百 eV の範囲に選ぶと、イオンの基板表面上でのマイグレーションや凝縮効果によって核形成が顕著になること、また、イオンが基板表面不純物原子の脱離を助長すること等が一般に知られている [1, 2]。しかし、Si (100) 表面とメタンイオンビームの組み合わせにおいて、イオンの運動エネルギーやポテンシャルエネルギーのダイヤモンド薄膜形成に及ぼす影響を、規定された実験条件の下で、表面・界面の物理として系統的に研究した例は皆無である。超高真空内で処理して作ったシリコン清浄表

面上に低エネルギーメタンイオンを衝突させることにより形成される表面と形成物質を解析することによって、これまで見逃されていたようなダイヤモンドヘテロエピタキシーに繋がるような新たな知見が得られる可能性がある。また、メタンイオンが Si (100) 表面原子と衝突反応することによって形成される新たな表面相がテンプレートとなってフラットなダイヤモンド薄膜の核形成が促進されるような現象が見つかるかもしれない。さらに、そのような現象がメタンイオンビーム/Si (100) 系で発見されれば、従来法とは異なる視点からのダイヤモンド薄膜形成・制御、また、新規のナノ物質創成技術にも繋がると期待される。

低エネルギーイオンを高精度に計測・制御して Si (100) 清浄表面上へ供給し、さらにその表面を原子レベルで解析できる機能を備えた超高真空装置はまだ開発されていない。そこで、本研究を遂行するにあたって低速イオン散乱分光法 (LEIS) および低速電子回折法 (LEED) によって表面解析の可能な機能と、低エネルギーメタンイオンビーム照射機能を備えた超高真空装置を設計・製作した。

本論文では、制作した装置の構成およびその特性について述べる。

2 実験装置の構成と特性

2.1 装置の構成

(1) メタンイオン源

ガスイオン源には種々のタイプがある[3]。本研究では小型の簡易型イオン源でありながらイオンの初速度分布が小さい図1(a)に示すような電子衝撃イオン源を考案した。図に示すように、イオン源はグリッドとフィラメントから構成され、イオンビームをイオン化室から取り出す方式となっている。また、イオン化とイオン加速のために必要な電位配分を図1(b)に示すが、イオン加速はイオン源全体に加速電圧を印加することによって行う方式となっている。また、グリッド電圧を最も原料ガスのイオン化に適した150Vに固定し、電子電流を30~40mAの範囲で可変可能としている。

(2) メタンイオンビーム輸送部

前項で述べたイオン源を図2に示すレンズ系と排気系を備えたイオンビーム輸送部に取り付けた。図2のイオン輸送部では、イオン源のすぐ後に8°偏向型静電偏向器が付いており、イオン以外の中性エネルギー粒子を排除できるようになっている。また、静電偏向器の後にはセクター型質量分離器が接続され、所望のイオン種のみを選別できるようになっている。さらに、この質量分析器を通過したイオンは一組の円筒静電レンズと図3に示すエネルギー減速レンズを経て、所望のエネルギーイオンとして試料表面に供給されるようになっている。

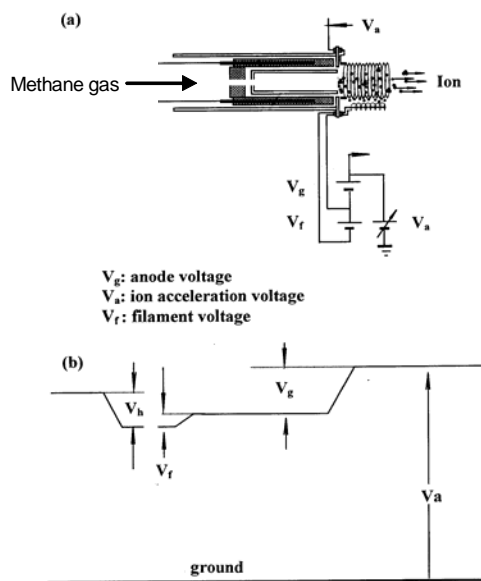


図1 イオン源の構造とイオン源におけるイオン生成とイオン加速のための電位配分。

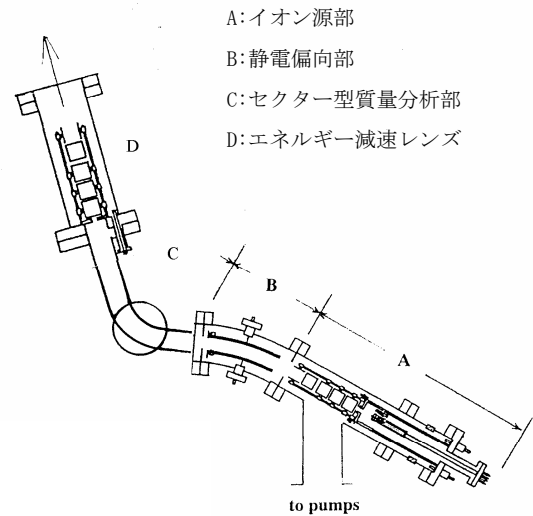


図2 イオン輸送部

イオン輸送部は、250 l/sのターボ分子ポンプとロータリーポンプから構成される差動排気系により、ベーキング処理後、 5×10^{-9} Torr以下に保持できるようになっている。

結局、イオン輸送部を使うことによって、イオン源からイオンを一定の加速電圧のもとで引き出し、そして目的とするイオン種のみを質量分離しエネルギーの揃ったイオンビームとして超高真空チャンバー内の試料表面に供給できるようにしている。

(3) メタンイオンビーム蒸着・表面解析装置

図4は本研究に使用した装置全体の構成である。この装置は、イオン源によって作られたメタンイオンをイオン輸送部によってエネルギーの揃ったビームとし、これを超高真空チャンバー内に用意されたSi(100)清浄表面に照射できる機能と、その照射表面を低速イオン散乱法(LEIS)および低速電子回折(LEED)によって“その場”解析できる機能を備えている。LEISでは、Ar, Ne, Heの希ガスイオン以外にLi, Naなどのアルカリイオンによっても表面が解析可能になっている。散乱イオンの分光には静電アナライザー(エネルギー分解能 $\Delta E/E = 100$)を使用している、また、散乱角 θ は $0 < \theta < 150$ の範囲で可変可能であり、その角度分解能は 0.5° である、一方、LEEDのための光学系はLEIS系と異なる解析ステージに用意されており、試料のステージへの移動はマ

ニプレートによって可能となっている、

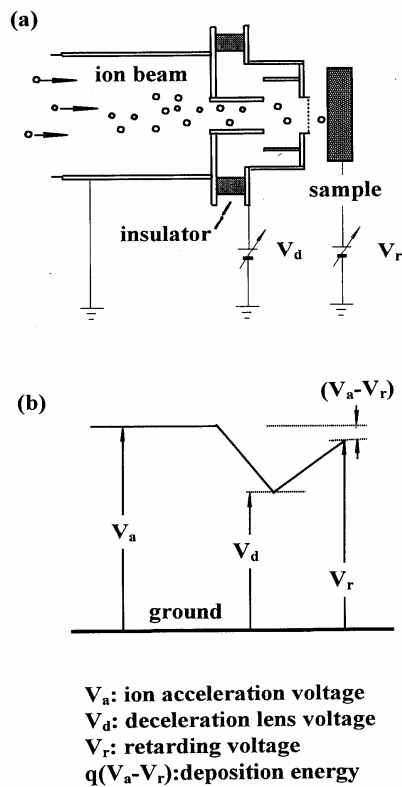


図3 減速レンズ系の構成 (a) とそのための電位配分 (b)

2.2 装置の特性

(1) イオン源から引き出されるイオンの初速度分布

本研究では、イオン源においてメタン原料ガスをイオン化し、加速電圧 1000V でイオンを加速した後、このイオンを最終的には所望の極低エネルギーにまで下げてチャンバー内の Si(100) 試料表面上に照射するが、このような行程に必要なイオンの加速と減速を図 5 に示すような電位配分で行なった。図 5(B) に示すビーム経路に沿った電位配分から、照射イオンの最終的なエネルギーは加速電圧 V_a と試料に印加する阻止電圧 V_b から、 $E_i = q(V_a - V_b)$ で決定されるようになっていることが分かる。

実際のイオン照射においては、エネルギー E_i のイオンビームがどのような初速度分布特性を持っているか重要である。ここでは、メタンの代わりに Ar ガスを使い、Ar イオンビームの初速度分布を調べた結果について示す。

先ず、一価の Ar イオンを様々な加速電圧で加

速し、そのエネルギー分布を静電アナライザーを使って調べた。図 6 は加速電圧 800V で加速した場合の Ar イオンのエネルギー分布である。

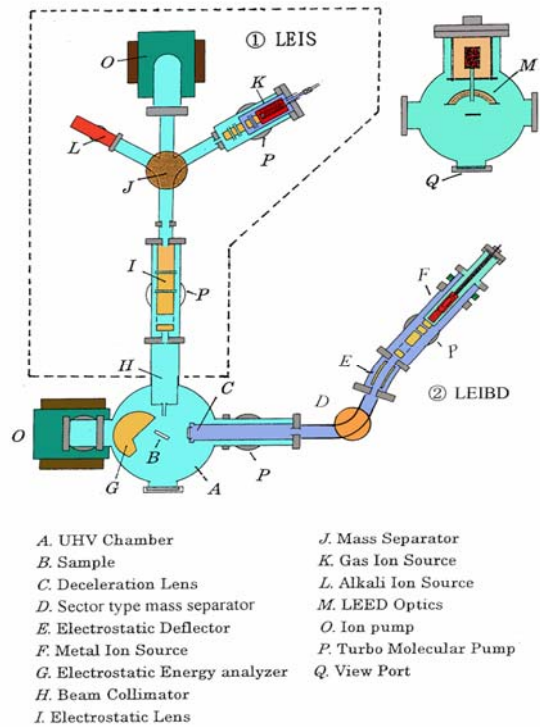
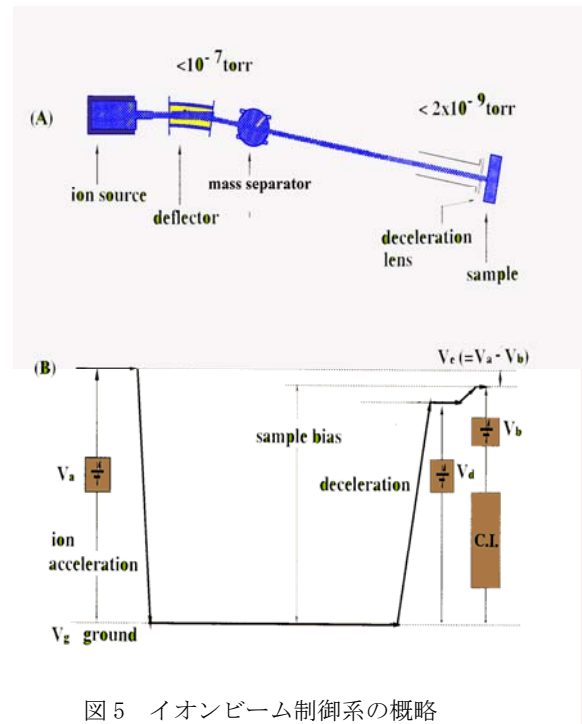


図4 低エネルギーイオン照射表面解析装置の概略



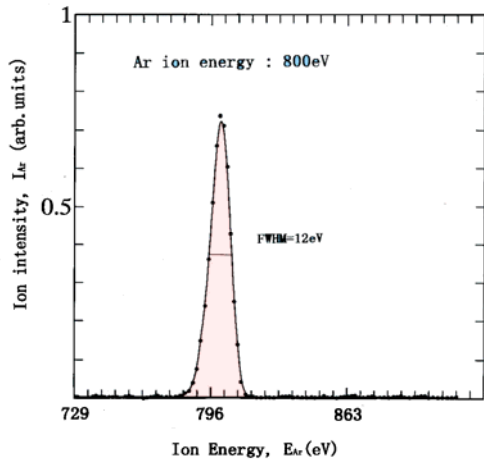


図 6 800eV で加速された Ar イオンのエネルギー分布

このエネルギー分布からピークの半値幅は 12eV であることが判る。このような半値幅を使うと、ビームの初速度分布は次式より求められることが知られている[4]。

$$\Delta E_M^2 = \Delta E_A^2 + \Delta E_1^2 \quad \dots (1)$$

ここに、 ΔE_M は観測されるエネルギー分布（半値幅）、 ΔE_A が求めたいイオンの初速度分布、また ΔE_1 は、 $\Delta E_1^2 = \Delta E_p^2 (\omega/R_0)^2$ で表される項である、ここに、 ΔE_p はイオンの加速エネルギーである。式(1)から、様々の加速イオンビームについて観測されるピークの半値幅 ΔE_M を加速エネルギーに対して調べると ΔE_A が求まり、結局、イオンビームの初速度分布（半値幅）を知ることができる。この方法を使って4種類の加速電圧で加速した Ar イオンビームについて ΔE_M^2 を ΔE_p^2 の関数でプロットした結果が図7である。この結果から、式(1)を使ってイオンビームの半値幅を計算すると、 ΔE_A として1.8eVが求まった。このことより、Arイオンの初速度分布（半値幅）は1.8eVであると結論できる。

(2) メタンイオンビームの特性

図8はメタンガスを原料ガスとして使い、イオン源でイオン化し引き出した場合のイオン種である。これから、 C^+ 、 CH^+ 、 CH_2^+ 、 CH_3^+ 、 CH_4^+ 、 CH_5^+ などがイオン種として利用できることがわかる。

(3) 試料表面へのイオン照射量の決定

Si(100)表面にメタンイオンビーム蒸着を行うに際して、その蒸着量を精密に制御することが必要不可欠である。そこで、従来の水晶式膜厚計で

はモニターすることが困難な 1 ML 以下を正確に計測するために、次のような方法を採用した。

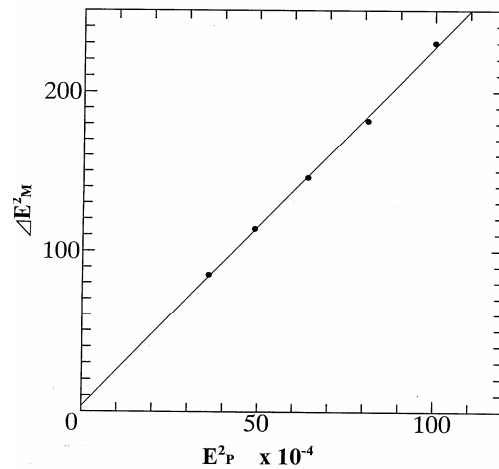


図 7 テキストの (1)式にしたがって、Ar イオンビームにおける初速度分布を調べた結果。

採用した蒸着量決定法のブロックダイアグラムを図9に示す。測定対象がイオンであることから、デジタル電流積分器と試料への阻止電圧電源を組み合わせた回路を用いた。図のようにデジタル電流積分器を電源のアース側に接続することで、高精度なイオン電流モニターが可能となった。

CH_4^+ イオンの場合、1000 Vに加速した後、100eVのエネルギーに下げてSi(100)試料表面上に照射した場合に 1ML/30min程度の供給量が得られることが分かった。

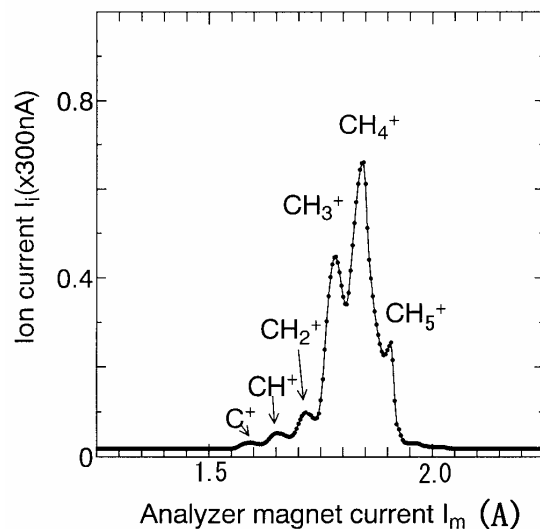


図 8 CH_4 ガスを使ったイオン源から引き出されたイオン種。

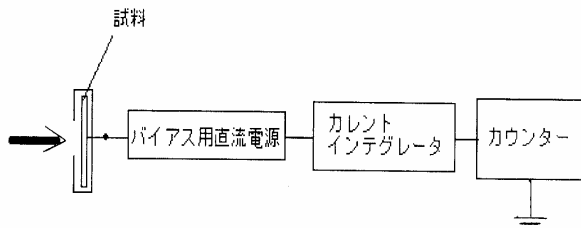


図9 イオン蒸着量を決定するために用いたシステムのブロックダイアグラム。

2.3 低速電子回折 (LEED) および低エネルギーイオン散乱法 (LEIS) による Si(100) 清浄表面の解析

5 軸の自由度 (x , y , z 軸方向移動、照射角 α および方位角 ϕ) を有するマニピュレータにセットされた Si(100) ウエハー ($5 \times 25 \times 0.5 \text{ mm}^3$) 試料表面を用いて LEED および LEIS の動作と Si(100) 清浄表面の解析を行なった。LEED および LEIS 観察では、マニピュレータの z 軸移動機構により試料ホルダーをそれぞれのステージまで移動させた。

Si(100) 試料表面は $2 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ 以下の真空中でフラッシュ・アニール法により清浄化処理した。図 10 に清浄化処理後の Si(100) 表面の LEED 像を示す。この結果から、Si(100) 清浄表面の典型である鮮明な 2×1 パターンが現れていることがわかる。したがって LEED は正常に動作していること、また Si(100) 表面は清浄になっていることがわかる。

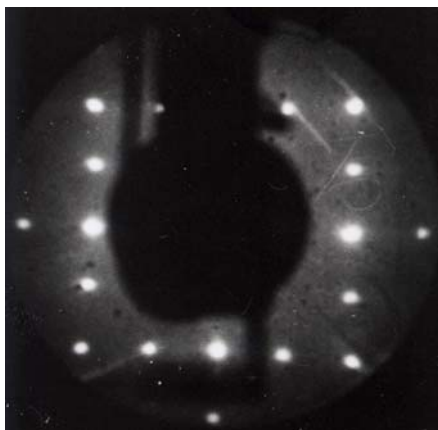


図 10 フラッシュ・アニール法によって Si(100) 表面を清浄化処理した後の LEED 観察結果。電圧は 60 V

一方、メタンイオンビーム蒸着初期に形成される炭素物質の解析では、LEED による表面周期構造に加えて表面組成をイオン散乱法で調べる必要がある。そこで、低ドーズで表面破壊を押さえ、かつ表面最外層の解析のできる Li イオンビームをプローブとして選び、その性能を調べた結果を図 11 に示す。図 11 は Si(100) 清浄表面からの Li イオン散乱スペクトルを散乱角 156° の場合について示している。図から、入射イオンビームのエネルギーを 500 eV から次第に低くすると、Si 原子からのピークの半値幅が狭くなり、表面第一層原子からの散乱が支配的となることが分かる。逆に、高エネルギーでは、ピークの低エネルギー側にも緩やかな散乱強度分布が見られ、表面第 2 層以下の深い層の寄与が観測される。また、これら一連の測定に際して用いた Li イオンビーム径は 2 mm、また照射イオン電流は 200 pA 前後であった。この照射量は、仮に Li イオン一個当たり一個の Si 原子を変位させるとすると、1 ML の Si 原子を変位させるに要する時間が、ほぼ 6 時間であることを意味する。すなわち、このような Li イオンをプローブとして、Si 表面を解析する限り、通常の解析時間内 (約 1 時間) ではプローブによる表面ダメージは無視できるといえる。

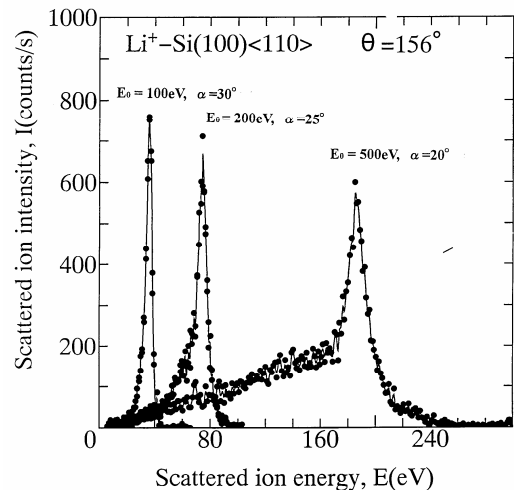


図 11 Si(100)- 2×1 清浄表面からの Li イオン散乱スペクトルの入射イオンエネルギー依存

さらに、表面構造解析に重要な散乱イオン強度の照射角依存について、Si(100)- 2×1 表面の $\langle 110 \rangle$ 方位で調べた結果を図 12 に示す。これは LEED 像を見て表面方位と照射角を合わせ、散乱

角 156° 固定で観察したスペクトルの積分強度をイオン散乱強度としてプロットしたものである。また、照射角はステップモータにより正確に制御した。図 12 の①は清浄化直後の測定結果であり、②は清浄化後 10 時間経過した後の測定結果である。これから、明かに 2 つの特徴的なピークが、照射角 25° 付近と 75° 付近に見られる。これらのピークは、いわゆる一次元の等間隔の並ぶ原子列と入射イオンとの散乱で見られるフォーカシング効果によるものである、すなわち、 $\alpha=25^\circ$ 付近のピークは最外層の Si 原子から、また $\alpha=76^\circ$ 付近のピークは最外層の Si 原子と 2 層目の Si 原子との間でのフォーカシング効果に因るとして説明可能である。このように、照射角依存曲線が明瞭に測定できることから、シミュレーションとあわせて表面の構造解析が十分おこなえるといえる。

また、清浄化後 10 時間真空中に放置した後でも明瞭な二つのピークが見える事から、表面は表面清浄処理後の実験に十分に絶え得るといえる。

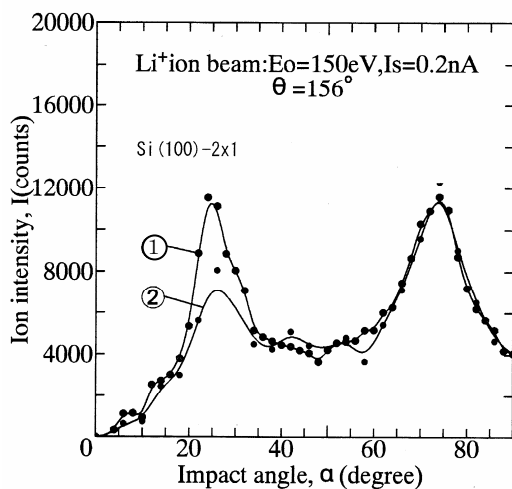


図 12 Si(100)- 2×1 清浄表面の $\langle 110 \rangle$ 方位におけるイオン散乱強度の照射角 α 依存。①は清浄化直後の表面、②は清浄化後 10 時間経過した表面。

3 まとめ

低エネルギーメタンイオンビーム蒸着機能と低速イオン散乱分光法 (LEIS) および低速電子回折 (LEED) による表面解析機能を備え、超高真空中に用意された Si(100) 清浄表面でのメタンイオンビーム蒸着とそれに伴う表面構造変化を調べることのできる装置を完成させた。メタンイオンビームは 100 eV までエネルギーを下げ、

$1\text{ML}/30\text{min}$ の速度で蒸着可能である。イオン源か謝辞

研究を遂行するにあたって科学研究費補助金 (研究課題番号 07650039 (平成 7 年～平成 8 年) および 12650033 (平成 12 年～平成 13 年)) を受けた。

参考文献

- [1]. A.K.Dua, *Diamond Thin Films*, (ttp Trans Tech Publications LTD, Switerland, 2004)
- [2]. K.Kobashi, *Diamond Films*, (Elsevier, Amsterdam, 2005)
- [3]. *The Physics and Technology of Ion Sources*, Edited by L.G. Brown, (John Wiley & Sons, New York,1989)
- [4]. F.Shoji and T.Hanawa,J.Phys.E.14(1981)90