

正負イオンビーム同時照射による成膜

堀 野 裕 治

通産省工業技術院大阪工業技術研究所 ☎ 563 大阪府池田市緑丘 1-8-31

(1997 年 6 月 25 日受理)

Thin Film Formation by Positive and Negative Ion Beams Simultaneously Irradiated Deposition

Yuji HORINO

Osaka National Research Institute, AIST
1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563

(Received June 25, 1997)

A dual ion beam deposition apparatus was newly developed, which consists of a positive ion beam line, a negative ion beam line and an ultra-high vacuum deposition chamber. The machine can generate mass-analyzed very low energy ion beams with positive and negative charges at the same time with the ion energy range from 10 eV to 20 keV. It is possible to deposit both ions not only simultaneously but also alternatively. The machine has a wide possibility to fabricate ultra-pure materials or non-traditional materials, and is also useful to study fundamental processes of ion beam deposition and/or ion solid surface interactions. Using this new equipment, carbon nitride films were fabricated by simultaneous deposition of C^- and N^+ ions with the ion energy varying from 50 to 400 eV. The films were analyzed by Rutherford backscattering (RBS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Raman scattering. It was found that the maximum composition ratio $(N/C)_c$ was about 0.9, the film structure was like amorphous carbon and the amount of C-N triple bonds tended to decrease with decreasing nitrogen ion energy.

1. は じ め に

最近では 100 eV 程度以下と低いエネルギーを持つイオンビームを用いた物質合成法 (Ion Beam Deposition, IBD 法) が注目されている。これは低エネルギーのイオンビームを基板に照射し、直接成膜を行うものである。低いといっても、化学反応のエネルギー (数 eV) に比較して高く、通常のプロセスでは実現が難しい物質の合成が期待できる。例えば、100 eV 程度の炭素イオンビームによりダイヤモンド薄膜の合成などが報告されている¹⁾。さらに、磁場などにより高い分解能で質量分離することができ、超高真空技術と組み合わせると同位体レベルでの高純度物質の合成ができる。

これまで IBD 法にはほとんど正の電荷を持つイオンビームのみが用いられてきたが、筆者らは質量分離した正と負イオンとを用いるデュアルビーム直接成膜法を考案し、正負イオン物質合成装置 (愛称: PANDA, Positive And Negative-ions Deposition Apparatus) として開発し

た²⁾。この装置を用いると、従来の IBD 法が持つ特長に加え、2 元系化合物の直接合成ができ、新材料合成が期待できる。また、絶縁物基板へのチャージアップ・フリーな成膜ができる。実際、セラミックスなど絶縁物基板上に成膜するときにはチャージ・アップが生じ、膜質を損なう場合があり、これを避けるためには電子ビームを付加的に照射して電荷の中和を行うなどの工夫が必要であった³⁾。また、正と負のイオンビームを同じ実験系で用いることができるので、イオンビームと固体表面原子との相互作用 (運動エネルギー効果や電荷効果など) の知見を得るにも役立てられると考えられる。ここでは、この装置の概要およびこれまでの成果を紹介する。

2. 正負イオン物質合成装置

筆者らはイオンビーム複合成膜技術^{4, 5)}、負イオンビーム技術⁶⁾、低エネルギーイオンビーム技術^{7, 8)}などの技術の進歩を背景に、この成膜法を考案し、装置の開発を行った²⁾。両ビームラインに電磁石による質量分離器を

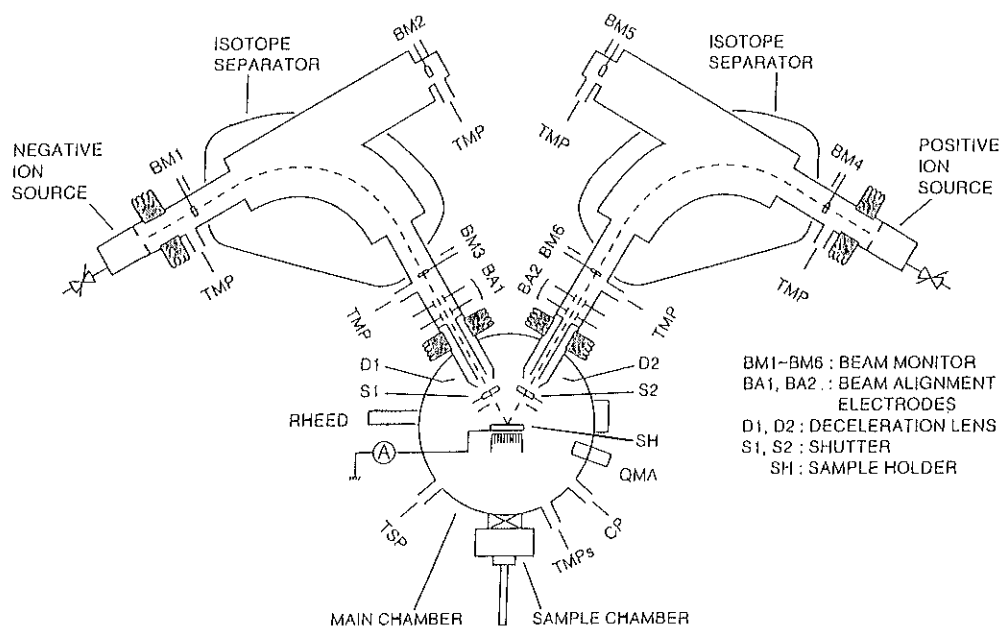


Fig. 1 Schematic view of the positive and negative-ions deposition apparatus.

採用した。正および負イオンビームの同時照射や交互照射、独立照射などによる成膜を行うことができる。

正負イオン物質合成装置の全体構成図を Fig. 1 に示す。装置は正イオンビームライン、負イオンビームラインおよび成膜室等から成っている。また両ビームラインはイオン源、イオンビーム輸送系（質量分離部を含む）および減速系から成り、水平置きに配置にした。両ビームの試料面への入射角度は、それぞれ試料法線に対して30度である。以下で各部の説明をする。

2.1 正イオンビームライン

正イオン源には一般に用いられているマイクロ波放電型イオン源を用いた。このイオン源はマイクロ波導入部、プラズマ生成室、磁界発生用コイル、イオンビーム引き出し用電極系などから成っている。マグネトロンで発生したマイクロ波は矩形導波管でプラズマ生成室に導かれる。プラズマ生成室内に導入されたガスは、このマイクロ波による電子加熱と同軸磁界による閉じ込め効果によってプラズマ化する。フィラメントを使用していないので酸素やハロゲン元素などの活性ガスも長時間安定して放電できる。イオン引き出し電極系は、大電流イオンビーム引き出しと後段での高分解能質量分離を行えるようにスリット型（2 mm×17 mm）を採用した。質量分離電磁石は正・負両ビームラインとも同じ仕様で、ギャップ長40 mm、偏向角度90度、偏向半径400 mmの斜入出射2重収束型である。

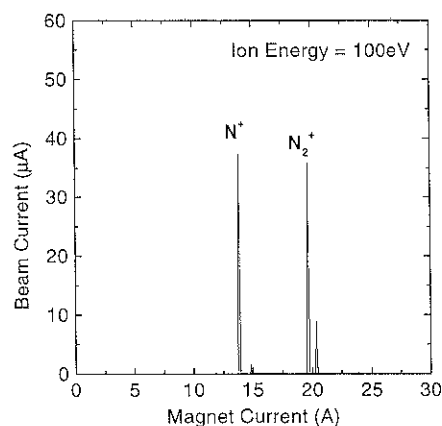


Fig. 2 Mass spectrum of positive nitrogen ion beam extracted from N_2 gas discharge.

低エネルギーのイオンビームを得る方法は、正、負とも基本的には同じ原理、つまり加速によって引き出して減速する方法である。本装置では正、負両イオンビームを用いるため、試料基板をアース電位とし、それに対して、イオン源に希望の電圧を印加する。それで最終的なイオンのエネルギーを決定する。イオン源で発生したイオンは引き出し電極系によって約20 keVまで加速されて質量分離用電磁石に導かれ、質量分離された特定の同位体イオンのみが減速レンズ系に入り、試料基板直前で減速されて、最終エネルギーになり、基板に照射される。

照射イオンのエネルギーと質量はエネルギー分析器と四重極質量分析器の組み合わせにより成膜の前後で精度良く確認されている。

Fig. 2 に正イオンビームラインで生成した窒素イオンの質量スペクトルの例を示す。原料ガスは N_2 を使い、イオンビームのエネルギーは 100 eV であった。イオン源内の放電で発生したイオンはプラズマ電位によりエネルギーを有するので、イオン源に印可する電圧を調整して（ここでは約 20 V）100 eV とした。主として N^+ 、 N_2^+ が得られ、電流値は両イオンともに約 36 μA であるのがわかる。また、エネルギー分布を測定した結果、ほぼガウス分布を示し、エネルギー幅（半値幅）は約 10 eV であった⁹⁾。

2.2 負イオンビームライン

負イオン源には炭素やシリコン等の種々の負イオンを発生できるようにプラズマスパッタ型のイオン源¹⁰⁾を開発した。負イオン発生原理は、目的とするイオンの標的（直径 27 mm の円板。例えば、炭素ならグラファイト）を円筒型のマルチカスププラズマ室内に設置し、アルゴンプラズマでスパッタして負イオンを得る方式である。カソードには直径 0.3 mm のタングステンフィラメントを用い、プラズマ放電はそのフィラメントとアノードであるプラズマ容器の間で定常的に維持される。標的にはアノードに対して負の電圧を印加し、アルゴンを加速する。また、この電圧が最終的な負イオンビームのエネルギーを決定する。標的表面の仕事関数を低くし、負イオンの生成効率を向上させるために、イオン源内にはセシウム蒸気を導入するようになっている。

負イオン炭素ビームを発生した際の質量スペクトルを Fig. 3 に示す。炭素イオンのエネルギーは 200 eV であ

った。主なイオンとして C^- および C_2^- が得られ、 H^- などが観測されている。電流値は C^- で約 10 μA で、 C_2^- で約 8 μA でイオンのエネルギーを 50 eV 程度まで低くしてもこの程度の電流を得ることができる。イオンビームのエネルギー分布を測定した結果、ほぼガウス分布を示し、エネルギー幅（半値幅）は約 8 eV であった⁹⁾。また、炭素以外に、シリコンや金の負イオンビームを発生できることを確認した。

本装置で用いたプラズマスパッタ型イオン源では、特殊ガスを用いることなく金属などの負イオンを生成でき、このことはクリーンな環境での高純度材料合成には非常に有利である。また、イオン源によるエネルギー利得も、ここで用いた正イオン源と比べて非常に小さいことがわかり、IBD 法には取り扱いやすいイオン源である。

2.3 成膜室

成膜室は主真空槽の他、試料準備室、5 軸マニピュレータ、四重極質量分析計（QMA）、RHEED および真空排気系等が付属している。試料準備室からロードロック方式により主チェンバを大気開放することなく試料を交換し、成膜を行うことができる。5 軸マニピュレータは最大 2 インチ径の大きさの基板を保持でき、基板の背面のヒータにより、試料を約 1000°C まで加熱できる。QMA により主真空槽内の残留ガスを分析でき、RHEED により成膜した試料の結晶性を観察することができる。

成膜中の残留ガスからの不純物の取り込みを極力少なくするため、良い真空度が望まれる。そのため主真空槽には 2 台の磁気浮上型ターボ分子ポンプをタンデム式に連結して用い、さらにクライオポンプとチタンゲッタポンプを設け、到達真空度の向上を図った。到達真空度は 10^{-8} Pa 台が得られ、成膜時の真空度は 10^{-6} Pa 台である。

これまでに本装置で実績のあるイオン種は正イオンで C^+ 、 N^+ 、 O^+ など、負イオンで H^- 、 C^- 、 C_2^- 、 CN^- 、 O^- 、 Si^- 、 Au^- などである。

3. 正負イオン同時照射による合成

正窒素イオンと負炭素イオンを同時に照射した窒化炭素（CN）膜の合成についてこれまで得られた結果について述べる。目標としている β - C_3N_4 は理論的に存在を予言されている物質¹¹⁾で、ダイヤモンドより固いと予想されている。CN 膜の合成は他のイオンビーム技術等を用いた方法でも色々試みられているが、本装置のような非常にクリーンで単純な合成環境での試みは我々が知る限り初めてである。そのため、窒化炭素膜の成長機構の知見を得る実験ができる。

用いたイオン種は正イオンビームが N^+ または N_2^+ 、負イオンビームが C^- 、 C_2^- イオンである。Si(100) ウエ

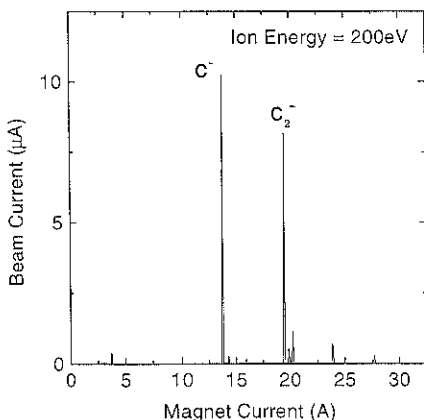


Fig. 3 Mass spectrum of negative carbon ion beam extracted from graphite target.

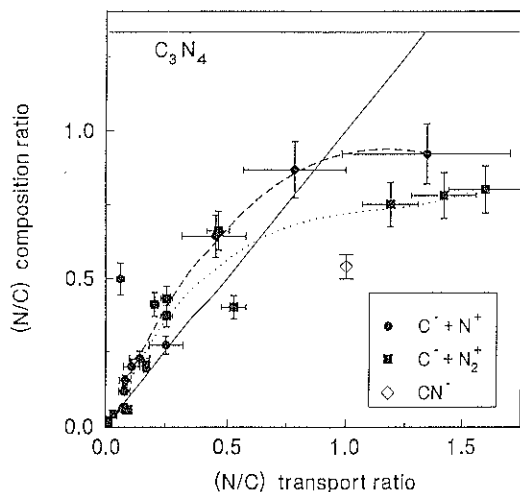


Fig. 4 N/C composition ratio versus N/C transport ratio. The ion energies were 100 eV C^- , 100 eV N^+ , 200 eV N_2^+ and 200 eV CN^- , respectively. The solid line has a slope of 1.

ハーを基板に、正窒素イオンと負炭素イオンを室温で同時に照射して合成した。合成した膜の組成比 $(N/C)_c$ は RBS (Rutherford backscattering) により決定した。バックグラウンドを低くするため Si(100) 軸のチャネリング条件で測定した。RBS 法では炭素、窒素、シリコン以外の元素の存在は認められなかった。Fig. 4 に照射により基板に到達した炭素と窒素の数の比 $(N/C)_T$ と形成した膜の組成比 $(N/C)_c$ との関係を示す¹²⁾。各イオンのエネルギーは 1 核子あたり 100 eV であった。直線は目安のため 1:1 の場合を示す。最終目標である β - C_3N_4 の組成比 1.33 にはならず、 $(N/C)_T$ が 1 近くになったとき、 $(N/C)_c$ は飽和を始め、それ以上 $(N/C)_T$ が増加しても $(N/C)_c$ は増加しない。これは膜の成長と同時にイオンビームによる窒素の選択スパッタリングが生じるためと考えられる。最大の組成比 $(N/C)_c$ は約 0.9 が得られた。作製した膜のラマン散乱の測定でアモルファスカーボンに特有の G-バンド (1580 cm^{-1}) とともに D-バンド (1360 cm^{-1}) が確認され、非晶質構造の窒化炭素膜が生成していると思われる。

Fig. 5 に (a) 200 eV C_2^- のみ、(b) 200 eV C_2^- と 400 eV N^+ の同時照射により作製した炭素膜および窒化炭素膜の赤外吸収 (FTIR) スペクトルを示す。(a) では 700 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} の範囲で C-H や C-O に起因する吸収や他の特徴ある構造は認められず、高い純度で炭素膜が合成されていることがわかる。 1600 cm^{-1} 付近は空気による吸収に起因するバックグラウンドである。ラマン散乱の測定から非晶質炭素膜であることが確認された。(b) で

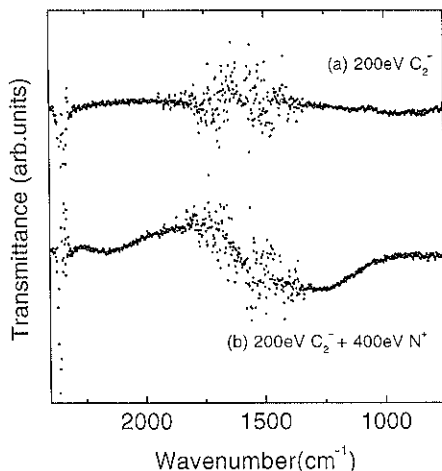


Fig. 5 FTIR spectra of (a) carbon film obtained by 200 eV C_2^- deposition and (b) CN film obtained by simultaneous deposition of 200 eV C_2^- and 400 eV N^+ .

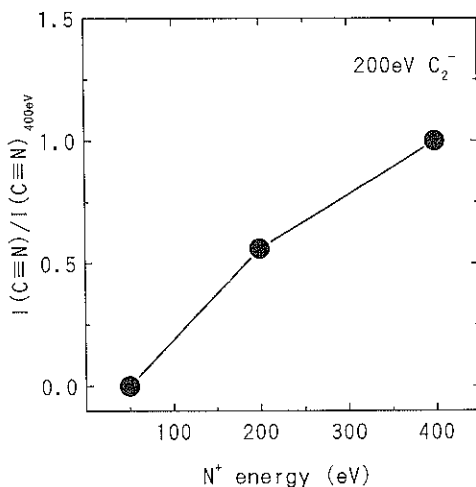


Fig. 6 Relative C-N triple bond intensity measured by FTIR as a function of nitrogen ion energy.

は 800 cm^{-1} から 1800 cm^{-1} の幅広い吸収があり、これはラマン散乱スペクトルと対応している。さらに、 2150 cm^{-1} に C-N 3 重結合に起因する吸収も認められる¹³⁾が、炭素膜の場合と同様にその他の吸収は認められず、高純度の窒化炭素膜であることがわかった。

Fig. 6 に C-N 3 重結合 (2150 cm^{-1}) による相対吸収強度の窒素イオンエネルギー依存性を示す¹⁴⁾。吸収強度は存在する窒素の量および窒素イオンのエネルギーが 400 eV の場合の吸収強度で規格化した。これから窒素イオンのエネルギーが小さくなるに従って、三重結合に起因する吸収強度も小さくなるのがわかる。このように、照

射イオンビームのエネルギーを制御することで窒化炭素膜の構造を制御できることが明らかになりつつある。現在、 $(N/C)_c$ の飽和の機構の解明とともに、炭素イオンのエネルギーを変化させた合成や、 CN^- と N^+ イオン同時照射による膜の合成を試み、さらに作製条件と膜特性との関係を調べている。

4. お わ り に

最近のイオンビーム技術およびその周辺技術の発展を背景に、新しいイオンビーム成膜装置、正負イオン物質合成装置 (PANDA) を開発した。本装置は、同位体レベルでの質量分離が行え、高純度物質の合成が可能である。しかし、本来の能力を発揮するためには克服すべき課題がいくつかある。例えば、電流値の増加、より高真空中で利用できるイオン源の開発 (特に、正イオン源)、負イオン源で扱えるイオン種の拡大、さらに効率的なビーム輸送系および減速系の開発などである。高純度物質合成のみならず、従来からの課題であるイオンと固体との相互作用の解明、とりわけイオンの運動エネルギー効果と電荷結果の解明のための基礎実験が行えると期待している。

謝 辞

負イオン源の開発にあたり、ご指導を頂いた同志社大学工学部の和田 元教授および研究室の方々に深甚なる謝意を表します。さらに、本稿をまとめるにあたり、坪内信輝氏をはじめとするお世話になった大阪工業技術研究所材料物理部量子ビーム研究室の方々に深甚なる謝意を表します。

文 献

- 1) J.L. Robertson, S.C. Moss, Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, G.D. Lempert and E. Rapoport: *Science* **243**, 1047 (1989).
- 2) Y. Horino, N. Tsubouchi, K. Fujii, T. Nakata and T. Takagi: *Nucl. Instrum. Methods B* **106**, 657 (1995).
- 3) S. Su, W. Jiang, F. Qin and X. Wang: *Nucl. Instrum. Methods B* **70**, 579 (1992).
- 4) M. Satou, K. Fukui and F. Fujimoto: *Proc. 5th Symp. ISI-AT'* **82**, 425 (1982).
- 5) 西山 哲, 緒方 潔, 窪島隆一郎, 土居 陽, 鈴木 泰雄: *日新電機技報* **38**, 12 (1993).
- 6) 石川順三: *応用物理* **62**, 1180 (1993).
- 7) D. Marton: "Low Energy Ion-Surface Interactions", ed. by J.W. Rabalais (John Wiley & Sons, Chichester, 1994) p. 488.
- 8) B.R. Appleton, R.A. Zuhr, T.S. Noggle, N. Herbots, S.J. Pennycook and G.D. Alton: *MRS Bulletin*, Feb. 16/March 16, 52 (1987).
- 9) Y. Horino, N. Tsubouchi, B. Enders, C. Heck, A. Chayahara, A. Kinomura and K. Fujii: *Phys. Stat. Sol. (a)* **160**, 583 (1997).
- 10) M. Wada, H. Tsuda and M. Sasao: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L 2133 (1991).
- 11) A.Y. Liu and M.L. Cohen: *Science* **245**, 841 (1989).
- 12) B. Enders, Y. Horino, N. Tsubouchi, A. Chayahara, A. Kinomura and K. Fujii: *Nucl. Instrum. Methods B* **121**, 73 (1997).
- 13) H.-X. Han, B.J. Feldman: *Solid State Commun.* **65**, 921 (1988).
- 14) N. Tsubouchi, Y. Horino, B. Enders, A. Chayahara, A. Kinomura and K. Fujii: *MRS Sympo. Proc.* **438**, 605 (1997).