

解離フラグメントによる有機金属イオンビームの生成と
ストイキオメトリ結晶成長
**Low-energy ion beam production of organic metal fragments
for stoichiometric crystalline film formation**

吉村智¹, 杉本敏司¹, 竹内孝江², 村井健介³, 木内正人^{1,3}
S. Yoshimura¹, S. Sugimoto¹, T. Takeuchi², K. Murai³, and M. Kiuchi^{1,3}

¹阪大院工, ²奈良女子大, ³産総研
¹Osaka Univ., ²Nara Women's Univ., ³AIST

シリコンを含有する材料の成膜においては、通常はシランを主原料として用いる。シランは自己発火性をもつ危険なガスであるため、可燃性はあるが比較的安全に扱える液体原料、例えば、ヘキサメチルジシランを原料として用いたシリコンカーバイド (SiC) 成膜、ヘキサメチルジシロキサンやオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を用いた酸化ケイ素成膜、ヘキサメチルジシラザンを用いた窒化ケイ素成膜、がしばしば行われている。本研究では、これらを原料として用いて低エネルギーイオンビームを生成し、これをシリコン基板に照射することにより、成膜を試みた。また、ストイキオメトリ (実際の化合物の組成が化学式通りになっている状態) 条件を満たしたイオンを照射した場合と条件を満たさないイオンを照射した場合の成膜結果の比較を行った。

実験は、低エネルギー質量分離イオンビーム装置 (ULVAC製) を用いて行った。このイオンビーム装置は、フリーマン型イオン源、イオン引き出し電極、高精度質量分離器、減速電極、成膜室から構成されている。本実験では、液体原料をネオンガスによりバブリングし、ネオンと原料の混合ガスを3ccmの流量でフリーマン型イオン源に導入した。この混合ガスのプラズマを立てることにより原料を解離し、フラグメントイオンを生成する。生成されたフラグメントは、電極に印加した高電圧によってイオン源より引き出される。次に、質量分離器により、多数のフラグメントの中から所望のフラグメント種のみを選別する。この質量分離されたイオンビームは減速されて低エネルギーイオンビームとなって成膜室に導かれる。イオンの質量とエネルギーは、Balzers社のプラズマプロセスモニター-PPM-421により分析される。

まず、原料の解離で生成されたフラグメントイオン種の分析を行った。はじめに、ヘキサメチルジシランについて分析した。その結果、フラグメントイオンは、 H^+ , H_2^+ , C^+ , CH_3^+ , Si^+ , $SiCH_4^+$, $SiC_2H_6^+$, $SiC_3H_9^+$ であると分かった。次に、 $SiCH_4^+$

と $SiC_3H_9^+$ のイオンビームを生成し、シリコン基板に照射した。エネルギーは100eVとし、基板温度は800°Cとした。 $SiCH_4^+$ の場合、基板の上に3C-SiCを確認した。一方、 $SiC_3H_9^+$ の場合、3C-SiCに加えて、ダイヤモンドライクカーボンも確認された。XPSにより組成分析を行った結果、この膜ではC/Si \sim 2であった。一方、 $SiCH_4^+$ で成膜した場合には、C/Si \sim 1であった。この結果から、SiC成膜には、ストイキオメトリ条件を満たしたフラグメントイオン $SiCH_4^+$ が適していることが分かった。

同様に、ヘキサメチルジシロキサンのフラグメントイオンは、 H^+ , H_2^+ , H_3^+ , C^+ , CH_3^+ , O^+ , Si^+ , $C_3H_3^+$, SiO^+ , SiC_2^+ , $SiOCH_2^+$, $SiC_3H_9^+$, $Si_2OCH_3^+$, $Si_2OC_2H_7^+$, $Si_2OC_3H_9^+$, $Si_2OC_4H_{11}^+$, $Si_2OC_5H_{15}^+$ であった。一方、TEOSのフラグメントイオンは C^{2+} , C^+ , CH_2^+ , O^+ , H_2O^+ , Si^+ , SiC^+ , SiO^+ , $SiO_2H_3^+$, $SiO_3H_3^+$, $SiO_3CH_3^+$, $SiO_4CH_3^+$, $SiO_4C_2H_3^+$, $SiO_4C_3H_7^+$, $SiO_4C_4H_9^+$, $SiO_4C_5H_{11}^+$ であった。次に、ヘキサメチルジシロキサンから生成した SiO^+ イオンビーム、TEOSから生成した $SiO_3H_3^+$ イオンビームを、それぞれシリコン基板に照射し、成膜実験を行った。イオンビームのエネルギーは、50eVとした。基板温度は、ヘキサメチルジシロキサンでは室温、TEOSでは320°Cとした。分析の結果、HMDSでは組成比 $SiO_{1.45}$ 、TEOSでは SiO_2 の酸化ケイ素膜が生成されていることを確認した。

ヘキサメチルジシラザンのフラグメントイオンは、 C^+ , N^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , Si^+ , $SiCH_5^+$, $SiC_2H_6^+$, $SiC_3H_9^+$, $Si_2NCH_4^+$, $Si_2NC_2H_7^+$, $Si_2NC_3H_{10}^+$, $Si_2NC_4H_{12}^+$, $Si_2NC_5H_{16}^+$ であった。生成した $SiCH_5^+$ イオンビームをシリコン基板に照射し、成膜実験を行った。イオンビームのエネルギーは100eVとした。基板温度は800°Cとした。分析の結果、窒素を含有するSiC膜が生成されていることを確認した。 $SiCH_5^+$ と質量数が同じ $SiNH_3^+$ が、イオンビームに混入していたと思われる。こうした窒素含有SiCは、フレキシブルメディアの被覆膜、低誘電率材料、パッシベーション層材料、などに利用可能である。