

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 12 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25287154

研究課題名(和文)イオンビーム誘起CVD技術の高度化とSiCヘテロエピ成長への応用

研究課題名(英文)Application of ion beam induced chemical vapor deposition for SiC film formation

研究代表者

吉村 智 (Yoshimura, Satoru)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40294029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これまでナノレベルの立体構造形成や磁気媒体の開発などに使われてきたイオンビーム誘起CVD法の技術を、シリコンカーバイド(SiC)の薄膜成長に応用することを試みた。メチルシランを1.2sccmの流量でシリコン基板に吹き付けつつ、そこに100eVのアルゴンイオンビームを重畳する実験を行った。実験中の基板温度は600、700、800とした。その結果、600度の場合に、イオンビームの効果によりSiCの成長が促進されることを確認した。一方、700、800度の場合には、イオンビームの有無にかかわらず、SiCの成膜が起こった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we tried to produce silicon carbide (SiC) films on Si substrates using an ion beam induced chemical vapor deposition (IBICVD) technique. Both methylsilane gas (1.2 sccm) and Ar ion beam (100 eV, 0.005 mA) were simultaneously introduced onto Si substrates. A SiC thin film was formed by the simultaneous introduction of methylsilane and Ar ions onto the Si substrate when the substrate temperature was 600 °C. We conclude that the IBICVD technique with methylsilane is useful for SiC film formation on Si at relatively low substrate temperatures.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：SiC イオンビーム CVD

### 1. 研究開始当初の背景

将来的なシリコンカーバイド (SiC) のデバイス化のためには、SiC の低価格化が必要である。そのため、廉価なシリコン基板上に SiC 結晶を成長させる (ヘテロエピ成長) 試みが盛んに行なわれている。本研究では、これまでナノレベルの立体構造形成 [1] や磁気媒体の開発 [2] などに使われてきたイオンビーム誘起 CVD (IBICVD) 法の技術を、シリコン基板上への SiC 薄膜成長に応用することを試みた。

### 2. 研究の目的

研究代表者は、数年来共同研究を行っている産総研関西センターの木内正人博士との実験ミーティングにて議論を行い、木内の主宰する研究室において行われた「或る実験」をさらに発展させる研究テーマを思いついた。「或る実験」の概略は次の通りである。

木内は、シリコン基板上での SiC 結晶成長を念頭に置き、IBICVD 法を活用した成膜実験を予備的に行った。すなわち、基板の近くに原料ガスのヘキサメチルジシランを供給しつつ、そこに簡易的に得たアルゴンイオンビームを照射するという極めてシンプルな実験を行ったところ、イオンビーム誘起反応が起こり、原料ガスから生成された有機金属のフラグメントが基板上に堆積した。試料の表面分析の結果、基板上に SiC のアモルファス膜が生成されていることが確かめられた [3]。

しかしながら、この実験では、本来目標としていた SiC の結晶成長は達成できていない。これは、木内の所有する実験装置に設置されている基板加熱ヒーターはやや非力であり十分な基板加熱ができていないためである。また、このシンプルな予備実験においては、(1)イオンビームの質がやや悪い (照射イオンの質量分離ができておらず、不純物イオンが混じっている可能性が高い)、(2)照射イオンのエネルギーの可変範囲が狭く、(3)単色性も劣る、などの問題点も残されていた。

一方、研究代表者の管理しているイオンビーム装置は、温調装置により 1000 程度までの基板加熱が可能である。また、(1)高精度質量分析器を介してイオンを取り出しているため不純物の混じらないイオンビームが得られる、(2)エネルギーは 10-500eV の範囲で可変、(3)エネルギースペクトルはほぼ単色である、といった、上記の装置よりも優れた特徴を持っており、前記の予備実験での問題点はすべて解消できる。すなわち、代表者の実験装置を改造して新たに IBICVD 装置を立ち上げれば、シリコン基板上での SiC の結晶成長に成功する可能性は極めて高いと考えられた。そうした経緯で、木内の持つ前記予備実験の経験と研究代表者の持つイオンビーム技術を結合することで、イオンビーム誘起反応を利用した SiC 薄膜成長技術の確立を目的とした共同研究を開始した。

### 3. 研究の方法

実験は、低エネルギー質量分離イオンビーム照射実験装置 (ULVAC 製) において行った [4]。Fig.1 に、装置構成の概略を示す。

イオン源は、ステンレス製チャンバー (内径 25.4mm) と、タングステンフィラメント (直径 2mm) から構成される。アルゴンイオンビーム生成の手順は次のとおりである。まず、イオン源に約 1sccm のアルゴンガスを導入し、ここでタングステンフィラメントに 150A 程度の電流を流すことにより高温にし、放出された電子との相互作用によりアルゴンプラズマをたてる。Fig.1 の引き出し電極に印加した高電圧 (-15kV) により、イオン源内で生成されたイオンを引き出し、高エネルギーイオンビームを得る。この高エネルギーイオンビームには不純物イオンが混じっているが、電磁石の磁界を利用した高精度の扇形質量分離器によりこれらの不純物イオンは完全に排除される。

質量分離後のイオンビームは、成膜室まで導かれるとともに、減速電極により所望のエネルギーまで減速される。減速後のイオンビームを、成膜室に隣接して配置された質量エネルギー分析器 (balzers-PPM421) に導き、分析すれば、入射イオンの質量スペクトルとエネルギースペクトルを測定することができる。なお、成膜室のベース真空度は  $1 \times 10^{-6}$  Pa である。

次に、Fig.2 に示したように、「原料ガス供給器」、「基板加熱ヒーター」、「シリコン基板」を成膜室に配置した。原料ガスには、常温で気体状態の有機金属 (メチルシラン) を用いた。原料ガスをシリコン基板の近傍に噴射し、同時にアルゴンイオンビームを照射することにより、シリコン基板上に SiC 膜の成膜を試みた。イオンビームのエネルギーは、生成された膜がイオンビーム照射によって損傷することを避けるために、やや低め (約 100eV) とした。イオンビーム電流は約  $5 \mu\text{A}$  である。入射角度は、基板に垂直とした。メチルシランガスの流量は 1.2sccm とした。実験中の成膜室内部の気圧は  $7 \times 10^{-3}$  Pa である。実験時間は 30~60 分とした。

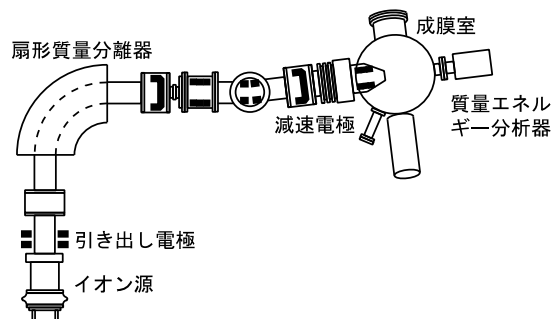


Fig. 1 A schematic drawing of the low-energy mass-selected ion beam system.

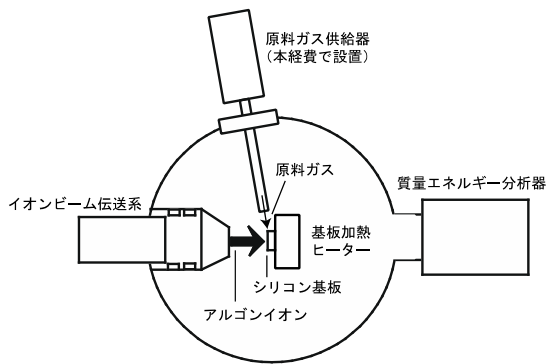


Fig. 2 A schematic drawing of the process chamber of the mass-selected ion beam system.

実験開始前に、シリコン基板の清浄表面を得るために、基板を1000℃以上に加熱して、自然酸化膜を除去した。イオンビーム実験中の基板温度は、600、700、800℃とした。実験終了後には、X線回折(XRD)、ラマン分光、フーリエ変換赤外分光(FTIR)、などにより、試料の表面分析を行い、表面に生成されている化合物種を同定した。

#### 4. 研究成果

IBICVDによる成膜実験に先立って、生成したイオンビームの質量スペクトルをPPM421により測定した。その結果、イオンの質量数は40[atomic mass unit]であり、アルゴンであることが確認できた。また、不純物イオンは全く存在しないことが分かった。次に、PPM421によりアルゴンイオンビームのエネルギースペクトルを測定した。ピークエネルギーは103eVで、ほぼ単色のエネルギー分布であることが確認できた。

基板温度800℃でIBICVDを行って得られたサンプルをXRDにより分析した結果を、Fig.3に示す。2つのシリコン基板に由来するピークに加えて、49°と110°にピークがあることがわかる。これらのピークはいずれも3C-SiCのピークである事が確かめられた。同じサンプルをラマン分光で分析した結果を、Fig.4に示す。この図では、796 cm<sup>-1</sup>と950 cm<sup>-1</sup>にピークがあることが確認できる。前者は3C-SiCに由来するピークであり、後者はシリコン基板のピークである。

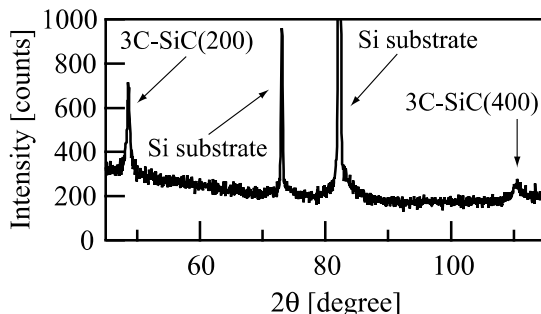


Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) spectrum ( $\theta$ - $2\theta$  method) of a film deposited when assessed with Ar ion beam injection. Substrate temperature during the deposition experiment was 800 °C.

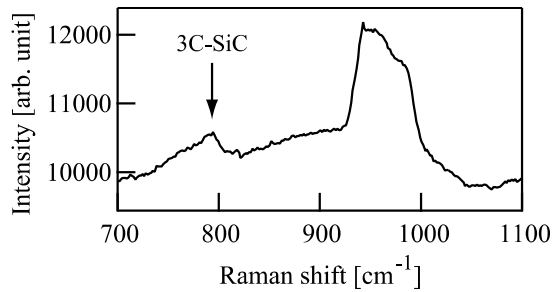


Fig. 4 Raman spectrum of a film deposited when assessed with Ar ion beam injection. Substrate temperature during the deposition experiment was 800 °C.

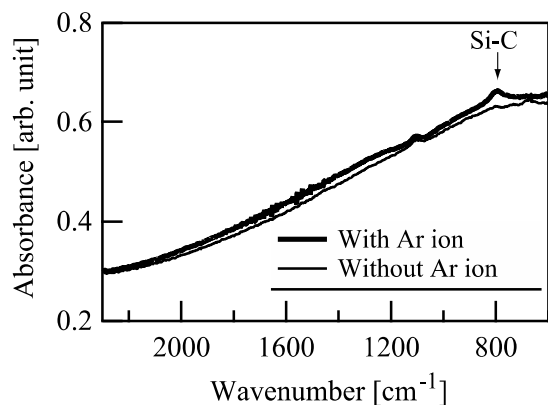


Fig. 5 Fourier transform infrared spectra of films deposited when assessed with (thick line) and without (thin line) Ar ion beam injections. Substrate temperature during the deposition experiments was 600 °C.

次に、基板温度600℃と700℃の場合にIBICVD実験で得られたサンプルを分析した。いずれの場合も、XRDとラマン分光ではSiCのピークは観測されなかった。そこで、FTIRにより分析を行った。Fig.5には、600℃の場合についてFTIRのスペクトルを示す。太線はIBICVDで得られたサンプル(メチルシランガスの噴射に加えてアルゴンイオンビームを重畳した場合)で、細線は熱CVD(通常のCVD)で得られたサンプル(アルゴンイオンビームなしの場合)である。図から分かるように、アルゴンイオンビームがない場合には790 cm<sup>-1</sup>近辺にピークは存在しないが、アルゴンイオンビームを重畳した場合にはここにピークが出現している。このピークはSi-C結合に由来するものである。この結果は、アルゴンイオンビームの効果によってSiC膜が生成されたことを示唆している。このSiCはアモルファスと思われる。なお、基板温度が700℃の場合には、アルゴンイオンビームの有無にかかわらず、790 cm<sup>-1</sup>にピークが検出された。

最後に、作成したSiCサンプルの膜厚を分光エリプソメータで測定した。以下では、サンプルの膜厚(nm)を実験時間(分)で割った値を「デポ率」と呼ぶことにする。Fig.6には、基板温度600、700、800℃の場合に

IBICVD で得た(アルゴンイオンビームを重畳した時の)デポ率を で示している。700 と 800 の場合については、アルゴンイオンビームを重畳しない場合のデポ率も で示している。Fig.5 に示したように、600 の場合には、アルゴンイオンビームなしでは膜の生成が確認できなかったため、 はプロットされていない。 では、熱 CVD の効果により基板上に SiC 膜が生成されている。一方、 では、熱 CVD に IBICVD の効果を加えたものになる。600 では熱 CVD による膜生成が観測されていないので、600 の は純粹に IBICVD の効果によるものである。この時のデポ率は 0.3nm/min である。一方、700 と 800 の場合、Fig.6 の と の値に大差はなく、アルゴンイオン重畳の効果は、はっきりとは確認できない。これは、700 と 800 では、熱 CVD の効果で生成される膜厚が、IBICVD の効果による膜厚よりもずっと大きいためと考えられる。実際、700 と 800 の のデポ率は 1.4nm/min と 7.3nm/min であり、600 の のデポ率よりもずっと大きい。

実験中の成膜室の真空度(圧力)から基板に噴射するメチルシラン分子の平均自由行程を見積もると、おおよそ 1m である。これは、アルゴンイオンビームの射出口から基板までの距離(4cm)よりもずっと長い。したがって、照射されたアルゴンイオンビームは基板に到達する以前にメチルシラン分子に衝突することは考えにくい。本実験では、シリコン基板への噴射により、基板上に吸着されるなどしたメチルシラン分子がアルゴンイオンビームにより解離されることにより、SiC 膜が形成されたと考えられる。本実験での照射アルゴンイオンの数密度は  $2 \times 10^{13}$  個/( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ )である。照射イオン数密度をさらに増加させることができれば、メチルシラン分子の解離がさらに進み、IBICVD によるデポ率の向上が期待できる。

以上のように、メチルシランを原料に用いた IBICVD 法が、シリコン基板上での SiC 薄膜生成に有効であることを明らかにすることができた。

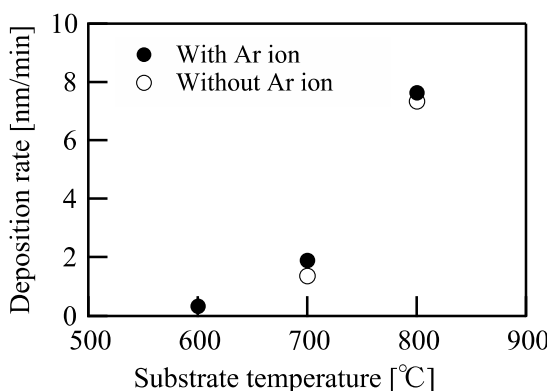


Fig. 6 The deposition rates of SiC films formed by introducing methylsilane gas with and without the Ar ion beams are plotted by closed and open circles, respectively.

## 引用文献

- [1] S. Matsui, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **257**, 758 (2007).
- [2] Q. Y. Xu, Y. Kageyama, and T. Suzuki, J. Appl. Phys. **97**, 10K308 (2005).
- [3] T. Matsutani, T. Asanuma, C. Liu, M. Kiuchi, T. Takeuchi, Surf. Coat. Technol. **169-170**, 624 (2003).
- [4] S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, K. Honjo, M. Kiuchi, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. **13**, 174 (2015).

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

- [1] S. Yoshimura, S. Sugimoto, M. Kiuchi, Low-energy mass-selected ion beam production of fragments produced from hexamethyldisilane for SiC film formation, *Journal of Applied Physics* **119** (2016) 103302-1-4. 査読有 doi:10.1063/1.4943497
- [2] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Fragment ions produced from hexamethyldisilane in a Freeman-type ion source, *Japanese Journal of Applied Physics* **54** (2015) 108001-1-3. 査読有 doi: dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.108001
- [3] S. Yoshimura, Y. Nishimoto, M. Kiuchi, M. Yasuda, Indium implantation onto zeolite by pulse arc plasma process for the development of novel catalysts, *Chemistry Letters* **44** (2015) 1292-1294. 査読有 doi:10.1246/cl.150499
- [4] S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, K. Honjo, M. Kiuchi, Application of ion beam induced chemical vapor deposition for SiC film formation on Si substrates using methylsilane, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **13** (2015) 174-178. 査読有 <http://www.sssj.org/ejssnt/>
- [5] S. Yoshimura, S. Sugimoto, S. Okada, Computed multiple tomography for translated field reversed configuration plasma, *IEEE transactions on Plasma Science* **42** (2014) 2510-2511. 査読有 doi: 10.1109/TPS.2014.2321399
- [6] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, Low energy indium or gallium ion implantations to SiO<sub>2</sub> thin films for development of novel catalysts, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **12** (2014) 197-202. 査読有 <http://www.sssj.org/ejssnt/>
- [7] S. Yoshimura, K. Ikuse, S. Sugimoto, K. Murai, K. Honjo, M. Kiuchi, S. Hamaguchi, Surface modification of poly(methyl methacrylate) by hydrogen-plasma exposure and its sputtering characteristics by ultraviolet light irradiation, *Japanese Journal of Applied Physics*

〔学会発表〕(計 7 件)

[1] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Fragment ion production from hexamethyldisilane in a Freeman-type ion source for SiC film formation, *37th International Symposium on Dry Proces*, 2015.11.6, Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji, Japan

[2] S. Yoshimura, S. Sugimoto, K. Murai, K. Honjo, M. Kiuchi, Application of ion beam induced chemical vapor deposition for SiC film formation, *The 7th International Symposium on Surface Science*, 2014.11.3, Kunibiki Messe, Matsue, Japan

[3] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi  
Low energy gallium ion injections to silicon dioxide thin films for development of novel catalysts, *International Symposium on Non-equilibrium Plasma and Complex-System Sciences*, 2014.2.26, Osaka University, Osaka, Japan

[4] S. Yoshimura, M. Kiuchi, Y. Nishimoto, M. Yasuda, A. Baba, S. Hamaguchi, Low energy indium or gallium ion beam injection to SiO<sub>2</sub> thin films for development of novel catalysts, *12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures & 21st International Colloquium on Scanning Probe Microscopy*, 2013.11.4, Tsukuba International Congress Center, Tsukuba, Japan

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

吉村 智 (YOSHIMURA SATORU)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号 : 40294029

### (2)研究分担者

木内 正人 (KIUCHI MASATO)  
国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域無機機能材料研究部門・主任研究員  
研究者番号 : 50356862