

令和 2 年 5 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H02997

研究課題名(和文)有機金属ナノクラスターイオンビームの高輝度化とストイキオメトリ結晶成長への応用

研究課題名(英文)Development of organometallic molecular ion beam deposition method for the stoichiometric crystal growth

研究代表者

吉村 智 (Yoshimura, Satoru)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40294029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,000,000円

研究成果の概要(和文)：ヘキサメチルジシラン、TEOS、ヘキサメチルジゲルマンを解離してできるフラグメントイオン種を、質量分離低エネルギーイオンビーム装置を用いて調査した。また、これらのフラグメントイオンのうち、 SiCH_3^+ 、 $\text{Si}(\text{OH})_3^+$ 、 GeCH_x^+ をそれぞれ抽出し、各々をシリコン基板に照射して成膜実験を行った。できた膜をXPSやFTIR等で分析したところ、それぞれ、 SiC 、 SiO_2 、 GeC であることが分かった。ヘキサメチルジシラン、TEOS、ヘキサメチルジゲルマンはいずれも爆発性のない、比較的安全な原料であることから、この方法により、 SiC 、 SiO_2 、 GeC を安全に成膜できることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

(1)本研究では、有機金属ナノクラスターイオンビーム法を開発し、これによるストイキオメトリ結晶形成技術の基盤を確立した。(2)本研究で成膜に成功した結晶種は、例えば、シリコンカーバイド(SiC)である。 SiC は次世代の省エネ大電力用ワイドギャップ半導体である。(3) SiC 成膜に通常用いられるシランは自己発火性がある。一方、本研究で原料に用いたヘキサメチルジシランは危険性が低く、これを使えば安全に成膜を行うことができる。(4)本研究で用いた原料はいずれもたいへん安価である。本研究の技術を使用すれば、 SiC などの半導体膜や酸化ケイ素などの絶縁体膜を、社会に安価で供給できるようになる。

研究成果の概要(英文)：Fragment ions produced from hexamethyldisilane, tetraethylorthosilicate, or hexamethyldigermane in a Freeman-type ion source were investigated using a low-energy mass-selected ion beam system. Among these fragment ions, SiCH_3^+ , $\text{Si}(\text{OH})_3^+$, or GeCH_x^+ ions were mass-selected. The ion energy was in the range of 10-200 eV. Then, the SiCH_3^+ , $\text{Si}(\text{OH})_3^+$, or GeCH_x^+ ions were irradiated to Si substrates and resulting deposited films were analyzed. Following the completion of the ion irradiation experiment, X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier-transform infrared spectroscopy assays of the films demonstrated the occurrence of silicon carbide, silicon dioxide, or germanium carbide depositions. We conclude that the irradiation of the mass-selected fragment ions, obtained from hexamethyldisilane, tetraethylorthosilicate, or hexamethyldigermane to substrates is useful for the secure growth of silicon carbide, silicon dioxide, or germanium carbide films.

研究分野：量子ビーム科学関連

キーワード：有機金属 イオンビーム 結晶成長

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

「有機金属ナノクラスターイオンビーム」は、炭素原子と金属原子により構成されたクラスター状の構造を持つ分子のイオンビームである。本研究では、有機金属ナノクラスターイオンビームを生成する手法を開発し、さらに、これを照射することにより基板上にストイキオメトリを満たす結晶の成長を試みる実験を企画した。

成長させる結晶種のひとつは、シリコンカーバイド(SiC)である。SiCは次世代の省エネ大電力用ワイドギャップ半導体であり、多くの研究がおこなわれているが、本研究のようにイオンビーム技術を用いてSiCの成膜を行った例は、従来はほとんどなかった。

また、これまでの分子イオンビームの研究では、ストイキオメトリを満たすように結晶を成長させるために必要な実験条件は、明らかではなかった。例えば、有機ケイ素分子イオンビーム照射により基板上にSiC成膜する時を例にとると、Si原子とC原子を1:1の割合で持つ分子を選ぶのがストイキオメトリを満たしており、適切と思われる。しかしながら、異なる元素は異なる蒸気圧を持つため、照射する分子イオンがストイキオメトリ条件を満たしたとしても、実際に成膜された結晶では最適な化学組成にはならない可能性もある。そこで、Si:C=1:1の組成比だけでなく、動きやすい元素の数を適当に増やすなどにより様々な組成比の分子イオンビームを生成して、トライアル&エラーで成膜を多数回試み、最適な組成比を見出すことが必要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、第一に、高精度で質量分離可能な現有の低エネルギーイオンビーム装置を用いて、有機金属ナノクラスターイオンビームを生成する手法を確立することである。第二に、これを基板に照射することにより、ストイキオメトリを満たした結晶の成長を試みることである。これらに加えて、成膜時間の短縮や膜質の改善のため、装置に小規模な改造を加え、このイオンビームを高輝度化することも試みる。

3. 研究の方法

実験は、ULVAC社製の低エネルギーイオンビーム装置で行う。ナノクラスターイオンビーム生成の手順は次のとおりである。まず、液体原料気化供給装置において、ネオンガスで液体原料(ヘキサメチルジシランなど)をバブリングし、両者の混合ガスを作る。イオン源に約3sccmでこのガスを導入する。フリーマン型イオン源内の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、ここから放出された電子との相互作用により原料は解離され、フラグメントが生成される。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、フラグメントイオンとネオンイオンが混じっているが、本装置では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、これらのイオンのうち必要なイオンのみを選択的に得ることができる。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。質量&エネルギー分析器により、このイオンビームの質量とエネルギーを測定する。成膜室のサンプルホルダーには、清浄表面処理を行ったシリコン基板を配置する。基板の温度は200~1000の範囲で可変である。このシリコン基板にイオンビームを照射して、成膜実験を行う。

4. 研究成果

SiC、酸化ケイ素、窒化ケイ素などの成膜においては、通常は、シランが主原料として用いられる。シランは自己発火性があるため、比較的安全に扱える液体原料、すなわちヘキサメチルジシラン、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシランなどを用いた実験が多数行われている。

本研究では、ヘキサメチルジシラン、TEOS、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラン、およびヘキサメチルジゲルマンを原料として用いて低エネルギーのナノクラスターイオンビームを生成し、これをシリコンなどの基板に照射することにより、SiC、酸化ケイ素、炭化ゲルマニウム(GeC)などの成膜実験を行った。

(1) ヘキサメチルジシランを原料に用いた、SiCの成膜実験

ヘキサメチルジシランの解離によりできるフラグメントイオンのうち、SiC成膜に有用と思われるのは、 SiCH_4 (または 3)、 SiC_2H_6 、 SiC_3H_9 である[1]。これらのイオンを基板に照射すると、基板温度が800以上の場合は3C-SiC結晶が成長し、700以下の場合はアモルファスのSiCになることが知られている[2]。

本研究では、まず、 SiCH_3^+ イオンの照射により基板上に成膜された膜質の入射イオンエネルギーに対する依存性を調査した。エネルギーは、(a) 20、(b) 100、(c) 200 eVとし、それぞれをシリコン基板に照射した。基板温度は800とした。Fig. 1に、製作したサンプル(a)、(b)、(c)のX線回折パターンを示す。Fig. 1より、いずれの場合も3C-SiCが成膜されていることが分かる。これらのサンプルをXPSにより組成分析を行った結果、いずれもC/Si~1であり、SiCのストイキオメトリを満たしていた[3]。

次に、(a) SiC_2H_6^+ と(b) SiC_3H_9^+ のイオンビームをそれぞれ生成し、シリコン基板に照射した。基板温度は800、エネルギーはともに100 eVとした。XPSにより組成分析を行った結果、 SiC_2H_6^+ の膜ではC/Si~1でありストイキオメトリを満たしていることが分かった。一方、 SiC_3H_9^+ で成膜

した場合には、C/Si ~ 2 であり、過剰な炭素が存在することが分かった。これらのサンプルをラマン分光法で分析した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(b) に示すように、 SiC_3H_9^+ で成膜した場合には、3C-SiC に加えて、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) が共存していることが分かった[4]。この結果から、照射するナノクラスターイオンの C/Si 比により膜の組成比を制御できることが分かった。

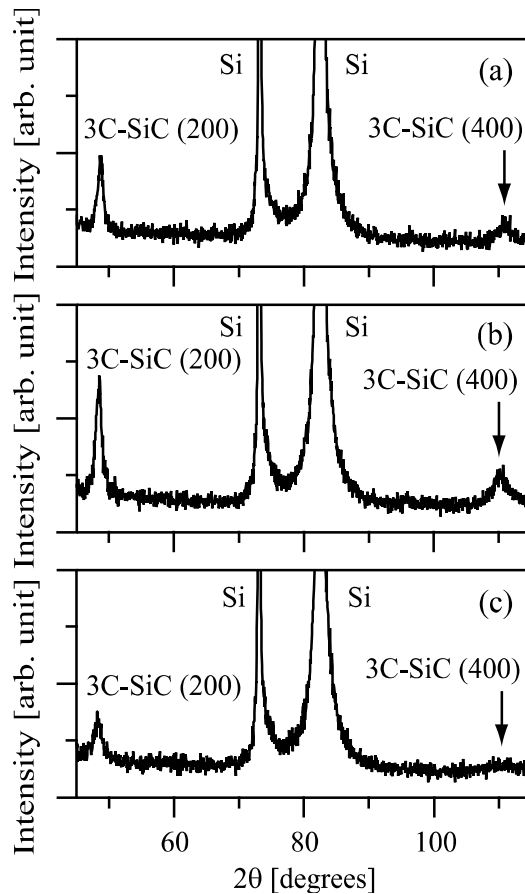


Fig. 1 X-ray diffraction patterns for films deposited following the injection of SiCH_3^+ ions into Si(100) substrates with ion energies of (a) 20, (b) 100, and (c) 200 eV.

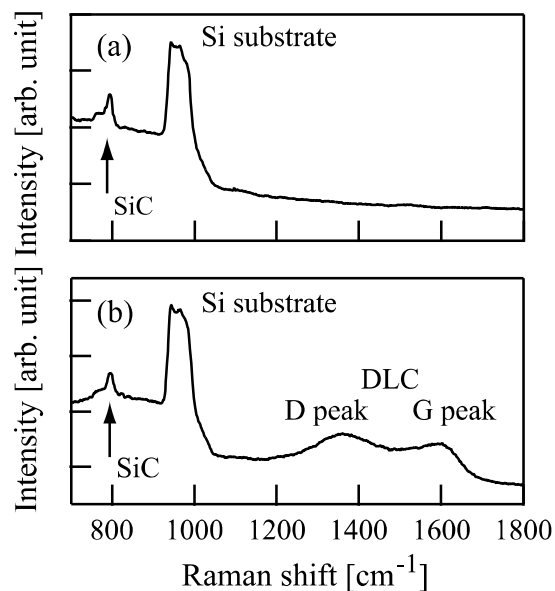


Fig. 2 Raman spectroscopy spectra of films deposited following the irradiation of (a) SiC_2H_6^+ and (b) SiC_3H_9^+ ions to Si substrates.

最後に、 SiC_3H_9^+ イオンの照射により基板上に成膜された膜質の入射エネルギーに対する依存性を調査した。エネルギーは、(a) 20、(b) 100、(c) 200 eV とし、基板温度は 800 とした。いずれのサンプルでも、XRD 分析により 3C-SiC であることを確認した。Fig. 3 には、それぞれのサンプルの XPS 分析結果 (C1s) を示す。(a) 20 と (c) 200 eV では Si-C に由来するピークしかない

が、(b)100eVの場合には、C-CとC=C(DLC)に起因するピークがある。組成分析を行った結果、(a)と(c)ではC/Si ~ 1であり、ストイキオメトリを満たしていたが、(b)ではC/Si ~ 2であった[5]。この結果から、入射エネルギーにより膜の組成比を制御できることが分かった。

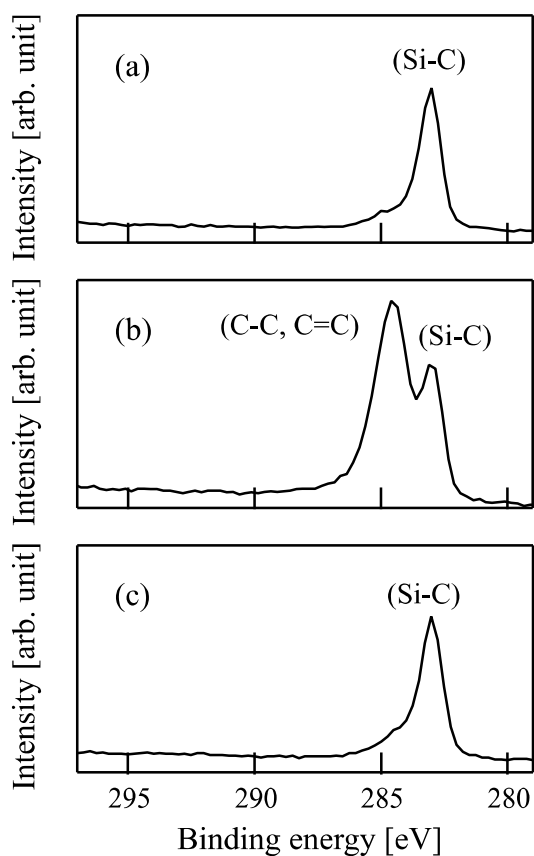


Fig. 3 X-ray photoelectron spectroscopy spectra (in the C1s region) of films deposited following the injections of SiC_3H_9^+ ions into Si substrates. The ion energies were set at (a) 20, (b) 100, and (c) 200 eV.

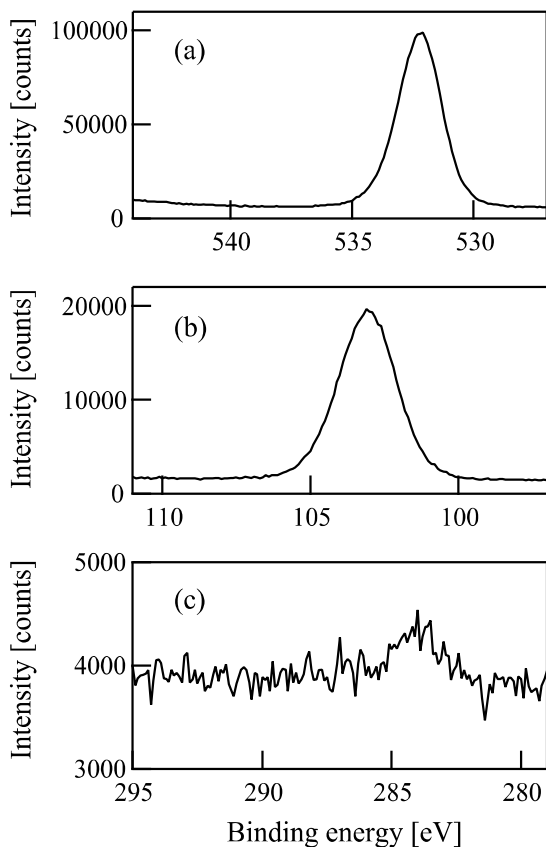


Fig. 4 X-ray photoelectron spectroscopy spectra of the film deposited following the injections of SiO_3H_3^+ ions on Si substrate in (a) O1s, (b) Si2p, and (c) C1s regions.

(2) TEOS またはヘキサメチルジシロキサンを原料に用いた、酸化ケイ素の成膜実験

はじめに、TEOS とヘキサメチルジシロキサンの解離フラグメントを調査した。その結果、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。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。

まず、TEOS から生成した $SiO_3H_3^+$ 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、50 eV とし、基板温度は 320 とした。Fig. 4 に XPS 結果を示す。O1s (Fig. 4(a)) と Si2p (Fig. 4(b)) より、 SiO_2 の酸化ケイ素膜であることが分かる。Fig. 4(c) に示したように、C1s の信号強度は小さく、この酸化ケイ素膜の炭素含有量はごく僅かである。FTIR、XPS、エリプソメーターによる分析でも、 SiO_2 であることを確認した [6]。

次に、ヘキサメチルジシロキサンから生成した SiO^+ イオンビームをシリコン基板に照射した。イオンビームのエネルギーは、50 eV とした。基板温度は室温とした。サンプルの XPS 測定から、これは酸化ケイ素膜であり、その組成は $SiO_{1.45}$ であることが分かった [7]。

(3) ヘキサメチルジシラザンを原料に用いた成膜実験

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。これらのフラグメントから抽出した $SiCH_5^+$ 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 100 eV、基板温度は 800 とした。分析の結果、窒素を含有するアモルファスの SiC 膜が生成されていることを確認した [8]。 $SiCH_5^+$ 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。

(4) ヘキサメチルジゲルマンを原料に用いた、GeC の成膜実験

GeC は元素の組成比を変えることによりバンドギャップを制御できる半導体として注目されている。しかしながら、Ge-C 結合はもともと形成されにくいこともあり、その成膜手法は未だ確立していない。

そこで、ヘキサメチルジゲルマンを原料として GeC の成膜を試みた。まず、ヘキサメチルジゲルマンの解離フラグメントを調べた [9]。このフラグメントのうち、 $GeCH_x^+$ イオンを抽出し、シリコン基板に照射する実験を行った。その結果、イオンエネルギーが 20eV 以下で、基板温度が室温の場合に、アモルファスの GeC を成膜できることが分かった [10]。

(5) 有機金属ナノクラスターイオンビームの高輝度化

最後に、イオンビームの高輝度化を試みた。そのために、用いるイオン源をフリーマン型から、一般的に高輝度のビームが得られると考えられている、バーナス型に変更した。原料はメチルシランとした。シリコン基板上に、バーナス型イオン源で得た $SiCH_5^+$ イオンビームを照射することにより、実際に 3C-SiC を成膜することに成功した [11]。

フリーマン型の場合、原料のメチルシランが電子源の高温タングステンに直接降りかかるため、タングステン表面を SiC の厚膜が覆ってしまい、イオンビーム強度が徐々に低下していくことが過去の研究で知られている [12, 13]。一方、バーナス型の場合、原料が高温タングステンに降りかかることはないため、高強度のイオンビームを長時間に渡って得ることができると分かった。

< 引用文献 >

- [1] S. Yoshimura, et, al., Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 2015, 108001.
- [2] S. Yoshimura, et, al., J. Appl. Phys. **119**, 2016, 103302.
- [3] S. Yoshimura, et, al., Thin Solid Films **685**, 2019, 408.
- [4] S. Yoshimura, et, al., AIP Adv. **6**, 2016, 125029.
- [5] S. Yoshimura, et, al., Nucl. Instr. Method Phys. Res. B **420**, 2018, 6.
- [6] S. Yoshimura, et, al., Thin Solid Films **655**, 2018, 22.
- [7] S. Yoshimura, et, al., Surf. Coat. Technol. **313**, 2017, 402.
- [8] S. Yoshimura, et, al., Nucl. Instr. Method Phys. Res. B **430**, 2018, 1.
- [9] S. Yoshimura, et, al., AIP Adv. **9**, 2019, 025008.
- [10] S. Yoshimura, et, al., Nucl. Instr. Method Phys. Res. B **461**, 2019, 1.
- [11] S. Yoshimura, et, al., AIP Adv. **9**, 2019, 095051.
- [12] S. Yoshimura, et, al., Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 2006, 1813.
- [13] S. Yoshimura, et, al., J. Appl. Phys. **100**, 2006, 096107.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Yoshimura Satoru, Sugimoto Satoshi, Takeuchi Takae, Murai Kensuke, Kiuchi Masato | 4. 巻 430 |
| 2. 論文標題 Identification of fragment ions produced from hexamethyldisilazane and production of low-energy mass-selected fragment ion beam | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms | 6. 最初と最後の頁 1~5 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nimb.2018.05.040 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yoshimura Satoru, Sugimoto Satoshi, Takeuchi Takae, Kiuchi Masato | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Identification of fragment ions produced from hexamethyldigermene and the production of low-energy beam of fragment ion possessing Ge-C bond | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 AIP Advances | 6. 最初と最後の頁 025008 ~ 025008 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5084181 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yoshimura Satoru, Sugimoto Satoshi, Takeuchi Takae, Murai Kensuke, Kiuchi Masato | 4. 巻 420 |
| 2. 論文標題 Injected ion energy dependence of SiC film deposited by low-energy SiC ₃ H ₉ ⁺ ion beam produced from hexamethyldisilane | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms | 6. 最初と最後の頁 6~11 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.nimb.2018.01.031 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Yoshimura Satoru, Sugimoto Satoshi, Takeuchi Takae, Murai Kensuke, Kiuchi Masato | 4. 巻 655 |
| 2. 論文標題 Low-energy mass-selected ion beam production of fragments from tetraethylorthosilicate for the formation of silicon dioxide film | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Thin Solid Films | 6. 最初と最後の頁 22 ~ 26 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.tsf.2018.04.003 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Yoshimura Satoru, Sugimoto Satoshi, Takeuchi Takae, Murai Kensuke, Kiuchi Masato | 4. 巻 685 |
| 2. 論文標題 Effects of injected ion energy on silicon carbide film formation by low-energy SiCH ₃ ⁺ beam irradiation | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Thin Solid Films | 6. 最初と最後の頁 408 ~ 413 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2019.06.057 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Yoshimura Satoru, Sugimoto Satoshi, Takeuchi Takae, Murai Kensuke, Kiuchi Masato | 4. 巻 9 |
| 2. 論文標題 Low-energy mass-selected ion beam deposition of silicon carbide with Bernas-type ion source using methylsilane | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 AIP Advances | 6. 最初と最後の頁 095051 ~ 095051 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5116614 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------|
| 1. 著者名 Yoshimura Satoru, Sugimoto Satoshi, Takeuchi Takae, Murai Kensuke, Kiuchi Masato | 4. 巻 461 |
| 2. 論文標題 Characteristics of films deposited by the irradiation of GeCH _x ⁺ ions produced from hexamethyldigermane and their dependence on the injected ion energy | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms | 6. 最初と最後の頁 1 ~ 5 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.nimb.2019.09.014 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 吉村智、杉本敬司、竹内孝江、村井健介、木内正人 |
| 2. 発表標題 ヘキサメチルジシラザンの解離フラグメントによる低エネルギーケイ素分子イオンビームの生成 |
| 3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 吉村智、杉本敏司、竹内孝江、村井健介、木内正人 |
| 2. 発表標題 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 |
| 3. 学会等名 プラズマ・核融合学会第35回年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 吉村智、杉本敏司、竹内孝江、木内正人 |
| 2. 発表標題 低エネルギー有機ケイ素イオンビームの生成とSiC等成膜への応用 |
| 3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2017年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 吉村智、杉本敏司、竹内孝江、木内正人 |
| 2. 発表標題 低エネルギーケイ素分子イオンビームの生成と酸化ケイ素成膜への応用 |
| 3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 吉村智、杉本敏司、竹内孝江、村井健介、木内正人 |
| 2. 発表標題 質量分離有機金属分子イオンビーム堆積法のストイキオメトリ成膜への応用 |
| 3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------|---|---|----|
| 研究 分担 者 | 竹内 孝江 (Takeuchi Takae) (80201606) | 奈良女子大学・自然科学系・准教授 (14602) | |