

直鎖炭化水素イオンビームによるシリコン表面照射効果の分子量依存性

今中 浩輔[†] 竹内 光明[†] 龍頭 啓充[†] 高岡 義寛[†]

[†] 京都大学大学院工学研究科附属光・電子理工学教育研究センター

〒 615-8510 京都市西京区京都大学桂

E-mail: [†]imanaka.kousuke.76z@st.kyoto-u.ac.jp

あらまし n -テトラデカンから生成した多原子分子イオン $C_3H_7^+$, $C_6H_{13}^+$ 及び $C_{12}H_{25}^+$ を Si 基板に照射し, Si 基板の堆積とスパッタリングを表面段差測定で, 表面炭素の化学状態をラマン分光測定で, Si 基板の損傷量と基板表面及び内部の炭素量を RBS 測定により評価した. 多原子分子イオンの照射イオン種により照射効果に違いが見られた. 表面段差測定では, $C_3H_7^+$, $C_6H_{13}^+$ は堆積, $C_{12}H_{25}^+$ はスパッタリングとなり, ラマンスペクトルでは, 照射基板にはダイヤモンドライクカーボン (DLC) のスペクトルを確認した. 分子量の大きな $C_{12}H_{25}^+$ では DLC など炭素系被膜は形成されにくく, Si 基板のスパッタリングや炭素の注入が生じていることを明らかにした.

キーワード イオン照射, シリコン, 多原子分子イオンビーム, テトラデカン

Molecular mass dependence of irradiation effects on silicon surface by normal hydrocarbon ion beams

Kosuke IMANAKA[†], Mitsuaki TAKEUCHI[†], Hiromichi RYUTO[†], and Gikan H. TAKAOKA[†]

[†] Photonics and Electronics Science and Engineering Center, Kyoto University

Kyotodaigaku-Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510

E-mail: [†]imanaka.kousuke.76z@st.kyoto-u.ac.jp

Abstract Si substrates irradiated with polyatomic ions, which were $C_3H_7^+$, $C_6H_{13}^+$ and $C_{12}H_{25}^+$ generated from n -tetradecane, were evaluated for surface chemical state by Raman spectrum spectroscopy, and for carbon amount and irradiation damage by Rutherford backscattering spectroscopy. $C_3H_7^+$ and $C_6H_{13}^+$ samples were found to be deposited with DLC. However $C_{12}H_{25}^+$ samples tend to be more clearly sputtered at high acceleration voltage.

Key words Ion irradiation, silicon, polyatomic ion beam, tetradecane

1. はじめに

多原子分子イオンビームは等価的に低エネルギーで大容量の物質を輸送することが可能であり, 半導体デバイスの性能向上のためのデカボランを用いた極浅イオン注入に応用されている [1]. この際ボロンの極浅注入では, 注入ボロンがその後の急速熱処理過程にて過渡増速拡散と呼ばれる現象が問題となっており, その抑制には炭素添加が有効であることが知られている [2]. また, 炭素系多原子分子イオンの固体表面への照射は, 単元素のイオン照射と異なりイオン種の選択肢が膨大であり, イオン注入以外の新規表面処理の可能性を秘めている. 炭化ケイ素の形成や膜形成も可能であり, 近年注目されている高電子移動度, 透明性などの特徴を持つグラフェン膜の形成も期待でき, シリコンやガラス表面の機械・電気・光学特性の向上が期待できる. これまで本研究では比較的低沸点・高蒸気圧の有機

液体を用いた炭素注入用イオン源の開発を行ってきた [3], [4]. 有機液体は固体炭素系材料と異なり, ガス化が容易・連続供給が可能であるため高効率なイオン源が期待できる. また, 本研究においてはイオンビーム材料として直鎖飽和炭化水素を利用している. 学術的観点においては, 分子の構造が単純であるものを選択することで, 多原子分子イオンと固体表面との照射効果を解明するために有効であると考えられる. 本研究では, 多原子分子イオン源により形成した質量の異なる直鎖炭化水素イオンビームを Si 基板表面に照射し, 基板表面に及ぼす炭素系多原子分子イオンの分子量の影響を調べたので報告する.

2. 実験方法

2.1 試料作製

図 1 に本研究で用いた多原子分子イオンビーム照射装置を示す. 本装置は, 液体材料を気化・供給して電子衝撃法によりイ

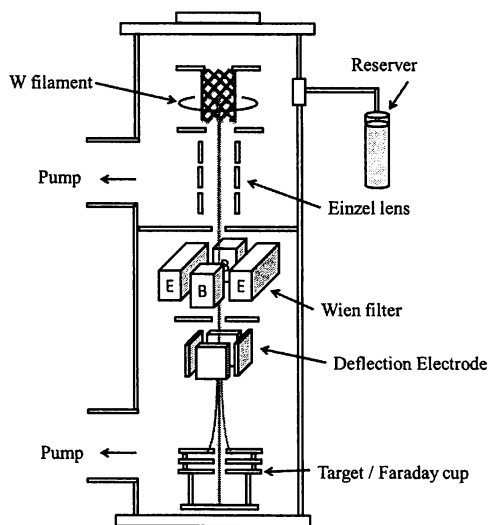


図 1 多原子分子イオンビーム照射装置の概略図
Fig. 1 Schematic diagram of polyatomic ion beam system

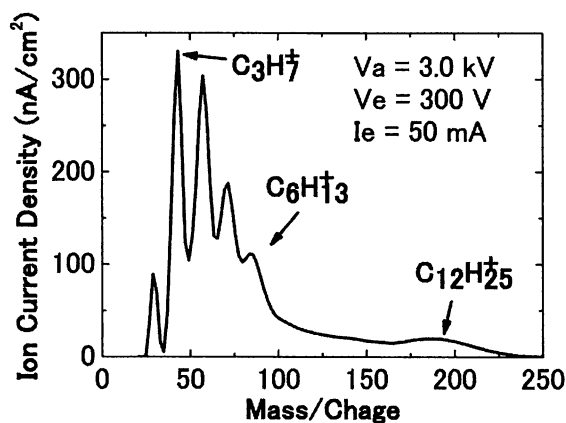


図 2 E×B 質量分離スペクトル
Fig. 2. E×B mass spectrum of *n*-tetradecane ion beam.

オン化し、収束・質量分離した多原子分子イオンを基板に照射する仕組みとなっている。表 1 に多原子分子イオンの照射条件を示す。イオン化用液体材料には *n*-テトラデカン ($C_{14}H_{30}$) を使用した。室温にて気化させた $C_{14}H_{30}$ を電子衝撃法によりイオン化電子電流 50 mA、イオン化電子電圧 300 V にてイオン化させ、イオンビームを形成した。得られたビームは E×B 型質量分離器によって質量分離した。図 2 に加速電圧 3.0 kV とした場合の E×B 質量分離スペクトルを示す。図からわかるように、分子量が CH_2 に相当する 14 間隔で多原子分子イオンが生成されている。この中から $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 及び $C_{12}H_{25}^+$ を選別し、それぞれ輸送途中の多原子分子イオンの荷電変換による中性分子照射の影響を除くため、偏向電極により 8 mm 偏向を行い、Si(100) 基板表面に照射した。照射の際、Si 基板の半分をステンレス板でマスクし、未照射領域と照射領域を設けた。イオンビーム照射量は炭素換算で 4×10^{16} carbons/cm² とし、加速電圧 V_a を 1.5~9.0 kV として実験を行った。

2.2 評価方法

表 2 に評価したサンプルを示す。照射した基板は触針式表

表 1 照射条件
Table 1 Irradiation condition.

液体材料	<i>n</i> -tetradecane ($\sim 65^\circ C$)
イオン種	$C_3H_7^+$, $C_6H_{13}^+$, $C_{12}H_{25}^+$
イオン化部圧力	1.0×10^{-4} Torr (指示値)
ターゲット部圧力	$4.0 \sim 5.0 \times 10^{-5}$ Torr (指示値)
イオン化電子電圧 V_e	300 V
イオン化電子電流 I_e	50 mA
加速電圧 V_a	1.5~9.0 kV
レンズ電圧 V_{lens}	0~8 kV
照射量	4×10^{16} carbons/cm ²

面形状測定器 High Resolution Surface Profiler XP-2(Ambios Technology, Inc.) を用いて未照射領域と照射領域の表面段差測定を行った。

表面炭素の化学状態をラマン分光測定により評価し、Si 基板の損傷量と炭素量をラザフォード後方散乱分析 (Rutherford Backscattering Spectroscopy:RBS) 測定により評価した。ラマン分光測定には HORIBA のラマン顕微鏡 XploRA を用いて行った。レーザー波長は 532 nm であり、積算回数は 10 とした。

また、RBS 測定装置を用いて、2.0 MeV- $^4He^+$ イオンを入射させた時の Si(100) のチャネリング測定を行い、損傷量と炭素量を評価した。図 3(a) に未照射 Si 基板、 $C_3H_7^+$ 照射基板のチャネリングスペクトル及びランダムスペクトルを示す。(b) はサーフェスピーク付近のチャネリングスペクトルの拡大図である。図 3 に示すように、ランダム方向から He^+ を入射した場合、任意の原子層で散乱されるため、サーフェスピークを持たない。一方、チャネリング方向から He^+ を入射した場合は、エネルギー 1000 keV 付近に表面原子層により散乱される He^+ のサーフェスピークが現れる。図 3(b) に示すように基板表面の変位原子が多くなるほど、サーフェスピークの面積が大きくなる。これより、サーフェスピークの面積から変位原子数 N_t を以下の式から算出し [5]、変位原子数を基板損傷量として照射損傷の評価を行った。

$$N_t = \frac{A - A_0}{H_0} \frac{\epsilon}{[\epsilon_0]} \quad (1)$$

ここで、 A :照射 Si 基板のチャネリングスペクトルの面積、 A_0 :未照射 Si 基板のチャネリングスペクトルの面積、 H_0 :ランダムスペクトルの右肩の高さ、 ϵ :1 チャネルあたりのエネルギー幅、 $[\epsilon_0]$:エネルギーロスファクトである。また、図 3(a) からわかるように、 $C_3H_7^+$ 照射基板のチャネリングスペクトルにおいて、エネルギー 400 keV 付近に炭素のピークが現れている。炭素のピーク面積を未照射 Si 基板のサーフェスピーク面積と比較することで基板表面及び内部に存在する単位面積当たりの炭素の個数を計算した。

3. 実験結果

3.1 表面段差測定

図 4 に $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 及び $C_{12}H_{25}^+$ をそれぞれ Si 基板表面に

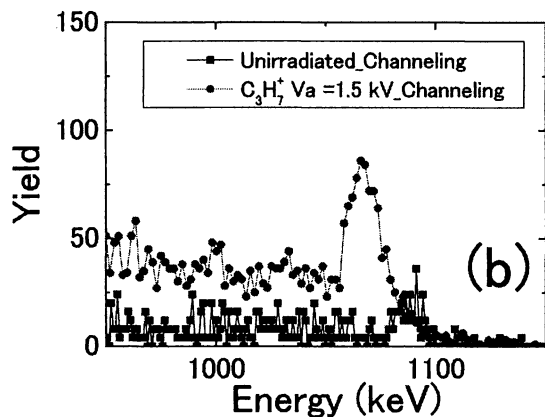
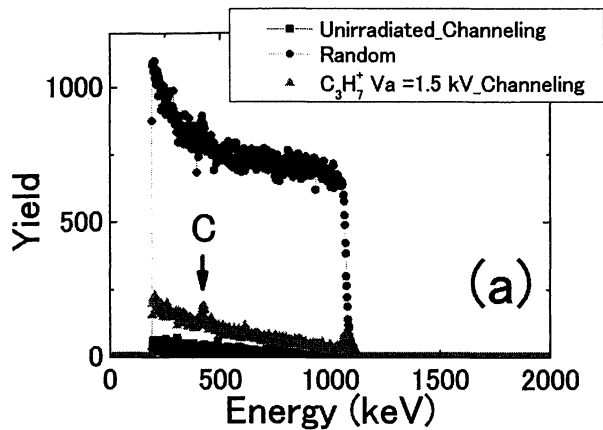


図 3 RBS スペクトル. (a) 未照射 Si 基板, $C_3H_7^+$ 照射基板のチャネリングスペクトル及びランダムスペクトル, (b) サーフェスピーク付近のチャネリングスペクトルの拡大図

Fig. 3 RBS spectra for (a)full range, (b)surface peaks.

表 2 評価試料

Table 2 Prepared samples

サンプル No	イオン種	加速電圧 (kV)
A	$C_3H_7^+$	1.5
B	$C_3H_7^+$	6.0
C	$C_3H_7^+$	9.0
D	$C_6H_{13}^+$	3.0
E	$C_6H_{13}^+$	6.0
F	$C_{12}H_{25}^+$	3.0
G	$C_{12}H_{25}^+$	6.0
H	$C_{12}H_{25}^+$	9.0

照射したサンプルの未照射領域と照射領域の表面段差測定の結果を示す. (a) は加速電圧依存性, (b) は炭素原子 1 個当りに換算した入射エネルギー依存性を示している. 照射量はいずれも 4×10^{16} carbons/cm² である. 図からわかるように, $C_3H_7^+$ 照射基板では, 加速電圧 1.5~9.0 kV で約 15~20 nm の堆積となり, $C_6H_{13}^+$ 照射基板では, 加速電圧 3 kV, 6 kV でそれぞれ約 5 nm, 10 nm の堆積となった. それに対して, $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板では, 加速電圧 3 kV で未照射領域と照射領域の表面段差は検出限界以下であり, 加速電圧 6 kV, 9 kV でそれぞれ約

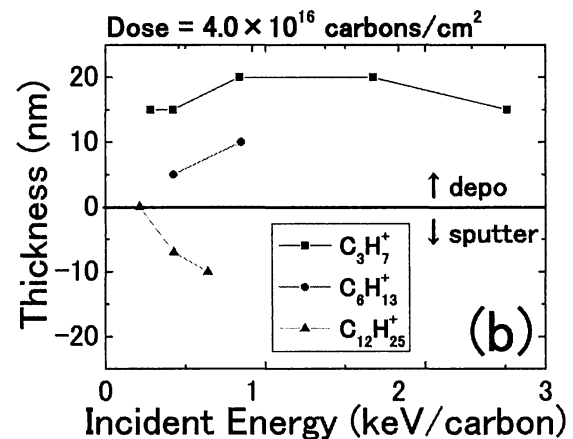
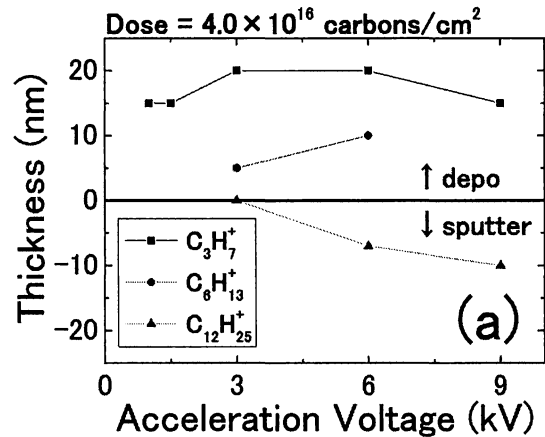


図 4 サンプルの未照射部と照射部の段差測定の結果. (a) 加速電圧依存性, (b) 炭素原子 1 個当りのエネルギーに換算した入射エネルギー依存性

Fig. 4 Step height of edge of irradiated area for (a)dependences on acceleration voltage and for (b)incident energy.

7 nm, 10 nm のスパッタリングとなった. 図 4(a) に示した等加速電圧 6 kV の条件と, 図 4(b) に示した等入射エネルギー 0.5 keV の条件どちらにおいても $C_3H_7^+$, $C_6H_{13}^+$ 照射基板は堆積となり, $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板はスパッタリングの結果となった. これより, イオン種により固体表面との相互作用に違いがあることが示唆される.

3.2 ラマンスペクトル

図 5 に $C_3H_7^+$ 照射基板の 1500 cm⁻¹ 付近のラマンスペクトルの加速電圧依存性を示す. 図からわかるように, 加速電圧が 9.0 kV の条件でピーク強度は最も大きくなり, 1500 cm⁻¹ 付近で約 300 counts であった. いずれもスペクトルの形状は類似しており, 1500 cm⁻¹ 付近の G バンド, 1300 cm⁻¹ 付近の D バンドが現れた. これは, 典型的なダイヤモンドライクカーボン (Diamond Like Carbon:DLC) のラマンスペクトルと一致している [6]. これより, 基板表面にダイヤモンドライクカーボン (DLC) の膜が形成されていると考えられる.

図 6 に $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板の 1500 cm⁻¹ 付近のラマンスペクトルの加速電圧依存性を示す. 図からわかるように, 加速電圧 9.0 kV の条件でピーク強度は最も小さくなり, 1500 cm⁻¹ 付

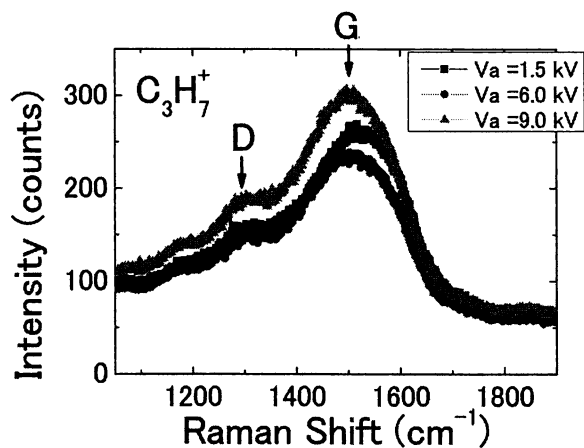


図 5 $C_3H_7^+$ 照射基板の 1500 cm^{-1} 付近のラマンスペクトルの加速電圧依存性

Fig. 5 Dependence of Raman spectra of $C_3H_7^+$ -irradiated samples on acceleration voltage.

近で約 30 counts であった。また、G バンド、D バンドのピークは確認できず、DLC の膜が形成されていないと考えられる。加速電圧 3.0 kV、6.0 kV の条件においてラマンスペクトルに G バンドと D バンドが現れた。図 4 に示す表面段差測定では、加速電圧 6 kV の $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板はスパッタリングされているという結果であったが、 $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板においても DLC を含む層が形成されていると考えられる。

$C_{12}H_{25}^+$ 照射基板は $C_3H_7^+$ 照射基板と比較すると、G バンド、D バンドのピーク強度は小さくなっており、 $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板に存在する DLC は $C_3H_7^+$ 照射基板に比べて少ないと考えられる。これは図 4 に示す表面段差測定の結果の Si 基板の堆積とスパッタリングの関係に一致している。また、 $C_3H_7^+$ 照射基板では加速電圧を増加させた 9 kV でピーク強度が最大になったのに対して、 $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板では加速電圧を増加させた 9 kV でピーク強度は最小となった。 1500 cm^{-1} 付近のスペクトル強度比は約 10 分の 1 であった。以上のラマン分光の結果から、照射イオン種により G バンド、D バンドは異なった傾向を示し、照射イオン分子量依存性があることがわかった。

3.3 炭素量と損傷量

表 3 に RBS スペクトルの 400 keV 付近に見られる炭素のピークから算出した照射基板に存在する炭素量を示す。 $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 、 $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板の順に炭素量は減少している。照射量が $4 \times 10^{16}\text{ carbons/cm}^2$ であることを考えると、 $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板では照射した炭素量と算出した炭素量がほぼ同じ結果となった。一方、 $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 照射基板では算出した炭素量が照射炭素量よりも多い結果となった。これは、雰囲気中の気体による炭素の吸着、また、炭素量算出過程における精度の問題が考えられる。図 4 に示す表面段差測定の結果と比較すると、 $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 、 $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板の順の炭素量の減少は、照射基板の膜の厚みの減少及びスパッタリングの結果と一致している。一方で、 $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板では加速電圧の増加に伴う炭素量の大きな変化は見られなかった。加速電圧 6 kV、9 kV の条件で表面段差測定の結果からはそれぞれ Si 基板がスパッタリ

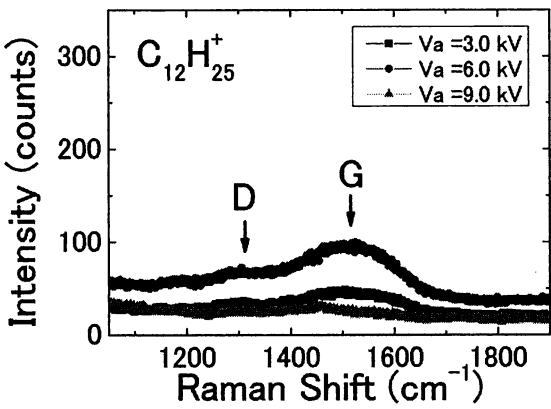


図 6 $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板の 1500 cm^{-1} 付近のラマンスペクトルの加速電圧依存性

Fig. 6 Dependence of Raman spectra of $C_{12}H_{25}^+$ -irradiated samples on acceleration voltage.

表 3 $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 及び $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板の炭素量
Table 3 Carbon amounts of Si substrates irradiated with $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ and $C_{12}H_{25}^+$ estimated from RBS spectra.

サンプル No	炭素量 ($\times 10^{16}\text{ atoms/cm}^2$)
A	13.0
B	18.0
D	7.82
E	12.7
F	4.60
G	4.86
H	4.27

ングされていた。そして、ラマンスペクトルの結果からは加速電圧 6 kV では DLC が形成されており、加速電圧 9 kV では膜形成が見られなかったが、 $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板に同じ量の炭素量が存在している。このことから、加速電圧 9 kV の条件では Si 基板への注入過程が主になっていると考えられる。

図 7 に炭素原子 1 個当たりのエネルギーが 0.5 keV となるようにした場合の $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 及び $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板の損傷量を示す。図からわかるように損傷量は $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 及び $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板で大きな変化は見られなかった。これは n -テトラデカン多原子分子イオンが、基板との衝突によって分解し、各構成原子にエネルギーを分配して基板に入射しており、1 原子あたりの入射エネルギーによって損傷量が決まっていることを示唆している。

図 8 に $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板の損傷量の加速電圧依存性を示す。加速電圧の増加に伴い、損傷量が線形的に増加した。これは入射エネルギーが増加することで、より多くのカスケードが生成されるためだと考えられる。これらより、Si 基板の損傷量に関して、 $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 及び $C_{12}H_{25}^+$ 照射では多原子分子イオンで線形的な効果になっていると考えられる。

4. 考 察

ラマン分光測定の結果と RBS 測定による炭素量の算出結果

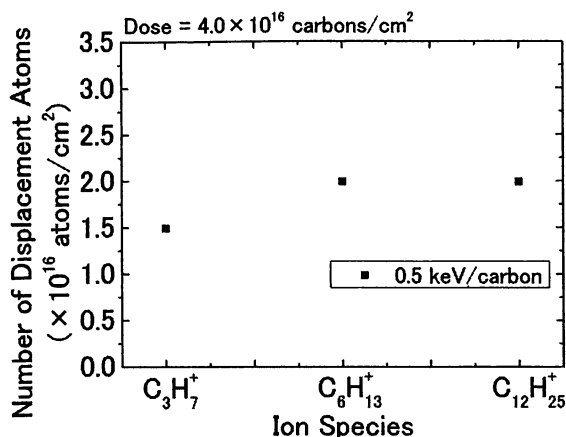


図 7 炭素原子 1 個当たりの入射エネルギーが 0.5 keV となるようにした場合の $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 及び $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板の損傷量
Fig. 7 Number of displacement atoms of Si substrates irradiated with $C_3H_7^+$, $C_6H_{13}^+$ and $C_{12}H_{25}^+$ at 0.5 keV/carbons.

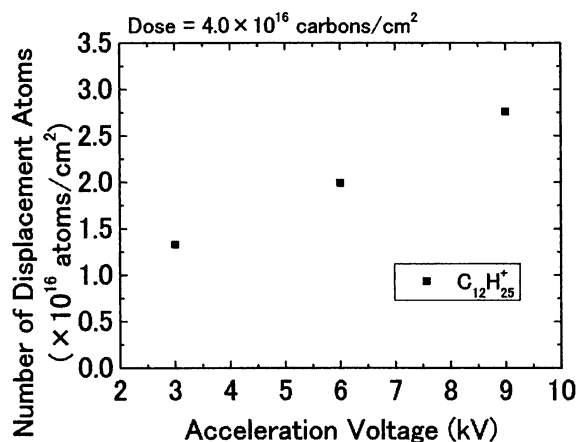


図 8 $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板の損傷量の加速電圧依存性
Fig. 8 Dependence of number of displacement atoms of $C_{12}H_{25}^+$ -irradiated Si substrates on acceleration voltage.

から、Si 表面の炭素系付着物は、表面段差測定の結果と一致する傾向となっている。これは炭素系付着物の形成が照射イオンの分子量に依存していることを示している。しかし、Si 基板の損傷量に関しては $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 及び $C_{12}H_{25}^+$ 照射では等入射炭素量、等入射炭素エネルギーで同程度の効果となっており、線形的であると言える。これより、多原子分子イオンの分子量の違いによる照射は、照射の際に堆積する DLC に影響を与えるのではないかと考えられる。特に、 $C_{12}H_{25}^+$ 照射においては次の様に考えられる。(1) 表 3 に示すように、 $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板に加速電圧が変化しても同等の炭素が存在する。(2) 図 6 に示すラマンスペクトルにおいて、加速電圧 9 kV では DLC 膜が確認できない。(3) 図 4 に示す表面段差測定の結果において加速電圧の増加に伴いスパッタリング深さが増大している。以上のことから、重い直鎖分子イオンの $C_{12}H_{25}^+$ では炭素系被膜の分解・蒸発・スパッタリングが優勢であり、Si 基板のスパッタリング及び炭素の注入が生じていると考えられる。

5. ま と め

n -テトラデカンを用いて多原子分子イオンである $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 及び $C_{12}H_{25}^+$ を生成し、照射量を 4×10^{16} carbons/cm 2 として加速電圧を 1.5~9.0 kV で Si 基板に照射して、Si 基板の堆積とスパッタリングを表面段差測定、表面炭素の化学状態をラマン分光測定により評価し、Si 基板の損傷量と基板表面及び内部の炭素量を RBS 測定により評価した。表面段差測定の結果から、 $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 照射基板で堆積、 $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板でスパッタリングとなり、ラマン分光測定の結果から、 $C_3H_7^+$ 、 $C_6H_{13}^+$ 及び加速電圧 6 kV 以下の $C_{12}H_{25}^+$ 照射基板で DLC のスペクトルが見られた。分子量の大きな $C_{12}H_{25}^+$ では DLC など炭素系被膜は形成されにくく、Si 基板のスパッタリングや炭素の注入が生じていることを明らかにした。

文 献

- [1] K.Goto J.Matsuo, T.Sugii, H.Minakata, I.Yamada and T.Hisatugu: IEDM Tech. Dig. 1996, p.435.
- [2] P. A. Stolk, *et al.*, J. Appl. Phys. **81**, 6031 (1997).
- [3] G. H. Takaoka, M. Takeuchi and H. Ryuto, Rev. Sci. Instrum., **81**, 02B302 (2010).
- [4] M. Takeuchi, H. Ryuto and G. H. Takaoka, Proc. of IPAC'10, May 23-28, Kyoto, Japan, pp.136-138 (2010).
- [5] Wei-Kan Chu, James Q. Mayer and Marc-A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, ACADEMIC PRESS (1978)
- [6] M. Yoshikawa *et al.*, J. Appl. Phys., **64**, 6464 (1988), Fig.1