

JAERI-Research

94-018



表面分析装置を搭載した低エネルギー
イオンビーム蒸着装置

1994年10月

大野秀樹*・青木 康・永井士郎

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1994

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷機

表面分析装置を搭載した低エネルギーイオンビーム蒸着装置

日本原子力研究所高崎研究所材料開発部
大野 秀樹*・青木 康・永井 士郎†

(1994年9月2日受理)

低エネルギーイオンビーム蒸着装置は、高崎研究所で進められている放射線高度利用研究の一環として平成3年3月に設置されたもので、超高真空下におけるイオンビーム蒸着の薄膜形成過程や低エネルギーイオンと固体表面との相互作用の解明を目的とした研究に用いられている。

本装置は低エネルギーイオンビーム蒸着部とこの方法により得られる薄膜のリアルタイムもしくはその場分析を行う表面分析部から構成されている。蒸着部は、気体および固体試料から生成される種々のイオンについて最低10eVのエネルギーまで制御可能で、 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上のイオン電流密度で $15\times 15\text{mm}^2$ の照射面積をもつ。また、表面分析部にはオージェ電子分光装置、イオン散乱分光装置、反射高速電子線回折装置、および2次イオン質量分析装置が組み込まれている。

本報告書は、低エネルギーイオンビーム蒸着装置の概要、運転要領、及び本装置でこれまで行った炭素薄膜形成に関する実験装置についてまとめたものである。

Low-energy Ion-beam Deposition Apparatus
Equipped with Surface Analysis System

Hideki OHNO* , Yasushi AOKI and Siro NAGAI⁺

Department of Material Development
Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Watanuki-cho, Takasaki-shi, Gunma-ken

(Received September 2, 1994)

A sophisticated apparatus for low energy ion beam deposition (IBD) was installed at Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment of JAERI in March 1991. The apparatus is composed of an IBD system and a real time/in-situ surface analysis system for diagnosing deposited thin films. The IBD system provides various kinds of low energy ion down to 10 eV with current density of $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and irradiation area of $15 \times 15 \text{ mm}^2$. The surface analysis system consists of RHEED, AES, ISS and SIMS.

This report describes the characteristics and the operation procedure of the apparatus together with some experimental results on depositing thin carbon films.

Keywords: Ion Beam Deposition, Thin Films, Real Time/In-situ Surface Analysis, RHEED, AES, ISS, SIMS, Carbon, Hydrocarbon

⁺ Office of Planning

^{*} Meisei University

目 次

1. はじめに	1
2. イオンビーム蒸着法に関する研究の現状	2
2.1 低エネルギーイオンビーム蒸着法による薄膜形成	2
2.2 低エネルギーイオンと固体表面との相互作用	4
3. 低エネルギーイオンビーム蒸着装置	6
3.1 概 要	6
3.2 装置の構成	7
3.3 性能試験	10
4. 装置の運転	11
4.1 装置の仕上げ	11
4.2 通常運転	13
4.3 装置の停止	18
4.4 安全対策	20
5. 薄膜形成実験	22
5.1 低エネルギー炭素イオンによる薄膜形成	22
5.2 炭化水素イオンを用いた薄膜形成中の2次イオン質量分析	24
6. おわりに	27
謝 辞	27
参考文献	28

Contents

1. Introduction	1
2. Current Status of Studies on Low Energy Ion Beam Deposition	2
2.1 Thin Film Growth by Low Energy Ion Beam Deposition	2
2.2 Interaction between Low Energy Ion and Solid Surface	4
3. Low Energy Ion Beam Deposition Apparatus	6
3.1 Outline	6
3.2 Structure and Components	7
3.3 Results of Performance Tests	10
4. Operational Procedure	11
4.1 Cold Start	11
4.2 Normal Operation	13
4.3 Shut Down	18
4.4 Safety Systems	20
5. Experiments	22
5.1 Thin Film Growth by Low Energy Carbon Ion Beam	22
5.2 In-situ SIMS Measurement of Secondary Ions during Hydrocarbon Ion Beam Deposition	24
6. Postscript	27
Acknowledgment	27
References	28

1. はじめに

半導体をはじめとして種々の素材の開発分野で高密度化、高機能化を目指した研究が最近盛んに進められている。これらの素材の高度化を達成するためには、原子・分子レベルで物質創製できる技術の確立が必要である。我々はこのような成膜技術の一つとして注目されている低エネルギーイオンを基板に直接照射して薄膜形成をおこなう蒸着法、いわゆるイオンビーム蒸着（IBD）法を用いた材料開発の研究を行っている。

今までの材料開発は、異種原子のイオン注入による半導体の高機能化に代表されるように、既存の物質を改質することによって行われてきた。そのような手法で作られた半導体材料、種々のセンサー、化学触媒などの機能性材料と呼ばれている材料では、その表面層固有の物理的あるいは化学的特性を利用したものが多い。薄膜形状の材料が注目を集めるようになってきたのはこのような事実によるものである。薄膜はバルクと異なる物性を持ち、また材料のコンパクト化を可能にする。薄膜のこのような特性が材料の高機能化の要求と一致し、その形成技術の開発や薄膜特性の解明のための実験的研究が最近活発に行われている。

現在までの薄膜形成は、分子線エピタキシー（MBE）法や化学気相成長（CVD）法に見られるように、熱エネルギー程度の粒子や化学反応を用いて熱化学平衡状態で行う方法が主流である。この中においてIBD法は比較的最近注目を浴びてきた新しい技術といえる。IBD法の特長は制御の容易なイオンを用いる事に由来しており、質量分析によるイオン種の選別、入射イオンエネルギー、蒸着速度、基板温度をそれぞれ独立して自由に設定できることに加えて、超高真空下での成膜が可能であるなどの特長をもっている。さらに、膜形成が主として入射イオンの運動エネルギーによるため、通常の熱平衡状態では生成しない物質を創製できる可能性をもっている。

しかしながら、イオンの蒸着が可能となる数100eVおよびそれ以下の低エネルギー領域では、これまで薄膜形成を行うために十分なイオン電流を得ることが困難であったことなどの技術的な問題から、この方法を用いた薄膜形成の研究はあまり進んでいないのが現状である。我々は、高崎研究所におけるイオンビームを用いた放射線高度利用研究の一環として低エネルギーイオンビームを用いた材料開発の研究を行うこととし、この研究に必要なイオンビーム蒸着装置を設計、作製した。設置された装置は薄膜形成に十分な $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上のイオン電流密度が得られ、かつ“その場分析”、“リアルタイム分析”が可能な複数の表面分析装置を搭載している。

2. イオンビーム蒸着法に関する研究の現状

この章では、低エネルギーイオンビームを用いた薄膜形成および低エネルギーイオンビームと表面との相互作用について、これまで行なわれてきた主な研究についてまとめるとともに、今後行なうべき実験課題について検討した。

2.1 低エネルギーイオンビーム蒸着法による薄膜形成

イオンビーム蒸着 (IBD) 法の研究の始まりは、1961年に Flynt ら¹⁾が低エネルギーの金属イオンビームを2次元的に走査して基板上に電気回路を形成させようと提唱したものであった。これを受けて Litton ら²⁾、Wolter ら³⁾や Probyn ら⁴⁾は、それぞれ独自の装置を作製し、薄膜形成の実験を行った。たとえば、Litton らは、誘電体表面上に IBD を行うために電子ビームを用いて基板のチャージアップを防ぐような IBD 装置を開発した。また、Probyn らは2重球面状のイオンビーム減速レンズを用いてクロム薄膜の形成を試みた。しかし、1960年代に行われたこれらの研究では、真空技術やイオンビーム技術が現在ほど進んでいなかったため、ほとんどの研究で用いられたイオンビームは強度が弱く薄膜形成に不十分であり、また質量分離されていない種々のイオンを含むものであった。1970年代になって半導体へのイオン注入技術の工業化にともない真空技術やイオンビーム技術も急速に発展してきた。この頃から十分に高いイオン電流値が得られるようになり、質量分離されたイオンを用いての本格的な IBD 法の研究が始まった。1971年に Aisenberg と Chabot⁵⁾によって従来の高温高圧法によらなくても、IBD 法によってダイヤモンド状の炭素薄膜が形成できることが報告された。この報告を契機として、1970年代から1990年代にかけて種々の質量分離型 IBD 装置の開発と薄膜形成の研究がなされてきた^{6)~10)}。

徳山ら⁶⁾は半導体製造プロセスの低温化を試み、IBD 法による Ge 半導体薄膜の低温エピタキシャル成長に成功した。また、清水ら⁷⁾は大電流質量分離型低エネルギー IBD 装置の開発を行い、Si 基板上への Fe 薄膜の形成を試みた。彼らは、入射 Fe イオンによる Si 基板の損傷及び薄膜と基板との界面状態の分析を行い、形成された薄膜の結晶性が入射エネルギーに依存することを見出した。三宅ら⁸⁾も Si 基板上に Fe 膜を形成させる実験を行い、耐食性に優れた Fe 膜が形成できることを報告している。

このような炭素薄膜や Ge、Fe 薄膜に代表される薄膜の形成に対する IBD 法の特長が数

多く研究で示されたが、一方でIBD法の問題点も同時に報告されてきた。Armourら⁹⁾は、質量分離した $^{28}\text{Si}^+$ 及び $^{30}\text{Si}^+$ を用いて単一同位体からなるSi結晶のホモエピタキシャル成長に成功したが、その中でIBD法において重要な因子である入射イオンエネルギーが生成膜の結晶性へ及ぼす影響について検討した。その結果をFig. 1に示す。この実験では、Si(100)基板を高温(1350-1450K)または低温(1100-1150K)で熱処理を行うか、あるいは20eVの $^{35}\text{Cl}^+$ 照射によって表面処理を行った後、基板を723Kに加熱し $^{28}\text{Si}^+$ あるいは $^{30}\text{Si}^+$ のイオンビームをいろいろとエネルギーを変えて照射し、生成した薄膜中の欠陥を中エネルギーイオン散乱分光法(MEISS)で測定した。Fig. 1の結果は、20eVの $^{30}\text{Si}^+$ イオンで照射した場合のみ欠陥の少ない薄膜が得られ、40eV以上では欠陥がかなり蓄積してしまうことを示している。なお、 $^{28}\text{Si}^+$ を用いた場合に良い結晶性が得られないのは $^{28}\text{Si}^+$ と質量数の等しい CO^+ がイオンビーム中に含まれることによると考えられている。

また、Rabalaisら¹⁰⁾は、炭素イオンビームを用いて、“ダイヤモンド様”の炭素薄膜の形成に成功し、その成長過程をオージェ電子分光法(AES)によって観測した。その結果によると、炭素薄膜は、その形成初期においてはカーバイド構造、次いで中間相構造、さらにダイヤモンド様構造と、構造の変化をともなって成長する。このような薄膜の形成過程は彼らの提唱したSubplantation-model¹¹⁾で説明されている。

以上のような種々の研究からIBD法について以下の事実が明らかになってきた。

1. 良質の薄膜形成を行うには、イオンビームフラックスが残留ガスフラックスよりも大きいことが必要、
2. 照射イオンの運動エネルギーが生成する薄膜の結晶性に大きな影響を与える、
3. 形成膜は基板付着力が高く残留応力が小さい、
4. ダイヤモンド薄膜に代表される準安定相物質の合成が可能、
5. 低温下でのエピタキシャル成長が可能。

しかしながら、希望する特性を備えた薄膜を確実に形成するために必要な具体的な知見はまだ得られていないのが現状である。たとえば、IBD法の重要なパラメーターであるイオンビームのエネルギー、電流密度、基板温度などと生成する薄膜の結晶性や薄膜への不純物取り込みとの関係や、エピタキシャル成長が起こる条件もまだよく分かっていない。

したがって今後、IBD法の特長を十分に活かした薄膜形成を行うためには、実験条件を正確に制御して、種々のパラメーターと薄膜の形成の過程や生成した薄膜の性質との関連を明確にする実験的研究が望まれる。

2. 2 低エネルギーイオンと固体表面との相互作用

I B D法による薄膜形成機構を調べていく上で、その素過程である入射イオンビームと基板表面との相互作用についての知見を得ることは必要不可欠である。しかしながら、100eV以下のエネルギー領域でのイオンと固体表面との相互作用は、まだ未知の研究領域であり、ごく最近になって金属表面と低エネルギーイオンビームとの衝突の研究が行なわれるようになってきたところである。このような低エネルギー領域では、イオンと固体との衝突が2体衝突モデルで取り扱うことができるか、といったことについてもまだ議論の余地があり、分子動力学による詳細な計算が必要であることが指摘されている¹²⁾。

低エネルギー領域でのイオンと固体の相互作用には、入射イオンの中性化、2次イオン放出、表面化学反応、およびそれに起因する化学スパッタリングなどいろいろな現象が起こり得る。これらの表面反応に関するこれまでの知見について簡単に述べる。

2. 2. 1 イオンの中性化

数百 e V以上のエネルギーをもつイオンが固体表面に衝突したとき入射イオンの生き残り確率 P は、次式で与えられることが知られている¹³⁾。

$$P = \exp \left\{ -V_0 \left[\left(1/V_{in, \perp} \right) + \left(1/V_{out, \perp} \right) \right] \right\}$$

ここで、 V_0 は定数で、 $V_{in, \perp}$ 、 $V_{out, \perp}$ はそれぞれ入射及び反射イオンの固体表面に垂直方向の速度成分である。この式では、入射イオンの速度が0に近づくと P も0に近づく。これは低エネルギーの場合には、入射イオンのほとんど全てのイオンが中性化されることを示している。しかし、最近の実験的研究¹⁴⁾において Pt (100) 表面上に希ガスイオン He^+ 、 Ne^+ 、 Ar^+ 等を入射させたところ、何れの場合も100eV以下の入射エネルギーでは P はエネルギーの低下とともに増加することが示された。 He^+ についての結果を Fig. 2 に示した。一方、Kasi¹⁵⁾ は、Ni (111) 表面に反応性イオンである C^+ 、 O^+ 、 CO^+ を衝突させたところ、これらのイオンは100eV以下では、ほとんどすべて中性化されたと報告している。

2. 2. 2 2次イオン放出と化学スパッタリング

100eV以下の低エネルギー領域のイオンを用いた2次イオン放出に関する研究としては、例えば W 基板上的 Cs および Rb 薄膜への He^+ 、 Ne^+ 、 N^+ 照射¹⁶⁾、In 薄膜上への BF_2^+ 照射¹⁷⁾、および LiF 上への He^+ 、 Ar^+ 、 Ar^{2+} 照射¹⁸⁾ による等の2次イオン放出と化学スパッタリングの研究があげられる。

In 薄膜に BF_2^+ を照射したときに観測される 2 次イオン BF_2^+ 、 B^+ 、 InF^+ の収率の入射エネルギー依存性が Fig. 3¹⁷⁾ に示されている。100eV 以下では B^+ と InF^+ が高収率で得られ、100eV を越えると急激にその収率は減少する。特に InF^+ の場合に顕著である。この InF^+ の 2 次イオン放出過程はオージェ遷移等による物理的な過程では説明できないことから、化学的な過程が関与しているものと考えられる。すなわち、 BF_2^+ が分解し B が遊離する一方、F は直ちに基板の In と反応をおこして InF^+ が生成されるという化学過程が提案されている。この様に、低エネルギーイオンを用いた薄膜形成中に放出される 2 次イオンの観測から、薄膜形成では化学過程が重要な役割を果たすという知見が得られている。

2. 2. 3 表面化学反応

表面化学反応の最近の研究としては、Ni (100)、Ni (111) 表面への 120eV N_2^+ 、 N^+ 照射¹⁸⁾、Ni (111) 表面への 3~200eV C^+ 、 O^+ 、 CO^+ の照射¹⁹⁾ などがあげられる。

Fig. 4¹⁹⁾ には、 C^+ 、 O^+ と Ni (111) 表面と反応確率の入射エネルギー依存性が示されている。ここで反応確率は、それぞれのイオンを照射した後に測定した XPS、AES スペクトルの化学シフトから決定された Ni の炭化物や酸化物の量から決定されている。この結果からどちらのイオンも入射エネルギーが低いほど反応確率が高いことがわかる。

3. 低エネルギーイオンビーム蒸着装置

3.1 概要

本装置は、英国 Salford 大学の Armour 教授とその共同研究者によって開発された低速イオンビームの発生と制御の技術²⁰⁾を基本にして、V S W Scientific instruments 社によって作製されたものである。作製に際して、放射線高度利用研究委員会の低速イオンビーム技術研究グループにより、基本的な概念設計について議論がなされ、本研究の目的に合った装置として要求された性能は次のとおりであった。

1. イオンビームはできるだけ単色化されたビームであり、最低10eVまで制御可能なこと。
2. イオン電流密度は成膜時において $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上得られ、10数mm ϕ の領域を均一に照射できること。
3. 蒸着中の真空度を 10^{-9} Torrオーダーに抑えるために照射容器の到達真空度を 10^{-11} Torrのオーダーにすること。
4. その場での表面分析を可能にするためターゲットの電位をアース電位に設定し、照射チェンバーに複数の表面分析装置を搭載すること。できれば薄膜形成時のリアルタイム分析が可能ないように設置すること。

高崎研究所複合ビーム棟2F低速イオンビーム室に設置された本装置の主要構成機器の配置図をFig.5に示す。完成したイオンビーム蒸着装置は大きく分けて、イオン源部、ビーム輸送・集束部、減速レンズ部、照射・分析部から構成されている。イオン源には固体試料加熱用のオープンを備えたフリーマン型イオン源を採用しており、気体及び固体のイオン源物質を用いてほとんど全ての元素の正イオンの発生ができる。ビーム輸送部は同軸の2重管構造となっており、内側はビーム輸送時に-10kVの加速電圧が印加され、外側は常にアース電位である。イオン源には入射（蒸着）イオンエネルギーに相当する正のバイアス電圧がアース電位に対して印加することができ、生成されたイオンは（バイアス電圧：発生イオンエネルギー）+（加速電圧：-10kV）で加速され内側の飛行管中を飛行する。イオンは輸送部を飛行中に45°の分析マグネットにより質量分離され、2段の集束レンズと中性粒子トラップを経た後、ターゲットチェンバー内に設置してある減速レンズによりアース電位まで減速される。集束レンズは、分析マグネットを通過してきたイオンビームを整形し集束させる役割をもち、10kVと5kVまで印加できる2種類の電極を列べて設けてある。また、中性粒子トラップは飛行途中で中性化したイオン粒

子をトラップさせる役割をもち、アパーチャの前後に電極を設けて飛行してくるイオンの軌道を少し曲げてアパーチャを通し再び軌道を元に戻すことにより、中性粒子をアパーチャでカットしイオンのみをターゲットチェンバーへ輸送するという機構である。このようにして、約1mmφで輸送されたイオンビームは減速電場によりこの減速と同時に広げられ、最終的にイオン源に印加されたバイアス電圧に相当するエネルギーでターゲット上15×15mm²の面積に均一に照射される。本装置の排気系のダイヤグラムをFig. 6に示す。イオン源とターゲットチェンバーの間には6段の差動排気系が設けられ、ターゲットチェンバーのベース真空度を10⁻¹⁰Torr以下に、またビーム照射中でも約10⁻⁹Torr以下に保つことができる。ターゲットステージは3軸並進及び2軸回転のゴニオメーターに取付けられている。飛行管に加速電位を印加することにより、ターゲットをアース電位に保つことができるため、オージェ電子分光、イオン散乱分光、反射高速電子線回折及び2次イオン質量分析のリアルタイムあるいはその場測定が容易に行えることが本装置の特徴である。また、イオンビームの調整及び表面分析装置の制御の一部はパーソナルコンピューターを用いて行うことができる。このコンピューターによるコントロールシステムのダイヤグラムをFig. 7に示す。

さらに本装置は、イオン輸送系電源にバイポーラ型のものを用いているので、負イオン源の使用も可能である。また、分析マグネットのマグネットチェンバーには2つの入射ポートが設けられており、負イオン源、多価イオン源、あるいは2つのイオン源を同時に用いた薄膜形成実験を行うことが可能である。表面分析のその場測定としてターゲットチェンバーには走査型トンネル顕微鏡用のポートも設けられている。

3. 2 装置の構成

本装置の各主要構成部の機器及び性能は以下のとおりである。

<イオン源部>

①フリーマン型（オープン内蔵）イオン源

イオン源物質としては気体及び固体が使用可能

（固体用オープン温度 ～700℃まで）

<ビーム輸送・収束部>

②イオン源バイアス電圧

0～10kV

③イオン加速電圧

0~-10kV

④スイッチング/質量分析マグネット

+/-45° マグネット 質量分離範囲: 1~250amu

⑤2段集束レンズ

No.1 0~10kV

No.2 0~5kV

⑥中性粒子トラップ

Def.1 0~-400V

Def.2a 0~-400V

Def.2b 0~400V

<減速レンズ部>

⑦減速レンズ

アース電位

⑧エレクトロンサプレッサー

ビームライン内で発生した2次電子が減速レンズにより加速されてターゲットに衝突するのを防ぐために減速レンズの出口部分に-1kVを印加したサプレッサーを設けてある。

<照射・分析部>

⑨蒸着イオンエネルギー

10eV~10keV

⑩イオン電流密度

~10 μ A/cm²

⑪照射視野

~15 \times 15mm²

⑫試料ホルダー部

3軸並進2軸回転ゴニオメーター (ファラデーカップ付)

背面電子線衝撃加熱 ~1200℃まで

液体窒素による熱伝導冷却 ~-180℃まで

⑬分析部

反射高速電子線回折装置 (RHEED)

- 30keV電子銃、蛍光スクリーン、撮像装置
- オージェ電子分光装置 (AES) 及びイオン散乱分光装置 (ISS)
- 5keV電子銃、5keVイオン銃 (差動排気付)
- 両極性半球型静電アナライザー
- 残留ガス分析装置
- 250aum四重極質量分析管
- 試料表面スパッター用低エネルギーイオン銃
- 500eVイオン銃

<真空排気系>

- ⑭イオン源部
 - D P (700 ℓ/s) + R P 到達真空度 $p < 1 \times 10^{-6}$ mbar
- ⑮ソースビームライン部 (イオン源-分析マグネット間)
 - D P (300 ℓ/s) + R P $p < 1 \times 10^{-7}$ mbar
- ⑯メインビームライン部 (分析マグネット-ターゲットチャンバー間)
 - T M P (330 ℓ/s) × 3 台 + R P × 2 台 $p < 1 \times 10^{-8}$ mbar
- ⑰ターゲット部
 - T M P (520 ℓ/s) + R P、チタンサブリメーションポンプ
 - $p < 1 \times 10^{-10}$ Torr
 - イオン銃用差動排気 T M P (601 ℓ/s) + R P
- ⑱試料導入部
 - T M P (601 ℓ/s) + R P $p < 1 \times 10^{-7}$ Torr

<コンピューターコントロール>

- ⑲イオンビームコントロール部
 - プログラマブル蒸着制御
- ⑳表面分析部
 - A E S、I S S の測定及びデータ解析

3. 3 性能試験

3. 3. 1 発生イオン種

現在までに生成が確認されたイオン種は、 Ar^+ 、 C^+ 、 O^+ 、 CO^+ 、 CO_2^+ 、 CH_n^+ ($n=1\sim 4$) 及び CD_n^+ ($n=1\sim 4$) である。ターゲット位置においたファラデーカップにより行ったイオン電流密度測定の結果では、ターゲット上における電流密度はいずれのイオン種についても最大 $1\sim 3\mu A/cm^2$ 程度である。 Ar^+ 及び C^+ イオンにおける入射エネルギーと電流密度の関係を Fig. 8 に示す。なお、イオンのエネルギー幅は 5 eV 程度である。さらに、 Ar^+ と C^+ それぞれについて 10 、 200 eV に減速したときのビームプロファイルを Fig. 9(a), (b) に示す。 200 eV の Ar^+ では縦、横方向共に 10 mm 以上にわたってほぼ均一な電流密度が得られているが、 10 eV の Ar^+ と 10 eV 及び 200 eV の C^+ の均一度は十分ではない。原因についてはまだ分かっていないが、均一性の良い、より大きな電流密度を得るためには、さらにビーム輸送系の調整が必要と思われる。

3. 3. 2 試料加熱

試料加熱は、薄膜形成におけるエピタキシャル膜成長への基板温度の効果を調べるためや基板表面の不純物を除去するためなどに用いる重要な付加機能である。加熱機構としては、背面電子衝撃型を用いており 1200°C までの昇温が可能ないように設計されている。出力ワット数と試料ホルダー表面の温度の関係を Fig. 10 に示す。

4. 装置の運転

4. 1 装置の立上げ

- ・本装置の排気系は常時運転されているので、通常4. 1. 1 - 4. 1. 4の操作は特に必要はないが、停電や断水などのために排気系を停止した場合には、以下の手順で真空排気系を始動することが装置の立上げとして必要となる。

4. 1. 1 準備

- ・低速イオンビーム室内に設置されている冷却水と圧縮空気の元栓をあける。
- ・配電盤の電源及び装置本体のメインスイッチ（キースイッチ）の電源をONにする。

4. 1. 2 イオン源チェンバー

[FREEMAN ION SOURCE VACUUM CONTROL PANEL] 上で操作を行う。

BACKING PUMP [ON]

BACKING VALVE [OPEN]

HIGH VACUUM PUMP [ON]

この状態でしばらく待機（約30分）して、[Pump running]のランプが点灯したら

BACKING VALVE [CLOSE]

ROUGHING VALVE [OPEN]

真空度が 3×10^{-2} mbar以下であることを真空計で確認したら

ROUGHING VALVE [CLOSE]

BACKING VALVE [OPEN]

ISOLATION VALVE [OPEN]

1×10^{-6} mbar以下になるまで待機する。

4. 1. 3 ビームライン

[SOURCE BEAM LINE VACUUM CONTROL PANEL] および

[MAIN BEAM LINE VACUUM CONTROL PANEL] 上で操作を行う。

① [MAIN BEAM LINE VACUUM CONTROL PANEL]

OVER RIDE TRIPS [ON]

BACKING PUMP [ON]

HIGH VACUUM PUMP (3カ所) と BACKING VALVE (2カ所) を同時に ON にする。

それぞれのターボ分子ポンプが定常運転に入るとそれぞれの [Pump running] ランプが点灯する (約5分)。

② [SOURCE BEAM LINE VACUUM CONTROL PANEL]

BACKING PUMP [ON]

BACKING VALVE [OPEN]

HIGH VACUUM PUMP [ON]

この状態でしばらく待機 (約20分) して、[Pump running] ランプが点灯したら

ISOLATION VALVE [OPEN]

OVER RIDE TRIPS [OFF]

ソースビームライン部で 1×10^{-7} mbar 以下、メインビームライン部で 1×10^{-8} mbar 以下になるまで待機する。

4. 1. 4 ターゲットチェンバー

[TARGET CHAMBER VACUUM CONTROL PANEL] 上で操作を行う。

OVER RIDE TRIPS [ON]

ISOLATION VALVE [OPEN]

BACKING PUMP [ON]

HIGH VACUUM PUMP と BACKING VALVE を同時に ON にする。

この状態でターゲットチェンバーのメインポンプ (ターボ分子ポンプ) と同時にイオン銃の差動排気系ポンプが始動する。[Pump running] ランプの点灯は差動排気ポンプが

定常運転に入ったときに点灯し、メインポンプの動作はポンプパワーサプライパネル

[TCP380] パネル上にデジタルで表示されている回転周波数によってモニタできる。

定常運転中の周波数は 820Hz 前後である。約8分程度でメインポンプが定常運転に入り、その後1時間程経過してから [PGC1 UHV PRESSURE GAUGE CONTROLLER PANEL]

でイオンゲージのスイッチを入れること。[TARGET CHAMBER VACUUM CONTROL

PANEL] 上の [VACUUM GOOD] のランプが点灯したら、[TARGET CHAMBER VACUUM

CONTROL PANEL] の OVER RIDE TRIPS を OFF にする。イオンゲージで 10^{-7} Torr 程度の真空を確認した後に 165℃ で 4-8 時間程度ベーキングを行う。ベーキングの設定は [PGC1 UHV PRESSURE GAUGE CONTROLLER PANEL] で行える。ベーキングを始めるにあたって、ターゲットチェンバー下のコンソールボックス背面に Ti サプリメンションポンプ (TSP) の冷却水バルブの IN を閉めること。1 回目のベーキングが終了後、TSP や電子銃のフィラメントのガス出しを行った後、再び 165℃ で 8 時間程度ベーキングを行う。チェンバーが室温まで冷えたら TSP 冷却水バルブの IN を開けて TSP を併用して超高真空を得る。TSP に流す電流は 50A で昇華時間は真空度に依ってタイマーでセットする。6 時間後に、真空度が 2×10^{-10} Torr 以下であることを確認する。

4. 2 通常運転

- ・装置全体の真空排気系が前節に示されたとおりの操作により正常に動いている条件下で、イオンビーム蒸着を行う場合の装置の運転は以下の手順に従って行う。

4. 2. 1 試料導入

実験室内に設置してあるベント用ガス (7 m^3 の高純度窒素ボンベ) を流す。

[FAST INTRO. VAC. PANEL] 上で操作を行う。

ペニングゲージの電源を切る。

FAST INTRODUCTION の pump down スイッチを ON にする。

取り出し口のネジをゆるめておき、15 分くらいでスローリークバルブが働きベントが完了するとピラニーゲージの No.1 が [ATOM] を指す。次に窒素ガスを止めて、取り出し口を開けて試料をエントリプローブに取り付ける。再び、取り出し口のふたを閉めネジを締めた後、PUMP DOWN スイッチを OFF にする。60ℓ/s のターボ分子ポンプが始動し、回転数が通常回転には入ったらペニングゲージの電源を入れる。

導入室のチェンバーの真空度が 1×10^{-7} Torr 以下であることを確認して、ゲートバルブ IV2 (手動) をあけてターゲットホルダーにサンプルホルダーをセットする。セット完了後、ゲートバルブ IV2 を閉めてターゲットチェンバーの真空度が 5×10^{-10} Torr 以下に下がるまで待って実験を開始する。

4. 2. 2 イオン源物質のセット

イオン源物質のセットは、気体の場合にはガスポンペを [GAS CONTROL PANEL] (Fig. 11参照) の EXT.FEED と接続し、固体物質はるつぼに入れイオン源に装着する。キャリアガスを用いる時も気体試料の場合と同じである。ガスポンペを用いる場合は、ポンペとイオン源室との間の配管内を使用する気体で置換する必要があるので以下の操作を行う。まず、配管内をロータリーポンプで荒引きするために、LVe を閉じて、V1e、V2e を順に開け、ポンプの排気音が小さくなるまで開けておく。排気音がおさまったら、V2e を閉じて使用するガスを流す。しばらくしたら、ガスを止めて再び配管内を上記の手順で荒引きする。荒引き終了後、ガスを流してイオン源物質の準備は終了である。

4. 2. 3 始動開始

[POWER DISTRIBUTION UNIT PANEL] で操作を行う。

SOURCE-A と HT の電源を ON にする。

4. 2. 4 プラズマの生成

[GAS CONTROL PANEL] (Fig. 11参照) の V2e が閉じているのを確認して、V1e を開けて、LV_e を徐々に開けることによりポンペからのイオン源ガスの流量を調節して、[FREEMAN ION SOURCE CHAMBER] の真空度が 6×10^{-5} mbar になるまで導入する。固体試料の場合にはオープンを加熱してイオン源物質を蒸気化させ Ar、N₂ 等のキャリアガスを流す。加熱方法は、[ION SOURCE POWER SUPPLY PANEL] の FURNAC の電源を入れ TEMP つまみで温度設定すれば、自動的に昇温する。ただし P I D 制御はついていないので、その温度を長時間保つ時は注意すること。オープンの温度はデジタルでコントロールパネル上に表示される。

続いて [ION SOURCE POWER SUPPLY PANEL] の ARC、FILAMENT の電源を入れる。ARC-CURRENT つまみを右に 2 回転させ、さらに FILAMENT-VOLTAGE つまみを回して 3.2V にセットする。その後、ARC-CURRENT を左に回して FILAMENT-VOLTAGE が 3V になるようにする。その時の FILAMENT-CURRENT が 80A 以下であったらフィラメントが消耗しているので交換の必要がある。続いて、SOURCE-MAGNET の電源を入れて 1A 程度電流を流す。ARC-VOLTAGE つまみを右回しして、アーク電圧が 25V まで上がったら ARC-CURRENT つまみと一緒に右回ししてアーク電圧とアーク電流がそれぞれ約

80V、1Aになるように調節する。これでプラズマが発生したことになる。プラズマの発生条件はイオン源物質によって異なるので上記の値はあくまで目安である。

4. 2. 5 イオンの引き出し

プラズマの状態が安定していることを確認して、ゲートバルブ GV0、01（圧空駆動）を開ける。その時、ACC.VOLTAGE、CURRENTメーターのところにある3つのLEDのうち上の2つが点灯していることを確認する。（残り1つは使用していないので点灯することはない。）このランプが点灯しない場合は、[HT-DISTRIBUTION UNIT] 内のインターロック回路に異常がある可能性があるため、直ちに実験を中止して、UNIT内の回路をチェックすること。

続いて、BIAS SUPPLYをONにして、0.5kVほど印加してACC.VOLTAGEを5kV印加する。この状態を約30分保持した後、ACC.VOLTAGEを8kVまで上げる。現在は8kVで引き出しているが、もし10kVまで上げるなら、更にこの状態で、30分待機してから印加していくこと。もし、ACC.VOLTAGEを上げている途中で放電が起こったなら、昇圧を直ちに止め、放電が起こらない電圧でしばらく待機して、再度印加し直す。

次に[ION BEAM CURRENT MONITOR]の電源を入れる。ACC.VOLTAGEが安定したなら、バイアス電圧とバイアスプレート位置の調節を行って[ION BEAM CURRENT MONITOR]のMAGNET1でのビーム電流が最大になるようにセットする。その状態でしばらく待機した後再度バイアス電圧、バイアスプレート位置、ソースマグネット電流の調整を繰り返し行い、最終的にMAGNET1でのイオン電流を最大値の状態にする。

4. 2. 6 質量分離

CPU切り替えスイッチをBに設定する。[DATA ACQUISITION PANEL-B]、分析マグネットの本体、[MAGNET CONTROL PANEL]の電源をONにした後、分析マグネット本体の切り替えスイッチを「REMOTE」にする。イオン源コントロール用のパーソナルコンピューターを立ち上げる。ソフトは、C:\LEIBS11のディレクトリーに[LEIBS]というファイル名で入っているのでこれを起動する。[MAGNET CONTROL PANEL]のリモートコントロールの切り替えスイッチを「REMOTE」にすると、コンピューターの画面上に質量スペクトルが表示され、任意の質量のイオンを選択することができる。

4. 2. 7 イオンビームの調整

[HT-DISTRIBUTION UNIT] の VOLTAGE つまみで、照射エネルギー（減速後のイオンエネルギー）を設定する。

ターゲットチェンバー横にある直線導入機構を用いて減速レンズを蒸着時の位置まで移動させて（Fig. 12参照）、ELECTRON-SUPPRESSERの電源をONにする。ファラデーカップをイオンビームのビームライン上に移動し、[LENS CONTROL PANEL] の電源をONにして、[ION CURRENT MONITOR] の RESOLVING SLIT と TARGET の電流値を比較しながら、RESOLVING SLIT での電流値が小さくなり、TARGET での電流値が大きくなるように、分析マグネットの電流と LENS1,2 の電圧を調節する。次にメインビームラインとターゲットチェンバーとの真空度をみながら NEUTRAL TRAP の DEFLECTOR とアパーチャーを調節して TARGET での電流値をなるべく保ったまま照射・分析チェンバーの真空度が良くなるように調節する。続いて、ファラデーカップを上下左右（X,Y）に移動させて、イオン電流密度を測りビームプロファイルをとることによって中心位置を決める。

4. 2. 8 照射

4. 2. 7 の調整が終了し、ビーム電流が安定したら、試料台ゴニオ（上下）を動かして蒸着基板を照射位置にセットして、照射を開始する。ファラデーカップの中心位置と試料ホルダーの中心位置の差は 53mm である。なお、メインビームライン内に設置されているビームゲートを用いることによって、照射を一時停止することが可能である。

4. 2. 9 照射終了と試料取り出し

照射が終了したら、まず分析マグネットをリセットし、ACC.VOLTAGE を 0V まで下げ、BIAS SUPPLY を 0V まで下げて電源を切り、つづいて ELECTRON-SUPPRESSOR を切ったのちゲートバルブ GV0,01 を閉める。次に FILAMENT-VOLTAGE と ARC-VOLTAGE を同時に左に回してフィラメント電圧及びアーク電圧を 0V まで落とした後に、ARC-CURRENT を左いっぱい回して SOURCE MAGNET の電源を切る。引き続き、LV₅ を閉めることによってイオン源ガスの供給を止める。固体のイオン源の取り出しは十分にイオン源部が十分に冷えたことを確認（オープンのデジタル温度計を参考にする）

してつぼを取り出す。最後に SOURCE-A と HT の電源を OFF にする。

4. 2. 10 試料の取り出し

・試料の取り出しは、導入の逆の操作を行う。ただし、FAST-INTRODUCTION のベントの時はゲートバルブ IV2 がしっかり閉まっていることを確認し、ペニングゲージの電源を切った後、窒素ガスを流すことを忘れないこと。

4. 2. 11 イオン源フィラメントの交換

使用終了後、イオン源が十分冷えるまで待つ（約 2 ～ 3 時間）。イオン源チャンバーの ISOLATION-VALVE を閉めて、[GOOD-VACUUM] のランプが消えるのを待ち、続いてチャンバー横に付いているリークバルブ MV2 を徐々に開けてイオン源チャンバー内を大気にする。イオン源部を引き出して、アークチャンバーを取り出してフィラメント交換を行う（Fig. 13 参照）。交換終了後、イオン源部を格納しリークバルブが閉まっていることを確認して、BACKING-VALVE を閉じて ROUGHING-VALVE を開ける。

[FREEMAN ION SOURCE CHAMBER] の真空計が 3×10^{-2} Torr 以下を示したら、ROUGHING-VALVE を閉めて、BACKING-VALVE を開け ISOLATION-VALVE を開ける。ここでしばらく待機して、真空度がおおよそ 5×10^{-6} Torr になったらフィラメントのエージングを以下の要領で行う。SOURCE-A の電源を ON にして、ARC-CURRENT を右廻りで 2 回転させる。FILAMENT-VOLTAGE を徐々に上げてフィラメント電流が 50A で 15 分、さらに 100A に上げて 30 分程度、最後に、FILAMENT-VOLTAGE を 3V まで上げて 20 分程度エージングする。その後、アルゴンガスを用いてプラズマが正常に発生することを確認する。

4. 2. 12 表面分析

オージェ電子分光、イオン散乱分光を行うに当たっては、真空度（ 10^{-8} Torr オーダー以下）に十分気をつけること。CPU 切り替えスイッチを A に設定し、[DATA ACQUISITION PANEL-A] の電源を入れする。エネルギー分析器には半球型静電アナライザーを用いて測定するが、以下の点に注意すること。アナライザーコントロールパネル [HAC5000] の極性を AES の場合には ELECTRON(-)、ISS の場合には IONS(+)

にすること。

また、検出器であるMCDへの供給電圧は2.23kVとしてそれ以上には絶対上げないこと。このアナライザーはコンピューター制御のみであり、測定開始と同時に

[MODE CONTROL]をREMOTEにして、測定終了後すぐにLOCALにすること。そしてこの動作は測定ごとに行うこと。コンピューター操作は、CPU切り替えスイッチをAに設定し、C:*EVRUNのディレクトリーに[E-C]というソフトが入っているのでこれを起動させる。

反射高速電子線回折を行うには、VACUUM PROTECTIONスイッチをOFFにした後、ターゲットチェンバーのイオンゲージを切る。

4.3 装置の停止

4.3.1 準備

- ・照射分析チェンバー及びメインビームラインは窒素ガスを用いてベントする。
- ・[MAIN BEAM LINE VACUUM CONTROL PANEL]のOVERRIDE TRIPS及び[TARGET CHAMBER VACUUM CONTROL PANEL]のOVERRIDE TRIPSを両方ともONにする。

4.3.2 イオン源チェンバー

[FREEMAN ION SOURCE VACUUM CONTROL PANEL]上で操作を行う。

ISOLATION VALVE [CLOSE]

HIGH VACUUM PUMP [OFF]

[PUMP RUNNING]ランプが消えるまで待機(約30分)する。

BACKING VALVE [CLOSE]

BACKING PUMP [OFF]

4.3.3 ソースビームライン

[PGC2 UHV PRESSURE GAUGE CONTROL PANEL]上で操作を行う。

イオンゲージのカレントセレクトスイッチをOFFにする。

[SOURCE BEAM LINE VACUUM CONTROL PANEL]上で操作を行う。

ISOLATION VALVE [CLOSE]

HIGH VACUUM PUMP [OFF]

[PUMP RUNNING] ランプが消えるまで待機 (約 20 分) する。

BACKING VALVE [CLOSE]

BACKING PUMP [OFF]

4. 3. 4 メインビームライン

[MAIN BEAM LINE VACUUM CONTROL PANEL] 上で操作を行う。

BACKING VALVE [CLOSE]

HIGH VACUUM PUMP [OFF]

BACKING PUMP [OFF]

4. 3. 5 試料導入室

[FAST INTRODUCTION LOCK VACUUM CONTROL PANEL] 上で操作を行う。

※試料挿入口のネジをゆるめておく事。

ペニングゲージの電源スイッチを OFF にする。

PUMP DOWN を ON にする。

スイッチ横のピラニーゲージ (No. 2) が ATOM を指したら試料挿入室のベントは終了 (約 15 分)。

4. 3. 6 ターゲットチェンバー

① [PGC1 UHV PRESSURE GAUGE CONTROL PANEL] 上で操作を行う。

ENTER を 2 回押す。

INC を押してカーソルを STOP へ移動する。

② [TSP POWER SUPPLY PANEL] 上で操作を行う。

電源スイッチを OFF にする。

※ターゲットチェンバーの下のコンソールボックス背面に T S P 冷却水のバルブ IN を閉める事。

③ [TARGET CHAMBER VACUUM CONTROL PANEL] 上で操作を行う。

BACKING VALVE [CLOSE]

HIGH VACUUM PUMP [OFF]

BACKING PUMP [OFF]

PGC1のディスプレイに[ATOM]という表示が出たらターゲットチャンバーのベントは終了(約40分)。

4. 3. 7 最後に

- ・ベント用ガス(窒素)を止める。
- ・停電の時は、真空計計測装置PGC1, PGC2及びピラニー真空計のの電源を切る。
- ・メインスイッチ(キースイッチ)をOFF。
- ・圧縮空気及び冷却水のバルブを閉める。

4. 4 安全対策

4. 4. 1 非常停止

装置の暴走や緊急事態発生時の緊急停止の方法は2つある。

1. イオン源制御部およびビームライン制御部についているEmergencyボタンをおす。
これは、イオン源電源・加速電源のOFFとゲートバルブの閉操作をおこなう。
2. メイン電源部についているDisableボタンをおすと真空ポンプ系電源も含めて全ての電源がOFFになる。

4. 4. 2 インターロック

1. ターボ分子ポンプ及び油拡散ポンプの冷却のため冷却水の循環を行っている。これらの水が流れていない場合はDP及びTMPのポンプ電源は入らない。
2. 油拡散ポンプの背圧が 10^{-2} mbar以下にならないとそのポンプ電源が入らない。
3. イオン源部の真空度が 4×10^{-4} Torrより悪くなるとSOURCE-Aの電源が入らない。
また、イオン源部のシールドケースのふたが開くと感電防止のため電源は入らない。
4. ビームラインのインターロックは便宜上解除しており、ビームラインが大気圧であっても[GOOD-VACUUM]のサインを出しているので注意すること。
5. 照射分析容器は真空度が 6×10^{-4} Torrより悪化した場合、イオンゲージの電源

が OFF になり、GATE-VALVE、ISOLATION-VALVE が閉まる。この状態では、試料加熱装置と分析機器の電源は入らない。ただし、ターゲットチェンバーの真空度のインターロックだけは VACUUM PROTECTION スイッチで解除することが可能であり、RHEED の分析を行うときはこのインターロックを解除した状態で行う。

5. 薄膜形成実験

我々は、これまで装置の調整を行いながら、薄膜形成及びその素過程である入射イオンビームと基板表面との相互作用に関する実験を進めてきた。ここでは、これまでに得られた実験結果について報告する。

5. 1 低エネルギー炭素イオンによる薄膜形成

5. 1. 1 目的

この実験の最終的な目標は均一なダイヤモンド薄膜をエピタキシャル成長させることであるが、この他にも蒸着イオンとしての炭素イオンには、いくつかの興味深い特徴がある。一つには、炭素物質にはダイヤモンド、グラファイト、カルビンといった3次元から1次元の構造を持つ同素体が存在し、蒸着条件により異なる構造の炭素物質が得られる可能性があるためである。また個々の同素体については、ダイヤモンドは機械的、熱的、電気的、光学的に優れた性質を持っており、工業的にも利用価値の高い物質である。グラファイトは π 電子物質として最近改めて注目を集めるようになってきており、また1次元の錯状構造であるカルビンは1次元導体物質として興味もたれている。さらに、 ^{13}C の同位体のみから成る薄膜の形成等、IBD法の特長を活かした新機能性薄膜形成の実現が期待できる。

これまでの研究では、ダイヤモンド薄膜の形成を目指した研究(実験)では基板としてよくNi単結晶が用いられてきている。その理由は、Niとダイヤモンドの格子定数が近いことから、ダイヤモンド薄膜のエピタキシャル成長が容易に得られると考えられたからである。実際に最近、IBD法によって、Ni単結晶基板上にダイヤモンド様構造をもつ炭素薄膜が得られたという報告がある²¹⁾。

本実験では、Si単結晶を基板として実験を行ったが、Si基板を選んだ理由は、第一に、格子定数の差は大きいもののSi結晶がダイヤモンド構造をしていること、第二に、Si単結晶基板として高品質のものが入手しやすく表面処理法が確立しているからである。最近、CVD法によってSi単結晶基板の上にダイヤモンド膜がエピタキシャル成長できたことが報告されており²²⁾、Si単結晶基板上へのイオンビーム蒸着でもダイヤモンドの薄膜形成が十分に期待できると考えられる。

5. 1. 2 実験方法

超高真空照射・分析チェンバーに蒸着基板 Si (1-1-1) 単結晶をセットし、3keVの Ar イオンスパッタリングにより表面洗浄を行った。そのあと質量分離した100及び10eVの C⁺を、1.3 μA/cm²の電流密度で室温で蒸着した。蒸着中の真空度は1.3×10⁻⁹Torr以下であった。in-situ AES測定は、蒸着ビームを一時的にカットした状態で行い、プローブには3keVの電子線、エネルギー分析には半球型の静電アナライザーを用いた。得られたスペクトルは計算機により積算、平滑化、微分処理を行った。蒸着量は用いたイオンの照射量 (ions/cm²) で与えた。

5. 1. 3 結果・考察

Fig. 14に10eVの C⁺イオンの照射にともなう AES スペクトルの変化を示す。図中のスペクトル(a)はスパッタークリーニング後の Si 基板のスペクトルである。酸素や炭素のピークは検出されず、Si_{LVV} (92eV) と表面クリーニングに用いた若干の Ar (215eV) のオージェ電子信号のみが観測されている。このスペクトルは蒸着前の Si 基板表面から Ar イオンによるスパッター洗浄により表面に付着した酸素、炭素が取り除かれたこと、また Ar イオンが一部表面近傍に注入されていることを示している。またスペクトル(b)から(f)は、それぞれ3.3×10¹⁵、1.3×10¹⁶、6.9×10¹⁶、1.2×10¹⁷、2.8×10¹⁷ ions/cm²まで蒸着したときのものである。これらのスペクトルから照射量が増えるとともに Si_{LVV}オージェ電子のピーク強度が減少し、替わって C_{KLL} (273eV) オージェ電子の強度が強くなって、炭素膜が Si 基板上に成長していることがわかる。さらにスペクトルの形状から(c)から(d)にかけてはシリコンカーバイド様炭素、(f)ではグラファイト様炭素の膜が生成しているものと考えられる。

同様の実験を100eVの C⁺を用いて行ったところ、10¹⁵ ions/cm²オーダーの蒸着でシリコンカーバイド様の炭素が観測された。さらに蒸着を続けると、グラファイト様の炭素ではなく10eVの C⁺の場合には観測されなかった形状のスペクトルが得られた。このスペクトルに対応した炭素の結合状態については現在検討中であるが、これまでの報告にあるようにダイヤモンド様構造が現れ始めている可能性がある。10及び100eVの2つの入射エネルギーで行った IBDにおいて、測定したオージェ電子スペクトルから算出した C_{KLL}オージェ電子ピーク強度の照射量にともなう変化をFig. 15に示す。この図からわかるように10eVのイオンビームのほうが100eVで行った場合に比べて、半分以下の照射量で Si のオージェピークが消失し C のオージェピークのみとなる。すなわち、in-situオージェ電子分光で見ると、

10eVで行った蒸着の方が100eVの場合より同じ照射量に対してより効率的に蒸着が進んでいると考えられる。一方、Fig. 16は形成された炭素薄膜に対してArイオンスパッター/AESによる深さ方向の分析を行った結果である。10eVの場合、C層とSi層との界面が比較的はっきりしていることがCの急激な減少よりわかる。一方、100eVの場合には、CとSiとの共存した層が炭素蒸着膜とSi基板の間に形成されている。100eVでの照射の場合には、エネルギーが幾分高いためにCがSi基板表面に注入されていることを示していると考えられる。

また、薄膜形成中の結晶性についての知見を得ることを目的として、Si(111)単結晶基板に、10eVのC⁺イオンビームを照射しながらRHEED像の観測を行った。その結果、形成中の炭素薄膜からと思われる回折斑点が観測され、入射イオンビームの電界の妨害を受けることなく回折像を観測できることを確認した。

以上示してきたように、入射エネルギー10eVと100eVでは薄膜形成の機構が異なることを示す結果が得られた。今後さらに、入射エネルギーによる形成膜の化学結合状態に及ぼす影響についての詳細な検討を進めるとともに、基板温度を制御した結晶性薄膜の成長過程に関する研究を行う予定である。

5. 2 炭化水素イオンを用いた薄膜形成中の2次イオン質量分析

5. 2. 1 目的

イオンビームが固体表面に衝突した時に生成する2次イオンについては、2次イオン質量分析(SIMS)としてこれまで膨大な研究がなされているが、薄膜形成中の2次イオンをリアルタイムで測定した例はまだないと思われる。100eV以下の低エネルギー領域でイオンビームが固体表面で引き起こす物理・化学的過程、すなわち低エネルギーイオンビームと固体表面との相互作用については先にも述べたように未だ十分に理解されていない。IBD法による薄膜形成では、界面の構造や蒸着膜自体の構造を支配する薄膜形成機構を解明する上で、このイオンと表面との相互作用に関する研究は重要である。ここでは、エネルギーフィルター付きの4重極質量分析器を用いて、炭化水素イオンビームをSi基板に照射しながら形成中の薄膜からの2次イオンを観測する実験を行った結果を述べる。

5. 2. 2 実験方法

2次イオン質量分析計を用いた実験の概念図をFig. 17に示す。入射イオンには10~100eVの

CH_n^+ ($n=1\sim 4$) 及び CD_3^+ を用い、ターゲットチャンパー内に置いた $\text{Si}(111)$ 面に対して 7° の角度で入射して、入射方向に対して 30° の方向で 2 次イオンの質量分析を行った。この実験に用いた測定角度はイオン検出の S/N が最も良くなる値である。イオンビーム照射中の真空度は 10^{-8} Torr のオーダーである。なお、蒸着基板の Si 表面はあらかじめ 3keV の Ar イオンによるスパッターで清浄化して実験を行った。

5. 2. 3 結果・検討

50eV の CH_3^+ イオンを $\text{Si}(111)$ 基板に照射 (蒸着) しながら観測した散乱イオンおよび 2 次イオンの質量スペクトルを Fig. 18 に示す。質量数 $m/e=15$ の強いピークは散乱された入射イオン CH_3^+ であると考えられる。その他に測定された 2 次イオンの大部分は C_nH_m^+ で表せる炭化水素イオンと考えられ、Fig. 18 では $\text{C}_1\text{H}_m^+ \sim \text{C}_6\text{H}_m^+$ までのイオンが観測されている。観測された 2 次イオンの収率は炭素数の増大とともに減少している。この傾向は入射エネルギーを $10\sim 100\text{eV}$ の範囲で変化させても、また入射イオンを CH_1^+ 、 CH_2^+ 、 CH_4^+ と変えても同じであった。

次に、 50eV の CH_3^+ イオンを用いて蒸着した膜に、 100eV の Ar^+ を照射して得られた質量スペクトルといくつかの 2 次イオンについて測定した収率の経時変化を、それぞれ Fig. 19、Fig. 20 に示す。得られた質量スペクトルは炭化水素イオン照射の場合と似ているが、経時変化の測定では各 C_nH_m^+ イオンの収率が照射時間とともに減少する結果が得られた。これから Ar^+ イオン照射で得られた 2 次イオンは形成された膜からスパッターされたものと考えられ、 CH_n^+ 照射で観測された 2 次イオンについても基板表面上に形成された薄膜と入射イオンとの相互作用で生成されたものであると考えられる。

しかしながら、基板として用いた Si には質量数 29, 30 の同位体があり、 C_2H_m^+ 型の 2 次イオンのグループには基板からスパッターされた Si イオンが含まれている可能性がある。このため唯一の同位体からなる Al 基板を用いて 50eV の CH_3^+ を照射して得た薄膜に 100eV の Ar^+ を照射して 2 次イオンを測定した。観測質量数を $27m/e$ と $29m/e$ に固定して、質量分析器の前に設置してあるエネルギーフィルターの電位差を変化させて得た 2 次イオンのエネルギー分布を Fig. 21 に示す。 $27m/e$ では 2 つの分布が存在し、そのうちの一方は $29m/e$ とほぼ同じエネルギー分布をもっている。 $29m/e$ に対応する 2 次イオンは C_2H_5^+ イオンと考えられ、同じエネルギー分布をもつ $27m/e$ の 2 次イオンが C_2H_3^+ であると考えれば、 $27m/e$ の $\Delta E=8\text{V}$ 付近の成分は基板からの Al^+ イオンによるものと考えられる。したがって、エネルギーフィルタ

一の設定により、基板からスパッターされる2次イオンの寄与を小さくして、質量分析を行うことが可能と考えられるが、基板からの2次イオンが炭化水素イオンと異なるエネルギー分布をもつかどうかについては、さらに詳細な検討が必要である。

Fig. 22に50eVの CD_3^+ 照射によって得られたスペクトルを示す。 CH_3^+ 照射の場合と類似した2次イオン質量スペクトルが得られているが、Fig. 23に示す様に質量範囲を $m/e=26\sim 31$ に絞り、入射イオンのエネルギーを変化させて測定した2次イオン質量スペクトルを CH_3^+ の場合と対比すると、明らかに質量スペクトルの入射エネルギー依存性に違いがあることがわかる。すなわち、 CH_3^+ 照射の場合には各エネルギーにおける2次イオン収率がいずれも $27>29>28m/e$ の順であるのに対して、 CD_3^+ の照射では、20eVで $29>28>27m/e$ 、30eVでは $29=28=27m/e$ 、50eVでは $27>28>29m/e$ という傾向にある。50eV以上の場合は50eVの結果と同じである。 CH_3^+ 照射においては、 $C_2H_3^+$ (27m/e) イオンが生成されやすいことから、 CD_3^+ イオン照射においてもTable. 1に示す様な $C_2H_3^+$ の同素体が生成されていると考えられる。そこで、エネルギーが比較的高い場合には、 CH_3^+ 照射の場合と同じように CD_3^+ 照射の場合でも $C_2H_3^+$ が生成されやすく、エネルギーが低くなるとともに $C_2H_2D^+$ 、 $C_2HD_2^+$ といったDを多く含む同素体が生成されているものと考えられる。30m/eの $C_2D_3^+$ の収率が高くないのは10eVの極低エネルギーにおいても入射分子イオンの解離は十分に起こり得ることやイオンビームのフラックス(蒸着速度)に対してターゲットチェンバー内に存在する残留ガスのフラックスが無視できない程に大きく、残留ガス中の水素が影響しているためと考えられる。100eVの CH_3^+ 、50eVの CD_3^+ で蒸着中に得られた2次イオン質量スペクトル(Fig. 18, 22)は CH_3^+ によって形成された薄膜に100eVの Ar^+ を照射したときに得られた2次イオン質量スペクトル(Fig. 19)と類似していることから物理的な過程により生成した2次イオンと考えることができる。一方 CD_3^+ 照射においては、50eV以上では Ar^+ 照射のスペクトルと類似しているが、入射エネルギーを低くしていくとそのスペクトルが先に述べたように変化していくことから、50eV以下の場合の2次イオンの生成過程は、 Ar^+ 照射の場合とは異なることが考えられる。以上、本実験で見いだした低エネルギーイオンによる2次イオンの生成は低エネルギーイオン特有の化学反応に起因するものと考えられる。

6. おわりに

新しい材料を作製しようとしたとき、一番望ましいことはその材料の特性をその作製方法からあらかじめ予測できることである。そしてそれは、作製条件と材料の特性や生成過程との関係が明らかにされれば十分可能であると考えられる。IBD法は成膜技術の1つとして提唱されたものであるが、実用段階には至っておらず、装置の設計さえ未だ研究段階にある。加えて低エネルギーイオンと固体表面との相互作用に関してさえあまり明確になっていないのが現状である。これまでの運動エネルギーの高い粒子と固体との相互作用では、固体の損傷が主として起こされる現象であり、固体内に導入される格子欠陥の利用が材料開発上の主たるテーマであった。一般の化学反応の活性化エネルギーが数eVであることから、粒子のエネルギーを10eV程度まで低くすることにより、固体内の損傷過程よりは固体表面での入射粒子自身が関与する化学反応が大きくクローズアップされることが期待される。

本研究で取り上げた低エネルギーイオンを用いたIBD法の特長を活かすためには、さらに装置の改良を進めながら低エネルギーイオンと固体表面との相互作用に関する基礎研究を精力的に行うことが是非とも必要である。本研究がそれらの目的に幾らかでも貢献できれば幸いである。

謝 辞

低エネルギーイオンビーム蒸着装置の設計にあたり、多大な助言とご協力を頂いた英国 Salford 大学の Prof. D.G. Armour 及び京都大学工学部教授石川順三先生に深く感謝いたします。また、高崎研究所材料開発部榎本洋室長、明星大学理工学部助教授合田一夫先生及び、低速イオンビーム技術研究グループの方々にも感謝いたします。さらに、設置に際しては、高崎研究所佐藤章一所長はじめ高崎研の方々にご理解とご協力を頂いたことに感謝いたします。

6. おわりに

新しい材料を作製しようとしたとき、一番望ましいことはその材料の特性をその作製方法からあらかじめ予測できることである。そしてそれは、作製条件と材料の特性や生成過程との関係が明らかにされれば十分可能であると考えられる。IBD法は成膜技術の1つとして提唱されたものであるが、実用段階には至っておらず、装置の設計さえ未だ研究段階にある。加えて低エネルギーイオンと固体表面との相互作用に関してさえあまり明確になっていないのが現状である。これまでの運動エネルギーの高い粒子と固体との相互作用では、固体の損傷が主として起こされる現象であり、固体内に導入される格子欠陥の利用が材料開発上の主たるテーマであった。一般の化学反応の活性化エネルギーが数eVであることから、粒子のエネルギーを10eV程度まで低くすることにより、固体内の損傷過程よりは固体表面での入射粒子自身が関与する化学反応が大きくクローズアップされることが期待される。

本研究で取り上げた低エネルギーイオンを用いたIBD法の特長を活かすためには、さらに装置の改良を進めながら低エネルギーイオンと固体表面との相互作用に関する基礎研究を精力的に行うことが是非とも必要である。本研究がそれらの目的に幾らかでも貢献できれば幸いである。

謝 辞

低エネルギーイオンビーム蒸着装置の設計にあたり、多大な助言とご協力を頂いた英国 Salford 大学の Prof. D.G. Armour 及び京都大学工学部教授石川順三先生に深く感謝いたします。また、高崎研究所材料開発部榎本洋室長、明星大学理工学部助教授合田一夫先生及び、低速イオンビーム技術研究グループの方々にも感謝いたします。さらに、設置に際しては、高崎研究所佐藤章一所長はじめ高崎研の方々にご理解とご協力を頂いたことに感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) W.E. Flynt : Proc. of 3rd. Symp. on Electron Beam Technology, 368 (1961).
- 2) J. Litton Jr and L.R. Bittman : Proc. of the Natinal Electronics Conference, 18, 783 (1962).
- 3) A.R. Wolter : Proc. of 4th. Microelectronics Symp, 2A-1 (1962).
- 4) B.A. Probyn : Brit. J. Appl. Phys.(J. Phys. D), Ser. 2.1,457 (1968).
- 5) S. Aisenberg and R. Chabot : J. Vac. Sci. Technol., 10, 2953 (1971).
- 6) T. Yokuyama, K. Yagi, K. Miyake M. Tamura, N. Natsuaki and S. Tachi : Nucl. Instrum. and Methods, 182/183, 241 (1981).
- 7) S.Shimizu, N. Sasaki and S. Seki : Jpn. J. Appl. Phys., 32, L943 (1993).
- 8) K. Miyake, K. Ohashi and M. Komuro : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 279, 787 (1993).
- 9) A.H. Al-Bayati, K.G. Orrman-Rossiter, D.G. Armour, J.A. Van den Berg and S.E. Donnelly : Nucl. Instrum. Methods, B63, 109 (1992)
- 10) S.R. Kasi, H. Kang and J.W. Rabalais : Phys. Rev. Lett.,59, 75 (1987)
- 11) Y.Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais and W. Eckstein : Phys. Rev., B41, 10468 (1990).
- 12) B.W. Dodson : Phys. Rev., B36, 1068 (1987).
- 13) H.D.Hagstrum, in "Inelastic Ion-Surface collisions", ed. by N.H.Tolk, J.C.Tully, W.Heiland and C.W.White, Plenum. (New York, 1977).
- 14) H. Akazawa and Y. Murata : Phys. Rev., B39, 3449 (1989).
- 15) S.R. Kasi, M.A. Kilburn, H.Kang, J.W. Rabalais, L. Tavernini and P. Hochman : J. Chem. Phys., 88, 5902 (1988).
- 16) J. Murakami and I. Kusunoki : Nucl. Instrum. Methods, B33, 560 (1998).
- 17) T. Tanaka, T. Maruo, Y.Homma and S. Kurosawa : Nucl. Instrum. Methods, B59/60, 116 (1991).
- 18) H. Akazawa and Y. Murata : Nucl. Instrum. Methods, B33, 442 (1988).
- 19) P. Varge, S.R. Kasi, O.Grizzi and J.W. Rabalais : J. Chem. Phys., 88, 5888 (1988).
- 20) K.G. Orrman-Rossiter, R.S.Baht, R.J.Badheka, M.J. Wadsworth and D.G. Armour : Nucl. Instrum. Methods, B36, 446 (1989).
- 21) Srinandan R. Kasi, Heon Kong and J. Wayne Rabalais : J. Chem. Phys., 88, 5914 (1988).
- 22) X. Jiang, C.-P. Llages, M.Rosler, R. Zachai, M.Hartweg and H.-J. Fusser : Appl. Phys., A57, 483 (1993)

Table 1 Possible ion forms for C₂-type secondary ions.

m/e	ion forms		
27	C ₂ H ₃ ⁺	C ₂ HD ⁺	
28	C ₂ H ₄ ⁺	C ₂ H ₂ D ⁺	C ₂ D ₂ ⁺
29	C ₂ H ₅ ⁺	C ₂ H ₃ D ⁺	C ₂ HD ₂ ⁺

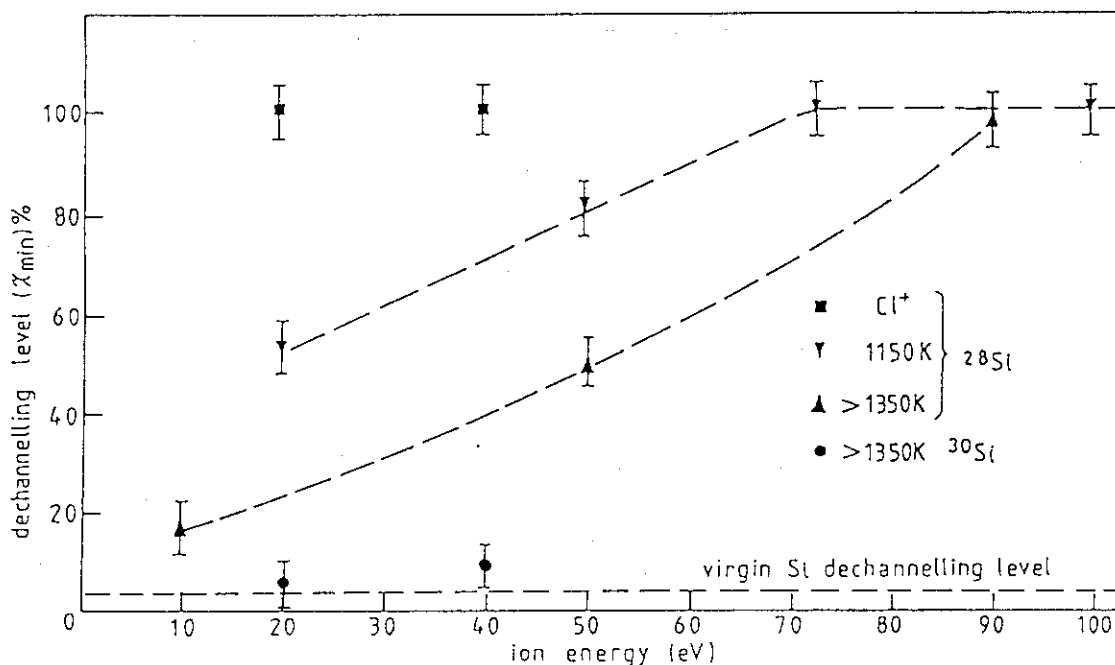


Fig.1 Dechannelling level χ_{min} as function of ion energy for $^{28}\text{Si}^+$ and $^{30}\text{Si}^+$ ions incident on Si(100) surface subjected to different pre-treatments and maintained at 723K during deposition. \blacktriangle 1350~1450 K annealed + $^{28}\text{Si}^+$ ions. \blacktriangledown 1100~1150 K annealed + $^{28}\text{Si}^+$ ions. \blacksquare Cl^+ bombardment surface + $^{28}\text{Si}^+$ ions. \bullet 1350~1450 K annealed + $^{30}\text{Si}^+$ ions. (from ref.9)

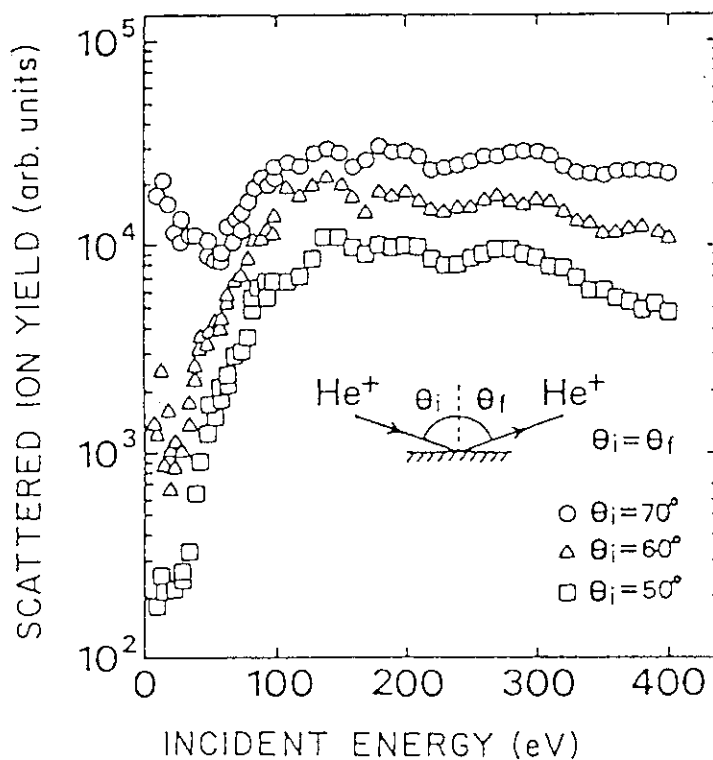


Fig.2 Incident-energy dependence of the scattered He^+ ion yield for three specular scattering geometries along the [001] azimuth on Pt(100). (from ref.14)

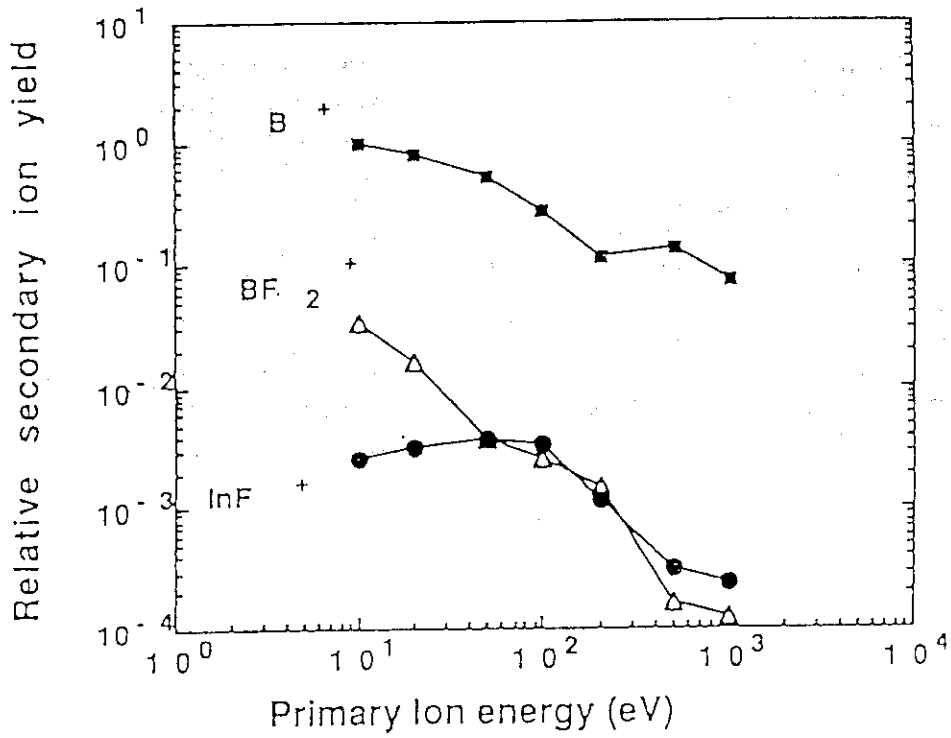


Fig.3 Relative secondary ion yields of B^+ , BF_2^+ and InF^+ under BF_2^+ bombardment as function of primary ion energy. Relative secondary ion yields was measured against In^+ as a reference. (from ref.17)

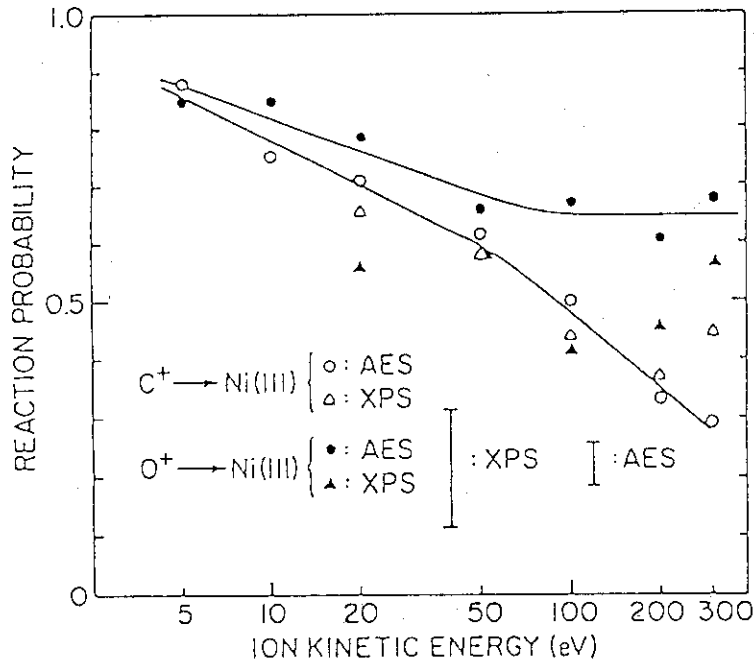


Fig.4 Variation of reaction probability Pr for C^+ and O^+ as a function of projectile kinetic energy E_k monitored by both AES and XPS. The AES data points represent Pr averaged over several independent measurements. (from ref.19)

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. TARGET CHAMBER | 13. RESOLVING SLIT |
| 2. SAMPLE MANIPULATOR | 14. ANALYSIS MAGNET |
| 3. ANALYSER | 15. MAGNET TANK |
| 4. FAST INTRO LOCK | 16. FLIGHT TUBE |
| 5. ROTARY RACK AND PINION PROBE | 17. SOURCE CHAMBER |
| 6. TARGET CHAMBER FRAMEWORK | 18. ION SOURCE REAR LOADER ASSEMBLY |
| 7. FLIGHT TUBE RETRACTION MECHANISM | 19. ION SOURCE |
| 8. GATE VALVE | 20. FLIGHT TUBE SECTION |
| 9. DECELERATION LENS ASSEMBLY | 21. NEUTRAL DUMP/LENS ASSEMBLY |
| 10. TURBO PUMP | 22. ION SOURCE FRAMEWORK |
| 11. MAGNET SUPPORT FRAMEWORK | 23. SOURCE MAGNET |
| 12. ELECTRON GUN | 24. APERTURE LINEAR DRIVE |

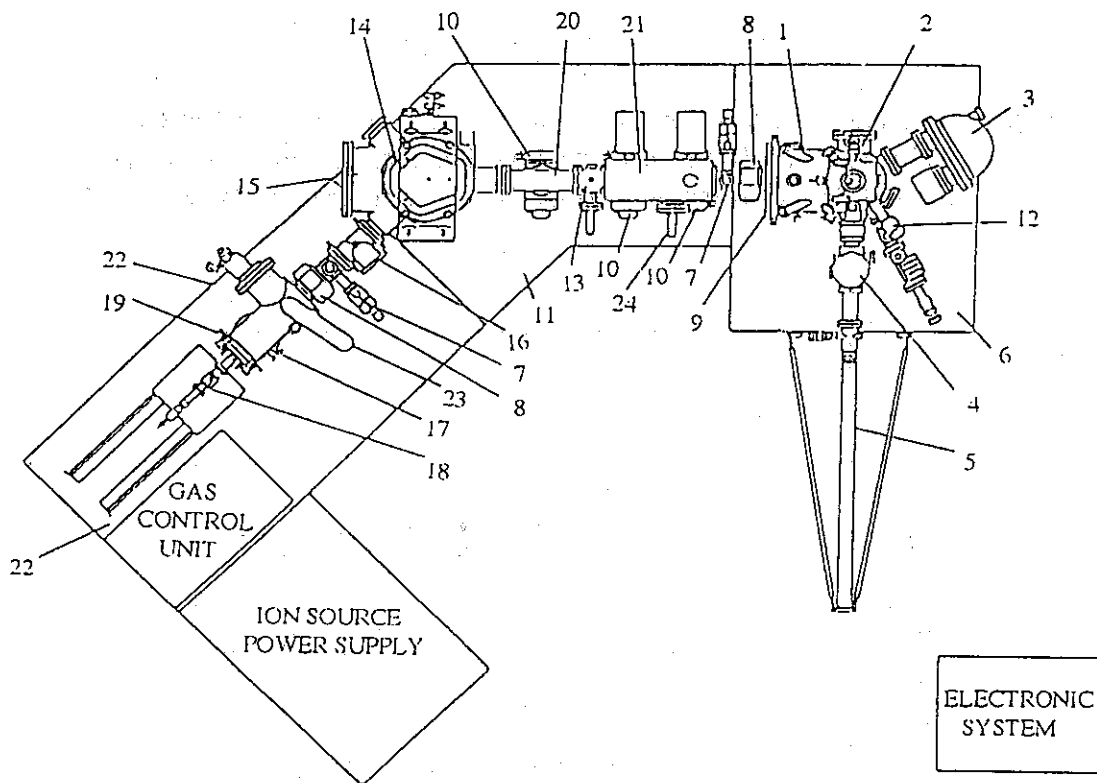


Fig.5 Plan view for Low Energy Ion Beam System (LEIBS11).

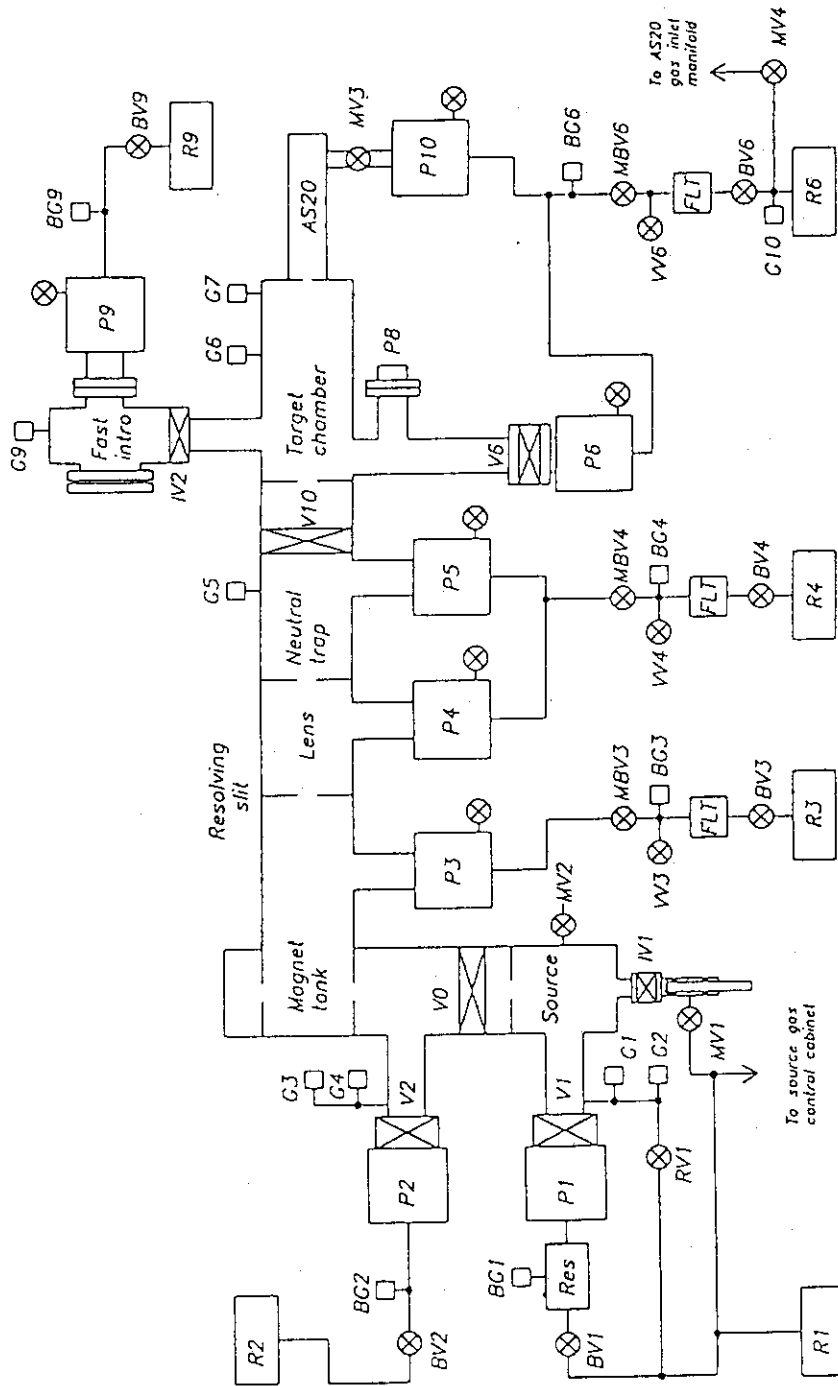


Fig. 6 Schematic diagram of vacuum system for LEIBS11.

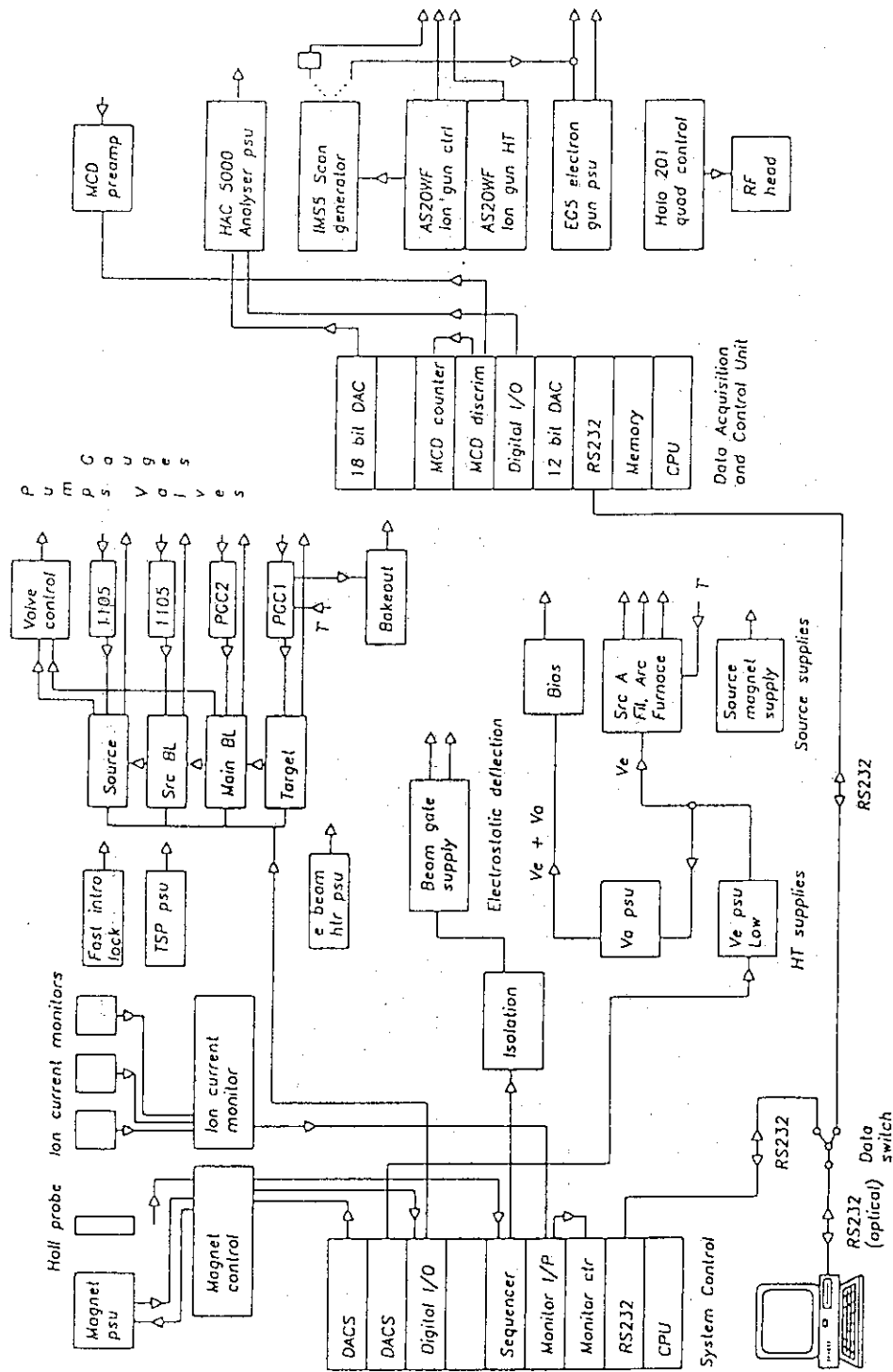


Fig.7 Schematic diagram of computer control system for LEIBS11.

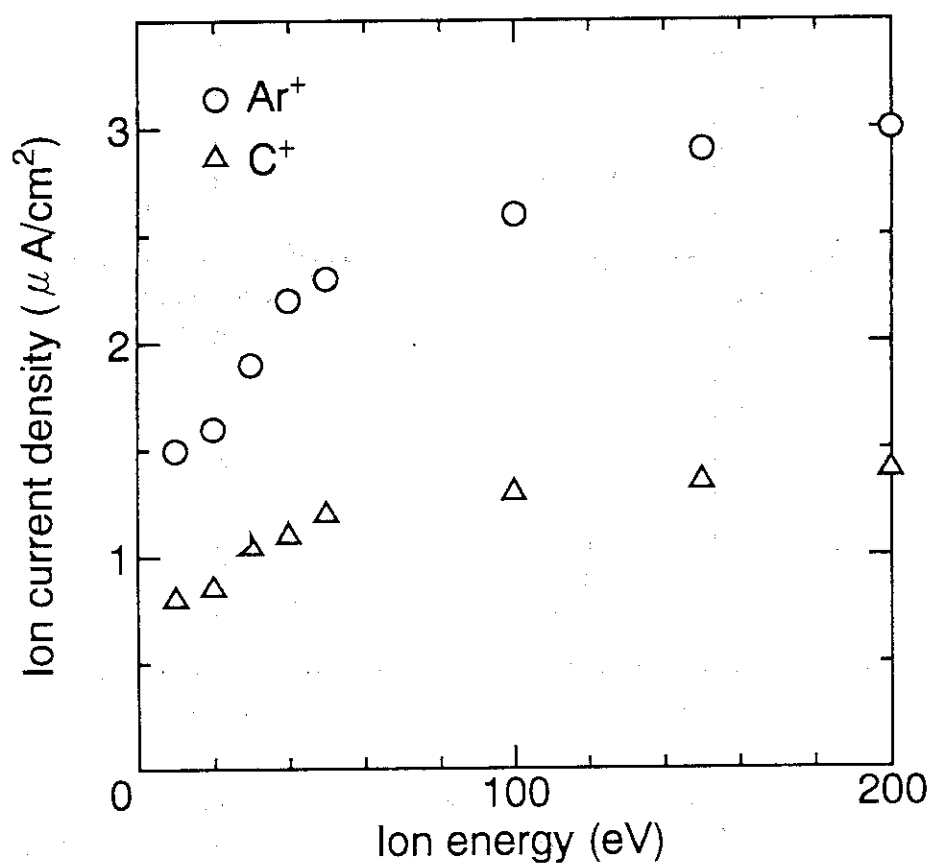


Fig. 8 Ion current measured on Faraday cup as a function of ion energy for Ar⁺ (○) and C⁺ (△) beams.

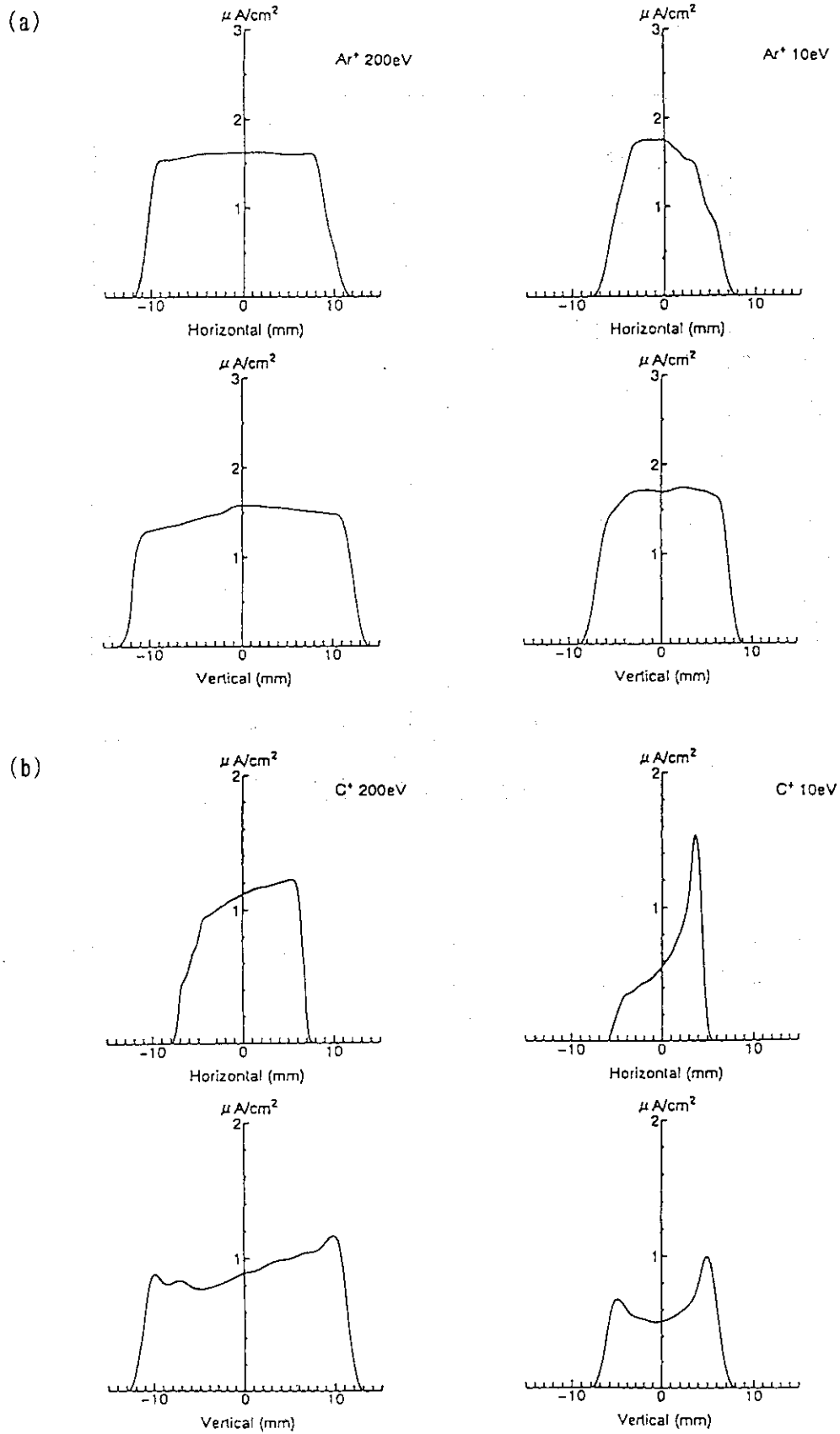


Fig. 9 Measured ion current profiles at the target position of Ar⁺ (a) and C⁺ (b) beams.

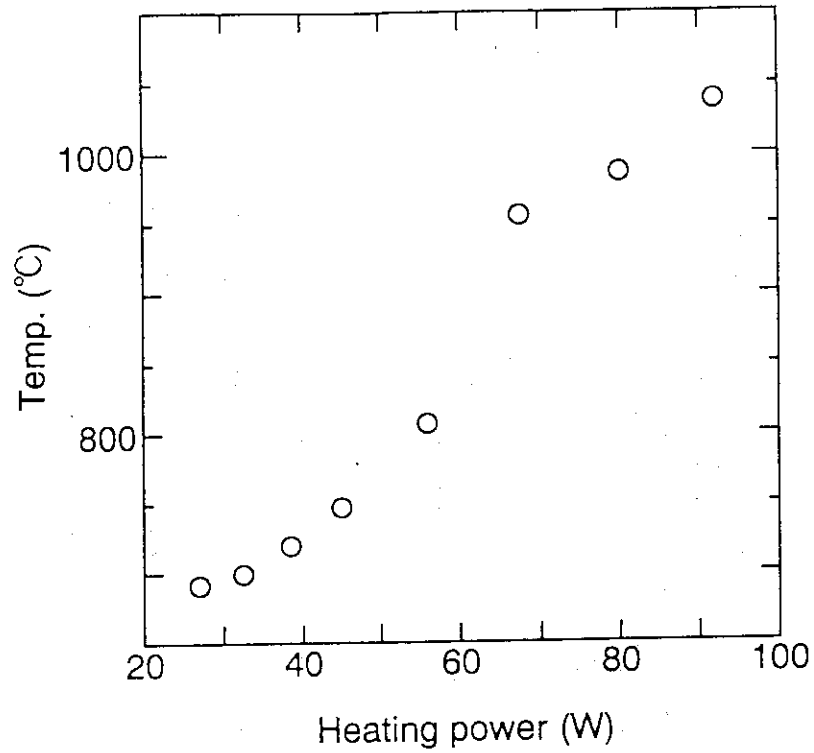


Fig. 10 The relationship between the temperature of the target holder and the applied heating power.

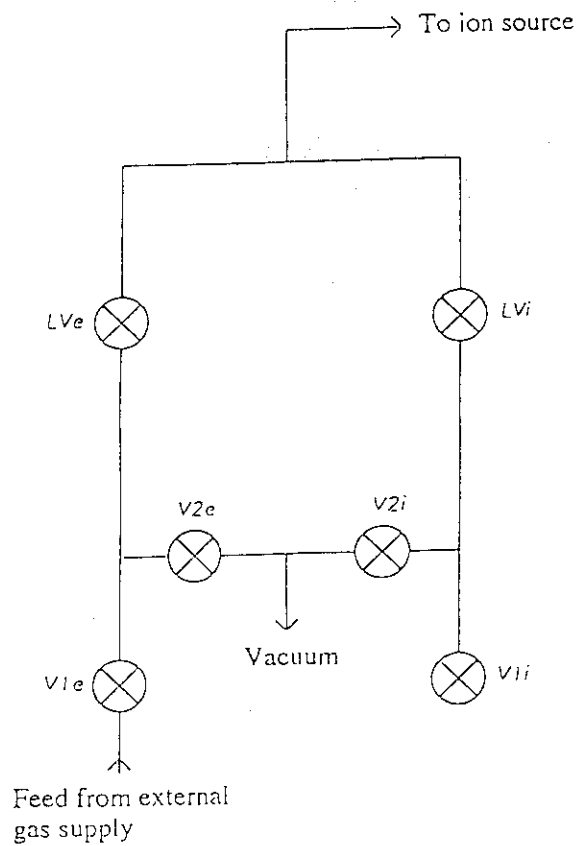


Fig. 11 Arrangement of gas inlet valves.

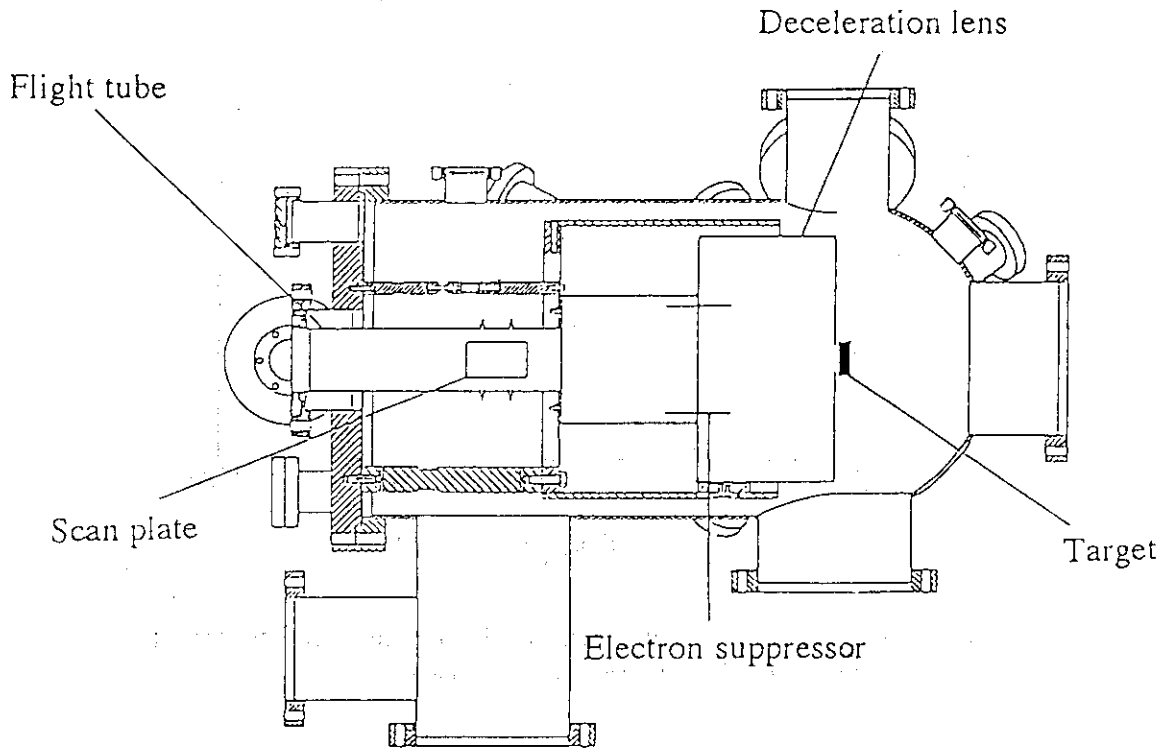
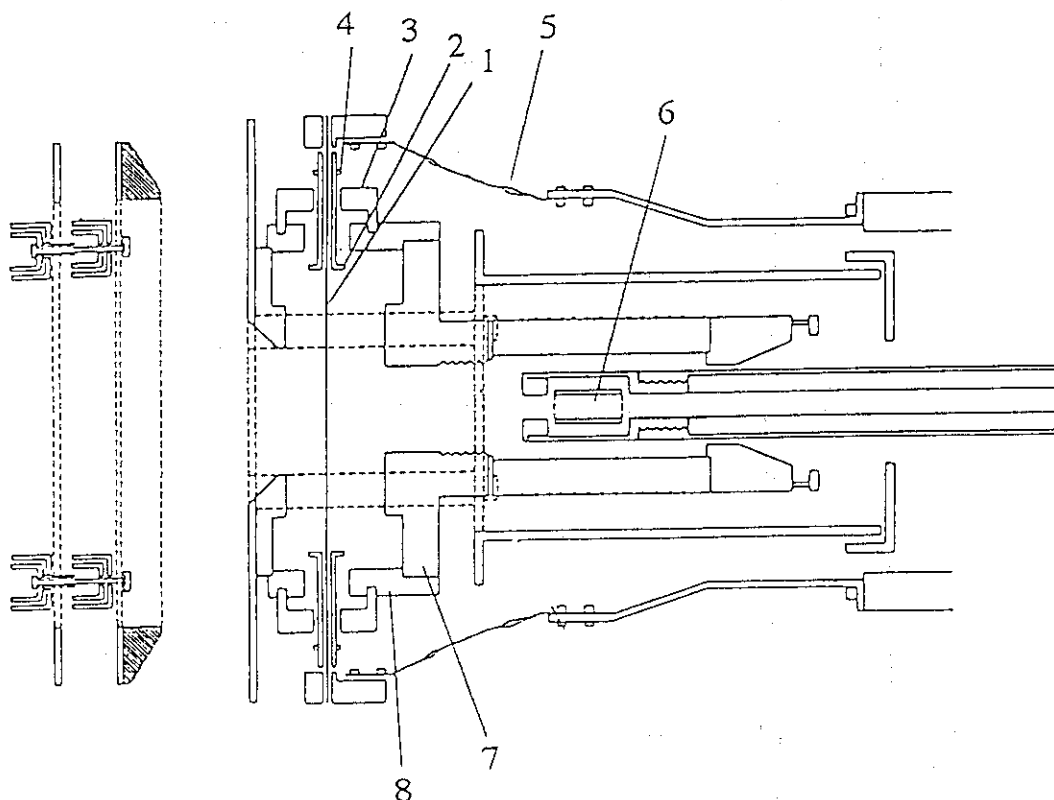


Fig. 12 The cross-sectional view of the deceleration lens system in the target chamber.



1. Filament
2. Filament feedthrough
3. Filament insulating ceramic
4. Filament retaining clip
5. Filament braid assembly
6. Graphite charge capsule
7. Graphite arc chamber
8. Graphite end cap

Fig. 13 The cross-sectional view of the ion source.

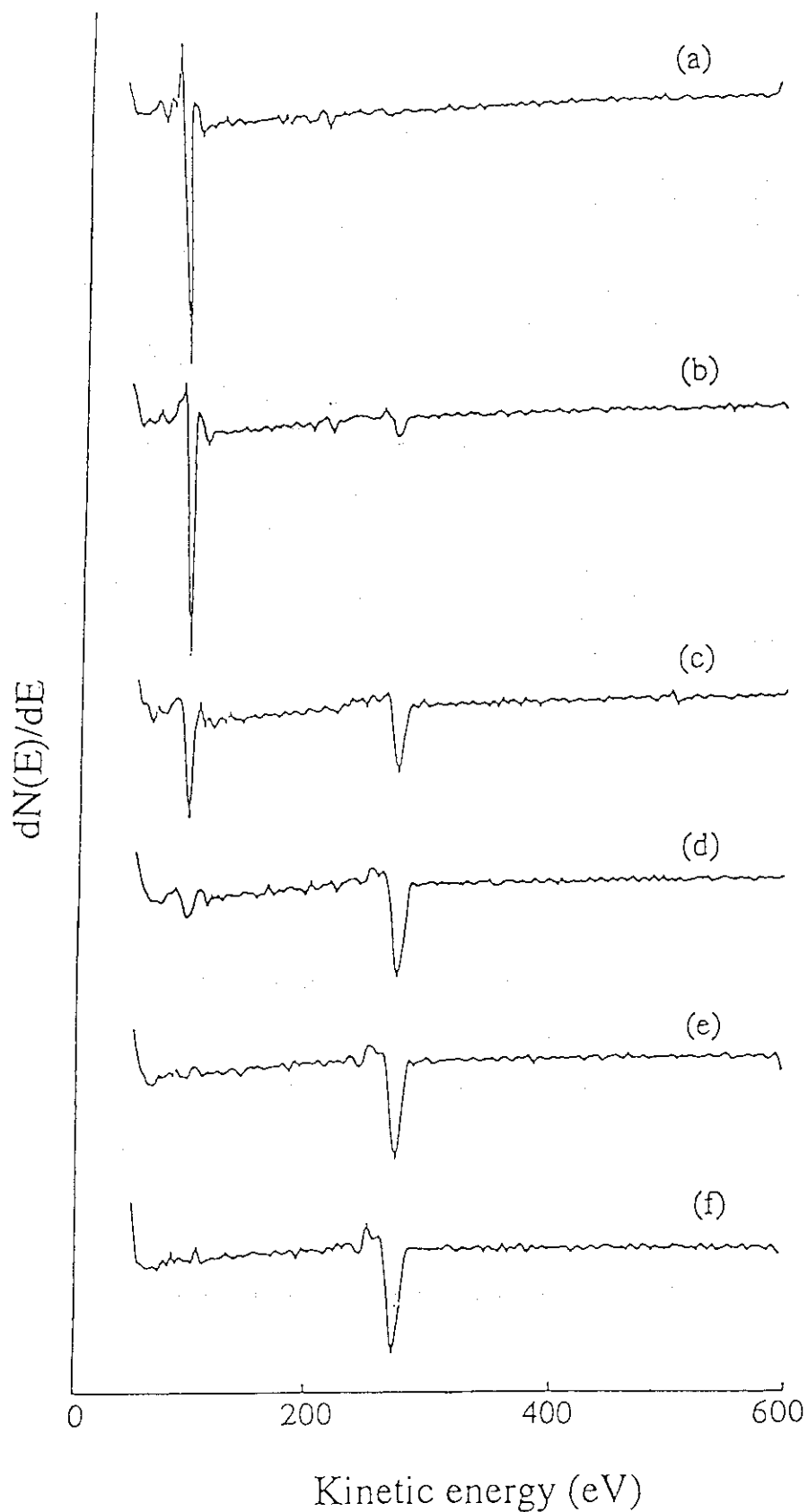


Fig. 14 The evolution of AES spectra for 10 eV C^+ deposition on Si(111). The fluences in the AES are: (a) clean surface, (b) 3.3×10^{15} , (c) 1.3×10^{16} , (d) 6.9×10^{16} , (e) 1.2×10^{17} , (f) 2.8×10^{17} ions/cm².

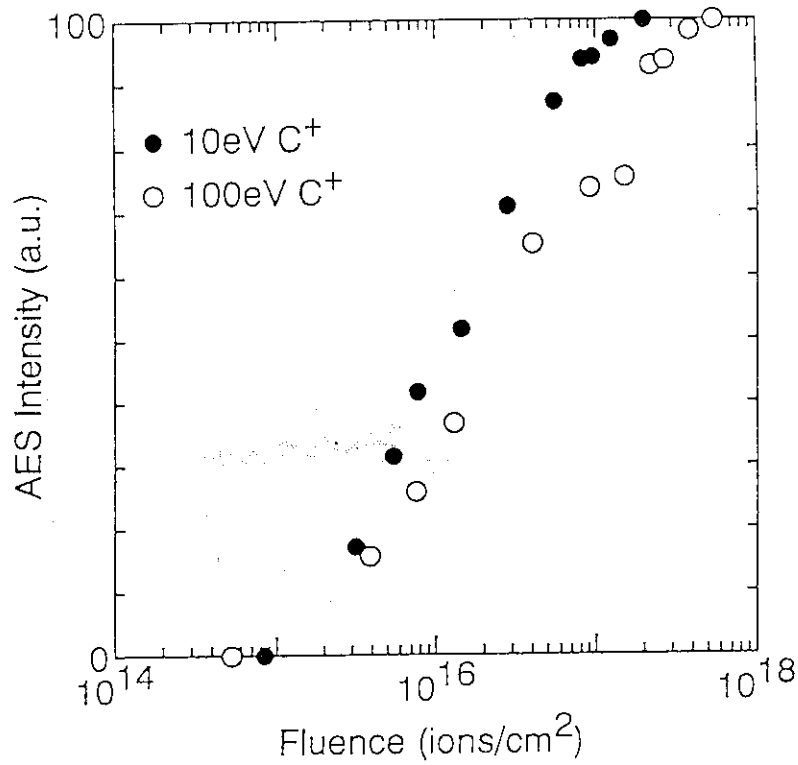


Fig. 15 The changes in relative intensity of the C_{KLL} AES peak as a function of C⁺ fluence for 10 and 100 eV C⁺ ion deposition on Si(111).

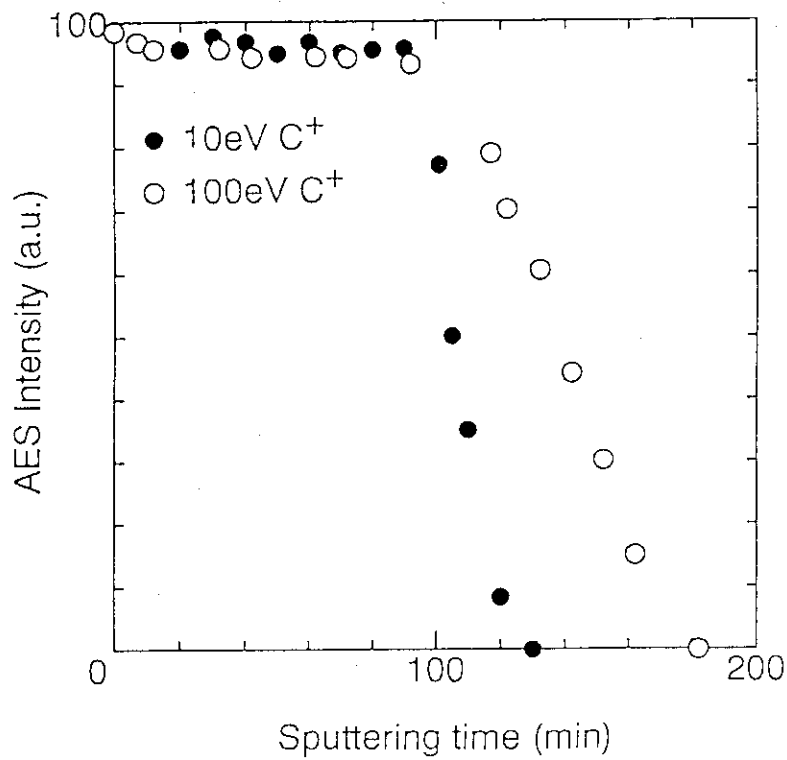


Fig. 16 The depth profiles of carbon in the film deposited by IBD with 10 and 100 eV C⁺ on Si(111) measured by 3 keV Ar⁺ sputtering and AES.

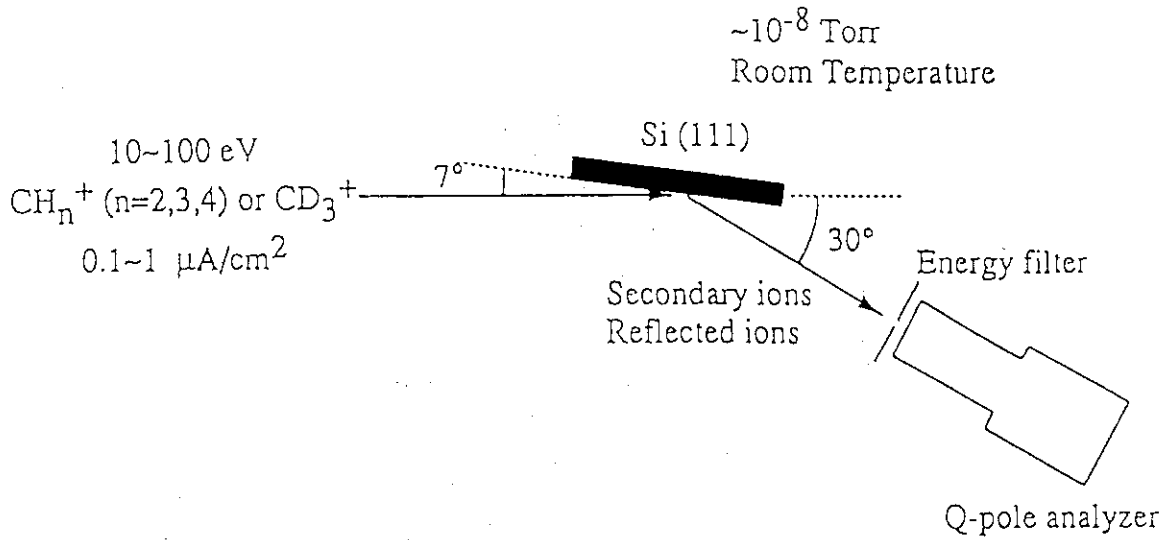


Fig.17 The schematic diagram of experimental geometry for the SIMS measurement.

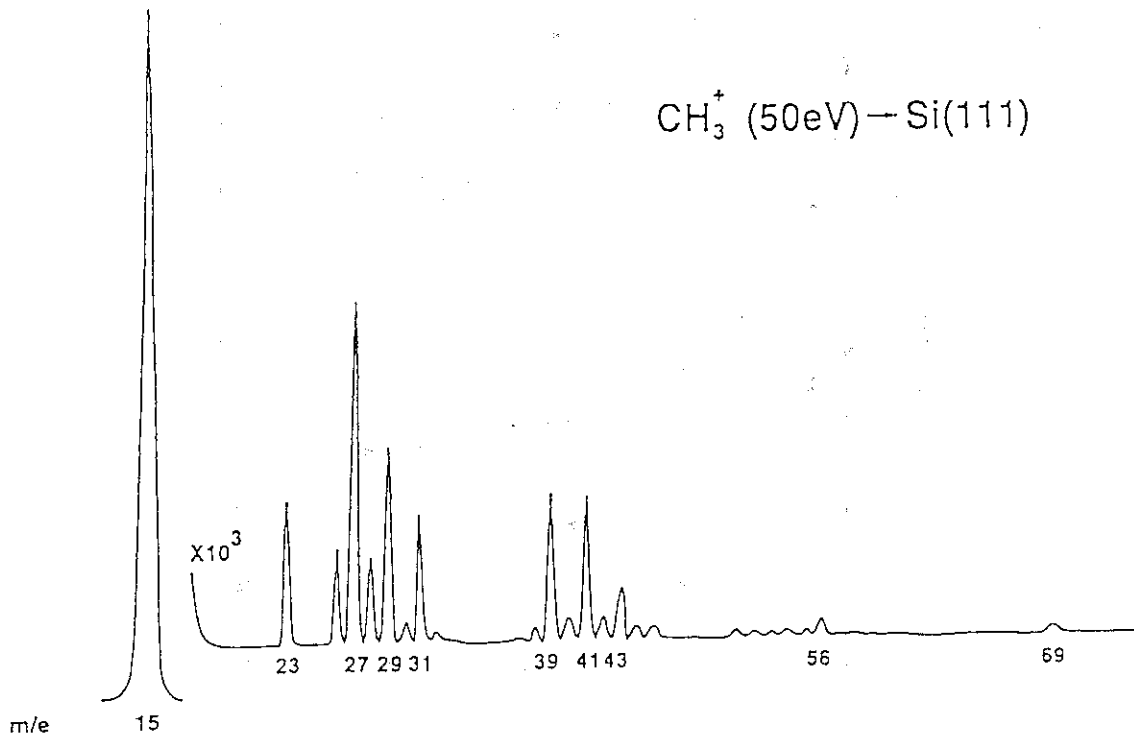


Fig. 18 The mass spectrum of scattered and secondary ions measured during hydrocarbon film deposition with 50 eV CH_3^+ ions on Si(111).

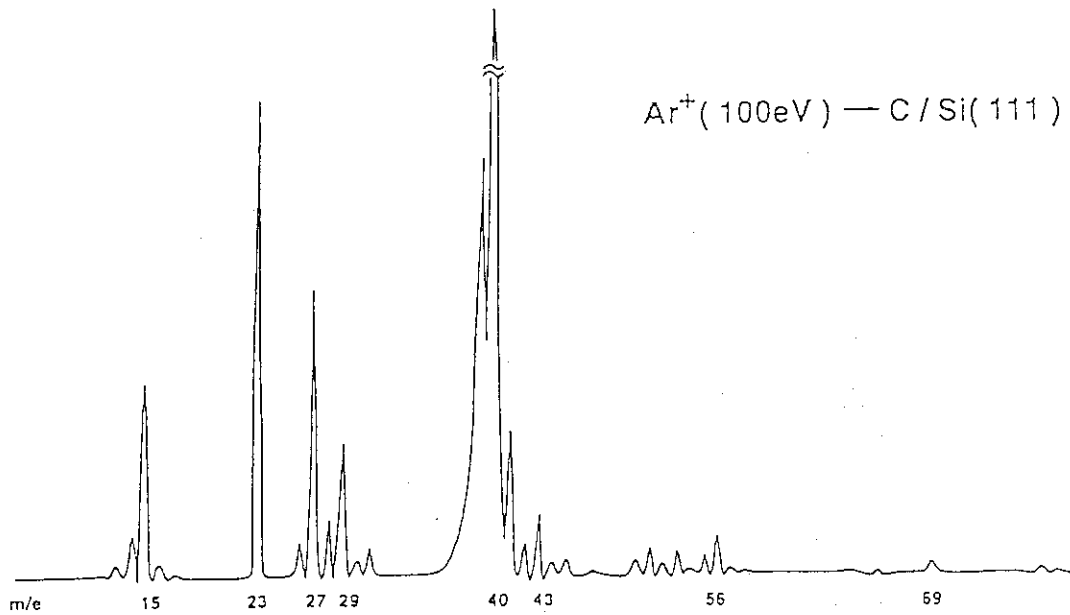


Fig. 19 The mass spectrum of scattered and secondary ions obtained by SIMS analysis with 100 eV Ar^+ ions bombardment for deposited film hydrocarbon on Si(111) with 50 eV CH_3^+ ions.

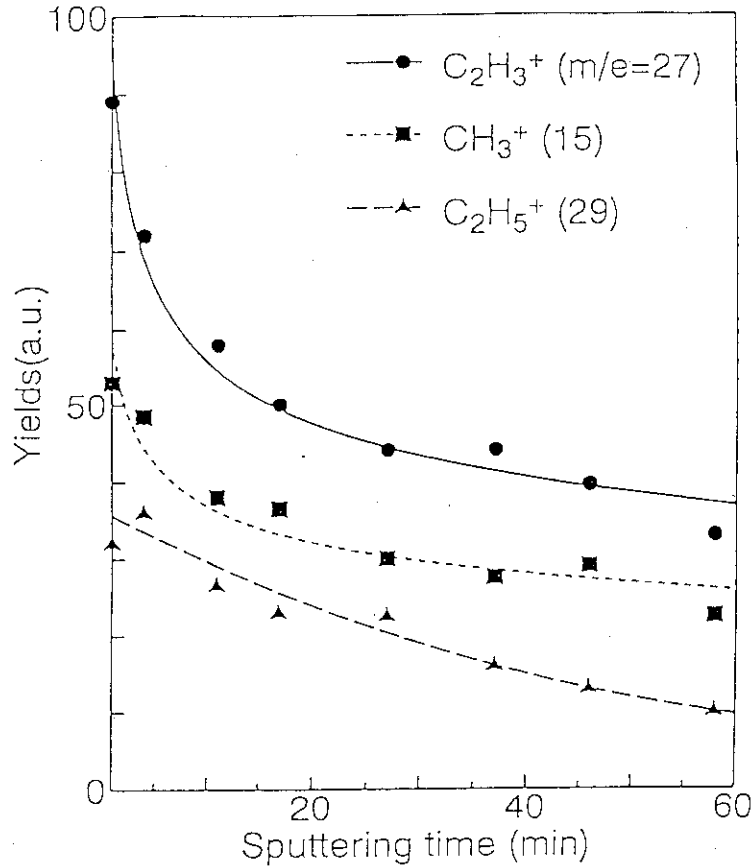


Fig. 20 The changes in the yield of secondary ions, C₂H₃⁺(●), CH₃⁺(■) and C₂H₅⁺(▲) with sputtering time in the SIMS analysis with 100 eV Ar⁺ for the deposited hydrocarbon film on Si(111).

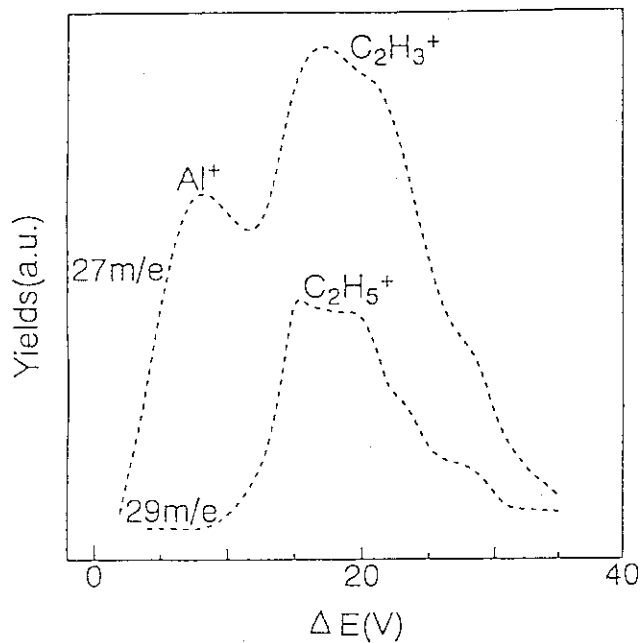


Fig. 21 The energy distribution of secondary ions observed at m/e = 27 and 29 in the SIMS analysis for hydrocarbon film deposited on Al substitute.

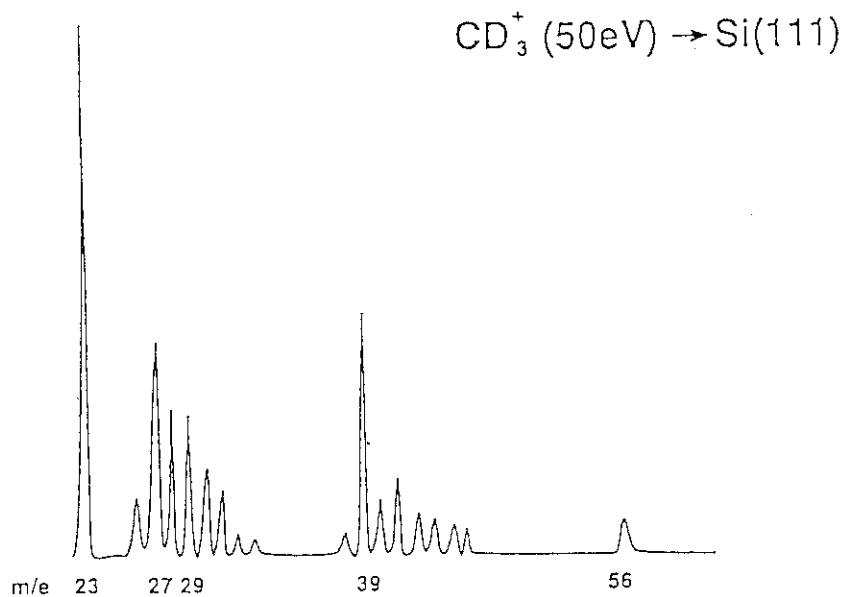


Fig. 22 The SIMS spectrum observed during 50 eV CD_3^+ ion beam deposition on Si(111).

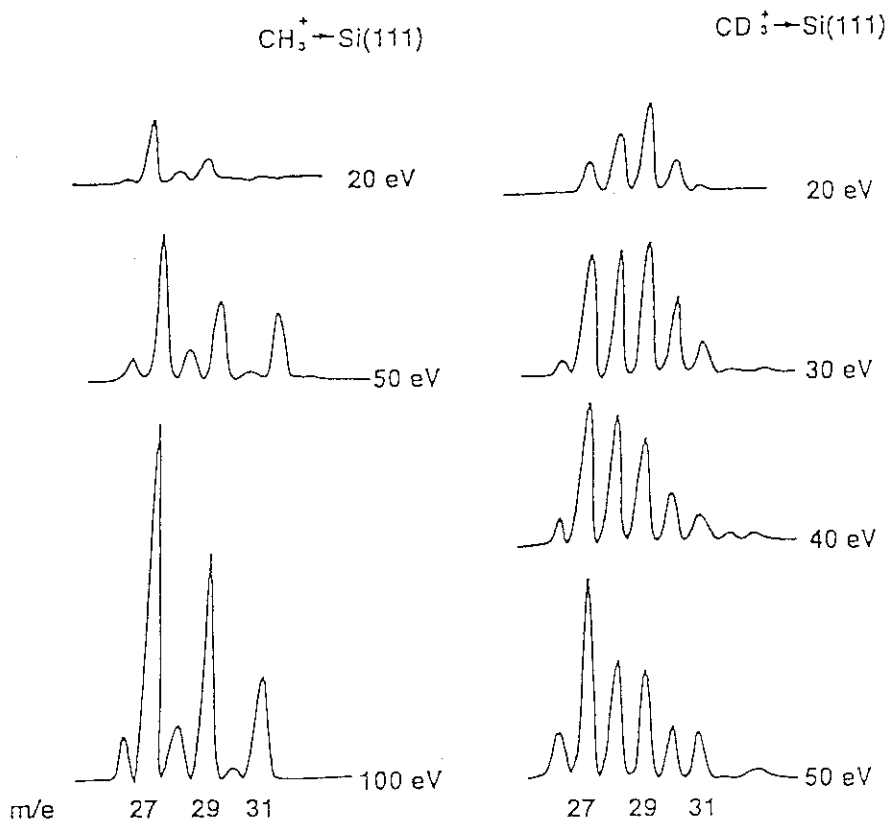


Fig. 23 The SIMS spectra observed during CH_3^+ and CD_3^+ ion beam deposition on Si(111).