プラズマソースイオン注入による 3次元立体物へのイオン注入

馬場 恒明*, 畑田 留理子*

Plasma Source Ion Implantation into a Three-Dimensional Substrate

Koumei BABA* and Ruriko HATADA*

A plasma source ion implanter (PSII) has been built and used to study nitrogen ion implantation into silicon wafers and titanium substrates. Plasma was generated by rf (13.56MHz) glow discharge. A 20kV pulse bias voltage was applied to the substrate holder for 50 μ s at a repetition rate of 100Hz and for 10 μ s at a repetition rate of 500Hz. The substrate bias voltage and current during implantation were monitored using a voltage divider and current transformer. The substrate surface was analyzed using Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray diffraction. Results showed that the PSII achieved uniform ion implantation into a three-dimensional substrate and that the Ti substrate surface was changed to TiN by nitrogen PSII treatment.

Key Words : PSII, Ion Implantation, Plasma, Three-dimensional

1. 緒 言

イオンビーム技術は高エネルギーの荷電粒子が材料表面と衝突したときに起こる現象を利用したものであり、エネルギーの制御性は高いが光と同じ性質を持っているため直進性があり、3次元立体物、大面積には用いにくい。一方、プラズマ技術は雰囲気的処理技術であり、3次元立体物全面をプラズマに曝すことにより全体の処理が可能であるが、イオンビームに比べエネルギーが低い材料の極表面層の改質のみ行うことができる。最近 Conradら^{1)~3)}および Collinsら⁴⁾はプラズマ中で材料に高い負パルスバイアス電圧を印加することによりイオン注入する方法を見出した。この方法はプラズマソースイオン注入 (Plasma Source Ion Implantation PSII)^{1)~3)}あるいはプラズマ浸入イオン注入 (Plasma Immersion Ion Implantation PI³⁾)⁴⁾とされている方法であり、イオンビーム技術とプラズマ技術それぞれが持っている特徴を複合したものである。この方法は産業技術に近く、応用化の可能性が高いため最近注目を集め、諸外国において研究が着手された^{5)~9)}。本研究では、3次元立体物へのイオン注入を行うことを目的として、プラズマソースイオン注入装置を製作し、窒素プラズマによるイオン注入を行った。

Fig. 1 Schematic illustration of plasma source ion implanter.

2. 実験方法

2.1 プラズマソースイオン注入 (PSII) 装置

プラズマ中で基板に対し高パルスバイアス電圧が印加可能な装置を作製した。装置の概要図を図1に示す。真空排気系としては1500L/sのターボ分子ポンプ、115m³/hのメカニカルブースターポンプおよび800L/minのロータリーポンプを使用した。最高到達圧力は約10⁻⁶Paである。

プラズマ生成には高周波グロー放電を用い、最大出力500Wで発振周波数13.56MHzの高周波電源を用いた。高周波出力を電源部から自動マッチング装置を経由し、

* 長崎県工業技術センター (〒856-0026 長崎県大村市池田2-1303-8)
Industrial Technology Center of Nagasaki (2-1303-8, Ikeda, Omura-shi, Nagasaki 856-0026)

同軸ケーブルを用いて真空チャンパー内に設置したアンテナに給電した。

パルス状のバイアス電圧を印加するために本研究において開発した最大定格 -50 kV 、 30 A の電源を用いた。本電源はパルス周波数 $10\text{ Hz}\sim 5\text{ kHz}$ の範囲内でデューティサイクル 1% 以下でパルス電圧を発生することができる。パルス電圧および電流のモニターには 200 MHz のデジタルオシロスコープを用いた。

図1に示すように基板固定用ステージとしてアルミニウム板を用い、これを厚さ 5 mm のアルミナ板の上に設置することにより絶縁し、電流導入端子から銅線を用いてパルス電圧をアルミニウム製ステージに印加した。

2.2 PSIIによる材料の表層改質

表層改質用基板材料としてシリコンウエハと粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストにより鏡面仕上げをしたチタン(Ti)板を用いた。使用前にシリコンウエハについては 10% フッ化アンモニウム水溶液で表面の SiO_2 層を除去し、Ti基板についてはエタノールによる超音波洗浄を行った。

真空チャンパー内を 10^{-5} Pa 台まで真空排気した後、所定量の N_2 ガスをマスフローコントローラを用いて導入し、高周波出力 50 W で窒素プラズマを発生させた。その後、基板を取り付けたアルミニウム製基板ホルダーに電圧 20 kV のパルスバイアスを所定の周波数、デューティサイクルで印加し、イオン注入を行った。

2.3 表層分析

表層改質した試料表面の形態観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。表層の組成および化学結合状態の分析にはオージェ電子分析(AES)および $\text{Mg K}\alpha$ 線を励起源としたX線光電子分析(XPS)を用いた。XPS深さ分析終了時のエッチングクレーターの深さを表面形状測定器を用いて測定した。また表層の構造解析にはX線入射角 1° の薄膜X線回折(glancing angle X-ray diffraction, GXRD)を用いた。

3. 結果と考察

イオン注入を 10^{-1} Pa 以上の低い真空度で行う場合、バイアス電圧による直流グロー放電が重畳するので、プロセスを単純化するため実験はすべて 10^{-2} Pa 台の真空度で行った。

イオン注入時におけるパルス電圧と電流の関係をオシロスコープでモニタした。チャンパー内ガス圧力 $4.4\times 10^{-2}\text{ Pa}$ 、高周波出力 50 W でプラズマを発生させ、電圧 -20 kV 、周波数 100 Hz 、パルスオン時間 $50\text{ }\mu\text{s}$ のパルス電圧を印加した時の電圧と電流の関係を図2に示す。電圧印加に伴い急激に電流が流れ、ピーク値を示した後減少している。パルス電圧印加に伴う基板近傍のプラズマ状態の変化については次のように考えることができる。

Fig. 2 A typical oscillograph for the substrate voltage and current.

プラズマが基板と接しているとその境界近傍で空間電荷層(シース)が生成する。プラズマ中では電子密度とイオン密度は等しいが、境界近傍では境界壁の電位によってプラズマ粒子は加速あるいは減速され、その結果正味の電荷が存在するようになる。このシースと中性プラズマの境界はシースエッジと呼ばれている¹⁰⁾。本研究の場合、負の電圧を印加するので、電子は基板近傍から追い出され正の電荷層であるイオンシースが形成される。イオンは負電位をもつ基板に吸引加速され、運動エネルギーを持ち基板に衝突し注入される。パルス電圧が印加されている間はイオンが基板に吸引加速され、一方、電子は基板から遠ざかりチャンパー壁に衝突する。このためシースエッジは時間とともに広がっていき、中性プラズマ部はシースへのイオンの供給源となる。図2の電流曲線にはこれに加え、基板と接地されたチャンパーとの間の容量に蓄積される電流量が重畳しているものと考えられる。

イオン注入時の基板温度は、イオンが基板に衝突した時に運動エネルギーが熱となって放出されることにより上昇する。特に3次元立体物では、基板冷却は困難である。そこで熱電対を用いイオン注入時の基板温度変化について調べた。図3に図2と同一条件でイオン注入した時の基板の温度変化を示している。時間経過に伴い徐々に温度が上昇し、計測した時間内では定常値には達しなかった。

次に3次元立体物基板に対して全面同時注入を行い、注入量の均一性について調べた。基板としてシリコンウエハを用い、 $30\times 30\times 30\text{ mm}$ のアルミニウム製ブロックの各5面に取り付けた。基板取り付けの概略図を図4(a)に示す。図2の実験と同一条件で30分間注入した後、各面のシリコンウエハをAES分析により測定した。窒素Nの深さ方向の分析結果を図4(b)に示す。試料A～Eまでほぼ同一の窒素濃度プロファイルが得られていることから、PSIIにより3次元立体物全面への均一な注入が可能であることがわかる。

Fig. 3 Substrate temperature change during ion implantation.

Fig. 5 XPS depth profiles of ion implanted Ti substrate.

Fig. 4 Five locations on the substrate folder at which AES spectra were measured (a) and AES depth profiles of nitrogen implanted silicon (b).

Ti 基板に対しPSIIを用いたNイオン注入によるTiNの生成を検討するために、パルス条件-20kV, 500Hz, 10 μ sで1時間Nイオン注入を行った。XPS分析結果およびGXRD測定結果を図5および6にそれぞれ示す。注入された窒素原子濃度は約20at.%が最大で、基板の内部まで侵入していることがわかる。XPS測定後、表面形状測定器を用いてXPS測定部分の表面からの深さを測定した結果、4.3 μ mであった。また、図6のGXRD測定結果よりTiN相に基づく回折線が37°, 42.5°, 62°および74°に見られ、TiN相が生成していることがわかる。図5に見られるように、注入されたN原子の分布がガウス曲線的でなくほぼ一定になっていることについては、イオン注入に伴い基板温度が上昇し、

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of ion implanted Ti substrate.

熱拡散が同時に進行したことによるものと考えられる。

4. 結 論

3次元立体物全面への同時イオン注入を行うために、プラズマ中で基板材料に高パルスバイアス電圧が印加可能な装置を製作した。この装置を用いて、窒素プラズマによりイオン注入を行った結果、3次元立体物全面に均一に注入されることが明らかになった。また、Ti基板を用いた場合、Nイオンが注入されTiN相が生成することがわかった。

謝 辞

本研究の遂行に当たり有益な助言を頂いた理化学研究所表面解析室岩木正哉室長に心から感謝いたします。本研究は、科学技術庁の平成8年度科学技術振興調整費による「地域先端研究」「環境に適合した材料の創出のための複合型表面改質技術開発に関する基礎研究」の一環として行われたことを記し、謝意を表します。

(Received May 26, 1997; Accepted October 24, 1997)

文 献

- 1) J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, F. J. Worzala and N. C. Tran ; *J. Appl. Phys.*, **62**, 4591 (1987)
 - 2) J. R. Conrad ; *Mater. Sci. Eng. A*, **116**, 197 (1989)
 - 3) S. M. Malik, K. Sridharan, R. P. Fetherston, A. Chen and J. R. Conrad ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**, 843 (1993)
 - 4) G. A. Collins, R. Hutchings and J. Tendys ; *Mater. Sci. Eng. A*, **139**, 171 (1991)
 - 5) R. Gunzel, E. Wieer, E. Richter and J. Steffen ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **12**, 927 (1994)
 - 6) J. Hartmann, W. Ensinger, A. Koniger, B. Stritzker and B. Rauschenbach ; *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 3144 (1994)
 - 7) A. Anders, S. Anders, I. G. Brown and K. M. Yu ; *Nucl. Instrum. Methods B*, **102**, 132 (1995)
 - 8) I. F. Husein, S. Qin, Y. Z. Zhou and C. Chan ; *Nucl. Instrum. Methods B*, **121**, 226 (1997)
 - 9) S. Han, H. Kim, Y. Lee, J. Lee and S. G. Kim ; *Surf. Coat. Technol.*, **82**, 270 (1996)
 - 10) 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会編 ; プラズマ材料科学ハンドブック, p. 35 (オーム社, 1992)
- ~~~~~