

# 多価イオンによる表面改質とその物性評価

大谷研究室 高橋学士

## 1. 研究の目的

多価イオンは膨大な内部エネルギーを持ち、 $Xe^{44+}$ (Ne-like)では 50keV 程になり、 $U^{92+}$ (bare)に至っては 800keV 近くにもなる。多価イオンを固体表面に衝突させると、多価イオンの内部エネルギーを局所的に付与することで表面構造をナノメートルオーダーで改質させることができる。近年、多価イオン照射により固体表面上に生成されたナノ構造を周期的に並べることにより、フォトニック結晶やナノデバイスなどを作製する可能性が考えられている。本研究では、多価イオンを利用したナノデバイス作製に向け、ビームラインの整備、表面評価装置の立ち上げを行った。これにより多価イオンによって改質した表面の物性的変化の解明がより効率よく行われることを期待している。

## 2. 実験装置

### 2.1. 多価イオンビームラインの整備

これまで Tokyo-EBIS/T で生成された多価イオンの引き出しイオン量は  $Xe^{44+}$  で 5,000cps 程度であった。この引き出しイオン量では照射密度を稼ぐのにかなりの照射時間が必要となり、1回の照射実験に30時間も費やしていた。そこで、より効率的なビーム輸送方法をシミュレーションや実験を通して探索し、引き出しイオン量増加に向けてビームライン(図3)の整備を行った。具体的な変更は、ベンダーを四重極型(図1)のものから2枚の1/4円筒状の板から作ったベンダー(図2)に変更した。また、扇形質量分離器(Analyzing Magnet)の出口スリットの変更、ビームラインの真空向上などにより、引き出しイオン量は 150,000cps まで増加し、これまでのイオン量の30倍まで増やすことができた。この変更で1回の照射時間は3時間程度まで短縮することができた。

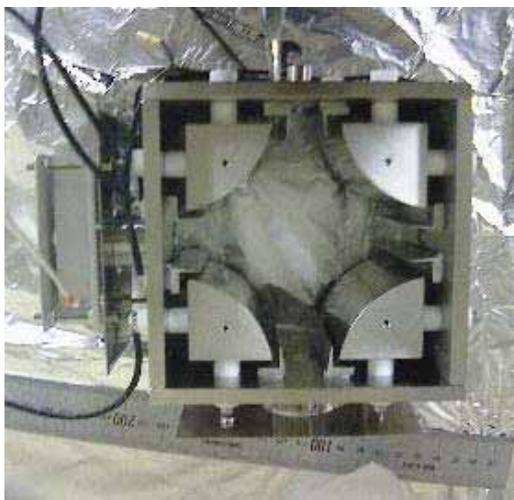


図1. 四重極ベンダー



図2. 1/4円筒状ベンダー

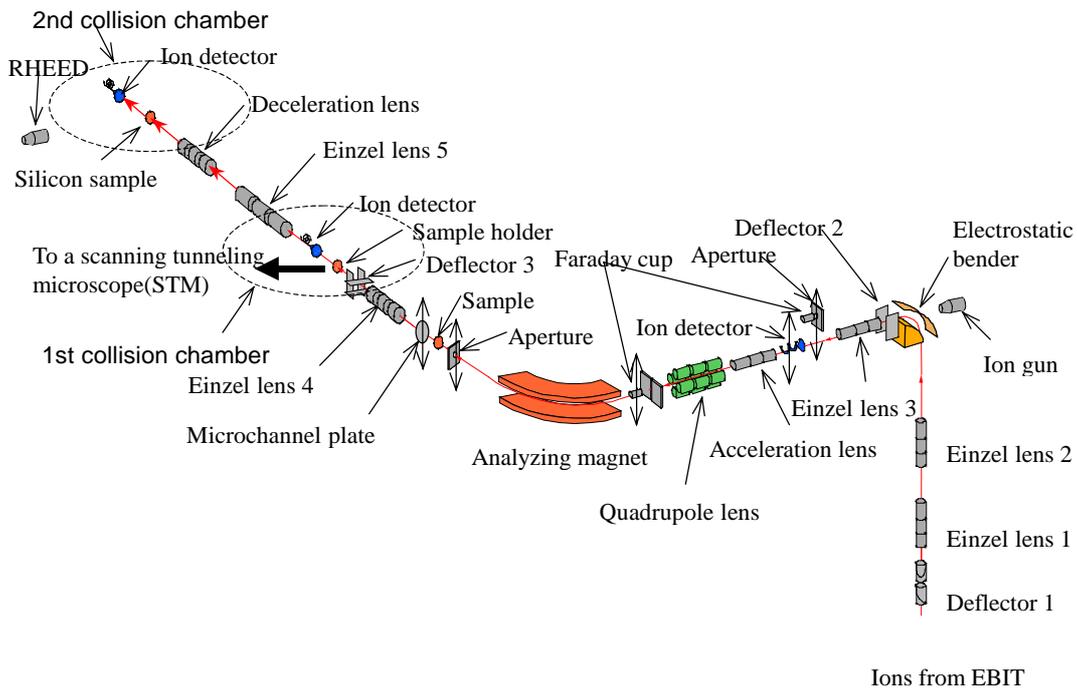


図 3 . 多価イオンビームライン

2 . 2 . 反射高速電子線回折 (RHEED : Reflection High Energy Electron Diffraction)

図 3 に示した第二照射室に RHEED を取り付け、その立ち上げを行った。照射前に標的試料の清浄表面を作製し、RHEED でその確認をすることができる。第二照射室の見取り図を図 4 に示す。Si(100)の清浄表面を作製した後、RHEED にてその表面の回折像を観察した (図 5)。図 5 より Si(100)(2 × 1)構造を確認できた。

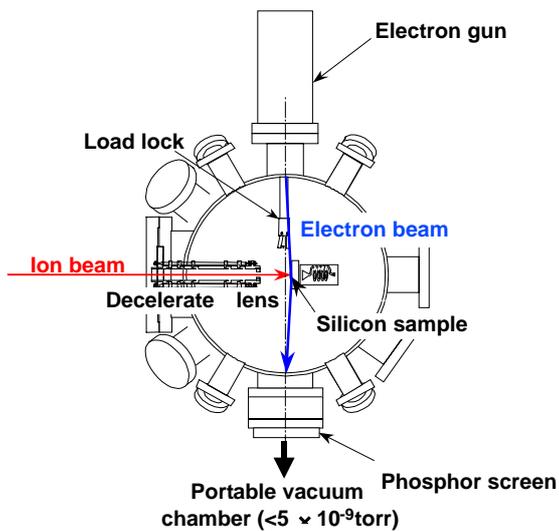


図 4 . 第二照射室

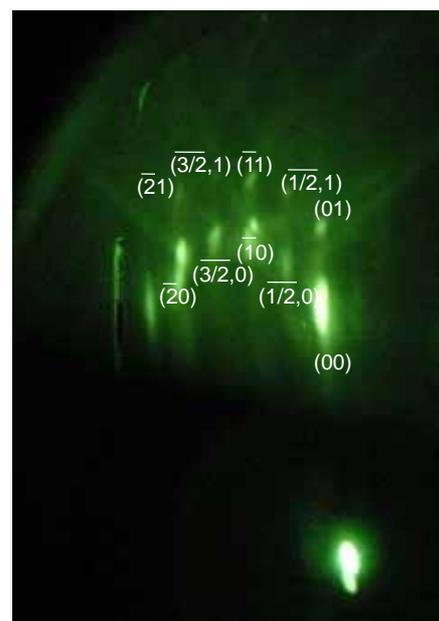


図 5 . Si(100)表面の RHEED 像

### 2.3. 走査型プローブ顕微鏡 (SPM : Scanning Probe Microscope)

これまで使用してきた走査型トンネル顕微鏡 (STM : Scanning Tunneling Microscope) は、観察試料の通電加熱処理や試料を冷却しての観察はできなかったので、観察試料は高配向性グラファイト (HOPG : Highly Oriented Pyrolytic graphite) に限られていた。今後は半導体、絶縁体などの試料での観察、照射痕からの近接場分光を行うことを予定している。そのため、STM と併せて原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope)、走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM : Scanning Near-field Optical Microscope) の機能を持つ SPM を新たに導入した。この SPM は図 3 に示した第一照射室と連結し、照射した試料は真空のまま SPM へ運ぶことができる。到達真空度は  $8 \times 10^{-11}$  torr まで達成していて、Si(111) を用いて STM 観察テストと校正を行った。探針は 0.5mm の PtIr 線を機械研磨したものを使用していたが、シリコン表面を十分に観察するまでに至らなかった。そこで、0.25mm の W 線を KOH 溶液に浸し、電解研磨して作製した探針を使用することにした。作製した W 探針の走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) 像を図 6 に示す。図 6 より先端が数ミクロンの対称性の良い探針であることが確認できた。また、W 探針は大気中で酸化してしまうため、真空中で何らかの処理をしてその酸化膜を取り除く必要がある。本研究では、ヘアピン型フィラメントを用いて W 探針を電子ビーム加熱することで酸化膜を取り除くことができた。図 7 に探針の加熱状況を示す。図 8 と図 9 に PtIr 探針と W 探針で Si(111) 表面観察を行った STM 像を示す。PtIr 探針では一画面内で Si(111) (7×7) 構造を十分観察することができなかった。W 探針では一画面内で Si(111) (7×7) 構造を全域に渡って観察することができた。

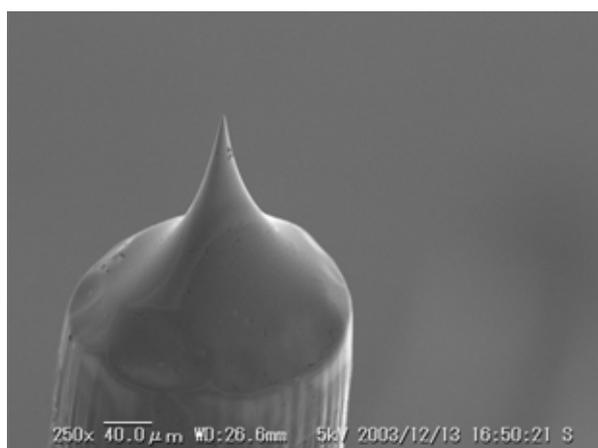


図 6 . 電解研磨により作製した W 探針

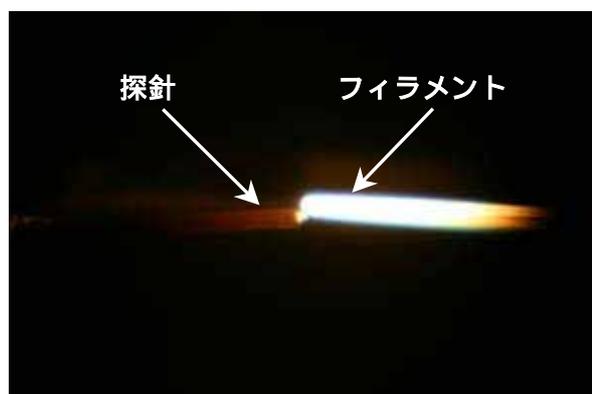


図 7 . W 探針の加熱状況

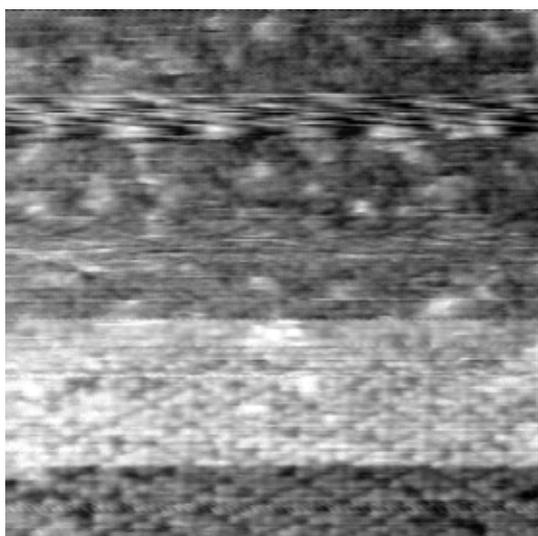


図8 . PtIr 探針での Si(111)(7×7)構造の STM 像

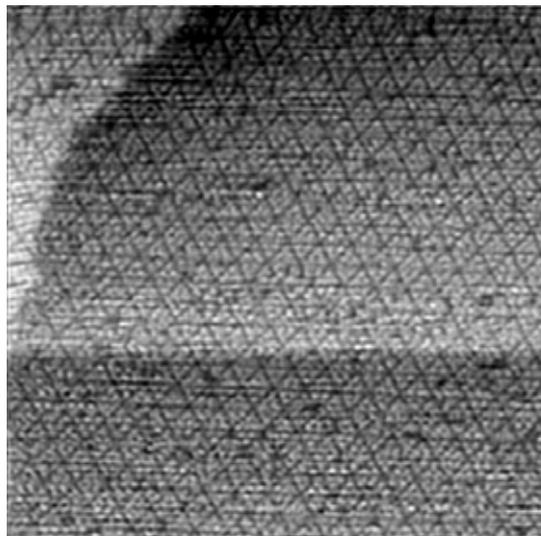


図9 . W 探針での Si(111)(7×7)構造の STM 像

#### 2 . 4 . フォトルミネッセンス測定装置

Si(100)表面に多価イオン照射し、改質した表面に波長 379nm のチタンサファイアレーザーを照射すると表面から発光現象が見られた。励起子準位 ( $n=1$ ) を経由する蛍光線は黄緑色 (566nm) で鋭いピークが得られている[1]。バルクシリコンからの発光は赤外からのもので強度が弱い。多価イオン照射によって得られたフォトルミネッセンスは赤外よりも短波長側でピークが鋭く大変興味深いものである。我々の研究室でも同様の測定を行うために図10のような測定系を用意した。励起光は Nd:YAG レーザーの3倍波 (355nm) を用い、シリコンからの発光は分光器を通し、CCD(Charge-Coupled Device)で信号を増幅して得ている。試料はチャンバー内に保管し、真空は  $5 \times 10^{-7}$  torr 以下まで下げることができる。また、液体ヘリウムで 20K 程度まで冷却しての測定が可能である。

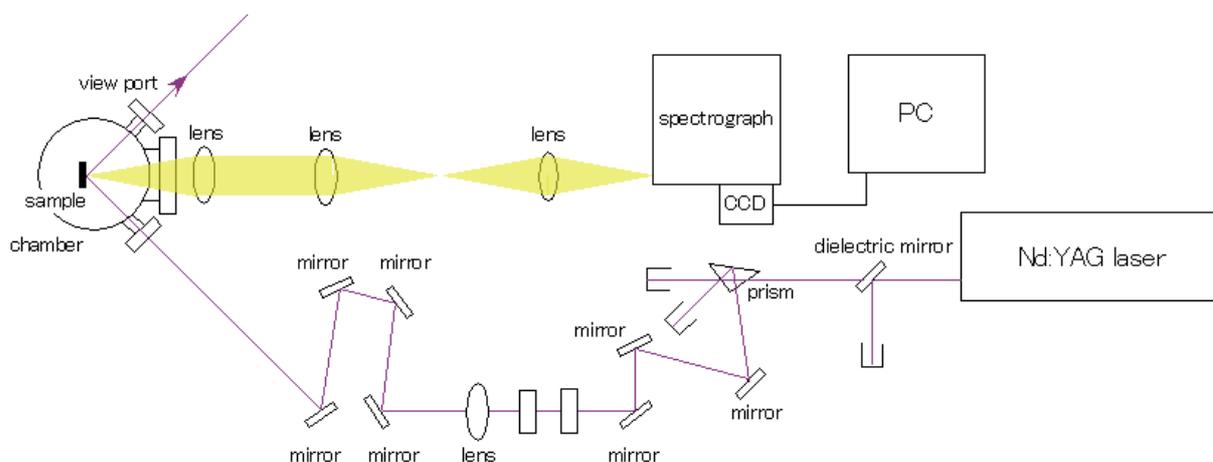


図10 . フォトルミネッセンス測定系

## 2.5. 真空搬送チェンバー

図3に示した第二照射室には、図11の真空搬送チェンバーを連結することができる。照射した試料はこのチェンバーに保管し、真空を保持したままの輸送が可能である。到達真空度は $1 \times 10^{-9}$  torrで、真空はイオンポンプで引き、バッテリーを使って24時間程度の輸送ができる。

## 3. 実験

立ち上げを行った表面評価装置のうちRHEED 以外はいまだ立ち上げ段階にあり、STM 観察とフォトルミネッセンスの測定は神戸市にある通信総合研究所関西先端センターにて行った。多価イオン照射の標的はシリコンを用いた。シリコンを選んだ理由は、比較的安価に手に入り、清浄表面の作製が容易にできるからである。また、将来多価イオン照射したシリコンが発光材料として期待できるからである。

多価イオンの照射は、第二照射チャンバーで行った。照射前に、チャンバー内でシリコンの清浄表面を作製し、RHEED で表面状態を確認した。EBIS/T で生成された多価イオンは、扇形質量分離器で多価イオンの価数分析した後、ビームラインで下流まで輸送した。最終段の減速レンズの後ろには直径1mmの孔がついており、ビームを絞ることで照射密度が大きくなるように調整した。照射密度は、1秒間にカウントしたイオン数と照射時間から見積もった。照射サンプルは試料の面が異なるものと照射密度の異なるものを以下の5種を作成した。

試料	照射密度	照射イオン	運動エネルギー
Si(111)	$1.6 \times 10^{10} / \text{cm}$	Xe <sup>44+</sup>	132 keV
Si(111)	$1.4 \times 10^{11} / \text{cm}$	Xe <sup>48+</sup>	144 keV
Si(111)	$2.6 \times 10^{11} / \text{cm}$	Xe <sup>48+</sup>	144 keV
Si(111)	$3.3 \times 10^{11} / \text{cm}$	Xe <sup>44+</sup>	132 keV
Si(100)	$2.0 \times 10^{11} / \text{cm}$	Xe <sup>44+</sup>	132 keV

照射終了後は、図11の真空搬送チャンバーで真空を引いたまま通信総合研究所まで輸送した。

通信総合研究所では、日本電子製 JSPM-4500 を用いて STM 観察を行った。多価イオン

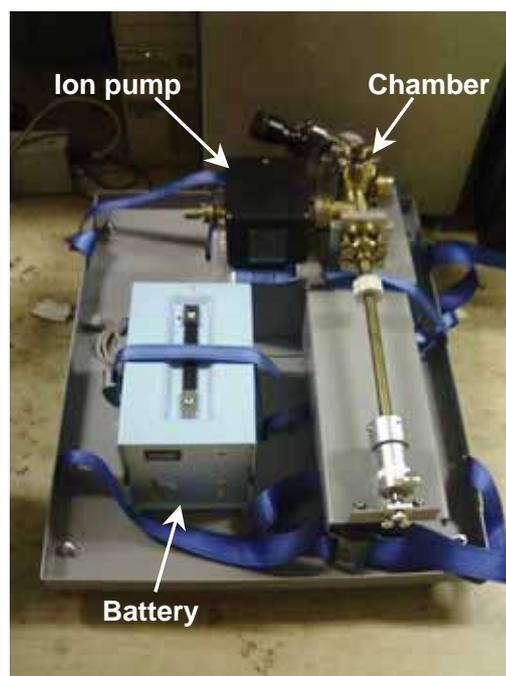


図11. 真空搬送チェンバー

を照射した領域と未照射領域で違いがあるのかを STM 観察で確認した。観察終了後、図 1 2 に示すような装置でフォトルミネッセンスの測定を行った。励起光は Ar-laser をフィルターで波長 488nm のみにしたものを使用した。直径 2mm 程に絞ったビームをサンプル表面にあて、表面からの発光を放物面鏡で平行に運び、レンズで集光し分光器へつながっている光ファイバーに入れた。分光された光は、イメージインテンシファイアで増幅され、解析用コンピュータでモニターした。シリコンの照射領域は直径 1mm なので、サンプルを徐々に動かして照射領域と未照射領域で測定をした。

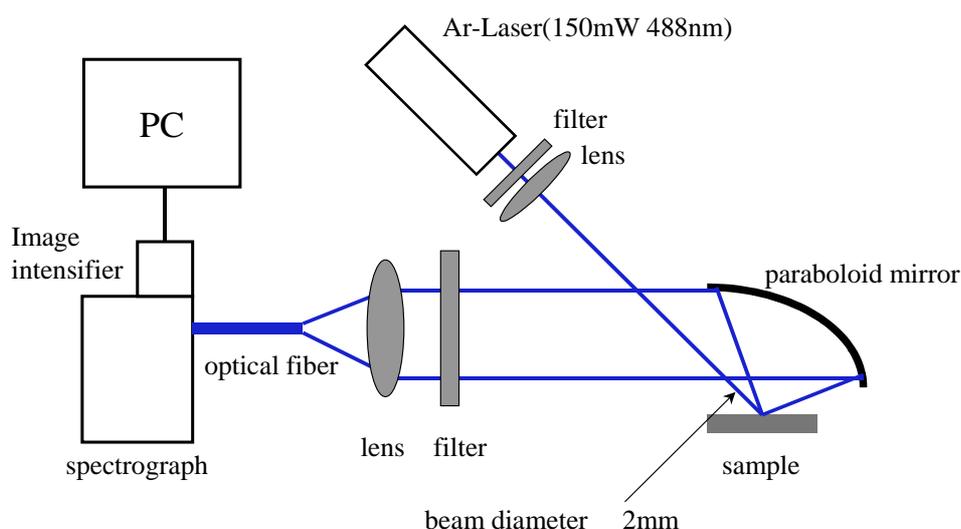


図 1 2 フォトルミネッセンス測定系

#### 4 . 結果と考察

真空搬送チャンバーの輸送中の真空が、振動でかなり悪化していたことが判明した。そのため、STM 観察ではシリコン表面にごみが吸着してしまい、原子像を見ることはできなかった。フォトルミネッセンスの測定ではシリコンからの発光を確認することができなかった。

シリコンからのフォトルミネッセンスを測定した実験[1]では、照射したサンプルをいったん大気に取り出し、試料表面に酸化膜を生成させている。この酸化膜が発光に大きな役割を果たしているようであるので、照射後の処理についても検討が必要である。本研究では、Si(100)よりも容易に清浄表面を作製できる Si(111)を試料として使うことが多かったが、Si(100)でさらに実験を進める必要がある。また、照射時の運動エネルギーは文献[1]の実験値の 1 / 5 程度であり、さらに運動エネルギーを大きくして照射することも考えられる。

[1] A. V. Hamza et al., Appl. Phys. Lett. **79**, 2973 (2001)