

## 負イオンビームによる材料プロセス技術

石川 順三

京都大学 工学研究科 電子工学専攻

電気電子基礎技術の展望  
「最近のイオンビーム技術とその将来展望」  
平成16年5月7日

## 内容

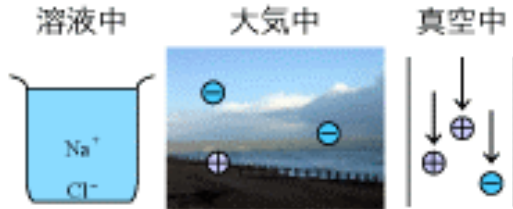
- ・イオンビームの応用
- ・表面効果法による負イオンの発生と負重イオン源
- ・負イオンと材料表面の相互作用
- ・負イオン注入
  - ・半導体デバイス、微粒子表面処理への応用
  - ・負イオン注入の超微粒子形成による量子効果デバイスへの応用
  - ・負イオン注入の生体適合性表面処理への応用
- ・負イオンビームエッチング
- ・負イオンビーム蒸着
- ・まとめ

・イオンビームの応用において使用されるイオンは、中性粒子入射加熱の応用を除いて、ほとんどの場合正イオンである。

・イオンの発生法として放電プラズマ中の正イオンを引き出す方法から歴史が始まったことから考えれば、当然のことであった。

・水のような電解質中にはカチオン(正イオン)もアニオン(負イオン)も同程度存在するし、大気中ですらプラスイオン(正イオン)とマイナスイオン(負イオン)が大差なく存在する。

・にも拘わらず、真空中では正イオンは多量に生成できても負イオンは少量しか生成できないのは、何故であろうか？



### 真空中で負イオンが少量しか生成できない理由

・イオンはプラズマから引き出すものという思いこみ・固定概念に因るもの。

・電離プラズマにはエネルギーの大きな電離電子が混在しているため、負イオン(中性粒子に僅かな電子親和力で電子が付着している)はすぐに壊される。

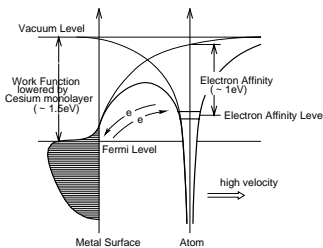
・そのため、プラズマ内の負イオン量の比率は極端に少なく、負イオンの生成は極めて困難であるという常識ができあがった。

・しかし、発想を転換して、負イオンの発生法として、電子のエネルギー位置の移動を積極的に図る表面効果法を利用すると、多量に負イオンを生成できる。

## 表面効果法による負イオン発生

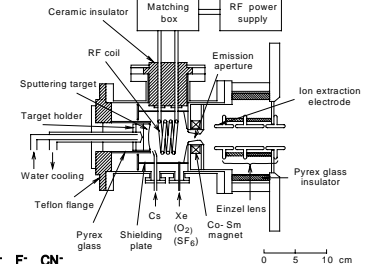
二次負イオン放出の原理  
(表面効果法の一つ)

- ・スパッターターゲット表面に1原子層程度のCs層を付けて、表面の仕事関数を低下させる
- ・スパッターリングがなければ、室温から数百℃までの状態が実現できるが、スパッターリングしている状態では、Csを十分供給する必要がある
- ・大電流の負イオンを得るには、大量のスパッター粒子が必要である



## rfプラズマスパッタ型負イオン源

- ・mA級の負イオン電流が得られる
- ・酸素やフッ素などのガス粒子の負イオンも得られる
- ・グラファイトターゲットと重炭酸ガス放電により、CN分子負イオンも得られる

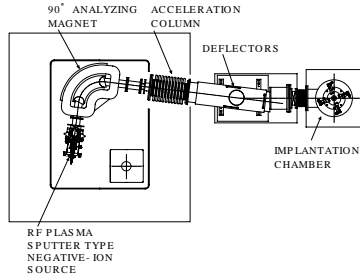


得られる最大負イオン電流 (mA)

Cu <sup>-</sup>	C <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Si <sup>-</sup>	B <sub>2</sub> <sup>-</sup>	P <sup>-</sup>	O <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>
12.1	1.6	2.3	3.8	1.0	0.92	4.7	4.5	0.88

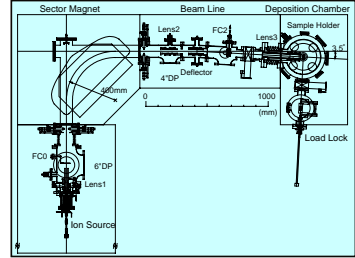
## 負イオン注入装置

- ・小型のRFプラズマバック型負イオン源を搭載
- ・加速電圧: 10-100 keV
- ・注入チャンバーでの電流: 10 - 100  $\mu$ A
- ・粉体試料への注入ができるチャンバー付属



## 負イオンビーム蒸着装置

- ・NIABNIS搭載の負イオンビーム蒸着装置
- ・ $10^{-9}$ Torr台の超高真空チャンバー
- ・イオンのエネルギー: 20 - 1000 eV
- ・電流: 5 - 30  $\mu$ A
- ・エネルギー幅: 6.8eV(Ag), 13.5eV(C)
- ・初速エネルギー: 1.6eV(Ag), 5.0eV(C)



## 内容

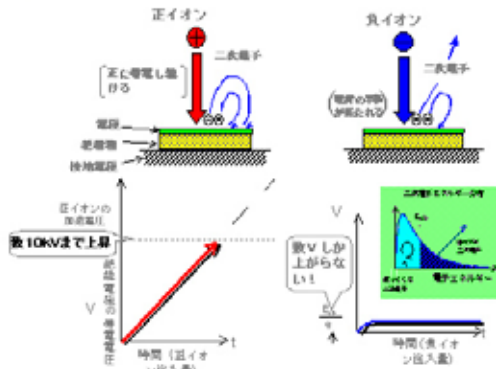
- ・イオンビームの応用
- ・表面効果法による負イオンの発生と負重イオン源
- ・負イオンと材料表面の相互作用
- ・負イオン注入
  - ・半導体デバイス、微粒子表面処理への応用
  - ・負イオン注入の超微粒子形成による量子効果デバイスへの応用
  - ・負イオン注入の生体適合性表面処理への応用
- ・負イオンビームエッチング
- ・負イオンビーム蒸着
- ・まとめ

## 負イオンと材料表面の相互作用の特長

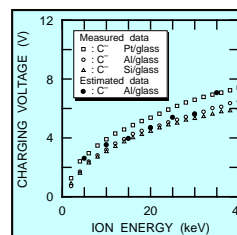
\* 帯電のないイオン注入

\* 運動力結合による材料形成

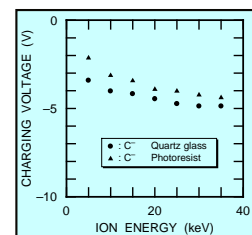
## イオン注入における材料表面の帯電電位の比較



## 負イオン照射における材料表面帯電電圧



絶縁された電極の場合

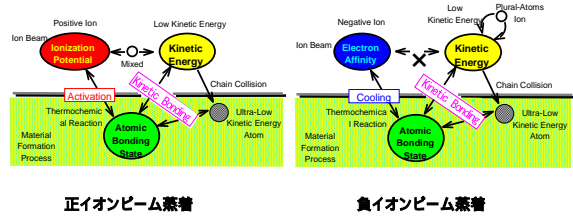


絶縁材料の場合

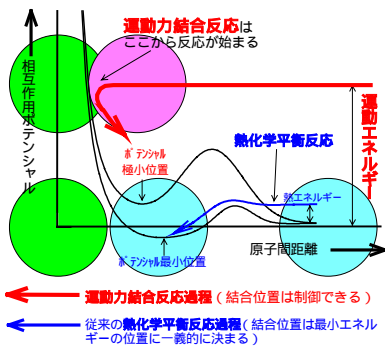
## 負イオンと材料表面の相互作用の特長

- \* 帯電のないイオン注入
- \* 運動力結合による材料形成

## 正・負イオンによる固体表面での原子間結合



## 運動力結合による準安定物質形成



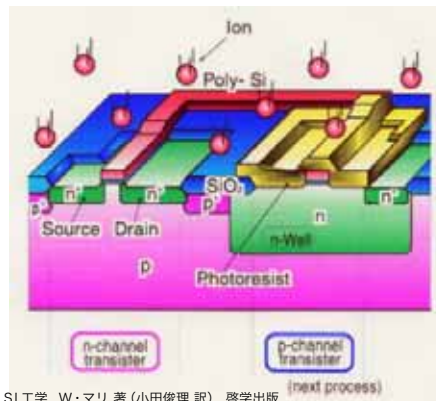
## 内容

- ・ イオンビームの応用
- ・ 表面効果法による負イオンの発生と負重イオン源
- ・ 負イオンと材料表面の相互作用
- ・ 負イオン注入
  - ・ 半導体デバイス、微粒子表面処理への応用
  - ・ 負イオン注入の超微粒子形成による量子効果デバイスへの応用
  - ・ 負イオン注入の生体適合性表面処理への応用
- ・ 負イオンビームエッチング
- ・ 負イオンビーム蒸着
- ・ まとめ

## 負イオン注入

- ・ 半導体デバイス、微粒子表面処理への応用
- ・ 負イオン注入の超微粒子形成による量子効果デバイスへの応用
- ・ 負イオン注入の生体適合性表面処理への応用

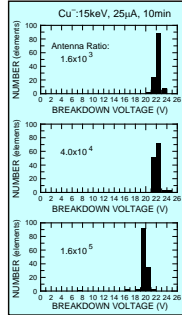
## 半導体集積回路作製におけるイオン注入



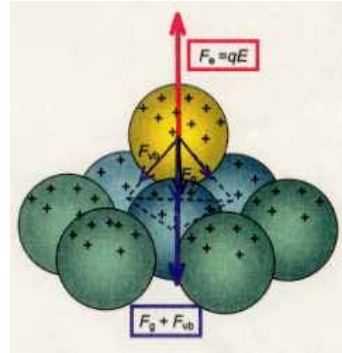
出所: 図説超LSI工学, W・マリ 著 (小田俊理 訳), 啓学出版

## 負イオン注入のTEGによる歩留まり検査

- ・テストエレメントグループ(TEG)素子を利用
- ・130個のMOS型容量デバイスゲート酸化膜厚:20 nm
- ・アンテナ電極:2x2 mm
- ・MOSキャパシタの大きさ  
50x50  $\mu\text{m}$ , 10x10  $\mu\text{m}$ , 5x5  $\mu\text{m}$
- ・測定結果  
18Vまで完全無損傷:  
アンテナ比 $1.6 \times 10^3$  および  $4.0 \times 10^4$   
97.7%が無損傷:  
アンテナ比 $1.6 \times 10^5$   
(注入電荷量: 10 c/cm<sup>2</sup>)



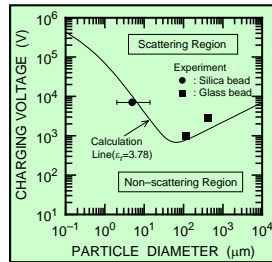
## 粉体表面の負イオン注入による改質



微粉体を飛散なく表面改質

## ミクロン寸法粉体表面の負イオン注入処理

- ・正イオンでミクロン寸法の粉体表面を処理しようとする、粉体表面の帯電電位により粉体が瞬時に飛散して処理が非常に困難
- ・負イオンを用いると、帯電電位が数Vであるため、飛散が生じる電位より十分低い状態のため飛散しない状態で表面の処理が可能

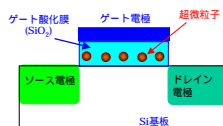


## 負イオン注入

- ・半導体デバイス、微粒子表面処理への応用
- ・負イオン注入の超微粒子形成による量子効果デバイスへの応用
- ・負イオン注入の生体適合性表面処理への応用

## 負イオン注入による超微粒子形成

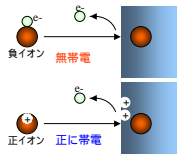
イオン注入法により、金属原子を薄い酸化膜中に導入して超微粒子を形成し、そのクーロン遮蔽効果を利用してメモリ機能を有する薄膜作製することを目的とする。



### 負イオン注入法を採用

- 利点
- ・絶縁物への無帯電注入(無損傷)
  - ・正確な深さ制御

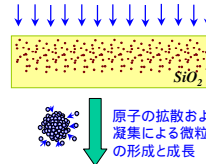
酸化物薄膜に有利



どのような微粒子が必要か?  
どのような微粒子ができるか?

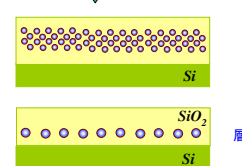
## 負イオン注入による微粒子形成

### 負イオンビーム



負イオン注入による微粒子形成における制御パラメータ

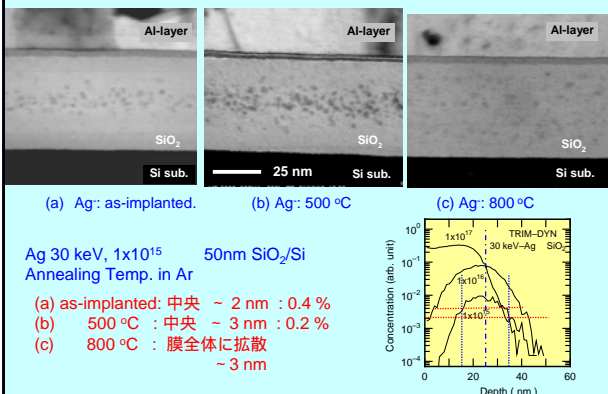
- ・イオン種による元素制御
- ・注入エネルギーによる深さ・分布制御
- ・注入量によるサイズ・密度制御
- ・熱処理(温度・ガス)による効果



形成された微粒子の評価法

- ・断面TEM
- ・光学的手法(透過特性・反射特性)

### 50nm SiO<sub>2</sub>膜中の銀超微粒子(熱処理)



### 銀超微粒子含有熱酸化SiO<sub>2</sub>/Siの室温下でのI-V特性測定

金属負イオン注入条件

- 50nm-SiO<sub>2</sub>/Si
- 銀負イオン
- 30 keV
- $1 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>

熱処理条件

- 700 °C, 1時間

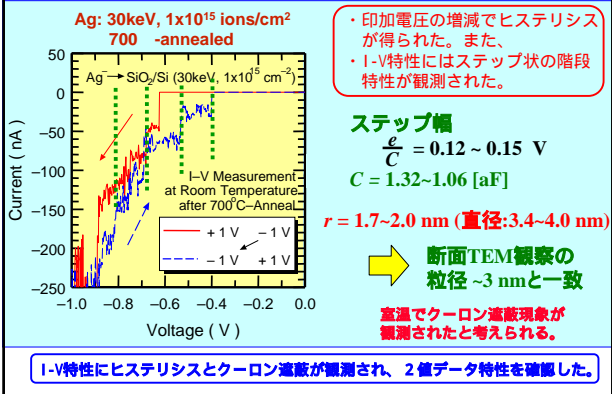
電極

- 表裏とも金電極 (裏面はオミック)

電圧変化範囲

+1V -1V +1V

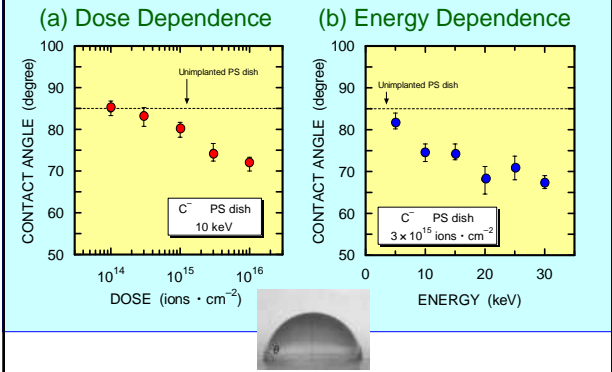
### I-V特性のヒステリシスとステップ



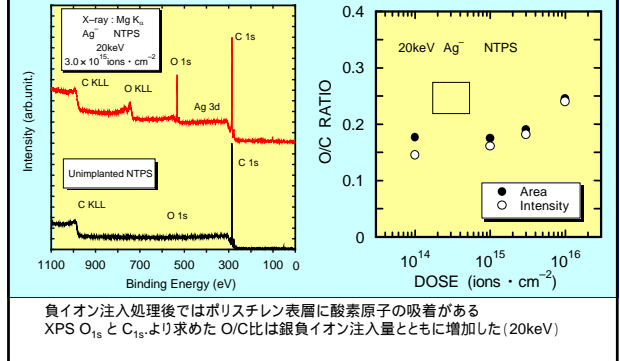
### 負イオン注入

- 半導体デバイス、微粒子表面処理への応用
- 負イオン注入の超微粒子形成による量子効果デバイスへの応用
- 負イオン注入の生体適合性表面処理への応用

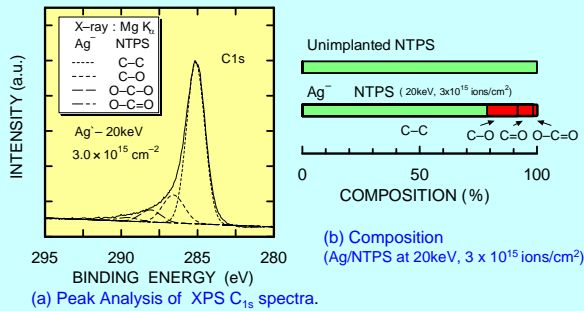
### 炭素負イオン注入ポリスチレンの接触角



### 銀負イオン注入ポリスチレン表面のXPSによる元素分析とO/C比

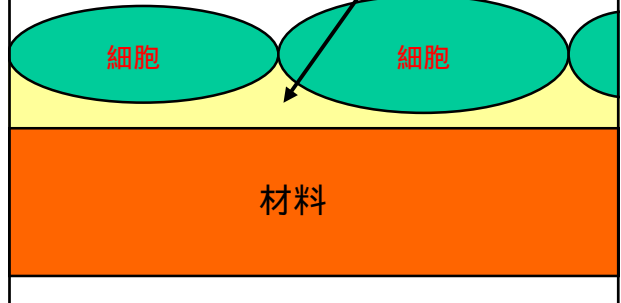


### 導入官能基のXPS分析による評価

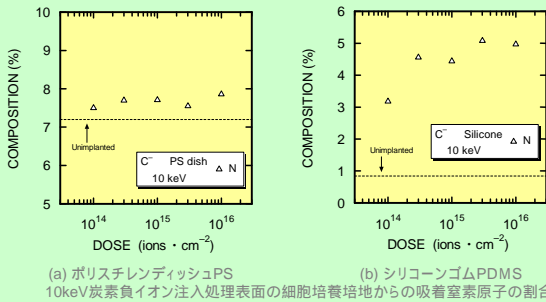


負イオン注入処理の照射効果により、ポリスチレン表層に親水性の有極性官能基が導入された

細胞マトリックス(タンパク質)

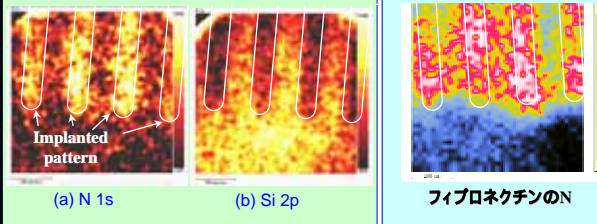


### 負イオン注入高分子材料表面の培地からのタンパク質吸着性(XPS N1s)



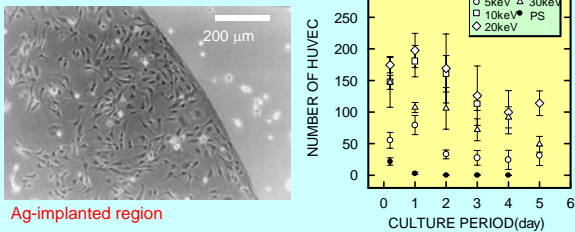
### 炭素負イオン注入処理とタンパク質の吸着

1. パターン化炭素負イオン注入したシリコンゴム (10keV, 3x10<sup>15</sup>)
2. 有血清培地(左と中央)やフィブロネクチン溶液(右)に2時間浸す
3. XPSによりN原子とSi原子の表面(400 x 400 μm)マッピングを測定



窒素原子(タンパク質)が炭素注入領域に選択的に接着

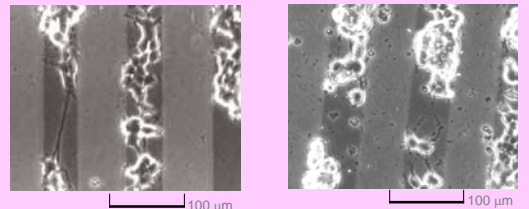
### 血管内皮細胞HUVECの接着状況



倒立型位相差顕微鏡像  
銀注入(20 keV, 3 x 10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup>)したポリスチレン表面で2日間培養

各種の注入条件で処理した銀注入ポリスチレン表面で培養したときの接着HUVEC細胞数変化 (計数面積: 0.636 mm<sup>2</sup>)

### 炭素や銅負イオン注入処理における神経細胞 PC-12hの培養状況



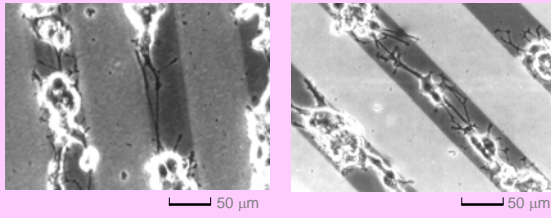
(a) 10 keV p-C/PS 炭素負イオン注入処理(10keV, 3x10<sup>15</sup>) (b) 15 keV p-Cu/PS 銅負イオン注入処理(15keV, 3x10<sup>15</sup>)

神経細胞は炭素や銅入領域にも同様に選択的に接着した



## 神経突起の進展状況

After 4 days (2 days in the serum-free DMEM with NGF)

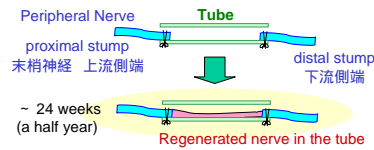


(a) p-Ag/PS (4 days) (b) p-Ag/SCPS (4 days)  
黒いストライプ状の領域が銀負イオン注入(20keV,  $3 \times 10^{15}$ )した部分

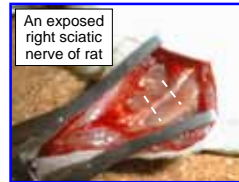
神経突起も銀注入領域にのみ選択的に伸展した

## 15mm長ラット坐骨神経の再生実験

### 神経再生の外科的手術概要



内壁に炭素負イオンを注入処理したシリコンゴムチューブ  
内径2mm、外径3mm  
長さ18mm  
炭素負イオン注入  
10keV,  $3 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>



## シリコンチューブ内での再生した神経

12 weeks



24 weeks



All rats tubulated with C/SR tube developed neural tissue within the tubes.  
For the control (with unimplanted SR tube), none of the rats developed neural tissue.

## 内容

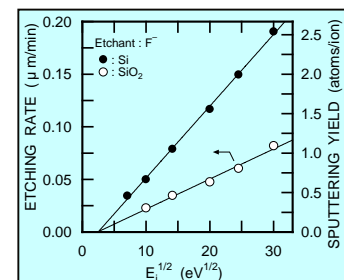
- ・ イオンビームの応用
- ・ 表面効果法による負イオンの発生と負重イオン源
- ・ 負イオンと材料表面の相互作用
- ・ 負イオン注入
  - ・ 半導体デバイス、微粒子表面処理への応用
  - ・ 負イオン注入の超微粒子形成による量子効果デバイスへの応用
  - ・ 負イオン注入の生体適合性表面処理への応用
- ・ 負イオンビームエッチング
- ・ 負イオンビーム蒸着
- ・ まとめ

## 負イオンビームエッチング

- ・ 正イオンと負イオンを交互にエッチングに用いることにより帯電を緩和
- ・ プラズマからの負イオン引き出し
  - パルス放電後のプラズマから
  - 放電領域から外れた空間のプラズマから

## 負イオンビームエッチング

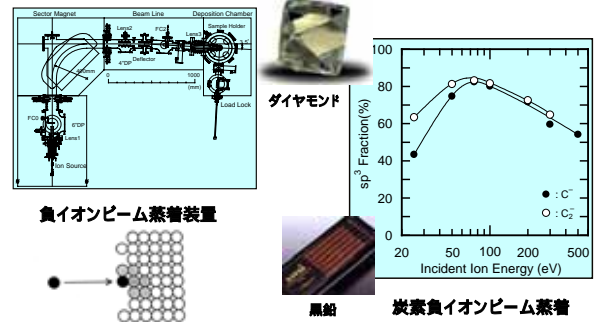
- ・ 負イオン(F<sup>-</sup>)によるエッチング率は、負イオンビームのエネルギーの平方根に比例する
- ・ エッチング率や選択比は、正イオンによるものと異なる
- ・ 二次電子放出比が1より大きなエネルギーの負イオンビームを用いると、帯電の影響の少ないエッチングが可能である



## 内容

- ・ イオンビームの応用
- ・ 表面効果法による負イオンの発生と負重イオン源
- ・ 負イオンと材料表面の相互作用
- ・ 負イオン注入
  - ・ 半導体デバイス、微粒子表面処理への応用
  - ・ 負イオン注入の超微粒子形成による量子効果デバイスへの応用
  - ・ 負イオン注入の生体適合性表面処理への応用
- ・ 負イオンビームエッチング
- ・ **負イオンビーム蒸着**
- ・ まとめ

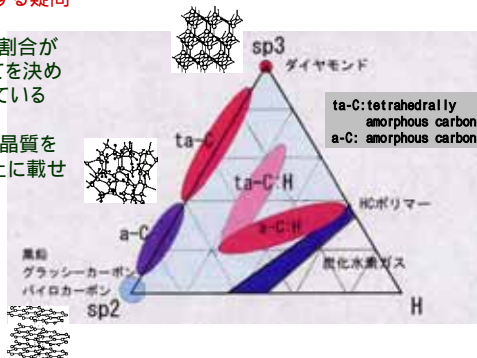
## 負イオンビーム蒸着(質量分離付)



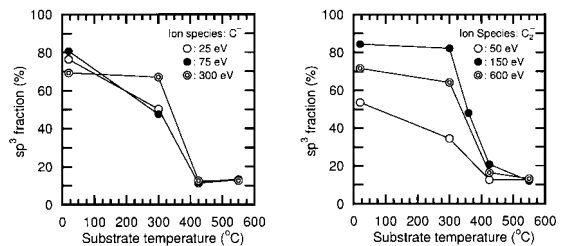
## 一般的なDLC膜の分類法

### 分類法に対する疑問

- ・  $sp^3$ と $sp^2$ の割合が性質の全てを決めているとしている
- ・ 単結晶と非晶質を同一直線上に載せている

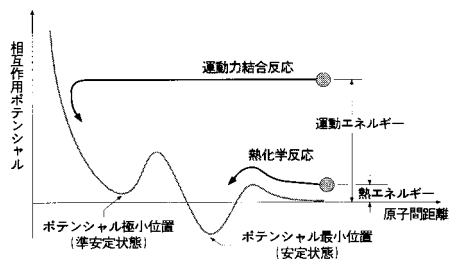


## 基板温度依存性 ( $sp^3$ , $sp^2$ )



$C^-$ イオン蒸着 (Si 基板)       $C_2^-$ イオン蒸着

## 相互作用ポテンシャル図



- 運動力結合反応：結合位置は制御できる
- 熱化学反応：結合位置は最小エネルギーの位置に一義的に決まる

高温基板温度では準安定状態から安定状態への移動が促進されるのではないか

## まとめ

- ・ 負イオンビームを用いた材料プロセスは、注入やエッチングにおいて帯電がほとんどない特長が利用でき、また蒸着では運動力結合による準安定材料の形成に威力を発揮する。
- ・ 今後も、負イオンビームを用いた材料プロセスの研究や応用が進展することが望まれる。