

[A17p02]

Production of Negative Ion Beams and Their Applications

Junzo ISHIKAWA

Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

Abstract : Milliampere class heavy negative ions can be produced by radio-frequency (RF) plasma sputter type heavy negative-ion sources. In this ion source, heavy negative ions are produced in high efficiency (8-20 %) on a sputtered target surface by RF-generated xenon ion sputtering. The negative ions cause new applications in material processes such as charging-less negative-ion implantation, new structural material creation through kinetic bonding etc. The charging voltage of an isolated electrode or insulator surface in negative-ion implantation is as low as within several volts. In the kinetic bonding, formation of new crystalline structure materials is enhanced by force of kinetic energy (several tens to several hundreds eV) of ions.

負イオンビームの生成とその応用

1. はじめに

重元素負イオン発生法は、タンデム加速器の入射用負イオン源の開発過程で進められ、数十 μ A程度の電流が得られるスパッタ型負イオン源が開発されてきた[1-4]。この負イオン発生法は、スパッタと表面効果法を巧みに利用する方法で、通常の正イオン発生法である電子によるガス粒子の衝突電離によりプラズマを生成する方法とは全く異なっており注目すべき手法であった。しかし、得られた電流は材料プロセスに利用するためには不十分であった。筆者らは、この負イオン発生機構の詳細な研究を行った結果[5]、動作の最適化を行えば極めて高効率でイオンを発生できる方法であることを明らかにすると共に、最適条件下で動作する負イオン源を開発し[6-8]、連続動作で数mAの重元素負イオンを得ることに成功した。

一方、負イオン源を開発する過程で得られた負イオンビームを用いて、筆者らは従来研究が行われてこなかった負イオンビームと固体との相互作用の実験を行い、従来の常識とは異なる新しい現象を見出してきた。接地された導電性材料に高エネルギー負イオンが相互作用する場合には正イオンビームの場合とほとんど差はないが、この条件を外れる場合、すなわち、固体が絶縁された導電性材料か絶縁物であるとき、またイオンの運動エネルギーが電離エネルギー程度の極低エネルギーのときには、負イオンと固体との相互作用は正イオンの場合と明確な差が生じることが解った。絶縁性材料への負イオン注入では表面の帯電電位が極端に低いこと[9]、また、極低エネルギー負イオンビーム蒸着による膜形成は運動エネルギーが主体となった物質形成過程により進む可能性があることを明らかにした[10]。

2. スパッタと表面効果法を用いた重元素負イオン発生法

負イオンの電子親和力の値は約 1 eV と小さく粒子間衝突で壊れやすいため、プラズマ中に高密度の負イオンを生成することは、体積生成や電子親和力の大きな元素の放電プラズマのような特殊な場合を除いて難しい。したがって負イオンの生成には、仕事関数を低くした金属表面に近づいた原子に電子を巧みに移動させる過程を利用した表面効果法が良い[11]。とくに材料プロセスに利用する重元素負イオンの発生には、スパッタにより重元素原子を供給し表面効果法によって負イオンを発生する手法が効果的である。

表面効果法による負イオンの発生では、Cs を単原子層程度被覆した金属表面に水素などの軽元素正イオンを照射したときの負イオン生成率について詳しい研究が行われており、最適条件下では数十%の高効率で負イオンを発生できることが分かっている[11]。しかし、Cs で表面を被覆した材料をスパッタして重元素負イオンを発生する系については、従来詳しい検討が行われてこなかった。筆者らは、スパッタと表面効果法を用いた系における最適条件の検討[12]、最大負イオン生成率の測定[13]、エネルギー幅の測定[13]などを行い、次のことを明らかにした。(i)軽元素正イオンを照射する場合には最適条件の Cs 層の厚みは変化することはないが、重元素負イオンを発生する系では金属原子のスパッタに伴い Cs 原子もスパッタされるので最適条件を常に保つためには常時適度の Cs 原子の供給が必要である。(ii)この方法における最大負イオン生成効率は、種々の金属元素において 8-20 % と高く、極めて効率の良い負イオン発生法である。(iii)軽元素負イオンの発生では照射した正イオンが表面で反射した粒

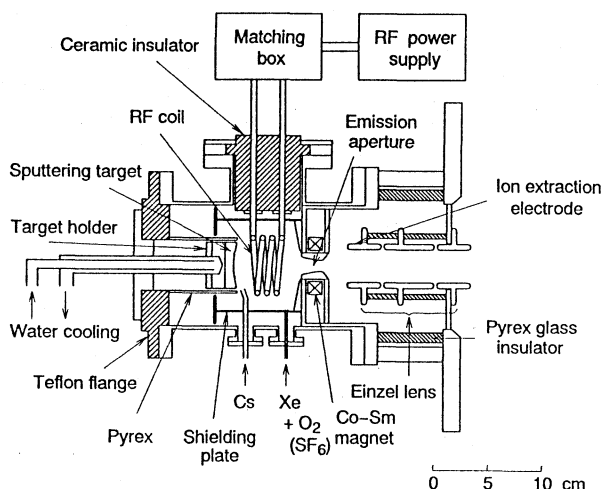


Fig. 1 Structure of RF-plasma sputter type heavy negative-ion source.

子も負イオンに含まれるためビームのエネルギー幅が正イオンの加速エネルギー程度あり非常に大きい。スパッタを用いた重元素負イオン発生の場合にはビームのエネルギー幅はスパッタ粒子のエネルギー分布幅程度と小さく、ビームの質が良い。

筆者らは、スパッタを用いた重元素負イオン発生最適条件下で動作する、図1に示すRFプラズマスパッタ型負イオン源を開発した[6-9]。スパッタ用の高密度Xe⁺イオンを10⁻⁴Torr台の低Xeガス圧力下で得るために、RF誘導コイルによる高周波放電(周波数13.56MHz、入力電力約300W)を用いる。スパッタ電極には、負の数百Vを印加して多量のXe⁺イオンを照射するとともに、中性Cs粒子をCsオープンより供給制御して、負イオン発生最適条件を実現する。筆者らが測定したXeと種々の負イオンとの電子離脱断面積は10⁻¹⁵cm²程度であるので[14,15]、スパッタ電極表面で発生した負イオンはイオン源内をXeガスとの電子離脱衝突をほとんど生じないで通過できる。この負イオン源は連続動作であり、重元素負イオンを数mA(C⁻:1.6mA, C₂⁻:2.3mA, Si⁻:3.8mA, Cu⁻:12.1mA, B₂⁻:1.0mA, P⁻:0.8mAなど)引き出すことができる。また、放電ガスとして酸素やSF₆ガスを用いると、O⁻やF⁻イオン電流を数mA得ることができる。

3. 超低帯電負イオン注入法

イオン注入の対象となる材料は必ずしも導電性材料とは限らず、絶縁された材料や絶縁物であることも多い。例えば、半導体集積回路作製工程では、電気的に浮いたゲート電極などの各電極や絶

縁物である酸化膜やレジスト膜上にイオン注入が行われる。またイオン注入によってセラミックス、ガラス、高分子材料など数多くの絶縁物の表面改質による高機能化が研究されている。さらに最近、ミクロン径の粉体材料にイオン注入して多機能化する研究も行われつつある。このような絶縁性材料へのイオン注入で問題となるのは、材料表面の帯電による表面電位の増加である。表面電位が高くなると、材料の絶縁破壊が生じたり、粉体の場合には散乱が生じたり、また注入されるイオンのエネルギーがイオンの加速電圧と著しく異なってしまうなどの悪影響が起きる。

正イオンを絶縁性材料にイオン注入すると表面から二次電子が放出されてもすぐに引き戻され、表面の正電荷は貯まる一方なので表面電位は時間と共に上昇する。電子による電荷中和がなければ正イオンの加速電圧まで上昇することになり、上述した多くの問題を生じる。

これに対してイオン注入に負イオンを用いると、材料表面へ入射する負イオンの電荷も放出される二次電子の電荷も同じ負電荷であるため表面の電荷の出入りのバランスがとれやすく、表面電位は数Vで飽和する[8,9,16-18]。この表面電位が決まる機構は材料表面が導電性であるか絶縁物であるかによって異なり、それらの電位の極性は前者の場合には正、後者の場合には負となる。

3.1 絶縁された導電性材料への負イオン注入

イオン注入する材料の表面が導電性である場合には、表面での電荷の拡散は瞬時に生じるので電極電位は空間的に一様である。このような表面に負イオンを注入したとき二次電子が放出されるが、負イオンの運動エネルギーが数keV以上のときは二次電子放出比は1より大きいから[19]、初期状態では表面の導電性材料に流れ込む負イオン電流より放出される二次電子電流の方が大きく、表面は時間とともに正に帯電していく。負イオン注入したときの二次電子放出エネルギー分布は、1~2eVにピークを持ちそれ以上のエネルギーで急激に減少しその最大エネルギーが数十eVである。材料表面が正電位になると、二次電子の放出エネルギーの小さいものは表面に引き戻され、表面電位は非常に低い値で飽和し定常状態となる。電荷バランス条件を式で表せば、次のようになる。

$$\gamma \int_{eV_c}^{E_{max}} N(E) dE = 1. \quad (1)$$

ここで、 γ は二次電子放出比、 V_c は帯電飽和電位、 $N(E)$ および E_{max} は放出される二次電子のエネルギー分布およびその最大エネルギーを表す。したがって帯電飽和電位 V_c は、 γ と $N(E)$ が解

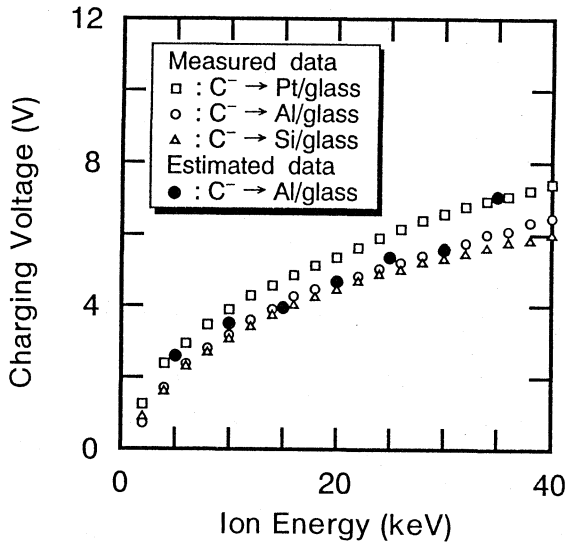


Fig. 2 Charging voltage of the isolated electrodes as a function of ion energy, when carbon negative ions were implanted into Pt/glass, Al/glass and Si/glass. In the figure, the calculated values using equation (1) are also indicated by black circles.

れば数値計算によって求めることができる。

図2は、炭素負イオンを絶縁した Al 電極に照射した系において、この電極の帯電飽和電位を直接測定したものと、別に測定した二次電子放出比と二次電子放出エネルギー分布から式(1)により帯電飽和電位を求めたものとの比較を示す。両電位は比較的良好に一致しており、上述した帯電機構モデルが正しいことを示している。また $N(E)$ の形状を適当な関数で近似して簡単な解析を行うと、帯電飽和電位は負イオンのエネルギーのほぼ 1/2 乗に比例することが解る。このように帯電飽和電位は二次電子放出比と二次電子エネルギー分布によって決定されるので、図2に示すように、帯電飽和電位は電極材料が異なる場合でも大きな違いはなく、数 V 程度である。

3.2 絶縁物への負イオン注入

絶縁物の表面電位を直接測ることができないが、負イオン注入により表面から放出された二次電子のエネルギー分布のピーク位置変化から表面の帯電飽和電位を推定できる。図3は、この方法で推定した負イオン注入時の熔融石英と露光用レジスト膜表面の帯電飽和電位を示す。電位の絶対値は数 V 程度である。しかし、その極性は負であり、絶縁された導電性材料の場合と逆であることから、帯電機構は導電性材料の場合と異なることが解る。

絶縁物の場合においても、定常状態では入射負イオンの電荷と放出二次電子の電荷の出入りのバランスはとれていなくてはならない。しかし、絶縁物に数 kV 以上の加速エネルギーをつ負イオンを照射したときの真の二次電子放出比を測定すると1より大きいので、絶縁物表面において二次電

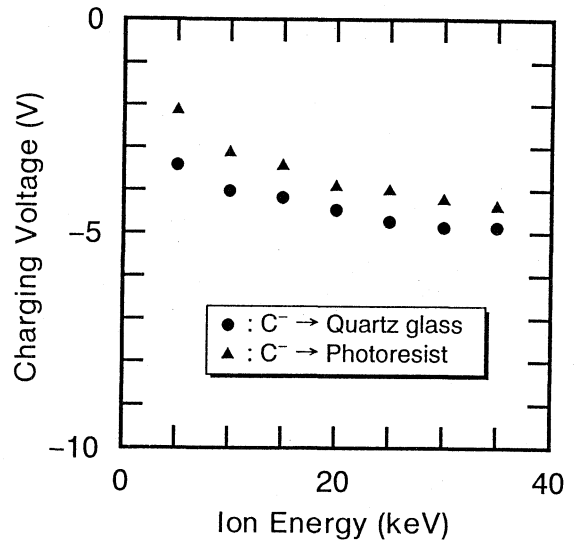


Fig. 3 Charging voltage of the carbon-negative-ion implanted quartz glass and photoresist as a function of ion energy. These data are estimated from the peak energy shift of secondary electron energy distribution in negative-ion implantation.

子を抑制する機構ができています。その一つのモデルとして、絶縁物表面の表面に負の電荷層、イオンの投影飛程程度の内部に正の電荷層から成る電気二重層が形成され、それによってできた表面の負電位によって二次電子放出が抑制される機構を考えることができる[20]。

4. 極低エネルギー負イオンビーム蒸着による新結晶構造材料の創製

極低エネルギーイオンビームが固体表面と相互作用しながら物質を形成していく過程については、解明されていないことが多い。従来扱われてきた物質形成反応は熱化学平衡反応であるが、イオンビームが関わる物質形成においては、イオンのもつ種々のエネルギーが化学反応のエネルギーと同等かあるいはそれより大きいので、従来の熱化学平衡反応を主体にした解釈だけではその過程を理解することができない。

イオンビームが関わる物質形成過程では、イオンの運動エネルギーとイオンが持つ内部ポテンシャルエネルギーがこの形成過程に関わる。正イオンの内部ポテンシャルエネルギーは電離電圧で、その大きさは約 10eV、中性粒子に戻るときこのエネルギーを放散する。負イオンの内部ポテンシャルエネルギーは電子親和力で、その大きさは約 1eV、中性粒子に戻るとき周りからこれに相当するエネルギーを吸収する。これらの内部ポテンシャルエネルギーは、化学反応の促進（正イオンの場合）や冷却（負イオンの場合）の効果をもたらすものと考えられる。一方、イオンの運動エネル

晶構造の材料を創製できる可能性がある。運動力結合を理解しその制御法を見出すためには、純粋に運動エネルギーだけの効果を知る必要があるので、化学反応の促進効果のない負イオンを用いた研究が非常に重要であると云える。

5. おわりに

重元素負イオンがその種類および量ともに mA 級得られるようになり、かつ、負イオンを利用した超低帯電負イオン注入法の実現や運動力結合制御による新結晶構造材料創製の可能性が明らかになってきた。また本文では取り上げなかったが、負イオンによる Si のエッチング、負イオンビームを用いた分析、負イオンビームを用いた投影露光など負イオンビームの特長が著しく現れる応用も存在する。このように負イオンを用いる材料プロセスを中心とする技術は、正イオンの材料プロセスを補完するというより、むしろ今後新しい応用分野を切り開いていくキーテクノロジーになっていく可能性がある。

参考文献

- 1) R. Middleton: Nucl. Instrum. & Methods 144, 373 (1977).
- 2) P. Tykesson, H.H. Andersen and J. Heinemeier: IEEE Nucl. Sci., 23(2), 1104 (1976).
- 3) R. Middleton: Nucl. Instrum. & Methods 214, 139 (1983).
- 4) J. Ishikawa, Y. Takeiri, H. Tsuji, T. Taya and T. Takagi: Nucl. Instrum. & Methods 232B(1), 186 (1984).
- 5) J. Ishikawa, H. Tsuji, Y. Gotoh and S. Azegami: Proc. 6th Int. Symp. on Production & Neutralization of Negative Ions & Beams p.66 (AIP, Brookhaven, 1992).
- 6) J. Ishikawa, H. Tsuji, Y. Okada, M. Shinoda and Y. Gotoh: Vacuum 44, 203 (1993).
- 7) H. Tsuji, J. Ishikawa, Y. Okayama, Y. Toyota and Y. Gotoh: Proc. Ion Implantation Technology-94, p.495 (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- 8) J. Ishikawa, H. Tsuji, Y. Toyota, Y. Gotoh, K. Matsuda, M. Tanjo and S. Sakai: Nucl. Instrum. & Methods B96, 7 (1995).
- 9) 石川順三: 応用物理 65(6), 587 (1996).
- 10) 石川順三: 応用物理 62(12), 1180 (1993).
- 11) 石川順三: イオン源工学、第4章、p.131 (アイオニクス、東京、1986)。
- 12) J. Ishikawa: Nucl. Instrum. & Methods B37/38, 38 (1989).
- 13) J. Ishikawa, H. Tsuji, T. Takatori and Y. Gotoh: Proc. 7th Int. Symp. on Production & Neutralization of Negative Ions & Beams p. 241 (AIP, Brookhaven, 1995).
- 14) H. Tsuji, J. Ishikawa, T. Maekawa and T. Takagi: Nucl. Instrum. & Methods B37/38, 231 (1989).
- 15) J. Ishikawa, H. Tsuji and T. Maekawa: Vacuum 39, 1129 (1989).
- 16) J. Ishikawa: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 354, p.99 (MRS, Pittsburgh, 1995).
- 17) J. Ishikawa: Surface and Coating Technology 65, 64 (1994).
- 18) J. Ishikawa: Rev. Sci. Instrum. 65, 1290 (1994).
- 19) Y. Toyota, H. Tsuji, Y. Gotoh and J. Ishikawa: Jpn. J. Appl. Phys. 34, 6487 (1995).
- 20) Y. Toyota, H. Tsuji, S. Nagumo, Y. Gotoh and J. Ishikawa: Appl. Surf. Sci. 100, 101, 360 (1996).
- 21) J. Ishikawa: New Horizons for Materials, p.399 (Techna, Faenza, 1995).
- 22) 石川順三: NEW DIAMOND 12(2), 8 (1996).

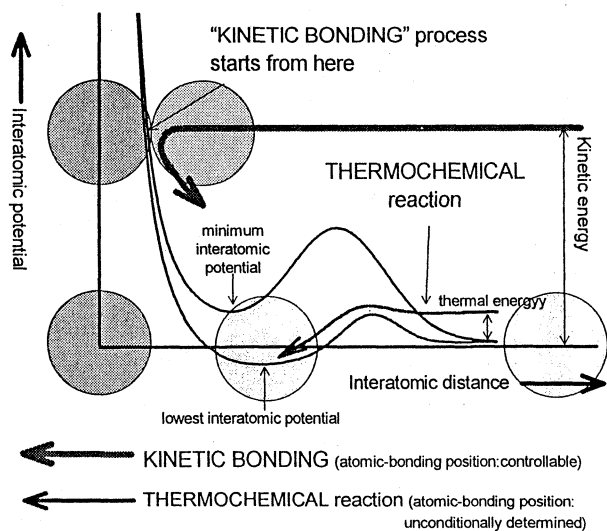


Fig. 4 Two different atomic-bonding formation processes: the newly proposed "kinetic bonding" and the commonplace "thermochemical reaction".

ギーが化学反応に関わるエネルギーより大きい場合には、熱化学平衡反応と異なるプロセスで物質形成が進むのではないかと筆者は考えている。その物質形成過程を筆者は"運動力結合"と名付けた[10,17,21]。この運動力結合では、図4に示すように、最終安定位置への移動は、運動エネルギーによって原子同士が十分近づいた場所からスタートするもので、熱化学平衡反応の場合の遠方から近づくものとは正反対である。相互作用ポテンシャル曲線は、特に非球対称の電子軌道をもつ原子間では数多く存在するので、運動力結合による最終原子安定位置は一箇所とは限らず、準安定位置にも容易に移動し得る。しかし、熱化学平衡反応における最終原子位置は、最も低い障壁を乗り越えたエネルギー最小位置に一義的に決まる。

例えば、炭素原子は非球対称の電子軌道を持ち、代表的な結晶構造としてはグラファイト構造とダイヤモンド構造があり、常温常圧ではグラファイト構造が安定で、ダイヤモンド構造は準安定であることは良く知られている。上述の議論から、炭素膜は熱化学平衡反応だけではグラファイト構造となるが、運動力結合によって準安定構造への形成過程が促進されればダイヤモンド構造またはそれに近い構造のものができるはずである。実際筆者らが行った運動エネルギーが原子当たり 50 ~ 100eV の炭素負イオン (C^- , C_2^-) を用いたイオンビーム蒸着では、熱伝導率がダイヤモンドとほぼ同じ値を持つ sp^3 結合主体の非晶質炭素膜が形成される[10,17,21,22]。

運動力結合をより精度よく制御できれば、新結