

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301
 研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22760252
 研究課題名（和文） 有機液体を用いた多原子分子イオン源の開発と極浅イオン注入への応用
 研究課題名（英文） Development of Polyatomic Ion Source for Organic Liquids toward Application of Shallow Ion Implantation
 研究代表者
 竹内 光明 (TAKEUCHI MITSUAKI)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：10552656

研究成果の概要（和文）：高電流・高安定な電界放出型のイオン液体イオン源を開発し、ビーム特性を評価した。シリコン及びガラス基板表面へのイオン液体イオンビーム照射を行ない、照射効果についても検討した。開発したイオン源は、カチオン単体及びカチオンを主体としたクラスターで構成された正イオンビームと、アニオン単体及びアニオンを主体としたクラスターで構成された負イオンビームを生成出来ることがわかった。イオン液体 BMIM-PF₆ イオンビームを照射したガラス基板は、表面粗さを 0.1 nm に低減されることを明らかにしており、固体表面処理への応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：Field emission type ionic liquid ion source with a high and stable current was developed and evaluated on its beam properties. Effects of the ionic liquid ion beams on silicon and glass substrates were also studied. The developed ion source produced single anions and anion with anion-cation pairs in positive ion beam, and yielded single cations and cation with anion-cation pairs in negative ion beam. Glass substrates irradiated with ionic liquid BMIM-PF₆ ion beam showed decrease of surface roughness to 0.1 nm. This indicates that the ionic liquid ion beams can be used for surface modifications.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：微細プロセス技術

1. 研究開始当初の背景

半導体の高集積化は物理的限界に直面してなお進行し続けており、デバイス深さ方向についても 10 nm 以下の極浅イオン注入層が必要とされて来ている。半導体極浅イオン注入層におけるボロンの過渡増速拡散の問題には、極浅領域への炭素イオン注入が有効であると

知られており、それには等価的に大電流低エネルギー注入が可能な多原子分子イオンビームが有効である。また多原子分子イオンビームは、様々な原子の組合せや多種多様な官能基を持つことが出来るため、注入やスパッタリング等の物理的な照射効果の他に、固体材料表面との非平衡な化学反応を生じさせる新

規な表面処理が期待出来る。既往の炭素イオン源は、放電や加熱・蒸発過程を経るため注入機の汚染が避けられない問題があった。本研究では炭化物汚染フリーな極浅炭素イオン注入の実現を視野に入れ、蒸気圧が 10^{-9} Pa 以下と非常に低い多原子分子であるイオン液体による電界放出型多原子分子イオン源を提案した。しかしながら、イオン液体イオンビームの放出機構は未だ不明な点が多く、固体表面への照射効果も殆ど報告されていない。したがって、イオンの放出機構を調べ高電流・高安定なイオン液体イオン源を開発すると共に、シリコンやガラス等の電子材料への照射効果を研究する必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、イオン液体イオンビームの放出に適したエミッタ材料を探索し、イオン液体供給機構や電極構造等を検討して高電流・高安定な電界放出型イオン液体イオン源を開発することを第一の目的とした。また、イオン源の応用として、電子材料であるシリコンおよびガラス基板にイオン液体イオンビームを照射し、照射効果を調べることも目的として研究を行なった。

3. 研究の方法

イオン液体が直接接触し高電界が印加されるエミッタには、イオン液体との濡れ性が良く、化学的に安定かつ導電性の高い材料が要求される。本研究では、電界放出型イオン源として多用されるタングステンや、真空部品によく用いられるステンレス、グラファイト等とのイオン液体の接触角を測定し、エミッタ材料を検討した。イオン源構造については、安定動作が期待できる含浸型を作製し、 1×10^{-5} Torr 以下の真空中にてビーム特性を検討した。放出イオンを同定するため、飛行時間型質量分析計を用いて質量分析を行なった。生成したイオン液体イオンビームをシリコンおよびホウケイ酸ガラス基板に照射し、X線光電子分光法による表面組成評価や、原子間力顕微鏡による表面モルフォロジー観察を行ない、照射効果を調べた。また、照射したガラス基板は走査型電子顕微鏡により表面を観察すると共に、表面改質による帯電緩和の可能性についても検討した。

4. 研究成果

4.1 イオン液体イオン源の開発

3種のイオン液体 (BMIM-PF₆, EMIM-BF₄, EMIM-C(CN)) の接触角測定の結果、タングステンやステンレスは 50° から 60° の接触角を示したのに対し、グラファイトは 20° から 30° の接触角をとり、イオン液体との濡れ性が良いことがわかった。このため、イ

オン液体イオン源の先端にはグラファイトチップを選択した。

図1に開発した含浸型イオン液体イオン源の模式図を示す。イオン液体はシリンジを用いて PEEK チューブに供給し、外径 1/16 インチのステンレスチューブ先端に配したカーボンフェルトを通してグラファイトチップ表面を伝いエミッタ先端に到達する。カーボンフェルトは直径 $10 \mu\text{m}$ の繊維となっており表面積が大きく、イオン液体が含浸するため安定した液体の供給が可能となる。グラファイトチップは機械研磨により $100 \mu\text{m}$ 程度の曲率半径とした。先端に供給したイオン液体は単孔引き出し電極との電位差により引き出され、イオンビームが形成される仕組みとなっている。

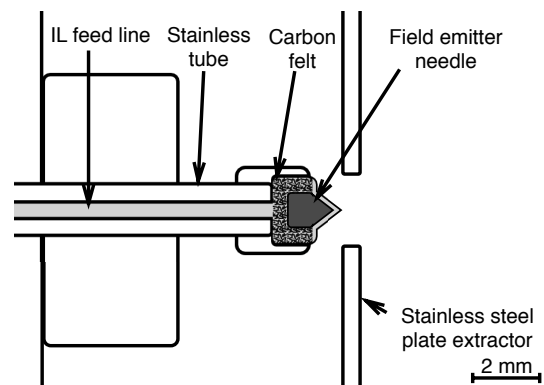


図.1 開発した含浸型イオン液体イオン源の模式図

図2に放出イオンの質量スペクトルを示す。図2(a)の BMIM-PF₆ では、正イオンビーム生成時に質量電荷比 139 u および 423 u 付近にピークが見られ、これはそれぞれ BMIM⁺カチオンと BMIM⁺(BMIM-PF₆)クラスターに相当する。BMIM-PF₆ 負イオンビームでは、質量電荷比 145 u と 429 u 付近にピークが観測され、それぞれ PF₆⁻と PF₆⁻(BMIM-PF₆)クラスターに相当し、正負イオンビームのいずれにおいてもクラスターイオンが主成分であることがわかった。一方、図2(b)の EMIM-BF₄ では、正イオンビーム生成時に EMIM⁺カチオンおよび EMIM⁺(EMIM-BF₄)クラスターに相当する 111 u , および 309 u 付近のピークが見られ、負イオンビーム生成時には BF₄⁻アニオンおよび BF₄⁻(EMIM-BF₄)クラスターに相当する 89 u および 289 u 付近にピークが観測された。EMIM-BF₄ は BMIM-PF₆ と異なり、イオンの主成分はクラスターではなく、カチオンやアニオンのモノマーであることがわかった。

イオン電流の安定性について検討するため、

グラファイトチップ、ステンスチップ、タングステンチップの三種類についてイオンビームの引き出し特性を測定した。図3にEMIM-BF₄イオンビーム電流のエミッタチップ材料依存性を示す。(a)のタングステンチップでは、正負イオンビームは観測されるものの、一定電圧印加においても放出電流は時間的に不安定であった。ステンスチップもタングステンと同様に不安定な放出電流であった。一方、(b)のグラファイトチップでは、正負イオンビームいずれにおいても放出開始からイオン電流は安定していることがわかる。これは、イオン液体のグラファイトチップに対する濡れ性が良好であることが原因であると考えられる。

一方で放出電流向上のためにマルチチップ化の検討も行った。その結果、チップ数の増加に伴い、正負イオンビームのいずれにおいてもイオン電流が増加する傾向であることがわかった。これは、チップ数の増加によりイオンの放出点が増えたためである。

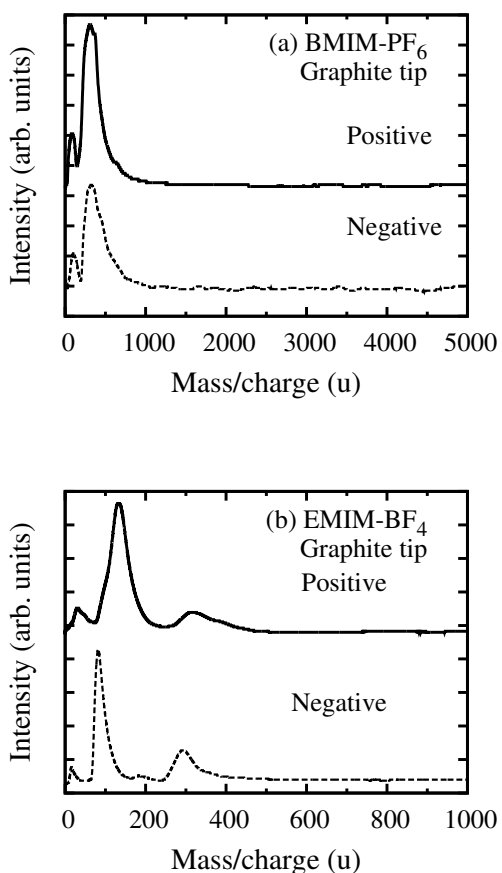


図.2 放出イオンの質量スペクトル。(a)BMIM-PF₆の正負イオンビーム、(b)EMIM-BF₄の正負イオンビーム。

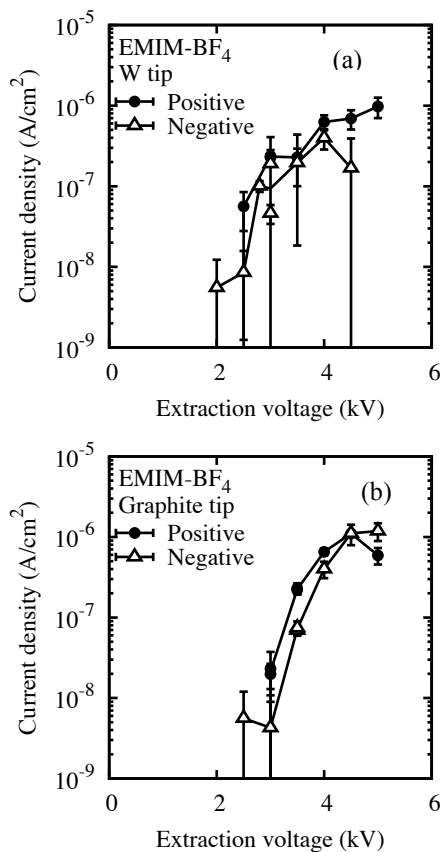


図.3 イオン電流のエミッタ材料依存性。(a)タングステンチップ、(b)グラファイトチップ

4.2 イオン液体イオンビームの照射効果

開発したイオン液体イオン源を用い、シリコンおよびガラス基板表面にイオンビーム照射を行った。図4にイオン液体 BMIM-PF₆ 負イオンビームを照射したガラス基板の算術平均表面粗さを示す。未照射のガラス基板表面粗さが 0.17 nm であるのに対し、照射量 1×10^{13} ions/cm²、加速電圧 4 kV の BMIM-PF₆ 負イオンビーム照射で表面粗さは 0.11 nm に減少していることがわかる。照射量の増加と共に表面粗さは増加していき、 1×10^{15} ions/cm² において未照射基板を上まわった。X線光電子分光法による結果から、ガラス基板表面には BMIM-PF₆ の分解生成物層が形成されており、これが平坦な表面を形成していると推察される。また、質量スペクトルの測定から明らかとなった様に、BMIM-PF₆ は負イオンビームであってもカチオンを含んでいるため、反応過程は複雑なものとなっていることが予測される。他方、負イオンビームの場合は、基板照射時に生じる二次電子により自己帯電緩和するため、絶縁材料であるガラス基板でも帯電せずにイオンビームの照射が可能である。このため、負イオンビームの生成が容易なイオン液体イオンビームは、絶縁材料の表面処理に非常に有利であることも実証した。

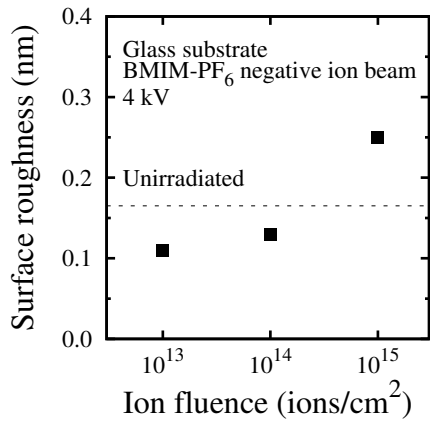


図. 4 イオン液体 BMIM-PF₆ イオンビームを照射したガラス基板の表面粗さ.

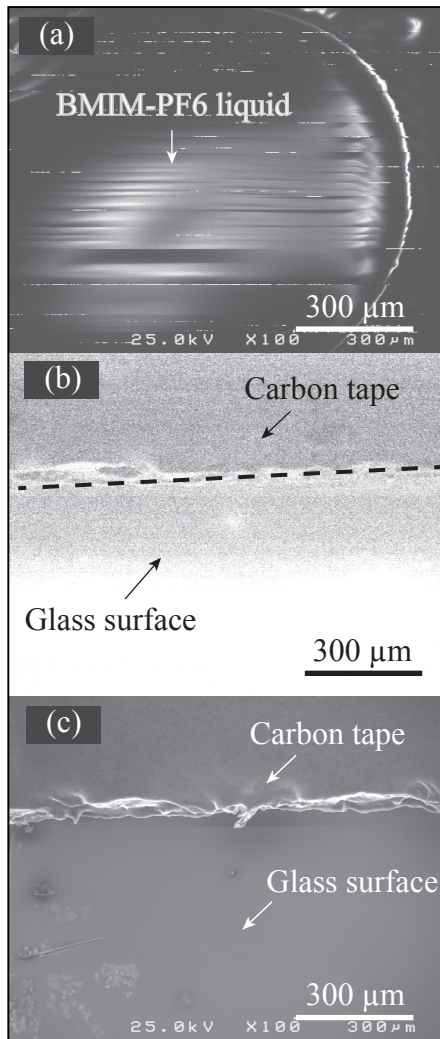


図. 5 イオン液体 BMIM-PF₆ イオンビームを照射したガラス基板の走査型電子顕微鏡像.

図.5 にイオン液体 BMIM-PF₆ イオンビームを照射したガラス基板の走査型電子顕微鏡像を示す. ガラス基板は絶縁体であるため, 金蒸着等の前処理なしでは帯電してしまい, 明瞭な電子顕微鏡像は得られない. イオン液体をガラス表面に塗布して観察した図.5(a), および前処理なしのガラス基板である図.5(b)では, 帯電が激しく不明瞭な像となってしまう. 導電性のイオン液体であっても, ガラス表面との密着が不十分な状態では, 帯電してしまうことが示唆される. 一方, 図.5(c)の BMIM-PF₆ イオンビームを照射したガラス基板では, 帯電することなく明瞭な電子顕微鏡像が得られることがわかった. BMIM-PF₆ イオンビームは数 keV のエネルギーで照射されたため, 強固にガラス表面と密着しており, これにより帯電せずに観察できたと考えられる. また, BMIM-PF₆ イオンビームはカチオン, アニオンの両方を含むため, 絶縁材料であるガラス基板に導電性を付与したと推察される.

本研究により, イオン液体イオンビームについて以下のことが明らかとなった. (1) グラファイトチップを有する含浸型イオン源は安定なイオン放出が可能であり, チップの濡れ性が安定性を左右する. (2) 放出されるイオン液体イオンは, 正イオンビームではカチオン単体及びカチオンを主体としたクラスターで構成され, 負イオンビームではアニオン単体及びアニオンを主体としたクラスターで構成される. (3) BMIM-PF₆ イオンビームの照射によりガラス基板表面に平坦層が形成され, 表面粗さを低減できる. (4) ガラス基板表面に導電性を付与できる. 以上のことから, イオン液体イオンビームは導電性・絶縁性を問わず固体表面処理への応用が期待できる.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

[1] Mitsuaki Takeuchi, Takuya Hamaguchi, Hiromichi Ryuto, Gikan H Takaoka, "Irradiation of Ionic Liquid Ion Beams on Silicon and Glass Substrates," Nucl. Instrum. Meth. Phys. B, *in press*. (2013), 査読有.

[2] Mitsuaki Takeuchi, Takuya Hamaguchi, Hiromichi Ryuto, Gikan H Takaoka, "Development of Ionic Liquid Ion Source with Porous Emitter for Surface Modification," Nucl. Instrum. Meth. Phys. B, *in press*. (2013) 査読有.

[3] Mitsuaki Takeuchi, Takuya Hamaguchi, Hiromichi Ryuto and Gikan H Takaoka, "Development of high-current ionic liquid ion source toward surface modification," MRS

Online Proceedings Library, 1575, mrss13-1575-vv03-08, (2013) doi:10.1557/opl.2013.583. 査読有.

[4]Gikan H Takaoka, Mitsuaki Takeuchi, Hiromichi Ryuto, "Production and irradiation of ionic liquid cluster ions," Nucl. Instrum. Meth. Phys. B, *in press*. (2013), doi:10.1016/j.nimb.2012.11.072, 査読有

[5]竹内 光明, 濱口 拓也, 龍頭 啓充, 高岡 義寛, "イオン液体 BMIM-PF6 イオンビーム照射によるガラス基板の表面改質," 信学技報, vol. 112, no. 337, SDM2012-119, pp. 25-30, 2012 年 12 月.

[学会発表] (計 11 件)

[1]Mitsuaki Takeuchi, Takuya Hamaguchi, Hiromichi Ryuto, Gikan H Takaoka, "Development of High-current Ionic Liquid Ion Source toward Surface Modification," 2013 MRS Spring Meeting & Exhibit April 1-5, 2013 San Francisco, California, USA.

[2]Mitsuaki Takeuchi, Takuya Hamaguchi, Hiromichi Ryuto, Gikan H Takaoka, "Surface Smoothing of Glass Substrate by Irradiation of Ionic Liquid Ion Beams," 2013 MRS Spring Meeting & Exhibit April 1-5, 2013 San Francisco, California, USA.

[3]濱口拓也, 竹内光明, 龍頭啓充, 高岡義寛, "イオン液体イオンビーム照射によるガラス基板の表面改質(II)," 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川工科大学, 2013 年 3 月 27 日~30 日.

[4]M. Takeuchi, T. Hamaguchi, H. Ryuto, and G. H. Takaoka, "Deposition of Ionic Liquid Ion Beams on Solid Substrate," 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids October 21-25, 2012 Kyoto, Japan.

[5]M. Takeuchi, T. Hamaguchi, H. Ryuto, and G. H. Takaoka, "Development of Ionic Liquid Ion Source with Porous Emitter for Surface Modification," 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids October 21-25, 2012 Kyoto, Japan.

[6]M. Takeuchi, T. Hamaguchi, H. Ryuto, and G. H. Takaoka, "Ion Beam Properties of Ionic Liquid Ion Source with Porous Emitter for BMI-PF6 and EMI-BF4," IUMRS-ICEM2012, september 23-28, Yokohama, Japan.

[7]M. Takeuchi, T. Hamaguchi, H. Ryuto, and G. H. Takaoka, "Irradiation Effect of Ionic Liquid BMI-PF6 Ion Beam on Glass Surface," IUMRS-ICEM2012, september 23-28, Yokohama, Japan.

[8]竹内光明, 濱口拓也, 龍頭啓充, 高岡義寛, "固体表面改質へ向けたイオン液体 EMI-BF4 イオンビームの特性評価," 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学, 2012

年 9 月 11 日~14 日.

[9]濱口拓也, 竹内光明, 龍頭啓充, 高岡 義寛, "イオン液体イオンビーム照射によるガラス基板の表面改質," 第 73 回応用物理学会学術講演会, 愛媛大学・松山大学, 2012 年 9 月 11 日~14 日.

[10]竹内光明, 濱口拓也, 植田 亨, 龍頭啓充, 高岡義寛, "イオン液体イオンビームの固体表面照射効果," 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 2012 年 3 月 15 日~18 日

[11]植田 亨, 竹内光明, 龍頭啓充, 高岡義寛, "含浸型イオン液体イオン源のイオンビーム特性 II," 第 72 回応用物理学会学術講演会, 山形大学,

[その他]

ホームページ等

<http://psec.t.kyoto-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹内 光明 (TAKEUCHI MITSUAKI)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号 : 10552656