

# 重イオンビームを用いたナノメートルサイズの3次元加工

百田佐多生<sup>\*</sup>, 平尾 孝<sup>\*\*</sup>, 古田 守<sup>\*\*</sup>, 川原村敏幸<sup>\*\*</sup>, 谷口 淳<sup>\*\*\*</sup>

(受領日: 2011年4月15日)

<sup>\*</sup> 高知工科大学環境理工学群

〒 782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

<sup>\*\*</sup> 高知工科大学ナノテクノロジー研究所

〒 782-8502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口 185

<sup>\*\*\*</sup> 東京理科大学基礎工学部電子応用工学科

〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

E-mail: \*momota.sadao@kochi-tech.ac.jp

**要約:** 重イオンビームは、それ自身が興味深い研究対象であると同時に、強力なツールでもある。特に1 MeV以下の低エネルギー重イオンビームは、その照射効果を利用した加工・改質を行うためのツールとして半導体製造をはじめとする広い分野に応用されている。照射効果の一つであるスパッタリング現象は、表面の平滑化や薄膜形成に利用されてきた。この手法に物質との反応性に富む多価イオンを利用すると、加工・製造プロセスの効率化が期待できる。また、結晶材料にイオンビームを照射した場合、スパッタリングの初期過程で数 nm~数十 nmの隆起現象が確認されている。この現象は、ナノメートルサイズの3次元構造体を形成する新たな加工法の実現を示唆している。これらの加工手法を確立するためには、スパッタリングや隆起現象の基礎データに基づいて加工特性を評価する必要がある。本論文では、高知工科大学に建設した多価重イオンビーム照射装置を用いて行った、スパッタリングと隆起現象に関する研究を紹介する。

## 1. はじめに

重イオンビームは、それ自身が基礎科学の研究対象であり、幅広い分野でツールやプローブとして利用されている。重イオンビームに起因する現象は多岐にわたり、そのビームエネルギーや照射条件によって様相が大きく変化する。

エネルギーが1 MeV以下の重イオンビームに関しては基礎研究が進んでおり、その照射効果を利用した加工や改質プロセスといった技術が実用化されている<sup>(1)</sup>。ナノテクノロジーの分野では、加工・改質サイズの細密化が進んでいる一方で、特にMEMSの分野などでは材料により高度な機能を付与するため表面方向に加えて深さ方向にも複雑な形状を形成することが必要となった。以上の事より、ナノメートルサイズの三次元加工技術の実現が急務となっている。

スパッタリング法はイオンビームを用いた加工技術の一つで、材料表面の局所的な平滑化や薄膜形成などの加工・製造プロセスで利用されてい

る。この加工法はエッチング等の化学的プロセスを含まない1ステップの単純な加工であるが、必要なイオンビームの照射量は比較的多いため加工時間の短縮が困難である。近年のイオンビーム生成技術の進展により、原子から多数の電子をはぎ取ることのできる多価イオン源がコンパクトになり製品化されるようになった。通常利用される1価のイオンより高い反応性を有する多価重イオンを利用すれば、スパッタリング加工の加工効率を増強できる可能性がある。また、Siなどの結晶性材料にイオンビームを照射した場合、照射量が少ないスパッタリング加工の初期過程で表面の隆起現象が確認されている<sup>(2),(3)</sup>。この現象をスパッタリング加工と組み合わせて制御することができれば、ナノメートルサイズの3次元構造体を形成する新たな加工法の実現につながる。そのためには、スパッタリングや隆起現象の基礎データに基づいて加工特性を評価する必要がある。

本報では、高知工科大学に建設した多価重イオ

ンビーム照射装置<sup>(4)</sup>を利用して行ったスパッタリングと隆起現象の研究のうちから、最新の結果を紹介する。

## 2. 希ガスビームによる金属・半導体材料のスパッタリング

高知工科大学に建設された多価重イオンビーム照射装置では、PANTECHNIK 社の ECR イオン源である NANOGAN を用いて多価重イオンを生成している。この装置を用いると、Ar であれば9価までのイオンを 100 keV の電圧で加速してビーム化することができる。9 価の Ar イオンは、1 価の Ar イオンの約 100 倍となる 1 keV という大きなポテンシャルエネルギーを運動エネルギーに加えて有する。H21 年度の研究で、Ar の多価イオンが銀薄膜のスパッタリングを促進する傾向が観測された<sup>(5)</sup>。価数による効果を他の照射条件（照射イオン、ビームエネルギー等）による効果と比較するために、この実験が行われたエネルギー領域でスパッタリング法の加工特性を評価する測定を行った。多価のイオンは1価のイオンより加速効率が高いため、同じ加速電圧でもより深い位置までイオンビームを注入することができる。また、何種類かの被加工材料でスパッタリング率を測定し、照射効果の評価で一般的に利用されている SRIM<sup>(6)</sup> の計算結果と比較した。なお、スパッタリング率は、イオンビーム照射量と測定した照射前後の試料の質量変化の値から計算によって求めた。

### 2.1 銀薄膜のスパッタリング率とビームエネルギーとの関係

スパッタリング率は、イオンビームのエネルギーに依存して変化する。そこで、銀試料に Ar<sup>1+</sup> ビームと Kr<sup>1+</sup> ビームをエネルギーを変えて照射し、そのスパッタリング率を測定した<sup>(7)</sup>。一般にスパッタリング率は、 $E = 10 \sim 100$  keV の間でなだらかなピークを持ち、100 keV 以上になるとゆるやかな減少に転じる。

0.5 mm 厚の銀薄膜に、Ar<sup>1+</sup> ビームと Kr<sup>1+</sup> ビームを薄膜面に対して垂直にそれぞれ 100 mC/cm<sup>2</sup> ( $\sim 6 \times 10^{17}$  /cm<sup>2</sup>)、50 mC/cm<sup>2</sup> ( $\sim 3 \times 10^{17}$  /cm<sup>2</sup>) 照射した。スパッタリング率の実測値は図1のようになり、30 keV 以下では Ar と Kr ビームでほぼ同様の増加傾向を示した。30 keV 以上になると Ar ビームによるスパッタリング率がゆるやかに減少をはじめるとして、Kr ビームではさら

に増加傾向を示した。

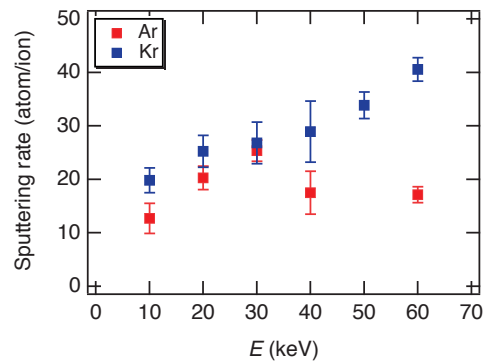


図1: Ar/Kr ビーム照射による銀薄膜のスパッタリング率<sup>(7)</sup>

Kr ビームの場合、SRIM の計算結果を実測値と比較すると、図2のように計算結果の約 50% の値となった。Ar ビームでも SRIM の計算値が実測値の約半分となった。

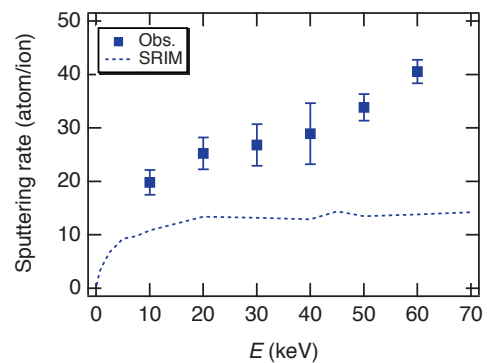


図2: Kr ビーム照射による銀薄膜のスパッタリング率の実測値と SRIM による計算結果<sup>(7)</sup>

### 2.2 各種金属・半導体のスパッタリング率

スパッタリング加工は機械加工ほどではないが、材料によって加工効率に変化する。そこで、各種金属・半導体試料に 80 あるいは 100 keV の Ar<sup>1+</sup> イオンビームを 100 mC/cm<sup>2</sup> ( $\sim 6 \times 10^{17}$  /cm<sup>2</sup>) 照射してスパッタリング率を測定した<sup>(8)</sup>。スパッタリング率は、全章と同様に照射量と試料の質量変化の実測値から求めた。図3のように、原子同士の結合力が強く高硬度の Ti と Si のスパッタリング率は小さく、結合力が弱く低硬度の Ag や Cu では大きい値となった。この材料の特性がスパッタリング率に及ぼす影響は、SRIM の計算結果によってよく再現していることも図3から分かる。

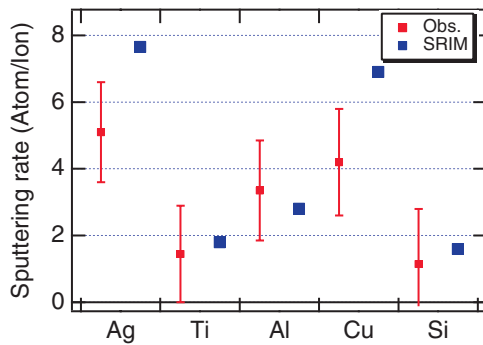


図3: Ar<sup>+</sup> イオンによる各種金属・半導体のスパッタリング率<sup>(8)</sup>

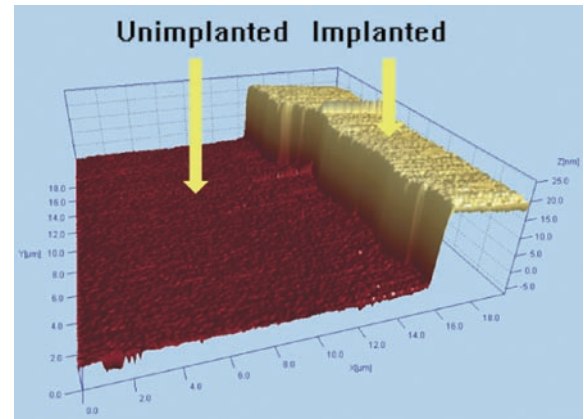


図4: Ar イオンが照射されたSi結晶表面の形状<sup>(9)</sup>

### 3. Ar ビームによる Si 結晶表面の隆起

これまで示してきたように、照射量が  $10^{17}/\text{cm}^2$  より多い場合はスパッタリング現象が支配的で、加工としては切削加工となる。これに対して、少ない照射量 ( $<10^{17}/\text{cm}^2$ ) で結晶材料にイオンビームを照射すると、隆起現象の寄与が支配的となる。この隆起現象は、イオンビーム照射によって誘起された結晶原子の再配列(欠陥や泡構造)に起因するとされており、今までに半導体結晶で主に研究されてきた<sup>(2),(3)</sup>。これらの先行研究で、隆起高さがイオンビームの照射条件によって変化することも分かっている。半導体製造プロセスでは、不純物を注入する際に形成される表面の凹凸が問題視されることが多かった。対照的に MEMS の分野では材料表面に3次元構造を形成する必要があり、この隆起現象が有効性を発揮する可能性がある。

#### 3.1 隆起高さと照射量の関係

隆起現象を加工技術として利用するために、まず隆起構造がイオンビームの照射量とともに成長していく様子を観測した。図4は、50 keV の Ar ビームを  $10^{16}/\text{cm}^2$  照射した Si 結晶表面を AFM で測定した結果である。イオンビームが照射された領域が 10 nm 程度隆起しており、隆起面が十分平坦なため 1nm 程度の精度で高さを定義できた。この隆起高さ (~10 nm) のうち、不純物 (Ar イオン) 注入が直接引き起こす体積膨張の寄与は 10% (1nm) 以下と評価できる。従って、観測された隆起の大部分は、イオンビーム照射に起因する Si 原子の再配列によるものであるという従来の考えを支持する。

図5は、 $E = 90 \text{ keV}$  の Ar<sup>+</sup> ビームを照射した Si

結晶表面の隆起高さを、 $\alpha$  ステップを使って測定した結果である。この結果から、照射量が  $10^{17}/\text{cm}^2$  以下の場合、照射量と隆起高さの間に線形関係があることが分かった。この照射条件で Si 結晶中に生成される格子欠陥の分布深さは、たかだか 200 nm までである。すると隆起構造が一番発達している照射量が  $8 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  の場合、照射による変質層の膨張率が約 30% となる。この値は、先行研究で測定された膨張率 (数% ~ 10%) よりも有意に大きく、隆起現象としても興味深い結果となった。この基礎過程の研究のために、TEM や channeling-RBS 法などの手法を用いて格子配列の変化を解明する予定である。

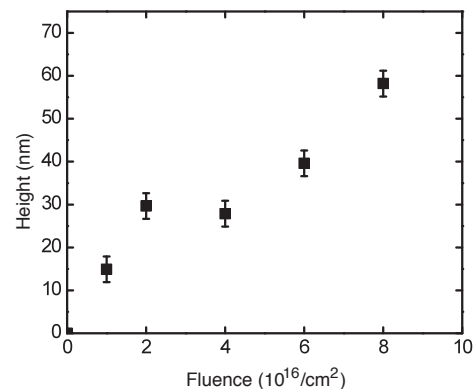


図5: Si 結晶表面の隆起高さと Ar イオン (90 keV) の照射量の関係<sup>(9)</sup>

図6は、50 keV の Ar<sup>+</sup> イオンビームを照射して行った同様の実験の結果である。隆起高さの最大値は約 10 nm となり、90 keV (図5) の時より小さい値となった。これはイオンビームによって形成される変質層の厚さ (約 100 nm) が、90 keV のとき (約 200 nm) より薄いことが要因のひとつと考えられる。また、このエネルギーでは  $10^{17}/\text{cm}^2$  以

上の照射量でも測定を行っており、図 6 から  $10^{17} / \text{cm}^2$  を境にして隆起現象から切削加工に遷移する様子が読み取れる。今回の実験では、イオンビーム強度の空間一様性が不十分であったため、隆起高さが測定場所によって変化した。特に照射量が  $10^{17} / \text{cm}^2$  の場合、隆起している箇所と切削加工に遷移した箇所が混在したため、大きい測定誤差となった。

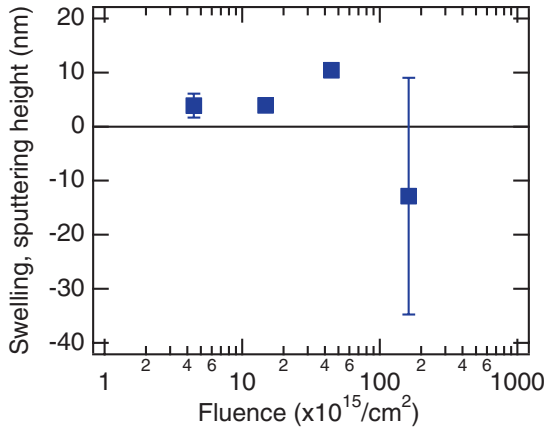


図 6 : Si 結晶表面の隆起高さ と Ar イオン (50 keV) の照射量の関係<sup>(10)</sup>

イオンビーム照射は隆起現象 (Si 原子の再配置) と切削加工 (スパッタリング) を同時に引き起こすので、図 5、6 の結果にはこの二つの効果が加算された形で含まれていると予想される。図 3 から、Si 結晶に Ar ビームを照射した場合、SRIM によるスパッタリング率の計算値の信頼度が高いことがわかった。そこで、50 keV の Ar イオンビームによる Si 結晶のスパッタリング率を SRIM を使って計算し、その値に基づいて切削加工の深さを照射量の関数として求めた (図 7 の青い実線)。

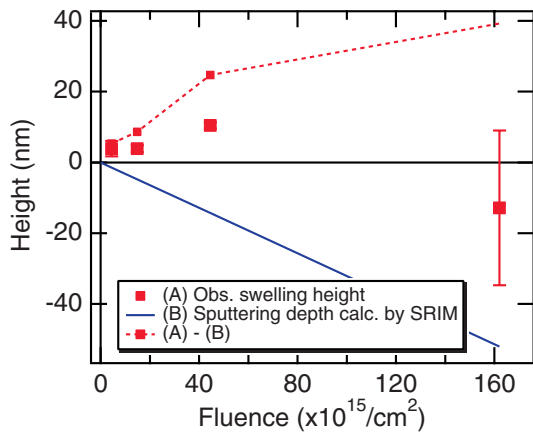


図 7 : 銀薄膜のスパッタリング率の価数依存性<sup>(9)</sup>

測定結果からこの切削深さを差し引き、隆起の寄与を抽出した (図 7 の赤い点線)。この結果は、当初照射量とともに発達した隆起の寄与が、 $4 \sim 16 \times 10^{16} / \text{cm}^2$  で飽和していることを示唆する。

### 3.2 隆起構造の安定性

隆起現象を加工法として利用するためには、イオンビーム照射によって Si 結晶上に作成した隆起構造が室温・大気中で形状保持することを示す必要がある。そこで、Si の隆起高さの時間変化を測定した (図 8)。この結果より、Si 結晶上の隆起構造の形状は、少なくとも 2ヶ月は変化しないことが分かった。

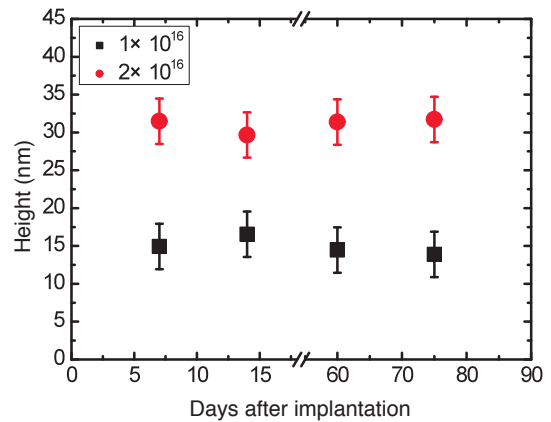


図 8 : Si 結晶上に作成した隆起構造の経時変化<sup>(9)</sup>

## 6. まとめ

今回の研究で、スパッタリング加工と隆起現象に関する基礎データを得た。

スパッタリング加工では、 $10^{17} / \text{cm}^2$  以上の照射量で加工速度の指標となるスパッタリング率のビームエネルギー依存性と被加工材料の影響を実測し、SRIM による計算値と比較した。Ar ビームと Kr ビームを銀薄膜に照射した場合、SRIM が与える計算値は実測値の約 50% で、そのエネルギー依存性も再現性は高くなかった。これに対して被加工材料の影響はよく再現することが分かった。

少ない照射量 ( $< 10^{17} / \text{cm}^2$ ) の Ar ビームで、Si 結晶表面に隆起構造を形成した。この構造高さは照射量とともに発達し、 $10^{17} / \text{cm}^2$  以上になるとスパッタリングによる切削加工に転じた。今までに測定されたものより有意に大きくなった膨張率は非常に興味深く、ビーム照射の基礎過程 (Si 原子の再配列) と関連付けて理解する必要がある。さ

らに、MEMS の分野で加工法として応用するためには、高温下での隆起構造の安定性や摩耗性能等を示す必要がある。

## 文献

- (1) 電気学会, “電子・イオンビーム工学”, 第7.3章 pp.257-27, 1995.
- (2) O. W. Holland, B. R. Appleton, and J. Narayan, *J. Appl. Phys.* 54, 2295 (1983).
- (3) C. Ascheron, A. Schnidler, R. Flammeyer and G. Otto, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 163-167, 36(1989).
- (4) S. Momota, Y. Nojiri, M. Saihara, et al., “First operation of ECR ion source at Kochi University of Technology” *Rev. Sci. Instrum.*, vol.75, pp.1497–1498, 2004.
- (5) 百田佐多生, 柏原正樹, 大井一喜, 豊永拓也, 野尻洋一, 2010年度精密工学会春季大会学術講演会講演予稿集, O62, pp1081-1082, Mar. 2010年
- (6) J. F. Ziegler and J. P. Biersack, SRIM-2008. The Stopping and Range of Ions in Matter, Version 2008. Code available from [www.srim.org](http://www.srim.org) <http://www.srim.org/>.
- (7) 福井博之, 2011年度高知工科大学知能機械システム工学科卒業論文, Mar. 2011年.
- (8) 文野智博, 2011年度高知工科大学知能機械システム工学科卒業論文, Mar. 2011年.
- (9) S. Momota, J. Zhang, T. Toyonaga, H. Terauchi, K. Maeda, J. Taniguchi, T. Hirao, M. Furuta, T. Kawaharamura, "Control of swelling height of Si crystal by irradiating Ar beam" to be published in *J. Nanosci. Nanotechnol.*
- (10) 豊永拓也, 今西郁弥, 寺内晃, 張建国, 百田佐多生, 谷口淳, 2011年度精密工学会春季大会学術講演会講演予稿集, N15, Mar. 2011年.

# 3-Dimensional Fabrication in Nano-meter Scale by using Heavy Ion Beams

Sadao Momota<sup>\*</sup>, Takashi Hirao<sup>\*\*</sup>, Mamoru Furuta<sup>\*\*</sup>,  
Toshiyuki Kawaharamura<sup>\*\*</sup>, and Jun Taniguchi<sup>\*\*\*</sup>

(Received : April 15th, 2011)

<sup>\*</sup>School of Environmental Science and Engineering, Kochi University of Technology

185 Miyano-kuchi, Tosayamada, Kami City, Kochi 782-8502

<sup>\*\*</sup> Institute for Nanotechnology, Kochi University of Technology

185 Miyano-kuchi, Tosayamada, Kami City, Kochi 782-8502

<sup>\*\*\*</sup>Department of Applied Electronics, Tokyo University of Science

2641 Yamazaki, Noda, Chiba, 278-8510 Japan

E-mail: \*momota.sadao@kochi-tech.ac.jp

**Abstract:** Heavy ion (HI) beams are interesting research objects and also powerful tools in the wide range of industrial fields. Especially, HI beams with low energies ( $E < 1$  MeV) were applied as a tool to the fields of fabrication and modification of materials by using their irradiation effects. The sputtering phenomena has been developed and applied in the process of flattening of surface and synthesizing of thin films. Applying highly-charged ion beams, which have high reactivity with materials, it is expected that the fabrication processes would be higher through put. In case of IB-based fabrication of crystal materials, a swelling phenomenon has been observed at the early stage of fabrication process. The height of swelling structure is in nano-meter scale and is controllable depending on irradiation parameters of HI beams. It is expected that new technique to fabricate 3D-structures in nano-meter scale would be developed based on the IB-induced swelling process. To establish those new fabrication processes, we have performed fabrication by using the highly-charged HI beam facility built in KUT.