

修士論文

題目

Ar ビーム照射による SiC 表面の 3 次元隆起構造の微細加工

**Fabrication of 3D swelling structures on SiC irradiated by Ar
beams**

指導教員

百田 佐多生

報告者

本多 慶太

令和 2 年 3 月 16 日

高知工科大学大学院 工学研究科

基板工学専攻 環境数理コース

目次

1. 序論	4
1.1. 背景	4
1.2. 本研究の目的	4
2. 実験原理	4
2.1. SiC の物性.....	4
2.2. イオンビームの照射効果と SRIM による計算	5
2.2.1. イオンビームの照射効果.....	5
2.2.2. SRIM による照射効果の計算	5
2.3. SiC の隆起メカニズム	6
2.4. SiC 基板の隆起高さの照射量依存性と飛程依存性.....	7
3. 実験装置	8
3.1. 多価イオンビーム照射装置	8
3.1.1. イオンビーム生成系	8
3.1.2. 分析系	9
3.1.3. 照射系	10
4. 実験手法	10
4.1. サンプル作製.....	10
4.1.1. 表面の洗浄処理	11
4.1.2. マスクパターンの形成	11
4.2. Ar ビームの照射	12
4.3. 段差構造の測定.....	13
5. 結果・考察.....	13
5.1. SiC の隆起高さの照射量依存性の測定精度向上.....	13
5.2. マスクパターンの微細化によるアスペクト比の向上.....	15
5.2.1. スリット幅による隆起高さの変化.....	16
5.3. 多段隆起構造の形成と表面粗さ	17
5.3.1. 多段構造の隆起高さ と 飛程の 関係.....	19
5.3.2. 交差部の隆起高さの制限	20
6. 結論	21
7. 謝辞	22

8. 参考文献	22
9. 付録	23
9.1. 多価イオンビーム照射装置(イオンビーム生成系).....	23
9.2. 照射後のCrマスクを使用したSiC表面の隆起断面図.....	23
9.3. 各隆起構造の数値データ	24
9.3.1. SiC の隆起高さの照射量依存性の測定精度向上の数値データ	24
9.3.2. マスクパターンの微細化によるアスペクト比の向上の数値データ	25
9.3.3. 多段隆起構造の形成と表面粗さの数値データ	25

1. 序論

1.1. 背景

近年、ナノテクノロジーと呼ばれる技術により、ナノサイズの微細構造を持つ材料の合成などが発達を遂げて製品の微細化が進んでいる。炭化ケイ素(SiC)は将来有望な結晶材料の一つであるが、高硬度・化学的安定性などの物性^{[1][2]}を持つため、従来の技術では加工が困難である。SiCの加工法として、硬度や化学的性質に大きく左右されないイオンビーム技術に大きな可能性がある^[3]。

SiCはSiに対し3倍近いバンドギャップを持つことなどからパワーデバイス^[4]、高融点・熱衝撃耐性を持つことから核融合炉^[5]の分野で利用・研究されている。核融合炉でSiCを壁などの構造材料として利用する際、中性子照射による膨張現象が観測されており、この現象は抑制されるべきである。我々の研究室では、この膨張現象を積極的に利用することを考えて研究を開始した。

我々の研究室ではSiC表面の隆起現象を利用した3次元の立体構造形成を目的とした研究を実施している。これが実現すれば、ナノプリント技術^[6]によるナノ構造を持つ金属製品の大量生産が可能になると考えられる。さらにこの大量生産技術は、プラズモニクナノ構造を利用したインクレス技術^[7]へ応用できる可能性もある。

これまでの研究で、SiC基板表面の隆起高さを照射量と飛程によって変化する事がわかっている^[8,9,10,11,12]。また、我々の研究室ではステンシルマスクを使って、マスクパターン(スリットサイズ幅 2mm×140μm)に対応する隆起構造の生成が可能となっている。

1.2. 本研究の目的

本研究ではSiC基板表面の隆起構造を3次元の立体構造として利用するために、以下の3つの目的を設定して実験を行った。

- ①7 価(700keV)の Ar ビームを使った照射量依存性の測定結果の誤差やばらつきが大きかった。そこで、SiC基板の照射量依存性の精度向上を行った。
- ②SiC基板表面の隆起構造を3次元の立体構造としての利用価値を高めるために、隆起構造の幅の微細化とアスペクト比の向上を行った。
- ③SiC基板表面の隆起構造を、複雑な3次元の立体構造を必要とするMEMSなどに応用するために、多段の隆起構造の形成を行った。

2. 実験原理

2.1. SiCの物性

SiCは1.1.で述べたように、高硬度・高融点などの優れた物性を持つ将来有望な結晶材料の一つである。SiC結晶の物性をその他の代表的な材料の物性と比較した表をTable.1に示す。Table.1が示すように、SiCは半導体産業で使用されるSiに対し多くの点で優れた物性を示している。またSiCは熱膨張率が小さく、動作可能温度が高いなどの点から、過

酷な環境下でも半導体基板として使用できると言える。また高い硬度を生かして、SiCを金型の型として金属表面の形状を変化させる研究も行われている^[6]。

物理量	SiC 結晶	比較対象
新モース硬度	13	15(C),14(B ₄ C)
熱膨張[10 ⁻⁶ /K]	2.9	5.3(Al ₂ O ₃)
熱伝導[W/m・K]	150	63(Si)
動作可能温度[°C]	500	200(Si)
ワイドバンドギャップ[eV]	3.3	1.1(Si)
融点[°C]	2730	660(Al)

Table.1 SiC の物性^{[1][2]}

2.2. イオンビームの照射効果と SRIM による計算

2.2.1.章では一般的な固体と結晶材料に対するイオンビームの照射効果について、2.2.2.章ではイオンビームの照射効果をシミュレーションできる計算ソフトである SRIM について説明する。

2.2.1. イオンビームの照射効果

イオンビームを固体材料に照射することによって、様々な照射効果が現れることが一般的に知られている。またその照射効果はビームエネルギーや照射量の値によって変化する。Table.2 には代表的な照射効果とその照射効果が現れるビームエネルギーの領域を示している。本研究では結晶材料中におけるイオン注入による欠陥生成の効果を利用する。イオンビームによって生成された欠陥が結晶材料表面の隆起現象を引き起こす要因となっている。

ビームエネルギー	数 eV~数百 eV	数百 eV~数十 keV	10keV~1MeV
照射効果	表面付着	スパッタリング	イオン注入

Table.2 イオンビームの照射効果^[13]

2.2.2. SRIM による照射効果の計算

SRIM^[14]は固体中でのイオンビームの振る舞いを2体衝突過程としてシミュレーションできる計算ソフトである。SRIMの主な機能は、阻止能と飛程の簡易的な計算と2体衝突シミュレーションの2つである。今回の研究ではSRIM-2013を用いて、イオンビームを結晶材料に照射した時のイオンの投影飛程(R_p)と横方向のストラグリング(ΔR_p)と欠陥の深さ分布を計算した。Fig.1は今回の照射実験で使用した3つのビームエネルギーのArイオンがSiC中に生成する欠陥分布を示しており、20000 ionsの照射量で計算を行った。

Table.3はArイオンをSiCに照射した時の各ビームエネルギーにおける R_p と ΔR_p の計算

結果を示している。

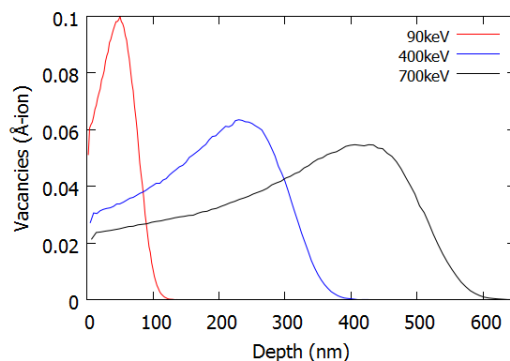


Fig.1 Ar イオンを SiC に照射した時の SiC 中の欠陥の深さ分布

ビームエネルギー[keV]	R_p [nm]	ΔR_p [nm]
90	63.4	14.0
400	265.3	45.5
700	450.2	69.2

Table.3 Ar イオンを SiC に照射した時の各ビームエネルギーにおける R_p と ΔR_p

2.3. SiC の隆起メカニズム

イオンビーム照射によって結晶材料表面の隆起現象が起こる要因として考えられているのは、不純物注入の効果と結晶材料のアモルファス化(欠陥生成)の2つである。1つ目は、結晶材料に注入されたイオンは有限の大きさを持つため、結晶材料中に堆積して隆起現象を引き起こす可能性がある。2つ目は結晶材料のアモルファス化(欠陥生成)である。結晶材料に対し照射されたイオンは格子原子と2体衝突を起こし、入射イオンは衝突のたびにエネルギー損失を起こし、最後は結晶材料内で停止する。このような衝突を繰り返すことにより、格子原子は様々な方向へ運動エネルギーを持って移動する。その結果、アモルファス化が進行し、格子原子の原子間距離が広がる。この原子間距離の広がり結晶材料表面の隆起現象を引き起こしていると考えられている^[15]。1つ目の効果はイオンの半径が多くは約0.01~0.1nm程度であることから、隆起を引き起こす要因としての不純物の効果(照射量 $2 \times 10^{15}/cm^2$ で隆起高さ数nm程度)は、2つ目のアモルファス化による効果より比較的に少ないと考えられる。

SiCの場合、元々の結合がSi-C結合のみだったのに対し、アモルファス化が起こるとSi-C, Si-Si, C-C結合の3種類の結合が表れる^[16]。これらの結合距離の大小関係はそれぞれの原子半径より $C-C < Si-C < Si-Si$ ^[17]となる。また、SiとCの欠陥生成率が照射量が多くなるにつれて $C < Si$ となることから^[18]、結合距離のより大きなSi-Si結合の方がC-C結合よりも多く生成すると考えられる。以上のことは、イオンビーム照射によるアモルファス化が原子間距離を広げる原因であることを示している。

原子	C	Si
原子半径[nm]	0.067	0.111

Table.4 Si と C の原子半径^[17]

2.4. SiC 基板の隆起高さの照射量依存性と飛程依存性

SiC 基板にイオンビームを照射すると、その照射領域の表面が隆起する。この隆起の高さはイオンビームの飛程^[8,9]と照射量^[8,11,19]に依存して変化する。今までに測定された隆起高さの飛程依存性を Fig.2 に、照射量依存性を Fig.3 に示す。Fig.2 より、Ar イオンを含む様々な照射イオンに対して、イオンの飛程に比例して隆起高さが高くなることがわかる。また、飛程はイオンのビームエネルギーにほぼ比例するため、隆起高さはビームエネルギーに比例して高くなる。Fig.3 から、照射量に関して閾値が存在することがわかる。閾値以下では隆起高さは照射量に対して線形増加し、閾値以上では隆起高さは飽和に達する。これは 2.3. で述べたように、欠陥生成が飽和に達して、照射された領域内において結晶が完全にアモルファス化したためである。また、Fig.3 は隆起高さに誤差の広がりやばらつきが見られる。これは照射イオンの信頼性に問題があると考えられる。

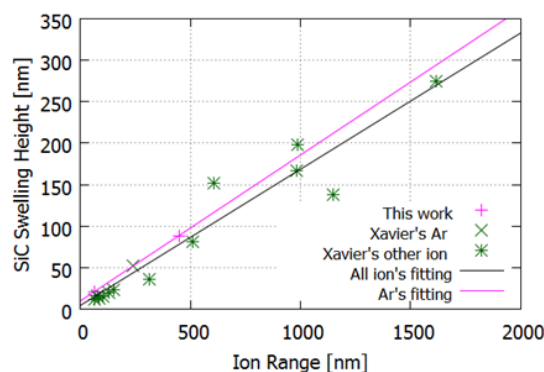


Fig.2 隆起高さの飛程依存性^[8]

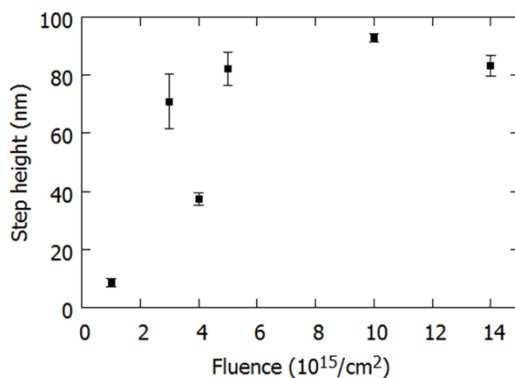


Fig.3 隆起高さの照射量依存性^[8]

照射イオン:Ar⁷⁺, ビームエネルギー:700keV, サンプル:6H-N SiC

3. 実験装置

本研究ではイオンビーム照射のために高知工科大学の多価重粒子発生装置^[20]を、隆起構造を微細化するために使用したCrマスクパターンの形成のために東京理科大学の電子ビーム描画ユニットを付けたエリオニクス社製の走査型電子顕微鏡(SEM)を用いてSiC基板上に直接形成した。隆起高さの測定のためにKLA Tencor社製のαステップ段差計を、主に隆起構造の形状測定のためにPaciffic Nanotechnology社製の原子間力顕微鏡(AFM, NANO-R2TM)を用いた。

本章では筆者が使用し、本研究で特に重要である多価イオンビーム照射装置について説明する。

3.1. 多価イオンビーム照射装置

多価イオンビーム照射装置は、Fig.4のようにイオンビーム生成系、分析系、照射系の3つの要素で構成されている。(イオンビーム生成系の詳細については付録 9.1 を参照)

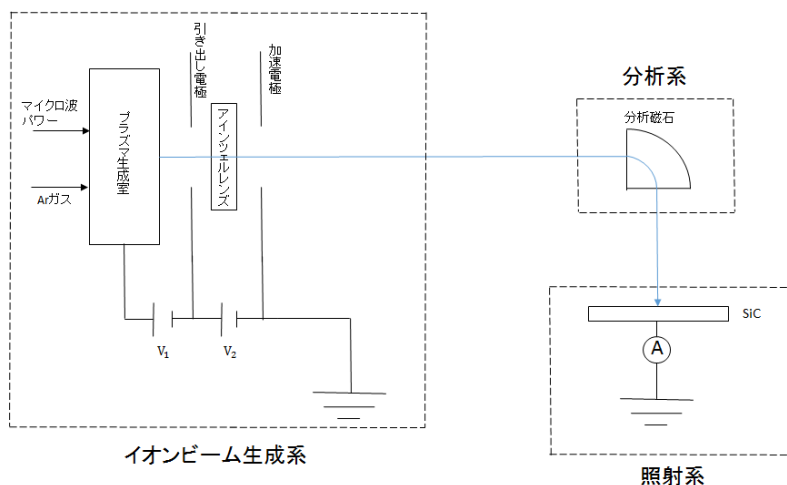


Fig.4 多価イオンビーム照射装置の概略図^[21]

3.1.1. イオンビーム生成系

今回の実験ではPANNTTECHNIK社製のECRイオン源(NANOGAN^[19])を用いて多価重イオン源を使用した。NANOGANは多価イオンを生成することができる。イオンビーム生成系はガス導入系、プラズマ生成系、ビーム引き出し系の3つの要素で構成されている。ここでは、Arガス導入量、引き出し電圧(V_1)、加速電圧(V_2)、マイクロ波パワーの値をTable.5に示す値に設定した。

Ar ガス導入量[Pa]	$+2.0\sim 3.0 \times 10^{-3}$
V_1 :引き出し電圧[kV]	20

V_2 :加速電圧[kV]	70~80
マイクロ波パワー(RF)[W]	20(Ar ¹⁺), 40(Ar ⁴⁺ , Ar ⁷⁺)

Table.5 Ar ビームの生成条件

3.1.2. 分析系

分析系は分析電磁石とスリットの2つの要素で構成されている。3.1.1.でイオン源から引き出されたイオンビームには、大気由来の成分や目的のArの価数以外のイオンが混入している。そこで、本研究で照射したい特定のイオンを選択するために、分析電磁石とスリットをFig.5に示すように利用した。扇型分析電磁石は、一対の電磁石をビームの上下に位置させ磁場を生成し、ローレンツ力によってビームを偏向させる。また、イオンの種類(A/q)によって軌道半径は変わる。スリットは特定の軌道半径を選択するために設置している[8]。

本研究で使用した電磁石は偏向角度は90度、曲率半径は0.25mである。また、照射前に分析電磁石の磁場を変えながらマススペクトルを測定し、照射するイオンAr¹⁺, Ar⁴⁺とAr⁷⁺を選択した。得られたマススペクトルの例をFig.6に示す。このマススペクトルの横軸は、分析電磁石に流す電流値で、イオンの質量数Aと価数qの比A/qに対応している。縦軸はスリットで選択し、FC2で測定したビーム強度に対応している。

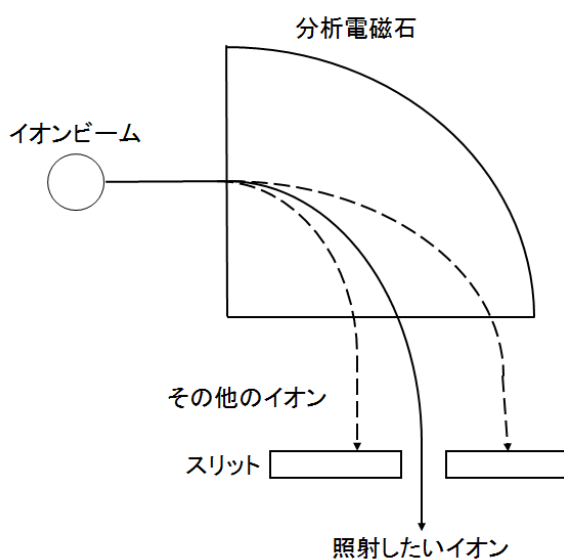


Fig.5 分析系

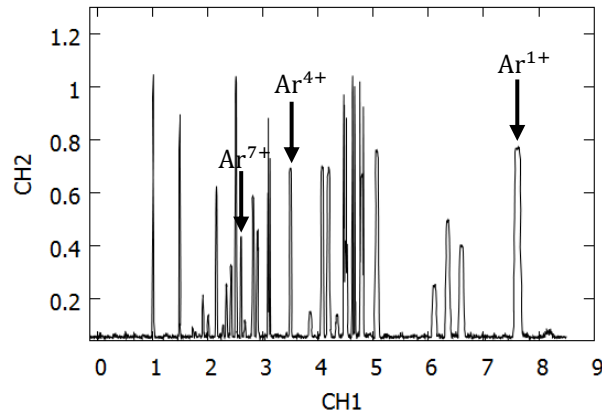


Fig.6 マススペクトル

条件(V_1 :20keV, V_2 :80keV, RF:40W, Ar ガス導入量: $+ 2.0 \times 10^{-3}$ Pa)

3.1.3. 照射系

照射系では、3.1.2.の分析系で選択したビームをアブゾーバ (電源:NOSIC DC POWER SUPPLY MSA 250-02)、コリメータ、サプレッサー (電源:KENWOOD REGULATED DC POWER SUPPLY PA250-0.25A) を通過させ、サンプルホルダーに取り付けたサンプルに対し照射を行った。アブゾーバでは正の電位を印加し、アブゾーバより上流で発生した電子を吸収させた。コリメータでは、本研究では直径1mmの穴を使用しサンプルに照射するイオンビーム径を決定した。サプレッサーは、イオンビーム照射時に試料から放出される2次電子によって、見かけより大きな電流値が測定されるのを抑えるために使用した。本研究では負の電位(232V)を印加した。

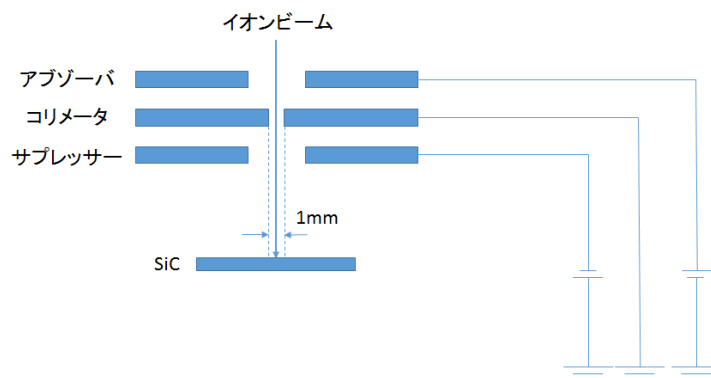


Fig.7 イオンビーム照射系^[2]

4. 実験手法

4.1. サンプル作製

6H-N SiC 結晶として TANKEBLUE 社製の SiC ウェーハ(厚さ 328 μ m、結晶方向 <0001>)を用いた。4H-N SiC 結晶として新日鉄住金マテリアルズ株式会社製の SiC ウェーハ(厚さ 360 \pm 50 μ m、結晶方向<0001>)と CREE 社製の SiC ウェーハ(厚さ 495.78 μ m、結

晶方向<0001>)を用いた。6H-N SiC 結晶と 4H-N SiC 結晶は共に同様の手順でサンプル作製を行った。ランニングプライヤー(フレッチャー社製)とガラス切断用定規を用いて、SiC ウェーハから 10mm 角の SiC サンプルを切り出した。

4.1.1. 表面の洗浄処理

切り出した SiC 基板表面の酸化膜を除去するために、以下の手順で洗浄処理(エッチング)を行った。

- ①濃度 18%の BHF 溶液にサンプルを約 90 秒間浸漬
- ②浸したサンプルを純水で約 5 分間洗浄
- ③ガスドラフトのエアガンで、サンプル表面にN₂ガスを吹き付けサンプル表面に残った水を除去

4.1.2. マスクパターンの形成

実験目的に合わせて2種類のマスクを使用した。

1) 佐藤氏の研究⁸⁾と比較するために、Fig.8 に示すような先行研究で使用された応研商事株式会社製のステンシルマスク(#09-1072 4 スリット、SUS マスク、厚さ 25~30mm、幅 2mm×140μm)を使用した。

2) 今までより小さなスリット幅を持つマスクパターンを SiC 表面に形成するために、Fig.9 に示すような Cr マスク(厚さ 70nm、幅 900μm×100~0.5μm)を使用した。SiC 表面への Cr マスクパターンの形成は、東京理科大学の谷口研究室によって真空蒸着法で行われた。

ステンシルマスクは銅テープによって SiC 基板表面に固定された。Cr マスクは真空蒸着によって SiC 基板表面に形成された。また Fig.10 に示すように、Cr マスクのスリットパターンは 100μm,50μm,10μm,5μm,1μm,0.5μm の 6 つのパターンで形成された。

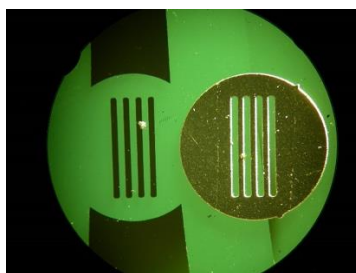


Fig.8 ステンシルマスクとステンシルマスクを使用した際の SiC 基板表面の照射痕

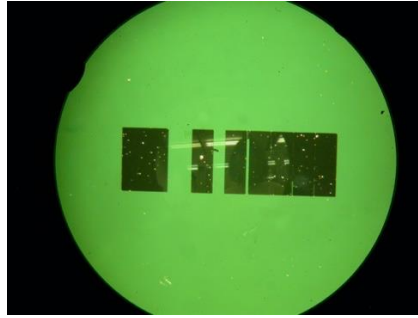


Fig.9 SiC 基板表面に形成された Cr マスク

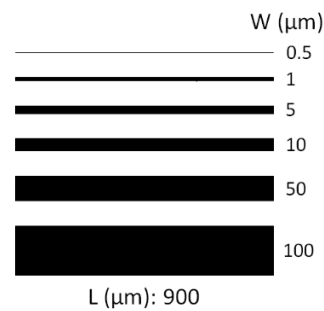


Fig.10 Cr マスクパターンのビットマップ

4.2. Ar ビームの照射

多価イオンビーム照射装置によって生成・選択した Ar ビームを、マスクを形成した SiC 基板表面の $5 \times 5 \text{mm}^2$ の領域に室温で照射した。Ar ビームを $5 \times 5 \text{mm}^2$ の領域に一樣に照射するために X-Z 軸テーブル(堀口鉄工所製)を用いた。

X-Z 軸テーブルとは、ビーム径 1mm をサンプル表面の照射範囲内にラインスキャニング照射によって一樣な照射を可能とする装置である。Fig.11 中のジグザグ状に折り返している矢印は、ラインスキャニングによる一樣な照射を表している。

本研究では 3 つの実験目的によって照射条件が異なる。そのため、照射条件の詳細は章 5.以降に記載する。

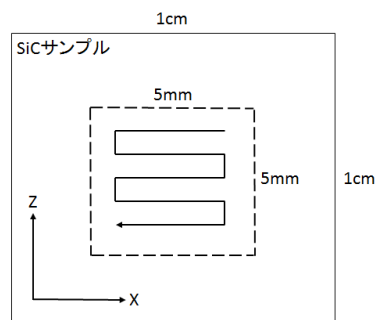


Fig.11 ラインスキャニング照射による Ar ビームの一樣な照射
X 軸と Z 軸のスキャニング速度:5.0mm/秒

4.3. 段差構造の測定

段差構造の測定のために、主に KLA-Tencor 社製の α ステップ段差計を用いた。Cr マスクを使用したサンプルのスリット幅 $10\sim 0.5\mu\text{m}$ の隆起構造の段差測定には Pacific Nanotechnology 社製の NANO-R2TM 型の AFM を使用した。隆起構造の確認と隆起構造の表面粗さを測定するために、タッピングモード動作で測定を行った。

α ステップ段差計を用いた測定結果の例を Fig.12 に示す。図中の2本の赤線は隆起高さを算出するための位置を表す線であり、一方が非隆起部の高さ、もう一方が隆起部の高さを決定している。

隆起高さは

$$\text{隆起高さ} = \text{隆起部の高さ} - \text{非隆起部の高さ}$$

と求めることができる。

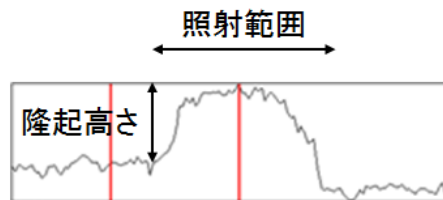


Fig.12 α ステップ段差計を用いて測定した断面図の例^[21]

5. 結果・考察

5.1. SiC の隆起高さの照射量依存性の測定精度向上

ビームエネルギー 700keV の Ar ビームを用いて隆起高さの照射量依存性^[8](Fig.3)が測定された。測定結果は、誤差やばらつきが大きいと、信頼度が低い。測定結果の誤差やばらつきが大きい原因として、照射イオンの選択の信頼性に問題があると考えた。Ar⁷⁺を使用していて、照射イオンの特定・選択には Fig.6 で示したようなマススペクトルを使用している。Fig.6 からわかるように Ar⁷⁺ のピーク周辺は他のイオン種のピークが密集しているため、ピークとイオン種の対応が難しい。そこで、分析電磁石に流す電流値の再現性を確認するために、毎回の照射で電流値を測定して、その測定値が一定であることを確認した。Table.6 に示すような佐藤氏の研究^[8]と同様の照射条件で照射を行った。

サンプル	ビームエネルギー [keV]	照射量 [$10^{15}/\text{cm}^2$]	スリットマスク
6H-N SiC	700	1~15	ステンシルマスク

Table.6 照射量依存性の測定精度向上のための照射条件

上記の条件で得られた隆起高さの照射量依存性を Fig.13 に示す。また、今回の測定結果

を佐藤氏の研究^[8]の結果と比較した図を Fig.14 に示す。

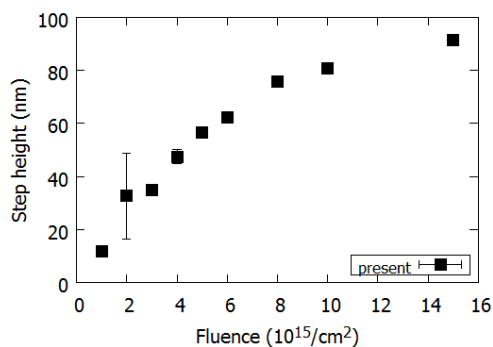


Fig.13 700keV のビームエネルギーによる SiC 表面の隆起高さの照射量依存性

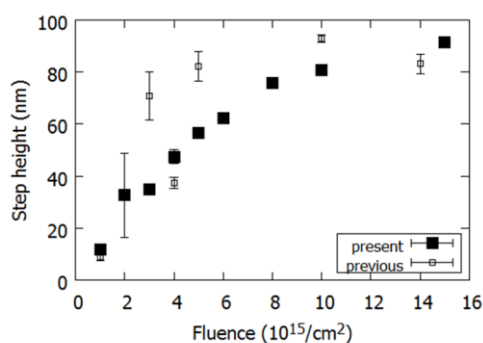


Fig.14 佐藤氏の研究^[8]と本研究の結果の比較

Fig.14 より、本研究の隆起高さの照射量依存性が、以前の結果に対してより誤差やばらつきが小さく、信頼度が向上した。ただし、照射量 $2 \times 10^{15}/cm^2$ の時の隆起高さのみ本研究の測定値の誤差が大きなものとなった。これは照射中のビーム強度にばらつきがあったため、SiC 基板表面の照射領域に対し Ar ビームを一様に照射できなかつたことが原因と考えられる。

本研究において 700keV の Ar⁷⁺ を選択するために分析電磁石に流した電流値を Table.7 に示す。

測定日(2018年)	9/6	9/19	10/17	11/28
分析電磁石電流値[A]	16.49	16.47	16.42	16.38

Table.7 ビームエネルギー700keV における Ar⁷⁺ を選択するために
分析電磁石に流した電流値

Table.7 より、本研究で実施した Ar⁷⁺ を用いた複数の照射において、照射イオン選択のために分析電磁石に流した電流値が常に一定であったと言える。以上より本研究は照射イオ

ンの分離・選択の信頼度も高く、特にAr⁷⁺の照射に関する測定結果が本研究室が今までに得た結果より誤差やばらつきが小さくなったと言える。

5.2. マスクパターンの微細化によるアスペクト比の向上

1.1.で述べたように、今までに我々が実施してきた研究ではステンシルマスク(スリットサイズ; 幅 2mm×長さ 140 μ m)を使用して SiC 基板表面に隆起構造を形成してきた^[8]。しかし、このマスクによって形成された隆起構造は隆起幅(140 μ m)が隆起高さ(最大約 90nm)より非常に大きく、隆起幅(L)と隆起高さ(H)で決まるアスペクト比(H/L)は 1 に対して非常に小さい。そこで本研究では、スリット幅をより微細化することでアスペクト比の向上を目的として実験を行った。この実験の照射条件を Table.8 に示す。マスクのスリット幅の微細化のために、本研究では Cr マスク(4.1.2.参照)を使用した。SRIM-2013 の飛程計算の機能を用いて、Ar イオンの Cr 中での飛程が Cr マスクの厚さを超えないように、ビームエネルギーを決定した。また、そのビームエネルギーで最大の隆起高さを得るために、照射量は欠陥が飽和に達する量に決定した。

サンプル	ビームエネルギー [keV]	照射量 [10 ¹⁵ /cm ²]	スリットマスク
6H-N SiC	60	20	Cr マスク

Table.8 マスクパターンの微細化によるアスペクト比向上のための照射条件

得られた隆起構造の断面図の一例を Fig.15 に示す。SiC 表面の隆起構造は幅が 10~100 μ m の範囲で確認できた。これ以下のスリット幅 0.5~5 μ m においては、AFM を使用しても隆起構造を確認することができなかった。この原因として、SiC 表面に形成した Cr マスク (Fig.9) について、スリット幅 0.5~5 μ m の形成が不十分であったと考えられる。この根拠として、 α ステップ段差計で照射前の Cr マスクを形成した SiC 表面の断面図を測定した際に、スリット幅 0.5~5 μ m のスリット形状を確認できなかった (Fig.16)。 α ステップ段差計で測定した時の 1 点ごとの間隔は約 0.5 μ m であり、触針の先端の直径は約 4 μ m、長さは約 3.5 μ m である (KLA-tencor 社の現行の触針式プロファイラを参考)^{[22][23]}。この触針の先端の長さが Cr マスクの厚さである 70nm より非常に大きいことから、 α ステップ段差計によってスリット幅 0.5~5 μ m のスリット形状を測定することは可能であると推測できる。しかし、Fig.16 に示すように、スリット幅 0.5~5 μ m のスリット形状を確認できなかったため、スリット幅 0.5~5 μ m の形成が不十分であったと考えられる。

以上の結果より、SiC 基板上に直接形成した Cr マスクを用いて、隆起構造の幅を今まで約 140 μ m から 10 μ m まで微細化することに成功した。これにより本研究で得られたアスペクト比は 0.001(=10 μ m /10000 μ m)であり、佐藤氏^[8]が得たアスペクト比 0.000642(=90 μ m /140000 μ m)から 1.55 倍向上した。

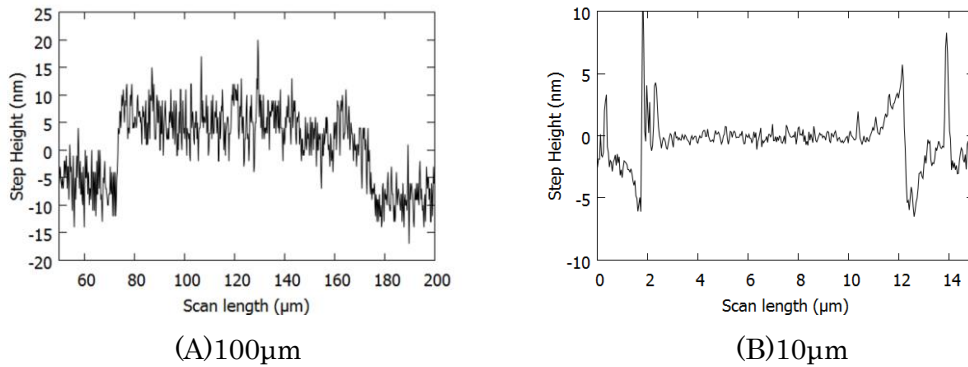


Fig.15 照射した SiC 表面の隆起断面図
(その他のスリット幅の断面図は付録 9.3 を参照)

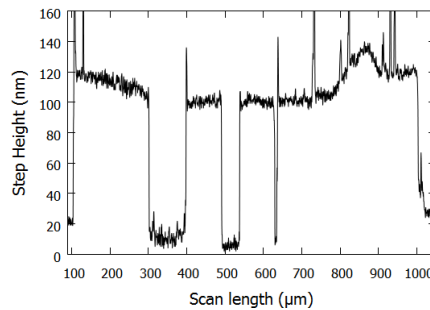


Fig.16 照射前の SiC 基板上的 Cr マスクの断面図

5.2.1. スリット幅による隆起高さの変化

Cr マスクのスリット幅が隆起高さに与える影響を知るために、ステンシルマスクを使用して Table.8 と同じ照射条件で Ar ビームを SiC 基板表面へ照射した際の隆起高さと比較した (Fig.17)。Fig.17 より、Cr マスクを用いて形成した隆起構造の高さは、同じ照射条件でステンシルマスクを使用して得られた隆起高さに比べ、2~5nm 程度減少した。隆起高さが減少した原因として、Ar ビームが Cr マスクを透過して SiC にまで到達したため、マスクで覆われた部分の SiC も隆起させた可能性が考えられる。5.2.で述べたように、SRIM-2013 を用いて Ar ビームが SiC に到達しないようにビームエネルギーを決定した。この計算は Cr の固体の密度を使用して計算した結果である。本研究で使用した Cr は真空蒸着によって SiC 表面に形成されたため、SRIM の計算で使用した Cr の密度よりも低い密度になっていた可能性がある。そのため、SRIM-2013 より決定したビームエネルギーでは Cr マスクを透過する Ar イオンが存在したと考えられる。また 2.2.2.からわかるように、Ar イオンを SiC 中に 60keV のビームエネルギーで照射すると、 R_p は 30.5nm、 ΔR_p は 14.3nm である。この深くまで注入されたイオンが Cr に覆われた部分の SiC を隆起させた可能性もある。

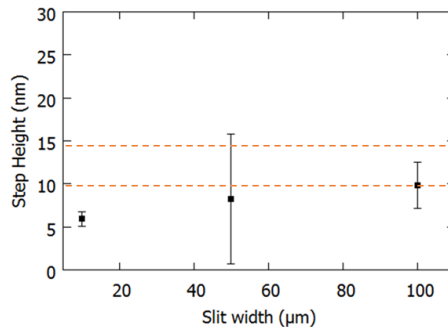


Fig.17 隆起高さと Cr マスクのスリット幅の関係

5.3. 多段隆起構造の形成と表面粗さ

1.2.で説明したように、隆起構造をより複雑な3次元構造にして利用価値を高めるために、2段以上の隆起構造の形成を目的に実験を行った。多段の構造を形成するために、ビームエネルギーを変えることで異なる隆起高さを得られることを利用した以下の方法(交差照射法)を考案した。

1) ステンシルマスクを使用する照射を2回に分けて、1回目と2回目で同じか異なるビームエネルギーを使用して照射を行った。

2) 2回の照射が重複する領域(交差部)と片方のみの照射がされる領域を形成するために、Fig.18のように2回目の照射の際のステンシルマスクを1回目の照射痕に対して交差するように置いて固定した。

2回の照射条件をTable.9に示す。サンプルは全て6H-N SiCを使用した。照射量は、2回の照射領域の交差部の照射量の合計が $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ になるように決定した。

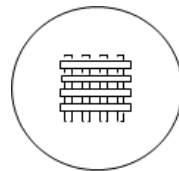


Fig.18 2回目の照射時のステンシルマスクの取り付け図

ステンシルマスクは、そのスリットの向きが1回目の照射時の時(図中の点線)と、2回目の照射の時(図中の実線)で直交するように取り付けた。

サンプル	1回目		2回目	
	ビームエネルギー [keV]	照射量 [$10^{15}/\text{cm}^2$]	ビームエネルギー [keV]	照射量 [$10^{15}/\text{cm}^2$]
A	90	2.5	90	2.5
B			400	
C			700	

Table.9 多段隆起構造の形成のための照射条件

交差照射法で照射した SiC 基板表面の隆起構造の測定結果を Fig.19 に示す。Fig.19 中の光学顕微鏡像から、ビームエネルギーが高くなるにつれて照射痕が濃くなっていることがわかる。同図中の AFM 像から、90keV+90keV では 2 段、90keV+400keV では 3 段、90keV+700keV でも 3 段の隆起構造を確認することができた。これより、本研究では SiC 基板表面の隆起構造を 3 段まで形成することに成功した。また、3 段の隆起構造を形成できたことから、交差照射法で用いるビームエネルギーなどの条件が異なる照射の回数を増やすことによって 4 段以上の隆起構造も形成可能となる。

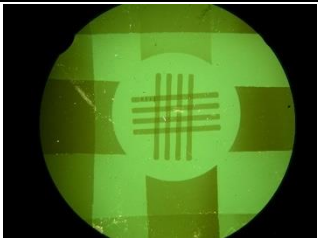
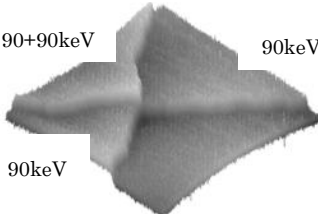
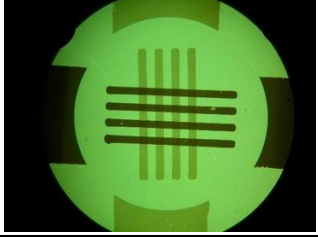
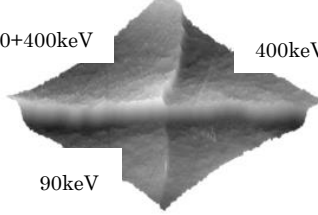
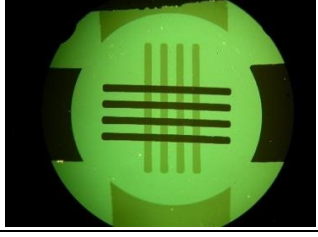
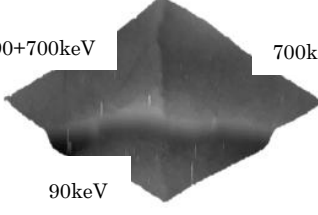
ビームエネルギー [keV]	光学顕微鏡像	AFM 像
90+90		
90+400		
90+700		

Fig.19 交差照射法で得られた SiC 表面の多段隆起構造の観察結果
(光学顕微鏡で、縦が 1 回目の、横が 2 回目の照射に対応)

照射領域の交差部周辺で、AFM を用いて測定した未照射部と照射部の面粗さ(RMS roughness)の値を Table.10 に示す。また、隆起高さとの関係を Fig.20 に示す。Table.10 と Fig.20 より SiC 基板の表面の面粗さは照射前後で大きく変化しないと言える。

ビームエネルギー [keV]	隆起高さ [nm]	RMS roughness [nm]	
		未照射部	照射部
90	9.9±2.4	0.84	0.92
400	24±2.2	0.90	0.87
700	35±3.0	0.69	0.98

Table.10 交差部における照射前後の表面粗さの変化

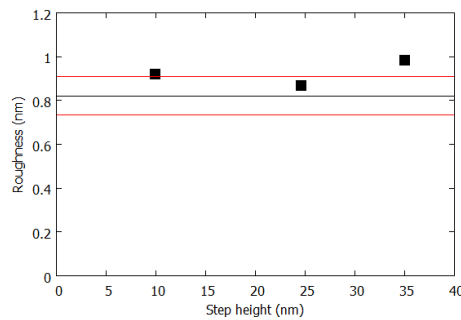


Fig.20 隆起高さと表面粗さの関係

黒線:未照射部の平均面粗さ

赤線:未照射部の平均面粗さの誤差範囲

5.3.1. 多段構造の隆起高さと飛程の関係

2.4.で述べたように、閾値以下の照射量では隆起高さは照射量に対して線形に増加する。総照射量が閾値を超えないようにして同一領域に複数回のイオンビーム照射を重ねた場合、その領域の隆起高さは各照射によって得られる隆起高さの加算になると予想される。3段の隆起構造の隆起高さと飛程の関係の図を Fig.21 に示す。Fig.21 から、Fig.2 で示したようにイオンの飛程に比例して隆起高さが高くなることがわかる。 H_1 を計算すると約 5.1nm となる(付録 9.3.3.の Table.14 参照)。また、 H_2 の測定結果を Fitting して求めた関係式($H_2=R_p \times 0.067$)を縦軸方向に+5.1nm 平行移動すると H_{1+2} の点と良く一致する。 H_{1+2} を R_p の一次関数として Fitting すると、

$$H_{1+2}=R_p \times 0.064+6.3 \pm 1.44$$

となり、 H_1 と H_2 から得られた Fitting 結果と良く一致する。以上より、

$$H_{1+2}=H_1+H_2 \quad \dots \text{式(1)}$$

が成立する。よって、交差部の隆起高さ H_{1+2} は 1 回目の照射による隆起高さ H_1 と 2 回目の

照射による隆起高さ H_2 の単純な加算として与えられる。

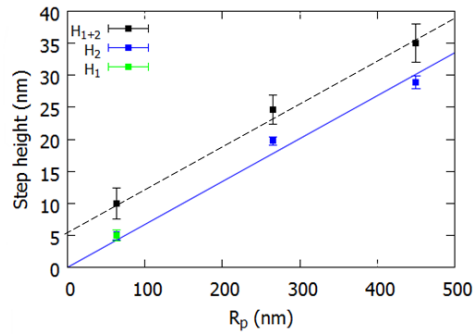


Fig.21 3 段の隆起構造の隆起高さ と 飛程 の 関係

H_1 : 1 回目 の 照射 による 隆起 高さ の 平均 値

H_2 : 2 回目 の 照射 による 隆起 高さ

H_{1+2} : 交差 部 の 隆起 高さ

青線(実線): H_2 の それ ぞれ の 点 の Fitting 関数

黒線(破線): H_2 の Fitting 関数 から 縦 軸 方 向 に +5.1nm 平 行 移 動 さ せ た 直 線

5.3.2. 交差部の隆起高さの制限

2.4. で 述 べ た よう に、閾 値 以 上 の 照 射 量 で は 隆 起 高 さ は 飽 和 に 達 す る。交 差 照 射 法 に よ っ て 生 成 さ れ た 交 差 部 で も、同 様 の 閾 値 が 存 在 す る と 予 想 さ れ る。こ の 予 想 を 確 認 す る た め に、新 た に Table.11 に 示 す 照 射 条 件 で 交 差 照 射 法 を 行 っ た。1 回 目 の 照 射 量 は、ビ ー ム エ ネ ル ギ ー 90keV に お い て 結 晶 が 完 全 に ア モ ル フ ァ ス 化 す る 照 射 量 に 決 定 し た。2 回 目 の 照 射 量 は、ビ ー ム エ ネ ル ギ ー 700keV に お い て 結 晶 が 完 全 に ア モ ル フ ァ ス 化 す る 閾 値 前 後 の 量 に 決 定 し た。

サンプル	1 回目		2 回目	
	ビームエネルギー [keV]	照射量 [$10^{15}/cm^2$]	ビームエネルギー [keV]	照射量 [$10^{15}/cm^2$]
4H-N SiC	90	50	700	5~10

Table.11 交差部での隆起高さの飽和現象を確認するための照射条件

得られた隆起構造の隆起高さ(H_1 , H_2 , H_{1+2})の照射量依存性を Fig.22 に示す。Fig.22 から、交差部の隆起高さは照射量が多くなるにつれて飽和に向かっていることがわかる。 H_{1+2} と H_1 と H_2 の 関 係 を よ り 詳 細 に 考 察 す る た め に、 H_{1+2} と H_2 の 差 を 縦 軸 と し た 図 を Fig.23 に示す。今回は H_1 は 19nm となった。 $5 \times 10^{15}/cm^2$ の 照 射 量 で は H_{1+2} と H_2 の 差 は 19nm となったため、式(1)が成立している。 $6 \sim 8 \times 10^{15}/cm^2$ の 照 射 量 で は

$$H_{1+2} < H_1 + H_2 \quad \dots \text{式(2)}$$

となり、 $10 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ では H_{1+2} と H_2 の差は約 0.1nm 以下となったため、

$$H_{1+2} = H_2 \quad \dots \text{式(3)}$$

が成立している。以上から、 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の照射量では少なくとも式(1)が成立しており、それ以降から $8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の照射量までは式(2)が成立している。そして $10 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の照射量においては式(3)が成立しており、交差部の結晶が完全にアモルファス化した可能性が高い。

得られた H_{1+2} の隆起高さの照射量依存性より、隆起高さが飽和に達する照射量の閾値は $10 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ である。ビームエネルギー700keVでArビームを照射した時の従来の照射(1回のみ)の閾値は $8 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ であるため、従来の照射と比べて照射量の閾値が高いことがわかる。

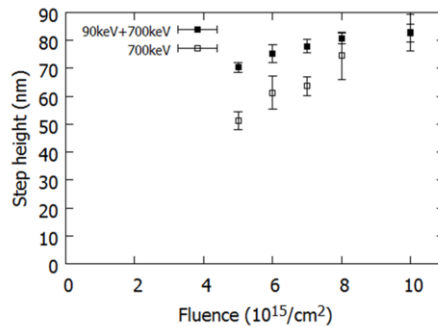


Fig.22 2回目照射による隆起高さと交差部の隆起高さの照射量依存性

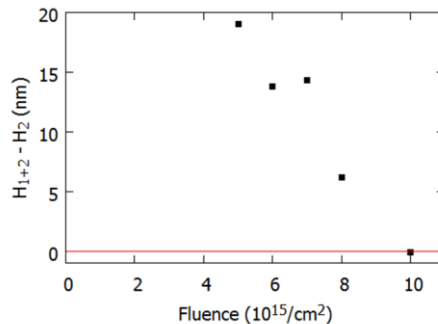


Fig.23 交差部の隆起高さの上限

6. 結論

本研究では、SiC基板表面の隆起構造を微細3次元構造として利用するために、3つの目

的を定めて Ar ビームを SiC 基板表面に照射し、得られた構造の表面形状を測定した。それぞれの目的に対して以下の結果を得た。

①照射イオンの分離・選択の信頼度を高め、特にAr⁷⁺の照射に関する本研究室の以前の結果^[8]より誤差やばらつきが小さい隆起高さを得た。

②SiC 表面の隆起構造の幅を 10 μm まで微細化することに成功した。これによりアスペクト比を以前の値 0.000642(=90 μm /14000 μm)^[8]から 0.001(=10 μm /10000 μm)へ 1.55 倍向上させることに成功した。

③交差照射法によって、3 段の隆起構造の形成に成功した。Ar ビーム照射による SiC 基板表面の 2 回照射された領域の隆起構造の面粗さは照射前後でほとんど変化しなかった。交差部の隆起高さ H_{1+2} は 1 回目の照射による隆起高さ H_1 と 2 回目の照射による隆起高さ H_2 のシンプルな加算で成立することがわかった。

以上の結果より、本研究室の以前の結果^[8]に対して、より SiC 基板表面の隆起構造を 3 次元の立体構造に近づけることができた。

7. 謝辞

本研究を行うにあたって、ご協力・ご助言を下さった皆様に感謝致します。研究活動・論文作成にあたって多くのご助言・ご協力、ご指導をして下さった百田佐多生准教授に感謝致します。サンプル作製にあたって、ご協力して頂いた古田研究室の皆様に感謝致します。SiC 基板上で Cr マスクを製作して頂いた東京理科大学の谷口淳教授、後藤晃平さん、松本治輝さんに感謝致します。多価イオンビーム照射装置の維持管理を行って下さった堀口鉄鋼所の皆様に感謝致します。照射実験に立ち合い、補助してくれた渡辺みひろさん、井開一宏君に感謝致します。

8. 参考文献

[1] 株式会社トップ精工・加工材質ガイド

<https://www.top-seiko.co.jp/guide/characteristic/>

[2] サンケン電気・次世代パワー半導体 GaN・SiC への取り組み

<https://www.semicon.sanken-ele.co.jp/guide/GaNSiC.html#1>

[3] V. Heera, F. Prokert, N. Schell, H. Seifarth, W. Fukarek, M. Voelskow, and W. Skorupa, Appl. Phys. Lett. 70, 3531(1997)

[4] J. B. Casady and R. W. Johnson, Solid-State Electron. 39, 1409 (1996)

[5] G. R. Hopkins and J. Chin, J. Nucl. Mater. 141-143, 148 (1986)

[6] S.W. Pang *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 16, No. 3, May/Jun (1998)

[7] R. Mudachathi and T. Tanaka, Scientific reports. 7, 1199 (2017)

[8] 佐藤法幸,平成 28 年度高知工科大学修士論文:Ar イオンビーム照射による炭化ケイ素結晶の隆起高さの制御

- [9] Y. Katoh, H. Kishimoto and A. Kohyama, Mater. Trans. 43 612-616 (2002)
- [10] V. Heera, *et al.*, J. Appl. Phys. 77, 2999 (1995)
- [11] Yuying Zhou *et al.*, Carbon 148 (2019) 387-393
- [12] Yutai Katoh *et al.*, Materials Transactions, Vol. 43, No. 4, page. 612(2002)
- [13] 石川 順三『荷電粒子ビーム工学』(コロナ社、2004)18-19 ページ
- [14] <http://www.srim.org/>
- [15] W. Jiang *et al.*, Appl. Phys. Lett. 91, 091918 (2007)
- [16] X. Kerbirou *et al.*, J. Appl. Phys. 105, 073513 (2009)
- [17] HULINKS・サポート・CrystalMaker・元素、原子半径と周期表
https://www.hulinks.co.jp/support/c-maker/qa_05.html
- [18] Y. Zhang *et al.*, J. Appl. Phys. 95,4012(2004)
- [19] C.J. HcHargue and J.M. Williams, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B80/81 (1993) 889–894.
- [20] S. Momota *et al.*, Rev. Sci. Instrum. 75 (2004) 1497–1498.
- [21] 本多慶太,平成 30 年度高知工科大学学士論文: Ar ビーム照射による 6H-SiC 表面の隆起構造の微細化
- [22] 触針式プロファイラ Alpha-Step D-500/D-600 |株式会社アルバック |製品サイト
https://www.ulvac.co.jp/products_j/components/thin-film-measurement_deposition-controller/stylus-profiler/d500_d600
- [23] 段差計 (KLA-Tencor 社製 触針式プロファイラ) のご紹介 |アルバック販売
<https://www.ulvac-es.co.jp/info/step-meter/>

9. 付録

9.1. 多価イオンビーム照射装置(イオンビーム生成系)^[21]

① ガス導入系

ガス導入口より、ガス流量調節バルブを用いてプラズマ生成室へガス状のイオン化物質をガスボンベから導入する。

② プラズマ生成系

ガス状のイオンをニードルバルブを用いてここに導入し、RF アンブを用いてプラズマを発生させ、多価重イオンを生成する。

② ビーム引き出し系

多価重イオンを加速してビームを形成する。
 イオンビームを収束や拡散させるため、またビーム強度の調節のためにアインツェルレンズを用いた。

9.2 照射後のCrマスクを使用したSiC表面の隆起断面図

照射後の100~0.5 μm のスリット幅に形成されたSiC表面の隆起断面図をFig.24に示す。

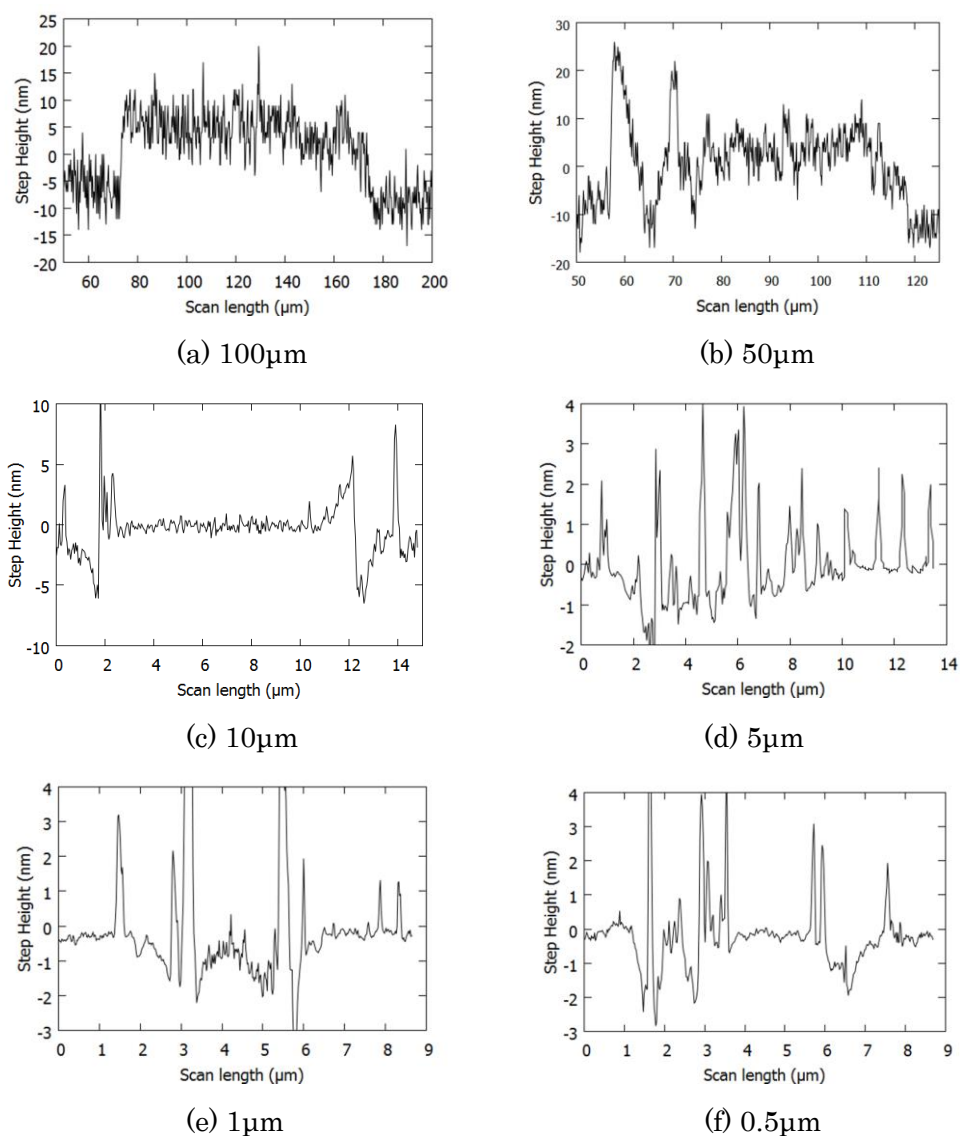


Fig.24 照射後のCrマスクを使用したSiC表面の隆起断面図

9.3. 各隆起構造の数値データ

平均隆起高さは、異なる8点をランダムに選択し4.3.の手法で隆起高さをそれぞれ求めた後、その8点の平均値とした。

9.3.1. SiCの隆起高さの照射量依存性の測定精度向上の数値データ

照射量[$10^{15}/\text{cm}^2$]	平均隆起高さ[nm]	標準偏差[nm]
1	11.67	0.9632
2	32.60	16.30

3	34.91	1.199
4	47.48	2.628
5	56.63	1.953
6	62.20	1.942
8	75.8	1.767
10	80.68	1.572
15	91.56	2.073

Table.12 SiCの隆起高さの照射量依存性の測定精度向上の数値データ

9.3.2. マスクパターンの微細化によるアスペクト比の向上の数値データ

スリット幅[μm]	平均隆起高さ[nm]	標準偏差[nm]
100	9.826	2.642
50	8.256	7.520
10	5.937	0.8634
5	測定不能	測定不能
1	測定不能	測定不能
0.5	測定不能	測定不能

Table.13 マスクパターンの微細化によるアスペクト比の向上の数値データ

9.3.3. 多段隆起構造の形成と表面粗さの数値データ

Table.14の照射量は全て $2.5 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ である。

サンプル	1回目			2回目			交差部		
	ビームエネルギー[keV]	平均隆起高さ[nm]	標準偏差[nm]	ビームエネルギー[keV]	平均隆起高さ[nm]	標準偏差[nm]	ビームエネルギー[keV]	平均隆起高さ[nm]	標準偏差[nm]
A	90	5.01	0.8283	90	5.077	0.3789	90+90	9.998	2.437
B		5.073	0.3933	400	19.77	6.322	90+400	24.63	2.286
C		5.192	0.9579	700	28.87	3.473	90+700	35.0	3.028

Table.14 多段隆起構造の数値データ(Fig.18に対応)

Table.15,16に5.3.2.で使用した数値データを示す。

サンプル	平均隆起高さ[nm]	標準偏差[nm]
D	19.73	1.109

E	17.6	0.9441
F	18.52	1.146
G	20.22	1.187
H	20.13	1.893

Table.15 1回目の照射で得られた多段隆起構造の数値データ
 ビームエネルギー:90keV, 照射量: $50 \times 10^{15}/cm^2$

サンプル	2回目			交差部		
	ビームエネルギー [keV]	平均隆起高さ [nm]	標準偏差 [nm]	ビームエネルギー [keV]	平均隆起高さ [nm]	標準偏差 [nm]
D	700	51.33	3.253	90+700	70.33	1.717
E		61.33	6.059		75.17	3.255
F		63.62	3.369		77.93	2.445
G		74.5	8.471		80.73	2.009
H		82.87	6.598		82.76	3.232

Table.16 2回目の照射と交差部で得られた多段隆起構造の数値データ