

平成 30 年 5 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06015

研究課題名(和文)液体クラスターイオンビームを用いたスピントロニクス材料の表面改質・加工

研究課題名(英文)Liquid cluster ion beam processing of metal films for spintronics devices

研究代表者

龍頭 啓充 (Ryuto, Hiromichi)

京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：20392178

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はエレクトロニクス分野においてシリコン等半導体材料に対して高い加工能力を示す液体クラスターイオンビームを、スピントロニクス分野で用いられる材料加工に応用することを目的とする。液体クラスターイオンビーム照射装置にマグネトロンスパッタ蒸着装置を増設し、真空を保ったままで成膜と加工を行うことが出来る装置を開発した。この装置を用いて金属薄膜を作製し、液体クラスターイオンビームの一種であるエタノールクラスターイオンビームを照射し加工能力を調べたところ極めて高いスパッタ率を示し、応用可能性を確認することが出来た。

研究成果の概要(英文)：Ethanol cluster ion beams were irradiated on metal surfaces to examine the possibility of applying the liquid cluster ion beam technique to the processing of metal films used in spintronics devices. To perform the processing of metal films using liquid cluster ion beams without exposing the fresh film surfaces just after deposition to the air, a setup combining a liquid cluster ion beam system and magnetron sputtering system was constructed. The sputtering yields of copper, tantalum, and platinum induced by ethanol cluster ions were much larger than those by argon monomer ions at 500 eV. The sputtering yields of metal films kept in vacuum were also larger than those exposed to the air after deposition. The possibility of the liquid cluster ion beam processing of metal films was demonstrated.

研究分野：ビーム応用

キーワード：クラスター イオンビーム スピントロニクス マグネトロン スパッタリング 遷移金属 アルコール

1. 研究開始当初の背景

エタノールやアセトン等をクラスター材料として使用した液体クラスターイオンビームを用いると、シリコン等半導体材料に対する低照射損傷かつ高効率な加工が実現できる可能性がある [1]。これは、数千個の原子や分子で構成されたクラスターが極めて短時間の間に直径数十ナノメートルの領域に衝突することによる高密度照射効果や、クラスターを構成する原子 1 個当たりの運動エネルギーが小さいことによる低損傷照射効果等、クラスターと固体表面の衝突過程で広くみられる効果に加えて、多原子分子で構成される液体クラスターイオンビーム特有の効果が寄与したことによるものだと考えられる。

クラスターが固体表面に衝突する際に高温高压の反応場が形成されることが分子動力学計算により示されている [e.g. 2]。また、我々の研究グループではクラスターイオンが固体表面に衝突する際に放出される光子 (クラスターイオンビーム誘起ルミネッセンス) のスペクトルを測定することにより、衝突時にクラスターが高温になることを実験的に示した [3]。高温では化学反応が促進されることが期待されるため、多原子分子をクラスター材料として用いたクラスターイオンビーム照射では、化学反応の寄与が期待される。エタノールクラスターイオンビームとシリコンの反応において化学反応が寄与することは実験的に示されている [4]。

近年、主としてスピントロニクスとの発展とともに遷移金属の微細加工への要求が高まっている。ここで要求される加工性能は、通常半導体加工に要求される性能に比べて、さらに厳しいものである。ところが、遷移金属ハロゲン化物の蒸気圧が極めて低いため、半導体加工に一般的に用いられる反応性イオンエッチングを用いた遷移金属の微細加工は困難であり、新たな加工技術の開発が強く求められている。

2. 研究の目的

本研究はエタノール等多原子分子をクラスター材料として発生した液体クラスターイオンビームを用いた、遷移金属等スピントロニクス分野で用いられる材料加工への応用を目的とした。

液体クラスターイオンビーム照射においては、クラスターが衝突する際に形成される高温高压の反応場中で化学反応が促進されることが期待され、さらにクラスターイオンが運動量を持ち込むことにより、反応生成物の脱離が促進されることが期待される。一方、成膜直後の活性な表面においては空気中の酸素や水蒸気との反応により不動膜が形成され、加工速度を制限する可能性がある。そこで、はじめに液体クラスターイオンビーム照射装置に成膜装置を組み込み、大気曝露を

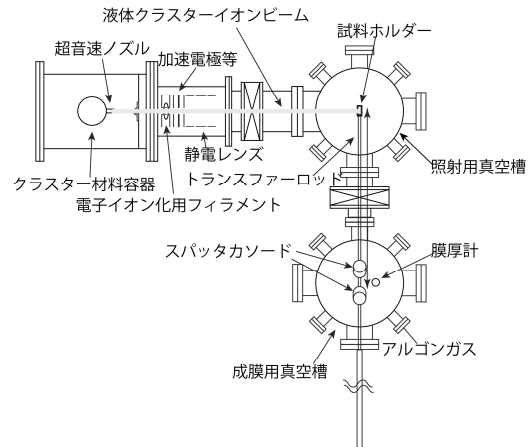


図 1 実験装置の模式図

伴わず液体クラスターイオンビーム照射が可能な装置の開発を目的とした。また、この開発した装置を用いて薄膜を作製し、液体クラスターイオンビームによる作製した薄膜に対する加工性能を調べることを目的とした。

3. 研究の方法

図 1 に実験装置の模式図を示す。図の上部は液体クラスターイオンビーム照射装置であり、これに図の右下に示した成膜装置を増設した。薄膜試料はトランスファーロッドを用いて、大気曝露せずに両者の間を移動される。

本研究では主としてエタノールをクラスター材料として用いたエタノールクラスターイオンビームによる照射効果について調べた。エタノールクラスターは超音速ノズルによる断熱膨張を利用して生成した。真空槽中に設置したクラスター材料容器にエタノールを注入し、容器外周に設置したヒーターを用いて加熱し、エタノール蒸気を発生させた。典型的な蒸気圧は 0.3 MPa である。発生したエタノール蒸気を、超音速ノズルを通して真空中に噴射すると、エタノールクラスターが生成される。これを電子イオン化し、3-9 kV の電圧で加速し、薄膜試料に照射した。この際、モノマー及び小さなクラスターサイズのエタノールクラスターは、減速電界法を用いて除去した。

遷移金属薄膜の作製はマグネトロンスパッタ法を用いて行った。実験装置には 2 本の 1 インチスパッタカソードを設け、DC 電源または RF 電源を用いて成膜した。本研究では銅、タンタル、プラチナ薄膜、及びタンタルと酸化マグネシウムの多層膜を作製した。多層膜の作製時には、トランスファーロッドを用いて液体クラスターイオンビーム照射装置と成膜装置の間を往復し、界面への液体クラスターイオンビーム照射も行った。

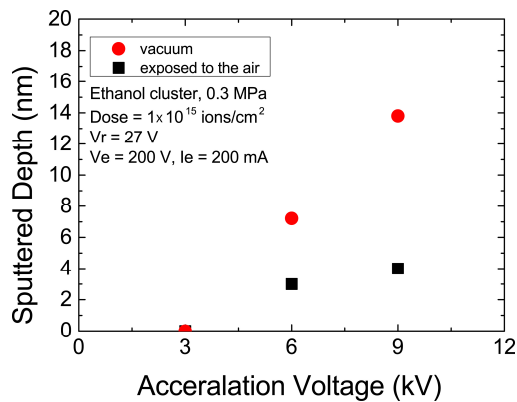


図2 エタノールクラスターイオンビームによるタンタル薄膜のスputタ深さの加速電圧依存性。赤丸は真空を保った場合、黒四角は成膜後大気曝露した場合を示す。

4. 研究成果

図2にエタノールクラスターイオンイオンビーム照射によるタンタル薄膜のスputタ深さの加速電圧依存性を示す。赤丸は成膜後、真空を保ったまま液体クラスター照射装置に移動しスputタ深さを測定した場合、黒四角は成膜後、一度大気中に取り出し、その後エタノールクラスターイオンビームを照射した場合を示す。エタノールクラスターイオンビームのドーズ量は 1×10^{15} ions/cm² とした。

成膜後、真空を保ったままエタノールクラスターイオンビームを照射した場合のスputタ深さは、成膜後に大気曝露を経てエタノールクラスターイオンビームを照射した場合に比べて、明らかに大きかった。成膜後、清浄で活性な表面が大気中の酸素分子や水蒸気に触れることにより、薄膜表面にスputタ率の低い層が形成されたことが一因としてかんがえられる。

また、エタノールクラスターイオンビーム照射によるタンタル薄膜のスputタ率は、加速電圧 3-9 kV の範囲で飽和傾向を示さなかった。同スputタ率のドーズ量依存性においても飽和傾向を示さなかったことから、加速電圧及びドーズ量を増大させることにより、より深い加工が可能であることが示された。

図3にエタノールクラスターイオンによるタンタル、銅、プラチナのスputタ率を示す。赤丸は成膜後、真空を保ったままエタノールクラスターイオンビームを照射した場合、黒四角は成膜後、大気曝露を経てエタノールクラスターイオンビームを照射した場合を示す。スputタ率はバルクの比重を仮定して測定したスputタ深さより求めたものである。また、青三角として文献5による 500 eV のアルゴンモノマーイオンのスputタ率を示す。銅、プラチナの場合も成膜後真空を保つ

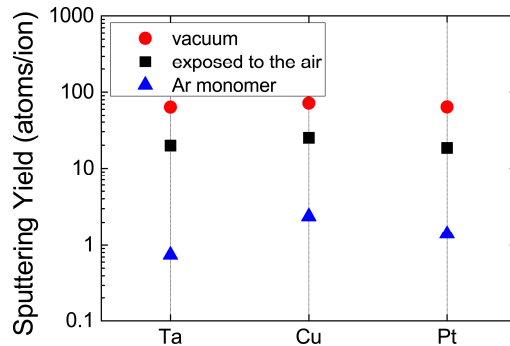


図3 エタノールクラスターイオンによるタンタル、銅、プラチナのスputタ率。赤丸は成膜後真空を保ったままエタノールクラスターイオンビームを照射した場合、黒四角は成膜後大気曝露した場合、青三角は文献5による 500 eV のアルゴンモノマーイオンによるスputタ率を示す。

てエタノールクラスターイオンビーム照射を行うことにより、一度大気曝露した場合に比べて高いスputタ率が得られることが分かる。また、エタノールクラスターイオンによるタンタル、銅、プラチナのスputタ率は 500 eV のアルゴンモノマーイオンによるスputタ率に比べて明らかに高く、それぞれ 87 倍、26 倍、46 倍であることが分かった。したがって、エタノールクラスターイオンビームを用いることにより高効率な遷移金属薄膜加工を実現できる可能性があることが示された。さらに、タンタル及び酸化マグネシウムの多層膜を作製し、今回開発した装置を用いて、多層膜の作製が可能であることを確認した。

<引用文献>

H. Ryuto, K. Sugiyama, R. Ozaki, G. H. Takaoka, Low-damage and high-rate sputtering of silicon surfaces by ethanol cluster ion beam, Applied Physics Express, 2 巻, 2009, 016504-1-3
DOI: 10.1143/APEX.2.016504

C. L. Cleveland, U. Landman, Dynamics of cluster-surface collisions, Science, 257 巻, 1992, 355-361
DOI: 10.1126/science.257.5068.355

F. Musumeci, H. Ryuto, A. Sakata, M. Takeuchi, G. H. Takaoka, Spectroscopic evidences of high temperatures and pressures during the cluster ion beam interaction with solid surfaces, Journal of Luminescence, 172 巻, 2016, 224-230
DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.12.018

H. Ryuto, R. Ozaki, H. Mukai, G. H. Takaoka, Interaction between ethanol cluster ion beam and silicon surface, Vacuum, 84 巻, 2010, 1419-1422
DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.12.018

N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids, At. Dat. Nucl. Dat. Tab., 31 巻, 1984, 1-80

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7件)

F. Musumeci, H. Ryuto, A. Sakata, M. Takeuchi, G. H. Takaoka, Spectroscopic evidences of high temperatures and pressures during the cluster ion beam interaction with solid surfaces, Journal of Luminescence, 査読有, 172 巻, 2016, 224-230
DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.12.018

[学会発表](計26件)

清水大貴、山本大介、竹内光明、龍頭啓充、遷移金属薄膜に対する液体クラスターイオンビームの照射効果、第78回応用物理学会秋季学術講演会、2017、Sept. 5 – 8、福岡

H. Ryuto, Y. Shimizu, M. Yamaoka, D. Shimizu, D. Yamamoto, M. Takeuchi, F. Musumeci, Sputtering and photon emission of metal surface induced by cluster ion collision, International Union of Material Research Societies-The 15th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2017), Aug. 27-Sept. 1, 2017, Kyoto

H. Ryuto, M. Takeuchi, F. Musumeci, G. H. Takaoka, Sputtering, oxidation, and photon emission induced by liquid cluster ion collision, Ninth International Meeting on Recent Developments in the Study of Radiation Effects in Matter (REM9), Oct. 26-28, 2016, Kyoto

6 . 研究組織

(1)研究代表者

龍頭 啓充 (RYUTO HIROMICHI)
京都大学・工学研究科・講師

研究者番号：20392178

(2)研究分担者

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