

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 5 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(c)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560329

研究課題名（和文）液体クラスターイオンビームによる半導体加工法実用化のためのビーム強度増強

研究課題名（英文）Enhancement of liquid cluster ion beam intensity for application in semiconductor industry

研究代表者

龍頭 啓充（RYUTO HIROMICHI）

京都大学・工学（系）研究科（研究院）・講師

研究者番号：20392178

研究成果の概要（和文）：半導体産業分野を初めとする工業分野において液体クラスターイオンビーム技術を応用するために、液体クラスターイオンビーム照射装置の改良を行った。ビーム電流密度約 $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の水クラスターイオンビームが得られた。水クラスターイオンビームがシリコン及び PMMA に対して高い加工能力を持つことが分かった。さらに、この改良によりクラスター材料としてのアセトンの使用が可能になり、サポートガスを使用せずにアセトンクラスターイオンビームを生成した。アセトンクラスターイオンビームはシリコン基板に対して高い加工能力を持つことが分かった。

研究成果の概要（英文）：The liquid cluster ion beam apparatus was modified to realize applications of the liquid cluster ion beam technique in the industry such as the semiconductor industry. An intense water cluster ion beam with a beam current density of approximately $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ was obtained. The sputtering yields of silicon and PMMA induced by water cluster ions were large. The modification of the apparatus enabled the usage of acetone as the cluster source material. An acetone cluster ion beam was produced without using helium as a support gas. The sputtering yield of silicon induced by the irradiation of an acetone cluster ion beam was large.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	800,000	240,000	1,040,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
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

半導体デバイスは現代社会において幅広い分野において使用されており、その製造技術は我が国における基礎となる産業技術の一つである。半導体デバイスの性能向上は主

として微細化によって実現されてきたが、近年微細化の限界に近づいていると考えられている。この原因の一つに半導体基板加工時における照射損傷が挙げられる。このため、照射損傷量が少ない加工技術の開発が求め

られている。

クラスターイオンビームを用いた基板加工技術は近年開発されている加工技術の一つであり、この問題を解決する技術として着目されている。クラスターは多数の単原子分子または多原子分子が分子間力により凝集した粒子であり、多数の分子が基板上の狭い範囲に一度に衝突する高密度照射効果や、1分子あたりの運動エネルギーが低いことによる低エネルギー照射効果により、高いスパッタ率、表面平坦化効果、高密度照射効果等、特徴のある照射効果を示すことが知られている。

さらに衝突時に高温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ため、水やエタノール等液体をクラスター材料として用いると、クラスターを構成する分子の化学的性質がクラスターイオンと基板表面との反応に寄与することが予想される。例えば、クラスター材料として水を用いた場合は、液体クラスターイオンビームの照射によってシリコン基板表面に厚さ数ナノメートルの酸化層が形成され、エタノールを用いた場合はアルゴンビームを照射した場合に比べて100倍以上高いスパッタ率を示すことが報告されている。したがって、液体ク

3. 研究の方法

(1) 本研究で改良を行った液体クラスターイオンビーム照射装置では断熱膨張法を用いて液体クラスターを生成する。真空槽中に設置した液体容器に液体クラスター材料を封入し、液体容器外壁に取り付けたヒーターを用いて加熱し、発生した蒸気を超音速ノズルを通して真空槽中に噴射する。蒸気の噴射量が増加すると生成される液体クラスターの量が増加すると考えられるので、液体容器、ヒーター、及び超音速ノズルを改良した。一方クラスターの生成には真空槽の圧力を低く保つ必要があるため、排気装置を更新した。さらに、生成した液体クラスターイオンビ

4. 研究成果

(1) 液体クラスター材料を加熱し蒸気を発生するために使用する液体容器及び超音速ノズルからなるクラスターソースを設計、製作した。図1にクラスターソースの模式図を示す。液体容器には実用化時におけるコスト低減を考慮してステンレス製円筒容器を選択した。また、耐圧性を向上し、さらに液体クラスター材料の選択肢を増加させるため、従来用いていた樹脂製真空シールに代わって金属ガスケットを用いた。昇温された液体の温度を測定するために、液体容器中央付近にパイプを設けた。このパイプに挿入した熱電対を用いて液体クラスター材料の温度を測定する。さらに、真空槽外に設置した圧力

ムを効率よく試料に導くために、ビーム輸送系の最適化を行った。

2. 研究の目的

上で述べたようにクラスターイオンビーム技術、特に液体クラスターイオンビーム技術は半導体産業をはじめとする工業分野において応用可能な優れた特徴を有すると考えられるので、これらの分野に実際に応用可能な性能をもった液体クラスターイオンビームの開発を目的とした。なかでも、液体クラスターイオンビーム技術の特徴である、極めて高いスパッタ率、表面平坦化効果、及び低い照射損傷量を生かした、半導体加工技術の開発を主たる目的とした。

液体クラスターイオンビームを半導体基板の加工に応用するにあたり、加工性能の重要な指標として、液体クラスターイオンビームのビーム強度が挙げられる。そこで、液体クラスターイオンビーム照射装置を改造することにより、液体クラスターイオンビームのビーム強度を増強することを目指した。

ムを効率よく試料に導くために、ビーム輸送系の最適化を行った。

(2) 発生した液体クラスターイオンビームを実際にシリコン他の基板に照射し、加工性能について調べた。その際、ステンレス製メッシュを用いてマスクした基板表面に液体クラスターイオンビームを照射し、生成した段差を触針式表面形状測定器を用いて測定することによりスパッタ深さを測定した。また、X線光電子分光法を用いた測定及び原子間力顕微鏡を用いた測定により液体クラスターイオンビーム照射による基板の表面状態の変化を調べた。

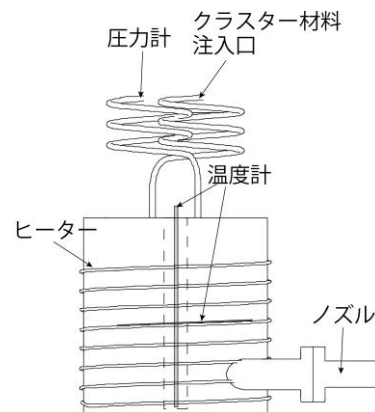


図1: クラスターソースの模式図。

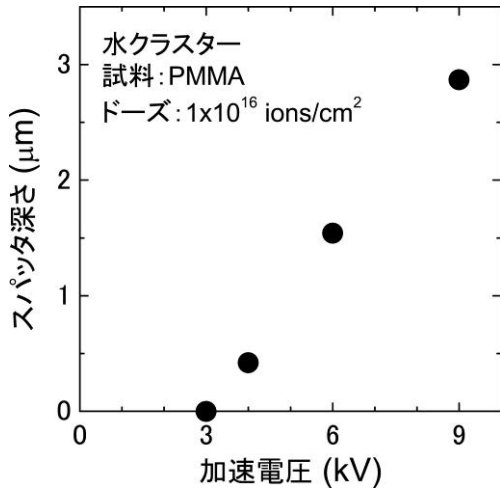


図 2: 水クラスターイオンビーム照射による PMMA のスパッタ深さの加速電圧依存性。

計を用いて液体クラスター材料の蒸気圧をモニターする。超音速ノズルの材料にもステンレスを用い、液体容器との接続に金属ガスケットを用いた。さらに、排気装置を更新し、加速等に用いる電極を更新した。ビーム電流密度約 $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の水クラスターイオンビームが得られた。また、改良後の装置において差動排気部の排気能力を強化すると、さらにビーム強度の増加が見込まれることが分かった。

(2) 水クラスターイオンビームを半導体材料のシリコン及び透明有機材料の PMMA に照射して、照射効果について調べたところ、水クラスターイオンビームが半導体材料及

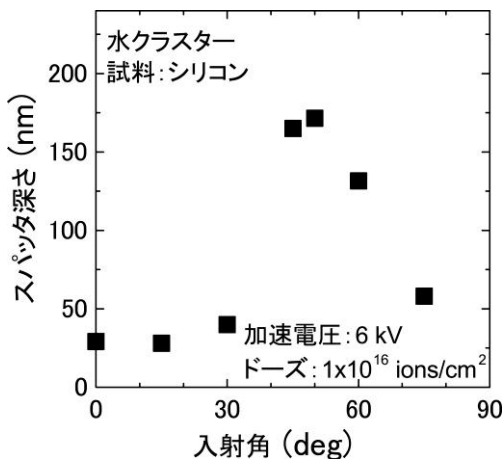


図 3: 水クラスターイオンビーム照射によるシリコンのスパッタ深さの入射角依存性。

び透明有機材料に対して高い加工性能を持ち、高い応用可能性を有することが分かった。

図 2 に水クラスターイオンビーム照射による PMMA のスパッタ深さの加速電圧依存性を示す。スパッタ深さは加速電圧と共に増加し、加速電圧 9 kV においては約 $3 \mu\text{m}$ に達した。一方、加速電圧 6 kV、ドーズ $1 \times 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$ の水クラスターイオンビームを照射した場合でも、表面粗さは 1.5 nm 程度とスパッタ深さと比較して極めて小さく、水クラスターイオンビームは PMMA の精密加工に適していることが分かった。(下記に記載の雑誌論文②参照)

図 3 に水クラスターイオンビーム照射によるシリコンのスパッタ深さの入射角依存性を示す。入射角 0° (垂直入射) の場合のスパッタ深さはエタノールクラスターイオンビームの場合に比べて小さかったが、入射角 50° 付近ではこのエタノールクラスターによるスパッタ深さと同じ程度のスパッタ深さが得られた。これまでの研究で水クラスターイオンビーム照射により、シリコン表面に酸化層が形成されることが分かっているが、これに加えて水クラスターイオンビームが半導体材料の加工にも応用可能であることが分かった。

さらに水クラスターイオンビームを照射したシリコン表面の接触角を測定したところ、接触角は水クラスターイオンビームの入射角に依存した。したがって、入射角を制御して水クラスターイオンビームを照射することで、シリコン表面の接触角が制御可能であることが分かった。(以上の結果をまとめた論文は Nucl. Instrum. Methods B 誌に受理された。)

(3) 液体クラスター材料としてアセトンの使用が可能になったため、アセトンクラスタ

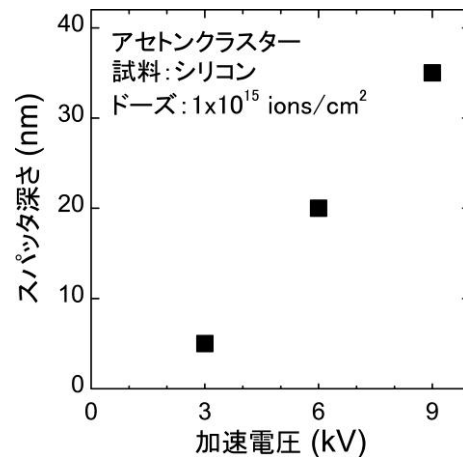


図 4: アセトンクラスターイオンビーム照射によるシリコンのスパッタ深さの加速電圧依存性。

ーイオンビームの生成を試み、ヘリウムサポートガスを使用せずにアセトンクラスターイオンビームの生成に成功した。そこで、代表的な半導体材料であるシリコンにアセトンクラスターイオンビームを照射して、照射効果について調べた。

図4にアセトンクラスターイオンビーム照射によるシリコンのスパッタ深さの加速電圧依存性を示す。アセトンクラスターイオンビームによるスパッタ率はエタノールクラスターイオンビームの場合と同程度であり、

アセトンクラスターイオンビームも半導体材料加工への応用可能性を有することが分かった。一方、シリコン表面への酸化層形成能力は、アセトンクラスターイオンビームを照射した場合とエタノールクラスターイオンビームを照射した場合で異なることが分かった。(H. Ryuto, et al., Acetone cluster ion beam irradiation on solid surfaces, Nucl. Instrum. Meth. B (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2013.04.020> 参照)

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 16 件)

- ① H. Ryuto, Y. Ohmura, M. Takeuchi, G. H. Takaoka, “Irradiation effects of ethanol cluster ion beam on mica surface”, 査読有, Trans. MRS-J 38, 93-96 (2013).
- ② H. Ryuto, G. Ichihashi, M. Takeuchi, G. H. Takaoka, “Irradiation effects of water cluster ion beam on PMMA surface”, 査読有, Vacuum 87, 119-122 (2013).
- ③ G. H. Takaoka, H. Ryuto, M. Takeuchi, “Surface irradiation and materials processing using polyatomic cluster ion beams”, 査読有, J. Mater. Res. 27, 806-821 (2012).

[学会発表] (計 39 件)

- ① H. Ryuto, Y. Kakumoto, S. Itozaki, M. Takeuchi, G. H. Takaoka, “Acetone cluster ion beam irradiation on solid surfaces”, 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids, 2012/10/21-25, Kyoto.
- ② H. Ryuto, G. Ichihashi, M. Takeuchi, G. H. Takaoka, “Surface reaction between water cluster ion and silicon surface”, 25th International Conference on Atomic Collisions in Solids, 2012/10/21-25, Kyoto.
- ③ H. Ryuto, Y. Ohmura, M. Takeuchi, G. H. Takaoka, “Irradiation effects of ethanol cluster ion beam on mica surface”, International Union of Material Research Societies-International Conference on Electronic Materials 2012, 2012/9/23-28, Yokohama.
- ④ 龍頭啓充、糸崎俊介、角元友樹、竹内光

明、高岡義寛、”超音速自由噴流法で生成したアセトンクラスターイオンビームのビーム特性”、ナノ学会第10回大会、2012/6/14-16、大阪。

- ⑤ H. Ryuto, H. Mukai, M. Takeuchi, G. H. Takaoka, “Temperature dependent irradiation effects of polyatomic cluster ion beam on silicon surface”, The Eleventh International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, 2011/7/6-8, Kyoto.
- ⑥ H. Ryuto, G. Ichihashi, M. Takeuchi, G. H. Takaoka, “Irradiation effects of water cluster ion beam on PMMA surface”, The Eleventh International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, 2011/7/6-8, Kyoto.
- ⑦ 龍頭啓充、向井寛、大村祐貴、竹内光明、高岡義寛、”シリコン表面へのエタノールクラスターイオン照射効果の基板温度依存性”、ナノ学会第9回大会、2011/6/2-4、札幌。
- ⑧ 龍頭啓充、向井寛、大村祐貴、竹内光明、高岡義寛、”エタノールクラスターを用いたシリコン基板表面加工”、ナノ学会第9回大会、2011/6/2-4、札幌。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

龍頭 啓充 (RYUTO HIROMICHI)
京都大学・工学(系)研究科(研究院)・講師
研究者番号: 20392178

(2) 研究分担者

高岡 義寛 (TAKAOKA H. GIKAN)
京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授
研究者番号: 90135525
竹内 光明 (TAKEUCHI MITSUAKI)
京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教
研究者番号: 10552656