

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 21 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：22760557

研究課題名（和文）

多機能複合クラスタービームを用いた新規ナノ材料創成・加工技術基盤の開発

研究課題名（英文）

Development of Nano-scale structure design and process technology by advanced composite cluster beam

研究代表者

瀬木 利夫（SEKI TOSHIO）

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：00402975

研究成果の概要（和文）：

常温常圧における物質の態を問わず混合した複合クラスターを生成するための複合クラスター形成装置を開発し、液体（メタノール、水、 α -トリクロロエタン）・気体（Ar）複合クラスターを生成できることを示した。生成した $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{Ar}$ 複合クラスターの Si 基板への照射により放出された二次イオンを評価した結果、二次イオン強度が Ar クラスター照射の場合に比べて約 1 桁高く、 $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{Ar}$ 複合クラスターが二次イオン質量分析用一次ビームとして有効であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

Composite cluster beam generation apparatus was constructed and clusters composed with Ar gas and liquid materials, such as methanol, water or α -trichloroethane, were formed. When a Si target was irradiated with the $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{Ar}$ composite cluster ion beam, the intensity of secondary ions from the Si by composite cluster ion was 10 times higher than that by Ar cluster ion. This result shows that the $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{Ar}$ composite cluster ion beam is useful as probe beam of secondary ion mass spectroscopy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：クラスター・量子ビーム科学・ナノプロセス

1. 研究開始当初の背景

1980年代以降、クラスター形成技術の発展に伴い、原子が数個から数万個集まった塊であるクラスターを真空中に取り出してイオン化し、ビームとして用いることで加工や分析に利用することが可能となった。従来の単原子イオンビームが元素種とエネルギーというパラメータで制御されていたのに対

し、クラスターイオンビームはクラスターサイズという新たなパラメータを追加することで、従来の単原子イオンビームでは不可能であったプロセスの実現を可能とした。クラスターには常温常圧における物質の態で分類すると固体クラスター・液体クラスター・ガスクラスターが存在する。ガスクラスターはノズルから真空中への高圧ガスジェット

噴流を用いて生成されるが、常温常圧にて高圧となる気体材料を用いることが必要であった。また、気体材料でも複数の材料が混合したクラスターはほとんど生成されておらず、混合クラスターの基本的な特性についての知見はほとんどない。液体クラスターは、定常的な加熱による気化を利用した形成方法やレーザー脱離法を用いた形成方法があるが、ガス材料や液体材料との混合クラスターを真空中に形成した報告は見られない。固体クラスターは、マグネトロンスパッタやレーザーアブレーションを利用した形成方法があるが、やはり、ガス材料や固体材料との混合クラスターを真空中に形成した報告は見られない。このような中、常温常圧における物質の態（固体・液体・気体）を問わず混合した複合クラスターを形成することは、これまでのクラスターイオンビームに構成物質混合比というパラメータを追加することが可能となる。これは膨大な組合せのクラスターが生成可能となることを示し、その可能性は非常に大きいと考えられる。

申請者はこれまでガスクラスターイオンビームの形成とナノプロセスへの応用に関する研究を行ってきており、大強度クラスタービームの生成やクラスターイオンビームを用いたエッチング加工におけるサイズ効果の解明等を行ってきた^{1,2)}。クラスター材料としては Ar の様な希ガスの他、 O_2 , SF_6 , CHF_3 , Cl_2 等の反応性材料を用い、反応性クラスターの生成とそれを用いた高速ナノ加工の研究を行い、従来の単原子ビームに比べて千倍以上も高速で且つ平坦な表面を保持した加工技術の開発に成功している³⁾。このような中、ガス材料の混合はもちろん、液体材料や固体材料をも混合したようなクラスターを形成することは、表面加工のみならず、蒸着も含めた新しいナノ材料創成・加工技術基盤を提供できるのではないかとこの着想に至った。

(参考文献)

- 1) “Development of 1 mA cluster ion beam source”, Toshio Seki and Jiro Matsuo, Nucl. Inst. and Meth. in Physics Research B, vol. 237 (2005) pp. 455-458
- 2) “Cluster size dependence of sputtering yield by cluster ion beam irradiation”, Toshio Seki, Takeshi Murase and Jiro Matsuo, Nucl. Inst. and Meth. in Physics Research B, vol. 242 (2006) pp. 179-181
- 3) “High-speed processing with high-energy SF_6 cluster ion beam”, T. Seki and J. Matsuo, Nucl. Inst. and Meth. in Physics Research B, 257 (2007) 666-669

2. 研究の目的

多機能複合クラスタービームを用いた新規機能性材料創成・加工技術の研究は高い技術レベルにあるガスクラスター生成技術を活用し、反応ガスと金属材料、蒸着支援ガスと液体有機物材料等、常温常圧における物質の態（固体・液体・気体）を問わず混合した複合クラスター生成技術を開発し、クラスターを構成する材料組成を制御することにより多機能なクラスタービームを形成し、新規のナノプロセス技術を開拓するものである。本研究課題では多機能な複合クラスタービームの形成技術を開発し、これを用いた新規のナノ材料創成・加工技術基盤を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

初年度である H22 年度は、常温常圧における物質の態を問わず混合した複合クラスターを生成するための複合クラスター形成装置の構築を行った。具体的には、図 1 に示すようにノズルから真空中への高圧ガスジェット噴流を用いてガスクラスターを生成する既存のガスクラスター発生装置のノズルへの材料ガス導入部にバブリング装置を付加し、ガス材料中に液体材料を取り込ませ、両材料が混合したガスをノズルに供給するシステムを構築した。これを用いて、液体・気体混合複合クラスターの生成を試験し、ビーム強度の測定やクラスターサイズの評価、およびクラスター中に含まれる分子種の評価を行った。さらには、生成した複合クラスターの基板への照射を行い、複合クラスターによる表面照射効果について調査し、これを用いた表面分析法についての検討を行った。これと並行して、異種気体混合複合クラスターの生成とその応用に向けた研究も行った。具体的には、 ClF_3 等の単体ではクラスターを生成できない反応性ガスをクラスター生成が容易な希ガス等と混合し、その混合ガスによる複合クラスターを生成し、そのビーム特性および表面照射効果の研究を行った。

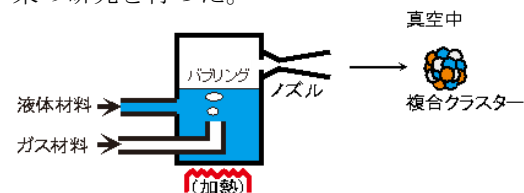


図 1 複合クラスター形成装置の模式図

4. 研究成果

Ar ガスによるメタノールのバブリングにより生成したメタノールを含む混合ガスをノズルに供給し、中性ビーム強度を測定した結果を図 2 に示す。また、四重極質量分析計による照射中の雰囲気ガス測定結果（図 3）および飛行時間法によるサイズ測定結果（図 4）

を示す。

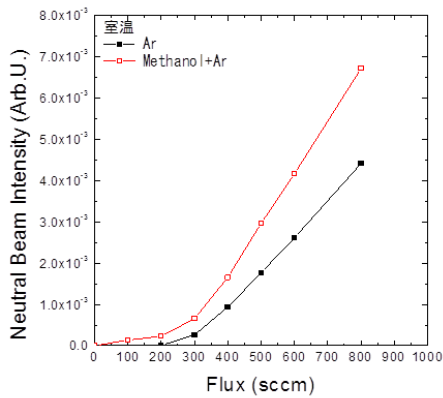


図 2 Ar-メタノール混合ガスから生成した中性ビームの強度

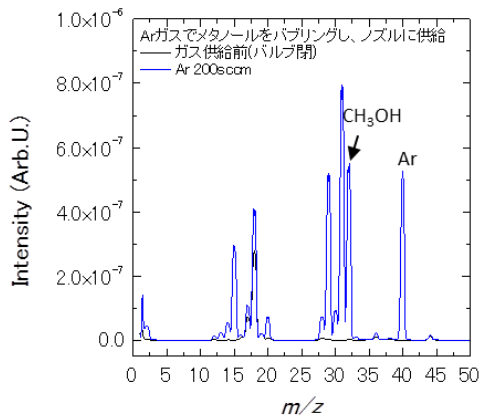


図 3 照射中の雰囲気ガスの QMS 測定

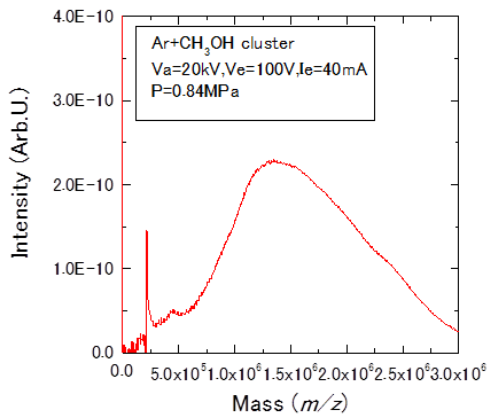


図 4 飛行時間法によるクラスターサイズ測定

Ar 単体と比較して混合ガス供給の方が強い中性ビーム強度が得られており、同時に質量 1500,000u 程度の大きなクラスターが生

成していることが飛行時間法によるサイズ測定により確認された。また、四重極質量分析計による照射中の雰囲気ガス測定において CH_3OH ピークが観測されており、 $\text{Ar}\text{-CH}_3\text{OH}$ 混合クラスターが生成していることも分かった。また、液体材料としてはメタノール以外にも水や α -トリクロロエタンを用いて Ar との複合クラスタービーム形成に成功している。このようにバブリング法を用いることで液体と気体の混合クラスターを生成できることを実証した。

図 5 にバブリングにより生成した $\text{Ar}\text{-CH}_3\text{OH}$ 混合クラスターをドーズ量 1×10^{15} ions/cm² 照射したときの Si エッチング深さの加速エネルギー依存性を示す。同時に Ar クラスターイオン照射によるエッチング深さも示す。

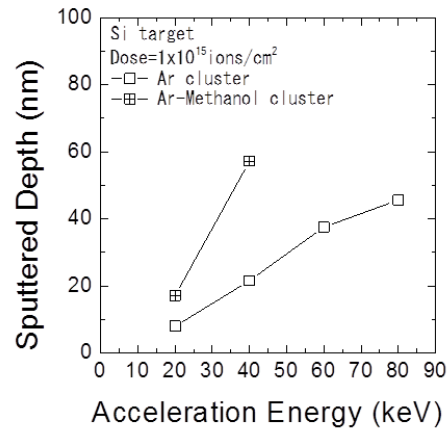


図 5 Ar および $\text{Ar}\text{-CH}_3\text{OH}$ 混合クラスターによる Si エッチング深さの加速エネルギー依存性

$\text{Ar}\text{-CH}_3\text{OH}$ 混合クラスターによるエッチング速度は Ar クラスターに比べて 2-3 倍高く、混合クラスター照射により反応性エッチングが起こっていると期待される。

図 6 に、Ar および $\text{CH}_3\text{OH}\text{-Ar}$ 複合クラスターの Si 基板への照射により放出された二次イオンの質量分析スペクトルを示す。Ar クラスター照射では Si の多量体の二次イオンが主に放出されるのに対し、 $\text{CH}_3\text{OH}\text{-Ar}$ 複合クラスター照射では、Si と CH_3OH の反応生成物である SiOH や $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ などが放出されていることが分かる。このことは混合クラスター照射により反応性エッチングが起こっていることを示している。また、 $\text{CH}_3\text{OH}\text{-Ar}$ 複合クラスター照射による二次イオン強度は Ar クラスター照射の場合に比べて約 1 桁高く、 $\text{CH}_3\text{OH}\text{-Ar}$ 複合クラスターが二次イオン質量分析用一次ビームとして有効であることも示された。

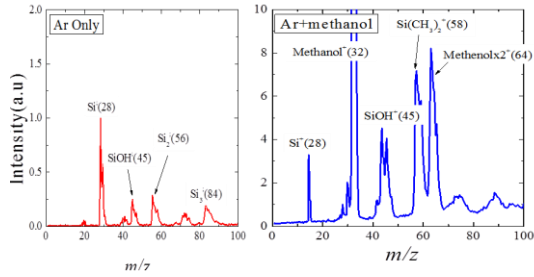


図6 Ar および Ar-CH₃OH 混合クラスターによる SIMS スペクトル

異種気体混合複合クラスターの生成とその応用に向けた研究では、ClF₃とArの混合ガスによる複合クラスターを生成し、イオン化・加速を行ってSiおよびSiO₂エッチング速度の加速エネルギー依存性を評価した。図7に、ClF₃クラスターイオンビームを用いてSi単結晶(100)基板を室温にてエッチングした際のエッチング深さの加速エネルギー依存性を示す。ClF₃クラスタービームは、Arで6%に希釈されたClF₃ガスをノズルを通して真空中に噴出させて生成した。また平均クラスターサイズはイオン化条件を変化させて制御した。ClF₃クラスターイオンビームによるエッチング速度は、Arクラスターイオンに比べて10倍程度速く、反応性エッチングが行われていることが分かる。エッチング速度は加速エネルギーに強い依存性を示すが、同じ加速エネルギーでもサイズが大きくなるとエッチング速度は低くなっており、加速エネルギーのみで整理することはできない。また、サイズが大きく低加速電圧の場合にはクラスター生成時に持つ初期エネルギーも考慮して整理する必要がある。

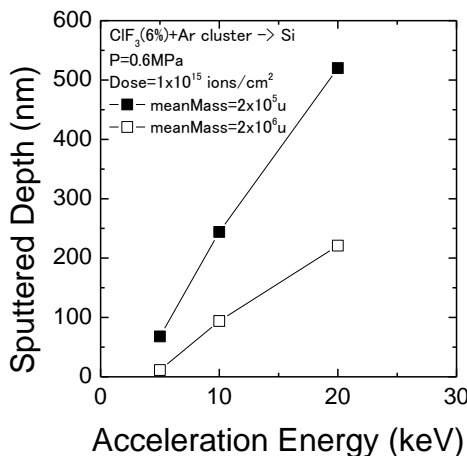


図7 ClF₃クラスターイオンビームによるSiエッチング深さの加速エネルギー依存性

そこで、図8に初期エネルギーを考慮した1

分子あたりの照射エネルギーに対するClF₃1分子あたりのスパッタ率の変化を示す。

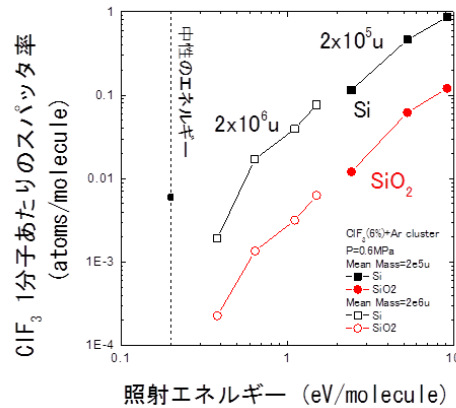


図8 初期エネルギーを考慮した1分子あたりの照射エネルギーに対するClF₃1分子あたりのスパッタ率の変化

図8よりエッチングに対するClF₃の利用効率はサイズによらず1分子あたりのエネルギーに依存することが分かる。従って、1分子あたりのエネルギーを増加させることにより、さらに高効率なエッチングが可能となることが分かった。

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8件)

- (1) K. Ichiki, J. Tamura, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, "Development of gas cluster ion beam irradiation system with an orthogonal acceleration TOF instrument" Surface and Interface Analysis, Vol.44, No.1 (2013) 522-524 査読有 DOI: 10.1002/sia.5092
- (2) Y. Yamamoto, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo, "Ion-induced damage evaluation with Ar cluster ion beams" Surface and Interface Analysis, Vol.44, No.1 (2013) 167-170 査読有 DOI: 10.1002/sia.5014
- (3) T. Aoki, T. Seki and J. Matsuo, "Molecular dynamics study of crater formation by core-shell structured cluster impact" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 282, pp. 29-32, (2012) 査読有

- DOI: 10.1016/j.nimb.2011.08.061
- (4) J. Matsuo, K. Ichiki, Y. Yamamoto, T. Seki and T. Aoki,
“Depth profiling analysis of damaged arginine films with Ar cluster ion beams”
Surface and Interface Analysis, Vol.44, No.6 (2012) 729-731 査読有
DOI: 10.1002/sia.4856
- (5) T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo,
“Etching of metallic materials with Cl₂ gas cluster ion beam”
Surface & Coatings Technology 206 Issues 5, pp. 789-791 (2011) 査読有
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.054
- (6) T. Aoki, T. Seki and J. Matsuo,
“Molecular dynamics simulations of large fluorine cluster impact on silicon with supersonic velocity”
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 269, pp. 1582-1585, (2011) 査読有
DOI: 10.1016/j.nimb.2010.12.013
- (7) K. Ichiki, S. Ninomiya, Y. Nakata, H. Yamada, T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo,
“Surface morphology of PMMA surfaces bombarded with size-selected gas cluster ion beams”
Surface and Interface Analysis, Vol.43, No.1-2 (2011) 120-122 査読有
DOI: 10.1002/sia.3444
- (8) T. Seki, Y. Yoshino, T. Senoo, K. Koike, S. Ninomiya, T. Aoki, and J. Matsuo,
“High Speed Si Etching with ClF₃ Cluster Injection”
AIP Conference Proceedings Vol. 1321, pp. 317-320 (2010) 査読有
DOI: 10.1063/1.3548393

〔学会発表〕 (計 14 件)

- (1) 青木学聡、瀬木利夫、松尾二郎
Si トレンチ構造への巨大フッ素クラスター衝突の MD シミュレーション
第 60 回応用物理学会学術講演会 (神奈川県工科大学, 2013/3/29)
- (2) 中川駿一郎、瀬木利夫、青木学聡、松尾二郎
ガスクラスターイオンビームによる DSPC の深さ方向 SIMS 分析
第 60 回応用物理学会学術講演会 (神奈川県工科大学, 2013/3/28)
- (3) 瀬木利夫、吉野裕、妹尾武彦、小池国彦、青木学聡、松尾二郎
ClF₃ 中性クラスタービームによる反応

- 性エッチングの高速化
第 60 回応用物理学会学術講演会 (神奈川県工科大学, 2013/3/29)
- (4) 中川駿一郎、瀬木利夫、青木学聡、松尾二郎
集束クラスターイオンビーム照射による直行加速飛行時間型 SIMS 分析
第 73 回応用物理学会学術講演会 (愛媛大学/松山大学, 2012/9/13)
- (5) 瀬木利夫、吉野裕、妹尾武彦、小池国彦、青木学聡、松尾二郎
ClF₃ クラスターイオンビームによる反応性エッチング
第 73 回応用物理学会学術講演会 (愛媛大学/松山大学, 2012/9/13)
- (6) 瀬木利夫、青木学聡、松尾二郎
バブリング法によるメタノールクラスターイオンビーム生成
第 59 回応用物理学会 (早稲田大学, 2012/3/17)
- (7) 瀬木利夫、吉野裕、妹尾武彦、小池国彦、青木学聡、松尾二郎
高融点材料の混合クラスタービーム生成
第 72 回応用物理学会学術講演会 (山形大学, 2011/9/1)
- (8) T. Seki, Y. Yoshino, T. Senoo, K. Koike, T. Aoki, and J. Matsuo
“High-speed Processing with ClF₃ Cluster Injection”,
IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012) (Yokohama, Japan, 2012/9/23-28)
- (9) T. Seki, Y. Yoshino, T. Senoo, K. Koike, T. Aoki and J. Matsuo
“Cluster Beam Generation of Low Vapor Pressure Materials”
21th MRS-J Symposium (International Session) (Yokohama, Japan, 2011/12/20)
- (10) T. Seki, K. Ichiki, J. Tamura, T. Aoki and J. Matsuo
“The Effect of Size Variation in Sputtering with Size-Selected Cluster Ion Beams”
11th Workshop on Cluster Ion Beam Technology (Tokyo, Japan, 2011/12/5)
- (11) T. Seki, Y. Yoshino, T. Senoo, K. Koike, T. Aoki and J. Matsuo
“Si Processing with Energetic Neutral Cluster Beam”
E-MRS 2011 Spring Meeting (Nice, France, 2011/5/9)
- (12) T. Seki, Y. Yoshino, T. Senoo, K. Koike, T. Aoki and J. Matsuo

“High-speed Si etching with ClF₃ neutral cluster beam”

20th MRS-J Symposium (International Session) (Yokohama, Japan, 2010/12/22)

(13) T. Seki, T. Aoki and J. Matsuo

“Etching Characteristics with Ar-Cl₂ Gas Mixed Cluster Ion Beam”

10th Workshop on Cluster Ion Beam Technology (Kyoto, Japan, 2010/6/14)

(14) 瀬木利夫, 青木学聡, 松尾二郎

複合クラスター生成技術の開発

第 71 回応用物理学会学術講演会 (長崎大学, 2010/9/16)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀬木 利夫 (SEKI TOSHIO)

京都大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：00402975

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし