

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310080

研究課題名(和文)メゾスコピッククラスタービームによる有機電子材料のダメージフリー・ナノ加工

研究課題名(英文)Damage-free etching of organic materials with mesoscopic cluster beams

研究代表者

豊田 紀章 (Toyoda, Noriaki)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00382276

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円、(間接経費) 4,350,000円

研究成果の概要(和文)：Ar等から形成されたメゾスコピッククラスタービームを用い、ピックアップセルを用いた混合クラスター形成や、荷電状態、クラスターサイズ、照射中雰囲気ガスなどを変化させて有機材料のダメージフリー・ナノ加工を行った。損傷評価には主としてGCIBと真空一貫で接続された光電子分光分析装置を用いた。その結果、低イオン化電子電圧による多価クラスターイオン生成の抑制や、クラスターサイズ制御、水蒸気等の雰囲気ガス制御を行うことにより、低損傷で有機材料の加工が可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Damage-free processing of organic materials with mesoscopic cluster ion beam was developed using pickup cell and by controlling charge state, cluster-size, and environment gas during irradiations. An in-situ XPS system connected to cluster ion beam system was used for damage evaluation of organic materials. It has been clarified that low-ionization voltage is required to suppress formation of multiply charged cluster ions. Besides, large cluster ions, and control of environment gas during irradiation is effective for low-damage processing of organic materials.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学

キーワード：クラスター 有機材料 ナノ加工 ダメージフリー

## 1. 研究開始当初の背景

近年、有機 EL などの有機フォトンクス素子、有機半導体等の有機電子材料の研究開発が急速に広がっている。さらに、有機電子材料にナノ構造を形成することにより、有機ナノピラーや無機・有機融合デバイスを実現し、素子の高機能化・小型化が検討されている。ナノ構造形成法として、自己組織化を利用したボトムアップ加工と、リソグラフィとエッチングを組み合わせたトップダウン加工が検討されている。トップダウン加工プロセスは、従来の半導体プロセス等で用いられてきた手法であり、無機材料に対しては成熟した技術である。しかし、有機電子材料は、エネルギーを持ったイオン・電子などによって容易に損傷を受けるため、プラズマやイオンビームなど既存のトップダウン加工技術を適用することが困難である。反面、トップダウンによる有機電子材料のナノ加工を行うためには、指向性や制御性の良いビームを使うことが必要のため、超低エネルギービームを実現する技術が求められている。

これまで、中性ビームエッチング等の低損傷加工技術が開発されているが、プラズマ中の紫外線による有機材料のダメージが無視できない。そこで、新しい超低エネルギービームとして、クラスタービームが注目されている。例えばフラレン(C<sub>60</sub>)イオンは、炭素一原子あたりのエネルギーが小さくなるため、試料奥深くに与える損傷が小さいことが示されており、表面分析用イオン銃として応用が進んでいる。しかしC<sub>60</sub>イオンによるエッチングが進むに従い、C<sub>60</sub>に含まれるカーボンの堆積が進み、有機材料の表面分析や組成分析の阻害要因となっている。また、エレクトロスプレー法を用いた液滴クラスターイオン源も開発されており、極めて低損傷でのエッチング効果が示されている。しかし、照射イオン種を他の原子に自由に変更することが困難である。

数千個の原子・分子が塊となったガスクラスターイオンは、一原子あたりのエネルギーを容易に数 eV 以下に低減できるため、照射試料に対する損傷を低減できる。加えて、表面付近に高密度のエネルギーが付与されるため、表面原子が高効率にエッチングされ、単原子イオンに比べ加工速度が大きいという特徴を持つ。さらに、Ar クラスターイオン一個あたりのエッチング量は単原子 Ar イオンよりも1~2桁ほど大きく、ダメージを与えずに高速エッチングが可能である。加えてクラスターイオンは強力な表面平坦化効果も有しており、単原子イオン照射で発生する表面荒れを回避できる。

Si 等の無機材料の加工では、クラスターイオンのクラスターサイズが大きいほど一原子あたりのエネルギーが低減されるため、低損傷での加工が可能であるが、本研究で扱う有機材料は特に高エネルギー粒子による損傷に敏感なため、これまで使用してきた平均クラスターサイズ数千のクラスターよりもさらに大きなクラスター、すなわち数万~数十万個の原子・分子が集団となったメソスコピックサイズのクラスタービームを用いるとともに、これらの状態を高精度に制御する必

要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、数万~数十万個の原子・分子が塊となったメソスコピッククラスタービームを生成し、ビームの組成、クラスターサイズ、イオン化後の荷電状態・エネルギー、照射中の雰囲気ガス等の状態を、飛行時間法や独自開発したガス衝突セルを組み合わせて制御するとともに、電流密度増大を図る。

Ar 等から形成されたメソスコピッククラスタービームを用い、荷電状態、クラスターサイズ、照射中雰囲気ガスなどを変化させ、有機材料のダメージフリー・ナノ加工を行う。損傷評価には主として GCIB と真空一貫で接続された光電子分光分析装置を用い、メソスコピッククラスタービームの最適照射条件を検討する。

## 3. 研究の方法

### 【1】状態制御されたメソスコピッククラスタービームの生成

中性のメソスコピッククラスタービームは、ノズルから高圧ガスを真空中に噴出させることによって生成する。ガス原料のみでのダメージフリー加工が困難な場合、反応性材料を気化し、ピックアップセル内に導入して中性クラスタービームと衝突させることにより、混合クラスタービームの形成を行う。これらの結果を元に、有機電子材料のナノ加工に向け、数万~数十万個の原子・分子が塊となったメソスコピッククラスタービームを生成する。

### 【2】メソスコピッククラスタービームによる有機材料のダメージフリー・ナノ加工

数万個~数十万個の原子・分子が結合したメソスコピッククラスターイオンビームを用い、有機材料のダメージフリー・ナノ加工を検討する。有機材料は高エネルギー粒子によって容易に損傷するため、1eV/atom 以下での照射を行う。メソスコピッククラスターイオン照射後の表面は、非常に活性になるため、大気中に取り出すことなく表面状態を評価する必要がある。そこで、本研究では、クラスターイオン源とX線光電子分光測定(XPS)が真空一貫で可能な装置を用いる。さらに、照射中に反応性ガスを導入し、吸着した反応性分子と有機材料との反応がメソスコピッククラスターイオンビームによって促進される効果を用い、エッチング増速を検討する。

## 4. 研究成果

### 【1】ピックアップセルによる混合クラスター形成

従来、中性ガスクラスタービームの形成は、ノズルから高圧ガスを噴出させることで行ってきたが、各種反応性材料を混合させる場合、液体材料等を高圧で混合する必要があり、本手法のみでは困難な場合が生じる。そこで、本研究では中性クラスタービームを所望の反応性ガスを充

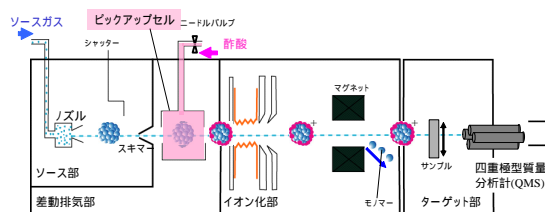


図1: メゾスコピッククラスタービーム照射装置の構成

満させたピックアップセル中に通すことにより、反応性ガスと中性クラスターを衝突させ、混合クラスタービームの形成を検討した。図1に装置概要を示す。ノズルからの噴出で形成されたクラスターは、スキマーを通過後、ピックアップセル内で残留ガスと衝突し、混合クラスターを形成する。その後、イオン化部でイオン化された後、最大20kVまで加速され、ターゲットに衝突する。ビーム最下流部には四重極質量分析計が置かれ、クラスタービームの組成評価が可能である。

図2にピックアップセル内に酢酸ガスを導入して Ar クラスターイオンと衝突させた時の、ガスク

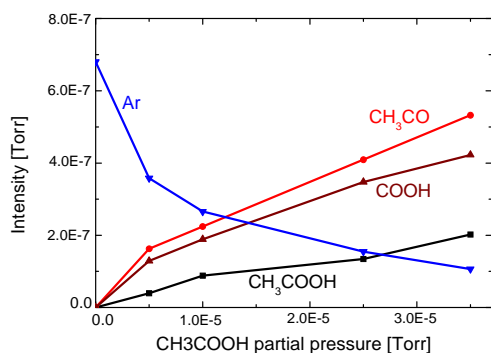


図2: ピックアップセル内に導入した酢酸分圧とクラスタービーム中の成分強度の関係

ラスタービーム中に含まれる Ar および酢酸起因成分強度の、ピックアップセル内酢酸分圧依存性を示す。酢酸をピックアップセル内に導入しない場合、Ar のみが検出されるが、ピックアップセル内の酢酸分圧増大とともに、酢酸に起因する成分が上昇していく。しかし、ピックアップセル内の残留ガス分圧の上昇と共に、通過できるクラスターも減少し、ターゲットで得られるイオン電流も減少するため、酢酸分圧  $2.5 \times 10^{-5}$  Torr を最適値とした。

飛行時間 (TOF) 質量分析法や磁場偏向質量分析法によって生成されたクラスタービームの質量 (クラスターサイズ) を測定した結果、クラスターサイズ 15000 程度までのメゾスコピッククラスタービームが形成されていることが分かった。

[2] メゾスコピッククラスタービームによる有機材料のダメージフリー・ナノ加工

(a) クラスターイオンビームによる有機材料の低損傷加工

有機材料にクラスターイオンビームを照射し、

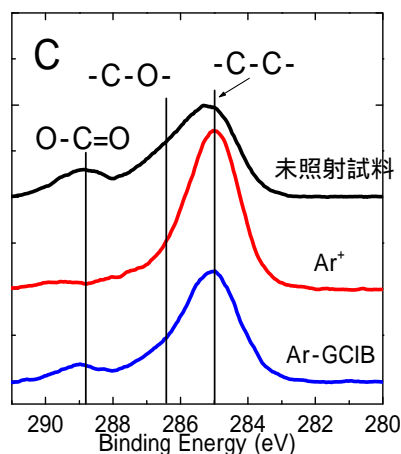


図3: PMMA に Ar モノマーイオンおよび Ar クラスターイオン照射後の XPS C1s スペクトル

同一真空内で X 線光電子分光測定 (XPS) を行うことにより、有機材料の損傷について評価を行った。試料には、代表的な有機材料である PMMA を用いた。図3に 500eV の Ar モノマーイオンおよび 15keV の Ar クラスターイオン照射後の PMMA に対する XPS の C1s におけるスペクトルを示す。Ar モノマーイオンを加速電圧 500V で照射した場合、照射損傷のため、未照射サンプルに存在する 289eV 付近の N-C=O 結合に起因するピークや、286eV 付近の C-O 結合に起因するピークが減少し、反対に C-C ピークが増加する。それに対し Ar クラスターイオンビームを照射した場合、各ピークの増減は小さく、有機材料の損傷が小さいことを示している。

(b) イオン化電子電圧依存性

ガスクラスタービームをイオン化するには、電子衝撃イオン化法が用いられる。閾値以上の大きさを持つクラスターは、エネルギーの大きな電子によって多価にイオン化されてもクーロン力によって崩壊せず、多価クラスターイオンとして存在し得る。多価クラスターイオンは、総加速エネルギーが加速電圧に価数をかけたものとなるため、試料に衝突した際に大きな損傷を与える可能性がある。そこで、イオン化電子電圧を変化させてポリイミドに照射し、同一真空中で XPS 測定を行うことにより、イオン化電子電圧の損傷に対する影響を評価した。

図4に、ポリイミドに Ar クラスターイオンビームを加速電圧 10kV、イオン照射量  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> で照射し、照射前後における XPS C1s ピーク強度 (C-C, C-O, O-C=O) 増減率のイオン化電子電圧依存性について調べた結果を示す。各ピーク強度の変化率において、未照射試料からの変化が少ないほど 0 に近づき、損傷が小さいことを示す。図4から、イオン化電子電圧が 30V の場合に比べ、イオン化電子電圧の上昇に伴って C-C ピークは増加し、C-O および O-C=O ピークは減少する。すなわち、高いイオン化電子電圧でイオン化を行い、多くの多価クラスターイオンが形成され、ポリイミドが照射されることにより、ポリイミド表面がグラファイト化して

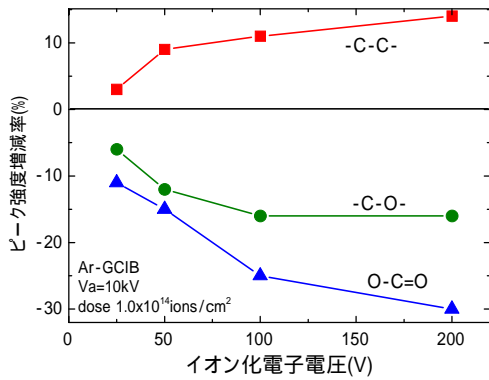


図4: ポリイミドに Ar クラスターイオン照射時の XPS 各ピーク強度変化率のイオン化電子電圧依存性

いることを示す。このように、多価クラスターイオン形成を、低いイオン化電子電圧を用いて抑制することにより、有機材料の低損傷加工が可能であることが分かった。

#### (c) クラスターサイズ依存性

クラスターサイズ(クラスターに含まれる原子数)は、一原子あたりのエネルギーを決定するパラメータであり、有機材料の損傷形成に大きく影響する。図5に、ポリイミドに Ar クラスターイオンビームを加速電圧 15kV、イオン照射量  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> で照射した時の、XPS C1s各ピーク強度変化率のクラスターサイズ依存性を示す。クラスターサイズの増加と共に、各結合のピーク強度変化率が0に近づき、損傷が小さくなっていることが分かる。今回の最大クラスターサイズは15000であり、一原子あたりのエネルギーは1eV/atomである。大きなサイズを有するメソスコピッククラスターを用いることにより、一原子あたりのエネルギーを低減し、有機材料の低損傷加工が可能であることを示した。

#### (d) 照射中の雰囲気ガス依存性

クラスターイオンは、表面近傍にのみエネルギーを付与するため、基板が低温であっても表面での化学反応が促進される。さらに、試料周囲

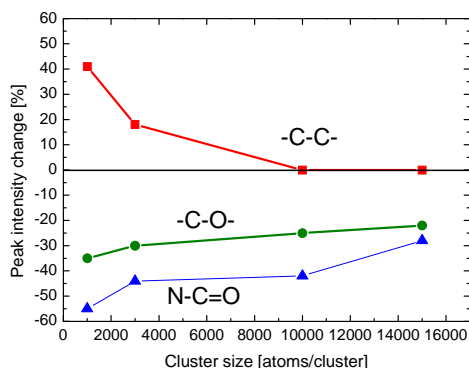


図5: ポリイミドにサイズ選別された Ar クラスターイオン照射時の XPS C1s ピーク強度変化率のクラスターサイズ依存性

に雰囲気ガスを導入すると、試料表面に吸着したガスと試料との反応がクラスターイオン衝突により促進されることが Cu などの材料で確認されている。そこで、本研究では、有機材料にクラスターイオンを照射する際に、水蒸気を導入し、エッチング速度および結合状態変化について評価を行った。

図6に、水蒸気を  $1.0 \times 10^{-5}$  Torr 導入して Ar クラスターイオンを照射した時と、導入せずに照射した場合の、PMMAエッチング深さの Ar クラスターイオン加速電圧依存性を示す。水蒸気を導入した場合、加速電圧 20kV では PMMA のエッチング深さが Ar クラスターイオンのみの場合と比べて、ほぼ2倍となっており、化学反応促進効果が見られる。さらに、照射された表面を XPS で測定したところ、水蒸気を導入した場合、XPS スペクトルの変化が、水蒸気雰囲気が無い場合に比べて小さく、表面での組成変化が小さいことが分かった。形成された損傷層が吸着した水分子との反応によって除去され、組成変化が小さくなったものと考えられる。

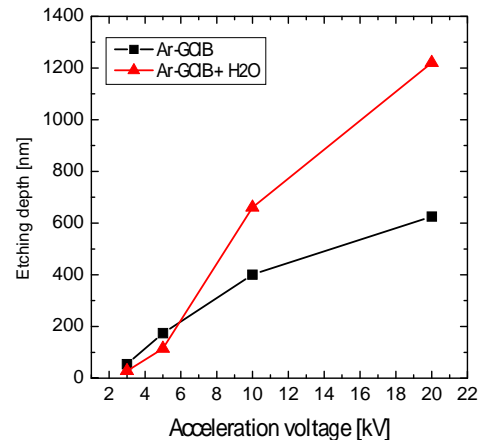


図6: 水蒸気導入有無時における PMMA エッチング深さの Ar クラスターイオン加速電圧依存性

## 5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 9件)

1. N. Toyoda, and I. Yamada, Reduction of irradiation damage using size-controlled nitrogen gas cluster ion beams, 査読有, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B, **273**, 11-14 (2012).
2. T. Suda, N. Toyoda, K. Hara, I. Yamada, Development of Cu Etching Using O<sub>2</sub> Cluster Ion Beam under Acetic Acid Gas Atmosphere, 査読有, Japanese Journal of Applied Physics, **51**, 08HA02-1-5, (2012).
3. N. Toyoda, I. Yamada, Metal etching with reactive gas cluster ion beams using pickup cell, 査読有, AIP conference proceedings, **1496**, 288-291 (2012).
4. N. Toyoda, I. Yamada, Gas cluster ion beam technology for nano-fabrication, 査読無,

- Advances in Science and Technology, **82**, 1-8 (2012).
5. N.Toyoda, I.Yamada, Evaluation of charge state of gas cluster ions by means of individual crater observations, 査読有, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B, **307**, 269-272 (2013).
  6. A.Yamaguchi, R.Hinoura, N.Toyoda, K.Hara, I.Yamada, Gas cluster ion beam etching under acetic acid vapor for etch-resistant material, 査読有, Japanese Journal of Applied Physics, **52**, 05EB05 (2013)
  7. N.Toyoda, A.Fujimoto, I.Yamada, Magnetic properties of Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> films with gas cluster ion beam irradiations, 査読有, Journal of applied physics, **113**, 17A328 (2013).
  8. K.Sumie, N.Toyoda, I.Yamada, Surface morphology and sputtering yield of SiO<sub>2</sub> with oblique-incidence gas cluster ion beam, 査読有, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B, **52**, 290-293 (2013).
  9. N.Toyoda, A.Fujimoto, I.Yamada, Irradiation effects of gas cluster ion beams on co-fe films, 査読有, Japanese journal of applied physics, **52**, 06GF01 (2013).
- [学会発表] (計 18件)
1. 中桐基裕、豊田紀章、山田公、雰囲気ガス中 GCIB 照射された有機材料の XPS による評価、2011 年秋季応用物理学会学術講演会、2011 年 8 月 30 日、山形大学(山形県)
  2. 中桐基裕、豊田紀章、山田公、GCIB 照射損傷のクラスターサイズ依存性の In-situ XPS による評価、2012 年春季応用物理学会学術講演会、2011 年 3 月 17 日、早稲田大学(東京都)
  3. N. Toyoda and I. Yamada, Surface modification and interaction with gas cluster ion beams, 20<sup>th</sup> International Conference on Ion Beam Analysis(招待講演)、2011 年 4 月 15 日、イタペマ(ブラジル)
  4. N. Toyoda, T. Furuya and I. Yamada, What is the key parameter of electron ionization on crater formations on solid surface?, 11th Workshop on Cluster Ion Beam Technology, 2011 年 12 月 5 日、京都大学品川オフィス(東京都)
  5. N. Toyoda and I. Yamada, Gas cluster ion beam technology for nanofabrication, 4th international conference smart materials, structures and systems(招待講演)、2012 年 6 月 11 日、モンテカッティニテルメ(イタリア)
  6. N. Toyoda and I. Yamada, Gas cluster ion beam etching of metals with pick-up cell, 19th international conference on ion implantation technology, 2012 年 6 月 25 日、ヴァリャドリッド(スペイン)
  7. N. Toyoda, Nano-scale Surface Modification and Ion Induced Chemical Reactions with Gas Cluster Ion Beams, 2nd annual world congress of nano-science and technology (招待講演), 2012 年 10 月 28 日、青島(中国)
  8. N. Toyoda, Etching of FeCo films with gas cluster ion beams and their magnetic properties, 12th Joint MMM-Intermag Conference 2013, 2013 年 1 月 15 日、シカゴ(米国)
  9. 山口 明良、日野浦 諒、豊田 紀章、原謙一、山田 公、ガスクラスタライオンビームによる磁気トンネル接合素子下の平坦化、2013 応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 29 日、神奈川工科大学
  10. 藤本 昌宏、木村 旭、豊田 紀章、山田、ガスクラスタライオンビームによる磁性膜の低損傷加工、2013 応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 29 日、神奈川工科大学
  11. 日野浦 諒、山口 明良、豊田 紀章、原謙一、山田 公、ガスクラスタライオンビームエッチング後の MRAM 材料の表面状態評価、2013 応用物理学会春季学術講演会、2013 年 3 月 29 日、神奈川工科大学
  12. N.Toyoda, I.Yamada, Nano-scale surface modification and ion induced reactions with gas cluster ion beams, 2013 春季ヨーロッパ材料学会(E-MRS) (招待講演), 2013 年 5 月 28 日、ストラスブール(フランス)
  13. R. Hinoura, N. Toyoda, I. Yamada, In-situ XPS study of GCIB etching for materials used in STT-MRAM, ドライブプロセスシンポジウム 2013, 2013 年 8 月 30 日、済州島(韓国)
  14. 藤本 昌宏、豊田 紀章、山田 公、ガスクラスタライオンビーム照射によるされた DLC 膜の表面の構造改質、2013 応用物理学会秋季学術講演会、2013 年 9 月 19 日、同志社大学(京都)
  15. 木村 旭、富田 淳、豊田 紀章、谷 弘詞、山田 公、GCIB 照射によるメディア保護膜の表面平坦化効果、2013 年 9 月 19 日、同志社大学(京都)
  16. N.Toyoda, K. Sumie, A. Kimura, I.Yamada, Ripple formations by gas cluster ions in ambient reactive gas, 2013 JSAP-MRS ジョイントシンポジウム, 2013 年 9 月 20 日、同志社大学(京都)
  17. N. Toyoda, I.Yamada, Low-damage and high-rate sputtering of organic materials with GCIB under H<sub>2</sub>O vapor environment, Surface modification of materials by ion beams 2013, 2013 年 9 月 18 日、クシャダシ(トルコ)
  18. N. Toyoda, A. Yamaguchi, A. Fujimoto, R. Hinoura and I. Yamada, TEM study of irradiation effects of GCIB, 第 23 回日本 MRS 年次大会、2013 年 12 月 9 日、横浜(神

奈川)

(図書)(計0件)

(産業財産権)

出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

(その他)

該当無し

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

豊田 紀章 (Noriaki Toyoda)

兵庫県立大学大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 382276

### (2) 研究分担者

該当なし

### (3) 連携研究者

該当なし