

## 大学の研究・動向

# イオンビームの「3本の矢」：ナノ粒子イオンの魅力

工学研究科 附属光・電子理工学教育研究センター

ナノプロセス部門 ナノプロセス工学分野

教授 高岡 義寛

講師 龍頭 啓充

助教 竹内 光明

## 1. はじめに

工学研究科附属光・電子理工学教育研究センターは、旧工学研究科附属イオン工学実験施設が改組され、平成19年4月1日に発足しました[1]。本センターは、旧イオン工学実験施設の研究成果および21世紀COE「電気電子基盤技術の研究教育拠点形成」の研究成果をさらに持続・発展・展開させ、グローバルCOE「光・電子理工学の教育研究拠点形成」の受け皿となるために設立された教育研究センターで、外国人客員部門を含めた6部門からなっています。その中の「ナノプロセス部門」の「ナノプロセス工学分野」では、イオン工学実験施設で四半世紀に涉ってミッションとして携わってきたクラスターイオン工学の研究を発展させ、新しいナノプロセス工学への展開を図る研究活動を行っています。

「何の粒子？」と良く質問を受けるナノ粒子とは、大きさがナノメートル程度の超微粒子であって、原子が数個集まった多原子分子（微小クラスター）を含め、原子・分子が数十～数万個集まった超微粒子（巨大クラスター）を指します。図1に示すように、特にメゾスコピック領域に属するクラスターは、バルク状態と異なる性質を示す粒子で、固体、液体、気体あるいはプラズマ状態でもない第5相状態の材料として、現在も注目されています[2,3]。また、種々の官能基を含む多原子分子は、官能基の種類によって異なる化学的性質を示すナノ粒子で、分解・置換によって多様な化学反応を示します。こうしたメゾスコピック領域のクラスターをイオン化して生成されたナノ粒子イオンビームは、従来のモノマイオンビーム照射では得られない照射効果を顕し、次世代の材料プロセスに応用されています。

一方、高度情報化（IT）時代に入って、デバイスの高密度・高集積化が進む中で、材料・デバイスからのプロセス技術に対する要求は、益々厳しくなっています。材料の物性のみならず、その表面・界面も原子レベル（ナノレベル）で制御できるナノプロセス技術の開発が求められています。我々は多種・多様なイオン種の中であって、微小・巨大なクラスターイオンの特異性に着目し、荷電粒子としての特質を活用したナノプロセス技術の開発を行っています。本稿では、当研究室で行ってきたナノ粒子イオンおよびナノプロセスの研究・動向について紹介します。

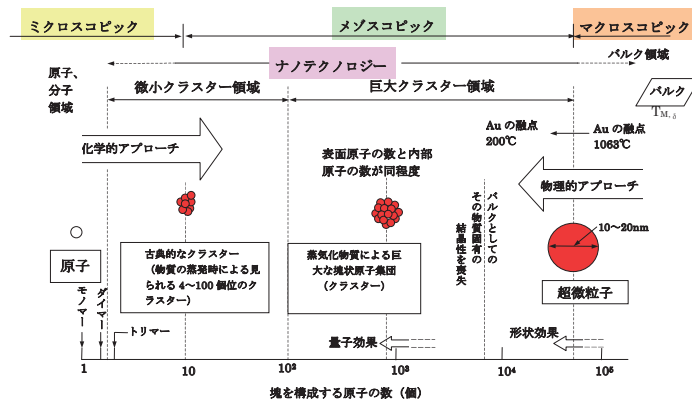


図1. メゾスコピック領域のクラスター

## 2. イオンの特質

イオンは多種・多様な荷電粒子としてよく知られています。このイオンの特質について、それぞれ3つの視点から考えてみます。図2に示すように、イオンは電子と同様に電荷をもった粒子ですので、電圧を印加することによって、①エネルギー（x軸）を自由に制御できます。また、②電流量（y軸）として1個ずつ計測でき、さらに③走行するビームの形状や大きさ（z軸）を電界や磁界によって制御でき、集束ビームや大面積ビームとして活用できます。そのため、エネルギーや物質を輸送できるビーム応用技術として、例えば蒸着・加工・注入技術、あるいは分析・評価技術として、様々な学問分野や産業分野で利用されています。一方、図3に示すように、基本的に1種類しか存在しない電子と異なり、①原子核の周囲の電子軌道に存在する電子の総数、②電子軌道に供与・受容される電子の数、および③電子軌道の形状や重なりによって、多種・多様なイオンが存在します。周期律表に表される各原子（元素）の正イオンは、1価イオンとしても100種類以上あります。また、同じ原子でも電子が付加されると負イオンになり、電子が2個以上取り出されると正の多価イオンになり、イオンの利用範囲が広がります。さらに、原子状や分子状のイオン、あるいはクラスター状のイオンなど、電子軌道の違いによって多様なイオンが存在します。このようなイオンの特質を踏まえ、イオンビームをナノプロセスに応用する上で、①イオンビームのエネルギー・電流・サイズの制御、②多種・多様なイオン種の活用、および③種々のイオンビームプロセスの併用と云った「3本の矢」が重要となります。

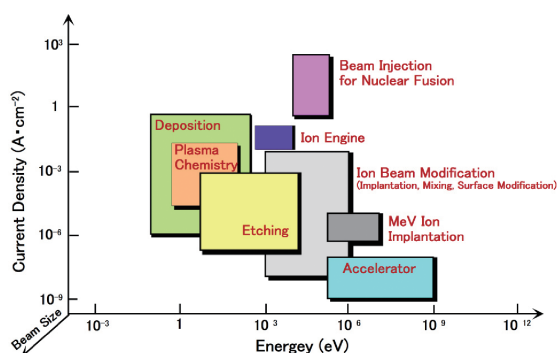


図2. イオンビームの応用分野

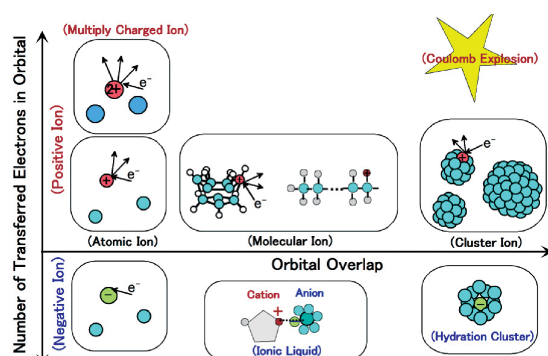


図3. 多種・多様なイオン種

## 3. ナノ粒子（クラスター）イオンの生成

当研究室では、これまでに金属、半導体の固体材料やアルゴン、酸素などの気体材料、あるいは水やアルコールといった液体材料から、多種・多様なクラスターイオンを生成しています。その中で、液体材料には種々の官能基を有する多原子分子（微小クラスター）が多く含まれています。液体材料から多原子分子のクラスターを生成する方法として、当研究室で独自に開発したノズルビーム法や電界放出法が挙げられます[4-7]。例えば、図4に示す Ionic Liquids（イオン液体）のように、蒸気圧が極めて低い液体材料の場合、テーラードームを形成する電界放出法を用いて、サイズが比較的小さな正（赤色曲線）や負（青色曲線）のクラスターイオンを生成しました。また、BMIM-PF<sub>6</sub>のようなイオン液体は、透明で電気伝導性を有しており、熱的

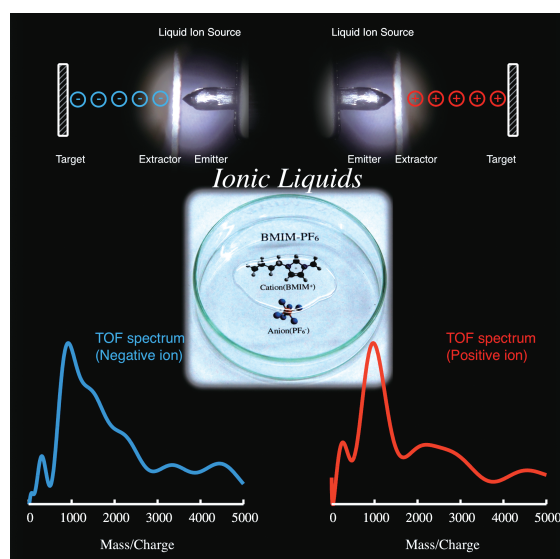


図4. イオン液体イオンのサイズ分布

に安定で、水やアルコールなどの他の溶媒とは混ざらない性質を持っています。さらに、イオン液体は電気化学、触媒化学、合成化学などの分野で、新規な溶媒材料として注目されており、図5に示すように、FETトランジスター用の高性能素材としても適用されています[8,9]。当研究室では、イオン液体クラスターイオンのエネルギーを制御し、蒸着・注入併用法を用いて、高付着性のイオン液体薄膜の形成に成功しています。

一方、蒸気圧の高い液体材料では、ノズルビーム法を用いて水、アルコール、アセトンなどの多原子分子クラスターを生成しました。本手法では、加熱された液体物質の蒸気を、ソースの一端に接続されているノズル喉部の小孔を通して真空中に噴射させます。このとき、断熱膨張によって塊状分子集団、すなわちクラスターが生成されます。さらに、生成されたクラスターは、形状がコーン状のスキマーを通過してイオン化部に導入され、電子衝撃によってイオン化されます。イオン化されたクラスターイオンは、イオン化部から引き出された後、加速されて基板に照射されます。

1個のクラスターを構成する分子数（クラスターサイズ）を明らかにするために、飛行時間（TOF）型質量分析法によってサイズ測定を行いました。TOF法では、クラスターイオンのサイズの違いによる走行時間の違いを検出することによって、サイズ分析を行うことができます。ここでは、クラスターイオンは1価イオンと仮定しており、殆どの構成分子は中性分子と考えています。図6に示すように、ピークサイズは蒸気圧（加熱温度）の増加と共に増加し、クラスターサイズは数百～数万分子に分布しています。ピークサイズとしては、水クラスターイオンでは約2500分子、エタノールクラスターイオンでは約1000分子であることが分かります。エタノールは水に比べて表面エネルギーが小さく、安定に存在できる最小の核（臨界核）ができやすいため、比較的小さなサイズのクラスターが生成されます。なお、生成されたクラスターは、水（アルコール）であって水（アルコール）でない新奇な水（アルコール）として、注目を集めています。

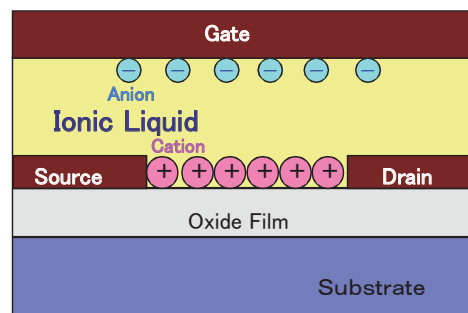


図5. イオン液体を用いたFETトランジスターの概略図

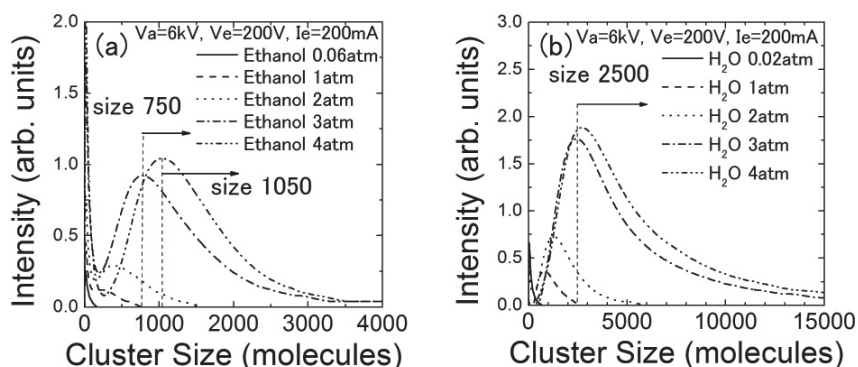


図6. (a) エタノールおよび (b) 水クラスターのサイズ分布

#### 4. ナノ反応場の形成

クラスターイオンは質量・電荷比が大きいため、少電流でも多量（クラスターサイズ倍）の原子・分子（質量）が輸送でき、等価的に大電流輸送が可能です。しかもイオンの運動エネルギーを利用することができるので、固体表面の特定の原子結合を切断したり、表面を局所加熱したりすることが可能となります。図7に示すように、固体表面への1個のクラスターイオンの照射領域は、ナノメートルオーダー



の極微細領域でナノ反応場を形成します。また、高密度照射効果や多体衝突効果、あるいはラテラルスパッタリング効果や低エネルギー照射効果など、従来のイオンビームプロセスでは得られないクラスターイオン特有の表面照射効果が得られます [10]。例えば、高密度状態のクラスターが固体表面に衝突すると、表面原子と多体衝突が起こります。このとき、クラスターイオンの加速エネルギー (eV) は熱エネルギー (kT) に効率的に変換され、多体相関反応によって表面が高温状態となります。さらに、局所的な表面温度は加速電圧によって制御できます。そのため、クラスターイオン照射は表面化学反応を加速エネルギーによって制御できる特徴を有しています。また、クラスターイオンを構成している分子の入射エネルギーは、衝突時に固体表面に平行な方向の運動量に変換されるため、ラテラルスパッタリング効果が顕れます。さらに、クラスターを構成する1分子当たりのエネルギーは、加速エネルギーをクラスターサイズで割った値になります。例えば、10kV 加速のサイズ 1000 分子のクラスターでは、1分子当たり 10eV 程度のエネルギーになります。したがって、極めて低いエネルギーで固体表面に照射できます。

クラスターイオン照射の低エネルギー照射効果を明らかにするために、例えば、エタノールおよび水クラスターイオンを加速して照射したシリコン (Si) 基板表面の照射損傷を調べました。比較のため、アルゴン (Ar) のモノマーイオン照射した場合についても調べました。図 8 に示すように、エタノールおよび水クラスターイオン照射では、同じ加速電圧で照射した Ar モノマーイオン照射に比べて損傷量 (変位原子数) は小さくなります。また、損傷量は加速エネルギーの減少と共に減少し、エタノールクラスターイオン照射では、1 keV の加速エネルギーにおいて未照射基板と同程度となります。

これは、1分子当たりの入射エネルギーが 10 eV 以下となるため、照射損傷が抑制されたためと考えています。なお、無損傷照射でも加速エネルギーの一部は基板表面の局所加熱に使われるので、表面化学反応を促進する効果が期待できます。

分子動力学法を用いた計算機シミュレーションによると、ナノ粒子 (クラスター) イオンと固体表面との相互作用はピコ秒からナノ秒の瞬時の多体相関反応となります。特に、官能基を含む多原子分子クラスターイオンの場合、その化学的性質を併用することによって、瞬時の反応速度にも対応できる化学反応の活性化や選択性の制御、あるいは固体表面の親・疎水性や潤滑性などの制御、付加・置換反応による表面改質などを行うことができます。こうしたナノ反応場での表面反応ダイナミクスは、非熱平衡状態の化学反応過程であり、従来のウェットプロセスでの表面反応とは全く異なっています。ナノ粒子イオンの表面反応ダイナミクスを理論的・実験的に明らかにすることは、学術的、工学応用的にも極めて重要であり、新しい化学反応論の構築が期待されます。

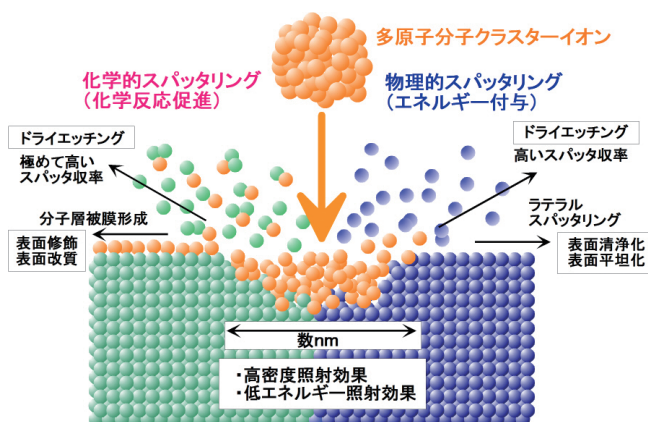


図 7. クラスターイオン照射効果

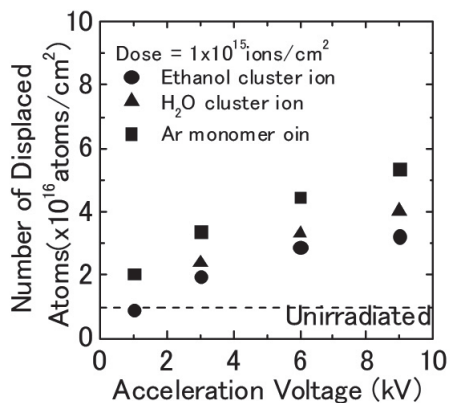


図 8. Si 基板の照射損傷量の加速電圧依存性



## 5. ナノプロセスへの応用

官能基を含む多原子分子クラスターイオン照射では、クラスターイオンの運動エネルギーおよび化学的性質の併用によって、室温でも材料表面を物理的あるいは化学的にスパッタリングできます。また、材料表面を高速スパッタリングすることによって、表面加工やパターンニングへの応用が可能となります[10,11]。図9は、種々の金属や半導体表面にエタノールおよび水クラスターイオンを照射したときのスパッタリング率を示します。イオンの入射エネルギーは9 keVで、比較のためにアルゴン (Ar) のモノマーイオンを照射した場合も示します。ここで、スパッタリング率とは、1個のイオンが固体表面の原子と衝突したとき、その表面から飛び出す原子の数であります。図に示すように、クラスターイオン照射では、高密度照射効果や多体衝突効果によって、Arモノマーイオン照射に比べて10倍から数百倍のスパッタリング率が得られています。特に、エタノールクラスターイオンをシリコン (Si)、アルミニウム (Al)、チタン (Ti) などに照射した場合、極めて高いスパッタリング率が得られており、固体表面で化学的スパッタリングが生じたためと考えています。半導体分野におけるウェットプロセスでは、水やエタノールは固体表面の洗浄によく用いられますが、表面をエッチングすることはできません。官能基を含む多原子分子クラスターイオン照射では、照射領域が等価的に極めて高い温度になるため、化学反応が促進されて表面エッチングが生じやすくなると考えています。

クラスターイオン照射特有の高密度照射効果や低エネルギー照射効果を上手く活用することによって、固体表面を無損傷でエッチングする試みを行いました。その結果、加速エネルギーを制御することによって、極めて低損傷でシリコン表面をエッチングすることに成功しました。図10は、ナノプロセスへの応用として、フォトマスクを用いてシリコン (Si) 基板上に形成したマイクロパターンニングを示します。エッチング深さは約1  $\mu\text{m}$ で、エッチング表面は1 nm以下の表面平坦性を保っています。また、エッチング面は低損傷で、線幅が数  $\mu\text{m}$ 程度のラインパターンや周期的構造のパターンが形成されています。従来のプロセス技術では、表面をエッチングすれば必ず損傷が生じ、エッチングと損傷は比例関係にあります。エッチングしても余り損傷が生じない、あるいは極めて低損傷でエッチングできるプロセス技術は、魅力ある材料プロセス技術として注目されています。

材料表面の機械的研磨では、平均粗さが10nm以下にすることは極めて困難です。さらに、ガラス基板表面では平均粗さは原子レベルで平坦であっても、局所的に10nm程度の凹凸が存在し、その超平滑化が求められています。ナノレベルで表面を磨く技術は、次世代の電気・電子、磁気、光学デバイスの研磨に必要なプロセスとなっています。クラスターイオン照射では、特有のラテラルスパッタリング効

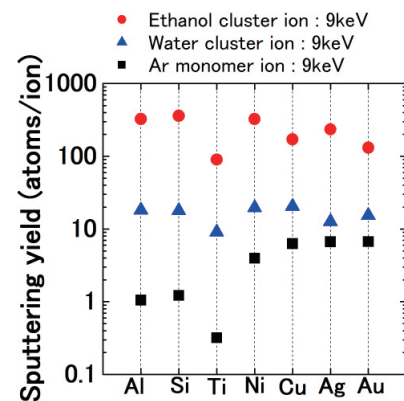


図9. 各種基板のスパッタリング率 (入射エネルギー: 9 keV)

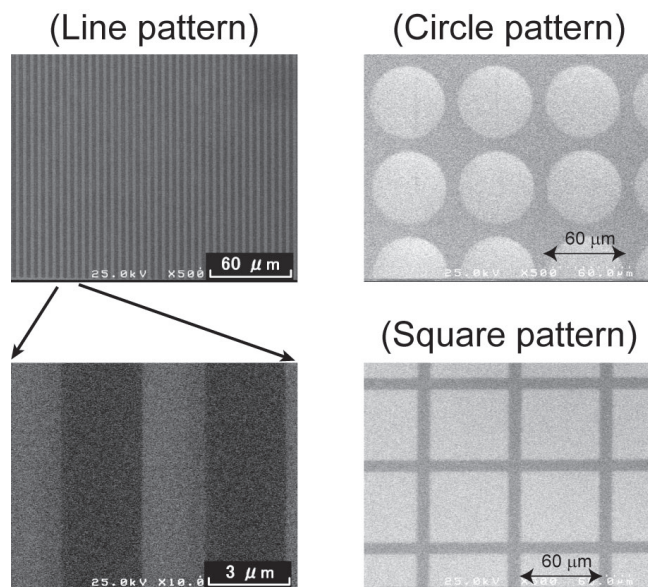


図10. Si基板上に形成されたマイクロパターン

果によってナノレベルでの表面平坦化が可能です。例えば、金属、半導体、絶縁物の固体表面の平均粗さ ( $R_a$ ) は、加速電圧やドーズ量の増大と共に増大します。しかし、いずれの場合も  $R_a = 1 \text{ nm}$  以下に抑えることができ、原子レベルでの表面平坦性が得られています。例えば、水クラスターイオンの入射角を変えてガラス基板表面に照射し、その表面状態を原子間力顕微鏡 (AFM) によって測定しました。図 11 に示すように、未照射基板と比較して、平均粗さは  $R_a = 0.2 \text{ nm}$  と同程度となり、Peak-to-Valley の粗さは  $R_{pv} = 2.5 \text{ nm}$  以下となりました。クラスターイオン照射の物理的スパッタリングによってガラス基板表面はエッチングされ、加えて斜め入射によってクラスターイオン照射特有のラテラルスパッタリング効果が促進されるため、局所的な凹凸が除去されて表面平坦化が促進されたと考えています。

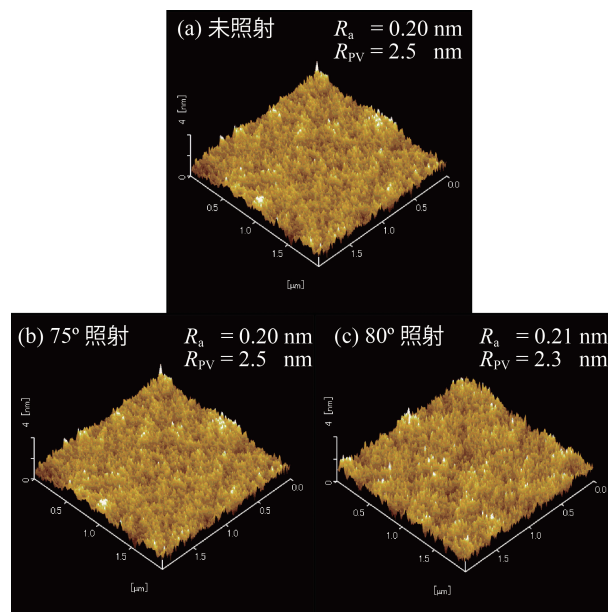


図 11. (a) 未照射および (b)、(c) 照射ガラス基板の AFM 像

## 6. おわりに

多種・多様なイオン種の中で、バルク状態と異なる性質を示すメゾスコピック領域のクラスターイオンの魅力は、新奇な材料として注目を集めています。また、ナノ反応場を形成し、クラスターイオン特有の照射効果を有したナノ粒子イオンとして注目を集めています。また、ナノ粒子イオンビームはナノレベルでのビーム制御性に加え、官能基を含んだ化学的に活性なイオンビームで、次世代の材料プロセス技術として注目されています。尤も、プロセスの研究には材料やデバイスの研究と併せ、三位一体の研究が求められます。その中で、ナノ粒子イオンビーム技術は、①新奇な材料・デバイスの創製、②エネルギー変換型の多体相関プロセスの開発、③モノづくり技術としてのナノテクノロジーへの適用と云った「3本の矢」の実現に、有望・有用なビーム技術と云えます。

## 参考文献

- [1] 石川順三：“教室通信：光・電子理工学教育研究センター”、CUE No.21, March 2009, p.68.
- [2] T. Takagi: Pure & Appl. Chem., **60** (5), pp.781-794 (1988).
- [3] 近藤保、市橋雅彦：“クラスター入門：物理と化学でひも解くナノサイエンス”（裳華房、2010年10月）。
- [4] G.H. Takaoka, M. Kawashita and T. Okada: Rev. Sci. Instrum. **79** (2008) 02C503.
- [5] H. Ryuto, K. Tada and G.H. Takaoka: Vacuum **84** (2010) 501.
- [6] G.H. Takaoka, M. Takeuchi and H. Ryuto: Rev. Sci. Instrum. **81** (2010) 02B302.
- [7] M. Takeuchi, H. Ryuto, and G.H. Takaoka: in 18th Int. Conf. on Ion Implant. Technol. (AIP Conf. Proc., 2010) p.456.
- [8] J.H. Cho, J. Lee, Y. Xia, B. Kim, Y. He, M.J. Renn, T.P. Lodge and C.D. Frisbie: Nature Mater. **7** (2008) 900.
- [9] A.S. Dhoot, C. Israel, X. Moya, N.D. Mathur and R.H. Friend: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 136402.
- [10] G.H. Takaoka, H. Ryuto and M. Takeuchi: J. Mater. Res. **27** (2012) 806.
- [11] 高岡義寛：ケミカル・エンジニアリング、2008年8月号、p.24.