

ナノスケール機械加工と化学エッチングを併用した
3次元極微細構造形成*
(第3報, エッチング加速作用のFIB照射条件依存性と
3次元微細構造形成への応用)

川堰 宣隆^{*1}, 森田 昇^{*2}, 山田 茂^{*3}, 高野 登^{*2}
大山 達雄^{*3}, 芦田 極^{*4}, 谷口 淳^{*5}, 宮本 岩男^{*5}

3D Micro-Fabrication using Combination Technique of Nano-scale
Processing and Chemical Etching
(3rd Report, Dependence of Enhanced Etching Effect on FIB Processing
Conditions and Application to 3D Micro-Fabrication)

Noritaka KAWASEGI^{*6}, Noboru MORITA, Shigeru YAMADA,
Noboru TAKANO, Tatsuo OYAMA, Kiwamu ASHIDA,
Jun TANIGUCHI and Iwao MIYAMOTO

^{*6} Graduate School of Science and Engineering, Toyama University,
3190 Gofuku, Toyama-shi, Toyama, 930-8555 Japan

A simple process to fabricate 3D microstructures on single crystal silicon is presented in this study. The area irradiated by focused ion beam (FIB) can be selectively etched in HF solution. Etching characteristics of irradiated area are studied. The etch rate of irradiated area increases with increasing dose over 3.4×10^{-5} C/cm². In addition, it can be also controlled by accelerate voltage. Subsequently, it is etched by KOH solution in order to evaluate the mechanism of this phenomenon. Dependence of surface roughness on dot pitch is evaluated. Finally, 3D microstructures can be fabricated based on these results, which indicates a possibility of industrial application as a novel 3D micro-fabrication process.

Key Words: Focused Ion Beam, Wet Chemical Etching, 3D Micro-Fabrication, Single Crystal Silicon, HF Solution, Dose, Accelerate Voltage

1. 緒 言

本研究では, 集束イオンビーム(FIB)照射と化学エッチングを併用した3次元微細構造形成法について検討している. イオン照射した単結晶シリコンをKOH⁽¹⁾, N₂H₄H₂O⁽²⁾や NaOH⁽³⁾等の水溶液でエッチング処理すると, 照射部にマスク作用が発現し, 凸状の微細構造を形成することができる. 既報⁽¹⁾では,

この原理を応用して FIB 照射条件によりマスク作用の強弱を制御することで, 凸状の3次元微細構造を形成できることを示した.

一方, エッチャントとして HF⁽⁴⁾⁻⁽⁷⁾や H₃PO₄⁽⁸⁾を用いた場合, 照射部のみが選択的にエッチングされ, 凹状の微細構造が形成される. この現象はイオン種に依存せず, He⁽⁴⁾, Ar⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾, Ne⁽⁷⁾, Ga⁽⁸⁾, Sn⁽⁸⁾, In⁽⁸⁾などを照射した場合について報告されている.

本報では, この原理を応用して FIB 照射条件により微細構造の深さを制御することで3次元微細構造の形成を試みた. まず, 微細構造のFIB照射条件依存性について検討した. つぎに, 微細構造のエッチング処理条件依存性について検討した. また, KOH 水溶液によるエッチング処理を行い, 微細構造が形成さ

* 原稿受付 2004年8月20日.

^{*1} 正員, 富山大学大学院理工学研究科(☎930-8555 富山市五福3190).

^{*2} 正員, 富山大学工学部.

^{*3} 富山大学工学部.

^{*4} 正員, 産業技術総合研究所(☎305-8564 つくば市並木1-2-1).

^{*5} 東京理科大学基礎工学部(☎278-8510 野田市山崎2641).

E-mail: d033011@ems.toyama-u.ac.jp

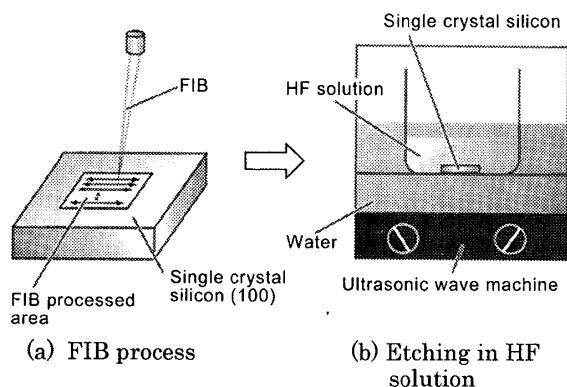


Fig.1 Schematic of experimental method

れるメカニズムについて考察した。さらに、これらの結果を応用して、3次元微細構造の形成を試みた。

2. 実験装置および実験条件

図1は、実験方法の概略図である。FIB照射には、日立製作所製FB-2000Aを使用した。まず、単結晶シリコン(100)面に対して $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}$ の正方形にFIB照射し、その形状を原子間力顕微鏡(島津製作所製SPM-9500J2、分解能 x, y 方向: 0.2nm , z 方向: 0.1nm)で観察する。つぎに、その試料を46mass%のHF水溶液でエッチング処理する。その際、表面あらさとエッチングむらの改善のため超音波を付加する。最後に、FIB照射部の形状変化をAFMで観察する。表1と表2は、FIB照射条件およびエッチング処理条件である。

3. 微細構造深さのFIB照射条件依存性

3.1 FIB照射と化学エッチングを併用した微細構造形成

図2(a)は、ドーズ量 $1.3\times 10^{-4}\text{C}/\text{cm}^2$ 、加速電圧30kVの条件でFIB照射した試料のAFM観察像である。FIB照射部に微小な隆起が生じた。この現象は、FIB照射によるシリコンの非晶質化に起因すると考える。同図(b)は、この試料を46mass%のHF水溶液で60分間エッチング処理した後のAFM観察像である。FIB照射部が選択的にエッチングされ、深さ約65nmの凹状の微細構造が形成された。本報では、FIB照射条件により微細構造の深さを制御することで3次元微細構造の形成を試みた。

3.2 微細構造深さのドーズ量依存性

図3(a)は、加速電圧30kV一定として、ドーズ量を $2.2\times 10^{-7}\sim 2.7\times 10^{-5}\text{C}/\text{cm}^2$ の範囲で変化させてFIB照射した試料のAFM観察像である。FIB照射部に微小な隆起が生じ、ドーズ量の増加にともない高

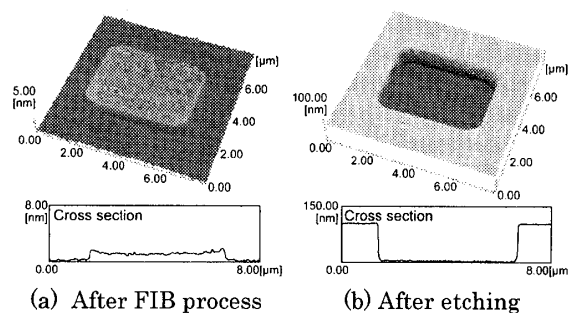


Fig.2 Micro fabrication method by FIB and wet chemical etching

Table 1 FIB processing conditions

Sample	Single crystal Si (100)
Ion source	Ga ⁺
Accelerate voltage (kV)	10, 20, 30
Processing area (μm^2)	5×5
Dose (C/cm^2)	$2.2\times 10^{-7}\sim 2.0\times 10^{-3}$

Table 2 Etching conditions

Etchant	46mass% HF solution
Etch time (min)	20, 40, 60
Solution temperature (K)	296
Ultrasonic wave	Addition

さが増加することがわかる。同図(b)は、この試料を46mass%のHF水溶液で20分間エッチング処理した後のAFM観察像である。ドーズ量が小さい場合、FIB照射部に形成された微小な隆起が除去され、照射部に約1nmの凹みが形成された。ドーズ量が大きくなると照射部の凹み深さは急激に増加し、約33nmの凹みが形成された。図4は、ドーズ量を $2.2\times 10^{-4}\sim 2.0\times 10^{-3}\text{C}/\text{cm}^2$ の範囲で変化させてFIB照射後、46mass%のHF水溶液で20分間エッチング処理した試料のAFM観察像である。ドーズ量がいずれの場合でも深い凹みが形成され、ドーズ量の増加にともない深さが増加することがわかる。また、試料のスパッタリングにより照射部周辺に形成されていたばり状の突起は完全に除去され、照射部周辺は平滑となった。

図5は、FIB照射部隆起高さおよびエッチング処理後の凹み深さのドーズ量依存性である。ドーズ量の増加にともない、FIB照射後の隆起高さは増加した。ドーズ量が $9.0\times 10^{-5}\text{C}/\text{cm}^2$ 以上になるとFIB照射部でスパッタが生じ始め、ドーズ量 $1.1\times 10^{-3}\text{C}/\text{cm}^2$ 以降では照射部に凹みが形成された。これらの試料をHF水溶液でエッチング処理すると、FIB照射部の微小な隆起は消滅し、照射部に凹みが形成された。ドーズ量が $6.9\times 10^{-6}\text{C}/\text{cm}^2$ 以下の場合、照射部の凹みは1nm以下であった。ドーズ量がそれ以上になると、凹み深さは急激に増加し、ドーズ量 $3.4\times 10^{-5}\text{C}/\text{cm}^2$ の

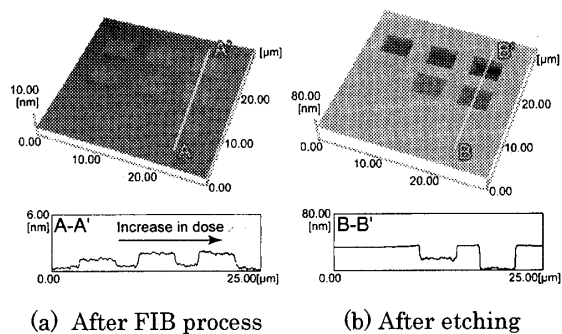


Fig.3 AFM topography images of microstructures fabricated under the dose of 2.2×10^{-7} to $2.7 \times 10^{-5} \text{C/cm}^2$

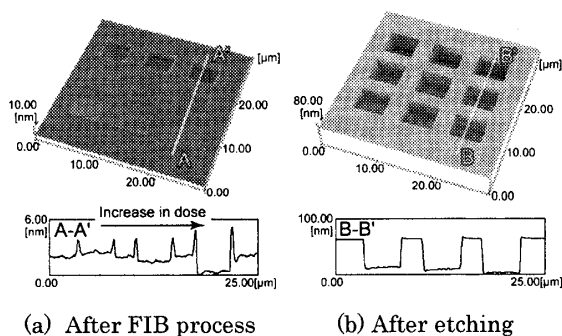


Fig.4 AFM topography images of microstructures fabricated under the dose of 2.2×10^{-4} to $2.0 \times 10^{-3} \text{C/cm}^2$

時に 34.9nm となった。それ以降、ドーズ量の増加にともないこの値は線形的に増加した。

ここで、イオン注入深さ $R_p(\text{\AA})$ の理論値は、以下の式で与えられる⁽⁹⁾。

$$R_p \approx \frac{1.1 \times 10^{26}}{N} \cdot \frac{M_1 + M_2}{3M_1 + M_2} \cdot \frac{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}{Z_1 Z_2} E \quad (1)$$

ここで、 N : 基板の原子密度 (atoms/cm^3)、 E : 入射イオンのエネルギー (keV)、 M_1 : 入射イオンの質量数、 M_2 : 基板原子の質量数、 Z_1 : 入射イオンの原子番号、 Z_2 : 基板原子の原子番号である。また、注入イオンの投影飛程周りの分布をガウス分布と仮定したときの標準偏差に相当する量を $\Delta R_p(\text{\AA})$ とすると、入射イオンの分布の概略値は次式で与えられる。

$$\frac{\Delta R_p}{R_p} \approx \frac{1}{4} \cdot \frac{3M_1 + M_2}{M_1 + M_2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2} \quad (2)$$

本実験条件では、 $N = 5.0 \times 10^{22} (\text{atoms/cm}^3)$ 、 $E = 30 (\text{keV})$ 、 $M_1 = 70$ 、 $M_2 = 28$ 、 $Z_1 = 31$ 、 $Z_2 = 14$ であるから、式(1)、(2)よりイオン注入深さと偏差は、それぞれ 24.8nm と 9.5nm になる。すなわち、深さ約 $24.8 \pm 9.5 \text{nm}$ の領域に Ga 濃度の高い層が存在し、表面

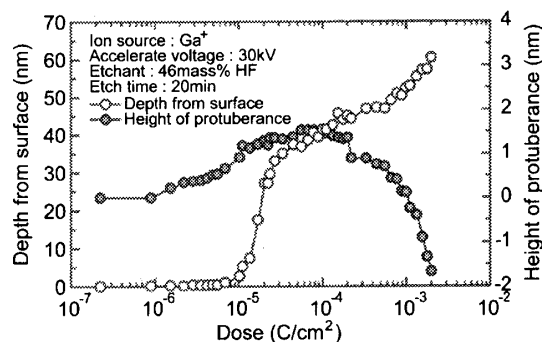


Fig.5 Relationship between dose and depth from surface

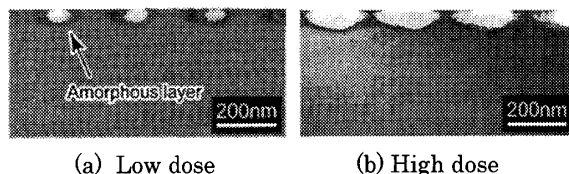


Fig.6 Cross sectional TEM image of silicon irradiated at various ion doses

からこの深さまでは結晶性の擾乱が大きくなると考える。この値は、凹み深さが線形的に増加し始める値と一致している。また、ドーズ量が $3.4 \times 10^{-5} \text{C/cm}^2$ 以上になると注入されるイオンが増加し、結晶性の低い層は深さ方向へ広がるため凹み深さは増加すると考える。

図 6 は、加速電圧 30kV 、ドットピッチ 250nm 一定として、ドーズ量の異なる条件で FIB 照射した試料の断面 TEM 観察像⁽¹⁾である。ドーズ量が小さい場合、深さ約 $20 \sim 30 \text{nm}$ を中心として、ドットピッチと同じ間隔で非晶質化した領域が形成されていることがわかる。ドーズ量が大きくなると、この領域は、幅方向と同時に深さ方向に広がる。さらにドーズ量の増加にともない、この領域は試料表面から生じるようになることがわかる。この結果は、図 5 の実験結果を裏打ちしている。

以上の結果より、ドーズ量が小さい場合、非晶質化層は試料内部に形成されるため、エッチングはほとんど進行しない。ドーズ量が大きくなると、非晶質化層は試料表面から形成されるようになり、この層が HF 水溶液に対して選択的にエッチングされたと考える。さらに、ドーズ量の増加にともない照射イオンは深さ方向へ広がるため、深い凹みが形成されると考える。また、この現象は他のイオン種⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾の場合でも生じることから、FIB 照射により誘起された非晶質化層が HF 水溶液により選択的にエッチングされると考える。

3.3 微細構造深さの加速電圧依存性

図 7 は、FIB 照射部凹み深さの加速電圧依存性

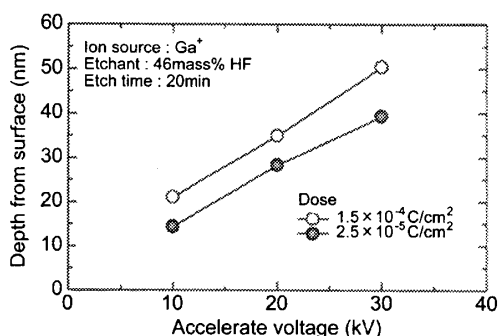


Fig. 7 Relationship between accelerate voltage and depth from surface

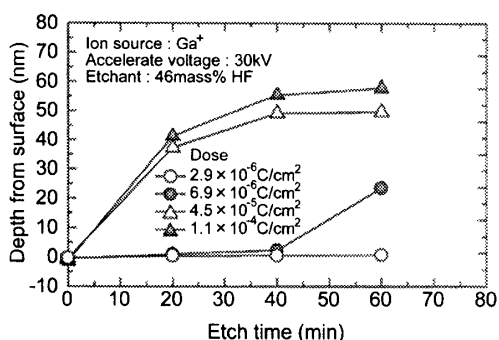


Fig. 8 Relationship between etch time and depth of the area irradiated at various ion doses

Table 3 Etching conditions

Etchant	10mass% KOH solution
Etch time (s)	90
Solution temperature (K)	296
Ultrasonic wave	Addition

である。ドーズ量がいずれの場合でも、加速電圧の増加にともない凹み深さは線形的に増加した。加速電圧が増加すると、照射イオンが試料深くまで注入され、結晶性の擾乱が試料深くで生じるためと考える。また、加速電圧 10, 20kV の時の照射イオンの注入深さの理論値は、式(1)、(2)よりそれぞれ 8.3 ± 9.5 , $16.5 \pm 9.5\text{nm}$ である。これらの値は、実験結果と良い一致を示している。

4. 微細構造深さのエッチング処理時間依存性

図 8 は、ドーズ量を変化させた時のエッチング処理時間に対する FIB 照射部凹み深さの変化である。ドーズ量が $2.9 \times 10^{-6}\text{C/cm}^2$ の場合、エッチング処理時間が変化しても凹み深さは約 0.5nm であり、大きな変化は見られない。一方、ドーズ量が $6.9 \times 10^{-6}\text{C/cm}^2$ の場合、エッチング処理時間 40 分まで凹み深さは 2.3nm であるが、エッチング処理時間が 60 分になる

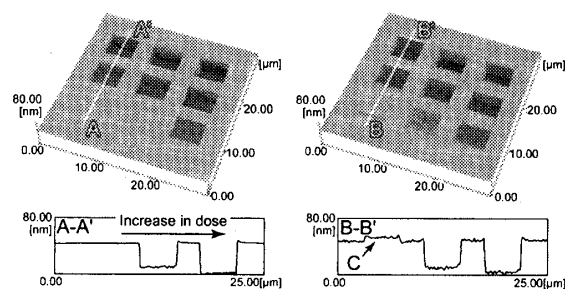


Fig. 9 AFM topography images showing the change of irradiated area after etching in KOH solution

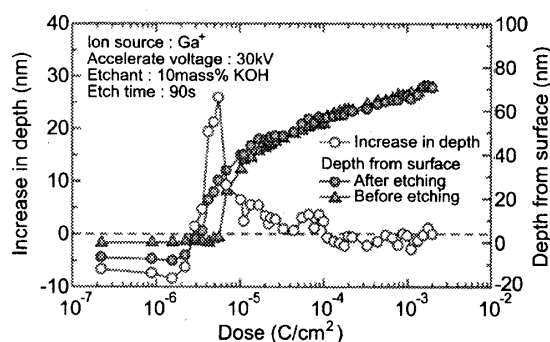


Fig. 10 Depth change of irradiated area at various ion doses

と凹み深さは急激に増加し、 23.5nm となった。エッチング処理時間 40 分までは、試料極表面層のみがエッチングされる。その後、照射部が徐々にエッチングされ試料内部に形成された非晶質化層へと到達し、エッチングが急激に進行したと考える。ドーズ量が $4.5 \times 10^{-5}\text{C/cm}^2$ 以上になると、非晶質化層は試料表面から形成されるようになり、初期の段階でエッチングが急激に進行したと考える。

5. 微細構造深さ増加のメカニズム

ここまでの結果より、ドーズ量が大きい場合、非晶質化層は試料表面から形成され、深い凹みが形成される。一方、ドーズ量が小さい場合、非晶質化層は試料内部に形成されるため、エッチングがほとんど進行しないことがわかった。以上のメカニズムを確認するため、HF 水溶液でエッチング処理した試料を、さらに KOH 水溶液でエッチング処理を行った。表 3 は、エッチング処理条件である。

図 9(a) は、ドーズ量 $2.2 \times 10^{-7} \sim 2.7 \times 10^{-5}\text{C/cm}^2$ の範囲で FIB 照射後、46mass% の HF 水溶液で 60 分間エッチング処理した試料の AFM 観察像である。

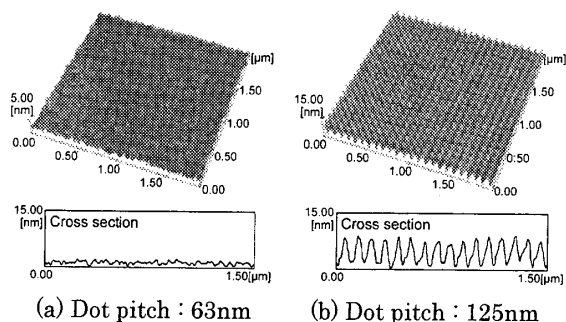


Fig.11 AFM topography images of silicon surface irradiated under various dot pitches

ドーズ量 $2.2 \times 10^{-7} \text{C/cm}^2$ の場合、照射部に変化は見られない。ドーズ量がそれ以上になると、照射部に凹みが形成された。同図(b)は、この試料を 10mass% の KOH 水溶液で 90 秒間エッチング処理した後の AFM 観察像である。ドーズ量が $2.2 \times 10^{-7} \text{C/cm}^2$ の場合、加工部にマスキング作用が発現し、高さ 7nm の凸状構造が形成された(図中 C 部)。

図 10 は、KOH 水溶液によるエッチング処理前後の高さの変化である。ドーズ量 $2.2 \times 10^{-6} \text{C/cm}^2$ 以下の場合、FIB 照射部にマスキング作用が発現し凹み深さは低下した。すなわち、FIB 照射部の内部に非晶質化層が残っており、その領域がマスキング作用を発現したと考える。ドーズ量がそれ以上になると、FIB 照射部の凹み深さはエッチング処理前よりも大きくなった。試料内部の非晶質化層上部には、FIB 照射により損傷を受けた層が存在し、この層が KOH 水溶液に対して耐食性が低いと考える。ドーズ量が大きくなると、凹み深さは変化しなくなった。これは照射部に形成された非晶質化層が、HF 水溶液によるエッチングにより完全に除去されたことを示している。

6. 微細構造表面あらしの FIB 照射条件依存性

高精細な微細構造形成のため、表面あらしの FIB 照射条件依存性について検討した。加速電圧を 30kV、1 ドットあたりのイオン照射量を $4.0 \times 10^{-14} \text{C}$ 一定として FIB 照射を行い、ドットピッチが表面あらしに及ぼす影響について検討した。エッチング処理時間は 20 分とした。

図 11 は、ドットピッチ 63, 125nm の条件で形成した微細構造表面の AFM 観察像である。ドットピッチが 63nm の場合、FIB 照射部は平滑であった。一方、ドットピッチが 125nm 場合、ドットピッチと同様の間隔で微

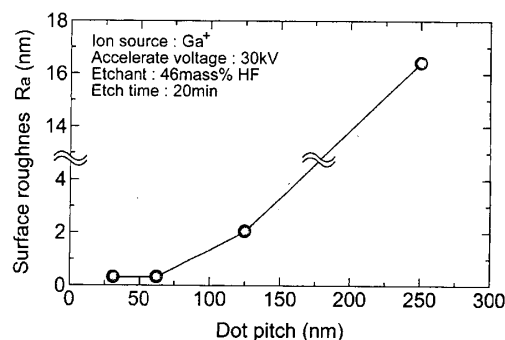


Fig.12 Relationship between dot pitch and surface roughness

小な凹凸が形成された。すなわち、微細構造の表面あらしは、ドットピッチに強く依存することがわかる。

図 12 は、微細構造表面あらしのドットピッチ依存性である。ドットピッチが 63nm 以下の場合、FIB 照射部は平滑となり、表面あらし Ra は約 0.30nm であった。ドットピッチが 63nm 以上になると、ドットピッチの増加にともない表面あらしは増加した、ドットピッチが 250nm 以上になると、各ドットは重畳しなくなり表面あらし Ra は 16nm 以上となった。すなわち、ドットピッチを 63nm 以下にすることで高精細な微細構造を形成できることがわかる。

7. 3次元微細構造への応用

ここまでの結果より、FIB 照射条件により微細構造の深さを制御できることがわかった。この結果を応用して、3次元微細構造の形成を試みた。

図 13(a)は、ドーズ量を 4 段階に変化させて FIB 照射した試料の AFM 観察像である。FIB 照射部には微小な隆起が生じ、中心へ行くほど高くなった。同図(b)は、この試料を 46mass%の HF 水溶液で 20 分間エッチング処理した後の AFM 観察像である。ド

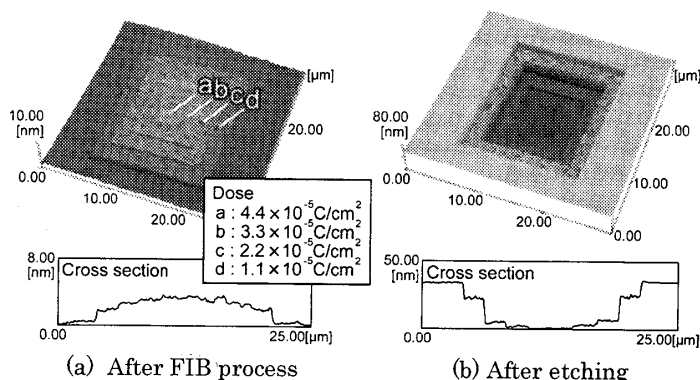


Fig.13 AFM topography images of step structure fabricated by control of ion dose

ーズ量が $2.2 \times 10^{-5} \sim 4.4 \times 10^{-5} \text{C/cm}^2$ の領域では深さが連続的に変化し、ドーズ量の増加にもない凹みは深くなった。一方、ドーズ量が $1.1 \times 10^{-5} \text{C/cm}^2$ の領域ではエッチングが内部の非晶質化層へ到達せず、エッチングが徐々に進行しているため凹み深さは小さい。その結果、高さが4段階に変化した階段状構造が形成された。

図14は、ドットピッチを63nm一定として、ドーズ量を連続的に変化させてFIB照射後、46mass%のHF水溶液で20分間エッチング処理を行い形成したフレネルレンズ型の3次元微細構造である。ドットピッチを小さくすることで、滑らかな曲面を持った微細構造の形成が可能であった。

8. 結 言

本報では、FIB照射と化学エッチングを併用した3次元微細構造形成法について検討した。FIB照射した試料をHF水溶液でエッチング処理すると、FIB照射部が選択的にエッチングされ凹状の微細構造を形成できる。この原理を応用してFIB照射条件により微細構造の深さを制御することで、3次元微細構造の形成を試みた。本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) FIB照射のドーズ量、加速電圧により、FIB照射部の凹み深さを制御することができる。また、ドーズ量が小さい場合、試料内部に非晶質化層が形成されるためFIB照射部のエッチングは進行しない。
- (2) FIB照射部の表面あらさはドットピッチに強く依存し、ドットピッチの増加にもない表面あらさは増加する。また、ドットピッチを63nmとすることで高精細な微細構造を形成できる。
- (3) FIB照射条件による凹み深さの変化を応用して、3次元微細構造を形成できることを示した。

本手法では、スパッタリングによる微細構造形成と比べて、再付着の影響がなく加工変質層の小さな微細構造を形成することができる。今後は、メカニズムの詳細解明とともに、応用化に関する研究を行っていく。

謝 辞

本研究の一部は、平成16年度科学研究費補助金

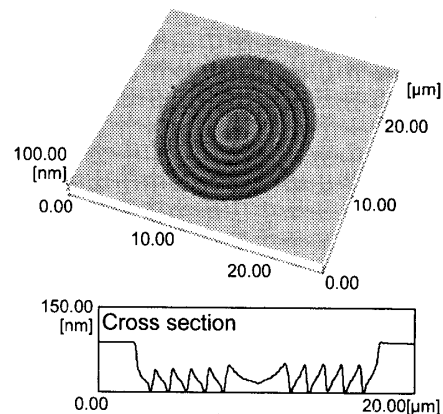


Fig.14 AFM topography image of fresnel lens pattern structure

萌芽研究(課題番号 15656039)および笹川科学研究助成により行われたことを記してお礼申し上げます。

参 考 文 献

- (1) 川堰 宣隆, 柴田 浩一, 森田 昇, 芦田 極, 谷口 淳, 宮本 岩男: ナノスケール機械加工と化学エッチングを併用した3次元極微細構造形成(第2報, 集束イオンビーム照射を利用した3次元極微細構造形成の可能性), 日本機械学会論文集(C編), 70, 696 (2004) 2541.
- (2) M. Koh, S. Sawara, T. Goto, Y. Ando, T. Shinada and I. Ohdomari: New Process For Si Nanopyramid Array (NPA) Fabrication by Ion-Beam Irradiation and Wet Etching, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 (2000) 2186.
- (3) P. H. La Mache, R. Levi-Setti and Y. L. wang: Focused Ion Beam Microlithography using an Etch-stop Process in Gallium Doped Silicon, *J. Vac. Sci. Technol.*, B1 (1983) 1056.
- (4) U. F. Gianola: Damage to Silicon Produced by Bombardment with Helium Ions, *J. Appl. Phys.*, 28 (1957) 8.
- (5) J. F. Gibbons E. O. Hechtl and T. Tsurushima: Ion-Bombardment-Enhanced Etching of Silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 15 (1969) 117.
- (6) K. Moriwaki, N. Masuda, H. Aritome and S. Namba: Fabrication of a Grating Pattern with Submicrometer Dimension in Silicon Crystal by Ion-Bombardment-Enhanced Etching, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19, 3 (1980) 491.
- (7) K. Moriwaki, H. Aritome and S. Namba: Etched Profile of Si by Ion-Bombardment-Enhanced Etching, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 20, 7 (1981) 1305.
- (8) M. Komuro, H. Hiroshima, H. Tanoue and T. Kanayama: Maskless Etching of a Nanometer Structure by Focused Ion Beams, *J. Vac. Sci. Technol.*, B1 (1983) 985.
- (9) 藤本文範, 小牧研一郎: イオンビーム工学イオン・固体相互作用編, 内田老鶴圃.