

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次元微細構造形成の可能性)

川堰 宣隆^{*1}, 柴田 浩一^{*2}, 森田 昇^{*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 (2nd Report, Possibility of 3D Micro-Fabrication using Focused Ion Beam Process)

Noritaka KAWASEGI^{*6}, Koichi SHIBATA, Noboru MORITA,
Kiwamu ASHIDA, Jun TANIGUCHI and Iwao MIYAMOTO

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

This study proposes the 3D micro-fabrication method on single crystal silicon using a focused ion beam (FIB) process with masking effect for chemical etching. It could be seen that the area processed by FIB remains though it was etched by KOH solution. The dependence of the masking effect on experimental conditions and its mechanism were studied by various parameters and structural analysis respectively. Some attempts to fabricate 3D micro-structures were made based on these results. Subsequently, the costs can be decreased to fabricate 3D micro-structure and the process be simplified compared to that using a traditional photoresist-masking method, owing to the simple sequential processes of the chemical etching followed by FIB process.

Key Words: Focused Ion Beam, Single Crystal Silicon, Chemical Etching, Gallium Ion, Dose, Dot Pitch

1. 緒 言

集束イオンビーム (FIB : Focused Ion Beam) 照射では, スパッタリング作用やデポジション作用を利用して, 様々な微細加工を行うことができる⁽¹⁾. なかでもスパッタリング作用では, 加工物の表面を原子オーダーで除去加工できるので, 微細構造形成への応用が試みられている^{(2)~(4)}. 一方, デポジション作用は試料室内に導入したソースガス中で FIB 照射を行い, 試料表面に微細構造を形成する手法で, FIB-CVD 法による3次元微細構造の形成例が報告されている⁽⁵⁾.

また, 単結晶シリコン表面に FIB 照射した試料をエッチング処理すると, その照射部が耐エッチング性 (マスキング作用)^{(6)~(15)}あるいはエッチングの加速作用⁽¹⁶⁾を示すことが知られている. これらの相反する作用は, エッチング処理時のエッチャントの種類によって決定される. KOH, NaOH や $N_2H_4H_2O$ などを用いた場合にはマスキング作用が発現し, H_3PO_4 を使用した場合にエッチング加速作用が発現する. マスキング作用は, Ga^{(6)~(14)}をはじめとして Au^{(8), (15)}, Si^{(8)~(10)}, BF_2 ⁽¹³⁾や P^{(13), (14)}の各イオンを照射した時にも生じることが知られている. さらにこの現象を利用した微細構造形成法について, 様々な研究が行われている. その多くは, 照射領域をエッチングマスクとして利用し, 異方性エッチングによって微細構造を形成する手法とエッチング処理後に照射領域自体を微細構造の一部として利用する手法である. 前者の場合, マスキング作用を示すドーズ量の臨界値について検討され, グレーディング構造⁽⁷⁾やナノピラミッドアレ

* 原稿受付 2003年9月26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} 千葉大学大学院自然科学研究科 (☎ 263-8522 千葉市稲毛区 弥生町 1-33).

^{*3} 正員, 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

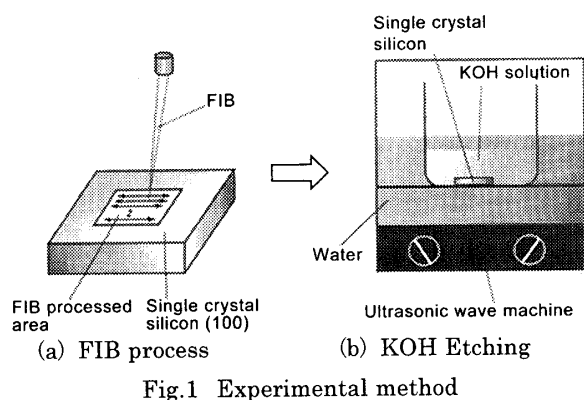


Fig.1 Experimental method

Table 1 FIB processing conditions

Sample	Single crystal Si(100)
Ion source	Ga ⁺
Accelerate voltage (kV)	30
Beam current (pA)	180
Processing area (μm ²)	20 × 20
Dose (C/cm ²)	5.7 × 10 ⁻⁷ ~ 2.9 × 10 ⁻⁵
Dot pitch (nm)	63 ~ 1000

Table 2 Etching conditions

Etchant	20mass% KOH
Temperature (K)	303
Etch time (min)	1 ~ 20
Iso-propyl alcohol	Including (Saturated)
Ultrasonic wave	Addition

イ構造⁽¹³⁾,⁽¹⁴⁾の形成が試みられている。一方、後者の場合、エッチング処理時のサイドエッチング現象を利用して構造体を形成し、これを利用したピラミッド構造⁽⁷⁾、ライン構造⁽⁸⁾やグリッド構造⁽¹²⁾の形成が試みられている。しかし、いずれの手法においても任意の3次元極微細構造を得るに至っていない。

本研究では、FIB照射と化学エッチングを併用して、単結晶シリコン表面に3次元極微細構造を形成する手法について検討している。本報では、まずFIB照射条件がマスク作用に及ぼす影響について明らかにした。次に、FIB照射部の構造分析を行い、マスク作用のメカニズムを解明した。さらに、これらの結果を応用して3次元極微細構造の形成を試みた。

2. 実験装置および方法

図1は、実験方法の概略図である。単結晶シリコン(100)面に対して20μm×20μmの正方形にFIB照射し、その形状を原子間力顕微鏡(AFM)で観察する。次に、その試料をKOH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

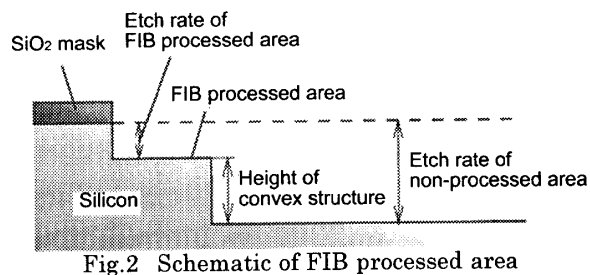
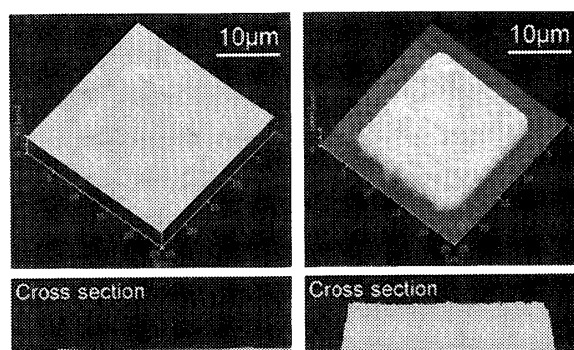


Fig.2 Schematic of FIB processed area



(a) After FIB process (b) After etching

Fig.3 Masking effect of FIB processed area

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。

図2は、FIB照射部のエッチングレート算出方法の概略図である。実験には、試料表面に厚さ約500nmのSiO₂マスクを成膜したウエハを使用した。FIB照射を、SiO₂マスクと重なるように照射する。エッチング処理後のマスク部、FIB照射部および非照射部の高さを測定することで、FIB照射部と非照射部のエッチングレートを算出することができる。

3. マスキング作用のFIB照射条件依存性

3.1 マスキング作用を応用した微細構造形成

図3(a)は、単結晶シリコン(100)面にFIB照射した試料のAFM観察像である。FIB照射による高さの変化は、ほとんどみられない。同図(b)は、この試料をKOH水溶液でエッチング処理した後のAFM観察像である。FIB照射部にマスク作用が発現し、非照射部が選択的にエッチングされることで、凸状構造が形成された。この現象は、1) FIB照射部の非晶質化⁽¹⁰⁾、2) FIB照射部に形成される酸化層に起因して生じる⁽¹⁰⁾と報告されているが、後述するように著者らはFIB照射による非晶質化が主因と考えている。

図4は、この加工原理を利用して作製した微細構造の例である。高さが一様な任意の微細構造を形成す

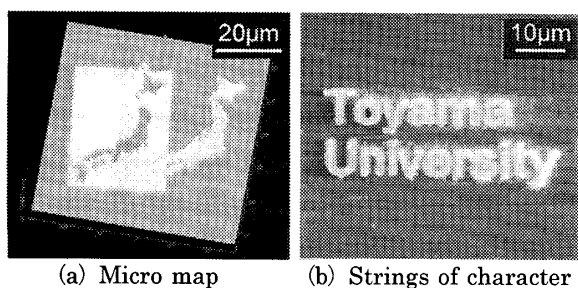


Fig.4 Fabricated structures with uniform height

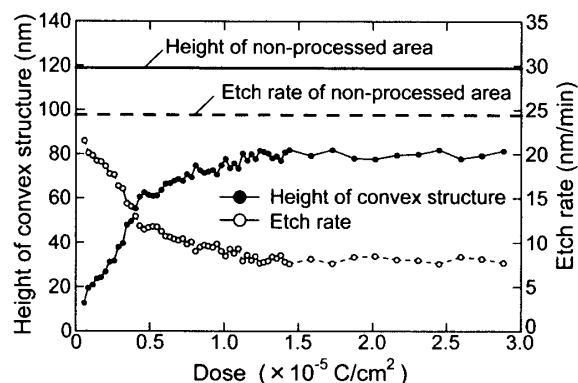


Fig.5 Relationship between dose and etch rate

ることができる。

本章では、凸状構造の形状を高さ方向に制御するため、FIB 照射条件（ドーズ量，ドットピッチ）がマスクング作用に及ぼす影響について検討した。さらに、エッチング処理時間に対する凸状構造高さの変化についても検討した。

3.2 マスクング作用のドーズ量依存性

図5は、ドーズ量（イオンの照射量）に対するFIB照射部の凸状構造高さおよびエッチングレートの変化である。本節および次節のエッチングレートは、5分間のエッチング処理の平均値である。ドーズ量 1.0×10^{-5} C/cm² 以下の場合、ドーズ量の増加ともない凸状構造高さは増加し、FIB照射部のエッチングレートは減少した。ドーズ量が大きくなると注入されるイオンが増加し、FIB照射部の結晶性の変化が大きくなるためと考える。一方、ドーズ量が 1.0×10^{-5} C/cm² 以上になると、凸状構造高さおよびエッチングレートの変化はほとんどみられなかった。ドーズ量が 1.0×10^{-5} C/cm² 以上になると、FIB照射による結晶性の変化量が飽和し、十分な耐食性を持ったマスク層が形成されると考える。また、これらの条件では凸状構造高さが非照射部よりも約35nm低くなっている。すなわち、FIB照射部最表面がマスクング作用を発現するのではなく、イオン注入によって変質した厚さ

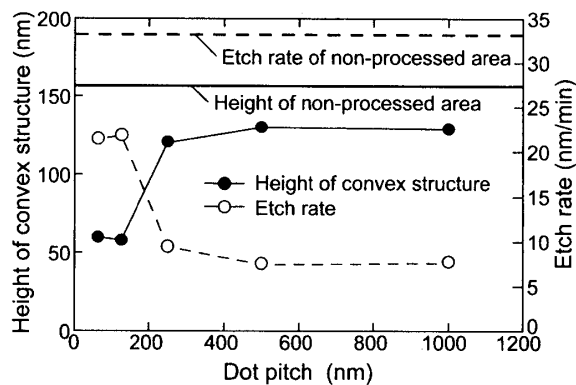


Fig.6 Relationship between dot pitch and etch rate

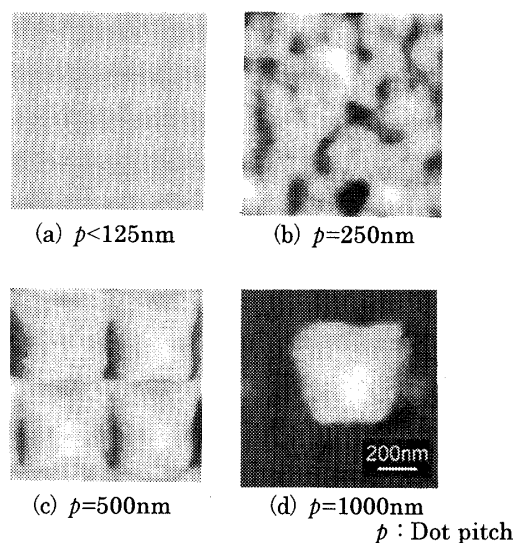


Fig.7 AFM image of FIB processed area

約35nmの極表面層が、マスクング作用領域であると考える。以上の結果より、ドーズ量が約 1.0×10^{-5} C/cm² 以下の条件で、マスクング作用の強さを変化させることが可能であることがわかった。

3.3 ドットピッチ依存性

図6は、ドットピッチに対するFIB照射部の凸状構造高さおよびエッチングレートの変化である。ドットピッチを大きくしても、FIB照射領域全体 ($20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$) のドーズ量は変化しないため、ドットピッチの増加は1ドットあたりのドーズ量の増大を意味する。ドットピッチが125nm以下の場合、凸状構造高さは約60nmでエッチングレートに変化は見られなかった。ドットピッチが250nm以上になると凸状構造高さは120~130nmとなり、エッチングレートは急激に低下した。

図7は、FIB照射部の $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の領域のAFM観察像である。ドットピッチが125nm以下の場合、

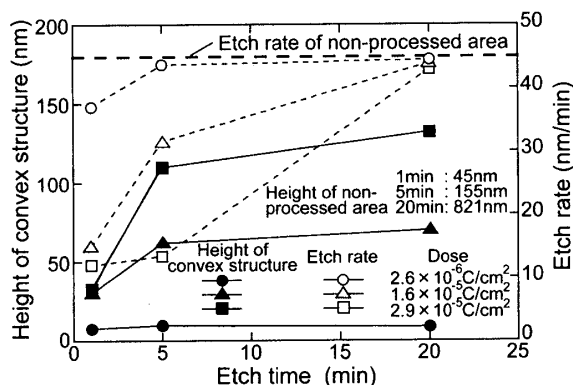


Fig.8 Relationship between etch time and etch rate

FIB 照射部の表面は平滑であるが、250nm 以上になるとドットの間隔ごとに小さい凸状構造を確認することができる。この凸状構造は1ドットをマスクとした異方性エッチングによって形成されたマイクロピラミッドである^{(14), (15)}。ドットピッチが小さい場合、試料内部で照射イオンが広く均一に存在するため、結晶性の変化が均一に生じる。一方、ドットピッチが大きい場合、ドットピッチごとに局部的に結晶性の変化の大きな領域が存在し、その領域でのみ強いマスクング作用が発現すると考える。

以上の結果より、FIB 照射部全体に均一なマスクング作用を発現させるためには、ドットピッチを小さくする必要があることがわかった。

3.4 エッチング処理時間依存性

図8は、エッチング処理時間に対するFIB照射部の凸状構造高さおよびエッチングレートの関係である。本節のエッチングレートは、各プロット間の平均値である。ドーズ量が $1.6 \times 10^{-5} \text{C/cm}^2$ 以上の場合、エッチング処理時間5分まで凸状構造高さは増加するが、それ以降の変化は小さいことがわかる。エッチング処理時間が5～20分では、FIB照射部のエッチングレートが非照射部のそれと一致することから、マスクング作用が消滅したと考える。一方、ドーズ量が $2.6 \times 10^{-6} \text{C/cm}^2$ のとき、各エッチング処理時間で凸状構造高さは一定(約10nm)だった。以上の結果より、FIB照射条件によって生じる凸状構造高さの差は結晶性の変化の大きさに起因し、その領域が消滅するまでの時間差によって生じると考える。

4. マスクング作用のメカニズム

4.1 FIB照射部の構造分析

前章までの実験結果より、FIB照射条件によって、マスクング作用の強さを制御できることがわかった。

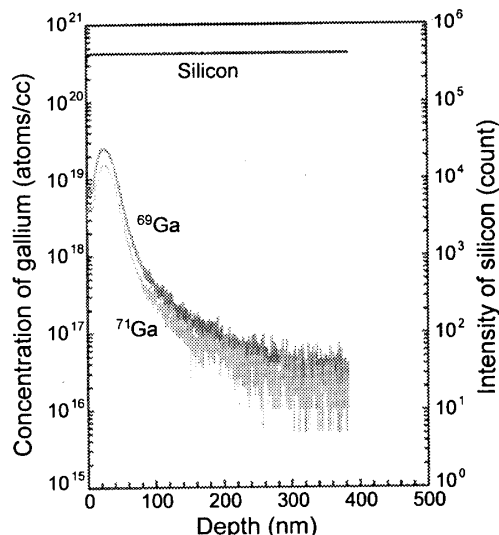


Fig.9 Depth profile of FIB processed area

ここでは、マスクング作用が発現するメカニズムを解明するため、SIMS および TEM による FIB 照射部の構造分析を行った。

まず、FIB 照射部における照射イオン(Ga^+)の深さ方向の濃度分布について検討するため、FIB 照射部の SIMS 分析を行った。図9は、FIB 照射部の試料表面からの深さと Ga の濃度分布の関係である。測定結果には2種類の Ga の同位体が検出されているが、検出量は自然界の存在比とほぼ同様である。Ga の濃度は、深さ約 25nm で最大値を示し、さらに深い領域では約 300nm まで減少しながらその存在が認められる(チャネリング効果)。

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^{(17), (18)}。

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

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

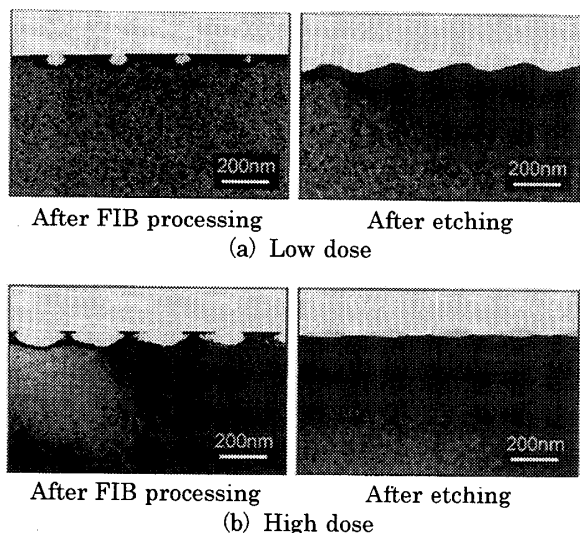


Fig.10 TEM image of FIB processed area

るから、式(1)、(2)に代入すると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 ± 9.5 nmにGa濃度の高い領域が存在すると考える。この値は、実験結果およびSIMS分析結果とほぼ一致していることから、FIB照射部のマスキング作用はGa濃度分布のピーク付近で発現していることがわかる。

図10は、FIB照射部の断面TEM観察像である。加速電圧30kV、ドットピッチ250nm一定とし、ドーズ量の異なる条件でFIB照射を行った。ドーズ量が小さい場合(図中(a)), FIB照射後にはドットピッチごとに結晶性が変化した領域(図中白い部分)が観察でき、その深さは約70nmまで及んでいることがわかる。エッチング処理後の試料では、結晶性が変化した部分は消滅し、凹凸形状がドットピッチと同じ周期で繰り返されている。ドット間に結晶性変化の小さな領域が存在するため、この領域でエッチングが早く進行したためと考える。この凹凸による表面あらかの増大は、ドットピッチを小さくすることで改善される。一方、ドーズ量が大きい場合(図中(b)), 結晶性の変化した領域が広がった。この変化は、深さ方向よりも幅方向で大きいことがわかる。エッチング処理後は、試料最表面に結晶性が変化した層が残っており、エッチングレートがこの領域で大幅に低下している。すなわち、FIB照射によって結晶性が変化した層がマスキング作用を発現したことがわかる。

4.2 Si²⁺をイオン源としたFIB照射

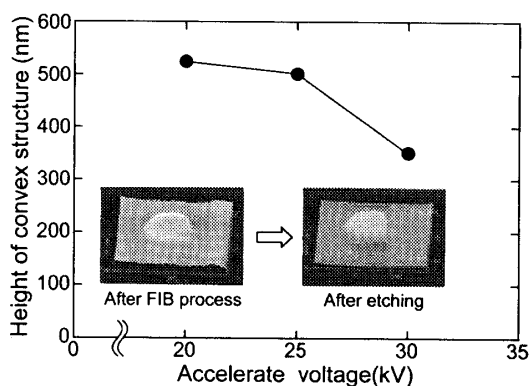
前節で述べたマスキング作用のメカニズムを確認するため、試料と同一元素であるSi²⁺をイオン源とし、加速電圧を変化させた実験を行った。表3と表4は、

Table 3 FIB processing conditions

Sample	Single crystal Si(100)
Ion source	Si ²⁺
Accelerate voltage (kV)	20 ~ 30
Beam current (pA)	180
Processing area (μm ²)	20 × 20
Dose (C/cm ²)	1.2×10^{-1}

Table 4 Etching conditions

Etchant	20mass% KOH
Temperature (K)	296
Etch time (min)	10
Iso-propyl alcohol	Including (Saturated)
Ultrasonic wave	Addition

Fig.11 Relationship between accelerate voltage and height of convex structure in the irradiation of Si²⁺ ion

FIB照射条件とエッチング処理条件である。ドーズ量を $1.2 \times 10^{-1} \text{C/cm}^2$ 一定として、加速電圧を20 ~ 30kVに変化させて実験を行った。

図11は、加速電圧に対するエッチング処理後の凸状構造高さの変化である。Si²⁺をイオン源とした場合でも、FIB照射部がマスキング作用を示し、凸状構造が形成された。また、加速電圧の増加にともない凸状構造高さは減少した。加速電圧の増加にともない照射イオンのエネルギーが増大するため、試料深くまで注入される。その結果、マスキング作用が発現する領域が深くなり、凸状構造高さが小さくなったと考える。また、加速電圧による凸状構造高さの差は、理論値よりも大きくなった。Si²⁺を照射した場合、Ga⁺よりも照射イオンの深さ方向への分布が大きくなるため、マスキング作用が発現する領域が広がることに起因すると考える。

以上の結果より、試料と同一元素であるSi²⁺を照射したときにも、試料内部でマスキング作用を示すことがわかった。すなわち、照射されたイオン自身が原

因でマスクング作用を示すのではなく、照射損傷により試料内部に形成された結晶性の変化がマスクング作用を誘起すると考える。また、マスクング作用は試料内部で発現することから、FIB 照射によって形成される酸化層ではなく、照射部の結晶性の低下に起因して生じると考える。

5. 3次元微細構造形成への応用

以上の実験結果より、ドーズ量を変化させた場合にマスクング作用が規則的に変化することがわかった。これを利用して、3次元微細構造の形成を試みた。

図 12(a)は、3種類の異なるドーズ量で正方状に FIB 照射後、エッチング処理を行い形成した 3次元微細構造である。ドーズ量が大きな中心ほど強いマスクング作用を発現するため、階段状構造が形成された。同図(b)は、ドーズ量が中心になるほど増加するように円形に FIB 照射後、エッチング処理を行い形成した 3次元微細構造である。ドーズ量の増加にともないエッチングレートは低下するため、ドーム状の微細構造の形成が可能であった。また、ドーズ量の変化を細かくすることでドーズの境のエッジがなくなり、滑らかな曲面構造が形成された。

6. 結 言

本研究では、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を提案した。FIB 照射条件が、エッチングレートに及ぼす影響について検討した。FIB 照射部の構造分析を行い、マスクング作用のメカニズムを明らかにした。さらに、この加工原理を利用して、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 照射のドーズ量を変化させることで、FIB 照射部のマスクング作用の強さを制御することができる。
- 2) FIB 照射のドットピッチを小さくすることで照射イオンが均一に広がり、平滑な微細構造を形成することができる。
- 3) FIB 照射条件によって生じる凸状構造高さの差は、照射部の結晶性の変化の大きさに起因し、その領域が消滅するまでの時間差によって生じる。
- 4) Ga⁺イオンを加速電圧 30kV で FIB 照射したとき、Ga 濃度のピークは表面から深さ約 25nm で現れ、この領域が KOH 水溶液に対してマスクング作用を示す。
- 5) 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るため、凸状構造高さは低下する。

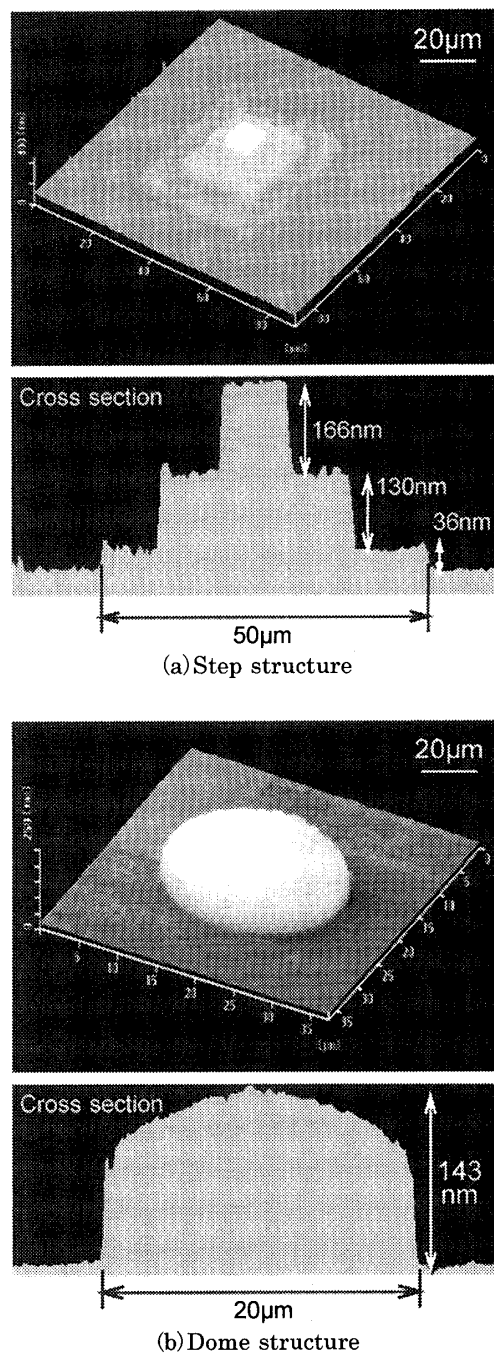


Fig.12 3 dimensional micro-structure

- 6) FIB 照射条件による、マスクング作用の強さの変化を利用して、3次元微細構造の形成が可能であることを示した。

本研究の一部は、平成 15 年度科学研究費補助金萌芽研究 (課題番号 15656039) 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) 宮本岩男, 谷口淳: 加工技術データファイル 基礎編「特殊加工」, (財) 機械振興協会 技術研究所 (2003) 95.

- (2) N. N. Efremow, M. W. Geis, D. C. Flanders, G. A. Lincoln and N. P. Economou : Ion-Beam-Assisted Etching of Diamond, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B3** (1985) 416.
- (3) L. C. Hopkins, J. E. Griffith, L. R. Harriott and M. J. Vasile : Polycrystalline Tungsten and Iridium Probe Tip Preparation with a Ga⁺ Focused Ion Beam, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B13** (1995) 335.
- (4) P. E. Russell, T. J. Stark, D. P. Griffis, J. R. Phillips and K. F. Jarausch : Chemically and Geometrically Enhanced Focused Ion Beam Micromachining, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B16** (1998) 2494.
- (5) S. Matsui, K. Kaito, J. Fujita, M. Komuro, K. Kanda and Y. Haruyama : Three-Dimensional Nanostructure Fabrication by Focused-Ion-Beam Chemical Vapor Deposition, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B18** (2000) 3181.
- (6) 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.
- (7) I. L. Berry and A. L. Caviglia : High Resolution Patterning of Silicon by Selective Gallium Doping, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1** (1983) 1059.
- (8) A. J. Steckl, H. C. Mogul and S. Mogren : Localized Fabrication of Si Nanostructures by Focused Ion Beam Implantation, *Appl. Phys. Lett.*, **60** (1992) 1833.
- (9) H. Fuhrmann, M. Döbeli and R. Mühle : Focused Ion-Beam Structureing of Si and Si/CoSi₂ Heterostructures using Absorbed Hydrogen as a Resist, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B17** (1999) 945.
- (10) H. Fuhrmann, M. Döbeli, R. Kötz, R. Mühle and B. Schnyder : Thin Oxides on Passivated Silicon Irradiated by Focused Ion Beams, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B17**, 6 (1999) 3068.
- (11) K. M. Edenfeld, K. F. Jarausch, T. J. Stark, D. P. Griffis and P. E. Russell : Force Probe Characterization using Silicon Three-Dimensional Structure, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12** (1994) 3571.
- (12) B. Schmidt, L. Bischoff and J. Teichert : Writing FIB Implantation and Subsequent Anisotropic Wet Chemical Etching for Fabrication of 3D Structure in Silicon, *Sensor and Actuator*, **A61** (1997) 369.
- (13) 中野禪, 小木曾久人, 矢部彰 : 金イオン注入したシリコンのエッチング特性, *機械技術研究所報*, **51** (1997) 172.
- (14) 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.
- (15) M. Koh, T. Goto, A. Sugita, T. Tanii, T. Iida, T. Shinada, T. Matsukawa and I. Ohdomari : Novel Process for High-Density Buried Nanopyramid Array Fabrication by Means of Dopant Ion Implantation and Wet Etching, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 2837.
- (16) 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.
- (17) 日本学術振興会 第132委員会 : 電子・イオンビームハンドブック (第2版), 日刊工業新聞社.
- (18) 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.