

# 技術紹介

## 1 ガスクラスターイオンビーム角度照射による固体表面の超平坦化 ～フォトリソグラフィへの応用と超平坦化メカニズム～

Ultra-smoothing of Solid Surface by Angled Irradiation of Gas Cluster Ion Beam  
～ Application to Photonic Crystals and Ultra-smoothing Mechanism ～

鈴木 晃子

Akiko Suzuki

中央研究所 研究開発部 主任 理学博士

ブーレル エマニュエル Emmanuel Bourelle

中央研究所 研究開発部 主任 工学博士

佐藤 明伸

Akinobu Sato

中央研究所 研究開発部 マネージャー 工学博士

キーワード：ガスクラスター、表面粗さ、平坦化、角度照射、側壁、フォトリソグラフィ

Keywords : gas cluster, surface roughness, smoothing, angled irradiation, sidewall, photonic crystal

### 要 旨

次世代ナノデバイスを実現するための新しい加工技術の確立を目指して、ガスクラスターイオンビームを用いた固体表面の超平坦化技術の開発を行っています。従来は難しかった微細なパターン構造の側壁にガスクラスターイオンビームを角度照射することにより、表面粗さ (Ra) を 1 nm 以下のレベルまで低減することに成功しました。この技術は次世代光デバイスとして有望なフォトリソグラフィに適用することができ、実用化に向けて大きな課題であった構造の精密制御を実現するためのソリューションを与えるものです。また、これまでは詳細な検討がなされていなかった角度照射による超平坦化のメカニズムの検討を行いました。角度照射したガスクラスターが表面上で解離する際に表面とほぼ水平方向への運動エネルギーに変換され、その結果ガスクラスターを構成する原子が広い領域で表面上の突起を選択的に削るメカニズムを提案しました。

なお、本研究は京都大学との共同研究、および独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が推進しているプロジェクト「次世代量子ビーム利用ナノ加工プロセス技術」の委託を受けて実施しているものです。

### SUMMARY

Toward establishing a new processing technology to realize the next-generation nano-devices, we are developing the ultra-smoothing technology for solid surface by using gas cluster ion beam. By angled irradiation of gas cluster ion beam to sidewall of fine pattern structures, which was difficult technique in the past, we succeeded in reducing surface roughness (Ra) to a level of under 1nm. This technology can be utilized for photonic crystal, a promising next-generation photonic device, and provide a solution to enable precise control for structures, which was a bottleneck in practical applications. We also studied mechanism of ultra-smoothing by the angled irradiation, for which detail examination has never been done in the past. We devised the mechanism that gas cluster, when it dissociates from surface, converts to kinetic energy in almost horizontal direction with the surface and, as a result, atoms constituting gas cluster trim selectively protrusions of the surface widely.

This research is being conducted, jointly with Kyoto University, under the consignment contract for the project "Advanced Nano-Fabrication Process Technology Using Quantum Beams" promoted by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

## 1 まえがき

フォトリソグラフィは波長の半分程度の周期で屈折率が変化する物質で、強い光の閉じ込め効果などの特徴を有し、光集積回路実現のキーデバイスとして期待されるなど、次世代の光デバイスとして大きなポテンシャルを有しています。フォトリソグラフィを実用化する上での課題のひとつに、高精度な製造加工技術の確立があげられます。例えばフォトリソグラフィを高い波長分解能が要求される波長多重通信デバイスに適用するには、ナノメートルオーダーの精度で精密に構造を作製する必要があります。すなわち、構造体のサイズ、パターンの垂直性、および露出するパターン表面すべての表面粗さを精密に制御することが、光の損失を抑え波長シフトを防ぐために不可欠です（図1）。フォトリソグラフィの持つ本来の性質を引き出すためには、パターン側壁の表面の制御が特に重要であることが指摘されています<sup>1,2)</sup>。

わたしたちはフォトリソグラフィを作製するための高精度加工技術として、ガスクラスターイオンビーム（GCIB）技術に注目しています。ガスクラスターイオンビーム技術とは、原子や分子のクラスター（集合体）からなるイオンビームを発生させ、固体表面に照射させる技術で、ナノテクノロジー分野のプロセスとして極めて高いポテンシャルを有しています<sup>3,4)</sup>。例えば、ガスクラスターイオンビームには、原子あたりのエネルギーが非常に小さい（例えば、20 keV で加速された原子数 2000 のクラスターの原子あたりのエネルギーは 10 eV）という特徴があります。この超低エネルギー照射効果を利用して、次世代超 LSI の極浅イオン注入や半導体表面の無損傷加工プロセスへの応用が検討されています。また、クラスター特有の表面と水平方向へのスパッタ率の増大効果（ラテラルスパッタ効果）は、ダイヤモンド・SiC などの難加工材料のナノレベルの超平坦化プロセスや高速エッチングに応用されています。さらに、クラスター固有の高密度照射効果は固体表面に超高压高温状態を形成し、反応性が非常に高まることから、高品位薄膜形成に応用されつつあります。われわれは、ガスクラスターイオンビーム技術の新しい応用として、フォトリソグラフィのような微細なパターン構造の高精度加工法を確立することを目指してきました。

本稿では、第2節で、微細なパターン構造への適用が可能な、われわれが開発した新しい GCIB の超平坦化技術（角度照射法）を紹介し、第3節でこの技術を実際にフォトリソグラフィ作製に適用した例を紹介します。さらに第4節では、角度照射法の本質への理解を深めるため、角度照射法による超平坦化メカニズムを提案し、材料表面のミクロスコピックな表面モフォロジーをこのメカニズムで統一的に理解できることを示します。最後に第5節でまとめと今後の展望を述べます。

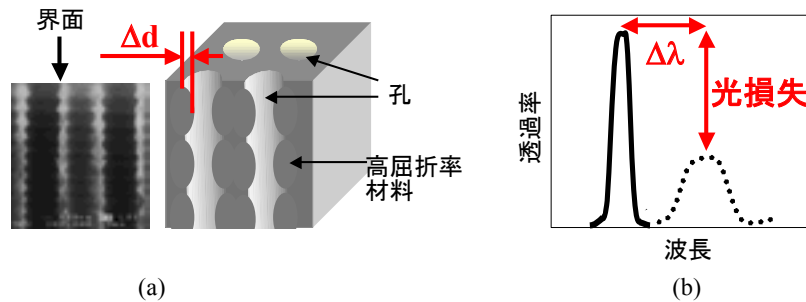


図1 (a) フォトニック結晶の屈折率界面の構造例  
(b) 界面の構造精度が高い場合 ( $\Delta d$  が小さい場合、実線) と低い場合 ( $\Delta d$  が大きい場合、破線) の光学特性

## 2 GCIB 角度照射技術 (GCIB-CMP 法)

これまで、ガスクラスタージェットによる固体表面の平坦化では、Ar などの不活性ガスクラスタージェットを固体表面に垂直に照射する方法がとられてきました。その理由は、固体表面の法線から測った角度が大きくなると、表面粗さが大きくなるという実験結果が得られていたこと<sup>5)</sup>、SF<sub>6</sub> ガスクラスタージェットのように化学反応性が高いクラスタージェットを照射すると、不活性ガスクラスタージェットを照射する場合と比較して表面粗さが大きくなること<sup>6)</sup> が知られていたためです。クラスタージェットを表面にほぼ垂直に照射した場合、固体表面にはクレータ形状の変形が起こることが知られています<sup>7)</sup>。これはモノマーイオン照射の場合とは大きく異なる現象で、クラスタージェットの衝突過程において、表面を構成する多くの原子が表面に水平な方向へスパッタされたり（ラテラルスパッタリング<sup>8)</sup>）、移動したりするためです。このような水平方向へ運動量をもった原子は、表面の凹んだ部分を埋める役割を果たし、結果として固体表面が平坦化されると考えられています<sup>7)</sup>。

GCIB による表面平坦化効果は、垂直照射の条件において最も効果的に起こると考えられてきた背景から、従来その応用は難加工材料などの粗さの残る単純な平面が主な対象となっていました。しかしながら、3次元の構造体であるフォトニック結晶では、露出するパターン表面すべてを平滑にすることが求められるため、照射角度の制御は極めて重要な課題です。しかしながら、照射角度を変化させた場合のガスクラスタージェットと固体表面との相互作用はこれまで詳しくは調べられてきませんでした。

われわれはこれまでに、GCIB の固体表面の法線から測った照射角度が 60 度以上になると、角度と共に表面粗さが急激に減少し、垂直照射に比べて表面粗さが小さくなることを見い出しました<sup>9)</sup>。SF<sub>6</sub> ガスクラスタージェットを用いて 83 度で照射すると、シリコンの表面粗さ (Ra) は垂直照射の場合の 1.0 nm と比べて、0.3 nm と極めて小さくなります<sup>9)</sup>。この角度照射による表面超平坦化効果は、材料とクラスタージェットの化学反応性が高いほど顕著になるという、垂直照射の場合とは逆の関係があることがわかりました<sup>9)</sup>。さらに、角度照射の場合には、垂直方向の運動エネルギー成分が小さくなるため、垂直照射の場合に観測されるクレータ形状構造を形成しにくいという大きな利点もあります。化学反応性と物理的（機械的）スパッタリング効果を利用した平滑化（研磨）であるとの観点から、わたしたちは角度照射法を GCIB-CMP (chemical-mechanical-polishing) 法と名付けました。GCIB-CMP 法は、化学反応性を有効に用いることができることから、平坦化速度を下げずに、従来以上の平坦化を実現することができる画期的な手法といえます。

### 3 GCIB によるフォトニック結晶加工技術

GCIB-CMP 法をパターン構造の側面に対して適用することにより、従来は困難であった微細な構造体の側壁の超平坦化が可能になります<sup>10)</sup>。これを実際にフォトニック結晶の作製に適用しました。図 2 にシリコンと空気の屈折率差を利用したフォトニック結晶波長多重フィルタの例を示します。まずシリコンの円柱が配列した 2 次元フォトニック結晶構造を、電子ビーム露光とプラズマエッチングにより形成しました。シリコンの円柱の側壁にはプラズマエッチングに起因する高さ約 40 nm の突起が周期的に存在しています(図 2b)。後加工プロセスとして、GCIB をシリコン円柱の側壁に 83 度の角度で照射し、この側壁の突起を除去して非常に滑らかな表面を実現することに成功しました(図 2 c)。側壁のエッチングにより減少した直径の大きさはわずかに 50 nm であり、突起のみを選択的に除去できていることがわかりました。フォトニック結晶の側壁の構造精度とフィルタの透過特性との関係を調べた研究<sup>11)</sup>によると、表面粗さ (Ra) が GCIB 処理後の円柱側壁と同等の 0.3 nm のレベルでは、透過損失はわずか 0.12 dB/mm であり、現状のフォトニック結晶デバイスの光学特性よりも高い性能が得られると期待できることがわかりました。

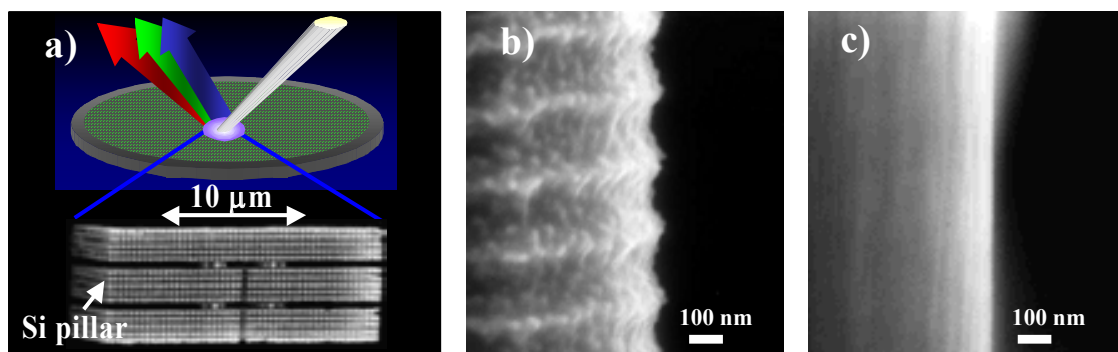


図 2 a) シリコンピラーが配列した 2 次元フォトニック結晶波長多重フィルタ、  
b) シリコンピラーの側壁の電子顕微鏡写真 (GCIB 照射前)、  
c) 同 (GCIB 照射後)。SF<sub>6</sub> ガスクラスタージェットを加速エネルギー 30 kV、ピラー側壁に対してその法線から 83 度の角度で照射した。

2 次元フォトニック結晶では、屈折率差が大きく構造的にも安定な Si を SiO<sub>2</sub> で挟み込んだ多層構造がスラブとして用いられる場合があります。このような多層膜構造に周期的に貫通孔を形成するといった用途にもわれわれが開発した GCIB プロセスは適しています。図 3 に、Si と SiO<sub>2</sub> の多層膜を GCIB でエッチング加工した場合の界面の断面写真を示します。界面には段差がなく、非常に滑らかな側壁が実現できることがわかります。通常、プラズマエッチングなどの従来のエッチング手法では、エッチング率の材料依存性に起因して、界面に段差が生じる場合がありますが、GCIB では材料によるエッチング率差が生じないように加工することが可能になるのです。これは、エッチングの際に側壁に照射されるビームの角度照射条件を制御することによって実現しています。GCIB の角度照射では、突起先端を選択的に除去するという特徴、すなわち段差構造を平坦化するという特徴、があるため、材料によるエッチング率の違いが現れにくいと考えられます。

GCIB 角度照射法は、フォトニック結晶だけでなく、構造敏感性の高い光デバイスやナ



ノスケールの半導体量子デバイスなどにも応用することができると考えられます。

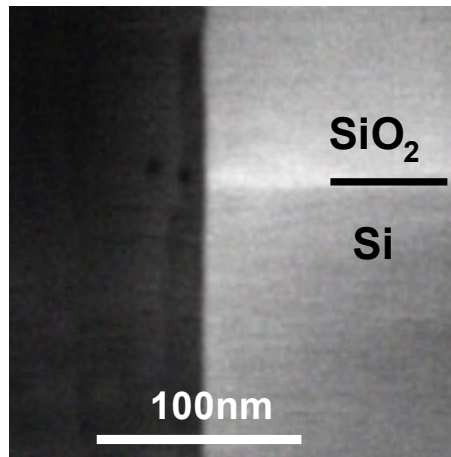


図3 Si と SiO<sub>2</sub> の多層膜に形成した孔の側壁の断面電子顕微鏡写真。SF<sub>6</sub> ガスクラスターを加速エネルギー 30 kV、側壁への照射角度が 83 度となる条件でエッチングして形成した。

## 4 GCIB の角度照射による超平坦化メカニズム

これまでに、GCIB 角度照射法では、垂直照射の場合より表面が平坦になること、化学反応性が高いクラスターと材料の組み合わせほどその効果が顕著であることが明らかになっていましたが、それがどのようなメカニズムによるのか詳細には検討されていませんでした。ガスクラスターを角度照射した場合に起こる表面とクラスターとの相互作用を理解するため、超平坦化メカニズムのモデルを提案し、このモデルを用いて各種材料表面のミクロスコピックなモフォロジーの違いを考察しました。

ガスクラスターイオンビームを角度照射した場合に起こる超平坦化メカニズムのモデルを図 4 に示します。角度照射されたクラスターから解離した原子あるいは分子は、表面と平行方向の運動エネルギーを持ちます (図 4 a)。このとき解離した原子は、クラスターが衝突する際に起こる表面原子のラテラルスパッタリングと同様に、クラスターの照射角度よりも大きい角度で、すなわちより水平方向に反跳すると考えています。これらの解離した原子あるいは分子が表面に存在する凸部や突起と相互作用することにより、突起の先端が削られます。このいわば、クラスターの衝突・解離後に起こる 2 次的な反応が、角度照射による超平坦化に重要な役割を果たしていると考えられます。このとき、解離した原子と凸部や突起との間に化学反応性があれば、原子の運動エネルギーが非常に小さくてもエッチングが起こる可能性が高いため、平坦化効果は化学反応性が高いクラスターと材料との組み合わせ (図 4 b) の方が化学反応性のない場合 (図 4 c) より顕著に現れます。一方、垂直照射の場合は、クラスターから解離した原子あるいは分子のふるまいは、角度照射の場合とは異なります。解離した原子あるいは分子は表面と水平方向への運動エネルギー成分は小さいと考えられます。そのため、解離した原子あるいは分子は表面の凸部や突起と反応する確率は小さくなります (図 4 d, e)。このモデルは、角度

照射法が、ラテラルスパッタリングや物質の横移動など、固体表面を構成する原子の水平方向の移動現象のみならず、ガスクラスターを構成する原子が表面と水平方向に解離する現象を利用して平坦化効果を増強する巧みな方法であることを示唆しています。

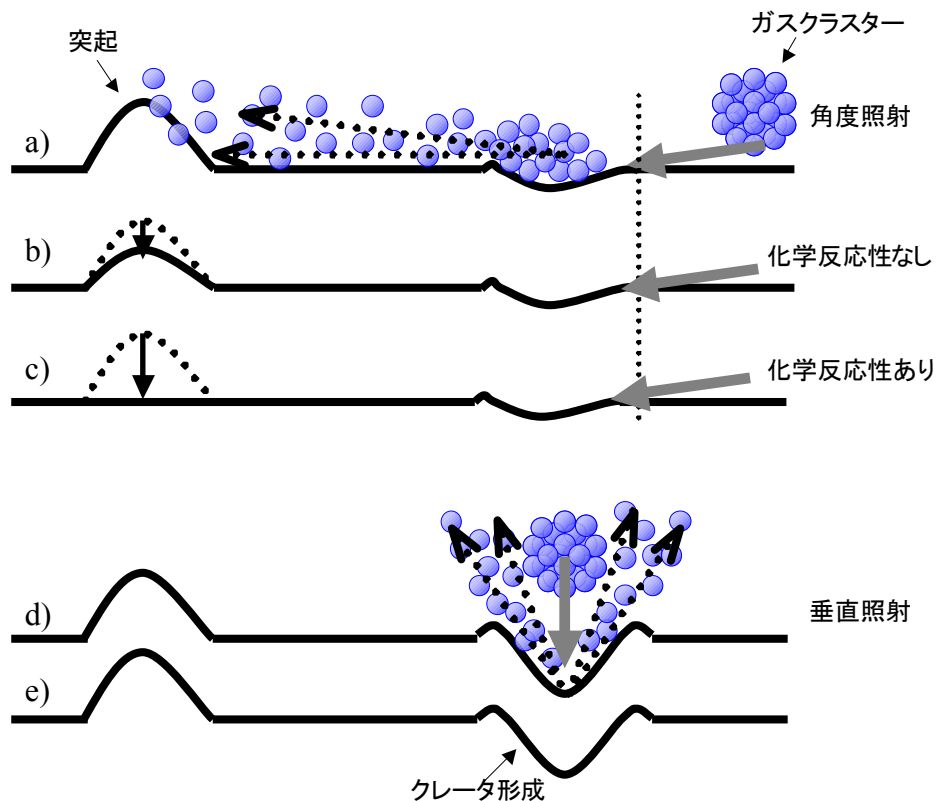


図4 クラスターと表面の相互作用モデル。

- a) ガスクラスターが固体表面に角度照射すると、クラスターから解離した原子は、照射角と比べてより表面に平行な方向へ反跳し、表面上の突起先端と相互作用する。
- b) 化学反応性がないクラスターでは、反跳した原子による突起先端のエッチング効率が低く、
- c) 化学反応性のあるクラスターでは高い。
- d) 垂直照射したクラスターでは、解離した原子のうち表面と水平方向へ反跳する成分は少ないので、
- e) 表面上の突起と相互作用する確率が低い。

ところで、一般にイオンビームを固体表面に照射すると、ある条件化で表面上に縞状の模様（リップル）が形成されることが知られています。この現象は、金属やアモルファス、結晶材料など幅広い物質で観測されています。メカニズムとしては、イオンビーム照射による表面原子の脱離に起因する表面粗さ形成と表面原子の拡散による粗さ低減の競合過程に起因すると考えられており、リップルの周期や方向は照射ドーズや角度などのイオンビームの条件や材料の温度によって異なります<sup>12,13)</sup>。

ガスクラスターイオンビームを照射した場合においても、照射角度が60度近傍で各種の材料表面にリップルの形成が観察されます。図5に、SF<sub>6</sub> ガスクラスターを53度の角度で照射した場合のMgF<sub>2</sub>, Cr, SiO<sub>2</sub>, Siの原子間力顕微鏡像を示します。SF<sub>6</sub> ガスクラスターの照射方向と垂直にリップルが形成されることがわかります。リップルの形成はMgF<sub>2</sub> で最も明瞭に観察され、Cr, SiO<sub>2</sub> の順に明瞭でなくなり、シリコン表面では実質的にリップルが形成されません。材料によってリップル形成の様子が著しく異なるという結果は従来のリップル形成のメカニズムでは説明することができません。この現象は、わ

れわれが提案している超平坦化モデルを用いると説明することができます。すなわち、表面に衝突した際にクラスターから解離した  $\text{SF}_6$  分子は、水平方向への運動エネルギーを有し、表面上にある突起をエッチングします。リップルが形成される条件下では、解離した  $\text{SF}_6$  分子は突起すなわちリップルの頂上を削っていき、結果としてリップルを分断することになります。リップルの形成とリップルの分断が競合して起こった結果、化学反応性の大きさによって分断効果が異なり、リップルの形成状態に違いが生じるのだと考えられます。

この解釈を検討するため、ガスクラスターと各物質の組み合わせの化学反応性の違いを検討しました。図 6 に、各物質表面のリップルの長さと、エッチング率（照射ガスクラスターイオン 1 個あたりに除去される物質の原子数）との関係をプロットしました。 $\text{SF}_6$  ガスクラスターを物質に照射する場合、エッチング率はその物質のフッ化物の融点と相関があることがわかっています<sup>14)</sup>。すなわち、物質のフッ化物の融点が低い物質では、 $\text{SF}_6$  クラスターとの化学反応によりフッ化物の形成と蒸発が起こりやすく、エッチング率が大きくなるという関係が得られています。このことから、エッチング率を化学反応性の指標として用いることができます。図 6 から明らかなように、エッチング率が高い物質ほどリップルの長さが短くなっていることがわかります。これは化学反応性が高い材料との組み合わせにおいて、GCIB によりリップルが分断される効果が大いことを示していると考えられます。このように、われわれの提案する角度照射による超平坦化メカニズムで、リップル形成の材料依存性の実験結果が説明できることがわかりました。

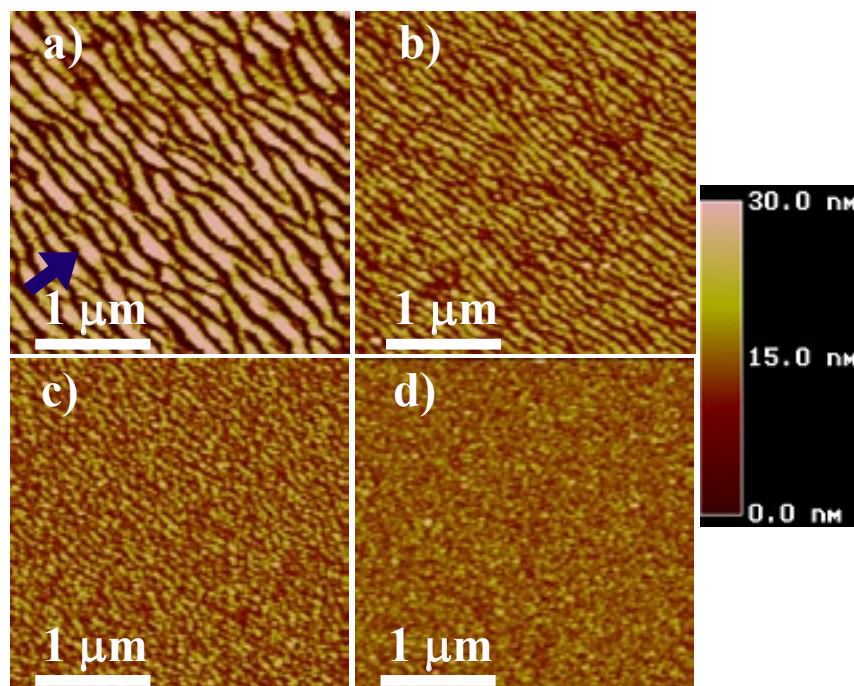


図 5  $\text{SF}_6$  ガスクラスターを照射角 53 度で照射した場合の、a)  $\text{MgF}_2$ , b)  $\text{Cr}$ , c)  $\text{SiO}_2$ , d)  $\text{Si}$  表面の原子間力顕微鏡像。矢印は表面に投影したクラスターの照射方向。

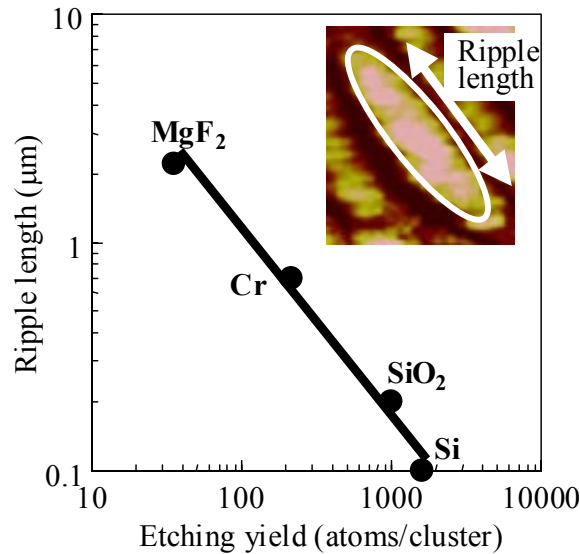


図6 エッチング率とリップルの長さとの関係

## 5 むすび

フォトリソグラフィのようなパターン構造の表面を平坦化することを目的として、ガスクラスタライオンビーム（GCIB）の角度照射を用いた新しい固体表面の超平坦化技術を開発しました。この技術は従来の垂直照射を用いる GCIB の平坦化法と比べて、表面粗さをさらに小さくできるという特長があります。この技術を用いて、非常に滑らかな側壁表面を有する円柱配列型 2 次元フォトリソグラフィ結晶や、Si/SiO<sub>2</sub> 多層膜への貫通孔構造が作製可能であることを示しました。

角度照射により超平坦化が起こるメカニズムとして、固体表面に衝突したクラスターから解離した原子が、表面と水平方向へ大きな運動エネルギー成分を持つため、垂直照射と比較してより広い領域で表面上の突起を除去できるというモデルを提案しました。このモデルは、化学反応性の高い材料との組み合わせでより平坦化効果が高く、リップル形成を抑制するという実験結果をうまく説明することができます。

今後は、GCIB 角度照射法により作製したフォトリソグラフィ結晶デバイスの構造精度と光学特性の関連を調べ、実用性実証をしていきたいと考えています。

なお、本研究は、京都大学との共同研究、および独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が推進しているプロジェクト「次世代量子ビーム利用ナノ加工プロセス技術」の委託、により行なわれたものであり、共同研究者の京都大学 松尾二郎助教授、瀬木利夫博士に深謝いたします。



## [参考文献]

- 1) K. K. Lee et al. : "Fabrication of ultralow-loss Si SiO<sub>2</sub> waveguide by roughness reduction," Opt. Lett. 26, p1888 (2001)
- 2) W. Bogaerts et al. : "Scattering at sidewall roughness in photonic crystal slabs," Opt. Lett. 28, p.689 (2003)
- 3) I. Yamada et al. : "Materials processing by gas cluster ion beams," Mat. Sci. and Eng. R 34, p.231 (2001)
- 4) I. Yamada and N. Toyoda: "Current research and development topics on gas cluster ion-beam processes," J. Vac. Sci. and Technol. A 23, p.1090 (2005)
- 5) H. Kitani, et al. : " Incident angle dependence of the sputtering effect of Ar-cluster-ion bombardment," Nucl. Instr. and Meth., B 121, p.489 (1997)
- 6) N. Toyoda et al. : "Surface smoothing effects with reactive cluster ion beams," Mat. Chem. Phys., 54, p.106 (1998)
- 7) N. Toyoda, et al. : "Surface smoothing mechanism of gas cluster ion beams," Nucl. Instr. and Meth., B 161, p.980 (2000)
- 8) N. Toyoda et al. : "Angular distributions of the particles sputtered with Ar cluster ions," Mat. Chem. Phys., 54, p.262 (1998)
- 9) E. Bourelle et al. : "Polishing of sidewall surfaces using a gas cluster ion beam," Jpn. J. Appl. Phys., 43, p. L1253 (2004)
- 10) E. Bourelle et al. : "Sidewall polishing with a gas cluster ion beam for photonic device applications, " Nucl. Instr. and Meth., in press.
- 11) S.J. McNab et al. : "Ultra-low loss photonic integrated circuit with membrane-type. photonic crystal waveguides," Opt. Exp. 11, p.2927 (2003)
- 12) R. M. Bradley and J. M. E. Harper: "Theory of ripple topography induced by ion bombardment," J. Vac. Sci. Technol. A 6 p. 2390 (1988)
- 13) E. Chason et al.: "Dynamics of pattern formation during low-energy ion bombardment of Si(001)," Nucl. Instr. And Meth. B 178, p.55 (2001)
- 14) E. Bourelle et al. : "Highly accurate machining of silicon through thin film masks with high etching selectivity using gas cluster ion beam," Extended abstracts of 4<sup>th</sup> workshop on cluster ion beam and advanced quantum beam process technology, p 41 (2003)