

## ■S2 群 (ナノ・量子・バイオ) - 4 編 (ナノ加工・計測技術)

---

# 1 章 ナノ加工技術

### 【本章の構成】

- 1-1 ナノインプリント
- 1-2 FIB ナノ加工
- 1-3 EB ナノ加工
- 1-4 SPM ナノ加工
- 1-5 自己組織化ナノプロセス

## ■S2 群-4 編-1 章

### 1-1 ナノインプリント

(執筆著者：松井真二) [2009年2月 受領]

#### ■概要■

ナノインプリントは、光ディスク製作ではよく知られているエンボス技術を発展させ、その解像性を高めた技術であり、凹凸のパターンを形成したモールドを、基板の液状ポリマーなどへ押し付けパターンを転写するものである<sup>1~4)</sup>。この技術を光素子や半導体素子あるいは、ナノ構造材料形成など新たな応用へ展開しようとする試みが進められており、10 nm レベルのナノ構造体を、安価に大量生産でき、かつ高精度化が可能となりうる技術として近年注目を浴びている。1995年にプリンストン大学の Chou 教授が、ポリマーのガラス転移温度付近で昇温、冷却過程により 10 nm パターン転写が可能であるナノインプリント技術を発表した<sup>5,6)</sup>。熱サイクルプロセスであるため、熱ナノインプリントとも呼ばれている。その後、オランダのフィリップス研究所(1996年)、米国テキサス大学の Wilson 教授が紫外光硬化樹脂を用いた、光(UV)ナノインプリント技術を発表した<sup>7,8)</sup>。

国内外においてナノインプリント技術の産業化が現実のものとなりつつある状況の中、ナノインプリント装置、転写材料・モールド・離型材などのナノインプリント部材への企業の進出が相次ぎ、ナノインプリント研究開発・ビジネスが急速な勢いで展開されつつある。ナノインプリントの応用分野は、まず、(1) LCD, PDP のフラットパネルディスプレイにおける、導光板、無反射防止膜、金属ワイヤ偏光板などの光学部材、(2) DVD, 磁気ディスクなどのパターンド・メディア、(3) マイクロレンズアレイ、光導波路などの光学部品、(4) 燃料電池部材、(5) バイオデバイス、などへの応用研究開発が進んでいる。本章では、ナノインプリント技術として、熱ナノインプリント及び光(UV)ナノインプリントプロセスを概説し、ナノインプリント技術のデバイス応用について述べる。

#### 1-1-1 熱ナノインプリント技術

Chou らによるナノインプリントでは、熱可塑性樹脂の PMMA (ポリメタクリル酸メチル：ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) 105 °C) を基板に塗布し、PMMA ポリマー層のガラス転移温度以上に昇温して、ポリマーを液状とする。その後、モールド (Si 基板、または SiO<sub>2</sub>/Si 基板の SiO<sub>2</sub> 層にパターン形成) をプレスし、ガラス転移温度以下に冷却後、モールドと基板の引き離しを行う。この方式が熱ナノインプリントである<sup>5,6)</sup>。

転写パターンを作製するプロセスを図 1・1 に示す。(1) シリコン基板にレジスト (PMMA) を塗布する。(2) レジスト (PMMA) を塗布した基板 (シリコン) を 120~150°C まで加熱してレジストを軟化させる。(3) モールドをレジストに接触させて 5~10 MPa で加圧することにより、レジストを変形させる。(4) プレスした状態を保ちつつ、基板温度を冷却しレジストを硬化させ、モールドの凹凸をレジストに転写する。(5) PMMA が十分硬化したらモールドを離す。このとき、モールドの凸部に相当する部分が、シリコン基板上に薄い残膜として残る。(6) 酸素の反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching ; RIE) で残膜のレジストを除去し、基板表面を出す。(7) その後、レジスト膜をマスクとしてエッチングを行ったり、Al などのリフトオフを行う。

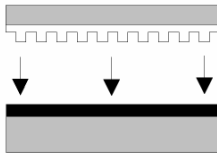
(1) 初期状態



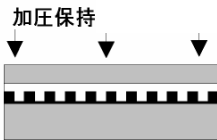
(2) 昇温 (レジスト軟化)



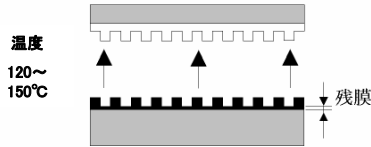
(3) モールド押し付け



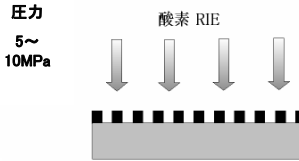
(4) 冷却 (レジスト硬化)



(5) モールド剥離



(6) 酸素RIE (残膜除去)



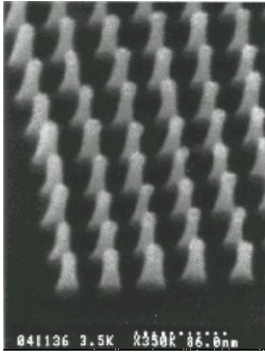
(7) リフトオフ



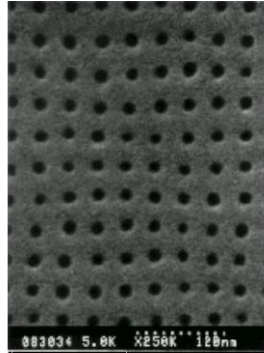
図 1・1 熱ナノインプリントプロセス

Chou らの実験により、10 nm 以下の転写が可能なが示され、本技術自体には解像度限界がなく、解像度はモールドの作製精度によって決まることが実証された。現状のフォトマスクと同様に、モールドさえ入手できれば、従来のフォトリソグラフィより簡便に、はるかに安価な装置により、極微細構造が形成できる。図 1・2 に Si 基板上的 SiO<sub>2</sub>/Si モールドを用いて、熱ナノインプリントされた 10 nm の PMMA 転写パターンを示す。このように、10 nm 以下の解像度パターンが実証されている<sup>9)</sup>。

以上のように、熱サイクルインプリントは、簡便な装置で、大面積に 10 nm オーダの構造を形成できる量産技術としての可能性を有している。



(a) SiO<sub>2</sub>/Siモールドパターン



(b) PMMAへの転写パターン

図 1・2 熱ナノインプリントによる 10nm パターン転写

### 1-1-2 光 (UV) ナノインプリント技術

UV ナノインプリントは、室温プロセスで、石英基板表面にパターンの凹凸をつけた透明モールドを用いる。低粘性の光硬化樹脂をレジストとして用いているため、石英モールドのレジストへのプレス圧は、熱ナノインプリントが 5~10 MPa であるのに対して、0.1 MPa 以下と極めて小さい。これらの特徴のために、位置合せ精度及び重ね合せ精度は基本的に現状の光ステップと同程度であると期待できる。パターン転写には紫外光が用いられるが、その解像度は光の波長に依存せず、石英モールドのパターンサイズにより決まる。このプロセスを図 1・3 に示す。このプロセスは、粘度の低い光硬化樹脂をモールドで変形させて、その後紫外光 (300~400 nm) を照射して樹脂を硬化させ、モールドを離すことによりパターンを得るものである。パターンを得るのに紫外光の照射のみで行えるので、熱サイクルに比べ、スループットが高く、温度による寸法変化などを防ぐことができる。また、モールドには紫外光を透過するモールドを使用するので、モールドを透過しての位置合せが行える利点もある。ステップ&リピートによりウェーハ全面へのインプリントも可能となる。光ナノインプリント用のモールドとして、石英が用いられる。図 1・4 は UV ナノインプリント用光硬化樹脂 PAK-01 (東洋合成 (株)) を用いた転写結果を示している<sup>9)</sup>。モールドパターンのラインエッジラフネス (LER) が 0.6nm であり、転写パターンの LER は、0.8 nm である。更に、線幅 5 nm の石英ナノインプリントモールドを電子ビーム露光とドライエッチングで作製し、UV ナノインプリントした結果、図 1・5 に示すように最小線幅 5 nm パターンの転写に成功している<sup>10)</sup>。

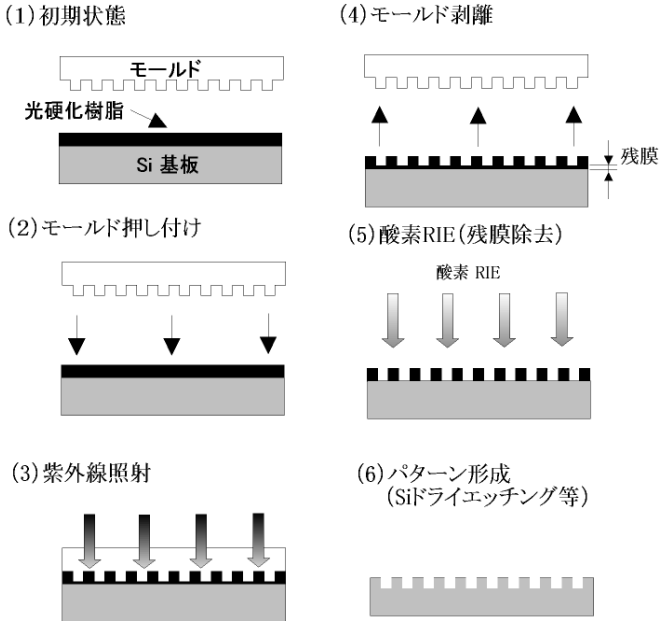


図 1・3 UV ナノインプリントプロセス

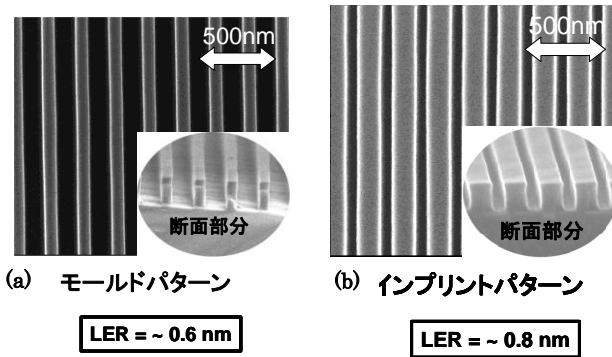


図 1・4 UV ナノインプリントのエッジラフネス

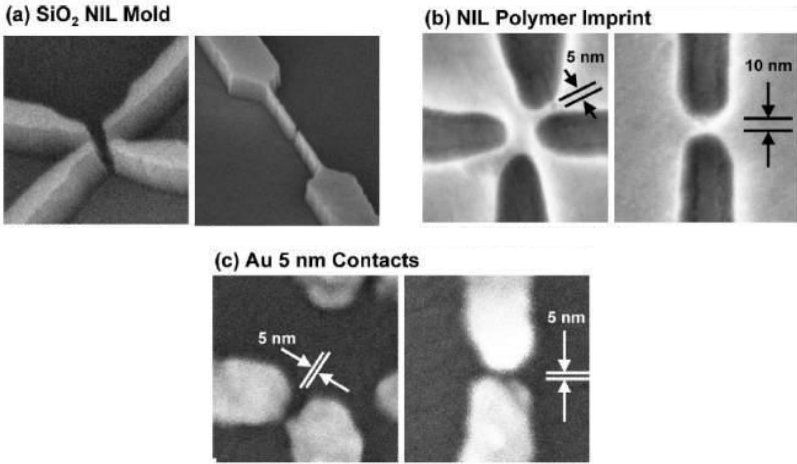


図 1・5 UV ナノインプリントによる 5 nm パターン転写

### 1-1-3 デバイス応用<sup>11, 12)</sup>

ナノインプリント技術応用の最小パターンサイズ範囲は、10 nm から 10  $\mu\text{m}$  オーダと広く、また素子面積・成形エリア範囲は 10 mm から 1000 mm が要求されている。2.5 インチサイズであるパターンド・メディアは、平行平板型のナノインプリント装置が用いられるが、フラットパネルディスプレイでは、大きさ 1 m 以上の導光板、反射防止膜、偏光板などの光学部材が要求されており、大面積・高速転写が可能であるローラナノインプリントが用いられる。

図 1・6 は NEDO によって作成されたナノインプリントロードマップであり、IT、環境・エネルギー・バイオ産業振興に不可欠のキーテクノロジーとして位置づけられている。国内外においてナノインプリント技術の産業化が現実のものとなりつつある状況の中、ナノインプリント装置、転写材料・モールド・離型材などのナノインプリント部材への企業の進出が相次ぎ、ナノインプリント研究開発・ビジネスが急速な勢いで展開されつつある。ナノインプリントの応用分野は、まず、(1) LCD, PDP のフラットパネルディスプレイにおける、導光板、無反射防止膜、金属ワイヤ偏光板などの光学部材、(2) DVD, 磁気ディスクなどのパターンド・メディア、(3) マイクロレンズアレイ、光導波路などの光学部品、(4) 燃料電池部材、(5) パイオデバイス、などへの応用研究開発が進んでいる。

#### (1) パターンド・メディア

ハードディスクドライブ (HDD) は、現在コンピュータの大容量の記録媒体として中心的な役割を果たしている。1990 年代には 10 年で 100 倍という驚異的な伸び率で増大した。しかし、2000 年から伸びが鈍化してきている。これは、安定に記録できる磁性体ドットの最小サイズに媒体の記録単位が近づいていることが原因の一つである。1 Tbit/inch<sup>2</sup> を超える大容量 HDD 用の高密度記録メディアでは、隣接トラック間の磁性体を物理的に分離するパターンド・メディアが有力であり、20 nm スケールの周期パターンをメディア全面に作製するこ

ナノ加工分野(技術マップ及びロードマップ)				
・光リソグラフィーの解像度限界を打破する、2次元パターン形成 ・真空プロセスなど、大がかりな装置を要しない、低コスト、大量生産プロセス				
※枠の左端は、ナノ加工技術を利用した製品のサンプル出荷が見込まれる時期を示す。				
	2005	2010	2015	2020
ナノインプリント	半導体			光リソグラフィーに替わる2次元超微細加工法【高精度化】 DRAMhp:32nm(2013)、22nm(2016)、18nm(2018)
	メモリ			メモリセルの最小化【高記録密度化】 MRAM:4 Gbit(2014)、8 Gbit(2016)、16 Gbit(2018)、32 Gbit(2020)
	ストレージ			HDD基盤のパターン形成【高記録密度化】 600Gbit/inch2(2010)、1.2Tbit/inch2(2013)
	ディスプレイ			有機ELディスプレイにおける表示部、駆動回路(TFT)の作製【低コスト化】 パネル面積単価:基準100(2010)→パネル面積単価10(2020)
	エネルギー			太陽電池における全波長吸収可能な微細加工基盤の製作【大面積化、高効率化】
	バイオ			バイオチップにおける高アスペクト比の高密度ピラー形成【高効率分離】

図 1-6 ナノインプリント技術のロードマップ  
(NEDO : <http://www.nedo.go.jp/roadmap/>)

とが必要である。このように、ナノインプリントはパターンド・メディア製造には必須の技術となっている。東芝は 2000 年に、ナノインプリントと自己組織化パターン形成を用いた、2.5 インチパターンド・メディアを発表した。米国 Komag 社は、高速熱インプリント装置を用いて、光ディスクのデータ・ストレージ試作を発表している。最近では、日立が自己組織化を用いたパターンド・メディアの試作発表を行っている。このように、ハードディスク及び光ディスクのパターンド・メディアにおいては、ナノインプリント技術が必須の量産技術として導入されている。

## (2) ディスプレイ部材

パターンド・メディアに続いて、ナノインプリントが量産技術として適用展開されているのが、面積は数 cm から m オーダまでにわたる携帯電話から液晶テレビのフラットパネルディスプレイ (FPD) 部材応用である。導光板、反射防止膜、偏光板などの光学部材の生産にナノインプリントが適用されつつある。

導光板は、フレネルレンズ構造などのミクロンオーダの 3 次元構造である。これまで、射出成形により製造されていたが、高効率導光板を製造するには高精度 3 次元構造製造が重要であり、射出成形では要求される 3 次元構造を高精度に充填できなくなってきた。そのために、射出成形に代わり、ナノインプリント技術が製造ラインに展開されつつある。

周期 100 nm の高効率率金属ワイヤ偏光板は、韓国の LG 社がナノインプリントを用いて製品展開している。He-Cd レーザの 2 光束干渉法により、Si 基板上の酸化膜を 200 nm ピッチでパターン化し、更に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の CVD と平坦化を行い、SiO<sub>2</sub> パターンをフッ酸化学処理により除去することにより、ピッチ 100 nm の Si モールドを作製した。更に、ソニーはフラットパネルディスプレイ用の反射防止フィルムの原版となるモールドを、Blu-ray 製造技術を利用し

て、短時間で製造する技術を確認し、通常製造プロセスより高性能の 0.1% 以下の反射防止フィルム製造に成功している。

以上示したように、既にナノインプリントはディスプレイ部材応用に不可欠の製造技術として展開されており、大面積対応高速ナノインプリント技術として、ローラナノインプリントの製造展開が進んでいる。

### (3) 光学部品

マイクロレンズなどの光学部品製造にはこれまで、射出成形が用いられてきたが、高精度マイクロレンズ製造への対応が困難になってきており、ナノインプリント技術が高精度マイクロレンズ製造に用いられている。マイクロレンズアレイはデジタルカメラ、携帯カメラに搭載されており、大きな市場展開が見込める。

更に、GaN の LED 高効率化を実現するために、GaN 表面に穴径 100 nm レベルの周期構造を有するフォトニック結晶構造がナノインプリントにより作製されており、既に市場展開が開始されている。

### (4) バイオ応用

現状の市場としては、ディスプレイ部材などに比べると大きくないが、パターンサイズ、使い捨てデバイスという特徴から、ナノインプリントが用いられる成長が期待できる分野である。バイオ・医療分野などへの応用例として、微量の液体を制御するシステムであるマイクロ TAS (Micro Total Analysis System) デバイスが注目されている。流路内に作製された微小構造体によりサイズ選別を行う DNA/Protein バイオチップ、高アスペクトナノ構造を有する細胞培養シート及び抗原抗体反応検出シートなどが報告されており、市場展開が計られつつある。

### (5) 半導体応用

現在、LSI は 300 mm Si ウェーハ上に、hp (half pitch) 45 nm の Si LSI が、ArF エキシマレーザステッパーにより、150 枚/時間の高スループットでパターン転写されている。32 nm までは、ほぼ ArF 液浸露光により量産が可能である。ナノインプリントの LSI 適用は、hp22 nm 以降であるが、光ナノインプリントの量産適用には、スループット、アライメント精度及びパターン欠陥などの高いハードルがある。

ナノインプリント適用プロセスとして期待されているのが、銅多層配線デュアルダマシンプロセスである。光ナノインプリントにより、3 次元モールドが高精度に転写できることを示されており、デュアルダマシン構造のモールドを用いて、従来のデュアルダマシンプロセスを 50 ステップから 10 ステップに簡略化することができる。更に、現像工程がないため、現在 LSI 製造で問題となっている、パターンエッジラフネスの低減も魅力である。光ナノインプリントの高スループット及び高アライメント精度が達成できれば、LSI 製造への適用検討が開始されると期待できる。

## 1-1-4 まとめ

ナノインプリント技術は、Chou 教授の発明からこれまでの 13 年間、装置開発、プロセス開



発、モールド・材料開発などがワールドワイドに精力的に進められ、パターンド・メディア、ディスプレイ部材、光学部品、バイオデバイスなど、LSI 以外への量産応用展開が急速に進んでいる。最近では、エネルギー分野として、燃料電池の反応場の隔壁や太陽電池の表面にナノインプリントにより凹凸をもたせ効率を上げることが行われている。このように、ナノインプリント技術を適用した市場は急速に成長しており、その個々の製品市場規模は数百億から数千億と、極めて大きい。ナノインプリント技術を有し、製品展開することにより、企業の技術差別化、優位性を計ることができる。近い将来には、LSI の量産適用研究も開始されると期待される。

## ■引用文献

- 1) “微細加工技術(応用編)(社)高分子学会編,” ポリマーフロンティア 21 シリーズ, vol.18, pp.147-182, 2003.
- 2) “ナノインプリント技術徹底解説,” 電子ジャーナル, Nov. 2004.
- 3) 松井真二, 古室昌徳, “ナノインプリントの開発と応用,” シーエムシー出版, Aug, 2005.
- 4) 平井義彦, “ナノインプリントの基礎と技術開発・応用展開,” フロンティア出版, July 2006.
- 5) S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, “Appl. Phys. Lett.,” vol.67, p.3114, 1995 .
- 6) S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, “ J. Vac. Sci. Technol.,” vol.B15, p.2897, 1997.
- 7) J. Haisma, M. Verheijen, and K. Heuvel, “J. Vac. Sci. Technol.,” vol.B14, p.4124, 1996.
- 8) T. Bailey, B.J. Chooi, M. Colburn, M. Meissi, S. Shaya, J.G. Ekerdt, S.V. Screenivasan, and C.G. Willson, “J. Vac. Sci. Technol.,” vol.B18, p.3572, 2000.
- 9) 廣島 洋, “光技術コンタクト,” vol.41, No.6, pp.19-27, 2003.
- 10) M.D. Austin, H.W. Wu, M.L. Zhaoning, Y.D. Wasserman, S.A. Lyon, and S.Y. chou, “Appl. Phys. Lett.,” vol.84, p.5299, 2004.
- 11) “ナノインプリント応用事例,” (株)情報機構, Sep. 2007.
- 12) “ナノインプリントの衝撃,” 日経マイクロデバイス, pp.35-47, 2008年5月号

## ■S2 群-4 編-1 章

### 1-2 FIB ナノ加工

(執筆者：皆藤 孝) [2009 年 11 月 受領]

#### ■概要■

FIB ナノ加工は、最小ビーム径 4 nm 程度まで絞れる集束イオンビーム (FIB) を用いた加工であり、加工状況を観察しながらその場で直接加工できるのが特長である。FIB 開発初期の「観る・削る」の二つの機能<sup>1)</sup>に、新しく「付ける」機能<sup>2)</sup>が追加され、「観る・削る・付ける」の三つの機能が揃ったことが用途の拡大・普及に繋がった。1985～1990 年にかけて、次々に半導体産業向けの FIB 装置が開発され普及した。白欠陥修正を可能としたフォトマスク修正装置<sup>3)</sup>、IC チップ上の配線変更・電特検査用パッド作製などを行うことで開発期間短縮に寄与する IC 開発支援装置<sup>4)</sup>、不良部解析・プロセスモニタを可能にした微小部断面加工・観察装置<sup>5, 6)</sup>などである。その後、プロセス微細化の進展につれて断面像の高分解能が求められ、断面観察用の SEM と一体化したダブルビーム装置<sup>7)</sup>が開発された。更には TEM 観察が必須となり、FIB による薄片試料作製技術が進展した。また、FIB-CVD による立体ナノ造形技術<sup>8)</sup>を応用したナノツール作製<sup>9)</sup>、ナノ加工用ダイヤモンド工具作製なども研究されている。現在の FIB 商品はすべて液体ガリウムイオン源を用いた FIB 装置であるが、場合によっては、加工・観察部に注入されるガリウムが汚染物質として問題になることがあり、ガスイオン源による FIB 装置<sup>10, 11)</sup>の開発も期待されている。

#### 1-2-1 FIB 装置とその基本機能

##### (1) シングルビーム装置<sup>1)</sup>

図 1・7 に FIB (シングルビーム) 装置の主要部の概略を示す。FIB 装置は、三つの基本機能をもっている。

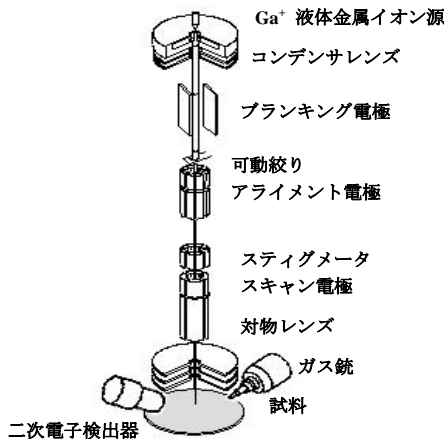


図 1・7 FIB 装置 (シングルビーム) 主要部

<sup>1)</sup> 1-2-1(1) 1 行目 社内資料から引用

第一の機能「観る」は、イオンビーム励起の二次電子をとらえることによる走査イオン顕微鏡 (Scanning Ion Microscope) による。この二次電子像は、SIM 像と呼ばれ、加工位置出し、加工状況のモニタ、断面観察などに用いられる。走査電子顕微鏡による SEM 像に比べて、材質によるコントラストが強く出るので、例えばアルミニウム配線中のシリコンの析出がよく見えるという特長をもっている。また、チャネリングコントラストによって金属の結晶粒を観察できるのも大きな特長である。図 1・8 の Cu めっき配線の断面 SIM 像に示されるように、熱処理による結晶粒の変化などが明瞭に観察できる。SIM 像の分解能は、1985 年当時は 100 nm 程度であったが、現在では 4 nm 程度にまで進歩している。

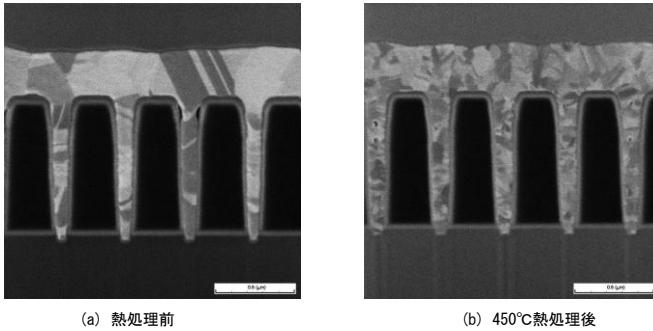


図 1・8 Cu めっき配線の断面 SIM 像

第二の「削る」機能は、マスクレスエッチング加工による。加工したい部分のみに FIB を走査することによって、複雑なマスクプロセスを用いることなく簡単にエッチング加工できるのが特長である。TEM 試料薄片加工でも示されているように、数十 nm 厚さまでの薄片化を nm 精度で行うことが可能である。顕微鏡機能による加工モニタが高精度な加工を可能にしている。

第三の「付ける」機能は FIB-CVD 法によるマスクレスデポジション技術による。これは、試料表面に吸着させた原料ガスを FIB 照射で分解し不揮発性の分解生成物を局所的に堆積させるビーム誘起表面反応技術である。細いノズルによりビーム照射点近傍に吹き付けることで、高密度の原料ガス供給を可能にしている。主な応用例では、カーボン膜とタングステンなどの金属膜とが用いられているが、いずれの膜もイオンビームからのガリウムを含んだアモルファス膜である。立体ナノ造形への応用においては、高い成長速度が得られる原料ガスを選定する必要がある。カーボン堆積用の原料ガスであるフェナントレン  $C_{14}H_{10}$  は、この点で大変優れている。

## (2) ダブルビーム装置

断面観察用の SEM と一体化したダブルビーム装置は、FIB 加工断面をその場で SEM モニタできるため、極微細不良箇所などの高精度断面出しが容易である。また、“Cut & See” と呼ばれるソフトウェアにより、試料スライス加工と SEM 観察を自動的に繰り返して多数の連続断面像を取り込み、後からコンピュータによる 3 次元再構成像を得ることができる。

### (3) トリプルビーム装置

最近、見たい位置の格子像観察まで行える高品質 TEM 薄片作製が容易化された。それを可能にしたのは、ダブルビーム装置に、更に低加速アルゴンイオン銃を追加したトリプルビーム装置<sup>12)</sup>の開発である。SEM による電子ビームの試料薄片透過強度あるいは後方散乱強度をモニタし、薄片膜厚を計測する技術と、低加速アルゴンイオン銃による試料ダメージ層除去技術との組合せが、高品質薄片作製の容易を実現したポイントである。

## 1-2-2 応用

### (1) フォトマスクリペア<sup>2)</sup>

フォトマスクリペアは、三つの機能を備えた FIB 装置の最初の応用事例である<sup>3)</sup>。フォトマスクは、ガラス基板上に厚さ 100 nm 程度の導電性の遮光膜パターンがついた構造となっている。遮光膜材料は、クロムなどの金属、またはモリブデンシリサイドなどである。遮光膜が欠損している欠陥は白欠陥、逆に余分にある欠陥は黒欠陥と呼ばれている。白欠陥は、FIB-CVD 法により欠陥部に遮光性のあるカーボン膜を付けてリペアする。一方、黒欠陥は、反応性ガスを吹き付けながら FIB 照射することにより、余分な膜を除去してリペアする。いずれの場合も、イオンビームによる試料の帯電防止のため、低エネルギー電子ビームを同時照射している。フォトマスクリペア装置は、信頼性とともイージーオペレーションに重点を置いた専用機である。

### (2) LSI 配線変更 (設計ミス救済, テスト用パッド作製などで設計支援・不良解析支援)

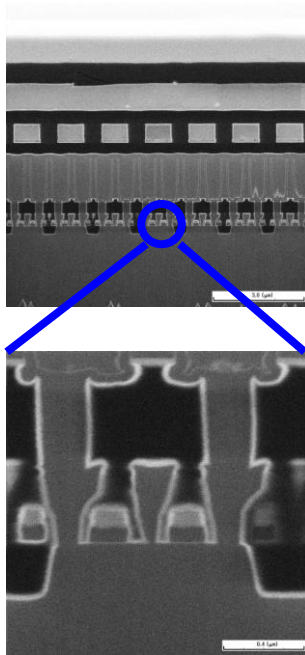
配線変更<sup>4)</sup>の手順は次のようになる。①まず、「観る」機能によって場所出しを行う。②表面の保護膜に「削る」機能によって穴を開けて配線をむき出しにする。③更に、「付ける」機能によりタングステン膜を堆積させて配線間を接続する。同様にして配線の切断と動作テスト用の追加電極を作製できる。なお、配線切断終了時に片方の配線が SIM 像で暗くなることもある。これは、切断によりフローティング状態となった配線の電位が、正に帯電するためである。また、多層配線の下層配線を修正するには、高アスペクト比の穴開け加工が必要であるが、このような場合には、反応性ガスを用いたアシストエッチング加工が用いられる。

### (3) ミクロ断面加工・観察 (断面 SIM 法)<sup>3)</sup>

半導体デバイスなどにおいて、外観不良、動作不良などでピンポイント断面解析の必要性は、増加する一方である。ところが、従来の機械研磨による断面作製方法は、熟練と長い作製時間を要したうえにピンポイント加工が困難であった。断面 SIM 法は、この問題を一挙に解決した技術で、これによって非熟練者でも比較的簡単かつ短時間に特定場所の断面出しが可能になった<sup>5,6)</sup>。この技術のポイントは、イオン顕微鏡機能によるその場位置出し・断面観察である。この技術がデバイス開発・不良解析などに果たした役割は大きいといえる。図 1-9 に 256M-DRAM の断面 SIM 像を示す。

<sup>2)</sup> 1-2-2(1) 6 行目 日本真空協会誌に執筆した解説記事から引用 “真空,” vol.46, no.2, p.17, 2003.

<sup>3)</sup> 1-2-2(3) 5 行目 社内資料から引用



1.5  $\mu\text{m}$  視野

図 1・9 256M-DRAM の断面 SIM 像

#### (4) TEM 試料薄片作製

近年は見たい位置の格子像観察まで行える高品質薄片作製が容易化された。それを可能にしたのは、トリプルビーム装置<sup>7)</sup>である。ダブルビーム装置に更に、低加速アルゴンイオン銃を追加した装置である。シリコン基板上の所定箇所の薄片試料作製を自動的に行うソフトが開発されて、プロセスモニタなどに利用されている。加工ダメージ層の厚さは、30 kVFIB で 23 nm であるが、5 kVFIB で 7 nm 弱になり、更に 1 kVAr イオン照射加工により 1.6 nm まで低減される。これにより、高品質な結晶格子像が得られることが確認されている。

#### (5) FIB-CVD による立体ナノ造形<sup>4)</sup>

FIB-CVD 法は、試料表面に吸着させた原料ガスを FIB 照射で分解し、不揮発性の生成物を局所的に堆積させる技術である。この技術の特徴は、下から上に向かって順次積み上げて行くことであり、通常の上から削る方法では困難なオーバーハング構造の形成も容易である。このため、ビーム走査制御レシビにより、各種の 3 次元構造を形成できる。フェナントレンガスをを用いたアモルファスカーボン構造物の形成方法について以下に述べる。これらの造形は、ビーム電流 1 pA で行ったもので、作製時間は 1 分から 10 分程度である。

<sup>4)</sup> 1-2-2(5) 7~13 行 文献 8) から引用

①ピラー(直径 100 nm 弱の細長い円柱):イオンビーム走査を停止して堆積成長させると、まっすぐ上に向かってピラーが成長する。②スプリングコイル:イオンビームをゆっくりと円回転して堆積成長させると、図 1・10(a)のようなスプリングコイルができる。回転周期は 13 秒である。このナノ・スプリングコイルは、鋼製のものと同様に伸縮し耐久性があることが確認されている。③円筒:円回転を高速にして堆積成長させると、メスシリンダーのような円筒ができる。④ペローズ:高速円回転の半径を周期的に変化させながら堆積成長させると、図 1・10(b)のようなペローズになる。⑤ワイングラス:図 1・10(c)のワイングラスの形成方法は、上記事例から類推されるように、ビームの円回転を高速にし、回転半径をゆっくり変化させて堆積形成したものである。この作品は、世界最小のワイングラスとしてギネスブックに掲載された。

最近では、この立体ナノ造形技術を応用し、様々なナノツール作製が研究されている<sup>9)</sup>。

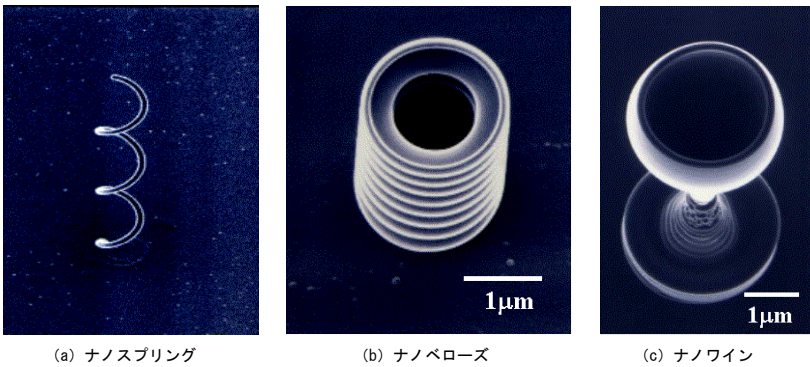


図 1・10 FIB-CVD による立体ナノ造形

## (6) ナノ加工用ダイヤモンド工具の作製<sup>5)</sup>

従来の機械的研磨によるダイヤモンド加工法は、加工速度が結晶方位に大きく依存するため、R 面取りなどの曲面加工を行うことは不可能であった。しかし、FIB による加工では、イオン入射により表面がアモルファス化しながら加工されるため結晶方位の制約なしに自由に加工できる<sup>14)</sup>。ナノ加工用ダイヤモンド工具の作製事例を以下に示す。①図 1・11 に機械研磨された先鋭なダイヤモンドバイト先端部を  $R1.5\mu\text{m}$  に仕上げ加工した例を示す。②図 1・12 にフォトマスク修正用 AFM 針の作製例を示す。加工手順は、(シリコン基板上に散布した工業用単結晶ダイヤモンド粒から適当なものを選定) → (マニピレータでピックアップしカンチレバーに移動) → (ダイヤモンド粒をカンチレバー穴に移植し FIB-CVD で固定) → (微小電流で針先を仕上げ加工) である。

### 1-2-3 まとめ

集束イオンビーム (FIB) 装置の構成・機能について説明し、半導体・材料・基礎研究な

<sup>5)</sup> 1-2-2(6) 4 行目 文献 14) から引用, 5 行目 文献 14) から引用

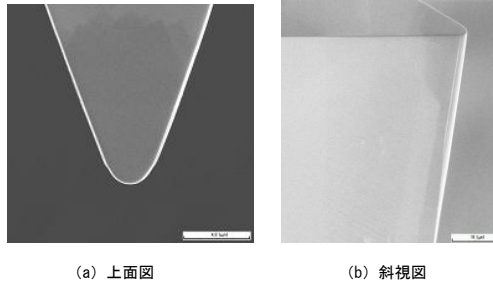


図 1・11 ダイヤモンドバイト先端の R 加工

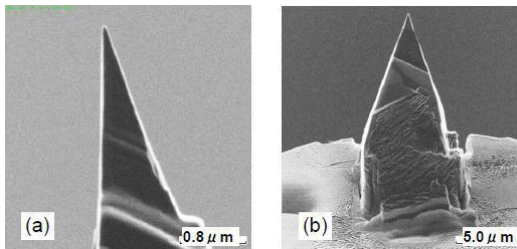


図 1・12 AFM ダイヤモンド針加工

どへの多彩な応用について述べた。従来のリソグラフィ技術は、量産に適しているが多数の高価な設備と時間がかかる複雑なプロセス開発が必要である。一方、ここに紹介した FIB ナノ加工技術は、量産には不向きながら、その場観察機能で位置出し・加工モニタできることが特長であり、高付加価値・少量生産の試作品とか微細寸法の型・工具の修正・追加工などに利用できる。FIB 技術は、今後の発展がまだまだ見込める技術であり、ナノ加工の重要な一翼を担っていくと期待される。FIB 装置とその応用開発に当初から従事した当事者の一員として記述させて頂いたが、内容に偏り・漏れがある点はご容赦願いたい。

## ■参考文献

- 1) W.L. Brown and A. Wagner, "Proc. of the International Ion Engineering Congress-ISIAT & IPAT83," vol.2, 1983.
- 2) 皆藤孝, 中川良知, 佐藤光義, 山本昌宏, "応用物理学会講演会 (1984 秋) 予稿集," vol.14p-T-14, p.265, 1984
- 3) T. Kaito and M. Yamamoto, "Proc. of the 9th Symposium on ISIAT," p.207, 1985.
- 4) Y. Mashiko, H. Morimoto, H. Koyama, S. Kawazu, T. Kaito and T. Adachi, "Proc. of the 25th Int'l Reliability Physics Symposium-87IRPS," p.111, 1987.
- 5) T. Kaito and T. Adachi, "Proc. of the 1st Micro Process Conference," p.142, 1988.
- 6) K. Nikawa, K. Nasu, M. Murase, T. Kaito, T. Adachi and S. Inoue, "Proc. of the 27th Int'l Reliability Physics Symposium-89IRPS," p.44, 1989.
- 7) 岩崎, 大井, 佐藤, 一宮, 皆藤, 足立, "応用物理学会講演会 (1986 春) 予稿集," p.569, 1993.
- 8) S. Matsui, T. kaito, J. Fujita, M. Komuro, K. Kanda, and Y. Haruyama, "J. Vac. Sci. Technol.," vol.B18, p.3181, 2000.

- 9) R. Kometani, S. Matsui, etc, "J. Vac. Sci. Technol.," vol.B22, pp.257-263, 2003.
- 10) P. Tesch, N. Smith, N. Martin, D. Kinion, "Proceedings from the 34th International Symposium for Testing and Failure Analysis- ISTFA," vol.7, 2008.
- 11) Ward B, Notte J, Economou N, "J Vac Sci Technol," vol.B24, no.6, pp.2871-2875, 2006.
- 12) 鈴木秀和, 中谷郁子, 山本洋, 高橋春男, 岩崎浩二, "LSI テスティングシンポジウム/2007 会議録," pp.69-74, 2007.
- 13) 皆藤孝, "トリケップス EXTRA シリーズ No. 27 VLSI 試験/故障解析技術," 第 10 章, 第 3 節, pp.307-318, 1992.
- 14) 足立達哉, 皆藤孝, "砥粒加工学会誌," 第 53 卷, 第 6 号, pp.30-35, 2009.



## ■S2 群-4 編-1 章

### 1-3 EB ナノ加工

(執筆著：生津英夫) [2009年2月 受領]

電子ビーム (electron beam, EB) リソグラフィは、半導体集積回路に代表されるデバイス基板への直接描画 (直描) や露光マスク製作にとって不可欠なものである。EB リソグラフィには大きく分けて、電子ビームを偏向して基板の任意部分に照射する方式と、ステンシルマスク (穴あきマスク) を介して電子ビームを一括照射する方式があるが、半導体デバイス製造では前者が古くから実用化されている。前者の方式では、コンピュータ制御により高速ビーム偏向が可能であるため、設計データに基づいたマスクレス描画を行うことができる。更にこの方式は、ビームを細く絞って一筆描きのようにパターンを描いていくポイントビーム型と、アパーチャである大きさの矩形状態に成形された電子ビームを1ショットとしてショット分割されたパターンを描く可変成形電子ビーム型がある。前者は、ナノメータに絞られたビームを用いるために極微細加工が行える反面、デバイス露光時間がかかる欠点がある。一方、後者は、ビームはある程度の大きさだが逆にショット数が少なくなる (描画時間が少なくなる) ことから、光リソグラフィのマスク製作に用いられている。

リソグラフィとしては、基本的に基板上に塗布された電子線レジストに電子ビームを照射してから現像することによりなされる。レジストに通過する際生ずる二次電子が主として露光反応 (感光) に関与する。また、電子ビームはレジストを通過して基板に浸入し、散乱されて再びレジスト部分に戻って近接領域部分を感光してしまう。このため、露光量を細かく制御して上記の影響 (近接効果) を補正するようにしている。

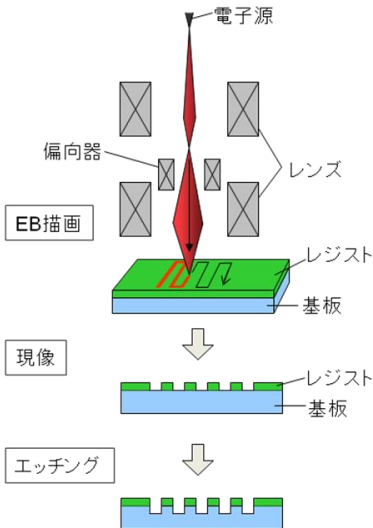


図 1・13 電子ビーム露光装置の概念図。左図はプロセスフローも示している。右図は装置外観写真

図 1・13 に、ポイントビーム型電子ビーム露光装置の光学系と装置の例を示す。電子ビームはコンデンスレンズで絞られた後、偏光器で照射すべき位置（パターンとすべき位置）に偏向される。パターンのないところ（照射しない位置）では、電子ビームはブランキングされて基板に照射されないことになる。一般的には、ビーム偏向（偏向により描画できる領域はフィールドと呼ぶ）と基板載置するステージの移動（ステージ移動によりフィールドを繋いでパターン描画する）を繰り返すことにより大面積のパターン形成を行っている。ポイントビーム型電子ビーム露光は、ウェーハ対応描画装置でも加速電圧 100 kV で 3~4 nm 程度のビーム径が得られるようになってきており、ナノオーダーのパターン形成が可能になった。図 1・14 は、ウェーハ上に描画した約 10 nm 幅のレジストパターンの、フィールド内分布を示したものである<sup>1)</sup>。フィールド周囲では中心に比べてパターン幅は 1~2 割程度太くなっている。フィールド端部へのパターンニングは電子ビームを偏向するとともにフォーカス補正を行って焦点位置を補正しながら描画しているが、このパターン幅の変動は補正の精度と一致するものである。更には高解像レジストを使用することにより、6 nm 幅のパターンが形成できている<sup>2)</sup>。この幅はビーム径とそこからの二次電子の広がり方を考慮した値とほぼ一致し、理想的なレジストパターン形成が行われていることを証明するものである。

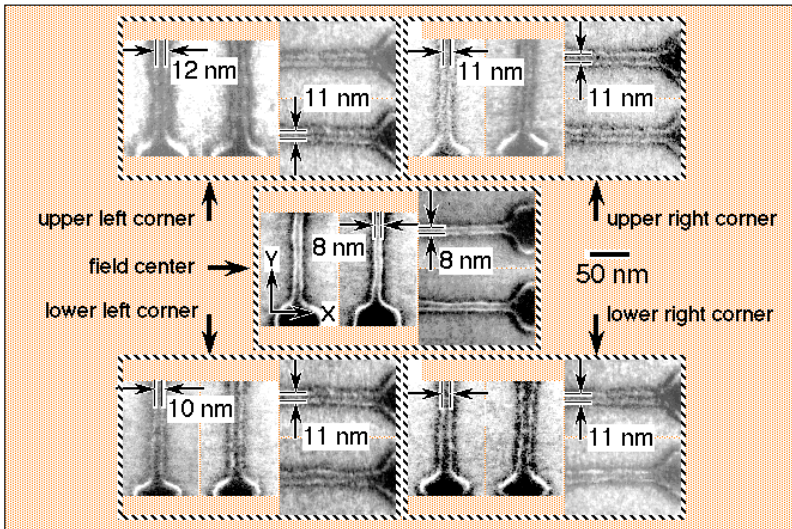


図 1・14 電子ビーム露光で形成した 10nm 級レジストパターン  
レジストには無機レジスト<sup>1)</sup>を用いている。

一方、幅の狭いレジストパターンを形成すると、必然的にパターンは倒れやすくなる。この原因は現像・リンス工程後の乾燥にある。レジストパターンは、露光した後、現像液を使って露光部と未露光部の化学変化の差を利用した現像を行い、リンス工程及び乾燥工程を経てレジストパターン形成をする。このとき、ライン&スペースのような密集ラインでは、リンス液の表面張力に基づく付着力で周囲がほとんど乾燥していてもライン間にはいまだリン

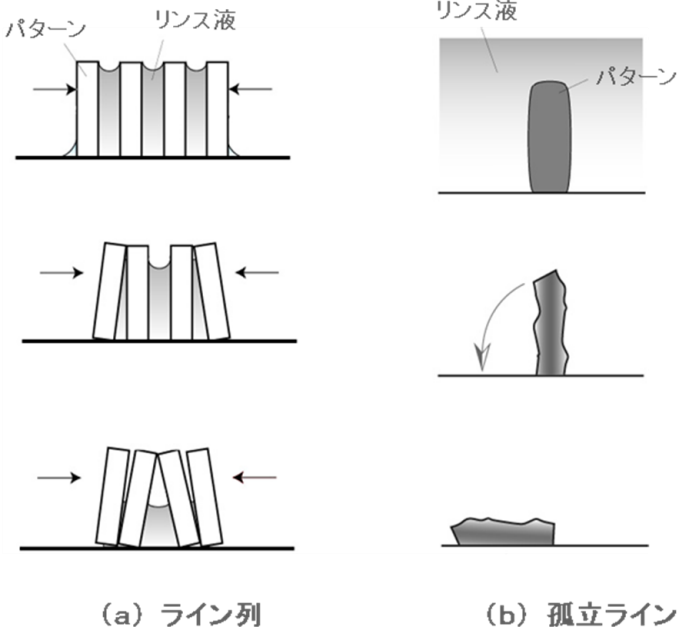


図 1・15 レジストパターン倒れの状態を示す概念図。  
(a)ライン列と(b)孤立ラインでは倒れの原因が異なっている。

ス液が残る状態が作られる。図 1・15(a)のような状態である。

このような状態になると、リンス液/空気の圧力差に伴う力（毛細管力）がリンス液面のみならずパターン側面から作用する。すなわち、空気側からパターンが押されるようになる。パターン強度がこの毛細管力に耐えられなければ、パターンは倒れることになる。この毛細管力  $P$  は、次式で与えられる。

$$P = P_R - P_A = \frac{2\gamma c \cos\theta}{D} \quad (1 \cdot 1)$$

ここで、 $P_R$ 、 $P_A$  は各々リンス液、空気の圧力、 $\gamma$  はリンス液の表面張力、 $D$  はラインパターンの間隔、 $\theta$  はリンス液/パターン部での接触角である。この毛細管力  $P$  はパターンに曲げのモーメントを生じさせる。そこでかかるストレスは、幅  $W$ 、高さ  $H$  のラインパターンの間（間隔  $D$ ）にリンス液が残った場合を考慮すると、式 (1・2) となる<sup>3)</sup>。

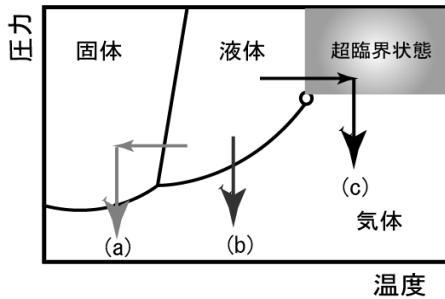
$$\sigma_{MAX} \approx \frac{6\gamma c \cos\theta}{D} \left( \frac{H}{W} \right)^2 \quad (1 \cdot 2)$$

ここで、 $\sigma_{MAX}$  は最大ストレスである。したがって、この  $\sigma_{MAX}$  が倒壊ストレス  $\sigma_{CRIT}$  を超えたときにパターンは倒れることになる ( $\sigma_{MAX} > \sigma_{CRIT}$ )。この式から、倒れをなくすには ( $\sigma_{MAX}$  を小さくするには)、(1) ライン間隔  $D$  を広げる、(2) アスペクト比 ( $H/W$ ) を小さくする

(高さ  $H$  を低くする, もしくは幅  $W$  を広げる), (3) リンス液の表面張力  $\gamma$  を小さくする, ことが必要であることが分かる.

一方, 孤立のレジストラインは, 基本的に 1 本だけであるのでライン間に残るリンス液はない. にもかかわらず, パターン倒れは観察される. 特に, 極限的に狭い幅のパターンを形成すると, 乾燥後のパターンは蛇行し, ついには倒れてしまう. このような孤立ラインであればライン列と異なりリンス液がライン間に残ることはなく, したがってリンス液の表面張力以外の原因でパターンは倒れることになる.

この原因として, 図 1・15(b)のような乾燥時によるパターン表面の収縮が報告されている. レジストパターン現像時, 現像液はパターン内部にしみこみ, レジストを膨潤させる. この状態を乾燥するとまずレジストパターン表層部分が乾燥するが, レジストパターン全体が均一に乾燥されないため乾燥時の収縮応力でパターンに不均一なストレスがかかる. パターン幅が太いときには, パターンはこのストレスに耐えられるが, パターン幅が非常に細くなるるとこの力に耐えられず, 蛇行したり倒れたりする.



(a)凍結乾燥、(b)通常乾燥、(c)超臨界乾燥

図 1・16 乾燥過程を示す状態図

これらのパターン倒れに対する解決策として, 超臨界乾燥法が知られている. これは, リンス液を直に気化するのではなく, 超臨界状態を経て気化(乾燥)させるものである. 図 1・16 は, 状態図による乾燥過程を示している. 図 1・16 のような状態図を考えたとき, 乾燥とは液相が気相に変化する工程である. この乾燥過程では液相と気相の間にある気液平衡曲線を通過するが, この状態(気体と液体が共存する状態)はまさに図 1・15(a)の, ライン間にリンス液が残った状態が形成されることを意味する. すなわち, 毛細管力が働き, パターン倒れを引き起こすことになる. 言い換えれば, パターン倒れを回避するには気液平衡曲線を通過しない乾燥を行えばよいことになる. この手法としては凍結乾燥<sup>4)</sup>と超臨界乾燥<sup>5~7)</sup>が知られている. 前者は, リンス液を低温で凝結させ, この状態(固体状態)から乾燥させる(気化させる)ものである. すなわち, 液相を経ずに固相から気相へ変化させることにより気液共存状態をつくらせない. 一方, 後者の超臨界乾燥は, 図 1・16 のように液相から超臨界状態を経由して気相へ進む乾燥プロセスを行うもので, こちらも気液共存状態を作ることなく乾

燥を行わせることができる。しかしながら、凍結乾燥では、リンス液全体を固まらせた後低温状態に基板を保持した状態でポンプにより真空排気を行っても、表面は徐々に溶けていくためパターン倒れは完全に回避できない。気化する表面が固体→液体→気体のプロセスを経てしまうためである。一方、超臨界乾燥は臨界点以上に温度を上げればよいから、リンス液表面の温度を気にすることなく乾燥が行える利点がある。すなわち、パターン倒れを抑制する究極的乾燥法といえる。

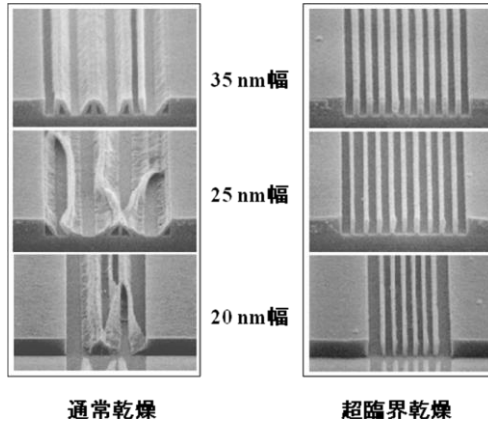


図 1・17 通常乾燥と超臨界乾燥で形成した微細レジストパターン  
レジストには、電子線レジストの ZEP-7000（日本ゼオン製）を用いた。

超臨界乾燥法により形成したレジスト（ZEP-7000）パターンを図 1・17 に示す。超臨界圧力は 7.5 MPa にコントロールして、レジスト膨れを抑制している<sup>9)</sup>。図の SEM 写真から、通常の窒素雰囲気下での乾燥ではパターンが崩壊して解像できていないが、超臨界乾燥では矩形断面の 20 nm 幅（nm は  $10^{-9}$ m）パターンが解像できていることが分かる。倒れはもとより変形もまったく生じていない。これまで観察された倒壊パターンにおいて、崩れた原因は露光手段やレジスト材料が解像能力を有していないためと認識されてきたが、実際は解像されているが乾燥工程で崩壊したことによることが超臨界乾燥の結果から分かる。

また、この超臨界乾燥法は、レジストだけでなく当然 Si パターンの形成でも効果的である。したがって、この方法を用いて倒れの外力を抑制することにより真の解像限界までの超微細なパターンの形成が可能になるとともに、その効果は、LSI 産業はもとよりマイクロマシニング産業に対しても有意義なものとなる。

孤立ライン倒れの問題も超臨界乾燥を行うことにより解決できる。図 1・18 に示すように、超臨界乾燥では微細孤立ラインが倒れずに形成できていることが分かる。これは、拡散性の優れた超臨界流体が現像液やリンス液で膨潤したパターン内部までもを瞬時に乾燥させるためである。この結果、パターン表層のみが乾いて生ずる収縮ストレスを抑制できることになる。この方法により図 1・19 の如く 7 nm 幅の高アスペクトレジストパターンまでも形成でき

ている<sup>7)</sup>。このように、電子ビームナノリソグラフィと超臨界乾燥等の形成した極微細パターンを倒さない工夫を組み合わせることにより、10 nm 以下のパターン形成が可能となる。

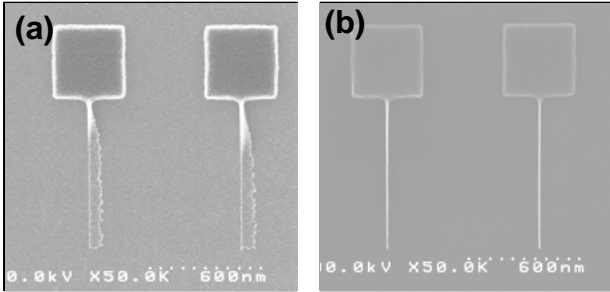


図 1・18 (a)通常乾燥と(b)超臨界乾燥で形成した微細レジストパターン。  
レジストには、電子線レジストの HSQ7) を用いた。

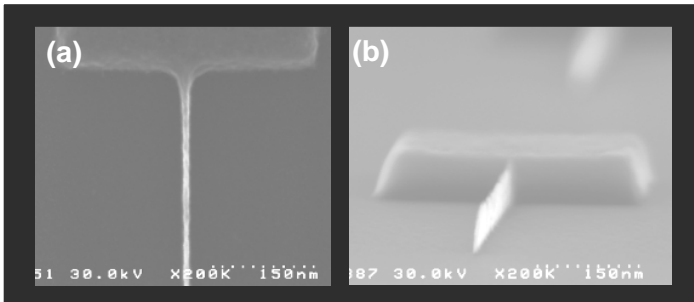


図 1・19 HSQ レジストで形成した 7 nm 幅レジストパターン。レジスト厚は約 100 nm である。

電子ビームナノリソグラフィは、単電子デバイスなどのナノデバイス製作でも威力を発揮している<sup>8,9)</sup>。単電子島と呼ばれる微細な Si 領域を高精度に形成することができ(図 1・20)、この結果、Si 寸法と単電子デバイス特性の関係が明らかとなった<sup>8)</sup>。この結果は、これまでばらついた領域の中でたまたまできていたナノデバイス製作の世界を制御下にある現実世界に引き込んだものであり、革新的なものと言えよう。実際、この結果を基にして室温動作できる寸法のデバイスも作製されている<sup>9)</sup>。

また、電子ビームを使った三次元露光も試みられている<sup>10)</sup>。これは、立体試料の各面に電子ビームを照射してパターンを描くもので、デモンストレーションとして 60 ミクロン径の PMMA (ポリメチルメタクリレート) 樹脂球上に世界地図を描画している(図 1・21)。電子ビーム露光装置内に導入でき、試料を回転できる駆動系が既に開発されている。電子ビームの焦点距離が長いという特徴が、平坦な試料でなくとも微細なパターンの描画を可能にしている。世界最小地球儀での地図の最小寸法は 10 nm である。



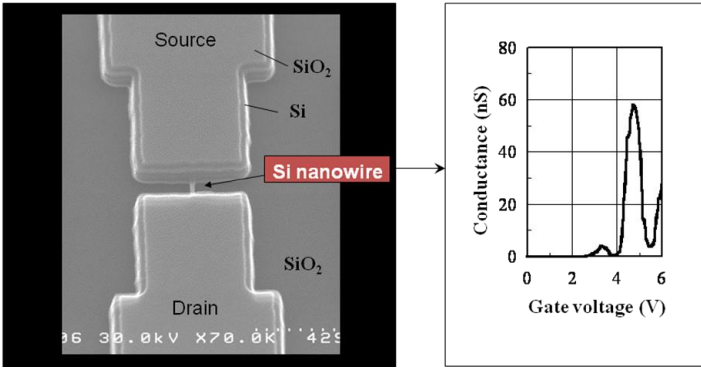


図 1・20 シリコン単電子トランジスタ構造と、室温での電気特性結果

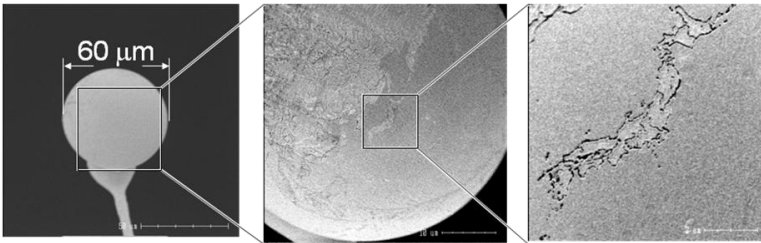


図 1・21 3次元電子ビーム露光で形成したナノ地球儀

### ■参考文献

- 1) K. Yamazaki, M.S.M. Saifullah, H. Namatsu, and K. Kurihara, "Proceedings of SPIE," vol. 3997, p.458, 2000.
- 2) K. Yamazaki, and H. Namatsu, "Jpn. J. Appl. Phys.," vol.42, pp.L491-L493, 2003.
- 3) H. Namatsu, K. Kurihara, M. Nagase, K. Iwadare, and K. Murase, "Appl. Phys. Lett.," vol.66, p.2655, 1995.
- 4) T. Tanaka, M. Morigami, H. Oizumi and T. Ogawa, "Jpn. J. Appl. Phys." vol.32, p.5813, 1993.
- 5) H. Namatsu, K. Yamazaki, and K. Kurihara, "Microelectron Eng." Vol.46, p.129, 1998.
- 6) H. Namatsu, K. Yamazaki, and K. Kurihara, "J. Vac. Sci. Technol." vol.B18, p.780, 2000.
- 7) H. Namatsu, "J. Vac. Sci. Technol." vol.B18, p.3308, 2000.
- 8) H. Namatsu, Y. Watanabe, K. Yamazaki, T. Yamaguchi, M. Nagase, Y. Ono, A. Fujiwara, and S. Horiguchi, "J. Vac. Sci. Technol." vol.B21, p.1, 2003.
- 9) H. Namatsu, Y. Watanabe, K. Yamazaki, T. Yamaguchi, M. Nagase, Y. Ono, A. Fujiwara, and S. Horiguchi, "J. Vac. Sci. Technol." vol.B21, p.2869, 2003.
- 10) K. Yamazaki and H. Namatsu, "Jpn. J. Appl. Phys." vol.43, p.L1111, 2004.

■S2 群-4 編-1 章

1-4 SPM 加工

(執筆著：保坂純男) [2009 年 2 月 受領]

走査トンネル顕微鏡 (STM)<sup>1)</sup> や原子間力顕微鏡 (AFM)<sup>2,3)</sup> に代表される SPM は、顕微鏡観察ばかりでなく、加工プローブとして探針から電子ビームやイオンビームを取り出すことができ、これらを用いたナノ加工が多く提案されています。STM による加工を最初に試みたのは、1980 年代半ば、M. Ringger ら<sup>4)</sup>、D.W. Abraham ら<sup>5)</sup>、R.S. Becker ら<sup>6)</sup> の研究である。これまでに、原子操作法などを用いた原子オーダー加工、ナノ加工、機械的加工や陽極酸化、レジストへの電子線描画などがあり、多岐に渡るナノ加工法が提案されている。

大別して、直接加工法と間接加工法とがある。直接加工法には、電界蒸発法、気相成長法、機械加工、吸着法などがある。また、間接的加工法には、電子線レジストを利用した SPM 電子線描画法、電界による酸化描画法などがある。以下、これらについて概要を述べる。

1-4-1 電界蒸発法<sup>7,8)</sup>

原理は、高電界を探針と試料間に印加することにより、探針あるいは試料のどちらかの表面原子がイオン化され、このイオンが高電界による力を受けることにより探針あるいは表面からイオンが蒸発、すなわち、飛び出す。電界としては数マイナス数十 ボルト/nm である。また、イオンは正イオンあるいは負イオンのどちらでも飛び出し可能である。これらのイオンの中で電界蒸発閾値の小さい方が飛び出すことになる。探針から飛び出す場合は試料表面にドット形成 (蒸着)、試料から飛び出す場合は、表面原子の引き抜きとなる。図 1・22 は探針と試料とがトンネル領域以下に接近した際のモデル (a)、その状態での原子に対するポテンシャルダイアグラム (b) と試料に対して探針に正電圧を印加した際の試料表面の原子及び負イオンに対するポテンシャルダイアグラムを (c) に示す。金属・真空・金属の STM の系とすると、電圧印加しない場合は原子のポテンシャルのみ存在する。図 1・22(c)のように電圧を印加すると、原子及びイオンのポテンシャルが存在する。これらのポテンシャル曲線を使って、イオンが探針側に蒸発していく過程を説明すると次のようになる。

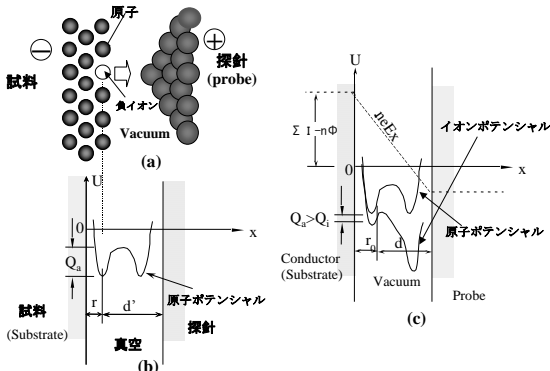


図 1・22 電界蒸発説明図



電圧を印加しない状態では、試料の表面原子は原子のポテンシャル曲線の左側の底の位置に、探針の表面原子は原子ポテンシャル曲線右側の底の位置に静止している。加熱などにより大きなエネルギーを印加しない限り、これらの位置から飛び出さない(蒸発しない)。ここでは試料の表面原子に注目して議論する。図 1・22 のように電圧印加すると、ある確率で表面原子に電子が飛び込む。原子は負イオンとなる。これとポテンシャル障壁が低くなる ( $Q_1 < Q_0$ ) ために、わずかのエネルギーでもイオンポテンシャル曲線に沿って、試料原子はポテンシャルの低い探針側に飛び出していく。このように、試料の表面原子が負イオンとなり電界蒸発する。負イオンが電界蒸発する閾値電圧  $V$  は次式に表される。

$$V = \frac{r_0 + d}{nr_0} \left\{ \Lambda + \sum_{i=1}^n I_i - n\phi - \frac{3.6n^2}{r_0} - \frac{3.6n^2}{d} + kT \ln\left(\frac{\gamma}{\nu}\right) \right\} \quad (1 \cdot 3)$$

ただし、 $n, \Lambda, I_i, \phi, k, T, \nu, \gamma$  は、それぞれ、電荷数、結合エネルギー、イオン化エネルギー、電子の親和力、ボルツマン係数、温度、格子振動数、電界蒸発する確率 [1/s] を示す。この式から、探針試料間隙に対する閾値電圧を求めると、図 1・23 のような結果を得る。金原子の電界蒸発は、負イオンが電界蒸発しやすく、次に正イオンが蒸発する。また、銀原子では、金原子より電界蒸発しにくい。そのときの  $\text{Au}^-, \text{Au}^+, \text{Ag}^+$  の電圧は、探針試料間隙が 0.6 nm の時、絶対値で 7V, 13V, 16V となる。なお、このときの電界蒸発確率を 103 個/秒、温度を室温とした。

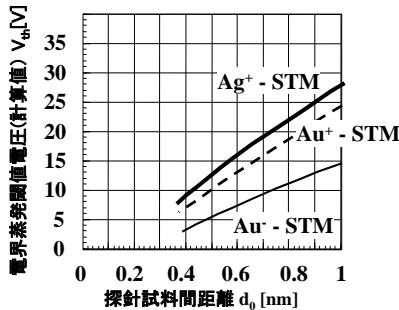


図 1・23 STM における金、銀イオンの探針試料間距離に対する電界蒸発閾値電圧 (計算値)

実験では、J. Mamin ら<sup>7)</sup> や S.Hosaka ら<sup>8)</sup> の結果がある。前者は、STM での金ドット形成であり、後者は AFM を用い、Si 基板上の  $\text{SiO}_2$  膜への金ドット形成である。後者の場合を用いて実験結果を述べる。探針から金原子を蒸発して絶縁物表面に微小ドットを形成する実験を行った。絶縁物の厚さに対する閾値電圧の変化を図 1・24 に示す。実線は、絶縁層を含めた閾値電圧であり、膜厚とともに閾値電圧が増加している。また、正イオン、負イオンにおいても、図 1・23 と同様、金の負イオンの閾値電圧が小さく、蒸発しやすくなっている。実験は図中の○、□で示し、ほぼ理論どおりの値となっている。また、 $\text{SiO}_2$  層が 10 nm 厚のときは、閾値電圧は約 40V である。電界は 4 V/nm である。この値と STM での電界を比較すると、STM での電界蒸発の場合の閾値電界は約 15 V/nm であり、STM の場合の閾値電界が大きい傾向にある。これは、探針試料間隙の見積りに差が出ているものと考えられる。

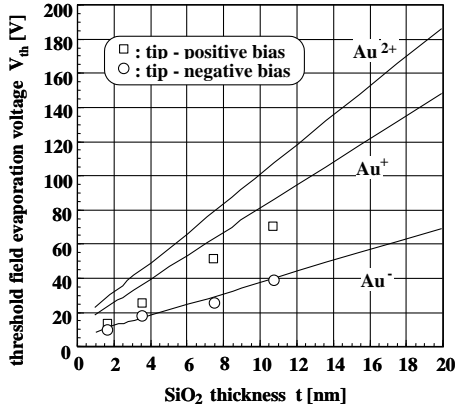


図 1-24 Si 基板上の  $\text{SiO}_2$  膜厚に対する電界蒸発閾値電圧の変化  
(□:  $\text{Au}^+$  の実験値, ○:  $\text{Au}^-$  の実験値、直線: 計算値)

この電界蒸発を用いて、ドット列を形成し、文字パターンを書いた例を図 1-25 に示す。1.7 nm 厚さの  $\text{SiO}_2$  層の表面に抜きパターンで“Tbit”と書いた例を示す。印加電圧は、探針に  $-30\text{V}$  で 5 ms パルスを用いて形成した。ドット径は、最小で 15 nm 程度である。STM の場合には、原子オーダの原子の引き抜きが可能となる。図 1-26 は S.Hosaka らの例であり、 $\text{MoS}_2$  表面から硫黄原子を引き抜き、“nano space”と書いた例を示す<sup>9)</sup>。このときの印加電圧は 5.5V であり、探針試料間隙を 0.4 nm と見積もっている。ここでの電界蒸発の電界は約 15V/nm である。以上のように、電界蒸発を用いると、試料表面にデポジション及び原子の引き抜きが可能となる。これまでの実験では、試料から原子引き抜きは原子オーダの加工が可能であることが実証されている。

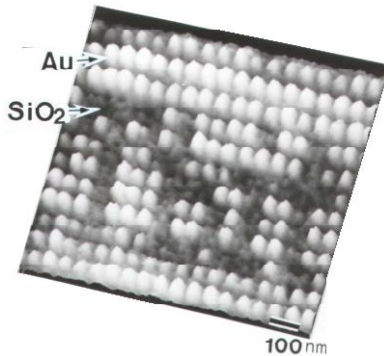


図 1-25 電界蒸発を用いたドット列形成、文字パターン“Tbit”を 1.7 nm 厚の  $\text{SiO}_2$  上に書いた例

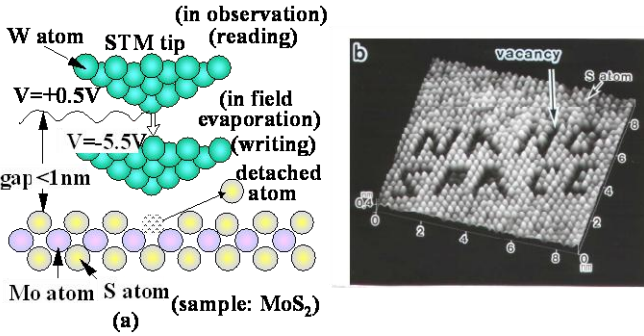


図 1-26 STM 内で電界蒸発を用いて  $\text{MoS}_2$  表面の硫黄原子引き抜きによる“NANO SPACE”と書いた例  
(a): 模式図, (b): 電界蒸発結果

### 1-4-2 機械加工法

走査プローブ顕微鏡 (SPM) の探針を機械加工の刃物として使用し、試料表面の剥ぎ取り、塑性変形などを行う方法である。以下に、塑性変形の例を用い、微小ピット列形成を行った例<sup>10)</sup>を示す。

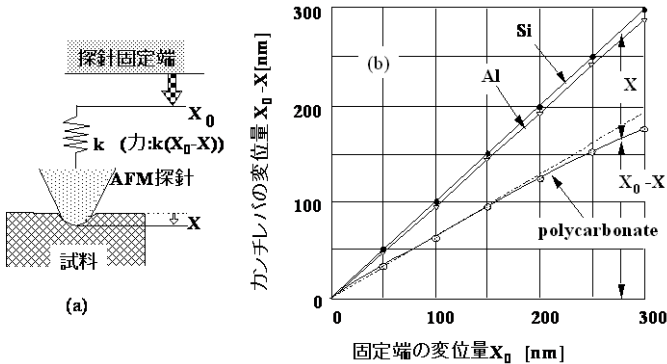


図 1-27 ナノインデンテーション法による微小ピット形成 (a)模式図, (b)押し込み結果

図 1-27(a)に AFM 探針を用いた際の塑性変形の模式図を示す。AFM 探針を試料に微小な力で接触させた状態で探針固定端を  $X_0$  押し下げると、探針は試料表面に  $X$  だけ押し込まれる。このとき、探針と試料との間には力  $F = k(X_0 - X)$  が印加されたことになる。図 1-27(b)は実験において、固定端を試料側に押し込んだ際のカンチレバーの変位を計測したものである。試料には、シリコン基板、アルミニウム基板、ポリカーボネイト基板を用いた。シリコン基板の場合は、ほとんど変形しなく、固定端を押し込んだ量だけカンチレバーが変形している。一方、ポリカーボネイト基板の場合には、カンチレバーの変形が少なく計測された。これは、

探針が資料に押し込まれ、塑性変形を起こしている。アルミニウム基板は若干塑性変形をしているように見えるが、スプリングバックを考えると、不明である。図 1・28(a), (b)に押し込んだ後のピットの径、深さを AFM で計測した例及び 25 nm ピッチで形成した微小ピット列<sup>11)</sup>を示す。

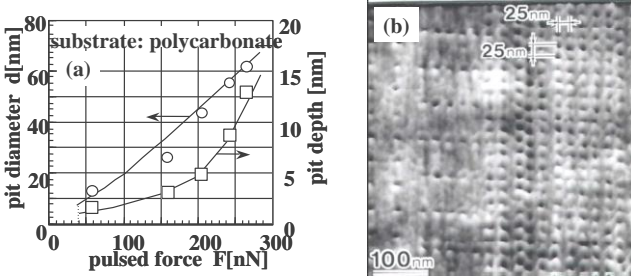


図 1・28 ポリカーボネイト上に AFM 探針を押し込んだ際のピット径と深さの変化(a)とナノインデントーション法による 25nm×25nm ピッチのピット列形成(b).

### 1-4-3 吸着法

STM を使い、表面に物理吸着した原子あるいは分子を探針に吸着したり、脱離することにより所望の場所に移動して原子オーダーの配列を人工的に行う方法である<sup>12)</sup>。D. Eigler らは、この方法で原子操作を行い、Ni 清浄表面に IBM と Xe 原子で描いた。図 1・29 にその原理である探針先端への原子吸着、原子脱離について示す。銅や、ニッケル表面を清浄化し、Xe 原子を表面にわずかに吹き付けると Xe 原子は負イオンになって、金属表面に吸着する。このため、探針を原子に近づけて、探針電圧を正にすると Xe 原子は、探針先端にクーロン力で捕まえられる。これにより、探針を動かすと Xe 原子も探針とともに移動することとなる。また、所望の位置に探針を移動させ、負電圧を探針に印加すると、Xe 原子は試料表面に物理吸着する。このように原子を動かすことができる。更に、分子においても分子操作が可能であることを実証している。

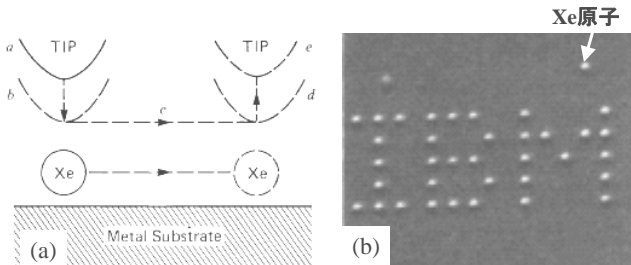


図 1・29 STM 探針による物理吸着法を用いた原子文字形成例 ((a)模式図, (b)文字形成例)<sup>12)</sup>。

### 1-4-4 気相成長法

ガスを導入し、探針試料間に電流を流すと、電子によりガスの化学分解と生成物の気相成長 CVD (Chemical Vapor Deposition) を利用する方法である。ここではプローブを用いているので、ナノの領域に生成物の凸パターンを形成する<sup>13)</sup>。あるいは、分解されたラジカルガスにより試料表面をエッチングする方法が考えられている。

次に、間接加工の例を示す。

### 1-4-5 SPM 電子線描画法

SPM により探針を試料に接近し、この状態で電子をレジストに照射して微細パターンを形成する方法である。パターン形成メカニズムは、電子線をレジスト材料に照射すると、架橋反応による重合で高分子化し、あるいは、架橋が切れ分解し、低分子化することにより、溶媒に溶け出す部分を制御する微細パターン形成法である。溶媒は、トルエンなどを使用し、分子量の大きいものほど溶解速度が遅いことを利用してパターンを形成する。前者のメカニズムを利用したものがネガ型レジストであり、後者がポジ型レジストである。

この方法は、M. McCord らにより STM リソグラフィが発表され<sup>14)</sup>、その後、各国で研究されるようになった。AFM リソグラフィは A. Majumdar らによって紹介<sup>15)</sup>された。国内では、M. Ishibashi らにより詳細な AFM リソグラフィ研究が行われた<sup>16)</sup>。装置は通常の STM, AFM を用いて実験が行われている。Ishibashi らは AFM 探針の表面に Ti 膜をコーティングして描画実験を行った。レジストには、ネガレジスト RD2100N を用いた。特に、安定な描画線幅を得るためには、走査速度の安定と定電流制御が必要である。描画条件は、コンタクトモード AFM で駆動し、電流を 10pA 一定、走査速度 10~100  $\mu\text{m/s}$ 、露光量 0.3~110 nC/cm である。図 1-30 に AFM リソグラフィ装置の模式図と描画されたレジストパターンを示す。最小線幅は、膜厚 15 nm で約 27 nm を得た。実験の結果、100 nm 以下の微細パターンを得るためには、レジスト膜厚を線幅以下にする必要がある。これは、SPM 探針から出る電子線が探針上に形成されている電界分布により広がる傾向をもつためである。角度としては、約 45 度以上の角度をもって広がっていると計算され、探針先端の曲率半径も微細化に影響を及ぼす。したがって、微細化のためには、先鋭化した探針の使用とともにレジスト膜厚のコントロールや定電流制御が必要となる。以上のように、この方法は簡単に微細なレジストパターンが得られるため、研究ベースでは有効な手法である。

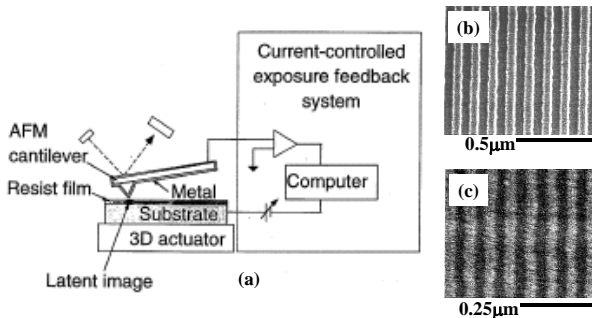


図 1-30 AFM 電子線リソグラフィ ((a)模式図, (b)(c)描画結果)

### 1-4-6 電界による局所酸化法

この方法は、SPMのような探針が試料に接近している状態で、探針に負電圧を印加すると試料表面が局所酸化されるものである。大気中での試料表面は親水性であれば、表面に水分のコンタミ層が形成される。主に、金属では、金などを除きほとんどが酸化物を形成する。この酸化物は親水性であり、水分子層に覆われる。ここに、金属探針を接近させ、探針を負電圧にして電界を印加すると、水分子は $H^+$ と $OH^-$ に分極する。更に、電界のため $OH^-$ は試料側へ入り込み、Si原子とO原子が酸化反応を起こし、徐々に奥深く酸化することになる。しかし、酸化膜が厚くなっていくため電界が徐々に弱くなり、任意の厚さで飽和する。局所酸化した部分は、酸素原子が試料に入っているためその部分は体積が増加し、凸部として計測される。最小寸法は、10 nm前後である。この方法は、電界蒸発時の探針からの負イオンのデポジションと同じであるが、酸化時の閾値電圧の方が低い。また、探針に正電圧を印加すると酸化膜は発生しないなどの違いがある。ナノメートルデバイスの研究をするとき、この方法は素子分離や電流パスコントロールなどナノワイヤの形成に応用することができる。

この方法は、Degataらによって紹介され<sup>17)</sup>、多くの研究者が量子デバイスなどの基礎特性の研究から、デバイス形成への応用に使用されている。国内では、初期に、杉村らが陽極酸化によるリソグラフィを発表している<sup>18)</sup>。その後は、デバイス形成などで多くの発表が続いた。杉村らは、ODS (Octadecyltrimethoxysilane,  $C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$ )-SAM (Self-assembled monolayer, 自己集積膜) 試料の表面に、導電性 AFM プローブを接触させて保持し、電流を流すと、ドット列が形成される<sup>19,20)</sup>。この場合、印加電圧は10Vである。電圧印加による電流注入時間が長いほど、ドットの高さと同幅は大きくなる。100 msでは、高さ0.3 nm、幅60 nm程度であるが、10 sでは、高さは2.5 nm、幅130 nm程度となる [図1・31]。

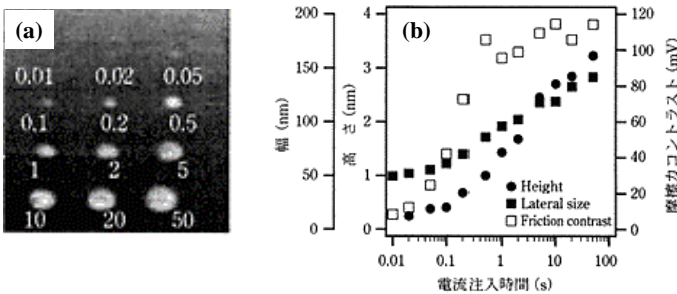


図1・31 ODS-SAM膜へのドット形成結果

(a)ドット形成 (数字は時間, 単位: 秒), (b)注入時間に対するドットサイズと高さ<sup>20)</sup>

ドット形成の初期において、ODS膜の有機分子は陽極酸化反応により、分解されて、膜構造が部分的に破壊する。時間とともに、破壊した局所シリコン領域が陽極酸化され、電流注入により、シリコン基板に陽極酸化が進行する。その結果、酸化領域が成長する。最小サイズは、10 nm前後である。

以上のように、SPM技術を用いると、高額電子線描画装置を用いずに、電子線描画技術

と同等な微細パターンの形成が可能となること、簡便で、直接加工もできるなどの多くの長所をもつ。また、電界蒸発や AFM による力の加工などのより原子オーダーの加工が可能となる。更に、加工環境も真空中、大気中、ガス中、液中などで可能であるとともに、量子デバイス、ナノデバイスなどの研究開発への応用が期待できる技術である。

#### ■参考文献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel., "Phys. Rev. Lett." Vol.50, p.120, 1983.
- 2) G. Binnig C. F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 930.
- 3) 保坂純男, 細木茂行, 高田啓二, "微小部力測定法及び装置 (光てこ AFM の基本特許)" (1987.7.10 出願) 日本特許登録番号: P2138881.
- 4) M. Ringger, H.R. Hidber, R. Schlogl, P. Oelhafen, and H.-J. Guntherodt, "Appl. Phys. Lett.," vol.46, p.932, 1985.
- 5) D.W. Abraham, H.J. Mamin, E. Ganz, J. Clarke., "IBM J. Res. Develop.," vol.30, p.492, 1986.
- 6) R.S. Becker, J.A. Golovchenko and B.S. Swartzentruber, "Nature," vol.325, p.419, 1987.
- 7) H.J. Mamin, P.H. Guethner and D. Rugar, "Phys. Rev. Lett.," vol.65, p.2418, 1990.
- 8) S. Hosaka and Hajime Koyanagi, "Jpn. J. Appl. Phys.," vol.33, p.L1358, 1994.
- 9) S. Hosaka, S. Hosoki, T. Hasegawa, H. Koyanagi, T. Shintani, and M. Miyamoto, "J. Vac. Sci. Technol.," vol.B13, p.2813, 1995.
- 10) S. Hosaka, H. Koyanagi, A. Kikukawa, M. Miyamoto, K. Nakamura, and K. Etoh, "J. Vac. Sci. Technol.," vol.B15, p.788, 1997.
- 11) S. Hosaka, "IEEE MAG," vol.Mag-37, p.855, 2002.
- 12) D.H. Eigler and E.K. Schweizer, "Nature," vol.344, p.524, 1990.
- 13) S.-T. Yau at al., "Appl. Phys. Lett.," vol.57, p.2913, 1990.
- 14) M.A. McCord and R.F.W. Pease, "J. Vac. Sci. Technol.," vol.B4, p.86, 1986.
- 15) A. Majumdar, P.I. Oden, J.P. Carrejo, L.A. Nagahara, J.J. Graham and J. Alexander, "Appl. Phys. Lett.," vol.61, p.2293, 1992.
- 16) M. Ishibashi, S. Heike, H. Kajiyama, Y. Wada and T. Hashizume, "Jpn. J. Appl. Phys." vol.37, p.1565, 1998.
- 17) J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek and J. Bennett, "Appl. Phys. Lett.," vol.56, p.2001, 1990.
- 18) Hiroyuki Sugimura, Noboru Kitamura and Hiroshi Masuhara, "Jpn. J. Appl. Phys.," vol.33, p.L143, 1994.
- 19) Hiroyuki Sugimura, Keiko Okiguchi and Nobuyuki Nakagiri, "Jpn. J. Appl. Phys.," vol.35, p.3794, 1995.
- 20) 杉村博之, "応用物理," vol.70, no.10, p.1183, 2001

## ■S2 群-4 編-1 章

---

### 1-5 自己組織化ナノプロセス

(※執筆中)