

## トピックス

## 放射光による物作り—ミクロンからナノへ

宇理須 恒雄<sup>1</sup>, 野々垣 陽一<sup>1</sup>, 加藤 隆典<sup>2</sup>, 張 延平<sup>2</sup><sup>1</sup>分子科学研究所\*, <sup>2</sup>住友重機械工業㈱Device and Material Processes Using Synchrotron Radiation  
—from micron to nanometers—Tsuneo URISU<sup>1</sup>, Yoichi NONOGAKI<sup>1</sup>, Takanori KATO<sup>2</sup> and Yanping ZHANG<sup>2</sup><sup>1</sup>Institute for Molecular Science, <sup>2</sup>Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

Device and material processes are one of the important application fields of synchrotron radiation. Although the number of research groups have slightly reduced recently, enthusiastic efforts are continued and steady progresses are being made. In this report, recent topics with TIEGA process and nanoproceses are introduced.

## 1. はじめに

放射光科学の重要な分野の一つとして、物作りへの応用がある。放射光リソグラフィによる高密度集積回路(LSI)製造の実用化が遅れているせいか、もの作り応用の研究がやや活気を失っている感のする最近である。しかし、リソグラフィ応用も表面プロセス応用も、研究グループの数は減ったものの、その研究に情熱を持った人々により、たくましく研究が継続されており、かつ、着実な発展が成し遂げられているのが現状である。もの作り応用の重要性は、実現した場合のインパクトの大きさを考えれば明らかである。放射光励起プロセスについては、高い空間分解能、低損傷、超清浄などの長所を有する一方、プラズマプロセスなどと比較して反応効率があまりにも低いほか、また、イオンビームや、電子ビームプロセスのような極微細パタン形成の能力も、独自には有さないなどの弱点もある。そのため、応用を探索するにおいては、長所が十分に発揮されるものであるかを十分に検討する必要がある。リソグラフィ応用は放射光の短波長性と電子励起による反応誘起効率の高さを活用するもので、現在も活発に研究がなされている領域である。X線露光や縮小投影露光など半導体集積回路製作を目指した研究以外のテーマとしては、マイクロマシン製造をめざした応用が着実な成果を取めて

いる<sup>1,2)</sup>。半導体のナノ加工への応用は、まさに放射光励起プロセスの特徴が有効に発揮される場面ではないかと考えられる。最近、放射光励起反応表面のSTMによる観察をとおして、放射光励起プロセス固有の特徴が見出され始めている<sup>3,4)</sup>。ナノプロセスにおいては原子レベルでの制御が重要な意味を持つ場合が多い。この場合、通常の熱プロセスと比較して数百度近く低い温度で処理が可能のため原子レベルで評価した場合、熱プロセスとは大きく異なる特徴を示すことが期待される。この違いはナノ加工応用上のみならず、固体表面の電子励起過程の問題としても、新しい問題を提起する。

本稿では、主として放射光のプロセス応用について、微細加工の観点からリソグラフィを併用した微細加工応用および自己組織化現象を利用したナノ加工応用について最近のトピックスを何件か紹介する。

## 2. リソグラフィによる微細加工

マイクロマシン製造を目指して、LSI用のX線リソグラフィよりもはるかに深いリソグラフィ(Lithography)と電鍍(Galvanic foming)工程が開発された。このLIGA技術により、アスペクト比の大きい微細構造体の作製が可能となった。放射光源からの指向性が良く透過

\* 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 〒444-8585 岡崎市明大寺町字西郷中38  
TEL: 0564-55-7444 FAX: 0564-53-7327 E-mail: urisu@ims.ac.jp

性の高い硬 X 線が必要ではあるが、日本では、小型放射光源（蓄積電子エネルギー=0.6 GeV）を用いた LIGA 技術開発が行われ、500  $\mu\text{m}$  以上のリソグラフィーに成功している。しかし、レジストが厚くなった場合の露光・現像工程の長さ（数時間）が問題として残っていた。これに対して、レジスト PMMA の代わりに PTFE（商品名：テフロン）を用い、放射光で真空中にて直接、PTFE をエッチングする微細加工技術（TIEGA: Teflon Included Etching and Galvanic forming)<sup>1)</sup>を開発した。TIEGA の長所は、軟 X 線領域で、エッチング速度が早く（ $>100 \mu\text{m}/\text{min}$ ）、放射光照射中にレジスト（PTFE）除去が順次進行するため、厚い（500  $\mu\text{m}$  以上）レジスト加工でも小型放射光源でより早く行うことができるところにある。

マイクロビーム技術は、生化学領域だけでなく材料分析等 21 世紀に解明されるべき原子レベルでの現象を追求するためには不可欠であり、半導体・光通信産業等へのナノテクノロジーとして開発されている。このために、独自の放射光微細加工技術（特に、TIEGA 技術）を利用し、従来技術で作製不可能な非球面形状の X 線集光屈折レンズを作製した<sup>2)</sup>。X 線屈折レンズは、X 線の屈折率が 1 より僅かに小さいことを利用するため、焦点距離を短くしたい場合には、屈折面の曲率を小さくし、多数個のレンズを組み合わせる（CRL: Compound Refractive Lenses）ことが望ましい。また、X 線の吸収を抑えるために、軽元素からなるレンズ材料を選択すべきである。Figure 1(a) に TIEGA を用いて作製した PTFE 製レンズの SEM 写真を示す。アパチャーサイズは、180  $\mu\text{m}$  である。従来までの、複合型屈折レンズ（CRL）とは異なり、本単レンズで 1 m 以内の短い焦点距離で、10 keV X 線の数  $\mu\text{m}$  のスポットへの集光に成功した（SPring-8 兵庫県ビームラインにて実施）。また、Fig. 1(c) のように、放物面を垂直、水平方向に形成することで高利得の二次元屈折レンズ（2D-lens）が作製できる。そのときの集光 X 線を X 線ズームング管で撮像した結果を Fig. 1(b) に示す。さらに、焦点面で、アレー状の複数個のマイクロビーム形成にも成功している。従来の CRL（機械加工で作製した 0.5-1 mm 径の穴が 100 個程度並んでいる）と比較して、本単レンズは、高い透過率（54% 以上）がある。このように、手軽にマイクロビームが得られるため、分析技術・微細加工技術に対して潜在的なポテンシャルを有している。

放射光の短波長性と低損傷性から、特にコンタクトマスクの利用によりナノメートルレベルのパターン形成への応用が考えられるが、まだ十分な研究がなされているとは言えない。この方向での研究例としては、寺門らが Si 表面にコンタクトマスクを形成して 100 nm 程度のパターンをエッチングにより形成したものが報告されている<sup>5)</sup>。また、低損傷性に着目した、InP 量子ドットの配置制御結晶成長への応用の試みもなされている<sup>6)</sup>。InP 基板上にシリコン酸化膜を堆積し、SF<sub>6</sub> を反応ガスとした放射光励起エッチング

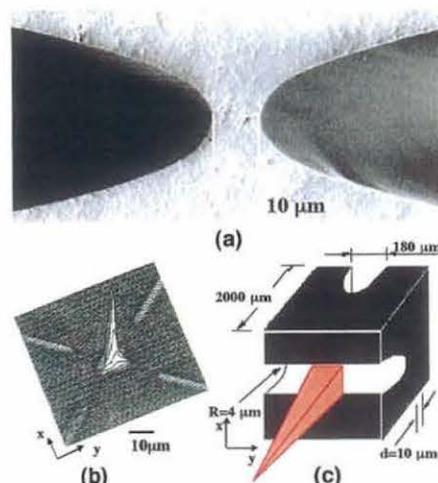


Figure 1. (a): SEM photograph of single parabolic lens made of PTFE. (b): A focal spot observed with the X-ray microscope for the 2D-lens illustrated in (c)<sup>2)</sup>.

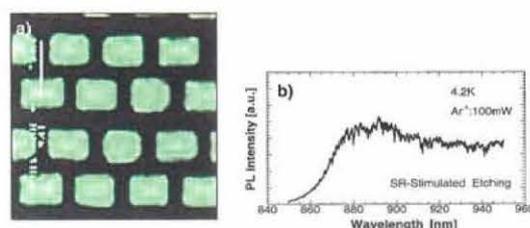


Figure 2. (a): SEM photograph of InP grown by LP-OMVPE on the patterned substrate prepared by SR-stimulated etching. (b): Photoluminescence spectrum of the sample shown in (a)<sup>6)</sup>.

により、酸化膜上に選択結晶成長用の微細なパターンの窓をあけ、そこに Fig. 2 に示すような、InP のドットを選択成長することに成功した。これらはいずれもマシンタイムなどの制限により、まだ十分なつめがなされていないが、いずれも応用上重要な問題を示唆している。

### 3. 自己組織化現象の利用—ステップエッジ制御—

半導体表面のステップエッジを制御して、これによって得られるナノパターンをステンシルとして利用するナノ加工が提案されている。これは、自己組織化現象を利用しようとするもので、オングストロームレベルでかつ実用性のある広い面積でナノ構造を作れる可能性がある<sup>7)</sup>。半導体表面の自己組織化現象への放射光照射効果という、これまで全く調べられていない表面科学上の新しい問題を提起するとともに、低温という制御パラメータを付加することによる、新しい自己組織構造—ステンシル—の実現というナノ加工応用上の有用な結果を生み出す可能性も期待される。

シリコン表面のステップエッジ制御については、熱励起を利用した研究がすでに多数報告されている。NTT の荻野らは、Si(111)表面で、凹部と凸部の相対する二つの斜

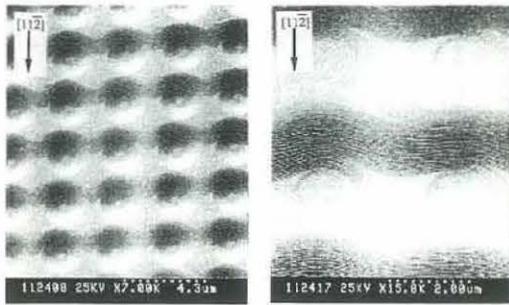


Figure 3. SEM patterns showing the step edge structure changes. The array of holes made by lithography (left) and the change of the step edge structure after the annealing (1300°C, 90 s). The terrace area expands inside of the hole by the annealing<sup>8)</sup>.

面では原子ステップの後退方向が逆になることを利用し、Si(111)微傾斜面のリソグラフィを用いて直径1  $\mu\text{m}$ ほどの小孔アレイを形成し、この表面を超高真空中で1200°Cから1300°Cの温度に加熱し、原子ステップをパタンに沿って再配列させ、ステップバンチとテラスが規則的に形成されたナノ構造の形成を報告している (Fig. 3)<sup>8)</sup>。

光電子分光やオージェ電子分光などの表面分析手段は、半導体表面が電子状態の励起に対して影響を受けないものという仮定のもとで利用されている。しかし、最近のSTM観察によれば、レーザ光の照射や<sup>9)</sup>、電子ビームの照射により<sup>10)</sup>、Siなどの表面に欠陥が発生することがわかって来た。即ち、表面の電子励起により、自己組織構造に何らかの影響を及ぼすことが考えられ、ナノ構造を電子ビームや光の照射により制御できることが期待される。最近我々のグループではSi(111)表面の酸化膜の除去を放射光照射下で行い、照射効果をSTMにより観察した<sup>3,4)</sup>。放射光を照射しないと、この基板温度では酸化膜の脱離は観察されないが、放射光を照射すると、酸化膜が脱離する。酸化膜が単原子層程度に薄い場合は700°C程度の低温でも脱離をすることが知られているが、しかし、脱離後のSi表面は無数の凹凸が発生してしまう<sup>11)</sup>。それにひきかえ、放射光脱離の場合は、Fig. 4に示すように、十分照射すると、原子レベルで平坦なSi表面が現れる。ステップエッジ構造に与える放射光の照射効果は、前節の議論との対応上興味を持たれる。Figure 4は微傾斜角0度( $\pm 0.1$ 度)のSi(111)基板について十分照射して完全に酸化膜を除去した場合の広範囲のSTM像を示すが、この像に見られる大きな特徴は、ステップエッジが下地の7 $\times$ 7構造の六方対称性を反映して、きちんと整列していることである。また、その結果として、テラスの幅は7 $\times$ 7単位胞の幅4.6 nmの整数倍に量子化されていることである。即ち、酸化膜脱離後の表面が熱平衡状態にあることを示している。熱的励起のみの場合はこのような熱平衡状態のSi(111)表面を得るのに、20時間程度のアニールが必要とされている<sup>12)</sup>ことを考えると、放射光の照射は表面のSi

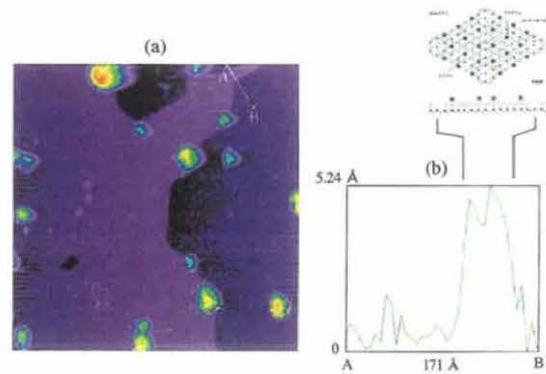


Figure 4. 100 nm  $\times$  100 nm topography of a Si(111) surface after 5 h of SR irradiation at 650°C. The most striking feature of the topography is the single bilayer steps in alignment to the high symmetry axes of the surface. Line curve across the stripe at the upper-right-hand side corner of the STM topography is shown at the right. The bilayer stripe is formed along [110] direction, and is of width 4.6 nm or one 7 $\times$ 7 unit cell width, showing that the Si surface is in the thermal equilibrium<sup>4)</sup>.

原子のマイグレーションを増大し、その結果熱平衡状態の自己組織構造を容易に形成すると結論できる。このようにマイグレーションを増大させる機構については、現在のところ、放射光を分光していないので詳細な議論はできない。白色光であるが、Si内殻電子2Pの励起エネルギー付近( $\sim 110$  eV)にピークを有するので、この励起がどのように働いているかは、興味を持たれる。単色光による共鳴励起が可能な場合にどのようなようになるかは、興味深い今後の課題であると言える。

#### 4. 今後の展望

すでに多くの人々に指摘されているように、半導体表面の自己組織ナノ構造はテンプレートとしての応用が期待されている。その観点に立った場合、前節の結果は色々面白い応用への展開を示唆する。表面原子のマイグレーションや、自己組織構造の特性は面方位や処理条件によって異なるので、放射光照射効果がいつも熱の効果をうわまわる保証はないし、また、熱平衡状態の自己組織構造を得ることのみに注目すれば、他の方法、例えば、熱脱離の後、表面に結晶成長を行うことなどによっても可能である。しかし、今回の結果から、確実に放射光励起の特徴と言えることは、酸化膜の特定の領域のみを選択的に除去し、そこに、熱平衡状態の自己組織ナノ構造を形成できる点である。Siの超高密度集積回路が実現した最大の理由が良質の酸化膜が存在し、そのプレーナ技術の発展によるところが大きかったことを考えると、ここで述べた放射光励起ナノプロセスが、リソグラフィ技術と組み合わせ、領域選択的な酸化膜除去、あるいは表面クリーニング法として、将来、ユニークな分子素子や、集積バイオ素子などへの応用に発展することは十分期待できる。

## 謝辞

本稿をまとめるにあたり，放射光照射効果のSTMによる評価の実験を著者と協力して行って下さいました，ロチェスター大学 Yongly Gao 教授に感謝いたします。また，**Fig. 3**の使用をご許可下さいましたNTT 物性基礎研究所 荻野俊郎博士に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 加藤隆典：精密工学会誌 **64**, 1008 (1998).
- 2) Y. Zhang, T. Katoh, Y. Kagoshima, J. Matsui and Y. Tsusaka: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L75 (2001).
- 3) T. Miyamae, H. Uchida, I. H. Munro and T. Urisu: Surf. Sci. **437**, L755 (1999).
- 4) Y. Gao: Appl. Phys. Lett. **76**, 1392 (2000).
- 5) T. Goto, O. Kitamura, S. Terakado, S. Suzuki and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 4449 (1992).
- 6) Y. Nonogaki, H. Hatate, R. Oga, S. Yamamoto, Y. Fujiwara, Y. Takeda, H. Noda and T. Urisu: Materials Science and Engineering, **B74**, 7 (2000).
- 7) 荻野俊郎, 日比野浩樹, 本間芳和：応用物理 **66**, 1289 (1997).
- 8) T. Ogino, H. Hibino and Y. Homma: Appl. Surf. Sci. **107**, 1 (1996).
- 9) J. Kanasaki, T. Ishida, K. Ishikawa and K. Tanimura: Phys. Rev. Lett. **80**, 4080 (1998).
- 10) 中山幸仁, B. Y. Han, John H. Weaver：日本物理学会誌 **55**, 284-281 (2000).
- 11) K. E. Johnson and T. Engel: Phys. Rev. Lett. **69**, 339 (1992).
- 12) X.-S. Wang, J. L. Goldberg, N. C. Bartelt, T. L. Einstein and Ellen. D. Williams: Phys. Rev. Lett. **65**, 2431 (1990).