

## 研究課題別事後評価結果

### 1. 研究課題名：多価イオンプロセスによるナノデバイスの創製

### 2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

#### 研究代表者

大谷 俊介 (電気通信大学レーザー新世代研究センター 教授)

#### 主たる共同研究者

櫻井 誠 (神戸大学大学院理学研究科 准教授)

### 3. 研究内容および成果

原子に束縛されている複数の電子を取り去り、多重に電離させたイオンを、多価イオンと呼んでいる。多価イオンは、物質と相互作用する時に自身の持つ膨大な内部エネルギーを付与するため、高い反応性を持つ。内部エネルギーの付与によって誘起される現象(Potential effect)は、イオンの運動エネルギー付与による効果(Kinetic effect)とは異なる。その影響は、イオンと表面との接触点の近傍ナノメートル領域に限定され、固体の種類により多様な効果が現れる。電気通信大学に設置の多価イオン源Tokyo-EBITを用いて、様々な物質の表面層に新しいナノプロセスを誘き起こし、その実態と物理機構を調べ、ナノデバイス応用に向けた研究を行っている。

Tokyo-EBIT は、多価イオンの分光学的性質を調べる原子物理学の研究を目的に開発された大型の装置で、多価イオンを固体試料に照射する用途に適したものではない。共同研究グループでは、小型で運転経費の低いナノプロセス専用多価イオン源「KobeEBIS」を開発した。

#### 電気通信大学グループ(大谷グループ)

様々な材料の表面へ多価イオンを照射し、多価イオンによるナノプロセスの特徴を調べた；

1) 大量に放出する2次電子の検出により単一イオン入射を検知可能とした：通常のイオンの Kinetic effect による2次電子放出率は、入射イオンの運動エネルギーとともに増すが、10 keV 近辺で1を超え、100 keV 程になっても10以下である。このことは、2次電子を確度100%で検出することが非常に難しく、10 keV 以下では、単一イオンの入射を2次電子の検出によって確実に検知することは不可能であることを意味する。他方、多価イオンが入射する場合、運動エネルギーが極めて小さく、例えば、10 eV の  $Xe^{44+}$  の場合、100 個程の2次電子を放出する。このため、2次電子放出特性を用いて、多価イオンの入射イベント回数を確度100%で計数できることを示した。

2) 多価イオンの価数の選択で、0.5 nm ~ 10 nm まで加工範囲を制御：1 個のイオン衝突により、100%の確率で表面ナノ領域が改質される。加工範囲は、表面深さ方向が2,3 層に留まるが、水平方向の大きさは価数とともに増し、Si表面の場合には0.5 から10 nm まで増すことを見出した。

3) 表面電子系と強くカップルした相互作用が構造変態を誘起：プロセス効果の質と大きさは、標的表面のバンド構造、結晶性、元素組成、吸着物質の有無などに強く依存する。表面電子系と多価イオンとの強い結合(主として伝導帯や価電子帯から多価イオンの励起準位への電子の遷移)が引き金となって、2次粒子が放出され、表面にナノ構造ができることがわかった。金属の表面では殆ど効果が認められない一方で、半導体や酸化物ではイオン1 個でナノ領域が改質された。

多価イオンによって誘起する構造変態は、高いスパッタリング収率を伴う。表面を構成する多数の原子が真空中に放出されると、多数の“ダングリングボンド”が発生する。この結果、化学的に安定だった表面は、多価イオンとの相互作用により、活性化する。多価イオンと表面との相互作用は数 nm のサイズに限定されるので、単一の多価イオン衝突によって、安定な表面にナノスケールの活性点が生成される。この活性点には、機能性分子

が選択吸着するなどピンング効果が生じるものと期待される。化学的に安定な HOPG 表面上で、多価イオンの照射痕の生じることや、表面化学反応によって水素終端 Si(100)表面上にナノ構造が作製できることも見出した。

多価イオン 1 個によるプロセス能力を調べるために、表面から放出される 2 次イオンの系統的な観測を行った。多価イオンを 1 次ビームとして使った 2 次イオン質量分析法(多価イオン SIMS)は、Auger 電子分光法などの元素分析の手法に比べ、桁違いに高感度で表面元素種を検出できることがわかった。たとえば、Si(100)面に対して得られた多価イオン SIMS スペクトルでは、清浄化処理法に依存して、不純物イオンの強度が異なることが観察された。従って、多価イオン SIMS は、半導体表面の処理法の評価に有効な手段となり、表面数層に存在する元素の同定にプローブとして作用できることが示された。

#### 神戸大学グループ(櫻井グループ)

上記の研究と平行し、ナノプロセス専用の多価イオン源を開発した。この装置は、小型で扱いやすく、中程度の価数の多価イオンビームを効率よく引き出せることを目的としている。電子ビームの軌道と形状を制御するために電磁場配位を入念な計算をもとに決定し、真空容器の外側に、超伝導コイルを「着脱可能」な形で設置した。装置複合部の軸合わせ機構に多くの修正を要したが、イオン源全系が完成し、試運転を行った。Ar の 10 価から 12 価程度の多価イオンが約 10 nA 取り出せ、所望の結果を得た。現在、この多価イオンビームを、多孔マスク越しに試料表面に選択照射する実験を進めている。

### 4. 事後評価結果

#### 4 - 1. 外部発表(論文、口頭発表等)、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

本研究は、多価イオンが物質表面にどんな作用を及ぼすかが未解明の段階で開始され、金属、半導体、絶縁物などの固体表面に照射されたときの反応を詳細に調べることで、その現象が徐々に判明してきた。また、多価イオンの採用で、従来分析が困難であった清浄表面の高感度分析が可能となることを示した。さらに分析用途、加工用途を目指した小型多価イオン源の開発を行った。発表論文数は英文 51 件、和文 3 件、口頭発表は、国際会議 2 件、国内会議 40 件、ポスター発表は国際会議 26 件、である。この他、国際会議で 19 件の招待講演を行っている。また、特許は国内 2 件、外国 1 件を出願している。

#### 4 - 2. 成果の戦略目標・科学技術への貢献

単一の多価イオンの照射に伴って、多数の二次電子が出射することを利用し、100%の単一イオン入射の検出、イオン入射と同期したタイム・オブ・フライト測定で雑音を低減しナノスケール SIMS の可能性を示している。キャピラリを用いたイオンガイドや小型多価イオン源(KobeEBIS)を実現した点は、将来のナノスケール SIMS や照射位置制御につながる成果として期待できる。しかし、表面での反応やプロセス誘起欠陥の構造変化は、試料表面の種類により多様な形態を示すため、まずはこの複雑な現象を分類、整理することからはじめざるを得ず、統一的な理解を進めるには、より一層の研究期間を要する。そして、各試料表面に対して、多価イオンプロセスにより形成されるナノ構造の結晶性や電磁気学的性質の測定などにも着手する時間的余裕がなく、それら測定の方法論的開拓を含め、さらに一步踏み込んだ検討は今後の課題として残された。単一イオンによるリソグラフィも、可能性は示されたが、細線構造などを実現するには至っていない。ナノ加工プロセス装置としての多価イオン源の真価と問題点を判断するには、データが不十分である。

現時点での成果から今後の発展性を予測できないが、酸化物など従来の手法では加工が難しい材料への適用、価数を制御した照射による表面層のみの加工、ナノスケール SIMS への応用可能性、大きな反応性を利用した新規のナノ材料の開発など、新たな展開が生まれる可能性は残されている。また、CREST の戦略目標とは異なるが、簡易型の多価イオン源の開発により、医用応用など新分野に結び付く可能性も期待したい。

#### 4 - 3. その他の特記事項(受賞歴など)

本研究と関係する研究としては、以下の競争的資金を獲得して研究を進展させた。電通大グループでは、科学研究費補助金 H17,18年度、代表:中村信行「多価イオン照射により磁性表面から放出される2次電子のスピン分析」、その他競争的資金4件。神戸大学グループでは、情報通信研究機構 未来ICT研究センター(ナノICTグループ)との共同研究を進め、情報通信研究機構 受託研究「多価イオン生成ナノ構造のデバイス応用に関する研究」H17年度、代表:櫻井 誠、他 H15年度、H16年度各1件。受賞としては、大谷俊介:“多価イオンを用いた相対論的領域における原子物理学の実験的研究” 松尾学術賞 (2006)が挙げられる。