集束イオンビームによるセラミックス基板上への帯電像の形成

不動寺 浩・江頭 満・新谷紀雄

金属材料技術研究所第5研究グループ, 305 茨城県つくば市千現 1-2-1

Formation of Electrified Images on Ceramic Substrates Using Focused Ion Beam

Hiroschi FUDOUZI, Mitsuru EGASHIRA and Norio SHINYA

The 5th Research Group, National Research Institute for Metals, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305

A focused ion beam (Ga^+ -FIB) drawing on a non-conductive ceramic substrate was investigated for the formation of finely electrified images. The electrified images were formed by using a 30 kV of Ga^+ -FIB with a drawing pattern equipment. The region irradiated with Ga^+ ions on the substrates showed positive surface potential and the decay rate of the surface potential was less than 10% for 2000 s in air. The electrified images were in-situ observed with a scanning electron microscope (SEM) at 2.5 kV. The secondary electron images, namely the voltage contrast images, showed dark contrast. This fact indicates that the dark image corresponds to the positively electrified regions on the substrate. The width of the electrified image was 8 μm . Finely electrified images formed by Ga^+ -FIB can be applied to the electrostatics processes.

[Received February 7, 1997; Accepted May 9, 1997]

Key-words : Non-conductive ceramic, FIB, Electrification, SEM, Voltage contrast

1. 緒 言

近年、マイクロ構造体やマイクロデバイスなどマイクロメーターサイズにおける微細加工技術の研究が盛んに行われている。これらは主にリソグラフィ技術を応用したもので、シリコン基板上に形成した薄膜状の材料をエッチング等で不要な部分を微細に除去する手法（ブレイクダウン）で作製する。しかし、材料によっては目的の材料特性を有する薄膜を形成することが困難であったり、複数種類の材料を集積させるにはプロセスが複雑になる。そこで微粒子を基板上にデポジットさせ、パターンを形成する方法や種々のプロセス技術が提案され研究開発が進められている。

ところで、著者らはマイクロ構造体やマイクロデバイスを作製する新規な試みとしてマイクロメーターサイズの粒子を構成単位とし、複数種類の粒子を集積（ビルドアップ）させていく粒子アセンブルの概念²⁾を提案している。粉体プロセス技術で作製した各種特性を有するマイクロメーターサイズの粒子をアセンブル（集積）することで、多機能や高度機能を有するマイクロ構造体やマイクロデバイスの作製が可能ではないかという視点に立ち、基板上に粒子を任意に配列させる技術の開発を行ってきた^{3)~5)}。この技術は、荷電ビーム描画により絶縁性の基板上的特定の位置を帯電させ静電ポテンシャルを形成させる。この静電ポテンシャルから粒子に働く静電引力を利用し、基板上への粒子の配列を行う。更に、帯電と粒子配列を繰り返すことで複数種類の粒子を基板上にアセンブルすることを目標としている。

マイクロメーターサイズの粒子を精密に配列するには第一段階として、基板上に微細な帯電像を形成することが必要である。著者らは電子ビームを利用した帯電像の形成について既に報告を行っている⁶⁾。しかし、電子ビームを用いた帯電像では10 μm 以下の微細な帯電像を形成することはできなかった。その理由については十分解明できていないが、基板に入射した電子ビームの散乱や拡散が原因の一つであると考えられる⁷⁾。そこで、基板中において散乱あるいは拡散領域が狭いと考えられるイオンビームを帯電像の形成に利用することを試みた。

2. 実験操作

本研究ではビームスポットをサブミクロン以下に絞ったイオンビーム及び電子ビームを絶縁性基板上に描画することで帯電像を形成した。帯電像は電位コントラスト法^{8),9)}を用いて観察した。また、イオンビーム照射による帯電領域の表面電位を大気中で測定し、その帯電極性及び経時変化についても調べた。

2.1 絶縁性基板

基板は表面を平滑に研磨した多結晶チタン酸カルシウム(CaTiO_3 ; 京セラ製)を使用した。基板表面の形態を図1の低加速電圧(2 kV)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真に示す。視野全体に見られる多数の筋状の線は研磨傷である。また2~3 μm 程度の大きさの穴なども観察される。図1において図中の矢印で示した2個の粒子は、粒子径5 μm の真球シリカ粒子である。このサイズの粒子を配列させることが粒子アセンブルにおける当面の目標である。図1のSEM像より基板の平滑性は粒子径5 μm の真球シリカ粒子を配列させるのに悪影響を与えることはないと判断される。

Fig. 1. Surface of calcium titanium oxide substrate observed with SEM at 2 kV.

更に帯電像を安定に形成するには基板の電気特性が重要となる。この CaTiO_3 基板の電気特性¹⁰⁾は体積抵抗が $10^{12} \Omega \cdot \text{m}$ 、比誘電率が100であり、電子ビームを用いて帯電像が形成できることは既に実証済みである⁶⁾。 Ga^+ イオンについても帯電像の形成が可能と推測され、この CaTiO_3 基板を実験に使用した。

2.2 荷電ビーム描画

帯電像の形成とその観察には図2に示すデュアルビーム描画装置（セイコー電子工業製、SMI8000D）を使用した。本装置は Ga^+ をイオン源とする集束イオンビーム¹¹⁾ (Ga^+ -FIB: focused ion beam) 光学系、熱電界放出型の電子ビーム (EB: electron beam) 光学系及び2次電子検出器系より構成される。両ビームは真空容器（真空度: $4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下）内のステージ上の同一ポイントで焦点を結び、同一個所に描画を行うことができる。またステージをチルトすることで、試料は in-situ で SEM 観察を行うことができる。

Ga^+ -FIB 及び EB のそれぞれの描画において、それぞれのビームが基板に垂直に照射するように、ビーム軸が基板面に垂直になるように、ステージ角度を調整した。 Ga^+ -FIB の場合、ステージが水平の状態では基板を置き、加速電圧を30 kV、照射電荷量を $0.02 \text{ pC}/\mu\text{m}^2$ に設定し、描画を行った。一方、EB では CaTiO_3 基板を載せたステージを図2に示した矢印方向に 40° 傾け、加速電圧を5 kV、照射電荷量を $0.2 \text{ pC}/\mu\text{m}^2$ に設定し、描画を行った。

描画方法は点状ビーム照射方式である。これはスポットサイズをサブミクロン以下に絞った荷電ビーム（スポットサイズ、 Ga^+ -FIB: $\phi 0.2 \mu\text{m}$, EB: $\phi 0.02 \mu\text{m}$ ）を偏向電極によるビーム移動機能とビームをカットするブランピング機能を連動させて、ビームを点状に照射してライン描画を行う方式である。点状のライン描画の各点の間隔を本実験では $1 \mu\text{m}$ とし、この点

照射の最小単位である $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ を1ピクセルと呼ぶことにする。

2.3 帯電像の観察及び解析

Ga^+ -FIB 描画・EB 描画により形成された帯電像を in-situ で低加速の電子ビーム走査により、電位コントラスト像として2次電子像を観察し、更にその画像解析を行った。図2に示した装置内のステージを矢印方向に 40° チルトさせ、電子ビームの光軸が基板と垂直の状態では電子ビームの走査を行った。電子ビームの加速電圧が2.5 kV、ビーム電流量が5 pA 以下の条件で走査した。2次電子検出器で得たデジタル信号を、コンピュータに転送し2次電子像（電位コントラスト像）を可視化した。この電位コントラスト像はデジタル化（画素数: 800×800 , 階調数: 256）されており、NIH-image (Wayne Rasband 氏作成, <http://rsb.info.nih.gov/nih-image/>) を用いて解析を行った。

2.4 表面電位の測定

Ga^+ -FIB で形成した帯電電荷の大気中における帯電極性を確認すること及びその経時変化の測定を目的とし、 Ga^+ -FIB 照射領域の表面電位を測定した。 CaTiO_3 基板に Ga^+ -FIB を用いて直径 $400 \mu\text{m}$ のサークル領域内に照射電荷量2500 pCに相当する Ga^+ イオンを照射した。照射後ただちに基板を大気中（室温: 22°C , 相対湿度: 50%）に取り出した。表面電位測定は描画したサークルの中心付近で基板から1 mmの高さの位置にプローブを固定し、表面電位計 (Trek Co., Model-344) を用いて行った。

3. 結果・考察

3.1 イオンビーム照射領域の表面電位

図3(a)は Ga^+ -FIB 照射領域の表面電位の大気中における経時変化を示す。グラフより Ga^+ イオンを照射した領域の表面電位はプラスの値を示し、プラス極性に帯電していることが分かった。したがって Ga^+ -FIB 描画によって形成される帯電像もプラス極性に帯電すると考えることができる。また表面電位は時間とともに減衰している。初期の表面電位の経時変化を表面電位軸を片対数表示としてプロットしたのが図3(b)である。プロットは直線近似することができ、その直線のY軸切片より表面電位の初期値を $+136 \text{ V}$ と推定した。大気中において2000 s経過時における表面電位は $+124 \text{ V}$ であり、この間の表面電位の減衰率は10%以下であった。

この表面電位の減衰率は帯電像を形成する電荷の減衰を判断するパラメーターである。これまでの実験において粒子配列のプロセスにかかる時間は300 s程度であり^{3),5)}、イオンビーム描画により形成した帯電像の電荷の減衰は粒子配列プロセスに大きな影響を与えないと考えられる。

3.2 イオンビーム描画による帯電像

30 kV の Ga^+ -FIB で CaTiO_3 基板上に格子縞を描画し、形成した帯電像の電位コントラスト像を図4に示す。この電位コントラスト像は in-situ で2.5 kV の電子ビームを走査し、2次電子像として可視化されたものである。 CaTiO_3 基板上で Ga^+ -FIB を照射したパターン（格子縞）は図4に示す2次電子像では暗コントラストの格子縞像として観察された。

ところで SEM 観察において試料の表面電位に対応して2次電子量が増減し、これが2次電子像にコントラストを生じる¹²⁾。この現象を利用し基板に形成した帯電像を、電位コントラスト像として可視化することができる。この電位コントラスト法では表面電位がプラス極性では暗コントラストを示し、逆にマイナス極性では明コントラストを示す⁶⁾。したがって、

Fig. 2. Dual beam drawing system combined with electron and ion beams.

Fig. 3. Variation of surface potential of the electrified region on the substrate against exposure time to air.

Fig. 4. Positively electrified image formed on CaTiO_3 substrate. The image was drawn by focused ion beam and observed by SEM at 2.5 kV (Bar=300 μm).

図4に示した暗コントラストの格子縞はプラス極性の帯電像であることが明らかとなった。

絶縁性のセラミックス基板 (CaTiO_3) 上に Ga^+ -FIB 描画によりプラス極性の帯電像を形成し、更にその電位コントラスト像を観察できることを実証した。

3.3 帯電像のプロファイル解析

Ga^+ -FIB で形成した帯電像のプロファイル解析を行い帯電幅 (W_c) を求めた。この帯電像は Ga^+ -FIB を1ピクセルの線幅でライン描画して形成した。図5(a)に示した帯電像の水平方向のコントラスト強度変化を図5(b)のプロファイルパターンに示す。このプロファイルパターンの中心付近にはシャープなピークが存在し、このピークは Ga^+ -FIB 描画で形成されたプラス極性の帯電領域に対応する。また、このピークの両側において小さな逆向きのピーク (バレー) が見られる。電位コントラストの解釈よりこれらのバレー領域はマイナス極

(a) Positively electrified line by FIB drawing

(b) Profile pattern of the electrified line

Fig. 5. Determination of width of the electrified line by analysis of the voltage contrast image.

性に帯電していると考えられる。マイナス極性の帯電領域が生じる理由については不明であり、その形成機構の解明は今後の課題である。

図5(b)に示した中央のピークとバックグラウンドに水平な直線との交点を求め、帯電線幅 (W_c) をこれら交点間の距離と定義した。このようにして図5(b)のピークの帯電線幅を求め、 $W_c=8\mu\text{m}$ であることが分かった。

図5(a)に示した帯電ラインの描画は Ga^+ -FIB のビームスポット ($\phi 0.2\mu\text{m}$) を点状に照射して形成した。したがって、形成した帯電像の帯電領域 ($W_c=8\mu\text{m}$) は照射領域、すなわちビームスポットの約40倍のサイズまで広がっていることに

なる。この原因は Ga^+ イオンの照射時における入射イオンの散乱と、プラスイオンの入射によって生じる基板中での電子の移動によるものと考えることができる。

3.4 電子ビーム帯電像との比較

Ga^+ -FIB で形成した帯電像と EB で形成した帯電像について比較した。著者らは CaTiO_3 基板について電子ビーム (EB) 描画による帯電像の形成とその観察について報告している⁶⁾。その中で EB の加速電圧 3 kV 以上の条件でマイナス極性の帯電像を形成し、加速電圧 10 kV で形成した帯電像では $W_c=22\ \mu\text{m}$ の結果⁶⁾を得ている。したがって Ga^+ -FIB で形成した帯電像 ($W_c=8\ \mu\text{m}$) は EB で形成した帯電像に比べ微細であり、その線幅は約 1/3 の帯電像が形成できることが分かった。この帯電線幅の違いは帯電像の形成機構が、EB 描画と Ga^+ -FIB 描画で異なるために生じる。すなわち電子と比べサイズが大きい Ga^+ イオンは基板中での散乱・拡散により広がる領域が小さいためと考えられる⁷⁾。EB 描画と Ga^+ -FIB 描画で形成した帯電像の比較を表 1 にまとめた。

次に EB と Ga^+ -FIB で描画線幅の違いが帯電像へ与える影響について検討した。1 ピクセルより 5 ピクセルまで 1 ピクセルずつ描画線幅を広げたラインを EB ビームと Ga^+ -FIB についてそれぞれ描画した。 Ga^+ -FIB 描画で形成した電位コントラスト像を図 6 (a) に示す。この電位コントラスト像のプロファイルパターンを図 6 (b) に示す。図 6 (b) に示した 5 本の各ピークは図 6 (a) のそれぞれの帯電領域に対応している。描画領域の拡大に伴って、ピーク幅が広がるとともにピーク高が低下する傾向がみられる。一方、EB 描画で得られた電位コントラスト像を図 7 (a) に示す。 Ga^+ -FIB 描画の場合と同様、幅の異なった 5 本の線幅が異なる帯電ラインが形成された。この帯電像のプロファイルパターンを図 7 (b) に示す。描画領域の拡大に伴って、ピーク幅が広がるとともにピーク高が増加していく傾向がみられる。この傾向は Ga^+ -FIB の結果とは異なっている。単位当りの照射電荷量が一定であるにもかかわらず、描画領域の拡大に伴いピーク高が増加あるいは減少する理由については不明であり、今後の課題である。

図 6 (b) 及び図 7 (b) に示したそれぞれのピークについて、図 5 (b) に示した解析方法で帯電幅 (W_c) の値を求めた。この W_c から描画ピクセルの幅 (W_p) を差し引いた値 (W_d) が帯電像が広がった幅である。すなわち帯電像を形成する電荷が基板中で拡散した領域である。 Ga^+ -FIB 及び EB のそれぞれの W_p と W_d をプロットし、その結果を図 8 に示す。図 8 のグラフより両ビーム描画によって形成された帯電像の電荷の拡散領域には大きな違いが見られる。 Ga^+ -FIB の帯電領域の拡散領域は描画領域に依存せず一定の値を示す。これに対し、EB における帯電領域の拡散領域は描画領域が広がるにつれ、その値が大きくなる傾向が見られる。この違いは 3.3 節で既に述べたように、それぞれの帯電像を形成する電子と Ga^+ イオンで基板中における拡散挙動の違いに原因があるのではないかと考えられる。この電荷の拡散領域の拡大は帯電像を不鮮明にする

Table 1. Electrification on CaTiO_3 Ceramic Substrate by Using EB and FIB

	Polarity of electrification	Width of electrified line
Electron Beam	Negative Positive (<3kV)	22 μm
Ga^+ -Focused Ion Beam	Positive	8 μm

Fig. 6. Voltage contrast image of EB drawing and its profile pattern.

Fig. 7. Voltage contrast image of FIB drawing and its profile pattern.

Fig. 8. Relationship between width of pixels and width of diffusion area.

る。したがって Ga^+ -FIB 描画を用いて形成した帯電像の方が EB 描画を用いた場合より、微細でかつ鮮明な帯電像を形成できる。

以上のように Ga^+ -FIB 描画が EB 描画より精緻な帯電像の形成が可能であることが明らかとなった。このことは帯電像を利用するうえで最終的な結果に影響を与えていく。例えば粒子配列プロセスにおいて粒子サイズと比較して同程度もしくはより微細な帯電像を形成することができれば、粒子の付着位置を精密に制御できることを意味する。最近の実験においてシリカ粒子 ($\phi 5 \mu\text{m}$) を数珠玉状に並べられることが分かり¹³⁾、 Ga^+ -FIB 描画で形成した帯電像の粒子配列プロセスにおける有用性が示されている。

4. 結 言

本研究を通じて得られた結果を以下に示す。

(1) Ga^+ 集束イオンビーム (Ga^+ -FIB) 描画によりプラス極性の帯電像を形成し、その帯電像を低加速電圧 (2.5 kV) の SEM を用いて電位コントラスト像として観察することに成功した。

(2) 大気中での帯電像の減衰は比較的遅く、2000 s 経過後で 10% 以下の減衰であった。

(3) Ga^+ -FIB によって形成した帯電像は EB で形成した帯電像と比べ、帯電線幅が 1/3 程度の細い帯電像であった。本実験で使用した CaTiO_3 基板の場合、その帯電像の帯電線幅は $8 \mu\text{m}$ であった。

(4) Ga^+ -FIB 描画で形成した帯電像の電荷の拡散領域は一定であるのに対し、EB 描画の場合では電荷の拡散領域は描画線幅の拡大に従って増加した。すなわち Ga^+ -FIB 描画を用いることで帯電像の電荷の広がりを抑制し、鮮明な帯電像が形成できることが分かった。

(1996年日本セラミックス協会年会 (横浜) において一部発表)

文 献

- 1) 賀集誠一郎, 潤田英嗣, “超微粒子”, 林 主税, 上田良二, 田崎 明編, 三田出版会 (1988) pp. 298-318.
- 2) N. Shinya, M. Egashira and H. Fudouzi, Proc. 2nd Int. Conf. Intelligent Materials, Technomic Pub. Co., Inc. (1994) pp. 1142-52.
- 3) 不動寺 浩, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄, *J. Soc. Powder Technol. Japan*, **33**, 176-81 (1996).
- 4) 不動寺 浩, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄, 第15回電子材料研究討論会講演予稿集, 日本セラミックス協会電子材料部会, 京都 (1995) pp. 95-96.
- 5) 小林幹彦, 不動寺 浩, 江頭 満, 新谷紀雄, 資源と素材, **112**, 481-86 (1996).
- 6) 不動寺 浩, 江頭 満, 新谷紀雄, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 556-61 (1996).
- 7) 高木俊宜, “電子・イオンビーム工学”, 電気学会編, オーム社 (1995) pp. 185-226.
- 8) K. Ura and H. Fujioka, *Ooyobuturi*, **58**, 1158-72 (1989).
- 9) S. Ikeda, N. Sugiyama and Y. Uchikawa, *Ooyobuturi*, **56**, 97-105 (1987).
- 10) Kyocera Co. Ltd., 静電チャック技術資料, May/1992.
- 11) FIB についての解説, 例えば足立達哉, 電子顕微鏡, **33**, 237-44 (1996).
- 12) H. Seiler, *J. Appl. Phys.*, **54**, R1-18 (1983).
- 13) 不動寺 浩, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄, 第16回電子材料研究討論会講演予稿集, 日本セラミックス協会電子材料部会, 東京 (1996) pp. 29-30.