

技術紹介

9 ガスクラスターイオンビーム照射による微細構造形成

Nanostructure formation using Gas Cluster Ion Beam

佐藤 明伸	Akinobu Sato	商品開発センター	シニアエキスパート	博士(工学)
鈴木 晃子	Akiko Suzuki	商品開発センター	シニアマネージャー	博士(理学)

キーワード: ガスクラスターイオンビーム、平坦化、微細構造、トライボロジー、機械加工

Keywords: Gas cluster ion beam, Flattering, Microstructure, Tribology, Machining

要 旨

ガスクラスターイオンビーム技術の特長として、これまでは材料表面の平坦化効果が注目されており、我々も金型ツールなどの機械的耐久性向上について検討してきました。本研究では、局所的に機械的性質が異なる不均質材料や、均質材料のエッジ部に着目し、ガスクラスターイオンビームの各種条件下での表面形状変化を調べました。その結果、平坦化速度を著しく増加させる新しい微細構造形成現象を見いだしたので報告します。

SUMMARY

As a feature of the gas cluster ion beam technology, the flattening effect of the material surface has attracted attention, and we have also studied improvement of mechanical durability for metal mold tools. In this research, we investigate surface morphology changes under various gas cluster ion beam irradiation conditions for inhomogeneous materials with locally different mechanical properties and homogeneous materials with edge structures. We report a new microstructure formation phenomenon that enhances the surface flattening rate.

1. はじめに

ガスクラスターイオンビーム (gas cluster ion beam: GCIB) は、常温常圧でガス状の気体を断熱膨張により冷却し、典型的な分子数が数百から数万からなるクラスターイオンの状態にしたもので、単分子のイオンビームとは異なる特長をもつことから、材料表面の新しい加工技術や評価技術としての開発が進められています¹⁻³⁾。GCIB の加工技術応用としては材料表面の平坦化がよく知られており、硬質材料でもその硬度に依存せず平坦化が可能であることや、化学反応性の有無によって物理的作用のみで、あるいは化学的作用も併用して平坦化ができることなどの特長があります。このような特長を生かして、各種の電子デバイスや光デバイスの表面研磨処理への応用が検討されています。

我々はこれまでに、従来の GCIB による平坦化の研究では着目されてこなかった、突起先端やパターンエッジといった、いわば構造上の特異点の先鋭度の制御を行うことによって、材料表面の機械的耐久性を向上させることを試みてきました⁴⁾。そのアプローチとしては、従来研究で主にコントロールされてきた算術平均粗さ (Ra) や最大高さ (Ry) ではなく、表面での応力集中をコントロールするというものであり、これは GCIB を活用した表面トライボロジー制御という新しい概念といってもよいでしょう。この技術を発展応用させ、摩擦・摩耗が関連する機械部品などに対して、これまで実現不可能だと考えられていたような耐久性向上など、幅広い分野での革新的価値創造を目指しています。

本稿では、GCIB による革新的技術応用を加速させるために、局所的に機械的性質が異なる材料や、エッジ部を含む材料を対象に、GCIB 照射の各種条件下での表面形状変化を調べ、平均表面粗さを小さくする平坦化とは異なる新しい GCIB の加工特性を探索しました。具体的には、GCIB 照射による材料表面の「山を削って谷を埋める」というラテラルスパッタリングによる平坦化⁵⁾に着目するのではなく、クラスターイオンが材料表面に衝突したときのクレーター形成^{6,7)}、いわば粗さを新たに形成するような物質横移動の素過程、を積極的に活用／制御することを目指すことにより、新しい微細構造形成現象を見いだしました。この現象は、平坦化速度の著しい増大や従来は難しかった 10 μm オーダーの周期の平坦化を実現する可能性を秘めた、GCIB による新しい材料表面の機械的加工現象と捉えることができると考えられます。トライボロジー制御の観点から明らかになってきた GCIB の新たな加工特性について報告します。

2. 均質材料への GCIB 照射

GCIB を材料表面に照射したときの素過程を“機械的な衝突”と捉えると、その結果としては材料表面にクレーターが形成されることとなります。例えば、アルゴンガスクラスターで考えると、化学反応的な現象は起こらないので、スパッタリング現象と塑性変形によって材料表面に孔が形成されます。これはミクロな機械加工といってもよいでしょう。個々のガスクラスターイオンの衝突をミクロな機械加工だと考えると、材料表面の局所的な機械的性質によって、その場所の加工特性が決まると考えられます。そのため、局所的な機械的性質は材料が均質な場合と混合材料のように不均質な場合とでは異なることが予想されます。そこで、GCIB 照射による平坦化と材料表面の均質性との関連について検討しました。

単体などの均質材料に GCIB を垂直照射すると平均表面粗さを数 nm 以下に超平坦化できることは、従来から明らかとなっています⁸⁾。図 1 に、アルミニウムの研削面に GCIB を垂直照射した例を示します。本稿では、すべてクラスターのガス種としてアルゴンを用い、加速電圧は 20 kV とし、特に記載しない場合アルゴンガス圧は 500 kPa としました。

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) で観察すると、未照射面に見られる研削加工のシャープなキズは垂直照射後にはほとんど見られなくなり、平均表面粗さ Ra として数 10 nm 程度あったものが、照射後は数 nm 程度まで平坦化できていることが分かります。

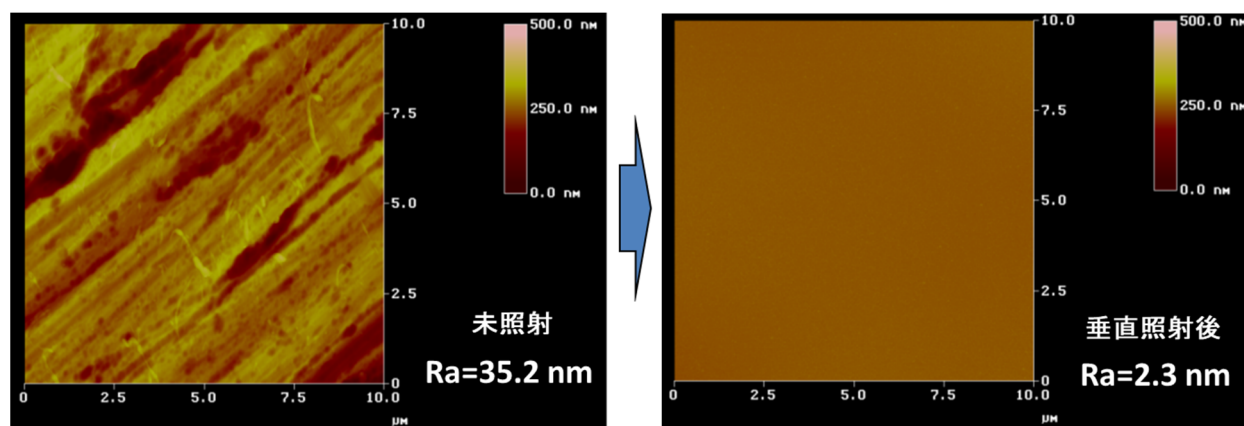


図 1. アルミニウムの研削面の原子間力顕微鏡写真 (10 μm \times 10 μm 角。高さレンジ 500 nm)。

左：未照射面、右：ドーズ量 1.2×10^{18} ions/cm² で垂直照射後。

3. 不均質材料への GCIB 照射

一方、不均質材料に GCIB を照射すると、どのように平坦化が起こるのかについて次に検討してみます。不均質材料として、合金工具鋼（SKD 材）の例を図 2 に示します。SKD 材は金型材料として応用されており、鉄を主成分とするマトリックスの中に、数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ 程度の炭化物粒子が分散した構造をしています。炭化物はマトリックスである鉄よりも硬く、局所的に機械的な性質が異なる材料となっています。

SKD 材の加工には放電加工や研削加工が主に用いられます。例えば、放電加工は一般に表面粗さが大きくなることが多く、加工変質層と呼ばれる厚さ数 μm 程度の層が形成されます。加工変質層は母材成分が放電時の熱で熔融後に冷却されて固まった層であり、母材より強度が弱い等の違いがあるため、金型として用いられる場合には研磨等によって加工変質層を取り除く場合もあります。

放電加工面の走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM）像を図 2 左に示します。加工変質層が存在しているため、炭化物と鉄という組成の違いに起因する明暗は SEM 像では観察されません。この放電加工面に GCIB 照射を行ってみると、表面にあった加工変質層の一部や微小なキズが除去されていることが分かります（図 2 右）。このように、不均質材料であっても表層に加工変質層といういわば均質な層がある場合には、GCIB 照射によって平坦化が可能なが分かります。

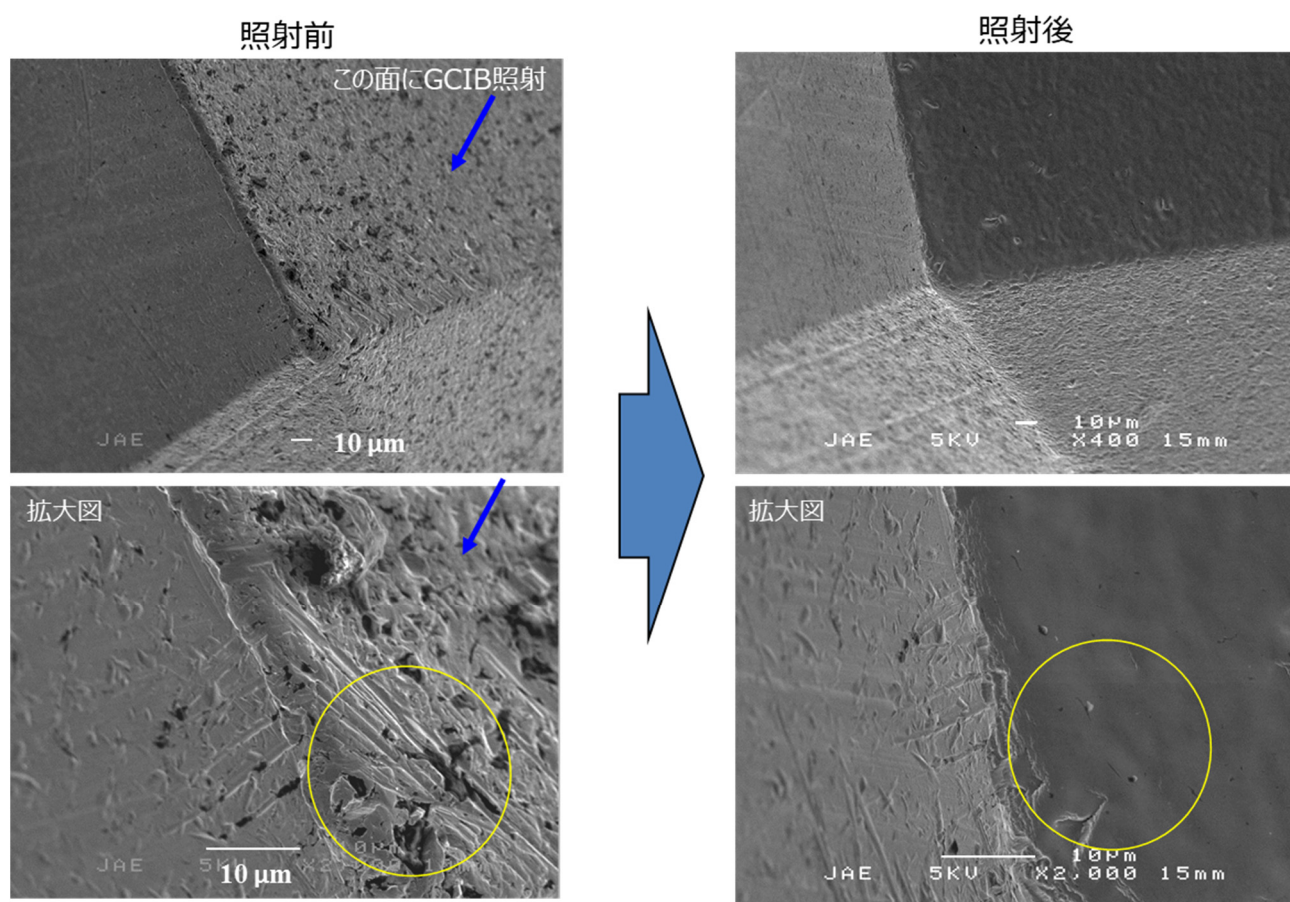


図 2. SKD 材の放電加工面への GCIB 照射前後の電子顕微鏡写真。

別の不均質材料の例として、アルミナとチタンカーバイドの焼結体であるアルチック ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$) 材の検討を行いました。アルチック材を研磨した面に対して、GCIB を垂直 (0°) と斜め (82°) に照射し、AFM で観察した結果を図 3 に示します。

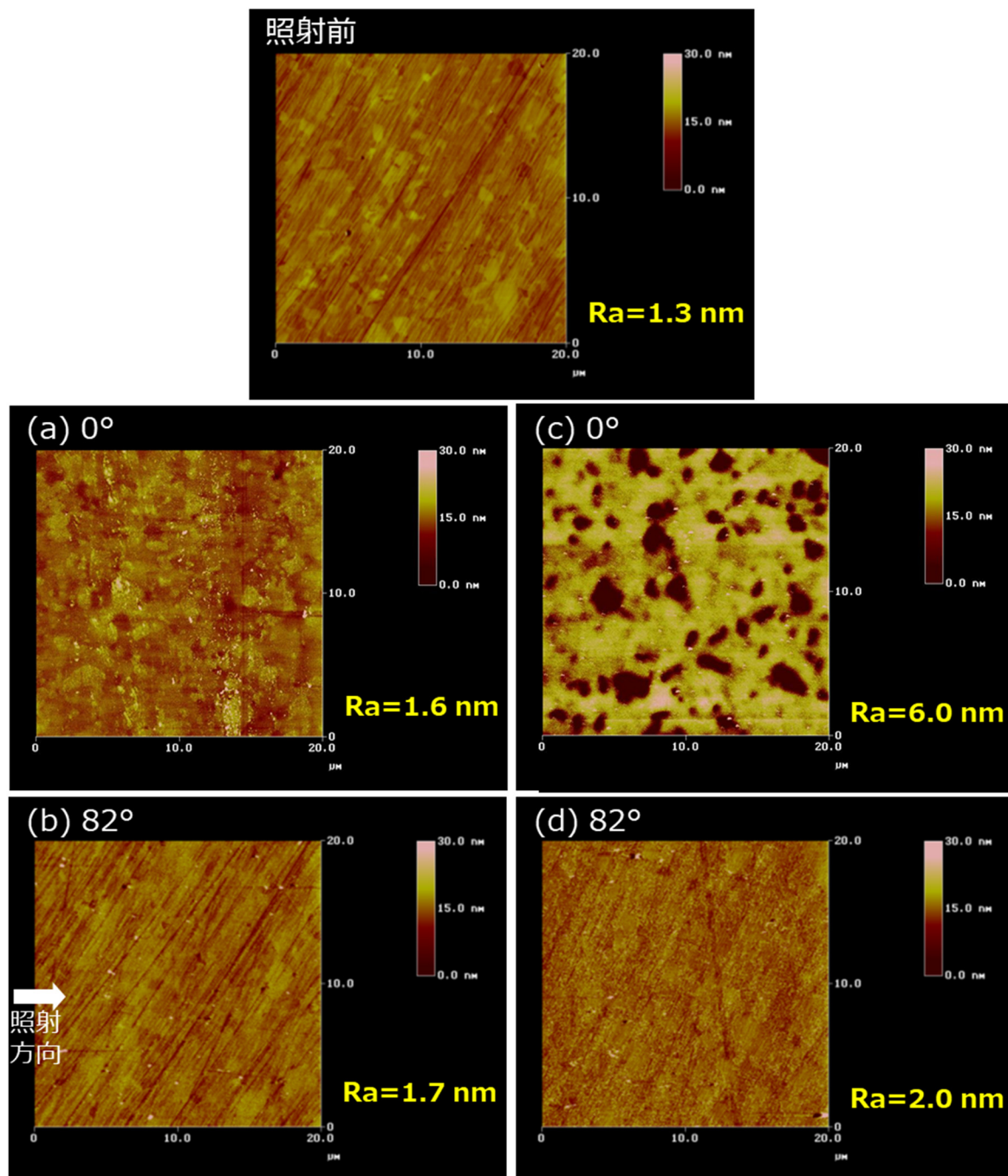


図 3. Al-TiC 材料の GCIB 照射前と照射後の原子間力顕微鏡写真 ($20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ 角、高さレンジ 30 nm)。実効ドーズ量が $5.0 \times 10^{15}\ \text{ions/cm}^2$ の場合の (a) 垂直 (0°) 照射後と、(b) 斜め (82°) 照射後、および実効ドーズ量が $1.3 \times 10^{16}\ \text{ions/cm}^2$ の場合の (c) 垂直照射後と、(d) 斜め照射後。斜め照射の場合、垂直照射に比べて照射面積が大きくなるため、照射時間を長くして実効的なドーズ量を同等にしている。

照射前の研磨面では、研磨筋（AFM 像で右上から左下方向に見られる斜めの筋）が観察されます。また、このアルチック表面は研磨加工により加工変質層が薄くなっているために、母材のアルミナとチタンカーバイドとの粒界も確認できます。チタンカーバイドの方が硬く研磨されにくいため、粒界に微小な段差が形成されており、チタンカーバイド粒子の部分が明るく見えていると考えられます。

GCIB を垂直照射していくと、研磨筋は消えていきますが、表面粗さはむしろ増加することが分かります。その表面粗さの凹凸をよく見ると、照射前にも確認できたアルミナマトリックスやチタンカーバイド粒子の大きさのオーダーになっており、それらの物質のスパッタリングレートの違いが反映されているものと推察されます。GCIB のスパッタリングレートの違いは、固体材料の結合エネルギーの違いで説明されており⁹⁾、結合エネルギーが高い（すなわち硬い）材質ほど、スパッタリングレートが低くなります。すなわち、アルミナのスパッタリングレートが高く凹部を形成し、硬いチタンカーバイドのスパッタリングレートが低く凸部を形成していくということです。

一方、斜め照射を行った場合には、照射量を増加させると、それに伴って研磨筋と粒界段差が徐々に消えていくことが分かります。これは、GCIB 斜め照射ではスパッタリングレートの材料依存性よりも、斜め照射による形状依存性が強く発揮されて粒界段差がなまってしまうと考えられます。すなわち、表面すれすれに近い斜め照射の場合には、凸部へのビーム照射密度が高くなり、優先的に除去されやすいと考えられます¹⁰⁾。しかしながら、個々のクラスターイオン衝突によって起こるクレター形成に起因するサブミクロン周期の微小粗さが新たに形成されていくので、GCIB 斜め照射によって表面粗さは小さくはなっていません。

このように、加工変質層が薄く、最表面に材質の不均質性が露出している材料への GCIB 照射は、必ずしも平坦化するわけではなく、スパッタリングレートの差などによっては、表面粗さは増加してしまうことが分かります。これまでの研究によって、GCIB 照射による平坦化は、不均質領域の周期に大きく依存していることが示唆されています¹¹⁾。サブミクロン程度の周期では平坦化はしやすい一方、10 μm 以上の大きい周期で不均質な領域があると平坦化は難しい場合が多いと考えられていました。この不均質材料を平坦化する場合の周期依存性がなぜ起こるのかについては、GCIB 照射によってクレター形成時の物質横移動の距離が $\sim 10\text{ nm}$ オーダーといった非常に小さな値であることが起因していると我々は考えています。すなわち、「山を削って谷を埋める」ときの山と谷の距離が小さければ、材質が異なる場合でも平坦化が可能ですが、その距離が大きい場合には平坦化ができないということです。

我々は、クレター形成時の物質横移動速度という観点から鋭意検討を進め、GCIB 照射に伴う材料表面の物質横移動速度をコントロールする全く新しいアプローチを次節で検討しました。

4. GCIB 垂直照射による微細構造形成

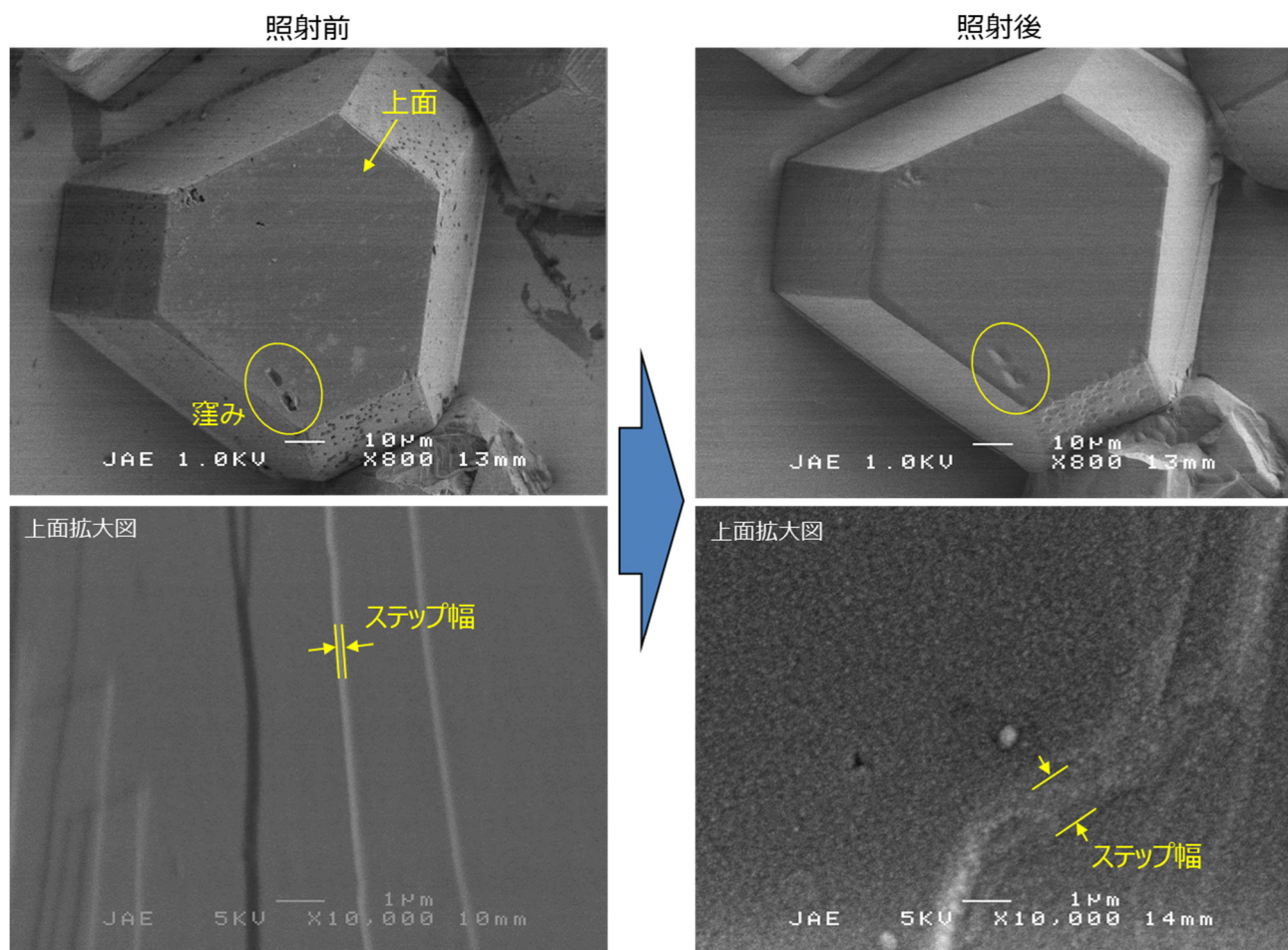


図 4. GCIB 照射前後の単結晶ダイヤモンド粒子の電子顕微鏡写真。照射前後で同一の単結晶ダイヤモンド粒子を観察しているが（上図）、それぞれの上面拡大図（下図）は別の場所である。アルゴンガス圧 500 kPa、ドーズ量 5×10^{17} ions/cm²。

これまでの研究によれば、GCIB 照射による平坦化は、単体のような均質材料であればスパッタリンググレートとの差がないので容易にできるはずですが。その原理は、「山を削って谷を埋める」というラテラルスパッタリング効果によってもたらされるメカニズムです。しかしながら、均質材料においても平坦化の状況に影響を及ぼす局所的な機械的性質の変化が生じる場合はないのでしょうか？この観点から、均質材料として単結晶ダイヤモンドを例に、GCIB 垂直照射による平坦化現象について深堀をしてみました。

ダイヤモンド系材料への GCIB 照射の研究例としては、多結晶ダイヤモンド薄膜への GCIB 照射があり、多結晶ダイヤモンドの粒界凹凸が低減し平坦化している様子が報告されています¹²⁾。本研究では、多結晶ではなく、粒子サイズ 100 μm 程度の単結晶ダイヤモンド粒子を用い、エッジ形状の変化にも着目しました。まず、単結晶ダイヤモンド粒子の上面に存在する窪みやステップがどのように変化するか

について調べました。図4の上図に示すように、単結晶ダイヤモンドの上面に垂直にGCIB照射を行うと、当初存在している窪みがなまって平坦になることが分かります。また、図4左下に示すように、照射前に観察されている結晶の急峻なステップでは、図4右下に示すように、そのエッジに傾斜が付いてきてなだらかになっています。また、非常に平滑だった上面は、GCIB照射によって数nm～数10nm程度の粗さが上面全体に形成されており、これはクレーター形成に関係しているものと推察されます。

このように、均質材料である単結晶ダイヤモンドでは、クレーター形成に起因したナノメートルオーダーの粗さ増加はあるものの、結晶ステップなどもなだらかになっており、平坦化していることが分かりました。

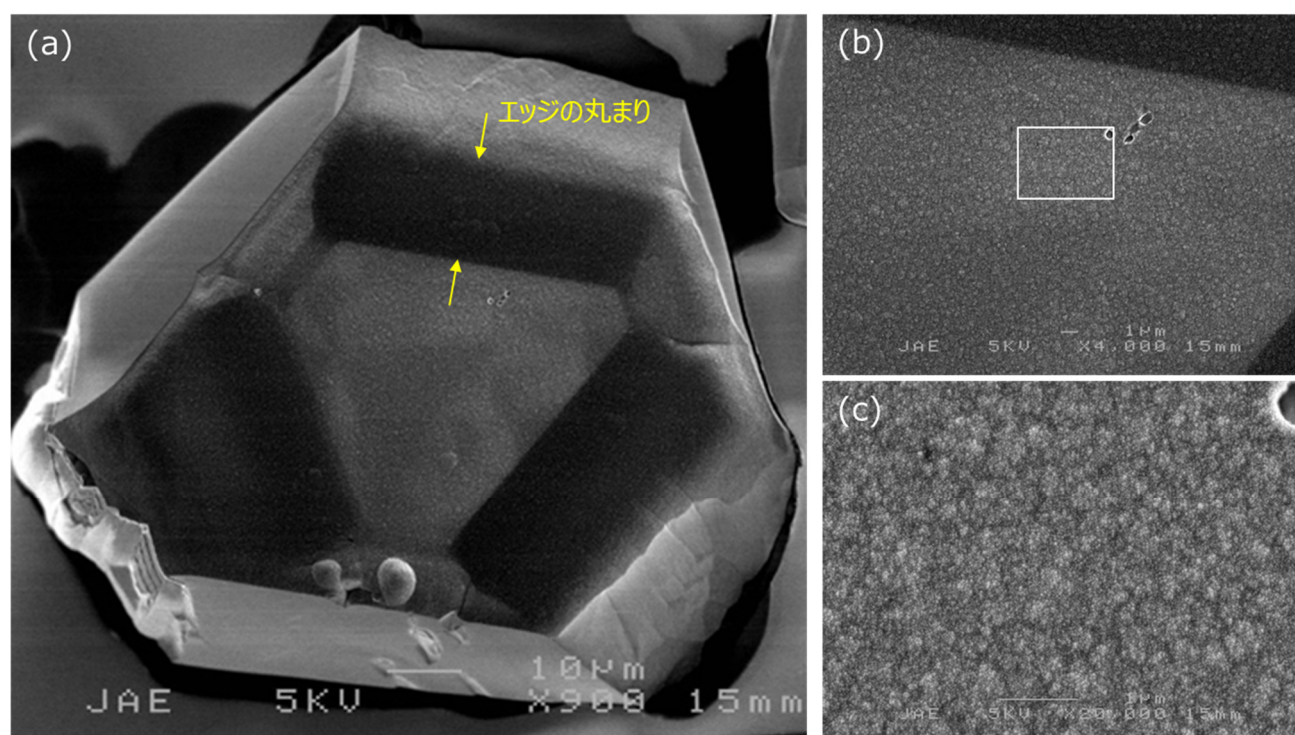


図5 GCIB照射後の単結晶ダイヤモンド粒の電子顕微鏡写真。(a) 単結晶ダイヤモンド粒子全体 (b) 上面 (c) 上面の拡大。アルゴンガス圧 250 kPa、ドーズ量 5×10^{17} ions/cm²。

単結晶ダイヤモンドの窪みやステップの平坦化は、均質材料であるアルミニウムの平坦化（図1）と同様の現象と考えられますが、GCIBの照射条件によっては平坦化するというよりも微細構造が形成することを新たに見いだしました。その結果を図5に示します。図4のアルゴンガス圧は500 kPaであるのに対して、図5のそれは250 kPaです。図5は、図4のGCIB照射条件とアルゴンガス圧以外は全く同じであるのに、その様相はかなり異なることが分かります。変化のポイントとして、まず同じドーズ量であっても、エッジ形状変化の様子が著しく異なり、ガス圧が500 kPaの場合では～1 μm程度の形状変化なのに対して、ガス圧が250 kPaの場合だと～10 μmも丸みを帯びるように変化していることです。また、図5(c)に示す単結晶ダイヤモンド粒子の上面は、図4の数nm～数10nm程度のクレータ

一形成起因の粗さに加え、それらが集積してできた数 100 nm オーダーの 2 次構造も見られ、図 4 より複雑かつ全体的な凹凸が大きい微細構造を形成しています。これまでの研究では、アルゴンガス圧を変えるとクラスターサイズおよびその生成率（ビーム電流）が変わることは知られていますが、平坦化の様相が著しく変わることは知られていませんでした。

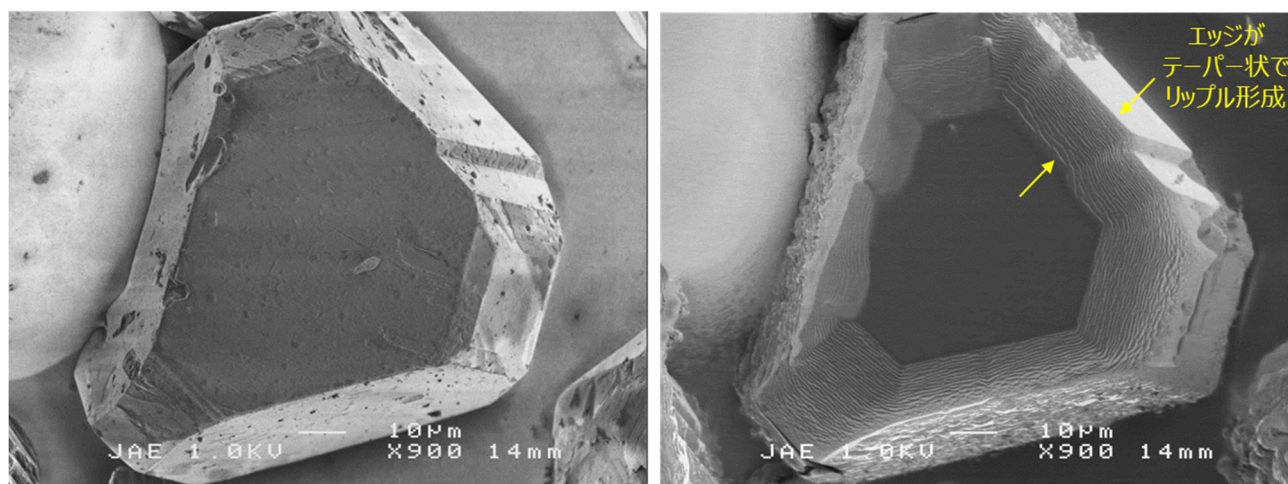


図 6. 同一の単結晶ダイヤモンド粒子の GCIB 照射前（左）と照射後（右）の電子顕微鏡写真。アルゴンガス圧 200 kPa, ドーズ量 5×10^{17} ions/cm²。

さらにガス圧を下げた場合の結果を示します。図 6 は、ガス圧を 200 kPa に変化させた点を除いて図 4 とまったく同じ条件で GCIB 照射を行った単結晶ダイヤモンドの SEM 写真です。この条件では、エッジが丸みを帯びるというよりは、テーパ形状となりその上にリップルが形成されていることが分かります。単結晶ダイヤモンドの上面には図 5(c)で見られた複雑な微細構造は形成されておらず、従来研究例と同様な GCIB 垂直照射による平坦化が起っています。

アルゴンガス圧を変化させることによって、GCIB 照射を行った材料表面のテクスチャーが非常に大きく変化するメカニズムについては、クラスターサイズ以外の要因が関わっていると推察しており、今後の課題として鋭意研究を進めています。

GCIB 照射によって平坦化が起こるのは、従来研究ではラテラルスパッタリングによるメカニズムだと考えられてきましたが、それによると数 μm より大きな周期の粗さの平坦化は難しいものでした¹³⁾。しかしながら、本研究で示した単結晶ダイヤモンドのエッジ形状変化では、10 μm オーダーで平坦化（エッジ先鋭度の鈍化）が起っています。これは、単純なラテラルスパッタリングではなく、表面物質の「表面微細構造に起因した横方向移動」がメカニズムの本質であると推測しています。その「表面微細構造」というのは、図 5 で示した単結晶ダイヤモンド天面に形成した微細凹凸構造や、図 6 で示した単結晶ダイヤモンドエッジに形成しているリップル構造がその代表例です。このような微細構造が形成されることによって、表面物質横移動の速度や移動するときの物質の塊の大きさが増大することが平坦加速度を著しく増大させていると考えられます。

GCIB の斜め照射によってリップルが形成される現象は従来の報告にあります¹⁴⁾、それが表面物質の横移動速度（平坦加速度）に密接に関係しているという発見は本研究で初めてなされたものです。それと同じく、GCIB 垂直照射によって、微細構造が形成されること自体、およびそれによっても平坦加速度が著しく増加することを本研究で初めて明らかにしました。このナノレベルでの微細構造形成は、GCIB によるいわゆるクレーター形成という物質横移動の素過程と密接に関係しているものと推察しており、通常のモノマリーオンビームでは成しえない GCIB 特有の現象であると考えています。本研究で新しく見いだした大きな周期の平坦化を含む新しい表面微細加工技術は、GCIB でなければ成し得ない新しい応用に道を開くものと考えています。

5. まとめ

ガスクラスターイオンビームを、材料表面のトライボロジーを制御する新しい加工法としてとらえ、材料表面の機械的特性と加工特性との関係を明らかにする観点から、異なる材質が混合した不均質材料や、エッジ部を含む均質材料を対象に、ガスクラスター照射の各種条件下での表面形状変化を調べました。

不均質材料においては、表面に加工変質層のような母材とは異なる一種の均質層が形成されている場合は単体のような均質材料と同様の平坦化が起こりますが、加工変質層が薄く母材中の材質の違いが表面に露出している状態になると、局所的な機械的性質（硬さ）の違いによって平坦化特性に違いが生じることがわかりました。均質材料である単結晶ダイヤモンド表面へのガスクラスターイオンビームの垂直照射においては、窪みやステップの平坦化が起こり、アルミニウムの研削傷の平坦化現象と同様の変化が起こることが確認されました。さらに深堀するため、ガス圧を制御し、エッジ部の形状変化も含めて詳細に調べた結果、従来観察されることのなかった新しい微細構造が形成されることを見いだしました。このむしろ粗さを増大させる微細構造形成により、平坦化速度および平坦化周期が従来と比較して著しく大きくなることを示しました。この現象には、クラスターイオンが材料表面に衝突した際に起こるクレーター形成を素過程とする表面物質の横移動が関与していると考えられます。

今後は新たに見いだしたこの現象のメカニズムを明らかにしていくとともに、表面トライボロジー制御の観点からこの技術を発展応用させ、幅広い分野での革新的価値創造を目指していきます。

[参考文献]

- 1) I. Yamada, **MATERIALS PROCESSING BY CLUSTER ION BEAMS** (CRC Press, Boca Raton, 2016).
- 2) I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, T. Aoki, T. Seki, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **19**, 12 (2015).
- 3) 松尾二郎、藤井麻樹子、瀬木利夫、青木学聡、*J. Vac. Soc. Jpn.*, **59**, 113 (2016).
- 4) 河野健司、鈴木晃子、佐藤明伸、*航空電子技報 No.32*, 2 (2009).
- 5) 山田 公 編著、**クラスターイオンビーム 基礎と応用** (日刊工業新聞社, 東京, 2006) , 82.
- 6) T. Seki, T. Kaneko, D. Takeuchi, T. Aoki, J. Matsuo, Z. Insepov, and I. Yamada, *Nucl. Instrum. Meth. B* **121**, 498 (1997).
- 7) D. Takeuchi, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, and I. Yamada, *Mater. Chem. Phys.*, **54**, 76 (1998).
- 8) I. Yamada, J. Matsuo, Z. Insepov, D. Takeguchi, M. Akizuki, and N. Toyoda, *J. Vac. Sci. and Tech. A* **14**, 781 (1996).
- 9) I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, and A. Kirkpatrick, *Mat. Sci. Eng.* **R34**, 231 (2001).
- 10) E. Bourelle, A. Suzuki, A. Sato, T. Seki, and J. Matsuo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, L1253 (2004).
- 11) 花園 勝巳、登木口 克己、潟岡 泉、第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集 19-p-PA3-2 (2014).
- 12) A. Yoshida, M. Deguchi, M. Kitabatake, T. Hirao, Matsuo, N. Toyoda, and I. Yamada, *Nucl. Instrum. Meth. B* **112**, 248 (1996).
- 13) K. Nagato, H. Tani, Y. Sakane, N. Toyoda, I. Yamada, M. Nakao, and T. Hamaguchi, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, **44**, 3476 (2008).
- 14) I. Yamada, J. Matsuo, Z. Insepov, T. Aoki, T. Seki, and N. Toyoda, *Nucl. Instrum. Meth. B* **164-165**, 944 (2000).