

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13827

研究課題名（和文）原子間力顕微鏡を応用した超高分解能動特性プロファイリング技術の創出

研究課題名（英文）Research on the high spatial resolution dynamic characteristics profiling technology using atomic force microscope

研究代表者

米谷 玲皇（Kometani, Reo）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・講師

研究者番号：90466780

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：原子間力顕微鏡による振動計測法と先端増強ラマン分光法を組み合わせた新たなナノメカニカル素子の動特性評価技術を創出することを目的に、その要素課題となるラマン分光法の薄膜ナノメカニカル構造体機械特性評価への適用性に関する基礎的研究を進めた。結果として、薄膜構造体の軸方向ひずみは、従来と同様に、ラマンスペクトルピーク位置により評価可能であることを確認した。一方で、曲げ方向のひずみについては、ピーク位置による評価困難であり、ピーク半値幅による評価が有効であることを新たに見出した。素子研究開発における機能性評価や高信頼性化に資する機械特性、動特性評価技術を実現する上で、有効な知見になりえると期待される。

研究成果の概要（英文）：Fundamental research on applicability to mechanical property characterizations of ultra-thin mechanical structure of Raman spectroscopy was carried out in order to develop a novel dynamic characteristics evaluation technology based on an atomic force microscope and a tip-enhanced Raman spectroscopy. As a result, it was confirmed that the strain of the thin mechanical structure on axial direction can be evaluated by using Raman spectroscopy as in the conventional case. On the other hand, it was difficult to evaluate strain during bending of the ultra-thin film structure. And, it was found that the strain during bending can be evaluated by the peak width of spectrum. It is expected to be an effective knowledge in order to realize the evaluation technology for mechanical characteristics and dynamic characteristics. These technologies enable us to evaluate functions of devices and enhance the reliability.

研究分野：荷電粒子ビーム工学，ナノメカニクス

キーワード：NEMS ナノメカニカル構造体 機械特性 ひずみ 顕微ラマン分光法

### 1. 研究開始当初の背景

近年、様々な微小物理量の高感度計測や耐環境性の高い論理演算回路等を実現できることからメカニカル振動子を中心とする微小電気機械システム (NEMS: Nano electromechanical Systems)に関する研究が活発に行われている。カーボンナノチューブやグラフェン、シリコンなどの材料が NEMS 振動子として機能化され、ナノメカニカル振動子が極限的な高感度センシングに有効であることが実験的に示されている。さらなる高性能化に向け、ナノスケール機械現象の解明や共振特性の改善や微細化が進められている。

このような研究開発を進めるために必要となるのが、微小素子のための機械特性・動特性評価技術である。微小素子の動特性評価は、これまで光学的手法(代表的には、レーザードップラー振動計測法など)により行われてきた。加速度センサー等の MEMS 研究開発を牽引してきた技術であり、極めて優れた研究開発ツールであるといえる。しかしながら、その空間分解能は光学的に制約され、ナノスケールのメカニカル素子を十分に評価することは困難である。一方で、ひずみなどの機械物性評価については、顕微ラマン分光法を用いて行われてきたが、これまで主にマイクロスケールの構造体の特性評価への適用が中心であり、ナノスケールの構造体に対してはその適用性が不明瞭な部分が多い。

このような状況のもと、これまでナノスケールの精密な振動特性評価に向け、優れた空間分解能を有する原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) を応用した振動計測法に関する研究をすすめてきた。AFM 技術をベースとしているため、その応用技術の一つである先端増強ラマン分光法 (TERS: Tip-enhanced Raman Spectroscopy) と組み合わせることにより、高い空間分解能でのひずみ評価も期待される。また、TERS 励起光のパルス化により、動ひずみの位相分解評価も期待される。素子の变形や故障に寄与するひずみは、機械特性として、高信頼素子達成のための重要な評価項目である。NEMS 素子研究開発を加速させる、或いは信頼性を高めるツールとして、ナノスケール空間分解能を有する機械特性、動特性評価技術の創出が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、AFM を利用した振動計測法と TERS を組み合わせた、NEMS 素子評価のための動特性プロファイリング技術創出を目的とし、主に、その要素課題となるラマン分光法におけるナノスケール構造体の機械特性評価への適用性に関する基礎的研究の完成を目指し研究を進めた。具体的には、NEMS 素子構造の微細化に伴い機械物性評価の計測が要求されると考えられる薄膜構造体のひずみ計測への適用性評価を行った。

### 3. 研究の方法

波長 532 nm のレーザーを用いたラマン分光法では、その分析深さはおよそ 500 nm と考えられる。ナノメカニカル振動子をはじめとする NEMS 素子は、そのデバイス構造の構成要素として、寸法 500 nm 以下の構造体を要素とすることは多くありえる。ラマン分光法でのひずみ計測では、計測において、深さ方向のひずみの情報を一度に検出することになるが、例えば、厚さ数 100 nm のナノメカニカル振動子が振動子した場合、その深さ方向のひずみの分布はもはや一様とみなすことはできない。ラマン分光法の分析深さを念頭におくと、およそ 500 nm 以下の厚さを有する薄膜構造体のひずみ計測においては、その深さ方向のひずみ分布を考慮した分析が必要になると考えられる。しかし、ナノメカニカル構造特有のそのような薄膜構造体のひずみがラマンスペクトル上のどのように現れるかや、薄膜構造体のひずみ評価をどのようにすすめるかについては未だ不明瞭であった。そのため、本研究では、ラマン分光法のひずみ計測への適用性評価をすすめる対象として、厚さおよそ 50 nm の薄膜構造を対象とした。なお、薄膜構造体を構成する材料は、様々な素子作製に用いられているシリコンを用いた。

過去の先行研究 (Microelectronics Journal, 38, 87 (2007). 等) では、シリコンのひずみ評価は、主に、ラマンスペクトル上の  $520\text{ cm}^{-1}$  の位置に現れるピークを用いて行われてきた。構造体の軸方向にひずみ、応力が印加された場合、引張応力の場合は低波数側に、圧縮応力の場合は高波数側にピークがシフトする。厚さ 50 nm のシリコン薄膜構造体の場合も、軸方向に対しひずみ、応力が加わった場合は、薄膜の深さ方向にひずみの分布は存在しないため、これまでと同様に、ピーク位置が応力に依存しシフトし、ひずみが評価可能であると推測された。一方で、機械振動などで生じる曲げ方向のひずみに対しては、深さ方向にはひずみの分布を有し、薄膜構造体においては、ラマン分光法の分析深さを考慮すると一様ではなく、ラマンスペクトルピーク上に、ピークシフト以外の何らかの影響が現れると推測された。そのため、本研究では、これらの仮説を検証、ラマンスペクトル上へ現れる影響を明らかにすることを目的として、シリコン薄膜構造体に対し軸方向にひずみを加えた場合と、曲げ方向にひずみを加えた場合についてラマンスペクトル上でのひずみの検出特性を評価した。なお、これらの評価では、軸方向への応力の印加のしやすさから軸方向ひずみの影響の評価では、両持ち梁型薄膜構造体を用いた。また、曲げ方向ひずみの影響の評価では、曲げ方向にひずみ印加が容易な基板接着薄膜構造体及び片持ち梁型薄膜構造体を用いた。

上記したシリコンからなる薄膜構造体は、集束イオンビームによるイオン注入及びイ

エッチングにより作製した。まず、シリコン基板表面に、集束イオンビームを用いて Ga を振動子形状にイオン注入した。この時、Ga 集束イオンビームの加速電圧は 30 kV、ビーム電流は、51.8 pA であった。この Ga 集束イオンビームを用いて  $1 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> の Ga イオンを Si 基板に注入した。その後、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH: Tetramethyl ammonium hydroxide) を用いてウエットエッチングを行い、両持ち梁型薄膜構造体、基板接着薄膜構造体、片持ち梁型薄膜構造体を作製した。Ga イオンを注入した箇所、ウエットエッチング溶液に対しエッチング耐性が高くなり、所望の形状を有する薄膜構造体を得ることができる。ウエットエッチングは、溶液温度 67 °C の条件で行った。基板接着薄膜構造体は、ウエットエッチング後の薄膜構造体乾燥時の表面張力を利用することで、薄膜構造体を基板に接着させ、作製した。また、片持ち梁型の薄膜構造体は、両持ち梁型薄膜構造体作製後、ガラスニードルでその途中を切断することで作製した。また、シリコン薄膜構造体作製後、両持ち梁型構造に関しては、Ga イオン注入によりダメージを受けた Si の結晶性を回復すること、両持ち梁に引張応力を加えることを目的として、600 °C、700 °C、800 °C で 30 分のアニール処理を行った。基板接着薄膜構造体、片持ち梁型薄膜構造体については、結晶性を回復させることを目的として 800 °C で 30 分のアニール処理を行った。以上により、本研究では、軸方向ひずみの影響を評価する薄膜構造体として、長さ 16 μm、幅 5 μm、厚さ 50 nm の両持ち梁型薄膜構造体を、曲げ方向のひずみの影響を評価する構造体として、長さ 20 μm、幅 5 μm、厚さ 50 nm の基板接着薄膜構造体、長さ 30 μm、幅 5 μm、厚さ 50 nm の片持ち梁型薄膜構造体を作製した。

#### 4. 研究成果

シリコン薄膜構造体の軸方向ひずみがラマンスペクトルのピーク特性に与える影響を評価した。600 °C、700 °C、800 °C のアニール処理により印加された引張応力はそれぞれ 73.1 MPa、59.5 MPa、51.9 MPa であった。この引張応力は、作製した両持ち梁型薄膜構造体の共振周波数から算出することにより求めた。また、本研究では、光波長 532 nm のレーザーを用いたラマン分光によりラマンスペクトルを測定した。結果としてシリコンに由来する 520 cm<sup>-1</sup> 付近のピークは、およそ 516.6 cm<sup>-1</sup> から 519.4 cm<sup>-1</sup> の値をとり、当初の予想通り、50 nm の薄膜構造体の場合も、先行研究と同様に、引張応力に対してピーク位置が依存する結果となった。ただし、その変化量は、先行研究と比較すると、小さく、イオン注入により作製した薄膜構造体の結晶性、及びそのラマンスペクトル或いは応力印加に与える影響や、データのバラ付きなど詳細な評価が必要であると考えられる。

曲げ方向のひずみがラマンスペクトルのピーク検出特性に与える影響を評価した。まず、基板表面にシリコン薄膜構造体を張り付かせることでたわませ、曲げ方向のひずみを加えた基板接着薄膜構造体を用いて、ピーク検出特性を定性的に評価した。結果として、ラマンスペクトルピーク位置は、そのたわみ量に依らず、明瞭な変化は観察されなかった。一方で、ピークの半値幅については、たわみが加えられた箇所、最大で 5.3 cm<sup>-1</sup> まで増加した。前述したように、本研究で評価した厚さ 50 nm の薄膜構造体が曲げ方向にひずみを有する場合、分析深さを考慮すると、深さ方向にひずみの分布は一樣であるとみなすことはできず、その影響が現れたものと考えられる。曲げ方向ひずみを有する場合、一方の面では引張応力が、他方の面では圧縮応力が作用し、それらが内部で分布する形となる。つまり、分析深さに対し薄い薄膜構造体においては、引張応力や圧縮応力の影響が、ピークシフトを相殺する形でラマンスペクトル上に現れ、ピーク位置に変化が観察されなかったものと考えられる。一方で、薄膜構造体のたわみを有する箇所、ピーク半値幅が増加したのは、深さ方向に分布する引張応力や圧縮応力によるピークシフトが重ね合わされ現れたためであると考えられる。

さらに、片持ち梁型薄膜構造体を用いて曲げ方向ひずみに対するラマンスペクトル検出特性の定量的評価を行った。具体的には、片持ち梁型薄膜構造体を、光学顕微鏡下でガラスキャピラリーを用いてたわませ、曲率を与え、ピーク位置シフト量、ピーク半値幅変化量について評価した。なお、本実験では、構造体の厚さによるピーク検出特性を比較するために、ラマン分光法分析深さよりも十分厚い、3.7 μm の厚さを有する市販の原子間力顕微鏡用シリコンカンチレバーの評価も行った。結果として、ピーク位置については、片持ち梁型薄膜構造体は、前述の実験と同様に、ピーク位置に明瞭な変化はみられず、薄膜構造体のたわみ、曲率への依存性は観察されなかった。一方で、分析深さに対し十分な厚さを有するシリコンカンチレバーについては、たわみ、曲率に依存し、ピーク位置がシフトする結果となった。この結果は、薄膜構造体の場合にピークシフトが観察されないことについて、ラマン分光法分析深さが強く関係していることを裏付ける結果である。また、ピーク半値幅については、分析深さに対し十分な厚さを有するシリコンカンチレバー、比較的小さな値で、曲率に対しほぼ変化しない結果となった、これは、分析深さ内でひずみの分布が一樣であることを示している。一方で、厚さ 50 nm の厚さを有する片持ち梁型薄膜構造体については、たわみ、曲率に対し、半値幅が増加する傾向にあることが確認された。これは、薄膜構造体深さ方向におけるひずみ量分布の増加により、ピーク半値幅が増加することを示している。

以上のように、本研究では、AFM 振動計測法と TERS を組み合わせた、ナノメカニカル構造体の評価ツール創出を狙い、その要素課題となるナノスケール薄膜メカニカル構造体のひずみのラマン分光法における検出特性を評価した。結果として、薄膜構造体の軸方向のひずみに関しては、これまで先行研究で獲得されていた知見と同様に、ピーク位置のシフト量により評価可能であることが確認された。一方で、機械振動などにより生じる曲げ方向のひずみについては、薄膜構造体の場合、ピーク位置のシフト量からの評価は困難であることがわかった。また、その評価においては、ピーク半値幅による評価が有効であることを新たに見出した。ナノメカニカル振動子をベースとする NEMS 素子の場合、ラマン分光法の分析深さよりも薄い、つまり数 100 nm 以下の薄膜構造体が用いられることが多い。そのため、本研究で獲得した成果は、NEMS 素子研究開発における機能性評価や高信頼性化に資する高い空間分解能を有する機械特性、動特性評価技術を実現する上で、有効な知見になりえると期待される。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Baba, Y. Lee, A. Ueno, R. Kometani, E. Maeda, R. Takigawa: "Triple-walled gold surfaces with small-gaps for nonresonance surface enhanced Raman scattering of rhodamine 6G molecules", Journal of Vacuum Science & Technology B 34, 011802-1-4 (2016).

〔学会発表〕(計 5 件)

湯浅勇貴, 前田悦男, 米谷玲皇, "FIB/EB 複合リソグラフィーによる NEB-22 レジストからのカーボンメカニカル構造の作製", 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川県 横浜市 パシフィコ横浜, 2017.3.15.

M. Sekine, E. Maeda, R. Kometani, "Control of upward growth on the three-dimensional nanostructure fabrication by focused-ion-beam chemical vapor deposition", 42<sup>nd</sup> Micro and Nano Engineering 2016 (MNE2016), Congress Center of Reed Mese Vienna, Vienna, Austria, 2016.9.21.

関根瑞恵, 前田悦男, 米谷玲皇, "集束イオンビーム励起表面反応における上方成長精密制御", 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟県 新潟市 朱鷺メッセ, 2016.9.16.

村上剛浩, 前田悦男, 米谷玲皇, "金属触媒を用いたシリコン酸化膜の化学エッチングとその特性評価", 第 7 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 新潟県 新潟市 朱鷺メッセ, 2015.10.30.

T. Murakami, E. Maeda, R. Kometani, "Gold-assisted chemical etching of silicon dioxide technique and application for micro-patterning", Tue-B-p30, World Forum, The Hauge, The Netherlands, 2015.9.22.

〔図書〕(計 0 件)

該当無し

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

該当無し

取得状況 (計 0 件)

該当無し

〔その他〕

ホームページ

<http://www.nanome.t.u-tokyo.ac.jp>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

米谷 玲皇 (KOMETANI, Reo)

東京大学・大学院工学系研究科 (工学部)・講師

研究者番号: 90466780

(2) 研究分担者

該当者無し

(3) 連携研究者

該当者無し

(4) 研究協力者

該当者無し