

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月 6日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560133

研究課題名（和文） ナノチューブを用いた高アスペクト比加工とTEM内その場観察による加工原理の解明

研究課題名（英文） High-Aspect-Ratio Nanofabrication of Carbon Materials Using CNT Probe and TEM *in-situ* Observations of Their Process

研究代表者

松室 昭仁（MATSUMURO AKIHITO）

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号：80173889

研究成果の概要（和文）：マイクロ・ナノデバイスの開発には、ナノスケールでの三次元加工技術が必須となる。その一つに走査型トンネル顕微鏡にカーボンナノチューブを加工探針として用いた加工法を確立し、応用上重要な低抵抗 Si に電圧を変化させることによりナノスケールの点および線加工の凹凸加工を実現できた。また、試料を薄く加工し、透過型電子顕微鏡にて加工中の様子を観察できる装置を開発し、加工現象を捉えることに成功し、その加工原理は原子が電界により蒸発することであると解明できた。

研究成果の概要（英文）：We have developed a fabrication method for a high-aspect-ratio nanometer-scale pit using a carbon nanotube as a scanning tunneling microscope probe. Nanometer-scale pits were fabricated on low-resistivity single crystal silicon in an ambient pressure and room temperature. The results of our experiment show that the shape fabricated was changed from the pit to the mound increasing with the bias voltage. Furthermore, we tried to fabricate the nanometer-scale line fabrications with high-aspect-ratio. The process mechanism of the nanofabrication by STM method was also tried to clarify by TEM *in-situ* observations during fabrication process. The field evaporation of the specimen around the probe was observed without dislocations and strains. Therefore, the physical origin of this nanometer-scale fabrication using STM was considered to be the field evaporation mechanism.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・ナノ・マイクロ加工

キーワード：ナノチューブ加工，TEM内その場観察

## 1. 研究開始当初の背景

(1) ナノデバイスやナノマシンに代表される三次元ナノ構造体の作製が期待されている。しかし、その実現には所望の領域を、数～数十ナノメートルの加工スケールかつ高アスペクト比で加工可能な技術が必須であり、これまでの技術では実現不可能である。

(2) 走査型プローブ顕微鏡は、高精度な位置決め性能を持ち、試料表面を原子レベルで観察や加工が試みられ、一原子操作を行う究極の超微細加工から、数十ナノメートルの加工まで可能であるが、探針（加工工具）先端の曲率からすり鉢状に広がった深さ数ナノメートルの穴や盛り上がりをも有する加工形態のみで、高アスペクト比加工は物理的に不可能である。

(3) 新たな加工手法として、原子分解能の位置決め性能を有し、トンネル電流による量子力学的効果を利用した凹凸加工が可能な走査トンネル顕微鏡（STM）に、加工用探針として直径 1-50 nm、長さ 1 μm 以上、アスペクト比数十～数千とナノメータサイズかつ高アスペクト比を有するカーボンナノチューブ（CNT）を用いることにより、高アスペクト比加工法の開発をこれまでに行いシリコンウエハ上に蒸着した金薄膜で直径数 nm～数十 nm でアスペクト比 5 の高アスペクト比穴加工に成功した。

(4) ナノデバイスに応用が期待されている半導体材料（シリコン材料）への加工の検討の重要である。

(5) トンネル電流を利用した STM 加工の原理が未解明である。

## 2. 研究の目的

(1) 半導体材料（シリコン材料）への加工条件の検討。

(2) 半導体材料における高アスペクト比加工条件の検討。

(3) STM によるトンネル電流による高アスペクト比ナノスケール加工のメカニズムの解明。

## 3. 研究の方法

(1) 半導体材料への穴加工条件の検討  
工業上有用なシリコンなどの半導体に対してナノチューブを用いたトンネル電流により金などの導電性蒸着膜なしに、直接表面に高アスペクト比ナノスケール加工法の確立を行うためには、まず表面酸化膜（ $\text{SiO}_2$  など）の除去が必要である。

この問題の解決のために、被加工材料に対してフッ酸処理やドーピングによる表面前処理法の確立を行う必要があるが、本研究では半導体の中でも導電性の比較的高い低抵抗シリコン単結晶をまず被加工材に用いる。その加工条件（バイアス電圧、トンネル電流、加工時間）と加工形態（加工深さ、穴径）の相関を明らかにする。また、これらの関係により、高アスペクト比加工の条件を検討する。

(2) 走査型プローブ顕微鏡による加工現象の TEM 内その場観察法の開発

(a) TEM 内の試料ホルダー部に電子線が透過可能な薄化した試料部とナノチューブやタングステンの加工工具を対向させるようピエゾ素子を用い、3次元で超高精度で微動できる装置の開発の設計・製作を行う。

(b) 収束イオンビーム装置（FIB）を用いて原子分解能でその場観察可能な試料加工技術を構築する。

(3) 高アスペクト比ナノスケール加工のメカニズムの解明

(a) その場観察実験は、まず試料と接触する確率が高い先端径の大きいタングステン線を電界研磨により先鋭化して、接触加工および電圧を印加した穴加工や凸加工が可能なようにホルダー部の改良・調整を行う。また、CCD カメラでその場観察像をモニターする。

(b) タングステンプローブにて可能性の検証後、さらにタングステンプローブの先端にナノチューブ取り付け、薄片試料に対向できるよう装置の改良・調整を行い、その場観察を行い、加工メカニズムの解明を行う。

## 4. 研究成果

(1) 単結晶シリコンへの加工

(a) 加工電圧が加工形状に及ぼす影響

W 探針を用いて加工性及び加工特性の検討結果を基に、加工時間 120s、トンネル電流 0.1nA とし高アスペクト比加工の検討として CNT 探針を用いて加工を行った。加工には図 1 に示すような直径 50nm、長さ 1μm 程度の CNT 探針を用い、加工時間圧を 2V、3V、5V、10V と変化させ加工を行った。結果を図 2～4 に STM 像と断面プロファイルで示す。3V～10V の範囲では加工が確認され、2V では加工は確認されなかった。W 探針を用いた場合と同様に、3V-5V を境界に凸加工から穴加工への変化し加工形態の閾値が確認され、さらに電圧の増加に凸加工部の高さ、幅ともに増加することが判った。従って、バイアス電圧により加工形状をコントロールできる可能性が見出された。

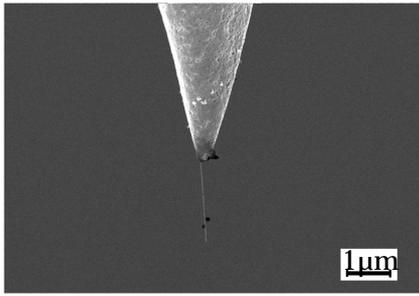


図 1 加工に用いる CNT 探針

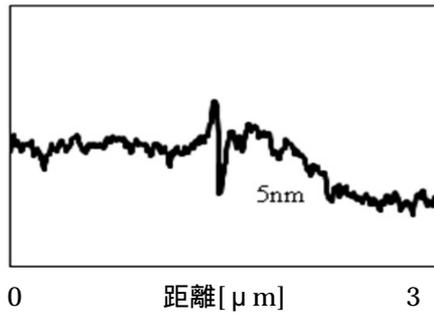
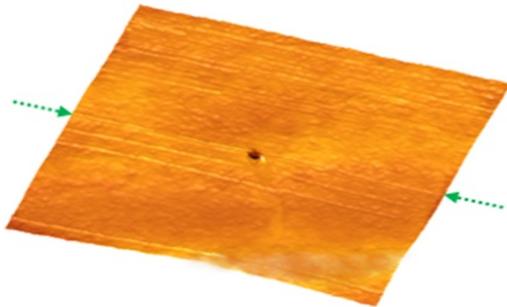


図 2 3 Vでの加工形態

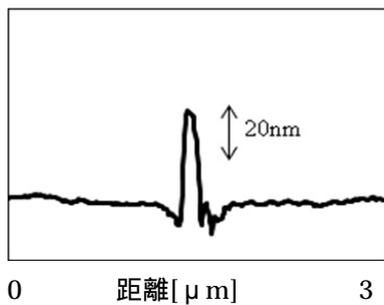
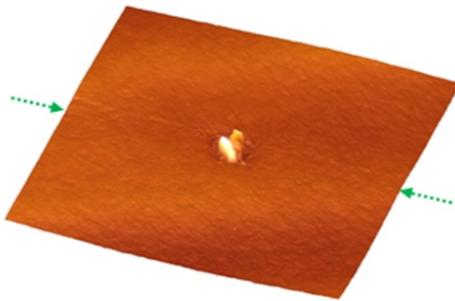


図 3 5 Vでの加工形態

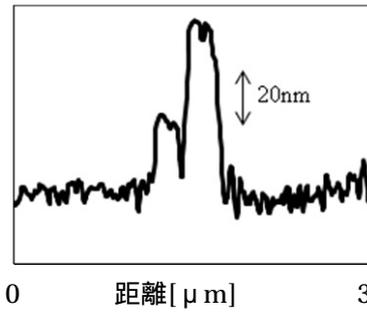
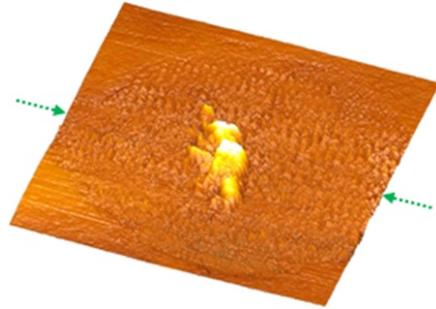


図 4 10 Vでの加工形態

(b) 加工時間が加工形状に及ぼす影響  
 CNT 探針についても加工時間を変化させ加工を行った。バイアス電圧 3V, トンネル電流 0.1nA, 加工時間は 60s, 180s, 300s である。加工形状はいずれも穴加工であった。表 1 に加工形状の直径と深さを示す。加工時間が増加すると深さ方向には約 6 倍と変化が大きなものとなっている。また直径は 180s のみが小さな値となっているが、これは使用した CNT 探針の直径の影響であり、直径は加工時間の変化に対し一定であると思われる。直径と深さをアスペクト比に換算し加工時間との関係をグラフで表すと図 5 になる。このようにアスペクト比と加工時間は比例関係となっており、アスペクト比は最大で 300s のとき 0.28 で、60s の 0.05 に対し約 6 倍と大きく増加した。

表 1 加工時間による形状変化

加工時間 (s)	直径 (nm)	深さ (nm)
60	100	5
180	50	7
300	100	28

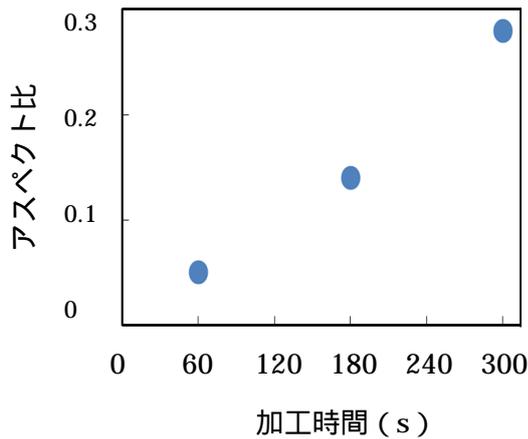


図5 加工時間とアスペクト比の変化

以上の結果を下記にまとめる。

- ・低抵抗 Si の大気中、室温での STM 加工が可能であった。
- ・CNT 探針を用いてバイアス電圧を変化させ加工した結果、3V では穴形状、5V 以上では凸形状の加工となった。これは W 探針の場合も同様であった。
- ・穴加工では加工時間の増加により、W 探針では加工深さ・直径が共に増しアスペクト比はほぼ一定であった。CNT 探針では直径は一定で加工深さのみ増し、アスペクト比が増加した。
- ・低抵抗 Si の高アスペクト比 STM ナノ加工において、穴加工、凸加工共に CNT 探針の有効性が確認された。穴加工では 3V, 300s, 0.1nA でアスペクト比 0.28, 凸加工では 5V, 120s, 0.1nA で 0.22 が最大のアスペクト比となり、これらの値はそれぞれ W 探針のものと比較して約 6 倍及び約 3 倍であった。

## (2) ナノスケール加工現象の TEM 内その場観察と加工原理の解明

### (a) TEM 内その場観察装置の開発

本研究では図 6 に示す方法で、TEM 内その場観察を試みた。本装置には、タングステン製の探針を高精度に三軸動作するために piezo 素子が設置されており、ナノスケールでの探針の操作が可能である。piezo 素子の可動範囲は数マイクロメートルと小さいため、探針を粗動させるマイクロメータも搭載している。この二つの装置により探針の粗動とナノスケールでの位置制御が可能である。図 7 にその場観察用ホルダーの写真を示す。

試料はまず高配向性熱分解グラファイト (HOPG) を使用した。TEM 内で観察するには試料を 100 nm 以下の厚さにしなければならない。その TEM 試料作製方法としてはディスクグラインダーで 100 μm 程度まで薄膜化し、FIB を用いて Ga イオンビームで観察部を 100

nm まで薄膜化した。この試料に探針を近づけていき、電圧や応力を作用させてその際に生じる試料の形状や内部構造の変化を TEM でその場観察した。

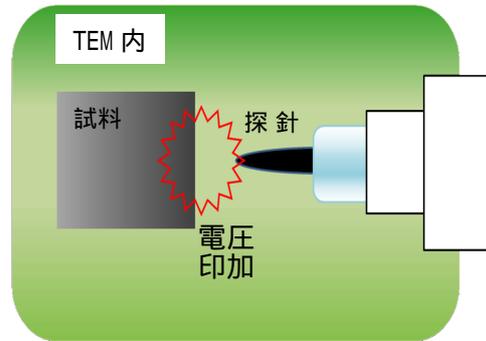
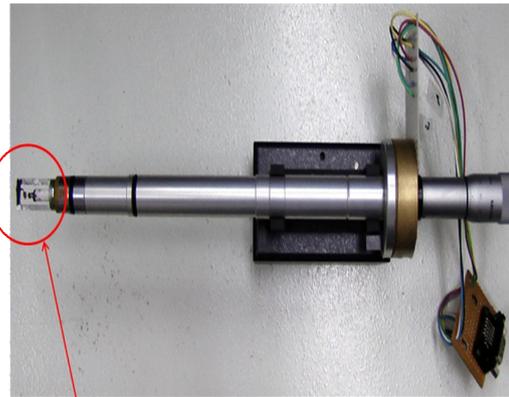


図6 TEM 内その場観察装置の概念図



試料部

図7 その場観察用 TEM ホルダー

### (b) TEM 内その場観察結果

電圧 (100 V) を印加しながら探針を試料の HOPG にゆっくり接近させた。それに伴い試料が加工されていく様子をその場観察することができた。その様子をリアルタイムで撮影した動画の TEM 像を図 8 に示す。写真上部が HOPG、下部がタングステン探針である。試料の HOPG が探針に吸い取られるように移動し、加工が進んでいく様子がわかる。その場観察実験後の HOPG の TEM 像を図 9 に示す。この TEM 像からわずかに歪みが生じている様子が観察された。また、試料表面には少数の転位が観察されたことから、表面でのわずかな領域で塑性変形が起こったと考えられるが、加工に伴う組織変化は微少であった。

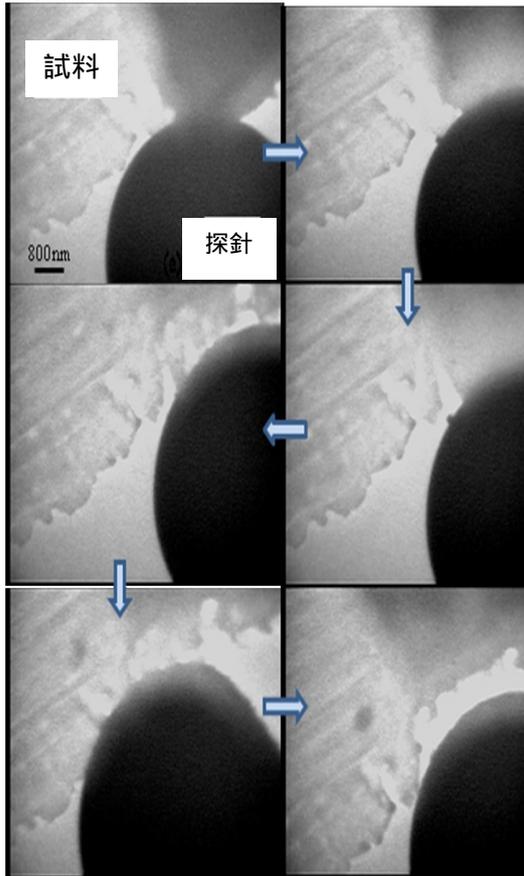


図 8 電圧印加でのその場 TEM 観察像

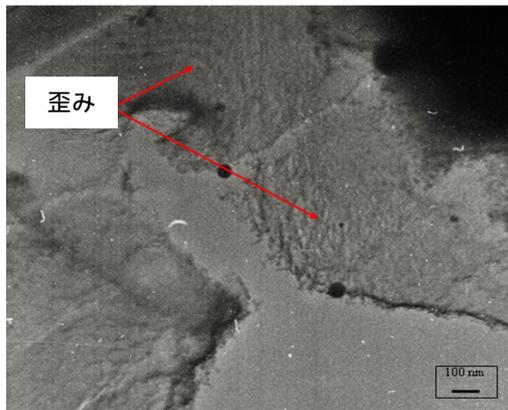


図 9 電圧印加その場観察実験後の TEM 像

また、その場観察後の探針の SEM 像を図 10 に示す。探針の先端に試料が付着している様子が確認できた。成分分析の結果より、探針先端の成分のほとんどが炭素であることから、電圧印加に伴い電界蒸発により試料が探針側に吸い取られるように移動して付着したと考えられる。

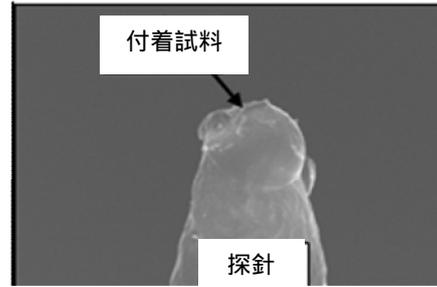


図 10 その場観察後の探針の先端 SEM 像

電圧 100 V を印加させながら探針を試料に接触させたところ、試料表面部が機械的に破壊した。それらの TEM 像を図 11 に示す。応力負荷その場観察実験後の TEM 像を図 12 に示す。応力負荷により、試料が破壊されている様子が分かる。左図が破壊部の全体像で A 部を拡大した像を右図に示す。破壊に伴い試料が薄くなっていることが分かる。その薄くなった領域では歪みが発生している。以上より電界印加による加工は図 13 のモデル図に示す電界蒸発が物理的起源と結論づけられた。

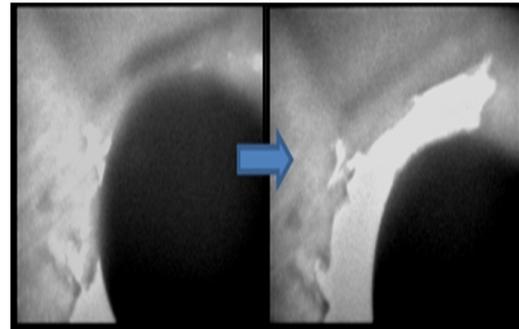


図 11 応力負荷状態でのその場 TEM 観察像

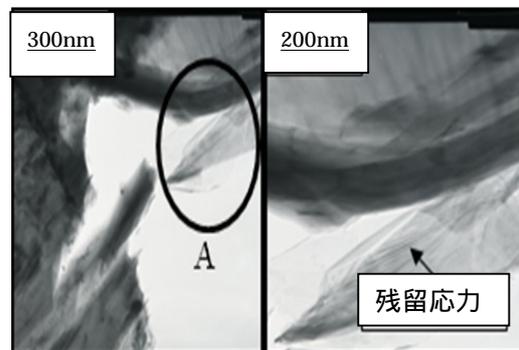


図 12 除荷後の破壊部の拡大像

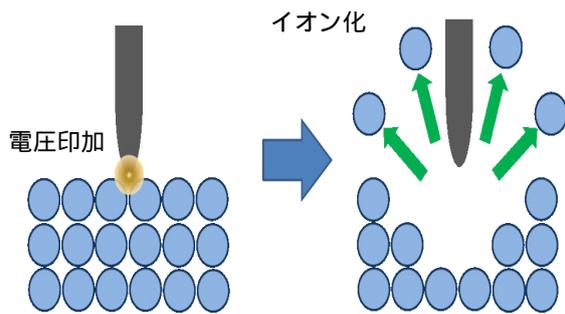


図 13 電界蒸発のモデル図

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

高木 誠, 中山浩征, 松室昭仁, 集束イオンビーム励起化学気相法によるマイクロ構造体の作製と機械的性質の評価, 金属学会論文集, 査読あり, Vol.74, No.2, 2010, pp.72-76

A.Matsumuro, M.Takagi, High-Aspect-Ratio Nanofabrication Using Carbon Nanotube Probe in Scanning Tunneling Microscope, Proceedings of the 10<sup>th</sup> euspen International Conference, 査読あり, 2010, pp282-285

A. Matsumuro, M. Takagi, High-Aspect-Ratio Nanofabrication of Carbon Materials Using CNT Probe and TEM in-situ Observations of Their Process, Proc. the 11<sup>th</sup> International Conference, 査読あり, 2011, pp451-454

M.Takagi, A.Matsumuro, Microstructural Change and Work-hardening of Sub-surface of Silicon Single Crystal Scratched under a Very Small Loading Force by AFM, Abstract of International Symposium on Role of Electron Microscopy in Industry, 査読あり, 2012, pp2-2.

[学会発表](計4件)

久米崇亮, 松室昭仁, 高木 誠, 岩田博之, CNTを用いたSTMによるSiウェハの高アスペクト比ナノ加工, 2009年度精密工学会秋季大会, 講演論文集, 2009, p.815  
稲垣貴生, 高木 誠, 松室昭仁・岩田博之,

AFMを用いた電圧印加によるナノ加工, 2009年度精密工学会秋季大会, (於神戸大学) 講演論文集, 2009, p.817

江間弘崇, 高木誠, 松室昭仁, 岩田博之, 電圧印加に伴うナノスケール現象のTEM内その場観察, 日本機械学会第2回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, 2010, pp155-156

岩見裕介, 高木誠, 松室昭仁, CNT探針を用いたSTMによるカーボン材料の高アスペクト比ナノスケール加工, 日本機械学会第2回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, 2010, pp181-182

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

松室 昭仁 (MATSUMURO AKIHITO)

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号: 80173889

### (2)研究分担者

高木 誠 (TAKAGI MAKOTO)

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号: 40288428

### (3)連携研究者

( )

研究者番号: