

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13364

研究課題名(和文)自己先鋭化プローブによる高分解能原子間力顕微鏡の実現

研究課題名(英文)Realization of high resolution atomic force microscope with self-sharpening probe

研究代表者

阿保 智 (Abo, Satoshi)

大阪大学・基礎工学研究科・助教

研究者番号：60379310

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：原子間力顕微鏡(AFM: atomic force microscope)の分解能向上のため、電界誘起酸素エッチングもしくは電子ビーム誘起堆積法を応用した、AFMプローブ自己先鋭化プロセスの開発を目指した。電界誘起酸素エッチングの応用では、ヘリウム・酸素雰囲気中で30 kVまでの高電圧の印加でも、先端形状の変化はなかった。また、電子ビーム誘起堆積法の応用では、真空中に有機金属ガスを導入し、電解研磨により先鋭化したタングステンワイヤを対向させ、高電圧印加による電子放出を行うと、カソード側のタングステンワイヤ先端に形状の変化が見られた。これらの結果により、AFMプローブ自己先鋭化の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：To improve the spacial resolution of the atomic force microscope (AFM), we aimed to develop a AFM probe self-sharpening process by using applied techniques of electric field induced oxygen etching and electron beam induced deposition. With the applied technique of the electric field oxygen etching, the probe shape was not changed by the high voltage up to 30 kV in helium and oxygen atmosphere. With the applied technique of the electron beam induced deposition, the sharpened W wires by electrochemical etching are faced each other and electrons were emitted from the cathode W wire to the anode W wire. The tip shape of the cathode W wire was changed by electron emission in organometallic atmosphere. The above shows the possibility of the probe self-sharpening process.

研究分野：量子ビーム応用

キーワード：走査プローブ顕微鏡 原子間力顕微鏡 電界誘起酸素エッチング 電子ビーム誘起堆積法

1. 研究開始当初の背景

原子間力顕微鏡 (AFM: atomic force microscope) では、原理的には AFM プロブ先端の単一原子とその直下の試料原子の原子間力を計測することで、試料の表面形状の計測を原子レベルで行っている。しかし、実際には AFM プロブは、酸やアルカリ溶液を用いた電解研磨により先鋭化した金属であっても曲率半径が数十 nm であり、原子の大きさと比較すると非常に大きく、その周囲の AFM プロブを構成する原子による原子間力の影響が無視できない。これらの影響抑制には、電解研磨のみではなく、集束イオンビームによるエッチングや電子ビーム誘起堆積法による更なる AFM プロブの先鋭化処理が有効である。しかし、これらの加工は、加工ガスの導入が可能な集束イオンビーム装置や電子ビーム装置が必要であり、加工プロセスは熟練者により行う必要がある点が問題である。

研究代表者は、これまでに電子ビームやイオンビームを用いて様々な形状のナノ構造物の加工や評価を行ってきた。また、AFM を始めとするプローブ顕微鏡による評価も行ってきた。研究代表者のこれまでに培ってきたナノ構造の加工技術とプローブ顕微鏡技術を AFM プロブ先端の先鋭化技術に応用することで、超高真空・原子分解能 AFM の分解能と計測感度の更なる向上が可能と考えた。

2. 研究の目的

本研究は、これまでに研究代表者が培ってきた電子ビームやイオンビームを用いたナノ構造の作製・加工技術とプローブ顕微鏡技術を AFM プロブ先端の先鋭化に応用し、超高真空・原子分解能 AFM の分解能と計測感度向上を目的とする。

実際には、電界誘起酸素エッチングと電子ビーム誘起堆積法を応用した簡単な自己先鋭化プロセスにより、AFM プロブ先端の曲率半径を 10 nm 以下にまでの加工を目指す。自己先鋭化プロセスでの真空度、雰囲気ガス、温度などの条件を変えることで様々な先端形状の AFM プロブを作製し、実際に超高真空・原子分解能 AFM の評価に用いることで最適な AFM プロブの形状とプロセス条件を求めらる。

AFM プロブの先鋭化は、多くの研究者により電子ビーム装置や集束イオンビーム装置を用いて行われている。また、先鋭化 AFM プロブの市販も行われている。しかし、これらの加工プロセスは特殊な装置や熟練者による作業が必要なため、AFM 使用者が容易に作製することは難しい。本研究で確立する AFM プロブの自己先鋭化プロセスにより、AFM 使用者自身が容易に高分解能、高感度 AFM プロブの作製が可能になり、AFM を用いる全ての研究分野の発展が期待できる。

3. 研究の方法

本研究では

(1) 酸素ガス雰囲気中でのタングステンワイヤ先端近傍の電界集中による位置選択的エッチング (電界誘起酸素エッチング)

(2) 有機金属ガス雰囲気中でのタングステンワイヤ先端の電界集中による自己集束電子ビーム誘起堆積 (電子ビーム誘起堆積法の応用)

の 2 つの手法により AFM プロブ自己先鋭化プロセス開発を目指す。

いずれの先鋭化プロセスでも、電解研磨により曲率半径を数十~百 nm 程度まで先鋭化したタングステンワイヤを用いるため、電解研磨の条件を求めた。タングステンワイヤには、入手の容易さから多結晶ワイヤを用い、また、制御の簡略化のため直流電解研磨を用いた。

次に、(1) 電界誘起酸素エッチングによる先鋭化プロセスの開発を試みた。このプロセスは、三重大学の杉浦らによりガスイオン源の先鋭化技術として先行研究が行われているため、先行研究の条件をベースに初期条件を設定し、酸素エッチングを行った。先行研究では、酸素ガスとヘリウムガスを導入し、タングステンワイヤと対向マイクロチャンネルプレート付き蛍光体スクリーン間に高電圧を印加する簡単なプロセスにより、小さな曲率半径の突起形状が得ている。しかし、作製される突起が高さ 5 nm 程度と低いため、プローブ全体と試料原子の原子間力の低減という点では、効果が小さいことが予想されることと、微小電流を用いてプロセスを行うため、本研究で課題にしている簡易プロセスでの先鋭化の実現が困難と予想されることが問題である。先行研究では、電界誘起酸素エッチングの進行具合を確認するために電界イオン顕微鏡 (FIM: field ion microscope) を用いているが、本研究では、簡略化のため電界誘起酸素エッチング中のイオン電流を観察するにとどめた。電界誘起酸素エッチングには、これまでに研究代表者が、様々な材料の電子放出特性の評価を行ってきた超高真空チャンバーを用いた。この真空チャンバーには、電子放出のための高圧電源や試料冷却ステージが取り付けられており、このチャンバーに酸素ガスとヘリウムガスの導入が可能な系を追加することでプロセス環境を整えた。電界誘起酸素エッチングプロセスでは、真空中への酸素ガスとヘリウムガスの導入後、電解研磨したタングステンワイヤと対向電極の間に高電圧を印加し、イオン電流の観測を行った。FIM 計測が出来ないため、電界誘起酸素エッチング前後のタングステンワイヤの形状を、走査型電子顕微鏡 (SEM: scanning electron microscope) で観察し、加工状況を評価した。

(1) 電界誘起酸素エッチングにより先鋭化を試みた後に、(2) 電子ビーム誘起堆積法を

応用した先鋭化プロセスの開発を試みた。通常の電子ビーム誘起堆積法では、 10^{-3} Pa の有機金属ガス雰囲気中でナノメートルオーダーにまで集束した電子ビームを試料に照射し、有機金属ガスを分解、試料上に堆積させることでナノ構造を作製する。研究代表者は、これまでに電子ビーム誘起堆積により高さ 500 nm、曲率半径数 nm 程度の微小電子源を作製しており、本研究では、この微小電子源作製プロセスの AFM プロブ加工へ応用した。本研究では、簡単なプロセスでの加工を目指すため図 1 の系でプロブ先端へのナノ構造作製を試みた。

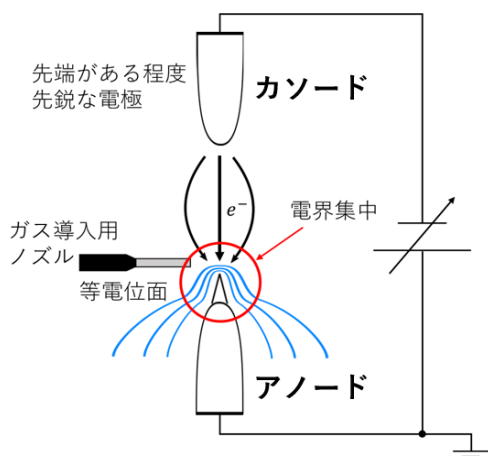


図 1 電子ビーム誘起堆積を応用した AFM プロブ先鋭化技術模式図

通常の電子ビーム誘起堆積法では、電磁界レンズを備え、ナノメートルオーダーにまで集束した電子ビームを用いるが、本研究では、それらを持たない単体の電子源（カソード）を用いる。本研究では、電子源にも電解研磨を施したタングステンワイヤを用いた。ある程度まで電解研磨で先鋭化されたタングステンワイヤに電子ビームを照射すると、先端の電界集中により電子ビームが自己集束し、先端のみが選択的に加工されると考えられる。加工により形成した微細構造は更に強い電界集中を引き起こすため、アスペクト比の高い金属ナノワイヤの作製が可能と考えられる。本研究では、入手の容易さから有機金属ガスとして、ヘキサカルボニルタングステン(W(CO)₆)を用いた。ヘキサカルボニルタングステンは、融点が 170°C と常温で固体であるため、真空チャンバーへの導入時に気体化するためにヘキサカルボニルタングステンポンペをヒーターにより加熱した。電子ビーム誘起堆積法を応用した先鋭化プロセスの開発でも、前後の様子を SEM 観察で比較し、評価した。

また、いずれの加工プロセスの場合でも、先鋭化の状況は、真空チャンバーから取り出すことなく観察できることが望ましい。そこで、加工を行ったタングステンワイヤからの電界電子放出特性を計測し、

Fowler-Nordheim Plot(FN プロット)の傾きから電界集中の様子と先端の先鋭化についても評価した。傾きから、同一のタングステンワイヤの先端の曲率半径の違いについては議論が可能である。

4. 研究成果

(1) 電界誘起酸素エッチングを用いた先鋭化手法、(2) 電子ビーム誘起堆積法を応用した先鋭化プロセス いずれの場合でも、タングステンワイヤ先端の電界集中により、そのプロセスが進行する。そのため、加工が可能な程度まで先鋭化された、タングステンワイヤが必要である。そこでニッパーカットしたタングステンワイヤを電解研磨により先鋭化した。太さが 0.25 mm の多結晶タングステンワイヤの先端を、2.6 mol/l の KOH 水溶液に浸して、1-2 V の電圧を印加し、電解研磨を行った。電解研磨中に流れる電流を計測し、閾電流を下回ったときに電圧印加を停止することで、先端曲率半径が数十 nm にまで再現性良く加工する条件を明らかにした。図 2, 3 に典型的な電解研磨後の先端の光学顕微鏡像と SEM 像を示す。電解研磨により、曲率半径が数十 nm 程度まで加工できていることがわかる。

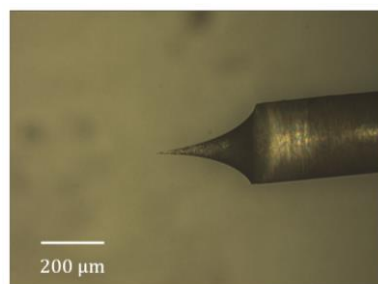


図 2 電解研磨後のタングステンワイヤ先端(光学顕微鏡像)

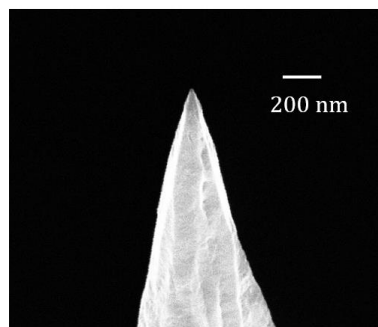


図 3 電解研磨後のタングステンワイヤ先端(SEM 像)

(1) 電界誘起酸素エッチングを用いた先鋭化手法では、曲率が数十 nm にまで先鋭化されたタングステンワイヤを真空中で平板電極と対向させ設置する。その後、 2×10^{-5} Pa まで真空引きし、タングステンワイヤ、対向電極間に高電圧を印加、ヘリウムガスを 5×10^{-4} Pa まで、酸素ガスを 1.5×10^{-3} Pa まで

導入してエッチングを行った。エッチング時間は数分～数時間に設定した。タングステンワイヤに-8.2 kV を印加した状態で、1 時間 30 分間にイオン電流は、-1.26 pA から-0.70 pA まで徐々に変化した。このイオン電流の変化が先端形状の変化に起因すると考え、プロセス後のタングステンワイヤの SEM 観察を行った。図 4 に電界誘起酸素エッチング後のタングステンワイヤの SEM 像を示す。

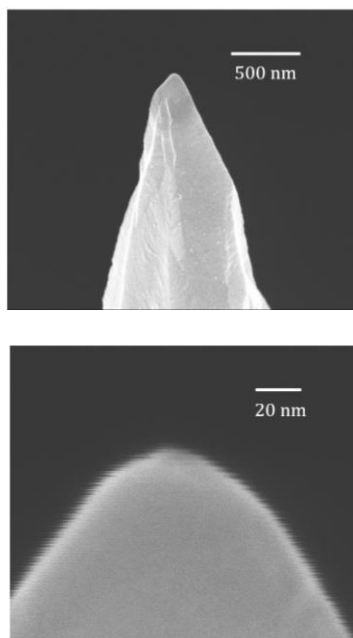


図 4 電界誘起酸素エッチング後のタングステンワイヤの SEM 像

図 4 から、1 時間 30 分の長時間の加工にも関わらず、変化が起こっていないことがわかる。本研究での電界誘起酸素エッチング

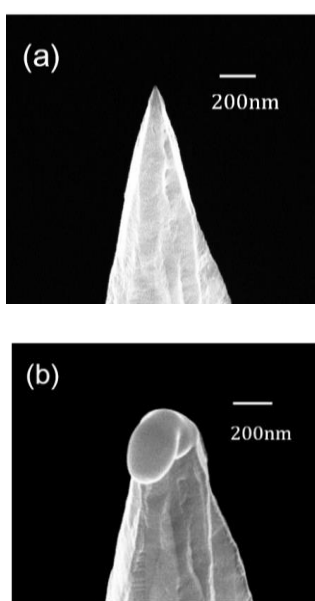


図 5 (a)電界誘起酸素エッチング前と(b)後のタングステンワイヤの SEM 像

では、典型的には、電流値が変化しても先端形状は変化しなかった。これは先端の電界強度が不足していたため、エッチングが進行しなかったことが原因と考えられる。

また、図 5 に示すような大きな形状変化を示すこともあった。図 5 の場合には電界誘起酸素エッチングにより、明らかに先端の曲率が大きくなっている。先行研究の電界誘起酸素エッチングでは、先端の強電界によりシャンク部分のみに酸素が吸着することで、先端形状が変化するが、図 5(b)では、先端を含めて全体の形状が変化しており、先端にも酸素が吸着したことが予想される。図 4, 5 いずれの場合であっても、電界強度不足と考えて、30 kV 程度まで印加電圧を上げて同様の実験を試みたが、結果が代わらなかったため、FIM を用いない簡易な電界誘起酸素エッチングでの先端形状の先鋭化は難しいとの結論を得た。

次に、(2) 電子ビーム誘起堆積法を応用した先鋭化を試みた。真空チャンバー内で、図 1 に示すように電解研磨により先鋭化させた 2 本のタングステンワイヤを対向させ設置した。 $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-5}$ Pa まで真空引きした後に、ヘキサカルボニルタングステンを $1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4}$ Pa まで導入した。ガス導入後に対向タングステンワイヤ間に高電圧を印加し、カソードからアノードに向けて 500 pA - 10 nA の電流で電界電子放出を行い、堆積を行った。堆積時間は、2.5 分から 1 時間の間で変化させた。図 6 に電子ビーム誘起堆積法を応用した先鋭化プロセス前後のアノード側タングステンワイヤ先端の SEM 像を示す。電界電子放出電流、堆積時間、ヘキサカルボニルタングステンのガス圧を変化させても、アノード側のタングステンワイヤには、

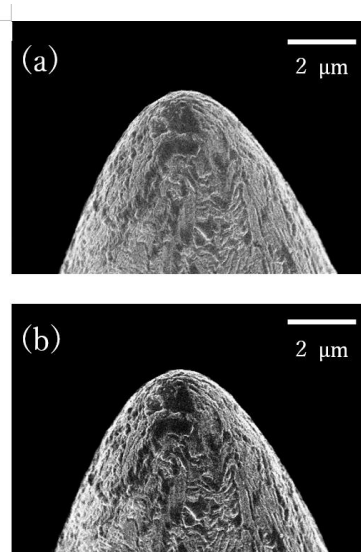


図 6 (a) 電子ビーム誘起堆積法を応用した先鋭化プロセス前と(b)プロセス後のアノードタングステンワイヤの SEM 像

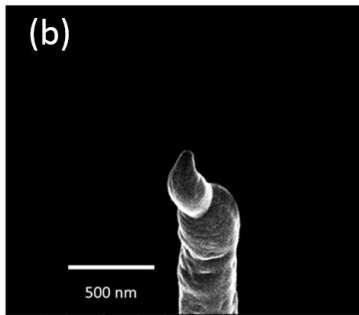
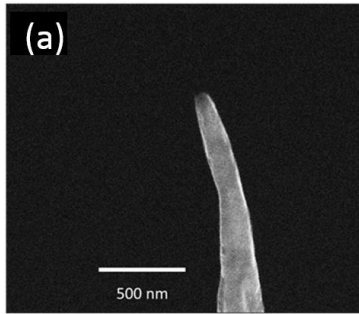


図 7 (a) 電子ビーム誘起堆積法を応用した先鋭化プロセス前と(b)プロセス後のカソードタングステンワイヤの SEM 像

一切変化は見られなかった。次に、カソード側のタングステンワイヤについても同様の観測を行った。その SEM 像を図 7 に示す。アノードタングステンワイヤと異なり微細構造が作製されていることがわかる。本研究当初は、電子入射が発生するアノード側での堆積を想定していたが、実際には、カソードから電子が放出した直後にヘキサカルボンルタングステンガスと衝突し、ガスを分解、堆積させたためカソードタングステンワイヤに堆積したと考えられる。

(2) 電子ビーム誘起堆積法を応用した自己先鋭化プロセスの開発としては、当初予想していたアノード側での加工は実現しなかったが、カソード側での加工が実現可能であることを示した。さらに作製条件を最適化することで、先鋭化プローブが作製可能と考えられる。

以上の結果により、(1) 電界誘起酸素エッチングによる自己先鋭化プロセスでは、先鋭化は実現できなかったが、(2) 電子ビーム誘起堆積法を応用した自己先鋭化プロセスでは、自己先鋭化の可能性を見出した。

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 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿保 智 (ABO, Satoshi)

大阪大学・大学院基礎工学研究科・助教

研究者番号：60379310