

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560127

研究課題名 (和文) カーボンナノチューブを用いた高アスペクト比ナノスケール加工法の開発

研究課題名 (英文) Development of Fabricating Method of Nanoscale Pit with High Aspect Ratio Using Carbon Nanotube Probe

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：ナノデバイスの実現のためナノメートルの加工スケール、精密位置制御、高アスペクト比 (加工深さ/穴径) 加工技術の開発を、カーボンナノチューブ探針を走査型トンネル電子顕微鏡の探針として用いた場合の可能性について検討を行った。加工深さ 286 nm, 穴径 63 nm, アスペクト比 4.5 の穴加工が実現し、従来のタングステン探針に対し、45 倍向上した。その加工原理は電解蒸発と考察された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：マイクロ・ナノ工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：カーボンナノチューブ探針, STM 加工, 高アスペクト比加工, ナノスケール加工

1. 研究開始当初の背景

(1) 加工技術の目覚ましい発展により加工スケールは飛躍的に微細化の道を進んできた。さらに、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、数ナノメートル～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る。しかし、従来の微細加工技術の中でも代表的な手法であるフォトリソグラフィは、確立した手法ゆえ位置制御は容易で、高アスペクト比加工についても放射光などにより近年可能となってきた

が、50 nm 以下の加工寸法を得ることが原理上困難である。また、容易に三次元ナノ構造体を作製できる手法としてポーラスアルミナに代表される自己組織化があるが、材質や形成される構造に制約を受けるほか、溶液中や基板上に任意に析出するため、場所の制御や構造体の配置が困難である。

(2) 一方、走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) に代表される走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 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できる。さらに、これらの機能を利用したナノスケール加工が試みられて

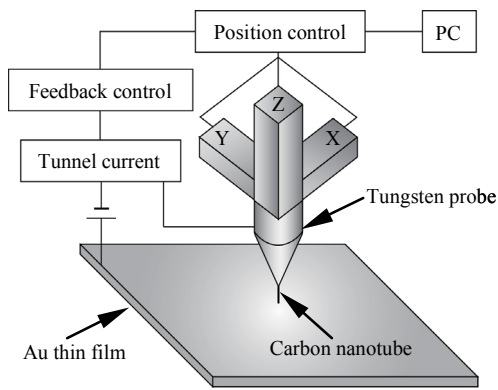


図1 加工システムの概観

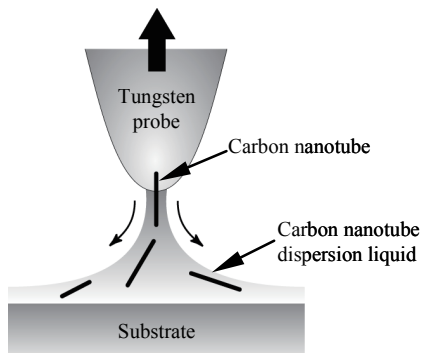


図2 カーボンナノチューブ探針の作製法

いる。その中で電界研磨により作製されたタングステン探針を用いたSTM加工は、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なことから、従来の微細加工技術では困難なスケールの加工手法として期待され、多くの研究報告がなされている。しかし、STM加工は、その原理について未だ明確になっていない。加工形態も直径数十ナノメートル、深さ、高さとも数ナノメートルの穴もしくは盛り上がり加工に関するもので、高アスペクト比加工は実現されていない。従って、これまでの方法ではナノシステム実現のための要請を満足する加工は困難であり、高い三次元自由度を有するナノスケール構造体を作製するためには新たな加工手法の開発が必要となる。

2. 研究の目的

- (1) 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を用いることにより、高アスペクト比加工法の開発を行った。
- (2) 自作のカーボンナノチューブ探針を用いて、高アスペクト比ナノスケール穴加工法の確立を行うため、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）

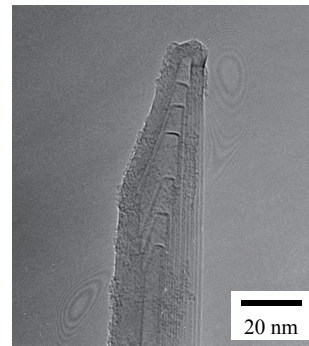


図3 カーボンナノチューブのTEM写真

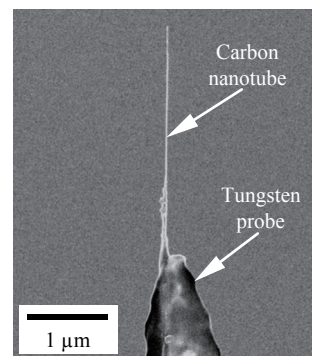


図4 カーボンナノチューブ探針のSEM写真

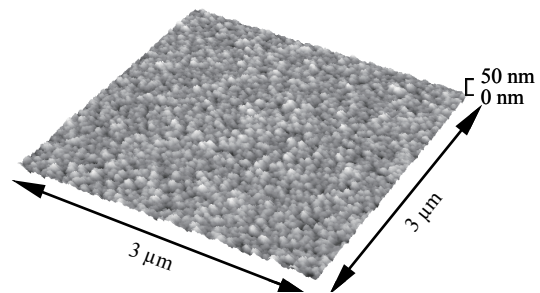


図5 マイカ上の金薄膜のSEM写真

表1 加工条件

Bias voltage (V)	1~5
Tunnel current (nA)	1~8
Fabricating time (s)	10~90

の相関を明らかにした。また、これらの関係により、高アスペクト比加工の最適条件を検討した。

3. 研究の方法

- (1) 加工システムの概略図を図1に示す。STMは市販のSPM (Topo Metrix社製, explorer)にSTMスキヤナ(Thermo Microscopes社製, No. 5370-00)を装備し、加工用探針はタングステン探針にカー

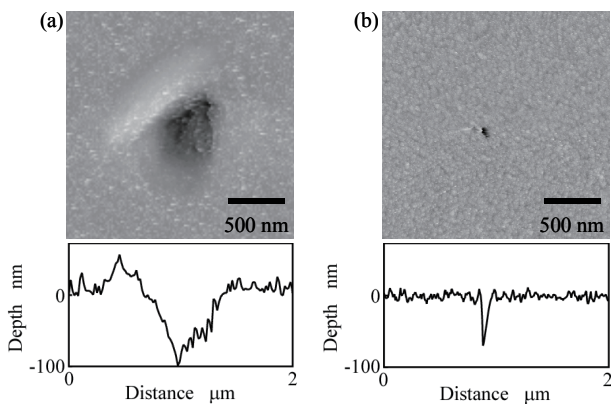


図6 STM イメージ(a) タングステン探針,
(b) ナノチューブ探針

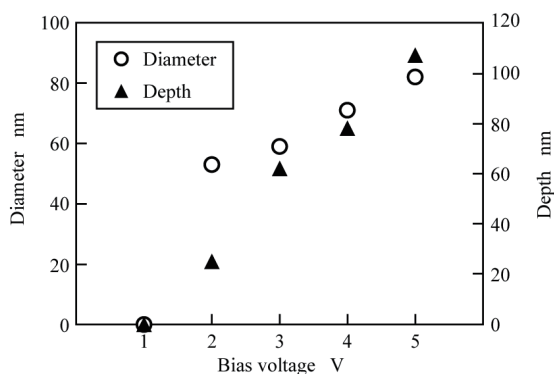


図7 バイアス電圧による直径と深さの関係

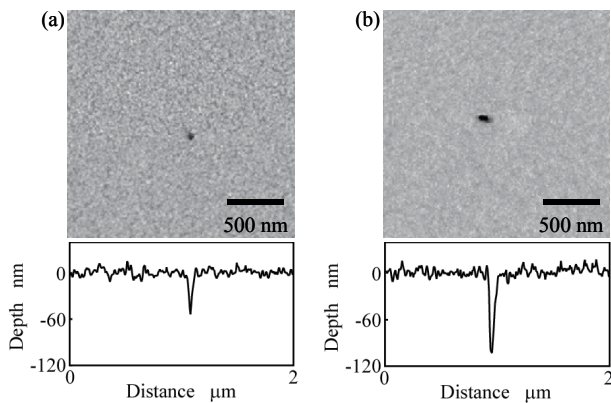


図8 バイアス電圧による穴加工状態変化
(a) 3 V, (b) 5V

ボンナノチューブを取り付けたものを使用した。カーボンナノチューブ探針の作製は、 $\phi 0.3$ mm のタングステン線材を、NaOH 水溶液中で電界研磨により先端を尖鋭化し、図2に示すように、タングステン探針とカーボンナノチューブ分散液間に 14 V の電圧を印加した状態で、分散液に探針先端を浸けて、引き上げるにより作製した。取り付けたカーボンナノチューブは図3の透過

型電子顕微鏡(TEM)像で示すように、直径 20~30 nm、先端閉口の多層カーボンナノチューブ(Bucky USA 社製, BU-200)で、取り付け後の有効長が 300 nm 以上あるものを用いた。なお、カーボンナノチューブ探針を加工に使用するため、探針とカーボンナノチューブの接触部分に電子線で炭素膜被覆を行い接合強度を確保した。その際の加速電圧は 15 kV で、5 分間程度の照射を行った。図4に作製された探針の一例を走査型電子顕微鏡(SEM)像にて示す。

(2) 被加工試料は大気中でも表面性状の変化が無い Au を、原子オーダーで平滑な面を持つマイカ上に、マグネトロンスパッタ法を用いて成膜した。成膜条件は雰囲気圧 11 Pa, スパッタ電流 30 mA, 成膜時間 1500 s で、表面形状測定装置から膜厚 500 nm, SPM プログラムから $3 \mu\text{m}$ 四方の平均粒径および Ra をそれぞれ 70 nm および 5 nm と算出した(図5)。なお、基板のマイカは大気に曝されることによる水分の吸着や他のコンタミネーションの付着が懸念されるため、成膜直前に劈開させた。この Au 薄膜の X 線回折による分析の結果、何れの薄膜においてもマイカの外に Au の (111), (200), (220) のピークが見られ、その強度比からランダム配向の多結晶薄膜であった。

(3) 加工は大気圧、室温、湿度 50~60 % のもとで行い、加工時は探針を試料上の一点にアプローチ完了の状態(バイアス電圧 300 mV, トンネル電流 1 nA)で固定し、Z 軸のピエゾに印加する電圧をフィードバック制御する電流一定モードを用いて、バイアス電圧、トンネル電流および加工時間をそれぞれ変化させて穴加工を行った。その条件を表1に示す。なお、探針の初期位置および送り速度については、大気中の加工のため、水蒸気等の吸着の影響から正確な特定は困難である。STM 加工では、試料側を陽極とした場合を正バイアス、陰極とした場合を負バイアスと定義した場合、探針-試料間に印加する電圧を正バイアス時では穴加工、逆に負バイアス時では盛り上がり加工が可能だが、本研究では、ナノスケール穴加工法の確立を目的としているため、加工はすべて正バイアスで行った。加工形態の表面観察は、加工に用いたカーボンナノチューブ探針による STM 表面観察により行った。その条件はバイアス電圧 300 mV, トンネル電流 1 nA とした。加工後の深さ、穴径およびアスペクト比の決定は、断面プロファイルから、それぞれの最大値から求めた。

4. 研究成果

(1) タングステン探針とカーボンナノチューブ探針の比較した。最初に、カーボンナノチューブ探針を STM 加工に用いた場合の、加工形状への効果

を検討した。対照探針として、従来STMで用いられているタングステンを、電界研磨により曲率半径数十ナノメートルに尖鋭化して比較した。加工条件はバイアス電圧4V、トンネル電流2nA、加工時間60s一定とし、その結果を図6に示す。上図はSTM像、下図はその断面を示す。タングステン探針を用いて加工を行った場合は、先端曲率を反映した形態を有し、加工深さ100nm、孔径790nmであった。これに対して、カーボンナノチューブ探針を用いて加工を行った場合は、加工深さ70nm、孔径76nmで、ほぼ同一の加工深さに対し、孔径は約1/10以下に格段に微小化された。この結果からアスペクト比（加工深さ/孔径）は、タングステン探針を用いた場合は0.1、カーボンナノチューブ探針を用いた場合は0.9と算出され、カーボンナノチューブ探針による高アスペクト比加工の可能性が示された。

(2) バイアス電圧依存性について検討した。STMによる加工形態は、これまで報告されているようにバイアス電圧、トンネル電流および加工時間により変化する。そこで、バイアス電圧と加工深さおよび孔径の関係について検討するため、トンネル電流2nA、加工時間60sでバイアス電圧を変化させた。その結果を図7に示し、加工形態の変化の一例を図8に示す。加工深さおよび孔径はバイアス電圧の増加に比例して増加した。また、本実験においては1Vと2Vの間に閾値が存在することを確認した。この閾値は従来の探針を用いた場合とほぼ同一の値であった。用いたカーボンナノチューブの直径が20~30nmであるため、加工孔径がこの値に近く、加工深さが深い条件が高アスペクト比加工に適切と判断し、以後の加工条件として3V一定とした。なお、加工精度については、加工深さは±15nm以下、孔径は±10nm以下で、この値は以後の加工結果においてもほぼ同一であった。

(3) トンネル電流依存性について検討した。トンネル電流と加工深さおよび孔径との関係について検討するため、加工時間60sでトンネル電流を変化させた。その結果を図9に示す。加工深さはトンネル電流の増加に比例して増加したが、孔径はトンネル電流1~4nAでは変化は見られなかった。しかし、その値を越えると孔径が増加した。その加工形態を図10に示す。明らかな加工深さおよび孔径の増加が確認できる。従って、本実験においては、トンネル電流4nAが高アスペクト比加工に最適であると判断し、以後の加工条件として4nA一定とした。

(4) 加工時間依存性について検討した。加工深さに大きく影響する加工時間依存性について検討した。その結果を図11に示し、加工形態の変化の一例を図12に示す。加工深さは加工時間の増加に伴い増加したが、孔径に大幅な変化はなかつ

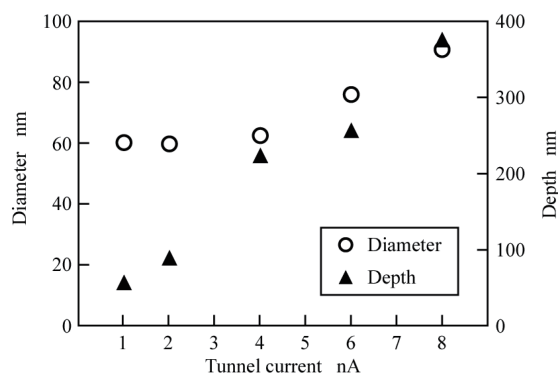


図9 トンネル電流による直径と深さの変化

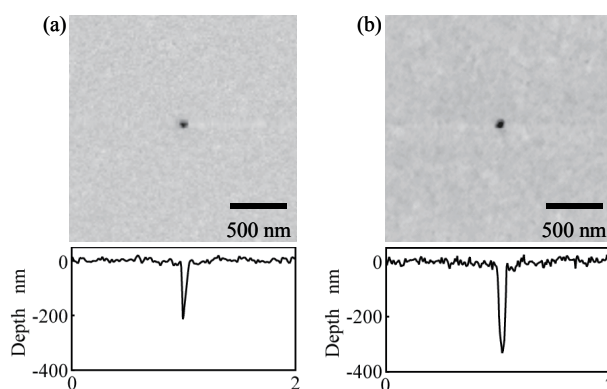


図10 トンネル電流による穴加工状態変化

(a) 4 nA, (b) 8 nA

た。10sから90sへと加工時間の増加に伴い、加工深さの大きな増加にもかかわらず、孔径の変化が小さい理由として、一次元的な構造を持つカーボンナノチューブを使用したことによる効果、さらに本実験では、先端開口のカーボンナノチューブを用いていることから、先端からのトンネル電流が支配的となり、直径方向への影響よりも、深さ方向へ優先的に加工が進行したものと考えられる。この結果から、カーボンナノチューブ探針を用いた加工は、ナノスケールの加工孔径を維持したまま深さ方向への加工が可能であることが明らかとなった。

(5) アスペクト比の検討した。前節の結果をアスペクト比で表し、図13に示す。アスペクト比は加工時間の増加に伴い増加し、加工時間90sのとき加工深さ286nm、孔径63nmの最大アスペクト比4.5の加工が実現した。なお、このグラフの直線的な増加傾向から、加工時間の増加により更なる高アスペクト比加工が可能であると考えられる。また、タングステン探針を用いて、加工時間60sおよび90sで加工を行った場合のアスペクト比も同図に記載するが、共に0.1とカーボンナノチューブ探針を用いた場合に比べはるかに小さい。この結果から、カーボンナノチューブ

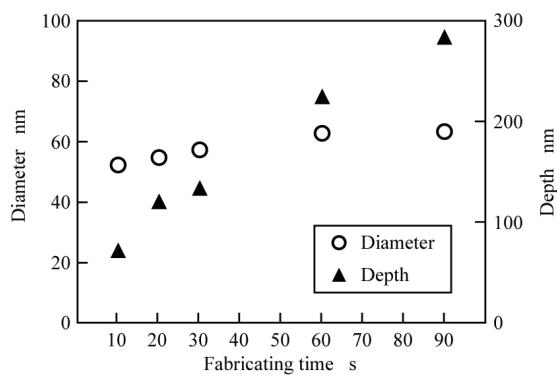


図 11 加工時間による直径と深さの変化

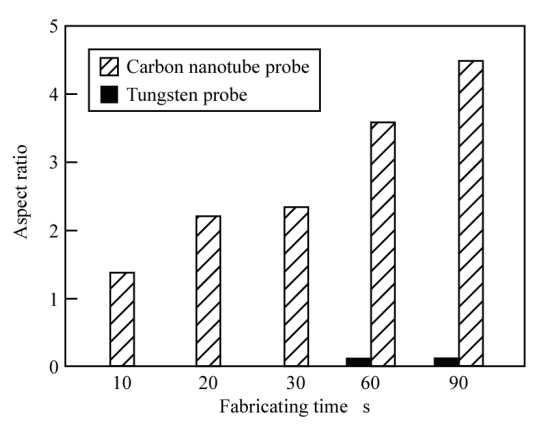


図 13 加工時間によるアスペクト比の変化

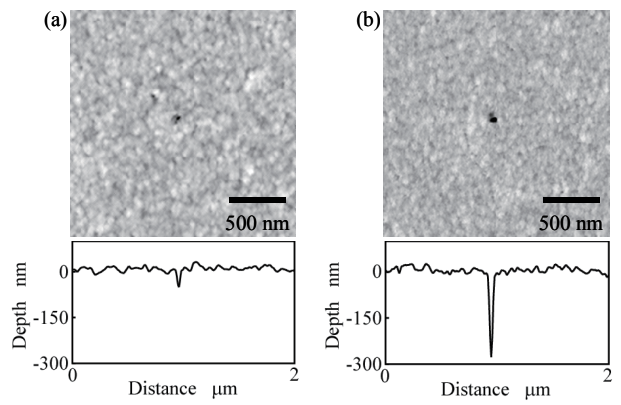


図 12 加工時間による穴加工状態変化

(a) 4 nA, (b) 8 nA

探針は、タングステン探針を用いた場合の 45 倍の高アスペクト比加工が実現でき、高アスペクト比ナノスケール加工に有効であった。

(6)加工原理の検討をおこなった。STM 加工におけるその原理として主なものに、機械的接触、エレクトロマイグレーションおよび電界蒸発の可能性が現在検討されている。本実験でのバイアス電圧、トンネル電流および加工時間の増加に伴い加工量が増加する傾向は、従来の探針を用いた加工においても確認されており、電圧閾値についてもほぼ等しい値であったことから、カーボンナノチューブによる加工原理は従来の探針を用いた場合と同一と考えられる。本実験では電圧閾値が存在したため、機械的な加工ではなく、エレクトロマイグレーションか、または電界蒸発と考えられる。エレクトロマイグレーションが主な加工原理と考えられる場合、正バイアスによる加工では穴周辺に盛り上がり形成されると報告されている。これを模式図で表したものを図 14 に示す。探針からの電子の運動量により、Au 原子が膜内または表面に移動すると考えられる。しかし、この実験により得られた加工形態を図 8, 10 および 12 に示すが、何れの結果においても穴周辺に盛

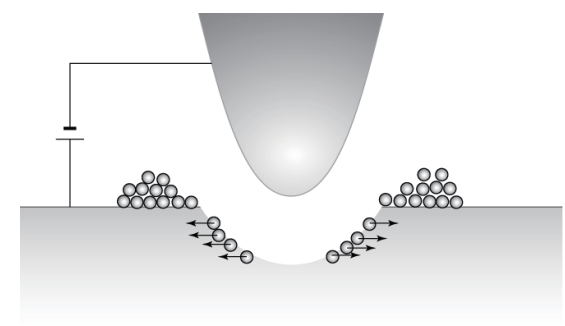


図 14 エレクトロマイグレーションの概念図

り上がりは確認されなかった。さらに膜内への移動を考えた場合、粒界などの再構成を考慮してもその移動量には限界があり、加工穴近傍での表面形態の変化が観察されるはずである。しかし本実験では、加工時間の増加に伴い加工深さが増加しても表面形態の変化がないことから、エレクトロマイグレーションである可能性は低い。一方、カーボンナノチューブの先端は、10 nm 程度の曲率半径を持ち、大きな電界集中が期待されるため、本実験では電界蒸発による加工が支配的であると推測できる。しかし、これは、電圧・電流と加工量の変化を明解に説明するものではなく、より詳細な結論を導き出すには電子顕微鏡による微細構造観察が必要である。

(7)カーボンナノチューブ探針による加工形態の再現性の確認を行った。カーボンナノチューブ探針の応用に際し、加工の再現性は重要である。この評価を、同一探針を用いて、加工および表面観察を合わせて 50 回行い、その初期と後期に得られた加工形態の比較により行った。その結果を図 15 に示す。加工条件はバイアス電圧 3V、トンネル電流 8 nA、加工時間 60 s によるもので、両者の加工形態に大きな違いはなく、再現性が高いこ

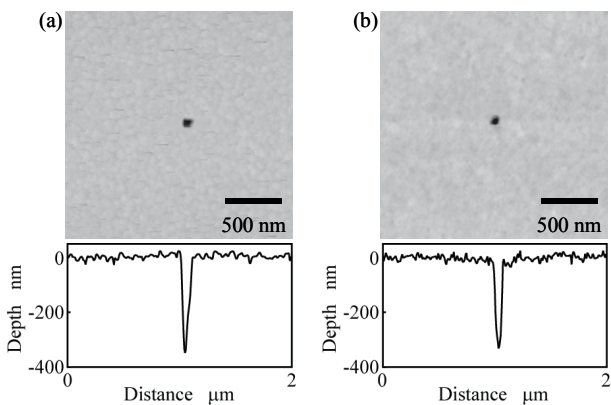


図 15 加工回数による穴加工状態変化

(a) 1 回目, (b) 50 回目

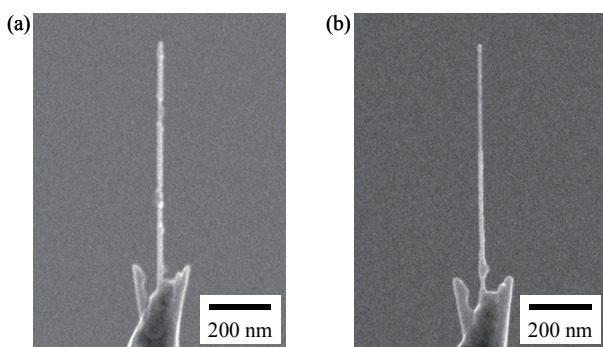


図 16 ナノチューブ探針の加工前後の変化

(a) 加工前, (b) 50 加工後

とは明らかである。また、引き上げ法による取り付け直後と、加工後の探針の SEM 像を図 16 に示す。突出したカーボンナノチューブ長さ、形態に変化がないことから、消耗はなく耐久性は十分高いものと判断できた。また、加工後のカーボンナノチューブの先端が 350 nm 程度細く観察されるが、この長さは、上記条件の穴の深さに対応するもので、付着していた分散液の溶媒が加工中に除去されたものと考えられる。このことは、加工深さの評価の信頼性を実証するものである。

以上、カーボンナノチューブ探針による高アスペクト比ナノスケール穴加工を実現できた。

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 1 件)

- ①吉田浩也, 松室昭仁, 岩田博之, 高木誠, SPMを用いた Si 単結晶のナノ加工と表面の構造変化, 精密工学会誌, Vol. 73, pp. 1149-1153, 2007, 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ①松本達、高木誠、松室昭仁、岩田博之、SPM加工現象の TEM 内その場観察, 精密工学会秋季大会学術講演会論文集, I64 2008
- ②新井裕之, 松室昭仁, 高木誠, ナノチューブ探針を用いた STM 加工による微小構造体の作製, 2007 年度精密工学会秋季大会論文集, pp. 707-708, 2007

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松室 昭仁 (AKIHITO MATSUMURO)

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 (MAKOTO TAKAGI)

愛知工業大学・工学部・教授

研究者番号: 40288428