

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 4 日現在

機関番号：33903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420073

研究課題名(和文) 単相ナノチューブ探針を用いたSPMによるシングルナノスケール超微細加工法の開発

研究課題名(英文) Development of ultra-precise fabrication processing of single nanometer scale using SPM with single-wall nano tube

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノシステムの開発には10 nm以下、つまりシングルナノメートルスケールの超微細加工技術の構築が必要である。本研究では直径約2 nmから10 nmを有する単層カーボンナノチューブ(SWNT)を走査型プローブ顕微鏡のタングステン探針先端に、独自開発した超音波を利用したSWNT分散溶液から引き上げることで、SWNTを確率17%で一本取り付けることに成功した。このSWNT探針を利用して3V - 8Vのバイアス電圧を付加して除去加工を行うことにより、直径9 nm、深さ4 nmの穴を高配向性グラファイト表面上に加工することに成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to develop ultra-precision systems, it is surely required that a new ultimate processing technology needs fabrication size below 10 nm, i.e. single nanometer scale. This study paid great attention to realize the ultimate processing on engineering of single nanometer scale structures using a single-wall carbon nanotube (SWNT) probe. The much difficulty in fabrication of SWNT probes with high probability could be overcome using by unique phenomena with mixed dispersion liquid with both MWNT and SWNT through the pull-up method that we developed originally. In this process, it was clarified that SWNT with high probability attached to the point of MWNT, which was adhered to the apex of the conventional tungsten (W) needle. The success rate for fabrication of the SWNT probe was increased up to about 17%. Finally, single nanometer scale pit with diameter of 9 nm and depth of 4 nm was obtained.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：単層ナノチューブ SPM加工 シングルナノメートルスケール加工 穴加工

1. 研究開始当初の背景

NEMS実現に向け、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辿ってきた。現在、電子線や放射光により数十nmの加工が実現されている。しかし、従来技術の物理的境界のため、数nmスケールのDNA、生体分子、グラフェン、フラレン、ナノチューブ等と複合させた工学上応用可能な極限的超微小NEMS実現には、シングルナノスケール3次元高アスペクト比構造体を、シリコンウエハ等への加工可能な新技術開発が不可欠である。

研究代表者らは、この技術開発の手法として、高精度な位置決め性能を有し、試料表面を原子レベルで観察や従来のタンゲステン探針を用いた数百nmオーダーの加工が可能な走査型プローブ顕微鏡 (SPM) に着目した。しかし、従来の探針では、先端曲率からすり鉢状に広がった深さ数百nmの穴 (凹) や盛り上がり (凸) 形態で、数十nmオーダーの高アスペクト比加工は物理的に不可能であった。そこで、電気伝導性を有し直径約50nm、長さ1μm以上とアスペクト比数十~数千の高アスペクト比を有する多層カーボンナノチューブ (MWNT) を探針 (加工工具) として従来のタンゲステン探針の先端に付着接合し、SPMを用いた加工手法を開発した。これまで、トンネル電流を用いたSTMモードで、印加電圧5V程度を付加することにより金薄膜に直径約50nm、アスペクト比8以上の高アスペクト比穴加工を実現した。さらにCNTを分散させた溶液からタンゲステン探針を引き上げる際に、MWNTが、電気泳動とともにW探針に付着する現象を利用した簡易かつ量産性のあるプローブ作製法を開発し探針先端に1本のみ突き出したMWNT探針を確率70%以上で作製する技術を確立した。

上述の数十nmオーダーの高アスペクト比凹加工技術を基に、NEMSに不可欠な構成材料として今後注目されている低抵抗シリコンに加工を試みた。従来のタンゲステン探針と格段に微細化かつ高アスペクト比の凹加工、さらに線加工も実現された。さらに加工印加電圧を変化させると3Vでは凹、5Vでは凸形状の高アスペクト比加工へと変化し、印加電圧制御により任意の3次元構造体をシリコンウエハ上に高アスペクト比で加工できる研究成果が得られている。従って、NEMS実現を達成するためには、これまで極めて困難であった直径数nmのSWCNTの探針を効率よく作製し、加工条件と加工形状及びアスペクト比を明確にする必要がある。

2. 研究の目的

- (1) SWCNT 探針の作製法の確立
- (2) 加工最適条件の検討
- (3) SWCNT 直径と加工形状及びアスペクト比の明確化

3. 研究の方法

- (1) SWCNT 探針の作製

SWCNT は非常に直径が小さく微小な物質であるためニードル作成が非常に困難である。そこで今回新たな試みとして混合分散液プロセスも用いた引き上げ法での作製を試みた。引き上げ法とは電解研磨により作製したWニードルをイソプロピルアルコールにCNTを分散させた分散液表面に密着させ電気泳動を利用することで先端にCNTを付着させる方法である。これに図1に示すような直径50nmのMWNTと直径10nm及び1nmのSWCNTを混合させた混合分散液分散液を用いることで1度の工程で先端にMWNTを付着させ、さらにその先端にSWCNTを付着させる試みである。その概要図を図2に示す。またSWCNTニードルの使用にあたり、付着部の強度を増すため、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: 以下SEM) によりCNT付着部に電子線を照射し、炭素被膜を形成し強化した。

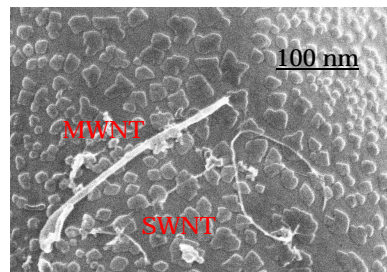


図1. 適用したMWNTとSWCNTのSEM像

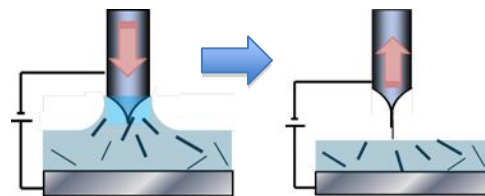


図2. 独自開発した探針引き上げ作製装置

(2) 加工試料

加工試料にはまず高配向焼結グラファイト (Highly Oriented Pyrolytic Graphite: 以下HOPG) を用いた。その理由は、大気中で安定したSTM観察が可能であり、原子レベルで平滑な面を有するためである。また、炭素材料は機械、電気、電子、熱、化学、バイオおよび医療と幅広い分野で利用されている。このため、SWCNTニードルを用いたSTM加工の実用化を検討する上でも、有意義な被加工材料である。得られた成果を基準として当初の目的のシリコンウエハへの加工を試みる。

(2) 加工試料

表面測定、加工には市販のSPM (日本電子社製: JSPM-5200) にSTMスキヤナを取り付けて使用し、表面測定、加工ともに室温、大気中で行った。加工は試料の表面測定を行った後、ニードルを中央付近に移動し固定した状態で行った。また、表面測定、加工ともに電流一

定のフィードバック制御下で行った。使用したニードルは、前述した W ニードルと、MWNT ニードル、SWNT ニードルである。加工条件はトンネル電流、加工時間はそれぞれ 0.8nA、60s で固定し、電圧を変更し高アスペクト比の加工条件を検討した。

4. 研究成果

(1) SWNT 探針作製法の確立

1 直径 10 nm SWNT 探針

SWNT 探針の作製において作製が困難とされた要因として大きなものに引上げる探針の先端と SWNT 自体の曲率半径が極端に離れているために探針先端の曲面に沿って付着することが明らかにされている。そのため SWNT の直径が微小であればあるほどに引上げ法による SWNT 探針の作製は困難となる。今回混合分散液プロセスによる引上げ法の検討を行う際にまず直径 10 nm の先端閉口径 SWNT を使用した。MWNT 割合、分散時間、遠心分離時間は MWNT 探針作製結果の最適値 2 h、30 分に設定した。100 回の試行後の SWNT 探針の作製率を表 1 に示す。明らかに分散割合 2 の条件が優れていることが明確である。しかも 10% を超える作製確率が得られた。また、W 探針の先に MWNT 探針が付き、SWNT 探針が最先端に取り付いた典型的な SWNT 探針作製例を図 3 に示す。

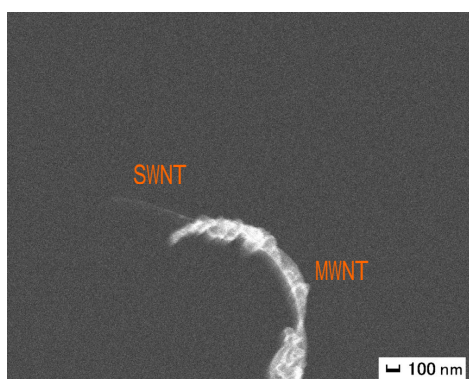


表 1 直径 10 nm SWNT 探針作製率

分散条件	SWNT (mg/ml)	SWNT 探針 作製率(%)
	MWNT (mg/ml)	
1	0.05	2
	0.05	
2	0.01	13.3
	0.05	
3	0.005	6.5
	0.05	

図 3. 典型的な SWNT 探針作製例

2 直径 1 nm SWNT 探針

混合分散液プロセスを用いることで SWNT 探針作製が高確率で可能となった。SPM でのナノスケール加工は原理上探針先端の直径とアスペクト比に大きく依存する、そこで SWNT でも極限的に微小な直径をもつ直径 1-2 nm SWNT 探針を作製することでシングルナノスケールでの超微細加工が可能になると考察される。同様に SWNT 探針作製を試みた。その結果を表 2 に示す。また、典型的な SWNT 探針作製例を図 4 に示す。本最適条件では、限界の直径を有する SWNT 探針の作製も 10% 近い成功率で、明らかに本研究の MWNT と SWNT の混合引き上げ作製法の有効性が明確になった。

表 2 直径 1 nm SWNT 探針作製率

分散条件	SWNT (mg/ml)	SWNT 探針 作製率(%)
	MWNT (mg/ml)	
1	0.03	5
	0.04	
2	0.01	8
	0.05	
3	0.02	9.3
	0.04	

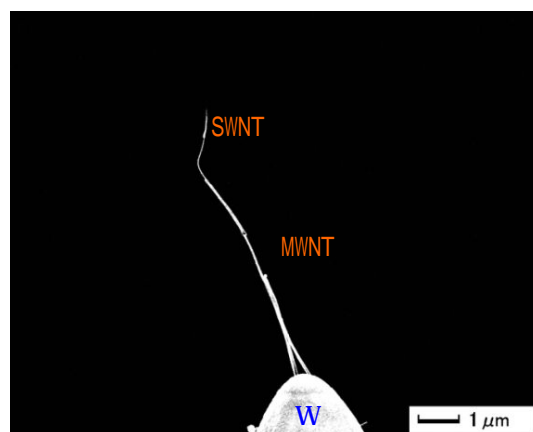


図 4. 典型的な SWNT 探針作製例

(2) 探針先端直径の加工寸法に与える効果

SPM 加工における加工痕のスケールは探針先端の先鋭さに大きく依存し、探針の先端が微小であればあるほどに加工痕も微小になると考えられる。そこで本研究にて作製した W 探針と MWNT 探針にて HOPG に対する穴加工を同条件で行うとともに加工寸法を比較することで直径の細くアスペクト比が高いナノチューブ探針の SPM 加工における有効性の評価を行った。加工条件は HOPG に対して W 探

針にて行った加工の最適条件であったバイアス電圧 5 V, トンネル電流 0.8 nA, 加工時間 60 sec にて行った. W 探針, MWNT 探針での加工の表面像と断面プロファイルを図 5, 6 にそれぞれ示す. 図より明らかなように, W 探針では直径 2000 nm, MWNT 探針では直径 100 nm という先端の有効寸法に対応する微細加工化できることが明確になった.

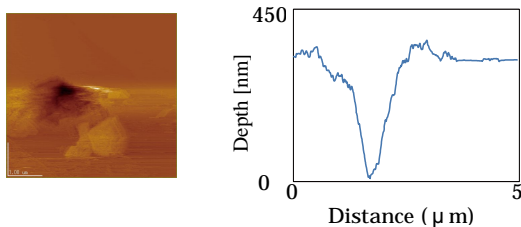


図 5 . W 探針での表面加工

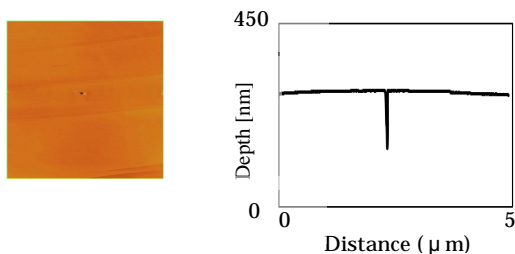


図 6 . MWNT 探針での加工

4 SWNT 探針直径の加工寸法効果

MWNT 探針により極めて大きな加工寸法微細化効果が確認された. 作製法を確立した直径 10 nm と 1 nm の SWNT 探針を用いた場合の加工寸法の効果について検討を行った. 図 7, 8 にそれぞれ加工状態の表面状態(a)及び穴形状のプロファイル(b)をそれぞれ示す.

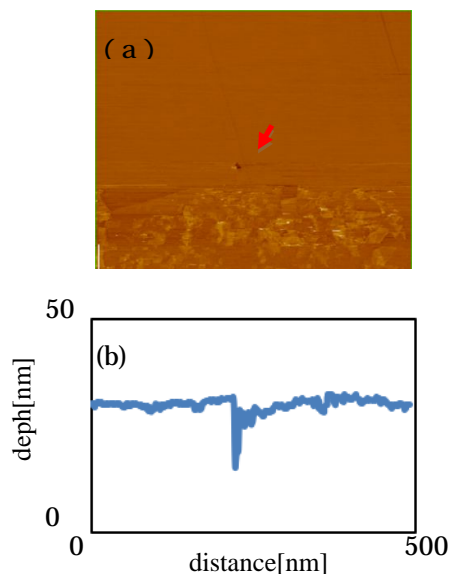


図 7 . 直径 10 nm の SWNT 探針での加工

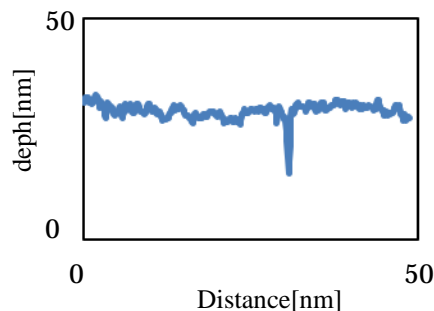
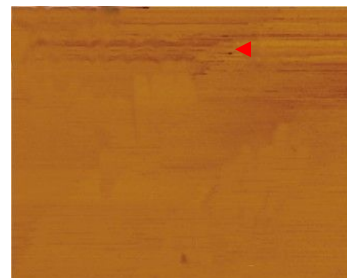


図 8 . 直径 10 nm の SWNT 探針での加工

本研究にて作製を行った SWNT 探針では SWNT 探針の直径に対応し, 加工直径は微細した. 先端直径 1 nm の SWNT 探針では加工直径 9 nm のシングルナノスケールでの目標とする加工が実現された. さらにアスペクト比も加工直径の微細かにより飛躍的に向上されることが明確になった. 結果を表 3 にしめし, 加工では重要なアスペクト比の変化を図 9 に示す.

表 3 . 探針直径に加工形状の比較

探針		加工寸法		
種類	直径 (nm)	直径 (nm)	深さ (nm)	アスペクト比
W	500	1800	319	0.18
MWNT	50	121	32	0.26
SWNT	10	34	16	0.47
SWNT	1	9	13	1.44

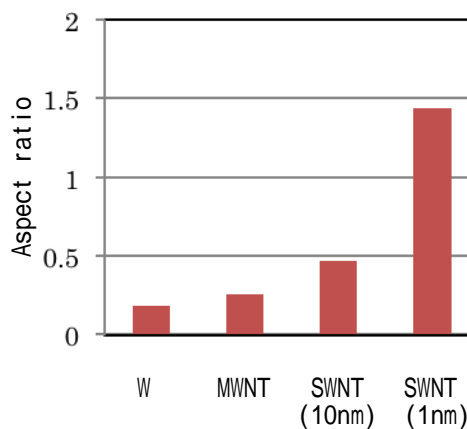


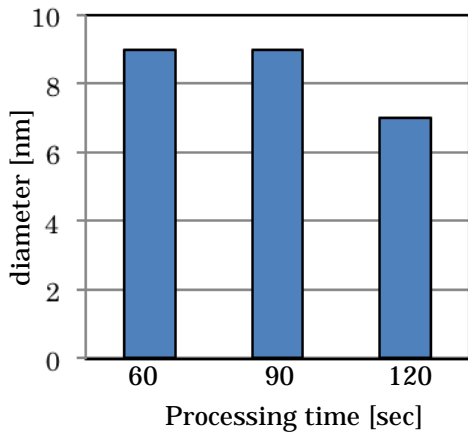
図 9 . 探針直径によるアスペクト比の変化

5 加工時間が加工寸法に与える効果

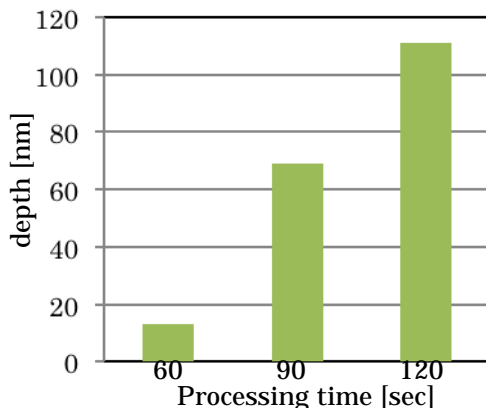
SWNT 探針による SPM 加工でシングルナノスケールでの加工が可能であることが明らかになった。そこで加工直径の微細さを維持したままさらにアスペクト比の向上を可能性の検討を目的として加工条件の検討を行った。加工形状に影響を及ぼす加工条件は電圧、トンネル電流、加工時間である。本研究では加工時間を増加させることで加工穴の直径を保ったまま深さの増加を目的とした研究を行った。これまで 60 sec にて行ったが、これを段階的に 90 sec, 120 sec と増加させて加工を行った。加工に用いた探針はシングルナノスケールでの加工が可能な先端直径約 1 nm の SWNT 探針にて行った。加工時間以外の条件はバイアス電圧 5 V, トンネル電流 0.8 nA にて行った。得られた結果を表 4、その比較を図 10 で加工直径変化 (a)、深さ (b)、アスペクト比 (c) にて示す。

表 4 . 加工時間による加工形状の比較

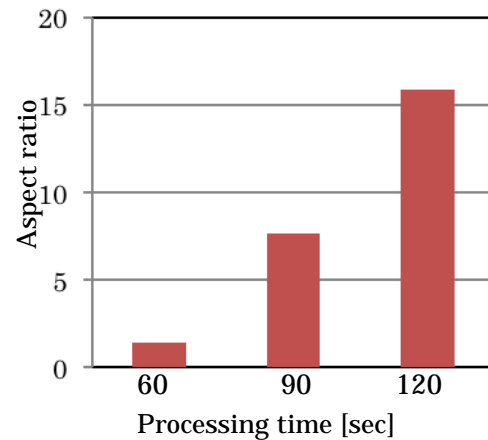
加工時間 (sec.)	加工寸法		
	直径 (nm)	深さ (nm)	アスペクト比
60	9	13	1.44
90	9	69	7.68
120	7	111	15.86



(a)



(b)



(c)

図 10 . 加工時間による加工形状の変化

これらの結果からわかるように加工時間の増加によって加工幅はほぼ一定であるが加工深さが比例して増加している、これは時間経過によって電解蒸発によって除去された試料表面がさらに電解蒸発されることによる深さの増大だと考えられる。加工深さが増大することによって加工痕はシングルナノスケール加工を維持したままアスペクト比を飛躍的に増大させることが実現した。本研究ではアスペクト比は 60 sec の加工から 120 sec の加工へと約 11 倍の向上が確認された。以上のことから加工時間が加工痕のアスペクト比に対する影響は非常に大きく、先端の鋭利な SWNT 探針を使用し、尚且つ加工時間の検証を行うことによってシングルナノスケールかつ高アスペクト比の SPM 加工が可能である結論を得た。以上によりナノシステム実現のため、一つの加工プロセスを確立し、その可能性を明確にした。

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 5 件)

- 1 Y. Oguro, A. Matsumuro, Development of Graphene/Al Composite material with High Strength Properties, Proceedings of American Vacuum Society⁶² International Symposium & Exhibition, 査読有、2015、<http://www.avv.org/>
- 2 Y. Ishiyama, A. Matsumuro, Fabrication of Dispersed C₆₀ Molecules/TiAlN Nano-Composite Films with Superior Mechanical Properties, Proceedings of American Vacuum Society⁶² International Symposium, 査読有、2015、<http://www.avv.org/>
- 3 A. Matsumuro, Fabrication of Single-Wall Carbon Nanotube STM Probe and Processing of Single Nanometer Scale

Pit with High-Aspect-Ratio for Highly Oriented Pyrolytic Graphite, Proceedings of the 13th euspen International Conference, 査読有、2014、303-306

4 S.Ohsumimoto, A. Matsumuro, Fabrication of Single-Walled Carbon Nanotube Probe and Processing of Single Nanometer Scale Pit with High-Aspect-Ratio of Highly Oriented Pyrolytic Graphite Using by STM, American Vacuum Society⁶¹ International Symposium& Exhibition, 査読有、2014, <http://www.avso.org/>

5 A.Matsumuro, Fabrication of Distributed C60 Molecules reinforced Al Nano-composite Thin Film and Their Mechanical Properties, Proceedings of American Vacuum Society⁶¹ International Symposium & Exhibition, 査読有、2013, <http://www.avso.org/>

〔学会発表〕(計 5 件)

1 Y. Oguro, A. Matsumuro, Development of Graphene/Al Composite material with High Strength Properties, American Vacuum Society⁶² International Symposium & Exhibition, October 20, 2015, San Jose, USA

2 Y. Ishiyama, A. Matsumuro, Fabrication of Dispersed C₆₀ Molecules/TiAlN Nano-Composite Films with Superior Mechanical Properties, American Vacuum Society⁶² International Symposium, October 22, 2015, San Jose, USA

3 A.Matsumuro, Fabrication of Single-Wall Carbon Nanotube STM Probe and Processing of Single Nanometer Scale Pit with High-Aspect-Ratio for Highly Oriented Pyrolytic Graphite, 13th euspen International Conference, June 4, 2014, Dobrovnik, Croatia

4 S.Ohsumimoto, A. Matsumuro, Fabrication of Single-Walled Carbon Nanotube Probe and Processing of Single Nanometer Scale Pit with High-Aspect-Ratio of Highly Oriented Pyrolytic Graphite Using by STM, American Vacuum Society⁶¹ International Symposium& Exhibition, November 13, 2014, Baltimore, USA

5 A.Matsumuro, Fabrication of Distributed C60 Molecules reinforced Al Nano-composite Thin Film and Their Mechanical Properties, American Vacuum Society⁶¹ International Symposium & Exhibition, October 31, 2013, Los Angeles, USA

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
なし

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： 80173880

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：