

# SPMを用いたSi単結晶のナノ加工と表面の構造変化

## Nanoprocessing on Silicon (100) Surface by Using SPM and the Study of the Structural Change

高木 誠<sup>†</sup>, 松室昭仁<sup>†</sup>, 岩田博之<sup>††</sup>

M. Takagi<sup>†</sup>, A. Matsumuro<sup>†</sup> and H. Iwata<sup>††</sup>

The fabricating methods of nanoscale shapes on Si (100) surface by using atomic force microscope (AFM) and scanning tunneling microscope (STM) were investigated. As a result, nanoscale grooves and faces were fabricated by the scratching methods using AFM. The scratching loads had a major influence on these shapes. Nanoscale pits, grooves and faces were fabricated by STM as a result of controlling the sample bias voltage and the tip curvature radius of tungsten probes. Cross-sectional TEM observations of the nanoscale grooves and faces fabricated by AFM and STM were carried out to study the microstructural changes of Si single crystals. As a result of the TEM observations, it was found that many dislocations and an amorphous phase appeared in the surface of the grooves and faces fabricated by AFM. On the other hand, the single crystalline structure without a dislocation was preserved in the surface of the grooves and faces fabricated by STM. Based on these results, it is considered that the fabricating mechanisms of AFM and STM are a mechanical processing and an electric field evaporation, respectively.

### 1. 緒言

医療や情報分野が発展していく社会の中で、将来活用が期待されているものにナノシステムやナノデバイスがある。ナノシステム及びナノデバイスを実現するためには、ナノスケールの加工技術が必要不可欠である。従来の微細加工技術として有力な加工技術は、マスクを通して光を照射し、微小な構造体を作製するフォトリソグラフィである。これは加工速度や加工の安定性の点では優れており、マスクを変更するだけで多数の構造体の作製が容易になる。しかし、少数の構造体を任意の領域に作製する場合、加工の自在性に欠ける<sup>1)</sup>。

そこで、少数の構造体を任意の領域に作製することに優れたナノスケール加工技術として、高度な位置制御技術を有する走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope; SPM)を用いたナノスケール加工が注目されている。そのうち、電界研磨により作製されたW探針を用いた走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope; STM)による加工は、一原子操作を行う究極の超微細加工から、カーボンナノチューブを探針に用いて数十ナノメートルの加工を行うことまで可能なことから、従来の微細加工技術では困難なナノ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<sup>2)~4)</sup>。

また、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope; AFM)を用いた加工は、マイクロトライボロジーの観点からの研究も含めて、数多くの報告がされている<sup>5)~10)</sup>。

しかし、これらのSTMやAFMを用いたSPM加工においては、電圧や荷重等の加工条件が加工形状に及ぼす影響やその加工メカニズムなど未だ明確になっていないことが多い。

本研究では、STM加工及びAFM加工における詳細な加工条件を検討することにより、種々のナノスケールの加工を実現するとともに、加工に伴う構造変化を明らかにして加工メカニズムを推定することを目的とした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 加工試料

本研究では、p型のSi(100)単結晶ウエハを1mm×2mm程度の大きさに切断し、加工試料として使用した。

#### 2.2 AFM加工

本研究では、AFM(OLYMPUS社製; NV2000)に市販のダイヤモンド探針(NTTアプティ社製)を装着したものを使用した。AFM加工では、探針と試料が接触しながら、探針を走査させるコンタクトモードを使用し、溝加工及び面加工の2種類の加工を行った。尚、実験は室温、大気中で行った。

AFMによる溝加工の概略図を図1に示す。溝加工では、1ラインを1回だけ走査させて加工した。加工条件は、走査距離10µm、走査速度10µm/sとし、引掻き荷重100~200µNと変化させた。

AFMによる面加工の概略図を図2に示す。面加工は、探針を走査させる工程を位置をずらして繰返すことにより行った。加工条件は、引掻き荷重200µN、走査範囲10µm×10µm、走査速度10µm/s、走査ライン数256ライン、繰返し回数5回とした。

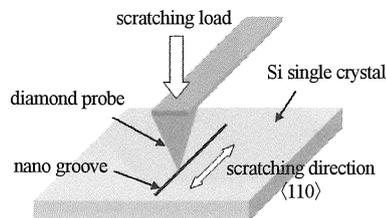


Fig.1 Schematic diagram of nano groove fabrication by using AFM

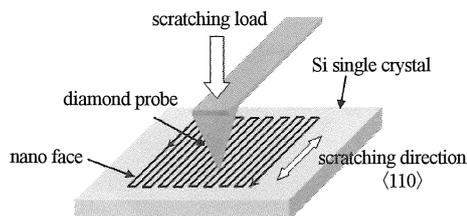


Fig.2 Schematic diagram of nano face fabrication by using AFM

<sup>†</sup> 愛知工業大学 工学部 機械学科 (豊田市)

<sup>††</sup> 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

## 2.3 STM 加工

本研究で加工に用いた STM は市販の SPM (Topo Metrix 社製 explorer) に STM スキャナ (Thermo Microscope 社製; No.5370-00) を装着したものをを使用した。STM 加工に用いた探針は、 $\Phi 0.3$  mm の W 線材 (ニラコ社製) を 1 mol/ml の NaOH 水溶液中で電解研磨して作製した W 探針を使用した。STM 加工では、Z 軸のピエゾ素子に印加する電圧をフィードバックし、探針-試料間の距離を一定に保つ電流一定モードを使用し、穴加工、溝加工及び面加工の 3 種類の加工を行った。尚、実験は室温、大気中で行った。

STM による穴加工の概略図を図 3 に示す。穴加工では、探針を試料にアプローチした状態で探針を走査させることなく試料バイアス電圧を変化させて加工した。加工条件は、トンネル電流 1 nA, 加工時間 60 s とし、試料バイアス電圧を 3~10 V と変化した。

STM による溝加工の概略図を図 4 に示す。溝加工では、探針が同じライン上を往復するように走査させて加工した。加工条件は、トンネル電流 1 nA, 走査距離 10  $\mu$ m, 走査速度 10  $\mu$ m/s, 走査回数 30 回とし、試料バイアス電圧を 3~10 V と変化した。

STM による面加工の概略図を図 5 に示す。面加工は、探針を走査させる工程を位置をずらして繰返すことにより行った。加工条件は、試料バイアス電圧 10 V, トンネル電流 1 nA, 走査範囲 10  $\mu$ m $\times$ 10  $\mu$ m, 走査速度 10  $\mu$ m/s, 走査ライン数 300 ライン, 繰返し回数 5 回とした。

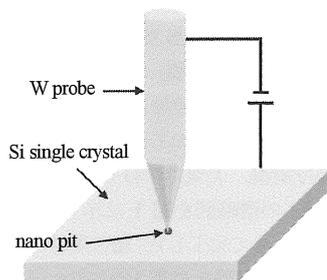


Fig.3 Schematic diagram of nano pit fabrication by using STM

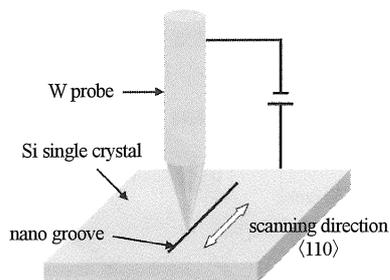


Fig.4 Schematic diagram of nano groove fabrication by using STM

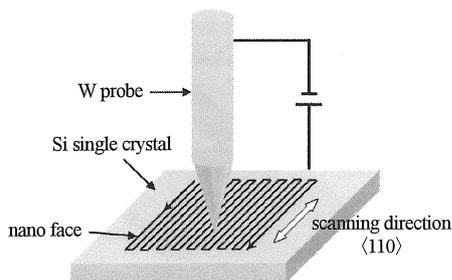


Fig.5 Schematic diagram of nano face fabrication by using STM

## 2.4 加工断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

STM 加工あるいは AFM 加工により Si 単結晶表面に生じた加工溝あるいは加工面について、加工に伴う構造変化を調べるために、断面を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) (JEOL 製; JEM2010) で観察した。TEM 観察用試料の作製には、集束イオンビーム装置 (Focused Ion Beam; FIB) (SII 製; SMI2050) を使用した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 AFM 加工

#### 3.1.1 溝加工

AFM を用いて溝加工を行った。作製した加工溝及びその A-A' 断面の AFM 像を図 6 に示す。加工溝は、左から引掻き荷重 100, 150, 200  $\mu$ N で加工したものである。100, 150, 200  $\mu$ N の各引掻き荷重に対して加工溝深さはそれぞれ 42, 85, 99 nm, 加工溝幅はそれぞれ 740, 870, 1040 nm であり、引掻き荷重の増加に伴い、加工溝の深さ、幅ともに増加している。また、加工溝の右側に隆起した部分が観察される。これは、ダイヤモンド探針で引掻き加工した際に、Si 単結晶が塑性変形して隆起したものと考えられる。

AFM による溝加工が、Si 単結晶の構造変化に及ぼす影響を明らかにするために加工溝の断面を TEM で観察した。図 7 は、引掻き荷重 100  $\mu$ N で加工した加工溝断面の TEM 像である。加工溝深さは約 50 nm である。加工溝直下の表面近傍に数多くの転位の発生が観察される。この転位の発生は、Si 単結晶が塑性変形したことを意味している。さらに高い応力が作用したと考えられる最表面部にアモルファス化した部分も観察される。

#### 3.1.2 面加工

AFM を用いて面加工を行った表面の AFM 像を図 8 に示す。作製した加工面の A-A' 断面における平均深さは 283 nm であり、加工面の表面はかなり平滑である。

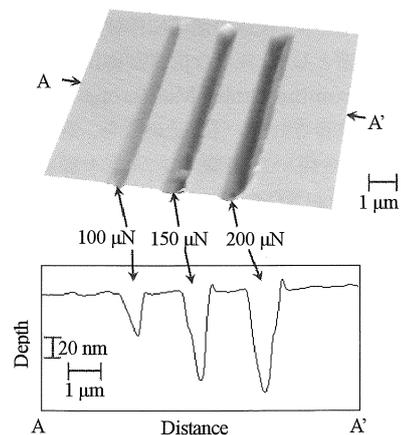


Fig.6 AFM image and the A-A' depth profile of nano grooves fabricated by line-scratching under different loading forces

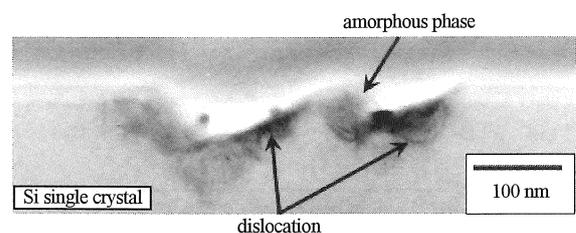


Fig.7 Cross-sectional TEM image of a nano groove fabricated by line-scratching under a loading force of 100  $\mu$ N

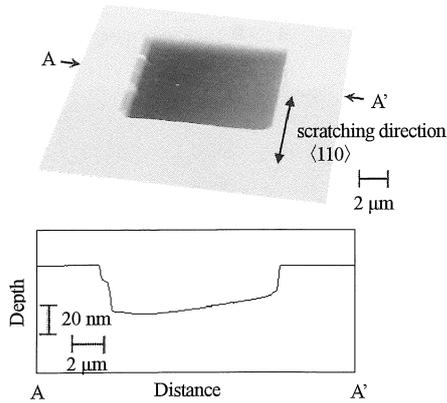


Fig.8 AFM image and the A-A' depth profile of a nano face fabricated by scanning-scratching under a loading force of 200μN

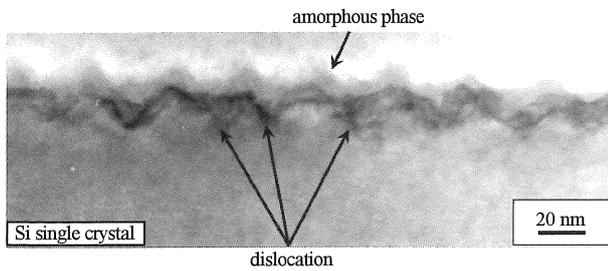


Fig.9 Cross-sectional TEM image of a nano face fabricated by scanning-scratching under a loading force of 200μN

AFM 加工で形成した加工面の断面の TEM 像を図 9 に示す。加工面には 10~20 nm 程の微細な凹凸が観察される。加工面の表面には Si 単結晶がアモルファス化した部分が現れ、その直下には Si 単結晶が塑性変形したことを意味する転位の発生が観察される。

### 3.2 STM 加工

#### 3.2.1 穴加工

STM を用いて試料バイアス電圧を 3 V 及び 5 V で穴加工を試みた。加工後の表面及び A-A' 断面の STM 像をそれぞれ図 10 (a) 及び (b) に示す。試料バイアス電圧 3 V では穴加工はできず、試料バイアス電圧 5 V ではナノスケールの穴を形成することができる。このことから、試料バイアス電圧 3 V と 5 V の間に穴加工における閾値が存在する。

図 11 は試料バイアス電圧と加工穴の深さ及び径の関係を表している。試料バイアス電圧が 3, 5, 10 V のとき加工穴深さはそれぞれ 0, 6, 16 nm であり、加工穴径はそれぞれ 0, 725, 1430 nm である。

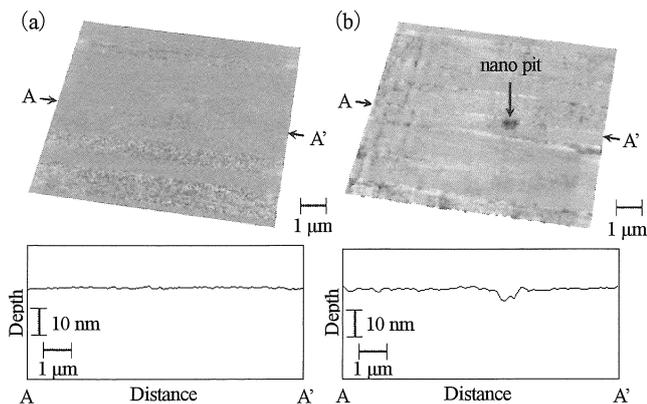


Fig.10 STM images and the A-A' depth profiles of a nano pit fabricated by STM at sample bias voltage of (a) 3 V and (b) 5 V

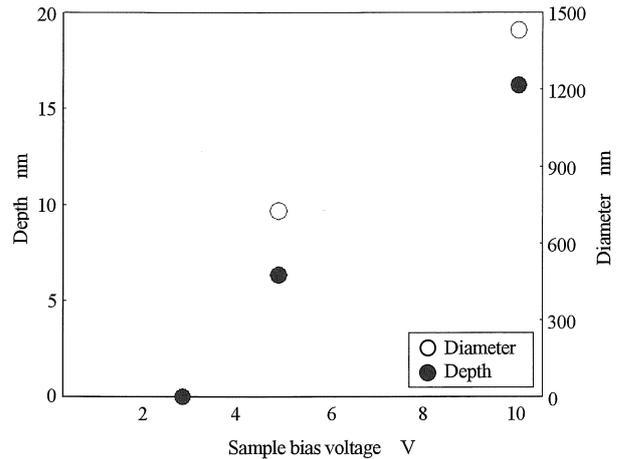


Fig.11 Variation of depth and diameter of a nano pit as a function of sample bias voltage

#### 3.2.2 溝加工

STM を用いて溝加工を行った表面の STM 像を図 12 に示す。加工溝は左から順に試料バイアス電圧 3, 5, 10 V で加工したものである。加工溝の深さはそれぞれ 4, 5, 6 nm で、加工溝の幅はそれぞれ 660, 680, 830 nm であり、どの電圧においてもナノスケールの加工溝を形成することができる。

STM 加工における W 探針の先端形状の影響を明らかにするために、先端曲率半径の異なる W 探針を用いて、試料バイアス電圧 10 V で溝加工を行い、加工溝の断面を TEM 観察した。加工に用いた先端曲率半径 300 nm の W 探針及び先端曲率半径 800 nm の W 探針の SEM 像、及びこれらの W 探針を用いて作製した加工溝の断面の TEM 像をそれぞれ図 13 (a) 及び (b) に示す。先端曲率半径の小さい W 探針で形成した加工溝深さは約 40 nm、先端曲率半径の大きい W 探針で形成した加工溝深さは約 10 nm である。先端曲率半径の小さい W 探針を用いた STM 加工で大きな溝加工ができることから、STM 加工は W 探針の先端に電荷が集中して加工が行われると考えられる。また、加工溝の表面付近には、転位やアモルファス相の発生は観察されていない。

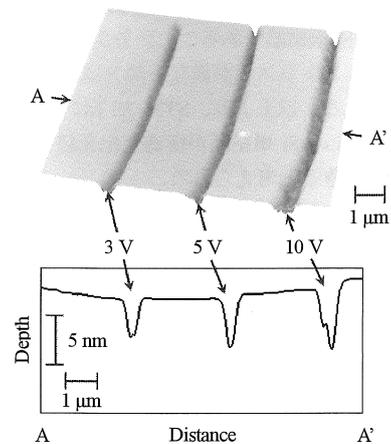


Fig.12 STM image and the A-A' depth profile of nano grooves fabricated by STM at different sample bias voltages

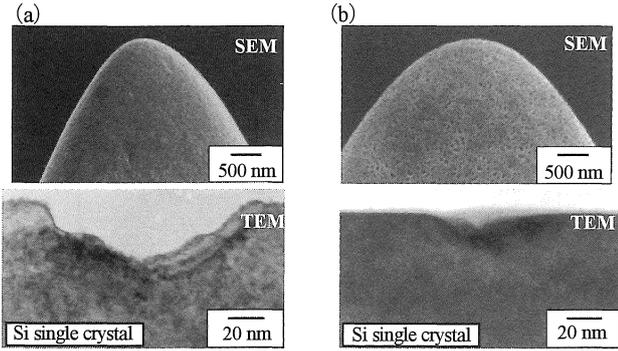


Fig.13 SEM images of W probes with curvature radius of (a) about 300 nm and (b) about 800 nm, and cross-sectional TEM images of nano grooves fabricated by each probes

3.2.3 面加工

STM を用いて試料バイアス電圧 10 V で面加工を行った表面の STM 像を図 14 に示す. 面加工後の表面の STM 像には, 加工面のほぼ全面に細かな凹凸が観察される.

STM 加工で形成した加工面の断面の TEM 像を図 15 に示す. 加工面の表面近傍には, 転位の発生やアモルファス相は観察されない. 加工面には細かな凹凸が観察され, 加工面の大部分を占めるのは加工量の多い凹部であったが, 一部に加工量の少ない凸部もあり, それが加工表面の凹凸となって現れている (図 15 (a)). 大部分を占める加工量の多い凹部は, 図 13 に示した加工溝の形状と類似した形状である.

図 15 (b) 及び (c) は, 加工面の一部を高倍率で観察した TEM 像である. そのうち, 加工量の少ない凸部 (図 15 (a) の A 部) の TEM 像を図 15 (b) に, 加工量の多い凹部 (図 15 (a) の B 部) の TEM 像を図 15 (c) に示す.

図 15 (b) に示す凸部には, モザイク状の格子縞が観察される. その部分 (C 部) の電子回折の結果, Si の多結晶であることが分かる. STM 加工の初期段階では, Si 単結晶表面に形成されている絶縁体の酸化膜に W 探針が接触して, 機械的に酸化膜を除去していると考えられ, その過程で Si 単結晶が局所的に多結晶化するものと考えられる.

図 15 (c) より, 加工面の大部分を占める加工量の多い凹部は滑らかな曲面形状をしており, その表面付近には濃度が薄く見えるコントラストの異なる D 部が観察される. その部分 (D 部) の電子回折の結果, Si 単結晶であることが分かる. この結果から, 濃度が薄く見えるコントラストが異なる部分は, 傾斜した加工表面であると考えられる. 以上より, STM 加工により安定して加工が進行する場合には, Si 単結晶が構造変化を起こすことなく, 単結晶のまま加工できると考えられる.

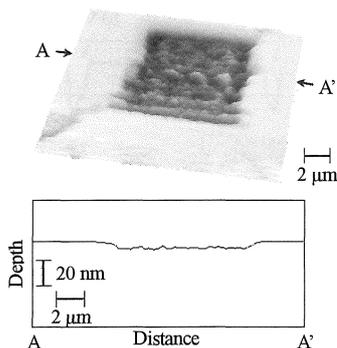


Fig.14 STM image and the A-A' depth profile of a nano face fabricated by STM

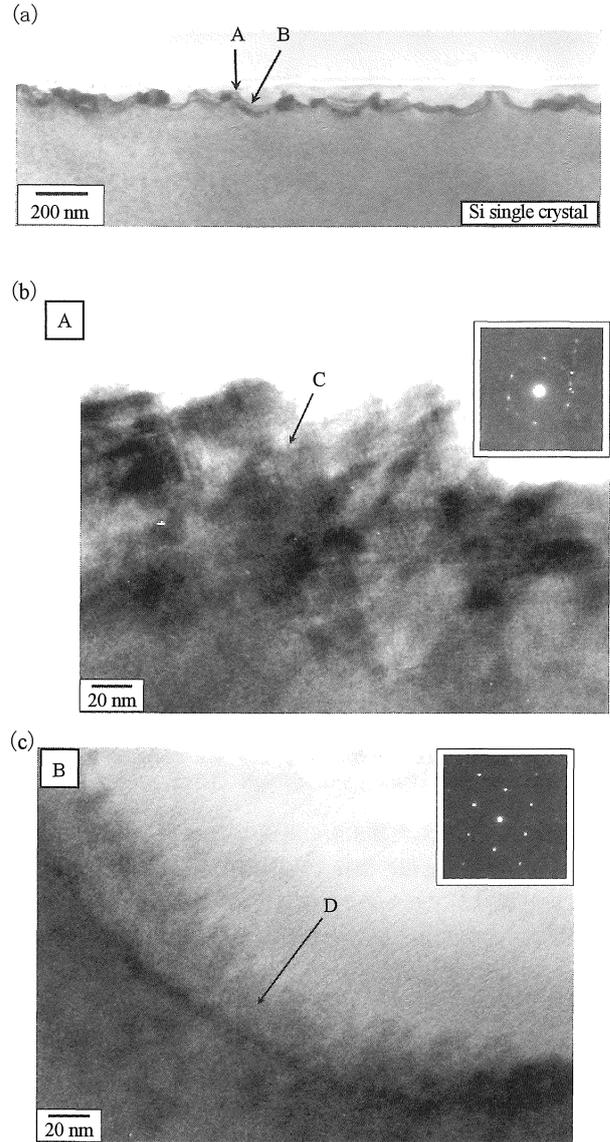


Fig.15 Cross-sectional TEM images and diffraction patterns of a nano face fabricated by STM  
 (a) cross-sectional TEM image of a nano face  
 (b) cross-sectional TEM image and diffraction pattern of region A  
 (c) cross-sectional TEM image and diffraction pattern of region B

3.3 加工メカニズムの推定

AFM を用いた溝加工及び面加工の実験結果から, AFM 加工の加工メカニズムを推定する.

AFM 加工により形成した加工溝及び加工面の断面の TEM 像には, 加工溝下及び加工面下に転位の発生が観察される (図 7, 図 9). この転位の発生は, Si 単結晶が塑性変形したことを意味している. また, 加工溝付近の表面の AFM 像には, Si 単結晶が塑性変形したと思われる隆起が観察される (図 6).

以上の事実をもとに推定した AFM 加工の加工メカニズムの模式図を図 16 に示す. ダイヤモンド探針を走査させると, ダイヤモンド探針前方の Si 結晶は, 表面から剥離すると考えられる. ダイヤモンド探針直下では, AFM 加工時の応力に伴い, 転位の発生とその移動による塑性変形が起こる. このような剥離や塑性変形を伴った機械的な加工プロセスが, 本研究の AFM 加工の加工メカニズムであると推定される.

STM を用いた穴加工, 溝加工及び面加工の実験結果から, STM

加工の加工メカニズムを推定する。

STM 加工の加工メカニズムとしては、機械的な加工<sup>11)</sup>、エレクトロマイグレーション<sup>12)</sup>、電界蒸発<sup>13)</sup>の3つが考えられる。

もし機械的な加工であれば、上述の AFM 加工と同様に、加工後の Si 単結晶に転位が発生するはずである。しかし、STM 加工で形成した加工溝及び加工面の断面の TEM 像には、転位の発生は観察されていない(図 13, 図 15)。従って、STM 加工は機械的な加工ではないとすることができる。

エレクトロマイグレーションを伴った加工であれば、トンネル電流により移動する電子が試料中の原子に衝突し、原子を移動させるため、エレクトロマイグレーションが生じた後の試料は、原子配列がランダムになりアモルファス化する。しかし、加工溝及び加工面の断面の TEM 像には、アモルファス相は観察されていない(図 13, 図 15)。従って、STM 加工はエレクトロマイグレーションを伴った加工ではないと考えられる。

電界蒸発を伴った加工であれば、探針-試料間の電界により、Si 原子がイオン化し、試料表面から脱離する。従って、電界蒸発を伴った加工の場合は、試料は構造変化を起こさない。加工面の断面の TEM 観察結果(図 15) からすると、Si 単結晶のごく一部のみが多結晶化している。これは加工初期に Si 単結晶表面の絶縁体の酸化膜に W 探針が接触し、それを機械的に除去する過程で生じたと考えられるため、STM 加工の加工メカニズムを推定する上で本質的なものではないと考えられる。図 15 (c) に示す加工面の凹部の TEM 像及びその電子回折の結果は、加工面の大部分を占める良好に STM 加工が行われた領域についてのものである。この領域では、Si 単結晶は構造変化を起こさず、加工後も単結晶のままであることから、STM 加工の加工メカニズムは電界蒸発の可能性が高いとすることができる。以上より推定される STM 加工の加工メカニズムの模式図を図 17 に示す。Si 単結晶表面に存在する絶縁体の酸化膜に W 探針が接触し、それを機械的に除去する(図 17 (1))。その後、W 探針-Si 単結晶間の電界により Si 原子がイオン化して、Si 単結晶表面から脱離する(図 17 (2))。このような電界蒸発を伴ったプロセスが、本研究の STM 加工の加工メカニズムであると推定される。

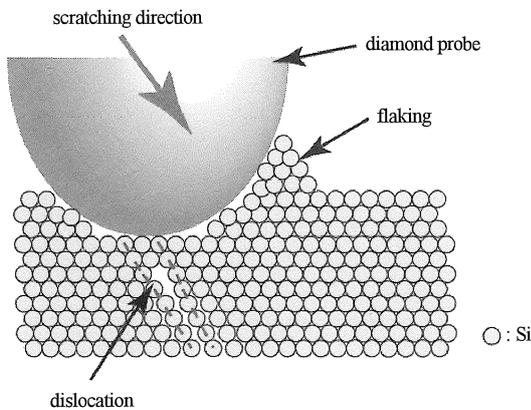


Fig.16 Schematic illustration of nanoscale scratching process by using AFM

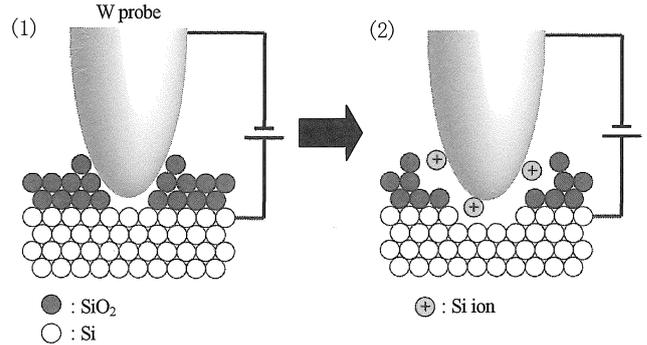


Fig.17 Schematic illustration of nanoscale field evaporation process by using STM

#### 4. 結 論

STM 及び AFM を用いて、Si 単結晶表面に種々のナノスケール加工を試み、加工形状に及ぼす加工条件の影響を調べた。さらに、溝加工及び面加工を施した表面について、加工に伴う構造変化を調べることににより、加工メカニズムを推定した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) STM 加工あるいは AFM 加工により、Si 単結晶表面にナノスケールの穴加工、溝加工及び面加工を行うことができる。
- (2) STM を用いた穴加工では、試料バイアス電圧 3 V では加工できず、5 V 以上で加工できることから、試料バイアス電圧 3 V と 5 V の間に穴加工における試料バイアス電圧の閾値が存在する。
- (3) STM を用いた溝加工では、試料バイアス電圧の増加に伴い、また W 探針の先端曲率半径が小さい場合に加工溝の深さ及び幅が増加する。AFM を用いた溝加工では、引掻き荷重の増加に伴い、加工溝の深さ及び幅が増加する。
- (4) AFM を用いて形成した加工溝及び加工面の断面に、転位の発生が観察されることから、AFM 加工は、塑性変形を伴う機械的な加工であるといえる。
- (5) STM を用いて形成した加工溝及び加工面の断面は、単結晶のままに構造変化は起きないことから、STM 加工は、電界蒸発を伴った加工である可能性が高い。

#### 参 考 文 献

- 1) 森田清三著：走査型プローブ顕微鏡 基礎と未来予測 (2000) 124.
- 2) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel : Phys. Rev. Lett., 49, (1982) 57.
- 3) R. S. Becker, J. A. Golovchenko, B. S. Swartzentruber : Nature, 325, (1987) 419.
- 4) 有馬則和, 杉山智彦, 藤本洋平, 小竹茂夫, 松室昭仁：精密工学会誌 70-5, (2004) 849.
- 5) R. Kaneko, K. Nonata and K. Yasuda, J. Vac. Sci. Technol. A6 (2), (1988) 363.
- 6) T. Miyamoto, R. Kaneko and S. Miyake, J. Vac. Sci. Technol. B9, (1991) 1336.
- 7) B. Bhushan and J. Ruan, ASME J. Tribology 116, (1994) 389.
- 8) X. Li and B. Bhushan, Thin Solid Films 340, (1999) 210.
- 9) 有馬則和, 高木誠, 岩田博之, 井村徹, 佐々木勝寛, 坂公恭：日本金属学会誌, 67-6, (2003) 269.
- 10) M. Takagi, K. Onodera, H. Iwata, T. Imura, K. Sasaki, and H. Saka : Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 841, (2005) 247.
- 11) J. I. Pascual, J. Mendez, J. G. Herrero, A. M. Baro, N. Garcia and V. T. Binh : Phys. Rev. Lett., 71, (1993) 1852.
- 12) M. Ohto, S. Yamaguchi and K. Tanaka : Jpn. J. Appl. Phys., 34, (1995) 694.
- 13) H. J. Mamin, P. H. Guethner, D. Rugar : Phys. Rev. Lett., 65, (1990) 2418.