ナノシートの AFM プローブによる機械的微細除去加工*

— ナノ除去加工における高精度化 —

坂井高雅** 出村和哉** 新藤 斎*** 井原 透†

Nanoscopic Mechanical Removal Processing of Nano-sheet by AFM Probe
-High Precision in fine removal processing-

Takamasa SAKAI, Kazuya DEMURA, Hitoshi SHINDO and Thoru IHARA

This paper describes that nano-scale phenomena in the mechanical removal processing of the nano-sheet by using Atomic Force Microscope (AFM) is clarified and the processing experiment of the nano-sheet using the phenomena is tried. Potassium niobates ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) layered structures with thickness of 2nm is used as nano-sheet in this study. The processing characteristic at the time of nano-sheet processing is investigated, and the following things becomes clear. Processing becomes easier by weakening united force between nano-sheet surfaces reduces the processing easier, and the control to the thickness direction in 2nm unit is possible by load change. Moreover, the remove phenomena of nano-sheet with thickness of several nm is thought that the brittle-like because of the characteristic of crystal structure. In addition, anisotropy in the direction of 90° existed on the surface of the nano-sheet turns out from the calculation and it is clarified that there is a huge influence in making to high accuracy of the shape and size when processing the nano-sheet. By these processing characteristics of nano-seats, the example of 2.5 dimension processing controlled in each 2nm in direction of depth and straight line groove processing of about 33nm in width can be obtained using these characteristics of nano-sheet. Thus, some kinds of a high precision removal processing is found to be able to achieved.

Key words: mechanical removal processing, nano-sheet, atmic force microscope, anisotropy and fine groove processing

1. 緒 言

近年, LSI 作成や MEMS などの極微細構造体作成についての研究が盛んに行われており, それに伴い様々な微細加工技術の開発が行われている^{1~4)}. そこで現在注目されているのが, 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) 装置を用いた nm スケールの機械的除去加工である¹⁾. このナノ機械的除去加工では加工機などにかかるコストが比較的安価であり, また原子オーダーで高精度加工が期待されるため実用化に向けた研究が盛んである. しかしながら, ナノオーダーの加工であるがゆえ加工現象を確認することが難しく, 加工条件の同定など, 高精度加工には経験的要素に頼る部分が多いのが現状である.

本研究では, 2nm 単位で扱えるシート状構造を有する層状化合物に注目し, 原子間力顕微鏡 (AFM) の探針にて除去加工を行うことにより, ナノレベルにおける高精度加工を目指している. これらのシート状周期構造を持った材料に対するナノ除去加工は三宅ら^{2~4)}によって行われているが, シート積層方向へのみ注目した加工制御を行っており, シート平面方向についてはなされていない.

そこで本論文では, ナノシートに対する直接的接触加工を行う際の加工現象解明として, シート間結合力や加工時の荷重変化などのシート積層方向だけでなく, シート積層間隔を広げることによってナノシートの結晶構造に依存するシート表面の加工異方性を検討することにより平面方向の加工現象の解明を行

った. また, それらの加工現象を利用して行った高精度 2.5 次元加工, 溝加工についても同時に報告する.

2. 実験方法

2.1 加工機としての原子間力顕微鏡

AFM は原子スケールの凹凸像を得ることが可能な測定器である. AFM を加工機器として用いる利点は加工を施したシートを同機器によって評価が行えることである. 別の測定器を用いる必要が無く, 小規模なシステムによる加工・評価が行えるため, 他の微細加工法における機器よりも手軽に利用されている. AFM の測定子であるカンチレバ探針の先端は曲率半径 30nm 以下 (保証値)⁵⁾ と非常に微細かつ高硬度であるため, ナノシート of 機械的除去加工に工具として用いることに適している.

本研究ではコンタクトモードとダイナミックモードの二種類の走査モードを使用する. 試料表面に探針を直接接触させ走査するコンタクトモードは加工実験及び表面計測に, 非接触走査を行うダイナミックモードは表面計測に使用する. それぞれの走査モードにおいて使用したカンチレバの種類を表 1 に示す.

Table 1 Cantilever type

Scanning mode	Cantilever type		
	Material	Force constant [N/m]	Tip radius [nm]
Contact (scanning and machining)	Si	2.1	10-30
Dynamic(scanning)		42	

* 原稿受付 2006 年 11 月 24 日

** 学生会員 中央大学大学院

*** 中央大学

† 正 会 員 中央大学

Fig.1 SEM image of $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$

Fig.2 Crystal structure of $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$

2.2 ナノシート試料：ニオブ酸カリウム

本研究ではナノシートとして図1に示すような層状化合物(ニオブ酸カリウム： $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$)を使用する。ニオブ酸カリウムは1nmのナノシートを最小単位とした巨視的には脆性な化合物であり、図2に示すようにニオブと酸素のオクタヘドラル構造が2次元的に広がりナノシートを構築している。このナノシート間にはカリウムイオンが存在し、van der Waals 力により電気的平衡を保つことで層状構造が形成されている⁶⁾。

同化合物は有機アンモニウムイオンによるイオン交換能を有しており、層間のカリウムイオンに対してイオン置換が可能である。図2に示すように同化合物は2種類の層間を有し、置換が容易な層間が Interlayer I、置換が困難である層間が Interlayer II と呼ばれる。なお、通常大気中に試料が存在する場合、Interlayer I の層間に少量の水分子が存在する。この Interlayer I に対してイオン置換を行うことで同 Interlayer 層間が拡張することが知られている⁷⁸⁾。これにより Interlayer II を挟んだ約 2nm のパイレイヤを加工単位層として利用でき、ナノ板材としての応用が期待される¹⁰⁾。

3. ナノシートの加工特性

3.1 置換作用による被削性改善

図3(a)は前記のイオン置換を行っていない試料に対して、AFM によるナノ機械加工を行った際の表面画像である。この時 AFM のコンタクトモードを用いて垂直力 $10 \mu N$ を負荷し、 $2 \times 2 \mu m^2$ の領域を走査させ加工を行った。中央の負荷を掛けた

Fig.3 Square removal processing in $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ surface

Fig.4 Cross section of square removal processing in Fig.3

部分では、一部に加工痕が認められるものの、深さ方向への加工進展はほとんど確認されない。

そこで、有機アンモニウムイオンの一種であるテトラメチルアンモニウムイオン水溶液を 20 分間滴下してイオン置換を施し層間を広げた試料を作成し、湿度一定制御下でイオン置換前と同じ条件にて加工を行った結果が図3(b)である。

図3(a)(b)の加工痕の断面形状を解析した図4(a)(b)において、イオン置換を施した試料と施していない試料の加工性を比較すると、深さ方向への加工がほとんど見られないイオン置換前図4(a)の加工に比べ、同図(b)のイオン置換後の加工では垂直力 $1 \sim 10 \mu N$ で漸増させた場合、最大深さ 360nm の除去加工が確認された。これはイオン置換により層間が拡張することでナノシート間距離が広がり、シート表面間の結合力が減少するため除去加工が容易になるものと考えられる。

このことより、ナノシート層間に働く結合力の影響がシート加工に大きな影響を与えることが分かった。適度にイオン置換を施した試料においては被削性改善が成される。

本研究においては、弱い垂直力でのナノシート除去加工と共に、単位層数層程度のナノオーダの加工制御が必要なため、適度なイオン置換による被削性の改善は非常に有用である。よって以降の実験においてはすべて 20 分間イオン置換を施した試料を使用して、積層方向及び平面方向の加工現象を追う。

3.2 荷重変化による加工形状変化

まず、ナノシートの層状構造に対して、加工時の荷重変化が加工深さにどのように影響するかを調査した。

表2は段階的に荷重を変化させ、ポケット穴加工を行った際の加工痕における垂直荷重と最大加工深さを示す。(a)50nN, (b)60nN, (c)80nN, (d)90nN, (e)100nN と荷重を変化させ、 $1 \times 1 \mu m^2$ の領域を除去加工した。

Fig.5 Pocket removal processing at multiple load

Table 2 Relation between load assumption and maximum depth at pocket removal processing

	a	b	c	d	e
load[nN]	50	60	80	90	100
maximum depth [nN]	0.0	4.7	17.8	20.79	36.3

垂直荷重の一番弱い a では加工は確認できなかったが、その他の垂直加重による加工では図 5 に示すようにポケット加工痕が得られている。加工を行ったときの削り屑が探針に付着し、加工進展が阻害されるため、垂直荷重が強いにもかかわらず加工深さが浅くなる場合があるが、一般的に垂直荷重が強くなるほど深さが深くなる傾向となっている。同結果より、本研究のようなナノシートの層状構造においても垂直荷重に比例して深さ方向への加工進展の進むことが判明した。

3.3 ナノシート加工における加工モード

B.R.Lawn らの報告¹¹⁾により、脆性材料であってもマイクロ領域においては延性的挙動を示すことが知られている。本研究でナノシートとして使用しているニオブ酸カリウムは巨視的には脆性であるため、これに関する調査を行った。

Lawn らは、脆性-延性の遷移を、加工時の負荷荷重によって判断を行っており、図 6 横軸と点線が交わる部分の値は、垂直力 W 、試料の硬さ H 、靱性値 K_c とすると、無次元値 $WH^3/K_c^4 = 1.6 \times 10^4 \sim 2.0 \times 10^4$ である。この値は脆性破壊と延性破壊の閾値となり、この値より小さければクラックが生じず延性モードによる加工、逆に大きい値になれば脆性モードによる加工となる。本論文でもナノシート加工時の条件に合わせて判断することにし、同基準を本研究における加工条件に当てはめた。加工時の垂直荷重 W は単位層加工に十分な荷重である 500nN、硬さ H 、靱性値 K_c は Si での値を参考に $H = 5 \sim 10 \text{ GPa}$ 、 $K_c = 0.4 \sim 1.0 \text{ MPam}^{1/2}$ と値に幅をもたせて計算した。

Fig.6 Universal deformation/fracture diagram

Fig.7 Edge direction of nano-sheet

その結果、ナノシート加工時の無次元値は $31 \sim 1.2 \times 10^3$ となり、明らかに閾値より小さい事がわかる。そこで仮に脆性破壊領域であると仮定し、靱性値の値を逆算すると靱性値 $K_c = 5.90 \times 10^4 \text{ MPam}^{1/2}$ となり他の材料の値とかけ離れた値となることから本研究でのナノシート加工は延性モード領域であると判断される。

しかしながら、一般的なバルク材とは異なり、図 2 に示すようにナノシートは積層方向の厚みが原子 3 個層程度と非常に薄い。そのため実際のシート加工時には、原子間結合が一つ離れただけでもすぐに破断に至ると考えられる。そのため、本研究でのナノシート加工は、延性モード加工領域ではあるが、みかけ上脆性的挙動を示すと考えられる。

3.4 ナノ加工における異方性の影響

図 7 はニオブ酸カリウムを巨視的に壁開させた際の試料表面である。シートエッジに注目すると、白矢印方向に階段状に破断面の存在が確認できる。こうした材料の異方性がこれらのナノレベル除去加工時に及ぼす影響を検討する。

単位層におけるせん断力によるすべり面結合力を考える。ニオブ酸カリウムの結晶構造において、原子が密に配列されている面を順に 3 つ挙げると、 $\{120\}$ 、 $\{05737\}$ 、 $\{3111\}$ となる。この 3 面における引張方向の結合力 F をクーロン力による近似計算にて求め、結合力を 2 桁の整数の比として置き換えると、 $F\{120\} : F\{05737\} : F\{3111\} = 3 : 8 : 23$ と近似される。またこの 3 面は図 8 における $a-c$ 面に対して、表 3 に示するような偏角を持つ。なお、シートは平面応力状態と考え、

せん断強度は F に比例するとし、偏角はシート表面に射影された角度とする。

さて、加工時のニオブ酸カリウム a-c 面において $\{1\ 2\ 0\}$ 面に力が加わった場合を想定すると、 $\{0\ 57\ 37\}$ 面、 $\{3\ 11\ 1\}$ 面は $\{1\ 2\ 0\}$ 面に対してそれぞれ約 2.5 倍と約 8 倍の結合力を持つため、同一の力が発生したとしても加工に至ることは無いと考えられる。したがって $\{1\ 2\ 0\}$ 面のみ加工進展が生じる。しかしながら $\{0\ 57\ 37\}$ 面から 20° 以上の方向に力が加わった場合には、 $\{1\ 2\ 0\}$ 面と $\{0\ 57\ 37\}$ 面の両面にて加工進展が生じる。一方 $\{3\ 11\ 1\}$ 面方向に力が加わった場合には、 $\{3\ 11\ 1\}$ 面と $\{1\ 2\ 0\}$ 面の結合力の比は 23:3 であり、両面の偏角は 16.9° であるため $\{3\ 11\ 1\}$ 面での加工進展が生じる前に、 $\{1\ 2\ 0\}$ 面にて加工進展が生じる。よって、ニオブ酸カリウム表面に対して加工を行うと、互いに直交した $\{1\ 2\ 0\}$ 面、 $\{0\ 57\ 37\}$ 面 (a 軸, c 軸方向) において加工が進展し、それ以外のすべり面での変形は起こらないことが分かる。これは前述の図 7 のシートエッジの破断形状と合致する。

同異方性は、ナノシート加工実験においても影響を確認することができる。図 9 はシート表面に対してプローブを垂直力 650nN、半径 500nN の半円破線矢印方向の走査をさせることでシートの加工を行ったものである。図中白矢印部分に注目してもらうと、円弧加工を行っているにもかかわらず、不規則に鋸歯状の加工痕が生成されている事が確認できる。特に加工方向が X 方向と一致した場合には X 方向に加工進展が見られるが、X 方向からわずかに (約 16.9°) 加工方向がずれると Y 方向に加工が進むことがわかる。一方、Y 方向と一致した加工はなめらかであることがわかる。このときカンチレバ探針先端がシートに接触している幅は 30・40nm 程度である。鋸歯部分の加工幅はこれに比して大きく、また画面上方に見られるシートエッジ方向と合致していることから、ナノレベルにおける機械加工では試料の異方性の影響の大きいことが分かる。

すなわち、厚さが数ナノといったナノ機械加工においては、結晶構造を考慮に入れた加工を行う必要がある。

4. ナノシートの機械的微細除去加工

4.1 2.5 次元の複合加工

前章において判明したナノシートの特性を用いて、AFM のコンタクトモードにて厚さ 2nm の単位層ごとの加工を行った。

まず、直線走査を基本とした溝加工を行った。図 10(a)では押し付け力約 100nN、走査速度 $130\ \mu\text{m/s}$ にて AFM 探針を繰り返し走査させた結果、溝加工が確認された。加工された溝の幅は約 60nm と非常に微細な溝加工が達成できたといえる。

また図 10(b)では矢印方向への連続的走査により $500 \times 500\text{nm}^2$ の正方形領域の除去加工を行った後、さらに走査範囲を $450 \times 450\text{nm}^2$ に縮小して加工を行った。図 11 に示すように、シートの深さ方向へ単位層ごとの加工制御を行うことが可能であり、単位層 2 層の制御を達成できている。

これらの微細溝加工や、表面除去加工、さらには深さ方向の加工の実現により、図 12 のような 2.5 次元複合加工が可能であり、平面及び深さ方向への高精度加工が達成できた。

Fig.8 Crystal anisotropy in the surface of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Table 3 Couple of deviation angle

Couple of sliding plane	deviation angle
$\{1\ 2\ 0\} - \{0\ 57\ 37\}$	90.0
$\{1\ 2\ 0\} - \{3\ 11\ 1\}$	16.9
$\{0\ 57\ 37\} - \{3\ 11\ 1\}$	73.1

Fig.9 Edge direction of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(a) Groove processing (b) Multiple pocket processing

Fig.10 Removal processing with bylayer

Fig.11 Cross section of removal processing with bylayer

4.2 加工異方性を利用した高精度ナノ加工

一般に、ナノレベルにおいて、高精度加工を実現することは機器の位置制御などの観点からも難しい。しかしながら、前節にて述べた異方性を上手く利用することで容易に高精度加工が達成できる。

前述したとおり、ニオブ酸カリウムナノシートの場合シート表面には90度方向の加工異方性が存在する。そのため真直度または平行度を高精度に加工することが容易である。本節では同異方性を利用した高真直度・高平行度溝加工の作成例を示す。

図13ではシート表面に対して、垂直力100nN、走査速度130μm/sにて白印方向へのライン走査によって十数回ずつ1μm長さの走査を行った。前章の異方性に関する検討から、エッジ方向に沿って加工を試みた結果、長さ約1μm、幅約34nmの溝加工が達成できた。加工痕の断面形状は図14に示す。なお、走査を繰り返すことによるプローブ先端の鈍化が加工性に影響を与え、溝加工ができない場合がある。プローブ摩耗と加工性との関係は今後の課題としたい。しかしながら、プローブは機械の性質上全く同一の部位に走査を行っているわけではないが、高精度加工が実現可能である点は有用である。すなわち加工異方性がプローブの走査ガイドとして働くので走査精度が補えるわけである。図10(a)においては同様の加工条件にて溝加工を行っているが、異方性に関して考慮をしていないために、溝幅が約2倍となっていた。異方性によるプローブガイドによって、プローブ先端がシートに接していると推測される約25nmと比べて加工幅は約34nmと非常に高精度な溝加工ができることが分かる。

以上のことより、異方性に関する情報をクーロン力近似で手軽に得て、同異方性を生かす加工を行うことで、非常に高精細な加工を達成できることが分かる。

5. 結 言

厚さが2nmのナノシートに対する、機械的除去加工を行うことにより、以下のことが分かった。

- (1) 試料を置換させることにより、シート層間が拡張され、加工が容易になることが分かった。これより、ナノシート層間に働く結合力の影響が強く、シート加工に大きな影響を与えることが判明した。
- (2) シート加工時に垂直荷重を制御することにより、nmオーダーの深さ方向への加工制御が可能である。このことより垂直荷重を数十nNという弱い力の制御によって深さ方向の加工を制御することが分かった。
- (3) 加工モードの推定において、延性モードの領域に入っていたが、シートの結晶構造の特性より、脆性的な加工が行われていることが分かった。
- (4) シート異方性を調査したところ、ニオブ酸カリウムシート表面には90度の加工異方性が存在することが分かり、加工への影響が確認された。よって、数nmオーダーの加工では、表面での加工異方性が顕著に表れることが判明した。

これらの加工特性を利用する事により、本研究ではシート深さ方向へ2nmの2.5次元加工、加工幅34nmの溝加工を実現し、加工高精度化を達成することが出来た。

謝 辞

本研究を行うにあたり、試料であるニオブ酸カリウムを提供していただいた東京大学 堂免一成教授、実験に協力していただいた(株)島津製作所殿には厚く御礼申し上げます。

Fig.12 2.5D multiple removal processing with bylayer

Fig.13 Fine groove processing with bylayer

Fig.14 Cross section of fine groove processing

参 考 文 献

- 1) 前田龍太郎, 芦田極: メカニカルリソグラフィの現状と将来, 精密工学会誌, **70**, 10 (2004) 1219.
- 2) 三宅正二郎, 石井正紀, 大竹利明, 津嶋尚武: 原子間力顕微鏡によるマイカのナノメートルスケールの機械加工, 精密工学会誌, **63**, 3 (1997) 426.
- 3) S.Miyake: 1 nm deep mechanical processing of muscovite mica by atomic force microscopy, Appl. Phys. Lett., **67**, 20 (1995) 2925.
- 4) 三宅正二郎, 大竹利明, 浅野正志: 原子間力顕微鏡によるマイカの1nm深さの標準スケールの形成, 精密工学会誌, **65**, 4 (1999) 570.
- 5) <https://www.veeco.co.jp/>
- 6) R.Abe, K.Shinohara, A.Tanaka, M.Hara, J.N.Kondo, K.Domen: Preparation of Porous Niobium Oxides by Soft-Chemical Process and Their Photocatalytic Activity, Chem. Mater., **9**, 10 (1997) 2179.
- 7) H.Shindo, M.Kaise, H.Kondoh, C.Nishihara, H.Hayakawa, S.Ono and H.Nozye: Structure of the Cleaved Surface of $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ Studied by Atomic Force Microscopy, Langmuir, **8** (1992) 353.
- 8) H.Shindo and H.Nozye: Cleavage and Intercalation Properties of a Layered Compound, $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$, Studied with Atomic Force Microscopy, Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) 2950.
- 9) H.Shindo and H.Nozye: Cleavage of a Layered Compound $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ in Two Ways, 表面科学, **15**, 7 (1994) 452.
- 10) N.Miyamoto, H.Yamamoto, R.Kaito and K.Kuroda: Formation of extraordinarily large nanosheets from $K_4Nb_6O_{17}$ crystals, Chem. Comm., **14**, 18 (2002) 2378.
- 11) B.R.Lawn and D.B.Marshall: Hardness, Toughness, and Brittleness: An Indentation Analysis, Journal of The American Ceramic society, **62**, 7-8 (1979) 347.
- 12) C.R.パレット, W.D.ニックス, A.S.テレルマン: 材料化学2, 培風館 (1980).
- 13) 小川智哉: 結晶工学の基礎, 裳華房 (1998).