粗面イオン衝撃による STM 用 W 探針の作製*

吉 田 善 一**

STM Probe Tip Formed by Ion Bombardment of Rough W-Surface

Yoshikazu YOSHIDA

The morphological evolution of cones development on a tungsten surface during Ar ion bombardment as high as 1 keV has been studied. The presence of irregularities or asperities on the bombarded surface has been found to be more effective in initiating cone formation than varying the doses or energy of the Ar ions. Emery paper has been used to polish the tungsten surface, and cone development during ion bombardment has been observed. These cones can be used as probe tips for scanning tunneling microscope (STM).

Key words: ion beam, ion bombardment, surface modification, STM, probe tip

1. はじめに

走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope: STM) は原子レベルで表面状態が観察でき、近年では、探針と試料の間の相互関係 (電界, 熱など) によりナノメータスケールの微細加工を行うことも可能になっている。STM では探針形状が観察像に与える影響が大きく、高いアスペクト比を持ち先端半径の小さい探針が必要とされている。

現在, STM 探針の作製には, 機械研磨法¹⁾, 電界研磨法²⁾, 集束イオンビーム法³⁾が行われている。集束イオンビーム法とは, Ga 等の金属イオンビームを, 50 nm 程度の微小スポット径に絞り, ビームを走査して, イオン衝撃により除去加工を行うものである。一般的に用いられている電界研磨法では, 先端半径が 100 nm 程度のものが再現性良く得られている⁴⁾。先端をより細くするためには, 電界研磨の後, 集束イオンビームを用いて仕上げ加工を行う必要がある。集束イオンビーム法では, 先端半径約 10 nm でアスペクト比の高い探針ができ, 探針の先鋭化において有効な手段となっているが, 1 時間に 1 本程度しか探針を加工できないのが現状である。

これに対して, Ar 等の希ガスイオンのスパッタを利用してイオンビーム・ミリング加工も行われている^{5, 6)}。ここでのイオンビーム・ミリング法とは, Ar 等のイオン衝撃を工具として用いる除去加工であり, 加工面全面にイオンビームを照射する。探針の加工では, 電界研磨後, イオンビームを探針先端に照射し, スパッタ率の角度依存性⁷⁾を利用して, 先端をより細くする方法が報告されている。集束イオンビーム法に比べ, 加工速度は速く, バッチ処理が可能であり生産性は高いが, 先端半径は大きく, 高いアスペクト比も得にくい。そこで, 先端半径が小さく高アスペクト比の探針を高速で加工できる手法を開発する必要がある。

イオンビームで金属表面をスパッタすると, 鋭いコーンが形成されることがある⁸⁾。そこで我々は, イオン衝撃により形成

される表面モフォロジーを STM 探針に用いることを考えた。これは, 単に金属表面をスパッタするだけであり, バッチ処理も可能で, 探針の高速加工が期待できる。しかし, コーン生成のメカニズムは, まだ, 十分に理解されていない。また, 再現性も得られていないのが現状であり, イオン衝撃による表面モフォロジーを積極的に利用した加工法は, ほとんど報告されていない。本研究では, タングステン表面の初期状態とコーン形成の関係を調べた。また, タングステン針の先端にできたコーンを使用して, STM 像の観察を行いコーン先端径を推測したので報告する。

2. 実験方法

イオン源に探針加工ステージを取り付けた加工装置の概略を図1に示す。イオン源は, 低ガス圧で高密度イオンビームが得られるマイクロ波イオン源⁹⁾を用いた。加工ステージがある加工室には, 排気速度 200 l/s の油拡散ポンプが付けてある。イオンビームを形成させるためのイオン引き出し電極は, シールド電極と加速電極とで構成されている。これらは厚さ 1 mm のステンレス板でできており, 1 mm 間隔で設置されている。シールド電極と加速電極には, 等間隔に $\phi 2.0$ mm で 55 個の穴が開けてある。シールド電極と加速電極の間には最大 1 kV のイオン引き出し電圧が印加できる。プラズマ生成室には, フランジに付けられたガス供給管から被イオン化ガスを流すことができる。イオン源が動作しているときは, 加工室の真空度を $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Pa に保った。

本実験ではアルゴンイオンビームを用い, 約 $\phi 18$ mm のイオンビームを引き出し, 加速した。このときのイオン電流密度は最大 6 mA/cm^2 である。加工ステージは加速電極から 6 mm の所にあり, 9 本の被加工用のタングステン線が, 2~3 mm 突き出して取り付けられるようになっている。加工はタングステン線の端面に行った。

探針となる被加工材料は, 直径 1.0 mm のタングステン線を, 10 mm 程度の長さに, 端面にき裂が入らないように切断した。先端面を, ①ダイヤモンドやすりで研磨したもの, その後, ②

*原稿受付 平成9年10月31日

**正 会 員 山梨大学工学部 (甲府市武田4-3-11)

Fig.1 A cross-sectional view of probe fabrication system

エメリー紙 (CC-CW1200 まで) で研磨したものと、③さらに砥粒 (WA#6000 まで) で仕上げ研磨したものと、それぞれ表面粗さの異なる 3 種類の試料を用意した。これらの試料の表面粗さを中心線表面粗さ R_a で表すと、おおよそ①は 600 nm, ②は 150 nm, ③は 50 nm であった。研磨後、試料はアセトン溶液内で超音波洗浄した。

3. 結果及び考察

3.1 表面モフォロジー

ここでは、表面粗さ利用法による加工を行ったのでその結果を示す。表面粗さ利用法とは、イオンビームを照射する前に表面に微細な凹凸をつけておき、スパッタ率の入射角依存性を利用してコーンを形成させる加工方法である。3 種類の試料、 $\phi 1.0$ mm の W 線の切断面を、①ダイヤモンドやすり研磨、②エメリー紙研磨、③砥粒研磨、したものそれぞれに、加速電圧 0.5~1.0 kV のアルゴンイオンビームを 1~3 時間照射した。その結果、②のエメリー紙で研磨した表面に鋭く尖ったコーンを形成させることができた。エメリー紙研磨表面には、上記加工条件内であれば、形状は少し違うがすべてコーンが形成された。

図2に、加速電圧 0.5 kV のイオンビームを 2 時間照射した

ときの、照射前と後の W 線端面の SEM 観察像を示す。(b)のときの、コーンの頂角は $20\sim 60^\circ$ で高さ $4\sim 13\ \mu\text{m}$ であった。コーンが形成されているところ以外は、照射前よりもかなり平坦になっていた。また、W 平板を用いて加工速度を測定すると、約 $0.3\ \mu\text{m/h}$ で、(b)では除去深さよりも高いコーンができていることが分かる。照射時間に関しては、加速電圧が 0.5 kV のとき 1 時間以上必要で、3 時間以上照射するとコーン先端が溶けて丸くなったように見えるものがあった。(b)のコーンの集合体以外にも(c)や(d)に示したように、コーンは列状に並んで形成されているものが多く観察され、コーンに沿ったき裂が観察されるものもあった。(c)にははっきりとき裂が現れており、(d)にもき裂らしきものが観察される。同じ条件で加工を行っても、(b)と(c)のように、ロットによってコーン形状は大きく変化した。また、W 線の同一面に(b)と(c)ができることもあった。それにコーンができた同一面にも(e)のように成長途中と思われる山脈状のものが観察された。この山脈がさらなるイオンビームの照射でコーンに分離していくと考えられる。また、(f)に示すようにコーンが単独に存在する場合もある。今回の実験では、エメリー紙で研磨した試料にはすべてコーンが形成されたが、形状や個数の再現性は得られなかった。

これに対して、①のやすりで削った表面は、6 時間照射しても表面モフォロジーはほとんど変化なかった。③の砥粒で研磨した試料では、1 時間ほどで表面がなだらかになり、それ以上の時間を掛けてもコーンは形成されなかった。やすりでは表面が粗すぎるため、また、砥粒では平坦すぎるため、コーンの形成される特異な場所、すなわち、優先成長箇所ができにくいと考えられる。

これらの結果から、コーンの形成には、表面状態が大きく影響すると考える。また、①と③の初期表面においては上記加工条件範囲内では、イオンビームの条件を変えてもコーンが形成できなかったため、表面粗さに比べ照射イオンのエネルギーや量(照射時間)は、表面モフォロジーへの影響度が小さいと考えられる。しかし、②にできたコーンに関しては、照射イオンのエネルギーや量が影響している可能性があるが、コーンの形

Fig.2 SEM images of a W-tip: (a) after emery-paper polished, and (b), (c), (d), (e), and (f) after ion beam bombarded

Fig.3 Schematic of cliff-induced cone development

状が多様すぎて照射条件とコーン形状の相関は得られなかった。

表面粗さ利用法でコーンが形成されることが分かったので、次にこれらの結果をもとにコーン形成のメカニズムを考える。エメリー紙で研磨した試料に、イオンビームを照射することにより鋭く微細なコーンが形成された。コーン形成のメカニズムについては、(I)突起がある場合、(II)段差がある場合、(III)砥粒の砕けたものなどの不純物による場合、の3つが考えられる¹⁰⁾。

まず、(I)に関しては、試料の準備の時に表面に突起を生じて、その突起の両側はイオンビームの入射角が90°に近いのであまり削られないが、突起の上部は入射角が45~60°であり速く削られていき先鋭化し、鋭く尖ったコーンが形成される場合がある。今回の実験では、イオンビーム照射前の表面に突起はほとんど観察できなかったため、コーンの形成メカニズムとしては可能性が小さい。

次に、(II)については、図3に示すように、試料の準備段階で、研磨したときに割れが発生し段差を生じるときがある。この段差にイオンビームが照射されると、段差の斜面では入射角が0°に近いためスパッタされにくく、そのまわりの部分はスパッタにより原子はたたきだされ、その原子の一部が段差に付着し堆積する。こうして、この堆積により突起が成長していく。その後、(I)と同じメカニズムで、先鋭化して鋭く尖ったコーンが形成されることが考えられる。また、試料表面に結晶粒界がある場合も、粒内と粒界でスパッタ率が違うことが原因で、イオンビームが照射されて段差が生じるため、同様のメカニズムでコーンが成長する¹¹⁾。本実験の結果、列状に並んだコーンが多く形成されていたことから、これらのメカニズムの可能性が高い。

最後に、(III)については、試料の準備で研磨することにより、潜在的に存在するき裂や結晶粒界などが広げられ割れが生じ、そこに砥粒の砕けたものが入り込む。また、最初から母材に含まれている不純物もある。これにイオンビームを照射すると、図4に示すように、不純物がある部分はタングステンとスパッタ率が異なりスパッタ量が少いため、不純物がマスクとなり、タングステンのみの部分が優先的に削られる。こうして加工が

Fig.4 Schematic of impurity-induced cone development

進行していくと同時に、弾き飛ばされた原子が付着しコーンが形成される場合がある。これはシードスパッタと呼ばれるメカニズムである¹²⁾。集合体や単独で成長しているコーンに関しては、これらのメカニズムの可能性が高い。

3.2 STM探針作製

表面粗さ利用法により STM 用の探針を作製した。STM 探針を作るために、φ1.0 mm のタングステン線の切断面をダイヤモンドやすりで円すいに削り、その後、ダイヤモンドやすりで先端部分に約 φ0.2 mm の平坦な面を形成した。平坦部をさらにエメリー紙で研磨した後、加速電圧 0.5 kV のイオンビームを2時間照射して、先端にコーンを形成させた。STM 探針の評価実験では、図2(b)と同様のコーンを利用した。このようにして作製した探針を、STM 装置にセッティングするために、市販の探針取付台の中央に導電性接着剤(ドータイト)を用いて固定した。図5に取付台上の探針の SEM 観察像を示す。

STM 装置はセイコー電子工業社製の走査型プローブ顕微鏡装置(SPI3800)を使用した。観察した試料は、Si 基板の上に Pt-Pb を 50 nm スパッタ蒸着したものである。作製した STM 探針を試料に近づける(アプローチ)とトンネル電流が生じて、図5に示したような $I-Z$ カーブが発生した。一般に、非常に鋭い金属針と導電性の試料とを互いの電子雲が重なるほど近い距離($Z < 数十 nm$)まで近づけて、弱いバイアス電圧を印加すると数 nA のトンネル電流 I が流れる。STM では微小な Z の変化で I が大きく変化すればするほど、高い垂直分解能を得ることができる。図6からトンネル電流の変化の割合は、 Z が 40 nm から 20 nm のとき、約 0.9 nA/nm である。これは、観察前のアプローチ状態を示しており、トンネル電流が発生し STM 像が観測可能であることを示している。図7は、作製した STM 探針で、基板上の微小な傷を観察した STM 像を示す。

試料面内の分解能は、探針先端の曲率半径に依存し¹³⁾

$$\delta_{xy} \approx [2k^{-1}(R+Z)]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

と表され、ここで、 δ_{xy} は面方向の分解能、 k は電子の減衰長の逆数、 R は探針先端の曲率半径、 Z は探針-試料間距離で

Fig.5 SEM image of an STM-tip

ある．この式は，探針先端の曲率半径が小さければ小さいほど，面内の分解能がよくなることを示している．図7(b)の傷の輪郭から，面内分解能は，最小 0.2 nm で，大きくても 約 0.5 nm であることが分かる．ここで， $2k^{-1} \approx 0.16$ nm であるから， $\delta_{xy} \approx 0.5$ nm とすると， $R + Z \approx 1.6$ nm となる．すなわち，STM 観察に寄与したコーンの曲率半径は大きくても約 1.5 nm と見積もれる．

次に，図2の(c)と同様のコーンを探針として用いた場合は，ノイズが多く明確な STM 像は得られなかった．これは複数のコーンからトンネル電流が出たためであると考えられる．また，(f)

Fig.6 I-Z curve

の場合は最初像が得られたが，途中で見えなくなった．これは，先端が折れたためと思われる．

4. お わ り に

微小な凹凸がある W 線端面に Ar イオンビームを照射することにより，アスペクト比の高いコーンを形成する方法を考案した．また，このコーンを STM 探針に応用した．本実験により次の結果を得た．

- (1) 表面粗さ利用法による加工において，加工前の試料をエメリー紙 (CC-CW1200まで) で研磨し，イオンビームを照射することで，頂角 20~60°，高さ 4~13 μ m のコーンが形成された．
- (2) 作製した探針を STM 装置に使用した結果，トンネル電流が発生し，分解能 0.5 nm 以下で STM 像の観察ができた．

(a) $\times 1240000$

(b) $\times 4130000$

Fig.7 STM images of a nanoscopic hillock in Pt-Pd thin film on Si-wafer

この方法の特徴としては、バッチ処理が可能のために、原子レベルで鋭利な先端を持った探針を多量に生産できることである。また、前処理も簡易な研磨だけでよく、安価に探針が生産できる。しかし、今回の実験ではコーン形状の再現性はまだ十分に得られなかった。また、コーンが形成されやすいかどうかを初期表面粗さだけで論じたが、コーンの形状や密度は段差、粒界、不純物などが影響している可能性が高く、もっと細かく初期表面を観察する必要がある。今後は、機械研磨した円すいの先端に1本だけ高いコーンを、再現性よく形成させることを目指す。

謝 辞

本研究を行うにあたり、風間篤志、大川井崇の各氏に実験を手伝っていただいた。ここに深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 御子柴宣夫, 森田清三, 小野雅敏, 梶村皓二: 走査型トンネル顕微鏡, 電子情報通信学会, (1992) 20.
- 2) I.H.Musselman and P.E. Russell: Platinum/Iridium Tips with Controlled Geometry for Scanning Tunneling Microscopy, J.Vac.Sci.Technol., A8, 4 (1990) 3558.
- 3) 佐々木 泰, 亀井孝明, 吉本智巳, 岩田達夫, 鈴木和郎, 末岡和久, 武笠幸一: 集束イオンビームを用いた探針加工の研究, 真空, 38, 3 (1995) 401.
- 4) 梅田倫弘, 石川嘉久, 安斎武久: DC-AC 二段階電圧印加によるSTM用Pt/Ir探針の自動作製法, 精密工学会誌, 62, 10 (1996) 1484.
- 5) D.K.Biegelsen, F.A.Ponce and J.C.Tramontana: Simple Ion Milling Preparation of <111> Tungsten Tips, Appl. Phys. Lett., 54, 12 (1989) 1223.
- 6) S.Morishita and F.Okuyama: Sharpening of Monocrystalline Molybdenum Tips by Means of Inert-Gas Ion Sputtering, J. Vac.Sci.Technol., A9, 1 (1990) 167.
- 7) 清原修二, 宮本岩男: ECR型イオン源を用いた単結晶ダイヤモンドの酸素イオンビーム加工, 精密工学会誌, 62, 10 (1996) 1459.
- 8) 吉田善一, 宮澤和利, 澤村秀次, 風間篤志: エネルギービームによる超微細加工の研究, 山梨大学地域共同開発研究センター研究成果報告書, 第5号 (1997.3) 12.
- 9) Y.Yoshida, T.Miyazawa and A.Kazama: Development of Surface-Wave Ion Source Using Coaxial-Type Cavity, Rev.Sci. Instrum., 68, 1 (1997) 79.
- 10) O.Auciello and R.Kelly: Ion Bombardment Modification of Surface, Elsevier, New York, N.Y., (1984) p.299.
- 11) *ibid.*, p.98.
- 12) *ibid.*, p.405.
- 13) J.Tersoff and D.R.Hamann: Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope, Phys.Rev.Lett., 50, 25 (1983) 1998.