

研究解説

プローブ顕微法へのナノマシーニングの応用

Application of Nanomachining to Scanning Probe Microscopy

川 勝 英 樹*

Hideki KAWAKATSU

はじめに

走査型プローブ顕微鏡に於いて、そのプローブを小型化する利点は大きい。例えば、小型化に伴い、プローブの高感度化や高密度化、走査の高速化、カスベクトロスコープの帯域の拡大、等が可能となる。小型化の手法の一つとして、著者は金属探針を真空中で加熱する手法を1995年から1997年の間行った。この手法は1960年代に発見された現象を用いたもので、100 nm程度の大きさの質量を10 nm程度の頸部で支持した物が得られた。この手法で作製された振動子は、1990年台前半、STMの発明者H. Rohrerをはじめ、多くの研究者から究極の振動子型力検出器として期待されていた。しかしながら、著者らの追試実験の結果、その作製は再現性が悪く、バッチ加工の困難であることが判明した。更に、走査型電子顕微鏡内で作動する走査型力顕微鏡を用いて強度を測定したところ、10 nm オーダの頸部が母材ではなく、ハイドロカーボンのコンタミナントで形成される場合もあり、極めて強度の低い場合が観測された。以上の問題を受け、金属探針の加熱に代わって、バッチ加工が可能で、均一性の高いプローブが多数作製可能な手法を検討した。特に、寸法がサブミクロンとなるため、リソグラフィに大きく左右されない手法で、かつ、表面があまり荒れない手法を検討した。その結果、東京大学生産技術研究所マイクロメカトロニクス国際研究センターの藤田教授、年吉講師、同研究所機関研究員佐谷大輔氏、並びに香川大学橋口助教授との共同研究を通じ、シリコンの異方性エッチングを用いたプローブ作製法を実現した。本解説では、一平方センチメートルあたり、数百万個のカンチレバープローブが作製可能な方法と、得られたカンチレバーの性能について概観する。なお、得られたカンチレバーの大きさは数100 nmから数ミクロン、固有振動数は10 MHzから100 MHz程度、バネ定数10 N/m オーダ、 Q

値10000程度であった。

背 景

走査型力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) は極めて強力な表面観察の道具となった¹⁾。更に、この顕微鏡は、観察のみならず、加工やリソグラフィーに用いることが可能であることが示された。しかしながら、プローブを試料や加工面の表面に沿って機械的に走査する、という作動原理を用いているため、光学的手法と比べてどうしても観察や加工の時間効率が低いという問題を抱えている。この問題点に対する対策としては、いままでに、制御帯域の拡大、カンチレバーの複数本同時使用、などが行われている。後者の例として、スタンフォード大学やIBMの研究が挙げられる^{2~9)}。我々は、AFMの感度と帯域の向上を目的に、カンチレバーの小型化の研究を行ってきた¹⁰⁾。用いられた手法は、シリコンの、KOHによる異方性エッチングを用いる手法で、探針やカンチレバーを構成する面が $\langle 111 \rangle$ 面や $\langle 100 \rangle$ 面で構成される物が実現された。この手法は、結晶面を用いて形状を規定しているため、再現性がよく、かつ、スケールアップ可能な手法であった。また、探針の大きさはもとなる silicon-on-insulator (以下、SOI) 基板のSOIの厚さで選択可能であった。なお、カンチレバーのピッチに関しては、マスクのピッチによって規定された。この手法を用いると、長さが100 nmから数ミクロンのカンチレバーを、一平方センチメートルあたり数100万個作製することが可能となった。

このカンチレバーを用いる場合、一本だけをミリメートルオーダのチップの先端に作製し、それを従来のAFM探針同様に用いる方法と、アレーのまま、複数本を同時に用いる、二つの方法が考えられる。ここでは、後者について主に論じる。マルチカンチレバーアレーを構成する各カンチレバーの変位計測には、今までピエゾ薄膜と配線、マルチプレクサを用いた方法や、可動光学グレーティングによる方法が報告されている^{2~9)}。本研究では、数100万本の

*東京大学生産技術研究所 マイクロメカトロニクス国際研究センター

カレンチバーの変位の取得を念頭に、チップへの配線等を行わず、基板と各カレンチバーの構成する空隙をフィゾー干渉計のキャビティに用いる手法を採用した。その予備実験結果も報告する。

カレンチバーアレーの作製

市販の SOI ウェーファや SIMOX (separation by implanted oxygen) を用いた。四面体状の探針の作製には、橋口らが開発した手法を用いた^{11,12)}。図 1 に作製プロセスを示す。SOI 面を KOH でエッチングすることにより探針を作製した。部分酸化 (local oxydation, LOCOS) や、LPCVD (low pressure chemical vapour deposition) による窒化膜をマスクに用い、所定の <111> 面や <100> 面をエッチングした^{13~16)}。探針の作製時に、SOI 面を 100 nm ほど残す。この薄膜が後にカレンチバーの主要面となる。酸化シリコン層を緩衝フッ酸 (BHF) で除去後、必要であれば酸化と BHF によりカレンチバーの薄膜化を行う。薄い物では、厚さ 30 nm のものが加工可能であった。カレンチバーの長

さは、当初は BHF によるエッチングの時間制御で行われた。最近、エッチストップを用いることにより、さらに均一性の高い手法を実現した。図 2 に作製例を示す。均一な作製が可能であることが見られる。基板とカレンチバーの

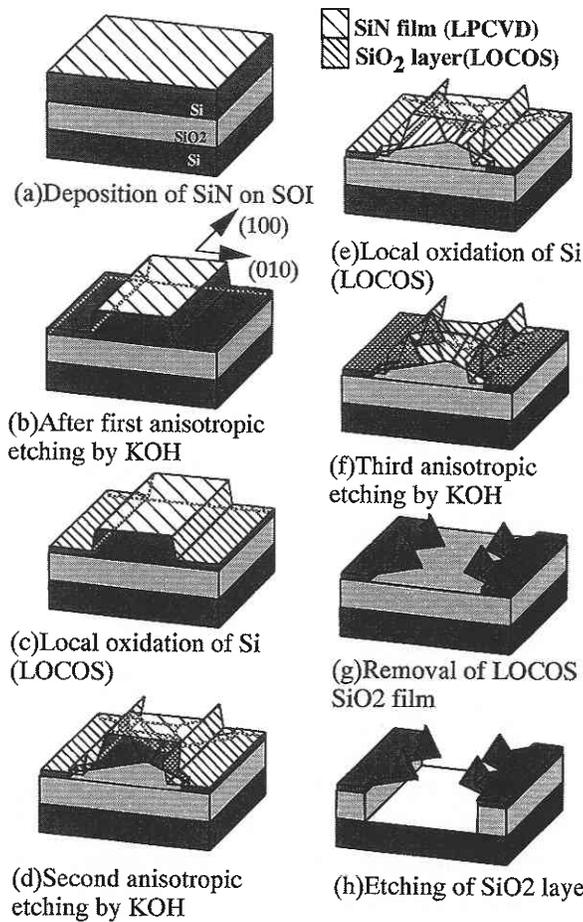


Fig 1. Fabrication process of single-crystal silicon cantilevers by anisotropic etching, local oxidation and masking by silicon nitride.

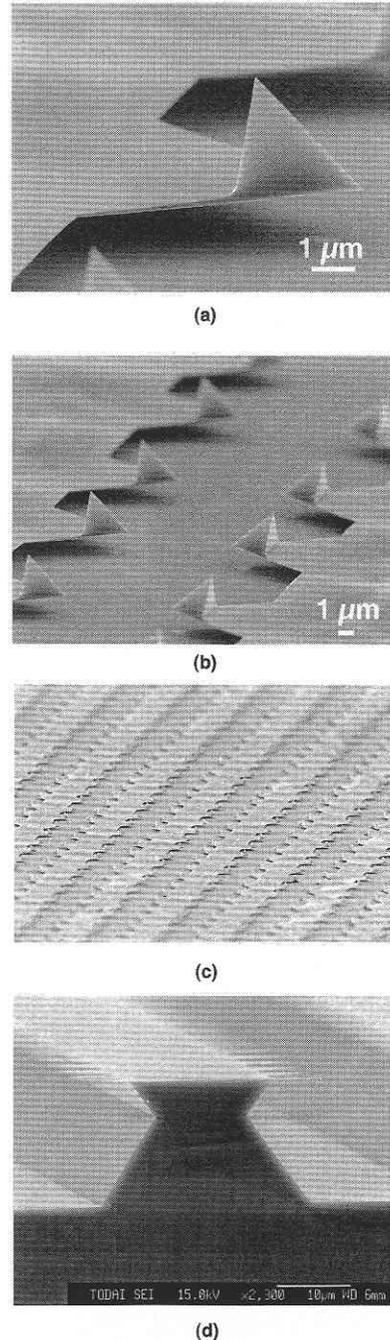


Fig 2. Scanning electron micrograph of single-crystal silicon cantilevers. The tip height is approximately 2 μm, and the spacing between the cantilevers is 10 μm. (a) close-up, (b) micrograph showing two facing rows, (c) micrograph of an area approximately 100 μm x 100 μm, and (d) a cantilever array with a straight support.

距離は、酸化シリコン層の厚さで決まる。この間隔は、カンチレバーの変位計測に基板背面から光を導入した場合の干渉キャビティー長となるため、厚さを選ぶことにより干渉計の作動点を指定することが可能となる。図 2 (a) では、カンチレバーを支持している酸化シリコンを上面から見た形がカンチレバーの辺の形状を反映して三角形状になっている。当初はこの作製方法を用いていたが、最近、この支持部を図 2 (d) の様にまっすぐにした。その結果、近接した 3 つのたわみモードが一つとなり、 Q 値の向上が得られた。

カンチレバーの特性

大きさの異なる 2 種類のカンチレバーを対象に、実験と計算を行った。作製の時期や実験の時期が異なるため、2 種類すべてについて同様の実験を行っていない。長さ 3 ミクロン、厚さ 60 nm のカンチレバーで、探針高さが 1 ミクロンのものは、計算によると、バネ定数 10 N/m、固有振動数 10 MHz であった。走査型電子顕微鏡用走査型力顕微鏡¹⁷⁾を用いて市販の AFM 探針を試料となるカンチレバーに位置決めし、そのバネ定数を計測した。市販のカンチレバーのバネ定数自身が正確に計測されていないため、大まかな値であるが、試料のカンチレバーのバネ定数は 8 N/m から 15 N/m 程度と考えられる。図 3 は、計測の様態を示す。図 4 は、先端の平らになったタングステン探針を用いてカンチレバーを変性させているところである。1 ミクロン変形した後、基板と接触し、S 字状に変形している様子が見られる。カンチレバーの厚さは 50 nm 程度であった。この結果から、カンチレバーが実用に耐える強度を有することが示された。また、SEMAFM によってバネ定数の値付けが可能であることを確認した。

レーザドップラー振動計を用いて真空中のカンチレバーの固有振動数と Q 値の計測を行った。カンチレバーの支持層が 3 角形状をしている物については、最低固有振動数近傍に 3 つのピークが立つこと、 Q 値がそのために低下してしまうことを確認した。あるカンチレバーについて、固有振動数 5 MHz、バネ定数 5 N/m、 Q 値 10000 を確認している。長さ 2 ミクロン、探針なし、支持部が直線状の物に関しては、固有振動数 40 MHz 程度、 Q 値 8000 を確認している。後者に関しては、計算上、 10^{-21} g 程度の質量分解能が期待できる。

赤外フィズー干渉計を構成し、シリコン基板の背面からカンチレバーの変位を計測する方法を試みた。ここでは予備実験として、両面鏡面の厚さ 400 ミクロンのシリコン基板と、市販の窒化シリコンカンチレバーをピエゾ素子で支持した物を用いた。光源としては波長 1.3 ミクロンの赤外レーザダイオードを用いた。図 5 に光学系と、フォトダイオードの出力を示す。カンチレバーを半波長よりやや大き

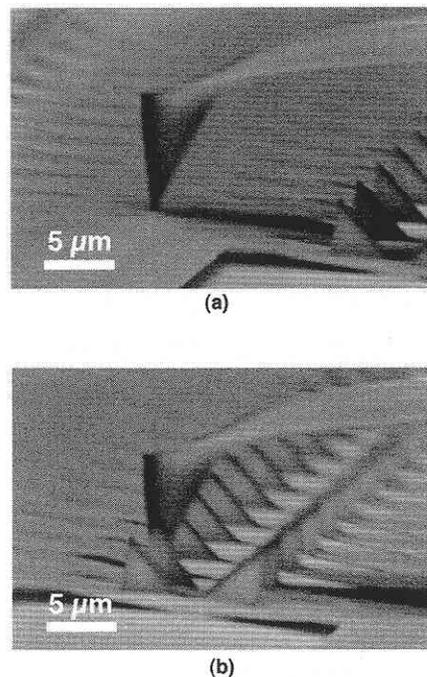


Fig 3. Scanning electron micrographs of a conventional AFM tip being pressed against a small cantilever to measure its spring constant. (a) pressing at the base of the small cantilever, and (b) pressing at the apex of the small cantilever. The spring constant of the sample cantilever is calculated from two sets of force distance curves and the spring constant of the conventional AFM cantilever.

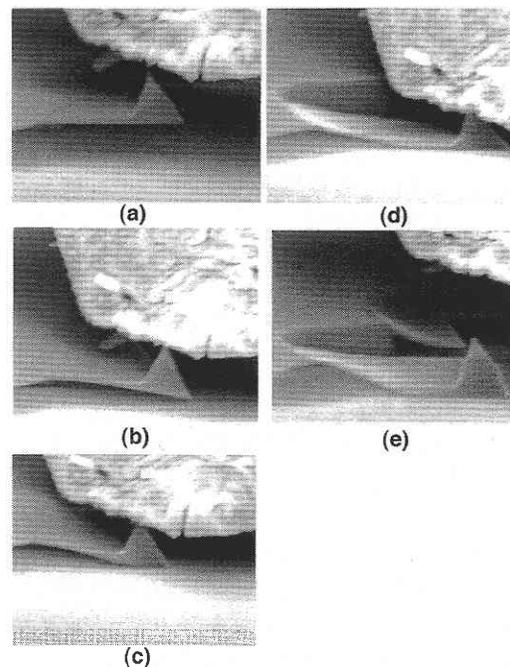


Fig 4. Rupture test of a single-crystal silicon cantilever with a blunted scanning tunneling microscope tungsten tip. (a) Before contact, (b) elastic deformation, (c) touch down of the back surface on the substrate. Deformation in a figure of 8, (d) breakage, (e) tip retract.

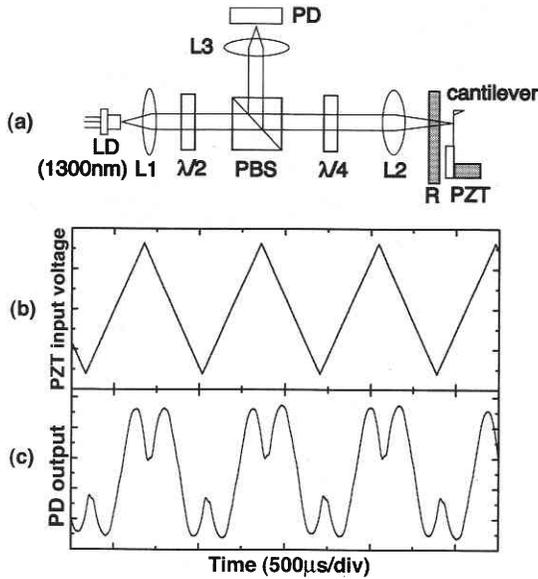


Fig. 5. (a) Schematic of a focused beam infrared Fizeau interferometer. At a wave length of $1.3\mu\text{m}$, the substrate of the cantilever array can be used as the reference of the interferometer. (b) output of the photodiode. The cantilever was actuated by a piezo-element by just over half the wave length. The visibility of the fringes was approximately 0.1. LD: Laser Diode, L1: Collimate Lens, PBS: Polarizing Beam Splitter, $\lambda/4$: quarter wave plate, $\lambda/2$: half wave plate, L2, Object Lens, R: Reference (Si wafer), PZT: Piezo Actuator, L3: Object Lens, PD: Photo Detector.

めに変位させた結果、図5の様な出力が得られている。実験の結果、赤外によるフィゾー干渉系を用いて、カンチレバー1本の変位計測が可能であることが示された。今後の課題として、レーザの走査によるシリアルでの変位計測や、平行光照射と CCD による像取得を通じたパラレル計測の実現が挙げられる。

考 察

1. カンチレバーの固有振動数と Q 値

図2 (a) に示したカンチレバーアレーでは、一つおきの列に属するカンチレバーの固有振動数のばらつきが小さく、0.01%、もしくは、100 Hz/1.3 MHz であった。それに対し、隣接する列に関しては、1% 近くもばらつきがあることが確認された。均一性が特定の列の組に限定されている原因を調べる必要がある。Q 値については、先に述べたが、支持部がまっすぐでない物は最低固有振動数近傍に3個のピークが存在し、その結果 Q 値もあまり高くなかった。それに対し、支持部がまっすぐな物は、プロセスが若干増えるものの、単独の共振ピークが見られ、Q 値に関しても3倍近い向上が見られた。小野らの報告しているように^{21, 22)}、ダングリングボンドを水素終端することにより Q 値の向上が期待される。カンチレバーの Q 値については

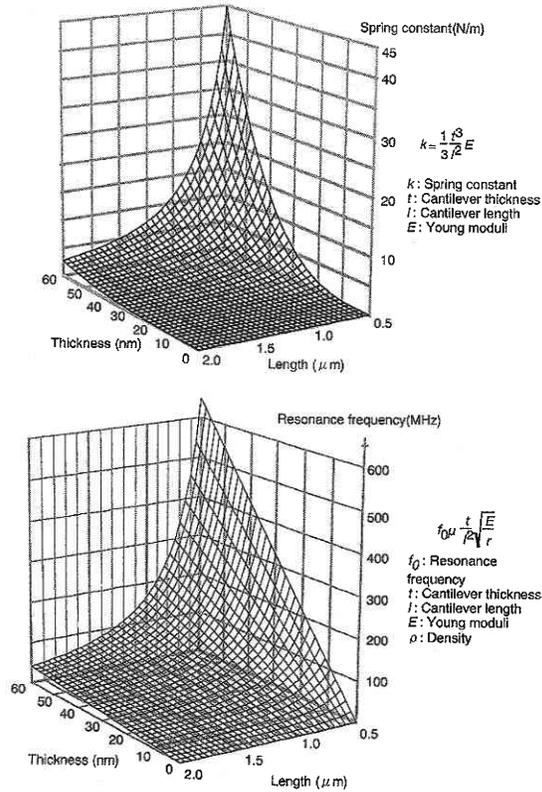


Fig. 6. (a) Spring constant of a triangular cantilever plotted against cantilever length and thickness, (b) natural frequency of the triangular cantilever, plotted against cantilever length and thickness. The formula was used for the plot. The coefficient was chosen as 0.31 by curve fitting the graph to the result obtained by a finite element method software ANSYS. For the measured results we have so far, the analytical plot, the ANSYS plot and the measurement matched within 10%.

文献²³⁾もある。現時点では、Q 値が市販のカンチレバーと比べて高くないため、力分解能としては 10 aN 程度に留まっている。一方、質量分解能については、高周波化の利点が生かされるため、計算上、固有振動数 40 MHz のもので 10^{-21}g 程度、更に、100 MHz 程度の物を実現すれば、 10^{-23}g オーダの質量分解能が達成されると計算される。今後、結晶方位や支持部を含めた設計法の検討を通じ、更なる向上が期待される。

2. 寸法と機械特性の関係

図6に、計算によって求めた、カンチレバーの固有振動数とバネ定数を示す。図の底面の軸はカンチレバーの長さとして、探針の高さは 200 nm とした。この図から、用途によってどの程度の帯域を持った振動検出系を用いるべきかが見積もられる。ノンコンタクト AFM で、バネ定数が 10 N/m 以上のものを用いる場合、検出系としては 100 MHz 以上が必要となる²⁴⁾。接触モードのカンチレバーの場合、長さ 10 ミクロン、厚さ 20 nm の物を選定する

と, mN/m のバネ定数が得られる. ここで重要な点は, このようにコンプライアントなカンチレバーにおいても, MHz オーダの最低固有振動数が確保され, 比較的早い走査が可能になると言う点である.

おわりに

ナノカンチレバーは, 一本で用いた場合, 高速現象の把握や, 高感度の力や質量の検出を可能とし, 数万個オーダで用いた場合, 多点同時観察や加工を可能とする. 本解説では触れなかったが, SPM 応用以外にも, 多点摺動による, 摩滅や固着の無い案内, 質量検出器, 分子判別器など, 様々な応用が考えらる. 今後の展開が楽しみである. 3次元ナノ構造物による機能の実現はこの例にとどまるものではない. 今後様々な手法を確立し, ナノメートルオーダの道具を実現したい.

謝 辞

本解説に関する研究は, 以下の研究者との共同研究を通じて可能となった. ここに諸氏の氏名を記したい. ナノカンチレバーの作製に関して, 東京大学生産技術研究所マイクロメカトロニクス国際研究センター藤田博之教授, 年吉洋講師, 香川大学橋口原助教授, 東京大学生産技術研究所佐谷大輔機関研究員. カンチレバーの特性評価や光学計測に関して, 元並びに現東京大学大学院学生福島公威氏, 加藤篤氏, 川井茂樹氏, 東京電機大学大学院学生永塩正徳氏.

(2002年1月10日受理)

References

- 1) G. Binnig, C. Gerber and C.F. Quate: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930.
- 2) Scott A. Miller, Kimberly L. Turner, and Noel C. MacDonald, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 4155-4162.
- 3) M. Lutwyche, C. Andreoli, G. Binnig, J. Brugger, U. Drechsler, W. Haerberle, H. Rohrer, H. Rothuizen, P. Vettiger, G. Yaralioglu and C. F. Quate: *Sens. & Actuat. A* 73 (1999) 89.
- 4) P. Vettiger, J. Brugger, M. Despont, U. Drechsler, U. Durig, W. Haerberle, M. Lutwyche, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer and G. Binnig: *Microelectron. Eng.* 46 (1999) 11.
- 5) E.M. Chow, H.T. Soh, H.C. Lee, J.D. Adams, S.C. Minne, G. Yaralioglu, A. Atalar, C.F. Quate and T.W. Kenny: *Sens. & Actuat. A* 83 (2000) 118.
- 6) P.-F. Indermuhle, G. Schurmann, G.-A. Racine and N.F. de Rooij: *Sens. & Actuat. A* 60 (1997) 186.
- 7) M. Despont, J. Brugger, U. Drechsler, U. Duerig, W. Haerberle, M. Lutwyche, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, G. Binnig, H. Rohrer and P. Vettiger: *Sens. & Actuat. A* 80 (2000) 100.
- 8) H.P. Lang, M.K. Baller, R. Berger, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski, F.M. Battiston, P. Fornaro, J.P. Ramseier, E. Meyer and H.-J. Guntherodt: *Analytica Chimica Acta* 393 (1999) 59.
- 9) H.P. Lang, R. Berger, C. Andreoli, J. Brugger, M. Despont, P. Vettiger, Ch. Gerber, J.K. Gimzewski, J.P. Ramseier, E. Meyer and H.-J. Guntherodt: *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 383.
- 10) H. Kawakatsu, D. Saya, M. de Labachellerie, H.-J. Hug, H.-J. Guntherodt, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 3954-3957, 1999.
- 11) G. Hashiguchi and H. Mimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33 (1994) L 1649.
- 12) G. Hashiguchi and H. Mimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (1995) 1493.
- 13) H. Kawakatsu, H. Toshiyoshi, D. Saya and H. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 6 B, 3962-3965, (1999).
- 14) H. Kawakatsu, H. Toshiyoshi, D. Saya, K. Fukushima, H. Fujita, *Appl. Surf. Sci.* 157, 320 (2000).
- 15) H. Kawakatsu, H. Toshiyoshi, D. Saya, K. Fukushima and H. Fujita, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 16, 607, (2000).
- 16) D. Saya, K. Fukushima, H. Toshiyoshi, H. Fujita, G. Hashiguchi, and H. Kawakatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 3793, (2000).
- 17) K. Fukushima, D. Saya, and H. Kawakatsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39, 3747, (2000).
- 18) D.W. Carr, H.G. Craighead, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15: (6) 2760-2763, (1997).
- 19) K. Verma, B. Han, *J. Electron Packaging*, 122: (3) 227-232 (2000).
- 20) Optics. Hecht, Eugene. Addison-Wesley, 350, 2nd, ed. ENG. (1990).
- 21) J. Yang, T. Ono, and M. Esashi, *Proc. IEEE MEMS 2000* 235, (2000).
- 22) Jinling Yang, Takahito Ono, and Masayoshi Esashi, *Sensors and Actuators* 82 A, 102, (2000).
- 23) K.Y. Yasumura, T.D. Stowe, E.M. Chow, T. Pfafman, T.W. Kenny, B. C. Stipe, and D. Rugar, *J. MICROELECTRO-MECHANICAL SYSTEMS*, 9, 117, (2000).
- 24) H. Kawakatsu, D. Saya, S. Kawai, A. Kato, D. Kobayashi, H. Toshiyoshi, H. Fujita, (to be submitted).