

## ペンシル型走査型プローブ顕微鏡の開発

## Development of a Pencil-Type Scanning Probe Microscope

富 取 正 彦

Masahiko Tomitori

北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科

**要 旨** 市販の超高分解能インレンズ方式冷陰極型電界放射走査型電子顕微鏡 (SEM) に組み込める小型走査型プローブ顕微鏡 (SPM) (ペンシル型 SPM と命名) を開発した。高性能 SEM と、3次元走査観察・操作可能な SPM の複合機を利用した研究事例を紹介する。SEM 観察しながら、Ge が付着した Pt-Ir 探針先端を W フィラメントヒータ (約 1400°C) に接触させ、両者間に Ge 架橋を形成させた。Ge は W フィラメント上でよく濡れ、架橋の中央部は溶融していた。両者を引き離していくと、低温の探針側で Ge が固化・結晶化した。融解架橋部が破断するまで引き離すと、先端部に曲率半径 50 nm 程の突起が形成された。SEM 付随のエネルギー分散型 X 線分析器などで分析したところ、その先端内部に Pt が偏析していることがわかった。本手法は、マイクロ・ナノサイズの融解接触による合金化・析出・接合形成過程の解析、微小突起の作製に有望である。

キーワード：走査型プローブ顕微鏡，走査型電子顕微鏡，その場観察，その場操作，高温観察

## 1. はじめに

1980 年代初頭の走査型トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy (STM)) の発明<sup>1,2)</sup> に端を発する一連の走査型プローブ顕微鏡 (scanning probe microscopy (SPM))<sup>3)</sup> の登場は、ナノスケールの固体表面の研究を大きく前進させた。今や SPM で試料表面の原子配列を観察することは我々にとって日常化した。また、SPM を用いて個々の原子の並びを操作できるようにもなった。一方、この 30 年ほどの間に、極微な物質の特性を利用しようという所謂ナノテクノロジーは大きく進歩した。この潮流を生み出した源泉の一つが SPM の発明、および、その広い応用範囲にあったことは間違いない。人類の発明史上においても、原子スケールで鋭利な探針を試料に近づけ、探針と試料の間で授受される電流や力の距離依存性を巧みに利用して、試料表面の観察、物性計測や原子・分子操作を実現した SPM はとても啓発的な手法であった。SPM の実現には汎用であるが高度な要素技術の複合的利用がある。その一つが、探針と試料の相対位置のピエゾ素子による原子レベルでの制御である。粉体を焼結したセラミクスであるピエゾ素子は、想像よりも遙かに精度良く、印加電圧に応じて原子スケールでスムーズに伸縮する (もちろん、ピエゾ素子の伸縮特性にはヒステリシスやクリープなどの印加

電圧に対する非線形な応答がある。これらの欠点に対して SPM では、探針—試料間の電流や力を測定し、その値が一定になるようにフィードバック制御する。これによって探針—試料間距離を実質的に制御している)。この「ピエゾ素子の優れた特性」を SPM が実証したことによって、我々実験家の意識が「2 物体間の変位を原子スケールで制御する実験」へと容易に向くようになった。これも SPM 発明の波及効果の一つであろう。

STM の開発当初から、SPM と各種装置を複合化する開発研究は活発に行われた。汎用・高性能な光学顕微鏡との複合化は当然であった。さらに、STM と走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscopy (SEM)) を組み合わせた例も多い。STM の開発によって最初に Si(111)7×7 再配列構造が観察<sup>4)</sup> されてから約 3 年後には、STM と SEM を複合化した開発研究論文がすでに発表されている<sup>5,6)</sup>。STM と SEM の複合機開発の目的が、探針が接近する試料面上の STM 観察位置を確認したい、STM 走査の状況を見たい、探針の先端の鋭さを確認したい、などであったろうことは容易に推測される。基本的にそれは今も変わらない。実際、STM 単独機での観察では、得心の行く STM 像が得られないことが間々ある。そのようなときは試料の表面や探針先端を高分解能 SEM で確認したくなる。現在、SPM の一つで利用度のもっとも高い原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy (AFM)) でも状況は同じである。ただし一般に、汎用 SEM で得られる像は、STM と比べ空間分解能が劣る。複合化での電子光学系や機械系の問題だけではない。真空度が不十分であったり、試料

〒 923-1292 石川県能美市旭台 1-1  
TEL: 0761-51-1501; FAX: 0761-51-1149 (代表)  
E-mail: tomitori@jaist.ac.jp  
2011 年 12 月 11 日受付

周りに汚染物が吸着していると、SEMの電子ビーム走査範囲を狭くして倍率を上げたときに炭素系物質が堆積する。STMは表面の凹凸像を観察する顕微鏡であり、試料表面への電子ビームによる炭素系物質の堆積は避けねばならない。従って、SEMとしての分解能が高いことは素より、高真空中で稼働できるSEMが望ましい。超高真空 (ultra-high vacuum (UHV)) STMにSEMの電子銃カラムと2次電子検出器を取り付けた装置も複数の会社から販売されている<sup>7)</sup>。しかし、SEMの鏡体とSTMヘッドを機械的に結合させると、STMの除振機構に負荷となってSTMの分解能が劣化してしまう。機械的結合を切り離すと、STMヘッド部とSEM鏡体との間の機械的揺動によってSEMの分解能が劣化する。いずれにせよ、装置設計の妥協点を見いだす困難さが付きまとう。

本研究では、市販の超高分解能インレンズ方式電界放射走査型電子顕微鏡 (field emission (FE)-SEM) の試料ホルダーにSPMの機構を組み込んだ。このFE-SEMは高真空中で動作し、金の微粒子の観察で0.5 nmの分解能を保証している (最近、同型の上位機種で、超高真空中で動作し分解能0.4 nmのものがある)。また、組成分析用にエネルギー分散型X線分析器 (energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)) を搭載しているので、観察のみならず元素分析もできる。この分解能を達成するために、SEMにはインレンズ方式、試料ホルダーにはサイドエントリー方式が採用されている。鏡体内に挿入される試料ホルダー部分は外径8 mmの丸棒状である。この試料ホルダーにSPMの機構をすべて内蔵させる必要がある。その形・機能は透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscopy (TEM)) のサイドエントリー方式試料ホルダーと類似している。1990年代から日本を中心として、STMとTEMを複合化させた開発研究が大きく伸展した<sup>8,9)</sup>。ここで紹介する装置は、技術的にはその機構に要求されるものと同等である。異なる点は、目的がTEMによる薄膜あるいは針状の試料の原子レベルの超高分解能観察ではなく、接近する2物体の表面形状のSEM観察であることである。本稿では、組み込んだSPMの機構を利用して、2物体の接触および引き離し実験のSEMによるその場観察を中心に紹介する。 piezo素子の伸縮特性を利用して、高温でも微小な接触・破断の様子を観察できることを示す。

## 2. 装置の概要

装置の概念図を図1に示す。土台となっているのは、EDXが搭載された超高分解能インレンズ方式冷陰極型FE-SEM (日立ハイテクノロジー社製、S-5200) である。金粒子に対しての空間分解能は、30 kVの加速電圧で入射電流が約10 pAのときに0.5 nm、2 kVで10 pA以下のときに1.2 nmである。真空排気系はオイルフリーであり、ターボ分子ポンプ2台をタンデムに繋ぎ、最終段はスクロールポンプで排気している。また、観察室には液体窒素トラップを装着している。熱フィラメント型イオンゲージで計測すると、液体窒素トラップ使用時の到達真空度は $10^{-6}$  Pa台である (SEM像観

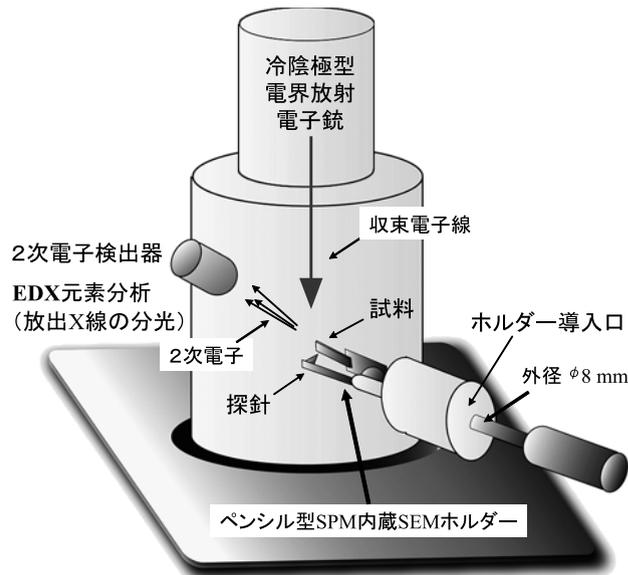


図1 超高分解能FE-SEMとペンシル型SPMの複合器の概念図。

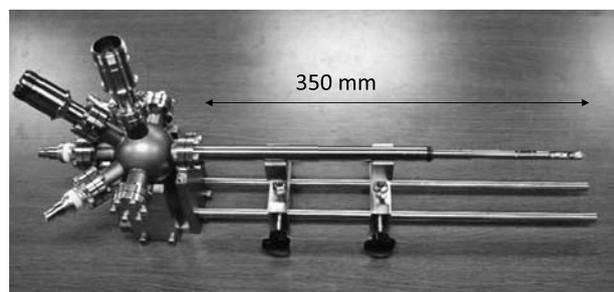


図2 ペンシル型SPMの写真。右上端がSPM部。左端が制御用の電流導入端子。

察中はフィラメントをオフにする。さもないと、熱電子による背景信号の増大によってSEM像コントラストが劣化する)。SEM鏡体の下部にオプションの電子検出器を装着して、走査型透過電子像を観察することもできる。試料はサイドエントリー方式で挿入する。試料ホルダーは外径8 mmの丸棒状で、その先端部は平板状に加工されている。標準試料ホルダーの場合、最大9.5 mm (長さ) × 5.5 mm (幅) × 3.5 mm (厚) の試料を取り付けることができる。

開発機は、標準試料ホルダーの鏡体への挿入部分を模倣し、SPMに必要な機構を規定のサイズ内に収まるように組み込んだものである (これをペンシル型SPMと命名した)。本装置の全体の写真を図2に、先端部の写真と構造図を図3に示す。開発したホルダーは全長が約500 mmであり、端部 (図の右端) にSPMの機構 (3次元の粗動機構、SPM走査機構、試料と探針への配線など) が組み込んである。重量が増加するとSEMステージの駆動に負荷となるので、主要部はチタンで製作して軽量化した。SEMステージの駆動は、チルトを除きSEM定格の範囲 ( $x: \pm 3.5$  mm,  $y: \pm 2$  mm,  $z: \pm 0.3$  mm, チルト:  $\pm 25^\circ$ ) (SEM定格としてチルトは試料厚みによる制限がある (厚み2.5 mm以下のときに最大 $\pm 40^\circ$

が可能))で実現できる。電流導入端子などのフランジ類(図2の左部分)はUHV仕様のICF34規格を利用した。

次に、外径8mmのパイプのなかでSPMを実現する機構を説明する。サファイア球を中心として、その両端に2本のチューブ状ピエゾを直線状に接着した(図3)。サファイア球は、3本の丸棒(表面は精密研磨、試料ホルダー内部に溝を刻んで軸方向に平行に固定)との摩擦力によって保持されている。チューブピエゾには、それぞれXYZ方向に変位するように4分割電極(XY変位)、および、帯状の電極(Z変位)を形成してある。片側のチューブピエゾ(SPM走査用)の端には試料装着部を接着した。この部分がSEM観察領域である。他側のチューブピエゾ(粗動用)の端には錘を接着した。試料装着部は独立した2電極を持ち、Si片試料などの通電加熱ができる。探針に対して試料位置を合わせるときには、粗動用のチューブピエゾ電極に鋸波状の電圧を印加して衝撃力を発生させる。サファイア球を保持している支柱との静止摩擦力を越えれば、直進や回転運動を生み出すことができる(慣性駆動方式)<sup>10</sup>。観察を始めるときは、予めSEMステージを使って探針先探部をSEM像の視野に入れておく。次に、SEM像を観察しながらこの慣性駆動方式によって試料の狙った位置を探針先端に接近させる。可動範囲は3mmほどである。STMとして動作させるときは、先端を電解研磨で鋭利にしたPt-Ir(組成比8:2)探針を用いる。参考に本装置で観察した同一試料のSEM像、STM像を図4に示す。AFMとして動作させるときは、音叉型の水晶振動子にPt-Ir

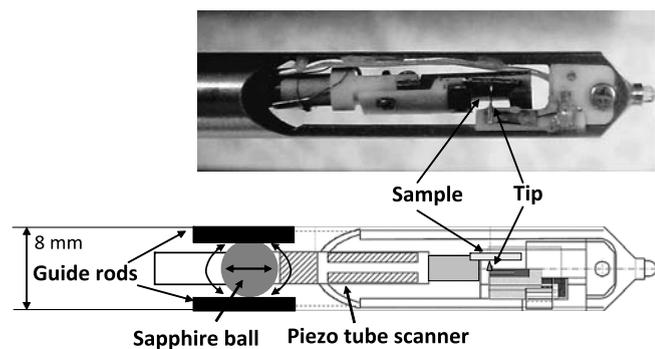


図3 ペンシル型SPMの先端部の写真と構成図。

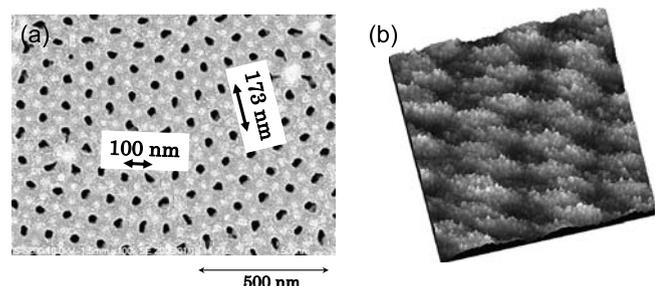


図4 Pt-Pdを蒸着した陽極酸化アルミ表面を開発機で観察した。(a)SEM像、(b)STM像(走査範囲:360nm×800nm)。SEM像では表面の全体の様子、STM像では表面凸部の詳細な表面形状がわかる。

探針を固定して非接触原子間力顕微鏡(non-contact atomic force microscopy(nc-AFM))<sup>11</sup>のモードで用いる。SEM観察の静止画撮像は通常のSEM機能を用い、動画はSEM標準機能のビデオ出力をコンピュータで連続キャプチャーして記録した。

上記の開発装置を用いた典型的なSEM観察像を図5に示す<sup>12</sup>。この試料は、Si基板の表面をPt-Pd(組成比8:2)でスパッタコートし、その表面に結晶性の良いPd粒子(昭栄化学、Pd-222、平均粒径約300nm、双晶もしくは単結晶)を分散させたアルコール液を滴下して乾燥させたものである。狙った粒子に向けて探針を接近させ、粒子を押しつぶしたり、電圧を印加して粒子を探針側へ移動させたり、元に戻したりする様子を観察した。また、基板のSiに通電して約500°Cに加熱し、微粒子が融解していく様子も観察した。さらなる高温観察時には試料に正のバイアス電圧(100–200V)を印加することによって試料からの熱電子放出を抑制し、SEM像のコントラストを向上させた。探針がPd粒子に接近—接触するとき、あるいは、接触が切断されるとき探針—試料間に流れる電流変化も検出できた。

### 3. Ge架橋の形成と破断の高温操作・観察

次に、加熱タングステン(W)線にGe片を接触させて引き離す様子の連続(動画)SEM像観察を紹介する。ペンシル型SPMの試料ホルダーに、W線(径0.03mm)2本をコイル状に寄り合わせたフィラメントを装着し、ヒータとして動作させた。実験手順としてまず、赤外線透過率が高いBaF<sub>2</sub>窓を有する別の高真空槽に、このWフィラメントヒータを装着したペンシル型SPMを取り付けた。この窓を通して、真空中のヒータ温度と通電電流の関係を放射温度計で調べた。以下で示すヒータ温度の値は、この関係プロットを基に通電電流値から求めた推定値である。FE-SEMに装着前に、Ge単結晶ウェハの破材をコイル状フィラメントヒータに挿入し、高真空中で加熱してわずかに融解接触させて脱落しないようにし、その状態でFE-SEMに装着した。SEM像を観察しながらヒータ温度1400°C程度まで通電し、Geを融解させてヒータとの接触を強化するとともに、わずかにGeを蒸発させて清浄化した。ヒータの両端に正のバイアス電圧を印加することによって粒子の形状変化を識別できる高温SEM観察の上限温度は1800°C程度であった。高温でGeの

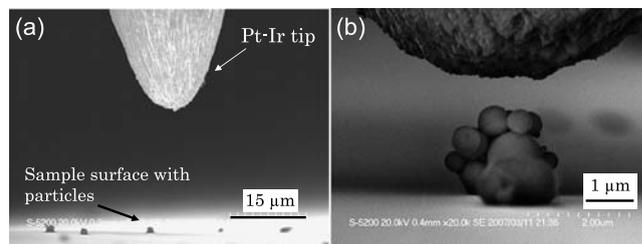


図5 Pt-Ir探針を試料(Si基板上のPd粒子)に接近させたときのSEM像。

形状は熔融して球状へと変化し、冷却すると表面の一部には樹枝状に発達した文様が現れた。FE-SEM から取り出して走査型オージェ分光顕微鏡 (scanning Auger electron spectroscopy/microscopy (SAM) (アルバックファイ社製, SAM670) で分析したところ、樹枝状文様の表面領域から検出された元素はほとんどが W であった。W ヒータの一部が Ge に融解して、冷却中に表面偏析したと推定される。

ヒータに融着した Ge 粒子を 1400°C で融かしたまま、Pt-Ir 探針の先端をこの Ge 粒子に接触させ、また、引き離すという一連の操作を繰り返した。この際、Pt-Ir 探針に対しては、他の機構による意図的加熱はしていない。また、ヒータから探針に大きな電流 (mA オーダ) が流れ込まないように、両者間の電位差がほぼゼロになるようにバイアス電圧を探針側に印加した。Pt-Ir 探針先端がこの融解 Ge 粒子に接触した場合、ヒータから Pt-Ir 探針の固定部へと熱が流出し、Ge 粒子の温度は下がると予想される。しかし、熔融 Ge 粒子が固化することはなかった。Pt-Ir 探針と Ge 粒子の接触を繰り返すと、探針先端には不定な形状の固化した Ge 片が付着した。

次に、SEM 像を観察しながら、この Ge 片を高温の W フィラメントヒータ (1400°C) 表面にゆっくりと接触させた。当初、Ge 片の先端部がヒータに接触しても SEM 観察で大きな変化は観察されなかった。しかし、さらにわずかに走査用ピエゾ素子の伸びで加圧すると、SEM の動画観察で識別できないほどの速さで一気に先端部の Ge 片が融解し、探針とヒータの間に架橋が形成された (図 6)。SEM 像で、W ヒータ

表面 (明るい部分) と Ge 架橋 (やや暗い部分) の境界は明瞭に識別でき、融解した Ge 架橋が W ヒータによく濡れて接触していることがわかる。溶けた Ge はヒータの W 線の裏側にまで回り込んでいた。一見、固化しているように見えたが内部は熔融して、探針をヒータからわずかに引き離すと、架橋部は弾性体のように伸展された。

このヒータを探針からゆっくりと離していくと、融解した架橋部は伸展しながら細くなった。その部分は SEM 像でなめらかに溶けているように見える (図 6 (a)-(c))。架橋部の断面積が減少し、その領域の温度は上昇したと推測される。探針側で、熔融した架橋部と固化した部分の境界が識別できる。固化した部分では、テラスやステップが観察でき、結晶性良く固化していると推測される。さらにヒータを探針から遠ざけると、架橋部が細くなりつつ、探針側で固化およびその狭幅化が進む。一方、ヒータ側では Ge 被覆の暗い領域が減っていく。これは、架橋部が細くなるにつれ、ヒータからの熱流出が減り、Ge 被覆領域の温度が上昇して Ge が蒸発することを意味する。この傾向は架橋が切断されるまで進んだ。架橋部が切断されると、探針側で急激に固化が進み、半径 50 nm 程度の鋭利な部分が残った。先端部が多段になっているのは、伸展操作中に引き離す速度をときどき下げている、その際に架橋部の Ge の蒸発が進み、架橋部が狭幅化したためと考えられる。

架橋部を切断したのちに探針側の先端を SEM に付随した EDX で分析した (図 7)。すると、探針先端部全体から Ge が検出された (図 7 (b))。一方、その切断部には Ge ととも

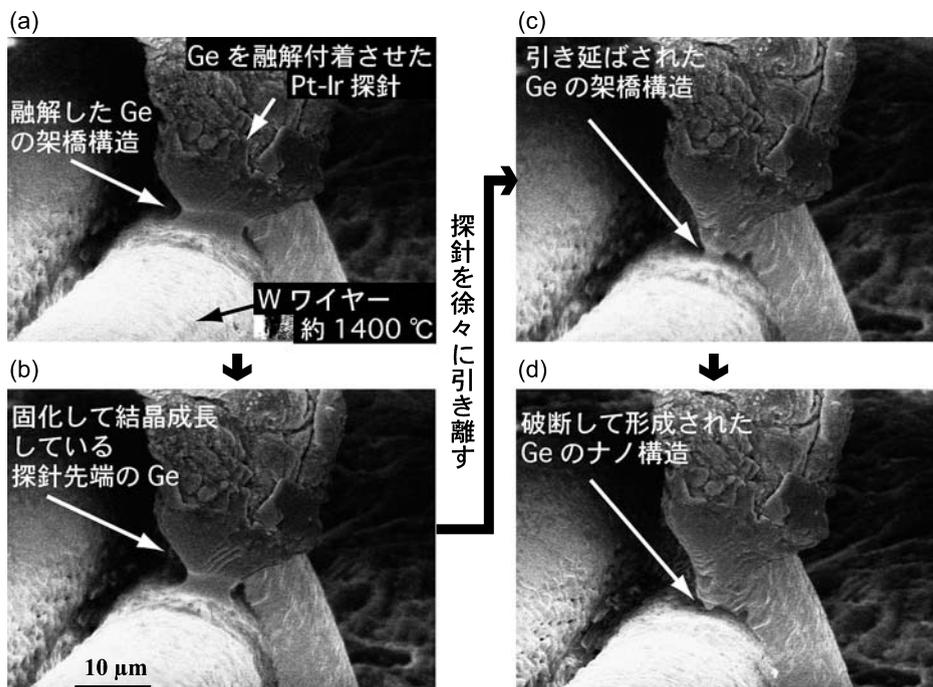


図 6 Pt-Ir 探針先端の Ge 片を W フィラメントヒータ (1400°C) に接触させ、その後引き離していくときの連続 SEM 像。融解している架橋部が細く伸展しながら、上部で Ge の先鋭・結晶成長が進む。最後には架橋は破断し、探針側には突起が残り、ヒータ上の Ge は蒸発した。

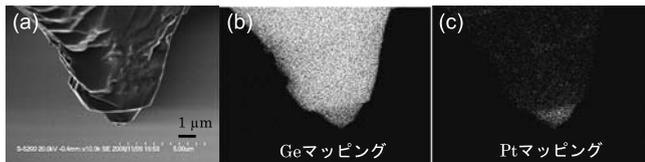


図7 破断したPt-Ir探針先端のGe片先端の(a)SEM像,(b)同じ領域のEDXによるGeマッピング像,(c)Ptマッピング像。

にPtが検出された(図7(c))。SEM観察,EDX分析後に、オフラインでこの試料をSAMで分析したところ、全領域からGeのみが検出された。SAMは表面から極浅い領域に存在する元素のみを検出する。従って、切断部の内部にPtが偏析していることが示唆される。この現象を考察する上で、バルクの平衡系相図をマイクロサイズの開放系である本実験にそのまま当てはめることはできない。しかし、その相図を参考にこの構造物の形成過程を推定する。まず、Pt-Ir探針を高温でGeに接触させたことによって、探針先端部のGe片にはPtが固溶したと考えられる。原子数で約22%以下のPt(100%のとき融点1769°C)を含んだGe(100%のとき融点938.3°C)を1000°C以上から冷却すると、固相のGeが析出しはじめ、770°CまではPt-Geは液相である<sup>13)</sup>。この相図から推測すると、ヒータを引き離していくと温度の低い探針側でGeの固化・析出が進み、探針の素材であるPtが溶融側に残り続ける。さらにヒータを引き離すと溶融架橋部は細くなり、ヒータ側のGeは温度が上昇して蒸発し、Ptは最後まで残る。結果として、架橋の破断時には、内部にPtを多く含むGe突起が形成されることになる。

本手法は本質的にマイクロスケールで単結晶を引き上げ成長させる手法といえる。例えば、SPM探針や電子源の作製に応用できる。また、探針側を加熱すれば、平面基板上に結晶性の良い量子ドットや立位した微細ワイヤーの配列を機械的に形成したり、加熱探針を走査することによって基板表面に線状構造を形成できる可能性を持つ。さらには、微小電気機械デバイスのための微小ハンダ接合技術やその解析手法、マイクロ・ナノ界面の機械・電気特性を向上させる手法に発展すると期待できる。

#### 4. まとめ

本稿では、市販の超高分解能インレンズ方式冷陰極型FE-

SEMに組み込めるペンシル型SPMの開発、および、観察・操作事例を紹介した。種々の特徴を持つ装置を有機的に複合化することは、新しい現象の発見や応用技術の創出に繋がる。近年、電子顕微鏡の基礎技術は大きく進展している。高性能の電子顕微鏡とSPMの特徴を生かした複合化が21世紀の物質科学技術の飛躍を促すと期待したい。

#### 謝 辞

本研究は、科学技術振興機構・JSTイノベーションプラザ石川の育成研究として大きく進められた。また、科学研究費補助金(挑戦的萌芽,基盤研究A)の支援を受けた。当時の研究員であった大久保芳彦氏,フジ・インバック(株)・谷正安氏(現在,RSE(株)),斎藤秀樹氏,金沢大学・新井豊子氏,北陸先端科学技術大学院大学・笹原亮氏,修士課程学生・大石直樹氏との共同研究で進められた。

#### 文 献

- 1) Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. and Weibel, E.: *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57–61 (1982)
- 2) Chen, C.J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, 2<sup>nd</sup>, Oxford Univ. Press, New York (2008)
- 3) Wiesendanger, R.: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1994)
- 4) Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, Ch. and Weibel, E.: *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120–123 (1983)
- 5) McCord, M.A. and Pease, R.F.W.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **4**, 86–88 (1986)
- 6) Gerber, Ch., Binnig, G., Fuchs, H., Marti, O. and Rohrer, H.: *Rev. Sci. Instrum.*, **57**, 221–224 (1986)
- 7) たとえば, Omicron社, 日本電子, ユニソクなど(詳細略)
- 8) Ohnishi, H., Kondo, Y. and Takayanagi, K.: *Nature*, **365**, 780–783 (1998)
- 9) Oshima, Y., Mouri, M., Hirayama, H. and Takayanagi, K.: *Surf. Sci.*, **531**, 209–216 (2003)
- 10) 富取正彦, 新井豊子, 中榮 稜: 日本特許登録4644821(2010年12月17日), US patent, US 7,672,048 B2(2010年3月2日)
- 11) Giessibl, F.J.: *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1470–1472 (2000)
- 12) Tomitori, M., Ookubo, Y., Tani, M. and Arai, T.: *ICCE-15, Detailed Short Papers*, 950–953 (2007)
- 13) Okamoto, H.: *J. Phase Equilibria*, **13**, 413–417 (1992)