JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	複合顕微鏡による高温下でのナノ接点･接合形成のその場観察･解析
Author(s)	富取，正彦
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書：1-5
Issue Date	2013-06-03
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/11382
Rights	
Description	研究種目：挑戦的萌芽研究，研究期間：2010～2012，課題番号：22656012，研究者番号：10188790，研究分野： 表面科学、ナノプローブテクノロジー，科研費の分科・細目： 応用物理学･工学基礎、薄膜・表面界面物性

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

様式Ｃ－１９

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成２５年　６月　３日現在

機関番号：13302
研究種目：挑戦的萌芽研究
研究期間：2010～2012
課題番号：22656012
研究課題名（和文）　複合顕微鏡による高温下でのナノ接点･接合形成のその場観察･解析

研究課題名（英文）　In-situ observation and analysis of nano contacts and junctions formation at high temperatures by a combined microscope of SEM and SPM

研究代表者
富取　正彦（TOMITORI MASAHIKO）
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・教授
研究者番号：10188790

研究成果の概要(和文)：　本研究では、２物体の間隔を制御できる走査型プローブ顕微鏡(SPM)を利用し、２つの微小物体を高温状態で接近・接触・溶融合・分離させ、その過程で構築されるナノ接点・接合を観察・解析することを目的とした。超高分解能電界放射走査型電子顕微鏡（SEM）と組み合わせたペンシル型 SPM を用い、温度 1000℃以上の加熱、接近・接触・溶融合を実現した。この成果は、ナノデバイスの電気的ナノ接点の構築に貢献する。

研究成果の概要（英文）： The purpose of this study is to observe and analyze nano contacts and junctions, which are fabricated by bringing two small pieces of materials in proximity or in touch at high temperatures using scanning probe microscopy (SPM) techniques; the techniques can control the separation between them on a nano scale. We successfully demonstrated the approaching, contacting and welding between the two pieces, observed by an ultra-high resolution field-emission scanning electron microscope combined with a home-made pencil-type SPM.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合　計
2010 年度	1,300,000	0	1,300,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
総　計	3,200,000	570,000	3,770,000

研究分野：　表面科学、ナノプローブテクノロジー
科研費の分科・細目：　応用物理学･工学基礎、薄膜・表面界面物性
キーワード：　ナノコンタクト、表面･界面物性、走査プローブ顕微鏡、走査電子顕微鏡、物性実験

１．研究開始当初の背景

1990 年頃から発展し続けてきたボトムアップ型ナノテクノロジーは、種々のデバイス創製のシーズを生みだしてきた。研究開発レベルでは、機能ナノデバイスの試作も進んできた。しかし、いわゆるナノテクノロジーが社会のニーズの期待に十分に応えているとは言い難い状況である。高度なトップダウン型技術で産み出されたサブマイクロ構造とボトムアップ型ナノ構造を融合させるための研究開発がまだ十分ではないと思われる。

この認識の下、個々のナノ構造への加熱・力学的操作によってナノ接点・接合を形成する技術・過程を研究し、ナノ構造の表面・界面での接触・溶融合・合金化の科学を発展させることはボトムアップ型ナノテクノロジーによるデバイス創製に必要であると考えた。この技術で生み出されるものを例えれば、ナノスケールのハンダ付け技術といえる。現在の電気製品・電子回路の製作で、個々の電

子素子を連結するハンダ付けは必要不可欠な技術である。現在の確立された工業用ハンダ付け技術でも、電気的良接触を比較的低温度で形成するために、ナノ材料の利用、新フラックスの開発、界面での拡散・合金化や、無鉛化などの研究開発が今でも多角的に進められている。しかし、ナノデバイス実用材料からなる２つのナノ構造を直接加熱接触させて、電気特性と界面形成過程を直視的に調べるという研究は希である。この発想は、電気回路作製の基盤技術であるハンダ付けの科学技術をナノ材料に展開させるものであり、我々が開発してきた走査型プローブ顕微鏡（scanning probe microscope: SPM）技術による高温加熱・接触実験の研究成果に基づいたものである。

２．研究の目的

本研究では、2 物体の間隔をナノスケールで正確に制御できる SPM 技術を利用して、高温状態の２つの微小物体を接近・接触・溶融合・分離させる実験を提案した。その際の電気・力学特性を計測しつつ、その過程と構築されるナノ接点・接合を直視的に観察・解析する。操作・観察には、独自開発の超高分解能走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope: SEM）と SPM の複合顕微鏡装置を活用する。この装置で、試料と SPM 探針を1000℃以上に加熱しながら接近・接触・溶融合させる。さらに引離すことによってナノ結晶を引上げ成長させ、その様子を観察・解析する。探針で試料を局所的に加圧し GPa オーダの圧力を静・動的に発生させ、ナノ接合の形成・溶融合・合金化を加速させる。この研究で得られる結果は、ナノデバイスの製作・改良に必要な電気的ナノ接点構築の基礎となるナノ合金・界面科学技術の発展に寄与する。

３．研究の方法

本研究では、市販の超高分解能走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ、インレンズ方式冷陰極電界放射 SEM、S-5200、空間分解能（金粒子に対して）：0.5 nm at 30 kV、到達真空度：10^{-8} Torr）に挿入できる独自開発の SPM 装置（ペンシル型 SPM と命名）を複合化した顕微鏡装置を活用した（図 1、２）。このペンシル型 SPM では、試料と SPM 探針の SEM での超高分解能観察を実施するために、SPM の機能（試料と SPM 探針の 3 次元での位置合わせ、走査、探針と試料間の電流・力の計測）を SEM の外径 8 mm のパイプ型ホルダー内に組み込んだ。その形・機能は透過型電子顕微鏡（transmission electron microscope: 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、SPM の一つである走査型トンネル顕微鏡（scanning tunneling microscope: STM）と TEM を複合化させた開発研究が大きく伸展した。本ペンシル型 SPM 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高分解能観察ではなく、接近する 2 物体の表面形状の高分解能 SEM 観察であることである。また、タングステンワイヤー（線径 0.03 mm）からなる小型ヒータを自作して装着し、試料と SPM 探針を 1400 ℃以上で加熱しながら SEM 観察できるようにした（図 3)。遭遇した困難として、小型ヒータ加熱時にタングステン表面から放出される熱電子が SEM 検出器で計測され、高温観察時の SEM 画像のコントラストを劣化させる問題があった。この現象を抑制するために、小型ヒータを加熱するための直流安定化電源（小型ヒータは、5V、0.5 A 程度の通電条件で 1400 ℃に到達）の電位を＋電位（＋200 V 以下）にバイアスすることで、SEM 像を構成する２次電子の運動エネルギーに比べて低いエネルギーの熱電子が SEM 検出器に入射することを低減化した。その結果、1400 ℃程度の加熱温度で SEM 画像のコントラストを良好に保つことができるようになった。小型ヒータの温度計測は SEM 内で適切に計測する手段が見いだせなかったので、予め、小型ヒータを取り付けたペンシル型 SPM を別の真空チャンバー（赤外線透過率の良い BaF_2 窓を備える）に装着し、通電電流値に対する放射温度計の読み値を計測した。SEM に装着後は、小型ヒータへの通電電流値からその温度を推量した。

さらに、SEM のビデオ出力端子を利用して、コンピュータで連続長時間にわたり SEM 動画を記録できるようにした。なお、この SEM には、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）が搭載されているので、観察のみならず元素分析もできる。

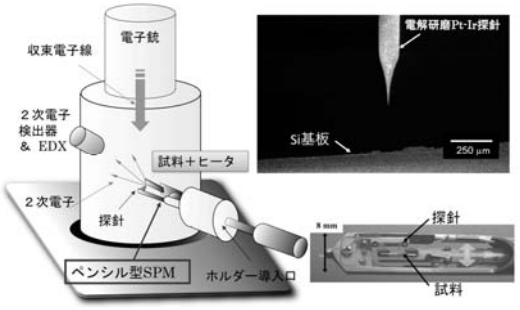

図 1. 超高分解能 SEM と複合化したペンシル型 SPM の概念図、ペンシル型 SPM の先端部の写真、および、SPM 探針と試料を接近させたときの SEM 像。

図 2. ペンシル型 SPM の全景写真.

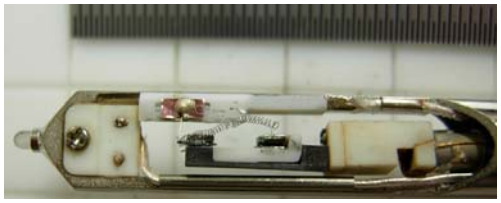

図 3. 小型ヒータを装着したペンシル型 SPM.

４．研究成果

ペンシル型 SPM の小型ヒータに Ge 片を装着して SEM 像を観察しながらヒータ温度 1400 ℃程度まで上昇させると、Ge が溶融して球状へ変化する。それを冷却すると表面の一部に樹枝状文様が現れる。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)）で分析すると、樹枝状文様の表面領域から W が検出された。W ヒータの一部が Ge に融解して、冷却中に表面偏析すると推定される。ヒータに融着した Ge 粒子を 1400 ℃で融かし、Pt-Ir 探針の先端をこの Ge 粒子に接触させ、引き離すという一連の操作を繰り返すと、溶着部を形成できる。この際、Pt-Ir 探針に対しては、ヒータから探針に電流（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に印加している。溶着は、SEM の動画観察で識別できないほどの速さで起こり、探針とヒータの間に架橋が形成される。SEM 像で、W ヒータ表面（明るい）と Ge 架橋（やや暗い）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。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、さらにゆっくりと離すと、融解した架橋部は伸展しながら細くなる。その部分は SEM 像でなめらかに溶けているように見える。架橋部の断面積が減少し、その領域の温度は上昇すると推測される。探針側で、溶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、結晶として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。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る。その部分を EDX で分析すると、探針先端部全体から Ge が検出される。一方、 切断部には Ge とともに Pt が検出される。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、これは切断部の表面は Ge で、内部に Pt が偏析していることを示唆する。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。

試料として、Ge 以外のⅣ族元素である C、Si に拡張を図った。それぞれ、ダイヤモンド構造の結晶相が存在し、電子工業的に非常に重要な結晶材料である。とくに、ダイヤモンドの育成には、Si や Ge 結晶と違い、厳しい高温高圧条件が必要とされる。歴史的には、1955 年に GE 社が、炭素材料を 55000-100000（約 5-10 GPa）気圧の下で 1200～2400℃に加熱して初めて人工ダイヤモンド合成に成功している（High Pressure High Temperature (HPHT) 法)。そこで、本研究の機構によって高温にした微粒子グラファイト炭素材料を試料として、そこに探針を局所的に接触させて高圧を発生させて、その先端で微小なダイヤモンドが形成できるかどうかを調べた。例えば、探針と試料の接触力が 1 nN、接触面積が 1 nm×1 nm であれば、その圧力は 1 GPa に相当する。

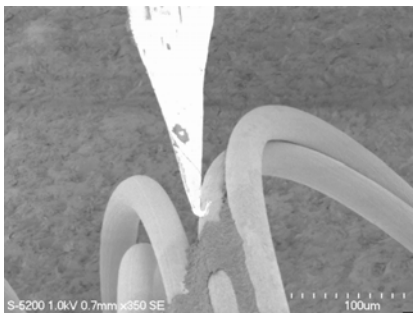

図 4. W ヒータに塗布したグラファイト塊（下部の中央の濃灰色部分）に Pt-Ir 探針接近させたときの SEM 像.

小型ヒータに、微量のグラファイト粒子（日本アチソン社、アクアダック 22%を純水にて 5 倍希釈）を塗布した。SEM で観察しながらヒータに通電して加熱し、探針（φ0.1 Pt-Ir（組成比 8：2）線を電解研磨して作製）の先端を接触させて高温高圧条件を発生させた（図 4)。SEM で観察しながらヒータに通

電（電圧 5V、電流 0.3A）して、グラファイト粒子塊を 1550℃程度に加熱した。微小グラファイトの結晶化は 2000℃以上で進むことが知られ、また、融点は常圧で 4000℃以上である。本装置での SEM 観察では、グラファイトの明瞭な形状変化は認められなかった。その塊に向けて探針を押しつけて加圧した。すると、探針先端にグラファイト粒子が付着した。一方、加熱加圧前のヒータ上にあるグラファイトが試験終了時には減少していることが観察された。長時間の加熱によりグラファイトがヒータ上から飛散したり、タングステンとグラファイトが反応して WC が形成されたり、W 内部に C が取り込まれた可能性がある。探針先端の元素分析を EDX で行ったところ、探針全体では探針素材である Pt、Ir と C が検知された。探針先端の微量な炭素付着物の化学状態の変化を SAM で調べた。炭素のオージェピークは 263eV に現れる。炭素の結合状態の変化によるオージェピークの化学シフトに注目した。探針先端部の付着物からは、グラファイトやダイヤモンドよりも炭素化合物に類似したオージェスペクトルが得られた。一方、ヒータ上のグラファイトの SAM スペクトルも測定した。外周部の W ヒータに近い部分ほど、炭素化合物のスペクトルに類似していた。以上のことから、本実験では、ダイヤモンド生成はできなかったと判断した。グラファイト微粒子に十分な圧力を印加できなかったと推定する。加熱温度、加圧方向の適性化と加圧時間の長時間化を試みる必要がある。

一方、Si 片を試料として、W 探針で高温接触の実験を行った。Si はグラファイト程ではないが、Ge に比べて融点が高く、本装置による高温 SEM 観察では融解させることはできなかった。しかし、この実験では 1600 ℃程度の加熱で、探針先端部に直径 30 nm 程のナノワイヤーが無数に成長した（図 5）。組成分析したところ、W と酸素が検出された。WO_3 のナノワイヤーが成長した可能性が高い。このようなナノワイヤーは、W ヒータ側の Si 片の表面にも成長していた。ただし、温度をさらに上げると、ナノワイヤーは消失した。接近させた物体間で Si が移動し、それらが W と合金化し、融点降下して WO_3 ナノワイヤーの成長を誘発させた可能性がある。SEM チャンバー内のエタノールの分圧を上げて同様な観察をしたところ、ナノワイヤーの成長速度が上昇した。エタノールの分解による酸化反応が進んだ結果だと推定できる。探針と試料間に電界を印加させて、意図的に狙った部位にナノワイヤーを成長できるか、継続して調べる予定である。

さらに本研究を通して、ペンシル型 SPM の動作の改造、到達真空度の改善、ペンシル型 SPM 用高感度力センサーの開発、チャージアンプによる接近・接触時の電子物性解析をめざした計測手法の開発も行った。とくに、チャージアンプの計測では、表面仕事関数や化学結合の支配因子である電荷移動や接触電位差の局所測定に新たな道筋を見いだすことができた。現在、その検証実験を行っている。これらと SEM–ペンシル型 SPM の観察・解析を組み合わせることで、ナノコンタクト・ナノ接合の形状・組成解析のみならず、電子物性の解析が進むと期待できる。

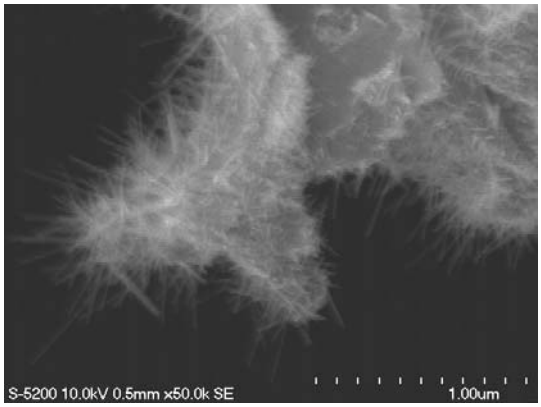

図 5. W 探針先端に成長したナノワイヤー.

まとめとして、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なり得る。例えば、SPM 探針や電子源の作製に応用できる。また、高温高圧での局所領域の変化を生み出し、形状と組成の変化をその場で調べることができる。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。

５．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 3 件）

(1) Yonkil Jeong, Masato Hirade, Ryohei Kokawa, Hirofumi Yamada, Kei Kobayashi, Noriaki Oyabu, Toyoko Arai, Akira Sasahara and Masahiko Tomitori, Local interaction imaging by SiGe quantum dot probe, Current Appl. Phys. （査読有）12 (2012) 581-584.

(2) 富取 正彦、SPM のフロンティア ～多様な材料系の研究ニーズに対応する SPM 物性計測の最先端～ ペンシル型走査型プローブ顕微鏡の開発、顕微鏡（査読無）47 (1) (2012) 3-7.

(3) 富取 正彦、ナノ評価のための走査型プローブ顕微鏡法の概説と最近の話題、色材協会誌 (査読無) 83 (5) (2010) 233-239.

〔学会発表〕(計7件)

(1) 野上 真、新井 豊子、笹原 亮、富取 正彦、チャージアンプを用いた NC-AFM による探針試料間相互作用の検出、第 60 回応用物理学会学術講演会、2013 年 3 月 27 日～30 日、神奈川工科大学、厚木市、神奈川県.

(2) Toyoko Arai, Hiroaki Ooe, Tatsuya Sakuishi, Masahiko Tomitori, Improvement of the Q factor of a tuning fork quartz force sensor with modified holding ways for nc-AFM/STM, the 15th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, July 1-5,2012, Cesky Krumlov, Czech Republic.

(3) 作石 達哉、野上 真、大江 弘晃、富取 正彦、笹原 亮、自励発振式水晶振動子センサーを用いた超高真空 FM-AFM の開発 II、第59回応用物理学関係連合講演会、2012 年 3 月 15 日、早稲田大学、東京都.

(4) 作石 達哉、大江 弘晃、富取 正彦、新井 豊子、水晶振動子 q-Plus センサーを利用した STM/nc-AFM の開発、応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会、2011 年 11 月 18 日、金沢歌劇座、金沢市、石川県.

(5) Toyoko Arai, Tatsuya Sakuishi, Hiroaki Ooe, Masahiko Tomitori, Development of nc-AFM/STM using a tuning fork quartz force sensor, the International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, Sept. 20, 2011, Lindau, Germany.

(6) 作石 達哉、大江 弘晃、富取 正彦、新井 豊子、水晶振動子力センサー・静電容量補償回路を用いた STM/nc-AFM、第 72 回応用物理学会学術講演会、2011 年 8 月 31 日、山形大学、山形市、山形県.

(7) Masahiko Tomitori, Nano imaging and characterization using scanning probe microscopy (Invited), International Interdisciplinary Science Conference 2010 on Nanobiotechnology: An Interface between Physics and Biology, Dec. 3, 2010, Jamia Millia Islamia, New Delhi, India.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕
ホームページ等
http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/kkk/Tlab/Tlab_home-j.html

６．研究組織
(1)研究代表者
富取　正彦 (TOMITORI MASAHIKO)
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・教授
研究者番号：10188790

(2)研究分担者
なし

研究者番号：

(3)連携研究者
なし

研究者番号：