

電解研磨 W 探針の表面汚染評価と清浄条件の最適化

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1200075 鈴木 太陽

1. 背景・目的

近年、著しい進歩を遂げた微細加工技術では、そのサイズが数ナノメートルにまで達している。この進展には、材料の超精密加工技術と併せて、材料観察のための顕微鏡技術が重要な役割を果たしてきた。今後、微細化のサイズは 1 原子サイズ（サブナノメートル）に到達すると予想されるが、そこでは従来の加工技術や顕微鏡技術の利用は困難である。

原子分解能観察と単原子レベルでの極限微細加工が可能な走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、上記の微細化に伴う技術課題を克服可能なツールとして期待されている。STM では、先端を原子 1 個分にまで尖らせた金属探針が、イメージング時の空間分解能や微細加工性能を大きく左右する。したがって、探針には、高度な先端形状制御と清浄度が求められる。探針作成法として、現在、電解研磨が広く用いられている [1-3]。この方法では、先端の鋭い探針を再現性良く作成可能だが、電解液中の溶質が探針を汚染してしまうため、一般には、大気中での浸漬洗浄法等で、汚染物質を取り除く必要がある。しかしながら、浸漬洗浄法では、洗浄液温度・浸漬時間をはじめ制御すべきパラメータが複雑であり、最適な清浄条件の決定が困難である。浸漬洗浄法を最適化し、効果的に利用するには、複雑な清浄化条件を系統的に変化させ、その結果得られる探針汚染状態を微視的観点から定量的に評価する必要がある。そこで本研究では、走査電子顕微鏡観察 (SEM)・エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いて、電解研磨タングステン (W) 探針に施す浸漬洗浄法の効果を評価し、得られた知見から最適な清浄条件を決定することを目的とした。

2. 実験方法

実験では、ユニソク社製の電解研磨装置 (UTE-1001) を用いて計 11 本の W 探針を作成した。電解液には KOH 水溶液 (蒸留水: KOH = 200 mL : 3 g) を用いた。作成した各 W 探針に対しては、Table 1 に示す浸漬洗浄 (各 10 秒) を施した。洗浄項目は大きく以下の (1)-(4) に分類できる。

Table 1 Summary of the tip-cleaning conditions applied

tip number	tip 01	tip 02	tip 03	tip 04	tip 05	tip 06	tip 07	tip 08	tip 09	tip 10	tip 11
No cleaning											
DW	Dip	25 °C	○	○		○					
		90 °C					○		○		
	USD	25 °C			○						
		35 °C								○	○
MeOH	Dip	25 °C	○	○							
	USD	35 °C								○	○
作成時から SEM 測定 (1 回目) までの大気放置時間		23 h	22 h	25 h	24 h	7 d	7 d	2 h	2 h	2 d	2 d
作成時から SEM 測定 (2 回目) までの大気放置時間		100 d	100 d	86 d	43 d	36 d	36 d				

※ DW: 蒸留水, MeOH: メタノール, Dip: 浸漬, USC, 超音波洗浄

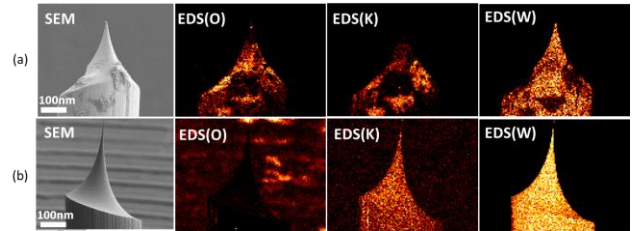


Figure 2 SEM and EDS images acquired before, (a), and after, (b), immersion cleaning.

- (1) DW-Dip: 蒸留水 (25°C または 90°C) に W 探針を浸漬
- (2) DW-USC: 超音波洗浄機中で蒸留水 (25°C または 35°C) へ W 探針を浸漬
- (3) MeOH-Dip: メタノール (25°C) へ W 探針を浸漬
- (4) MeOH-USC: 超音波洗浄機中でメタノール (35°C) に W 探針を浸漬

洗浄後の W 探針の汚染度評価には、EDS 測定機能が備わった SEM (HITACHI, SEM-SU8020) を利用した。

3. 結果と考察

3.1 W 探針の SEM および EDS 画像

図 2 に、a 未洗浄の探針 (tip 03), および b 浸漬洗浄後の探針 (tip 05) の同領域を SEM/EDS 観察した結果を示す。未洗浄の探針 [図 2(a)] では、表面の同一領域に酸素 (O) とカリウム (K) に由来する信号が検出された。また、O と K が検出された領域では、W の検出量が少なくことが確認できる。この結果は、検出された K, O が電解液の溶質 (KOH) に由来することを示している。一方、浸漬洗浄後の探針 [図 1(b)] では、O, K, W の検出量は表面で均一であり、局所的なコントラストは確認されなかった。また、W の検出強度が図 1(a) と比べ増大していることから、O と K の組成量は減少したと考えられる。この結果は KOH 汚染物質が浸漬洗浄で効果的に除去可能であることを示している。

3.2 探針表面状の元素組成比評価

図 3 は未洗浄の探針 (tip 05) の EDS スペクトルを示す。図から探針表面の元素組成に対応した複数のピークが確認できる。研究では、EDS 最適な浸漬洗浄条件を決定するため電解研磨の主要汚染物質 (KOH) である O, K のピーク、および探針材料である W のピークをから、各元素の組成比を以下の方法で評価した。

- (1) O, K, W に対応するピークをガウス関数と 1 次関数の和でフィッティングする
- (2) O, K, W の対して行ったフィッティングの変数からガウス関数の面積を計算し、各元素組成量を導出した
- (3) O, K, O+K の組成量を W の組成量で規格化し、各元素の汚染率を導出する

上記解析の結果を図 4 にまとめる。探針の汚染度

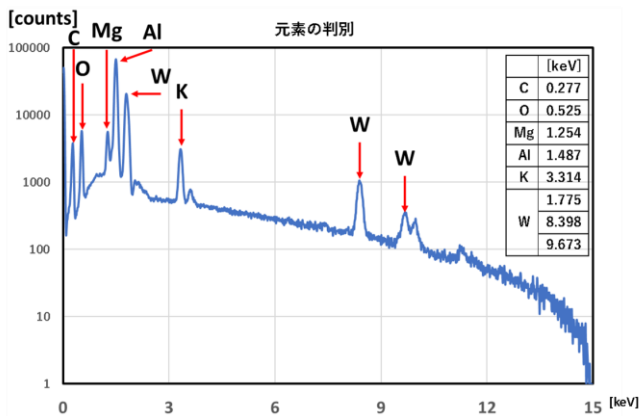


Figure 3 EDS spectrum of non-cleaned W-tip (tip X).

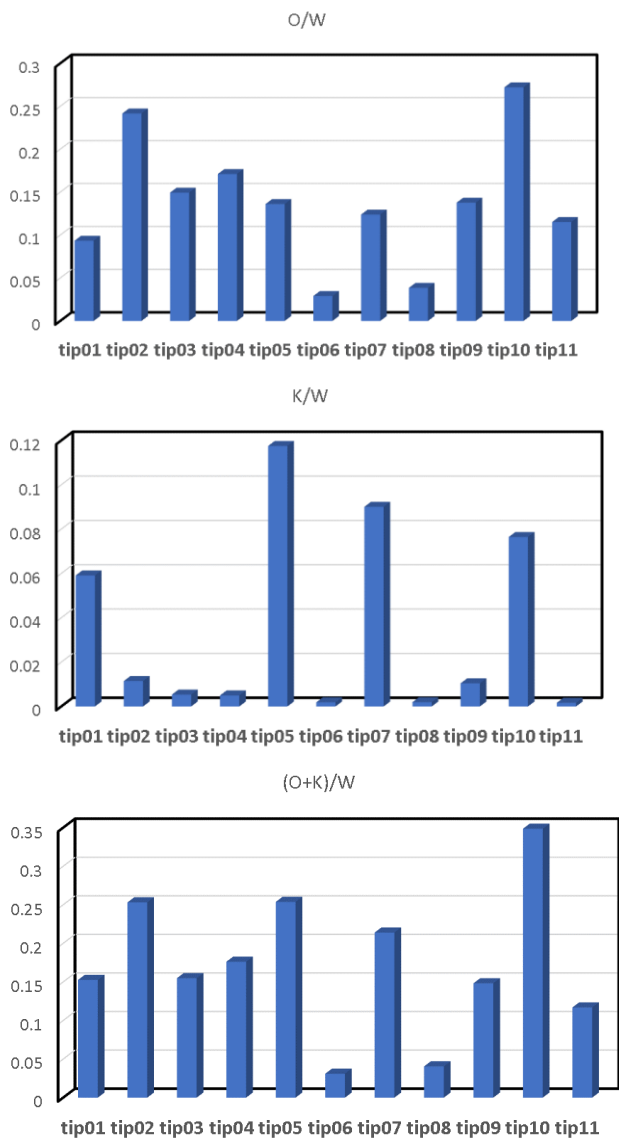


Figure 4 Elemental ratio of O, K, and O+K in relation to W

[(O+K)/W]が最も少なくなったのはtip 03であるが、最もK/Wが少なくなったのはtip 06であった。以上の結果から、最適な洗浄条件は、高温の蒸留水での洗浄とメタノールで超音波洗浄の組み合わせであると結論した。

4 結論と今後の展望

本研究では、SEM, EDX を活用し、電解研磨 W 探針に対して施した浸漬洗浄の効果を定量的に評価することに成功した。また、得られた知見から、最適な洗浄条件は、高温の蒸留水での洗浄とメタノールで超音波洗浄の組み合わせであると結論した。

一方、図 4 では、浸漬洗浄による O の減少量は、K に比べて小さいことが確認できる。図 1(b)において、洗浄後の O が表面に均一に分布していることから、除去されずに検出された O は、酸化膜に由来するものだと推察される。今後の展望として、この酸化膜の除去も含めたより効果的な浸漬洗浄法を確立できれば、超高真空中での電子衝撃法[4]と同等の効果を大気中で容易に実現と期待できる。

参考文献

- [1] I. Ekvall, E. Wahlstrom, D Claesson, H Olin, E Olsson, "Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM" Meas. Sci. Technol 10(1999)11.
- [2] B. Ren, G. Picardi, B. Pettinger "Preparation of gold tips suitable for tip-enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching" Rev. Sci. Instrum 75-4 (2004) 837.
- [3] K. Dickmann, F. Demming, J. Jersch "New etching procedure for silver scanning tunneling microscopy tips" Rev. Sci. Instrum 67 (1996) 845.
- [4] T. K. Yamada, T. Abe, N. M. K. Nazriq, and T. Irisawa "Electron bombarded <110> oriented tungsten tips for stable tunneling electron emission" Rev. Sci. Instrum 87 (2016) 033703.