

FIBによるGaAs-STM探針の作製[†]

森林 茂・末岡和久*・棚橋研二**・武笠幸一

北海道大学工学研究科 ☎ 060 北海道札幌市北区北13条西8丁目
 * 科学技術振興事業団 さきがけ研究21「場と反応」 ☎ 060 北海道札幌市北区北13条西8丁目
 ** 北海道工業大学電気工学科 ☎ 006 北海道札幌市手稲区前田7条15丁目4-1

(1997年2月24日受付; 1997年6月2日掲載決定)

GaAs-STM Probe Formed by Focused Ion Beam

Shigeru MORIBAYASHI, Kazuhisa SUEOKA*, Kenji TANAHASHI** and Kōichi MUKASA

Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido 060

*PRESTO, JST, Sapporo, Hokkaido 060

**Hokkaido Institute of Technology, Sapporo, Hokkaido 006

(Received February 24, 1997; Accepted June 2, 1997)

Focused Ion Beam (FIB) technique is applicable to prepare a sharp tip for Scanning Tunneling Microscope (STM). Our simple calculation shows that radius of the FIB milled tip apex can be reduced to be smaller than the spot size of the FIB. In this study, a GaAs tip, which has a potential ability to resolve information about electron spin polarization in tunneling currents, was formed by means of the FIB. The FIB produces damaged layers on the semiconductor surface, which are thicker than those on metals and thus prevent electrons from tunneling through the layers. After the damaged tip was dipped in HCl solution which can selectively remove the damaged layer, Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) surface atoms were observed and the I-V curves showed characteristics of the semiconductor.

1. はじめに

原子スケールでの表面磁性観察を可能にする新しい装置として注目されているスピン偏極STMでは、スピン偏極検出能のある探針を作ることが課題となっている¹⁾。いくつかの探針材料の可能性が示されているが²⁻⁵⁾、中でも化合物半導体探針はスピン偏極状態の制御可能なキャリア供給源として⁶⁾、あるいは注入キャリアのスピン偏極検出器としての可能性があり⁷⁾、磁性体に比べて試料への影響が少ないなど優位な点を持っている。しかしながら、探針の作製は金属探針と比べて難しく劈開を主とした方法の検討がなされてきた^{6,7)}。探針先端で円偏光励起が効率的に行えるような先端形状、あるいは高いスピン偏極度⁸⁾、長いスピン寿命を持つ構造の探針⁹⁾を作製するためには制御性の良い探針作製法を検討する必要がある。本論文では集束イオンビーム (Focused Ion

Beam: FIB) を利用した探針作製法について検討し、FIB加工により作製したGaAs探針を用いて大気中でのSTM測定を行った。

2. FIBによる探針加工

液体金属イオン源を用いたFIBは高輝度であり集束特性が優れていることから、VLSIの検査・トリミング、透過電子顕微鏡用試料作製といった微細加工、化合物半導体プロセスにおけるマスクレスパターニングなど広い分野で応用されている¹⁰⁾。走査型プローブ顕微鏡用の探針を得るためにVasileらはFIBを利用し、アスペクト比の高い探針加工に成功している¹¹⁾。FIBでは化学エッチングでは作ることが困難な材料の探針も作製することが可能であり、イオンビームを任意に走査できることから様々な形状の探針も作製できる¹²⁾。また金属ではFIB加工後の探針を電界蒸発で清浄化すると清浄表面が得られることが電界放射顕微鏡により確認されている¹³⁾。FIBで探針加工を行った場合、イオンビーム径よりも細

[†] 第16回表面科学講演大会 (1996年11月28日~11月29日) にて発表

い先端半径を有する探針の作製が可能であるが^{12,13)}, このことを説明するために簡単なシミュレーションを行った。

イオンビーム加工を詳細に検討するためにはイオンビームの多重散乱の影響や再堆積など二次的な効果も考慮する必要があるがここでは無視することとし, FIBによりスパッタリングされ形成される穴の深さはイオンビーム電流量に比例するものとした。ガウス分布をしたイオンビーム強度をもつイオンビームが試料表面 (xy 面内) に試料に垂直な方向 (z 方向) より Δt 秒間照射されると, 加工後の表面位置は次式で表される¹⁴⁾。

$$Z(x, y) = \frac{K}{2\pi} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2}{2\sigma^2}\right] \Delta t \quad (1)$$

ここで, (x_0, y_0) イオンビームの中心座標, σ イオンビーム径である。イオンビーム強度が最大値の $1/e$ となる点を (x_0, y_0) とし, $\sigma^2 = x_0^2 + y_0^2$ と定義する。また, K はエッチング係数であり実験値より求める (ただし簡単のため試料に対する角度依存性は考えていない)。

円錐形状の探針を作製する場合イオンビームを円周走査する。走査円の半径を R とし, 加工前の表面形状を放物面とすると, 加工時間 T 秒後の断面形状は次式で表せる。

$$Z(r) = -ar^2 - K \int_0^T \exp\left[-\frac{(R^2 + r^2) - 2Rr \cos \frac{2\pi Rt}{T}}{2\sigma^2}\right] dt \quad (2)$$

ここで, r は走査円の中心からの距離, a は初期放物面形状を決める係数である。

イオンビーム径およびエッチング係数 K を決めるにあたり単結晶 Si 基板上にイオンビームを円周走査してできた溝の断面形状を原子間力顕微鏡で測定し, 式 (2) ($a=0$) とのフィッティングを行った。FIB 加工装置としては EIP3300 (エリオニクス社製) を使い, イオンビーム位置制御にはパタージェネレータ ECA (エリオニクス社製) を用いた。測定結果より得られた $\sigma = 65$ nm, $K = 21$ nm/s のパラメータ値を用いて, $R = 300$ nm で 300 s 加工したときの Si の探針形状を計算した結果を Fig. 1(a) に示す。探針加工では走査円の半径を変えた複数段の加工を行う。Fig. 1(a) の加工探針を走査円半径 $R = 100$ nm としたイオンビームでさらに 100 s 加工したときの断面形状を Fig. 1(b) に示す。探針先端は使用したイオンビーム径よりも明らかに細くなっており, 探針の先鋭化はイオンビーム強度分布によるところが大きく GaAs を対象にした場合にも同様に先鋭化が可能である。

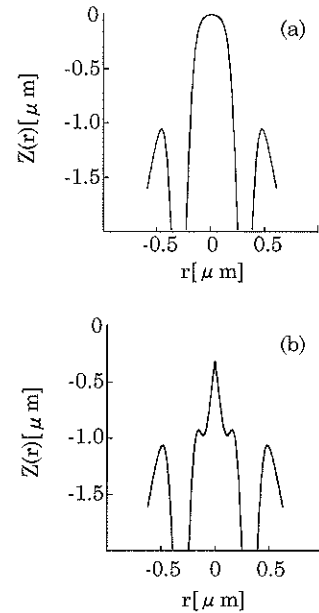


Fig. 1 Calculated FIB milling steps using annular beam deflection profile. The ion beam sweeps over the annular pattern with radii of (a) $0.3 \mu\text{m}$ and subsequently of (b) $0.1 \mu\text{m}$.

3. GaAs 探針の作製

3.1 FIB による加工

FIB による加工時間を短くするために, FIB 加工前に探針を先端半径が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 以下になるように化学エッチングを行った。p 型 GaAs (10^{24} m^{-3}) (100) のウエハを断面の一边が 0.5 mm, 長さ 20 mm の棒状に切り出したチップをエッチャント液面に対し垂直に配置し, 5 mm 程度溶液に浸かるように固定した。エッチャントには $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 5 : 1 : 1$ の溶液を用いた。溶液の入った容器を 70°C の恒温水槽に入れエッチングを行うと, 溶液面でのエッチングが液中より速く進行しおよそ 1 時間で液面チップが切断される。探針先端は $1 \mu\text{m}$ 程度になるが, 先端形状の制御性は悪い。

この探針を FIB により尖鋭化した。探針の中心を軸にイオンビームを円周走査し先端近傍の荒削りを行う。このときのイオンビーム電流量を $200 \sim 300$ pA, ビーム走査円の半径をエッチング後の探針形状に依存するが, およそ $1 \mu\text{m}$ とした。この時点では Fig. 1(a) に示したような形状となる。外周部分の除去は二次電子像で観察を行いながらこの部分のみにイオンビームを照射することによって行う。次に, 走査円の半径を約 $0.3 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ にまで徐々に狭め, イオンビーム電流量を約 $5 \sim 10$ pA に

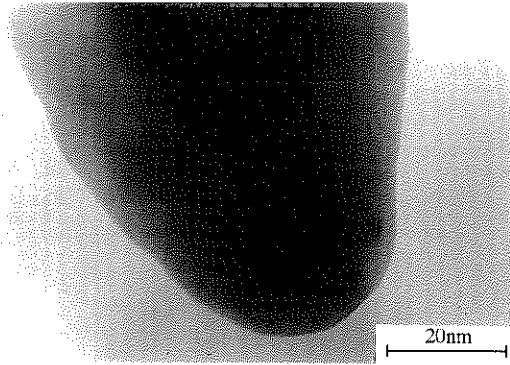


Fig. 2 TEM image of an FIB-milled GaAs tip. The thickness of the damaged region produced by 30 keV Ga^+ beam bombardment was 40 nm.

し、先端鋭化を行った。イオンビームの加速電圧は30 kVとした。加工に要したイオンのドーズ量は約 $10^{17} \sim 10^{22} \text{ m}^{-2}$ であった。**Fig. 2**にFIB加工後の探針先端部のTEM観察結果を示す。化学エッチング後の先端曲率半径は200 nmであったが、最終的な加工後には70 nmにまで鋭化されていることが確認できた。

FIBで鋭化を行った GaAs 探針を用いて大気中 STM による高配向焼結グラファイト (HOPG) の観察を行ったが、トンネル電流を検出することができなかった。**Fig. 2**を見ると、先端に約40 nmの加工層が生成していることが確認できる。Miyakeらは GaAs ウェーハにドーズ量が 10^{16} m^{-2} 以上の Ga^+ のイオンビームを照射したとき、その部分の抵抗値は $10^9 \Omega$ 以上になると報告している¹⁵⁾。本実験でのドーズ量 (約 $10^{21} \sim 10^{22} \text{ m}^{-2}$) ではこの値を超えており、探針先端に生じる加工層のために電気伝導性が失われたと考えられる。

3.2 加工層の除去

Taguchiらは35% HClを用いることによりFIB加工層の選択的エッチングが可能であることを示しているが¹⁶⁾、本研究で用いているイオンビームとは加速電圧が異なるため、HClの選択性について新たに検証を行った。GaAs ウェーハにイオンビームを照射し、2 μm 角の加工層を形成したのち HCl (35%, 70°C) によるエッチングを行い、断面形状観察をAFMにより行った。**Fig. 3**に加工部分のAFM像を示す。ドーズ量を探針加工条件と同じにすると加工部分が深くなりAFMでの測定が困難であるため、この実験ではドーズ量を $5.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ とした。エッチングを5分ごとに行ったときの加工層の深さの変化を**Fig. 4**に示す。加工部分の深さは加工領域について平均をとった値を用いている。深さ方向のエッチングはおおよそ15分で飽和した。このことから加工層に対する選択的エッ

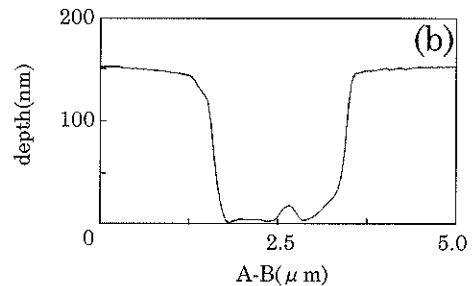
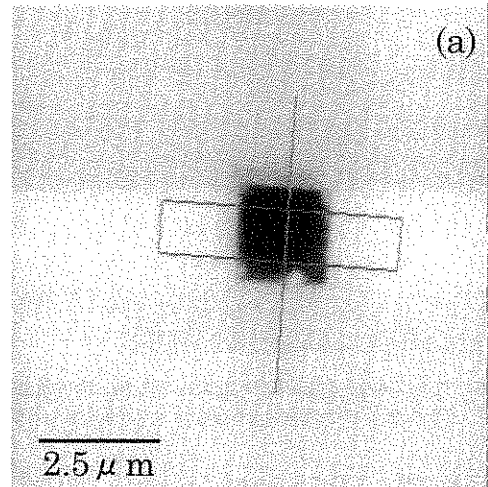


Fig. 3 Measurement of the ion-beam damaged region. (a) AFM image of the ion-beam region, (b) Profile of the ion-beam region averaged along the line A-B in the squared frame in (a) Profile of the ion-beam region averaged over the formed area along A-B.

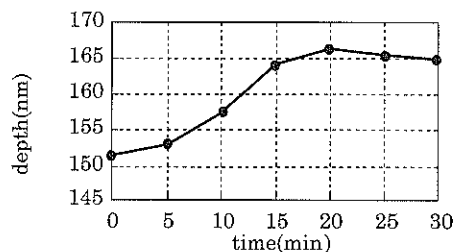


Fig. 4 The depth of the ion-beam region is proportioned to time for the first 15 min. The etching is nearly terminated at the surface of bulk GaAs wafer.

チングが行われていることがわかる。また、加工領域の幅やイオン照射を受けていない部分の形状の変化は見られなかったことから高い選択比が得られていることがわかる。この結果より加工層に対するエッチングレートはおおよそ1 nm/minと見積もられる。

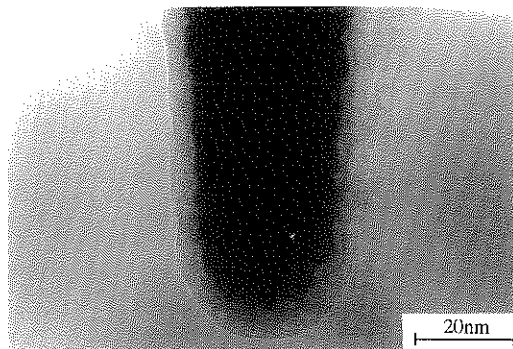


Fig. 5 TEM image of an HCl etched tip after FIB milled. Thickness of the damaged region was reduced to 5 nm.

加工層の厚さがおよそ40 nmであるから、FIB加工後のGaAs探針を70 °Cに加熱したHCl溶液中に60分間静かに浸した。Fig. 5に加工層の除去を行った探針先端のTEM像を示す。この写真から加工層の選択エッチング後、表面には5 nm程度の表面層が残っていることがわかる。十分な時間エッチャントに浸しており、GaAs結晶部分の形状には変化がないことから、この表面層はエッチング後の残留物あるいは酸化膜層だと考えられる。

3.3 FIB加工探針によるSTM観察

FIB加工後HClで表面処理をした探針を用いてHOPG表面観察を試みた。STM観察にはSPI3700（セイコー電子工業製）を用いた。この探針では探針-試料間のトンネル電流が流れ、原子分解能を持つSTM像を得ることができた。探針バイアス電圧0.9 V、トンネル電流0.1 nAの条件において得られた電流像をFig. 6に示す。この測定に先立って、安定したSTM動作を得るために探針に数Vの正バイアスをパルス印加した。通常金属探針では0.1 V程度のバイアス電圧で原子像を得ることができるが、GaAs探針では安定した動作条件を得ることができなかった。GaAs探針を用いたときに得られた電流-電圧特性をFig. 7に示す。用いたGaAsは高ドーブ（Zn: 10^{24} m^{-3} ）のp型である。このI-V特性はGaAs(110)面を大気中STMで観察したときに得られるものと類似しているため、バンドギャップを持つp型半導体の特徴を反映しているものと考えられる。

4. お わ り に

FIBによる半導体探針加工についての検討を行った。簡単なシミュレーションでも明らかのように、FIBではビーム径より細い先端形状を持つ探針の作製が可能である。GaAsの場合、40 nm程度の加工層ができるが、HClにより加工層を除去すればSTM観察が可能であり、半

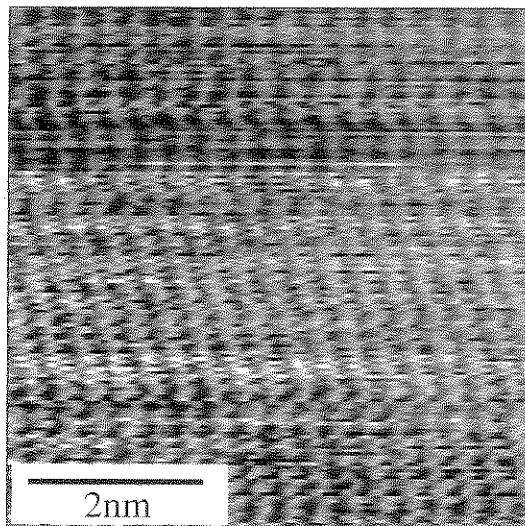


Fig. 6 STM image of the HOPG surface obtained by the FIB milled and HCl etched GaAs tip. The tip bias is 0.9 V and the imaging area is $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$.

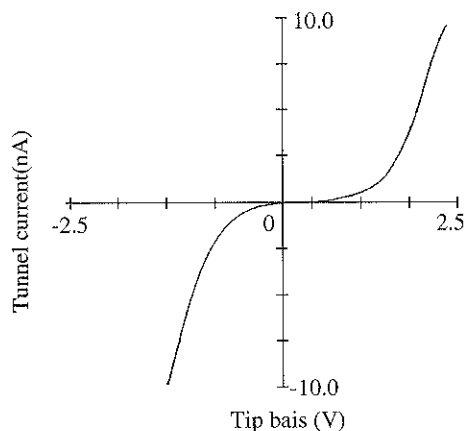


Fig. 7 Tunneling current characteristic of GaAs tip on HOPG.

導体の特徴を示す電流-電圧特性が得られる。しかしながら、大気測定では酸化層や不純物吸着層の影響を無視することはできない。超高真空中でのSTM測定を試みるとともに、金属探針と同様¹³⁾、探針表面清浄化の検討、電界イオン顕微鏡による探針表面結晶構造の評価、電界放射顕微鏡とスピン分析装置¹⁷⁾とを組み合わせる探針表面のスピン分析を行う必要がある。

謝 辞

探針のTEM観察に関し貴重な助言をいただきました北海道大学工学研究科の浜田弘一博士、GaAsのダイシ

ングに関してお世話になりました日立北海セミコンダクターの田村光治さんに感謝致します。

文 献

- 1) 武笠幸一, 末岡和久, 早川和延: 応用物理 **26**, 263 (1994).
- 2) I. V. Shvets, R. Wiesendanger, D. Bürgler, G. Tarrach, H. -J. Güntherodt and J. M. D. Coey: J. Appl. Phys. **71**, 5498 (1992).
- 3) A. A. Minakov and I. S. Shets: Surf. Sci. Lett. **L377-L381**, 236 (1990).
- 4) S. F. Alvarado and P. Renaud: Phys. Rev. Lett. **68**, 1387 (1992).
- 5) K. Sueoka, K. Mukasa and K. Hayakawa: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 2989 (1993).
- 6) R. Jansen, M. C. M. van der Wielen, M. W. J. Prins, D. L. Abraham and H. van Kempen: J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 2133 (1994).
- 7) K. Yamaguchi, K. Okamoto and S. Yugo: J. Appl. Phys. **77**, 6061 (1995).
- 8) T. Nakanishi, H. Aoyagi, H. Horinaka, Y. Kamiya, T. Kato, S. Nakamura, T. Saka and M. Tsubata: Phys. Lett. A **158**, 345 (1991).
- 9) 木村道哉, 遠藤俊博, 末岡和久, 荒磯恒久, 武笠幸一, 高橋平七郎: 日本応用磁気学会誌 **20**, 253 (1996).
- 10) R. D. Mackenzie: J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 2561 (1991).
- 11) M. J. Vasile, D. A. Grigg, J. E. Griffith, E. A. Fitzgerald and P. E. Russell: Rev. Sci. Instrum. **62**, 2167 (1991).
- 12) M. J. Vasile, C. Biddick and H. Huggins: Appl. Phys. Lett. **64**, 575 (1994).
- 13) 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: 日本真空学会 **38**, 285 (1995).
- 14) H. Ximen, R. K. Defreeze, J. Orloff, R. A. Elliott, G. A. Evans, N. W. Carlson, M. Lurie and D. P. Bour: J. Vac. Sci. Technol. B **8**, 1361 (1990).
- 15) H. Miyake, Y. Yuba, K. Gamo, S. Namba, R. Mimura and R. Aihara: Jpn. J. Appl. Phys. **27**, L2037 (1988).
- 16) T. Taguchi, S. Okumura, S. Hi Yamizu and S. Yamamoto: FUJITSU LIMITED 21 (1985).
- 17) 佐々木誠, 杉下博一, 浜中一郎, 佐々木泰, 末岡和久, 岩田達夫, 安達 洋, 早川和延, 武笠幸一: 日本応用磁気学会誌 **18**, 275 (1994).