

論 文

走査型トンネル分光顕微鏡の開発とグラファイト および半導体の表面観察

Development of Scanning Tunneling Microscope and
Scanning Tunneling Spectroscopy
— Observation of HOPG and Silicon Surface —

小竹茂夫 大窪久文[†] 島崎聡^{††} 小林嘉 鈴木泰之 妹尾允史
Shigeo KOTAKE, Hisafumi OOKUBO[†], Satoshi SHIMAZAKI^{††},
Yoshimi KOBAYASHI, Yasuyuki SUZUKI and Masafumi SENOO
(機械工学科 Department of Mechanical Engineering)

(Received September 13, 1996)

Abstract

Systems of scanning tunneling microscopy (STM) and scanning tunneling spectroscopy (STS) have been developed. In order to obtain atomic image, suppression of thermal drift, which is caused by thermal fluctuation, is necessary. Electrical and mechanical noise shield, scanning speed and scanning method are another important factors to obtain stable atomic image. We made small STM instruments in order to reduce fluctuation of gap between probe and sample by thermal expansion. Since scanning speed of constant height mode is much faster than that of constant current mode, stable atomic images were obtained under former scanning method. Atomic images of HOPG and scanning tunneling spectroscopies of Si (100) were evaluated in these systems.

Key words: thermal drift, constant height mode, constant current mode

1. はじめに

1982年、G.Binnig, H.Rohrer⁽¹⁾らによって開発された走査型トンネル電子顕微鏡(STM)は、原子レベルの分解能を持つ唯一の装置として様々な応用がなされてきた^(2,3)。プローブの付いた圧電素子をコンピュータで制御するこの装置は、複雑な駆動部や制御機構を持たず、大学の研究室レベルで自作が可能である。STMは、nA以下の微弱なトンネル電流を検出するため、外部ノイズに対して極めて弱く、

[†] 鈴鹿Xerox (Suzuka Xerox, Inc.) ^{††} 京セラ (Kyocera, Inc.)

原子オーダーの凹凸を測定するため、かすかな振動や熱膨張によるわずかな変位にも大きく影響を受ける。試料の原子像を得るには、原子レベルで平滑な試料面と、十分に尖った探針が必要である。

STMと同じ構造で様々なプローブを走査する走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、現在でも様々な機構が工夫されており研究途上にある。原子間力顕微鏡(AFM)やトンネル電流分光法(STS)は、SPMの一例として発展したものであり、現在では多くの分野に幅広く応用されている。特にSTSは、局所的な電子の状態密度関数を得る手法として、新たな材料評価の手段を与える。走査プローブを用いた新たな測定法の開発には、ハードおよびソフトの両面からの研究開発が不可欠であり、自作による装置の開発が必要である。

今回、我々は、STMおよびSTS装置の自作をおこない、走査型プローブ顕微鏡の作製に必要な技術および注意点について考察をおこなった。また、装置の性能を評価するために、標準試料として、高配向熱分解性グラファイト(HOPG)の原子像およびシリコンの状態密度関数の測定をおこなった。

2. 装置

2.1 STM装置の概略

STM装置は、探針部および試料ステージを主な部分として、Fig.1に示すような構成からなる。それらは、

- (I) 探針プローブ、
- (II) XYZの微動ステージと制御機構、
- (III) 精密ステージおよび粗動ステージと自動化機構、
- (IV) 微小電流アンプおよび信号検出部、
- (V) コンピューターおよび制御ソフト、
- (VI) ノイズ除去のための電磁シールド、除振台および恒温室

からなる。STSでは、さらにバイアス制御部が加わる。本研究でのSTM作製においては、2回の試作を繰り返し考察を加えた。STM装置として、XYステージ型とプローブ型を^(4,7)作製した。

1. 熱ドリフトの軽減
2. 外部振動の除去
3. 電磁ノイズの除去
4. 走査の高速化
5. スキャン手法について改良をおこなった。

2.2 メインフレームおよび除振機構

Fig.2(a~b)に試作したXYステージ型およびプローブ型の概略図を示す。XYステージ型は、一体型XYステージにステッピングモーターによる粗動機構の自動化を加えたもので、プローブ型は、全体のサイズを縮小させ、XYZステージ機能を一本の圧電素子に担わせた。これらの装置の支柱には、低熱膨張率のインバー合金を用いた。除振機構として、本体を長さ700、幅40、厚さ5mmのゴムチューブで吊るし、吸引用ハイマウント (倉敷化工社製 KM-100-50) を敷いた定盤に設置した。

2.3 探針部

探針は、内径 ϕ 0.5mmのステンレスチューブからなる探針フォルダに固定した。探針フォルダおよび試料部は同軸ケーブルによって、微小電流アンプ (pre-amplifier) に接続した。また探針フォルダに固定された駆動部である圧電素子は、テフロン板によって絶縁した。探針には ϕ 0.3mmのタングステン

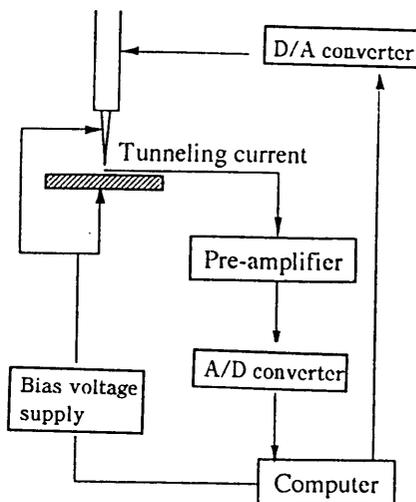


Fig.1 Diagram of STM and STS instruments

線を用いた。これを1NのNaOH水溶液中で電解研磨をおこない、先端を先鋭化した探針に加工した。

2. 4 XYZ微動ステージ

プローブ型のXYZの微動ステージには、富士セラミックス社製 円筒型3軸圧電素子(Z40H1 2x14 C-EYX C82)を用いた。変位量は、XY方向で30nm/V、Z方向で6nm/Vであった。XYステージ型では、複数の一軸型積層圧電素子を予圧した一体型ステンレスステージに組み込むことにより作製した。プローブ型の円筒型素子は、動作範囲が $3\mu\text{m}$ 四方に限られるが、一体型であるため、各軸の変位のヒステリシスが小さい。また、装置全体を小型化できるため、熱膨張の影響を押さえることが可能である。一方、各軸の圧電素子を切り離して作製したXYステージ型の場合、変位に大きなヒステリシスを含む可能性がある。各軸の圧電素子は、 $\pm 10\text{OV}$ の直流電源をインターフェース社製 16bitD/A変換器98 DA 16 (4)・Tにより制御させることにより駆動させた。これにより一体型のXYおよびZ軸の走査範囲は、それぞれ $3\mu\text{m}$ 、 $0.6\mu\text{m}$ となった。

2. 5 Z軸粗動ステージ

XYステージ型の粗動ステージには、中央精機社製の微動ステージC-127-(2)L3を用いた。変換ギアを介したステッピングモータにより、このステージの制御をおこなった。しかし、ステッピングモータからのノイズは、トンネル電流検出部に大きな変動を与えるため、この方法はSTMの制御には適切ではなかった。一方、プローブ型では、150nm/Vの変位量を持つ一軸積層型圧電素子(TOKIN社製 NLA-10 x 10 x 18 mm)により、Z軸の粗動制御をおこない、最大の変位量は $15\mu\text{m}$ となった。マイクロメータによる手動のアプローチ機構との組み合わせにより、十分な制御を可能とした。

2. 6 トンネル電流計測部およびSTSシステム

nAの微小電流を数ボルトの電圧に増幅するために、電流-電圧アンプを作製した。リーク電流の少ない微小電流用のOPアンプとして、Burr-Brown社製 OPA128を、また後置増幅用ICとしてナショナルセミコンダクタ社製 LF356を用いた。商用電源から絶縁するために、電源として電池を抵抗により分圧して使用した。増幅した信号は、インターフェース社製 12bitA/D変換器98AD 12 (16)-LHにより、コンピュータに取り込んだ。またトンネル電流分光として、オプトアイソレータ (TL P521-4) により、バイアス電圧の分圧の制御をおこなった。

2. 7 電磁シールドおよび恒温室

電磁波等、外部の電氣的ノイズは、微弱なトンネル電流に大きな影響を与える。一方、数十cmの高さを持つこの装置は、金属などの 10^6 オーダーの熱膨張率を持つ場合、外気温のわずかな変化により、オグストロームオーダーの変位を示す。そのため原子像を観察するためには、電磁シールドおよび恒温室を作成し、内部に装置を設置する必要がある。今回我々は、3cm間隔の銅のメッシュによって囲われたシールドルームを作製し、それをグラスウール製の保温材によって取り囲んで恒温室とした。

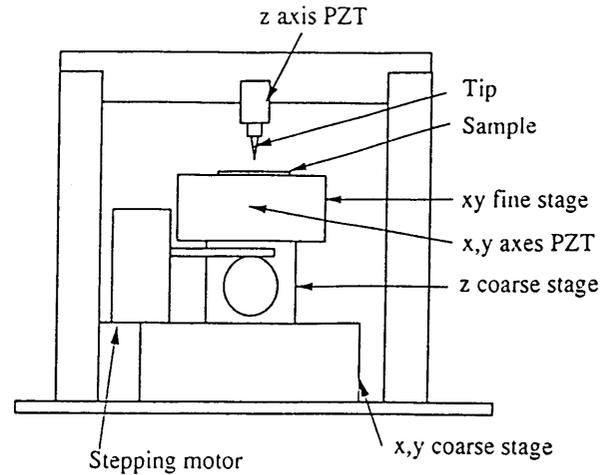


Fig. 2 (a) Schematic figure of XY stage type STM

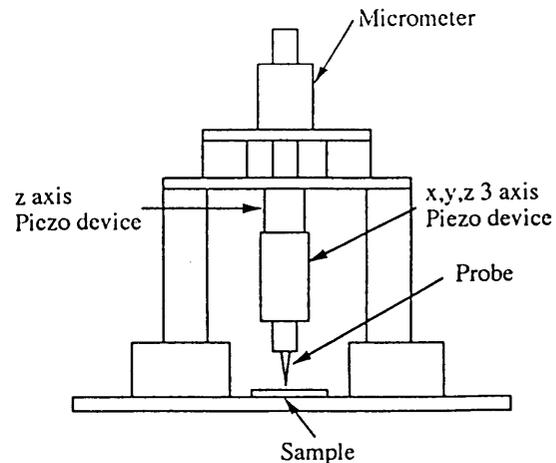


Fig. 2 (b) Schematic figure of probe type STM

2. 8 制御部

全体の制御はEPSON社製 PC-286を使用しておこなった。制御ソフトは、Basicにて作製した。また走査部のサブルーチンは、機械語にて作製し、高速化を図った。また、異なる二種類の走査方法（低高度モード、定電流モード）について測定をおこなった。

3. 実験方法

3. 1 測定試料および電流ノイズの測定

試料にはSiおよびHOPGを用いた。全実験で、HOPGは、粘着テープにより壁開したC面を、またSiは、信越化学製4inch Si wafer (100)の光学研磨面を用いた。電磁シールドの有無および試料への印加バイアス電圧、初期トンネル電流値を変化させた際の、トンネル電流の変化について測定した。

3. 2 熱膨張の測定

室温を変化させながら、探針-試料間の距離の変位を測定した。温度の測定には、装置の支柱に接着させたアルメルクロメル熱電対を、距離の測定には、一定のトンネル電流が得られるまでのZ軸の粗動ステージの変化量を用いた。

3. 3 定電流および定高度モードでのHOPG表面観察

定電流および定高度モードによりHOPG試料の像観察をおこなった。定電流モード (Fig.3(a)) は、トンネル電流を一定に保つように制御することにより、試料-探針間の距離を一定に保つ手法であり、一般のSTMにおいて採用されている。この手法は、原子像の凹凸を距離の関数で、定量的に評価できる反面、フィードバックに時間がかかるため、熱膨張等のドリフトの影響を受けやすい。定高度モード(Fig.3(b))は、Z軸のフィードバックを施さず、スキャンするため、一画面の測定時間は短い。しかし、原子の凹凸は電流量の変化でしか評価できず、定性的な評価にとどまる。また大きな凹凸のある表面には、この手法は適さない。本研究では、定電流および定高度モードを用いて、一画面：1.5 x 1.5nm および 3x 3nmの範囲を32x32点で測定をおこなった。それぞれの測定時間は、約4分および50秒であった。

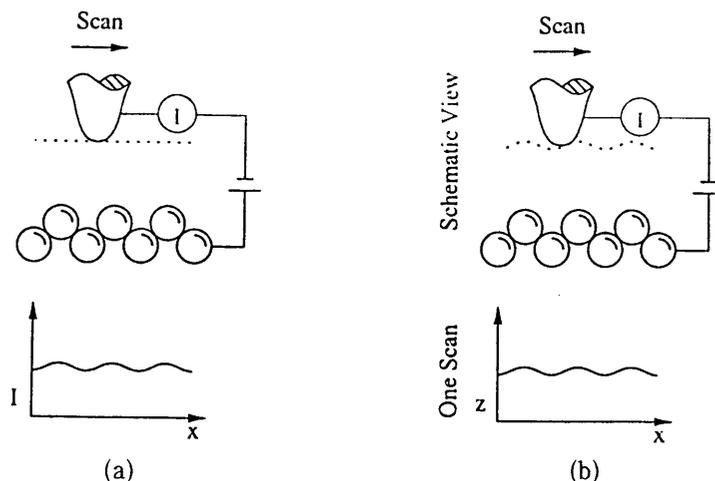


Fig.3 Scanning mode of STM (a) constant height mode (b) constant current mode

3. 4 探針部の剛性の向上

探針部の剛性を向上することにより、探針の外部振動に対する影響について考察した。具体的には、探針の回りにゴムの板を取り付け、これを周囲に固定した(Fig.4)。ゴム板を取り付ける前後でのSTM像の評価をおこなった⁽⁸⁾。

3. 5 STSによるSiの状態密度関数

Si試料について、一定の位置で固定をおこない、トンネル電流測定状態で、バイアス電圧を制御させた。バイアス電圧は、7bitデジタル入力により、オプトアイソレータを制御することにより、0.0 3Vきざみで、-1.3~1.3Vの範囲で変化させた。トンネル電流の値を電流-電圧アンプ、A/D変換器を使用して、コンピューターに記録した。

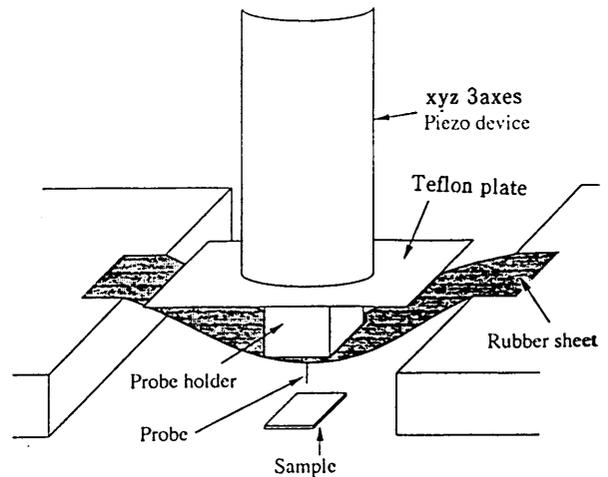


Fig. 4 Rubber sheet for fixing STM probe

4. 実験結果および考察

4. 1 温度変化に対する試料-探針間の変化

Fig.5にXYステージ型およびプローブ型で測定した温度変化に対する探針-試料間の変位量を示す。試料-探針間の熱ドリフトは、XYステージ型では、 $3.4 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ であった。全体の長さが25cmであることを考慮すると、装置全体の熱膨張係数は $1.4 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ であり、これはステンレスなどの一般の金属の熱膨張率に等しい。XYステージ型の一方の支柱がインバー合金であることを考慮すると、熱膨張のほとんどはXYステージおよび圧電素子に起因し、特に特殊な機構である精密XYステージが、熱膨張の主たる原因と考えられる。プローブ型では、XYステージ型よりもサイズを約1/2に縮小し、特殊な機構をもつXYステージを取り除いた。プローブ型における探針-試料間の熱膨張は、XYステージ型に対して、約1/5に減少し、 $0.73 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$ となった。これにより装置の熱膨張係数は、 $6.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ となった。

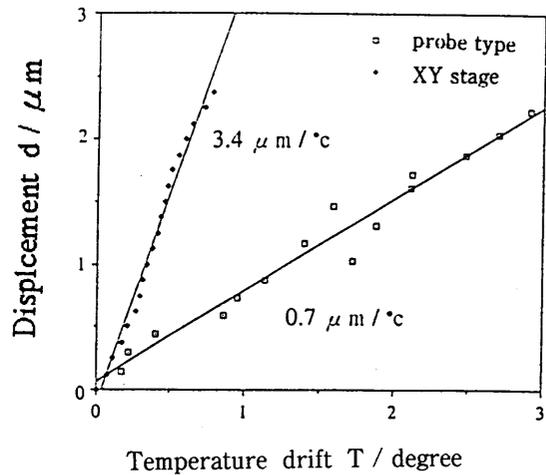


Fig. 5 Thermal drift of STM instruments

4. 2 外部ノイズに対する電磁シールドの効果とHOPGおよびSiに対する適正印加電圧

電磁シールドにより、トンネル電流のノイズは1/5に減少した。またトンネル電流のノイズは、印可電圧によっても大きく変化した。一方、Siにおけるトンネル電流の時間変化は、印加電圧によらずノイズが小さい。グラファイトにおけるトンネル電流の時間変化は、印加電圧が低くなるに従ってノイズが減少した。これは、HOPGの場合、半導体とは異なり、フェルミ準位での電子の状態密度関数が大きく、電流密度が大きくなることに起因すると考えられる。Siでは、表面に酸化膜による絶縁層が厚く、これがトンネル電流の条件に影響を与えているものと考えられる。

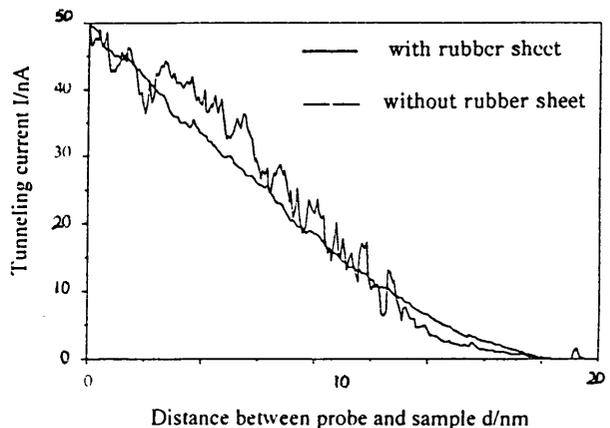


Fig. 6 Tunneling current change while approaching probe to the specimen

4. 3 探針の固定によるトンネル電流の安定化

Fig.6に、ゴムによる探針固定の前後におけるトンネル電流の変化を示す。プローブを試料に近づけるに従って、指数関数的にトンネル電流が増加する。これは量子論により得られるトンネル現象の理論式に一致する。探針の固定により、外部ノイズが減少した。探針の剛性が、トンネル電流のノイズに大きな影響を与えていることがわかる。

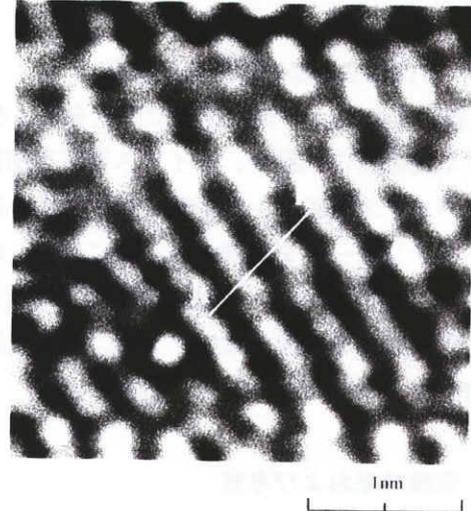
4. 4 定電流および定高度モードでのHOPG観察

Fig.7(a)に探針固定用のゴム板を取り付けた後の定高度モードにおけるHOPGの原子像を示す。STM像には、周期的なグラファイト原子が観察された。Fig.7(b)にFig.7(a)で得られたSTM像の電流profileを示す。このように原子間の距離は、0.25 nmと現実の値に近いものが得られた。一方、定電流モードでは、一画面を得るのに時間がかかるため、グラファイトの原子配列に対応した像は得られなかった。またFig.7(c)に示すように、ゴム板で探針を固定しない場合のグラファイト像の場合、探針を固定した場合に比べ、原子像の周期性がはっきりしない。STM像は、熱膨張などによる熱ドリフトや外部振動に極めて敏感であることから、スキャン速度が極めて重要であることが分かる。

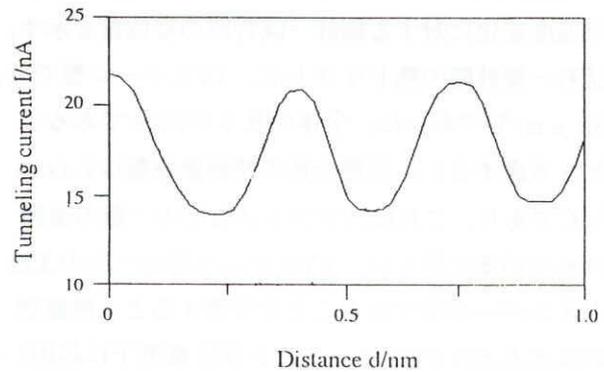
4. 5 STSによるSiの状態密度関数

Fig.8(a)に、Si-探針間のバイアスを変化させて測定したトンネル電流の電圧-電流曲線を示す。電圧の増加に従って、電流の増加が観察されるが、0V付近においては、電流の増加率は小さい。Fig.8(b)に、この電流を電圧で微分した量の変化を示す。電流の電圧による微分値は、試料の状態密度関数に比例することから、試料のバンドギャップエネルギーは、0.7eVであることが分かる。実際のSiのバンドギャップエネルギーは、1.1eVとこの値よりも大きく、今回は表面層の酸化膜や汚れ等の影響が考えられる。

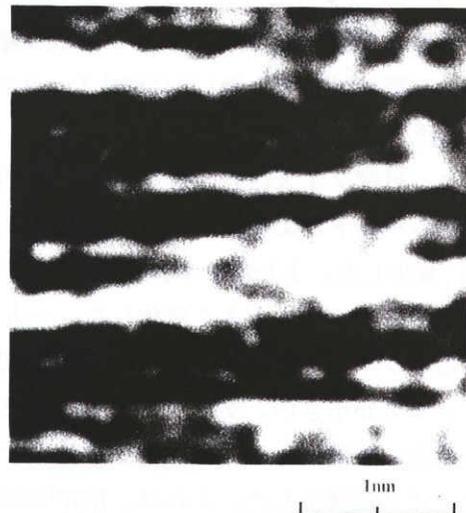
STMは、外部ノイズおよび温度ゆらぎに極めて敏感である。今回、大気中でSTMを作成したため、これらの影響はある程度免れなかった。今後、装置を真空チャンバー内に導入することにより、これらの影響は極端に小さくなり、より安定した像が期待されると考えられる。



(a) STM image of HOPG with rubber sheet



(b) Current profile of STM image of HOPG



(c) STM image of HOPG without rubber sheet

Fig. 7 STM images and profile of HOPG in constant height mode

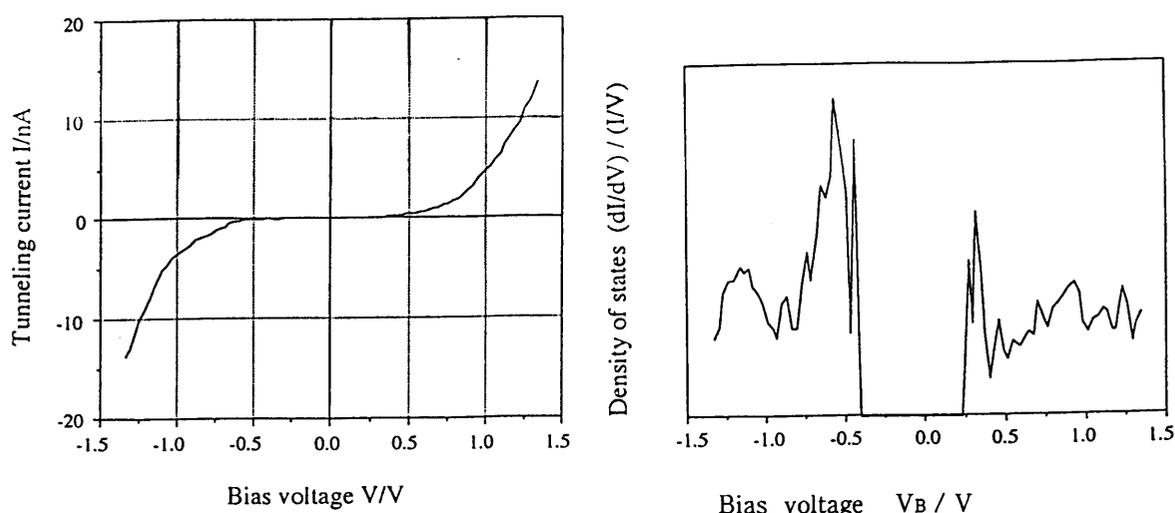


Fig. 8 (a) STS spectroscopy of Si (100) (b) derivative of STS spectral with regard to bias

5. まとめ

走査型トンネル電子顕微鏡(STM)およびトンネル電子分光法(STS)を作製し、グラファイトおよびSiの表面の観察をおこない以下の結果を得た。

1. 温度変化による熱ドリフト、外部の電氣的・機械的ノイズからのシールド、探針の剛性の向上、プローブの走査方法、スキャン速度の向上等の改良をおこない安定したSTM像を得た。
2. HOPGについて、STM観察をおこなったところ、周期的なグラファイトの原子像が観察された。またSi (100)についてトンネル電流のバイアスによる変化を測定し、電圧-電流曲線の微分からSiの状態密度関数を得た。Siのバンドギャップは0.7eVであり、実際の値より小さく現れた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、三重大学工学部大学院の趙澄さん(現 トーマー)、湯浅淳司君(現 ミネベア)、中根英治君(現 ミノルタ) および4年生杉本敏明君(現 松下電器産業)、岩田展也君(現 橋本電子工業)、曲子高志君に大変お世話になりました。心よりの感謝の意を称します。

参考文献

- [1] G.Binning and H.Rohrer: Phy.Rev.Lett. 49 (1982) 58.
- [2] 梶村皓二,坂東寛: 固体物理,Vol.22,No.3 (1987)177.
- [3] 樋口,渡辺,工藤: 精密工学会誌,55-11(1988)2017.
- [4] 大窪久文: 三重大学大学院工学研究科平成7年度修士論文 (1996).
- [5] 島崎聡: 三重大学大学院工学研究科平成6年度修士論文 (1995).
- [6] 趙澄: 三重大学大学院工学研究科平成4年度修士論文 (1993).
- [7] 中根英治: 三重大学大学院工学研究科平成2年度修士論文 (1991).
- [8] 川見,井上,吉村,八百: 固体物理,Vol28,No.3 (1993) 177