

走査トンネル顕微鏡による ナノ構造の創製と解析

藤田大介* 鷺坂恵介** 大木泰造***

1. はじめに

原子レベルでの分解能を有する走査プローブ顕微鏡には、走査トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscopy) が存在する。STM は試料に導電性が要求されるという意味で適用範囲が限定されるものの、電子状態の計測において優位性を有しており、エネルギー分解局所状態密度⁽¹⁾、トンネル発光分光⁽²⁾、スピン偏極⁽³⁾、非弾性分光⁽⁴⁾等の多元的物性計測が可能である。また、単一原子操作⁽⁵⁾、トンネル電子によるガス分解ナノデポジション⁽⁶⁾、局所的選択酸化⁽⁷⁾、ナノリソグラフィ⁽⁸⁾、探針物質移動によるナノ創製⁽⁹⁾などの多彩なナノ加工・創製技術が実現されている。この観点から、『ナノレベルでの材料創製と実環境における評価を原子分解能で実現可能な手法』として STM は非常に高い能力を有している。

STM をナノ創製・解析の主要な技法として確立するためには、まず STM 計測技術そのものの高度化・多機能化を図りながら、ナノ創製とナノ解析に必要な環境を与える操作 (アクティブ操作と呼ぶ) を STM 計測手法に融合させる技術の確立が重要である⁽¹⁰⁾。これにより、ナノ構造体の創製と極微効果探求のための強力なツールを提供できる。STM の高度化としては、我々は既に多くの技術的蓄積がある。たとえば、2次元電子波の局所状態密度 (LDOS: Local Density of States) を高精度に検出する技術 (極微バイアス LDOS 可視化手法) を開発し⁽¹¹⁾、フーリエ変換により局所的な2次元フェルミ面を抽出・可視化できることを示した⁽¹²⁾。このような高精度 LDOS 抽出と数学的処理を組み合わせた k -空間可

視化手法はナノ領域での強力な電子状態解析手法となる。また、トンネル電子注入により誘起されるフォトン在近接場において高感度に単一光子計測する技術を確立し、金属表面の吸着分子からの微弱な STM 発光を分光観測することに成功した⁽¹³⁾。

このような高度化された STM 手法と融合させるアクティブ操作としては極高真空、極低温、高温、強磁場、電場、応力・歪み場、単原子操作・ナノ加工、分子線照射などを印加することが考えられる。極高真空は、清浄化された試料表面を残留気体の吸着から隔離するために実現すべき環境であり、既に実用真空システムにおいて極高真空環境を創製する技術を保有している⁽¹⁴⁾。極低温・強磁場環境はナノ構造の量子効果を計測する上で重要であり、我々は既に極低温 (0.5 K)・強磁場 (11 T)・超高真空環境と複合させた原子分解能 STM の開発に成功している⁽¹⁵⁾。探針にパルス電場を与えるアクティブ操作 (探針パルス電場) では表面に探針物質を任意の位置に付着させることが可能であり、我々は原子レベルで清浄な Si(111) 表面にメタルナノ構造を探針からの物質移動により創製することに成功している⁽¹⁶⁾。高温場のアクティブ操作では、表面析出によるナノカーボン機能薄膜 (カーボンナノワイヤ) の創製と STM 観測・操作に成功している⁽¹⁷⁾。

上記のようにナノテクノロジーやナノサイエンスにおける STM の役割は物性・応用の面で非常に多岐にわたっており、本論文において全てを紹介することはできない。ここでは、特に STM によるナノ構造の創製・加工・操作を中心に当グループの最近の成果を紹介する。具体的には、STM 探針物質移送によるメタリックナノ構造の創製 (電圧パルス法と z -パルス法)、および Si(100) 表面の極低温安定相の決定

* 物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所 主席研究員 (〒305-0047 つくば市千現1-2-1)

** 物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所 特別研究員

*** 筑波大学講師; 物理学系

Nano-Fabrication and Nano-Characterization by Scanning Tunneling Microscopy; Daisuke Fujita*, Keisuke Sagisaka**, Taizo Ohgi*** (*,**Nanomaterials Laboratory, National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba. ***Institute of Physics, University of Tsukuba, Tsukuba)

Keywords: scanning tunneling microscopy, nanomaterial, nano-fabrication, nano-characterization, nanodevice, nanotechnology

2004年5月11日受理

とトンネル電子注入による周期構造制御, について紹介する.

2. 探針物質移送によるメタリックナノ構造創製

メタリックなナノドット・ナノワイヤは, ナノデバイスを構成する基本的な回路パーツとして重要な地位を占める. このようなナノ構造体は, それ自体が低次元性や量子力学的な効果を発現することからナノサイエンスの研究対象でもある. 例えば, 導電性ナノワイヤ, トンネル障壁および導電性ナノドットにより組み立てられたナノ回路は, 単一電子トンネル効果 (SET: Single Electron Tunneling) と呼ばれる量子力学的な効果を発現する. SET 効果の応用により, 低エネルギー消費型のトランジスタやメモリーの作製が可能である⁽¹⁸⁾. 従来, 導電性ナノ構造創製の人工的な手法としては電子ビームリソグラフィをベースにしたものが主流であったが⁽¹⁹⁾, 近年, STM を利用した様々な手法も開発されている⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾. 特に, STM 探針から探針構成物質を表面に移送させる方法によれば, 原理的には所定の位置に様々な大きさのナノ構造体を形成できる. ここでは我々の開発した電圧パルス法と z -パルス法 (ポイントコンタクト法) に関して紹介する⁽⁹⁾⁽²⁰⁾. 両者の場合, まず, 表面に形成したい物質で構成された STM 探針を作製する. 探針は電解研磨により作製した純物質探針もしくはスパッタ蒸着法等により薄膜被覆された探針を用いる. STM 探針に対して電圧パルス (電圧パルス法) もしくはピエゾの z 方向にパルスを印加すること (z -パルス法) により表面に探針物質を移送し, ナノ構造を形成することができる.

(1) 電圧パルス法

超高真空・室温環境において電圧パルス法により作製した Au ナノドットの STM 像を図 1 に示す. これは Au 薄膜をスパッタ蒸着した W 探針に対して負バイアスの電圧パルス (-5.5 V, 5 ms) を印加した後に測定した STM 像である. 直径 ~ 10 nm, 高さ ~ 1 nm の Au ナノドットが原子分解能でイメージされた Si (111)- (7×7) 表面上に得られている. 手動もしくは既定デザインに従って任意の位置に電圧パルスを印加することができる. 計算機制御により一直線上に電圧パルスを連続印加して数 μm 程度までの Au ナノドット列を形成することも可能である. 探針物質として Au を用いた電圧パルス法によるナノドット創製の問題点は, 創製確率が最大 $\sim 50\%$ 程度に留まることである. より高い歩留りで探針物質を表面に移送できる物質を探索する過程において, 最近, 我々は純 Ag 探針および Ag 薄膜被覆探針が優れた移送特性を有することを見出した⁽²¹⁾. Ag の場合, より低いパルス電圧 (3.5 V) から探針物質移送が開始され, 物質移送確率もほぼ 100% に達する. その結果, ナノドットのみならずナノワイヤを基板表面に創製することが可能である. この高い物質移送特性を応用して Ag のナノワイヤとナノ文字を作製した例を図 2 に示す. この場合, 幅 $10 \sim 20$ nm, 高さ約 2 nm の Ag のナノワイヤが清浄な Si (111)- (7×7) 表面上に形

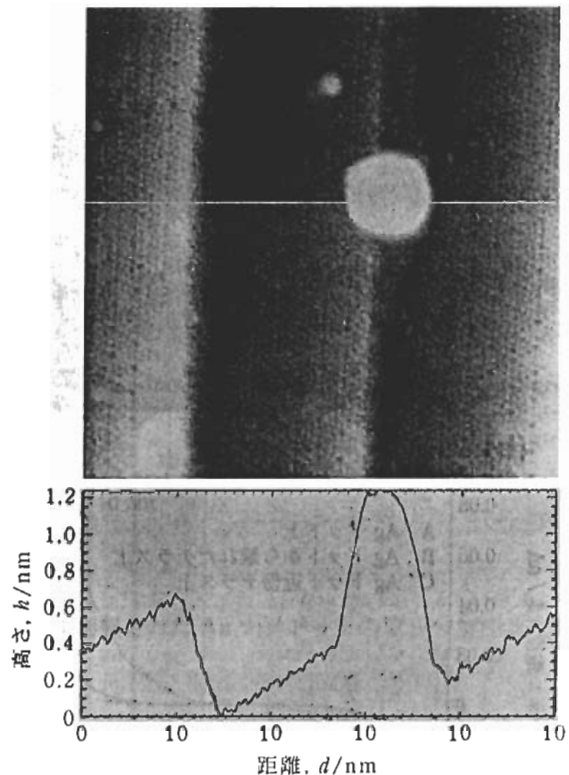


図 1 Au 被覆探針を用いて, 電圧パルス法により Si (111)- (7×7) 表面上に創製された Au ナノドットの原子分解能 STM 像および断面プロファイル.

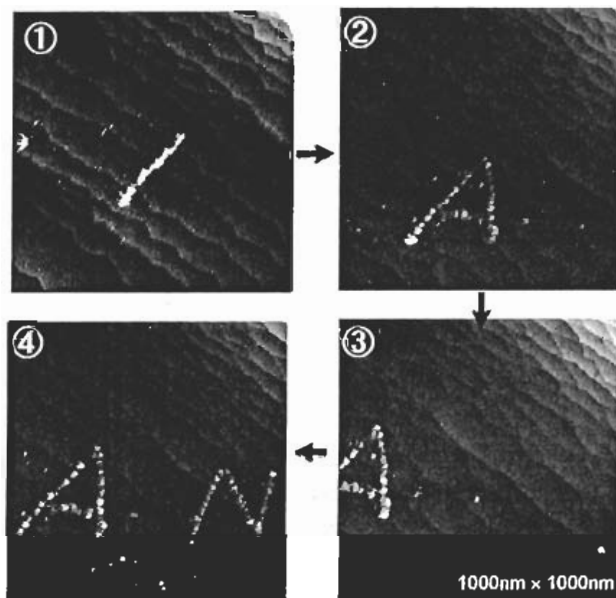


図 2 Ag 被覆探針を用いた電圧パルス法 ($V_{\text{pulse}} = -4.5$ V, $T_{\text{pulse}} = 1$ ms) により清浄な Si (111)- (7×7) 表面上に, Ag のナノワイヤとナノ文字 (A と N) を作製した場合の STM 像.

成されている. Ag ナノドットやナノワイヤの電子状態は走査トンネル分光によりメタリックであることが確認されている. 図 3 は電圧パルス印加により創製した Ag ナノドットの

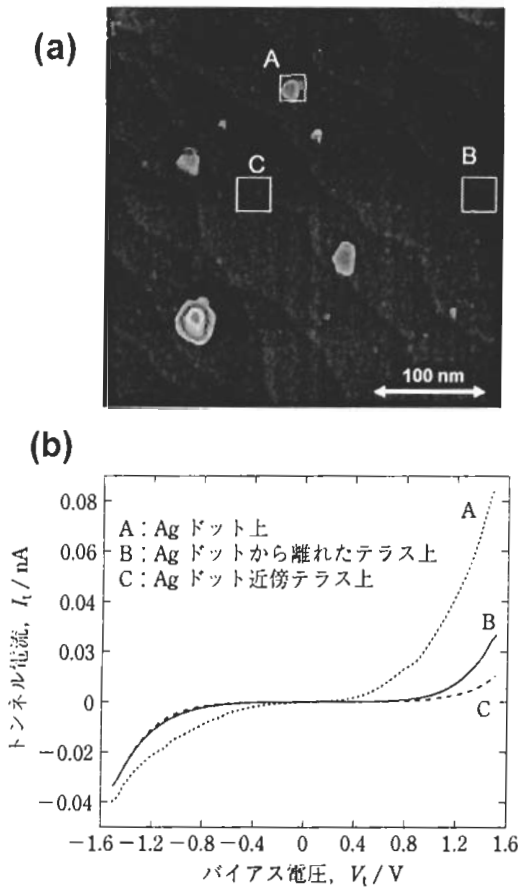


図3 (a) Ag 被覆探針を用いた電圧パルス法 ($V_{\text{pulse}} = -5.0 \text{ V}$, $T_{\text{pulse}} = 1 \text{ ms}$) により清浄な Si(111)-(7x7) 表面上に創製した Ag のナノドットの STM 像. (b) Ag ナノドット上(A), Ag ナノドットから離れた Si(111) テラス上(B), Ag ナノドット近傍の Si(111) テラス上(C)におけるトンネル分光スペクトル.

STM 像(a)および特徴的なポイントにおけるトンネル分光スペクトル(b)である⁽²¹⁾. Ag ナノドット直上における I - V カーブはゼロバイアスにおいても有限の傾き、すなわち有限のコンダクタンスを有しており、金属的な電気伝導性を示している. さらに興味深い点は、Ag ナノドット近傍の Si(111) テラスにおける電気伝導度が減少していることである. これは、仕事関数の比較的大きな金属 (Ag) と n 型半導体の接触によりキャリアが金属側へ吸い込まれることにより生じる空乏層が Ag ドット近傍に形成されたことに起因する.

従来、電圧パルス法による STM 探針物質移送のメカニズムとしては電界蒸発⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾とポイントコンタクト⁽⁹⁾⁽²⁵⁾の2つが提案されてきたが、電界蒸発モデルにより説明されることが大多数であった. しかしながら、電界蒸発モデルでは、①電界蒸発速度をはるかに超えた大量の原子の瞬間的な移動、②理論電界蒸発しきい電界未満での物質移送の存在、など説明できないことが多く、我々は以下に記すようにポイントコンタクトモデルが正しいと考える. 図4に電圧パルス法により Ag 探針から表面に Ag 原子が移送するメカニズムの模式

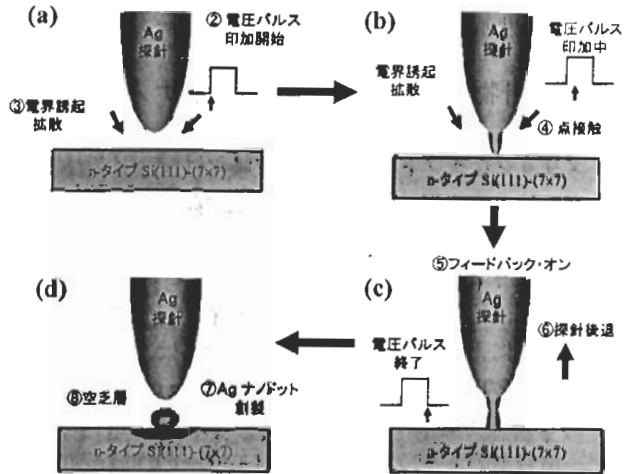


図4 電圧パルス法により Ag 探針から表面に Ag 原子が移送するメカニズムの模式図(点接触モデル).

図を示す⁽²¹⁾. まず STM 探針のフィードバック回路を切断し、電圧パルス印加する. 探針先端に電界が集中することにより、電界誘起拡散が生じる. その結果、探針先端に金属原子が集中し、探針先端は基板表面側へ伸張し、最終的にナノメートルサイズのポイントコンタクトを生じる. ポイントコンタクトが生じると過大な電流が流れ、点接触部分の温度が上昇し、金属原子と基板シリコン原子との結合が形成される. 電圧パルス終了後、フィードバック回路が回復し、探針はフィードバック電流に戻るまで後退する. 金属原子とシリコン原子との結合が強い場合は、探針物質は基板側へ取り残され、ナノドットが創製される. ポイントコンタクトの存在はデジタルオシロスコープにより電圧パルス印加中の電流挙動を調べることで実証することができる. ポイントコンタクトによる探針-基板間電流の急激な上昇が生じた場合には、例外なく探針物質の移送とナノドットの形成が観測されている. また、電流上昇がトンネル電流領域 (~数十ナノアンペア) にある場合は、点接触は形成されず、ナノドットは基板上に形成されていない.

(2) z-パルス法

このように電圧パルス法による探針物質移送がポイントコンタクトにより生じるのであれば、人為的にポイントコンタクトを生じさせることによりナノドットを形成できるはずである. このアイデアのもとに、z-パルス法が開発された⁽²⁰⁾. ここでは、純 Au 探針を用いた z-パルス法の実例について紹介する. トンネル領域にある Au 探針に対してトンネルギャップ距離程度の移動を z ピエゾの伸びる方向にパルス的に与える (z-パルス) と、ある条件下では表面に Au ナノドットが形成される. 図5は単一の z-パルス (-0.3 nm, 1 ms) によって形成された Au ナノドットの STM 像である. 直径 ~6 nm, 高さ ~0.9 nm のナノドットが原子レベルで清浄な Si(111)-(7x7) 表面上に形成されている. ギャップ距離を小さくしながら探針-表面間の電流を測定する実験結果

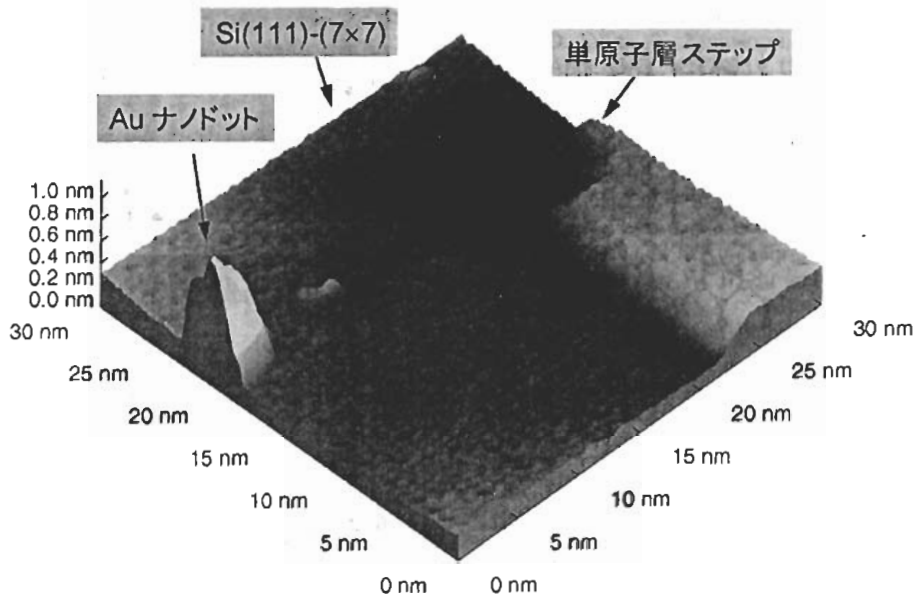


図5 純 Au 探針を用いて z-パルス法により Si(111)-(7×7)表面上に創製された Au ナノドットの原子分解能 STM 像.

から、z-パルス法における探針物質移送とナノドットの形成は、STM 探針が表面とポイントコンタクトすることによって実証された。図6は金の STM 探針に微小なバイス電圧(2 mV)を印加しながら、探針を Si(111)-(7×7)表面に近づけた場合の電流-ピエゾ z 位置 ($I-z$ 曲線) の関係を示したものである。探針を近づけるとトンネル電流は指数関数的に増加するが、ナノスケールのポイントコンタクトを形成すると電流は一定値にジャンプする。この実験の場合、通常の STM 計測の場合 (~1 V) に比較してはるかに微小な電圧を印加しているので、ポイントコンタクトの形成による電流ジャンプを nA 領域において観測することができる。この電流ジャンプは、原子レベルの伝導路形成にともなってコンダクタンスの量子化が実現されたことによるともみえる。しかし、実際に測定される抵抗値 (~80 kΩ) は量子化抵抗 ($R_K = 12.9 \text{ k}\Omega$) よりかなり大きいことから、Si 基板でのナノショットキー障壁の形成に起因すると考えるのが妥当である。このような点接触による電流ジャンプが $I-z$ 曲線測定中に観測された場合、直後の STM イメージングでは、例外なく探針物質が Si 基板側へ移送され、Au ナノドットが形成されている。また、z-パルス法はポイントコンタクトを必ず実現できる距離まで近づけることから、前記の電圧パルス法に比べてより安定にドットを形成できる利点がある。z-パルス法のナノドット形成における安定性を利用してドットを連続創製させることにより連続した1本のナノワイヤを形成することもできる。

3. Si(100)表面安定相の決定と周期構造制御

Si(100)表面は半導体テクノロジーを支える最も重要な材料であり、その構造に関しては多くの研究が行われてきた。

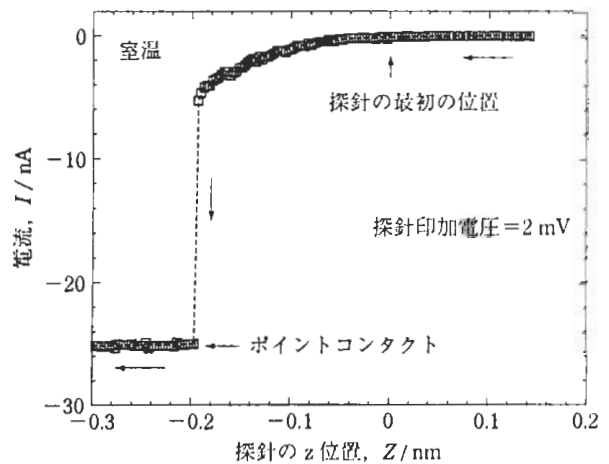


図6 純 Au 探針を Si(111)-(7×7)表面に近づけた場合の距離と電流の関係：電流一定になる地点で探針・表面間の点接触が形成。

しかしながら、Si(100)表面の低温における最も安定な構造に関しては2003年に至るまで共通の理解に達していなかった。このように重要な表面構造が未解決であることは半導体プロセスの計算シミュレーション応用にも影響するため、早急に解決しなければならない課題である。Si(100)表面では図7に要約されるように各種の表面構造が低温相として提案されている。これらの構造のなかで、対称ダイマーと呼ばれる(2×1)構造は室温において観測される相であるが、実際には静的な構造ではなく、非対称ダイマーが高速でフリップフロップ運動していることによる“見かけの構造”である。このようなフリップフロップ運動は熱的に励起される現象であるため、約120 K以下の低温では運動は停止し、非対称ダイマー構造をとるものと理解されてきた。このとき隣り合

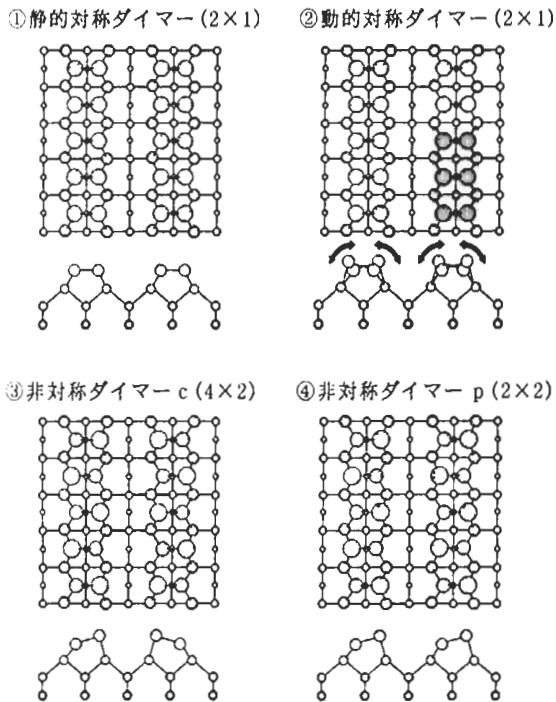


図7 Si(100)表面における低温安定相として提案されている各モデル。①静的な対称ダイマーで構成される(2×1)構造、②フリップフロップ運動する動的な対称ダイマーで構成される(2×1)構造、③非対称ダイマーで構成されるc(4×2)構造、④非対称ダイマーで構成されるp(2×2)構造。

うダイマーは傾く方向を変えた方が下地の格子ひずみを緩和できるので、ダイマーは傾く方向を交互に変えながら整列しており、STMで観察するとジグザグの像が得られる。さらに隣合うダイマー列間でジグザグ構造の位相が等しいものと異なるものの2種類の周期構造が存在し、それぞれp(2×2)構造とc(4×2)構造と呼ばれている。ところが、2000年に複数のグループから低温において対称ダイマー相(静的・動的)が安定に存在することがSTM観察結果により報告された⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾。さらに、理論面や低速電子線回折でも低温におけるフリップフロップ運動の再開をサポートする研究結果が現れたため、これまでの常識的な理解を覆す画期的な発見として大きな反響を呼んだ⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾。一方、その後の低温STM計測によれば、2002年にはp(2×2)構造が最安定構造であるとの報告もなされた⁽³⁰⁾。このように2003年に至るまでSi(100)表面の最安定相の議論は活発化していた。このような混沌から脱するために、極低温場における原子分解能STMイメージング技術を用いてSi(100)表面の最安定状態の決定を試みた。まず我々は40 K以下の温度領域における原子分解能STM計測により、2000年に報告されたような対称ダイマー相は存在せず、非対称ダイマー相のみが観測されることを報告した⁽³¹⁾。

次に残された課題は非対称ダイマー構造である2種類の周期構造(c(4×2)相とp(2×2)相)のどちらが極低温において最安定相であるのか? である。この解答も2003年秋に

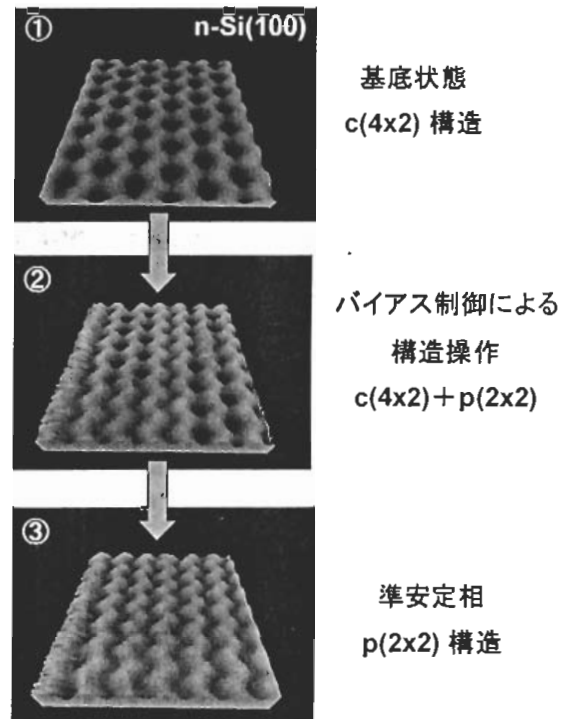


図8 低温STM(~5 K)によるSi(100)表面の構造操作: 基底状態であるc(4×2)構造に対してトンネルバイアスを制御することにより準安定状態であるp(2×2)構造を出現させることができる。

は新たに開発した極限物理場環境STMにより与えられた⁽¹⁵⁾。我々の実験結果は、80 Kから0.7 Kにいたる温度範囲においてc(4×2)構造がSi(100)表面の最も安定な構造であることを示している。この結果は精度の高い密度汎関数法による計算結果とも一致する⁽³²⁾。

極低温相の原子分解能イメージングを追求する過程において、我々はSTM探針から注入するエネルギーを制御することにより、Si(100)表面原子の周期構造操作に初めて成功した⁽³³⁾。10 K以下という非常に低い温度において、我々のグループは準安定相であるp(2×2)構造が出現する条件を発見し、さらにSTM探針とSi(100)表面間の電圧を制御することによってc(4×2)構造とp(2×2)構造間の可逆的な操作に成功した(図8参照)。このような周期構造の操作は、ナノテンプレートを作製する要素技術として利用できる可能性がある。この周期構造操作技術の発見は、Si(100)表面の基底状態を決定する上でも、非常に重要な知見を与えており、また基底状態から室温までの表面構造を統一的に理解する手助けとなる。今後は理論計算を併用して周期構造がトンネル電子により変化する機構を明らかにする予定である。

4. ま と め

走査トンネル顕微鏡によるナノ構造の創製・操作と解析に関して我々のグループにおける最近の研究成果を紹介した。STMにより原子レベルの構造制御からクラスターレベルの

