

解説

走査型トンネル顕微鏡によるナノ創製とナノ計測の融合： アクティブ・ナノ計測

藤田 大介^a, 大西 桂子^a, 鷺坂 恵介^a, 大木 泰造^b

^a 物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所, 〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

^b 筑波大学 物理学系, 〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1

(2004年11月2日受理; 2004年11月18日掲載決定)

走査トンネル顕微鏡 (STM) によるナノ創製とナノ機能探索を目的として, 我々のグループが開発した STM ナノ創製解析手法の概要を説明する. 最初に, 探針物質移送による STM ナノ構造創製の新しい方法を紹介する. Ag 被覆探針を用いることにより, メタリックなナノドットやナノワイヤを再現性良く Si(111)表面に創製することができることを示した. 次に, 自己組織化単分子膜上に創製した Au ナノクラスターの STM 操作技術と低温環境における単一電子トンネル効果の明瞭な発現であるクーロンステアケースの観測について紹介した. 最後に, 極低温環境での Si(100)表面における 2 種類の周期構造間の STM 構造変換操作の発見について紹介した. このように, ナノ創製とナノ計測が融合した STM 手法は, ナノテクノロジーとナノサイエンスを探索する有用な道具となると考えられる.

Fusion of Nanofabrication and Nanocharacterization Using Scanning Tunneling Microscopy: Active Nano-Characterization

Daisuke Fujita^{a,*}, Keiko Onishi^a, Keisuke Sagisaka^a and Taizo Ohgi^b

^a Nanomaterials Laboratory (NML), National Institute for Materials Science (NIMS)

1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaraki, 305-0047 Japan

^b Institute of Physics, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki. 305-8571

* fujita.daisuke@nims.go.jp

(Received: November 2, 2004; Accepted: November 18, 2004)

We have reviewed our recent development of nanofabrication and nanocharacterization technology using scanning tunneling microscopy (STM). Firstly novel STM nanofabrication method using tip-material transfer is introduced. Using an Ag coated tip, highly reproducible fabrication of metallic nanodots and nanowires is demonstrated. Secondly STM manipulation of gold nanoclusters on self-assembled monolayers and observation of clear Coulomb staircases caused by single electron tunneling effect are introduced. Finally discovery of STM manipulation of surface phases on Si(100) at low temperatures is introduced. By combining the nanofabrication and nanocharacterization capabilities, STM can be a powerful tool to explore nanotechnology and nanoscience fields.

1. はじめに

走査トンネル顕微鏡 (STM; Scanning Tunneling Microscope) は、走査型プローブ型顕微鏡 (SPM; Scanning Probe Microscopy) の1つであり、最初に発明されたものである[1]。STM は局所状態密度 (LDOS) ・トンネル発光・局所スピン・非弾性散乱などの様々な多元的物性計測が可能であり、かつ、単原子操作、リソグラフィ、デポジションなどの多彩なナノ加工・創製技術も実現されている。つまり、STM は『ナノレベルでの材料創製と多元的物性解析を原子分解能で実現可能な総合的手法』といえる。STM 技術においては日本も欧米に劣らず先駆的な開発を行ってきたが、今後とも世界水準の技術力を維持するためには高付加価値の計測技術を開発する必要がある。高付加価値化の一つの方法として、我々は“アクティブ・ナノ計測”を提案している[2]。ここで、アクティブ・ナノ計測とは、多様な“アクティブ操作”(例えば応力場、電場、磁場、高温場、極低温場、極高真空場、分子線照射場等)を与えながらナノ計測を行い、材料の多元的情報を収集する手法である。これにより、原子レベルでのナノ構造体の創製と量子効果機能探求のための強力なツールを提供したいと考えている。

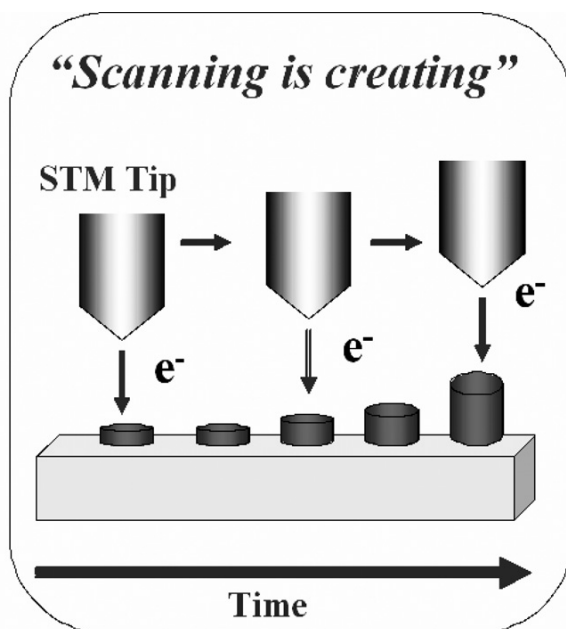


Fig. 1 Schematic representation of “Scanning is creating” STM technology, where nanofabrication and nanocharacterization are merged.

つまり、STM アクティブ・ナノ計測とはナノマテリアルの創製や機能探索のための、創製・加工・計測の融合的手法と位置づけている。キャッチフレーズ的に言い換えれば、従来のSTM計測が”Scanning is believing”型であったのに対して、STM アクティブ・ナノ計測は、”Scanning is creating”型であるといえる (Fig.1)。このような極微構造創製・評価における基盤技術を確立するとともに、我々はアクティブ操作をパラメータとする多次元STMデータベースの構築を目指している。

本稿では我々のグループ (物質・材料研究機構極限場ナノ機能グループ) において開発された様々なSTM アクティブ・ナノ計測技術のなかでナノ創製加工やナノデバイス応用に関連した技術について紹介する。

2. STM 探針物質移送技術の開発

2.1 従来の探針物質移送技術

ナノデバイスを作製する場合、サブミクロンスケールの構造をトップダウン的手法により作製し、サブミクロン領域でのメタリックなナノドットやナノワイヤの創製にボトムアップ型のSTMナノ創製技術を用いる[3]。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であるが、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基礎科学の研究対象でもある。例えば、導電性ナノワイヤ、トンネル障壁及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効果の応用により省エネルギー型のトランジスタやメモリの作製が可能である[4]。導電性ナノ構造創製的手法としてはリソグラフィとリフトオフのプロセスをベースにしたものが従来は主流であったが、STMを利用した様々な手法も開発されている[5-7]。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。探針物質移送法には、探針に電圧パルス印加する電圧パルス法[7]と探針z-軸ピエゾに電圧パルス印加するzパルス法[8]がある。前者の電圧パルス法は1990年にMaminらがAu(111)表面上において成功して以来、多くの研究事例が報告されている[9]。我々が、超高真空環境における清浄なSi(111)7×7表面上で電圧パルス法により初めてAuナノドットの創製に成功したのは1996年である[7]。

探針は電解研磨により作製した純 Au 探針もしくはスパッタ蒸着法等により Au 薄膜被覆された探針を用いた。その後、シリコンウェハ上に形成したミクロンスケールの電極間に Au ナノドット列を配置できることも実証した[10]。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モデルにより説明されることが多数派であった。我々は、探針物質移送のメカニズムとしては、探針と表面間の点接触（ポイントコンタクト）現象が支配的であると主張した。この観点から、探針-表面間に印加する電圧を mV オーダーに保持しながら点接触のみを瞬間的に起こさせる“z パルス”法を 1997 年に開発した[8]。これは、トンネル領域にある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の的に与える方法である。Au 探針を用いた z パルス法により、点接触のみで探針物質を Si(111) 7×7 表面へ移送できることを実証した。ところが、我々の点接触モデルはその後ほとんど普及せず、他のグループからは電界蒸発により説明されることが継続していた[11]。

2.2 Ag 探針による高再現性探針物質移送

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～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、2002 年に我々は純 Ag 探針及び 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[12,13]。Ag を探針物質に用いた場合、より低いパルス電圧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[14]。Fig.2 に室温において Ag 薄膜被覆 W 探針を用いて清浄な Si(111)7×7 表面に電圧パルス法により探針物質移送を試みた場合の歩留りの電圧依存性を示す。わずか 3.5 V（1 ms 幅）の電圧パルスにより～90%の効率を得られており、4 V 以上では、確実に探針物質（Ag）を表面に移送できる。

この結果の重要な点としては、得られる Ag ナノドットの高さ（～2 nm）が比較的大きく十分にメタルと推定できる厚みがあること、及び寸法をパルス条件（パルス電圧及びパルス時間）により制御できることである。ナノドットの平面的な広がりには探針の先端形状に依存する。電解研磨により作製したタングステン探針に厚さ～1000 nm の Ag 薄膜をマグネトロンスパッタ法で被覆した場合、最小直

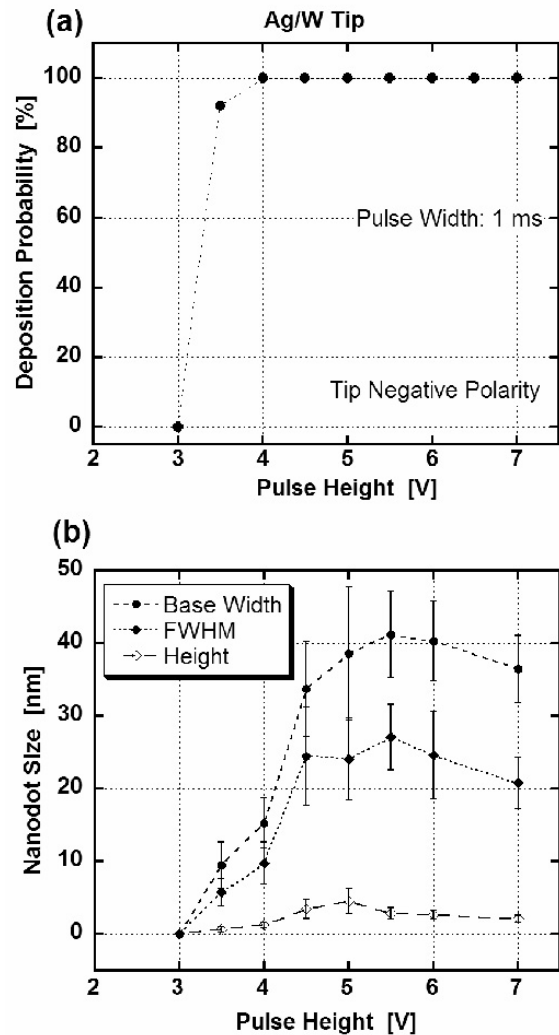


Fig.2 (a) Probability of Ag nanodot formation on Si(111) at RT. (b) Dimensions of deposited Ag nanodots. Ag film of ~1000 nm thickness was coated on a W tip by DC-magnetron sputtering.

径は～10 nm である。これは先端曲率半径が比較的小さい事に起因する。一方、先端が鋭利ではない純 Ag 探針を用いた場合、比較的大きな Ag ドット（直径～100 nm）を得ることができる。

実際に得られた Ag ナノドットが金属であるのか、半導体であるのかは走査トンネル分光（STS；Scanning Tunneling Spectroscopy）により検証することができる。Fig.3 は Ag ナノドットの直上及び近傍における STS (I - V 特性) 計測の結果である。Ag ナノドット直上での I - V 曲線は半導体特有のバンドギャップが消滅し、ゼロバイアスでも有限の状態密度があることが判明した。即ち、得られた Ag ナノドットは金属である。一方、Si(111)7×7 表面では興味深い現象が見られた。ナノドットからの位置

に応じて I - V 曲線が変化することが判明した。特にドット近傍になるほどコンダクタンスが低下する。この現象は金属と n 型半導体との接触により表層に空乏層が生じた事に起因する[14]。

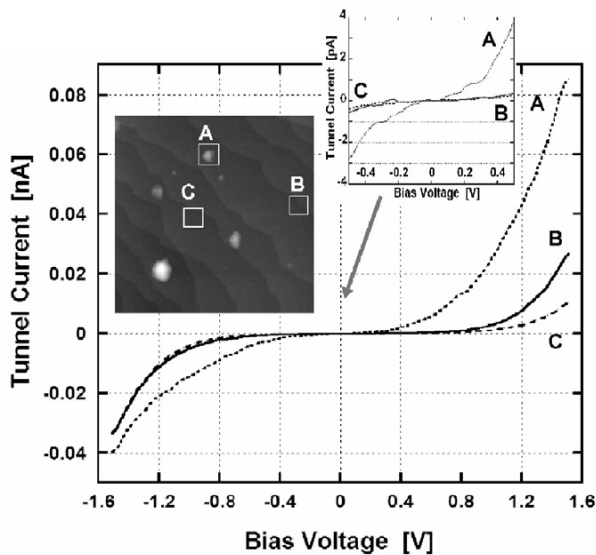


Fig.3 Site-specific tunneling spectroscopy on an Ag nanodot (A), terrace relatively far from the nanodots (B) and near the nanodots (C). Inset: 389 nm \times 389 nm STM image of Ag nanodots on a Si(111)-7 \times 7 surface. The Ag dots were created by applying voltage pulses ($V_{pulse} = -5.0$ V, $T_{pulse} = 1$ ms) to the Ag/W tip.

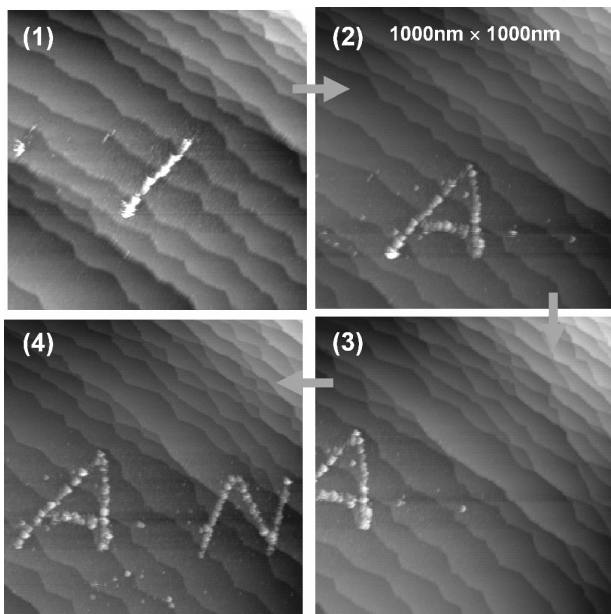


Fig.4 STM images of sequential fabrication of Ag nanowire and nano-characters "A" and "N" by applying voltage pulses ($V_{pulse} = -4.5$ V, $T_{pulse} = 1$ ms) to the Ag/W tip at RT.

Ag 探針もしくは Ag 薄膜被覆探針を用いた場合の高い探針物質移送特性を応用することにより、メタルナノドットのみならずメタルナノワイヤも Si(111)-7 \times 7 基板表面に創製することが可能である。Ag のナノワイヤとナノ文字を作製した例を Fig.4 に示す。この場合、Ag 薄膜被覆 W 探針を用いることにより、幅 10 ~ 20 nm、高さ約 2 nm の Ag ナノワイヤが清浄な Si(111) 表面上に形成されている。

Fig.5 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を示す。まず STM 探針のフィードバック回路を切断し、電圧パルスを印加する。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、最終的に点接触する。点接触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強固な結合が形成される。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。点接触の存在は電圧パルス印加中の電流を調べることで実証することができる。点接触による探針-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。このような STM 探針物質移送を用いたナノ構造創製プロセスに要する時間はパルス印加時間 (~1 ms) ではなく、探針位置の設定時間 (~1 s) に依存する。また、探針位置の確認作業を加えれば、1 ドットあたり ~10 s 程度が必要である。

3. メタルナノクラスターの STM 操作と物性

次に、STM によるマニピュレーション技術と STM による量子効果計測の一例を紹介する。我々は、自己組織化単分子膜 (SAM: Self-Assembled Monolayer) 上に創製した Au ナノクラスターにおける SET 効果の観測とナノクラスターの操作に成功した[15]。Fig.6 にジチオール分子による SAM 膜を利用した Au ナノクラスター創製方法を示す。

最初に真空蒸着法により単結晶 Au(111) 薄膜をマイカ基板上に作製する。次に両端を S 原子で終端されたジチオール分子を用いて SAM を形成する。この場合片方の S 原子が Au(111) 表面の Au 原子と結合

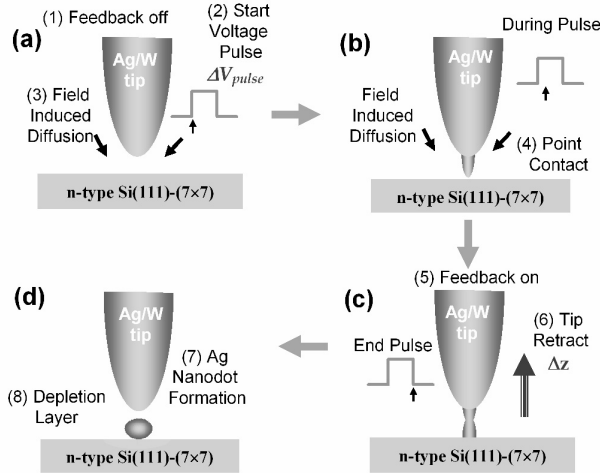


Fig.5 Schematic representations of tip material transfer mechanism in UHV from an Ag/W tip to n-Si(111) by applying a voltage pulse.

ること、②ナノクラスターのサイズがよく揃っていること、③SAM膜の上にクラスターが位置していることにより、Au(111)基板とはトンネルバリアを通してカップリングしていること、が挙げられる。

我々はこのようなジチオールSAM上のAuナノクラスターをSTM探針により操作できることを見出した[16]. トンネルインピーダンス (R_{set}) を一定値以下 (この場合、 $R_{set} = \sim 140 \text{ M}\Omega$) に設定することにより、Fig.7に示すようにSTM探針によりAuナノクラスターを操作 (除去) することが可能である[17]. この値はAuナノクラスターを支えるSAM膜の抵抗にほぼ等しい. つまり、STM探針がAuナノクラスターに接触することにより、探針直上に付着しているものと考えられる. このようなSAM膜上のSTMナノクラスター操作技術を用いることによりナノ回路の創製も期待できる.

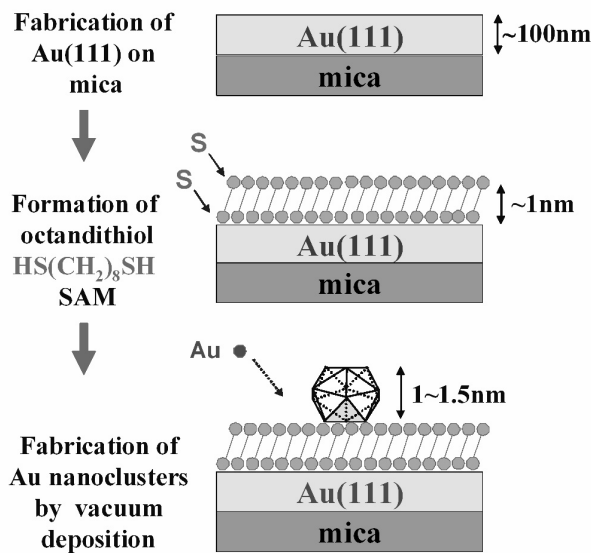
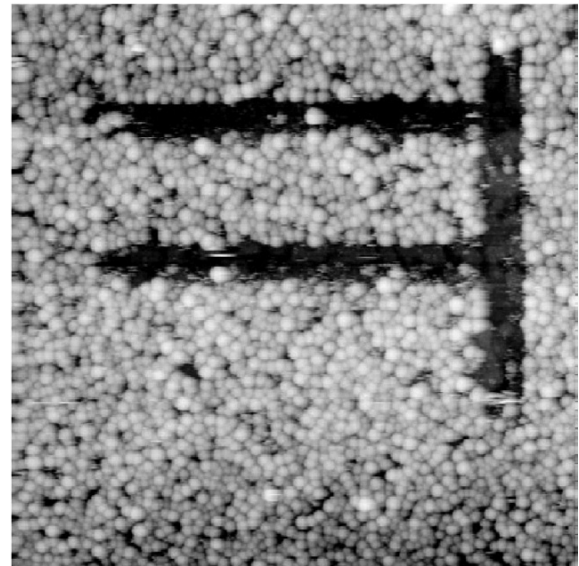


Fig.6 Fabrication process of Au nanoclusters on octanedithiol SAMs.

するが、他方のS原子は表面側に位置する. 最後にAuを真空蒸着する. 飛来したAu原子は表面に突出しているジチオール分子の終端S原子と結合してトラップされ、Au核を形成する. さらに飛来するAu原子が集合して成長し、AuナノクラスターをSAM膜上に形成する. この手法の特徴は、①1 nmクラスのナノクラスターのサイズ制御が可能であ



STM Image 215nm x 215nm

Fig.7 STM image of Au nanoclusters on octanedithiol SAM after STM manipulation.

一方、このような導電性基板とトンネル障壁により絶縁されたAuナノクラスターをAu探針により計測する配置は、典型的なSETの構造になっている. 我々の作製したAuナノクラスターでは静電容量Cが非常に小さい ($\sim 10^{-19} \text{ F}$) ために、トンネル障壁を通して外部回路から1個の電子を注入することにより生じる静電エネルギー ($e^2/2C$) が $\sim 100 \text{ meV}$ オーダーになる. そのため、電子輸送においては、この静電エネルギーを超えるエネルギーが必要に

なる。この結果、ゼロバイアス近傍では電子輸送ができない状態、即ちクーロンブロッケード (Coulomb Blockade) が生じる。バイアス電圧を制御することにより、ナノクラスター内に存在可能な電荷数 (整数値に限る) を1個ずつ増減させることができる。SETは熱擾乱の小さな低温および極微細な構造において発現する現象であり、ナノクラスターの電荷を電子1個レベルで制御できるため、さまざまな極微デバイスを開発することが可能である。実際、超高真空低温STMを用いてトンネル分光計測することにより、Fig.8に示すように、SET効果によるクーロンステアケース (Coulomb Staircase: 電子が一個ずつ段階的にAuナノクラスターに收容・抽出されていく過程) を明瞭に計測することに成功した。このような低温環境における詳細なSTS計測により、ナノクラスターの有する自己静電容量のサイズ依存性を求めることができる[17]。得られた実験結果は、モデルシミュレーション結果と非常に良い一致を示した。また、メタルナノクラスターの有する化学ポテンシャルの揺らぎなど様々なナノクラスター特有の現象も明らかになってきた。また、副産物として、SAM膜の抵抗、静電容量などのナノ構造体の重要な物性値を得ることができるようになった。

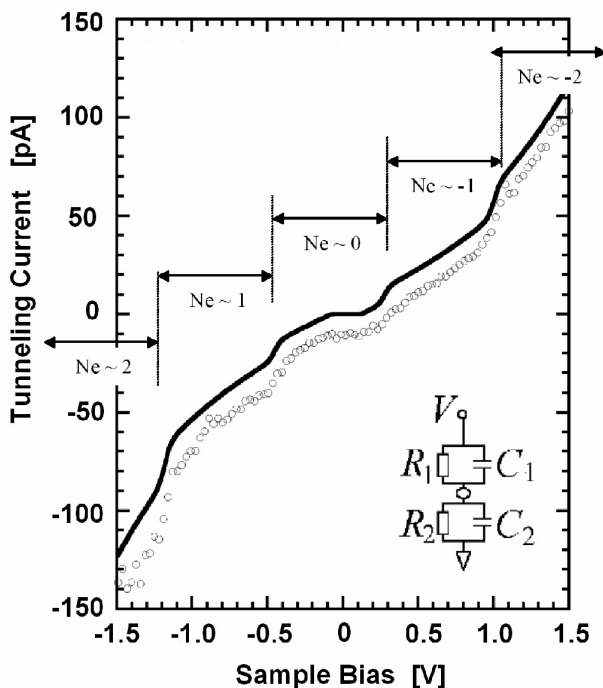


Fig.8 I - V characteristics (Coulomb Staircase) observed on an Au nanocluster located on octanedithiol SAM at 30 K in UHV using a LT-STM. Bold line is theoretical fitting.

4. Si(100) 表面安定相の決定と周期構造制御

我々は極低温・超高真空STMを用いてSi(100)表面の2種類の周期構造間における可逆的な構造変換が可能であることを2003年に報告した[18]。このような周期構造制御はGe(100)表面においても観測されている[19]。最初に、我々がこのようなSTM構造制御を発見するに至った経緯から述べる。

産業応用の観点からSi(100)ウェハは最重要材料であり、その表面構造に関しては多くの研究が行われてきた。しかしながら、低温における最安定構造に関しては最近までコンセンサスが得られなかった。Si(100)表面ではFig.9に要約されるような各種の構造が低温安定相として提案されている。対称ダイマーと呼ばれる (2×1) 構造は室温にて観測されるが、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することによる“見かけの構造”とされている。フリップフロップ運動は熱的に励起されるため、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。隣り合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、傾斜方向を交互に変えながらジグザグに整列する。さらに隣接するダイマー列間でジグザグ構造の位相が等しいものと反転したものの2種類の周期構造が存在し、それぞれ $p(2 \times 2)$ 構造と $c(4 \times 2)$ 構造と呼ばれる。ところが、2000年に複数のグループから静的もしくは動的な (2×1) 相が低温における安定相であると報告された[20,21]。さらに、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[22]。一方、低温STM計測によれば、2002年には $p(2 \times 2)$ 構造こそが最も安定であるとの報告もなされた[23]。このようにSi(100)表面の安定相の議論は現在に至るまで収束することなく継続していた。

我々は、極低温STM計測技術を用いてSi(100)表面の最安定状態の解明を試みた。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[25]。次の課題は、非対称ダイマーからなる2種類の周期構造 ($c(4 \times 2)$ と $p(2 \times 2)$) のどちらが低温において最安定か、であった。我々はさらに1 K以下の計測も行い、最終的には80 Kから0.7 Kにいたる温度範囲において $c(4 \times 2)$ 構造が最も安定であることを示した。これ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[26]。

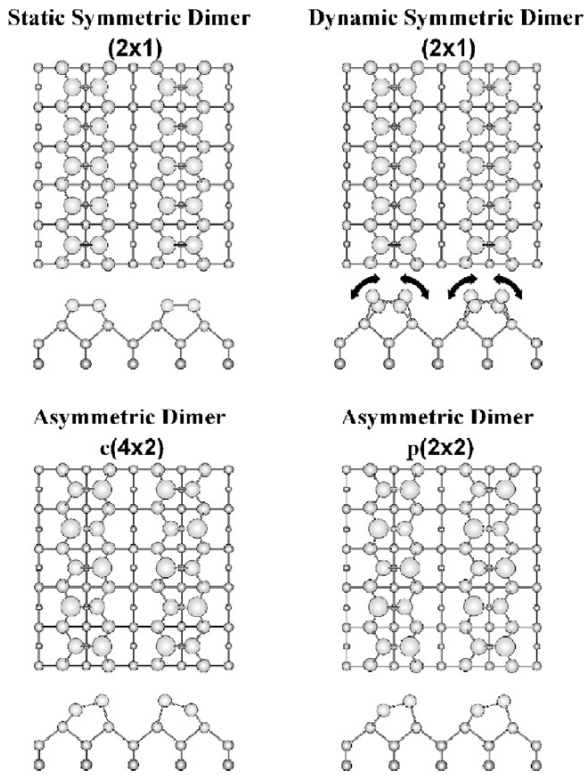


Fig.9 Four proposed models for the ground state of Si(100) surface at low temperatures.

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、 $c(4 \times 2)$ 構造と $p(2 \times 2)$ 構造間の可逆的な操作に成功した (Fig.10 参照).

STM計測による摂動が小さな条件、即ち比較的小さな正バイアスで走査すると初期状態として $c(4 \times 2)$ 構造が観測されるが、我々はこの構造が安定相であると考え、次に、表面へ与える摂動を大きくする、即ちバイアス電圧を上げると構造間の揺らぎが生じ、最終的に $p(2 \times 2)$ 構造に変換することができる。逆に負バイアスで走査すると $c(4 \times 2)$ 構造へ逆変換することができる。このような周期構造の操作は、ナノテクノロジーにおける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もある。また、この周期構造変換技術の発見は、Si(100)表面の基底状態を決定する上でも、重要な知見を与えている。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。

5. おわりに

STMによるナノ構造の創製・操作と解析に関し

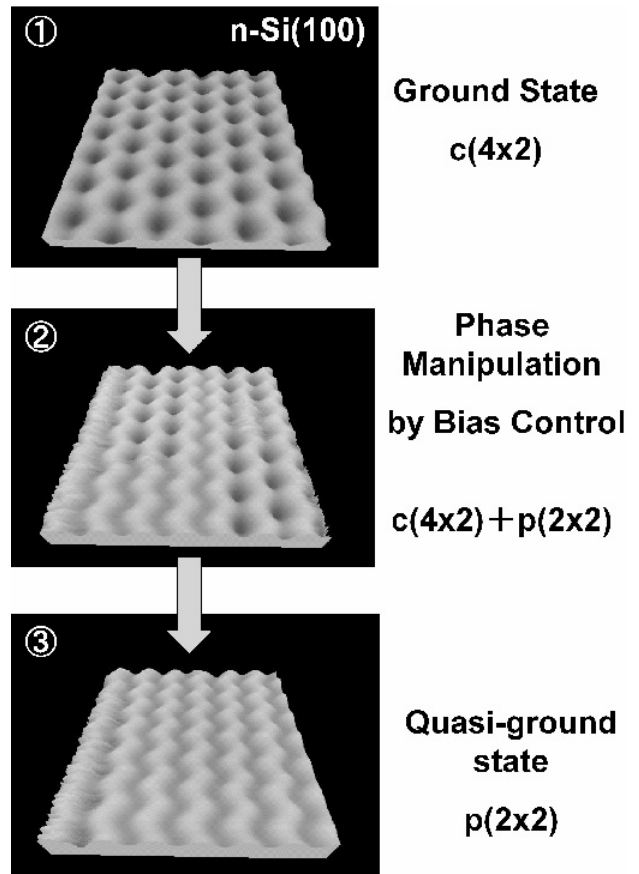


Fig.10 STM phase manipulation on n-Si(100) surface at 4.2K. By bias control operation, we can reversibly change the surface structure between $c(4 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$.

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創製・操作が可能であることを示した。上記のようにSTMによりナノ構造を創製・加工しながら物性・機能を探る手法はナノテクノロジーとナノサイエンスの効率的推進にとって非常に有効である。今後、STM手法はナノ計測とナノ創製の融合化した技術として発展するものと思われる。

STM技術の計測装置としてのもう一方の進化すべき方向は、計測装置としての極限を追求するものである。即ち、計測分解能の高度化、極限的な計測環境の実現、測定精度の向上、などを目指す方向である。このような世界最高水準のSTM装置を開発することは、わが国の精密計測加工技術全体のレベルアップを惹起するものであり、技術立国の主旨に沿うものである。この観点から、我々も極限環境における高性能STMの開発を積極的に進めている。

参考文献

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982)
- [2] 藤田大介, まてりあ, **41**, 623 (2002).
- [3] 藤田大介, Hanyu Sheng, Qidu Jiang, Zhenchao Dong, 根城均, 表面科学 **18**, 460 (1997).
- [4] 高橋庸夫, in ナノエレクトロニクス, ed. by 榊博之, 横山直樹, pp.47-66 (オーム社, 2004) .
- [5] K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa and Y. Oka, Appl. Phys. Lett. **68**, 34 (1996).
- [6] T.-C. Schen, C. Wang, J.W. Lyding and J.R. Tucker, Appl. Phys. Lett. **66**, 976 (1995).
- [7] D. Fujita, Q.-D. Jiang and H. Nejhoh, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 3413 (1996).
- [8] D. Fujita, H.-Y. Sheng Z.-C. Dong, and H. Nejhoh, Appl. Phys. A, **66**, S753 (1998).
- [9] H. J. Mamin, P. H. Guethner and D. Ruger, Phys. Rev. Lett. **65**, 2418 (1990).
- [10] D. Fujita, Q.-D. Jiang, Z.-C. Dong, H.-Y. Sheng and H. Nejhoh, Nanotechnology **8**, A10 (1997).
- [11] J. Y. Park and R. J. Phaneuf, J. Appl. Phys. **92**, 2139 (2002).
- [12] D. Fujita and T. Kumakura, Appl. Phys. Lett. **82**, 2329 (2003).
- [13] D. Fujita, T. Kumakura, K. Onishi and M. Harada, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 1391 (2003).
- [14] H. Lüth, in *Surfaces and Interfaces of Solids*, pp. 372 (Springer, Berlin, 1993).
- [15] T. Ohgi and D. Fujita, Phys. Rev. B **66**, 115410 (2002).
- [16] T. Ohgi and D. Fujita, Physica E, **18**, 249 (2003).
- [17] T. Ohgi, Y. Sakotsubo, Y. Ootuka and D. Fujita, Appl. Phys. Lett. **84**, 604 (2004).
- [18] K. Sagisaka, D. Fujita and G. Kido, Phys. Rev. Lett. **91**, 146103 (2003).
- [19] Y. Takagi, Y. Yoshimoto, K. Nakatsuji and F. Komori, J. Phys. Soc. Japan **72**, 2425 (2003).
- [20] Y. Kondo, T. Amakusa, M. Iwatsuki and H. Tokumoto, Surf. Sci. **453**, L318 (2000).
- [21] T. Yokoyama and K. Takayanagi, Phys. Rev. B **61**, 5078 (2000).
- [22] M. Matsumoto, K. Fukutani, and T. Okano, Phys. Rev. Lett. **90**, 106103 (2003).
- [23] K. Hata, S. Yoshida, and H. Shigekawa, Phys. Rev. Lett. **89**, 286104 (2002).
- [24] K. Sagisaka, M. Kitahara and D. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L126 (2003).
- [25] A. Ramstad, G. Brocks and P.J. Kelly, Phys. Rev. B, **51**, 14504 (1995).