

「走査型トンネル顕微鏡のチップの作製法と その結果」についてのアンケートのまとめ

越 川 孝 範

大阪電気通信大学エレクトロニクス基礎研究所 ㊟572 寝屋川市初町18-8

(1996年6月17日受理)

A Summary of the Answers to the Questionnaire about the Manufacturing and Performance of STM Tips in the Laboratories

Takanori KOSHIKAWA

Fundamental Electronics Research Institute, Osaka Electro-Communication University
18-8, Hatsu-cho, Neyagawa 572

(Received June 17, 1996)

1. 「実験ノウハウ」シリーズについて

読者の皆様は、今年の5月号から今までとは違った見慣れない記事が載っているのに気づかれたことと思う。昨年の春以来、編集委員会で具体的な構想を立ててきた「実験ノウハウ」シリーズである。岩澤前編集委員長の時に「講義・実験シリーズ」構想ができた。たまたま、私が責任者に指名され、後に記すメンバーによる「講義シリーズ検討小委員会」が発足し、何をどのような方針で編集するか検討が始まった。小委員会の委員の方々の熱心な討論が続き、さまざまな新しい提案がなされた。かなり具体的なものもあり、すぐに実行したいと思う提案もあったが、さらに時間をかけて議論が続いた。議論の焦点は、この会誌を読んでおられる方がどのような記事を欲しておられるかということだった。得られた結論は以下のとおりであった。表面科学の研究や開発、およびその成果を生かすような分野で仕事をしている方の中には、この新しい分野で華々しい成果を上げておられる方もおられるし、これから装置を組み立てたい、または装置が入ってきたがどうしようかという方まで、いろいろな方がおられる。しかし、先端の研究をしておられる場合でも、新しい領域に入る場合や新しい装置を設計するまたは使いこなさなければならない場合、一番問題に

なるのは実験の“ノウハウ”であろうということに落ちついてきた。それでは徹底して実験の“ノウハウ”に的を絞って読者の役に立つ記事をのせるという方針で臨もうということになった。また実験のノウハウを研究室で独自に開発したような場合、その内容を公にしてもらうのは難しいのではないかな等の慎重論もあったが、ともかく進もうということになった。

新しい試みなので編集の意図を著者の方々に改めて認識してもらうために、以下のような編集委員会からの御願いを付して記事の執筆を御願した。

「実験ノウハウ」の編集方針

1. 理論的な記述は原則として省く。必要な場合にも最小限にとどめる。
2. 実験を行うにあたり成功のポイントを特に強調して記述する。それが場合により理論的にうまく説明できなくても良い。
3. 失敗した場合の経験もできるだけ記述して、実験を行っているまたは行おうとしている読者に役に立つ内容にする。

「実験ノウハウ」シリーズとしては当然の内容かも知れないが、方針を強調させていただくことにした。執筆を御願した先生方には大きな重荷になったのではない

かと大変恐縮している。しかし、依頼を行ったほとんどの先生方は快く引き受けて下さった。思っていたような危惧はなかったわけである。執筆を御願ひした先生方には、改めてお礼を申し上げたいと思う。

これからしばらく走査プローブ顕微鏡 (SPM) に関連した“実験ノウハウ”が続く予定である。引き続き、次の課題に進みたいと考えている。新しい試みなので今後の編集方針も、読者の方々のご意見を大いに参考にして進めていく必要があると考えている。ぜひとも編集委員会宛にご意見をお寄せ頂けたら有り難いと思っている。

2. 「STMチップの作製法とその結果」に関するアンケート調査結果

以上のような方針で記事を御願ひする一方、委員会では、論文や学会発表では報告されない (できない?) が、実験を行っている現場ではそれぞれ悩みながら研究室独自の方法を開拓しておられるような領域もあるはずなので、それに関して独自に調査をして公表できれば役に立つ記事になるとの議論がでてきた。その手始めとして、走査トンネル顕微鏡 (STM) のチップの作製法とその成功率およびその詳しい内容についてアンケートをとり、その結果を公表しようということになった。STMのチップについては論文や学会で取り上げられる機会が少ない。しかし各研究室では独自の方法でチップ作製を行い、像を得ているのが現状である。満足している場合もあれば、もう少し成功率の高い方法はないかと考えている場合もある。というように、このアンケート調査は上述した条件にうまく当てはまる例ではないかというのが大きな理由であった。

まず、行ったアンケートの内容を以下に記すことにする。

1. チップの作製法
2. 観察の対象と必要な分解能
3. 観察の対象に対し“満足な”像が得られる割合 (セットしたチップの本数に対して“満足な”像が得られたと思われる大体の割合を記入して下さい。)
4. “満足な”像が得られない場合の対策
5. 1の方法以外にも試された方法はありますか? あればその方法と現在使われている方法との比較をできるだけ“成功”した割合で記入して下さい。
6. 3で割合が低いと感じておられる場合、他の方法を試したいと思われますか? もし他の方法でいいと聞いておられる方法があれば記入して下さい。

以上が、質問の内容である。17の大学の研究室、研究

機関および企業から回答をいただいた。どのような形でまとめるのがよいか迷うところであるが、まずできるだけ回答をいただいた内容を詳しく表にすることにし、その後内容をまとめてみることにした。それは、各研究室で使用しておられる方法およびその結果に大きな差があるためできるだけ生の情報を読者に伝えたいと思ったからである。各機関の名称は匿名希望が比較的多かったこともあり公表せず、A, B, C, ……等とアルファベットで表示した。

表1が回答の内容の一覧表である。チップの作製方法を主体にして、分類を行った。内容は以下のようである。1. 電界イオン顕微鏡 (FIM) を用いて電界蒸発でチップ先端を加工し観察を行ったチップを使用する方法。2. アニールによりチップの不純物を除去する方法。3. 電界研磨をしたチップを用いる方法。4. ニッパーにて切断したチップを用いる方法。5. その他。1研究室で2種類以上の作製方法を採用している場合はそれぞれの作製方法のところに別々に分類した。個々の研究室の回答の方法は異なるが、できる限り漏らさずに表に書き込むようにした。また情報が不十分な場合、回答者と直接コンタクトをして情報を得るべく努力をしたが、コンタクトができない場合には残念ながら不十分なまま掲載せざるを得なかった。個々の回答の内容については表を参照していただくとして、チップの作製法に対する成功率を求めてみると図1のようになる。FIMを用いてチップを作製した場合に極端に成功率が悪い結果があるが、それを除くと大体50%以上の成功率が得られている。この結果を見る限り、作製法による大きな

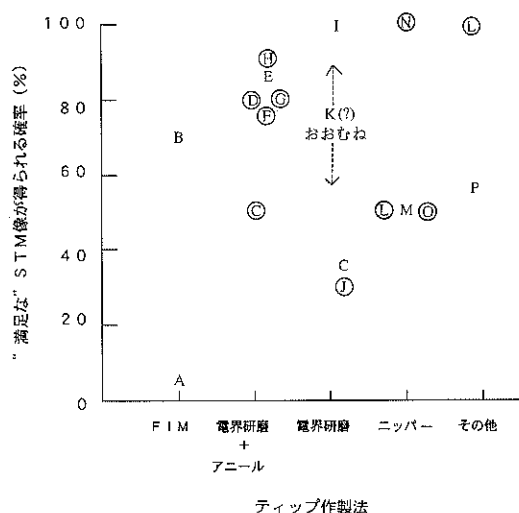


図1 チップ作製法とその成功率
アルファベットは研究室を表す。○印で囲ってあるアルファベットは高い印加電圧をかけた場合を示す。

表1 「STM用タイプの作製方法とその結果」に関するアンケート調査結果

	番号	研究室名	タイプの材料と作製法	観察の対象と必要な分解能	観察の対象に対し“満足な”像が得られる割合	“満足な”像が得られない場合の対策	他のタイプ作製法を試されたことがあるか。あればその方法と現在使われている方法との比較をできるだけ“成功”した割合で記入する	“満足な”タイプが得られる割合が低いと感じているとき、他の方法を試してみたいと思ったか？ 他の方で良いと聞いている方法があれば記入する
I, FIM による研磨と観察	1	A	0.3mmのWワイヤー(2-3cm)。交流5V, 1N-KOHで長さ3mmまで電界研磨。+5Vの交流を用い、NaClを飽和させたアンモニア水で一瞬電界研磨。FIMでタイプの先端の形状の研磨と評価。	層状物質表面の金属元素吸着物質等によって生じる変調構造、変調構造内の原子像。原子分解能。	5%程度	基本的には、良いタイプに出会うまでどんどん交換。しかし、何かの拍子に分解能が改善されることがあるので、どのような探針でも一応測定条件を変えながら走査して様子を見る。	なし	なし
	2	B	WとReのワイヤー。電界研磨+FIMで不純物層を除去。針先端原子を確認しながら使用。	Siを始めとする半導体、グラフアイトを始めとする層状物質。原子分解能。	～70%	タイプを交換。	FIMを使用せず、試料とタイプの間に高バイアスを印加したが、成功率は高くなく、データの信頼性がないので現在は使っていない。	現在の方法はかなり良い。
II, 探針を機械研はる電界研磨後アニール	3	C	W ワイヤー。1N-KOHで電界研磨、直流6V, 初期電流40mA。交流4-5V, 初期電流60mA。+アニール	W(100)単結晶ワイヤー(0.1mm)をエッチングして得られるファセット面。分解能：0.3nm以下。	50%以上	①タイプと試料との間に4-7V程度の電圧を印加する(試料が探針に対して負バイアスになるように)。 ②試料の加熱による輻射熱を利用したタイプの清浄化。	Ptのタイプを試したがWのタイプに比べ製作に手間がかかることや成功の割合が10%程度だったためWのタイプを使用している。	Wに代表される遷移金属(Nb, Ti, Zr等)あるいはそれらの窒化物(NbN, TiN, ZrN)のタイプ。
	4	D	0.3mmのWワイヤー。機械研磨および電界研磨+アニール	金属単結晶表面および吸着種。原子分解能。	80%	試料にアプローチした状態でパルス電圧(～5V)を加える。	なし	なし
	5	E	W ワイヤー。1N-KOHで電界研磨+HF洗浄+エタノール洗浄+UHV中でのアニール(通電加熱または電子衝撃)	半導体表面。原子分解能(超高真空中)	80-90%	タイプの交換。	観察だけならUHV中のアニールなしでも大丈夫(像が得られる率は80-90%)。但し、原子操作を行うためにはアニールをした方がよい。	なし
	6	F	0.3mmWワイヤー。 (1)電界研磨(NaOH 2N水溶液, Ptワイヤー陰極) (2)Ar ⁺ イオンビームスパッタによるクリーニング(UHV-STM中) (3)Wフィラメントを1mm以内に接近させ、約1500Kでアニール(UHV-STM中)	Si表面上の金属吸着構造。分解能：0.4nm(水平)以下	最初のアプローチから十分な分解能が得られる場合は少ない。ほとんどの場合、次の項目の対策が必要。その対策の成功率は70-80%。	像観察時(±2V以内, 0.5nA)よりも、バイアス電流を大きく変化させて試行錯誤的像質の改善を計る。パルス状の高電圧(10-30V)を用いる場合もある。改善がみられない時は、イオンスパッタを再度行う。	なし	必要なし

	番号	研究室名	ティップの材料と作製法	観察の対象と必要な分解能	観察の対象に対し“満足な”像が得られる割合	“満足な”像が得られない場合の対策	他のティップ作製法を試されたことがあるか。あればその方法と現在使われている方法との比較をできるだけ“成功”した割合で記入する	“満足な”ティップが得られる割合が低いと感じているとき、他の方法を試してみたいと思っただか？ 他の方で良いと聞いている方法があれば記入する
II, 探針を機械研磨または電界研磨後アニール	7	G	0.3mmW(110)。20-30%NaOHで電界研磨(直流約8V, 電流0で終了(約5分)。研磨装置を防振台におき、研磨部を望遠鏡で観察、必要に応じマイクロメーターで浸す深さを調節。アセトンで超音波洗浄後保管。) + 10 ⁻⁸ Torr, 約900℃で酸化膜をとばしてチャンパー内(UHV-STM)に導入。Pt-Ir。電気化学学会誌63(1995)230。電界研磨法による作製。	Si, 化合物半導体, 金属/Siの表面。 原子分解能	電界研磨後, 光学顕微鏡(×1000)で選別するが, この段階で約20%は先端の形が良くないので使用しない。残りの分については, 熱処理後80%の確率でSi清浄表面の“満足な”原子像が得られる。	ティップと試料間に数V/nmの電界を印加する。対象がSiのときはトンネル電流0.2-0.3nA, バias電圧4-8Vに設定し, ラスタ走査を行う。数度やっても原子像が得られないときは先端が曲がっている場合が多いので, 他のティップに交換。	市販のPt-Irティップを電界研磨または機械研磨。いずれでも90%以上の確率で原子像が観測可能。しかし, 切断しただけのティップではHOPGの原子像が見える確率は10%以下, Wティップについては, 1社しか試していないが, 原子像が見える確率は10%以下。	一般にW(111)軸を用いると像の安定性に優れているといわれているので, 試してみたい。W, Pt-Ir以外の材料で良いものがあれば試してみたい。
	8	H	超高真空STM用: 多結晶Wワイヤー。電界研磨+アニール。	半導体, 金属材料。水平: 0.5-0.2 nm, 垂直: 0.05-0.01 nm。	90%	試料とティップ間に高電界を印加してティップ先端を変える。	なし	なし
	9	C	Wワイヤー。1N-KOHで電界研磨, 直流6V, 初期電流40mA。交流4-5V, 初期電流60mA。	研究室Cと同じ	30-40%	研究室Cと同じ	研究室Cと同じ	研究室Cと同じ
III, 電界研磨のみ	10	H	大気STM用: 多結晶WとPt-Irワイヤー。電界研磨または切断。	研究室Hと同じ	記載なし	研究室Hと同じ	研究室Hと同じ	なし
	11	I	Wワイヤー。電界研磨(CCl ₄ 液状に1N-KOHを4mmはる, 交流0.5-3V) Pt。電界研磨(CCl ₄ 液状にCaCl ₂ を4mmはる, 交流1-10V) 表面科学9(1988)621参照	①原子像: Ptティップできれいな(対称性が高い)像が得られる。 ②凹凸像: 数10nmの凹凸を得るのに気を使う。表面の凹凸の形状よりもシャープなティップを得ることが原則。	①では100% ②では訓練次第。SEMで一本一本観察しながら最適な条件を探さなければならない。	ティップ先端をSEMで見る。	原子像を得る場合は, ペンチでPtまたはPt-Ir線をきるだけでたいいては十分である。	なし
	12	J	Wワイヤー。NaOHで電界研磨。	GaP, InP, GaAs等のIII-V族化合物半導体表面。原子分解能。	30%	ティップの交換を行う。試料の清浄化を繰り返す。さまざまな印加電圧で試みる。	なし	思う。
	13	K	購入。電界研磨	①分子像: 最高分解能 ②薄膜モフォロジー: まあまあの分解能	おおむね得られる。	ティップを交換。	機械的研磨, 機械的切断(ニッパー)。しかし成功の割合が安定しない。	なし

	番号	研究室名	ティップの材料と作製法	観察の対象と必要な分解能	観察の対象に対し“満足な”像が得られる割合	“満足な”像が得られない場合の対策	他のティップ作製法を試されたことがあるか。あればその方法と現在使われている方法との比較をできるだけ割合で記入する	“満足な”ティップが得られる割合が低いと感じているとき、他の方法を試してみたいと思うたか？ 他の方で良いと聞いている方法があれば記入する
IV, ニッパーによる切断	14	H	大気STM用：多結晶WとPt-Irワイヤー。電界研磨または切断。	研究室Hと同じ	記載なし	研究室Hと同じ	研究室Hと同じ	なし
	15	L	Pt-Ir(購入)。試料測定の場合はニッパーで斜めに切断。	HOPG上にすくい採ったL-B法で調整した単分子膜。0.1nm以下の分解能。	試料の状態の方が問題になる場合が多い。ティップの方は100%。(切断したものでは50%)	ティップを切断し直す。試料を変える。	電界研磨をして使用。市販品がでてからは使用していない。成率は50%程度。切断するよりは長持ちする。	高電界を印加してティップを再生する方法。方法を聞いたがまだ試していない。分子種によるティップの汚染が問題のため。
	16	M	Pt-Ir(購入)。ニッパーで切断。	多結晶SnO ₂ 。数-10nm。	50%	観察を続ける(走査を続ける)。場所を変える。	なし	エメリー紙等で機械的に研磨する方法。
	17	N	多結晶Wワイヤー。ニッパーで切断後アセトン洗浄。	金属単結晶表面。0.01nm以下の分解能。	100%	ティップと試料との間にパルス電圧(<5V)をかける等して、in situでティップの状態を変える。しかし、満足な像が得られない場合は、試料の方に問題があることが多いので試料をより平坦にする処理を行う。	市販のPt-Irティップを使用した経験あり。しかし現在の方法とは比較できない。	なし
	18	O	0.4 mmのWワイヤー。ニッパーで切断。	金属吸着シリコン表面の表面超構造。0.数nmの分解能。	50%位	ティップのバイアス電圧を5-6V位に上げ、ティップの状態を変える。それでもダメな場合は交換する。	なし	なし
V, その他	19	M	Pt-Ir(購入)。Pt-Ir線上にSEMで電子ビームによるロッドを作り、それをティップとして使用。	研究室Mと同じ	10%、ただしニッパーで切断したものより分解能はよい。	研究室Mと同じ	なし	なし
	20	P	Pt-Ir(購入)。専用ワックスを被覆する。図あり(省略)。(必要なら編集委員会まで問い合わせされたし。)	電気化学STMによる水溶液中の金属の腐食現象(in situ観察)。分解能：ケースバイケース	40%	①ティップを変える。 ②フィードバック速度を上げる(発信しないように)。 ③あきらめる。	市販のガラスコートティップを用いた。見かけはガラスコートの方がいいが電気化学的STMではワックスコートティップの方が良い結果が得られた。その理由は不明。	Pt-Irティップの先端は形状のばらつきが大きい(作成方法による)。電界研磨法で作製したティップの先端は鋭くばらつきが小さいと思う。
	21	Q	むしろ基板の汚染状態により像が得られる割合が左右されるので、基板の洗浄に細心の注意を払う。	酸またはアルカリエッチングを行ったシリコン基板の表面粗さの測定。水平：100nm, 垂直：数nm。	50-60%	再度基板に影響を与えない程度に洗浄を行う。	なし	

違いはないといえる。ただ、成功率が低かった場合には回答がなかったのかもしれない。回答を寄せていただいた方々の研究室ではそれなりに成功率が高かった可能性がある。しかし、像がうまく見えない場合の対策として、5 V以上のバイアス電圧またはパルス電圧をかける方法をいくつかの研究室では試みている。図1に○印で囲った結果がそれで、初期のティップ作製過程にあまり関係せず、いずれも80%以上の高い成功率が得られている場合が多い。この方法がティップを高い確率で“満足”な像を得るための有力な方法であるという結果が得られた。その他には個々のティップを光学顕微鏡や走査型電

子顕微鏡で予備選別する等の方法がとられている場合もある。

貴重な時間をさいて、アンケートにご協力いただいた皆様方にここに改めてお礼を申し上げる次第である。

このアンケートの結果について、編集委員会宛にご意見をお送りいただければ幸いである。

講義シリーズ検討小委員会委員名（あいうえお順）

泉 康雄委員，境 悠治委員，長谷川修司前委員，福田安生現編集委員会委員長，前田 滋委員，元廣友美委員，吉武英治前委員，吉武桂子前委員