

論文内容の要旨

論文題目 金属被覆カーボンナノチューブ探針の開発
およびそれによるナノメートルスケール電気伝導計測
〔Development of Metal-Coated Carbon Nanotube Tips
and Application to Nanometer Scale Conductivity Measurement〕

氏名 吉本 真也

本研究では金属被覆カーボンナノチューブ探針の開発を行い、それらを 4 探針走査トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscope: STM)で用い、ナノメートルスケールの電気伝導測定手法を確立させた。

多探針STMは表面上のナノ構造体や表面超構造の電気伝導測定を行う手法として非常に有効な装置であり、近年のナノテクノロジーの発展とともに注目されている実験手法である。しかし、通常の 1 探針 STM で用いられる金属探針を用いたのでは複数本の探針の間隔をナノメートルスケールまで縮めることが困難であり、4 探針 STM に関するこれまでのほとんどの報告は μm 以上の探針間隔で測定が行われてきた。これは、電気伝導測定を行うために金属探針を表面に接触させると金属探針がダメージを受け、先端の実効的な曲率半径が大きくなってしまうためである。本研究ではこれを解決するための手法として、カーボンナノチューブ(carbon nanotube: CNT)を金属探針の先端に取り付けたカーボンナノチューブ探針(CNT 探針)を開発した。カーボンナノチューブはその弾性的性質から、表面に接触して曲げられても負荷を取り除くとまた元の形状に戻る特性がある。さらに、カーボンナノチューブは数 nm から数十 nm という小さい先端半径と高いアスペクト比を持っているためそれを複数本近づけて、ナノメートルスケールの探針間隔が実現可能である。ただし、CNT を金属探針に接続させただけでは電氣的接続が良好でなく、探針自身の抵抗が高くなってしまう。また、CNT 表面又は内部にはガスが多量に吸着、吸蔵されるため、その吸着分子が試料表面を汚染してしまう。そこで、CNT 探針全体を金属で被覆した金属被覆 CNT 探

針を開発した(図 1)。金属被覆を行うことで探針の電気抵抗を下げ、吸蔵ガスによる試料の汚染を防ぐことが可能になった。

探針の開発は大阪大学大学院工学研究科電気電子情報工学専攻片山光浩研究室との共同研究として行われ、私は主に独立駆動型 4 探針 STM を用いて探針自身の特性評価を行い(図 1(d))、その結果をフィードバックして作成プロセスを最適化した。探針の特性評価から、被覆金属には次のような特性が重要であることを発見した。まず、CNT 表面に連続膜を形成すること、次に大気中でも酸化されないことである。グラファイトと同じように、CNT 上に連続膜を形成する金属は非常に少ない。しかし、CNT との濡れ性がよくなれば抵抗の低減につながらない。また、探針作成と探針の利用は別の実験装置で行われるため、輸送の際に大気にさらされてしまう。そのため、酸化の影響も考慮する必要がある。我々はこのような条件を満たす金属として PtIr を見出し、4 探針 STM の特性評価から探針の抵抗が 10 k Ω 以下という低い値を持つことを確認した。しかも、100 回以上 PtIr 被覆 CNT 探針を試料表面に接触させても安定して低い接触抵抗値を示すことを確認し、耐久性にも優れていることが分かった。

また、CNT 探針の作成についても様々な手法を試し、最終的に次のような手法が最もよいことを発見した。まず、誘電泳動を用いて CNT をタングステン探針に接続し CNT 探針を作成する。これは大気中で、非常に短時間で行うことが可能である。次に、CNT 探針を走査電子顕微鏡(scanning electron microscope: SEM)に入れ、CNT の形状確認を行い、よいものに対して接続の補強を行う。補強には電子線蒸着法によるアモルファスカーボンの堆積を用いた。その後、高温処理をしてアモルファスカーボンを強化させた。最後に CNT 探針全体をパルスレーザー蒸着(PLD)によって PtIr 被覆し、PtIr 被覆 CNT 探針とした。この手法の利点は、SEM 観察を行いながら CNT を接続する従来法と比べ非常に短時間で作成が可能である点である。また、補強を行うことで非常に高い強度を持つ。補強を行わない探針の場合、大阪から東京までの輸送で大部分の CNT が外れてしまう。それに対し、補強を行った場合には 8 割以上の探針が輸送後も元のままの形状を保っていた。

このように、電気抵抗が十分低く強度の高い金属被覆 CNT 探針の効率のよい作成手法を確立した。次に、このようにして作成した CNT 探針を独立駆動型 4 探針 STM に導入し、数十~百ナノメートルスケールの探針間隔での 4 探針電気伝導測定を行った。そのために、測定電気回路を改良して電流電圧の分解能を向上させ、また、4 探針の自動アプローチ機能も付加した。試料としては、1 次元導体であるコバルトシリサイドナノワイヤ及び 2 次元導体である Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ Ag 表面超構造を測定した(図 2)。

コバルトシリサイドナノワイヤは Si 表面上に自己組織的に形成される。抵抗率が低く、ナノメートルスケールの配線材料として期待される物質である。過去に独立駆動型 4 探針 STM を用いた測定も行われているが、通常の金属探針を使用したため μm 以上の大きな探針間

隔でしか測定が行えず、しかも主に 2 探針測定が用いられた。また、一つのナノワイヤに対して探針間隔を変えて測定することは出来なかった。そこで、本研究では PtIr 被覆 CNT 探針を用いることで一つのナノワイヤに対して探針間隔を変えながら詳細な 4 探針測定を行った。その結果、ナノワイヤは探針間隔を ~ 35 nm 程度まで近づけても抵抗は探針間隔に比例し、オームの法則に従う古典的な拡散伝導を示した。コバルトシリサイドの室温での平均自由行程が 6 nm 程度なので、妥当な結果である。この実験では試料の電気伝導特性よりも、次のような点が重要である。まず、金属被覆 CNT 探針を用いることで ~ 35 nm 程度の探針間隔が実際に実現可能であることを示した。さらに、4 探針測定を行うことでナノメートルスケールの測定においても数 Ω 程度の低抵抗も測定可能であることを示した。そのために、測定回路系を改良し、電流電圧測定 of 分解能を向上させた。また、CNT 探針を接触させても試料の抵抗が変化せず、SEM 観察からは探針・試料ともに変化が無かったため、CNT 探針を用いると試料へのダメージが無視できる程少ないことが分かった。

2 探針 STM を用いた実験で数十 nm の探針間隔での電気伝導測定は過去に報告されているが、これらは非常に抵抗の高い試料を測定したものであった。つまり、探針と試料の接触抵抗と同程度の抵抗を持つ試料である必要があった。ナノメートルスケールの測定では電極(探針)の接触面積が小さいため接触抵抗を低減することは本質的に困難である。コバルトシリサイドの実験においても、探針と試料の接触抵抗は常に数十 k Ω 以上であった。これはコバルトシリサイドの抵抗と比べ 1000 倍以上大きい。つまり、導電性試料の測定には 4 探針測定が不可欠であるといえる。

Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面超構造は 2 次元自由電子的で金属的な電子状態を持ち、表面超構造の電気伝導研究にしばしば用いられている系である。しかし、異方性がなく低温で絶縁体的振る舞いを見せるため、表面状態の電気伝導度の定量的な検出は行われていない。そこで、本研究では詳細な探針間隔依存性測定と電子線照射による電気伝導度変化を測定することで表面電気伝導度の検出に成功した。

Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面に対して 200 nm \sim 100 μ m の探針間隔で詳細に 4 探針測定を行った。p 型基板では基本的に抵抗が探針間隔に反比例する 3 次元伝導的振る舞いを示したが、抵抗率の高い基板を使用した場合には探針間隔を縮めると抵抗が探針間隔に依存しない 2 次元伝導的振る舞いを見せた。n 型基板を用いた場合には探針間隔に依らずに 2 次元伝導的な振る舞いをみせた。2 次元伝導の領域では表面状態及び空間電荷層の電気伝導度のみが測定可能である。探針間隔 10 μ m 以下の領域では電子線による電気伝導度の変化が見られたため、n 型基板を用いて電気伝導度の電子線照射量依存性を測定した。

ここで、比較のために欠陥導入による電気伝導度の変化が研究されている Si(111)4x1-In 表面について、電子線照射による電気伝導度変化を測定した。その結果、電子線によって In 鎖に平行方向の表面状態の電気伝導のみが減少し、垂直方向の空間電荷層の電気伝導度は

変化しないことが分かった。電子線による変化の原因は残留水素分子の解離吸着が考えられる。この結果と比較を行うことで、 $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面においても電子線によって表面電気伝導度のみが減少したと考えるのが妥当であると分かった。その場合、銀を 1.02 ± 0.01 ML 蒸着して作成した $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ 表面の表面状態の電気伝導度は $41 \pm 4 \mu\text{S}/\square$ 、空間電荷層の電気伝導度は $14 \pm 2 \mu\text{S}/\square$ であることが分かった。

以上のように電気伝導度の詳細な探針間隔依存性と電子線照射量依存性を測定し、初めて表面状態と空間電荷層、バルクの 3 つの全ての電気伝導度を定量的に区別して求めた。

本研究では金属被覆 CNT 探針を 4 探針 STM で用いたナノメートルスケールの 4 探針電気伝導測定をルーチン的に行うことを可能とした。この手法はナノ構造体の電気伝導特性を調べるのに非常に有効であることを示した。この手法を用いた測定は今後ナノ構造体の様々な特性を明らかにしていくと考えられ、本研究でその技術を確認し、いくつかの応用例を示した。

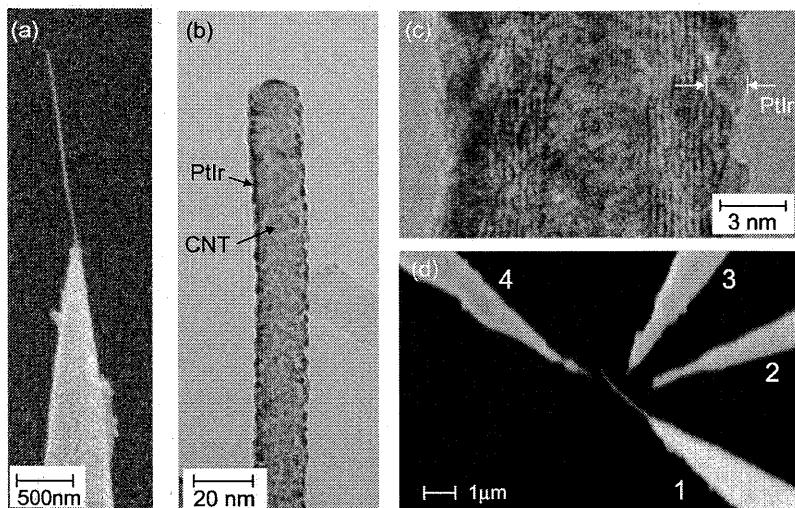


図 1. (a)PtIr 被覆 CNT 探針の SEM 像、(b)(c)TEM 像。(d)4 探針 STM 装置による CNT 探針の特性評価の SEM 像。

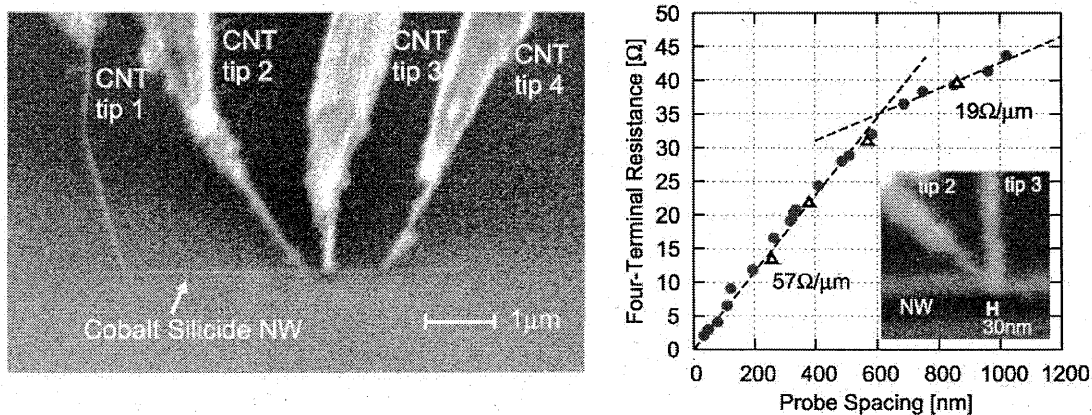


図 2. PtIr 被覆 CNT 探針を用いたコバルトシリサイドナノワイヤの 4 探針測定。