

極微小電流計測型ナノプローブその場観察システムの開発 New In-situ Electrical-Force Characterizing System for TEM

岩田博之[†], 奥田東[†]
Hiroyuki Iwata[†], Azuma Okuda[‡]

Abstract: Piezo-driving specimen holder for Atomic scale high-resolution electron-microscopy (TEM) was realized. Various in-situ experiments in TEM, example for, structural variation, contact-force, contact electrical current, bonding, separation were observed. The deformation process of multiwalled carbon nanotubes was directly observed using TEM. High elasticity and the subsequent damage process of the nanotube were demonstrated. In-situ Current-Voltage Characters were calculated with several multimeters integrated with PC.

1. はじめに

カーボンナノチューブ (Carbon NanoTube CNT)をはじめとする各種ナノワイヤーのナノメートルサイズの構造体が持つ特殊な性質が、近年注目を浴びている。CNTはダイヤモンドをも上回る引っ張り強度という機械的特性を生かす工業的利用法はいまだ拡がっているとは言えないが、その高いアスペクト比を冷陰極電子源として利用するFED (Field Emission Display)などはすでに試作品が実際に作られており、実用的な研究開発も活発である。他にもCNTの持つ数々の特殊な性質はエレクトロニクスから化学まで広い分野で研究が進められている。また、金属ナノワイヤーにおいては、ナノスケールで発生するバリスティック伝導、クーロンブロッケイドなどの量子論的な振る舞いは、将来的な微細化電子デバイスの基礎研究において重要な役割を担っている。このようにナノ構造体の性質を利用するためには、まずナノ構造体について詳しく知る必要がある。

ナノ構造体の性質を知るためには、マクロな測定法で得られる値から類推するには限界があり、どうしても個別のナノ構造体単体に対して個別に位置決めアクセスする必要がある。つまり、ナノ構造体一つ一つに対し電極や作用点となる固定端を取り付け、電気計測や応力測定を行うのである。こういった測定を行う方法の一つとして探針をナノメートルレベル以下の動作分解能でナノ構造体に対し接触・操作して測定を行う「その場計測」がある。その場計測とは、顕微鏡などで試料を観察しながら何らかの環境変化を試料に対し与え、それに対する変化を数値として得る観察法を言う。つまり、探針を用いたその場計測とは、探針によって試料に接触・操作、計測を行う観察法である。

特に試料をナノ構造体とする場合は、観察に高分解能顕

微鏡が求められる。ナノメートルを超える分解能を持つ顕微鏡として、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、そして走査プローブ顕微鏡(SPM)がある。SEM及びSPMはともに表面観察に限定され、また走査時間が存在しているなどの問題点がある。試料の変化を実時間に原子レベルで記録しようとした場合、走査時間は大きな問題となる。ただし、走査時間のないTEMにも問題はある。TEMは試料の保持されるポールピース内は無駄な空間がほとんどなく、そこにその場計測の装置が入るようにするには技術的に困難である。しかし、試料の内部構造も観察可能で、空間的・時間的分解能が非常に高いという利点があるため、すでに複数の研究グループでTEMに探針を組み込んだ装置が開発されている。

例えば、走査トンネル顕微鏡(STM)と複合化することで、STM像とTEM像からの複合的な解析を可能にし、探針が作用する原子をTEM観察することでSTM像のより正確な解釈を可能としている装置¹⁾。原子間力顕微鏡(AFM)を内蔵し、試料の応力特性をnNレベルで計測しながら、試料の変形の様子を原子レベルで観察・記録できる装置などがある²⁾。

SPMはナノレベルで動作、電界の印加等ができることから、ナノインデンタ³⁾、原子の引き抜き⁴⁾⁵⁾、原子の交換操作⁶⁾、ナノワイヤーの形成⁷⁾などといったナノ領域特有の現象を引き起こすことができる。こういった現象の中には未だに解明されていないものも多々あり、その現象をTEMで同時観察できる前述したような装置はその解明に役立つと期待されている。

また、TEMに複合化されたSPMは、その複合化した観察法よりも試料に対しナノレベルで操作を行えるという機能が今後より重要視されると考えられる。つまり、探針をTEMに組み込むにあたってSPMの高度な機能は必ずしも必要ではないことになる。

そこで、本研究では電気計測に機能を絞った探針を用いたTEMその場計測装置の開発(設計・製作)を行い、その動作検証及びCNTを試料とした時のその場計測を行った。

愛知工学部工学部電子工学科(豊田市)

[†] 愛知工業大学総合技術研究所(豊田市)

[‡] 現(株)オークマ(大口町)

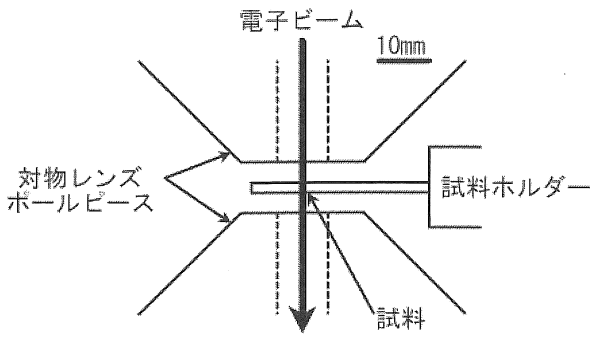


Fig. 1 Inside of TEM around the specimen

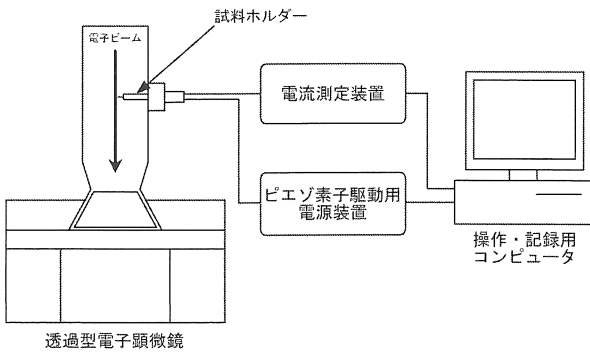


Fig. 2 Schematic of the in-situ system

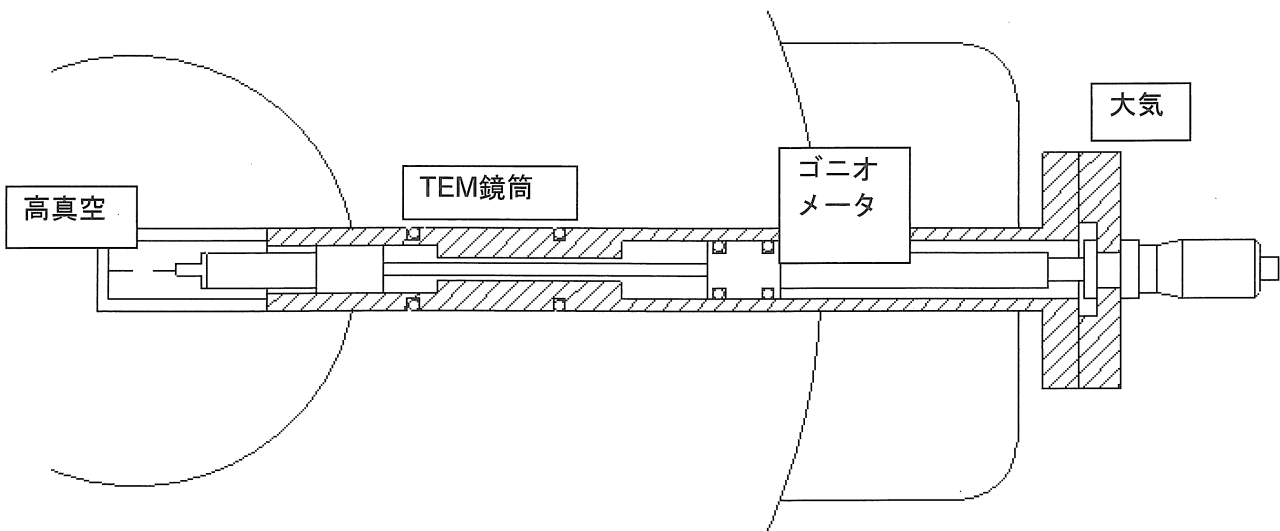


Fig. 3 Schematic of the in-situ holder in TEM

2. 計測システム的设计・製作及び動作検証

ナノ構造体に対してその場計測を行うためには(1)試料に対しサブナノメートルレベルで3軸の微動が可能な探針を持つこと、(2)試料に対し電圧を印加し電流測定が行えること、(3)装置によるTEMの真空度の悪化や振動による分解能の低下は極力少なくすることが必要である。TEMは日本電子製JEM-2010を使用する。JEM-2010は加速電圧最大200kV、点分解能は0.25nm、線分解能は0.14nmと原子分解能があり、

ナノ構造体の観察に対して十分な性能を持っている。TEM蛍光板上で最大120万倍にして観察可能であり、さらに搭載されたビデオカメラで撮影することによってモニター上でさらに約20倍され、約2400万倍で観察・記録することが可能となっている。

TEMにその場計測装置を組み込むにあたり、試料ホルダーに組み込む方法を選択した。JEM-2010の試料ホルダーはサイドエントリー型であり先端近くの直径は約16mmである。また、試料はTEM本体の対物レンズポールピースのギャップ約10mmの中間に保持される(Fig.1)。そのため、組み込まれるその場計測装置には小型化が求められる。

探針は試料ホルダーの軸上に配置し、試料は探針に相対するように配置した金属線に取り付ける。そのため、試料は粉末状のものに限られる。探針をサブナノメートルレベルで3軸微動させるために、アクチュエータにピエゾ素子を使用する。そして、試料ホルダーにはピエゾ素子を駆動させるための電源装置、電流測定のための装置などが接続される。操作を容易にするため、装置に対する操作はPCを用いて行う。その場計測システム全体の概略図をFig.2に示す。

探針はピエゾ素子を使用して動作させる。そのため移動範囲は非常に狭く最大30μm程度である。したがってピエゾ素子による微動だけでなく、別途粗動機構を用いて試料に接近させるが必要となる。

電源装置の出力電圧の分解能の限界のみに従うため、電源装置の性能を上げればどれだけでも高い分解能で歪を生じさせることが出来る。こういった特性を活かし、SPMではピエゾ素子を使用して原子分解能観察を可能にしている。以上のことからピエゾ素子はサブナノメートルレベル以上の動作に適していることがわかる。

空間に限られるTEM内で使用することは技術的に困難我伴うが、電極が縦に4分割された円筒形ピエゾ素子を用いることで3軸に微動を可能とした。対抗面の電極に逆符号電圧を印加することで横方向に歪むことが出来る。

ピエゾ素子は微小な歪を発生させることには最適である。しかし、大きな変位を求める場合には適していない。実際、数10mmのPZT素子に履歴を考えず抗電界以下でできるだけ高い電界を印加するとその歪は数10μm程度である。探針と試料の間隔が数10μm程度では試料の交換が困難になると考えられる。そのため、ピエゾ素子での駆動とは異なる方法

で試料に対し最大ミリメートルレベルの範囲で粗動が行えることが必要である。

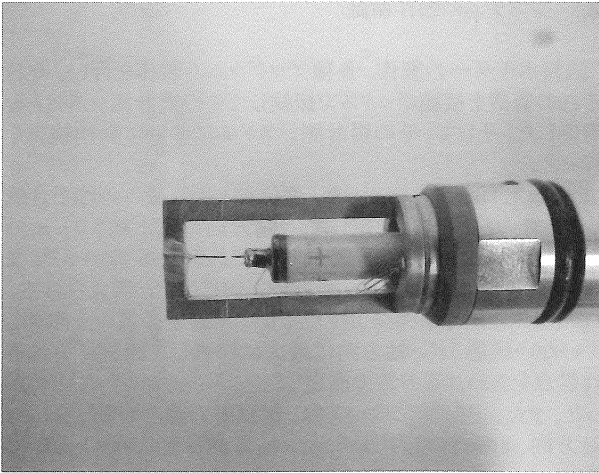


Fig. 4 Schematic of the holder tip

この装置ではマイクロメータヘッドを利用して粗動を行うこととした。マイクロメータヘッドの操作部分を外に出し、ヘッド

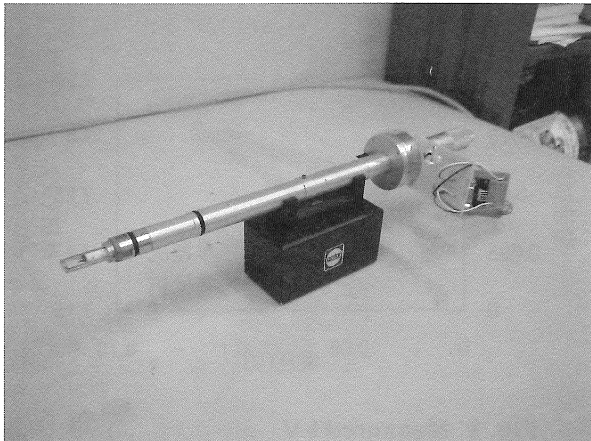


Fig. 5 Schematic of outline of the holder

部分を延長させ、そこにピエゾ素子及び探針を乗せることで、ピエゾ素子ごと探針を粗動させる。この方法の場合、鏡筒内部(高真空)と外部(大気中)を機械的に接続しなければならないため、鏡筒内部の真空を破る可能性がある。そのため、どこかにOリングを使用したピストン部を作り、そこで鏡筒内部の真空度を保つ。

設計した試料ホルダーの模式図をFig.3に示す。探針の粗動は試料ホルダーの軸方向に行われることがわかる。

粗動用マイクロメータヘッドは差動機構によって測定分解能は100nmと、一般的なものに比べ極微動を可能にしている。ヘッドは回転せず、最大測定範囲は2.5mmとなっている。

本装置に用いたピエゾ素子駆動用の電源装置の出力電圧範囲は-80~80Vである。粗動の精度の関係から試料ホルダー軸方向の微動の動作範囲は最低でも±0.5μmは必要と考えられる。そこからピエゾ素子のサイズを逆算し長さを20mm、外径を5mm、内径を3.5mmとした。

試料ホルダー先端まで通すリード線は測定用(2本)とピエゾ素子用(5本)で計7本必要であり、0.08mmポリウレタン線を使用した。探針は先端半径10nmのSTM用白金イリジウム

(PtIr)探針を用いている。試料台も同じくPtIrの線材を用いている。

ピエゾ素子駆動用電源装置はクラインディーク社製の鋸歯波形の交番電圧による動作と、直流電圧による動作両方を1軸のみで行うことが出来るものである。

探針操作を直感的に行うため電源装置の遠隔コントロールのためのプログラムを製作し、コンピュータからRS-232Cを使用して電源装置を操作することとした。プログラムの動作画面がFig.1である。

十字にボタンが並んでいる。縦方向がy軸の操作、横方向がx軸の操作。その横にある縦に並んだボタンがz軸の操作である。それぞれ軸についてカウント増加のステップ量を指定できるようになっている。その横にある表示が各電極に対する出力のカウント数を表すモニターである。ピエゾ素子をマイクロメータヘッドの方向から見たときの電極の配列になっている。リストボックスのA・B・C・Dの表示を変えることにより、電極に対してチャンネルを変更することが出来る。また、それぞれのチャンネルのカウントは、カウントが変化するたびに時刻と共にExcelのシートに保存されるようになっている。

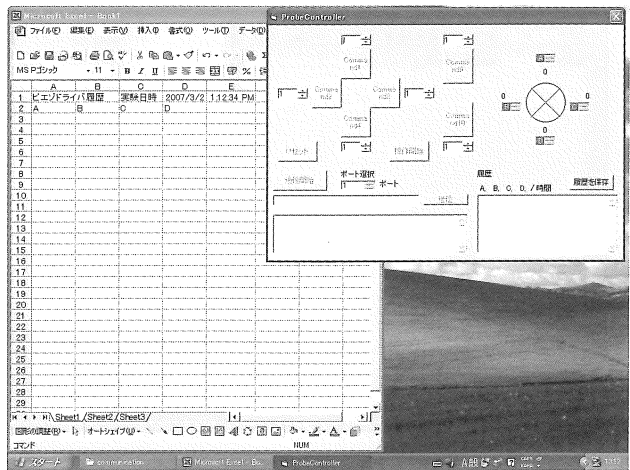


Fig. 6 PC aided probe controller

ナノ構造体は一般にコンダクタンスが低い。ボロンナノワイヤーでは数Vの電圧で数nAの電流しか流れない10)。だが、高電圧を印加し大きな電流を流した場合はジュール熱などによるナノ構造体の劣化を抑えるため、電流の測定装置にはnA以下の測定が必要となる。そのために使用した計測機器について以下に述べる。

使用した装置、KEITHLEY社 Model6430 は指定した電流・電圧値を印加し、同時に電流・電圧を測定できる機能を持っている。印加/測定を単独で行うことも可能である。印加及び測定性能をTable1に示す。また、特徴的な点としてリモートプリアンプを装備していることが挙げられる。このプリアンプを測定対象の付近に配置することでケーブルノイズを大幅に低減させている。本体はGPIBとRS-232Cのインターフェースを装備しており、コンピュータから各種の操作が行えるようになっている。

Table 1 operating current and voltage

	印加範囲	測定範囲
電圧	5μV~210V	1μV~211V
電流	0.5fA~105mA	10aA~105.5mA

その場計測では、探針の操作を行い同時に顕微鏡の操作が求められる。当然自動計測の機能が必要である。そこで測定間隔や印加電圧の指定をし、連続して測定値の記録が行えるプログラムを製作した。プログラムの動作画面をFig.6に示す。インターフェースとしてGPIBを選択した。Model6430はIEEE-488.2を採用しており、SCPIコマンドを使用して操作が可能である。

測定値記録用プログラムはアドレス変更、通信テストが行えるようになっている。測定に関しては測定間隔、印加電圧などが指定できる。連続測定のボタンを押すことで指定した測定間隔での測定・記録が行える。また、ワンショット測定のボタンは単発の測定の場合に使用する。ワンショット測定ボタンを押すことでreadボタンが使用可能になり、readボタンを押すことで記録される。測定装置から取得した数値とそのときの時間は横のテキストボックスに表示される。そして、測定値はExcelのシートに現在の時間及び時間経過と共に記録されるようになっている。

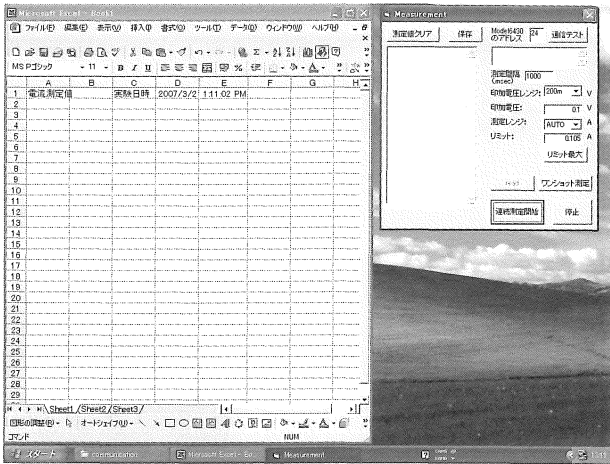


Fig. 7 PC aided measurer

試料ホルダー、電源装置、測定装置を接続するボックスを製作した。電源装置との接続、試料ホルダーとの接続はコネクタにMini D-Sub 15ピンを使用している。マルチメータ等をボックスの端子に接続することでピエゾ素子の各電極の電圧をモニターすることができる。

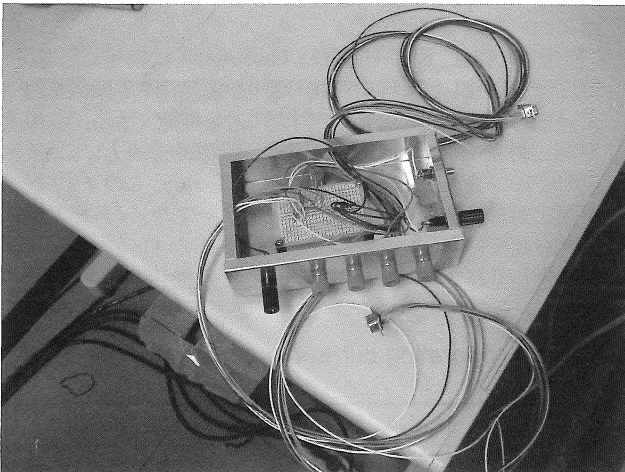


Fig. 8 connection box

3. システムの動作検証

試料ホルダーの製作、各種プログラムの製作を行い、それぞれの装置を接続ボックスで接続してその場計測システムを構築した。そして、その場計測システムについて動作検証を行った。

蛍光板上TEM像を撮影した。変位前と変位後の画像を合成し、探針の移動量を測定した。y軸方向には±約2.9μm、x軸方向には±約0.46μm移動可能であることが分かった。また、z軸方向に関してはy軸方向と同じほど考えられる。TEMの焦点移動距離を用いて、ピエゾ素子に電圧を印加していない状態からz軸方向に最大に移動した探針にそれぞれ焦点をあわせる方法で測定したところ、±約2.7μmと分かった。また、分解能については、電源の分解能から計算し、y軸方向、z軸方向は約1.4nm、x軸方向は約0.2nmと分かった。

電子線非照射時の探針-試料台電流測定を行った(I-V特性Fig.9参照)。また、電圧を0.1Vで固定した時の電流の時間経過をFig.10に示す。電流の時間経過の測定においては経過時間約100秒まで電子ビームを照射している。また、経過時間約20秒までは探針が動作している。

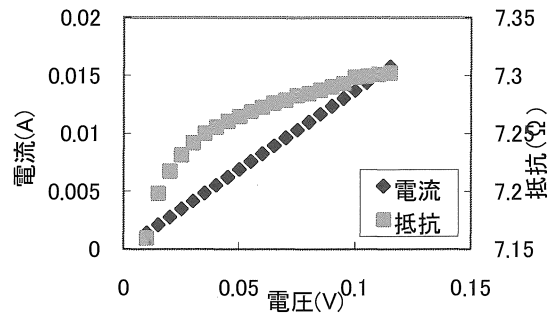


Fig. 9 Measured I-V

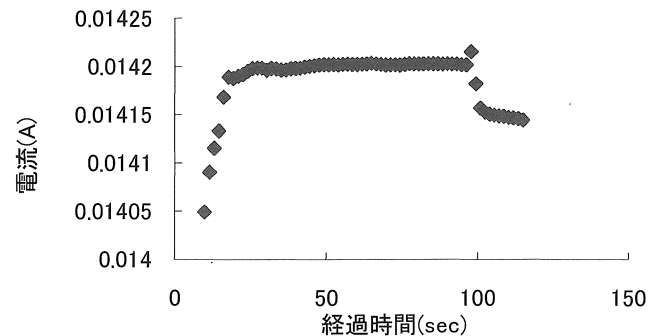


Fig. 10 Time response of electrical current

動作検証の結果から、透過型電子顕微鏡内で探針が正常に動作することを確認した。だが、探針のx軸方向の移動量は測定値が±0.46μm、計算値が±0.57μm、誤差が19%

あった。TEM像の撮影や画像合成などの影響による測定誤差も考えられるが、 piezo素子の電歪効果や分極回転による履歴が生じたためとも考えられる。また、z軸方向の移動量(測定値 $\pm 2.7 \mu\text{m}$)がy軸方向(測定値 $\pm 2.9 \mu\text{m}$)の移動量より $0.2 \mu\text{m}$ ほど小さかったのは、電子ビームの方向とpiezo素子のz軸の向きにねじれがあるためと考えられる。これはpiezo素子をx軸に回転させ調整すれば改善できると考えられる。

電流測定についてはほぼ線形なI-V特性グラフを得ることができた。ただし、電子ビームを照射すると電流値が変化するが、これは探針・試料台に対する電子ビームの照射面積にほぼ比例して増減すると考えられる。探針を動作させると照射面積が変化し電子ビームによる電流も変化すると思われるため、トンネル電流など探針の動作によって変化する電流を測定する場合、電子ビームによる影響を除去する必要がある。電流の時間経過について、経過時間約20秒までは探針が動いるために接触面積が変化して、電流が急激に増加したと考えられる。その後、約100秒ごろから電流が減少しているのは電子ビームを探針・試料台から外したためと考えられる。

4. カーボンナノチューブの電気伝導度のその場計測

4.1 測定方法

第2章で構築したその場計測システムを用い、その場計測を行った。試料としてCNTを使用する。CNTは高いアスペクト比のため、探針を用いて個々を選択することが比較的容易であり、多層CNT(MWNT)では直径が数10nmとTEMでの観察もしやすいと考えられる。

CNTはMWNTと単層CNT(SWNT)が混合されたものを使用した。エタノール中に分散させたCNTをガラス上で乾燥させ、葉さじで削ぎ取り、探針の先端に付着させた。測定の様子をTEM像を図11(a)(b)(c)(d)に示す。焦点の合っている1本のMWNTがある(a)。探針を動作させ、そのMWNTが湾曲することで試料台と機械的に接触していることを確認した(b)。この視野外の領域でCNTが両者に接触している箇所は見当たらなかった。測定対象のMWNTは最も細い部分の径が9.3nmであった。この状態で探針-試料台間に $-5\text{V} \sim 5\text{V}$ までの電圧を印加し、電流を測定した。I-V特性の測定後、 -5V を印加し続けるとMWNTは断裂した(d)。

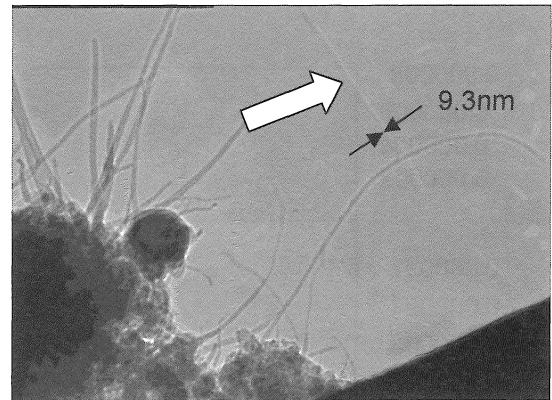
4.2 結果

測定したI-V特性の結果をFig.12に示す

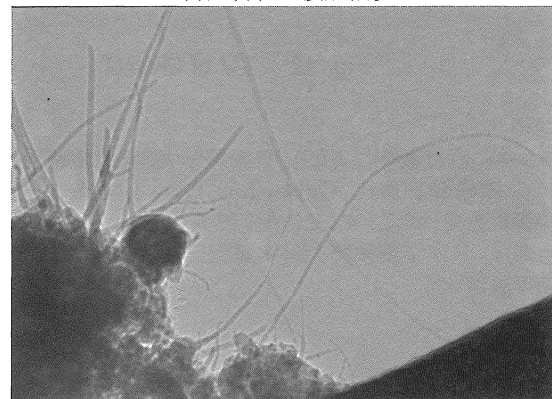
4.3 考察

Fig.12から電圧が低い時は電流が流れにくく、電圧が高くなると流れやすい。この電流値の平坦な領域はバンドキャップと対応すると考えられ¹¹⁾、ここから測定したMWNTは半導体的CNTであることがわかる。

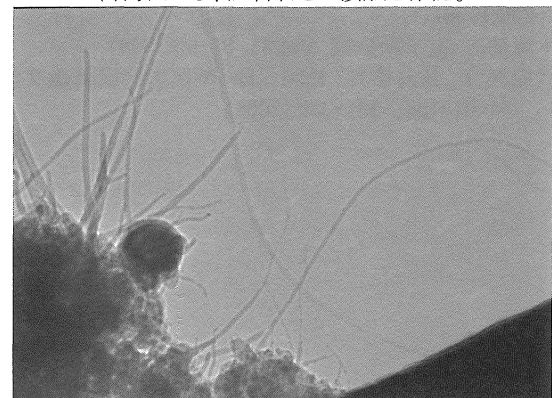
I-V特性測定後にCNTが断裂したが、これはCNTの機械的変形等によって局所的にコンダクタンスが低下し、そこに大きなジュール熱が発生したことが原因と考えられる。



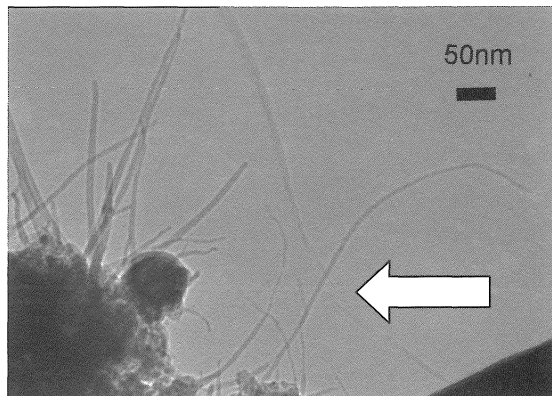
(a)試料台に接触前。



(c)湾曲から、試料台との接触を確認。



(c)さらに湾曲した状態。



(d)-5V印加により断裂した(矢印が断裂部)。

Fig. 11 In-situ experiment of MWNT

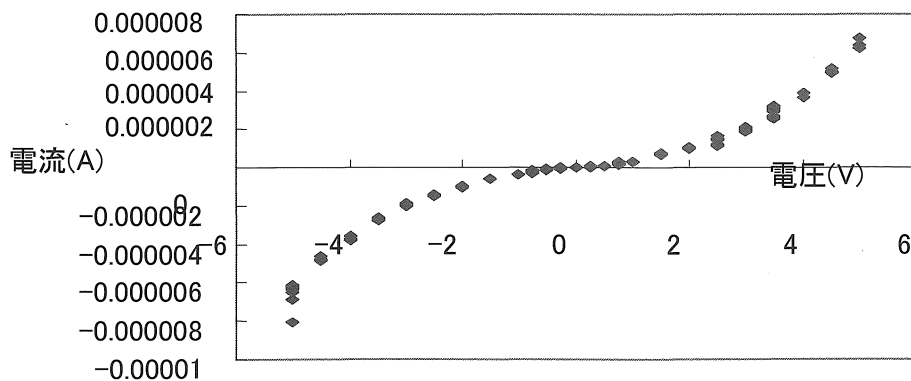


Fig. 12 I-V of MWNT

謝辞

ホルダの設計製作にあたり、日本電子(株)原野祐輔氏、エイキット(株)藤田芸彦氏、Gatan Inc. Oleg Lourie氏らから情報提供を受けたことをここに記し感謝の意を示す。本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費基盤研究(C)からの援助で実施した。

参考文献

- 1) 内藤賀公、高柳邦夫：電子顕微鏡、Vol.34、204-206(1999)
- 2) 木塚徳志：電子顕微鏡、Vol.33、87-92(1998)
- 3) 宮原健介、長島伸夫、松岡三郎：年次大会講演論文集、Vol.I、No.01-1pp、331-332 (2001)
- 4) 青野正和、小林中、Francois Grey、内野裕久、Du Hua Huang、吉信淳：応用物理、Vol.61、No.12、1264-1268(1992)
- 5) 細木茂行：固体物理、Vol.28、No.11、823-831(1993)
- 6) 杉本宜昭、森田清三：日本物理学会誌、Vol.61、416-419(2006)
- 7) 三輪哲史、赤堀千明、谷城康眞、高柳邦夫：日本物理学会講演概要集、Vol.60、No.2-4、p. 753 (2005)
- 8) 内野研二：圧電／電歪アクチュエータ、森北出版(1994)
- 9) <http://oyaide.com/catalog/products/p-1072.html>
- 10) Oleg Lourie、宮森康次、柴田直哉：STM-TEMホルダーを用いたTEMその場ナノ計測、セラミックス、40、953-957(2005)
- 11) 斎藤弥八：斎藤弥八、坂東俊治：カーボンナノチューブの基礎、コロナ社(1998)