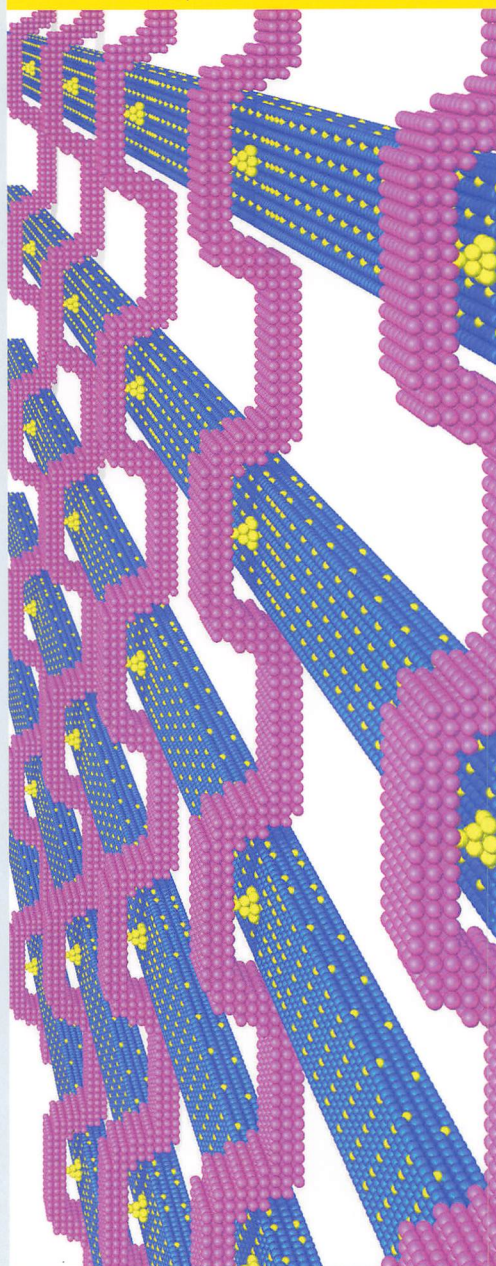


分子 アーキテクニクス

単分子技術が拓く新たな機能

日本化学会 編



多探針計測法

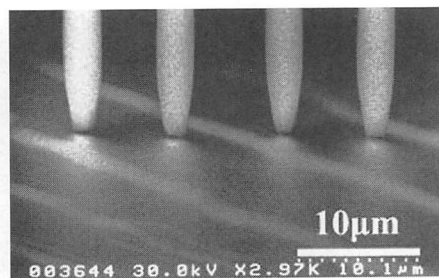
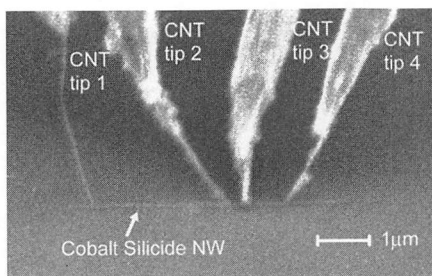
Multi-Probe Measurement Method

長谷川 修司

(東京大学大学院理学系研究科)

Overview

試料に複数本の探針を接触させ、試料に電流を流し込んだり電圧を検出したりする電氣的測定がよくなされるが、ナノメートルからマイクロメートルスケールの構造体や領域の電気特性を多探針で測定するには、走査型トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscope : STM) の機能を利用して、複数本の探針を制御する必要がある。4 探針型 STM によってカーボンナノチューブや配位高分子ナノシートなどの電気特性が測定可能となった。しかし、4 探針型 STM では、探針のナビゲーションのために走査型電子顕微鏡や光学顕微鏡が必要であり、そのため、極低温や強磁場中での測定は困難である。そのためには固定型マイクロ 4 端子プローブ法が有効である。それを用いて、金属原子がインターカレーションされたグラフェンの超伝導を、数ケルビンという極低温で発見された。



▲カーボンナノチューブを利用した 4 探針型 STM(左)と固定型マイクロ 4 端子プローブ(右)

■ **KEYWORD** □マークは用語解説参照

- 4 端子抵抗測定 (four-point probe resistance measurement)
- 4 探針型走査型トンネル顕微鏡 (four-tip scanning tunneling microscope)

- カーボンナノチューブ (carbon nanotube)
- グラフェン (graphene)
- 配位高分子ナノシート (coordination polymer nano sheet)

はじめに

半導体デバイスなどの電気特性計測のために、プローバーとよばれる装置が使われる。そこでは、複数本の金属針をデバイスチップの指定されたパッドに接触させて、電気信号を入力したり出力を検出したりする。しかし、この章で紹介する多探針計測法は、薄膜や原子層、結晶表面、分子・ナノスケール構造体などの電気特性を直接計測する方法であり、デバイス評価のプローバーとは目的が異なる^[1-6]。

多探針計測法の一つは、多探針型走査型トンネル顕微鏡(scanning tunneling microscope : STM)である。独立に駆動する複数本の STM 探針を、試料の任意の位置に任意の配列で接触させて、電気特性を測定する。その STM 機能と合わせることで、原子レベルの構造と電気特性を関連付けることが可能である。図 5-1 に、タングステン探針、およびカーボンナノチューブ探針を使った 4 探針型 STM の走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope : SEM)像を示す。多探針型 STM では、試料を観察するだけでなく、探針のナビゲーションのために、SEM または光学顕微鏡が必要であり、

必然的に大がかりな装置となる。

4 探針(four-point probe : 4PP)法による電気伝導度の測定では、4 本の探針のうちの 2 本から電流 I を試料に流し込み、ほかの 2 本の探針で電圧降下 V を測定する。そうすると、4PP 法による抵抗値 $R = V/I$ が得られる(正確にはこれに形状因子を乗じる)。この方法では、2 探針法と異なり、プローブと試料との間の接触抵抗の影響を排除でき、試料だけの電気抵抗を測定できる。とくに、ナノメートルスケールの構造体を測定する場合には、探針と試料との接触点が原子レベルに小さくなるので、接触抵抗が必然的に大きくなり、2 探針法の電気抵抗測定は意味をなさなくなる。また、4PP 法では探針と試料がオーミック接触である必要もない。さらに、4 探針型 STM を使えば、図 5-1(e), (f) のように、探針間隔を 30 nm 程度まで縮小でき、微小領域やナノ構造、結晶最表面層の電気抵抗を測定することができる。また、図 5-1(c) のように、4 探針を正方形に並べることにより、結晶表面や薄膜の伝導度の異方性を正確に測定できることも示されている^[7,8]。伝導度の異方性は、従来は van der Pauw 法^[9]や

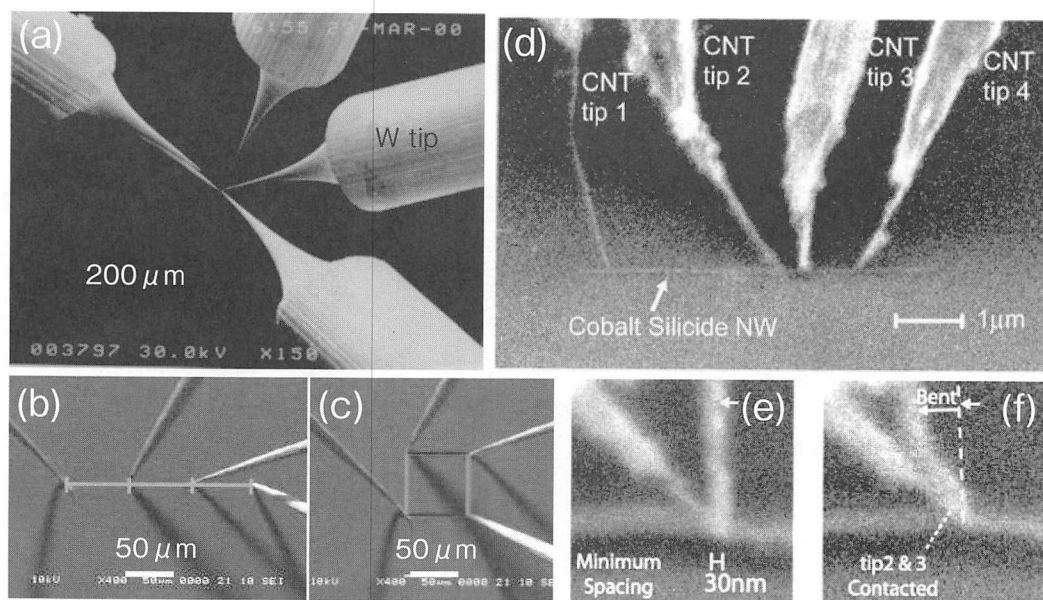


図 5-1 4 探針型 STM の探針の SEM 像

(a)~(c) W 探針。 (b) 直線 4PP 法、および (c) 正方 4PP 法による伝導度の測定^[7,12,15,16]。 (d)~(f) PtIr 被覆カーボンナノチューブ探針。 (d) コバルトシリサイドナノワイヤの伝導度の測定^[12]。 (e) では探針間隔が 30 nm 程度になっているが、(f) では探針どうしが接触してしまっている。

Wasscher 法^[10]などが知られていたが、4 探針 STM による正方 4 探針法は、マクロな Wasscher 法のマイクロ版といえる。後述するように、4 探針 STM は、表面電気伝導だけでなく、カーボンナノチューブ(carbon nanotube: CNT)やシリサイドナノワイヤなど、個々のマイクロな構造体の電気伝導の測定にも適用可能である^[11~14]。

もう一つの多探針計測法は、図 5-2 に示すような固定型マイクロ 4 端子プローブ(micro-4PP, M4PP)法であり、図 5-1 の 4 探針型 STM 装置に比べれば、はるかに簡便な装置で駆動できる。図 5-2 (a)に、シリコン微細加工技術を駆使してつくられた M4PP チップの SEM 像を示す。これは、デンマーク工科大学マイクロエレクトロニクスセンターにおいて、原子間力顕微鏡のカンチレバーの作成と同様の手法で開発・製作され、販売されている^[17]。プローブ間隔は数百 nm~100 μm のさまざまなものが用意されている。酸化膜に覆われたシリコン結晶が土台となり、その上に必要な部分だけ金属膜で伝導路を形成している。図 5-2(a)の挿入図のように、試料表面から 30° 程度の角度をもって試料とプローブを接触させる。すると、カンチレバー部分がたわみ、4 本全部のプローブを容易に試料に接触させることができる。プローブの接触は SEM や光学顕微鏡で観察する必要はなく、電気的導通で検出するだけでよい。

この M4PP では、図 5-1 の 4 探針型 STM と違い、4 本の探針の間隔や配列を変えることはできないが、

図 5-2(b)のように、試料にソフト接触する駆動機構だけで十分である。試料の加熱や蒸着時には試料から M4PP チップを遠ざけておき、試料作製を終えたあと、試料表面に接近・接触させる。また、極低温や強磁場中での測定に適している点で、4 探針型 STM 法と相補的な有用性をもつ。

以下、4 探針型 STM 法と固定型 M4PP 法によるいくつかの測定例を紹介する。

1 一次元分子系の測定例

図 5-1(d)~(f)の SEM 像に示すように、カーボンナノチューブ(CNT)を STM 探針に利用する試みはいくつかなされているが、そのためには支持する金属針先端に CNT を接着する必要がある。しかし、金属針表面の酸化皮膜や汚染層、接着剤の導電性不足などのために、その接触点での電気的導通は必ずしも良好でない。そこで、金属支持針と CNT を接着したあと、スパッタ法やパルスレーザー蒸着法を使って、探針全体を金属皮膜で被覆して、良好な導電性を確保する必要がある^[21]。図 5-3 に、パルスレーザー法によってタングステン薄膜で被膜した多層 CNT 探針の例を示す。このように作成された CNT 探針は、導電性ばかりでなく、図 5-3(c)~(e)に示すように、機械的な柔軟性をもっている。直接接合による 4PP 電気計測の目的に適している。図 5-1(d)は、4 本の PtIr 被覆 CNT 探針を使って、直径 30 nm 程度のコバルトシリサイドナノワイヤの電気抵抗を測定しているときの SEM 像である^[12]。

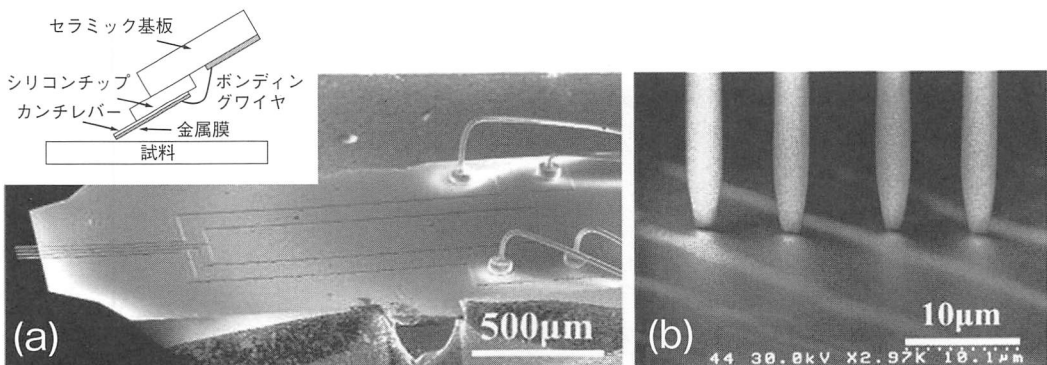


図 5-2 固定型マイクロ 4 端子プローブ

(a) プローブチップ全体の SEM 像。挿入図は、試料との接触を示す模式図。(b) プローブが試料表面に接触しているときの SEM 像^[18~20]。

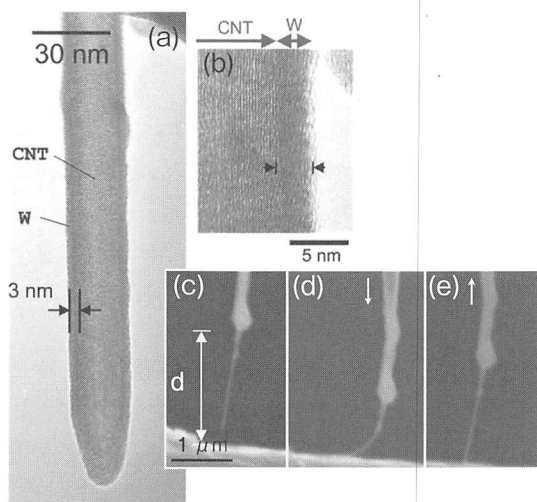


図 5-3 W 薄膜で被覆した多層 CNT 探針
(a)・(b)TEM 像。(c)～(e)その探針を試料表面に接触させ、そのあと引き離す過程を観察した SEM 像^[21]。

図 5-4(a)の Tip A は、W 探針の先端に直径 35 nm 程度の多層 CNT を接着し、PtIr 薄膜で被覆した探針である。その CNT 探針の先端に、Tip D を接触させて電流を流し、ほかの 2 本の探針(Tip B と Tip C)を CNT 部分に接触させて、その間の電圧降下を測定しているときの SEM 像である^[22]。図 5-4(b)は、このように測定した Tip B と Tip C 間の電圧から、Tip B-Tip C 間の距離を変えて測定した 4PP 抵抗値である。探針間の距離の増加にほぼ比例して抵抗値が増加していることから、一次元の拡散伝導であること、また、その傾きから抵抗率は $1.8 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$ であることがわかる。また、CNT 探針部分と W 探針の接着箇所をまたいで電圧を測定することによって(Tip B-Tip C 間の距離が $3.7 \mu\text{m}$ のデータ点)、その接着部の抵抗が $0.7 \text{ k}\Omega$ であり、十分低い抵抗値であることもわかった^[22]。1 本 1 本の CNT の電気抵抗を測るため、多くの研究では、リソグラフィ技術でつくった固定型の電極間に CNT を架橋させているが^[23]、図 5-4 のように、4 探針型 STM を用いれば、電極間隔を任意に変えたりしてさまざまな配置で測定が可能となる。

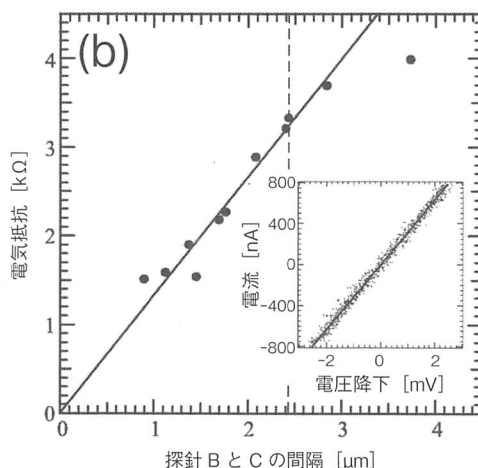
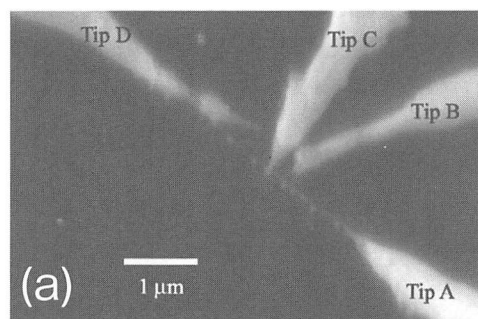


図 5-4 金属被覆 CNT 探針の電気抵抗測定

(a)PtIr 被覆した多層 CNT の電気抵抗の 4 探針測定の SEM 像。CNT 上に玉状の付着物が見えるが、これは大電流を CNT に流したために、PtIr 皮膜が凝集してできた PtIr 塊である。(b)4 端子抵抗の電圧探針(Tip B と Tip C)間隔依存性。挿入図は、Tip B と Tip C の間隔が $1.8 \mu\text{m}$ のときの、Tip A-Tip D 間の電流と Tip B-Tip C 間の電圧の関係^[22]。

2 二次元分子シートの測定例

シート状物質でも、マイクロメートルサイズのフレイクしか合成できない場合が多いが、そのような試料に対しても、4 探針型 STM 法は有効性を発揮する。図 5-5 に、異なる 2 種類の液体の界面で合成されたニッケル・ジチオレン・ナノシートの測定例を示す^[24]。これは図 5-5(a)に示すような分子鎖が、カゴメ格子状に連結した分子シートであり、架橋部の金属原子を、Ni のほかに Cu などの他の金属原子に入れ替えることができる。また、作成した試料(ap-1)を酸化(ox-1)または還元(red-1)して、価数

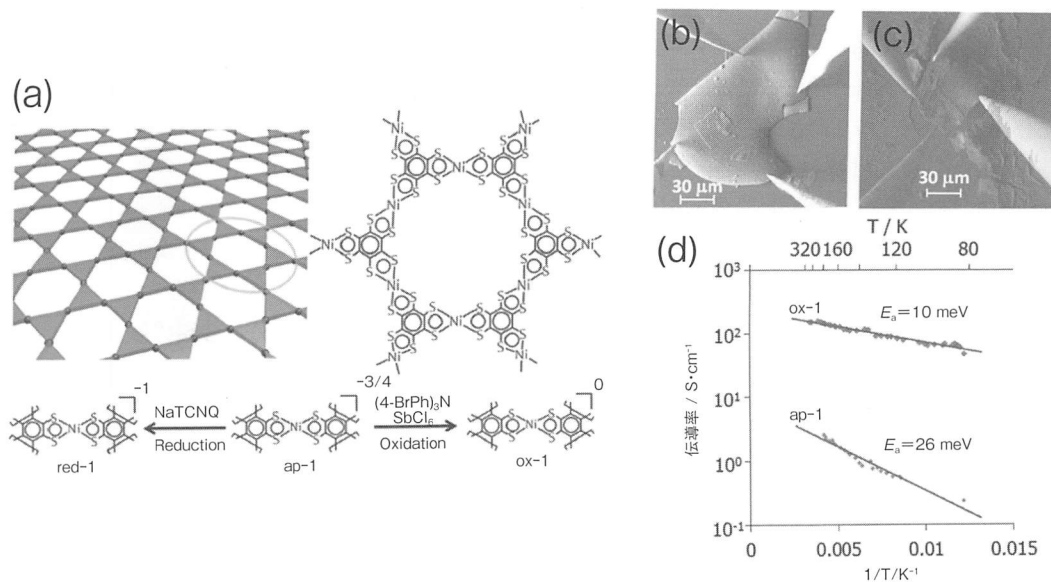


図 5-5 ニッケル・ジチオレン・ナノシート

(a) ニッケル・ジチオレン・ナノシートの構造と酸化還元反応の模式図。 (b) 酸化状態 (ox-1)、および (c) 作成時 (ap-1) のフレークの伝導度を 4 探針型 STM で測定しているときの SEM 像。 (d) 伝導度の温度依存性^[24]。

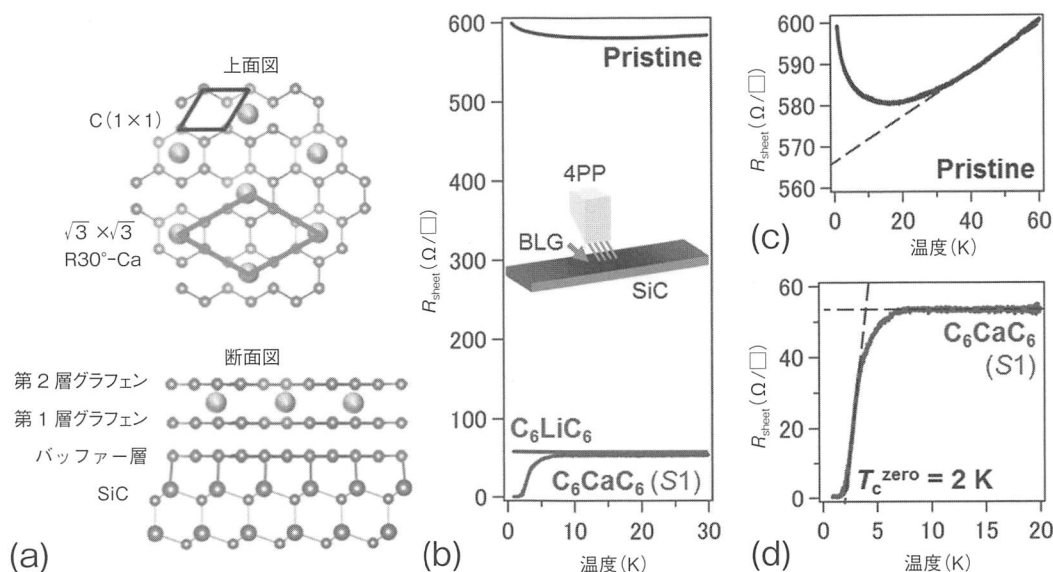


図 5-6 2 層グラフェンと金属原子インターカレーション

(a) Ca インターカレーションされた 2 層グラフェン (C₆CaC₆) の構造模式図。 (b) 2 層グラフェン (pristine), Li インターカレーションされた 2 層グラフェン (C₆LiC₆)、および Ca インターカレーションされた 2 層グラフェンのシート抵抗の温度依存性。 (c) 2 層グラフェン、および (d) Ca インターカレーションされた 2 層グラフェンのシート抵抗変化の拡大図^[25]。

を変えることができる。また、この単層膜は二次元トポロジカル絶縁体であると理論的に予言されており、その電気特性に興味が集まっている。

図 5-5(b), (c) は、それぞれ ox-1 と ap-1 の試料フレークに対して、4 探針を接触させて van der Pauw 法によってシート伝導度を測定しているときの SEM 像である。図 5-5(d) には、そのようにして測定したシート伝導度の温度依存性を示す。両者とも半導体的な伝導特性を示し、エネルギーギャップがそれぞれ 10 meV および 26 meV と見積もられた。ox-1 試料のシート伝導度は 10^2 S/cm にもなり、有機分子シートとしては例外的に高い値を示している。従来は、多数のフレークを押し固めて伝導測定の試料としていたが、4 探針型 STM 法では、マイクロメートルサイズの単一フレーク固有の特性を測定できる。

図 5-6 には、固定型 M4PP 法によって、2 層グラフェンの電気抵抗を極低温で測定した例を示す^[25]。SiC 結晶を真空中またはアルゴンガス雰囲気中で加熱すると、Si 原子が昇華して、残された C 原子がグラフェン層をつくることが知られている。2 層グラフェンは、図 5-6(a) に示すように、SiC 基板結晶に結合した Buffer 層とよばれる C 層の上に、2 層のグラフェン層ができていて、そのシート抵抗を超高真空中で固定型 M4PP で測定すると、図 5-6(b) の“Pristine”で示されたデータおよび図 5-6(c) のように、10 K 程度までは冷却とともに抵抗値が減少するが、それ以下の温度で抵抗が上昇する。これは二次元系によく見られるキャリアの弱局在現象のためである。

この 2 層グラフェンに Li または Ca をインターカレーションすることができる。その金属原子は図 5-6(a) の模式図のように、2 層のグラフェンの間に挿入されると考えられている(しかし、その構造は、まだ確定していない)。そのときの電気抵抗は、図 5-6(b) に示すように、金属原子をインターカレーションする前に比べて 1 桁程度減少する。とくに、Ca-インターカレーションの場合には、3 K 付近で抵抗が急激にゼロに向かって減少し、超伝導を示す。Li-インターカレーションの場合には超伝導を示さ

ないことから、2 価の Ca 原子からのグラフェンへの電子供給量が多いことが超伝導を誘起する原因と考えられる。

アルカリ金属やアルカリ土類金属は空気によって容易に酸化されることから、このような測定は、試料作製したあと、試料を空気に晒すことなく超高真空中で電気伝導を測定する必要がある^[26]。

③ まとめと今後の展望

ここでは、多探針計測法として、4 探針型 STM 法と固定型 M4PP 法の二つを紹介した。両者は、装置の構成や測定環境などに関して相補的な特徴をもっているため、測定の目的に応じて使い分ける必要がある。

4 探針型 STM 装置では、4PP 法のほかに、走査型トンネルポテンシオメトリー法(scanning tunneling potentiometry: STP)が可能である^[27~29]。試料に電流を流すと、その電気抵抗のために電位勾配が生じるが、その電位分布をマッピングする方法がポテンシオメトリーである。4 探針型 STM 装置の 2 本の探針から試料に電流を流し込み、その電流によって生じたポテンシャル分布を、試料表面にトンネル接触させた第 3 の探針に流れこむ電流をゼロにするようにバイアス電圧を調整することによって、探針位置での電位を測定する。その測定を第 3 の探針を走査しながら行うと、ポテンシャル分布をマッピングできる。このような測定によって、原子スケールでの電気伝導の様子を可視化できる。磁性探針を使うと、スピン分解した伝導の様子が可視化でき、さらに今後重要性を増すと思われる^[30]。

◆ 文 献 ◆

- [1] 長谷川修司, 表面科学, 36 (3), 112 (2015).
- [2] 長谷川修司, 吉本真也, 保原 麗, 固体物理, 42 (11), 757 (2007).
- [3] 長谷川修司, 真空, 49 (11), 642 (2006).
- [4] 長谷川修司, 白木一郎, 田邊輔仁, 保原 麗, 金川泰三, 松田 巖, 電子顕微鏡, 38, 36 (2003).
- [5] (a) 長谷川修司, 白木一郎, 田邊輔仁, 保原 麗, 金川泰三, 谷川雄洋, 松田 巖, C. L. Petersen, T. M.

- Hanssen, R. Boggild, F. Grey, 表面科学, 23 (12), 740 (2002); (b) 長谷川修司, 白木一郎, 谷川雄洋, C. L. Petersen, F. Grey, 固体物理, 37 (5), 299 (2002).
- [6] 長谷川修司, 白木一郎, 田邊輔仁, グレイ フラン ソフ, 応用物理, 70 (10), 1165 (2001).
- [7] T. Kanagawa, R. Hobara, I. Matsuda, T. Tanikawa, A. Natori, S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.*, 91, 036805 (2003).
- [8] I. Matsuda, M. Ueno, T. Hirahara, R. Hobara, H. Morikawa, S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.*, 93, 236801 (2004).
- [9] L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.*, 13, 1 (1958).
- [10] J. D. Wasscher, *Philips Res. Rep.*, 16, 301 (1961).
- [11] S. Yoshimoto, Y. Murata, R. Hobara, I. Matsuda, M. Kishida, H. Konishi, T. Ikuno, D. Maeda, T. Yasuda, S. Honda, H. Okado, K. Oura, M. Katayama, S. Hasegawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, L1563 (2005).
- [12] S. Yoshimoto, Y. Murata, K. Kubo, K. Tomita, K. Motoyoshi, T. Kimura, H. Okino, R. Hobara, I. Matsuda, S. Honda, M. Katayama, S. Hasegawa, *Nano Lett.*, 7, 956 (2007).
- [13] H. Okino, I. Matsuda, R. Hobara, Y. Hosomura, S. Hasegawa, P. A. Bennett, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 233108 (2005).
- [14] Y. Kitaoka, T. Tono, S. Yoshimoto, T. Hirahara, S. Hasegawa, T. Ohba, *Appl. Phys. Lett.*, 95, 052110 (2009).
- [15] I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Nagao, S. Hasegawa, *Surf. Sci.*, 493, 633 (2001).
- [16] S. Hasegawa, I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Kanagawa, T. Tanikawa, I. Matsuda, C. L. Petersen, T. M. Hansen, P. Boggild, F. Grey, *Surf. Rev. Lett.*, 6, 963 (2003).
- [17] <http://www.capres.com>を参照.
- [18] I. Shiraki, F. Tanabe, R. Hobara, T. Nagao, S. Hasegawa, *Surf. Rev. Lett.*, 7, 533 (2000).
- [19] C. L. Peteresen, F. Grey, I. Shiraki, S. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 3782 (2000).
- [20] T. Tanikawa, I. Matsuda, R. Hobara, S. Hasegawa, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 1, 50 (2003).
- [21] (a) T. Ikuno, M. Katayama, M. Kishida, K. Kamada, Y. Murata, T. Yasuda, S. Honda, J.-G. Lee, H. Mori, K. Oura, *Jap. J. Appl. Phys.*, 43 (5A), L644 (2004); (b) Y. Murata, S. Yoshimoto, M. Kishida, D. Maeda, T. Yasuda, T. Ikuno, S. Honda, H. Okado, R. Hobara, I. Matsuda, S. Hasegawa, K. Oura, M. Katayama, *Jap. J. Appl. Phys.*, 44, 5336 (2005).
- [22] H. Konishi, Y. Murata, W. Wongwiriyan, M. Kishida, K. Tomita, K. Motoyoshi, S. Honda, M. Katayama, S. Yoshimoto, K. Kubo, R. Hobara, I. Matsuda, S. Hasegawa, M. Yoshimura, J.-G. Lee, H. Mori, *Rev. Sci. Instr.*, 78, 013703 (2007).
- [23] R. Hobara, S. Yoshimoto, T. Ikuno, M. Katayama, N. Yamauchi, W. Wongwiriyan, S. Honda, I. Matsuda, S. Hasegawa, K. Oura, *Jap. J. Appl. Phys.*, 43, L1081 (2004).
- [24] T. Kambe, R. Sakamoto, T. Kusamoto, T. Pal, N. Fukui, K. Hoshiko, T. Shimojima, Z. Wang, T. Hirahara, K. Ishizaka, S. Hasegawa, F. Liu, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 14357 (2014).
- [25] S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi, S. Hasegawa, *ACS Nano*, 10, 2761 (2016).
- [26] M. Yamada, T. Hirahara, S. Hasegawa, H. Mizuno, Y. Miyatake, T. Nagamura, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 10, 400 (2012).
- [27] A. Bannani, C. A. Bobisch, R. Möller, *Rev. Sci. Instrum.*, 79, 083704 (2008).
- [28] J. Homoth, M. Wenderoth, T. Druga, L. Winking, R. G. Ulbrich, C. A. Bobisch, B. Weyers, A. Bannani, E. Zubkov, A. M. Bernhart, M. R. Kaspers, R. Möller, *Nano Lett.*, 9, 1588 (2009).
- [29] T. Nakamura, R. Yoshino, R. Hobara, S. Hasegawa, T. Hirahara, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 14, 216 (2016).
- [30] T. Tono, T. Hirahara, S. Hasegawa, *New J. Phys.*, 15, 105018 (2013).