

卒業論文要旨

LabVIEW を用いた電解研磨 W 探針の作製条件最適化

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1190004 明壁 生磨

1. 序論

20 世紀後半以降のナノサイエンスの発展は目覚ましく、研究対象は原子スケールまで微細化している。このようなサブナノメートルの微細構造を観察するうえで必要不可欠なのが高分解能で対象物を観察できる顕微鏡である。そこで近年注目を集めているのが走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)である。STM では、探針(プローブ)が計測分解能を大きく左右する。探針は数ナノメートルまで試料表面に近づいているため、試料との衝突や汚染などにより消耗品として扱われる。したがって、先端が鋭利で清浄な探針作製法の確立が必要となる。現在、代表的な探針作製法として電解研磨法が広く用いられている^[1-3]。STM 探針の電解研磨装置は市販品が流通しており、導入が容易な反面、パラメータの再現性が低く、恒常的に高品質な探針を得ることが難しい。また、市販品では出力条件の自由度や装置本体の拡張性が低いため、これらの需要も満たした探針の作製装置が求められる。そこで本研究では、制御性と成功率の高い電解研磨タングステン(W)探針作製装置の構築と最適な研磨条件の確立を目的とした。電解研磨探針は STM 観察において広く用いられている探針のひとつである。以下に研究項目として取り組んだ内容をまとめる。

- (1) 定量的な機械的動作が可能な電解研磨装置の構築
- (2) 出力条件の自由度と制御性の高いコントローラの開発
- (3) 新規装置の動作検証と性能評価
- (4) 新規装置での最適な電解研磨条件の確立

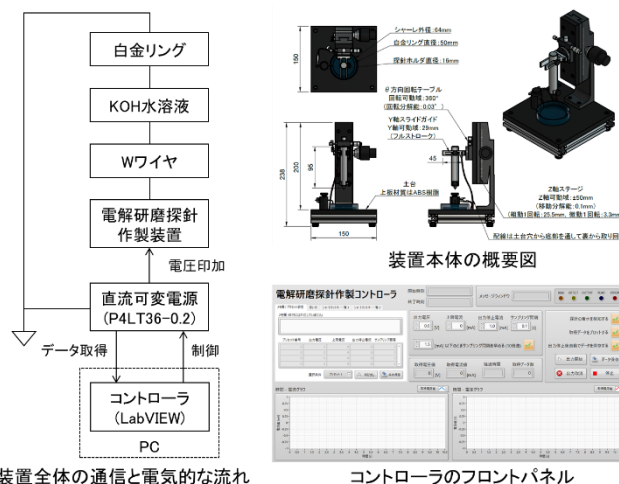
列举した研究項目のうち、(3) の性能評価と(4) については、走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)で観察し、得られた画像から先端部の幾何学形状を評価した。また、最適な研磨条件の確立は電解研磨の水溶液濃度を固定し、ワイヤの浸漬量と出力電圧を系統的に変化させた際の、各探針先端形状を比較した。

2. 実験方法

2.1. 新規装置構成

図 1 に新規装置の概要図を示す。新規装置は LabVIEW で開発したコントローラを通じて直流可変電源に設定条件のコマンドを送信することで探針に印加する電圧を制御した。また、直流可変電源から出力値を取得することで電流、電圧をリアルタイムグラフ化し、取得値を保存する機能を設けた。これによって電解研磨条件を確立する指標となる情報を蓄積、活用しようとした。さらに探針の着水検知機能を自走することで浸漬量の再現率を向上させた。

装置本体では既存装置として使用されていた市販品(UTE-1001, UNISOKU 社製)^[4]よりも白金リングの直径を大きくすることで電解研磨中に発生する気泡の影響を減らし、探針作製の安定化を図った。また、Z 軸ステージに粗動、微動ねじが両採用されているものを選定することで操作性と浸漬量再現率の向上を実現した。



装置全体の通信と電氣的な流れ

コントローラのフロントパネル

Fig.1 Schematic diagram of the electrochemical etching system.

2.2. 実験条件

本研究では、水溶液濃度を固定し(蒸留水 : KOH = 20 : 3)、ワイヤの浸漬量と出力電圧を系統的に変化させた。実験は浸漬量依存性と出力電圧依存性の 2 つに大別して行った。

Table 1 Summary of the tip fabrication conditions applied.

浸漬量 h [mm]	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	総計
出力電圧 E [V]	10.0								47
試行回数 N	11	5	6	5	5	5	5	5	

出力電圧 E [V]	2.0	4.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	14.0	15.0	16.0	総計
浸漬量 h [mm]	0.5												65
試行回数 N	1	1	2	2	18	20	11	2	2	2	1	3	
浸漬量 h [mm]	1.5												14
試行回数 N	1	1	1	0	3	0	6	0	1	1	0	0	
浸漬量 h [mm]	2.5												17
試行回数 N	1	3	1	0	1	0	5	0	1	1	1	1	
浸漬量 h [mm]	3.5												19
試行回数 N	2	3	2	0	2	0	5	0	3	2	0	0	
総計	5	8	6	2	24	20	27	2	7	6	2	4	115

3. 結果・考察

本研究では作製探針の研磨時間、曲率半径、先端角、探針作製成功率に対する評価を行った。

3.1. 探針作製成功率の評価

図 2 に浸漬量 / 出力電圧と探針作製成功率の関係を示す。浸漬量依存性の実験では浸漬量が大きいかほど成功率が高く、出力電圧依存性の実験では出力電圧が小さいほど成功率が高いことが確認できる。浸漬量が小さいほど水面の揺れの影響を受けやすく、出力電圧が大きいかほど激しい電解研磨が行われるため成功率が低下すると考えられる。表 1 に市販品(UTE-1001, UNISOKU 社製)と新規装置の成功率比較を示す。表 1 より市販品と比べて成功率が劇的に向上したことが確認できた。

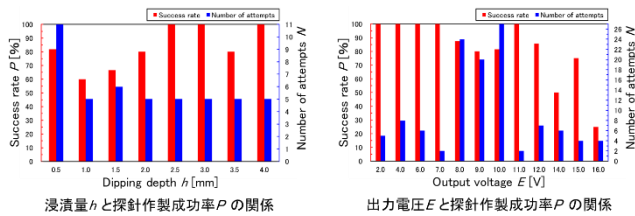


Fig.2 Success rate of probe fabrication as a function of dipping depth, (left), and output voltage, (right).

Table 2 Success rates of probe fabrication for commercial product (UTE-1001, UNISOKU) and new equipment.

		試行回数 N	成功数 N_s	成功率 R [%]
UTE-1001(UNISOKU社製)	総計	133	51	38.35
	最適条件	86	39	45.35
新規装置	総計	135	111	82.22
	最適条件	18	15	83.33

【最適条件】

UTE-1001(UNISOKU社製): 出力電圧 7.0 [V]
 新規装置: 出力電圧 8.0 [V], 浸漬量 0.5 [mm]

また、同装置で総計と最適条件の探針作製成功率を比較すると、UTE-1001(UNISOKU社製)では7.0ポイントの差があるのに対して、新規装置では1.1ポイント差に収まっている。その要因として、白金リングの直径の拡大とコントローラによる探針の着水検知機能、浸漬量の定量性向上が挙げられる。まず、新規装置で白金リングの直径を大きくしたことより、白金リングから発生する気泡の影響や白金リングとワイヤの距離で異なる電解研磨速度の影響を小さくできたと考えられる。したがって、すべての条件で探針作製成功率が向上し、各条件による成功率の差異が小さくなったと考えられる。また、コントローラによる探針の着水検知と微動ねじ付きZ軸ステージによる浸漬量の定量性向上によって各条件での再現性が高まり、探針作製成功率が安定したと考えられる。以上のことをまとめて、新規装置はUTE-1001(UNISOKU社製)より探針作製成功率が向上し、実験の再現率も向上したと結論できる。

3.2. 作製探針の評価

作成探針の評価では浸漬量や出力電圧を変化させて得られた探針の曲率半径と研磨時間をプロットし、近似関数を求めることによって相関解析を行った。これにより実験条件と作製探針の関係性を明らかにし、最適条件の確立に活用した。

図3に曲率半径 / 研磨時間と浸漬量の関係を示す。曲率半径は浸漬量が小さいほど小さくなる傾向あり、浸漬量が2.81 mm のとき極大値を持つ。極大値より浸漬量大きい条件に注目すると、曲率半径は減少傾向であるものの分散が大きく、相関が弱いことが確認された。これは浸漬量大きいほどワイヤの表面状態や形状などの不安定要素が大きくなるためだと推察される。研磨時間は浸漬量に依らず一定である。したがって、浸漬量依存性の実験では曲率半径が最も小さい浸漬量0.5 mm が最適条件であると結論できる。

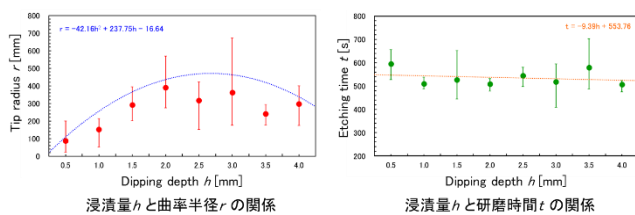
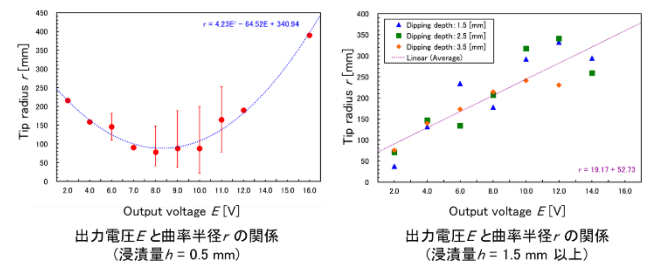
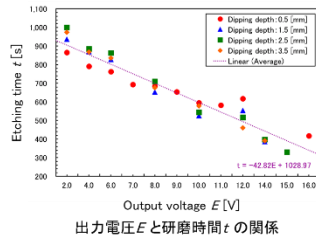


Fig.3 (left) Tip radius as a function of dipping depth. (right) Etching time as a function of dipping depth.



出力電圧 E と曲率半径 r の関係 (浸漬量 $h = 0.5$ mm)

出力電圧 E と曲率半径 r の関係 (浸漬量 $h = 1.5$ mm 以上)



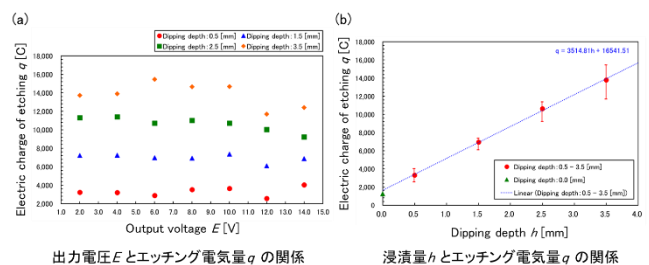
出力電圧 E と研磨時間 t の関係

Fig.4 (top) Tip radius as a function of output voltage. (bottom) Etching time as a function of output voltage.

図4に曲率半径 / 研磨時間と出力電圧の関係を示す。4つの浸漬量から得られた近似関数を比較すると、浸漬量0.5 mmと浸漬量1.5 mm以上に大別して傾向が分かれていることが確認できた。浸漬量0.5 mmのときは出力電圧7.72 Vのときに極小値を持つ二次曲線となった。浸漬量1.5 mm以上のときはまとめて一次直線で近似を行った。分散は大きいけど、どの浸漬量でも出力電圧2.0 Vのときに最小値を持ち、出力電圧に比例して曲率半径が大きくなっていることが確認できた。すべての浸漬量でデータを比較すると、浸漬量0.5 mmで出力電圧8.0 Vのときに最も曲率半径が小さくなった。また、研磨時間は出力電圧を2.0 V減少させる毎に約40秒ずつ単調減少する傾向にあった。浸漬量1.5 mm以上で出力電圧2.0 Vの条件では比較的小さい曲率半径の探針が得られるものの作製効率が下がるため、最適条件には不適であると考える。したがって出力電圧依存性の実験では浸漬量0.5 mm、出力電圧8.0 Vが最適条件であると結論できる。

3.3. 探針作製とエッチング電気量の関係

探針作製時に取得した研磨時間と電流値から区分積法によってエッチング電気量を求めた。図5の(a)は出力電圧とエッチング電気量の関係、(b)は浸漬量とエッチング電気量の関係である。図5の(a)よりエッチング電気量は出力電圧に依らず一定であり、浸漬量と正の相関を持つことが確認された。電解研磨によって流れる電流は電気分解されたタングステンワイヤから放出された陰イオンによって発生する。したがって、電解研磨によって溶解するワイヤの体積は浸漬量によって決定されることが明らかである。また、図5の(b)では近似直線の切片と浸漬量0.0 mmの値がほぼ一致していることが確認できた。これは表面張力によるワイヤ周辺の水面上昇が浸漬量に上乗せされているためだと考えられる。



出力電圧 E とエッチング電気量 q の関係

浸漬量 h とエッチング電気量 q の関係

Fig.5 Electric charge of etching as a function of output voltage, (left), and dipping depth (right).

3.4. 電解研磨探針の作製過程モデル

3.2節, 3.3節の結果から電解研磨探針の作製モデルを考案した。本節では最適条件である浸漬量 0.5 mm を例に挙げる。

図 6 に浸漬量 0.5 mm における探針の SEM 画像と研磨時間-電流グラフを示す。出力電圧 4.0 V では探針の先端が長く、先端の中腹部にくびれが確認できた。急落直前の電流はすべての条件で出力電圧を停止させる電流である 1.0 mA に近かった。これは浸漬量 0.5 mm の条件で脱落部が激しく溶解して質量が小さくなったため、エッチング終盤まで脱落部が脱落しなかったためであると考えられる。

図 7 に浸漬量 0.5 mm における電解研磨モデルを示す。浸漬量 0.5 mm のときはワイヤ先端のほとんどが電解研磨強度分布の強い位置に収まっている。これによって脱落部は激しく溶解されて質量が軽くなる。出力電圧が小さいと緩やかな電解研磨で幅の広いくびれが生じ、脱落部のほとんどが溶解して脱落せずにエッチングが終了する。これによって先端の長い探針が作製され、先端の中腹部にくびれが生じると考えられる。出力電圧 8.0 V のときは電解研磨速度が速まることによってくびれの幅が狭まる。これによって切断点となるく

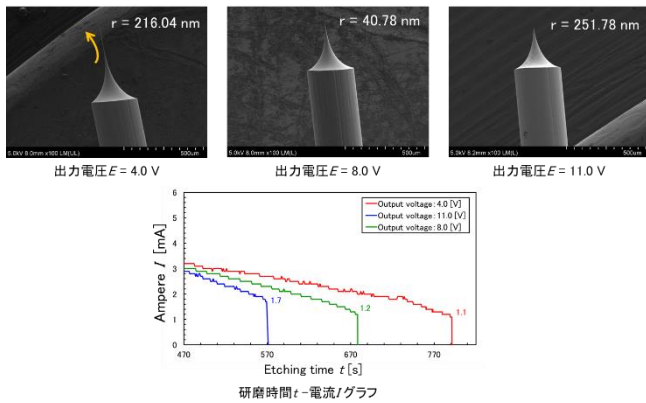


Fig.6 (top)SEM images of the tip apex. (bottom) electric current as a function of etching time. Dipping depths were set at 0.5 mm

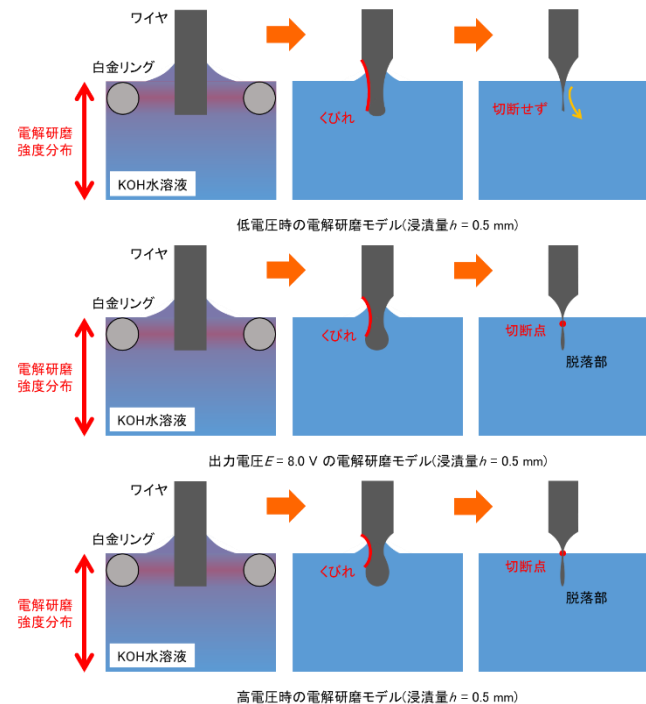


Fig.7 Schematic illustrations of electrochemical etching process with shallow dipping depth ($h = 0.5$ mm).

びれの極が上に移動するため脱落部の体積や質量が大きくなり、脱落部の脱落が起きる。出力電圧 11.0 V 以上のときは出力電圧 8.0 V のときよりさらにくびれの幅が狭まり、脱落部の質量が大きくなる。脱落部の質量が大きいと切断部は比較的太い状態でも脱落が発生し、先端の鈍い探針が作製される。以上 3 つの分類により浸漬量 0.5 mm のときは出力電圧 8.0 V 付近で極小値を取る下に凸の関数になることが示せた。

3.5. 電解研磨探針の作製最適条件

本研究では新規装置を用いた電解研磨探針の作製最適条件を浸漬量 0.5 mm, 出力電圧 8.0 V と結論付けた。表 3 に最適条件と作製探針の詳細データをまとめる。

Table 3 Optimal conditions and detailed data of the fabricated tip

KOH水溶液濃度 (H ₂ O: KOH)	出力電圧 V [V]	上限電流 I _{max} [mA]	出力停止電流 I _{stop} [mA]	サンプリング間隔 τ [s]
20:3	9.0	200	1.0	1.0 (終盤のみ0.1)

試行回数 N	成功率 P [%]	研磨時間平均値 t_A [s]	曲率半径平均値 r_A [nm]	先端角平均値 θ_A [deg]
18	83.33	684.0	78.37	10.11
		研磨時間中央値 t_u [s]	曲率半径中央値 r_u [nm]	先端角中央値 θ_u [deg]
		683.0	65.44	9.52

4. 結論

本研究では、制御性と成功率の高い電解研磨タングステン探針作製装置の構築と最適な研磨条件の確立を行った。最適条件の評価は研磨時間、曲率半径、先端角、探針作製成功率を指標とした。装置の構築では、装置本体の設計、製作と制御コントローラの開発を行った。次に探針作製中の取得データと探針先端の SEM 観察により浸漬量や出力電圧に依存する指標の解析を行った。解析結果から最適条件が浸漬量 0.5 mm, 出力電圧 8.0 V であることが明らかとなった。また、探針作製成功率は市販品(UTE-1001, UNISOKU 社製)と比較して劇的に向上したことが確認できた。最後、取得データからエッチング電気量を算出し、浸漬量や出力電圧との関係性を考察した。エッチング電気量は出力電圧に依らず、隠れ浸漬量を除けば浸漬量と比例関係にあることが確認できた。エッチング電気量と浸漬量の近似直線が切片を持つ理由は隠れ浸漬量の影響であると結論した。また、取得データと解析結果から電解研磨探針の作製過程モデルを考案した。

5. 今後の展望

今後の展望として、試行回数の拡充による相関解析の精度向上や出力電圧をフィードバック制御することによる定電流での探針作製の最適条件確立などが挙げられる。3.3 節から浸漬量を固定すると出力電圧に依らずエッチング電気量が一定になることが確認された。したがって、任意のエッチング電流を指定し、研磨時間を制御することで探針作製のさらなる効率化が期待できる。

文献

- [1] I. Ekvall, E. Wahlstrom, D. Claesson, H. Olin, E. Olsson, "Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM," Meas. Sci. Technol.10, 11 (1999).
- [2] B. Ren, G. Picardi, B. Pettinger "Preparation of gold tips suitable for tip enhanced Raman spectroscopy and light emission by electrochemical etching," Rev Sci Instrum.75, 837 (2004).
- [3] K. Dickmann, F. Demming, J. Jersch "New etching procedure for silver scanning tunneling microscopy tips," Rev Sci Instrum.67, 845 (1996).
- [4] 株式会社ユニソク, "STM 探針電解研磨装置 UTE-1001," 2019-09-04, <http://www.unisoku.co.jp/pdf/UTE1001.pdf>, (参照 2022-02-06).