走査プローブ顕微鏡の探針作製用ヒステリシス回路

石渡 信吾^{*1,*2}・鈴木 敦^{*1,*3}・岡 駿資^{*2}・首藤 健一^{*1,*2}

Hysteresis Circuit for Stable Fabrication of Scanning Probe Microscope Tips

Shingo ISHIWATA^{*1,*2}, Atsushi SUZUKI^{*1,*3}, Shunsuke OKA^{*2} and Ken-ichi SHUDO^{*1,*2}

^{*1}Faculty of Engineering/Science and

^{*2}Graduate School of Engineering, Yokohama National University Tokiwadai 79-5, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501, Japan

^{*3}Current Affiliation: Graduate School of Arts and Sciences, University of Tokyo

(Received February 4, 2015, Accepted September 22, 2015)

In order to fabricate scanning probe tips, control of the electrochemical current is crucial to the radii of the head point. Equipment that monitors the current with a hysteresis switch, realized by means of a Schmitt trigger mechanism, enables the stable fabrication of high-quality tips. The details of the circuit design are described.

1. 序

走査トンネル顕微鏡 (STM) が1980年代に開発されて以来, 表面の研究は飛躍的に進歩した. STM に用いられる探針の材料には, 真空や大気中で最も一般的なタングステン (W) を始めとして¹⁾, 液中観察や化学反応測定に金²⁾, ラマン増強効果や発光観測に銀³⁾, 超伝導状態測定にニオブ⁴⁾, スピン分極にニッケル⁵⁾などが, ナノスケールにおける新たな物性測定のための探針材料として模索されている. このように多様な材料が, STM の派生手法全般を意味する走査プローブ顕微鏡 (SPM) に広く役立てられている.

SPM の性能を決める要素で最も重要になるのは, 探針を尖った形状に整形することである. そのような探針は電解研磨で作られる. W に限らず殆どの探針材料では, それら線材を陽極とし, 白金 (Pt) 又は金 (Au) 等の円環を陰極に用いる. 我々の研究室の STM では以下の様に作製した W 探針を標準的に用いている. 4 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を電解液とし, **Fig. 1(a)** に示すように, 直径 5 mm の円環状の陰極 (Pt) を電解液の表面に設置し, その中心に直径 0.3 mm の W 線の先端部 10 mm 程度を電解液に鉛直に浸す. W-Pt 間に 2~7 V 程度の直流電圧を印加すると, 電気分解による気泡の発生や反応熱等による対流によって液面直下で W 線の浸食が著しく進み (**Fig. 1(a)** のくびれ部位), いずれそのくびれ部位で W 線が切れて下側部分が溶液中に落下する. 落下直後は極めて鋭利な先端が形成される.

電解研磨で下部の落下から電流を切るまでの電源操作が遅れると, 先端部分は浸食が進んで丸くなってしまふ⁶⁾. この事態を防ぐには, 先端部分だけを改めて液中に浸して電解研磨したり⁷⁾, 落下と同時に反応が著しく遅くなるように電解液を円環内にとどめたり^{8,9)}, 二重円環の陰極を用いたり, W 線の落下側に電圧を掛けたり^{9,10)}, あるいはカメラで落下を監視すること⁶⁾などが提唱されている. 回路的に電源を遮

断する仕組みは古くから導入されているが¹⁾, 動作条件や環境ノイズによって電流が変動するので, 単に電流が減少したときに遮断するだけでは良い探針を高い再現性で作製することは難しい.

Fig. 1(b) は手作業で電源操作したときの W 線切断前後の電解電流の時間変化である. 電解電流は数 100 mA から W 線切断の直前までに数 10 mA になり, 数 μ s の時間で切断する. 切断後も先端は電解液に浸かっており, 電流遮断しなければ数 mA の電流が流れ続けて, 先端は丸くなる. W 線切断前後でノイズ幅は 5 mA 程度である. これに高速のバースト状のノイズが時折現れる. バーストノイズの大きさは環境によってまちまちであり, 時には数 100 mA になることもある. このようなノイズの多い環境においては, 単なるコンパ

(a)

(b)

Fig. 1 (a) Schematics of electrochemical etching of W wire. (b) Time-course of electrochemical current under manual operation (without a switching circuit).

^{*1} 横浜国立大学理工学部

^{*2} 横浜国立大学工学部 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5)

^{*3} 現所属: 東京大学大学院総合文化研究科

レータによる閾値応答では、W 線切断前後でノイズが閾値を何度もまたぎチャタリングを起こしてしまう。そこで閾値応答回路にシュミットトリガー回路を採用し、ヒステリシスを設けることでノイズによる誤動作に対処し得る制御回路を開発した。以下にその詳細を報告する。

2. 制御回路

電解電流をモニターするために Fig. 1(a)の閉回路の c-d 端子間に抵抗を挿入し、電圧変化に換算する。我々の電解研磨の条件は電解電圧 2 V、初期の電解電流は100~200 mA で、W 線切断の直前で数10 mA となり、切断後に mA のオーダーまで急降下する。この電流の急減を検出したら、Fig. 1(a)の Sw の代わりに電子回路で不可逆的に電流を遮断する。この電流遮断を自動化するために Fig. 2 の制御回路を作製した。

この回路は、Fig. 1(a)の c-d 間の結線の替わりに Fig. 2 の端子 c, d をつなぎ、同じく a-b 間の Sw の代わりに端子 a, b を接続して使用する。電解電流によって c-d 間の抵抗 ($1.5\ \Omega$) に生じる電位降下 (V_{in}) を初段の OP アンプで増幅し、次段でバイアス電圧を加算する。これを最終段のシュミットトリガー回路の反転入力端子 (V_{-}) に与えて閾値応答させる。この応答を電界効果トランジスタ (FET) のゲートに入力して、W 線切断時に a-b 間の電流を遮断する。反転増幅回路と反転加算回路の OP アンプには汎用の TL081 を用いた。TL081のスルーレートは $13\ \text{V}/\mu\text{s}$ であり、数 μs 間の電解電流の変化には十分に追従可能である。シュミットトリガー回路の OP アンプにはオフセット変動の少ない μPC811 (スルーレート $15\ \text{V}/\mu\text{s}$) を用いた。また電流遮断用の FET は on 動作時の抵抗が電解液の液抵抗に比べて十分に小さいことが要求される。本制御回路では on 抵抗が $0.12\ \Omega$ で最大定格 5A の p 型パワー MOSFET (2SJ681) を用いた。この MOSFET は、ゲート電位がソース電位 (ここでは電解電圧の約 +2 V) から 2 V 以上低くなるとソースドレイン間が on になり、電解電流を流す。したがって、電流の流し始めはゲート電位を負電位にしておき (on 状態)、

W 線切断直後に正電位となる (off 状態) ように設定することで目的の機能を実現できる。

OP アンプの電源には $\pm 9\ \text{V}$ の乾電池を用いた。このときシュミットトリガー回路の出力は概ね $\pm 8\ \text{V}$ となる。この出力電圧を FET のゲートに入力すると、 μPC811 の出力が low レベル (負電位、約 $-8\ \text{V}$) のときに端子 a-b 間が on 状態に、high レベル (正電位、約 $+8\ \text{V}$) のときに off 状態になる。ヒステリシスの幅は OP アンプの出力側の抵抗分圧で決まる。ある程度のノイズに耐えられるように、広めのヒステリシス幅を設ける必要がある。ここでは μPC811 の出力端につないだ $100\ \text{k}\Omega$ と $2\ \text{k}\Omega$ の抵抗によって、正・負の閾値を実測 $\pm 150\ \text{mV}$ に設定した。W 線切断前後の電流変化 (数 10 mA $\rightarrow$ 数 mA) による電位降下が負の閾値 ($-150\ \text{mV}$) をまたぐようにするためには、次の二つのパラメータを調整する必要がある。(1) $1.5\ \Omega$ の抵抗における電位降下を初段 OP アンプで反転増幅する。この増幅率を $100\ \text{k}\Omega$ の可変抵抗で調整する。(2) Fig. 2 の上部に記されている可変抵抗 $50\ \text{k}\Omega$ と 2 つの固定抵抗 $10\ \text{k}\Omega$ で電源電圧を分圧し ($\pm 6.4\ \text{V}$ の範囲のバイアス電圧を調整できる)、次段の OP アンプに加算入力する。

増幅率やバイアスの調整時には、FET の動作状況が分かることが望ましい。そこで最終段の電流遮断回路と並列にブザー回路を設けた。シュミットトリガー回路の出力を n 型チャネルのパワー MOSFET (2SK4017) で受け、ゲート電位がソース電位 (ここではグラウンド) より 2 V 以上上昇

Fig. 3 SEM images of (a) an actual etched tip and (b) close-up of the point head.

Fig. 2 Circuit diagram for switching the electrochemical current.

すると、ブザー素子に電流が流れる。電流遮断回路とは逆に動作し、電解電流遮断時にブザーが鳴る。

電源投入直後にはシュミットトリガー回路の出力は必ずしも負電位に確定しない。正電位では電解電流は流れない。そこでバイアス電圧の入力端と負電源の間にプッシュスイッチ PSw を設けた。電源投入直後にブザーがなったら（電解電流が遮断されていたら）このプッシュスイッチを押して、シュミットトリガー回路の出力を負電位にして、強制的に電解反応を開始させることができる。PSw に並列のコンデンサはスイッチ操作のノイズを吸収するためのものである。

本制御回路で作製した探針の走査電子顕微鏡（SEM）画像の一例を Fig. 3 に示す。(b)は(a)の拡大である。先端の曲率半径は $0.1\mu\text{m}$ 以下で、極めて尖った探針が得られる。

3. ノイズとヒステリシス

本制御回路を用いた電解研磨時の諸電圧について、W線切断前後の時間変化を Fig. 4 に示す。ノイズに対する耐性を見るためにノイズの多い環境で計測した。Fig. 4(a)が本制御回路の入力電圧（ 1.5Ω 抵抗の両端電圧、 V_{in} ）である。Fig. 4(b)がシュミットトリガー回路の入力電圧（ V_- ）と出力電圧（FETのゲート電圧、 V_{out} ）であり、W線の切断による V_{in} の減少を検出して、電解電流を遮断する。 V_{out} の変化から最大でも $3\mu\text{s}$ 以内に遮断していることがわかる。 V_{in} の拡大図 Fig. 4(c)から、 V_{in} が数 mV まで低下すると FET は off 状態になり、およそ 20mV 程度のノイズでは on 状態に戻らないため、シュミットトリガー回路が正しく動作していることがわかる。

時刻 $t = -62\mu\text{s}$ 付近で大きなバーストノイズが現れているが、これに反応して V_{out} が反転することは無い。Fig. 4(b)およびその拡大図 Fig. 4(d)の破線は負の閾値（シュミ

ットトリガー回路の非反転端子の電圧、Threshold）を表し、時刻 $t = 0\mu\text{s}$ 付近で V_- が負の閾値を下回るとシュミットトリガー回路が応答する。 V_- を V_{in} と比較すると、増幅段の TL081 が V_{in} の変化に追従できないので、相対的にバーストノイズはかなり減少している。また Fig. 4(c)でも $t = -3\mu\text{s}$ にある V_{in} のバーストノイズは極めて短い時間だけ負の閾値を下回っているが、 $0.01\mu\text{s}$ 程度の早いノイズではシュミットトリガー回路は応答できない¹⁾ことを示している。

電解反応では電極が溶液や大気にむき出しになっているために電気回路として遮蔽が難しく、ノイズを拾いやすい。電極や電源との配線にシールド線を使用したり、制御回路をアルミケースで遮蔽するなどの通常のノイズ対策は必要であるが、もともと電解電流の信号に比べてノイズがかなり大きいので、回路設計において OP アンプの応答速度も重要な要素になっている。切断に掛かる時間よりも速いノイズには不感となるように、適切なスルーレートの OP アンプを選択することが肝心である。逆に回路の応答速度が遅すぎると、W線切断時の電流変化に応答できず、尖端が丸くなってしまふ。一般には動作条件や環境ごとに異なるノイズに対して、フィルターを入れて調整したり、ヒステリシスの無い単純な閾値応答でも閾値を微調整して誤動作を減らすことは不可能ではない。しかし、ヒステリシスを導入して残留ノイズに対しても不感な本回路を用いれば、適切な応答速度で電流遮断することが可能となり、探針作製の再現性は格段に増す。

4. おわりに

手作業で電解研磨の電源を操作すると、数多く作っても先端の曲率半径はせいぜい $0.4\sim 1.5\mu\text{m}$ であるが、本制御回路を用いるとどれも SEM の分解能（ $0.1\mu\text{m}$ ）以下の極めて尖った探針を作ることができた。動作環境に殆ど左右されず

Fig. 4 Time-course of some voltages in the control circuit (Fig. 2) during electrochemical etching in a noisy environment. (a) Current-monitor voltage V_{in} . (b) Input and output voltages (V_- and V_{out} , respectively) of the Schmitt trigger circuit (μPC811). (c) Magnified view of (a) near $t = -3\mu\text{s}$ when part of the wire dropped. (d) Magnified view of a burst noise in (c) at $t = -62\mu\text{s}$. Horizontal broken lines indicate the negative threshold of the Schmitt trigger.

¹⁾ シュミットトリガー回路は飽和電圧まで振るため、応答速度は本来のスルーレートよりもさらに落ちる。

に，安定して高品質な尖端を供給することは SPM の実験を効率化する．近年では尖端成型は，SPM への応用のみならず，センサーや微小電極の作製を目的とした炭素繊維など¹¹⁾の素材でも改めて注目されている．本回路の開発過程はそれらの探針作製に寄与するであろう．

〔文 献〕

- 1) J. P. Ibe, P. P. Bey Jr., S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian and R. J. Colton: J. Vac. Sci. Technol. A, **8** (1990) 3570.
- 2) D. Gingery and P. Bühlmann: Rev. Sci. Instrum., **78** (2007) 113703.
- 3) C. Zhang, B. Gao, L. G. Chen, Q. S. Meng, H. Yang, R. Zhang, X. Tao, H. Y. Gao, Y. Liao and Z. C. Dong: Rev. Sci. Instrum., **82** (2011) 083101.
- 4) R. Shimizu, T. Hitosugi, T. Hashizume, N. Fukuo and T. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2010) 028004.
- 5) H. Chen, W. Xiao, X. Wu, K. Yang and H. -J. Gao: J. Vac. Sci. Technol. B, **32** (2014) 061801.
- 6) U. J. Quaade and L. Oddershede: Europhys. Lett., **57** (2002) 611.
- 7) Y. Khan, H. Al-Falih, Y. Zhang, T. K. Ng and B. S. Ooi: Rev. Sci. Instrum., **83** (2012) 063708.
- 8) S. Kerfriden, A. H. Nahlé, S. A. Campbell, F. C. Walsh and J. R. Smith: Electrochimica Acta, **43** (1998) 1939.
- 9) G. Basnet, J. K. Schoelz, P. Xu, S. D. Barber, M. L. Ackerman and P. M. Thibado: J. Vac. Sci. Technol. B, **31** (2013) 043201.
- 10) M. Kulawik, M. Nowicki, G. Thielsch, L. Cramer, H. -P. Rust, H. -J. Freund, T. P. Pearl and P. S. Weiss: Rev. Sci. Instrum., **74** (2003) 1027.
- 11) J. Sripirom, S. Noor, U. Köhler and A. Schulte: Carbon, **49** (2011) 2402.