

Title	非接触原子間力顕微鏡の超高分解能化とフォーススペクトロスコピー
Author(s)	阿部, 真之; 杉本, 宜昭; 森田, 清三
Citation	大阪大学低温センターだより. 149 p.21-p.28
Issue Date	2010-01
oaire:version	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4358
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

「次世代電子デバイス教育研究開発拠点」

拠点リーダー：谷口 研二（工学研究科）

事業推進者

氏名	所属・役職	GCOEでの役割
谷口 研二	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	拠点リーダー、インテグレーション支援部門長
松岡 俊匡	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・准教授	インテグレーション支援部門 デバイスデザイン
尾崎 雅則	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	材料開発支援部門長 教育実践支援室長
大森 裕	先端科学イノベーションセンター・教授	材料開発支援部門 フレキシブルデバイス材料
北岡 康夫	工学研究科（フロンティア研究センター）・教授	材料開発支援部門 高品質結晶育成 連携推進支援室長 兼 産学連携担当
吉村 政志	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・准教授	材料開発支援部門 高品質結晶育成
森 伸也	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・准教授	評価解析支援部門長
阿部 真之	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・准教授	評価解析支援部門 極限計測評価
伊瀬 敏史	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	パワーデバイス部門長
伊藤 利道	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	パワーデバイス部門 半導体パワー
葛原 正明	福井大学工学研究科（電気電子工学専攻）・教授	パワーデバイス部門 パワーデバイス設計
片山 光浩	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	センシングデバイス部門長 戦略研究推進室長
糸崎 秀夫	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	センシングデバイス部門 超伝導磁気センサー
杉野 隆	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	センシングデバイス部門 半導体バイオセンサー
斗内 政吉	レーザーエネルギー学研究センター・教授	センシングデバイス部門 テラヘルツイメージング
永妻 忠夫	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	センシングデバイス部門 テラヘルツイメージング
奥野 弘嗣	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・助教	センシングデバイス部門 生体センサ
兒玉 了祐	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門長 連携推進支援室 国際連携担当
井上 恭	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 量子光デバイス
岡村 康行	基礎工学研究科（システム創成専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 光制御デバイス
北山 研一	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 フォトニックデバイス
近藤 正彦	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 次世代レーザーデバイス
栖原 敏明	工学研究科（電気電子情報工学専攻）・教授	フォトニックデバイス部門 集積レーザーデバイス

印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者
 太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

非接触原子間力顕微鏡の超高分解能化と フォーススペクトロスコピー

工学研究科 阿部 真之、杉本 宜昭、森田 清三（内線 7762）

E-mail: abe@eei.eng.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy, AFM）は先鋭な探針と試料表面との間に働く力をカンチレバー（板ばね）の変位から測定し、探針を表面に沿って走査することで表面の形状を測定する装置である^[1]。電流を検出して画像化を行う走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscopy; STM）のように、導電性材料でのみ利用できるという制約がなく、絶縁体の表面構造も観察できる特徴をもつ。原子分解能を有するAFMとしては、探針が試料と非接触（Non-contact; NC）で、相互作用力をカンチレバーの共振周波数の変化としてとらえる方式のAFM（NC-AFM^[2]）がある。我々のグループでは、これまでNC-AFMの開発を行い、超高真空中において試料の表面原子の超高分解能観察^[3]や原子操作^[4]に関する研究を行ってきた。また、液中におけるNC-AFM測定で原子分解能を得られたという報告もあり^[5]、表面科学だけでなくナノバイオテクノロジーの分野でもNC-AFMが利用されつつある。本稿では、NC-AFMの原理を説明し、我々の最近の成果を紹介する。

2. NC-AFMの測定原理と装置構成

NC-AFMでは、カンチレバーを機械的共振周波数で振動させ、探針と試料表面との間に働く相互作用力によって生じる共振周波数の変化（周波数シフト, f ）を検出することで、試料表面を測定する（図1）。カンチレバーのQ値が高いほど、共振ピークが鋭くなるので、粘性の少ない真空中では感度が向上し、高分解能測定が期待できる。さらに、探針先端を試料に非接触の状態に測定することから探針先端の破壊を防ぐことができるという利点を有している。AFM探針が試料近傍にあ

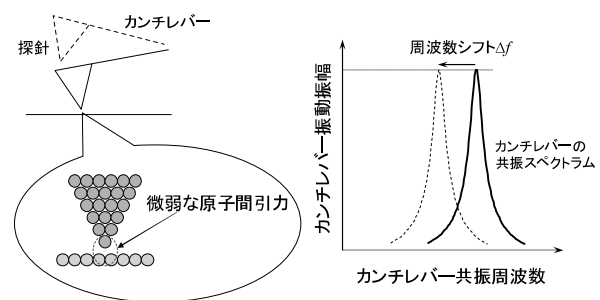


図1 周波数変調方式原子間力顕微鏡（NC-AFM）の動作原理を説明する図。原子間力が探針に働くとカンチレバーの共振周波数が変化する。この変化（周波数シフト f ）を捉えて試料表面原子を画像化する。

る場合に働く力は、数 \AA の範囲で働く近距離相互作用力に加え、 $10 \sim 100 \text{\AA}$ の長距離で働くファン・デル・ワールス力や静電気力などが存在する。NC-AFMの原子分解能測定の画像化に寄与するのは、主に近距離相互作用力である共有結合力やイオン結合力などであると考えられ、支配的な力は探針先端と試料表面の原子種によって異なる。例えば、Si表面をSi探針で観察した場合は共有結合力によって画像化され、イオン結晶表面を画像化する場合は、試料表面の原子がAFM先端について静電的な力で画像化されると考えられている。したがって、イオン結晶の表面では、AFM先端の原子が正イオンか負イオンかで画像コントラストが変化することが示されている^[6,7]。

NC-AFMの装置構成を図2に示す。加振回路はカンチレバーを一定の振幅で振動させるために用いられる。周波数シフトは周波数復調器で検波され、周波数シフトが一定となるようにフィードバックを働かせながら試料（もしくは探針）を走査することで、表面形状（凹凸）の画像を得る。

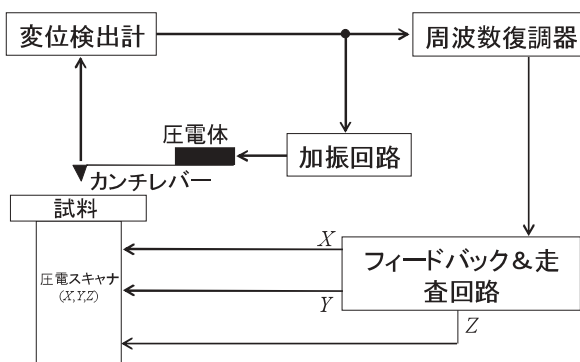


図2 NC-AFMの装置構成。

我々のNC-AFMは超高真空中 ($< 1 \times 10^{-10} \text{ Torr}$) で動作し、清浄表面の原子分解能観察を行っているが、試料表面の原子1つ1つを画像化

するということを考えると、原子レベルで探針先端の状態が重要となってくる。探針表面は、通常、酸化膜や汚染物によって覆われているため、これらを取り除く必要がある。我々は市販の導電性Si製探針を真空中でArイオンスパッタし、in-situでNC-AFM観察を行っている。

3. NC-AFMの空間分解能

図3(a)および(b)は、 $\text{Si}(111)(7 \times 7)$ 清浄表面にSn原子を蒸着し 300°C でアニールした後の表面（以下、 $\text{Sn}/\text{Si}(111)$ 表面）をNC-AFMで画像化を行った結果である。画像取得後のフィルター処理は行っていない。 $\text{Sn}/\text{Si}(111)$ 表面は (3×3) に再構成するが、Snの蒸着量が $1/3$ 分子層 (ML) のときは、ほぼ一面がSn原子で覆われ一部がSi原子であるpure phaseが現れ (図3(a))、蒸着量が $1/6$ MLの時はSn原子とSi原子の数がほぼ等しくそれぞれが鎖状につながっているように見えるmosaic phaseが現れる (同(b))。蒸着量を増やすことで凹凸の高い (画像中で明るい) 原子が増え

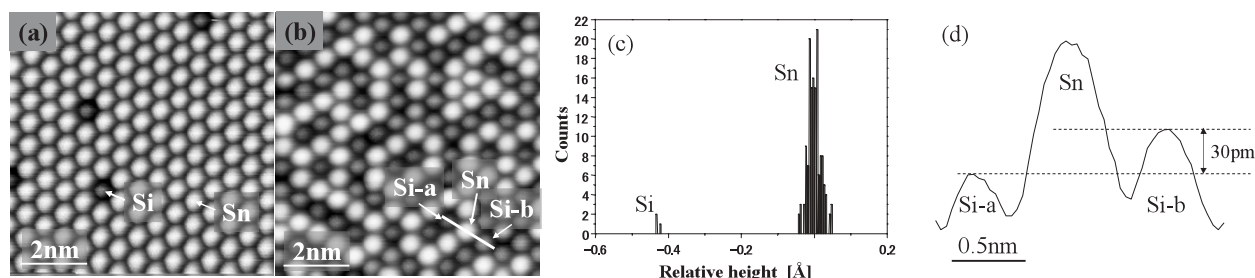


図3 $\text{Sn}/\text{Si}(111)(3 \times 3)$ 表面の (a) pure phaseおよび (b) mosaic phaseのNC-AFM凹凸像。(c) pure phase像の原子の高さのヒストグラム。(d) 図bにおけるラインプロファイル。

ることから、それぞれの画像で明るい輝点がSn原子、暗い輝点がSi原子であることがわかる。

我々が開発したNC-AFMの空間分解能をpure phaseの画像から調べた。pure phaseでは、Snアダム原子の表面構造が3回対象であり、下地の原子との配置の関係がすべて同じである。したがって、Snアダム原子の高さが同じであるといえる。そこで、このNC-AFM像において、Snアダムそれぞれの原子の高さをすべて測定し、その値をヒストグラム化しそのばらつき（標準偏差）を求めた（図3(c)）。標準偏差は2 pmであることがわかり、非常に高い空間分解能でNC-AFM測定を行っていることがわかる。

このような高い分解能を実現することで、物質表面の原子の高さが局所的に違うことが明確に測定できるようになった。mosaic phaseのAFM像（図3(b)）を詳細に調べると、Si原子の高さが隣接するSn原子の個数によって異なることがわかった^[8]。例えば、図3(d)はmosaic phase画像のラインプロファイルであるが、ある2つのSi原子（Si-aおよびSi-b^[9]）の高さの差を求めると30 pmあることがわかった。この差は装置の垂直分解能である2 pmよりも十分大きい値である。Si-a原子およびSi-b原子は、それぞれSn原子5個および2個に囲まれており、隣接するSn原子の個数が異なる。この違いは、周囲の原子の影響によるものであると考え解析を行った。そこで、mosaic phase

のすべてのSi原子において、隣接する原子の高さがどのように変化をするのかをグラフ化した（図4）。その結果、Si原子の高さが隣接するSn原子の個数によって異なる、つまり、隣接するSn原子が多いほど、Si原子の高さが低くなることがわかった。これは、Si原子からSn原子への電荷移動^[10]のため、Si原子の高さが変化したためであると考えられる。このように周辺原子の影響によって、対称性の良い表面であっても同じ原子の実際の高さは異なっていることがわかった。

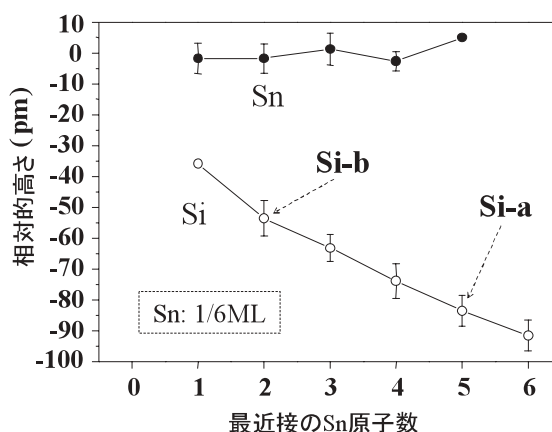


図4 Sn/Si(111)(3×3)表面mosaic phase(図3(b))における原子の高さの周辺Sn原子個数依存性。

4. NC-AFMを用いたフォーススペクトロスコピー

測定装置としてのNC-AFMは表面の画像を測定するだけでなく、探針・試料間の距離や電位を変化させた時のカンチレバーに働く力の変化や振動振幅の減衰（振動エネルギー散逸）を選択的に測定する（フォーススペクトロスコピー）ことで、試料の局所領域（つまり原子や分子レベル）のさまざまな物性を測定することが可能となりつつある。フォーススペクトロスコピーは、電子デバイス、MEMS、ナノ材料、触媒化学、生体などの多くの工学・理学分野において、元素識別、電子状態、結合状態、表面活性などの物性計測ができる可能性を持つ手法として期待されている。一方、フォーススペクトロスコピーを行うためには、所定の試料表面の原子や分子上に探針先端をサブといった非常に高い精度で位置決めする必要がある。しかしながら、極低温環境でなければ熱ドリフトの影響で探針と試料の相対位置が変化するためこれまで、室温（真空や実環境を含めて）で原

子レベルでの位置決めは困難であった。つまり、AFMをはじめとする走査プローブ顕微鏡 (scanning probe microscopy, SPM) の測定では、熱ドリフトや圧電体のクリープによって探針と試料の相対位置が3次元で常に変化しているため、剛性の高い装置を実現しても常温ではこの影響を完全に排除することはできない。それを補償するために、試料に垂直な方向の熱ドリフトには通常の凹凸測定を行う場合に用いるフィードバックによって補正を行っている。一方、試料表面に平行な方向のドリフトに対しては、一般的なSPMの装置では水平方向のドリフトを補正する方法が組み込まれていない。筆者らは水平方向の熱ドリフトを補正しながら、高精度に探針の位置決めを行うために、アトムトラッキングの手法^[11]を用いた。アトムトラッキングはSTMを用いた表面原子拡散を捉える研究^[12]や非弾性トンネル振動分光 (inelastic electron tunneling spectroscopy, IETS) における高精度位置決め^[13]などに用いられている。図5は、既存のNC-AFM (図2) にアトムトラッキング用モジュール (信号発生器、フィードバック回路、2位相ロックインアンプ) を組み込んだ装置の構成である。図6に示すように、Sn/Si(111) (3×3) pure phase表面において、画像を取得後 (図左)、矢印のSi原子に探針を配置し、アトムトラッキングを開始した。熱ドリフトによる探針と試料の相対位置を補正するための2つのフィードバック (XおよびY方向) 信号の出力 (図6のメインプロット) はほぼ直線的である。ことがわかる。61分後、アトムトラッキングを停止し、再び画像を測定した (図6右)。アトムトラッキング前後で同じ領域を画像化していることがわかる。61分間のドリフトは98 Å であり、画像の範囲よりも熱ドリフトが大きいことがわかる。水平方向の精度を測定すると、室温において0.2 Å (=20 pm) 以下であることがわかった^[14]。垂直方向には2 pmの分解能を有している (3節参照)、3次元の位置決め精度が非常に高いことがわかる。

この高精度位置決めを用いてフォーススペクトロスコピーを行った^[15]。具体的には、Sn/Si(111) (3×3) pure phase表面のSi原子 (図7 inset中の矢印) 上において周波数シフトの距離依存性 (f -Z曲線) を測定した。アトムトラッキングによる位置を行いながら、100本の f -Z曲線を測定し、そのうちの10本をグラフに重ねている (灰色)。すべての曲線が良く重なっている。黒色の曲線は測定したすべての f -Z曲線を加算平均したもので、加算平均することで、 f ノイズが5倍以上改善された。

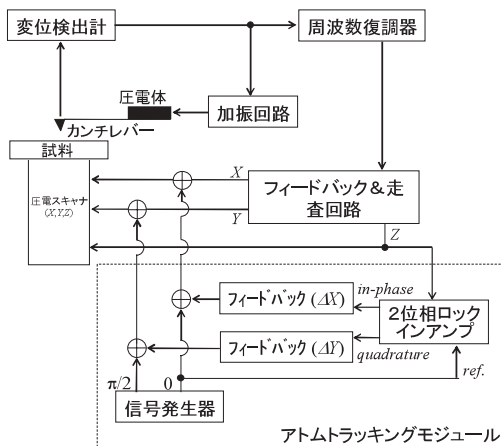


図5 アトムトラッキングを組み込んだNC-AFMの装置構成。

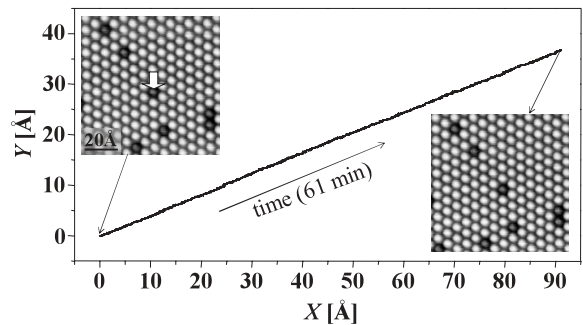


図6 熱ドリフトによる試料と探針の相対位置変化の補正量。

低ノイズの f - Z 曲線を異なる原子種で求め、相互作用力の違いを確認した。図 8 は Sn/Si(111)(3×3) pure phase 表面の Sn および Si 原子上でアトムトラッキングを行いながらフォースペクトロスコピーを行った結果であり、それぞれの原子上で 100 本の f - Z 曲線を加算平均したものである。周波数シフトの変化し始める位置を比べると、Sn 原子の方が Si より表面から離れていることがわかる。これは画像で Sn 原子の方が高く画像化されていることに対応している。また周波数シフトの最小値が Si の方が大きいことから、表面の Si の結合力が大きいことが予想される。この結果は、Si の方が共有結合半径が小さく、共有結合力が大きいことと矛盾しない。以上のように高精度に位置決めを行えるようになり、再現性良くフォースペクトロスコピーを行うことで、原子種による相互作用力の違いを精度良く捉える可能性が期待できる。アトムトラッキングによる高精度位置制御の応用として、室温における原子識別^[16]や原子操作実験^[17]を行っている。

参考文献

- [1] 森田清三著：はじめてのナノプローブ技術, 工業調査会
- [2] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer (Eds), Noncontact Atomic Force Microscopy, Springer-Verlag (2002)
- [3] M. Abe, Y. Sugimoto, and S. Morita: Imaging the restatom of the Ge(111)c(2x8) surface with noncontact atomic force microscopy at room temperature, Nanotechnology, 16, S68 (2005)
- [4] Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, O. Custance, and S. Morita: Atom inlays performed at room temperature using atomic force microscopy, Nature Materials 4, 156 (2005)
- [5] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy, Appl. Phys. Lett. 87, 34101 (2005)
- [6] Y. Seino, M. Abe, and S. Morita: "Atomically Resolved Imaging of Epitaxial CaF₂ on Si(111) Using Noncontact Atomic Force Microscope", in Scanning-Probe and Other Novel Microscopies of Local Phenomena in Nanostructured Materials, edited by S.V. Kalinin, B. Goldberg, L.M. Eng,

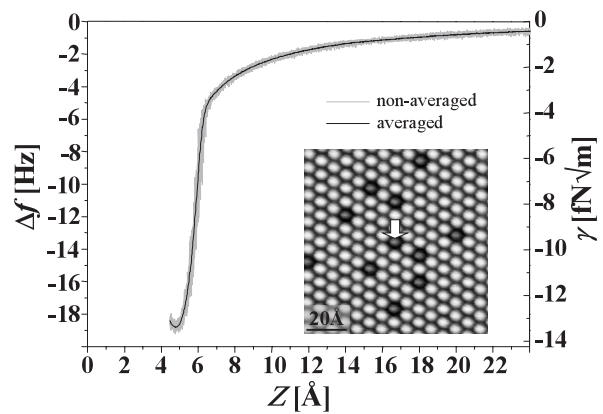


図 7 Sn/Si(111)(3×3) 表面の Si 原子上での f - Z 曲線。灰色の曲線は 10 本を重ね合わせたもので、黒色の曲線は 100 本を加算平均したものである。

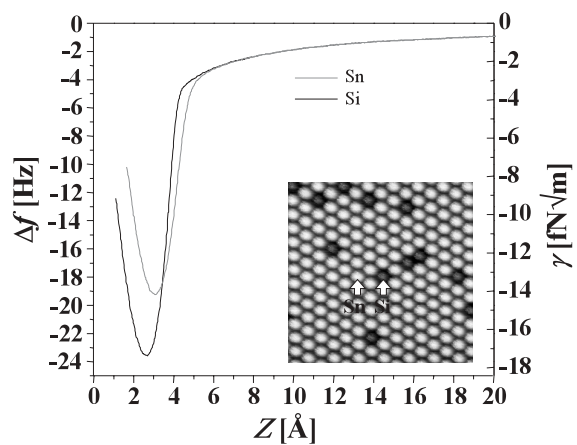


図 8 Sn/Si(111)(3×3) pure phase 表面の Sn および Si 原子上でアトムトラッキングを行いながらフォースペクトロスコピー (f - Z 曲線測定) を行った結果。それぞれの原子上で 100 本の f - Z 曲線を測定し、その後加算平均した。

and D. Huey (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 838E, Warrendale, PA), O1.9.1 (2005)

- [7] A. S. Foster, C. Barth, A. L. Shulger, and M. Reichling: Unambiguous Interpretation of Atomically Resolved Force Microscopy Images of an Insulator, Phys. Rev. Lett. 86, 2373 (2001)
- [8] Y. Sugimoto, M. Abe, K. Yoshimoto, O. Custance, I. Yi, and S. Morita: Non-contact atomic force microscopy study of the Sn/Si(1 1 1) mosaic phase , Appl. Surf. Sci. 241, 23 (2005)
- [9] 図 3(c) 同様に mosaic phase でも原子の高さのヒストグラムを求めた場合、SiのグループとSnのグループに分けることができる。文献 [8] 参考。
- [10] C. Törnevik, M. Göthelid, M. Hammar, U. O. Karlsson, N. G. Nilsson, S. A. Flodström, C. Wigren, M. Östling: Adsorption of Sn on Si(111) 7×7 : reconstructions in the monolayer regime , Surf. Sci. 314, 179 (1994)
- [11] D. W. Pohl and Möller: Tracking tunneling microscopy, Rev. Sci. Instrum. 59, 840 (1988)
- [12] B. S. Swartzentruber: Direct Measurement of Surface Diffusion Using Atom-Tracking Scanning Tunneling Microscopy, Phys. Rev. Lett. 76, 459 (1996)
- [13] B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho: Inducing and Viewing the Rotational Motion of a Single Molecule, Science 279, 1907/1909 (1998)
- [14] M. Abe, Y. Sugimoto, O. Custance and S. Morita: Room-temperature reproducible spatial force spectroscopy using atom-tracking technique, Appl. Phys. Lett. 87, 173503 (2005)
- [15] M. Abe, Y. Sugimoto, O. Custance and S. Morita: Atom-tracking for reproducible force spectroscopy at room temperature with non-contact atomic force microscopy, Nanotechnology 16, 3029 (2005)
- [16] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita, O. Custance: Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy, Nature 446, 64 (2007)
- [17] Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, M. Abe, R. Perez, S. Morita: Complex Patterning by Vertical Interchange Atom Manipulation Using Atomic Force Microscopy, Science 322, 413 (2008)