電子材料ナノメータ領域評価技術 原子間力顕微鏡による原子レベルの 物性評価と計測

特集解説

キーワード

非接触原子間力顕微鏡, 原子間力分光法, 原子間力の制御,
第2世代原子・分子マニピュレータ, 次世代の原子・分子技術

森 田 清 三
菅 原 康 弘
大阪大学工学部電子

1. はじめに

1986年に発明された原子間力顕微鏡(AFM)は、①原子分解能を持つ、②絶縁体も見える、③原子間力が測定できる、④力学応答が測定できる、という特徴を持つと期待されたが、接触状態で原子間の斥力を測定する初期のAFMでは、周期的な格子像は見えても、非周期的な原子レベルの点欠陥は見えず「真の原子分解能」は達成できなかった⁽¹⁾。その後、1995年に原子間力プローブ(AFMテコ)の機械的共振周波数の変化(周波数シフト)を測定する周波数変調(FM)検出法が開発され、非接触状態で原子間の引力を測定する超高真空《非接触原子間力顕微鏡》を用いて真の原子分解能が初めて達成された⁽²⁾。現在、非接触AFMは、真の原子分解能を持ち絶縁体も見える顕微鏡法としてほぼ確立されたと言える。ここでは、非接触AFMの今後の展開として期待される原子レベルでの『原子間力の分光』や、原子間力プローブ側の原子の置換による『原子間力の制御』の試みについて紹介する。

2. 原子間力分光法(フォースマップ測定)

原子や分子の相互作用は原子間力・分子間力により起こるので、試料表面での原子や分子の吸着、脱離、結合、解離、分解、反応等は全て原子間力・分子間力に起因する。これらの各種素過程を原子レベルで調べるには、試料表面の原子間力や分子間力を三次元で測定(フォースマッピング)する事が必要不可欠である。原子レベルでの原子間力のフォースマップ測定《原子間力分光法》には、図1に示すように(a)探針位置をA、B、Cと変えながら原子間力の探針-試料間垂直(Z)距離依存性(周波数シフトカーブ)を試料表面のあらゆる面内(X、Y)位置について測定する方法と、(b)探針-試料間距離をA、B、Cと変えながら非接触AFM像(XY像)をあらゆる垂直距離(Z)で測定する方法が考えられる。

我々は、図1(a)の可能性を、Si(111)7x7を試料と

して、Si原子間力プローブを用いて、アダトムの直上での周波数シフトカーブとアダトムの間隙上での周波数シフトカーブを比較測定する事により調べてみた。

図1. 原子間力プローブによる力学的分光(フォースマップの測定)方法の概念図。(a)フォースマップの垂直距離依存性測定と(b)非接触AFM像の測定距離依存性測定。

その結果、図2(a)の非接触AFM像に示すように明瞭なアダトム像が得られ、更に、図2(b)に示すようにアダトム直上(S_a)の周波数シフトカーブにはジャンプが現れたが、アダトムの間隙上(S_h)での周波数シ

Atomic Scale Characterization and Measurement of Surface by Atomic Force Microscope.

By Seizo Morita, Non-member and Yasuhiro Sugawara, Non-member (Department of Electronic Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University).

フトカーブにはジャンプが現れず、明瞭な差が存在することが確認された⁽⁹⁾。このジャンプは、図3(a)に示すように、接触点近傍で、ダングリングボンドを持つSi原子間力プローブとSi(111)7x7上のアダトム間に強い共有結合力が働き始める為に起こると推測され、他方、図3(b)に示すように、Si(111)7x7上のアダトムの間隙上では、ダングリングボンドの強い方向依存性の為に共有結合力が働かず、弱いファンデルワールス(vdW)力やクーロン力のみが働くと考えられる。

図2. Si原子間力プローブによる力学的分光（フォースマップの垂直距離依存性）の測定例。Si(111)7x7の(a)非接触AFM像と断面図、(b)アダトムの直上(S_a)での周波数シフトカーブとアダトムの間隙上(S_h)での周波数シフトカーブの比較。

従って、図2の測定結果は、原子間力の探針-試料間垂直距離依存性（周波数シフトカーブ）を試料表面のあらゆる面内位置について測定する図1(a)の方法による原子レベルでの原子間力のフォースマップ測定〔原子間力分光法〕が可能である事を裏付けるものである。

次に、図1(b)の可能性を、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Agを試料として、Si原子間力プローブを用いて、探針-試料間距離を変えながら非接触AFM像を測定して調べてみた。図4は、非接触AFM像の垂直距離依存性を示す。探針-試料間距離は接触点⁽⁴⁾から、(a) $Z \approx 2.5$ Å、(b) $Z \approx 0.5$ Å、(c) $Z \approx 0.3$ Å離れた位置で測定しているが、距離と共に像が明瞭に変化している⁽⁵⁾⁽⁶⁾。白い菱形は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ の単位胞で(a)では単位胞中に2個の白いスポット（周波数シフトの大きい所）が存在し、白いスポットは間隔が約3.7 Åの正六角形をなす。(c)では、単位胞中に3個の白いスポットが存在し、白いスポットは間隔が約2.9 Åの正三角形をなす。(b)は複雑な形状をなしている。どの原子からのどの様な原子間力を画像化しているかを明らかにするために、Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -AgのHoneycomb-Chained Trimer(HCT)モデルとの比較検討を行った結果、 $Z \approx 2.5$ Åでの正六角形をなす白いスポットの位置は、Agトライマーの中央と一致し、走査型トンネル顕微鏡(STM)像と同じパターンとなっていることが判明した。

図3. ダングリングボンドを持つSiプローブをSi(111)7x7の(a)アダトムの上に近づけた場合(S_a)と(b)アダトム間の隙間に近づけた場合(S_h)のモデル図。

この場合の原子間力の原因としては、Ag トライマーからのファンデルワールス力とクーロン力が考えられる。他方、 $Z \approx 0.3 \text{ \AA}$ での正三角形をなす白いスポットの位置は、Ag トライマーとは正三角形の向きが異なり、Si トライマーとは向きは合うがサイズが異なることが判明した。 $Z \approx 0.3 \text{ \AA}$ での正三角形をなす白いスポットの位置は、Ag 原子と Si 原子の共有結合の位置だと正三角形の向きが一致し、サイズもほぼ一致することから、Si 原子間力プローブと Ag 原子と Si 原子の共有結合の混成軌道が出来る事による原子間力(軌道混成力)を画像化している可能性が有る。なお、 $Z \approx 0.5 \text{ \AA}$ での非接触 AFM 像は、 $Z \approx 2.5 \text{ \AA}$ での正六角形をなす白いスポットと $Z \approx 0.3 \text{ \AA}$ での正三角形をなす白いスポットの重畳した二つの画像化機構が両方とも働いている過渡的像として説明可能である。以上の結果は、 $Z \approx 2.5 \text{ \AA}$ の遠距離では Ag トライマーからのファンデルワールス力またはクーロン力による原子間力が支配的で、 $Z \approx 0.3 \text{ \AA}$ の近距離では Si 原子間力プローブと Ag 原子と Si 原子の共有結合の混成軌道が出来る事による原子間力(軌道混成力)が支配的となり、距離と共に原子間力の種類や原子間力を及ぼす原子が変化することを画像化出来る事を示している。従って、図4の測定結果は、探針-試料間距離を変えながら非接触 AFM 像をあらゆる垂直距離で測定する図1(b)の方法による原子レベルでの原子間力のフォースマップ測定[原子間力分光法]が可能である事を裏付けるものである。

3. 原子間力の制御

原子間力分光法の実験から、原子間力は試料側の原子の種類や結合状態に強く依存することが明らかとなった。この結果より、逆に、原子間力プローブ側の原子を置換する事により、原子間力自体を制御する着想に至った。

テコ先端の原子の置換による《原子間力の制御》の可能性を明らかにする為に、図5(a)のような酸化した不活性な Si 原子間力プローブによる Si(111)7x7 の非接触 AFM 像測定を試みた。その結果、図3のような活性な Si 原子間力プローブを使った場合に得られる図2の測定結果のような、(1) 周波数シフトカーブのジャンプ現象が起こらないこと、(2) アダトムの存在に対応した周波数シフトの変化が、活性な Si 原子間力プローブを用いた図2(a)の測定結果では 15 Hz 有ったのが、不活性な Si 原子間力プローブによる図5(b)の測定結果では 3 Hz に激減する事が確認された⁽⁹⁾。以上の結果、活性な Si(111)7x7 表面の原子間力の測定では、活性な Si 原子間力プローブを使うと強い化学結合力が働くが、酸化した不活性な Si 原子間力プローブを使うと化学結合力が抑制でき、弱いファンデルワールス力またはクーロン力のみが働く事が判明した。

4. 終わりに

非接触 AFM の開発により、原子間力顕微鏡は真の原子分解能を達成した。その結果、AFM は個々の原子間に働く原子間力を原子レベルで測定して、三次元のフォースマップを画像化できる原子間力分光法に発展する可能性が示された。更に、原子間力分光法で、将来、原子間力の判別や、原子自体の力学的同定も可能になると期待される。

図4. Si 原子間力プローブによる力学的分光(非接触 AFM 像の測定距離依存性)の測定例。図は Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag の非接触 AFM 像で、探針-試料間距離は接点から (a) $Z \approx 2.5 \text{ \AA}$ 、(b) $Z \approx 0.5 \text{ \AA}$ 、(c) $Z \approx 0.3 \text{ \AA}$ 離れた位置で測定している。

図5.(a) 酸化した不活性な Si 原子間力プローブによる化学結合力の抑制のモデル、(b) 酸化した Si 原子間力プローブによる非接触 A F M 像の測定結果と断面図。

原子間力や分子間力の制御は、原子や分子の力学的選択マニピュレーションに繋がるもので、非接触原子間力顕微鏡が「絶縁体上の原子のマニピュレーション」や「原子・分子の相互作用（原子間力・分子間力）を直接測定・制御可能」な《第2世代原子・分子マニピュレータ》となる可能性を持つことを示すものである。また、個々の原子間の相互作用に根ざした原子間力そのものを利用する原子間力顕微鏡は、固体表面で起こる①原子間相互作用、②分子間相互作用、③原子・分子の吸着・凝着・解離・結合、④電荷移動、⑤結晶成長、⑥触媒反応、⑦電気化学反応、⑧生化学反応、⑨帯電、⑩摩擦・摩耗・潤滑、⑪分子認識と機能、⑫高分子の立体構造と機能等の様々な現象の原子レベルの実空間測定・観察による素過程からの直接解明法、つまり、各種現象の原因となる力学的相互作用の原子・分子レベルからの研究・解析・評価手法ともなる。

従って、非接触原子間力顕微鏡は「個々の原子間力や原子を観察、分光、判別、同定、制御、操作可能」な《次世代の原子・分子技術》（第2世代原子・分子マニピュレー

タ）として非常に大きな可能性を持っており、非常に広範な分野への波及効果が期待できる。将来的には、力学的方法に基づく原子・分子レベルからの物性や化学や生物学等の新しいミクロな科学の分野の創設、さらには、新規な工業技術の開拓に繋がる事も十分予想しうる。

(平成 11 年 8 月 10 日受付)

文 献

- (1) 森田清三: "原子間力顕微鏡のすべて", K BOOKS SERIES, vol.108 (1995) 工業調査会
- (2) Proc.of the 1st.Int.Workshop on Noncontact Atomic Force Microscopy, vol.149, No.3-4, pp.243-456 (1999)
- (3) T.Uchihashi, Y.Sugawara, T.Tsukamoto, M.Ohta, S.Morita and M.Suzuki: "Role of a covalent bonding interaction in noncontact-mode atomic-force microscopy on Si(111)7x7", Phys.Rev.B, vol.56, no.15, pp.9834-9840 (1997)
- (4) H.Ueyama, Y.Sugawara and S.Morita: "Stable operation mode for dynamic noncontact atomic force microscopy", Appl.Phys.A, vol.66, S295-S297 (1998)
- (5) T.Minobe, T.Uchihashi, T.Tsukamoto, S.Orisaka, Y.Sugawara and S.Morita: "Distance dependence of noncontact-AFM image contrast on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Ag structure", vol.140, no.3-4, pp.298-303(1999)
- (6) 菅原康弘、森田清三: "非接触原子間力顕微鏡を用いた軌道の混成による力の原子レベル観察", 真空, vol.41, no.11, pp.906-911 (1998)

森 田 清 三 (非会員) 昭和23年1月17日生。昭和50年3月大阪大学理学研究科博士課程物理学専攻修了。同年東北大学電気通信研究所助手。同助教授、岩手大学工学部電子工学科教授、広島大学理学部物理学教授を経て、平成8年4月より大阪大学工学研究科電子工学専攻教授。

菅 原 康 弘 (非会員) 昭和36年2月7日生。昭和63年3月東北大学工学研究科電気及び通信工学専攻修了。同年同助手。岩手大学工学部電子工学科助手、広島大学理学部物理学科助手を経て、平成8年7月より大阪大学工学研究科電子工学専攻助教授。