◇加工・記録◇

原子間力近接場光学顕微鏡による ニア原子分解能の達成*

菅原康弘**

Near-Atomic Resolution Imaging with Atomic Force Near-Field Optical Microscopy/Yasuhiro SUGAWARA

Key words: force detection, semiconductor tip, photo-voltage, surface potential, atomic force microscopy

1. はじめに

現在、近接場光を高分解能に測定しようとする努力が精力的に進められている。具体的には、光照射により物質に誘起された分極がその近傍につくる電磁場、すなわち、物質近傍に局在する光を検出し、回折限界を超える高分解能な光学顕微鏡を実現しようとする試みが行われている。近接場光の検出は、その場の中に先端の鋭い探針を挿入し、散乱によって近接場光を伝搬光に変換し、その光強度を測定することで行われてきた。探針としては、先鋭化が容易で散乱光を効率よく導波・集光できる光ファイバや散乱効率の高い金属探針が用いられている。しかし、従来の方式では、探針先端の先鋭化と光検出感度の向上は限界に来ており、原子分解能 (0.2 nm 以下) を実現するには、新しい検出方法の開発によるブレイクスルーが求められている。

最近、我々は、近接場光と物質との局所的な電磁相互作用によって生じる微弱な力を捉えるという、新しい概念の走査型近接場光学顕微鏡について研究を行っている¹⁾²⁾。具体的には、近接場光の中に半導体探針を挿入し、半導体表面近傍に電子-正孔対を生成させ、その結果生じる半導体探針の表面電位 (光起電力) の変化を力として検出しようとするものである。ここでは、その新しい測定原理とそれを用いて近接場光を高分解能測定した結果を紹介する。

2. 力による近接場光の検出原理

半導体探針を用いて、近接場光を力として検出するための概念を図1に示す¹⁾。図1において、左側が試料を載せ

るプリズムであり、右側が半導体探針である。プリズム背面からレーザ光を入射し、プリズム表面で全反射させることで近接場光をプリズム表面に発生させる。まず、この近接場光の領域に半導体探針を挿入すると、なぜ半導体探針に力が作用するのかを考える。

半導体結晶の内部原子は3次元的な配列をしているが、表面原子は結合手が切断されているので、表面で3次元的な構造が消失し、2次元的な配列に変わっている。したがって表面結合手 (不対電子) は他より電子を受け入れる余地がある。このように、半導体表面には電子が占めることのできる固有のエネルギー状態 (表面状態) がある。n型半導体を例にとって考えると、伝導帯にある表面近傍の自由電子は、この表面状態に落ち込み、表面近傍では自由

図1 力による近接場光の検出原理

* 原稿受付 平成 15 年 1 月 14 日
** 大阪大学大学院工学研究科 (吹田市山田丘 2-1)
1988 年東北大学大学院工学研究科博士課程電気及通信工学専攻修了, 工学博士。2002 年より大阪大学大学院工学研究科教授。走査型プローブ顕微鏡の開発とその応用などの研究に従事。

電子が抜けたためにドナーの正イオンが優越する（空乏層領域）。この表面状態に落ち込んだ電子とドナーの正イオンとで電気二重層が形成され、エネルギーバンドは表面に向かって上へ曲がる。

このようなエネルギーバンド構造をもつ半導体探針を近接場光の中に挿入すれば、散乱によって変換された伝搬光が探針に入射する。半導体探針に強度（フォトン束） I_0 の光が入射したとすると、表面からの距離 z での光強度 $I(z)$ は、吸収係数を α とすれば

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \quad (1)$$

で与えられ、吸収された光によって空乏層領域内に電子-正孔対が生成される。単位時間、単位体積あたりに生成する電子-正孔対の数 G は、上式より

$$G = \alpha I(z) = \alpha I_0 \exp(-\alpha z) \quad (2)$$

で与えられるから、空乏層領域全体で積分すると（空乏層の幅を d とする）単位時間、単位体積あたりの電子-正孔対の生成数は

$$G' = \int_0^d \alpha I_0 \exp(-\alpha z) dz = I_0 \{1 - \exp(-\alpha d)\} \quad (3)$$

となる。このようにして生成した電子-正孔対は光電流として半導体中を流れる。n型半導体では表面のバンドは上に曲がっているため、生成した電子は探針内部へ、正孔は表面に向かって移動する。このため探針表面には正孔が累積し、バンドの曲がりには $\delta\phi$ だけ緩和される（表面光起電力）。これは半導体に順バイアスをかけた状態に相当し、順方向に電流が流れる。表面光起電力 $|\delta\phi|$ は、光電流と順バイアスによる電流がつりあう状態で決まるので、その条件は

$$J \left\{ \exp\left(\frac{e|\delta\phi|}{k_B T}\right) - 1 \right\} = e I_0 \{1 - \exp(-\alpha d)\} \quad (4)$$

である。ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 e は電荷素量、 J は電子や正孔の拡散距離によって決まる定数である。この式からを求めると

$$\begin{aligned} |\delta\phi| &= \frac{k_B T}{e} \ln \left\{ \left(1 + \frac{e I_0}{J} \right) - \frac{e I_0}{J} \exp(-\alpha d) \right\} \\ &\approx \frac{k_B T}{e} \ln \left(1 + \frac{e I_0}{J} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

となる。この式より、表面光起電力 $|\delta\phi|$ は、入射光強度 I_0 の増加にしたがって、ほぼ対数関数的に増加し飽和することがわかる。

図1に示すように、プリズムの全反射表面に設けている光学的にはほぼ透明な極薄電極（参照電極³⁾）と半導体探針との間にバイアス電圧 V を印加した場合、探針・表面間の接触電位差を ϕ とすれば、探針・試料表面間の電位差は、光入射がない場合には $V - \phi$ となり、光入射がある場合には表面光起電力成分 $\delta\phi$ だけ変化し、 $V - \phi - \delta\phi$ に変化する。従って、半導体探針に働く力は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} F_{\text{total}} &= F_{\text{vdw}} - \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \{(V - \phi) - \delta\phi\}^2 \\ F_{\text{vdw}} &- \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V - \phi)^2 + \frac{\partial C}{\partial z} (V - \phi) \delta\phi - \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \delta\phi^2 \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 F_{vdw} はファンデルワールス力を表している。 C および z は、探針と参照電極との間の静電容量および距離である。上式において、表面光起電力 $\delta\phi$ を含む第3項と第4項が、近接場光の影響を含む項となる。したがって、上式の第3項あるいは第4項から、表面光起電力 $\delta\phi$ 成分だけを純粹に抽出できれば、半導体探針を用いて近接場光を力として検出することが可能となる。なお、このような近接場光の検出原理は、見方を変えれば、非常に微小なフォトダイオード（ショットキー型）が探針先端に設けられているとみなすことができる。ただし、その出力はフォトダイオードのように光起電力や光電流ではなく、力である点異なる。

次に、式(6)の第3項あるいは第4項から、表面光起電力 $\delta\phi$ 成分だけを抽出する方法について考えてみる。式(6)を見るとわかるように、第3項あるいは第4項には、 $\partial C / \partial z$ や $(V - \phi)$ などのように場所に依存するパラメータが含まれており、単に第3項あるいは第4項を検出しても、近接場光の大きさを測定したことにはならない。そこで、 $\partial C / \partial z$ や $(V - \phi)$ の影響を除去する測定方法について述べる。まず、プリズムに入射させるレーザ光を周波数 ω_L で変調し（ $\delta\phi \cos \omega_L t$ ）、同時に、探針・試料間に印加するバイアス電圧を $V = V_{\text{DC}} + V_{\text{AC}} \cos \omega_V t$ （ $\omega_V \neq \omega_L$ ）のように変調する。この場合、探針試料間に働く力 F_{total} は、次式で与えられる。

$$\begin{aligned} F_{\text{total}} &= F_{\text{vdw}} - \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_{\text{DC}} + V_{\text{AC}} \cos \omega_V t - \phi)^2 \\ &+ \frac{\partial C}{\partial z} (V_{\text{DC}} + V_{\text{AC}} \cos \omega_V t - \phi) \delta\phi \cos \omega_L t \\ &- \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (\delta\phi \cos \omega_L t)^2 \\ &= F_{\text{vdw}} - \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_{\text{DC}} - \phi)^2 + \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{\text{AC}}^2 \\ &- \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} \delta\phi^2 \\ &+ \frac{\partial C}{\partial z} (V_{\text{DC}} - \phi) \delta\phi \cos \omega_L t \\ &- \frac{\partial C}{\partial z} (V_{\text{DC}} - \phi) V_{\text{AC}} \cos \omega_V t \\ &- \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} V_{\text{AC}} \delta\phi \\ &\times \{\cos(\omega_L + \omega_V)t + \cos(\omega_L - \omega_V)t\} \\ &- \frac{1}{4} \delta\phi^2 \cos 2\omega_L t + \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{\text{AC}}^2 \cos 2\omega_V t \end{aligned} \quad (7)$$

この式において、光の変調周波数 ω_L 成分である右辺第5項とバイアス電圧の変調周波数 ω_V 成分である右辺第6項にはどちらも同じような形で $\partial C / \partial z$ や $(V - \phi)$ が含まれている。 ω_L 成分と ω_V 成分を同期検波により検出し、割り算を行えば、

図2 周波数変調 (FM) 検出法による力の高感度測定原理

$$\frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - \phi) \delta\phi \div \frac{\partial C}{\partial z} (V_{DC} - \phi) V_{AC} = \frac{\delta\phi}{V_{AC}} \quad (8)$$

となり、近接場光による表面光起電力 $\delta\phi$ のみを抽出することができる。

3. 探針に働く力の高感度検出の原理

近接場光によって探針に働く静電気引力は、距離依存性の弱い長距離力であり、また、その大きさ自体が非常に小さい力である。したがって、カンチレバー（微小な板ばね）の変位を静的に測定し探針に働く力を推定する静的測定法では、変位検出計の感度不足のため、微弱な力を検出することは到底不可能である。そこで、カンチレバーの高いQ値を利用し、力の検出感度を飛躍的に向上させた。すなわち、カンチレバーの共振を応用した変調法を用いた。以下に変調法を用いる微弱な力の検出原理を示す。図2において、右側の曲線がカンチレバーの自由振動状態に

おける共振特性である。探針と試料を接近させると、探針と試料表面との間に働く力勾配により、カンチレバーの実効的なばね定数が変化し、その結果、図2の左側の曲線のように機械的共振周波数が ν へ変化する。機械的共振周波数の変化を $\Delta\nu = \nu_0 - \nu$ とすれば、カンチレバーに働く力勾配の大きさは次のように近似的に与えられる。

$$\frac{\partial F}{\partial z} = 2k \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \quad (9)$$

このように共振周波数の変化を測定することにより、探針に働く力勾配を高感度に検出できる。なお、カンチレバーを大振幅で振動させた場合には、時間の積分効果により、得られる情報は力勾配から力に近くなる。このカンチレバーの共振周波数を直接検出し、探針に働く力を求めるFM (Frequency Modulation) 検出法⁴⁾は、Q値の大きなカンチレバーであっても、その振動振幅の過渡特性は問題とならず、また帯域幅も狭める必要がないので、真空中でも高速動作が可能となる。なお、このFM検出法は、探針と試料表面が接触せずに画像化を行う非接触原子間力顕微鏡で用いられ、原子構造や原子欠陥が明瞭に画像化され、その有用性が実証されている⁵⁾。

4. 近接場光の高分解能測定

図3にFM検出法を用いた近接場光の測定装置の構成を示す²⁾。光干渉変位計とAGC (Automatic Gain Control) 回路、移相器、カンチレバー加振用の圧電体からなる正帰還発振系を構成し、カンチレバーをその機械的共振周波数で振動させる。ここで、AGC回路は、カンチレバーを一定振幅で振動あるいは加振させるために使用する。移相器は、正帰還が最大となるように位相調整を行うために使用する。カンチレバーの振動周波数の変化をFM復調器で

図3 接触電位差や静電容量の影響なしに近接場光を力として測定する装置の構成図

検出して、探針に働く力を求めた。

上述したように半導体探針に作用する力としては、ファン・デル・ワールス力や近接場光による力、探針・試料間に印加した電圧による静電気力がある。近接場光による表面光起電力 $\delta\phi$ のみを抽出するために、プリズムに入射させるレーザ光を周波数 ω_L で変調し ($\delta\phi \cos \omega_L t$)、同時に、探針・試料間に印加するバイアス電圧を $V = V_{DC} + V_{AC} \cdot \cos \omega_L t$ ($\omega_L \neq \omega_L$) のように変調する。同期検波される ω_L 成分を ω_V 成分で除算することにより、 $\partial C / \partial z$ や $(V - \phi)$ のように場所に依存するパラメータを相殺し、純粋な $\delta\phi$ に関する情報を得た。なお、ファンデルワールス力が一定になるように探針・試料間距離を制御することにより、表面形状を測定する。この実験では、プリズム（あるいは試料）や半導体探針、カンチレバー加振用圧電体は、すべて超高真空中に設置されており、その表面に水は付着していないので、キャピラリー力の影響は全くない。

プリズムの全反射表面に設ける光学的にはほぼ透明な参照電極としては金の薄膜を用いた。その膜厚は、光の透過性と導電性を持たせるため 15 nm とした。また、力を検出する半導体探針としては、Sb ドープの n 型 Si カンチレバーを使用した。ばね定数の小さい柔らかいカンチレバーを使用すると、試料表面からのファンデルワールス力による力勾配がてこのばね定数を容易に超えてしまい、カンチレバーが試料側にジャンプし、探針が試料表面と強く接触してしまう。この接触により、先鋭な探針先端が破壊されてしまう。探針と試料との強い接触を防ぎ、近接場光を検出するためにはばね定数の大きな硬いカンチレバーを使用する必要がある。そこで、ばね定数 30~40 N/m の Si カンチレバーを使用した。機械的共振周波数は約 160 kHz である。探針の導電率は 0.01~0.02 Ωcm である。探針先端の曲率半径は約 10 nm 以下である。なお、このように先鋭な半導体探針をもつ Si カンチレバーは、メーカーより供給されており、容易に入手可能である。

図 4 は、金の極薄参照電極上に形成されたドデカンチオール自己組織化単分子膜に対する表面凹凸と近接場光像

図 4 ドデカンチオール自己組織化単分子膜の (a) 凹凸像と (b) 近接場光の像 (走査範囲: 20 nm × 20 nm)

である。走査範囲は、20 nm × 20 nm である。凹凸像から、ドデカンチオール自己組織化単分子膜は、ほぼ原子的にフラットな表面をもつことがわかる。また、近接場光像にも原子スケールの変化があることがわかる。その断面図を見るとわかるように、最小水平分解能も 6 Å であり、極めて高い空間分解能が達成されている。

5. お わ り に

近接場光を力として検出する全く新しい原理に基づく近接場光学顕微鏡について紹介した。この顕微鏡を用いれば、6 Å という極めて高い水平空間分解能で近接場光を画像化することが可能である。将来的には、原子分解能で物質表面の光学的性質を測定できるようになると期待される。

参 考 文 献

- 1) J. Mertz, et al.: Appl. Phys. Lett., **64**, 18, (1994) 2338.
- 2) M. Abe, et al.: Opt. Rev., **4**, 1B, (1997) 232.
- 3) M. Abe, et al.: Appl. Sur. Sci., **140**, 3-4, (1999) 383.
- 4) T. R. Albrecht, et al.: J. Appl. Phys., **69**, 2, (1991) 668.
- 5) Y. Sugawara, et al.: Science, 270, (1995) 1646..