非接触原子間力顕微鏡による有機分子薄膜の 構造・表面電位評価

山 田 啓 文

京都大学大学院工学研究科 ☎ 606 8501 京都府京都市左京区吉田本町

(2002年1月28日受理)

Structures and Electrical Properties of Organic Molecular Films Investigated by Non-contact Atomic Force Microscopy

Hirofumi YAMADA

Graduate School of Engineering, Kyoto University
Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606 8501

(Received January 28, 2002)

Applications of non-contact atomic force microscopy (NC-AFM) to the investigations of organic molecular films are described. Molecular arrangements in model organic films such as fullerene (C_{60}) thin films on a Si(111)- 7×7 surface and self-assembled monolayers (SAMs) of alkanethiol molecules deposited on a Au(111) substrate were successfully imaged. Since both samples have been intensively studied by STM, they are suitable for the comprehensive understanding of the contrast mechanisms in NC-AFM. Some technical issues in NC-AFM imaging of molecules are also discussed. Furthermore, Kelvin probe force microscopy (KFM) was used to map the local surface potential of molecular films of oligothiophenes as well as fullerenes. Since surface potential of molecular films is caused by either polarization of the film originating from the dipole moment of molecules or the charge transfer at a molecule-substrate interface, the local potential variation is directly related to the electronic structures in the films on the substrate.

1. 序

近年の分子エレクトロニクス分野の進展には目覚ましいものがあり、有機EL (Electroluminescence) 素子や有機電界効果トランジスタなどの素子については、既に実用化段階に入ったと言っても過言ではないであろう。高集積・高密度化する既存のエレクトロニクスの物理的限界が議論され新規エレクトロニクスへのパラダイムシフトが求められている現状では、こうした新しい技術的展開を背景に、単一分子がもつ固有の特性を直接利用して、スイッチングやメモリーなどの素子機能を実現しようとする分子スケールエレクトロニクス研究への関心が急速に高まりつつある。しかしながら、単一分子/少数分子系の電子デバイスへの応用にあたっては、分子への直接

の入出力や外部回路との接続、分子レベルでの素子機能の動作確認などの一筋縄では越えられない難題がいくつも存在する。一方、近年の非接触原子間力顕微鏡 (NC-AFM: Non-Contact Atomic Force Microscopy) の進展によって、AFMによる原子分解能での非破壊観察が可能になることが示され、走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscopy) では困難な場合が多い有機分子薄膜の分子分解能での構造評価やAFMをベースとする多様な局所物性計測への道が拓かれた。さらにAFM探針は単一分子へ直接アクセス可能なプローバーとして用いることができるため、AFMによる単一分子の電気伝導や分極など単一分子物性の直接計測とその制御に研究の関心が集まり始めている。

本稿では、こうした単一あるいは少数分子系の観察、操作、配向制御法の研究に関連して、われわれが行っている非接触原子間力顕微鏡を用いた有機分子薄膜の高分

E-mail: h-yamada@kuee.kyoto-u.ac.jp

解能観察, および分子スケールの表面電位計測に関する最近の研究結果について紹介したい。

2. 有機分子材料の高分解能 AFM 観察

2.1 なぜ非接触 AFM なのか?

固体表面上の単一/少数分子の機能評価を行うためには, 所望の位置にある分子の直接観察, 高空間分解能分子物性計測は必要不可欠であり, STM や AFM による非破壊分子分解能観察には大きな期待が寄せられている。特に STM による有機分子観察は既に飛躍的な進展を遂げており, さまざまな分子系に対して基板上での配向構造やその吸着電子状態等が精密に分析されている。しかしながら, 今後の有機分子材料の分子スケール評価には, 以下の理由により非接触 AFM など STM 以外の近接場プローブの手法が必要不可欠であると考えられる。

(1) 一般に有機分子薄膜の電気伝導率は大変低く, トンネル電流検出が困難となる, 例えば 2 nm を越える膜厚の試料では, STM 観察は困難である。

(2) 有機電界効果トランジスタなどの分子エレクトロニクス関連の実験では, 分子薄膜を電気的な活性領域として用いるために, 絶縁性の基板が使用される。

(3) 探針 試料間の電場 (電位差) は分子の電子状態に大きな影響を与えるが, STM では間隙制御にトンネル電流を使用するために, この電場 (電位差) を独立の実験パラメータとして用いることができない。

非接触 AFM は, STM と同様に真の原子分解能をもつ非破壊観察法であることから有機分子材料の分子スケール評価にその威力を発揮することが期待されている。しかしながら, 非接触 AFM による有機分子の高分解能観察・物性計測に関する研究は近年になって始められたこともあり, その測定報告例は, $\text{TiO}_2(110)$ 面上のカルボン酸分子, $\text{Si}(111)$ 面上の C_{60} 分子, 自己組織化単分子膜などまだ特定の分子系に限定されている¹⁻⁶⁾。

われわれは, 非接触 AFM による高分解能観察のためのモデル分子系として, $\text{Si}(111)7\times7$ 再構成表面上に吸着した C_{60} 分子および Au 基板表面上に自己組織的に単分子配向膜 (SAM 膜) を形成するアルカンチオール系分子を選び, これらの非接触 AFM 観察を行った。どちらの試料系においても, STM をはじめとしてさまざまな表面分析手法によりその表面構造が明らかにされており, AFM による構造観察結果との比較が容易である。

2.2 フラーレン分子^{4, 7-9)}

高分解能電子エネルギー損失分光など, これまでの多くの研究によって, $\text{Si}(111)7\times7$ 上の C_{60} 分子は, Si 再構成表面上に存在するダングリングボンドと強く結合しており, その結合状態は界面における電荷移動を伴うこ

とが示されている。しかしながら, 分子操作などの今後の応用研究に関連して, C_{60} 分子と表面間の静電相互作用など興味深い研究テーマがこの分子系においては依然多く残されており, 非接触 AFM をベースとするさまざまなプローブ分析手法に大きな期待が寄せられている。また, 非接触 AFM 像が含む情報を解釈する上においてもモデル系の観察は重要な指針となることが期待される。

C_{60} 分子の基板である $\text{Si}(111)7\times7$ 再構成表面は, Si (111) 基板を 1200 °C まで加熱することにより作製された。この基板に C_{60} 分子を堆積して, STM/AFM 観察を行う。まず微量の C_{60} 分子を堆積した試料の非接触 AFM 観察では, Si の 7×7 再構成像とともに単一の C_{60} 分子を観察できたものの, STM 観察に比べるとその動作は大変不安定であった。この不安定性は, Si 表面上と C_{60} 分子上では, その試料 探針間の相互作用が大きく異なるため, フィードバックを安定に保つのが困難であることに起因していると考えられる。これに対して, Si 基板表面に単分子層程度の C_{60} 分子を堆積した場合, 安定に非接触 AFM 観察を行うことが可能であった。走査領域全体にわたって探針 試料間相互作用が比較的一様であることが観察条件を容易にしていると思われる。観察された C_{60} 分子の大きさは約 2 nm であったが, これは探針による畳み込み効果により実際より大きく見えている。さらに C_{60} 分子の堆積量を 3 分子層被覆量相当までに増やして行くと, Fig. 1 (a) のような島状の分子結晶が成長していく過程が観察された^{4, 7)}。島状結晶の表面は平坦なテラスで, 非接触 AFM による観察も安定に行うことが可能であり, 実際, Fig. 1 (b) に示されるように六方構造で結晶を組んだ C_{60} 分子を観察することができた。このときの格子周期は約 1 nm であり, 分子のファンデルワールス半径の 2 倍に一致している。Fig. 1 (b) 中央に見られる段差は約 0.3 nm で, 下地の Si 基板のステップ構造に由来するものである。Fig. 2 (b) は, Fig. 2 (a) の中の島状結晶の四角で囲まれた領域の拡大像で, A, B, C で示される 3 つのドメインから構成される。ドメイン A と B は, STM 構造観察によって知られているダブルドメイン構造で, その結晶方位が互いに 22 ° 異なる。ドメイン上の C_{60} 結晶格子の凹凸振幅は約 0.05 nm であった。一方, ドメイン C は, A と B より 1 分子層だけ低くなっていることがわかる。ステップ端でコントラストが強調されて見えるが, これはステップ近傍での電荷密度の違いに起因するとも考えられるが, 一方で探針の影響の可能性も否定できない。

Si 上の孤立 C_{60} 分子観察における不安定性は, 探針 Si および探針 C_{60} 分子間における静電的な相互作用が大き

Fig. 1 (a) NC-AFM image of a crystalline island of C_{60} molecules on Si(111). Image area: $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$. (b) The area indicated by the square in (a). Image area: $30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$. $\Delta f = -200\text{ Hz}$.

Fig. 2 (a) $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ NC-AFM image of a C_{60} multilayer film deposited on the Si(111)- 7×7 reconstructed surface. (b) $35\text{ nm} \times 35\text{ nm}$ high-resolution image obtained on the domain boundary in the area indicated by the square in (a).

く違うことに起因することが考えられ、静電力の補償が分子観察には重要となる。この静電力の影響については、2.4 および 3.1 で再び考察する。

2.3 アルカンチオールSAM膜⁶⁾

アルカンチオール系の分子は、Au 基板表面上に自己組織的に配向単分子膜 (SAM 膜) を形成する。多くの自己組織性を有する分子膜の中でも、とりわけ高い構造秩序性を示すことから、自己組織化膜のモデル系としてその構造や物性の詳細を解明するために、これまでも STM をはじめとしてさまざまな手法を用いて、多くの研究が行われてきた。また、チオール基と反対側の末端官能基を変えることにより表面の諸物性を制御することで、センサー等への応用も期待されている。

アルカンチオール SAM 膜は、マイカ基板上に堆積した Au(111) 表面をアルカンチオールのエタノール溶液に浸漬・リンスすることで作製された。その後、真空中、

70 °C で数時間アニールした後、超高真空中にて AFM 観察を行った。AFM 観察のためには、アルカンチオールの分子長に対する制限はないが、STM 観察結果と比較するために、まず、炭素数 8 のオクタンチオール ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$) を用いた。また、非接触 AFM 観察には、 C_{60} 分子観察時と同様に、共振周波数が約 300 kHz のカンチレバーを用い、励振電圧一定モードで観察を行った。アニールを長時間施した場合、SAM 膜に特徴的なエッチピットの数減少し、その代わりエッチピット 1 つ当たりの面積は拡大していく様子が見られた。また SAM 膜は周期 2.2 nm のストライプ状の表面構造から成り立っていることが観察された (Fig. 3 (a)(c) 参照)。さらに、Fig. 3 (d) に示すように、このストライプ構造の高分解能観察より、各ストライプは 0.5 nm 間隔で並ぶ個々の分子から構成され (Fig. 3 (e) 参照)、またこの状態におけるチオール分子は基板に対して平行に配向してい

Fig. 3 NC-AFM images of an octanethiol monolayer film. (a) 60 nm $\times$ 60 nm image showing many stripe structures and domain boundaries ($\Delta f = -40$ Hz, $A_{p-p} = 15$ nm). (b) 15 nm $\times$ 15 nm image showing that each stripe consists of two bright lines ($\Delta f = -40$ Hz, $A_{p-p} = 15$ nm). (c) Cross-sectional plot measured along the white line (A-B) indicated in (b). (d) 6 nm $\times$ 6 nm image. Each bright line consists of bright dots ($\Delta f = -40$ Hz, $A_{p-p} = 15$ nm). (e) Cross sectional plot measured along the white line (C-D) indicated in (d).

ることが示された。同様の構造はカンチレバーによるSTMにおいても観察することができた。これらの構造は、付着していたチオールが長時間のアニールにより脱離し、そのために表面上のチオール分子の密度が低下したために、基板に対して平行に配向するストライプ構造へと移行したものと考えられる。このような低密度時のストライプ構造は、これまでのSTM観察によって $p \times \sqrt{3}$ ($p = \text{整数}$) 構造として知られており、特にSAM膜の形成初期過程に見られる¹⁰⁻¹²⁾。

一方、トンネル電流の著しい減少によりSTM観察の困難な分子長の大きいアルカンチオールの垂直配向SAM膜においても、非接触AFM観察を試みた。Fig. 4 (a) に分子長 1.8 nm のヘキサデカンチオールSAM膜の非接触AFM像を示す。粒状のヘキサゴナルに充填する周期構造が確認できた。Fig. 4 (b) の観察像における微細構造の周期は約 0.5 nm であり、いわゆる $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造の周期に一致した。チオール系では界面に電気陰性度の

高い硫黄原子が存在することから、大きな分子双極子モーメントが存在する。分子の配向構造と局所表面電位の関係は興味深く、今後さらに評価を進めて行きたい。

2.4 有機分子観察における課題

高分解能非接触AFMの本質は、カンチレバー・探針系の力学共振動作を用いた試料表面における引力相互作用の非破壊検出に他ならないが、この測定は、これまで非接触と書いてきたものの、接触・非接触の境界である擬接触 (pseudo-contact) 状態においてのみ可能となる¹³⁾。非接触AFMでは原子・分子分解能を得るための探針試料分子間の有効相互作用距離が、STMにおけるトンネル電流検出可能な有効範囲と比べても著しく短く、このことが非接触AFM動作の制御をより難しくしている。加えて、有機分子観察においては、平面状分子が基板に平行に配向をする場合を除いて、試料表面は分子の形状や大きさに応じて複雑な表面構造をもつ場合が多い。Fig. 5 は、有機分子薄膜観察時の非接触AFM探針

Fig. 4 NC-AFM images of a hexadecanethiol monolayer film. (a) 20 nm $\times$ 20 nm image with some etch pits and domain boundaries ($\Delta f = -50$ Hz, $A_{p-p} = 15$ nm). (b) 5 nm $\times$ 5 nm image with a $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R 30^\circ$ lattice structure ($\Delta f = -70$ Hz, $A_{p-p} = 15$ nm). (c) Cross sectional plot measured along the white line (A-B) indicated in (b).

Fig. 5 Schematic of an NC-AFM probe tip scanned over a large molecular step.

の動作模式図であるが、探針は5～10 nm程度の振幅で振動しながら、5～10 nmある分子薄膜ステップの段差に追従しつつ、さらに原子分解能をもつために10～50 pm程度までに再現性よく分子に接近しなければならない。実にこの計測制御ダイナミックレンジは60～80 dB

に及びことになる。この点が半導体試料の場合と異なり、有機分子試料観察では、凹凸の大きな構造上でAFM探針を精密に制御することが必要となる。

非接触AFMにおいては、周波数変調検出法(FM検出法)によって微弱な探針-試料間の相互作用力を、自励発振系を構成するカンチレバーの共振周波数の変化として測定している¹⁴⁾。われわれは周波数検出感度の向上、応答追従性の改善のため、Fig. 6に示されるような電圧制御水晶発振器(VCXO)を用いた位相同期制御型のFM検出法を開発した¹⁵⁾。FM検出法では発振条件により発振位相は基本的には一定に保たれるが、位相同期制御ではさらに精密な位相制御により、発振周波数は精密に共振周波数を追従する。また、大きな構造を走査する際にFM検出法ではしばしば問題となる発振の停止も抑圧され、周波数安定度も1 kHz周波数帯域で10 mHz以下と飛躍的に向上した。

固体基板上の有機分子の観察においては、分子固有の分極や分子-基板界面における電荷移動による界面分極が静電的な大きな背景力となって、個々の分子からはたらく微小な力の変化の検出を困難にする。さらに、この静電的な相互作用は、等価電気系としては探針に対する試料側の表面電位としてはたらくが、最近の研究によって、この付加的な表面電位が存在するとカンチレバー振動エネルギーの散逸が増加(振動振幅が減少)するこ

Fig. 6 Schematic of an analog frequency modulation detector. The detector consists of a frequency conversion circuit and a phase-locked loop (PLL) using a voltage-controlled crystal oscillator (VCXO). The PLL block is indicated by a dashed rectangle. The frequency of an input signal (f_0) is converted to the intermediate frequency (IF), which is $4.5 \text{ MHz} \pm 450 \text{ Hz}$, by frequency mixing with the output signal of the local oscillator. The output signal of the VCXO can be used to make an excitation signal by another frequency mixing.

とが知られている^{16, 17)}。この散逸の原因には、いくつかの理由が考えられるが、1 つには探針が振動しているために探針 試料間容量系を通しての変位電流が流れ、これが熱損失となることが考えられる。あるいは静電相互作用を通じた有機分子系の複雑な振動モードへのエネルギー散逸の可能性も考えられる。静電相互作用の重要性については次節で議論する。

3. 有機分子薄膜の局所表面電位測定

3.1 表面電位測定の原理

原子間力顕微鏡探針と有機分子間にはたらく静電相互作用は、分子/基板界面の電気的性質に深く関わっており、その微視的評価と制御は次の2つの点で本質的に重要である。

(1) 静電相互作用は、有機分子 探針間と基板 探針間で大きく異なるために、コントラストの反転などを含め分子イメージングに大きな影響を与える。

(2) 分子スケールエレクトロニクスにおける界面電気接合部の果たす役割は重大であるが、有機分子 基板界面における電気的性質や電子構造についての理解は十分でなく、その微視的な機構に関しては、限られた材料を除くとほとんど理解されていない。

微視的静電相互作用の評価において一般的な手法となりつつあるケルビンプローブ表面力顕微鏡 (KFM: Kelvin probe Force Microscopy) は¹⁸⁾、従来、巨視的な系での接触電位差 (CPD) 測定法であったケルビン法を AFM と組み合わせた方法で、界面における電子親和性や仕事関数の差に起因する表面電位の分布を高分解能でマップで

きることから、上述したような有機分子薄膜系の電気的評価には強力な評価手段となりうる¹⁹⁾。

いま、もっとも単純な系として、フェルミ準位が各々、 E_{F1} , E_{F2} の金属的な探針と平坦な導電性基板から成る2導体系を考える。導体電位を固定しない状態では両導体の真空準位は等しいと仮定すれば、両者のフェルミ準位は Fig. 7 のような関係にある。両導体間を電気的に短絡してフェルミ準位を等しくすると、導体間には仕事関数の差に相当する接触電位差 $\Delta\phi$ が生じ、導体間には電場が発生する。この電場の直接の源は、探針 試料導体上に誘起された表面電荷であり、探針 試料間に電気2重層を形成している。基板上に有機分子薄膜がある場合は、界面近傍の分子の双極子による分極、または界面における電荷移動に起因する分極からの寄与が上記電気2重層に加わる。

この状態で、周波数 ω_m の交流電圧 V_{AC} を探針 試料間に加えると、この表面電位 V_s による誘起表面電荷と交流電場の間にはたらく静電気力により、カンチレバー自由端上の探針は周波数 ω_m で振動することになる。すなわち、探針 試料間の電気容量を $C(z)$ (但し $C(z)$ は探針 試料間距離 z の関数) とするとき、探針 試料間の静電気力 F_z^{el} は、

$$\begin{aligned} F_z^{el} &= \frac{1}{2} \frac{C}{z} (V_s + V_{DC} + V_{AC} \cos \omega_m t)^2 \\ &= \frac{1}{2} \frac{C}{z} \{ (V_s + V_{DC})^2 + 2(V_s + V_{DC})V_{AC} \cos \omega_m t \\ &\quad + V_{AC}^2 \cos^2 \omega_m t \} \end{aligned} \quad (3.1)$$

となる。ここで、 V_{DC} は探針に外部より加えられた電圧

Fig. 7 Schematics of the principle of KFM. Energy diagrams (a) for a tip and a substrate, (b) for a tip and a molecular film. Left: the tip and the sample are electrically isolated. Middle: both are grounded. Right: both vacuum levels are equalized by an external voltage V_s (V_s). $\phi_{1,2}$, $E_{F1,2}$: work functions and Fermi energies of the tip/sample. E_{gap} : electric field in the gap. Δ : vacuum level shift. Note that the difference between V_s and V_s corresponds to Δ .

である。静電力は電位の2乗に比例するため、応答周波数にはDC成分、 ω_m 成分、 $2\omega_m$ 成分が含まれる。DC成分は探針 試料コンデンサー電極間に生じる静的な引力、 ω_m 成分は上述した直流電位差により生じた表面誘起電荷が変調交流電場によって受ける力、 $2\omega_m$ 成分は交流電圧による容量的な力を反映する。探針に接触電位差を打ち消す直流電圧を加えると ($V_s + V_{DC} = 0$)、探針 試料導体は同電位になり表面電荷は誘起されないために、上述した周波数 ω_m の探針振動は起こらない。したがって、探針 試料導体に変調電圧を加えた状態で、探針 試料間の静電力の ω_m 振動応答を抑圧するように外部電圧を制御することで、表面電位を求めることが可能となる。

非接触 AFM と同時動作可能な KFM による有機分子薄膜界面における局所的な電気的評価が期待されている^{20, 21)}。非接触 AFM における表面電位測定の様式図を Fig. 8 に示す。非接触 AFM において用いられる FM 検出法では、カンチレバーは、自励振動系の一部を構成しており、常に探針 試料間にはたらく力に応じて変化する

共振周波数で振動している。したがって、力の変化はこの周波数の変化として測定される。静電力の変調もまた共振周波数の変化となるため、この方法においては、変調周波数そのものが非共振周波数であっても、共振周波数の FM 変調成分として検出されることになる。周波数のシフト量は変調周波数ではなく、静電力の大きさを反映することになる。したがって、FM 検出法においては、非共振周波数での変調においても、共振法としての感度利得が得られ、電位分解能の点で有利となる。やや複雑になるのを覚悟でもう少し詳しく説明すると、非接触 AFM における信号雑音比 S/N は、

$$S/N = F^0 \sqrt{\frac{\omega_0 Q}{8 k k_s T B}} \quad (3.2)$$

で与えられる。ここで、 F^0 は加えている外部変調静電力の振幅で、(3.1) 式の第2項の振幅に相当する。式中の k 、 ω_0 、 Q はカンチレバーのばね定数、共振角周波数、 Q 値を各々あらわす。また T は環境温度、 B は測定周波数帯域である。(3.1) 式において (C/z) = $2\pi\epsilon_0 R /$

Fig. 8 Schematic of a KFM experimental setup.

z となることを考慮すると, $S/N=1$ より検出可能な最小電位 $V_{\min}$ は,

$$V_{\min} = \frac{z}{\epsilon_0 R V_{AC}} \sqrt{\frac{2 k k_B T B}{\pi^2 \omega_0 Q}} \quad (3.3)$$

で与えられることがわかる (z : 探針 試料間距離, ϵ_0 : 真空誘電率, R : 探針半径³²⁾). (3.2) および (3.3) 式は, 信号雑音比および最小検出電位が変調周波数に依存しないことを示しており, したがって共振による信号雑音利得もなく, 上述した話と違うことになる。実は, 上式においては最小雑音をカンチレバー振動の熱雑音としているが, 共振周波数域以外ではこの熱雑音は, 通常の実験条件で変位換算 $10^{-16} \text{m}/\sqrt{\text{Hz}}$ と大変小さな値となり, この場合の現実の最小雑音は, むしろカンチレバー変位光学測定系のショット雑音や他の測定系の雑音で決まることになる (通常 $10^{-12} \text{m}/\sqrt{\text{Hz}}$)³³⁾。したがって, 共振利得を利用しない限り最小検出電位は (3.3) 式で与えられる値よりかなり大きくなる。共振周波数での最小検出電位は, 現実の実験条件 ($z = 1 \text{ nm}$, $R = 10 \text{ nm}$, $V_{AC} = 2 \text{ V}$, $f_0 = 100 \text{ kHz}$, $k = 1 \text{ N/m}$, $Q = 300$, $B = 1 \text{ kHz}$) で, 約 0.5 mV になる。

3.2 フラーレン分子薄膜の表面電位測定

既に述べたように表面上に吸着する分子と基板間の電荷移動は, 基板分子界面の電気的特性を考える上で, 大変重要な役割を果たす。われわれは, 前節で報告した試

料系における C_{60} 分子薄膜と $Si(111)$ 表面の間で起こる電荷移動を, KFM を用いた局所表面電位測定により評価することを試みた^{8,9)}。探針に加えた変調電圧および変調周波数は, それぞれ 2 kHz , 2 V_{p-p} であった。

Fig. 9 は, 単原子層上に形成された C_{60} 島状結晶の AFM 像と表面電位像である。走査範囲は $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$ である。表面電位像におけるコントラストの差は約 20 mV であった。この違いは, Si ダングリングボンドから C_{60} 単分子層への電荷移動に起因すると思われる。

Fig. 9 (c) は, $Si(111) 7 \times 7$ 上に吸着した C_{60} 分子層のバンド構造の模式図を示す。 Si のダングリングボンドから C_{60} 単分子層に向けて電荷移動があるとする, Si 直上に位置する単分子層中の C_{60} 分子の LUMO は, $Si(111)$ 表面のフェルミレベル近傍に一致する。しかしながら, 電荷移動は単分子層より上に位置する島状結晶内の分子には起こりにくいため, 結果として, 島状結晶部と単分子層部では異なる表面電位をもつと考えられる。

3.3 オリゴチオフェン分子薄膜の表面電位測定

オリゴチオフェン分子は, 導電性高分子であるポリチオフェンの低分子量体であり, 分子が平面構造をとるために π 電子系の共役度が高く, 高い移動度をもつ。また, 分子量に分散がなく一定であるので, 均一性, 結晶性に優れている。さらにオリゴマー体は真空蒸着が可能

Fig. 9 (a) 200 nm $\times$ 200 nm NC-AFM image of C_{60} crystalline islands ($\Delta f = -150$ Hz, $A_{p-p} = 5$ nm). (b) Surface potential image taken simultaneously with (a). (c) Schematic of a band diagram of C_{60} molecules adsorbed onto a Si(111)-7 $\times$ 7 surface.

であることから、膜構造の制御などを比較的容易に行うことができ、デバイス化の観点からも扱いやすい分子であるといえる。また、重合度を変えることによって電子構造や光学特性が定義できるという点は、この分子に代表される有機導電性オリゴマーの最大の特徴である。オリゴチオフェンを用いた電界効果トランジスタ²⁴⁾などの電子デバイスへの応用研究は以前より行われてきたが、近年のナノテクノロジーへの急速な関心の高まりとともに、分子スケールエレクトロニクスの有力な候補として精力的に研究が進められており、その金属電極界面における電気特性の分子スケールでの評価が強く求められている。

われわれは、金属基板上的オリゴチオフェン 5 量体分子 (Dimethylquinque thiophene: DM 5 T) 薄膜の表面電位測定の実験を行っている。金属基板として、スパッタ法で SiO_2 上に堆積された Ta, あるいは MgO 上に堆積された Pt を使用した²⁵⁾。オリゴチオフェン分子 (DM 5 T) 薄膜は、これら金属基板上に DM 5 T を真空蒸着することで作製される。これまでの分子薄膜の表面形状観察から、どちらの基板上においても分子長にほぼ等しい厚さ (2.4 nm) で 2 次元層状成長して薄膜を形成することがわかっており (Fig. 10 (a)), 分子はその分子軸を基板に垂直にして薄膜成長する。表面電位のマッピングは、簡易真空中 (6×10^{-4} Pa) で KFM を用いて行っている。測定には、バネ定数は約 1.6 N/m, 共振周波数は約 27 kHz の金コートカンチレバーを使用した。測定された表面電位から、Ta 基板では DM 5 T 単分子膜部分の方が約 100 mV 低いのにに対して、Pt 基板では逆に DM 5 T 部分の方が約 200 mV 高いことが示された。DM 5 T 単分子のイオン化ポテンシャルは ~ 4.8 eV であり、Ta, Pt の仕事関数はそれぞれ 4.1 eV, 5.3 eV であることから、この系で生じた界面分極あるいは電荷移動は、定性的にはこれ

らの量から説明できることになる。定量的な違いは、分子と基板表面との吸着相互作用による LUMO, HOMO レベルの真空準位シフトを反映していると考えられる。

さらに、DM 5 T 複数層の膜を Pt 基板上に堆積し表面電位測定を行うことで、DM 5 T 分子膜の表面電位の層数依存性を調べた (Fig. 10)²⁶⁾。DM 5 T 層数の増加とともに層間の電位差は小さくなる傾向があり、さらに多層になった場合飽和して行く傾向にあった。この説明として、

(1) 界面での電荷移動への寄与が、界面近傍で大きく、界面より離れるに従って減少する、

(2) 界面電荷移動によって形成された界面分極により 2 層目以上に誘起分極が形成される、

が考えられる。表面電位の起源が (1) である場合、電位の層数依存性から移動電荷密度を見積もると、0.002 素電荷/分子に相当することがわかる。

現在、 SiO_2/Si 基板上的の 3 μm 離れた Au 電極間に DM 5 T 単分子膜を堆積し、電極間に電位差を与えた状態で、電極間の DM 5 T 薄膜のもつ表面電位をマッピングしている。界面上にある単分子内の表面電位を測定することで、薄膜内のキャリア伝導機構や金属/薄膜界面の電位障壁を評価することが可能となる。

DM 5 T 分子は高い光学活性を示すことから、この薄膜への光照射時の表面電位の変化は大変興味深い。Fig. 11 (a)(b) は、暗状態で観察された Pt 基板上的の AFM 像と同時に得られた表面電位像を示す。既に述べたように分子膜上では基板に比べて、200 mV 電位が高い。この試料にモノクロメーターを通して単色化した光を照射した状態で表面電位測定を行った。光源は高圧水銀灯で、モノクロメーターからの出力光を光ファイバーを通して試料上方から照射している。モノクロメーターからの単色光には水銀ランプの特性のために波長によって光強度

Fig. 10 (a) An NC-AFM topographic image of DM 5 T films on a platinum substrate. (b) A surface potential image taken simultaneously and (c) the line profile along line A-B in (b). The frequency shift used was - 15 Hz. Image area: 1.2 μm × 1.2 μm.

Fig. 11 Change in surface potential of a DM 5 T film on a Pt substrate under light irradiation. (a) NC-AFM image, (b) surface potential image taken in a dark environment and (c) SP image in light irradiation with a wavelength of 440 nm. Image area: 3.5 μm × 3.5 μm.

に大きなばらつきがあることから、光強度が比較的同じ値となる波長域を選択して照射した。実際の照射光強度は、ファイバー射出端で 1 mW から 3 mW 程度であった。Fig. 11 (c) に、波長 440 nm の光を照射した場合の表面電位像を示す。この波長は分子の π - π^* 遷移への吸収バンドの端より十分短波長側にある。表面電位は光照射により約 20 mV にまで大きく減少した。光吸収により生じたホールが界面電場によって金属側に移動したと考えられる。

3.4 表面電位測定の問題点

ケルビン法は、探針 試料間の静電場を打ち消すように探針 試料電位を制御することで試料の表面電位を測定するという零位法を用いており、プローブ顕微鏡では困難なことが多い定量測定を実現している。しかしながら、対象が真電荷や固定分極をもつ場合や分子スケールまでに小さくなる場合は、測定している電位の解釈は容易ではない。ここでは、こうした場合に測定表面電位は定性的には何をあらわすかを考察したい。

探針に誘起される表面電荷密度 σ_i は、対向電極との間に容量結合的に誘起される表面電荷密度 σ_{cap} と真電荷や永久双極子による誘起される表面電荷密度 σ_{charge} の和としてあらわされる。固定電位をもつ導体系が探針、試料(基板)以外に複数存在する場合の影響も、この表面電荷密度項 $\sigma_{\text{charge}}(\mathbf{r})$ に還元して含めることができる。通常、探針と試料基板は導体系と見なせることから、前者の電荷密度は各導体電位の線形結合で表される。導体の片方(例えば試料基板)を接地しても一般性を失うことなく、このとき σ_i は、導体系の幾何学的配置・境界条件を反映する容量係数 $\alpha(\mathbf{r})$ を比例係数として、

$$\sigma_i = \alpha(\mathbf{r})V + \sigma_{\text{charge}}(\mathbf{r}) \quad (34)$$

と表される。但し、 V は探針 試料間の電位差である。このとき探針にはたらく力は F_z は、探針表面に作用する Maxwell 応力を積分することで求められる。

$$F_z = \frac{1}{2\epsilon_0} \int \sigma_i^2 dS_z \quad (35)$$

ここで、 dS_z は探針の表面に垂直な面積素片ベクトルの z 成分を表す。

$$F_z = \frac{V^2}{2\epsilon_0} \int \alpha(\mathbf{r}) dS_z + \frac{V}{\epsilon_0} \int \alpha(\mathbf{r}) \sigma_{\text{charge}}(\mathbf{r}) dS_z + \frac{1}{2\epsilon_0} \int \sigma_{\text{charge}}(\mathbf{r})^2 dS_z \quad (36)$$

この式の第1項は、(31)式の第1項の一般的表現になっており、いわゆる探針 基板間をコンデンサー $\alpha(\mathbf{r})$ として取り扱ったときに電極間にはたらく力である。

$$\frac{1}{\epsilon_0} \int \alpha(\mathbf{r}) dS_z = \frac{\alpha(\mathbf{r})}{z} C(\mathbf{r}) \quad (37)$$

となることは容易に示される。探針 基板間の電場がこの電場自身によって誘起された表面電荷に作用する力であることから、 V の2次に比例する。これに対して、第2項は真電荷によって誘起された表面電荷に外部電場が作用した結果はたらく力であり、電圧の1次に比例する。一方、第3項は真電荷とその鏡像電荷にはたらく力であり、電圧に依存しない。

静電顕微鏡やKFMによって検出されるのは、探針 基板間の電圧に変調を加えたときに現われる応答であるから、

$$V = V_s + V_{DC} + V_{AC} \cos \omega_m t$$

に留意して、興味ある変調周波数 ω_m 、 $2\omega_m$ 成分をもつ力の応答 F_z^{ω} 、 $F_z^{2\omega}$ は、(36)式の第1、2項から導かれ、

$$F_z^{\omega} = \frac{1}{2} C(\mathbf{r}) (V_s + V_{DC}) V_{AC} \cos \omega_m t + \alpha(\mathbf{r}) V_{AC} \cos \omega_m t \quad (38)$$

$$F_z^{2\omega} = \frac{1}{4} C(\mathbf{r}) V_{AC}^2 \cos 2\omega_m t \quad (39)$$

となる。但し、 $\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} \int \alpha(\mathbf{r}) \sigma_{\text{charge}}(\mathbf{r}) dS_z$ 。

現実には、この静電力によって探針が周波数 ω_m で振動するために座標 $\mathbf{r}$ の関数を含む項もまた、陰に ω_m 成分をもつことになるが、ここでの議論では座標 $\mathbf{r}$ を通しての ω_m 依存の項からの寄与は考慮していない。(38)式の第1項はこれまでの(31)式における静電力と本質的に同じであり、これが表面電位測定を可能ならしめているが、(38)式では真電荷の影響で第2項が出る。このとき第2項の存在のために、

$$V_{DC} = -V_s - \frac{2\alpha(\mathbf{r})}{C(\mathbf{r})} \quad (310)$$

となり、見かけの表面電位とは探針位置に依存する付加項をもち、当然ながら $C(\mathbf{r})$ の依存性から $z \rightarrow 0$ で急激にその値は増加し²⁷⁾、真電荷(分極)の存在や試料形状の影響を反映してしまうことがわかる。一方で、こうした付加項の影響によっても、(39)式は純粋に容量的な成分を表していることは注目に値し、真電荷や他の固定電位境界面の存在によっても、容量成分は正確に求められることを示唆している。 $2\omega_m$ 成分も含めた多角的な評価によって、より定量的な静電的相互作用の理解が今後求められる。

4. 今後の展開

測定対象となっている固体基板上の分子薄膜では、基板 探針間と分子系 探針間の相互作用の種類が異なり、その大きさおよび距離依存性の違いが、高分解能観察にも大きな影響を与えている。安定な高分解能観察を行うには、探針 試料間の電位差および振動振幅(振動エネルギー散逸)を同時に制御することが必須であるように思われる。このことは同時に、相互作用の異なる分子間の差をAFM探針は認識しうることを示唆しており、散逸マッピングやKFMなどの手法が、広く化学力(化学的相互作用)検出の手段となりうるが予想される¹⁹⁾。単一分子識別の可能性も含めて、今後の技術的進展に大きな期待が持たれている。

非接触AFMで用いられるFM検出法は元々カンチレバーの共振のQ値が高いことを利用して、力学共振系を含む発振系を構成することで成立しており、媒質の抵抗のためにカンチレバーのQ値が抑圧される大気環境や液中環境への非接触AFM動作への応用例はほとんどなかった。2節で述べた位相制御型FM検出法によって、われわれは液中においてもFM検出法を用いるダイナミックモードAFMが安定に動作することを示した²⁸⁾。ま

だ予備的実験の段階ではあるが、従来の液中におけるダイナミックモードに比べ高感度な相互作用力検出が可能であり、生体高分子観察などへの今後の応用が期待される。今後の実験では、大気に近い環境においても分子分解能観察が可能であるか、さらに実験を進めて行きたい。

文献と注

- 1) B. Gotsmann, C. Schmidt, C. Seidel and H. Fuchs: Eur. Phys. J. **B 4**, 267 (1998).
- 2) K. Fukui, H. Onishi and Y. Iwasawa: Chem. Phys. Lett. **280**, 296 (1997).
- 3) S. Sasahara, H. Uetsuka and H. Onishi: Appl. Phys. A **72**, S 101 (2001).
- 4) K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi and K. Matsushige: Appl. Surf. Sci. **140**, 281 (1999).
- 5) T. Uchihashi, T. Ishida, M. Komiyama, M. Ashino, Y. Sugawara, W. Mizutani, K. Yokoyama, S. Morita, H. Tokumoto and M. Ishikawa: Appl. Surf. Sci. **157**, 244 (2000).
- 6) T. Fukuma, K. Kobayashi, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: Appl. Phys. A **72**, S 109 (2001).
- 7) K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L 1550 (1999).
- 8) K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi and K. Matsushige: Appl. Surf. Sci. **157**, 228 (2000).
- 9) K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 3827 (2000).
- 10) G.E. Porier, M.J. Tarlov and H.E. Rushmeier: Langmuir **10**, 3383 (1994).
- 11) G.E. Porier and D. Pylant: Science **272**, 1145 (1996).
- 12) G.E. Porier: Langmuir **13**, 2019 (1997).
- 13) 非接触 AFM 動作を特徴付けるものはダイナミック共振動作と FM 検出法であり、ダイナミックモード AFM, AC-AFM, FM-AFM と呼ばれることもある。但し、これらはいわゆるタッピング領域の動作も含まれる。
- 14) T.R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne and D. Ruger: J. Appl. Phys. **69**, 668 (1991).
- 15) K. Kobayashi, H. Yamada, H. Itoh, T. Horiuchi and K. Matsushige: Rev. Sci. Instrum. **72**, 4383 (2001).
- 16) W. Denk and D.W. Pohl: Appl. Phys. Lett. **59**, 2171 (1991).
- 17) C. Loppacher, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, M. Guggisberg, M. Bammerlin, S. Schär, V. Barwich, A. Baratoff and E. Meyer: Phys. Rev. B **62**, 13674 (2000).
- 18) M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle and H.K. Wickramasighe: Appl. Phys. Lett. **58**, 1921 (1991).
- 19) J. Lü, E. Delamarche, L. Eng, R. Bennewitz, E. Meyer and H.-J. Güntherodt: Langmuir **158**, 184 (1999).
- 20) S. Kitamura and M. Iwatsuki: Appl. Phys. Lett. **72**, 3154 (1998).
- 21) S. Kitamura, K. Suzuki and M. Iwatsuki: Appl. Surf. Sci. **140**, 265 (1999).
- 22) M. Nonnenmacher and H.K. Wickramasighe: Ultramicroscopy **42**, 351 (1991).
- 23) D.P. E Smith: Rev. Sci. Instrum. **66**, 3191 (1995). ショット雑音 (変位換算) Δx^2 は, $\Delta x^2 = (hc\lambda B)/(16\pi^2 P_0)$ で与えられる (λP_0 は測定光の波長とパワー, B は測定帯域を示す)。
- 24) K. Waragai et al.: Synth. Metals. **57**, 4053 (1993).
- 25) K. Umeda, K. Kobayashi, K. Ishida, S. Hotta, H. Yamada and K. Matsushige: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 4381 (2001).
- 26) H. Yamada, T. Fukuma, K. Umeda, K. Kobayashi and K. Matsushige: Appl. Surf. Sci. in press.
- 27) G. Koley and M.G. Spencer: Appl. Phys. Lett. **79**, 545 (2001).
- 28) K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: Appl. Surf. Sci. in press.