周波数変調型ケルビンプローブ原子間力 顕微鏡による有機薄膜評価

山 田 啓 文

京都大学工学研究科 ☎ 615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

(2007 年 3 月 28 日受理)

Investigations of Organic Materials by Kelvin Probe Force Microscopy using Frequency Modulation Method

Hirofumi YAMADA

Graduate School of Engineering, Kyoto University
Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510

(Received March 28, 2007)

Kelvin probe force microscopy (KFM), which has been a common method for studying electrical properties of nanometer-scale structures, is a dynamic-mode atomic force microscopy (AFM) technique combined with a traditional Kelvin probe method used for measuring macroscopic contact potential differences. It allows us to map electron affinity or work function on a nanometer scale. In this article KFM using a frequency modulation detection method (FM-KFM) is first explained briefly. The frequency modulation method plays an essential role in high-sensitive interaction force detection. We also describe applications of FM-KFM to the nanometer-scale surface potential investigations of organic materials including phase-separated self-assembled monolayer films (PS-SAM films) and single polymer crystal surfaces. Furthermore, recent results on the local surface potential study of carbon nanotube field effect transistors using FM-KFM is presented.

KEYWORDS: KFM, FM detection, NC-AFM, contact potential difference, surface potential

1. 序

ケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (KFM: Kelvin-probe Force Microscopy) は^{注1)}、その名前からもわかるように、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy) を、接触電位差を測定する伝統的手法であるケルビンプローブ法 (KPM: Kelvin Probe Method) へと応用した高空間分解能の顕微分析法である。「ケルビンプローブ」という名前は、KPM が、熱力学・電磁気学の分野で名高い 19 世紀後半の数理論理学者 Kelvin 卿 (William Thomson) によって発明されたことに由来する¹⁾。KPM は、長い

歴史をもつ伝統的手法であるが、接触電位差あるいは仕事関数を高精度で測定する計測装置として、表面科学研究においては現在でも広く用いられている。

一方、KFM の方は、AFM 動作を基にして局所表面電荷を可視化する目的で開発された静電気力顕微鏡より派生し、零位法により接触電位差測定を行うケルビンプローブ法と組み合わせることで、定量的な表面電位が測定可能な手法となった²⁾。KFM は AFM 動作に基づいており、その空間分解能は高く、また定量的評価が可能なことから、ナノスケール電気物性評価のための標準測定法として広まりつつある。特に、近年の周波数検出型原子間力顕微鏡 (FM-AFM: Frequency Modulation AFM) の進展により、AFM による原子・分子分解能での非破壊観察が定着しつつあり³⁾、KFM による局所表面電位計測は、ますます高感度・高分解能化することが期待されている^{4, 5)}。

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

注1) ケルビンプローブフォース顕微鏡と呼ばれることも多い。略語も KFM の他に KPFM や SKPM などとも記述されており、表記の統一はできていない。なお、KPM が走査型のケルビンプローブ法を指すこともあるので、Force を示す訳・略語を付加する方が望ましい。

本稿では、周波数検出型 KFM について概説するとともに、この手法による有機分子試料の高分解能電位計測、および単層カーボンナノチューブ電界効果トランジスタの電気特性評価に関する最近の研究について紹介したい。

2. 周波数検出型ケルビンプローブ原子間力顕微鏡

2.1 周波数検出法

AFM において一般に広く使用されているタッピングモード（間欠接触モード、IC-AFM: Intermittent contact mode AFM）では、カンチレバーを共振周波数（あるいはその近傍）で振動させ、探針が試料に間欠的に接触することによって生じる振動振幅の変化を用いて、試料形状を測定している⁶⁾。しかしながら、真空中など、振動の Q 値が高くなる環境では、振幅変化の測定時間が Q に反比例して長くなるために、タッピングモードは実用的ではない。周波数検出型の AFM は、真空中での測定時間の応答を改善するために開発された⁷⁾。FM-AFM は、その動作領域が、通常、探針と試料が接触しない非接触領域であることから、しばしば非接触 AFM (NC-AFM: Noncontact mode AFM) とも呼ばれる。

間欠接触モードでは、カンチレバーをその自由共振周波数付近の周波数で強制励振するが、FM-AFM では、Fig. 1 (a) に示すように、カンチレバーを機械的共振器とする電気-機械発振系を構成することで、カンチレバーは常に共振周波数で振動（自励発振）するようになっている。分子間力や静電気力など探針-試料間にはたらく相互作用力はカンチレバーの共振周波数を変化させるため (Fig. 1 (b) 参照)、この発振周波数も変化する。カンチレバーの自由共振周波数、ばね定数、振動振幅を、

各々 f_0 , k , A とし、探針-試料間相互作用力を $F_{ts}(z)$ とすると、この周波数変化 Δf は次式で表される⁸⁾。

$$\Delta f = \frac{f_0^2}{kA} \int_0^{1/f_0} F_{ts}(z) \cos \omega_0 t dt \quad (1)$$

ただし、 $\omega_0 \equiv 2\pi f_0$ である。通常の FM-AFM では、探針-試料間相互作用力が引力領域 ($F_{ts} < 0$: いわゆる“非接触領域”) で動作するため、 Δf は負となる^{注2)}。

理想的な探針-試料間相互作用は振動周波数の変化だけをもたらす^{注3)}、振動振幅を変えないが、現実には、探針の力学的振動エネルギーは、種々の探針-試料間相互作用を通じて試料側へと移動（散逸）し^{注4)}、振動振幅は減衰する。単位時間当たりの振動散逸エネルギー ΔP は、

$$\Delta P = A\omega_0 \int_0^{1/f_0} F_{ts}(z) \sin \omega_0 t dt = \frac{1}{2} kA^2 \frac{\omega_0}{Q} \left(\frac{\Delta A}{A} \right) \quad (2)$$

と表される。ここで、 Q は振動の Q 値、 ΔA は振動散逸に伴う振幅の変化を表わす。 ΔA を測定することにより、試料の各点の ΔP をマッピングすることが可能となる (Fig. 1 (a) 参照。エネルギー散逸像)。

FM-AFM では、上記 Δf を検出することで探針-試料

注2) もちろん Δf が正でも FM-AFM 動作は可能。この場合、接触/非接触動作であるかどうかは動作条件に大きく依存する。

注3) $F_{ts}(z)$ が陽に時間に依存しない場合、試料への散逸は生ぜず、 $F_{ts}(z)$ は「保存力」と呼ばれる。もちろんこの場合でも、Q 値で決まるカンチレバー自身のエネルギー損失は存在する。

注4) エネルギー散逸を引き起こす主な原因としては、振動運動に伴う探針/試料表面電荷の変動がもたらす変位電流によって生じるジュール熱損失、試料結晶格子/分子の準安定状態へのヒステリシス的な変形（ヒステリシス力）などがある。接触電位差が存在すると、前者の理由によりエネルギー散逸が生じる。

Fig. 1. (a) Schematic diagram of frequency modulation atomic force microscopy. (b) Change in cantilever resonance curves caused by tip-sample interactions. Top: amplitude curves. Bottom: phase curves.

Fig. 2. (a) NC-AFM image of C₁₂ SAM films on Au(111) terraces (20 nm × 20 nm, $\Delta f = -70$ Hz, $A = 5$ nm). (b) NC-AFM image of the zigzag-phase structure obtained on the lower terrace shown in (a) (4.5 nm × 4.5 nm, $\Delta f = -70$ Hz, $A = 5$ nm). (c) NC-AFM image of the rectangular-phase structure taken on the upper terrace (4.5 nm × 4.5 nm, $\Delta f = -50$ Hz, $A = 5$ nm). Each white square in (b) and (c) indicates the unit cell of each structure. Note that negative frequency shift corresponds to decrease in the resonance frequency (See text explanation).

間にはたらく力を精密に制御する, FM 検出法が用いられる⁷⁾。一方, タッピングモードは, 探針-試料間の変位制御に振動振幅の変化を用いることから, FM-AFM と対比する意味で, AM 検出型 AFM, AM-AFM (Amplitude Modulation AFM) と呼ばれる⁹⁾。

周波数シフトを検出するにはさまざまな方法があるが, 現在もっとも一般的な方法は, 位相同期ループ回路 (PLL: Phase-locked Loop) による周波数変化検出法である¹⁰⁾。この方法では電圧制御発振器の出力信号を常に入力信号に位相同期させ, そのときの電圧制御値を周波数変化に比例する制御信号として用いる。PLL の特性にもよるが, 回路パラメータの変更を伴わず許容入力周波数帯域を広く取れること, 高い周波数分解能をもつことなどの特徴から, 現在の FM 検出法では広く用いられている。なお, FM-AFM における自励発振系内には, 常にカンチレバーの振幅を一定とするように動作する自動利得制御 (AGC: Automatic Gain Control) 回路がしばしば用いられる (Fig. 1 (a) 参照)。この場合, 上述した振動散逸による振幅の減衰は, 振幅変化を補償するようにはたらく利得の変化として捉えられる (零位法)。

FM 検出法のような一見複雑な力検出方法を採用したのは, 既に述べたように, 元々は Q 値の高い環境における時間応答性の改善がその動機であった。しかしなが

ら, 本質的に重要なことは, FM 検出における周波数変化 (Δf) の極性 (発振周波数の減少・増加) が探針-試料間の力の極性 (引力・斥力) に対応することから, AFM 動作範囲を探針と試料が接触する直前の微弱な相互作用領域に設定することが容易となり, 安定な高分解能 NC-AFM 動作を可能にしたことである。

Fig. 2 に Au(111) 基板上に形成されたアルカンチオール自己組織化単分子 (SAM: Self-assembled monolayers) 膜の FM-AFM (NC-AFM) 像 (超高真空中) を示す¹¹⁾。測定には, 制御系を改造した市販の超高真空 AFM 装置 (日本電子製 JSPM-4500) および FM 検出器として KI-2001 XEL (京都インスツルメンツ製) を用いた (カーボンナノチューブ以外の実験は, 全て同様の装置構成)。

アルカンチオール SAM 膜は, Au(111) 面上で, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R 30° 構造や c(4×2) 構造などのいくつかの異なる表面構造を示すが, c(4×2) 構造は, 異なる分子面をもつ分子の配置の違いにより, さらにいくつかの表面構造相をもつ。Fig. 2 (a) の NC-AFM 像では, 基板である金のステップを境界として, 上側テラスに長方相 (β 相) が, 下側テラスにジグザグ相 (δ 相) が形成されていることが確認できる。各々の拡大像を Fig. 2 (b), (c) に示す。

タッピングモードにおいて通常用いられている振動振幅の変化を検出する方法 (AM 検出法) では, 振幅変化は探針-試料間距離に対して単調に変化するため, 引力・斥力領域の区別, したがって接触直前の状態の実現が容易でなく, 瞬間的に完全に接触状態となる間欠接触モードとして動作することになる¹²⁾。

2.2 KFM の動作原理

KFM は, 当然ながら KPM 動作に類似しているが, KPM が接触電位差の検出に, 容量結合している探針-試料間に流れる変位電流を用いるのに対して, KFM では, 探針-試料間の静電気力を利用する点が異なっている。ここでは, その動作原理について簡単に触れておこう。まず, 探針と試料は, その仕事関数が ϕ_1 , ϕ_2 の金属導体とする。導体電位を固定しない状態で両導体の真空準位 E_{vac} は等しいと仮定すれば, 両者のフェルミ準位 E_{F1} , E_{F2} は Fig. 3 のような関係にある。両導体間を電氣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 $\Delta\phi$ に相当する接触電位差 $V_s (= \Delta\phi/e)$ が生じ, 導体間には電場 E_{gap} が発生する。この電場の直接の源は, 探針および試料導体上に誘起された表面電荷であり, 探針-試料微小間隙には電気 2 重層が形成される。試料表面上に双極子をもつ分子があればこの双極子による分極からの寄与が上記電気 2 重層に加わる。

Fig. 3. Energy diagrams of an AFM tip and a sample. They are electrically isolated (*left*). Both are grounded (*center*). Both vacuum levels are equalized by an external bias voltage (*right*). E_{vac} : vacuum level, ϕ_1 (ϕ_2): tip (sample) work function, E_{F1} (E_{F2}): Fermi energy of the KFM tip (sample).

この状態で、角周波数 ω_m の交流電圧 V_{AC} を探針-試料間に加えると、この接触電位差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角周波数 ω_m で振動することになる。探針-試料間の電気容量を C (ただし、 C は探針-試料間距離 z の関数) とすると、探針-試料間の静電エネルギー U^{el} は $CV^2/2$ で与えられるところから、探針-試料間にはたらく静電気力 F_z^{el} は、 $F_z^{el} = -\partial U^{el} / \partial z$ を考慮して、

$$\begin{aligned} F_z^{el} &= -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_S + V_{DC} + V_{AC} \cos \omega_m t)^2 \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \{ (V_S + V_{DC})^2 + 2(V_S + V_{DC}) V_{AC} \cos \omega_m t + V_{AC}^2 \cos^2 \omega_m t \} \end{aligned} \quad (3)$$

となる。ここで、 V_{DC} は外部より加えられた電圧である。現実の $\partial C / \partial z$ を求めることは容易でないが、探針を半径 R の球とする以下の近似式が用いられることが多い¹³⁾。

$$\frac{\partial C}{\partial z} = \frac{2\pi\epsilon_0 R}{z} \quad (4)$$

ただし、 ϵ_0 は真空の誘電率を表す。静電気力は電位の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ように直流電圧 V_{DC} 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、上述した角周波数 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 V_{AC} を加えた状態で ($V_{DC} = -V_S$)、探針-試料間の静電気力の 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、探針電位を基準とする表面電位あるいは接触電位差 (CPD) を求めることが可能となる。探針には Au や Pt など安定な金属を堆積したカンチレバーが用いられることが多い。

2.3 静電気力の検出方式

KFM では、探針-試料間距離を制御する AFM 動作がベース (主帰還制御動作) となっており、前述した変調された静電気力を検出することになる。探針-試料間距離を FM 検出法によって制御する場合においても、静電気力検出に FM 検出法を用いるか、あるいは AM 検出法を用いるかの選択肢が存在する。どちらの場合においても、FM-AFM における静電気力検出では、静電気力検出の高感度化のために電場変調周波数としてカンチレバーの共振周波数を選ぶのが一般的である。

静電気力の AM 検出においては、静電気力の変調周波数として、低周波の非共振周波数で振動する電圧を探針-試料間に加え、この静電気力応答を検出するという方法が用いられる。このとき最小検出電圧は、検出器雑音密度を n_{det} 、 B を測定帯域として、

$$\Delta V_{\text{min-AM}} = \frac{kA^{1/2}d^{1/2}}{\sqrt{2}\pi\epsilon_0 R f_0 V_{AC}} n_{\text{det}} B^{1/2} \quad (5)$$

で与えられる。ここで、 d は探針-試料間最近接距離を表す。この方法では、静電気力を非共振周波数での応答として捉えるため、高感度の静電気力計測は困難な場合が多い^{注5)}。

これに対して静電気力の FM 検出では、電場変調周波

^{注5)} 変調周波数をカンチレバーの第2共振周波数に合わせることで、静電気力検出の高感度化また高速化を図る方法もある¹⁵⁾。

Fig. 4. Schematic of FM-KFM.

数を FM 検出帯域内に設定することで、FM 検出により形状信号と静電気が、基本共振周波数で振動するカンチレバーの応答から同時に検出される¹⁴⁾。Fig. 4 に FM 検出方式の KFM の装置構成の模式図を示す。この方法においては、変調周波数そのものは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 Δf は、次式のように変調周波数ではなく、静電気の大きさを反映することになる。

$$\Delta f = - \left(\frac{\pi \epsilon_0 R f_0}{\sqrt{2} k A^{3/2} d^{1/2}} \right) (V_{DC} + V_s) V_{AC} \cos \omega_m t \quad (6)$$

したがって、FM 検出法においては、非共振角周波数 ω_m ($\sim 2\pi B$) における変調であっても、検出信号は共振周波数 f_0 の変調として捉えられるために f_0/B 程度の感度利得があり、電位分解能の点で有利となる。実際、FM 検出法における最小検出電圧は、

$$\Delta V_{\min-FM} = \frac{k A^{1/2} d^{1/2}}{\sqrt{3} \pi \epsilon_0 R f_0 V_{AC}} n_{\text{det}} B^{2/3} \quad (7)$$

で与えられ、 $\Delta V_{\min-AM}$ のと比較すると、

$$\frac{\Delta V_{\min-AM}}{\Delta V_{\min-FM}} = \sqrt{\frac{3}{8}} \frac{f_0}{B} \quad (8)$$

となり、典型的な条件として、 $f_0=300$ kHz, $B=1$ kHz とすると、FM-KFM の感度利得は約 180 倍となる。

3. 有機分子の表面電位測定の実状

3.1 アルカンチオール薄膜の表面電位計測

基板上に有機分子薄膜がある場合は、(1) 分子-基板

界面での電荷移動に起因する界面分極、あるいは、(2) 分子のもつ電気双極子モーメントによる分極からの寄与が上記電気 2 重層に加わるため、分子基板界面の分極を直接測定することが可能となる。ここでは、(2) の例として、鎖長の異なるメチル基末端アルカンチオール ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{-SH}$; 以下 C_n と記載) からなる相分離系の自己組織化単分子 (SAM: Self-assembled monolayers) 膜の表面電位測定を行うことで、その鎖長依存性を測定した最近の実験結果について述べる¹⁶⁾。

アルカンチオール SAM 膜の表面電位の鎖長依存性については、Evans らの報告がある¹⁷⁾。彼らはケルビンプローブ法 (古典的振動容量法) を用いて巨視的な表面電位測定を行い、その表面電位が鎖長に対して線形に上昇する (CH_2 当たり約 9.3 mV) と報告した。その後、Lü らは、マイクロコンタクトプリンティングによってパターンニングした試料を用いて大気中の KFM 観察を行い、 CH_2 当たり約 14 mV 上昇することを報告した¹⁸⁾。ケルビン法および KFM において、その表面電位はプローブに対する接触電位差という形で検出される。しかしながら、プローブの絶対電位は測定環境に応じて、分子吸着などにより容易に変化する可能性があることから、Lü らの実験のように、2 種類の分子の相対的な表面電位差を検出するほうが望ましい。これらの実験では、室温真空蒸着によって作製された金薄膜基板上の SAM 膜を試料として用いており、基板は単結晶基板ではなかった。この場合、金基板の平坦性は悪く、分子の配向性についても疑問が残る。そこで、われわれは、2 種の分子を相分離させることにより Au(111) 面上に 2 種のナノスケ

ールドメインを作製し、これらのドメイン間の表面電位を比較することで分子の電気双極子を評価した¹⁶⁾。

Fig. 5 (a)-(d) に C_{12}/C_8 相分離 SAM 膜の FM-AFM/KFM による超高真空中での観察結果を示す。(a) は表面形状像、(b) は表面電位像、(c) はそのモデル図および (d) は表面電位ラインプロファイルである。表面形状像より SAM 膜は明らかに相分離していることがわかる (明部: C_{12} , 暗部: C_8)。さらに、表面電位像では鎖長の長い分子の方が、表面電位が高いことを示しており、その電位差は 40 mV である。同様に、 C_{10} , C_{14} を含む相分離 SAM 膜を作製し、表面電位の鎖長依存性を調べた。その結果を **Fig. 6** に示す。表面電位は鎖長に対してほぼ線形に増加し、その傾きは (CH_2) ユニット 1 つあ

Fig. 5. (a) NC-AFM image of a C_8/C_{12} PS-SAMs ($100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$, $\Delta f = -120\text{ Hz}$, Pt-Ir coated cantilever). (b) Surface potential image simultaneously obtained with (a). (c) Schematic illustration of possible structure models of the C_8/C_{12} PS-SAMs. (d) Cross-sectional surface potential plots taken on the line AB in (b).

Fig. 6. Plots of the relative surface potential against the potential of C_{12} domains as a function of the chain length. The error bars were estimated from the noise in the experiment.

たり約 9 mV であった。これは Evans らによるケルビン法での測定結果にほぼ一致している。Lü らの実験値 (14 mV) とはやや離れているが、彼らの試料はマイクロコンタクトプリンティングによって作製された SAM 膜であり、結果のばらつきが大きいことが影響しているかも知れない。

鎖長に対して表面電位が増加するのは、アルカンチオール分子のもつ電気双極子モーメント (金基板に対して上向き) によると考えられている。このケースでは、鎖長の増加は電気双極子の長さの増加に相当し、結果として双極子による電位が上昇すると考えられる。

3.2 poly-PTS 単結晶の高分解能 KFM 測定

ポリジアセチレン結晶は、代表的な 3 次非線形光学材料として、従来、精力的に研究が進められて来たが、光誘起相転移などその特異な物性から近年注目を集めており、分子スケールでの構造・物性評価は大変興味深い。ここでは、代表的なポリジアセチレン結晶である polymerized-hexadiyne-1,6bis (p-toluene-sulphonate) 単結晶 (poly-PTS 単結晶) の超高真空中における FM-AFM 評価について述べる¹⁹⁾。

poly-PTS 単結晶は PTS モノマー単結晶に γ 線を照射し、固相重合させることによって作製された。結晶は、単斜晶 (空間群 $P2_1/c$) に属し、格子定数は $a = 1.449\text{ nm}$, $b = 0.491\text{ nm}$, $c = 1.494\text{ nm}$, $\beta = 118.1^\circ$ である²⁰⁾。

Fig. 7 (a) に、poly-PTS 単結晶 bc 劈開面の周波数シ

Fig. 7. Frequency image of poly PTS single crystals obtained by constant height mode NC-AFM ($10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$, averaged frequency shift = -80 Hz , highly-doped n-Si cantilever). (b) High-contrast and enlarged frequency shift image of the area enclosed by dotted rectangle in (a). (c) The molecular structures of the ac -plane of bulk poly-PTS crystals. (d) The expected model structures of the NC-AFM image of a bc cleaved surface of poly-PTS.

フト像を示す(高さ一定モード)。b 軸方向に 0.75 nm ($b/2$) 周期のストライプ構造が確認でき、さらに各ストライプにおいて 0.49 nm (c) 間隔の輝点を確認することができる。Fig. 7(b) は、Fig. 7(a) 中の白点線で囲んだ部分を拡大した図で、図中の白点線の長方形は bc 面のユニットセルに相当する。 ac 面および bc 面の結晶構造モデル図を Fig. 7(c), (d) に示す。ジアセチレン主鎖の片方の PTS 側鎖は、隣接したジアセチレン主鎖の下方に入りこみ、片方の PTS 側鎖のみが表面に突き出している ((d) には表面に突き出す側鎖のみを図示)。これより、AFM 像における輝点は、PTS 側鎖先端部のメチル基とベンゼン環の一部(Fig. 7(c), (d) 中の楕円部) に相当すると考えられる。また、(b) 中の b 軸方向に延びるストライプ構造は、白矢印で示したやや明るい列と黒矢印で示した暗い列とで構成されていることがわかる。詳細は、今後の研究を必要とするが、表面緩和の影響が考えられる。

Fig. 8 に、同時に得られた、表面形状像 (a)、エネルギー散逸像 (b)、表面電位像 (c) を示す。Fig. 7 と同様に、平行に延びる PTS 側鎖列が、中心部の結晶欠陥部 (円で囲まれた領域) とともに確認できる。

Fig. 8 (c) の表面電位像においても、分子スケールのコントラストが得られていることが確認できる。ポリジアセチレンは一般にドーピングによりジアセチレン主鎖方向に高い導電率を有するようになることが知られているが、本研究で用いた poly-PTS はドーピングされていないことから、その解釈は容易ではない。コントラスト成因の 1 つには、poly-PTS 上の局所電荷分布がありうる。そこで、PTS モノマーおよびダイマーについて、Mulliken 電荷の計算を行った。構造最適化は Gaussian 03 プログ

Fig. 8. Constant frequency shift mode NC-AFM images of a poly-PTS single crystal (6 nm $\times$ 6 nm, $\Delta f = -100$ Hz). (a) Topography. (b) Energy dissipation. (c) Surface potential.

ラムを用いた密度汎関数法によって行った²¹⁾。基底関数は 6-31G(d, p) を採用した。その計算結果をそれぞれ Fig. 9 (a), (b) に示す。この結果に示されるように、PTS モノマー、ダイマーいずれにおいても、S 原子およびその周辺の 3 つの O 原子における電荷はそれぞれ約 +1.22, -0.53, -0.48, -0.52 となっており、この値は他のほとんどの原子の電荷量に比べて 10 倍以上も大きい。つまり、PTS モノマーおよびダイマー上では、電荷のほとんどは SO_3 近傍に局在し、ジアセチレン主鎖およびベンゼン環上にはほとんど有効電荷が存在しないことがわかる。また、モノマーとダイマー間で、計算結果にはほとんど差がないことから、重合に伴う電子状態の変化はほとんどないと考えられ、poly-PTS においても同様の電荷の偏りが存在していると考えられる。このような電荷の偏りが、分子スケール表面電位コントラストの起源となった可能性がある。

興味深いことに、Fig. 8 (a) の表面形状像で確認される結晶欠陥近傍においては、表面電位コントラストにはほとんど影響がなく、b 軸方向のストライプ状の電位コントラストが明瞭に確認できる。この場合の表面電位像は、深さ方向にある程度平均化された電荷的情報を検出

Fig. 9. Mulliken atomic charges on C, S and O calculated at the B3LYP/6-31G (d, p) level.

している可能性がある。

4. カーボンナノチューブ電界効果トランジスタの電位評価

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は理想的な一次元特性を有し、バリスティック伝導や単一電子トンネルなどの特異な物性を示すことから、基礎・応用の両面から精力的に研究が進められている。特に、SWNT をゲートチャンネルに用いたカーボンナノチューブ電界効果トランジスタ (CN-FET) は次世代のナノスケールのデバイスとして期待されている。その特性は SWNT と金属電極との界面の電子状態によって支配されると考えられており^{22~25)}、接合界面および SWNT の電子状態を解析することは本質的に重要となる。SWNT の電子状態の直接計測法としては、走査トンネル顕微鏡・スペクトロスコピー (STM・STS) が用いられてきた。しかしながら、STM では絶縁体上に配置されたデバイス構造の SWNT を測定することは、その原理上困難であり、電極間に溝 (トレンチ構造) を作製しその間に橋渡しした SWNT の測定という特殊な報告例しかない。一方、KFM は、動作状態の CN-FET の電子状態を評価できる方法として大きく期待されている²⁶⁾。ここでは、CN-FET のドレインあるいはゲートバイアスを加えた状態における SWNT チャンネルの FM-KFM 電位計測の実験について紹介する²⁷⁾。本測定では、探針を SWNT チャンネルのある局所領域に位置決めすることが必須となるが、こうした精密な位置決めは超高真空装置内では困難なため、測定は、制御系を改造した市販の簡易真空型の AFM 装置 (日本電子製 JSPM-4200) を用いて、約 1×10^{-3} Pa の真空環境で行った。FM 検出器としては、前項と同様、KI-2001 XEL (京都インスツルメンツ製) を用いた。

CN-FET の構造模式図を Fig. 10 (a) に示す。ソースおよびドレインとなる 2 つの金属電極が SiO₂ 膜 (300 nm 厚) / Si 基板上に作製され、両電極はゲートチャンネルとしてはたらく SWNT によって接続されている。Si 基板 (p+) はバックゲートとして使用される。金属電極には、Au あるいは Ti を使用した。SWNT の両電極間への接続には誘電泳動法を用いた²⁸⁾。誘電泳動法は、元々溶液中のコロイドや細胞などの粒子を捕集する方法として用いられていた手法である。対象分子に外部より交流電場を加えると誘起双極子が生じ、この誘起双極子が外部電場と結合して駆動力となることを利用して、対象分子を駆動する。実際の誘起双極子の大きさは、対象分子単体で決まるのではなく、それを取り囲む溶媒の誘電率の差に依存するため、適切な溶媒の選択が必要となる。また、駆動力は電場勾配の大きさに依存するため、試料は電界

Fig. 10. (a) Structure of a CN-FET. (b) Deposition of SWNTs between the two electrodes using dielectrophoresis method.

が集中する領域に向けて駆動されることになる。

われわれは、Fig. 10 (b) に示すように、エタノールに分散させた SWNT (Bucky USA 社製) 溶液を $1 \mu\text{l}$ 滴下し、溶液が乾燥するまで、電極間に 1 MHz, 2 Vp-p の交流電圧を印加し続けた。分散溶液の濃度は、SWNT を限外濾過精製した上澄み液であるため正確にはわからないが、およそ $1 \text{ ng}/\mu\text{l}$ 程度であると推定される。

Fig. 11 (a) に、Ti 電極間に SWNT を架橋して作製された CN-FET の 1 例 (AFM 像) を示す。SWNT 部の高さは 4 nm であることから、数本の SWNT から構成されたバンドルが架橋していると考えられる。Fig. 11 (b) はその電気特性で、ドレイン電流のゲート電圧依存性から FET 動作することが確認された。ゲート電圧依存特性の測定結果から、ゲートバイアス電圧が 3 V 以下では p 型伝導することがわかった。一方、3 V 以上ではドレイン電流は再び大きくなることから、この領域では n 型伝導特性をもつことが示された。つまり、この試料は両極性特性をもっている。

この CN-FET 試料に対して、FM-KFM による表面電位測定を行った。まず、ゲート電圧を加えない状態でドレイン電圧のみを変化させた場合、SWNT チャンネル部の電位はほぼ平坦で、電位降下のほとんどは電極端で起きることが確認された。次に、ドレイン電圧を一定に保ち ($V_{ds}=1 \text{ V}$, および $V_{ds}=3 \text{ V}$)、ゲート電圧 V_g を +2 V から -2 V まで 1 V 刻みで変化させて、FM-KFM により表面電位観察を行った。その結果を Fig. 12 に示す ($V_{ds}=1 \text{ V}$ の場合)。また、これらの表面電位像から求められた、SWNT に沿った電位変化 (電位プロファ

Fig. 11. (a) Topographic image of SWNTs connected to both Ti electrodes with a gap distance of about 4 μm ($5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$, Pt-coated cantilever). A single bundle of SWNTs extending between the electrodes can be seen. (b) Drain current vs. drain voltage characteristics of this sample. The gate voltage was changed from -15 V to 15 V in 5 V steps.

イル)をFig. 13に示す。Fig. 13(a), (b)は、各々 $V_{ds}=1\text{ V}$, $V_{ds}=3\text{ V}$ の場合の電位プロファイルに対応する。Ti電極では、ドレイン電極端で、ゲート電圧に依存する顕著な電位変化が生じることがわかる。

SWNTの仕事関数は 4.8 eV だと報告されており²⁹⁾, Tiの仕事関数 4.3 eV より大きいため、p型領域でキャリアとなるホールに対して、Schottky障壁が形成されていると考えられる。KFMにより測定された、チャンネルに沿っての表面電位は、チャンネル上のバンドの傾き/曲がりを反映するから、電位プロファイルからSWNTのバンド構造を推察することが可能となる。ドレイン端における表面電位の大きなゲート電圧依存特性は、SWNTの電子状態が大きくゲート電圧に依存して変化することを示している。実際、このCN-FETのドレイン電流-ゲート電圧特性は、ゲート電圧が -2 V から $+2\text{ V}$ の領域で、空乏領域特性を示し大きくドレイン電流は変化する。これらの結果を説明するバンド構造モデルをFig. 14

Fig. 12. Surface potential images of the CN-FET sample shown in Fig. 11, each obtained at a gate voltage of 2 V (a), 1 V (b), -1 V (c) and -2 V (d), respectively, while the drain voltage was fixed at 1 V. Although the potential brightness for each image was adjusted to enhance the contrast, the source potential was always grounded.

Fig. 13. Surface potential profiles along the bundle of SWNTs from the Ti source to the Ti drain for various gate voltages ranging from -2 V to 2 V at a fixed drain voltage. The dark shaded areas correspond to the electrodes. (a) $V_{ds}=1\text{ V}$. (b) $V_{ds}=3\text{ V}$.

Fig. 14. Band diagrams of SWNTs connected with the Ti drain and source electrodes in the off state (a) and in the on state (hole conduction) (b).

(a), (b)に示す。ゲート電圧に依存して、バンド構造はFig. 14(a) から (b) のように変化し、ドレイン端でのSchottky 障壁における障壁厚さは変化するとと思われる。つまり、ドレイン電極端からSWNTにトンネル注入されるホールのトンネル確率が、ゲート電圧により変調を受けることで、電流変化が生じると考えられ、いわゆる「Schottky 障壁変調モデル」を支持する。

Fig. 13 の電位プロファイルには、SWNT の途中 (Fig. 13 でプロファイル中央部のグレー領域) に電位変化がみられる。この電位変化が起きている部分と考えられる範囲のAFM像を拡大してみると、Fig. 15 のようにSWNTが途中で分岐していることがわかり、欠陥領域に対応していることが判明した。ただし、先に述べたように、ゲート電圧を加えない状態での表面電位は、SWNT上で一様に平坦であったことを考慮すると、ゲート電圧を加えたことでSWNT周囲のSiO₂上へと拡散・束縛された電荷が、SWNTチャネルへの伝導に影響したものであると思われる。より精密な議論のためには、SWNTの周辺電荷の影響を低減することが必要となる。

5. 課題と展望

走査プローブ顕微鏡は、極限までに先鋭化した探針と対象試料との相互作用を頼りに、原子・分子スケールでの表面情報を捉えようとする装置である。相互作用の定量化を目指そうとすると、この「極限までに先鋭化した探針」という部分が曲者である。先鋭でかつ完全に定量化された（規整された）探針を得るのは非常に困難な

Fig. 15. The topographic image at a position where the potential was sharply changed (light shaded region in Fig. 13) is magnified. The SWNT bundle was untwisted around this point.

ことから、プローブ顕微鏡は分解能と定量性の問題を、常に二律背反的に抱えることになる。ケルビンプローブ原子間力顕微鏡は、零位法による電位測定を取り入れることによって、こうしたプローブ顕微鏡の中において、珍しく(?) 定量的な手法と見なされている。しかしながら、応用が進むにつれて、種々の課題も浮かび上がっている。以下に、非常に雑感的ではあるが、これらの課題と展望について述べたい。

元々、KFMにおける接触電位差を打ち消す測定法というアイデアは、インピーダンスが十分低い、一様な2導体系の測定を前提としている。したがって、電位の異なる複数の電極や絶縁体が測定対象と混在する場合は、そもそもこの前提から大きく外れており、得られた測定値は精査に吟味する必要がある。特に、2つの物質の境界部など背景電場が大きく変化する領域では、探針自身の形状も問題となる。探針・試料の形状効果を含めた電場計算を行い、測定された電位の意味を議論する必要がある。一方、絶縁体が含まれる場合は、さらに「厄介な」問題となるが、同時に基礎・応用の両面で大変興味深い問題である。本稿では、議論する紙数はなかったが、最近、さまざまな実験結果も報告されており³⁰⁾、今後の進展に注目したい。

本稿でも紹介したように、FM-KFMによって、原子・分子スケールでの表面電位コントラストが得られることが報告されている^{19), 31)}。その起源としては、局在電荷や分子双極子による静電的コントラストが指摘されている。分子の双極子モーメントや原子レベルの局在電荷が1つ1つ見えることは、まことに驚異的ではあるが、静電的相互作用は近距離力ではないことから、純粋に静電的相互作用によって、原子・分子コントラストが得られるかは議論の別れるところである。一方で、原子スケールのバイアス分光法の結果も報告されており³²⁾、量子効果を含めた厳密な計算との定量的な対応が強く望まれている。

KFM・AFMでは、相互作用力をカンチレバーのたわみによって検出するために、高感度の変位測定系をもつ必要がある。通常、この変位測定には光てこ法や光干渉法などの光変位測定系が使用されるが、照射光は全てカンチレバー背面で反射される訳ではなく、試料表面にも少なからず光が照射されることになる。このため、光敏感な材料を測定するときは注意が必要となる。近年、MEMS技術の進展に伴い、変位センサーを内蔵する自己検出カンチレバーが実用化されており、光を使用しないKFM・AFMも可能である³³⁾。現状では、これら自己検出カンチレバーの変位感度は光変位測定系に比べるとまだまだ低いと、分解能・力検出感度を必要とする応用には向いていない。感度向上に向けての今後の開発に期待したい。

こうして、現状での課題を列举してみると、それぞれの課題は非常に興味深い話題となっていることにあらためて気付く。KFMは、強力なナノスケール電気解析手法として定着している一方で、依然ミステリアスな側面を少なからずもっており、筆者には大変魅力的な存在に思われる。

謝 辞

本稿で紹介した研究の一部は、科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業（CREST）および文部科学省「ナノ計測・加工技術の実用化開発」事業（リーディングプロジェクト）の下に遂行された。また、本稿を執筆するにあたって、資料の作製にご協力いただいた京都大学工学研究科・佐藤宣夫氏、同・一井崇氏、同・宮戸祐治氏に感謝致します。

文 献

- 1) Lord Kelvin: *Philos. Mag.* **46** (82), (1898).
- 2) M. Nonnenmacher, M.P.O' Boyle and H.K. Wickramasinghe: *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991).
- 3) F.J. Giessibl: *Science* **267**, 68 (1995).
- 4) H. Yamada: "Non-Contact Atomic Force Microscopy", ed. by S. Morita and R. Wiesendanger (Springer, 2002) pp.193-212.
- 5) 山田啓文: *表面科学* **23**, 36 (2002).
- 6) Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller and V.B. Elings: *Surf. Sci.* **290**, L 688 (1993).
- 7) T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Ruger: *J. Appl. Phys.* **69**, 668 (1991).
- 8) F.J. Giessibl: *Phys. Rev. B* **56**, 16010 (1997).
- 9) R. García and Á. San Paulo: *Phys. Rev. B* **60**, 4961 (1999).
- 10) K. Kobayashi, H. Yamada, H. Itoh, T. Horiuchi and K. Matsushige: *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 4383 (2001).
- 11) T. Fukuma, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: *J. Appl. Phys.* **95**, 1222 (2004).
- 12) A. Kühle, A. Sørensen and J. Bohr: *J. Appl. Phys.* **81**, 6562 (1997).
- 13) L. Olsson, N. Lin, V. Yakimov and R. Eriandsson: *J. Appl. Phys.* **84**, 4060 (1998).
- 14) S. Kitamura and M. Iwatsuki: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3154 (1998).
- 15) A. Kikukawa, S. Hosaka and R. Imura: *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3510 (1995).
- 16) T. Ichii, T. Fukuma, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: *Nanotechnology* **15**, S30 (2004).
- 17) S.D. Evans and A. Ulman: *Chem. Phys. Lett.* **170**, 462 (1990).
- 18) J. Lü, E. Delamarche, L. Eng, R. Bennewitz, E. Meyer and H.-J. Güntherodt: *Langmuir* **15**, 184 (1999).
- 19) T. Ichii, H. Kawabata, T. Fukuma, K. Kobayashi, H. Yamada and K. Matsushige: *Nanotechnology* **16**, S22 (2005).
- 20) D. Kobelt and E.F. Paulus: *Acta. Cryst., Sec. B* **30**, 232 (1974).
- 21) M.J. Frisch et al.: *Ab-initio MO Program Gaussian 03*, Revision B.04 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003).
- 22) S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller and Ph. Avouris: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 106801 (2002).
- 23) J. Appenzeller, J. Knoch, V. Derycke, R. Martel, S. Wind and Ph. Avouris: *Phys. Rev. Lett.* **89**, 126801 (2002).
- 24) M. RadosavljevicÅL, S. Heinze, J. Tersoff and Ph. Avouris: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2435 (2003).
- 25) A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom and H. Dai: *Nature* **424**, 654 (2003).
- 26) B.J. LeRoy, S.G. Lemay, J. Kong and C. Dekker: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4280 (2004).
- 27) Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 1633 (2005).
- 28) X.Q. Chen, T. Saito, H. Yamada and K. Matsushige: *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3714 (2001).
- 29) S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe and O. Zhou: *Appl. Phys. Lett.* **76**, 4007 (2000).
- 30) C. Barth and C.R. Henry: *Nanotechnology* **17**, S155 (2006).
- 31) T. Eguchi, Y. Fujikawa, K. Akiyama, T. An, M. Ono, T. Hashimoto, Y. Morikawa, K. Terakura, T. Sakurai, M.G. Lagally and Y. Hasegawa: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 266102 (2004).
- 32) T. Arai and M. Tomitori: *Phys. Rev. Lett.* **93**, 256101 (2004).
- 33) N. Satoh, K. Kobayashi, S. Watanabe, T. Fujii, T. Horiuchi, H. Yamada and K. Matsushige: *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 4651 (2004).