走査プローブ顕微鏡像の解析 —自己組織化膜の構造決定の際の留意点—

高 見 知 秀

ヴァーアルアイ株式会社
〒150-0001 東京都渋谷区神宮前 4-13-13

(2009 年 9 月 11 日受理)

Analysis of Scanning Probe Microscope Image

Tomohide TAKAMI

VRI, Inc.
4-13-13 Jingumae, Shibuya, Tokyo 150-0001

(Received September 11, 2009)

1. は じ め に

有機材料の自己組織化は、今日のナノテクノロジーにおいて重要な要素技術のひとつであり、走査プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて数多くの研究がなされている。この自己組織化構造を深く理解するためには、正しい構造決定が大切である。

そこで本稿では、グラフィイト上に配列した分子 (主にフタロシアン) を例として、構造決定の際に注意すべき点や役立つ技術情報を述べる。

2. ドリフト補正

SPM 像から表面構造を解析する際に問題になってくることのひとつに、顕微鏡探針と試料表面との位置関係の時間的なずれ、すなわち「ドリフト」がある。理想的な実験環境を実現すれば、ドリフトを最小にすることができるが、それでも構造決定の際に無視できるまでドリフトを抑えることは困難な場合が多い。

シリコン (111) 表面 7×7 構造の走査トンネル顕微鏡 (STM) 像を最初に報告した Binnig らの有名な論文¹⁾では、非線形ドリフトがマニュアルで補正された像が示されている。この像のドリフト補正はパソコンで行ったものではなく、STM から得られた表面形状を XY プロッ

タに出力した等高線プロットを厚紙に貼り付けてからハサミで切り出し、これらの厚紙を重ねて等高線マップを作製する際に、STM 像の単位格子がひし形になるようにおのおの厚紙の位置をずらすことで非線形ドリフト補正がなされている²⁾。このように表面構造の単位格子が既知の場合には非線形ドリフトでも補正することが容易にできる。しかし、単位格子が未知の場合にはこのような補正を行うことはできない。

このような非線形ドリフトを抑えるためには、SPM を走査するピエゾに急激な変化を与えないようにすることが重要である。通常行われている SPM 観察では、走査開始点が常に同じ相対位置になっている設定で行っている場合が多く、このときには走査終了から次の走査開始までの間に探針位置が試料に対して急激に変化することになるので、走査開始初期段階においてピエゾに由来する非線形ドリフトが起こりやすい。特にこの非線形ドリフトは百ナノメートル四方以上の広範囲を観察するときには起こりやすい。このような非線形ドリフトはピエゾ素子のクリープ現象³⁾に由来するが、この非線形ドリフトを避けるには、Y 方向の走査が交互に変わるように設定すればよい。すなわち、Y 方向の走査方向が下向きの場合、次の像の走査開始は下辺から上方向への Y 方向走査となるように設定する。このように走査することで、走査終了から次の像の走査開始までに探針位置が急激に変化することがなくなる。このような SPM 像走査設定は現在市販されている既存の SPM 制御ソフトの多くで可能になっている。さらに、この他にもピエゾ素子の非線形特性を回避するための走査技術があり³⁾、例えば、ピエゾ (特に Z 軸方向) に高電圧を極力印加しないようにすること、より具体的には測定しないときにはピエゾへの高電圧印加を行わず、測定時に Z 軸方向制御のピエゾへの印加電圧が最小になるように設定する、などがあげられる。これは、ピエゾ素子の非線形特性を回避するだけでなく、ピエゾ素子の XYZ 軸の相互干渉 (クロストーク)⁴⁾を抑えるのにも役立つ。

ドリフトが線形である場合には、少なくとも二枚以上、かつ連続して撮った像により、ドリフトベクトルを求めることによってドリフト補正を行うことができる。詳細な解説は専門書⁵⁾に譲るが、より具体的な補正方法については紙面の都合があるので拙著のホームページ⁶⁾を参照されたい。

更に、上記で示したように Y 方向の走査が交互に変わるように設定して像を観察した場合には、ドリフトベクトルを求めなくても像の歪みの「平均値」をとるだけ

でドリフト補正が簡便に行うことが可能であり、構造が未知の場合においても補正を問題なく行える利点がある。これについても紙面の都合でここには示せないので拙著のホームページ⁶⁾を参照されたい。このドリフト補正法は単にSPMだけでなく、走査型電子顕微鏡などで広範囲を低速で走査した際のドリフト補正にも有効な補正法である。

現在市販されているSPM像解析ソフトでは、既知の構造に基づいてドリフト補正を行う機能はあるが、拙著のホームページで⁶⁾示したようなドリフト補正を行えるSPM像解析ソフトは筆者の知る限りではまだ存在しない。しかし、このような像補正は市販の画像処理ソフトで簡便に行うことができる。

3. ステップからの方位決定

SPMによる表面周期構造決定について、従来ではその信頼性に問題があった。その信頼性の問題のひとつが像のドリフトであり、この問題の解決法は前節で示した。それ以外の問題として、像のスケール校正と方位方向決定がある。通常は下地の結晶表面を観察して、その下地表面の周期構造から像のスケール校正と方位方向決定が行われている。しかし、下地結晶表面上に他の原子分子が吸着して下地表面が完全に覆われているときに、どのようにして方位方向決定をするのか、という問題がある。これらを決定しなければ精密な表面周期構造の解析は非常に困難になる。そこで従来は、電子回折法などとの組み合わせによって表面周期構造が決定されてきた。しかしこの方法では、試料を真空中に導入して観察するため、大気中や固液界面のみで存在する構造や測定時に破壊されるような構造を観察することができない。そこで本節では、像のステップから下地の結晶方位を求めて、この方位をもとにして表面周期構造を決定する方法を解説する。

清浄な結晶表面を数百ナノメートル四方以上の領域で観察すると、多くの場合ステップが観察される。このステップの形状をよくみると、直線状のステップもあればジグザグになったものもある。例えばグラファイトの場合には、この直線状のステップは $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方位($\langle 100 \rangle$ 方位)であることが知られている⁷⁾。このことを利用すれば、直線状ステップが観察されている像をとることによって、像の方位を決定することができる。このことはグラファイトに限らず、ほとんどの(111)面結晶、例えば雲母上に蒸着して作製した金の(111)表面においても、直線状のステップは $\langle 11\bar{2} \rangle$ 方位である。また、このようなステップへの原子分子の吸着確率は、ほとんどの場合において他のステップのものよりも低い。した

がって、直線状ステップが判別しづらい場合には、ステップに吸着している原子分子の頻度を観察することによって、 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ そして $\langle 11\bar{2} \rangle$ ステップを見極めることが可能である。これらと同じことが(100)結晶表面の $\langle 010 \rangle$ ステップについても言える。例えば銅の(111)面や(100)面に吸着したポルフィリンは、その初期吸着過程においてステップに吸着するが、その吸着確率はそれぞれ $\langle 11\bar{2} \rangle$ ステップや $\langle 010 \rangle$ ステップにおいては他のステップよりも低い⁸⁾。以上のように、表面のステップを観察することによって方位方向の決定が可能である。

4. モアレと双晶を利用した構造解析

原子や分子、特に大きさが1 nm以上の分子が結晶表面に吸着して周期構造を形成するとき、下地との格子整合が必ずしも整数倍にならない場合が存在する。例えば3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA)がグラファイト表面に単分子層を形成した場合、下地とpoint-on-line整合を起こして、分子の配列周期よりも長周期な分子像コントラストが観察される⁹⁾。このpoint-on-line整合を起こす場合、表面周期構造を表す 2×2 行列の成分のうち二つが整数で残り二つが非整数となり、SPM像の長周期コントラストを解析することによってこの非整数値を決定することができる⁹⁾。

一方、モアレを大別すると「直線モアレ」と「回転モアレ」に分けられる。直線モアレは、周期性がわずかに異なるものが重なることにより、それぞれの周期の最小公倍数の長周期が出現することによるモアレである。そして回転モアレは、周期性は同じだが一方が他方に対して回転することによって出現するモアレである。

また、分子が結晶表面に吸着して周期構造を形成するときに、表面双晶構造が出現することがよくある。このときSPM像内において、この双晶の関係にある領域を比較することにより、表面周期構造を決定することができる。

そこで本節では、上記に示した直線モアレと回転モアレの二つが複合したモアレがSPM像で出現した場合に解析する方法、そして表面双晶構造から表面周期構造を解析する方法を解説する。

まず、モアレ像から構造を解析する方法を、Fig. 1に示した像を例として解説する。これは2,9,16,23-tetratert-butyl-phthalocyanine分子がグラファイト表面と有機溶媒(octylbenzene)との界面において形成した単分子層を走査トンネル顕微鏡で観察した走査トンネル顕微鏡像について、前節で示したドリフト補正を行ったものである。前節で示したように、ステップの向きから下地の

Fig. 1. Initial stage STM image of 2,9,16,23-tetra-*tert*-butylphthalocyanine at the graphite-octylbenzene interface. The drift during the observation was compensated. The HOPG surface vectors a_1 and a_2 were determined from the $[11\bar{2}0]$ step line in the upper right of the image. The directions of the molecular alignments in each domain were indicated at the right side of the image. The matrices give the structure of each domain.

$[11\bar{2}0]$ 方向および $[1\bar{2}10]$ 方向を決めることができる。そこで、この下地のグラファイトの単位ベクトル a_1 および a_2 をそれぞれこれらの方向にとる。

まず、像の右上の領域の構造を決定する。配列周期と $[11\bar{2}0]$ ステップとの角度を計測すると、図の右上の構造では $[8\ 5\ 13\ 0]$ 方向および $[9\ 15\ 6\ 0]$ 方向に分子が配列していることがわかった。そして、像から得られた単位ベクトルとそのなす角度の計測値 ($b_1 = 1.61\text{ nm}$, $b_2 = 1.86\text{ nm}$, $\theta = 73^\circ$) を考慮すると、この構造は $\begin{pmatrix} 7 & 1 \\ -1 & -8 \end{pmatrix}$ 構造である、と決定できる。

次に、この像の中央に観察されているモアレ構造を解析する。配列周期と $[11\bar{2}0]$ ステップとの角度を計測すると、図の右上の構造では $[11\bar{2}0]$ 方向および $[9\ 12\ 3\ 0]$ 方向に分子が配列していることがわかった。モアレ像の局所構造の単位ベクトルとそのなす角度の計測値 ($b_1 = 1.61\text{ nm}$, $b_2 = 1.57\text{ nm}$, $\theta = 78^\circ$) を考慮すると、この構造は局所的にはおよそ $\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ -2 & -7 \end{pmatrix}$ の並進対称性を持っている。ここでこのモアレ周期を模式的に示すと **Fig. 2 (a)** のようになり、このモアレ周期を行列で表すと、 $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ になる。したがって、求めるモアレ構造の行

Fig. 2. Schematic drawings of the Moiré structures corresponding to the middle domain (a) and lower domain (b) in the STM image shown in Fig. 1. The HOPG surface vectors a_1 and a_2 were indicated at the top of the figure. The directions of the molecular alignments in each domain were indicated at the right side of the image.

列を $\begin{pmatrix} 7+\alpha & 0+\beta \\ -2+\gamma & -7+\delta \end{pmatrix}$ ($-0.5 \leq \alpha, \beta, \gamma, \delta \leq 0.5$) とお

くと、モアレ周期条件から 3α , 3β , $\alpha+3\gamma$, $\beta+3\delta$ がすべて整数となるが必要になる。このことと、単位ベクトルとそのなす角度の計測値 ($b_1 = 1.61\text{ nm}$, $b_2 = 1.57\text{ nm}$, $\theta = 78^\circ$) を考慮した結果、 $\alpha = -1/3$, $\beta = 0$, $\gamma = 1/9$, $\delta = 0$ と求められた。ここで β と δ が 0 になることによって、point-on-line 整合⁹⁾が成り立っていることに注意されたい。このようにして、像中央のモアレ領域は

$\begin{pmatrix} 7-\frac{1}{3} & 0 \\ -2+\frac{1}{9} & -7 \end{pmatrix}$ 構造 (モアレ長周期を単位格子とする

ならその 9 倍の $\begin{pmatrix} 60 & 0 \\ -17 & -63 \end{pmatrix}$ 構造) と呼び表される。

最後に像の下部に観察されているモアレ構造を解析する。配列周期と $[11\bar{2}0]$ ステップとの角度を計測すると、図の右上の構造ではおよそ $[14\ 11\ 25\ 0]$ 方向および $[20\ 31\ 11\ 0]$ 方向に分子が配列していることがわかった。像の局所構造から得られた単位ベクトルとそのなす角度の計測値 ($b_1 = 3.39\text{ nm}$, $b_2 = 3.82\text{ nm}$, $\theta = 66^\circ$)

から、この構造は局所的にはおよそ $\begin{pmatrix} 13 & -1 \\ -3 & -17 \end{pmatrix}$ の並進対称性を持っている。そこでこのモアレパターンを詳しくみると、**Fig. 2 (b)** に模式的に示したような長周期モアレパターンを形成していて、そのモアレ周期を行列で表すと、 $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$ になる。したがって、求めるモアレ構造

の行列を $\begin{pmatrix} 13+\alpha & -1+\beta \\ -3+\gamma & -17+\delta \end{pmatrix}$ ($-0.5 \leq \alpha, \beta, \gamma, \delta \leq 0.5$)

とおくと、モアレ周期条件から $3\alpha, 3\beta, \alpha+3\gamma, \beta+3\delta$ がすべて整数となるが必要になる。このことと、単位ベクトルとそのなす角度の計測値 ($b_1 = 3.39 \text{ nm}$, $b_2 = 3.82 \text{ nm}$, $\theta = 66^\circ$) を考慮した結果、 $\alpha = 0$, $\beta = 1/3$, $\gamma = 0$, $\delta = -1/9$ と求められた。ここで α と γ が 0 になることによって、point-on-line 整合⁹⁾が成り立っていることに注意されたい。このようにして、像下部のモアレ領域

は $\begin{pmatrix} 13 & -1+\frac{1}{3} \\ -3 & -17-\frac{1}{9} \end{pmatrix}$ 構造 (モアレ長周期を単位格子とす

るならその 9 倍の $\begin{pmatrix} 117 & -6 \\ -27 & -154 \end{pmatrix}$ 構造) と呼び表される。

ここで注意すべきことは、清浄なグラファイト表面においてもグラファイトの層間のずれによっても回転モアレが観察されることがあり¹⁰⁾、このグラファイト自身による回転モアレはしばしば分子吸着表面構造と間違えて解析される間違いを起しやす、ということである。本稿で示した像は、モアレが観察されている箇所とそうでない場所との高低差がなく同じテラス上でモアレのある場所とない場所が観察されていること、そして、像の下部に示した倍周期のモアレは準安定構造でこの像を撮った後の観察ではこの倍周期モアレ構造が消失していること、の二つから、グラファイト自身の回転モアレではなく分子層とグラファイトとの間の周期の違いによって生じたモアレであることを確認している。

次に表面双晶構造が出現した場合の解析法について解説する。具体例を Fig. 3 に示す。これは DNA オリゴマーのリン酸部位にアルキルアミン分子が結合した複合体をグラファイト表面上に配列したときに得られた走査トンネル顕微鏡像 (上図)¹¹⁾ である。図のストライプ構造はおおよそ $\langle 2110 \rangle$ 方向に走っているように見えるが、実際には数度ずれている。このずれの方向により $\langle 2110 \rangle$ に対して鏡面对称な二つの構造が存在し、これらは「双晶」の関係にある。一見しては見分けにくいこの二つの領域を分けて画像化したのが中央図と下図である。二つのストライプ構造の間の角度を精密に測ることにより、ストライプは $\langle 35 \ 19 \ 16 \ 0 \rangle$ 方向、および $\langle 35 \ 16 \ 19 \ 0 \rangle$ 方向に伸びていることがわかる。この解析結果から得られた表面構造モデルは論文¹¹⁾に掲載されている。このような表面双晶構造について他の例では、 π -スタッキング構造の亜鉛フタロシアニンがグラファイト上で配列した場合にも観察されていて、双晶構造の解析により

Fig. 3. STM images DNA oligomers tethered with *n*-alkylamine, showing surface twin structure. On the upper image, six kinds of the orientation of stripes were observed and the stripes were distinguished into two groups; three-fold oriented stripes along $\langle 35 \ 19 \ 16 \ 0 \rangle$ and $\langle 35 \ 16 \ 19 \ 0 \rangle$ directions, respectively, as shown in the middle and lower images. For details, see reference 11).

精密に表面構造が決定されている¹²⁾。以上のように、双晶構造が像に出現している場合には、二つの構造の比較から方位角が精密に決定できるようになる利点がある。

5. おわりに

以上 SPM 像の解析方法について、1) ドリフト補正、2) ステップによる方位決定、そして 3) モアレおよび双晶を利用した構造解析について解説した。最後に、このような解析を行うためには、次に示す像が必要となることを示す。まず、1) 連続した二つの像で、できれば Y 方向の走査方向が互いに逆になっているものが望ましい。これらの像によって線形ドリフトの補正が可能となる。次に、2) ステップが観察されている像によって下地の結晶方位が決定できる。そして、3) 像内に複数のドメインが観察されるような広範囲の像を観察する。個々の分子の下地に対する回転角度の決定などには分子内部構造が観察されている高分解能像が必要であるが、周期配列構造を解析するにはむしろ 100 nm 四方または

それ以上の広範囲での観察像が必要となる。

また、モアレの周期から理想表面の周期以下の精度で構造周期を決定することができ、双晶構造の異なるドメインを比較することで格子ベクトルの方位を正確に求めることができる。以上のことを踏まえて SPM 像を観察することで、像の詳細な解析が可能となる。

最後に、これらの SPM 像解析は、これまでに筆者が多くの場所で研究を行ってきた成果を踏まえたものであることを付記するとともに、その多くの共同研究者に感謝の意を表する。特に、SPM 像の観察例として示してきたフタロシアニンの像は、現在私が所属しているワシントン州立大学で撮ったものであることを明記するとともに、共同研究者の K. W. Hipps 教授に感謝したい。また、DNA オリゴマーの STM 観察については阪大産研の田中裕行博士、そして双晶構造解析については同松本卓也博士に感謝の意を表する。

文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel : Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983).
- 2) Ch. Gerber : private communication.
- 3) 重川秀実, 吉村雅満, 河津 璋編 : “走査プローブ顕微鏡—正しい実験とデータ解析のために必要なこと—” 実験物理科学シリーズ 6” (共立出版, 2009) p. 229.
- 4) *ibid.*, p. 225.
- 5) *ibid.*, pp. 219–223.
- 6) <http://www.ttakami.com/drift-j.html>
- 7) P.L. Giunta and S.P. Kelty : J. Chem. Phys. **114**, 1807 (2001).
- 8) 高見知秀, J. K. Gimzewski, R. R. Schlittler, T. Jung, Ch. Gerber, 杉浦健一, 坂田祥光 : 日本物理学会第 50 回年会, 28p-PSB-29, 神奈川大学 (1995).
- 9) A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata and T. Kobayashi : J. Cryst. Growth **146**, 636 (1995).
- 10) e.g., J. Xhie, K. Sattler, M. Ge and N. Venkateswaran : Phys. Rev. B **47**, 15835 (1993).
- 11) T. Takami, H. Tanaka and T. Kawai : Surf. Sci. **602**, L39 (2008).
- 12) Y. Naitoh, T. Matsumoto, K.-I. Sugiura, Y. Sakata and T. Kawai : Surf. Sci. **487**, L534 (2001).