超高真空温度可変走査プローブ顕微鏡による材料評価技術*

小林 力^{*1}・田口 雅美^{*1}

Advanced Material Characterization by Variable Temperature SPM under the UHV

Tsutomu KOBAYASHI^{*1} and Masami TAGUCHI^{*1}^{*1}Nano-Technology Division, ULVAC-PHI Inc., 370, Enzo, Chigasaki 253-0084

(Received August 2, 2004, Accepted October 2, 2004)

概 要

最初の走査プローブ顕微鏡である走査トンネル顕微鏡の発明¹⁾より20年近い年月がながれ数々の技術革新を経てその応用はますます広まりつつある。本総説では材料評価技術への応用に的を絞り、具体例を上げながら超高真空温度可変走査プローブ顕微鏡によりどのような評価が可能なのか述べてい

1. はじめに

走査トンネル顕微鏡法 (STM), 原子間力顕微鏡法 (AFM)²⁾をはじめとする走査プローブ顕微鏡法 (SPM)³⁾はその高い空間分解能を活かし他の分析手法を取り込み発展を遂げ、発当初である1980年代前半には想像もされなかった広がりを迎えている⁴⁾。SPMをキーワードとする論文数は1984年の年間4報から毎年数を増し、2003年には1113報を超えている⁵⁾。本解説ではこの多大なSPMの大海からSPMの特長を活かした材料評価について取り上げ、特に「SPMならではのlateral resolutionを活かした分子の直接観察」というテーマで例を挙げて紹介したい。従来、分子材料のようなものを超高真空 (UHV) 下で評価する事は例外的な出来事であったが、今日ではUHV下での分子材料のMBEやin situでのSPM観察が市販装置で可能になりSPMは手軽に行える評価技術となっている。測定手法としてはSTM, AFM, ケルビンフォース顕微鏡法 (KFM) を取り上げる。試料環境としてはUHV下の温度可変 (VT) であり、各節の最後で技術的要件について簡単に触れておく。

2. 異性体識別

特に有機分子において顕著だが、有機分子に限らず、化学組成よりもその構造が物理的、化学的、生化学的性質に支配的な影響を与える事が多い。その為に、組成分析と並んで構造解析は非常に重要な分析手法である。従来分子構造は分光的手法を中心に決定されてきたが、特に同一分子式で構造の異なる異性体やその混合体の同定や定量は時に困難であった。ところで、STMは原子分解能をもつ顕微鏡法であると

ともに、電子密度分布を実空間で見る手法でもある。従って、各分子毎に官能基の配置の違いを電子密度の違いとして実空間で識別出来る。また、多くの生体活性物質には鏡うつしに構造の異なる光学異性体 (右と左の手の掌に擬して対掌体とも呼ばれる) が存在し、異性体間の生理活性は大きく異なる。歴史的には巨視的な結晶成長による結晶形や、光円二色性の測定から異性体識別を行っていたが、STMは従来の分光法では不可能であった1分子の光学異性を識別できる唯一に等しい手法である。

STM発明のごく初期から高い空間分解能が報じられ⁶⁾ていたが、金属表面に吸着した分子像を得ることは長らく困難であった。Ohtaniらは、当時の金属原子や半導体原子の観察と比べて、分子を高分解能で見ることが困難であったと理由として、探針からの電界に誘起された分子の表面拡散と、STMのバイアス電圧程度範囲内のエネルギー準位を持つ分子軌道が存在しないという考え方が主流であったと述べた⁷⁾。そこで、Ohtaniらは低いバイアス電圧でかつ探針を試料に近づけて、Rh(111)-(3×3)表面に共吸着したベンゼンと一酸化炭素のSTM観察を行い、最初の吸着分子像の観察を主張した。トンネル電流を増やすと像のコントラストが増し、分子内構造も観察できるが、バイアス電圧が高い場合には(-1.4 V)、ある点を超えてトンネル電流を増やすと(≥8 nA)像が不安定になり、STM像の考察より分子が等価なサイト間でホッピング運動が生じている可能を示唆した。低バイアス電圧でSTM像が得られる原因として金属への吸着によりフェルミ面近傍に新しい順位が生じた可能性を示唆した。

単分子の観察成功に続いて、Hallmarkらは白金(111)面上に吸着した電子状態の異なるナフタレンとアズレンの3種の識別に成功⁸⁾した。さらに、Jungらは金(110)面上に吸着したポルフィリン分子の2つのコンフォメーション識別を報告した⁹⁾。また、Lopinskiらは約 5×10^{-9} [Pa]の超高真空下でSi(100)表面を調製し、超高真空中にバリアブルリークバルブから噴霧したプロピレン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン分子を化学吸着させてSTM観察に成功した¹⁰⁾。STM像によりメチル基の絶対位置を知ることによって立体異性を決定し、1分子毎に異性体間の識別を行った。さらに、基板に化学吸着したトランス体については鏡映面を失い立体異性を生じる。平面ではこの反応はWoodward-Hoffmann則により禁制であるが、Siのダイマーの傾きにより対称性が破れ、禁制が解けて反応が進むとLopinskiらは

* 平成16年5月20日日本真空協会スパッタリングおよびプラズマプロセス技術部第88回定例研究会において発表

^{*1} アルバック・ファイ株式会社ナノテクノロジー事業部
(〒253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵370)

図1 H-heptahelicene 分子模式図⁷⁾

図2 被覆率の異なる対掌体分子のSTM像 (10 nm×10 nm)
(a) (M)体 $\theta=0.95$, (b) (P)体 $\theta=1$, (c) (M)体 $\theta=0.95$,
(d) (P)体 $\theta=1$

議論した。

Kühnle らはアミノ酸の一種であるシステイン分子の末端をメルカプト基に置換した不斉 ($\text{HS-CH}_2\text{-C}^*\text{H}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$) を金(110)に化学吸着させて、STM 観察を行った¹¹⁾。アミノ酸分子は2分子ずつの2量体を低蒸着密度では形成し、金原子の超周期構造に沿う $[1\bar{1}0]$ 方向に傾いて並んだ。d 体と l 体からなるラセミ体の2量体を蒸着したにもかかわらず、ラセミ体のほかに、d-d の2量体は $[001]$ 方向に 20° 傾き、l-l の2量体は $[00\bar{1}]$ 方向に 20° 傾いて観察された。この原因について密度関数法により分子の基板への吸着エネルギーと、分子2量体の水素結合を仲立ちとする相互作用エネルギーについて考察を行い、実験結果を説明した。

Fasel らは不斉自己組織化単分子膜の不斉制御を試み、特にある1分子の不斉がメソスコピック集団の不斉性を定める機構を解明しようとした¹²⁾。不斉モデル分子に図1に模式図を示すような螺旋構造をもつヘプタヘリセン ($\text{C}_{30}\text{H}_{18}$)⁷⁾を用い、モビリティに乏しいNi(111), Ni(100)基板上では不斉性が現れず、モビリティに富むCu(111)基板上では不斉性が現れることから基板との相互作用が大きな役割を果たすことを示した。さらに図2に示すように、表面被覆率により分子の超周期構造が変化することをSTM像観察から見出した。安定構造について図3に示すSTM像と対応する分子配列モデルで分子間の相互作用と基板相互作用を取り入れたエネルギー計算を行い、観測イメージと比較した。

容易に想像される様に、単分子の観察は低電流で行う必要がある。探針先端からの電流が 1 nm^2 に満たない領域に集中する事を鑑みれば、僅か 1 pA も電流密度にして $10^6\text{ [A/m}^2\text{]}$ を遥かに超える。低電流化にはプリアンプの利得の向

図3 高分解能STM像とモデル図(a) $\theta=0.95$ のモデル図と
(b) STM像, (c) $\theta=1$ のモデル図と(d) STM像

上、回路の帰還抵抗と浮遊容量の形成する時定数の短縮、信号雑音(S/N)比の改善に外来振動、音響などの遮断が必要となる。さらに、単分子の観察には吸着ガス分子が障害となり、UHV乃至、XHVが必要となる。

3. 分子内構造

室温では基板に吸着した分子であっても基板との相互作用が弱いものは運動の自由度が残っている。特に分子の対称性が高い場合、低温まで回転の自由度残り、分子内構造の観察には冷却が必要となる。Bucky ballとして知られる C_{60} 分子^{13,14)}はその名の通り球形の分子で正確にはIhと呼ばれる高い対称性を持っている。 C_{60} 最初の内部構造の観察は基板との相互作用を利用して分子の回転^{15,16)}を止めたものである。

Li らはシリコン清浄表面に単分子層以下蒸着された C_{60} 分子のSTM観察を行い、 C_{60} 分子の移動が金(111)面やガリウム砒素(110)面と比べて小さいこと、STM観察された分子の高さやバイアス電圧依存性から、シリコンと C_{60} 分子間に強い結合が生じていると論じた¹⁷⁾。

ほぼ同時期にWang らもシリコン表面のダングリングボンドと C_{60} 分子の相互作用に着目し、室温で C_{60} 分子を清浄なシリコン表面に真空蒸着し、STM観測された分子の高さや吸着分子近傍のシリコン基板のフェルミ準位近傍の電子密度の減少から、シリコンから C_{60} 分子への電荷移動を議論している。さらにも最も強く基板に結合していると考えられるシリコン(111) 7×7 再構成表面のコーナーホールに位置する C_{60} 分子のSTM像に帯状の分子内構造を観察した¹⁸⁾。各種金属、半導体基板と C_{60} 分子間の電荷移動についてはSTM以外にもHREELS等の振動分光法によっても電荷移動量が見積もられているが、その空間分解能は限られている。また、大野らは第一原理計算を行いフェルミ面近傍の電子構造とSTM観察結果の比較も行われた。

一方Stöhr らは基板相互作用が弱いと期待される銅フタロシアニン上に C_{60} を蒸着し室温と50 KでSTM観測を行った¹⁹⁾。図4に示すように低温で静止している分子が室温では安定サイト間を偏心運動するmodelを提出している。図5の室温では6回対称性が観測されSTMの走査速度に対し

図4 (a)低温時, (b)室温時の吸着位置 Model

図5 室温のSTM像 (22 nm×22 nm), 3 pA, 1.9 V

図6 50 K のSTM像 (22 nm×22 nm), 13 pA, -2 V

て十分高速に分子が運動しているので、基板相互作用が分子の運動に影響を及ぼし、観測された6回対称性はそのポテンシャルを反映したものであると説明している。観測される分子像も直径約2.5 nmと分子の実直径1.2 nmより大きく分子が偏心運動をしている傍証となる。一方図6に示される50 Kでの観測像では4回対称性が観測され、計算から期待される静止した分子の対称性を満足し、分子像の大きさも実サイズと同じ約1.2 nmであり回転が凍結されたと結論した。

特に低温の測定において、温度ドリフトは致命的となる。一般の物質の線熱膨張率が 10^{-6} 程度であるので、10[mm]の試料は1 Kの温度変化に対して全体で10[nm]伸び縮みする計算となる。温度ドリフトを押さえる、熱膨張率の小さな材料を使用するという工夫に加えて、試料の熱膨張を相殺するような巧みな設計が必要とされる。また、試料への伝熱と除振の両立も重要な設計課題である。

4. 仕事関数測定

構造的な知見に加えてSPMによる物性評価の例としてKFM²⁰⁾を取り上げる。動作原理は古典的なケルビンプローブ法²¹⁾と何ら変わる事はなく、接触電位差(CPD)を補償法で求めているに過ぎない。しかしながら、従来のケルビンプローブ法では巨視的なプローブにより平均化されたCPDを求めているのに対して、現代のKFMはAFMカンチレバーにより高空間分解能を得ている。以来AFMと共にKFMの空間分解能も向上し、このような高空間分解能を活かし、バルク表面にとどまらず界面へ応用されている。界面においては、仕事関数や電子親和力の違いから電荷移動や分極形成を生じ、局所電位を生じると共に電気特性が大きく変化する。また同一のセットアップで測定物理量を変えたMaxwell応力顕微鏡²²⁾へと発展を遂げている。

Sommerhalterらは高配向化熱分解黒鉛(HOPG)をへき開する環境がUHV下での仕事関数測定に与える影響を報告した²³⁾。大気中へき開したHOPGはUHV下でへき開したHOPGに比べて仕事関数が400 meV低く観測され、グラファイトのような不活性表面であっても、吸着物により仕事関数が正しく測定されない事を示した。

KFMで測定される量はCPDであるが、Sommerhalterらはバンドベンディングに留意して試料を(GaAs: Te ($n=2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), GaAs: Zn ($n=5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), HOPG)選択して校正をおこない、CPの絶対値を求めた。

一方、真空への波動関数の染み出しの減衰長が障壁の高さと幅に依る事から、STM測定時に探針-試料距離を変えて(現実には変調をかけて)、トンネル電流の変化から局所障壁高さ(LBH)を求める測定法がある。障壁高さは試料の仕事関数と探針の仕事関数で決まり、最終的に、LBHの測定から試料の仕事関数を求める事ができる。しかしながら、バイアス電圧や探針の形状が、波動関数の染み出しの減衰長やその測定に影響を与え、絶対値を求めるのは困難である。

空間分解能について直接の測定を行っている物理量から考察を行う。KFMにおいては静電気力を測定しているが、クーロン力は遠達力である為に、CPDの空間分解能は15-20 nm程度に限られる。一方、LBH測定ではトンネル電流を測定しており、トンネル電流は局所的に流れるので原子スケールの分解能を持つ。ただし、KFMでも発典型的Maxwell応力顕微鏡のように電界の3次項²²⁾やさらに高次の5次項を測定することにより空間分解能は高まる。一般にはCPDバイアスに比較的高い周波数 ω で変調をかけて ω 成分をロックインアンプで検出するとKFMになり、 2ω 成分を検出すればMaxwell応力顕微鏡となる。

5. ま と め

以上、構造評価から物性評価まで、SPMの応用の可能性のほんの一例を示したに過ぎないが、高い空間分解能と合わせて欠く事のできない評価手法として進化を遂げている事を例示した。

〔文 献〕

- 1) G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel: *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982) 57.
- 2) G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber: *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930.
- 3) 西川 治(編): 走査型プローブ顕微鏡 STM から SPM へ, 丸善 (1998).
- 4) 森田清三(編): 走査型プローブ顕微鏡 基礎と未来予測, 丸善 (2000).
- 5) American Institute of Physics の SPIN データベースから STM, AFM, SPM いずれかのキーワードを含む論文を検索.
- 6) G. Binnig and H. Rohrer: *Rev. Mod. Phys.*, **59** (1987) 615.
- 7) H. Ohtani, R. J. Wilson, S. Chiang and C. M. Mate: *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 2398.
- 8) V. M. Hallmark, S. Chiang, K. P. Meinhart and K. Hafner: *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993) 3740.
- 9) T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang and C. Joachim: *Science*, **271** (1997) 181.
- 10) G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, D. D. M. Wayner and E. A. Wolkow: *Nature*, **392** (1998) 909.
- 11) A. Kühnle, T. R. Linderth, B. Hammer and F. Besenbacher: *Nature*, **415** (2002) 891.
- 12) R. F. M. Parschau and K. H. Ernst: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (2003) 5177.
- 13) 大澤: 化学, **25** (1970) 854.
- 14) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley
- 15) O. Zhou, J. E. Fischer, N. Coustel, S. Kycia, Q. Zhu, A. R. McGhie, W. J. Romanow, J. P. McCauley, A. B. Smith and D. E. Cox: *Nature*, **351** (1991) 462.
- 16) van P. H. M. Loosdrecht, van P. J. M. Bentum and G. Meijer: *Phys. Rev. Lett.*, **68** (1992) 1176.
- 17) Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante and R. E. Smalley
- 18) X. D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Nishina and T. Sakurai: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L983.
- 19) M. Stöhr, T. Wagner, M. Gabriel, B. Weyers and R. Möller
- 20) Y. Martin, C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe: *J. Appl. Phys.*, **61** (1987) 4723.
- 21) L. Kelvin: *Philos. Mag.*, **46** (1898) 91.
- 22) 横山 浩, 斎藤和裕, 井上貴仁: *Mol. Electron. Bioelectron.*, **3** (1992) 79.
- 23) C. Sommerhalter, T. Glatzel, T. W. Matthes, A. Jäger-Waldau and M. C. Lux-Steiner: *Appl. Surf. Sci.*, **157** (2000) 263.