STM・AFM による有機材料の表面観察

原 正彦

Masahiko Hara

図 1 (写真左) KCl 上に探針の掃引によって形成された穴の大気中 AFM 像 (738nm×738nm)

図 2 (写真右) Si 基板上のフェリチン (分子直径約 12nm) 単分子膜の水中 AFM 像, 数ヵ所 10^{-10} N 以上で掃引した後 (500nm×500nm) (大西ら³⁾)

走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) が発明されて以来, それらによる微細構造評価の可能性が注目されている。しかし, 有機材料を観察対象物質とした場合, いまだに何を見ているのかわからない要素が多く, 確立された手法とは言い難い。

実際, そのような基本的な内容を検討する以前に, 解決しなければならない具体的な問題の一つとして, 探針と試料の間に加わる力がある。これは特に AFM の検討以後, 再び注目されてきた基本的な問題で^{1)~3)} 従来「非接触」と思われてきた手法が有機分子にとっては「触針法」に近いことが判明した。つまり, 柔らかく動きやすい有機分子に対しては, 十分弱い力で走査しなければ非破壊観察は不可能ということである。

例えば, 大気中で 10 nm 程度の狭い領域を走査した後, 広い領域を観察した KCl 表面の AFM 像を図 1 に示した。最初の狭い領域の観察で, 原子レベルの周期構造が観察されたとしても, 探針の掃引による穴は形成される。比較的固い物質に対しての影響はこれほどではないが, 少なくとも大気中においては, STM でもこの程度の力 (少なくとも 10^{-8} N 以上) がかかっている。このような「強い」力が, 有機物質の試料に対しても影響することは言うまでもない。

図 2 は, Si 基板上に作成したフェリチンの単分子層を, 力を十分に弱くできる水中で観察した AFM 像である³⁾。いくつか見られる穴の部分は, 同じ水中で 10^{-10} N 以上で掃引した場所で, それ以外の部分では密に配列した個々のフェリチン分子が確認できる。

装置や探針の改良によって, 測定中の力を十分弱くしても 10^{-10} N の壁を破ることは難しい。その最後に残る困難な問題²⁾ の一つに, 試料の表面電荷がある。表面電荷がもたらす力を, できるだけ弱くする (スク

リーニング) には, 試料自体に電荷を相殺する効果をもたせることが理想的である。そのような効果を有する試料では 10^{-11} N 台の非破壊低圧力 AFM が可能となり, 再現性の高い像が得られ始めている³⁾。

従来の構造解析手法では良質な 2~3 次元の単結晶試料が要求されることが多かったのに対して, STM・AFM ではその必要がないとされてきた。しかし, 今まで報告されてきた再現性の高い高分解像像は, 液晶のような 2 次元単結晶的な試料であった⁴⁾。これは, 1 個のタイルは小さな力で動いてしまうのに対して, 敷き詰められたタイルは, 上をどんなにこすっても, 動かないことに例えられた。しかし, AFM 観察から, 敷き詰められたタイルでも, はがされてしまうことがしばしば起こり得ることが判明した。あるはずの試料が STM で見当たらなかったのも道理至極である。一方でこれは, 注意深く固定された試料以外は, 孤立した有機分子を大気中で非破壊観察することが不可能に近いことも意味する。有機物質の STM・AFM では, 何を見ているかの議論を行うと同時に, 「触針法」からの脱却が当面の課題となるだろう。

文 献

- 1) A.L. Weisenhorn, P.K. Hansma, T.R. Albrecht, C.F. Quate: *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2651 (1989)
- 2) H.J. Butt: *Biophys. J.*, **60**, 777 (1991)
- 3) S. Ohnishi, M. Hara, T. Furuno, H. Sasabe: *Biophys. J.*, submitted
- 4) Y. Iwakabe, M. Hara, K. Kondo, K. Tochigi, A. Mukoh, A. Yamada, A.F. Garito, H. Sasabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2542 (1991)

(理化学研究所 国際フロンティア研究システム, 研究員・工博, 専門=有機超薄膜, 低次元構造制御と解析)