

東大・物性研 長谷川幸雄、江口豊明、東北大・金研 秋山琴音、藤川安仁、桜井 利夫

原子間力顕微鏡（AFM）は、探針先端が感じる力を近接プローブとして、材料の、特に、表面でのナノスケールでの形状・原子構造や物性の評価に極めて有効な方法であり、近年のナノサイエンス・ナノテクノロジーの基幹技術の一つとなっている。本研究のメンバーは、これまでこの手法の中でも特に高い力検出感度を持つ手法として知られる非接触法の高感度化・高分解能化に取り組み、原子間に働く単一の共有結合力の検出を実現した。このことを利用して、例えば、当該分野での標準サンプルとされるシリコン表面のAFM観察において世界最高空間分解能と言える表面原子像を撮ることに成功している（Eguchi, Hasegawa, Phys. Rev. Lett., 89, 266105）。

同研究グループでは、高空間分解能を実現する探針や静電気力検出に適した探針の開発・高機能化にも取り組んでおり、今回は特に金属探針を有するカンチレバーの開発を試みた。この金属探針カンチレバーは後でも述べるようにポテンシャル測定手法であるケルビンプローブ法においてそのポテンシャル測定精度を高めることに大いに貢献する。またこの金属探針カンチレバー作成方法は、探針とする金属材料を問わないことから、例えば、金の探針を持つカンチレバーを作成することも可能である。このようなカンチレバーが作成されれば、適当な電圧を探針に加えることによって電界蒸発により試料表面上に金のドットを蒸着することができる。今回、金探針カンチレバーを実際に作成し、AFMを用いてパルス電圧を連続的に印加することによりナノメートルの幅を持つ金ワイヤーパターンの作成も試みている。通常のリソグラフィ法ではどうしても汚れの影響や表面の状態の乱れが問題となりうるが、この方法では材料の表面構造を乱さない状態で電極を作成することができることから、単一分子などナノスケール構造物の電気伝導測定法の電極作成技術として活用できると期待している。

(1) ポテンシャル観測機能の取り付け

[illegible]

実際の測定では、探針・試料間電圧に変調信号を加え検出される力の同相成分すなわち力の電圧に対する微分値がゼロとなるように電圧をフィードバック制御し、その電圧を読み込むことによって AFM によ

るトポグラフ像と同時にポテンシャル分布像を観察する。そこで、同相信号測定用のロックインアンプ・変調信号用のファンクションジェネレータ・微分値をゼロに設定するためのフィードバック回路（自作）を組み込むことにより、ポテンシャル分布測定機能を取り付けている。

（２）タングステン探針付きカンチレバーの作成

ケルビン法では、探針試料表面間に電圧を印加しその間の静電気力の測定を通じてポテンシャルを測定している。その際印加された電圧が正しく探針試料間に印加されていることが高精度な測定において重要となる。通常用いられるシリコン探針のカンチレバーでは、半導体探針先端への電界侵入の影響があることから、高精度なポテンシャル測定のためには金属からなる探針が好ましい。そこで、タングステン探針からなるカンチレバーを作成することとした（図２）。

作成の方法は、まず通常のシリコンカンチレバーの先端に $5\mu\text{m}$ 径のタングステンワイヤーを取り付け、その後、集束イオンビーム（FIB）により削り、先端を鋭利にする方法をとっている。 $5\mu\text{m}$ 径のタングステンワイヤーはピンセットなどでは取り扱うことができないため、先端の曲がったガラス管に挿入することによってワイヤーを保持し、ガラス管の位置を顕微鏡下でマイクロマンピュレータにより制御することによって位置を合わせ、銀ペーストを用いて取り付けている。

ワイヤーを接着した後は、FIB 装置内に導入し適当な長さに切断したのち、探針の軸の方向からドーナツ形状に削りながらそのサイズを徐々に絞り込むことによって最終的に AFM として十分先端の鋭い探針を作成する。図３に今回作成したタングステン探針カンチレバーの SEM 像を示しているが、元々のシリコン探針に比べても十分に鋭い探針が得られていることを確認できる。

まずは TEM により、評価を行った（図３）。この像からタングステン探針先端においても結晶格子が観察されており、FIB による切削によるダメージがないことが確認された。その表面にはごくわずかに格子をなしていない領域が観察されるが、これは酸化膜であると考えられる。実際、EDX による元素分析を行ったところ W と O のピークのみしか検出されず、FIB で用いられた Ga などは検出されていない。このことから、FIB による Ga の混入や表面への付着もかなり少ないと結論された。先端形状は像から先端曲率半径が 3.5nm 、開き角が 22° と判明しており、これらの値は通常のシリコンカンチレバーの探針はもとより、最近注目を集めるカーボンナノチューブからなる探針と比較しても遜色のない値である。

この探針およびその作成法の利点の一つは、探針のみが変わるだけでカンチレバーの他の部分は本来のものと変わらない点である。FIB を用いて探針部分の体積・質量をできるだけ小さくしているため、AFM プローブとしてのカンチレバーの特性として重要である共振周波数やバネ常数・Q 値などがほとんど変化しておらず、シリコン単結晶の特徴である高い Q 値をそのまま生かすことができる。実際このカンチレバーを用いて、標準試料である Si(111)7x7 表面上で実際に AFM 像観察を行ったところ、問題なく原子分解能を示す像を得ることができた。

（３）ガラス被覆探針の作成

放射光励起 STM において、側面で検出される二次電子によるノイズを低減する目的でガラス被覆探針を作成した。まず、通常の電解研磨法により作成されたタングステン針をガラス管内に挿入し、加熱によりガラス管を溶かしてタングステン針に密着させる。更なる加熱により針先端のガラス膜厚を薄くしたのち、（２）の場合と同様に、針先端のガラスを FIB により取り除くことによって作成することができる。

作成したガラス被覆探針の SEM 像（図４）およびタングステンおよび酸素元素の分布を示す EDX 像（図５）を示す。酸素元素はガラス層の分布を表わしている。これらの像から探針先端部直径 $1\mu\text{m}$ 長さ $5\mu\text{m}$ の部分以外はガラスによって被覆されていることが確認できた。実際に放射光励起 STM 装置に装着して、試料表面近傍での二次電子の収量を測定したところ、被覆されていない探針に比べ約 40 分の 1 に減少していることが確認されている。

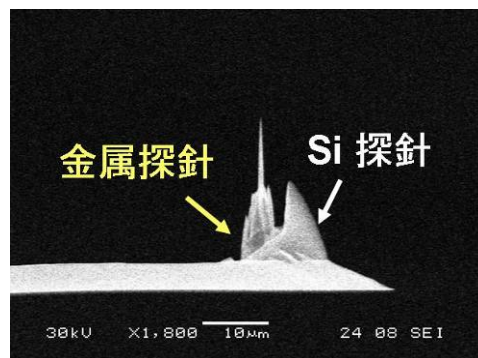


図２ タングステン探針カンチレバー

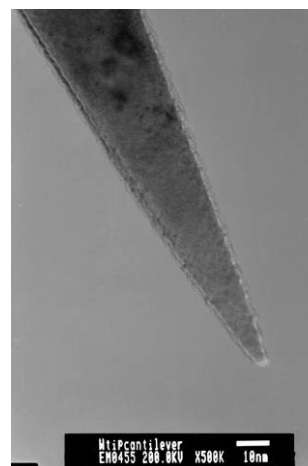


図３ タングステン探針先端の TEM 像

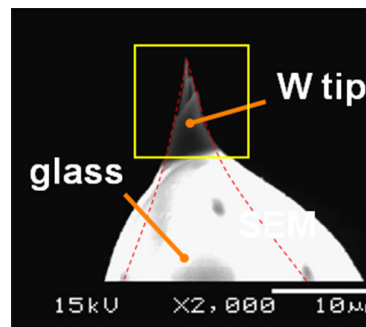


図４ ガラス被覆探針の SEM 像

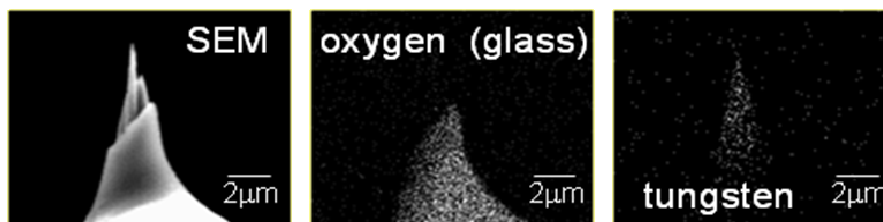


図5 ガラス被覆探針の SEM 像と EDX 像

3. 研究成果

(1) Ge/Si(105)表面での原子レベルでのポテンシャル分布測定

開発したケルビンプローブ法の評価を兼ねて、Ge/Si(105)-2x1 表面でのポテンシャル分布測定を行った。この表面は Si(001) 表面上に Ge を蒸着した際に格子歪緩和の過程で形成されるドット構造のファセット面として知られており、表面構造自身に起因する歪がドット構造形成のプロセスや安定性に寄与している興味深い系として金研グループによりこれまで精力的に研究が進められている (Y. Fujikawa, T. Sakurai, et al. Phys. Rev. Lett. 88, 176101 (2002), ibid. 94, 086105 (2005))。この表面構造は金研グループにより提唱された rebonded step(RS)モデルと呼ばれるモデルで説明されることが STM と第一原理計算に基づく解析から確立されており、非接触 AFM を用いた全ての表面原子の観察からも確認されている(図6、T. Eguchi, Y. Fujikawa, T. Sakurai, Y. Hasegawa, et al. Phys. Rev. Lett. 93, 266102 (2004))。

これまでの研究から、表面上の原子のうち normal dimer と呼ばれる原子のダングリングボンドから rebonded atom と呼ばれる原子のダングリングボンドに電子が移動しそれによって系が安定していることがわかっている。そこで、ケルビンプローブ法による静電ポテンシャル測定技術を用いて、この電荷移動に伴うポテンシャル変化が検出されないかと考え、測定を試みた。ちなみに、ダングリングボンド間の電荷移動があっても他の結合の比重移動により個々の原子の中性は保持されている。

今回、Si(105)基板に Ge を蒸着することによって同表面を作成し、そのポテンシャル測定を進めた。力センサーであるカンチレバーとしては、先に述べたタングステン探針カンチレバーを用いている。測定を行ったところ図7に示されるように原子レベルでのポテンシャル変化が観察された。同時に測定された AFM による原子像と比較することにより、電子を受けた rebonded atom でのポテンシャルが normal dimer 上のそれに比べ高くなっていることが明確に示され、さらに、そのポテンシャル差は約 15meV で(図7)、AFM 測定から予想された高さにおいて第一原理計算から予想されたポテンシャルの差とほぼ等しいことが確認された。このことから、今回の測定により表面原子間(正確にはそのダングリングボンド準位間)での電荷移動を直接的に実空間で検出することができたと言える。

今回行われたポテンシャル測定から、ポテンシャル測定自身のエネルギー分解能は約 3meV とされた。これは通常の空間平均的な手法も含めて同種のポテンシャル測定手法の中でも極めて高い分解能であると言える。このことから今回開発した AFM によるポテンシャル測定法は、原子レベルの空間分解能で meV レベルのエネルギー分解能でのポテンシャル測定が可能なこれまでも例のない優れた測定手法であると言える。

(2) AFM 用機能探針の開発

これまで述べてきたタングステン探針カンチレバーが極めて効果的に機能することが判明したことから、この技術を利用して、新たな機能を有する AFM 探針開発を行った。一つは、低温での AFM 動作を目的とした長辺振動型水晶振動子を用いた AFM 用力センサーの開発である。

非接触型 AFM では、通常、カンチレバーを共振させ試料表面から力を受けたことによる共振周波数の

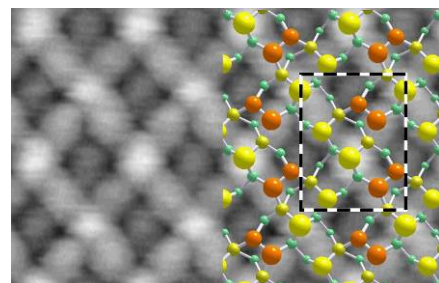


図6 Ge/Si(105)表面上での AFM 像とその原子モデル(RS モデル)

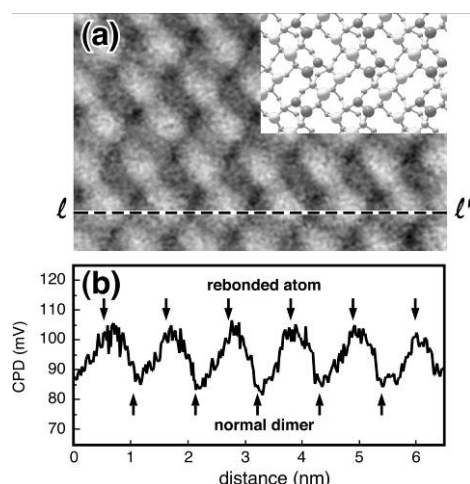


図7 (a)AFM による Ge/Si(105)表面でのポテンシャル分布像 (b)図中点線部の断面

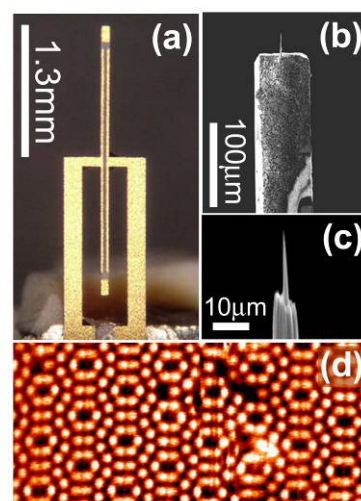


図8 長辺型水晶振動子 (b) (c) は先端に取り付けた探針、(d) は観察された Si(111) 表面の室温での AFM 像

変化を検出している。この周波数変化が探針・試料間に働く力に相当しており、これを一定になるようにフィードバック制御しながら表面上を走査することによって表面の凹凸ひいては表面の原子像を得ている。カンチレバーの変位の測定には光テコ法や光干渉法が用いられるが、いずれの場合も光の位置合わせが必要になる。この点、水晶などピエゾ効果を持つ材料を振動させるセンサーとして用いると振動変位を電気的信号として取り込むことができることから変位検出さらには力測定を簡便に行うことが可能となる。我々は、低温下で動作する AFM の開発を目指しているが、低温下ではスペースが限られることから、自己検出型の力センサーは有利である。

我々は、1MHz の共振周波数を持つ長辺振動型水晶振動子の先端に 5 μm 径のタングステンワイヤーを取り付け、先のタングステン探針カンチレバーの場合と同様に FIB で先端を研磨して AFM 用の力センサーとして用いることとした(図 8)。長辺振動型水晶振動子では通常のカンチレバーに比べてバネ常数が高く、したがって振動振幅を小さくしても試料表面からの力に負けてくっついてしまうことがない。振動振幅を小さくすることは共有結合力など短距離力を検出するのに有利なことから、高分解能 AFM 像観察にも適していると言える。

またもう一つの利点は、その直線的な形状から探針の電界イオン顕微鏡 (FIM) 像が比較的容易に観察できる点である。AFM においても STM 同様プローブとして用いる探針先端の形状・原子配置を評価することは重要であり、特に AFM の場合、ファンデルワールス力など長距離力を減らすことが高分解能化への重要な因子であることから先端原子配置のみならず形状を評価することの意義は高い。図 9 に示されるような FIM 像からタングステン探針の先端曲率半径や先端の原子配列を見て取ることができ、さらに電圧を高くして電界蒸発をおこさせることによりその形状・原子配列を制御することも可能である。

最近、開発した長辺振動型水晶振動子を低温の STM/AFM システムに導入し低温 (液体ヘリウム温度) での AFM 観察を試みており、原子像観察に成功している。図 10 はタングステン探針を持つ長辺振動型水晶振動子を用いた低温 AFM 像であり、原子像が得られることが確認されている。今後は、この装置にポテンシャル測定機能を取り付け、低温でのより高精度なポテンシャル分布測定の実現を目指したいと考えている。

(3) 金探針カンチレバーによる AFM ナノリソグラフィ

先に述べたタングステン探針カンチレバーの作成方法は、十分に細いワイヤーが手に入る限り、基本的にはいかなる材料にも対応可能である。我々は金ワイヤーからなる探針を持つカンチレバーを作成し、探針先端から試料表面へ電界蒸発により金原子を移動させることにより、金のナノサイズのドットを作成し、それを連続的に繰り返すことによってナノスケールのパターンニングを行うことを目指している。

AFM によるパターン作成すなわち AFM リソグラフィーには、これまで陽極酸化法が知られており我々もそれを用いての文字描画などを行っている。陽極酸化法の場合、大気中で探針に負のバイアス電圧を印加することによってシリコン基板を局部的に酸化することによって作成されるが、金の電界蒸発による方法は、探針に正のパルス電圧を印加することによってドットを作成する。図 11 に実際に作成した金探針カンチレバーの SEM 像、さらに図 12 にそれを用いてシリコン基板上で AFM リソグラフィーを行った後の AFM 像を示す。探針に 10V、500msec の電圧パルスを印加しつつ探針を縦に移動させて描いており、確かに電界蒸発により試料表面上に移動した金によるワイヤー構造が確認できる。

このワイヤー構造の太さは数 10nm と現段階ではかなり太いが、これは非接触法に比べ力感度の悪いとされるタッピングモードを使用したためである。これを非接触法で行うことによりさらに細いワイヤー構造を作成できるものと考えている。今後、十分に細いワイヤーを自由に描くことができるようにシステムを整備・構築することによって、あらかじめ作成されたマクロスケールの電極と測定対象とするナ

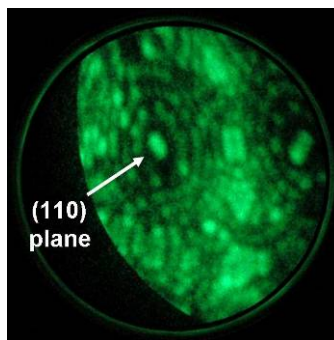


図 9 水晶長辺振動型振動子に取り付けられた探針先端の FIM 像

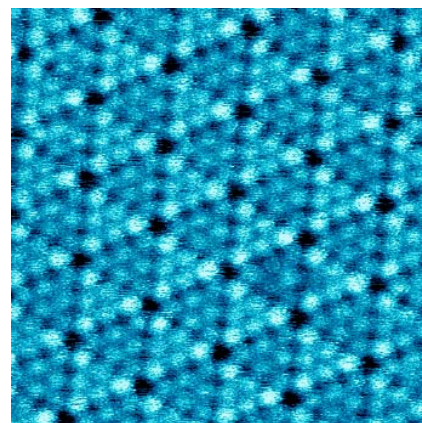


図 10 水晶長辺振動型振動子による Si(111)表面の低温 (3.6K) での AFM 像。振動子の振幅は 78 μm

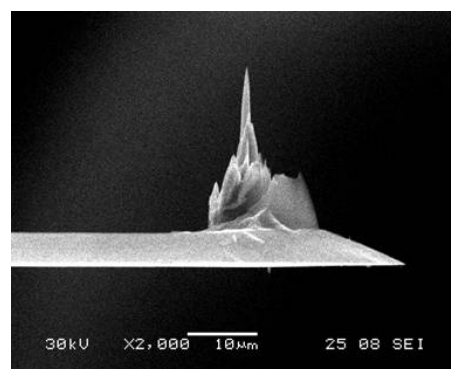


図 11 金探針カンチレバー

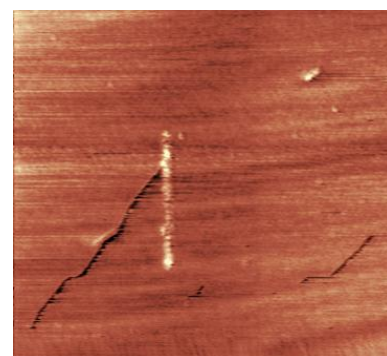


図 12 金探針カンチレバーを用いて描かれた金ワイヤー

ノ構造とを結ぶ電極・導線作成技術としてこの技術を活用していく計画である。

(4) 放射光励起 STM による元素分布イメージング

STM は我々に原子分解能での表面像を与えてくれるが、観察されている原子の種類すなわち元素に関する情報は与えてくれない。もちろん、走査トンネル分光や非弾性トンネル分光などさまざまな手法を用いて元素間のコントラストを得ようとする試みはあるものの系が限定されるなど一般的な方法とは言えない。我々は放射光ビームラインに STM 装置を組み込み、照射により試料から放出される二次電子を探針で検出することによって、局所的な X 線吸収スペクトル測定による元素検出やその強度分布からの元素分布観察などを実現している。探針には側面に飛んでくる二次電子を阻止するためにガラス被覆を行ったものを用いている。

図 13 に、1 μ m 四方のドット形状の Ni を持つ試料上で、Ni 吸収端近傍での光を照射した際の STM 像（左）と探針により検出された光誘起電流像（右）である。測定は KEK PF BL-13C のアンジュレータービームラインを用いて行われている。図を見ると、吸収端より高い光照射のときのみ Ni ドットの構造が観察されている。この図から、吸収端より高い光照射のときのみ Ni ドットの構造が光誘起電流像に現われており、このことは、Ni 吸収端直上の光照射により Ni 分布像が得られることを意味している。光誘起電流像のプロファイルから見積もられた分解能は現在までのところ 14nm であるが、今後高輝度 X 線源を使用することによって更なる高分解能化が期待されている。

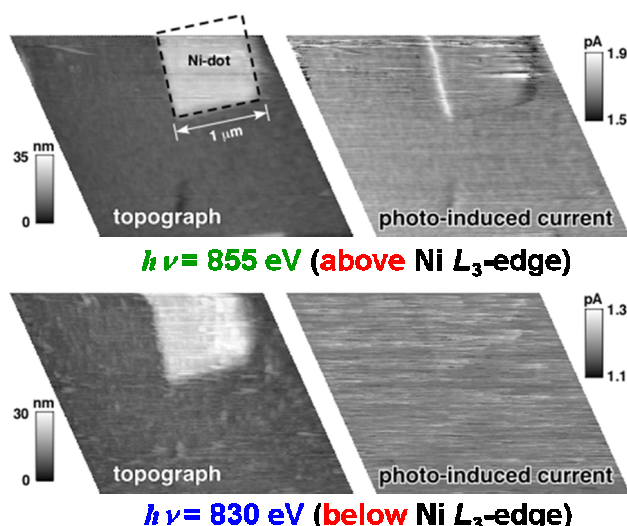


図 13 Ni 吸収端近傍の光照射時における STM 像と探針により検出された光誘起電流像。吸収端より高い光照射のときのみ Ni ドットの構造が観察されている。

4. ま と め

今回、AFM にポテンシャル測定機能を追加し、原子像とともに高空間分解能・高エネルギー分解能での表面ポテンシャル測定手法を開発することができた。またそれに伴って、金属探針を有するカンチレバーを作成する技術を開発しポテンシャル測定その他に十分機能を発揮することを確認できた。また、開発した金属探針作成技術を応用することによって、水晶振動子を利用した低温用の AFM 力センサーを開発し、低温での原子像を得た。さらに金を探針の材料としたカンチレバーを作成し予備的な実験ながら電界蒸発による AFM リソグラフィ法によってワイヤー構造を作成できることが確認できた。

今後の課題としては、金探針カンチレバーによる AFM リソグラフィの技術を整備して、さらに微細かつ高精度でのパターンニングができる技術を習得し、例えば、シリコン酸化膜基板上に置かれた有機分子などナノ構造体の電気伝導測定の電極としての活用を目指している。また、さらにこうした微細電極作成技術とポテンシャル分布測定技術を併用して、電流が流れている状態でのポテンシャル測定を通じて局所的な電気抵抗分布の測定を目指していきたいと考えている。

5. 発表（投稿）論文

K Akiyama, T Eguchi, T An, Y Fujikawa, T Sakurai and Y Hasegawa, "Functional Probes for Scanning Probe Microscopy"
Journal of Physics: Conference Series, in press.

Toyooki Eguchi, Taichi Okuda, Takeshi Matsushima, Akira Kataoka, Ayumi Harasawa, Kotone Akiyama, Toyohiko Kinoshita, and Yukio Hasegawa,
"Element specific imaging by scanning tunneling microscopy combined with synchrotron radiation light",
Appl. Phys. Lett. 89, 243119 (2006).