

■S2 群 (ナノ・量子・バイオ) - 4 編 (ナノ加工・計測技術)

---

## 2 章 ナノ計測技術—ナノプローブ

**【本章の構成】**

- 2-1 SPM 概説
- 2-2 SPM による物性測定
- 2-3 SPM の有機・高分子・生体分子への応用
- 2-4 SPM による原子・分子識別, 操作, 化学反応制御
- 2-5 SPM の実環境・高速動作への展開・標準化

■S2 群-4 編-2 章

2-1 SPM 概説

2-1-1 STM

(執筆者：富取正彦) [2008年12月 受領]

金属線の一端を原子スケールで鋭利にした探針（プローブまたはティップ（tip）とも呼ぶ）を用意する。その先端を導電性試料表面に 1 nm ほどにまで接近させる。すると、探針または試料側の電子は量子力学的トンネル効果によって両者間のエネルギー障壁をトンネル抜けようになる。両者間に数 V 以下の電圧を印加すると pA-nA 程度の微小な電流（トンネル電流）が流れる。この電流は探針-試料間距離に依存して指数関数的に増減する。例えば、仕事関数が約 5eV の探針と試料を 1 nm ほどに接近させて、その間隔を 0.1 nm 狭めるとトンネル電流は約 1 桁も増加する。したがって、電流が一定になるように探針の位置を制御すれば、探針先端と試料表面の間隔は 0.1 nm 以下の精度で一定に保たれる。このトンネル電流一定の状態を保ちながら探針を試料表面に沿って走査すれば、探針は表面に触ることなく表面の凹凸をなぞるように動いていく。探針の動き（軌跡）をコンピュータなどで記録し 2 次元または 3 次元像を構築すれば、試料の表面凹凸像が得られる。探針先端が原子スケールで鋭利であれば、得られる像の分解能も原子スケールとなる。この原理によって動作する顕微鏡が走査型トンネル顕微鏡（scanning tunneling microscope : STM）である<sup>1,2)</sup>。図 2・1 に STM の概念図、図 2・2 に装置構成図を示す。STM 装置は、探針の位置を精確に制御するピエゾ（圧電）素子、トンネル電流を検出して一定に保つ計測・フィードバック回路、探針の動きを制御・記録し画像化する電気回路・コンピュータシステム、探針を試料に接近させる粗動機構、探針-試料間距離の揺動を防ぐ除振システム、などからなる。観察の際、STM ヘッド部を超高真空やガス雰囲気チャンバー内に設置したり、探針と試料を液に浸したりして、雰囲気を制御することが多い。図 2・3 に最表面の Si 原子の並びを観察した STM 像の例を示す。

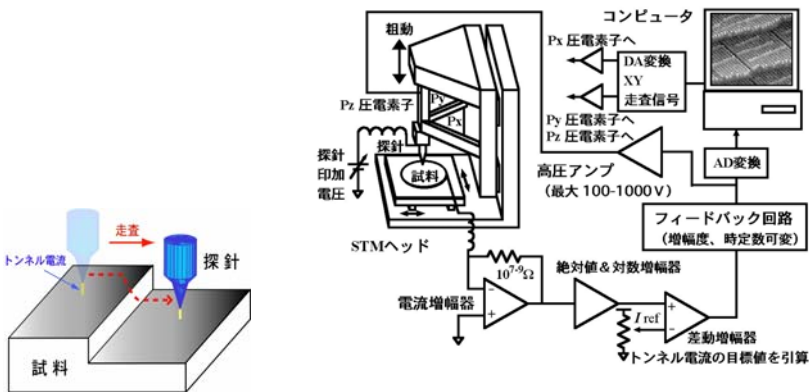


図 2・2 STM 装置の構成例

図 2・1 STM の概念図

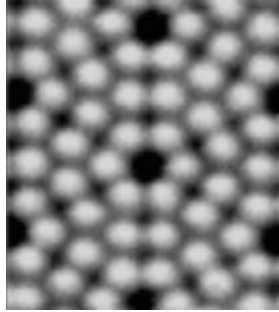


図 2・3 Si(111)-7×7 表面の STM 像. 走査範囲：4.7×5.4 nm<sup>2</sup>  
 試料電圧：+2V、トンネル電流：50pA.

■参考文献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, “7x7 reconstruction on Si(111) resolved in real space,” Phys. Rev. Lett., vol.50, pp.120-123, 1983.
- 2) C.J. Chen, “Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, 2nd edition,” Oxford Science Publications, Oxford, 2008

2-1-2 AFM

(執筆者：菅原康弘) [2009年1月受領]

一般に 2 個の無極性原子の間には、Lenard-Jones 型のポテンシャルで近似されるような相互作用があり、図 2・4(a)に示すように遠距離では引力が、近距離ではパウリの排他原理で説明される斥力が働く。原子間力顕微鏡 (atomic force microscope: AFM)<sup>1)</sup> は、図 2・4(b)に示すように探針先端と試料表面との間に働く原子間力をカンチレバー (微小な板ばね) の変位から測定し、探針を表面に沿って走査することで表面の像を形成する装置である。近接する二つの物体間には必ず力が作用するため、AFM には試料に対する制約が原理的に存在しない。

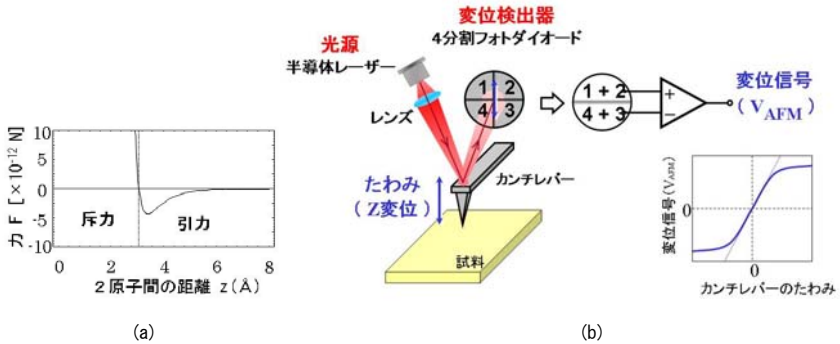


図 2・4 AFM の概念図 (a)2 原子間に働く原子間力の距離依存性と(b)光てこ方式 AFM の構成

カンチレバーは、力の検出感度を高めるため、そのバネ定数は小さくしなければならない。また、探針に働く力の変化に敏感に応答し高速撮像を実現するため、その機械的共振周波数は高くなければならない。このような特性を有するカンチレバーを実現するには、その大きさを極力小さくする必要があるが、実際には実体顕微鏡で十分見える程度の大きさとして、長さが  $100\mu\text{m}$  程度のカンチレバーが使用されている。また、微細加工技術により、曲率半径が  $10\text{nm}$  以下の探針がその先端に形成されている。

カンチレバーの微小変位を検出する変位検出計は、 $0.1\text{nm}$  以下の変位分解能を有する必要がある。変位検出計としては、半導体レーザーからの光をカンチレバー背面に照射し、その反射光の角度変化を位置検出センサ（4分割フォトダイオード）で検出することにより、カンチレバーの変位（たわみ）を検出する光てこ方式が広く用いられている。

AFM の動作方式としては、(1)探針を試料表面に接触させ、カンチレバーの変位から表面形状を測定する接触方式、(2)探針を試料表面に周期的に接触させ、カンチレバーの振幅の変化から表面形状を測定するタッピング（あるいは、周期的接触）方式、(3)探針を試料表面に接触させずに、カンチレバーの共振周波数の変化から表面形状を測定する非接触方式の三つの方式がある。(1)の接触方式は、試料表面が破壊されやすいが、(2)のタッピング方式は、試料表面にダメージをほとんど与えることなく表面形状の測定が可能である。(3)の非接触方式は、力の検出感度が高く、しかも探針先端や試料表面の破壊を完全に防ぐことができるので、試料表面の原子スケールの構造の観察が可能である。

## ■参考文献

1) G. Binnig, C.F. Quate and Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope," Phys. Rev. Lett., vol.56, pp.930-933, 1986.

## 2-1-3 SPM 理論・シミュレータ

(執筆者：塚田 捷) [2008年12月受領]

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の探針先端では、試料の原子領域から働く微弱な力や電子の流れが敏感に感知され、そのミクロな情報量がマクロな探針やカンチレバーを介して測定系で計測される。探針先端・試料間のナノ領域では物質の量子力学的な振る舞いが顕在化し、原子レベルの力学過程・電子過程・化学過程が絡み合った効果として画像化量が計測される。このため、実験結果の定量解析はもとより、しばしば定性的解釈さえも理論的な支援がなければ難しい。

理論シミュレーションの結果が実験像の理解を可能とした例について述べる。図 2・5(a)と(b)は、それぞれ  $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-\text{Ag}$  表面の STM 像と非接触原子間力顕微鏡 (ncAFM) 像であるが、両者はまったく異なる。実験で得られた像だけからは表面構造を推定することは不可能に近い。一方、図 2・6(a)と(b)は、同じ表面の STM 像と ncAFM 像を理論計算によってシミュレーションして得られたもので、実験結果をよく再現している。また、STM 像の明るい領域は原子に対応するものではなく、吸着銀原子のなす三角形の中心に対応し、ncAFM 像では吸着銀原子の熱揺らぎが像の特徴に反映していることも明らかになった。

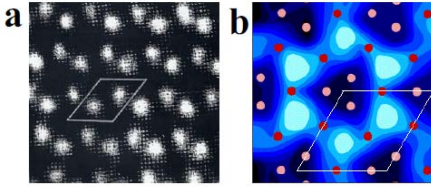


図 2.5 Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の STM 像  
(a) 実験. (b) 理論シミュレーション.

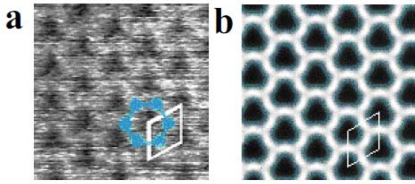


図 2.6 Si(111)- $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag 表面の ncAFM 像  
(a) 実験. (b) 理論シミュレーション.

STM の簡単な理論解析では試料のフェルミ準位での局所状態密度によって像を形成することがあるが、これは探針の電子状態の効果を取り入れていないので、常に信頼できるものではない。より正確な計算では探針と試料双方の電子状態を計算し、両者のグリーン関数をもとにしてこれから各探針位置でのトンネル電流を計算し像を形成する。ncAFM 像の計算では、古典力場法あるいは第一原理法によって探針原子と試料原子間の力を計算し、この総和から探針・試料間に働く力を算出する。ncAFM の場合、探針の振動周期当たりの力の情報から周波数シフトやエネルギー散逸を求めて画像化量とする。力の計算に当たっては、原子レベルでの試料と探針の変位の効果を含める。変位の影響は生体分子などソフトな試料の場合には特に重要となる。最近では、液中計測の場合のシミュレーションも研究が進んでいる。

#### ■参考文献

- 1) 塚田 捷, “走査プローブ顕微鏡における理論シミュレーションの方法,” 固体物理, vol.42, p.835, 2007.

## ■S2 群-4 編-2 章

### 2-2 SPM による物性測定

#### 2-2-1 プローブ技術

(執筆者：吉村雅満) [2009年2月受領]

SPM においてプローブ (=探針) は分解能やデータの正確性 (再現性) を決定する極めて重要な要素である。SPM では一般に探針を試料に接近させて、探針先端原子と試料表面原子との近接場相互作用力 (トンネル電流や原子間力など、距離依存性が大) を画像化する。したがって、探針先端に幾何学的に同等な原子が多数あると、複数の探針原子と表面原子との相互作用をすべて加えたもの (コンボルーション) がプローブ信号となる。この結果、マルチチップなどのアーティファクトが生まれ、データの信頼性が大きく損なわれる<sup>1)</sup>。したがって理想的には、探針先端は強靱で化学的に不活性な単原子ワイヤから構成されるのが良い。STM では機械研磨や電解研磨により先端を尖らせたタングステンや白金合金などの金属探針が用いられる。大気中では酸化されにくい後者がよく用いられ、液中では暗電流を低減するために先端部以外にガラスコーティングがなされた探針もある。AFM ではその先端に錘状の鋭利な探針を有する微細加工カンチレバーが広く用いられており、測定対象に応じてばね定数や探針先端の曲率半径の異なるものが多数用意されている。光テコ方式の場合、反射率を高くするため背面に Al などの金属がコーティングされたものを使用する。このほか、チューニングフォークやピエゾ抵抗を用いた探針も開発されており、試料にレーザー光を照射したくない場合や多探針顕微鏡 (2-2-2 項) のように複雑な装置構成の場合に用いられる。また SPM では試料表面の形状のほか、試料表面の力学・電気特性 (2-2-3, 2-2-4 項) や磁気特性などを調べることも可能であり、この場合は探針先端にダイヤモンド、導電性金属や磁性材料のコーティングが施される。最近では、先端にカーボンナノチューブ (CNT) を取り付けた高分解能カンチレバーも考案されている。CNT の「ナノサイズで細くて固い」という特徴は上述の理想的な SPM 探針に近いといえよう。図 2・7 は STM 用 CNT 探針の例であり、その先端に磁性物質が包含されており、カンチレバー上に同様の構造を作製すれば磁気力顕微鏡 (MFM, 2-6 節) 探針としても用いることができる<sup>2)</sup>。次に、SNOM (2-8 節) 用探針は散乱型プローブと開口型プローブに分けられる。前者は誘電体、金属、半導体の探針が用いられ、後者では化学エッチングや熔融延伸により光ファイバの先端を先鋭化し、金属蒸着後、

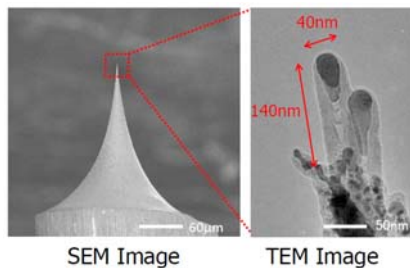


図 2・7 STM 用カーボンナノチューブ探針

開口作製 (FIB, 押し付け法など) を行う<sup>3)</sup>。測定に当たっては、いずれの探針でも走査を繰り返すと消耗してしまうので、像質や再現性を常にチェックすることが必要である。探針先端を評価するための試料も市販されており、その測定データからソフトウェアで探針先端の形状を推定可能である<sup>4)</sup>。

## ■参考文献

- 1) 重川, 吉村, 河津編著, “走査プローブ顕微鏡,” 共立出版, 2008.
- 2) K. Tanaka, M. Yoshimura and K. Ueda, “J. Nanomaterials,” in press.
- 3) 森田清三編著, “走査プローブ顕微鏡 最新技術と未来予測,” 丸善, 2005.
- 4) F. Tian, X. Qian, “J.S.Villarrubia, Ultramicroscopy,” vol.109, pp.44-53, 2008.

## 2-2-2 多探針 SPM

(執筆者: 中山知信, 久保理, 青野正和) [2009年1月 受領]

走査トンネル顕微鏡 (STM) などの走査型プローブ顕微鏡 (SPM) は、先鋭な形状に加工・調整された探針を利用して、原子レベル～ナノメートルレベルの空間分解能で試料表面の局所物性をマッピングし画像化する装置である。SPM においては、用いる探針の種類や構造、また探針位置の制御手法 (帰還制御手法) に様々な工夫が施され、試料と探針先端との間に存在する多様な近接相互作用の検出が可能となり、表面形状や表面電子状態分布にとどまらない多彩な高空間分解能表面測定が実現されてきた<sup>1)</sup>。一般に SPM を用いた表面測定では、試料に対して一本の探針を近接させる。しかし、表面と並行に存在するナノ構造を扱う場合 (多くの場合、興味深いナノ構造やナノ材料は基板の表面と並行に形成・設置される)、例えば、ナノ構造を通じた電子輸送特性などの本質的かつ重要なナノ構造特性を一本の探針で計測することはできない。そこで、2 本以上の SPM 探針をプローバ電極に見立てて、目的のナノ構造に接触させる多探針 SPM 装置が開発された<sup>2)</sup>。図 2・8 は、多探針 SPM による計

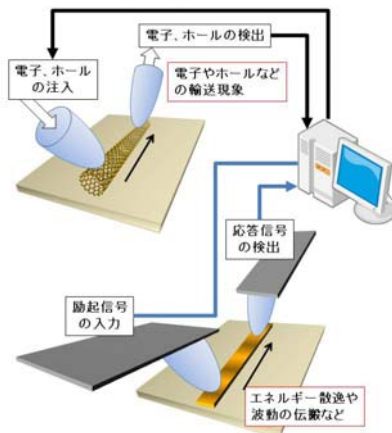


図 2・8 多探針 SPM による計測の概念図

複数探針 (図では 2 探針の場合を示す) のナノ構造に対する正確な位置決め性能と、電気特性や光の伝搬特性などの計測機能を両立している。

測の概念図である。2本あるいはそれ以上の本数の先鋭な探針を、ナノメートルレベルあるいは原子レベル精度で駆動制御して、目的のナノ構造に対する正確な位置決めを行い、更にそれら複数の探針を用いた物性計測を行うことができる装置である。被計測対象となるナノ構造への接触を電氣的に行う場合、探針にはSTMと同等の機能が与えられ、多探針STMとも呼ばれる。被計測対象あるいは試料が絶縁性の場合、原子間力顕微鏡(AFM)と同等な探針制御が行われ、多探針AFMとも呼ばれる。そのほかにも、SPMで提供する様々な動作モードを搭載あるいは混載できるという特徴がある。特に2本の探針を用いる場合を、ナノテスターと呼ぶこともある。カーボンナノチューブや重合分子鎖などのナノ細線、固体表面や薄膜構造の2次元電導層、個々のナノスケールデバイス構造などの電氣的特性計測や機能評価のほか、分子集合体の熱的エネルギー伝搬散逸現象あるいは機械的振動伝搬の計測、ナノ構造中の光の伝搬計測など、幅広い分野における多様な応用展開が期待されている。

## ■参考文献

- 1) R. Wiesendanger, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications," Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- 2) 青野 他, "ナノスケールの物性や機能をどう測るか - ナノ構造の「構築」から「計測」へ," 応用物理, vol.67, pp.1361-1369, 1998.

## 2-2-3 走査型キャパシタンス顕微鏡 (SCM)

(執筆: 藤田高弥) [2009年1月 受領]

### (1) はじめに

SCM (Scanning Capacitance Microscopy, 走査型キャパシタンス顕微鏡) は、次節の SSRM (Scanning Spreading Resistance Microscopy, 走査型拡がり顕微鏡) と並び、半導体のキャリア分布をナノメートルスケールで観察できる顕微鏡である<sup>1,2)</sup>。SCMは、コンタクトモードの AFM (Atomic Force Microscopy, 原子間力顕微鏡) を基盤とし、10~100 nm の空間分解能をもつ (プローブ先端の接触面積とキャリア濃度に依存)。産業界においては、1996年頃に SCM, 次いで2000年頃に SSRM の市販装置が登場し、LSI (Large Scale Integration, 大規模集積回路) を構成する MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor, 金属-酸化膜-半導体構造電界効果トランジスタ) などの半導体素子について断面の不純物拡散層の出来栄を評価する手法として普及してきた。SCMの位置付けは、図2・9のn型MOSFET (図中はnMOSと略す) の観察事例に示されるように、SEM (Scanning Electron Microscopy, 走査型電子顕微鏡) や TEM (Transmission Electron Microscopy, 透過型電子顕微鏡) で見えない半導体領域のキャリア分布を調べるところにある。つまり、配線やゲートなどの形状を調べる SEM や TEM に対し、SCM や SSRM は不純物拡散層を調べるための相互補完的なツールとなる。



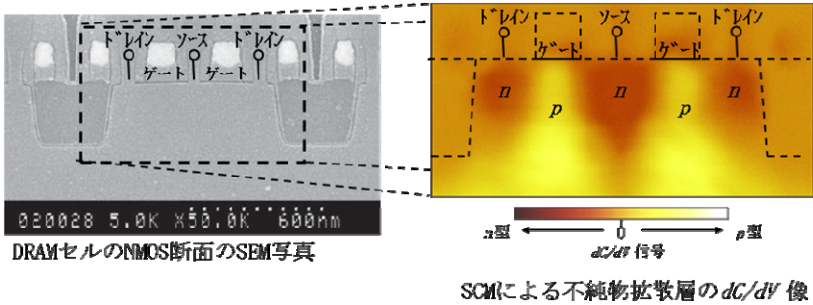


図 2・9 SEM と SCM による DRAM セルの nMOS の観察

## (2) SCM の原理

SCM の原理について図 2・10 の模式図を用いて簡単に説明する．導電性プローブが半導体試料の表面に触れると、薄い酸化膜やショットキー障壁を介して局所的な MOS 構造 (Metal-Oxide-Semiconductor structure, 金属-酸化膜-半導体構造) のキャリアの空乏層が形成される．このとき、試料に約 100 kHz の小さな AC バイアス電圧を加えて空乏層の体積を振動させ、1GHz 帯の振幅変調方式キャパシタンスセンサ (定量性はないが素電荷数個の電荷移動を捕捉できる) によって静電容量の変化を検出する．この信号強度は定性的には  $dC/dV$  (differential coefficient of capacitance-voltage, AC バイアス電圧に対する静電容量の微分係数) に対応し、図 2・11 に示されるような  $C-V$  曲線 (capacitance-voltage curve, 容量-電圧特性といい、SCM よりも大きく電圧を変えたときの静電容量の差を計る) の解釈の方法にならってキャリア濃度  $N$  の大小に関する知見が得られる．また、 $p$  型半導体か  $n$  型半導体かによって  $dC/dV$  信号の正負の符号が変わるため、試料のキャリアタイプの判別が行える．更に、 $V_{th}$  (threshold voltage,  $C-V$  曲線の立ち上がるしきい値電圧) のシフトから結晶欠陥などの固定電荷の有無を調べることも可能である．

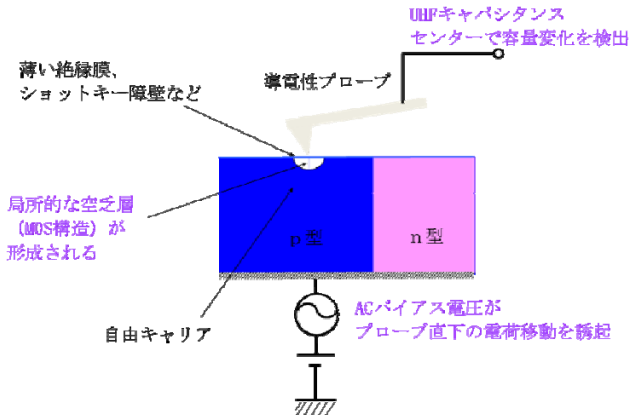


図 2・10 SCM の装置の模式図

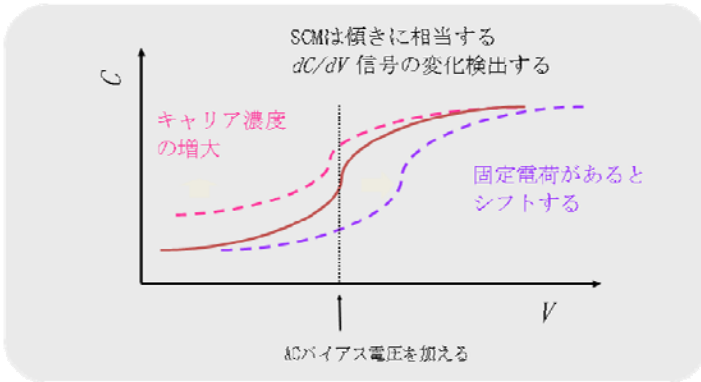


図 2・11  $n$  型半導体の高周波  $C$ - $V$  曲線と SCM の  $dC/dV$  信号  
( $p$  型半導体では横軸を反転した同様の曲線の傾向を示す)

### (3) 半導体素子のキャリア濃度の評価

SCM や SSRM は、多くのナノプローブテクノロジーの顕微鏡と同様、空間分解能と定量性がトレードオフの関係になっている。SCM についていえば、キャリア濃度の定量性に関し、デバイスの電気特性から要求される精度に追いついていないのが現状である。しかしながら、定性的であっても高い空間分解能でキャリア濃度の大小関係を数値的に表したいというニーズは非常に多い。そこで、限定された範囲内において、SCM を用いてキャリア濃度を推定する方法<sup>3,4)</sup>を紹介する。

SCM によるキャリア濃度の推定では、数学的には、次に紹介する二つの方法が有効である。一つ目は、 $dC/dV$  信号とキャリア濃度の関係を複数の既知の基準を用いて線形近似し、補間によって値を求める方法である。SCM に限らずすべての定性分析に応用でき、基準の近隣では真値によく一致するメリットがある。一方、求めたい値が基準から大きく外れる場合には、確度がどれくらい悪くなるかが不明であるため、注意が必要である。二つ目は、 $dC/dV$  信号とキャリア濃度の関係についてデータベース化し、統計的に相関関数を求める方法である。計算の精度は高くないが、MOSFET を構成する不純物拡散層のように数桁にも及ぶキャリア濃度の勾配を評価する場合に有効である。では、この後者の方法について、キャリア濃度の推定方法を図 2・12 のフローチャートに示す。キャリア濃度が既知の試料を準備し、SCM の  $dC/dV$  信号の大小関係より、左のグラフに示される相関関数を求める。ばらつきが多い場合には、電気特性に影響を与える断面の界面準位や試料-プローブ間の寄生容量などの制御を見直して欲しい。この方法の特徴は、いったん、相関関数が決まると、キャリア濃度の基準がいらぬことである。SCM の  $dC/dV$  信号の実験値からは、相関関数のピーク位置 (キャリア濃度  $N \sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ) より高い側と低い側で二つのキャリア濃度の解が得られる。そのため、周囲のキャリア濃度の連続性を見て、適切な方の解を判定する。

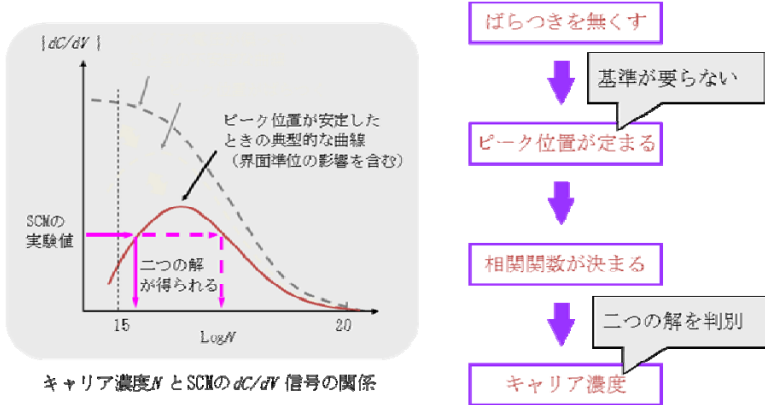


図 2・12 SCM によるキャリア濃度の推定方法

半導体素子のキャリア濃度の評価事例を図 2・13 に示す。パワー-MOSFET (大電力のスイッチング用に設計されたもの) について、図 2・12 のフローチャートの手順に従い、不純物拡散層の断面のキャリア濃度を推定した。その結果を図 2・13b) に示す。各々の深さ方向プロファイルより、不純物拡散層の中央と端でキャリア濃度が異なっている様子を数値的に把握できる。定量性はないため、試料間の数値の比較においては注意が必要である。このキャリア濃度の推定方法を 2 次元に拡張することも可能である。計算量が増大するため、表示したい色の階調に合わせてキャリア濃度の精度を落としてもよいだろう。例として、図 2・13 と同じデータについて不純物拡散層の断面のキャリア濃度分布像を作成した。その結果を図 2・14 に示す。表示色は 12 階調ではあるが、 $p$  型ウェルのチャネル層に注目すると、空乏層の拡がりをも十分視覚的にとらえることができる。

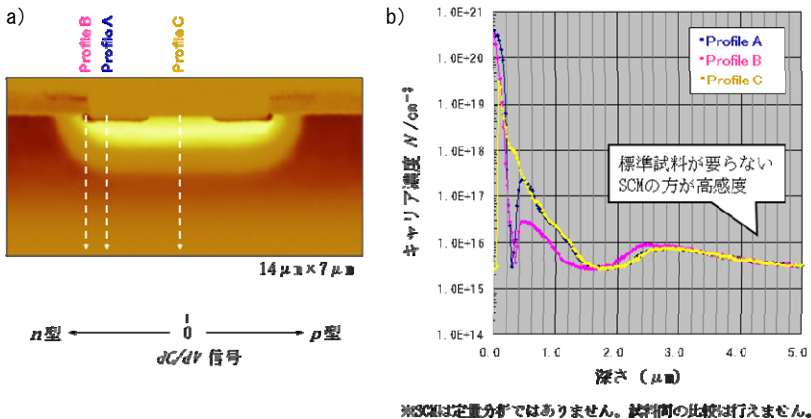
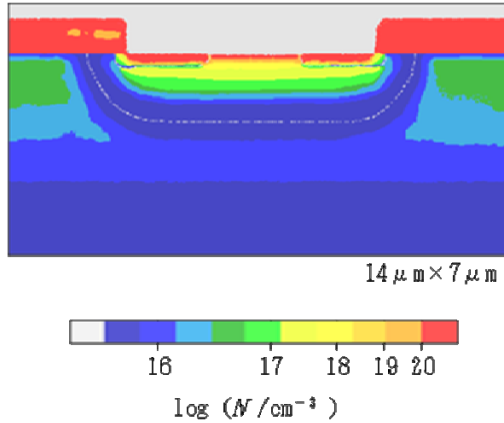


図 2・13 SCM による半導体素子のキャリア濃度の評価：

a) パワー-MOSFET 断面の  $dC/dV$  像、b) キャリア濃度の深さ方向プロファイル



※SCMは定量分析ではありません。試料間の比較は行えません。

図 2・14 パワーMOSFET 断面のキャリア濃度分布像

#### ■参考文献

- 1) P.De Wolf, et al., "J.Vac.Sci. Technol. B," vol.18, no.1, p.540, Jan/Feb 2000.
- 2) 森田清三 編著, "走査型プローブ顕微鏡—基礎と未来予測", 丸善, 2000.
- 3) 藤田高弥, 谷井義治, 村司雄一, 武中彩, 松村浩司, "SPMにおける技術開発の取り組みと受託分析への新展開," The TRC News No.100, pp.49-53, Jul. 2007.
- 4) 大塚祐二, 藤田高弥, "ナノ領域の観察技術の最前線," ぶんせき, vol.9, p.489, 2008.

## 2-2-4 EFM

(執筆者：中村雅一) [2009年2月 受領]

静電気力顕微鏡 (Electrostatic Force Microscopy: EFM) は, 探針-試料間にはたらく静電気力を検出することにより, 試料表面の電位, 電荷分布, 接触電位差などをマッピングすることができる SPM の一種である. AFM による静電気力の検出は, Martin らによって最初に試みられ<sup>1)</sup>, その後, Stern らによる高分子膜上の表面電荷可視化の実験が, 現在の EFM の原型となる最初の報告となった<sup>2,3)</sup>. 更に, 表面研究における接触電位差測定に用いられていたケルビン法を応用した, ケルビンプローブ原子間力顕微鏡 (Kelvin Probe Force Microscopy: KPFM) が Nonnenmacher らにより提案され<sup>4)</sup>, これによって試料の定量的な表面電位測定が可能となった. 走査表面電位顕微鏡 (Scanning Surface Potential Microscopy: SSPM) は通常 KFM と同じであり, 電気力顕微鏡 (EFM) も同義で用いられることが多い. 走査マックスウェル応力顕微鏡 (Scanning Maxwell-stress Microscopy: SMM) では<sup>5)</sup>, KFM と同様に表面電位のマッピングが可能であるが測定方式がやや異なる.

### (1) 原理

最も単純な系として, フェルミ準位が各々  $E_{F1}$ ,  $E_{F2}$  の金属的な探針と平坦な導電性基板か

らなる 2 導体系を考える。導体電位を固定しない状態で両導体の真空準位が等しいとすると、両者のフェルミ準位は図 2・15 左のような関係にある。両者を電気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に相当する接触電位差  $V_s$  が生じ、導体間には電場が発生する。この電場の直接の源は、探針及び試料導体上に誘起された表面電荷であり、探針-試料間隙には電気二重層が形成される。試料表面上に分子があれば、更にその分極電荷からの寄与が加わる。

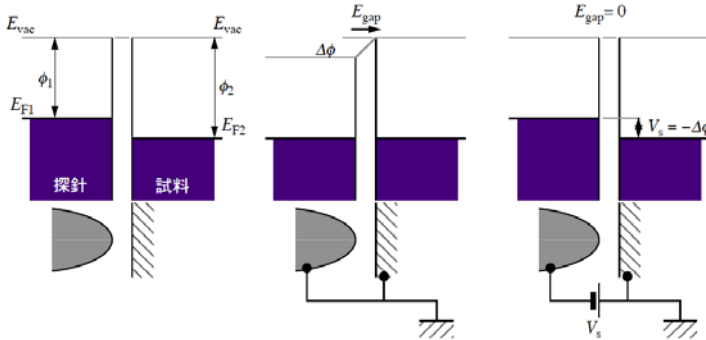


図 2・15 探針-試料のエネルギー準位図。それぞれ、探針・試料が絶縁されている状態（左）、接地されている状態（中）、真空準位が等しくなるように外部電圧を加えた状態（右）を表わす。

この状態で、角周波数  $\omega_m$  の交流電圧  $V_{AC}$  を探針-試料間に加えると、静電気力により探針は角周波数  $\omega_m$  で振動する。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-試料間の静電気力  $F_z^{el}$  は、

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

となる。ここで、 $V_{DC}$  は探針に外部より加えられた電圧である。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、 $\omega_m$  成分、 $2\omega_m$  成分が含まれる。DC 成分は探針-試料コンデンサ電極間に生ずる静的な引力、 $\omega_m$  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直流電圧を加えると ( $V_s + V_{DC} = 0$ ) 表面電荷が誘起されなくなるため、 $\omega_m$  成分は生じない。したがって、変調電圧  $V_{AC}$  を加えた状態で、 $\omega_m$  振動応答を抑圧するように  $V_{DC}$  を制御 ( $V_{DC} = -V_s$ ) することで、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。

KPFM では、局所的な静電気力の検出を行うとともに、探針-試料間距離を制御するために探針-試料間相互作用力を測定する必要がある。これら 2 種類の力を検出する方式には、周波数変調 (FM) 検出法及び振幅変化 (AM) 検出法をどのように組み合わせるかによって、表 2・1 に示すいくつかの動作方式に分かれる。一般的には、共振周波数近傍で機械的にカンチ

レバーを励振する、スローブ検出 (AM 検出, タッピングモード) による方法と, 非共振周波数 (通常低周波数) の AC 電圧を探針-試料間に加え, この静電気力応答を検出する方法が広く用いられている (表中 (1)AM-AM 方式). しかし, この方法では静電気力を非共振周波数での応答としてとらえるため, 高感度の静電気力計測は困難な場合が多い. そこで, 形状信号と静電気力信号の検出を時間的に分離するリフトモードが開発された<sup>6)</sup>. リフトモードでは, まず, 通常のスローブモードによる最初の走査で形状情報を得る. 2 回目の走査では, 機械励振を行わず, 最初の形状情報をもとにして試料表面から一定距離だけ離れた位置を探針が走査するように制御される. このとき, バイアス電圧は共振周波数で変調され, 理想的には静電気力のみがカンチレバーの振動応答となる. リフトモードでは, 形状信号と静電気力信号の間のクロストークを改善することが可能であるが, 2 回の走査の間に試料の位置ドリフトがあれば測定に誤差を生ずるというデメリットもある.

**表 2・1 KPFM のカンチレバー励振・電場変調方式**  
 ( $f_{res}$ : カンチレバーの基本共振周波数,  $f_{res}^{(2)}$ : 第 2 共振周波数,  
 AM: スローブ検出方式, FM: 周波数変調検出法)

方式	探針-試料間 距離制御	カンチレバー 励振周波数	静電気力検出法	電圧変調周波数
(1) AM-AM	AM (タッピングモード)	$f_{res}$	AM	非共振
(2) リフトモード AM-AM	AM (タッピングモード)	$f_{res}$	AM/リフトモード 時分割走査	$f_{res}$
(3) FM-AM	FM	$f_{res}$	AM	$f_{res}^{(2)}$ ( $f_{res}^{(2)} \sim 6.3f_{res}$ ) 第二共振周波数
(4) FM-FM	FM	$f_{res}$	FM	FM 帯域内 (共振利得あり)

NC-AFM における静電気力検出では, 静電気力検出の高感度化を図る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, 表 2・1 における(3) FM-AM あるいは(4) FM-FM の方法が一般的である. (3)は, カンチレバーの Q 値が著しく高く, 振幅変化の時間応答が悪くなる真空環境での KPFM 動作を可能にするために開発された手法であり, 探針-試料間距離制御に FM 検出法を用いるとともに, 静電気力検出の励振周波数をカンチレバーの第二共振周波数に合わせることで静電気力検出の高感度化と高速化が図られている<sup>7)</sup>. この方法では第二共振周波数付近で振動する静電気力は AM 検出により測定される (FM-AM 方式). これに対して(4)では, 電場変調周波数を 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力が, 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<sup>8)</sup>. 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 (FM-FM 方式). 周波数のシフト量は変調周波数ではなく, 静電気力の大きさを反映することになる. したがって, FM 検出法においては, 非共振角周波数  $\omega_m$  における変調であっても, 検出信号は共振角周波数  $\omega_0$  の変調としてとらえられるために感度利得 ( $\omega_0 / \omega_m$ ) が得られ, 電位分解能の点で有利となる.

## ■参考文献

- 1) Y. Martin, D.W. Abraham and H.K. Wickramasinghe, "Appl. Phys. Lett.," vol.52, p.1103, 1988.
- 2) J.E. Stern, B.D. Terris, H.J. Mamin, D. Ruger, "Appl. Phys. Lett.," vol.53, p.2717, 1988.
- 3) B.D. Terris, J.E. Stern, D. Ruger, H.J. Mamin, "J. Vac. Sci. Technol.," vol.A8, p.374, 1990.
- 4) M. Nonnenmacher, M.P. O'Boyle and H.K. Wickramasinghe, "Appl. Phys. Lett.," vol.58, p.1921, 1991.
- 5) H. Yokoyama, K. Saito, T. Inoue, "Mol. Electronics Bioelectronics," vol.3, p.79, 1992.
- 6) H.O. Jacobs, H.F. Knapp, S. Muller, A. Stemmer, "Ultramicroscopy," vol.69, p.239, 1997.
- 7) A. Kikukawa, S. Hosaka, R. Imura, "Appl. Phys. Lett.," vol.66, p.3510, 1995.
- 8) S. Kitamura, M. Iwatsuki, "Appl. Phys. Lett.," vol.72, p.3154, 1998.

## 2-2-5 半導体

(執筆著者：白田宏治) [2008年12月受領]

半導体開発において SPM は、今や不可欠の技術である。その適用範囲は、製造プロセスに直接かかわる技術、デバイスの局所評価技術、そして従来とは異なる新技術と、多岐にわたる。

当初は、SPM の最大の特徴である微細な探針がもたらす sub-nm オーダの高空間分解能を利用した評価定技術が検討された。例えば、高精度な平坦度測定、寸法測長 critical-dimension AFM (CD-AFM)、あるいは異物検査などで、破壊検査に代わるコスト低減効果も期待できるインライン評価手法として 300 mm 径ウエーハを採用する最先端半導体製造ラインでも導入が進んでいる。

他方、SPM 探針と半導体との相互作用を積極的に利用した物性評価技術が、様々なデバイス開発に向けて検討されている。特に注目されるのは、極微細トランジスタやフラッシュメモリなどに代表される次世代高性能デバイスの特性向上を目指した局所評価への応用である。代表例は、デバイス中の局所的な容量を測定する Scanning Capacitance Microscope (SCM) や拡がり抵抗を測定する Scanning Spread Resistance Microscope (SSRM)<sup>1)</sup> で、チャンネル廻りの局所的 2 次元キャリア濃度分布を数十 nm 以下の空間分解能と数桁のダイナミックレンジで評価可能である。加えて、表面ポテンシャルを測定する Kelvin Force Microscope (KFM) やトンネル電流を検知する Scanning Tunneling Microscope (STM) を用いた個々の不純物の評価技術がデバイスの微細化の進捗とともに見直されつつある。また、新検出原理に基づいた次世代 SPM 技術として、非線形誘電率を測定する Scanning Non-linear Dielectric Microscope (SNDM) や静電気力の非線形応答成分を検出する Scanning Capacitance Force Microscope (SCFM) などが提案され、各種半導体デバイスの評価目的に合わせた導入検討が成されている。

一方で、従来とは異なる発想の SPM 技術の検討も行われている。マルチプローブ SPM では、独立に駆動可能な SPM 探針を複数備えた機構によって、所謂テスト用素子ではなく実デバイスの直接電気特性評価を可能である。今後、LSI テスタやプローバに替わって現行の hp45 nm 世代はもとより、hp22 nm 世代の微細デバイス特性評価に採用されると期待される。また、ナノワイヤー、カーボンナノチューブ (CNT)、グラフェンを始めとする新材料、あるいは単電子トランジスタに代表される新探求デバイスに対する各種物性評価も精力的に行われている。

これら SPM 技術は、スループットや再現性といった解決すべき課題もあるが、他技術では置き換えられないユニークな技術として、今後の進展が大いに期待される。

■参考文献

- 1) P. De Wolf, R. Stephenson, T. Trenkler, T. Clarysse, T. Hantschel, and W. Vandervorst, "J.Vac.Sci. Technol.," vol.B18, p.361, 2000.

2-2-6 磁気力顕微鏡 (MFM, Magnetic Force Microscope)

(執筆者：保坂純男) [2009年2月 受領]

MFM は、原子間力顕微鏡が発表された翌年、1987年、Y. Martin らによって開発され<sup>1)</sup>、現在では、磁気記録媒体上の記録ビットの観察評価などに使用され、磁性体表面近傍の微小な漏洩磁場分布が手軽に測定できる主力技術の一つとして広く産業界で使用されている。

MFM は微小な磁石をプローブに用い、試料からの漏洩磁界によりプローブに発生する磁気力を検出して磁場分布を観察するものである。このように磁気力測定は昔からあったが、計測空間分解能が低い状態にあった。これを解決し、高い空間分解能を得るために、MFM では多くのブレイクスルーが行われた。主に、①探針先端の磁気部分のみが使用できるように探針-試料間の距離をできるだけ小さくした (15~20 nm)。②探針先端の開き角度をできるだけ小さくする<sup>2)</sup>。③探針磁石の保持力をできるだけ大きいもの及び飽和磁気の大い磁性材料を探針に選ぶ<sup>3)</sup>。④FM (周波数変調) 方式による磁気勾配検出法<sup>4,5)</sup>の採用などがある。

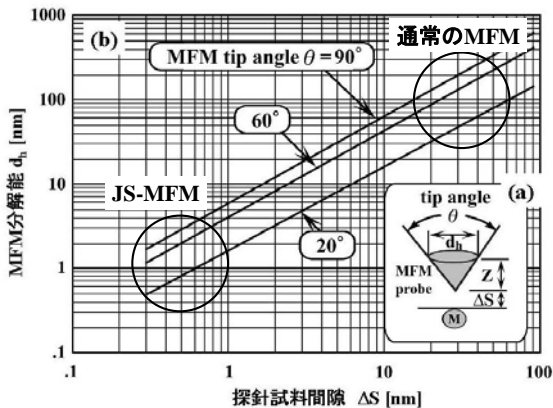


図 2・16 MFM 探針に作用する理論磁気力勾配からの MFM 分解能 (計算値)<sup>6)</sup>

図 2・16(a)に MFM 探針と点磁化をもった試料との間に働く磁気力、磁気力勾配を計算するための模式図を示す。図より、探針・試料間隔 $\Delta S$ における探針先端から距離 $Z$ での磁気力勾配 $F'(Z)$ は探針中の微小部の磁化 $m$ 、試料の点磁化 $M$ とそれらの間の距離 $R$ により次式で表される。なお、探針は円錐の形状をしているものと仮定している。



$$F(z) = m \iint M(Z + \Delta S) r R^{-3} dr d\phi \quad (2 \cdot 2)$$

ただし、 $r$  は探針中心軸からの距離を示す。この式より、探針-試料間隔  $\Delta S$  に対する磁気力を受ける実効的な MFM 探針を計算することができる。探針全体で受ける磁気力勾配の半分の磁気力勾配になる  $Z$  位置での探針の直径を MFM 探針径及び分解能と定義すると、図 2・16(b)のように間隔  $\Delta S$  に対する実効的な MFM 分解能を得る<sup>6)</sup>。図は、探針を試料に近づけると、高分解能化が可能となることを示す。しかし、あまり近づきすぎると、原子間力が探針に作用し、磁気情報が消されてしまう。そこで、通常の MFM は 15~20 nm 以上の間隙で探針を制御する non-contact MFM 法が使用されている。更に、リフト法により、AFM 像と MFM 像とを同時に取得する方法が開発されている。

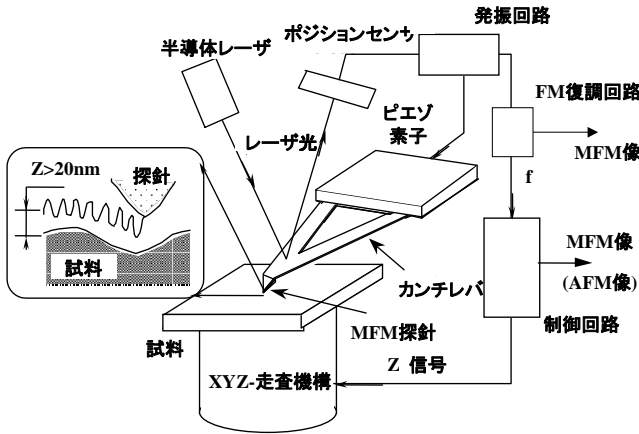


図 2・17 MFM 装置の構成

装置の概要は、図 2・17 に示すとおりであり、ノンコンタクト AFM をベースに探針を磁性探針としている。また、リフト法を採用しているため、試料表面位置を計測するため、コンタクト法かタッピング法も装備されている<sup>7)</sup>。探針は、シリコンカンチレバーに磁性材をコートしたものや最近ではカーボンナノチューブ (CNT) 探針つきのカンチレバーの CNT に磁性材を蒸着したものが提案されている。

MFM の検出感度に関して、大気中での最小磁界検出値は、約  $5 \times 10^{-2} \text{Oe}$ <sup>8)</sup> である。更に、真空中駆動は共振特性を改善し、最小磁界検出値は、約  $1/3 \sim 1/10$  の  $16 \sim 5 \times 10^{-3} \text{Oe}$  となる。

得られる MFM 像については、試料が面内記録ビットと垂直記録ビットの場合異なる画像となるので、像の解釈には注意が必要である。図 2・18 にそれらの像の違いを示す<sup>9,10)</sup>。応用面としては、磁気記録ビットの観察や微小電流経路の検出<sup>11)</sup>に使用される。

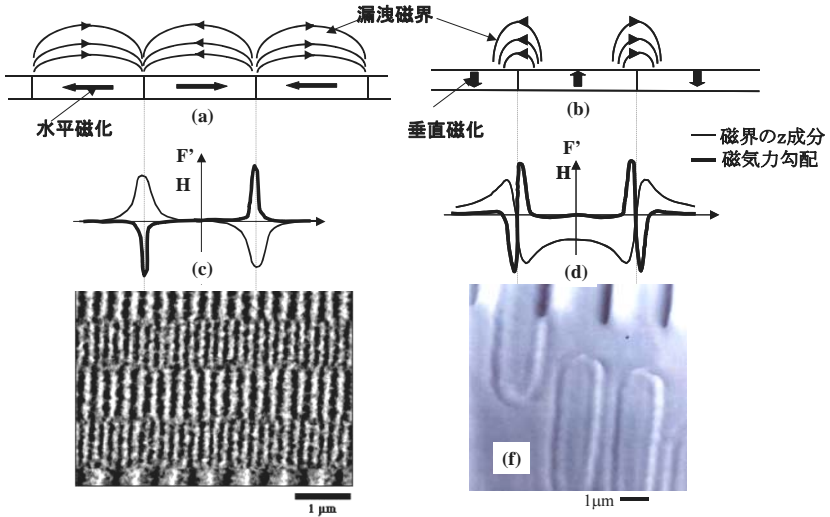


図 2・18 磁気記録パターンの説明図

(a)面内磁気記録ビットモデル, (c)漏洩磁界分布と磁気力勾配, (e)面内記録 MFM 像  
(記録密度: 約 4Gb/in<sup>2</sup>), 垂直磁気記録ビットモデル, (d) 漏洩磁界分布と磁気力勾配,  
及び(f)垂直記録された光磁気記録ビット MFM 像.

### ■参考文献

- 1) Y. Martin and H.K. Wickramasinghe, "Magnetic Imaging by Force Microscopy with 1000 Angstrom Resolution," Appl. Phys. Lett., vol.50, p.1455, 1987.
- 2) S. Hosaka, A. Kikukawa, Y. Honada, H. Koyanagi, and S. Tanaka, "Jpn. J. Appl. Phys.," vol.31, p.L904, 1992.
- 3) Y. Honda, N. Inaba, M. Suzuki, A. Kikukawa, and M. Futamoto, "Abstract of 1993 Internag.," Conf., vol.FB-10, Stockholm, Sweden, 1993.
- 4) T.R. Albrecht, P. Grutter, D. Hone, and D. Ruger, "J.Appl. Phys." vol.69, p.668, 1991.
- 5) A. Kikukawa, S. Hosaka, Y. Honda, and S. Tanaka, "Appl. Phys. Lett.," vol.61, p.2607, 1992.
- 6) S. Hosaka, A. Kikukawa, and Y. Honda, "Appl. Phys. Lett.," vol.65, p.3407, 1994.
- 7) S. Hosaka, A. Kikukawa, Y. Honda, and H. Koyanagi, "Jpn. J. Appl. Phys.," vol.31, p.L908, 1992.
- 8) S. Hosaka, "IEEE Trans. J. on Magnetics in Japan," vol.8, p.226, 1993.
- 9) Y. Honda, M. Suzuki, et al., "Jpn. J. Appl. Phys.," vol.33, p.L1083, 1994.
- 10) A. Kikukawa, S. Hosaka, Y. Honda, and H. Koyanagi, "J. Vac. Sci. Technol.," vol.B11, p.3092, 1993.
- 11) Daisuke Saïda, Tomohiko Edura, Ken Tsutsui, Yasuo Wada and Takuji Takahashi, "Jpn.J.Appl.phys.," vol.44, p.8625, 2005.

### 2-2-7 非弾性トンネル分光 (IETS)

(執筆者: 米田忠弘) [2009年4月受領]

非弾性トンネル分光 (Inelastic Tunneling Electron Spectroscopy ; IETS) は, もともと絶縁層中の電子のトンネル現象に基づいた分光法で, トンネル接合間に存在する分子の振動スペク

トルを得ることができる測定手法である。1960年代に江崎ダイオードなどのトンネル素子が出現してまもなく、トンネル電流の微分コンダクタンスにおいて分子振動に起因するピークが出現することが実験で示された<sup>1)</sup>。赤外活性及びラマン活性の両方の振動モードを検出可能であることから、その後多くの分子について振動スペクトルが測定された。しかしながら絶縁層に分子を埋め込む際に生ずる分子の解離などの変化や配向についての情報を得ることができないのが欠点であった。走査トンネル顕微鏡を用いれば分子の吸着について STM 自身及びほかの解析手法との組合せで、これらの問題が解決可能である。STM 開発当初から、IETS による原子レベルの空間分解能をもつ化学分析が期待された。しかし室温では STM の安定性は IETS 測定に不十分であり、液体ヘリウムを用いた低温 STM による銅表面に吸着したアセチレン分子の振動分光が最初の STM-IETS と考えられている<sup>2)</sup>。

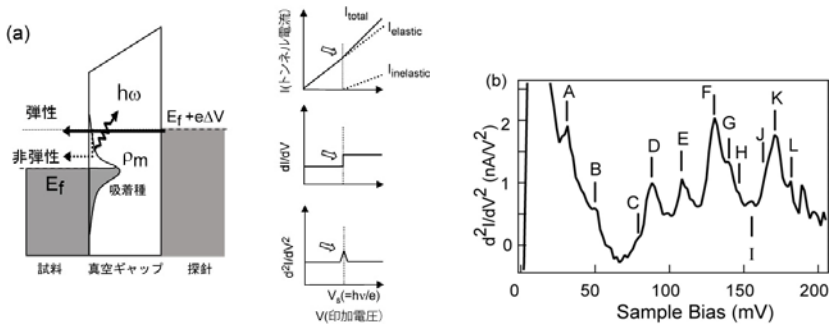


図 2・18 (a)トンネルギャップに分子が存在する場合の弾性及び非弾性トンネル過程のエネルギー状態と微分コンダクタンス, (b)金表面に吸着したアルカンチオール自己組織化膜で得られた IETS スペクトル

図 2・18(a)に金属-絶縁層-金属構造をもつトンネル接合系のエネルギーダイアグラムを示す。ここで、絶縁層中には  $\hbar\omega$  の振動エネルギーをもつ分子が含まれているとする。接合に印加する電圧  $V_s$  を増加させると、両極のフェルミ準位は  $eV$  のエネルギー差をもち、トンネル電流が流れる。 $0 < eVs < \hbar\omega$  の間は、トンネリングは右極の占有状態から左極の同じエネルギー準位に対応する非占有状態間で生じ、トンネル電流は印加電圧の増加とともに滑らかに増加していく。 $eVs = \hbar\omega$  となったとき、この弾性トンネルに加えて、トンネルの最中にエネルギー  $\hbar\omega$  を分子に与えてトンネルする経路が新たに加わる。この現象は、トンネルの終始状態でエネルギー準位が異なるため非弾性トンネル過程と呼ばれる。非弾性トンネル過程による電流が流れ始めるとき、弾性トンネルに過程に加えて新たな電流伝導経路が加わることとなるので、全体のトンネル電流の増加は、 $V_s = \hbar\omega/e$  で屈曲点をもつことになる。更に印加電圧を上げていくと、両トンネル過程を介してトンネル電流は滑らかに増大していく。したがって、図(a)右側に示したように、 $V_s = \hbar\omega/e$  でトンネル電流の一次微分はステップ状になり、二次微分ではピークとして観測される。

図 2・18(b)には金表面に吸着したアルカンチオール自己組織化膜で得られた IETS スペクトルを示している。A-L の位置に見られるのは炭素-水素の変角振動を含む各種の振動モードに

対応するピークであり、分子集団で測定する電子エネルギー損失分光に遜色ない精度の振動分光が、単一の分子で得られることが示されている<sup>3)</sup>。

## ■参考文献

- 1) P.K. Hansma, Tunneling Spectroscopy Ed., "Plenum Press," New York, 1982.
- 2) B.C. Stipe, M.A. Rezaei, and W. Ho, "Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy," Science 280, pp.1732-5, 1998.
- 3) N. Okabayashi, Y. Konda, and T. Komeda, "Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy of an Alkanethiol Self-Assembled Monolayer Using Scanning Tunneling Microscopy," Phys. Rev. Lett. 100, p.217801, 2008.

## 2-2-8 SNOM

(執筆：齋木敏治) [2009年3月受領]

通常の光学顕微鏡では回折限界のためにその空間分解能は光の波長程度に制限される。近接場光学顕微鏡 (Scanning Near-field Optical Microscope ; SNOM) は、この原理的な壁を回避して、波長に制限されない高分解能イメージングを可能にする<sup>1)</sup>。具体的には、波長よりも細かなナノ構造体に光を照射した際に発生する局在光 (近接場光, エバネッセント光) を光源として試料上を走査し、2次元画像を得る (図 2・19)。近接場光の発生方法としては、先鋭化し、金属コートした光ファイバの先端に波長よりも小さな孔 (開口) を設けた探針 (開口型プローブ, 図 2・19) を使用する, あるいは単に先鋭化した金属探針 (散乱型プローブ) を用いるなどの方法が広く用いられている。前者では開口サイズ程度, 後者では先端サイズ程度の領域に光は局在しており, 第一義的にはこれらが空間分解能と考えてよい。現状では, 最高分解能は 10 nm 程度, 再現性が十分に確保できる分解能は 30 nm 程度である。なお, 試料をこの局在光で適切に照明し, 期待する空間分解能を得るためには, ほかのプローブ顕微鏡と同様にプローブ先端と試料表面との距離制御が必須である。照明方法や信号集光方法によって, SNOM には様々な測定モードが存在する。開口型プローブの場合, 最も簡便, かつ高空間分解能が得られる測定モードは, 試料照明, 信号集光をともに開口を通して行う方法である。ただしこの場合は, プローブの光透過効率が十分高い必要がある。

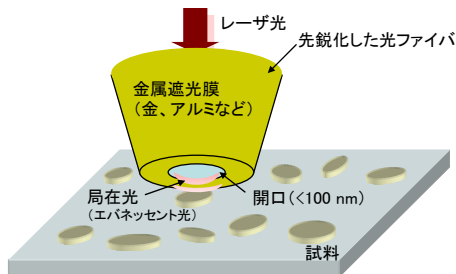


図 2・19 SNOM の概念図。探針先端の微小開口から発生する局在光で試料を照明しながら、試料上を走査する。試料からの信号は再び開口を通して集光するか、あるいは外部のレンズで集光する。

表面計測技術としての SNOM は、既存の分光手法を組み合わせることにより、ほかのプローブ顕微鏡に対する優位性が顕在化する。物性評価手段として蛍光分光法は最も導入が容易で情報量も豊富である。そのほか、偏光分光、ラマン散乱分光、フェムト秒パルスによる超高速分光などとの組合せも可能であるが、ファイバ内での偏光状態の確保、パルス広がり抑制、微弱信号の克服など、個別に解決すべき課題がある。

## ■参考文献

- 1) 大津元一，堀裕和，河田聡 編，“ナノ光工学ハンドブック，”朝倉書店，2002.

## ■S2 群-4 編-2 章

### 2-3 SPM の有機・高分子・生体分子への応用

#### 2-3-1 SPM による高分子の観察と力学物性計測への応用

(執筆者：中嶋 健) [2009年3月 受領]

高分子工業は繊維，ゴム，プラスチックの三本柱で支えられている．高分子のもつ性質として誘電性，導電性などの電気的性質に期待する応用も多数あり重要でもあるが，SPM 技術がそこに貢献する仕方はほかの材料評価の場合と多くは異なる．ここでは静電気力顕微鏡やケルビン力顕微鏡が利用されている．一方高分子を構造材料としてみなし，それらの力学的性質を調べるときに SPM 技術，特に AFM 技術が有効であることが明らかになってきた．

高分子材料の世界にもナノテクノロジーの波が押し寄せてきており，ポリマーナノコンポジットやポリマーナノアロイでは観察すべき対象のサイズがナノスケールになる．その構造解析に AFM が威力を発揮している．しかし構造観察のみでは複雑な相構造を有する高分子材料を理解するには十分でなく，力学的性質の定量測定が必要不可欠である．高分子は多くの場合，AFM が試料に加える pN, nN オーダの負荷でも容易に変形するので，その点を逆に触診技術として利用して局所的な弾性率を定量的に評価する研究が多数行われている．その際，接触メカニズムに関する適切な力学モデルの選択，カンチレバーのバネ定数の正確な評価，そして探針先端形状の見積もりが重要な案件となる．後者二つは高分子応用に限らず，AFM の一般的な進展として様々な方法が開発されている．しかしながら力学モデルに関しては，Hertz, JKR などのいくつかの古典的モデルが利用されているのが現状である．**図 2・20** に示したように負荷・弾性率の大小，凝着力の有無などによってどのモデルを採用するのが適切であるかの指針が固まりつつあるが<sup>1)</sup>，高分子は本質的に弾性と粘性を合わせもつ粘弾性体であるため古典的でないモデルを考案するなど新しい芽が必要になってきている．

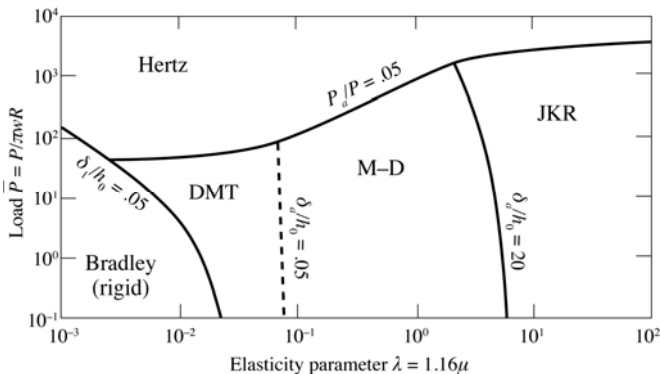


図 2・20 凝着地図

ダイナミックモードの一つである間欠接触モードが実用上はよく使われているが，マテリアルコントラストを与えるといわれる間欠接触モードの位相シフト像が，真の粘性項のみな

らず凝着力のヒステリシスが存在する場合にも生じ得るので注意が必要である<sup>2)</sup>。

## ■参考文献

- 1) K.L. Johanson, J.A. Greenwood, "J. Colloid Interf. Sci.," vol.192, p.326, 1997.
- 2) J. Tamayo, R. Garcia, "Appl. Phys. Lett.," vol.71, p.2394, 1997.

## 2-3-2 固体触媒

(執筆者：大西 洋) [2008年12月 受領]

固体触媒の表面に吸着した原料物質は触媒によるアシストを受けながら生成物へ転換する。テラス・ステップ・キンク・原子欠陥・助触媒・触媒毒など異なった構造と組成をもつ部位（サイト）が混在する固体表面が反応の場となる。機能の異なるサイトで同時多発的に進行する化学反応を区別して観測することが触媒研究者の夢であり、これを実現することによって革新的な機能をもつ触媒の開発が進展すると期待される。

走査プローブ顕微鏡はこの夢を実現する能力をもっている。導電性物質が対象であれば走査トンネル顕微鏡（STM）による原子像観察はいまや日常の実験操作である。探針を振動させながら表面を走査するダイナミック原子間力顕微鏡（ダイナミック AFM）の登場によって絶縁体表面の原子分解能観察も困難ではなくなった。触媒の動作機構を解明し、触媒開発に新しいコンセプトを提供するという明確な目標のもとに、どのような研究テーマを設定するか、顕微鏡がもたらす画像情報をどのように利用するか、という研究コンセプトが問われる状況にいたっている。

触媒は気体あるいは液体中で動作させる物質変換デバイスである。真空中での計測だけでは触媒作用の本質に迫ることはできない。触媒材料の多くは絶縁体であるためダイナミック AFM の発展に期待するところが大きい。カンチレバー共振周波数のシフトから微小引力を検出するダイナミック AFM を気中液中で動作させると、粘性抵抗によって計測が不能となる懸念があった。しかし、一気圧気体中での原子分解能観察（図 2・21）、更には水中での原子分解能観察が我が国の研究者によって達成され、観察雰囲気への制約は急速に緩和されつつある。気中・水中での原子分解能観察が可能なダイナミック AFM 顕微鏡が 3 年以内に市販されるであろう。

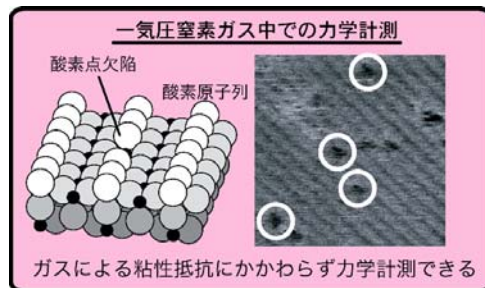


図 2・21 一気圧ガス中で計測したダイナミック AFM 画像  
二酸化チタン表面の酸素原子点欠陥の凹凸像が明瞭にとらえられている。

## 2-3-3 有機分子

(※執筆中)

## 2-3-4 生体高分子

(執筆者：猪飼 篤) [2009年2月 受領]

### (1) 生体試料の映像化

生体試料の映像は STM (走査型トンネル顕微鏡) による低分子に及び DNA 映像取得例が文献 1) に収録されている<sup>1)</sup>。AFM 技術の発達により電導性の低い生体試料の映像を STM により取得することは少なくなった。超高真空 STM による DNA 映像化による塩基配列決定を目指す研究は参考文献 2) を参照されたい。以下には主として AFM による生体試料の研究例を挙げる。

#### (a) DNA

環状及び線状 DNA を雲母などの固体基板に吸着、乾燥後、真空中あるいは空气中、更には水溶液中で映像化することが可能であり、塩基配列の識別には至っていないが、特異的なタンパク質との相互作用部位の同定などの目的を達成している<sup>3)</sup>。

#### (b) タンパク質

様々な大きさや形をもつタンパク質の映像が報告されている。インテグリン<sup>4)</sup>、コラーゲン<sup>5)</sup>、ミオシン<sup>6)</sup>、アクチン<sup>7)</sup>、GroEL<sup>8)</sup>、抗体<sup>9)</sup>、など繊維状及び球状タンパク質、バクテリオロドプシン<sup>10)</sup>、ポリリン<sup>11)</sup>、光合成タンパク質<sup>12)</sup>などの膜タンパク質の映像が得られている。低温 AFM による映像は文献 9) に詳細が紹介されている。また高速 AFM による画像取得が最近の話題であり、その利用による *intrinsically unfolded protein* の映像が報告されている<sup>13)</sup>。

#### (c) 多糖類

非結晶性で柔軟な構造を持つ多糖類の形態研究の例は、文献 14, 15)などが挙げられる。

#### (d) 脂質膜

リン脂質膜の精密な映像化が非接触原子間力顕微鏡を用いて行われている<sup>16)</sup>。

#### (e) 細胞

細胞表面は非常に柔らかい生体膜で覆われているので AFM による映像化により、細胞表面よりはその内部構造、特にストレスファイバと呼ばれる繊維構造が観察される<sup>17)</sup>。また細胞表面にある膜タンパク質の種類別マッピングも可能であることが示されている<sup>18)</sup>。酵母を標的とする場合は、固体表面での動きを制限して AFM を用いる必要がある<sup>19)</sup>。

### (2) 生体試料物性の測定

AFM は映像取得と並んで、探針で直接試料に接触することにより、従来、巨視的試料に対して行われていた、伸張あるいは圧入実験をナノスケールの試料に対して行うことができる。この方法を応用して、DNA やタンパク質の単一分子を引き伸ばす、圧縮するなどしてその機械的な物性を測定することにより、分子のバネ定数やヤング率を求めることができるが、従来の巨視的試料に対する理論を適用する際には試料の非等方性、非均一性などに留意する必要がある。これら AFM を利用して力学物性測定を行う方法論が Butt などによりまとめられている<sup>20)</sup>。



(a) DNA

二重鎖 B 型 DNA の力学物性の測定は AFM 及びレーザーピンセット法で行われ、両端から引き延ばした際の延伸初期に見られるランダムコイル鎖的構造のエントロピー弾性に続き、塩基対のらせん軸に対する傾きが変化して全体として細い S 型らせんとなる転移が観察された<sup>21)</sup>。

(b) タンパク質

タンパク質については単一タンパク質立体構造の力学的アンフォールディング過程<sup>22~25)</sup>、タンパク質とリガンド間の相互作用力の測定<sup>26~28)</sup>、タンパク質分子の圧縮によるヤング率測定<sup>29, 30)</sup>など多くの研究が行われている。珍しいタンパク質としては、クモの糸の強さの研究がある<sup>31)</sup>。

(c) 細胞

細胞の硬さを AFM を用いて測定することにより、その生理状態との関係を探る研究が行われている<sup>32, 33)</sup>。また細胞膜に結合している膜タンパク質を AFM により細胞から引き離すに要する力や、細胞骨格との結合を探る研究がある<sup>34, 35)</sup>。

(d) 組織

骨組織の硬さを測定することにより、その組成についての知見を得る研究などがある<sup>35, 37)</sup>。

## ■参考文献

- 1) Ikai A., "STM and AFM of biorganic molecules and structures," *Surface Science Reports* 26, pp. 261-332, 1996.
- 2) Tanaka H, Mielke SP, Benham CJ, Kawai T, "Visualization of the Detailed Structure of Plasmid DNA," *J Phys Chem B*. vol.112, pp.16788-16792, 2008.
- 3) DNA-protein  
Lohr D, Bash R, Wang H, Yodh J, Lindsay S., "Using atomic force microscopy to study chromatin structure and nucleosome remodeling," *Methods* 41, pp.333-341, 2007.
- 4) Hussain MA, Siedlecki CA., "The platelet integrin alpha(IIb) beta(3) imaged by atomic force microscopy on model surfaces," *Micron*. Vol.35, pp.565-573. 2004.
- 5) Yamamoto S, Nakamura F, Hitomi J, Shigeno M, Sawaguchi S, Abe H, Ushiki T., "Atomic force microscopy of intact and digested collagen molecules," *J Electron Microscop* (Tokyo), vol.49, pp.423-427, 2000.
- 6) Sheng S, Gao Y, Khromov AS, Somlyo AV, Somlyo AP, Shao Z., "Cryo-atomic force microscopy of unphosphorylated and thiophosphorylated single smooth muscle myosin molecules," *J Biol Chem*. Vol.278, pp.39892-39896, 2003.
- 7) Shi D, Somlyo AV, Somlyo AP, Shao Z., "Visualizing filamentous actin on lipid bilayers by atomic force microscopy in solution," *J Microsc*. Vol.201, pp.377-382, 2001.
- 8) Sekiguchi H, Arakawa H, Taguchi H, Ito T, Kokawa R, Ikai A., "Specific interaction between GroEL and denatured protein measured by compression-free force spectroscopy" *Biophys J*. vol.85, pp.484-490, 2003.
- 9) Sheng S, Shao Z., "Cryo-atomic force microscopy," *Methods Cell Biol*. Vol.68, pp.243-256, 2002.
- 10) Heymann JB, Pfeiffer M, Hildebrandt V, Kaback HR, Fotiadis D, Groot B, Engel A, Oesterhelt D, Muller DJ., "Conformations of the rhodopsin third cytoplasmic loop grafted onto bacteriorhodopsin," *Structure*., vol.8, pp.643-653, 2000.
- 11) Moller C, Fotiadis D, Suda K, Engel A, Kessler M, Muller DJ., "Determining molecular forces that stabilize human aquaporin-1," *J Struct Biol*., vol.142, pp.369-378, 2003.
- 12) Scheuring S, Seguin J, Marco S, Levy D, Robert B, Rigaud JL., "Nanodissection and high-resolution imaging of the Rhodospseudomonas viridis photosynthetic core complex in native membranes by AFM. Atomic force microscopy," *Proc Natl Acad Sci USA*., vol.100, pp.1690-1693, 2003.

- 13) Miyagi A, Tsunaka Y, Uchihashi T, Mayanagi K, Hirose S, Morikawa K, Ando T., "Visualization of intrinsically disordered regions of proteins by high-speed atomic force microscopy," *Chemphyschem.*, vol.9, pp.1859-1866, 2008.
- 14) Jarchow J, Fritz J, Anselmetti D, Calabro A, Hascall VC, Gerosa D, Burger MM, Fernández-Busquets X., "Supramolecular structure of a new family of circular proteoglycans mediating cell adhesion in sponges.," *J Struct Biol.*, vol.132, pp.95-105, 2000.
- 15) Gad M, Itoh A, Ikai A., "Mapping cell wall polysaccharides of living microbial cells using atomic force microscopy," *Cell Biol Int.*, vol.21, pp.697-706, 1997.
- 16) Fukuma T, Higgins MJ, Jarvis SP., "Direct imaging of individual intrinsic hydration layers on lipid bilayers at Angstrom resolution," *Biophys J.*, vol.92, pp.603-609, 2007.
- 17) Monika Fritz, Manfred Radmacher and Hermann E. Gaub, "Granula Motion and Membrane Spreading During Activation of Human Platelets Imaged by Atomic Force Microscopy," *Biophys. J.* vol.66, pp.1328-1334, 1994.
- 18) Osada T, Uehara H, Kim H, Ikai A., "Clinical laboratory implications of single living cell mRNA analysis," *Adv Clin Chem.*, vol.38, pp.239-257, 2004.
- 19) Gad M, Ikai A., "Method for immobilizing microbial cells on gel surface for dynamic AFM studies," *Biophys J.*, vol. 69, pp.2226-2233, 1995.
- 20) Butt, H.-J., Cappella, B. and Kappl, M., "Force measurements with the atomic force microscopy," *Surface Science Reports*, vol.59, pp.1-152, 2005.
- 21) DNA 延伸  
MacKerell AD Jr, Lee GU., "Structure, force, and energy of a double-stranded DNA oligonucleotide under tensile loads," *Eur Biophys J.*, vol.28, pp.415-426, 2007.
- 22) Mitsui K, Hara M, Ikai A., "Mechanical unfolding of alpha2-macroglobulin molecules with atomic force microscope," *FEBS Lett.*, vol.385, pp.29-33, 1996.
- 23) Rief M, Gautel M, Gaub HE., "Unfolding forces of titin and fibronectin domains directly measured by AFM," *Adv Exp Med Biol.*, vol.481, pp.129-136, 2000.
- 24) Oberhauser AF, Badilla-Fernandez C, Carrion-Vazquez M, Fernandez JM., "The mechanical hierarchies of fibronectin observed with single-molecule AFM."
- 25) Afrin R, Takahashi I, Shiga K, Ikai A., "Tensile mechanics of alanine-based helical polypeptide: force spectroscopy versus computer simulations," *Biophys J.*, vol.96, pp.1105-1114, 2009.
- 26) Merkel R, Nassoy P, Leung A, Ritchie K, Evans E., "Energy landscapes of receptor-ligand bonds explored with dynamic force spectroscopy," *Nature*, vol.397, pp.50-53, 1999.
- 27) Lehenkari PP, Horton MA., "Single integrin molecule adhesion forces in intact cells measured by atomic force microscopy," *Biochem Biophys Res Commun.*, vol.259, pp.645-650, 1999.
- 28) Yersin A, Osada T, Ikai A., "Exploring transferrin-receptor interactions at the single-molecule level," *Biophys J.*, vol.94, pp.230-240, 2008.
- 29) J. Domke and M. Radmacher, "Measuring the elastic properties of thin polymeric films with the AFM," *Langmuir*, vol.14, pp.3320-3325, 1998.
- 30) Afrin R, Alam MT, Ikai A., "Pretransition and progressive softening of bovine carbonic anhydrase II as probed by single molecule atomic force microscopy," *Protein Sci.*, vol.14, pp.1447-1457, 2005.
- 31) Becker N, Oroudjev E, Mutz S, Cleveland JP, Hansma PK, Hayashi CY, Makarov DE, Hansma HG., "Molecular nanosprings in spider capture-silk threads," *Nat Mater.*, vol.2, pp.278-283, 2003.
- 32) Radmacher M., "Studying the mechanics of cellular processes by atomic force microscopy," *Methods Cell Biol.*, vol.83, pp.347-372, 2007.
- 33) Haga H, Nagayama M, Kawabata K, Ito E, Ushiki T, Sambongi T., "Time-lapse viscoelastic imaging of living fibroblasts using force modulation mode in AFM," *J Electron Microsc.*, Tokyo., vol.49, pp.473-481, 2000.
- 34) Afrin R, Ikai A., "Force profiles of protein pulling with or without cytoskeletal links studied by AFM," *Biochem Biophys Res Commun.*, vol.348, pp.238-244, 2006.
- 35) Afrin R, Yamada T, Ikai A., "Analysis of force curves obtained on the live cell membrane using chemically modified AFM probes," *Ultramicroscopy*, vol.100, pp.187-195, 2004.
- 36) Hassenkam T, Fantner GE, Cutroni JA, Weaver JC, Morse DE, Hansma PK., "High-resolution AFM imaging of

intact and fractured trabecular bone,” *Bone*, vol.35, pp.4-10, 2004.

- 37) Hassenkam T, Jorgensen HL, Pedersen MB, Kourakis AH, Simonsen L, Lauritzen JB., “Atomic force microscopy on human trabecular bone from an old woman with osteoporotic fractures,” *Micron*, vol.36, pp.681-687, 2005.

## ■S2 群-4 編-2 章

# 2-4 SPM による原子・分子識別, 操作, 化学反応制御

## 2-4-1 STM による原子・分子識別, 操作, 化学反応制御

(執筆著: 米田忠弘) [2009年4月受領]

走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて W ティップと Ni 表面の間で可逆的に一個の Xe 原子を移行させる ‘アトムスイッチ’ を実現させた Eigler らの実験を契機として<sup>1)</sup>, STM は様々な人工的な構造を構築することに成功してきた. 特に吸着子の原子レベル操作や, 化学反応を単一分子レベルで制御する “ナノ化学” の発展が顕著である. 振動モードの励起制御による化学反応のコントロールはレーザを用いた化学で目覚しい発展をしており, STM を用いた原子分子の操作においてもこの分野は今後最も発展が期待される分野である.

トンネル電子が注入されることにより分子に振動モードが励起されるメカニズムについては, 共鳴準位モデルが広く支持されており, 分子が形成する共鳴準位にトンネル電子が短い時間滞在する間に負イオンを形成し, その電子状態を最適化しようと分子の構造が変化することにより振動が誘起されると考えられている.

次に表面現象の出現とに振動モードの励起がどのように関係しているかは反応座標とポテンシャルエネルギー表面 (PES) を用いて説明される (図 2・22(a)). 現象の例として分子 X が基板原子 A との結合を切って脱離していく過程を考えれば, 反応座標は X-A の距離  $d$  となる. その PES は安定な分子-基板距離  $d_0$  の周辺に形成されたポテンシャルの井戸と考えられ, 分子 X が脱離するためにはエネルギー障壁  $E_d$  以上に励起されることが必要である. この井戸の中には量子化された振動準位が形成されエネルギーの階段を形成する. この脱離過程では A-X 間の伸縮振動である. これらの振動励起により化学反応の誘起や分子の表面拡散を引き起こすことができる. 炭化水素の C-H 伸縮振動を励起することで脱水素が起こり化学種が変化する例 (図 2・22(b))<sup>2)</sup>, あるいは一酸化炭素の C-O 間の振動励起によって表面拡散が励起される例 (図 2・22(c))<sup>3)</sup>, などが示されてきた.

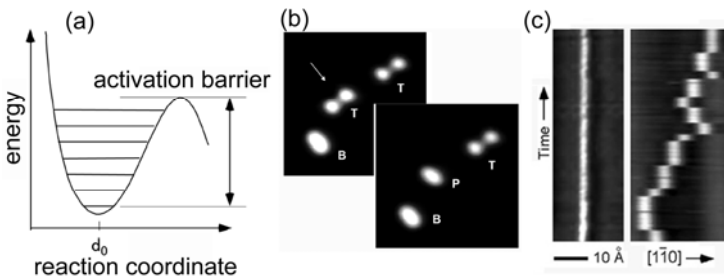


図 2・22 (a) 反応座標で表したポテンシャルエネルギー面の模式図. 安定位置  $d_0$  の周辺のポテンシャル井戸に振動準位の階段が形成される. (b) トンネル電子注入によるトランス-2-ブテン分子(T)の変化. 反応性生物(P)はブタジエン分子(B)と似た形状を示す. (c) トンネル電子の注入が CO 分子の表面拡散を誘起する例. トンネル電子のエネルギー, 左 200 meV, 右 300 meV, によって効率に大きな差が生ずる.

## ■参考文献

- 1) D.M. Eigler, C.P. Lutz, W.E. Rudge, “An Atomic Switch Realized with the Scanning Tunneling Microscope,” *Nature*, vol.352, pp.600-603, 1991.
- 2) Y. Kim, T. Komeda, and M. Kawai, “Single-molecule reaction and characterization by vibrational excitation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol.89, p.126104, 2002.
- 3) T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B.N.J. Persson, H. Ueba, “Lateral hopping of molecules induced by excitation of internal vibration mode,” *Science*, vol.295, p.2055, 2002.

## 2-4-2 AFMによる原子識別・操作

(執筆著者：森田清三) [2008年12月受領]

半導体集積回路はマイクロ化の急激な進歩により 2020 年頃に加工限界に到達すると予想されている。その対策として、大きなものを加工して小さなものを作る従来の微細加工法 [トップダウン・ナノテクノロジー] から、個々の原子や分子を寄せ集めてナノ構造体を作る微細組立法 [ボトムアップ・ナノテクノロジー] へのパラダイム・シフトが提案されているが、技術的困難さ故に、夢の段階に留まっている。

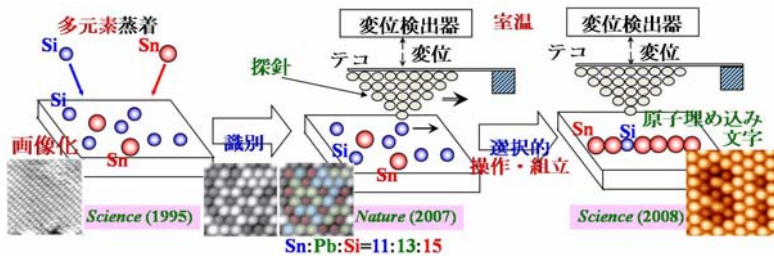


図 2・23 個々の原子を見て、識別して、原子操作して、複素ナノ構造体を組み立てる<sup>1,3,4,6)</sup>

究極のボトムアップ・ナノテクノロジーとしては、図 2・23 のように、絶縁体にも使える原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、個々の原子を見て、原子種を識別して、選んだ特定の元素を順番にデザインした位置に原子操作して、多元素からなる複素ナノ構造体をデザインどおりに自由自在に組み立てるアイデアが有る<sup>1)</sup>。図 2・23 中 AFM 像に示すように原子観察 (左側 AFM 像) は 1995 年<sup>2,3)</sup> に、混在した (Sn,Pb,Si) 3 元系の原子種の識別 (真ん中の二つの AFM 像) は 2007 年<sup>4)</sup> に、(異種原子) 交換型原子操作による 2 元系の「(凸) 原子埋め込み文字 “Sn”」組立ては 2005 年<sup>5)</sup> に「(凹) 原子埋め込み文字 “Si”」組立て (右側 AFM 像) は 2008 年<sup>6)</sup> に実現している。

混在した (Sn,Pb,Si) 3 元系の原子種の識別は、図 2・24 に示すように、表面の個々の原子の原子間力 (共有結合力)  $F$  の (最大値の) 比が探針に依存せず  $F(\text{Si}):F(\text{Sn}):F(\text{Pb})=100:77:59$ <sup>4)</sup> となることを利用して、Sn, Pb/Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  の (Sn,Pb,Si) 3 元素が混在した表面の個々の原子の共有結合力を測定することにより行われた<sup>4)</sup>。その結果、図 2・23 の真ん中の左側の AFM 像中の個々の原子を元素で色分けして、図 2・23 の真ん中の右側の像のように原子種が決定さ

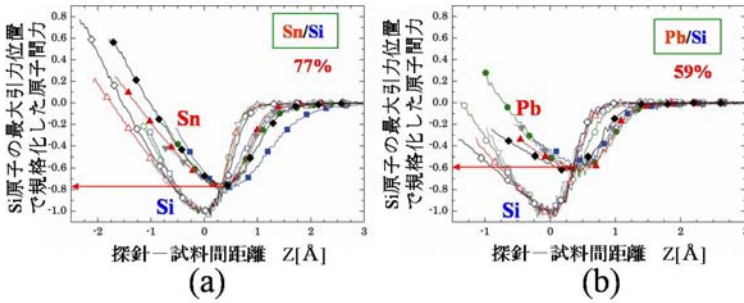


図 2-24 色々な探針と表面の Si 及び異種の原子との間の原子間力（共有結合力）の探針-試料間距離依存性を Si 原子の最大引力位置で規格化した図。共有結合力の（最大値の）比が一定 [(a)  $F(\text{Sn})/F(\text{Si}) = 77\%$ , (b)  $F(\text{Pb})/F(\text{Si}) = 59\%$ ] となることが判明した 4)

れた。

AFM による原子操作は、室温での垂直押し込みによる Si(111)7x7 の Si 原子（アドアトム）の引き抜きや空孔への付与による垂直原子操作から始まった<sup>7)</sup>。その後、室温で非接触領域から探針を更に約 6 pm 近づけて、引力を約 0.2 nN 増加して疑似接触領域にしてラスタ走査することにより Ge(111)-c(2x8) の上の吸着原子を制御して水平原子操作することに成功した<sup>8)</sup>。同じ頃に、Ge(111)-c(2x8) に埋め込んだ Ge 原子と置換した Sn 原子を、室温で疑似接触領域でのラスタ走査で、隣接した Ge 原子と交換して動かす図 2-25(a) のような、（異種原子）交換型水平原子操作現象が発見され<sup>5)</sup>、疑似接触領域でのベクトル走査により、原子を特定の方向に制御して交換して動かせるようになった<sup>5)</sup>。その結果、Sn/Ge(111)-c(2x8) 表面で、図 2-26(a) のような小さな Ge 原子中に埋め込んだ大きな Sn 原子で描いた凸の「原子埋め込み文字」“Sn”<sup>5)</sup>（ズズの元素記号）が室温で組み立てられた。また、最近では、探針先端の原子と試料表面の原子を直接交換する（異種原子）交換型垂直原子操作現象が発見され<sup>6)</sup>、探針を（異種原子）交換型の単原子ペンとして用いて、探針先端の Si 原子を試料表面の Sn 原子と連続的に交換して図 2-26(b) のような大きな Sn 原子中に埋め込んだ小さな Si 原

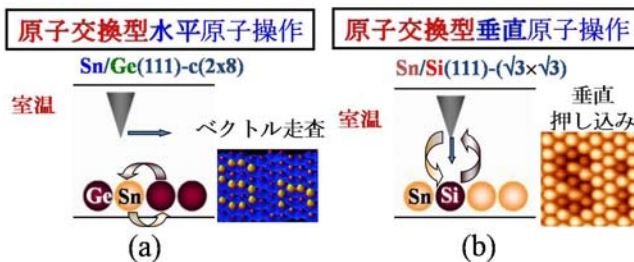


図 2-25 (a)（異種原子）交換型水平原子操作<sup>5)</sup>と(b)（異種原子）交換型垂直原子操作<sup>6)</sup>のモデル図とそれらによって組み立てた凸と凹の「原子埋め込み文字」“Sn”<sup>5)</sup>と“Si”<sup>6)</sup>

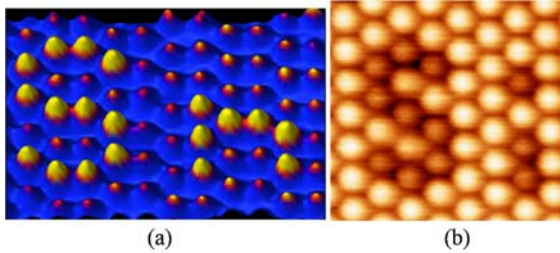


図 2・26 (a)凸の「原子埋め込み文字」“Sn”<sup>5)</sup> と (b)凹の「原子埋め込み文字」“Si”<sup>6)</sup>

子で描いた凹の「原子埋め込み文字」“Si”<sup>6)</sup> (シリコンの元素記号) も室温で組み立てられた。

以上のように、AFM による原子識別、原子操作は室温で「原子埋め込み文字」が組み立て可能なレベルに到達している。現在、多元素からなる複素ナノ構造体を組み立てて、新奇的な機能を有する新ナノ材料や新ナノデバイスの探索が始まりつつある。

#### ■参考文献

- 1) S. Morita, “Introduction,” (Chapter 1), in Noncontact Atomic Force Microscopy, vol.2, eds. S. Morita, F.J. Giessibl and R. Wiesendanger, in press, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2009.
- 2) F.J. Giessibl, “Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy,” Science, vol.267, pp.68-71, 1995.
- 3) Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama and S. Morita, “Defect Motion on InP(110) Surface Observed with Noncontact Atomic Force Microscopy,” Science, vol.270, pp.1646-1648, 1995.
- 4) Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Pérez, S. Morita and O. Custance, “Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy,” Nature, vol.446, pp.64-67, 2007.
- 5) Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, O. Custance and S. Morita, “Atom inlays performed at room temperature using atomic force microscopy,” Nature Materials, vol.4, pp.156-159, 2005.
- 6) Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, M. Abe, R. Pérez and S. Morita, “Complex Patterning by Vertical Interchange Atom Manipulation Using Atomic Force Microscopy,” Science, vol.322, pp.413-417, 2008.
- 7) N. Oyabu, O. Custance, I. Yi, Y. Sugawara and S. Morita, “Mechanical Vertical Manipulation of Selected Single Atoms by Soft Nanoindentation Using Near Contact Atomic Force Microscopy,” Phys.Rev.Lett., vol.90, pp.176102-1~176102-4, 2003
- 8) N. Oyabu, Y. Sugimoto, M. Abe, O. Custance and S. Morita, “Lateral manipulation of single atoms at semiconductor surfaces using atomic force microscopy,” Nanotechnology, vol.16, pp.S112-S117, 2005.

### 2-4-3 AFM による分子識別・操作

(執筆者：大西 洋) [2008年12月受領]

ダイナミック原子間力顕微鏡 (ダイナミック AFM) の発展によって、探針を試料に接触させることなしに、探針-試料間にはたらく力を計測することが可能になった。その発展として、接触電位差・エネルギー散逸・誘電率などの物性情報を単一分子分解能で計測する新たな手法が次々に開発されている。

近未来のダイナミック AFM に期待される発展方向は、あたかも真空中で計測したかのよ

うに鮮明な凹凸像と精密な物性計測を，気体中や液体中で実現することである．真空中で固体表面の単一原子を計測できる顕微鏡があるのなら，水溶液中で単一分子の構造を判定したい．ここでいう分子構造とは  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COCH}_3$  などの官能基が分子のどこにどのような向きで存在するかを意味する．試料に導電性を要求しない AFM であれば，STM では対応できない絶縁性物質や生体分子をも画像化できるはずである．

原子スケールで平坦な無機物質表面を作成して，そこに吸着させた有機分子にどのような官能基が含まれるかをダイナミック AFM で化学識別した例は既にある (図 2・27)．走査電子顕微鏡 (SEM) や透過電子顕微鏡 (TEM) を利用しがたい環境で局所的な物性計測を実現したい．AFM がこれらの要請にどこまで応じられるのか？ 今後 5～10 年間の我が国における研究開発動向が鍵をにぎっている．

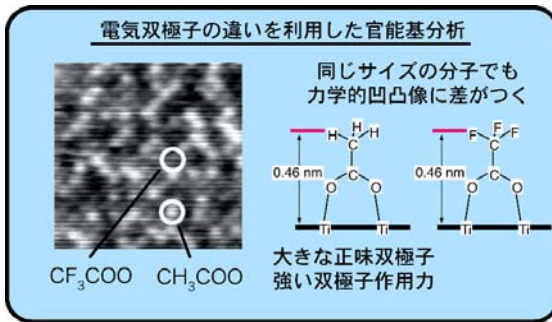


図 2・27 ダイナミック AFM を用いた分子識別．  
二酸化チタン表面に吸着した二種類の有機分子を識別した例．



## ■S2 群-4 編-2 章

# 2-5 SPM の実環境・高速動作への展開・標準化

## 2-5-1 大気中液中 AFM

(※執筆中)

## 2-5-2 標準化

(執筆者：藤田大介) [2009年1月 受領]

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の発明以来、約四半世紀が経過したが、その間の技術革新の速さは顕著なものがあり、多様な発展形態をとってきた。発展途上にある計測手法では、定量化や標準化は汎用性が高まるとともに本格化する。SPM の中では原子間力顕微鏡 (AFM) を寸法測定法として定量化する試みは、1990 年代から国立標準研究所を中心として開始され、段差測定やピッチ測定など、長さ測定に関する国際共同研究が行われた<sup>1)</sup>。これらは国際度量衡委員会の長さ諮問委員会が主導し、“計量標準”の立場から実施された。一方、SPM が研究や製造の現場におけるナノ計測ツールとして普及するに伴い、正確な寸法計測や 3 次元形状評価などのナノ計量 (Nanometrology) のみならず、再現性、性能、仕様などの基本に係わる標準化のニーズが高まってきた。例えば、標準化において必要とされる項目の一つとして用語 (Terminology) が挙げられる。従来、SPM に用いられる技術用語は製造者や研究者間で統一されてこなかったことから同一手法に対して複数の異なる名称が存在するなどの不確定さがあった。このような手法の普及と汎用化に伴う実用化に係わる標準化 (standardization) は“工業標準”である。工業標準の制定に関する国際機関である ISO (International Organization for Standardization) において進められている SPM 標準化活動を中心に紹介する。

SPM における国際標準化は ISO/TC201 の枠組みで行われている。TC201 は表面化学分析 (Surface Chemical Analysis) を取り扱う技術委員会 (Technical Committee) であり、SPM 標準化を所掌する分科会 (Sub Committee, SC9) が 2004 年に設置された。日本では、ISO/TC201 の国内対応委員会である表面化学分析技術標準化委員会 (JSCA) に SPM-WG を 2004 年 4 月に設立した。SPM-WG は、独法 (産総研、物材機構)、大学、SPM 関連企業などに所属するエキスパートにより構成される。

最初に取り組むべきタスクは用語を標準化することである。これによりほかの項目への共通基盤を与えることができる。TC201 では用語は SC1 において統一的に取り扱われる。用語の統一に引き続き、標準化は 2 種類の方向へ進展すべきと考える。一つはデータの取扱いや処理方法の標準化であり、他方は、使用ガイドラインや校正方法並びに標準試料に関する事項である。標準化の優先度は一般にユーザとベンダのニーズに基づいている。最も需要の大きな AFM 形状計測のみならず、将来的には SPM による電氣的磁氣的特性の計測や材料の機械的特性の評価などの機能・物性の計測手法としての標準化が求められる。更に、多様な環境における適切な使用法のガイドラインも標準化されるべきであろう。

SPM はイメージとスペクトルを主に取り扱う。両者ともにデータ取扱いと処理方法の標準化が必要とされる。データ管理と処理に関しては、SC3 (Data Management and Treatment) において統一的に取り扱う。これまでに多様な SPM 手法が開発されてきており、SPM ベンダ

は独自の用語法に基づく固有のデータフォーマットを用いてきた。これは SPM ユーザーにとってデータの互換性がなく、データの定量的な相互比較が困難であることを意味する。統一された用語に基づくデータフォーマットの標準化が必要とされる所以である<sup>2)</sup>。データ転送フォーマットに関しては SC3 における作業項目として規格化作業が進行している。その結果としてデータの交換性と統一されたデータ処理プログラム開発を容易にし、定量性、正確性の向上に寄与するものと期待される。次のステージでは、寸法校正、探針評価、イメージ補正などのデータ処理法の標準化を進めることになる。最終的には、様々な機関により計測されたイメージやスペクトルをデータベース化することにより、研究者や技術者が参考にした SPM データにアクセスできる環境が望まれる。

SPM の代表的な機能はナノスケールでの寸法計測である。特に集積化デバイスにおける測長 (Critical Dimensions: CD) 計測のための装置校正法の標準化ニーズは大きい。SI 単位系にトレーサブルな寸法計測を可能にするために各国の標準研究所 (NMI) を中心として “Metrological AFM” の開発が進められている<sup>3)</sup>。これは SI 単位系長さ標準にトレーサブルなレーザ干渉計などによる位置センサを統合した AFM である。Metrological AFM を用いることにより SI トレーサブルな校正が可能である。まず Metrological AFM により物理的転送標準、すなわち認証標準物質 (Certified Reference Material, CRM) を校正する。ユーザやベンダは CRM を用いて自らの SPM を校正する。水平方向の校正に必要な CRM は、ピッチを校正された 1 次元や 2 次元グレーティングなどである。垂直方向の校正に要する CRM はステップ高さを校正された段差型試料である。信頼できる校正プロセスを確立するためには、SPM 装置の校正と計測不確かさを評価するためのガイドラインを標準化する必要がある。

3 次元寸法の校正後においても SPM トポグラフィ計測ではアーティファクトが存在する。最も注意が必要なアーティファクトは有限探針サイズから引き起こされる。一般に計測された SPM イメージは探針形状と試料表面トポグラフィとの複合されたものであり、Mathematical Morphology における dilation 演算により表現できる<sup>4)</sup>。表面トポグラフィが探針先端形状に比較して大きな凹凸を有する場合、SPM 計測イメージは真の表面トポグラフィを探針形状関数により拡張 (dilation) されたものに相当する。歪んだ SPM イメージは erosion 演算により再構成することが可能であり、真の表面トポグラフィの上界イメージを得ることができる。Tip Characterizer を用いて探針形状関数を既知にできれば<sup>5)</sup>、計測された SPM 像に erosion 演算を施すことにより表面像の再構成 (reconstruction) ができる。再現性のある再構成プロセスに対してはニーズがあり、ISO では日本主導で規格化が進展している。

SPM 自体はいまだに大きな進化の可能性を秘めており、極限性能の追求や新規ナノ計測機能の開発は先端 SPM 研究者の主要ターゲットである。一方、表面から生体超分子にいたる広範な利用は一般ユーザからの定量化のニーズを大きくし、国際的な標準化の駆動力となっている。SPM は定性分析から定量分析へ成熟する段階にあると同時に、更に進化しつつあり、標準化においては多様な手法に対応する専門家の参加が必要とされている。このため、ISO 活動に対応する JSCA の SPM-WG は学振ナノプローブテクノロジー第 167 委員会と密接な連携を図っている。167 委員会は SPM に関する産学共同の研究会であり、2008 年より標準化作業部会の設置が行われた。これを契機として、原子レベルの分解能と分析能力を有するナノ計測手法として SPM を定量的なナノ解析手法へ進化させる標準化活動が望まれる。

## ■参考文献

- 1) T. Kurosawa, "J. Surf. Anal.," vol.11, pp.178-187, 2004.
- 2) D. Fujita, H. Itoh, S. Ichimura and T. Kurosawa, "Nanotechnology," vol.18, p.084002, 2007.
- 3) I. Misumi et al, "Meas. Sci. Technol.," vol.16, pp.2080-90, 2005.
- 4) K. Onishi and D. Fujita, "J. Vac.Soc. Jpn.," vol.51, pp.165-168, 2008.
- 5) H. Itoh, T. Fujimoto and S. Ichimura, "Rev. Sci. Instrum.," vol.77, pp.103704, 2006.