

薄膜中の異種原子の高分解能マッピングの研究

東京大学 生産技術研究所マイクロナノ学際研究センター 川勝英樹

On High Resolution Colour Mapping of Different Atoms in a Membrane

Hideki Kawakatsu

Centre for Interdisciplinary Research on MicroNano Methods (CIRMM), Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

ノンコンタクトモードの走査型力顕微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)では、力検出素子を自励振動させ、探針先端と試料との相互作用で自励振動数が変化することを用いて相互作用を検出している。よく用いられる撮像方法では、自励周波数の変化量を一定に保つように探針試料間距離を制御し、それによって試料表面のマッピングを行っている。申請者らの提唱した、カラーAFM (Colour Atomic Force Microscopy)では、探針を支持している振動素子の自励振動に加え、探針試料間距離を数オングストロームから数ナノメートル変化させることによって試料法線方向の場のマッピングを可能としている。場は三個の等価モースポテンシャルとして表され、それらを RGB (赤緑青)に対応させることで試料のカラー表示が可能となっている。本研究では、カラーAFM の定量性、ひいては色の再現性を高めるために探針先端の分子修飾を提案し、確率的に良好な探針の得られる幾何学的条件を求めた。ベース探針の有効半径 2nm、分子間処理 1nm 程度の現実的値で良好な結果が期待できることを示した。

In Non-contact Atomic Force Microscopy (AFM), the probing tip is fixed to an oscillating device such as a cantilever or a tuning fork, and put to self-oscillate. The self-oscillation frequency changes due to interaction of the tip apex with the sample surface. One common control scheme is to keep the frequency shift of the oscillator to a constant value. By such method, the surface of a sample is mapped without the tip coming into contact with the sample surface. In Colour AFM, in addition to the oscillation of the tip, the sample is modulated in the direction normal to the sample surface with an amplitude of a few angstroms to a few nanometres. By such position modulation, it becomes possible to map on the fly, the potential landscape of the tip sample interaction. The potential landscape is expressed by three equivalent Morse parameters. By assigning the three parameters to RGB, colour expression of the sample surface became possible. In Colour AFM, the quantitative value of the measurement as well as the repeatability of the colours are important. We look into the possibility of using tip functionalised by molecules, and derive by simulation, favourable geometric conditions.

1. はじめに

試料の顕微鏡観察において重要な課題は複数あるが、いくつか列挙すると (i) 空間分解

能、(ii)時間分解能、(iii)組成同定、(iv)その場観察、相互作用の可視化、(v)試料への働きかけ、が挙げられる。本研究では、主に原子間力顕微鏡(AFM)の項目(iii)に焦点をあて、組成や試料の状態を反映したカラーの像を取得することに着目する。カラーは観察者が恣意的に色をつけるのではなく、計測結果に基づいて決定されるものを目指している。前半では、カラーAFMの構想と問題点を述べ、後半では、カラーAFMの問題点として顕在化している、観察の定量制、ひいてはカラーの安定性に焦点を当てる。

2. カラー原子間力顕微法

原子間力顕微鏡(AFM)が発明されたのは1987年であるが¹⁾、その後8年間にわたって広く用いられていたコンタクトモードでは原子分解能が得られないことが徐々に明らかになった。唯一、STMの発明者のひとり、G.Binnigが1993年に、液中で探針試料間に働くファンデルワールス力を低減して、カルサイトの原子分解能観察を報告している²⁾。真空中で原子分解能が達成されたのは、硬めのカンチレバーを自励振動させ、その振動周波数の変調を用いるFM法(frequency modulation)が用いられてからである。1995年に、F. Gissiblがシリコンの原子分解能観察を報告している³⁾。FM法⁴⁾においては、通常周波数シフトの量を一定に保つように探針試料間距離が制御される。周波数シフトは、探針試料間に働く力の勾配に相当するため、一定周波数シフト制御は、等力勾配面をマップしたものとなる。この制御方法は現在でも有効で、広く様々な試料の観察に用いられている。他に、自励ではなく、一定周波数で振動を励起し、振幅の変化を計測する振幅変調法(amplitude modulation mode)や、極低温の熱ドリフトの極めて少ない環境では探針試料間距離の制御を切り、探針を試料表面方向に走査するコンスタントハイトモード(constant height mode)が用いられている。ノンコンタクトモードにおいても、試料の撮像には探針試料間相互作用が用いられているが、その差異に積極的に着目した例として、2001年のシリコンの観察例が挙げられる。この研究では、シリコン表面の異なる場所での相互作用の差異に言及している。その後、組成を反映した像の取得として、いくつかの研究成果が報告されている。2007年のY.Sugimotoらの研究は、原子レベルの化学同定として着目に値する。ここでは、最大引力の比を同定の指標に用いることの有効性を報告している⁵⁾。

探針を支持している振動子を自励させながら試料に近づけると、レナードジョーンズポテンシャルカーブのように、試料表面近傍で極小点を有する曲線が得られる。極小点の深さや、谷の幅は、探針の先端近傍と試料の相互作用によって深くなったり、幅広になったりする。良好な原子像が得られている状態では、探針先端と対向する試料原子の寄与が大きいと考えられ、周波数シフトカーブの特徴を独立な複数のパラメータで数値化することにより、原子レベルのAFM像のカラー化が可能になると考えられる⁶⁾。1929年に提唱されたMorse parameterは、ポテンシャルの谷の深さ、谷の幅(厳密には、減衰長)、ポテンシャルの極小点における原子間距離の3個のパラメータからなる⁷⁾。カラーAFMにおいては、自励振動に加えて、探針試料間距離を変調することにより、周波数シフトカーブを一秒間に数千回取り込み、その周波数シフトカーブを与える等価モースパラメータを高速で同定する。あらかじめ参照テーブルを用意するなど、アルゴリズムを工夫することにより、一秒あたり、400ピクセル程度の同定が可能になっている。図1に構想図を示す。探針試料間距離は周波数シフトの極小点で制御され、その位置の近傍で1kHz程度で変調される。自励周波数は探針試料間距離の変化に伴い、瞬時に変化するため、周波数シフトカ

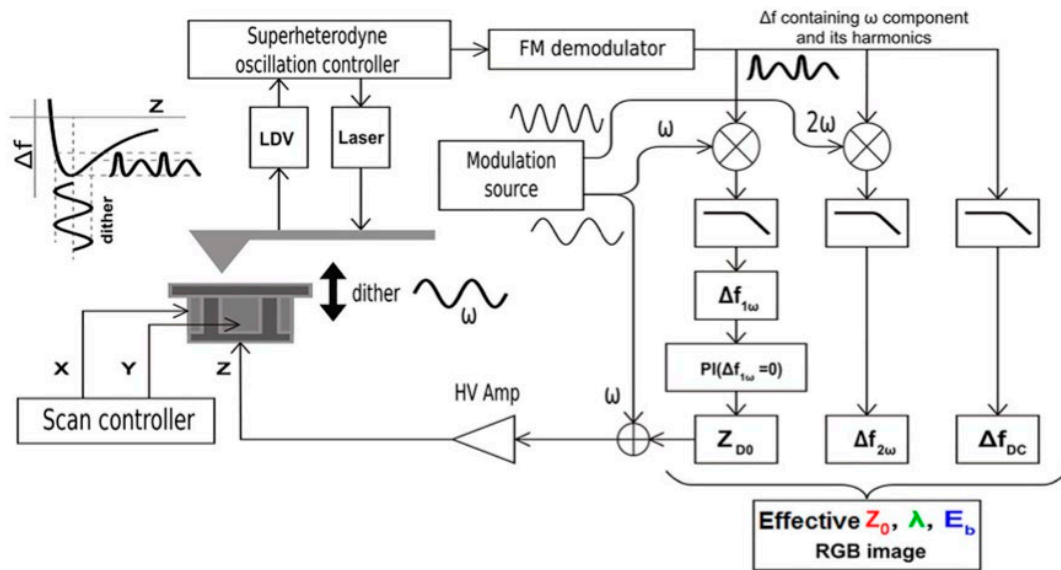


図1. カラーAFMの制御系のブロック線図⁶⁾。

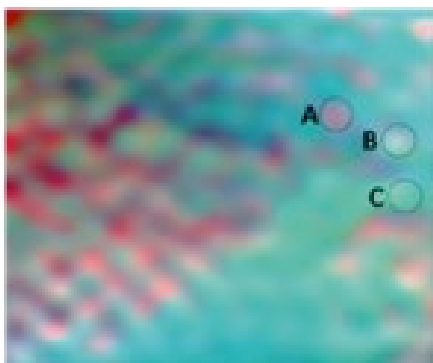


図2. Si(111)のカラーAFM像⁶⁾。

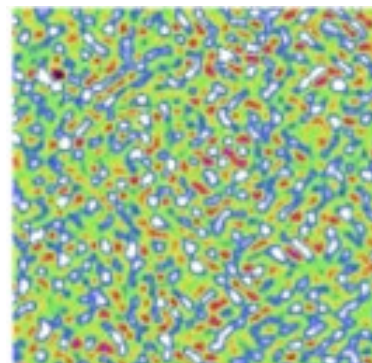


図3. 半田薄膜のカラー像(最低周波数シフト像)。

ープを積算し、ノイズに対する耐性を高めた上でモースパラメータの同定を行なっている。図2にシリコン(111)面で得られた像を示す。図3に、溶融半田を二枚の雲母片でサンドウィッチして得られた平滑な半田の薄膜表面をカラーAFMで観察した例を示す。図3は簡易的に周波数シフトの極小点をプロットしている。

3. カラーAFMの問題点と本研究の課題

半田薄膜のカラーAFM観察により、凹凸像とは異なる、組成を反映したと思われる像が得られた⁸⁾。しかしながら、試料形状、試料の傾きや試料中の場所によるパラメータのオフセットが見られ、原理的には影響を受けないはずのパラメータのヒストグラムに広がりや場所依存性が見られた。可観測データである振動子の周波数シフトは探針試料間の力勾配の影響を受けるため、探針先端近傍の体積が大きいと、ファンデルワールス力の寄与が高まり、ポテンシャルの谷がより深いものとなる。これは、より遠くから探針試料間に引力が作用するため、その積分としての位置エネルギーがポテンシャルの極小点においてより大きくなるためである。このような問題点はあらかじめ予見できたことではあるが、カラーAFMの装置が実現した現在、もっとも重要な課題として探針先端が関心事となった。

4. AFM探針の分子修飾の構想

原子間力顕微鏡はその先端と試料との相互作用を可視化することによって像を得ている。原子分解能観察においては、探針が原子レベルで尖っていることが求められることに加え、探針先端近傍の体積が小さいこと、先端原子と同程度の探針試料間距離に別の探針先端(ダブルティップ)が無いこと、が求められる。現在、探針をフィールドイオンビーム(FIB)で先鋭化させる処理や、得られた探針の先端に一酸化炭素(CO)分子を固定する、などの方法が採られている。一酸化炭素分子による修飾はAFM像の分解能を飛躍的に高め⁹⁾、多くの分子骨格の可視化が可能となった。この方法は画期的であるが、ひとつ問題点として、極低温でしか用いられないことが挙げられる。温度が上昇するとCO分子が探針から遊離するためである。北川らは、自己生成分子膜(Self-Assembled-Monolayer, SAM)の研究で、SAMを構成する各分子が互いにある距離を保ち、疎に膜を生成する研究を行なっている。その過程で、アダマンタン分子の4つの脚のうち、3個をSHに置き換え、チオール結合により金属表面に吸着するようにした^{10, 11)}。これにより、三脚構造による比較的強いボンドが形成されるとともに、三方向に広がった脚部の影響でこの分子が離れた状態で金属に吸着する膜が実現された。文献より、分子間の距離 a は、 $a=8.7\text{\AA}$ のものや、 $a=10\text{\AA}$ を超えるものが実現されている。図4に、探針先端の有効半径を R 、SAMの分子間距離を a 、分子の高さを L (今回は固定値)として、吸着の様子をモデル化した図を示す。本研究では、高い確率で良い探針が得られる幾何学的条件を求めた。

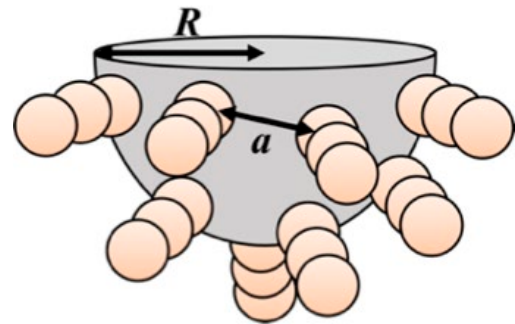


図4. ベース探針(先端半径 R)の表面に修飾分子が最低距離 a で自己組織化した様子。簡単のため、図ではアダマンタントリチオールと末端の原子を3個の球で表している。

5. 計算結果・考察

理想的AFM探針は、宙に浮かんだ一個の原子(floating single atom)で、それが探針として機能するものである(以下、理想探針)。そのような探針は実現は容易ではないが、その原子が感じる力や場を計算することはできる。本研究では、分子修飾で得られる探針と理想探針を、(i)像の質 = SSIM (structural similarity index measure)、(ii)最大引力、(iii)等価モースポテンシャル、の3要素について比較した。SSIMは二つの画像の類似性をピクセルごとに積算して評価するもので、1に近いほど類似性が高い。SSIM=9.5程度以上では、一見違いがわからないとされている。探針が鋭利なほど探針先端近傍の体積は小さくなり、最大引力は小さくなる。理想探針の最大引力と比べてどの程度探針の最大引力が大きいかを調べることにより、背景力の程度、ひいては見かけのポテンシャルの谷の深さについての指標が得られる。等価モースポテンシャルはカラーAFMにおける色(RGB)の再現性や理想探針で得られるカラー像との差異を評価できる指標となる。

図5に、探針の R 、 a を変化させた場合のSSIMを示す。試料としては、原子レベルで平らな試料の中央に一層の原子の島を配置したものを用いた。探針は、条件を満たす様に分子を配置したものの100本をランダムに生成し、それらの探針について評価を行った。

図5において、分子間距離 a が小さい場合、隣接する修飾分子先端相互の距離が近いため、いわゆるダブルテップやマルチプルテップの状態が生じ、像に関してゴースト像の重ね合わせが生じ、SSIM の劣化が見られる。一方、分子間距離 a が大きい場合、ダブルテップの可能性は大幅に低減されるが、ベースとなる探針の有効半径 R が小さい場合、ベース探針の頂点に修飾分子がない場合が生じやすく、確率的に分子修飾のメリットが活かされないケースが生じやすくなる。計算により各探針の最大引力を求めた。理想探針 (floating single atom probe) に値が近いほど背景力の少ない良好な探針と評価される。計算結果より、分子間距離 a が $a = 10 \text{ \AA}$ 程度で最大吸引力 1200 pN 、 $a = 20 \text{ \AA}$ で 600 nN 程度と、理想探針の数倍ではあるが、比較的良好な結果が得られている。より脚部の広がった分子を合成して a の値を大きくするか、アダマントトリチオール分子で、分子の高さの異なることを混合して用いることにより確率的に分子間の距離を大きくする方法が有効であると考えられる。

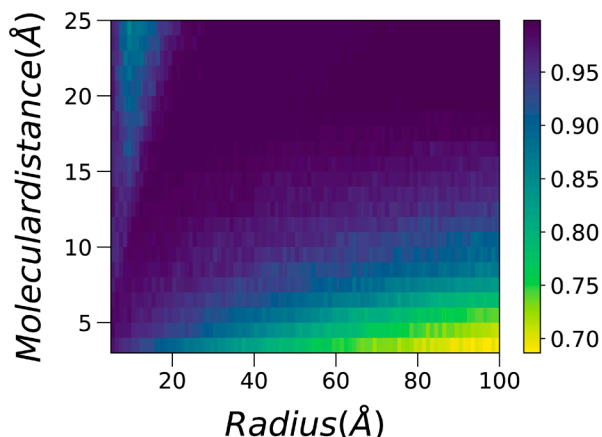


図5. シミュレーションで生成した分子修飾探針と、理想探針 (floating single atom) で得られる試料の像を SSIM (structural similarity index measure) で評価したもの。SSIM > 9.5 は像として差がほぼ認識されないとされる。

6. おわりに

アダマントトリチオール分子はその三脚構造とチオール結合により、室温まで乖離を生じない。また、分子の表面でのモビリティが低いことが確認されており、探針先端が動き回る不具合も少ないと考えられる。今後、本研究で得られた知見を生かし、好ましいと思われる条件で修飾された探針を作製し、その探針で得られるポテンシャル情報の評価を行う。具体的には、実験的に得られる値の安定度、等価モースポテンシャルのヒストグラムのフィネス、最大引力の値を評価する。高い確率で定量性のある、良好な探針が得られることを示し、原子間力顕微鏡の発展と分析装置としての普及に寄与できれば幸いである。

謝辞

本研究は公益財団法人日本板硝子材料工学助成会の交付を受けて実施することが可能になりました。分子の提供やポテンシャル計算について北川敏一先生、佐々木成朗先生、制御系について小林大先生との議論が極めて重要でした。本研究一部は東京大学大学院生友藤康司君によるものです。財団、ならびに諸氏に深謝申し上げます。

参考文献

- 1) G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
- 2) F. Ohnesorge and G. Binnig, Science 260, 1451 (1993).
- 3) F. J. Giessibl, Science 267, 68 (1995).

- 4) T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, and D. Rugar, *J. Appl. Phys.* 69, 668 (1991).
- 5) Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Perez, S. Morita, and O. Custance, *Nature* 446, 64 (2007).
- 6) P. E. Allain, D. Damiron et al. *Appl. Phys. Lett.* **111**, 123104 (2017);
<https://doi.org/10.1063/1.4991790>
- 7) P. Morse, *Phys. Rev.* 34, 57 (1929).
- 8) D. Damiron et al 2020 *Jpn. J. Appl. Phys.* 59 SN 1012
- 9) L. Gross, Z. L. Wang, D. Ugarte, F. Mohn, N. Moll, W. a. Heer, P. Vincent, P. Liljeroth, C. Journet, G. Meyer, V. T. Binh, M. Poot, H. S. J. V. D. Zant, A. Aguasca, A. Bachtold, K. Kim, A. Zettl, P. Hung, H. W. C. Postma, M. Bockrath, X. Blase, and S. Roche, *Science* 325, 1110 (2009).
- 10) Kitagawa, T., Idomoto, Y., Matsubara, H., Hobara, D., Kakiuchi, T., Okazaki, T., & Komatsu, K. (2006). *The Journal of Organic Chemistry*, 71 (4), 1362 – 1369 .
doi:10.1021/jo051863j
- 11) Kitagawa, T., Nakanishi, S., Mizuno, A., Niwa, Y., Tabata, H., Hirai, K., & Okazaki, T. (2017). *ARKIVOC*, 2018 (2), 131–144. doi:10.24820/ark.5550190.p010.356