

3.1 表面多機能ナノプローブ法の開発とナノ物質・材料への応用

先端プローブ顕微鏡グループ 藤田 大介

1. 研究背景

物質材料研究の推進にはナノレベル解析技術が基盤技術として重要な役割を果たしており、高度な構造・物性・機能のナノ計測技術はキーテクノロジーとして一層の高度化が望まれている。ナノテクノロジーを活用した物質材料の研究開発を強力に推進するためには、高度な“ナノ創製加工技術”と“ナノ計測解析技術”の両方が基盤技術として不可欠である。これらのナノ創製加工とナノ計測解析の基盤技術は1980年代以降、各々独自に発展してきたが、その発展履歴を反映して、ナノ構造材料の評価は“材料創製環境”あるいは“機能発現環境”とは異なる評価装置の“計測最適環境”で行われるのが現状であった。しかしながら、先端的なナノスケール部材の研究開発においては“ジャンプアップ的なイノベーション”が望まれており、ナノ計測手法が創製技術と別個に存在する現状に満足できなくなりつつある。ナノメータスケールでの新規機能材料を開発する立場からの要請は、創製技術と計測・評価技術の融合、機能発現環境や物性探索環境での計測・解析、さらに計測機能の多元的複合化である。このような背景から、当グループでは要請を実現する次世代ナノ計測・創製融合手法の先駆的研究として実空間、特に固体表面における“環境場を制御した表面ナノプローブ技術”の開発を推進してきた[1,2]。このような環境場制御ナノプローブ技術は“アクティブ・ナノ計測”とも呼ばれる。材料の創製環境や使用環境に近い環境もしくは興味ある物性が発現する環境を“アクティブ操作”として計測スペースに付加しながらナノ計測をおこなうことにより、ナノ物質・材料の機能発現や創製メカニズムを解析可能とするものである(図1参照)。

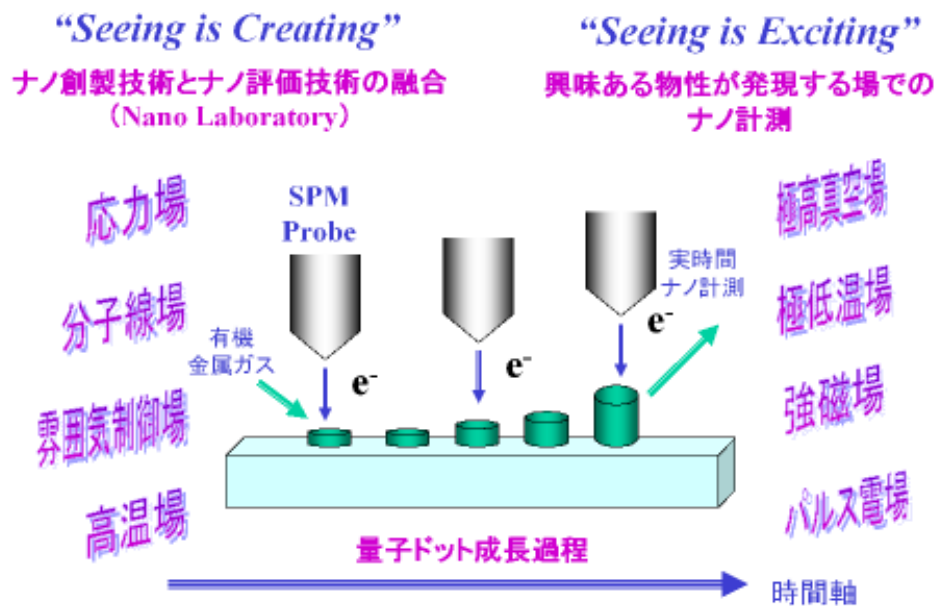


図1 ナノテクノロジーの基盤となるべき次世代ナノ表面プローブ計測技術。材料の創製・使用環境、機能・物性の発現環境を実現しながら高分解能多機能解析を実現。

ナノテクノロジー・材料研究の立場からの第3の要請は、計測機能の“多元化”、すなわち複数のナノ計測手法を統合し、材料の機能や物性を特徴付ける多元的な情報を同一ナノ構造体から計測することである。このような三条件を同時に満たす“制御された環境場における表面多機能ナノプローブ技術”の概念はナノ計測の新しいパラダイムである。中長期的に研究開発の進展が期待されるフロンティア領域と位置付けられることから、世界に先駆けてNIMSにおいて先導的な研究開発が望まれる。

2. 研究目的

NIMSの重要なタスクの一つは先端物質・材料の研究と開発であり、ナノスケールの構造を有する新材料を創製し、ナノサイズに起因する新規機能を探索するためには、従来概念とは異なる表面ナノ計測技術の確立が求められている。この観点から、走査型トンネル顕微鏡（STM）に代表される走査型プローブ顕微鏡（SPM）を用いた“多様な環境場操作と融合した表面多機能ナノプローブ計測技術の開発”を主要な研究目的とする。ナノ創製技術と融合したナノ解析、外場応答によるナノ構造制御、多様な極限環境場におけるナノ機能探索などの開発と応用をターゲットとする。さらに表面ナノプローブ計測手法の普及と発展を図るため、信頼できる定量的計測法の確立ならびに手法の標準化を先導することは重要なミッションである。

本研究の理想とする表面ナノプローブ計測手法の概念を図2に模式的に示す。この概念を実現するために、“制御された多様な極限環境場において多元的計測が可能な走査型プローブ顕微鏡技術”を開発することが最も重要な研究目標である。原子レベルでの様々な計測機能（原子構造、波動関数、スピン状態、発光特性、電気伝導性など）を多元的に融合化しつつ、制御された極限環境場（超高真空場、応力場、照射場、温度可変場、電場、磁場など）を計測空間に複合付加できる技術を開発する。このような装置・測定手法の開発とナノ物質材料への応用により、先端物質材料研究に資する表面ナノプローブ法の実現を目指す。

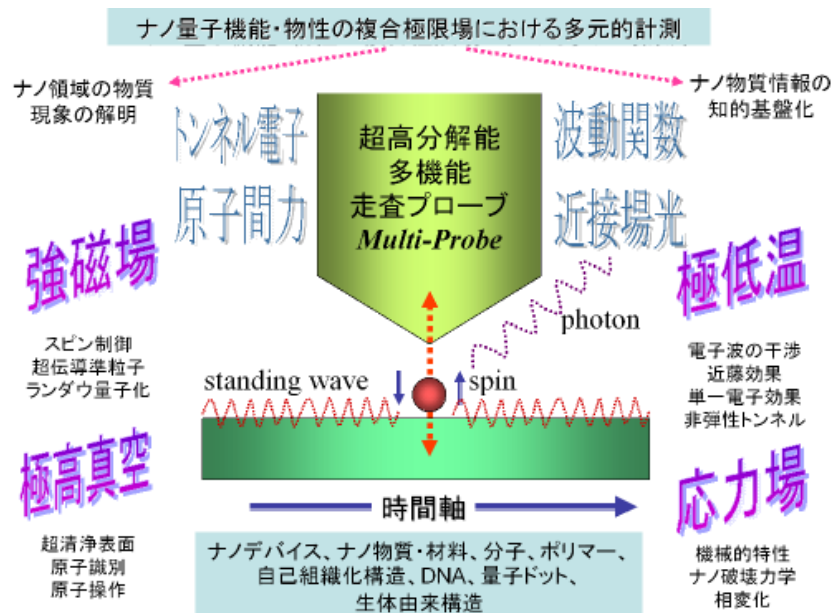


図2 制御された環境場における多元的なナノ機能計測が可能な走査型プローブ顕微鏡計測技術の開発。

3. 研究の計画

本サブテーマにおいては、多様な極限物理場環境（極低温場、強磁場、超高真空場、応力場など）において、表面ナノ構造体の創製メカニズムやナノ物性を高分解能で解析できる高度な走査型プローブ顕微鏡（表面多機能ナノプローブ）技術を開発する。3次元形状、原子構造、局所状態密度、光学特性、磁気特性などの多元的な表面ナノ機能と物性のイメージング計測を原子分解能で実現することを目指す。さらにプローブを用いたアクティブ操作による原子レベルの表面ナノ創製技術の開発を行う。このような高度な表面多機能ナノプローブ技術の開発と多様な物質材料系への応用により、ナノ物質材料の創製と機能発現のメカニズムを原子レベルでの解明を可能にする基盤技術を確立する。さらに、表面多機能ナノプローブ法の定量化と標準化のための基礎的研究を推進し、表面ナノプローブ計測における手法とデータに関する知的基盤の構築に貢献する。

図3に示す年次計画から明らかなように、多元的な表面ナノプローブ技術の高度化、ならびに制御された環境場における表面ナノプローブ技術の高度化、に関する研究を重点研究開発項目とする。並行して、社会的ニーズへの対応を図る基盤的研究として表面ナノプローブ計測法の定量化と標準化/知的基盤の整備を推進する。前半3年間に於いてに関する基盤要素技術の開発を推進し、プロジェクト後半に両者の統合により多様な極限場における多元的表面ナノプローブ計測技術の開発を行う予定である。

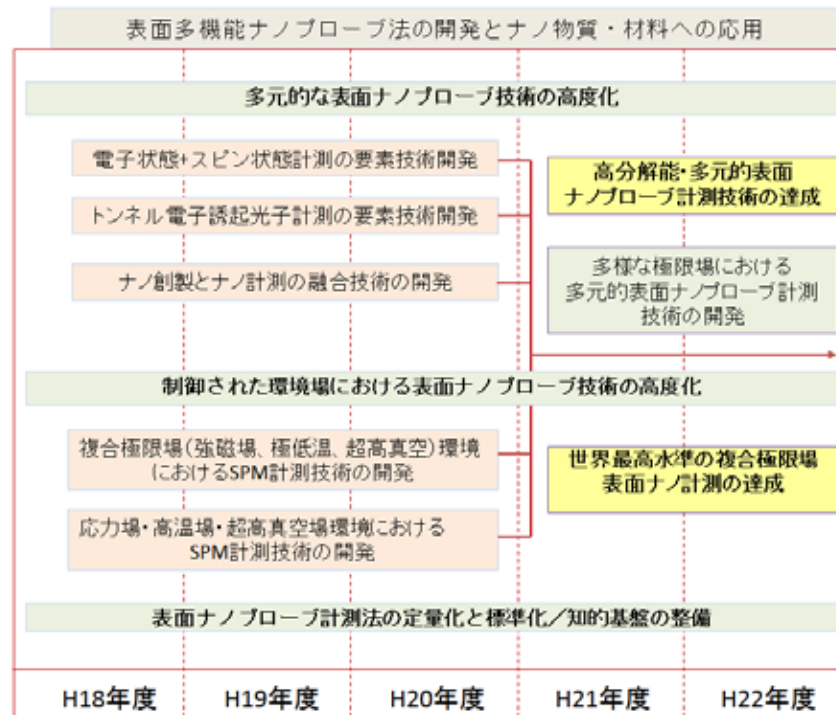


図3 「表面多機能ナノプローブ法の開発とナノ物質・材料への応用」研究開発ロードマップ。

【多元的な表面ナノプローブ技術の高度化】

多様なナノ機能探索やナノ創成を実現できる多元的なナノプローブ計測技術の高度化のために以下のような基盤要素技術に関する研究開発を行う。

- (1) 電子状態+スピン状態計測の要素技術開発：表面ナノ構造の電子状態ならびにスピン偏極状態を原子分解能で計測可能とするための基盤要素技術の開発を行う。具体的には超高真空環境下におけるスピン偏極電子検出用プローブ作成技術の開発と走査型トンネル分光（STS）計測技術の高度化を行う。
- (2) トンネル誘起光子計測の要素技術開発：トンネルキャリア注入による誘起ルミネッセンスをSTM同時計測するため、微弱フォトンプローブならびに単一光子計測システムの高感度化などの要素基盤技術の開発と化合物半導体やエレクトロルミネッセンス分子などの発光ナノ物質・材料への応用を行う。
- (3) ナノ創製とナノ計測の融合技術の開発：超高真空環境における温度可変場等と組み合わせた表面ナノ構造創製とナノ計測の融合に関する基盤要素技術の開発を行う。清浄な半導体表面における低次元ナノ構造創製や表面清浄化プロセス過程の解明等への応用を行う。

【制御された環境場における表面ナノプローブ技術の高度化】

多様な極限的環境場における表面ナノプローブ計測の高度化を実現するために、特に以下のような基盤要素技術の開発を行う。

- (1) 複合極限場SPM計測技術の開発：超高真空場+極低温場+高磁場を複合させた極限場STM/STSとして世界最高水準の高磁場環境（14テスラ以上）を実現するための装置設計ならびに基盤要素技術の開発を行う。

- (2) 応力場SPM計測技術の開発：超高真空場 + 温度可変場 + 応力場を複合させたSTM/AFM計測を実現するための基盤要素技術の開発を行う。外部応力/歪場によって表面ナノ構造が変化する物質系の探索に応用し、応力場誘起表面構造変化のメカニズム解明を試みる。

【表面ナノプローブ計測法の定量化と標準化 / 知的基盤の整備】

表面ナノプローブ計測法の校正、使用方法、定量化に関する基盤要素技術の開発を行い、走査型プローブ顕微鏡法の標準化を先導する。計測手法プロトコルや計測データのデータベース化により知的基盤としての整備を行う。

4. 平成 18 年度の成果

平成18年度は、多様な環境場における多面的な表面ナノプローブ計測技術の開発として以下の項目を行うと共に、先端的なナノ物質・材料の機能・物性ならびに構造に関する研究への表面ナノプローブ法の応用を積極的に展開した。共同研究等により、半導体、準結晶、分子、フラーレンなどの多様なナノ物質材料への応用を行った。

4.1 多面的な表面ナノプローブ技術の高度化

(1) 電子状態+スピン状態計測の要素技術開発

平成18年度は固体表面ナノ構造の電子状態を原子分解能で計測するための精密走査型トンネル分光法 (STS) の基盤要素技術の開発を行った。また、スピン偏極電子の計測のための強磁性超薄膜被覆STM探針の作成のための装置開発を行った。特にエネルギー毎の表面電子局所状態密度 (LDOS) の精密マッピング技術を開発し、原子分解能でのSTS計測とLDOSマッピングの動画表示技術を確立した。本手法をSi(001)再構成表面における非対称ダイマーの有する表面ダングリングボンド (DB) 状態へ適用し、精密LDOSマッピングにより詳細な電子状態に関する知見を得た。精密LDOS計測技術を様々な半導体や金属表面に適用することにより、ドーパントや吸着子、偏析子などの表層に存する異種原子一個の周りに発生する局在ポテンシャルやバンドベンディングなどのエネルギー分光イメージング計測が原子分解能で可能になると期待される。また、新規高分解能探針候補としてカーボンナノチューブ(CNT)探針の有効性をSi(111)表面で原子分解能観察することで実証し、CITS法を応用することでCNT先端の電子状態を測定できる可能性を見出した。CNT先端の原子配列が不明なので、今後、探針先端原子構造をその場解析する技術を開発する必要がある。

(2) トンネル誘起光子計測の要素技術開発

超高真空かつ温度可変環境においてSTM探針より試料表面に注入されるトンネルキャリア (電子・正孔) により誘起された光子を高感度 (単一光子計数) かつ高分解能で近接場計測 (分光・光子マッピング) するための要素技術の開発を行った。特に、超高真空・低温環境においてトンネル電子誘起発光を近接場検出可能な光ファイバー導電性透明プローブを用いた走査型トンネル顕微鏡装置ならび計測技術の高度化を行った。また、ナノ物質材料研究への応用として、n型化合物半導体表面におけるキャリア再結合発光現象のルミネッセンス計測を行った。

図4は液体窒素温度 (80 K) におけるn型GaAs(110)表面 (Siドーパ) におけるトンネル誘起発光の結果を示す[4]。p型GaAs(110)表面の場合と異なり、試料に対して負バイアス印加時に発光が観測される (図4(a))。これはトンネル電子の離脱 (= 正孔の注入) により試料表層中に多数キャリアとして存在する電子と注入正孔の再結合過程が惹起され、光子が発生するものと考えられる。しかしながら、その量子効率p型GaAs(110)表面に比較して約1/20であり、低温においても 10^{-5} 光子/電子であることが明らかになった[5]。近接場補足された光子を冷却CCD検出器 / Czerny-Turner type分光器を用いてスペクトル計測した結果を図4(b)に示す。主ピークは830nm (=1.494 eV) 近傍にあり、ほぼGaAsバンドギャップエネルギー (~1.50 eV) に相当する。スペクトルにおいて興味深い点は900 nm近傍に第2ピークが観測され、さらに1000 nm近傍までショルダが形成されていることである。これは表層近傍にバルクバンドギャップ内の状態が存在することを示唆している。詳細な発光メカニズムの解析には、n型GaAs(110)表面の低温における精密な電子状態計測が必要である。

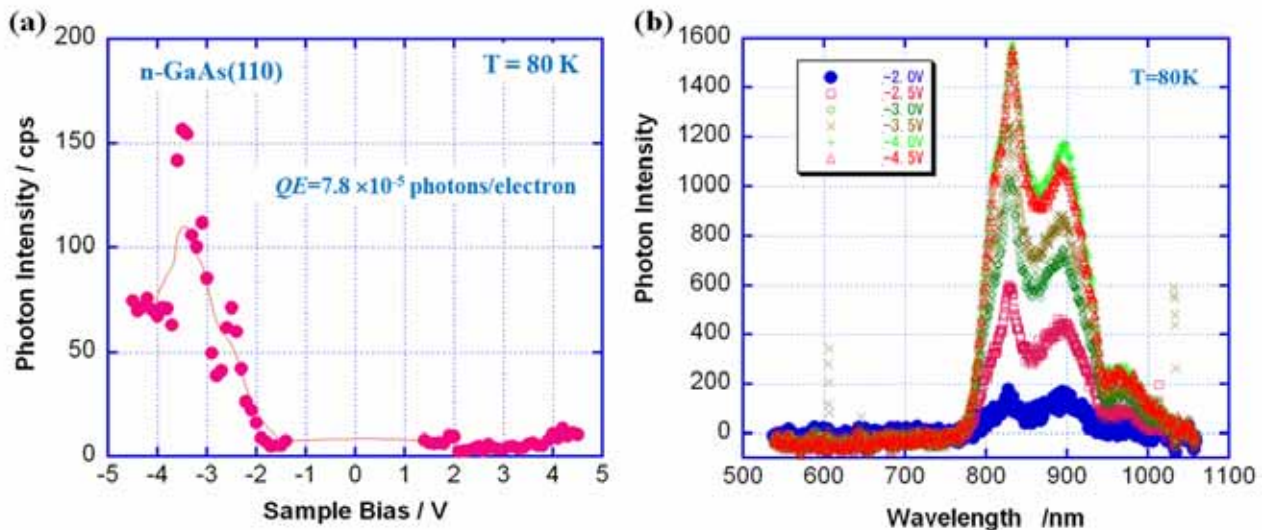


図4 低温（80K）かつ超高真空環境におけるn型GaAs(110)表面からのトンネルキャリア誘起ルミネッセンス。
 (a)トンネル発光強度のバイアス依存性。 (b)負バイアス（正孔注入）におけるトンネル誘起発光スペクトル。

(3) ナノ創製とナノ計測の融合技術の開発

ナノ創製技術とナノ計測技術の融合を実現するために、超高真空環境における温度可変（高温場）環境における表面ナノ構造創製過程の計測技術ならびにボトムアップ型ナノ創成（ナノ構造創製 + ナノ構造制御）技術の開発を行った。超高真空温度可変型SPM計測技術を用いて、温度可変環境における非接触原子間力顕微鏡（NCAFM計測）ならびにSTM計測技術の高度化を図った。特にSiO₂薄膜の高温場環境における分解昇華過程、清浄（7×7）表面形成過程、ならびに余剰Siの核形成・成長による表面ラフニング過程のその場計測に成功した。NCAFMトポ像・電流像の同時計測により、酸化膜中における清浄シリコンドメインの成長過程を明瞭に観測することができた。今後、本技術は半導体極薄酸化膜やHigh-k薄膜の温度可変高温場における安定性評価への応用が期待できる。NIMSでは1995年よりUHV-STMを用いた“探針物質移送”による表面ナノ構造創製技術とその場計測技術の開発を行っており、清浄表面における低次元電導性ナノ構造創製への応用を行ってきた。AuやAgなどの薄膜被覆探針を用い、探針パルス電場もしくはピエゾz軸パルス移動の操作によりナノドットの創製に成功した[6]。しかしながら原子1個～数個レベルの原子ドットを清浄表面の狙った位置に創製することは未開発であった。

一方、当グループでは走査トンネル分光法（STS）を高度化することにより、Si(001)やGe(001)表面におけるダイマー列方向の1次元電子波の局所状態密度（LDOS）イメージング計測を行ってきた。従来、ダイマー列方向に存在する1次元電子波の定在波観測はSTMトポグラフィ像計測により行われたが、微小変調電圧をバイアスに重畳した変調微分方式により、エネルギー毎のLDOSを原子分解能で可視化できる。従来、Si(001)表面の1次元量子井戸構造は異種原子の蒸着により創製されてきたが、我々は任意の位置に探針先端より原子移送することにより、人工的に設計された量子井戸構造を創製する技術を開発した。これらの技術融合により、1次元方向に閉じ込められた電子波、即ち1次元量子井戸（1D Quantum Well）の創製とLDOS観測を試みた結果を図5に示す。原子分解能STSイメージングが可能なタングステン探針をSi(001)ダイマー原子上に位置決めし、探針 - 表面間電流をモニタリングしながら接近させる。原子レベルでの点接触を形成させた後、探針を引き離す。これにより原子1個～3個の原子ドットを任意位置に形成することに成功した。これを実現するためには原子スケールでドリフトのない安定な低温UHV-STMと原子1個レベルの突起を有する先鋭な探針創製が必要である。単一ダイマー列の両端位置に散乱ポテンシャルとなる原子ドットを配置させることにより、人工1次元量子井戸の創製に成功した。その井戸内のLDOSイメージングにより井戸内に閉じ込められた電子の量子化された状態のLDOSイメージングから閉じ込めポ

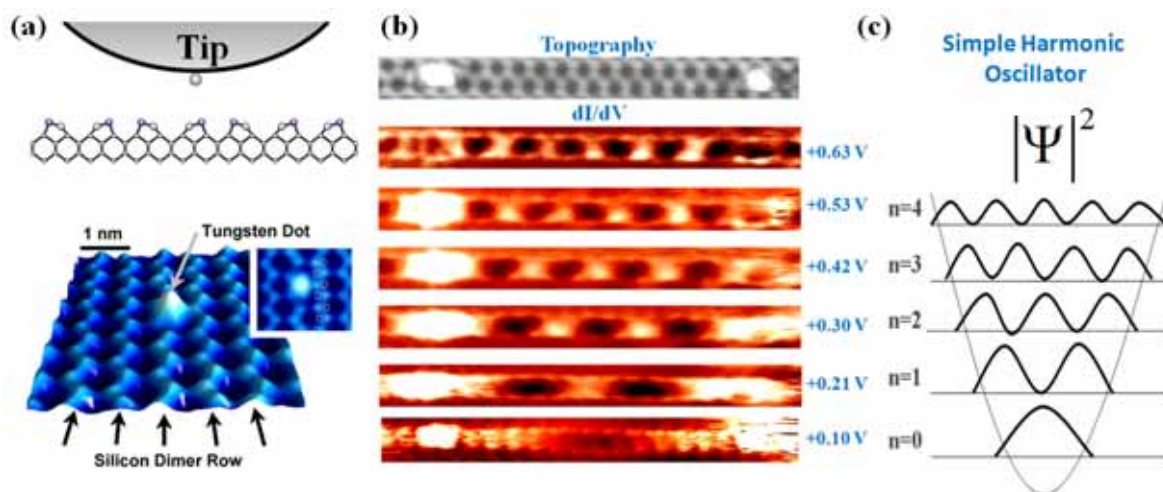


図5 (a)STM探針から点接触により原子1個をSi(001)表面ダイマー原子上へ移送。(b)単一ダイマー列上に配置された2個の原子ドット散乱障壁により閉じ込められた1次元電子状態のLDOS像。(c)1次元量子井戸構造の調和振動子によるモデル化

テンシャルの形状を推定することができる。今後、このような原子操作技術と極限場STM/STS計測技術を融合することにより様々な量子効果（素子）の実証が可能になると期待できる。

4.2 制御された環境場における表面ナノプローブ技術の高度化

制御された多様な環境場、特に極限的な環境場における表面ナノプローブ計測技術の高度化を実現するために、18年度は以下のような基盤要素技術の開発を行った。

(1) 複合極限場SPM計測技術の開発

本プロジェクトでは超高真空場 + 極低温場 + 可変高磁場を複合させた極限場STM/STS計測システムの開発を目指しており、高磁場環境（最大11T）、超高真空環境（ $P \sim 10^{-9}$ Pa）、極低温環境（ $T \sim 0.5$ K）における原子分解能計測ならびにシステム高度化のための基盤要素技術の開発を行った。図6に開発を進めている極限場STMシステムの概要を示す。さらに高度な複合極限場環境でのSTM装置の開発を目指しており、新たな高磁場環境STMヘッドの設計試作、水素終端処理や探針蒸着処理を可能にするための試料準備室の改造、表面構造や組成のマクロスケールでの解析のための低速電子線回折・オージェ電子分光（LEED/AES）機能追加の改造を行った。これらの改造により“スピン偏極電子状態”の高磁場環境における高分解能計測を可能にすることを目指している。

(2) 応力場SPM計測技術の開発

制御された環境場として超高真空場 + 温度可変高温場 + 応力場を複合させたSTM/AFM計測技術の高度化を実現するための基盤要素技術の開発を行った。18年度は、特に応力場印加状態において安定に原子分解能イメージングができるSTM計測技術の開発を行うとともに、Si(100)表面などの応力場誘起による表面ナノ構造変化への応用を図った。

図7(a)は板状試料に下から楔形ジグ（石英製）にて上方変位を与えることにより制御された一軸引張応力（歪）を試料表面に発生させるメカニズムを示している。上方変位量は超高真空ステッピングモーターとギヤを利用して125nm/stepで定量的に与えることが可能である。また、試料温度を可変することにより、試料を破壊することなく弾性的な歪を与えることができる。図7(b)に模式的に示すように、開発する応力場UHV-SPMは独立制御可能な2探針STM/AFMである。Si(001)板状ウェハを800Kに加熱しながら応力印加をした状態を図7(c)に示す。高温環境かつ外部応力歪場を印加しながらSTM計測することに成功した。実際にSi(001)表面に引張り応力を印加することにより、初期状態のダブルドメイン状態（ (1×2) と (2×1) 相）からシングルドメイン（ (1×2) 相）的に変化することを原子分解能STM観察により検証した。今後は外部応力/歪場によって表面ナノ構造が変化する物質系の探索に応用し、応力場誘起表面構造変化のメカニズム解明を試みる予定である。

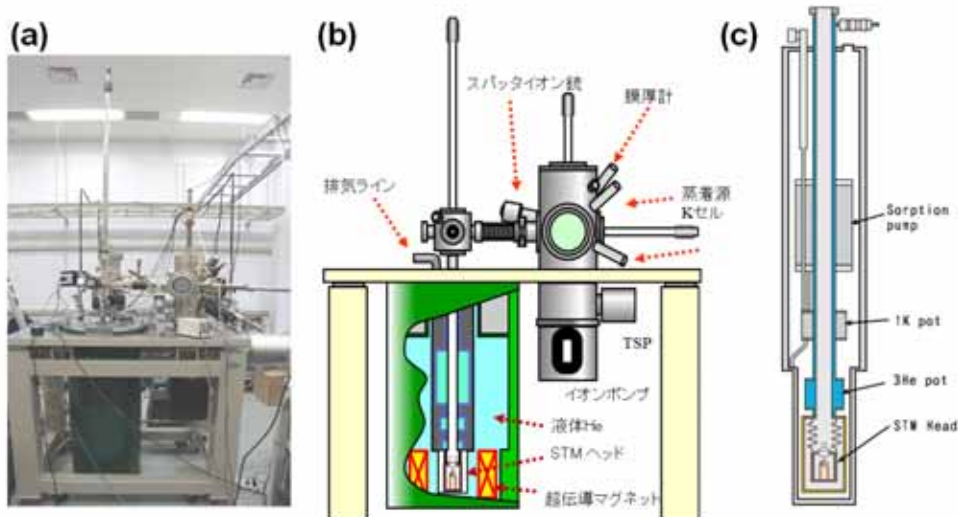


図6 複合極限場STM/STS計測システムの全体写真(a)、ならびにシステム構成図(b)、
3HeクライオスタットSTMヘッドの模式図(c)。

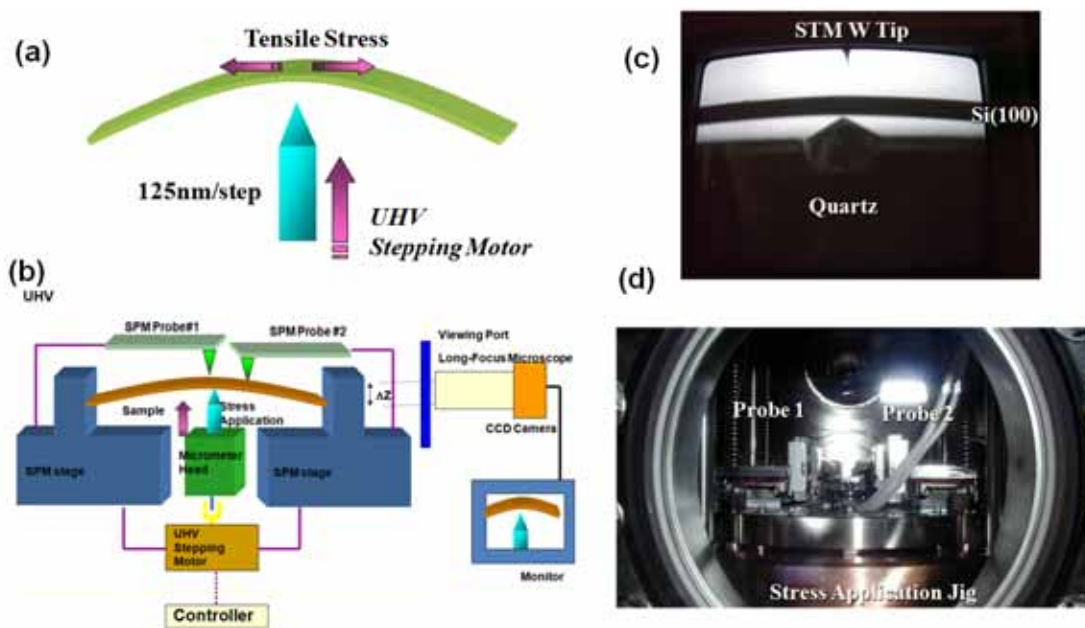


図7 (a)外部応力歪み場を試料表面に印加するメカニズム。(b)開発中の応力場UHV-STM/AFMの模式図。
(c)応力印加用楔型ジグにより試料に引張応力を印加している状態。(d)応力印加2探針UHV-SPMヘッド。

4.3 表面ナノプローブ計測法の定量化と標準化 / 知的基盤の整備

走査型プローブ顕微鏡法の標準化を先導するために、校正、使用方法、定量化に関する基盤要素技術の開発を行った。18年度は、特に、正確な3次元形状を定量的に計測するため基盤要素技術として、最適な探針形状測定手順ならびに探針形状関数に基づく画像再構成プログラムを試作した。また、ISO/TC201（表面化学分析）において進められている活動に基づき、SPM用語法の確立やデータフォーマットの共通化などの標準化を進めるうえでの作業項目とロードマップを提案した[7]。

具体的な成果として、開発したプログラムと探針形状関数を用いて、1次元回折格子型試料のAFM像における探針形状効果補正を試みた例を図8に示す。試料は50nm幅かつ100nm高さを有する1次元ライン構造

と50nm幅のスペースから形成される。探針先端の曲率半径が2nmの市販の最も先鋭なカンチレバー探針にて計測されたAFM画像では、ライン幅は探針形状関数により、実際の幅より数10%程度広がっていることが判る。それゆえ、3次元形状をAFM画像のみにより精密に評価することは困難である。これに対して、同一試料を計測したAFM探針の実形状関数を用いて探針形状効果の補正を試みた。その結果、Erosionアルゴリズムに基づく演算処理により得られた再構成像では、1次元ライン幅が~50nm程度であり、実際の形状がほぼ正確に再現された。この補正法は探針形状関数の計測評価に基づいているため、任意性のあるパラメータはなく一意的に補正画像が得られる。このように、探針形状評価に基づいてSPM測定画像を補正するためのプロトコルを標準手法として確立することにより、SPMトポグラフィー計測を“より正確に”補正できることが実証された。

5. 今後の方針

平成19年度は、18年度に引き続き“多様な環境場における多元的な表面ナノプローブ計測技術”の開発として以下の研究開発項目を行うとともに、センター内での連携ならびに外部グループとの共同により先端的なナノ物質・材料研究への応用研究を実施する。応用すべき物質材料としては純金属・合金・半導体・セラミックス等の無機材料表面のみならずフラーレン、ナノカーボン、ナノグラフェン、バイオマテリアルなどの新規有機材料を含む先端的なナノマテリアルを対象とする方針である。さらに、表面ナノプローブ計測法の定量化に必要な基盤要素技術の開発と標準的な手法・データの普及を推進する。

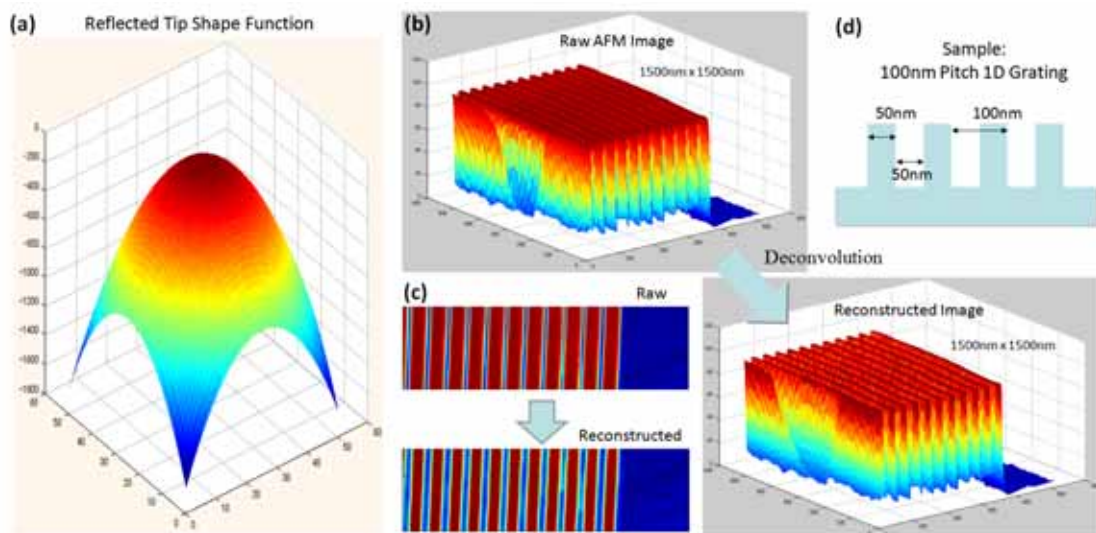


図8 実測探針形状関数(a)を用いた再構成アルゴリズムによる画像補正。(b)3次元立体像。(c)2次元像。(d)1次元ナノスケール回折格子試料。探針形状の実測と画像補正プログラムにより実構造を再現可能。

【多元的な表面ナノプローブ技術の高度化】

表面ナノ構造のスピンの電子状態を原子分解能で計測するための基盤要素技術開発としては、特に、超高真空環境下におけるスピン偏極電子検出用プローブの作成技術と高分解能走査トンネル分光(STS)計測技術の高度化を進め、複合極限場環境での磁性薄膜のスピン偏極STM測定を試みる予定である。トンネル誘起光子計測では、キャリア注入によるルミネッセンスを高感度計測するため、新規の微弱フォトン検出プローブの開発を実施したい。ナノ創製とナノ計測の融合技術としては、特に、温度可変高温場に着目し、これと超高真空場を組み合わせた表面ナノ構造創製・計測融合技術を開発する。

【制御された環境場における表面ナノプローブ技術の高度化】

複合極限場SPM計測技術の開発としては、真空・低温・磁場の複合された極限場としてはトップレベルの高磁場環境を実現するための新規超伝導マグネットの試作を実施する。新規高磁場マグネットにSTM

ヘッドを設置した環境での高分解能ナノプローブ計測に必要な基盤要素技術の開発を行う。応力場SPM計測技術の開発としては、特に応力場環境での絶縁性試料表面AFM計測技術の高度化を行うとともに、応力場誘起表面ナノ構造変化を生じる新規材料探索へ応用し、マクロ応力と表面構造変化とのメカニズム解明を試みる予定である。

【表面ナノプローブ計測法の定量化と標準化 / 知的基盤の整備】

今後は、探針形状補正法の標準的なプロトコルを確立するとともに、それ以外のアーティファクトである走査速度やゲインの最適化などの使用法に関わる定量化のための基盤要素技術の開発を進める。さらに基盤要素技術の開発の進行に伴い、標準的な手法とデータを“表面ナノプローブ計測法の知的基盤”として整備を進める予定である。

参考文献

- [1] 藤田大介, 鷺坂恵介, 大木泰造, までりあ, **43**, 724 (2004).
- [2] 藤田大介, 鷺坂恵介, 大西桂子, 大木泰造, 真空, **49**, 653 (2006).
- [3] K. Sagisaka and D. Fujita, *Applied Physics Letters*, **88**, 203118 (2006).
- [4] X.-L. Guo, D. Fujita, N. Niori, K. Sagisaka and K. Onishi, *Nanotechnology*, **18**, 195201 (2007).
- [5] D. Fujita, K. Onishi and N. Niori, *Microscopy Research and Technique*, **64**, 403 (2004).
- [6] D. Fujita and K. Kumakura, *Applied Physics Letters*, **82**, 232964 (2003).
- [7] D. Fujita, H. Itoh, S. Ichimura and T. Kurosawa, *Nanotechnology*, **18**, 084002 (2007).