

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

物体 (object) は物質 (substance/matter) から成り立ち、物質は原子から構成されている。物質の構造 (structure) や性質 (物性: properties) は原子レベルでの配列や組織、化学結合の様式に起因している。物質のなかで人類にとって有用な物性や機能を有するものは材料 (materials) と呼ばれる。物質科学とは、物質の詳細 (組成、構造、組織、状態) を原子レベルで知ることから始まる。さらに、それらの有する物性を探索し、原子の集合体である組織 (texture) を制御し、表面の形態 (surface topography) を加工することにより、有用な機能 (functionality) を発現する材料を創製するのが材料科学である。

近年の顕微計測技術と微細加工技術の進展により、ナノスケールでの物質・材料の研究開発が可能になった。次元の一つが 100 nm 以下の物質・材料やデバイス、典型的にはナノチューブや量子ドットなどはナノ物体 (nano-object) と呼称される。また、ナノスケールで表面構造や内部構造を組織制御・形態制御された材料はナノ構造化マテリアル (nanostructured materials) と呼ばれる。次世代のナノエレクトロニクス、スピントロニクス、高効率太陽光発電セルなどの高度に情報化された省エネルギー社会の実現を牽引する革新的な材料は、表面効果、量子効果などのナノスケールのサイズに起因した特有の機能や物性を利用する可能性が高い。このような革新的ナノマテリアル研究を効果的に推進するためには、“ナノスケールの創製と加工の技術” とともにナノスケールで構造と物性を解析する技術 (“ナノ計測技術”) が共通研究基盤として重要な役割を果たしている。

たとえば、情報通信分野などの先端産業では、半導体集積回路などのエレクトロニクスデバイスやハードディスクなどの磁気デバイスのサイズは二桁ナノスケール (数十ナノメートル) へ到達して久しい。そのような超微細デバイスの製造には一桁ナノスケール (数ナノメートル) 以下の加工技術と検査技術が求められている。産業界における先端的なナノスケール素子の研究開発においてもナノ創製技術とともにナノ計測技術が基盤として重要な役割を果たしていると云える。このことから分かるように、ナノテクノロジー・材料分野の研究開発 (R&D) を推進するキーテクノロジーとして、“ナノ計測技術” には一層の高度化が望まれている。

ナノスケールでの計測としては、表面敏感ナノ計測とバルク敏感ナノ計測に分けられる。当グループは、表面敏感ナノ計測の一つである“表面ナノプローブ技術”の研究開発と応用を担当する。ナノスケールの探針 (プローブ) を対象材料の表界面において近接相互作用させることにより、表面の構造、状態、物性、機能などを計測する手法である。表面ナノプローブ技術は、手法として走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy, SPM) を用いる。SPM によるナノプローブテクノロジーが他のナノスケール計測手法と大きく異なる特徴としては、創製と計測の両面を有する技術であることが挙げられる。例えば、ナノプローブ技術

は表界面構造やナノ機能を原子スケールの空間分解能で計測する手法であると同時に近接相互作用を用いてナノスケールで表界面を加工・創製・操作する手法としても用いられる。

従来、ナノ構造材料の計測は、“材料創製環境”あるいは“機能発現環境”とは異なる装置固有の“計測最適環境”で行われるのが通常であった。一方、社会ニーズの高い環境・エネルギー材料の多くは多様な環境場で機能を発現させる材料である。例えば、太陽光発電材料は制御された光照射場において光電変換機能を最大限に発現することが望まれる。光触媒材料における光誘起超親水化の機能発現メカニズムを解明するためには光照射場における表面電子状態の *in-situ* 計測が有効である。ナノ粒子の触媒作用を理解するためには温度可変場かつガス雰囲気制御場における吸着子と表面の相互作用の解析が重要である。このような環境場を制御した計測技術は“その場計測技術”として開発されてきたが、さらに原子レベルの機能発現メカニズムを明らかにするためには「ナノスケール動的計測」であるアクティブナノ計測の発展が望まれる [1]。SPM は計測空間が比較的コンパクトであるという特徴を有する。このコンパクト性により、ナノプローブ技術は制御された環境場を計測空間に積極的に導入するアクティブナノ計測を実現する上で優位性を有する。また、アクティブナノ計測はナノ創製加工とナノ計測解析の積極的な融合を意味している。このような融合技術こそが、先端的なナノスケール部材の研究開発における“ジャンプアップ的なイノベーション”に求められている。

上記のように、ナノメートルスケールで材料を開発する立場からの要請としては、①創製技術と計測・評価技術の融合、②機能発現環境や物性探索環境での計測・解析の実現が求められる。さらに、表面の構造のみならず物性と機能を探索することが求められており、③計測機能の多元化が要請されている。第3の要請である“計測機能の多元化”とは、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（多元ナノ計測：Multichannel Nanocharacterization）することである。当グループでは、先進材料研究からの要請①②③を実現するナノ計測技術として“制御された場における表面多機能ナノプローブ技術”の開発を推進している。このような環境場制御ナノプローブ技術では、材料の創製環境や使用環境に近い環境もしくは重要機能や新規物性が発現する場を“アクティブ操作”として計測スペースに付加しながら、ナノスケールの計測や加工を行う。これにより材料の機能発現や創製メカニズムを明らかにすることを目指している（図1参照）。

一方、ナノ計測機能を高度化するのみならず、再現性や定量性を高める努力も必要である。ナノマテリアルがその有用性を発揮し、部材もしくは製品として社会受容されるためには、生み出されたナノ製品（nanoproducts）の安全性検証が不可欠である。そのためにはナノマテリアル計測を定量的かつ統一的に行う必要がある。国際的な合意に基づく標準化の確立が望まれる所以である。表面ナノプローブ技術の定量性を高め、信頼される計測技術とするためのプレ標準化研究は国際的なスキームに則り、中長期的に取り組む必要がある。我が国のナノテク・材料研究を支える中核機関の一つである NIMS は標準化の先導が望まれている。当グループはナノプローブテクノロジーの定量化とナノ計測技術の標準化を重要ミッションで

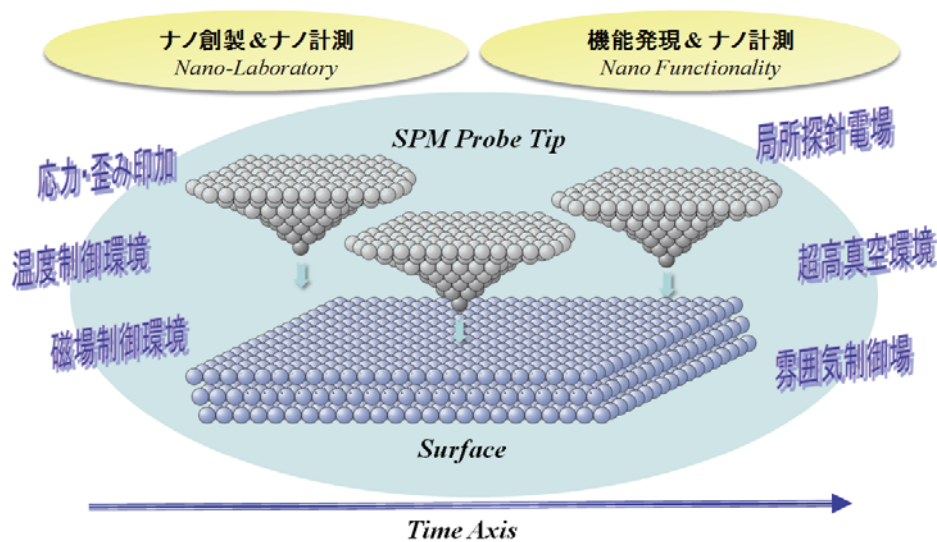


図1. ナノテクノロジー活用マテリアル研究の基盤＝「制御環境場における表面ナノプローブ計測」.
材料の創製環境、機能発現環境における高分解能・多機能ナノ解析を目指す

あると考えている [2]。

2. 研究目的

NIMS のタスクの一つとしては、「ナノテクノロジーを活用した物質・材料研究 (nanotechnology- driven materials science)」が挙げられる。新規にナノ構造化材料やナノ物体を創製し、ナノサイズ効果に由来する新しい機能を探索するというニーズに則した表面ナノプローブ計測技術が求められている。このような観点から“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とナノ材料応用”を主目標とする。ナノ創製技術と融合した表界面ナノ解析、外場からの刺激と応答によるナノ構造制御、多様な環境場におけるナノ機能探索をターゲットとする。さらに表面ナノプローブ計測の普及を図るため、再現性や信頼性のある定量計測法の確立ならびに計測手法の標準化を先導する。

上記ターゲットを実現するためには、“制御された多様な環境場”において多元計測が可能なプローブ顕微鏡技術が必要となる。求められる計測機能としては、原子スケールでの表面構造や局所状態密度などの実空間計測が第一に必要である。さらに対象となる表面ナノ構造体の3次元形状(寸法)を定量的にイメージング計測することが求められる。計測すべき材料特性としては、表界面構造、ナノ物体形状寸法、電子状態、スピン状態のみならず、発光特性、電気伝導などの機能特性が重要である。さらに、多元ナノプローブ計測空間において、制御環境場(超高真空場、応力場、照射場、温度可変場、電場、磁場)を複合的に導入する技術を開発する。

3. 研究の計画

本サブテーマにおいては、高温、低温、磁場、真空、応力歪場などにおいて創製機構や機能発現を高分解能計測できる表面多機能ナノプローブを開発する。三次元形状、表面原子構造、局所状態密度、光学的特性、磁気的特性などの多元的表面ナノ機能計測を実現する。また、

アクティブナノ操作による表面ナノ創製技術の開発を行う。さらに、表面多機能ナノプローブ技術をグラフェンなどの興味ある次世代材料研究へ応用する。

重点的な研究開発項目として、①多元的な表面ナノプローブ技術の高度化、ならびに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に関する研究を行う。社会的ニーズへの対応を図る基盤的研究として、③表面ナノプローブ計測法の定量化と標準化の整備を促進したい。まず、NIMS 第2期中期計画の前半部分において、①②に関する基盤要素技術の開発を推進する。プロジェクト後半において、開発された基盤要素技術の統合により、④多様な環境における表面ナノプローブ計測を実現する装置と手法の開発を行う（図2参照）。

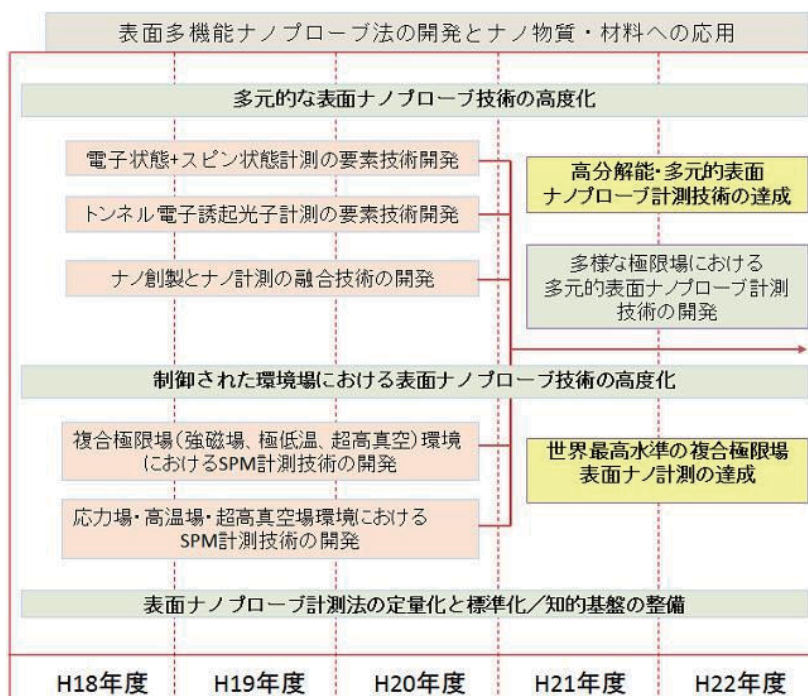


図2「表面多機能ナノプローブ法の開発とナノ物質・材料への応用」研究開発計画

4. 平成 21 年度の成果

平成 21 年度は、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を行うと共に、ナノ材料の機能物性ならびに構造に関する研究への応用を展開した。NIMS 内外の研究グループとの連携により、金属、半導体、酸化物、フラーレン、グラフェン、光触媒、金ナノ粒子などの多様なナノ物質・材料研究への応用研究を行った。

(1) 電子・スピン状態計測要素技術

表面ナノ構造の電子状態やスピン状態を原子分解能で計測することが可能な精密走査トンネル分光法 (STS) に関する基盤要素技術の開発を行った。低温 (~ 77K) かつ超高真空環境を用いて精密な原子分解能 STS 計測技術の向上を行っており、その有用性を興味ある半導体やグラフェン等の表面ナノ構造に対して実証している [3,4]。

近年、我々は Si(111)- 7 × 7 再構成表面の再考察を行っており、特に、電界放射領域での

原子分解能 STM/STS 計測を試みる過程において、電界放射共鳴状態での複雑なモザイク様パターンを呈する表面局所状態密度 (Local Density Of States: LDOS) イメージを報告した [5]。そのモザイク様パターンの表面 LDOS が生じた起源を探索する研究において、電界放射領域における低温 UHV-STM 計測から、Si(111) 再構成表面における 7×7 ハーフユニットセル内でのセンターアダトム (center adatom) と呼ばれる Si 原子が電子注入によってユニットセル内の準安定サイトへシフトする現象を明らかにした。さらにセンターアダトムの STM トンネル電流誘起シフト現象を詳細に解析し、人工的に制御することが可能な「新たなタイプの STM 原子操作法」であることを実証した。この STM 原子操作により、ハーフユニットセル内の表面電子状態 (LDOS) を制御した結果を、「原子スケールでの多準位スイッチング現象の観測」として Nanotechnology 誌にて報告した [6]。また、図 3 に示すように、中心のハーフユニットセル (Unfaulted Half) の周りの 3 つのハーフユニットセル (Faulted Half) における近接センターアダトムを順次操作することにより、原子操作をされていない中心のハーフユニットセルの表面電子状態に大きな影響を及ぼしていること、具体的には LDOS が増大していることが明らかになった。

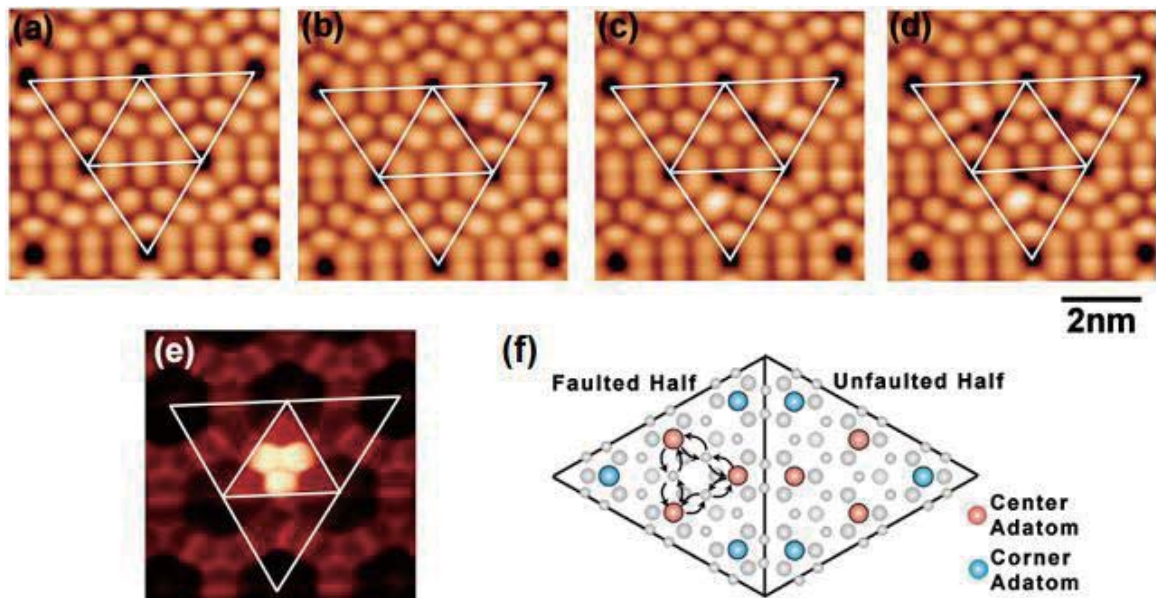


図 3. (a)-(d) Si(111)- 7×7 再構成表面における一連の STM 誘起アダトムマニピュレーションを実証する STM トポグラフィイ像、中心のハーフユニットセル (Unfaulted Half) の周りの 3 つのハーフユニットセル (Faulted Half) における近接センターアダトムを順次操作. (e) センターアダトム操作後 (d) の dI/dV 像 ($V_s = +0.5$ V, $I_t = 0.5$ nA). 原子操作されていない中心のハーフユニットセル (Unfaulted Half) の電子状態が極端に変化していることに注目. (f) Si(111)- 7×7 DAS 構造におけるアダトム位置シフトの模式図

(2) トンネル誘起光子計測要素技術

UHV 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空間分解能マッピングもしくは分光解析するための要素技術開発ならびに発光材料への応用を行っている。安定かつ高空間分解能のトンネル発光イメージングを実現するために、直流マグネトロンスパッタ法による Au/ITO 複合薄膜被覆を施した光ファイバー導電性透明プローブを試作し、その特性を評価した。走査オージェ電子顕微

鏡により Au 薄膜 (13nm) が全面均一に被覆していること、この膜厚で十分な光透過率 (～50%) と良好な導電性 (～ 10^7 S/m) を有していることを確認し、p 型 GaAs(110) 表面ならびに Au(111) 表面における STM ルミネッセンス計測により、Au/ITO 複合薄膜被覆探針は STM-TL 計測に適していることを Nanotechnology 誌に報告した [7]。

これまでに、本システムにおいては、トンネル電子励起による探針光集光ルミネッセンス計測のみならず、光ファイバー STM 探針によるレーザー (波長 405 nm) 励起発光 (photoluminescence, PL) 計測を可能にしてきた。一方、光触媒材料などの環境・エネルギー材料の研究においては、局所的な光照射場を創製し、制御された光照射下における表面電子状態や光触媒反応のナノプローブ in-situ 計測のニーズがある。しかしながら、外部からレーザー光を導入しても、探針直下領域は探針の有限サイズの効果により陰になるため、光照射密度は大きく減衰していると考えられる。そのため、探針直下を照射可能な光導入機構が実現すれば、光照射密度を大きく保ちながらナノプローブ計測が可能になる。このような新たなニーズに対応するために、光ファイバー探針に LED 紫外光 (波長 : 365 nm) を導入、探針直下のナノエリアに局所的紫外線照射場を形成しながら高分解能 STM 計測が可能なナノ光照射場 STM への改造を進めている。光触媒材料や太陽光発電材料などの表面光誘起効果を利用した系における反応プロセスをその場ナノ計測できる新たなナノプローブ法とすることを目指している。

(3) ナノ創製・ナノ計測融合技術

我々は、表面ナノプローブ法の計測空間に材料創製場や表面反応場を創出することにより、ナノ創製・ナノ計測融合技術の開発を目標としている。ナノ計測・ナノ創製加工のための有効な手法として、表面反応過程の時空間ナノ計測ならびにボトムアップ型ナノプローブ (ナノ構造創製+ナノ構造制御) の開発を行った。

温度可変型 UHV-SPM は、高温ナノ反応を利用した創製や加工、例えば、原子線照射による表面再構成、表面における酸化還元反応、表面析出反応によるナノグラフェン創製などのその場解析が可能であり、ナノマテリアル創製のメカニズム解明に有効である。例えば、半導体ゲート絶縁層として広く用いられている SiO₂ 超薄膜の高温での安定性評価では温度場を制御しながらのその場ナノ観測技術が重要である。この場合、測定対象である SiO₂ 超薄膜における表面トポグラフィーのみならず、絶縁性の評価が重要である。このことから、高温での耐性のある導電性探針を用いた非接触原子間力顕微鏡 (NCAFM) 計測 (トポグラフィー、導電性) ならびに STM (原子構造、電子状態) の複合多元ナノ計測が効果的である。しかしながら、NCAFM に広く用いられるカンチレバー型のフォースセンサーは高温耐性が弱い。～800K 以上での高温場計測の場合、試料放射熱の影響 (温度上昇) による共振振幅の減少により測定が困難となる。高温場では、共振周波数 (1MHz クラス) が高い水晶振動子型探針 (Quartz Length Extension Resonator : QLER) を用いた NCAFM 計測が有効である。

高温場での SiO₂ 超薄膜 (2nm) /Si(111) の分解過程その場計測の例を図 4 に示す。SiO₂

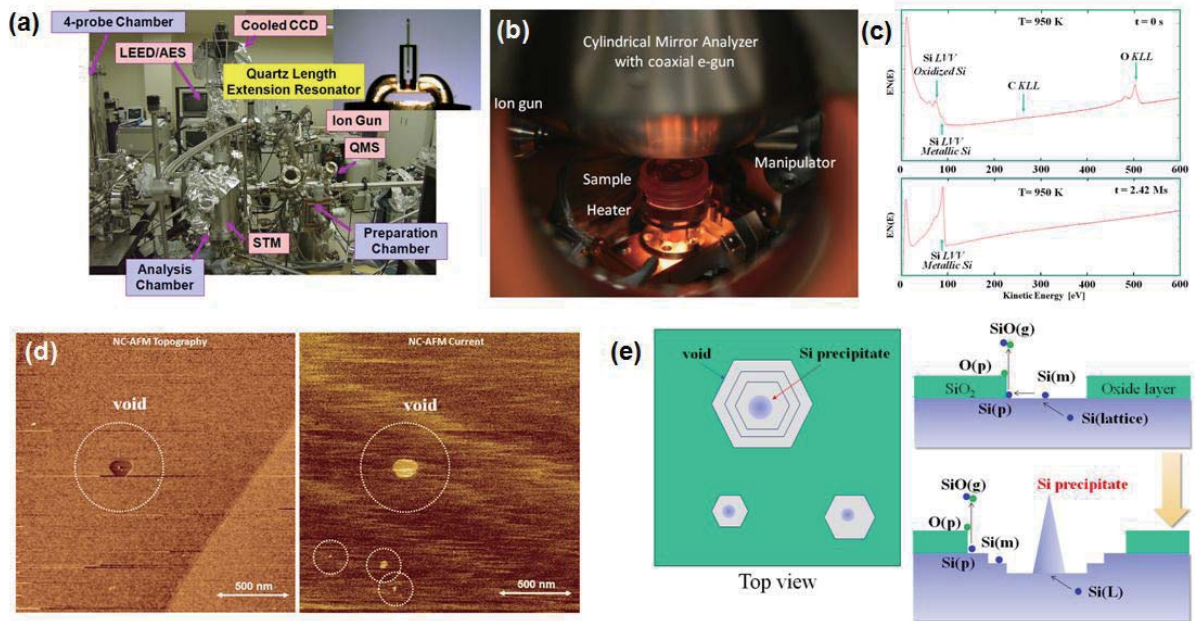


図 4. (a) 温度可変 SPM(NC-AFM, STM) 装置と導電性水晶振動子 (QLER) プローブ. (b) 高温場走査オージェ顕微鏡. (c) $\text{SiO}_2(2\text{nm})/\text{Si}(111)$ 基板試料の高温 (950K) 保持開始時 (上: SiO_2 薄膜) と 2.42Ms 経過後 (下: 清浄 $\text{Si}(111)$) のオージェスペクトル. (d) $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 表面 (950K) の NCAFM トポ像と同時計測電流像; 酸化膜熱分解初期における void と Si 核の形成を示す. (e) 高温場 SiO_2 薄膜分解過程におけるエッチングとナノ突起成長競合プロセス. $\text{Si}(111)-7 \times 7$ 表面においてエッチングが Layer-by-layer に進行すると同時に Si 再析出によるナノ突起構造成長

薄膜は絶縁体であるから、導電性 W 探針を先端に取り付けた水晶振動子型探針を用いた NCAFM によるトポグラフィ像-電流像の同時計測を行った。また、並行して走査オージェ電子顕微鏡による高温場その場測定を行い、表面における組成と形状の時間変化をモニターした。真空中でのシリコン酸化膜の熱分解過程は、反応式 $\text{Si} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SiO}$ に従って SiO が昇華するプロセスである [8]。Conductive NCAFM により表面導電性が確認された段階において STM 計測を同一 QLER 探針で開始した。導電性のナノドメインは、酸化膜より 1nm 程度低い凹部 (void) を形成している。これらの凹部内表面では 7×7 再構成ドメインが露出していることを原子分解能 STM 観察により確認した。また、ボイドの中央部分には数ナノメートル高さの微結晶 (nano protrusion) が析出成長していること、さらにボイド内では 7×7 清浄面のエッチングが進行していることが明らかになった。Conductive NCAFM により、これらのナノ突起は導電性があることが判明、また、走査オージェ顕微鏡による化学組成計測からナノ突起は Si と判断される。 7×7 表面が露出すると清浄表面上 Si 原子が移動しやすいため、清浄面 Si が優先エッチングされ、余剰 Si 原子が再結合核形成することによりナノ突起状に成長すると考えられる (原子層毎エッチングとナノ突起形成の競合プロセス)。余剰 Si によるナノ突起は時間経過とともに成長し、表面全体のラフニングが進行する。

QLER 探針による高温場での Conductive NCAFM - STM 複合計測は上記例のように $\sim 1000\text{K}$ までのその場計測を可能にする。しかし、更なる高温でのその場計測を実現するためには輻射熱のシールドを施し、QLER の共振を安定に保持することが重要である。適用可能な環境場を拡大することにより、グラフェンや h-BN 等の次世代デバイス用として期待され

る超薄膜の創製プロセスのその場モニタリングや High-k / Low-k などの多様な誘電体超薄膜の高温-真空環境における安定性のナノスケール評価法として期待できる。また、ガス雰囲気でも安定な導電性酸化物探針を開発することにより、高温-ガス雰囲気との組み合わせによる触媒反応のナノスケールその場解析法としても応用展開が期待される。

(4) 複合極限場 SPM 計測技術

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いる。これまでに、可変高磁場環境 (0 ~ 11T)、超高真空環境 ($P \sim 10^{-9}$ Pa)、極低温環境 (400mK ~ 77K) における原子分解能 STM/STS 計測のための基盤要素技術の開発を行ってきた。世界各国、特にドイツや米国における最高水準の複合極限場 UHV-STM/STS 装置に比較して、複合された極限場環境において、トップレベルの高磁場環境での UHV-STM 装置の開発と原子分解能表面電子状態計測を目指している。本システムの概要を図 5 に示す。極低温環境は超高真空対応のベーカーブル³He クライオスタットシステムにより 400mK を実現し、30 時間の保持時間を有する。高磁場は Nb₃Sn 超伝導マグネットにより、4.2K において 16T を STM 計測空間に実現できる。STM 探針先端が原子レベルで尖鋭であることを電界イオン顕微鏡 (FIM) により評価できる。また、スピン偏極用探針や表面超薄膜を作製可能な多元電子ビーム蒸着成膜機能、試料表面清浄化のためのアルゴンイオンスパッタシステム、表面構造・組成を解析可能な低速電子線回折 (LEED) / オージェ電子分

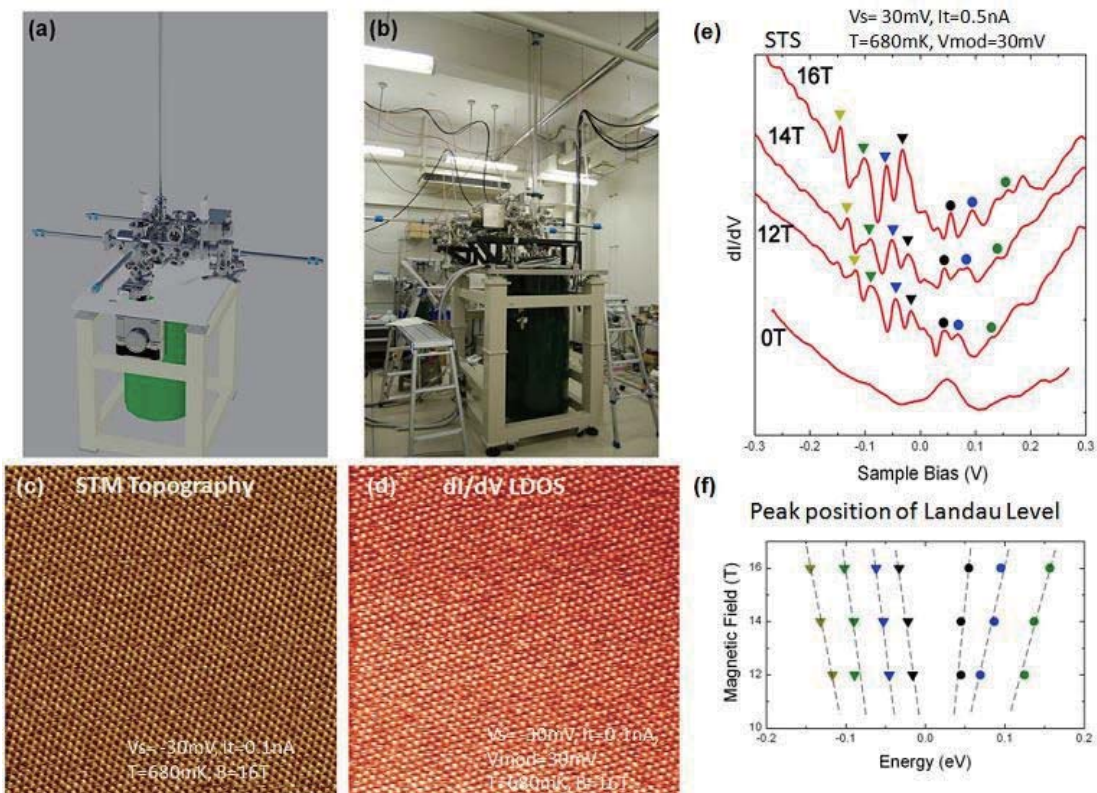


図 5. (a) 複合極限場 STM/STS 計測システム全体図. (b) 組み立てられた極限場 STM/STS 計測システム. (c-d) 世界トップレベルの高磁場 (16T) かつ極低温環境 (680mK) におけるグラファイト表面の原子分解能 STM トポグラフィー像ならびに原子分解能 dI/dV (表面 LDOS) 像. (e) 高磁場/極低温/UHV 環境における精密トンネル分光: グラファイト表面二次元電子系ランダウ量子化の観測. (f) ランダウ準位のピーク位置の磁場依存性

光 (AES) システムを装備する。平成 21 年度は 16T の高磁場を発生可能な超伝導マグネットを超高真空システムに組み込み、原子分解能計測の検証を行った。トップレベルの複合極限場 (16T、680mK、 $\sim 10^{-9}$ Pa) において、グラファイト (HOPG) 表面の原子分解能 STM トポグラフィ像ならびに原子分解能 dI/dV 像 (表面 LDOS) の観察を達成した。さらにグラファイト表面二次元電子系の可変高磁場下におけるランダウ量子化を観測した。複合極限場 SPM 計測技術の開発により、表面ナノ構造における低次元性電子波の引き起こす新たな機能の探索や“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。実際の系への応用としては、FCC 貴金属 (Cu) や合金 (Cu-Al) の最密 (111) 表面における表面二次元電子状態の定在波、二次元バンドマッピング、表面超構造による電子状態の変化などを行っている [9-11]。

(5) 応力場 SPM 計測技術

制御環境場における表面ナノプローブ技術の高度化として、超高真空場+温度可変高温場+応力・歪み場を複合させた STM/AFM 計測を実現するための基盤要素技術の開発を行った。応力場印加としては、短冊状試料に対して楔形ジグ (石英製) にて上方変位を与えることにより実現し、一軸引張応力 (歪) を試料表面に発生させることができる。試料温度制御により、弾性的な歪を与えることができる。

これまでに本システムにおいて STM モードならびに NCAFM モードでの原子分解能イメージングを達成した。STM モードでは、Si(001) 再構成表面 (ダブルドメイン) における一軸性引張り応力の効果を応力場実空間計測から明らかにし、応力歪場により表面をシングルドメイン化できることを報告した [12]。NCAFM モードでの高分解能計測においては、レーザー光を用いる光楯子方式や光干渉方式ではなく、Piezo-resistive カンチレバーによる自己検出型センサーを用いた周波数変調 (FM) 検出方式を用いた。この自己検出型センサーはレーザー光や光検出系を必要としないため、光学系の位置合わせが不要であり、SPM ヘッドもコンパクトにできる。そのため、高温場や応力場への対応が比較的容易である。また、XY 軸は試料走査型、Z 軸はプローブ走査型とし、Z 軸走査のための Piezo スキャナーは SPM プローブホルダー組み込み方式とした。これは Z 軸方向の応答速度を大きくするためである。Si(111) 清浄表面においてステップとテラス構造を明瞭にイメージングすることができ、さらに探針先端状態が最適化された場合、Si(111) 表面 (7×7) 再構成超構造の原子分解能イメージングを達成した。また、高温かつ応力印加状態における Si(001) 表面構造のその場原子分解能測定を実現するために、直接通電加熱システムの電源ノイズ除去のための改良とトータル電流の軽減のために試料小型化を実施した。現時点では高温場かつ応力場でのその場原子分解能計測は STM モードに限定される。これはカンチレバー方式の NCAFM プローブは高温では共振特性が劣化するためである。今後は NCAFM モードでの高温場計測を実現するため、温度可変型 SPM において既に用いている高温耐性プローブ (導電性水晶振動子 QLER プローブ) を周波数変調検出方式で利用可能なシステム改造を行う予定である。

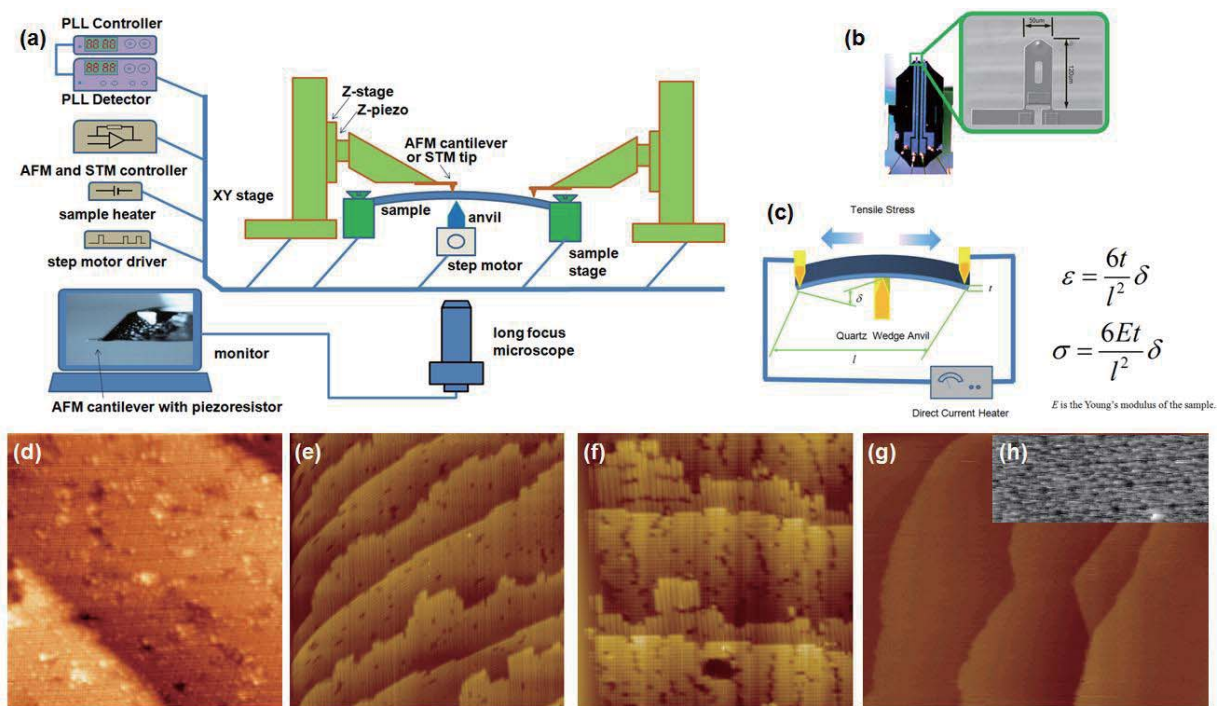


図 6. (a) 応力 / 歪印加可能な UHV-SPM(周波数変調方式 NCAFM-STM) 模式図. (b) Piezo-resistive 自己検出型カンチレバーセンサー. (c) 応力歪印加の模式図. (d) Si(111)-(7 × 7) 表面の高温 STM 像 (758K). (e) Si(100) 再構成ダブルドメイン表面の STM 像. (f) Si(100) 再構成表面の高温・応力場 (10.7MPa) その場 STM 像. (g-h) Si(111)-(7 × 7) 再構成表面の周波数変調 NCAFM 像

(6) 表面ナノプローブ計測量化・標準化・知的基盤

走査型プローブ顕微鏡法のナノスケール計測法としての標準化を先導するために、校正方法、適正な使用方法、定量化法などに関する基盤的な要素技術の開発を行った (図 7)。多様なデータ形式を統一的に取り扱うため、SPM データの転送フォーマットの標準化を国際標準化機構 ISO/TC201 (Surface Chemical Analysis) のスキームに基づいて推進している。データフォーマットの仕様を設計し、標準データフォーマットへの変換プログラムやデータ処理プログラムの開発を行った。データフォーマット形式としてはテキスト形式の標準化が DIS のステージに達している。並行してバイナリー形式のデータフォーマットの開発を進めている。ナノマテリアル三次元形状の定量計測技術としては、SPM 走査条件 (走査速度、フィードバックループゲイン、フィードバックセットポイント) の最適化、三次元ドリフト速度の定量測定と補正、探針先端形状効果の定量測定と補正が必要である。後者の目的で、プローブ三次元先端形状を定量的に表現するための探針形状関数 (Probe Shape Function; PSF) を提案し、標準試料 (Probe Characterizer) から PSF を実測するためのプロトコルとプログラム、ならびにトポグラフィー像の再構成プログラムを試作した。本手法は実測された PSF に基づいているため、一意的に補正像が得られるという利点がある。また、参照試料としてポリスチレン標準球形ナノ粒子を提案し、実際に探針形状関数を抽出できることを示した [13]。ナノスケールライン&スペース構造、ポーラスアルミナナノポア構造、ナノウィスカーなどの定量的な三次元形状計測へ応用している [14,15]。PSF に基づく像補正プロトコルを確立することにより、SPM トポグラフィー計測を“定量的に”補正できる [16]。

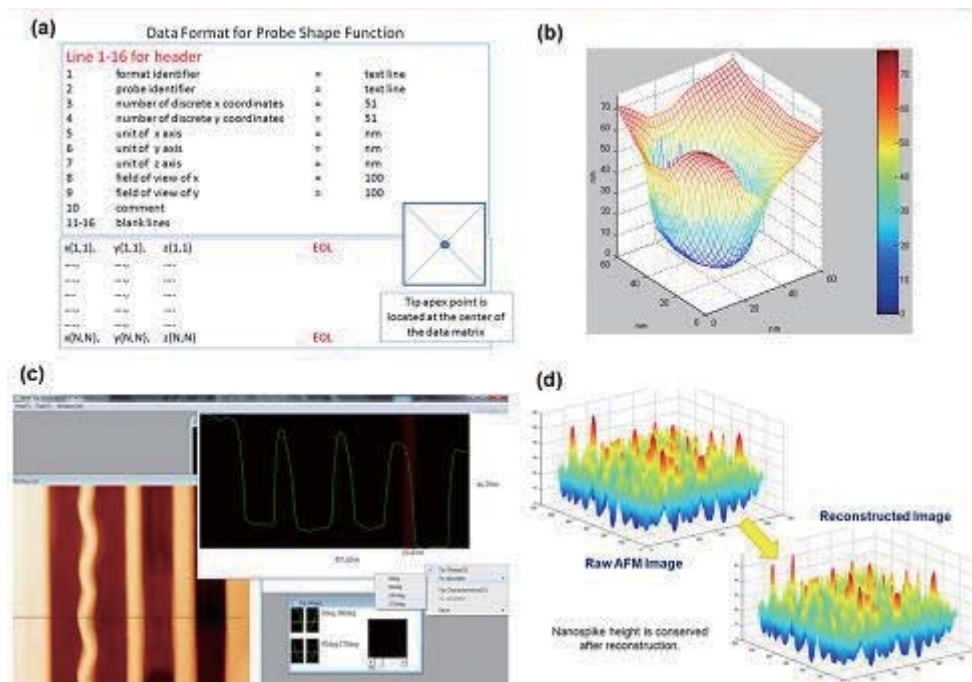


図 7. (a) 探針形状関数の定義. (b) 実測された探針形状関数の三次元像. (c) 探針形状関数抽出のためのプログラム. (a) 探針形状関数を用いた AFM トポグラフィー像の補正例 (ポーラスアルミナ)

4. 今後の方針

表面・表層・固体内部における「ナノ物質・材料研究のための高度ナノ計測基盤技術」において、本サブテーマは最表面における高度ナノ計測技術と位置づけられる。静的環境における計測技術から脱却し、ナノマテリアル研究のための制御場におけるナノ計測を目指しており、プロジェクトの理念を実現するうえで重要な役割を果たしている。材料創製や機能発現に関する極限場を計測空間に創製し、原子分解能でナノ機能を計測する試みは「ナノマテリアル研究開発を推進するキーテクノロジー」として期待されている。ベンチマーク的な研究を推進するグループは新たな物性探索を追求しており、材料研究を主体とした研究機関は少ない。NIMS は原子レベルでのマテリアル創製と極限環境計測を融合する研究分野ではナノ材料研究を主体とする研究機関としての強みを発揮している。平成 22 年度は“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”の開発の最終年度として以下の研究開発項目と先進材料への応用研究を実施する。

- ・ 基盤要素技術や開発パーツを統合化し、世界最高水準の極限場環境における STM/STS ナノプローブ計測装置を構築する。極限場環境での原子分解能 STM/STS 計測を興味ある材料表面へ応用する。

- ・ 応力歪場かつ高温場でのその場原子分解能イメージングに注力する。応力歪場環境で構造や機能に顕著な変化が期待できる物質・材料の単結晶表面に応用する。

- ・ 表面多機能ナノプローブ法によるナノ物質・材料の創製と計測の連携技術を更に進化させ、多様な物質・材料研究へ応用するとともに計測データ/計測プロトコル/プログラムの知的基盤整備を行う。

参考文献

- [1] D. Fujita and K. Sagisaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9, 013003 (2008).
- [2] D. Fujita, H. Itoh, S. Ichimura and T. Kurosawa, *Nanotechnology*, 18, 084002 (2007).
- [3] K. Sagisaka and D. Fujita, *Applied Physics Letters*, 88, 203118 (2006).
- [4] K. Sagisaka and D. Fujita, *Journal of Physics: Conference Series* 100, 052002 (2008).
- [5] K. Sagisaka and D. Fujita, *Phys. Rev. B*, 77, 205301 (2008).
- [6] K. Sagisaka, A. Luce and D. Fujita, *Nanotechnology* 21, 045707 (2010).
- [7] X. L. Guo, D. Fujita and K. Onishi, *Nanotechnology* 21, 045204 (2010).
- [8] P. Zhang, E. P. Nordberg, B-N. Park, G. K. Celler, I. Knezevic, P. G. Evans, M. A. Eriksson and M. G. Lagally, *New J. Phys.*, 8, 200 (2006).
- [9] Y.-H. Yu, K. Sagisaka and D. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47, 6096 (2008).
- [10] Y.-H. Yu, K. Sagisaka and D. Fujita, *Surf. Sci.*, 603, 723 (2009).
- [11] Y.-H. Yu, K. Sagisaka and D. Fujita, *Phys. Rev. B*, 79, 235427 (2009).
- [12] D. Fujita, M. Kitahara, K. Onishi and K. Sagisaka, *Nanotechnology* 19, 025705 (2008).
- [13] K. Onishi and D. Fujita, *J. Vac. Soc. Jpn.*, 51, 165 (2008)
- [14] M. Xu, D. Fujita, K. Onishi, and K. Miyazawa, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 6003 (2009)
- [15] M. Xu, D. Fujita and K. Onishi, *Rev. Sci. Instrum.*, 80, 043703 (2009).
- [16] D. Fujita, K. Onishi, M. Xu, *J. Phys. Conf. Ser.* 159, 012002 (2009).