

自己評価報告書

平成23年5月6日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2011

課題番号：20246012

研究課題名（和文） 電圧印加非接触原子間力顕微鏡／分光法による
固体表面間の結合形成過程の解析研究課題名（英文） Analysis of binding formation between solid surfaces by
bias voltage non-contact atomic force microscopy/spectroscopy

研究代表者

富取 正彦 (TOMITORI MASAHIKO)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授

研究者番号：10188790

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡、表面・界面物性、相互作用力、ナノコンタクト、結合力、コンダクタンス、トンネル障壁

1. 研究計画の概要

本研究の目的は、走査型プローブ顕微鏡（SPM）を基に独自開発した電圧印加非接触原子間力顕微鏡／分光法（Bias nc-AFM/S）を発展させること、探針と試料の間の相互作用引力・トンネル電流／（疑似）接触電流・エネルギー散逸・トンネル障壁の印加電圧に対する変化を高感度で同時計測すること、それによって探針と試料を極接近させたときに進行する試料表面上の原子・分子と探針先端原子の結合形成の過程、および、その電子状態変化を明らかにすることである。Bias nc-AFM/S では、「探針-試料間印加電圧をチューニングすることによって SPM 探針先端の電子準位と試料表面原子の電子準位の間形成される電子共鳴（結合）状態」を、印加電圧に対する相互作用引力の増加として検出する。これらの手法を用いて、探針と試料間の結合形成の原子スケール顕微分光情報を得る。

2. 研究の進捗状況

半導体-分子吸着系として、また、分子プローブとして、両末端にアミノ基を有する直線状の 4,4'-ジアミノ-*p*-ターフェニル分子（DAT）を Si(111)7x7 および Si(001)2x1 表面に真空蒸着した。これらを SPM/XPS などで解析し、吸着構造と電子状態を調べた。(111)面ではセンター吸着 Si 表面原子と多くの DAT がその片端のアミノ基で水素脱離結合していること、DAT 長鎖は試料表面上のセンター Si 原子に隣接したレスト Si 原子に弱く拘束され、他端のアミノ基のある末端は表面から離れていることがわかった。即ち、DAT の一方の末端のアミノ基およびその周辺で Si と

相互作用して、DAT の長鎖が基板面に対して斜めに立位している。基板と相互作用したアミノ基部位周辺で試料-探針間のトンネル電流が増大した。(001)表面では、両末端のアミノ基がそれぞれ表面 Si 原子と結合し、DAT の主骨格は基板表面に沿って Si ダイマー列上に配置された (Si ダイマー列方向に対して約 17° 回転して DAT 主骨格が配置)。DAT の主骨格の 3 つのベンゼン環に対応する 3 連のリングが観察された。像の電圧依存性を調べると、主骨格のターフェニル部位で電子状態のエネルギー依存性が観察された。第一原理計算と併せ、どの部位で強い相互作用が働いているか、画像化される分子と探針の相互作用を検討した。その結果、DAT の中央のベンゼン環と Si ダイマーがバタフライ結合し、さらに両末端のアミノ基が Si(001)面の Si ダイマーと強く相互作用することを示唆した。また、高感度な SPM 解析には平坦な基板が必要となる。そこで、機能分子吸着用基板として、数原子層の SiO₂ を成長させることによる酸化 TiO₂ 基板の平坦化技術を開発し、評価した。併せて、同時計測 SPM 制御システムの高機能化、高感度な水晶振動子力センサーと検出回路の開発を進めた。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

半導体と分子系の試料調製を進め、アミノ基を有する分子と Si 表面原子の相互作用および結合状態の概要を捉えることができた。その結合部位と電流の増減に関する知見、理論計算による解釈支援を進めた。また、SPM 観察・解析に適した試料作りで必要な原子スケールで制御された酸化 TiO₂ 表面の簡便な作

製法（シリカチューブ内での大気中高温長時間アニール：シリカの気相成長によって超構造の出現を伴うシリカ超薄膜ヘテロ膜堆積によるテラス拡張）、およびその解析法（水中での nc-AFM 原子スケール観察など）を確立した。また、探針と試料接近時の物理量の同時計測ソフト、および、高感度力計測システムの開発を進めた。一方、力計測を原子スケールで解析する際に、相互作用を増大させる特性を持つ良く規整された探針先端の調製法の確立が遅れ、相互作用力、エネルギー散逸量の同時計測の原子スケール解析が遅れがある状況である。

4. 今後の研究の推進方策

開発した SPM ベースの計測技術を活用して、Si とアミノ基を有する分子の相互作用がもたらす構造や電子状態の変化、平坦化された酸化表面の分子吸着に留まらずに、原子状水素ガス、アンモニアガスを吸着させた表面での分子と SPM 探針との相互作用の研究を進める。相互作用力の電圧依存性の解析を進めるために、先端にダングリングボンドを持ち、かつ、電流が流れる Si 探針の簡便な調製法を高温・電圧印加法を基礎に開拓し、相互作用力、エネルギー散逸量の同時計測の原子スケール解析を進展させる。

5. 代表的な研究成果

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 6 件）

- ① Akira Sasahara, Chi Lun Pang and Masahiko Tomitori, Atomic scale analysis of ultrathin SiO₂ films prepared on TiO₂(100) surfaces, J. Phys. Chem. C, 114 (47), 20189-20194, 2010, 査読有
- ② Takashi Nishimura, Atsushi Itabashi, Akira Sasahara, Hideyuki Murata, Toyoko Arai and Masahiko Tomitori, Adsorption state of 4,4'-diamino-*p*-terphenyl through an amino group bound to Si(111)-7x7 surface examined by X-ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy, J. Phys. Chem. C, 114 (25), 11109-11114, 2010, 査読有
- ③ Akira Sasahara and Masahiko Tomitori, Frequency modulation atomic force microscope observation of TiO₂(110) surfaces in water, J. Vac. Sci. Technol. B 28 (3), C4C5-C4C10, 2010, 査読有
- ④ Zubaida A. Ansari, Toyoko Arai, and Masahiko Tomitori, Low-flux elucidation of initial growth of Ge clusters deposited on Si(111)-7x7 observed by scanning tunneling microscopy, Phys. Rev. B, 79 (3),

033302-1 - 033302-4, 2009, 査読有

⑤ 富取正彦, 新井豊子, 走査型プローブ顕微鏡にみる電圧印加のナノ力学的相互作用, 表面科学, 29 (4) (2008) 239-245, 査読無

〔学会発表〕（計 37 件）

- ① 小田将人, 西村高志, 笹原亮, 村田英幸, 新井豊子, 富取正彦, Si(001) 表面における DAT 分子の吸着構造と電子状態, 日本物理学会第 66 会年次大会, <http://www.soc.nii.ac.jp/jps/index.html>, 2011. 3. 25-28, 新潟大学 五十嵐キャンパス (新潟県)
- ② T. Arai, T. Sakuishi, K. Hori, M. Tomitori, Development of SPM instruments and tip preparation for force sensors, 13th International Conference on Noncontact Atomic Force Microscopy, 2010. 8. 02, 石川県立音楽堂 (石川県)
- ③ T. Arai, K. Kiyohara, T. sato, S. Kushida, M. Tomitori, Surface electron spectroscopy based on nc-AFM with changing bias voltage at close tip-sample separation, ACSIN 10, 2009. 9. 23, Granada (Spain)
- ④ 新井豊子, 富取正彦, 第 70 回応用物理学会学術講演会シンポジウム「非接触原子間力顕微鏡で拓くナノテク最前線」, 非接触原子間力顕微鏡による相互作用力・電流・散逸エネルギー測定による表面解析, 2009. 9. 08, 富山大学 (富山県)
- ⑤ 富取正彦, 走査型プローブ顕微鏡技術によるナノスケールの物性計測と操作, 日本顕微鏡学会第 52 回シンポジウム, 2008. 10. 17, 千葉大学 (千葉県)

〔図書〕（計 1 件）

- ① 富取正彦 (分担執筆) 共立出版「実験物理学シリーズ 6 走査プローブ顕微鏡」(重川秀実、吉村雅満、河津璋 編) 発展編 第 10 章「非接触 AFM の発展」2009 年、357-363

〔産業財産権〕

○取得状況（計 1 件）

名称: Positioning mechanism and microscope with the same (ポジショニング機構、及び、それを用いた顕微鏡)
発明者: 富取正彦、新井豊子、中榮穰
権利者: 北陸先端科学技術大学院大学
種類: 特許
番号: US 7,672,048 B2
取得年月日: 2010 年 3 月 2 日
国内外の別: 国外 (米国)

〔その他〕

ホームページアドレス

http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/kkk/Tlab/Tlab_home-j.html