

「高度情報処理・通信に向けたナノファクトリーとプロセス観測」  
平成 14 年度採択研究代表者

川勝 英樹

(東京大学 教授)

「超高速・超並列ナノメカニクス」

## 1. 研究実施の概要

微細な振動子を用いた質量や場の計測を高度化し、原子レベルの質量検出や、オングストローム前後の振幅を用いた、様々な環境下での力の3次元マッピングを可能とする。上記を実現するため、新たな振動子の作製方法、振動計測方法、信号処理方法を実現した。2005年度は、ヘテロダインレーザドップラー計と市販カンチレバーの撓み2次および3次モード(1.6 MHz, 4.7 MHz)を用いて、サブオングストロームの振幅で原子像取得、超高真空中で、カンチレバーの2次モードを用いた振幅変調(AM)による原子像撮像、1フレーム/s程度以上での高速撮像、室温での単原子マニピュレーション、を示した。他に、酸化されにくいシリコン(111)面の構造を明らかにし、力検出素子であるカンチレバーで自己組み立て式(Self assembling cantilever)のものを実現した。カンチレバーの質量変化と周波数変化を原子数個から数立方nmオーダで評価可能なアトムプローブを設計した。

## 2. 研究実施内容

### (目的1) 原子間力顕微鏡の高度化・高性能化

原子間力顕微鏡の力検出素子の振幅を従来のnmオーダからオングストロームないしサブオングストロームとし、かつ良好な像の取得と単原子マニピュレーション機能を実現すること。

### (実施内容)

2005年度は、ヘテロダインレーザドップラー干渉計のノイズを低減させ、さらに良好な像

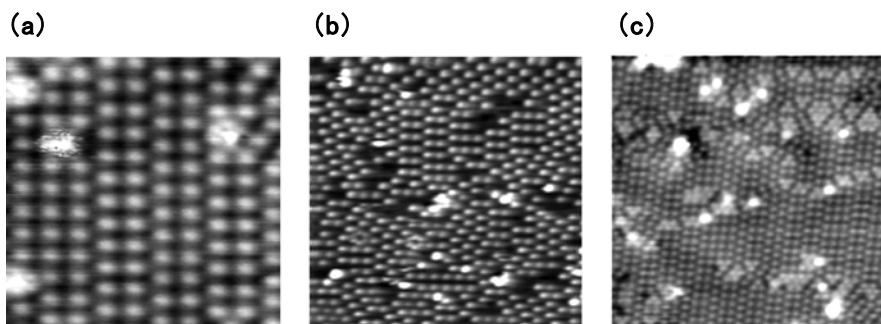


図1. 急冷したシリコン(111)面の各種ドメインの観察。(a) c 2 x 8, (b) 1 x 1, (c)  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  と c 2 x 8 の混在。

を得ると共に、堅めのカンチレバーを用いて、スナップインの生じにくい撮像と単原子マニピュレーションを実現した。また、振幅変調（AM）も用いた高速撮像、単原子マニピュレーション、様々な試料への適応を目指した。

図1は、カンチレバーの2次モードとオングストロームの低振幅撮像を行って、シリコン（111）面の様々なドメインを観察したものである。撮像中の相互作用を選ぶことにより、試料表面のマジッククラスターを蹴飛ばさずに撮像することに成功している。準安定な面の観察にも成功している。

図2は、カンチレバーの3次モード（4.7 MHz）を用いた撮像結果である。カンチレバーの節から先端までの、16ミクロンの間に計測光を位置決めし、FM法により撮像に成功している。今後、5ミクロン程度の高周波カンチレバーをその1次モードで用いることの予備検証として有効であった。

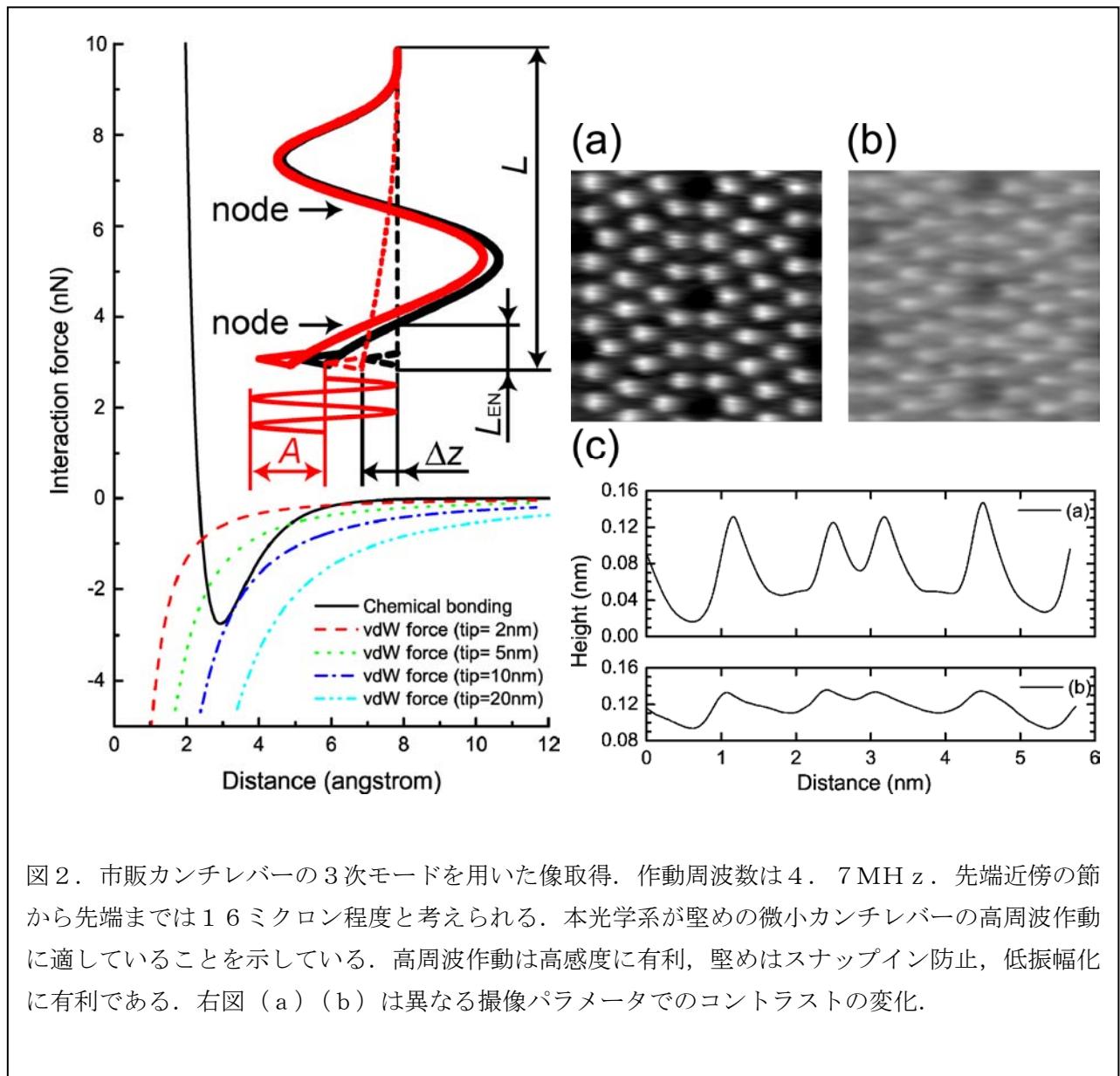
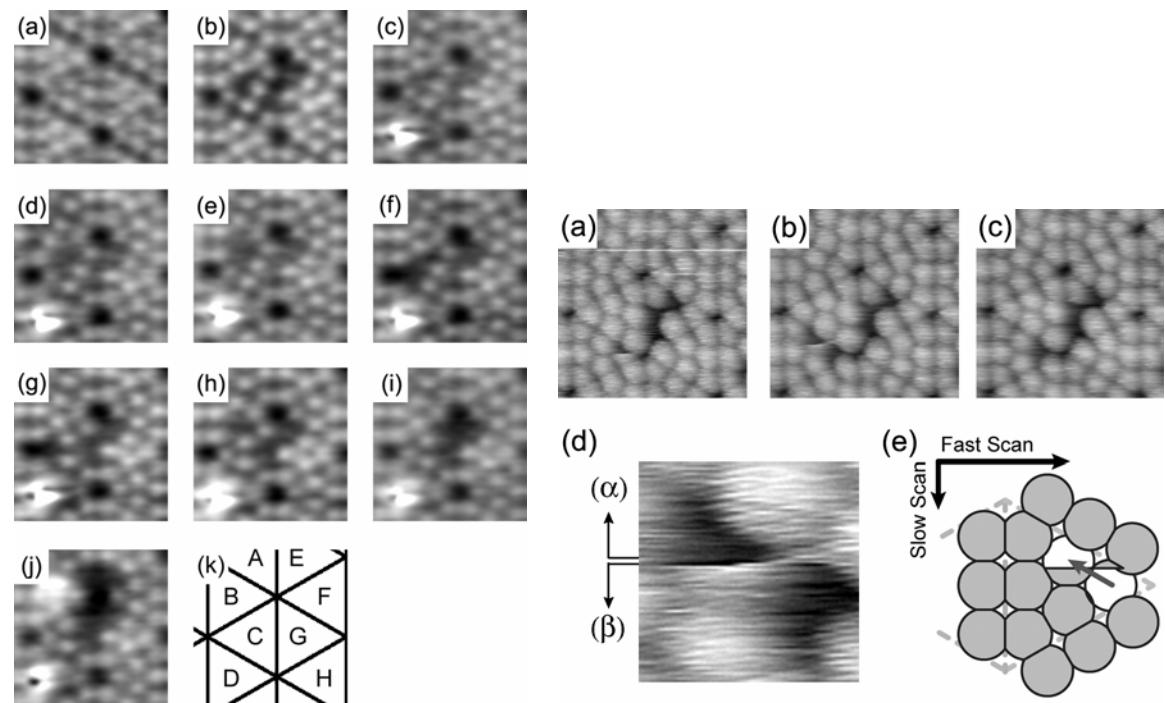


図2. 市販カンチレバーの3次モードを用いた像取得。作動周波数は4.7 MHz。先端近傍の節から先端までは16ミクロン程度と考えられる。本光学系が堅めの微小カンチレバーの高周波作動に適していることを示している。高周波作動は高感度に有利、堅めはスナップイン防止、低振幅化に有利である。右図(a)(b)は異なる撮像パラメータでのコントラストの変化。

図3, 図4のそれぞれに, 探針の斥力領域への押し込みと, 引力領域での引っ張りによる単原子マニピュレーションを示す. 常温でのマニピュレーションの例は初めてである. 堅いカンチレバー, 低振幅, 高ノイズマージンが有効であることが確認された.

高速撮像は動的に変化する試料表面の撮像のために重要である. 今まで広く用いられている周波数変調法(FM法)の回路は比較的時間を要する手法であるのに対し, 振幅変調法(AM)の回路は高速にしうる. 通常の高Q値環境では, 静定に時間を要するため, FM法が有利であるが, 高周波のカンチレバーを用いている場合, 必ずしもそれは当てはまらない. 今まで, Q値を意図的に落としたカンチレバーによる, 超高真空中AM法撮像の例はあるが, われわれは, カンチレバーの高次モードを用いることにより, 比較的高いQ値を維持したままで, 1フレーム/sのレート以上での撮像を実現した. 現在, ビデオレート化を進めている.



カンチレバーのQ値は, カンチレバーの表面の状態によって大きく影響される. 一般的に酸化膜を加熱等により除去するか, 水素終端することがQ値向上に有効であるとされている. 酸化膜を除去されたカンチレバーは, 超高真空中で良好なQ値を示すが, 数時間掛けて酸化され, Q値の低下を示す. 図5に示す成果は, 加熱したシリコン(111)面を急冷し, 様々なドメインを生じさせた上でチャンバ内で酸素に暴露したものである. その結果, Si(111)c2x8が極めて低い活性を示すことが明らかにされた. まだカンチレバー表面全体をc2x8とする手法は見出していないが, 酸化されにくく, 高Q値を維持するカンチレバーの処理方法として注目している.

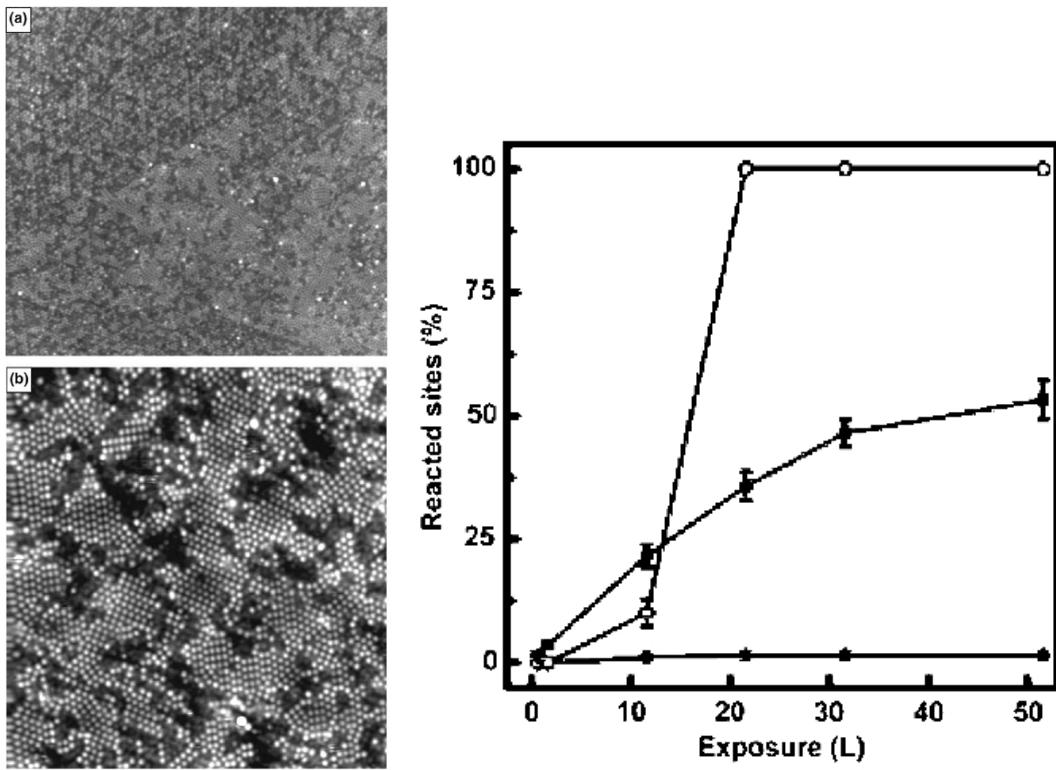


図5. シリコン(111) c 2×8, 7×7, 1×1等の混在する試料を数10ラングミュアの酸素に暴露し、その変化をSTMで観察した。その結果、c 2×8の活性が低いことを見出した。(b)は反応しなかったc 2×8の島が残っていることを示している。右図は、活性の大きい順に、7×7,  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , c 2×8である。

#### (目的2) 高周波・高Q値カンチレバーの実現

本プロジェクト発足当時は、カーボンナノチューブ(CNT)をバネ部として用いるカンチレバーの実現と、それを用いた計測を目的の一つに掲げていた。試行錯誤の結果、電子線等でCNTが汚染され、高いQ値が得られにくいこと、ハンドリングが難しいことが問題点として把握された。グラフェンカンチレバーの作製・評価ならびに、微小シリコンカンチレバーの作製方法の確立を目的とする。

#### (実施内容)

今年度は、グラファイトをシリコンや石英の基板上に擦りつけ、それにより数原子層分のグラフェンフレークが得られることに着目し、そのカンチレバーとしての応用可能性を調べた。図6にその例を示す。標記のもののQ値は高くなかった。今後、皺のないカンチレバーを実現し、その性能を評価する。

シリコンカンチレバーは、その結晶性により高いQ値が期待できること、既存のマイクロ加工技術が応用可能である点で、いまだカンチレバー材料として有効である。ただし、従来の作製手法では、10ミクロン以下の長さのものを作製することは容易ではない。高い精度とQ値の実現

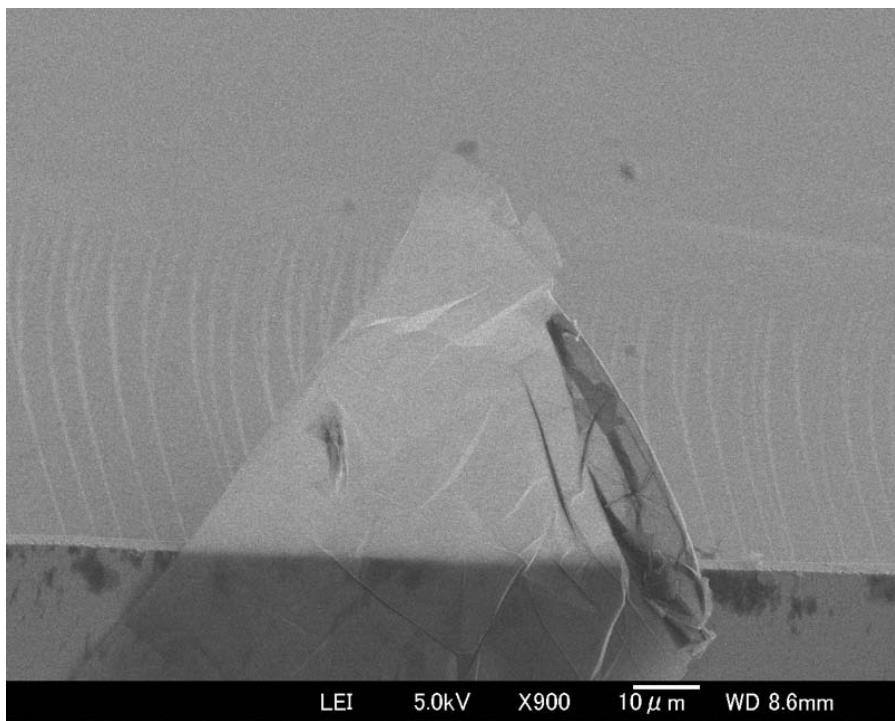


図6. グラフェンカンチレバーの例. 光励振とヘテロダインレーザドップラー計測により, その振動が計測されている.

を目指して自己組み立て式カンチレバー (self-assembling cantilever) を実現した. 図7にその結果を示す. ベローズ状の支持部の間の水が乾く際, 表面張力でベローズが綴じることを用いて突出量が規定され, かつ, カンチレバーがシリコン基板に直接接合されたものを実現した. この手法は, 酸化シリコン層をフッ酸で除去し, 水を乾燥させると自らカンチレバー状に支持, 固定される, 所謂自動組み立て式カンチレバーである. アラインメント精度等に規定され難いという利点を有す. シングル微小カンチレバーを作製し, カンチレバーの1次モードを用いた液中, ならびに超高真空での撮像と原子レベルのマニピュレーションを実現する. カンチレバ一周波数としては, 撮像用に2MHz程度, 質量検出用に150MHz程度を目指す. また, カンチレバーアレー”ナノピアノ”を同様の製法で実現し, 多種物質同時検出を実現する.

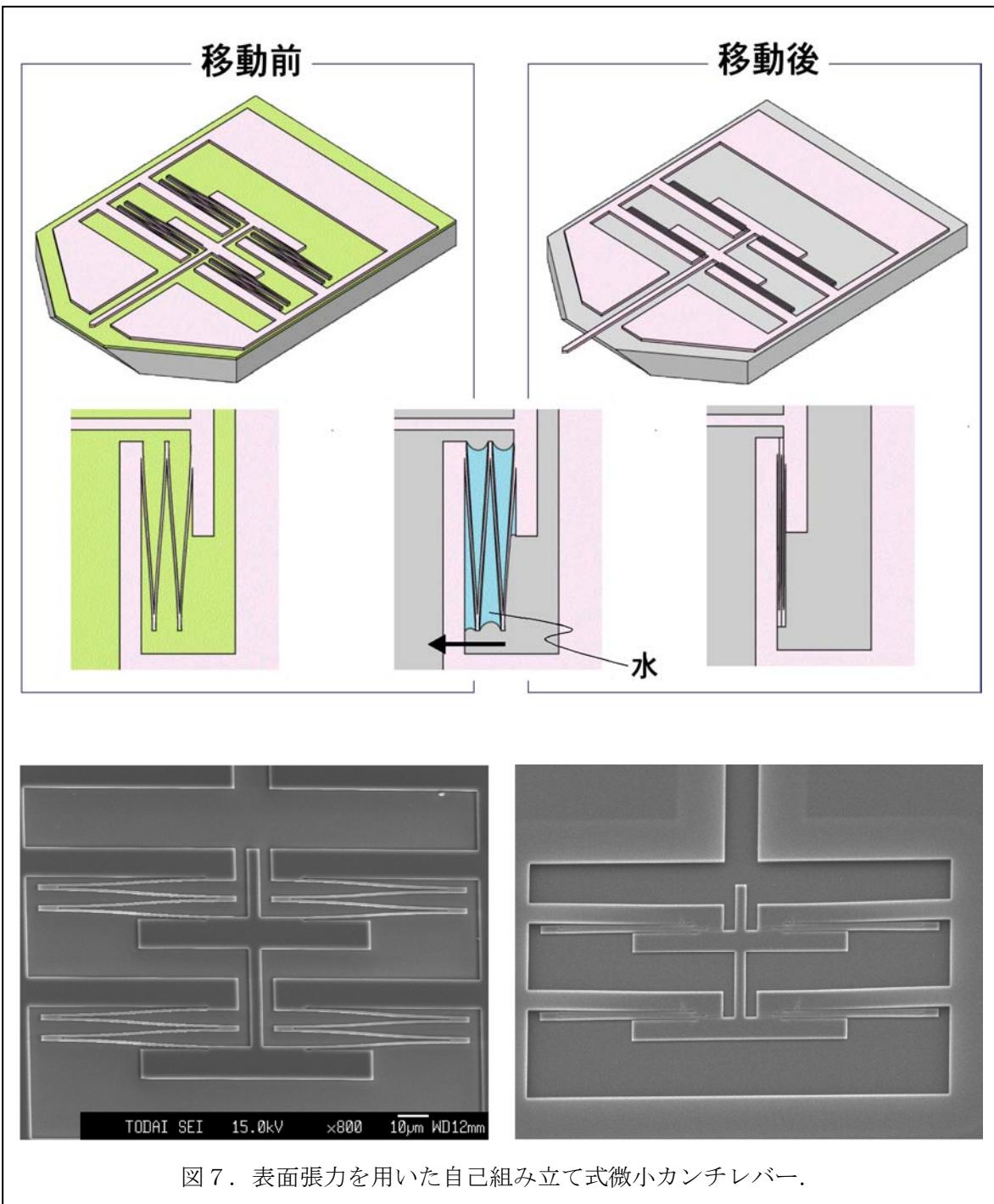


図7. 表面張力を用いた自己組み立て式微小カンチレバー。

(目的3) 質量検出 原子レベルの質量分解能をカンチレバー計測で実現すること。

実施内容その1：超高真空T E M A F M

ヘテロダインレーザドップラー計の低ノイズ化と、 $100\text{ N/m}$ から $1\text{ kN/m}$ オーダの堅いカンチレバーで数オングストロームの振幅を得ることを目指している。そのために、真空中光プローブにデュアル光ファイバーで励振光を導く方法と、ビューポートを介して計測光と励振光を導く方法を試作している。後者では、基準光を光プローブまで導き、計測アームと基準アームの

長さを等しくする。それにより、差動計測による低ノイズ化を実現すると共に、レーザから同時に出了光を干渉させる利点を生かす。本年度はファイバーレス化により若干ノイズフロアの低減が見られることを確認した。図8に示すTEMA FMの設計を行った。上記ファイバレス化に対応したものとした。

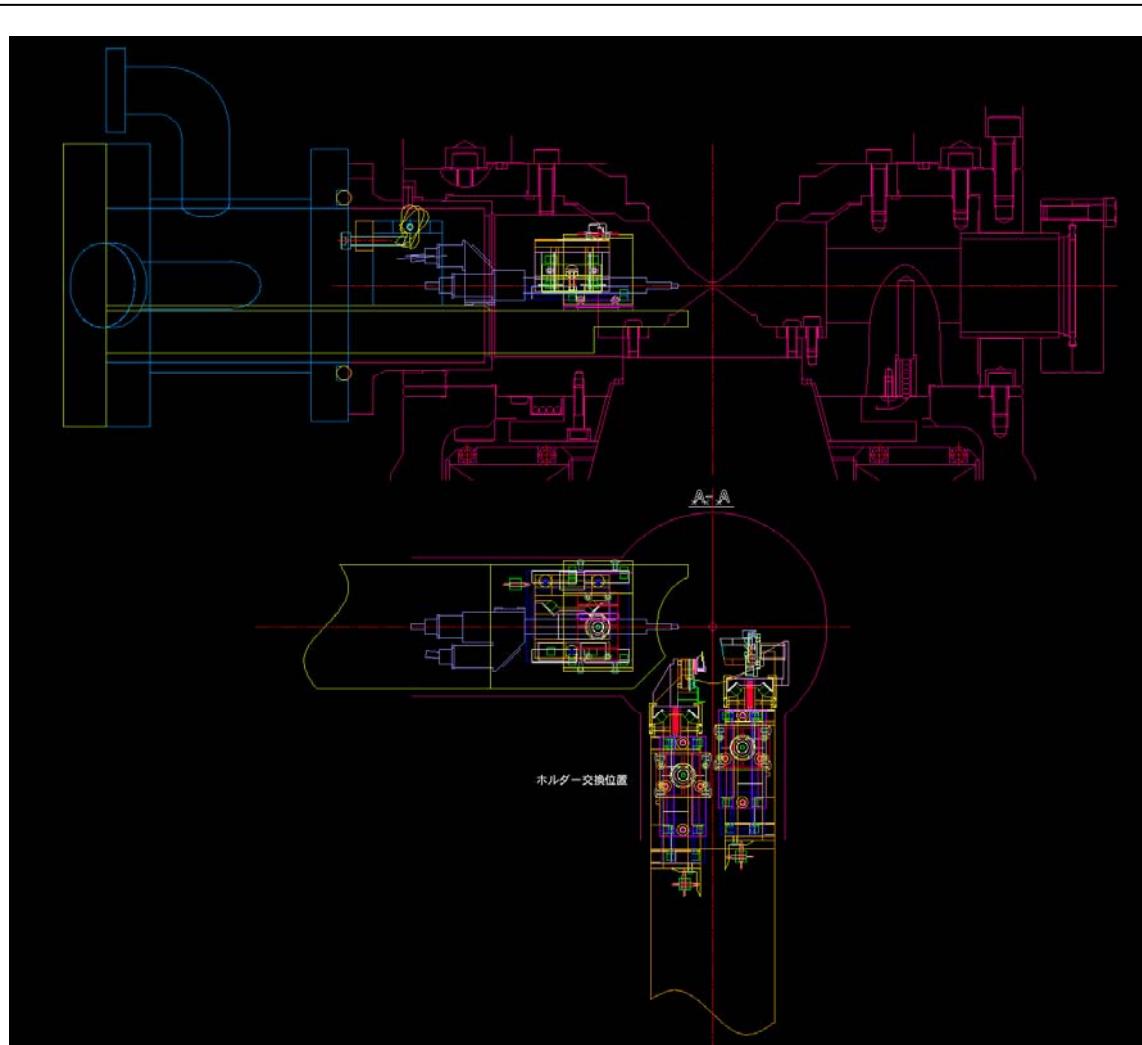


図8. (上) 側面図, (下) 上面図。上面図の9時方向から光プローブが、6時方向からカンチレバー ホルダーと試料ホルダが位置決めされる。カンチレバーと試料の搬送は12時方向から行われる。

#### 実施内容その2：アトムプローブ・AFMの実現

AFMカンチレバーを用いた質量検出分解能検証の目的のために、AFMカンチレバーの探針を陽イオン源に有するアトムプローブ顕微鏡を設計した。現段階で、マルチチャンネルプレート(MCP), リフレクtron, 高圧回路の設計を行った。探針の静電蒸発により、質量変化を生じさせ、それと平行してカンチレバーの周波数変化を計測する。MCPにより除去量の原子単位の

計測を行う。

#### (目的4) 液中撮像とマニピュレーション

##### (実施内容)

ヘテロダインレーザドップラー計測計が2MHzで最もノイズレベルが下がることを受けて、その周波数帯域での液中撮像の準備を進めている。現在、130kHzで雲母の単原子ステップがルーチン的に観察可能となっている。

#### (目的5) 新方式AFMの実用化

本プロジェクトで有効性を示した新方式のAFMの実用化を企業と進めている。実用化に関連する特許はJST権利化試験事業及び、本CREST事業で出願している。

### 3. 研究実施体制

①研究分担グループ長：川勝 英樹（東京大学生産技術研究所、教授）

②研究項目：

- ・ カンチレバー計測：シングルおよびマルチナノカンチレバーによる顕微鏡および分子捕捉認識の実現
- ・ 光学計測：光学計測系
- ・ ナノファブリケーション・信号計測：ナノファブリケーションと高周波信号処理
- ・ AFM撮像：新方式AFMによる超高真空及び液中の撮像

### 4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

#### (1) 論文（原著論文）発表

- S. Kawai, S. Kitamura, D. Kobayashi, S. Meguro, and H. Kawakatsu: *An ultra-small amplitude operation of dynamic force microscopy with second flexural mode.* Appl. Phys. Lett., **86** (2005) 193107.
- S. Kawai, D. Kobayashi, S. Kitamura, S. Meguro, and H. Kawakatsu: *Ultra-high vacuum dynamic force microscopy for high resonance frequency cantilevers.* Rev. Sci. Instrum. **76** (2005) 083703.
- F. Rose, T. Ishii, S. Kawai, and H. Kawakatsu: *Non-contact atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy of coexisting reconstruction on Si(111).* e-J. Surf. Sci. Nanotech. **3** (2005) 258–262.
- S. Kawai, S. Kitamura, D. Kobayashi, and H. Kawakatsu: *Dynamic lateral force microscopy with true atomic resolution.* Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 173105.
- F. Rose, S. Kawai, and H. Kawakatsu: *Low reactivity of molecular oxygen with Si(111)-c(2×8).* Surf. Sci. **600** (2006) 106–115.
- F. Rose, S. Kawai, T. Ishii, and H. Kawakatsu: *Scanning tunneling spectroscopy and topography of Si(111)-c2×8 and coexisting 7×7 and 2×1 reconstructions: Surface electronic band structure.* Phys.

Rev. B **73** (2006) 045309.

- H. Kawakatsu, S. Kawai, D. Kobayashi, S. Kitamura, and S. Meguro: *Atomic force microscopy utilizing subAngstrom cantilever amplitudes*. e-J. Surf. Sci. Nanotech. **4** (2006) 110–114.
- S. Kawai and H. Kawakatsu: *Atomically resolved dynamic force microscopy operating at 4.7 MHz*. Appl. Phys. Lett. **88**, 133103 (2006)

(2) 特許出願

H17 年度出願件数：1 件 (CREST 研究期間累積件数：13 件)