

戦略的創造研究推進事業  
発展研究 (SORST)

## 研究終了報告書

研究課題

「走査型相互作用分光顕微鏡による  
表面単一分子の力学・電子物性計測」

研究期間：平成 18 年 4 月 1 日～  
平成 21 年 3 月 31 日

新井 豊子  
(金沢大学理工研究域、教授)

## 1. 研究課題名

“走査型相互作用分光顕微鏡による表面単一分子の力学・電子物性計測”

## 2. 研究実施の概要

本研究は平成 14 年に発足したナノテクノロジー分野別バーチャルラボに属するさきがけタイプ研究領域「情報、バイオ、環境とナノテクノロジーの融合による革新的技術の創製」（領域総括：潮田資勝先生）における、研究課題「走査型相互作用分光顕微鏡の開発とナノ構造創製への応用」により得られた研究成果を発展させることを目的として平成 18 年 4 月～平成 21 年 3 月まで実施された SORST 研究である。

### 【基本構想】

非接触原子間力顕微鏡（nc-AFM）は、試料が導電体でも絶縁体であっても、表面形状を原子スケールで描きだせる走査型プローブ顕微鏡である。本研究代表者は、原子スケールの分解能をもった超高真空 nc-AFM を独自に開発し、探針-試料間に特定の電圧を印加して表面を走査すると、探針が試料表面の特定の原子上に来たときに強い引力がはたらくことを見いだした。この発見から、探針先端原子と試料表面原子の化学結合を印加電圧で評価、あるいは制御できるのではないかと考え、「さきがけ研究」において、ナノ力学的電子分光手法である電圧印加非接触原子間力分光法(nc-AFS) (図 1 参照) を発案し、nc-AFM を基に、nc-AFS の機能を併せ持つ「走査型相互作用分光顕微鏡」を開発した。本研究では nc-AFS で、相互作用力と同時に電流、散逸エネルギーを取得し、nc-AFS をより詳細な、ナノ空間における化学結合形成過程の電子状態変化の評価・解析手法として発展させる。また、本手法を**固体表面上に担持された単一分子系**へ応用・展開し、本手法の可能性を広げるとともに、固体表面と分子の結合状態および電子状態の知見を得、分子エレクトロニクスの基礎に貢献することを目的としている。

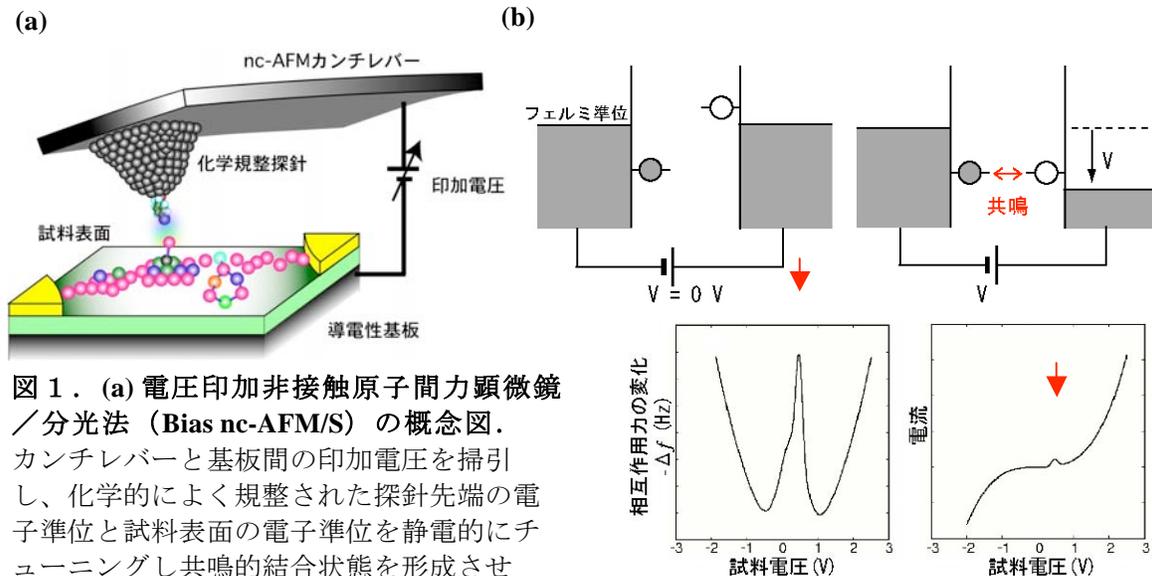


図 1. (a) 電圧印加非接触原子間力顕微鏡／分光法 (Bias nc-AFM/S) の概念図。

カンチレバーと基板間の印加電圧を掃引し、化学的によく規整された探針先端の電子準位と試料表面の電子準位を静電的にチューニングし共鳴的結合状態を形成させる。

このときの相互作用引力の変化をカンチレバーの共振周波数のシフトとして高感度検出する。(b) 表面に準位を持つ 2 固体のエネルギー図。電圧印加によって右の空準位と左の占有準位をチューニング（一致）させると共鳴状態が形成される。(c) 印加電圧に対する相互作用力および電流の変化。共鳴的結合の形成が特定チューニング電圧で相互作用力のピークとして検出される(高電圧側の増大は静電引力による)。電流も同じ印加電圧でピークを示す。

## 【研究実施内容】

### I. 電圧印加非接触原子間力分光法の確立と高感度化

#### I-1 電圧印加非接触原子間力分光法

原子レベルまで先鋭化した Si 探針と Si(111)7x7 表面の電圧印加 nc-AFM 相互作用スペクトルと探針試料間電流を同時計測した。特定印加電圧で引力と電流が同時に急激に増大した。これは化学結合の形成が電子伝導チャネルを開くことを示唆している。

#### I-2 探針-試料近接領域での散逸エネルギーと容量変化

探針-試料間距離を変化させつつ相互作用力、電流と散逸エネルギーを同時計測することで、探針と試料間の電子状態や結合形成の過程・トンネル障壁の変化を解析した。探針と試料は前項と同様 Si 探針と Si(111)7x7 表面である。エネルギー散逸は、探針-試料間距離が 1nm 以上離れた位置から増加し始め、探針-試料間印加電圧の二乗にほぼ比例して増大し、極近接領域では減少した。同時測定した電流は近接領域で指数関数的に増大し、極近接領域では増大率が飽和した。この結果は、探針と試料が近接したことによって 2 物体間のトンネル障壁が崩壊し、電子のトンネルによって等価的な電荷 Q が減少したと解釈した。

#### I-3 Si-Si ポイントコンタクトのコンダクタンスの量子化

Si 基板を約 600°C に加熱し、Si 探針を接触させて徐々に引き離し、Si のポイントコンタクトを形成した。Si のポイントコンタクトの I-V 特性曲線にコンダクタンスの量子化が見られた。Si の微小接触領域には複数の離散的準位が存在し、印加電圧を変化させると、離散準位と片側電極のフェルミ準位が交差する度にステップ的に電流が増加すると考察した。

#### I-4 極低温超高真空走査型相互作用分光顕微鏡の開発

極低温超高真空環境下で動作する nc-AFM と nc-AFS の機能を併せ持つ走査型相互作用分光顕微鏡を開発した。

#### I-5 高感度水晶振動子力センサーの開発

高感度な自己検知型力センサーとして、水晶振動子センサーを設計・製作した。試作した伸縮型水晶振動子の最小力検出感度は約 5.7 pN であり、既存の水晶振動子と同レベルであった。解析で得られた知見を基により高感度なセンサー開発を行っていく。

### II. 化学的にもよく規整された先鋭化探針の作製法の開拓

#### II-1 Ge/Si ナノクラスター探針の作製

Si(001) 基板に Ge を数モノレイヤー堆積させると、その格子定数の違いから SK モードで成長し、ドームクラスターや、ハットクラスターが成長することが知られている。これらのクラスターは、一度構造が壊れても、加熱により自己組織的にクラスター構造が再生される。Si 探針は Si(001) 基板から作られているため、この Ge クラスター成長の性質をナノ探針作製に利用できる。

#### II-2 Si 探針の水素終端化処理

フッ酸水溶液により Si 探針を水素終端した。

### III. 機能分子試料の調製

Si(111) 表面を水素終端し、NH<sub>2</sub> ラジカルによりアミノ化し、 $\pi$  共役系ベンゼン誘導体分子 (1,4-bis(4-formylstyryl) benzene: BFSB) をアミノ基を介して結合させた。nc-AFM 像から島状にほぼ分子が立った状態で吸着していることが確認できた。

### 3. 研究構想

「さきがけ研究」では、超高真空非接触原子間力顕微鏡(nc-AFM)をベースに、非接触原子間力分光法(nc-AFS)を開発し、本手法により、探針先端及び試料表面の Si のダングリングボンドによる共有結合が印加電圧によって、そのエネルギー準位がチューニングされたときのみ結合が形成されることを実験的に明らかにした。本成果を踏まえ、nc-AFS で印加電圧による探針試料間相互作用力と同時に(トンネル)電流、散逸エネルギーを取得可能とし、かつ、「トンネル障壁を挟んで相互作用が弱い状態」、「トンネル障壁が崩壊し始めた状態」を経て、極めて接近した「化学結合が形成できる状態」に至るまで探針試料間距離を精密に制御することで、nc-AFS を探針先端原子と試料表面原子間の結合形成過程のナノ物性評価手法へと拡張させる。さらに、固体表面上に形成された電子・光デバイスとして機能をもつ単一分子の構造とその結合状態・電子状態、担持基板と単一分子界面での結合・電子物性を原子スケールで解析し、分子エレクトロニクスの基礎に貢献することをめざす。

これを実現するために、装置・システム開発、高感度力センサーの開発、Si および Ge ナノクラスター探針作成法の開発、機能性分子修飾試料・探針の調製法の開発、計測・解析を計画した。

主な装置は、さきがけ研究で開発した室温駆動の走査型相互作用分光顕微鏡と SORST 研究で開発する極低温超高真空環境で駆動する走査型相互作用分光顕微鏡である。極低温での解析は試料となる分子の熱振動を抑制するので、分解能の向上とともに表面局在相互作用分光のエネルギー分解能が上がると期待される。

また、本研究の進行過程で、Si ナノピラー探針成長法の最適化の実験において、Si ナノピラー単結晶と Si 基板との間で流れる電流 (I) と印加電圧 (V) の特性を計測したところ、Si のポイントコンタクト (Si ナノピラーと基板との極微接合部) の電子状態が離散的に量子化していると推測される I-V データが取得された。このことから本研究において電子状態解析を行う距離を「化学結合が形成できる状態」からさらに接近させた「1～数個の化学結合が形成された状態 (ポイントコンタクト)」まで含めることとした。

走査型相互作用分光顕微鏡は原子・分子スケールの空間分解能を持つ分光法として表面物性科学に多大なる貢献が期待できるだけでなく、ナノ構造デバイス創製の基礎技法の礎となりうるものである。従って、本研究は個々の原子・分子を直接的に計測して制御する「真のボトムアップ型ナノテクノロジー」の推進に貢献し、その成果は広く産業・経済・社会に還元されていくことが期待できる。

## 4. 研究実施内容

### (1) 実施の内容

#### I. 電圧印加非接触原子間力分光法の確立と高感度化

##### I-1 電圧印加非接触原子間力分光法

現在、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の一つである nc-AFM (周波数変調 (FM) 法) を利用して極微な探針-試料間力を検出できる AFM) によって、様々な試料の表面構造を真空中のみならず液中でも原子スケールで観察できるようになった。一方、SPM 像の本質は試料と探針が近接したことによって変化する物理状態量のナノスケールでの 3 次元空間変化である。その状態量変化は、量子効果を含めたナノスケールでの「探針と試料の絡み合い」を起源としている。AFM での絡み合いは探針と試料間に働く相互作用力であり、静電気力や van der Waals 力などの遠距離力から化学結合力に代表される近距離力までの種々の相互作用の合力である。その合力をそれぞれの起源に分離して解析することは重要であり、物理的にも興味深い。例えば、半導体表面の nc-AFM 像が原子分解能を示す場合、個々の原子上で支配的な近距離力である化学結合 (共有結合) が画像形成に大きく寄与しているとされる。過去、探針-試料間力の解析は、AFM を利用して力-距離曲線を測定し、力の空間変化を理論的に仮定して数値計算し曲線にフィッティングする手法が用いられてきた。一方、力の起源が表面電子 (エネルギー) スペクトロスコーピーに対応する意味での“分光”という観点から調べられた例はなかった。

本研究の狙いは、探針-試料間距離を変えつつ、探針-試料間印加電圧を変化させたときの力変化やそれに伴う探針-試料間のトンネル・コンダクタンス変化を同時測定することによって、極近接した 2 物体間で起こる特異な量子効果を“力”として分光的に捉えることである。過去、このような試みの報告はない。一方、理論家 Chen は早くから相互作用力とトンネル電流の関係に着目し、二つの金属間の相互作用力とトンネル・コンダクタンスがトンネル障壁を介した探針-試料間の量子力学的共鳴によって密接に関連していること、即ち、どちらも近接した探針と試料の波動関数の重なり (正確にはトンネル行列要素) から求められることを論じた<sup>1)</sup>。極言すれば、近接していく二つの金属物体間の結合力とトンネル電流の変化は、崩壊していくトンネル障壁を介して表裏一体の関係にある現象 (2 物体表面の電子準位が共鳴して電子定在波を作りだしていく状態) といえる。ところで、2 物体表面の電子状態の波動関数が確実に重なる距離まで探針と試料が近づいたとしても、それらのエネルギー準位が異なるとフェルミの黄金則にみられるようにその二つの電子状態は共鳴しない。半導体表面や分子吸着表面のように離散した電子準位をもつ系で予想されることである。ここで、探針と試料を半導体 Si とし、その両者間に電圧を印加し探針と試料のフェルミ準位を相対的・静電的にシフトさせる実験を想定する。印加電圧に応じて探針先端と試料の表面準位エネルギーが一致すると、元来は異なるエネルギーにある探針先端と試料表面の電子状態が共鳴することが予想される。この思索に基づき、nc-AFM を基に探針-試料間印加電圧を変化させて相互作用力変化を計測することで表面準位を調べる力学的分光法を電圧印加非接触原子間力分光法 (noncontact atomic force spectroscopy: nc-AFS) と命名・提案した。ここでは、実際に相互作用力が印加電圧に応じて共鳴的に増大し、また同時計測した電流も同じ印加電圧で増大することを示す。

実験には自作の室温動作・超高真空 (UHV) nc-AFM を用いた。力センサーである AFM カンチレバーはピエゾ抵抗型 Si カンチレバー (カンチレバーの曲がり (変位) を抵抗変化として計測) を用いた。一般に、カンチレバーの変位測定にはレーザー照射光でこ法や干渉法などが利用されるが、自己検出型カンチレバーではレーザー照射は不要である。従って、光照射によって探針 (試料) 内にキャリアを不用意に励起することはない。また、このカンチレバーおよび探針先端部には B がドーピングされ、カンチレバーの根元から探針先端まで導電性がある。ちなみにこの探針は [001] 方位の単結晶 Si である。一般に、市販カンチレバー端の Si 探針先端には自然酸化膜の形成や有機汚染物の付着が認められる。これらの除去のために UHV 中で探針を Ar イオンスパッタし、また加熱 (カンチレバーのピエゾ抵抗に直接通電、600°C 程度) した。その評価は走査型オージェ電子分光顕微鏡で行った。また、UHV-AFM の機構を利用して、Si 探針先端に単結晶 Si ナノピラーを成長させて高分解

能AFM像観察と分光測定に利用した(AFM試料ステージに設置したSi基板を通電加熱(約600°C)し、接触電流をモニターしながら探針を接触させ、その後ゆっくりと引き上げて単結晶Siのナノピラーを成長させる<sup>2)</sup>。探針-試料間相互作用力の測定では、AFMカンチレバーをその共振周波数で一定振幅になるように加振し、相互作用力によるカンチレバーの共振周波数のシフト( $\Delta f$ )をFM検波法によって検出する。負側への周波数シフト( $-\Delta f$ )が大きいことは探針-試料間相互作用の合力が引力であることを意味する。

本測定に用いた試料 n-Si(111)-7x7 再構成表面の nc-AFM 像を図 2 に示す。個々の明領域がダングリングボンドをもつ Si 吸着原子位置に対応し、12 個の Si 吸着原子からなる 7x7 単位胞が描きだされている。単位胞内でやや明るい6個の原子からなる正三角形の領域が下層に積層欠陥をもつ半単位胞である(やや暗い正三角形領域が非積層欠陥半単位胞)。この半単位胞間の明暗の差は、積層欠陥半単位胞内 Si 吸着原子上で探針との間に働く引力が非積層欠陥半単位胞内 Si 吸着原子上より強いことを意味し、電子密度・状態の差異が結合力の違いを生んでいると推察される。

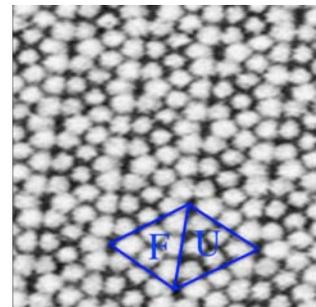


図 2. Si(111)7x7 表面の nc-AFM 像.

$V_s = -0.5V$ . 走査範囲: 12 nm x 12 nm.

nc-AFS スペクトル測定では、nc-AFM 走査をしつつ、あらかじめ設定した位置で間欠的に探針の走査を止め、探針-試料間距離の制御用フィードバック回路もホールド状態にする。即ち、探針と試料の相対的位置関係を走査中に瞬間的に固定する。そのうえで、探針-試料間印加電圧を掃引して共振周波数変化 ( $-\Delta f$ ) を計測する。試料表面と(自励発振しているカンチレバー端の)探針先端の最接近距離を 1.5, 0.43, 0.33, 0.30nm と近づけつつ、多数点(図 2 の約 1/4 の走査領域で  $16 \times 16 = 256$  点)で nc-AFS スペクトル ( $-\Delta f$ -V 曲線)を一気に取得した。各距離で取得したスペクトルの一部を図 3 に示す。

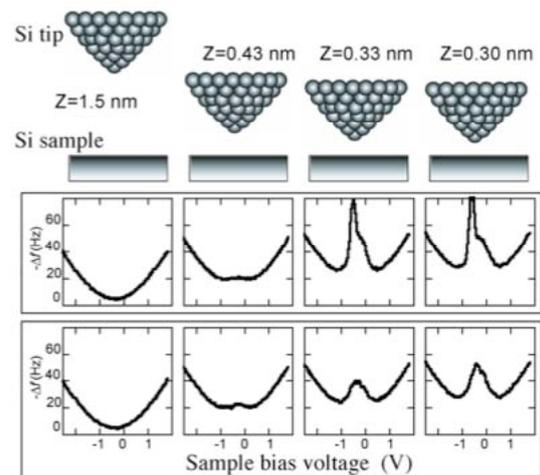


図 3. Si(111)7x7 表面上の典型的な nc-AFS スペクトル. 上列: Si 吸着原子上、下列: Si 吸着原子・Si レスト原子などの最表面 Si 原子が存在しない領域

探針が試料面から 1.5nm 以上離れているときはすべての測定点で、相互作用引力は接触電位差 ( $V_c = -0.27V$ ) に相当する印加電圧で極小値を取り、印加電圧の増大とともに 2 次関数的に強くなった。この振舞いは静電気力を起源とした引力に現れる典型的な古典静電的現象である ( $-\Delta f \propto (V - V_c)^2$ )。一方、探針-試料間距離を 0.43nm に接近させると、すべての測定点で 0V 近傍にやや幅広なピークが出現した。さらに 0.33, 0.30nm と近づけると、複数の測定点で 0V 近傍のピークが非対称的に鋭くなった。図 4 (a)に、Si(111)-7x7 表面の積層欠陥半単位胞 Si 吸着原子上で得られた nc-AFM スペクトルの探針-試料間距離に対する依存性を示す。この関係を基に、探針-試料間距離・印加電圧・相互作用力 ( $-\Delta f$ ) の関係を 3 次元プロットとして図 4 (b)に描いた。

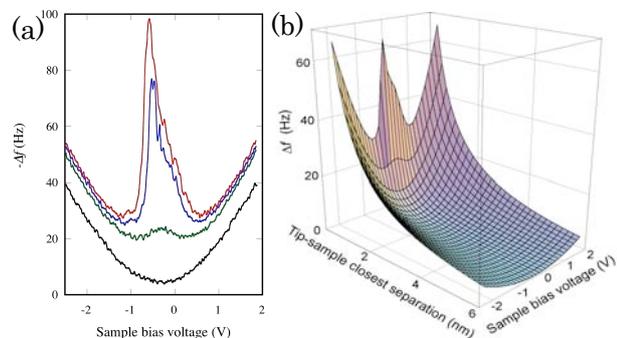


図 4. (a)積層欠陥半単位胞 Si 吸着原子上の nc-AFS スペクトルの探針-試料間距離に対する変化. 探針-試料間距離: 黒線 1.5, 緑線 0.43, 青線 0.33, 赤線 0.30 nm. (b) 相互作用力と探針-試料間距離・印加電圧との関係

次に、各スペクトルから遠距離相互作用である静電気引力 $(V-V_c)^2$ の項と van der Waals 力（探針-試料間距離の逆べき乗に比例する項。nc-AFM スペクトルの最小値（静電気引力がゼロのとき $(V=V_c)$ ）に対応。）の寄与を差し引き、近距離相互作用の寄与のみを抽出した。さらに、この曲線が複数のガウス型曲線から構成されていると仮定し、ピーク分離を行った。その結果、試料表面上のすべての測定点でほぼ同じピーク（中央値 $=-0.27\text{eV}$ 、半値幅 $\approx 0.35\text{eV}$ 、ブロード・ピークと呼ぶ）が見いだされた。探針-試料間距離が  $0.33\text{nm}$  に接近すると、ブロード・ピークの他に表面 Si 原子上で特定電圧で非常に鋭いピーク（半値半幅： $\approx 0.1\text{eV}$ 、シャープ・ピークと呼ぶ）が見いだされた。シャープ・ピークの中央値は各原子サイトにより若干異なっていた（Si 吸着原子上ではフェルミ準位より $-0.4\text{eV}$ 、積層欠陥半単位胞内の Si レスト原子上では $-1.0\text{eV}$  でピーク）。これらの値は、光電子分光・トンネル分光法や密度汎関数法によって求められた Si(111)- $7\times 7$  表面の各 Si 原子の電子エネルギー準位によく一致した。

一方、nc-AFM スペクトルと同時に電流-電圧 (I-V) 特性も測定できるように計測システムを改造した。注意点として、この測定では AFM カンチレバーは常にその共振周波数で振動（この測定では共振周波数  $f_0=167\text{kHz}$ 、振動振幅  $A=15\text{nm}$ ）しているので電流もその周波数で変動する。計測に

用いた電流アンプの帯域は数 kHz なので、計測される電流値はカンチレバー振動の 1 周期あたりの平均値である。この電流が探針-試料間距離に対してトンネル電流と同様な指数関数的特性をもつと仮定すると、平均電流値は探針と試料が最接近したときに流れる電流の 5% 弱と推量される。図 5 に測定結果を示す。nc-AFM スペクトルは、

上述のように、すべての領域でブロード・ピーク、Si 吸着原子上でシャープ・ピークを示した。一

方、同時測定電流は、Si 吸着原子上でシャープ・ピークが現れる印加電圧で、接近時 ( $0.5\text{nm}$ ) にわずかに検出され、さらに接近 ( $0.4\text{nm}$ ) するとシャープ・ピークとともに急峻に増大した。この結果は、2 物体間で共鳴的電子状態が形成されると強い引力が働くと同時に、両者間に電子伝導チャネルが開くことを示唆す

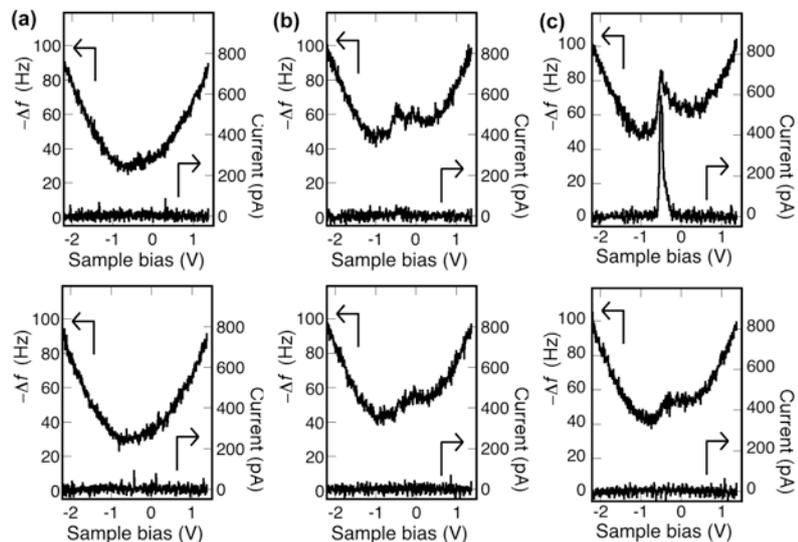


図 5. 探針試料間電圧に対する周波数シフトと電流の同時測定。探針試料間距離：(a) 0.9 (b) 0.5 (c) 0.4 nm. 上列：Si 吸着原子上、下列：Si 吸着原子・Si レスト原子などの最表面 Si 原子が存在しない領域。

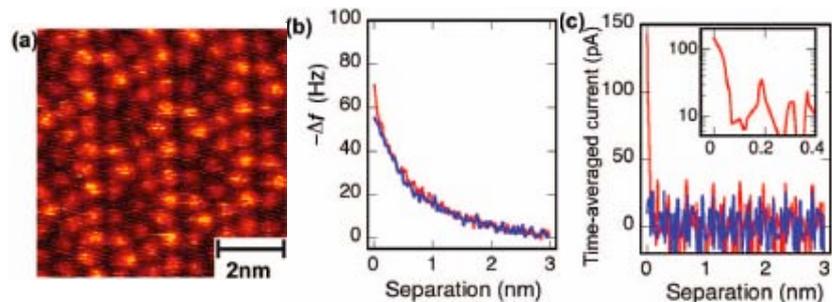


図 6. シャープピークが現れる印加電圧での (a) Si(111) 表面の nc-AFM 制御時の電流像 (b) 周波数シフト-距離曲線 (c) 電流-距離曲線. 挿入図は縦軸対数表示. (a) 電流像は電子状態を反映して、積層欠陥半単位胞と非積層欠陥半単位胞のコントラストに差が出る. (c) 極接近した境域で、トンネル障壁の崩壊により電流変化が飽和し始めている。

る。このピーク電流は 1nA 以下であるが、前述の計算によると振動している探針が試料に最接近したときに 20nA 程度の電流が流れていることになる。このオーダの電流の場合、トンネル障壁の崩壊が始まって障壁高さが低下し、純粋なトンネル過程からバリスティック伝導に移行し始めている可能性が高い。この印加電圧での探針-試料間距離に対する電流変化を測定すると、見かけ上のトンネル障壁高さは低下していた(図6)。見かけのトンネル障壁高さの算出はバリスティック伝導の寄与を無視して計算しているため、実際の2物体間のトンネル障壁高さがかなり消失していると推定される。この点からも、両者間には強い結合が生じていると考えられる。

近接した固体同士の結合形成を考える場合、通常の孤立分子系と異なり、両者間に任意の電位差を与えることができる。電圧を印加すれば2物体のフェルミ準位は静電的・相対的にシフトする。そこで、nc-AFSの結果を考察するためのエネルギーダイアグラムを図7に示す。試料は Si(111)-7x7 再配列表面 (n型、バンドギャップ: 1.1eV) で表面伝導は金属的である(表面 Si 原子のダングリングボンド1本に平均1個の電子が存在)。Si 探針の電子状態は不明であるが、探針が [001] 方位の単結晶 Si (Bドープ p型) であるので、先端は Si ダイマーからなる Si(001)-c(4x2) 再配列構造で表面エネルギーギャップ(約 0.8eV)をもつと仮定する。探針-試料間距離が 1nm 以上で 0V 印加の場合(a)、接触電位差によって真空ギャップ中央の静電ポテンシャルは傾いた直線で近

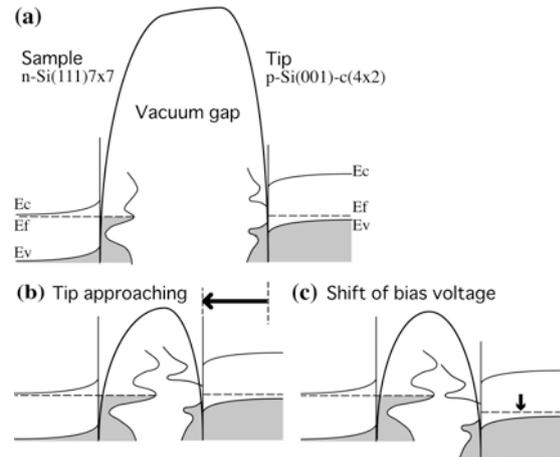


図7. 探針-試料のエネルギーダイアグラム. (a)探針試料間距離 1nm 以上。印加電圧 0 V. (b)極近傍、印加電圧 0 V. (c)極近傍、印加電圧-0.5 V.

似できる。探針が試料に 1nm 以下に接近すると、両者の表面近傍の「鏡像ポテンシャルに由来した曲線的静電ポテンシャル」を重ね合わせた効果としてトンネル障壁が崩壊し始め、トンネル電流は急激に増大する。さらに接近すると(b)、試料と探針の波動関数の空間的重なりは大きくなる。ここで試料-探針間印加電圧を変化させる(c)。試料側のおもに表面 Si 吸着原子に起因するダングリングボンドと探針側の空準位(探針先端の Si ダイマーのうちバックリング・ダウンした Si の表面電子状態)のエネルギーが一致し始め、両者の軌道混成によって電子系エネルギーが得となり共有結合が生じる。この結合形成の印加電圧依存性が nc-AFS で捉えたシャープ・ピークであると推定できる。また、この軌道混成が電流を流す電子伝導チャンネルとなったと考えられる。このとき探針側に正の電圧を印加しているため、探針先端の Si ダイマーのバックリング・ダウン(空準位)した Si 原子は、負に印加された試料側に引っ張られバックリングが弱まり対称ダイマーに近づく可能性がある。Si 対称ダイマーの場合、エネルギーギャップは消失することが知られている。従って、探針側の Si ダイマーによる表面エネルギーギャップは探針側への正電圧印加によって小さくなり、結果として、試料のダングリングボンドの電子状態とエネルギー的に重なる印加電圧範囲は小さくなるであろう。このような効果を含め鋭いピークが捉えられたと考えている。

次に、試料表面上のすべての測定点で検出されたブロード・ピークを考える。このピークはシャープ・ピークに比べてやや離れた探針-試料間距離(約 0.5nm)から検出され始めた。探針が試料に接近してトンネル障壁の高さと幅が減ると、電子はトンネル抜けしやすくなり探針と試料の電子は双方に帰属されるようになる。例えば、試料から探針へトンネルした電子は探針表面の原子ポテンシャルで散乱され、一部はそのまま進行し、残りは後方散乱されその一部は試料側に再度トンネルし、さらにはその一部が後方散乱され探針側へまたトンネルするであろう。このような障壁の低減・狭小化によって増加する探針-試料表面間の電子散乱は、トンネル障壁を挟んだ一つの電子定在波を形成し得る。真空を挟んだ2つのマフィンティン・ポテンシャルの間でトンネル障壁が消失することによって形成されていく金属結合への移行であるとも解釈できる。印加電圧が高くなると、トンネル

抜けした電子はバリスティックに表面より内部まで進行し、表面近傍の原子ポテンシャルの散乱を受けにくくなる。この場合、低減・狭小化したトンネル障壁を挟んだ探針-試料間に広がる共鳴的電子状態を形成しにくくなる。その結果、nc-AFM スペクトルは接触電位差が補償される印加電圧（本測定で約-0.27V、トンネル障壁の中央で真空準位の傾きが水平になり、探針と試料に対してその傾きが対称的なトンネル障壁となる電圧）のときを中心としてブロード・ピークが観察されると解釈できる。また、孤立した Si 原子同士が接近するときの s、p 軌道の混成を考えると、接近によって縮退が解けていくときの p 軌道に含まれる電子系のエネルギー低下は金属結合的であり、さらに接近したときの sp 混成は半導体としての共有結合状態であると表現できる。即ち、金属的結合は共有結合が形成されるより遠方で出現するわけで、本測定で捉えられたピークの距離依存性と対応している。

この実験で示した結果は、二つの凝縮系物体を極接近させ印加電圧を変化させて静電エネルギー的にチューニングすることで、それぞれの表面電子準位からなる共鳴状態（共有結合）を創出できることを示している。本手法では電流も同時計測できるので、近接した凝縮系物体間のトンネル障壁の崩壊過程と相互作用力の相関に新しい知見をもたらすことや、2つの電極に挟まれた分子系の結合形成や電流-電圧特性の評価への応用が期待できる。また、nc-AFM は絶縁部を含んだ材料・デバイスにも適用できるので、静電ポテンシャル変化をその試料の境界条件に基づき巧みに利用すれば、nc-AFS は幅広い材料・デバイスに適用できる可能性をもつ。

#### 【参考文献】

- 1) C.J. Chen: "Introduction to scanning tunneling microscopy, second edition", (Oxford Univ. Press, Oxford, 2008) p. 123.
- 2) T. Arai and M. Tomitori: Appl. Phys. Lett. **86**, 073110 (2005).

### I-2 探針-試料近接領域での散逸エネルギーと容量変化

nc-AFM は試料表面の凹凸を原子分解能で描きだしながら、探針-試料間相互作用力および電流の印加電圧特性や距離依存性を同時計測できる特徴を持つ。さらに、探針と試料間で授受される力学的エネルギーの流入も同時計測できる。一般に、AFM カンチレバーを一定振幅で振動させ続けるためには、適切な位相の下、圧電体などでカンチレバーをその共振周波数で励振し、カンチレバー（内部）で失われる振動エネルギー分を補償する。カンチレバー端の探針が試料に接近すると、探針と試料間で力学的エネルギーの授受が起こり、カンチレバーを一定振幅で振動させるために必要な励振信号が変化する。この変化分をエネルギー散逸の変化として、相互作用力や電流と同時に計測する。エネルギー散逸は、1. 探針-試料の原子配置のヒステリシスを伴う変位（例えば、試料表面原子の位置が探針との相互作用で移動してしまう、あるいは、探針が近づき遠ざかる1サイクルの間で試料表面原子が力学的ポテンシャル障壁を越えて引き離されたのちに元の配位に戻る運動をするなど）、2. 熱振動の確率的な運動でのエネルギー散逸、3. 振動する探針と試料間で流れる変位電流を起源とするジュール発熱、などが原因となる。探針-試料間の変位電流によるジュール発熱  $W$  は以下の式で表すことができる。

$$W = I_V \times V_{drop} = I_V \times I_V R = \left( \frac{dQ}{dt} \right)^2 R = \left( \frac{d(C(V - V_c))}{dt} \right)^2 R = (V - V_c)^2 \left( \frac{dC}{dt} \right)^2 R$$

ここで、変位電流  $I_V$ 、配線で結ばれた側の探針-試料間の抵抗  $R$ 、抵抗  $R$  による電圧降下  $V_{drop}$ 、探針-試料間印加電圧  $V$ 、接触電位差  $V_c$ 、探針-試料間容量  $C$ 、蓄積される電荷  $Q$  である。この式より、ジュール発熱によるエネルギー散逸が印加電圧の二乗に比例することがわかる。

探針-試料間印加電圧、探針と試料間の距離を精密に変えながら、探針-試料間の相互作用力の変化 ( $-\Delta f$ )、電流、エネルギー散逸を同時測定した。実験は前述と同じ nc-AFM 装置を利用し、試料は B ドープの p ドープの Si (111)-7x7、使用したピエゾ抵抗型カンチレバーの共振周波数は 120-170kHz、振動振幅は約 20nm である。エネルギー散逸は探針-試料間距離が 1nm 以上離れた位置から増加し始め、探針-試料間印加電圧に依存して  $(V+0.25V)^2$  にほぼ比例して増大した（接触電位差は -0.25V）（図 8）。従って、ジュール発熱がこのエネルギー散逸の主たる原因だと結論できる。一方、極近接領域では散逸エネルギーが減少した。

同時測定した電流は近接領域（図でゼロ点辺り）で指数関数的に増大し、極近接領域では増大率が飽和した。この結果は、探針と試料が近接したことによって2物体間のトンネル障壁が崩壊し、電子のトンネルによって等価的な電荷Qが減少したと解釈できる。即ち、トンネル障壁の低減・狭幅化によって表面近傍の電荷分布が変化する量子効果を捉えている可能性がある。振動振幅は一定に保たれているので、 $\Delta C$ を算出することもできる。概算によると容量変化のオーダーは aF である。本手法を利用すれば、探針-試料間の微小容量変化が計測でき、近接していく物体間の電荷移動を捉えられる可能性もある。実証のために、探針と試料を金属として容量変化を計測する。

(本節の結果は現在投稿準備中である。)

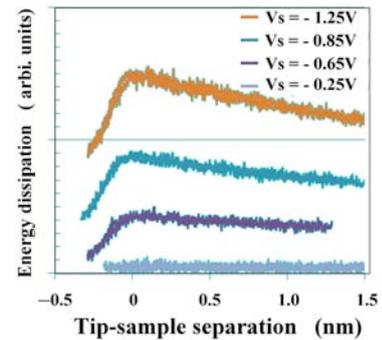


図 8. エネルギー散逸の距離変化. 距離のゼロ点は電流を検出した位置.

### I-3 Si-Si ポイントコンタクトのコンダクタンスの量子化

nc-AFM/S では、非破壊で安定に原子スケールの分解能が得られる、トンネル障壁が崩壊している状況でも探針-試料間に流れる電流の精密な評価ができるなどの特色を持つ。これは、探針-試料間の極微な相互作用力を高感度検出することによって、探針-試料間距離を 0.3nm 程度でも精度よく制御できることに由来する。いわば、「非接触」領域から「化学結合が支配的になる疑似接触」の領域まで、二つの物体間の距離を連続的に制御できることを意味する。トンネル電流の距離依存性で探針-試料間距離を制御しようとする走査型トンネル顕微鏡 (STM) では達成できない近距離 (トンネル障壁が崩壊しかかっている距離) での高精度制御が実現できる所以である。一方、AFM で微弱な斥力が働く程度に探針と試料をわずかに接触させて結合させたのち引き離そうとすると、結合部位は断面積が小さくなりながら伸展していく。この状態での電流特性はポイントコンタクトと呼ばれるもので、バリスティック伝導が支配的になる。ここでは、nc-AFM/S 測定の延長として、Si 探針と Si 表面によるポイントコンタクトの形成と評価を行った。マクロスコピックな電気伝導から原子スケールの接触へと変化する物性を調べることにより、切断された非接触・疑似接触状態の電子伝導の理解を深めることを目的とした。

実験は、n-Si(111)7x7 表面を試料とし、清浄な [001] 方位 B ドープ p-Si 探針を用いて、超高真空 nc-AFM/S 装置を利用して行った。手順として、図 9 に示すように AFM の機構を用いて、約 600°C に加熱した試料に探針をわずかに接触させ、その後、探針を徐々に引き離し接触面積を

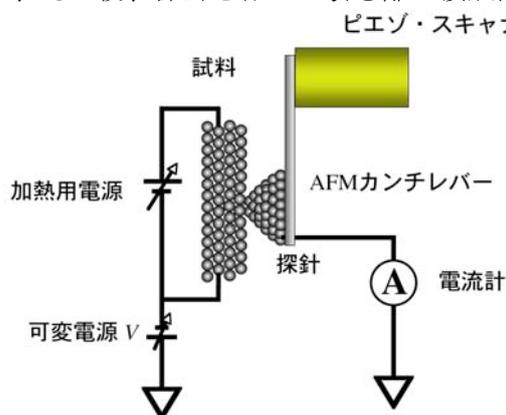


図 9. 高温探針-試料間電気伝導度測定概念図.

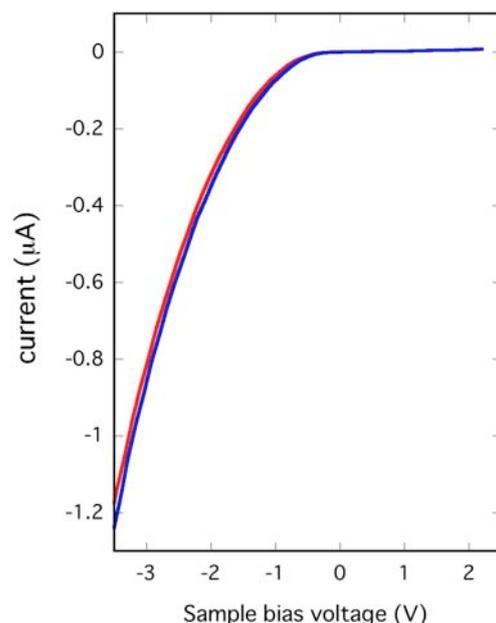


図 10. 探針を試料に接触させた pn 接合の I-V 特性. 赤の曲線はプラスからマイナスへ電圧を掃引し、青の曲線は逆の掃引時の計測.

小さくした。前述のように、この手法は Si 探針先端に単結晶 Si ナノピラーを形成するものであり、原子スケールで AFM 探針を再生・先鋭化する手法として開発したものである。接触面積を正確に見積もることは容易ではないが、 $100 \text{ nm}^2$  程度かそれ以上と推定される接触条件で I-V 曲線は pn 接合ダイオードに類似したなめらかな整流特性を示した (図 10)。接触面積を小さくしていくと徐々にコンダクタンスが小さくなる。切断される前の非常に小さな接触では、図 11 に示すようなコンダクタンスの量子化が観察された。これは高温下での Si 接合の実験であり、微小な絶縁構造をもつクーロンブロッケイドによるコンダクタンスの量子化とは考えられない。Si の微小接触領域には複数の離散的準位が存在し、印加電圧を変化させると、離散準位と片側電極のフェルミ準位が交差する度にステップ的に電流が増加すると考えられる。このステップ的变化は、いわゆる量子化コンダクタンス ( $1/12.9 \text{ k}\Omega$ ) の値より桁違いに小さくなっている。ポイントコンタクトの両端は半導体であり、電気伝導に寄与できるキャリア数が少ないことが原因であると考えている。  
(本節の結果は現在投稿準備中である。)

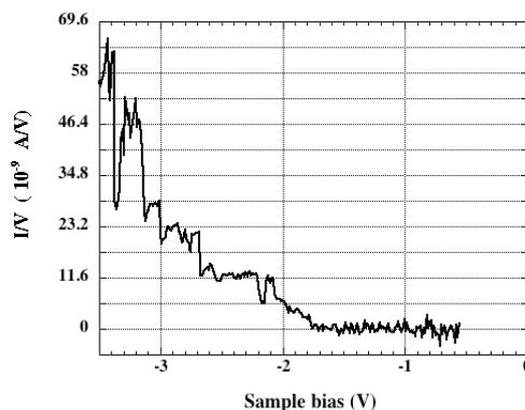


図 11. 微小接触状態での探針-試料間 I/V-V 曲線.

#### I-4 極低温超高真空走査型相互作用分光顕微鏡の開発

極低温超高真空環境下で動作する nc-AFM と nc-AFS の機能を併せ持つ走査型相互作用分光顕微鏡 (図 12) を開発した。力センサーには、自己検知型 (ピエゾ抵抗型カンチレバー及び、後述の水晶振動子) を用いるため、「光てこ」などは導入していない。本装置は液体ヘリウム及び、液体窒素タンクを備え、nc-AFM ステージを液体ヘリウム温度まで冷却可能な nc-AFM/S 測定チャンバー (到達真空度:  $9 \times 10^{-11}$  Torr)、蒸着装置と加熱ステージを備えた試料・探針準備チャンバー (到達真空度:  $9 \times 10^{-11}$  Torr)、導入チャンバーからなる。測定チャンバーにはマイクロチャンネルプレート付きの蛍光スクリーンを備え、電解放射顕微鏡(FEM)、電解イオン顕微鏡(FIM)による nc-AFM/S 測定前後の探針の構造評価を可能にした。

Nc-AFS 測定は、nc-AFM 走査中に探針を間欠的に止め、相互作用力・探針-試料間電流・散逸エネルギーの印加電圧特性を同時測定する。ドリフトを補正しながらスペクトルデータを取得するソフトウェア、および、大量のスペクトルデータを解析するソフトウェアを LabVIEW で開発した。

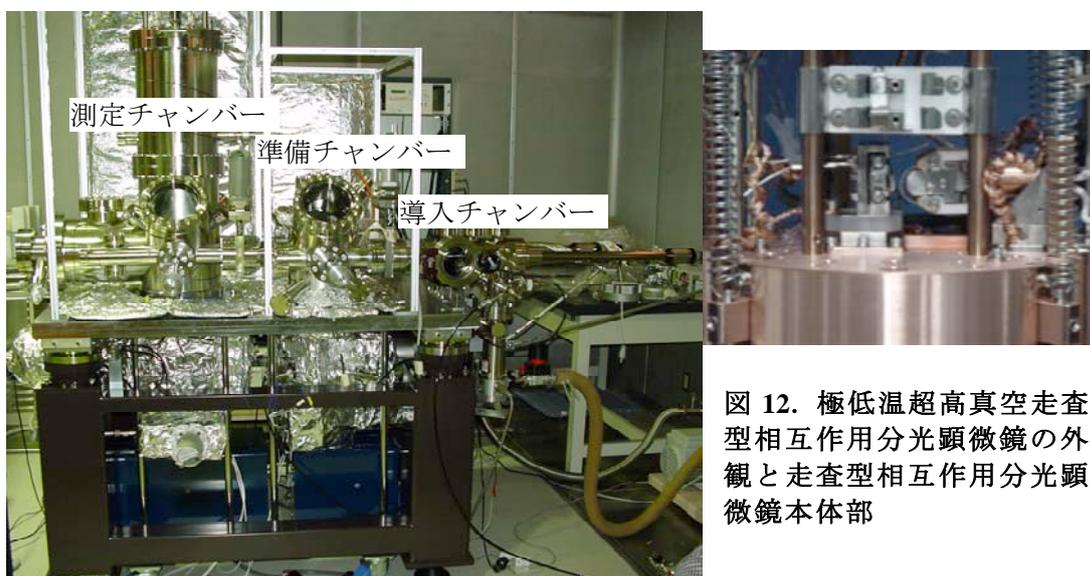


図 12. 極低温超高真空走査型相互作用分光顕微鏡の外観と走査型相互作用分光顕微鏡本体部

### I-5 高感度水晶振動子力センサーの開発

nc-AFM/S では、探針を加振しながら、試料との相互作用によって変化するカンチレバーの共振周波数の変化を検出する。多様なソフトな力学物性をもつ分子系ナノ構造への展開を図るには、相互作用力検出感度の高感度化が必要である。一般に、nc-AFM ではシリコンカンチレバーを用いた「光てこ法」や、「光干渉法」によりカンチレバーのたわみを検出しているが、光を用いる手法では探針や試料の電子準位を励起する可能性があり、分光学的(nc-AFS)には好ましくない。そこで、光を用いない自己検知型力センサーが必要である。このため、さきがけ研究ではピエゾ抵抗カンチレバーを用いた。本研究では、さらなる高感度化をめざして、水晶振動子による力センサーを独自に設計・製作し、その特性を評価した。尚、水晶振動子力センサーの製作は東北大学大学院工学研究科安部隆准教授との共同研究により東北大学の施設を使って行われた。

水晶基板には  $100\ \mu\text{m}$  厚の Z 板を用い、屈曲振動型 6 種類と、伸縮振動型 3 種類、計 9 種類を設計・試作した。本報告では伸縮振動型について報告する。水晶振動子作製プロセスを図 13 に示す。作製された伸縮型水晶振動子を図 14 に示す。長辺伸縮振動子の中央を固定して振動バランスをとる形状とした。多様な電解による電歪制御と、電流検出用に 4 電極と、水晶振動子先端に形成する探針の通電加熱と、探針電位制御用の独立 2 電極の計 6 電極を振動子の表裏に配した。大気中で、図 15 のように振動子の対角の電極に逆位相交流電位を印加して加振し、誘起される電流

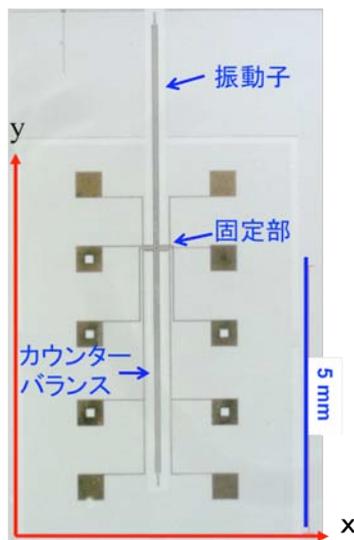


図 14. 試作した伸縮振動型水晶振動子。振動子形状： $0.1 \times 0.1 \times 4.1\text{mm}$ 。ANSYS による有限要素法構造解析の結果、y 軸方向に  $326\text{kHz}$  の伸縮振動モードが立つと予想された。

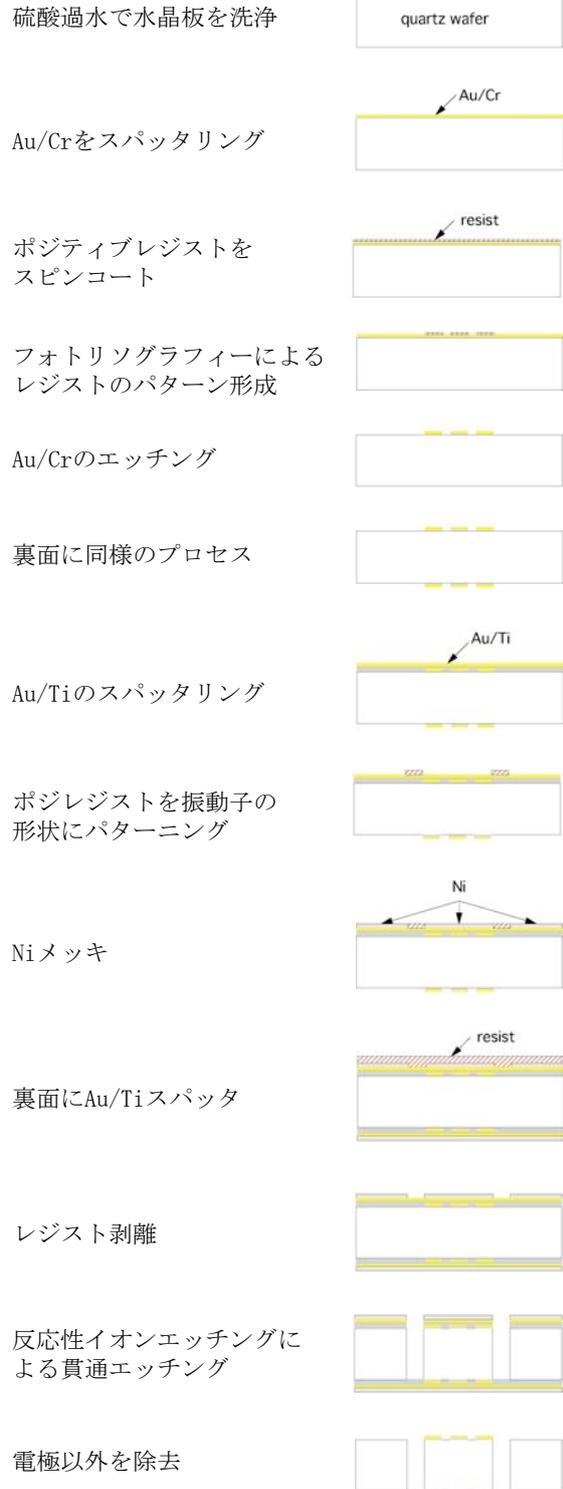


図 13. 水晶振動子作製プロセス概略。

を検出し、変位量の校正のためヘテロダインレーザー変位計により y 軸方向の変位量を同時測定した。図 14 の水晶振動子の周波数特性曲線を図 16 に示す。本水晶振動子の固有振動数は 312.6 kHz、Q 値（大気中）は 6057 と実測された。周波数変調（FM）によって、相互作用力を検出する nc-AFM の力センサーの最小力検出感度は次式で与えられる。

$$F_{\min} = \sqrt{\frac{2kk_BTB}{\pi f_0 Q}}$$

ここで、k:バネ定数、f<sub>0</sub>:固有振動数、B:測定帯域幅、Q:Q 値、k<sub>B</sub>:ボルツマン定数、T:温度である。このことから、試作した伸縮型水晶振動子の大気中での最小力検出感度は 5.7 pN である。この値は、既存の水晶振動子の値と同程度か、若干悪い値である。式から分かるように最小検出感度は Q 値が高い方が小さい(良い)。Q 値は電極など水晶表面の膜形成は Q 値を下げる傾向にある。今回得られた知見から、振動子の設計を見直し、次の試作の準備を進めている。

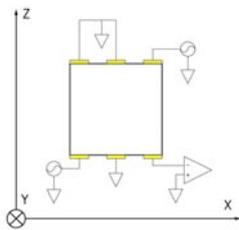


図 15. 水晶振動子 (xz 面の断面) 電極配線図. 右上と左下の電極に逆位相の交流電源、右下の電極に電流アンプを接続した。

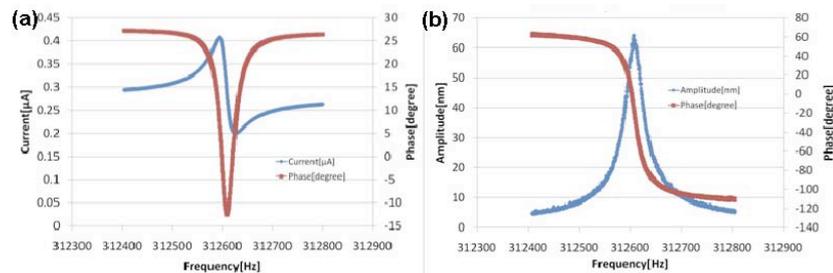


図 16. 水晶振動子の周波数特性. (a)印加電源の周波数に対する電流と位相応答. (b)レーザー変位計で計測した水晶振動子の変位振幅と位相. 印加電源振幅: 1 V<sub>p-p</sub>. (b)図の変位振幅応答から Q 値(大気中)は 6057 である。

## II. 化学的にもよく規整された先鋭化探針の作製法の開拓

機能をもつナノ構造への nc-AFS の応用展開を図るために、その組成・形状・電子状態を意図的に制御した探針を調製する必要がある。Si 上の Ge クラスタ探針と、Si 探針の化学修飾法について報告する。

### II-1 Ge/Si ナノクラスタ探針の作製

ハイブリッドなナノ構造をもつ探針製作の一つとして、清浄 Si 探針先端に Ge を蒸着して特異なファセット構造をもつ Ge クラスタを成長させ、そのクラスタの頂点を探針として利用する。Si 基板上に Ge を数モノレイヤー (ML) 堆積させると、その格子定数の違いから Stranski-Krastanov(SK)モードで成長し、その基板温度、堆積量によりドームクラスタや、ハットクラスタが成長することが半導体薄膜成長の分野で知られている (図 17)。これらのクラスタは安定なファセット面で囲まれていて、その形状の再現性は良い。その頂点はナノスケールで鋭利である。また、基板加熱により周辺の Ge 原子が集まり同型のクラスタが成長することも知られている。すなわち、Si 探針上 (探針の軸方位は[001]のことが多い) に Ge を堆積させ、先端に Ge クラスタを成長させれば、構造が安定な Ge クラスタ探針が形成されることが期待できる。また、測定中に探針が試料と接触してその形状を変化させても、探針を加熱することにより探針先端の Ge クラスタの形状を再生できる可能性がある。

そこで、加熱および Ar イオンスパッターによって清浄化した Si カンチレバーを超高真空中で 500°C に加熱しながら Ge を数 ML 蒸着した。図 18 に Ge 被覆 Si 探針の SEM 像を

示す。(a)カンチレバー全体に Ge が成長した様子、(b)はカンチレバー上の Ge クラスターの拡大像で、ファセットで囲まれた Ge ドームクラスターが成長していることがわかる。図 18(c),(d) (例 1) は、一度使用して先端が平滑になった Si 探針に Ge を蒸着したもので、平坦な Si(001)面に Ge クラスターが成長している。図 18(e),(f) (例 2) は未使用探針に Ge を蒸着したもので、まさしく先端部にクラスター成長している。Si 探針の先端は微小な(001)面であるため on top に Ge がクラスター成長したと考えられる。例 2 の探針を大気中 AFM で用いたところ、未処理の Si 探針に比べて像の解像度が改善した。また、Ge クラスター探針を摩滅させた後、超高真空中で 500°C に加熱すると再び先端にクラスターが成長した。Ge クラスター探針は安定なファセット面で囲まれているため非常に安定な構造であり、加熱により再生能力があり、何度でも同じ電子状態の探針を作れることが示唆された。

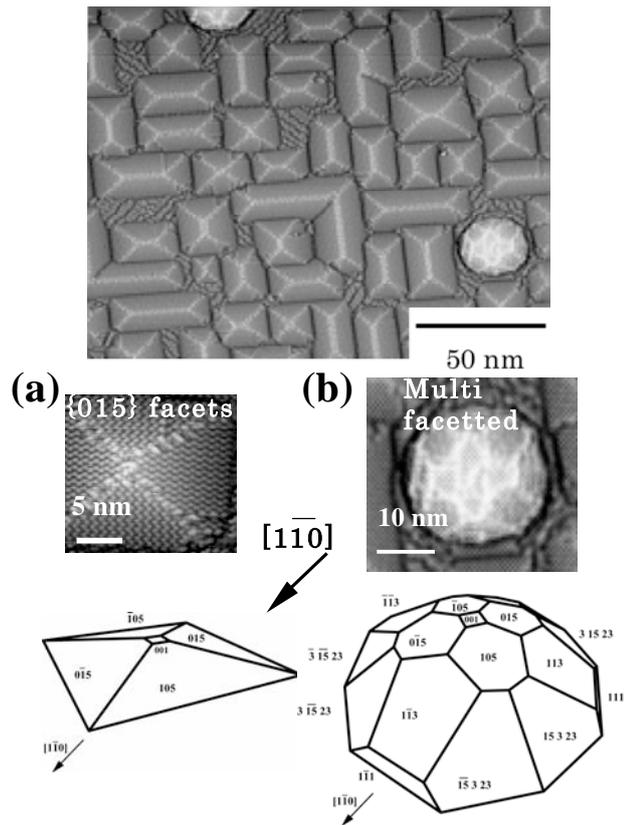


図 17. Si(001)基板上に成長した Ge クラスターの STM 像。基板温度 500 °C で Ge を 6.5 ML 堆積。(a) ハットクラスター。{015}ファセット面で囲まれている。(b)小さなハットクラスターに囲まれるように成長した大きなドームクラスター。

## II-2 Si 探針の水素終端化処理

HF 水溶液は Si 基板の酸化膜の溶解液として用いられ、酸化膜溶解後の Si 基板は水素で終端されることが知られている。本手法を Si 探針に応用する。この処理により、自然酸化膜が除去され、Si 探針は水素終端されると考えられる。Si ピエゾ抵抗カンチレバー先端の Si 探針のみを HF 水溶液に浸すための機構を作製した。図 19 の様にテフロン製の微小溶液セルに 1%HF 水溶液を満たし、Si 探針を 1 分程度浸した。超純水による洗浄後直ちに超高真空チャンバーに導入する。

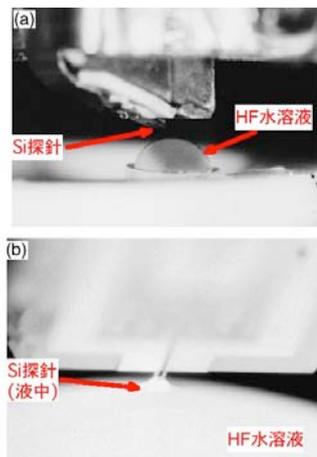


図 19. (a)カンチレバー・探針の水溶液処理機構(b)Si 探針が HF 水溶液に浸されている。

水素化 Si 探針は水素結合評価用探針として用いられるほか、時節で報告する Si のアミノ

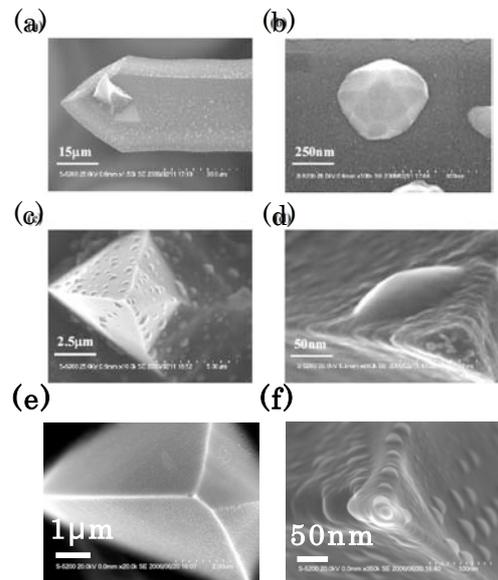


図 18. Ge 蒸着した Si カンチレバー・探針の高分解能 SEM 像。(c)(d)先端が摩滅した Si 探針上での成長。(e)(f)未使用 Si 先端上への単独 Ge クラスターの成長。

化のためのベースとしても用いる。

### III. 機能分子試料の調製

有機 EL 素子などの高効率発光素子を実現するための基本構造である  $\pi$  共役系分子の化学結合形成過程における電子伝導(電流として検出)と、結合力を nc-AFS により解析するために、平面基板上に  $\pi$  共役系ベンゼン誘導体分子を形成する。 $\pi$  共役系分子試料の形成は、北陸先端科学技術大学院大学村田英幸准教授との共同研究として推進した。

まず、平面基板として Si 基板を用いた。NH<sub>2</sub> ラジカルを水素終端 Si 基板に暴露し、シリコン表面をアミノ化した後、芳香族系アルデヒドモノマー (1,4-bis (4-formylstyryl) benzene: BFSB) と反応させ、Si 基板上に BFSB 分子膜を形成した(図 20)。形成された膜の多重内部反射フーリエ変換赤外吸収スペクトル (MIR-FTIR) に、モノマーに由来する特性吸収 (カルボニル基: 1693 cm<sup>-1</sup>、芳香環 C=C 伸縮: 1601 cm<sup>-1</sup>) が観測されたことから、BFSB 分子はシリコン基板と化学的に結合している。この試料を導入チャンバー中で 100 度程度に加熱して 10<sup>-8</sup> Torr まで引き、nc-AFM/S 超高真空チャンバーに導入した。この試料の nc-AFM 像を図 21 に示す。BFSB 分子と思われる試料表面上の突起は島状に分散しており、被服率は高くはなかった。断面プロファイルから各島の高さは約 2.3 nm であり、分子軌道計算 (MOPAC) から求めた BFSB 分子の長さが約 2.2nm であることから、Si 基板上にモノマー分子が固定されており、分子は基板に対してほぼ垂直に配向していると予想される。

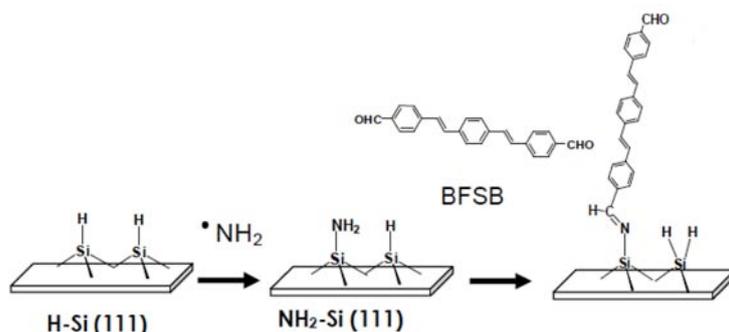


図 20. シリコン基板上への  $\pi$  共役系単分子膜の形

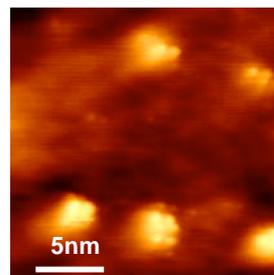


図 21. アミノ化シリコン基板上に固定化された BFSB 分子の nc-AFM 像

#### (2) 得られた研究成果の状況及び今後期待される効果

我々は、探針-試料間印加電圧を変える(探針と試料のフェルミ準位を相対的にシフトさせる)ことで、探針と試料の表面準位エネルギーを静電的にシフトさせて一致させ(チューニング)、元来は異なるエネルギーをもつ試料表面原子の電子準位と探針先端の電子準位を量子力学的に共鳴させられることを見いだした。この量子力学的共鳴状態で起こる、化学結合、電子伝導、格子振動などへのエネルギーの散逸について、非接触領域から、擬似接触領域、微小接触領域で計測・解析を行った。これらは非常に独創的なアイデアに基づく研究成果であり、他の研究者らに影響を与え、印加電圧チューニングによるナノ物性に関しては新井の仕事と言われるまでに認知されてきている。

今後本研究は、固体間の相互作用力の理解という基礎科学のみならず、基板との結合状態の評価とその機構理解が重要な分子ナノエレクトロニクス、すなわち、様々な原子・分子を組み立ててその特性を駆使するナノデバイス創製への貢献につながる。また、探針-試料間距離・印加電圧を適切に選択した SPM での各種原子・分子の操作・組立実験、ナノインプリント法への応用展開を狙った「電圧を印加したナノギャップ 2 電極間に形成されるナノ構造創製」への指導原理を与えることなどが期待できる。

## 5. 類似研究の国内外の研究動向・状況と本研究課題の位置づけ

国内外では、相互作用力を検出し、多様な試料の原子配列像を描き出す nc-AFM の開発と成果で我々を含む日本の複数グループが世界を代表しているが、nc-AFS は我々独自のものである。2004 年に我々が初めて nc-AFS を発表し、多くの研究グループに影響を与えたが、電圧印加 nc-AFS の系統的な研究は他に報告されていない。これは、多くの研究者が、カンチレバー背面にレーザーを照射する「光てこ法」や「光干渉法」を利用した装置を用いているために、試料及び探針の電子状態を励起してしまうために「分光学的」知見が得られにくいためと考えられる。本研究では、光を用いない高感度力センサーの開発にも力を入れており、本研究手法は光による励起、熱励起を抑えた、より精密なナノ物性評価法であり、ナノ構造創製技術の基本原理を与えていくであろう。

## 6. 研究実施体制

氏名	所属	役職	研究項目	参加時期
新井 豊子	(筑波大学大学院 数理物質科学研究 科 H19年3月ま で) 金沢大学理 工研究域	(助教授) 教授	研究の統括、極低 温走査型相互作用 分光顕微鏡の開発 と表面局在相互作 用分光法の確立	平成18年4月～ 平成21年3月
平出 雅人	派遣先 (筑波大 学)	JST 研究員	針の調整と評価 相互作用分光デー タの蓄積と解析	平成18年4月～ 平成18年9月
串田 修学	筑波大学 第1学 群 自然科学類	卒論生	実験補助	平成18年7月～ 平成19年3月
上村和也	筑波大学 第1学 群 自然科学類	卒論生	実験補助	平成18年12月 ～平成19年3月
Mehrdad Atabak	派遣先 (金沢大 学)	JST 研究員	アトムトラッキ ング機構、フィード フォワード機構 の開発と高分解の 計測	平成19年10月 ～平成20年8月
堀 健一朗	金沢大学 理学部 物理学科 大学院 自然科学研究科	卒論生・大学院生	高感度水晶振動子 力センサーの作製	平成19年8月～ 平成21年3月
清原 恒成	金沢大学 理学部 物理学科 大学院 自然科学研究科	卒論生・大学院生	探針および基板へ の化学修飾技術の 開拓	平成19年8月～ 平成21年3月
玉井 育子	派遣先 (金沢大 学)	技術補佐員	資料整理	平成19年12月 ～平成21年3月

## 7. 研究期間中の主な活動

### (1) ワークショップ・シンポジウム等

年月日	名称	場所	参加人数	概要	

### (2) 招聘した研究者等

氏名 (所属、 役職)	招聘の目的	滞在先	滞在期間	

## 8. 発展研究による主な研究成果

(1)論文発表 (英文論文 5 件 (投稿準備中 2 件) 邦文論文 1 件)

- 1. T. Arai, K. Kiyohara and M. Tomitori, “Current-voltage characteristics with staircases at a Si point contact”, 投稿準備中
- 2. T. Arai, S. Kushida and M. Tomitori, “Electric resonant state between tip and sample in proximity region with bias-voltage noncontact atomic force microscopy/spectroscopy”, 投稿準備中
- 3. Z.A. Ansari, T. Arai, and M. Tomitori, “Low-flux elucidation of initial growth of Ge clusters deposited on Si(111)-7x7 observed by scanning tunneling microscopy”, Phys. Rev. B, **79**, 033302-1-033302-4 (2009).
- 4. 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), 239-245, 2008.
- 5. Z.A. Ansari, T. Arai, M. Tomitori, “Atomic force microscope Si tip with Ge clusters with the capability of remoulding by heating”, Nanotechnology 18, 084020-1-084020-6 (2007).
- 6. Z.A. Ansari, M. Tomitori, T. Arai, “Evidence of temperature dependence of initial adsorption sites of Ge atoms on Si(111)-7x7”, Appl. Phys. Lett., **88**, 171902-1-171902-3 (2006).
- 7. T. Arai and M. Tomitori, “Electric conductance through chemical bonding states being formed between a Si tip and a Si(111)7x7 surface by bias-voltage noncontact atomic force spectroscopy”, Phys. Rev. B, **73**, 073307-1-073307-4 (2006).
- 8. M. Hirade, T. Arai and M. Tomitori, “Energy spectra of electrons backscattered from sample surfaces with hetero structures using field emission scanning tunneling microscopy”, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (3B), 2278-2282 (2006).

### (2)口頭発表

□学会

国内 31 件, 海外 7 件

□その他

国内 件, 海外 件

招待講演については以下に特記する

### 国際会議

- 1. “Surface electron spectroscopy using scanning probe microscopy from field-emission to force interaction under a tip-sample bias voltage”, 2007 MRS Fall Meeting, Nov. 26-30, 2007.
- 2. “Nanoscale manipulation and characterization using SPM-based instruments”, The Fifteenth International Conference on Composites/Nano Engineering, July 15-21, 2007.
- 3. “Nanoscale force interaction and conductance measurements using bias-voltage noncontact atomic force microscopy/spectroscopy”, International Conference on Nanoscience and Technology, July 30- Aug. 4, 2006.
- 4. “Noncontact atomic force microscopy/spectroscopy with changing bias voltage for interaction analysis between two bodies”, 11th International Ceramics Congress, Jun 6-10, 2006.

### 国内学会

- 1. 「電圧印加非接触原子間力分光法による 2 物体間結合力の共鳴的増大」日本物理学

会 2007 年春季大会、2007.3.18

2. 「電圧印加非接触原子間力顕微鏡/分光法による量子力学的共鳴相互作用の測定」第 26 回表面科学講演大会、2006.11.8

(3)特許出願 (SORST 研究の成果に関わる特許 (出願人が JST 以外のものを含む) )

	件数
国内出願	0
海外出願	0
計	0

(4)その他特記事項

ケーブルテレビ：サイエンスチャンネルで「message from scientist (2007 年 6 月放送)」、「ナノテク顕微鏡の開発 (2008 年 7 月放送)」で研究が紹介された。

## 9. 結び

SORST 研究では、装置・センサー開発、原子分子レベルまで制御された探針・試料作りから始まり非常にチャレンジングな課題に取り組んだ。まずは、研究を応援してくださった、JST の関係各位に感謝いたします。

さきがけ研究の終了直前 (2005 年 9 月) に北陸先端科学技術大学院大学助手から筑波大学助教授に異動になり、SORST 研究スタート時 (2006 年 4 月) に北陸先端大から筑波大学に実験装置を移動した。それから 1 年で金沢大学教授に異動 (2007 年 3 月) となり、実験装置を再度移動させることとなった。SORST 研究の 3 年間で 2 回の長距離移動は非常に精密な開発装置を含む複数の実験装置に少なからずダメージを与えてしまった。この 3 年間で成果という点では 2 回の移動は不利であった。異動 (移動) せずに 3 年間 SORST 研究を行っていたら、もっと成果が上がっていたかもしれないが、5 年後 10 年後の長期的展望に立てば、より大きな成果につながると考えた。SORST 研究期間中の投稿論文数は少ないが、現在、投稿準備中の成果が出てきており、これからの 1~2 年で SORST の成果が結実することを期待していただきたい。

以下は筑波大学から装置を搬出したときの写真である。

