

ダイナミックラテラルフォース顕微鏡による SAM の観察

星泰雄¹, 川井茂樹¹, 小林大², 金長吉¹, 趙永学¹, 竹内昌治¹, 金範峻¹, 川勝英樹¹¹東京大学生産技術研究所, ²独立行政法人科学技術振興機構

1. はじめに

Binnig らによる走査型トンネル顕微鏡^[1]の発明以来、さまざまな走査型プローブ顕微鏡が提案されている。原子間力顕微鏡(AFM: atomic force microscopy)^[2]では探針を先端につけたカンチレバーのたわみから探針-試料間の力を検出するが、ねじれから摩擦力を検出する研究も早くから行なわれ、結晶周期を反映したスティック-スリップが観察されていた^[3]。筆者らはこの結晶周期を観察する過程でねじれ信号にカンチレバーのねじれ固有振動が重畳していることに注目し、この振動の変化から表面の物理特性を可視化する研究を行なってきた^[4]。当初は自然に生じる振動の振幅を観察していたが、そのままでは定量的な評価が難しいため、カンチレバーの基部にせん断ピエゾ素子を取り付けて強制的な振動を加え、シリコンと酸化シリコンのパターンや、HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)の結晶周期などの観察を行なった。自己組織化単分子膜 (SAM: self-assembled monolayer) の観察では、前述のシリコンと酸化シリコンのパターンを用いて二種類の SAM のパターンを作成し、SAM の違いを可視化できることを示した。さらに、ねじれ信号をせん断ピエゾ素子にフィードバックして、常にカンチレバーの固有振動数で振動する自励ループを追加し、摩擦によるエネルギー散逸の定量化を試みている。

一方、筆者らは固有振動数が高く感度のよいカンチレバーを作る過程において、

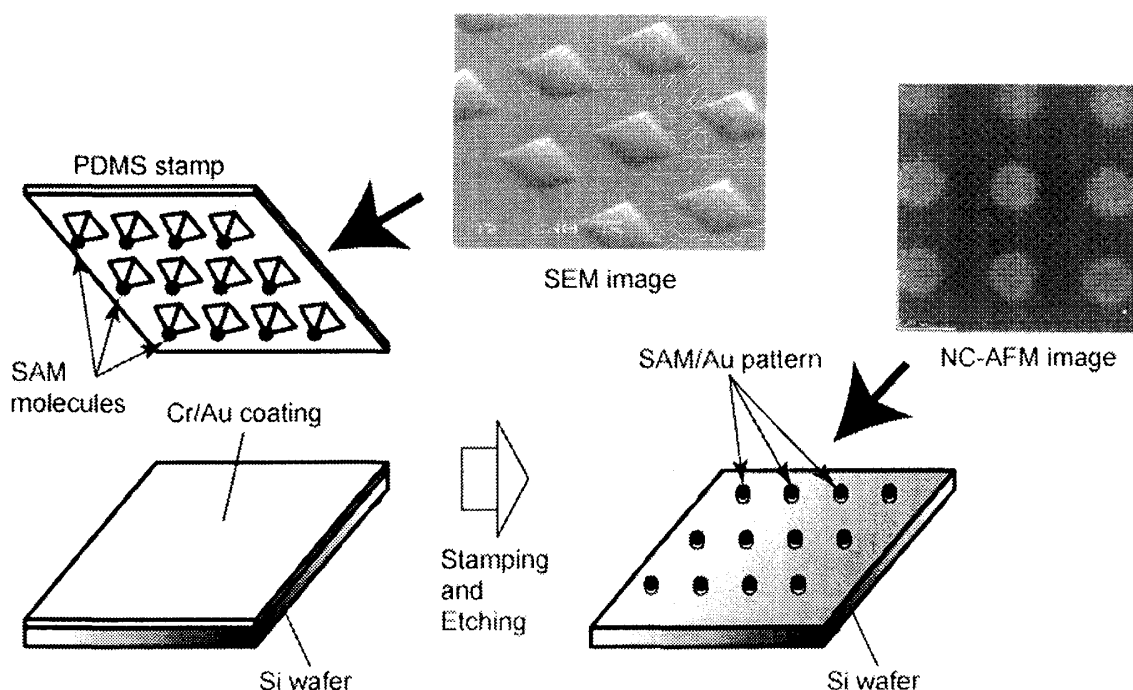


図1. マイクロコンタクトプリンティングによる微小構造の作製

数 MHz から数百 MHz の振動を検出するため、それまでの光での代わりにレーザードップラー振動計を用いたシステムを構築した^[6]。このシステムは、市販の非接触モード AFM 用カンチレバーの持つ 1~2MHz のねじれ固有振動を検出し、自励を起こすことができる。また、 $10^{-2}\text{Pa}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ 程度の真空中で測定するため、大気中では困難であった振幅一定制御や周波数シフト一定制御が可能である。すでに周波数シフトを 20Hz に制御して HOPG のステップ観察などに成功している。

ここでは、上記の手法を μCP (micro contact printing)法^[7]で作製した SAM に適用した例について報告する。ナノメートルオーダーの微小構造を作成する方法として、従来のリソグラフィを微細化するアプローチと、走査型プローブ顕微鏡などを用いて原子・分子オーダーから構造を組み上げるアプローチが考えられる。SAM はそれ自体を構造として考えることも可能であるが、リソグラフィのマスクとしても SAM は有効であり、特に μCP 法はスタンプの形状によりパターンを自由に設計できるため、比較的 low コストで大規模な構造が作製できる^[8]。

2. 試料作製

現在、筆者らは図 1 に示すようにピラミッド型の poly(dimethyl-siloxan) (Sylgard 184 PDMS) をスタンプとして用いている。シリコンの上にクロム/金をコーティングし、その上からスタンプで SAM(hexadecanethiol) をパターンニングする。さらにエッチングにより SAM でマスクされていない部分を除去することにより、柱状の微細構造が構築される。図中に示した NC-AFM イメージはエッチングで作製した約 10nm の段差を像にしたもので、ピラミッドのスタンプがほぼ円状のパターンとして転写されていることがわかる。本研究の目的はこのような SAM の転写パターンをエッチングを行なう前の状態で評価することである。

3. 制御システム

制御システムの概要を図 2 に示す。レーザードップラ振動計で検出したカンチレバー

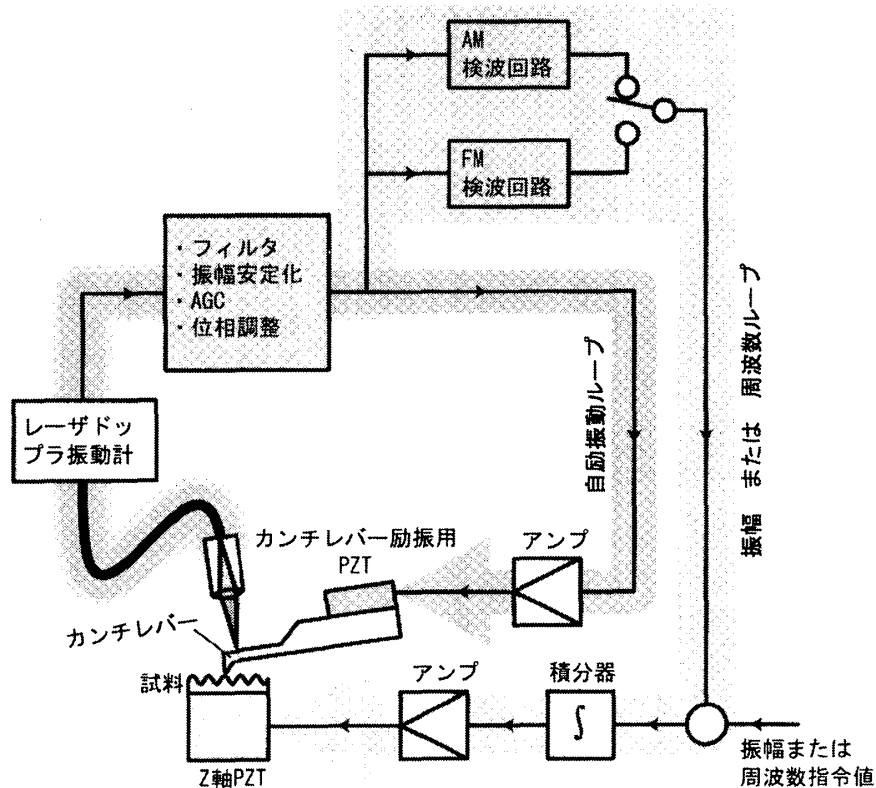


図 2. 制御システムの概要

チレバーのねじれ振動をフィルタおよび振幅・位相調整をした上で励振用ピエゾ素子にフィードバックすることにより、カンチレバーのねじれ固有振動を励起している。探針・試料間の距離は振幅一定もしくは周波数シフト一定のどちらかを選べるようになっている。FM 検波回路としては PLL 回路を用いたものが一般的であるが、ここでは新たに開発した微分回路を用いたものを使用している（図3）。この回路は微分器を用いているため応答が高速で良好な直線性を持っており、感度の変更が微分器の時定数のみで可能といった特徴を持っている。

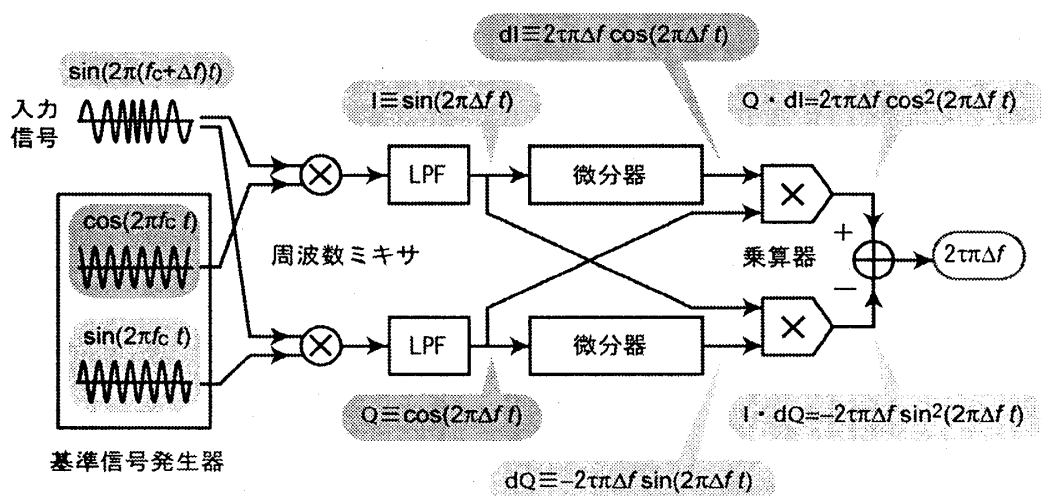


図3. FM 検波回路—SQD(symmetrical quadrature detection)方式

4. 観察結果

走査速度 $11\mu\text{m/s}$ で観察した振幅像および周波数シフト像を図4に示す。振動振幅を約 $10\text{nm}_{\text{p-p}}$ に制御しているが制御ゲインを抑えているため振幅像にも四半円のパターンが現れている。図の上部中央から右下方向に傷が観察されるが、これは探針が試料に接触しており試料表面を傷つけているためと考えられる。また、同一箇所を何度も接触状態の探針で走査しているため、作製直後のパターンを忠実に反映していない可能性がある。振動振幅を $1\text{nm}_{\text{p-p}}$ 以下まで小さくし、非接触時からの減衰量が数 dB 程度に目標振幅を設定すれば、より非接触に近い状態での観察が可能であると思われるが、現状では安定した制御をかけることが困難である。これは SAM の基盤となる金表面の凹凸が大きく、窪みに探

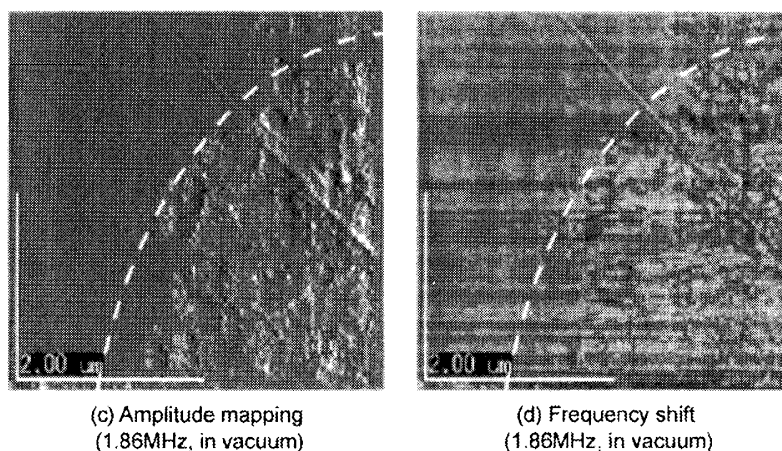


図4. SAM パターンのラテラルフォース顕微鏡像

針が捉えられて振動が止まってしまうためと考えている。同様の理由で周波数シフトによる制御も現状では困難である。急激な振幅変化を吸収するため、制御ゲインを自動的に増減する AGC (auto gain control) の適用を検討中である。

5. まとめ

μ CP 法で作製した SAM パターンを、ダイナミックラテラルフォース顕微鏡で観察し、四半円状の SAM パターンを良好な解像度で確認した。現状では探針が試料と強く接触していると考えられ、試料表面を傷つけている可能性がある。今後、制御システムに AGC を適用し、より非接触に近い状態での観察を可能にする。

参考文献

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy", IBM Journal of Research and Development, 30(4):355-369, Jul 1986.
- [2] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, "Atomic force microscope", Physical Review Letters, 56(9):930-933, 1986.
- [3] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson, and S. Chiang, "Atomic-Scale Friction of a Tungsten Tip on a Graphite Surface", Physical Review Letters, 59(17):1942-1945, 1987.
- [4] Y. Hoshi, T. Kawagishi, and H. Kawakatsu, "Velocity dependence and limitations of friction force microscopy of mica and graphite", Japanese Journal of Applied Physics, 39:3804-3807, 2000.
- [5] T. Kawagishi, A. Kato, Y. Hoshi, H. Kawakatsu, "Mapping of lateral vibration of the tip in atomic force microscopy at the torsional resonance of the cantilever", Ultramicroscopy, 91:37-48, 2002.
- [6] H. Kawakatsu, S. Kawai, D. Saya, M. Nagashio, D. Kobayashi, H. Toshiyoshi, and H. Fujita, "Towards atomic force microscopy up to 100 MHz", Review of Scientific Instruments, 73(6):2317-2320, June 2002.
- [7] A. Kumar and G. M. Whitesides, "Patterned Condensation Figures as Optical Diffraction Gratings", Science, 263:60-62, 1994.
- [8] B. Michel, A. Bernard, A. Bietsch, E. Delamarche, M. Geissler, D. Juncker, H. Kind, J. P. Renault, H. Rothuizen, H. Schmid, P. Schmidt-Winkel, R. Stutz, H. Wolf, "Printing meets lithography: Soft approaches to high-resolution patterning", IBM Journal of Research and Development, 45(5):697-719, 2001.