

真空環境を離れて原子分解能へ—SPM の最近の進歩—

SPM with Atomic Resolution Achieved in Non-Vacuum Environments

富 取 正 彦

Masahiko Tomitori

北陸先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科

キーワード：周波数変調原子間力顕微鏡, 原子分解能, 水, 液体, 固液界面

今回、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の特集『真空環境を離れ、原子に肉薄する SPM』を企画した。SPM は、鋭利な探針の先端を試料表面に接近させて「探針-試料間距離に依存した物理量」を計測し、それを一定に保ちながら探針を試料表面に沿って走査して試料の 3 次元表面像を得る顕微鏡の総称である。理想的顕微鏡とは、目の前に存在する“物”を、あたかもコンピューターグラフィックスかの如く、好き勝手に原子レベルまで拡大観察できるものではないだろうか。これまで開発された幾多の顕微鏡と同様に、SPM も理想からはほど遠い。目的に応じて、観察し易いように試料を調製する必要がある。原子分解像を再現良く得るには、経験的には、探針も調製する。この点は、他の顕微鏡と比べて厄介である。SPM では探針も、ある意味で試料と同じ役割を演じる。観察環境も重要である。超高真空 (UHV) でない限り、気相か液相の“物”が探針と試料の間に介在する。その第三者が、「探針と試料間の物理量」に口を挟んでくる。その合間をかくように、近年、周波数変調 (FM) 方式の原子間力顕微鏡 (AFM) が液体と固体の界面で、固体表面の原子配列や吸着水和層の空間分布を原子レベルで観察できるようになった。そこで、原子分解能をもつ SPM の歴史を振り返りながら、本特集の背景を簡単に述べたい。

1980 年代の初頭に SPM の元祖、走査型トンネル顕微鏡 (STM) が登場した。金属探針でトンネル電流を検出しながら表面を走査して、Si(111)-7×7 の原子配列像が初めて観察された。その衝撃は大きく、表面科学の進む方向が変わった瞬間であった。半導体や金属の“良く規整された”清浄表面を対象に STM の活用が進んだ。STM にとって良き試料に恵まれたことも功を奏した。それは、1970 年代に進歩した UHV 技術、清浄表面の調製技術に支えられたものだった。STM は、それまで不可能であった平坦な試料表面の原子レベルの構造・物性の解明に多大な貢献をした。さらに STM で原子操作も実現された。STM はナノテクノロジーの火付け役となった。

開発当初から、STM は UHV 環境だけではなく、大気中や液中でも活用された。大気中では単結晶グラファイトの劈開面の原子配列像が報告された。しかし、その解釈には議論があった。例えば、探針にグラファイトの破片が偶発的に付着

する。すると、その破片とグラファイト表面の擦り合わせが、グラファイトの原子配列の周期を反映した電流変化を誘起し、像にその格子周期が現れる。また、大気中では表面が汚染層で覆われている。探針が汚染層を突き進み、イオン電流などを含めて電流を検出している可能性もある。一方、水溶液中の試料表面を電気化学的に制御しながら走査する電気化学 STM が登場し、液中で原子配列像が観察された。試料表面を調製できる観察環境が成功の鍵であった。

STM が登場して間もない 1986 年に、探針と試料の間に働く力を利用する AFM が開発された。AFM は絶縁物も観察できるので、爆発的に普及した。しかし、一部の報告例を除き、原子分解能は得られなかった。探針が試料と接触して、原子レベルではほぼ破壊的な観察となっていたと推察される。そのような中、1995 年に UHV 中で FM-AFM によって Si(111)-7×7 の原子配列像が観察された。力センサーであるカンチレバーを共振させて、その共振周波数の変化を力の呈示量とする方式であった。FM 法は極微弱な引力を安定に高感度検出でき、探針と試料の接触 (斥力状態) を回避できた。FM 法には、優れた共振特性を持つカンチレバーが必要である。それは Q 値で表され、大きいほど周波数を精度良く測れる。 Q 値は、大気中さらには液体中で劣化する。そのような環境でも高分解能を達成するための装置改良が続けられた。その結果、2005 年に液中での斥力動作で原子分解能が達成された。液中で探針を試料へ接近させていくと、表面の原子に特異吸着した液体分子がクッションの役割をするが如く、斥力を発生させる。さらに探針を押し込むと、探針と試料の間から分子が脱離し、さらに下層で吸着している分子が現れてくる。この繰り返しが共振周波数の振動として観察された。

本特集では、その後の FM-AFM を使った固液界面の特色ある研究を取り上げた。FM-AFM を用いることで、真空環境でなくても、自己組織的な分子吸着が起きる固液界面という環境で原子分解能が達成された。大気中で表面を覆う極薄い吸着層を、吸着分子程の大きさの振幅で振動する探針を極接近させて吸着分子を掃き出させ、再付着する隙を与えずに走査して原子分解 FM-AFM 像を得たとする報告もある。夢想する理想的顕微鏡への道程は延々と続くであろうが、私たちは今その一里塚を通過しているのかもしれない。