

超高温真空走査型トンネル顕微鏡による Si 清浄表面上の Au 吸着粒子の観察

新原 一希^{a)}・野中 光太郎^{b)}・亀山 晃弘^{c)}・甲藤 正人^{d)}・横谷 篤至^{e)}

Observation of Au particle on Si clean surface by UHV-Scanning Tunneling Microscopy

Kazuki Nihara, Kotaro Nonaka, Akihiro Kameyama, Masahito Katto, Atsushi Yokotani

Abstract

In order to know growth process of atomic-level Au thin films, we have observed Au particles deposited by the pulsed laser deposition(PLD) method on Si clean surface by an ultra high vacuum scanning tunneling microscope(UHV-STM). As the result of examination for forming the Si(111) cleaned surface, it was found that temperature of flushing should be controlled within 5°C. Besides, we have successfully estimated that the structure of the film-like cluster of Au is almost monoatomic layer based on the face-centered cubic(fcc) sturcture.

Keywords: Au thin films, UHV-STM, PLD method, Films-like cluster of Au

1. はじめに

近年、原子スケールの金属薄膜の技術はさまざまな分野で応用されており、例えば、表面プラズモン共鳴分光法を用いたバイオセンサーといった装置においても重要な技術として使われている。この方法では、金属薄膜の表面プラズモンを共鳴させるために基板に極薄薄膜を形成したものが使用されている。バイオセンサーに用いられる Au 薄膜は数 10 nm 前後のものが使用されており、そのために 1~2 nm の凹凸ですら測定精度のばらつきにつながってしまう。高精度な測定を行うためには原子レベルで平坦な Au 薄膜が必要とされている¹⁾。本研究室では、極薄 Au 薄膜作製の基礎研究として、簡単な装置でありながら原子レベルでの材料供給が可能な PLD(Pulsed Laser Deposition)法を用いて Si(111)基板上に Au 粒子を吸着させ、吸着の様子を STM(Scanning Tunneling Microscope)を用いて観察し原子レベルでの薄膜の形成過程を知ることが目的に実験を行ってきた。これまでに観察された Au 粒子は単原子状のものと、クラスター状のものに分類することが出来ている。またクラスター状のものは、粒状クラスター、膜状クラスターへと大別することができ、単原子状 Au 粒子については Si 清浄表面のアドアトムに吸着

しやすいこと、および粒状クラスターについては、面心立方構造を基本とする配置でクラスター化することがすでに報告されている。²⁾

本研究は、このうち、薄膜形成の初期段階と考えられる膜状クラスターに注目し、極薄 Au 薄膜を作製するために役立つ情報として、その厚さや構造等を知ることが目的に行った。

2. 実験装置及び方法

2.1 実験装置

図 1 に実験装置構成図を示す。サンプル導入室、測定準備室、STM 測定室の 3 体のステンレス製超高温真空チャンバーで構成されており、それぞれ、 10^{-4} Pa、 10^{-9} Pa、 10^{-9} Pa に真空引き可能なチャンバーを用いた。測定準備室では、サンプルホルダーに通電加熱用端子を取り付けサンプルベーキング及びフラッシングを行えるようにした。PLD 法には Nd:YAG レーザーの 2 ω 光を用いた。

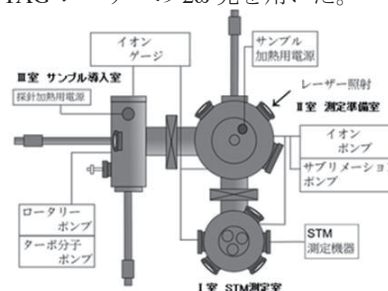


図 1. UHV-STM 実験装置構成図

a)工学専攻エネルギー系コース大学院生

b)電子物理工学科学部生

c)電子物理工学科学部助教

d)産学・地域連携センター産学連携部門准教授

e)電子物理工学科学部教授

2.2 実験方法

2.2.1 測定条件が画質に及ぼす影響の検討

本実験で使用する STM のパラメータのうち、直接画質に関係する Tip Bias とスキャン速度、スキャン時のサンプルの傾きの補正值の 3 種類のパラメータをそれぞれ-1.0~-2.0 V、144~360 ms、 ± 4 mrad と ± 40 μ rad で変化させ、画像を取り出し、比較を行った。

2.2.2 清浄表面形成条件の検討

通電加熱用電源を測定準備室に接続して約 600 °C で 10 時間程度のサンプルベーキングを行った後、フラッシング加熱を行い 3 時間程度放置し常温に戻した。フラッシングの温度を 1040~1080 °C まで、5 °C 間隔で変化させ、清浄表面形成に及ぼす影響を検討した。

2.2.3 Au 吸着粒子の観察

清浄化後、PLD 法で、ターゲット(Au)をレーザーアブレーションさせ、基板の Si(111)清浄表面上に吸着させた。レーザー強度を 0.20~0.40 mJ/Pulse に変化させ、ショット数を 20 shots で Au 粒子を吸着させた Si 表面を STM で観察を行った。

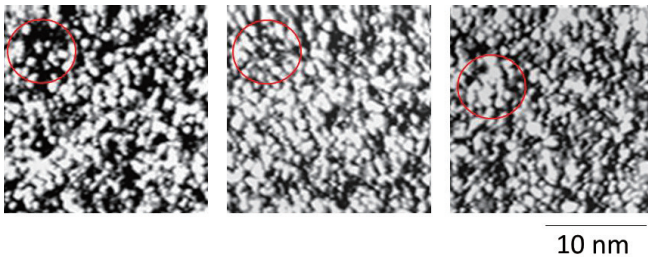


図 2. それぞれ Tip Bias が-1.0 V(左)、-1.5 V(中)、-2.0 V(右)の時の STM 画像

3. 実験結果と考察

3.1 測定条件が画質に及ぼす影響

図 2 に Tip Bias を-1.0 V、-1.5 V、-2.0 V の STM 画像を示す。Tip Bias が-1.0 V の画像では少し低いところが黒くつぶれ、構造が観察できない部分も見られた。-1.5 V は全体に小さい球状のものが観察できた。-2.0 V の画像は球状のものが繋がって楕円形状に観察された。一般に Tip Bias は小さいほどサンプルと探針間距離が近づき、分解能が高い画像が得られる傾向が見られるが、サンプル表面の凹凸が激しいと探針とサンプルが接触してしまう可能性があるため、本実験では、-1.5 V が適切と判断した。

次に、スキャン時に探針が一往復するのに必要とする時間を 144~360 ms まで変化させた。250×250 nm スケールの STM 画像を取り出す際はスキャン速度を遅くすることでしっかりとフィードバックがかかり鮮明な画像を得ることが出来た。しかし、あまりに遅いとドリフトが起こる等の不都合がある。そこで 360 ms を最適とした。40×40 nm スケールの STM 画像を取り出す際は、240ms で原子一個を鮮明にとらえることが出来た。それ以上遅くした場合、機械的ノイズにより、原子がぼけてしまった。傾斜補正は最適な値から 40 mrad ずれると画像化が不可になってしまい、 ± 4 mrad で左右白黒の明暗がはっきりとした画像が得られ、 ± 40 μ rad で調整することで全体がはっきりとした画像を得ることが出来た。以上のことから本研究では Tip Bias:-1.5 V、スキャン速度は 40×40 nm 画像では 240 ms、250×250 nm 画像では 360 ms、傾斜補正は ± 40 μ rad で調節することが最適と考え、以下この条件でデータを取得した。

3.2 清浄表面形成条件の検討

図 3 に本実験で得られた STM 画像を示す。広い清浄表面が得られた温度を最適なフラッシング温度とし、最適な

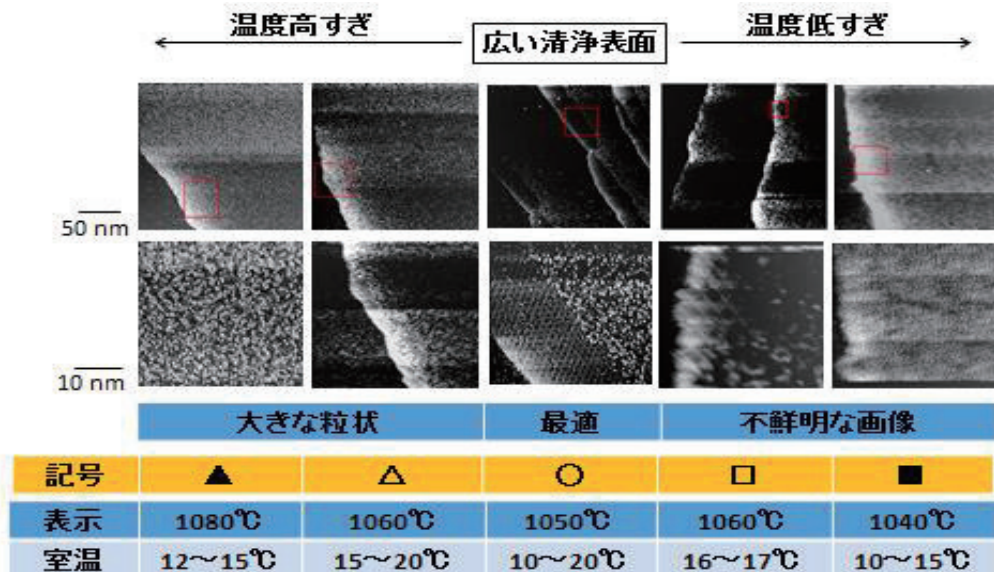


図 3. それぞれのフラッシング温度での STM 画像

温度を挟んで温度が高すぎる場合は大きな粒状、温度が低すぎる場合は、不鮮明な画像が得られた。しかし、図に示した STM 画像は特徴ごとに左から並べているがこの時のサーモメータの表示が左から、1080 °C、1060 °C、1050 °C、再び 1060 °C、1040 °C と高い順になっていない。我々はフラッシング温度を相対温度 1 °C のサーモメータで、超高真空用チャンバー内のサンプルをチャンバー外から計測しているので、多少室温が影響してしまう可能性があることから我々はサーモメータ表示が高い順になっていない原因を室温が一定になっていないからではないかと考えた。

図 4 にフラッシングを行った一連の実験の清浄表面のでき方を表すグラフを示す。グラフは、サーモメータの表示温度を縦軸にとり、Si 表面の状態を記号で表したものである。図 3 から清浄表面が出来ておらず大きな粒状を▲、清浄表面が微小にできており、大きな粒状を△、清浄表面が広範囲にできている画像を○、清浄表面が微小にできており、不鮮明な画像を□、清浄表面が出来ておらず不鮮明な画像を■とそれぞれ記号化し、図 4 に用いた。なお、相対的に温度が異なると考えられるものは横にずらして表記した。このグラフからも、清浄表面が出来る温度は室温によってばらつきが見られていると思われる。初期の室温が一定でない実験では清浄表面が形成される温度に ±15 °C の幅があったのに対し、青線を挟んだ右側の室温一定の時を見ると、清浄表面が形成される温度は ±5 °C の範囲に収まっていることが分かった。よって、室温を考慮することで ±5 °C の狭い温度範囲でのみ清浄表面を形成させることが可能であると考えられる。

また、最適温度からのずれと 40×40 nm の STM 画像中に見られた、清浄表面の面積との関係を表したグラフを図 5 に示す。室温一定の時は 5 °C の誤差があり、室温が一定でなかった実験では温度に約 10 °C 幅があると考えられるため、それぞれ、5 °C の幅は実線のエラーバー、10 °C の幅は破線のエラーバーで補正した。このグラフから、最適温度は ±1 ~ 2 °C の幅であり、最適温度に近づくにつれて、清浄表面の面積は漸近線的に大きくなっていくと考えられる。

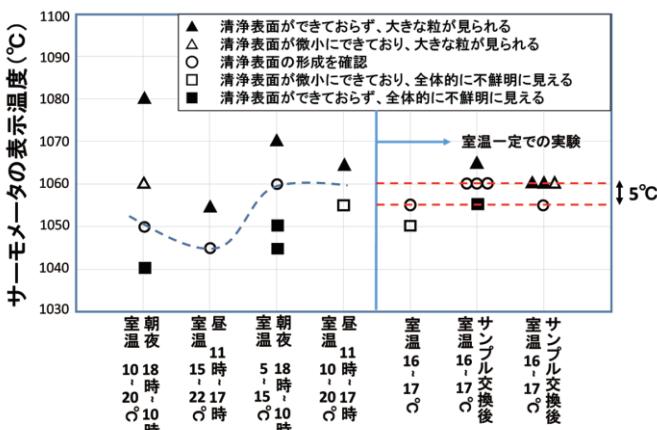


図 4. フラッシング温度が清浄表面形成に及ぼす影響

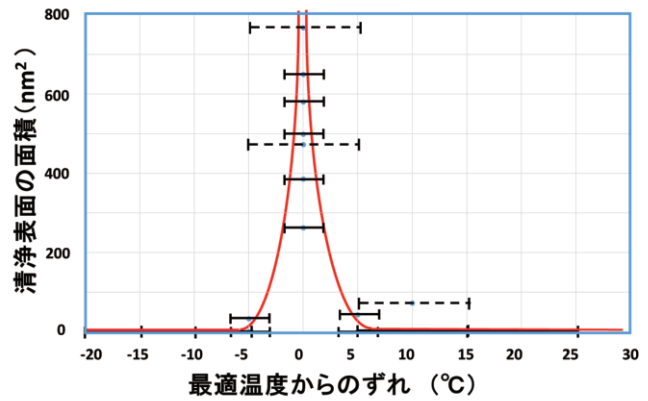


図 5. 最適温度からのずれと清浄表面面積の関係

3.3 Au 吸着粒子の観察

図 6 に Si 清浄表面上に PLD 法によって Au を吸着させた STM 画像を示す。清浄表面に対して明るく映っているものが Au 吸着粒子である。吸着粒子の中に、前述の膜状クラスターに分類できるものが見られた。バイオセンサーに用いられている極薄 Au 薄膜は、この膜状クラスターが広範囲に広がり形成されているものと考えられるので、本研究では膜状クラスターに注目した。

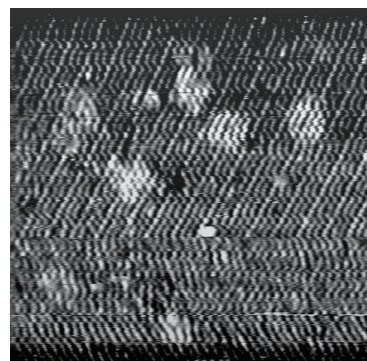


図 6. PLD 法により吸着させた Au 粒子

観察された膜状クラスターの STM 画像を図 7 に示す。画像から吸着粒子の粒子直径と粒子間距離を計測した。その際、STM 画像にはピエゾの非線形性やノイズが原因で歪みが生じるので、それらを考慮し、補正し計測すると、粒子直径が 0.864 nm、粒子間距離が 0.864 nm であり、赤破線で描くように、大まかに正三角形のような構造をとっていることが分かった。固体の Au は面心立方構造をとるので、Au の面心立方格子(111)面との比較を行った。Au 粒子の原子直径は 0.288 nm であるが、STM では原子が 2 倍程度に大きく観察されることから、黄色で示した 3 つの Au 原子のそれぞれが 2 倍大きく観察されその結果、分解能の限界により一つの粒子として観察されている可能性がある。さらに、その 3 つセットの粒子が、各々 0.864 nm

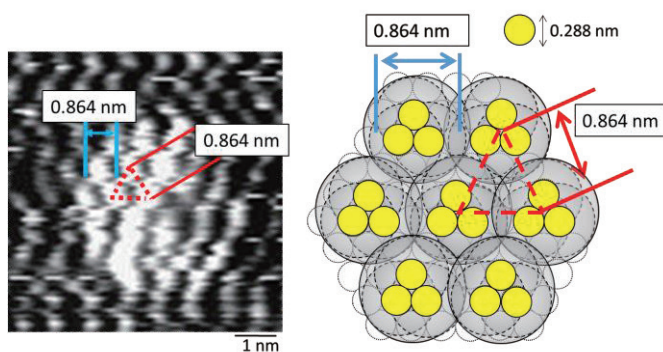


図7. 膜状クラスターSTM画像(左)と面心立方格子(111)面との比較(右)

間隔で並んでいることから、Au(111)面から原子が周期的に抜けた構造であることを示唆する観察結果となった。

これらを踏まえて3次元的に推察したモデルを図8に示す。面心立方構造から底面に(111)面が来るように不要な原子は抜き取って作製した。このモデルは高さが原子1個分と2個直列に上下に重なった高さの間の高さとなる。

このモデルの妥当性を評価する為に、膜状クラスターの厚さを画像から画像解析ソフトを用いて実測し、比較した。今回我々が得たSTM画像は、トンネル電流を一定にして見積もられた試料表面の高さ情報を測定したので、明暗は高さを示している。しかし、ピエゾの印加電圧の生データはノイズや歪みを含み直接解析が難しい。そこで、一旦画像にしたものから画像の状態を確認しながら画像解析ソフトを用いることで選んだ断面における吸着粒子の高さ情報に再度変換した。また、必要に応じて画像上でスムージング処理をした。

曲線(A)はSi清浄表面の高さ分布を示し、曲線(B)は、Auの高さ分布を示している。曲線(A)に沿うようにDASモデルの断面図を図示した。更に曲線(B)に合うようにDASモデルの最上表面であるアドアトム上にAu粒子を図示した。破線はSTMでは原子が2倍程度に大きく観察される事から、図示したものである。今回計測された膜状クラスターの高さは 0.73 ± 0.01 nmであった。これは図より原子1個分より高く、原子2個分よりも低い。これにより我々が作製したモデルとSTM像から実測した高さで矛盾しないことが分かった。原子レベルでの極薄Au薄膜はこの構造が広く広がったものであると考えられる。

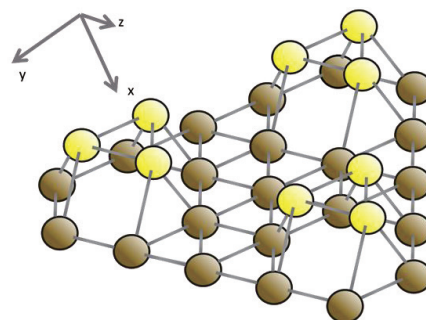


図8. 作製したモデル図

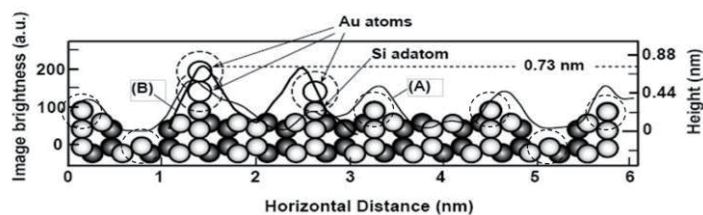


図9. 高さ測定結果

4. 結論

バイオセンサーで必要とされる極薄Au薄膜の重要な情報として、Au吸着粒子の厚さや構造を知るためにSTMとPLD法を組み合わせてSi清浄表面上にAu粒子を吸着させ観察を行った。その結果清浄表面形成のためのフラッシングは、室温に配慮しながら、サーモメーターで 5°C 以下の非常に狭い温度条件で行うことが必要であることが分かった。また面心立方構造を基本としたモデルで膜状クラスターの構造を明らかにすることができ、膜状クラスターの厚さは単原子膜に近いと思われる。このことから、原子レベルで平坦な金属薄膜のものとなり得るものがPLD法によって作製できたことが分かった。

参考文献

- 1) 永島 圭介: 表面プラズモンの基礎と応用, J.Pulasma Fusion Res. Vol.84, pp.10-18, 2008.
- 2) 中吉 高平: PLD法を用いたSi(111)7×7表面上の原子スケールAu薄膜の形成初期過程のSTM観察, 宮崎大学, 修士論文, 2016.
- 3) 森田 清三: 走査型プローブ顕微鏡のすべて, 工業調査会, 1992.
- 4) 松永 佑太: Si(111)清浄表面上への極薄Au薄膜作製のための基礎研究, 宮崎大学, 修士論文, 2017.