

# 共鳴的相互作用を利用した1分子の力学・電子物性計測

著者	新井 豊子
著者別表示	Arai Toyoko
雑誌名	平成19(2007)年度 科学研究費補助金 基盤研究(B) 研究成果報告書
巻	2005-2007
ページ	9p.
発行年	2008-05
URL	<a href="http://doi.org/10.24517/00052892">http://doi.org/10.24517/00052892</a>

---

共鳴的相互作用を利用した

1分子の力学・電子物性計測

---

課題番号 17310069

平成 17 年度～平成 19 年度 科学研究費補助金

(基盤研究(B)) 研究成果報告書

金沢大学附属図書館



1300-04644-9

平成 20 年 5 月

研究代表者 新井 豊子

金沢大学大学院 自然科学研究科 教授

著 者 寄 贈

## は し が き

本研究では、我々が独自に開発した「表面局在相互作用分光法」を活用して、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・電子状態を原子スケールで解析することを目的とした。電流と力を高感度検出できるように探針先端の設計・調製を進めた。市販 AFM カンチレバーを基にその Si 探針先端を清浄化し、Si,Ge を接触させたり蒸着し、さらに加熱電界印加しナノピラーを成長させ、超高分解能 SEM、超高真空走査型オージェ電子顕微鏡/分光装置や TEM で観察し、適切な調製条件を調べた。Si 探針上の Ge クラスタ探針は、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。また、高感度力検出のために、チューニングフォーク型水晶振動子を利用した力センサーを構築し、その探針材料として Pt-Ir 系探針の電解研磨による先鋭化、およびその先端への Pt-Ir ナノピラー成長ができるようになった。さらに、高感度力をめざして新たに水晶振動子力センサーを設計試作した。試料となる高機能ナノ構造として、清浄な Si(111)-7x7 に  $\pi$  共役系分子である 4,4'-diamino-p-terphenyl(DAT)を超高真空中で蒸着し、その吸着状態を調べた。また、DAT の蒸着量を変化させて電子状態を XPS で解析した。この材料は、例えば 1,4-bis(4-formylstyryl) benzene (BFSE)と交互蒸着することによって DAT の末端のアミノ基と重合反応させ、制御された分子長をもつ長鎖状  $\pi$  共役系の分子を Si 基板に垂直配向させることができる可能性をもつ。DAT の吸着位置は、7x7 単位胞の積層欠陥および Si レスト原子上に優先的に吸着すること、また、DAT は分子両端の末端基である 2つの NH<sub>2</sub> 分子のうち、一方が Si 基板と結合し、もう一端が狙い通りに自由末端となっている証拠を得た。また、Si 原子を結合したアミノ基部位で電子状態が基板 Si とカップリングしている電子電導状態であることがわかった。また、現実デバイスとの整合性を取るため、原子レベルで平坦なエピタキシャル成長 ITO 薄膜を単結晶 YSZ 基板上に形成し、ITO/YSZ 基板上への機能性分子の成膜を試みた。ITO 基板をアミノ化し、両端にアルデヒド基を持つ  $\pi$  共役系分子と反応させる。

本報告書は、前述した指針に基づき、走査型プローブ顕微鏡をベースに独自開発した表面局在相互作用分光法を発展させること、および、その応用展開を

めざし、この3年間の科学研究費補助金（基盤研究(B)）により支援を受けた研究成果をまとめたものである。

#### 研究組織

研究代表者： 新井 豊子  
(金沢大学大学院 自然科学研究科 教授)

研究分担者： 富取 正彦  
(北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 教授)

研究分担者： 村田 英幸  
(北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 准教授)

交付決定額（配分額） (金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成17年度	6,300,000	0	6,300,000
平成18年度	5,400,000	0	5,400,000
平成19年度	2,200,000	660,000	2,860,000
総計	13,900,000	660,000	14,560,000

#### 研究発表

##### (1) 学会誌等

1. 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) (2008) 239-245.
2. Z.A. Ansari, T. Arai and M. Tomitori: "Atomic force microscope Si tip with Ge clusters with the capability of remoulding by heating", Nanotechnology **18** (2007) 084020, 6pp.
3. Z.A. Ansari, T. Arai and M. Tomitori: "Evidence of temperature dependence of initial adsorption sites of Ge atoms on Si(111)-7x7", Appl. Phys. Lett. **88** (2006)

171902-1 – 171902-3.

4. 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) (2006) 2278-2282.
5. 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** (2006) 073307-1 – 073307-4.
6. T. Arai and M. Tomitori: "A Si nanopillar grown on a Si tip by atomic force microscopy in ultrahigh vacuum for a high-quality scanning probe", *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 073110-1 – 073110-3.
7. Z.A. Ansari, T. Arai and M. Tomitori: "Hexagonal arrangement of Ge clusters self-organized on a template of half unit cells of Si(111)-7x7 observed by scanning tunneling microscopy", *Surf. Sci. Lett.* **574** (2005) L17-L22.
8. 新井 豊子、富取 正彦：トピックス "電圧印加非接触原子間力分光法による量子力学的共鳴相互作用の測定"、*固体物理* **40** (8) (2005) 47-56.
9. 富取 正彦、新井 豊子：最近の研究と技術 "電圧印加非接触原子間力顕微鏡法を利用した探針-試料間の相互作用力分光法"、*顕微鏡* **40** (3) (2005) 193-195.
10. T. Arai and M. Tomitori: "Observation of electronic states on Si(111)-7x7 through short-range attractive force with noncontact atomic force spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 256101-1 – 256101-4.
11. Masahiko TOMITORI: "Nanoscale Manipulation and Characterization Using SPM-Based Instruments" The Fifteenth International Conference on COMPOSITES/NANO ENGINEERING (ICCE - 15) proceedings.2007/7/15-21 (2007)

(2) 口頭発表

1. 西村 高志: 「STM を用いた Si(111)7x7 表面上の 4,4''-diamino-p- terphenyl の観察」 応用物理学会, 2008/3/27-30, 日本大学

2. T. Arai: "Application of non-contact atomic force microscopy/spectroscopy towards control of nano-functional structures" The 1st International Symposium on Photofunctional Devices, 2008/3/14-15, ホテル阪急エキスポパーク
3. T. Nishimura: "STM study of 4,4'-diamino-p-terphenyl on Si(111)7x7" ICSPM 15, 2007/12/6-8, Atagawa
4. T. Nishimura: "Scanning tunneling microscopy observation of 4,4'-diamino-p-terphenyl on Si(111)7x7 at room temperature" JAIST International Symposium on Nano Technology 2007, 2007/10/11-13, JAIST
5. H. Tsuneishi: "Nanoscale manipulation and characterization using pencil-type SPM combined with an ultrahigh-resolution field-emission SEM" JAIST International Symposium on Nano Technology 2007, 2007/10/11-13, JAIST
6. M. Ohta: "Investigation of organic molecules by frequency modulation atomic force microscopy in air or liquid" NCAFM 07, 2007/9/16-20, Antalya, Turkey
7. 大田昌弘: 「大気中・液中で動作する高分解能 FM-AFM の開発(1)」応用物理学会, 2007/9/4-8, 北海道工業大学
8. 板橋敦: 「シリコン基板に直接結合した  $\pi$  共役系分子の形成」応用物理学会, 2007/9/4-8, 北海道工業大学
9. 大久保芳彦: 「ペンシル型走査型プローブ顕微鏡を用いた探針成長の“その場”SEM 観察」日本顕微鏡学会 学術講演会 2007/5/20-22, 新潟、朱鷺メッセ
10. 大久保 芳彦: 「ペンシル型走査型プローブ顕微鏡を用いた探針成長の“その場”SEM 観察」応用物理学会第 54 回学術講演大会 2007/3/29, 青山学院大学
11. 新井 豊子: 「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, 鹿児島大学
12. Zubaida A. Ansari: "Modification of an AFM Si tip by Pt sputtering and its characterization" The 14th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM14) 2006/12/7-9, 熱川
13. 新井 豊子: 「電圧印加非接触原子間力分光法による表面状態解析をめざし

会、2006/11/8 大阪

14. 新井 豊子:「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 大阪
15. 村田 英幸: “Attaching aromatic molecules to the Si(111) surfaces via conjugated bond” 10th ISSP International Symposium on Nanoscience at Surfaces(ISSP-10) 2006/10/19, 柏市
16. 新井 豊子:”Force and current spectroscopic study of chemical resonating states by bias voltage noncontact atomic force microscopy/spectroscopy” The 16th International Microscopy Congress(IMC16), 2006/9/3-8,札幌
17. 富取 正彦:”In Situ Tip Treatments for Nano Scale Observation and Characterization with Scanning Probe Microscopy” International Conference on Nanoscience and Technology(ICN+T2006), 2006/7/30-8/4, Basel,Switzerland
18. 新井 豊子: “Nanoscale force interaction and conductance measurements using bias-voltage noncontact atomic force microscopy/spectroscopy” International Conference on Nanoscience and Technology(ICN+T2006), 2006/7/30-8/4, Basel,Switzerland
19. Ansari:” AFM Si tip with Ge clusters with capability of remolding by heating” 9th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2006/7/16-20, 神戸
20. 新井 豊子:” Spectroscopic study of chemical resonating states by bias voltage nc-AFM/S” 9th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2006/7/17, 神戸
21. 富取 正彦:” Noncontact Atomic Force Microscopy/ spectroscopy with Changing Bias Voltage for Interaction Analysis between Two Bodies” 11th International Ceramics Congress (CIMTEC2006), 2006/6/6, Sicily, Italy
22. 新井 豊子: “Electric Conductance between a Si Tip and a Si(111) 7x7 Surface in Proximity Analyzed by Bias-voltage Noncontact Atomic Force Spectroscopy” 11th International Ceramics Congress (CIMTEC2006), 2006/6/6, Sicily, Italy
23. 新井 豊子: 「非接触原子間力分光法による極近接状態の相互作用力とコン

- ダクタンスの測定」日本物理学会第 61 回年次大会 2006/3/27-30、愛媛大学
24. 新井 豊子:「清浄 Si 探針と Si 表面の相互作用力と電流の電圧印加-非接触原子間力分光法による測定」第 53 回応用物理学関係連合講演会 2006/3/25、武蔵工業大学
  25. 村田 英幸:” $\pi$ -Conjugated Molecules Directly Attached to Si(111) Surface“Electronic Structure and Processes of Molecular-Based Interfaces: : In Relation to Organic and Molecular Devices (ESPMI 06), 2006/3/3, 名古屋
  26. 新井 豊子:” Bias voltage noncontact atomic force spectroscopy simultaneously measured with current” International Symposium on Surface Science and Nanotechnology(ISSS-4), 2005/11/14, 大宮
  27. 板橋 敦:” Vertically Aligned  $\pi$ -Conjugated Molecules Directly Attached to Silicon Surface via Covalent Bond” JAIST International Symposium on Nanotechnology 2005, 2005/9/15,石川県
  28. 田中 倫子:「探針\_試料間に誘起する変位電流によるジュール熱の第一原理計算」日本物理学会 2005 年 秋季大会 2005/9/19、同志社大学
  29. 新井 豊子:「電圧印加非接触原子間力顕微鏡/分光法による探針-試料間相互作用の解析」日本物理学会 2005 年 秋季大会 2005/9/19、同志社大学
  30. 富取 正彦:「原子間力顕微鏡の探針先端制御と電圧印加ナノ力学分光」日本顕微鏡学会第 61 回学術講演会 2005/6/1、つくば
  31. 新井 豊子:「電圧印加非接触 AFM による原子-原子間相互作用力の分光計測」第 66 回応用物理学会学術連合講演会 2005/9/8、徳島大学
  32. 平出 雅人:「電界放射 STM を用いた Al/Si(111)からの後方散乱電子エネルギースペクトルの測定」第 66 回応用物理学会学術連合講演会 2005/9/7、徳島大学
  33. 新井 豊子:” Bias voltage noncontact atomic force spectroscopy with measuring current” 8th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, 2005/8/18, Bad Essen, Germany
  34. 新井 豊子:「電圧印加非接触原子間力顕微鏡/分光法の開発」日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第 167 委員会 第 39 回研究会、2005/7/27、



徳島大学

35. M.M. Rahman: "Electron Standing Wave Analysis in an STM Vacuum Gap for Nano-Structure Fabrication on Si Surfaces" 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy and Related Techniques(STM05), 2005/7/5, 札幌
36. Z.A. Ansari: "Self-Assembled Ge Nano-Clusters Grown on Si(111)- 7x7 at Elevated Temperatures" 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy and Related Techniques(STM05), 2005/7/7, 札幌
37. 平出 雅人: "Energy Spectra of Electrons Backscattered from Sample Surfaces with Hetero Structures using Field Emission Scanning Tunneling Microscopy" 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy and Related Techniques(STM05), 2005/7/7, 札幌
38. 新井 豊子: "Bias-Voltage Dependence of Chemical Bonding Force Detected by Noncontact Atomic Force Microscopy/Spectroscopy" 13th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/ Spectroscopy and Related Techniques(STM05), 2005/7/4, 札幌

### (3) 図書

1. 新井 豊子 (分担執筆): "ナノテクノロジー入門シリーズ第4巻ナノテクのための工学入門" Chapter1 基礎装置工学・試料作成技術 機械工学" pp. 7-21 (2007) (共立出版).
2. 富取 正彦 (分担執筆): "ナノテクノロジー入門シリーズ 第3巻 極限微小系のナノ物性測定 Chapter 5 走査型トンネル顕微鏡 (STM) ", pp. 87-99 (2007) (共立出版).
3. 富取 正彦 (分担執筆): "ナノテクノロジー入門シリーズ 第4巻 基礎装置工学・試料作製技術 Chapter 4 真空工学", pp. 65-93 (2007) (共立出版).
4. 富取 正彦 (分担執筆): "表面物性工学ハンドブック 第2版 第6章 SPM 6.2 STM 6.2.2 装置と測定法、6.2.3 観察例1", (2007) (丸善).
5. M. Tomitori: "2. Scanning tunneling microscopy", pp. 7-14; S. Hasegawa and M. Tomitori: "18. Characterization of semiconducting materials", pp. 133-137

Scanning probe microscopy roadmap 2005, edited by S. Morita, (2006) (Springer-Verlag, Berlin).

6. 富取 正彦 (分担執筆) : "走査型プローブ顕微鏡 最新技術と未来予測 2.1 走査型トンネル顕微鏡(STM)"、pp. 7-14 ; 長谷川修司、富取 正彦 (分担執筆) : 5.2 半導体材料の評価"、pp. 139-143、森田 清三 編 (2005) (丸善).
7. 富取 正彦、新井 豊子 (分担執筆) : "実践ナノテクノロジー 走査プローブ顕微鏡と局所分光 第 4 章 力学的分光 4.4 散逸・非保存力測定"、pp. 196-207 (2005) (裳華房).