

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 1 月 12 日 (12.01.2006)

PCT

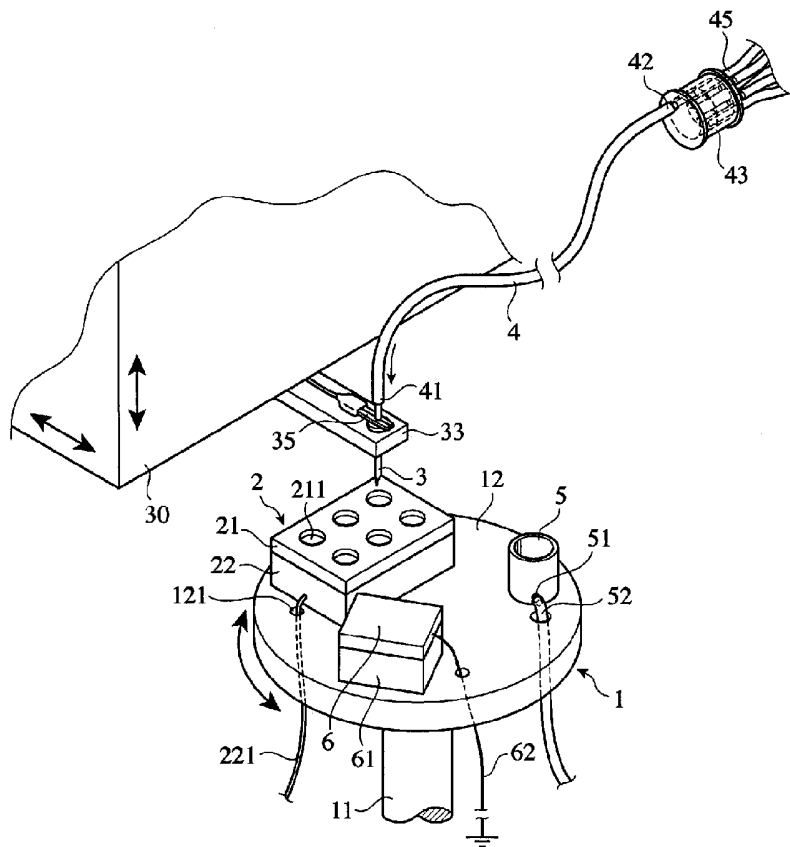
(10) 国際公開番号
WO 2006/004064 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 13/10 (2006.01) G01N 13/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/012249
- (22) 国際出願日: 2005 年 7 月 1 日 (01.07.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-197287 2004 年 7 月 2 日 (02.07.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1078556 東京都港区南青山 2 丁目 1 - 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 服部 達哉 (HATTORI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 - 1 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 銭 朴 (QIAN, Pu) [CN/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 - 1 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂 6 丁目 6 7 神楽坂 F N ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK,

/ 続葉有 /

(54) Title: SCANNING PROBE MICROSCOPE SYSTEM

(54) 発明の名称: 走査型プローブ顕微鏡システム



(57) Abstract: A scanning probe microscope system capable of processing plural samples automatically. The scanning probe microscope system has a hollow probe (3), a tube (4) connected to a rear end (32) of the hollow probe (32), a support table (1) provided under the hollow probe (3), and a substrate (2) and a washer (5) for the hollow probe (3) that are fixed to the support table (1). A sample (S) passes the tube (4) and the hollow probe (3), and the substrate (2) and the washer (5) are moved by the support table (1) so as to be individually faced to the hollow probe (3).

(57) 要約: 複数の試料を自動的に処理し得る走査型プローブ顕微鏡システムを提供する。中空探針 3 と、中空探針 3 の後端 32 に接続されたチューブ 4 と、中空探針 3 の下に設けられた支持台 1 と、支持台 1 に固定された基板 2 及び中空探針 3 の洗浄器 5 とを具備する走査型プローブ顕微鏡システムであって、試料 S がチューブ 4 及び中空探針 3 を通過し、基板

2 及び洗浄器 5 は支持台 1 によって動かされて、それぞれ中空探針 3 と対向する走査型プローブ顕微鏡システム。



LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

走査型プローブ顕微鏡システム

技術分野

- [0001] 本発明は走査型トンネル顕微鏡 (STM: Scanning Tunneling Microscope)、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) 等の走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope) を使用した顕微鏡システムに関し、特に複数の試料を自動的に処理できる走査型プローブ顕微鏡システムに関する。

背景技術

- [0002] 走査型トンネル顕微鏡 (STM) は、探針と試料との間にバイアス電圧を印加し、そこに発生するトンネル電流を利用する装置である。トンネル電流の大きさは探針と試料との距離に反比例するので、例えばトンネル電流が一定となるようにこれらの距離を調節しながら試料を走査すると、その変位履歴から試料表面の微細な形状を認識することができる。走査型トンネル顕微鏡により原子スケールで表面の原子配列や構造を観察できるので、半導体デバイスの評価や、生体分子の観察等に使用されてきている。しかし走査型トンネル顕微鏡を用いて観察をするには、顕微鏡を測定可能な状態にセッティングしたり、劣化した探針を取り替えたりする非常に煩雑な作業を要するため、多数のサンプルを処理するのに適していない。このため研究用に使用されるに留まっており、産業的に繁用されるには至っていない。
- [0003] 特開2003-254886号 (特許文献1) には、カンチレバーの一端側に固定されたプローブの先端で観察試料の観察点を加熱して気化及び分解する手段、並びにプローブ先端の開口からプローブ内及びカンチレバー内を通してカンチレバーの他端側の開口まで連通するガス導路を備えた走査プローブ顕微鏡と、ガス導管を介して上記カンチレバー他端側開口からのガスを受け入れるガスクロマトグラフ質量分析器とから成るガスクロマトグラフ走査プローブ顕微鏡が記載されている。このガスクロマトグラフ走査プローブ顕微鏡を使用すると、観察試料を気化させ、得られたガスを採取して試料の組成を分析することができる。しかし一度分析を行うとプローブが汚染された状態になるので、プローブを取り外して洗浄しなければならない。このため複数の試

料の分析を自動的に行うことはできない。

[0004] 米国特許5,166,520号(特許文献2)には、先細で中空の形状を有し、色々な技術分野で試料表面のスキャンに用いられるプローブ顕微鏡用の探針が記載されている。中空探針は例えばカンチレバーの自由端部に設けられる。中空探針のキャビティには試料表面との相互作用を考慮して選択された金属、半導体、電解液等が充填され、充填物はカンチレバー内に長手方向に延在する導電線に接続される。中空探針の頂点は予め決められた直径で開口しており、中空探針の充填物はリークする。しかし、中空探針からリークさせ得るのは予めキャビティ内に入れた充填物だけであり、所望の試料を連続的に供給しながら使用することはできない。

[0005] 走査型トンネル顕微鏡を用いると、探針を原子スケールで位置決めし、微細なパターンを描くこともできる。特開平7-49352号(特許文献3)には、トンネル電流を検出する中空構造の探針と、前記探針の中に充填され、探針材料とは異なる材質の充填材料と、前記探針近傍に配置された加熱ヒータとを備えてなる走査型トンネル顕微鏡が記載されている。特許文献3に記載の走査型トンネル顕微鏡によって微細パターンを描くには、走査型トンネル顕微鏡の機能によって原子を付着させたい位置までを探針を移動させ、探針に注入した異種材料を加熱ヒータによって融解又は軟化して試料表面に付着させる。しかしこの顕微鏡によって連続的に試料に付着できるのは、予め充填した材料分だけであり、複数の材料で描くパターンには不向きである。特許文献3には、探針に充填した「異種材料を選択的に融解あるいは軟化させる」と書かれているが、複数の材料を探針に充填しておいたとしても、そのうちの一種のみを選択的に融解又は軟化させるのは、非常に難しいと思われる。このため実際には、複数の材料でパターンを描くために探針に材料を充填し直したりしなければならず、非常に煩雑である。

[0006] 特許文献1:特開2003-254886号公報

特許文献2:米国特許5,166,520号公報

特許文献3:特開平7-49352号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] したがって、本発明の目的は、複数の試料を自動的に処理し得る走査型プローブ顕微鏡システムを提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、走査型プローブ顕微鏡の探針として中空探針を使用し、その後端に接続したチューブから中空探針を通じて基板に試料を供給及び／又は吸引するようにすると共に、チューブから洗浄液等を供給及び／又は吸引することによって中空探針を洗浄すると、複数の試料を連続して処理できることを発見し、本発明に想到した。

[0009] すなわち、本発明の走査型プローブ顕微鏡システムは、基板と、前記基板の支持台と、前記支持台の上に支持された中空探針と、前記中空探針の後端に接続されたチューブと、前記中空探針の洗浄器とを具備し、前記試料が前記チューブ及び前記中空探針を通過し、前記基板及び前記洗浄器は前記支持台によって動かされて、それぞれ前記中空探針と対向することを特徴とする。

[0010] 前記中空探針の再生用の基板が前記支持台上に設けられており、前記中空探針から前記再生用基板に放電されるのが好ましい。前記チューブ及び前記中空探針を通過して前記試料が前記基板に供給されるか、前記基板に入れられた試料が吸引されて前記チューブ及び前記中空探針を通過するのが好ましい。前記支持台が回転することにより、前記基板又は前記洗浄器が前記中空探針と対向するのが好ましい。前記チューブの後端に多方コックが接続されており、前記基板に供給又は前記基板から吸引される試料が前記多方コックによって切り替えられるのが好ましい。

[0011] 前記中空探針の先端は電解研磨、電解研削、化学研磨及び機械研磨のうち少なくとも一つの方法によって研磨されているのが好ましい。前記中空探針は注射針であるのが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明の走査型プローブ顕微鏡システムにより、複数種のサンプルを自動的に分析したり、複数種の材料を使って所望のパターンを描いたりすることができる。中空探針はカンチレバーに装着した状態で洗浄可能であるので、連続使用してもサンプルのコンタミネーションが起こらない。また好ましい走査型プローブ顕微鏡システムにお

いては、中空探針の再生もカンチレバーに装着した状態で行うことができるので、中空探針の劣化によって観察不能になったりするおそれも無い。

- [0013] 複数種のサンプルを自動的に処理し得る走査型プローブ顕微鏡システムは、クロマトグラフィー等によって分離した複数の成分をそれぞれ観察し、各成分の立体構造及び／又は絶対配置を決定するのに好適である。またサンプルを供給した後で即座に観察できるので、複数の化学種の反応を追跡できる。これらの分析を簡単に実現し得る本発明の走査型プローブ顕微鏡システムは、化学や製薬の分野で非常に有用である。さらに、基板加工用の材料を連続的に供給しながら、中空探針をプログラム通り走査することにより、ナノ加工ペンとして使用することもできる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]本発明の走査型プローブ顕微鏡システムの一例を示す斜視図である。
[図2]カンチレバーに支持された中空探針の一例を示す断面図である。
[図3]走査型プローブ顕微鏡システムの使用方法を概略的に示す図であり、(a) は基板の窪みの一つに試料を供給する様子を示し、(b) は窪みの底に接近させた中空探針を示し、(c) は中空探針を洗浄する様子を示し、(d) は別の窪みに試料を供給する様子を示し、(e) は中空探針から再生用基板に放電する様子を示す。
[図4]本発明の走査型プローブ顕微鏡システムの別の例を示す斜視図である。
[図5]試料、非相溶性液及び洗浄液を充填したチューブを示す断面図である。
[図6]本発明の走査型プローブ顕微鏡システムのさらに別の例を示す斜視図である。
[図7]カンチレバーに支持された中空探針の別の例を示す断面図である。
[図8]本発明の走査型プローブ顕微鏡システムのさらに別の例を示す斜視図である。
[図9]分析装置に接続した走査型プローブ顕微鏡システムの例を示す斜視図である。
。
[図10]グラファイト板のトンネル顕微鏡写真である。
[図11]ポリアニリン線のトンネル顕微鏡写真である。
[図12]ポリアニリン線の別のトンネル顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 図1は、本発明の走査型プローブ顕微鏡システムの一例を示す。図1に示すシステ

ムは回転軸11を有する支持台1と、支持台1に載置された基板装置2と、支持台1の上に、支持台1に垂直に支持された中空探針3と、中空探針3に連通する供給チューブ4と、支持台1上に設けられた洗浄容器5及び再生用基板6とを具備する。

[0016] 支持台1は回転軸11と、回転軸11の上端に水平を維持したまま回転するように取り付けられた天板12とからなる。支持台1は走査型プローブ顕微鏡システムの駆動装置(図示せず)からの命令によって所定の角度だけ回転する。

[0017] 基板装置2は、複数の窪み211を有する板状の基板21と、基板21を支持するステージ22とからなる。窪み211には、それぞれ測定すべき試料Sが入れられる。基板21は導電性を有し、試料Sを入れた状態で中空探針3から放電されるのが好ましい。基板21はカーボングラファイト、シリコン、雲母、二硫化モリブデン、石英、ガラス、白金、金、銀、銅、ニッケル等からなるが好ましい。ステージ22は圧電素子(図示せず)を内蔵しており、基板21を三次元方向に微動させる。基板21の動きはナノメートルオーダーで制御可能である。ステージ22はネジ止め等によって天板12に固定されている。ステージ22の配線221は天板12に設けられた穴部121を通して、システム駆動装置に接続されている。

[0018] 中空探針3は、カンチレバー33の自由端付近に取り付けられている。カンチレバー33の固定端はカンチレバー移動装置30の下端に取り付けられている。カンチレバー33は、モータによって二軸方向すなわち天板12の中心を通る水平軸と、それに垂直な軸に沿って動くのが好ましい。カンチレバー移動装置30により、各窪み211の間で中空探針3を移動させたり、中空探針3と試料Sとを接近させたりすることができる。また洗浄容器5や再生用基板6が支持台1の回転によってカンチレバー33の下に移動した際に、中空探針3をこれらに接近させることができる。

[0019] 図1及び2に示すように、中空探針3は電極35に挟まれている。このため中空探針3の側面に電極35が接触しており、中空探針3は通電可能になっている。図2に示すように、カンチレバー33は探針穴330を有している。探針穴330の上側の約半分程度は径大部となっており、円柱状の勘合部材34が嵌められている。勘合部材34はシリコン等からなるのが好ましい。中空探針3は勘合部材34の中心に嵌められており、探針穴330を貫通している。

- [0020] 中空探針3は電解研磨、電解研削、化学研磨及び機械研磨のうち少なくとも一つの方法によって研磨されているのが好ましい。これらのうち少なくとも一つにより研磨された中空探針3は突起を有しており、電圧の印加により1nm程度離れた基板21との間にトンネル電流を発生させ得る。試料Sの濃度、粘度等にも拠るが、中空探針3の内径は0.01～0.1 mm程度であるのが好ましく、外径は0.1～1mm程度であるのが好ましい。市販の注射針を電解研磨したものは、中空探針3として好適である。
- [0021] 中空探針3の後端部32は、供給チューブ4の先端部41に嵌められている。供給チューブ4の後端42は多方コック43に接続されている。多方コック43は一端側に一つの出入口を有し、他端側に複数の出入口を有している。多方コック43の一端側(又は他端側)を回転させることにより、多方コック43の内部で一つの出入口が複数の出入口のいずれかに連結している状態か、いずれにも連結していない状態かの切り替えをすることができる。試料Sを汚染することなく切り替え可能である限り、多方コック43の構造は特に限定されない。例えば三方コックでも良いし、マニホールドでも良いが、マニホールドの場合は、試料Sの切り替え毎に内部を洗浄できるようになっているのが好ましい。供給チューブ4の後端42は一端側に接続されており、他端側には複数のチューブ45が接続されている。多方コック43はシステム駆動装置からの命令によって、切り替えられる。
- [0022] 洗浄容器5は廃液出口51を有しており、廃液出口51には廃液チューブ52が取り付けられている。中空探針3から洗浄容器5に入れられた洗浄液の液面が所定の高さになると、廃液出口51に設けられた弁(図示せず)が開いて廃液を排出する。
- [0023] 再生用基板6は、天板12に固定された台61の上に取り付けられている。再生用基板6は導電性を有する材質からなる。再生用基板6には、アース線62が取り付けられている。再生用基板6の材質は基板21と同じでも良いし、異なっても良い。
- [0024] 図1に示す走査型プローブ顕微鏡システムを用いると、液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー及びゲルパーミエーションクロマトグラフィー等によって分離された成分を効率よく観察することができる。液体クロマトグラフィーを例にとり、このシステムを用いた顕微鏡観察を説明する。図3(a)に示すように、カンチレバー移動装置30を駆動させてカンチレバー33を動かし、中空探針3を基板2

1の窪み211の一つに対向させる。液体クロマトグラフィーによって分離された流分のうち、所定の大きさ以上のピークを示すもの S_1 は、供給チューブ4及び中空探針3を通過して窪み211に入る。所定の大きさ以上のピークを示す流分が複数ある場合、各流分(S_2 、 S_3 、...)は別のチューブ45に入り、システム駆動装置の命令によって多方コック43が切り替わるまで、多方コック43の手前、つまり液体クロマトグラフィー側に留まる。

[0025] 図3(b)に示すように、ステージ22によって基板21を動かし、中空探針3との距離を微調整する。中空探針3の先端31と窪み211の底との距離 d を数nm(例えば1nm)にして電極35から中空探針3にバイアス電圧を印加すると、中空探針3と基板21との間にトンネル電流が流れる。ステージ22によって平面方向に基板21を走査しながらバイアス電圧を印加し、発生したトンネル電流の値を測定し、常に一定の電流値になるように基板21の高さを制御する。基板21の変位履歴から、試料Sの表面の画像が得られる。

[0026] 顕微鏡観察の後、カンチレバー移動装置30によって中空探針3を上げ、中空探針3が洗浄容器5に対向するように支持台1を回転させる。カンチレバー移動装置30によって中空探針3の位置を調節した後、供給チューブ4から洗浄液Wを流す。供給チューブ4を通過して中空探針3から流出した洗浄液Wは、洗浄容器5に入る(図3(c))。弁を開けた状態で中空探針3及び供給チューブ4の内面を十分に洗浄した後、弁を閉じて洗浄液Wを洗浄容器5に溜め、カンチレバー移動装置30によって洗浄液Wに中空探針3を浸漬しても良い。洗浄液Wに中空探針3を浸漬することにより、中空探針3の外面を洗浄できる。中空探針3及び供給チューブ4を十分に洗浄すると、別の試料の供給及び顕微鏡観察を行える状態になる。

[0027] 次の試料 S_2 を顕微鏡観察するには、図3(d)に示すように、支持台1を回転させると共にカンチレバー33を動かし、未使用の窪み211'に中空探針3を対向させる。クロマトグラフィーによって分離された流分 S_2 は多方コック43の手前に留まっているので、多方コック43を切り替えて、供給チューブ4に S_2 の入ったチューブ45を連結させる。多方コック43の切り替えにより、チューブ45内に留まっていた流分 S_2 は供給チューブ4を通過して未使用の窪み211'に入る。流分 S_2 の顕微鏡観察も上述のように行うことができる。

- [0028] 顕微鏡観察を繰り返し行ううちに中空探針3は磨耗するので、研磨する必要があるが生じる。中空探針3を研磨するには、支持台1を回転させて中空探針3を再生用基板6に対向させ、中空探針3から再生用基板6に放電する。放電により中空探針3の先端が粗くなり、突起が生じる。突起が生じることによって、そこからトンネル電流を発生可能になる。中空探針3の先端31と再生用基板6との距離を0.1～5nmにして、 $-10\sim10$ Vの電圧を印加するのが好ましい。10～100回の顕微鏡観察毎に研磨を行うように、予めプログラムしておくのが好ましい。
- [0029] 図4に示す走査型プローブ顕微鏡システムは、供給チューブ4の後端に二方コック46が接続されている以外、図1に示す例とほぼ同じであるので、相違点のみ以下に説明する。供給チューブ4には、図5に示すように、チューブ45内には中空探針3側から順に第一の試料 S_1 、非相溶性液U、洗浄液W、非相溶性液U、第二の試料 S_2 、非相溶性液U、洗浄液Wが入れている。非相溶性液Uは第一及び第二の試料 S_1 、 S_2 と殆んど混ざり合わない。洗浄液Wは各試料 S_1 、 S_2 に対して大きな溶解性を有しており、洗浄液Wが通過すると、供給チューブ4の内面に付着していた各試料 S_1 、 S_2 は除去される。
- [0030] 第一の試料 S_1 を窪み211に入れて顕微鏡観察した後、二方コック46を閉じ、カンチレバー移動装置30により中空探針3を上昇させ、支持台1を回転させて中空探針3を洗浄容器5に対向させる。二方コック46を開くと、供給チューブ4から非相溶性液U、洗浄液W及び非相溶性液Uがこの順に流れ、洗浄容器5に入る。洗浄液Wにより、供給チューブ4及び中空探針3の内面が洗浄される。
- [0031] 第二の試料 S_2 が流出し始めた直後に二方コック46を閉じ、支持台1を回転させた上でカンチレバー移動装置30によって中空探針3の位置を調節し、未使用の窪み211'に中空探針3を対向させる。この状態で二方コック46を開き、第二の試料 S_2 を供給する。このように、供給チューブ4に試料 S_1 、 S_2 、非相溶性液U及び洗浄液Wを上述の順番で入れておくと、コンタミネーションを起こすことなく試料 S_1 、 S_2 をそれぞれ窪み211、211'に供給し、顕微鏡観察を行うことができる。
- [0032] 図1及び4に示す走査型プローブ顕微鏡システムの別の使用例を説明する。まず窪み211に第一の試料 S_1 を供給して顕微鏡観察した後、中空探針3を洗浄する。第

一の試薬 S_1 に対して反応性を有する第二の試薬 S_2 を試薬 S_1 と同じ窪み211に供給し、中空探針3により顕微鏡観察する。中空探針3を基板21に接近させて試薬 S_2 を供給すると、供給した後即座に試薬 S_1 と試薬 S_2 との反応を観察することができる。

- [0033] 図6は、本発明の走査型プローブ顕微鏡システムのさらに別の例を示す。図6に示す走査型プローブ顕微鏡システムは、長方形の天板71を有するスライド台7と、スライド台7上に固定された洗浄容器5、基板装置2及び再生用基板6とを具備する。洗浄容器5、基板装置2及び再生用基板6は天板71の長手方向にこの順で並べられている。
- [0034] スライド台7は天板71と、天板71を支持する一対の脚72、72からなる。脚72、72は板状であり、脚72、72の下端はそれぞれレール(図示せず)に嵌められている。スライド台7は、駆動装置からの命令によって長手方向に水平移動する。
- [0035] 基板装置2は天板71に固定されている。基板装置2のステージ22は、基板21を水平面(xy平面)で微動させる。ステージ22の微動により、基板21に対する中空探針3の相対的な位置が変化する。基板21に対する中空探針3の軌跡が所望のパターンになるように、ステージ22の動きはプログラムされている。
- [0036] 中空探針3はカンチレバー33の自由端付近に垂直に取り付けられており、カンチレバー33は垂直微動装置36の下端に取り付けられている。垂直微動装置36は圧電素子を内蔵しており、システム駆動装置からの命令によってカンチレバー33を垂直方向(z軸方向)に微動させる。カンチレバー33が微動すると、カンチレバー33に取り付けられた中空探針3も同じだけ微動する。
- [0037] 垂直微動装置36はカンチレバー移動装置30に取り付けられている。カンチレバー移動装置30は、モータによって駆動する。垂直微動装置36とそれに取り付けられたカンチレバー33はカンチレバー移動装置30によって垂直方向に比較的大きく動く。つまりカンチレバー33に取り付けられた中空探針3は、垂直微動装置36によって垂直方向にナノメートルオーダーで微動し、カンチレバー移動装置30によって垂直方向にミリメートルオーダー又はセンチメートルオーダーで動くようになっているのが好ましい。
- [0038] 図7に示すように、中空探針3は径大部3aと、径大部3aから下に延在する径小部3b

とからなる。径小部3bはカンチレバー33の探針穴330に接着剤Aによって固定されている。カンチレバー33の上に板状電極350が載置されており、板状電極350に設けられた穴が探針穴330に係合している。径大部3aの下端は板状電極350の上面に接触しており、中空探針3は通電可能である。

- [0039] 供給チューブ4の先端部41は中空探針3の径大部3aに嵌められており、後端42は多方コック43に接続されている。多方コック43の多方側には複数のチューブ45が接続されており、各チューブ45にはパターンを描くための材料 M_1 、 M_2 ・・・がそれぞれ充填されている。多方コック43の切り替えにより、複数のチューブ45のうちの 하나가供給チューブ4に連結する。
- [0040] 中空探針3が基板21の上にある状態で、カンチレバー移動装置30を作動させ、中空探針3を基板21に接近させる。ステージ22及び垂直微動装置36によって基板21を中空探針3に対して位置決めした後で多方コック43を開き、中空探針3から第一の材料 M_1 を流出させながら基板21及び中空探針3をそれぞれ走査する。走査により基板21に第一の材料 M_1 からなるパターンが描かれる。
- [0041] 中空探針3に供給する材料 M_1 を材料 M_2 に切り替える前に、中空探針3の洗浄を行う。具体的にはスライド台7を動かして洗浄容器5が中空探針3の直下に来るようにし、洗浄容器5及び洗浄液を使用して中空探針3を洗浄する。その後、スライド台7を逆に動かして基板21が中空探針3の直下に来るようにすると、材料 M_1 と材料 M_2 とが混ざり合うことなくパターンを描くことができる。
- [0042] 中空探針3が磨耗した時は、再生用基板6が中空探針3の直下に来るようにスライド台7を動かし、中空探針3から再生用基板6に放電して中空探針3を再生する。このシステムを使用することにより、複数の材料 M_1 、 M_2 ・・・からなるナノメートルスケールのパターンを描くことができる。
- [0043] 図8は、本発明の走査型プローブ顕微鏡システムのさらに別の例を示す。図7に示す例は、複数の小基板8と、洗浄容器5と、再生用基板6とが支持台1上に同心円状に固定されている以外、図1に示す例とほぼ同じであるので、相違点のみ以下に説明する。各小基板8はそれぞれ窪み81を有する。各小基板8、洗浄容器5及び再生用基板6は天板12に設けられた窪み121にそれぞれ嵌められており、支持台1が回転

しても滑らないようになっている。

- [0044] 支持台1はモータ駆動で回転するほか、回転軸11の伸縮によってミリメートルオーダー又はセンチメートルオーダーで上下に動く。カンチレバー33は三次元微動装置37の下端に接続されているので、カンチレバー33とそれに取り付けられた中空探針3とは三次元方向にナノメートルオーダーで動く。
- [0045] 回転軸11の回転及び伸縮によって小基板8の一つに中空探針3を対向させた後、中空探針3と窪み81の底との距離が数ナノメートルになるように、三次元微動装置37によってこれらを接近させる。中空探針3から窪み81に試料Sを供給し、板状電極350から中空探針3に通電し、発生するトンネル電流を測定しながら三次元微動装置37によって中空探針3を走査する。試料Sの切り替え、又は中空探針3の洗浄若しくは再生を行うには、回転軸11を回転させて洗浄容器5又は再生用基板6に中空探針3を対向させる。図8に示す走査型プローブ顕微鏡システムにおいては、顕微鏡観察中は中空探針3がナノメートルオーダーで動き、試料Sの切り替え又は中空探針3の洗浄若しくは再生の際には支持台1がミリメートル以上のオーダーで動く。
- [0046] 図9は、分析装置90に接続した走査型プローブ顕微鏡システムの一例を示す。図9に示す走査型プローブ顕微鏡システムは、多方コック43の複数の出入口側に分析装置90が接続されている以外、図1に示す例とほぼ同じであるので、相違点のみ以下に説明する。分析装置90に接続されたチューブ45は、窪み211に入れられた試料Sを分析装置90によって吸引するのに用いられる。その他のチューブからは試料Sが供給されるようになっている。分析装置90の具体例として質量分析装置、クロマトグラフ装置、赤外線吸収スペクトル装置及び可視－紫外線吸収スペクトル装置が挙げられる。
- [0047] 多方コック43を調節して中空探針3から窪み211の一つに試料Sを供給し、ステージ22によって基板21を微動させることにより、窪み211の一つに入れられた試料Sの表面をスキャンする。試料Sのうち精査すべき位置で中空探針3を停止させ、多方コック43を切り替え、分析装置90を稼動させる。中空探針3が分析装置90に接続された状態で分析装置90の内部が減圧にされると、試料Sの一部 p_1 はチューブ45を通して分析装置90に引き込まれる。分析装置90に引き込まれるのは、試料Sのうち中空探針3にご

く近い部分 p_1 である。このため、このシステムを使用すると、試料Sの表面を観察した上で所望の部分の組成等を簡単に調べることができる。試料Sの一部 p_1 を分析した後は、洗浄容器5に入れられた洗浄液Wを吸引することによって中空探針3及びチューブ4を洗浄する。

- [0048] 以上、走査型トンネル顕微鏡システムを例にとりて本発明のシステムを説明したが、本発明はこれに限定されない。本発明のシステムに使用する顕微鏡は、探針と試料とを相対的に動かしながら走査するタイプの顕微鏡であれば良い。すなわち走査型トンネル顕微鏡システムその他、走査型原子間力顕微鏡、走査型近接場顕微鏡、走査型電気化学顕微鏡等を用いた走査型プローブ顕微鏡システムも本発明の範疇である。

実施例

- [0049] 本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

[0050] 実施例1

ステンレス管(外径0.3 mm、内径0.1 mm、長さ20 mm)の先端1mmを塩酸(濃度1M)200 mLに浸漬させ、15 Vの交流電圧を印加することによって電界研磨し、中空探針を得た。この中空探針を走査型トンネル顕微鏡(日本電子株式会社製、JSPM-4200)に装着し、図1に示す走査型プローブ顕微鏡システムを組立てた。基板21としては、内径3mm、深さ0.5 mmの窪みを有する高配向性黒鉛板を使用した。洗浄容器5にはテトラヒドロフランを入れた。

- [0051] 中空探針3を基板21の窪み211を対向させ、電極35から電圧を印加しながらスキャンしたところ、グラファイトの原子像が観察された。黒鉛板のトンネル顕微鏡写真を図10に示す。観察された原子像は、走査型トンネル顕微鏡用の一般的な探針(白金、タングステン等からなる中空でない探針)を使用して観察した像と相違なかった。

- [0052] ポリアニリン(エメラルジン塩基、シグマアルドリッチ社製)のテトラヒドロフラン溶液(濃度0.01 mg/mL)を中空探針3から窪み211に供給しながら中空探針3を掃引した後、ポリアニリン溶液の供給を停止し、そのままトンネル顕微鏡観察をした。ポリアニリン溶液のトンネル顕微鏡写真を図11に示す。ポリアニリンが黒鉛板に吸着及び/又

は堆積し、導電性高分子の線が形成していた。導電性高分子線の幅は約50 nmであり、高さは約10 nmであった。顕微鏡観察後、洗浄容器5に入れられたテトラヒドロフランに中空探針3を浸漬し、引き上げた。

[0053] 実施例2

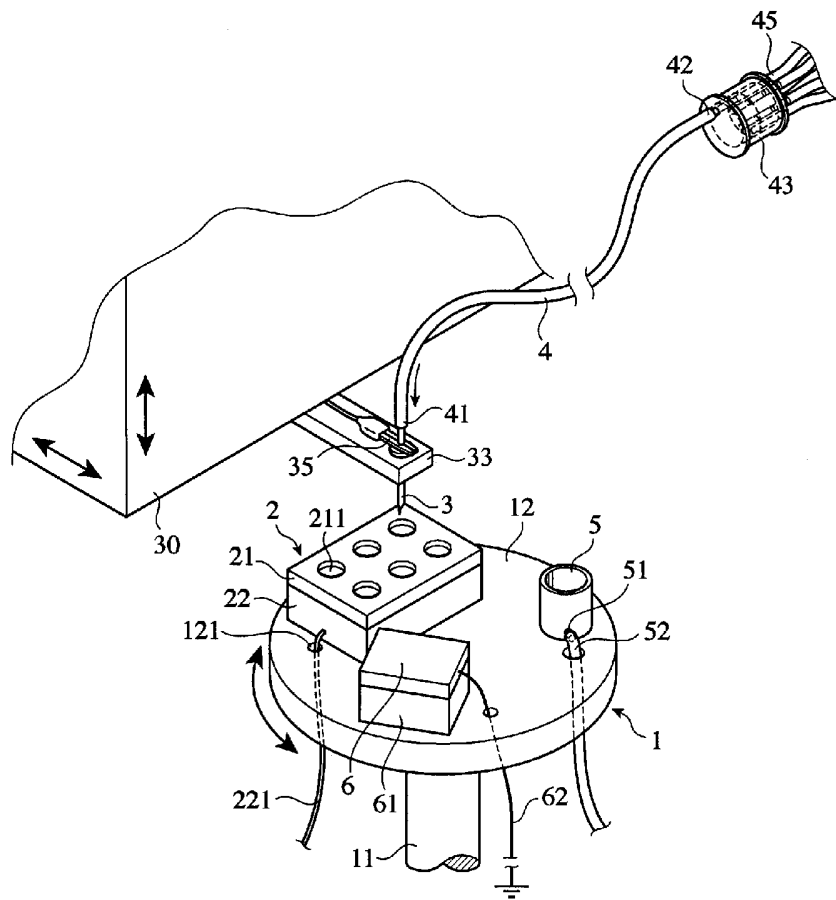
実施例1で使用及び洗浄した中空探針3に、濃度0.001 mg/mLのポリアニリン溶液を供給した以外実施例1と同様にして、窪み211内で中空探針3を掃引した。掃引終了後、そのままトンネル顕微鏡観察を行った。ポリアニリン溶液のトンネル顕微鏡写真を図12に示す。0.001 mg/mLという低濃度のポリアニリン溶液を使用した場合も、ポリアニリンが黒鉛板に吸着及び／又は堆積し、導電性高分子の線が形成していた。導電性高分子線の幅は約20 nmであり、高さは約5nmであった。

[0054] 中空探針3が劣化したので、支持台1を回転させて中空探針3を再生用基板6に対向させ、中空探針3の先端と再生用基板6との距離を約1nmにして中空探針3に3～10 Vの電圧を10秒間印加した。中空探針3を導電性高分子線に再び対向させてトンネル顕微鏡観察を行ったところ、劣化前と同様に鮮明な分子列の像を見ることができた。

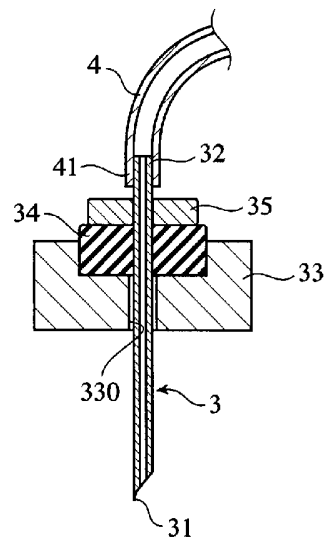
請求の範囲

- [1] 基板と、前記基板の支持台と、前記支持台の上に支持された中空探針と、前記中空探針の上端に接続されたチューブと、前記中空探針の洗浄器とを具備する走査型プローブ顕微鏡システムであって、試料は前記チューブ及び前記中空探針を通過し、前記基板及び前記洗浄器は前記支持台によって動かされて、前記中空探針の下端の下に位置することを特徴とする走査型プローブ顕微鏡システム。
- [2] 請求項1に記載の走査型プローブ顕微鏡システムにおいて、前記中空探針の再生用の基板を有し、前記再生用基板は前記支持台上に設けられており、前記中空探針から前記再生用基板に放電されることを特徴とする走査型プローブ顕微鏡システム。
- [3] 請求項1又は2に記載の走査型プローブ顕微鏡システムにおいて、前記試料は前記チューブ及び前記中空探針を通過して前記基板に供給されることを特徴とする走査型プローブ顕微鏡システム。
- [4] 請求項1～3のいずれかに記載の走査型プローブ顕微鏡システムにおいて、前記基板に入れられた試料が吸引されて前記チューブ及び前記中空探針を通過することを特徴とする走査型プローブ顕微鏡システム。
- [5] 請求項1～4のいずれかに記載の走査型プローブ顕微鏡システムにおいて、前記チューブの後端に多方コックが接続されており、前記基板に供給又は前記基板から吸引される試料が前記多方コックによって切り替えられることを特徴とする走査型プローブ顕微鏡システム。
- [6] 請求項1～5のいずれかに記載の走査型プローブ顕微鏡システムにおいて、前記中空探針の先端が電解研磨、電解研削、化学研磨及び機械研磨のうちの少なくとも一つの方法によって研磨されることを特徴とする走査型プローブ顕微鏡システム。
- [7] 請求項1～6のいずれかに記載の走査型プローブ顕微鏡システムにおいて、前記中空探針が注射針であることを特徴とする走査型プローブ顕微鏡システム。

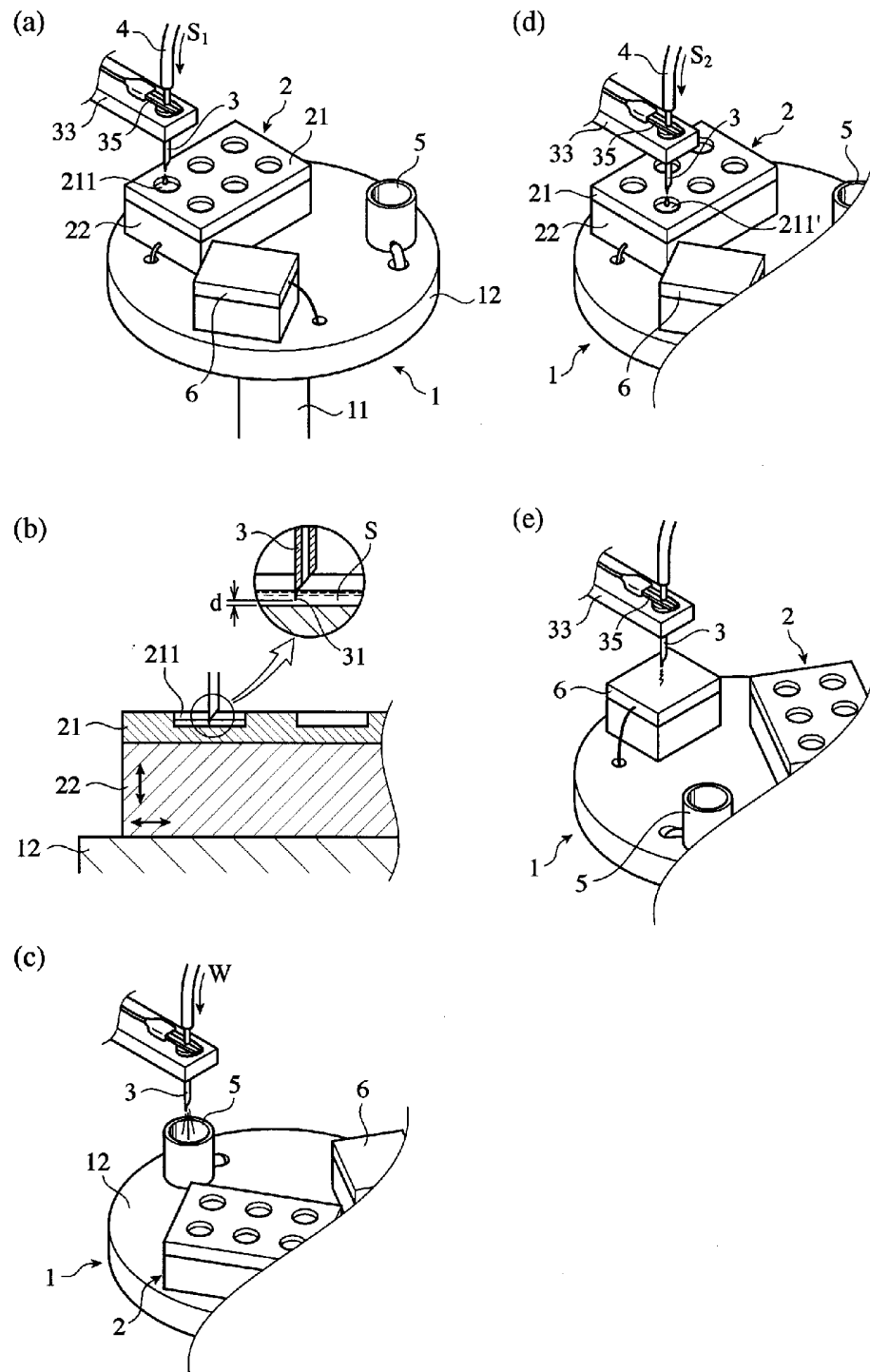
[図1]



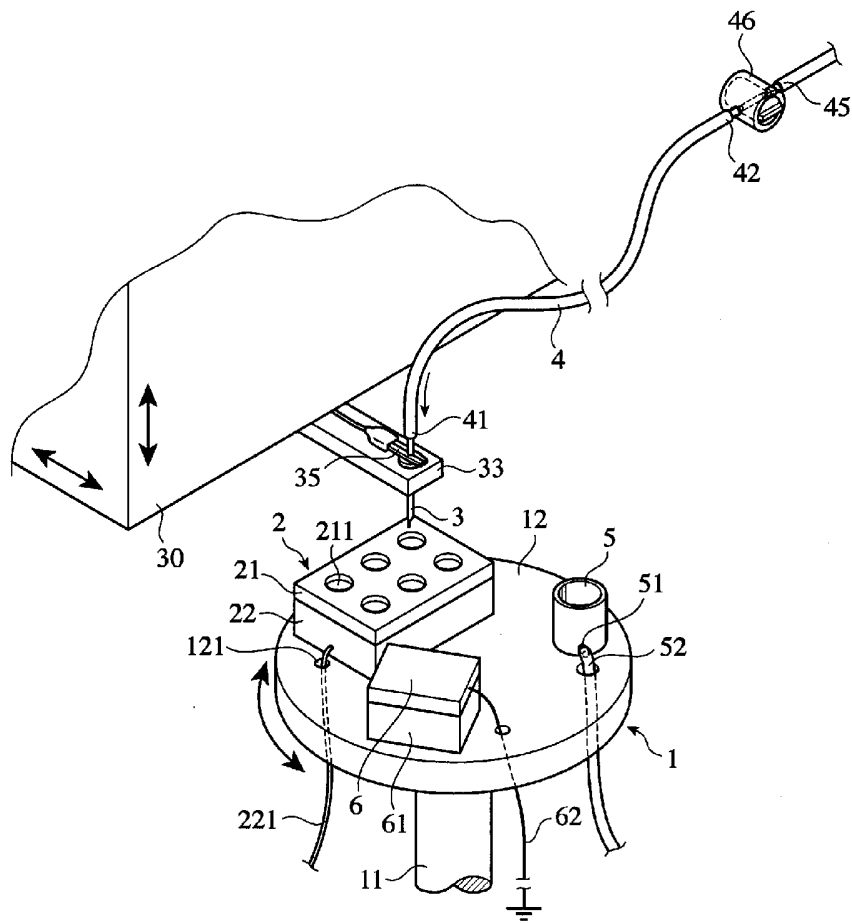
[図2]



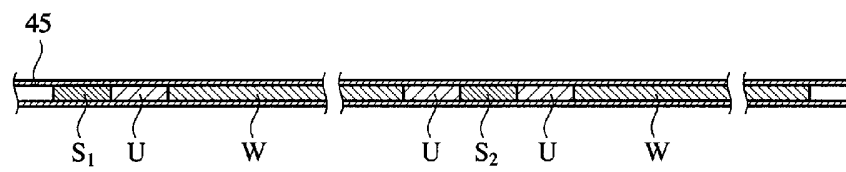
[図3]



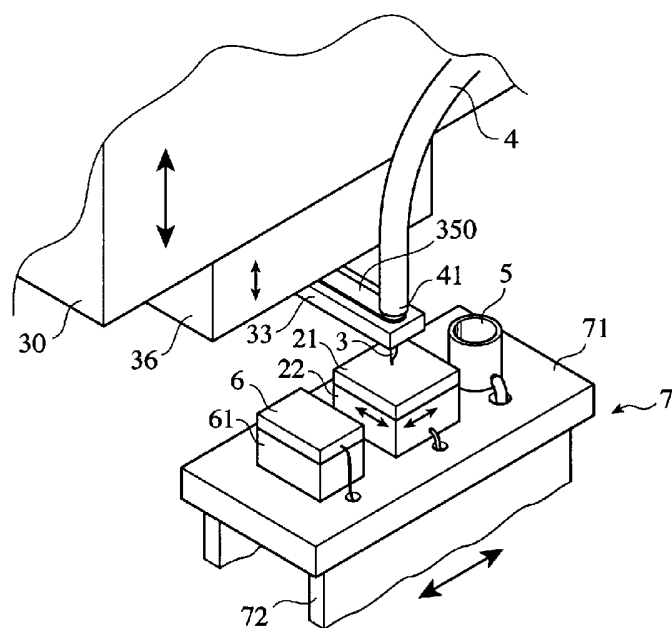
[図4]



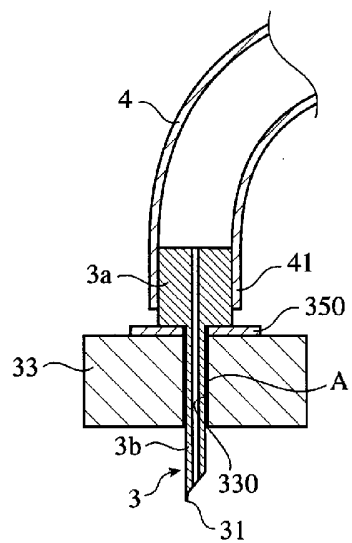
[図5]



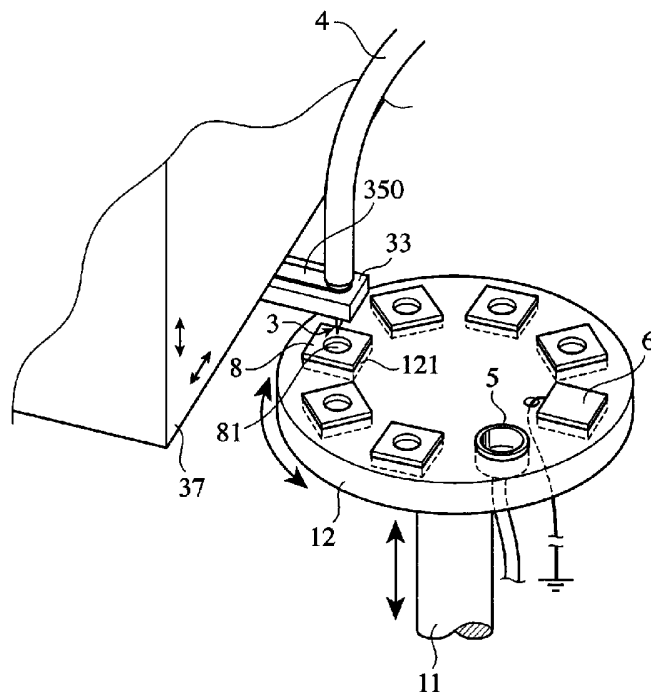
[図6]



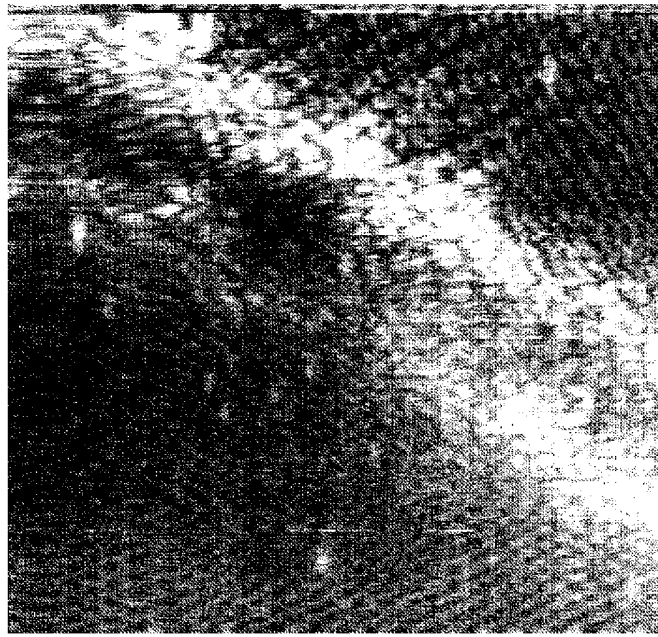
[図7]



[図8]

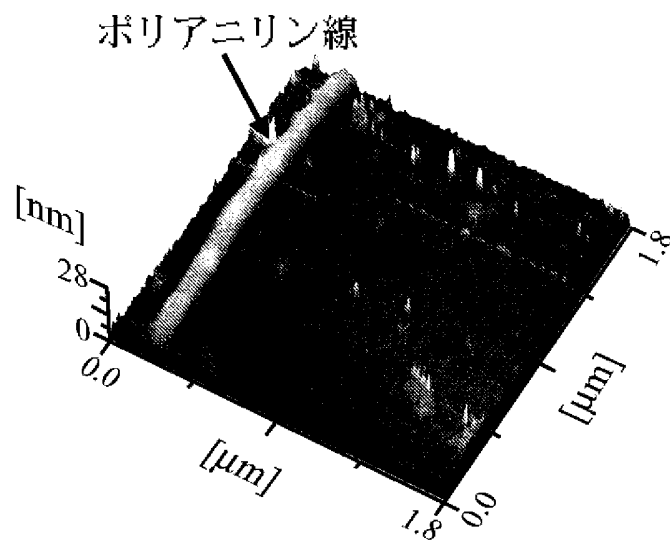


[図10]

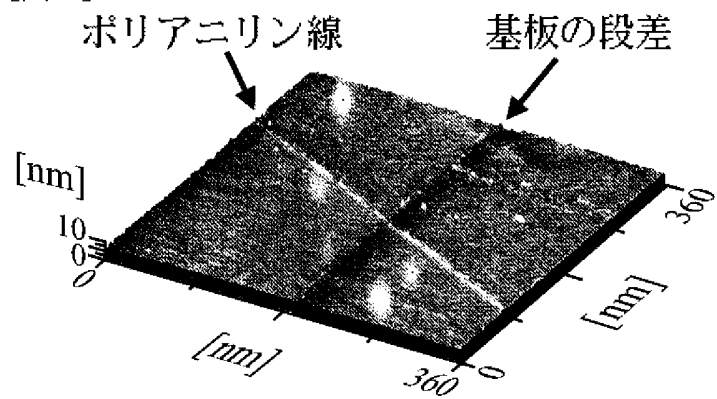


2.00 nm

[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N13/10 (2006.01), **G01N13/16** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N13/10-13/24 (2006.01), **G12B21/00-21/24** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS (JICST FILE)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2003-254886 A (Toyota Motor Corp.), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text; all drawings (Family: none)	1, 3, 4, 6 2, 5, 7
Y A	JP 2001-255256 A (Toyota Motor Corp.), 21 September, 2001 (21.09.01), Full text; all drawings (Family: none)	1, 3, 4, 6 2, 5, 7
Y A	JP 4-337402 A (Canon Inc.), 25 November, 1992 (25.11.92), Full text; all drawings (Family: none)	1, 3, 4, 6 2, 5, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 October, 2005 (11.10.05)

Date of mailing of the international search report
01 November, 2005 (01.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012249

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0431623 A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 12 June, 1991 (12.06.91), Column 3, lines 8 to 14 & JP 4-66802 A & US 5132533 A1	2
A	JP 2001-14716 A (Ricoh Co., Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), Par. Nos. [0024] (Family: none)	2
A	JP 5-27666 U (Hitachi, Ltd.), 09 April, 1993 (09.04.93), Full text; all drawings (Family: none)	5
A	JP 9-251979 A (Nikon Corp.), 22 September, 1997 (22.09.97), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2-163388 A (Mitsubishi Electric Corp.), 22 June, 1990 (22.06.90), Full text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 6-223766 A (Seiko Instruments Inc.), 12 August, 1994 (12.08.94), Full text; Fig. 3 & US 5440122 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ **G01N13/10** (2006.01), **G01N13/16** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **G01N13/10-13/24** (2006.01), **G12B21/00-21/24** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS (JICSTファイル)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2003-254886 A (トヨタ自動車株式会社) 2003.09.10, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6 2, 5, 7
Y A	JP 2001-255256 A (トヨタ自動車株式会社) 2001.09.21, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6 2, 5, 7
Y A	JP 4-337402 A (キヤノン株式会社) 1992.11.25, 全文、全図 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6 2, 5, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 10. 2005

国際調査報告の発送日

01. 11. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 忠悦

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

2 J

3210

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 0431623 A2 (CANON KABUSHIKI KAISHA) 1 9 9 1 . 0 6 . 1 2 , 第 3 欄、第 8 行ー第 1 4 行 & JP 4-66802 A & US 5132533 A1	2
A	JP 2001-14716 A (株式会社リコー) 2 0 0 1 . 0 1 . 1 9 , 【 0 0 2 4 】 (ファミリーなし)	2
A	JP 5-27666 U (株式会社日立製作所) 1 9 9 3 . 0 4 . 0 9 , 全文、全図 (ファミリーなし)	5
A	JP 9-251979 A (株式会社ニコン) 1 9 9 7 . 0 9 . 2 2 , 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2-163388 A (三菱電機株式会社) 1 9 9 0 . 0 6 . 2 2 , 全文、全図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 6-223766 A (セイコー電子工業株式会社) 1 9 9 4 . 0 8 . 1 2 , 全文、【図 3】 & US 5440122 A1	1-7