

## 走査プローブ顕微鏡の開発と半導体表面研究への応用

|       |  |
|-------|--|
| メタデータ | 言語: Japanese<br>出版者: 静岡大学<br>公開日: 2012-04-20<br>キーワード (Ja):<br>キーワード (En):<br>作成者: 北村, 真一<br>メールアドレス:<br>所属: |
| URL   | <a href="https://doi.org/10.14945/00006582">https://doi.org/10.14945/00006582</a>                            |

静岡大学 博士論文

走査プローブ顕微鏡の開発と  
半導体表面研究への応用

2006年2月

大学院電子科学研究科  
電子材料科学専攻

北村 真一

## 論文の要旨

1981年に Binnig らにより開発された走査トンネル顕微鏡 (STM)は、直接実空間の原子配列が観察できる画期的な顕微鏡であり、開発以来急速に普及し、表面科学の分野に多大な貢献を与えた。STM は、金属探針を試料表面の極近傍まで近づけたときに流れるトンネル電流を検出することで原子オーダーの分解能を得ているため、基本的には導電性試料の観察に適している。

STM の開発からわずか5年後に開発された原子間力顕微鏡(AFM)は、探針-試料間に働く原子間力を検出するため、探針、試料ともに導電性の必要がなく、絶縁体試料の観察も可能である。また AFM は STM に比べ大気中でも比較的安定動作するため、その利用範囲は格段に広がり、摩擦(FFM)/粘弾性(VE-AFM)/磁気(MFM)/表面電位(SKPM)/静電容量(SCM)等様々な情報をも画像化できる顕微鏡へ発展し、現在では STM や AFM を含め走査プローブ顕微鏡(SPM)として多くの研究者に利用されている。

超高真空(UHV)STM では、大気中で観察できない比較的活性な半導体表面も比較的容易に原子レベルの観察が可能である。一方、UHV-コンタクト AFM では探針-試料間の相互作用が過剰となり、そのような比較的活性な半導体表面の原子像観察は不可能であった。ノンコンタクト AFM(NC-AFM)は、その過剰な相互作用を軽減できるが、原子像観察には至っていなかった。

そこで本研究では、半導体表面において、研究開始当初まだ誰もなしえなかった 860°Cの高温下での UHV STM による原子像観察、及び原子像観察可能な UHV NC-AFM の開発とその応用について研究し、以下のことを明らかにした。

1. Si(111)表面における  $1\times 1 \leftrightarrow 7\times 7$  相転移温度(860°C)付近での STM 観察の結果、ステップ上段のテラスで  $7\times 7$  構造が原子レベルの分解能で観察され、ステップ下段のテラスでは周期的な構造がない表面が観察された。860°C付近で温度を徐々に下げたときの連続 STM 観察からは、 $7\times 7$  構造はステップエッジの上段から同じテラスのステップ下段に成長し、テラス全体を覆うことが分かった。また、 $7\times 7$  構造が支配的になると、そのステップエッジは  $7\times 7$  ユニットの一辺に沿って直線的になってくることが分かり、3方向のステップが取り得

ることが考えられた。直線的に揃ったステップエッジは  $7 \times 7$  ユニット単位で揺らいでいることが分かり、 $7 \times 7$  構造が全面を完全に覆った  $840^\circ\text{C}$  の表面においても、その現象が確認された。

2. 一定加振方式の FM 検出を用いた UHV NC-AFM を開発し、既に STM で原子像観察されている Si(111) $7 \times 7$  構造、Si(100)  $2 \times 1$  構造の観察、及び STM では観察不可能なサファイアとポリプロピレンの結晶表面の観察を行った。その結果、Si 表面の観察では STM と同様な構造が NC-AFM で観察された。Si(100)  $2 \times 1$  構造ではダイマーの個々の原子まで分離できており、STM 以上の分解能が得られた。サファイア(1000)表面において原子像観察までには至らなかったが  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$  構造と  $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$  構造といった長周期構造が観察でき、ポリプロピレンフィルムにおいてはポリプロピレンの分子鎖が明瞭に観察できた。このように、UHV NC-AFM では STM と同等か、それ以上の高分解能観察が可能であることが分かった。

3. Si(111)  $7 \times 7$  構造、Si(100)  $2 \times 1$  構造、及び酸素を吸着させた Si(111)  $7 \times 7$  構造において STM 像と NC-AFM 像との比較を行った。STM 観察では試料バイアス電圧の極性によっても画像が異なるように、幾何学的な表面形状以外の情報が含まれた画像となる。一方、NC-AFM では静電気力の影響を無視すれば、幾何学的な表面形状をより正確に反映しているものと考えられ、Si(100)  $2 \times 1$  表面のようなより平坦な表面においては STM 以上の水平方向の分解能が得られるため、より正確な表面構造を解析できる可能性が示された。また酸素を吸着させた表面においても STM と NC-AFM を比較しながら表面形状を解析することで、正確な表面形状が把握できるだけでなく、吸着状態も予測できる可能性を示すことができた。

4. 原子像観察可能な UHV NC-AFM と同様に、比較的硬いカンチレバーを用いて静電気力の勾配を検出する方式の UHV SKPM を開発した。Ag 及び Au を蒸着した Si(111)  $7 \times 7$  表面の表面電位観察では、10 meV 程度の電位分解能で原子レベルの電位分布を観察することができた。原子レベルの電位分布は表面の局所電子密度を反映していると解釈することで説明でき、一般的な仕事関数との比較とは必ずしも一致しないことがわかった。一方、一般的な仕事関数との関

係は電位分布の平均値がそれを反映しており、同じ p 型の基板において Au の被覆率が大きい程仕事関数が大きく、また同じ被覆率ならば n 型より p 型の方が仕事関数が大きいという結果が得られ、一般的に考えられる仕事関数の大小関係と一致した結果であった。

高温下で起こる化学的・物理的な現象や年々微細化するデバイス開発に欠かすことのできない薄膜成長のメカニズムを解明するためには、その場観察による原子スケールの構造解析が非常に重要な役割を果たす。また、より実用的な試料には必ず絶縁体が含まれるようになり、このような試料に対しても原子スケールでの構造解析が必要となる。従って、本研究で 800°C を越える高温下での原子スケールでの構造解析が可能であり、又、絶縁体に対しても UHV NC-AFM により STM と同様な原子スケールでの構造解析が可能であることを立証できたことは、非常に大きな成果であり、高温 STM は現在では温度可変 SPM として多くの研究者が利用している。

# 目 次

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 第1章 序論                          | 1  |
| 1-1 背景                          | 1  |
| 1-2 本論文の目的と構成                   | 3  |
| 参考文献                            | 4  |
| 第2章 実験                          | 6  |
| 2-1 緒言                          | 6  |
| 2-2 走査トンネル顕微鏡 (STM)             | 6  |
| 2-2-1 STMの原理                    | 6  |
| 2-2-2 STM装置                     | 7  |
| 2-3 原子間力顕微鏡 (AFM)               | 11 |
| 2-3-1 AFMの原理                    | 11 |
| 2-3-2 AFM装置                     | 16 |
| 2-4 試料の処理方法                     | 18 |
| 2-4-1 試料の清浄化                    | 18 |
| 2-4-2 蒸着                        | 20 |
| 参考文献                            | 20 |
| 第3章 超高真空 (UHV) STMによる高温観察       | 21 |
| 3-1 緒言                          | 21 |
| 3-2 実験                          | 22 |
| 3-3 Si(111) 7 x 7表面の高温観察        | 22 |
| 3-4 結言                          | 26 |
| 参考文献                            | 26 |
| 第4章 UHVノンコンタクト (NC) AFMの開発とその応用 | 27 |
| 4-1 緒言                          | 27 |

|       |                              |    |
|-------|------------------------------|----|
| 4-2   | NC-AFMの原理                    | 28 |
| 4-2-1 | コンタクトAFM                     | 28 |
| 4-2-2 | ノンコンタクトAFM                   | 29 |
| 4-2-3 | インターミッテントコンタクトモード            | 32 |
| 4-3   | 実験                           | 32 |
| 4-4   | UHVコンタクトAFMによる限界             | 33 |
| 4-5   | STMフィードバックによる周波数シフト像         | 34 |
| 4-6   | 周波数シフトフィードバックによる画像化          | 37 |
| 4-6-1 | Si(111)7×7、及びSi(100)2×1表面の観察 | 39 |
| 4-6-2 | サファイア(0001)表面の観察             | 48 |
| 4-6-3 | ポリプロピレンフィルムの観察               | 54 |
| 4-7   | 結言                           | 57 |
|       | 参考文献                         | 57 |
|       |                              |    |
| 第5章   | UHV NC-AFM 像と STM 像の比較       | 59 |
| 5-1   | 緒言                           | 59 |
| 5-2   | 実験                           | 59 |
| 5-3   | Si(111)7×7、及びSi(100)2×1表面の観察 | 60 |
| 5-4   | 酸素吸着 Si(111)7×7 表面の観察        | 67 |
| 5-5   | 結言                           | 71 |
|       | 参考文献                         | 71 |
|       |                              |    |
| 第6章   | UHV NC-AFM による表面電位像観察        | 73 |
| 6-1   | 緒言                           | 73 |
| 6-2   | 走査ケルビンプローブフォース顕微鏡 (SKPM) の原理 | 74 |
| 6-3   | 実験                           | 77 |
| 6-4   | 接触電位差の NC-AFM 観察に与える影響       | 79 |
| 6-5   | Si(111)7×7-5×2Au 表面の電位象観察    | 83 |
| 6-6   | SKPM による高分解能観察               | 85 |

|                                 |           |     |
|---------------------------------|-----------|-----|
| 6-7 $f$ - $V$ カーブマッピングによる高分解能観察 | - - - - - | 95  |
| 6-8 結言                          | - - - - - | 99  |
| 参考文献                            | - - - - - | 99  |
| 第7章 結論                          | - - - - - | 101 |
| 謝辞                              | - - - - - | 105 |
| 論文目録                            | - - - - - | 106 |



## 第1章 序論

### 1-1 背景

固体内部とは環境が大きく異なる固体表面では、酸化・還元、触媒反応、吸着現象など様々な興味深い科学現象が起こる。そのような現象と表面構造は密接に関係しており、固体内部の構造とは大きく異なる表面構造を原子レベルのスケールで解析することは、表面科学現象を理解し、そのメカニズムを解明する上で非常に重要な役割を持っている。

原子レベルで平坦な表面が得られる結晶物質においては、その表面がエネルギー的に安定な構造を形成しようとするため、結晶内部の原子配列とは異なった再配列構造を形成することもある。再配列構造を形成する代表的な物質としてシリコン結晶が挙げられる。Si(111)表面では結晶内部の(111)面の単位ユニットに比べ7倍の周期である7×7再配列構造が形成される。また、Si(100)面及びSi(110)面ではそれぞれ2×1及び2×16再配列構造が形成される。

このような固体表面の構造解析には、従来から物質との相互作用が大きい電子線を用いた低速電子線回折(Low Energy Electron Diffraction: LEED)や反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED)が使用されてきた。Si(111)表面上の7×7再配列構造もLEEDによる研究で初めて観察<sup>1)</sup>されており、それ以来LEED、RHEEDによる表面の原子配列の周期性や構造変態の研究等にその威力を発揮してきた<sup>2-6)</sup>。しかしながら、電子線回折法では直接に実空間の原子配列は得られず、逆格子空間情報から実空間の原子配列を解析する必要があった。

直接実空間表面を観察する手法としては、LEEDにおける任意の回折斑点を用いて画像化する低速電子顕微鏡(Low Energy Electron Microscope: LEEM)<sup>7)</sup>や透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)の空間分解能を生かした反射電子顕微鏡(Reflection Electron Microscope: REM)<sup>8)</sup>等の特殊な電子顕微鏡があるが、原子像を観察することはできない。

ところが、1981年にIBMのG. BinnigとH. Rohrerらにより開発された走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)<sup>9)</sup>は、直接実空間の

原子配列が観察できる画期的な顕微鏡であった。STMはその開発以来急速に普及し、特に表面科学の分野に多大な貢献を与え始めた。彼らは、1986年に電子顕微鏡を開発した E. Ruska と共にノーベル物理学賞を受賞した。STMは、従来の顕微鏡のように電子に代表される励起源をレンズで収束させ高分解能を得ているのではなく、尖った針先(以後、探針と呼ぶ)を試料表面の極近傍まで近づけたときに流れるトンネル電流を検出することで原子オーダの分解能を得ている。原理的には、STMは測定環境を問わない。これがSTMの大きな特徴の一つでもあるが、トンネル効果そのものが探針や試料表面の状態に大きく影響されるため、より安定なトンネル効果を必要とする原子像観察では、大半が超高真空(UHV)下での観察である。また、電解液中で電気化学的に安定な環境が保持できる電気化学STM<sup>10),11)</sup>においても、UHV下と同様に安定に原子像観察ができる。更にSTMではトンネル電流のI-V特性から走査トンネル分光法(Scanning Tunneling Spectroscopy: STS)<sup>12)</sup>も可能であり、局所電子状態密度を求めることができる。

STMは原理的に導電性試料の観察が可能であり、絶縁体への応用は比較的少なく、室温でも多少導電性を示すTiO<sub>2</sub>結晶等の観察が報告<sup>13)</sup>されている程度である。そこでSTMの開発者であるG. Binnigらは、絶縁体の観察も可能な原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)<sup>14)</sup>をSTMの開発からわずか5年後の1986年に開発した。AFMは探針-試料間に働く原子間力を検出するため、探針、試料ともに導電性の必要がなく、絶縁体試料の観察も可能である。また原子間力はトンネル電流に比べ大気中でも比較的安定に検出できる(トンネル電流は表面での分子吸着や酸化等に大きく影響される)。そのため、STMに比べAFMの利用範囲は格段に広がってきた。特に大気圧タイプの普及はSTMをはるかに超えている。AFMは主に試料表面の形態観察用顕微鏡として用いられているが、表面凹凸形状を数値として正確に捕えることができるため、表面粗さ検査・計測機器としても用いられている。更に、AFMは表面の凹凸情報のみならず、摩擦(Friction Force Microscope: FFM)／粘弾性(Viscoelasticity AFM: VE-AFM)／磁気(Magnetic Force Microscope: MFM)／表面電位(Scanning Kelvin Probe Force Microscope: SKPM)／静電容量(Scanning Capacitance

Microscope: SCM)等様々な情報をも画像化できる顕微鏡にも発展している。これらの顕微鏡を STM や AFM を含め走査プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)と総称している。

UHV STM では、大気中で観察できない比較的活性な半導体表面でさえも比較的容易に原子レベルの観察が可能であるが、UHV-AFM では、AFM の開発当初からあるコンタクト AFM で原子分解能は得られているものの試料が制限される。これは、UHV コンタクト AFM では探針-試料間の相互作用が過剰となり、試料表面や探針先端の破壊が生じることに起因している。これを回避するために試料に接触するカンチレバー探針にテフロン(PTFE)コーティングを施し相互作用の軽減が試みられたが、Si(111) 7×7 構造において個々の原子の画像化はできなかつた<sup>15)</sup>。

生体試料のような比較的やわらかい表面を非破壊で観察するという別の観点でノンコンタクト AFM(NC-AFM)も開発されていたが、コンタクト AFM に比べ大幅に分解能が低下するということから、大気圧 AFM の分野ではその後開発されたインターミッテントコンタクト AFM に取って代わられた。UHV NC-AFM としては、大気中のような水等の吸着層の影響が除去できるため垂直方向の分解能は原子レベルに達していたが、水平方向の分解能は 3nm 程度<sup>16)</sup>で原子像観察には至っていなかつた。

## 1-2 本論文の目的と構成

UHV-STM は、薄膜成長過程や表面の相転移の原子レベルでのその場観察を実現するために非常に有用な観察手法であったが、実用的な高温下での原子像観察には至っていなかつた。そこで本研究の 1 番目の目的として、研究開始当初まだ誰もなしえなかつた 860°C の高温下での STM による原子像観察として、Si(111)1×1↔7×7 相転移現象の動的な観察を行った。

2 番目の目的としては、UHV 下で安定して原子像観察可能な AFM の開発を目標に、カンチレバーを一定の加振電圧で自励発振させる独自の発振回路を考案し、更に周波数検出には市販の PLL(Phase-Locked Loop)回路を採用した FM 検出法を用い UHV NC-AFM の開発を行った。そして、UHV-STM と同様に

UHV NC-AFM においても原子欠陥等の原子レベルの構造変化が観察可能であることを確認した。本研究での開発とほぼ同時に、F. J. Giessibl も T. R. Albrecht らが推奨した AGC(Auto Gain Control)回路を用いた一定カンチレバー振幅方式の発振回路とチューナブルアナログ FM 検出器<sup>17)</sup>を使用して Si(111)7×7 構造の原子像観察に成功している<sup>18)</sup>。

原子レベルの表面形状の解析にもその威力を発揮している STM 像は、原理的に表面の幾何学的な形状だけでなく表面原子の電子状態密度を反映した画像となり、必ずしも幾何学的な原子配列に一致しない。それに対して、探針-試料間の原子間力に基づく AFM 像では幾何学的な原子配列をより正しく反映すると考えられる。従って STM 像と AFM 像の原子レベルでの画像比較は表面の原子配列を解析する上で非常に重要と考えられた。

そこで本研究の 3 番目の目的として、Si(111) 7×7 構造、Si(100) 2×1 構造、及び酸素を吸着させた Si(111) 7×7 構造において STM 像と NC-AFM 像との比較を行い、表面の構造解析における有効性について検討した。

更に本研究の 4 番目の目的として、UHV NC-AFM 観察に及ぼす探針と試料の仕事関数の差に起因して生じる接触電位差 (CPD) の影響、及び従来手法とは異なる探針-試料間に生じる静電気力の勾配を検出する独自の手法を用いた UHV SKPM による金属を吸着させた Si(111)7×7 表面構造の原子レベルでの電位像観察について検討した。

本論文の構成は以下のとおりである。本章に続いて、第 2 章に研究に使用した様々な表面観察法の理論と装置について、及び試料の処理方法について示した。第 3 章に超高真空 (UHV) STM による高温観察について示し、第 4 章に UHV ノンコンタクト (NC) AFM の開発について示した。第 5 章、第 6 章に UHV NC-AFM の応用として STM 像の比較、及び表面電位像観察について示した。最後に第 7 章に研究全体のまとめとして結論を述べた。

## 参考文献

- 1) R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959).

- 2) J. J. Lander, Surf. Sci. **1**, 125 (1964).
- 3) S. Ino, Jap. J. Appl. Phys. **16**, 891 (1977).
- 4) P. A. Bennet and M. W. Webb, Surf. Sci. **104**, 74 (1981).
- 5) T. Ichikawa and S. Ino, Surf. Sci. **136**, 267 (1984).
- 6) A. Ichimiya, Surf. Sci. **192**, L893 (1987).
- 7) E. Bauer, Ultramicroscopy **17**, 51 (1985).
- 8) N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo, Surf. Sci. **97**, 393 (1980).
- 9) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982) and Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- 10) O. M. Magnussen, J. Hotlos, R. J. Nichols, D. M. Kolb and R. J. Behm, Phys. Rev. Lett. **64**, 2929 (1990).
- 11) X. Gao, A. Hamelin and M. J. Weaver, Phys. Rev. Lett. **67**, 618 (1991).
- 12) R. S. Becker, J. A. Golovchenko, D. R. Hamann and B. S. Swartzentruber, Phys. Rev. Lett. **55**, 2032 (1985).
- 13) H. Onishi and Y. Iwasawa, Phys. Rev. Lett. **76**, 791 (1996).
- 14) G. Binnig, and C. F. Quate, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- 15) L. Howald, R. Lüthi, E. Meyer, P. Güthner and H. –J. Güntherodt, Z. Phys. **B93**, 267 (1994).
- 16) F. J. Giessibl and B. M. Trafas, Rev. Sci. Instrum. **65**, 1923 (1994).
- 17) T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar, J. Appl. Phys. **69**, 668 (1991).
- 18) F. J. Giessibl, Science **267**, 68 (1995).

## 第2章 実験

### 2-1 緒言

この章では、本研究において使用した STM、及び AFM の原理とそれぞれの実験装置について、更に各試料基板の処理方法について述べる。なお、実験条件の詳細に関しては各章で述べる。

### 2-2 走査トンネル顕微鏡 (STM)

#### 2-2-1 STM の原理<sup>1)</sup>

走査トンネル顕微鏡 (STM; Scanning Tunneling Microscope)<sup>1)</sup> は、Binnig らにより 1981 年に開発された原子分解能を有する比較的新しい顕微鏡である。

STM の原理図を Fig.2-1 に示す。バイアス電圧  $V_B$  (数十 mV~数 V) が印加されている導電性の試料に、タングステン等の金属探針をそれぞれの表面の電子雲が重なり合う程度 (1nm 以下) まで近づけると、探針からトンネル電流を検出することができる。このトンネル電流  $I_T$  は、一般に、

$$I_T \propto \exp(-\phi^{1/2}s) \quad (2-1)$$

として表される。ここで、 $\phi$  は探針と試料の平均仕事関数、 $s$  は探針-試料間距離である。電流  $I_T$  は距離  $s$  に対して指数関数的に変化しており、これが原子分解能の起源である。すなわちトンネル電流  $I_T$  を一定に保持するように圧電素子を使用して探針と試料の間隔を制御し、更に探針 (または試料) を二次元平面内で走査させることで、試料表面の凹凸像を得ることが可能となる。この  $Z$  軸の変位量を画像の輝度信号として表した凹凸像における垂直方向の分解能は 0.01 nm 以下となる。またトンネル電流は探針と試料の表面における局所状態密度にも依存するため、試料表面内で状態密度に極端な差がある場合には、STM の凹凸像が幾何学的な表面形状とは異なる場合もある。

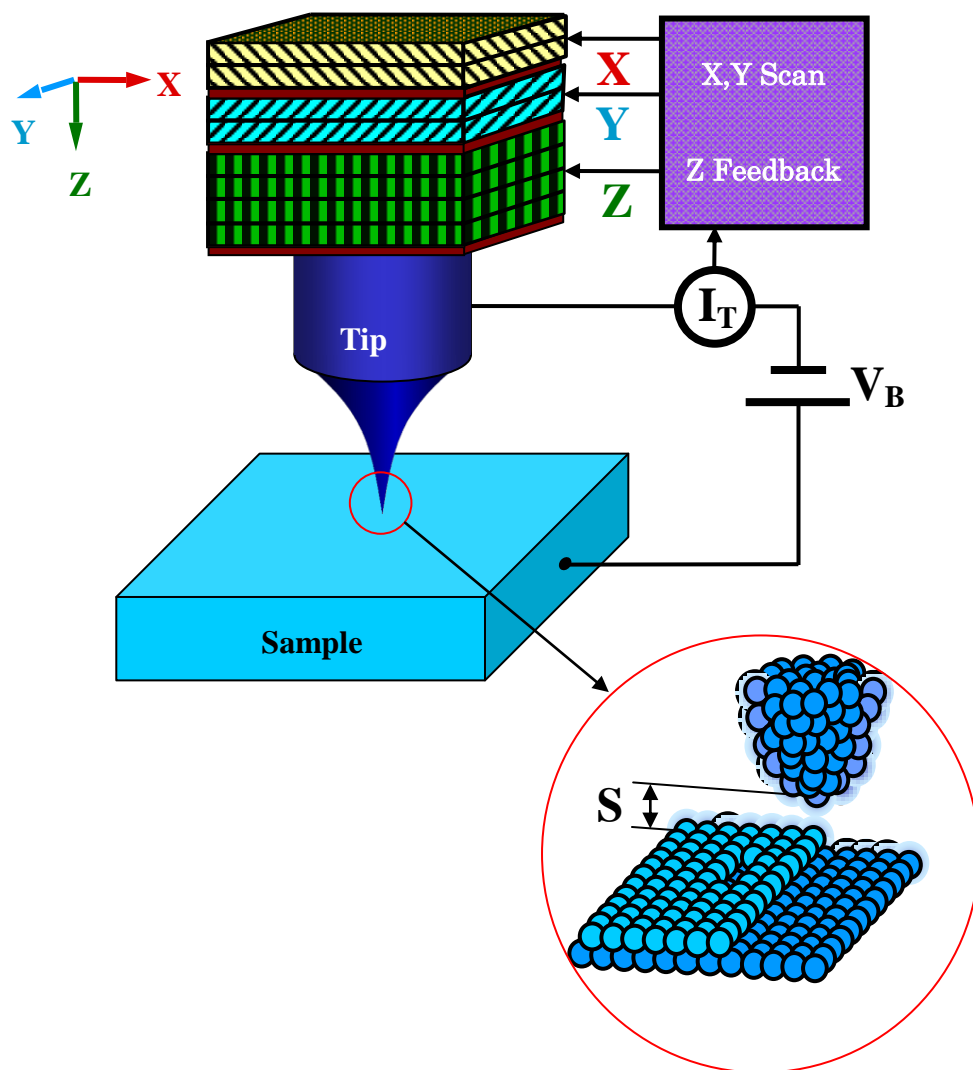


Fig. 2-1 Schematic diagram of the STM principle.

### 2-2-2 STM 装置<sup>2)</sup>

本研究で使用した超高真空 STM(UHV-STM)は、日本電子(株)において岩槻らによって開発された JSTM-4000XV であり、その全景写真を Fig.2-2 に示す(現在の最新モデルは JSPM-4500S)。本装置は、図中左側から真空排気系コンソール、メインコンソール、STM 制御ユニット(コンピュータシステムを含む)から構成されている。

真空排気コンソール内には、ベークアウト時の電源も備えた自動真空排気シーケンスの制御系ユニット、UHV を保持するためのスパッタイオンポンプ(SIP)、

チタンサブリメーションポンプ(TSP)の電源ユニット、及び真空計であるヌードイオンゲージの電源ユニットが組み込まれている。



Fig.2-2 General view of JSTM-4000XV

メインコンソールには、UHV が保持される像観察室（メインコンソール右側）と試料処理室、試料交換室、及び試料と探針の搬送機構がエアーマウントによる防振台に装着されている。像観察室には STM 観察用の STM ステージが装着されており、試料処理室には 3 個の試料と 6 個の探針が格納できるパーキングが装着されている。試料交換室は、ロータリポンプ(RP)、ターボモレキュラポンプ(TMP)により高真空領域まで排気可能であり、像観察室及び試料処理室は、それぞれの直下に SIP と TSP のコンビネーションポンプが装着されており、 $1 \times 10^{-8} \text{Pa}$  以下の超高真空に到達する。

STM 制御ユニット、及びコンピュータシステムを含めた本装置でのブロック図を Fig.2-3 に示す。トンネル電流は、探針に接続された電流／電圧変換アンプで電圧に変換され（変換率は  $1\text{V/nA}$  で、周波数帯域は約  $10\text{kHz}$ ）、絶対値変換アンプ（図示せず）、対数変換アンプ、誤差増幅器、フィルター、Z 駆動用高圧アンプを介して Z 方向駆動用圧電素子に接続されており、誤差増幅器で設定さ



れた参照値で決まるトンネル電流を保持するようにフィードバックループが作用する。対数変換アンプは、トンネル電流の探針-試料間距離に対する指数関数的な変化を線形に変換し、設定トンネル電流値によるループゲインの変化を抑えている。フィルターはフィードバックループの帯域を下げて機械的な共振の励起を抑える役割があり、原子像の凹凸が約 1 kHz で表示できる程度の帯域に設定されている。走査波形発生回路からのスキャン波形は、X Yそれぞれの駆動用高圧アンプを介して、X Yそれぞれの駆動用圧電素子に接続されている。このX Yの二次元走査と同時にフィルターからの出力を輝度信号として三次元表示したものが STM の凹凸像である。画像はアナログ/デジタル変換回路を介してコンピュータで収集され、三次元表示等の一般的な画像処理が可能となる。

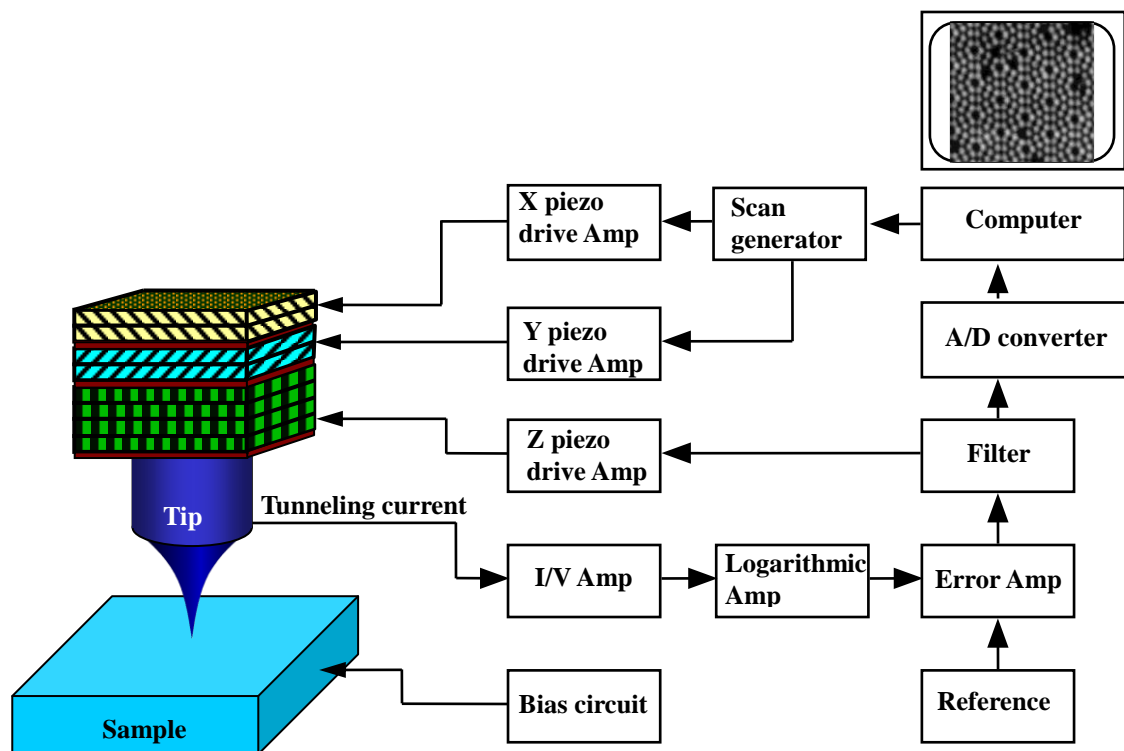


Fig.2-3 Block diagram of STM control.

STMの測定モードには二種類ある。一つは、上述のようなトンネル電流が予め設定された一定値になるようにフィードバックを作用させ、そのときのZ方向の制御電圧を画像信号とする一定電流モード（コンスタントカレントモード）である。このモードでは試料表面の凹凸像が得られる。もう一つは、Z方向のフィードバックを作用させずに、一定電圧をZ方向の圧電素子に印加して、探針を一定の高さに保持する一定高さモード（コンスタントハイトモード）である。この場合は、誤差増幅器の前段の信号（トンネル電流、あるいはその対数）の変化を画像信号とする。しかし、完全にフィードバックを作用させなくすると、試料面の傾斜、機械的なドリフト、圧電素子のクリープ等により探針が試料に接触したり、完全に離れてしまうことがあるため、フィードバックを作用させたままフィルターをより大きく設定（帯域をより小さく設定）し、大きく長周期な変化にはフィードバックが追従する方式が用いられている。本研究での電流像はこの観察方式を意味する。

前者のモードでは、走査速度はフィードバックループの帯域に制限されるのに対し、後者は電流／電圧変換アンプの帯域に制限されるため、比較的早い走査が可能である。

STM装置としての構成は、探針を原子レベルで動かすXYZピエゾスキャナ、微動機構で制御できる範囲まで探針を試料に接近させる粗動機構、防振機構等がある。

探針としては、水酸化ナトリウム溶液で比較的簡単に電解研磨可能なタングステン探針を使用している。Fig.2-4に電解研磨により作成したタングステン探針を示す。探針先端の曲率半径は10nm程度に形成されている。白金や白金イリジウムも特殊な電解液で電解研磨が可能であるが、高温観察等で探針の元素が試料側に移動し、予期せぬ表面構造が得られることがあるため、本研究では使用していない。

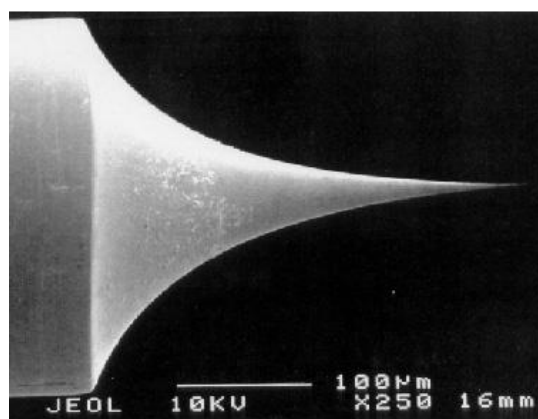


Fig.2-4 W tip formed by electrochemical etching.

XYZ ピエゾスキャナとしては、STM の開発当初はトライポット型、最近ではチューブ型が一般化しているが、本装置では XYZ 各軸の干渉が比較的小さく、また小型化が容易な積層型を使用している。XY 方向にはシェアモードのピエゾを使用しており、最大スキャンサイズは $\pm 150V$  の電圧印加時に  $200nm$  程度である。Z 方向には伸縮モードのピエゾを使用しており、 $\pm 150V$  の印加電圧で約  $500nm$  程度のレンジが得られる。

粗動機構としては、STM ステージに機械的なてこ方式を採用している。大気側の回転フィードスルーにより真空内でピッチ  $0.5mm$  のねじで直線運動に変換された後、約  $1/10$  に減衰されるてこによって、最終的にフィードスルー一回転当たり探針先端で約  $50\mu m$  の動きに変換されている。

原子像観察のような STM の最大の能力を引き出すためには、床からの機械振動や音響振動を抑える必要がある。床からの低周波数領域 ( $50Hz$  以下) の振動は、メインコンソールに搭載されているエアーマウントで抑え、それ以上の周波数の床振動や音響振動は真空内に設けられた金属板と O-リングを重ね合わせたゴムスタックダンパで抑える構造になっている。

## 2-3 原子間力顕微鏡 (AFM)

### 2-3-1 AFM の原理<sup>3-6)</sup>

1986 年に開発された原子間力顕微鏡 (AFM; Atomic Force Microscope)<sup>3)</sup> は、

探針-試料間に働く原子間力を検出している。そのため、探針、試料ともに導電性の必要がなく、絶縁体試料の観察が可能である。これが AFM の大きな特徴の一つである。AFM は、探針-試料間に働く原子間力が一定になるように探針-試料間の距離を制御しながら、探針が相対的に試料表面を二次元的に走査し、原子スケールの試料表面形状の観察ができる。

原子間力の検出には、一般にカンチレバーと呼ばれる自由端に探針を備えた非常に柔らかい片持ち梁（バネ定数  $< 1\text{N/m}$ ）を使用して、探針-試料間に原子間力が生じた際のカンチレバーのたわみ量から間接的にその大きさを求めている。このたわみ量の検出方法としては、光てこ方式、光干渉方式、自己検知方式（カンチレバーに圧電効果法やピエゾ抵抗法による変位検出機能を持たせたもの）等がある。本研究で使用した装置では、光てこ方式が採用されている。以下に光てこ方式について説明する 4)。

Fig.2-5 に示すような片持ち梁の先端に、力  $F$  が加わったときのたわみ量  $\delta$ 、たわみ角  $\theta$  はそれぞれ次式で与えられる。

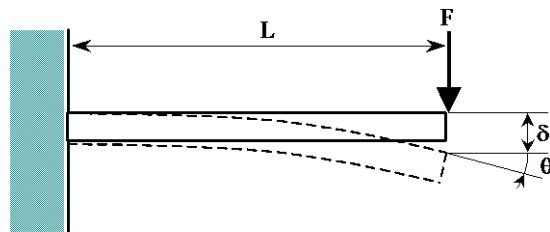


Fig.2-5 Schematic drawing of cantilever.

$$\delta = \frac{FL^3}{3EI}$$

$$\theta = \frac{FL^2}{2EI}$$

$L$  : 梁の長さ

$E$  : 縦弾性係数

$I$  : 断面 2 次モーメント

上式より、

$$\theta = \frac{3\delta}{2L} \quad (2-2)$$

が得られる。

次に Fig.2-6 のようなカンチレバーの長さ  $L$ 、カンチレバーの変位量  $\delta$ 、カンチレバーから PD(Photo detector)までの距離  $S$  である系を考える。LD(Laser diode)から出射された光はレンズでカンチレバーにフォーカスされ、その反射光は PD に照射される。カンチレバーが試料からの引力で  $\delta$  変位したときのカンチレバーのたわみ角は、(2-2)式で与えられる。ただし、カンチレバーは断面形状が均一な板バネと仮定する。このとき  $S$  離れた PD 上でのビームのずれ  $\Delta d$  は、

$$\begin{aligned} \Delta d &= 2\theta S \\ &= \frac{3S\delta}{L} \end{aligned}$$

となる。

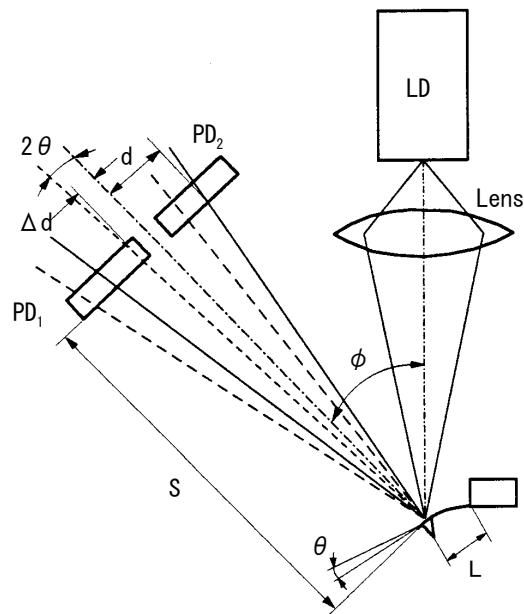


Fig.2-6 Trajectory of the laser beam for the optical lever method.

$\Delta d$ はカンチレバーの変位量  $\delta$ の  $3S/L$ 倍になり、 $S$ を大きく取ればその分倍率が大きくなる。通常  $L$ は  $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 、 $S$ は  $30 \sim 50 \text{ mm}$ 程度であるか

ら、その拡大率は約450～1500倍となる。カンチレバーの変位による反射位置のずれ（反射面が上下に動く）の影響は、PD上で $\delta \sin\phi$ となり $\Delta d$ に比べ非常に小さいため無視できる。これは光干渉方式では問題となる、光源-カンチレバー間の予期せぬ距離の変化（熱ドリフトなど）に対して非常に鈍感であるということの意味するもので、光てこ方式の優位な点の一つである。

カンチレバーが変位していないとき、PDの中心に光強度  $P$  のビームが照射されたとすると、カンチレバーが $\delta$ 変位したときの PD1, PD2（2分割 PD）で検出される光強度  $P1$ 、 $P2$  はそれぞれ、

$$P1 = \frac{P}{2} \cdot \frac{d + \Delta d}{d} \quad (2-3)$$

$$P2 = \frac{P}{2} \cdot \frac{d - \Delta d}{d} \quad (2-4)$$

とあらわすことができる。ここで、 $d$ はビームが2分割PDの中心に照射されているときの各PDでのビームが照射されている範囲（境界の抜けている部分は無視）である。この出力の差 $\Delta P$ は、

$$\Delta P = P1 - P2 = P \frac{\Delta d}{d} = P \frac{3S\delta}{Ld} \quad (2-5)$$

となり、この値もカンチレバーの変位量 $\delta$ に比例している。

しかし、この信号をカンチレバーの変位量として用いると光源出力の変動が直接この信号に影響を与える。そこで一般的には、 $P1 \cdot P2$ を $P1 + P2$ で割った次式の値を用いる。

$$\frac{P1 - P2}{P1 + P2} = \frac{3S\delta}{Ld} \quad (2-6)$$

この値には  $P$  が含まれないため、その変動の影響は受けない。一般的に(2-3)、(2-4)式の  $P1$ 、 $P2$  を A、B と表記し、(2-5)式を A-B、(2-6)式を(A-B)/(A+B)と表す。以下では、これを用いて説明する。

Fig.2-7は、カンチレバーを変位させるために試料とカンチレバーを近づけた状態で試料の高さを変化させたときの(A-B)/(A+B)の変化を表している。この測定は、フォースカーブ測定と呼ばれ、STMにおけるI-Sカーブ測定と装置的には同様な手法により測定される。図のように(A-B)/(A+B)が試料の変位に対してほぼリニアに変化する領域が現れる。この領域では試料とカンチレバー探針

とが接触しており、試料の変位に対してカンチレバー先端がほぼリニアに変位（たわみ）するため、このような変化が現れる。コンタクトモードのAFMでは、このリニアな領域（コンタクト領域）で動作させており、 $(A-B)/(A+B)$ をある一定の値、すなわちカンチレバーのたわみを一定に保持するように試料を高さ方向に制御して、その変化から試料表面の凹凸像を得ている。

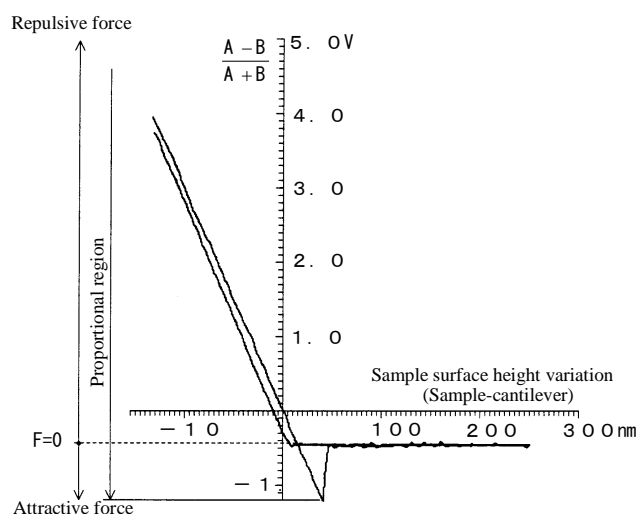


Fig.2-7 Relation between the sample-cantilever distance and the  $(P_1-P_2)/(P_1+P_2)$  value.

AFM には、STM とは異なり、検出信号の違いによる複数の観察モードがある。まず AFM 観察は、スタティックモード観察とダイナミックモード（あるいは AC モード）観察の二つに大別できる。スタティックモードは一般にコンタクト AFM と呼ばれている。ダイナミックモードには、ノンコンタクトモードとインターミittentコンタクトモード（俗にタッピングモードと呼ばれている）に大別でき、更に検出方式の違いからスロープ検出法<sup>5)</sup>と FM (Frequency Modulation) 検出法<sup>6)</sup>に分類される。本研究では、主にノンコンタクト AFM を使用しているが、それを含めた各種観察手法の動作原理については、3章で述べる。

### 2-3-2 AFM 装置<sup>7)</sup>

本研究で使用した超高真空 AFM(UHV-AFM)は、日本電子(株)において著者らによって開発された JAFM-4500XT であり、その全景写真を Fig.2-8 に示す(現在の最新モデルは JSPM-4500A)。本装置も、JSTM-4000XV と同様に図中左側から真空排気系コンソール、メインコンソール、STM 制御ユニット、コンピュータシステムから構成されている。JSTM-4000XV との違いは、AFM ということの他に試料処理室、及び像観察室のサイズが拡張性を持たせるため大きくなっている。

本装置の開発当初は、コンタクトモードのみであったが、Si 表面のような比較的活性な試料表面をコンタクト AFM で観察すると表面の破壊を伴うことが分かり、探針-試料間の相互作用を軽減できるノンコンタクトモードを逸早く取り入れている。

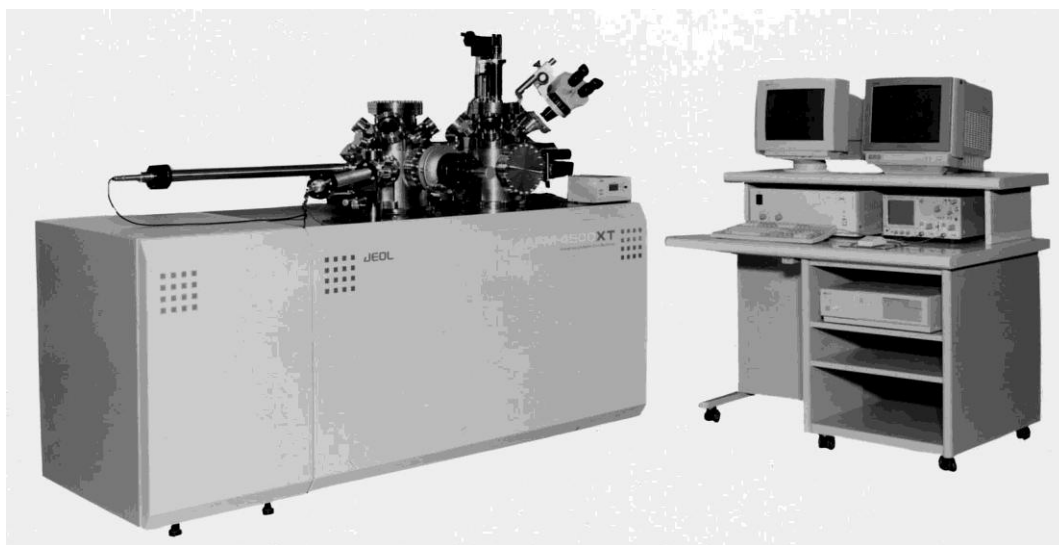


Fig.2-8 General view of JAFM-4500XT.

本装置における光てこ方式の変位検出系を Fig. 2-9 に示す。Fig.2-6 の原理図との違いは、PD に 4 分割 PD を使用していること、またカンチレバー-PD 間にミラーを入れていることである。4 分割 PD を使用することにより、A-B のカンチレバーのたわみの情報だけでなく、これに直交する方向の C-D も検出することができ、カンチレバーのねじりの情報も得ることができる。このねじりの情報は、探針-試料間の摩擦力測定に使用される。



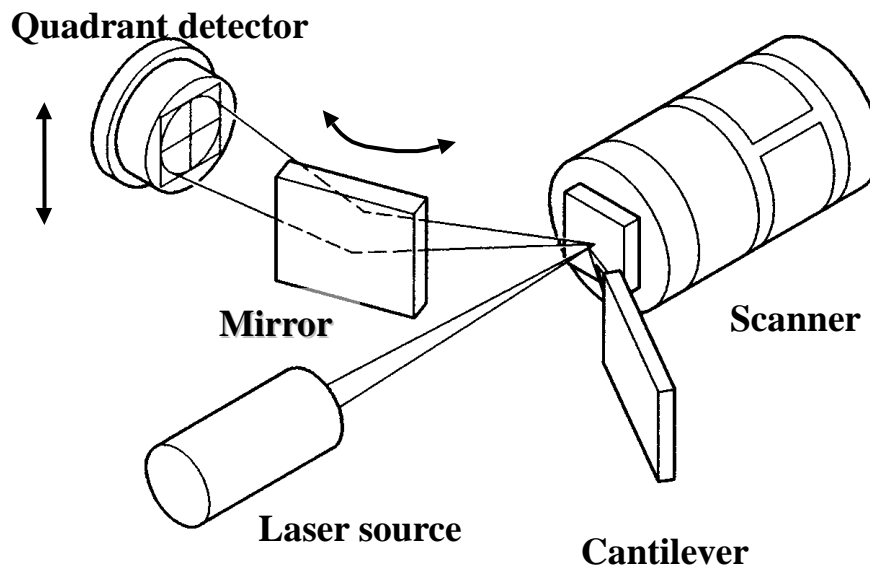


Fig.2-9 Optical deflection detection system.

カンチレバーからの反射光を4分割PDの中心に照射させるための構造として、カンチレバーのたわみ方向のずれに対してはカンチレバー-PD間のミラーの回転、カンチレバーのねじれ方向のずれに対してはPDの上下動が設けられている。また、カンチレバーに対するLDの照射位置調整は、LD側をカンチレバーに対して2方向に動かす機構により調整される。それぞれの動きは真空外からフィードスルにより調整される。以上のようにカンチレバーの変位検出の機構がカンチレバーに対して固定されなければならないため、STMのように探針(カンチレバー)側をスキャンさせることは困難である。そのためAFMステージでは、試料側をスキャンさせる構造になっている。

カンチレバーとしては、探針に働く力に対して敏感かつ高速に応答させる必要があるため、柔らかさと高い機械的固有振動数が要求される。このようなカンチレバーはシリコン結晶の異方性エッチングを利用した微細加工技術により、シリコン製や窒化シリコン製のものが市販されており、1N/m以下の柔らかさで100kHz近くの固有振動数のものもある。本研究では、Nanosensors社製のシリコンカンチレバーを使用しており (Fig.2-10 参照)、ノンコンタクトAFMでは、比較的硬く、高固有振動数のものを使用した。

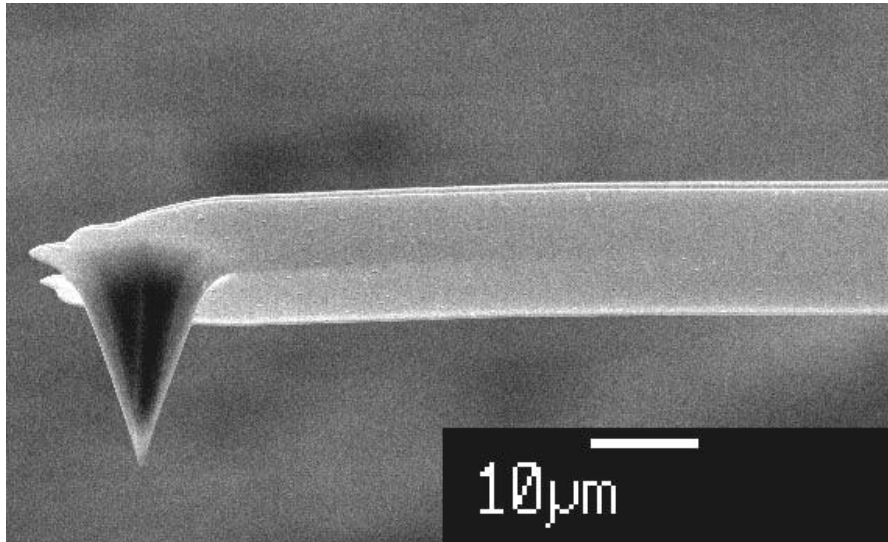


Fig.2-10 Cantilever.

## 2-4 試料の処理方法

### 2-4-1 試料の清浄化

UHV-STM/AFM では半導体試料において直接通電による加熱が頻繁に用いられている。その中でも単一元素の半導体は通電加熱だけで清浄な表面を作ることができ、その代表的な一つが Si である。本研究でも、Si 試料の清浄化には通電加熱を利用した。

使用した Si 試料の特性について TABLE 2-1 に示す。それぞれの試料は 3 インチウエハから 1 mm × 7 mm (厚さ 0.38 mm) の短冊状の大きさに切り出し、実験に使用した。この試料片はアセトン中で超音波洗浄を行った後、試料ホルダに取り付けた。

TABLE 2-1. The silicon sample used for experiments

|   | Sample  | Type | Dopant | Resistivity  | Experiment |
|---|---------|------|--------|--------------|------------|
| 1 | Si(111) | n    | P      | 2~3 Ω cm     | Chap.3     |
| 2 | Si(111) | n    | P      | 0.1~1.0 Ω cm | Chap.4,5,6 |
| 3 | Si(111) | p    | B      | 0.1~1.0 Ω cm | Chap.6     |
| 4 | Si(001) | p    | B      | ~0.01 Ω cm   | Chap.4,5   |

本実験で使用した通電加熱試料ホルダの一例として AFM ステージ用のホルダを Fig.2-11 に示す。AFM 用の通電加熱試料ホルダは、試料スキャンに適応しやすくするため親子ホルダ方式になっており、その子ホルダだけが AFM ステージに装着される。通電加熱用子ホルダの試料片の両端部分を乗せる電極は高融点金属であるタンタル (Ta) で作られている。試料片を電極上に乗せた後、タンタル製の押さえ金具を被せ、ネジで締め付けて試料片を固定した。正常に試料片が取り付けられたかどうかを確認するため両電極間の抵抗を測定した。TABLE 2-1 中の試料 1 の場合に数 k $\Omega$  (試料 2,3 は 1k $\Omega$  以下、試料 4 は数 10 $\Omega$ ) であることを確認した。

真空中に試料ホルダを導入した後、試料片に通電することによって約 600 $^{\circ}\text{C}$  の温度で 12 時間以上の予備加熱を行った。この予備加熱は自然酸化膜をフラッシングにより還元除去する前に、試料からの出ガス( hidrocarbon 等の脱離) を行うためである。最終的な表面の清浄化のためには、試料を約 1250 $^{\circ}\text{C}$  の温度に加熱するフラッシングを数回 (約 3 A の電流を数秒間通電) 行った。その際の真空度は 10 $^{-8}$  Pa オーダで実施した。

絶縁体であるサファイアの加熱には、ヒータとして短冊状の 10 $\mu\text{m}$  厚の Ta 箔を試料であるサファイアとアルミナ板で挟み、Si 試料と同様に通電加熱ホルダに固定した。通常の Si 試料のほぼ 2 倍の厚さの試料を挟んだ形となり、電極間に通電することにより Ta 箔が加熱され、約 5A の通電で試料温度が 1500 $^{\circ}\text{C}$  を越える。

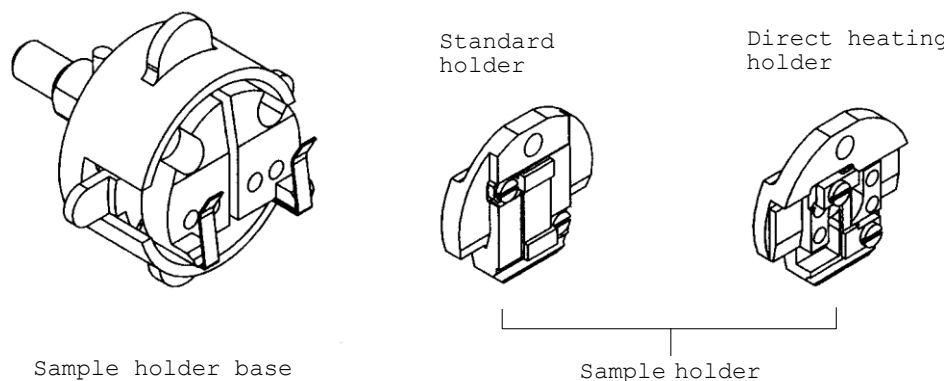


Fig.2-11 The sample holder for AFM stage.

試料の温度測定には、(株)チノー製の赤外線放射温度計 (IR-AP) を使用し、観察位置を中心に直径約 1mm の領域の平均温度をビューイングポートを介して真空外から測定した。測定可能な温度領域は 600°C~3000°Cであり、精度の定格は測定値の±0.5%である。計測波長は 0.96μm であり、試料の放射率を 0.43 に設定した。ビューイングポートはコバルガラス製であり、この波長の透過率は約 95%であるが、特に補正せず温度計の表示を直読した。

#### 2-4-2 蒸着

銀、金の金属を Si 試料上へ蒸着した。タングステン製のバスケットフィラメント内に金属の塊を入れて蒸着源とした。蒸着源は像観察室 AFM ステージの下方に装着されており、NC-AFM 観察と蒸着が試料を移動することなく行うことができる。蒸着による被覆量は、清浄表面に極微量の蒸着を行った試料の NC-AFM 像を観察し、輝点の個数を数えることによって推定した。

#### 参考文献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982) and Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- 2) M. Iwatsuki and S. Kitamura, JEOL News **28E**, 24 (1990).
- 3) G. Binnig, and C. F. Quate, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- 4) D. Sarid, "Scanning Force Microscopy with Applications to Electric, Magnetic and Atomic Focrc", Oxford University Press, 1991.
- 5) Y. Martin, C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, J. Appl. Phys. **61**, 4723 (1987).
- 6) T. R. Albrecht, P. Grutter, D. Horne and D. Rugar, J. Appl. Phys. **69**, 668 (1991).
- 7) S. Kitamura and M. Iwatsuki, JEOL News **32E**, 42 (1995).

## 第3章 超高真空 (UHV) STMによる高温観察

### 3-1 緒言

STMによる高温観察は、薄膜成長過程や表面の相転移の原子レベルでのその場観察を実現するために非常に有用な観察手法である。高温観察が可能になるまでは、一旦目的とする温度に試料を加熱し、室温に素早く戻してから STM 観察していた。そのため実際の高温下でおこる現象が観察できないだけでなく、熱的なドリフトが収まるまで、安定した原子像を観察することができなかった。

本研究が開始された 1990 年の時点で報告されていた STM による高温観察は、Feenstra らの 320°Cにおける Si(111)5×5 ユニットセルの観察<sup>1,2)</sup>に止まっていた。

Si(111)表面においては、830°Cに相転移温度があり、その温度を下まわると 1×1 構造から 7×7 再配列構造に相転移する<sup>3)</sup>。従って、800°Cを越える高温下での STM 観察は、局所的な試料表面の相転移による結晶化の初期過程を原子レベルの分解能で観察することでき、そのメカニズムを解明する上で非常に有用な知見が得られる可能性が高い。そこで我々は、熱ドリフトを低減させた温度可変 UHV-STM を開発し、その相転移温度付近において原子レベルの分解能で Si(111)7×7 への相転移を観察することに成功した<sup>4)</sup>。熱ドリフトを低減するため、①XY の粗動ステージを透過電子顕微鏡で実績があるトップエントリー方式の構造を採用した、②試料ホルダとステージとの接触面積を減らし、ステージへの熱流入を抑えた、③試料を小さくし、その発熱、放熱を抑えた、等の対策が施されている。

それ以前の報告では、相転移( $T_c$ )付近の Si(111)表面は  $T > T_c$  でその表面は 1×1 構造であり、 $T < T_c$  で 7×7 構造に相転移することが、RHEED や LEED の手法で確認されていた<sup>3,5)</sup>。Osakabe ら<sup>6)</sup>は Si(111)表面の動的な相転移現象を UHV-REM(Reflection Electron Microscope)で直接観察している。同じ現象を高柳ら<sup>7)</sup>は UHV-TEM(Transmission Electron Microscope)により、また Telieps ら<sup>8)</sup>は UHV-LEERM(Low Energy Electron Reflection Microscope)で観察している。しかしながら、それらの方法では 1×1 や 7×7 のドメインの変化として観

察することができるが、原子レベルでの観察は不可能であった。

### 3-2 実験

試料は比抵抗が  $2\sim 3\Omega\text{cm}$  の n 型(P ドープ)Si 基板であり、(111)面からのずれは  $1^\circ$ 以内である。2章で示した試料の洗浄・処理を施した後、原子レベルでの試料表面状態の確認として室温で  $7\times 7$  構造の STM 観察を行っている。その後、一旦試料温度を  $1250^\circ\text{C}$ に加熱してから  $800^\circ\text{C}$ 以上の観察温度に設定した。試料温度は赤外線放射温度計の表示を基に試料に通電する電流で設定しており、 $0.9\text{A}$  で約  $900^\circ\text{C}$ になる。

観察室の真空度は、試料温度が室温時で  $2\times 10^{-9}\text{Pa}$  以下であり、試料温度を  $900^\circ\text{C}$ に保持したときでも  $2\times 10^{-8}\text{Pa}$  以下の真空度が保たれている。

通電加熱されている試料のバイアス電圧は、観察位置が試料の中心付近ということから、試料の両端の電圧の平均値から換算した。

高温観察においては、試料表面を原子が突発的に移動することがあり、その動きに探針の Z 方向へのフィードバックを十分追従させる必要がある。単純に Z のフィードバックの帯域をあげてしまうとフィードバック回路が発振してしまうため、探針が試料から離れる方向には帯域を高め、その分探針が試料に接近する方向に対しては帯域を落とすような制御を行っている。試料温度が高い程、その傾向を高める必要があった。

### 3-3 Si(111) $7\times 7$ 表面の高温観察

Fig.3-1 は、相転移温度( $T_c$ )付近で観察した一連の STM 像を示す。Fig.3-1a, b は  $880^\circ\text{C}$ 、c は  $860^\circ\text{C}$ 、d は  $840^\circ\text{C}$ で観察している。観察は高温側から観察しており、 $880^\circ\text{C}$ から  $860^\circ\text{C}$ 、 $860^\circ\text{C}$ から  $840^\circ\text{C}$ へ温度を変化させ 30 分後にそれぞれの画像観察をしている。a と b は同じ場所の凹凸像(一定電流モード)と電流像である。b は a の 30 秒後に観察している。a の凹凸像から表面に原子ステップがあることが分かり、b の電流像ではフィードバックの追従遅れにより、探針が左から右へ走査しているためそのステップエッジが黒く観察されている。逆にステップが右から左に下がっている場合には、そのステップエッジは明るく観察

される。電流像は比較的早く走査することができ、また複数のテラスが同じ明るさに観察されるため、高温観察のような動的な変化を原子レベルの分解能で観察するには適している。しかしながら 880°Cでは、電流像にも周期的な原子構造は確認できなかつた。

試料温度が 860°C(Fig.3-1c)の場合は、ステップの上段のテラスで 7×7 構造が形成されており、ステップの下段のテラスではまだ周期的な表面構造は形成されていない。更に温度を下げた 840°C(Fig.3-1d)では、表面全体が 7×7 構造で覆われており、ステップは 7×7 ユニットセルの一辺の方向[011]に揃っている。またステップエッジは、7×7 ユニット単位で 1 から数ユニット分動いていることが推測される。例えば、図中に示した A 点から B 点の間のステップは、その走査の間 1 ユニット分右側に移動していることを意味している。

Fig.3-2a~b は、試料温度が 864°C(a)、857°C(b)、854°C(c)のほぼ同視野の STM 電流像を示す。図中の矢印は左上から右下に走るステップ位置を示す。これらの一連の画像は、90 秒間に収集されており、熱ドリフトの影響が非常に小さいことがわかる。また、温度が下がるにつれて、上段のステップエッジから 7×7 構造が形成していくことがわかる。854°Cでは画像中心のテラスが完全に 7×7 に覆われ、ステップエッジが直線状に揃ってきている様子が観察されている。これも、Fig.3-1d と同様に、7×7 ユニットセルの一辺の方向[110]である。これは、ステップが直線状に揃う方向としては 7×7 ユニットセルの一辺として取りうる [110]、[101]、[011]の 3 方向あることを示唆している。

Osakabe ら<sup>9)</sup>は、 $T > T_c$  ではステップエッジがスムーズであるのに対して、 $T < T_c$  ではステップエッジがジグザグになることを報告している。これは、 $T < T_c$  では異なった 3 方向の直線ステップで形成されるために、比較的広い領域を観察している REM 像ではジグザグ状に観察されたものと考えられる。

LEED や RHEED の結果は  $T_c$  を越える温度で 1×1 構造を示しているが、これは原理上バルクからの情報を含んでいる。今回の観察結果では、 $T_c$  を越える温度で周期的な原子構造は確認できなかつた。おそらく表面の原子は熱的に励起されており、表面溶解状態になっていると考えられる。

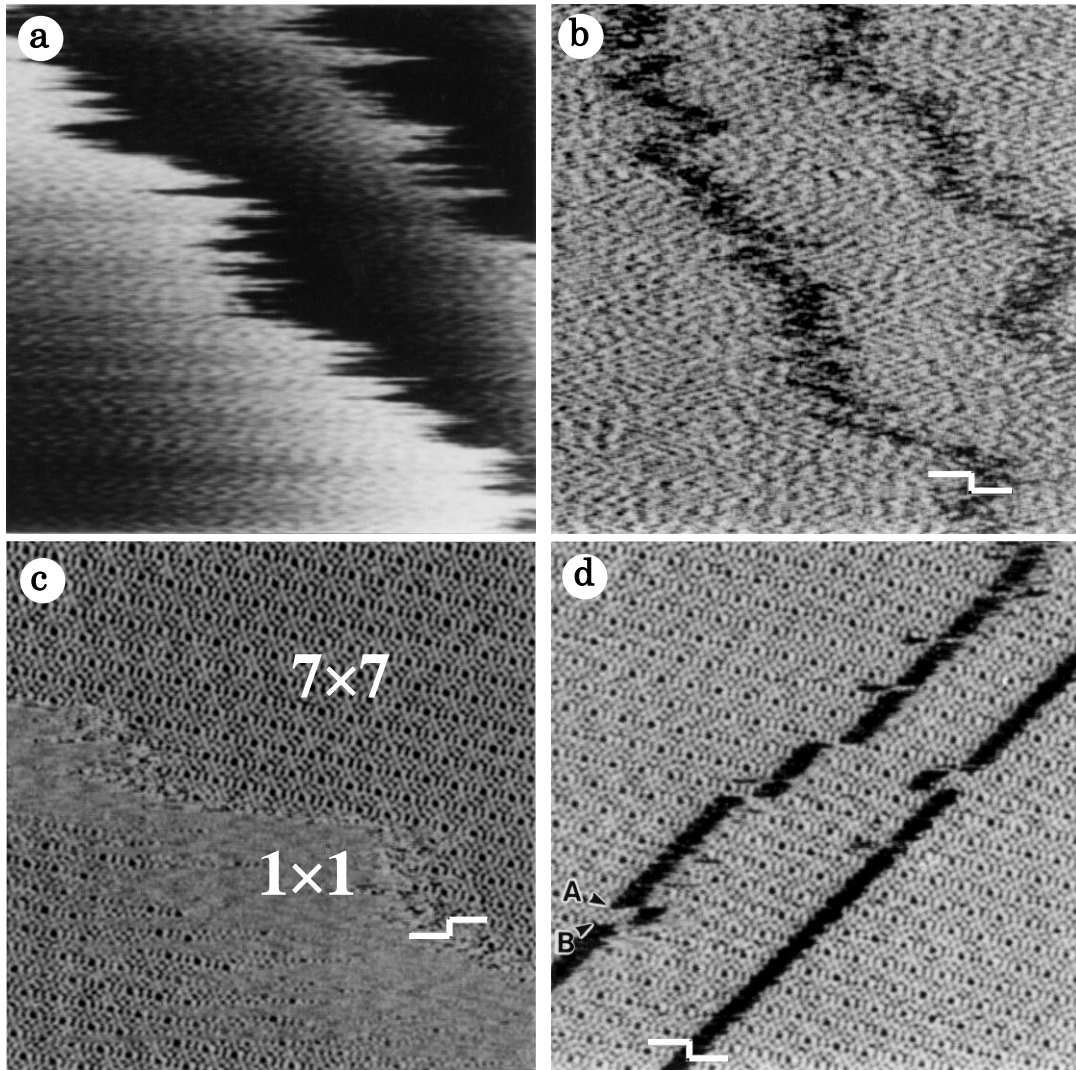


Fig.3-1 STM images of high temperature Si(111) surface. a: Topography image at 880°C. b-d: Current images at 880°C(b), 860°C(c) and 840°C(d). Scanned areas are  $100 \times 100 \text{ nm}^2$  for a and b, and  $50 \times 50 \text{ nm}^2$  for c and d. Sample voltages are +1.6 V for a and b, +1.5 V for c and +2 V for d.



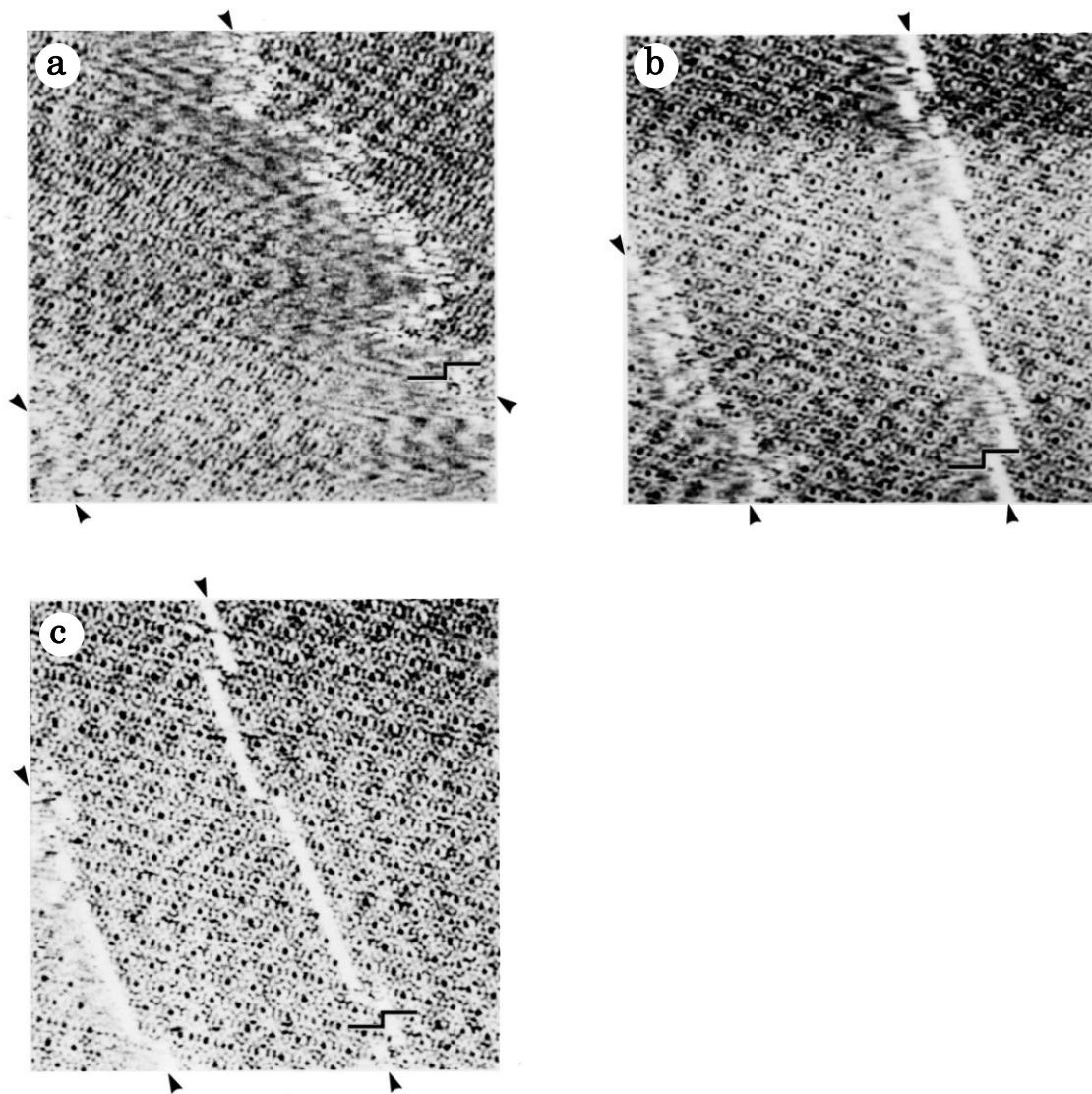


Fig.3-2 Current images of Si(111) surface close to the transition temperature at 864°C(a), 857°C(b) and 854°C(c), respectively. And sample bias voltages are +1.95 V(a), +1.98V(b) and +2.00V(c), respectively. Scanned area is 50×50 nm<sup>2</sup> in all images.

### 3-4 結言

本章では、Si(111)表面における  $1\times 1 \rightarrow 7\times 7$  相転移温度付近での STM による高温観察について述べた。860°C 付近での STM 観察では、ステップ上段のテラスで  $7\times 7$  構造が原子レベルの分解能で観察され、ステップ下段のテラスでは周期的な構造がない表面が観察された。これが相転移中の表面構造であり、他の手法での  $1\times 1$  構造と  $7\times 7$  構造が混在した表面に相当すると考えられる。

860°C 付近で温度を徐々に下げたときの連続した STM 観察からは、 $7\times 7$  構造はステップ上段から同じテラスのステップ下段に成長し、テラス全体を覆うことが分かった。また、 $7\times 7$  構造が支配的になると、そのステップエッジは  $7\times 7$  ユニットの一辺に沿って直線的になってくることが分かり、3方向のステップを取り得ることが考えられた。直線的に揃ったステップエッジは  $7\times 7$  ユニット単位で揺らいでいることが分かり、 $7\times 7$  構造が全面を完全に覆った 840°C の表面においても、その現象が確認された。

### 参考文献

- 1) R. M. Feenstra and M. A. Lutz, in Proc. 5th Int. Conf. on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy Baltimore, Maryland (1990).
- 2) R. M. Feenstra and M. A. Lutz, J. Vac. Sci. Technol. **B9**, 716 (1991).
- 3) S. Ino, Jap. J. Appl. Phys. **16**, 891 (1977).
- 4) S. Kitamura, T. Sato and M. Iwatsuki, Nature **351**, 215 (1991).
- 5) P. A. Bennet and M. W. Webb, Surf. Sci. **104**, 74 (1981).
- 6) N. Osakabe, K. Yagi and G. Honjo, Jap. J. Appl. Phys. **19**, L309 (1980).
- 7) K. Takayanagi, Proc. XI Int. Congress Electron Microsc. J. Electron Microsc. Suppl. **35**, 133 (1986).
- 8) W. Teliemps and E. Bauer, Surf. Sci. **162**, 163 (1985).
- 9) N. Osakabe, Y. Tanishiro, K. Yagi and G. Honjo, Surf. Sci. **109**, 353 (1981).

## 第4章 UHVノンコンタクト (NC) AFMの開発とその応用

### 4-1 緒言

原子間力顕微鏡(AFM)は、走査トンネル顕微鏡(STM)では観察できない絶縁物表面の観察も可能であり、更に STM に比べ比較的凹凸が激しい表面に対しても安定して観察可能なため、様々な分野で広く使用されるようになってきた。その大半は大気圧環境下での観察であり、超高真空(UHV)環境での用途は限られていた。

一方、AFM より早い時期に開発されていた STM に関しては、大気中では観察できない比較的活性な半導体表面でさえも UHV 環境下で比較的容易に原子レベルの観察ができるということから表面構造解析の分野で大気圧よりむしろ UHV-STM が盛んに使用されるようになり、その有用性が実証されている。ところが、UHV-AFM では、コンタクト AFM で原子分解能は得られているもののその観察例としては、大気圧 AFM でも観察可能な NaCl<sup>1)</sup>や NaF<sup>2)</sup>のようなイオン結晶や MoS<sub>2</sub><sup>3,4)</sup>のような層状結晶が主であった。半導体表面では、水素終端を施した Si(111)表面<sup>5)</sup>やへき開した GaAs(110)面<sup>6)</sup>の観察が報告されているが、実用的な安定性を維持しての原子像観察は困難であった。これは、コンタクト AFM では探針-試料間の相互作用が過剰となり、試料表面や探針先端の破壊が生じることに起因している。

このような過剰な探針-試料間の相互作用を減衰させる手法としてノンコンタクト AFM(NC-AFM)も開発されており生体試料のような比較的やわらかい表面の観察に使用されていたが、コンタクト AFM に比べ大幅に分解能が低下することから、大気圧 AFM の分野ではその後開発されたインターミッテントコンタクト AFM に取って代わられた。

一方、UHV-STM と同様に清浄表面の観察を行うためには UHV 下での観察が必要であり、原子分解能が得られる UHV-AFM への期待も大きく、いくつかの研究グループはその開発を目指していた。我々が開発を開始した当時は、Giessibl ら<sup>4)</sup>により Si(111)や KCl(100)表面の原子ステップが観察されており、垂直方向の分解能は原子レベルに達していたが、水平方向の分解能は 3nm 程度

で原子像観察には不十分な分解能であった。そして1995年に Giessibl と我々は、ほぼ同時期に Si(111)7×7 構造の原子像観察に成功した<sup>7,8)</sup>。

本章では、独自の一定カンチレバー加振方式の FM (Frequency modulation) 検出方式を用いた UHV NC-AFM の開発、及びその観察結果について述べる。

## 4-2 NC-AFM の原理

2章で述べたように、AFM には STM とは異なり、検出信号の違いによる複数の観察モードがある。ここでは、各モードの簡単な説明を含め、NC-AFM の原理について述べる。

### 4-2-1 コンタクト AFM

光てこ方式のコンタクト AFM の制御方法について Fig.4-1 を用いて説明する。光てこ方式で検出されたカンチレバーのたわみ (変位) に相当する信号が初段アンプ (A-B 等の演算回路も含む) を介して誤差増幅器に入力され (図中破線)、参照値によって設定される一定な値になるように Z ピエゾにフィードバックがかけられている (力一定モード)。このフィードバック制御下で試料表面を二次元的に走査し、この時の Z 駆動電圧を距離換算したデータに基づいて凹凸情報として画像化している。マイカやグラファイト表面等では原子分解能が得られているが、近年ではコンタクト AFM は単原子間の相互作用ではなく、複数の原子による摩擦力が周期的な格子像の観察に寄与していると考えられている。

参照値の力への換算はカンチレバーのたわみ量とバネ定数を用いて行われる。

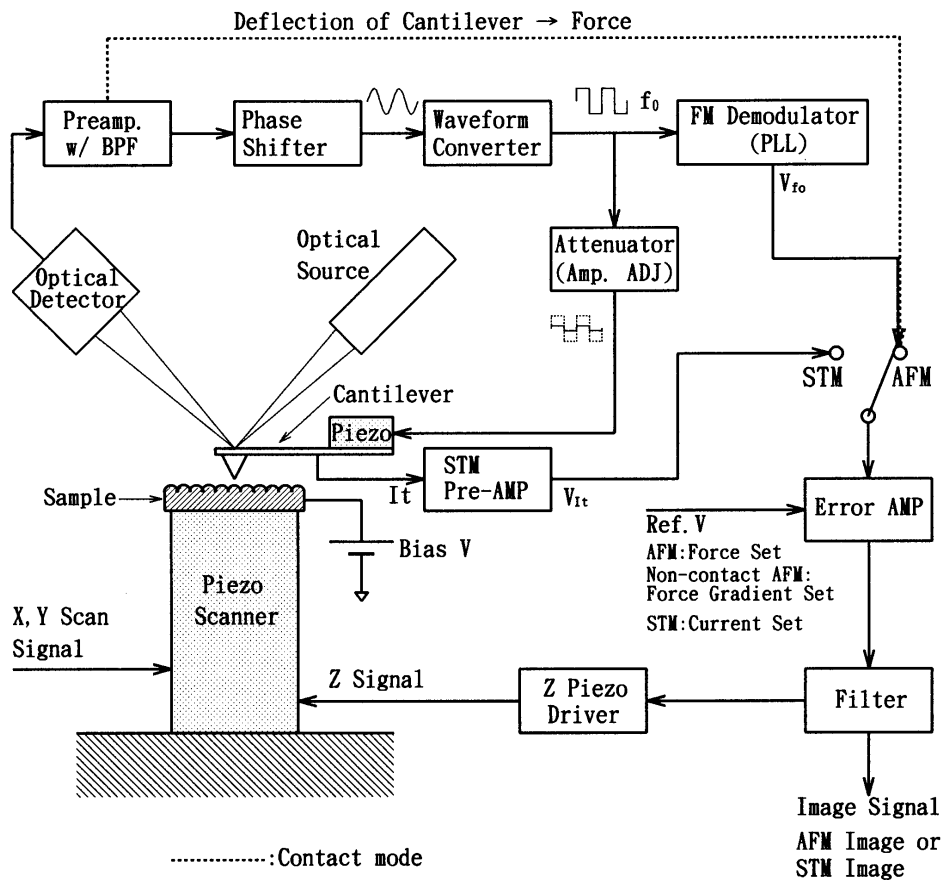


Fig.4-1 Block diagram of AFM operations.

#### 4-2-2 ノンコンタクト AFM

ノンコンタクト AFM (NC-AFM) では、コンタクトモードのように、力すなわちカンチレバーのたわみを直接フィードバック信号として用いるのではなく、探針-試料間の力の勾配 (Force gradient ; FG) を用いている。探針-試料間の FG はカンチレバーの固有振動数のシフトとして検出される。

カンチレバーの固有振動数  $f_0$  は、次式で与えられる。

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (4-1)$$

ここで、 $k$  はカンチレバーの垂直方向のバネ定数、 $m$  はカンチレバーの有効質量である。一方、探針を試料に近づけて行くとその間に引力が生じ、その FG が  $F'$  ( $\geq 0$ ) のときカンチレバーのバネ定数が見かけ上変化したことになり、カン

チレバーの固有振動数は、

$$f_0' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k-F'}{m}} \quad (4-2)$$

にシフトする (Fig.4-2 参照)。その周波数のシフト量が一定に保持されるように Z ピエゾにフィードバックがかけられている (Constant force gradient mode)。実際の周波数の検出には、後述のようにカンチレバーを固有振動数、あるいはその付近で振動させたときの周波数の変化やその振幅変化から測定している。そのため周波数の変化は、カンチレバーの振動振幅が大きくなるほど力の勾配より、むしろ力に近くなる<sup>9)</sup>。

シフト量の検出法には、間接的にシフト量を検出するスロープ検出法<sup>10)</sup>と直接検出する FM(Frequency modulation)検出法<sup>11)</sup>の 2 つがある。以下にその検出法について、カンチレバーの固有振動数付近の振幅の変化 (Fig.4-2) を用いて簡単に説明する。

#### スロープ検出法 :

カンチレバーの固有振動数  $f_0$  から少しずらした (傾きが最も急なところ) 一定周波数  $f_c$  で加振し、そのときのカンチレバーの振動振幅  $A$  の変化を検出する。実際には、カンチレバー加振用の piezo 素子に発振器から  $f_c$  の AC 電圧を印加して、そのときのカンチレバーの振動振幅を RMS-DC (AC を DC へ変換) やロックインアンプ等により検出する。探針が試料に近づきカンチレバーの固有振動数が  $\Delta f$  シフトしたときカンチレバーの振動振幅は  $A$  から  $A'$  に変化する。この変化量  $\Delta A$  が一定 (これは  $\Delta f$  が一定に相当する) に保持されるように探針-試料間距離を制御する方式がスロープ検出法である。

#### FM 検出法 :

カンチレバーの変位信号を増幅してカンチレバー加振用の piezo 素子に入力してカンチレバーを振動させるループ内で正帰還発振させて、カンチレバーの固有振動数での振動を維持させる。正帰還発振の回路としては、ループ内にオートゲインコントロール (AGC) 回路を付加しカンチレバーの振幅を一定に保持する一定振幅方式<sup>11)</sup>とカンチレバーを加振する piezo 素子に入力する発振振

幅を一定にする一定加振方式<sup>8)</sup>の二つがある。またどちらの場合にも正帰還発振を最大にするための位相シフターが構成されている。この発振周波数を周波数/電圧変換器(FM demodulator)により電圧に変換され、周波数シフトが一定に保持されるように探針-試料間距離を制御する方式がFM検出法である。

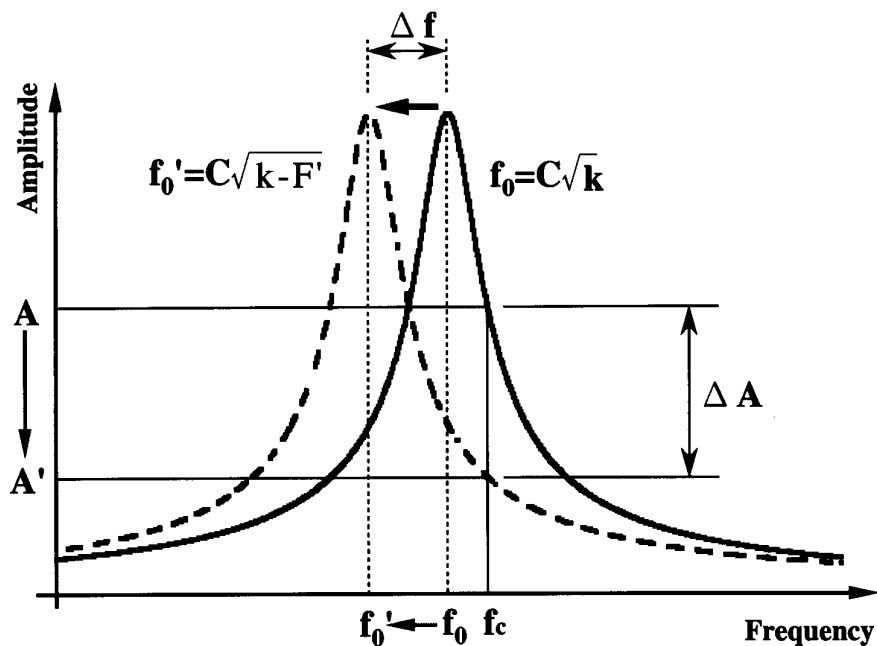


Fig.4-2 Shift of the resonance frequency of cantilever.

具体的には一定加振方式の場合 Fig.4-1 に示すように、カンチレバーは光でこの方式による変位検出部、初段アンプ、バンドパスフィルター（図示せず）、位相シフター、波形変換器、アッテネーターを経て、カンチレバー加振用のピエゾ素子に至る正帰還ループによって、カンチレバーの固有振動数での振動が維持される。カンチレバーの振動振幅は、波形変換器からの一定振幅の電圧をアッテネーターにより適当な大きさに弱めることで設定される。周波数シフト量 $\Delta f$ は、周波数/電圧変換器であるPLL（Phase-Locked Loop）により電圧の変化として出力される。そして、 $\Delta f$ は誤差増幅器の参照値により設定され、 $\Delta f$ が一定に保持されるように探針-試料間距離が制御される（Fig.4-1の実線）。探針-試料間には静電気力が働かないように、通常は試料バイアス電圧を0Vに設定し、探

針の電位と同じにしている。Fig.4-1 では探針側には STM 用 Pre-AMP が接続されており、探針の電位はバーチャルグラウンドになっている。

真空中ではカンチレバーのQ値（振動のしやすさ／鋭さ）が大きくなり、スロープ検出法では振幅変化の応答性が悪くなることから、FM検出法が適当とされている<sup>11)</sup>。

#### 4-2-3 インターミitttentコンタクトモード

スロープ検出法のノンコンタクト AFM において、振幅の設定値を徐々に小さくしていくと実際に探針が試料に接触し、振動エネルギーが吸収され振幅が減少する領域に入る。この領域での測定をインターミitttentコンタクトモードと呼ぶ。原子分解能は得られていないが、大気中のノンコンタクト AFM に比べ高分解能観察が可能であり、垂直方向は原子層ステップ等の原子レベルの観察が可能である。コンタクト AFM に比べ、試料へのダメージが少なく、大気圧タイプの AFM では一般化している。

FM 検出法においても、カンチレバーの発振振幅を一定に制御するための AGC 回路を付加した場合には、このモードと同様な探針と試料が接触する斥力領域での測定も可能となるが、FM 検出法が主流な超高真空タイプの AFM では、試料や探針のダメージの原子像観察へ与える影響が懸念される。

#### 4-3 実験

T. R. Albrecht らが開発した FM 検出 NC-AFM はカンチレバーの発振振幅を一定に制御するための AGC 回路を使用しているが、本研究では AGC 回路を省き簡素化された一定加振方式の FM 検出 NC-AFM を採用している（前項の“FM 検出法”参照）。FM Demodulator としては Motorola 製の PLL (Phase-locked loop) を使用しており、その感度は約  $0.1\%f_0/V$  に設定されている。例えば、固有振動数  $f_0$  が 300kHz の場合は、300Hz/V となる。カンチレバーの固有振動数のシフト量としては、本実験では全て低周波数側へのシフト量を示している。カンチレバーの発振振幅は、実験初期の頃では、コンタクト領域での試料高さの変位に対する PD の出力の変化(コンタクトモードにおけるフォースカーブ)から



換算していたが、探針先端にダメージを与えるため、その測定はカンチレバーの交換が必要になったときに一度行っていた。比較的安定して NC-AFM 観察が可能になってからは、探針を試料にアプローチしたフィードバック状態でのカンチレバーの発振振幅の変化に対する試料高さの変位量から換算した。観察は  $10^{-8}$  Pa 以下の超高真空中で行っている。NC-AFM 観察時は試料バイアス電圧を 0V に設定している。コンタクト AFM 観察ではオリンパス製の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  カンチレバーと Nanosensors 製の導電性 Si カンチレバー、NC-AFM 観察では Nanosensors 製の導電性 Si カンチレバーを使用した。

#### 4-4 UHV コンタクト AFM による限界

UHV-AFM の開発当初はコンタクト AFM が主流であり、引力領域で動作する NC-AFM は長距離力を検出しているため原子分解能は不可能とされていた。UHV コンタクト AFM の性能としては、Fig.4-3 の HOPG の原子像観察のように十分原子レベルの観察が可能であり、UHV-STM と同様に絶縁物でも原子像観察が可能な装置として期待された。しかし、UHV においてコンタクトモードで原子像観察が可能な試料としては、大気中でも観察可能な HOPG 等の層状構造や NaCl 等のイオン結晶等に限られてしまい、UHV-STM で標準試料のように観察されている Si(111)7×7 構造の原子像観察はおろか、そのステップの観察さえも不完全であった。Fig.4-4 は、STM では Si(111)7×7 構造の原子像観察が可能になる試料処理を施した表面をコンタクト AFM で観察した結果である。Si 製のカンチレバーでは試料に強く吸着してしまうため、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  製を使用している。図左側は、比較的広い  $5\times 5\ \mu\text{m}^2$  の領域における観察結果であるが、ステップに何か吸着物が集まったように観察されている。その中央部は、図右側の  $1\times 1\ \mu\text{m}^2$  の領域の観察痕であり、清浄表面の観察では探針-試料間の相互作用が比較的大き過ぎ、原子レベルの破壊を伴うことを示唆している。

このような結果が得られて以来、吸着層が除去できる UHV 下においては探針-試料間の相互作用を軽減できるノンコンタクト AFM の開発が重要となった。

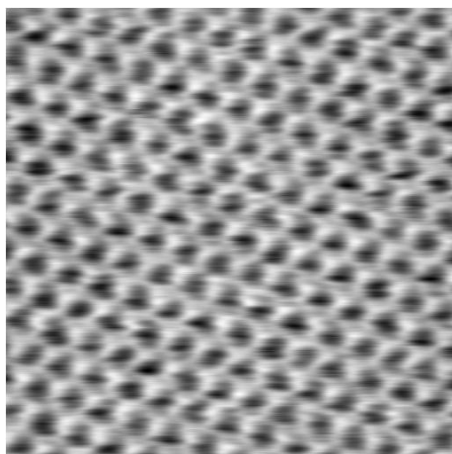


Fig.4-3 Contact AFM image of HOPG. Scan area is  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  and Si cantilever is used.

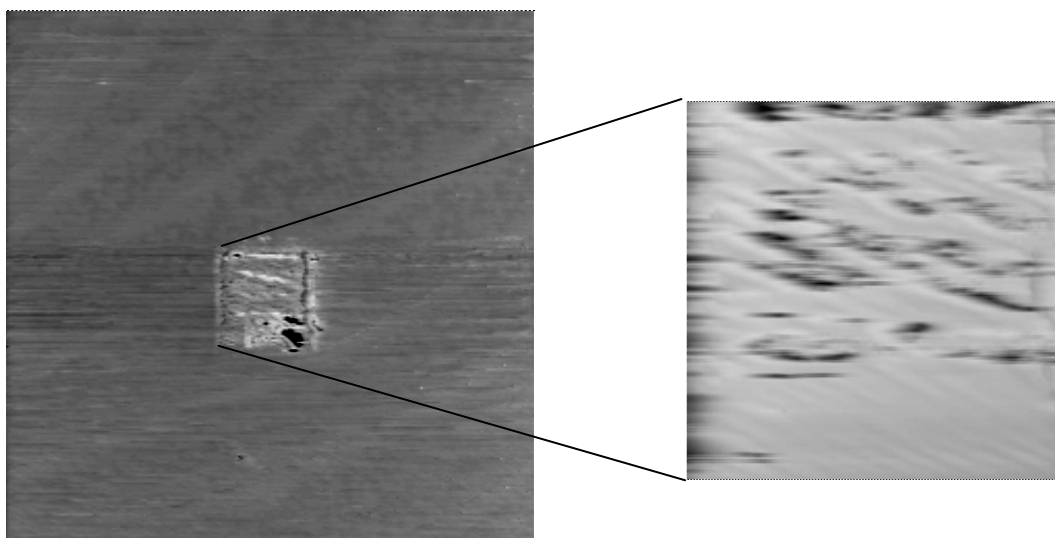


Fig.4-4 Damage of Si(111) surface by contact AFM observation. Scan areas are  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (Left) and  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  (Right).  $\text{Si}_3\text{N}_4$  cantilever is used.

#### 4-5 STM フィードバックによる周波数シフト像

NC-AFM 開発にあたり、先ず導電性 Si カンチレバーで STM が可能かどうかを確認した。トンネル電流検出可能な探針-試料間ギャップにおいてもカンチレバー探針が試料に吸着されないように、実験当時入手可能な一番硬いカンチレ

バー ( $k=45\text{N/m}$ ) を使用した。Fig.4-5 は、導電性 Si カンチレバーを使用した Si(111)7×7 構造の観察結果であり、スキャン領域が  $20\times 20\text{ nm}^2$  で、トンネル電流が  $0.3\text{nA}$ 、試料バイアス電圧が  $+2\text{V}$  に設定されている。この STM 観察ではカンチレバーをその固有振動数で発振させていないが、 $200\text{nm}_{\text{P-P}}$  程度の振幅で発振させた状態でも同様な STM 像が観察できることが確認されている。従って、この程度の硬さのカンチレバーであれば、STM 観察で原子像が得られる探針-試料間距離でもカンチレバー探針が試料に吸引されることなく、ノンコンタクト状態を維持できることが確認できた。

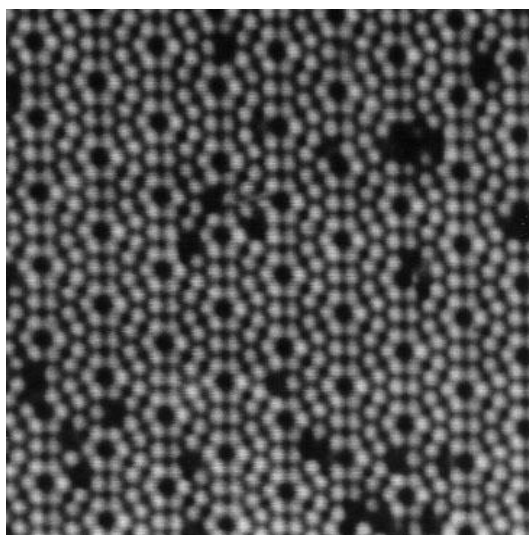


Fig.4-5 STM image of the Si(111)7×7 structure for a scan area of  $20\times 20\text{ nm}^2$ , taken utilizing the Si cantilever. The image was observed in the constant-current mode with a tunneling current of  $0.3\text{ nA}$  and a sample bias voltage of  $2\text{V}$ .

Fig.4-6 は、Fig.4-5 と同様な Si カンチレバーを用いて Si(111)7×7 構造を STM 観察したときの探針-試料間に生じる力と力の勾配(FG)を比較した結果である。力はカンチレバーのたわみ信号、FG はカンチレバーの固有振動数シフトをそれぞれ測定している。図の上側が STM 像(a)と力像(b)でありカンチレバーを発振させない状態で、下側が STM 像(c)と FG 像(d)でありカンチレバーを固有振動

数で発振させた状態で、それぞれ同時に観察している。スキャン領域は  $15 \times 15 \text{ nm}^2$  である。STM 像は、トンネル電流  $0.3 \text{ nA}$  (上側) と  $0.1 \text{ nA}$  (下側) で、試料バイアス電圧  $2 \text{ V}$  で観察した。Si カンチレバーは、ばね定数  $45 \text{ N/m}$ 、固有振動数  $285 \text{ kHz}$  である。

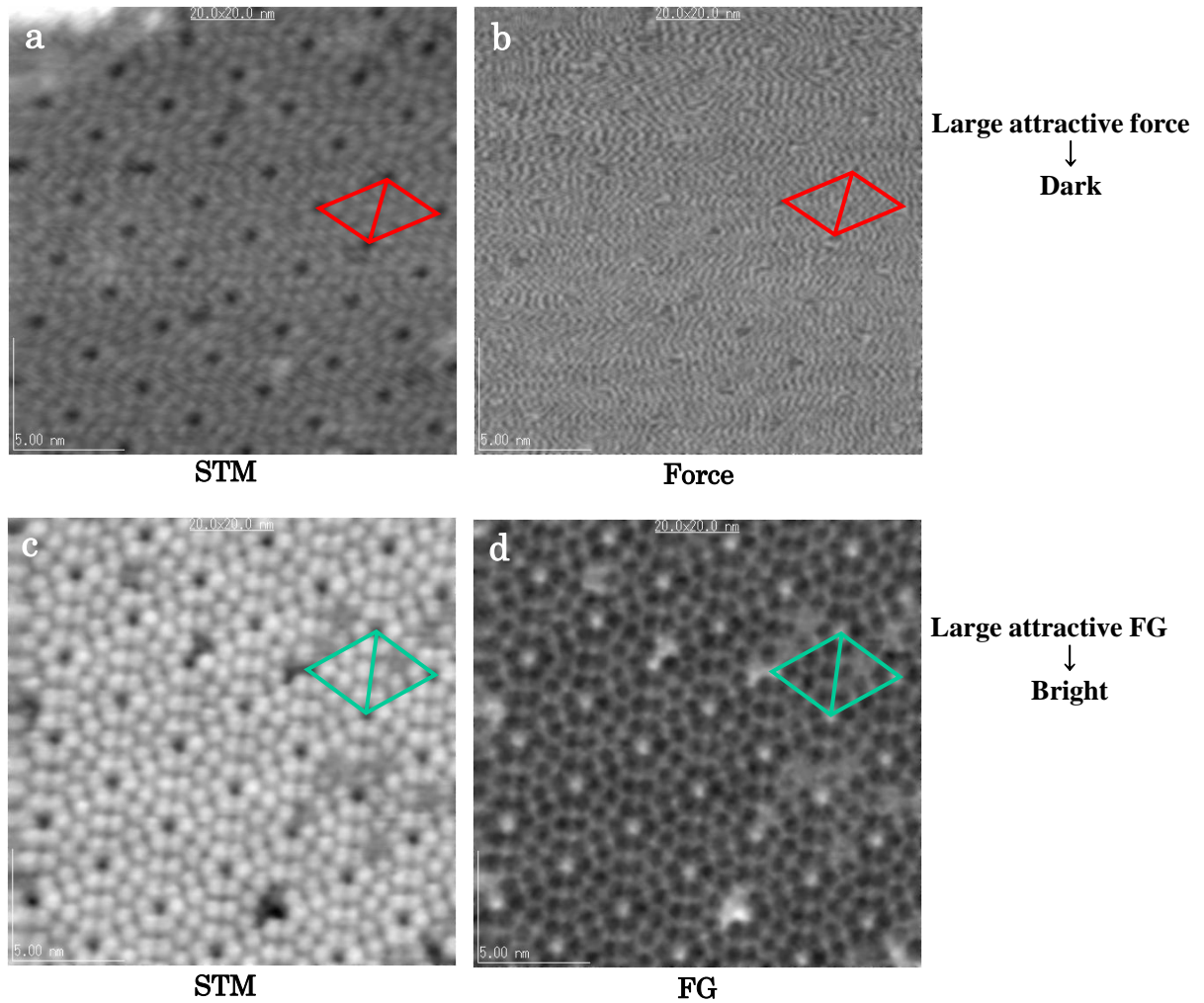


Fig.4-6 Simultaneous STM(a)/force(b) and STM(c)/FG(d) observation of Si (111)  $7 \times 7$  structure in a scan area of  $15 \times 15 \text{ nm}^2$ . STM observation was made in CCM at tunneling currents of  $0.3 \text{ nA}$  (top) and  $0.1 \text{ nA}$  (bottom) and a sample bias voltage of  $2 \text{ V}$ . The Si cantilever has a spring constant of  $45 \text{ N/m}$  and a resonance frequency of  $285 \text{ kHz}$ .

力像(b)では、コンタクト AFM 用のフィードバック信号を直接表示しているため、引力が大きい程暗く表示されており、7x7 構造のコーナーホールで引力が大きくなっていることが分かる。FG 像(d)では、NC-AFM 用のフィードバック信号を直接表示しているため、引力領域での FG が大きい程白く表示されており、STM 像とコントラストは反転しているものの原子像に相当する画像が得られている。力像で引力が大きく観察されているコーナーホールでは、より大きな引力勾配が観察されている。ノンコンタクト状態を維持するためには比較的硬いカンチレバーを使用する必要性があり、カンチレバーのたわみから検出される力信号では感度不足になるが、カンチレバーの固有振動数の周波数シフトでは探針-試料間の相互作用を非常に高感度に検出できている可能性が示された。

しかしながら、STM 観察中は探針-試料間にバイアス電圧が印加されており、 $F = -(V^2/2)(\partial C/\partial Z)$  で与えられる静電気力もその間に作用する。ここで、 $V$  が探針-試料間の電圧、 $C$  が探針-試料間の静電容量、 $Z$  が探針-試料間の距離である。探針先端ではトンネル電流が流れており、少なくともその周りにおいては静電気力が作用していることになる。Fig.4-6 の c、d と同様な観察を行った際に、STM のフィードバックのフィルターを大きくし、凹凸像のコントラストが小さくなる条件で FG 像を観察した場合、そのコントラストも STM 像と同様に小さくなる。従って、STM 像と同時に観察される力像や FG 像には、STM 像の凹凸に応じた静電気力の変化も含まれており、その影響が支配的になっている可能性がある。これは、探針と平均的な試料表面との距離が原子像の凹凸に相当する分変化することによる静電気力の変化に起因すると考えられ、長距離力である静電気力の距離依存性も原子レベルの変化を識別できる程の感度があることを示唆している。

#### 4-6 周波数シフトフィードバックによる画像化

Fig.4-7 は、Fig.4-6 のような観察ができる状態からフィードバック信号をトンネル電流から周波数シフト(FG)に切り替え、NC-AFM 像観察(図左)を行い、その直後に STM 観察(図右)を行った結果である。共にスキャン領域が  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  で、試料バイアス電圧が  $-2\text{V}$  に設定されている。カンチレバーは、Si カン

チレバーであり、そのばね定数は約 40 N/m、固有振動数は約 300 kHz である。鮮明ではないが、NC-AFM 像に 7×7 構造のユニットに相当するラインが観察されている。STM 像からはその画質から探針があまり良くない状態であるということが推測される。また、NC-AFM 観察時も試料にバイアス電圧が印加されていたので、探針-試料間の静電気力の勾配による周波数シフトが支配的になっていた恐れもある。従って、試料バイアスや探針状態が最適化されれば、更に高分解能の NC-AFM 像が期待された。

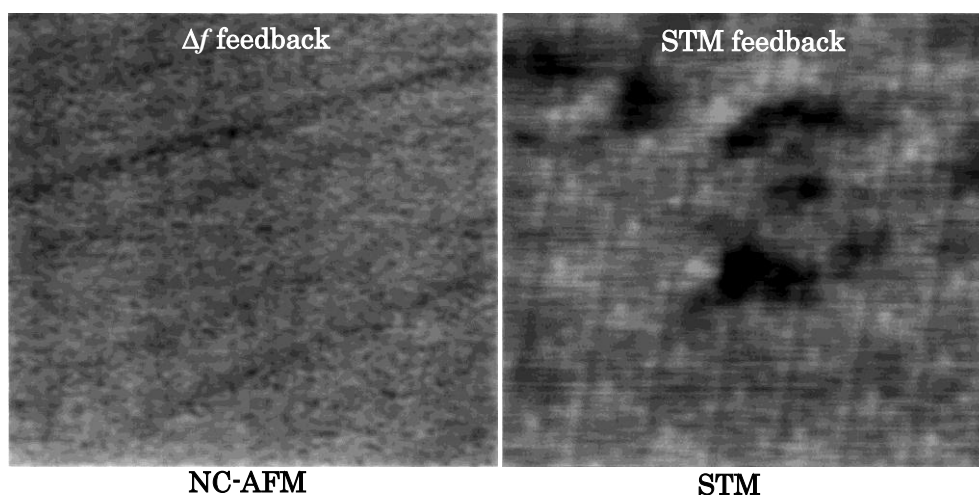


Fig.4-7 NC-AFM (Left) and STM (Right) images of the Si(111)7×7 structure for a scan area of 20×20 nm<sup>2</sup>. The sample bias voltage is -2 V in both images.

Fig.4-8 は、NC-AFM で原子分解能が達成できることが確認された最初の NC-AFM 像である<sup>8)</sup>。スキャン領域が 20×20 nm<sup>2</sup>で、試料バイアス電圧は 0V に設定されている。カンチレバーは、新しいものに交換しているが、ばね定数、固有振動数共に Fig.4-6 と同等である。カンチレバーの振動振幅は約 80nm<sub>p-p</sub> である。図のように STM と同様な 7×7 構造のアドアトムが観察されている。

更に安定した観察を可能にするためには、FG の検出感度改善が必要と考えられ、その後 FM 検出回路において以下の改善を行っている。初段アンプの後段にアクティブバンドパスフィルターを追加した。位相シフターとして全域通過

型の位相シフターを採用した。

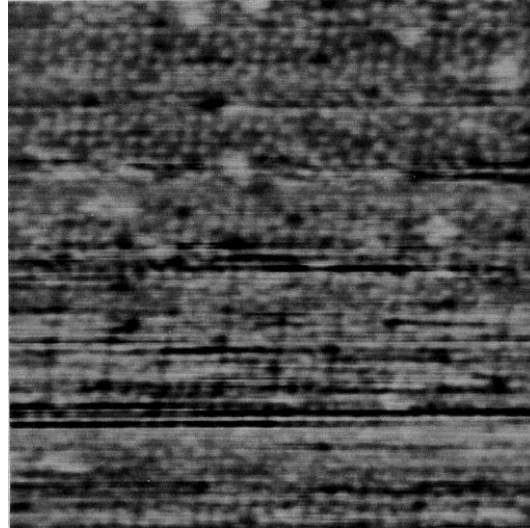


Fig.4-8 NC-AFM image of the Si(111)7×7 structure for a scan area of 20×20 nm<sup>2</sup>. Oscillation amplitude was approximately 80 nm<sub>P-P</sub>. Sample bias voltage is 0 V.

#### 4-6-1 Si(111) 7×7、及び Si(100)2×1 表面の観察

##### Si(111)7x7 の観察

Fig.4-9 は、スキャンサイズが 30x30nm<sup>2</sup> の領域での、カンチレバーの固有振動周波数のシフト量を約 140Hz で観察した Si(111)7x7 構造の NC-AFM 像である<sup>12)</sup>。カンチレバーの振動振幅は約 20nm<sub>P-P</sub> であり、バネ定数 37N/m、固有振動数 276kHz である。試料バイアス電圧は、Fig.4-8 と同様に 0V に設定されている。スキャンスピードは 54sec/Frame である。図のように開発当初より比較的安定な 7×7 構造が観察された。これは、FM検出回路の改良によりカンチレバーの発振振幅を 20nm<sub>P-P</sub> まで抑えても安定して発振が維持できたためと考えられる。図中、画像の中心付近のラインで原子像が見えなくなり、何ラインか後に再び見え出したが、白線で示すように 7×7 構造のユニットの列がずれている。これはスキャン中にカンチレバーの探針が試料表面に接触したために、試料表面に対する探針の最近接原子の位置が変わったためと考えられる。

更に FM Demodulator である PLL とその周りの回路を断熱材で覆い、PLL の IC を約 50°C で温度制御する改良を加えた。この改良により FM 検出部を含めた SPM 制御系の電源投入後 30 分程度で、カンチレバーの発振周波数の  $f/V$  変換が観察可能な安定度になる。ただし、室温は空調により ± 数°C に保持されている。Fig.4-10 は、スキャンサイズが 20x20nm<sup>2</sup> の領域での Si(111)7x7 構造の NC-AFM 像である。カンチレバーは入手可能なもっとも固有振動数の大きいものを使用した。その固有振動数は 400kHz 以上であり、バネ定数は 100N/m 以上である。カンチレバーの振動振幅は約 10nm<sub>P-P</sub> であり、Fig.4-9 の半分に設定しているにもかかわらず、周波数シフトは約 25Hz で図のように非常に安定した画像が得られている。試料バイアス電圧としては、探針-試料間の接触電位差をキャンセルするため、0.039V の試料バイアスを印加し、静電気力の影響を極力抑えている。

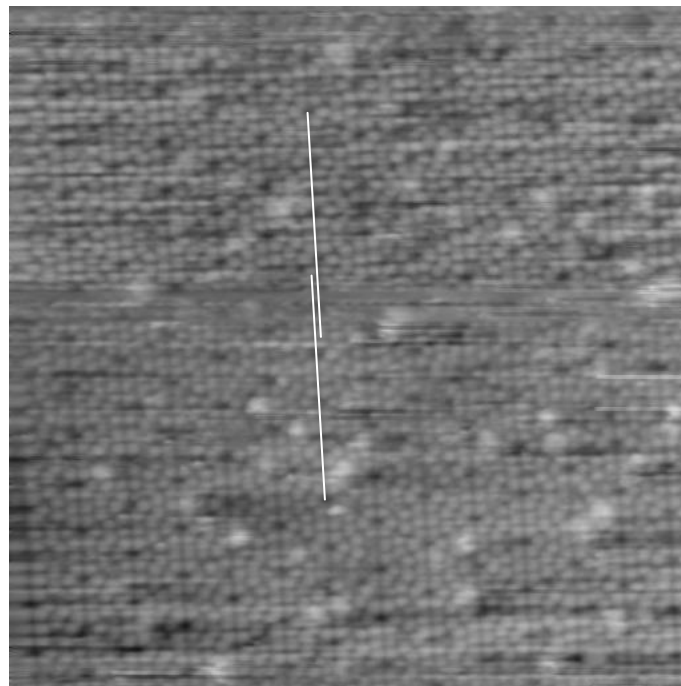


Fig.4-9 NC-AFM image of the Si(111)7×7 structure for a scan area of 30×30 nm<sup>2</sup> after improved the phase shifter and temperature stability of PLL in FM detection system. Oscillation amplitude was 20 nm<sub>P-P</sub>. Sample bias voltage is 0 V. The frequency shift is approximately 140 Hz.



式 (4-1)、(4-2)から探針-試料間の力の勾配 (FG)  $F'$ は、次式で近似できる。

$$F' \cong 2k \frac{\Delta f}{f_0} \quad (4-3)$$

Fig.4.9 と 4.10 の  $F'$ について比較してみると、それぞれ 0.038 N/m と 0.013 N/m となり、Fig.4.10 の方が Fig.4.9 の半分以下の FG で観察されていることになる。現実的には振幅の影響があるため絶対値の評価はできないが、大小関係の比較としては十分有意性がある比較と考えられる。Fig.4.10 が比較的小さい力勾配で安定した原子像が得られた理由としては、PLL の温度安定度の向上もあるが、カンチレバーの探針先端の形状と静電気力の影響を小さくしたことが主要因と推測している。

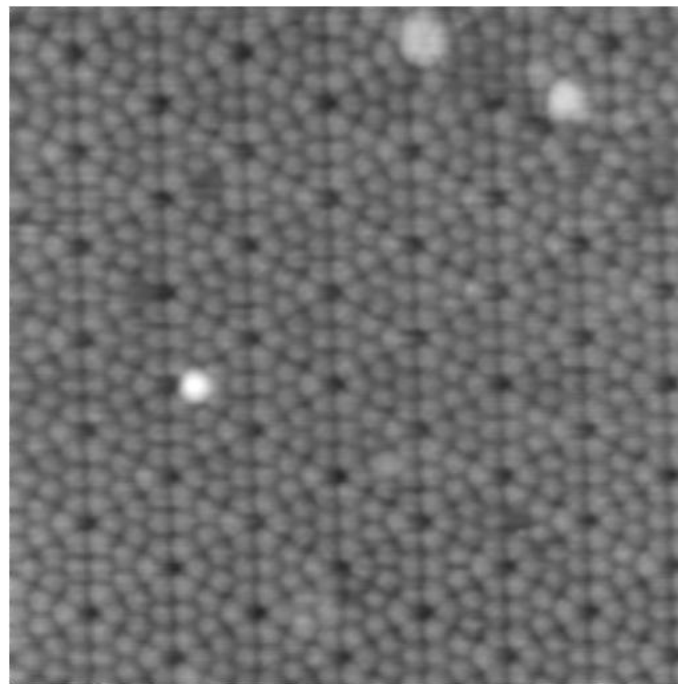


Fig.4-10 NC-AFM image of the Si(111)7×7 structure for a scan area of 20×20 nm<sup>2</sup>. Oscillation amplitude was 10 nm<sub>P-P</sub>. Sample bias voltage is 0.039 V. The frequency shift is 25 Hz. The cantilever has a spring constant of more than 100 N/m and a resonance frequency of more than 400 kHz.

## Si(100)2x1の観察

最初の Si(100)の観察では、Si(111)7x7 構造の観察と同様に未処理のカンチレバーを使用した。探針が試料に近づくとカンチレバーの振動発振が不安定となり画像観察には至らなかった。これは、Si の探針が Si 表面に化学吸着（結合）しようとするエネルギー（表面エネルギー）が Si(111)7x7 面より Si(100)2x1 面の方が大きく（これはダングリングボンドの密度が Si(111)7x7 面より Si(100)2x1 面の方が大きいことから容易に想像される）、吸着しようとする際にカンチレバーの固有振動数が急激にシフトするため安定した Z ピエゾへの帰還が掛けられなかったためである。この強すぎる表面エネルギーを小さくするために、ここではカンチレバーの探針側に 50nm 厚の Au のスパッタ蒸着を施している。Fig.4-11 は、 $30 \times 30 \text{nm}^2$  の領域における Si(100)2x1 構造の NC-AFM 像である。カンチレバーはバネ定数 33N/m、固有振動数 264kHz であり、探針側に Au コーティングされている<sup>12)</sup>。このときの周波数シフトは約 670Hz で、発振振幅は約 8nm<sub>P-P</sub> である。図のようにダイマー列は観察されているが、ダイマーは個々の原子に分離されて観察されていない。Fig.4-12 は、周波数を 400,600,720Hz(a,b,c)とシフト量を変化させたときの NC-AFM 像であり、スキャン領域は  $50 \times 50 \text{nm}^2$  である<sup>12)</sup>。

Fig.4-11、4-12 とともに試料バイアス電圧は 0V に設定している。またこれらのデータは、FM 検出部の温度制御を施す前の結果であり、同じ条件での Si(111)7x7 構造観察時（Fig.4-9）に比べると約 5 倍も大きい周波数シフトで原子レベルの画像が得られている。これは探針-試料間に働く FG が Si 原子-Si 原子から Si 原子-Au 原子間に働く FG に変わったため、探針-試料間の接触電位差の増大が大きく影響していると考えられる。

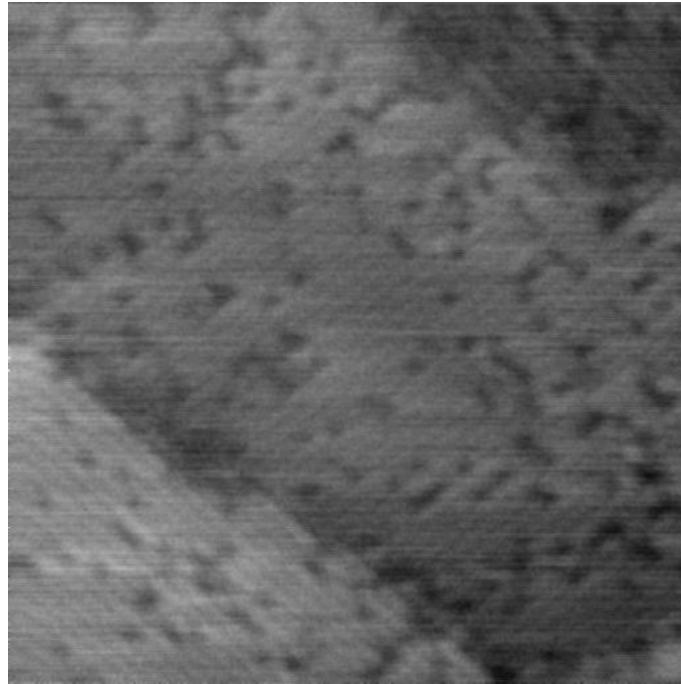


Fig.4-11 NC-AFM image of the dimer row structure on the Si(100) surface for an area of  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ . Oscillation amplitude ( $A_0$ ) of the cantilever is  $\sim 8 \text{ nm}_{\text{P-P}}$ . The cantilever has a spring constant of  $33 \text{ N/m}$  and a resonance frequency of  $264 \text{ kHz}$ . The cantilever tip was coated with gold ( $\sim 50 \text{ nm}$  thickness). The frequency shift ( $\Delta f$ ) is  $\sim 670 \text{ Hz}$ .

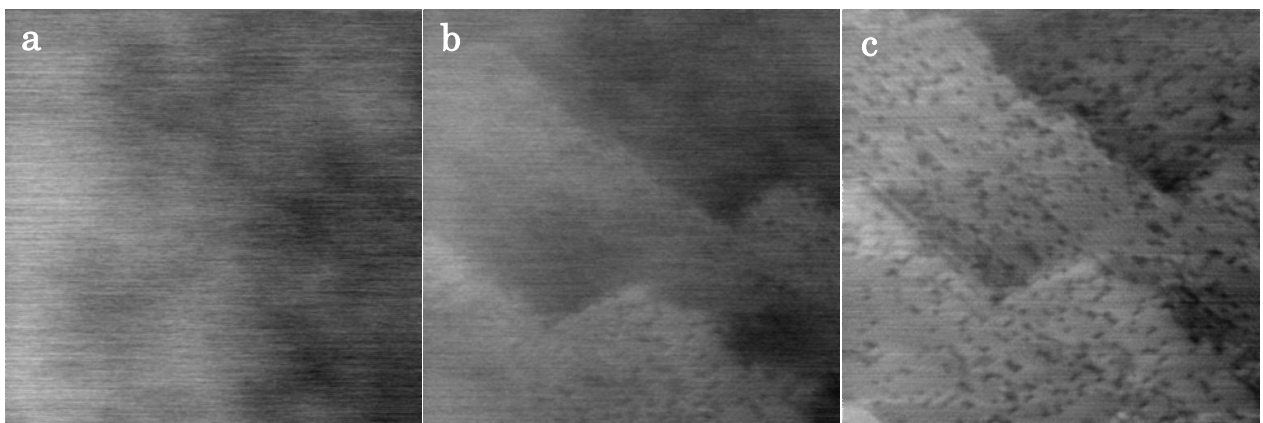


Fig.4-12 Change of NC-AFM images depending on the frequency shift for an area of  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ .  $A_0$  is  $\sim 8 \text{ nm}_{\text{P-P}}$  and the values of  $\Delta f$  are  $\sim 400 \text{ Hz}$  (a),  $\sim 600 \text{ Hz}$  (b) and  $\sim 720 \text{ Hz}$  (c).

Fig.4-13 は、FM 検出部の温度制御を施した後の  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  の領域におけるテラス上の  $\text{Si}(100)2 \times 1$  構造の NC-AFM 像である<sup>13)</sup>。カンチレバーは、バネ定数  $30 \text{ N/m}$ 、固有振動数  $200 \text{ kHz}$  であり、探針側に Au コーティングされている。このときの周波数シフトは約  $80 \text{ Hz}$  で、発振振幅は約  $20 \text{ nm}_{\text{P-P}}$  である。図のようにダイマーの個々の原子が分離して観察されており、STM で既に確認されている A (一組のダイマー欠損)、B (二組のダイマー欠損)、C (ダイマーの 1 原子欠損) タイプの欠陥<sup>14)</sup> (図中矢印) も観察されている。この探針においても、最初の画像は Fig.4-11、12 と同様に周波数シフトを大きくしないと原子レベルの分解能が得られなかった。しかし、周波数シフトを過剰に大きくし、探針を試料表面に接触させることを数回行うことで、比較的小さい周波数シフトで原子像が得られるようになった。上述した不安定なカンチレバーの振動発振はここでも多少生じたが、フィードバックループの周波数帯域を下げることで回避できた。探針を試料に接触させることにより、探針先端の Au コーティングが剥離し、最先端は Si 原子が露出していると考えられた。Fig.4-14 は、同様な方法で安定した原子像が得られていたカンチレバー探針をオージェマイクロプローブによるオージェ電子分光(AES)分析したときのスペクトル(a)、及び分析点を示した SEM 像(b)である。加速電圧が  $10 \text{ keV}$ 、プローブ電流が  $3.2 \text{ nA}$  で分析、観察されている。スペクトル測定用にプローブ電流を比較的大きく設定しているため、SEM 像の分解能が数  $10 \text{ nm}$  程度であり、探針先端に Si が露出しているかどうかの分析はできず、先端付近を分析した。その結果 Si と Au が共に検出されており、カンチレバー探針の側面できさえも Au が完全に覆っておらず、Si が露出している可能性が考えられる。

Fig.4-15 は、高分解能で SEM 観察するために、加速電圧を  $25 \text{ keV}$ 、プローブ電流を  $57 \text{ pA}$  に設定し、低倍(a)から高倍(d)にズームアップした結果である。図中、(a)から(c)はステージを  $86^\circ$  傾斜して、カンチレバーのほぼ真横から観察しており、(d)は傾斜を  $60^\circ$  にして若干探針先端側から観察している。高倍の観察(c),(d)では、探針側面がひび割れたように観察されており、Au コーティングが母材の Si に対して濡れ性が悪いことが推測され、Au コーティングが容易に剥離する可能性がある。またひび割れのコントラストから Au の 2 次電子放出率

が Si より大きく、Au コーティング部の方が Si より明るく観察されていることが分かる。このコントラストを元に先端部を評価してみると、探針の最先端部は若干暗く観察されており、Au よりむしろ Si になっていることがわかる。

従って、安定した NC-AFM 観察時の探針先端は、Au そのものではなく、母材の Si あるいは接触時に拾い上げた試料側の Si で形成されていると考えられる。

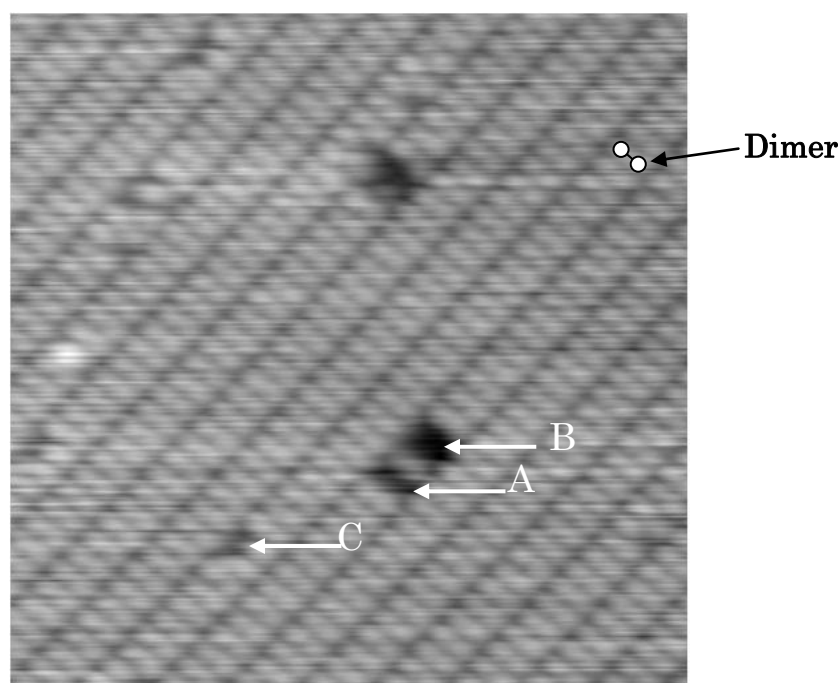


Fig.4-13 NC-AFM images of 2×1 structure on the Si(100) surface for area of 10×10 nm<sup>2</sup>. Oscillation amplitude of the cantilever is ~20 nm<sub>P-P</sub>. The cantilever has a spring constant of 30 N/m and a resonance frequency of 200 kHz. The frequency shift is ~80 Hz. The images were obtained with the tip whose coating was removed after the tip touching on the sample surface.

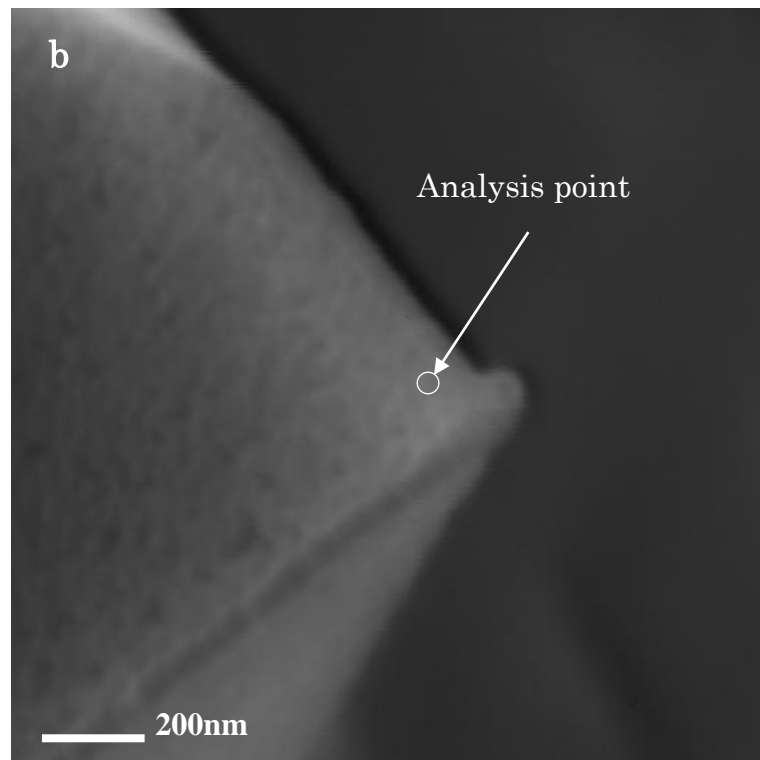
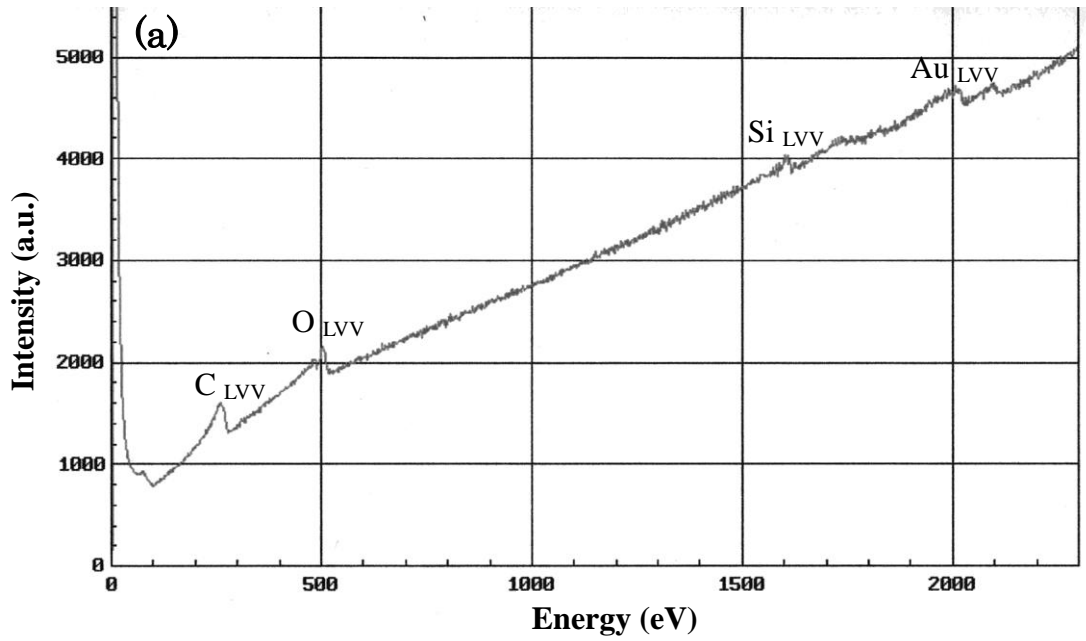


Fig.4-14 AES spectrum (a) and SEM image for Au coated Si cantilever after obtained high resolution NC-AFM images and then transferred to Auger microprobe through the air.

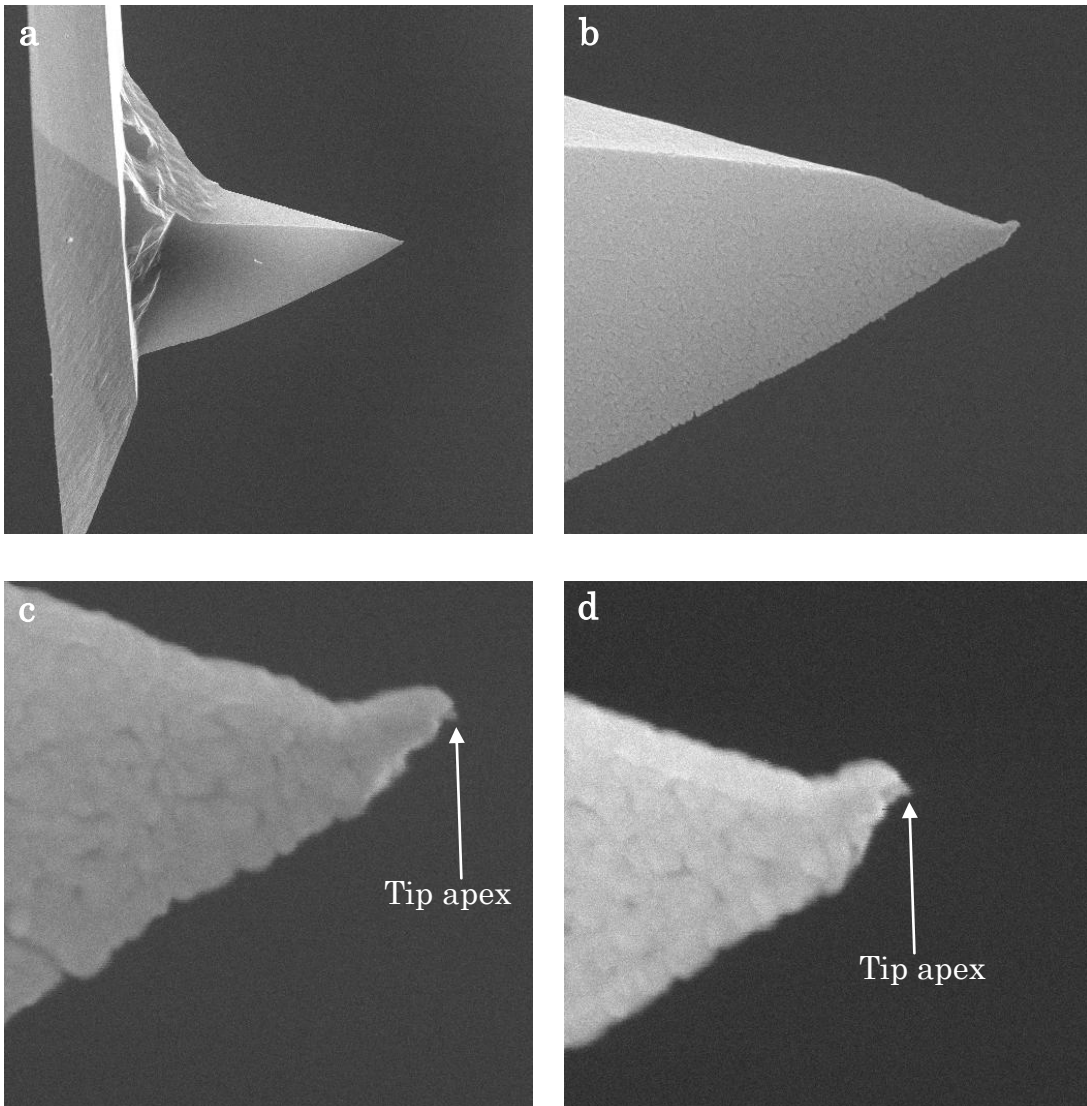


Fig.4-15 The SEM images of Si cantilever tip with Au coated. The magnifications are  $\times 3,000$  (a),  $\times 18,000$  (b),  $\times 90,000$  (c) and  $\times 90,000$  (d) respectively. The tilts of SEM image are  $86^\circ$  (a), (b), (c) and  $60^\circ$  (d).

Si(100)表面においては、上部テラスのダイマー列と平行なステップ ( $S_A$  ステップ) でバックリング構造が観察されることが STM 観察において報告されている<sup>15)</sup>。Fig.4-16 に  $S_A$  ステップを含む Si(100)表面の2つの NC-AFM 像を示す。Fig.4-16(a)においてはバックリング構造が観察されていないのに対して、(b)においては STM 像のエンプティステートと同様なバックリング構造が観察されている<sup>13)</sup>。この構造に関しては、STM 像との同視野での比較が非常に興味深く、次章で STM 像との比較を行う。

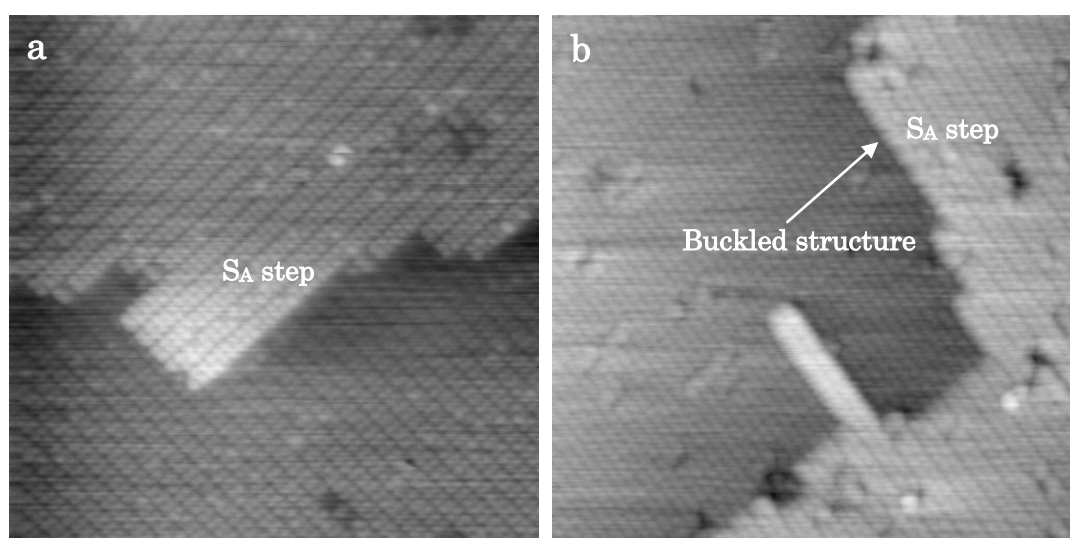


Fig.4-16 NC-AFM images of Si(100) surface include  $S_A$  step. Although the buckled structure is not observed on the dimmer row at the edge of the upper terrace in (a), is observed in (b).

#### 4-6-2 サファイア(0001)表面の観察

これまでは、STM でも原子像観察可能な Si 表面における NC-AFM 観察であったが、ここでは完全な絶縁体であるサファイア表面において NC-AFM がどこまで高分解能で観察可能かを試みた。

試料としては、空気中で約 1000°C のアニーリングを施し、比較的均一なステップ構造が形成されたサファイア(0001)面を使用した<sup>16)</sup>。まずは、試料を UHV 中に導入し未処理で観察したが、大気中と同様にステップ構造は観察されたが、テラス内では原子レベルの構造はまったく観察されなかった。そこで約 1000°C



のアニーリングを試みた。

Fig.4-17 は、UHV 中に 0.1Pa の  $O_2$  を導入し、約 20 分間 1000°C でアニーリングした後の UHV における NC-AFM 像である。スキャンサイズは 500×500 nm<sup>2</sup> (a)、50×50 nm<sup>2</sup> (b) であり、(b) は (a) の中心付近を拡大している。凹凸像で周期的な画像は得られなかったため、(b) は Z ピエゾを制御するフィードバックループのゲインを最小にして、周波数シフトの追従遅れを画像化している(周波数シフト像)。この画像では、一部に周期的な構造が観察された。Fig.4-18 は、Fig.4-17(a) の下方に見えるテラス内で一段(1 分子層に相当：約 0.2nm)下がっている付近の NC-AFM 像である。スキャンサイズは 200×200 nm<sup>2</sup> (a)、50×50 nm<sup>2</sup> (b) であり、(b) は (a) に示した場所を拡大している。また、(b) は Fig.4-17(b) と同様に周波数シフト像である。(b) には周期的な構造が確認されるが、Fig.4-17(b) の周期、単位格子の角度が異なっている。

そこで反射高速電子回折(RHEED)を用いて表面構造をマクロな領域で確認しながらアニーリングを行った。Fig.4-19 は 0.1Pa  $O_2$  下で約 1 時間 1100°C でアニーリングしたときの室温における RHEED パターン(a)、及び RHEED パターンから導き出された逆格子である。図に示したように  $a^*, b^*$  が逆格子における単位ベクトルであり、 $A^*, B^*$  が再配列構造と考えられる長周期構造の単位ベクトルである。その長周期構造は、 $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3} \cdot R30^\circ$  と考えられる。この構造については、LEED (低速電子回折)により UHV 中で 1300°C に試料を加熱すると形成されるという報告がある<sup>17)</sup>。Fig.4-20 は、 $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3} \cdot R30^\circ$  長周期構造が RHEED で確認されている表面における NC-AFM 像である。スキャンサイズは、50×50 nm<sup>2</sup> (a)、20×20 nm<sup>2</sup> (b) である。NC-AFM 像には、(b) に示したような単位ユニットが確認でき、これが  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3} \cdot R30^\circ$  構造と考えられる。また(a) には Fig.4-18 と同様に 1 分子層抜けた表面も観察されており、 $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3} \cdot R30^\circ$  とは異なった構造であることが分かる。

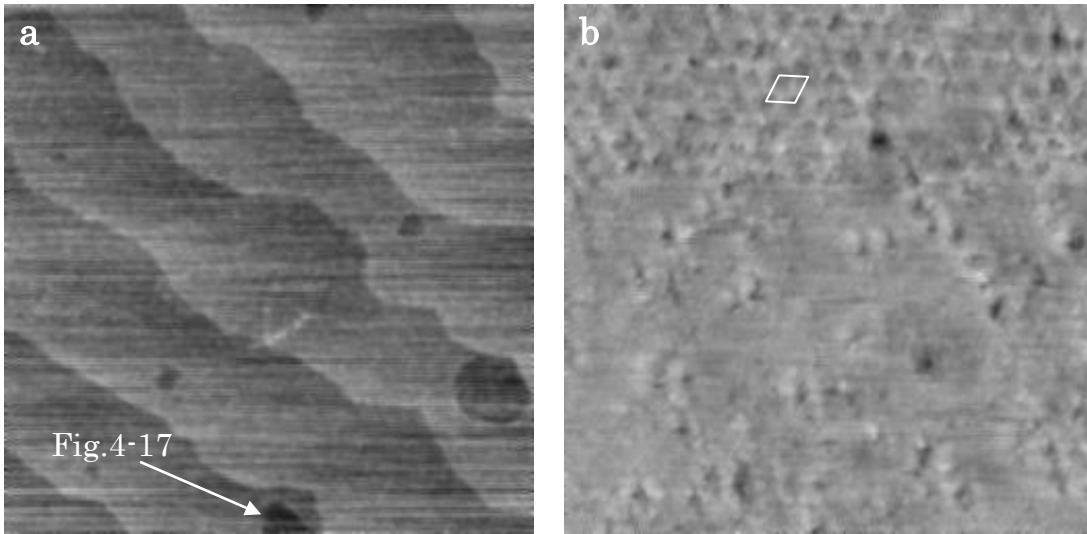


Fig.4-17 NC-AFM images of sapphire(0001) surface after annealing at 1000°C for 20 minutes. The scan sizes are 500×500 nm<sup>2</sup> (a) and 50×50 nm<sup>2</sup> (b). The magnified image from (a) is frequency shift image (a) and the periodic structure has been observed.

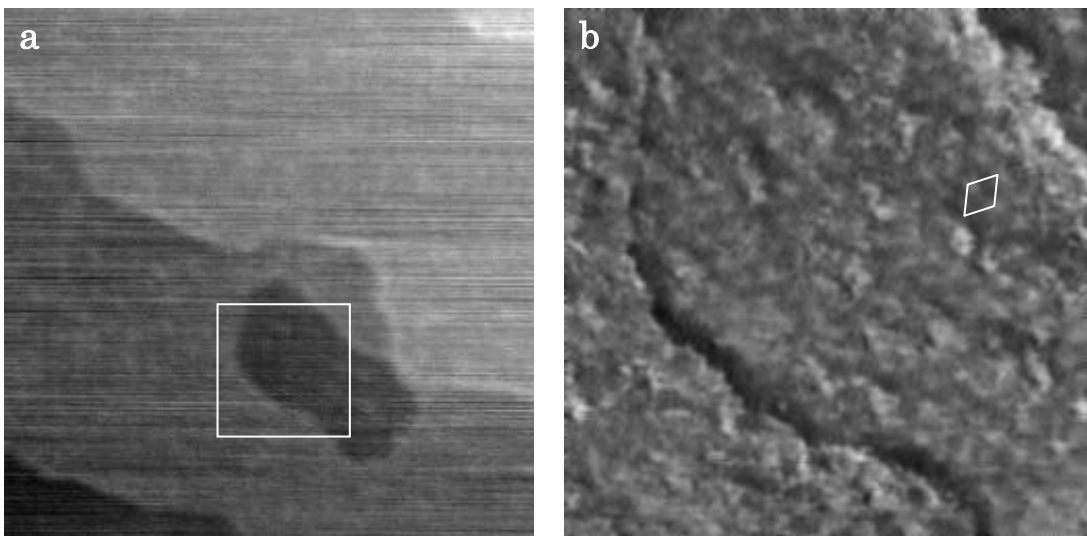


Fig.4-18 NC-AFM images of sapphire(0001) surface on specific area in Fig.4-17(a). The scan sizes are 200×200 nm<sup>2</sup> (a) and 50×50 nm<sup>2</sup> (b). The magnified image shown by square in (a) is frequency shift image (b) and the periodic structure, which is different from Fig.4-17(b), has been observed.

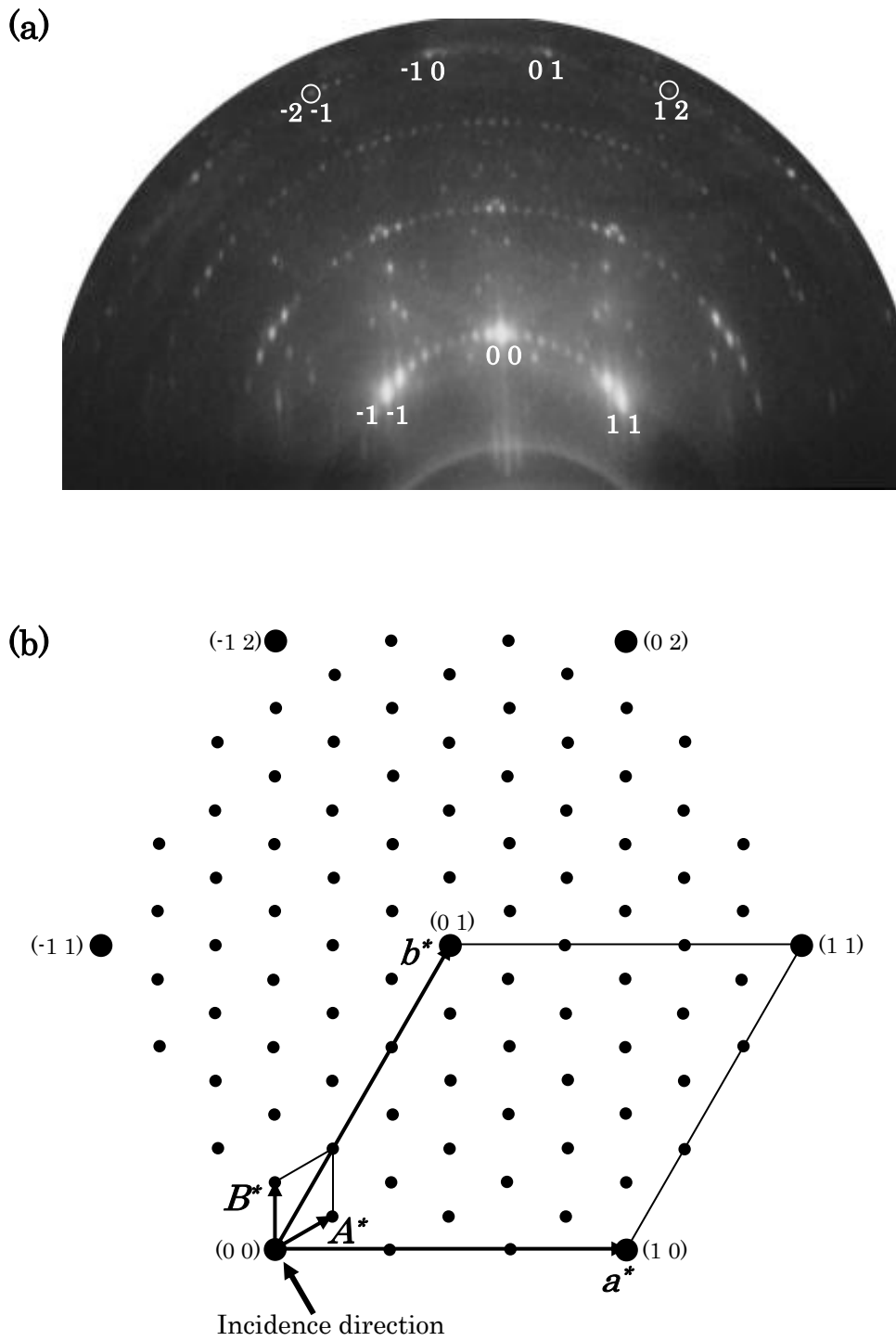


Fig.4-19 RHEED pattern of the sapphire (0001) reconstructed surface obtained after heating of 1100°C for 1 hour (a) and the relationship between  $1 \times 1$  and  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3} \cdot R30^\circ$  in the reciprocal space (b), which is estimated by RHEED pattern.

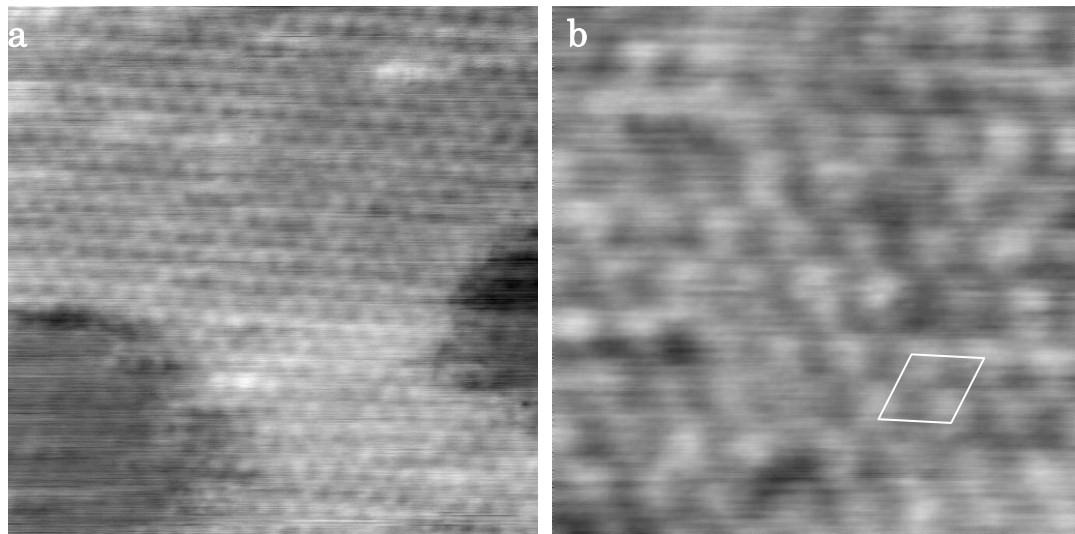


Fig.4-20 NC-AFM images of sapphire(0001) surface after annealing at 1100°C for 1 hour. The scan sizes are 50×50 nm<sup>2</sup> (a) and 20×20 nm<sup>2</sup> (b).  $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}\cdot R30^\circ$  structure has been observed.

LEED による研究では、UHV 中で更に試料温度を 1400°C に上昇させると  $\sqrt{31}\times\sqrt{31}\cdot R\pm 9^\circ$  構造に相転移することが分かっている<sup>17)</sup>。そこで今回は UHV(10<sup>-8</sup>Pa 台)下において、4 5 分間 1600°C で試料をアニーリングし、RHEED、NC-AFM 観察を行った。Fig.4-21 は RHEED 観察の結果であり、(a) が RHEED パターン、(b) が RHEED パターンから導き出された逆格子である。図に示したように  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$  が逆格子における単位ベクトルであり、 $\mathbf{A}^*, \mathbf{B}^*$  が再配列構造である  $\sqrt{31}\times\sqrt{31}\cdot R9^\circ$  の単位ベクトルである。RHEED パターンとしては、 $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}\cdot R30^\circ$  に比べ複雑な構造に見えるが、逆格子としては単位ベクトルに対する回転角が  $9^\circ$  に変化しているだけである。Fig.4-22 は、 $\sqrt{31}\times\sqrt{31}\cdot R9^\circ$  構造の NC-AFM 像である。スキャンサイズは、50×50 nm<sup>2</sup> (a)、20×20 nm<sup>2</sup> (b) であり、(b) に  $\sqrt{31}\times\sqrt{31}$  構造の単位ユニットを示す。(a) においては、1 分子層に相当するステップが観察されており、一段下のテラスにおいても同じ構造が観察されている。

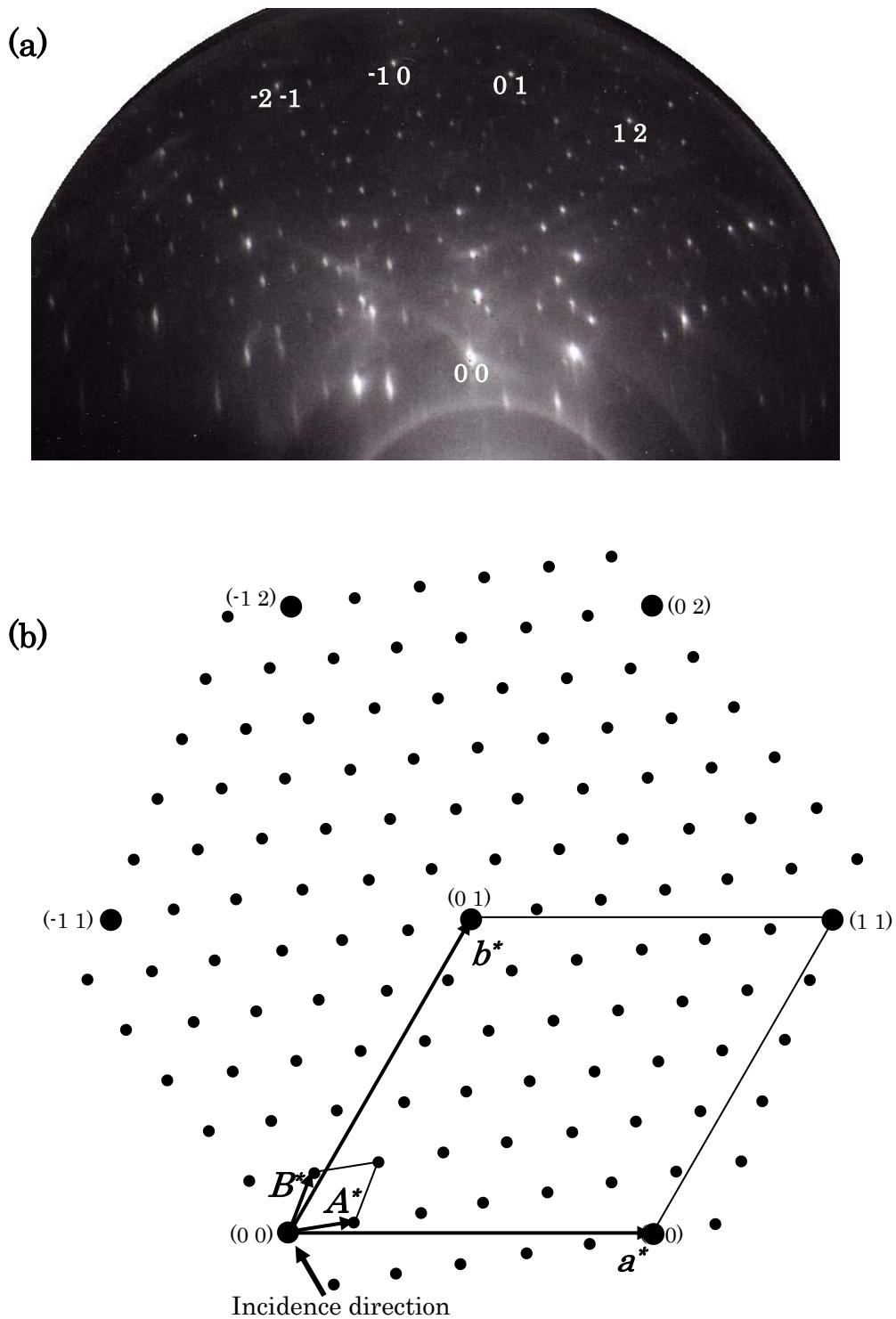


Fig.4-21 RHEED pattern of the sapphire (0001) reconstructed surface obtained after heating of 1600°C for 45 minutes (a) and the relationship between  $1\times 1$  and  $\sqrt{31}\times\sqrt{31}\text{-R}9^\circ$  in the reciprocal space (b), which is estimated by RHEED pattern.

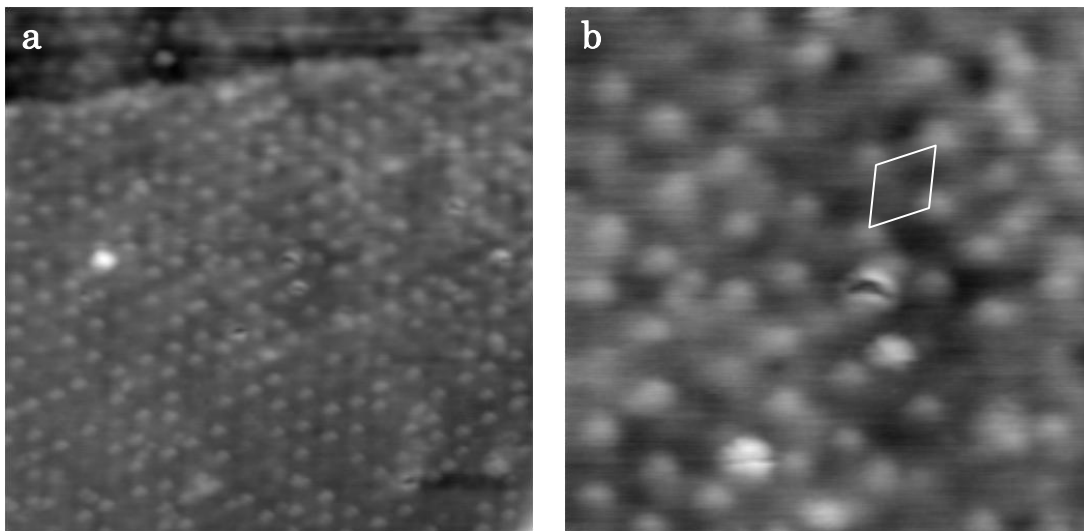


Fig.4-22 NC-AFM images of sapphire(0001) surface after annealing at 1600°C for 45 minutes. The scan sizes are 50×50 nm<sup>2</sup> (a) and 20×20 nm<sup>2</sup> (b).  $\sqrt{31} \times \sqrt{31} \cdot R9^\circ$  structure has been observed.

以上の結果から、Fig.4-17b で得られていた長周期構造は  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3} \cdot R30^\circ$  構造であり、また Fig.4-18b や Fig.4-20a に観察された 1 分子層下がった表面に現れていた長周期構造は  $\sqrt{31} \times \sqrt{31} \cdot R9^\circ$  構造であると考えられる。このように単結晶サファイア表面においては、1×1 構造ではなく、その 6 倍近い長周期構造が観察された。最近の Barth らの研究では、 $\sqrt{31} \times \sqrt{31} \cdot R9^\circ$  構造に変調された 1×1 構造も報告<sup>18)</sup>されている。その 1×1 構造は、凹凸像では観察できず、Fig.4-17b や 4-18b と同様に周波数シフト像で観察している。また、UHV 中での 1300°C を超える高温のアニールを複数回繰り返して、1×1 構造を形成させる試料処理にも注目する必要がある。今回は、凹凸像で  $\sqrt{31} \times \sqrt{31} \cdot R9^\circ$  構造が明瞭に観察されたが、その状態で周波数シフト像は確認しておらず、1×1 構造が観察できたかどうかは不明である。しかしながら、1×1 構造のユニットサイズは 0.5nm 程度であるので、分解能的には十分観察が可能であると考えられる。

#### 4-6-3 ポリプロピレンフィルムの観察

サファイアの観察で長周期構造が観察されたが、そのサイズは 3nm 程度であり、原子分解能は得られなかった。そこでもう一つの絶縁物試料として、ポリ

プロピレンフィルムの観察を試みた。

ポリプロピレンフィルムとしては、市販のポリプロピレン袋を切り出し、その内側を観察面として試料ホルダに装着した。一晚 UHV 下に放置した以外は、特に試料処理は施していない。ポリプロピレンはプロピレン  $[-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}-]$  の立体特異性重合体であり、市販のポリプロピレンはアイソタクチックポリプロピレン(i-PP)に近い構造を持っている。

Fig.4-23 は、NC-AFM によるポリプロピレンフィルムの観察結果である。(a) は比較的広い領域( $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ) の観察であり、ポリプロピレンの繊維が絡み合っている様子が観察されている。その繊維状の中で盛り上がった部分(図中丸で囲んだ部分)を拡大していくとポリプロピレンの分子鎖が凝縮し結晶化していると思われるフラットな面が観察できる。その平らな面は(110)面のファセットと考えられ、(b)に示すように  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  の領域においてポリプロピレンの分子鎖が明瞭に観察されている。Fig.4-24 は、i-PP の(110)面のファセットにおける分子モデルである<sup>19)</sup>。c 軸方向に分子鎖があり、らせん状に配置した C の周りに H と  $\text{CH}_3$  が結合している。 $\text{CH}_3$  はひとまとめになっているが、それぞれの元素配置は図中に示したとおりである。図中に示したジグザグ構造は最表面の分子鎖に相当し、Fig.4-23b で観察されている構造と考えられる。サイズのともほぼ一致している。

これまでの報告では、Snétivy らが i-PP の  $\alpha$  型結晶 (110)面を大気中のコンタクトモードで観察し、右巻きと左巻きの分子鎖が交互にパッキングしている様子を画像化している<sup>19)</sup>。しかしながら、分子鎖のパッキングを議論している画像はFFT処理を施した画像であり、コンタクトモードでの未処理の画像ではノイズの中に分子鎖がライン状に解像されている程度である。また、湿度がAFMの画質を低下させるとも報告しており、UHVにおけるNC-AFM観察は、より高画質を得るには適している環境と考えられる。

以上のように、UHV NC-AFM を用いることによりポリマーのような絶縁体においても原子レベルの分解能でその表面観察が可能であることが分かった。

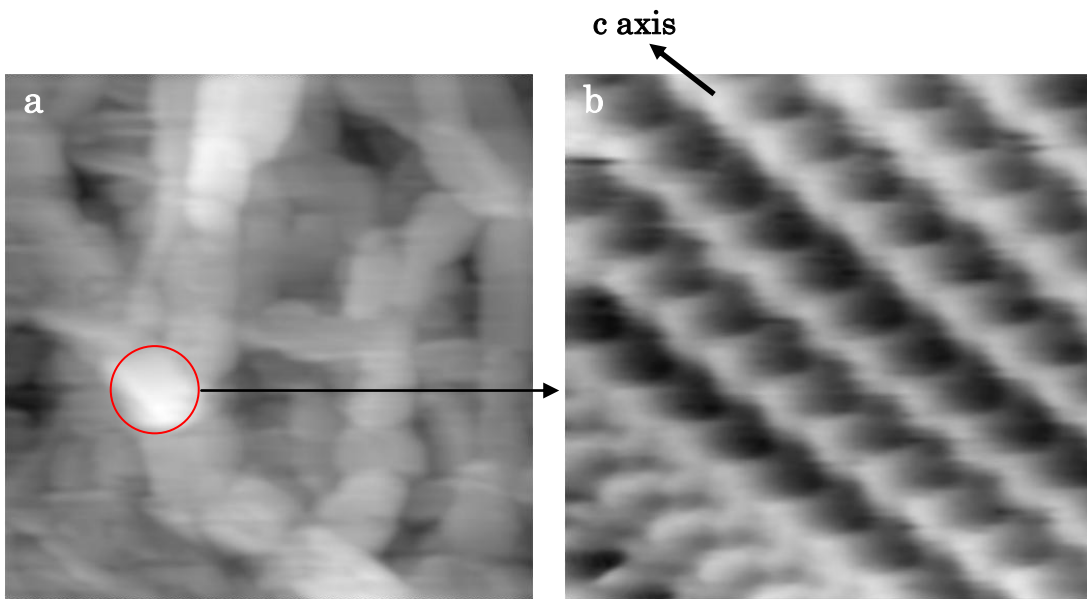


Fig.4-23 Observation of polypropylene film. Right image (b) is magnified in the marked circular area of left image (a). In the right image the polypropylene chains are clearly resolved. The scan sizes are  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  (a) and  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  (b).

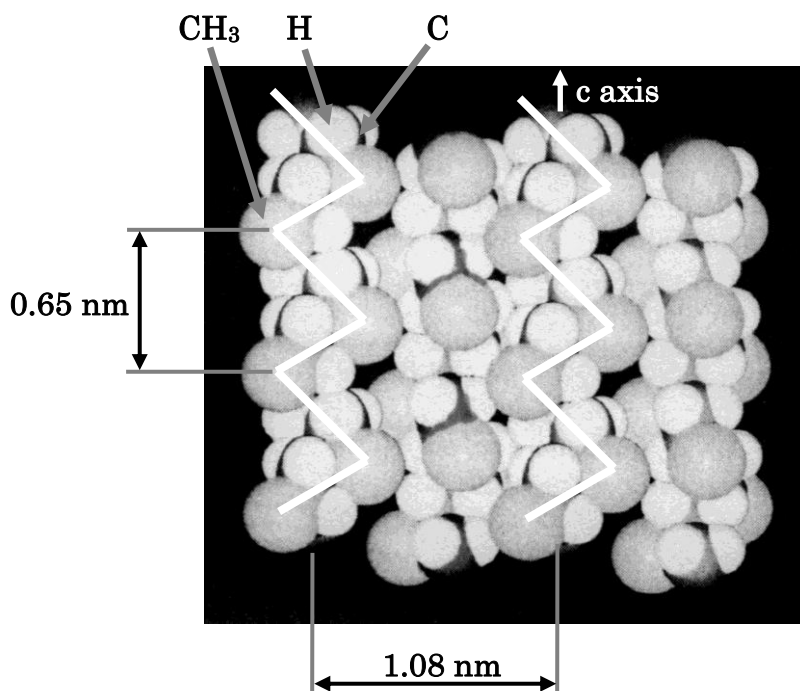


Fig.4-24 Molecular packing model of i-PP in the (110) crystal facet.



#### 4-7 結言

本章では、UHV におけるコンタクトモードの限界と FM 検出を用いた NC-AFM による原子像観察に至る経緯、更にその NC-AFM を用いた原子レベルの観察例について述べた。

NC-AFM による観察例として、既に STM で原子像観察されている Si(111)7×7 構造、Si(100) 2×1 構造の観察、及び STM では観察不可能な絶縁物であるサファイアとポリプロピレンの結晶表面の観察結果を報告した。Si 表面の観察に関しては、STM と同様な構造が観察されたが、Si(100) 2×1 構造ではダイマーが個々の原子に分離されて観察できており、STM 以上の分解能が得られている。STM との比較に関する詳細は、次章で記述する。

絶縁物の観察では、サファイア(1000)表面で  $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$  構造と  $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$  構造といった長周期構造しか観察できなかったが、ポリプロピレンフィルムにおいては、ポリプロピレンの分子鎖が明瞭に観察できた。

以上のように、UHV NC-AFM は STM と同等か、それ以上の高分解能で表面観察することが可能であることが分かった。

#### 参考文献

- 1) G. Meyer and N. M. Amer, Appl. Phys. Lett. **56**, 2100 (1990).
- 2) L. Howald, E Meyer, R. Lüthi, H. Haefke, R. Overney, H. Rudin and H. J. Güntherodt, Appl. Phys. Lett. **63**, 117 (1993).
- 3) S. Hosaka, Y. Honda, T. Hasegawa, T. Yamamoto and M. Kondo, Rev. Sci. Instrum. **64**, 3524 (1993).
- 4) F. J. Giessibl and B. M. Trafas, Rev. Sci. Instrum. **65**, 1923 (1994).
- 5) M. Kageshima, H. Yamada, Y. Morita, H. Tokumoto, K. Nakayama and A. Kawazu, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L1321 (1993).
- 6) M. Ohta, Y. Sugawara, K. Hontani, S. Morita, F. Osaka, M. Suzuki, H. Nagaoka, S. Mishima and T. Okada, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L52 (1994).
- 7) F. J. Giessibl, Science **267**, 68 (1995).

- 8) S. Kitamura and M. Iwatsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L145 (1995).
- 9) U. Dürig, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 433-35 (1999).
- 10) Y. Martin, C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.* **61**, 4723 (1987).
- 11) T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar, *J. Appl. Phys.* **69**, 668 (1991).
- 12) S. Kitamura and M. Iwatsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L668 (1996).
- 13) S. Kitamura, K. Suzuki and M. Iwatsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 3765 (1998).
- 14) R. J. Hamers and U. K. Köhler, *J.Vac.Sci.Technol.* **A7**, 2854 (1989)
- 15) R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth, *Phys. Rev.* **B34**, 5343 (1986)
- 16) M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, M. Kubo, R. Miura and A. Miyamoto, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2615 (1995).
- 17) M. Gautier, J. P. Duraud, L. Pham Van and M. J. Guittet, *Surf. Sci.* **250**, 71 (1991).
- 18) C. Barth and M. Reichling, *Nature* **414**, 54 (2001).
- 19) D. Snétivy and G. J. Vancso, *Polymer* **35**, 461 (1994).

## 第5章 UHV NC-AFM像とSTM像の比較

### 5-1 緒言

前章で述べたように、UHV-STMと同様にUHV NC-AFMにおいても原子欠陥等の原子レベルの構造変化が観察可能であることが確認された。STM像は原理的に表面の幾何学的な形状だけでなく表面原子の電子状態密度を反映した画像となる。そのため試料バイアスの極性(エンプティステートあるいはフィルドステート)によっても画像の見え方が変わることは良く知られている。

そこで本章では、Si(111) 7×7 構造、Si(100) 2×1 構造、及び酸素を吸着させたSi(111) 7×7 構造においてSTM像とNC-AFM像との比較を行い、表面の構造解析における有効性について検討する。

### 5-2 実験

本実験では、導電性のカンチレバーを用いて同じ探針でSTM観察及びNC-AFM観察を行った。STM及びNC-AFMは、それぞれ定電流モード及び定周波数シフトモードで観察した。NC-AFMでは、試料バイアスを0Vに設定している。

Si(111) 7×7 構造、及び酸素を吸着させたSi(111) 7×7 構造の観察においては、未処理の導電性Siカンチレバーを使用した。Si(100) 2×1 構造の観察においてはAuをコーティングしたカンチレバーを用いたが、前章の高分解能観察時と同様に一旦カンチレバー探針を試料に接触させた後に得られる高分解能観察可能な探針状態で観察している。

酸素の吸着では、まずSi(111)の試料をAFMステージ上でフラッシング処理を施し、7×7構造が観察できることを確認した。その後、試料を試料処理室に搬送し、イオンポンプをOFF状態で酸素を導入して所定の圧力、時間で酸素を吸着させ、イオンポンプを再びON状態に戻した。試料処理室の真空度が $5 \times 10^{-8}$  Pa以下になり次第、再び試料を像観察室のAFMステージに戻し観察した。この操作により、カンチレバー探針への酸素吸着を極力抑え、吸着前に整えた探針状態を保持した。

### 5-3 Si(111)7×7、及び Si(100)2×1 表面の観察

Fig.5-1 と 5-2 は、スキャンサイズが  $16 \times 16 \text{ nm}^2$  の領域における Si(111)7×7 構造の STM(a)、及び NC-AFM(b)像である<sup>1)</sup>。NC-AFM 像観察ではカンチレバーの発振振幅は Fig.5-1、5-2 でそれぞれ約 20、3 nm<sub>P-P</sub> であり、周波数シフトはそれぞれ約 50、350 Hz である。STM 像観察時にはカンチレバーの発振は止め、試料バイアス電圧 2 V、トンネル電流 0.1 nA で観察した。STM 像と NC-AFM 像は同じ領域を示しているが、熱ドリフト等による位置ずれがあるため、2倍のスキャンサイズで観察した画像から同じ領域をズームアップしている。

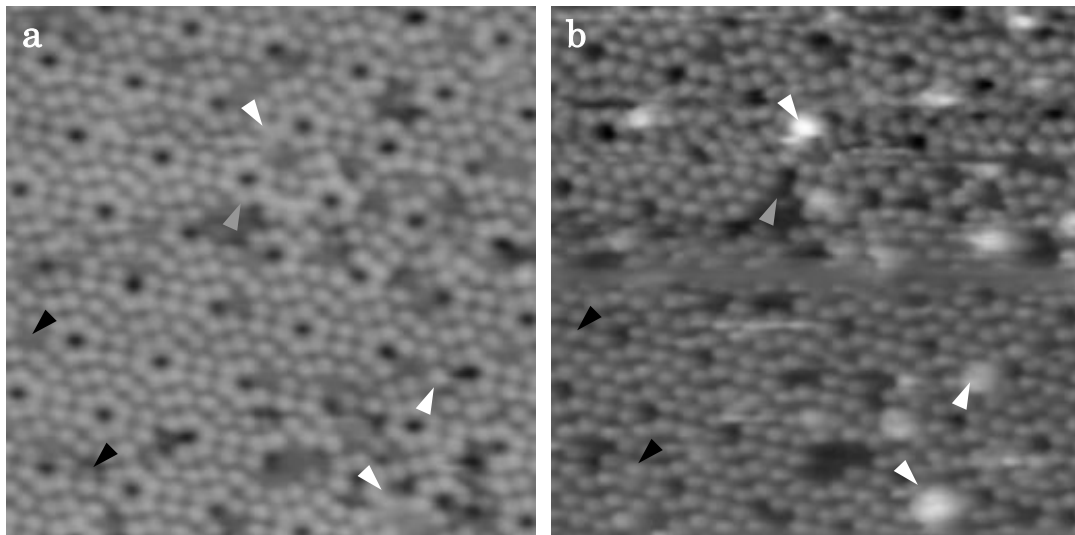


Fig.5-1 STM (a) and NC-AFM (b) images of 7×7 structure on the Si(111) surface in the same area of  $16 \times 16 \text{ nm}^2$ . The STM image was observed in the constant current mode with a tunneling current of 0.1 nA and a sample bias voltage of 2 V. The NC-AFM image was observed with a sample bias voltage of 0 V. The cantilever has a spring constant of 37 N/m and a resonance frequency of 276 kHz. The amplitude of cantilever is about 20 nm<sub>P-P</sub> and frequency shift is about 50 Hz.

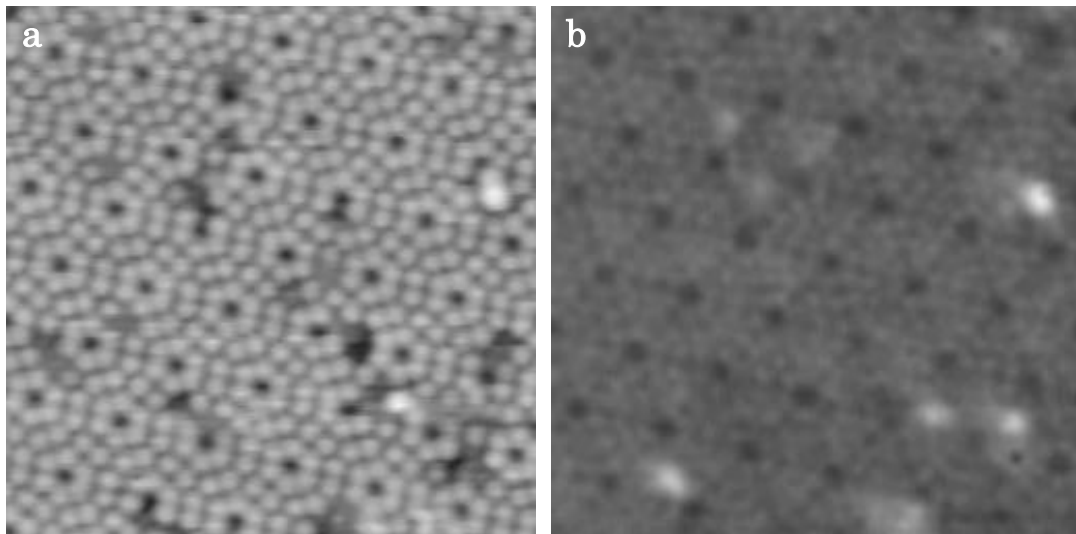


Fig.5-2 STM (a) and NC-AFM (b) images of 7×7 structure on the Si(111) surface in the same area of 16×16nm<sup>2</sup>. The amplitude of cantilever is about 3 nm<sub>P-P</sub> and frequency shift is about 350 Hz.

NC-AFM 像において、カンチレバーの発振振幅が 20nm<sub>P-P</sub> の場合には原子像がクリアに観察されているが、探針が試料に接触していると思われる画像変化がある(Fig.5-1b)。しかし、STM(a)と比較すると図中に黒色矢印で示したように、STM 像ではセンターアトームが抜けたように観察されているのに対して NC-AFM 像では他のアトームと同じように見えている。逆に灰色の矢印で示した位置では、STM 像でコーナーアトームが観察されているのに対して NC-AFM ではアトームが観察されていない。また、白色矢印のように NC-AFM 像で吸着物のように盛り上がりが見えている場所が、STM 像では原子配列が不明瞭であったり、正常な配置になっていないように観察されている。STM 観察は NC-AFM 観察の直後に行っているため、少なくとも NC-AFM 像で探針が接触したと思われる中心付近より下の領域では、探針が試料に接触して原子が脱離・吸着する可能性は少ない。従ってこの見え方の違いは、STM 像は原子の電子状態密度、一方 NC-AFM 像は探針-試料間に作用する引力勾配を反映しているといった画像化に使用されている信号(探針-試料間の相互作用)の違いによるものと考えられる。STM 像は吸着により幾何学的な凹凸とは逆の形状を示すことがある。矢印で示した部分に真空中の残留ガスやカンチレバー探針

の吸着ガスが試料表面に吸着したと考えるとこの画像の違いが解釈しやすい。すなわち、NC-AFM 像の方がより幾何学的な表面構造を反映しており、STM 像では原子レベルでの吸着や置換により原子が抜けて見えたり、表面の原子構造が不明瞭に見えたりしていると考えられる。

一方、カンチレバーの振動振幅を  $3\text{nmP-P}$  と小さくした場合(Fig.5-2)には、発振波形の S/N 比が悪くなったために分解能が劣化して観察されているが、探針は試料に接触し難くなる。この観察においても NC-AFM 像では吸着物と思われる輝点が幾つか現れているが、STM 像ではそれに対応する画像の変化を確認できないものもある。これは、STM、少なくともエンピティステートでは確認できない吸着物が、NC-AFM では確認できる可能性があることを示唆している。

Fig.5-3 は、スキャンサイズが  $16\times 16\text{nm}^2$  における Si(100) $2\times 1$  構造の STM(a)、及び NC-AFM(b)像である。それぞれの画像は別々の場所で観察している。STM 観察は、試料バイアス電圧  $-1.5\text{V}$ 、トンネル電流  $0.2\text{nA}$  である。NC-AFM 観察は、カンチレバーの発振振幅が約  $20\text{nmP-P}$ 、周波数シフトが約  $80\text{Hz}$  である。STM 観察においてもカンチレバーの発振を維持させている。

Si(100) $2\times 1$  構造によく現れる欠陥 (A、B、C<sup>2)</sup> が、STM、NC-AFM 像共に観察されている。STM 像にはバックリング構造が明瞭に観察されているが、NC-AFM 像には観察されていないように見える。STM 像では B 欠陥の隣に C 欠陥が 2 つ並んでいる場所(図中 BC)や C 欠陥付近でバックリング構造ができやすいことが分かっている<sup>2)</sup>。Fig.5-3a においても BC 欠陥の列でよりはっきりバックリング構造が観察されている。NC-AFM 像においては同様な BC 欠陥の列でも明確なバックリング構造は確認できない。

STM 像と NC-AFM 像を同じ探針を使用した画像として単純に比較すると NC-AFM ではダイマーがはっきり分離されており、更にその個々の原子も観察されているのに対して、STM 像ではダイマーの分離も困難である。従って、STM より NC-AFM の方が少なくとも水平方向に関して高分解能であると考えられる。しかし、バックリング構造に関しては、NC-AFM ではその高低差が観察できていない恐れもあり、垂直方向の分解能は STM より劣っていると考えられる。これは、画像化のための検出信号が STM ではトンネル電流であり、垂直方向、

水平方向に関係なく探針-試料間距離でその大きさが決まる。一方、NC-AFMでカンチレバーを垂直方向にその固有振動数で振動させ、その周波数シフトとして探針-試料間に生じる力の勾配を検出しており、力勾配の垂直方向成分のみが検出される。そのため NC-AFMの方が水平方向で高分解能が得られているものと考えられ、逆に垂直方向には STMの方が原理的な距離依存性の感度が高いために、垂直方向の分解能では NC-AFMの方が劣っていると考えられる。

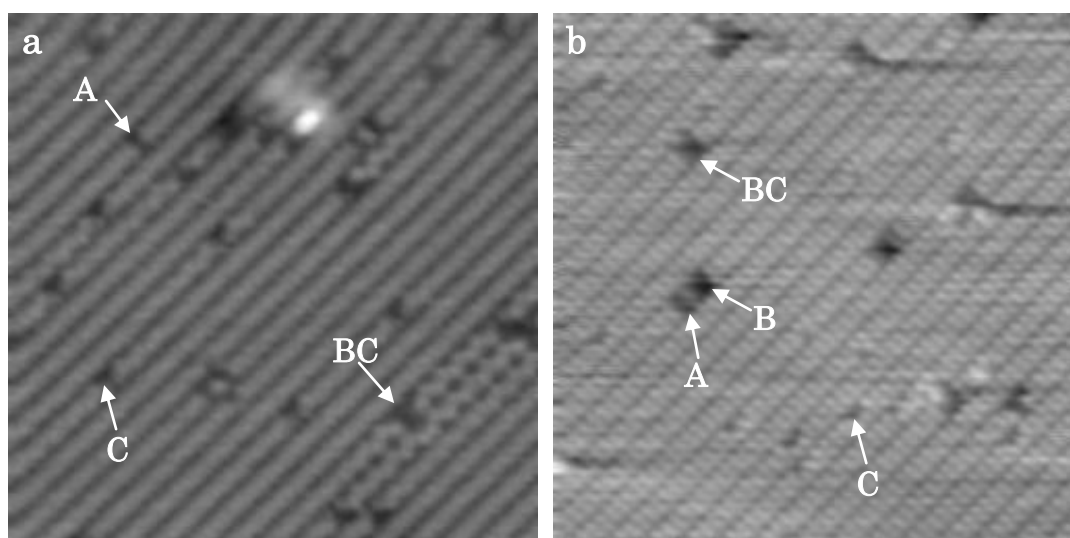


Fig.5-3 The STM image was observed in the constant current mode with a tunneling current of 0.2 nA and a sample bias voltage of -1.5 V. The NC-AFM image was observed with a sample bias voltage of 0 V. The scan size is  $16 \times 16 \text{ nm}^2$

次にバックリング構造が観察しやすいステップ付近において STM と NC-AFM で同じ場所での比較・検討を行ってみる。Fig.5-4 は、Si(100)2×1 表面におけるスキャンサイズが  $16 \times 16 \text{ nm}^2$  の STM(a)、及び  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  の NC-AFM(b)像である。STM 観察は、試料バイアス電圧 1.2V、トンネル電流 0.05nA である。NC-AFM 観察は、カンチレバーの発振振幅約 20nm<sub>P-P</sub>、周波数シフト約 70Hz である。NC-AFM 像には STM で観察した領域が含まれており、その領域を四角で示している。NC-AFM 像の四角の領域の中に STM 像にはない盛り上がった部分があるが、これは NC-AFM に切り替えた際に探針から

落ちてきたものと考えられ、その後 STM と同じスキャンサイズで比較できる NC-AFM 像は観察できなかった。

室温の Si(001)表面には、 $S_A$  ステップ（上部テラスのダイマー列とステップが平行）と  $S_B$  ステップ（上部テラスのダイマー列とステップが垂直）が存在し、二つの異なるステップ構造が形成される<sup>3)</sup>。また、STM 観察から  $S_A$  ステップの上段のダイマー列はバックリング構造をとることが分かっており<sup>4)</sup>、STM 像(a)の  $S_A$  ステップでそれが確認できる。しかし、NC-AFM 像(b)では、明確なバックリング構造は確認できない。 $S_B$  ステップについては、その構造が再結合 (rebonded) タイプと非結合 (nonbonded) タイプに区別できることが報告されている<sup>3)</sup>。上部テラスのダイマー列先端のダイマーは、下部テラスのダイマー列に対して2つの配置を取ることができ、一つがダイマー列間に相当する位置で、これが再結合タイプである。もう一つは、ダイマー列の真上に相当する位置で、これが非結合タイプである。Fig.5-4 で観察されている  $S_B$  ステップは、図中に示す矢印のように NC-AFM 像では再結合タイプだけで、非結合タイプは観察されていない。また、STM 像にも NC-AFM 像に示したステップと同じ場所に矢印を示している(1,2)が、同じく再結合タイプの配置になっていることが分かる。Sato らは、フィルドステートでは先端ダイマーが暗く下段のダイマー列とほぼ同じ高さとして観測されるが、エンプティステートでは再結合タイプの位置に先端ダイマーの輝点があり、このような  $S_B$  ステップは周りのダイマー列と違う長さを持つように観察され、非結合タイプと見間違ふ可能性があるとして警告している<sup>5)</sup>。Fig.5-5 は、フィルドステートの STM 像(a)と同じ場所の NC-AFM 像(b)である<sup>1)</sup>。NC-AFM 像(b)に下部テラスのダイマー列間に白い線を示し、上部テラスのダイマー列先端に相当するラインを矢印で示した。図のように図中すべての上部ダイマー列先端のダイマーが、下部ダイマー列間に位置していることが分かる。STM 像(a)では、ライン1において Sato らが警告しているような配列も確認できる。



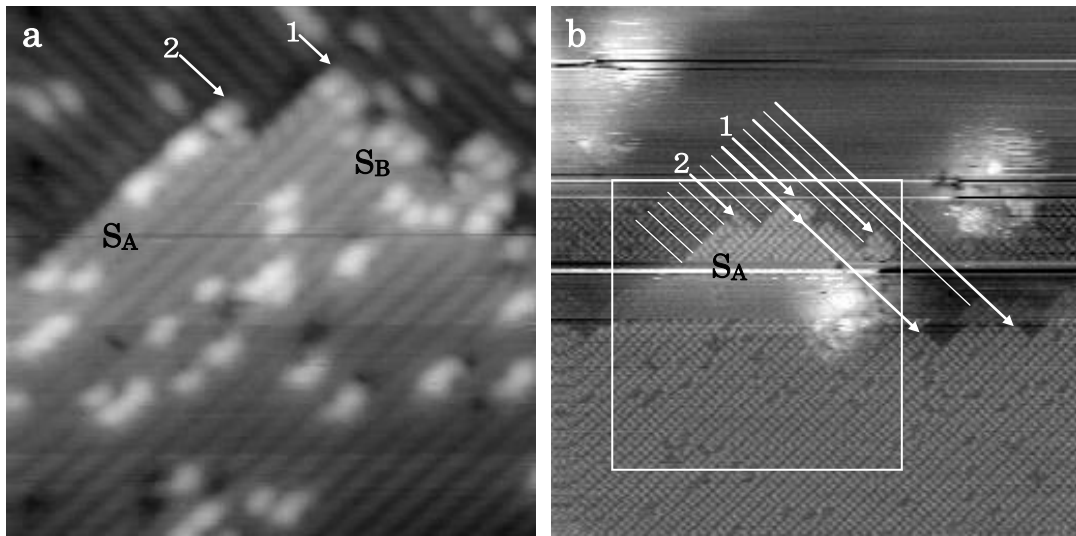


Fig.5-4 STM (a) and NC-AFM (b) images of  $2\times 1$  structure on the Si(100) surface taken at sample bias voltage of 1.2 V and 0 V respectively. The scan sizes are  $16\times 16\text{ nm}^2$  of STM (a) and  $30\times 30\text{ nm}^2$  of NC-AFM (b). The same area as STM image is shown by the square in NC-AFM image.

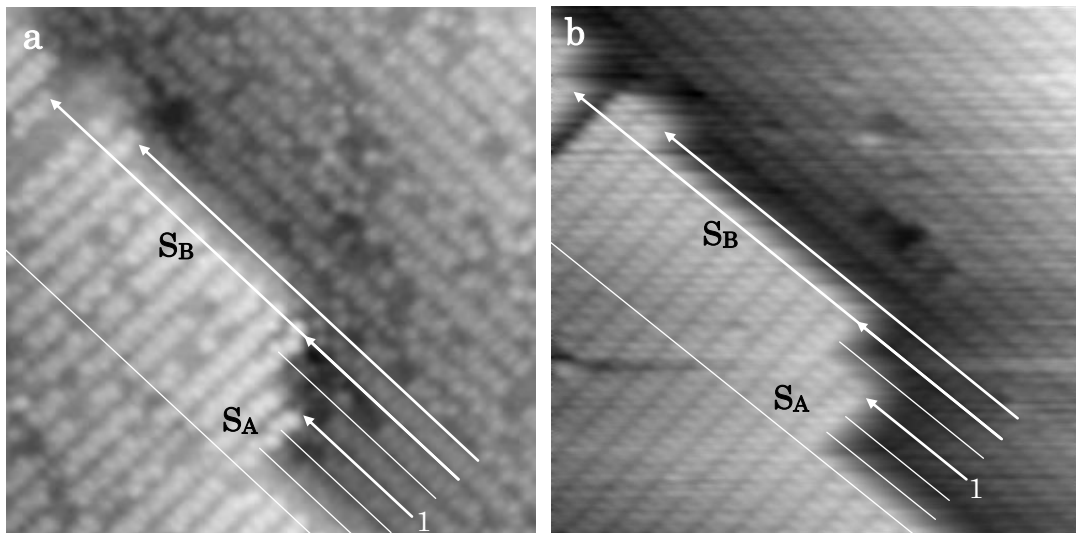


Fig.5-5 The STM image was observed in the constant current mode with a tunneling current of 0.1 nA and a sample bias voltage of -1.5 V. The NC-AFM image was observed with a sample bias voltage of 0 V. The scan size is  $14\times 14\text{ nm}^2$ .

フィルドステートの STM 像では、 $S_A$  ステップの下部テラスのダイマー列の真上にある上部ダイマーのステップ側の Si 原子がバックルアップしている構造になっている (エンピステートはバックルダウンのように見える)。Fig.5-5a ではその構造が確認できるが、b では少しその傾向が見える程度である。第 4 章で NC-AFM では STM 像のエンピステートと同様なバックリング構造が観察されたと述べたが、これは Fig.5-5b の結果と異なる。そこで、Fig.5-6a,b に第 4 章の NC-AFM 像を示し詳しく解析してみる。まず、バックリング構造が確認できないとした Fig.5-6a についてだが、NC-AFM 画像としては a の方が b より鮮明な画像であり、アーティファクトの影響が少ない、より正確な表面形状を反映していると考えられるので、この図を用いて  $S_B$  ステップ先端位置を正確に確認してみる。図中に下部テラスのダイマー列間に白線を、また図中中央部の上部テラスの隣り合うダイマー上に黒線を示す。黒線は、 $S_B$  ステップ先端から離れた位置で下部テラスのダイマー列間に引いた白線とほぼ一致するところから下部テラスのダイマー列間隔に相当する上部テラスの 2 ダイマー間隔に示している。図のように、 $S_B$  ステップ先端に近づくほど白線と黒線のずれが大きくなり、先端では約 0.2nm のずれがある。このようにある程度長い  $S_A$  ステップを伴う  $S_B$  ステップ先端付近ではダイマー列の先端方向にダイマーが倒れるような歪が生じているものと考えられる。この歪の影響により、NC-AFM 像においてもバックリング構造を反映したダイマーの片方の原子が強調されるような画像が観察されている。Fig.5-6b においてもこのような歪が現れており、下部テラスのダイマー列間を示す白線と上部テラスのダイマーとの位置がずれている。従って、バックルアップしている原子位置も図中に示した黒色矢印の方向にシフトしていると解釈できる。そのためフィルドステートの STM 像で確認されている  $S_A$  ステップの下部テラスのダイマー列の真上にある上部ダイマーのステップ側の Si 原子がバックルアップしている構造ではなく、エンピステートのような Si 原子がバックルダウンしているように見えた。バックリング構造におけるエンピステートの STM 像は、電子状態の影響でバックルダウンしている原子の方が明るく観察されるが、幾何学的な構造としてはフィルドステートの STM 像の方がそれに近い<sup>6)</sup>。

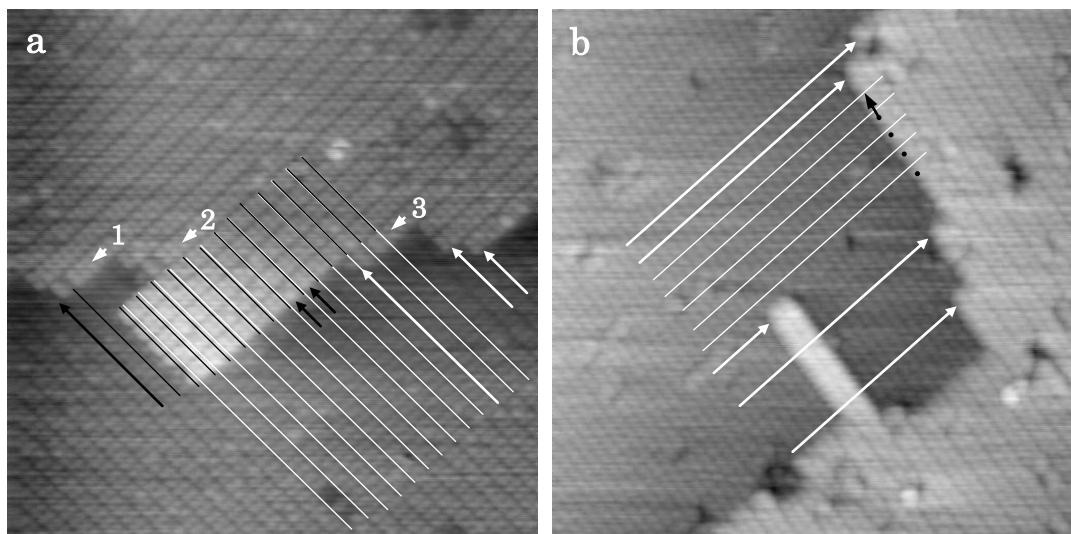


Fig.5-6 NC-AFM images of Si(100) surface include  $S_A$  and  $S_B$  steps.

次に  $S_B$  ステップ先端のダイマーの配置であるが、今までの結果では再結合タイプだけであったが、Fig.5-6a に示す矢印 1、2、3 のダイマー列先端においては、非結合タイプが観察されている。この非結合タイプの場合は、先端から 2 番目のダイマーが欠損しており、また矢印 2、3 のダイマー列先端では最先端のダイマーの先に Si 原子一個が観察されている。先端の Si 原子は最先端のダイマーの未結合を終端する役目を果たしているものと考えられるが、2 番目のダイマーの欠損については、不明である。

以上のように、STM 像との比較から NC-AFM 像の結果を踏まえることで、より正確な原子配列が観察できることが分かった。

#### 5-4 酸素吸着 Si(111)7×7 表面の観察

STM を用いた Si(111)7×7 表面における酸素吸着の初期過程についての研究は、いくつかのグループにより報告されている<sup>7,8)</sup>。Fig.5-7 は、Si(111)7×7 表面における酸素吸着後の同視野の STM 像(a)と NC-AFM 像(b)である<sup>1)</sup>。酸素吸着は、試料を  $1 \times 10^{-6}$  Pa  $O_2$  雰囲気中に 2 分間暴露している。STM は試料バイアス電圧 2V、トンネル電流 0.1nA、NC-AFM はカンチレバーの振動振幅約 3nm<sub>P-P</sub>、周波数シフト 80Hz で観察で観察している。

NC-AFM 像において吸着酸素原子と考えられる輝点が観察されており、その

位置は STM 像でも確認できる。NC-AFM 像におけるほとんどの輝点はアドアトムの位置に相当し、STM 像では通常のアドアトムより暗く観察されている。代表的な吸着位置を白色の矢印で示す。アドアトムの真上に結合している酸素原子は、STM 像で暗いサイトとして観察されると報告されており<sup>9)</sup>、NC-AFM における輝点がそれに相当すると考えられる。NC-AFM 像の輝点の中には線なし矢印で示したような矢印の方向に尾を引いているように見える吸着状態も観察される。これは酸素分子の状態で吸着している Peroxy radical に相当するものと考えられる。

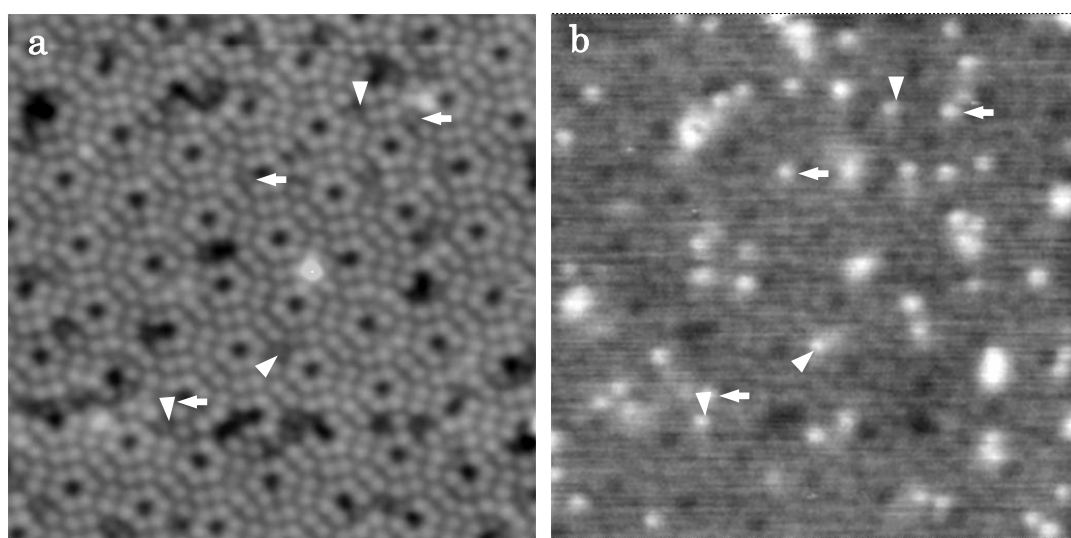


Fig.5-7 STM (a) and NC-AFM (b) images of Si(111)7×7 structure in the same area of 18×18 nm<sup>2</sup> after an oxygen exposure at 1×10<sup>-6</sup>Pa for 2 min.

Fig.5-8 は、Fig.5-7 の観察後、再び試料を試料処理室に戻し、5×10<sup>-6</sup>Pa O<sub>2</sub> 雰囲気中に更に 2 分間暴露した表面を観察した同視野の STM 像(a)と NC-AFM 像 (b)である。STM、NC-AFM の観察条件は、スキャン方向が 90° 回転していることと NC-AFM での周波数シフトが 160Hz 以外、Fig.5-7 と同じである。NC-AFM 像における周波数シフトが Fig.5-7 より大きくなった原因としては、酸素吸着量増加に伴う表面電位の変化による静電気力の影響が考えられる。STM 像においては Fig.5-7a と同様にコントラストの差はあるがアドアトムが画像全面で確認できる。一方、NC-AFM 像においては最表面の吸着原子が確認で

きる程度で、それより深いところでは微細構造が観察できていない。これは探針先端形状の影響と考えられ、STM 像には観察されていない白い大きな吸着物も探針形状によるアーティファクトである恐れがある。そこで Fig.5-8 も含めた時間経過による画像変化を調べてみた。

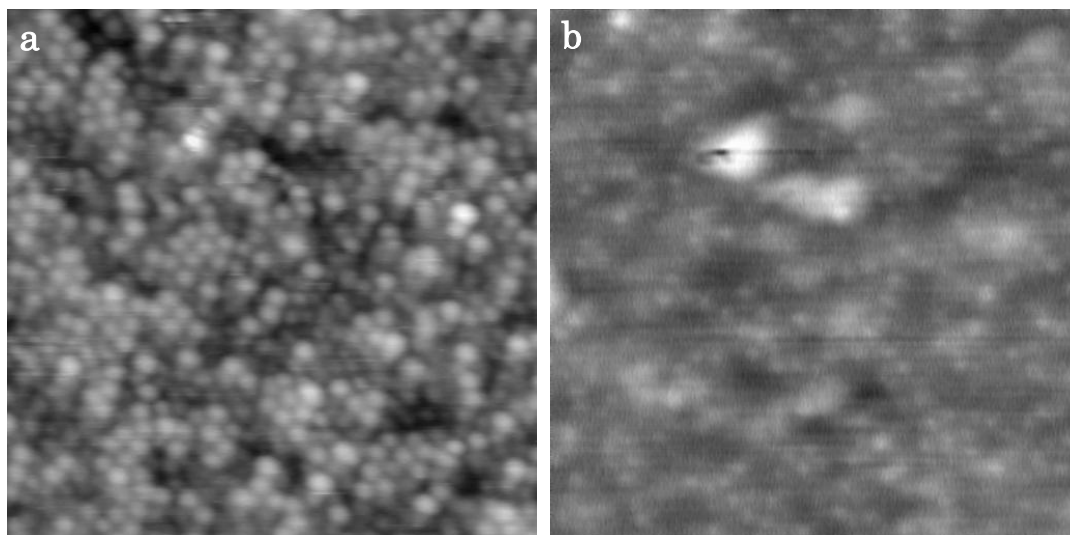


Fig.5-8 STM (a) and NC-AFM (b) images of Si(111)7×7 structure in the same area of 18×18 nm<sup>2</sup> after an oxygen exposure at 5×10<sup>-6</sup>Pa for 2 more min.

Fig.5-9 に STM と NC-AFM 観察を切り替えながら 10 分間に観察した一連の画像を示す。画像の a、b、e、f、i が NC-AFM 像であり、c、d、g、h が STM 像である。Fig.5-8 の a、b が g と f である。NC-AFM 像 a に特徴的な三角形(7×7 構造のハーフユニットに相当)が観察されており、画像間の位置関係を明確にするため各画像にその三角形を示した。最後の画像である NC-AFM 像 i は他の NC-AFM 像と明確に異なり流れたような画像になった。これは探針先端形状が接触等で変化したことによるもので、この後は高分解能観察は不可能となった。それ以外の NC-AFM 像においては大まかな形状はほぼ同じであり、少なくとも大きな凹凸については正確な形状を反映しているものと考えられる。

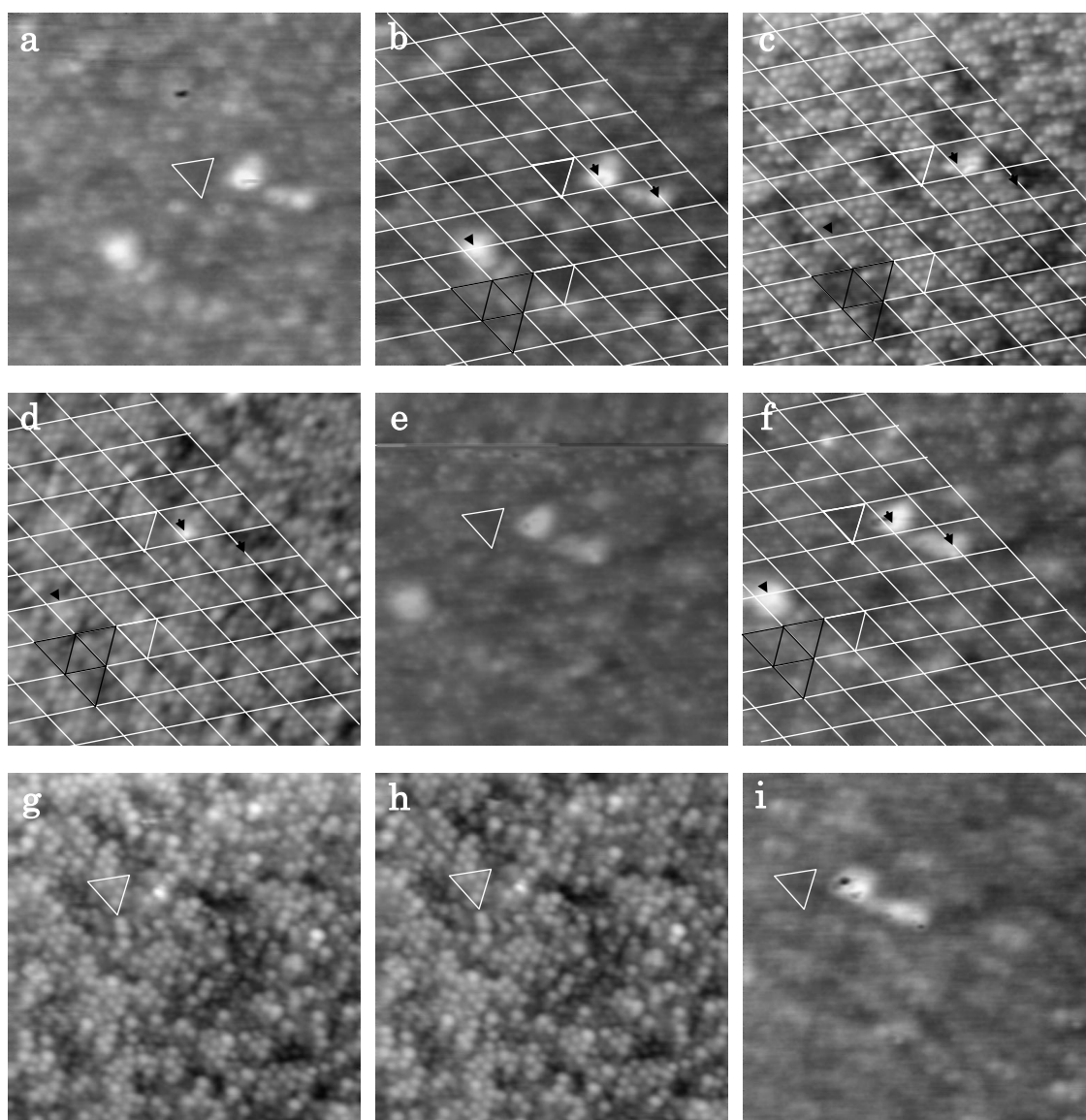


Fig.5-9 Serially observed STM and NC-AFM images for 10 min. STM images are **c, d, g** and **h**. NC-AFM images are **a, b, e, f** and **i**.

STM 像 **d** においては  $7 \times 7$  構造の痕跡が比較的是っきりしているため、これを元に  $7 \times 7$  ユニットのメッシュを作成し、**b, c, f** にも適用した。このメッシュを元にいくつか特徴的なところをピックアップしてみる。まずは、STM 像上に  $7 \times 7$  構造のハーフユニットが明るくはっきり残っているアドアトムを見てみる。図中に白色の三角形で示したところがその一つであるが、NC-AFM 像においては暗く抜けていることがわかる。逆に STM 像でアドアトムがはっきり確認できず、

STM 像 c では暗く抜けて見えている部分を見てみる。図中に黒色の三角形(3個)で示したところがその例であるが、NC-AFM 像ではやや白く観察されている。この比較から STM 像で暗く観察されている部分が NC-AFM 像でやや明るく観察されており、NC-AFM 像が Fig.5-7 と同様に吸着物が表面に盛り上がり吸着していることを表していることが分かる。更に NC-AFM 像で大きく盛り上がっている部分(黒色矢印)を比較してみると、一箇所は STM でも一部盛り上がって観察されており、その部分で NC-AFM 像では探針が接触していることがある(a、b、f)。すなわちその部分は、酸素以外の別なもので幾何学的に高くなっていると考えられる。その他は周りと大きな差はない。NC-AFM 像からは酸素の吸着量が多い場所と考えられるが、この吸着酸素は Si とは反応しておらず、STM 観察では探針が吸着層の中、あるいはその上を走査し、トンネル電流にほとんど影響を及ぼさないものと考えられる。

#### 5-5 結言

Si(111) 7×7 構造、Si(100) 2×1 構造、及び酸素を吸着させた Si(111) 7×7 構造において STM 像と NC-AFM 像との比較を行った。STM 観察では試料バイアス電圧の極性によっても画像が異なるように、幾何学的な表面形状以外の情報が含まれた画像となる。一方、NC-AFM では静電気力の影響を無視すれば、幾何学的な表面形状をより正確に反映しているものと考えられ、Si(100) 2×1 表面のようなより平坦な表面においては STM 以上の水平方向の分解能が得られるため、より正確な表面構造を解析できる可能性が示された。また酸素を吸着させた表面においても STM と NC-AFM を比較しながら表面形状を解析することで、正確な表面形状が把握できるだけでなく、吸着状態も予測できる可能性を秘めている。

#### 参考文献

- 1) S. Kitamura, K. Suzuki and M. Iwatsuki, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3765 (1998).

- 2) R. J. Hamers and U. K. Köhler, *J.Vac.Sci.Technol.* **A7**, 2854 (1989).
- 3) D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1691 (1987).
- 4) R. J. Hamers, R. M. Tromp and J.E. Demuth, *Phys. Rev.* **B34**, 5343 (1986).
- 5) T. Sato, T. Sueyoshi, T. Amakusa, M. Iwatsuki and H. Tochiyama, *Surf. Sci.* **340**, 328 (1995).
- 6) Z. Zhu, N. Shima and M. Tsukada, *Phys. Rev.* **B40**, 11868 (1989).
- 7) H. Tokumoto, K. Miki, H. Murakami, H. Bando, M. Ono and K. Kajimura, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 225 (1990).
- 8) J. P. Pelz and R. H. Koch, *Phys. Rev.* **B42**, 3761 (1990).
- 9) R. Martel, Ph. Avouris and I.-W. Lyo, *Science* **272**, 385 (1996).



## 第6章 UHV NC-AFMによる表面電位像観察

### 6-1 緒言

NC-AFM では、コンタクト AFM とは異なり、探針-試料間を非接触に保持できるため、静電気力や磁気力も検出される。走査ケルビンプローブフォース顕微鏡 (SKPM; Scanning Kelvin Probe Force Microscope) は、その利点を応用した SPM の一種であり、探針と試料の仕事関数の差に起因して生じる接触電位差 (CPD) を測定することができる。従って、仕事関数が既知の探針を用いた SKPM 測定では、試料表面の仕事関数を算出することができる。仕事関数は元素や結晶方位の違いによって異なるため、試料表面上にそのような違いがあった場合には、試料表面の横方向の仕事関数の分布が CPD 像として画像化される。更に、絶縁物表面の帯電による電位分布の違いも観察することができる。

SKPM による CPD 像観察に関する報告はいくつかあるが、そのほとんどは大気圧中のものである<sup>1-4)</sup>。しかし、仕事関数は表面の酸化や吸着に対して敏感であるから、清浄表面の仕事関数や吸着等の表面処理による仕事関数の変化を正確に測定するためには超高真空 (UHV) が環境として望ましい。また、絶縁体の表面に電荷が帯電している場合、UHV の環境はその放電を妨げるためにも効果的なため、機械的なストレス等により生じる帯電現象も容易に観察することができる。

一方、UHV NC-AFM は原子分解能を持つことが実証されて以来<sup>5-7)</sup>、原子レベルの観察が無機物、有機物を問わず盛んに行われるようになってきた。UHV NC-AFM による原子像観察では、比較的堅いカンチレバー (バネ定数 > 数 N/m) が使用されており、探針が試料に吸引されることなく STM 観察時と同程度に探針を試料に近づけることができる。そうしたときは、探針-試料間に生じる力を直接カンチレバーのたわみとして検出するより、むしろ探針-試料間に生じる力の勾配を検出する方が原子サイズの領域では効果的であり<sup>8)</sup>、結果として高分解能像が得られる。探針-試料間に生じる力の勾配はカンチレバーの固有振動数の変化として検出される。探針-試料間に生じる静電気力をカンチレバーのたわみとして検出する一般的な SKPM では、CPD 像と同時に観察される

NC-AFM 像（凹凸像）ですら原子レベルの分解能に達していない。ところが UHV NC-AFM と同様に探針－試料間に生じる静電気力の勾配を検出する SKPM では、凹凸像だけでなく CPD 像も原子レベルの空間分解能が得られている<sup>9-12)</sup>。

探針－試料間に電位差  $U$  が生じた場合、その間に働く静電気力  $F$  は次式で表される。

$$F = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (6-1)$$

ここで、 $C$  は探針－試料間の静電容量、 $Z$  は探針－試料間の距離である。また、その力の勾配は、

$$\frac{\partial F}{\partial Z} = -\frac{1}{2}U^2 \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} \quad (6-2)$$

で、(6-1)式と同様に探針－試料間の電位差  $U$  の二乗に比例している。このことは、一般的な SKPM における静電気力の検出の代わりに、その力の勾配を検出しても探針－試料間の電位差  $U$  を算出できることを意味している。

本章では、通常の UHV NC-AFM 観察に及ぼす CPD の影響、及び静電気力の勾配を検出する手法を用いた UHV SKPM による金属を吸着させた Si(111)7×7 表面構造の原子レベルでの電位像観察について紹介し、その画像化のメカニズムについて検討する。

## 6-2 走査ケルビンプローブフォース顕微鏡 (SKPM) の原理

探針－試料間に電圧を印加した場合に生じるそれぞれの表面電位の変化の模式図を Fig.6-1 に示す。ここでは、試料表面の仕事関数が探針の仕事関数より大きい場合 ( $\phi_s > \phi_t$ ) を仮定している。Fig.6-1a のように探針－試料間に電圧を印加せずにショートさせた場合（これは探針先端以外のところが試料に接触している状態と同じである）、探針と試料のフェルミレベルが一致することになり、探針－試料間にその仕事関数の差  $\Delta\phi$  ( $\Delta\phi/q$  が CPD である： $q$  は電子の電荷) に相当する静電気力が生じる。一方、Fig.6-1b のように探針－試料間に仕事関数の差に相当する電圧  $V_{DC} = \Delta\phi/q$  を印加した場合、探針－試料間には静電気力が生じないことになる。

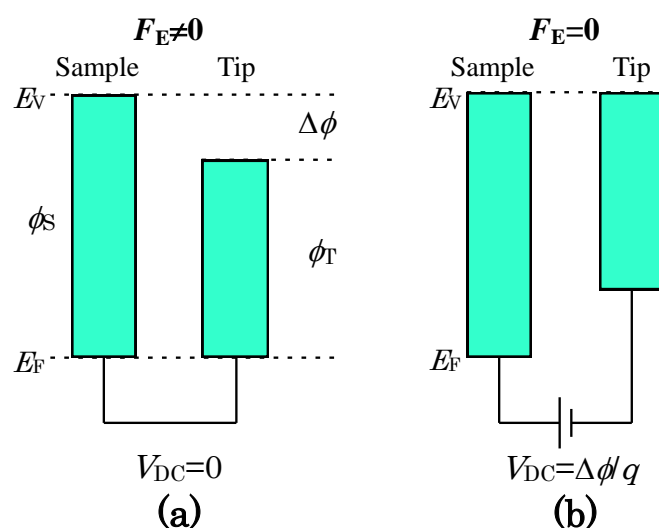


Fig.6-1 Schematic diagram of electrical potential variation with voltage applied between the tip and sample. (a) When  $V_{DC}=0$  an electrostatic force corresponding to the work function difference between the tip and sample  $\Delta\phi$  acts between the tip and sample. (b) When  $V_{DC}=\Delta\phi/q$  ( $q$ : charge) is applied between the tip and sample, no electrostatic force acts.

接地された試料 ( $V_{Sample}=0V$ ) に対して探針電圧  $V_{Tip}$  を変化させたときの探針－試料間の静電気力の勾配  $\partial F_E/\partial Z$  の変化は Fig.6-2a に示すような二次曲線を描く。探針電圧  $V_{Tip}$  として  $V_{DC}+V_{AC} \sin(\omega t)$  のような直流成分に交流成分を重畳した電圧を探針に印加した場合、図に示すように力の勾配  $\partial F_E/\partial Z$  が変調される。もし、 $V_{DC}=\Delta\phi/q$  であるならば力の勾配は  $2\omega$  成分で変調される (B点) が、それ以外の電圧では力の勾配に  $\omega$  成分での変調が現れる (A点)。この  $\omega$  成分の振幅はロックインアンプを用いることにより精度良く検出することができ、その出力は  $V_{Tip}$  による一次微分値に相当する直線的な変化となる (Fig.6-2b)。従って、 $V_{DC}=\Delta\phi/q$  でその出力はゼロとなり、その  $V_{DC}$  が探針－試料間の CPD に相当することになる。

CPD 像は、ロックインアンプの出力がゼロを維持するようにフィードバック制御されることにより得られる。また、静電気力の勾配は、実際にはカンチレバーの固有振動数の周波数シフトとして検出されている。

ロックインアンプの出力をゼロに維持するフィードバックをせずに  $V_{DC}$  を固

定し、ロックインアンプの出力を直接画像化しても相対的には同様な CPD 像が得られ、Fig.6-2b の直線に相当する傾きを測定することにより CPD 値に換算できる。しかし、これは(6-2)式の $\partial^2 C/\partial Z^2$ が一定 (Fig.6-2b の直線の傾きが一定)と仮定した場合であり、厳密には金属以外では、物質によってその値が異なり、また探針-試料間距離のずれによっても値が異なる。

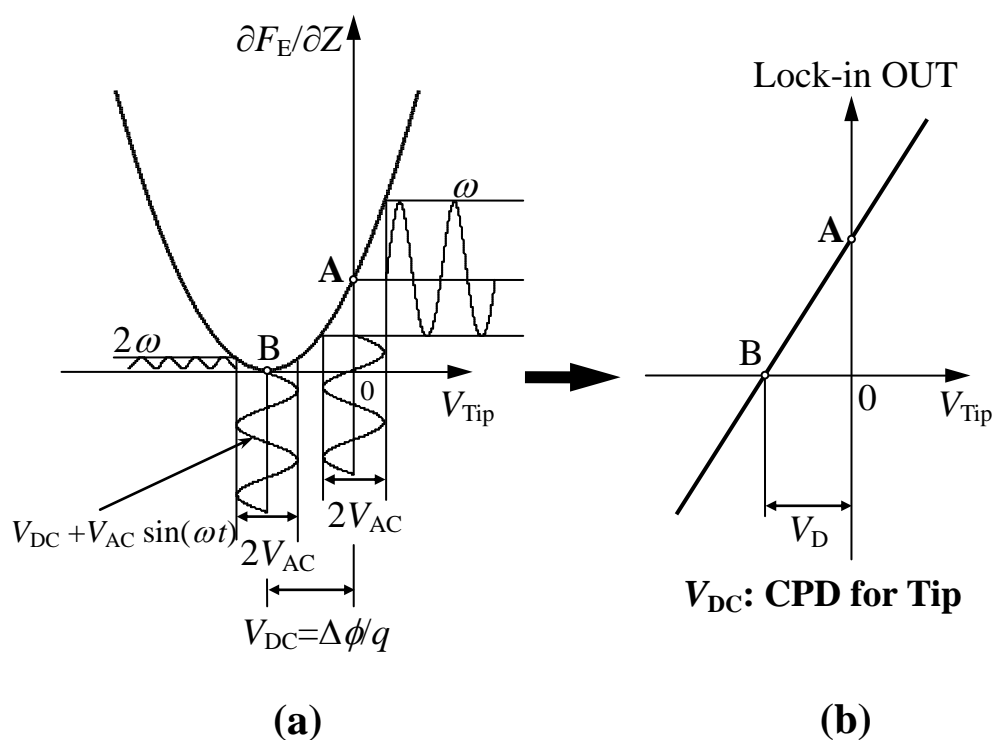


Fig.6-2 (a) Schematic illustration of the tip voltage dependence of the frequency shift for a grounded sample. The tip voltage oscillation is  $V_{\text{Tip}} = V_{\text{DC}} + V_{\text{AC}} \sin(\omega t)$ . When the  $V_{\text{DC}} = \Delta\phi/q$ , the signal of force gradient has a period of  $2\omega$ , and when  $V_{\text{DC}} \neq \Delta\phi/q$ ,  $\omega$  component appears as a modulation by the oscillation of tip voltage. (b) When the amplitude of  $\omega$  component is detected by the use of lock-in amplifier, the output of the lock-in amplifier becomes zero at  $V_{\text{DC}} = \Delta\phi/q$ , and it corresponds to CPD between the tip and sample.

### 6-3 実験

今回使用した装置の信号の流れを Fig.6-3 に示す。図中破線の信号の流れが FM 検出法を用いた NC-AFM による凹凸像観察に相当する部分であり、実線が CPD 像観察のために追加された部分である。

NC-AFM 観察では、探針-試料間の力の勾配をカンチレバーの固有振動数の変化として検出している。カンチレバーの固有振動数  $f_0$  とそのバネ定数  $k$  との間には  $f_0 \propto \sqrt{k}$  の関係があり、探針を試料に近づけて探針-試料間に  $\partial F/\partial Z$  の力の勾配が生じるとその関係は  $f_0 \propto \sqrt{(k + \partial F/\partial Z)}$  になる。NC-AFM は一般的には引力領域を用いているので、 $\partial F/\partial Z$  は負となりカンチレバーの固有振動数は小さくなる方向に変化する。この固有振動数は、Fig.6-3 に示すように、光てこ方式により検出されたカンチレバーの変位信号は、プリアンプ、バンドパスフィルター、フェーズシフター等を経てカンチレバー加振用の piezo 素子 (PZT) に戻る正帰還ループ回路が組み立てられており、正帰還発振によりカンチレバーの固有振動数での発振が維持されている。その発振周波数は、PLL を使用した FM ディモジュレーターにより周波数/電圧変換され、誤差アンプ 1 に入力される。誤差アンプ 1 では、参照電圧 (Ref.  $V$ ) によって設定される周波数のシフト量を一定に保持するように、探針-試料間距離を制御するための Z piezo 制御電圧を出力する (フィードバック 1)。

カンチレバーの固有振動数は探針-試料間の静電気力によってもシフトする。導電性カンチレバーにオシレーター (Osc.) 及び誤差アンプ (Error AMP2) からの電圧 [ $V_{DC} + V_{AC} \sin(\omega t)$ ] を印加した場合、探針-試料間に電位差が生じ静電気力が作用する。印加電圧の交流成分の周波数が FM ディィモジュレーターの動作帯域より小さく、且つフィードバック 1 の帯域を越えた値 (追従できない値) に設定されれば、FM ディィモジュレーターの出力 ( $V_{f0}$ ) にその交流成分による変調が現れる。この信号をロックインアンプで、 $\omega$  を参照信号として検出すると、上述 (6-2 SKPM の原理) のように  $\omega$  成分の振幅に相当する出力が得られる。この出力がゼロのとき探針-試料間の静電気力が最小となり、この状態を維持するような直流電圧 ( $V_{DC}$ ) が誤差アンプ 2 から加算器を経て探針の電位としてフィードバックされる (フィードバック 2)。この  $V_{DC}$  が探針に対する試料表面の

CPD であり、試料表面の凹凸信号と同時に表示することで NC-AFM 像と CPD 像が同時観察される。

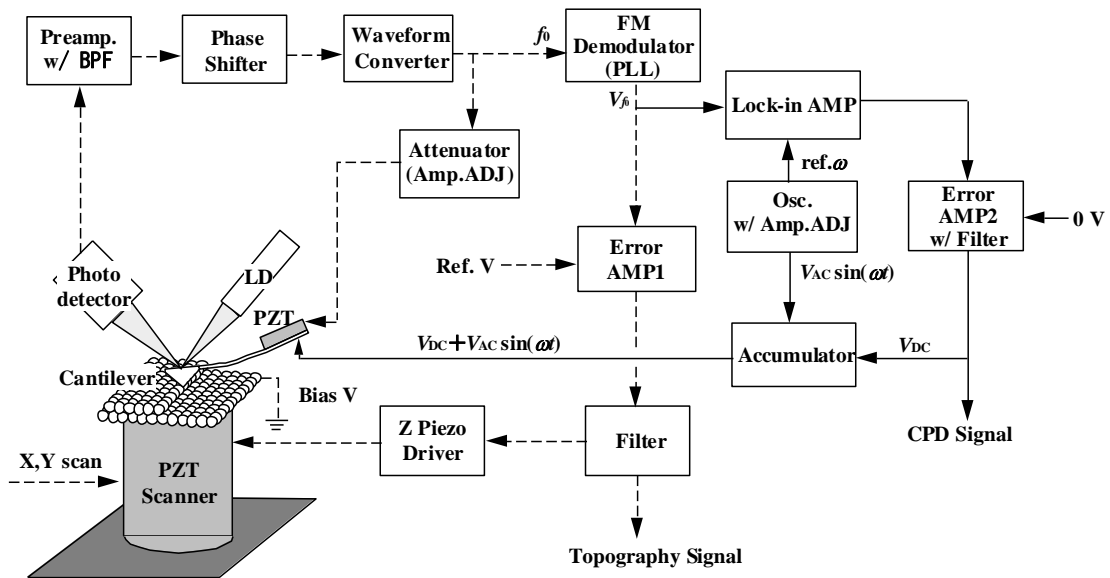


Fig.6-3 Block diagram of the NC-AFM system and the CPD measurement system.

試料表面内での CPD の違いを測定する方法としては、上述の SKPM 以外に、Fig.6-4 に示すような周波数シフトの探針-試料間電圧依存性カーブ ( $f-V$ カーブと呼ぶ) を測定し、そのカーブから求める方法がある。この測定は、STM における  $I-V$ カーブや CITS(Current Imaging Tunneling Spectroscopy)測定に相当するもので、具体的には探針-試料間距離を一定に保持した状態で探針のバイアス電圧を変化させ、そのときの周波数シフトを測定する (Fig.6-2a の  $\partial F_E/\partial Z-V$ カーブ測定に相当)。

本実験には、すべてのデータは  $1 \times 10^{-8}$  Pa 以下の圧力下で収集されている。使用したカンチレバーは市販の Si カンチレバーであり、その固有振動数及びバネ定数はそれぞれ 300 kHz 及び 50 N/m 前後である。

$f-V$ カーブのマッピングでは、 $128 \times 128$  画素において、各画素ごとに NC-AFM 像と  $f-V$ カーブを測定している。 $f-V$ カーブにおける試料バイアス電圧のスィ

ープは、+1V から-1V であり、スイープ速度が  $56\mu\text{s}/\text{点}$  で、128 点で測定されている。マッピングに要する時間は、約 3 分である。また、 $f-V$  カーブのみの測定では、スイープ速度が  $1\text{ms}/\text{点}$  で、1024 点で測定した。

SKPM 観察では、探針に周波数 2 kHz、振幅  $2 V_{P-P}$  前後の交流電圧を印加しており、得られる CPD 値は試料接地とした探針電位である。観察中のスキャンスピードは  $1.7 \text{ s}/\text{line}$  であり、試料への金属蒸着は in-situ で行っている。

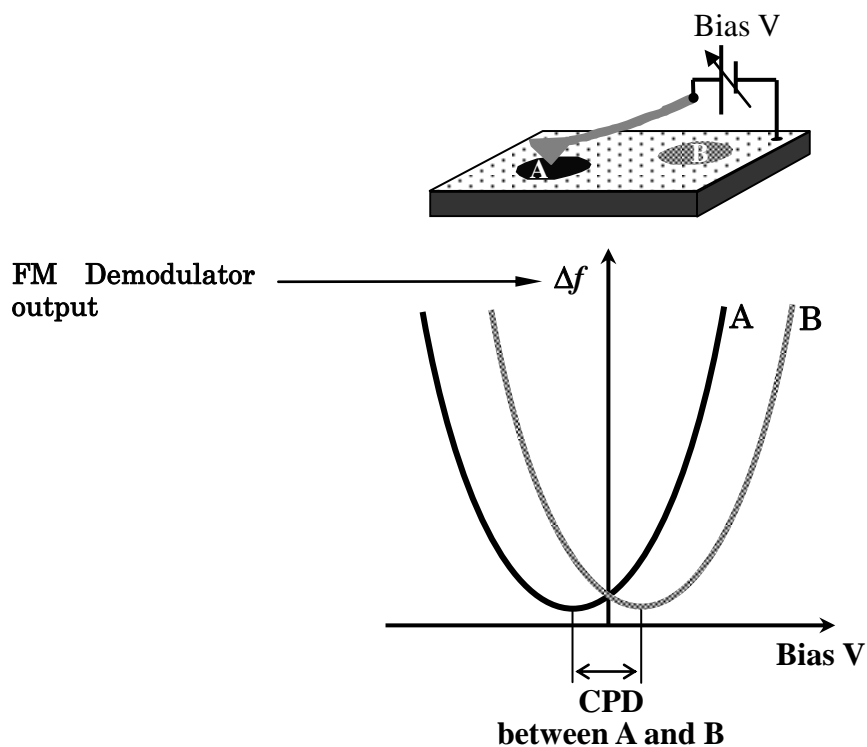


Fig.6-4 Another method of CPD measurement without SKPM function. CPD is obtained from the bias voltage dependence curve of frequency shift ( $f-V$  curve).

#### 6-4 接触電位差の NC-AFM 観察に与える影響

Fig.6-5 は、探針に印加するバイアス電圧を変化させたときの、ほぼ同視野の NC-AFM 像の変化を示したものであり、それぞれの電圧は(a) -1 V, (b) 0 V, (c) 1 V である。試料は、n 型の Si(111)7×7 表面に Au を蒸着後、アニールすること

で形成される  $7\times 7$  構造と Au を含む  $5\times 2$  構造が共存する表面であり、スキャンサイズは  $50\times 50\text{ nm}^2$  である。図中、矢印は同じキंकを示している。図からわかるように(a)と(c)では、 $7\times 7$  領域と  $5\times 2$  領域のコントラストが反転している。

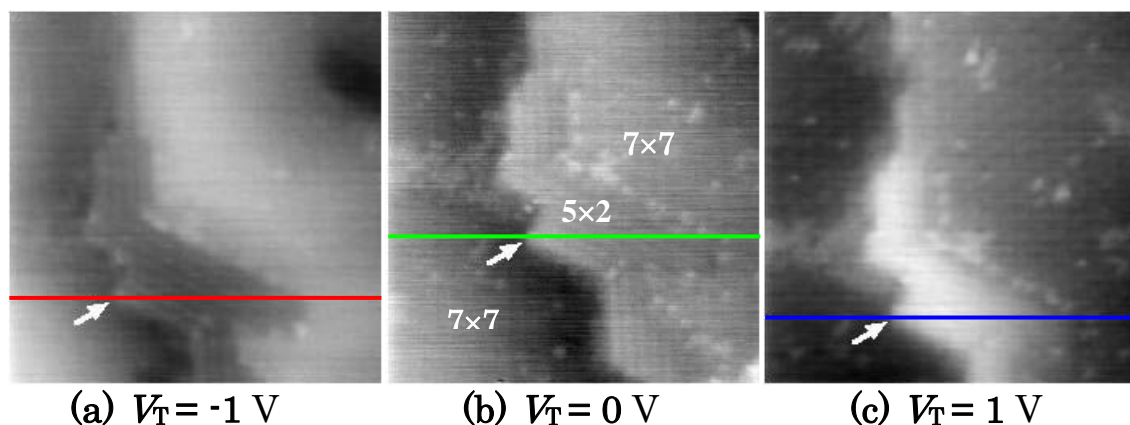


Fig.6-5 Change of NC-AFM images when the bias voltage applied to sample was changed.

この違いを明瞭にするために、Fig.6-5 中に示した位置で計測したラインプロファイルを図.6-6 に示す。このプロファイルは、それぞれの画像において  $5\times 2$  領域が平均的に水平になる（同じ輝度になる）ような処理が施された後に測定している。図からわかるように、探針電圧  $V_T$  が  $1\text{ V}$  では  $5\times 2$  領域が盛り上がり、逆に  $-1\text{ V}$  では凹んでいることがわかる。また  $0\text{ V}$  では、画像では判別しがたいが、若干ではあるが  $-1\text{ V}$  の場合と同様に凹んでおり、ステップの高さは格子定数から求められる  $0.31\text{ nm}$  より小さく測定されている。

このように NC-AFM 像において探針-試料間の電位を  $0\text{ V}$  (探針と試料が同電位) にしても幾何学的な表面形状を反映しないことがある。これは各領域の探針に対する CPD が異なるため生じたものと考えられる。そこで  $7\times 7$  及び  $5\times 2$  領域の探針に対する CPD を評価するため、各領域において  $f-V$  カーブを測定した。Fig.6-7 は、Fig.6-4 に示した方法で画像の各画素毎にバイアス依存性カーブを測定し、図中の画像に四角い枠で示した領域の平均のカーブを抽出した結果である。平均的には探針電圧が約  $0.4\text{ V}$  で  $7\times 7$  及び  $5\times 2$  領域の静電気力が最小となることがわかる。また  $7\times 7$  領域においては上側のテラスと下側のテラス



とではそのカーブは一致しており、 $5 \times 2$  領域との CPD はそれぞれの極小点の差から約  $0.1 \text{ V}$  であることがわかる。仕事関数で表現すると  $5 \times 2$  領域の方が  $7 \times 7$  領域より約  $0.1 \text{ eV}$  大きいことになり、探針の仕事関数はそれより更に大きいことになる。Fig.6-8 は、平均的に静電気力の影響が最小となる  $0.4 \text{ V}$  の探針電圧で観察した結果である。また図中に示された位置におけるラインプロファイルは Fig.6-6 に破線で示してある。このプロファイルを見る限りにおいては、平均的に静電気力の影響が最小となるバイアス電圧において、より正確な幾何学的表面形状を反映していることがわかる。

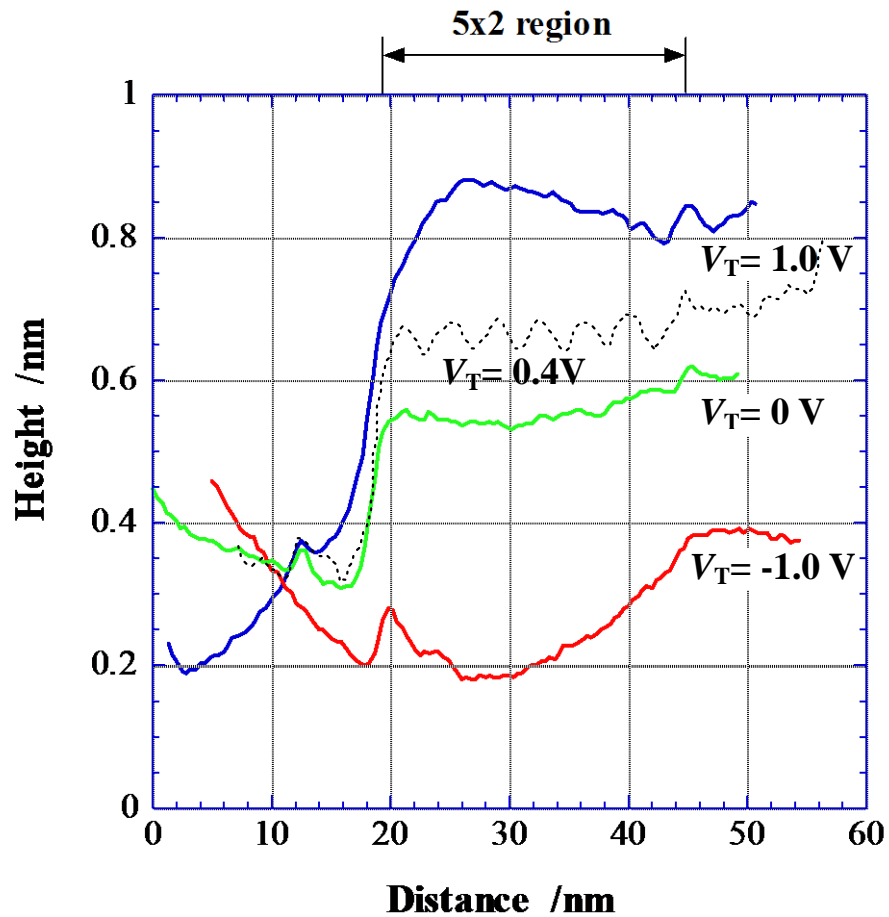


Fig.6-6 Line profiles of NC-AFM images of Au/n-Si(111)  $7 \times 7$ - $5 \times 2$  in Fig.6-5.

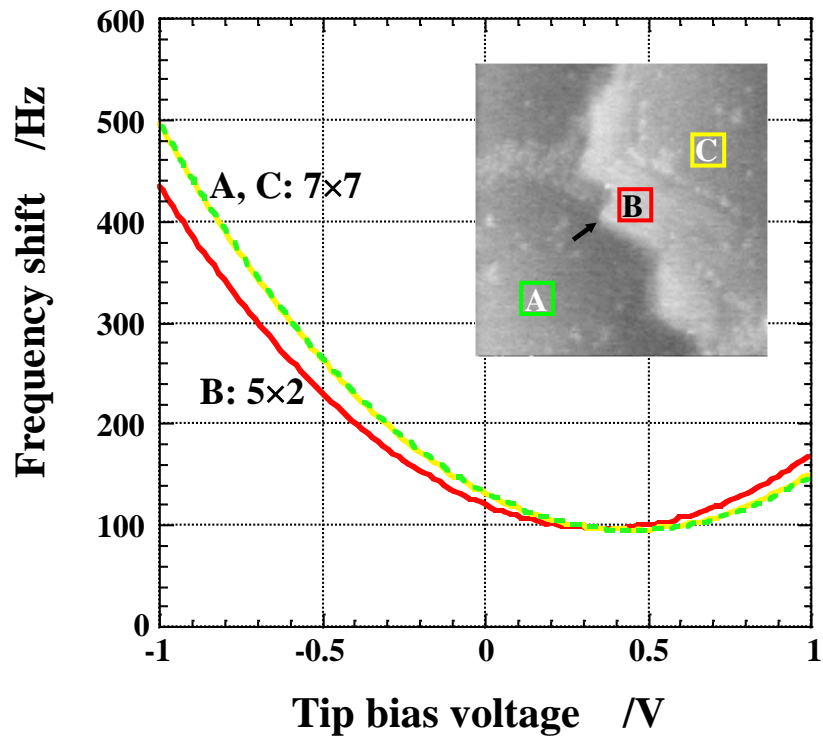


Fig.6-7  $f$ - $V$  curves on the  $7\times 7$  and  $5\times 2$  structure on the Au/n-Si (111) surface.

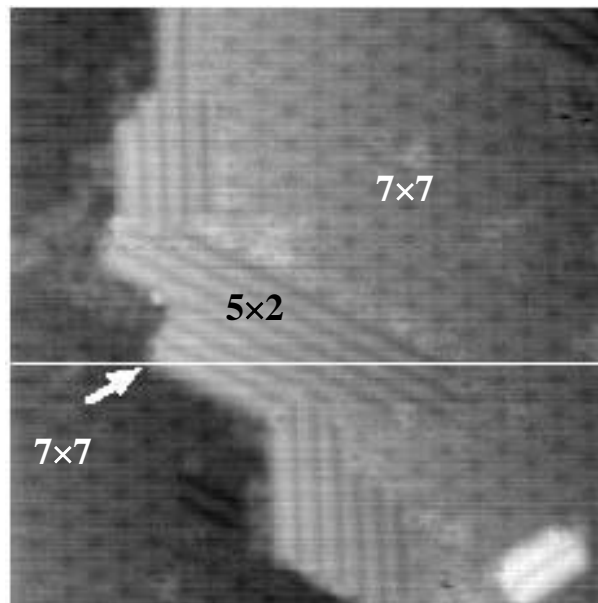


Fig.6-8 NC-AFM image at  $V_T = -0.4$  V.

以上のように、通常の NC-AFM 観察において観察表面に異種元素を含む領域がある場合には、その領域と主領域との CPD を考慮して観察する必要があり、その指針を得る一つの手段として  $fV$ カーブの測定が有効である。この  $fV$ カーブを測定することで、探針-試料間に印加する電圧の予測はもとより、主領域と異種元素領域との CPD やそれらの領域と探針との CPD も求めることができる。

#### 6-5 Si(111)7×7-5×2Au 表面の電位像観察

Fig.6-9 は、同一視野に 7×7 構造と 5×2 構造が混在する Au/n-Si(111)表面における NC-AFM 像及び CPD 像を同時に観察したものである。この表面構造は Fig.6-5 と同様であるが、Au コーティングしたカンチレバーを試料に接近させた状態で試料をフラッシングしたときに、カンチレバーの Au が試料からの輻射熱により試料表面に蒸着したことにより生じたものである。スキャンサイズは、500×500nm<sup>2</sup> (a、b)、100×100nm<sup>2</sup> (c、d)であり、-0.16V の試料バイアス電圧が印加されている。CPD 像観察では探針に 1kHz、3V<sub>P-P</sub> の交流電圧を印加しており、トライアルな観察のため Fig.6-3 に示したロックインアンプの出力をゼロにするための  $V_{DC}$  の電圧フィードバックは行っていない。従って、CPD 像はロックインアンプの出力変化を直接表示する簡単な方式で観察している。極性は、試料バイアス電圧をマイナスにしたときに CPD 像が暗くなるように設定している。すなわち、CPD 像中で暗いほど仕事関数が大きいということになる。

Fig.6-10 は、7×7 及び 5×2 構造の確認のため、探針への電圧印加ラインの代わりにトンネル電流検出ラインを接続して STM 観察した結果である。スキャンサイズは(a)が 1000 × 1000nm<sup>2</sup> であり、(b)は(a)に示した領域(50 × 50nm<sup>2</sup>)を試料バイアス電圧 2V、トンネル電流 0.1nA 以下で観察している。STM 観察からテラス上に低く抜けている領域が 5×2 構造であることが分かる。

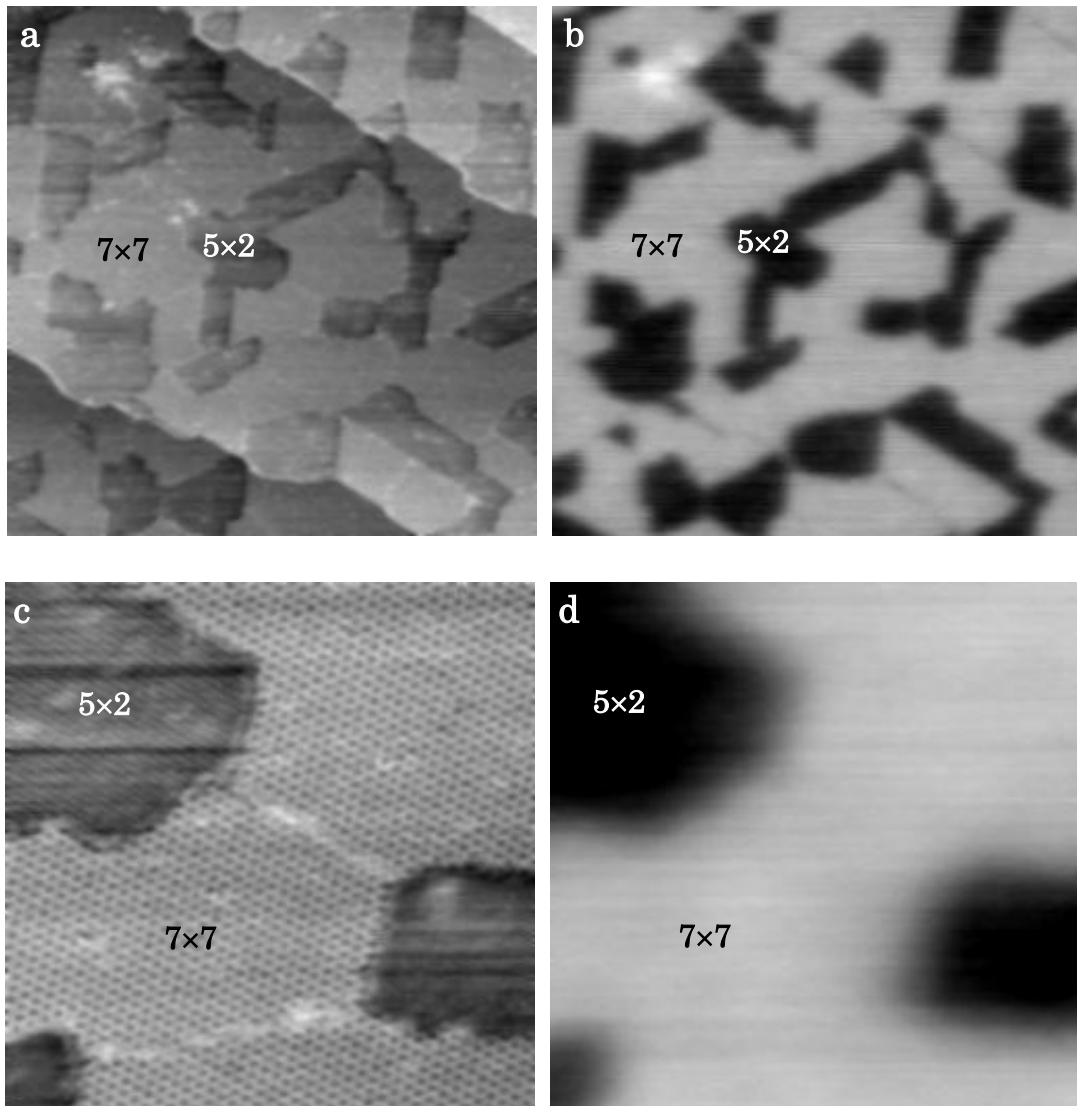


Fig.6-9 NC-AFM and CPD images of the Au/n-Si(111) surface containing 7×7 and 5×2 structures. The scan sizes were 500×500 nm<sup>2</sup> (a), (b) and 100×100 nm<sup>2</sup> (c), (d) for NC-AFM and CPD images.

従って、CPD 像における暗い部分が 5×2 構造領域であり、7×7 と 5×2 領域が明瞭に識別できることがわかる。(C)の NC-AFM 像においては 7×7 構造のユニットセルがメッシュ状に、また左上の 5×2 構造では特徴的なライン上に観察されている。このような不完全な画像になってしまった理由としては、探針形状の影響が大きいものと考えられる。CPD 像においては、暗いほど仕事関数が高い（電位が低い）ことを示しており、試料のバイアス電圧を変化させたとき

のロックインアンプの出力からその差を電位換算すると約 0.45 eV となる。この結果から Au 含む 5×2 構造は、n-Si(111)面の 7×7 再配列構造より仕事関数が 0.45eV 大きいことになるが、Fig.6-7 のカーブから求めた値と大小関係は一致するものの、その差が大きくなっている。これは、5×2 領域のサイズやその領域での Au 含有量の違いに起因するものと考えられる。0.45eV は、バルクで Au と n-Si の仕事関数を比較しているデータ<sup>13)</sup>により近い値であった。

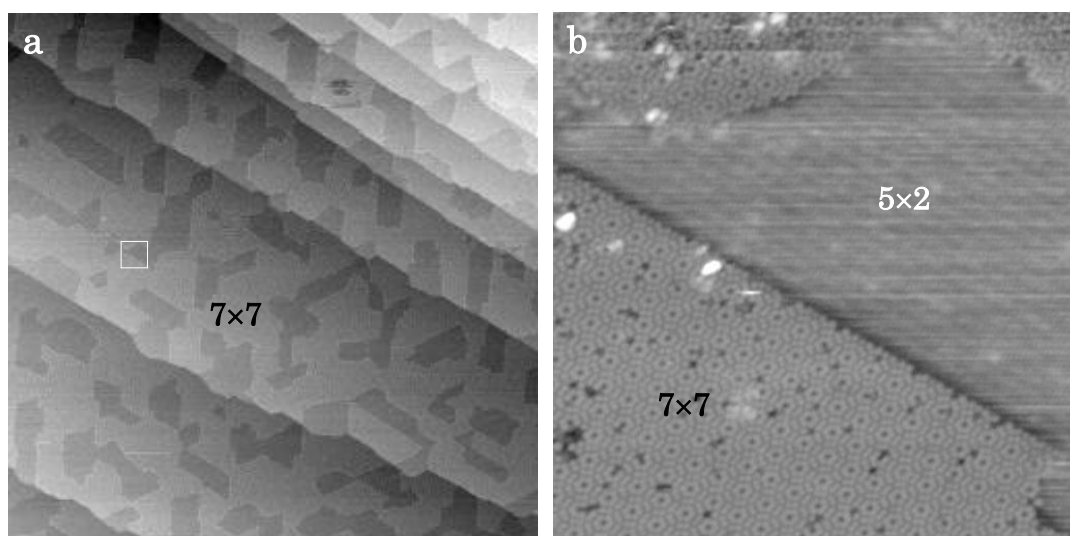


Fig.6-10 STM images of the Au/n-Si(111) surface containing 7×7 and 5×2 structures. The scan sizes were 1000×1000 nm<sup>2</sup> (a) and 50×50 nm<sup>2</sup> (b). It was possible to distinguish between 7×7 and 5×2 structures in (b).

#### 6-6 SKPMによる高分解能観察

前項で FM 検出を用いた SKPM において、Au を含有する 5×2 構造とそれを含有しない 7×7 構造が明瞭に区別されることを示したが、次にロックインアンプの出力をゼロにするフィードバックを動作させ、更に高分解能で観察できる可能性を検討した。

Fig.6-11 は、Fig.6-9 と同じく Au を蒸着後アニールして得られる 7×7 構造と 5×2 構造が混在する Au/n-Si(111)表面における NC-AFM 像(a)及び CPD 像(b)を同時に観察したものである。ここでの蒸着は蒸着装置を用いて Au を試料表面に蒸着している。スキャンサイズは 30×30 nm<sup>2</sup>であり、探針-試料間に 2kHz、

1V<sub>P-P</sub>の交流電圧を印加している。図のように NC-AFM 像だけでなく、CPD 像も原子レベルの分解能で観察されている。7x7 構造と 5x2 構造の平均的な電位差は、CPD 像(b)に示した **A1** と **A2** での差が約 70meV であり、**A1** と **A3** の差が 50 meV である。7x7 と 5x2 の大小関係は Fig.6-9 と一致するが、その値は小さくなっている。これは領域のサイズに依存するため、静電気力が長距離力相互作用であることに起因していると考えられる。しかしながら CPD 像には 7x7 構造のコントラストも確認でき、CPD 像の横方向の分解能としては原子レベルに達している。

不純物と思われる粒子が NC-AFM 像において観察されるが、その一部の粒子が CPD 像において黒いスポットとして観察されている。Fig.6-12 は、Fig.6-11 の観察後数フレームスキャンしてから得られた NC-AFM(a)と CPD(b)の画像であり、スキャンサイズは 20x20 nm<sup>2</sup> である。この観察においては、NC-AFM 像の粒子のほとんどが CPD 像において黒い粒子として観察されている。Fig.6-12 の NC-AFM 像(a)の 7x7 構造がエンピティステートの STM 像のように観察されているのに対して、Fig.6-11(a)ではフィルドステートの STM 像のように観察されている。このような画像の違いは、スキャン中に探針が試料表面に接触し、探針先端が原子レベルで変化したためと考えられる。Fig.6-12 において NC-AFM 像の粒子が CPD 像でほとんどの粒子が同じように暗く観察されていることから、Fig.6-11 より Fig.6-12 の方がより正しい画像観察であると考えられる。すなわち、NC-AFM では同じ 7x7 構造を観察しても探針の状態でいろいろな見え方をするが、エンピティステートの STM 像と同様に見えた方が真の NC-AFM 像に近いということである。少なくとも CPD 像の観察においては、CPD 像と同時に観察される NC-AFM 像がそのように観察されるような探針を準備することが必要である。

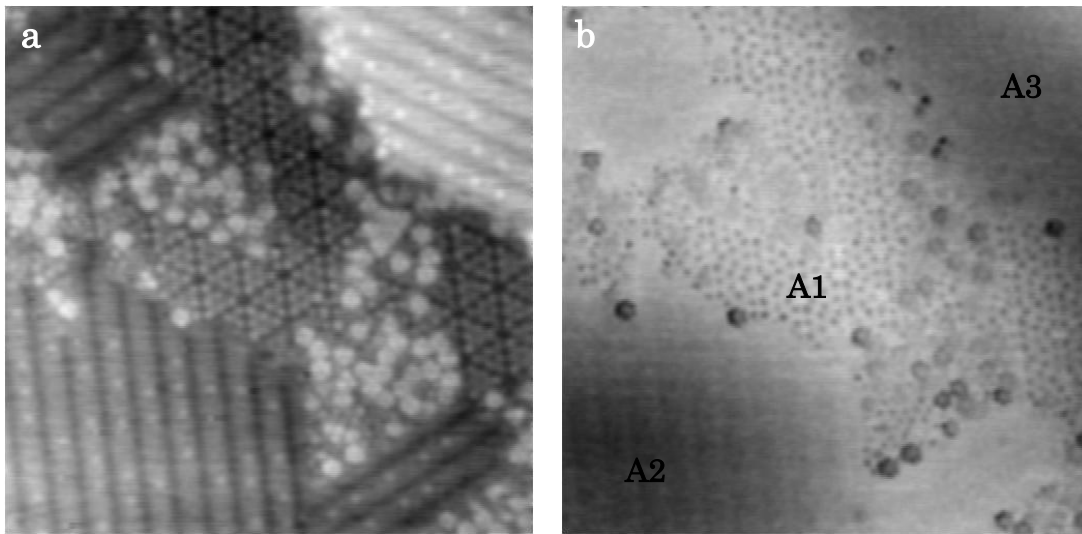


Fig.6-11 NC-AFM (a) and CPD (b) images of an Au/n-Si (111) surface with 7x7 and 5x2 structures in an area of 30x30 nm<sup>2</sup>. Average potential difference in the CPD image is about 70 meV between **A1** and **A2** and about 50 meV between **A1** and **A3**.

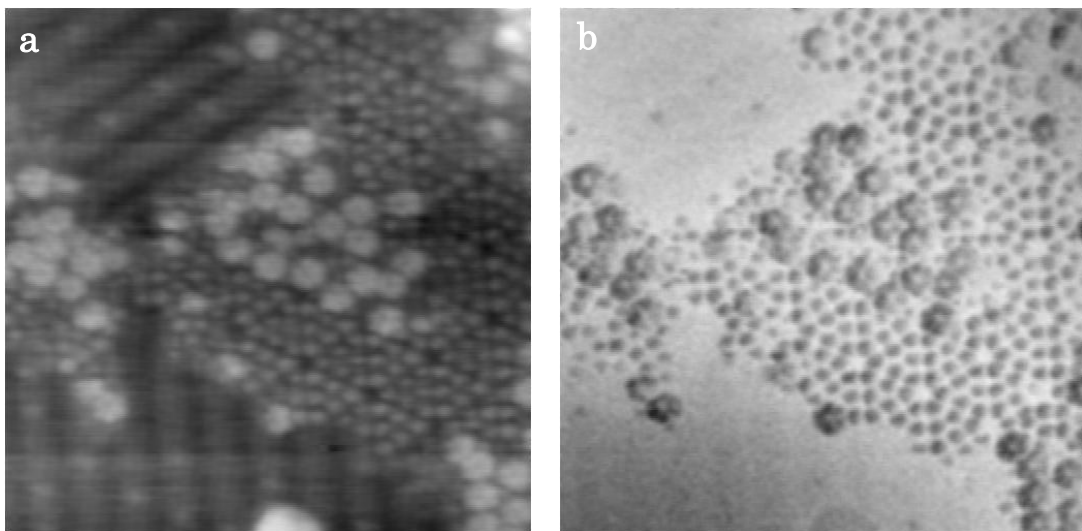


Fig.6-12 Magnified images of the NC-AFM (a) and CPD (b) of in an area of 20x20 nm<sup>2</sup>. Obtained after observation of Fig.6-11 and then several scanning.

Fig.6-13、6-14はSi(111) 7×7構造にAgを蒸着した表面のNC-AFM像(a)、及びCPD像(b)である。スキャンサイズは共に20×20 nm<sup>2</sup>である。Fig.6-13においては、NC-AFM像での白い輝点がAgクラスタに相当しているものと推測でき、図中下に示した7×7構造のユニットの右半分に優先的に吸着していることがわかる。それらのクラスタはCPD像で若干明るく見える領域とほぼ一致しており、7×7構造の方がAgクラスタより約10 meV仕事関数が大きいことになる。一方、Fig.6-14はFig.6-13よりAgの被覆率が大きく、表面全体がAgクラスタに覆われており、その一部は六角形状にAgが結晶化している。このCPD像によると、Agの結晶化領域の方がAgクラスタより約20 meV仕事関数が大きいと見積もられる。

このように原子レベルでの表面電位分布が10 mV程度の電位分解能で観察できることがわかったが、この領域での電位差が直接一般的な仕事関数の差として扱えるかどうかは定かではない。Si(上記実験ではn型)とAgとの仕事関数の差は、結晶の方位やSi中のドーパ量にもよるが比較的近い値<sup>13)</sup>であり、そのためFig.6-13(b)のような低コントラストになったとも考えられる。そこでSiより確実に仕事関数が大きいとされているAuを蒸着し、その表面を観察した。前述のように、少なくともアニール後の5×2構造と7×7構造とでは、一般的な仕事関数の比較と同様にAuを含む5×2領域の方が仕事関数が大きく観察されている。



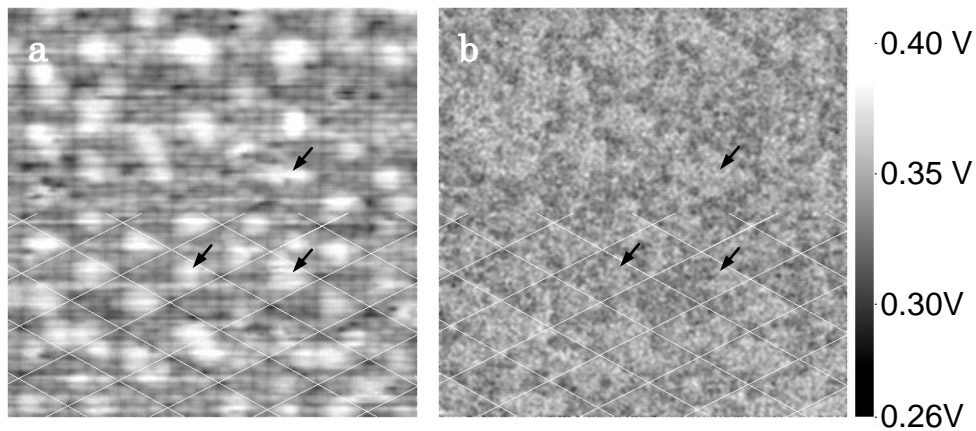


Fig.6-13 NC-AFM (a) and CPD (b) images of Ag deposited n-Si (111) 7x7 surface in an area of 20×20 nm<sup>2</sup>. The feedback of V<sub>DC</sub> voltage to the tip is made.

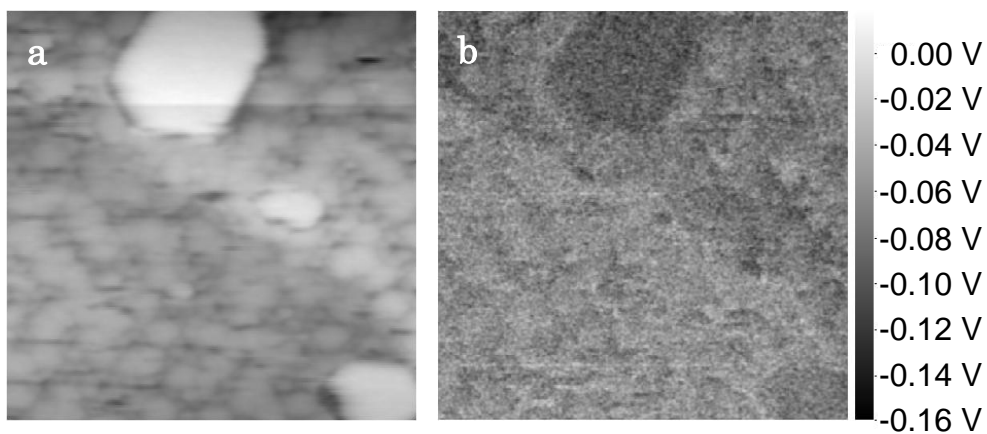


Fig.6-14 NC-AFM (a) and CPD (b) images of Ag deposited n-Si (111) 7x7 surface in an area of 20×20 nm<sup>2</sup>. Ag coverage is higher than in Fig.6-13.

Fig.6-15 は、20×20 nm<sup>2</sup> のスキャンサイズにおける Au を蒸着した p-型の Si(111) 7×7 表面の NC-AFM 像(a)、及び CPD 像(b)である。7×7 表面上の Au クラスタは、NC-AFM 像では白い輝点として観察されており、CPD 像では電位が若干高く観察されている。すなわち仕事関数としては小さく観察されていることになる。しかし、図中に矢印で示した輝点は逆に電位が低く観察されており、Au クラスタとは異なる物質であることを示唆している。

更に Au を蒸着し Au の被覆率増加後、Fig.6-15 と同様の観察を行った結果を Fig.6-16 に示す。NC-AFM 像から Au クラスタが大きくなっていることがわかるが、CPD 像のコントラストは Fig.6-15(b)と同様であり、Au クラスタの電位が高く観察されている。Fig.6-17 は、Ag の蒸着に用いた試料と同じ n-型の Si(111) 7×7 に Au を蒸着した場合の NC-AFM(a)と CPD(b)像であるが、Fig.6-15 と同様に Au クラスタの電位が高く観察されている。

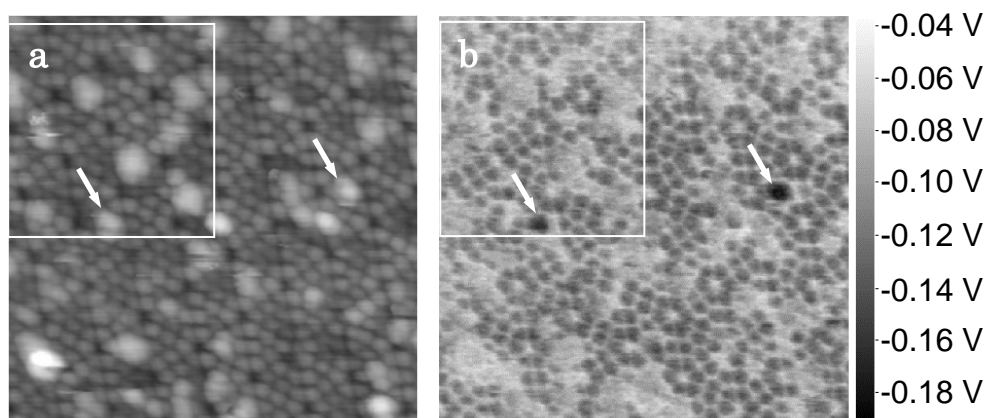


Fig.6-15 NC-AFM (a) and CPD (b) images of Au deposited p-Si (111) 7x7 surface in an area of 20×20 nm<sup>2</sup>.

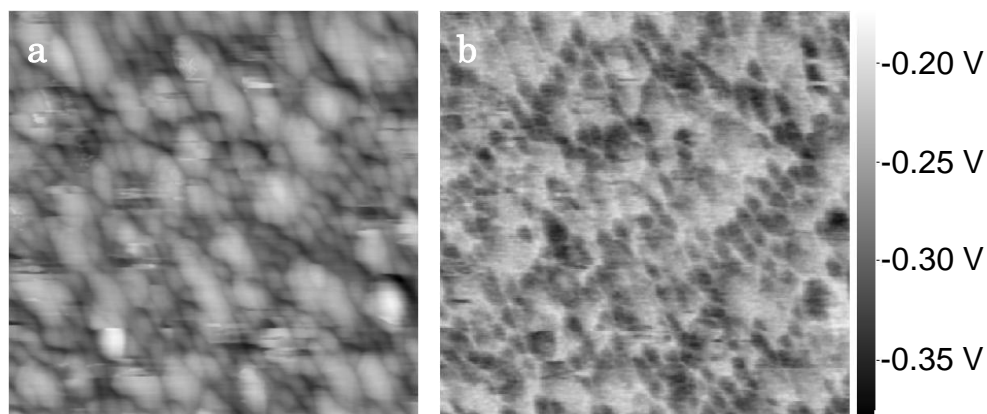


Fig.6-16 NC-AFM (a) and CPD (b) images of Au deposited p-Si (111) 7x7 surface in an area of 20×20 nm<sup>2</sup>. Au coverage is higher than in Fig.6-15.

Au 蒸着の実験に当たっては、Si より仕事関数大きい Au を蒸着した場合、

CPD 像では Au クラスタが Si 表面 (Si アド原子) より暗く観察されると期待された。しかしながら、その結果は Au クラスタの仕事関数の方が Si のアド原子より小さく観察されており、一般的な仕事関数の比較とは逆である。また、クラスタの電位の方が高くなる傾向は Ag を蒸着したときと同じであり、基板の型 (p、n) にも影響されない。

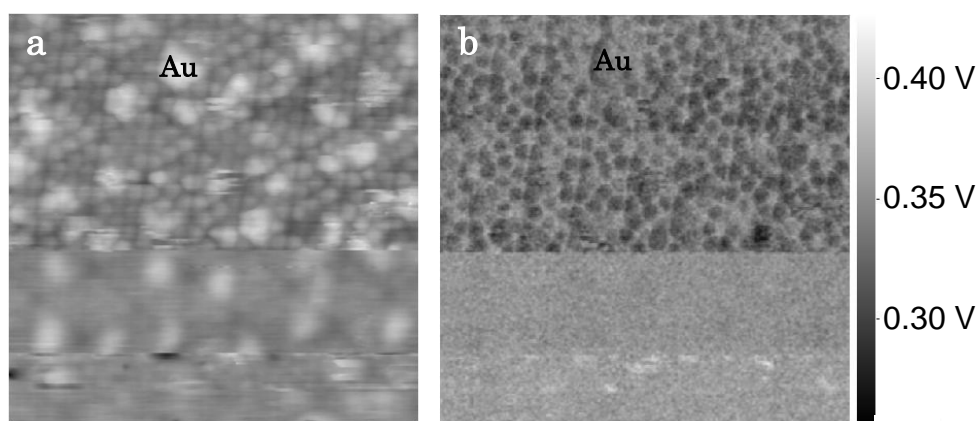


Fig.6-17 NC-AFM (a) and CPD (b) images of Au deposited n-Si (111) 7x7 surface in an area of 20×20 nm<sup>2</sup>. Au coverage is similar as Fig.6-15.

では、このように凹凸像 (NC-AFM 像) と良い一致を示すような原子レベルの空間分解能を持つ CPD 像は、何を反映しているのだろうか。まず考えなければならないことは、これが何らかの物理量を反映しているのか、それともアーティファクトなのかである。後者としては、Z フィードバック遅延による探針-試料間距離の微妙なずれが CPD 値の差として現れているのではないかとということが懸念される。そこで、CPD の探針-試料間距離依存性の有無を確認するために、CPD の周波数シフト依存性を測定した。その測定としては、Fig.6-18 のブロックダイアグラムに示すように周波数シフトの試料バイアス依存性カーブを測定し、周波数シフトが最小となる位置、すなわち静電気力が最小となる位置が設定周波数シフトに依存するかどうかを測定する。本カーブの測定中は、通常の Z 軸フィードバックにおいて、周波数シフトを設定し、Z ピエゾに印加する電圧を測定直前の値に保持されている。すなわち探針-試料間距離が一定に保

持されている。もし CPD が探針-試料間距離に依存するのであれば、図中右側のように最小値が周波数シフト設定値によってずれることになる。

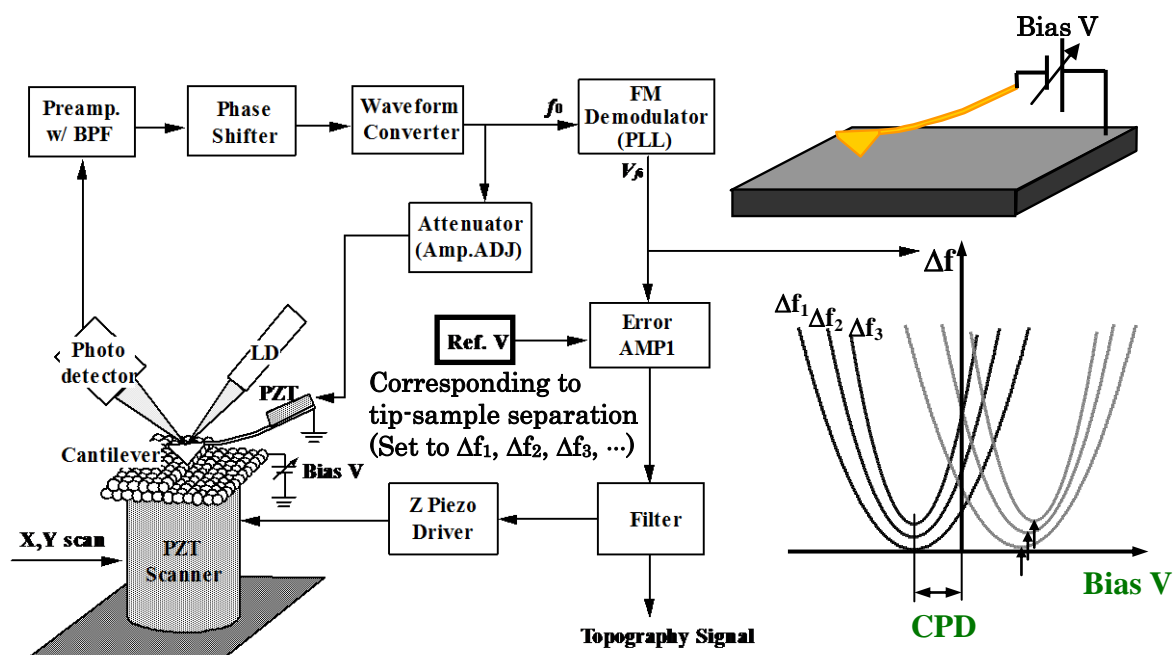


Fig.6-18 Block diagram of measuring the sample voltage dependence curves of the frequency shift.

Fig.6-19 は、Au を蒸着した p-型の Si(111) 7×7 表面における周波数シフトの試料バイアス依存性カーブを測定し、2 次式にフィッティングさせた結果（図左；図中 1 データだけ生データをプロットしている）と周波数シフト設定値が 25Hz のときの NC-AFM 像（図右）である。本測定においては、39mV の試料バイアス電圧が印加されており、25Hz 付近の周波数シフト設定で原子像が観察されている。

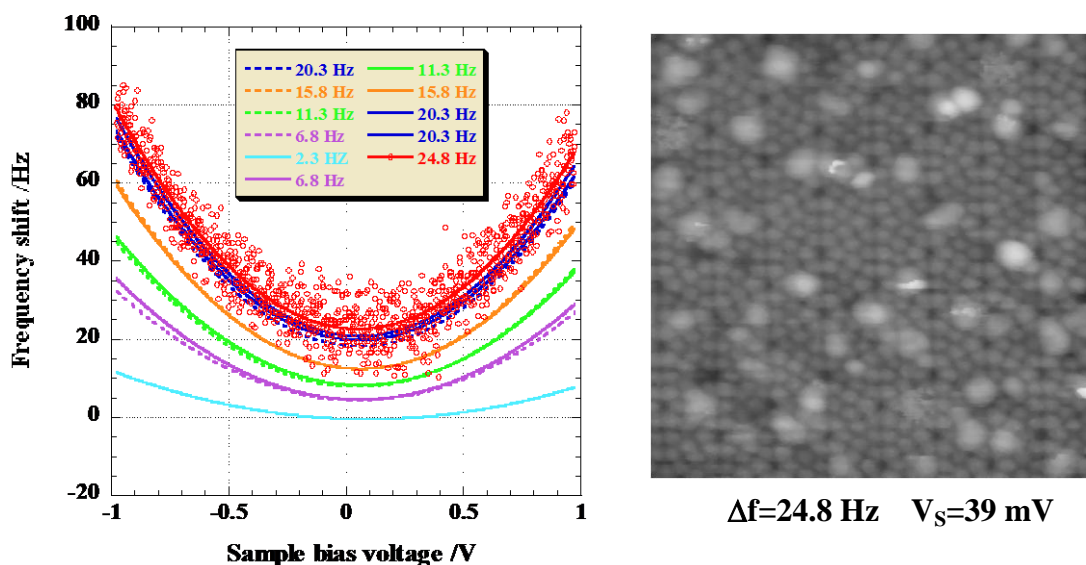


Fig.6-19 Fitting curves for sample voltage dependence curves of the frequency shift measured by varying the set point of the frequency shift on Au deposited p-type Si(111) 7x7 surface and NC-AFM image at 25 Hz of frequency shift. The sample bias voltage during the imaging is 39 mV.

Fig.6-20 は、Fig.6-19 の測定結果から CPD の周波数シフト依存性としてまとめた結果である<sup>12)</sup>。周波数シフトを大きく（マイナス方向に）するほど探針-試料間距離は小さくなり、周波数シフトが約 25 Hz で Fig.6-19 右側のような原子像が得られている。約 5 Hz 以上の周波数シフトでは、CPD は 15 mV 以下のばらつきで安定しており、これは CPD が探針-試料間距離に依存しないことを示唆している。またアーティファクトかどうか問題にしている Fig.6-15(b)のような CPD 像において、アドアトムとその回りとの電位差は 60 mV 以上あり、これは原子像が観察されている 25 Hz 付近での CPD のばらつきに比べ十分大きな値である。

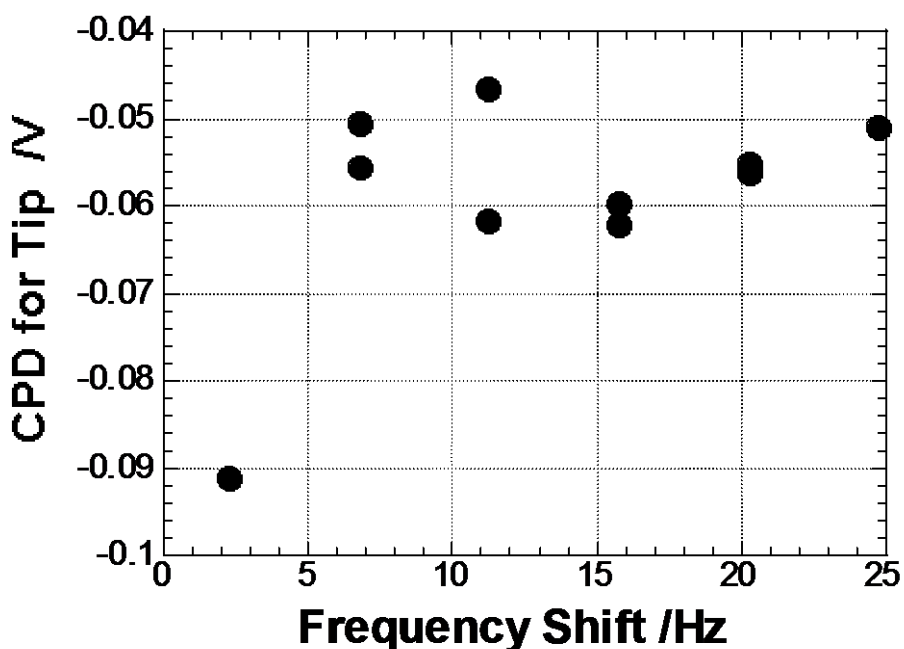


Fig.6-20 Frequency shift dependence of CPD between the tip and sample, corresponding to the tip-sample separation dependence of CPD.

以上のように、CPD 像での原子レベルのコントラストは、探針-試料間距離依存性に起因したものではなく、また原子の位置の違いにより周波数シフトのバイアス依存性カーブも異なり実際に原子レベルの電位の違いを反映しているものと推測される。

それではこの電位の違いは何を示しているのか。上述の結果を整理してみると、原子レベルの表面電位観察では蒸着された金属の種類や基板の Si の p、n 型に関わらず、金属クラスターの電位の方が高く観察され、そのクラスターが結晶化すると電位が低くなる。これは局所電子密度を反映していると解釈すれば理解される。すなわち、7×7 構造のアドアトムはダングリングボンドを持ち、そこでは電子が局在しているのに対して、金属クラスターでは電子の局在は起こらず、局所的な電子密度を比較するとアドアトムの方がクラスターより大きいことになる。また金属クラスターが結晶化した場合には、最密充填となり原子密度が増した分電子密度も大きくなり、その結果 Ag の結晶化領域の電位が低下したと考え

られる。

それでは一般的な仕事関数との関係はどうなるのかを検討してみる。Fig.6-15、6-16のCPD像右側のグレースケールをみると、それぞれのバックグラウンドのCPD値が異なっていることがわかる。簡単に比較するためFig.6-15(b)と6-16(b)の高さ方向の平均値をみるとそれぞれ-0.097 V、-0.263 Vとなる。この二つの観察では同じカンチレバーを使用しており、また同等の原子像が得られていることから、探針側の仕事関数はほぼ一定と考えられる。従って、この平均値の比較からAuの被覆率が大きいFig.6-16の表面の方が表面電位がより低く、仕事関数としてはより大きいことになり、一般的な仕事関数との比較に一致してくる。同じカンチレバーではないが、同じウエハから切り出したカンチレバーを用いたFig.6-17に示したn型の試料においては、Fig.6-15とほぼ同じAu被覆率の場合で、平均値が0.334 Vであり、仕事関数が小さくなっている。これは、n型のSiの方がp型より仕事関数が小さいことを反映した結果と考えられる。

#### 6-7 $f$ -V カーブマッピングによる高分解能観察<sup>14)</sup>

前項ではSKPMにおける高分解能観察について示したが、次にSKPMの機能を使用せず得られる $f$ -Vカーブマッピングからの原子レベルの分解能を持つCPD像について述べる。

Fig.6-21は、Fig.6-7と同様に128×128画素すべての点において $f$ -Vカーブを測定したときのNC-AFM像(a)と各画素におけるカーブを2次式でフィッティングさせて得られた最小値を画像化したCPD像(b)を示す。この観察領域はFig.6-15に示した四角の領域と同じ場所であり、Fig.6-22に同領域に拡大した画像を示す。Fig.6-21は、Fig.6-22に比べ画質が落ちるもののNC-AFM(a)だけでなくCPD像(b)も原子レベルの分解能が得られている。例えば、図中矢印で示したセンターアダトムは、Auクラスタと同様に周りのアダトムに比べ電位が高く観察されており、Fig.6-22(b)と同じ見え方である。画像の下の部分は探針が試料に接触したことによる乱れと考えられるが、全体的な画質の劣化は経験的に探針の影響によるものではなく、各画素ごとにZ軸のフィードバックを

ON/OFF させることによる間歇的なフィードバックの影響が主因と考えられる。

Fig.6-23 は、Fig.6-21 と 6-22 の CPD 像(b)に示したラインのプロファイルを示す。Fig.6-21(b)から得られたプロファイルは破線で示されており、そのプロファイルの高低差は、Fig.6-22(b)から得られた実線のプロファイルのそれより大きい。Fig.6-21(a)に示したラインは、(b)に示したラインと同じ場所に相当しており、Fig.6-23 に示したプロファイルで最小値が得られている場所は、アドアトムの左側であることがわかる。すなわち NC-AFM 像で定められた  $f$ -V カーブの測定位置が左側に少しシフトしている。この原因としては、ピエゾスキャナのクリープや電氣的なドリフトが考えられ、 $f$ -V カーブは探針位置がスキャン方向に少し動きながら測定されている可能性がある。  $f$ -V カーブ測定中は  $Z$  のフィードバックがホールドされており、スキャン方向への動きは、探針-試料間距離の変化も引き起こすことになる。  $f$ -V カーブの測定では試料バイアス電圧は、+1V から-1V にスイープしており、その間にも探針-試料間距離が変化している可能性がある。

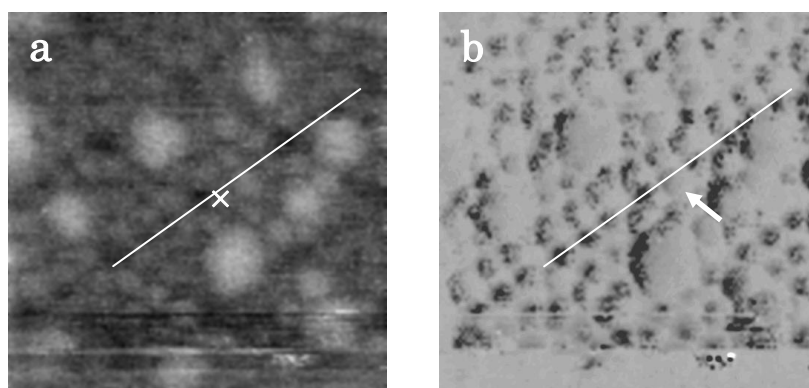


Fig.6-21 NC-AFM (a) image and the calculated CPD map (b) taken with a sample bias voltage of 39 mV in the same  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  area shown in Fig.6-15. The CPD map was generated by calculating the CPD from the  $f$ -V curves.



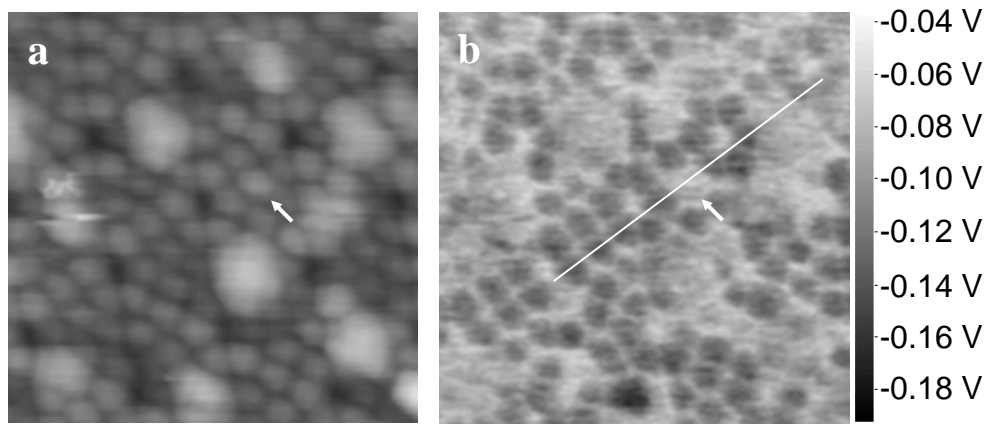


Fig.6-22 (a) NC-AFM and (b) CPD images magnified from Fig.6-15 to an area of  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ .

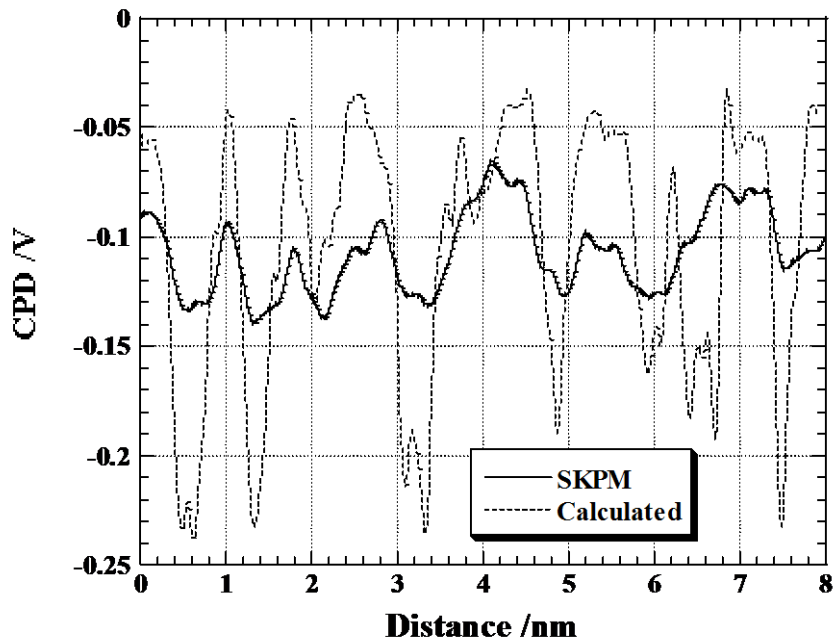


Fig. 6-23 CPD profiles at indicated lines in Figs. 2(b) and 3(b). The CPD found from the SKPM mode is indicated by the solid line and that from the f-V data is indicated by the dotted line.

Fig.6-24 は、Fig.6-21(a)に×で示したアドアトムの上側(破線)、真上(実線)、右側(一点差線)の位置で測定された  $f$ -V カーブを抽出した結果である。時間的に測定位置のシフトの影響を受けやすいマイナスバイアス電圧側では、アドアトムの上側で測定された  $f$ -V カーブの周波数シフトが一番大きく変化している。これは、アドアトムの上側では  $f$ -V カーブ測定中に探針位置が原子の中心に近づき、探針-試料間距離が縮まることになり、周波数シフトが増大したと解釈できる。従って、アドアトムの右側で一番小さくなっている。それぞれの  $f$ -V カーブにおけるフィッティングから求めた CPD は、アドアトムの上側で-0.192V、真上で-0.091V、右側で-0.042V となり、Fig.6-23 における最小値、最大値に近い値がアドアトムのそれぞれ上側、右側で得られていることがわかる。

以上のように、この方法はだまかな表面電位分布を測定するためには有効であるが、CPD の精度を求めることは困難であり、 $f$ -V カーブ測定時の探針位置のドリフトを軽減することが重要である。

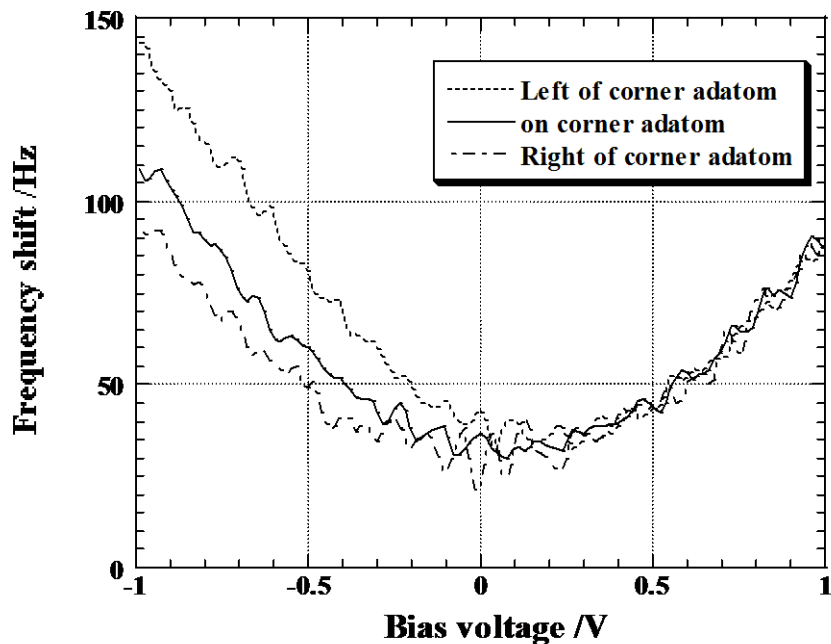


Fig. 6-24 Extracted  $f$ -V curves at the left and right sides of the corner adatom and on the corner adatom, as indicated in Fig. 6-21.

## 6-8 結言

原子像観察可能な UHV NC-AFM と同様に、比較的硬いカンチレバーを用いて静電気力の勾配を検出する方式の UHV SKPM を開発した。Ag 及び Au を蒸着した Si(111) 7×7 表面の表面電位観察では、10 meV 程度の電位分解能で原子レベルの電位分布を観察することができた。原子レベルの電位分布は表面の局所電子密度を反映していると解釈することで説明でき、一般的な仕事関数との比較とは必ずしも一致しないことがわかった。一方、一般的な仕事関数との関係は CPD 像のバックグラウンドの値がそれを反映しており、同じ p 型の基板において Au の被覆率が大きい程仕事関数が大きく、また同じ被覆率ならば n 型より p 型の方が仕事関数が大きいという結果が得られた。

UHV NC-AFM が力の勾配を検出しているのと同様に、静電気力の勾配を検出する方式の UHV SKPM を開発し、Ag 及び Au を蒸着した Si(111) 7×7 表面の表面電位観察を行った。その結果、10 meV 程度の電位分解能で原子レベルの電位分布を観察することができた。原子レベルの電位分布は表面の局所電子密度を反映していると考えられ、一般的な仕事関数との比較とは必ずしも一致しないことがわかった。一方、CPD 像のバックグラウンドの値は一般的な仕事関数を反映しており、Au の被覆率が大きい程仕事関数が大きくなるという結果が得られた。

f-V カーブマッピングにおいては、原子レベルの電位 CPD 像観察も可能であるが、試料、あるいは探針の走査に起因した探針-試料間のドリフトにより正確な CPD 値が得られていないことがわかった。

## 参考文献

- 1) J. M. R. Weaver and D. W. Abraham, J. Vac. Sci. Technol. B9, 1559(1991).
- 2) M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, Appl. Phys. Lett. 58, 2921 (1991).
- 3) A. K. Henning, T. Hochwitz, J. Slinkman, J. Never, S. Hoffmann, P. Kaszuba, and C. Daghljan, J. Appl. Phys. 77, 1888 (1995).

- 4) T. Hochwitz, A. K. Henning, C. Levey, C. Daghljan, J. Slinkman, J. Never, P. Kaszuba, R. Gluck, R. Wells, J. Pekarik, and R. Finch, *J. Vac. Sci. Technol.* **B14**, 440 (1996).
- 5) F. J. Giessibl, *Science* **267**, 68 (1995).
- 6) S. Kitamura and M. Iwatsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L145 (1995).
- 7) H. Ueyama, M. Ohta, Y. Sugawara, and S. Morita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1086 (1995).
- 8) S. Kitamura, K. Suzuki and M. Iwatsuki, *JEOL News* **32E**, 42 (1995).
- 9) S. Kitamura and M. Iwatsuki, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3154 (1998)
- 10) S. Kitamura, K. Suzuki and M. Iwatsuki, *Appl. Surf. Sci.* **140**, 265 (1999).
- 11) S. Kitamura, K. Suzuki and M. Iwatsuki, *JEOL News* **34E**, 53 (1999).
- 12) S. Kitamura, K. Suzuki, M. Iwatsuki and C. B. Mooney, *Appl. Surf. Sci.* **157**, 222 (2000).
- 13) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 65th. ed. (CRC Press, Florida, 1984), p. E-76.
- 14) S. Kitamura, K. Yonei, M. Iwatsuki, C.B. Mooney and Y. Fukuda, *Jap. J. Appl. Phys.* **44**, 8113 (2005).

## 第7章 結論

本研究では、半導体表面において、UHV STMによる高温観察、及び原子像観察可能なUHV NC-AFMの開発とその応用について研究し、以下のことを明らかにした。

### 1. Si(111)表面の高温観察

Si(111)表面における $1\times 1\rightarrow 7\times 7$ 相転移温度(860°C)付近でのSTM観察の結果、ステップ上段のテラスで $7\times 7$ 構造が原子レベルの分解能で観察され、ステップ下段のテラスでは周期的な構造がない表面が観察された。これが相転移中の表面構造であり、他の手法での $1\times 1$ 構造と $7\times 7$ 構造が混在した表面に相当すると考えられた。

860°C付近で温度を徐々に下げたときの連続したSTM観察からは、 $7\times 7$ 構造はステップエッジの上段から同じテラスのステップ下段に成長し、テラス全体を覆うことが分かった。また、 $7\times 7$ 構造が支配的になると、そのステップエッジは $7\times 7$ ユニットの一辺に沿って直線的になってくることが分かり、3方向のステップが取り得ることが考えられた。直線的に揃ったステップエッジは $7\times 7$ ユニット単位で揺らいでいることが分かり、 $7\times 7$ 構造が全面を完全に覆った840°Cの表面においても、その現象が確認された。

### 2. UHV NC-AFMによる原子像観察

一定加振方式のFM検出を用いたUHV NC-AFMを開発し、既にSTMで原子像観察されているSi(111) $7\times 7$ 構造、Si(100) $2\times 1$ 構造の観察、及びSTMでは観察不可能な絶縁物であるサファイアとポリプロピレンの結晶表面の観察を行った。その結果、Si表面の観察ではSTMと同様な構造がNC-AFMで観察された。Si(100) $2\times 1$ 構造ではダイマーの個々の原子まで分離できており、STM以上の分解能が得られた。絶縁物の観察では、サファイア(1000)表面において原子像観察までには至らなかったが $3\sqrt{3}\times 3\sqrt{3}$ 構造と $\sqrt{31}\times \sqrt{31}$ 構造といった長周期構造が観察でき、ポリプロピレンフィルムにおいてはポリプロピレンの分子鎖

が明瞭に観察できた。このように、UHV NC-AFM では STM と同等か、それ以上の高分解能観察が可能であることが分かった。

### 3. NC-AFM 像と STM 像の比較

Si(111) 7×7 構造、Si(100) 2×1 構造、及び酸素を吸着させた Si(111) 7×7 構造において STM 像と NC-AFM 像との比較を行った。STM 観察では試料バイアス電圧の極性によっても画像が異なるように、幾何学的な表面形状以外の情報が含まれた画像となる。一方、NC-AFM では静電気力の影響を無視すれば、幾何学的な表面形状をより正確に反映しているものと考えられ、Si(100) 2×1 表面のようなより平坦な表面においては STM 以上の水平方向の分解能が得られるため、より正確な表面構造を解析できる可能性が示された。また酸素を吸着させた表面においても STM と NC-AFM を比較しながら表面形状を解析することで、正確な表面形状が把握できるだけでなく、吸着状態も予測できる可能性を示すことができた。

### 4. UHV NC-AFM による表面電位像観察

原子像観察可能な UHV NC-AFM と同様に、比較的硬いカンチレバーを用いて静電気力の勾配を検出する方式の UHV SKPM を開発した。Ag 及び Au を蒸着した Si(111) 7×7 表面の表面電位観察では、10 meV 程度の電位分解能で原子レベルの電位分布を観察することができた。原子レベルの電位分布は表面の局所電子密度を反映していると解釈することで説明でき、一般的な仕事関数との比較とは必ずしも一致しないことがわかった。一方、一般的な仕事関数との関係は CPD 像のバックグラウンドの値がそれを反映しており、同じ p 型の基板において Au の被覆率が大きい程仕事関数が大きく、また同じ被覆率ならば n 型より p の方が仕事関数が大きいという結果が得られ、一般的に考えられる仕事関数の大小関係と一致した結果であった。

高温下で起こる化学的・物理的な現象や年々微細化するデバイス開発に欠かすことのできない薄膜成長のメカニズムを解明するためには、その場観察によ

る原子スケールの構造解析が非常に重要な役割を果たす。また、より実用的な試料には必ず絶縁体が含まれるようになり、このような試料に対しても原子スケールでの構造解析が必要となる。従って、本研究で 800°C を越える高温下での原子スケールでの構造解析が可能であり、又、絶縁体に対しても UHV NC-AFM により STM と同様な原子スケールでの構造解析が可能であることを立証できたことは、非常に大きな成果であり、高温 STM は現在では温度可変 SPM として多くの研究者が利用している。

現在の温度可変 SPM では、25K から 800°C を超える温度範囲で原子レベルの観察が可能であるが、全く同じ場所をその温度範囲で観察することはできない。これは、高温と低温での温度制御方式の違いもあるが、熱ドリフトを SPM のスキャンでカバーできる範囲(5~10 $\mu$ m)に抑え込むことは、非常に困難である。現状の SPM ステージにおいてもドリフトを更に抑えられる構造や熱膨張係数を考慮した材質選定により、まだまだ改善される可能性は大きい。全温度範囲をカバーするためには、別な方法で試料位置を認識し、探針との位置関係を維持できるようにする必要がある。その一つの方法として SEM との複合化が挙げられる。現在では温度可変に限らず、ある特定の場所を SPM 観察するために高分解能 UHV FE-SEM に STM が搭載されたり、逆に UHV-STM に小型 FE-SEM が搭載されるといった複合装置が増える傾向にある。

UHV NC-AFM においては STM と同等か、それ以上の分解能が得られているが、未だ原子分解能が得られるメカニズムが解明されておらず、その原子像の良し悪しは STM に比べ探針先端の状態に非常に敏感に影響される。NC-AFM を STM と同等の安定性・再現性で使用できるようにするためには、更に以下のような研究を進展させる必要がある。

- 1) 安定な原子像が得られる探針先端の状態の解明と確立
- 2) 探針-試料間距離を比較的大きくし探針が試料に接触し難くするためのカンチレバーの小振幅発振化(変位検出感度向上)
- 3) 水平方向の力にも敏感にし探針が試料に接触し難くするための垂直/水平二方向の力検出による Z 軸フィードバック方式
- 4) 探針状態の安定化のための探針フルメタル化

また、SKPMによる電位像観察では、従来マクロの領域で議論されていた仕事関数では説明できない高分解能な電位分布も観察されており、この原子レベルの電位像観察を含めたNC-AFMの潜在能力を引き出すためには、更なる研究が必要とされる。



## 謝辞

本論文がこのようにまとまるに至ったのは、終始、懇切なご指導、ご鞭撻をいただきました静岡大学電子工学研究所 福田安生教授のお陰であり、心より感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、ご多忙中、懇切に内容の検討をいただき、ご指導、ならびにご助言を賜りました静岡大学電子工学研究所 田部道晴教授、村上健司助教授、静岡大学工学部 立岡浩一教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたって、日本電子株式会社および関係会社の関連部署の方々に深くお礼申し上げます。特に、UHV-STM 全般にわたる責任者であった現半導体機器事業部長取締役の岩槻正志氏には多岐にわたる指導と励ましをしていただきました。更に、電子光学機器本部 SAG-4 技チーム主任研究員の佐藤智重氏には、本研究を進めるにあたり貴重なご助力、ご助言をいただきました。両氏には、心より感謝いたします。また、実験の遂行にあたり様々なご協力をいただいた SAG-3 技チームの池尾信行氏、現電子光学機器営業本部販促グループの鈴木克之氏、SAG-4 技チームの米井和則氏に感謝いたします。

最後に、公私にわたりお世話になった、静岡大学電子工学研究所ナノデバイスプロセス研究室の諸氏に感謝いたします。

## 論文目録

### A. 本論文に関係する研究論文

1. 論文題目    Observation of surface reconstruction on silicon above 800°C using the STM.  
著者名        **S. Kitamura**, T. Sato, M. Iwatsuki  
掲載誌        Nature **351**, 215-217 (1991)
  
2. 論文題目    Observation of 7x7 reconstructed structure on the silicon (111) surface using ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscopy.  
著者名        **S. Kitamura**, M. Iwatsuki  
掲載誌        Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L145-L148 (1995)
  
3. 論文題目    Observation of silicon surface using ultrahigh-vacuum noncontact atomic force microscopy.  
著者名        **S. Kitamura**, M. Iwatsuki  
掲載誌        Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L668-L671 (1996)
  
4. 論文題目    Observation of silicon surface using ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope.  
著者名        **S. Kitamura**, K. Suzuki, M. Iwatsuki  
掲載誌        Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 3765-3768 (1998)
  
5. 論文題目    High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope.  
著者名        **S. Kitamura**, M. Iwatsuki  
掲載誌        Appl. Phys. Lett. **72**, 3154-3156 (1998)
  
6. 論文題目    High resolution imaging of contact potential difference using a novel ultrahigh vacuum non-contact atomic force microscope technique.  
著者名        **S. Kitamura**, K. Suzuki, M. Iwatsuki  
掲載誌        Appl. Surf. Sci. **140**, 265-270 (1999)

7. 論文題目 Atomic-scale variations in contact potential difference on Au/Si(111) surface in ultrahigh vacuum  
 著者名 **S. Kitamura**, K. Suzuki, M. Iwatsuki, C. B. Mooney  
 掲載誌 Appl. Surf. Sci. **157**, 222-227 (2000)
8. 論文題目 超高真空 SPM による原子レベルの電位像観察.  
 著者名 北村真一、鈴木克之、岩槻正志  
 掲載誌 表面科学 **22**, 292-300 (2001)
9. 論文題目 超高真空走査ケルビンプローブ顕微鏡による原子レベルの電位像観察.  
 著者名 北村真一、鈴木克之、岩槻正志、福田安生  
 掲載誌 静岡大学大学院電子科学研究科研究報告 第 24 号, 11-16 (2003)
10. 論文題目 Mapping Contact Potential Differences with Noncontact Atomic Force Microscope using Resonance Frequency Shift Versus Sample Bias Voltage Curves  
 著者名 **S. Kitamura**, K. Yonei, M. Iwatsuki, C. B. Mooney, Y. Fukuda  
 掲載誌 Jpn. J. Appl. Phys. **44**, 8113-8115 (2005)

## B. その他の論文

1. 論文題目 Scanning Tunneling Microscope(STM) for Conventional Transmission Electron Microscope(TEM).  
 著者名 M. Iwatsuki, Kenichi Murooka, **S. Kitamura**, K. Takayanagi, Y. Harada  
 掲載誌 J. Electron Microsc. **40**, 48-53 (1991)
2. 論文題目 Observation of surface reconstruction and nano-fabrication on silicon under high temperature using a UHV-STM.  
 著者名 M. Iwatsuki, **S. Kitamura**, T. Sato, T. Sueyoshi  
 掲載誌 Appl. Surf. Sci. **60/61**, 580-586 (1992)
3. 論文題目 Scanning Tunneling Microscopy Study of the 16-Structure Appearing on a Si(110) Surface.  
 著者名 Y. Yamamoto, **S. Kitamura**, M. Iwatsuki  
 掲載誌 Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L635-L637 (1992)

4. 論文題目 Nano-fabrication on silicon at high temperature in a UHV-STM.  
著者名 M. Iwatsuki, **S. Kitamura**, T. Sato, T. Sueyoshi  
掲載誌 Nanotechnology **3**, 137-141 (1992)
  
5. 論文題目 Dynamic Observation of Ag Desorption Process on Si(111) Surface by High-Temperature Scanning Tunneling Microscopy.  
著者名 T. Sato, T. Sueyoshi, **S. Kitamura**, M. Iwatsuki  
掲載誌 Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 2923-2928 (1993)
  
6. 論文題目 Comparative Surface Studies at Atomic Resolution with Ultrahigh Vacuum Variable-Temperature Atomic Force Microscopes.  
著者名 M. Iwatsuki, K. Suzuki, **S. Kitamura**, M. Kersker  
掲載誌 Microsc. Microanal. **5**, 208-215 (1999)
  
7. 論文題目 Initial adsorption process of Si atoms on Si(111)7×7 surface studied by scanning tunneling microscopy.  
著者名 T. Sato, **S. Kitamura**, M. Iwatsuki  
掲載誌 Surf. Sci. **445**, 130-137 (2000)
  
8. 論文題目 Surface diffusion of adsorbed Si atoms on the Si(111)7×7 surface studied by atom-tracking scanning tunneling microscopy  
著者名 T. Sato, **S. Kitamura**, M. Iwatsuki  
掲載誌 J. Vac. Sci. Technol.A **18**, 960-964 (2000)
  
9. 論文題目 Development of Low Temperature Ultrahigh Vacuum Atomic Force Microscope/Scanning Tunneling Microscope.  
著者名 K. Suzuki, M. Iwatsuki, **S. Kitamura**, C. B. Mooney  
掲載誌 Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 3750-3752 (2000)
  
10. 論文題目 原子分解能 SKPM による半導体材料への応用法.  
著者名 北村真一、鈴木克之、岩槻正志  
掲載誌 応用物理 **70**, 1208-1210 (2001)

11. 論文題目 Oxygen-atom vacancies imaged by a noncontact atomic force microscope operated in a atmospheric pressure of N<sub>2</sub> gas  
著者名 A. Sasahara, **S. Kitamura**, H. Uetsuka, H. Onishi  
掲載誌 J. Phys. Chem. B **108**, 15735 (2004)
11. 論文題目 An ultrasmall amplitude operation of dynamic force microscopy with second flexural mode  
著者名 S. Kawai, D. Kobayashi, **S. Kitamura**, S. Meguro, H. Kawakatsu  
掲載誌 Appl. Phys. Lett. **86**, 193107-1 (2005)
12. 論文題目 An ultrahigh vacuum dynamic force microscope for high resonance frequency cantilevers  
著者名 S. Kawai, **S. Kitamura**, D. Kobayashi, S. Meguro, H. Kawakatsu  
掲載誌 Rev. Sci. Instrum. **76**, 083703-1 (2005)
13. 論文題目 Dynamic lateral force microscopy with true atomic resolution  
著者名 S. Kawai, **S. Kitamura**, D. Kobayashi, H. Kawakatsu  
掲載誌 Appl. Phys. Lett. **87**, 173105-1 (2005)