Osaka University Knowledge Archive

Title	非接触原子間力顕微鏡の画像化機構と静電気力測定の超高分解能化への応用に関する研究
Author(s)	内橋, 貴之
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3143945
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

甲6362

非接触原子間力顕微鏡の画像化機構と静電気力測定の超高分解能化への応用に関する研究

1998年

内橋 貴之

非接触原子間力顕微鏡の画像化機構と
静電気力測定の超高分解能化への応用に関する研究

1998年

内橋　貴之

内容梗概

本論文は、筆者が大阪大学工学研究科電子工学専攻博士後期課程在学中に行った、非接触原子間力顕微鏡の画像化機構と静電気力測定の超高分解能化への応用に関する研究をまとめたものであり、全体は６章から構成されている。以下、各章ごとの概略を述べる。

第１章　序論

本章では接触モードの原子間力顕微鏡(AFM)による単原子観察の問題点について述べ、非接触 AFM の開発に至る背景と非接触 AFM に対する原子分解能像の観察条件と画像化機構の研究の重要性について述べた。さらに固体表面の電荷分布を高分解能に観察することの意義と AFM を用いた静電気力測定による表面電気物性の観察に関するこれまでの研究を概観し、本研究の背景を明らかにした。最後に、本研究の目的と本論文の構成を示した。

第２章　非接触 AFM の測定原理と装置構成

本章では非接触 AFM の動作原理とその特性について述べた。

非接触 AFM では探針と試料間に働く相互作用を、探針ー試料間距離に対する変化を利用して画像化を行うため、相互作用の距離依存性を理解する事が重要である。そこで、探針ー試料間に働く力勾配の距離依存性（力勾配曲線）の定性的な特徴について、２原子間に働く Lennard-Jones ポテンシャルを例に取り説明した。次に、周波数変調(FM)検出方式非接触 AFM の動作原理について述べ、振動させたカンチレバーの共振周波数の変化から、探針に働く力勾配を検出できることを示し、FM 検出方式非接触 AFM の装置構成について述べた。また、カンチレバーを振動させるために、２つの動作モード（加振振幅一定モードと振動振幅一定モード）があることを述べ、本研究では、探針と試料の破壊を極力抑え、再現性良く力勾配曲線を測定するために加振振幅一定モードを使用したことを述べた。

非接触 AFM で測定された力勾配曲線から探針と試料との相互作用を検討する時、探針と試料が接触状態か非接触状態かを明確に定義し、その物理的意味を明らかにしておく必要がある。そこで、本実験では探針先端に働く力が引力から斥力に移行する距離、すなわちカンチレバーの振動振幅が減少し始める位

置を接触点と定義した。さらに、加振振幅一定モードで測定された力勾配曲線の接触領域では、カンチレバーの振動振幅が減少するため、圧電体の変位量と実際の探針ー試料間距離が一致しないことを述べた。

最後に、周波数シフトの検出感度とノイズに対するカンチレバーの振動振幅依存性から、最も良い S/N(信号/雑音)が得られる最適な振動振幅の大きさについて理論的、実験的に検討を行った。現有の回路構成では S/N が最も良くなる最適なカンチレバーの振動振幅は 30 $Å_{rms.}$～40 $Å_{rms.}$ であることがわかった。

第３章　非接触 AFM による Si(111)7×7 再構成表面の観察条件と画像化機構

本章では、不飽和結合手（ダングリングボンド）を有し化学的に非常に活性で、かつ電子状態や構造が良く知られた Si(111)7×7 再構成表面を試料として、非接触 AFM の原子分解能での観察条件と画像化機構の研究を行った結果について述べた。

Si(111)7×7 再構成表面上では、周波数シフトが探針ー試料間距離の減少に対して連続的に変化する場合と不連続に変化する場合の２種類の力勾配曲線が得られることを初めて見出した。次に、これら２種類の力勾配曲線と原子分解能像との相関を調べた結果、力勾配曲線が連続的に変化する場合には、S/N の低い画像しか得られず、不連続に変化する場合には S/N の高い画像が得られることがわかった。S/N の高い原子分解能像を安定に観察するための条件は、力勾配曲線が不連続に変化する時に不連続な変化が起こる探針ー試料間距離で画像化を行う必要があることを明らかにした。

次に、非接触 AFM で Si(111)7×7 再構成表面の最外層にある Si 吸着原子（アダトム）の４種類のサイトに依存したコントラストを持つ画像が得られることを示し、そのコントラストの原因をシミュレーション計算によるアダトムの高さ、結合の堅さ、電荷量、活性度と比較、検討を行った。これから、アダトムのサイトに依存したコントラストは、アダトムの電荷量または化学的な活性度の違いを反映している可能性があることを示した。

最後に、力勾配曲線が不連続に変化する原因を探針と試料との物理結合と化学結合によるポテンシャル曲線を考慮に入れたモデルから説明出来ることを提案し、S/N の低い画像は探針と試料とのファンデルワールス力や静電気力によって、S/N の高い画像は探針に付着した Si 原子のダングリングボンドと Si アダトムのダングリングボンドとの共有結合による力で画像化されている可能性があることを明らかにした。

第４章　原子スケールでのフォーススペクトロスコピー

本章では、Si(111)7×7 再構成表面で原子スケールのフォーススペクトロスコピーを行い、さらにフォーススペクトロスコピー測定によって第３章で提案した画像化機構のモデルの検証を行った。

原子スケールでのフォーススペクトロスコピーの測定によって、ダングリングボンドを有するアダトム上では共有結合による力が働き、力勾配曲線に不連続な変化が見られ、ダングリングボンドのないアダトム間の隙間上では共有結合による力は寄与せず、力勾配曲線が連続的に変化することを見出した。これらの結果は第３章で示した力勾配曲線の不連続な変化が探針と試料間の共有結合によって生じているとするモデルから予想される結果に一致することを示した。

また、実験で得られた力勾配曲線での、不連続な変化が起こる前後の周波数シフトの比 5.3 がシミュレーション計算で得られた、探針に働くファンデルワールス力と共有結合による力勾配の大きさとの比 5-6 に良く位置することを示し、第３章で提案した画像化機構のモデルが妥当であることを示した。

さらに、フォーススペクトロスコピーの測定によって、Si(111)7×7 再構成表面の原子分解能像で観察される、アダトムの高さとコーナーホールの深さが同程度になっている特異な波形が説明できることを示し、非接触 AFM で画像化されるアダトムの大きさは、探針と試料との間に共有結合が形成される領域を示していることを明らかにした。

第５章　非接触 AFM を用いた静電気力測定の超高分解能化

本章では、FM 検出方式非接触 AFM を静電気力測定に応用し、静電気力測定の超高分解能化を行った結果について述べた。静電気力測定の超高分解能化を目的として２つの方式（静電気力差し引き（周波数分割）方式と周波数分割・時分割併用方式）を開発し、それによって静電気力測定の超高分解能化を実現した。

最初に、静電気力差し引き方式による静電気力測定の原理について述べ、静電気力測定の超高分解能化を行った結果について述べた。電圧印加前後の力勾配曲線とシリコン酸化膜の凹凸測定から、この方式で凹凸と静電気力の分離ができることを実証した。さらに、シリコン熱酸化膜で凹凸と静電気力の同時測定を行った結果、シリコン酸化膜中にトラップされた正電荷と思われる静電気力分布が観察できた。静電気力差し引き方式によって、静電気力測定の３次元

性能を従来に比べて約 2×10^3 倍向上することができた。

次に、周波数分割・時分割併用方式による静電気力測定の測定原理を述べ、原子分解能の観察条件と静電気力測定の超高分解能化を行った結果について述べた。n-GaAs(110)劈開面で力勾配曲線の減衰距離を測定した結果、凹凸と静電気力を原子分解能で測定するための観察条件は、探針－試料間距離 z が $2<z<5$ Åであることを明らかにした。また、n-GaAs(110)劈開面の正に帯電した欠陥を原子分解能で観察することに成功した。周波数分割・時分割併用方式によって、静電気力測定の３次元性能を従来に比べて約 2×10^4 倍向上することができた。

第６章　結論

本章では、本研究で得られた成果を総括し今後の課題を示す。

目 次

第１章　序論 **1**
1.1　研究背景 1
1.1.1 非接触 AFM の画像化機構と原子分解能観察条件について ... 1
1.1.2 静電気力測定の超高分解能化について 3
1.2　本研究の目的 5
1.3　本論文の構成 5
第１章の参考文献 6

第２章　非接触 AFM の測定原理と装置構成 **9**
2.1　緒言 9
2.2　探針と試料間に働く力と力勾配の距離依存性 9
2.3　FM 検出方式非接触 AFM の動作原理 11
2.4　FM 検出方式非接触 AFM の装置構成 13
2.4.1回路構成 13
2.4.2AFM 探針 14
2.4.3超高真空排気系 15
2.4.4AFM ユニット 16
2.5　加振振幅一定モードと振動振幅一定モードの比較 17
2.6　探針と試料との接触点の実験的定義 18
2.7　力勾配曲線の接触領域における探針－試料間距離の意味 21
2.8　カンチレバーの振動振幅の最適化 .....
221　2.8.1 周波数シフトの大きさに対するカンチレバーの振動効果の検討 21
2.8.2 周波数シフトの検出限界に関する検討 24
2.8.3 周波数シフトの S/N に関する検討 26
2.9　結言 27
第２章の参考文献 28

第３章　非接触 AFM による Si(111)7×7 再構成表面の観察条件と画像化機構 **29**
3.1　緒言 29
3.2　Si(111)7×7 再構成表面について 29
3.3　Si(111)7×7 再構成表面での観察条件に関する検討 32

3.3.1Si(111)7×7 再構成表面での力勾配曲線の測定結果 32
3.3.2 2種類の力勾配曲線と原子分解能像の相関 34
3.4 Si(111)7×7 再構成表面での画像化機構に関する検討 36
3.4.1 アダトムのサイトに依存したコントラスト 36
3.4.2 ポテンシャルモデルによる画像化機構の検討 40
3.4 結言 42
第3章の参考文献 43

第4章 原子スケールでのフォーススペクトロスコピー 45
4.1 緒言..... 45
4.2 フォーススペクトロスコピーの測定方法 45
4.3 Si(111)7×7 再構成表面でのフォーススペクトロスコピーの測定結果 ... 47
4.4 探針ー試料間相互作用に対する共有結合とファンデルワールス力の寄与に関する検討 49
4.5 力勾配曲線のサイト依存性と画像の波形との相関 50
4.6 結言 53
第4章の参考文献 54

第5章 非接触 AFM を用いた静電気力測定の超高分解能化 55
5.1 緒言 55
5.2 電圧印加時の探針ー試料間の相互作用 55
5.3 静電気力差し引き方式による凹凸と静電気力の同時測定 58
5.3.1 測定原理と装置構成 58
5.3.2 シリコン酸化膜試料について 60
5.3.3 ファンデルワールス力と静電気力の分離方法の検証 60
5.3.4 シリコン酸化膜での凹凸と静電気力の同時測定 63
5.4 周波数分割・時分割併用方式による静電気力測定 65
5.4.1 測定原理と装置構成 65
5.4.2 n-GaAs(110)試料について 68
5.4.3 凹凸と静電気力の原子分解能での観察条件の実験的検討 69
5.4.4 n-GaAs(110)面での凹凸と静電気力分布の同時測定 71
5.5 結言 79
第5章の参考文献 80

第6章　結論　82

謝辞　86

付録　87

研究業績　91

第１章

序論

1.1　研究背景

1.1.1 非接触 AFM の画像化機構と原子分解能観察条件について

<u>接触 AFM の問題点と限界</u>

1986 年に開発された静的（スタティック）モードの接触領域で動作する原子間力顕微鏡（AFM）[1,2]（図 1-1）は、探針先端と試料表面との間に働く原子間力を検出するので、走査型トンネル顕微鏡(STM)では観察出来ない絶縁性の試料でもその表面構造を高分解能に測定できる装置として発展してきた。しかし、「AFM は本当に探針先端の１個の原子と試料表面の１個の原子の間に働く単一の原子間力を測定しているのか？」という疑問が投げかけられていた。

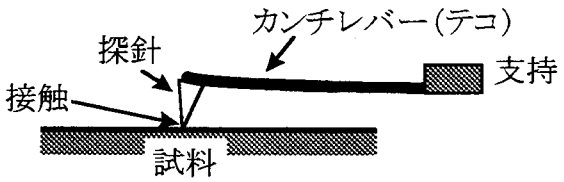


図1-1 スタティックモード接触AFMの模式図。

開発された当初、探針と試料表面との間に働く力の距離依存性が強い接触（斥力）領域で、グラファイト(HOPG)[3]や２硫化モリブデン(MoS_2)[3]、窒化ホウ素(BN)[4]などの層状物質を原子分解能で観察した例が多数報告された。しかしながら、10^1～10^4nN もの強い斥力荷重が探針先端に加わった状態で観察されており、探針先端の１個の原子あるいは試料表面の１個の原子が塑性変形を起こさずに支えられる荷重の限界（単原子荷重限界）を大きく上回っており、非常に多数の原子と原子との接触が起こっているはずだとの指摘があった。その後、層状物質では探針先端に付着した劈開片（フレーク）と試料表面との大面積の摩擦によって格子像を画像化しているのではないかとのモデルが提案された[5]。また、STM では観察される原子レベルの欠陥が AFM では観察できないという結果も報告された。そこで、単原子観察条件として「結合エネルギーが大きく強い荷重が加わっても劈開が起こりにくい、３次元イオン結晶での原子分解能観察と大面積の接触では実現できない急峻な単原子ステップの観察」が次の課題とされた。これらの課題に対して、NaCl[6]、LiF[7]、KBr[8]などの原子分解能観察や点欠陥のような非周期性の原子構造の観察[9]、原子ステップ近傍での原子分解能観察[2, 10,11]が実現されている。また、F.Ohnesorge 等による溶液中での $CaCO_3$ 表

面のAFM測定より、探針先端1個の原子を破壊しないで測定できる斥力の荷重限界が0.1nN以下であることが明らかにされた[10]。

これらの研究から、荷重を十分小さくすることにより接触AFMであっても単原子観察が可能だと信じられるようになりつつある。しかし、柔らかいカンチレバー（力を測定するためのテコ）を用いる接触AFMでは、探針全体に働く強いファンデルワールス引力によってカンチレバー先端が試料側へジャンプしてしまう。その結果、カンチレバー先端の探針が試料に接触した時、0.1nN以上の斥力荷重が探針に働き、探針先端あるいは試料表面の破壊が起こる。.このような問題から0.1nN以下の荷重でAFM測定を実現するための条件は技術的に非常に厳しい。

ダイナミックモードAFMによる単原子観察の試み

探針と試料表面とを接触させずに測定する非接触AFMでは、探針に働く荷重を極めて小さくできる。スタティックモードの非接触AFMでは、探針ー試料間距離を近づけた時に生じる探針の試料側へのジャンプを避けるために堅いカンチレバーを用いる必要がある。しかし堅いカンチレバーを用いた場合、力の検出感度が不足するため高分解能観察は困難である。また、室温ではカンチレバーとカンチレバーの変位検出器との間の熱ドリフトによる距離の変化によって、探針と試料との相互作用によるカンチレバーの真の変位を精度良く検出できないので、絶対的な力の大きさを測定できない[12]。

そこで、力の検出感度を高めるために、カンチレバーを大振幅で振動させる動的（ダイナミック）モードの非接触AFMでカンチレバーのQ値を利用した微少力の検出が試みられた。ダイナミックモードの非接触AFMでは、力の検出に使われる信号はカンチレバーと変位検出器の距離の変化に無関係であるため、前述の問題も解決できる。

ダイナミックモードの非接触AFM（図1-2）には、スロープ検出方式[13]とFM検出方式[14]がある。スロープ検出方式は、カンチレバーの振動振幅あるいは位相の変化から探針に働く力勾配を検出する。実際に、探針と試料間に働くファンデルワールス力[13]、磁気力[15,16]、静電気力[17,18]などの測定が行われてきた。この方式では、Q値が増加するほど力勾配の検出感度は向上する。しかし、Q値が高すぎると振動振幅あるいは位相の過渡特性が悪化するため高速動作ができないという欠点がある。一方、FM検出方式はカンチレバーの共振周波数の変化から力勾配を検出する。この方式では、Q値の増加によって検出感度が向上し、かつ共振周波数の過渡特性は問題とならないためにQ値が高くなる環境でも高速動作が可能になる[14]。

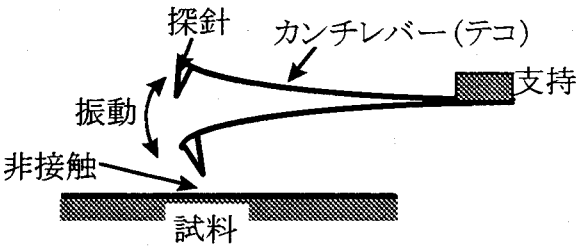


図1-2 ダイナミックモード非接触AFMの模式図。

これまでに、小振幅でカンチレバーを振動させたFM検出方式非接触AFMで、

Si(111)清浄表面[19]や KCl(100)表面[12]の高分解能観察が試みられてきた。しかしながら、原子ステップは観察できたが表面の原子配列は観察できず、水平方向の分解能は原子スケールに達していなかった。

一方、カンチレバーの Q 値を利用して、探針に働く荷重を弱めるタッピングモード（ダイナミックコンタクトモード）の AFM が開発された[20]。この方法では、探針に働く荷重が約 0.3nN 程度まで小さくなり、接触 AFM に比べて荷重を極めて小さくできるので単原子観察の実現が期待された。しかしながら、タッピングモードの AFM でも原子分解能観察が成功した例はこれまで報告されていない。

非接触 AFM による原子分解能の実現と課題

最近になって、大振幅でカンチレバーを振動させた FM 検出方式の非接触 AFM で、Si(111)7×7 再構成表面のアダトムとコーナーホールが非常に狭い範囲ではあるが観察できたという報告[21]や不安定ではあるが比較的広い範囲で観察できたという報告[22]が相次いでなされた。これらの結果から、FM 検出方式の非接触 AFM は原子分解能を有していることが示された。その直後、化合物半導体である InP(110)劈開面で原子レベルの欠陥や吸着物、さらには熱拡散による欠陥の移動などの観察結果が報告され[23,24]、非接触 AFM が欠陥の動的過程の研究にも極めて有用であることが示された。

しかしながら、Si(111)7×7 再構成表面のようにアダトム間の距離が他の多くの表面の原子間隔よりかなり長く、またコーナーホールのような約 2Å もの大きな凹凸を持つ構造でさえ、非接触 AFM による画像化は不安定である。さらに、世界でも数グループしか非接触 AFM で原子分解能測定に成功しておらず、安定に原子分解能観察が行えるまでには至っていない。また、「非接触 AFM でどのような情報量を像として見ているのか？」といった課題も残されたままである。非接触 AFM 像の解釈の難しさは、それが単なる表面の幾何学的構造だけでなく、測定時の探針と試料との相互作用によって、得られる画像が強く影響されることにある。特に Si(111)7×7 表面のような非常に活性な表面では、探針と試料間にはファンデルワールス力や静電気力などの物理的相互作用のみならず、共有結合のような化学的相互作用が働くと考えられる。これらのどの相互作用が最も画像化に寄与しているかは実験的に明らかになっていない。非接触 AFM を様々な分野に応用するためには、画像化に寄与する探針と試料の相互作用を理解し、安定に原子分解能測定を行うための観察条件や画像化の機構を明らかにすることが必要不可欠である。

1.1.2 静電気力測定の超高分解能化について

AFM を用いた微視的静電気力測定の必要性と空間分解能の向上について

表面電位をはじめとする表面電気物性の高分解能測定は、1)表面の欠陥やステップエッジなどに存在する帯電電荷とのクーロン相互作用が極めて重要な役

割を担っている吸着、表面化学反応、薄膜成長などの原子スケールでの表面プロセス、2)半導体素子の微細加工技術に付随した不純物注入やアニール処理による不純物濃度分布の揺らぎ等の物性、2)摩擦帯電や接触帯電の機構に関する情報を与えるものとして、その応用範囲は極めて広い。

従来の固体表面の電気的情報、特に表面電位の測定手法としてはケルビン法が最も普及している。ケルビン法では、対向した電極間の静電容量の変化によって誘起された振動電流がゼロになるような外部の印加電圧から表面電位を得ることが出来る。電極サイズを微少化することによって、顕微観察が試みられているが、振動電流は電極面積に比例して急激に減少するため、実際上、10μm以下の分解能で測定することは困難である[25)]。

AFMは探針と試料間に働く力学的相互作用が測定できることから、探針と試料との静電気的相互作用も高分解能に検出が可能である。AFMによる静電気力測定の方法は、Kelvin probe force microscopy(KPFM)[26)]、Scanning Maxwell stress microscopy(SMM)[27)]をはじめとして、数種類提案されている。KPFMはカンチレバーを共振周波数で、SMMは非共振周波数で振動させるダイナミックモードのAFMである。静電気力測定には探針と導電性基板との間に交流電圧を印加し、電場が、探針上に誘起された電荷に及ぼすクーロン力の振動をカンチレバーの振動振幅を介して検出する。従来のケルビン法では振動電流を利用していたのに対してKPFMでは静電気力の振動を利用して、表面電位を得る。さらに、静電気力測定と同時に表面の幾何学的構造も測定できる。実際に、表面電位[26,28)]、半導体の不純物分布[29,30)]のみならず、薄膜の誘電率と周波数分散[31,32)]、および膜厚[33)]などの情報が1μm以下の横方向分解能で画像化されている。また絶縁体表面への微視的な帯電とその散逸機構の研究も数多く行われてきている[17,18,34,35)]。しかし、従来探針の先鋭化[36)]と機械変調[37)]を併用して静電気力の距離依存性を強めることで静電気力測定の空間分解能の向上が行われてきたが、個々の電荷を分解するのに必要な数Å、すなわち原子スケールの分解能には到達していなかった。空間分解能が向上しなかった主な理由としては次の4つが挙げられる。

1）力の検出感度を上げるために探針と試料の距離を十分近づけることが出来なかった。
2）静電気力と同時測定する凹凸測定の空間分解能が低かった。
3）試料表面の凹凸変化に伴う探針と試料の距離の変化と、静電気力の変化との分離が不十分で、距離制御の精度が悪かった。
4）静電気力の検出感度の不足。

このような問題を克服するための技術的な改良が、静電気力の超高分解能化には必要不可欠である。

1.2　本研究の目的

本研究の目的は、非接触 AFM での探針と試料との相互作用を明らかにし、原子分解能を安定に得るための観察条件と画像化機構を解明する事にある。特に最表面原子がダングリングボンドを有し、非常に活性である Si(111)7×7 再構成表面に絞って研究を行った。具体的には、力勾配曲線と原子分解能像の相関から原子分解能像の観察条件を検討し、画像化機構のモデルを提案する。また原子スケールのフォーススペクトロスコピーの測定を行い、モデルの妥当性について検討を行う。次に、FM 検出方式非接触 AFM を静電気力測定に応用し、静電気力測定の超高分解能化を行う。

1.3　本論文の構成

各章の概要を以下に述べる。

第 2 章　非接触 AFM の測定原理と装置構成

最初に AFM の探針と試料間に働く力と力勾配の距離依存性の定性的な特徴について Lennard-Jones のポテンシャルを例に取り説明する。次に、FM 検出方式による非接触 AFM の測定原理について詳細に述べ、カンチレバーの共振周波数を検出することで、探針と試料間に働く力勾配の測定が出来ることを示す。また、測定に必要な装置構成と個々の重要な構成要素について述べる。次に、探針と試料との実験的な接触点の定義について述べ、加振振幅一定モードでの力勾配曲線の接触領域における探針－試料間距離の意味について述べる。最後に、周波数シフトの大きさと検出限界に対するカンチレバーの振動振幅依存性から、最も良い S/N が得られる最適な振動振幅の大きさについて検討を行う。

第 3 章　非接触 AFM による Si(111)7×7 再構成表面の観察条件と画像化機構

Si(111)7×7 再構成表面の原子分解能での観察条件と画像化機構の研究を行った結果について述べる。最初に、本研究で初めて見出した 2 種類の力勾配曲線と振動振幅曲線の特徴について述べ、次に力勾配曲線と原子分解能像との相関を示す。この結果から原子分解能像を安定に測定するための観察条件を明らかにする。また、サイトに依存したコントラストを持つ画像を示し、そのコントラストの原因についても検討する。これらの結果は、探針と試料との物理結合と化学結合によるポテンシャルエネルギー曲線を考慮に入れたモデルで説明できることを提案し、非接触 AFM の画像化機構を明らかにする。

第４章　原子スケールでのフォーススペクトロスコピー

Si(111)7×7 再構成表面で、原子スケールのフォーススペクトロスコピーの測定を行った結果を示し、第３章で提案した画像化機構のモデルの検証を行う。またフォーススペクトロスコピーの測定によって、原子分解能像で得られる特異な波形が説明できることを示す。

第５章　非接触 AFM を用いた静電気力測定の超高分解能化

FM 検出方式非接触 AFM を用いて、静電気力測定の超高分解能化を行った結果について述べる。最初に、探針と試料間に電圧を印加した場合の探針に働く力勾配について述べる。次に、静電気力差し引き方式による静電気力測定の原理について述べ、シリコン熱酸化膜で凹凸と静電気力の同時測定を行った結果について述べる。最後に周波数分割・時分割併用方式による静電気力測定の測定原理を述べ、n-GaAs(110)劈開面で正に帯電した欠陥の原子分解能観察を行った結果について述べる。これらの結果から、今回開発した非接触 AFM を利用した静電気力測定は、従来の静電気力測定に比べて感度、分解能共に飛躍的に向上していることを示す。

第６章　結論

本研究で得られた結果を総括し、今後の課題を述べる。

第１章の参考文献

1) G.Binnig, C.F.Quate and Ch.Gerber, Phys.Rev.Lett. 56, 930(1986)
2) G.Binnig, Ultramicroscopy 42-44, 7(1992)
3) G.Binnig, Ch.Gerber, E.Stoll, T.R.Albrecht and C.F.Quate, Europhys.Lett. 3 , 1281(1987)
4) T.R.Albrecht and C.F.Quate, J.Appl.Phys. 62, 2599(1987)
5) F.F.Abraham and I.P.Batra, Surf.Sci. 209, L125(1989)
6) G.Meyer and N.M.Amer, Appl.Phys.Lett. 56, 2100(1990)
7) E.Meyer, H.Heinzelmann, H.Rudin and H.-J.Güntherodt, Z.Phys.B 79, 3(1990)
8) F.J.Giessibl and G.Binnig, Ultramicroscopy 42-44, 281(1992)
9) M.Ohta, T.Konishi, Y.Sugawara, S.Morita, M.Suzuki and Y.Enomoto, Jpn.J.Appl.Phys. 32, 2980(1993)

10) F.Ohnesorge and G.Binnig, Science **260**, 1451(1993)
11) L.Howald, H.Haefke, R.Lüthi, E.Meyer, G.Gerth, H.Rudin and H.-J.Güntherodt, Phys.Rev.B **49**, 5651 (1994)
12) F.J.Giessibl, Jpn.J.Appl.Phys. **33**, 3726(1994)
13) Y.Martin, C.C.Williams and H.K.Wickramasinghe, J.Appl.Phys. **61**, 4723(1988)
14)T.R.Albrecht, P.Grütter, D.Horne and D.Rugar, J.Appl.Phys. **69**, 668(1991)
15) Y.Martin and H.K.Wickramasinghe, Appl.Phys.Lett. **53**, 2717(1989)
16) D.Rugar, H.J.Mamin, P.Grütter, S.E.Lamber, J.E.Stern, I.McFadyen and T.Yogi, J.Appl.Phys. **68**, 1169(1990)
17) J.E.Stern, B.D.Terris, H.J.Mamin and D.Rugar, Appl.Phys.Lett. **53**, 2717(1988)
18) B.D.Terris, J.E.Stern, D.Rugar and H.J.Mamin, Phys.Rev.Lett. **63**, 2669(1989)
19) E.Meyer, L.Howald, R.Lüthi, H.Haefke, M.Rüetschi, T.Bonner, R.Overney, J.Frommer, R.Hofer and H.-J. Güntherodt, J.Vac.Sci.Technol.B **12**, 2060(1994)
20) O.Zong, D.Innis, K.Kjoller and V.B.Elings, Surf.Sci.Lettt. **290**, L688(1993)
21) F.J.Giessibl, Science **267**, 68(1995)
22) S.Kitamura and M.Iwatsuki, Jpn.J.Appl.Phys. **34**, L145(1995)
23) H.Ueyama, M.Ohta, Y.Sugawara and S.Morita, Jpn.J.Appl.Phys. **34**, L1086(1995)
24) Y.Sugawara, M.Ohta, H.Ueyama and S.Morita, Science **270**, 1646(1995)
25) H.Baumgärtner, and H.D.Liess, Rev.Sci.Instrum. **59**, 802(1988)
26) M.Nonnenmacher, M.P.O'Boyle and H.K.Wickramasinghe, Appl.Phys.Lett. **58**, 1358(1991)
27) H.Yokoyama, K.Saito and T.Inoue, Mol.Electron. & Bioelectron. **3**, 79(1992)
28) J.M.R.Weaver and D.W.Abraham, J.Vac.Sci. & Technol. B **9**, 1559(1991)
29) A.Kikukawa, S.Hosaka and R.Imura, Appl.Phys.Lett. **66**, 3510(1995)
30) A.C.Pirson, O.Vatel, M.Tanimoto, H.Ando, H.Iwamura and H.Kanbe, Appl.Phys.Lett. **67**, 3069(1995)
31) Y.Martin, D.W.Abraham and H.K.Wickramasinghe, Appl.Phys.Lett. **52**, 1103(1988)
32) 横山浩、井上貴仁、伊藤順司、日本物理学会誌 Vol.**49**, No.4, 100(1994)
33) M.Nonnenmacher, J.Greschner, O.Wolter and R.Kassing, J.Vac.Sci & Technol. **B9**, 1358(1991)
34) C.Shönenberger and S.F.Alvarado, Phys.Rev.Lett. **65**, 3162(1990)

35) Y.Fukano, T.Uchihashi, T.Okusako, A.Chayahara, Y.Sugawara, Y.Sugawara, Y.Yamanishi, T.Oasa and S.Morita, Jpn.J.Appl.Phys. No.1B, 339(1994)
36) J.Itoh, Y.Tohma, T.Inoue, H.Yokoyama and K.Shimizu, Jpn.J.Appl.Phys. 33, 7167(1994)
37) H.Yokoyama, T.Inoue, and J.Itoh, Appl.Phys.Lett. 65, 3143(1994)

第２章

非接触 AFM の測定原理と装置構成

2.1　緒言

本章では、非接触 AFM の動作原理とその特性を中心に述べる。

第２節では探針－試料間に働く力勾配の距離依存性（力勾配曲線）の定性的な特徴について、２原子間に働く Lennard-Jones ポテンシャルを例に取り説明する。次に、第３節では FM 検出方式非接触 AFM の動作原理について述べ、振動させたカンチレバーの共振周波数の変化から、探針に働く力勾配を検出できることを示す。また、第４節では FM 検出方式非接触 AFM の装置構成について述べる。第５節ではカンチレバーを振動させるために２つの動作モード（加振振幅一定モードと振動振幅一定モード）があることを述べ、本研究で加振振幅一定モードを使用した理由について説明する。

非接触 AFM で測定された力勾配曲線から探針と試料との相互作用を検討する時、探針と試料が接触状態か非接触状態かを明確に定義し、その物理的意味を明らかにしておく必要がある。そこで第６節では、探針と試料との接触点を実験的に定義し、その物理的意味について述べる。さらに、第７節では、加振振幅一定モードで測定された力勾配曲線の接触領域における探針－試料間距離の意味について述べる。最後に、第８節では、周波数シフトの大きさと検出限界に対するカンチレバーの振動振幅の影響を理論的、実験的に検討し、S/N が最も高くなる最適な振動振幅の検討を行う。

2.2　探針と試料間に働く力と力勾配の距離依存性

AFM 探針と試料に働く力あるいは力勾配の距離依存性（力曲線あるいは力勾配曲線）は、探針と試料との相互作用エネルギーの距離依存性を反映したものなので、そこには相互作用の種類、探針と試料の結合エネルギー、弾性特性など様々な情報が含まれていると考えられる。特に、非接触 AFM では、2.3 節で述べるように探針に加わる力勾配の変化を測定するため、力勾配曲線は非接触 AFM で得られる原子分解能像の画像化機構を検討する上で非常に重要である。

ここではLennard-Jonesポテンシャルを取り挙げ、探針ー試料間に働く力勾配の距離依存性の定性的な特徴について述べる。

2個の無極性原子間のLennard-Jonesポテンシャル$\varphi_{atom-atom}(z)$は距離zの関数として式(2.1)で表される[1)]。

$$\varphi_{atom-atom}(z) = 4\varepsilon\left\{\left(\frac{\sigma}{z}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z}\right)^{6}\right\} \quad \cdots \quad (2.1)$$

ここで、εは2原子間の凝集エネルギー、σは$\varphi_{atom-atom}(z=\sigma)=0$になる2原子間の距離である。上式において、12乗の項は2原子間に働くパウリの排他原理で説明される斥力ポテンシャルを表しており、6乗の項は2原子間のファンデルワールス力による引力ポテンシャルを表している。2原子間に働く力$F_{atom-atom}(z)$は、このポテンシャルを距離zに対して1階微分したものになり、次式で表される。

$$F_{atom-atom}(z) = -\frac{\partial\varphi_{atom-atom}(z)}{\partial z} = 4\frac{\varepsilon}{\sigma}\left\{12\left(\frac{\sigma}{z}\right)^{13} - 6\left(\frac{\sigma}{z}\right)^{7}\right\} \quad \cdots \quad (2.2)$$

この式から、2原子間には距離zの13乗に逆比例する斥力と7乗に逆比例する引力が働くことが分かる。

図2-1に2原子間に働く力（実線）と、その力勾配（破線）の探針ー試料間距離zに対する変化を示す。計算はシリコン原子間に働く相互作用とし、$\varepsilon=0.371\times10^{-18}$J、$\sigma=2.1$Åで行った[2)]。

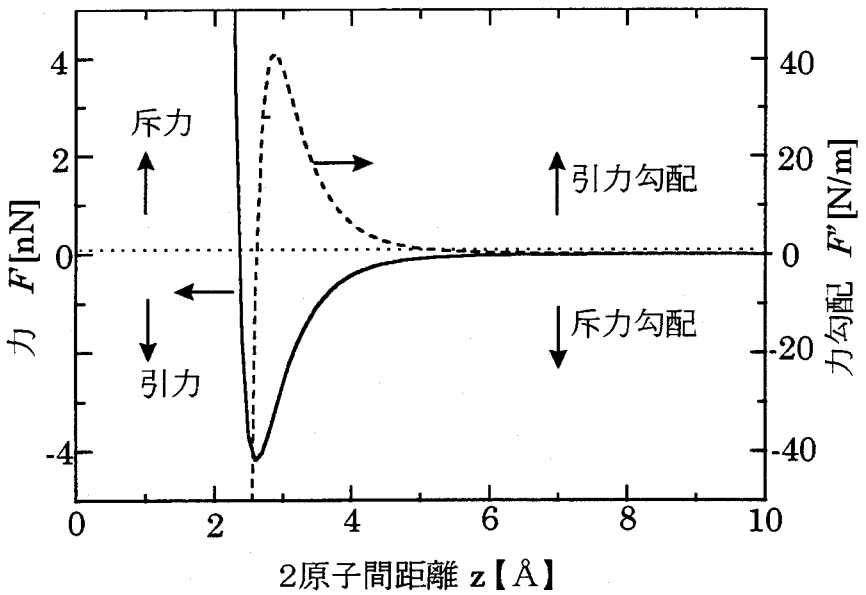


図2-1 2個のSi原子間に働く力と力勾配の距離zに対する変化。

この図から探針ー試料間に働く力勾配曲線の定性的な特徴がわかる。すなわち、探針ー試料間距離の減少に伴い探針に働く引力勾配が増加する。その後、斥力勾配の増加によって引力勾配は力曲線の変曲点で最大値をとった後、減少していき、最終的に斥力勾配が支配的になる。

2.3 FM 検出方式非接触 AFM の動作原理

非接触 AFM は、図 2-2(a)に示すような先端に探針が付いたカンチレバーを振動させて測定を行う。カンチレバーの振動を図 2-2(b)に示すような質量 m の質点の付いたバネの調和振動と考えると、運動方程式は次式で与えられる。

$$m\frac{d^2(\Delta z)}{dt^2} = -k(\Delta z) \quad \cdots \quad (2.3)$$

ここで、k はバネのバネ定数、Δz は質点の平衡位置 z_0 からの変位である。式(2.3)から、バネの振動周波数すなわちカンチレバーの機械的共振周波数 ν_0 は、次式のようになる。

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \quad \cdots \quad (2.4)$$

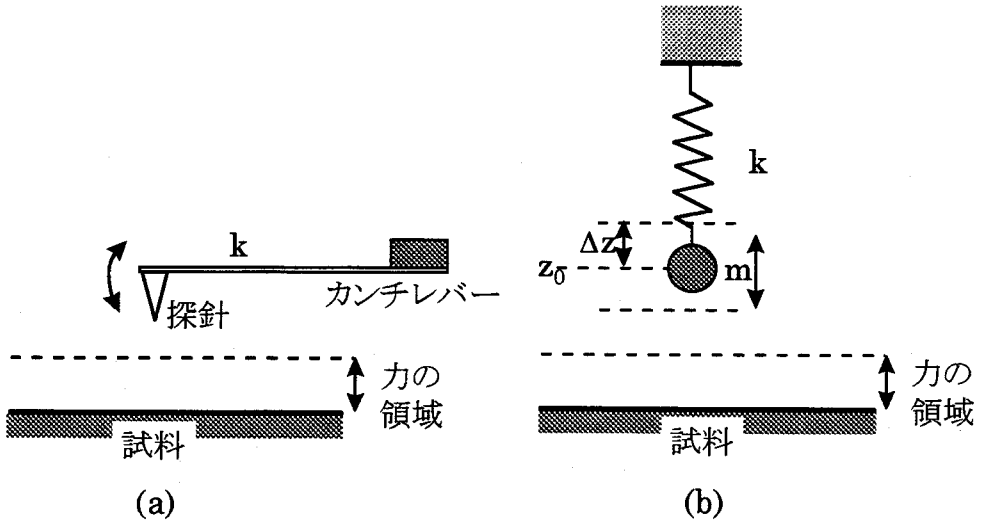


図2-2 (a)探針が試料と相互作用していない時のカンチレバーと探針の模式図。(b) カンチレバーと探針を質点とバネで置き換えたモデル。

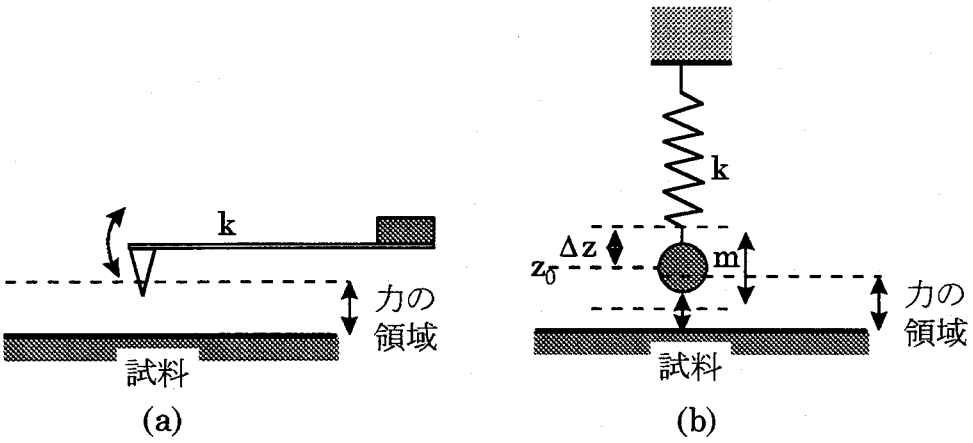


図2-3　(a)探針が試料と相互作用している時のカンチレバーと探針の模式図。(b) カンチレバーと探針を質点とバネで置き換えたモデル。

次に、図 2-3(a)に示すようにカンチレバー先端の探針が、試料と相互作用している場合には、図 2-3(b)に示すようにバネの先端に付いた質点が、試料から力を受けていると考えることができる。質点が平衡位置z_0から変位すると、変位量Δzに比例して試料からの力がΔFだけ変化する時、カンチレバーのバネ定数は実効的に$k_a = -\dfrac{\Delta F}{\Delta z} = -\dfrac{\partial F}{\partial z}$だけ変化する。この時、運動方程式は次式で与えられる[3)]。

$$m\frac{d^2(\Delta z)}{dt^2} = -k(\Delta z) + \Delta F = -(k + k_a)(\Delta z) \quad \cdots \quad (2.5)$$

従って、式(2.3)と同様にバネの振動周波数ν_0'は次式で与えられる。

$$\nu_0' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k + k_a}{m}} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k - \dfrac{\partial F}{\partial z}}{m}} \quad \cdots \quad (2.6)$$

この式から、探針が試料からの力勾配の場に入ると、カンチレバーの共振周波数ν_0が試料からの力勾配によって変化することがわかる。カンチレバーの共振周波数の変化（周波数シフト）$\Delta\nu$は、式(2.4)と式(2.6)から$|\nu_0 - \nu_0'| << \nu_0$の場合には、近似的に次式で与えられる。

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu_0' \cong \frac{\nu_0}{2k}\frac{\partial F}{\partial z} \quad \cdots \quad (2.7)$$

図 2-4 にカンチレバーの振動振幅の周波数スペクトルを示す。探針に引力勾配が働いた場合には、$\frac{\partial F}{\partial z}>0$ となるからカンチレバーの共振周波数は低くなり、斥力勾配が働いた場合には、$\frac{\partial F}{\partial z}<0$ となるからカンチレバーの共振周波数は高くなる。FM 検出方式非接触 AFM では、このカンチレバーの共振周波数の変化を直接検出することによって、試料から探針に働く力勾配の測定を行う。

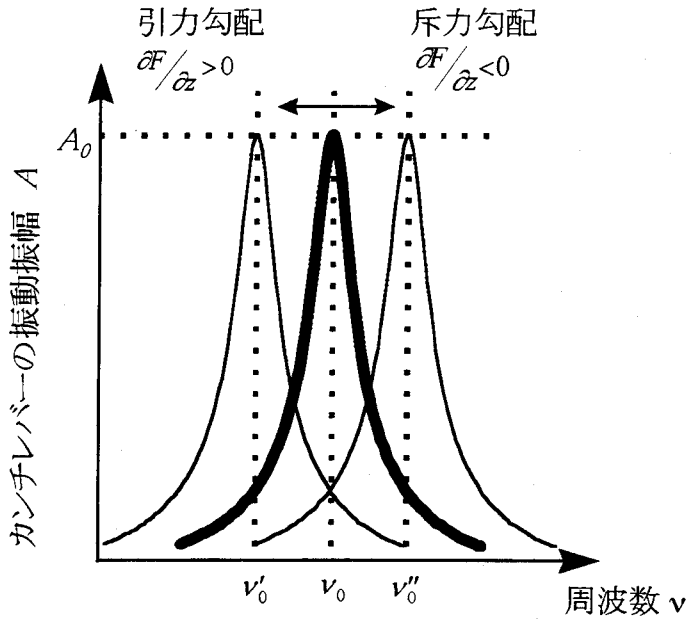


図2-4　探針に働く力勾配による共振周波数の変化。

2.4　FM 検出方式非接触 AFM の装置構成

2.4.1　回路構成

実験に用いた FM 検出方式非接触 AFM の装置構成を図 2-5 に示す。カンチレバーの変位検出には光干渉方式を使用している[4]。カンチレバーの振動は正帰還発振系で行われ、Automatic Gain Control (AGC)回路によってゲインを調節し、カンチレバーの振動振幅を一定値に調節できるようになっている。AGC 回路の出力は移相器に入力され、カンチレバーの振動振幅が最大になり十分なゲインを与えられるように位相が適当に調節される。次に、移相器の出力はコントローラを通してカンチレバーを取り付けてある圧電体に加えられる。ここで、カンチレバーの加振用圧電体としてはカンチレバー走査用のチューブスキャナーを使用している。カンチレバーの共振周波数は FM 復調器によって検出し、この出力を使用して画像化を行う。

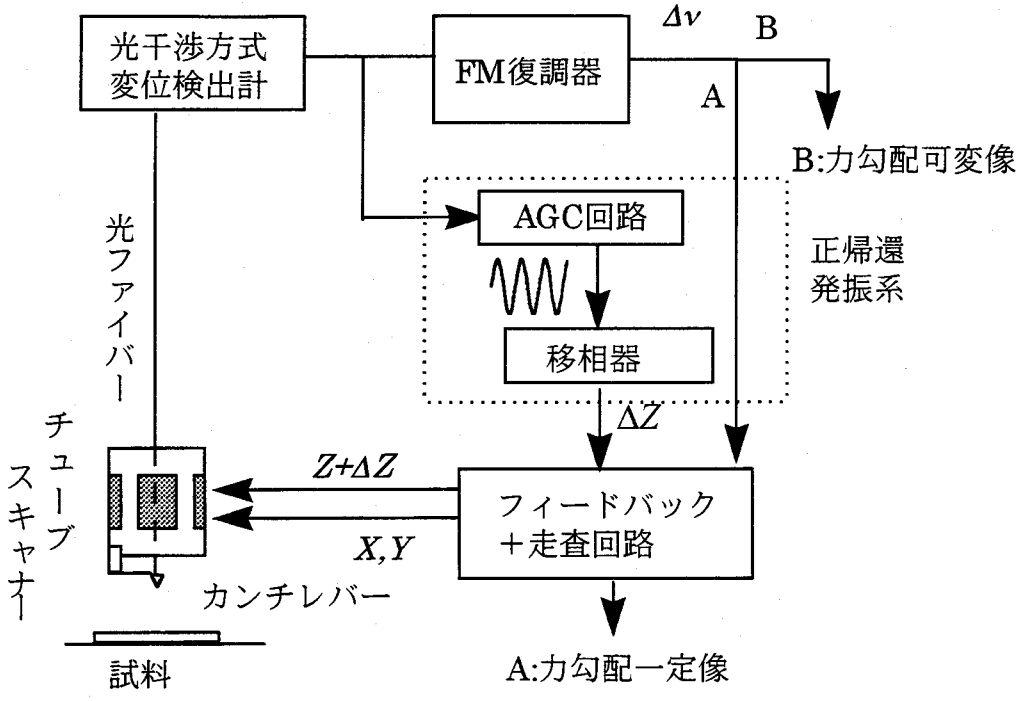


図 2-5　FM 検出方式による非接触 AFM の構成。

画像化は、図中 A で示した力勾配一定モードと B で示した力勾配可変モードの２つのモードによって行うことができる。力勾配一定モードでは、周波数シフトの大きさが一定になるように探針と試料の距離をフィードバック回路で調節しながら２次元走査を行う。この場合には、フィードバック回路の出力から力勾配の等高線を画像化することが出来る。一方、力勾配可変モードではフィードバック回路のゲインを極端に低くして、探針と試料との熱ドリフトによる距離変化のみを補償しながら２次元走査を行う。同時に周波数シフトの変化を画像化することで、試料表面からの平均的な高さを一定にした時の力勾配の変化を画像化できる。

2.4.2　AFM 探針

本研究ではナノセンサー社製のシリコン製カンチレバーを用いて実験を行った。図 2-6 にカンチレバーの形状の模式図を示す。このカンチレバーはシリコンウェハーから異方性エッチングを利用した微細加工技術によって作製されている。このため、機械的強度があり Q 値が高いのが特徴である。カンチレバーの背面にはアルミニウムがコートされており、効率よくレーザー光を反射させることが出来る。カンチレバーの機械的共振周波数は ν_0 ＝168～194kHz で、バネ定数 k の計算値は k =35～57N/m である。カンチレバーの先端には、底辺が多角

形のピラミッド形状をした高さ 10～15μm の探針がついており、先端は Si(111)面になっている。また、探針の頂角は 40°～50°で、その曲率半径は通常 100 Åより小さく、最大でも 150Åが保証されている。このカンチレバーはアンチモン(Sb)をドープした n^+型シリコンから作られているために、抵抗値が 0.01－0.02Ω・cm と低く導電性を有している。しかし、大気中に保管しているので探針先端には数Åの自然酸化膜が表面に形成されていて、酸化膜の除去をしないと導電性は得られない。

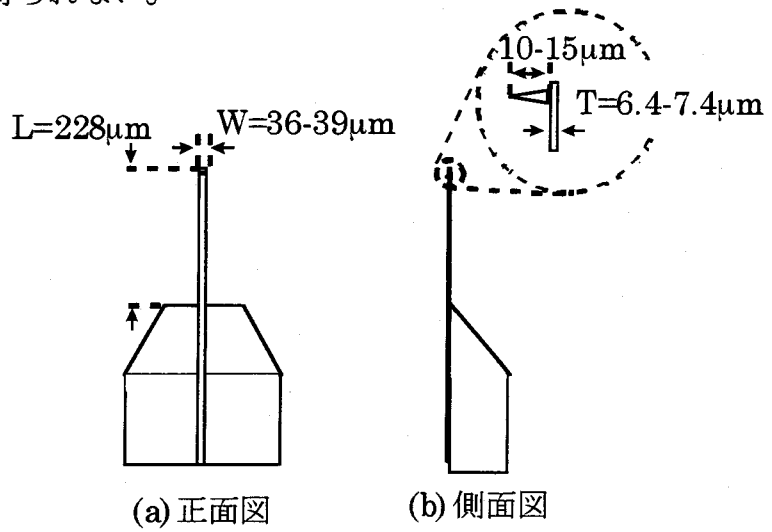


図2-6 カンチレバーの模式図。

2.4.3 超高真空排気系

Si 清浄表面のような非常に活性な表面を非接触 AFM で長時間観察するためには、ガスの試料表面への吸着を防ぐために 10^{-10}Torr 以下の超高真空環境が必要である。また試料の加熱清浄化の際には、試料を 1000℃以上の高温にするため、高温の状態でも 10^{-10}Torr 以下の真空度を維持しておく必要がある。本研究では図 2-7 に示すような超高真空装置を使用した。

この装置は非接触 AFM 測定を行う AFM 観察室、試料の清浄化処理を行う試料準備室、超高真空の試料準備室に試料を導入するための試料導入室の 3 室構成になっている。AFM 観察室と試料準備室が独立しているので、試料の高温処理時に試料から飛来した原子が AFM 観察室にある探針に付着する事はないと考えられる。また、AFM 室にはイオン銃が取り付けられており、加速された Ar イオンによって探針をスパッタリングすることで、探針の清浄化と自然酸化膜の除去を行うことが出来る。

試料導入室と試料準備室には試料を搬入するためのトランスファーロッド

(T.R)が装備されており、真空度を著しく悪化させることなく試料の交換を行うことが出来る。これらの装置全体は空気ばね除振台の上に据え付けられている。

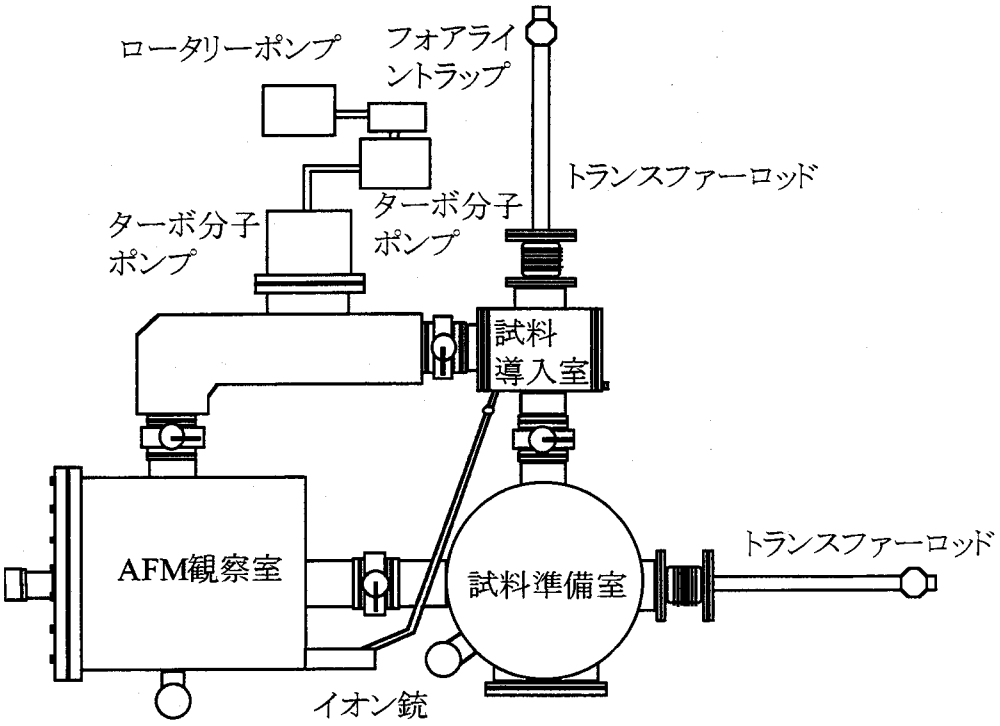


図 2-7　超高真空排気系の構成（上面図）。

これらの超高真空装置は、ロータリーポンプ１基と排気速度 150l/s と 50l/s のターボ分子ポンプ(TMP)直列２基によって排気され、10^{-7}Torr 台の真空度に到達する。なお、ロータリーポンプからの油蒸気の逆流による真空チャンバー内の汚染を防止するため、ロータリーポンプとターボ分子ポンプの間にフォアライントラップを設けてある。次に約 150℃で２日間のベーキングの後、真空度は 1×10^{-9}Torr 程度の真空度に到達する。その後、チタンサブリメイションポンプとイオンポンプに切り替えることによって 6×10^{-11}Torr 程度の超高真空が得られる。AFM 室と試料準備室にはそれぞれ排気速度 270l/s と 500l/s のイオンポンプとチタンサブリメイションポンプが装備されており、独立に排気する事が出来る。また、チタンサブリメイションポンプには排気能力を高めるために液体窒素シュラウドを装備している。

2.4.4　AFM ユニット

AFM ユニットは図 2-8 に示すような構成になっている。カンチレバーはチューブ型の圧電体（チューブスキャナー）に取り付けられ、試料に対して２次元

に走査される。

探針と試料の距離を変化させる粗動機構には mm オーダーの移動が素早く行えて、かつÅオーダーの精度が必要である。この条件を満たすために、粗動機構として積層圧電体３本を組み合わせたインチワームを使用している[5]。インチワームは全ての操作を電気信号のみで行えるので、取り扱いが簡単で、機械的制御による移動機構よりも精度が高く動きの再現性が良いという利点がある。

試料ホルダーを保持する部分は、試料の熱膨張による探針と試料の相対的な位置の変化を最小限に抑えるために試料の中心に対して円対称な構造になっている。

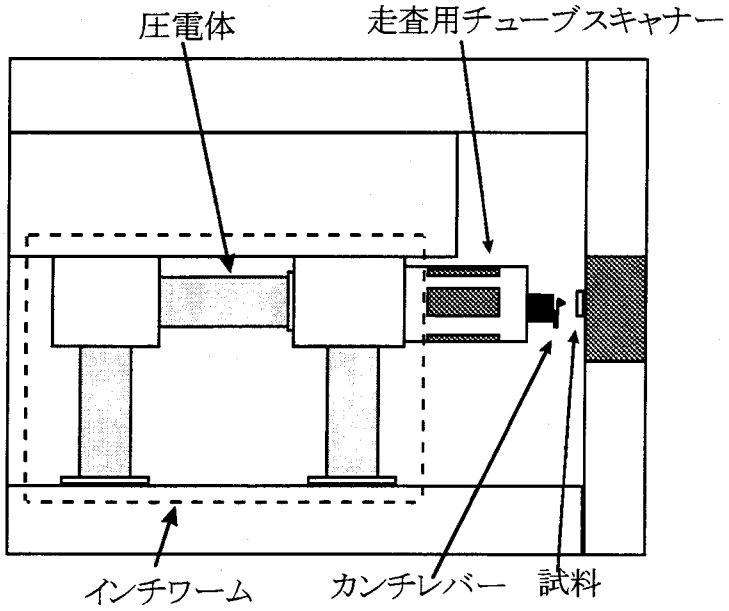


図2-8　AFMユニットの構成。

除振は、銅のブロックと磁石による渦電流防振装置を備えた２段バネつり除振システム[6]を設け、これに AFM ユニットを搭載することで行っている。

2.5　加振振幅一定モードと振動振幅一定モードの比較

2.4 節で述べたカンチレバーを振動させる AGC 回路には、振動振幅一定モード[7,8]と加振振幅一定モード[9]の２つの動作モードがある。図 2-9(a),(b)にそれぞれのモードに対する AGC 回路の構成を示す。

振動振幅一定モードでは光干渉回路から出力されるカンチレバーの振動振幅の実効値が一定になるように、可変ゲインアンプの出力をフィードバックで調整している（図 2-9(a)）。従ってカンチレバーの振動振幅は常に一定になるように保たれており[7,8]、振動振幅の変動による探針－試料間距離の変動を少なくす

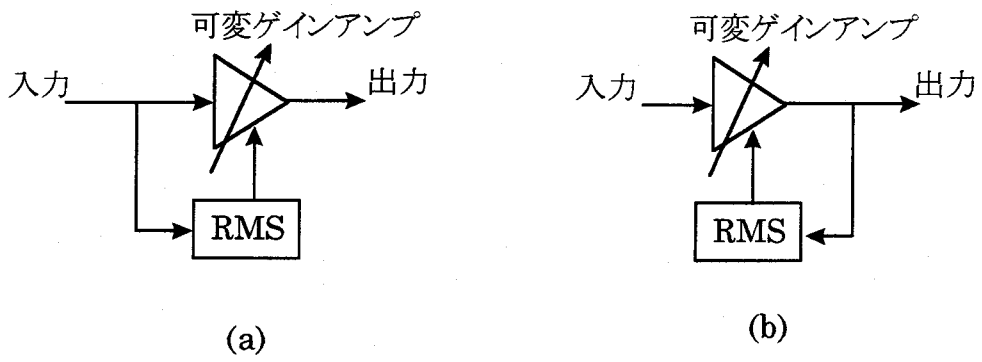


図2-9 (a)振動振幅一定モードと(b)加振振幅一定モードでのAGC回路の構成。

ることが出来るという利点がある。一方、加振振幅一定モードでは、可変ゲインアンプの出力信号を実効値回路(RMS)に通し、実効値回路の出力が一定になるようにフィードバックで調整されている（図 2-9(a)）。従ってカンチレバー加振のために圧電体に加える電圧の振幅が常に一定に保たれており[9]、振動振幅の変動によって探針－試料間距離も変動するという欠点がある。力勾配曲線から、非接触 AFM 測定時に探針と試料に働く相互作用の検討を行うためには、力勾配曲線の測定時に探針先端と試料の破壊による相互作用の変化を極力抑え、再現性の良いデータを取得する必要がある。探針と試料の間に斥力が働く距離まで探針を試料に近づけると、カンチレバーの振動エネルギーの散逸が起こる。この時、振動振幅一定モードでは、振動振幅が減少しないようにカンチレバーを発振させている圧電体に加える電圧がある距離 z_0 から増加し始め（図 2-10）、探針先端と試料表面の著しい破壊が起こる可能性がある。一方、加振振幅一定モードでは、探針を試料に押し込んで斥力が働き始めた場合には、振動エネルギーの散逸によってカンチレバーの振動振幅は、ある距離 z_0 から減少し始める（図 2-11）。このため、加振振幅一定モードでは探針先端と試料表面の破壊をある程度抑えることが出来ると考えられる。

本研究では、再現性良く力勾配曲線を測定することに重点を置き、加振振幅一定モードを使用して実験を行った。

2.6 探針と試料との接触点の実験的定義

AFM 探針と試料との接触点、すなわち探針－試料間距離 z における z=0 の位置に関しては、現在のところ一般に確立された定義はない。実験的に探針と試料との接触点を一義的に定義することは困難で、測定グループによっても異な

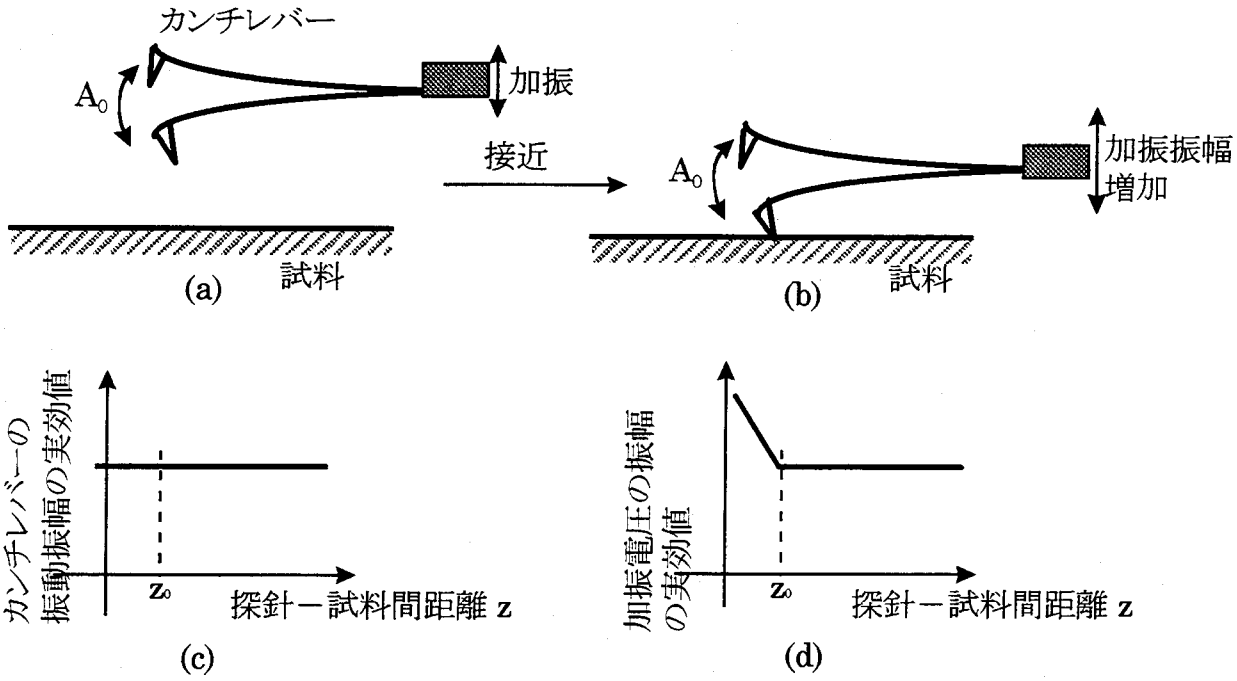


図2-10 振動振幅一定モードでの(a)カンチレバーの自由振動と(b)接触領域での振動の模式図。(c)振動振幅の実効値と(d)加振電圧振幅の実効値の探針ー試料間距離依存性。z_0が接触点

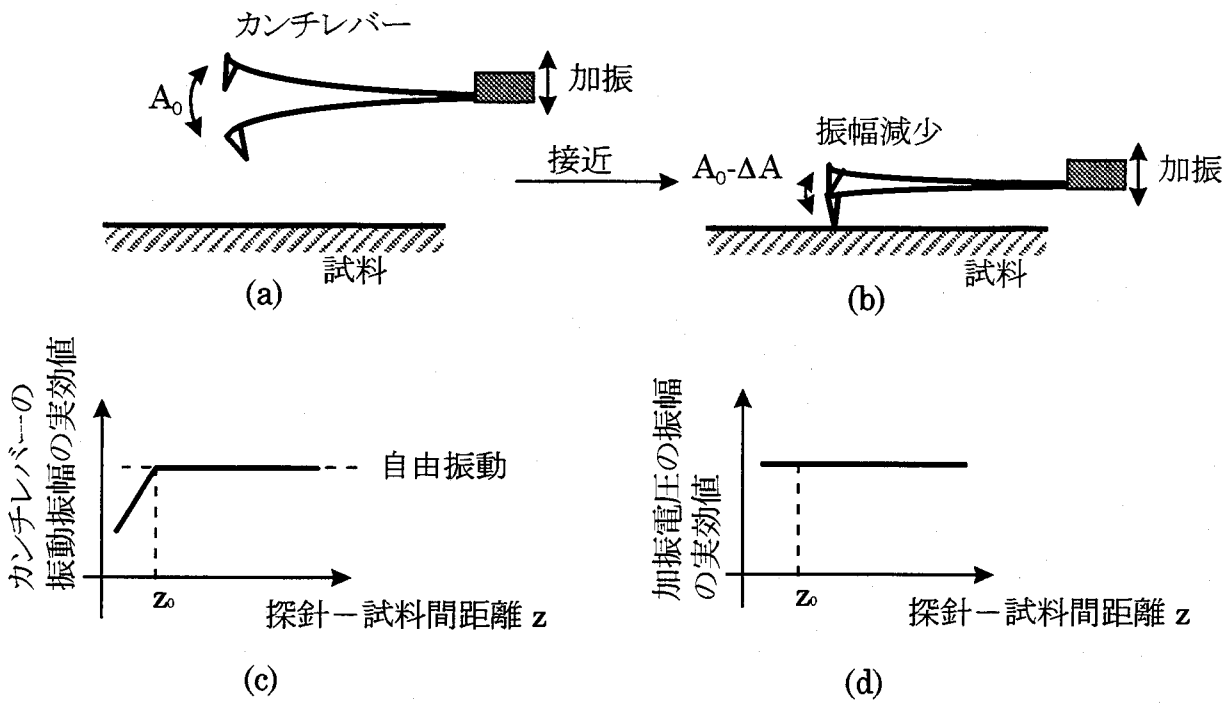


図2-11 加振振幅一定モードでの(a)カンチレバーの自由振動と(b)接触領域での振動の模式図。(c)振動振幅の実効値と (d)加振電圧振幅の実効値の探針ー試料間距離依存性。z_0が接触点

っている。例えば Basel 大学のグループでは探針と試料間にバイアス電圧を印加し、トンネル電流が流れ始める距離を z=0 と定義しており [10]、日本電子のグループでは非接触 AFM で原子分解能像が得られる距離を z=0 としている [11]。

図 2-1 に示したような Lennard-Jones ポテンシャルに基づく力の距離依存性を計算した場合には、2 原子間の距離は図 2-12(a)に示すような原子を質点とみなした時の質点間の距離 z で定義されている。この定義では接触点(z=0)の距離は質点が重なる位置、つまり 2 個の原子が完全に重なる位置になる。現実には、原子は有限の大きさを持つため 2 個の原子が完全に重なることはないので、この定義は非現実的である。そこで、今回我々は実験的に探針先端と試料との間に働く力が、引力から斥力に移行し始める距離を接触点(z=0)と定義した。この定義では原子の周囲をとりまく電子雲が重なり始める位置、すなわち 2 原子を剛体球モデルで考えた場合、2 個の球が接触する距離を原点として考えている（図 2-12(b)）。この距離は、探針先端に働く力が引力から斥力に移行し始める距離に相当するので、この距離でカンチレバーの振動エネルギーの散逸が生じると考えられる。実験的には、加振振幅一定モードでカンチレバーの振動振幅の探針－試料間に対する距離依存性を測定し、振動振幅が減少し始める距離で確かめられる（図 2-13）。

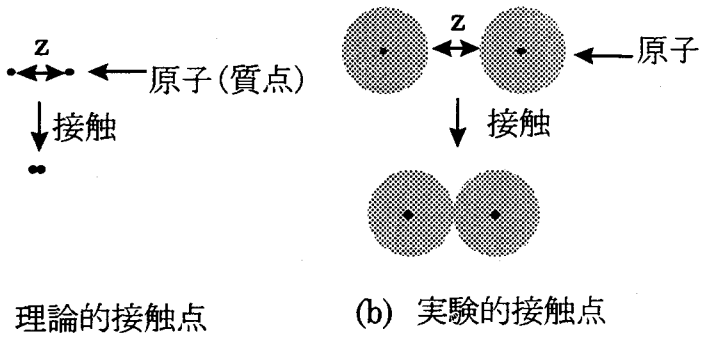


図2-12 探針と試料の(a)理論的接触点と(b)実験的接触点の定義。

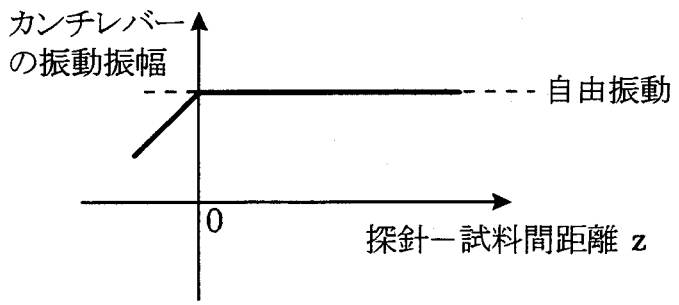


図2-13 カンチレバーの振動振幅の距離依存による接触点z=0の定義。

2.7 力勾配曲線の接触領域における探針－試料間距離の意味

加振振幅一定モードで力勾配曲線を測定した場合、探針を接触点より数十Å以上試料に近づけた時でも、引力勾配が増加し続ける。図 2-14 に Si(111)表面で測定された典型的な力勾配曲線と振動振幅曲線を示す。左軸は周波数シフト $\Delta\nu$ を示しており、周波数シフト $\Delta\nu$ の増加は探針に働く引力勾配の増加を意味している。右軸はカンチレバーの振動振幅 A_0 の大きさを示している。この図から探針-試料間距離-10<z<0Åの接触領域でも引力勾配が増加していることがわかる。以下に、このような z<0Åでの探針試料間距離 z の意味について述べる。

探針－試料間距離が z>0Åの時には、振動振幅 A_0 は一定でカンチレバーは自由振動をしていることを示している。この時には探針－試料間距離を調節する圧電体の変位量と実際の探針－試料間距離の変位量が一致している。一方、z<0Åから振動振幅 A_0 は、距離 z の減少に対してほぼ線形に（振動振幅の減少が探針－試料間距離の減少にほぼ等しい）減少している。この時には、探針－試料間距離 z の減少は圧電体の変位量に比例した振動振幅の減少によるもので、実際の探針－試料間距離とは一致していない。

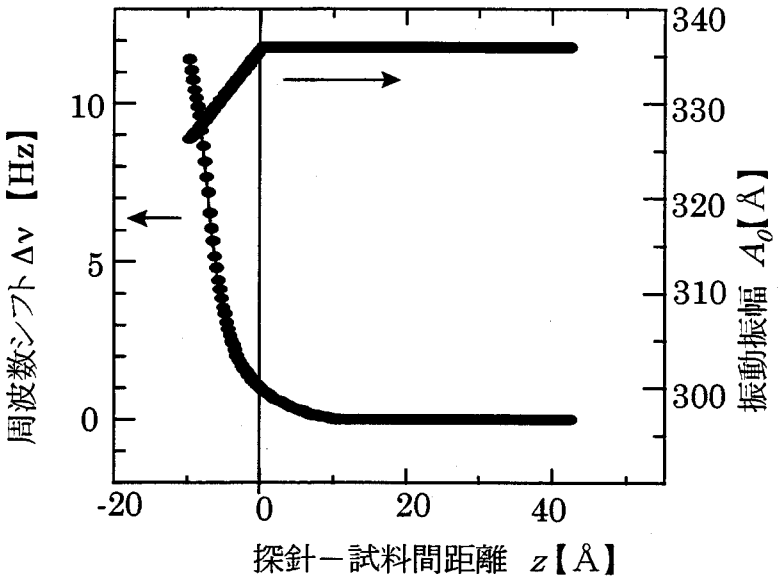


図2-14 加振振幅一定モードでの力勾配曲線(左軸)と振幅曲線(右軸)。

2.8 カンチレバーの振動振幅の最適化

非接触 AFM で安定に鮮明な原子分解能を得るためには、周波数シフトを S/N 良く検出することが必要である。FM 検出方式非接触 AFM では、カンチレバーを数十～数百Åで振動させて測定するので、探針が力の場に入るのは振動の 1

周期のごく僅かな時間(10n-10²nsec)だけである[2,7]。従って、検出される周波数シフトの大きさは、１周期の間に探針に働く力勾配を積分したものになり、カンチレバーの振動振幅の大きさに依存して変化すると考えられる。他方、周波数シフトの検出限界も、カンチレバーの振動振幅の大きさに依存して変化する[3]。従って、検出される周波数シフトの S/N（周波数シフトの大きさ/検出限界）はカンチレバーの振動振幅に依存すると考えられる。

以下に周波数シフトの大きさと検出限界に対するカンチレバーの振動振幅依存性について理論的、実験的に検討し、周波数シフトの S/N の振動振幅依存性を導き、S/N が最も良くなる最適な振動振幅の検討を行う。

2.8.1 周波数シフトの大きさに対するカンチレバーの振動効果の検討

(1) 理論的検討

最近、F.J.Giessibl によって FM 検出方式でのカンチレバーの振動効果が解析的に検討されている[2]。それによれば、探針と試料間の距離 z に対して $F = C/z^n$（C,nは定数）の力が探針に働くと仮定した場合、カンチレバーが振動しているときに検出される周波数シフト$\Delta\nu$は次式で与えられる。

$$\Delta\nu = \frac{\nu_0}{2\pi k A_0}\frac{C}{z^n}\int_0^{2\pi}\frac{\cos x}{\left\{1+\frac{A_0}{z}(\cos x+1)\right\}^n}dx \qquad \cdots \quad (2.8)$$

ここで、$x = 2\pi\nu_0 t$、ν_0はカンチレバーの共振周波数、kはバネ定数、A_0は振動振幅である。

振動振幅が十分小さく$A_0 << z$の場合には、

$$\Delta\nu \cong \frac{\nu_0}{2k}n\frac{C}{z^{n+1}} = \frac{\nu_0}{2k}\frac{\partial F}{\partial z} \qquad \cdots \quad (2.9)$$

となり、この式は(2.7)式に一致し、周波数シフトの大きさはカンチレバーの振動振幅に依存しない。つまり、探針に同じ大きさの力勾配が加わると振動振幅の大きさによらず周波数シフトの大きさも一定になる。

一方、振動振幅が探針試料間距離よりも十分大きい$A_0 >> z$の場合には、

$$\Delta\nu \cong -\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\nu_0}{kA_0^{3/2}}\frac{C}{z^{n-1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{(1+y^2)^n}dy \qquad \cdots \quad (2.10)$$

$$ここで、\ y=\sqrt{\frac{A_0}{2z}(x-\pi)}$$

となる。この式から $A_0 >> z$ の場合には、共振周波数シフトの大きさは相互作用の距離依存性によらず、振動振幅 A_0 の 3/2 乗に逆比例する事が分かる。

(2)実験的検討

図 2-15 は、実際に力勾配曲線を測定した時の周波数シフトの最大値（引力勾配の最大値）、すなわち探針と試料間との距離を一定にした時の周波数シフトの大きさを、振動振幅の実効値に対してプロットしたグラフを両対数で表示している。白丸は実験値である。カンチレバーのバネ定数は k=35N/m、共振周波数は ν_0=167.8kHz で、試料は n-GaAs(110)劈開面を使用した。

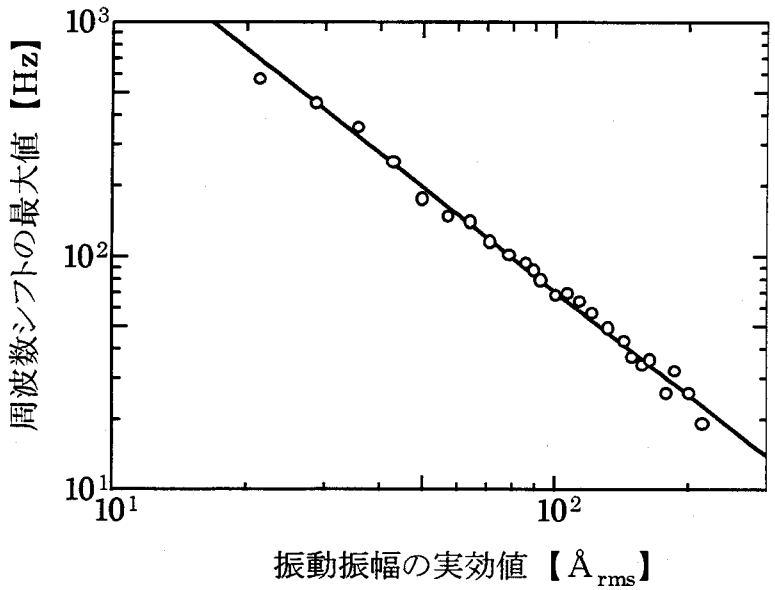


図 2-15 周波数シフト最大値の振動振幅依存性。

このグラフから、周波数シフトの大きさは振動振幅の変化に対して、両対数グラフ上でほぼ直線に変化していることがわかる。最小自乗法でフィッティングを行った結果を図中の直線で示してある。この直線の傾きは-1.48 となり、式(2.10)から期待されるように、周波数シフトの大きさはカンチレバーの振動振幅 A_0 の 3/2 乗に逆比例している。この測定では振動振幅を 25 $Å_{rms}$ 程度までしか測定できなかったが、さらに振動振幅を小さくすると、式(2.10)から周波数シフトの振動振幅依存性は弱くなり、最終的には飽和すると予測される。

2.8.2 周波数シフトの検出限界に関する検討

(1)理論的検討

統計力学の等分配則によれば、バネ定数kの1次元調和振動子の熱振動による変位の2乗平均$\langle z_{th}^2 \rangle$は次式で与えられる[8)]。

$$\frac{1}{2}k\langle z_{th}^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad \cdots \quad (2.11)$$

ここで、k_Bは*Boltzmann*定数、Tは絶対温度である。

一方、ノイズのスペクトル密度N_{th}と$\langle z_{th}^2 \rangle$の関係は次式で与えられる[8,12)]。

$$\langle z_{th}^2 \rangle = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty N_{th}(\omega)d\omega \quad \cdots \quad (2.12)$$

ここで、スペクトル密度$N_{th}(\omega)$は次式で定義されている。

$$N_{th}(\omega) = |G(\omega)|^2 \Psi_{th}(\omega) \quad \cdots \quad (2.13)$$

$|G(\omega)|^2$はカンチレバーの応答関数、$\Psi_{th}(\omega)$は熱励起による白色雑音を示しており、それぞれ次式で与えられる。

$$|G(\omega)|^2 = \frac{1/m^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega_0\omega/Q)^2} \quad \cdots \quad (2.14)$$

$$\Psi_{th}(\omega) = \frac{4m\omega_0 k_B T}{Q} \quad \cdots \quad (2.15)$$

Qはカンチレバーの共振特性の鋭さを示しており、Q値(*quality factor*)と呼ばれる。これらの式で、$\omega \cong \omega_0 \ (\omega_0 = 2\pi\nu_0)$で発振しているカンチレバーの場合、$Q$値は実効的に非常に大きな値になると考えると、式(2.13)は次式で近似できる。

$$N_{th}(\omega) \cong \frac{k_B T}{m\omega_0 Q(\omega_0 - \omega)^2} \quad \cdots \quad (2.16)$$

この時、位相ノイズのパワースペクトル密度$S_0(\omega)$は次式で与えられる。

$$S_0(\omega)=\frac{\omega^2}{k\langle A_0^2\rangle}kN_{th}(\omega)=\frac{\omega_0 k_B T}{kQ\langle A_0^2\rangle} \quad \cdots \quad (2.17)$$

ここで、$\langle A_0^2\rangle$は振動振幅の２乗平均を表している。式(2.17)を測定回路の帯域幅Bで積分することによって、周波数ノイズの２乗平均$\langle(\delta\nu)^2\rangle$（周波数シフトの検出限界）が求められる。

$$\langle(\delta\omega)^2\rangle=\frac{1}{2\pi}\int_{\omega\ -B/2}^{\omega\ +B/2}\frac{\omega\ k_B T}{kQ\langle A_0^2\rangle}d\omega=\frac{\omega_0 k_B TB}{kQ\langle A_0^2\rangle} \quad \cdots \quad (2.18)$$

$$\sqrt{\langle(\delta\nu)^2\rangle}=\sqrt{\frac{\nu_0 k_B TB}{kQ\langle A_0^2\rangle}} \quad \cdots \quad (2.19)$$

式(2.19)から、Q値が大きな環境下では周波数の検出感度が向上することが分かる。通常、真空中では大気中に比べて空気の粘性が無いので、Q値は２桁以上大きくなる。従って、真空中で周波数シフトの検出限界は１桁以上向上することが期待できる。また、周波数シフトの検出限界はカンチレバーの振動振幅A_0の大きさに逆比例しているので、検出系の帯域B、Q値が一定の場合、振動振幅A_0が大きくなるほど検出限界は小さくなることがわかる。

(2)実験的検討

図 2-17 のグラフは、実際に 10^{-10}Torr 台の超高真空環境下で測定した周波数ノイズに対するカンチレバーの振動振幅依存性を示している。横軸をカンチレバーの振動振幅の実効値、縦軸を周波数シフトの検出限界として両対数プロットしたものである。黒丸が測定した周波数シフトの検出限界である。また、振動振幅が30 $Å_{rms}$以上の測定データを最小自乗法でフィッティングを行った結果が、図中の破線で示してある。実線は式(2.19)に、測定を行った際のパラメータν_0=167.8kHz、k=35N/m、Q=10000、T=300K, B=2kHz を代入した計算値を示している。

このグラフで、振動振幅が約 30 $Å_{rms}$以上のデータを最小自乗法でフィッティングして得られた破線の傾きは-1 となり、式(2.19)から期待されるように周波数ノイズは振動振幅に対して逆比例している。また、誤差の範囲内で周波数シフトの大きさは計算値に一致している。このことから周波数ノイズがカンチレバーの熱振動によって規定されていることがわかる。一方、振動振幅が約 30 $Å_{rms}$

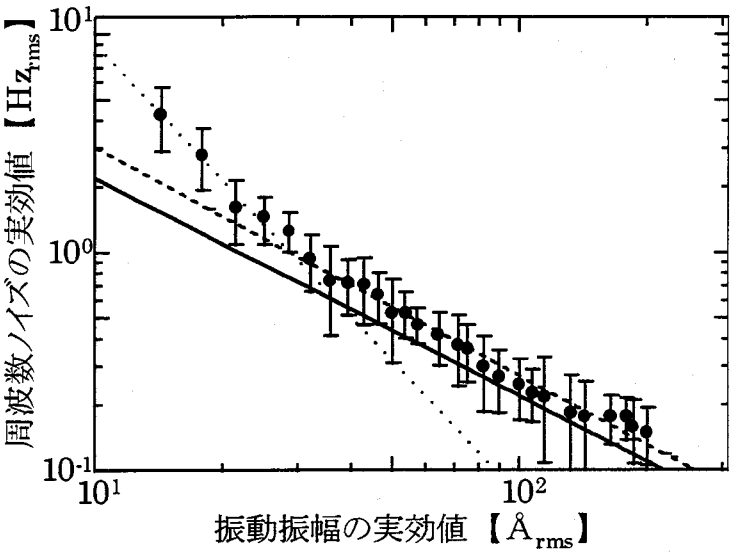


図2-16 周波数ノイズの振動振幅依存性。

以下では、振動振幅に対して逆比例の関係からずれてきており、カンチレバーの熱振動から期待される値よりも大きくなる。これらのデータを最小自乗法でフィッティングした結果を図中の点線で示す。この点線の傾きから、周波数ノイズは振動振幅の変化に対して、約 2.0 乗に逆比例している。これは振動振幅が約 30Å$_{rms}$ 以下では、検出されるカンチレバーの振動振幅の信号が変位検出系の電気信号のノイズレベルとほぼ同じ大きさになっていることや、振動振幅の減少に伴う実効的 Q 値の低下によって、FM 復調器のノイズが増加する事などに起因すると考えられる。このことから、振動振幅が約 30Å$_{rms}$ 以下での周波数の主なノイズ源は、変位検出器や FM 復調器などの電子回路によるものであることがわかる。

2.8.3 周波数シフトの S/N に関する検討

図 2-17 に、理論的検討から予測される周波数シフトの大きさ(Signal)／検出限界(Noise)（S/N）と実験的検討から得られた S/N のカンチレバーの振動振幅に対する変化を示す。

理論的には周波数シフトの大きさは振動振幅の 1.5 乗に逆比例し、検出限界は 1.0 乗に逆比例するので、S/N は振動振幅に対して 0.5 乗に逆比例して増加する（図中の直線 I）。従って振動振幅が小さいほど S/N が向上すると言える。一方、実験的には振動振幅が約 30Å$_{rms}$ 以下では電子回路による周波数ノイズが支配的になり、周波数シフトの検出限界は振動振幅の 1.0 乗に逆比例しなくなる。図 2-16 から電子回路のノイズは振動振幅の 2.0 乗に逆比例して増加するので、S/N 比は振動振幅の 0.5 乗に逆比例して減少すると予想できる(図中の直線 II)。黒丸

（●）は、実際の実験値から得られた値である（図 2-15 のデータを図 2-16 のデータで割った値）。黒丸でプロットしたグラフから、実験的に周波数シフトの S/N が最も良くなる振動振幅は図中の'A'で示した付近、つまり 30Å$_{rms}$ から 40Å$_{rms}$ であることがわかる。

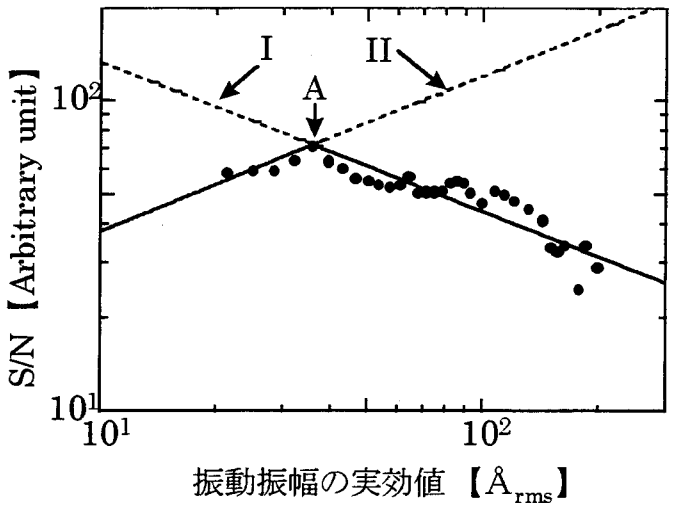


図2-17 周波数シフトのS/Nの振動振幅依存性

ただし、この値はカンチレバーと光ファイバーの位置関係によって決まるカンチレバーの変位の検出感度によって若干変動すると考えられる。また、振動振幅が小さい場合には探針と試料との平均距離が近づくため、探針と試料の間に非常に強い相互作用が働くような系では、カンチレバーの振動が不安定になり周波数ノイズが増加する場合がある。従って実際の測定では、測定する試料に応じて大振幅での測定が必要な場合がある。

2.9 結言

本章では、FM 検出方式非接触 AFM の動作原理と装置構成およびその特性について詳細に述べた。FM 検出方式の非接触 AFM では、探針に働く試料からの力勾配をカンチレバーの共振周波数の変化から検出できることを示した。また、FM 検出方式非接触 AFM に必要な回路構成と超高真空装置について述べた。次に、AFM 探針と試料との接触点の実験的定義について述べ、実験的にはカンチレバーの振動振幅が減少し始める位置を接触点と定義した。また、加振振幅一定モードで測定された力勾配曲線の接触領域では、横軸に示す探針－試料間距離 z は実際の探針－試料間距離に一致していないことを述べた。最後に、検出される周波数シフトの大きさと検出限界の振動振幅依存性から、S/N が最も良

い振動振幅の最適条件について検討を行い、現有の回路構成では振動振幅が約30 $Å_{rms}$ 以下で電子回路による周波数ノイズの影響が無視できなくなるため、最も S/N が良くなる振動振幅は 30 $Å_{rms}$～40 $Å_{rms}$ であることを明らかにした。

第 2 章の参考文献

1) C.Kittel , " Introduction to Solid State Physics 6th Edition ", (John Wiley & Sons) Chapter 3, pp54-63

2) F.J.Giessibl, Phys.Rev.B (投稿中)

3) D.Sarid , "Scanning Force Microscopy with Applications to Electric, Magnetic, and Atomic Forces", (Oxford University Press, 1991) Chapter 2, pp21

4) D.Rugar, H.J.Mamin and P.Guethner, Appl.Phys.Lett. **55**, 2588(1989)

5) F.Osaka and T.Kato, Rev.Sci.Instrum. **63**, 5644(1992)
("Inchworm"は Burleigh Instruments 社の登録商標である)

6) Y.Kuk and P.J.Silverman, Rev.Sci.Instrum. **60**, 165(1989)

7). F.J.Giessibl, Science **267**, 68(1995)

8) T.R.Albrecht, P.Grütter, D.Horne and D.Rugar, J.Appl.Phys, **69**, 668(1991)

9) S.Kitamura and M.Iwatsuki, Jpn.J.Appl.Phys. **34**, L145(1995)

10) R.Lüthi, E.Meyer, M.Bammerlin, A.Baratoff, T.Lehmann, L.Howald, Ch.Gerber, H.-J.Güntherodt, Z.Phys.B **100**, 165(1996)

11) S.Kitamura and M.Iwatsuki, Jpn.J.Appl.Phys. **35**, L668(1996)

12) 菊川 敦、" Vacuum compatible dynamic force microscopy using frequency modulation technique and its application"、（広島大学理学博士論文、1995）

第3章

非接触AFMによるSi(111)7×7再構成表面の観察条件と画像化機構

3.1 緒言

本章では、表面の結晶構造と電子構造が良く知られているSi(111)7×7再構成表面を試料として取り上げ、非接触AFMで安定に原子分解能測定を行うための観察条件と画像化機構の検討を行う。具体的には、非接触AFMで測定された2種類の力勾配曲線とそれに対応する原子分解能像のコントラストの相関から観察条件を検討する。また、アダトムのサイトに依存したコントラストを持つ画像を示し、そのコントラストの原因についても検討する。最後に、力勾配曲線の特徴を説明するために、探針－試料間の物理結合と化学結合による相互作用を考慮に入れたモデルを提案し、非接触AFMの画像化機構を明らかにする。

3.2 Si(111)7×7再構成表面について

Si(111)7×7 再構成表面は最表面原子がダングリングボンドを持ち非常に活性であるため、非接触AFM測定時における探針と試料との相互作用には、ファンデルワールス力や静電気力以外に、探針と試料との共有結合による力も働くと考えられ非常に興味深い試料である。また、古くから低速電子線回折(LEED)[1]や走査型トンネル顕微鏡（STM）/トンネル分光（STS）[2,3]による研究でその表面構造や電子状態が詳細に決定されており、理論的にも幅広く研究が行われてきていることから[4-7]、非接触AFMによる画像化機構の検討を行うには最適の試料であると考えられる。以下、具体的にSi(111)7×7再構成表面について述べる。

Si 原子は sp^3 混成軌道をとるために、その単結晶は4面体構造を単位とするダイアモンド構造である。Si のような強い共有結合から出来ている結晶の理想表面では、図3-1に示すようにバンドギャップ中に結合する相手を持たない不飽

和結合手（ダングリングボンド）の準位が存在する。このようにバンドギャップ中にダングリングボンド準位を持つ表面は、エネルギー的に非常に高い状態にあるために、表面の自由エネルギーがより低い安定な状態になろうとする。このために表面の原子が結晶内部とは全く異なった対称性を持つ配置に再構成を起こす。Si(111)表面の再構成構造の状態図を図 3-2 に示す。Si(111)表面は、室温で劈開すると準安定な 2×1 構造をとる。この状態から温度を上昇すると、より表面の自由エネルギーが低い安定な配置に原子が再配列出来るようになり、5×5 構造や 9×9 構造という準安定な構造が現れ[8]、580℃で 7×7 構造が形成される[9]。900℃以上の高温では原子の激しい熱振動によって 7×7 構造が維持できなくなり、無秩序 1×1 構造になる。これらの構造の中で 7×7−1×1 相転移のみが可逆変化である。従って高温から徐々に温度を下げていくと、室温では 7×7 構造が形成されている。

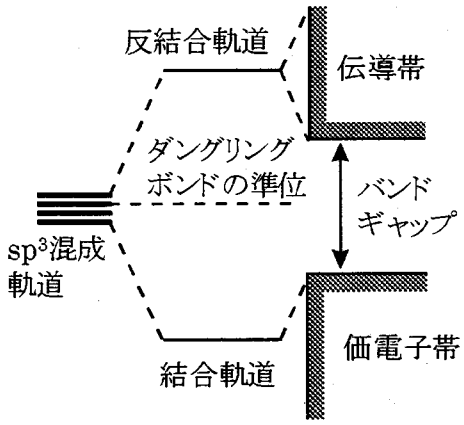


図3-1 シリコン結晶の電子状態。

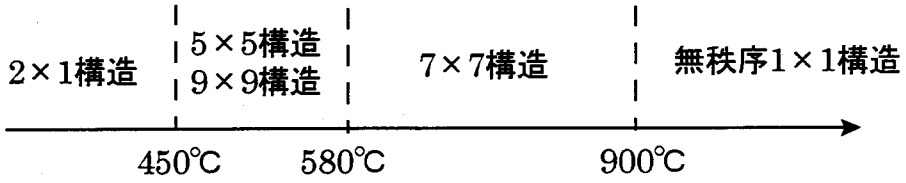


図 3-2　Si(111)表面構造の温度変化による状態図。

Si(111)7×7 構造の説明としては、1985 年に高柳らの提案した DAS(Dimer-Adatom Stacking-fault)モデル[10]が現在受け入れられている。図 3-3 は DAS 構造を示したものであり、最表面層は弱く吸着した Si 原子でアダトムと呼ばれ、第 1 層の一部にはレストアトムと呼ばれるダングリングボンドを持った Si 原子があり、第 2 層の一部はダイマー層と呼ばれる。これら表面第 3 層までの原子が、結晶内部の原子配置とは異なる再構成をしている。このうち、19 個の原子がダングリングボンドを持つ。Si(111)理想表面ではダングリングボンドの数は 7×7=49 個であるから、再構成により 30 個分のダングリングボンドが消滅したことになる。この表面の特徴は、アダトムがそれぞれ 1 個ずつのダングリングボンドを有しているので、化学的な活性度が極めて高いことと、単位胞の 4 隅には深さが 3 原子層にもなる大きな窪み（コーナーホール）が存在することである。

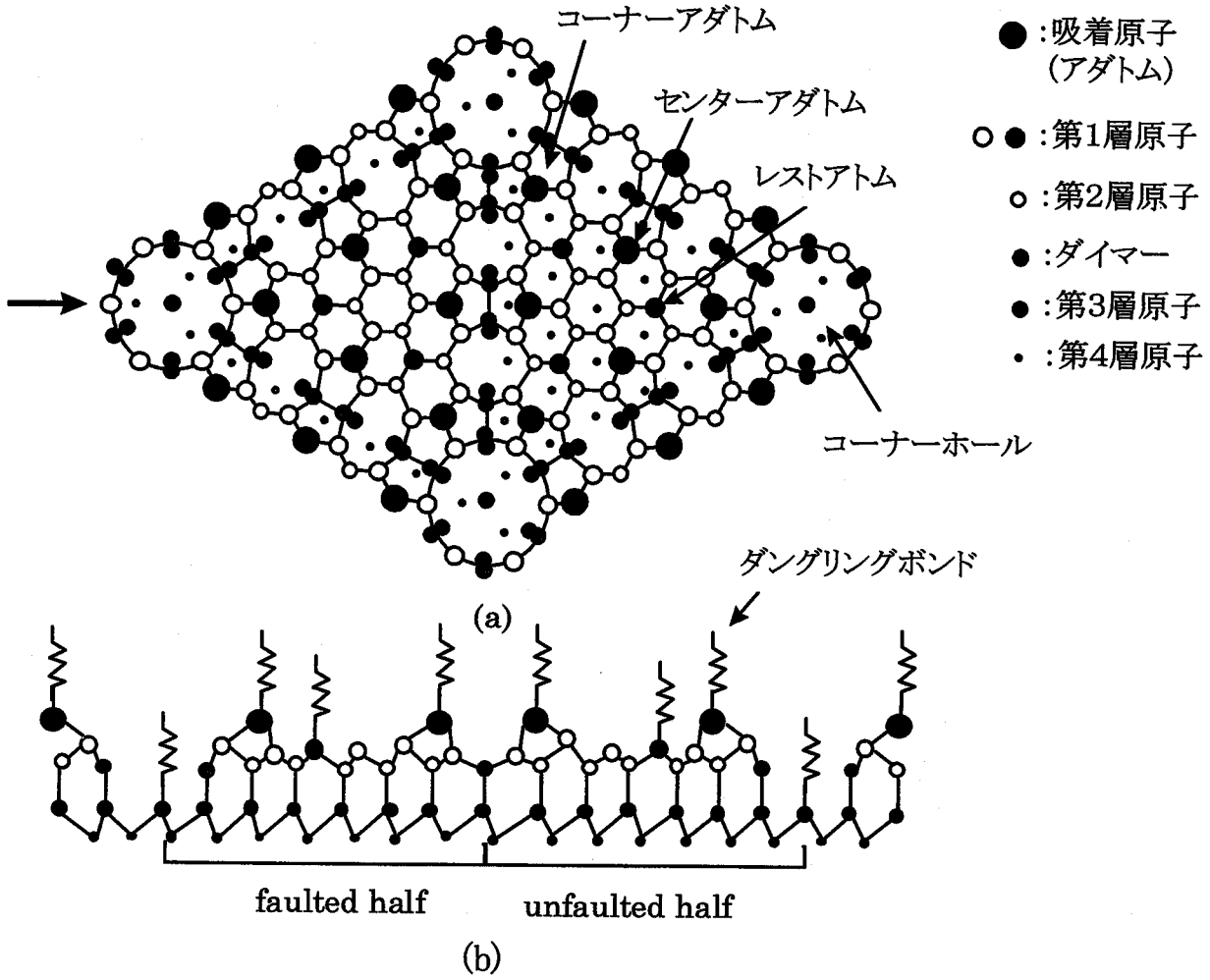


図 3-3　Si(111)7×7 DAS モデルの(a)上面図と(b)矢印に沿った断面図。

最表面層のアダトムは、その幾何学的配置によりコーナーアダトムとセンターアダトムに分類される。さらに、第４層の原子に積層欠陥の有無による 2 種類の副単位胞があり、積層欠陥のある faulted half と積層欠陥の無い unfaulted half の２種類に分類される。従って、最表面には合計４種類のアダトムが３つずつある。これら４種類のアダトムは、近接原子との電子の再配分により電子状態が全て異なっているため[4]、異原子、分子との反応性が異なる事が知られている[3]。

本研究では、ボロンをドープした抵抗率 13-14Ω・cm の p 型の Si(111)面ウェハーを使用した。このウェハーは、表面に保護膜として水素アニールによって酸化膜が形成されている。最初に表面の酸化膜と不純物を除去するために 1250℃程度で数秒間加熱を行う（フラッシング処理）。この処理で清浄な Si 表面が露出するが、この時点では表面は無秩序 1×1 構造になっている。7×7 再構成表面の作成には、高温状態から温度を下げていく必要がある（アニール処理）。その際、7×7 構造を広い範囲に秩序良く形成させるためには、十分な原子の移動が必要である。そのため、出来るだけ遅い速度、通常 1℃/s 程度で温度を下げる[11]。この時、Si の表面は非常に活性な状態にあるので不純物の吸着が

容易に起こりうる。そのため真空チャンバーの真空度は常に 10^{-10}Torr 以下に維持しておく必要があり、10^{-9}Torr まで真空度が悪化すると、広範囲に整った再構成表面は出来なくなる。このアニール処理を 2-3 回行うことで欠陥の少ない Si(111) 7 ×7 再構成表面を広範囲に作成出来る。

3.3 Si(111)7×7 再構成表面での観察条件に関する検討

3.3.1 Si(111)7×7 再構成表面での力勾配曲線の測定結果

最初にカンチレバーの振動振幅 A_0 と周波数シフト $\Delta\nu$ に対する探針－試料間距離 z 依存性（振幅曲線と力勾配曲線）の測定を行った。その結果、図 3-4 と図 3-5 に示すような 2 種類の力勾配曲線と振幅曲線が得られた [12,13]。図 3-4(a)と図 3-5(a)の白丸（○）でプロットしたグラフは振幅曲線を示しており、縦軸はカンチレバーの振動振幅 A_0 を示している。図 3-4(b)と図 3-5(b)の黒丸（●）でプロットしたグラフは、力勾配曲線を示している。縦軸は周波数シフト $\Delta\nu$ を示しており、上方向は探針に働く引力勾配の増加、下方向は斥力勾配の増加に対応している。この測定で使用したカンチレバーは、バネ定数 k =41N/m、機械的共振周波数 ν_0 =172kHz であった。探針の清浄化処理は、約 100℃の温度で数日間の加熱処理を行ったのみで、Ar イオンスパッタによる酸化膜の除去は行っていない。

非接触 AFM の測定開始直後には、図 3-4(a),(b)に示すような振幅曲線と力勾配曲線が観察された。この場合、振動振幅 A_0 は z=0Åの距離までは一定で変化しないが、z<0Åの距離では探針－試料間距離 z の減少に対して線形に減少していくことがわかる。この時に同時に測定した力勾配曲線（図 3-4(b)）から、周波数シフト $\Delta\nu$ は z の減少に対して z≅20Åから増加し、引力勾配が働き始めていることがわかる。その後、-20<z<20Åの距離でも周波数シフト $\Delta\nu$ は連続的に増加し続ける。一方、走査中に探針が試料に接触すると振幅曲線と力勾配曲線が変化する。図 3-5(a),(b)は変化後の振幅曲線と力勾配曲線を示している。図 3-5(a)から、z≅5-10Åの距離で振動振幅 A_0 は z の減少に対して約 4Å増加するが、z<5Åの距離では図 3-4(a)と同様に探針－試料間距離 z の減少に対してほぼ線形に減少していくことがわかる。この時に同時測定された周波数シフト $\Delta\nu$ は、図 3-4(b)とは異なった特異な変化を示す。すなわち、z>0Åまでは、周波数シフト $\Delta\nu$ は緩やかな増加を示すのみであるが、z≅0Åの位置で急激に増加する。ここで、図 3-5(b)中の A と B で示した間の周波数シフトの大きさを制御することは出来なかった。チューブスキャナーの圧電定数と電子回路のノイズの大きさから見積もった距離制御の精度は、±0.025Åであることから、z=0±0.025Åの距離制御範囲で探針に働く引力勾配の大きさが急に大きくなり、不連続に変化している。ここで、チューブスキャナーの圧電定数は Si(111)面で単原子ステップ

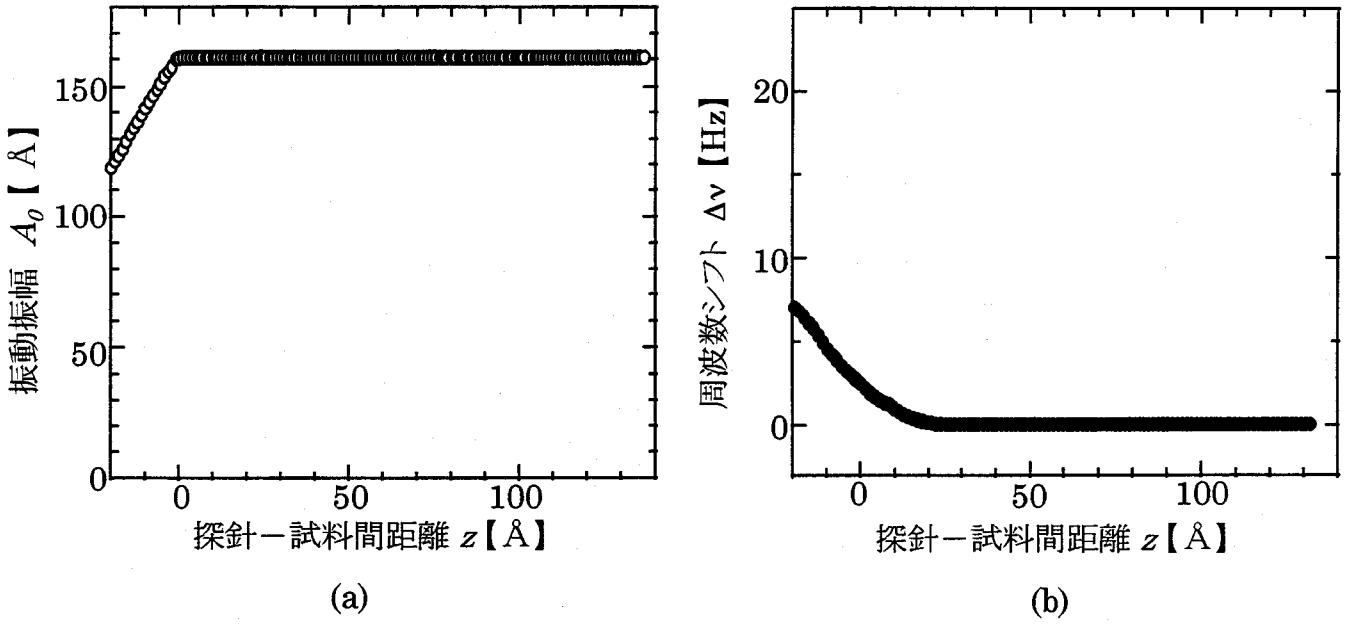


図3-4 周波数シフトが連続に変化する場合の(a)振幅曲線と(b)力勾配曲線。

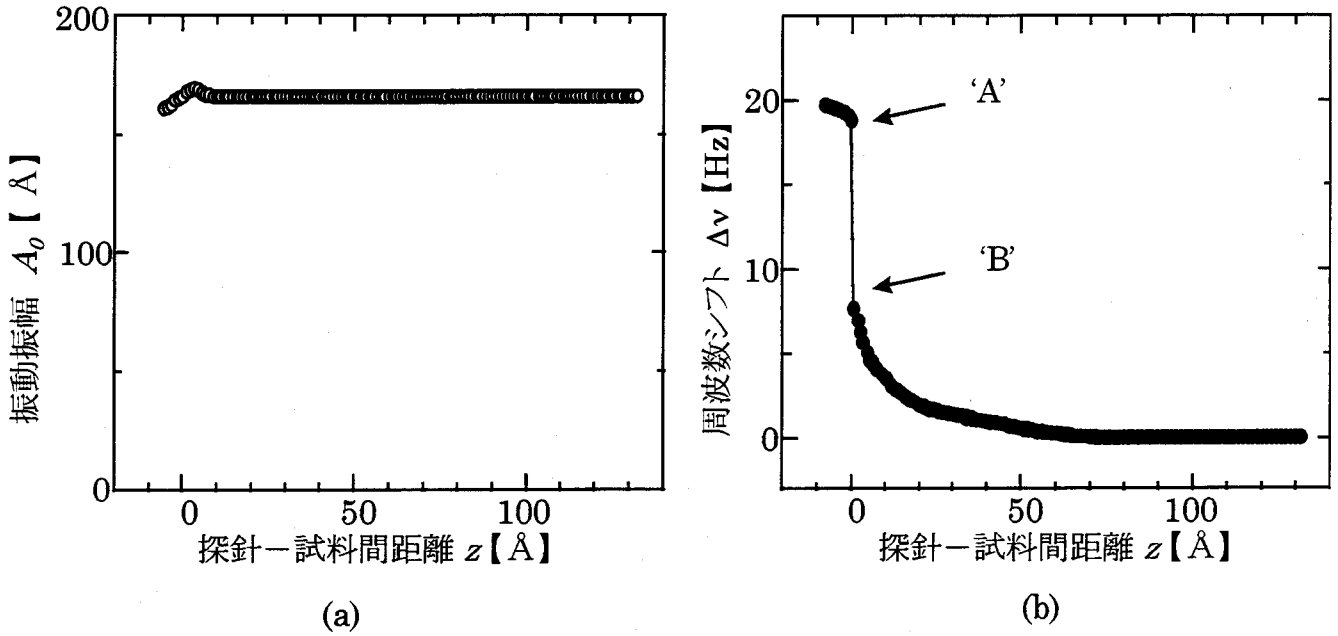


図3-5　周波数シフトが不連続に増加する場合の(a)振幅曲線と(b)力勾配曲線。

の測定を行い、単原子ステップの高さ(3.1Å)とチューブスキャナーに加えている電圧の大きさから較正を行った。また、この時にカンチレバーの静的な変位を同時に測定したところ、試料からの引力勾配の大きさがカンチレバーのバネ定数より大きくなることによる探針の試料側へのジャンプは観察されなかった。従って、力勾配曲線の不連続な変化は探針の試料側へのジャンプに伴う力の不連続に起因するものでは無いと言える。また、図 3-5(a)に見られる振動振幅の僅かな増加は、z<10Åの距離での引力勾配の急激な増加によってカンチレバーのバネ定数が実効的に柔らかくなったためと考えられる(式(2.5))。次に、-10<z<0Åの距離で周波数シフト$\Delta\nu$は再び緩やかに増加し、z<-10Åの距離では周波数シフトのノイズが急激に増加し非常に不安定になることが見出された。これは探針先端と試料表面の非常に強い凝着によるものと考えられ、探針と試料表面の破壊を避けるために、それ以降は z<-10Åの距離では測定を行わなかった。

このような力勾配曲線の不連続な変化は、フェルミ準位近傍にダングリングボンド準位が無い比較的不活性な InP(110)面や GaAs(110)面、あるいはイオン結晶の NaF(100)面では観察されていない[13,14]。これは、力勾配曲線の不連続な変化が、Si(111)表面の活性なダングリングボンドに関与した現象であることを示威している。また非接触 AFM 測定の開始直後には、常に連続的な変化を示す力勾配曲線だけが観察され、探針と Si 表面との接触によって力勾配曲線が不連続に変化するようになる。これは、接触に伴い探針先端の状態が変化したため、探針と試料の相互作用も変化したことを示威していると考えられる。

3.3.2　2種類の力勾配曲線と原子分解能像の相関

上述のような2種類の力勾配曲線が得られる場合に、非接触 AFM で高分解能観察を行い力勾配曲線と原子分解能像の相関を調べた[12),13)]。

図 3-4(b)に示したような連続的に変化する力勾配曲線の場合、z>10Åの距離では周波数シフトの距離依存性が弱いために、得られた画像にコントラストは見られず、原子分解能は得られない。0<z<10Åの距離まで探針と試料を近づけるとアダトムとコーナーホールが分解でき、原子分解能像を得ることが出来る。また、-50<z<0Åの接触領域でも試料表面の破壊は比較的起こらず、原子分解能像が得られる場合もあるが、通常は接触領域では試料表面の破壊が起こって原子分解能は得られなくなる。一方、図 3-5(b)に示したような、力勾配曲線が不連続に変化する場合には、z>10Åの距離では画像にコントラストは全く見られないが、0<z<10Åの距離では、コーナーホールの周期に対応する像が得られる。しかし、個々のアダトムは分解できず原子分解能は得られない。次に、z≅0Åでの力勾配曲線に不連続な変化が起こる距離では、明瞭にアダトムとコーナーホールが観察でき原子分解像が得られる。明瞭な原子分解能像は z≅0Åの距離でしか観察できず、原子分解能像が得られる距離範囲は非常に狭い。さらに z<0Åの接触領域では、探針と Si 表面との強い凝着によって周波数シフトと振動振

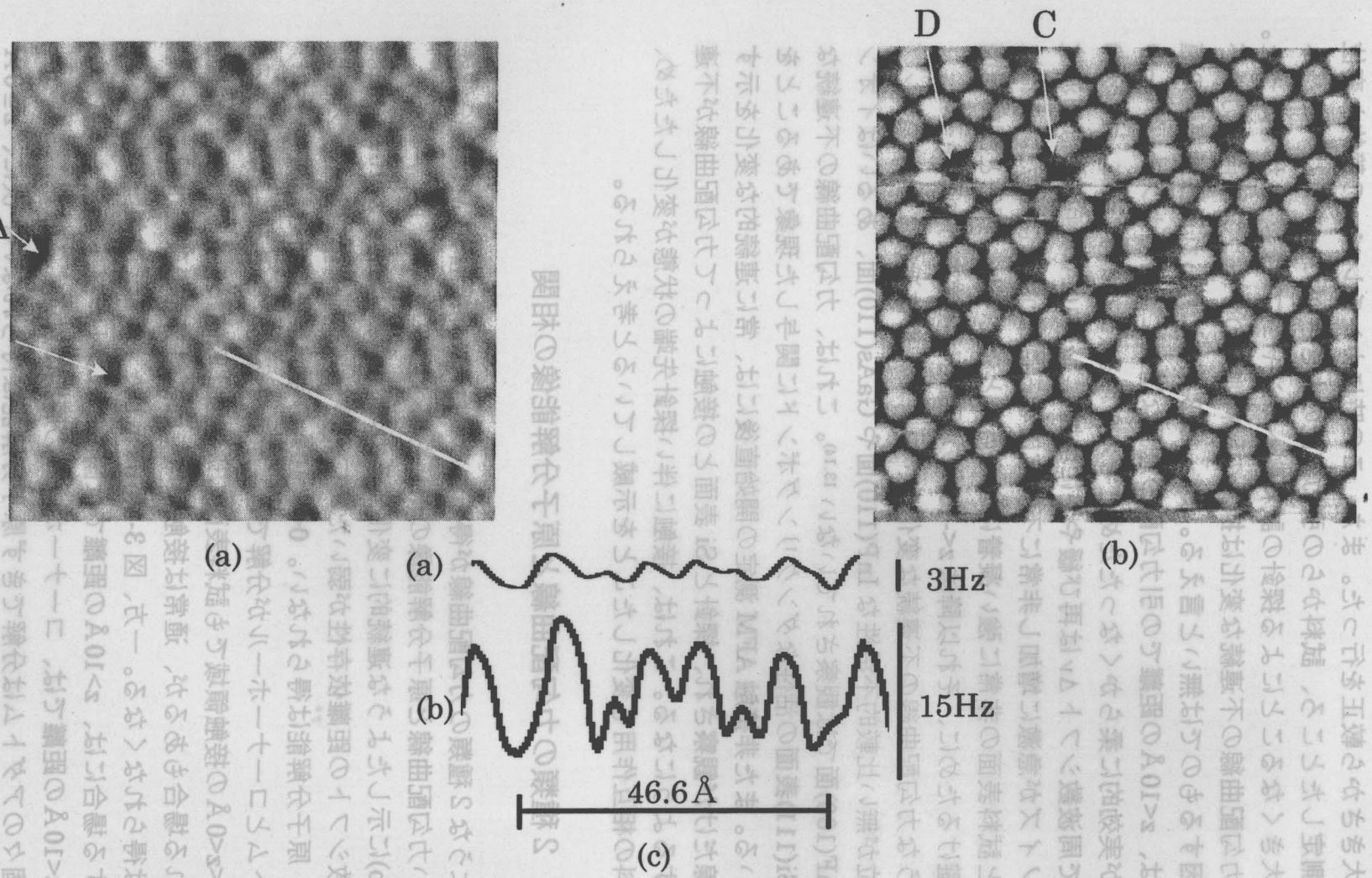


図3-6 Si(111)7×7再構成表面の非接触AFMによる力勾配可変像。(a)力勾配曲線が連続に変化するときに得られた像。振動振幅A_0=161Å、平均周波数シフト$\langle\Delta\nu\rangle$=2.1Hz、走査範囲は99×99Å^2。(b)力勾配曲線が不連続に変化するときに得られた像。振動振幅A_0=148Å、平均周波数シフト$\langle\Delta\nu\rangle$=13Hz、走査範囲は99×99Å^2。(c)は(a)と(b)の図中の白線で示した7×7単位胞の長軸方向に沿った断面図。

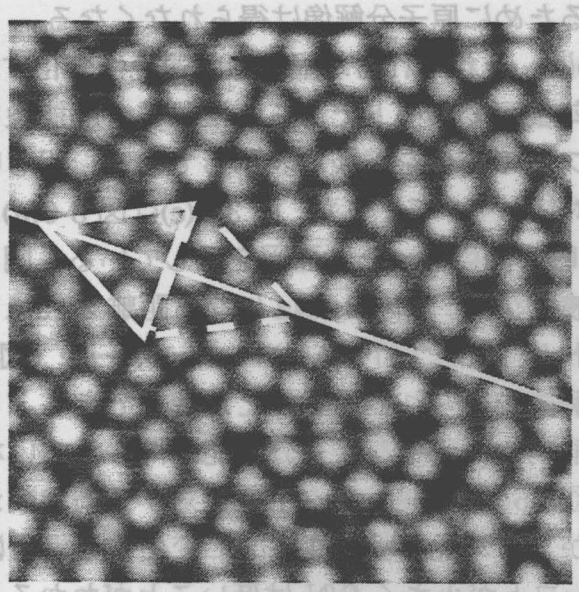
幅が不安定になるために原子分解像は得られなくなる。

図 3-6(a)と(b)は、それぞれ力勾配曲線が連続に変化する場合と不連続に変化する場合に、力勾配可変モードで得られた原子分解能像を示している。これらの像は周波数シフトの変化を濃淡で表示しており、明るい領域は周波数シフトの大きな領域に対応している。また、図 3-6(c)は図 3-6(a),(b)中に白線で示した、7×7 単位胞の長軸方向に沿った断面図を示している。図 3-6(a)は、図 3-4(b)の力勾配曲線で周波数シフト $\Delta\nu$=2.1Hz になる距離 z≅5Å で測定を行っている。この図からアダトム、欠陥（図中 A）コーナーホール（図中 B）が観察できており、真の原子分解能が得られていることが確認できる。しかし画像のコントラストは非常に不鮮明で、明瞭な原子分解能は得られていない。この図の白線に沿った断面図（図 3-6(c)）から、アダトムに対する周波数シフトの変化は約 3Hz であった。これから力勾配曲線が連続的に変化する場合には、得られた原子分解能像は周波数シフトが小さく S/N は低いことがわかる。一方、図 3-6(b)は図 3-5(b)に示した力勾配曲線で、周波数シフト $\Delta\nu$=13Hz になる距離、すなわち z≅0Å の距離で測定を行っている。この像でもアダトム、欠陥(図中 C)、コーナーホール(図中 D)が観察でき、かつ図 3-6(a)の像に比べて非常に鮮明な原子分解能像が得られていることがわかる。図中の白線に沿った断面図（図 3-6(c)）から、アダトムに対する周波数シフトの変化は約 15Hz であり、図 3-6(a)の場合に比べて約 5 倍、周波数シフトが大きい。この結果から力勾配曲線が不連続に変化する場合には、周波数シフトが大きく S/N が高い画像が得られていることがわかる。また、図 3-6(b)の画像でコントラストの明るい部分と暗い部分は、それぞれ図 3-5(b)の A と B の周波数シフトにほぼ対応している。これは、力勾配曲線の不連続な変化が、非接触 AFM で測定された画像のコントラストに大きく寄与していることを示している。

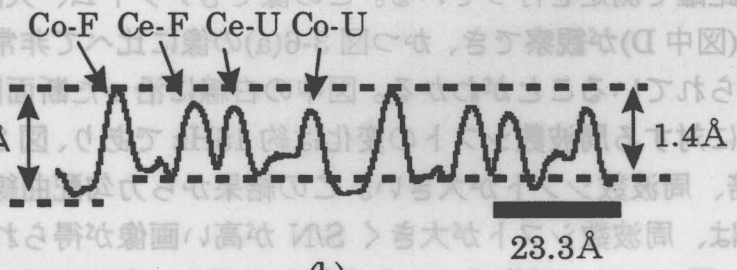
3.4 Si(111)7×7 再構成表面での画像化機構に関する検討

3.4.1 アダトムのサイトに依存したコントラスト

力勾配曲線が不連続に変化する場合に測定した非接触 AFM の画像には、しばしば 4 種類のアダトム（図 3-3 の faulted-コーナーアダトム、faulted-センターアダトム、unfaulted-コーナーアダトム、unfaulted-センターアダトム）に対応したコントラストが見られる [12,15]。図 3-7 に 4 種類のアダトムのサイトに依存したコントラストを持つ典型的な画像を示す。この像は力勾配一定モードで測定された非接触 AFM 像である。同様のコントラストを持つ画像は力勾配可変モードでも観察される。ここで、図中の実線で囲まれた副単位胞は faulted half、破線で囲まれた副単位胞は unfaulted half に対応しており、非接触 AFM でステップの観察を行い、その傾きと方向から決定した [16]。



(a)



(b)

図 3-7 (a) ４種類のアダトムでコントラストが異なる Si(111)7×7 の力勾配一定像。この像は力勾配曲線が不連続な変化をするときに得られた。(a)中の実線で囲まれた副単位胞は faulted half、破線で囲まれた副単位胞は unfaulted half を示している。(b)は図中の白線に沿った断面図。振動振幅 A_0=164Å、周波数シフト $\Delta\nu$=28Hz、走査範囲 89×89Å^2 で測定を行った。

この画像には faulted half と unfaulted half でコントラストに差が見られる。すなわち、faulted half が unfaulted half より明るく観察されている。それぞれの副単位胞内でアダトムの高さを平均すると、faulted half 内で約 1.6Å、unfaulted half 内で約 1.4Å となり、faulted half の方が unfaulted half より約 0.2Å 高く観察されている。図 3-7(b)は図 3-7(a)中の白線に沿った画像の断面図を示しており、ユニットセルの長軸方向に沿っている。この断面図から、４種類のアダトムにも僅かに高さの違いがあることがわかる。つまり、コーナーアダトムは隣り合ったセンターアダトムより高い凹凸で、かつ faulted half 内のアダトムの方が unfaulted half 内のアダトムより高い凹凸として観察されている。４種類のアダトムの高さを画面全体で平均した結果、４種類のアダトムに対す

る高さの違いは次のような順序になった。

Co-F > Ce-F > Co-U > Ce-U

ここで、Co-F と Ce-F はそれぞれ faulted half 内のコーナーアダトムとセンターアダトム、Co-U と Ce-U はそれぞれ unfaulted half 内のコーナーアダトムとセンターアダトムを示している。Ce-U の高さを基準とした時の Co-F、Ce-F、Co-U の高さは、それぞれ 0.25Å、0.15Å、0.05Åであった。4種類のアダトムに対応するコントラストは、以下の理由から探針の幾何学的な形状による虚像ではないと言える。1）アダトム、コーナーホール、欠陥が明瞭に観察できている。2）アダトムの高さは欠陥近傍とそれ以外の位置でもほとんど同じである。3）異なる探針を用いた実験でも、同様のコントラストの画像が得られる。

最近、R.Erlandsson らによってもタングステン探針を用いたスロープ検出方式非接触 AFM で、4種類のアダトムに対応するコントラストが見出されている[17]。しかし、センターアダトムがコーナーアダトムより 0.13Å高く測定されており、図 3-7 に示した結果と矛盾している。この実験結果の違いは、測定条件（探針と試料との距離）、測定方法（FM 検出方式とスロープ検出方式）の相違、探針の材料によって試料との相互作用が異なることなどに起因するのではないかと推測されるが、現段階では最も影響が大きい要因は不明である。

次に、アダトムの各種特性と実験結果との比較を行い、コントラストの原因について検討を行う。Si(111)7×7 再構成表面は、これまでアダトムの結晶学的配置、表面エネルギー、動的特性、異原子、分子間との反応性といった様々な特性が理論的、実験的に検討されてきている[2-7]。これらアダトムの特性から、非接触 AFM で観察される4種類のアダトムのサイトに依存したコントラストの原因が、幾つか考えられる。表 3-1 に4種類のアダトムに対する各種特性の理論計算結果と今回の実験結果との比較を示し、それぞれの特性について詳細を述べる。

I）アダトムの高さ[4]

4種類のアダトムは、その電荷量に関連してイオン核が表面からの距離、つまり高さが異なっている。表 3-1 からわかるように、非接触 AFM で得られた画像のコントラストは、ab initio 法によって計算されたアダトムの高さ[7]と Co-U と Ce-F の順番が異なっている。また、計算で求められたアダトムの高さの差は最大でも 0.047Å(Co-F と Ce-U の差)であるが、実験では最大 0.25Åもの差が観測されている。従って非接触 AFM のコントラストは真の表面凹凸を反映しているものでは無いと言える。

II）アダトムの結合の堅さ[5,18,19]

アダトムの結合の強さは、第2層目原子との結合の強さを示しており、表面モ

表 3-1　非接触モード AFM で得られた 4 種類のアダトムの高さと特性の比較。

	4 種類のアダトムでの比較	非接触 AFM 像との比較
非接触 AFM 像	Co-F> Ce-F> Co-U> Ce-U	−
アダトムの高さ（計算）[4]	Co-F> Co-U> Ce-F> Ce-U	×
アダトムの結合の堅さ（計算）[5]	Ce-U > Co-U> Ce-F> Co-F	×
アダトムの電荷量（計算）[6]	Co-F> Ce-F> Co-U> Ce-U	○
アダトムの化学的な活性（計算）[7]		
アダトムがドナーになる場合	Co-F> Ce-F> Co-U> Ce-U	○
アダトムがアクセプターになる場合	Ce-U > Co-U> Ce-F> Co-F	×

ードの波数によって決定される特性である。この特性は理論的には分子軌道法によるシミュレイション [5]で、実験的には電子エネルギー損失分光(Electron Energy-Loss Spectroscopy: EES)[18]によって研究が行われている。これらの結果から、アダトムが探針から力を受けた時のアダトムの変位量を比較することが出来る。探針が試料に接触している場合には、探針からの斥力でアダトムはバルク側に変位すると考えられる。この場合には、表 3-1 から Co-F が最も低くなるので、実験結果と矛盾する。一方、探針が非接触領域にありアダトムが探針からの引力で表面から引っ張られる場合にはシミュレーション結果と実験結果の傾向は一致する。しかしながら、シミュレーションから計算された、Co-F と Co-U が探針側へ変位するときの変位量の差は、最大でも 0.02Å以下である [19]。この値は、実験で得られた変位の差 0.15Åよりも 1 桁以上小さく実験結果を説明できない。

III）アダトムの電荷量 [6]

ファンデルワールス相互作用は本質的には原子の双極子場に起因する静電的な相互作用であり、アダトム中の電荷量の違いによって探針中に誘起される双極子の大きさも違う。従って、アダトムの電荷量の違いはファンデルワールス力の大きさの違いに反映されると考えられる。また、探針中に誘起される鏡映電荷との静電気力の違いとしても反映されると考えられる。この表では ab initio 法によって計算された 4 種類のアダトムの電荷量と比較している。この特性は実験で得られた結果と傾向が一致することがわかる。

IV) アダトムの化学的な活性度[7,20,21]

アダトムの化学的な活性度の違いは、探針とアダトムの共有結合のような化学的な相互作用の強さに反映されると考えられる。表面の活性度は、反応種との化学ポテンシャル（あるいは電気陰性度）の違いにより異なり、表面がドナーになる場合は、電子密度が大きい場所が最も活性度が高い。一方、逆に表面がアクセプターとなる場合には、反応性は全く逆となる。ＳＴＭによる実験で、7×7 再構成表面は Si 原子[20]あるいは酸素原子[21]に対してドナーとして働くことが明らかにされている。表 3-1 から、アダトムがドナーとなる場合には、アダトムの活性度の違いは実験で得られた画像のコントラストと一致することがわかる。

以上の結果から、現段階では４種類のアダトムに対応する画像のコントラストの原因として、アダトムの電荷量の差による物理的相互作用の違い、またはアダトムの化学的な活性度の違いといった２つの可能性が考えられることがわかった。

3.4.2 ポテンシャルモデルによる画像化機構の検討

前節で述べたようなアダトムのサイトに依存した画像のコントラストは、力勾配曲線が不連続に変化するときのみ得られることから、力勾配曲線の不連続な変化の原因を検討することで、非接触 AFM でどのような情報を画像化しているかが理解できると考えられる。ここでは力勾配曲線の不連続な変化が、探針と Si 表面との物理結合と化学結合による２種類の相互作用を考慮することで説明できることを示し、画像化に寄与する相互作用の検討を行う。

図 3-8(a),(b)に探針と試料の物理結合と化学結合に対するポテンシャルエネルギーと力勾配の距離依存性を示す。物理結合は探針と試料に働くファンデルワールス力及び静電気力による相互作用であり、化学結合は探針と試料の共有結合による相互作用である。一般に物理結合は化学結合よりも長距離な相互作用で、距離 z が大きいときには化学結合のポテンシャルは、原子の解離エネルギーによって物理結合のポテンシャルよりも大きな値になっている。また、化学結合に対するポテンシャル最小の平衡位置は、物理結合に対する平衡位置よりも表面に近く、かつ最小ポテンシャルは低い値になっている。従って、図 3-8(a)から物理結合と化学結合のエネルギー曲線は、ある距離で交差することがわかる。

探針が不活性な自然酸化膜に覆われている場合には、探針と試料の相互作用はファンデルワールス力や静電気力のような物理結合が支配的になると考えられ（図 3-9(a)）。この時力勾配曲線は、図 3-8(b)中の曲線 I で示した軌跡を辿るので連続的に変化する。

一方、図 3-9(b)の模式図で示すように活性なダングリングボンドを先端にもつ

探針がSi表面に近づいた場合には、探針と試料間に働く相互作用は距離によって変化すると考えられる。つまり、探針が試料から離れている場合には、エネルギー的に安定な物理結合による相互作用の方が支配的であるが、探針と試料表面が2種類の相互作用ポテンシャルの交差する距離まで近づくと、探針とSi表面には共有結合による相互作用が起こり始め、この時には探針ー試料間に働く支配的な相互作用は、急激に物理結合から化学結合に変化するため、図3-8(a)の太線で描いたエネルギーで相互作用する。その結果、探針に働く引力勾配は図3-8(b)の'α'で示した位置で急激に増加すると考えられる。従ってこの場合には、力勾配曲線には不連続な変化が観察されることになる。

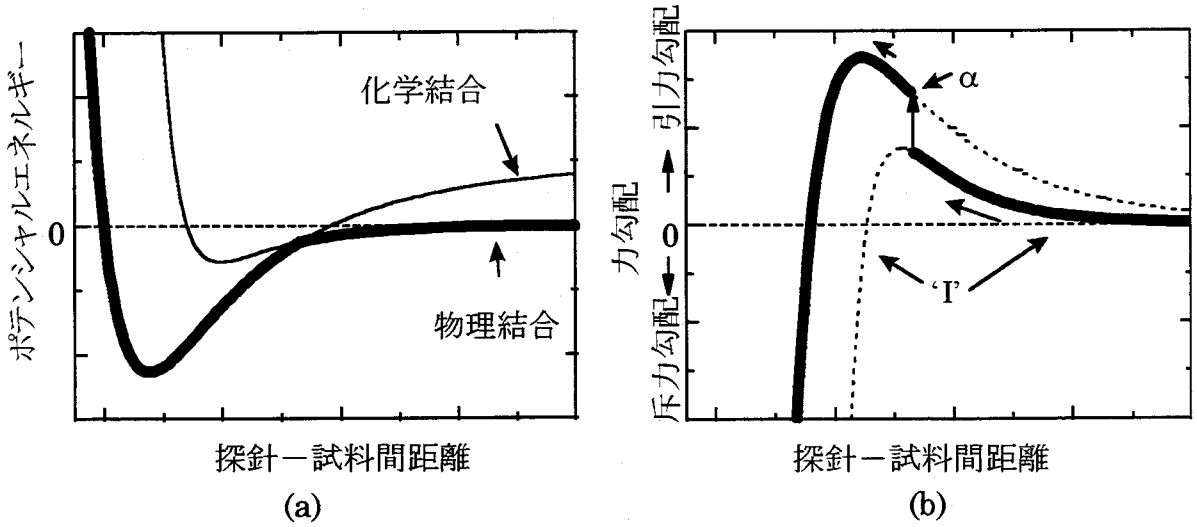


図3-8 探針と試料との物理結合と化学結合による(a)ポテンシャルエネルギー曲線と(b)力勾配曲線のモデル図。

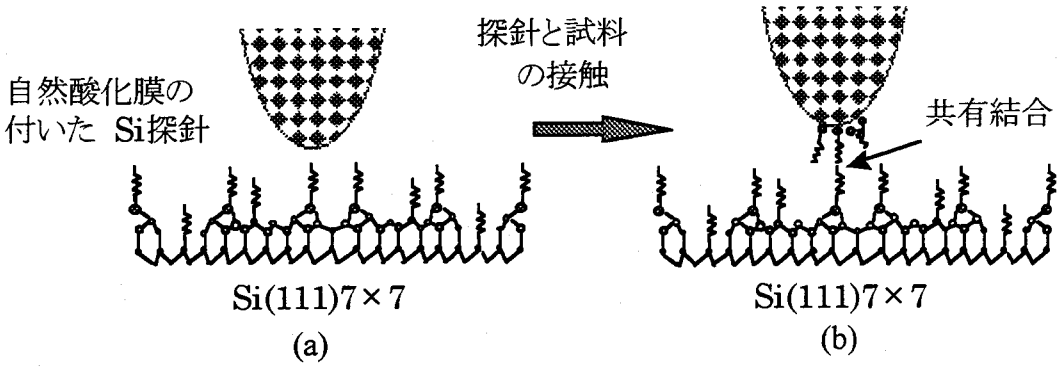


図3-9 (a)探針先端にダングリングボンドを持ったSi原子が付着していない場合と(b)付着している場合の自然酸化膜付き探針に探針とSi(111)7×7表面の模式図。

以上のモデルから、力勾配曲線が連続的に変化する場合に得られたS/Nの低い画像のコントラストは、主に物理結合（ファンデルワールス力あるいは静電気力）によって画像化されていることが示される。一方、力勾配曲線が不連続な変化をする場合に得られたS/Nの高い画像は、不連続な変化が起こる距離で

測定されていることから、主に探針先端のSi原子とアダトムとの共有結合と物理結合による相互作用の差によって画像化されていることが示される。4種類のアダトムに相当するコントラストの違いは、探針とアダトムの共有結合に対する力勾配の強さの違い、すなわち化学的な活性度の違いを画像化している可能性が高いと考えられる。探針先端へのダングリングボンドを持ったSi原子の付着は探針と試料との接触によって起こり得ると考えられ、実際に探針と試料が周期的に接触した状態（タッピング状態）で2次元走査を行った後には、力勾配曲線に不連続な変化が見られるようになる。図3-10は白線で囲んだ領域をタッピング状態で走査した後に、走査領域を広くして非接触AFM測定を行った画像を示している。この画像からタッピング状態で走査した領域ではSi原子が表面から多数抜けていることがわかる。この時、抜けたSi原子は探針先端に付着しているものと考えられる。

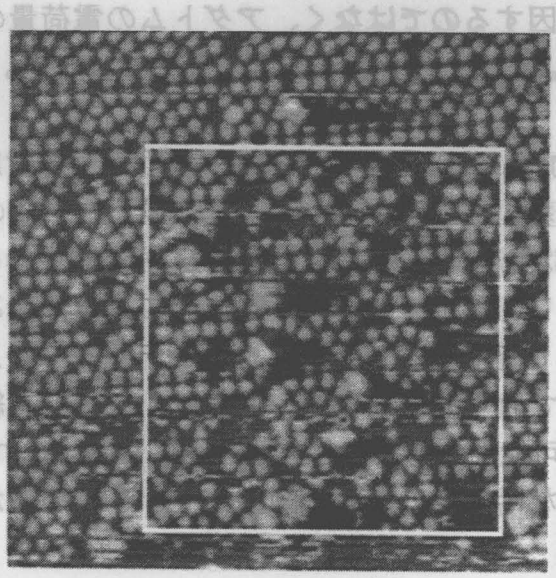


図3-10　白線で囲んだ領域をタッピング状態で走査した後に走査領域を広くして測定した力勾配一定像。走査範囲204×204Å^2、振動振幅A_0=464Å、周波数シフト$\Delta\nu$=8Hz。

また、探針先端の自然酸化膜をArイオンによるスパッタリングで除去し、探針先端にダングリングボンドを持った活性なSi原子を露出させた場合には、測定開始直後から不連続な力勾配曲線が得られ、かつS/Nの高い画像が安定に得ることが出来、このモデルを支持する結果が得られている。

3.5 結言

本章では、Si(111)7×7再構成表面における非接触AFMの原子分解能像の観察条件と画像化機構について、力勾配曲線と原子分解能像から検討し、以下のことがわかった。

1) Si(111)7×7 再構成表面では力勾配曲線が連続的に変化する場合と不連続に変化する場合の２種類あることを明らかにした。

2) 力勾配曲線が連続的に変化する場合には S/N の低い画像しか得られないが、力勾配曲線が不連続に変化する場合には、不連続が起こる z≈0Åの距離で測定すると S/N が高い画像が得られることを明らかにした。

3) 力勾配曲線が不連続な場合、アダトムのサイトに依存したコントラストが見られることを明らかにした。また、アダトムの高さ、電荷量、結合の堅さ、化学的活性度についてシミュレーションによる計算結果[4-7]と今回の実験結果との比較を行った結果、アダトムのサイトに依存したコントラストの原因は、表面構造や結合の堅さに起因するのではなく、アダトムの電荷量の違いまたはアダトムの活性度の違いによる可能性があることを明らかにした。

4) 探針と試料に働く物理結合と化学結合による相互作用を考慮に入れることで、力勾配曲線の不連続な変化を説明するモデルを提案した。このモデルから力勾配曲線の不連続な変化は Si 試料から探針に付着した Si 原子のダングリングボンドとアダトムのダングリングボンドとの共有結合によって起こっていることが示威された。また S/N の低い画像は、主にファンデルワールス力または静電気力によって画像化されており、S/N の高い画像は、主に共有結合による力によって画像化されている可能性があることを明らかにした。これは、非接触 AFM によって試料の化学的な活性度の違いを画像化できる可能性があることを示している。

第３章の参考文献

1) R.E.Schlier, H.E.Fanrsworth, J.Chem.Phys. **30**, 917(1959)
2) R.J.Hamers, R.M.Tromp and J.E.Demuth, Surf. Sci. 181, 346(1987)
3) Ph.Avouris and R.Wolkow, Phys.Rev.B **39**, 5091(1989)
4) K.D.Brommer, M.Needels, B.E.Larson and J.D.Joannopoulos, Phys.Rev.Lett. **68**, 1355(1992)
5) I.Štich, K.Terakura and B.E.Larson, Phys.Rev.Lett. 74, 4491(1995)
6) I.Štich, M.C.Payne, R.D.King-Smith, J.-S.Lin and L.J.Clark, Phys.Rev.Lett. **68**, 1351(1992)
7) K.D.Brommer, M.Galván, A.Dal Pino,Jr. and J.D.Joannopoulos, Surf.Sci. **314**, 57(1994)

8) R.M.Feenstra and M.A.Lutz, J.Vac.Sci. & Technol. A 3, 1502(1983)
9) Andrew Zangwill, 「表面の物理学」（日刊工業新聞社、1991）pp1121
10) K.Takayanagi, Y.Tanishiro, M.Takahashi and S.Takahashi, J.Vac.Sci.& Technol. A 3, 1502(1983)
11) M.Suzuki, Y.Homma, Y.Kudoh and R.Kaneko, Ultramicroscopy 42-44, 940(1992)
12) T.Uchihashi, Y.Sugawara, T.Tsukamoto, M.Ohta, S.Morita and M.Suzuki, Phys.Rev.B 56, 9834(1997)
13) Y.Sugawara, H.Ueyama, T.Uchihashi, M.Ohta, Y.Yanase, T.Shigematsu, M.Suzuki and S.Morita, "True Atomic Resolution Imaging on Semiconductor Surfaces with Noncontact Atomic Force Microscopy", MRS Symposia Proceedings No.442(Material Research Society, Pittsburgh, 1997) p.15
14) Y.Sugawara, H.Ueyama, T.Uchihashi, M.Ohta, S.Morita, M.Suzuki and S.Mishima, Appl.Surf.Sci. 113/114, 364(1997)
15) T.Uchihashi, M.Ohta, Y.Sugawara, Y.Yanase, T.Shigematsu, M.Suzuki and S.Morita, J.Vac.Sci. & Technol. B 15, 1543(1997)
16) T.Hasegawa, M.Kohno, S.Hosaka and S.Hosoki, J.Vac.Sci. & Technol. B 12, 2078(1987)
17) R.Erlandsson, L.Olsson and P.Martensson, Phys.Rev.B 54, R8309(1996)
18) W.Daum, H.Ibach and J.E.Müller , Phys.Rev.Lett. 59, 1593(1987)
19) R.Pérez, M.C.Payne, I. Štich and K.Terakura, Phys.Rev.Lett. 78, 678(1997)
20) H.Tanaka, T.Yokoyama and I.Sumita, Jpn.J.Appl.Phys. 33, 3696(1994)
21) Ph.Avouris, I.-W.Lyo and F.Bozso, J.Vac.Sci. & Technol. B 9, 424(1991)

第4章

原子スケールでのフォーススペクトロスコピー

4.1 緒言

非接触AFMで測定される画像は、表面の幾何学的構造と探針－試料間相互作用のコンボリューションになっているので、非接触AFM像だけから、得られる情報の解釈をすることは困難である。原子サイトに依存した力勾配曲線の測定、すなわちフォーススペクトロスコピーは探針－試料間相互作用の情報のみを抽出できるため、非接触AFM像の解釈を行う上で非常に有効な手段となり得る[1)]。しかしながら、1993年にF.OhnesorgeとG.Binnigによって溶液中でのスタティックモードのAFMで予備的な結果が示されて以来[2)]、原子スケールでのフォーススペクトロスコピーの成功例はなかった。

第2節ではフォーススペクトロスコピーの測定方法について述べる。第3節では、Si(111)7×7再構成表面の測定と原子スケールでのフォーススペクトロスコピーの測定を行い、画像化機構のモデルから予想されるダングリングボンドを持つアダトム上とダングリングボンドを持たないサイト上での力勾配曲線の変化を検証する。また第4節では実験で得られた力勾配曲線とシミュレーション計算で得られた、探針に働く共有結合とファンデルワールス力との比較から、画像化機構のモデルの妥当性について検討する。最後に、第5節でフォーススペクトロスコピーから非接触AFMで得られる原子分解能像の波形の解釈と画像の意味について述べる。

4.2 フォーススペクトロスコピーの測定方法

Si(111)7×7再構成表面でのフォーススペクトロスコピーの測定は、図4-1に示す方法で行った。以下に測定の手順を述べる。

1) 力勾配一定モードで探針を試料に対して2次元走査し、画像を取得する（図4-1(a)）。
2) 走査線上の256画素(16×16)の位置で走査を止める（図4-1(a)）。
3) フィードバック回路をOFFにする（図4-1(b)の(A)）。

4）探針ー試料間距離を約 50Å離してから再び近づける（図 4-1(b)の(B)）。

5）4)の操作と同時に周波数シフト $\Delta\nu$ をコンピュータに取り込み、力勾配曲線の測定を行う（図 4-1(b)の(C)）。

力勾配曲線は探針先端の状態によって大きく変化するので、フォーススペクトロスコピー測定時に同時に測定した原子分解能像のコントラストが変化していないことによって、探針先端の状態が著しく変化していないことを確認した。

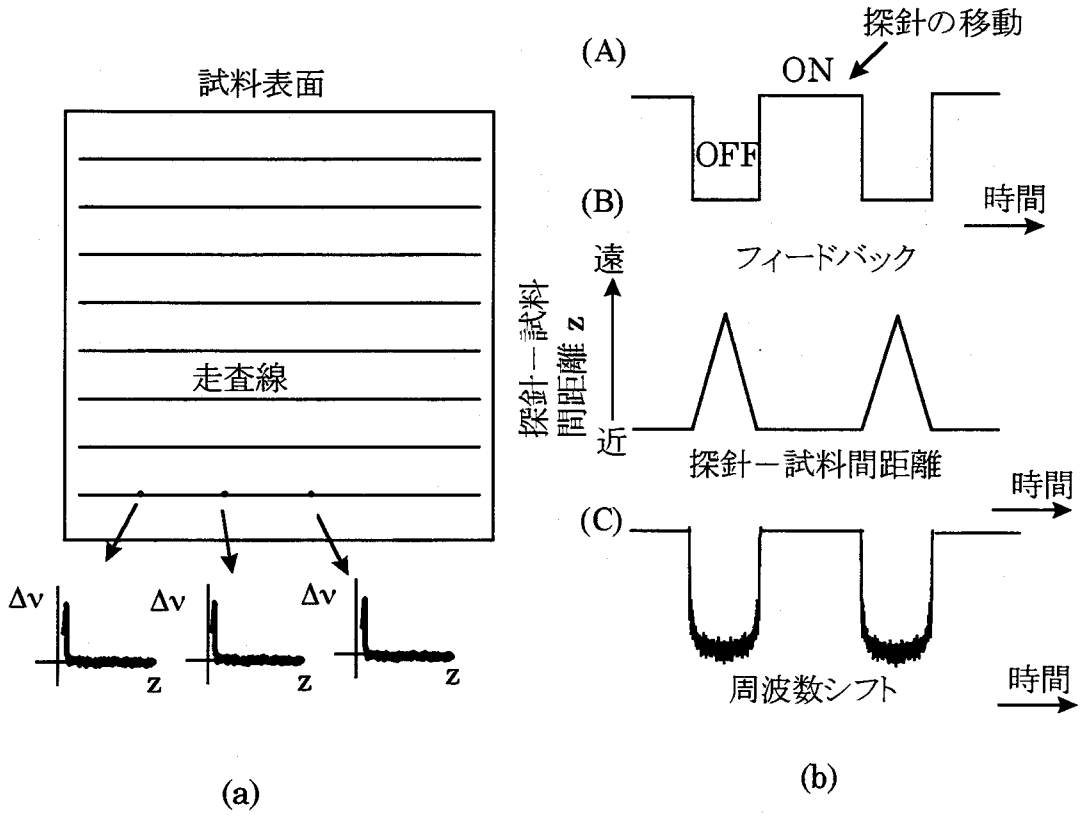


図4-1 フォーススペクトロスコピーの測定方法。

探針先端に付着した自然酸化膜を除去するために、測定前に Ar イオンによるスパッタリングを行った。Ar イオンスパッタはイオン電流 $I \cong 0.1$ μA、エネルギー E =0.7～0.8keV で 30 分間行った。酸化膜の除去が出来ていることは、STM 測定を行い Si(111)7×7 表面で原子分解能が得られることから確認した。この時、探針先端の露出した Si 原子はダングリングボンドを持っていると考えられる[3]。使用したカンチレバーのバネ定数は k =49N/m、機械的共振周波数は ν_0 =169kHz であった。

4.3 Si(111)7×7 再構成表面での フォーススペクトロスコピーの測定結果

図 4-2(a)と(b)は、それぞれ図 4-2(c)の DAS モデル[4]上の'I'と'II'で示された位置で測定された力勾配曲線と振幅曲線である。すなわち、図 4-2(a)は 2 個のアダトムで挟まれた隙間上、図 4-2(b)はアダトムの真上で測定された力勾配曲線と振幅曲線を示している。図 4-2(a)では探針と試料を近づけた時、周波数シフト $\Delta\nu$ は連続的に変化するのみである。また、振動振幅 A_0 は図中の z=0Å から、距離の変化に対して線形に減少していく。一方、図 4-2(b)では周波数シフト $\Delta\nu$ は最初緩やかに増加し、z≅2Å で不連続な増加を示す。その後、周波数シフト $\Delta\nu$ は再び緩やかに増加し、z≅1Å から探針－試料間の強い相互作用のために、非常に不安定になる。この時、振動振幅 A_0 は z≅4Å 付近から約 3Å 増加し、その後減少していく。これら図 4-2(a),(b)で示した力勾配曲線と振幅曲線の特徴は、第 3 章で示した 2 種類の力勾配曲線と振幅曲線の特徴に非常に良く一致している。この結果から、ダングリングボンドを持つアダトム上では力勾配曲線が不連続に変化し、ダングリングボンドを持たない位置では力勾配曲線が連続的に変化することがわかる。

表4-1 各原子サイトで力勾配曲線に不連続な変化が見られる割合。

測定位置	アダトム	隣接した2個のアダトムの隙間	レストアトム	コーナーホール
不連続な力勾配曲線／測定点	727/763	28/549	24/48	4/30
不連続が観察される割合	95.7%	5.0%	50%	13%

一方、Si(111)7×7 再構成表面ではレストアトムとコーナーホールの底にある原子にもダングリングボンドがあるので、これらのサイトでも力勾配曲線に不連続な変化が起こると予想される。表 4-1 に、数枚の画像から得られた合計 1420 回測定した力勾配曲線について、各原子サイトでの力勾配曲線に不連続な変化が見られる割合をまとめた。表 4-1 から、アダトム上では約 96%の割合で力勾配曲線に不連続な変化が見られ、隙間上では 5.0%しか不連続な変化が見られないことが分かる。これらの結果は、前述した結果に一致している。しかし、表 4-1 から、レストアトム上では 50%、コーナーホール上では約 13%の割合しか、

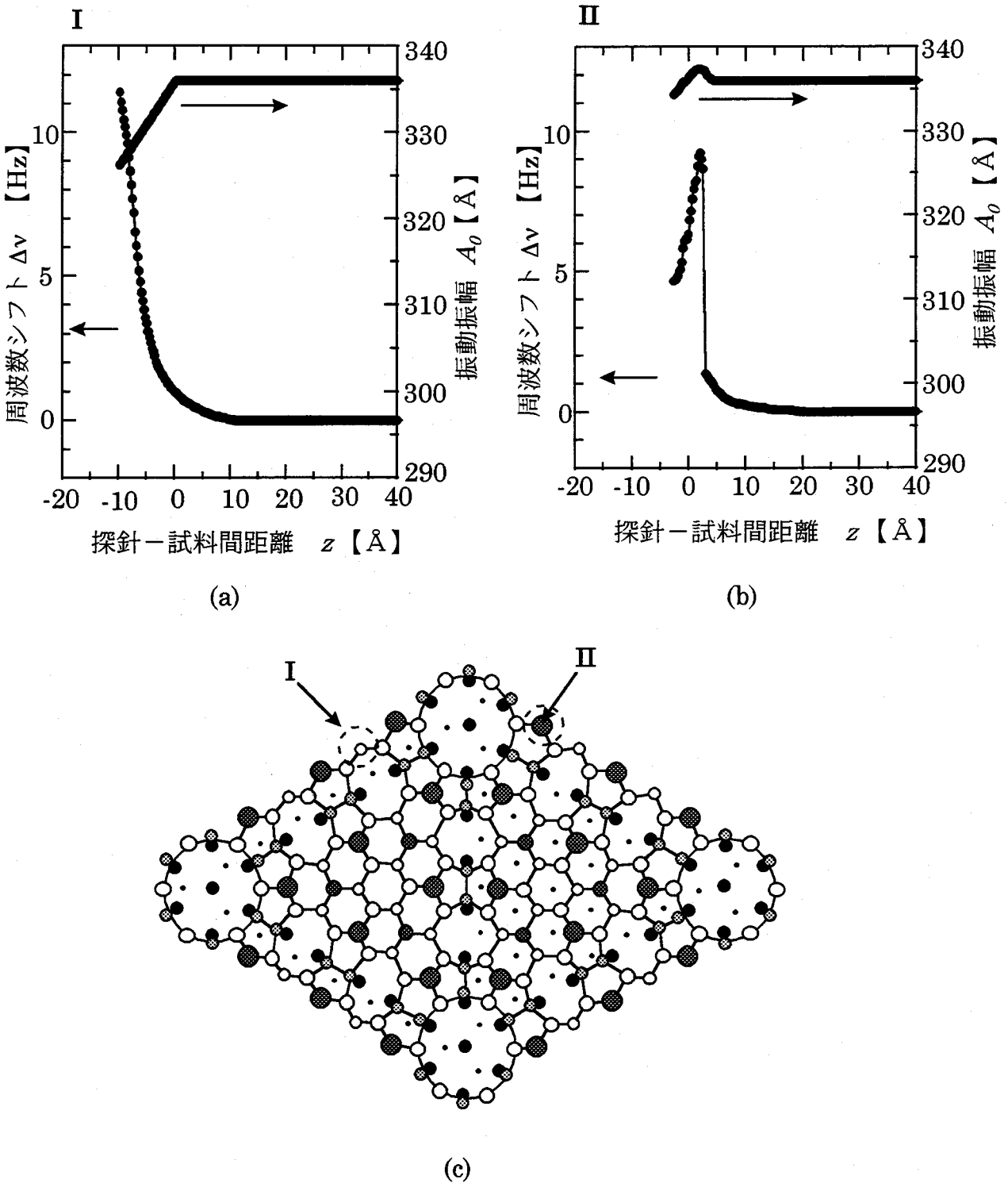


図4-2 (a)と(b)はSi(111)7×7再構成表面での測定位置を原子レベルでを変えた時の力勾配曲線（左軸）と振幅曲線（右軸）。(c)は7×7表面のDASモデル。(a) 隣接したアダトム間の隙間（(c)の'I'）で測定された力勾配曲線。(b)アダトムの真上（(c)の'II'）で測定された力勾配曲線。

力勾配曲線が不連続に変化していない。レストアトム上では隙間上に比べると不連続な変化を示す割合は多いが、コーナーホール上にいたっては殆ど不連続な変化を示していないと考えられる。この原因は、第1層目原子のレストアトムはアダトムの位置より約1.2Å、第3層目原子のコーナーアトムはアダトムの位置より約3.1Åバルク側にあるため、共有結合が起こり始める距離まで探針先端が近づくことが困難なためと推測される[5]。しかしながら、現状ではレストアトム上とコーナーホール上での測定点の数がアダトム上に比べると極端に少ないため、今後さらに研究を行う必要があると思われる。

以上の原子スケールでのフォーススペクトロスコピー測定から、原子サイトに依存して探針ー試料間相互作用が変化し、力勾配曲線の不連続な変化は探針と試料の共有結合に起因することが示唆され、3.4.2節で提案した画像化機構のモデルを支持する結果が得られた。

4.4 探針ー試料間相互作用に対する共有結合とファンデワールス力の寄与に関する検討

最近、Perez等が擬ポテンシャル計算を用いて、Si探針とSi(111)表面とのファンデルワールス力と共有結合による力勾配の大きさを計算している[6]。先端の原子がダングリングボンドを持った4個のSi原子から成る探針と、200個のSi原子から成るSi(111)スラブの間に働く力勾配曲線の大きさが計算されている。それによると、探針先端と試料との距離が5Åでも、探針全体と試料に働くマクロなファンデルワールス引力と、探針先端のダングリングボンドを持つSi原子とアダトムとの共有結合による引力は殆ど同じ大きさになり、共有結合による相互作用が無視できなくなる。この時、ファンデルワールス力による引力勾配の大きさは2N/m、共有結合による引力勾配の大きさは10-12N/mになっていることが示されている。

一方、非接触AFMで測定される周波数シフトの大きさは、カンチレバーの振動振幅や相互作用の距離依存性に依存するため、実際の力勾配の大きさを正確に見積もることは困難である[7]。しかし、周波数シフトの大きさは力勾配の大きさに比例することが分かっているので、計算による力勾配の値と相互作用の変化を比較することは出来ると考えられる。

3.4.2節で提案したモデルから、図4-3(b)で示した力勾配曲線で不連続な変化が起こる前の周波数シフトはファンデルワールス力による力勾配、不連続に変化した後の周波数シフトは共有結合による力勾配に起因すると考えられる。図4-2(b)から周波数シフトが不連続に変化する前後の周波数シフトの大きさは、それぞれ1.7Hzと9Hzになっている。表4-2に、ファンデルワールス力(vdW)と共有結合(CB)の寄与を調べるために、周波数シフトと力勾配の計算値[6]の比較を行った。

表4-2　Perez等のシミュレーションによる計算値と実験結果との比較。

	周波数シフト(Hz) (実験)	力勾配(N/m)[6] (シミュレーション)
ファンデルワールス力(vdW)	1.7	2 (距離 5Å)
共有結合による力(CB)	9	10-12 (距離5Å)
CB/vdW	5.3	5-6

シミュレーションでの探針ー試料間距離は、原子を質点とみなして2個の原子が重なる距離を接触点として定義しているので、実験的定義での接触点に比べて原子の大きさだけ近い距離になっている。従って、力勾配の値が計算された距離 z=5Åは、実験的定義での z≅0-3Å程度に相当していると考えられる。従って、実験で得られた力勾配曲線に不連続な変化が起こる距離(z≅0-3Å)とシミュレーションで使われた距離(z=5Å)は、ほぼ同じくらいになっていると考えられる。この表から、実験で得られた周波数シフトの比5.3は、ファンデルワールス力と共有結合による力勾配の比5-6に良く一致している。この結果から力勾配曲線が不連続に変化する前は、探針全体に働くファンデルワールス引力による力勾配が支配的で、不連続に変化する距離では共有結合による力勾配が支配的になっていることがわかる。以上の結果は、画像化機構のモデルが妥当であることを示している。

4.5 力勾配曲線のサイト依存性と画像の波形との相関

ここでは、力勾配曲線のサイト依存性と非接触AFMで得られる画像の波形との相関について述べ、Si(111)7×7再構成表面で見られる波形の原因について検討する。

図4-3は、図4-2に示した力勾配曲線が得られた直後に測定した力勾配可変像である。この画像は振動振幅 A_0=336Å、平均周波数シフト $\langle\Delta\nu\rangle$=5Hzで測定された。図4-3 (b)は(a)の白線に沿った断面図を示している。縦軸は周波数シフト、横軸は探針の位置を示している。この図からアダトムの波形に対する周波数シフトの大きさは約8Hzであることがわかる。また'A'、'B'、'C'の点線で示した位置の周波数シフトの大きさは、殆ど同じであることもわかる。これは、アダトムの高さとコーナーホールの深さに対する周波数シフトの大きさが、殆ど同じ大きさであることを示している。

図4-4は図4-2(a),(b)に示された力勾配曲線を重ねてプロットしたものである。

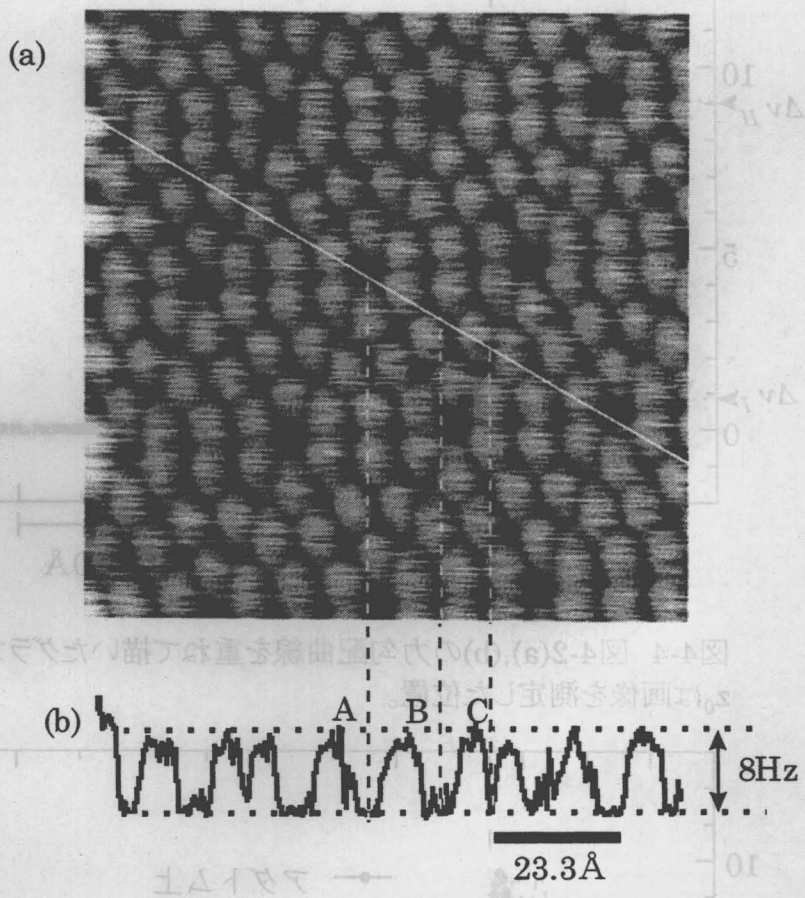


図4-3 Si(111)7×7再構成表面の非接触AFMによる力勾配可変像。(a) 振動振幅A_0=336Å、平均周波数シフト<$\Delta\nu$>=5Hz、走査範囲は99×99Å^2。(b) 図中の白線で描いてある7×7単位胞の長軸方向に沿った断面図

この図では、探針と試料との平均距離が一致するように横軸を変えてプロットしてあり、横軸は探針と試料との相対距離を表示している。図中の曲線Iは隣接したアダトムの隙間上、曲線IIはアダトム上で測定された力勾配曲線である。図 4-3(a)で示された非接触 AFM 像は、図 4-4 の力勾配曲線での距離 z_0 で測定された。距離 z_0 での周波数シフトの大きさは、隣接したアダトムの隙間上で$\Delta\nu_I$=0.9Hz、アダトム上で$\Delta\nu_{II}$=9Hz になっている。これら２カ所の位置での周波数シフトの差は 8.1Hz になる。この周波数シフトの差は、図 4-3(b)の断面図で見られるアダトムの波形に対する周波数シフトの大きさ約 8Hz に一致している。これは、力勾配可変モードでの非接触 AFM は、探針先端の Si 原子とアダトムとの共有結合によって画像化していることを示している。一方、コーナーホールの底にある Si 原子（コーナーアトム）とレストアトムにもダングリングボンドがあるが、その位置は、アダトムの位置からコーナーアトムでは約 3.1Å、レストアトムは約 1.2Åバルク側にある。そのため、力勾配曲線の不連続な変化は、図 4-4-の II で示した力勾配曲線よりも試料側で起こると予想される。図 4-5

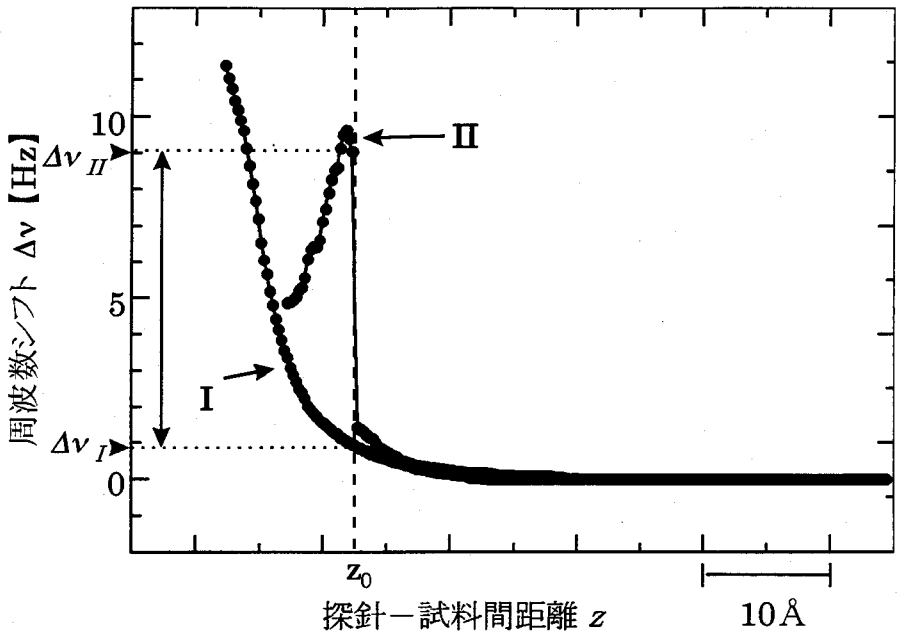


図4-4 図4-2(a),(b)の力勾配曲線を重ねて描いたグラフ。
z_0は画像を測定した位置。

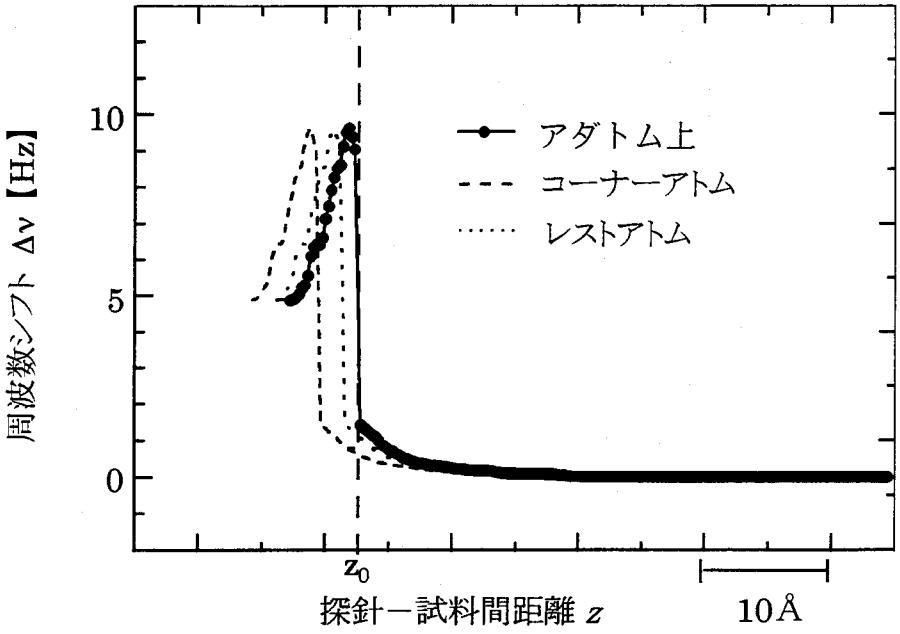


図 4-5 距離 z0 を基準にしたときのコーナーアトムとレストアトムの位置での予想される力勾配曲線。

に距離 z_0 を基準にした、コーナーアトムとレストアトムの位置関係から予想される力勾配曲線がそれぞれ点線と破線で示してある。これから z_0 の距離を一定にして画像化を行った場合、コーナーホールとレストアトムの上では、力勾配曲線に不連続な変化が起こらないことがわかる。つまり、探針のダングリングボンドとコーナーアトム、レストアトムのダングリングボンドとの間には共有結合が起こらないことがわかる。従って、画像化を行った場合、コーナーアト

ムとレストアトムのダングリングボンドは画像化に寄与しない。

図4-6にSi(111)7×7再構成表面での共有結合による画像化のモデルを示す。図4-6中の破線は測定時の探針と試料の平均距離 z_0 を示している。この時、アダトムだけが、探針と共有結合が起こり得る距離にあり、コーナーアトムやレストアトムでは共有結合が起こらない。従って、探針がアダトム上にある時だけ、探針に働く引力勾配が急激に増加する。その結果、非接触AFMで観察される波形は図4-6中の実線で描いたようになり、アダトムの高さとコーナーホールの深さが殆ど同じになるように観察されると考えられる。この結果は、非接触AFMで探針とアダトム間の共有結合の生成を画像化していることを意味しており、画像で見られるアダトムの大きさは、探針とアダトムの共有結合によって力勾配が変化する領域、すなわち化学的に活性な領域に相当すると考えられる。

以上の結果から、フォーススペクトロスコピーによって非接触AFMで得られる特異な波形の原因を、定性的に説明することができることがわかる。

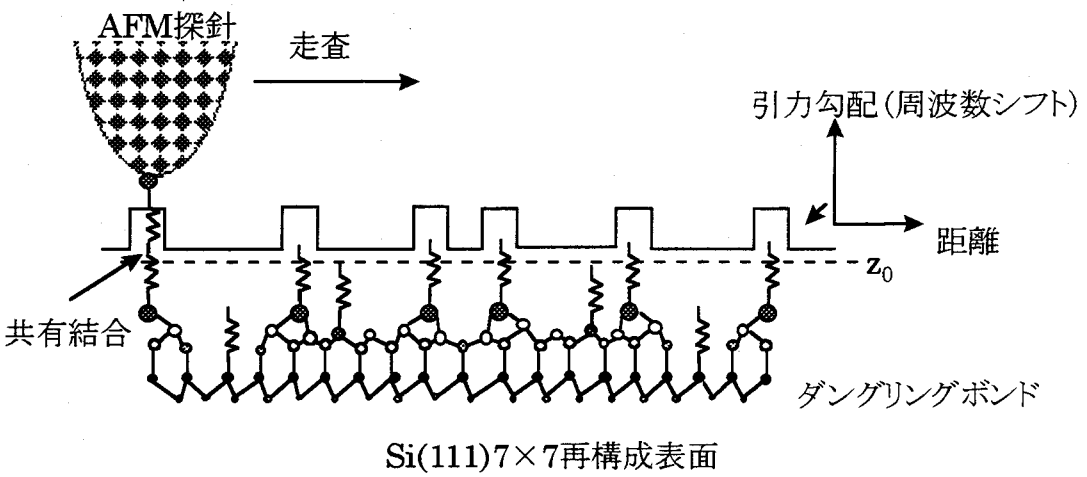


図4-6　共有結合の生成による画像化のモデル。

4.6　結言

本章では、Si(111)7×7再構成表面で原子スケールでのフォーススペクトロスコピーの測定に成功した結果を述べ、以下のことを示した。

1）ダングリングを持つアダトム上では力勾配曲線が不連続に変化し、ダングングボンドを持たないアダトム間の隙間上では、力勾配曲線が連続的に変化することを明らかにした。

2）実験で得られた力勾配曲線で不連続が起こる前後での周波数シフトの比と、シミュレーションで計算された、探針に働く共有結合とファンデルワールス力による力勾配の比が一致した。これは力勾配曲線で不連続が起こる前はファン

デルワールス力、不連続が起こった後は共有結合による相互作用が支配的であることを示していると考えられる。

これら 1)、2)の結果から、3.4.2 節で提案した画像化機構のモデルが妥当であることが示された。

3）非接触 AFM で観察される Si(111)7×7 表面の原子分解能像は、探針とアダトムとの共有結合の形成によって画像化されており、コーナーホールとレストアトムの位置では探針と試料の幾何学的な配置によって共有結合が起こらないことがわかった。このことから、非接触 AFM 像ではアダトムの高さとコーナーホールの深さが同じになる特異な波形が観察される原因を明らかにした。

第 4 章の参考文献

1) S.R.Jarvis and H.Tokumoto, Probe Microscopy 1, 65(1997)
2) F.Ohnesorge and G.Binnig, Science **260**, 1451(1993)
3)M.Bammerlin, R.Lüthi, E.Meyer, A.Baratoff, J.Lu, M.Guggisberg, Ch.Gerber, L.Howald and H.-J.Güntherodt, Probe Microscopy 1, 1(1997)
4) K.Takayanagi, Y.Tanishiro, M.Takahashi and S.Takahashi, J. Vac. Sci. & Technol. A 3, 1502(1983)
5)M.Tomitori, F.Iwatsuki, N.Hirano, F.Katsuki and O.Nishikawa, J.Vac.Sci.Technol. A 8, 222(1990)
6) R.Pérez, M.C.Payne, I.Štich and K.Terakura, Phys.Rev.Lett. 78, 678(1997)
7) F.J.Giessibl, Phys.Rev.B (投稿中)

第5章

非接触AFMを用いた静電気力測定の超高分解能化

5.1 緒言

本章では、FM検出方式非接触AFMの応用として静電気力測定の超高分解能化を行った結果について述べる。

AFMを用いた試料表面の凹凸と静電気力分布の同時測定は、これまで多くのグループによって行われてきたが[1)-4)]、原子分解能での測定例は無かった。これは、従来のAFM自体の分解能の低さに加え、凹凸と静電気力を完全に分離して測定することが困難であったためである。そこで、凹凸と静電気力を分離するために2つの方式（静電気力差し引き方式と周波数分割・時分割併用方式）を開発し、凹凸と静電気力の高分解能同時測定に成功した。

本章では、最初に電圧印加時の探針と試料の相互作用について述べ、一般的な静電気力測定の原理を述べる。次に静電気力差し引き方式と周波数分割・時分割併用方式について、それぞれ凹凸と静電気力の測定原理と測定結果について述べる。

5.2 電圧印加時の探針－試料間の相互作用

静電気力測定は、外部から探針と試料との間に電圧を印加し、その時試料から生じる電磁場が探針に及ぼす力勾配の変化をカンチレバーの共振周波数から読みとる。この時探針には、電圧を印加していない時にも働くファンデルワールス力と電圧印加時にのみ生じる静電気力が働くため、これら2種類の相互作用を分離して測定する必要がある。そのためには探針と試料との間に交流電圧を印加することで静電気力を変調し、その変調成分を同期検波する[5)-7)]。交流電圧印加時の探針と試料の相互作用について説明するために、ここでは探針の3次元的形状を無視し、探針と試料を平行平板コンデンサモデルとして考える（図5-1）。

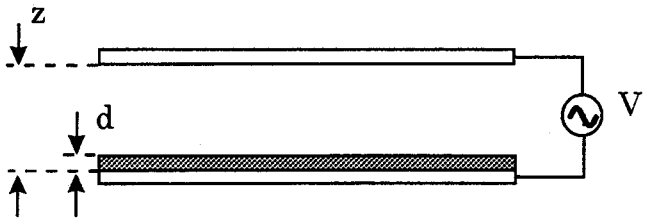


図 5-1　平行平板コンデンサモデル。

試料側には金属基板上に膜厚d、誘電率εの誘電体薄膜があるものとして考える。この時、探針－試料間の静電容量 Cは次式で表される。

$$C = \frac{S}{\dfrac{d}{\varepsilon} + \dfrac{z-d}{\varepsilon_0}} \quad \cdots \quad (5.1)$$

ここで、Sは平行平板の面積、zは平行平板の距離、ε_0は真空の誘電率である。誘電体薄膜の表面に局所電荷$q_s(x,y)$がある場合、探針と試料に働く力はファンデルワールス力と静電気力の和で表され、次式で与えられる[8)]。

$$F \cong F_{vdW} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)V^2 + \frac{q_s(x,y)q_t(x,y)}{4\pi\varepsilon_0(z-d)^2} \quad \cdots \quad (5.2)$$

ここで、F_{vdW}は探針－試料間に働くファンデルワールス力、Vは探針－試料間に印加した電圧で、この時電極間の接触電位差は無視出来るほど小さいと仮定している。また、$q_t(x,y)$は探針中に誘起された電荷で、次式で表される。

$$q_t(x,y) = -q_s(x,y) + CV \quad \cdots \quad (5.3)$$

式(5.3)を式(5.2)に代入すると、

$$F \cong F_{vdW} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)V^2 - \frac{\{q_s(x,y)\}^2}{4\pi\varepsilon_0(z-d)^2} + \frac{Cq_sV}{4\pi\varepsilon_0(z-d)^2} \quad \cdots \quad (5.4)$$

となる。

探針－試料間に$V = V_{ac}\cos\omega t$の交流電圧を印加した時、カンチレバーのバネ定数が十分大きく探針の振動が無視できる（$z-d=$一定）と仮定すると、式(5.4)は次式のように展開できる。

$$F \cong F_{vdW} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)V_{ac}^2 \cos^2 \omega t - \frac{\{q_s(x,y)\}^2}{4\pi\varepsilon_0 (z-d)^2} + \frac{C q_s(x,y) V_{ac} \cos \omega t}{4\pi\varepsilon_0 (z-d)^2}$$

$$= F_{vdW} + \frac{1}{4}\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)V_{ac}^2 - \frac{\{q_s(x,y)\}^2}{4\pi\varepsilon_0 (z-d)^2} + \frac{C q_s(x,y) V_{ac}}{4\pi\varepsilon_0 (z-d)^2}\cos \omega t + \frac{1}{4}\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)V_{ac}^2 \cos 2\omega t \quad \cdots \quad (5.5)$$

探針と試料間に式(5.5)で表される力が働く時、探針に働く力勾配は式(5.5)を距離zで一階微分した次式で与えられる。

$$F' \cong \left\{F'_{vdW} + \frac{1}{4}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)V_{ac}^2 + \frac{\{q_s(x,y)\}^2}{2\pi\varepsilon_0 (z-d)^3}\right\} - \left\{\frac{C}{2(z-d)^3} - \frac{1}{4}\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)\frac{1}{(z-d)^2}\right\}\frac{q_s(x,y)V_{ac}}{\pi\varepsilon_0}\cos \omega t + \frac{1}{4}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)V_{ac}^2 \cos 2\omega t$$

$$= F'_{vdW} + F'_{cap} + F'_{image} + F'_{\omega} + F'_{2\omega} \quad \cdots \quad (5.6)$$

式(5.6)から角周波数ωの交流電圧を印加した場合には、探針にDC、ω、2ωの３つの周波数成分からなる力勾配が働くことがわかる。力勾配のDC成分にはファンデルワールス力F'_{vdW}、容量結合による（キャパシティブな）静電気力F'_{cap}、探針側に誘起された鏡映電荷$-q_s(x,y)$による静電気力F'_{image}（鏡映力）の３種類の相互作用が含まれている。一方、ω成分F'_{ω}は試料電荷$q_s(x,y)$と探針中に誘起された電荷とのクーロン力に起因する相互作用である。2ω成分$F'_{2\omega}$は、DC成分に含まれているF'_{cap}と同様のキャパシティブな静電気力に起因する力勾配である。

式(5.6)で表されるような３つの周波数成分を持つ力勾配が探針に働いた場合、カンチレバーの振動の周波数スペクトルには共振周波数ν_0のスペクトルに加えて、$\nu_0 \pm \omega/2\pi$と$\nu_0 \pm \omega/\pi$の周波数に側波帯が生じる。このようなスペクトルを持つ信号を共振周波数ν_0を中心に周波数復調すると、復調された信号は$\nu_0 \pm \omega/2\pi$と$\nu_0 \pm \omega/\pi$の周波数で振幅変調されたものになる。従ってFM検出方式で測定されるカンチレバーの周波数シフト$\Delta\nu$は、式(5.6)の力勾配の各周波数成分に対応した周波数シフトの和になる。（式5.7）

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{vdw} + \Delta\nu_{cap} + \Delta\nu_{image} + \Delta\nu_{\omega} + \Delta\nu_{2\omega} \propto F' \quad \cdots \quad (5.7)$$

周波数シフトのω成分$\Delta\nu_{\omega}$の振幅は、試料電荷$q_s(x,y)$の大きさに比例した信号となるので、周波数シフト$\Delta\nu$のω成分を同期検波することによって試料の電荷分布を測定することができる。ここで、式(5.6)から力勾配のω成分は探針と試料の距離$(z-d)$に依存するので、試料表面の凹凸による距離$(z-d)$の変化によっても力勾配のω成分の大きさが変化することがわかる。そのため、試料電荷

$q_s(x,y)$の空間分布を正確に測定するには、探針－試料間距離$(z-d)$を一定に保っておく必要がある。そこで、静電気力の測定と同時に力勾配一定モードによる凹凸測定を行い、探針と試料間距離を一定に保つ。この時、フィードバックは周波数シフトのDC成分が一定になるように制御する。

探針－試料間に電圧を印加していない場合には、周波数シフトのDC成分は$\Delta\nu_{vdW}$と$\Delta\nu_{image}$から成り、非接触AFMで原子分解能測定が可能である。この時には、探針－試料間にバイアス電圧を印加しても原子分解能像のコントラストに殆ど変化が見られないことから、実験的には$\Delta\nu_{vdW} >> \Delta\nu_{image}$となる場合が多く、$\Delta\nu_{image}$は殆ど無視出来ると考えられる。従って、非接触AFMによる原子分解能測定は主としてファンデルワールス力による周波数シフト$\Delta\nu_{vdW}$で行っていると考えられる。一方、交流電圧を印加した場合には、距離依存性の弱いキャパシティブな静電気力による周波数シフト$\Delta\nu_{cap}$が生じ、周波数シフトのDC成分の距離依存性が弱くなる。その結果、分解能が低下し原子分解能測定は困難になる。また、探針と試料の距離制御を正確に行うことが困難になるために、純粋に表面電荷$q_s(x,y)$の変化だけを測定することが出来なくなる[9,10]。この事から高分解能な凹凸測定を行いながら同時に電荷分布の測定を正確に行うためには、周波数シフトのDC成分から$\Delta\nu_{cap}$を取り除き、ファンデルワールス力と静電気力を分離することが重要である。

5.3 静電気力差し引き方式による凹凸と静電気力の同時測定

5.3.1 測定原理と装置構成

式(5.6)から、キャパシティブな静電気力による力勾配$F'_{cap} = \frac{1}{4}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)$と力勾配の$2\omega$成分$F'_{2\omega} = \frac{1}{4}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)\cos 2\omega t$の振幅は同じ式で表されることがわかる。従って、これら周波数成分の異なる2つの力勾配は同じ距離依存性で変化する。そこで、周波数シフトのDC成分から、2ω成分を同期検波した信号$S_{2\omega}$に適当なゲインαを掛けて差し引くと、周波数シフトのDC成分から$\Delta\nu_{cap}$を取り除くことができる（式5.8）[9]。

$$\begin{aligned}\Delta\nu_{DC} &= \Delta\nu_{vdW} + \Delta\nu_{cap} + \Delta\nu_{image} - \alpha S_{2\omega} \\ &= \Delta\nu_{vdW} + \Delta\nu_{image} \qquad \cdots \quad (5.8) \\ &\quad (\alpha S_{2\omega} = \Delta\nu_{cap})\end{aligned}$$

ここで、$S_{2\omega}$は周波数シフトの2ω成分$\Delta\nu_{2\omega}$を同期検波した信号で、$\frac{1}{4}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)$に比例した信号である。

図 5-2 に静電気力差し引き方式による凹凸測定と静電気力測定の装置構成を示す。基本的な構成は第 2 章で述べた FM 検出方式非接触 AFM と同じで、静電気力測定時には探針と試料間に交流電圧を印加し、さらに図中の点線で囲まれた装置を付加する。交流電圧$V_{ac}\cos\omega t$は導電性の探針と接地された試料側電極の間に印加している。交流電圧によって生じた周波数シフトのω成分と2ω成分はロックインアンプを用いて同期検波する。この時、引き算回路を用いて周波数シフトの DC 成分からキャパシティブな静電気力による周波数シフト$\Delta\nu_{cap}$を取り除いて凹凸測定を行う。試料電荷$q_s(x,y)$の測定は、周波数シフトのω成分$\Delta\nu_{\omega}$をロックインアンプで検出することによって測定する。

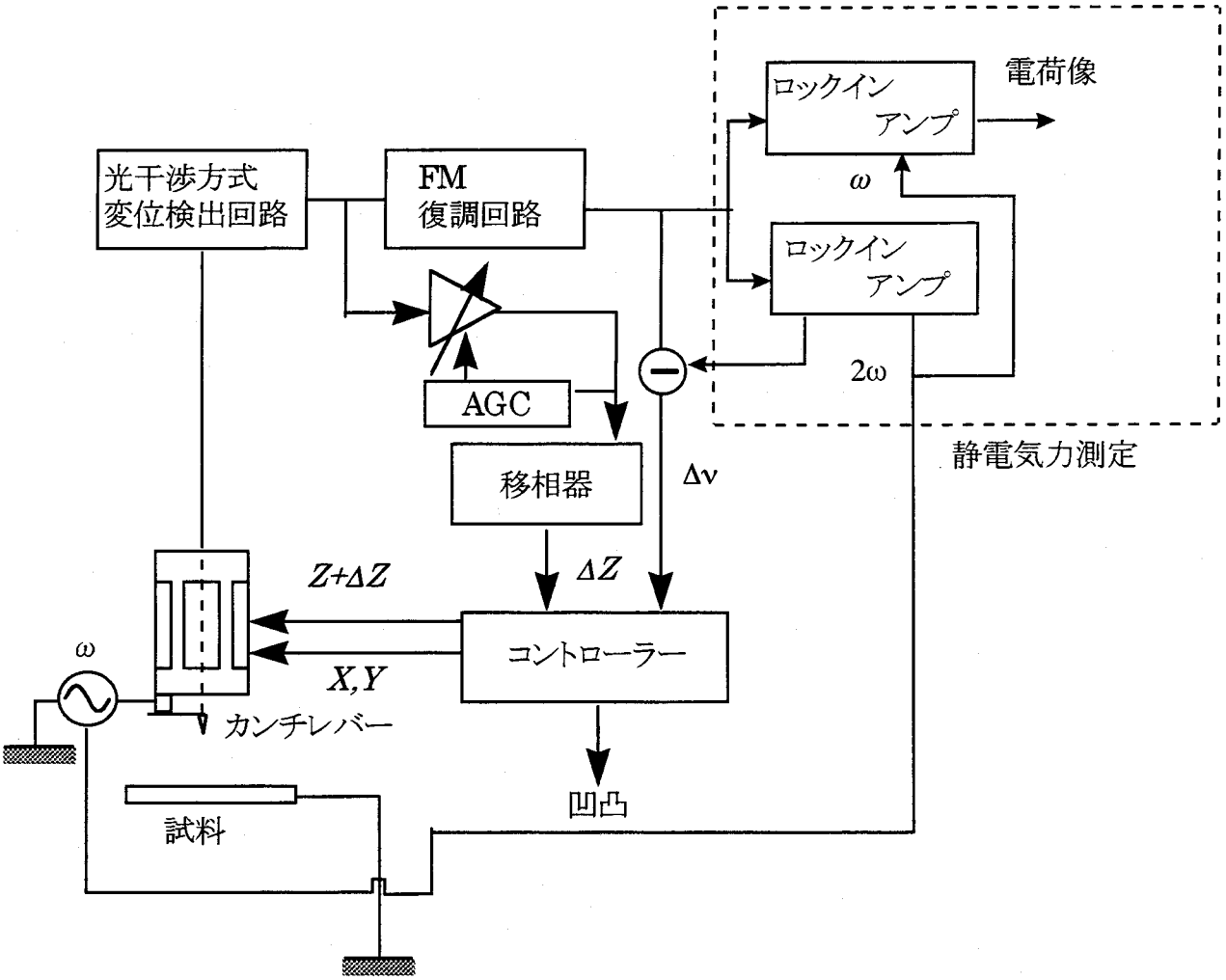


図 5-2　静電気力差し引き方式による凹凸と静電気力の同時測定のための装置構成。

5.3.2 シリコン酸化膜試料について

試料として、以下に述べる２種類のシリコン酸化膜を用いた。

１） 第3,4章で使用したSi(111)面を大気中に取り出し、自然酸化膜を成長させた試料。この試料はファンデルワールス力と静電気力の分離を検証する実験で使用した。

２）Si(111)面に熱酸化によって成長させたシリコン酸化膜。基板は比抵抗 10-20Ω・cmのp型Si(111)面である。熱酸化は900度の乾燥酸素雰囲気の中で行われ、エリプソメトリ法による測定から酸化膜厚は約70Åであることがわかっている。

シリコンの熱酸化膜中には、電荷がトラップされていることが知られている[11,12]。図5-3に熱酸化膜中にトラップされた電荷の模式図を示す。

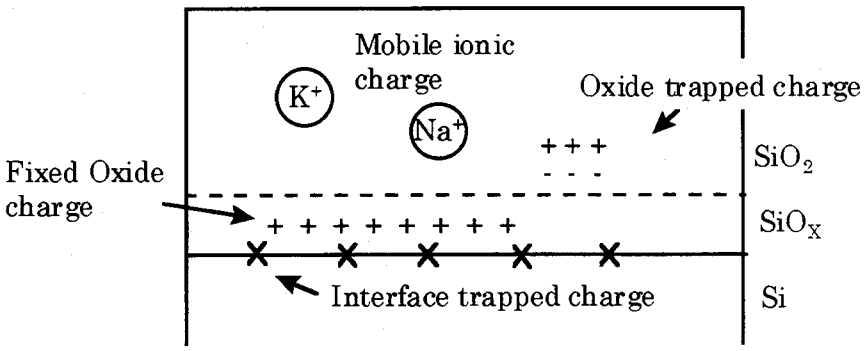


図5-3　シリコン酸化膜中の電荷の種類。

シリコン酸化膜中には、Si と酸化膜界面の界面準位にトラップされた正、負電荷(Interface trapped charge)と、SiO_X 層中の酸素欠損による正電荷（Fixed oxide charge）、SiO_2 層中の欠陥にトラップされた正、負電荷（Oxide trapped charge）、酸化膜中の K^+、Na^+、H^+などの不純物イオンによる正電荷（Mobile ionic charge）など計４種類の電荷が存在する。このうち正電荷が負電荷より多いことから、一般にシリコン酸化膜は正に帯電していることが知られている[12]。実際に大気中AFMによる静電気力測定を用いて、シリコン酸化膜中の正電荷の観察が行われている[13]。本実験では、シリコン酸化膜の正に帯電した電荷を静電気力測定によって観察し、静電気力差し引き方式による静電気力測定の性能評価を行った。

5.3.3 ファンデルワールス力と静電気力の分離方法の検証

図5-4に自然酸化膜付きSi(111)面上で測定した、交流電圧印加前後での力勾

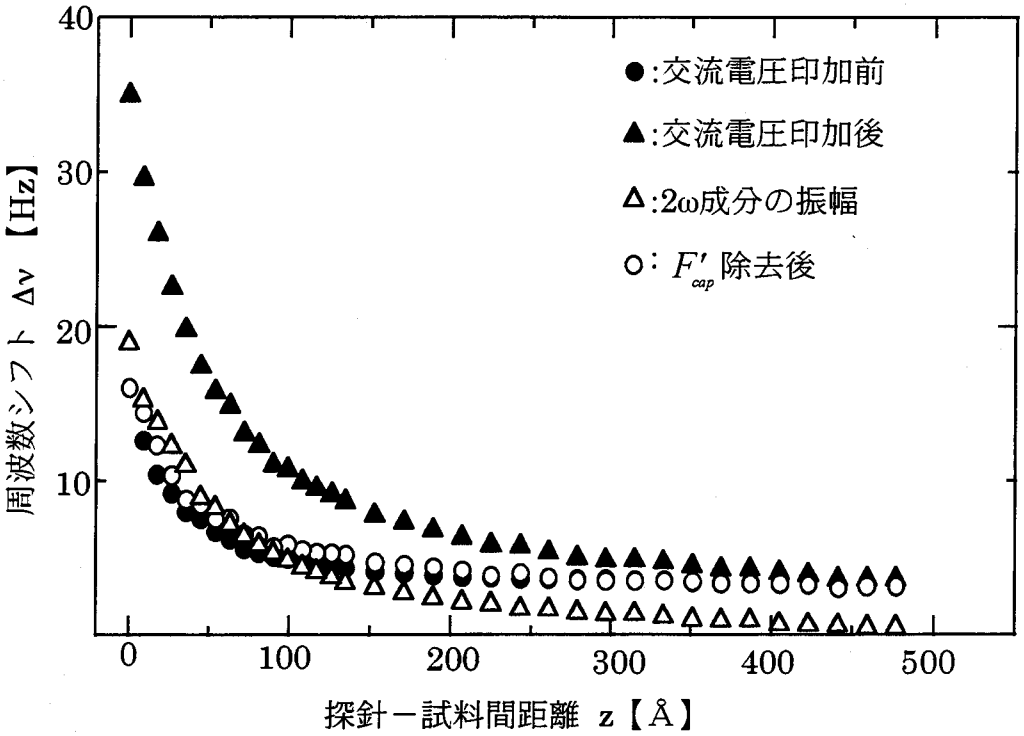


図 5-4　自然酸化膜付き Si(111)面での力勾配曲線。黒丸（●）と黒三角（▲）は、それぞれ交流電圧印加前後での力勾配曲線。交流電圧の振幅V_{ac}と周波数$\omega/2\pi$はそれぞれV_{ac}=1V、$\omega/2\pi$=300Hz。白三角（△）は周波数シフトの2ω成分$\Delta\nu_{2\omega}$を同期検波した信号。白丸（○）はV_{ac}=1V での周波数シフト（▲）から2ω成分（△）を引き算した信号。

配曲線を示す。図 5-4 の縦軸は周波数シフト$\Delta\nu$を示しており、上方向は探針に働く引力勾配の増加に対応している。また、横軸は探針ー試料間距離 z を示している。測定に用いたカンチレバーの共振周波数はν_0=167kHz、バネ定数はk=34N/m で、振動振幅はA_0=180Å である。電圧印加時には探針と試料との間に振幅$V_{ac}=1$V、周波数$\omega/2\pi=300$Hz の交流電圧を印加した。測定時の真空度は(2-4)×10^{-10} Torr 以下であった。

黒丸（●）は、$V_{ac}=0$V の時の周波数シフト$\Delta\nu$を示している。この時、周波数シフト$\Delta\nu$は$\Delta\nu=\Delta\nu_{vdw}+\Delta\nu_{image}$で表され、ファンデルワールス力と鏡映力による力勾配の変化のみである。黒三角（▲）は、カンチレバーに交流電圧を印加した時の周波数シフトの DC 成分を示している。この時、周波数シフトの DC 成分は$\Delta\nu=\Delta\nu_{vdw}+\Delta\nu_{cap}+\Delta\nu_{image}$で表され、キャパシティブな静電気力勾配$F'_{cap}$に比例した周波数シフト$\Delta\nu_{cap}$が混ざっている。そのため、交流電圧印加前に比べて周波数シフトの DC 成分は大きくなり、長距離まで引力勾配が働いていることが分かる。白三角（△）は周波数シフトの2ω成分$\Delta\nu_{2\omega}$のロックインアンプ出力を示している。この信号は力勾配の2ω成分$F'_{2\omega}$の振幅に比例した信号になっている。白丸（○）は交流電圧印加時の周波数シフトの DC 成分(▲)から2ω成分（△）を差し引いた後の周波数シフトを示している。この図から、キャ

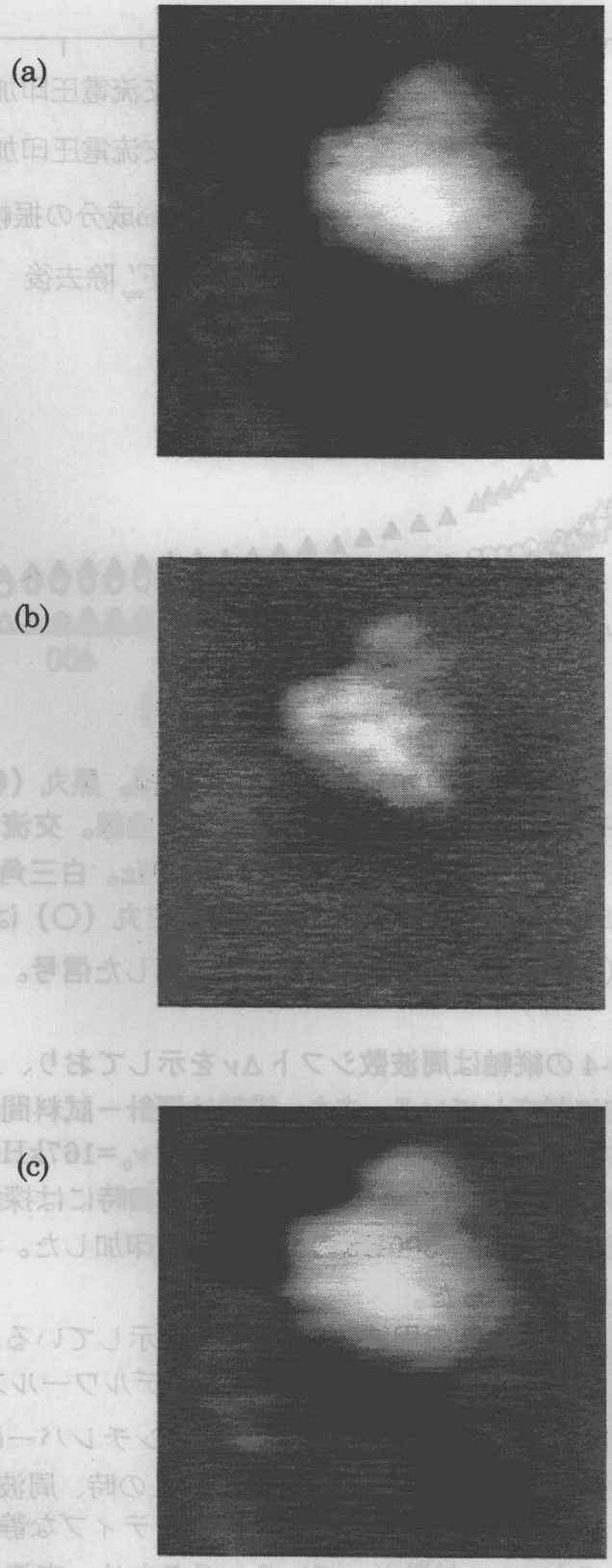


図 5-5　自然酸化膜付き Si(111)面の非接触 AFM による凹凸像。(a)電圧印加前の凹凸像。(b)振幅 $V_{ac}=3.5\mathrm{V}$、周波数 $\omega/2\pi=1\mathrm{kHz}$ の交流電圧を印加した時の凹凸像。(c)キャパシティブな静電気力を除去した時に測定した凹凸像。

パシティブな静電気力を除去した後の周波数シフトの距離依存性（○）は、電圧印加前の周波数シフトの距離依存性黒丸（●）とほぼ一致していることがわかる。この結果から、静電気力差し引き方式によって、交流電圧印加時に周波数シフトのDC成分からキャパシティブな静電気力を取り除くことができ、ファンデルワールス力と静電気力の分離が可能であることがわかる。

次に、実際に凹凸測定を行い、キャパシティブな静電気力除去の効果を実証した。図5-5(a)、(b)、(c)はそれぞれ電圧印加前後とキャパシティブな静電気力を除去した後の自然酸化膜付きSi(111)面の凹凸像である。走査範囲は130×130nm^{2}である。カンチレバーの振動振幅A_0=180Å、周波数シフト$\Delta\nu$=13Hzで測定を行った。図5-5(a)は電圧印加前（$V_{ac}=0$V）に測定した凹凸像を示している。画面中央の明るい凸構造はSi(111)表面に析出したカーボン粒子あるいは大気中で付着したコンタミネーションであると考えられる。図5-5(b)は振幅$V_{ac}=3.5$V、周波数$\omega/2\pi=1$kHzの交流電圧を印加した時に測定された凹凸像を示している。図5-5(b)で見られる凸構造は図5-5(a)で見られる凸構造に比べて水平方向の広がりが小さく観察され、試料表面の凹凸を正確に反映していないことがわかる。また凸構造周囲の比較的平らな部分で、図5-5(a)では細かい構造が見られるが、図5-5(b)では細かい構造が見えなくなっている。これらはキャパシティブな静電気力勾配によって周波数シフトの距離依存性が弱くなり、分解能が低下したためと考えられる。この結果からキャパシティブな静電気力が混ざることによって正確な凹凸測定が出来なくなり、分解能も低下していることがわかる。次に、図5-5(c)はキャパシティブな静電気力による周波数シフト$\Delta\nu_{cap}$を除去して測定した凹凸像を示している。この画像では図5-5(a)とほぼ同じコントラストが得られており、分解能が回復していることがわかる。これらの結果から、キャパシティブな静電気力を取り除くことによって、電圧を印加した状態でも分解能を悪化させることなく凹凸の測定が可能で、距離制御がより正確に出来ていることがわかる。

5.3.4 シリコン酸化膜での凹凸と静電気力の同時測定

図5-6(a),(b)は、それぞれシリコン熱酸化膜で同時に測定した凹凸像と静電気力像を示している。カンチレバーの振動振幅A_0=130Å、周波数シフト$\Delta\nu$=20Hzで測定を行った。測定時には振幅V_{ac}=2V、 周波数$\omega/2\pi=1$kHz の交流電圧を印加した。走査範囲は 150×150Å^{2}である。図5-6(a)の断面図から、凹凸像には約8.5Å以下のランダムな起伏が観察されている。一方、図5-6(b)の静電気力像にもコントラストが見られる。このコントラストには再現性があり、かつ凹凸像と同期したコントラストが見られないことから、ノイズあるいは表面凹凸による探針－試料間距離の変化に起因するものではないと言える。また探針と試料の接触電位差を測定したところ、試料側の平均的な電位は探針側より+0.2V高い電位であった。これはシリコン酸化膜が正に帯電していることを示してお

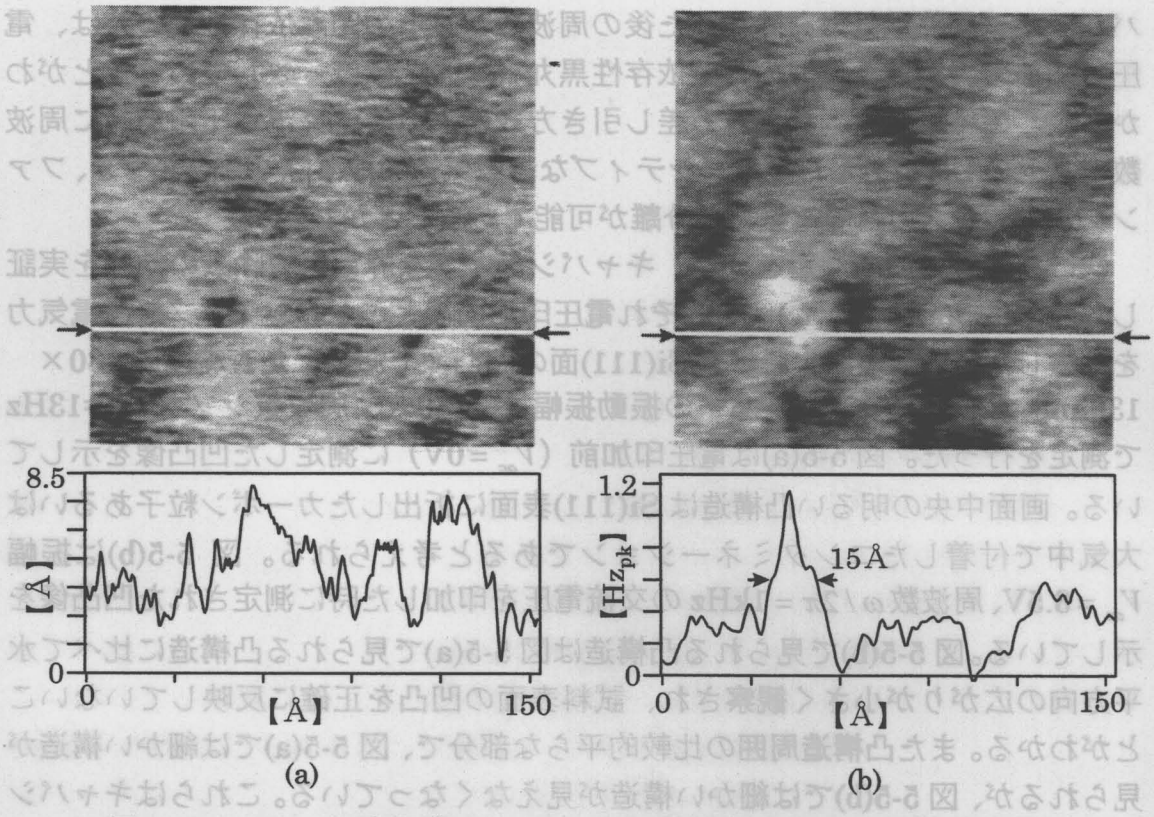


図 5-6　シリコン酸化膜の(a)凹凸と(b)静電気力分布の同時測定像。
交流電圧の振幅V_{ac}と周波数$\omega/2\pi$はそれぞれV_{ac}= 2V と　$\omega/2\pi$=1kHz。
走査範囲は 150×150Å^2。

り、シリコン酸化膜は正に帯電しているという他の実験と矛盾しない結果である[12,13]。このことから、図 5-6(b)の静電気力分布像はシリコン酸化膜中に存在する正電荷を持つトラップサイト、または不純物イオンの分布を画像化している可能性があると考えている。

静電気力測定の水平分解能の評価を行うために、図 5-6(b)で静電気力分布が最も急峻な変化をしめす位置で半値幅を見積もったところ約 15Åであった。従来の静電気力測定の水平分解能は、ステップ状の静電気力分布の傾きから見積もった値で約 100Å[14]、静電気力分布の半値幅にするとおおよそ 300Å程度になることから、水平分解能は約 20 倍程度向上していることがわかる。また、静電気力測定における周波数のノイズは約 0.2Hz 以下で、力勾配の大きさを $F' \cong 2k\frac{\Delta\nu}{\nu_0}$ の関係式から大まかに見積もると約 0.1×10^{-4}N/m になる。測定時の探針－試料間距離を 10Åとして、力の大きさに換算すると 0.1pN 以下になる。これから力の検出感度はおおよそ 0.1pN と見積もられ、従来の静電気力測定の検出感度 10pN[15]に比べて 100 倍程度向上していることがわかる。以上の結果から、静電気力差し引き方式による静電気力測定の 3 次元性能は、従来の静電気力測定に比べて約 2×10^3 倍向上していると言える。ただし、キャパシティブな静電気力の除去と高分解能な凹凸測定はどちらも困難な技術であり、安定に再現性良く静電気力測定をすることができない。さらに周波数分割だけでは完全

に凹凸と静電気力を分離できないこともあるため、さらに改良を重ねる必要がある

5.4 周波数分割・時分割併用方式による静電気力測定

ここでは、再現良く安定な静電気力測定を行い凹凸と静電気力を完全に分離するために、周波数分割だけでなく時分割も併用した周波数分割・時分割併用方式による凹凸と静電気力の測定結果について述べる。

5.4.1 測定原理と装置構成

探針－試料間の電位差V_{dc}を$V_{dc}=0\mathrm{V}$ となるようにバイアス電圧を印加した時には、式(5.4)から探針に働く力勾配F'は次のように書ける。

$$F' \cong F'_{vdW} + \frac{\{q_s(x,y)\}^2}{2\pi\varepsilon_0(z-d)^3} \quad \cdots \ (5.9)$$

一方、探針－試料間に大きなバイアス電圧を印加して、電位差V_{dc}が$V_{dc}\neq 0\mathrm{V}$ の時には式(5.4)から探針に働く力勾配F'は次式で表される。

$$F' \cong F'_{vdW} + \frac{\{q_s(x,y)\}^2}{2\pi\varepsilon_0(z-d)^3} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)V_{dc}{}^2 + \frac{\partial}{\partial z}\left\{\frac{Cq_s(x,y)V_{dc}}{4\pi\varepsilon_0(z-d)^2}\right\} \quad \cdots \ (5.10)$$

この場合には、探針にはファンデルワールス力と鏡映力の他にキャパシティブな静電気力と電荷$q_s(x,y)$に比例した静電気力が働く。式(5.9)から、探針と試料との電位差がゼロ（$V_{dc}=0\mathrm{V}$）の場合にはファンデルワールス力によって原子分解能での凹凸測定が可能であるが、式(5.9)の右辺第２項目の静電気力は非常に小さく、かつ凹凸と静電気力を分離して測定することは出来ないので、高分解能な静電気力測定は困難である。一方、探針－試料間に大きなバイアス電圧を印加した場合（$V_{dc}\neq 0\mathrm{V}$）には、式(5.10)式の右辺第４項目の静電気力は大きくなるので静電気力測定は可能になるが、静電気力に比べてファンデルワールス力が小さくなり正確な凹凸測定が困難になる。（表 5-1）

表 5-1　探針－試料間に電位差が無い場合とある場合での凹凸測定と静電気力測定の比較。

	凹凸測定	静電気力測定
V_{dc}=0V	○	×
$V_{dc}\neq$0V	×	○

これらの問題を解決するために、$V_{dc}=0\mathrm{V}$ となるようにバイアス電圧を印加した時には凹凸測定のみを行い、$V_{dc}\neq 0\mathrm{V}$ となるように大きなバイアス電圧を印加した時には静電気力測定のみを行う。このように時間分割で凹凸と静電気力を測定することによって、安定に再現性良く凹凸と静電気力の分離することが出来、高分解能な静電気力測定が可能になると期待できる。

図 5-7 に周波数分割･時分割併用方式による静電気力測定のタイムチャートを示す。探針－試料間には周波数 ω の方形波電圧を印加している。探針と試料との平均的な接触電位差がゼロ（$V_{dc}=0\mathrm{V}$）になるようにバイアス電圧を印加している時には、凹凸測定のためのフィードバック回路を On にし凹凸測定だけを行う。次に、電位差が $V_{dc}\neq 0\mathrm{V}$ になるようにバイアス電圧を印加している時には、フィードバック回路を Off にして探針－試料間距離を一定にする。この時、$V_{dc}=0\mathrm{V}$ の時と $V_{dc}\neq 0\mathrm{V}$ の時での周波数シフトの変化分（静電気力勾配）を検出することで静電気力測定を行う。静電気力勾配による周波数シフトは、方形波の基本周波数 ω に同期して変化するので、周波数シフトの ω 成分を同期検波することで静電気力勾配による周波数シフトの変化を検出できる。

図 5-8 に周波数分割･時分割併用方式による凹凸と静電気力測定の装置構成を示す。基本的な構成は第 2 章で述べた FM 検出方式非接触 AFM と同じである。静電気力測定時には図中の点線で囲まれた装置が付加される。この時、周波数 ω の方形波電圧を接地された導電性の探針と試料との間に印加する。同時に、フィードバック回路はアナログスイッチによって周波数 ω で On/Off されている。静電気力勾配は、ネットワークアナライザで周波数シフトの ω 成分を振幅の絶対値として測定している。

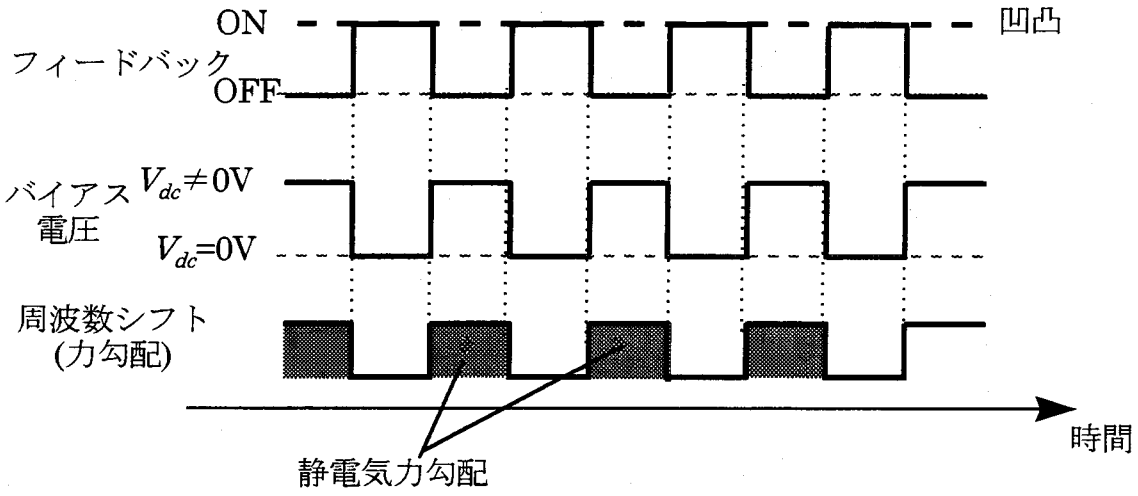


図5-7 周波数分割・時分割併用方式による凹凸と静電気力測定のタイムチャート。

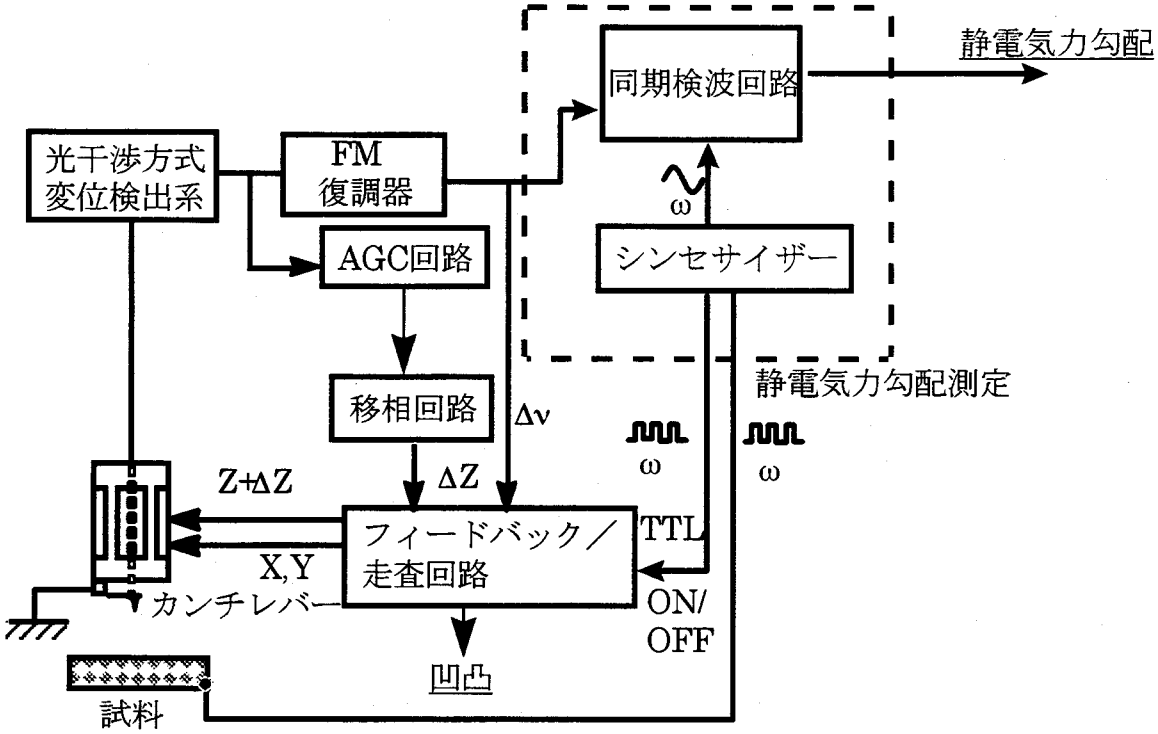


図5-8 周波数分割・時分割併用方式による凹凸と静電気力の同時測定のための装置構成。

5.4.2 n-GaAs(110)試料について

試料はSiをドープしたn型のGaAs(110)面で、キャリア密度は(1.6～2.0)×$10^{18}cm^{-3}$のものを使用した。 GaAs(110)の清浄表面は超高真空中での劈開によって得た。

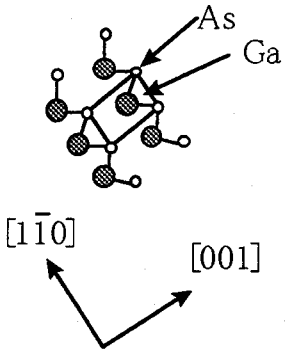


図5-9 GaAs(110)劈開面の擬1次元ジグザグ構造。

GaAs(110)劈開面の原子構造はGa原子とAs原子から成る擬1次元ジグザグ鎖により特徴づけられる(図5-9)[16]。Ga原子のダングリングボンドの電子がAs原子のダングリングボンドに移動すると共に、Ga原子がバルク側へ、As原子が真空側へ変位したバックリング構造をとっている。このダングリングボンド中の電荷移動によりGaAs(110)劈開面では、図5-10に示すように、それぞれの表面準位が伝導帯と価電子帯の中に移動するため、ダングリングボンド準位はバンドギャップ中に現れない[17]。このため、GaAs(110)劈開面はSi(111)7×7再構成表面に比べると比較的不活性で、探針と

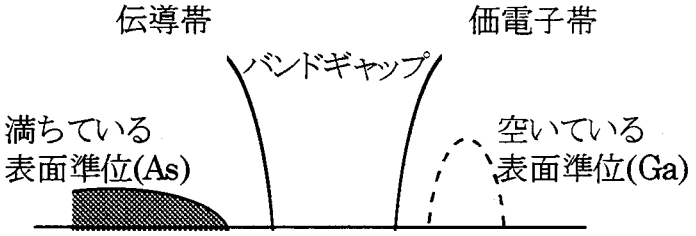


図5-10 GaAs(110)劈開面の電子状態。

表面との間には共有結合による相互作用は殆ど働かないと考えられる。従って、Si(111)7×7とは異なり、探針ー試料間の相互作用は主としてファンデルワールス力が働き、非接触AFMで表面構造を反映した凹凸測定ができると考えられる。

走査型トンネル顕微鏡(STM)で行われた研究によると、Siをドープしたn-GaAs(110)劈開面の欠陥は以下の5種類に分類できる[18]。

I) Gaの抜けた欠陥（V_{Ga}）

II) Si_{Ga}ドナー：Gaの位置にドナーとしてSiがある。

III) Si_{As}アクセプター：Asの位置にアクセプターとしてSiがある。

IV) Si_{Ga}-V_{ga}：Si_{Ga}とV_{Ga}が結合した欠陥。

V)Siのクラスター。

このうちI)とIII)は負に、II)とV)正に帯電しており、IV)は中性の欠陥である。このように、GaAs(110)劈開面には電荷を持った欠陥が存在している。静電気力測定の超高分解能化を行うことで、これら帯電した欠陥による静電気力分布が原子スケールで測定できる可能性があり、静電気力測定の分解能の評価にも最適である。

5.4.3 凹凸と静電気力の原子分解能での観察条件の実験的検討

凹凸と静電気力を原子分解能で観察できる条件を検討するために n-GaAs(110)劈開面上で、$V_{dc}=0$V でのファンデルワールス力と、$V_{dc}\neq 0$V での静電気力に対する力勾配曲線の測定を行った。使用したカンチレバーの共振周波数は ν_0=159kHz、バネ定数は k=28N/m であった。また、探針先端は Ar イオンスパッタによって汚染物と酸化膜の除去を行っている。測定は 2.0×10^{-10} Torr 以下の真空度で行った。

図 5-11 に力勾配曲線を示す。黒丸（●）と黒三角（▲）は、それぞれで探針と試料の電位差が $V_{dc}=0$V と $V_{dc}=-0.86$V となるように、試料側にバイアス電圧を印加して測定した力勾配曲線を示している。すなわち、黒丸（●）はファンデルワールス力による力勾配曲線、黒三角（▲）は静電気力による力勾配曲線を示している。ここで、縦軸は周波数シフト $\Delta\nu$ を対数で表示しており、上方向は引力勾配の増加に相当している。また、z=0Åの距離は振動振幅が減少し始める距離である。この距離は $V_{dc}=0$V で測定した力勾配曲線と振幅曲線で確認しており、$V_{dc}=-0.86$V の時には探針先端の破壊を防ぐために z=2Åまでしか測定を行わなかった。なお、この時のカンチレバーの振動振幅は A_0=29Åであった。

この図から、ファンデルワールス力に対する力勾配の距離依存性（●）は、距離 z に対して２つの領域 I、II に分けることができる。２つの領域で力勾配 F' が $\exp(-z/\alpha)$ に比例して変化すると仮定し、図中の直線で近似して力勾配の減衰距離 α を見積もると、領域 I(2<z<7Å)で減衰距離は α_I=3Å、領域 II（7<z<50Å）で α_{II}=9Åとなった。このようなファンデルワールス力勾配の距離に対する相互作用の変化は C.Girard 等による理論計算から示されている[19]。すなわち、図 5-11 の領域 II では、試料全体と探針全体との間のマクロな連続体間に働く距離依存性の弱いファンデルワールス力による力勾配が支配的である（図 5-12(a)）。この場合には、探針－試料間には長距離な相互作用が働き、力勾配の大きさは試料表面の原子位置に依存しないと考えられる。一方、図 5-11 の領域 I では探針先端原子と試料表面原子とのミクロな、不連続体間に働くファンデルワールス力勾配が探針全体に加わる力勾配の大きさを上回り、短距離な相互作用が支配的になる（図 5-12(b)）[19]。この場合には、力勾配は原子位置に依存して変化し、原子分解能での凹凸測定が可能になると考えられる。

図 5-11 から、静電気力に対する力勾配の距離依存性（▲）もファンデルワールス力の場合と同様に、２つの領域 I'、II'に分けることが出来る。これら２つの領域で減衰距離 α を見積もると、領域 I'（2<z<5Å）で $\alpha_{I'}$=5Å、領域 II'（5<z<50Å）で $\alpha_{II'}$=32Åとなった。領域 I'での静電気力勾配に対する減衰距離 $\alpha_{I'}$=5Åは、ファンデルワールス力に対する減衰距離 α_I=3Åとほとんど同じであることがわかる。この測定では z=2Åまでしか測定を行っていないが 0<z<2Åでも減衰距離 $\alpha_{I'}$=5Åであると考えられる。この結果は、探針が試料に数Åまで近づいた場合

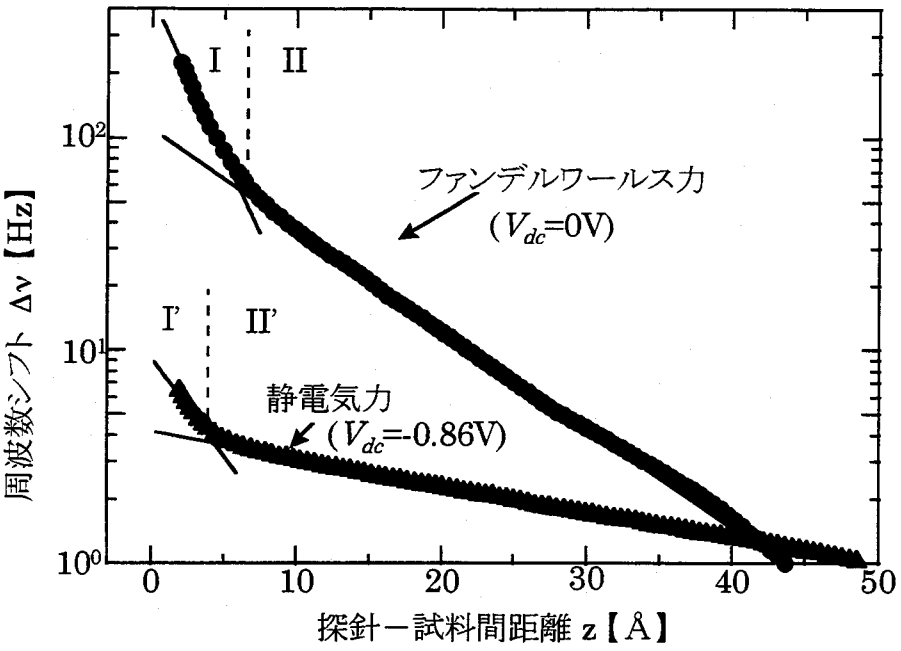


図5-11 GaAs(110)面での力勾配の探針－試料間距離z依存性。黒丸(●)はV_{dc}=0Vで測定した力勾配曲線(ファンデルワールス力)。黒三角(▲)はV_{dc}=-0.86Vで測定した力勾配曲線(静電気力)。

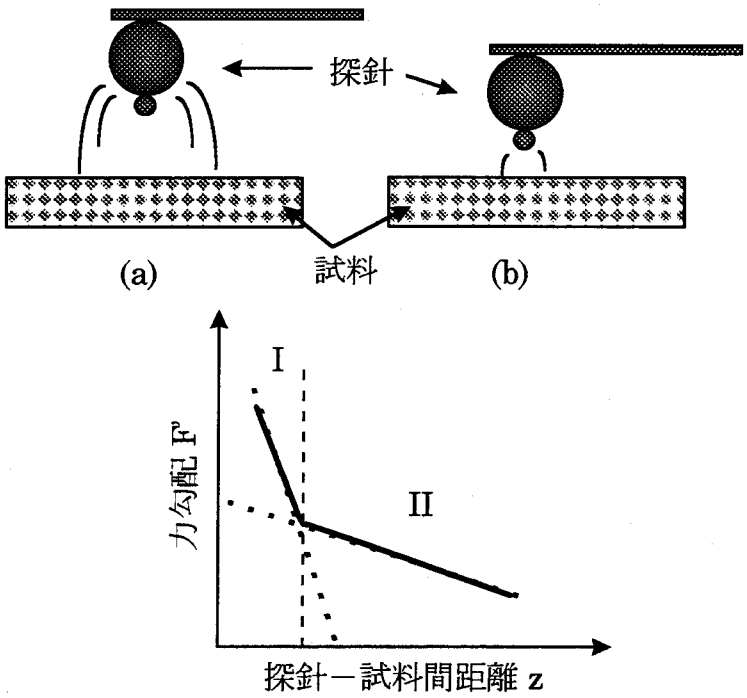


図5-12 減衰距離αの探針－試料間距離zによる変化を説明するモデル。(a) zが大きい場合、探針全体にファンデルワールス力による力勾配が働き長距離相互作用が支配的になる。(b) zが小さい場合、探針先端1個に働くファンデルワールス力による力勾配が大きくなり、短距離相互作用が支配的になる。(c) zによる力勾配曲線の変化。

には、ファンデルワールス力の場合と同様、静電気力にも不連続体間相互作用に起因する短距離な相互作用が支配的になる領域があることを示している。従来の静電気力測定では、探針を試料に数Åまで接近させることが出来なかった事と検出感度の不足から、短距離な静電気相互作用は検出されていなかった[20]。このような強い距離依存性を持った静電気力勾配は、試料電荷の原子スケールでの分布に依存して変化すると考えられ、原子分解能での静電気力測定が期待できる。

以上の結果から、原子分解能で凹凸と静電気力の同時測定を行うための観察条件は、ファンデルワールス力と静電気力による力勾配が共に強い距離依存性を示す距離(0～2)<z<5Åであることがわかる。

5.4.4 n-GaAs(110)面での凹凸と静電気力分布の同時測定

非接触領域で凹凸と静電気力分布の両方を高分解能に測定するために、図 5-11 の領域 I と I'の距離に相当する周波数シフト $\Delta\nu$=231Hz で測定を行った。図 5-13 は走査範囲 150×150Å^2 で測定した凹凸像と静電気力像を示している。図 5-13(a)は探針と試料の電位差をV_{dc} =0V とした時の凹凸像を示している。一方、図 5-13(b)はV_{dc} = 1.0V となるように、試料にバイアス電圧を印加して測定した静電気力像を示している。

図 5-13(a)の凹凸像では、長方形の格子と多数の点欠陥が明瞭に観察できている。GaAs(110)劈開面の原子構造から、起伏の間隔は[1-10]方向と[001]方向で、それぞれ 4.0±0.2Åと 5.7±0.2Åとなり、測定された単位格子の長さ 4.0Åと 5.7Åに良く一致している。この像から、真の原子分解能で GaAs(110)劈開面の凹凸測定ができていると言える。また、図 5-13(a)の'A'と'B'で示された 2 つの欠陥の断面図から、'A'で示された欠陥は深さ約 1.0Åなのに対して、'B'の欠陥は深さ約 0.4Å程度で、'A'の欠陥だけが他の欠陥より深く大きな欠陥であることがわかる。一方、 図 5-13(b)に示した静電気力像でも欠陥に対応する位置にコントラストが観察できる。この図から静電気力分布は、'A'で示した欠陥の位置では明るく、'B'で示した欠陥の位置では暗く観察されていることがわかる。次に、このような静電気力像のコントラストが欠陥の帯電電荷によるものか、表面凹凸とのクロストークによるものかを調べるために、バイアス電圧の極性を変えて図 5-13 に示した画像取得後 8 分後に測定を行った。その結果を図 5-14 に示す。図 5-14(a)はV_{dc} =0V とした時の凹凸像、図 5-14(b)はV_{dc} =-0.86V となるようにバイアス電圧を印加して測定した静電気力像を示している。図 5-14(a)の凹凸像では図 5-13(a)中の'B'で示した欠陥の左下にあった欠陥が移動しているものの、図 5-13(a)で示された像と顕著な違いはない。一方、図 5-14(b)の静電気力像では、'A'で示された深い欠陥が暗く観察されており、図 5-13(b)の画像とはコントラストが反転している。他方、'B'で示した欠陥は暗く観察されており、図 5-13(b)で示された画像と同じコントラストで観察されている。この結果から、

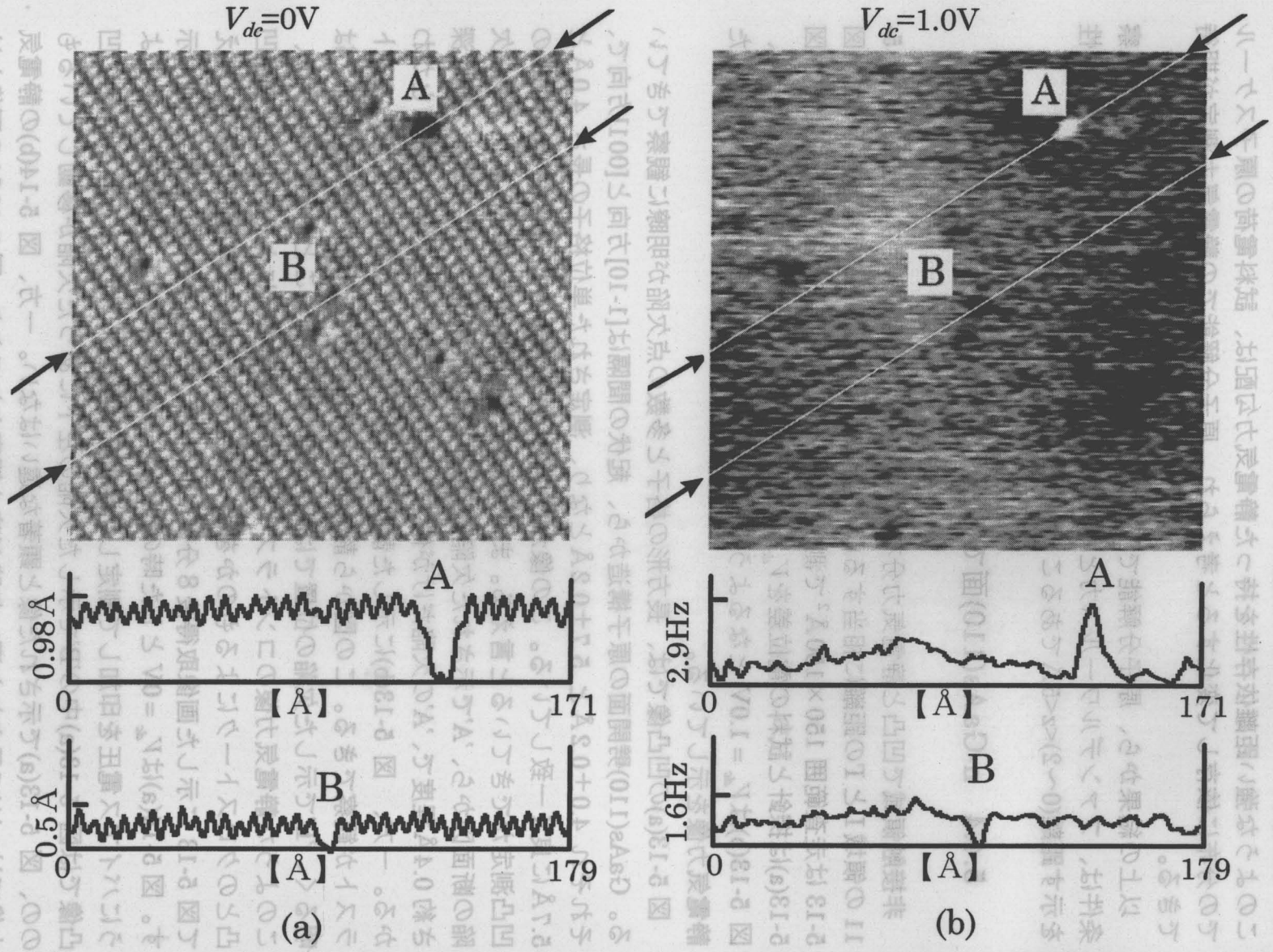


図5-13　GaAs(110)面の(a)凹凸と(b)静電気力像の同時測定。静電気力測定時の電位差はV_{dc}=1.0V。走査範囲：150×150Å^2。

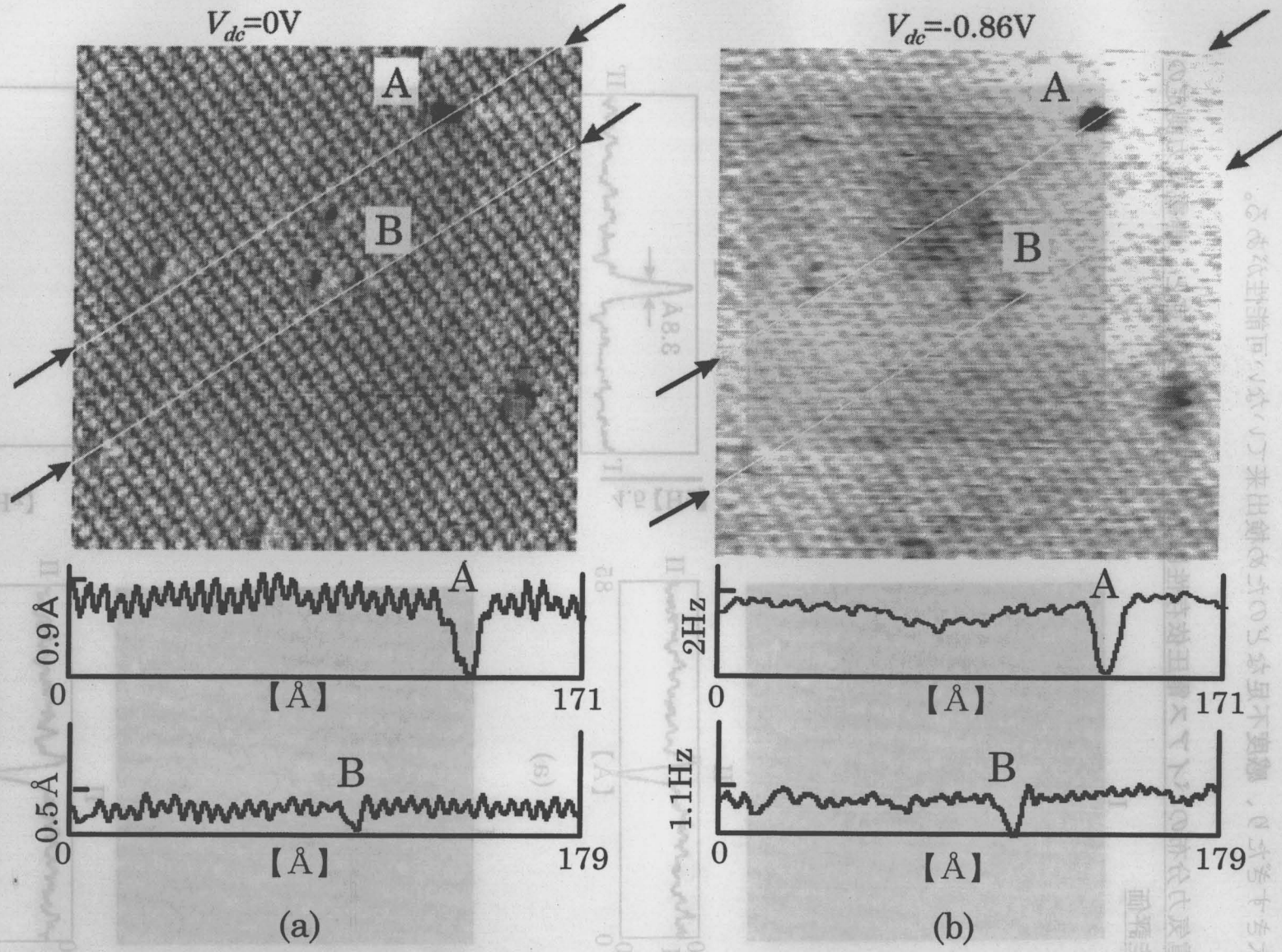
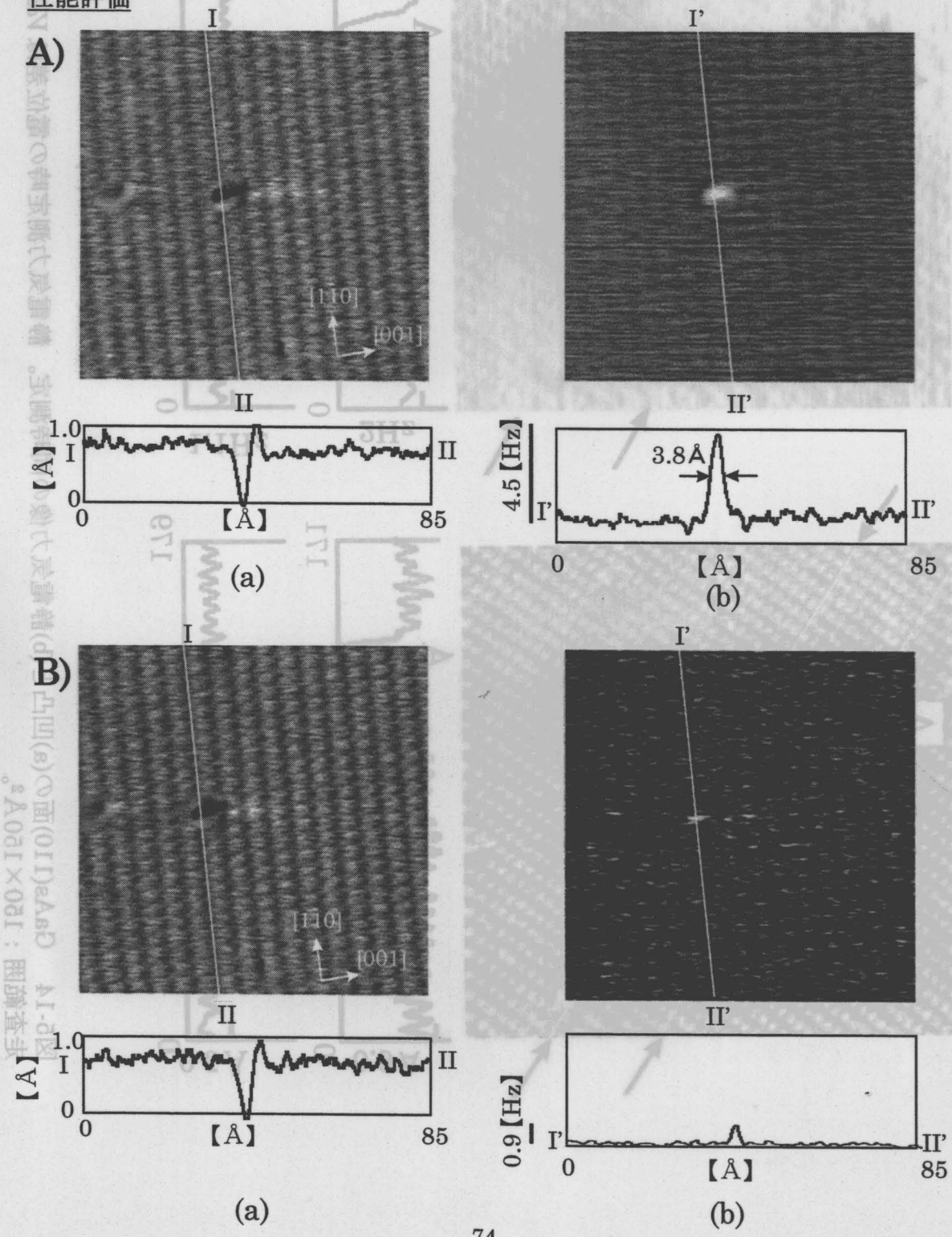


図5-14　GaAs(110)面の(a)凹凸と(b)静電気力像の同時測定。静電気力測定時の電位差はV_{dc}=-0.86V。走査範囲：150×150Å^2。

深い欠陥位置（'A'）での静電気力像のコントラストは、試料の電荷分布によるものであることがわかる。浅い点欠陥（'B'）のコントラストは、電圧の極性によって変化しないので、凹凸による探針－試料間の距離の誤差に起因するクロストークであることがわかる。このことから、浅い欠陥は電荷を持たない中性の状態であるか、非常に少ない電荷量のために現状では凹凸とのクロストークが大きすぎたり、感度不足などのため検出来ていない可能性がある。

静電気力分布のバイアス電圧依存性による電荷符号の決定と、静電気力測定の性能評価



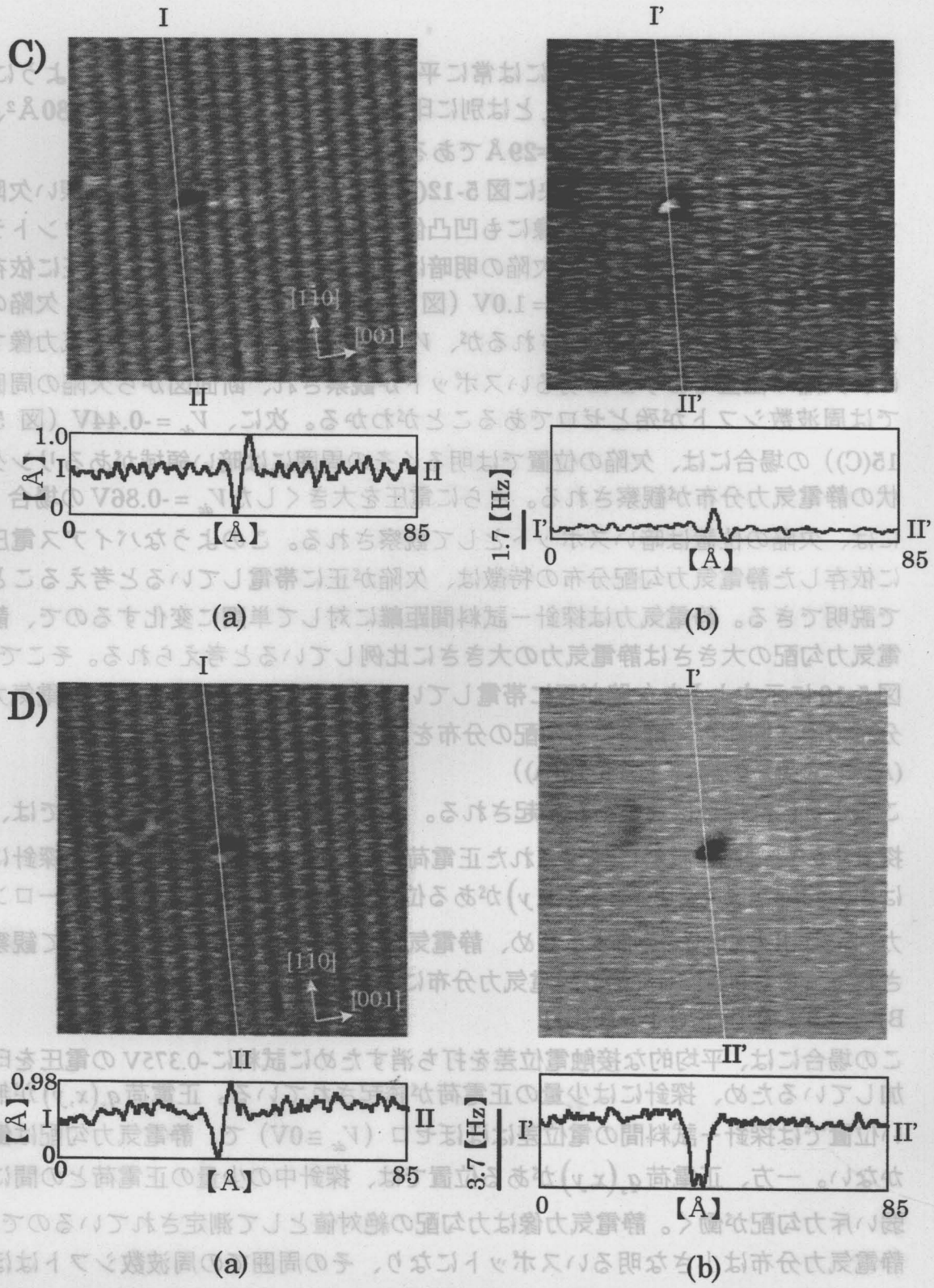


図5-15　GaAs(110)面の(a)凹凸と(b)静電気力像の同時測定のバイアス電圧依存性。走査範囲は80×80Å²である。静電気力測定時の電位差V_{dc}は(A)V_{dc}＝1.0V、(B)V_{dc}≅0V、(C)V_{dc}＝-0.44V、(D)V_{dc}＝-0.86Vである。

次に、静電気力分布のバイアス電圧依存性から、帯電した欠陥の符号について検討を行う。図5-15(A),(B),(C),(D)は、それぞれV_{dc}＝1.0V、0V、-0.44V、-0.86Vとなるように試料側にバイアス電圧を印加した時の(a)凹凸像と(b)静電気力像

を示している。ここで、試料には常に平均的な接触電位差を打ち消すように-0.375Vのオフセット電圧をV_{dc}とは別に印加している。走査範囲は80×80Å^2、カンチレバーの振動振幅はA_0=29Åである。

凹凸像には、画面のほぼ中央に図5-12(a)の'A'で示した欠陥と同じ、深い欠陥が見られる。一方、静電気力像にも凹凸像で欠陥が見られる位置に、コントラストの変化が見られる。この欠陥の明暗は、探針に加えるバイアス電圧に依存して変化する。すなわち、$V_{dc}=1.0$V（図 5-15(A)）の静電気力像では、欠陥の位置で明るいスポットが観察されるが、$V_{dc}=0$V（図 5-15(B)）の静電気力像では、欠陥の位置でわずかに明るいスポットが観察され、断面図から欠陥の周囲では周波数シフトが殆どゼロであることがわかる。次に、$V_{dc}=-0.44$V（図 5-15(C)）の場合には、欠陥の位置では明るくその周囲には暗い領域があるリング状の静電気力分布が観察される。さらに電圧を大きくした$V_{dc}=-0.86$Vの場合には、欠陥の位置は暗いスポットとして観察される。このようなバイアス電圧に依存した静電気力勾配分布の特徴は、欠陥が正に帯電していると考えることで説明できる。静電気力は探針－試料間距離に対して単調に変化するので、静電気力勾配の大きさは静電気力の大きさに比例していると考えられる。そこで、図5-16に示すような欠陥が正に帯電している時に探針と試料間に働く静電気力分布の模式図から、静電気力勾配の分布を説明する。

(A) $V_{dc}>0$Vの場合（図5-16(A)）

この場合には探針に負電荷が誘起される。この時電荷$q_s(x,y)$が無い位置では、探針中の負電荷と試料に誘起された正電荷との間のクーロン力によって探針には引力勾配が働く。正電荷$q_s(x,y)$がある位置では、探針の負電荷とのクーロン力により引力勾配が増加するため、静電気力分布は明るいスポットとして観察される。これは図5-15(A)の静電気力分布に相当する。

B)$V_{dc}\cong 0$Vの場合（図5-16(B)）

この場合には、平均的な接触電位差を打ち消すために試料に-0.375Vの電圧を印加しているため、探針には少量の正電荷が誘起されている。正電荷$q_s(x,y)$が無い位置では探針－試料間の電位差はほぼゼロ（$V_{dc}\cong 0$V）で、静電気力勾配は働かない。一方、正電荷$q_s(x,y)$がある位置では、探針中の少量の正電荷との間に弱い斥力勾配が働く。静電気力像は力勾配の絶対値として測定されているので、静電気力分布は小さな明るいスポットになり、その周囲での周波数シフトはほとんどゼロになる。これは図5-15(B)の静電気力分布に相当する。

C)$V_{dc}<0$Vの場合(図5-16(C))

この場合には、探針には正電荷が誘起される。正電荷$q_s(x,y)$が無い位置では$V_{dc}<0$Vの場合と同様に引力勾配が働くが、正電荷$q_s(x,y)$がある位置では、探針の正電荷との間に斥力勾配が働き引力勾配が減少する。この時、力勾配の絶対値測定では、引力勾配と斥力勾配の相殺によって力勾配がゼロになる位置で、図中の静電気力分布の点線で描いた部分が反転する。従って、図5-15(C)のよう

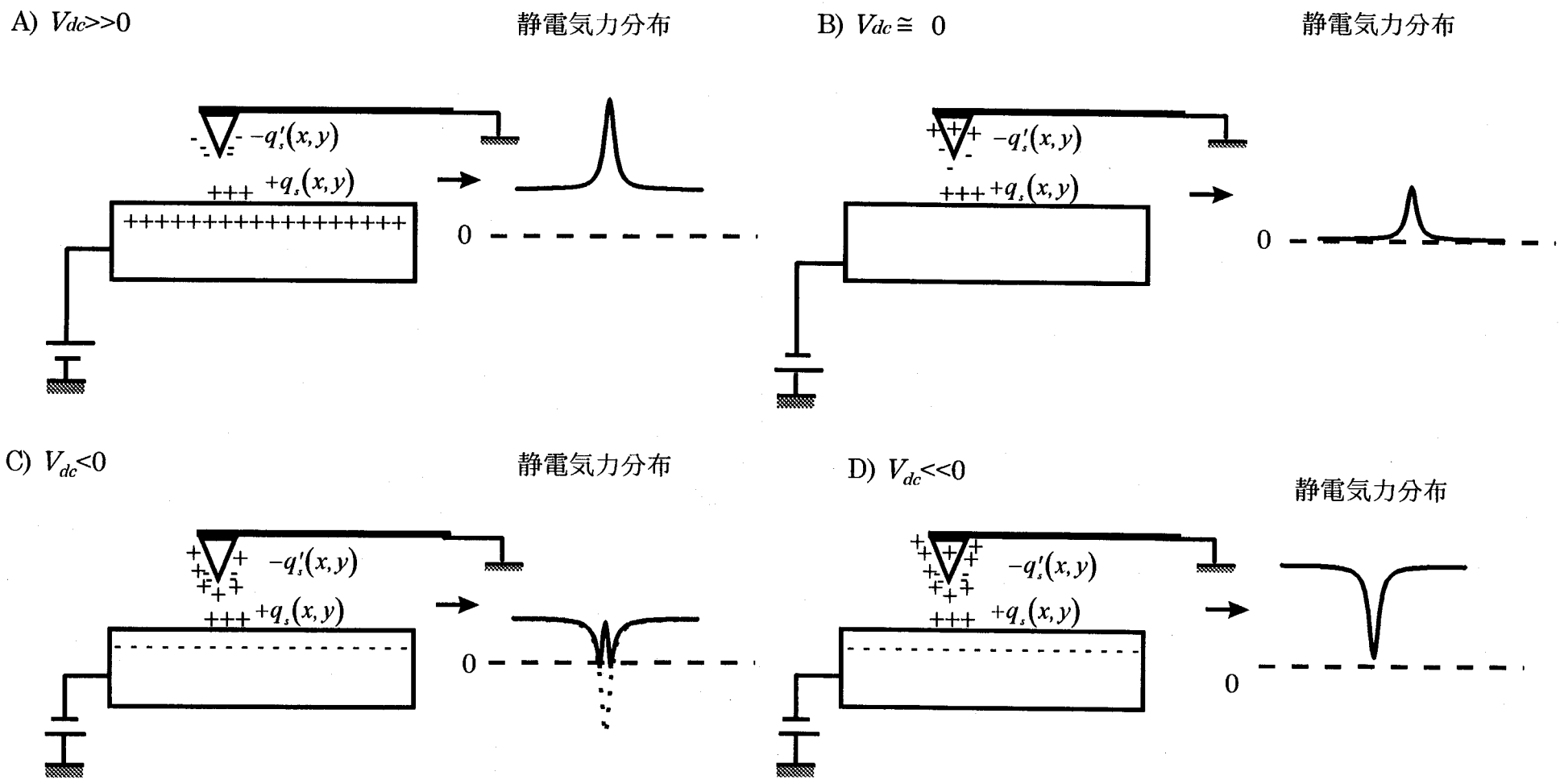


図5-16 静電気力分布の電圧依存性を説明するモデル

なリング状のコントラストとして観察される。
(D)V_{dc} << 0V の場合（図 5-16(D)）
試料に大きな負電圧を印加した場合には、正電荷$q_s(x,y)$が無い位置でのバックグラウンドの引力勾配が増加する。この時、正電荷$q_s(x,y)$がある位置では斥力勾配が働くために引力勾配は減少し、暗いスポットとして観察され、静電気力分布の反転は起こらない。これは図 5-15(D)で観察された静電気力分布に相当する。

以上のように、観察された静電気力分布の電圧依存性は、バックグラウンドの静電気力勾配と正電荷$q_s(x,y)$がある位置での静電気力勾配の相対的な変化によって説明でき、欠陥が負電荷の場合には電圧の極性に対する静電気力分布の依存性は逆になる。この結果から、深い欠陥は正に帯電していることが結論づけられる。また、この結果から平均的な接触電位差を打ち消すために探針中に誘起されている正電荷と'A'の位置での正電荷とのクーロン力による斥力が、凹凸測定に影響し、見かけ上'A'の位置では深く大きな欠陥として凹凸が観察されている可能性があることがわかる。n-GaAs(110)面で正電荷を持つ欠陥は、Si ドナー(Si_{Ga})と Si クラスターが考えられる [19]。現状では、凹凸像で観察される原子の種類（Ga 原子、As 原子）が不明であることや、静電気力像で観察できる深い欠陥と観察できない浅い欠陥の違いは、本当に静電気力の凹凸測定への混入だけに起因するのかといった未解決の問題点もあり、今後 STM の併用やキャリア密度の異なる試料や p-GaAs(110)劈開面などでさらに研究を続けていく必要があると考えている。

図 5-15(A)に示された静電気力像の[1-10]方向の断面図から、観察された静電気力分布の半値幅は約 3.8Åであった。この結果より、静電気力測定の水平分解能は従来の静電気力測定の水平分解能 300Åに比べて約 78 倍向上していることがわかる [14]。また、図 5-15(B)の断面図から周波数シフトのノイズレベルは約 0.2Hz であることがわかる。$F' \cong 2k\frac{\Delta\nu}{\nu_0}$の関係式から力勾配の検出感度は、おおまかに 0.7×10^{-4}N/m と見積もられる。力 F が$F \propto \exp(-z/\alpha)$で距離変化すると仮定した場合、$F=-\alpha F'$になるので減衰距離から探針に加わる力の大きさを見積もることが出来る。図 5-11 から静電気力による力勾配の減衰距離は$\alpha=5$Åなので、力の検出感度は 3.5×10^{-2}pN となる。この結果から、力の検出感度は従来の静電気力測定の感度 10pN に比べて約 300 倍向上していることがわかる [15]。以上の結果から、周波数分割・時分割併用方式による静電気力顕測定の 3 次元性能は従来の静電気力測定に比べて約 2×10^4 倍向上していると言える。

5.5 結言

FM 検出方式非接触 AFM の応用として、静電気力測定の超高分解能化を行った。凹凸測定時の静電気力の影響を低減するために、静電気力差し引き方式と周波数分割・時分割併用方式による静電気力測定を開発した。

静電気力差し引き方式での力勾配の距離依存性と自然酸化膜付き Si(111)面の凹凸測定から、この方式を用いて電圧印加時の凹凸測定で静電気力の影響が除去できることが確認できた。さらに、シリコン熱酸化膜での凹凸と静電気力の同時測定を行った結果、酸化膜中にトラップされた正の電荷と思われる静電気力像が得られた。この結果から、静電気力の検出感度は約 0.1pN、水平分解能は 15Åが得られ、静電気力差し引き方式による静電気力測定では、従来に比べて静電気力の検出感度は約 100 倍、水平分解能は約 20 倍向上したことがわかった。これは静電気力測定の 3 次元性能が従来に比べ 2×10^3 倍向上したことを示している。（表 5-2）

表 5-2 従来の方式と今回開発した 2 つの方式による静電気力測定の感度と分解能、3 次元性能の比較。

	力の検出感度	水平分解能	3次元性能
従来の方式	10pN	300Å	――――
静電気力差し引き方式	0.1pN(100倍)	15Å(20倍)	2×10^3倍
周波数分割・時分割併用方式	0.04pN(250倍)	4Å(75倍)	2×10^4倍

周波数分割・時分割併用方式を用いて、n-GaAs(110)面上で力勾配曲線の距離依存性を測定した結果、探針－試料間距離が $2<z<5$Åにおいて、静電気力勾配に短距離相互作用（減衰距離 $\alpha=5$Å）があることを初めて見出した。この結果から、原子分解能で凹凸測定と静電気力測定を行う観察条件は探針－試料間距離が $2<z<5$Åであることがわかった。続いて、実際に n-GaAs(110)面上で凹凸と静電気力の同時測定を行った結果、正に帯電した欠陥の観察に成功し、原子分解能での静電気力測定が可能であることが示された。得られた点欠陥の静電気力像から、静電気力の検出感度は約 0.04pN で水平分解能は 3.8Åであることがわかった。これは従来の静電気力測定に比べて静電気力の検出感度は約 250

倍、水平分解能は約 75 倍、３次元性能は約 2×10^4 倍向上したことを示している。（表 5-2）

以上の結果から、今回開発した２つの方式による静電気力測定は従来の静電気力測定に比べて感度、分解能共に向上していることが示された。さらに、周波数分割・時分割併用方式の方が静電気力差し引き方式よりも優れており、原子スケールでの電荷分布の測定が可能なことから、試料電荷分布の高分解能測定に現在最も有望な技術であることを示しており、今後様々な応用が期待できる。

第５章の参考文献

1) J.E.Stern, B.D.Terris, H.J.Mamin and D.Rugar, Appl.Phys.Lett. **53**, 2721(1988)

2) C.Shönenberger and S.F.Alvarado, Phys.Rev.Lett. **65**, 3162(1990)

3)T.Uchihashi, T.Okusako, J.Yamada, Y.Fukano, Y.Sugawara, S.Morita, M.Igarashi, R.Kaneko and S.Morita, Jpn.J.Appl.Phys. **33**, L374(1994)

4) H.Yokoyama and T.Inoue, Thin Solid Films **242**, 33(1994)

5) Y.Martin, D.W.Abraham and H.K.Wickramasinghe, Appl.Phys.Lett. **52**, 1103(19988)

6) J.M.R.Weaver and D.W.Abraham, J.Vac.Sci. & Technol. B **9**, 1559(1991)

7) N.Nonnemacher, J.Greschner, O.Wolter and R.Kassing, J.Vac.Sci. & Technol. B **9**, 1358(1991)

8) B.D.Terris, J.E.Stern, D.Rugar and H.J.Mamin, Phys.Rev.Lett. **63**, 2669(989)

9)T.Uchihashi, M.Ohta, Y.Sugawara, Y.Yanase, T.Shigematsu, M.Suzuki and S.Morita, J.Vac.Sci. & Technol. B **15**, 1543(1997),

10) M.Yasutake, Jpn.J.Appl.Phys. **34**, 3403(1995)

11) B.E.Deal, M.Sklar, A.S.Grove and E.H.Snow, J.Electrochem. Soc. **114**, 266(1967)

12) B.E.Deal, IEEE. Trans. Electron Devices **27**, 606(1980)

13) Y.Fukano, T.Uchihashi, T.Okusako, K.Hontani, A.Chayahara, Y.Sugawara, Y.Yamanishi, T.Oasa and S.Morita, Proceedings of the Int. Conf. on Advanced Microelectronic Devices and Processing, 365-370 (Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai, 1994)

14) J.Itoh, Y.Tohma, T.Inoue, H.Yokoyama and K.Shimizu, Jpn.J.Appl.Phys. **33**, 7167(1994)

15)S.Morita, Y.Fukano, T.Uchihashi, Y.Sugawara, Y.Yamanishi, T.Oasa, Appl.Surf.Sci. **75**, 151(1994)
16) R.J.Meyer, C.B.Duke, A.Parton, J.C.Tsang, T.L.Yeh, A.Kahn and P.Mark, Phys.Rev.B **22**, 6171(1980)
17) 塚田　捷　:“表面物理学入門“（東京大学出版会、1989）、第４章 p.66-67
18) C.Domke, Ph.Ebert, M.Heinrich and K.Urban, Phys.Rev.B **54**., 10288(1996)
19) C.Girard, D.Van.Labeke and J.M.Vigoureux, Phys.Rev.B 40, 1233(1989)
20) H.Yokoyama, T.Inoue, J.Itoh, Appl.Phys.Lett. **65**, 3143(1994)

第6章

結論

非接触AFMを表面解析の有用なツールとして利用するためには、測定時の探針ー試料間相互作用を理解し、画像化機構を明らかにする必要がある。そこで、本研究では非接触AFMの画像化機構を明らかにすることを目的として、表面原子がダングリングボンドを持ち活性な Si(111)7×7 再構成表面を安定に観察するための条件と探針ー試料間相互作用の研究を行った。非接触AFMで化学的に活性な試料を測定した場合、探針と試料との共有結合が原子分解能像の画像化に大きく寄与していることがわかった。

次に、試料表面の電荷分布の超高分解能観察を目的として、FM検出方式非接触AFMを用いた静電気力差し引き方式と周波数分割・時分割併用方式の静電気力測定を提案し、実現した。従来のAFMを用いた静電気力測定に比べて、周波数差し引き方式では約 2×10^3 倍、周波数分割・時分割併用方式では約 2×10^4 倍の3次元性能の向上を達成し、原子スケールで試料の電荷分布が観察できることを示した。

以下にそれぞれの研究対象に対する結果を要約し、今後の課題について述べる。

1. Si(111)7×7 再構成表面の観察条件について

（1）非接触AFMで観測される力勾配曲線が、連続的に変化する場合と不連続に変化する場合の2種類あることを初めて見出した。

（2）原子分解能像は、力勾配曲線が連続的に変化する場合にはS/Nの低い画像しか得られず、力勾配曲線が不連続に変化する場合には、不連続に変化する位置で画像を測定すると、S/Nが高い画像が得られることを明らかにした。

2. Si(111)7×7 再構成表面の画像化機構について

（1）力勾配曲線に不連続な変化が見られる場合に、アダトムのサイトに依存したコントラストが見られることを明らかにし、これは、アダトムの電荷量の違い、またはアダトムの化学的な活性度の違いを反映している可能性があることを明らかにした。

（2）探針と試料との物理結合と化学結合による相互作用から、力勾配曲線の不連続な変化を説明するモデルを提案し、力勾配曲線の不連続な変化は

Si 試料から探針に付着した Si 原子のダングリングボンドとアダトムのダングリングボンドとの共有結合によって起こっていることを明らかにした。ただし、実際には探針と試料間には２種類の相互作用が加算されたポテンシャルによる力勾配が働くことや、カンチレバーを大振幅で振動させていることによる周波数シフトの平均効果によって、上述のような簡単なモデルでは説明し切れないと考えられる。しかしながら、実験的には明らかに力勾配曲線の不連続が観察されていることから、今後、より詳細な理論的検討が必要である。

（３）S/N の低い画像は、主にファンデルワールス力または静電気力による相互作用で画像化されており、S/N の高い画像は、主に共有結合による相互作用によって画像化されている可能性を示した。この結果から非接触 AFM の新しい機能として、試料の化学的な活性度の違いを画像化できる可能性があることを初めて見出した。

3.原子スケールでのフォーススペクトロスコピーについて

（１）非接触 AFM を使用して、原子スケールでのフォーススペクトロスコピーの測定に初めて成功した。

（２）ダングリングボンドを持つアダトム上では、力勾配曲線が不連続に変化し、ダングリングボンドを持たないアダトム間の隙間上では、力勾配曲線が連続的に変化することを明らかにし、画像化機構のモデルに一致することがわかった。

（３）実験で得られた力勾配曲線における、共有結合とファンデルワールス力に対する周波数シフトの比は、シミュレーションによる２つの相互作用に対する力勾配の比に良く一致した。

（４）探針とアダトムとの共有結合の形成による画像化によって、非接触 AFM では、アダトムの高さとコーナーホールの深さが等しくなるように観測されることを明らかにした。

4.静電気力測定の超高分解能化について

（１）静電気力測定の分解能低下の原因となる、凹凸測定時のキャパシティブな静電気力の影響を低減するために、静電気力差し引き方式と周波数分割・時分割併用方式による静電気力測定を開発した。

（２）静電気力差し引き方式を用いて、電圧印加時の凹凸測定で、静電気力の影響が除去できることを実証した。

（３）静電気力差し引き方式を用いて、シリコン熱酸化膜の凹凸と静電気力の同時測定を行い、酸化膜中にトラップされた正の電荷と思われる静電気力像が得られた。

（４）静電気力差し引き方式を用いて、静電気力の検出感度約 0.1pN、水平分

解能 15Åが得られ、従来に比べて静電気力の検出感度を約 100 倍、水平分解能を約 20 倍、３次元性能を約 2×10^3 倍向上することに成功した。

（５）周波数分割・時分割併用方式を用いて、n-GaAs(110)面上で力勾配曲線の距離依存性を測定した結果、探針－試料間距離が 2<z<5Åにおいて静電気力勾配に短距離な相互作用（減衰距離 α=5Å）があることを初めて見出した。これから、原子分解能で凹凸測定と静電気力測定を行う観察条件は探針－試料間距離が 2<z<5Åであることを明らかにした。

（６）周波数分割・時分割併用方式を用いて、n-GaAs(110)面上で凹凸と静電気力の同時測定を行った結果、正に帯電した欠陥の原子分解能観察に初めて成功した。

（７）周波数分割・時分割併用方式を用いて、静電気力の検出感度約 0.04pN、水平分解能 3.8Åが得られ、従来の静電気力測定に比べて静電気力の検出感度を約 250 倍、水平分解能を約 75 倍、３次元性能を約 2×10^4 倍向上することに成功した

以上、本研究では非接触 AFM の画像化機構を明らかにすることを目的として、Si(111)7×7 再構成表面のような活性な試料では探針と試料の共有結合によって画像化していることを初めて明らかにした。これは、非接触 AFM によって、試料の化学的な活性度の分布を測定できる可能性を示している。さらに、静電気力測定の超高分解能化を目的として、非接触 AFM を応用した静電気力測定を行い、原子スケールでの帯電した欠陥の観察に初めて成功し、水平分解能約 3.8Åの超高分解能化を達成した。

今後の技術的課題

（１）非接触 AFM の共有結合による画像化の検証

Si 清浄表面で、ダングリングボンドを例えば水素原子で終端した不活性な表面を作り、力勾配曲線の変化を測定することで、共有結合の画像化に及ぼす影響をさらに検証する必要がある。

（２）探針先端の清浄化と原子種の制御

探針先端の原子の配列や原子種によって、非接触 AFM 測定時の探針－試料間の相互作用は大きく影響される。今後、探針先端を清浄化することで原子配列の制御を行い、さらに探針先端の原子種を制御する事によって、非接触 AFM で探針と試料の化学反応による相互作用を原子スケールで検出できる可能性がある。

（３）静電気測定の超高分解能化について

現在は、静電気力測定時の凹凸測定は探針と試料の平均的な接触電位差を打ち消すように電圧を印加して測定を行っているため、電荷が存在する位置では凹凸にも静電気力の影響が混入してしまう。今後は、周波数シフトのω成分がゼロになるように、フィードバックによって印加電圧をフロートさせ、常に接触電位差を打ち消すような印加電圧を加えて測定を行う必要がある。これによって表面電位の絶対値測定も可能になる。

今後の展望

（１）ダンピング測定によるカンチレバーのエネルギー散逸の測定

非接触 AFM 時のカンチレバーのエネルギー散逸は、探針と試料の相互作用を理解する上で重要な情報であると考えられる。今後、非接触 AFM 測定時のカンチレバーの振動振幅の変化（ダンピング）を原子スケールで測定することによって、探針－試料間の相互作用の理解がさらに深まると期待できる。

（２）金属単結晶表面の原子分解能観察

金属単結晶表面は半導体表面と同様に活性で、触媒反応の担体としても重要である。このような表面を非接触 AFM で測定することによって、原子スケールでの表面反応の理解が可能になると考えられる。また、非接触 AFM の画像化機構の理解という観点からも、探針－試料間の相互作用が Si 表面と比べてどのように変化するか、非常に興味深い試料である。

謝　辞

本研究を行うに際し、終始ご懇切な御指導と御鞭撻を賜り、また、公私にわたり励ましのお言葉を賜りました大阪大学工学部電子工学科 森田清三教授、菅原康弘助教授に心より感謝の意とお礼の言葉を申し上げます。

本論文に関して懇切なる御指導と御高配を賜りました大阪大学工学部電子工学科 尾浦憲治郎教授、吉野勝美教授に深く感謝の意を表します。

さらに、筆者が御指導を賜りました大阪大学工学部電子工学科 浜口智尋教授、西原浩教授に深く感謝の意を表します。

本論文を作成するにあたり、適切な御助言を頂きました大阪大学工学部電子工学科 西竜治助手に深く感謝の意を表します。

本研究の実験を遂行するにあたり、様々な御指導、御助言を頂きました島津製作所株式会社 大田昌弘博士に深く感謝します。

Si(111)7×7 再構成表面の作成方法に関し、多くの御助言とご協力を頂きましたNTTアドバンステクノロジ株式会社 鈴木峰晴博士に深く感謝いたします。

Si(111)ウェハのご提供を頂きました住友シチックス株式会社 柳瀬好生氏ならびに重松達彦氏に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたって、実験に多大なご協力を頂きました大阪大学工学部電子工学科 上山仁司氏、阿部真之氏、塚本貴広氏、南昇氏（現大坂メディアポート株式会社）、簑部哲也氏、折坂茂樹氏に心から感謝致します。

本研究の各過程でご協力頂いた、大上純史氏、横山康祐氏、末平信人氏、原康之氏、荒俣智英氏、澤田和良氏、杉山憲志氏、中尾良純氏、ならびに大阪大学工学部電子工学科量子ミクロ工学領域講座の諸兄に重ねて感謝の辞を述べさせていただきます。

最後に、研究生活を支えてくれた両親に感謝します。

付録

周波数シフトの大きさに対する振動振幅効果の式の導出

カンチレバーが振幅 A_0 で振動している場合、探針と試料間の距離は周期的に変化している。図 1 に示すように探針が試料に最も近づいた時の距離を z とすると、 探針と試料間の距離 $q(t)$ は、

$$q(t) = z + A_0 + q'(t) \quad \cdots \quad (1)$$

で表される。ここで、$q'(t) = A_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ はカンチレバーの変位を示している。

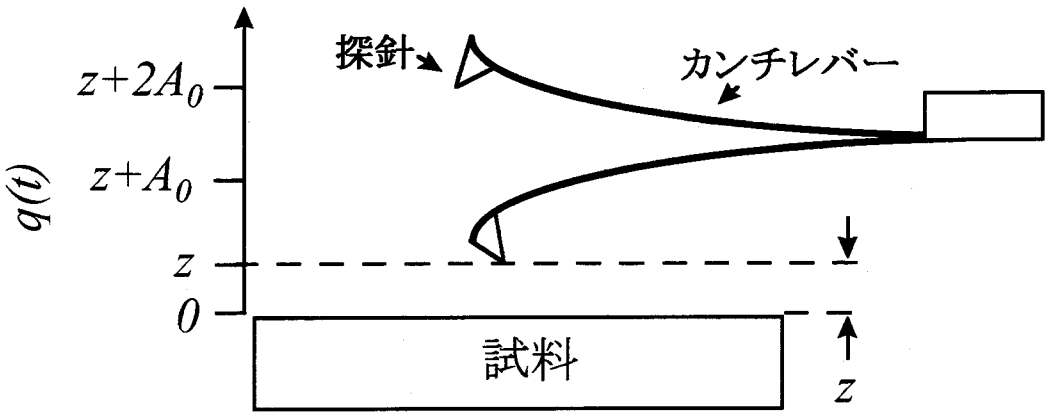


図 1　カンチレバーの運動の模式図

探針が試料から受ける相互作用の大きさは探針が試料に最も近づいている時 ($q=z$) には最も大きく、離れているとき ($q=z+2A_0$) では最も小さくなる。この

場合には、検出される周波数シフトの大きさは探針が1サイクルの振動時に受ける力勾配の積分によって決定される。従って、測定される周波数シフトの大きさはカンチレバーの振動振幅の大きさ、探針と試料の相互作用の距離依存性に依存して変化すると考えられる。

カンチレバーの非摂動ハミルトニアン H を

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{kq'^2}{2} \quad \cdots \ (1)$$

とする。ここで $p = mdq' / dt$ である。

探針と試料の相互作用による力 $F(q)$ の距離依存性が次式のように距離 q の n 乗に逆比例すると仮定する。

$$F(z) = -\frac{C}{q^n} \quad \cdots \ (2)$$

ここで、C は探針と試料の材料に依存した定数である。この場合、摂動ハミルトニアン ΔH は次式になる。

$$\Delta H = \phi_{tip-sample} = -\frac{C}{(n-1)q^{n-1}} \quad \text{for n>1} \ 、\ \Delta H = -C\ln(q) \quad \text{for n=1} \ \cdots \ (3)$$

ハミルトニアンーヤコビ変換によって運動量 p と変位 q' は作用変数 J と角度変数 β を用いて次式に変換できる。

$$p = \sqrt{\frac{2kJ}{\nu_0}} \cos 2\pi\left(\nu_0 t + \beta\right) \quad \cdots \quad (4)$$

$$q' = \sqrt{\frac{2\nu_0 J}{k}} \sin 2\pi\left(\nu_0 t + \beta\right) \quad \cdots \quad (5)$$

ここで、$\Delta H=0$、すなわち探針が力の場にない時には、$J = \frac{kA_0^2}{2\nu_0}$、$\beta = \frac{1}{4}$となる。

一方、$\Delta H \neq 0$の時には次式で計算される。

$$\frac{\partial J}{\partial t} = -\frac{\partial(\Delta H)}{\partial \beta}、\frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{\partial\left(\Delta H\right)}{\partial J} \quad \cdots \quad (6)$$

$F(q=z) << kA_0$が成立し、運動が周波数$\nu = \nu_0 + \Delta\nu$で調和振動していると近似すると、検出される共振周波数シフト$\Delta\nu$は次式で与えられる。

$$\Delta\nu = \left\langle \frac{\partial \beta}{\partial t} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial(\Delta H)}{\partial J} \right\rangle = \left\langle \frac{\partial(\Delta H)}{\partial q'} \frac{\partial q'}{\partial J} \right\rangle \quad \cdots \quad (7)$$

式(5)から$\frac{\partial q'}{\partial J} = \frac{q'}{2J} = \frac{\nu_0}{kA_0^2} q'$となるので、

$$\Delta\nu = -\frac{\nu_0}{kA_0^2} \left\langle F\left(z\right) q' \right\rangle \quad \cdots \quad (8)$$

となる。検出される周波数シフトはカンチレバーの１周期($1/T_0$)の平均になるので、次式で与えられる。

$$\Delta\nu = \frac{\nu_0}{\pi k A_0}\frac{1}{T_0}\int_0^{T_0}\frac{C A_0 \cos(2\pi\nu_0 t)}{\left\{z + A_0\left(\cos(2\pi\nu_0 t + 1)\right)\right\}^n}dt = \frac{\nu_0}{2\pi k A_0}\frac{C}{z^n}\int_0^{2\pi}\frac{\cos x}{\left\{1 + \frac{A_0}{z}\left(\cos x + 1\right)\right\}^n}dx \quad \cdots \quad (9)$$

i) 振動振幅が十分小さく $A_0 << z$ の場合には、

$$\left\{1 + \frac{A_0}{z}\left(\cos x + 1\right)\right\}^{-n} \cong 1 - \frac{A_0}{z}n\left(\cos x + 1\right) \quad \cdots \quad (10)$$

と展開できるので、

$$\Delta\nu \cong \frac{\nu_0}{2k}n\frac{C}{z^{n+1}} = \frac{\nu_0}{2k}\frac{\partial F}{\partial z} \quad \cdots \quad (11)$$

となる。

ii) 振動振幅が十分大きい $A_0 >> z$ の場合には、

$$\Delta\nu \cong -\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\nu_0}{k A_0^{3/2}}\frac{C}{z^{n-1/2}}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{\left(1 + y^2\right)^n}dy \quad \cdots \quad (12)$$

ここで、$y = \sqrt{\frac{A_0}{2z}(x - \pi)}$

となる。

研究業績

(I) 学会誌発表論文

1.S.Morita, Y.Sugawara, Y.Fukano, T.Uchihashi, T.Okusako, A.Chayahara, Y.Yamanishi and T.Oasa, "Stable-unstable phase transition of densely contact-electrified electrons on a thin silicon oxide", Jpn.J.Appl.Phys., 32,L1852(1993)

2.S.Morita, Y.Fukano, T.Uchihashi, T.Okusako, Y.Sugawara, Y.Yamanishi and T.Oasa, "Reproducible and Controllable Contact Electrification on a Thin Insulator", Jpn.J.Appl.Phys. 32, L1701(1993)

3.T.Okusako, T.Uchihashi, A.Nakano, T.Ida, Y.Sugawara and S.Morita, "Dissipation of Contact Electrified Electrons on Dielectric Thin Films with Silicon Substrate", Jpn.J.Appl.Phys. 33, L959 (1994)

4.S.Morita, Y.Fukano, T.Uchihashi, Y.Sugawara, Y.Yamanishi and T.Oasa, "Dissipation of Contact-Electrified Charge on Thin Si-Oxide studied by Atomic Force Microscopy", Appl. Surf. Sci. 75, 151(1994)

5.T.Tsuyuguchi, T.Uchihashi, T.Okusako, Y.Sugawara, S.Morita, Y.Yamanishi and T.Oasa, "Contact Electrification on Thin Silicon Oxide in a Vacuum", Jpn.J.Appl.Phys. 33, L1046 (1994)

6.T.Uchihashi, T.Okusako, J.Yamada, Y.Fukano, Y.Sugawara, M.Igarashi, R.Kaneko and S.Morita, "Contact Electrification on Thin SrTiO3 Film by Atomic Force Microscope", Jpn.J.Appl.Phys. 33, L374 (1994)

7.T.Uchihashi, T.Okusako, T.Tsuyuguchi, Y.Sugawara, M.Igarashi, R.Kaneko and S.Morita, "Charge Storage on a Thin $SrTiO_3$ Film by Contact Electrification", Jpn.J.Appl.Phys. 33, 5573(1994)

8.T.Uchihashi, T.Okusako, Y.Sugawara, Y.Yamanishi, T.Oasa, and S.Morita, "Heat Treatment and Steaming Effects of Silicon Oxide upon Electron Dissipation on Silicon Oxide Surface", Jpn.J.Appl.Phys. 33, L1128(1994)

9.T.Uchihashi, Y.Fukano, Y.Sugawara, S.Morita, A.Nakano, T.Ida and T.Oasa, "Potentiometry Combined with Atomic Force Microscope", Jpn.J.Appl.Phys. 33, L1562(1994)

10.Y.Fukano, K.Hontani, T.Uchihashi, T.Okusako, A.Chayahara, Y.Sugawara, Y.Yamanishi, T.Oasa and S.Morita, "Time Dependent Dielectric Breakdown of Thin Silicon Oxide Using Dense Contact Electrification", Jpn.J.Appl.Phys. 33, 3756(1994)

11.Y.Fukano, T.Uchihashi, T.Okusako, A.Chayahara, Y.Sugawara, Y.Yamanishi, T.Oasa and S.Morita, "Parameter Dependence of Stable State of Densely Contact-Electrified Electrons on Thin Silicon Oxide", Jpn.J.Appl.Phys. 33, 6739(1994)

12.Y.Fukano, T.Uchihashi, T.Okusako, A.Chayahara, Y.Sugawara, Y.Yamanishi, T.Oasa and S.Morita, "Time Evolution of Contact-Electrified Electron Dissipation on Silicon Oxide Surface Investigated Using Noncontact Atomic Force Microscopy", Jpn.J.Appl.Phys. 33, 379 (1994)

13.Y.Fukano, T.Uchihashi, T.Okusako, K.Hontani, A.Chayahara, Y.Sugawara, Y.Yamanishi, T.Oasa, T.Okada and S.Morita, "Investigation of Trapped Charges in Silicon Oxide Layer with an Atomic Force Microscope", Proceedings of the Int. Conf. on Advanced Microelectronics Devices (Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University, Sendai ,1994), pp.365-370

14.Y.Sugawara, S.Morita, Y.Fukano, T.Uchihashi, T.Okusako, A.Chayahara, Y.Yamanishi, and T.Oasa, "Spatial Distribution and Its Phase Transition of Densely Contact-Electrified Electrons on a Thin Silicon Oxide", Jpn.J.Appl.Phys. 33, L70(1994)

15.Y.Sugawara, S.Morita, Y.Fukano, T.Uchihashi, T.Okusako, A.Chayahara, Y.Yamanishi and T.Oasa, "Spatial distribution of densely contact-electrified charges on a thin silicon oxide", Jpn.J.Appl.Phys. 33, L74(1994)

16.Y.Sugawara, Y.Fukano, T.Uchihashi, S.Morita, Y.Yamanishi, T.Oasa, and S.Morita, "Atomic force microscopy studies of contact-electrified charges on silicon oxide film", J.Vac.Sci. & Technol. B 12, 1627(1994)

17. S.Morita, T.Uchihashi, T.Okusako, Y.Yamanishi, T.Oasa and Y.Sugawara, "Stability of Densely Contact-Electrified Charges on Thin Silicon Oxide in Air", Jpn.J.Appl.Phys. 35, 5811(1996)

18.T.Uchihashi, T.Okusako, Y.Sugawara, Y.Yamanishi, T.Oasa and S.Morita, "Proximity effects of negative charge groups contact electrified on thin silicon oxide", J.Appl.Phys. 79, 4147(1996)

19.T.Uchihashi, T.Okusako, Y.Sugawara, Y.Yamanishi, T.Oasa and S.Morita, "Correlation between Contact-Electrified Charge Group on a Thin Silicon Oxide", J. Vac. Sci. & Technol. B 14, 1055(1996)

20.Y.Fukano, Y.Sugawara, T.Uchihashi, T.Okusako, S.Morita, Y.Yamanishi, S.Morita and T.Oasa, "Phase transition of contact-electrified negative charges on a thin silicon oxide in air", Jpn.J.Appl.Phys. 35, 2394(1996)

21.Y.Sugawara, T.Tsuyuguchi, T.Uchihashi, T.Okusako, Y.Fukano, Y.Yamanishi, T.Oasa and S.Morita, "Density saturation of densely contact-electrified negative charges on a thin silicon oxide sample due to Coulomb repulsive force", Philosophical Magazine A 74, 1339(1996)

22.Y.Sugawara, H.Ueyama, T.Uchihashi, M.Ohta, S.Morita, M.Suzuki and S.Mishima, "True atomic resolution imaging with noncontact atomic force microscopy", Appl.Surf.Sci.,113/114, 363(1997)

23.Y.Sugawara, H.Ueyama, T.Uchihashi, M.Ohta, Y.Yanase, T.Shigematsu, M.Suzuki and S.Morita, "True Atomic Resolution Imaging on Semiconductor Surfaces with Noncontact Atomic Force Microscopy", Material Research Society 1996 Fall Meeting Symposium Proceedings E: Defects in Electric Materials, 442, 15(1997)

24.M.Abe, T.Uchihashi, M.Ohta, H.Ueyama, Y.Sugawara, and S.Morita "Measurement of the Evanescent Field Using Noncontact Mode Atomic Force Microscopy", Optical Review 4, 232(1997)

25.M.Abe, T.Uchihashi, M.Ohta, H.Ueyama, Y.Sugawara and S.Morita, "Detection mechanism of an optical evanescent field using a noncontact mode atomic force microscope with a frequency modulation detection method", J. Vac. Sci. & Technol. B 15, 1512(1997)

26.T.Uchihashi, A.Nakano, T.Ida, Y.Andoh, R.Kaneko, Y.Sugawara, and S.Morita, "Charge Dissipation on Chemically Treated Thin Silicon Oxide in Air", Jpn. J. Appl. Phys. 36, 3755(1997)

27.T.Uchihashi, M.Ohta, Y.Sugawara, Y.Yanase, T.Shigematsu, M.Suzuki, and S.Morita, "Development of UHV-AFM with FM detection and its application to electrostatic force measurement", J. Vac. Sci. & Technol. B 15, 1543(1997)

28.T.Uchihashi, Y.Sugawara, T.Tsukamoto, M.Ohta, S.Morita and M.Suzuki, "Role of a covalent bonding interaction in noncontact mode atomic-force microscopy on Si(111)7X7", Phys. Rev. B 56, 9834 (1997)

(II) 国内学会発表

1.内橋貴之、奥迫隆博、山田淳治、深野善信、菅原康弘、五十嵐賢、金子礼三、森田清三、"$SrTiO_3$薄膜表面への接触帯電による電荷の散逸過程の研究", 1994年春季応用物理学会

2.深野善信、内橋貴之、奥迫隆博、茶谷原あゆみ、菅原康弘、山西良樹、大麻隆彦、岡田孝夫、森田清三、"AFMを用いたシリコン酸化膜の接触帯電TDDB測定", 1994年春季応用物理学会

3.露口猛、内橋貴之、奥迫隆博、菅原康弘、山西良樹、大麻隆彦、森田清三、

“真空中でのシリコン酸化膜表面への接触帯電” 1994 年春季応用物理学会

4.深野善信、内橋貴之、奥迫隆博、茶谷原あゆみ、菅原康弘、山西良樹、大麻隆彦、岡田孝夫、森田清三、“シリコン酸化膜中にトラップされた電荷の AFM 観察”, 1994 年春季応用物理学会

5.内橋貴之、奥迫隆博、山田淳治、深野善信、菅原康弘、五十嵐賢、金子礼三、森田清三、” $SrTiO_3$ 薄膜表面への接触帯電による電荷の書き込みと読み出し”, 1994 年春季応用物理学会

6.奥迫隆博、内橋貴之、中野明彦、井田徹、菅原康弘、森田清三、”シリコン基板上の誘電体薄膜表面における電荷の散逸過程の観察”,1994 年春季応用物理学会

7.露口猛、内橋貴之、奥迫隆博、菅原康弘、山西良樹、大麻隆彦、森田清三、“シリコン酸化膜表面への接触帯電電荷量のパラメータ依存性”, 1995 年春季応用物理学会

8. 内橋貴之、奥迫隆博、露口猛、菅原康弘、山西良樹、大麻隆彦、森田清三、“シリコン酸化膜表面での電荷散逸における電荷間相互作用の研究”, 1995 年春季応用物理学会

9.奥迫隆博、内橋貴之、露口猛、菅原康弘、山西良樹、大麻隆彦、森田清三、“正の接触帯電電荷の散逸に対するシリコン酸化膜の絶縁破壊の影響” 1995 年春季応用物理学会

10.内橋貴之、大田昌弘、菅原康弘、山西良樹、大朝隆彦、森田清三、“FM 検出方式による非接触モード AFM を用いた絶縁体表面への接触帯電” 1995 年秋季応用物理学会

11.内橋貴之、懸田潤、、菅原康弘、中野明彦、井田徹、森田清三、“潤滑剤を塗布した酸化膜上での接触帯電”, 1995 年秋季応用物理学会

12.上山仁司、内橋貴之、大田昌弘、菅原康弘、森田清三、三島周三、”非接触モード超高真空 AFM による NaF(100)劈開面の観察”, 1995 年秋季応用物理学会

13.内橋貴之、森田清三、大田昌弘、菅原康弘、三島周三、鈴木峰晴、柳瀬好生、重松達彦、“非接触モード AFM による Si(111)7×7 再構成表面の原子分解能観察”, 1996 年日本物理学会　春の分科会

14.阿部真之、大田昌弘、内橋貴之、上山仁司、菅原康弘、森田清三、“非接触モード原子間力顕微鏡によるエバネッセント場の検出”, 1996 年春季応用物理学会

15.内橋貴之、大田昌弘、菅原康弘、三島周三、鈴木峰晴、柳瀬好生、重松達彦、森田清三、”非接触モード AFM による Si(111)7×7 再構成表面の原子分解能観察”, 1996 年春季応用物理学会

16.菅原康弘、阿部真之、大田昌弘、内橋貴之、上山仁司、森田清三、”非接触モード原子間力顕微鏡によるエバネッセント場の検出”, 1996 年春季応用物理学会

17.内橋貴之、大田昌弘、菅原康弘、森田清三, “FM 検出方式による非接触モー

ド AFM を用いた静電気力測定の高分解能化", 1996 年秋季応物講演会

19.内橋貴之、大田昌弘、菅原康弘、三島周三、鈴木峰晴、柳瀬好生、重松達彦、森田清三、"非接触モード AFM による Si(111)7×7 再構成表面の原子分解能観察 II", 1996 年秋季応用物理学会

20.菅原康弘、大田昌弘、内橋貴之、上山仁司、森田清三、"非接触モード AFM によるファンデルワールス力のミクロなモデルの検証", 1996 年秋季応用物理学会

21.阿部真之、内橋貴之、大田昌弘、上山仁司、菅原康弘、森田清三、"エバネセント光と半導体 AFM 探針との力学的相互作用", 1996 年秋季応用物理学会

22.菅原康弘，上山仁司，内橋貴之，大田昌弘，森田清三、"原子間力顕微鏡による半導体表面の評価", 電気学会基礎・材料・共通部門（A 部門）平成 8 年度総合研究会シンポジウム「走査型プローブ技術」，1996 年 11 月 28 日，仙台,1996

23.内橋貴之，塚本貴広，大田昌弘，菅原康弘，鈴木峰晴，柳瀬好生，重松達彦，森田清三、"Si(111)7×7 再構成表面における非接触モード AFM 測定での探針－試料間相互作用の研究", 1997 年春季応用物理学会

24.塚本貴広，内橋貴之，大田昌弘，菅原康弘，三島周三，鈴木峰晴，柳瀬好生，重松達彦，森田清三、"非接触モード AFM による Si(100)2×1 再構成表面の原子分解能観察", 1997 年春季応用物理学会

25.内橋貴之，菅原康弘，上山仁司，阿部真之，中尾良純，森田清三、"静電気力顕微鏡による GaAs(110)表面の高分解能観察", 1997 年日本物理学会 秋の分科会

26.内橋貴之，菅原康弘，塚本貴広，簑部哲也，柳瀬好生，重松達彦，森田清三、"非接触原子間力顕微鏡による Si(111)7×7 表面での探針－試料間相互作用の研究", 1997 年日本物理学会 秋の分科会

27.菅原康弘，内橋貴之，塚本貴弘，簑部哲也，柳瀬好生，重松達彦，鈴木峰晴，森田清三、 "Si(111)7×7 再構成表面での AFM 力勾配曲線依存性", 1997 年秋季応用物理学会

28.菅原康弘，内橋貴之，上山仁司，阿部真之，中尾良純，森田清三、"静電気力顕微鏡による GaAs(110)表面の原子分解能観察", 1997 年秋季応用物理学会

(III) 国際会議発表

1.T.Uchihashi, T.Okusako, Y.Sugawara, Y.Yamanishi, T.Oasa and S.Morita, "Interaction between Contact-Electrified Charges on a Thin Silicon Oxide", 8th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Technique, July 23-28,1995, Colorado, USA

2.T.Uchihashi, M.Ohta, Y.Sugawara, Y.Yanase, T.Shigematsu, M.Suzuki and S.Morita, "Noncontact UHV-AFM Observation of Si(111) Reconstructed Surface", The 3th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, December 7-9, 1995, Kanazawa, Japan

3.H.Ueyama, T.Uchihashi, M.Ohta, Y.Sugawara, S.Morita, and S.Mishima, "Observation of the Cleaved NaF(100) Surface with Noncontact mode UHV-AFM", The 3rd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, December 7-9, 1995, Kanazawa, Japan

4.M.Ohta, H.Ueyama, T.Uchihashi, Y.Sugawara, and S.Morita, "Observation of Point Defects on Semiconductors Surface with Noncontact AFM", The Material Research Society of Japan(MRS-J), May 22-24, 1996, Chiba, Japan

5.Y.Sugawara, M.Ohta, H.Ueyama, T.Uchihashi, and S.Morita, "True Atomic Resolution with Noncontact Atomic Force Microscopy", 8th International Conference on Solid Films and Surfaces(ICSF-8), July 1-5, 1996, Osaka, Japan (Invited Talk)

6.T.Uchihashi, M.Ohta, Y.Sugawara, Y.Yanase, T.Shigematsu, M.Suzuki and S.Morita, "Development of UHV-AFM with FM detection and its application to electrostatic force measurement", NANO IV, September 8-12, 1996, Beijing, China

7.Y.Sugawara, H.Ueyama, T.Uchihashi, M.Ohta, Y.Yanase, T.Shigematsu, M.Suzuki, and S.Morita, "True Atomic Resolution Imaging on Semiconductor Surface with Noncontact Atomic Force Microscopy", Material Research Society 1996 Fall Meeting Symposium E:Defects in Electric Materials, December 2-6, 1996, Denver, USA

8.T.Uchihashi, T.Tsukamoto, M.Ohta, Y.Sugawara, Y.Yanase, T.Shigematsu, M.Suzuki and S.Morita, "Noncontact UHV-AFM Observation of Si(111) Reconstructed Surface", The 4th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, December 12-14,1996, Kanazawa, Japan

9.T.Uchihashi, T.Tsukamoto, M.Ohta, Y.Sugawara, M.Suzuki, Y.Yanase, T.Shigematsu and S.Morita, "Tip-Sample Interaction on Si(111)7X7 Reconstructed Surface with Noncontact UHV-AFM", 9th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Technique, July 20-25,1997, Hamburg, Germany

10.Y.Sugawara, T.Uchihashi, H.Ueyama, M.Abe, Y.Nakao and S.Morita, "Atomic Resolution Imaging of Electrostatic Force on the GaAs(110) surface", 9th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy and Related Technique, July 20-25,1997, Hamburg, Germany

11. T.Uchihashi, T.Tsukamoto, T.Minobe, Y.Sugawara, M.Suzuki, Y.Yanase, T.Shigematsu and S.Morita, "Imaging of chemical reactivity on atomic scale by noncontact UHV-AFM", The 5th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, December 11-13,1997, Kanazawa, Japan (Invited Talk)
12. T.Tsukamoto, T.Uchihashi, T.Minobe, Y.Sugawara, M.Suzuki, Y.Yanase, T.Shigematsu and S.Morita, "Observation of Si(100) 2×1 reconstructed surface with atomic-resolution using a noncontact UHV-AFM", The 5th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, December 11-13,1997, Kanazawa, Japan
13, T.Minobe, T.Uchihashi, T.Tsukamoto, Y.Sugawara, M.Suzuki, and S.Morita, " Noncontact AFM imaging of the Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Ag structure", The 5th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, December 11-13,1997, Kanazawa, Japan