

IV. 1 STM-AES・XMAの開発

1. 研究の目的と背景

EEM やプラズマ CVM などの超精密加工プロセスによって超平坦面の作製が研究されている。それらの加工現象を解明し、さらに発展させるためには、その原理から固体表面上での反応や原子の結合状態を原子個々のレベルで分析する必要がある。しかし、従来の計測法では、原子個々の分析は不可能であり、今までにない新しい計測法を開発する必要がある。そこで、その原子レベルで固体表面を分析する新しい計測法として STM-AES・XMA(Scanning Tunneling Microscopy-Auger Electron Spectroscopy・X-ray Micro Analysis)を提唱し、研究・開発している。この STM-AES・XMA は、表面原子の結合状態を反映した価電子状態の計測を目指しており、表面原子の元素分析も可能である。STM-AES・XMA を用いれば、加工現象の理論的解明のために実施している表面反応素過程の第一原理分子動力学シミュレーション結果を実験的に実証できるとともに、加工表面上の微量な汚染物分析も可能となる。

2. STM-AES・XMA の基本原理とその特徴

2.1 従来の測定法の長所・短所

ここでは STM-AES・XMA について、その基本原理と特徴を挙げるのだが、まず従来の測定法の長所および短所を検討し、表面元素分析法の現状と STM-AES・XMA の必要性を述べる。そこで表面計測手法として、空間分解能の点から、走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy ; STM)を、表面の元素分析手法として、オージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy ; AES)と X 線分光分析法(X-ray Micro Analysis : XMA)を挙げ、その原理と長所・短所を簡単に述べる。

2.1.1 走査トンネル顕微鏡

金属などの導電性物質の凹凸像を、きわめて鋭い金属探針を使い、試料表面の極近傍でトンネル電流をモニターしながら走査すると、原子オーダーの分解能で試料表面の構造を観察することができる。これを走査トンネル顕微鏡(以下 STM とする : Scanning Tunneling Microscopy)といい、原子を 1 個 1 個観察する事ができるという高分解能の表面計測装置として、世界中で研究が進められている。しかし、STM は探針と試料間に流れるトンネル電流つまり試料表面の電子状態に依存するために、STM によって得られる表面像は、原子によって構成される表面構造を直接示しているのではなく、電子の局所状態密度の空間分布に対応したものとなっている。これはトンネル分光法(STS : Scanning Tunneling Spectroscopy)の基礎となっており、これによって STM は他の顕微鏡と異なるユニークな顕微鏡となっている。その反面、たとえ高品質の像が得られた場合でも、STM 像の解釈は単純ではなく、STM 像をそのまま原子位置を表すものと単純に推論することはできない。

2.1.2 オージェ電子分光法および X 線分光分析法

エネルギーの高い電子線を試料表面に照射すると、基底状態にあった表面原子から電子

が放出され、励起状態になる。この励起状態の原子が基底状態に遷移するとき、元素に固有のある確率で、特性 X 線やオージェ電子を放出する。この特性 X 線やオージェ電子の持つエネルギーは、それぞれの元素がもつ準位に依存した固有のエネルギーとなるため、オージェ電子による表面元素分析法をオージェ電子分光法(AES : Auger Electron Spectroscopy)、特性 X 線を検出することによる表面元素分析法を X 線分光分析法(XMA : X-ray Micro Analysis)として、広く利用されている。

オージェ電子分光法の長所で特筆すべき点は、入射電子線のエネルギーによらず、発生するオージェ電子のエネルギーが低いことから、試料表面の極浅い領域(数 nm~20nm 程度)から発生したオージェ電子しか検出できない点である。これによって、オージェ電子分光法では高エネルギーの電子線を利用して、非破壊での最表面の元素分析が可能となっている。しかし、照射した電子線の散乱による二次電子や後方散乱電子による大きなバックグラウンドに乗って、オージェ電子の信号が検出されるため、そのスペクトルの解析は工夫が必要である。

一方、X 線分光分析法では、検出対象が X 線であるために、試料近傍の電界の影響を受ずに元素分析が行うことができるため SEM(Scanning Electron Microscopy)や LEED(Low Energy Electron Diffraction), RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction)などの電子線を用いた他の分析法と容易に組み合わせることができることが大きな特徴である。またその反面、X 線は電子より透過性が高いために、検出される X 線の大部分は照射した電子線の侵入深さに相当した試料内部から発生したものであり、試料最表面の元素分析は困難となる。

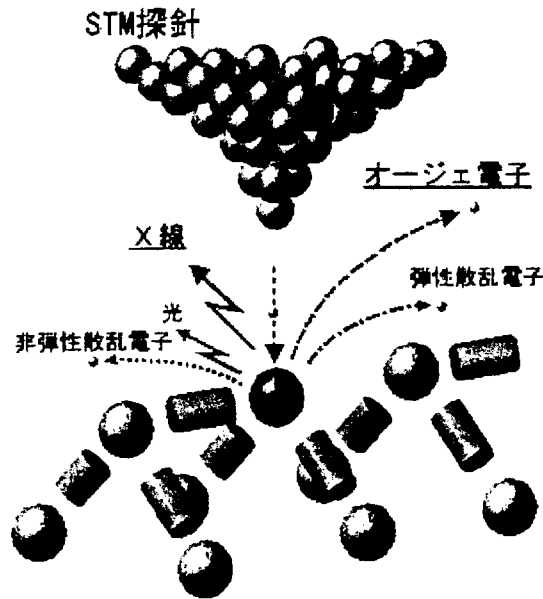
これらのオージェ電子分光法や X 線分光分析法は共に、入射電子ビーム径にその横分解能が依存する。つまり、それぞれの方法において、横分解能の高い元素分析を行うためには、電子ビームをどの程度絞れるかにかかってくる。しかし、電子のビーム径を細くするためには、加速電圧を上げなければならないため、必然的に入射電子ビームのエネルギーが大きくなる。そのため、試料表面に与えるダメージが大きくなり表面を変質させずに計測することが難しい。また、入射電子のエネルギーが大きくなると、深さ方向はもちろん横方向にも電子の浸透する領域が広がるために、電子線の径よりも広い領域からオージェ電子や特性 X 線が発生することになる。この様に電子ビームによって、これらの元素分析法の空間分解能が制限されているのが現状である。

2.2 STM-AES・XMA の原理

前節で述べたとおり、表面を解析する手段としては、STM が空間分解能の点で類をみない素晴らしい能力を持っているが、結果として得られる STM 像は表面電子状態を反映したもので、実際の表面原子像とは異なったものである。また、元素分析の手段としてオージェ電子分光・特性 X 線分光分析が挙げられるが、電子ビームを用いるために横分解能は数 mm から数 nm の分析ができる程度である。そこで、我々はこの状況に対し、STM と AES, XMA のそれぞれの長所を組み合わせた新しい究極の表面元素分析法である STM-AES・XMA を提案し、その研究・開発を行っている。

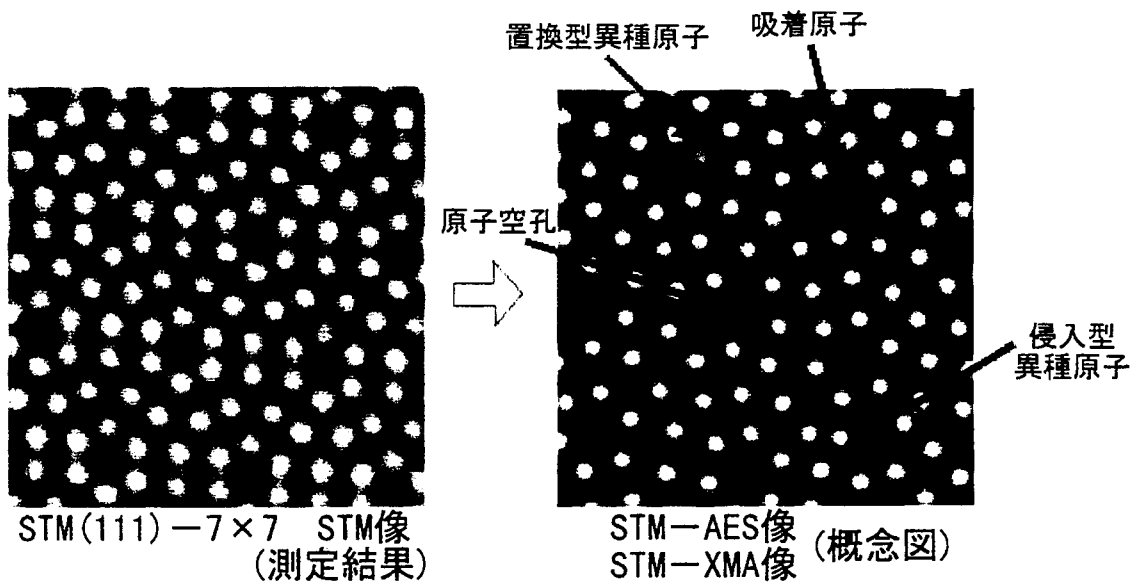
STM-AES・XMA の概念図を図 III.5.1 に示す。まず、STM の走査中つまりトンネル領域において、探針の先端と試料の間に高電圧で極短時間のパルス電圧を印加し、その

電界で加速された電子を試料原子に衝突させる。次に、その加速された電子によって、原子の内殻電子が弾き出され、その結果オージェ電子および特性 X 線が発生する。



図IV.1.1 STM-AES・XMAの原理

そこで、その原子から発生するオージェ電子や特性 X 線を分光し、元素分析を行うことで、STM 像と表面原子分布図を同時に得る方法が STM-AES・XMA である。この方法は STM の空間分解能と AES または XMA の元素分析能力を兼ね備えているため、固体表面における究極の元素分析法となりうる可能性がある。図 IV.1.2 に、その測定結果の想像図を示した。



図IV.1.2 STM 像(測定結果)と STM-AES・XMA 像(概念図)

2.3 STM-AES・XMAの特徴と可能性

STM-AES・XMAが確立すると、第一に原子スケールの非破壊元素分析が可能となる。二次元的に原子の位置がはっきりすることでSTM像で問題となっていた固体表面電子状態と原子構造の分離ができ、固体表面での吸着および化学反応による原子状態を直接実験で測定することを可能とする。例えば、触媒反応の素過程の解析、EEM、プラズマCVMなどにおける表面反応過程の解析が可能となる。第二に原子一個からの発生する内殻のオージェ電子やX線を分光するので、化学結合による内殻電子のケミカルシフト(chemical shift)が測定できると考えられる。すなわち、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)やUPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)で行なわれているような原子の結合状態が評価できる。原子からのケミカルシフトは理論的にはいろいろ考察されているが、XPSやNMR(Nuclear magnetic resonance)などを使ったマクロな物質を対象としたデータで確認されているだけである。しかし、実際には隣接する原子との結合状態によってケミカルシフトは生じているはずである。したがって、XPSやNMRのようなマクロな物質を対象とする測定法では、詳細な解析はできない。第三に、量子力学で予言されているような固体表面での反応を原子個々を詳細に観察することで証明することができ、理論計算と実験を結び付ける測定法として、大きな役割を果たすと予想される。今までの量子力学に基づく電子状態のシミュレーションは、実験モデルを適切に構築し、実験の反応過程を予想して計算し、実験データを評価するのが常であったが、このSTM-AES・XMAが完成すると、正確な計算モデルが直接実験から求めることができ、より詳細なシミュレーションの評価が可能となる。

以上のようにSTM-AES・XMAが完成すると、今までにできなかった新たな測定や正確なモデルによるシミュレーションができ、固体表面や化学反応の分野の研究を大きく発展させると考えられる。そこで、本研究では、STM-AES・XMAの開発を目的としている。

3. 研究実施項目

研究課題「STM-AES・XMAの開発」において、研究する実施項目は次に示す通りである。

- (1) 試料内部における電子の散乱シミュレーション (日本電子株式会社)
- (2) オージェ電子およびX線の検出角度依存性
- (3) STM-XMA実験装置の試作 (日本電子株式会社)
- (4) STM探針へ印加するパルスとそれによる原子の引き抜き現象の解明
- (5) STM探針から放射される電子によるX線スペクトル計測
- (6) 高電圧極短パルス印加システムの開発 (日本電子株式会社)
- (7) 容量放電型高電圧極短パルス印加システムによるSTM-XMA (日本電子株式会社)

4. 試料内部における電子の散乱シミュレーション

4.1 試料表面におけるオージェ電子及びX線発生領域を求める必要性

今回我々が提案し、開発を行っている STM-AES・XMA では、STM の探針の直下にある異種吸着原子に関しては、オージェ電子及び特性 X 線のピークの違いから原子 1 個の元素分析が可能であると予想されている。しかし、高エネルギーの電子を照射するために、その分析領域、特に深さ方向に対しては広い領域になると考えられる。そこで、試料表面から発生するオージェ電子及び X 線の発生領域から STM-AES・XMA の分析領域を検討する必要があるが、これを実験的に調べることは非常に困難である。本章では、試料内部における電子の散乱領域をシミュレーションにより求めることで、STM-AES・XMA の分析領域の検討を行った。また、本研究では理論的に確立している X 線スペクトルに関して、シミュレーションにより定量的な解析も行った。

4.2 モンテカルロ法を用いた電子の散乱シミュレーション

4.2.1 試料内部における電子の散乱過程

まず今回のシミュレーションの理論には、Z.-J.Ding、R.Shimizu、K.Obori らのモンテカルロシミュレーションの理論[1]を参考にしている。この理論では、試料内部における電子の運動の軌跡を求める際、その散乱角や、散乱点から次の散乱点までの距離を求めるのに乱数を用いている。

本シミュレーションでは、エネルギー E_0 を持った電子を試料表面に入射させ、エネルギーを失いながら散乱を繰り返す過程を計算している。各散乱ごとの移動距離 S_n は、試料内部における電子の平均自由行程 λ_e に乱数で重みを付けることにより求めている。この平均自由行程 λ_e はその時点での電子のエネルギー E_n に依存している。散乱角は、電子の進行方向に対する離散角 ω と回転角 ϕ の二つを定義し、離散角 ω は電子のエネルギー E_n に依存し、回転角 ϕ は電子の進行方向に対して等方的とする。この移動距離 S_n と離散角 ω 及び回転角 ϕ を用いて散乱点の座標を求める。さらに電子が移動する際に損失するエネルギー ΔE は、阻止能に移動距離 S_n をかけることにより求めている。

そこでまず、エネルギー E_n を持つ入射電子の散乱点から次の散乱点までの移動距離について述べる。試料内部における入射電子の平均自由行程は、

$$\lambda_e = \frac{A}{N_A \rho \sigma_e} \quad (1)$$

で表わされる。(1)式における σ_e は電子の全散乱断面積で、Murata 等[2][3]の式を用いている。

$$\sigma_e = \frac{\pi Z(Z+1)e^4}{4\beta(\beta+1)E_n^2} \quad (2)$$

(2)式において β はスクリーニングパラメーターでいくつかの評価がなされているが、今回は Nigam 等[4]の式を用いて、

$$\beta = \frac{5.44}{V} Z^{2/3} \quad (3)$$

とした。(3)式において V は加速電圧である。以上より平均自由行程は、

$$\lambda_e = \frac{\beta(\beta+1)4E_n^2 A}{\pi N_A \rho Z(Z+1)e^4} \quad (4)$$

となる。そこで入射電子が $(n-1)$ 回目の散乱から n 回目の散乱までに距離 S_n だけ移動する確率を R_1 とすると、

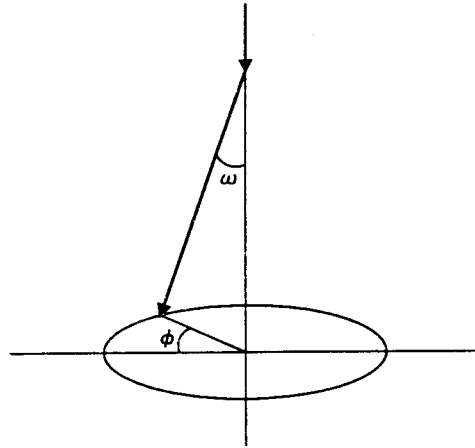
$$R_1 = \exp\left(-\frac{S_n}{\lambda_e}\right) \quad (5)$$

と表わせる。そこで(5)式より入射電子の散乱点から次の散乱点までの移動距離 S_n は、

$$S_n = -\lambda_e \ln R_1 \quad (6)$$

となる。(6)式において確率 R_1 を0~1までの一様乱数としている。

次に散乱角について述べる。散乱角については、図IV.1.3に示すように、散乱前の進行方向を軸として、離散角 ω と回転角 ϕ とで定義される。



図IV.1.3 散乱角

モンテカルロシミュレーションでは、次の散乱点はどの方向かという確率に一様乱数を対応[2][3]させている。すると、図IV.1.3における散乱角はそれぞれ、

$$\omega = \cos^{-1}\left(1 - \frac{2\beta R_2}{1 + \beta - R_2}\right) \quad (7)$$

$$\phi = 2\pi \times R_3 \quad (8)$$

と表わすことができる。(7)、(8)式の R_2 、 R_3 にそれぞれ0から1までの異なる乱数を発生させることで散乱角が求まる。

以上の式を用いて電子の散乱点の座標を求めていくわけであるが、次に、電子が試料中を移動していく過程で失っていくエネルギーについて考える。電子が $(n-1)$ 回目の散乱から n 回目の散乱までに距離 S_n だけ移動するとすると、その間に電子の失うエネルギーは、

$$\Delta E = S_n \left(-\frac{dE}{dS}\right) \quad (9)$$

とおける。 $(-dE/dS)$ は電子が単位移動距離あたりに失うエネルギーで阻止能と呼ばれるものである。今回のシミュレーションでは Bethe の阻止能[5]を用いた。

$$\left(-\frac{dE}{dS}\right)_{\text{Bethe}} = \frac{2\pi e^4 Z N_A \rho}{mv^2 A} \left(\ln \frac{mv^2 E_{n-1}}{2I^2(1-\beta^2)} - \left[2\sqrt{1-\beta^2} - (1-\beta^2) \right] \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} \left(1 - \sqrt{1-\beta^2} \right)^2 \right) \quad (10)$$

(10)式において、 I はイオン化エネルギーで、Berger と Seltzer[6]の理論によるもので、

$$I = 9.76Z + 58.5Z^{-0.19} \quad [\text{eV}] \quad (11)$$

とおける。また、 β は相対論を含む補正項で、

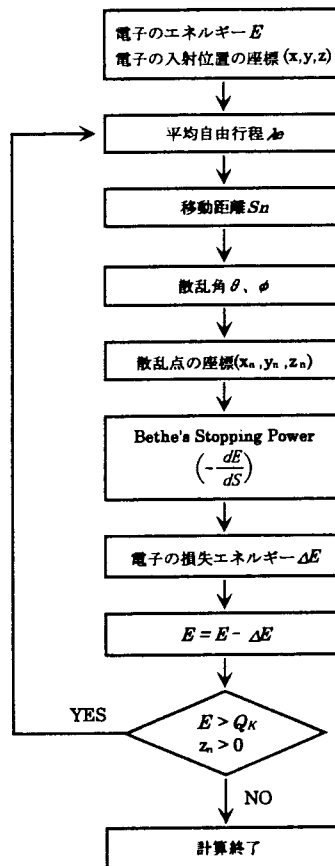
$$\beta = v/c = \sqrt{1 - \left(1 + E_{n-1}/mc^2\right)^{-2}} \quad (12)$$

とおける。よってこれらの式から、 n 回目の散乱後の電子のエネルギーは

$$E_n = E_{n-1} - \Delta E \quad (13)$$

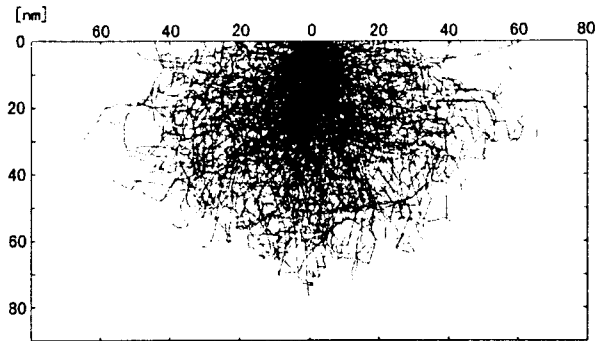
となる。

4.2.2 電子の散乱シミュレーションプログラムのアルゴリズムとその評価



図IV.14 電子の散乱過程シミュレーションのフローチャート

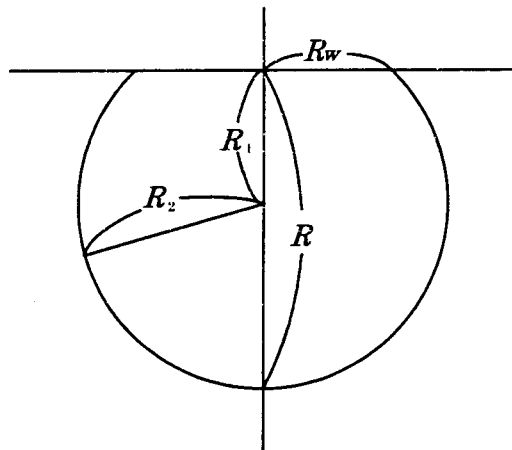
4.2.1 の理論に基づき、シミュレーションプログラムの開発を行った。次にそのアルゴリズムを示す。 Q_K は K 殻の励起エネルギーである。この計算を入射電子の数だけ繰り返す。そこで、実際に図IV.1.4 のアルゴリズムに従って入射電子の散乱過程を求めた結果を図IV.1.5 に示す。



図IV.1.5 入射電子のエネルギー 2keV 時の Si における電子の拡散領域

図IV.1.5 において入射電子のエネルギーは 2keV、入射電子数は 500 個、試料元素は Si である。また、電子は全て原点に入射した。横軸は横方向の電子の広がりを、縦軸は試料内部における深さ方向の電子の広がりを表している。

次に、この計算の評価を行う。電子の拡散領域については図IV.1.6 のようなモデルに基づき、以下のような式[7]が挙げられている。



図IV.1.6 入射電子の拡散モデル

$$R = \frac{2.76 \times 10^{-11} A V^{5/3} (1 + 0.978 \times 10^{-6} V)^{5/3}}{\rho Z^{8/9} (1 + 1.957 \times 10^{-6} V)^{4/3}} \quad (cm) \quad (14)$$

$$R_1 = \frac{1+2\gamma-0.21\gamma^2}{2(1+\gamma)^2} R \quad (15)$$

$$R_2 = R - R_1 \quad (16)$$

$$R_w = \frac{1.1\gamma}{1+\gamma} R \quad (17)$$

$$\gamma = 0.187Z^{2/3} \quad (18)$$

このモデルでは、入射電子は深さ R_1 まで直線的に進み、そこから半径 R_2 の球状に等方散乱をする。その時の電子の最大侵入深さを R 、試料内部から表面へ脱出する背面散乱電子の表面上の発生半径を R_w としている。図IV.1.5 のシミュレーション結果と同じ条件を仮定して、以上の式を用いて各値を求めると、 $R = 81.426 \text{ nm}$ 、 $R_1 = 27.358 \text{ nm}$ 、 $R_2 = 54.068 \text{ nm}$ 、 $R_w = 54.068 \text{ nm}$ となる。図 4.3 において各値は、 $R = \text{約}75 \text{ nm}$ 、 $R_1 = \text{約}30 \text{ nm}$ 、 $R_2 = \text{約}40 \text{ nm}$ 、 $R_w = \text{約}20 \text{ nm}$ と考えられる。今回のシミュレーションでは電子の入射位置が 1 点であったため、電子の横方向の広がりを実験よりも小さくなったと考え、今回開発したプログラムにより得られる電子の拡散領域は妥当であると思われる。

4.2.3 STM-AES・XMAにおける試料内部での電子の拡散領域

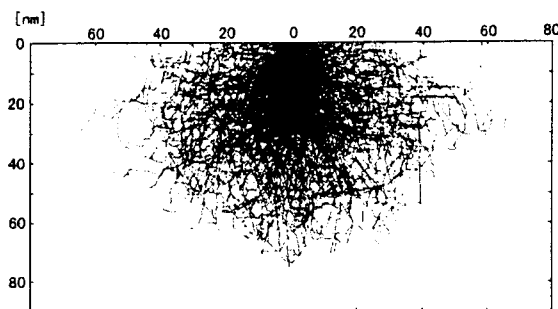
先に述べたように STM-AES・XMA は、STM の探針から試料表面に電子を照射することにより発生するオージェ電子や特性 X 線を検出することで元素分析を行うという方法である。そこで主な元素の吸収端及び特性 X 線とオージェ電子のピークの位置を表IV.1.1 に示す。

表IV.1.1 各元素における吸収端及び特性 X 線とオージェ電子のスペクトル

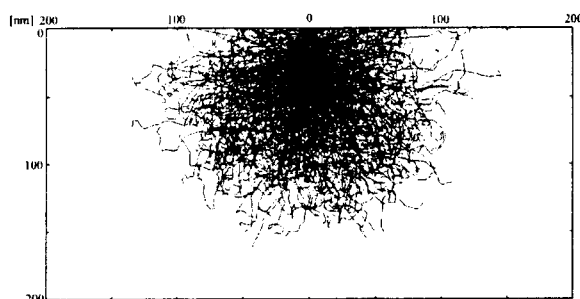
元素記号	殻	吸収端[keV]	特性 X 線[keV]	オージェ電子[eV]
B	K	0.188	0.183	179
C	K	0.284	0.277	272
N	K	0.402	0.392	379
O	K	0.532	0.525	503
Si	K	1.839	1.740	92
Al	K	1.560	1.487	68
Cu	L	0.932	0.930	920
P	K	2.149	2.014	120
Au	M	3.425	2.121	2024

STM-AES・XMA では、Al や Cu、Au 等の金属元素や、軽元素の元素分析を主な目的としている。表IV.1.1 よりこれらの元素の分析を行うには、5keV のエネルギーを持った電子を入射すれば十分であると考えられる。そこで入射電子のエネルギー 2keV、3keV、

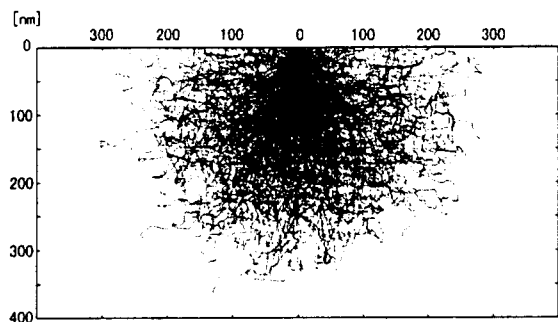
5keV時における電子の拡散領域の計算結果を図IV.1.7、図IV.1.8、図IV.1.9に示す。



図IV.1.7 入射電子のエネルギー 2keV 時の Si における電子の拡散領域



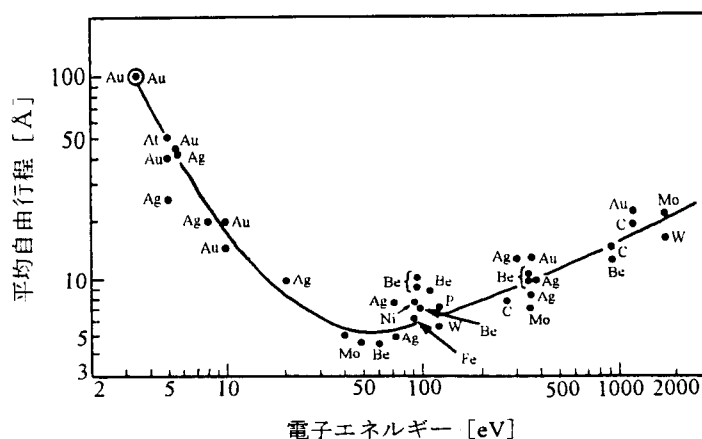
図IV.1.8 入射電子のエネルギー 3keV 時の Si における電子の拡散領域



図IV.1.9 入射電子のエネルギー 5keV 時の Si における電子の拡散領域

これらの図はそれぞれ入射電子のエネルギーが 2keV、3keV、5keV の時の電子の拡散領域で、入射電子数は全て 500 個、試料元素は Si である。図IV.1.5 と同様、横軸は電子の横方向の広がりを、縦軸は深さ方向の広がりを表している。これらの図から、電子の拡散領域はかなり広いことがわかる。ここで、電子の拡散領域から STM-AES、STM-XMA の分析領域を推定する。図IV.1.10 から、Si におけるオージェ電子の検出深さは約 0.6nm (Si におけるオージェ電子エネルギー：92eV) である。入射電子のエネルギーが 2keV の時、表面からの深さが 0.6nm の位置における電子の横方向の散乱領域は、直径約 0.5nm となる。よって、STM-AES の分析領域は、STM の探針の先端半径が約 20nm であることを考慮しても、横方向に約 40nm、深さ方向に約 0.6nm と、非常に狭い範囲である

と考えられる。ところが STM-XMA の分析領域は、横方向には約 60nm、縦方向には約 40nm とバルクの情報も含まれることになると考えられる。しかし、これはあくまで分析領域の問題であって、予め異種原子の吸着位置を正確に STM によって観察しておけばその原子の特性 X 線のピークと周辺およびバルクの原子から発生する特性 X 線のピークの違いから、原子 1 個の元素分析は十分可能であると考えられる。



図IV.1.10 各元素における電子の平均自由行程

4.3 X線発生過程シミュレーション

4.3.1 連続X線について

次に Z.-J.Ding, R.Shimizu, K.Obori 等の理論に従って 4.2 で求めた電子の拡散領域から発生する連続 X 線スペクトルについてシミュレーションを行った。これは理論も確立しており、実験データとも定量的に一致することが示されている[1]。本シミュレーションでは、4.2 で求めた電子の散乱の軌道を 0.1nm づつに分割し、0.1nm 進むごとの電子のエネルギーと表面からの深さを求めることにより連続 X 線に関する制動放射断面積を求め、その値を用いて連続 X 線スペクトルを求める。発生する連続 X 線のスペクトルは Rao-Sahib, Wittry によると、

$$\frac{dI}{d(h\nu)} = \frac{N_A \rho}{A} \int_{E_p}^{h\nu} \frac{d\sigma}{d(h\nu)} \left(\frac{dE}{ds} \right)^{-1} dE \quad (19)$$

I : X線フォトンの数

$h\nu$: X線フォトンのエネルギー

N_A : アボガドロ数

ρ : 試料の密度

A : 試料の原子量

σ : 制動放射断面積

で表わされる。

(19)式において、制動放射断面積 σ は連続 X 線の発生に関する断面積で、 σ の X 線フォトンのエネルギー $h\nu$ 、立体角 Ω による二階微分は

$$\frac{d^2\sigma}{d(h\nu)d\Omega} = \frac{\sigma_x(1 - \cos^2\theta) + \sigma_y(1 + \cos^2\theta)}{(1 - \beta \cos\theta)^2} \quad (20)$$

で表わされる。(20)式において θ は電子の進行方向に対する X 線フォトンの進行角度である。また β は相対論を含む補正項で

$$\beta = v/c = \sqrt{1 - (1 + E/mc^2)^{-2}} \quad (21)$$

とおける。(20)式において制動放射断面積 σ の電子の進行方向の成分は、

$$\sigma_x = \frac{0.252 + a(Q - 0.135) - b(Q - 0.135)^2}{U(h\nu)} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} a &= 1.47B - 0.507A - 0.833 \\ b &= 1.70B - 1.097A - 0.627 \\ A &= \exp(-0.2230U) - \exp(-57.0U) \\ B &= \exp(-0.0828U) - \exp(-84.9U) \end{aligned} \quad (23)$$

と表わせる。この式において Q 、 U 、 E は、

$$Q = h\nu/E, \quad U = V/Z^2, \quad E = 0.2998V \quad (24)$$

V は CGS 単位系で表わされた電子の加速電圧である。

同様に、制動放射断面積 σ の電子の進行方向に対して垂直成分は、

$$\sigma_y = \frac{-g + h/(Q + f)}{U(h\nu)} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} f &= \frac{-0.214y_1 + 1.21y_2 - y_3}{1.43y_1 - 2.43y_2 + y_3} \\ g &= (1 + 2f)y_2 - 2(1 + f)y_3 \\ h &= (1 + f)(y_3 + g) \\ y_1 &= 0.22[1 - 0.39 \exp(-26.9U)] \\ y_2 &= 0.067 + 0.023/(U + 0.75) \\ y_3 &= -0.00259 + 0.00776/(U + 0.116) \end{aligned} \quad (26)$$

とおける。特に、 $U < 0.0604$ のとき、両成分は以下の式に近似できる。 $(0.2 < Q < 1)$

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \exp(a_x) \\ \sigma_y &= \exp(a_y) \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} a_x &= (-1.019040 + 0.1460140Q - 0.501077Q^2) \ln U \\ &\quad - 1.483110 + 0.9474840Q - 0.3500140Q^2 \\ a_y &= (-0.882129 + 0.0366934Q - 0.3396460Q^2) \ln U \\ &\quad - 1.040880 - 1.8635500Q - 0.7230680Q^2 \end{aligned} \quad (28)$$

また、 $Q < 0.2$ のとき、 σ_x 、 σ_y にそれぞれ以下の f_x 、 f_y をかける。

$$f_x = 1 - 0.567 \exp(-20Q) \quad (U > 0.064) \quad (29)$$

$$f_y = \begin{cases} 1 \\ 1 - (-0.55 + 4.83U) \exp(-20Q) \end{cases}$$

以上の式から制動放射断面積を求める。

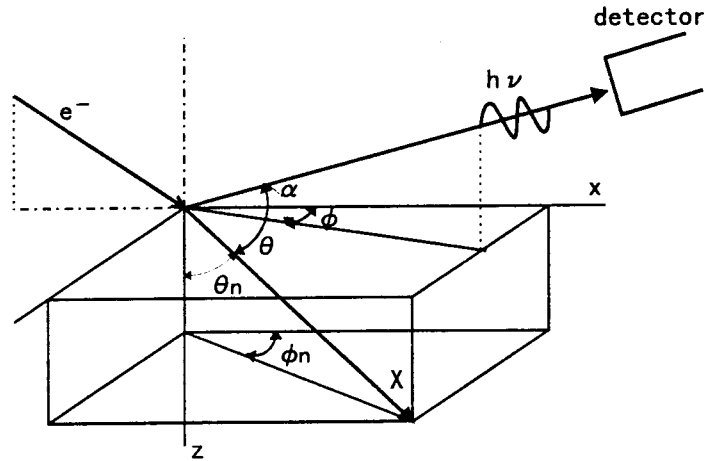
また、X線強度のエネルギーと深さの二階微分は、

$$\frac{d^2 I}{d(h\nu)d(\rho z)} \equiv I_{m,n} = \frac{N_A \rho}{A} \left(\frac{d^2 \sigma}{d(h\nu)d\Omega} (h\nu_m, E_n, \theta) \right) \frac{s_n}{\rho \Delta z} \Delta \Omega \quad (30)$$

となる。 $h\nu_m$ は、 m 番目に高いX線フォトンエネルギーである。また、 $\Delta \Omega$ はX線検出器の位置と大きさによって決まる検出立体角である。 θ は図IV.1.11における各角度を用いて、

$$\cos \theta = \cos \alpha \sin \theta_n \cos(\phi_n - \phi) - \sin \alpha \cos \theta_n \quad (31)$$

とおける。以上より、(30)式を深さ方向に積分することにより連続X線スペクトルを求めることができる。



図IV.1.11 モンテカルロシミュレーションにおける電子の軌道に対する角度の定義

4.3.2 試料及びX線検出器の窓材によるX線の吸収

X線スペクトルを求める際、試料及びX線検出器の窓材によるX線の吸収を考慮する必要がある。窓材の吸収係数、密度、厚さをそれぞれ μ' 、 ρ' 、 t とする。また、試料の吸収係数を μ とすると、(30)式を深さ方向に積分したものは、

$$\frac{dI}{d(h\nu)} = \exp(-\mu' \rho' t) \int_0^\infty \frac{d^2 I}{d(h\nu)d(\rho z)} \exp(-\mu \rho z \csc \alpha) d(\rho z) \quad (32)$$

または、

$$I_m = \exp(-\mu' \rho' t) (\rho \Delta z) \sum_n I_{m,n} \exp(-\mu \rho n \Delta z \csc \alpha) \quad (33)$$

と表わすことができる。

4.3.3 特性 X 線について

次に、特性 X 線のスペクトルに関しては、その発生に関する K 殻のイオン化断面積 Q_K を次式のように定義して使用した[8]。

$$Q_K(E) = \frac{0.7\pi e^2}{E_K^2 U} \ln\left(\frac{4U}{1.65 + 2.35 \exp(1-U)}\right) \quad (34)$$

この式において、 E_K は K 殻の電子の持つポテンシャルエネルギー、 U は E/E_K である。よって (34) 式を (30) 式に代入することにより、各層における X 線スペクトルを求める (30) 式は次のようになる。

$$\frac{d^2 I}{d(h\nu)d(\rho z)} = \frac{N_A \rho}{A} \left(\frac{d^2 \sigma}{d(h\nu)d\Omega} + \frac{\omega Q_K(E)}{4\pi h\nu} \right) \frac{S_n}{\rho \Delta z} \Delta \Omega \quad (35)$$

この式において、 ω は特性 X 線の蛍光収率である。右辺 () 内の第 2 項は特性 X 線に関する項である。プログラム上では、入射電子のエネルギーが K 殻を励起できるだけのエネルギーを持っているときだけこの項の計算を行うようにしている。

4.3.4 X 線スペクトルの計算結果とその評価

そこで本シミュレーションにより X 線スペクトルの計算を行い、EPMA (Electron Probe Micro Analysis) の実験結果との比較を行った[9]。EPMA の実験条件は、加速電圧 2kV、照射電流 0.5nA、測定時間 100s、試料元素 Si、X 線検出器の窓材は高分子有機膜である。この時の実験結果を図 IV.1.12 に示す。この時、電子 1 個に対して発生する X 線光子のカウント数は、1.3keV の X 線光子に注目すると 8×10^{10} (counts/個) となる。次に、本シミュレーションを用いて同様の条件で計算を行った。その時の計算結果を図 IV.1.13 に示す。

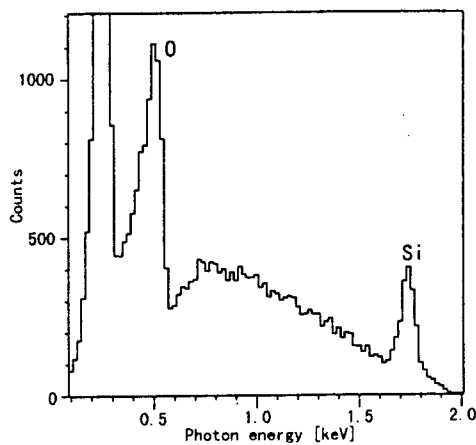


図 IV.1.12 EPMA による実験結果

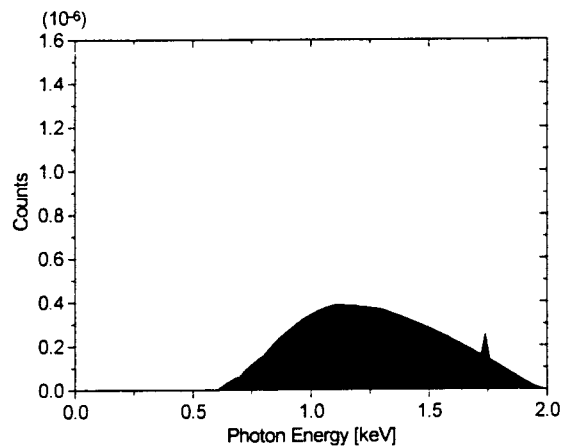


図 IV.1.13 シミュレーション結果

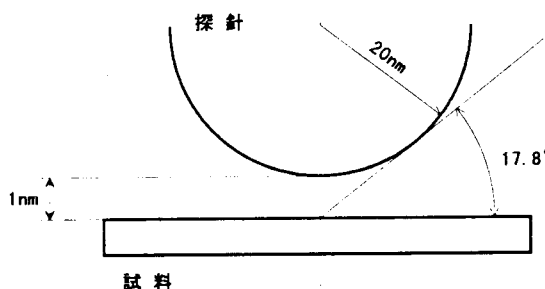
計算条件は入射電子のエネルギー 2keV、入射電子数 1000 個、試料元素 Si、X 線検出器の窓材は Be である。この時、電子 1 個に対して発生する X 線フォトンのカウント数は 1.3keV の X 線フォトンに注目すると 3.7×10^{-10} (counts/個)となり、定量的におよそ一致することがわかる。ここで、1.3keV の X 線フォトンに注目したのは、有機高分子の吸収係数と Be の吸収係数が 1.3keV の X 線フォトンに対してほぼ等しくなるからである。実験により得られた X 線スペクトルと計算により得られた X 線スペクトルの形に違いがある理由として、残念ながら EPMA の実験における真空度が非常に悪く、試料表面に炭素や酸素などの不純物が多く付着しているため、これらの特性 X 線スペクトルが検出されたことと、窓材の吸収係数が有機高分子と Be では異なることなどが考えられる。従って、STM-XMA では、超高真空で分析を行うため、また窓材には Be を使用していることから、その実験結果は連続 X 線に関してはほぼ一致するものと考えられる。ただし、特性 X 線に関しては特性 X 線の発生に関するイオン化断面積の本プログラムへの組み込み方に問題があるため、今後検討する必要がある。

5. オージェ電子および X 線の検出角度依存性 (日本電子株式会社)

5.1 オージェ電子および X 線を検出する際の問題点

STM-AES や STM-XMA を開発するにあたって、4 ではモンテカルロ法を用いたシミュレーションによる試料表面における分析領域の検討を行った。しかし、実際の探針を用いて STM-AES・XMA を行う場合、探針と試料が 1nm と非常に接近しているために、試料表面から発生するオージェ電子や X 線の検出角度が非常に限られてくる。そこで、表面から低角度の領域で検出したオージェ電子や X 線の検出量や角度依存性を、市販のオージェ電子分光装置や X 線分光分析装置を用いて調べる必要がある。

一般に STM では、W ワイヤを電解研磨によって先端曲率半径 20nm 程度まで尖らせた探針を使用している。その探針を用いた場合、その検出角度は図 IV.1.14 のようになる。



図IV.1.14 探針－試料間の位置関係と検出角

探針曲率半径が 20nm 以上あるために、STM-AES・XMA では、検出角度は表面から 17.8° 以下に制限されると考えられる。特にオージェ電子の場合には、探針と試料の間のこの検出角が非常に大きな問題となるために、予備実験を行った。

5.2 試料表面の低角度領域におけるオージェ電子の検出角度依存性

5.2.1 実験装置および実験方法

オージェ電子の検出角度依存性を調べる実験は、日本電子(株)製の JAMP-7800 で行った。JAMP-7800 は、 LaB_6 の電界放射型電子銃を使用しており、横分解能については最高で二次電子像で 8nm、オージェ電子分析で 35nm の分解能を出すことが可能である。またチャンパー内の雰囲気は $5 \times 10^{-8} \text{Pa}$ の超高真空中で、試料ステージの可動範囲は $x, y \pm 10 \text{mm}$ 、 z は $\pm 6 \text{mm}$ 、回転角・傾斜角はともに電子線に対して 360 度回転がそれぞれ行なうことができる。また、検出器の取り込み角は試料上の一点から約 10° の領域でオージェ電子の検出が可能となっている。オージェ電子のエネルギー分析は、静電半球型アナライザーを用いて、チャンネルトロンによる多重検出法で検出する。電子強度はパルスカウンタ法と電流検出法ができ、今回の実験はパルスカウンタ法を用いた。エネルギー分析が可能な範囲は $0 \sim 3000 \text{eV}$ で、その分解能は $0.05 \sim 0.5\%$ である。

今回の実験における試料、電子ビーム、検出器での系の模式図を図 IV.1.15 に示す。電子ビームと検出器の角度は 55° で固定とし、試料表面と検出器との間の角度を θ とする。ここでは試料を回転・傾斜させることで、検出器と試料表面の角度を変化させた。

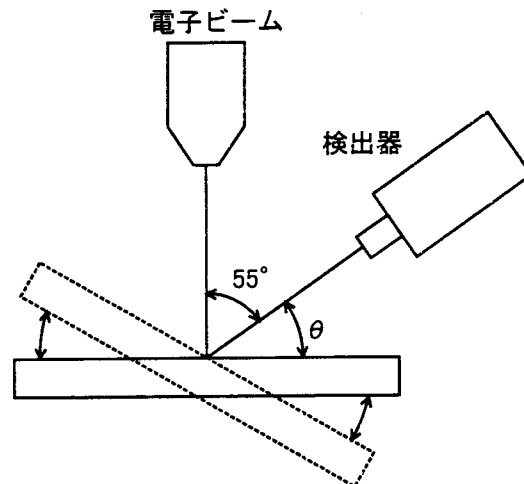


図 IV.1.15 オージェ電子検出角度依存性を調べる実験における試料、電子ビーム、検出器の位置関係

試料は $\text{Si}(111)$ 面を使用し、その Si の LVV 遷移過程のオージェ電子スペクトルピーク (92eV) に注目した。実験雰囲気は $8.8 \times 10^{-5} \text{Pa}$ の高真空中で、アルゴンイオンスパッタリングにより試料の清浄表面を確認し、電子ビーム径は加速電圧にもよるが約 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ で試料上の 1 点に照射して、オージェ電子の検出実験を行った。

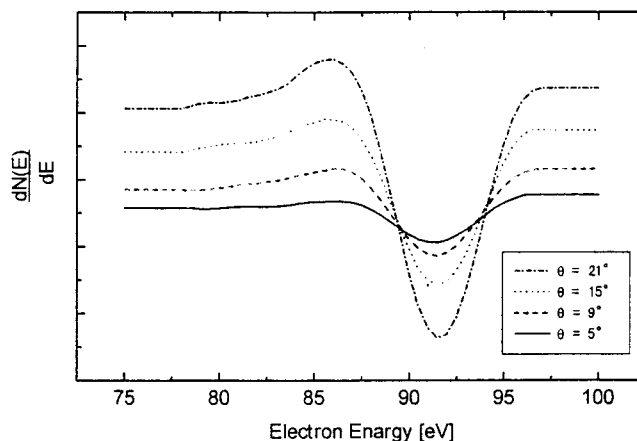
5.2.2 実験結果および考察

STM-AES を行うときは、探針から照射する電子の運動エネルギーが小さければ小さいほど、試料表面に与えるダメージが小さくなると考えられるので、低加速電圧 ($200 \sim 500 \text{V}$) での、検出角度依存性を調べた。この実験では、試料表面と検出器の角度を変化させると同時に入射電子ビームと試料の相対角度も変わり、電子ビームが照射される面積が変化するため、検出されるオージェ電子の相対発生量が変化する。一次電子の試料に対す

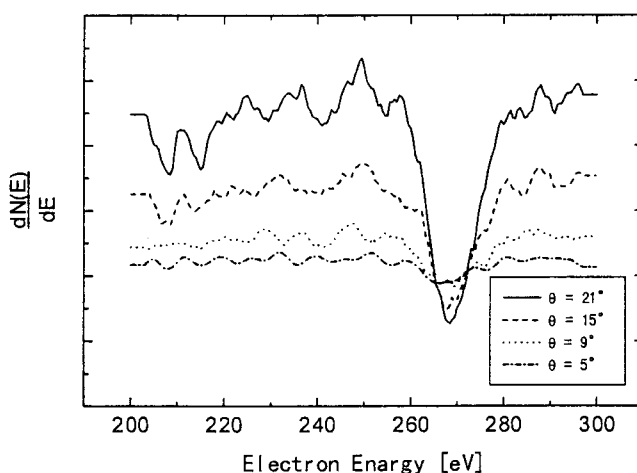
る入射角($\theta = 35^\circ$)が変化すると、一般にはオージェ電子の発生量が $1/\cos(\theta - 35^\circ)$ で変化することがわかっている。そこで、以下に示すデータは一次電子線の入射角が試料に対して変化することによるオージェ電子の検出量の変化を補正して求めた。

図IV.1.16 と図IV.1.17 はそれぞれ Si と HOPG(グラファイト)表面から発生した電子のエネルギーの微分スペクトルである。Si は LMM ピーク 92eV、C は KLL ピーク 272eV のピークに注目した。

これらの結果をみると、入射電子の運動エネルギーが 200eV や 500eV でもオージェ電子は Si や C 表面から 5° の低角度においても検出できることがわかる。しかし、そのピークに対する S/N 比は低角度になればなるほど小さくなり、その検出は難しくなっていることもわかる。これは、低角度で検出されるオージェ電子は、高角度で検出されるオージェ電子に比べて試料内部をより長く通過する必要があるため、原子または電子の影響を大きく受け、その量が減少すると考えられる。この影響のために、図IV.1.16 と図IV.1.17 では、低角度におけるオージェ電子の検出量が減少し、その結果として S/N 比が悪くなっている。



図IV.1.16 Si 表面からのオージェ電子検出角度依存性
(加速電圧 200V,入射電流 0.27nA)



図IV.1.17 HOPG 表面からのオージェ電子検出角度依存性
(加速電圧 500V,入射電流 50nA)

5.3 試料表面の低角度領域における特性 X 線の検出角度依存性

5.3.1 実験装置および実験方法

X 線の検出角度依存性を調べる実験は、高真空用電子顕微鏡に OXFORD 社製のエネルギー分散型 X 線分光器(Link ISIS)を取り付けた装置で行った。このエネルギー分散型 X 線分光器は、窓材が有機材料によって構成されているため、分解能として 133eV 以上のエネルギー感度を持ち、Be 以上の原子番号の元素の分析を可能としている。この検出器は、試料上の一点から 3.7° の角度で X 線の検出が可能となっている。また、この装置は X 線分光を目的としているため、油拡散ポンプを使用し、真空度に関しては 10^{-3}Pa 程度の真空で分析するように設計されている。そのため長時間一点に電子ビームを照射して分析を行おうとすると、試料表面と雰囲気に含まれる不純物とが反応し、汚染されてしまう。そこで、今回の実験では、電子ビーム径を数 μm に絞った上で、試料表面上の $60\mu\text{m} \times 45\mu\text{m}$ の広い領域をスキャンしながら、その領域から発生する平均的な X 線についての検出角度依存性を調べた。実験としては、試料を回転させて、検出器に X 線が検出されなくなったところを θ の 0° とし、 θ の回転角と X 線の検出量との関係を調べた。今回の実験における試料、電子ビーム、検出器の位置関係を図 IV.1.18 に、その結果の一例を図 IV.1.19 に示す。

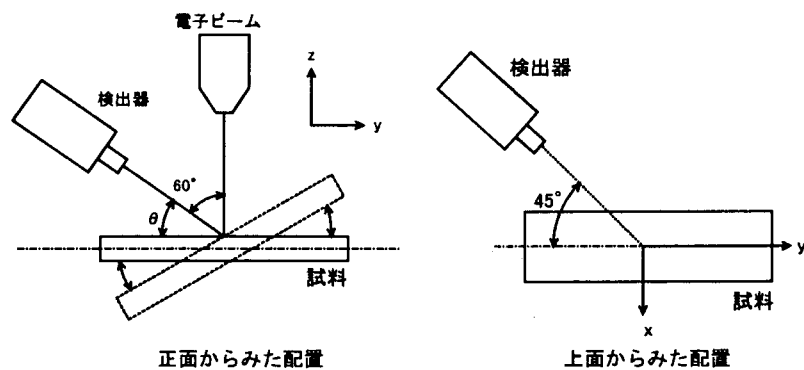


図 IV.1.18 正面からみた配置
上面からみた配置
X 線検出角度依存性を調べる実験における試料、電子ビーム、検出器の位置関係

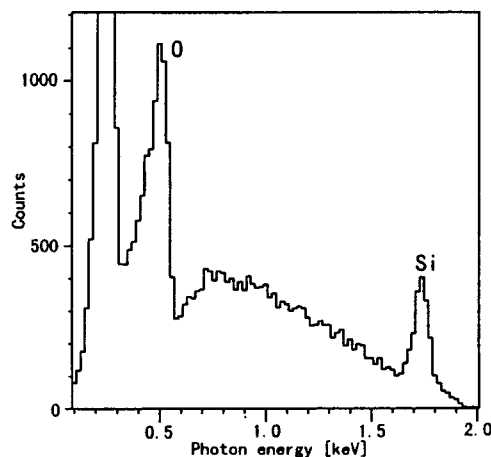
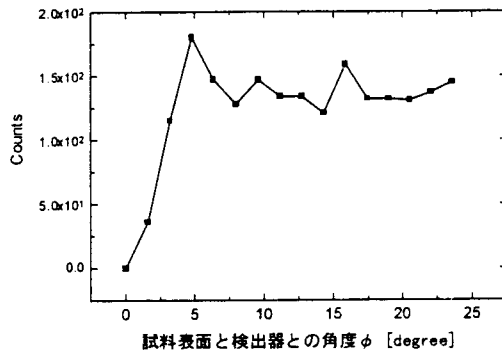


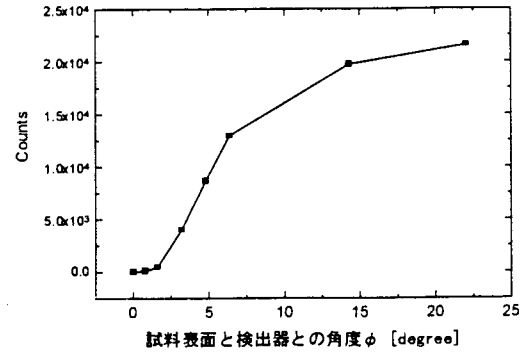
図 IV.1.19 加速電圧 2kV, 0.27nA で電子を入射したときに Si 表面から検出された X 線スペクトル ($\theta = 32^\circ$, 100s)

5.3.2 実験結果および考察

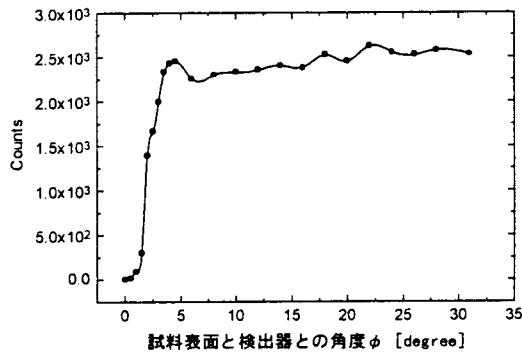
試料としてはオージェ電子の検出角度依存性を調べた時と同様、Si とアモルファス炭素を用いて実験を行い、図IV.1.18 に示したように検出器の方向と試料の回転(θ)方向のずれを計算で補正して試料表面からの角度(ϕ)に変換して、その時の検出量に関する依存性を調べた。それぞれの特性 X 線ピーク(Si:1.74keV, C:277eV)に注目し、そのカウント数と試料表面からの角度 ϕ との関係調べた。



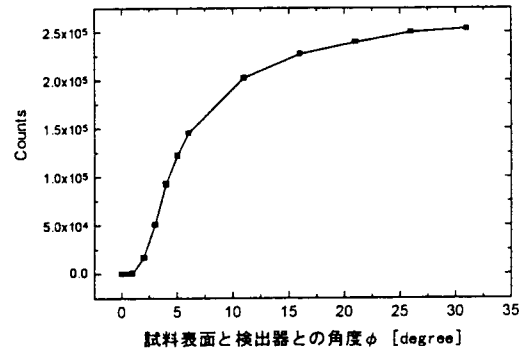
図IV.1.20 入射電子(500V,0.27nA)で 100s における C の特性 X 線角度依存性



図IV.1.21 入射電子(5.0kV,0.27nA)で 100s における C の特性 X 線角度依存性



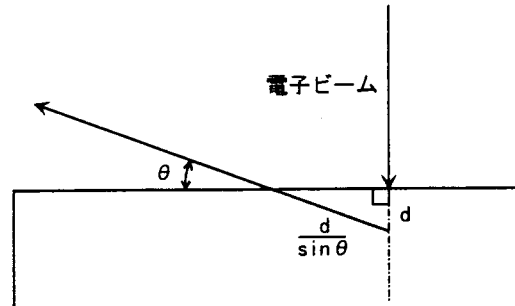
図IV.1.22 入射電子(2.0kV,0.50nA)で 100s における Si の特性 X 線角度依存性



図IV.1.23 入射電子(15.0kV,0.50nA)で 100s における Si の特性 X 線角度依存性

その結果を図IV.1.20～図IV.1.23に示す。この結果をみると、Si および C 試料とも入射電子線の加速電圧が高いと検出角度が大きくなるにつれて、検出量が増加することがわかる。しかし、低加速電圧の場合には、検出角度によらず一定の X 線の量が検出されている。これに関しては、次のように考えられる。試料表面に入射した電子が深さ d の位置で X 線を発生させたとすると、図IV.1.24 に示したように検出される前に試料内部を $d/\sin\theta$ の距離進まなければならない。つまり、試料表面から低角度で X 線を検出しようとする、試料内部を通過する距離が長くなるために、通常、検出量は減少する。ここで 2kV 以下

の加速電圧で電子を入射したとすると、4で述べたように深さ数 10nm 程度の非常に浅い表面で X 線が生じるため、検出角度を低くしたとしても試料内部からほとんどの X 線が脱出でき、一定量の X 線が検出されたと考えられる。しかし、高加速電圧で入射した電子は、100nm 以上の深いところまで電子が侵入して X 線を生じさせるため、透過力のつよい X 線でも検出角依存性が生じたと考えられる。



図IV.1.24 X線が試料内部を通過する距離

5.4 検出角度依存性からみた STM-AES と STM-XMA の比較

以上の検出角度依存性に関する基礎実験をふまえて、STM-AES と STM-XMA を比較すると次のようになる。

[STM-AES] では

- ・プローブとなる入射電子のエネルギーは 1.5keV 以下で十分である。
- ・その原理より、試料表面から数 nm の極表面からのオージェ電子のみを計測することができる。
- ・軽元素におけるオージェ電子の発生確率が高く、表面における吸着やその他の反応過程などの軽元素が関わる分析に適している。
- ・検出角度依存性があり、試料表面から 17.8° 以下の低角度でオージェ電子を検出する場合、S/N 比が悪くなる。
- ・オージェ電子は荷電粒子であるために、探針にパルス印加した後の探針-試料間の過渡応答電圧の影響を大きく受けるために、そのエネルギースペクトル分析が困難となる。

[STM-XMA] では、

- ・プローブとなる入射電子のエネルギーは、分析する元素にもよるが、数 keV 必要となる。
- ・高エネルギーの電子を一次電子として入射するために、試料内部の深いところで X 線が生じるために、試料表面の情報とバルクの情報を含めた形でスペクトルが得られる。
- ・X 線は原子番号の大きな重金属に対して発生確率が高く、試料表面にある重金属の元素分析に適している。
- ・検出角度依存性が少なく、試料表面から 17.8° 以下の低角度でも X 線の検出は容易である。
- ・X 線が電磁波であるために、探針-試料間の電圧に影響されることなく、X 線が検出されるために、そのエネルギースペクトルの分析は容易である。

以上のことを考察すると、目的とする表面元素分析という観点では、STM-AES が優っているが、発生してくるオージェ電子を検出することが困難であることがわかる。反対に STM-XMA については、入射電子のエネルギーを数 keV にするために、バルク内部の情報も多く含まれるものの表面に吸着された異種原子の検出は可能であると考えられ、さらに発生した X 線の検出もオージェ電子に比べると容易であることがわかる。これより、STM-AES・XMA を開発するにあたって、探針に高電圧パルスを印加するシステムの設計制作および試料表面からのオージェ電子や X 線が検出できるかどうかの可能性を追求するためには、最初に STM-XMA の開発を行い、その可能性が見いだせた後に STM-AES の開発を行うこととした。以下、本研究では STM-XMA の開発を行う。

6. STM-XMA 実験装置の試作

(日本電子株式会社)

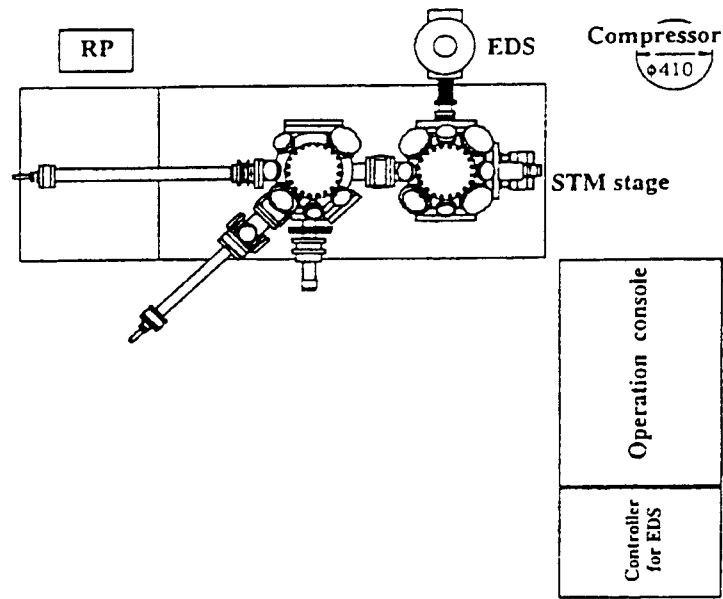
6.1 STM-XMA 装置の開発項目

装置全体の概要を図 IV.1.25 に示す。本装置は、超高真空対応 STM 装置をベースに新しく超高真空対応エネルギー分散型 X 線分光装置 (Energy Dispersive Spectroscopy : EDS) を開発して装着する。この EDS の検出感度を向上させるためには、いかに検出器を試料の発生源に近づけることができるかが重要である。また、STM では原子レベルでの観察を基本としており、このような装置では外部からの振動 (床振動や音響振動) を避けるために、極めて柔らかな電流ケーブルにて外部と接続されている。このため外部からの振動伝搬を抑えつつ、高圧パルスを印加する技術開発が重要である。

6.2 STM 部及び X 線検出器の開発

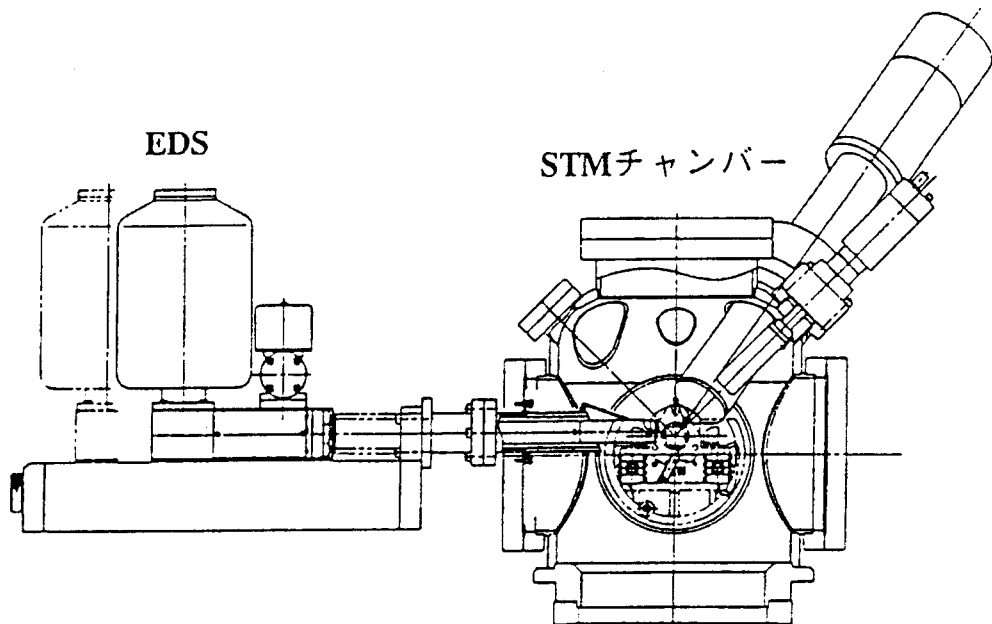
6.2.1 装置構成

図 IV.1.25 に全体の装置構成を示す。装置は、3 室独立排気構成として清浄な試料表面を長時間確保するため超高真空対応 (1×10^{-8} Pa) とし、試料搬送や探針交換時に各チャンバーの真空が劣化しない構造にしている。装置は全体が 1.8 Hz 前後に共振点を有するエアーマウントの防振機構の上に搭載されており、床からの振動の伝搬を抑えている。また、真空排気のシーケンスは全て自動化されており像観察までのプロセスを簡略化できるようにしている。また原子スケールでの像観察が要求される STM のステージには、電子顕微鏡並みの安定性や観察位置のナノメートル制御、広い観察領域を確保するための面内移動機構などが必要である。本ステージでは、熱膨張がステージ中心から同心円状に起こるように設計されており、STM 像の観察位置がこのステージの中心近傍であり、試料温度可変時でも STM 像観察は極めて安定に行える。また種々の機能を付加するとステージの構造が複雑になり系の固有振動数が劣化して耐振性を悪化させるが、本ステージではスプリングを適切に配置することで補正している。超高真空対応エネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS) は、本研究のために新たに超高真空対応の装置を開発した。取付は STM 像観察室の後ろ側から装着されており、リトラクト機構により退避可能な構造となっている。

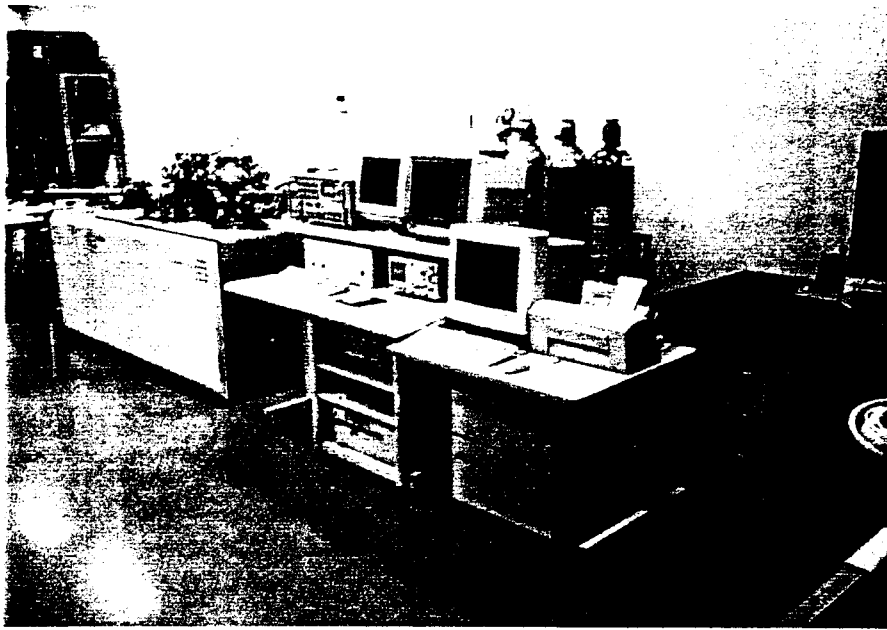


図Ⅲ.5.25 開発した STM-XMA 装置の全体構成

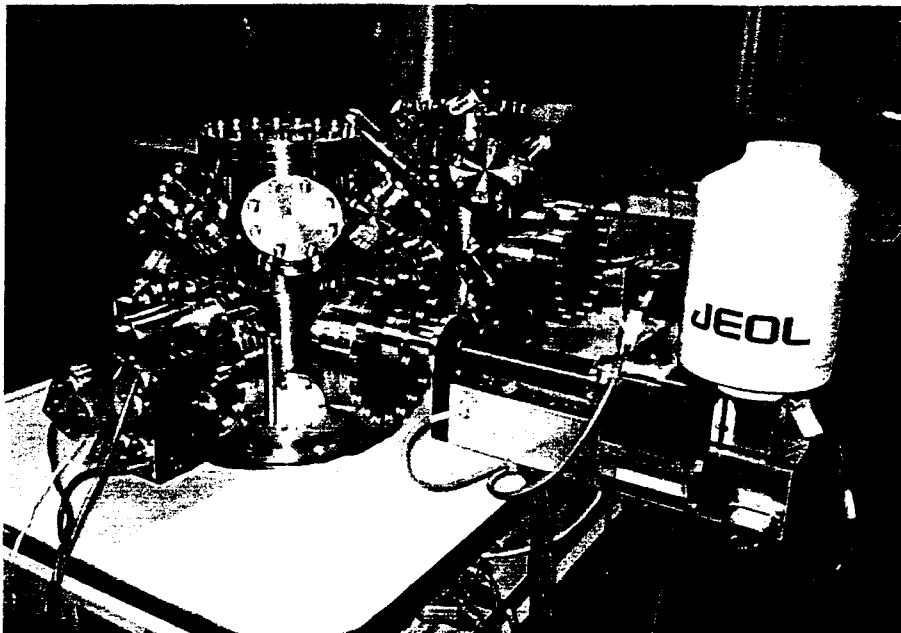
図Ⅲ.5.26 は、STM 像観察室に EDS を装着したときの断面図であり、試料近傍 20mm まで近づけられる構成となっている。EDS の検出器は高温でのベークではダメージを受ける恐れがあり、リトラクト機能が組み込まれている。また、検出器の周辺は水分やヒドロカーボン等のコンタミネーションを防止するために排気可能な構成となっている。



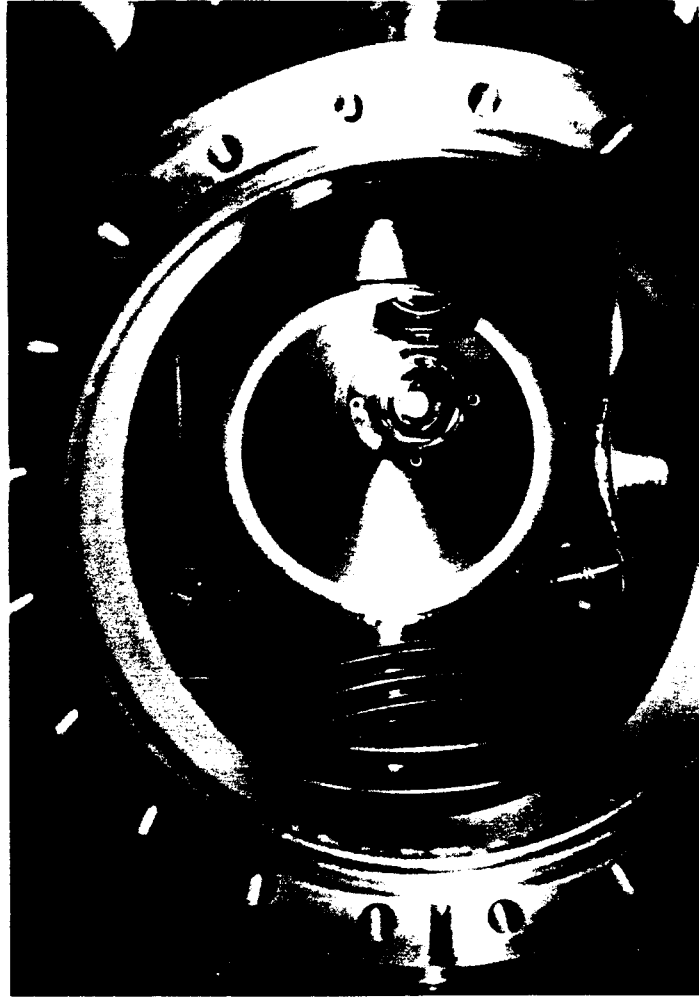
図Ⅲ.5.26 開発した STM-XMA 装置のチャンバーへの装着図



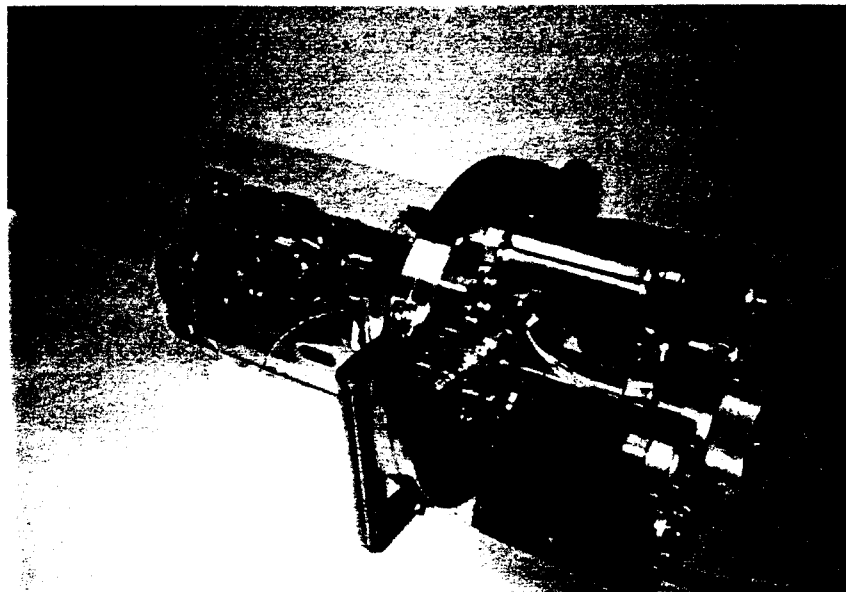
図IV.1.27 STM-XMA 装置の全景写真



図IV.1.28 STM-XMA 装置の EDS 装着部の写真

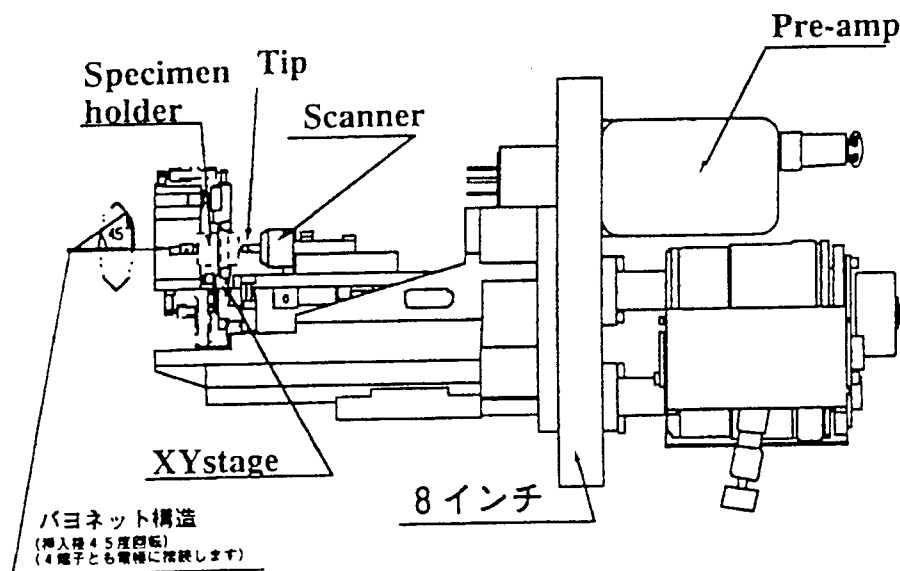


図IV.1.29 STMチャンバーにEDSを取り付けたときの写真



図IV.1.30 STMステージと高圧導入部の写真

図IV.1.31にSTMステージの側面図を示すが、ステージへの探針や試料ホルダーの装着は、一本のMGL(Magnetic loader)を用いて行えるように設計している。ステージは、音響振動の影響を少なくするためにバイトンOリングを利用したマルチスタック防振機構の上に搭載されており、外部環境に対して強い構造にしている。また、探針・スキャナーから試料までのループの固有振動数を2kHz程度まで向上させており、高速走査にも対応できるように工夫されている。探針は、ねじ込み方式とし、スキャナー先端に堅固に固定できるようにして固有振動数を上げ、試料は加熱の必要もありバヨネット方式にてホルダーを固定している。スキャナーには、干渉が少なく高速走査が可能である積層シエアモードスキャナーを用いた。試料ホルダーは、回転と同時に電極に接すると共にスプリングにて固定される構造である。試料ステージは、±2mmの移動範囲を保持しながら移動可能である。印加用の電圧は、8インチフランジの同軸コネクタから導入可能である。探針のアプローチは、外部よりDCモータによって行い1/10のテコ比により、探針を試料に衝突させることなく制御している。



図IV.1.31 STMステージの側面図

また、本構成では、電流電圧特性を測定する機能(I-Vカーブ測定)やI-V測定を二次元的に行うCITS(Current Image Tunneling Spectroscopy)機能も装備されており、個々の原子のフェルミ準位近傍での電子状態密度を測定することも可能である。

6.2.2 検出器と試料の相対的位置関係の検討

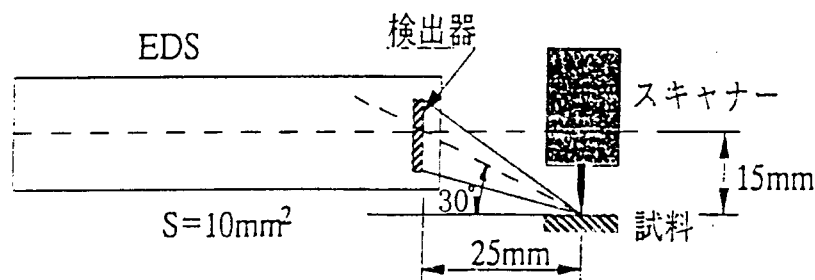
EDSの検出器と試料の位置関係について、STMのステージ構造との関連から検討を加えた。本方式で発生する特性X線は微弱でありこの信号を効率的に検出するためには、検出器はできるだけ試料近傍に設置し、検出立体角はできるだけ大きくすることが望まれる。図IV.1.32には、その配置関係を検討した図を示す。検出器としては10mm²のものをを用い、試料にできるだけ近づける努力をした。取り出し角度は、高い方が試料表面での凹凸を考慮した場合有利ではあるが、STMの像観察時には探針試料間の平均的な距離は数nmオ

一ダーであり、検出角度を大きくした場合には探針が X 線発生源を検出器に対して障害になることが問題となる。検出器の面積 S の EDS での立体角 δ は、X 線発生源からの距離を L とすると、

$$\delta = 4\pi \times \frac{S}{4\pi L^2} = \frac{S}{L^2}$$

で示される。検出効率を向上させるためには、検出器の面積を大きくするか検出器-試料間の距離を近づけることが重要である。しかし検出器の大型化は、導入のためのチューブが太くなるため距離が長くなり検出効率を劣化させることになり、また距離を近づけることも STM ステージとの干渉の問題で限界がある。

これらのことを総合的に検討した結果、試料面から検出器中心までの高さを 15mm に、試料中心から検出器の表面までの水平距離を 25mm に設定した。この結果、検出立体角とし、0.00863str.を得ることができた。この値は通常電子顕微鏡等で使用されている EDS の値に比較して、約一桁小さい値であり、検出効率を上げるためには測定時間を長くする必要はある。またこの状態で原子レベルでの測定しようとする、試料と探針間の相対的位置関係の安定度は、0.01nm/秒以上必要になると考えられる。そこで本装置は発生した X 線をパルスカウント法で測定し、それを積算することでスペクトルを求める方法をとった。



図IV.1.32 検出器と試料の相対的位置関係の検討図

6.2.3 STM 部及びエネルギー分散型 X 線分光装置の主な仕様

以下に、今回試作開発した超高真空 STM-XMA 装置の概略仕様を示す。

- ・ 3 室構成による超高真空対応 STM
- ・ 真空度

試料導入室	~10 ⁻⁶ Pa
試料処理分析室	~10 ⁻⁸ Pa
超高真空像観察室	1×10 ⁻⁸ Pa 以下
- ・ 防振機構

共振点	1.8Hz
-----	-------
- ・ STM ステージ

分解能	0.14nm(水平), 0.11nm(垂直)
-----	------------------------
- ・ スキャナー

積層シェアーモード	
変位量	X,Y=0.2μm, Z=0.6μm
- ・ 試料ステージ

ドリフトフリーステージ	
-------------	--

	(0.01nm/秒以下)
・ 粗動機構	
アブローチ	3mm
X, Y 移動	±2mm
・ トンネル電流	30pA～1μA
・ バイアス電圧	0～±10V
・ ベーク温度	200℃(内蔵ヒータ)
・ CPU	IBM PC/AT コンパチ
	80486 対応
AD コンバータ	16 Bit
・ EDS	検出器 Si(Li)半導体
有効検出面積	10.0 mm ²
ウィンドウ	ベリリウム
分解能	152eV
検出可能元素	Na ~ U
デュアサイズ	9.5 lit.
液体窒素消費量	1 lit./日
プリアンプ	オプティカルフィードバック方式
波形整形	トライアングル
利得	4 ~ 1,280 倍

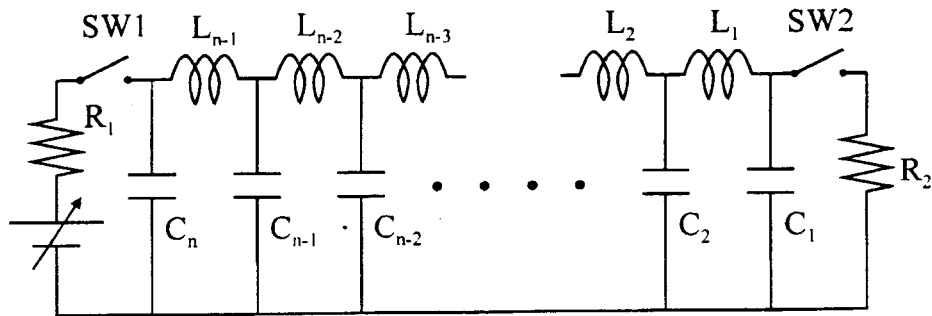
6.3 同軸型高電圧短パルス印加装置

次に、高電圧短パルス印加装置について述べる。STM-AES・XMA は、その特徴として、STM による表面測定と AES や XMA による元素分析を同時に行うことが挙げられる。探針で表面走査を行いながら探針に高電圧短パルスを印加することを考えると、次に示すことが問題となってくる。

- (a) X 線を試料表面から発生させ、なおかつ試料表面を破壊しないような高電圧の短パルスを発生させ、探針に歪み無く印加する必要がある。
- (b) STM-AES・XMA を行うために、探針に高電圧短パルスを印加する前後で探針に STM 用の±数 V の電圧をかけてフィードバックによって探針の位置を制御する必要がある。

これらの問題を条件を満たす高電圧短パルス印加方法として、同軸ケーブルを用いた高電圧パルス成形技術を選んだ。高電圧パルス成形技術とは、同軸もしくは二本の並行した導線をコンデンサーと見立ててその二本の導線の間を電荷を蓄え、瞬時に解放してやることでパルスを得ようというものである。STM-XMA 実験装置では二本の並行した導線の代わりに同軸ケーブルを用いてパルスを発生させている。以下では同軸ケーブルによってパルスが発生するメカニズムと、同軸ケーブルをモデルとしたシミュレーションを行っている。

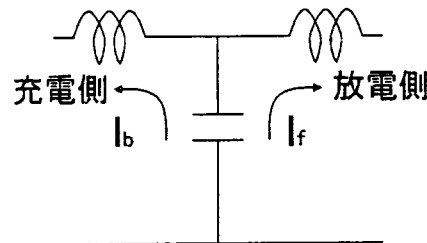
6.3.1 高電圧短パルス発生メカニズム



図IV.1.33 同軸型パルス発生基本回路の等価回路

図IV.1.33は、同軸ケーブル(特性インピーダンス Z)の左端にスイッチ $SW1$ と数 $M\Omega$ の抵抗と直流電源を接続し、反対の右端に $SW2$ と同軸のインピーダンスに等しい抵抗 $R_2(=Z)$ を接続した状態の等価回路を示している。同軸ケーブル中はすべて分布定数回路で構成されていると仮定する。

充電スイッチ $SW1$ をオンにすると、まず図IV.1.33の各コンデンサ部分($C_1 \sim C_n$)に電荷が充電電圧に相当する分だけ蓄積される。そして放電スイッチ $SW2$ をオンにすることで蓄積された電荷が瞬間的に終端抵抗 R_2 で消費され、終端抵抗 R_2 の両端に発生した電圧が時間的に矩形波の形をなす。このときの各ユニット単位のメカニズムを以下で説明する。



図IV.1.34 同軸ケーブルを形成するユニット

同軸ケーブルを形成する分布定数回路の単位ユニットは図IV.1.34のようにになっている。このコンデンサ部分に蓄えられた電荷が解放されたとき、その電荷はケーブルの放電側と充電側に前進波 I_f 、後退波 I_b の電流として等しく分かれて流れる。同軸ケーブルの出力端(図IV.1.33の右端)では、その同軸ケーブルのインピーダンスに等しい終端抵抗 R_2 に流れ込む電流として、 $SW2$ を閉じる前に蓄積されていた電荷量の半分が流れるので、抵抗 R_2 には蓄積されていた電圧の半分の電圧が出力される。また、反対の同軸ケーブルの充電端(図IV.1.33の左端)には数 $M\Omega$ の抵抗をいれて解放端の状態として全反射条件をつくる。ここでは後退波 I_b は全反射して前進波 I_b にかわる。すると、右に流れた電流はすべて R_2 で反射することなく消費され、左に流れた電流はすべて全反射する。この間すべてインピーダンスは Z で一定である回路を電流が流れるので、抵抗 R_2 で測定されるパルス幅は C_1 のコンデンサから後退波 I_b が出て、充電側の開放端抵抗 R_1 で反射して再びパルス出力端

に戻ってくるまでの時間と等しい。

同軸ケーブルのモデルから次の二つの波動方程式を得ることができる[10]。

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = LC \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} \quad (36)$$

$$\frac{\partial^2 I}{\partial x^2} = LC \frac{\partial^2 I}{\partial t^2} \quad (37)$$

L : 単位長さ当たりのインダクタンス[H/m]

C : 単位長さ当たりのキャパシタンス[F/m]

この二つの波動方程式を解くと、パルス発生用の同軸ケーブルを電荷が流れる速さ u m/s が時定数として、

$$u = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (38)$$

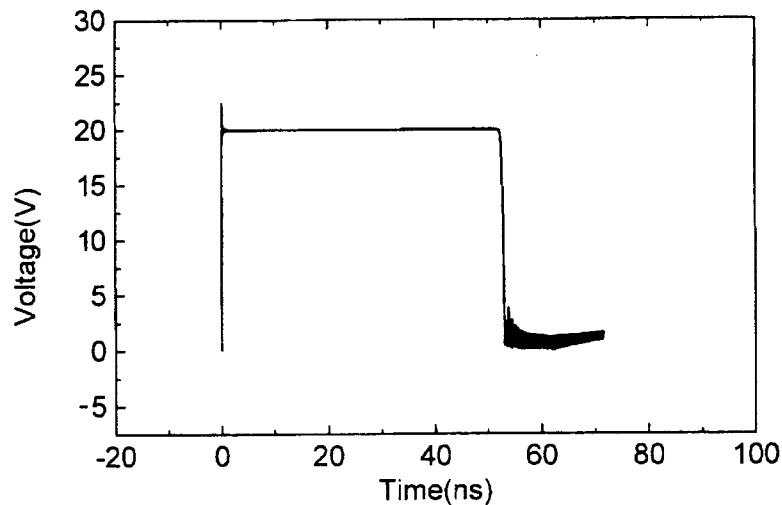
で表される。従って同軸ケーブルの長さを l m とするとパルス幅 τ s は、

$$\tau = 2l\sqrt{LC} \quad (39)$$

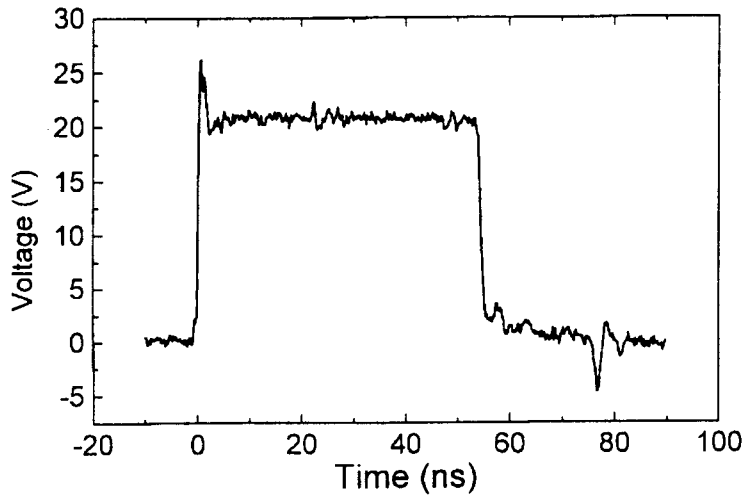
となる。ここで、この同軸ケーブルのシミュレーションによるパルス波形(50ns,+20V)を図IV.1.35に、一方、実際にパルス発振器を用いて得られたパルス波形を図IV.1.36に示す。シミュレーションは、図IV.1.33をモデルとして各コンデンサーにすでに電荷がたまっているものとし、条件は同軸ケーブルの長さ 5m、インピーダンス 50Ω、単位長さ当たりのキャパシタンスを 96pF/m とした。その結果、48ns のパルスが出力された。

実験によって得られたパルス波形は立ち上がりと立ち下りの部分で過渡応答の影響を受けているが、パルスを発生している間(5ns~50ns)は 20V で安定している。また実験に使用したパルス発振器の内部のパルス発生用の同軸ケーブルの長さは 5.5m であり、そのインピーダンスは 50Ω、単位長さ当たりのキャパシタンスは 96pF/m である。

これは実験で得られたパルスと同じで、このシミュレーションは信頼に値するものである。このシミュレーションをもとに、パルス発振器とそのパルスを伝達する回路の設計を行った。



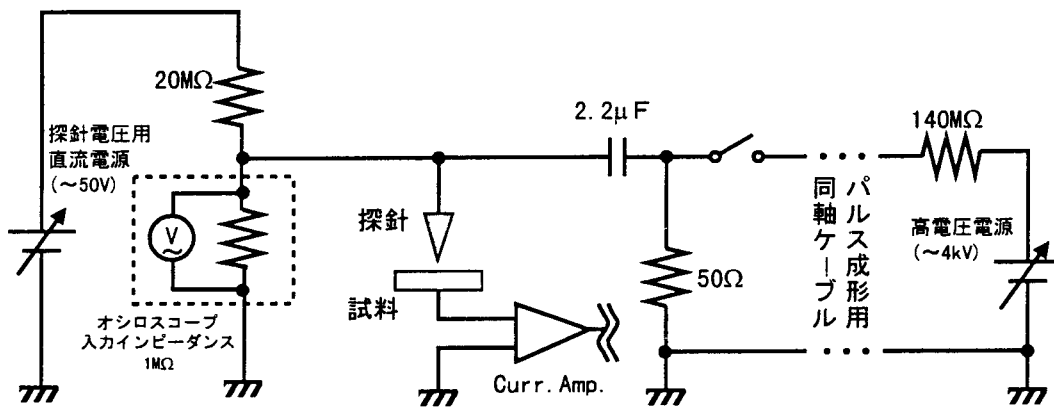
図IV.1.35 シミュレーション結果



図IV.1.36 実験結果

6.3.2 高電圧短パルス導入・印加回路

以上のようにして発生した高電圧パルスを STM 探針に印加するために、高電圧パルスを探針の先端まで伝達する回路を考える。STM-AES・XMA では試料表面の STM 観察と元素分析を並行して行うことを目的としているために、探針と試料との間には常時直流電圧を印加しておかなくてはならない。このことを考慮した上で図IV.1.37 のような回路を作製し STM に取り付けた。



図IV.1.37 同軸型高電圧短パルス印加・導入回路

- (1) 50Ω の終端抵抗 R_1 は前節で述べたようにパルス発生ケーブルに蓄えられたエネルギー消費することで、その両端に矩形波を形成するために用いられる。
- (2) 探針電圧用直流電源は STM と XMA とを並行して行うためには、探針と試料との間に電圧を常時印加する必要があり、図IV.1.37 に示される位置に挿入する。
- (3) $2.2\mu\text{F}$ のコンデンサーは探針電圧用直流電源による電流が 50Ω の終端抵抗に流れるとそこで探針に印加された電圧が激しく降下するため、探針と試料との間にかかる電

の不安定を防ぐために探針電圧用直流電源と、 $50\ \Omega$ の終端抵抗との間を直流的に絶縁する目的で用いる。

この回路を組み込んで、STM-XMA 装置として完成させた。

7. STM 探針へ印加するパルスとそれによる原子の引き抜き現象の解明

7.1 高電圧パルスの強電界による試料及び探針への影響

一般にはオージェ電子や特性 X 線を検出するためには、試料原子のイオン化断面積から考えると、目標とする内殻電子の結合エネルギーに比べて 2~3 倍程度の運動エネルギーを持つ一次電子を試料に照射するのがもっとも効率が良い。したがって、STM-AES・XMA を行うには数 kV の電圧を試料-探針間にかける必要がある。しかし、実際に実験では 4V 以上の電圧をかけると、電界や電流などの影響によって試料表面の原子が引き抜かれたり、移動したりすることが報告されている[11][12][13]。

そこで、探針-試料間に印加する高電圧が極短時間のパルス状であれば、探針や試料の状態が変化することなく、高運動エネルギーの電子を照射でき、オージェ電子や X 線を発生させることができるのではないかと考えた。そして、まずパルス電圧を印加しても試料・探針の状態が変化しない条件を調べた[14][15][16]。

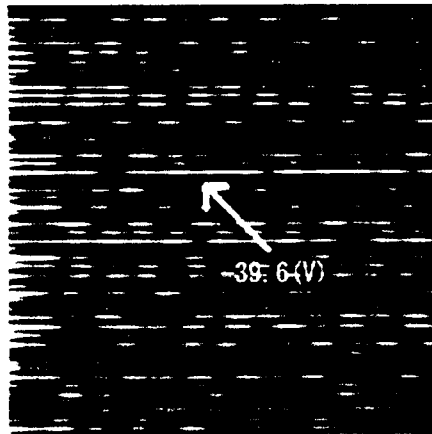
7.2 同軸型高電圧短パルス印加装置を使ったパルス印加実験

6 で示した装置を用いて、同軸型高電圧短パルス印加法によるパルス印加実験を行い、試料や探針に与える強電界の影響を調べた。実験に用いる試料としては、Si(111)に前処理を施し、 7×7 再配列構造を形成させたものを用い、試料の加熱処理直後は熱膨張によるドリフトが大きいため、少なくとも 3 時間は冷却させてから実験を行った。また、STM の探針として直径 0.3mm の W ワイヤを NaOH で電解研磨したものを用いた。

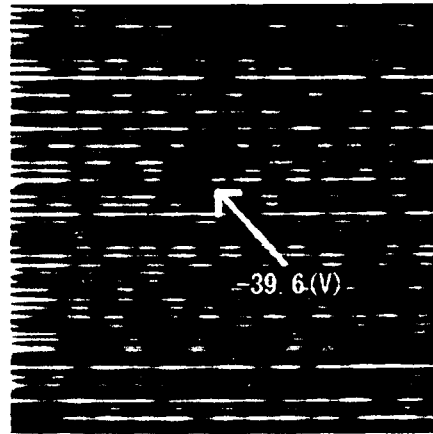
次に STM の探針と試料の間に電圧を印加する実験手順について示す。

- (1)探針に -2V の電圧をかけ、トンネル電流を 0.5nA に設定して試料表面を STM で観察する。このとき試料の熱ドリフトが小さいテラスを探す。
- (2)探針の清浄化のために、探針に正の電圧を 100ms 印加するという操作を繰り返すことによって、探針の表面をできる限り清浄にしておく。これは、パルス電圧を印加した時、探針の付着物が表面に落ちるのを防ぐためである。
- (3)できるだけ清浄な試料表面を探し、そこで各原子の変化がよくわかるように走査する範囲を限定する。このときの STM 像は、パルス電圧を印加した後の像と比較するために記録しておく。
- (4)ピエゾ素子にかかる電圧を操作し、探針を Si(111) 7×7 再構成表面の adatom の位置に固定する。その位置にパルス電圧を印加する。
- (5)パルス電圧を印加する前と同じ条件で試料表面を再び STM で観察し、記録しておいた像と比較することによって各原子の変化の有無を確認する。
- (6)(1)~(5)の手順を、パルスの電圧と時間幅を変化させて繰り返す。

図 III.5.38 に表面原子を引き抜いたときの例を示す。



(a) : パルス印加前



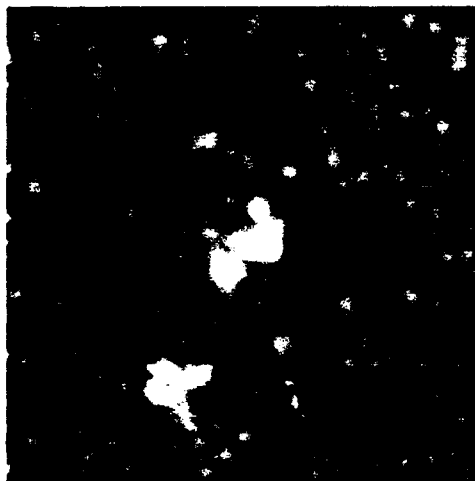
(b) : パルス印加後

図IV.1.38 $1\mu\text{s}$, -39.6V の矩形波パルスを探針に印加したときの STM 像の変化

7.3 パルスの極性の違いによる原子の引き抜き現象

現在、STM の探針と Si 試料の間に数 ms から 0.1ms の時間幅のパルスを印加する実験に注目して調べると、試料の Si 原子は正のパルス電圧を試料に印加することで引き抜き現象が起きたという報告と、負のパルス電圧を試料に印加することで起きたという報告の二通りの意見がある[17][18]。また、探針を構成する原子が試料表面に落ちる現象においても同様で、研究者によって正のパルス電圧を印加したとき生じたと報告されたり、逆に負のパルス電圧を印加したときに生じたと報告されたりしている[17][19]。しかし、我々はこれらの実験事実の違いには何か別の因子が絡んでおり、それぞれ別の現象が起こったのだと考えている。

パルスの時間幅を数 $10\mu\text{s}$ ~ 数 μs の範囲で設定し、ピーク電圧を $+4\text{V}$ から徐々に大きくして、試料及び探針の状態を観察した。

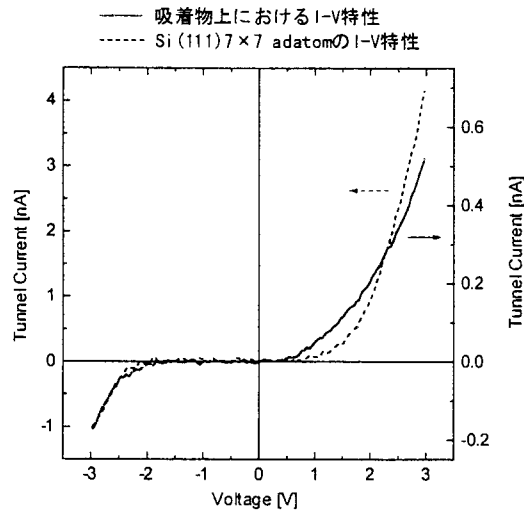


図IV.1.39 探針に正のパルス電圧を印加したときの Si(111) 7×7 表面の変化(パルス幅: $1\mu\text{s}$, 電圧: $+20\text{V}$)

すると、パルス幅のそれぞれに対して、ある一定の電圧をもつパルスをかけると、Si 原

子の引き抜きが起こり(図IV.1.38)、それ以上の電圧をもつパルスを印加すると、試料表面が大きく変化した(図IV.1.39)。また、逆にそれ以下の電圧だと試料・探針の状態は全く変化しなかった。

この実験を繰り返すうちに、正の過電圧を印加すると、印加点付近以外の試料表面原子が数多く引き抜かれ、逆に大きな吸着物ができることもわかった。そこで、その吸着物の確認をするために、その吸着物上で STS 測定を行なった。そこで、図IV.1.39 の吸着物上での I-V 特性を図IV.1.40 に示す。



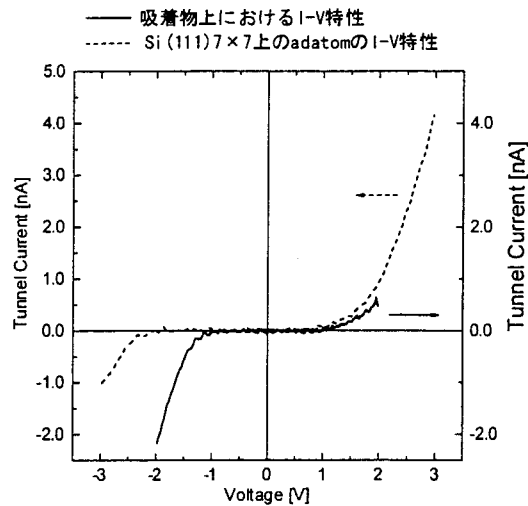
図IV.1.40 図IV.1.39 の吸着物上の I-V 特性

図IV.1.40 で破線は、Si(111)7×7 の adatom における標準的な I-V 特性である。この 2 つのグラフを比較すると、電流値は大きく異なっているが、電圧に対して電流が大きく変化しはじめる点は等しく、この吸着物は基板である Si と同じ特性を表している。つまり、この吸着物は Si 原子であり、試料表面から引き抜かれた Si 原子が再吸着したものである。



図IV.1.41 探針に負のパルス電圧を印加したときの Si(111)7×7 表面の変化(パルス幅:1.67 μ s, 電圧:-20V)

次に、反対に負電圧を試料に印加した時の試料表面の変化を調べた。負のパルスを印加すると、やはりパルス幅に対してある一定の閾値があり、その閾値を越えると試料表面に吸着物が現れた。その結果を図IV.1.41に、I-V特性を図IV.1.42示す。



図IV.1.42 図IV.1.41の吸着物上のI-V特性

図IV.1.42で、破線はSi(111)7×7のadatom上でのI-V特性である。これを見ると、負のパルス電圧を印加した後の吸着物は、Siの特性からずれており、基板のSi表面の特性であるバンドギャップらしきものが確認できるものの、より金属的な性質が現れている。また、正のパルスを印加した時には、多量の原子がSi表面から引き抜かれる様子が顕著に現れたが、負のパルスの印加実験を行なうとSi表面は変化せず、閾値を越えると吸着物だけが現れる。これらから、この吸着物は、探針を構成しているW原子を含んだクラスターであると推測できる。

他者がパルス電圧によって生じる電界の向きとは関係なく、正・負どちらのパルス電圧を印加しても試料のSi原子が引き抜かれると発表したのは、パルス幅の時間が長すぎたためだと考えられる。数ms~0.1ms程度の長いパルス時間幅では、電界による影響だけでなく、電流の影響によって試料と探針の両方の原子が不安定な状態になり、電界に関係なく引き抜き現象や探針からの原子の落下が確認されたのではないかと考えている。本実験では1μs程度までパルス幅を短くすると、正のパルス電圧を探針に印加すれば探針原子が落下し、負のパルス電圧を探針に印加すれば試料Si原子の引き抜けるといった、これらの現象における印加パルスの極性依存性があることを示すことができた。

7.4 原子の引き抜き現象のパルス電圧およびパルス時間幅の依存性

実験によって得られた結果を表IV.1.2、図IV.1.43に示す。

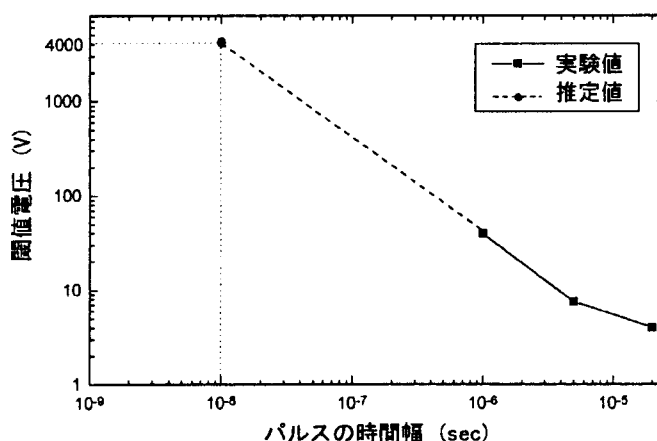
表IV.1.2は、印加したパルス時間幅と、そのパルス印加前後で原子像が変化しない最大のパルス電圧(閾値電圧)を示す。さらに、測定したパルス波形より、表面原子にかかる力積を計算した結果を示す。

表IV.1.2 パルス印加時の閾値電圧

印加波形	時間幅(μ s)	パルス電圧(V)	$V(t) \cdot \Delta t$ (力積)
矩形波	1.0	39	3.9×10^{-5}
正弦波	5.0	7.5	2.2×10^{-5}
	20.0	4.0	5.1×10^{-5}

これらの結果より、パルスの時間幅を短くすれば、Si 表面が変化する閾値電圧が上昇することが確認できる。つまり、探針や試料の状態を変化させることなく、X 線を発生させるために必要な加速電圧(数 kV)を探針-試料間に印加するためには、パルスの時間幅を小さくすることによって実現可能であることが考えられる。

ここで、表IV.1.2 を見ると、表面原子にかかる力積はほぼ一定であることがわかる。いずれの実験条件でも Si 原子 1 個もしくは数個しか動いていないことを考えれば、Si 原子を引き抜く要因は、ジュール熱による熱的な影響ではなく、探針から最も近い原子にかかる力積が支配的であると考えられる。これより、表面を変化させる要因としてこの力積だけに注目すると、図IV.1.43 より、探針-試料間に 4kV の高電圧を印加するためには、パルス幅を 10ns 以下にしなければならないことがわかる。



図IV.1.43 試料の Si 原子が引き抜かれるときの閾値電圧とパルス時間幅との関係 (横軸にパルス幅を、縦軸には閾値をプロットしたもの)

8. STM 探針から放射された電子による X 線スペクトルの計測

8.1 探針から放射された電子を利用した X 線励起について

一般的に AES や XMA を行うときは、電子を高電界によって加速し、高運動エネルギーを持った電子を使ってオージェ電子や X 線を試料表面から発生させる。しかし、STM-AES・XMA では、その原理から、探針に高電圧パルスを印加することで探針から放射された電子で試料原子からオージェ電子や X 線を発生させるため、本当に探針から放射さ

れた電子で試料表面の原子が励起され X 線が生じるのかを調べる必要がある。探針-試料間に正または負の極性の高電圧パルスを連続的に印加し、X 線を検出する実験を行った[20]。

8.2 STM-XMA 装置を使った X 線スペクトルの計測実験

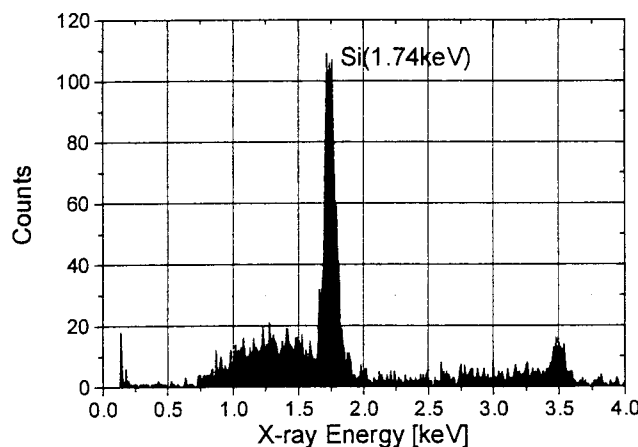
実験装置は、6. で示した STM 装置と同軸型高電圧パルス印加システムを使って、パルス時間幅 500ns 以上で、電圧±2kV の高電圧パルスを STM 探針に印加した。実験に用いる試料は、超高真空中で加熱処理を施し、Si(111)7×7 再配列構造を形成させたものとし、探針は W ワイヤを電解研磨したものを用いた。以下にその実験手順を述べる。

- (1) 探針-試料間がトンネル領域になるまで粗動モーターで近付ける。探針を近付ける際の条件は、探針側にかかる電圧を-2V とし、検知するトンネル電流が 0.03nA と以上となればモーターを止める。
- (2) 探針に-2V の電圧をかけ、トンネル電流を 0.5nA に設定して試料表面を観察する。このとき、探針に正極性の電圧を印加することで探針の表面をできる限り清浄にしておく。
- (3) 試料表面のできるだけ清浄なテラスを探し、そこで STM の走査を中断する。ただし、探針が試料などに衝突しないよう、探針に-2V の電圧をかけたままフィードバックをきかせておく。
- (4) 6.2.2 で述べた回路を用いて成形した正極性もしくは負極性のパルス電圧を断続的に探針へ印加する。

以下に述べる実験においては、探針に印加する矩形波パルスの時間幅を 500ns、電圧を±2kV のとし、その矩形波パルスを 2 回/秒の割合で 3600 秒間印加し続けた。

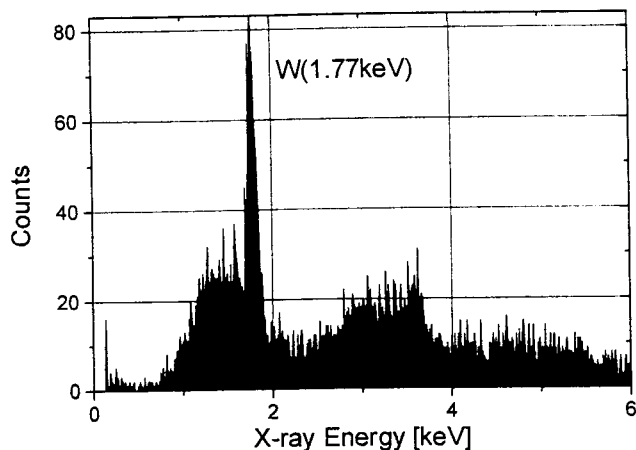
8.3 試料および探針の原子から発生した X 線スペクトル

探針に-2kV、500ns のパルスを印加したときの Si 試料から生じた X 線スペクトルを図 IV.1.44 に示す。



図IV.1.44 探針に-2kV、500ns のパルスを 7200 パルス印加した場合に Si 試料から生じた X 線スペクトル

図IV.1.44 は負極性のパルス電圧を探針に印加したときに得られた X 線スペクトルであり、図IV.1.45 は正極性のパルス電圧を印加したときに得られた X 線スペクトルである。さらに表面原子の Si と探針を構成する原子 W について主な X 線のピークを表IV.1.3 に示す。



図IV.1.45 探針に+2kV, 500ns のパルスを 7200 パルス印加した場合に生じた X 線スペクトル

表IV.1.3 Si と W の主な特性 X 線

	特性 X 線	エネルギー(keV)
Si	K- α -1	1.740
W	M- α	1.774
	M- β	1.835

図IV.1.44、図IV.1.45 のピークの位置を見ると、探針に負のパルス電圧を印加したときは、探針から出た電子によって試料から Si の特性 X 線が発生していることがわかる。逆に、探針に正のパルス電圧を印加すると、試料から出た電子によって探針から W の特性 X 線が発生していることも確認できる。また、試料を Si ではなく、Mg などの試料に変えて-2kV, 500ns のパルスを印加しても、試料原子に固有の特性 X 線が検出された。これより、STM 探針から放射された電子によって、X 線が発生させることができることは明らかである。

また、これらの図の 2keV の以上の X 線や各原子の特性 X 線ピークよりも 2 倍大きなところにある小さなピークが出る理由は、パイルアップによるものである。パイルアップとは、エネルギー分散型 X 線検出器を用いて測定する場合に、2 つの光子が短時間に検出器に入射した場合、あたかも 2 倍のエネルギーを持った X 線を検出したように出力される現象のことである。これによって、入射電子のエネルギーよりも大きなエネルギーを持つ X 線が検出されたように見えるのである。

8.4 パルス印加時の電流によって引き起こされる STM 探針と試料の変化

前節で、探針から放射された電子によって、試料表面から X 線が発生させることが可能であることを示せた。これによって、STM-XMA の可能性を大きく示すことができた。しかし、探針-試料間へ X 線が発生させるのに必要な数 kV の電圧を印加した場合、トンネルギャップのポテンシャル障壁が低くなり、電界放射現象による電流が流れることが考えられる。実際に、探針に -2kV , 500ns のパルスを 7200 回印加したとき、試料に図 IV.1.46 のように直径 $30\mu\text{m}$ 程の大きな溶融痕があるのが確認され、同様に探針も溶融して、先端が丸くなっていた。これは探針-試料間に流れた電流によるジュール熱で、試料表面が溶融したためである。つまり、試料を破壊する要因については、電界の作用によって原子にかかる力積だけでなく、この電界放射電流によるジュール熱も考慮しなくてはならないことが分かった。

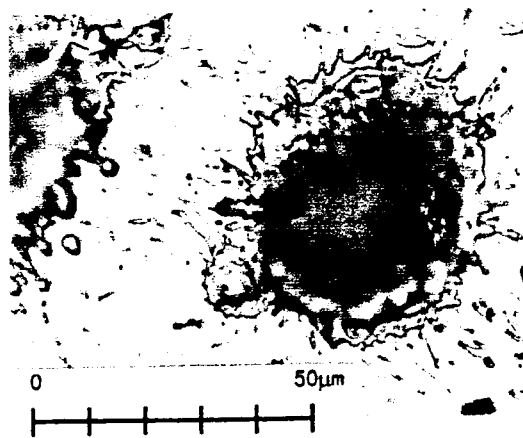


図 IV.1.46 パルス(-2kV , 500ns)を 7200 回印加した後の Si 表面

以上の結果より、非破壊条件での STM-XMA を行うためには、 10ns 以下のパルス幅で、その上試料表面に与えられるジュール熱によるダメージを極力抑えた新しいパルス印加回路を設計する必要があることが明らかとなった。

9. 高電圧極短パルス印加システムの開発

(日本電子株式会社)

9.1 高電圧極短パルス印加時に探針-試料間に流れる電流のシミュレーション

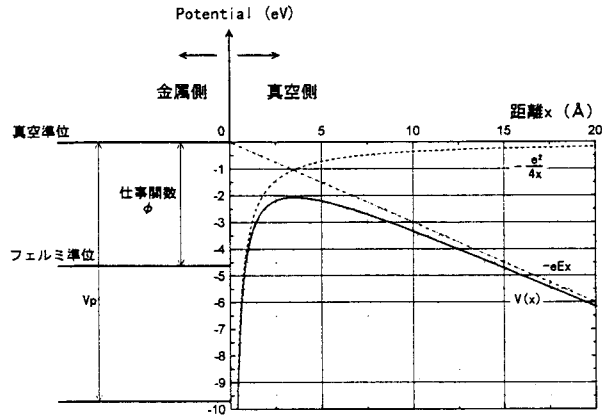
7 でパルスの時間幅を $1\mu\text{s}$ とすると -39V の電圧までは非破壊で探針-試料間に印加できることがわかった。しかし、低電圧のときとは異なり、数 kV という高電圧を探針-試料間に印加した場合、その強電界によって固体中の電子が表面のポテンシャル障壁を通り抜けて真空中に飛び出す、つまり電界放射現象が起きることが考えられる。そこで、Fowler-Nordheim の電界放射理論[21]から、高電圧を印加したときのポテンシャル障壁および電界放射電流を計算する。

9.1.1 電界放射理論

Fowler-Nordheim モデルは、強電界によって金属表面から真空中へ電子が飛び出す過

程を示したもので、次の4つの条件を仮定する。

- (1) 金属の温度は 0K とする。
- (2) 金属内部は自由電子近似を適用する。
- (3) 金属表面は滑らかで平らであるとする。
- (4) 真空中の表面近傍のポテンシャル障壁は図IV.1.47における $V(x)$ で表せるものとする。



図IV.1.47 電子1個あたりの持つポテンシャルエネルギー

つまり、電子1個あたりのポテンシャルエネルギーは、式(40)、式(41)のように表せるとする。ここで e は素電荷量、 E は電界の強さである。

$$V(x) = V_p \text{ (一定値)} \quad : x < 0 \text{ (金属内部)} \quad (40)$$

$$V(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x} - eEx \quad : x > 0 \text{ (真空中)} \quad (41)$$

真空準位で $V(x)=0$ とすると、電子1個あたりの1次元方向のポテンシャルエネルギーは図IV.1.47 のようになる。縦軸はポテンシャルエネルギー、横軸は金属表面までの距離を示している。

Fowler-Nordheim モデルでは図IV.1.47 に示す1次元のエネルギー障壁を抜けてトンネルする電子に重点を置く。一般的にいわれるトータルエネルギー U は、 x 成分だけを考えると、

$$U = \frac{Px^2}{2m_e} + V(x)$$

この p_x は電子の持つ運動量成分で、 m_e はその質量である。これより、電子のポテンシャル障壁をトンネルする確率は U でのみ決定すると仮定する。

ここで、表面原子の仕事関数を Φ 、表面に対して、単位面積、単位時間あたりにエネルギーの x 成分が $U \sim U+dU$ の範囲にある電子の数を $N(U)dU$ 、さらにエネルギー障壁の透過確率を $D(U)$ とすると、電流密度 J は式(42)のように書ける。

$$J = e \int_{V_p}^{\Phi} N(U) D(U) dU \quad (42)$$

金属中の電子が真空中へ放出されたとしても、内部の電子の平衡状態は保たれる。そこで、電子の熱的な分布はフェルミ・ディラック分布に従うことから、

$$N(U)dU = \frac{4\pi}{h^3} \frac{m_e kT}{h^3} \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{U - \Phi}{kT} \right) \right] dU \quad (43)$$

と表される。ここに、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 h はプランク定数である。

ここで、 $U \leq \Phi$ で $\left| \frac{W - \Phi}{kT} \right| \gg 1$ ならば、

$$kT \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{U - \Phi}{kT} \right) \right] = \Phi - U \quad (44)$$

となる。一方、ポテンシャル障壁 $D(U)$ はシュレーディンガー方程式に式(41)のポテンシャル $V(x)$ を代入する。そして、WKB 近似を適用して、 $U = \Phi$ で展開すると、次のように書ける。

$$D(U) = \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m_e}\Phi^3}{3\hbar eE} \right] + (U - \Phi) \frac{2\sqrt{2m_e}\Phi}{\hbar eE} \quad (45)$$

式(42)~(45)より、

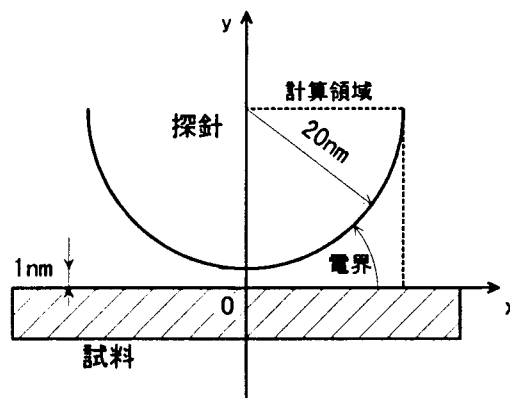
$$J = \frac{e^3 E^2}{8h\Phi\pi} \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m_e}\Phi^{3/2}}{3\hbar eE} \right] \quad (46)$$

となる。式(46)において、電流密度 J を A/cm^2 、電界の強さ E を V/cm 、仕事関数 Φ を eV とし、各定数を代入すると、

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\Phi} \exp \left[-6.83 \times 10^7 \frac{\Phi^{3/2}}{E} \right] \quad (47)$$

となる。

9.1.2 計算モデル



図IV.1.48 Fowler-Nordheim 電界放射電流の計算モデル

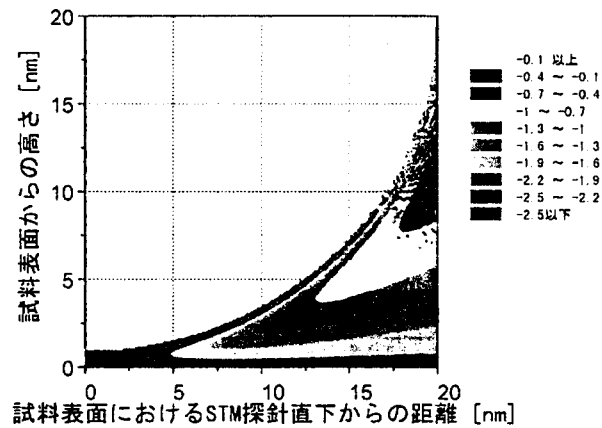
計算モデルとしては、図IV.1.48 のような探針の構造を模した半円電極モデルを用い、

対向する試料表面は xz 平面に無限に広がっていると仮定し、電気力線に沿った方向に Fowler-Nordheim モデルを適用した。本来ならば、試料が電子に及ぼす影響を含めなければならないのだが、今回の計算では取り入れていない。

9.1.3 計算結果および考察

試料側 ($y \leq 0$) をアース電位とし、探針側(半円電極)に電圧を印加した計算を行った。

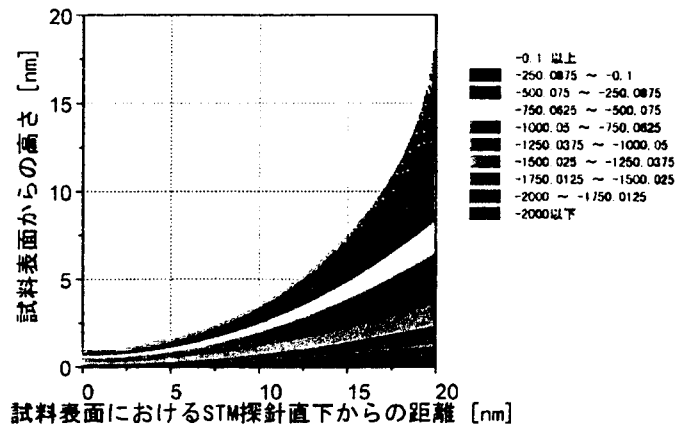
$-2V$ 、 $-2kV$ を印加したときの探針を基準とした電子の感じる電位ポテンシャル分布を図IV.1.49、図IV.1.50 に示す。この図は、探針表面の電子の受ける探針-試料間のポテンシャル分布を示している。探針に使用されている材質 W(タングステン)の仕事関数は、 $4.56eV$ なので、探針表面から出る価電子帯の電子は $-4.56eV$ 以下のポテンシャルを有しているとする。ここで、探針は W で先端半径を $20nm$ 、また探針-試料間を $1nm$ とした。



図IV.1.49 探針に $-2V$ を印加したときのポテンシャル分布(eV)

そこで、図IV.1.49を見ると、探針表面から出た電子は、試料に達するまでにポテンシャルが一度 $2\sim 3eV$ 程度大きくなるポテンシャル障壁があることがわかる。しかし、探針先端では、その障壁の厚さは非常に薄くなっているため、実際にはポテンシャル障壁を電子が透過していくことによって、トンネル電流が流れるものと思われる。

一方、図IV.1.50を見ると、高電圧を印加したために W 探針の電子は、W 探針内部の準位 ($-4.56eV$ 以下) よりも探針-試料間のポテンシャルの方がはるかに低くなっているため、ポテンシャル障壁は存在しない。つまり、探針に存在する電子は探針-試料間には何ら障害なく、探針から試料へ放射されることを示している。

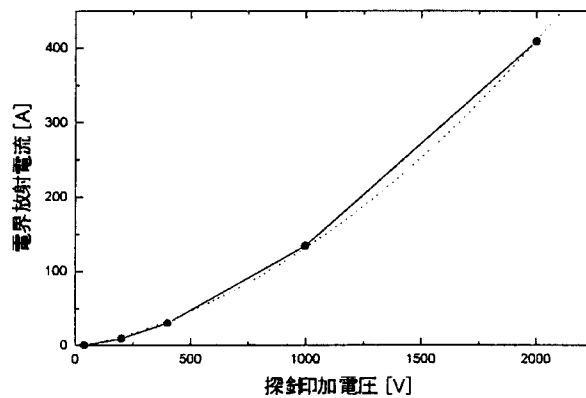


図IV.1.50 探針に-2kVを印加したときのポテンシャル分布(eV)

この電界放射電流と探針への印加電圧との関係を表IV.1.4、図IV.1.51に示す。表IV.1.4より、印加電圧が高くなれば2次関数的に電界放射電流は大きくなり、探針-試料間の実抵抗成分はほとんどなくなることがわかる。

表IV.1.4 探針印過電圧と電界放射電流の関係

電圧(V)	電界放射電流(A)	探針-試料間の抵抗(Ω)
2	1.39×10^{-9}	1.44×10^9
40	0.433	92.4
200	9.49	21.1
400	30	13.3
1000	134	7.46
2000	409	4.89



図IV.1.51 探針印加電圧と電界放射電流の関係

9.2 高電圧極短パルス印加システムとそれに要求される特性及び条件

前節に示したように、探針に -2kV もの高電圧を印加すると、数 100A という電流が探針から試料へと流れることになる。従って、このジュール熱による問題を解決した新しいSTM-AES・XMA用高電圧極短パルス印加システムを設計しなければならない。そこで、市販の装置での実験データを基に、どの程度のエネルギーであれば非破壊で試料表面にパルスを印加できるかを考える。

電子ビームの条件が加速電圧 25kV 、電流 3nA 、電子ビーム径 10nm で、Si酸化膜を走査したときを考えると $2.0\mu\text{m/s}$ で試料表面を走査するとSi酸化膜は非破壊で分析できる。

(1) 表面上の1点に与えられるエネルギー密度は、 $9.5 \times 10^{11}\text{J/m}^2\text{sec}$

(2) 1点に照射される時間は $5\text{ms}(10\text{nm} \div 2\mu\text{m/s})$ なので、 $4.75 \times 10^9\text{J/m}^2$

また、前述のパルス印加実験の場合(図IV.1.35を参照)を考えるとパルス幅は $1\mu\text{s}$ パルス電圧は -39V の時に原子の引き抜きは見えるものの、ジュール熱による表面変化は見られない。この時の条件を考えると

・ケーブルに蓄積されたエネルギー：約 $4.0 \times 10^5\text{J}$

・試料表面に照射される面積(探針先端の試料表面に対する射影面積)：約 $1.26 \times 10^{-15}\text{m}^2$

この条件をもとに計算すると

(3) 表面上の1点に与えられるエネルギー密度は、 $3.17 \times 10^{16}\text{J/m}^2\text{sec}$

(4) 1点に照射される時間は $5\text{ms}(10\text{nm} \div 2\mu\text{m/s})$ なので、 $3.17 \times 10^{10}\text{J/m}^2$

走査をしているときにある1点へ加えられる熱エネルギーは、電子ビームを1点に照射しているときとは異なり、断続的に与えられることになる。つまり、電子ビームの照射を受けていない時間が、加えられた熱エネルギーをほぼ全て拡散・放出できるほど充分長い間であれば、試料表面を変化させることなく電流密度の大きなパルスを照射することができる。(1)~(4)より、電界放射電流によるジュール熱を $10^{10}(\text{J/m}^2)$ 以下に抑えれば、高電圧パルスを探針に印加しても、電界放射電流で試料および探針が熔融することはないと、考えられる。

だが、4で述べた同軸ケーブルを用いた高電圧パルス成形技術を用いた回路では、 10ns 以下の時間幅のパルスを成形することや試料に与える熱エネルギーを制御することは難しく、また電圧導入のためのコネクタ部での反射が大きくなるなどといった導入時の問題もあり、探針-試料間に時間幅が 10ns 以下のパルス電圧を印加することは困難である。

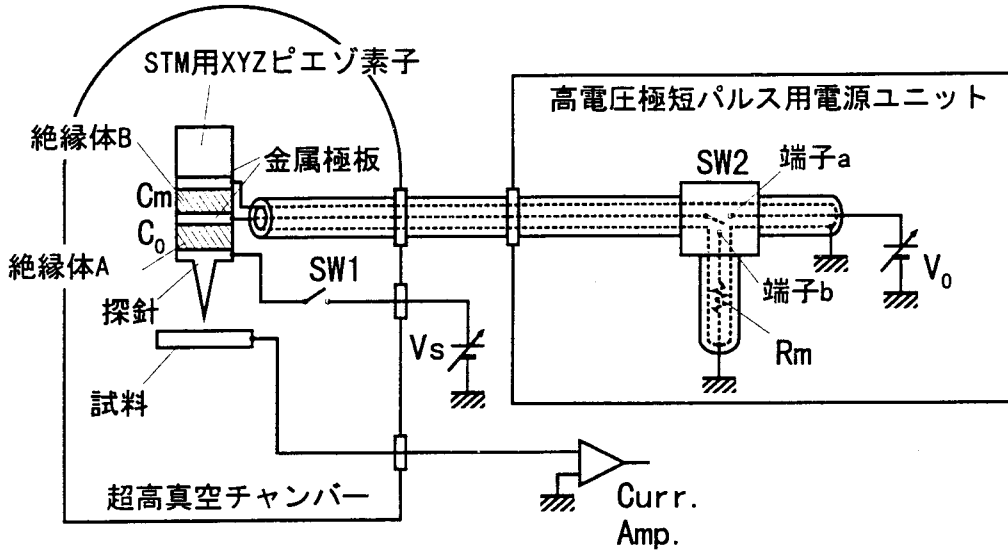
そこで、STMの探針-試料間にX線を発生させるのに必要な高電圧を 10ns 以下の時間で印加することができ、さらに試料表面に与えるジュール熱を十分に抑えた回路を新たに設計する必要がある。次に、それらの問題点を解決した容量放電型高電圧極短パルス印加システムを開発する。

9.3 容量放電型高電圧極短パルス印加システムの開発

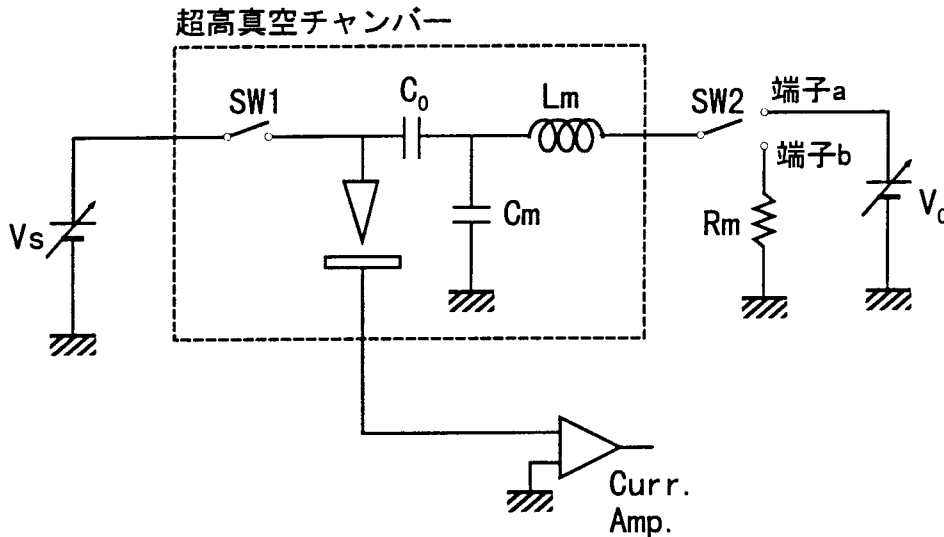
9.3.1 容量放電型高電圧極短パルス印加回路の原理

STM-AESやSTM-XMAを行う上で、試料原子からオージェ電子および特性X線を発生させるためには、探針に高電圧パルスを印加し、高運動エネルギーの電子を試料原子

に照射しなければならない。しかし、その高電圧パルスは、8.で示したように、そのパルス幅を 10ns 以下とし、パルスによって試料表面に照射される電子量を制限してパルス印加時の電流を極力小さくすることが必要である。そこで、これらの条件をすべて満たす「容量放電型高電圧極短パルス印加回路」を考案した[22]。この方法とは、具体的に述べると探針のごく近傍に微小な容量を構成し、その容量に高電圧を印加することによって蓄積した電子を、インピーダンス整合した高速スイッチと抵抗を使って、急速に放電し、探針に供給することで、探針に高電圧極短パルスを発生させる方法である。その回路の具体的な構成を図IV.1.52 に示し、その等価回路を図IV.1.53 に示す。



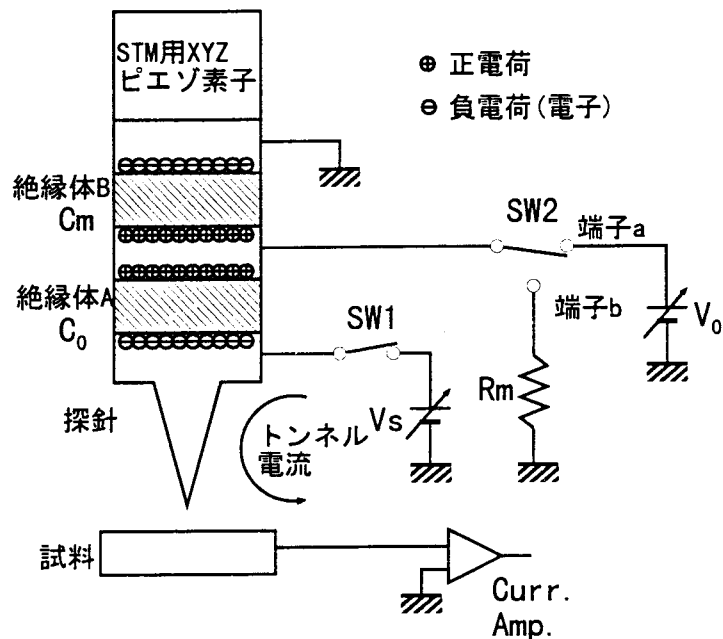
図IV.1.52 容量放電型高電圧極短パルス印加回路の構成



図IV.1.53 容量放電型極短パルス印加回路の等価回路

図IV.1.52 において STM の探針と金属極板との間に絶縁体 A を挟んだ形で容量 C_0 を構成する。同軸リレースイッチ SW2 を端子 a に接続することで、この金属極板に高電圧の

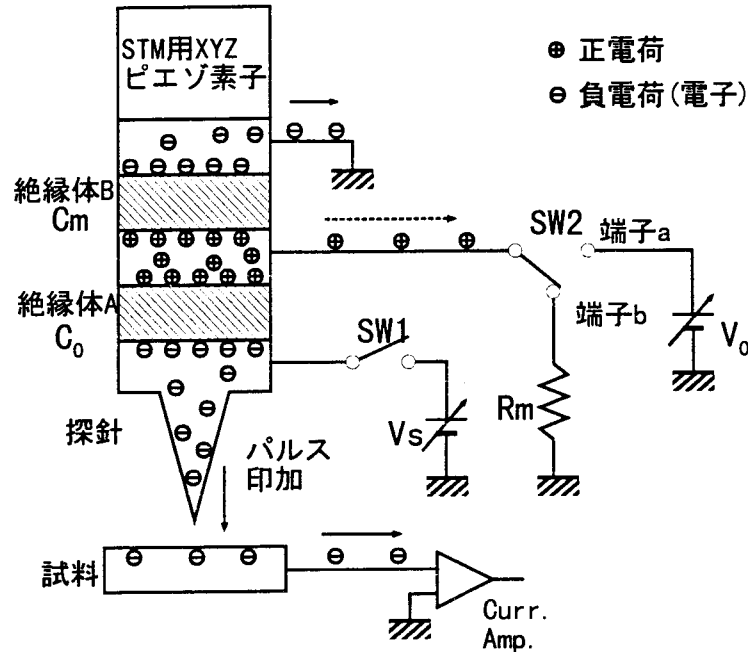
同軸ケーブルを介して 1kV 以上の高電圧 V_0 を印加しておく。この状態で真空中にあるスイッチ SW1 を ON にすると、容量 C_0 には V_0 に相当する高電圧が印加されているが、探針自体の電位は STM 測定用電源によって V_s が印加されるため、STM 用電流アンプ(Curr. Amp.)でトンネル電流を測定し、その値を STM 用 XYZ ピエゾスキャナーにフィードバックすることで STM 測定を可能とする。通常 STM 測定を行う場合は、この様に SW1 を ON、SW2 を端子 a に接続して測定を行う。(図IV.1.54 を参照)



図IV.1.54 容量放電型極短パルス印加回路の電荷蓄積時

次にパルス印加時の手順について、簡単に述べる。STM 測定を行いながら、もしくは測定を一時中断して、STM-AES や STM-XMA を行うべき試料表面上の任意の点の上に、トンネル領域まで近づけた状態で探針を STM 用 XYZ ピエゾスキャナーを使って移動させる。そこで、真空中にあるスイッチ SW1 を OFF にし、同軸ケーブルとインピーダンス整合を取った同軸リレースイッチ SW2 を、端子 b に接続すると、端子 b には同軸ケーブルとインピーダンス整合を取った抵抗 R_0 が接続されているため、同軸ケーブルの芯線に蓄えられていた電荷が抵抗 R_0 で消費され、同軸ケーブルの芯線の電位は急速にアース電位に到達する。この時の容量 C_0 の電極での電荷の動きを見ると、 C_0 の金属極側に蓄えられていた正電荷は同軸ケーブルを伝達して抵抗 R_0 で消費されてアース電位になるが、反対の探針側に蓄えられた負電荷(電子)は SW1 が OFF になっているために、探針から試料へと移動せざるえないので、この時に高運動エネルギーを持った電子がパルス状に試料表面に照射される事になる。この場合、探針に蓄えられていた負電荷(電子)を探針から試料表面へと照射するだけなので、高電圧 V_0 によって負電荷(電子)が得ていたポテンシャルエネルギー($C_0 V_0^2 / 2$)を最小のロスで試料表面に照射することができ、試料表面にダメ

ージを与えない様に必要最小限のエネルギーで効率よくパルスが印加可能となる。もちろん、パルス印加時には、探針-試料間のインピーダンスによって、印加したパルスのエネルギーの一部が反射波として、同軸ケーブル中を伝達するが、SW2 が端子 b に接続されているため、その反射波はインピーダンス整合を取った抵抗 R_0 によって吸収・除去され、再び探針の方へ伝達してパルス波形を乱すことはない。(図IV.1.55 を参照)



図IV.1.55 容量放電型極短パルス印加回路のパルス印加時

それからパルス印加後、SW1 を ON にして、SW2 を端子 a に接続し直すと、再び STM 測定が可能となり、容量 C_0 に高電圧 V_0 に相当する電荷が蓄積される。以上のサイクルを繰り返し行ったパルスを印加する。

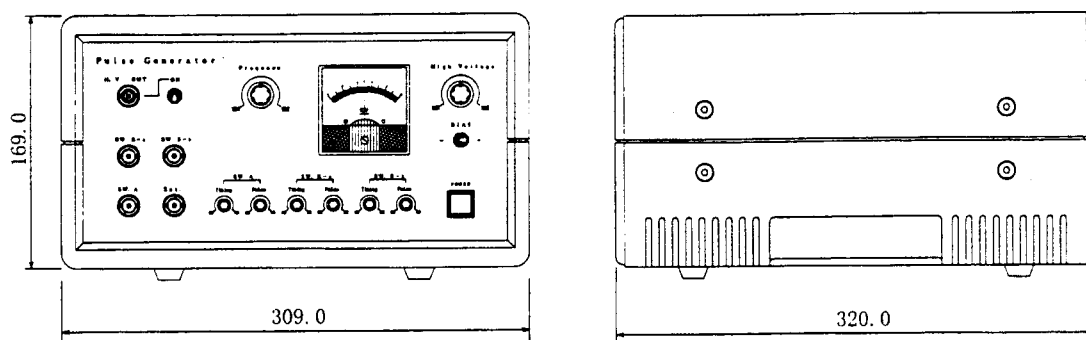
9.3.2 容量放電型高電圧極短パルス印加回路の設計

容量放電型高電圧極短パルス回路は、大きく分けて 3 つの部分で構成される。それは、高電圧制御電源、高電圧パルス印加用ピエゾスキャナー、超高真空用リレースイッチである。以下にその概要および設計を行う。

(1) 高電圧制御電源

この装置は STM チャンバーの外で、パルスを発生させるための高電圧を供給したり、各スイッチ(SW1 と SW2)の制御を行う装置である。この装置の中には、パルスを発生・制御するためのスイッチ SW2、パルス電圧を決定する高電圧電源 V_0 、パルス印加時の反射波の影響を除去するための終端抵抗 R_m および SW1 と SW2 のスイッチを制御する信号を発生させる信号発生器が組み込まれている。この電源によって、印加する高電圧極短パルスのパルス高さ、印加タイミングなどを任意に制御が可能となる。この高電圧制御電

源にもちいるケーブルのインピーダンスを 50Ω とし、終端抵抗 R_m も 50Ω とした。図 IV.1.56 にこのパルス電源の外観を示す。

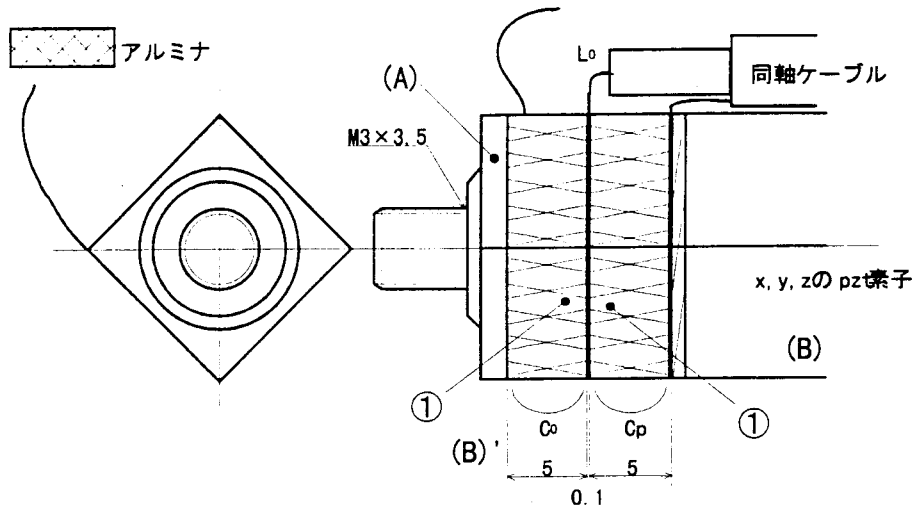


発生パルス電圧：	0～5kV (正負切り替え可能)
パルス繰り返し周期：	1Hz ～ 0.2kHz で任意設定可能
特性インピーダンス：	50Ω
使用コネクタ：	MHV-J タイプ

図IV.1.56 高電圧制御電源の外観とスペック

(2) 放電容量を有した高電圧パルス印加用 piezoscanner

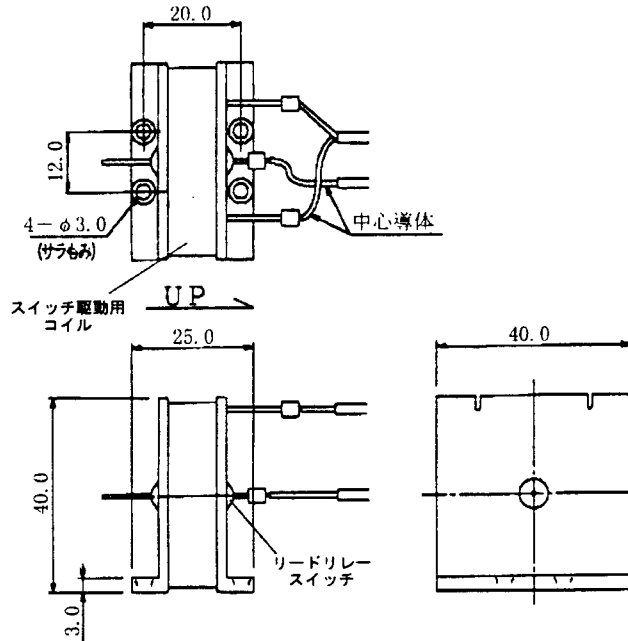
piezoscannerとは、STM の探針を固定し、組み込まれている piezo 素子に電圧を印加することで、 0.01nm の精度で STM 探針を動かす素子である。上記の高電圧制御電源を用いて、STM の探針にパルスを印加する場合、従来の piezoscanner ではその構造上パルスを印加することはできない。そこで、新しく放電容量を有した高電圧パルス印加用 piezoscanner を設計した。その構造を図 IV.1.57 に示す。ここで容量 C_0 については、6.2 で述べたように、パルス印加時の電流によるジュール熱での試料表面の溶融を防ぐために、探針先端径 20nm の領域に電流が流れるとして 10^{10} J/m^2 以下になるように計算すると、 C_0 は約 1pF となった。また、誘導成分 L_m は、図 IV.1.57 に示した同軸ケーブルを接続する際に必ず生じる誘導成分で、このような構造の場合、その大きさは約 5nH になることが基礎実験から求まっている。この C_0 と L_m に対して、同軸ケーブルのインピーダンス $Z=50\Omega$ と整合するために、 $L_m=(C_0+C_m)Z^2$ よりインピーダンス整合容量 C_m を求めると、 1.0pF となった。これらの回路定数を満たすように、設計したものが図 IV.1.57 になる。この高電圧パルス印加用 piezoscanner は、(A),(B)の金属板の間にアルミナのブロック①($7\times 7\times 5\text{mm}$)と金属板(2)を図 3 の様に挿入し、高電圧に対する耐圧を持たせると同時に図 IV.1.53 で示したコンデンサー C_0 と C_m を構成する。この様に、図 IV.1.40 に示した超高真空中の回路のほとんどを、この piezoscanner の構造によって造り込むことによって、高電圧極短パルスを印加することを可能とする。



図IV.1.57 高電圧パルス印加用ピエゾスキャナー

(3) 超高真空用リレースイッチ

図IV.1.53の回路で、印加する高電圧パルスのパルス高さは、浮遊容量が小さくすればするほど、 V_0 に近づくことは明らかである。しかし、金属を使って探針や回路を構成する以上、浮遊容量の大きさを0にすることは不可能であるため、探針とスイッチSW1間のケーブルを極力短くし、浮遊容量を小さくするように設計した結果、SW1は超高真空チャンバー内の探針のすぐ近くに設置して制御することとした。しかし、超高真空中内で使用して制御できるスイッチは市販されていないため、図IV.1.58に示すような、超高真空対応のリレースイッチを設計した。ボビンおよびケーブルはテフロンを使用した低ガス放出材料を使用し、スイッチ本体もガラス管の中にリードと絶縁ガスを封入する構成にした。以下にそのスペックと概観を示す。



図IV.1.58 超高真空用リレースイッチ

使用材用： 低ガス放出テフロンおよび金属のみを使用
ガス放出量： 1×10^{-8} Pa 以下
絶縁耐圧： 5kV 以上
スイッチの浮遊容量： 1pF 以下

以上(1)～(3)の部品を用いて、容量放電型高電圧極短パルス印加システムを構成した。以下の実験はすべて、このシステムを用いて行った。

10. 容量放電型高電圧極短パルス印加システムによる STM-XMA (日本電子株式会社)

10.1 非破壊条件を目指した STM-XMA

STM-XMA は予め試料表面の STM 像を測定し、試料表面の原子構造や電子状態が変化している点に対して、探針に高電圧極短パルスを印加し、表面原子の元素分析を行う手法である。この方法は、試料表面の STM 像とそこから得られる X 線のスペクトルを対応させて分析する手法なので、原子レベルで非破壊分析が必要不可欠条件となる。しかし、7.、8.で示したように、探針に高電圧パルスを印加すると様々な問題があるため、以下のような条件を満たすパルスを印加しなければならない。

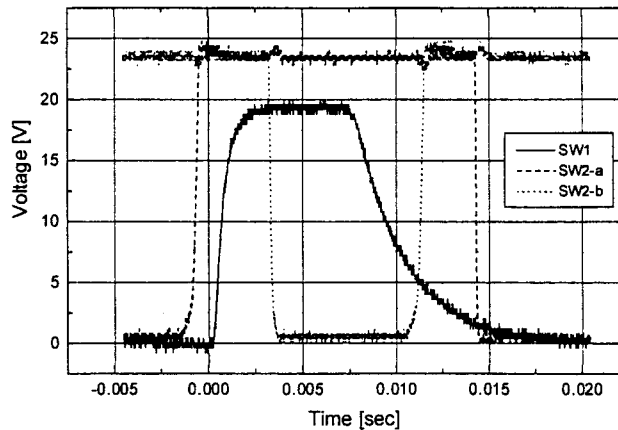
- (1) 数 kV の高電圧パルスを印加したときに生じる電界の影響で、探針および試料の原子を移動させないためには、そのパルス幅は 10ns 以下にする。
- (2) 数 kV の高電圧パルスを印加したときの電流によるジュール熱で、試料表面を溶融しないためには 10^{10} J/m² 以下のエネルギー密度のパルスを印加する。

これらの条件を満たすために、9.で述べた容量放電型極短パルス印加システムを開発した。このシステムでは、パルスを印加するためのケーブルをすべて同軸ケーブルもしくはインピーダンス整合のとれた回路素子を用いて構成しているために、高速の高電圧信号を伝達することができ、余分な浮遊容量やインダクタンスの影響がない、理想的な回路としてシミュレーションすると、200～300ps のパルスが印加でき、これによって(1)の条件を満たす。また(2)の条件に関しては、図IV.1.53 に示した容量 C_0 をコントロールすることで、パルスエネルギーを変化させることができるため、パルス印加時に試料表面に与えられるエネルギー密度を制御することができる。以上の方法より、探針-試料間をトンネル領域に保ったまま、非破壊で STM 探針から試料表面に高エネルギーの電子を照射することを目指して実験を行った。

10.2 容量放電型極短パルス印加システムを用いた STM-XMA

試料及び探針は 7.2 で述べたものと同じものを使い、同じ手順でパルスを印加した。1パルス印加時のスイッチ SW1 と SW2 のタイミングを図IV.1.59 に示す。

この図IV.1.59 は SW1、SW2 のリードリレースイッチを駆動するコイルにかかる電圧の波形を示したものである。電圧が印加されている時(20V または 24V)は、スイッチが ON になり、電圧が印加されていないとき(0V)にスイッチが OFF になる。その順番を表IV.1.5 に示す。



図IV.1.59 図IV.1.40のSW1とSW2のスイッチタイミング
(20V,24V:スイッチON, 0V:スイッチOFF)

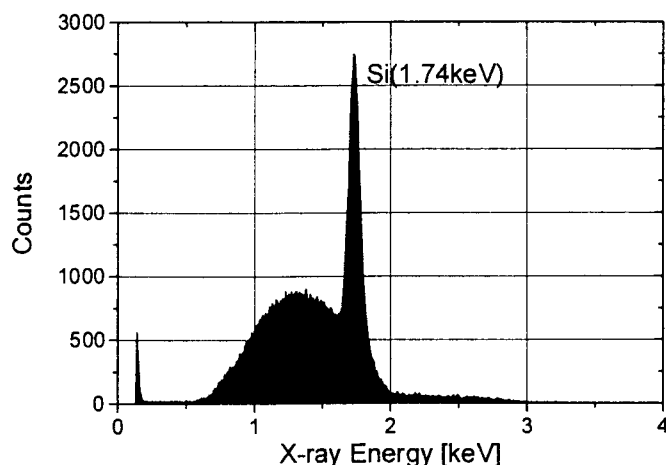
表IV.1.5 パルス印加時の各スイッチのON/OFFシーケンス

	STM 走査時	1	2	3	4	5	6
SW1	ON	ON	OFF	OFF	ON	ON	ON
SW2-a	ON	OFF	OFF	OFF	OFF	OFF	ON
SW2-b	OFF	OFF	OFF	ON	ON	OFF	OFF

通常のSTM測定を行っている時は、SW1はONでSW2はaにスイッチが入っている状態である。パルス印加時は1~6の順番でスイッチがON/OFFされて、3の時に高電圧極短パルスが印加される。今回の実験では、1~6のシーケンスは15msで行われ、このパルスを40Hzで探針に印加した。

次にこの容量放電型極短パルス印加システムを用いて、 C_0 に5kVの電圧で電荷を蓄積して探針にパルスを印加したときに、清浄Si表面から発生したX線スペクトルを図IV.1.60に示す。

この結果をみると、Siの特性X線ピーク(1.74keV)がはっきりと現れ、容量放電型極短パルス印加システムによって、試料表面からX線を発生させることができるのを確認できる。また、バックグラウンドの連続X線の様子から、このパルス印加システムによってSi表面に入射した電子のエネルギーの最大値は2keVであることがわかる。ただし、3keVあたりまで検出されている検出量の少ないX線はパイルアップによるものであると考えられる。次に、この結果と8.3で述べた同軸型高電圧短パルス印加回路によって発生させたX線スペクトル図IV.1.44との結果を比較する。



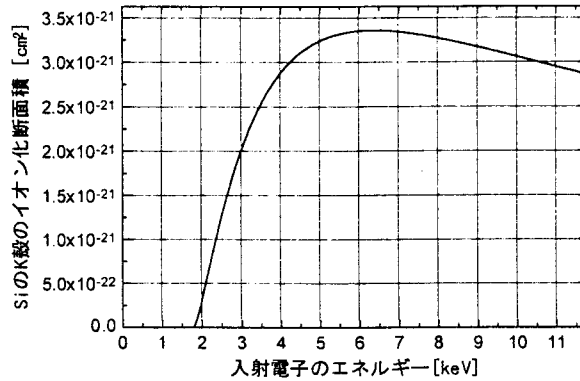
図IV.1.60 C_0 に 5kV の電圧で電荷を蓄積して 41200 パルスを印加したときに Si 表面から発生した X 線スペクトル

表IV.1.6 パルス発生方式の違いによる X 線スペクトルの比較

	同軸型高電圧短パルス	容量放電型極短パルス
1 パルスあたりの X 線フォトン の検出数	0.417	2.48
1 パルスあたりの Si の特性 X 線 (1.74keV)の検出数	0.0147	0.0662
Si の特性 X 線のピークとバック グラウンドのピークとの比	5.9	3.4

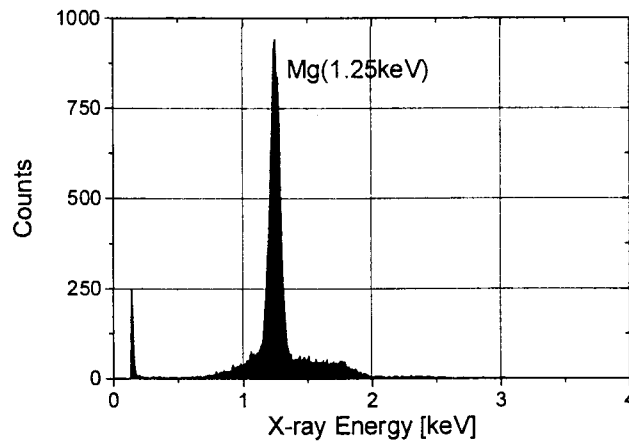
表IV.1.6 をみると、1 パルスあたりの X 線フォトン検出数と Si の特性 X 線(1.74keV) のカウント数は、容量放電型極短パルスにすることで、4.5~6 倍大きくなっていることがわかる。しかし、Si の特性 X 線のピーク高さとバックグラウンドのピーク高さの比は、逆に悪くなっている。これは、次のように考えられる。

まず、図IV.1.61 に Si の K 殻のイオン化断面積を示す。図IV.1.60 から、パルス印加時に Si 表面に入射した電子のエネルギーは約 2keV と考えられ、それに相当するイオン化断面積は図より $3.0 \times 10^{-22} \text{cm}^2$ となる。ここで、仮に 2.2keV の電子が試料表面に入射したとすると、そのイオン化断面積は $5.0 \times 10^{-22} \text{cm}^2$ になり、Si の K 殻の電子を励起する確率が 1.6 倍に大きくなり、簡単に S/N 比が大きくなる。つまり、同軸型高電圧パルス印加時のスペクトル図IV.1.44 では、検出量が少なかったのとパイルアップの影響ではっきりわからないが、2.2keV に相当する電子が Si 表面に入射して特性 X 線を発生させていたため、バックグラウンドのピークに比べて、Si の特性 X 線のピークが大きくなったと推定できる。



図IV.1.61 SiのK殻のイオン化断面積

また、試料をSiではなく、Mgに変えて同様に容量放電型極短パルス印加システムでパルスを印加してX線スペクトルを測定したところ、図IV.1.62の結果が得られた。

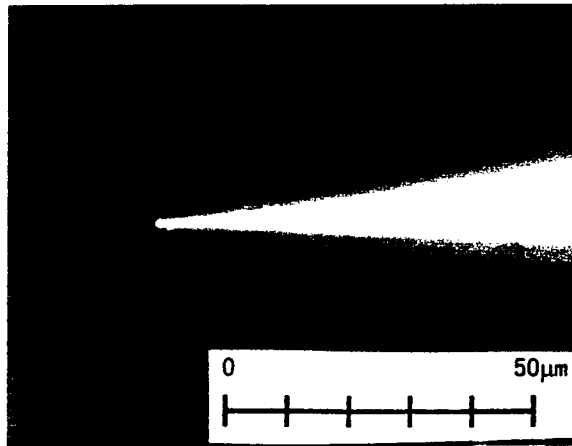


図IV.1.62 C_0 に5kVの電圧で電荷を蓄積して16400パルスを印加したときにMg表面から発生したX線スペクトル

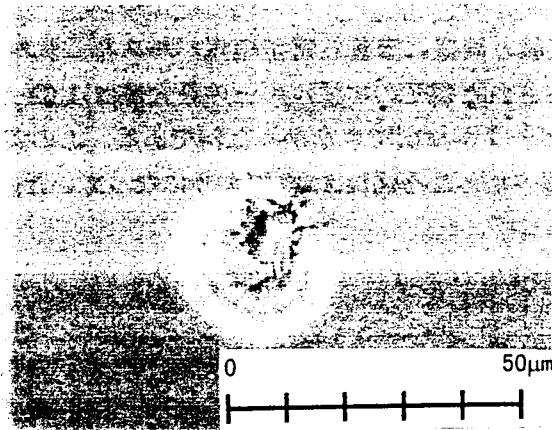
以上の結果より、新しく設計・制作した容量放電型極短パルス印加システムで、同軸型高電圧パルス印加システムの時に比べて、効率よく試料表面原子を励起して特性X線を検出できることが明らかとなった。その時に、試料表面に入射する電子のエネルギーは約2keVであることも示された。しかし、この入射する電子のエネルギーは探針形状に大きく依存しており、詳細は次の節で述べる。

10.3 容量放電型極短パルス印加時の試料表面と探針の変化

次に容量放電型極短パルス印加システムを用いて、高電圧パルスを印加したときに試料と探針がどのように変化するかを調べた。図IV.1.60の結果を得たときの探針と試料を図IV.1.63と図IV.1.64に示す。



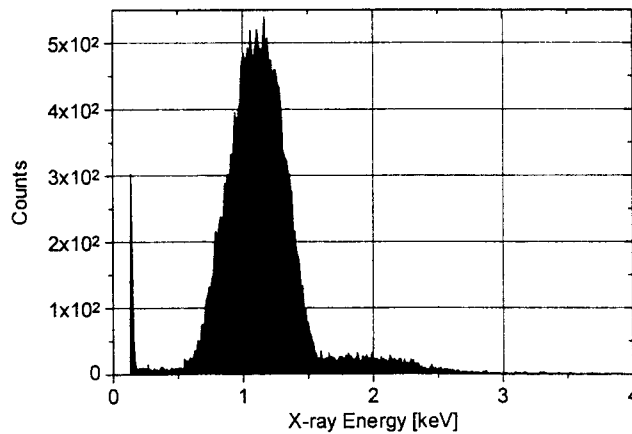
図IV.1.63 C_0 に 5kV の電圧で電荷を蓄積して 41200 パルスを印加した後の Tip の先端形状



図IV.1.64 C_0 に 5kV の電圧で電荷を蓄積して 41200 パルスを印加した後の Si 表面の変化

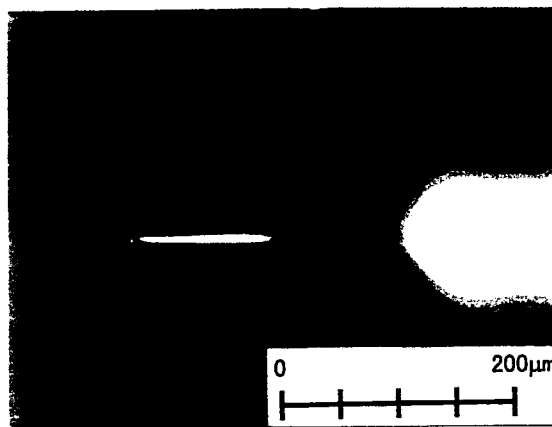
これらの図は、光学顕微鏡を用いて測定したものであるが、探針先端径は $1\mu\text{m}$ 程度に丸くなっており、試料表面も $6\sim 8\mu\text{m}$ の熔融痕があることがわかる。これは、 $C_0(1\text{pF})$ の容量に蓄えられたエネルギーが、まだ過剰であり、パルス印加時の電流のジュール熱で試料と探針を熔融していることを示している。また、 C_0 に 50V の電圧をかけてパルスを 1 パルス印加したときにも約 $\phi 100\text{nm}$ の穴ができたのも STM で確認できた。つまり、非破壊での STM-XMA を実現するためには、 C_0 に蓄えられる電子の量をまだまだ少なくしなければならないことが明らかとなった。

次に、同じく C_0 に 5kV の電圧を印加して、パルスを印加しても Si の特性 X 線が検出できなかった場合について述べる。



図IV.1.65 C_0 に5kVの電圧で電荷を蓄積して24500パルスを印加したときにSi表面から発生したX線スペクトル

図IV.1.65は先述の実験と同様に容量放電型極短パルスを、試料に印加したにも関わらず、探針から試料へ照射された電子のエネルギーの最大値は1.6keV程度しかなく、Siの特性X線(1.74keV)のピークが検出できなかった例である。この実験後、探針を光学顕微鏡で探針先端の形状を調べたところ図IV.1.66のようになっていた。

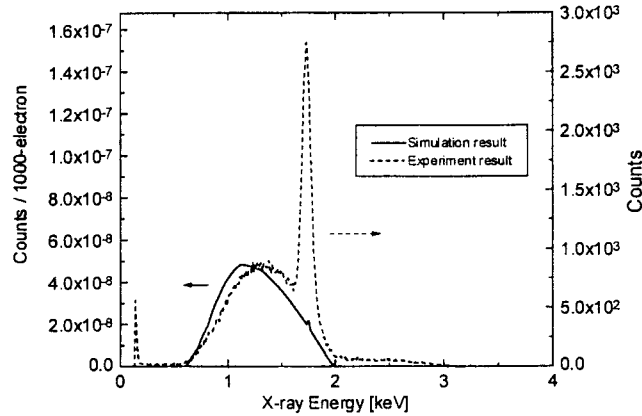


図IV.1.66 図IV.1.65のスペクトルを得たときの探針形状

探針先端径が $\phi 15 \mu\text{m}$ に丸くなっている。この探針は実験中に試料と衝突させたため、探針先端が曲がってしまい、その後にパルスを印加した結果、このような形状になったと考えられる。この他にも探針を衝突などで曲げてしまった場合、探針から試料へと照射される電子の最大運動エネルギーが、2keVに満たないことがあり、探針の形状と探針から試料へ照射される電子の運動エネルギーとは、何らかの関係があると考えられる。この関係については、現段階ではまだ明らかになっていない。とにかく、 C_0 の容量を減らし、パルスによって探針や試料に与えられるエネルギーを小さくして、非破壊のSTM-XMAを実現した上で、検討をしなければならない。

10.4 容量放電型極短パルス印加で得られた X 線スペクトルとシミュレーションとの比較

ここでは、4 で計算した X 線スペクトルのシミュレーションと図IV.1.60 とを比較する。



図IV.1.67 実験で得られた X 線スペクトルとシミュレーション結果との比較

この時のシミュレーションの計算条件は、X 線検出器の取り込み立体角 0.00863 str 、窓材は Be として、6 で述べた実際の実験システムと同じ条件にした。また、試料は Si とし、入射電子のエネルギーは 2.0 keV で 1000 発入射したときのスペクトルである。実験値のプロットは図IV.1.60 と同じものである。図IV.1.67 で、バックグラウンドの最大値の位置がシミュレーション結果と実験値とで若干ずれているのは、X 線検出器の窓材 Be の吸収スペクトルが正確に再現できていないためである。このシミュレーションが定量的にも十分実験値を再現できることは 4.3.4 で述べた通りである。

実験で得られたバックグラウンドの X 線フォトンのカウント数の最大値は 1.38 keV で 902 counts である。これは、シミュレーションで得られた値の 2.15×10^{10} 倍に相当し、電子 2.15×10^{13} 個の電子が STM 探針から試料表面に入射したと考えられる。また、 C_0 に蓄えられる電子の数は素電荷を e とすると、 $C_0 V_0 / e$ より 3.12×10^{10} 個で、 41200 パルスの印加で、総計は 1.29×10^{15} 個の電子がパルスによって試料に供給されたことになる。これより、X 線の発生に寄与した電子の割合は 1.67% となる。その他の電子はエネルギー的に Si の内殻の電子を励起するだけのエネルギーを持っておらず、試料・探針で吸収され、その加熱に使用されたのではないかと考えられる。今後は、 C_0 に蓄積する電子の数を減らすことでパルスのエネルギーを小さくし、非破壊の状態で、もっと効率よく X 線を発生させる条件を研究するべきである。

11. まとめ

EEM やプラズマ CVM などの超精密加工プロセスをさらに発展させるためには、その原理から固体表面上での反応や原子の結合状態を原子個々のレベルで分析する必要がある。そこで、表面原子の結合状態を反映した価電子状態の計測ができ、表面原子の元素分析も可能である新しい計測法として STM-AES・XMA を研究、開発している。

以下に、本研究で明らかになったことを述べる。

- (1) STM-AES・XMA の分解能は、そのスペクトルピークの違いから、試料表面にある異種吸着原子一個の元素分析が可能となると考えられる。しかし、その時の分析領域は、2keV の運動エネルギーを持った電子が先端半径 20nm の探針から入射したとして、STM-AES では横 ϕ 40nm、深さ 0.6nm となり、STM-XMA では横 ϕ 60nm、深さ 40nm となる。
- (2) 電子ビームを用いた実験から、試料表面から 5° の低角度におい axzz でもオージェ電子や X 線は検出でき、X 線においては入射電子のエネルギーが低いと検出角度依存性が小さいことがわかった。
- (3) 印加パルス幅を $1\mu\text{s}$ 程度に短くすることで、探針に正のパルスを印加すると探針を構成する W 原子が試料表面へ移動し、逆に探針に負のパルスを印加すると試料表面原子の引き抜きが生じることが明らかとなった。
- (4) 同軸型高電圧パルス印加回路を用いた基礎実験から、印加するパルスの時間幅を 10ns 以下すれば、パルス高さを 4kV 程度のパルスを印加しても、電界の影響での試料表面の Si 原子の引き抜きが生じず、STM 測定中の探針に非破壊でパルスを印加できる可能性を示せた。
- (5) 数 kV の高電圧パルス印加時は、探針-試料間の抵抗は数 Ω にまで低下し、その際に流れる電界放射電流によるジュール熱で試料を溶融することが明らかとなった。ジュール熱による試料の溶融を防ぐためには、印加するパルスエネルギーを 10^{10}J/m^2 以下に抑える必要があることが分かった。
- (6) 探針および試料を変化させず、非破壊の STM-AES・XMA をするためのパルス印加システムとして、容量放電型極短パルス印加システムを開発した。
- (7) 容量放電型極短パルス印加システムを用いて、STM 探針から放射された電子によって Si, Mg の特性 X 線を発生させることができ、STM-XMA によって元素分析が可能であることを示せた。
- (8) 現在のシステムを用いた場合、容量 C_0 に蓄えられた電子の約 1.67% が Si の X 線発生に寄与していた。

本研究では、STM-AES・XMA を行う上で、試料表面を変化させないように探針から高エネルギー電子を試料に照射するためには、パルス幅を 1ns 以下することと、照射する電子の量を減らすことが必要であることが明らかとなった。それらの条件を満たす高電圧短パルス印加方法として、容量放電型極短パルス印加システムを開発した。容量放電型極短パルス印加システムを用いて、STM 探針から電子を Si 試料へ照射したところ、試料表面からの Si の特性 X 線のピークが得られ、探針から照射された電子によって試料原子から X 線を発生させることが可能であることが判明した。さらに、照射電子数を減らして、試料表面原子が一切移動しない適切なパルス印加条件を求めれば、試料表面に吸着した

個々の異種原子の元素分析法が完成する。

STM-AES・XMAは、固体表面での物理吸着や化学反応による表面の変化を原子の位置と電子状態を同時に測定することができるため、究極の表面分析法となる。また、この分析法を用いれば、量子力学に基づく第一原理分子動力学シミュレーションの結果を、実験によって直接検証することができ、より正確な表面モデルの構築やシミュレーションが可能となる。この様にSTM-AES・XMAと分子動力学シミュレーションを併せて研究を進めることによって、表面科学の分野に大きな進歩をもたらす方法になり得る。

参考文献

- [1] Z.-J.Ding,R.Shimizu and K.Obori, *J.Appl.Phys.*,76(11)(1994) 7180.
- [2] G.Wentzel : *Z.Physik*,40(1927) 590.
- [3] K.Murata, T.Matsukawa, and R.Shimizu : *Jap.J.Appl.Phys.*,10(1971) 678.
- [4] B.P.Nigam,M.K.Sundersen and Wu Ta - You : *Phys.Rev.*,115(1959) 115.
- [5] M.Inokuti : *Rev.Mod.Phys.*,43(1971) 297.
- [6] M.J.Berger and S.M.Setzer : *in Studies in Penetration of Charged Particles in Matter*, Nat.Acad.Sci.Publ.1133,105.
- [7] K.Kanaya and S.Okayama : *Appl.Phys.*, 5(1972) 43.
- [8] N.F.Mott and H.S.W.Massey : *The Theory of Atomic Collision*,Clarendon Press,Oxford.C.R.Worthington and S.G.Tomlin : *Proc.Phys.Soc.*, 69(1956) 401.
- [9] 六車義宏、堤 建一、遠藤勝義、広瀬喜久治、森 勇藏 : 1998 年度精密工学会関西地方定期学術講演会講演論文集(1998) 95.
- [10] 京都ハイパワーテクノロジー研究会:パルスパワー工学の基礎と応用(近代科学社).
- [11] M.Aono, A.Kobayashi, H.Uchida *et al.* : *J.Crystallogr.Soc.Jpn*, 33 (1991) 158.
- [12] D.Huang, H.Uchida and M.Aono : *Jpn.J.Appl.Phys.*, 31 (1992) pt.1 No.12B 4501.
- [13] H.Uchida, D.H.Huang, J.Yoshinobu and M.Aono : *Surf.Sci.*, 287/288 (1993) 1056.
- [14] 森 勇藏, 坂本正雄, 堤 建一, 遠藤勝義 : 1996 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集(1996) 965.
- [15] Y.Mori, M.Sakamoto, K.Tsutsumi, H.Okada, K.Yoshii, T.Kataoka K.Endo S.Shiota,Y.Nagasawa : The proceeding of "1996 the Japan-China Bilateral Symposium on Advanced Manufacturing Engineering (JCBSAME) 131.
- [16] 森 勇藏、坂本正雄、堤 建一、岡田浩巳他 :1996 年度精密工学会関西地方定期学術講演会講演論文集(1996) 125.
- [17] F.Grey,D.H.Huang,A.Kobayashi,M.Aono at el.: *J.Vac.Sci.Technol.*, B12(1994)1901.
- [18] In-Whan Lyo and Ph.Avoiris : *Science*, 253(1991) 173.
- [19] M.Baba and S.Matsui : *J.Vac.Sci.Technol.*,B12(1994) 3716.
- [20] 森 勇藏、坂本正雄、堤 建一、岡田浩巳、遠藤勝義 他 : 第 44 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, No.2(1997) 476.
- [21] R.H.Fowler and L.W.Nordheim: *Proc.Roy.Soc.*, A119(1928) 173.
- [22] 森 勇藏、堤 建一、岡田浩巳、岩槻正志他 : 第 59 回応用物理学学会学術講演会講演予稿集, No.2(1998) 561.