

(10) サブテーマ8：走査型プローブ顕微鏡を用いた

局所的紫外・X線光電子分光技術の開発

研究機関 産業技術総合研究所、福岡県産業・科学技術振興財団

①研究概要

有機電界発光や有機太陽電池などの光電変換有機材料の設計及び分析のためには、不均一凝集体において、個別の有機分子の電子状態（電子親和力、イオン化ポテンシャル等）を定量的に知ることが極めて重要である。

従来では、収束した光ビームを走査する顕微光電子分光装置や、紫外線照射によって放出された電子を、電子レンズにより画像化する光電子放出顕微鏡（PEEM）を用いている。また、顕微光電子分光装置は、空間分解能が最小でも1 μ m程度であり、また計測処理室内は真空を必要とする。PEEMは、電子顕微鏡の一種であり、50nm程度の空間分解能が得られるが、真空が必要であることと、一般的に感度が低く、高感度のCCDを用いても鮮明な像を得るためには、長時間測定が必要である。

これに対して、開発を進めている光電子プローブ顕微鏡は、紫外線のパルス照射によって、有機材料表面からの光電子を放出させ、その残留荷電の面内分布を、nm単位の空間分解能で検出でき、かつ、真空が不要であり、電子1粒を検出できるほど高感度性を有している。この方法は、励起光の集光性によらず、独立に走査プローブを用い、局所的に光電子検出を行うことを特徴とし、有機電界発光材料の評価に有効な手法の1つとして期待される。

産業用装置で、試料を所定位置まで移動させる位置決め機構は、装置の中で重要な機構であり、正確さと安定性を求められる。紫外・X線光電子ナノプローブ顕微鏡を含め、各種顕微鏡で様々な種類が使用されている。

いずれの場合も、測定する試料を、サブ μ mオーダの精密な位置決めを、任意に素早く行うことを必要とされ、また、低温や高真空でも安定した性能が求められる。

さらに、顕微鏡処理室を想定した場合、装置のコンパクト化は重要な要素となる。

これらの要求に応えるため、本研究では簡単な構造で、かつ、精密な位置決めと素早い荒微動を実現するステージの基礎概念を考案し、これについて設計製作を行い、製作した試作モデルを用い、その性能を検証したものである。

② フェーズ I の取り組み（H9 年 1 1 月～H1 2 年 3 月）

②-1 目的及び目標

本研究では、局所電子状態の観測を可能とする新しい技術として、極低温環境において動作する光電子走査型マクスウェル応力顕微鏡のヘッドと冷凍機（クライオスタット）との組み合わせにより、紫外・X線光電子ナノプローブ顕微鏡を開発し、その原理検証をすることを目的とする。

図 10-1 にその構造を示す。図中の破線で表している閉サイクルクライオスタットの中に光電子走査型マクスウェル応力顕微鏡のヘッドを組み込んでいる。

導入されたクライオスタットは高圧ヘリウムガスにより、10 K（-263℃）まで冷却することが可能である。

試料表面温度を極低温にすることにより、励起された表面電子等の緩和時間を遅延させることができ、安定した計測が可能となると考えられる。

なお、クライオスタットは閉サイクルで運転し、内部空間を 30×30×30mm と非常に狭くし、かつ、測定に不必要な装置をクライオスタットの外に設置することで、空間効率を高めながら熱効率の減少を防ぐこととした。

光電子走査型マクスウェル応力顕微鏡は、図 10-2 に示したように、紫外線照射による光電子発生後に、残された荷電潜像を照射エネルギーに応じて検出する手法であり、局所表面で表面形状と電子状態とを同時に測定することが可能である。

②-2 研究方法及び結果

従来の位置決め機構は、ラウス、インチワーム、慣性駆動を用いて駆動する。

ラウスは STM の位置決め装置として開発され、その構造は、金属板と 3 本の足がついた piezo 板によって構成されている。piezo 板の伸縮力を駆動源とし、電極と金属板の間に高電圧をかけることによって発生する静電気力を用いて任意の足を固定、開放することによって移動する。

インチワームは 3 対の piezo 素子とロッドで構成され、外側 2 対の piezo 素子はロッドを固定し、他の piezo 素子はロッドに沿って伸縮することにより駆動する。

慣性駆動ステージは幾つかの piezo 素子に乗せてあるサンプルステージによって構成され、piezo 素子が接触面に沿ってゆっくりと動くと、接触面の摩擦によってサンプルステージを駆動する。この構造では、摩擦力を用いるため、piezo 素子に高速振動を与えると、ステージの慣性重量により動作できない場合がある。

これら以外でも、摩擦を利用しステージも開発されているが、いずれも、ナノレベルでは慣性力の問題で、精密制御が困難である。

これらの問題を解決する目的で、図 10-3 に示す機構を考案した。この機構は、コンパクトな構造でありながら、摩擦力のみを用いる新たな駆動原理で、併進あるいは回転移動ができる。

この構造は、3点支持により機械的に安定であり、シンプルであるため低温や超高真空などで遠隔操作が可能である。

試料台は3個のボールによって支持されている。これは3点にかかる垂直抗力を均等にし、かつ、3個のボールを結ぶ正三角形の中心に磁石を設置し、さらに資料台の中央に着磁性の金属板を設置した。

試料台はサファイア製の直径30 mm、厚さ1 mm、面精度2 λ の光学用ウィンドウである。ボールは直径5 mmの剛球(SUS304)であり、一对の直交した piezo素子の先端に接着されている。piezo素子の先端はベースに固定されている piezoホルダーに接着されている。各ボールが最小の摩擦で動くように、直径5 mmのサファイア板(面精度2 λ)を格ボールの下に設置した。

長さ10 mm、幅4 mm、厚さ3 mmの piezo素子(TOKIN、AE0203D08、65nm/VDC)は電圧を印加することにより、サンプルステージの表面に沿って伸縮し、その結果ボールもサンプルステージの表面に沿って動く。

即ち、piezo素子を駆動することでボールが動き、また、ボールが動くことによって試料台の動きが生じる。写真10-1に作製したナノステージのプロトタイプ1を示す。緑色の棒が piezo素子であり、白と赤の電線は piezo素子の電極である。

図10-4にナノステージの駆動原理を示す。まず、ボール B_2 と B_3 は止まっている状態で、 B_1 を(b)に示したように任意の方向に動かす。この過程の間は、止まっている2個のボールと試料台との摩擦力が試料台を固定する。

次に、 B_1 と B_3 は止まっている状態で B_2 を(c)に示したように(b)で示した B_1 と同じ方向に同じ距離だけ動かす。

そして、 B_1 と B_2 は止まっている状態で B_3 をも(d)に示したように(b)で示した B_1 と同じ方向に同じ距離だけ動かす。

最後に、3個のボールを(e)に示したように同時に元の位置へ戻すと3個のボールと資料台との摩擦力により資料台は移動される。

これで1回の駆動が終わり、試料台は最初に(b)で B_1 が動いた方向と反対の方向に移動させる。

ナノステージはボールを動かす距離を制御することで精密な移動が可能であり、ボールを動かす方向を制御することでリニア方向、回転方向など任意の方向に移動することが可能である。また、回数を繰り返すことにより任意の長距離移動も可能である。

図10-5に実験装置を示す。パソコンを用いて駆動信号を作成し、作成された信号を高圧アンプにおくり、高圧アンプから各々の piezo素子に駆動電圧を印加する。高圧アンプは6つのチャンネルがあり、6個の piezo素子に同時、もしくは独立に電圧を印加することが可能である。資料台の挙動は資料台に直角の鏡を載せ、10 nmの分解能を持つ2台のレーザ変位センサー(キーエンス社製、LC2400)を用いてX軸とY軸方向の挙

動を同時に測定する。測定された変位データはパソコンで読み込み処理する。これらの測定装置とナノステージは防振台の上に装着し、振動の影響を少なくした。すべての測定は室温と空気中で行った。

図10-6に piezo素子を駆動するために印加した入力信号を示す。まず、 t_1 区間では B_1 だけを動かす。

これは図10-4 (b) の過程と一致する。 t_2 区間では図10-4 (c) のように B_2 だけが動く。 t_3 区間では図10-4 (d) のように B_3 だけが動く。最後に t_4 区間で3個のボールを同時に元に戻す。piezo素子は3本ずつX軸とY軸に沿ってボールに接着していて、X軸の方向に駆動する場合はX軸に沿ったpiezo素子に、Y軸の方向に駆動する場合はY軸に沿ったpiezo素子に信号を入力する。

図10-7に図10-6で示した入力信号でナノステージをY軸の方向に10回ずつ前後に駆動した結果を示す。1回あたり30Vの駆動電圧を印加した。駆動速度は毎回あたり1Hzである。Y軸の方向についてはリニアに駆動しているように見える。X軸の方向の動きをみると、ナノステージをY軸の方向に駆動しているにもかかわらず複雑な変位を示している。

②-3 考 察

フェーズIの期間中に基礎的研究シーズとして、極低温環境において動作する光電子走査型マクスウェル応力顕微鏡のヘッドをクライオスタットと組み合わせるためにクライオスタットを導入し、また、光電子走査型マクスウェル応力顕微鏡のヘッドを組み立てるために新しい駆動原理を持つナノステージを開発した。

ナノステージは摩擦力を用いる非常にシンプルな駆動原理によって簡単に動く。基本的には3個のボールと資料台によって構成され、その構造もシンプルでコンパクトな作製が可能である。1台のナノステージでX-Y軸に沿った駆動も可能であり、微動の精密な制御もできながら、回数は繰り返すことによって長距離の変位量を得ることも可能である。

これらの優れた特徴を生かし、フェーズIIでの課題として、まず、実用化に向けて信頼性を証明する実験を行う必要がある。図10-7の結果が示すように、単純駆動では安定に動かない。また、特許を出願し、学会や展示会などでナノステージを積極的に紹介するなど産業化に備えた一連の活動を行う必要もある。

③ フェーズⅡの取り組み（H12年4月～H14年11月）

③-1 目的及び目標

フェーズⅠの段階で開発したナノステージを、実用化するために研究を進めた。実用化に備え、フェーズⅠで証明したナノステージの独特な駆動原理で特許を出願した。

また、実用化の観点からも、ナノステージの信頼性を高めるためには駆動原理を物理的に分析する必要がある。それと同時に、フェーズⅠでの課題であった方向性を保証することによっても信頼性を高める必要がある。例えば、Y軸の方向に駆動すると、Y軸の方向にだけ動き、X軸の方向には動かないようにナノステージを制御することを目的とする。

開発したナノステージを実用化するためには、実際に産業での市場調査を行い、その需要を予測し、技術的な市場要求を調べることは非常に重要である。

そのために、精密な位置決め装置を用いる分野として、半導体製造業を中心に市場調査を行うと共に、試作したナノステージを用い、展示会等に出展し、外部技術者との意見交換を行うことにより、市場の要求を開発にフィードバックした。

③-2 研究方法及び結果

ナノステージの駆動原理を示した図10-4の中で(b)、(c)、及び(d)過程では1個のボールが動く間に資料台の動きを最小にする必要がある。2個のボールが止まっている状態で1個のボールを動かした場合、止まっている2個のボールと試料台との静止摩擦力が動く1個のボールと試料台との運動摩擦力より常には大きくないため、すべての方向に対して安定を保つのは困難である。2個のボールが止まった状態で1個のボールが動いても資料台が動かない条件を探すために図10-8の(a)に示したように3個のボールと資料台の間に作用する力の分析を行った。1個のボールが動く間に資料台が動かないためにはすべての力が釣りあわなければならない。

$$\mathbf{0} = \mathbf{F} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 + \mathbf{F}_3. \quad (1)$$

$$\mathbf{0} = \mathbf{M} = \mathbf{r}_1 \times \mathbf{F}_1 + \mathbf{r}_2 \times \mathbf{F}_2 + \mathbf{r}_3 \times \mathbf{F}_3. \quad (2)$$

Y方向成分を考慮すると、 \mathbf{F}_{1y} は B_2 と B_3 に対称的に作用する。すなわち、

$$F_{2y} = F_{3y} = -1/2 \cdot F_{1y}. \quad (3)$$

式(2)を書き換えると、

$$\sqrt{3}F_{1x} + F_{2y} - F_{3y} = 0. \quad (4)$$

式(1)から(4)を用いて、 \mathbf{F}_2 と \mathbf{F}_3 を表すと式(5)と(6)のように表すことが

できる。

$$|F_2|^2 = 1/4 \cdot |F_1|^2 \cdot (4\sin^2\theta + \cos^2\theta + 2\sqrt{3}\sin\theta \cdot \cos\theta), \quad (5)$$

$$|F_3|^2 = 1/4 \cdot |F_1|^2 \cdot (4\sin^2\theta + \cos^2\theta - 2\sqrt{3}\sin\theta \cdot \cos\theta). \quad (6)$$

式(5)と(6)から安定な条件を次のように得ることができた。図10-8の(b)にしめしたように $|F_2|, |F_3| < F_m$ (最大摩擦力)であると資料台は安定を維持できる。

即ち、 $-\arctan(\sqrt{3}/2) < \theta < \arctan(\sqrt{3}/2)$ になり、1個のボールを動かした方向が三角形の中心方向に対して約 $\pm 40^\circ$ 以内の領域が安定な領域になる。

上記に述べたように、1個のボールを動かす場合には各々の安定な領域内でボールを動かすと資料台を安定に維持しながらボールだけを動かすことは可能であるが、安定領域がすべての方向を含まないため、ナノステージを単純にX-Y軸に沿って駆動すると、資料台の安定を維持することは困難である。

従って、ボールをベクトルの的に動かし、資料台を安定に維持したままボールを動かすことが可能なベクトル制御を行った。図10-9にベクトル制御の模式図を示す。ボールをBの位置からDの位置に直接動かす方向は安定領域に含まれない。

まず、ボールをBの位置からCの位置に動かし、それからボールをDの位置に動かす。Cの位置からDの位置に動かす方向はBの位置からEの位置に動かす方向と一致するので、安定領域に含まれる。

即ち、 $\overline{BD} = \overline{BC} + \overline{CD}$ のように、ボールをベクトルの的に制御することで、安定領域に含まなくても任意の方向にボールを安定に動かすことが可能である。

フェーズIIでは開発したナノステージの市場調査や国際的な展示会などに出品するため、フェーズIで作製したプロトタイプ1を改良し、改めてプロトタイプ2を作製した。図10-10に新たに作成したプロトタイプ2の模式図を示す。基本的な構成はプロトタイプ1と同様である。

試料台はBK7ガラス製の直径100mm、厚さ10mm、面精度2λの光学用ウィンドウである。ボールはプロトタイプ1と同様に直径5mmの剛球(SUS304)であり、 piezo素子も同様である。写真10-2に作製したナノステージのプロトタイプ2を示す。

図10-11に実際に各々のボールを 360° 方向に動かした結果を示す。すべてのボールにおいて約 30° 程度の安定な領域が確認できた。限られた安定領域でもベクトル制御の手法を取り入れ、piezo素子を駆動する入力信号を改良した。

図10-12に改良された入力信号を示す。最初に T_1 区間では B_1 をベクトル制御によって動かす。 T_2 区間では B_2 、 T_3 区間では B_3 をベクトルの的に動かす。

最後に T_4 区間で3個のボールを同時に元の位置に戻す。

T_1 区間、 T_2 区間、 T_3 区間では図10-11から得た安定領域の情報を用いて各々に

適した方向や変位量でボールを動かした。

図10-13に改良された入力信号でY軸の方向に5回ずつ前後にナノステージを駆動した結果を示す。駆動速度は毎回に当たり1Hzである。毎回450nmの変位量で駆動した。Y軸の方向にそって非常にリニアな挙動を示しており、また、X軸の方向にはほとんど動いていないことが確認できる。この結果をフェーズIでは駆動結果である図10-7と比較してみるともっとわかりやすい。この結果からナノステージをベクトル制御することによって精密に制御することが可能であることを確認した。

③-3 考察

フェーズIIではナノステージの動作を物理的に解析し、駆動実験による検証することによって、原理が立証された。原理から特許を出願（特願2000-276434）した。

動作信頼性を検証し、動作安定性を示す課題を残すが、粗微動が兼用できる特徴を生かして、ナノステージとマイクロステージを兼用した小型ステージとして技術的な基礎を確立できた。

また、東京ビッグサイトで開催された「第3回国際新技術フェア2001」と「第4回国際新技術フェア2002」に出展し、多くの研究・技術者と、構造や駆動原理について意見交換を行い、今後の開発に関して有用な意見を得た。

さらに、研究成果を実用化する目的で、ステージメーカ5社、及び、ユーザー11社を対象に市場調査を行った。

③-4 成果の達成度

フェーズIではシーズを発掘し、そのシーズを基に新しいナノステージ構造を考案し、試作までを行った事は、一定の成果を得たと言える。

フェーズIIでは、期間中に実用化までは至らなかったが、研究成果から特許を出願するなど、目に見える成果をあげることができた。

また、学会や展示会等で研究成果を発表し、多くの研究・技術者と、構造や駆動原理について意見交換を行い、今後の開発に関して有用な意見を得た。

さらに、市場調査を行った結果、1台のステージで粗微動の兼用ができ、かつ、XY平面上で、XY併進駆動、回転駆動等の同時駆動が可能であり、しかも、コンパクトなステージを開発できる基礎ができた。

③-5 今後の課題

市場調査の結果では、駆動信頼性の検証が必要であるとの指摘を受けた。

信頼性を検証するためには、多大な時間が要すると考えられる。また、現状では、常温・常圧状態での駆動を行っているため、クライオスタット内部環境での駆動性能は、検証されていない。これについても研究を進める必要がある。

光電子マクスウェル応力顕微鏡への組み込みについては、ヘッドとステージを融合させる構造デザイン、有機物の表面から光電子を発生させるための紫外線照射ユニットの作製

などを行う必要がある。

③-6 フェーズⅢへの取り組み

実用化を行うためには、技術データの充実、主に駆動信頼性を証明するデータを蓄積し、製品化については、共同研究先（企業など）を探す必要がある。

また、将来的基盤技術になると期待される、走査型プローブ顕微鏡を用いた局所的紫外・X線光電子分光技術の開発を目標に、フェーズⅢに入って、クライオスタットに組み込むことができるナノステージを設計・試作し、光電子マクスウェル応力顕微鏡用ヘッドの完成を目指す。

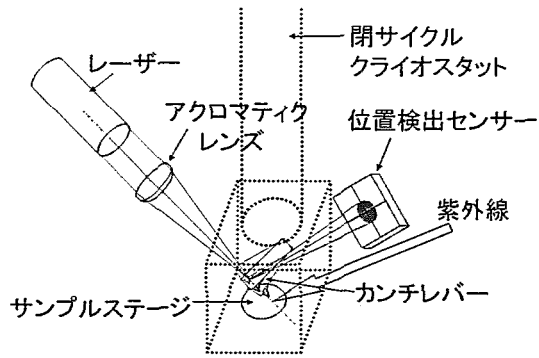


図 10-1 紫外・X線光電子ナノプローブ顕微鏡の構造

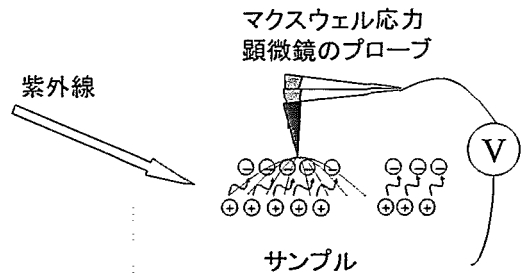


図 10-2 光電子走査型マクスウェル応力顕微鏡の測定原理

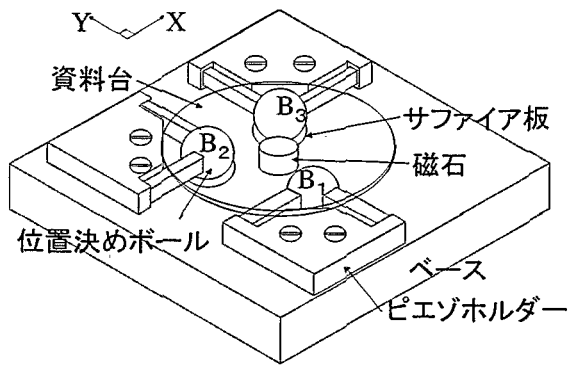


図 10-3 ナノステージの模式図

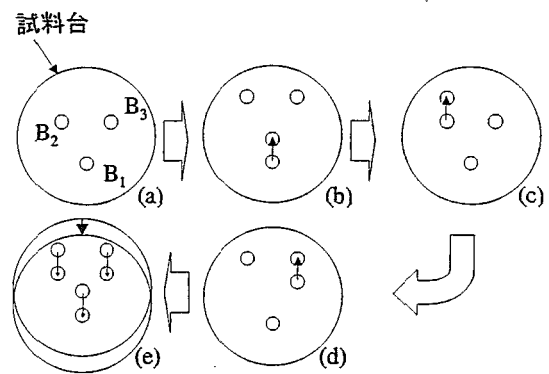


図 10-4 ナノステージの駆動原理

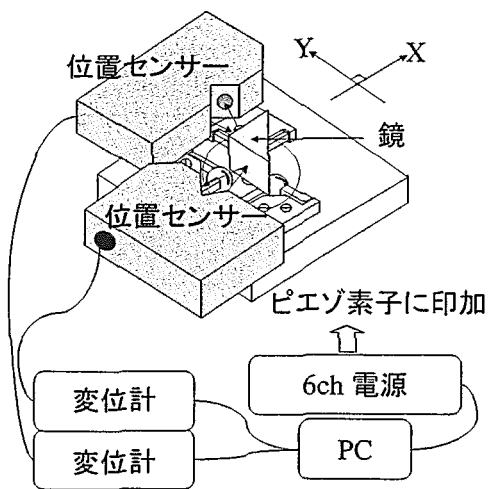


図 10-5 変位測定システム

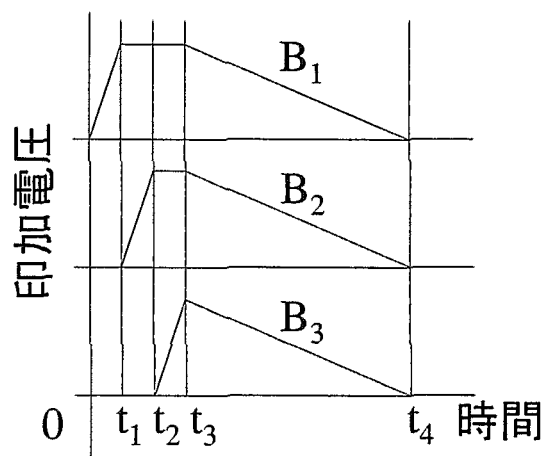


図 10-6 ナノステージの駆動信号

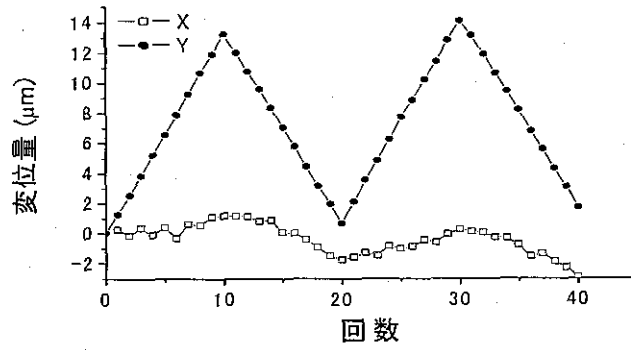


図 10-7 ナノステージの駆動結果

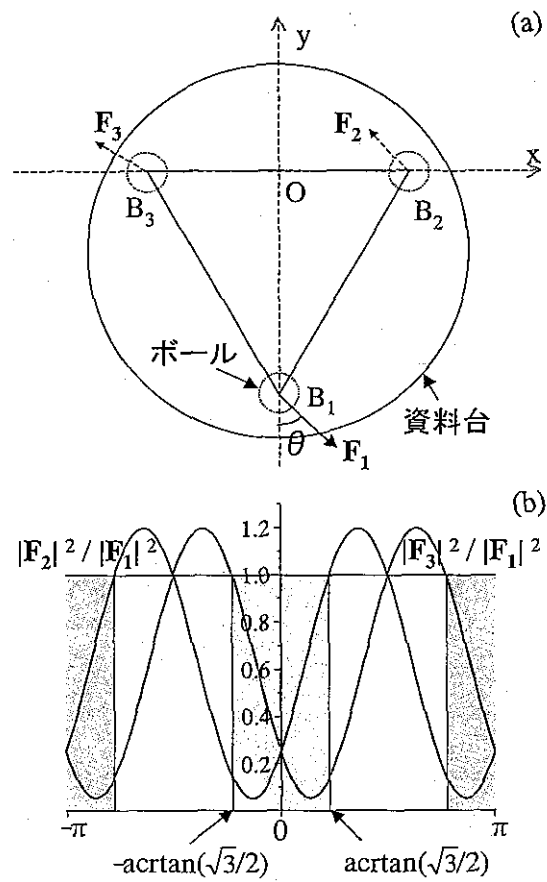


図 10-8 (a) 試料台と 3 個のボールの間に作用する力の模式図
(b) 2 個のボールが停止したまま、1 個のボールが安定に動ける領域

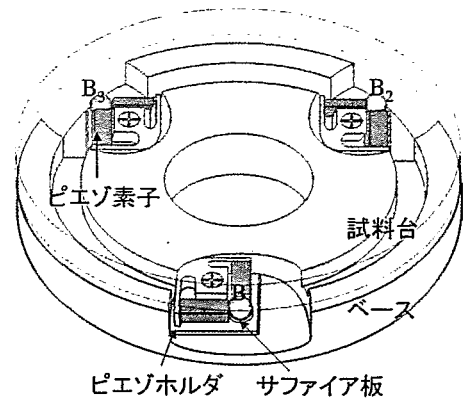
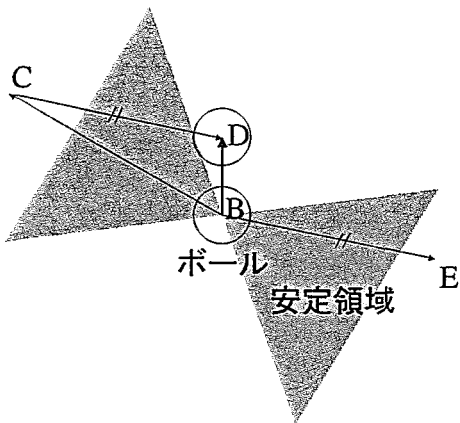


図 10-9 ベクトル制御の模式図

図 10-10 ナノステージの模式図
(プロトタイプ 2)

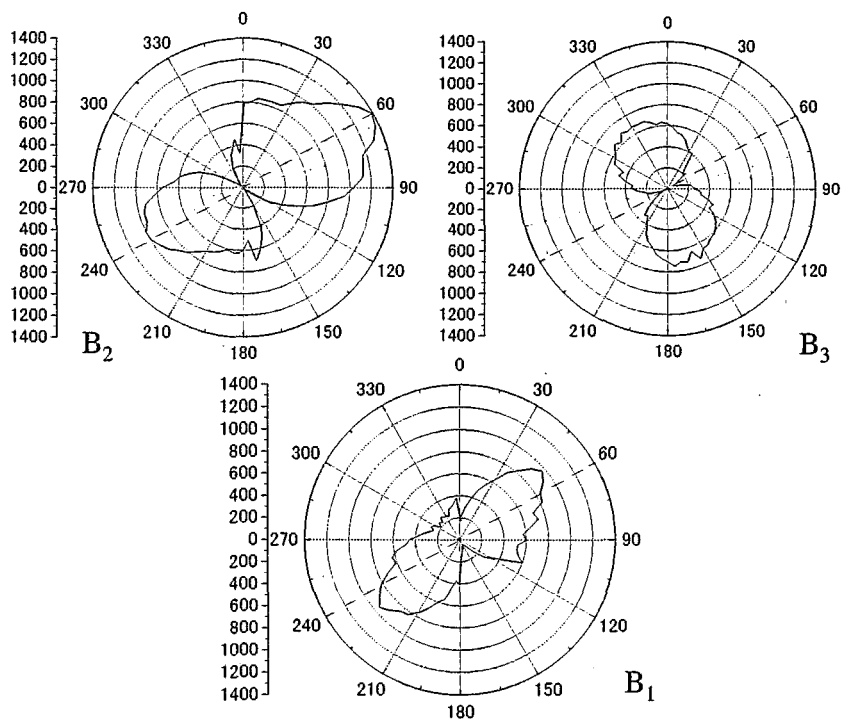


図 10-11 360° 方向に対する各々のボールの挙動

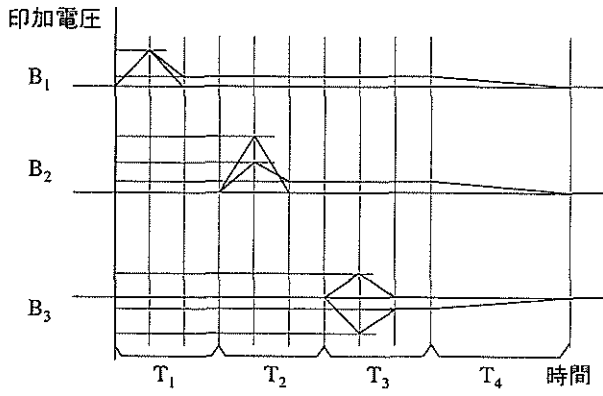


図 10-12 改良した駆動信号

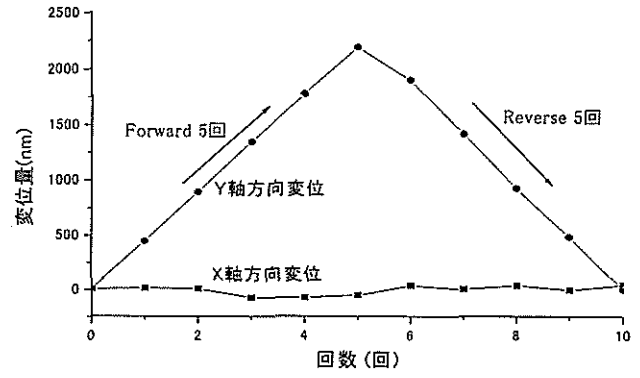


図 10-13 ベクトル制御による
ナノステージの駆動結果

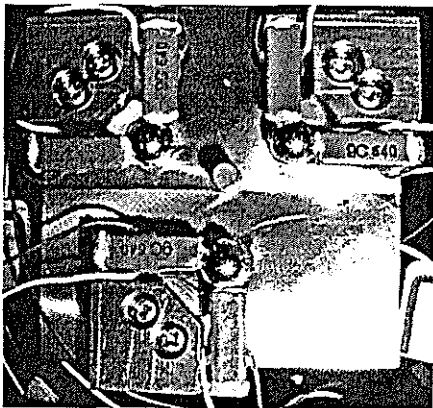


写真 10-1 ナノステージ
(プロトタイプ 1)

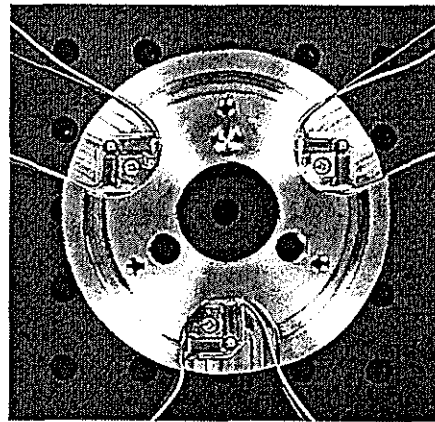


写真 10-2 ナノステージ
(プロトタイプ 2)