非接触モード超高真空原子間力顕微鏡による 化合物半導体表面の原子分解能観察*

菅原 康弘**・大田 昌弘**,*・上山 仁司**・森田 清三**

(受理1995年7月5日, 掲載決定1995年9月19日)

Atomic Resolution Imaging of Compound Semiconductor
Surface with Non-contact UHV-AFM

Yasuhiro SUGAWARA, Masahiro OHTA,
Hitoshi UEYAMA and Seizo MORITA

(Department of Physics, Faculty of Science, Hiroshima University,
1-3-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima)

(Received July 5, 1995, Accepted September 19, 1995)

1. 原子間力顕微鏡による真の原子分解能

探針先端と試料表面との間に働く原子間力を利用する原子間力顕微鏡 (AFM)¹⁾は、走査型トンネル顕微鏡 (STM) では観察できない絶縁体表面の構造も超高分解に観察できる装置として発展してきた。実際、AFMを用いて表面の原子構造や分子構造を観察できたという数多くの報告がある。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か?」という疑問が投げかけられている。この疑問はAFM動作の本質にかかわる極めて重要な問題である。

AFMが開発された当初、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) モードで、グラフィットのような層状物質で原子分解能が得られた。しかし、 10^{-8} ~ 10^{-5} Nもの強い斥力荷重で測定されており、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) を大きく越えており、非常に多数の原子と原子

の接触が起こっているはずだとの指摘があった。その後、接触により劈開したフレークと試料表面との大面積の摩擦が原子分解能の原因ではないかとの主張があった²⁾。また、STMで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観察結果も報告された。そこで、単原子観察条件として、「劈開しにくい3次元結晶での原子分解能での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」が求められた。これは、塩化ナトリウム型のイオン結晶の観察などで実現されている^{3,4)}。さらに、現在では、「点欠陥のような非周期性の原子構造の観察」⁵⁾や「原子ステップ近傍での原子分解能の観察」⁶⁻⁸⁾なども実現されており、荷重を十分小さくすることにより接触モードのAFMであっても単原子観察は可能だと信じられるようになりつつある。しかし、これらを実現するための条件は極めて厳しい。

また、以上の報告は、比較的不活性な表面が中心である。ダングリングボンドをもつ半導体清浄表面のように活性な表面では、探針先端の原子と半導体表面の原子が結合を作り、走査に伴い結合が切れたりして原子レベルの破壊が起こり、原子分解能観察は不可能であると考えられてきた。これまでの半導体清浄表面のAFM測定に関しては、ダングリングボンドを水素原子で終端し不活

* 平成7年3月31日 第42回応用物理連合講演会で講演

** 広島大学理学部物理学科 (〒739 広島県東広島市鏡山 1-3-1)

*** 日本学術振興会特別研究員

性化することにより、Si(111)表面を超高真空(UHV)中で原子分解能で観察した報告がある⁹⁾。また、探針先端をテフロンでコートし不活性化することにより、Si(111)7×7再構成表面の長周期構造を観察した報告もある¹⁰⁾。しかし、これは表面の構造ではなく摩擦の効果を画像化したものである。ダングリングボンドを有するⅢ-V族¹¹⁻¹³⁾やⅡ-VI族¹⁴⁾化合物半導体清浄表面を不活性化処理することなしに原子分解能で観察することに成功した例もある。しかし、接触モードで測定された上記の半導体表面は、それほど活性ではない。実際、非常に活性な表面を原子分解能で測定するためには、探針と試料表面との接触は避けなければならない。

他方、探針と試料表面とが接触せずに測定する非接触モードでは、探針先端の原子と試料表面との原子との間の化学結合のような強い相互作用は生じない。しかし、非接触の引力領域では、探針先端と試料表面との間に働く力が非常に弱く、またその距離依存性も弱いので、技術的に原子分解能観察は非常に困難であると考えられてきた。これまで、Si(111)表面¹⁵⁾やKCl(100)¹⁶⁾表面の高分解能観察が試みられた。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、垂直方向の分解能は原子レベルに達しているが水平方向の分解能は原子レベルに達していなかった。最近、Si(111)7×7再構成表面のアダムを不安定であるが狭い範囲で観察できたという報告が相次いでなされた^{17,18)}。しかし、Si(111)7×7再構成表面のアダム間の距離は他の多くの表面の原子間隔よりかなり長い。また、コーナーホールの凹凸も0.2 nmと大きい。このように、非接触モードで動作するAFMの水平分解能は依然不十分である。

本稿では、非接触モードで動作する超高真空原子間力顕微鏡(UHV-AFM)により、半導体清浄表面を原子分解能で観察した結果について報告する¹⁹⁾。具体的には、変調法を利用した超高感度UHV-AFMを開発することにより、InP(110)劈開表面の原子像だけでなく、原子レベルの欠陥も明瞭に観察できたので報告する。

2. 超高真空原子間力顕微鏡による非接触モード測定

2.1 劈開機構を有する超高真空原子間力顕微鏡ユニット²⁰⁾

図1に試料の劈開機構を有するUHV-AFMユニットの構成を示す。通常のAFMでは、試料をチューブスキャナー(3次元微動機構)により走査するが、この構成では試料の劈開時にかなりの荷重がチューブスキャナーにかかるため、チューブスキャナーが破壊される恐れがある。そこで、てこを走査する構成のAFMとした。す

図1 試料の劈開機構を有する超高真空原子間力顕微鏡ユニットの構成

なわち、てこの微小変位検出機構を超小型化し、チューブスキャナーの内部に組み込んだ。てこの微小変位は、光ファイバーを用いた光干渉方式変位計により検出した²¹⁾。この変位検出方式の利点は、光ファイバー以外の光部品(半導体レーザーやホトダイオード、方向性結合器など)をすべて真空チャンバーの外に置くことができるため、変位検出機構を小型・軽量化できることにある。また、2軸の移動機構(具体的には、構成が簡単で小型・軽量化が容易なインチワーム)を有している。X軸インチワームは、試料を劈開し、その劈開表面を広範囲にサーチするために用いる。すなわち、試料台上に試料をセットした状態で、X軸インチワームを劈開用ブロックの方向に移動させ、試料を劈開用ブロックに押し付け、その時に試料にかかる強い荷重により試料を劈開する。また、Z軸インチワームは、てこと試料の粗動接近機構として用いる。

2.2 変調法を用いた超高感度力検出系

探針と試料表面とが接触しない引力領域で測定を行えば、探針先端1個の原子と試料表面の1個の原子との間に働く単一の原子間力を測定できる可能性が高い。しかし、一般に、引力は長距離力であり、また、その大きさの距離依存性も小さく、引力自体が非常に弱い力である。したがって、静的な力の検出では感度不足のため、高分解能観察を実現することは到底不可能である。そこで、力の検出感度を向上させるため、てこの共振を応用した変調法を用いた。図2において、右側の曲線がてこの自由振動状態における共振特性である。この状態で、探針と試料を接近させると、探針と試料表面との間に働く力勾配により、てこの実効的なバネ定数が変化する。

図2 非接触モードでの力勾配測定概念

その結果、図2の左側の曲線のように共振周波数が変化する。共振周波数と力勾配との関係は、以下の関係式で与えられる。

$$\omega = \sqrt{(k - F')/m} \quad (1)$$

ここで、 k 、 m および F' は、それぞれ、てこのバネ定数、てこの質量、および探針と試料との間に働く力勾配である。したがって、共振周波数の変化を測定することにより、探針に働く力勾配を高感度に検出できる。

共振周波数の変化を検出する方法としては、大別して、振動振幅の変化によって間接的に周波数変化を測定する方法（スロープ検出法）と周波数変化を直接的に測定する方法（FM (Frequency Modulation) 検出法）²²⁾ とがある。スロープ検出法では、てこを共振点から少しずれた周波数で強制振動させる。てこに働く力勾配により共振周波数が変化して、てこの振動振幅（あるいは位相）が変化する。このスロープ検出法では、信号の帯域幅が一定ならば、共振曲線の勾配が急な（ Q 値が大きい）ほど、信号対雑音比（S/N、あるいは、検出感度）が向上する。しかし、 Q 値が非常に大きくなった場合、てこの振動振幅（あるいは位相）の変化を十分な感度で検出するには、検出系の帯域幅をかなり狭くする必要がある。例えば、 10^{-1} Pa 以下の真空中ではてこが空気粘性抵抗を受けなくなるため、 Q 値は空気中（ $Q \sim 100$ ）での動作に比べて著しく増加する（例えば $Q > 20000$ ）。したがって、真空中では検出系の帯域幅を狭める必要があり、動作速度が著しく低下する。さらに、 Q 値が大きくなるとは、振動振幅（あるいは位相）の過渡特性が悪化するため、動作速度を速くすることがますます困難になる。このように、スロープ検出法では、本質的に真空中での動作は困難である。

図3 周波数変調 (FM) 検出法を用いた非接触モードAFMの構成

そこで、てこの共振周波数を直接検出し、てこに働く力勾配を求める FM 検出法を用いた。この方式では、 Q 値の大きくなっても、その振動振幅の過渡特性は問題とならず、また帯域幅も狭める必要もないので、真空中でも高速動作が可能となる。図3に FM 検出法を用いた非接触 AFM の構成を示す。AGC (Automatic Gain Control) 回路を用いた正帰還発振系により、てこを一定振幅で振動させ、その時のてこの振動周波数の変化を LC 複調回路からなる FM 復調器で検出して、てこに働く力勾配を求めた。なお、移相器は、正帰還が最大となるように位相調整を行うために使用した。また、てこ加振用圧電体としては、てこ走査用チューブスキャナーを使用した。てこに働く平均的な力勾配 F' は、近似的に次のように与えられる。

$$F' = 2k\Delta\omega/\omega_0 \quad (2)$$

ここで、 k 、 $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ および $\Delta\omega$ は、それぞれ、てこのバネ定数、てこの機械的共振周波数および周波数変化である。

2.3 実験方法

力を検出することとして柔らかいてこを使用すると、てこに働く力の勾配が容易にこのバネ定数を越えてしまい、てこが試料側にジャンプし、試料と接触してしまう。てこ試料との接触を防ぐためには、非常に堅いてこを使用する必要がある。そこで、バネ定数 34 N/m、機械的共振周波数 161 KHz の Si てこを用いた。探針先端の曲率半径は、約 10 nm 以下である。

半導体試料としては、Fe ドープの半絶縁性の InP (001) ウエハーを用いた。なお、この半導体試料には導電性がないため、STM では、表面を観察することは不可能である。この試料を UHV-AFM ユニットに装

着し、 4×10^{-8} Pa 以下まで排気した後、室温下で劈開を行い(110)表面を観察した。なお、非接触モードAFM測定は、力勾配が一定、すなわち周波数変化が一定となるようにして行った。

3. 化合物半導体清浄表面の原子分解能観察

図4(a)にInP(110)劈開表面の非接触モードUHV-AFMで得られた原子像を示す。走査範囲は $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ である。周波数変化は -8 Hz に設定した。この周波数変化は、(2)式より、力勾配 $F' = -4 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ に相当する。振動振幅は約 50 nm_{pp} である。長方形の格子が明瞭に分解されていることが分かる。図4(b)に示すようにInP(110)表面はIn原子とP原子からなる1次元のジグザグ・パターンにより特徴づけられる。In原子のダンダリングボンドの回りの電子がP原子の側に移動し、In原子がP原子の位置に比べて外側にシフト(再構成)し、その結果ジグザグ線のなす面が(110)面に対して回転した構造となっている。すなわち、InP(110)劈開面では再構成が起こり、In原子がバルク側へ、P

原子が真空側へ変位している。[001]および $[1\bar{1}0]$ 方向の起伏の間隔は、 $0.58 \pm 0.06 \text{ nm}$ および $0.43 \pm 0.04 \text{ nm}$ と測定された。これらの間隔は、単位格子の長さ 0.587 nm および 0.415 nm とほぼ一致する。これらの起伏はP原子であると考えられる。なお、現在の所、In原子とP原子の並びに対応するジグザグ線の構造を反映した画像は得られていない。ジグザグ線の構造が得られない原因としては、主に次の2つの理由が考えられる。1つは、現在の非接触モードAFMの分解能が、依然、不十分であることによるものである。もう1つは、非接触モードAFMの画像化機構によるものである。すなわち、化合物半導体表面と探針との間に働く力としては、ファン・デル・ワールス力だけでなく、In原子(カチオン)とP原子(アニオン)との間の静電場起因する静電気的な力も考えられる。非接触モードAFMでは、この静電気的な力が主に検出されていることも考えられ、このため、どちらか一方の原子だけが画像化されるのかもしれない。これらの疑問については、今後、さらに理論的・実験的に検討する必要がある。

また、走査時の探針と試料表面との間の摩擦の影響は、非接触測定のため完全に除去されており、全走査領域において格子が明瞭に観察されている。すなわち、接触モードでは、走査の開始時にチューブスキャナーは走査を行っているが、探針先端は静止摩擦力による試料表面に引っ付いて動かないため、格子を観察できない領域が存在する。しかし、非接触モードでは、摩擦が働かないため格子を観察できない領域は存在しない。

[001]および $[1\bar{1}0]$ 方向の凹凸は、 $0.019 \pm 0.005 \text{ nm}$ および $0.012 \pm 0.005 \text{ nm}$ と求まる。この凹凸は接触モードのAFM測定で得られる値に比べて約1/6になっている。また、接触モードのAFM測定結果と同じように、[001]方向の凹凸は、 $[1\bar{1}0]$ 方向の凹凸に比べて大きくなっている。これらの凹凸は探針の振動振幅や周波数変化のような画像化パラメータに依存するので、得られるAFM像は表面の凹凸とわずかに異なっていると考えることができる。また、下側中央のAで示す暗い領域は、原子欠陥である。また、CとBで示した位置に吸着物らしき構造も観察できた。非接触モードUHV-AFMを用いて、このような原子数個程度の欠陥を何度も明瞭に観察することができた。これらの結果は、非接触モードUHV-AFMが真の原子分解能を有していることを示唆している。

次に、図5に欠陥が存在する領域を連続して観察した結果を示す。熱ドリフトにより位置が少しずつれているが、明らかに欠陥が移動している様子を観察できた。すなわち、図5(a)では、DとEの位置の欠陥は[001]方向

図4 (a) InP(110)劈開表面の非接触モードAFM観察結果。画像の下部中央部Aに原子数個からなる欠陥が観察された。その周辺のBとCには吸着物と思われる構造が観察された。
(b) InP(110)劈開表面のモデル図

図5 InP(110)劈開表面の非接触モードAFM観察結果。

- (a) 画像上部のDとEに原子欠陥が観察された。
 (b) 80秒後に(a)と同じ領域を観察した結果、DとEの位置が離れ、またEの欠陥が2つに分裂した。

に2格子列離れているが、80秒後に得られた図5(b)では間隔が3格子列になっている。また図5(a)では同じ格子列上にあったEの欠陥が、図5(b)では違う格子列に分裂している。この欠陥の移動の原因としては、熱拡散や探針と試料表面との相互作用などが考えられる。通常、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力により単原子の塑性変形を起こすには、0.1 nN～数 nN 程度の斥力が必要であると推定されている。非接触モードで動作するAFMの場合には、10 pN程度の非常に弱い引力を用いており、探針と試料表面との相

互作用は非常に弱い。したがって、この欠陥の移動は、熱拡散によるものと考えられる。なお、AFMにより欠陥の移動を観察したのは、本研究が初めてである。

これまで、欠陥の移動に関する研究は、STMを用いて盛んに行われてきた。しかし、STMの場合には、バイアスされた探針を用いるため探針先端と試料表面との間に非常に強い電場が生じたり、あるいは、トンネル電流が局所的に流れるため試料表面が局所的に加熱されたりする。室温では、このような強い電場による刺激やトンネル電流によるエネルギー注入より、欠陥が移動している可能性が非常に高く、欠陥の熱拡散を純粹に観察することは極めて困難であった²³⁾。したがって、これらの結果は、欠陥の動的過程の研究に非接触モードUHV-AFMが極めて有用なサイエンスツールになりうることを示唆している。

4. ま と め

本研究は、「探針先端の1個の原子と試料表面の1個の原子との間に働く単一の原子間力を測定できるのか?」というAFM動作の本質的な課題を明らかにすることを目的に行ったものである。具体的には、周波数変調(FM)を利用した超高感度なUHV-AFMを開発し、非接触モード(引力領域)での単原子観察の可能性を追求した。その結果、InP化合物半導体の(110)劈開表面に対して、 4×10^{-3} N/m程度の引力勾配領域で原子像だけでなく、原子レベルの欠陥や吸着物の観察にも成功した。また、原子レベルの欠陥が移動する様子をAFMで初めて観察することにも成功した。探針と試料表面との相互作用は非常に弱いので、この欠陥の移動は熱拡散によるものである可能性が高い。これらの結果は、非接触モードUHV-AFMが、半導体清浄表面の実空間における構造解析だけでなく、欠陥の動的過程の研究においても極めて有用なサイエンスツールになりうることを示唆している。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、有益なご議論をいただきました光技術研究開発(株)の逢坂福信博士(現富士通研究所)、大河内俊介氏、ならびに日本電信電話(株)境界領域研究所の鈴木峰晴氏に感謝致します。また、原子間力顕微鏡ユニットの設計・製作において援助していただきましたオリンパス光学工業(株)の三島周三氏、長岡秀樹氏に感謝致します。

また、本研究は文部省科学研究費補助金の援助を受けました。ここに記して感謝致します。

〔文 献〕

- 1) G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber: Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- 2) F. F. Abraham and I. P. Batra: Sur. Sci. **209**, L125 (1989).
- 3) L. Howald, E. Meyer, R. Lüthi, H. Haefke, R. Overney, H. Rudin and H. -J. Güntherodt: Appl. Phys. Lett. **63**, 117 (1993).
- 4) F. J. Giessibl and G. Binnig: Ultramicroscopy **42-44**, 281 (1992).
- 5) M. Ohta, T. Konishi, Y. Sugawara, S. Morita, M. Suzuki and Y. Enomoto: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 2980 (1993).
- 6) G. Binnig: Ultramicroscopy **42-44**, 7 (1992).
- 7) F. Ohnesorge and G. Binnig: Science **260**, 1451 (1993).
- 8) L. Howald, H. Haefke, R. Lüthi, E. Meyer, G. Gerth, H. Rudin and H. -J. Güntherodt: Phys. Rev. **B49**, 5651 (1994).
- 9) M. Kageshima, H. Yamada, Y. Morita, H. Tokumoto, K. Nakayama and A. Kawazu: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L1321 (1993).
- 10) L. Howald, R. Lüthi, E. Meyer, P. Günhner and H. -J. Güntherodt: Z. Phys. **B93**, 267 (1994).
- 11) M. Ohta, Y. Sugawara, K. Hontani, S. Morita, F. Osaka, M. Suzuki, H. Nagaoka, S. Mishima and T. Okada: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L52 (1994).
- 12) Y. Sugawara, M. Ohta, K. Hontani, S. Morita, F. Osaka, S. Ohkouchi, M. Suzuki, H. Nagaoka, S. Mishima and T. Okada: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 3739 (1994).
- 13) M. Ohta, Y. Sugawara, F. Osaka, S. Ohkouchi, M. Suzuki, S. Mishima, T. Okada and S. Morita: J. Vac. Sci. Technol. **B13**, 1265 (1995).
- 14) Y. Sugawara, M. Ohta, H. Ueyama and S. Morita: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L462 (1995).
- 15) L. Howald, E. Meyer, R. Lüthi, H. Haefke, R. Overney, H. Rudin and H. -J. Güntherodt: Appl. Phys. Lett. **63**, 117 (1993).
- 16) F. J. Giessibl: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 3726 (1994).
- 17) F. J. Giessibl: Science **267**, 68 (1994).
- 18) S. Kitamura and M. Iwatsuki: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L145 (1995).
- 19) H. Ueyama, M. Ohta, Y. Sugawara and S. Morita: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L1086 (1995) (印刷中).
- 20) M. Ohta, Y. Sugawara, S. Morita, H. Nagaoka, S. Mishima and T. Okada: J. Vac. Sci. Technol. **B12**, 1705 (1994).
- 21) D. Rugar, H. J. Mamin and P. Guethner: Appl. Phys. Lett. **55**, 2588 (1989).
- 22) T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar: J. Appl. Phys. **69**, 668 (1991).
- 23) Ph. Ebert, G. Cox, U. Poppe and Urban: Ultramicroscopy **42-44**, 871 (1992).