

る可能性がある。いっぽう微細加工への応用の観点から、プローブ励起によって誘起される原子・分子反応の空間的広がり注目した。従って、以下に述べる全ての物質系に対して、(1)反応の原子的実体、(2)サンプルバイアス依存性、(3)トンネル電流依存性、(4)局所状態密度、(5) 反応の空間的広がりを調べることにより、プローブ励起原子分子反応の機構と応用上の問題点を明らかにすることを目的とした。

塩素吸着シリコン表面は応用上重要な表面であり、盛んに研究されている。代表的なシリコン表面である(111), (100)面に光を照射するとシリコン原子が塩素によってエッチングされることが報告されているが、未だ原子レベルの反応機構はわかっていない。本研究では塩素吸着した Si(111)-(7×7)および Si(100)-(2×1)表面でプローブ励起によって誘起される原子反応機構を調べた。

C₆₀ クラスタは光や電子線を照射すると重合し、その反応生成物は有機溶媒に不溶となる。この特徴とクラスタサイズが約 7Å と非常に小さいことから超高解像度電子線レジスト材料として有望視されている。しかしながら、電子線照射反応とその反応機構はわかっておらず、長年研究されている光重合機構に関しても電荷移動励起子によって重合が誘起されているのではないかとされているだけである。レジスト材料を想定した基板物質のもシリコン他種々のものが考えられる。そこで、Si(111)-(7×7)面および高配向性グラファイト(HOPG)上に堆積した C₆₀ 結晶薄膜について、プローブ励起法を用い C₆₀ クラスタ重合が起こるか否か、その機構、空間分解能を高めるための方策を明らかにすることを目的として実験を行った。

全ての実験は超高真空中 (5×10^{-11} Torr 程度)、室温で行った。Cl 吸着 Si(111)-(7×7)表面上のプローブ励起実験は STM 探針として主に PtIr 探針を用いたが、他の実験は W 探針を用いた。

Cl 吸着 Si(111)-(7×7)表面で STM 探針から電子、正孔注入を行うと Cl 原子拡散と脱離が誘起されることが見出された。主な反応は拡散であることから Cl 原子拡散を重点的に調べた。この Cl 原子拡散は電子注入においてはサンプルバイアス $V_s = +4.0$ V 付近で、正孔注入においては $V_s = -2.0$ V 付近で、それぞれ効果が最大となった。この 2 つのバイアス下の Cl 原子拡散速度はいずれの場合もトンネル電流に比例した。このサンプルバイアス依存性、トンネル電流依存性の結果から、この Cl 原子拡散効果は探針・試料間の電界効果ではなく、電流注入効果によって生じていることがわかった。STS 測定を行ったところ、 $V_s = +4.1$ V 付近には Cl 原子由来の局所状態密度 (LDOS) ピークが存在し、いっぽう $V_s = -2.0$ V 付近には Cl 原子由来のピークは存在しないが Si 表面バンド由来の LDOS ピーク (S3) が存在することが分かった。Schlüter [1]らの計算結果から、 $V_s = +4.0$ V 付近の Cl 原子由来の LDOS ピークは Si-Cl 反結合性軌道に相当すると考えられる。このことは、電子は Si-Cl の反結合性軌道に直接注入され、Si-Cl 結合の不安定化を誘起し、拡散に至るというモデルを示唆する。しかし、この効果の空間的広がりを調べるべく、探針を試料表面の一点に固定して電子或いは正孔注入を行った結果、いずれのばあいも効果は注入点から 10nm 程度広がるこ

とがわかった。また、電流注入効果はステップを越えては広がらず、この広がりには Cl 原子被覆率に依存しなかった。電子注入のばあいの空間的広がりには特徴的な方位依存性が、また広がり効果の注入点からの距離依存性にはサンプルバイアスに依存した振動構造が見出された。以上の事実は、次のようなプローブ励起塩素原子拡散機構、すなわち(1)電子はまず Si 表面バンドに注入され、(2)バンド中をコヒーレントに伝播し、(3)共鳴的に反結合性軌道に局在し、(4)Si-Cl ボンド伸長振動を誘起し、(5)拡散が起こる、というモデルでよく説明される。正孔注入効果については、(1)正孔はまず Si バックバンド由来の表面バンドに注入され、(2)バンド中を伝播し、(3)塩素吸着サイトのバックバンドに局在し、(4)バックバンドの伸長振動を介して Si-Cl ボンドの伸縮振動を誘起し、(5)拡散が起こる、というモデルで説明される。

Si(100)-(2×1)表面についてプローブ励起塩素移動現象を調べた結果、電子或いは正孔注入を行うと Cl 原子が隣接吸着サイト間をジャンプすることが見出された。この効果は $V_s=+1.25V$ 、 $V_s=-0.75V$ 付近で効果最大となり、このピークバイアスでは Cl 原子ジャンプ頻度はトンネル電流に依存した。このことからこの効果は電界効果ではなく、電流注入効果によって生じていることがわかった。また、STS 測定の結果 $V_s=+1.25V$ 付近には Cl 由来の LDOS ピーク、 $V_s=-0.75V$ 付近には Si ダイマーの π ボンド由来の表面バンド LDOS ピークが存在することがわかった。Cl 由来の LDOS ピークは他の報告より、Si-Cl 反結合性軌道であると考えられる。STM 画像を詳査した結果、Cl 原子から離れた場所で電流注入したときでも Cl 原子ジャンプが誘起されること、すなわち効果は電流注入点から広がることがわかった。広がり効果の異方性を調べるため、ダイマー列方向に沿って探針を走査することによりキャリアを注入した場合とダイマー列に直角に探針を走査することによりキャリア注入した場合を比較した結果、正孔注入の場合はダイマー列に沿って注入したほうがジャンプ頻度が大きくなるのに比べ、電子注入の場合は顕著な異方性が見出されなかった。これは、正孔はダイマーの π ボンド由来の異方性が強い表面バンドに注入され、電子は Si のバックバンド由来の異方性が弱い表面バンドに注入されるためであるとして、よく説明できる。以上のことから、Si(100)-(2×1)表面におけるプローブ励起塩素原子ジャンプ機構は、(1)電子或いは正孔がまず Si 表面バンドに注入され、(2)バンド中を伝播し、(3)共鳴的に反結合性軌道或いは Cl 吸着サイトに局在し、(4)ジャンプが誘起される、というモデルで説明できる。

Si(111)-(7×7)表面に数層堆積した C_{60} 薄膜に電子注入を行うと薄暗いコントラストの C_{60} クラスタが生成されることが分かった。これらクラスタには内部構造が観察され、下層のクラスタと重合して回転凍結した C_{60} クラスタであると解釈できる。重合は待機、成長、飽和と三段階を経て進み、また、場所による依存性が非常に強いことがわかった。これらの結果は、重合に伴うクラスタ間隔の減少にともなう内部応力の発生、クラスタ間隔を縮めるような圧縮的内部応力による重合の促進効果を考えるとよく説明できる。内部応力の空間的ばらつきを避け再現性のある測定を行うために、 C_{60} クラスタと基板との相互作用

用が弱く内部応力の均一な薄膜が成長できることを期待して、HOPG 上に C_{60} 薄膜を成長させた結果、ミスフィット転位もなく均一な C_{60} 薄膜を得ることに成功した。 C_{60} /HOPG 薄膜における重合効率は、ばらつきが小さいばかりでなく、Si 基板上の C_{60} 薄膜よりかなり低いことがわかった。 C_{60} /HOPG 薄膜についてトンネル電流依存性を測定した結果、飽和に達する前の重合効率は電流に比例する結果となった。また、サンプルバイアス依存性は、 $V_S=+2.2V$ 付近にスレッシュホールドを示すことがわかった。STS 測定の結果、 $V_S=+1.2V$ 付近に C_{60} 結晶の LUMO バンドが存在すること、 $V_S=+2.2V$ 付近には LUMO+1 バンドに対応すると考えられる LDOS ピークが見出された。注入電子が緩和する際電荷移動励起子をオージェ励起して重合が誘起されるというモデルは、スレッシュホールド付近での電子が緩和する際放出可能なエネルギー最大 $1eV$ が電荷移動励起子の生成エネルギー $2.3-3.2eV$ には不十分であることから、排除される。 C_{60} クラスタはアルカリ金属ドーピングにより負イオン化すると重合しやすくなるという事実を考慮すると、STM 探針から注入された電子が C_{60} クラスタを負イオン化し、重合することが考えられる。しかし、電子注入効果の空間的広がりを調べるために薄膜の一点に探針を固定して電子注入を行った結果、 C_{60} /Si(111)-(7×7) 薄膜では注入点より $10nm$ 程度、 C_{60} /HOPG 薄膜では数 nm 程度、重合現象が広がって起こることを見出した。Si(111)-(7×7) 表面上の塩素原子拡散のばあいと異なり電流注入効果はステップを越えても広がるが、積層欠陥を越えては広がらないことがわかった。このことは注入された電子が C_{60} の結晶バンドを三次元的に伝播することを意味している。以上の結果は、(1)電子が C_{60} 結晶の三次元バンドに注入され、(2) バンド内伝播し、(3) C_{60} クラスタに局在して負イオン化し、(4)重合する、というモデルで説明できる。広がり効果を抑制するには(1)均一な薄膜 (2) 広がりを妨げる欠陥をいれた薄膜、或いはアモルファス薄膜、(3)クラスタ間隔の広い膜を用いるべきであることを提案した。

[1] M. Schlüter and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 17 (1977) 716.