プラズモンロス像を用いた高温における動的要素マッピング

佐々木勝寛¹ 着本 享^{1,2} 今野 充³
上野 武夫³ 坂 公恭¹

¹名古屋大学工学研究科量子工学専攻

²マックスプランク金属研究所

³日立サイエンスシステム, テクノリサーチラボ

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 5 (2001), pp. 338-342
Special Issue on Materials Characterization by Analytical Electron Microscopy
© 2001 The Japan Institute of Metals

Dynamical Elemental Mapping at Elevated Temperature Using Plasmon Loss Peaks in Electron Energy Loss Spectroscopy

Katsuhiro Sasaki¹, Susumu Tsukimoto^{1,2}, Minoru Konno²,
Takeo Kamino³ and Hiroyasu Saka¹

¹Department of Quantum Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603

²Now at Max-Planck Institute für Metallforschung, Stuttgart, 4H16, Germany

³Techno Research lab. Hitachi Science Systems. Ltd., Hitachinaka 312-8504

Dynamic elemental mapping was carried out during an *in-situ* heating experiment in a transmission electron microscope using plasmon loss peaks in electron energy loss spectroscopy.

Migration of oxygen near an interface between Si and SiO₂ during the reducing reaction SiO₂→Si+O₂ was studied by this method.

(Received December 7, 2000; Accepted January 16, 2001)

Keywords: transmission electron microscopy, electron energy loss spectroscopy, energy filter, plasmon loss, plasmon image, interface vibration, *in-situ* observation

1. 緒 言

透過電子顕微鏡内その場加熱実験は高温で起きる現象を直接高倍率で実時間観察できるために極めて有効な方法である。この方法を用いて、固体内での変態・反応を初め、固体・液体反応、固体・気体反応などが観察されてきている。しかしこれまでは、反応に関与している相の同定は、電子回折によるのが唯一の方法で、化学的組成を直接決定しようとする試みはほとんどなされてこなかった。

その場加熱実験のような高温での元素分析には、エネルギー分散型X線分析マッピングは適用できないため電子線エネルギー損失分光(EELS)が唯一の方法である。

透過電子顕微鏡で、電子線分光プリズムにスリットをいれ、電子線エネルギー損失スペクトル(EELS)中の特定のエネルギーロスのみで結像するエネルギーフィルター像は、CastaingとHenry¹⁾によって示された。また、EELS中のプラズモンロスによるエネルギーフィルター像は、DuvalとHenry²⁾によって試みられた。しかしCastaingは、プラズモンロススペクトルは一般的にブロードであり、特定のプラズ

モンロスで特徴づけられる化合物が少ないため、プラズモンロスを用いたエネルギーフィルター像には限られた可能性しかないとした³⁾。このためか、その後プラズモンロスを用いたエネルギーフィルター像はほとんど省みられず、主にコアロススペクトルを用いたエネルギーフィルター像^{4,5)}の研究が続けられた。しかし近年、装置の安定性や操作性の改善⁶⁻⁸⁾に伴って、アルミニウム合金中の析出物などの観察に用いられた例⁹⁻¹¹⁾がいくつか報告された。

一般に、コアロススペクトルを用いてエネルギーフィルター像を得ると非常に強度が弱く、十分な明るさの像を得るには数分間の露光が必要となる。このため、観察中に変化を伴う現象を捉えることは困難である。しかし、プラズモンロスは、相対的に強度が強いので、明るい像が得られる¹²⁾。比較的シャープで、強度の強いスペクトルを選ぶと、テレビカメラを用いて実時間の観察も可能となり、その場観察への応用の可能性が考えられる。

これまで我々は、Siと酸化シリコン(SiO₂)の界面の振動運動を観察してきた¹³⁾。様々な手法を用いて、その機構を解明することを試み、界面において何らかの化学反応が重要な役割を果たしていることを示唆した¹³⁾。具体的にどのよ

うな化学反応が起きているかを考える上で、Si/SiO₂ 界面において、2 相は直接接しているかどうか、キャビティなどが存在しないかを知る必要がある。

そこで、本研究では、振動現象を起こしている Si/SiO₂ 界面における、Si および SiO₂ の存在をプラズモンロス像を用いたエネルギーフィルター像を用いて、実時間で観察することを試みた。

2. 実験方法

試料には、Si ウエハーを 1 μm 程度に粉碎し、大気中で熱酸化し表面に 100 nm 程度の酸化膜を形成した Si 粉末を用いた。透過電子顕微鏡観察には、日立製 HF-2000 を加速電圧 200 kV で用いた。加熱実験には、日立製超高温加熱ホルダー(上野ホルダー)¹⁴⁾を用い、最高 1400 K まで加熱した。エネルギーフィルター像を得るためにガタン社製 GIF-200 を用いた。エネルギースリットの幅を ± 1.5 eV に設定し、Si の第 1 プラズモンピーク 16.7 eV と SiO₂ の第 1 プラズモンピーク 22.4 eV を用いて結像した。記録には、GIF-200 に付属のテレビカメラと通常のビデオテープレコーダーを用いた。

3. 結果ならびに考察

Fig. 1 に試料より得られた、EELS スペクトルを示す。陰を付けたスペクトルは、粒子内部の Si より得られたスペクトルで、鋭いゼロロスピークから 16.7 eV 離れたところに、比較的鋭い Si の第 1 プラズモンロスピークが見られ、さらに 33.4 eV のところに、極僅かに第 2 プラズモンロスピーク

が見られる。また、試料の上下にある SiO₂ 熱酸化膜のピークはほとんど見られないことが分かる。実線で書いたスペクトルは、試料エッジから得られた、粒子表面の熱酸化 SiO₂ 膜よりのスペクトルである。ゼロロスピークから 22.4 eV のところに、第 1 プラズモンピークが見られる。Si に比べてブロードだが、十分 Si と分解できる程度のピークである。このようなスペクトルを示す試料で、Si の第 1 プラズモンピーク 16.7 eV のところと、SiO₂ の第 1 プラズモンピーク 22.4 eV のところに ± 1.5 eV 幅のエネルギースリットを入れテレビカメラでその場観察した像が、Fig. 2 と Fig. 3 である。Fig. 2(a)は、エネルギースリットをゼロロスピークの部分に入れて得た像である。回折コントラストが強く出ないように入射電子線方位を合わせてあるので、ゼロロス像では、内部の Si 粒子と表面の SiO₂ のコントラスト差はほとんどない。同じ条件で、エネルギースリットを Si の第 1 プラズモンピーク 16.7 eV のところに移すと、粒子内部の Si だけが明るく浮き上がり、通常のビデオレート (1/60 s/frame) で撮像するテレビカメラで十分観察できる明るい像が得られた(b)。観察条件を維持したまま、試料を 1300 K まで加熱したが(c)、像に対する温度の影響はほとんど見られなかった。さらに 1400 K まで加熱する(d)と、試料粒子は変形収縮をはじめたが、Si の形状は明瞭に観察された。また、エネルギースリットを SiO₂ の第 1 プラズモンピーク 22.4 eV に入れると、Fig. 3(a)に示すように、逆に表面の SiO₂ 膜が明るく浮かび上がった。試料温度を 1300 K (b), 1400 K (c) へと上昇させるにつれて、表面の酸化膜が薄くなっていく様子が観察された。以上から、プラズモンロスピークを用いたエネルギーフィルター像を用いると、その場観察が出来るだけの十分明るい像が得られること、得られた像は試料温度に

Fig. 1 Electron energy loss spectra taken from the center of the particle (shaded) and the oxidized surface layer (solid line).

Fig. 2 Energy-filtered images of a sample particle. Zero-loss image taken at a room temperature (a). Plasmon loss images of Si (16.7 eV) taken at a room temperature (b), at 1300 K (c) and at 1400 K (d).

Fig. 3 Plasmon loss images of SiO_2 (22.4 eV) at a room temperature (a), at 1300 K (b) and at 1400 K (c).

ほとんど影響されないことが分かった。このような観察手法を用いると、振動周期が1秒から数秒のSi/SiO₂界面の振動現象も、その場観察できるはずである。

Fig. 4に1300 Kにおいて振動するSi/SiO₂界面を、Siの第1プラズモンピークにエネルギーシットを入れた、エネルギーフィルター像で観察したものを示す。Fig. 4(a), (b), (c), (d)には、それぞれ(a)を基準として4 s, 8 s, 11 s後の像を示し、(e), (f), (g), (h)には、それぞれ(a), (b), (c), (d)における試料表面と、試料粒子内部のSiの形状をトレースしたものを示す。Fig. 4よりSi/SiO₂界面は、うねるように大きく形状を変えているのが分かる。Fig. 5に同じ界面を、エネルギーシットの位置をSiO₂第1プラズモンピークに移動させて、続けて観察した像を示す。Fig. 5(a),

(b), (c)は、Fig. 4(a)を基準として、14 s, 15 s, 19 s後の像であり、(d), (e), (f)は、それぞれ試料表面と、試料粒子内部のSiの形状をトレースしたものである。Fig. 5では、SiO₂膜が明るく観察されており、Fig. 4と同様に、Si/SiO₂界面がうねるように大きく形状を変えているのが分かる。

Fig. 4, Fig. 5で、矢印で示した部分で、SiO₂膜の厚さが急激に減少して、部分的にへこんでいるのが観察された。このへこみ近傍での界面の挙動をFig. 6に示す。Fig. 6(a)はFig. 4(a)から24 s後の像に対応する。このへこみはSi表面に達し、この部分からSi/SiO₂界面に沿って、急激にキャビティが形成され、同時にSiが収縮する過程が観察された(Fig. 6(b), (c), (d)). Fig. 6(e), (f), (g), (h)に、それぞれ(a), (b), (c), (d)の像に示される、試料表面、キャビティ

Fig. 4 Plasmon images of Si (16.7 eV) showing the vibration of a Si/SiO₂ interface.

Fig. 5 Plasmon images of SiO₂ (22.4 eV) showing the vibration of a Si/SiO₂ interface.

Fig. 6 The plasmon images of SiO₂ (22.4 eV). A cavity is formed at the Si/SiO₂ interface and Si shrinks. The broken line in (h) indicates the surface of the other side of the particle being observed.

と、試料粒子内部のSiの形状をトレースしたものを示す。Fig. 6(b)でSi/SiO₂界面に形成されたキャビティは、(c)、(d)と急激に拡大しているのが、Fig. 6(f), (g), (h)のトレースに示されている。Fig. 6(h)に示されている点線は、Fig. 6(d)の中に見られる、観察している粒子の後ろにある別の粒子の表面形状であり、収縮しているSiの表面は、図中でさらに右側に観察されている。このSiの急激な収縮は、SiO₂膜が部分的に不均一に蒸発しSiに到達する穴が形成され、この穴からSiが急激に蒸発していく過程であると思われる。SiとSiO₂の間にキャビティが形成され、Siが収縮はじめると、Si表面にもSiO₂表面にも振動現象は観察されなくなった。このように、界面で形成されるキャビティの存在も感度よく観察され、キャビティの存在によって振動現象が消失することから、振動現象は二相が直接接触した界面においてのみ発生する現象であることが分かった。

4. ま と め

SiとSiO₂のプラズモンロスを用いたエネルギーフィルター像を用いて、Si/SiO₂界面の振動現象をその場観察し、ビデオ画像に記録することに成功した。SiおよびSiO₂それ

それが明るく結像される条件で観察し、二相が直接接触した Si/SiO₂ 界面でのみ振動現象が発生することが観察された。一般にその場加熱実験では、現象を単純化するために、試料中に存在する相を可能な限り少なくなるように試料を調整する。このため、特定のプラズモン像だけを観察しても、多くの場合それぞれの相を判別することが可能である。また、二相のプラズモンピークが近接していても、試料厚さを制御することによって、第二プラズモンロスピークを用いて結像する可能性も考えられる。高温におけるその場観察にはエネルギー分散型 X 線分析の適用できないため、プラズモン像を用いた高温での動的その場元素マッピングは有望な手法である。

本研究は、文部省科学研究費奨励研究(A)No. 09750749 および財団法人マツダ財団助成金により行われた。

文 献

- 1) R. Castaing and L. Henry: C. R. Acad. Sci. Paris B**255**(1962) 76-78.
- 2) P. Duval and L. Henry: J. Appl. Cryst. **6**(1973) 113-116.
- 3) R. Castaing: *Physical Aspects of Electron Microscopy and Microbeam Analysis*, ed. by B. Siegel, (Wiley, New York 1975) pp. 287-301.
- 4) P. Crozier: Ultramicroscopy **58**(1995) 157-174.
- 5) F. Hofer, P. Warbichler and W. Grogger: Ultramicroscopy **59**(1995) 15-31.
- 6) A. Berger, J. Mayer and H. Kohl: Ultramicroscopy **55**(1994) 101-112.
- 7) J. A. Hunt and D. B. Williams: Ultramicroscopy **38**(1991) 47-73.
- 8) R. D. Leapman and R. L. Ormberg: Ultramicroscopy **24**(1988) 251-268.
- 9) D. B. Williams and J. A. Hunt: *Proc. EUREM 92*, Vol. 1, (Programme Committee of the Tenth European Congress on Electron Microscopy, Granada, Spain, 1992) pp. 243-247.
- 10) S. Tremblay and L'Esperance: *Proc. ICEM-13*, Vol. 1, (Les Editions de Physique, Paris, France, 1994) pp. 627-628.
- 11) X. G. Jiang and F. P. Ottensmeyer: *Proc. ICEM-13*, Vol. 3, Paris, France (Les Editions de Physique, Paris, France, 1994) pp. 781-782.
- 12) R. F. Egerton: *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope Second Edition*, (Plenum Press, New York 1996) pp. 327-327.
- 13) S. Tsukimoto, K. Sasaki, T. Hirayama and H. Saka: Philos. Mag. Lett. **76**(1997) 173-179.
- 14) T. Kamino and H. Saka: Microsc. Microanal. Microstruct. **4**(1993) 127-135.