TEM による表面構造観察

市 橋 鋭 也^a^a 東京理科大学 研究推進機構 研究機器センター(〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Observation of Surface Structure Using Transmission Electron Microscopy

Toshinari ICHIHASHI^a^a Research Equipment Center, Organization for Research Advancement, Tokyo University of Science(2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)**Keywords** : Reconstructed Structure, Surface Reaction, Transmission Electron Microscope, Carbon Nanotube, Field Emission

1. はじめに

‘百聞は一見にしかず’ とあるように、物事を視覚的にとらえることで理解が進む。表面や界面の現象に対しても同様、原子スケールでその構造や組織等を実空間で観察することは、直接的で有効である。さらに、そのダイナミクスを直接観察することが、表面や界面の現象を利用する立場から非常に有用であることはいうまでもない。

電子線をプローブとする表面構造の観察手法として、古くは低速電子回折を結像に用いた LEEM (低速電子顕微鏡) がある¹⁾。像のコントラストは、LEED (低速電子回折) 強度で決まるので、表面の結晶学的情報を含んでおり、フレネル回折の効果を取り入れることにより位相の情報も得られるが、空間分解能が低く、表面のステップやドメインの像を得るに留まっている。また、PEEM (光電子顕微鏡) による手法もある^{2),3)} が、角度分解ができないこと、十分なシグナル強度を得るにはシンクロトロン軌道放射のような強い光源が必要となること、などの困難さがある。レンズ結像型の表面観察手法として用いられる TEM (透過型電子顕微鏡) の空間分解能は、Cs コレクター (球面収差補正装置)⁴⁾ を備えることにより 0.1 nm を切るまでになり⁵⁾、電子線の検出方法の開発により、重元素と軽元素の同時観察⁶⁾、試料中の電場や磁場の検出⁷⁾ なども可能になってきている。また、高速・高感度カメラやガス中・液中・加熱・冷却といった雰囲気制御の可能な試料ホルダーの開発により、その場観察技術も進化している^{8),9)}。

本報では TEM を用いた表面構造の観察、さらに表面のダイナミクスの直接観察について、シリコン (111) 表面の構造と高温・微量酸素雰囲気下での表面エッチングその場観察、カーボンナノチューブの電界蒸発のその場観察を通して解説する。

2. シリコン (111) 表面のその場観察

2.1 実験方法

結晶表面では結晶内部とは異なり、結合相手を失った表面

原子がエネルギーの安定化のため、結晶内部の構造と異なる配列に再構成される。例えば、シリコン (111) 表面は、 7×7 構造 (結晶内部の 7 倍の周期構造) と呼ばれる DAS モデル (dimer, adatom, stacking fault) で説明される構造をとる^{10),11)}。このシリコン (111) 表面の 7×7 構造を視覚的に最初に捉えた手法が STM (走査型トンネル顕微鏡) である¹²⁾。当時、表面顕微鏡というと、この STM を思い浮かべる方がほとんどだったと思われるが、表面ダイナミクスを直接観察するには TEM が有利だと考え、新たに TEM (JEM-2000FXVII) を開発した^{13),14)}。

表面構造を観察するための必要条件として、TEM の超高真空化 (試料室近傍の真空度を 10^{-8} Pa 以下にする) がある。そのため、試料ホルダーは、鏡筒試料室に置いてくることにした。また、シリコンは大気に曝すと直ちに表面に 2 ~ 3 nm の酸化膜が形成されてしまうため、TEM 試料を大気に曝すことなく検鏡できるように、試料清浄化の前処理室を鏡筒に真空バルブを介し直結した。図 1 は、本実験に使用した TEM の外観写真とその概略図である。前処理室上部には赤外線ランプが備えられており、直接通電およびヒーターによる試料加熱の他、赤外線加熱による表面清浄化が行えるようにした。シリコンの清浄表面観察時には、機械研磨後にフッ酸 + 硝酸で化学研磨し洗浄したシリコン薄片を試料ホルダーに載せ、赤外線により 1300 °C に加熱することにより表面の汚れを除去・清浄化後、大気に曝すことなく鏡筒の試料室に導入・検鏡する。検鏡時の温度は、試料に直接通電することによりコントロールできる。また、酸化等のガス反応や表面の蒸着膜の構造観察ができるように、鏡筒にはガス導入ラインおよび蒸着器が備えられている。

2.2 観察結果

最初にシリコン (111) 清浄表面の 7×7 構造の観察結果について述べる。観察は $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 入射 ((111) 表面に対し垂直) の plan-view 法で行った。清浄化前の薄片試料表面には CH 等の有機物が残留しており、500 ~ 600 °C の加熱でシリコンカーバイドが析出してしまうため、加熱時にこの温度範囲を

図1 超高真空透過型電子顕微鏡(UHV-TEM)の外観写真(a)とその模式図(b)。

図2 シリコン(111)7×7清浄表面構造のTEM写真(plan-view)と電子回折パターン。7×7構造のひし形形状、表面ステップの存在が見てとれる。

速やかに通過させる必要がある¹⁵⁾。加熱処理により清浄化されたことは、電子回折パターンに7倍の周期構造が現れているか否かで確認する。また、シリコンカーバイドの析出がないことも、電子回折パターンにより確認する。清浄化されたシリコン(111)表面の透過像には7×7構造の基本構造であるひし形が確認できる(図2)。図2右上に画像を重ねて処理した画像を、また、この時得られた電子回折パターンを図2左上に示してある。この電子回折パターンには、シリコン結晶本来の回折斑点(強度の強い回折斑点(一部指数付してある))の他、7倍の周期構造に対応する回折斑点が現れている。また、図2の上下中央付近(白の矢印で示す)で像のコントラストに変化が見られる。このコントラストの変化は、表面にステップが存在することを示している¹⁶⁾。

次に、シリコン表面のその場観察について述べる。シリコン表面は、極微量の酸素雰囲気下 $\sim 10^{-6}$ Pa、温度 ~ 700 ℃でSi-O分子となり、昇華することが知られている。そこで、シリコン表面のエッチング現象をその場観察することにした。シリコンを $[1\bar{1}0]$ 入射((111)に平行のprofile-view法)になるように薄片化し傍熱型ヒーターのついた試料ホルダーに載せ、試料前処理室で赤外線加熱により表面をエッチングし、ごく小さな穴を開ける。この試料を鏡筒試料室に導入・観察する。試料温度は、傍熱型ヒーターにより加熱・コントロールする。一気に加熱すると試料が大きくドリフトするため、酸素雰囲気下 $\sim 10^{-6}$ Paで650℃程度に加熱し(この時、酸

図3 微量酸素、高温下におけるシリコン(111)表面のエッチング現象を示す。ビデオから1/60秒毎にコマ撮りした。

化反応とエッチング反応が平衡の状態となり、表面は清浄な状態を保っている)、ビデオ観察できる程度にドリフトが小さくなるまで保持する。その後、700℃まで昇温しビデオ観察する。すると、シリコン(111)表面が1層毎剥離、エッチングされる様子がビデオに記録された。ビデオから1/60秒ごとにコマ撮りしたシリコン表面のTEM写真を図3に示す。図3cから図3dの間に、図3cに矢印で示した表面原子が瞬時に蒸発していることがわかる。また、表面1層の7倍周期構造のコントラスト変化を見ていると、7倍周期の半数が単位となってエッチングされていることがわかる。これは、シリコン(111)7×7表面の単位構造において、半数(正三角形)が、下地結晶と双晶の関係(faulted-half (F))になっており、残り半数が、下地の構造と同じ(unfaulted-half (U))になって

いることから推察される。酸素によるエッチング過程を模式的に図4に示す。エッチングが進行する際、faulted-half (図4a'のハッチを入れた部分)がまずエッチングされ、続いてunfaulted-half (図4b'のハッチを入れた部分)がエッチングされる。このエッチングサイクルが一層毎に繰り返されると考えられる¹⁶⁾。

温度を600℃まで下げると、酸素の圧力が同じでも酸化が観察されるが、酸素の圧力を下げることによって、エッチングが起きることも確認している。

3. カーボンナノチューブの電界蒸発のその場観察

3.1 実験方法

1991年に発見されたカーボンナノチューブ¹⁷⁾は、その径の細さ、アスペクト比の高さ、靱性(折れにくいこと)などの特性から、電子放出素子への応用、さらにフラットパネルディスプレイへの応用研究が進められている。本項では、カーボンナノチューブの電子放出素子としての安定性や寿命に関わる電界蒸発のその場観察について述べる。

カーボンナノチューブなどの微小な素子の電子放出現象を解析するためには、対向電極との位置関係をナノメートルオーダーで正確に測る必要がある。現在、STMの機構を載せたTEM用試料ホルダーが市販されている。それらの試料ホルダーを用いることにより、ナノチューブ先端と対向電極の位置を、電子顕微鏡像で確認しながら、ナノメートルオーダーでコントロールすることができる。本実験では、ナノファクトリー社のSTM-TEMホルダー(図5)を使用し、STMのPr-Ir探針側にカーボンナノチューブを塗布し、対向電極にはCuのメッシュを半分に切断して用いた。また、使用した

電子顕微鏡は、STEM専用機HD-2300(日立ハイテクノロジーズ社製)である。図6は、STM-TEM試料ホルダーに載せたカーボンナノチューブと対向電極のSEM写真である(HD-2300には、SEM用の検出器が設置可能である)。

3.2 実験結果

最初に、カーボンナノチューブのI-V特性を測定し、F-Nプロットを作成した(図7)。その後、大きなストレスを与え、電界蒸発を起こさせる実験を行った。太さ約20nmの多層のカーボンナノチューブに、初期電界10GV/m程度の定電圧ストレス(初期電流2μA)を印加する。この時の電流値の時間変化とカーボンナノチューブの形状変化をそれぞれ図8a、図8bに示した。定電圧ストレス印加後、次第にカーボンナノチューブの先端が消耗し細くなりある一定の細さになると、先端に電界が集中し(電界集中係数¹⁸⁾の増大)電流値が著しく増大する(～120秒後)。先端は細く削られながら短くなるが、電界集中係数に対する先鋭化の効果が実効電界に対する先端の後退の効果を上回るため、大きな電流が流れ続ける。多層カーボンナノチューブがある程度に短くなると電流値は初期値もしくはそれ以下になり、先端の消耗は止まる(～300秒後)。これは電界集中係数の減少によるものと推察される。消耗が止まった後、距離を近づけ、90Vの定電圧を印加したところ再び電流が流れ始めた。測定開始から300秒経過するまでは、ナノチューブの外側から、電界蒸発が起きているが、その間、電流値が急激に増大している。細ってきたナノチューブ部分

図4 微量酸素、高温下におけるシリコン(111)表面のエッチング機構モデル。7×7構造の2つの領域(faulted-half, unfaulted-half)が存在することに起因。

図5 STM-TEM試料ホルダー先端部の外観写真。

図6 カーボンナノチューブと対向電極のSEM写真。

図7 カーボンナノチューブのF-Nプロット。

図8 カーボンナノチューブの電界蒸発時の電流の時間変化(a)と形状変化(b)を示す。

が消失し(図8b-e)電流値が激減した後(図8a-e)から、ナノチューブの内側からの電界蒸発に変わっている。最初は先端が閉じていること、多層チューブの内層の方が曲率が高く、ストレスが大きいことが原因の一つと考えられるが、このような変化がなぜ起きているのか不明である。

4. おわりに

TEMによる表面構造の観察として、シリコン(111)清浄表面の 7×7 構造と酸素によるエッチング過程、多層カーボンナノチューブの電界蒸発のその場観察について紹介した。TEMの鏡筒の超高真空化、大気非暴露で鏡筒の試料室に試料を導入できる試料前処理室の設置、ガス導入ラインの設置によりシリコンの表面構造が、さらに、加熱下、微量酸素下でシリコン表面のエッチング現象が観察できることを示した。また、STM-TEM試料ホルダーを用いることにより、ナノチューブの電子放出特性の測定および電界蒸発現象が観察でき、多層カーボンナノチューブの電界蒸発には、チューブの外側から起きる場合と内側から起きる場合の二つのモードがあることが示された。

現在、Csコレクターによる超高分解能化、電子線の検出方法の開発による電場や磁場の検出、高速・高感度カメラやガス中・液中・加熱・冷却といった雰囲気制御の可能な試料ホルダーの開発によるその場観察技術の進化が著しい。今後、これらの手法が広く使われるようになり、種々の表面・界面現象が解明されていくものと期待している。

謝 辞

本報告は、筆者がNEC在職時に行った研究である。また、カーボンナノチューブの電子放出・電界蒸発の研究は、中村文滋博士(当時、産業技術総合研究所)にNECで実習として実施してもらったものである。

(Received September 1, 2015)

文 献

- 1) W. Telijs, E. Bauer; The Structure of Surfaces II, eds. J. F. van der Veen, M. A. Van Hove, p.53 (Springer, 1987).
- 2) H. Bethge, Th. Krajeewski, O. Lightenberger; *Ultramicroscopy*, **17**, 21 (1985).
- 3) M. Mundscha, E. Bauer, W. Swiech; *Surface Sci.*, **203**, 412 (1988).
- 4) M. Haider, H. Rose, B. Kabius, K. Urban; *Nature*, **392**, 768 (1998).
- 5) K. Takayanagi, S. Kim, S. Lee, Y. Oshima, T. Tanaka, T. Tanishiro, H. Sawada, F. Hosokawa, T. Tomita, T. Kaneyama, Y. Kondo; *J. Electron Microsc.*, **60**, S239 (2011).
- 6) Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, Y. Kondo, S. Niitaka, H. Takagi, Y. Tanishiro, K. Takayanagi; *J. Electron Microsc.*, **59**, 457 (2010).
- 7) N. Shibata, S. D. Findlay, Y. Kohno, H. Sawada, Y. Kondo, Y. Ikuhara; *Nature Physics*, **8**, 611 (2012).
- 8) T. Yaguchi, T. Kanemura, T. Shimizu, D. Imamura, A. Watabe, T. Kamino; *J. Electron Microsc.*, **61**, 199 (2012).
- 9) Y. Oshima, T. Tsuda, S. Kuwabata, H. Yasuda, K. Takayanagi; *Microscopy*, **63**, 481 (2014).
- 10) K. Takayanagi; *J. Microscope*, **136**, 287 (1984).
- 11) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi; *Surface Sci.*, **164**, 367 (1985).
- 12) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, F. Weibel; *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120 (1983).
- 13) T. Ichihashi, S. Iijima; *NEC Res. & Develop.*, **35**, 144 (1994).
- 14) T. Ichihashi, S. Iijima; Proc. 13th Int. Cong. Electron Microscopy, Paris, eds. B. Jouffrey, C. Colliex, p.1013 (Les Editions de Physique, 1994).
- 15) 楠 勲, 高岡 毅; 真空, **41**, 992 (1998).
- 16) T. Ichihashi; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 6610 (1996).
- 17) S. Iijima; *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 18) R. G. Forbes, C. J. Edgcombe, U. Veldre; *Ultramicroscopy*, **95**, 57 (2003).