



Title	金属表面の動的観察用超高真空反射型電子顕微鏡の研究
Author(s)	秋田, 知樹
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3143997
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

金属表面の動的観察用
超高真空反射型電子顕微鏡の研究

1997年 11月

秋田 知樹

大阪大学大学院 工学研究科
応用物理学専攻

金属表面の動的観察用
超高真空反射型電子顕微鏡の研究

1997年 11月

秋田 知樹

大阪大学大学院 工学研究科
応用物理学専攻

目次

第1章 序論	1
1-1 緒言	1
1-2 反射型電子顕微鏡法(Reflection Electron Microscopy: REM)	3
1-2-1 REMの歴史	3
1-2-2 REMの手法	3
1-2-3 REMの分解能	5
1-2-4 反射高速電子回折(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)	6
1-2-5 REM用試料	9
1-2-6 REM像のコントラスト	10
1-3 REMの応用	13
1-3-1 超高真空-反射型電子顕微鏡による表面の動的観察	13
1-3-2 REMホログラフィー	14
1-4 金属表面欠陥観察のための課題	16
1-5 本研究の目的と論文の構成	17
参考文献	18
第2章 REMによる白金表面の観察	20
2-1 緒言	20
2-2 試料作製法	20
2-3 Pt表面の観察	22
2-3-1 Pt(111)表面の観察	22
2-3-2 Pt(100)表面の観察	24
2-3-3 Pt(100)再構成表面の観察	25
2-4 結言	28
参考文献	29
第3章 超高真空-反射型電子顕微鏡(UHV-REM)装置	30
3-1 緒言	30
3-2 試作装置の構成	30
3-3 電子銃	33
3-4 超高真空試料室	34
3-4-1 基本排気系	34
3-4-2 液体窒素トラップ	35
3-4-3 排気テスト	37
3-4-4 真空排気系の検討	39
3-5 試料室の構造及び試料ホルダー	40
3-5-1 試料室の構造	40
3-5-2 通電加熱2軸傾斜試料ホルダー	44
3-5-3 前面開放型2軸傾斜試料ホルダー	47

3-5-4 前面開放型通電加熱 1 軸傾斜試料ホルダー	49
3-6 赤外線加熱装置	50
3-6-1 赤外線加熱装置の構造	51
3-6-2 加熱特性	52
3-6-3 真空度に対する影響	53
3-7 スパッタクリーニング用イオン銃	55
3-7-1 対物レンズの残留磁場の影響	55
3-7-2 イオン銃の基本特性	58
3-8 結言	61
参考文献	62
第4章 REMによるシリコン表面の観察	63
4-1 緒言	63
4-2 赤外線加熱装置を用いた Si(111)表面の観察	63
4-3 高温下の Si(111)表面の観察	68
4-3-1 加熱によるステップの移動	68
4-3-2 らせん転位の周りのステップの移動	70
4-3-3 温度に依存した表面形状の違い	70
4-4 Si(111)表面上の β -SiC の形成	73
4-5 酸化させた Si(111)表面の観察	75
4-6 イオンスパッタした Si(111)表面の観察	76
4-7 結言	79
参考文献	80
第5章 UHV-REMによるアルミニウム表面の観察	81
5-1 緒言	81
5-2 試料作製法	81
5-3 Al(100)表面の観察	84
5-3-1 イオンスパッタによる表面形状の変化	84
5-3-2 試料加熱による表面形状の変化	86
5-4 考察	90
5-5 結言	91
参考文献	92
第6章 総括	93
謝辞	95
発表論文リスト	97

第1章 序論

1-1 緒言

金属材料において表面の腐食の問題は材料を実用化する上で非常に重要な問題である。鉄鋼に次いで広く用いられている Al ではその酸化膜が表面の腐食を防ぐ保護膜として働き、Al 材料を実用する上で非常に重要な役割を果たしている。そのため表面物性研究の分野で Al 表面における酸化膜形成過程の研究が盛んに行われている[1]。しかしながら酸化膜の形成過程はいまだ十分に理解されていない部分が多い。

Al 表面での酸化過程を理解する上で表面の欠陥と酸化膜形成過程との関わりを調べることは非常に重要な課題の一つである。Al 表面の酸化過程において、融点直下で長時間保持し表面欠陥を減らした表面では酸化されにくいといわれており[2]、表面欠陥が酸化過程に大きく影響していることが予想されるからである。

これまで表面での酸化過程など、様々な現象を研究する上で、規整表面(well-defined surface)が基本となって研究が行われてきた。規整表面とは化学組成、原子配列が十分に制御された表面である。実験上では組成分析において不純物が検出されないこと、構造として、結晶周期構造を持っていることで規整表面として扱われてきた。この構造に関する評価法としては低速電子回折(LEED)や反射高速電子回折(RHEED)などの回折現象を利用した手法が広く用いられているが、これらの手法は表面の平均的な構造を観察する手法であり不規則に存在するステップや転位等の表面欠陥を観察することは困難である。図 1-1 に示したような原子ステップや転位等の表面欠陥は必ず存在し、表面での現象を理解する上で無視することはできない。そこでこれらの表面欠陥を実空間で直接観察できる手法で評価する必要がある。

実空間で表面欠陥を直接観察する電子をプローブとした顕微鏡法としては透過型電子顕微鏡法(Transmission Electron Microscope:TEM)、反射型電子顕微鏡法(Reflection Electron Microscope:REM)、走査型反射電子顕微鏡法(Scanning Reflection Electron Microscope:SREM)、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope :SEM)、低速電子顕微鏡(Low Energy Electron Microscope:LEEM)、走査トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope:STM)、等の手法が広く用いられている。これらの手法の特徴を簡単にまとめると図 1-2 のようになる。図中に挙げた光電子顕微鏡(Photo-Emission Electron Microscopy: PEEM)は表面の構造というよりは仕事関数の分布を実空間で観察できるという特徴を持っており、他の手法と特徴が異なるが、Rotermundらによって行われた Pt 表面上の一酸化炭素や酸素の吸着過程の観察は実空間での動的過程の観察の重要性を示した特筆すべき一例である[3]。

これらの表面構造の実空間観察法のなかで REM は STM や TEM と比較すると空間分解能では劣り、現在のところ空孔、吸着原子等の点欠陥を直接観察するには至って

いないが、表面の原子ステップや転位等を非常に高いコントラストで観察することができ、レンズを用いた結像であるため動的な過程の観察に適している。また表面での動的な過程を誘起するには試料を加熱することが多いが、REMは高温状態であっても試料表面が結晶構造を持つ限り観察可能であり、高温状態で起こる様々な表面での動的過程観察に適した手法である。このため酸化過程等の様々な表面での動的過程と表面欠陥との関わりを調べるには非常に優れた手法である。

本章では、表面欠陥の動的観察に優れた手法であるREMについての一般的な特徴について述べ、現在の問題点を指摘し、本研究の目的について述べる。

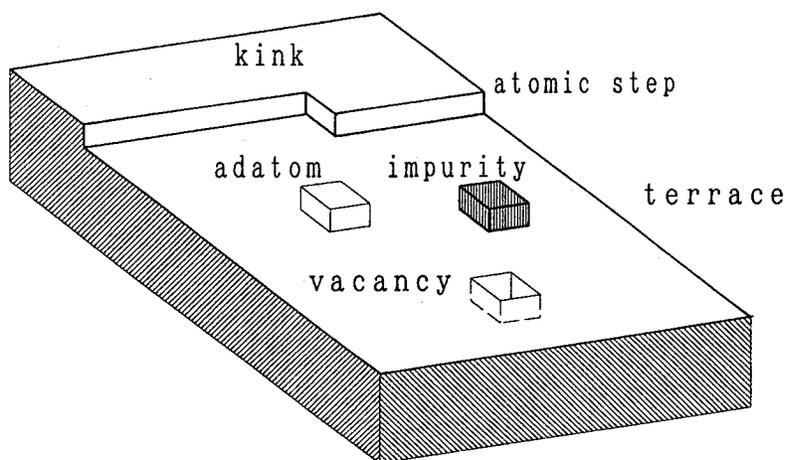


図 1-1 コッセルモデルにおける様々な表面欠陥の模式図。

technique	image formation	resolution	contrast mechanism	surface defect	dynamic observation
TEM	lens	~0.2nm	TED	○	◎
REM	lens	~1nm	RHEED	◎	◎
LEEM	lens	~10nm	LEED	◎	◎
STEM	scanning probe	~0.2nm	TED	○	○
SREM	scanning probe	~1nm	RHEED	◎	○
SEM	scanning probe	~1nm	secondary electron	○	○
STM	scanning micro-tip	0.1nm	tunnel current	◎	○
PEEM	lens	~10nm	photoelectron	△	◎

図 1-2 種々の表面電子顕微鏡法の特徴。

1-2 反射型電子顕微鏡法 (Reflection Electron Microscopy : REM)

1-2-1 REM の歴史

反射型電子顕微鏡法 (REM) は 1933 年に電子顕微鏡の発明者である Ruska によって初めて試みられた[4]。その後 Fert と Saport[5]、Menter[6]、Watanabe[7]らによって同様に散漫散乱電子を用いて表面の像を得ようとする試みが行われたが、十分な分解能の表面の反射像は得られなかった。1960 年に Halliday と Newmann によってブラッグ反射電子を用いた結像法が提案された[8]。このことはこれまでの反射法が表面の凹凸をみるトポグラフィックな見方であったのに対して、回折現象を利用することにより結晶構造の情報を含んだクリスタログラフィックな手法への変化を意味している。この後 Cowley と Nielsen によってブラッグ反射電子を用いて Cu 表面の像が得られ像質、分解能ともに著しく改善された[9,10]。しかしながら試料の作製が十分でなかったために表面の原子ステップ等の像を得るには至らなかった。1980 年に Osakabe らは独自に開発された超高真空透過型電子顕微鏡を用いて Si (111) 清浄表面の観察に始めて成功した[11]。原子ステップやらせん転位といった表面欠陥を直接観察し[12]、Si (111) 表面での 1x1 構造と 7x7 構造との相転移の様子を動的に観察することに成功し[13]表面物性研究への道を拓いた。1980 年代に入ってから超高真空電子顕微鏡でなくても試料作製法と試料の選択によって表面の構造を REM 観察することが可能となった。このため REM における結像理論、像解釈法が詳細に研究、議論され大きく発展を遂げた。一方、超高真空電子顕微鏡を用いた REM では表面物性研究への応用が行われてきた。

1-2-2 REM の手法

REM は通常透過型電子顕微鏡を用いて行われる。図 1-3 に REM-RHEED の光学系を示す。REM では電子線をデフレクターを用いて偏向し、バルク試料表面に対して電子線をすれすれの角度 ($1\sim 3^\circ$) で入射し反射した電子を対物絞りで選択して結像する。結像には十分な像強度を得るためにブラッグ条件を満たすように入射角度を調整する必要があるので、試料ホルダーは 2 軸傾斜機構を持つものが望ましい。このように電子線が出射する角度も非常に小さな角度であるため得られる REM 像は図 1-4 に示したように電子線の入射方向に寸づまった像になる。この寸づまりの割合 S (foreshortening factor) は REM 像における電子線方向の長さに対する実際の長さの比で定義され、鏡面ブラッグ反射を用いた場合、ブラッグ角を θ_B 、面間隔 d 、反射の次数 m 、入射電子線の波長を λ とすると

$$S = \frac{1}{\sin \theta_B} = \frac{2d}{m\lambda} \quad (1-1)$$

と書ける。この S の値は物質や結像に用いる反射条件によって異なるが 20~50 程度になる。

また像の大半は焦点外れになり焦点が合うのは中央の水平方向の帯状の領域だけである。電子線の入射側はアンダーフォーカスとなり出射側はオーバーフォーカスとなる。このように REM 像は電子線の入射方向に大きく歪むという欠点をもつが、図 1-5 のようにこの電子線の入射方向に対する小さな角度は foreshortening の効果によって大きく増幅され、わずかな角度の違いを、精度よく検出できる。電子線に対する傾きを ϕ とすると REM 像での角度 ϕ_i は電子線の入射角を θ とすると

$$\tan \phi_i = \frac{\tan \phi}{\sin(\theta/2)} \quad (1-2)$$

と表される。この効果を利用して Pt(100)表面におけるステップの方位が決定されている [14]。

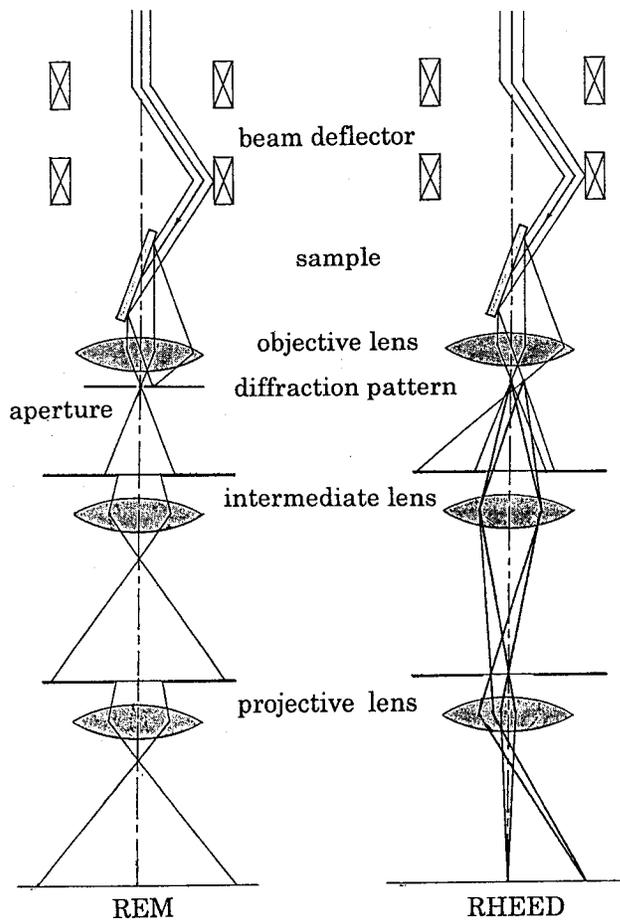


図 1-3 REM-RHEED の光学系。

REM-RHEED の切り替えは中間レンズの励磁を変えるだけで行える。

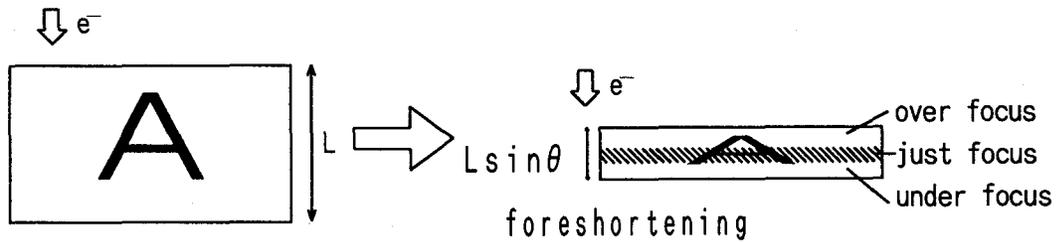


図 1-4 REM 像における縦横倍率の変化(foreshortening)。

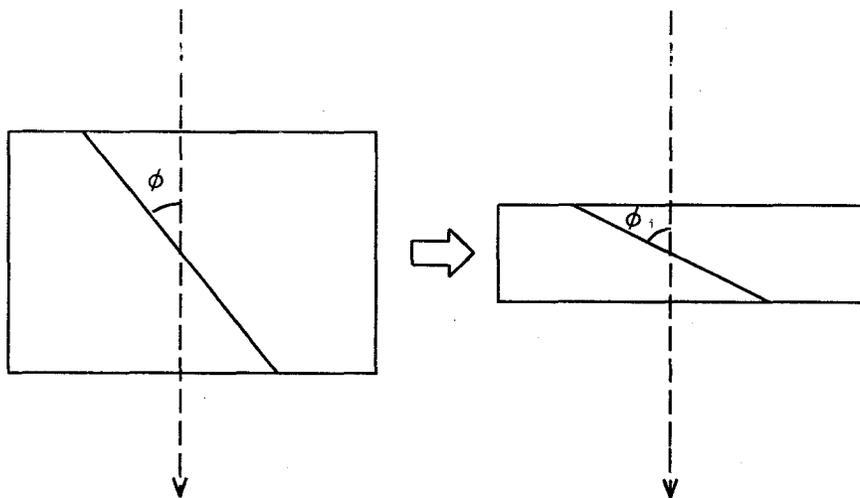


図 1-5 foreshortening による角度の強調。

1-2-3 REM の分解能

REM における分解能は電子顕微鏡の性能よりはむしろその像形成の方法による。試料表面の格子縞を得るには透過法のように2つ以上の回折波を用いなければならないが、REM の場合通常は1つの回折波を用いて結像するので格子縞を観察できない。2つの回折波を用いると回折角が大きく異なりREM像ではforeshortening factorが変わり、実際の表面との対応がつかなくなる。格子縞が得られる特別なケースは再構成した表面を観察する場合である。この場合は周期が長いために回折波の回折角がそれほど異ならないのでほぼ実際の表面と対応したものと考えられる。しかしながら電子線方向にすづまるので再構成領域が電子線方向に100Å以上なければならない。このようにREMでは容易に格子縞を得ることができず、透過法の場合のようにアモルファス

薄膜を用いて分解能を測定することもできないので分解能の測定は困難である。理論的に分解能 d^{-1} は球面収差係数 C_s 、色収差係数 C_c 、対物絞りの開き角 α 、電子線のエネルギー E 、電子の波長 λ 、エネルギーロスを ΔE とすると

$$d^2 = C_s^2 \alpha^6 + C_c^2 \alpha^2 \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 + \frac{0.61^2 \lambda^2}{\alpha^2} \quad (1-3)$$

と表される。REM においては対物絞りのサイズは十分に小さいものが用いられるので、 α は十分に小さく第一項を無視できる。しかし REM の場合電子線を表面すれすれに入射するので表面プラズモン励起などによるエネルギーロスが生じ、主に色収差が分解能を制限する。対物絞りのサイズを

$$\alpha_0^2 = \frac{0.61 \lambda}{C_c} \frac{E}{\Delta E} \quad (1-4)$$

程度に選べば d は

$$d \approx \sqrt{\frac{1.22 C_c \lambda \Delta E}{E}} \quad (1-5)$$

となる。 $C_c=2\text{mm}$ 、 $\Delta E=10\text{eV}$ とすると 120keV の電子線に対して $d=0.82\text{nm}$ となり Hsu らによって微斜面のステップ観察で得られた 0.9nm の分解能と非常に近い結果が得られている [15]。

このように REM では色収差によって分解能が制限されているが、エネルギーフィルターを用いて非弾性散乱電子を除いて結像すれば、分解能、コントラストの向上が期待される [16]。

1-2-4 反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)

REM では高速の電子線を表面すれすれの角度で入射するので対物レンズの後焦点面に得られる回折パターンは RHEED パターンを形成する [17,18]。電子顕微鏡では REM-RHEED の切り換えはレンズ系の励磁電流を変えるだけで容易に行える。この RHEED パターンは結晶格子の平均的な周期情報を与え、表面上に不規則に存在するステップなどの情報を検知するのは困難であるが、REM 像には現れない高周波成分の情報を与えるものであり、格子分解能を持たない REM 像にとっては相補的な関係にあり非常に重要な情報を与える。

表面の 2 次元格子を考えたとき逆格子は表面垂直方向に伸びた逆格子ロッドになる。図 1-6 に示したようにこのロッドがエバルト球と交わった点の方向に回折されパターンとして観察される。実際には表面の格子の乱れや結晶が有限な大きさであるため逆格子が幅を持ちストリーク状のパターンとして現れたり、表面の凹凸の影響で 3 次元の透過パターンが現れたりする。

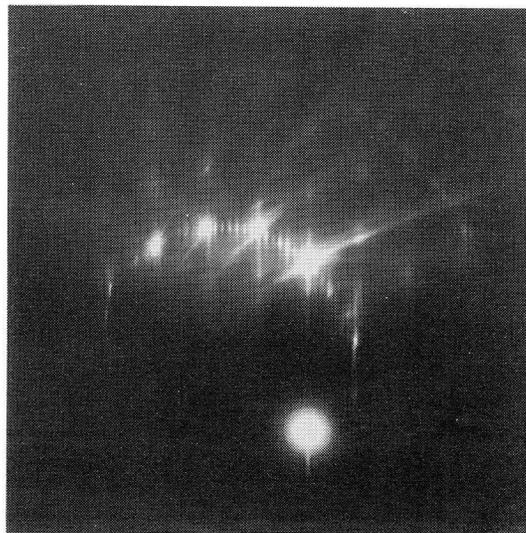
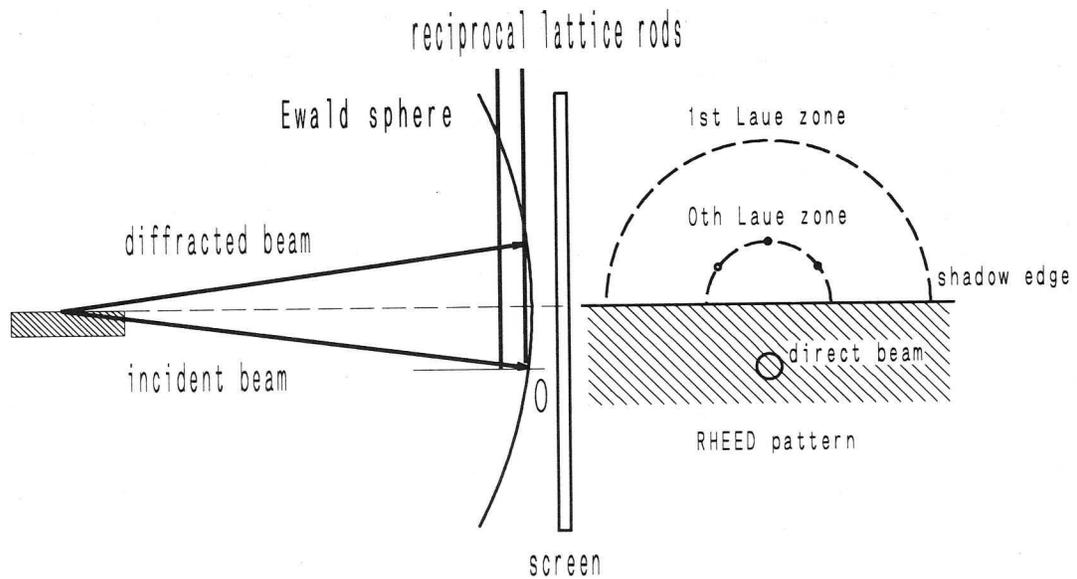


図 1-6 RHEED パターンの形成と Si(111)7x7 表面の RHEED パターン。

また RHEED パターンでは Kikuchi 線が明瞭に現れる。この Kikuchi 線は 3 次元の逆格子点と原点を結ぶ直線の垂直 2 等分面がエバルト球と交わる線として現れる。本来は曲線になっているが用いる電子線の波長が短くエバルト球の半径が十分に大きいので直線とみなせる。この Kikuchi パターンは結晶方位を正確に知る上で非常に重要であり、REM で結晶軸合わせを行う際に Kikuchi パターンを手がかりに軸合わせを行うので、REM のオペレーションを行うといった技術的な面でも重要である。また RHEED ではこの直線状の Kikuchi 線とともに放物線状のパターンが現れるのが特徴

的である。このパターンは原子番号が大きく平均内部ポテンシャルが大きな物質の場合は2つに分裂して現れる。この2つの放物線のシャドウエッジから遠い側は直線が折れ曲がってつながった放物線のようになっており、シャドウエッジに近い側の放物線は滑らかなにつながっている。折れ曲がりのある放物線は3次元結晶による Kikuchi 線の集合で、滑らかな放物線は2次元結晶による Kikuchi 線であると考えられ Resonance Parabola と呼ばれる。このように2つに別れて現れているのは、それぞれのパターンを形成する電子が表面を通過するとき感じるポテンシャルが違うためだと解釈されている[16]。この Resonance Parabola と鏡面反射ビームが交わるような条件では、共鳴条件を満たしており、鏡面反射の強度が増大し REM において明るい像が得られるのでよく利用される。このとき電子線の入射方位は結晶晶帯軸からから少しずつずらして入射させることが多い。図 1-7 に共鳴の条件を示す[19]。このような幾何学的条件から強調ブラッグ反射がおこるときの結晶晶帯軸からの方位角方向のずれ角 ϕ [rad] は入射電子線の波動ベクトルの表面垂直成分を K_y とし、隣接する逆格子ロッドへのベクトルを B_m とすると

$$\phi = K_x \lambda = \frac{|\mathbf{B}_m|^2 - |\mathbf{K}_y|^2}{2|\mathbf{B}_m|} \lambda \quad (1-6)$$

と表される[14]。実際には平均内部ポテンシャルの分だけ共鳴条件に幅があるので、この共鳴条件を満たすためのずれ角も幅を持つ。

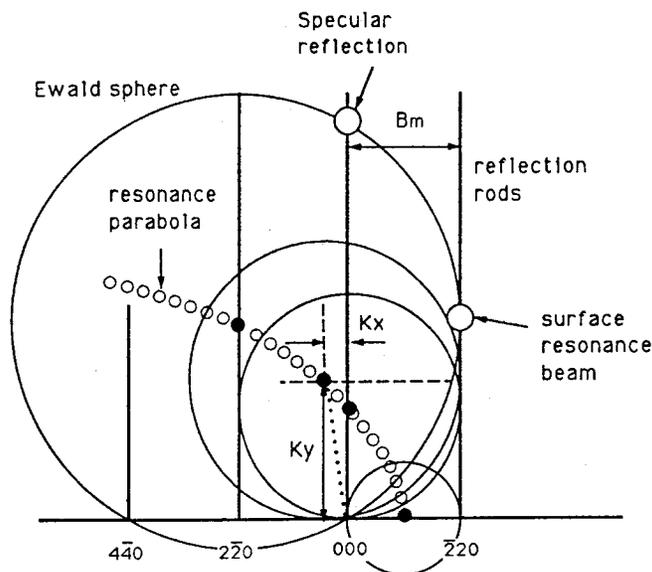


図 1-7 表面波共鳴の幾何学的条件[18,19]。

REMにおけるRHEEDのように透過型電子顕微鏡を用いてRHEED観察を行う場合、試料は磁界レンズの中にあり電子線の軌道は螺旋状になっているために、RHEEDパターンは様々な入射方位を持つ電子から構成されることになる[20]。このためRHEEDによる構造解析[21-26]を行うには、この効果を考慮したシミュレーションを行う必要があるものと思われる。

1-2-5 REM用試料

REMではバルクの結晶試料をそのまま用いることができ、TEMのように薄片化する手間がかからないが、清浄で原子レベルでフラットな表面を得ることが最も困難な点である。フラットな表面を得る方法としてSi、GaAs、InP等の半導体やMgO等の酸化物の場合は劈開面がよく用いられる。またPt、Au等の金属試料ではワイヤーの一端を溶融し球状の単結晶を作り表面に現れた低指数のファセットを観察面として用いる。溶融はPtやAuのような貴金属では大気中でアセチレンバーナーや水素-酸素バーナーを用いて行ったり、真空中で電子衝撃加熱により溶融する。図1-8に試料作製方法の模式図を示す。この様にして得られたファセットの表面は原子レベルで非常にフラットである。また低指数のフラットな面が得られるだけでなくその周辺の高指数の結晶面が観察できるという利点もある。高指数の面はステップを多く含んでいるので表面での様々な現象に与える影響が大きい。この溶融法は他の金属に対しても応用可能であると思われるが、酸化しやすい物質では、酸化膜の影響で平坦なファセットができなくなるので酸化膜を除去する必要がある。

REMにおいて清浄で平坦な表面を得るには試料作製方法も非常に重要な課題となる。

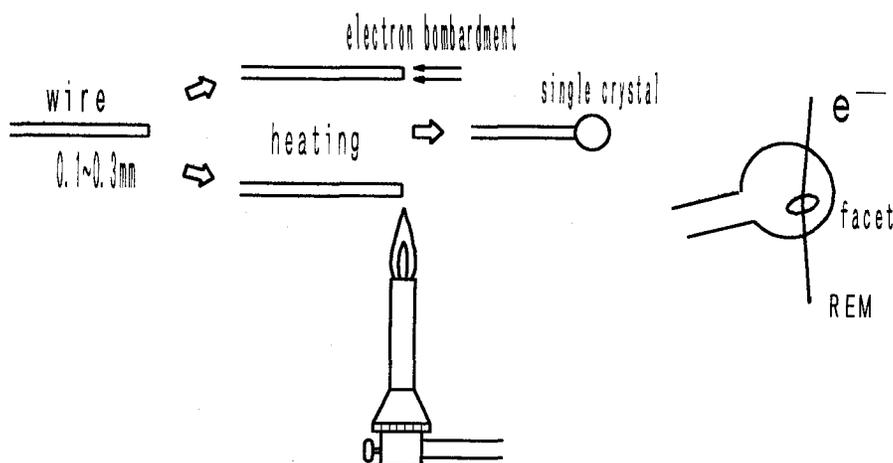


図 1-8 Pt、Au 等の貴金属の REM 試料作製方法の模式図。

ワイヤーを電子衝撃加熱やガスバーナーによって加熱溶融し単結晶を作り表面に生じたファセットを観察面として用いる。

1-2-6 REM 像のコントラスト

REM 像に現れるコントラストとしては位相コントラストと回折コントラストがある。ステップにおける位相コントラストは図 1-9 に示したようにステップの上側と下側で反射した電子波の位相ずれによるフレネル回折像としてコントラストが現れる。この位相ずれは格子歪みや屈折効果によって生じると考えられている[27]。位相差 $\Delta\phi$ はステップの高さを h 、電子波長を λ 、格子面間隔を d 、平均内部ポテンシャルを V 、電子の加速電圧を E 、反射の次数を n とすると

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{h}{d} \left\{ n^2 - \left(\frac{2d}{\lambda} \right)^2 \frac{V}{E} \right\} \quad (1-7)$$

と表される。

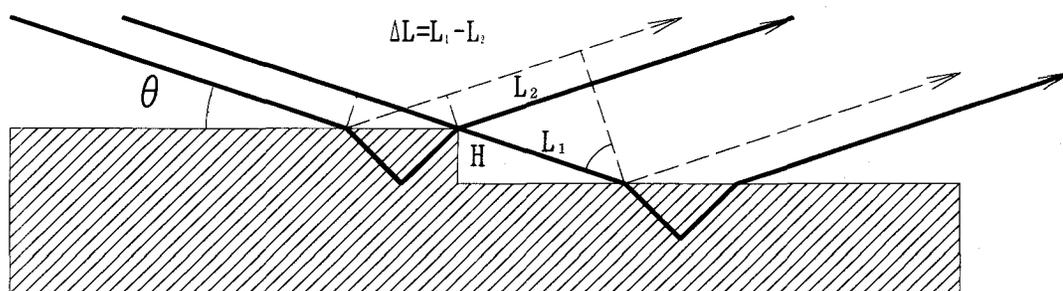


図 1-9 ステップ端で生じる光路差 ΔL 。

図 1-10 に Cowley らによって計算されたステップのコントラストを示す[28]。このコントラストの計算は位相ずれの部分をも弱位相物体を透過したとして考えたものを物体波とし、電子顕微鏡の光学系の伝達関数とのコンボリューションで計算されている。ジャストフォーカスではそのコントラストは最小になり、オーバーフォーカスとアンダーフォーカスの場合で縞の明暗が反転する。この縞の特徴はステップのアップ、ダウンによっても変化し、この明暗のコントラストとフォーカス条件から観察されたステップがアップステップであるかダウンステップかを決定することができる。ステップのコントラストについてまとめると図 1-11 のようになる[29]。このステップの明暗のコントラストは干渉性の良い電子銃を用いると複数の縞として観察される。

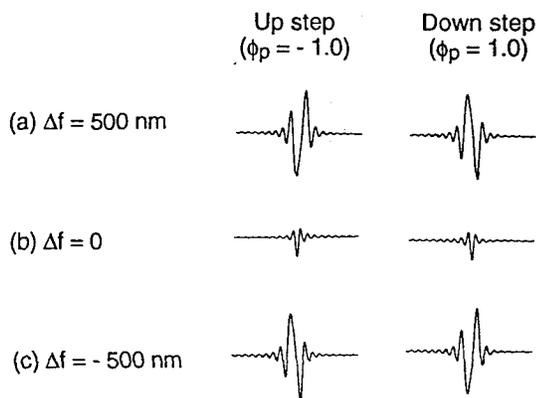


図 1-10 ステップのコントラストの計算結果[22]。
 Δf は焦点はずれ量、 ϕ_p はステップ端での位相差。

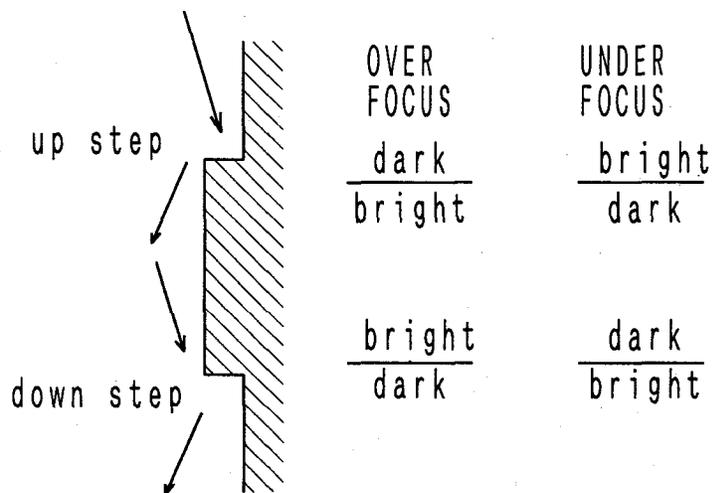


図 1-11 ステップのコントラスト則。

一方、回折コントラストは回折波の強度に関するコントラストで REM の場合表面のわずかな格子の歪み (10^{-4} rad 程度) でも回折強度の変化が大きいため十分なコントラストが現れる。このためらせん転位等の格子歪みを伴う構造がコントラストよく観察される。Si(111)面に対する回折強度と入射角の関係が図 1-12 のように計算されており、実際に得られた Si 表面上のらせん転位のコントラストが説明されている[12]。

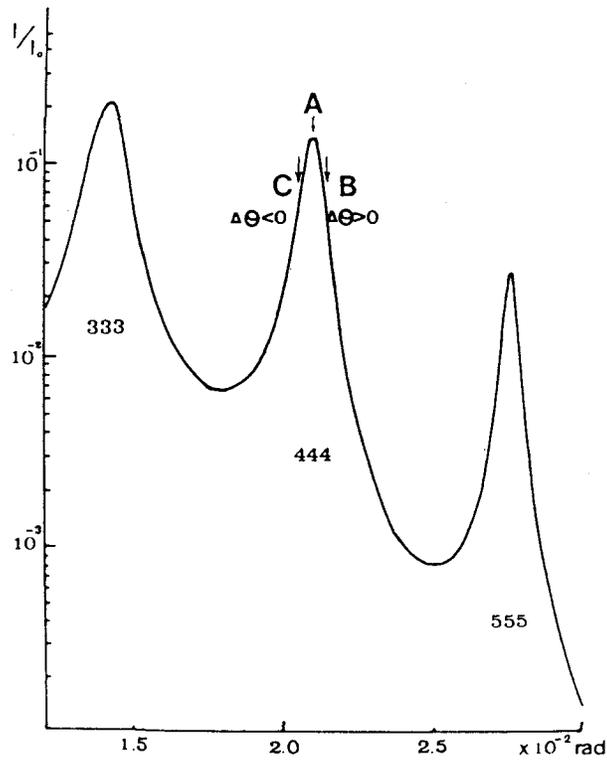


図 1-12 Si(111)表面における回折強度の計算結果[12]。

A の位置は正確にブラッグ条件を満たしており、 10^{-4} rad 程度ずれると回折強度が急激に弱くなることがわかる。

図 1-13 に GaAs(110)表面のらせん転位の REM 像を示す[30]。a の像はジャストフォーカスのらせん転位の REM 像で、格子歪みのない平らな部分が図 1-12 の A のような電子線の入射条件となり、正確にブラッグ条件を満たしている。そのため転位芯の周りの歪んだ領域がブラッグ条件から外れ、回折強度が弱くなり、暗いコントラストとして現れている。b, c は入射角を少しずらしたときのらせん転位の REM 像である。b ではらせん転位によって結晶が歪んだ領域が正確にブラッグ反射条件を満たしており、歪みのある領域が最も明るくなっている。c では b とは逆方向に歪んだ領域が正確にブラッグ条件を満たすような条件になっている。またらせん転位の周りの格子歪みは一様でなく非対称であることがわかる。

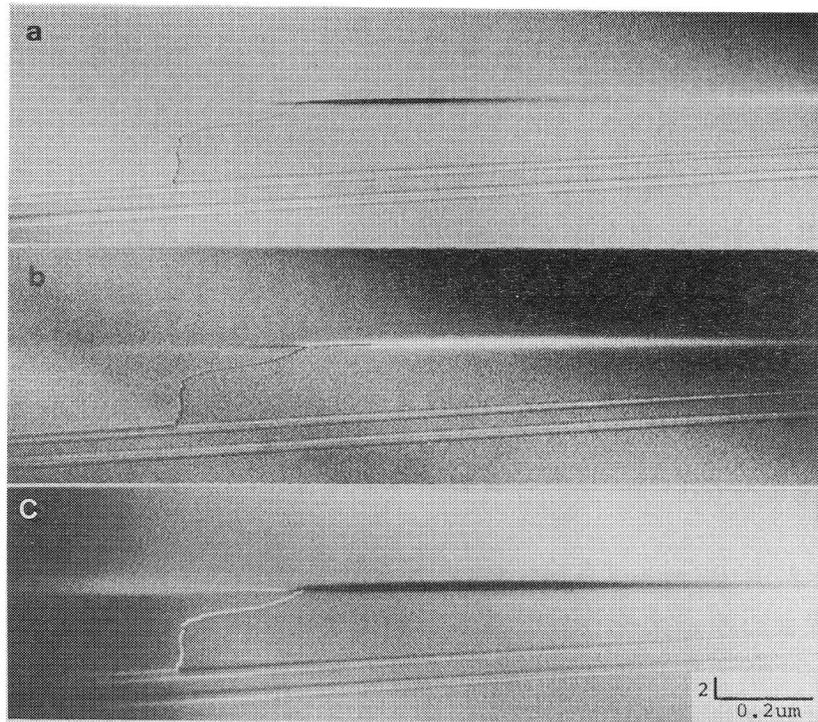


図 1-13 GaAs(110)表面のらせん転位の REM 像 [24]。

- a (110)面が正確にブラッグ条件を満たした状態。
- b らせん転位によって歪んだ右側の領域がブラッグ条件を満たした状態。
- c らせん転位によって歪んだ左側の領域がブラッグ条件を満たした状態。

1-3 REM の応用

1-3-1 超高真空-反射型電子顕微鏡 (UHV-REM) による表面の動的過程の観察

REM を表面物性研究へ応用するための最大の課題は清浄表面を得ること、つまり超高真空の試料室を持つ電子顕微鏡を開発することであった。Takayanagiらによって市販の透過型電子顕微鏡 JEM -100B を改造した UHV-TEM が開発され[31]Osakabeらにより Si の清浄表面が REM によって初めて観察され、表面のステップやらせん転位等の観察が行われた[12]。また加熱時におけるステップの移動の様子や、1x1 構造と

7x7 構造の相転移のその場観察が行われ[13]、1x1 構造から 7x7 構造への相転移がステップの端から起きていることが明らかにされた。これは REM による実空間観察によって初めて明らかにされたことである。その後、超高真空電子顕微鏡試料室に組み込まれた蒸着装置を用いて Si 基板を中心としたエピタキシーに関する観察[32]やマイグレーション[33]、ガス導入装置を用いての酸化過程[34-36]、中性ビームによる表面のスパッタ過程のその場観察[37]など多数の研究結果が報告されている[38]。また Latyshev らも JEM-7A を改造しクライオステージを組み込んだ独自の UHV-TEM を開発し[39]通電加熱時の Si 表面のステップの挙動を REM 観察し、ステップの構造が加熱温度と電流の向きに影響を受けていることを明らかにした[40,41]。また彼らも蒸着源を組み込み Si のホモエピタキシー等のその場 REM 観察を行っている[42]。Smith らは 300kV の TEM を改造して UHV-TEM を開発し[43]、Gajdardziska-Josifovska らによって InP 表面の加熱時における In の偏析の様子がその場 REM 観察されている[44]。

1-3-2 REM ホログラフィー

Osakabe ら[45]や Banzhof ら[46,47]によって REM に電子線ホログラフィーの手法を組み合わせ表面の原子ステップの高さを測定する試みが行われ REM で観察されているステップが 1 原子高さのステップであることが確認された。この手法は図 1-14 に示したように試料表面の平らな部分で反射された電子波を参照波として、ステップを含む領域からの反射波を干渉させその位相変化を検出してステップ高さを求めている。この手法は REM の表面垂直方向の定量性の欠如を補うものであり、電子波の干渉性を利用した干渉計であるので表面の電場や磁場といった電子線の位相変化を引き起こすものならば測定対称となり、表面物性への応用が期待される。

この手法を表面物性研究へ応用するには上述した UHV-TEM と組み合わせる必要がある。Takeguchi らは超高真空 TEM に電子線ホログラフィーを行う上で不可欠な高輝度電子銃として Zr-O/W(100)熱電界放射型電子銃を用い、超高真空対応のバイブリズムを組み込んだ UHV-REM ホログラフィー装置の開発を行った[48]。図 1-15 にその概観を示す。本装置のために独自に開発された電子銃は $10^8 \text{A/cm}\cdot\text{sr}$ という高い輝度を得ており、表面からのブラッグ反射電子による干渉縞が得られている。また試料室の真空度は $\sim 10^{-9} \text{Torr}$ を達成しており、通電加熱型の試料ホルダーを用いて Si(111)表面における 7x7 構造と 1x1 構造の相転位の様子が観察されている。

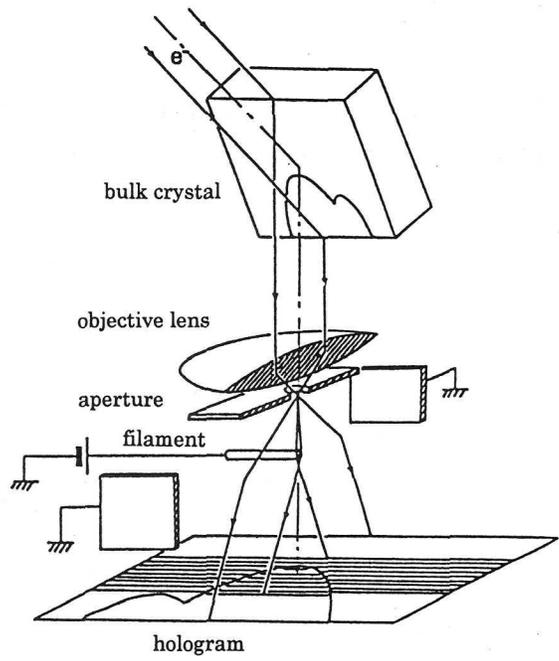


図 1-14 REM ホログラフィーの光学系。

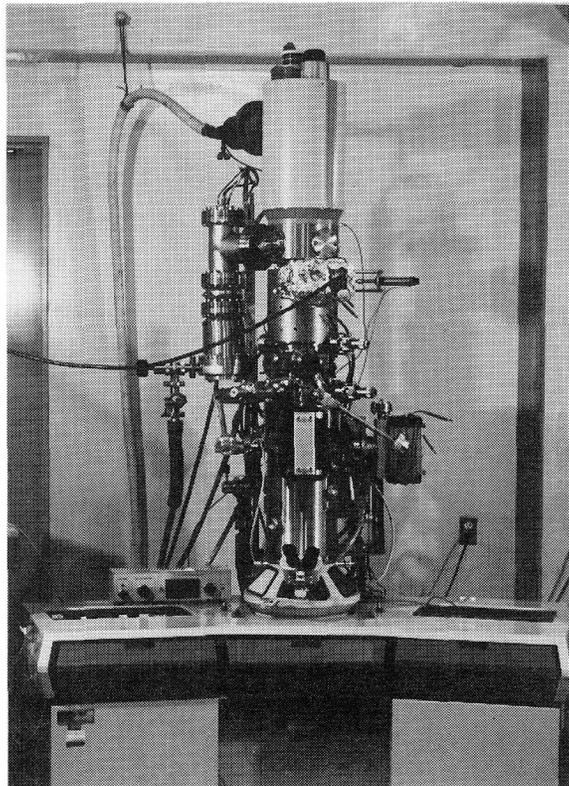


図 1-15 超高真空反射型電子線ホログラフィー顕微鏡の概観。

1-4 金属表面欠陥観察のための課題

上に述べたように REM は表面の動的過程に大きく影響を及ぼすステップや転位等の欠陥構造、あるいは再構成領域などを実空間でコントラストよく観察でき、様々な現象を動的に観察できる顕微鏡法であり、表面で起こる酸化過程や、薄膜成長過程、触媒反応などの動的過程と表面欠陥との関わりを明らかにする手法として期待される。

これまで、超高真空電子顕微鏡の開発によって Si 清浄表面の観察が可能となり、動的な観察が行われ、REM の有用性が実証されてきた。しかし酸化しやすい金属試料に対しては応用されていないのが実状である。これは金属試料に対しては表面の清浄化及び平坦化が電子顕微鏡試料室で実現できていないという装置上の問題である。一般の金属表面では酸化膜や汚染物は、Si 表面の場合のように超高真空下で加熱するだけでは清浄で平坦な表面を得ることはできない。金属試料の表面欠陥を観察するには図 1-16 に示すようにイオンビームあるいは中性ビームにより試料表面をスパッタして清浄化し、試料加熱により結晶性を回復させ平坦化しなければならない。つまり金属清浄表面を REM 観察するにはこのような表面処理を行える機能を備えた超高真空電子顕微鏡の開発を行わなければならない。

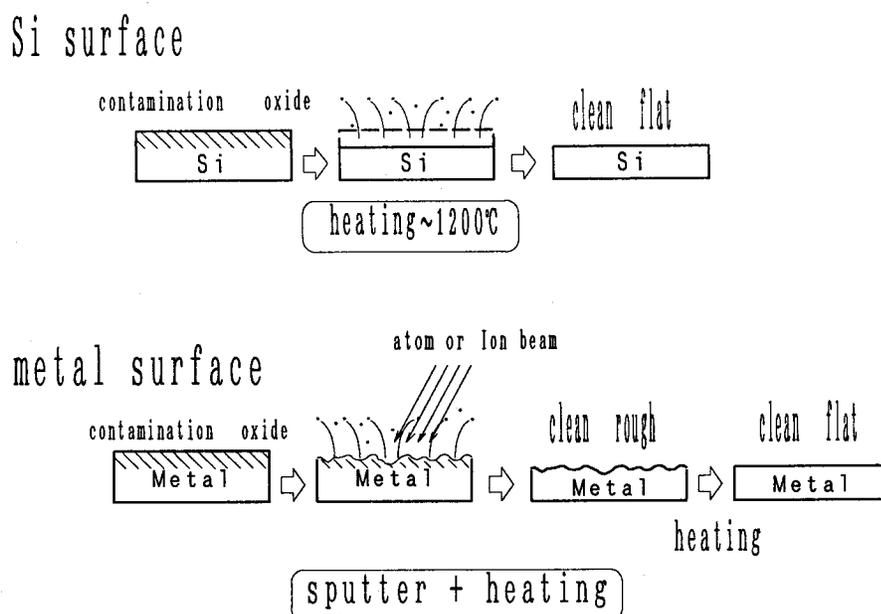


図 1-16 清浄かつ平坦な表面を得る方法。
金属表面ではスパッター及び加熱処理が必要。

1-5 本研究の目的と論文の構成

本研究は金属表面における動的過程と表面欠陥との関わりを調べることを目的として、電子顕微鏡試料室内で金属試料の清浄化、平坦化が行えその場でREM観察により表面欠陥の評価を行えるような超高真空反射型電子顕微鏡の開発を目指した。このため以下のような装置の試作、開発研究を行った。

- (1) REM観察可能な超高真空電子顕微鏡試料室
- (2) イオンスパッタ及び加熱が可能なREM用試料ホルダー
- (3) 平坦な試料表面を得るための赤外線加熱装置
- (4) 清浄表面を得るためのイオン銃
- (5) 試料汚染を防止するための液体窒素トラップ

これらの試作装置により、金属試料としてAlを用い、表面の清浄化、平坦化を試みた。その結果、従来困難とされていたAl表面における表面欠陥観察への道を拓くことができた。

第2章以下の構成は次の通りである。

第2章では超高真空反射型電子顕微鏡法による金属表面観察を行うための基礎実験として汎用の透過型電子顕微鏡を用いてPt表面の構造をREM観察し、試料の加熱処理条件の違いによる様々な表面構造の違いを観察した結果について述べる。

第3章では金属表面での動的過程観察のために新たに試作した超高真空反射型電子顕微鏡試料室について述べ、金属試料表面清浄化、平坦化のために不可欠なイオン銃及び赤外線加熱装置の特性を評価する。また超高真空下で実現した試料室の試料移動機構や傾斜機構といった基本機能について述べる。

第4章ではSiを試料に用い、試作した装置で加熱中に起こる表面構造の変化やイオンスパッタによる表面構造の変化を動的に観察し、装置の動作確認を行う。

第5章では金属試料としてAlを試料に用いてイオンスパッタ及びアニーリングを行い、その過程の表面構造の変化の様子をREM観察した結果について述べる。

最後に本研究のまとめと今後の展望について述べる。

参考文献

- [1] I.P.Batra and L.Kleinman, *J.Electron.Spectrosc.Relat.Phenom.* **33**(1984)175.
- [2] D.J.O'Connor, E.R.Wouters, A.W.Denier van der Gon, J.F.van der Veen, P.M.Zagwijn and J.W.M.Frenken, *Surf. Sci.* **296**(1993)131.
- [3] H.H.Rotermund, *Surf.Sci.* **283**(1993)87.
- [4] E.Ruska, *Z.Phys.* **83**(1933)492.
- [5] C.Fert and R.Saport, *C.R.Acad.Sci.Paris.* **237**(1952)1490.
- [6] J.W.Menter, *J.Inst.Met.* **81**(1952-1953)1428.
- [7] M.Watanabe, *J.Phys.Soc.Japan* **12**(1957)874.
- [8] J.S.Halliday and R.C.Newman, *Br.J.Appl.Phys.* **11**(1960)158.
- [9] J.M.Cowley and P.E.Hojlund Nielsen, *Ultramicroscopy* **1**(1975)145.
- [10] P.E.Hojlund Nielsen and J.M.Cowley, *Surf.Sci.* **54** (1976)340.
- [11] N.Osakabe, Y.Tanishiro, K.Yagi and G.Honjo, *Surf.Sci.* **97**(1980)393.
- [12] N.Osakabe, Y.Tanishiro, K.Yagi and G.Honjo, *Surf.Sci.* **102**(1981)424.
- [13] N.Osakabe, Y.Tanishiro, K.Yagi and G.Honjo, *Surf.Sci.* **109**(1981)353.
- [14] G.Lehmpfuhl and Y.Uchida, *Surf.Sci.* **235**(1990)295.
- [15] T.Hsu, *Ultramicroscopy* **11**(1983)167.
- [16] Z.L.Wang, 'Reflection electron microscopy and spectroscopy for surface analysis', Cambridge University press, (1996) .
- [17] 一宫彪彦、表面科学 **10**(1989)573.
- [18] 一宫彪彦、表面科学 **10**(1989)908.
- [19] A.Ichimiya, K.Kambe and G.Lehmpfuhl, *J.Phys.Soc.Japan* **49**(1980)684.
- [20] L.M.Peng, *Ultramicroscopy* **32**(1990)169.
- [21] A.Ichimiya, *Jpn.J.Appl.Phys.* **22**(1983)176.
- [22] P.A.Maksym and J.L.Beeby, *Surf.Sci.* **110**(1981)423.
- [23] G.Meyer-Ehmsen, *Surf.Sci.* **219**(1989)177.
- [24] L.M.Peng and J.M.Cowley, *Acta Crystallogr.* **A42**(1986)545.
- [25] L.M.Peng and M.J.Whelan, *Proc.R.Soc.Lond.* **A431**(1990)111.
- [26] L.M.Peng and M.J.Whelan, *Proc.R.Soc.Lond.* **A431**(1990)125.
- [27] Y.Uchida and G.Lehmpfuhl, *Surf.Sci.* **188**(1987)364.
- [28] J.M.Cowley and L.M.Peng, *Ultramicroscopy* **16**(1985)59.
- [29] T.Hsu and L.M.Peng, *Ultramicroscopy* **22**(1987)217.
- [30] M.Takeguchi, K.Harada and R.Shimizu, *J.Electron. Microsc.* **41**(1992)174.
- [31] K.Takayanagi, K.Yagi, K.Kobayashi and G.Honjo, *J.Phys. E: Sci. Instrum.* **11**(1978)441.
- [32] Y.Tanishiro, K.Yagi and K.Takayanagi, *Surf.Sci.* **234**(1990)37.

- [33] A.Yamanaka, Y.Tanishiro and K.Yagi, Surf.Sci. 264(1992)55.
- [34] H.Kahata and K.Yagi, Surf.Sci.220(1989)131.
- [35] N.Shimizu, Y.Tanishiro, K.Kobayashi, K.Takayanagi and K.Yagi, Ultramicroscopy 18(1985)453.
- [36] N.Shimizu, Y.Tanishiro, K.Takayanagi and K.Yagi, Surf.Sci. 191(1987)28.
- [37] S.Ogawa, Y.tanishiro and K.Yagi, Nucl.Instr.Meth.Phys.Res.B33(1988)474.
- [38] K.Yagi, Surf.Sci.Rep.17(1993)305.
- [39] A.V.Latushev, A.B.Krasilnikov and A.L.Aseev, Microsc. Res.Tech. 20(1992)343.
- [40] A.V.Latushev, A.L.Aseev, A.B.Krasilnikov and S.I.Stenin, Surf.Sci. 213(1989)157.
- [41] A.V.Latushev, A.B.Krasilnikov and A.L.Aseev, Surf.Sci.311(1994)395.
- [42] A.V.Latushev, A.L.Aseev, A.B.Krasilnikov and S.I.Stenin, Surf.Sci. 227(1990)24.
- [43] D.J.Smith, M.Gajdardziska-Josifovska, P.Lu, M.R.McCartney, J.Podbrdsky, P.R.Swann and J.S.Jones, Ultramicroscopy 49(1993)26.
- [44] M.Gajdardziska-Josifovska, M.H.Malay and D.J.Smith, Surf.Sci. 340(1995)141.
- [45] N.Osakabe, T.Matsuda, J.Endo and A.Tonomura, Jpn. J.Appl.Phys. 27(1988)L1772.
- [46] H.Banzhof and K.H.Herrmann, Ultramicroscopy 48(1993)475.
- [47] H.Banzhof, K.H.Herrmann and H.Lichte, Microsc.Res.Tech. 20(1992)450.
- [48] 竹口 雅樹 大阪大学学位論文(1992).

第 2 章 REM による白金表面の観察

2-1 緒言

白金(Pt)は触媒作用を持つ金属として知られており多くの研究が行われ、Pt 表面では触媒作用と表面構造が深く関わっていることが示されている。例えば Pt の低指数面とステップを含む高次数の面において触媒活性度が調べられ高次の面では低指数面に比べて触媒活性が高い事が示されている[1]。また再構成構造が Pt 表面上の CO の酸化反応に寄与していることが示されており[2]、反応時の表面状態を動的に観察するために PEEM による動的な観察が行われている[3,4]。PEEM では仕事関数の変化を見事に捉えた実空間での動的観察が行われているが表面欠陥構造との関わりは明らかにされていない。また REM でもその場観察ではないが Pt 表面上の CO の酸化や NO と CO の反応といった触媒反応と表面構造との関わりが調べられており、反応前後の表面構造が観察され、反応後に表面が著しく荒れていることが示されている[5,6]。

本章では汎用の透過型電子顕微鏡を用いて Pt 表面の REM 観察を行った結果について述べる。Pt は酸化されにくいために真空度が 10^{-6} Torr 程度の電子顕微鏡を用いた REM 観察でも表面の原子ステップ等が比較的容易に観察できる。そのため REM の手法に関しての基礎的研究を行うために広く用いられてきた。ここでは超高真空反射型電子顕微鏡法による金属試料表面観察の基礎実験として Pt 表面の観察を行い、その場観察ではないが、試料の加熱処理に依存した表面構造、形状の違いを観察した。

2-2 試料作製法

Au や Pt 等の貴金属表面の REM 観察はワイヤー（線径 0.1~0.3mm）の一端を溶かして再結晶化させ球状の単結晶を作り、表面に生じたファセットを観察面として用いるという方法で行われる。酸化しにくいこれらの金属に対しては、これまで大気中でアセチレン-酸素バーナーや水素-酸素バーナーを用いて溶融し超高真空チャンバー内でスパッタクリーニング及びアニールを行うといった方法で試料作製が行われてきた[7]。本研究ではできるだけ清浄な表面が得られるようにワイヤーの溶融を超高真空チャンバー内で電子衝撃加熱により行う事にした。図 2-1 に試料作製方法の模式図を示す。純度 99.99%、直径 0.3mm の Pt ワイヤーを Ta 電極で固定し 1.0~1.5kV の電圧をかけ、6~7 mA のエミッション電流で電子衝撃すると先端が溶け、直径が 1mm 程度の球状の結晶が得られる。多くの場合、球全体は完全な単結晶にはならないが、表面には低指数面のファセットが生じる。図 2-2 に作製した Pt 試料の SEM 像を示す。表面に 100 μ m 程度のファセットが生じているのがわかる。このように観察される大きなファセットは面心立方格子の最密面であり表面エネルギーが最も小さい(111)面で、

拡大倍率 100 倍程度の光学顕微鏡で十分に確認できる。このような球状単結晶試料の大きな特徴は、1つの試料で1つの特定の面だけでなく複数の異なった方位の面を観察できることである。図 2-3 に[011]方向から見た試料結晶の面方位関係を示す。理想的な単結晶ができた場合、この方位からは 4 つの(111)面、2 つの(100)面、2 つの(011)面を観察することが可能で、その間の高指数の面を観察することも可能である。ただし実際には(011)面は大きく成長しなかったので観察は困難であった。

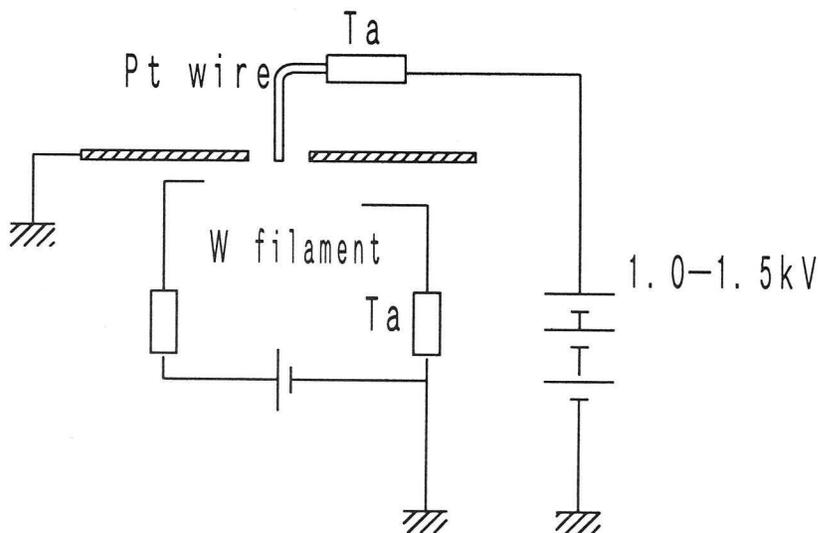


図 2-1 REM 用 Pt 試料作製法。

超高真空中で電子衝撃加熱しワイヤーの一端を溶かす。

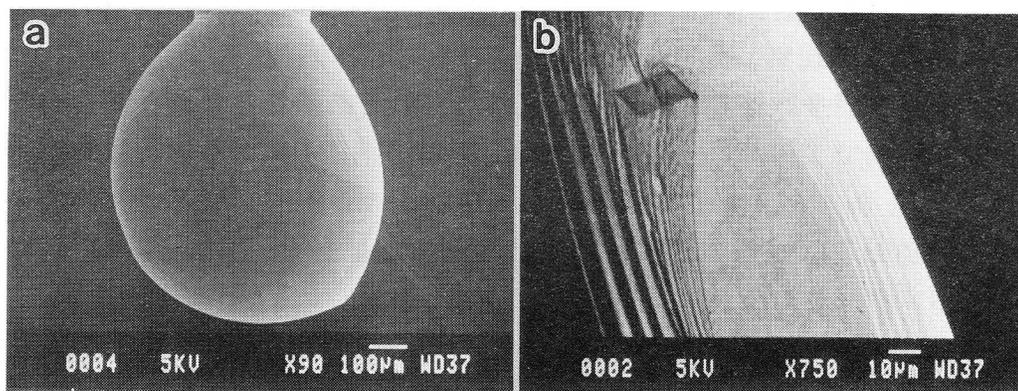


図 2-2 REM 用 Pt 試料の SEM 像。

a 球状単結晶の全体像。 b 表面に生じたファセット。

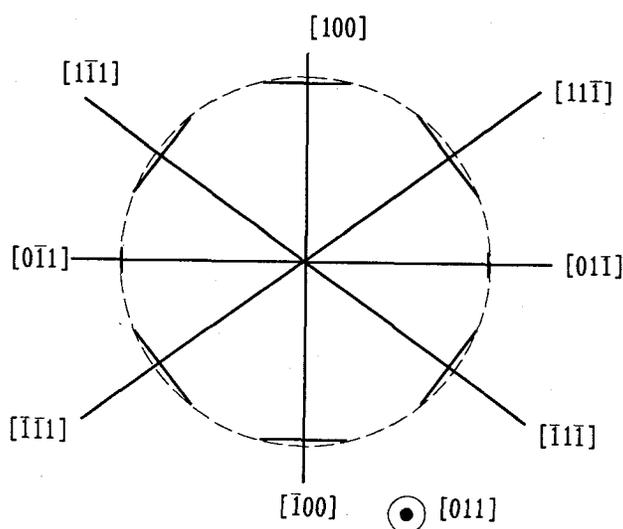


図 2-3 球状単結晶の方位関係

2-3 Pt 表面の観察

2-3-1 Pt(111)表面の観察

2-2 節で示したような方法で試料作製を行い(111)表面の観察を汎用の透過型電子顕微鏡(JEM-200CX)を用いて行った。試料室の真空度は 10^{-6} Torr 程度である。電子線の加速電圧は 120kV で行い、入射方位は(111)面に対して[011]入射で(444)強調ブラッグ反射を用いて結像した。図 2-4 に Pt(111)表面の REM 像を示す。a の像は試料作製後アニールを行わず観察したものである。表面に多くの線状のコントラストが見られ表面にはステップが多数存在し、表面は荒れた状態であることがわかる。b の像は超高真空チャンバー内で 1200°C で 10 分間加熱した後の REM 像である。図 2-5 に示したように、Pt 試料を Pt ワイヤーに釣り下げ超高真空チャンバー内で Pt ワイヤーを通電加熱して試料の加熱を行った。観察は加熱処理をした試料を一度大気中に取り出し電子顕微鏡試料ホルダーに取り付けて行った。b の像では a の像と比較するとステップの密度が明らかに減少しており、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上のテラス幅を持つ表面が得られている。このように Pt(111)表面では超高真空下でアニール処理を行うことでステップ密度の少ない原子レベルで平坦な表面が得られることが分かる。

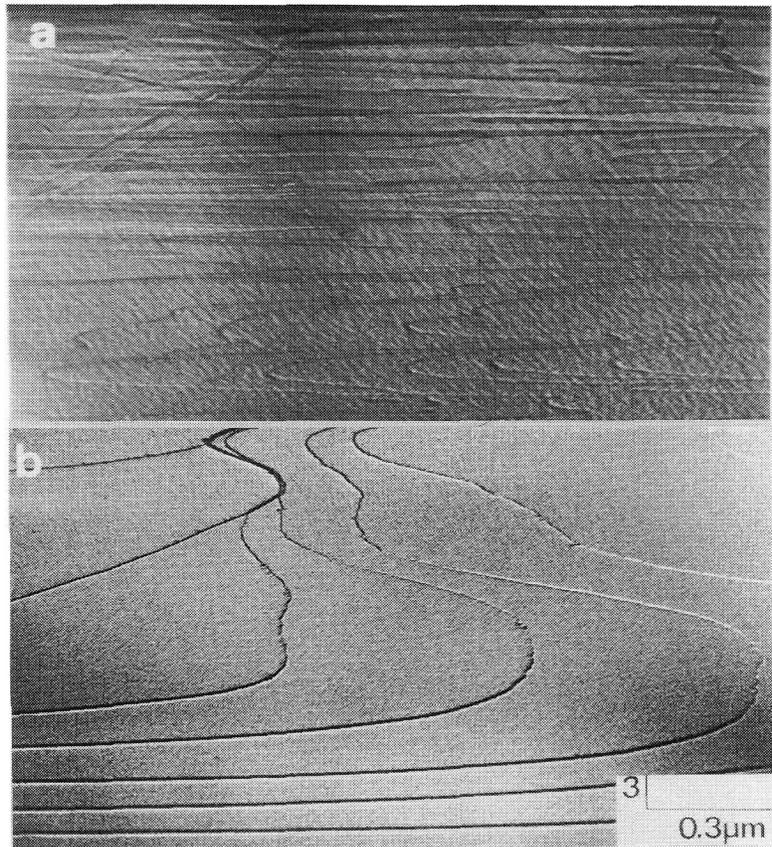


図 2-4 Pt(111)表面の REM 像。

a アニールを行わなかった時の REM 像。 b 1200°Cで 10 分加熱した後の REM 像。

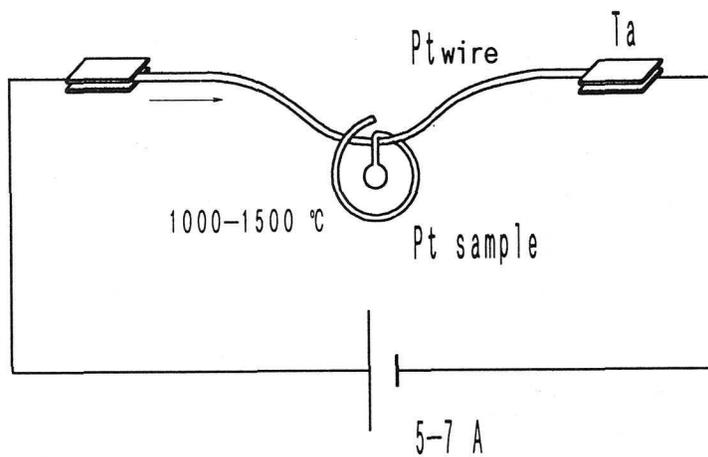


図 2-5 試料のアニール方法。

Ptワイヤーを通电加熱することによって試料の加熱を行う。

2-3-2 Pt(100)表面の観察

次に Pt(100)表面において図 2-5 に示した試料加熱方法によって予備の超高真空チャンバー内で試料加熱を行い様々な加熱条件における形状の違いを調べた。図 2-6 に順次加熱を行い観察した Pt(100)表面の REM 像を示す。

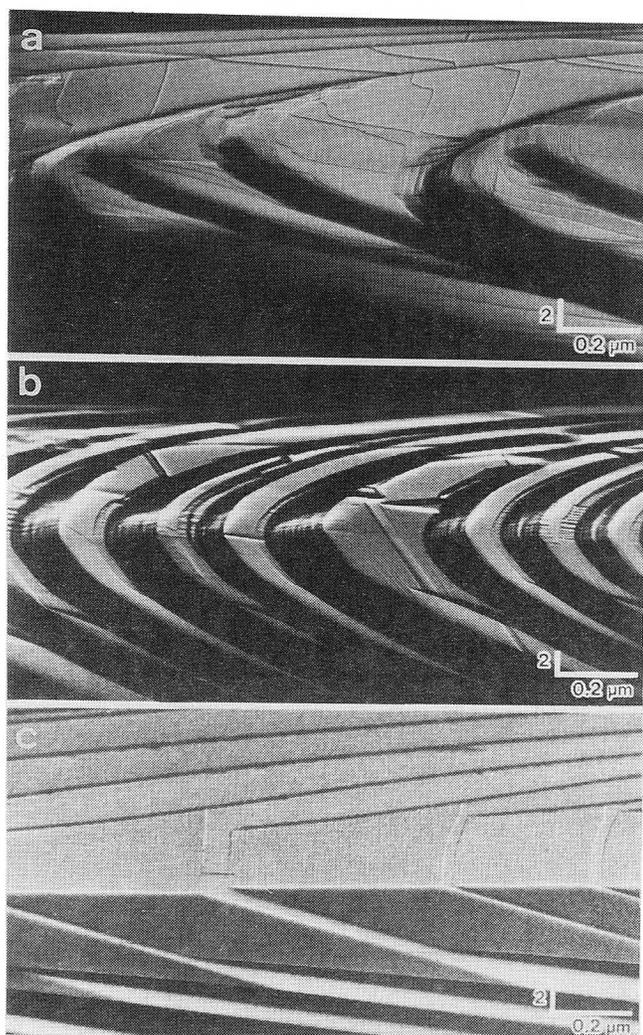


図 2-6 Pt(100)表面の REM 像。

- a 試料作製後加熱処理をした後の REM 像。
- b a の像を観察後 1100°C で 30 分加熱し 30 分かけて冷却したときの REM 像。
- c b の像を観察後 1100°C で 1 時間加熱し 30 分かけて冷却した時の REM 像。

像はファセットの端の hill and valley 構造となった領域を観察したものである。試料作製後に観察を行ったのが a の像であり、(10 00)反射で結像した。ここでは平坦な(100)面とステップバンドからなる表面となっていることがわかる。また平坦な(100)面上にもステップが見られる。a の像を観察後、1100°Cで 30 分加熱し 30 分かけて徐冷したとき(冷却速度 30~50K/min)の REM 像が b の像である。試料温度は光高温計で測定した。結像は(800)反射で行った。b の像では曲線状のステップエッジに直線状のステップが現れているのがわかる。曲線状のステップバンドでは各ステップは分離して観察できない程ステップの密度が高くなっているが、直線状のステップは一つ一つのステップが分離されて観察されている。a の像と比較すると平坦な領域が狭くなっているように見えるが、これは観察している場所が異なっているためである。b の像を観察した後、再び 1100°Cで 1 時間加熱し、徐冷したときの REM 像が c の像である。c の像は(10 00)反射で結像した。ここではすべてのステップエッジが直線状になっており、ステップ間隔は~5nm 程度でほぼ均等に配置していることが分かる。各ステップの高さはこの像だけでは知り得ないが、1 原子高さであるとする、このステップバンドは(100)面に対して~2.5° 傾斜した面を形成していることになる。またこの直線状のステップの方位は(100)面の再構成構造の単位胞に対応したものであることが示されている[7]。

2-3-3 Pt(100)再構成表面の観察

Pt(100)清浄表面は 5x20 や(100)hex と呼ばれる再構成構造をとることが知られている。図 2-7 にその構造モデルを示す。表面第一層が六方最密構造となる再構成表面を形成する。

この再構成構造の表記としては行列表示で

$$\begin{pmatrix} N & 1 \\ -1 & 5 \end{pmatrix}$$

と表記され、基本格子に対して 5 倍, N 倍の周期構造を持つ[8]。この行列要素 N の値に関しては様々な値が報告されているが 14 程度の値である。この再構成構造は大気にさらすと一酸化炭素や酸素の吸着により消滅するといわれているが水や酸の中では消滅しないことが報告されている[9]。

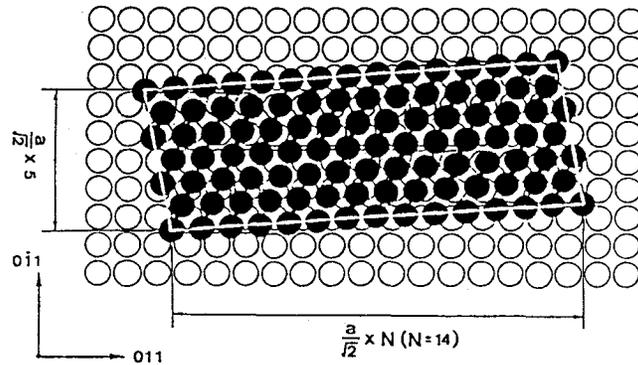


図 2-7 Pt(100)表面の再構成構造モデル[8]。

今回行った実験では 1300~1400°C の高温で加熱し、フィラメントに流す電流を瞬時に切って急冷した場合に再現性よく再構成領域が観察された。1300°C~1400°C で加熱し徐冷した場合には図 2-6 に見られたような直線状のステップが観察された。このことは表面の形状が加熱温度よりも冷却過程に強く依存していることを示している。図 2-8 に再構成領域を伴った Pt(100)表面の REM 像及び RHEED パターンを示す。このときのステップの形状は図 2-6c の表面とは異なり、丸くなっているのが再構成領域が観察されたときの共通した特徴である。これは高温状態になると面指数に依存した表面エネルギーの異方性が小さくなり、表面積を小さくするために球状になる傾向があるのでこのような形状になっているものと考えられる。図 2-8c の RHEED パターンに基本周期の 1/5 の反射が明白に見られ、基本格子の 5 倍周期を持った構造が存在していることを示している。ステップが基本格子の 5 倍間隔で規則的に配列している場合にも 1/5 の反射が見られる可能性があるが、その場合(100)方向に対して 8° 傾いた方向のストリークとなるためここで見られる(100)方向に伸びた 1/5 の反射はステップによるものではなく再構成構造によるものであると考えられる。図 2-8a は基本反射スポットで結像したもので、図 2-8 b は間に現れた長周期構造のスポットを用いて結像したものである。a の像で暗いコントラストで現れ、b の像で明るく見える領域が再構成領域である。また RHEED パターンには現れていないが図 2-7 の構造モデルから考えると ~14 倍周期構造を持った領域も存在することが予想される。

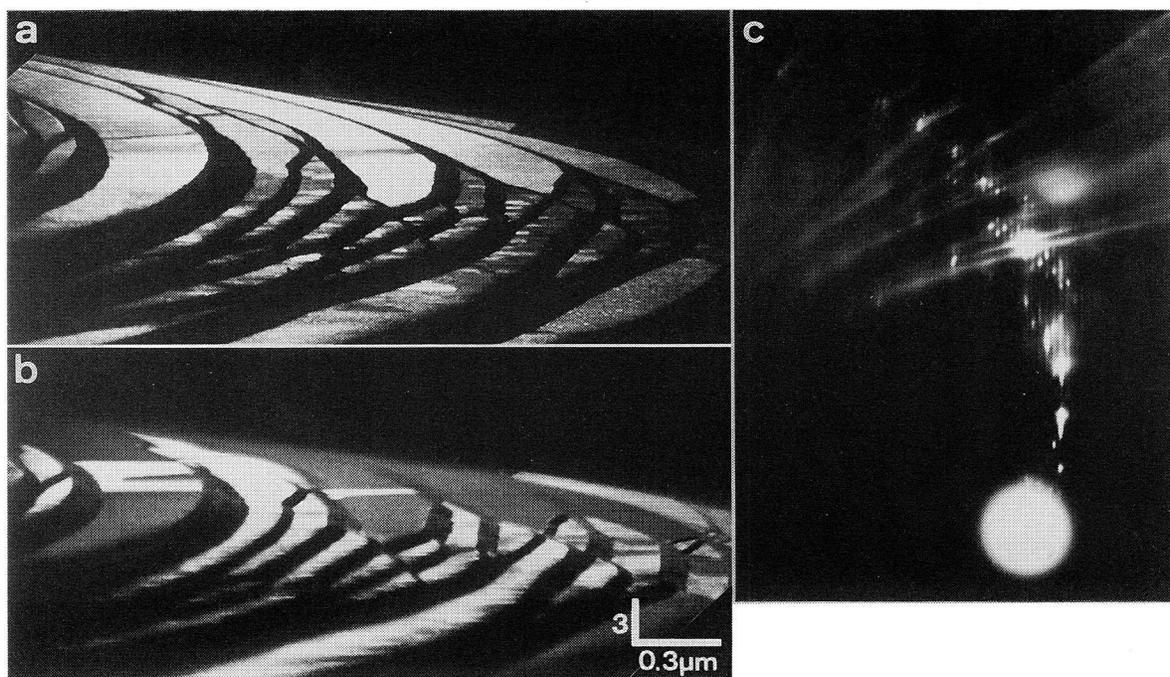


図 2-8 再構成領域を伴った Pt(100)表面の REM 像及び RHEED パターン。

- a 基本反射スポットを用いて結像した REM 像。
- b 基本反射の間の 1/5 スポットを用いて結像した REM 像。
- c RHEED パターン。

またこのような領域の高分解能 REM 観察を行った結果を図 2-9 に示す。ここでは周期の異なる 2 種類の格子縞が観察されている。右側に見られる縞の間隔は 1.4nm で 5 倍周期の構造に対応し、左側に見える縞は 3.9nm で 14 倍周期構造に対応している。観察された格子縞は曲線状になっており、行列表示した構造モデルの行列要素の値が揺らぎを持っていることを示唆している。

Pt(100)表面と類似の Au(100)表面の再構成構造は 10^{-7} Torr 程度の真空中では電子線照射により消えてしまう事が報告されているが[10]、ここで見られた Pt(100)再構成構造は観察時の電子線照射に対しても長時間消えることなく観察されつづけた。

Pt(100)表面の再構成構造は大気中では存在しないといわれており、今回の実験における観察では試料作製のチャンバーから出して一度大気にさらすので、なぜ消滅することなく観察されたのか理由は明らかでない。再構成領域が観察される条件で共通しているのは表面に見られるステップの形状が丸くなっていることである。このことは、マクロな表面の形状がマイクロな表面構造に影響を及ぼしていることを示しているのではないかと考えられる。

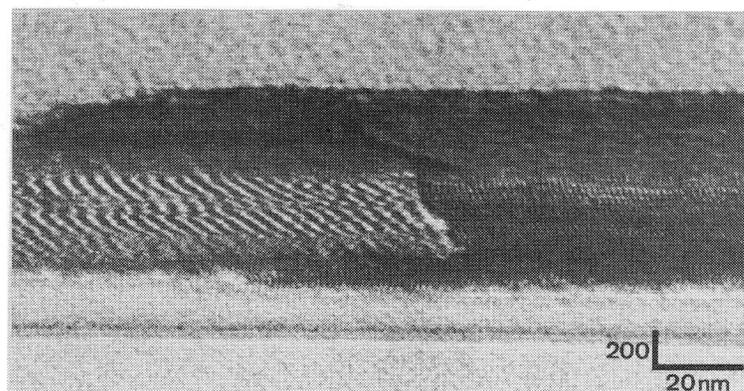


図 2-9 再構成領域の高分解能 REM 像。

像の左部分には 3.9nm の格子縞右部分には 1.4nm の格子縞が見られる。

2-4 結言

本章では Pt を試料に用いて表面の構造を REM 観察し、様々な加熱処理条件により表面の構造が大きく変化する様子を観察した。アニール後の冷却過程に十分に時間をかけることによってステップ密度の小さい表面が得ることができた。また(100)表面において高温状態から急に冷却した場合には、表面は荒れるものの再構成表面を観察することができた。

Al 等の酸化しやすい金属表面の観察を行う場合には、一度大気に出すと表面が酸化されてしまうので、超高真空の電子顕微鏡内で清浄化、平滑化処理を実現し、その場観察しなければならない。

参考文献

- [1] S.L.Bernasek and G.A.Somorjai, *J.Chem.Phys.* **62**(1975)3149.
- [2] M.P.Cox, G.Ertl, R.Imbihl and J.Rustig, *Surf. Sci.* **134**(1983)L517.
- [3] H.H.Rotermund, *Surf.Sci.* **283**(1993)87.
- [4] J.Lauterbach and H.H.Rotermund, *Surf.Sci.* **311**(1994)231.
- [5] Y.Uchida, G.Lehmpfuhl and R.Imbihl, *Surf.Sci.* **234**(1990)27.
- [6] Y.Uchida, R.Imbihl and G.Lehmpfuhl, *Surf.Sci.* **275**(1992)253.
- [7] G.Lehmpfuhl and Y.Uchida *Surf.Sci.* **235**(1990)295.
- [8] M.A.Van Hove, R.J.Koestner, P.C.Stair, J.P.Biberian, L.L.Kesmodel, I.Bartos and G.A.Somorjai, *Surf.Sci.* **103**(1981)189.
- [9] M.S.Zei, N.Batina and D.M.Kolb, *Surf.Sci.Lett.* **306**(1994)L519.
- [10] N.Wang, Y.Uchida and G.Lehmpfuhl, *Surf.Sci.Lett.* **296**(1993)L1.

第3章 超高真空-反射型電子顕微鏡(UHV-REM)装置

3-1 緒言

反射型電子顕微鏡法(REM)は通常、透過型電子顕微鏡を用いて行われる。清浄表面を観察するには試料周辺は 10^{-9} Torr 以下の超高真空に保つことが必要であるが透過型電子顕微鏡では、その構造上、真空排気に対するコンダクタンスが非常に悪く高い真空度を得ることが困難であった。しかしながらこれまで様々なグループによって独自に超高真空電子顕微鏡の開発が進められ、真空度の高い装置が開発されてきた[1-8]。そこでREMによってSi清浄表面の観察が可能になり、表面欠陥と表面での動的過程との関わりが観察されてきた[9]。Siの場合は試料を $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ に加熱することで表面の酸化膜(SiO_2)、汚染物によって生じるシリコンカーバイド(SiC)が昇華し、清浄で原子レベルで平滑な表面が比較的容易に得られる。さらに試料加熱方法に関しても、金属に比べると電気抵抗が大きいため通電加熱が容易に行える。

しかし金属表面において清浄で平坦な表面を得るには、イオン銃及び加熱装置が必要となる。金属表面では一般に酸化膜等は加熱のみでは除去することができずイオンビームによるスパッタクリーニングを行う必要があり、この場合スパッタによって乱された表面の結晶性を回復させるために十分なアニールを行う必要があるからである[10]。そこで本研究では金属試料表面において清浄で平坦な表面を得て、表面欠陥をREMにより観察するために、イオン銃及び赤外線加熱装置を備えた超高真空反射型電子顕微鏡試料室の試作を行った。

3-2 試作装置の構成

図3-1に本研究で試作した超高真空-反射型電子顕微鏡(UHV-REM)装置の概観を示す。用いた電子顕微鏡は、市販の200kV透過型電子顕微鏡日立H-700Hを超高真空仕様に改造したものである。この装置は超高真空反射型電子線ホログラフィー顕微鏡として開発されたもので電子銃には高輝度熱電界放射型電子銃、Zr-O/W(100)陰極が用いられ対物レンズ下の中間室には電子線バイプリズムが装着されている[8]。図3-2に電子顕微鏡の構造を示す。照射系は電子銃、6段の加速管、以下Gunアライメントコイル、コンデンサーレンズ、ビームデフレクターとなっており、これらのコイルは真空外に取り付けられている。ビームデフレクターはREMを行う場合、入射電子線を傾斜させて試料に照射するので傾斜角が大きくとれ傾斜角の微調整が行える必要がある。本装置では最大 2.7° 傾斜できる。

結像系は、対物レンズと中間レンズ及び2段の投影レンズとなっている。対物レンズの上方には窒素トラップが取り付けられており、試料室の真空度はこの部分に取り付

けられた真空ゲージによって測定される。

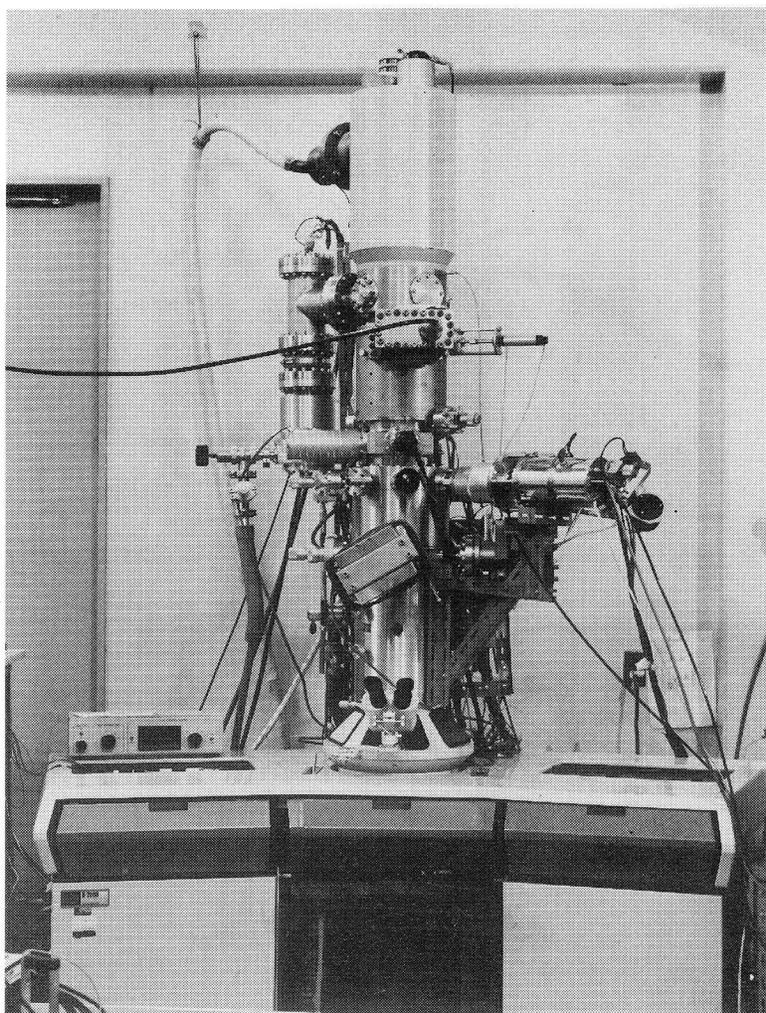


図 3-1 超高真空反射型電子顕微鏡の概観。

試料は対物レンズのポールピース内に位置する。本研究において赤外線加熱装置及びイオン銃の取り付けといった試料室の機能拡張にあたって最も困難な点の 1 つは、このポールピース内にある試料の周辺に十分なスペースがとれない点である。そこでポールピースはギャップ 6mm の高分解能用のものが用いられていたが、試料周辺のスペースを確保するためにギャップが 8.5mm のものを採用した。このポールピースの変更にあたってはできるだけギャップが広い方が試料ホルダーの作製など試料周辺の機能拡張に好都合であるがギャップが 11mm のポールピースでは得られた REM 像の画質が明らかに劣化していたので用いなかった。この画質の劣化はギャップが広いことによるものというよりはむしろ、今回用いたポールピースそのものに大きく非点収差

が入っていたためだと考えられる。対物レンズの非点収差補正用のコイルは本来真空内にあったものを新たに試作し真空外に取り付けたため補正能力が弱く、大きな非点収差が入っている場合には補正しきれない。

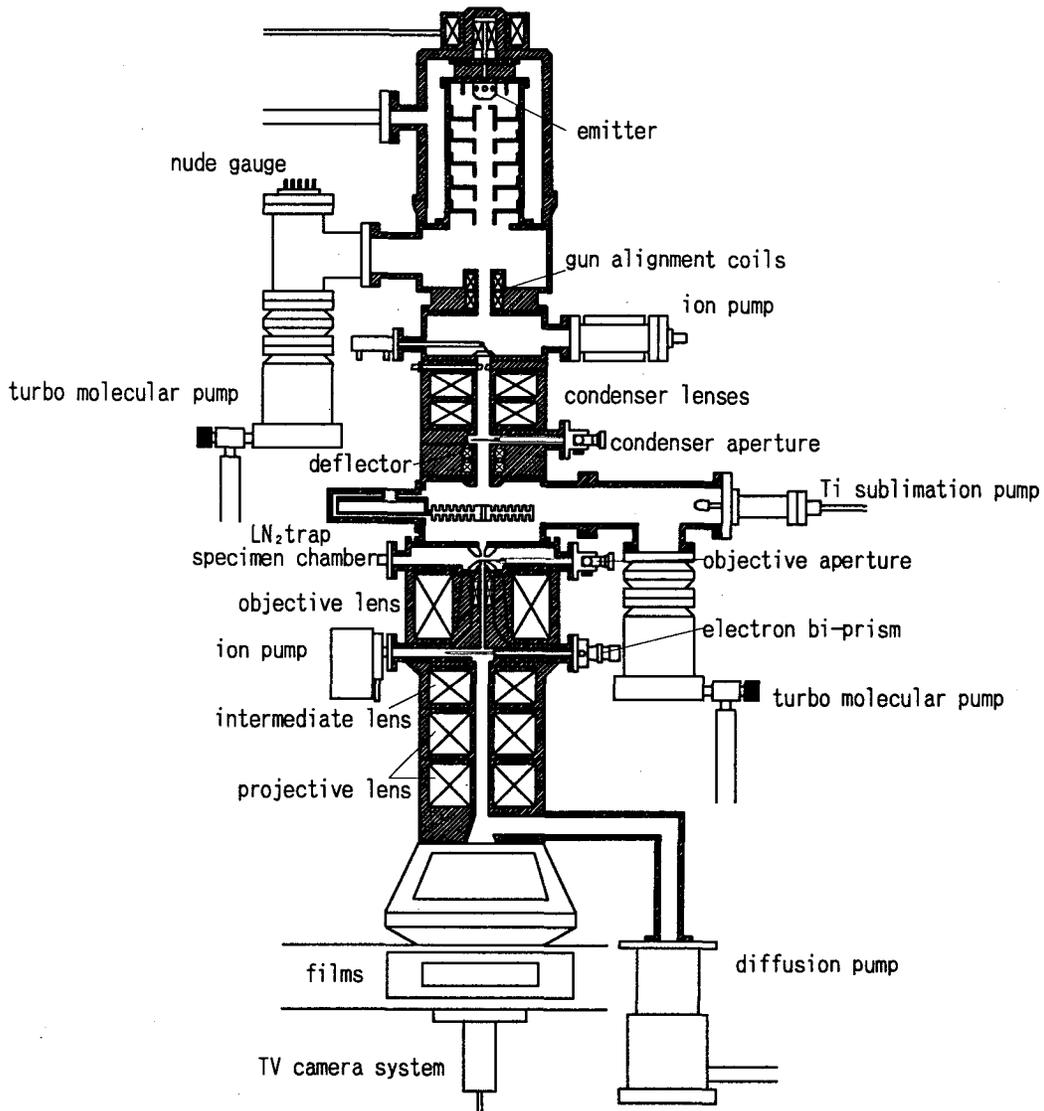


図 3-2 超高真空反射型電子顕微鏡の構造図。

REMでは対物絞りをを用いて主に1つの回折波を用いて結像するが、本装置で用いている対物絞りの径は、試料の光軸方向の位置によってその実効的な径は変わるが、 1.2nm^{-1} 程度である。

対物レンズ下の中間室には作動排気のためのイオンポンプ2台と電子線ホログラフイーを行うための電子線バイプリズムが取り付けられている。以下中間レンズ、投影レンズは元のままである。

像記録には写真フィルムと動的観察のためにTVカメラ(Gatan 622SC)を用いた。

3-3 電子銃

電子銃としては今まで電子線ホログラフィーを行うために高い輝度を持つ Zr-O/W(100)熱電界放射型電子銃が用いられていた[8]が、電子線の加速管金属フランジ部分と絶縁碍子の接合部分で真空漏れが発生したため十分な真空度が得られなくなった。そこで比較的悪い真空度でも使用可能である LaB₆熱電子銃を用いて第4章以後の評価実験を行うことにした。

熱電子銃では Zr-O/W(100)陰極に比べると動作時の消費電力が大きいので、現在使用しているフィラメント加熱用回路の最大消費電力を調べる必要があった。図3-3に電子銃のフィラメント加熱用回路の構成を示す。フィラメント加熱用回路には高圧外部からコイルによって電力が供給される。回路全体は電子顕微鏡の加速電圧上に浮いている。この一次側のコイルと二次側のコイルの位置関係を最大の電力が得られるようにするため、図3-3のdの値が12.8mmとなるように高さを調整した。この状態でフィラメントの代わりにニクロム線、ダミーロードを用いて負荷抵抗とし、回路の電力特性を測定した結果を図3-4に示す。

LaB₆フィラメントとして消費電力7WのDENKA Model3H2を採用することで、十分に飽和領域で使用することができた。

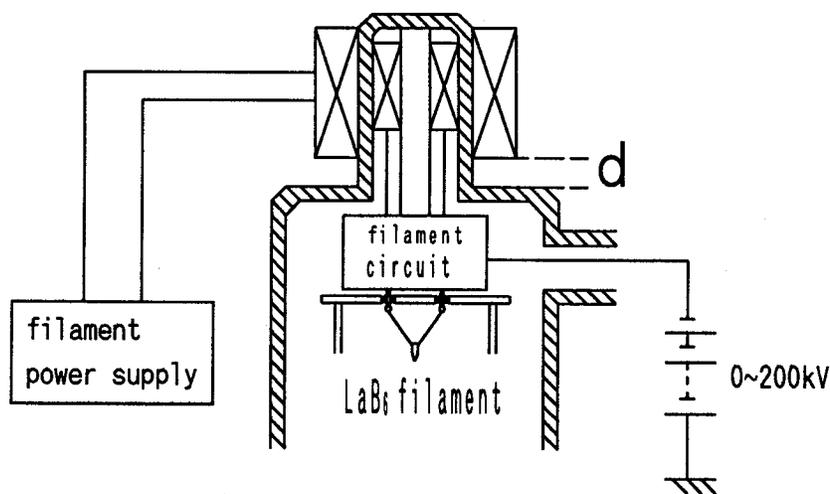


図3-3 電子銃フィラメント加熱用回路の構成

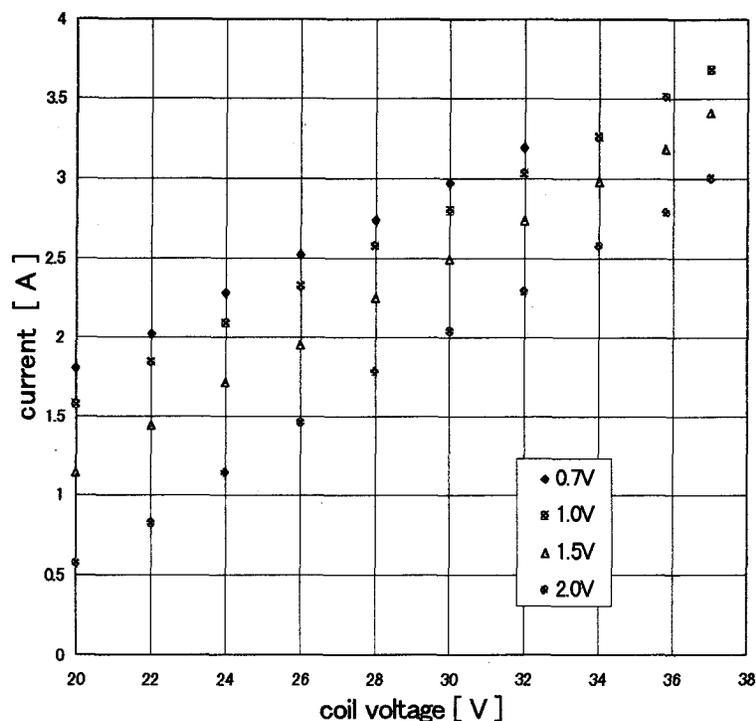


図 3-4 電子銃フィラメント加熱用回路の電力特性。

3-4 超高真空試料室

3-4-1 基本排気系

電子顕微鏡では、表面分析装置などに用いられる他の真空用チャンバーと比較すると高い真空度を得ることが困難である。その理由の1つとして排気コンダクタンスが非常に悪いという点が挙げられる。図 3-5 のように本装置では複数の真空ポンプを用いて、電子銃部分、試料室、中間室、観察室及びカメラ室をそれぞれ別のポンプで排気する差動排気システムを構成している。

真空度が特に問題となる試料室は主に、排気速度 340l/s のターボ分子ポンプとチタンサブリメーションポンプで排気する。機械振動を避けるために磁気浮上型のターボ分子ポンプをベローズを介して取り付けられている。像観察室及びカメラ室は主に油拡散ポンプで排気することになるが像記録用の写真フィルムは脱ガス量が非常に多いので 10^{-6} Torr 程度の真空度しか得られていない。このため試料室を超高真空に排気するために、試料室-観察室間に中間室を設け 20l/s のイオンポンプ 2 台で排気している。

真空シールとして主に Cu ガasket、Al ヘリコフレックスが用いられているが、試料室周辺にもゴムOリングを使用している箇所が数カ所あり、ベークアウトは 120°C 以下で行わなければならない。また、試料室内部及びその周辺は複雑な構造であるた

め、全体に熱が十分に伝わるまでに時間がかかりベークアウトは長時間行わなければならない。

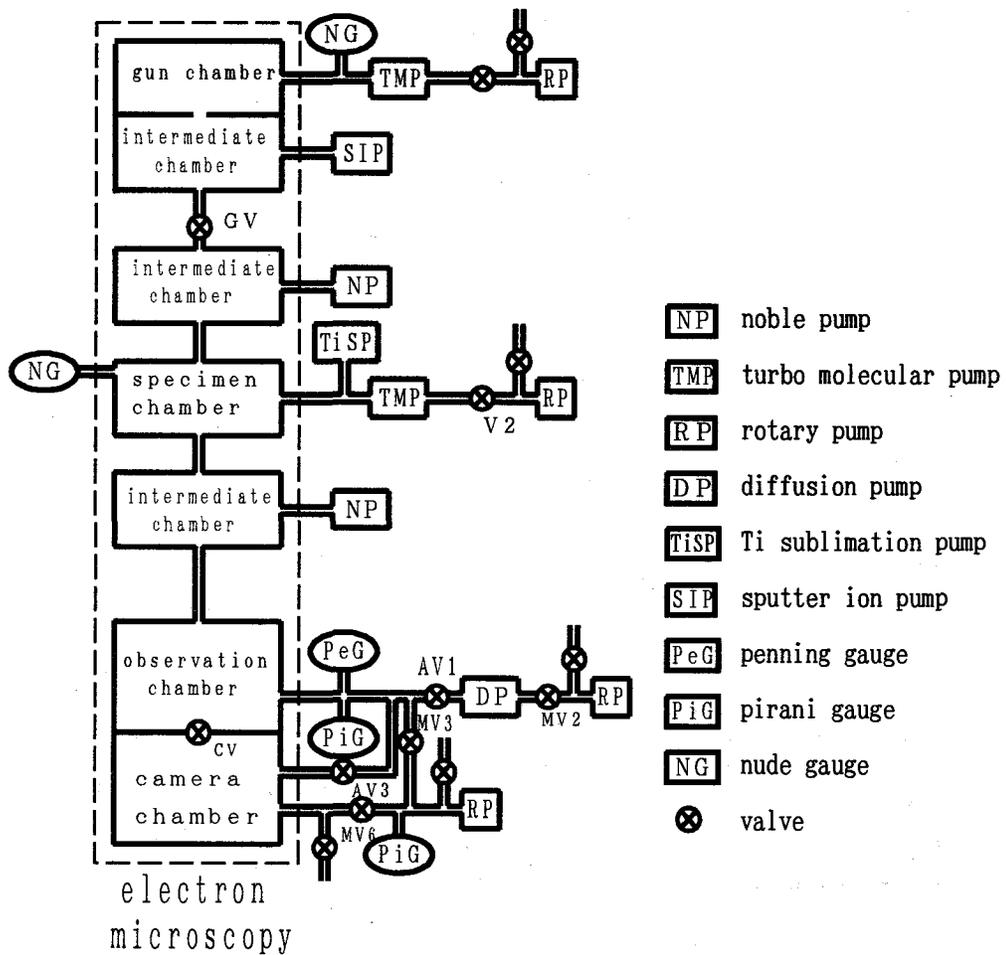


図 3-5 電子顕微鏡の真空排気系。

3-4-2 液体窒素トラップ

試料室の真空度を向上させるために液体窒素トラップを設計、試作し、試料の上方に組み込んだ。試作した液体窒素トラップの概観を図 3-6 に示す。液体窒素を溜める部分はステンレス製で厚さが 0.6mm の板を円筒状にしたものを用いた。ステンレスは金属の中では熱伝導率が悪いが、加工上の問題からステンレスを採用し、厚みを薄くすることで冷却効率を上げている。フィンガー部分は熱伝導がよく軽量であるアルミニウムを用いた。このフィンガーは表面積を大きくするために図のような形状にした。また中央部分には電子線の通路を確保するために $\phi 13\text{mm}$ の穴が空けてある。アルミニ

ウムフィンガーとステンレスの窒素溜めの部分の接合は、ねじによって取り付けられているが、間に柔らかいインジウムの板を挟んで密着性をよくし熱抵抗を小さくしてフィンガー部分が冷えるように工夫してある。

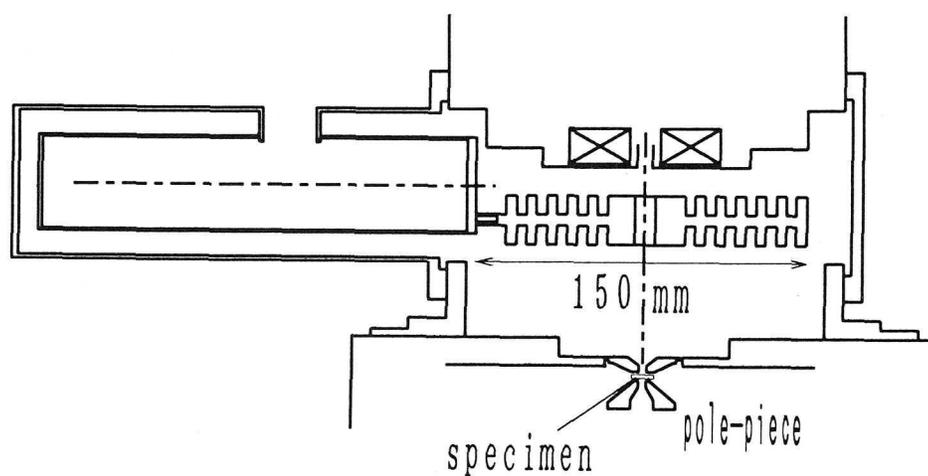
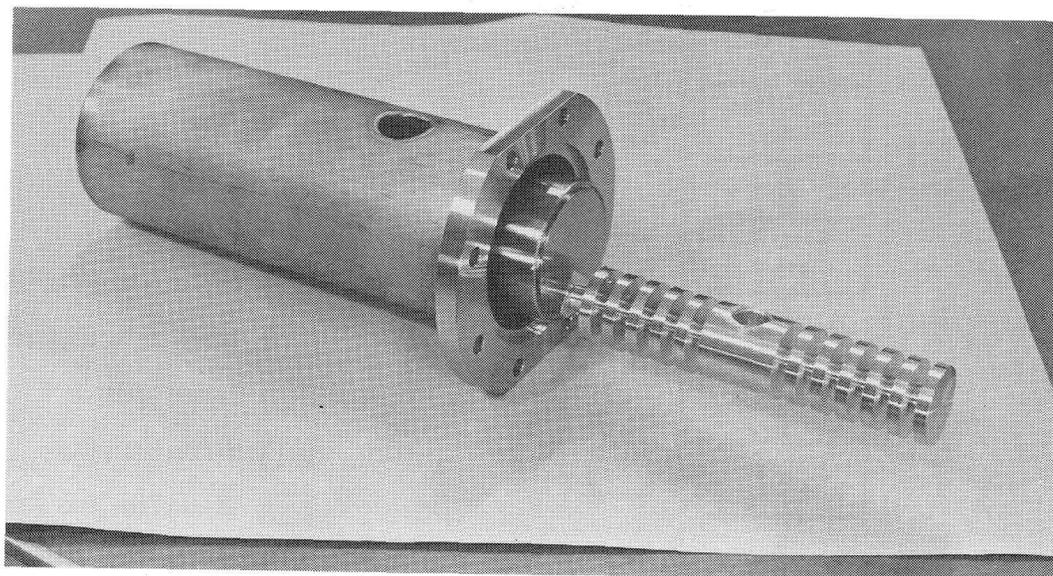


図 3-6 液体窒素トラップの概観及び電子顕微鏡試料室の模式図。

3-4-3 排気テスト

液体窒素トラップを含めた真空排気系の排気テストを行い、四重極質量分析器を用いて残留ガス分析を行った。

はじめにターボ分子ポンプと油拡散ポンプによって全体の粗排気を行う。この時点で試料室の真空度は $1\sim 3 \times 10^{-7}$ Torr となる。この状態から 100°C 程度で 48 時間のベークアウトを行い、中間室のイオンポンプを作動させる。図 3-7 にベークアウト後の排気曲線を示す。イオンポンプ作動後、全体の温度が十分に冷えるまで排気すると $\sim 3 \times 10^{-8}$ Torr 程度になる。さらにチタンサブレーションポンプ (TiSP) を作動させると $\sim 10^{-9}$ Torr の真空度が得られる。

TiSP の蒸着面は TMP の配管の壁面を利用しており、動作時は配管の温度が上がるので、配管を外部から空冷し、室温近くまで温度が下がった時点で真空度は飽和する。ここから更に液体窒素トラップに液体窒素を導入すると、1 時間程度で飽和して最高の真空度が得られる。

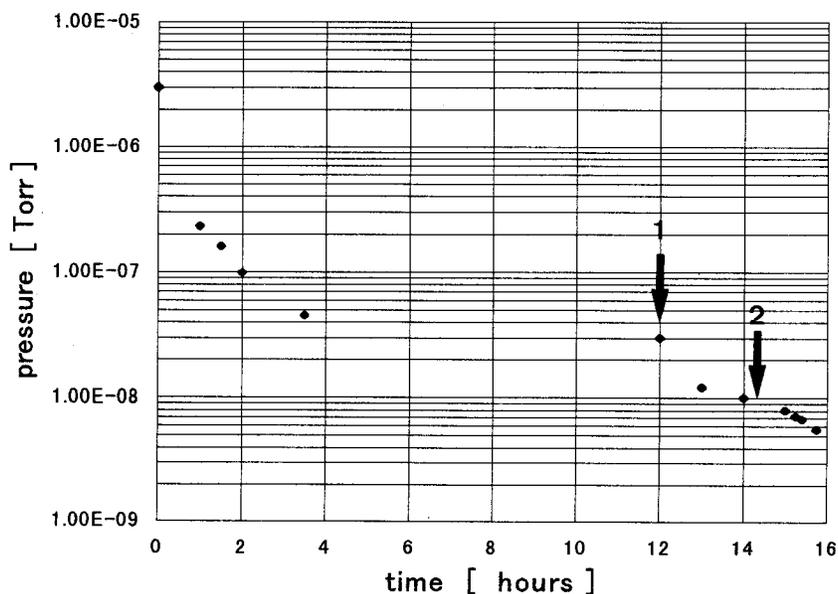


図 3-7 試料室の真空排気曲線。

矢印 1 の時点でチタンサブレーションポンプを始動。

矢印 2 の時点で液体窒素トラップを始動。

図 3-8a,b に液体窒素トラップ使用前と使用後の残留ガスの分圧を示す。トラップ使用前は質量 18 の水が多く検出されておりその他に水素 (2)、一酸化炭素 (28)、窒素 (28)、酸素 (32)、アルゴン (40)、二酸化炭素 (44) 等の残留ガスが見られる。水の分圧が高いのはベークアップの効果が不十分であることを示しており、ベークアップの時間を伸ばすか、温度を上げることによって減らすことが可能であると考えられる。

拡散ポンプの上方には液体窒素トラップを用いていないが質量50以上のハイドロカーボン系の残留ガスはほとんど検出されておらず作動排気の効果十分にあるものと考えられる。窒素トラップ使用時の残留ガスを見ると水の分圧がかなり下がっていることがわかる。また赤外線加熱装置により加熱を行うと試料室の内壁を広範囲に加熱してしまうために真空度が悪化し、図3-8cのようなスペクトルになる。実験ではベークアウト中に加熱装置を働かせ十分にガス出しを行ったが質量50以上のガスが多くなり真空度の悪化とともに真空の質も悪化していることがわかる。

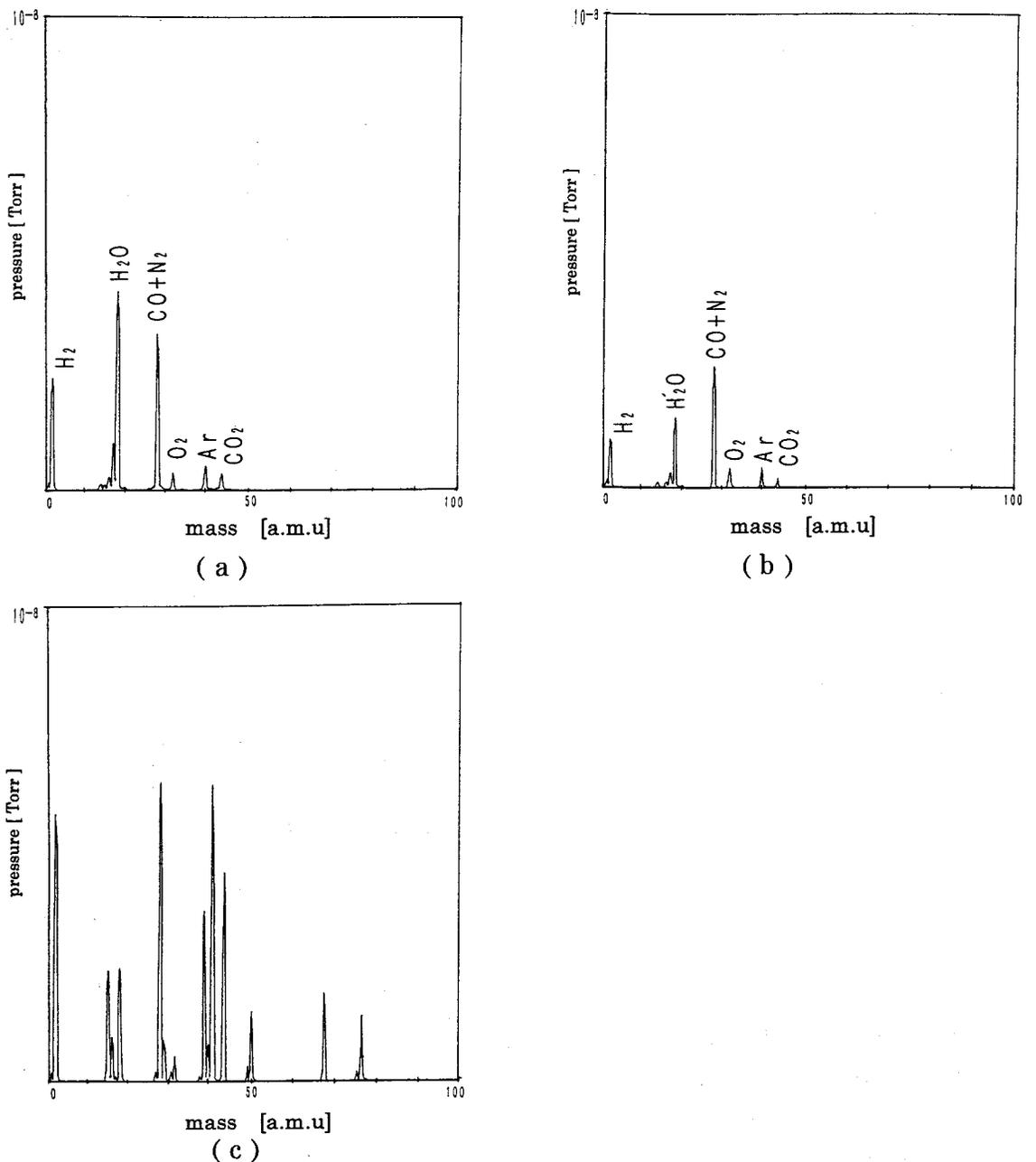


図3-8 試料室の残留ガス。

a 窒素トラップ使用前。 b 窒素トラップ使用時。 c 赤外線加熱装置使用時。

3-4-4 真空排気系の検討

本装置の排気系に対して、図面から計算したコンダクタンスと、実際に得られている各部分での真空度から Ohta[10], Hirano[11]らの方法に従って差動排気の効果と限界について考察した。

電子銃部分と試料室以下はバルブにより分離でき、またバルブを開いた状態でもコンダクタンスが十分に小さいこと、圧力差が小さいことなどにより両者にほとんど影響がないことが確認されているので、試料室以下の真空度について考える。

真空システムを評価する値として、ポンプの排気速度 S [l/s]、コンダクタンス C [l/s]、ガス流量 Q [Torr·l/s]、圧力 P [Torr]を用いる。これらの値を電気回路に対応させると、 S, C は抵抗の逆数、 Q は電流、 P は圧力に対応し、真空系を電気回路のごとく書き表すことができる。この方法を用いて本装置の真空系を書き表すと図 3-9 のようになる。

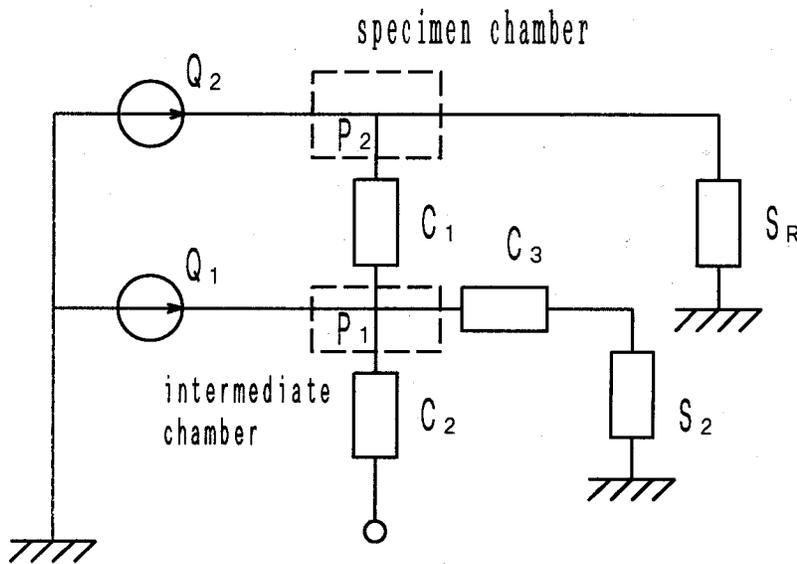


図 3-9 試料室周辺の真空排気系のモデル。

試料室の圧力 P_2 は

$$P_2 = \frac{C_1}{S_R + C_1} P_1 + \frac{Q_2}{S_R + C_1} \quad (3-1)$$

と表される。試料室-中間室間のコンダクタンスは試料室を排気するポンプの実効排気速度 S_R に比べて十分に小さいので

$$P_2 = \frac{C_1}{S_R} P_1 + \frac{Q_2}{S_R} \quad (3-2)$$

と書き換えられる。

式(3-2)の右辺第一項が中間室の圧力が試料室の圧力に及ぼす影響を表しており、第二項は試料室そのもののアウトガス量とポンプの排気速度に関するものである。目標とする真空度に対して $C_1/S_{RX}P_1$ の値が十分小さければ、差動排気の効果が十分あると考えられ、試料室そのもののアウトガス量とポンプの排気速度だけが問題になってくる。

試料室－中間室間のコンダクタンスは、0.23 l/s、中間室の真空度は 1.5×10^{-6} Torr、試料室を排気するターボ分子ポンプ及びチタンサブレーションポンプの実効排気速度は約 450 l/s と見積もられ、これらの値を式(3-2)の第一項に代入すると 8×10^{-10} Torr となる。現在目標としている試料室の真空度は $\sim 10^{-9}$ Torr なので差動排気の効果は達成できていると考えられる。しかしながら、今後真空度の向上を目指す場合、試料室を直接排気するポンプの排気速度を増加させることや試料室のアウトガスを減少させることだけでなく、中間室の真空度も向上させることが必要となる。

また今回新たに窒素トラップを設計、試作し取り付けしたが、Al のフィンガーは真空ゲージの正面に位置しており、フィラメントによって加熱されるため、温度が十分に下がらないものと思われる。真空ゲージの位置を変えて、フィラメントが直接見えないようにする必要がある。

3-5 試料室の構造及び試料ホルダー

3-5-1 試料室の構造

独自に設計された試料室は ICF70 のポートが 8 つあるがこれらを用いて試料移動、試料傾斜、試料加熱、イオンビーム照射を行えるように改造した。超高真空中では脱ガスの少ない材料、全体をベークアウトしたり、試料を加熱したりするので、高温になっても蒸気圧の低い材料を用いなければならず使用できる材料に制限がある。

図 3-10 に試料室の概観及び模式図を示す。a, b のポートには試料 X-Y 移動のための直線導入機、c のポートには X 軸試料傾斜のための回転導入機、d のポートには Y 軸試料傾斜のための回転導入機と X-Y 移動のためのステージを引っ張るステンレスのばねが取り付けられている。e のポートは対物絞り、f, g のポートはそれぞれ赤外線加熱装置、イオン銃のためのポートとなっている。h のポートは試料の交換を行うときのホルダーの出し入れ及び電流導入端子のためのポートとなっている。

d のポートは図 3-11 に示したように、ステージを引っ張る引きばねの内部に回転導入のための自在継ぎ手を組み込んだ構造にすることで 2 つの機能を 1 つのポートで実

現し、従来の機能を損なうことなく赤外線加熱、イオン銃のためのポートが確保できた。

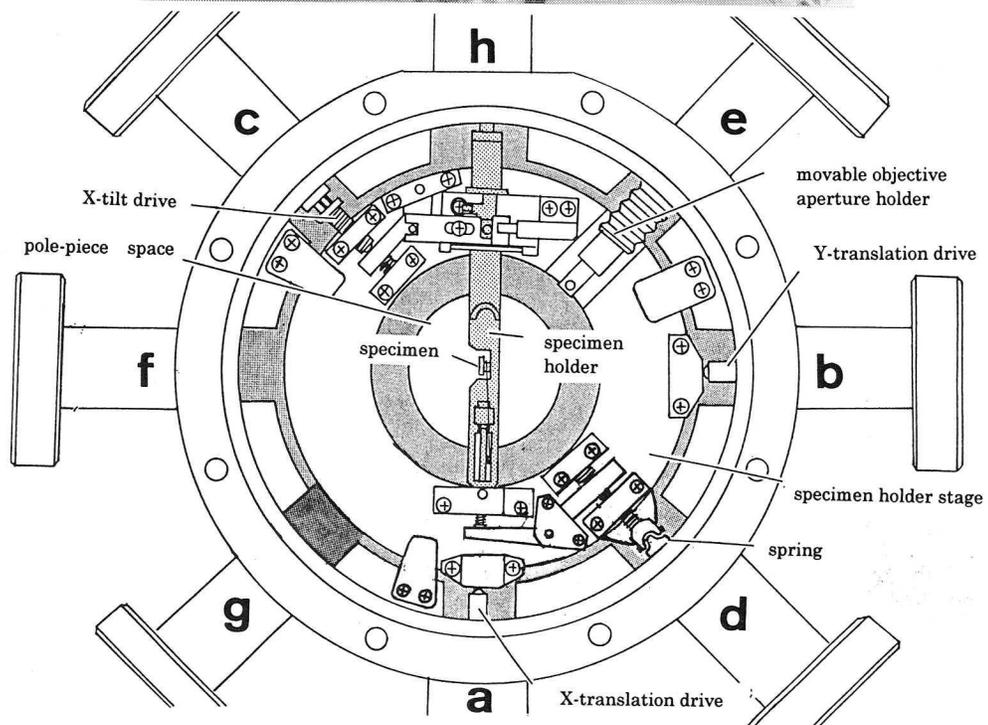
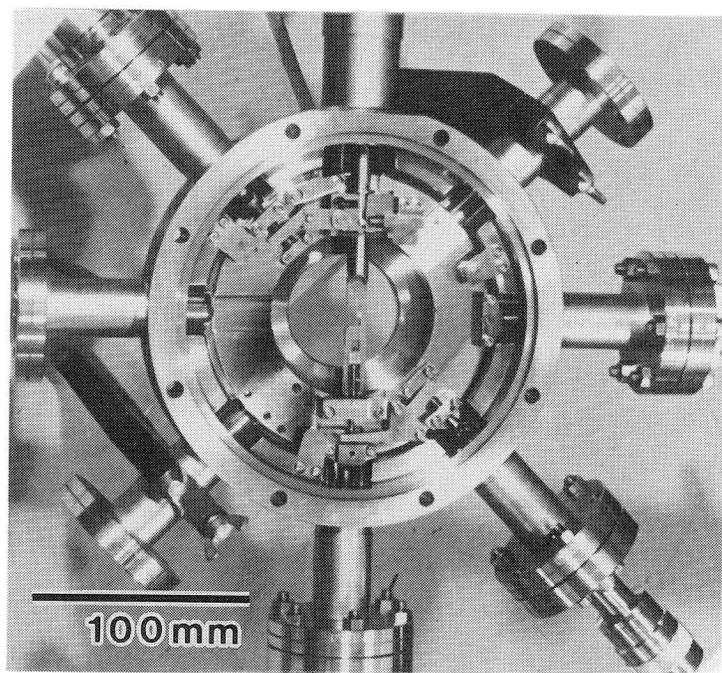


図 3-10 試料室の概観及び模式図。

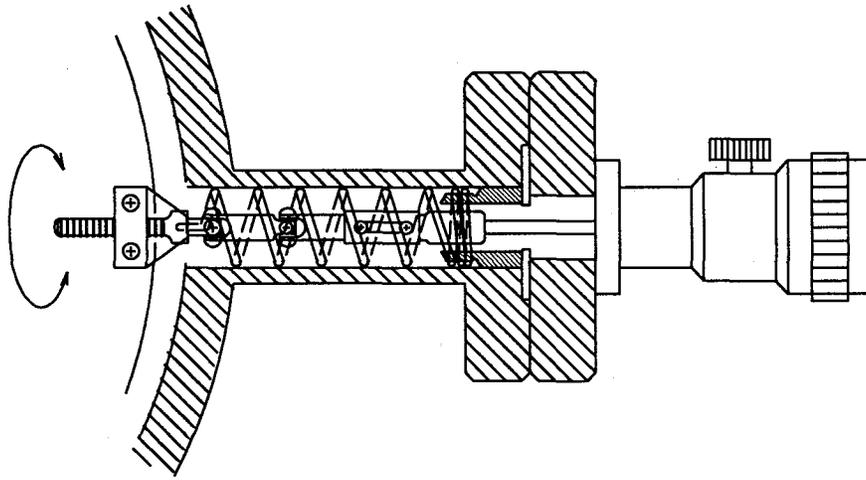


図 3-11 1つのポートに取り付けた試料ステージを引くばねと試料回転機構のための自在継ぎ手の構造。

試料ホルダーはステージに固定されており、試料の X-Y 移動は図 3-12 に示したように引きばねによって引っ張られたステージを 90 度異なった方向から 2 つの直線導入機で押し引きすることによって行っている。直線導入機の先端にはステンレスボールが埋め込まれており接触面積を減らしステージの移動をスムーズに行えるようにしてある。本来ならサファイヤボールを用いるのが最も良いと思われる。ステージは 3 点のネジによって支えられておりネジの下部がスライドすることになるが、真空中では摩擦力が増大し滑りが悪くなる。特に同種金属同士で可動部を構成すると超高真空下では 2 つの部品が噛み付いてしまうことがある。これを避けるために CuBe の板を間に挟み同種金属が接しないようにし、潤滑剤として MoS₂ の粉末を用いた。

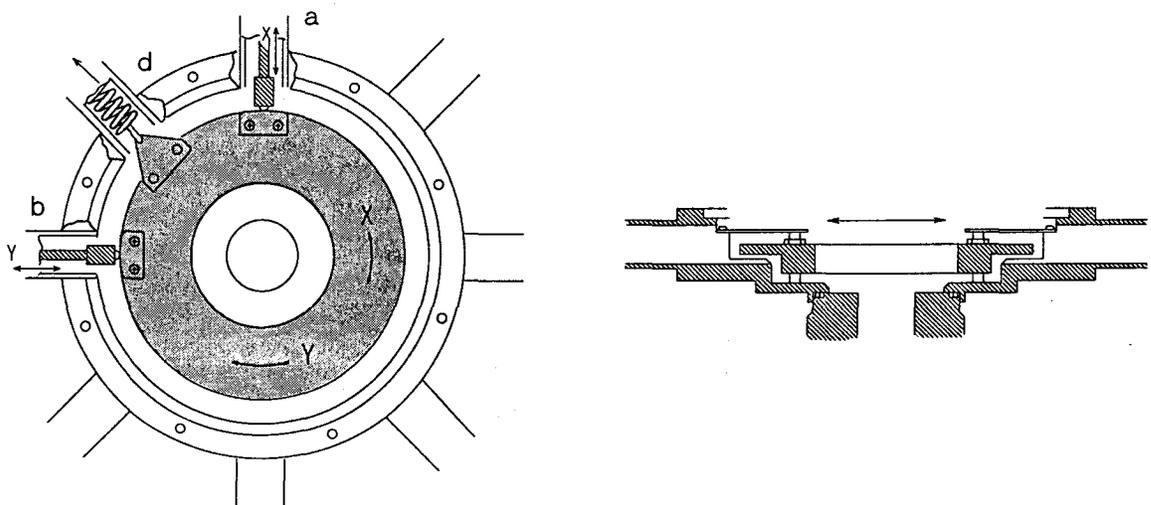


図 3-12 試料の X-Y 移動の模式図。

試料傾斜は図 3-13 に示したように回転導入機により導入された回転運動をネジによる直線運動にかえ、てこを介して試料ホルダーのピンを押し引きすることによって $\pm 8^\circ$ の試料傾斜を実現している。a のパーツの内部に圧縮コイルバネが組み込まれておりホルダーのピンを押し戻すように力がかかっている。またホルダーの先端部分を受ける b の部分の軸受けには超高真空用のボールベアリングを用いている。外部から導入される回転運動はペローズ式の回転導入機によって行われ回転運動はステージの X-Y 移動を妨げないように自作した自在継ぎ手によってステージ上の傾斜機構に導入される。この傾斜方式は後で述べるすべてのタイプの試料ホルダーに共通である。

もう一方の試料傾斜は図 3-14 に示したように回転運動を直線運動に変えて試料傾斜を行うがそれぞれの試料ホルダーによってその方式が異なっている。詳細は次節で述べる。これらの可動部分には潤滑剤として MoS_2 (MOLYKOTE D-321R) を吹き付け、十分に溶剤が蒸発するようにホットプレートにより大気中で $200\sim 250^\circ\text{C}$ で約 2 時間加熱しそれぞれの部品の表面に MoS_2 粉末を焼き付けた。さらにテコの部分の下にはステンレスボールを埋め込んで接触面積を減らし滑りをよくしている。また可動部には圧縮コイルばねが使用されているがりん青銅ばねはベーキングの繰り返しによって塑性変形を起こして使用できなくなった。そこでばねはすべてステンレス性のものを採用した。

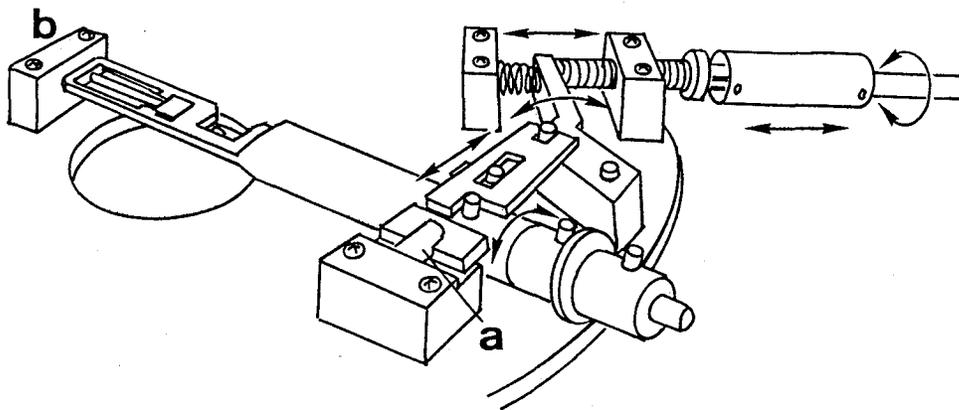


図 3-13 試料傾斜機構(X軸)の模式図。

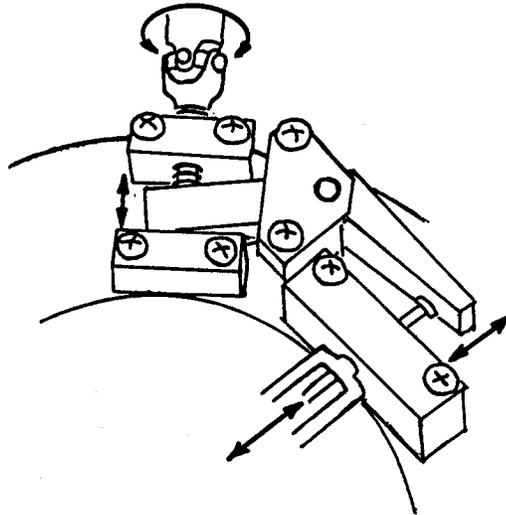


図 3-14 試料傾斜機構(Y 軸)の模式図。

3-5-2 通電加熱 2 軸傾斜試料ホルダー

図 3-15 に本研究で試作した通電加熱 2 軸試料傾斜試料ホルダーの概観と試料傾斜のための構造を示す。ホルダーの本体は CuBe 製である。試料傾斜は図 3-15b に示したように矢印で示した部分がステージに固定され、ホルダー本体が回転する。もう一方の傾斜は 3-5-1 節に述べた試料傾斜機構で伝えられた直線運動が図 3-15c のように試料ホルダーのテーパ部分をスライドさせ試料を固定している電極を持ち上げ試料を傾斜させる。この方式で $\sim\pm 5^\circ$ の傾斜が実現されている。また通電加熱用の電流は試料ホルダー内部のセラミックで絶縁されたステンレスロッドを通じて導入され、試料傾斜のための Mo 板ばねを経て Ta 電極に導入される。この試料をホールドする Ta 電極部分は取り外しが容易で、予備のパーツを作っておけば試料交換を迅速に行うことができる。

試料への電流の導入は図 3-16 に示したように Cu 導線をばね状にしたものを用いており、試料移動試料傾斜を妨げないように工夫した。Cu 導線を圧縮コイルばねとしてステージを押しもどす方向に力がかかるようにし、取り付け時にはばねがホルダーを回転させる力をサポートする方向に力が加わるように取り付けた。

この試料ホルダーの傾斜機構の動作チェックとして Si (111) 表面からの RHEED 観察を行い、試料を傾斜させビームの入射条件を変化させた。図 3-17 は Si (111) 表面の RHEED パターンを示しているが、a では (444) 共鳴強調ブラッグ反射条件に合っており [011] 方位から方位角方向に 1.1° ずれている。傾斜機構を用いて [011] 方向から a の場合と反対方向に 1.9° ずらして (555) 共鳴強調ブラッグ反射条件を満たしているのが b の RHEED パターンである。このように十分に入射条件をコントロールできることが確認できた。

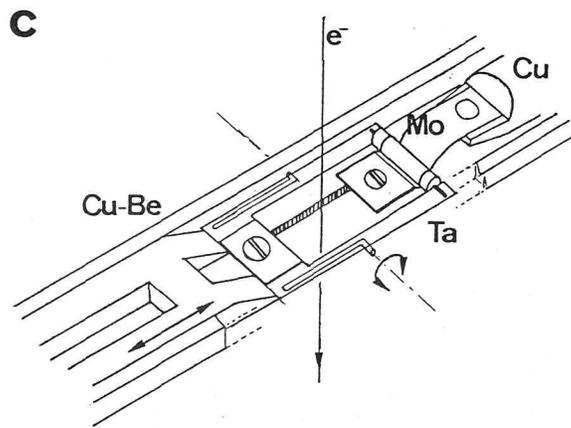
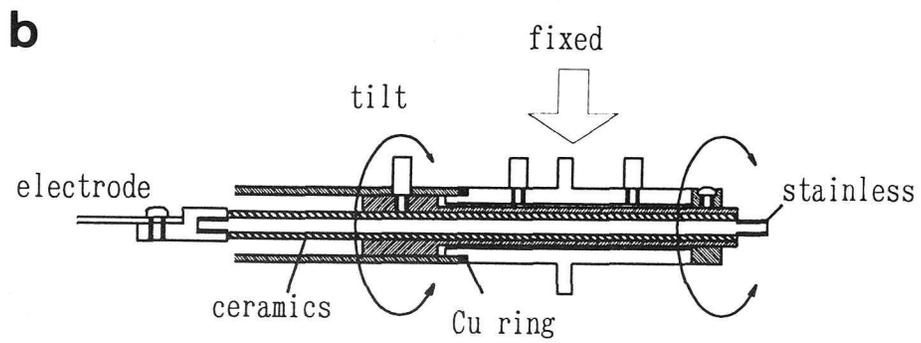
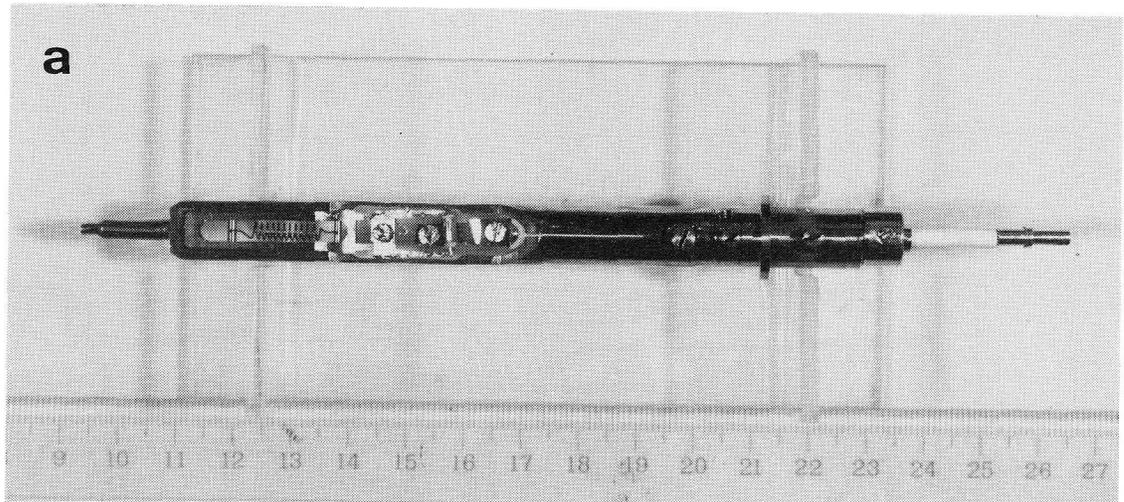


図 3-15 通電加熱 2 軸傾斜試料ホルダーの概観及び試料傾斜機構と電流導入部分の模式図。

- a 試料ホルダーの概観。
- b 試料傾斜(X 軸)機構。
- c 試料傾斜(Y 軸)機構と試料への電流導入。

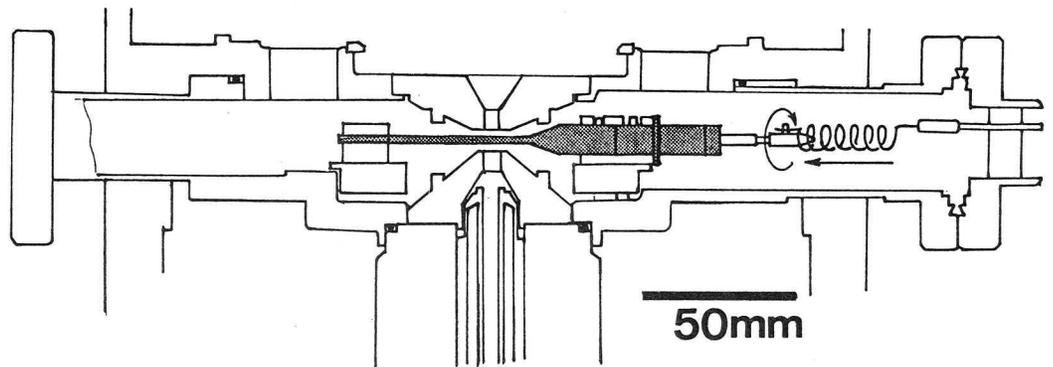


図 3-16 試料ホルダーへの電流導入部分の構造。

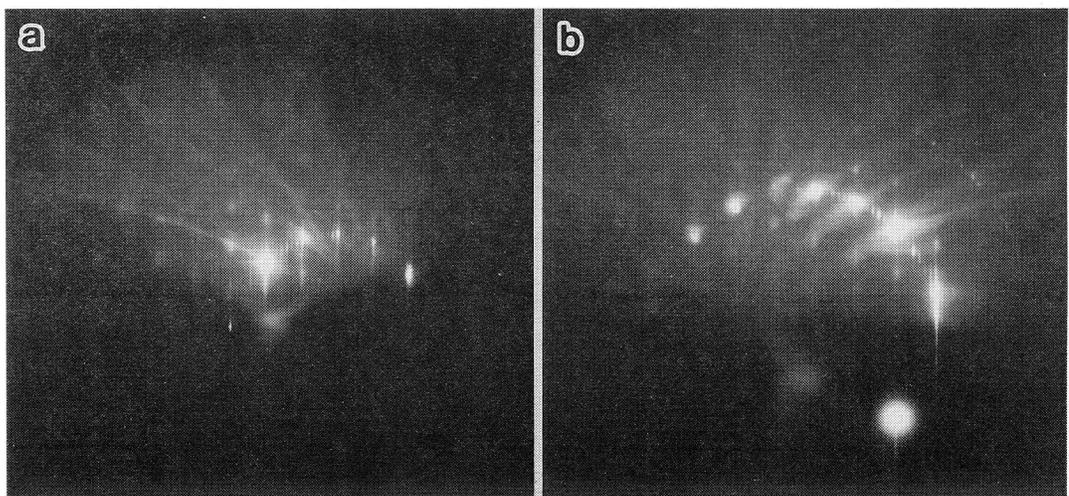


図 3-17 Si(111)表面の RHEED パターン。

a (444)共鳴強調ブラッグ反射条件。 b (555)共鳴強調ブラッグ反射条件。

3-5-3 前面開放型 2 軸傾斜試料ホルダー

本研究では赤外線加熱及びイオンスパッタを行うために図 3-18 に示したような試料前面を開放した 2 軸傾斜試料ホルダーを設計、試作した。ホルダー本体は非磁性のステンレス(SUS316)を用いている。3-5-1 節で述べた試料傾斜機構で伝えられた直線運動は図 3-18 に示したように W ワイヤをスライドさせ試料を取り付けたプーリーを回転させ、試料の傾斜を行う。この時の傾斜角度は $\pm 25^\circ$ と大きく傾斜することができる。

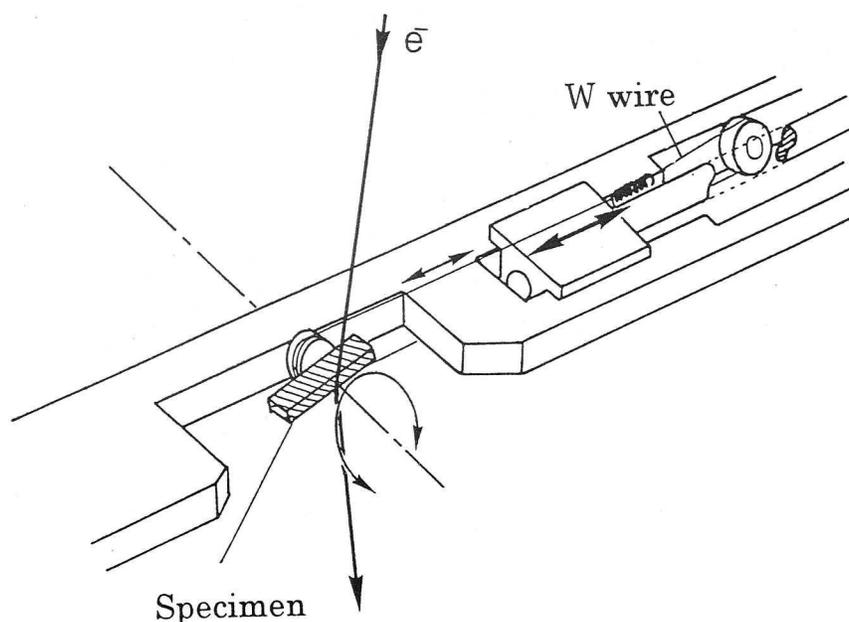
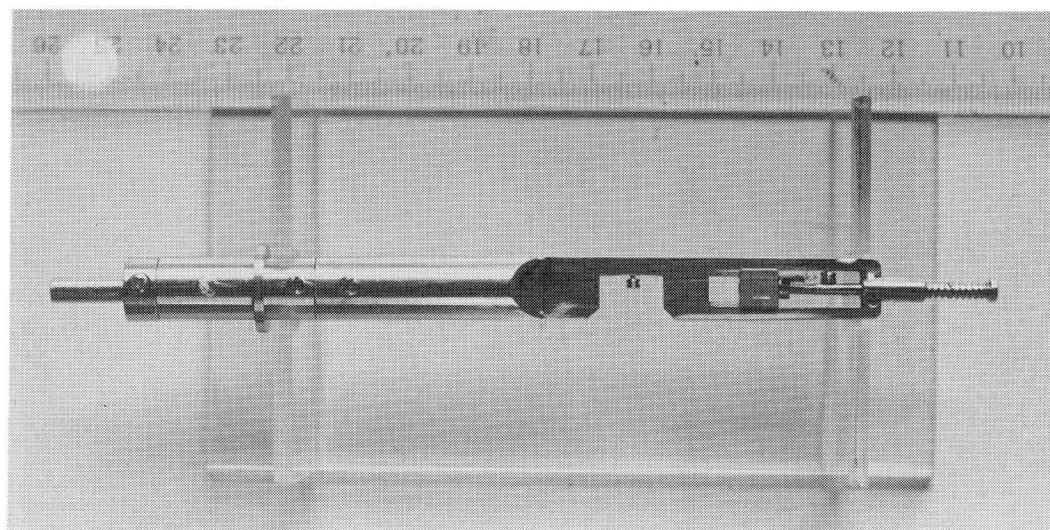


図 3-18 前面開放型 2 軸傾斜試料ホルダーの概観及び試料傾斜機構の模式図。

図 3-19 に本試料ホルダーを用いて観察した Au(111)表面の REM 像及び RHEED パターンを示す。REM 像では原子ステップが観察されている。REM 像のコントラストが悪いのは W フィラメントを用いたので、電子線の干渉性が悪かったためである。RHEED では試料を傾斜させて入射方位を変え(444)強調ブラッグ反射条件から(555)強調ブラッグ条件へと軸調整が行えた。

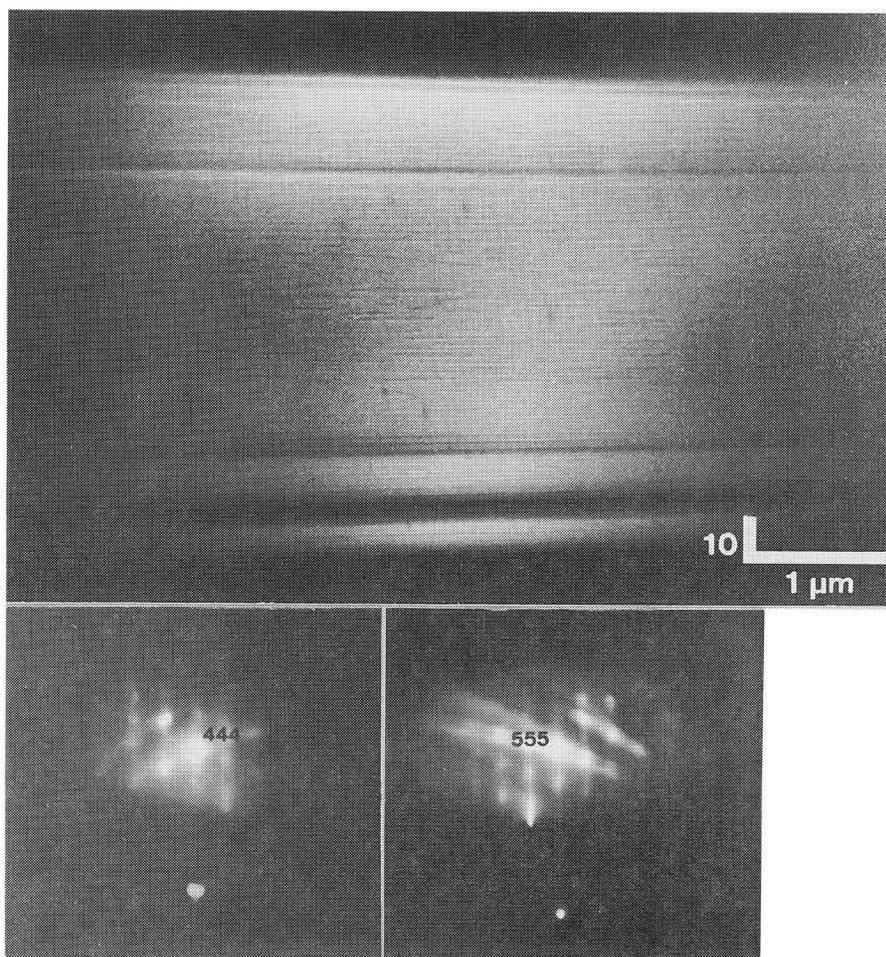


図 3-19 Au(111)表面の REM 像及び RHEED パターン。
RHEED パターンでは 444 強調ブラッグ反射条件から
555 強調ブラッグ反射条件へと入射条件を調整した。

3-5-4 前面開放型通電加熱 1 軸傾斜試料ホルダー

図 3-20 に設計、試作した前面開放型通電加熱 1 軸傾斜試料ホルダーの概観を示す。この試料ホルダーは 1 軸のみの傾斜しか行えないが試料の通電加熱と赤外線加熱の併用、イオンスパッタの併用が行えるという利点を持つ。1 軸の傾斜だけなので試料は方位を正確に合わせてセットし、方位角方向の軸合わせはビームデフレクターの方で調整しなければならないが、Si 等のあらかじめ結晶方位がわかっている試料に対して用いることができる。

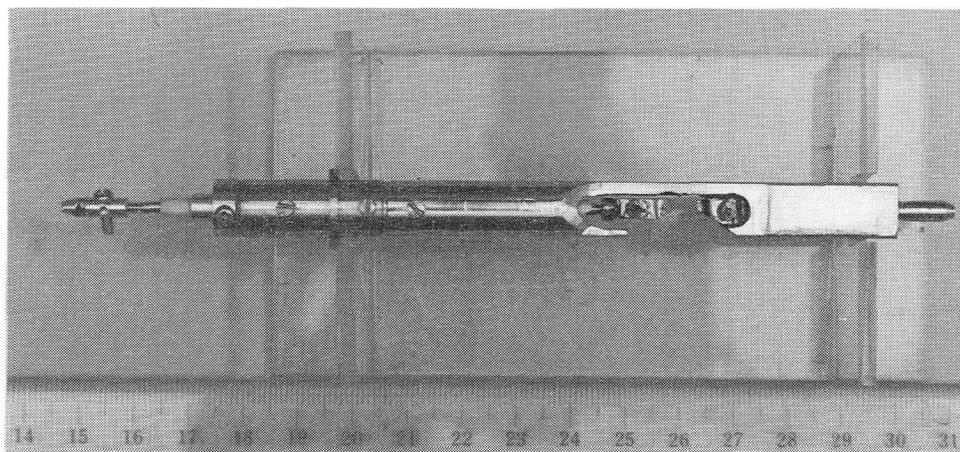


図 3-20 前面開放型通電加熱 1 軸傾斜試料ホルダー。

3-6 赤外線加熱装置

清浄表面を得ると同時に原子レベルで平坦な表面を得るには試料を十分にアニールする必要がある。試料を加熱する方法としては通電加熱や電子衝撃加熱などの方法が考えられるが、特に金属試料の場合、電気抵抗が非常に小さいので通電加熱は実用的でなく、電子衝撃加熱も試料がポールピースの強磁場中にあるので困難である。そこで本研究では赤外線加熱を行うことにした。この方法では非接触で試料を加熱できるので、通電加熱を行ったときに問題となる不純物のマイグレーションを避けることができ、クリーンな加熱ができるものと期待される。しかしながら図 3-21 に示した Al 表面の例のように金属表面は可視光から赤外領域の光に対して高い反射率を持っており[12]、光を効率よく試料表面に照射し、かつ熱の逃げを少なくするような加熱システムを構成することが必要である。

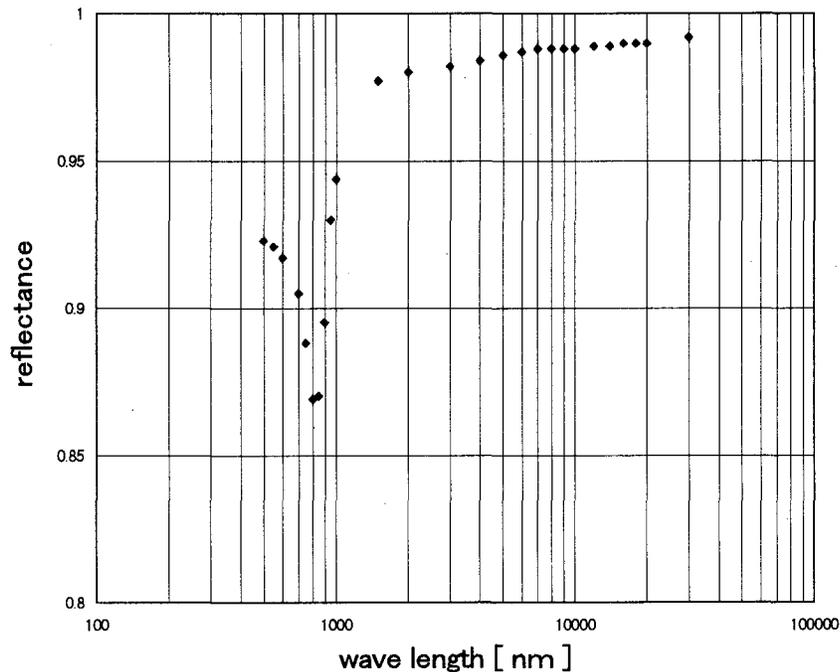


図 3-21 Al 表面における光の反射率[12]。
光の入射角度は垂直入射である。

3-6-1 赤外線加熱装置の構造

試料室に取り付けた加熱装置は市販の赤外線加熱装置(サーモ理工 IR-1000GVH)である。図 3-22 に試料室と赤外線加熱装置の模式図を示す。光源には 1000W のハロゲンランプを用いた。光は金をコーティングした水冷式の楕円ミラーによって集光され、石英のガイドロッドを伝わり、サファイヤの窓を通じて大気中から真空中に導入し再び石英のロッドを伝わって試料を照射するという方式になっている。このサファイヤの窓及びハロゲンランプはファンによる空冷式である。光はハロゲンランプの発する ~400nm から ~3000nm までの波長領域を含んでおり、1000nm 付近に輝度のピークを持っている。このような波長領域は図 3-21 の Al 反射率を見ると 95%以上の反射率であることがわかる。

加熱装置全体はペローズによって 50mm 可動し試料表面とロッド先端との距離を変化させることができる。しかしながらポールピースの狭いギャップ内にある試料にできるだけ近づけるには、光ガイドロッドの先端の径を細くする必要があった。そこでガイドロッドの形状を $\phi 20\text{mm}$ から $\phi 5\text{mm}$ のテーパ状にすることにして試料表面に近づけられるようにした。

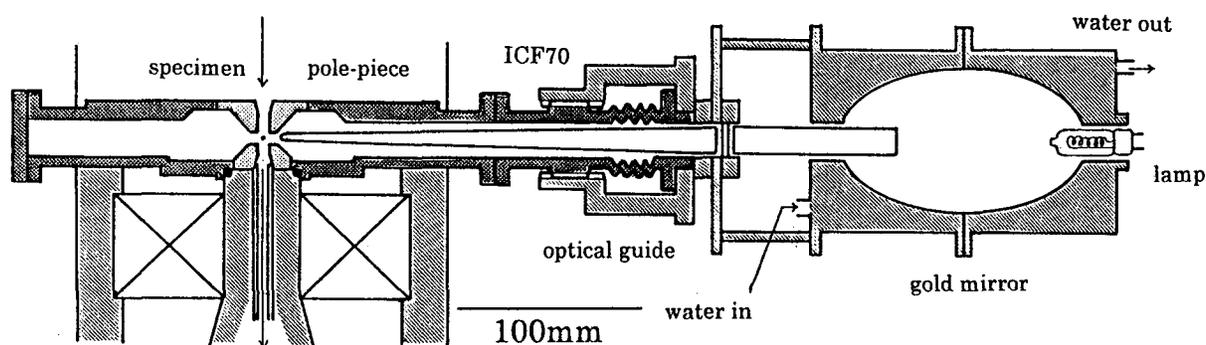


図 3-22 試料室と赤外線加熱装置の模式図。

3-6-2 加熱特性

今回用いた加熱装置は Si 試料に対して~1000°Cまで加熱が可能な装置である。しかしながら本来φ 20mm の光ガイドロッドが用いられているのに対して、ロッド先端を細くしたこと、電子顕微鏡で用いる試料のサイズが小さいことなど使用条件が異なる。そのため到達可能な温度を本研究で行う実験条件で調べる必要があった。そこで今回設計した光ガイドロッドを取り付け、電子顕微鏡試料室に組み込み、加熱特性を調べた。

ハロゲンランプの消費電力を変化させたときの試料温度の変化を図 3-23 に示す。またランプの電力を 780W に固定して距離を変化させたときの試料温度の変化を図 3-24 に示す。試料には Si(6x2x0.5mm³) を用いており、温度の測定はアルメルクロメル熱電対を試料裏面に貼り付けて行った。Si 結晶は熱伝導率の小さいセラミクス(マセライト)の台にセラミクス性の接着剤 (Aremco 516) を用いて取り付けて真空中 (~10⁻⁶Torr) で測定を行った。Si 試料において~900°Cまでの加熱が可能であることがわかる。最終的には反射率が Si とは異なる金属試料の加熱を目的としているが融点が 1000°C程度の物質に対しては十分にアニールが行えるものとの見通しが得られた。

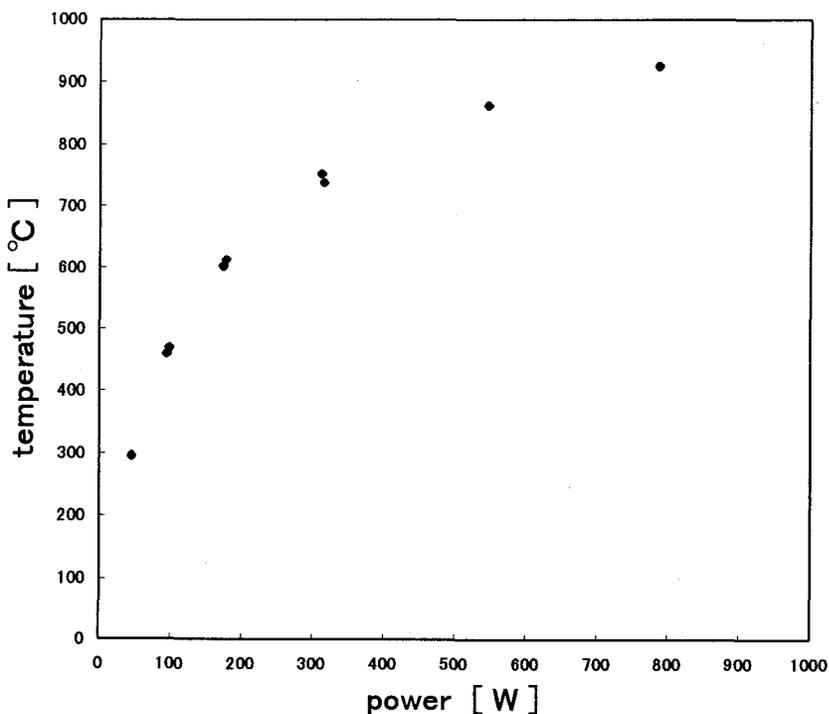


図 3-23 ランプの消費電力と試料温度の関係

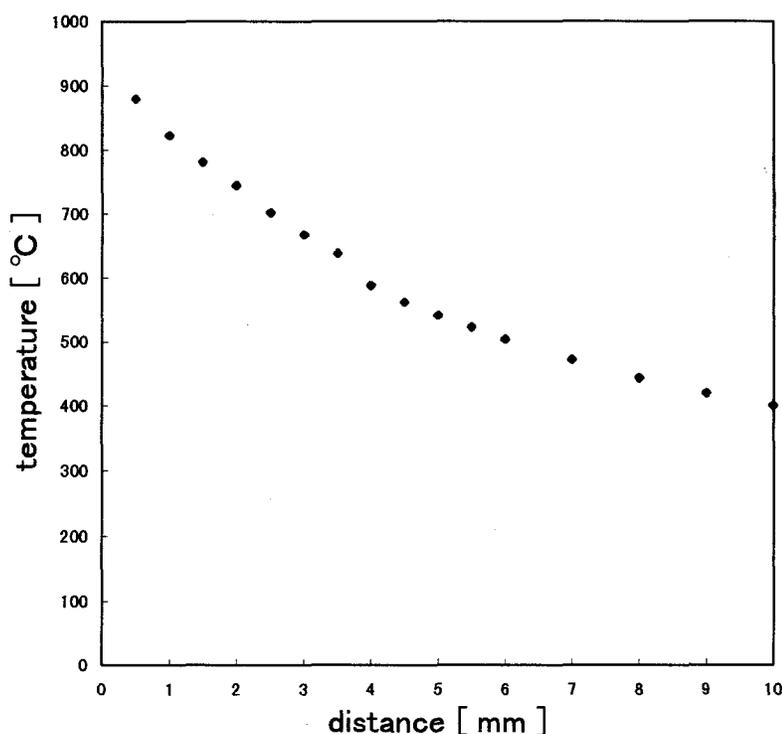
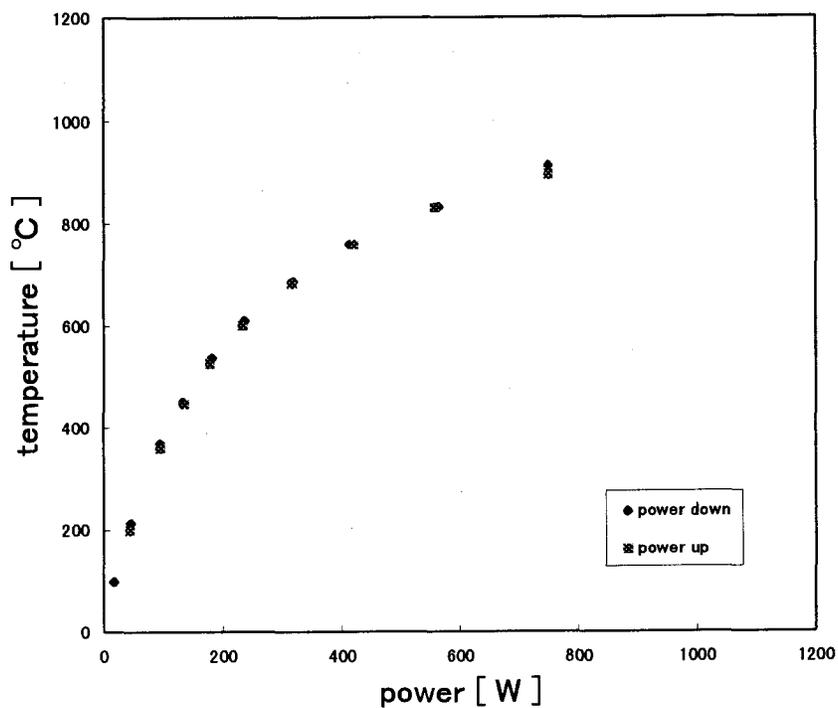


図 3-24 試料と光ガイドロッドの間の距離と試料温度の関係。

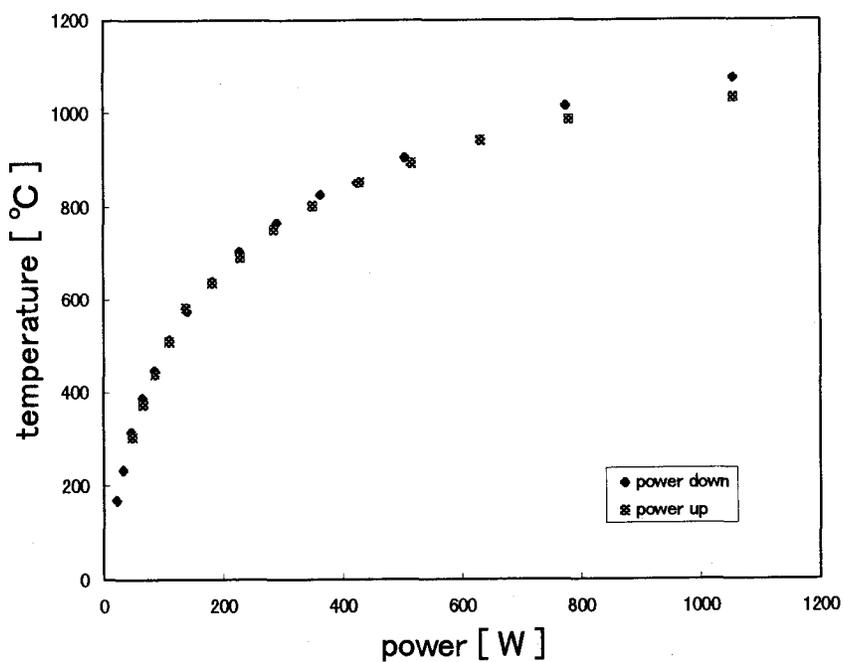
3-6-3 真空度に対する影響

第 4 章で述べるように実験を行った際に、上で述べたテーパ状の光ガイドロッドは導入された光が側面から漏れ、試料周辺を加熱してしまい 10^{-9} Torr 台の真空度が 10^{-7} Torr 台まで悪化するという問題が生じた。このため光ガイドロッドの形状は $\phi 8$ mm の直線状のロッドに変更した。図 3-25 にテーパ状のロッドを用いた場合と、 $\phi 8$ mm の直線状のロッドを用いたときの比較を大気中でステンレス片を試料に用いて測定した結果を示す。用いたステンレス片のサイズは $5 \times 5 \times 0.05 \text{mm}^3$ で $\phi 0.025 \text{mm}$ のアルメロクロメル熱電対を挟み込んで温度を測定した。ロッドの先端径が異なるので直接の比較にはなりにくいですが、直線状の形状でも到達温度は劣っていない。真空度への影響を考えた場合、直線状の形状にする方が良いということがわかった。なお、テーパ状のロッドの周囲に Au を蒸着して光の漏れを防ぐことを試みたが、試料温度が上がらなくなり、石英ロッド自体の温度が上がってしまい問題を改善することはできなかった。

なお第 4 章の Si の観察ではテーパ状のロッドを用いて実験しており、第 5 章の Al の観察では $\phi 8$ mm の直線状のガイドロッドを用いて実験を行った。



(a)



(b)

図 3-25 $\phi 8\text{mm}$ のロッドとテーパ状のロッドとの加熱温度の比較。
 a テーパ状の光ガイドロッドを用いたとき。
 b $\phi 8\text{mm}$ の直線状の光ガイドロッドを用いたとき。

3-7 スパッタクリーニング用イオン銃

金属清浄表面を得るにはイオンビームによるスパッタクリーニングが広く用いられている。電子顕微鏡では Ogawa らによって行われたように中性の原子ビームを用いることも考えられる[13]。中性ビームを用いるとポールピースの磁界の影響を受けないので観察中にビーム照射が可能であるという利点を持つが、偏向、収束ができないといった欠点もある。またイオンビームを中性化するためのシステムを組み込む必要があり、装置が大掛かりになってしまう。ここではスパッタ過程の観察が目的ではなく表面のクリーニングが目的なので偏向、収束が容易で、ドーズ量が測定可能なイオンビームを用いることにした。

3-7-1 対物レンズの残留磁場の影響

電子顕微鏡動作時は、対物レンズには数 T の磁場が存在する。この磁場に対してイオンビームを垂直に照射するとイオンビームは大きく偏向され試料表面をスパッタすることができない。このためイオンビームを照射するときには対物レンズの励磁電流を切る必要がある。しかしながら対物レンズの励磁電流を切ってもポールピースに残留磁場が存在することが考えられる。図 3-26 に 8mm にわたる様な磁場を仮定してその中を Ar イオンビームが通過したときのビームの偏向量を計算した結果を示す。4x10⁻³T 程度の磁場であれば偏向量を 1mm 以下に押さえることができる。今回用いたイオンビームのスポットサイズは 5mm 以上あるので 1mm 程度のずれは問題にならないものと考えられる。

もしイオンビームを大きく偏向させるほどの強い磁場が残留しているとすると残留磁場を小さくする必要がある。その方法としては励磁電流を逆方向に流し反転した磁場をかけ、励磁電流を減少させながら、反転を繰り返していくという方法が考えられる。

試料室の構造上、実際に使用する対物レンズを用いて残留磁場を測定することは困難なので他の電子顕微鏡の予備のコンデンサーレンズの磁場を測定し残留磁場の傾向を調べた。ガウスメータを用いて残留磁場を測定したが、最も強い磁場が存在すると思われる位置での測定は構造上行えなかった。測定を行ったのは光軸の中心位置付近で光軸に垂直方向の磁場を測定した。図 3-27 にコイルに毎回反転し大きさが半分になるような電流を流した後の残留磁場の様子を示す。6 回目で 0.014mT まで減少しその後 0.13mT まで大きくなってしまっているがこれは電流の減少させ方が大きすぎたためであると考えられる。最後に流す電流によって磁場が残ってしまうので完全に消去することは困難であると思われるが、この方法で上に述べたように 10⁻³T 以下程度には十

分に減少させることができるものと思われる。

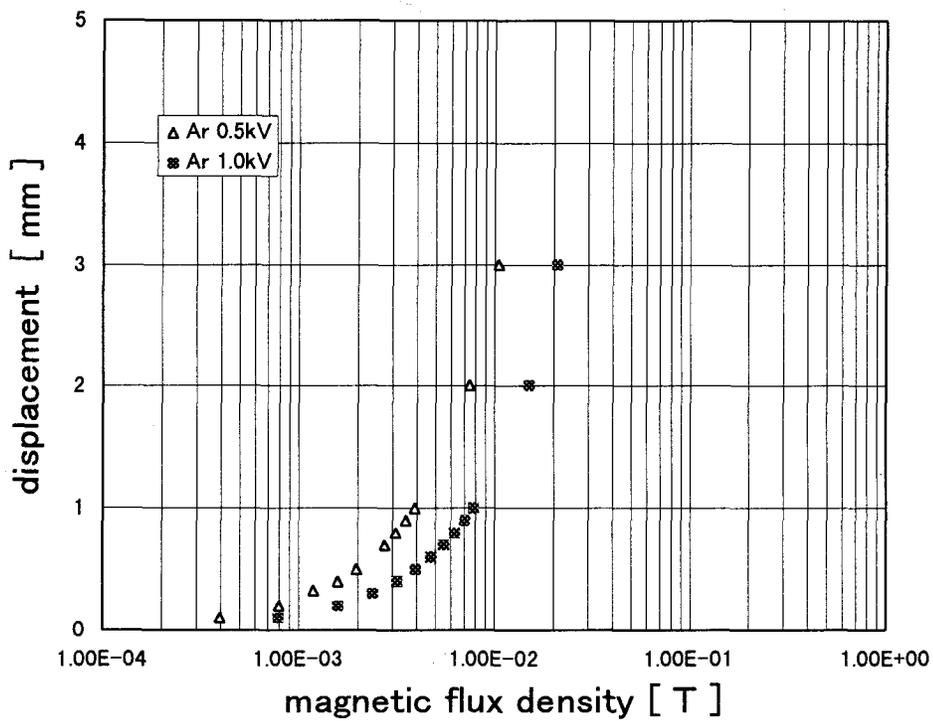


図 3-26 磁場とイオンビームの偏向量の関係。
イオンビームの進行方向 8mm の領域にわたって一様な
磁場が存在するものとして計算した。

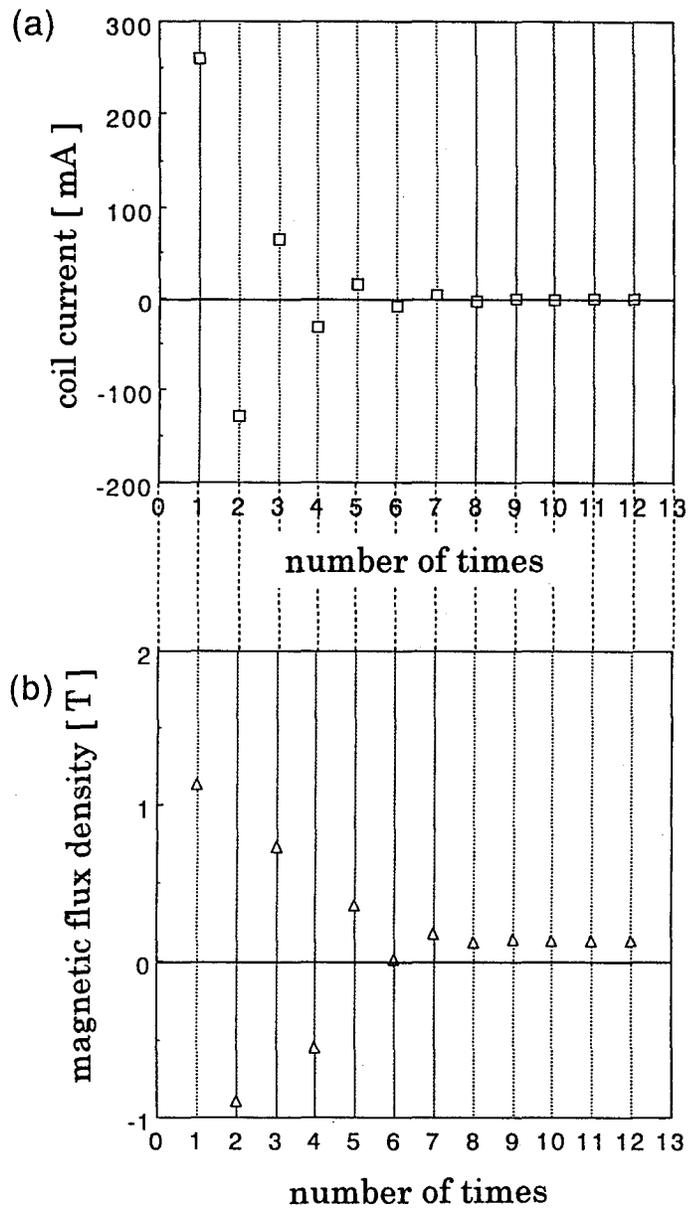


図 3-27 コイルに流した電流と残留磁場の関係。

a コイルに流した電流。

b 残留磁場。

3-7-2 イオン銃の基本特性

用いたイオン銃は PHI-model 04-191 で電子衝撃型のイオン銃である。加速電圧は 0.5 から 5kV まで用いることができ、イオン種には Ar (純度 99.9995%) を用いた。イオン銃の配置を図 3-28 に示す。イオン銃とガス導入用のバリアブルリークバルブを取り付けたフランジにはガス反応観察実験を想定して予備の ICF70 のポートを確保してある。イオンビームは試料表面 45° の方向から照射するような配置となっている。イオン銃の対物レンズから試料表面までの距離は~150mm で間にボールピースの支えの部分に直径 3.5mm の穴をあけたアパーチャーがある。試料上でのスポットサイズは数 mm となっている。このスポットサイズは試料より大きく試料以外の部分を広範囲にスパッタしてしまうと考えられる。試料以外の部分をスパッタするとスパッタされた原子が試料表面を汚染してしまう危険性がある。そこでスパッタクリーニングを行った試料についてオージェ電子分光法によって不純物の有無を調べ汚染物が検出されないことを確認した。

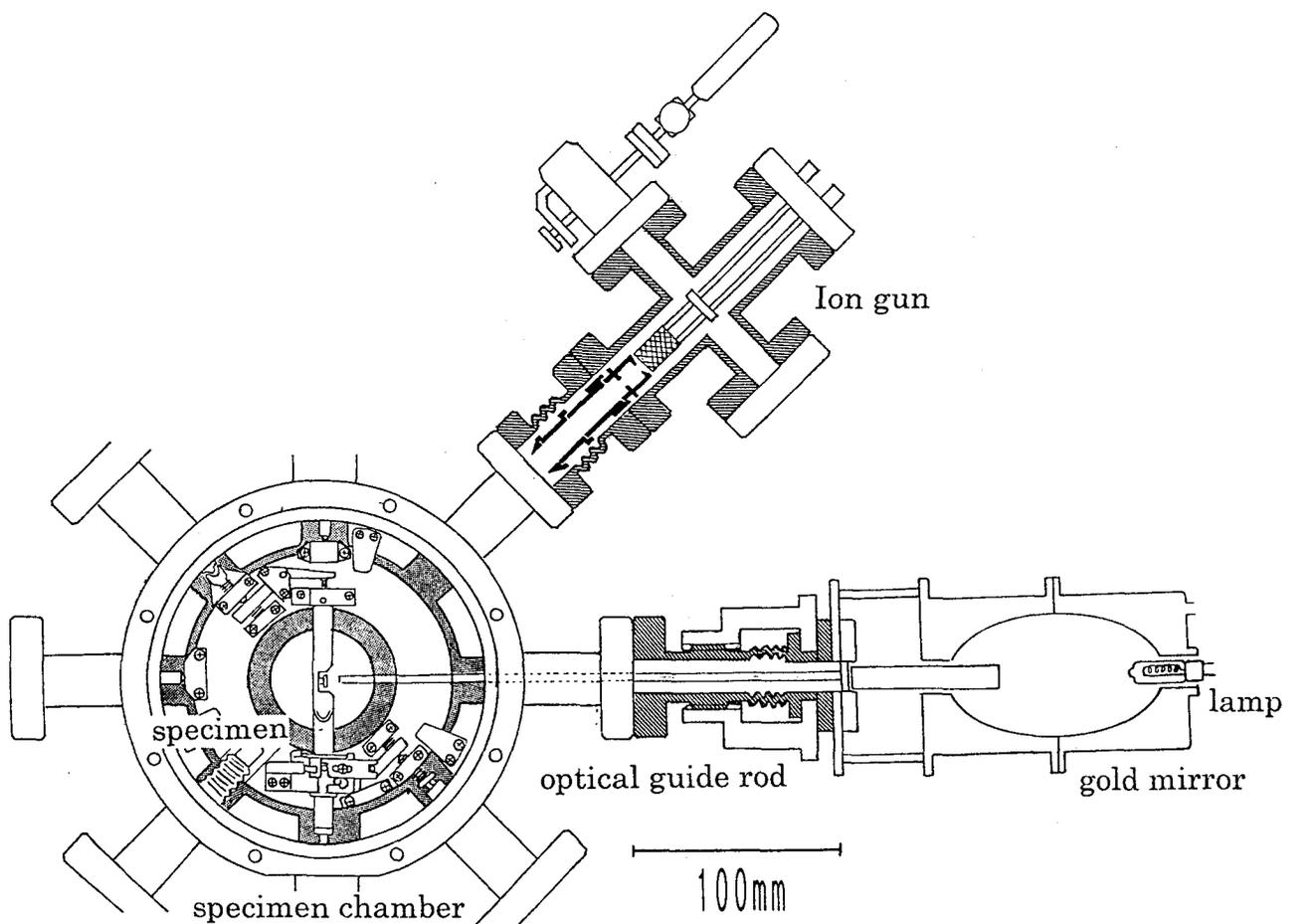


図 3-28 試料室と赤外線加熱装置、イオン銃の配置。

赤外線加熱は試料表面垂直方向から、イオンビーム照射は試料表面 45° 方向から行う。

図 3-29 にフィラメントのエミッション電流とイオンビーム電流密度の関係を示す。フィラメント-グリッド間の電圧は 180V である。1kV の加速ではエミッション電流 20mA でイオン電流密度の増加が緩やかになっているのがわかる。また試料室の真空ゲージで測定したガス導入時の圧力とイオン電流の関係を図 3-30 に示す。1kV, 2kV のときともに $\sim 1.5 \times 10^{-5}$ Torr で最大のイオン電流が得られていることがわかる。その後ガス圧が増えるとイオン電流は減少していくがこれはガス分子同士の衝突によるものと思われる。

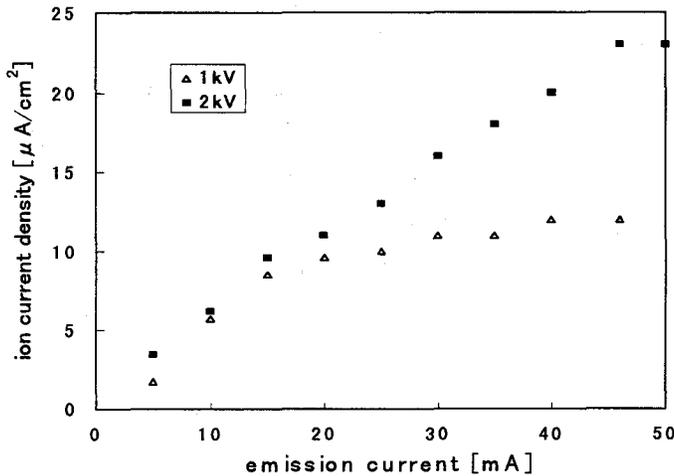


図 3-29 イオンビーム電流とフィラメントのエミッション電流の関係。
フィラメント-グリッド間の電圧は 180V である。

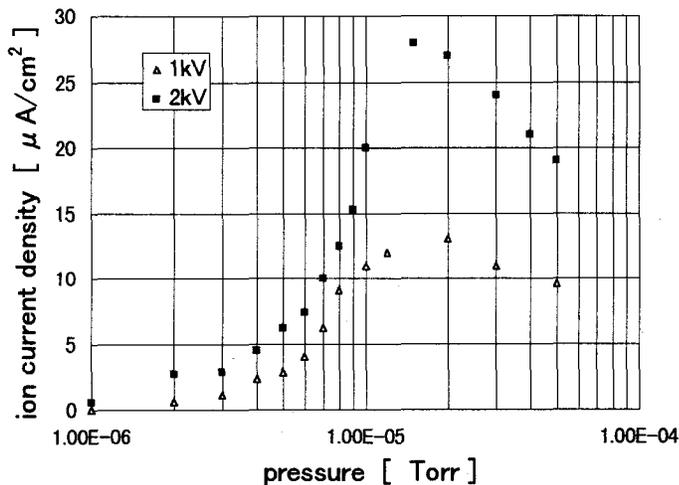


図 3-30 イオンビーム電流と Ar ガス圧の関係。
ガス圧は試料室の真空ゲージの表示値である。

イオンビームの電流密度測定には図 3-31 のような試料ホルダーに蛍光板とファラデ

イオンビームの電流密度測定には図 3-31 のような試料ホルダーに蛍光板とファラデーケージを取り付けたものを作製して用いた。図 3-32 にイオン電流測定の配置図を示す。1kV で得られた電流密度 $\sim 10 \mu \text{ A/cm}^2$ ではスパッタ収率を1とすると 10 秒程度で 1 原子層スパッタすることができる。約 1 層残留ガスが表面に降り積もるのにかかる時間は 10^{-8}Torr の真空度では約 100 秒なので、スパッタクリーニングを十分に行えるものと考えられる。

また、対物レンズ電流を切ってビーム照射を行っても残留磁場が存在することが予想されたが、十分にイオン電流が得られており、一度レンズ電流を流した後でレンズ電流を切った時のイオン電流量はレンズ電流を流す前と変化がなかった。したがって残留磁場は小さく、レンズ電流を切った状態ではほぼ同じ程度の磁場が残留しているものと思われる。このため 3-7-1 で述べたような方法で残留磁場を減少させなくてもレンズ電流を切るだけで使用できることが確認できた。ただし今回用いたイオン銃のイオンビーム系が大きいために磁場の影響が無視できるということであり、ビーム径の小さい収束イオンビームを用いた場合、磁場の影響が無視できなくなることが予想される。

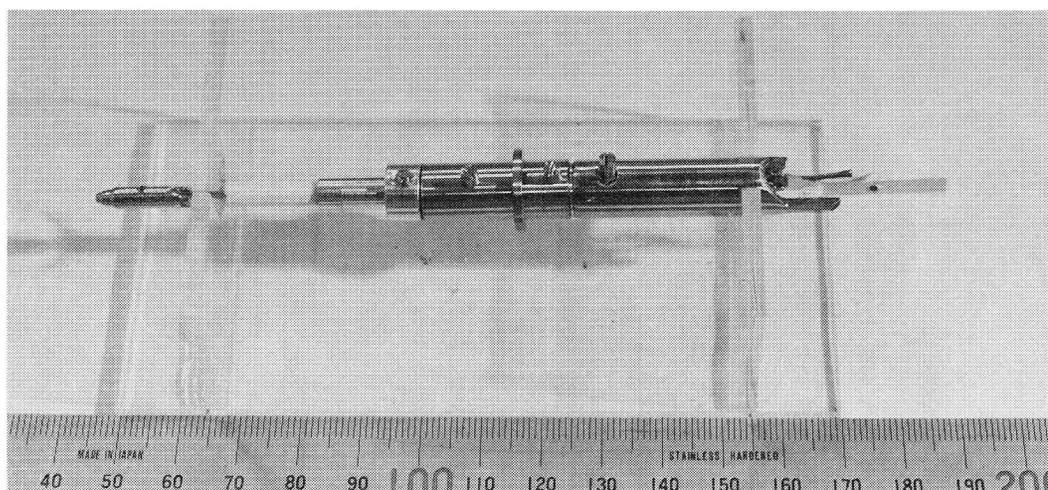


図 3-31 イオン電流測定用試料ホルダーの概観。

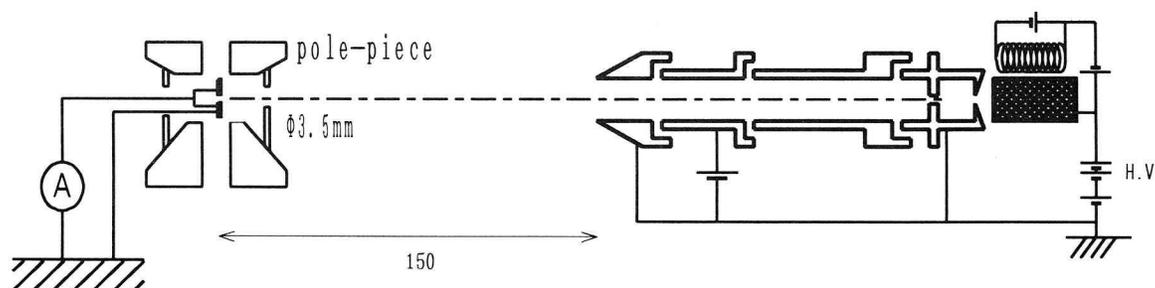


図 3-32 イオン電流測定の配置図。

3-8 結言

第3章では金属試料のREM観察を目的として試作した試料室を中心に超高真空電子顕微鏡装置について述べた。超高真空試料室の真空度は新たに設計、試作した液体窒素トラップによって向上させることができた。また試料移動、試料傾斜機構を超高真空下でスムーズに動作するように改良することができた。赤外線加熱装置、イオン銃を新たに取り付けるとともに赤外線加熱、イオン照射が可能な試料ホルダーを設計、試作した。赤外線加熱装置はSiにおいて $\sim 900^{\circ}\text{C}$ まで加熱することができた。一方で試料周辺を加熱してしまうためにガス放出が多く、試料のドリフトを起こすといった問題点があることを見出した。またイオン銃は0.5kVの低いエネルギーでも表面をクリーニングするのに十分なイオン電流が得られた。

参考文献

- [1] K.Takayanagi, K. Yagi, K. Kobayashi and G. Honjo, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **11** (1978) 441.
- [2] Y.Kondo, K. Ohi, Y. Ishida, H.Hirano, Y.Harada, K.Takayanagi, Y.Tanishiro, K.Kobayashi and K.Yagi, *Ultramicroscopy* **35**(1991)111.
- [3] M.L.McDonald, J.M.Gibson and F.C.Unterwald, *Rev.Sci.Instrum* **60**(1989)700.
- [4] J.J.Metois, S.Nitsche and J.C.Heyraud, *Ultramicroscopy* **27**(1989)349.
- [5] D.J.Smith, M.Gajdardziska-Josifovska, P.Lu, M.R.McCartney, J.Podbrdsky, P.R.Swann and J.S.Jones, *Ultramicroscopy* **49**(1993) 26.
- [6] A.V.Latyshev, A.B.Krasilnikov and A.L.Aseev, *Microsc. Res. Tech* **20**(1992)343.
- [7] R.Ai, M.I.Buckett, D.Dunn, T.S.Savage, J.P.Zhang and L.D.Marks, *Ultramicroscopy* **39**(1991)387.
- [8] 竹口 雅樹、大阪大学学位論文(1992).
- [9] K.Yagi, *Surf.Sci.Rep.***17**(1993)305.
- [10] R.G.Musket, W.McLean, C.A.Colmenares, D.M.Makowiecki and W.J.Siekhaus, *Appl. Surf. Sci* **10**(1982)143.
- [11] S.Ohta, N.Yoshimura, and H.Hirano, *J.Vac.Sci.Technol.* **A1**(1983)84.
- [12] H.Hirano, Y.Kondo and N.Yoshimura, *J.Vac.Sci.Technol.* **A6**(1988)2865.
- [13] E.D.Palik Ed., ' *Handbook of optical Constants of Solids* ' (Academic Press, 1985).
- [14] S.Ogawa, Y.Tanishiro and K.Yagi, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.***B33**(1988)474.

第4章 REMによるシリコン表面の観察

4-1 緒言

Siは代表的な半導体材料として広く用いられており、工業的に重要な物質として広く研究が行われてきた。特に近年の半導体デバイスの微細化によりMOS構造における酸化膜の原子レベルでの膜厚制御が必要とされ、酸化膜形成過程といった動的過程と表面構造の関わりが重要な研究課題となっている。

またSiでは非常に純度が高い単結晶が得られ、理想的な結晶として取り扱えるために、物理、化学、工学の分野で広く研究されている。このため表面構造に関してもSTMなどにより原子レベルで詳細に調べられている。したがって実験技術としての表面の清浄化方法なども確立されており、理想的な結晶試料として用いられる。

本章では、試作装置の性能評価を目的にSiを試料に用いてREM観察を行った結果について述べる。Siは大気中では酸化膜を形成するため汎用の透過型電子顕微鏡を用いたREMではステップ等の観察は困難であり、真空下で加熱処理する必要がある。Si表面は真空中で1100~1200°Cで加熱することによって酸化膜(SiO₂)、汚染物によって生じるSiCが除去できREM観察可能な原子レベルでフラットな表面が得られる[1]。本試作装置における実験では表面組成を調べることができないので表面の清浄さについては知り得ないが、表面構造のみを対象として、明瞭な原子ステップが観察できることを基準に試料の加熱処理を行った。高温状態で表面の構造変化を動的に観察できることを確認するために通電加熱したSi表面で起こる構造の変化をREM観察した。また酸化させたSi表面のREM像と加熱直後のSi表面のREM像の比較を行った。さらに赤外線加熱装置を用いてSi試料の加熱に伴う変化、イオンスパッタによる表面の変化の様子などの動的観察を試みた。

4-2 赤外線加熱装置を用いたSi(111)表面の観察

Si単結晶ウェハをダイヤモンドリユーターによって図4-1のような形状に加工し通電加熱と赤外線加熱が併用できるように試料ホルダーに取り付けた。試料をこのような形状にしたのは対物レンズによる像の回転の影響を避けることと、機械研磨した粗い面を作ることによって光の反射を押さえ、加熱効率を向上させることができると考えたからである。

実験時の試料室の真空度はベースで 5×10^{-9} Torrであった。REM観察は加速電圧100kVで行った。電子線の入射方位は[110]方向である。像の記録は主にTVカメラ(Gatan 622SC)を用いて行った。

図4-2に加工後、アセトンによる洗浄のみ行った後のSi(111)表面のREM像を示

す。表面は平坦であるが原子ステップ等のコントラストは見えない。小さな粒状のコントラストが見られるが、これは表面に付着した汚染物であると思われる。

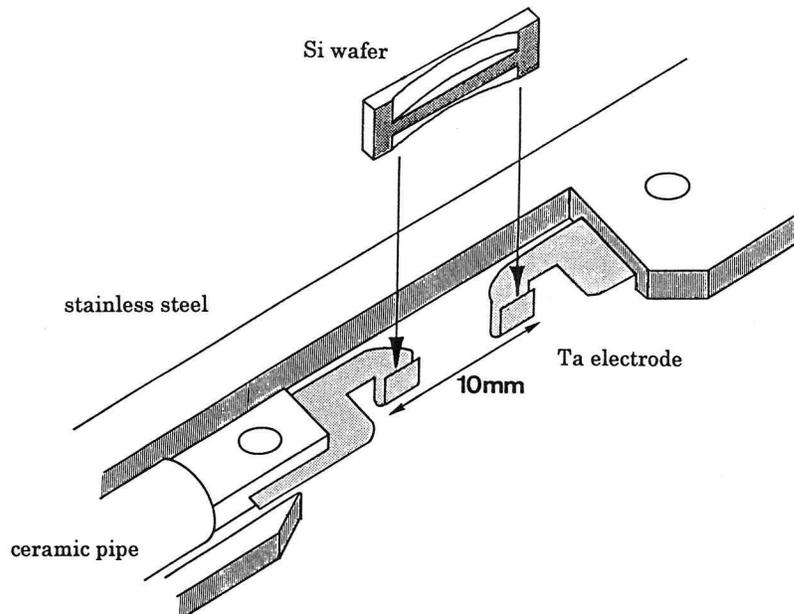


図 4-1 Si 試料の形状と試料ホルダーへの取り付け方法。

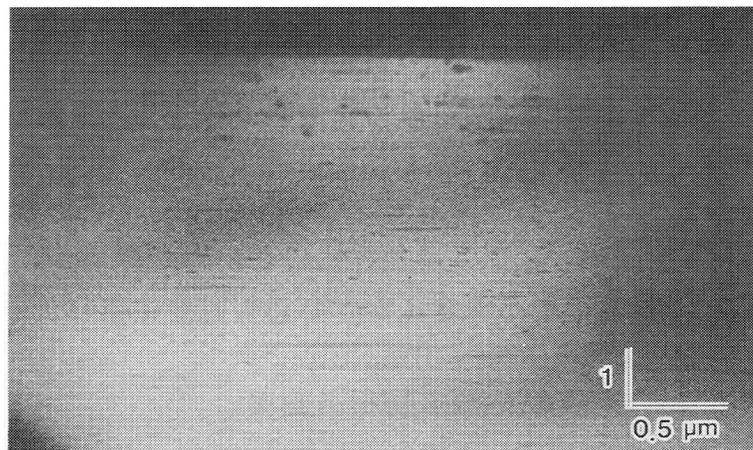


図 4-2 加熱清浄化前の Si(111)表面の REM 像。

観察後、試料を通电加熱により $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ で数秒瞬時加熱し、 900°C 程度でアニールすると図 4-3 のような REM 像が得られた。広いテラスを持つ表面が得られており、原子ステップがコントラストよく観察されている。このような表面に対して赤外線加熱装置を用いて加熱を行った。ここではテーパー状の赤外線導入口ロッドを用いた。ハロゲンランプのパワーは 780W、試料とロッド先端間の距離は $\sim 1\text{mm}$ で、10 分間加熱を行った。この時の試料の抵抗値から試料温度は 850°C 程度と推測される。この時の REM 像を図 4-4 に示す。表面に小さな $\beta\text{-SiC}$ の粒が現れているのが

わかる。中央付近の大きな粒は加熱前から存在していたものである。この小さな β -SiCの粒は hidroカーボンや一酸化炭素、二酸化炭素が多く存在する雰囲気中で加熱すると容易に観察されるので[2]、加熱により試料周辺の真空度が悪化したためにできたものと思われる。

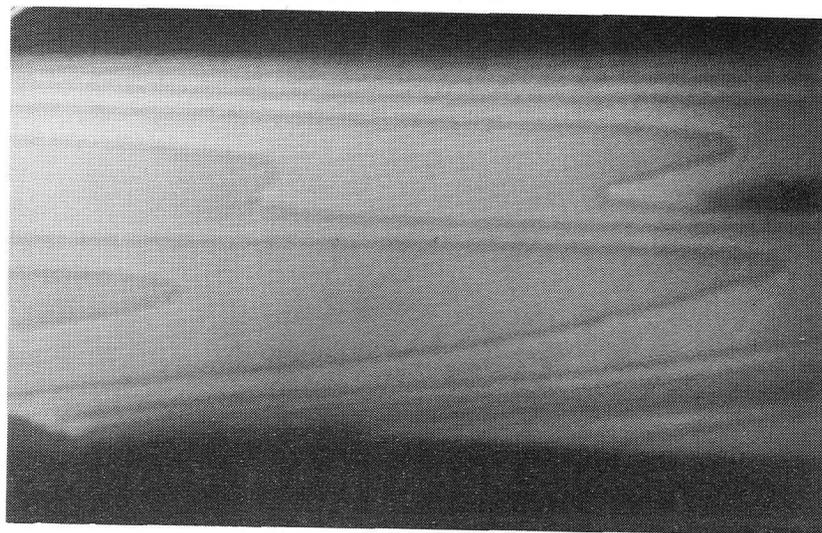


図 4-3 瞬時加熱後の Si(111)表面の REM 像。

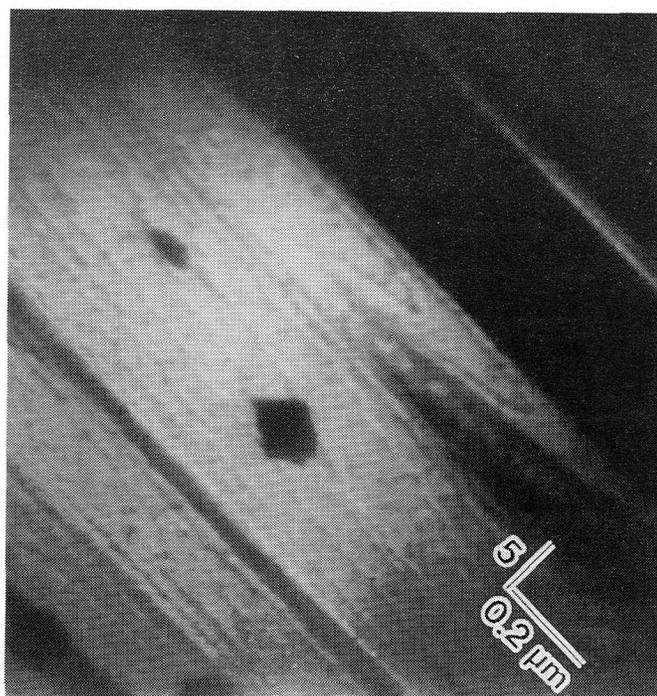


図 4-4 赤外線加熱装置で 10 分間加熱した後の Si (111) 表面の REM 像。
表面に黒いコントラストで現れた SiC の粒が生じている。

このような試料表面を通電加熱により瞬時加熱して清浄面を得た後、再び赤外線加熱装置により 30 分加熱を行った。その時の REM 像及び RHEED パターンを図 4-5 に示す。表面は完全に β -SiC の粒に覆われている。Si と SiC の格子定数はそれぞれ 5.43 Å、4.36 Å と大きく異なっているが RHEED パターンを見ると小さな矢印で示したように β -SiC によるストリークが明白に現れておりエピタキシャルに成長していることがわかる。しかしながら Si(111)面の 7x7 構造を示すストリークも見られ Si 表面は 7x7 構造をとったままであることがわかる [3]。

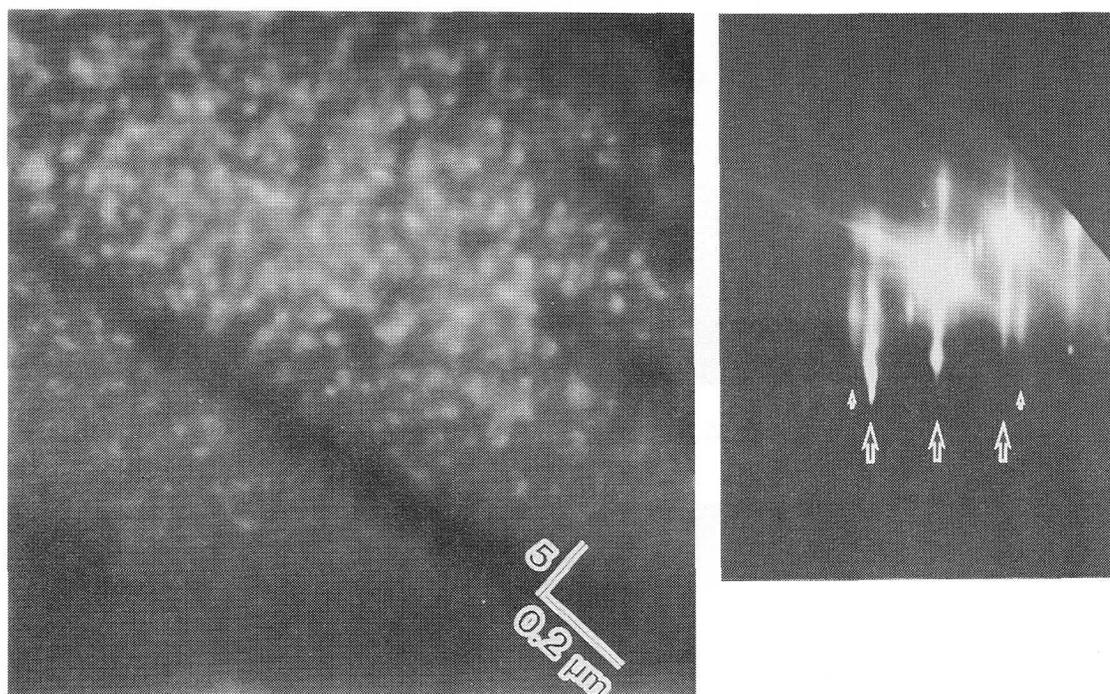


図 4-5 赤外線加熱装置で 30 分間加熱した後の Si (111) 表面の REM 像及び RHEED パターン。

RHEED パターンに小さい矢印で示した SiC によるストリークが現れている。

再び試料を通電加熱により瞬時加熱して SiC を除去し、7x7 構造と 1x1 構造の相転移温度である 830°C 付近の温度に保持した。その時の Si(111)表面の REM 像を図 4-6a に示す。ステップ端上側の暗いコントラストで現れている部分が 7x7 構造を持つ領域で、明るい領域が 1x1 構造の領域である。水平方向の幅の広い黒いコントラストの部分はステップバンドを形成している。この状態から赤外線加熱装置を用いて試料の温度を少しずつ上げていった。その時の REM 像を図 4-6b に示す。

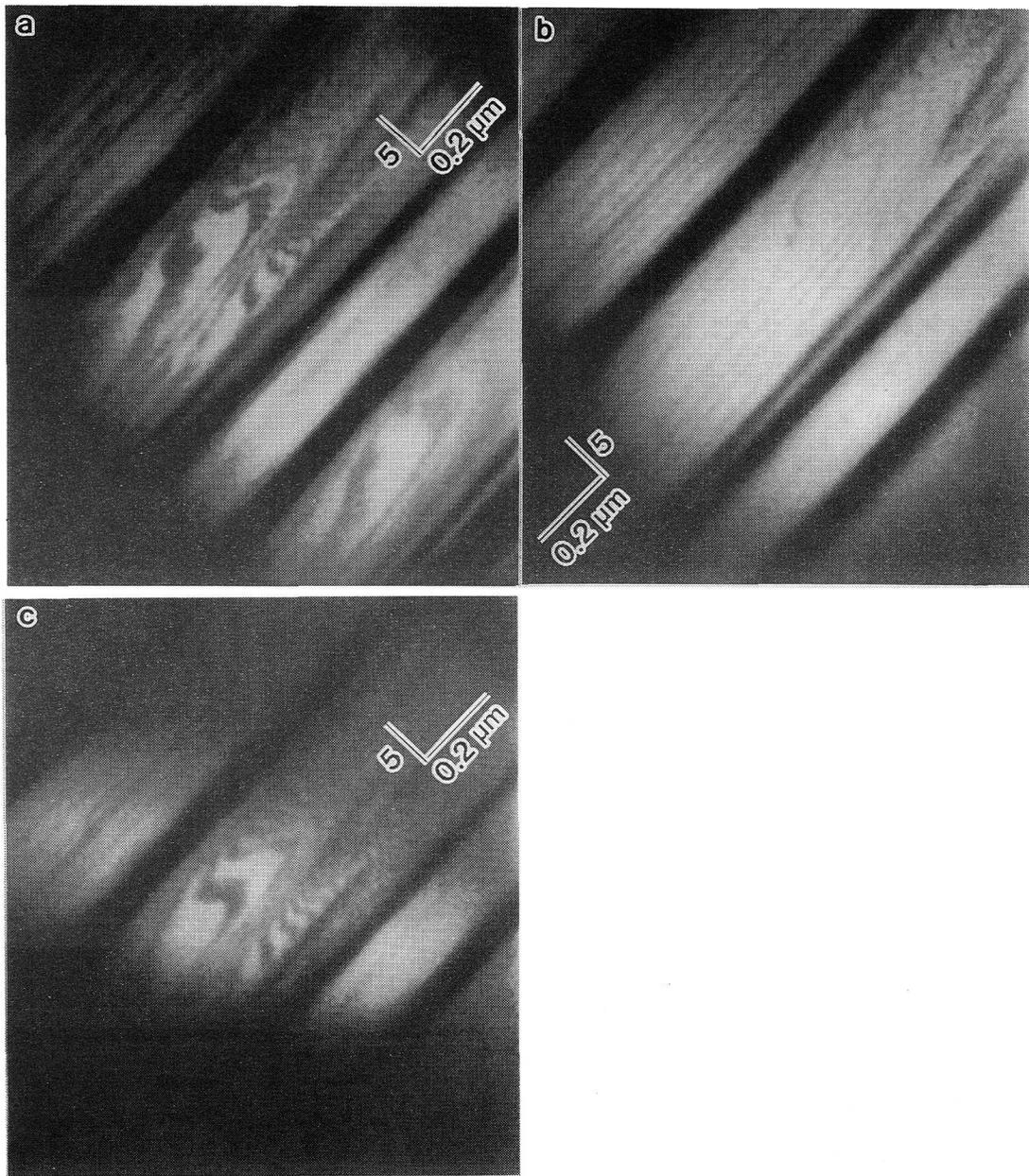


図 4-6 通電加熱により 830°C 付近に保持したときの Si (111) 表面の REM 像。

a 通電加熱により 830°C に保持したときの REM 像。

b a の状態から赤外線加熱を行ったときの REM 像。

c 赤外線加熱装置を切った時の REM 像。

図 4-6 a で見られた 7x7 構造の暗い領域が見られなくなり表面はすべて 1x1 構造になっていることがわかる。再び赤外線加熱装置を切って試料の温度を下げていくと

図 4-6c のように 7x7 構造の領域が現れはじめ、温度に対して可逆的に相転移が起こっていることがわかる[4]。

4-3 高温下の Si (111) 表面の観察

4-3-1 加熱によるステップの移動

通電加熱により加熱した Si (111) 表面を REM により観察した。用いた試料は p タイプ Si (111) で $8 \times 0.6 \times 0.3 \text{ mm}^3$ の短冊状のものを Ta 電極に取り付けて観察を行った。試料温度はベルジャーで光高温計を用いて測定した電流値に対する試料温度の校正曲線を用いて評価した。

真空度が $\sim 10^{-7} \text{ Torr}$ のもとで $\sim 1150^\circ \text{C}$ で加熱を行い高温状態のまま観察を行った時の Si (111) 表面の REM 像と表面構造の模式図を図 4-7 に示す。右上にみえるステップが右上側から左下側へと移動する様子が見られる。このことから中央のテラス部分が最も低くなっていることが容易に分かる。図の左下の暗く見える部分はステップが密につまったステップバンドを形成しており、左側の部分にはステップが移動することによってアンチバンドが形成されて堤状になっているが[5,6]、そのテラス上でもステップの移動が見られる。表面原子の昇華は規則正しく 1 層ずつ起こっているように見えるが、原子の昇華はステップ端からのみ起こるのではなく、実際には表面上でランダムに起こり、表面にできた空孔が表面を拡散することによってステップに捕らわれその結果ステップの移動が起こっていると考えられている[7,8]。

図 4-7 で見られる表面ではステップバンドに囲まれたステップと右上半分のみられる電子線と垂直方向のステップでは移動速度が異なっている。このステップバンドに囲まれたほうのステップは右上部分にあるステップの 5~8 倍の速度で移動している。ステップ間の間隔が空孔の拡散距離より短い場合にはステップの移動速度は遅くなるが、右上部分のステップもステップ間の距離は十分に大きくステップ間隔の影響で移動速度が遅くなっているとは考えられない。明らかにステップバンドに囲まれた方のステップの移動速度が速くなっている。この理由として、ステップ端での空孔の生成確率がテラス上よりも大きいこと、あるいは空孔の捕獲領域がステップの影響で大きくなっていることなどが考えられる。

超高真空下ではこのようなステップの移動は Si 原子の昇華によって起こり、蒸発速度の温度依存性から Si 原子の昇華エネルギーを求めることが可能である[9]。今回観察を行った 10^{-7} Torr 程度の真空下ではステップの移動は Si 原子の蒸発によるものだけではなく残留している酸素との反応によって SiO の昇華が起こっていると考えられている[10]。

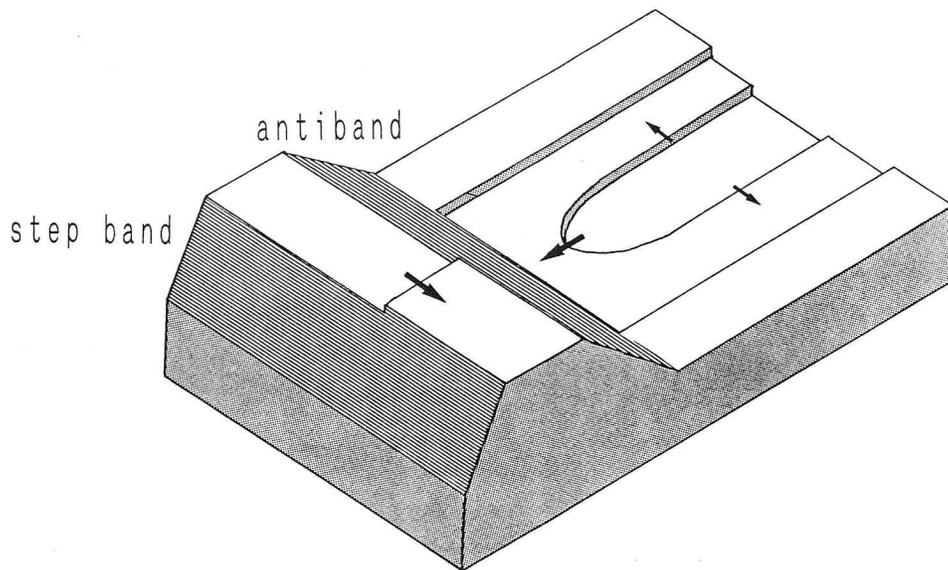
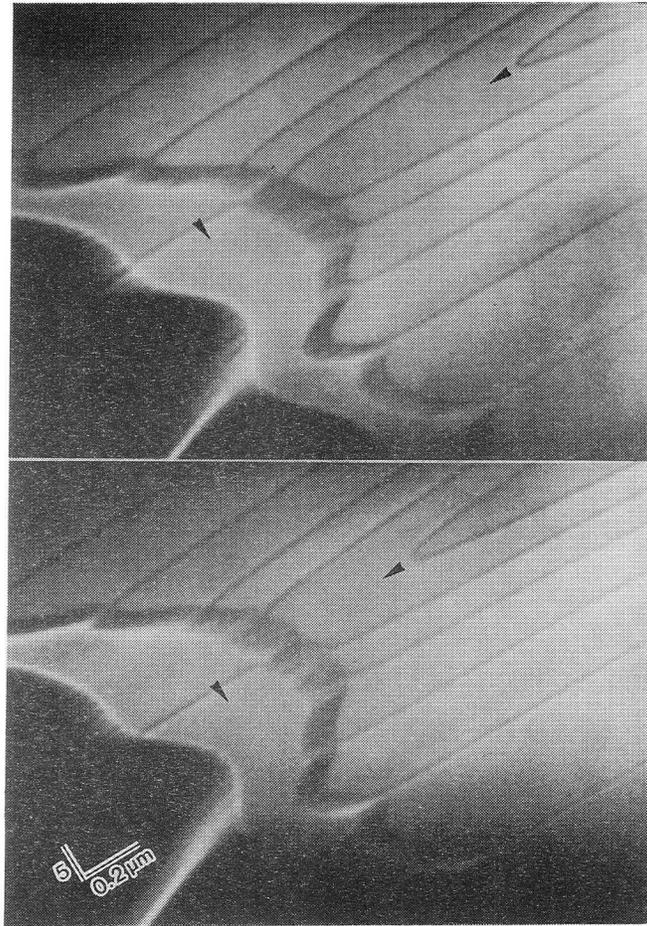


図 4-7 高温下(1150°C)の Si (111) 表面の REM 像及び表面構造の模式図。
矢印で示したようにステップの移動が見られる。

4-3-2 らせん転位の周りのステップの移動

図 4-8 にらせん転位付近のステップの移動の様子とその模式図を示す。中央に見える黒い粒は Si 表面でよく観察されるコンタミネーションであり、加熱しても存在する。矢印で示したように転位芯を中心にして渦巻状にステップが移動していく様子が分かる。らせん転位のコントラストは第 1 章で述べたように明暗のペアによる位相コントラストとして現れている。矢印で明暗のコントラストが変化する点を示した。この点は移動しているように見えるが転位芯が移動しているのではなく、周りの格子歪みを持つ部分に変化していくためにコントラストのつき方が変わっているものと思われる。またここで見られるステップの移動は寸づまりの効果を考慮に入れるとほぼ等方的であり結晶軸による異方性はほとんどみられない。

4-3-3 温度に依存した表面形状の違い

図 4-8,7 では原子ステップのコントラストが見られ、1 層ごとの昇華過程がみられるが温度が約 1300°C 以上の高温になると表面はラフになり原子ステップ等の構造は見られなくなる。図 4-9 は ~1300°C 付近の Si(111) 表面の REM 像である。試料の場所によって温度差ができているために場所によって表面の構造が違って見える。a の像は温度が高い部分で、ついで b、c と温度が少し低くなっている。a の像では原子ステップや平坦な広いテラス等が見られず、TV カメラで観察していると表面が流れたようになって見える。b では同様にステップ等のコントラストは見られないが a の像とは異なって表面が大きくうねっているように見える。さらに温度が低いと思われる c の REM 像では原子ステップや平坦なテラスがはっきりとみられ、hill and Valley 構造のようになっており、平坦な部分にはステップの規則正しい移動が見られる。a~c のような構造の違いは急峻に起こっているのではなく連続的に起こっている。a のような構造を持つ領域でも RHEED パターンは明瞭に見られており、表面の結晶格子が大きく乱れたためにこのように見えているのではない。

このように試料位置によって温度差が生じたのは試料の固定方法のためである。短冊状の Si 試料を Ta 電極で挟んで固定しているが、Ta 電極を取り付けたステンレス部分の体積が大きく異なっているために熱の拡散の仕方に差ができ、試料に温度勾配ができています。試料の長さは 8mm 程度で試料を固定している部分があるので温度が上がっている部分は 6mm 程度である。光高温計で測定すると最大 100°C 程度の差ができており、この温度差が一様にできているとすると温度勾配は 16°C/mm 程度で図 4-9 の a の領域から c の領域までは約 500 μ m 以下であるので 8°C 以下の温度差しかないものと推測される。

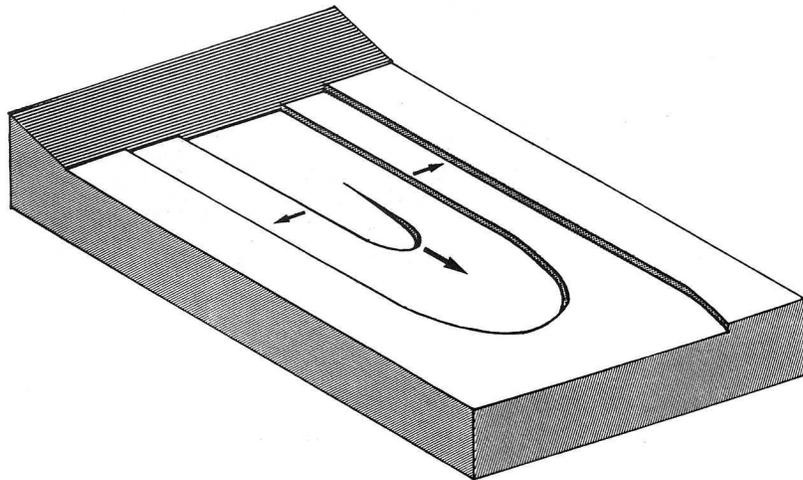
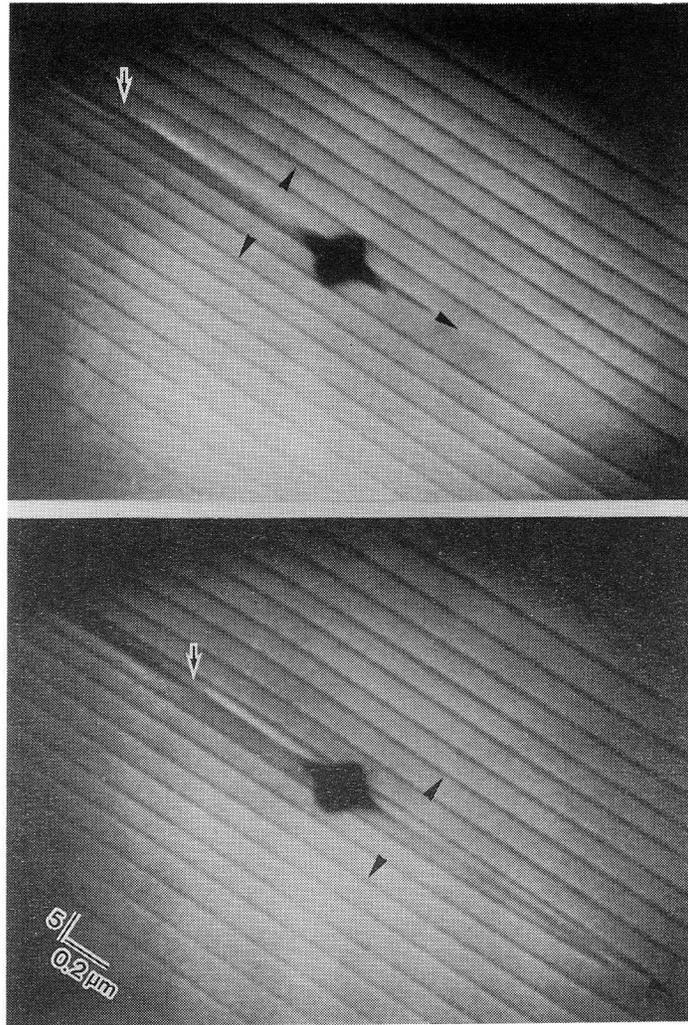


図 4-8 らせん転位付近のステップの移動の様子とその模式図。
 転位芯を中心にステップの移動が見られる。
 中心の黒いコントラストはコンタミネーションである。

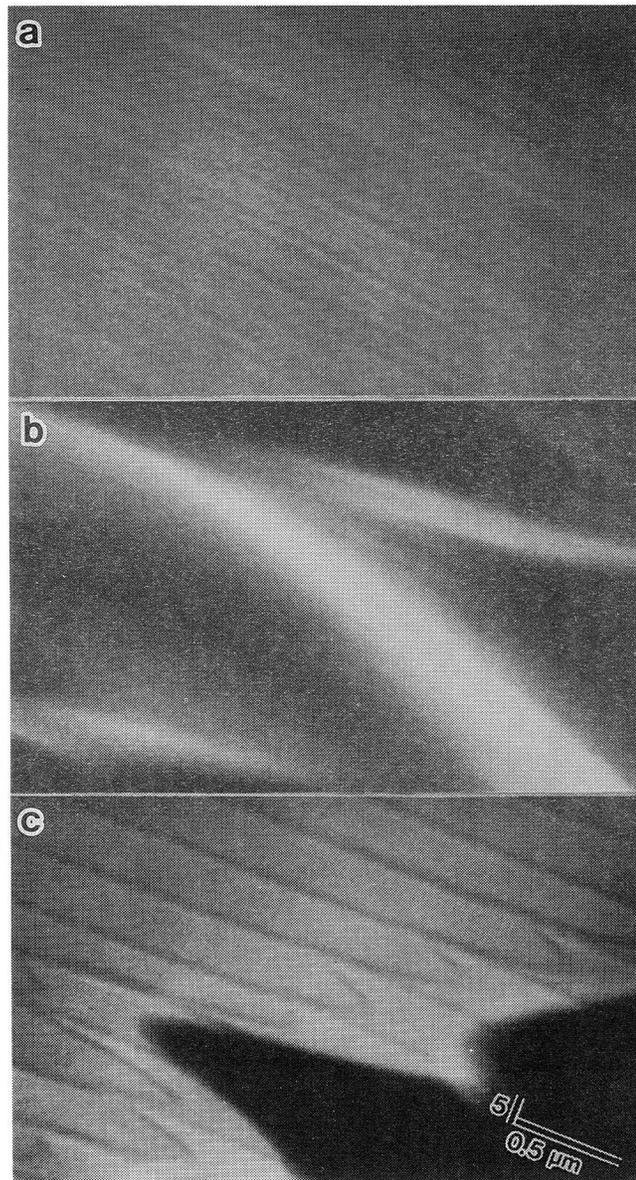


図 4-9 約 1300°C に加熱したときの Si(111) 表面の REM 像。
a 温度が高い領域。 b a より温度が低くなっている領域。
c b より更に温度が低くなっている領域。

4-4 Si(111)表面上の β -SiCの形成

10^{-7} Torr 程度の真空度では 900°C 程度に試料を保持していると容易に β -SiCが生じる。その様子を示すのが図 4-10 である。試料を瞬時加熱してから試料温度を 900°C 程度に保持しておくとも REM 像で黒い粒状のコントラストで見られる β -SiCが現れる。このような SiC の粒は図 4-10 では明瞭ではないが、上下対称な形として観察されており、3 次元的に島状成長 (Volmer-Weber 成長) していることがわかる。図では個々の粒の大きさはほぼ等しく見える。しかしこの後、核が大きくなる一方で新たな核が生じていく過程がある。a の図ですでに薄く黒いコントラストが現れているが、この核が大きくなる間にステップの移動が起こり、SiC の粒の影響でステップの移動が妨げられ、SiC の粒がステップ移動の pinning point となっていることがわかる。b の REM 像からはこれらの SiC 粒子は特に Si 表面のステップに影響を受けずに核発生しているように見える。しかしながらステップバンドの形成されている c のような領域を観察すると、明らかに核発生密度が大きいということがわかる。ステップが表面上で不均一に存在し、ステップの密度が小さいところでは SiC 粒の形成過程はステップの影響を受けず核発生密度が小さいが、ステップが密に存在するところではステップの影響を受けて核発生の確率が大きくなっている。これは密につまったステップによって SiC を形成するためにテラス上を拡散する C 原子の拡散領域が制限されるためであると推測される。

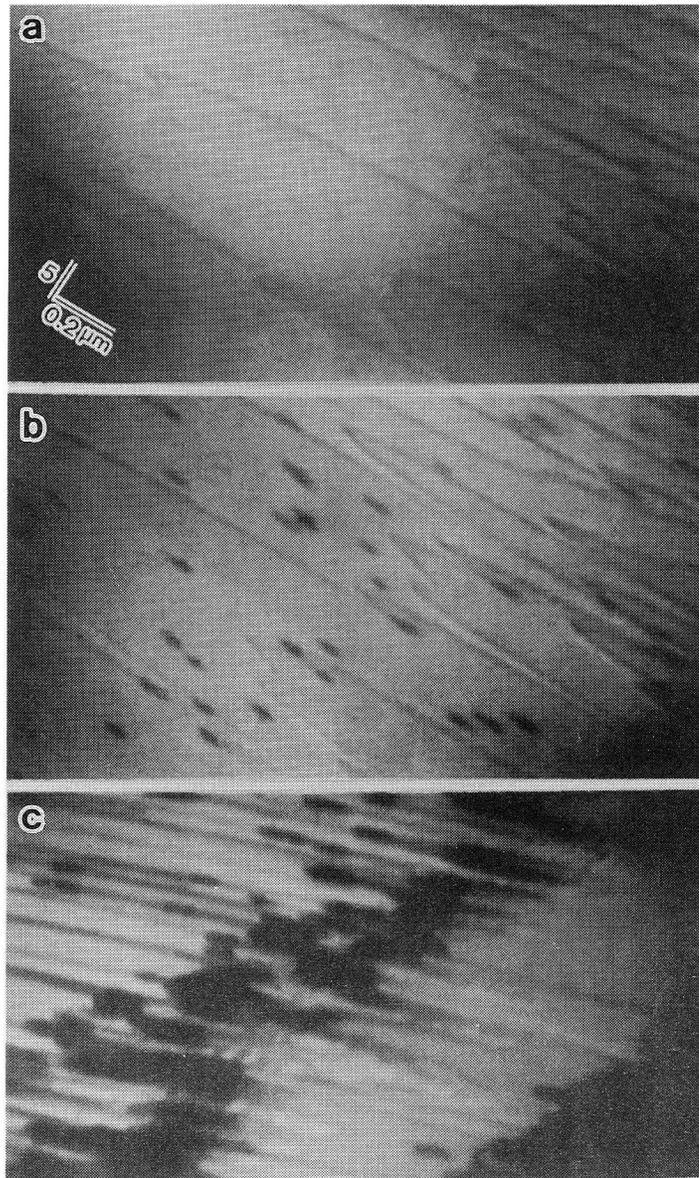


図 4-10 Si (111) 表面上の β -SiC の形成。

- a $\sim 900^{\circ}\text{C}$ に保持したときの REM 像。 b 数十秒後の REM 像。
c ステップ密度が高い部分の REM 像。

4-5 酸化させた Si(111)表面の観察

加熱直後の Si(111)表面は $\sim 10^{-7}$ Torr の真空度であっても図 4-11 に示したように 7x7 構造を示している。REM 像において場所によってコントラストの付き方が異なっているのはビームの入射条件が少しずつ異なっているためである。またテラス部分のコントラストをよく見ると暗いコントラストと明るいコントラストが斑に見える。これは表面がすべて 7x7 構造にならず、1x1 構造の領域が混在しているためであると考えられる[11]。このような試料を大気中に 3 日間さらした後の REM 像は図 4-12 のようになっており、RHEED パターンを見ればわかるようにここでは 7x7 構造は観察されておらず、RHEED パターンは強度が弱くなりバックグラウンドの強度が増加している。Si 表面を大気中にさらすと表面は酸化され厚さ 0.5~1.5nm 程度のアモルファス状の自然酸化膜が形成すると考えられる[12,13]が図 4-12 の REM 像ではステップのコントラストは十分に観察されている。この像は Shimizu らによって電子顕微鏡内で加熱酸化させた Si 表面の REM 像[8]とかなり異なっているがこれは酸化膜の厚さの違いによるものであると考えられる。テラス部分のコントラストをよく見ると、透過電子顕微鏡でアモルファス試料を観察したときのような斑になったコントラストが現れている。ジャストフォーカスの位置を矢印で示したがジャストフォーカス付近ではこのような斑なコントラストが見られない。この斑なコントラストは酸化膜による影響であると考えられるが、詳細な議論をするには EELS 等を用いた分析、像シミュレーションを行う必要がある。

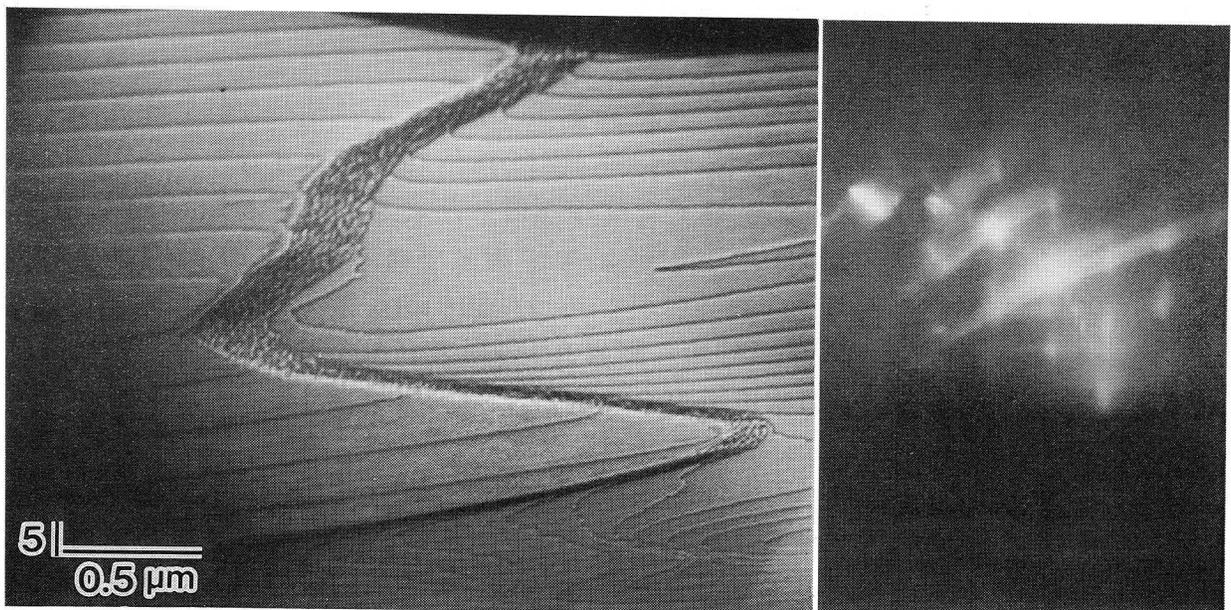


図 4-11 加熱直後の Si (111) 表面の REM 像及び RHEED パターン。

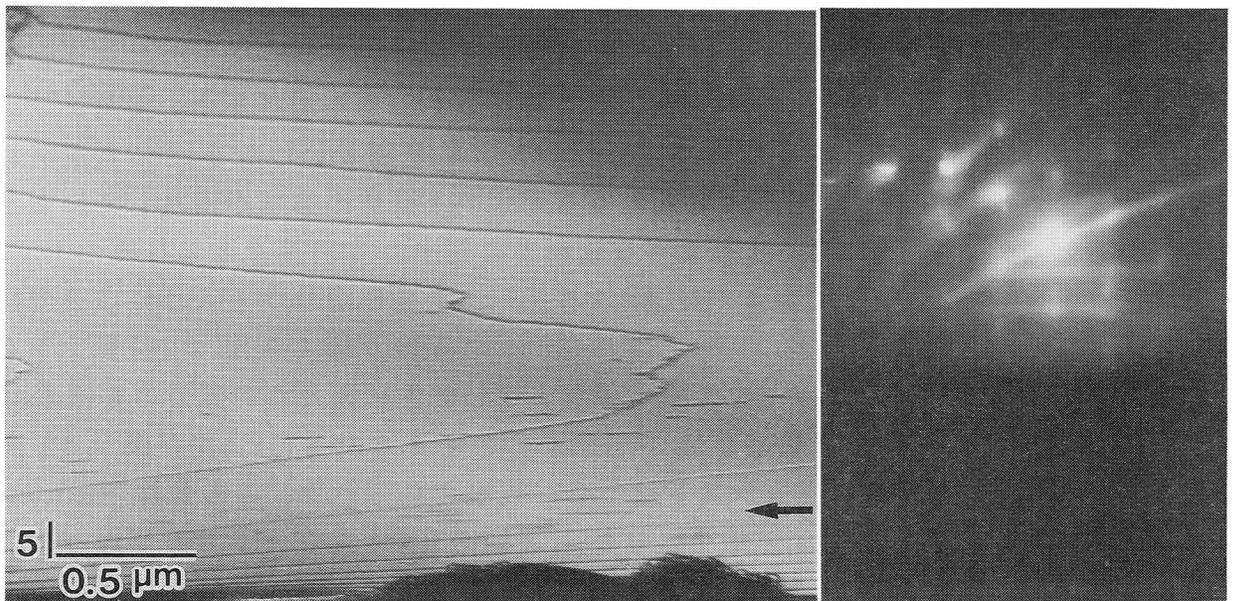


図 4-12 大気中に 3 日間さらした後の Si (111) 表面の REM 像
及び RHEED パターン。

4-6 イオンスパッタした Si(111)表面の観察

取り付けたイオン銃を用いて Si 表面をスパッタしたときの REM 像の変化を観察した。図 4-13 に示すように表面を 5kV の Ne イオンで 1 分スパッタすると原子の配列が乱され表面は完全にアモルファス状になり、RHEED パターンは完全にディフューズなパターンになっている。この時の REM 像は均一な像となりコントラストがつかない。Ar イオンビームを 1kV で数秒照射したときの様子を図 4-14 に示す。この時の全イオンドーズ量は $10^{13} \sim 10^{14}$ ions/cm² 程度である。1kV の Ar イオンに対する Si のスパッタ収率は 0.7 である [14] ので、1/100~1/10 層スパッタしたことになる。図 4-14a がイオンビームを照射する前の REM 像及び RHEED パターンであり b がイオン照射後である。この程度の低いイオンドーズ量では、REM 像には像の全体的な強度が下がること以外に顕著な違いは現れていない。しかしながら RHEED パターンを見ると 7x7 構造から 1x1 構造に変化しておりパターンが 3 次元的な特徴を示し、バックグラウンドの強度が若干増加している。REM 像ではイオン照射前後で違いが出ていないがこの状態から試料を加熱すると表面はざらざらしたコントラストを示し、急激に温度を下げると表面に多くの水平に黒い線状のコントラストが観察される。その時の REM 像及び RHEED パターンを図 3-14c に示す。

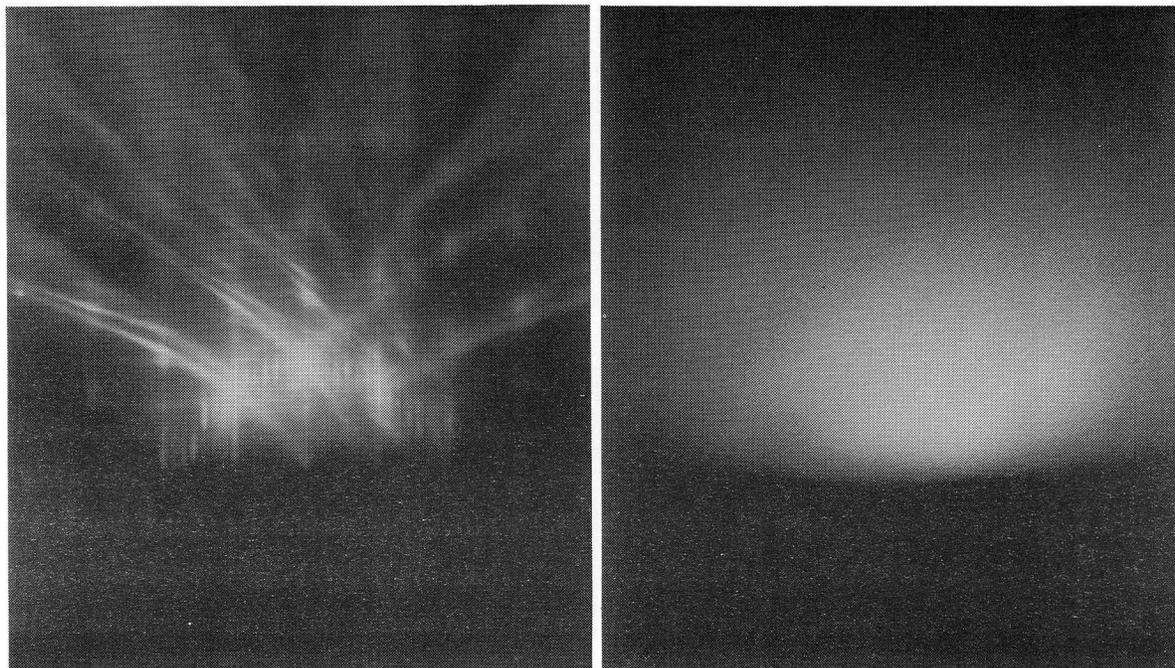


図 4-13 イオンスパッタ (Ne^+ 5kV、1 分間) 前後の Si (111) 表面の RHEED パターン。

これはスパッタによって表面にランダムに生じた空孔が加熱することによって拡散して集合し、アイランドを形成するためである[15]。この時ステップのエッジ付近にはアイランドが形成されない領域が存在する。これはこの領域にある空孔は拡散してステップに吸収されるためである。この領域は Denuded Zone と呼ばれ、空孔の拡散距離を反映するものであり、アニール時間とこの zone の幅から拡散定数を求めることができ、アニール温度と拡散定数の関係から空孔拡散の活性化エネルギーを見積もることができる[16]。また RHEED パターンをみると真空度が悪いために SiC が生じているが、Si 表面は 7×7 構造に戻っていることがわかる。

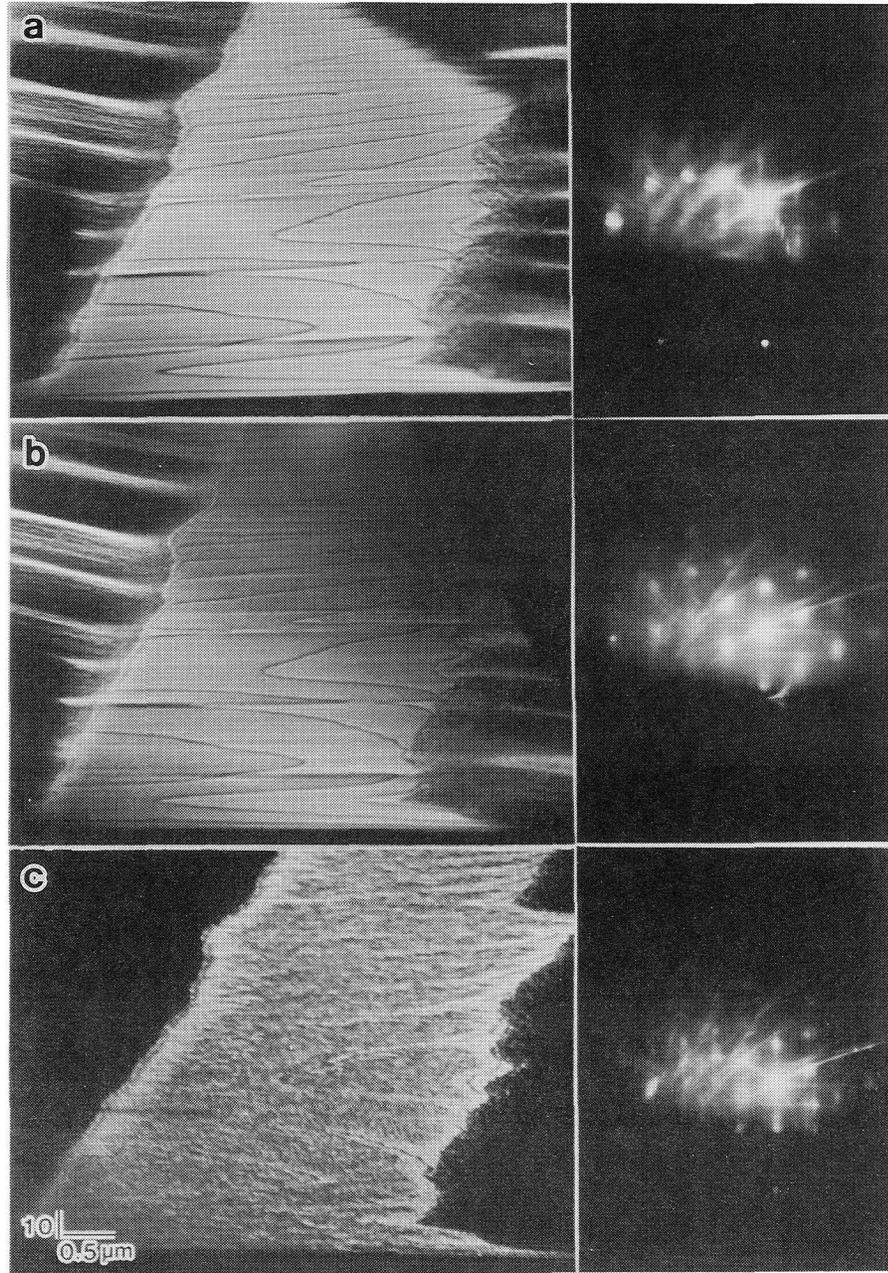


図 4-14 イオンスパッタと加熱による Si (111) 表面の変化。

- a スパッタ前の REM 像。
- b スパッタ直後の REM 像。
- c b の状態から加熱した後の REM 像。

4-7 結言

第4章ではSiを試料に用い試作した試料室の性能評価をするために様々な実験を試みた。赤外線加熱装置を用いた実験では真空度の悪化による表面の汚染があることが明らかになった。これを避けるために第3章でふれたように光ガイドロッドをテーパー状のものから直線状のものに変更した。また試料のドリフトも大きい5000~10000倍程度の観察では試料移動機構によって十分追従できるのでTVカメラを用いてのその場観察が十分可能であることを確認した。通電加熱による実験では本試作装置でステップの移動やSiCの形成過程などの表面の動的な観察が可能であることを示した。またSi表面を真空中で加熱清浄化したものと大気中にさらしたものとの比較することによってREM像において酸化膜のコントラストが区別できる可能性を示した。これはEELSを用いた組成分析との対応で明らかに関連付けられるだろう。

イオン銃を用いた実験ではスパッタが行えていることが確認でき、特に不純物等がスパッタ蒸着されている様子は見られなかった。

以上のように本研究で試作した装置でSi表面の動的な観察が可能であることが確認でき、金属試料表面観察が可能であるとの見通しが得られた。

参考文献

- [1] N.Osakabe, Y.Tanishiro, K.Yagi and G.Honjo, Surf. Sci. 97(1980)393.
- [2] R.C.Henderson, R.B.Marcus and W.J.Polito, J.Appl.Phys. 42(1971)1208.
- [3] R.C.Henderson, W.J.Polito and J.Simpson, Appl.Phys.Lett. 16(1970)15.
- [4] N.Osakabe, Y.Tanishiro, K.Yagi and G.Honjo, Surf. Sci. 109(1981)353.
- [5] A.L.Latyshev, A.B.Krasilnikov and A.L.Aseev, Ultramicroscopy 48(1993)377.
- [6] A.L.Latyshev, A.B.Krasilnikov and A.L.Aseev, Surf.Sci. 311(1994)395.
- [7] N.Shimizu, Y.Tanishiro, K.Kobayashi, K.Takayanagi and K.Yagi,
Ultramicroscopy 18(1985)453.
- [8] N.Shimizu, Y.Tanishiro, K.Takayanagi and K.Yagi, Surf. Sci. 191(1987)28.
- [9] K.Yagi, Scanning Electron Microscopy vol.4, Ed. O.Johari
(SEM, Chicago, IL, 1982)p.1421.
- [10] J.J.Lander and J. Morrison, J.Appl. Phys. 33(1962)2089.
- [11] W.Telieps and E.Bauer, Surf.Sci. 162(1985)163.
- [12] M.Tabe, K. Arai and H. Nakamura, Surf.Sci.Lett. 99(1980)L403.
- [13] Y.Homma, M.Suzuki and N.Yabumoto, J.Vac.Sci.Technol. A10(1992)2055.
- [14] N.Matsunami, Y.Yamamura, Y.Itikawa, N.Itoh, Y.Kazumata, S.Miyagawa,
K.Morita R.Shimizu and H.Tawara, Atomic Data and Nuclear Data Tables
31(1984)1.
- [15] H.Watanabe and M.Ichikawa, Appl.Phys.Lett. 68(1996)2514.
- [16] H.Watanabe and M.Ichikawa, Phys.Rev. B 54(1996)5574.

第5章 UHV-REM によるアルミニウム表面の観察

5-1 緒言

本章では試作した装置を用いて、Al 表面の観察を行った結果について述べる。

Al はその酸化膜が非常に安定なために水などに対する耐食性にすぐれ、軽量で加工しやすく様々な工業製品に広く用いられている。この耐食性は表面に生じる酸化膜の性質に依存するため、Al 表面における酸化過程の研究が広く行われている[1-6]。その結果 Al 表面の酸化反応は表面の欠陥構造に強く依存していることが示唆されており[7-9]Al を融点近くの温度で長時間加熱保持し欠陥を減らした試料においては酸化が進みにくいといわれている。このため酸化過程と表面構造の関わりを調べるにはその表面構造を直接観察することが重要である。

また本研究で試作した装置の評価実験を行う上で、Al は融点が低く($\sim 660^{\circ}\text{C}$)、蒸気圧が低い(660°C で $\sim 10^{-9}$ Torr)といった特徴を持っているので評価試料に適している。

ここではREMで観察可能な原子レベルで平坦な表面を得ることを第一の目的としてイオンスパッタと赤外線加熱装置による表面の清浄化、平坦化の過程をREM観察した。

5-2 試料作製法

実験には純度 99.999%の多結晶アルミニウム板を用い、始めに試料の形状を図 5-1 のように加工した。このような形状にしたのは磁界レンズによる像の回転を防ぐためと、機械研磨された荒い面を作ることによって加熱効率を上げるためである。加工後、大気中で加熱温度 $\sim 500^{\circ}\text{C}$ で1時間程度焼きなまして加工損傷を取り除くとともに、粒径 1 mm 程度の単結晶グレインを成長させた。続いてフッ酸によってエッチングし以下のような条件で電解研磨して表面を鏡面に仕上げた。

電解液	過塩素酸 (60%) + エチルアルコール	(1 : 4)
対陰極	ニッケル (純度 99.7%、 $15 \times 30 \text{mm}^2$)	
極板間距離	約 5mm	
温度	2~5°C	(電解液の周りを水で冷却)
電圧	5V	
電流	$\sim 100 \text{mA}$	

このようにして作製した試料の表面組成をオージェ電子分光法によって分析した結果、図 5-2 に示したように、Al、O、C以外の不純物は検出されなかった。

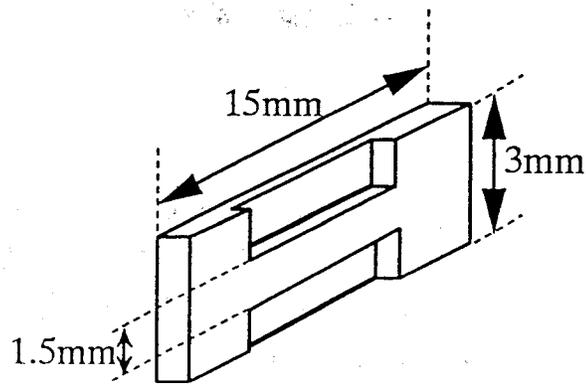


図 5-1 観察に用いた Al 試料の形状。

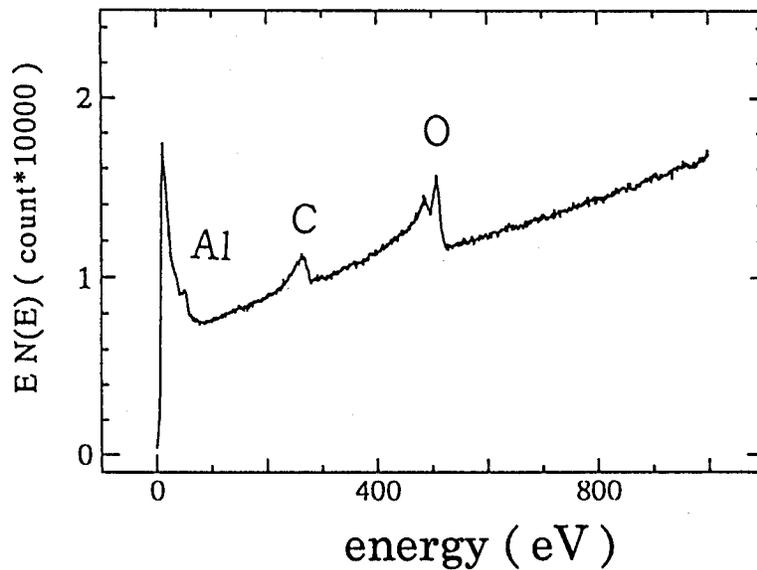


図 5-2 作製した Al 試料のオージェ電子分光スペクトル。

作製した Al 試料は汎用の透過型電子顕微鏡、JEM-200CX によって結晶方位確認を行った後、UHV-REM 用の試料ホルダーに取り付けた。この実験では新たに図 5-3 に示したような試料ホルダーを作製した。試料は Ta の板で挟んで固定し、試料と Ta 板の間に熱電対を挟み込んで試料温度をアルメル-クロメル熱電対でモニターできるようにした。またイオンビームの試料吸収電流もこの熱電対を導線として用いて測定した。

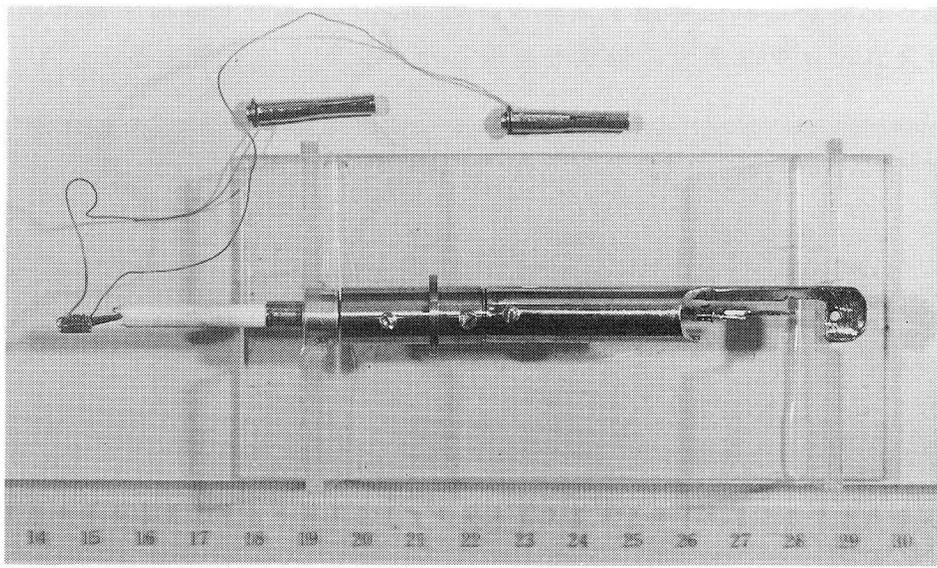
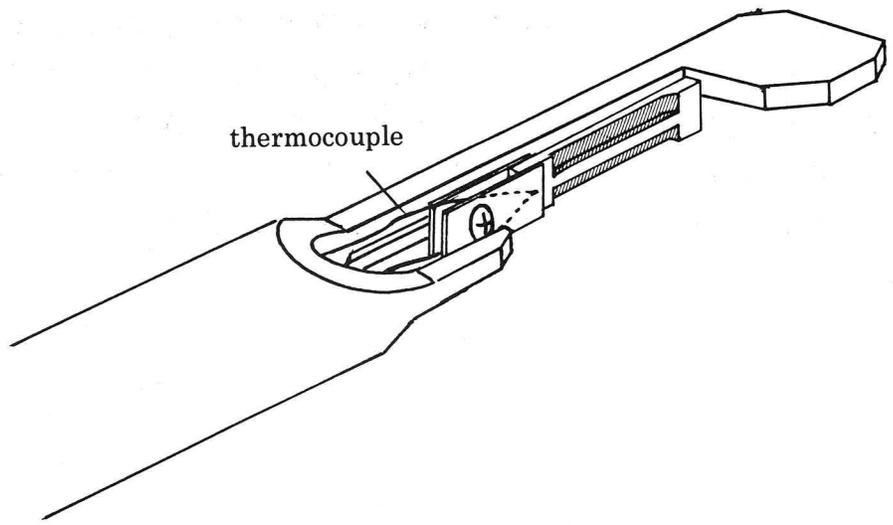


図 5-3 試料の取り付け方法と試料ホルダーの概観。
試料温度を熱電対によってモニターできるようにした。

5-3 Al(100)表面の観察

5-3-1 イオンスパッタによる表面形状の変化

図 5-4 にスパッタクリーニングを行う前に方位確認時に観察した Al(100)表面の REM 像及び RHEED パターンを示す。電子線の加速電圧は 100kV で (100) 表面に対し [011] 入射で (800) 強調ブラッグ反射を用いて結像した。強調ブラッグ反射を得るためにずらした [011] 晶帯軸に対する入射電子線のずれ角は 2.6° である。REM 像を見ると表面にもやがかかったように見える。これは酸化膜及び汚染物による散漫散乱の影響である。RHEED パターンにおいてもディフューズなパターンを示しており表面はアモルファス状の酸化膜に覆われていると推定される。また RHEED パターンをみると Al 結晶からのパターンはシャープであり、酸化膜によって Al 結晶の配列が乱れたような状態ではなく、アモルファス状の酸化膜が整然とした Al 結晶上を覆っているように思われる。また Al 表面は大気中に放置しておくで $\sim 100\text{\AA}$ の酸化膜が生じるとされているが、電子線の表面垂直方向の進入深さは数十 \AA 程度であり、Al 結晶からの反射が確認できるので酸化層は数十 \AA 程度であると思われる。REM 像には黒い線のコントラストが見られるがこれは単原子ステップのコントラストではなく電解研磨の際にできたマクロスコピックな表面の形状を反映したコントラストである。



図 5-4 スパッタクリーニング前の Al 表面の REM 像及び RHEED パターン。

酸化膜に覆われているためにディフューズになっている。

このような Al 試料を試作した装置の試料室に挿入し観察を行った。試料室の真空度はベースで 3×10^{-9} Torr であった。はじめに Ar イオンビーム、0.5kV で表面のスパッタクリーニングを約 5 時間行った。イオンビームの試料への吸収電流は $0.4 \mu\text{A}$ であった。0.5kV と低エネルギーで行ったのは試料の損傷を軽減するためである。図 5-5 に

その時の REM 像、RHEED パターン及び RHEED パターンに対する 3 次元の指数づけを行った模式図を示す。

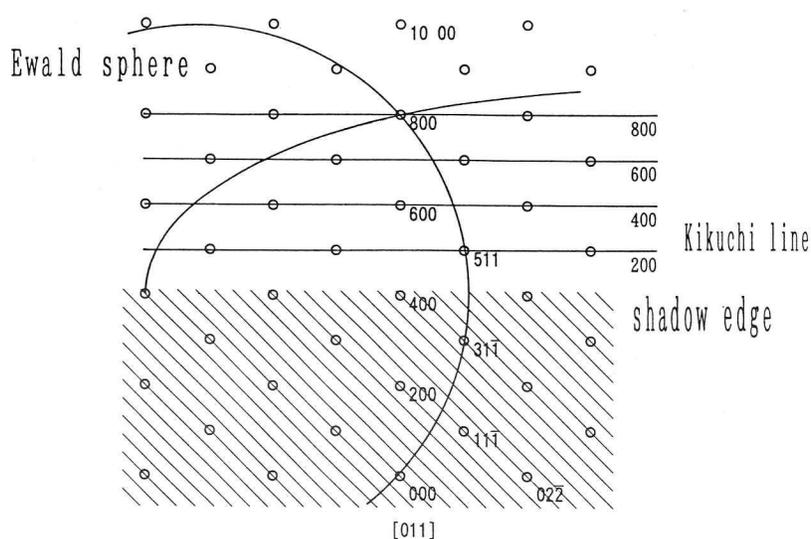
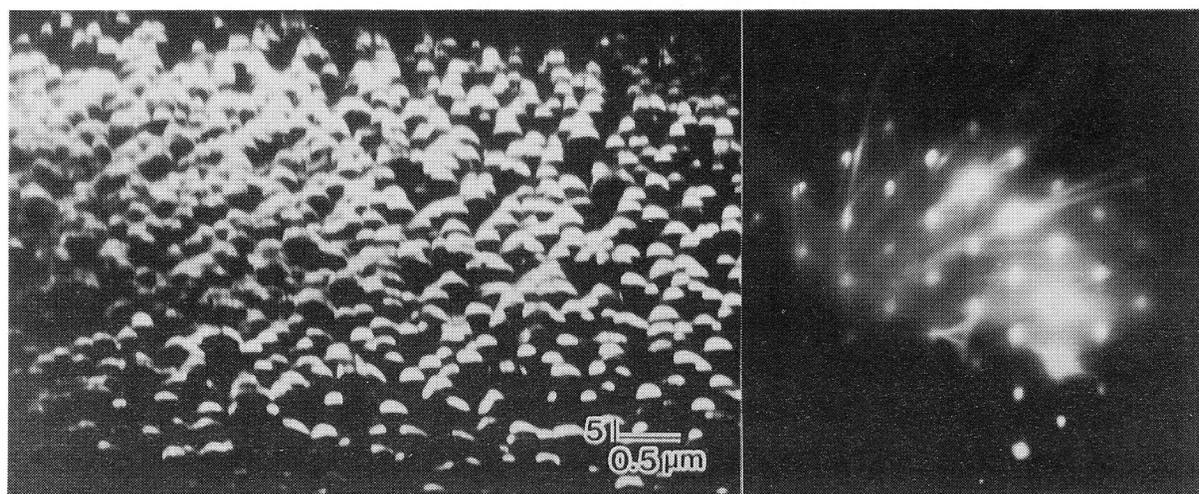


図 5-5 Ar(0.5kV)イオンスパッタを 5 時間行った後の Al 表面の REM 像、RHEED パターン及び 3 次元の指数づけを行った RHEED パターンの模式図。

RHEED パターンを見ると Kikuchi 線等が明瞭に現れ、バックグラウンドが減少しておりアモルファス状の酸化膜等が除去されていると考えられる。全イオンドーズ量は約 1×10^{17} ions/cm² であった。また RHEED パターンはスポット状になり、3 次元的な特徴を示しており、REM 像を見ると表面は凹凸が激しくスパッタコーンが生じていることがわかる[10]。このようなコーンは表面にスパッタ収率が大きく異なる物質が存在すること及びスパッタ収率の入射角依存性により生じるとされている[11]。Al 表面で

は酸化物のスパッタ収率は純 Al の 1/5 程度であり [12] コーン生成の原因となるものと考えられる。またコーンが形成されていることは十分に酸化膜が除去され、すでに Al の層をスパッタしたことを示している。これらのコーンは RHEED パターンを見ればわかるように単結晶で方位も下地の結晶と同じであることがわかる。このようなコーンは場所によって密度が異なっており、図 5-6 のようにコーンの密度が小さい領域も観察された。これはイオンビームの電流強度の不均一性、ビームに含まれる 2 価の Ar イオンによる影響などの原因が考えられる。またこれらのコーンの高さは $0.1 \mu\text{m}$ 程度であると見積もられる。

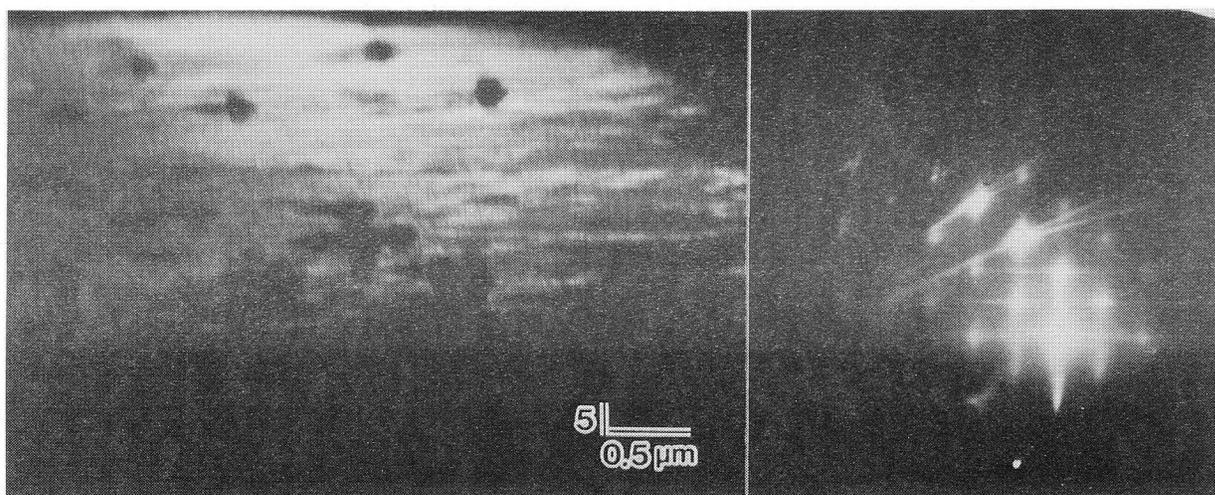


図 5-6 図 5-5 と異なる場所の REM 像及び RHEED パターン。

5-3-2 試料加熱による表面形状の変化

図 5-6 に示したような表面に対して赤外線加熱装置によりアニール ($\sim 500^\circ\text{C}$) とイオンスパッタを繰り返し行った。試料温度は熱電対により測定したが実際の表面の温度とは差がある。今回の実験では同サイズのアルミニウム試料の融点を参照して試料温度を推定した。アニールを行うと試料室の真空度は $\sim 10^{-8}\text{Torr}$ に悪化する。このため試料加熱により表面に生じると考えられる酸化膜を除去するために短時間のスパッタクリーニングを順次行った。図 5-7 にその後の REM 像及び RHEED パターンを示す。表面には依然としてコーンの跡が見られる。表面は図 5-6 と同様に荒れているものと思われるが、図 5-6 の REM 像と比較するとコントラストがついており、結晶性が少し良くなっているものと思われる。

原子レベルで平坦な面を得るために、さらにスパッタと約 500°C でのアニールを繰り返し行った。しかし顕著な変化は見られなかったので、長時間のアニールを連続して行った。

図 5-8 に約 500°C で 11 時間アニールを行った後の REM 像を示す。RHEED パターンはストリーク状に変化していることがわかる。これは表面が平坦になったことを示している。しかし、この場合の表面の平坦さは 3 次元のパターンが得られる状態と比較してのことで、必ずしも原子レベルでフラットで結晶性の良い表面を反映したものではない。

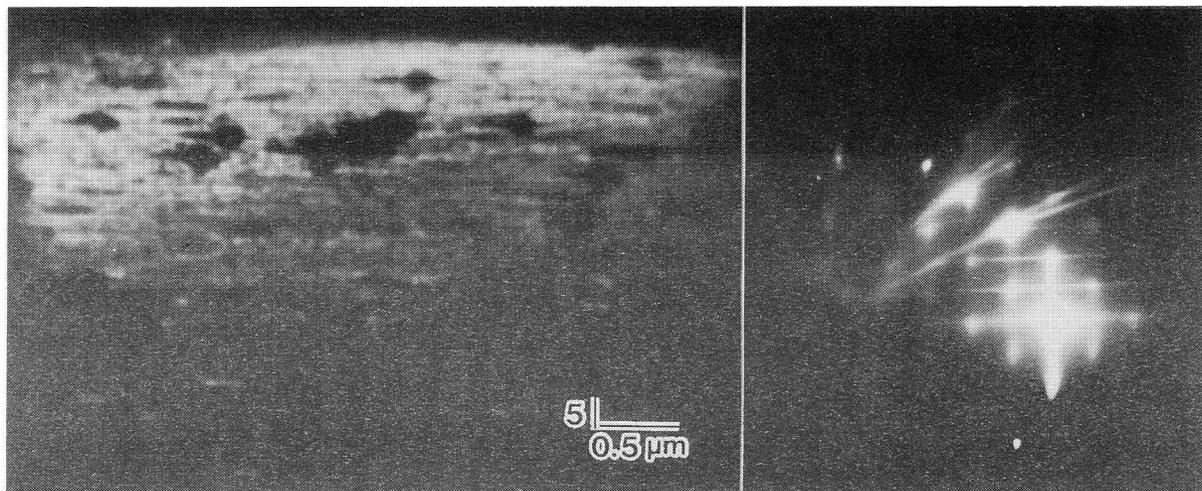


図 5-7 イオンスパッタとアニールを繰り返し行った後の REM 像及び RHEED パターン。

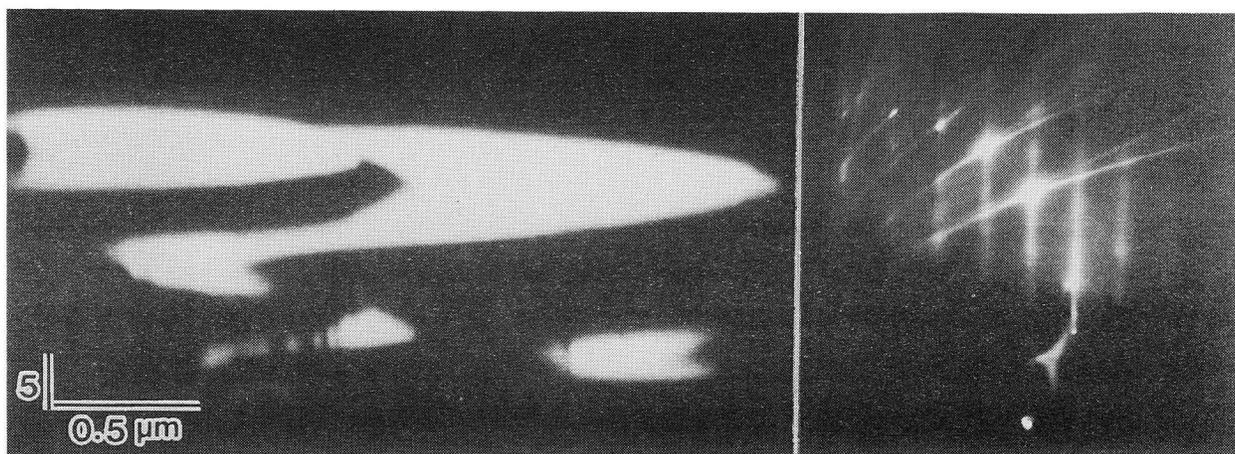


図 5-8 11 時間のアニールを行った後の REM 像及び RHEED パターン。

図 5-8 の RHEED パターンにおいて、Resonance Parabola と Kikuchi Envelope の強度を図 5-6,7 と比較すると、ここでは Resonance Parabola のほうが強く現れていることがわかる。表面に平行な Kikuchi 線も強度が弱くなっており表面が比較的平坦になったために 3 次元的な特徴が弱まっていると考えられる。REM 像を見ると、明るく見える $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度の平坦な領域ができていていることがわかる。暗く見える領域はステップバンドを形成しており hill and valley 構造となっている。明るく見える領域は一様に見え、ステップ等のコントラストは現れていないが Pt 表面の場合のように実際にはステップが存在する可能性がある。

さらに長時間のアニールを行った後の REM 像及び RHEED パターンを図 5-9 に示す。ここでは図 5-8 と同様に平坦な領域とステップバンドを形成した暗く見える領域が見られる。平坦な領域には原子ステップのコントラストが見られ、この領域には $0.5\sim 1 \mu\text{m}$ 程度の平坦なテラスができていている。しかしながらこのステップのコントラストは非常に弱くなっている。Al(100)表面は酸素に 60L 程度さらされると完全に酸化されるので[11]これは酸化膜の影響だと考えられる。アニール中は真空度が悪化して、残留ガスに含まれる酸素によって酸化される。赤外線加熱装置によってアニールを行っている時の試料室の真空度の変化の様子を図 5-10 に示す。始め $\sim 10^{-9}\text{Torr}$ 台であった真空度が $2\sim 3 \times 10^{-8}\text{Torr}$ まで悪化していることがわかる。また表面には黒い粒子状のコントラストが現れているが、これは酸化膜の影響であるか、その他のコンタミネーションの影響であるかは組成分析を行って確認しなければならない。

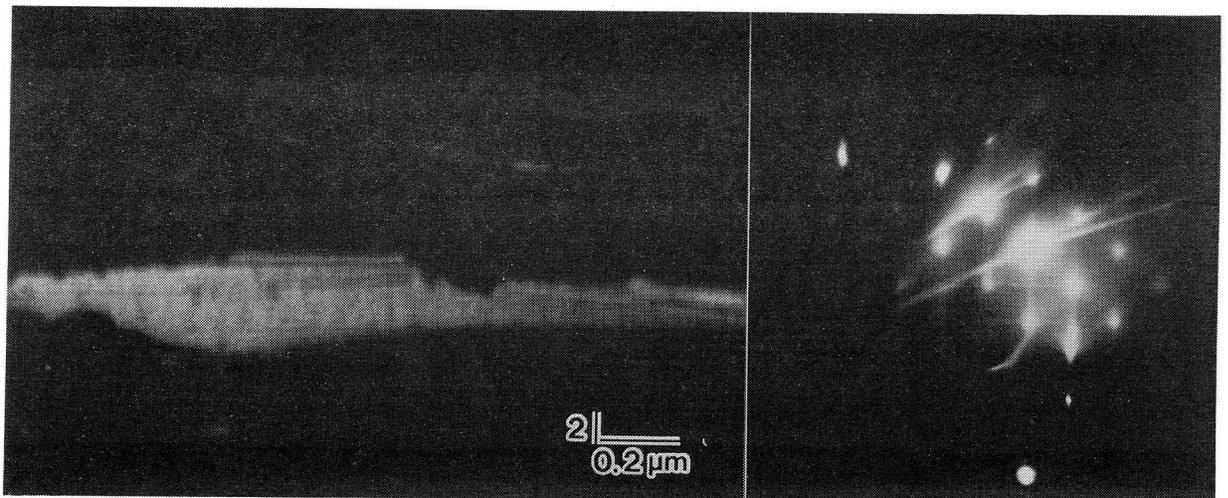


図 5-9 長時間のアニールを行った後の REM 像及び RHEED パターン。
フラットな領域にステップのコントラストが見られる。

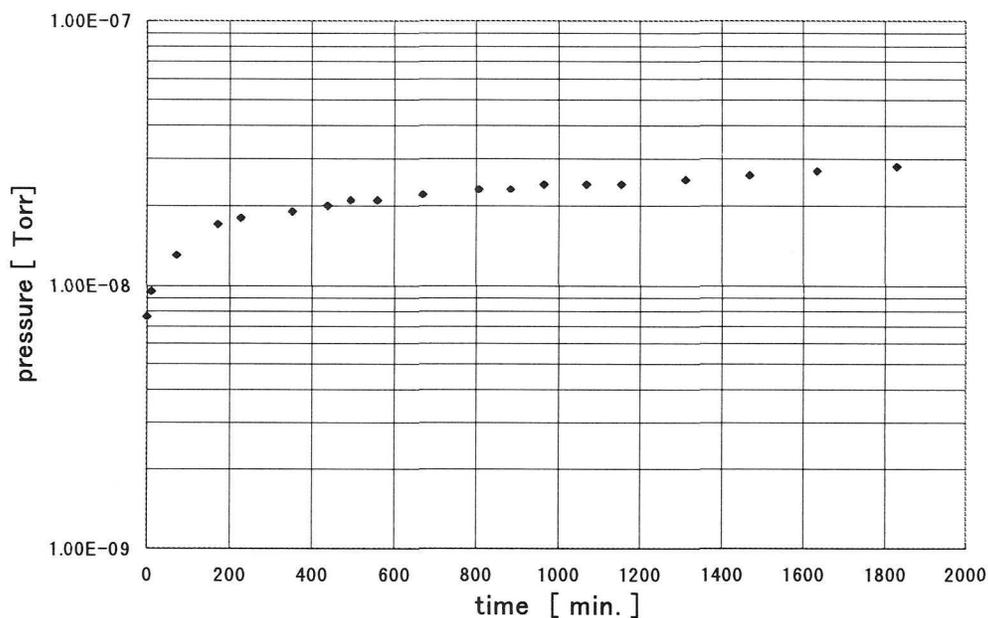


図 5-10 アニール中の試料室の真空度の変化。

また図 5-11 にアニール中に観察した高温状態 (~600°C 以上) の Al 表面の REM 像及び RHEED パターンを示す。RHEED パターンでは温度散漫散乱の影響が強く出てディフューズなパターンになっている。RHEED パターンに見られる円状のハローパターンは赤外線加熱装置の光が観察室に漏れ出したために生じたものである。

REM 像では構造が変化していく様子が見られた。また図 5-6, 5-7 では見られなかった水平方向の黒い線状のコントラストで現れたステップバンドが形成されていることがわかる。

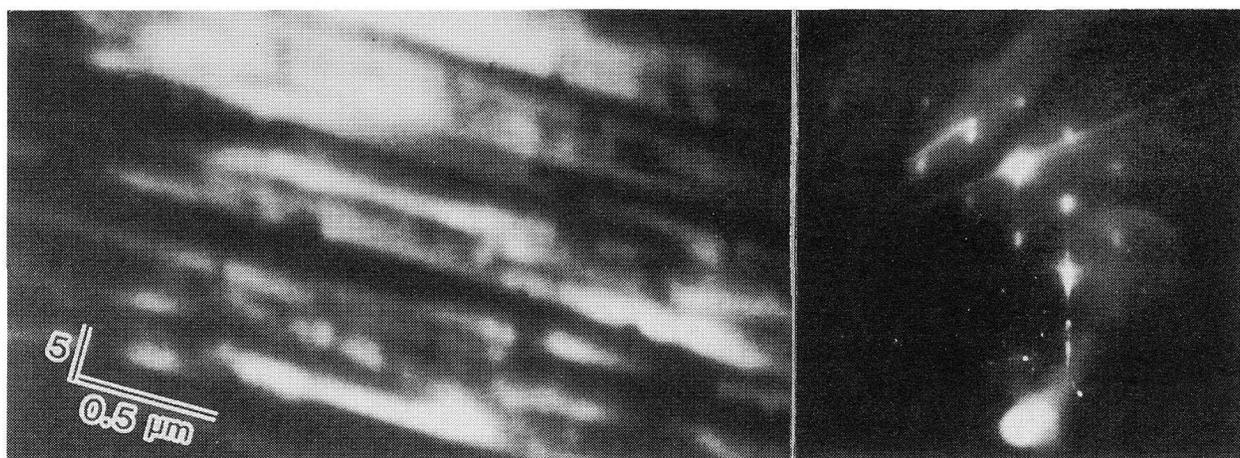


図 5-11 高温状態(600°C 以上)での Al 表面の REM 像及び RHEED パターン。

5.4 考察

イオンスパッタとアニールによって図 5-5 から図 5-9 で見られた表面構造の一連の変化は図 5-12 で示したように説明できる。

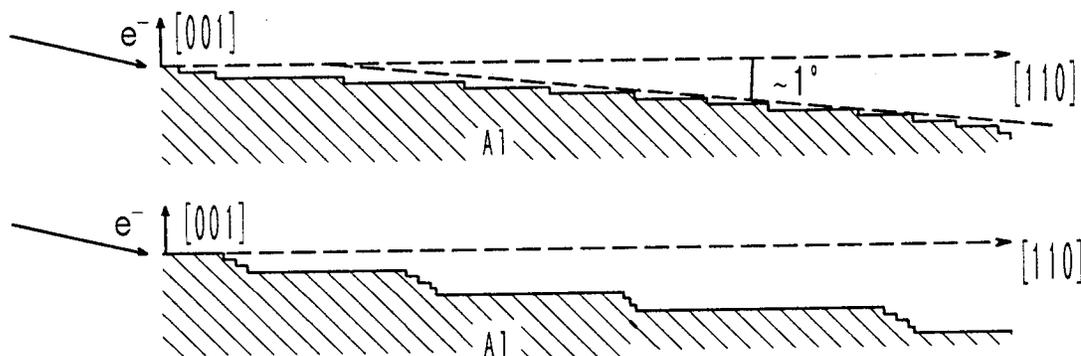


図 5-12 一連の表面形状の変化を示す模式図。

始めに電解研磨によって得た試料は、研磨の際にその角に電界が集中するために、角の部分が速くエッチングされ曲率を持ち、正確に(100)方向を向いていない傾いた面になっていた。図 5-6 の REM 像のコーンの影をみると、像の上方（ビームの入射側）ではコーンの影が対称になっているが、下の方ではコーンの影が長く伸びている。結像は(100)面に対して鏡面反射スポットを用いているので、このことは表面の傾斜が下の方で大きくなっていることを示している。試料が傾斜している場合の試料上の突起物の影の生じ方を図 5-13 に示す。このコーンの影の上の部分の長さを h_1 、下の影の長さを h_2 、電子線の入射角を θ とすると表面の(100)面からのずれ角 α は

$$\alpha = \theta \frac{h_2 - h_1}{h_2 + h_1} \quad (5-1)$$

と表される[12]。用いた試料では表面は曲面になっているが平均的に約 1° 傾いていることがわかる。また図 5-6、図 5-7 の RHEED パターンを見ると、ともに共鳴条件を満たしているために $(51\bar{1})$ 、 $(31\bar{1})$ の反射が強く現れている。これは表面が傾斜しているためで、表面が正確に(100)方向を向いている場合にはこの $(31\bar{1})$ 反射はシャドウエッジに隠れて強くは現れない。RHEED パターンのシャドウエッジの位置から求められる(100)方向からのずれは平均的に 1° 程度である。このずれに対して1原子高さのステップが電子線方向に等間隔に配置しているとする、一つ一つのテラス幅は13nm程度となる。表面に荒れがなくてもこの幅はREM像における寸づまりの影響を

考えると REM の分解能を超えているので個々のステップを観察できない。

図 5-8,9 のような表面は、このように(100)方位からずれた表面が長時間の高温アニールによりフラットな(100)面と電子線の入射角以上の角度を持つ高次数の面によって形成された表面になり、電子線方向に 30nm 以上のテラス幅を持っているものと考えられる。

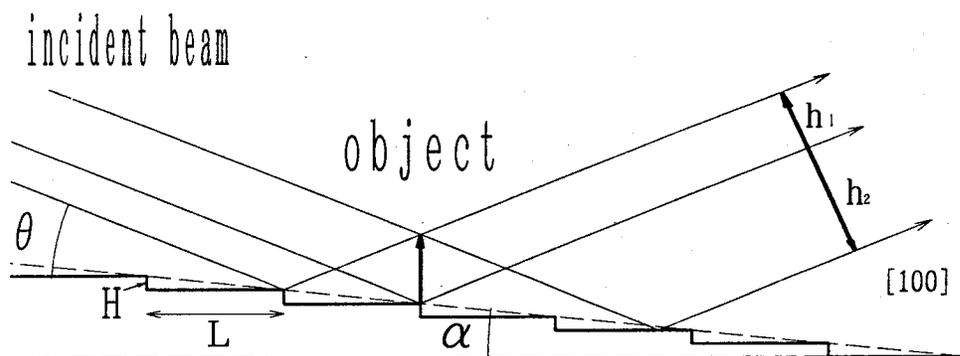


図 5-13 表面の突起物の影と試料表面の傾斜角。

表面の突起物の影から表面の傾斜角を求めることができる。

このように、ステップ密度の小さい試料を得るには最初にミスオリエンテーションの小さい試料を作成する必要があることがわかる。ミスオリエンテーションが $\sim 0.1^\circ$ でも 0.2nm 高さのステップに対して 100nm に 1 つのステップが生じることになる。

5-5 結言

本研究で設計、試作した超高真空電子顕微鏡試料室を用いて Al(100)表面の観察を行った。イオンスパッタにより RHEED パターンが明瞭になる程度に表面の酸化層を除去することができ、表面の清浄化が行えるとの見通しを得た。赤外線加熱によって数十時間のアニールを行って原子レベルで平坦な表面を得ることができた。今回用いた試料では(100)方向に対する傾斜が大きかったために、広い領域にわたる平坦な(100)面を得ることはできなかったが、長時間のアニールによって得られた平坦な領域において原子ステップのコントラストが観察された。しかしながら得られた表面のステップの像はコントラストが非常に弱く、表面に薄い酸化膜が存在するものと思われる。これは加熱時の真空度の低下が原因であると考えられるが REM 像のみでは推測の域を出ず、表面の組成を調べる必要がある。

また高温状態下での REM 観察も十分行えることが示され表面のステップ移動などの動的な観察が可能であるものと思われる。

参考文献

- [1] S.M.Bedair, F.Hofmann and H.P.Smith Jr., *J.Appl.Phys.* **39**(1968)4026.
- [2] R.Michel, J.Gastaldi, C.Allasia and C.Jourdan, *Surf.Sci.* **95**(1980)309.
- [3] J.E.Crowell, J.G.Chen and J.T.Yates, Jr., *Surf.Sci.* **165**(1986)37.
- [4] J.Wintterlin, H.Brune, H.Hofer and R.J.Behm, *Appl.Phys.A47*(1988)99.
- [5] D.J.O'Connor, E.R.Wouters, A.W.Denier van der Gon, J.Vrijmoeth, P.M.Zagwijn, W.F.J.Slijkerman, J.W.M.Frenken and J.F.van der Veen, *Surf. Sci.* **287/288**(1993)438.
- [6] H.Brune, J.Wintterlin, J.Trost and G.Ertl, *J.Chem.Phys.* **99**(1993)2128.
- [7] D.J.O'Connor, E.R.Wouters, A.W.Denier van der Gon, J.F.van der Veen, P.M.Zagwijn and J.W.M.Frenken, *Surf. Sci.* **296**(1993)131.
- [8] A.L.Testoni and P.C.Stair, *Surf. Sci.* **171**(1986)L491.
- [9] S.A.Larson and L.L.Lauderback, *Surf. Sci.* **254**(1991)161.
- [10] R.Shimizu, *Jpn.J.Appl.Phys.* **13**(1974)228.
- [11] A.D.G.Stewart and M.W.Thompson, *J.Mater.Sci.* **4**(1969)56
- [12] G.Betz and G.K.Wechner, 'Sputtering by Particle Bombardment II'
Ed. R.Behrisch, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1983)
- [13] R.Michel, C.Jourdan, J.Castaldi and J.Derrien, *Surf.Sci.* **84**(1979)L509.
- [14] Y.Kim and T.Hsu, *Surf. Sci.* **275**(1992)339.

第 6 章 総括

本論文は反射型電子顕微鏡法(REM)よって金属表面における動的過程と表面欠陥との関わりを明らかにすることを目的とし、そのために表面欠陥の少ない表面を得て、その場で REM 観察し評価できるような超高真空電子顕微鏡試料室の試作と評価を行ったものである。その結果、本研究で試作した装置により、これまで REM 観察が困難であった金属試料においても表面欠陥の観察が可能であることが確認できた。

以下、本研究で得られた新しい知見と成果を各章ごとにまとめ、最後に今後の展望について述べる。

第 1 章では、表面での様々な現象を理解する上で表面欠陥を評価することの重要性を述べ、表面欠陥を実空間で動的に観察可能な手法である REM について一般的な特徴といくつかの応用例を述べた。また REM を金属表面観察に応用するにあたっての装置上の問題点を指摘して本研究の位置づけを行った。

第 2 章では、金属表面の超高真空反射型電子顕微鏡観察を行うための基礎実験として Pt を試料に用い、汎用の透過型電子顕微鏡で REM 観察を行った結果について述べた。その結果、表面の構造が試料の加熱条件によって大きく変化することがわかった。また再構成構造を伴った(100)表面を持つ試料を再現性よく作ることができ、REM 観察を行うことができた。

第 3 章では、金属試料表面観察のために新たに試作した超高真空電子顕微鏡試料室について述べた。金属試料において清浄で平坦な試料を得るために不可欠なイオン銃と赤外線加熱装置を取り付けた。赤外線加熱装置は 900°C までの加熱が行え、イオン銃は加速電圧 1kV で $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のイオン電流が得られた。これらの機能拡張とともに、新たに試料ホルダーを設計、試作し、従来備わっていた試料移動、試料傾斜機構といった基本的な機能をスムーズに動作させるための改良を行った。また液体窒素トラップを新たに取り付け試料室の真空度を向上させることができた。

第 4 章では、試作した装置の動作確認を行うために標準試料として Si を用いて観察を行った結果について述べた。赤外線加熱装置を用いて加熱を行うと真空度が悪化するために Si 表面に SiC が生じる様子が観察できた。また加熱中の試料表面のステップの移動の様子や SiC の生成過程を TV カメラを用いてその場観察できた。さらに加熱直後の Si 表面の REM 像と酸化膜の存在する Si 表面の REM 像を比較し、酸化膜の REM 観察が行える可能性を示した。またイオン銃によって Si 表面をスパッタし、表面に生じた空孔の拡散によるアイランド形成の様子が観察された。Si の観察を通じて試作した装置で表面の動的な観察が可能であることが確認できた。

第 5 章では、金属試料として Al を用いてイオンスパッタ及びアニールの過程を REM 観察した結果について述べた。イオンスパッタにより表面の酸化膜、汚染物が除去できスパッタコーンが観察された。更にスパッタとアニールを続行することによってコー

ンは消滅し平坦な表面が得られ原子ステップが観察された。また高温状態でも動的な観察が行えることが確認できた。これにより AI のように酸化しやすい金属試料においても本研究で試作した装置で表面欠陥の観察が可能であることが確認できた。

本研究では以上のような結果と新しい知見が得られたが、以下に述べるような点を改善することでさらに良好な観察が可能になるものと考えられる。

今回用いた赤外線加熱装置では非接触で加熱が行えるという利点を有する反面、試料室の真空度を悪化させるということが明らかになった。これは加熱装置に用いている光源が大きく光を集光できないので、狭い空間にある小さな試料の周辺部分を広範囲に加熱してしまうために起こるガス放出が原因である。これを避けるには加熱システムを再検討する必要がある。その対策としてレーザーを用いた加熱方式が考えられる。REM 観察で用いる試料は 1mm^2 程度の大きさで十分なため、光を絞って試料表面のみ加熱が行えるレーザーの使用が最適であると思われる。レーザーであれば今回用いた加熱方式同様、非接触で加熱でき、ポールピースの磁場の影響を受けることもない。また表面の構造は加熱条件に強く依存するので欠陥の少ない原子レベルで平坦な表面を得るには高精度な温度コントロールが必要となる。これに対してレーザーを用いれば、温度測定に非接触で測定できる放射温度計の使用が可能となり、試料温度を正確に測定し加熱装置にフィードバックするといったシステムを構成できるのではないかと考えられる。

本研究では REM を金属表面の動的過程の観察に応用するために、その出発点として清浄で表面欠陥の少ない表面を得るための装置の試作を行ったが、今後、酸化過程や触媒反応などの現象を詳細に研究するにあたっては REM で表面構造を観察するだけでなく、表面組成分析の手法を組み合わせ、総合的な評価が行えるような装置へと発展させなければならない。電子顕微鏡に EDX や EELS 等の分析装置を取り付けることは広く行われており、それほど困難なことではないので近い将来実現できるものと期待される。

特に EELS の場合、組成分析を行えるだけでなく、弾性散乱電子のみを用いた結像により分解能、像コントラストの向上が期待される。

このような装置が完成し、表面での酸化過程や、触媒作用といった現象と表面欠陥構造の関わりが明らかにできれば、表面欠陥を制御することでこれまでと全く異なった新しい性質を持つ材料、新しい触媒等を作り出すことが可能になるのではないかとと思われる。

謝辞

本研究は、志水隆一教授の御指導の下に大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において行われたものであります。終始懇切な御指導を賜りました志水隆一先生に心より厚く御礼申し上げます。大阪大学大学院工学研究科物質・生命工学専攻教授 一岡芳樹先生、応用物理学専攻教授 後藤誠一先生には、本論文製作にあたり詳しく御検討頂き、有益な御教示を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。また終始有益な御指導を賜りました、志水・高井グループ助教授 高井義造先生、講師 木村吉秀先生、助手 白 永煥先生ならびに現、豊田工業大学教授 上田一之先生、現、摂南大学助教授 井上雅彦先生、黒河明博士（現、電子総合技術研究所）に深く御礼申し上げます。

超高真空電子顕微鏡試料室の試作にあたり有益な御助言を賜りました日立製作所 富田正弘氏に厚く御礼申し上げます。

研究を遂行するにあたり有益な御助言と暖かい激励を頂きました忠北大学教授 姜熙載先生に深く御礼申し上げます。

第 2 章の実験に関して有益な御助言を賜りましたマックスプランク研究所教授 G.Lehmpfuhl 先生に深く感謝いたします。

暖かい激励と有益な御助言を賜りました、コーネル大学教授 T.Rhodin 先生に深く感謝いたします。

志水・高井グループの諸先輩方には一方ならずご支援頂きました。竹口雅樹博士(現、日本電子)には本研究室配属以来、直接御指導賜りました。ここに深く感謝いたします。

吉川英樹博士(現、無機材質研究所)、谷口佳史博士(現、日立製作所)、高野暁巳博士(現、三菱重工)、小粥啓子博士(現、名古屋大学助手)、国友新太博士(現、荏原製作所)、李春飛博士(現、無機材質研究所 特別研究員)、関敬烈博士(現、現代電子)、李壽隣博士(現、三星電管)の各位には暖かい激励を頂きました。ここに深く感謝いたします。

多留谷政良博士(現、三菱電機)には電子顕微鏡について懇切丁寧に御指導頂きました。心から感謝いたします。

安藤俊行博士(現、日本学術振興会特別研究員)、安野元英博士(現、大阪大学リサーチ・アソシエイト)の各位には、終始激励して頂きました。心から感謝いたします。

また、同輩として、ともに研究を行い、日々議論して頂いた大学院博士後期課程 麻畑達也氏、色川芳宏氏(リサーチ・アソシエイト)、李炯益氏 ならびに村野宏治氏(現、東芝)に深く感謝いたします。本研究遂行にあたって共に実験し、議論して頂きました大学院博士後期課程松尾浩氏、ならびに永田貴則氏(現、小松製作所)に深く感謝いたします。また大学院博士後期課程三橋理一郎氏には実験を支援して頂きました。ここに深く感謝致します。大学院博士後期課程永富隆清氏、周国富氏、大学院博士前期課程 宇津呂英俊氏、河野崇史氏、小林信高氏の各氏には終始暖かく激励して頂きました。ここ

に御礼申し上げます。この他にも志水研究グループの皆様からの暖かい激励、御協力を頂ましたことに心より感謝いたします。

研究室秘書 松下良子氏には、本研究を進めるにあたり、事務的な面で御協力を頂きました。心から御礼申し上げます。

最後に、本研究を進めるにあたり、日本学術振興会より特別研究員として御支援を賜りました。ここに記して謝意を表します。

発表論文リスト

1. Tomoki AKITA, Masaki TAKEGUCHI and Ryuichi SHIMIZU
'Observation of Reconstruction Pt(100) Surface by Reflection Electron Microscopy'
Japanese Journal of Applied Physics, 32(1993)L1631.
2. Masaki TAKEGUCHI, Tomoki AKITA, Yoshizo TAKAI, Kichiro SHIBATA and Ryuichi SHIMIZU
'A Novel UHV-REM as Applied to Observation of Reconstruction of Pt(100) Surface'
Proceedings of 51th Annual Meeting of the Microscopy Society of America, Eds., G.W. Bailey and C.L. Rider (San Francisco press, San Francisco, 1993) p.1132.
3. Tomoki AKITA, Hiroshi MATSUO, Yoshihide KIMURA and Ryuichi SHIMIZU
'A New Specimen Holder for UHV-Reflection Electron Microscopy'
Journal of Electron Microscopy, 43(1994)332.
4. Tomoki AKITA, Takanori NAGATA, Yoshihide KIMURA and Ryuichi SHIMIZU
'Infrared Light Heating System for Precise Temperature Control of Specimen in Reflection Electron Microscope'
Technology Reports of the Osaka University, 46(1996)137.
5. Tomoki AKITA, Takanori NAGATA, Yoshihide KIMURA, Yoshizo TAKAI and Ryuichi SHIMIZU
'Observation of Al Surface during Sputter-Cleaning and Annealing Procedures under UHV-REM'
Journal of Electron Microscopy (submitted).
6. Hyung-Ik LEE, Tomoki AKITA and Ryuichi SHIMIZU
'Surface Characterization for Sputter-Cone Formation on InP(100) Surface Science (submitted).

正誤表

ページ	行	誤	正
目次	上から 12 行目	・・・表面の動的観察	・・・表面の動的過程の観察
p21	図 2-1 の図	W filament が欠落	W filament を挿入
p10	図 1-9 の記号	H	h
p95	下から 13 行目	・・李壽燐博士	・・李壽燦博士
p95	下から 6 行目	リサーチ・アソシエート	リサーチ・アシスタント
p97	上から 4 行目	・・Microscopy	・・Microscopy
p97	下から 2 行目	Characterrization	Characterization