

## 表面電子顕微鏡法を用いた結晶成長・ 表面相転移の動的観察

### Dynamical Observations of Crystal Growth and Phase Transition by Surface Electron Microscopy

日比野 浩 樹

Hiroki Hibino

<sup>a</sup>NTT物性科学基礎研究所

**要 旨** 表面原子ステップをテンプレートとして、ナノ構造の自己形成を制御することを目指し、低エネルギー電子顕微鏡により、Si(111)表面で起きる様々な表面現象を動的に観察した。加熱や結晶成長、相転移中のステップの運動から、表面質量輸送機構を明らかにするとともに、ステップ形状を動的に制御できることを示す。さらに、ナノ構造の核形成・成長過程の動的観察から、表面原子ステップがナノ構造の配列制御に有益であることを示す。

**キーワード**：低エネルギー電子顕微鏡、自己形成、ステップ、表面質量輸送、シリコン

#### 1. はじめに

シリコン MOS トランジスタの微細化が限界に近づきつつある中、それを補完もしくは代替するデバイス・材料の研究開発が活発化している。半導体ナノ構造は、キャリアの閉じ込めがもたらす特異な物性から、それら研究開発の中でも特に注目を集めているものである。物理的・化学的作用によりナノ構造が自発的に組み上がる自己形成法は、微細加工では到達できない原子レベルの微細構造を大面積に低コストで作製できる可能性を持つため、ナノ構造集積に有望であるが、その制御性、特に位置制御性が乏しいことが問題となっている。結晶表面の原子ステップは、結晶成長や化学反応等の様々な表面現象の起点となるため、ナノ構造形成のテンプレートとして利用できる可能性がある。本報告では、表面電子顕微鏡、特に低エネルギー電子顕微鏡 (LEEM) を用いた表面形状・構造変化の動的観察を通して、ステップを用いたナノ構造形成制御に迫ろうとする我々の取り組みを紹介する。

LEEM は、数 eV 程度の電子線を結晶表面に入射し、表面垂直方向に出射した回折電子線をレンズで直接拡大すること

により、表面をイメージングする手法である<sup>1)</sup>。回折電子線の強度は、一般に、低エネルギーで高く、そのエネルギー依存性は、表面構造に強く依存する。このため、電子線のエネルギーを選べば、表面構造の異なる領域を明瞭なコントラストで観察できる。LEEM を用いると、比較的容易に、10 nm スケールの表面構造変化をビデオレートで観察することができる。

#### 2. 表面質量輸送

表面にナノ構造を形成する場合、質量輸送過程の理解に基づく、表面形状変化の予測が不可欠である。表面での質量輸送過程は、非常に多数の原子が関係する複雑な過程であるが、表面の吸着子濃度に関する拡散方程式を用いることにより、拡散係数などの少数のパラメーターで記述できる。実験では、あらかじめ微細加工を施した Si(111) 基板を加熱することにより、巨大な二次元的な穴を作製し、その後、Si を蒸着することにより内部に二次元島を複数形成した。図 1 に、形成された各二次元島の面積の時間変化を示す。Si(111) 表面では、低温での安定相である  $7 \times 7$  構造が、約  $860^\circ\text{C}$  で、“ $1 \times 1$ ” 構造に転移する。図 1 の挿入図の LEEM 像では、 $7 \times 7$  構造が明るく、“ $1 \times 1$ ” 構造が暗く観察されている。 $7 \times 7$  構造はステップの上段に優先的に形成されるため、ステップの上下を区別できる。グラフ中の実線は、拡散方程式をステップでの境界条件の下に解くことにより、初期配置から予測した面積変化であり、実験結果を上手く説明する。この解析から、表面質量輸送のし易さを表す質量輸送係数と、質量輸送が吸着子の拡散に律速されているのかステップでの原子の吸着／

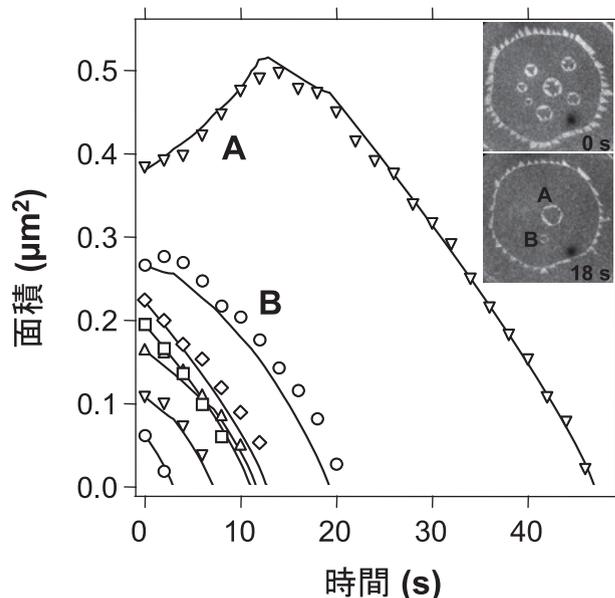


図 1 巨大な二次元穴中の二次元島の面積の時間変化。実験結果 (記号) と計算結果 (実線)。挿入図は、時間 0 秒と 18 秒での LEEM 像。時間 0 秒では、7 個の二次元島が存在。A は最も大きな二次元島、B は二番目に大きな島である。LEEM の電子線エネルギーは 11.4 eV。

<sup>a</sup> 〒 243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1  
TEL: 046-240-3467; FAX: 046-240-4718  
2009 年 3 月 30 日受付

脱離に律速されているのかの判断基準となるカイネティック距離が求まる<sup>2,3)</sup>。相転移温度付近のSi(111)表面では、100 nm程度以上のスケールで起きる形状変化は、吸着子の拡散に律速される。また、同様の解析を相転移温度の上下で行うことにより、質量輸送係数が構造に強く依存し、“1×1”構造上で7×7構造上の約20倍あることが示された<sup>4)</sup>。

更に、表面質量輸送（動力学）の解析が、表面エネルギー（熱力学）に関する情報も与えることを示す<sup>3)</sup>。“1×1”⇄7×7構造相転移は、一次相転移であるものの、規則的にステップが並んだ表面では、ステップでの不均一核形成により、それらの面積比は連続的に変化する<sup>5,6)</sup>。一方、二次元的な穴の底部の“1×1”相が7×7相に転移する場合、穴の内部には7×7構造の不均一核形成サイトがなく、二次元島上の単一7×7相が、“1×1”相へ転移する場合も同様である。このため、二次元穴中には“1×1”相の過冷却状態、二次元島上には7×7相の過加熱状態を実現できる<sup>6)</sup>。図2は、微細加工で形成したマウンド上で、過加熱状態にある7×7相で覆われた二次元島（過加熱島と略す）と、端のみが7×7相で修飾された熱平衡状態の二次元島（熱平衡島と略す）の面積の時間変化を調べた結果である。二次元島は、環境の吸着子濃度に応じて、拡大したり縮小したりするが、拡大と縮小を分ける吸着子濃度（平衡吸着子濃度）は、島のサイズが小さいほど高い。また、拡散律速の条件では、同心円状のマウンドの最上段に位置する二次元島の面積変化率は、定数項を除いて、ほぼ最上段と第二段の島の平衡吸着子濃度の差に比例する<sup>2)</sup>。従って、熱平衡島の面積は、小さくなるにつれその減少を速める。一方、過加熱島の面積変化は、熱平衡島に比較して急速かつ直線的である。過加熱相は熱平衡相よりもエネルギーが高いため、過加熱島から原子を取り去って、周囲のステップに移したとき、熱平衡島に比べて、より大きなエネルギー利得がある。このため、過加熱島の平衡吸着子濃度は、同じ面積の熱平衡島に比べ高く、過加熱島はより急速に面積を減少する。更に、この平衡吸着子濃度の差は、サイズとは無関係な成分を含むため、過加熱島の面積の減少はより直線的になる。図2中の実線は、過加熱相と熱平衡相のエネルギー差を考慮して計算した時間変化であり、過加熱島の面積の時間変化をよく再現している。

### 3. ステップ形状制御

ナノ構造形成のテンプレートとなるステップの形状は、ステップでの原子の取り込みの、上段側からと下段側からの異方性を利用することにより、動学的に制御可能である。ステップの前進中、より多くの原子を下段側テラスから取り込むとき、直線ステップは不安定化し、蛇行が発生する可能性がある。先に述べた通り、Si(111)表面での質量輸送は、“1×1”構造上において7×7構造上より容易である。加えて、7×7構造はステップの上端に優先的に核形成するため、“1×1”構造と7×7構造が共存した表面では、7×7構造が上段テラスからのステップへのSi原子の取り込みを阻害する。この

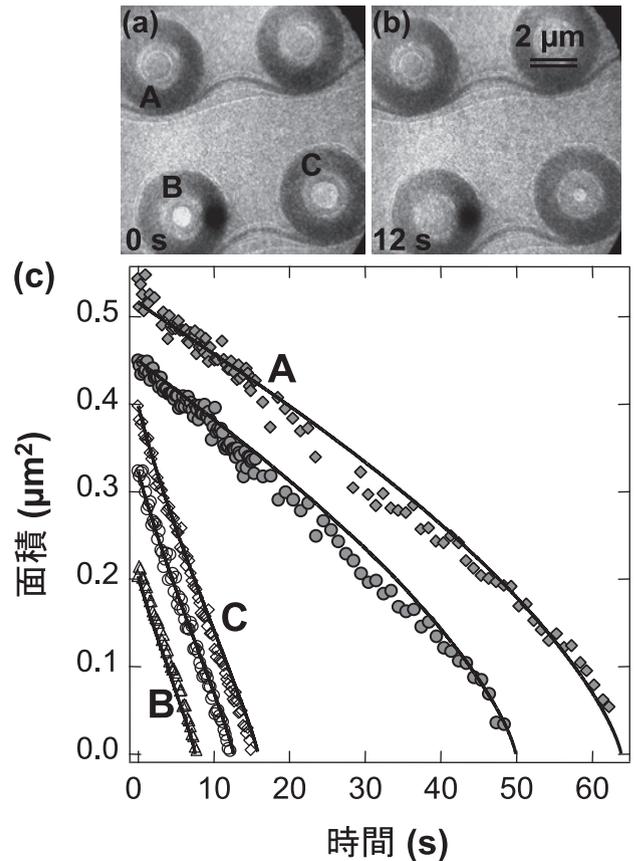


図2 微細加工で形成したマウンド上の過加熱島 (B, C) と熱平衡島 (A) のLEEM像 (a, b) と面積の時間変化 (c)。LEEM像は時間0秒 (a) と12秒 (b) のもの。LEEMの電子線エネルギーは1.3 eV。グラフ中、記号は実験結果、実線は計算結果を表す。

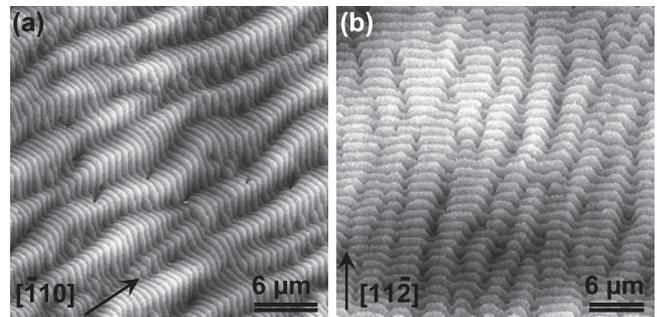


図3 “1×1”構造と7×7構造が共存したSi(111)表面にSiを20 nm成長後、大気中で取得したAFM像。(a) ほぼ $[\bar{1}10]$ 方向に傾斜した表面、(b) ほぼ $[11\bar{2}]$ 方向に傾斜した表面。ステップの蛇行パターンは傾斜方向に依存する。

ため、“1×1”構造と7×7構造が共存する温度範囲でのみ、Si成長中に、顕著なステップの蛇行が発生する<sup>7)</sup>。図3は、ステップが蛇行したSi(111)表面を大気中で観察した原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。ほぼ $[\bar{1}10]$ 方向に傾斜した表面 [図3 (a)] では、ステップがジグザグ形状であるのに対し、ほぼ $[11\bar{2}]$ 方向に傾斜した表面 [図3 (b)] のステップは、平坦部と窪みで構成されている。傾斜方向に応じて異

なる蛇行パターンが現れることがわかる。

次に、ステップ構造を更に微細に制御した例として、Si(111)表面でのGa蒸着中のステップ形状変化を示す<sup>8)</sup>。Ga蒸着中、Si(111)表面構造は、清浄な $7 \times 7$ 構造から、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 、 $6.3 \times 6.3$ 構造へと順次変化する。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造から $6.3 \times 6.3$ 構造への転移では、それらに含まれるSiの原子数が約1原子層分異なるため<sup>9)</sup>、相境界からSi原子が放出される。放出されたSi原子は、ステップへと拡散し、ステップで結晶に取り込まれるため、転移中にステップが前進する。図4は、Gaを蒸着中のSi(111)表面のLEEM像と模式図、および、 $6.3 \times 6.3$ 構造完成後の表面を大気中で観察したAFM像である。LEEM像で明るく観察される帯状の $6.3 \times 6.3$ 領域中の微細な縞が、AFMで観察される楕円ステップに対応する。様々な条件でGaを蒸着した際の表面構造変化をLEEMで観察した結果から、 $6.3 \times 6.3$ 構造は、ステップの下段に優先的に発生することが示された。放出されたSi原子は、より近傍に存在する上段側のステップへと優先的に拡散するため、ステップでのSi原子の取り込みが異方的になり、ステップの蛇行を引き起こす。楕円の周期は、ステップの前進速度に関係するため、Gaの蒸着速度により制御できる。

#### 4. ナノ構造配列制御

最後に、実際に、表面原子ステップが自己形成ナノ構造のテンプレートとなりうることを示す<sup>10)</sup>。図5は、Si(111)表面に、超高真空中で高温(～700°C)と低温(～400°C)の

二段階でAuを蒸着することにより形成したAuナノ構造のLEEM像とAFM像である。比較的均一なサイズのナノ構造が原子ステップに配列している。島形成の最適条件は、LEEMによるリアルタイム観察から明らかにした。Au蒸着中、すべてのナノ構造がほぼ同時に発生するため、蒸着時間によりサイズを正確に制御でき、かつ、サイズの均一性も高い。また、ナノ構造を形成した表面において、Au成長を中断し、ナノ構造の密度を低下させた後、Auを再成長すると、ナノ構造が後方に溝を残しつつ上段テラスへと侵入する。これはナノ構造が基板からSi原子を取り込むため、基板温度がAuとSiの共晶点温度より高いことも考え合わせると、ナノ構造がAuとSiの混晶からなる液滴であることがわかる。ナノ構造がAuを取り込む速度は、Au蒸着速度が一定であっても、ナノ構造の密度が低いほど高くなる。ナノ構造中のSi濃度を保つためには、同時にSiの取り込みも速める必要があり、基板から直接Siを取り込む。このときの移動距離を時間に対してプロットした図6は、ナノ構造がテラス上をほぼ一定の速度で移動後、上段側ステップに接近すると、そこへジャンプすることを示している。Auナノ構造は原子ステップに安定に存在し、ステップを用いた配列制御に適している。Auナノ粒子は、様々な物質のナノワイヤやカーボンナノチューブの触媒として働く<sup>11-13)</sup>。Auナノ構造をステップに配列した基板を用いることにより、基板に直立したGaPナノワイヤの一次元配列を作製できる<sup>11)</sup>。また、Auは有機分

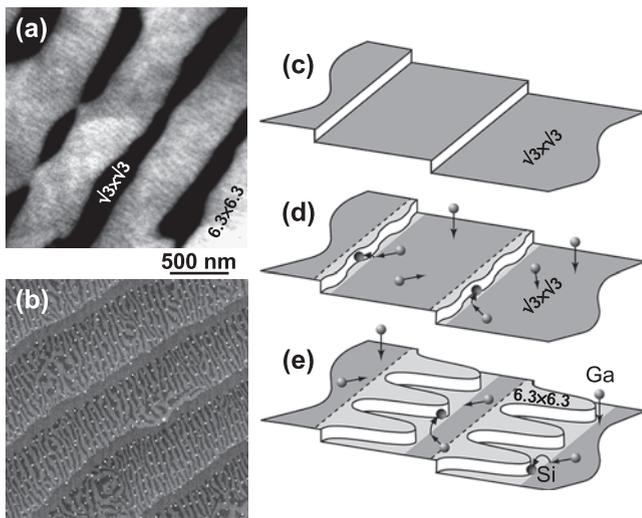


図4 (a) Ga蒸着により $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造から $6.3 \times 6.3$ 構造へと転移中のSi(111)表面のLEEM像。(b) 全面に $6.3 \times 6.3$ 構造を形成したSi(111)表面を大気中で観察したAFM像。(c)–(e)は、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造から $6.3 \times 6.3$ 構造への転移中に起きるステップ形状変化の模式図。LEEMの電子線エネルギーは3.0 eV、Ga蒸着中の基板温度は、(a) 580°Cと(b) 581°C。AFM像中の微小なドットは、楕円ステップ形成後、基板温度約300°CでGaを蒸着することにより形成したGaナノ粒子。(d)と(e)に描かれた点線は、(c)の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 表面でのステップ位置を示す。 $6.3 \times 6.3$ 構造は、ステップの下段側へと優先的に拡大する。

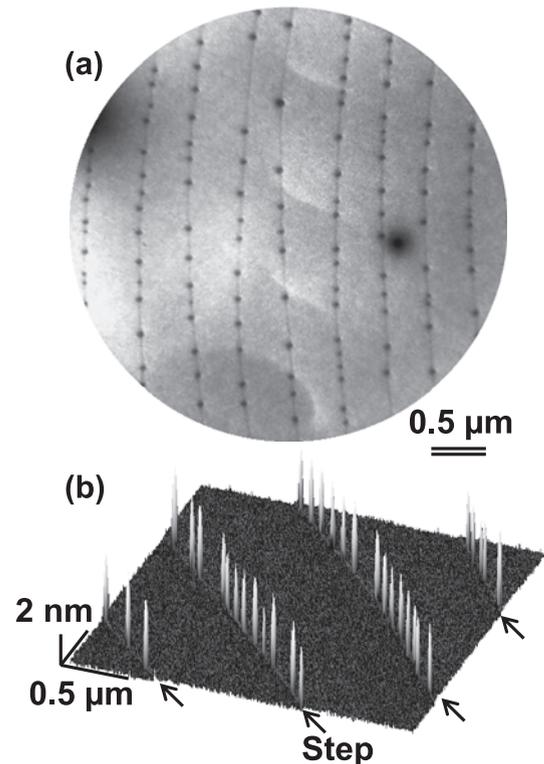


図5 Si(111)表面ステップに自己配列したAuナノ構造のLEEM像(a)とAFM像(b)。電子線エネルギー2.7 eV、Au蒸着中の基板温度420°C。

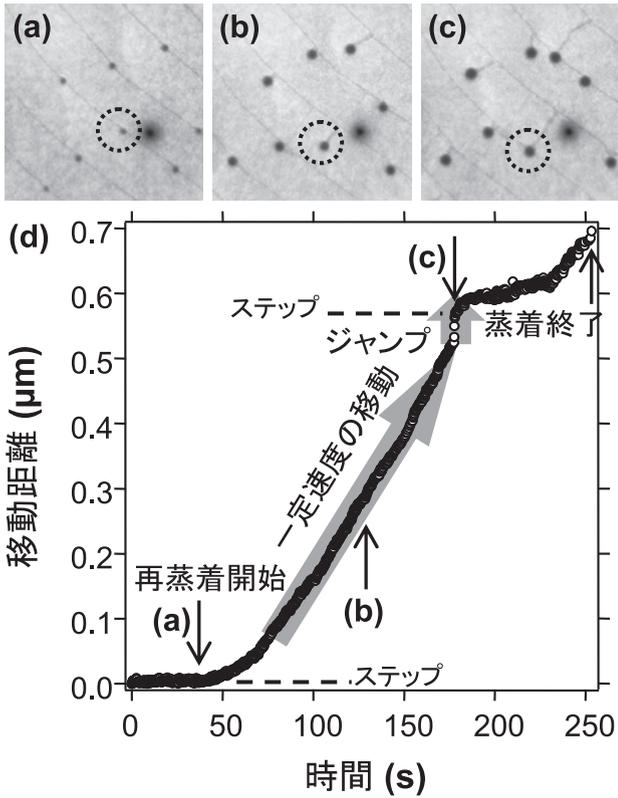


図6 Au ナノ構造の移動を示すLEEM像 (a-c) と円で囲んだナノ構造の移動距離の時間依存性 (d). 電子線エネルギー 2.9 eV, 基板温度 420°C.

子の固定等にも広く用いられており, Au-Si のナノ粒子を媒介に, 有機・バイオ材料の配置制御にも展開可能である<sup>14)</sup>.

### 5. おわりに

本稿では, 表面原子ステップをテンプレートとしたナノ構造の自己形成制御に向けた我々の取り組みを紹介した. 一定

の前進はあるものの, 実用化への隔たりは大きい. また, ここでは物理的にナノ構造を自己形成する方法についてのみ述べたが, 自己形成は, 物理・化学・生物等の幅広い分野に跨る学際的領域であり, その一面を紹介したに過ぎない. 幅広い研究者の協力による相乗効果が, この研究領域の進展をもたらすことを期待する.

### 文 献

- 1) Bauer, E.: *Rep. Prog. Phys.*, **57**, 895-938 (1994)
- 2) Hibino, H., Hu, C.-W., Ogino, T. and Tsong, I.S.T.: *Phys. Rev. B*, **63**, 245402 (2001)
- 3) Hibino, H., Watanabe, Y., Hu, C.-W. and Tsong, I.S.T.: *Phys. Rev. B*, **72**, 245424 (2005)
- 4) Hibino, H., Hu, C.-W., Ogino, T. and Tsong, I.S.T.: *Phys. Rev. B*, **64**, 245401 (2001)
- 5) Osakabe, N., Tanishiro, Y., Yagi, K. and Honjo, G.: *Surf. Sci.*, **109**, 353-366 (1981)
- 6) Hu, C.-W., Hibino, H., Ogino, T. and Tsong, I.S.T.: *Surf. Sci.*, **487**, 191-200 (2001)
- 7) Hibino, H., Homma, Y., Uwaha, M. and Ogino, T.: *Surf. Sci.*, **527**, L222-228 (2003)
- 8) Hibino, H., Kageshima, H. and Uwaha, M.: *Surf. Sci.*, **602**, 2421-2426 (2008)
- 9) Chen, D.M., Golovchenko, J.A., Bedrossian, P. and Mortensen, K.: *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2867-2870 (1988)
- 10) Hibino, H. and Watanabe, Y.: *Surf. Sci.*, **588**, L233-238 (2005)
- 11) Tateno, K., Hibino, H., Gotoh, H. and Nakano, H.: *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 033114 (2006)
- 12) Takagi, D., Homma, Y., Hibino, H., Suzuki, S. and Kobayashi, Y.: *Nano Lett.*, **6**, 2642-2645 (2006)
- 13) Takagi, D., Kobayashi, Y., Hibino, H., Suzuki, S. and Homma, Y.: *Nano Lett.*, **8**, 832-835 (2008)
- 14) Ramanujan, C.S., Sumitomo, K., de Planque, M.R.R., Hibino, H., Torimitsu, K. and Ryan, J.F.: *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 033901 (2007)