

「収差補正 STEM による界面・表面構造解析」

幾原雄一

東京大学

材料の粒界や界面の原子・電子構造はその特性と密接に関係している。また、これら粒界・界面においては、ドーパントや不純物が偏在し、これがその材料機能に決定的な役割を持つことも多い。したがって、粒界・界面を制御した材料設計指針を得るためには、その原子・電子構造の計測に加えて、ナノ領域に偏在する微量元素の存在状態を正確に解析することが必要である。一方、最近の球面収差補正技術を駆使した走査透過電子顕微鏡法(STEM; Scanning Transmission Electron Microscopy)の発展は目覚ましく、特に HAADF-STEM 法 (High Angle Annular Dark Field-STEM; 高角度環状暗視野 STEM 法) と組み合わせることにより、これら一連の観察・解析が可能になってきた。すなわち、粒界や界面に存在する単原子カラム一つ一つについて、その位置や元素の識別のみならず、局所的な電子状態の解析までが可能となりつつある。また、多くの機能材料は酸素、窒素、炭素をはじめとする軽元素から構成されており、軽元素の挙動がその機能に直結する場合も多い。したがって、軽元素の直接観察法の確立が期待されていたが、最近、原子分解能の ABF-STEM 法 (Annular Bright Field-STEM; 環状明視野 STEM 法) がこれを可能とする有効な手法として提案された。本講座では、まず STEM 法について概説し、HAADF-STEM 法や ABF-STEM 法についてさらに詳細に解説する。さらに、HAADF-STEM 法の応用例として、種々のドーパントが添加された酸化物の粒界や界面の解析結果を、また、ABF-STEM 法の応用例として、リチウムイオン電池材料中のリチウムイオンの観察や水素化金属中の水素原子カラムの観察例などについて紹介する。

「集積化ナノプローブによる表面物性評価」

永瀬雅夫

徳島大学

新規の導電性ナノ材料の開発にはマイクロ～ナノオーダーでの導電性評価技術が必須である。従来から導電性評価に多く用いられてきた四探針プローブ法や拡がり抵抗測定法ではマクロ情報しか得ることが出来ない。導電性計測には複数の電極プローブが必要であるが従来法の電極間隔は mm オーダーであり接触面積も大きい。さらに、プローブの接触力が大きく基本的には破壊検査であり、ナノ材料の評価には不向きである。これらの問題を解決するために、走査プローブ顕微鏡用のカンチレバー上にナノプローブを複数集積化することにより微小領域の物性評価用の新たなプローブを開発した。

集束イオンビームリソグラフィ技術を駆使することにより、4本のナノスプリング付きのカーボンプローブ（直径約 100nm）を幅 40 μ m の Si カンチレバー上に集積化した。集積化ナノプローブを走査プローブ顕微鏡上に搭載することにより、接触力を制御して薄膜を破壊することなく導電性の評価が可能である。このプローブを用いて酸化膜付きの Si 基板上的薄膜(Si、ナノカーボン)の電界効果特性を付加的な電極を形成することなく計測出来た。また、カンチレバー先端の Pt 電極をイオンビームエッチングにより 2 分割することによりナノギャップ電極を作製した。30nm 程度の電極間隔の電極対の作製が可能であった。このプローブを用いて半絶縁 SiC 基板上的グラフェン薄膜の導電性像取得に成功した。電極間のナノギャップに印加電界が集中するため導電率像の分解能はナノオーダーと高い。この集積化ナノギャップ電極プローブを用いて、グラフェンナノ構造での閉じ込め効果の観察やグラフェン薄膜の基板効果による局所的な導電性変調の観察が可能となった。

「FT-IRによる表面化学構造解析」

高萩隆行

広島大学

IRは分子振動による双極子モーメントの変化に起因して赤外線が吸収される現象を利用して分子の結合状況を検出するバルクの分光分析法である。コンピュータによるデジタル処理の進歩で、1970年代からフーリエ変換を取り入れてFT-IRに発展した。FT化により検出感度が革新的に向上したことと、新しい検出手法が開発されたことによって、表面科学分析にも応用できる表面感度となり、現在では表面化学構造解析法の代表選手の一つとなっている。IR法を用いた表面化学構造解析法として最もよく使われる手法は、全反射吸収測定法（ATR法）と高感度反射法（RAS法）である。

ATR法では赤外線に透明で屈折率の高い物質で出来たプリズム（IRE）内に入射した光が、プリズム内で全反射すると、エバネッセント波が波長の $1/10$ 程度相手側の物質内に染み出す現象がある。プリズム内で全反射した赤外光を取り出して分光すると、プリズムに接した表面の赤外吸収スペクトルを得ることが出来る。ATRは検出深さは数100nm程度で、他の表面分析手法と比較して検出深さが非常に深く、一般的な概念では表面分析手法とは言い難い。しかしながら、特別な試料構成の場合にはSiやGe基板表面に吸着した1nm以下の極薄膜のスペクトルを得ることが出来ることから、結果的には化学構造に関する情報を豊富に含む非常に有益な表面科学分析手法となっている。

RAS法は金属表面の吸着物質の赤外スペクトルを検出する方法として開発されたものである。金属表面に低入射角（ $5-10^\circ$ ）で入射した赤外線が金属で反射されてくる成分を分光検出する方法である。入射赤外線は偏光子により、入射面に対して垂直（S偏光）と平行（p偏光）の2つの成分に分けられる。p偏光では入射光と反射光がほぼ同位相となり強い定在電場が生じて表面吸着種と強く相互作用する。これを利用して表面吸着種の赤外スペクトルを得ることが出来る。RAS法を応用するためには対象基板が金属のような高反射率物質であることが必須である。

「XAFS 測定の実際」
本間徹生
高輝度光科学研究センター

X 線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)法は、物質を構成する特定の元素の内殻電子が X 線を吸収し、その X 線エネルギーによって、外殻の空軌道に遷移したり、イオン化準位以上の連続体に遷移したりすることにより得られる X 線吸収スペクトルを測定する分析手法である。XAFS 分析によって、特定の原子の電子状態(価数)、局所的な対称性(配位数)、近接元素との結合状態(乱れ：デバイ因子)などの局所構造情報が得られる。元素選択的な局所構造情報が得られることから、材料の特性と強い相関が期待される元素に注目した分析が可能となり、家庭用製品から工業用の材料まで多種多様な材料分析に活用されている。例えば、化学合成などに使用される触媒、照明やディスプレイに使用される発光材料において、その特性を担う微量成分として添加された元素の分析に威力を発揮する。触媒では、担体上に数十から数百個のクラスターサイズとして存在するナノ粒子の化学状態分析には必須の分析ツールとなっている。また、分析する材料の状態としては、結晶・アモルファス状態を問わない。様々な形態(固体、液体、気体)の材料を分析することが可能である。更に、リチウムイオン電池や自動車触媒など実際の使用条件下における材料の変化を観察することも可能である。XAFS 分析において、一般的にはバルクの情報が得られるが、材料の表面近傍、界面の状態などの部分的な情報を得ることも可能である。これらの分析が可能となるのは、その測定法の多様性にある。硬 X 線における XAFS 測定法には、原理的に透過法、蛍光法、転換電子収量法がある。時分割 XAFS 測定の方法としては、Quick-XAFS(QXAFS)法、Dispersive-XAFS(DXAFS)法がある。更に、最先端の分析手法として、薄膜試料などの表面から深さ方向における状態の違いを観測する深さ分解 XAFS 法などがある。これらの XAFS 分析手法について紹介する。

「半導体界面の電気特性を支配する物理現象」

奥村次徳
首都大学東京

半導体デバイスにとって、界面の果たす役割はバルク以上に本質的であるといっても過言ではないだろう。半導体界面として、金属-半導体、半導体-半導体、および絶縁体-半導体界面の3つが重要である。ここで採り上げる金属-半導体界面は、デバイスの心臓部と回路とをつなぐインターフェイスとしての電極として働き、すべてのデバイスに不可欠な要素である。本講演では、金属-半導体界面の電気特性を支配する基礎的な物理を整理するとともに、実際にその特性を測定・評価する際に遭遇する具体的な課題についても触れる。

半導体電極はオーミック電極とショットキー電極に大別されるが、まず、実用的な観点に経って各電極に求められる要件と、その特性を実現するための基本的な考え方について触れる。両者に共通する最重要事項は「ショットキー障壁高さ (SBH)」の制御である。しかしながら、実用上重要な半導体材料においては、電極金属の種類（仕事関数）によらず、SBH の値がほとんど変化しないという実験事実がある。これは、界面フェルミ準位の「ピニング」と呼ばれており、まず、これを説明する主要なモデルについて述べる。特に、半導体表面の禁制帯中に連続的に導入される電子状態と電荷中性準位 (CNL) について説明する。さらに、金属-半導体界面の化学反応やボンドとの関係についても触れたい。

次に、ショットキー障壁高さの電氣的評価法について述べる。金属-半導体界面における伝導機構と電流-電圧特性の関係について、高濃度ドーピング領域における理想特性からのずれについて考察する。また、電流-電圧 (I-V) 測定、容量-電圧 (C-V) 測定、内部光電子放出 (IPE) 測定の組み合わせにより、電極形成プロセスに伴う半導体表面付近の変成層、電極界面の面内不均一性などの影響をある程度推定できる可能性についても触れる。

「光電子測定と仕事関数・バンドアライメント評価」

吉武道子

物質・材料研究機構

仕事関数は、電子デバイスにおける半導体-電極界面のショットキーバリア高さや電界効果トランジスタにおける動作電圧など、電子が関わる様々な現象に影響を与える重要なパラメータである。近年では、固体電解質電池などにおいても、電極の仕事関数の影響が取り沙汰されるようになってきている。

試料に光を照射して、光電効果により試料表面の外に放出される電子（＝光電子）を計測することで、試料の仕事関数や、電極のフェルミ準位と半導体・絶縁体の価電子帯との間のエネルギー位置関係（＝バンドアライメント）を評価することができ、その電気特性を推定することができる。

光電子を用いた仕事関数測定には、①入射する光のエネルギーを変化させて、放出される電子の数を電流として計測する方法（光電子収量法と呼ばれる）と、②単色光を入射して放出される電子のエネルギー分光を行う方法（光電子分光法と呼ばれる）の2種類が有る。

講演では、まず、仕事関数という、物質に固有ではなく表面に依存した物理量が何を表すものなのか、界面を形成したときに、仕事関数が界面両側の材料のバンド位置関係とどのように関係するのかなど、仕事関数を評価する意味について述べる。次に、仕事関数を光電子により測定する方法の原理、評価ノウハウを含む測定・評価の実際、測定の拡張としてのバンドアライメント評価について述べる。最後に、光電子測定によるバンドアライメント評価と電気特性評価との関係などについて述べる。

「ESR/EDMR 測定と界面構造解析」

梅田享英

筑波大学

電子スピン共鳴分光（Electron Spin Resonance: ESR）は、界面構造を調べるプローブの1つとして知られている。それは Si-SiO₂ 界面準位の起源（P_b センターと呼ばれる一連のダングリングボンド欠陥）を明らかにした有名な成果があるためだと思われる。しかしながら元々は、ESR はナノ構造や界面構造を調べるプローブとしては適していない。なぜなら ESR は、数 mm 角の大きな試料全体をマイクロ波を使って測るためである。試料へのマイクロ波の侵入深さや侵入位置は制御できないため、ナノ構造や界面構造を調べるのに重要な深さ分解能や面内分解能を ESR はもたない。それにもかかわらず、それらの試料に対して「ESR を使うことができないか？」と期待するケースが少なからずある。ESR には他の分光法では得られない、結晶欠陥や欠陥準位の起源を同定する能力があるためである。この能力は、ESR スペクトルが結晶欠陥や欠陥準位の波動関数に極めて敏感に反応することに由来する。本基礎講座の前半では、ESR スペクトルから結晶欠陥の波動関数のどのような情報が分かるのかについて取っ掛かりとなる基本事項を整理して説明したいと思う。

さて、以上のように ESR による観察に期待を寄せたものの、残念ながら、プローブとしての分解能の無さに適用を断念することもよくある。例えば、量子井戸構造や太陽電池セルのように何層にもわたる積層構造の中の活性層や界面部分の評価したいとか、作り込まれたシリコン微細トランジスタのゲート酸化膜界面やジャンクション部分のみを評価したいなどといった時に、通常の ESR は全く無力である。しかし、そのような試料に対しても ESR を測る方法がある。電流検出型の ESR、あるいは Electrically Detected Magnetic Resonance (EDMR) と呼ばれるもので、試料に流した電流に含まれるスピン依存電流成分を通して ESR 信号を検出する方法である。EDMR では電流を流した部分だけを測定することになるので、測りたい部分にのみ電流を流せば上記のような試料でも測ることが原理的に可能である。また、非常に小さい試料でも測ることができた実例があるので、感度的なポテンシャルも高い。本基礎講座の後半では、筆者が実際に EDMR を様々な試料に使った経験を基に、ESR とはかなり異なった EDMR 分光独自の基本技術や注意点について紹介したいと思う。