

平成 30 年 9 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04675

研究課題名(和文) ガス環境下で表面構造の動的解析が可能な反射高速電子回折装置の開発

研究課題名(英文) Development of an environmental reflection high-energy electron diffraction apparatus for in-situ surface structural analysis under gas pressure

研究代表者

中原 仁 (Nakahara, Hitoshi)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：20293649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ガス環境下における結晶表面の構造解析を目的として、二段レンズを有する差動排気システムを入射側と出射側に装備した環境反射高速電子回折(ERHEED)装置の開発(装置設計、製作および評価)を行った。開発した装置の動作検証を行った結果、出射側レンズシステムの調整には課題が残ったが、入射側のレンズシステムは設計通り機能し、従来の数十倍のガス圧力でRHEEDロック測定ができることを実証した。本装置を用いることで、化学気相成長中や気相触媒反応中の表面構造など従来手法では困難であった反応表面の動的構造解析ができるようになり、新奇材料開発に寄与するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：An environmental reflection high-energy electron diffraction (ERHEED) apparatus with 2-stage lens and differential pumping system on both of incident and exit sides were developed, which is aimed to analyze surface crystalline structures under gas pressure. The exit side lens system could not operate properly, however, incident side lens system worked as designed and it was demonstrated that the developed ERHEED can obtain beam rocking patterns in gas atmosphere that is more than one order of higher pressure than conventional differential pumped RHEED system. With this new equipment, in-situ structural analysis of the reacting surfaces such as chemical vapor deposition and catalytic reaction becomes possible. Thus it is expected to be contribute to the development of novel materials.

研究分野：表面物理

キーワード：反射高速電子回折装置 表面構造解析 気相成長 触媒反応

## 1. 研究開始当初の背景

化学気相成長 (CVD) は、近年注目されているグラフェンや化合物半導体薄膜の作製方法として広く使われており、トポロジカル物質や新奇デバイスの製造には欠かせない手法である。また、気相触媒反応やセンサ表面でのガス吸着など気体と固体表面で生じる化学反応は広範な応用分野と密接に関わり合っている。すなわち、気相-固体表面の反応過程を動的に観察・構造解析することは、結晶工学や反応化学における学術的な興味にとどまらず、新材料・新触媒の開発にとって極めて重要である。

反射高速電子回折 (RHEED) は、高速 (10~30 keV) 電子線を試料表面すれすれで入射させて結晶表面からの電子回折を得る分析手法である。このとき電子線の入射視射角を変化させて得られる RHEED 強度 (ロッキング曲線) を解析することで、結晶表面構造が解析できることは広く知られている。電子線を用いる RHEED には真空が必須であるため、ガス雰囲気下で RHEED を行うことを目的に、電子銃部を差動排気する汎用的な RHEED 用電子銃が従来から市販されている。しかしながら、従来法ではガスによる電子線の散乱を最小限とするためには差動排気オリフィスを試料近傍に配置する必要があり、結果として電子線の入射視射角は電子銃と試料の機械的な配置で決まってしまう。構造解析に用いるロッキング曲線を得るためには  $5^\circ$  程度の角度範囲を  $0.05^\circ$  以下の分解能で視射角制御する必要があり、真空容器内に配置した試料をこのような精度で高速駆動することは容易ではない。電磁偏向であれば、高速高精度に視射角制御できるが、この場合はオリフィス-試料間距離として  $300\sim 400\text{ mm}$  は最低でも必要となる。一方出射側に着目すると、RHEED の回折波は  $10^\circ$  以上の広がりを持っており、また、パターンを観察するために  $200\sim 300\text{ mm}$  程度のカメラ長を要する。入射側と合わせると試料室真空度の中で  $600\text{ mm}$  程度の距離を電子が通過することになるが、例えば  $10\text{ keV}$  の電子の酸素ガスに対する平均自由行程は  $1\text{ Pa}$  で  $600\text{ mm}$  程度であるため、従来法では  $1\text{ Pa}$  を超えるガスを導入しながら RHEED 観察することは極めて困難である。我々が単純な差動排気を用いた従来法でガス中 RHEED 観察を試みているが、観察可能圧力上限が  $0.1\text{ Pa}$  であることに加え、構造上の制約からロッキング測定も行うことはできていない。

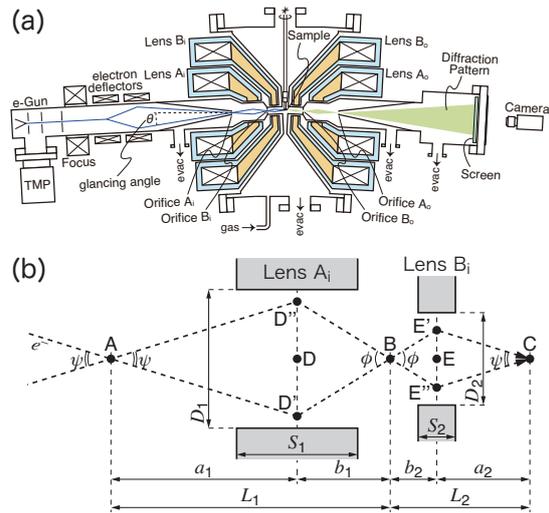


図 1: (a) 開発した環境 RHEED 装置の概略図。(b) 入射部におけるレンズ動作の詳細図。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、数十~ $100\text{ Pa}$  程度の圧力で動作し、ガス環境下における結晶表面の構造解析 (ロッキング曲線の計測) が可能な RHEED 装置 (環境 RHEED) の開発を行うこととした。電子の平均自由行程を考えると、この圧力下で RHEED 観察するためには電子線が試料室を通過する距離は数  $\text{cm}$  以下となる設計が必要である。また、一段の差動排気では通常 3 桁程度の差圧しか確保できないため、電子銃を駆動可能な  $10^{-4}\text{ Pa}$  に保つためには 2 段の差動排気が必要となる。この課題を解決するために、入射側と出射側の両方で使用可能な 2 段のオリフィスと 2 段の収束レンズを有する差動排気機構を新規に考案した。考案した装置の具体的な動作概念は下記に示すが、本研究では、考案したシステムを実際に製作してその機能を実機検証するとともに問題点を洗い出し、今後の機器開発につなげることが目標である。

## 3. 研究の方法

本研究において開発する部分は電子偏向系、レンズ系、作動排気系の部分であり、電子銃やスクリーン、計測系は既存のものを用いる。具体的な装置設計は研究代表者が行い、装置製作は主に名古屋大学の技術部において行った。また、装置開発と並行して環境 RHEED 計測に適した材料系の一つであるガス雰囲気下でのグラフェン成長の基礎実験を行っており、これらは研究分担者の協力の下に進めた。

#### 4. 研究成果

まずは、本研究で開発した環境 RHEED 装置の動作概念を簡単に説明する。図 1(a) の左側が電子銃(入射側)、右側がスクリーン(出射側)となっており、中央部に試料が置かれている。本装置は試料前後の入射側と出射側にそれぞれレンズ A とレンズ B で構成された二段の磁場レンズシステムが配置されており(図中の下付き 'i' と 'o' はそれぞれ入射側、出射側に対応)、図に示した位置に 2つの差動排気用オリフィス A/B が置かれている。電子源から出た電子線は収束コイルを通過した後、二段の偏向コイルを用いてオリフィス  $A_i$  に対して入射視射角  $\theta$  が与えられる。オリフィス  $A_i$  を通過した電子線はレンズ  $A_i$  によってオリフィス  $B_i$  に導かれ、オリフィス  $B_i$  を通過した電子線はレンズ  $B_i$  によって試料上に導かれる。

図 1(b) は入射側のレンズシステムの動作の詳細図で、A/B/C の各点がオリフィス  $A_i$ 、オリフィス  $B_i$ 、試料に対応している。A 点に対して異なる角度  $\psi$  をもって入射した 2本の電子線の軌跡が図中点線で示してある。レンズ  $A_i$ 、 $B_i$  の主点をそれぞれ D 点、E 点とした時、A~E の各点の幾何学的配置が  $a_1 : b_1 = a_2 : b_2$  となるように設計すると、試料位置 C において 2本の電子線は C 点と同じ角度  $\psi$  で交わる。すなわち、オリフィス  $A_i$  に対して電子線をロックングすれば、試料面上で同じ角度でロックングすることになる。電子レンズとしては静電レンズと磁場レンズの両方が使用可能であるが、本装置ではガス中での放電リスクを勘案して磁場レンズを用いた。しかしながら、磁場レンズは収束とともに回転を伴うため、これをキャンセルするために 2つのレンズ A/B に大きさが等しく向きが逆となる起磁力を与えるよう設計した。以上のような設計を施すことで、二段の差動排気を介して電子線のロックングを自在に行えるレンズシステムを構築した。レンズの相反定理により出射した電子は入射側と逆のトレースを通ることになり、入射側同様に二段の差動排気を介してスクリーンに RHEED パターンを投影することが可能である。

本装置の動作でもう一つ注目すべき点は、ガス分子によって散乱された電子はレンズの収束条件を満たさず出射側のオリフィスを通ることができないということである。この結果、散乱によるバックグラウンドの増加を押さえることができ、散乱による回折強度低下を生じて

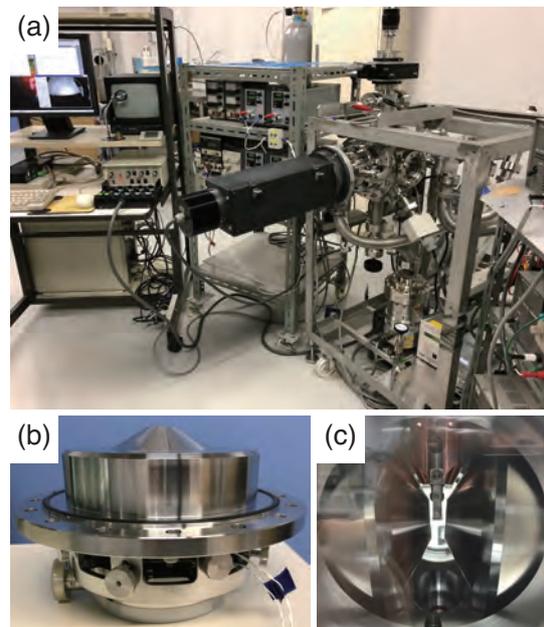


図 2: 本研究で開発した環境 RHEED 装置。(a) 全体写真、(b) 二段レンズ・差動排気部、(c) 試料台近傍。

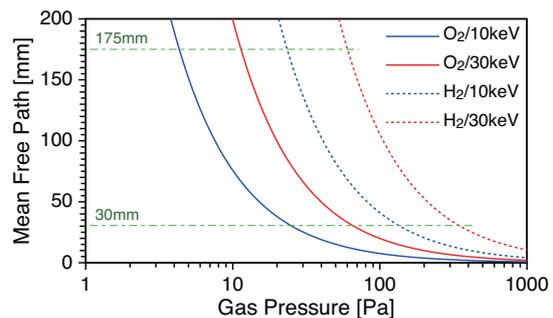


図 3: 10 keV および 30 keV の電子線の、酸素及び水素に対する平均自由行程の圧力依存性。

も観察への影響を最小限に留めることが可能である。

図 2 は本研究で製作した環境 RHEED 装置の写真である。差動排気に用いたオリフィスは A 部は  $\phi 0.1$  mm、B 部は  $\phi 0.3$  mm で厚さ 20  $\mu$ m の SUS 製単孔メッシュであり、電子銃室、中間室、試料室をそれぞれ独立したターボ分子ポンプで排気している。入出射の両側にレンズシステムを装備した状態で電子線が試料室を通過する飛程(オリフィス  $B_i$ -オリフィス  $B_o$  間距離)は 30 mm である。

図 3 は酸素および水素に対する電子の平均自由行程の計算値である。このグラフから、上記の飛程は入射電子のエネルギー 10~30 keV に対して酸素であれば 25~66 Pa、水素であれば 137~350 Pa における平均自由行程に相当すること

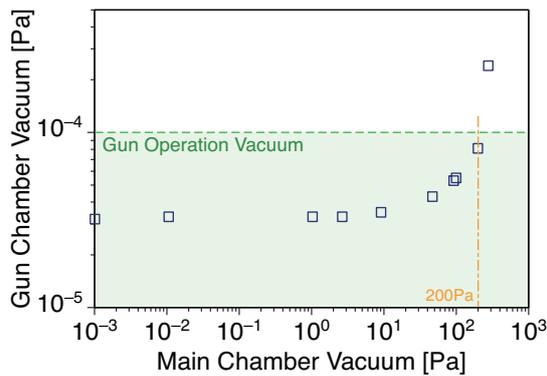


図4: 試料室真空度に対する電子銃真空度。導入ガスは大気である。

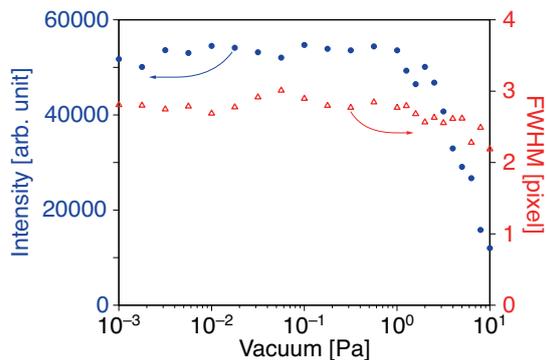


図5: ダイレクトスポットの強度及び半値幅の試料室圧力依存性。導入ガスは大気である。

がわかる。

偏向コイルやレンズシステムの調整作業は両側のレンズシステムを装備した状態では行えないため、まずは偏向コイルのみ、偏向コイルと入射側レンズシステム、システム全体の順で調整を行っている。入射側レンズシステムのみを装備した場合の電子線が試料室を通過する飛程は 175 mm となる。図3から、この飛程は 4.3~11 Pa(O<sub>2</sub>)、23~60 Pa(H<sub>2</sub>) における平均自由行程に相当することがわかる。

次に、作成した環境 RHEED 装置の評価結果について述べる。まず、二段差動排気的能力を評価するため、試料室に大気を導入しながら電子銃室の真空度を計測した(図4)。電子銃の真空度は試料室真空度 1 Pa 程度から上昇をはじめが、200 Pa 以下であれば熱電子源の動作範囲である 10<sup>-4</sup> Pa を超えないことがわかった。

図5は入射側のみ差動排気・レンズシステムを設置した状態(電子線の試料室内飛程は 175 mm)で、10 keV のダイレクトスポットの強度及び半値幅の試料室圧力依存性を測定した結果である。スポットの強度及び半値幅は、測定したスポッ

トの縦および横方向プロファイルを平均し、ガウス関数でフィッティングした結果から得ている。図からわかるように、スポットの強度は 1 Pa 程度から減少し始め、6 Pa で概ね半分になっている。一方、半値幅は高圧側で若干の減少が見られるものの、大きな変化は見られない。酸素と窒素に対する電子の平均自由行程はほぼ等しいため、図3の酸素の平均自由行程(10 keV)を参照すると、平均自由行程 175 mm に対応する圧力は 4.3 Pa であり、ほぼ計算値から予測される値と実験結果は一致している。このとき、半値幅に変化が見られない理由は、平均自由行程と飛程が同じオーダーの際に見られる Oligo 散乱で説明することができる。Oligo 散乱領域では散乱されない粒子は元のプロファイルを保ったまま検出器まで到達し、散乱された粒子は半値幅を大きく増加させるとともに強度が著しく低下する。本実験では主ピーク強度がオーバーフローしないようにカメラ感度を設定しているため、散乱されてテールとなった散乱強度は計測できていない。このため、主ピークが単に強度減少したように観察されたと考えられる。また、主ピークも低強度側が足切りされている可能性が高く、強度低下と共にピークの先端部だけで半値幅を評価するようになった結果、半値幅が漸減しているものと思われる。後述するように、本研究終了時点では出射側レンズシステムを所望の条件で駆動することができておらず、入出射ともレンズシステムを入れた状態でのスポット強度や半値幅のガス圧依存性は計測できていない。しかしながら、計算による予測とほぼ同じ圧力までスポット強度計測が可能であることが確認されたので、入出射ともにレンズシステムを装備した状態(電子線の飛程 30 mm)であれば酸素で 70 Pa 程度、水素であれば差動排気の限界である 200 Pa まではガス導入して RHEED 観察できるものと考えられる。

図6に入射側レンズシステムのみを装備した状態で計測した RHEED ロッキングパターンを示す。用いた電子線は 15 keV、試料室の真空度は 10<sup>-4</sup> Pa 台後半である。基板はフラッシングで表面酸化膜を除去した Si(111) 表面である。得られたパターンの解析から、二段レンズシステムを介した電子線ロッキングは正しく行っており、少なくとも入射側に関しては差動排気と電子線ロッキングが両立できることを実証した。現時点では偏向コイルの調整を手動で行っているため、連続的に角度を変えながら RHEED パターン計測するには至っていないが、外部制御

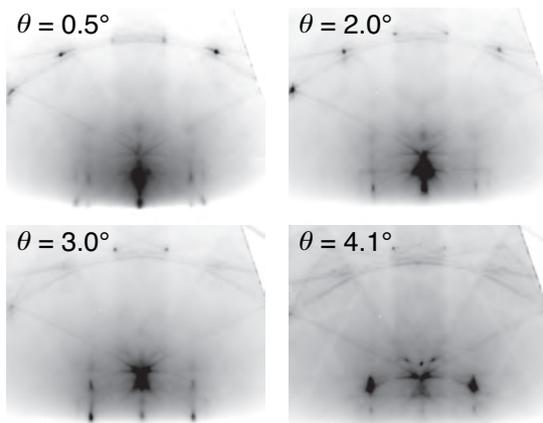


図 6: 入射側レンズシステムのみで計測した RHEED ロッキングパターン。

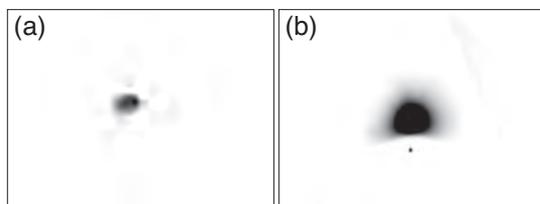


図 7: 入出射ともにレンズシステムを搭載した状態で計測した RHEED 図形。

できる電源と制御用 PC を準備できれば、圧力上限に制約があるものの入射側のレンズシステムのみでもガス環境下での表面構造解析は可能であると考えられる。

最後に、出射側レンズシステムを導入した場合の RHEED 図形計測結果を示す。図 7 はその結果であるが、(a) と (b) にそれぞれ回折スポットやダイレクトスポットとおぼしきスポットは観察されるものの、残念ながら RHEED 図形と呼べる状態ではない。図 7(b) の状況 (シャドウエッジの下方にダイレクトスポットがある) から、少なくとも二段レンズによる磁場レンズの回転効果のキャンセルは設計通り機能しているように見える。また、観察範囲がスクリーン全体ではなく狭い円内に限定されていることから、レンズの収束位置がオリフィスの穴に正しく位置していないと考えられる。おそらくはレンズの軸調整が正しくできていないか、レンズの球面収差の影響でパターン全体をオリフィス位置に収束できていない可能性が高い。当初計画より部品製造が大幅に遅れたため、組立・調整に十分な時間が確保できず、出射側レンズシステムの調整には課題を残す結果となった。

以下は本研究のまとめである。

- 1) 本研究代表者が考案した二段レンズを有する差動排気システムを入出射の両側に配置した環境 RHEED システムを開発した。
- 2) 差動排気は設計どおり機能し、200 Pa のガス導入でも電子銃を駆動できることを確認した。
- 3) 電子線の強度と半値幅の試料室圧力依存性を計測し、電子線の飛程が計算から予測される電子の平均自由行程と同程度となる圧力以下であれば、RHEED スポット強度測定が問題なく可能であることを実証した。
- 4) 入射側レンズシステムを介した電子線ロッキングが可能であることを実証した。
- 5) 出射側レンズシステムは調整を十分に行うことができず、設計通りに機能させることができなかった。
- 6) 入射側レンズシステムのみであっても、従来より 10 倍以上高いガス圧力下で RHEED ロッキング曲線の計測が可能であり、成長表面や反応表面の構造解析に使用可能な環境 RHEED システムを構築することができた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件、全て査読あり)

- 1) C.X. Wang, H. Nakahara and Y. Saito, “*In Situ Study on Oxygen Etching of Surface Buffer Layer on SiC(0001) Terraces*”, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **15** (2017) 13–18.
- 2) C.X. Wang, H. Nakahara and Y. Saito, “*In situ SEM/STM Observations and Growth Control of Monolayer Graphene on SiC(0001) Wide Terraces*”, Surf. Interf. Anal. **48** (2016) 1221–1225.
- 3) H. Nakahara, S. Fujita, T. Minato and Y. Saito, “*In-Situ RHEED Study on Graphene Growth During Chemical Vapor Deposition*”, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **14** (2016) 39–42.

[学会発表] (計 12 件)

- 1) 水野 悠也、伊藤 誠一郎、堀部 真史、中原 仁、齋藤 弥八 「極希薄酸素エッチング処理した SiC 上グラフェンナノリボンの電気伝導特性」第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2018, 早稲田大学).

- 2) 堀部 真史、伊藤 誠一郎、水野 悠也、中原 仁、安坂 幸師、齋藤 弥八「4 探針法による SiC 基板上グラフェンナノリボンの電気伝導特性の評価」第 17 回日本表面科学会中部支部学術講演会 (2017, 名古屋大学).
- 3) 中原 仁「グラフェン成長その場観察 –CVD 法・SiC 熱分解法–」第 5 回「次世代デバイス実現に向けた先端二次元物質の物理と化学」研究会 (2017, ウィンクあいち).
- 4) H. Nakahara, Y. Horio and Y. Saito, “*Development of an Environmental RHEED and its Applications to CVD Growth Monitoring*”, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 2017 (2017, Kauai).
- 5) H. Nakahara, C.X. Wang and Y. Saito, “*SEM/STM/RHEED Study on Graphene Growth and Oxygen Etching on 6H-SiC(0001) Surface*”, Symposium on Surface and Nano Science 2017 (2017, Furano).
- 6) 王 辰星、中原 仁、齋藤 弥八 “*In situ Study on Selective Oxygen Etching of Buffer Layer on SiC (0001) Terraces*” 2016 真空・表面科学合同講演会 (2016, 名古屋国際会議場).
- 7) C.X. Wang, H. Nakahara and Y. Saito, “*Fabrication of Graphene Nanoribbons at Step Edges of SiC (0001) by Selective Oxygen Etching of Buffer Layer on Terraces*”, Seventeenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (2016, Vienna).
- 8) H. Nakahara and S. Fujita and T. Minato and Y. Saito, “*In-situ RHEED Study on CVD Growth of Graphene*”, International Symposium on Carbon Nanotube in Commemoration of its Quarter-century Anniversary (2016, Tokyo).
- 9) H. Nakahara and S. Fujita and T. Minato and Y. Saito, “*In-situ RHEED Study on Graphene CVD Growth on Metal Catalysts*”, Symposium on Surface and Nano Science 2016 (2016, Furano).
- 10) 藤田 宗太朗、湊 拓郎、中原 仁、齋藤 弥八「その場反射高速電子回折を用いたグラフェ

ン触媒化学気相成長の研究」2015 真空・表面科学合同講演会 (2015, 筑波国際会議場).

- 11) C.X. Wang, H. Nakahara, K. Asaka and Y. Saito, “*In situ SEM/STM Observations and Growth Control of Monolayer Graphene on SiC (0001) Wide Terraces*”, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 2015 (2015, Matsue).
- 12) H. Nakahara, S. Fujita, T. Minato and Y. Saito, “*In-situ RHEED Study on Graphene Growth during Catalytic Chemical Vapor Deposition*”, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 2015 (2015, Matsue).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：差動排気機構を有する反射電子回折装置

発明者：中原 仁、堀尾 吉巳

権利者：名古屋大学、大同大学

種類：特許

番号：特開 2017-010618

出願年：2015 年

国内外の別：国内

〔その他〕 (計 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中原 仁 (NAKAHARA HITOSHI)

名古屋大学大学院・工学研究科・助教

研究者番号：20293649

### (2) 研究分担者

堀尾 吉巳 (HORIO YOSHIMI)

大同大学・工学部・教授

研究者番号：00238792

齋藤 弥八 (SAITO YAHACHI)

名古屋大学大学院・工学研究科・教授

研究者番号：90144203