

談 話 室

超伝導体薄膜の断面 TEM 観察

富 田 雅 人

NTT 電子応用研究所 〒180 東京都武蔵野市緑町 3-9-11

(1989 年 2 月 18 日 受理)

Cross-Sectional TEM Observation of
Superconductor Film

Masato TOMITA

NTT Applied Electronics Laboratories
3-9-11, Midoricho, Musashino-shi, Tokyo 180

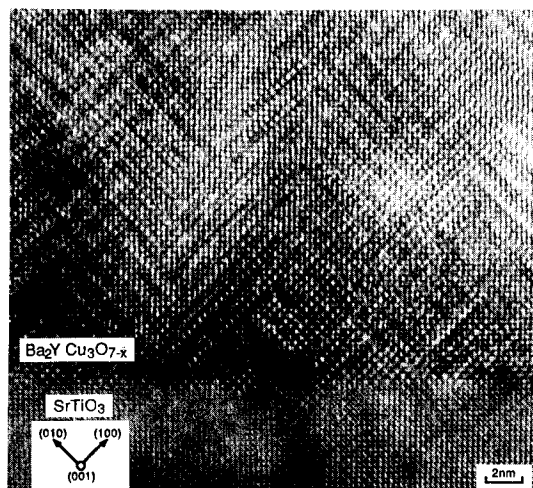
(Received February 18, 1989)

高温超伝導の研究では、構造解析のために、早くから TEM が使われていました。TEM では仕事の大半を観察用の試料作りに費やすことがよくあります。これは、試料の観察したい部分を、電子線が透過できるだけの薄さにしなければならないからです。高分解能観察用試料では、少なくとも数十 nm 以下の厚さで、数百 nm 四方の観察領域を確保しなければなりません。材料作りに携わっている研究者からは、できるだけ速く正確な情報（それは、その装置で得られるトップデータとは限らない）が要求されます。特に高温超伝導の研究は一日を争う過熱ぶりでした。TEM の場合、それは、観察に適した試料作りに要する時間をいかに短縮できるかにかかっています。ここでは、高温超伝導体薄膜の断面観察用の試料作りで、私の経験している問題点について述べたいと思います。

TEM の観察用試料の作製法には、目的に応じて様々な方法が工夫されています。超伝導体に限ると、ほとんどがつぎの2つの方法でしょう。第1は乳鉢で粉にした中から薄い破片を抽出する方法、第2は砥粒研磨とイオンエッチングを組み合わせる方法です。（最近、バルク試料では化学研磨した例も報告されています。）第1の方法は試料作りは簡単ですが、観察時の方位合わせが難しく、また、破壊されやすい粒界の構造は観察できません。基板と数 μm の膜を同時に薄くする必要がある断面 TEM 観察では、第2の方法に頼らざるをえないのが現状です。この方法は、Si や GaAs の半導体薄膜や超格子の断面観察については確立しており、最も汎用性の高い方法と言えます。それでも超伝導体の場合にはいくつかの問題があります。

その問題の第1は、この材料が水で相変化を起こすため水分を避けなければならないことです。切断や砥粒研磨に使う水は、シリコン系のオイルなどで代用できます。エッチングが終わるとすぐに電子顕微鏡にセットして真空中に保管するようにしていますが、移動する際にどうしても空気中の水分に曝すことになります。また、水を含むアルコールや、水滴が付きやすいアセトンは洗浄用溶媒として使わないようにしていますが、その他の溶媒でも水分の影響が無視できるかどうかは、観察したい構造によっては検討を要します。次の問題はイオンエッチングによる損傷です。低加速電圧では研磨時間がかかるので、通常は3～4 kV 以上の加速電圧で荒く研磨し、仕上げ研磨で数百～1 kV にするなどの工夫をしています。また、液体窒素で冷却しながらエッチングすれば、この損傷はある程度抑えることができます。しかし、XPS で調べると、1 kV で加速した Ar イオンでも表面の構造は変化しています。表層の損傷は、常に起こっているもので、注意しなければなりません。最後の問題は、基板の材質によるものです。超伝導の薄膜では基板として MgO や SrTiO₃ などのイオン結晶が使われます。これらは、硬くて脆いために、切断や砥粒研磨によって Si の場合のように薄くできません。また、透明なために、研磨している部分の厚さを透過光の色で判断できないことです。以上のようにいくつか問題はあるありますが、注意を払えばとにかく断面観察用試料を作ることができます。ち密で結晶性がよい膜ほど TEM 観察用試料としても良いものが得られます。

断面 TEM でわかることは、膜の結晶性、粒径や欠陥の深さ方向分布、膜と基板の界面の中間相、エピタキシャル成長のようすなどです。私が観察した BYCO/

Cross-Sectional TEM of Ba₂YCu₃O_{7-x}/SrTiO₃

SrTiO₃の薄膜で、基板の3つの〈100〉軸に平行に、結晶粒のc軸が成長した結晶構造がありました*。これは、断面 TEM だから比較的簡単に発見できたといえます。最初にこの像を見たときは、試料作製の artifact ではないかと考えました。X線回折でも調べましたが、極微量しか含まれず、基板と格子定数が殆ど同じなので結論がでませんでした。結局、製膜時の RHEED 観察で、この構造が確認されてはっとした覚えがあります。この場合結果的には正しかったわけですが、一般的に言って処理を施した試料には何らかの変化を生じていると考えるべきです。得られた結果は、別の試料作製法か分析手段でクロスチェックしないと誤った結論を導きかねません。

最近では電界放射型電子銃を持つ高分解能 SEM が開発され、ナノメートルの分解能の観察がごく容易にできるようになりました。これを使えば、破断面を観察すればよいので試料を薄くする必要がなく、試料作りに殆ど

時間がかかりません。また、処理による損傷も少なくできます。SEM ですから結晶性の直接的な評価は TEM のようにはできませんが、晶癖などの観察から、かなりのことがわかります。材料の全体像を掴むためには SEM の方が適した場合があることを付け加えておきます。

断面 TEM の有用性が認められ、多くの材料の分析に使われるようになったこともあり、TEM の試料作り専用の装置も市販されるようになりました。例えば、くぼみ状に砥粒研磨できるディンプリングマシン、あるいは液体 Ga イオン源で1 μm 程度の径のイオンビームをつくり、狙った微小部のエッチングができる装置などです。しかし、各材料に適した接着剤や砥粒の種類、あるいは膜厚の測定方法など、まだまだ、優秀な技術者のテクニックやノウハウに頼っており、誰でもが使える技術とはなっていません。TEM は、ミクロ構造が調べられる有力な手段の1つとして、これからも益々利用されるでしょう。この分解能を十分に生かすために、超微細加工技術や LSI プロセス技術などを応用した、より高度な試料処理装置や技法の開発が望まれます。

* M. Tomita, T. Hayashi, H. Takaoka, Y. Ishii, Y. Enomoto and T. Murakami: J. J. A. P. 27 L 636 (1988).

Bookstand

表面・薄膜分子設計シリーズ [5]

表面・高分子と静電気

日本表面科学会編 村田雄司 著

共立出版(株) B6判 109頁 1,200円

静電気ほど身近に経験し、ほとんどの人が一度はその話を聞いたことがある現象を扱う分野は、現代科学の中で多くはない。本書では“なぜ静電気が発生するか”について、これまでの知識が要領よくまとめられており、簡単な電磁気学と物性の知識を出発点として分かりやすく解説されている。

科学にとって実在表面の静電気の問題は最も古いものの一つであり、電子写真などは静電気の積極的応用として広く使われている新しい技術の分野の一つであるにもかかわらず、物質の帯電の機構については明らかではない。高分子の帯電では高分子の柔軟性・接触と摩擦、化学的構造、電子構造などが複雑に絡み合っており、正に境界領域と言える。いくつかの相矛盾する結果も提示されているが、これは帯電現象が実在表面を対象にしていることと理想的な高分子表面の定義の困難さを示していると思われる。本書のように、物質の帯電について明らかになりつつあることとともに、矛盾する実験結果を示して静電気発生の問題点を挙げていることは、謎解きとしても読者を刺激する。この分野でも応用に関連する技術的ノウハウの多くは公表されていないのであろうが、これからが面白くなりそうな分野である。

また主要な論文が採録されていることと平易な記述により、静電気に多少とも関連する分野を志す研究者にとって参考になるであろうし、専門を異にする者にとっても読み易く興味深い本となっている。多くの電磁気学の教科書の冒頭を飾る一見簡単そうな現象が、実際は難しくしかも興味ある問題を含んでいることに認識を新たにした次第である。

(太田英二)