

■S2 群 (ナノ・量子・バイオ) - 4 編 (ナノ加工・計測技術)

---

### 3 章 ナノ計測技術——ナノプローブ以外

**【本章の構成】**

- 3-1 電子顕微鏡を用いたナノ計測
- 3-2 放射光を用いたナノ計測
- 3-3 イオンを用いたナノ計測

## ■S2 群-4 編-3 章

### 3-1 電子顕微鏡を用いたナノ計測

#### 3-1-1 透過電子顕微鏡

##### (1) 概説

(執筆者：高井義造) [2009年10月受領]

透過電子顕微鏡は、開発されて既に3四半世紀が経過しているが、今なお重要関連技術が精力的に開発されており、顕微鏡法 (Microscopy)、回折法 (Diffractionmetry)、分光法 (Spectroscopy) という三つの機能を究極的に高めることで、ナノテクノロジー、ナノ計測の分野において極めて重要なツールとして活用されている。透過電子顕微鏡の最大の特徴は、何といてもその優れた空間分解能にある。空間分解能は、近年の装置の高精度な機械的・電気的安定化技術や、高干渉電子源の開発、収差補正技術の実用化等により、今や 0.05 nm に迫ろうとしている。また、この高い分解能で局所領域の元素分析や電子状態分析が可能になりつつある。

透過電子顕微鏡には、大別してレンズ結像型 (TEM: Transmission Electron Microscope) と走査型 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) の2種類があり、エネルギーのそろった干渉性の高い照射電子ビームが使用される。TEM では平行に照射された電子波を使用し、試料により弾性散乱された電子波をレンズで結像して拡大像を得る。低倍から高倍に至る幅広い倍率でテレビレート程度の時間分解能を有する動画像を容易に取得することが可能である。また同時に、透過電子顕微鏡が有する回折法の機能を併用して、ナノメートル領域の結晶構造を解析することができる。一方、STEM では試料面上に細く絞られた電子ビームが利用され、これを走査させながら透過してきた電子線強度や回折した電子線強度をシグナルとして画像を取得する。そのため、観察のための時間分解能は、電子ビームを走査するのに要する時間によって決まることになるため、TEM に比べて一般に劣る。しかしながら、収束した電子ビームを利用しているという特徴から、局所領域の元素分析や電子状態分析を同時に実施することが可能であり、分光法としての機能を最大限に生かすことができる。また、TEM と STEM の二つの方式を同時に実現できる透過電子顕微鏡も開発されている。両者の手法で得られた画像は、相反定理 (Reciprocity law) により、一般にお互いに等価であることが示されているが、STEM ではレンズ結像を行わないために、高角度に散乱された非干渉性電子も像形成に有効利用することが可能であり、原子番号に依存した原子レベルの高分解能像を得ることができる。

現在、電子顕微鏡の機能を更に高度化させるため、高時間分解能観察を実現するパルス電子源の開発や、磁氣的構造を解析するためのスピン偏極電子源の開発、多様な環境下での電子顕微鏡観察を実現する環境対応電子顕微鏡の開発、電子位相板の開発、収差補正電子光学系の開発、3次元計測技術の開発、高画素数単電子検出型ディテクタの開発などの要素技術開発が行われている。そしてこれらの技術開発により、電子顕微鏡の応用範囲は更に大きな広がりを見せようとしている。本節ではその中から特に注目される技術として、収差補正技術、環境制御下のその場観察技術、並びに電子線トモグラフィによる3次元観察技術の三つの話題を取り上げて紹介する。

## (2) 収差補正技術と単原子レベル計測

(執筆者：高井義造) [2009年10月 受領]

電子顕微鏡の空間分解能は対物レンズの球面収差によりこれまで大きな制限を受けてきたが、多くの研究者の努力により、ようやく球面収差の補正が可能な時代を迎えることとなった。

球面収差の影響を補正する方法には大別して二つの方法がある。一つはドイツの研究者達の長年の努力により完成した方法で、1998年に報告された M. Haider 達の研究により一躍注目を浴びることとなった<sup>1,2)</sup>。Haider 達の方法では、対物レンズの球面収差は結像光学系に組み込まれた二組の6極補正子により電子光学的に補正され、高い分解能が達成されると同時に高い S/N 比での観察が実現できる。ただし、球面収差が完全にゼロになると合焦点位置で試料の構造情報を有する位相コントラストが消失することになるため、実際の観察時には、わずかに球面収差を残存させたり、わずかな焦点はずれ量を与えることによって位相コントラストを観察している。同様に、走査型電子顕微鏡にも球面収差補正電子光学系が開発されている<sup>3)</sup>。この場合は球面収差補正電子光学系を照明系に組み込むことで、より細く収束した電子ビームを形成する。その結果、空間分解能が向上するとともに、原子レベルの分解能で組成や電子状態の解析が可能となる。電子光学系を利用した収差補正に関する基礎研究や実用化研究において、これまで日本は欧米に後れを取った感があったが、現在日本発の技術開発も精力的に進められており今後の進展が大いに期待される。

もう一つの球面収差補正法は、複数枚画像を用いた波動場再構成処理による方法である。1960年代後半の Schiske の提案に始まり<sup>4)</sup>、コンピュータ技術の発展による後押しを受けて、様々な方法が提案されてきた<sup>5-8)</sup>。これらの方法では球面収差によって乱された情報が画像処理技術により元に戻される。したがって、電子顕微鏡のレンズ自体から実際に球面収差を取り除いているわけではないため、電子光学系を利用した球面収差補正技術とは一線を画している。波動場再構成法の最大の特徴は、球面収差を補正するだけではなく、振幅を変化させる成分(透過能が変化する成分)と位相を変化させる成分(屈折率が変化する成分)を合焦点位置で分離して観察することが可能な点である。そのため、電子の多重散乱効果が無視できるような理想的な条件では、像コントラストから組成情報や厚み方向の原子の個数を判別する能力をもっている。また、各種収差量が計測できればザイデルの5収差のすべてを補正することが可能である。

電子光学補正系による球面収差補正技術と波動場再構成技術は、ともに収差を補正して分解能を向上させることを目的としているが、これら二つの技術はお互いに補完する技術として発展することが望まれる。以下に球面収差補正電子顕微鏡によるいくつかの観察例を示し、原子構造解析がこれまで以上に高い精度で実施できるようになったことを紹介する。

図 3・1 は、イットリウム原子を添加元素として加えたアルミナ界面の原子配列構造を球面収差補正 STEM で観察した結果である<sup>9)</sup>。この映像は高角度に散乱された電子を用いて画像化する HAADF-STEM 法 (High-Angle annular dark-field STEM) と呼ばれる手法により撮影された。重原子の方が軽原子に比べて高角度に散乱される電子線量が多いため、この手法では重原子であるイットリウムの原子位置がより明るく再生されることになる。球面収差補正されていない STEM では、電子ビームを原子オーダーまで絞ることが難しいため、単原子レベルの分解能を実現することは難しかった。しかしながら、球面収差補正され原子レベルに収

束された照射ビームを利用することで、添加元素として加えたイットリウム原子が結晶粒界に規則的に析出していることが見事に示されている。現在、このような原子レベルの界面構造がセラミックスの電氣的、機械的性質に大きく関与していることが明らかになれつつある。

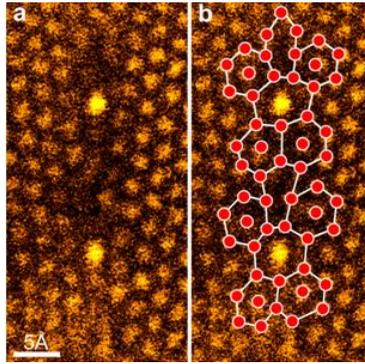


図 3・1 イットリウム原子を添加したアルミナ界面の球面収差補正 HAADF-STEM 像<sup>9)</sup>

図 3・2 は、シリコン結晶中のドーパント原子 (Sb) を球面収差補正 STEM で観察した例である<sup>10)</sup>。シリコン結晶のダンベル型の原子配列が解像され、どの原子コラムに不純物原子があるのかがとらえられている。また連続観察によりアンチモン原子が原子コラム間を移動する様子も観察されている。球面収差補正が実現されるまでは計算機シミュレーションでしか再現できなかったことが、球面収差補正電子顕微鏡の出現により、高い S/N 比で不純物原子を検出できるようになり、原子 1 個単位の挙動が明らかになりつつある。これらの実験結果は、実用材料においても原子構造の単原子レベルでの評価が可能になったという点で極めて重要な成果であるといえる。

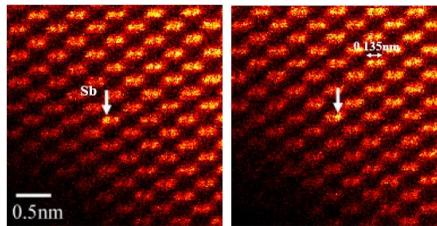


図 3・2 シリコン結晶中に含まれるドーパント原子 (Sb) の球面収差補正 HAADF-STEM 像<sup>10)</sup>

図 3・3 は単層カーボン・ナノチューブ内にガドリニウム内包フラーレンが閉じこめられたサンプルを波動場再構成して観察した位相像と振幅像である<sup>11)</sup>。ここでは、焦点位置を変化させて撮影した 256 枚のスルーフォーカス TEM 像を利用して再生されている。原画像シリーズには球面収差の影響が含まれているため、ガドリニウム原子の確認が難しいが、球面収差が補正された位相像においては、矢印で示した三つのフラーレン内にガドリニウム単原子

が内包されているのがはっきりと確認できる。波線の矢印で示したフラーレン内には明点状のコントラストは観察されないが、フラーレン内部が全体的に明るくなっており、動き回るガドリニウム原子が含まれていることが確認されている。一方球面収差補正した振幅像において、フラーレン内のガドリニウム単原子の位置が黒点として現れている。これは、わずか1個の原子であっても、重原子であれば電子波の振幅を変える成分を存在することを実験的に示す結果であり、像コントラストから組成に関する情報が得られる可能性を示唆している。

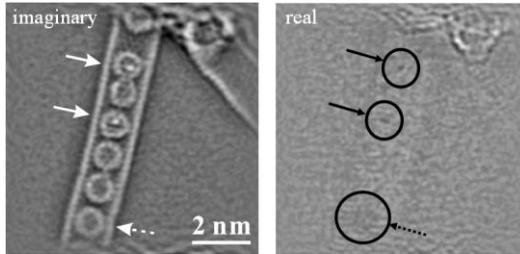


図 3・3 ガドリニウム単原子を内包したフラーレンの波動場再構成像<sup>11)</sup>

球面収差補正電子光学系を搭載した STEM を利用した最近の研究成果において、STEM 像と同時に二次電子や反射電子を利用して描画した SEM 像の中に、結晶格子像や単原子像が現れていることが明らかにされた<sup>13)</sup>。図 3・4 は非常に薄いカーボン膜上に保持された酸化ウランのナノ結晶を撮影した結果である。SEM 像は STEM 像に比べて信号量が少ないため S/N 比があまり良くないが、明らかに原子配列に対応した結晶格子像が観察されていることが分かる。更に小さな円で示されているようにウランの単原子像も解像されていることが分かる。c 図と d 図は単原子像と思われる 50 個のスポットを抽出し、それらを積算平均した画像である。SEM 像においても 0.1 nm の分解能が達成されていることが確認できる。球面収差補正技術が今後も様々な新しい局面を切り開いていく能力を有していることを示す好例である。

球面収差補正に引き続いて検討されているのが、色収差の補正である。色収差は電子顕微鏡で伝達し得る最大の空間周波数（情報限界）を制限している主要因であるため、色収差を補正することで更に分解能を向上させることが可能になる。最初のトライアルはエネルギーフィルタを用いてエネルギーの揃った電子ビームのみを利用することで行われた。色収差が補正されたとはいえませんが、エネルギーがそろっているため可干渉性が増し、分解能が向上した。現在は、色収差補正電子光学系の開発が続けられており、まもなく最新の研究成果が報告されることになるであろう。一方、波動場再構成法においても、対物レンズに等しい角度で入射する二つの電子波の干渉は色収差の影響を受けないという色消し結像条件を利用することで色収差の影響を軽減した結像法が提案されている。色収差を除去したわけではないが、色収差の影響を受けない干渉項を利用して波動場再構成を実行するため、達成される分解能は球面収差によって制限されていた分解能を上回ることができると期待されている。

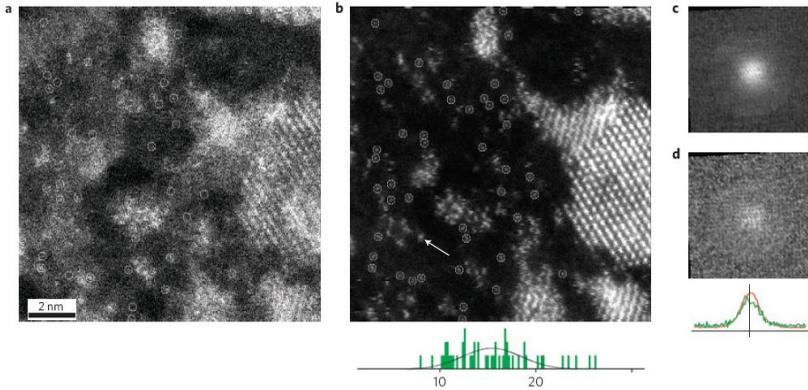


図 3・4 球面収差 STEM により同時取得された SEM 像 (a, d) と ADF-STEM 像 (b, c) <sup>12)</sup>

### ■参考文献

- 1) M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius and K. Urban K, "J Electron Microsc., vol.47, p.395, 1998.
- 2) M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban, "Nature," vol.392, p.768, 1998.
- 3) O.L. Krivanek, N. Dellby and A.R. Lupini, "Ultramicroscopy," vol.78, p.1, 1999.
- 4) P. Schiske, "Proc. 4th Eur. Reg. Conf. EM," Rome, p.145, 1968.
- 5) T. Ikuta, "J. Electron Microsc.," vol.38, p.415, 1989.
- 6) D. Van Dyck and M. Op de Beeck, "Proc. XIIth Int. Congress on Electron Microscopy," vol.1, p.26, 1990.
- 7) T. Kawasaki, Y. Takai, T. Ikuta and R. Shimizu, "Ultramicroscopy," vol.90, p.47, 2001.
- 8) L.J. Allen, W. McBride, N.L. O'Leary and M.P. Oxley, "Ultramicroscopy," vol.100, p.91, 2004.
- 9) J.P. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, N. Shibata, W.Y. Ching, T. Yamamoto and Y. Ikuhara, "Science," vol.311, p.212, 2006.
- 10) J. Yamasaki, H. Sawada, E. Okunishi and N. Tanaka, "Proc. of IMC," vol.16, p.629, 2006.
- 11) Y. Takai, T. Tsuji, H. Chikada and M. Taya, "Appl. Phys. Lett.," vol.89, no.25, p.253106, 2006.
- 12) Y. Zhu, H. Inada, K. Nakamura and J. Wall, "Nature Material," vol.8, p.808, 2009.

### (3) 環境制御下でのその場観察

(執筆者：竹田精治) [2008年12月受領]

通常の透過電子顕微鏡 (TEM) では、高真空の試料室にある試料を観察する。しかし、物質に関する科学、工学及び産業では、真空中よりも、気体や液体の中での物質の構造・特性評価を求められることが多い。更に、物質の合成は、気体や液体の中でなされることが圧倒的に多く、そのプロセスの解析のためにも、気体や液体の中にある試料を、その場観察するための環境制御型透過電子顕微鏡 (EnvironmentalTEM, 略して ETEM) が必要となり開発された。

通常の TEM では、電子源の電子銃から、像を形成する多数の磁場レンズ、試料室、そして像を記録するカメラに至るまでの電子線通路は高真空中に排気される。仮に気体分子が残留すれば、強電界の電子銃内部では、気体分子の電離と、引き続き放電が発生し、また電子線の通路では、電子は気体分子により散乱され像質が著しく劣化する。気体圧力が高ければ、

電子はカメラにまで到達できない。液体中に試料を保持する場合も、飽和蒸気圧の気体による影響が生じ、更に、液体自体によっても電子は著しく散乱される。ETEM では、TEM の内部は高真空に保ちながら、しかし、試料の周囲には、電子が散乱によって散逸しない程度の気体あるいは液体を満たす必要がある。従来、開発されてきた ETEM の方式は大別して以下の 2 通りである(図 3・5)。気体や液体を閉じ込める試料室は、環境セル (Environmental cell, 略して E-cell) とも呼ばれる。

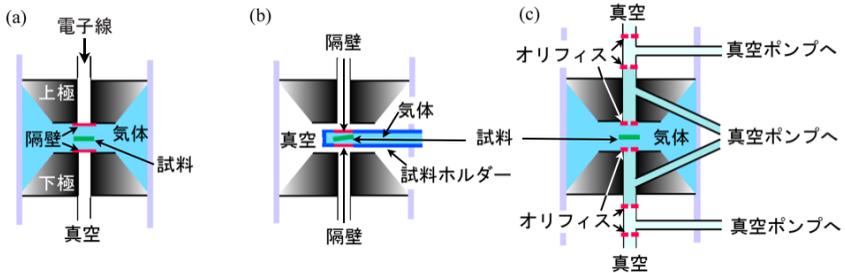


図 3・5 主要な ETEM の方式 (参考文献 1)及び、その引用文献を参照)。

各方式を TEM の対物レンズ(磁場レンズ)の上極と下極に囲まれた領域に模式的に示した。

(a)鏡体に隔壁を設けた方式、(b)試料ホルダーに隔壁を設けた方式、(c)差動排気方式。

第一の方式は、薄い隔壁を利用して試料周囲に気体や液体を閉じ込める方式(隔壁方式)である。隔壁として、カーボン薄膜などが用いられる。隔壁方式には、鏡筒内に隔壁を固定する方式と、鏡筒は通常の TEM と同一として、サイドエントリー方式の試料ホルダーに隔壁を設ける方式がある。第二の方式では、電子線通路に沿って、試料室の上下に一对のオリフィス(orifice)を配置して、試料室からオリフィスを通して漏れ出る気体を強力な真空ポンプで排気する(差動排気方式)。複数対のオリフィスを配置すれば、試料室から遠ざかるに従って、気体の圧力を徐々に低下させることができ、電子銃などを高真空に保つことができる。二つの方式を比較すると、気体圧力を高めたり、液体を封じ込めるためには隔壁方式が有利である。しかし、隔壁により電子が散乱されるため、像質の低下が生じる。万一、観察中に隔壁が破壊した場合への対策も必須である。一方、差動排気方式では、隔壁による像質の低下はない。更に、試料周囲の空間は、通常の TEM と同程度に確保できるので、ETEM 観察に、種々の特性測定を組み合わせることなども可能となる。しかし、差動排気のための特別な真空排気系を別途 TEM に組み込む必要がある。また、気体の圧力を高めることには構造上、限界がある。現時点で、2500Pa 程度の気体(例:窒素ガス)を試料周囲に満たして、電界放射型の電子銃を備えた ETEM により像を観察することができる<sup>2)</sup>。よって、観察の目的に応じて、二つの ETEM 方式のいずれかを選択することになるが、最近では、試料にガスを噴射する方式のサイドエントリー試料ホルダーも開発されて、ETEM 方式についての選択の幅が広がっている。

ETEM を使用すれば、通常の TEM では観察できない物質の動的な挙動、例えば、固体表面と気体の反応、原料気体の分解による固体生成プロセスを、TEM 本体の備えている高い空

間分解能と時間分解能で観察できる。最近では、触媒作用をもつ金属ナノ粒子が気体中で形状変化する過程、原料ガスが分解してカーボンナノファイバやカーボン・ナノチューブが成長する過程が ETEM により観察されている(例: 図 3・6)。ETEM を利用したその場観察は、ナノテクノロジー・材料分野、環境・エネルギー分野など様々な分野で今後の応用が期待できる。

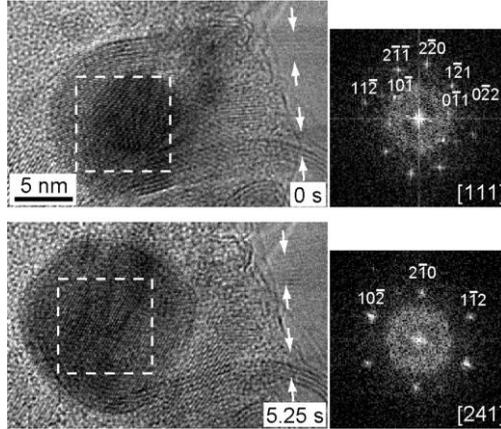


図 3・6 ETEM による観察例。

カーボンナノチューブ (CNT) の成長プロセスの原子スケールその場観察 (参考文献 3)より)

#### ■参考文献

- 1) H. Yoshida and S. Takeda, "Image formation in a transmission electron microscope equipped with an environmental cell," *Phys. Rev.*, vol.B72, no.195428, pp.1-7, 2005.
- 2) 吉田秀人, 竹田精治, "高圧力・高分解能タイプの環境 TEM の開発と応用," 顕微鏡, vol. 43, no.1, pp.20-23, 2008.
- 3) Hideto Yoshida, Seiji Takeda, Tetsuya Uchiyama, Hideo Kohno, and Yoshikazu Homma, "Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles," *Nano Letters*, vol.8, pp.2082-2086, 2008.

#### (4) 3次元トモグラフィ

(執筆者: 鷹岡昭夫) [2009年2月 受領]

トモグラフィ(断層撮像法)はX線CT(コンピュータトモグラフィ)をもとにする手法であるが、3次元ナノ構造の観察を目的として電子顕微鏡にも適用できる。この電子線CTの先駆者は、英国ケンブリッジMRC研究所のA. Klugのグループであり、1968年にT4フェージ鞭毛の螺旋構造の再構成像を発表した<sup>1,2)</sup>。また、ドイツミュンヘンMax-Planck研究所のW. Hoopのグループは、蛋白結晶を構造解析するため3次元逆格子空間での構造因子から立体構造を求め、その後、対称性の乏しい物体へ手法を進歩させた<sup>3)</sup>。従来、電子顕微鏡での観察は薄い切片を用いた2次元像であったが、電子線CTの開発により、ウイルスや蛋白質

などの生体マクロ分子，細胞オルガネラ，微粒子などを含む複合材料，ポリマー，集積デバイスなどの3次元構造解析に適用されるようになった。

**CTの原理：**図3・7に2次元モデルを示す．通常扱う3次元物体では，紙面の上下に2次元モデルが積層された形状となる．(a)に示ように，角度 $\theta$ をパラメータとして物体 $f(x,y)$ を平行投影し，広い角度範囲から投影データを集積する．得られた投影像群 $Rf(l,\theta)$ から(c)に示すように逆投影 $R^{-1}(Rf(l,\theta))$ を行い，物体の像を再構築する．数学用語では投影をラドン変換と呼び，記号 $R$ で表す．投影に含まれる画像情報は物体の透過率を投影方向に積分した値であり，投影方位の空間周波数成分を含まない．フーリエ（周波数）空間上で投影データを表せば，図3・7(b)に示すように原点を通る一本の直線上に存在する．投影群は放射状の線群となり，データ分布は中心領域（低周波成分）が密で周辺部（高周波成分）が粗となる．再構成時に重みやフィルタを作用させてこの不均等を補正する．

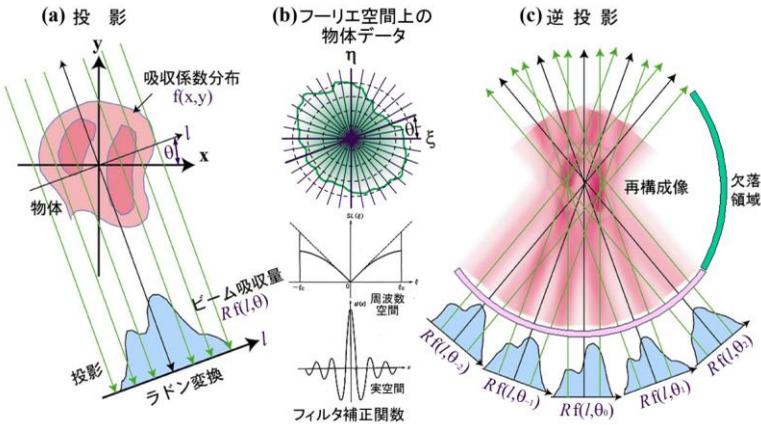


図3・7 トモグラフィの原理（2次元モデル）

再構成アルゴリズムにはフーリエ変換法と反復（級数展開）法がある<sup>4)</sup>．前者には，実空間でコンボリューションを用いて投影データをフィルタ補正して逆投影する方法（filtered back projection）と，フーリエ空間上のデータ（図3・7(b)）を直交格子に配列し直しFFTで実空間に戻す方法がある．両者はWBP（weighted back projection）と呼ばれている<sup>5)</sup>．また，再構成した立体像を計算機上で再投影し，この値を計測した投影像と比較しながら修正し，収束するまで投影と逆投影を繰り返す方法がある．この反復法をR. GordonはART（algebraic reconstruction technique）と名付け<sup>6)</sup>，この収束条件を安定化した方法をP. Gilbertが提案し，SIRT（simultaneous iterative reconstruction technique）と名付けた<sup>7)</sup>．現在広く用いられているのはWBPとSIRTであり，前者は計算時間が短く，輪郭の鋭い像が得られる特徴をもつが，ショット雑音などの高周波雑音に弱い．後者は少ない投影枚数や欠落領域の存在に強い特徴を持つが，計算時間が長い．

**欠落領域：**試料の傾斜角を大きくすると、電子が切片試料中を通過する距離が増大し、あるいは、ビームが試料ホルダーの壁に遮られて投影像を撮影できない角度範囲が生ずる。これはフーリエ空間上にデータがない欠落領域を発生させ、欠落方向に再構成像の分解能が低下する。精度を上げるには欠落領域を小さくすることが重要であり、投影像シリーズは $\pm 60^\circ$ 以上の範囲を $1^\circ$ または $2^\circ$ 刻みで撮影する。欠落領域をなくすため、デバイス試料などでは収束イオンビーム（FIB）装置を用いて針状に加工する試みもある。

**電子顕微鏡：**電子線トモグラフィに、透過電子顕微鏡（TEM）、または、走査透過電子顕微鏡（STEM）が利用される。超高压電子顕微鏡は厚い試料に対して高い透過能を有し、良質な像が得られるため重用される。散乱コントラスト（Z-コントラスト）を利用する高角度散乱暗視野法（HAADF-STEM）は、試料傾斜角に依存する回折コントラストがなくなり、多結晶体を含むデバイス試料などで利用される。試料厚さと観察倍率は関連し、観察領域の一辺は厚さの2倍程度以上に設定する。投影像シリーズを自動撮影するには、試料傾斜に伴う像の逃げを小さくする必要があり、ユーセントリックホルダが開発されている。投影像の集積は、TEMでは高解像度の蛍光板とCCDカメラが、STEMではシンチレータと光電子増倍管が利用され、撮像とデータ転送の自動化が進んでいる<sup>8)</sup>。電子線CTの再構成精度に係わる要素として、投影シリーズ像間の座標合わせ（アライメント）があり、この精度を高めるため、直径5~50 nmの金コロイドが試料に添加される。

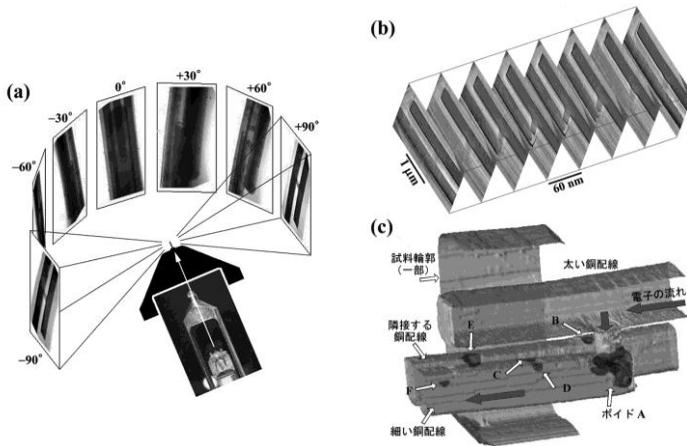


図 3・8 LSI 配線に発生したエレクトロマイグレーションボイドの立体観察

**応用例：**LSI デバイスの構造欠陥を観察し、体積を計測した例を図 3・8 に示す。(a)に示すように針状の試料を専用ホルダに固定し、 $\pm 90^\circ$ の範囲を $1^\circ$ 刻みで撮影した。得られた投影像シリーズをアライメントした後、WBP 法で再構成した断層像シリーズを(b)に示す。この 3 次元データを立体表示した銅配線の形状を(c)に示す。電子流によって配線中の原子が流され（エレクトロマイグレーション）空洞（ボイド）が発生する。電子流密度は太い配線から細

い配線への接続部で増大し、ポイドが成長して断線している。これらのポイドの体積は含まれる画素数から計測できる。

## ■参考文献

- 1) Frank J, "Electron tomography," chapter 1, Plenum Press, 1992.
- 2) DeRosier D. and Klug A., "Nature," vol.217, pp.130-134, 1968.
- 3) Hoppe W., "Ann. Rev. Biophys. Bioeng.," vol.10, pp.563-592.
- 4) Herman G.T., "Image reconstruction from projection" Academic Press, 1980.
- 5) Radermacher M. "Electron tomography," chapter 5, Plenum Press, 1992.
- 6) Gordon R. et., "J. Theor. Biol.," vol.29, pp.471-481, 1970.
- 7) Gilbert P., "J. Theor. Biol.," vol.36, pp.105-117, 1972.
- 8) Koster A.J., "J. Struct. Biol.," vol.120, pp.276-308, 1997.

## 3-1-2 走査電子顕微鏡

(執筆者：本間芳和) [2008年12月受領]

### (1) 概説

走査電子顕微鏡 (SEM) は集束した電子線 (0.1~30 keV) を試料表面で走査し、これによって表面から発生する低速の2次電子を検出し、走査に同期させて2次電子信号を画像として表示する方法である。簡便で、かつ高い空間分解能を有する手法として、各種試料の形状観察に広く用いられている。電子線を集束する対物レンズには、磁界を用いるものと静電界・磁界複合型のものがある。1 nm 以下の高い空間分解能を得る目的には、透過電子顕微鏡 (TEM) と同様に試料を磁極の間に設置するインレンズ型と呼ばれる SEM が用いられているが、試料サイズや試料の傾斜に制約を受ける。一方、数 nm 以下のサイズのナノ材料の観察では、高速の電子線では透過率が高いため、分解能が多少劣っても低速の電子線を用いる方が観察しやすい場合が多い。最近では、電界放出型電子銃の利用と集束光学系の進歩により、1 keV 以下の低速集束電子線を用いることができるので、ナノ構造の観察が容易になっている。ところで、SEM では、一般には表面を大気中にさらした試料を観察しているが、超高真空中で清浄な表面を観察すると、3-1-3 項の表面電子顕微鏡と同様、表面再構成層などの表面原子層に関係した像を得ることができる<sup>1)</sup>。超高真空 SEM は分子線エピタキシーなどの結晶成長手法との組合せにより、ナノ構造の形成過程観察に有用である。しかし、通常の真空雰囲気 SEM 装置を用いてもナノスケールの構造に関する多くの情報を得ることが可能である。

### (2) 走査電子顕微鏡を用いたナノ材料の観察

1 次元のナノ構造である原子ステップは結晶面間の段差であり、最小単位は結晶面間隔 (1 原子層あるいは1分子層) である。単層カーボンナノチューブ (CNT) はグラファイトシート1層 (グラフェン) が筒状になった物質で、直径は1 nm 前後である。これらは通常電子線の径よりも小さい構造であるので、二次電子の像形性の観点から興味深い対象である。

原子ステップの二次電子コントラストは、ステップ段差面に対する電子線の入射方向や検出器の方向の効果がマクロな段差面の場合と全く同様である<sup>2)</sup>。これは、段差面といっても、高さ方向には原子1個ないし2個で構成されることを考えると、驚くべきことである。この

コントラストは、原子ステップと広いテラスからなる試料さえ用意すれば、通常の SEM でも観察可能である。例として、超高真空中で清浄化した Si(111)表面を大気にさらしたあと、0.4 keV の低速電子線（垂直入射）で観察した像を図 3・9 に示す。この表面には三層と単層のステップがあり、0.31 nm の単層ステップも観察できている。最近では、大気中での高温酸化処理によりステップ・テラス構造を形成したサファイア基板が市販されており、そのような基板では図 3・9 と同様に原子ステップ像を得ることができる。なお、サファイア基板は絶縁体であるが、0.5 keV 程度の低加速電子線を用いれば、表面観察を容易に行うことができる。

電子線の径よりも細い CNT も画像化可能である。図 3・10 は、SiO<sub>2</sub> のメサ構造間に電線のように張っている単層 CNT（架橋 CNT）について、1 keV の電子線で得た像である。空間に線状の物体が存在すれば、その分だけ二次電子が余分に放出されるので、例え電子線の径より細い物体であっても明るい像として認識することができる。1 keV 以下の低加速では電子線の径が増大するが、二次電子収率が高まるため架橋 CNT 像が明瞭になる。当然ながら、CNT の径を評価することはできない。

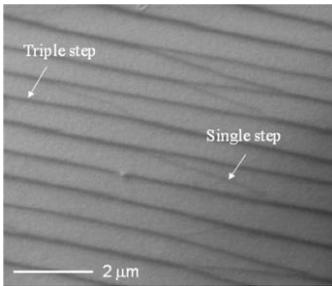


図 3・9 Si(111)表面の原子ステップ像  
電子線加速電圧：0.4 kV

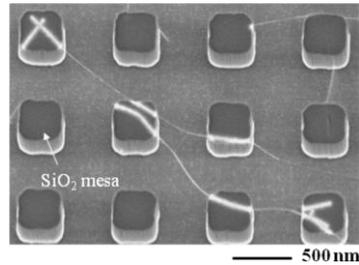


図 3・10 SiO<sub>2</sub> 上と架橋部の CNT 像  
電子線加速電圧：1 kV

ところで、図 3・10 の SiO<sub>2</sub> メサ構造の上部では CNT 像が架橋部よりも太くなっている。これは、SiO<sub>2</sub> 表面では二次電子放出による正の帯電のため二次電子強度が低下するのに対し、そこに CNT を通じて電子が供給されると、局所的に二次電子収率が増加するためである<sup>3)</sup>。すなわち、太い像は CNT 周囲の SiO<sub>2</sub> 表面の像で、その幅は電子線によって導電性が誘起される領域の大きさ（約 40 nm）に相当する。この現象により低倍率で単層 CNT を観察できる。

SEM はナノ粒子の観察にも有用である。図 3・11 は CNT の生成に用いる Co 触媒粒子の観察例である。化学気相堆積法（CVD）による単層 CNT の生成には 10 nm 以下のサイズの金属ナノ粒子が用いられている。図 3・10 と同様な SiO<sub>2</sub> メサ構造の上部では、二次電子像では正の帯電のために多くの Co 粒子が暗点として見えている。一方、CNT 近傍では、上述の理由により明点となっている。反射電子像では、原子番号が高いほど反射電子の収率が高いため、どの粒子も明るい点として見え、かつ、炭素からなる CNT はほとんどコントラストを示さないで、二次電子像では CNT に起因するコントラストに隠されていた Co 粒子も観察できる。なお、この架橋 CNT は束（バンドル）を形成しており、反射電子像で薄く観察される。

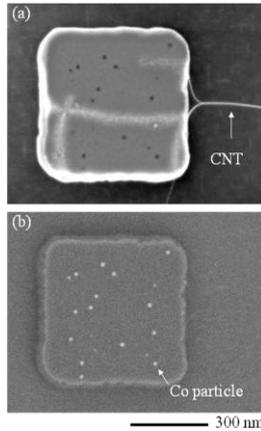


図 3・11 SiO<sub>2</sub> 上の Co ナノ粒子の(a)二次電子像と(b)高角反射電子像。  
電子線加速電圧：1 kV

### (3) 走査電子顕微鏡のナノ材料創製への応用

SEM を用いてナノ材料の形成過程をその場観察することは、ナノ材料の形成機構の解明や形成制御に有用である。ここでは、熱処理による Au-Si 島の自己組織化整列と、CVD による架橋 CNT の形成過程観察を紹介する。

リソグラフィを用いて 2 次的に配列した穴を形成した Si(111) 表面を超高真空中で 1200°C の高温で熱処理することにより、すり鉢状の形状を有する規則的な表面構造を得ることができる。この周期的な表面構造を利用して、Au-Si 島が自己組織化配列する過程をその場観察した結果を図 3・12 に示す<sup>4)</sup>。Au は Si 基板上で Au-Si 共合金を形成し融点が 360°C に低下する。このため、560°C で観察した(a)で見えている粒子は Au-Si の液滴である。この温度に保持すると特定位置の島だけが大きくなり、ほかの島は縮小していく(b)。これらの島は周期的な表面構造の中で等価な位置にあり、規則的な配列を示す。26 分の加熱によりほかの島はほとんど消滅し、規則的な配列の島だけが残る(c)。この液滴島の自己組織化整列は、液滴島の間で原子の放出・取込みが繰り返される過程で、エネルギー的により安定な液滴が残る現象として理解される。液滴の表面エネルギーと界面エネルギーの比率は下地表面の曲率により変化する。したがって、周期構造の中で液滴の全エネルギーを最小にする曲率をもつ部分で液滴が安定化され、規則的な液滴島が自己組織化形成される。

図 3・10 で示した架橋 CNT は基板との相互作用がないことから、単層 CNT 本来の物性を計測するのに適している。架橋構造は自己組織的に最近接構造間を結ぶように生ずる。その形成機構を解明するため、低真空対応の SEM 試料室に数十 Pa のエタノール蒸気を導入し、架橋構造の形成過程がその場観された<sup>5)</sup>。図 3・13 は、SiO<sub>2</sub> メサバタンを試料として約 700°C で 10 分間の CVD と高真空での SEM 観察を繰り返して得た像である。(a) で下側の柱から架橋 CNT (矢印) が伸び始め、(b) では更に長くなっている。(c) では伸長方向が変化し、最終的に上側の柱との間に架橋構造ができています。重要な点は、伸長方向が一定せず、途中で変化

することである。正方格子状に配列した構造物への架橋確率は、第2最近接（斜向かい）に比べ最近接間の方がはるかに高い。成長中の伸長方向の揺らぎが、最近接への高い架橋確率の原因である。これはまた、単層CNTの束の架橋構造が形成されやすい理由である。すなわち、一度架橋構造が形成されると、それに後から成長したCNTがまわりつき、束が形成される。

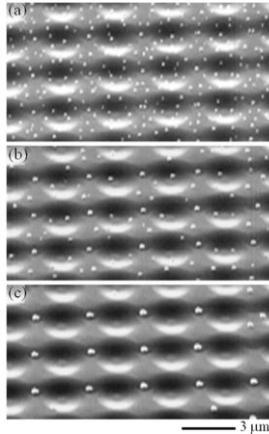


図 3・12 Si(111)表面での Si-Ai 液滴島の整列過程  
加熱時間：(a) 1 min, (b) 4 min, (c) 26 min

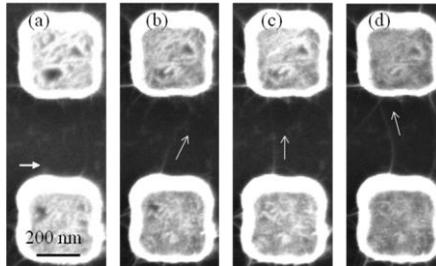


図 3・13 SiO<sub>2</sub>メサパタン間での架橋 CNT の形成過程  
成長時間：(a) 10 min, (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 50 min

### ■参考文献

- 1) 日本表面科学会編, “ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡,” 丸善, 2004.
- 2) Y. Homma, M. Tomita and T. Hayashi, “Atomic Step Imaging on Silicon Surfaces by Scanning Electron Microscopy,” *Ultramicroscopy*, vol.52, pp.187-192, 1993.
- 3) Y. Homma, S. Suzuki, Y. Kobayashi, M. Nagase and D. Takagi, “Mechanism of bright selective imaging of single-walled carbon nanotubes on Insulators by Scanning Electron Microscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol.84, pp.1750-1752, 2004.

- 4) Y. Homma, P. Finnie, T. Ogino, H. Noda and T. Urisu, "Aligned island formation using step-band networks on Si(111)," J. Appl. Phys. vol.86, pp.3083-3088, 1999.
- 5) Y. Homma, D. Takagi and Y. Kobayashi, "Suspended architecture formation process of single-walled carbon nanotubes," Appl. Phys. Lett., vol.88, pp.023115-1-3, 2006.

### 3-1-3 表面電子顕微鏡

(執筆者：安江常夫，越川孝範) [2009年2月 受領]

#### (1) 概説

表面電子顕微鏡には、電子ビームを走査して像を得る方法と拡大・投影して像を得る方法の2通りがある。前者の代表的なものが走査電子顕微鏡(本章3-1-2項参照)である。ここでは、後者の方法を用いる表面電子顕微鏡について述べる。この代表的なものが、低エネルギー電子顕微鏡(LEEM)と光電子顕微鏡(PEEM)である。LEEM・PEEMでは、表面の拡大投影像を直接得るため像の取得時間が短く、実時間での動的な観察が可能であるという大きな特徴を有している。また、表面から垂直に散乱・放出された電子を結像するため、像の寸詰まりがない。更に回折電子や光電子だけでなく、高エネルギーの電子、イオン、準安定原子などの照射によって放出される二次電子やオージェ電子、あるいは熱電子などを結像することも可能であり、その多機能性も大きな特徴となっている。

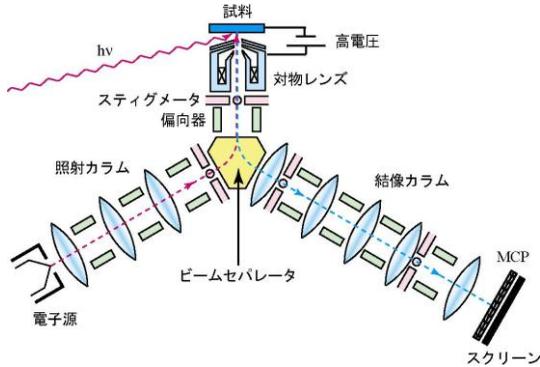


図 3-14 LEEM・PEEM 装置の電子光学系

図 3-14 に LEEM・PEEM の基本的な電子光学系を示す。試料と対物レンズの間には高電圧がかけられており、試料が電子レンズの一部となっている(カソードレンズ)。電子光学系は、大きく分けて入射電子ビームの照射カラム、散乱・放出電子を結像する結像カラム、及び両者を振り分けるビームセパレータで構成される。LEEM では電子源から放出された電子が照射カラム、ビームセパレータを通して試料に垂直に入射する。このとき、電子は試料と対物レンズの間で急激に減速される。試料で散乱された電子は、対物レンズとの間で再び加速され、ビームセパレータを通過して結像カラムで拡大投影され、マイクロチャンネルプレート(MCP)で増幅されて蛍光スクリーン上に像を形成する。それぞれのレンズの前には光軸調

整のための偏向器が取り付けられており、また非点収差を除去するためのスティグメータも取り付けられている。対物レンズの後焦点面にはアパーチャが挿入できるようになっており、結像させたい回折スポットが選択できる。透過電子顕微鏡と同様に(00)スポットを用いて結像すれば明視野像が、それ以外の回折スポットを用いて結像すれば暗視野像が得られる。一方、対物レンズの像面にアパーチャを挿入して視野制限をすることも可能で、局所領域(0.1~0.3 $\mu\text{m}\phi$ 以下)からのLEED図形を観察することもできる。PEEMの場合は、斜めから試料に紫外線やX線を照射する。放出された光電子のエネルギー分析を行って結像する場合には、結像カラムの途中にエネルギー分析器を挿入する。

現在、一般的に広く使用されている装置では、試料と対物レンズの距離が2~3mm程度であり、この間に20kV程度の電圧が印加される。試料は数kV/mm以上の高電界にさらされており、試料表面に凹凸が存在する場合には電界が一樣とならず像が歪んだり、放電が起こったりする。したがって、LEEM・PEEMの観察対象となる試料では平坦性が重要である。

次にLEEMのコントラストについて述べる<sup>1)</sup>。LEEM像で見られるコントラストとして、回折コントラストと干渉コントラストがある。回折コントラストは、先に述べた明視野像や暗視野像を得たときに見られるものである。干渉コントラストには、幾何学的位相コントラストと量子サイズコントラストがある。表面上のステップの上下のテラスで反射した電子波の間には、ステップの高さに依存した位相差が生ずる。これにより単原子ステップがコントラストをもって観察される<sup>2)</sup>。これが幾何学的位相コントラストである。また、量子サイズコントラストは、薄膜の上面で反射した電子波と基板との界面で反射した電子波の位相差により生ずる<sup>3)</sup>。

PEEMでは、用いる光のエネルギー(波長)により得られる情報が異なる。水銀ランプのような紫外線励起の場合には、主に仕事関数の違いによりコントラストが得られる。X線を用いる場合には内殻励起が起こり、元素マッピングや化学結合状態マッピングが可能である。

## (2) 表面電子顕微鏡を用いた表面ナノ観察

LEEM・PEEMは表面での動的過程のナノ観察に広く用いられている。紫外線励起のPEEMでは、Pt表面でのCOの酸化に対する触媒反応過程の観察がされており、特異なパターン形成が起こることが示されている<sup>4)</sup>。このPEEMによるパターン形成の直接観察をはじめとする触媒反応に関する研究成果により、Ertl教授が2007年のノーベル化学賞を受賞した。LEEM・PEEMによる表面ナノ観察は、基板上での金属、半導体ナノ構造、薄膜の成長過程だけでなく、ペンタセンなどの有機薄膜の成長過程についても行われている。また、一般に単結晶試料が観察対象になるが、鉄鋼材料における熱的な相転移過程や粒界のピンニングといった実用材料への応用も行われている<sup>5)</sup>。

ここでは、一例として水素終端したSi(111)上でのCuナノ構造の形成過程について述べる<sup>5)</sup>。図3・15は約380℃の水素終端Si(111)上にCuを蒸着したときのLEEM像である。被覆率が増加するとステップやドメイン境界に沿ってCuナノ構造が形成されていることがわかる。このCuナノ構造からのLEED図形では、入射電子のエネルギーにより回折スポットの位置が変化する。これはCuナノ構造がファセットを有していることを示している。LEED図形の解析の結果、Cuナノ構造は $\beta$ 相シリサイドであり、{554}ファセットをもつことが示されている。

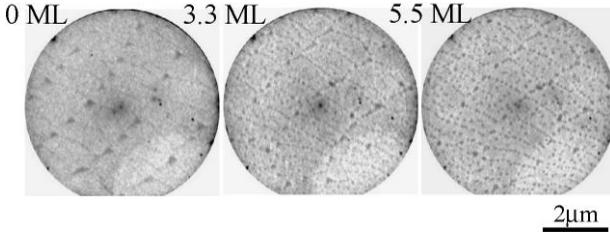


図 3・15 水素終端した Si(111)上での Cu ナノ構造の形成過程

### (3) 表面電子顕微鏡の新たな展望

LEEM・PEEM は上記のような特徴を有することから、表面や界面の研究分野で大きな注目を浴びている。しかし、空間分解能という点では透過電子顕微鏡や走査電子顕微鏡と比較して劣る。このため対物レンズの収差を補正し分解能を向上する試みが行われてきた。LEEM・PEEM では球面収差だけでなく色収差の補正も重要である。このため透過電子顕微鏡で広く用いられている多極子ではなく、ミラーコレクタを用いる場合が多い。図 3・16 はドイツの SMART プロジェクトで開発された LEEM・PEEM 装置の模式図である<sup>7)</sup>。試料から散乱・放出された電子はビームセパレータを通過した後ミラーコレクタに入り、収差補正してから再びセパレータにより結像カラムへと導かれる。現時点では LEEM のステップコントラストから 3.1nm の空間分解能を達成したとされている。これら以外に飛行時間型分析器を用いた収差補正の提案<sup>8)</sup>、焦点位置変調法による収差補正<sup>9)</sup>も報告されている。こうした技術によって収差補正を行う利点は、単に空間分解能向上だけに留まらない。球面収差を補正することにより、アパーチャ径を大きくすることが可能になり、信号強度の大幅な増大につながる。こうした観点から、収差補正を分解能向上ばかりではなく、現行の分解能を劣化させることなく信号強度を稼ぐという方向で応用する試みが主流になりつつある。

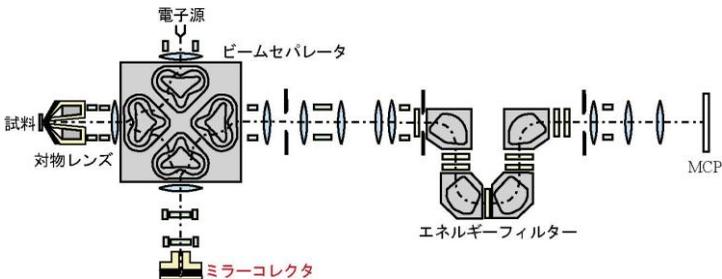


図 3・16 SMART プロジェクトで開発された LEEM・PEEM 装置<sup>7)</sup>

LEEM・PEEM のスピントロニクスの研究への応用も急速に進展している。LEEM・PEEM で試料の磁区構造を観察する方法は 2 通りある。一つは円偏向した放射光による磁気円二色性を用いるものである (XMCDPEEM と呼ばれる)。XMCDPEEM では円偏向のヘリシティに

よって吸収係数が異なることを利用して磁区構造の観察を行う。放射光のパルス性を利用して、XMCDPEEM 像のストロボ撮影を行い、高速の磁区構造変化の追跡も行われている。現時点での時間分解能として 15ps が達成されている<sup>10)</sup>。最近では、放射光だけでなくレーザーを用いた MCDPEEM も試みられており、磁区像が観察されるようになってきた<sup>11)</sup>。もう一つの方法は、スピン偏極電子ビームを用いるものであり、スピン偏極 LEEM (SPLEEM) と呼ばれている。これは入射電子と表面電子系間のスピン-スピン相互作用を利用したものである。一般に、スピン偏極電子源として GaAs カソードが用いられる。しかし GaAs カソードでは原理的にスピン偏極度が最高 50% にしかならず、通常は 20~30% の偏極度のビームを用いている。最近では歪み超格子を用いた高いスピン偏極度で、かつ高輝度のスピン偏極電子源の開発が行われており、90% 程度の偏極度が得られている<sup>12)</sup>。こうした高偏極・高輝度電子源の開発により、SPLEEM による実時間での磁区構造観察が可能となり、スピントロニクスにおける重要な計測技術としての発展が期待されている。

## ■参考文献

- 1) E. Bauer, "Low energy electron microscopy," Rep. Prog. Phys., vol.57, pp.895-938, 1994.
- 2) W.F. Chung and M.S. Altman, "Step contrast in low energy electron microscopy," Ultramicroscopy, vol.74, pp.237-246, 1998.
- 3) M.S. Altman, W.F. Chung, Z.Q. He, H.C. Poon and S.Y. Tong, "Quantum size effect in low energy electron diffraction of thin films," Appl. Surf. Sci., vol.169-170, pp.82-87, 2001.
- 4) H.H. Rotermund, W. Engel, M. Kordesch and G. Ertl, "Imaging of spatio-temporal pattern evolution during carbon monoxide oxidation on platinum," Nature, vol.343, pp.355-357, 1990.
- 5) T. Yasue, T. Koshikawa, M. Jalochowski and E. Bauer, "LEEM observation of formation of Cu nano-islands on Si(111) surface by hydrogen termination," Surf. Sci., vol.493, pp.381-388, 2001.
- 6) 林 俊一, 安江常夫, 越川孝範, E. Bauer, "LEEM による銅における動的挙動の観察," まてりあ, vol.44, pp.906-909, 2005.
- 7) R. Fink, M.R. Weiss, E. Umbach, D. Prikszas, H. Rose, R. Spehr, P. Hartel, W. Engel, R. Degenhardt, R. Wichtendahl, H. Kuhlbeck, W. Eriebach, K. Ihmann, R. Schlogl, H.J. Freund, A.M. Bradshaw, G. Lilienkamp, T. Schmidt, E. Bauer and G. Benner, "SMART: A planned ultrahigh-resolution spectromicroscope for BESSY II," J. Elec. Spectrosc. Rel. Phenom., vol.84, pp.231-250, 1997.
- 8) G. Schönense and H. Spiecker, "Correction of chromatic and spherical aberration in electron microscopy utilizing the time structure of pulsed excitation sources," J. Vac. Sci. Technol, vol.B20, pp.2526-2534, 2002.
- 9) T. Koshikawa, H. Shimizu, R. Amakawa, T. Ikuta, T. Yasue and E. Bauer, "A new aberration correction method for photoemission electron microscopy by means of moving focus," J. Phys.: Condens. Matter, vol.17, pp.S1271-S1380, 2005.
- 10) F. Wegelin, A. Krasnyuk, H.-J. Elmers, S.A. Nepijko, C.M. Schneider and G. Schönense, "Stroboscopic XMCD-PEEM imaging of standing and propagating spinwave modes in permalloy thin-film structures", Surf. Sci., vol.601, pp.4694-4699, 2007.
- 11) T. Nakagawa, T. Yokoyama, M. Hosaka and M. Katoh, "Measurements of threshold photoemission magnetic dichroism using ultraviolet lasers and a photoelastic modulator," Rev. Sci. Instrum., vol.78, pp.023907-1-5, 2007.
- 12) X. Jin, Y. Maeda, T. Saka, M. Tanioku, S. Fuchi, T. Ujihara, Y. Takeda, N. Yamamoto, Y. Nakagawa, A. Mano, S. Okumi, M. Yamamoto, T. Nakanishi, H. Horinaka, T. Kato, T. Yasue and T. Koshikawa, "Highly spin-polarized electron photocathode based on GaAs-GaAsP superlattice grown on mosaic-structured buffer layer," J. Crstal Growth, vol.310, pp.5039-5043, 2008.

## ■S2 群-4 編-3 章

### 3-2 放射光を用いたナノ計測

#### 3-2-1 概説

(執筆者：吉川英樹) [2009年1月 受領]

放射光は、シンクロトロンの中を走行する高エネルギーの電子から制動放射される主に真空紫外光からX線の領域の短波長光で、高輝度を特徴としている。高輝度であることは、高強度の平行ビームが得られることを意味しており、ビームを極限まで集光した顕微観察や励起断面積の微小な系の観察などに適している。この特徴をナノ空間領域の計測に活かした手法を紹介する。一つは集束ビームを使った面内の2次元ナノ空間観察、もう一つは硬X線光電子分光による深さ方向の1次元ナノ空間観察である。

前者では、ナノサイズのビームを作るため、放射光の輝度の高さに加えて集束光学系の収差を極限まで低減する必要があった。X線は可視光に比べて波長が短く回折限界が小さいため原理的には集光に優れているが、X線光学系の収差が集光の障害になっていた。この障害を克服したものが前者の硬X線ナノビーム形成技術である。

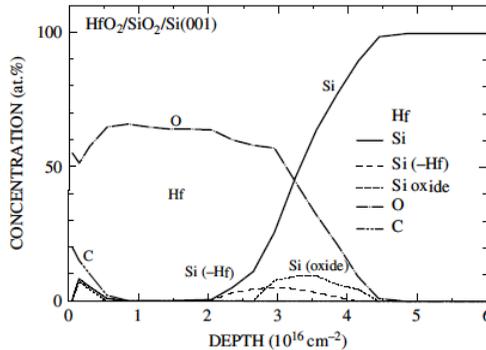
X線の波長限界に縛られずにナノ空間の解析を行う手法として、X線を電子に転換して観察する手法がある。後者はその例で、X線励起の光電子を検出するもので光電子分光と呼ばれている。従来は励起光として真空紫外光や軟X線が使われていたため観察深さは数nm止まりであった。なお電子はX線と異なり固体との相互作用が大きいため物質に対する貫通力が小さく、nmレベルの観察深さを実現できる。しかし数nmの観察深さは表面変質層の影響を受ける難点があり、また実用デバイスの解析には10nmを越える観察深さをもち、かつ断層的に深さ解析できる手法が望まれていた。このニーズを背景に登場したのが、X線の高エネルギー化によって光電子の高速化を図り観察深さを伸ばした硬X線光電子分光である。X線の高エネルギー化によって光電子の励起断面積が劇的に小さくなるため、この手法の実現には放射光が不可欠であった。放射光施設は自由電子レーザーの建設を含めて輝度の向上に努めており、今後更に放射光を使ったナノ計測が期待される。

#### 3-2-2 深さ方向ナノ計測

(執筆者：小林啓介) [2009年1月 受領]

固体試料表面からの脱出角 (TOA, 表面に垂直方向からはかる) が大きい光電子は試料中の走行距離が大きいので比較的表面近傍からしか出てこられない。逆に TOA が小さい場合には深いところから脱出可能となる。したがって光電子スペクトルの TOA 依存性を深さ方向解析に利用できる。近年広く行われるようになってきた 6-10 keV のアンジュレーター硬 X 線を使った高分解能光電子分光法 (HXPES) では光電子の非弾性散乱平均自由行程 (IMPF) は 10 nm 前後になるので<sup>1)</sup>、Si ULS における high-k ゲートスタックのような厚い膜の深さ方向分析にも十分な検出深さをもつ。Hattori らは SPring-8 においてアンジュレーター硬 X 線を用いた HfO<sub>2</sub>(4 nm)/SiO<sub>2</sub>(1 nm)/Si(100) の Si1s, Hf3d, O1s スペクトルの角度分解測定を行い、同じ構造の試料の高分解能ラザフォード後方散 (HRRBS) 測定と組み合わせて各元素の組成分布を求める試みを行った。HRRBS によって求めた各元素の濃度分布を初期分布として

MEM 法を適用し光電子脱出角度依存性を最もよく再現する化学状態別の深さ方向分布求めている<sup>2)</sup>。上記の解析では指数関数的減衰を仮定して Tanuma ら<sup>1)</sup>の計算による IMPF を組成、密度で平均化して用いているが、実際には弾性散乱が無視できない影響を与える。Kimura ら<sup>4)</sup>は  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  において光電子分光と高分解能ラザフォード後方散乱の結果を組み合わせて解析を行い、指数関数を仮定して得られた減衰パラメータは Tanuma ら<sup>1)</sup>による IMPF の 0.85 倍になることを見出した。TOA が大きくなると逆に計算値の方が大きくなる方向にずれる。このような計算とのずれは、弾性散乱によって TOA が小さいところではより長く、大きいところでは逆により短いパスを通ってきた電子の寄与が含まれることにより生ずる。Kimura ら<sup>3)</sup>は Tanuma ら<sup>1)</sup>による TPM-2M 公式を使ってある深さから光電子が非弾性散乱を受けずに表面に達する確率の深さ (DDF) と TOA 依存性を計算した。その結果、規格化された有効パス長  $x/\cos\theta_e$  が 4 より小さい領域では DDF は IMPF の約 0.86 倍の減衰パラメータをもった指数関数で近似できることが示された。TOA が大きくなると指数関数からのずれが大きくなる。Kimura ら<sup>4)</sup>は更にこの DDF を用いて  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  について HRXPES の結果を解析し化学状態を分離した深さ方向分布を求め、**図 3・17** に示す結果を得ている。この解析では最終的に得られた深さ方向分布で計算した  $\text{Si}1s$  強度の TOA 依存性と実験結果が 85 度までの範囲でよく合うことが確認されている。一方 Nohira ら<sup>5)</sup>は  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$  において初期分布に関する情報なしで HXPES スペクトルの TOA 依存性のみから深さ方向分布を決めている。TOA 依存性の代わりに、放射光がエネルギー可変であることを利用してスペクトルの励起エネルギー依存性から深さ方向分析を行う試みも行われている<sup>6)</sup>。軟 X 線領域では検出深さが小さいという制限があるが、一方で浅い領域については深さ精度のよりよい分析が可能という利点がある。Toyoda ら<sup>7)</sup>は放射光軟 X 線を使って  $\text{SiO}_2/\text{SiN}/\text{Si}$  層構造試料の  $\text{Si}2p$ ,  $\text{N}1s$ ,  $\text{O}1s$  スペクトルの TOA 依存性の測定結果を MEM 解析し化学状態深さ方向分布を得ている。アンジュレーター放射光は輝度が高く高精度光学系により、 $1\mu\text{m}$  以下、数十 nm まで集光可能である。TOA 依存性との組合せにより 3 次元化学状態順積が可能となる<sup>7)</sup>。



**図 3・17**  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$  の角度分解 HXPES と HRRBS との組合せによる深さ方向化学状態分布

■参考文献

- 1) S. Tanuma, C. Pawell, and D.R. Penn, "Surf. Interface Anal.," vol.21, p.165, 1994.

- 2) T. Hattori, H. Nohira, K. Azuma, W. Sakai, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura, Y. Sugita, E. Ikemaga, K. Kobayashi, Y. Takata, H. Kondo, and S. Zaima, "Intern. Jour. high speed electron. and systems," vol.16, pp.353-364, 2006.
- 3) K. Kimura, K. Nakajima, T. Conard, and W. Vandervorst, "Appl. Phys. Lett.," vol.91, pp.104-106, 2007.
- 4) K. Kimura, K. Nakajima, M. Zhao, H. Nohira, T. Hattori, M. Kobata, E. Ikenagas, J.J. Kim, K. Kobayashi, T. Conard, and W. Vandervorst, "Surf. Interface Anal.," vol.40, pp.423-426, 2008.
- 5) H. Nohira, T. Matsuda, K. Tachi, Y. Siino, Y. Kuroki, Ng Jin Aun, P. Ahmet, K. Kakushima, K. Tsutsui, E. Ikenaga, K. Kobayashi, H. Iwai, T. Hattori, "ECS Transaction," vol.3, no.2, pp.169-173, 2006.
- 6) J. Rubi-Zuazo and G. R. Castro, J. Phys. "Conference Series 100," p.012042, 2008.
- 7) 小林啓介 他, "JST 先端分析技術/機器開発プログラム「3次元化学状態分析」."

### 3-2-3 収束放射光を用いたナノ計測

(執筆: 松山智至, 三村秀和, 山内和人) [2009年3月 受領]

近年, SPring-8 に代表される第3世代の放射光施設の建設と集光素子作製のための高精度加工計測技術の進歩によって, 軟X線, 硬X線を理論どおりに集光させることが可能になった. このため, X線集光ビームを用いた“ナノ計測”の研究が日本, アメリカ, ヨーロッパを中心に盛んに進められている.

しかし, 可視光ではごく一般的に行われてきた“光源からの光を集光し利用する”というプロセスがなぜX線では難しかったのであろうか? 一つにはX線の波長が短いためわずかな突起や形の乱れによって容易にX線は発散されるためである. 集光素子開発には超高精度な加工技術と計測技術が必要不可欠であり, ようやくそのような高い技術レベルに到達したということである. もう一つの理由はX線はほとんど屈折せず, かつ, 反射せずに透過してしまうため, 可視光領域で用いられているような単純なレンズやミラーでは集光させることはできないためである. そのため, X線領域ではX線屈折レンズ<sup>1)</sup>, フレネルゾーンプレート<sup>2)</sup>, X線全反射ミラー<sup>3)</sup>のような特別な集光素子開発が求められてくる. 以下にX線を集光するときによく用いられるこれら三つの集光素子について簡単に説明する. なお, より詳細を調べる際には, 日本放射光学会から出ている『放射光ビームライン光学技術入門』<sup>4)</sup>をまず参考にご覧いただくことをお勧めする.

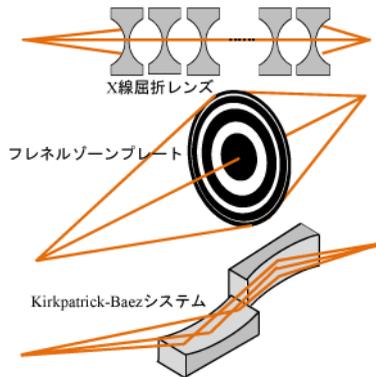


図 3・18 X線領域でよく用いられる集光素子

X線屈折レンズはその名のとおりX線用のレンズである。X線の屈折率が1より小さいため凹レンズの形をしている。通常一つのレンズではわずかしか屈折しないため数百個組み合わせ並べたものをX線領域では利用する。材質にはベリリウム、シリコン、アルミニウムなどの軽元素が用いられており、これは重元素ではX線とはいえレンズ内での吸収が無視できないからである。レンズの設計のときには集光の効率か集光サイズのどちらかを重視するかを決め、実験に合わせて材質、レンズ数を適切に選択しなければならない。

フレネルゾーンプレートは回折を用いて光を集光させる集光素子であり、昨今のリソグラフィ技術の発展のおかげで高品質なものを比較的簡単に入手可能であるためよく用いられている。しかし、回折現象は様々な方向に光を分けてしまうため集光に寄与するものは一部分(20~30%)となってしまう。また、回折はX線の波長に依存するため(色収差)、大きく波長を変化させる実験では焦点距離が変化する点に注意しなければならない。ただし、様々な工夫でこれらの問題を解決するための研究も進められており今後の発展が期待されている<sup>5,6)</sup>。

X線全反射ミラーはミラー表面でX線を全反射させ集光させる光学素子である。特徴として高い効率で集光させることができる点、色収差がない点で優れている。しかし、ミラー形状が非球面(楕円面、法物面、双曲面)であり、必要とされるミラー形状の精度は数nmオーダーと厳しいため、作製困難である点が欠点である。現在、様々なミラー形状・配置が提案されているが、一般的に用いられている配置としてKirkpatrick-Baez(KB)システムが挙げられる。非球面(多くは楕円)ミラーを2枚互いに直行するように配置したものであり、各々が垂直・水平方向集光を担っている。これは1枚で水平垂直に集光できる回転楕円面を作製することが大変難しいために考案された光学系であり、現在の加工計測技術をもってしても回転楕円面は依然作製困難であるためKBシステムは魅力的な集光素子である。更に最近では表面に多層膜コーティングを施すことで開口数の大きいKBシステムを設計し、10nm以下への集光が試みられるなど進歩が目覚ましい。

それでは具体的なX線集光について筆者らが開発した36nm×48nm集光のためのKBシステム<sup>3)</sup>を例に詳しく述べることにする。我々は超高精度KBシステムを開発するために超精密加工技術を用いて2枚の楕円ミラーを形状精度1nmに迫る精度で作製した。加工には微粒子とミラー表面との化学反応を用いた加工法であるEEM(Elastic Emission Machining)<sup>7)</sup>を利用した。これによって表面粗さ $\sigma=0.1\sim0.2$ nmの超平滑平面が自動的に得ることができる。また、X線ミラーの形状を正確に計測するために特別に開発した干渉計システム<sup>8,9)</sup>を使用し、形状誤差:1nm, スロープエラー:10<sup>-7</sup>radの精度で非球面形状を計測している。これら二つの技術を用いて、形状計測で得られた形状データをコンピュータに入力しEEMにて数値制御しながら加工を行うことで、形状誤差1nmで理想的な楕円形状をSiインゴット上に作製した。図3・19は作製した楕円ミラーの形状(a)と理想形状からのずれ(b)を表しており、1nm(peak-valley:2nm)の精度で正確に作られていることが確認できる(図3・19では水平方向集光ミラーのみを示した)。これら楕円ミラーをSPRING-8 BL29XULで15keVのエネルギーのX線で集光テストを行った結果を図3・19(c)に示す。実線は波動光学理論をベースに開発した波動光学シミュレーションによって予想したビームプロファイルであり、点はナイフエッジ法によって実際に得られた測定結果である。実験の結果、半値幅で36nm×48nmという超微小集光が実現できた。また、計測結果と計算結果は良い一致を示しており、楕円ミ

ラーが極めて正確に作製されていることが実証された。更に、焦点付近を光軸に沿って  $100\mu\text{m}$  ごとにプロファイル測定した結果を図に示す。波動光学に基づく理論計算との比較から分かるように、焦点では強め合い、焦点から外れた点では弱め合う構造が見られる。これは焦点では X 線の強度のみならず、位相も正確に揃っている回折限界集光であることを示唆している。以上のように sub-50 nm の X 線ビームを実現するためには極めて高精度な集光素子が必要であり、最先端の研究では既に sub-50 nm の X 線集光は実現可能なレベルに到達していることを具体例で示した。なお、具体的な応用研究については参考文献 10)~12)を参照してほしい。

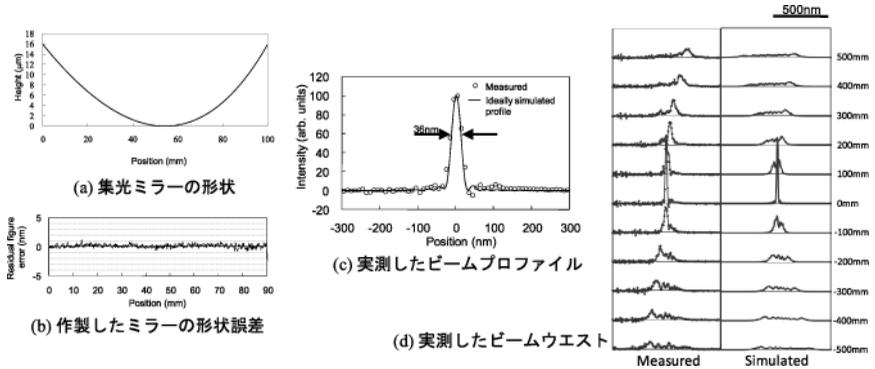


図 3・19 開発した K-B システムの性能 (水平方向集光ミラー)

X 線集光とそれを用いたナノ計測は、期待値の大きさと技術の進歩が相まって、今後更に進歩していくと思われる。一昔前までは  $10\mu\text{m}$  でも大変であった状況が、最近では  $1\mu\text{m}$  程度を簡単に得られ、さらには  $100\text{nm}$  も現実的な空間分解能となっている。このような集光技術の進歩を鑑みると今後は  $50\text{nm}$  以下の空間分解能が様々な X 線分析に用いられ、近い将来は  $10\text{nm}$  以下へと電子顕微鏡の分解能に徐々に近づいていくと考えられる。

### 参考文献

- 1) C.G. Schroer et al., "Hard X-Ray Nanoprobe with Refractive X-Ray Lenses," Proc. 8th Int. Conf. X-ray Microscopy, IPAP Conf. Series 7, pp.94-96, 2006.
- 2) Y. Suzuki et al., "Performance Test of Fresnel Zone Plate with 50 nm Outermost Zone Width in Hard X-ray Region," Jpn. J. Appl. Phys. 1, Regul. Pap. Short Notes 44, pp.1994-1998, 2005.
- 3) H. Mimura et al., "Hard X-ray Diffraction-Limited Nanofocusing with Kirkpatrick-Baez Mirrors," Jpn. J. Appl. Phys. 1, Regul. Pap. Short Notes 44, pp.539-542, 2005.
- 4) 大橋治彦, 平野馨一, "放射光ビームライン光学技術入門," 日本放射光学会, pp.176-232, 2008.
- 5) W. Yun et al., "Nanometer focusing of hard x rays by phase zone plates," Rev. Sci. Instrum., vol.70, pp.2238-2241, 1999.
- 6) W. Yun et al., "Achromatic Fresnel optics for wideband extreme-ultraviolet and X-ray imaging," Nature, vol.424, pp.50-53, 2003.
- 7) K. Yamauchi et al., "Figuring with subnanometer-level accuracy by numerically controlled elastic emission machining," Rev. Sci. Instrum., vol.73, pp.4028-4033, 2002.

- 8) K. Yamauchi et al., "Microstitching interferometry for x-ray reflective optics," Rev. Sci. Instrum., vol.74, no.5, pp.2894-2898, 2003.
- 9) H. Mimura et al., "Relative angle determinable stitching interferometry for hard X-ray reflective optics," Rev. Sci. Instrum., vol.76, pp.045102, 2005.
- 10) S. Matsuyama et al., "Trace element mapping of a single cell using a hard x-ray nanobeam focused by a Kirkpatrick-Baez mirror system," X-ray Spectrometry, vol.38, pp.89-94, 2009.
- 11) E. de Smit et al., "Nanoscale chemical imaging of a working catalyst by scanning transmission X-ray microscopy," Nature, vol.456, pp.222-256, 2008.
- 12) M. Marsi et al., "ESCA Microscopy at ELETTRA what it is like to perform spectromicroscopy experiments on a third generation synchrotron radiation source," Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, vol.84, pp.73-83, 1997.

## ■S2 群-4 編-3 章

### 3-3 イオンを用いたナノ計測

#### 3-3-1 概 説

(執筆者：工藤正博) [2009年3月 受領]

一次プローブとしてイオンビームを用いるか、あるいは試料から発生するイオンに注目して固体試料の計測に用いられる手法は数多くあるが、ナノスケールの計測に用いることのできる手法は限られている。一般にナノ計測にイオンビームを用いる場合、空間分解能という点では電子ビームよりも明らかに劣るし、また、厳密な意味でのナノ計測が可能な手法としてはアトムプローブのみであるが、ここでは「ナノ計測法」を広く捉えて、「微小な領域を原子、分子スケールで評価可能な手法」ととらえ、その特徴を考えるとす。そのような手法のうち、比較的広く使われている、もしくは今後重要性が高まるであろうと考えられる手法としては、二次イオン質量分析法 (SIMS)、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI)、高分解能ラザフォード後方散乱法 (HR-RBS)、3次元アトムプローブ法 (3D-AP) を挙げることができる。

SIMS のナノ計測への応用の中心課題は (1) ダイナミック-SIMS によるシリコンテクノロジーの次の目標である 32 nm ルールに対応した諸問題の克服<sup>1)</sup>、及び (2) TOF-SIMS によるバイオ材料のサブミクロンオーダーでの分子イメージング技術の展開<sup>2)</sup>にあるといえよう。

(1) については、従来からの SIMS の特徴である高い、感度、定量精度、深さ分解能、表面敏感性を用いた、比較的均質で単純な系での評価から、極浅不純物プロファイルの測定や複雑なマトリックスや、埋め込まれた層での評価、高濃度成分やマトリックス成分の分布評価などをも含むものとなるが、このような複雑で高濃度な成分下での二次イオン化確率やスパッタ収率の変化に対する取扱い従来からの延長では対処できない状況になりつつある。一つの可能な取組みとして、可能な限りの低い一次イオンエネルギーを使用し、最適な測定条件についての議論がなされている。

一方 C<sub>60</sub>, Bi, Au, Ar, H<sub>2</sub>O などのクラスターを TOF-SIMS の一次イオンに利用する方向は、この手法をバイオ材料の評価に応用する取組みの中で決定的な意味をもった。すなわち、クラスター一次イオン照射により、高い質量を有する分子フラグメントの二次イオン収率の飛躍的向上とサンプル損傷の軽減というドラスティックな効果が得られ、大きな有機分子を扱うことの多い生物系試料をはじめ多様な有機材料の評価に有望視されている。

一方、バイオ関連試料として重要なペプチドやタンパク質の評価に用いられる MALDI は、適切な増感効果を有するマトリックスを加えた試料に UV のレーザーパルス照射し、放出されるイオンの質量分析を行うことを基本<sup>3)</sup>としているが、数  $\mu\text{m}\phi$  に及ぶレーザー照射により試料表面に穴を開けてしまい、一般には空間分解能が数十  $\mu\text{m}$  とされるためナノ計測手法とは見なされていない。しかしながら、大きな質量を有する分子をフラグメント化の影響を受けずに検出することができるため、TOF-SIMS では得られない相補的な化学構造情報を与える手法として、今後ますます多面的な解析に占める役割は重要になってくる。

RBS における深さ分解能は主として半導体検出器のエネルギー分解能によって決まるため従来は薄膜積層構造の概略評価などにしか用いられなかった。しかしながら、最近の高分

解能 RBS 装置ではエネルギー分解能の高い磁場エネルギー分析器を用い、入射イオンのエネルギーを 300~500 keV にすることにより、小型の加速器を用いながらも原子層ごとの深さ分解能で、定量性がよく、高能率な測定が可能な手法<sup>4)</sup>に生まれ変わっている。

更に、AP 法は電界イオン顕微鏡 (FIM) 関連技術として比較的長い歴史をもつ評価手法であるが、パルス化した高電圧を、特殊な形状に加工した試料に印加して起こる電界蒸発を利用し、高い深さ分解能で組成分析が可能であることが知られていた。近年パルス化されたレーザを照射することにより生ずる光誘起の電界蒸発に着目し、収束イオンビーム (FIB) を用いた電極加工技術の進歩と相まって、金属のみならず、半導体試料や絶縁性試料も含めた多様な材料の評価の可能性<sup>5)</sup>が指摘されている。これにより、表面を文字どおりの原子 1 個レベルで、マトリックス効果のない、高い定量性で測定することが可能になると期待されているため、シリコンテクノロジーにおける応用において、D-SIMS では得られない究極の深さ分解能をもつ定量データ取得の可能性が出てきたことを意味している。

表 3・1 はこれら四つの手法をナノ計測という観点から評価し、その得失の概略を示したものであるが、今後はほかの表面分析手法も含め、多面的なデータの総合的な解析法の重要性がますます高くなっていくものと考えられる。

表 3・1 ナノ計測の観点から見た各手法の特徴比較表

手法	SIMS	MALDI	RBS	AP
元素識別能	◎	△	△	◎
分子識別能	△	◎	×	×
化学構造情報	△	○	×	×
組成情報	○	×	◎	◎
位置分解能 (イメージング)	◎	×	×	◎
表面敏感性	○	×	△	◎
深さ分解能	△	×	○	◎
感度	◎	○	△	○
定量性	○	×	◎	◎
絶縁物測定	○	◎	○	△
測定効率	○	○	○	○
破壊/非破壊	×	×	○	×
試料調製	○	△	◎	△

#### ■参考文献

- 1) W. Vandervorst, "Appl. Surface Sci.," vol.255, pp.805-812, 2008.
- 2) Arnaud Delcorte, "Appl. Surface Sci.," vol.255, pp.954-958, 2008.
- 3) R. Arakawa, S. Okuno, Y. Wada, "J Mass Spectrom Soc Jpn.," vol.52, no.1, pp.33-38, 2004.
- 4) 木村健二, 中嶋薫, "表面科学," vol.22, no.7, pp.431-437, 2001.
- 5) K. Tompson, D.I. Larson, R.M. Ulfig, J.H. Bunton and T.F. Kelly, "Solid State Technol.," vol.49, no.6, pp.65-72, 2006.

### 3-3-2 質量分析を用いたナノ計測

(執筆者：工藤正博) [2009年3月 受領]

#### (1) はじめに

固体表面に 100 eV から～数十 keV に加速された一次イオンを照射し、発生する二次イオンを質量分析することを基本とする二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry : SIMS) は、固体表面での高感度分析法として優れた特徴を有し、永い間実用分析法としての確固たる地位を保ってきた。半導体中のドーパントなどを高感度で深さ方向分析する測定モードは、ダイナミック (D-) SIMS と呼ばれているが、より表面に敏感な測定モードであるスタティック (S-) SIMS については、1980 年代以降、飛行時間型 (TOF : Time of Flight) 質量分析計の使用が一般的になり、現在では TOF-SIMS 法として発展している。更に今世紀に入ってから是一次イオンとして新たにクラスターイオンを用いる、いわゆるクラスター-TOF-SIMS への展開が始まり、バイオ材料への応用を始め、新たな飛躍の可能性が出てきた。

#### (2) ダイナミック SIMS による高い深さ分解能でのデプスプロファイル測定

D-SIMS が半導体テクノロジーに広く使われてきたのは、ひとえに高い検出感度、定量性、深さ分解能によると考えられる。近年非常に浅い層の不純物や複雑な多層薄膜構造における不純物や主成分の正確なデプスプロファイル測定の必要性が高まっているが、近未来の半導体プロセスにおける SIMS の役割としては高い深さ分解能でのデプスプロファイルをいかに実現するかという一点に絞られよう。また、一次イオン照射に伴う原子混合や一次イオン打込みによって起こるマトリックス組成の変化や化合物の形成に伴うスパッタ収率、二次イオン化率の変化などを見据えたデータの解釈がますます重要になっている。一般に高い深さ分解能を得るためには一次イオンエネルギーの低減が最も効果的であり、現在では 250～500 eV 時には 100 eV 程度までに低減した測定が行われる。図 3・20 は Si マトリックス中に形成された約 2.5 nm の Si-Ge 層から得られた Ge のプロファイルを示したものである<sup>1)</sup>。一次イオンエネルギーを下げることにより、立上り (leading edge) 及び立下り (trailing edge) のいずれも改善していくことが明瞭に見てとれる。

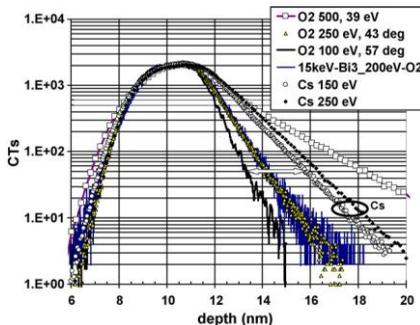


図 3・20 様々な一次イオン種及び一次イオンエネルギーを用いて測定された Si 中に形成された Si-Ge 層から得られた Ge のデプスプロファイル。

### (3) クラスターTOF-SIMS による 3 次元分子イメージングとデプスプロファイル測定

TOF-SIMS の一次イオンには従来液体金属イオン的一种である  $\text{Ga}^+$  が広く用いられてきた。しかしながら、この場合、 $\text{Ga}^+$  と試料分子との相互作用によりフラグメント化が進行し、得られる二次イオンスペクトルには低質量イオンのみが検出され、分子の化学構造情報を取得するには多くの困難が伴う。しかしながら、近年一次イオンに  $\text{Au}_3^+$ 、 $\text{Bi}_3^+$ 、 $\text{C}_{60}^+$  などクラスター（多原子）イオンを用いることが提唱され、一原子当たりのエネルギーの低下、表面の非常に浅い領域での集中的なイオン衝撃に伴うエネルギー付与、その結果得られるより高い二次イオン収率、フラグメント化の抑制、試料損傷の減少が実現した。これにより、分子の化学構造情報を保った質量の大きい二次イオンの情報が不可欠なバイオ系試料の分子イメージングや有機材料のデプスプロファイル測定などへの応用が始まっている<sup>2)</sup>。

図 3・21 はクラスターイオン照射による有機物のデプスプロファイル測定の一例として  $\text{C}_{60}^+$  イオンと  $\text{Au}_3^+$  イオンによるスパッタに伴う試料損傷の様子を示したものである<sup>3)</sup>。トレハロースと 1% Gly-Gly-Tyr-Arg ペプチド (GGYR) 混合物フィルムを同一箇所を  $\text{Au}_3^+$  と  $\text{C}_{60}^+$  で交互にスパッタし、 $\text{C}_{60}^+$  イオンによる TOF-SIMS 測定を行うことにより  $\text{C}_{60}^+$  イオンに比較して  $\text{Au}_3^+$  イオンによる試料損傷が大きく、また  $\text{C}_{60}^+$  イオンによるスパッタで  $\text{Au}_3^+$  イオンによる損傷層が除去されていることが示されている。

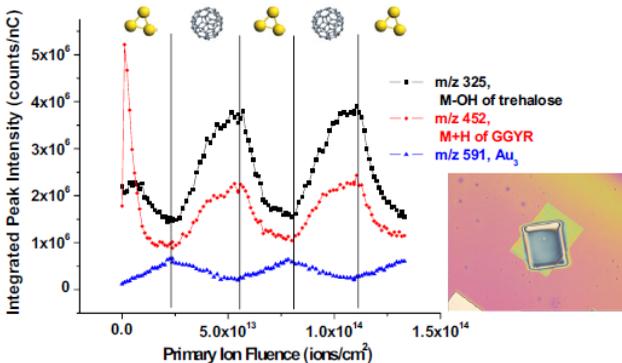


図 3・21 トレハロースと 1% Gly-Gly-Tyr-Arg ペプチド (GGYR) 混合物フィルムを用いて測定した  $\text{Au}_3^+$  と  $\text{C}_{60}^+$  によるスパッタ損傷の比較。TOF-SIMS 測定には  $\text{C}_{60}^+$  イオンを用いている。

一方 TOF-SIMS データの解釈においては、得られるスペクトルの多面的な解析のアプローチが必要とされている。そのためには分子動力学法 (Molecular Dynamics : MD 法) を用いたスパッタ現象の定量的な解釈<sup>4)</sup> や多変量解析 (Multi-variate Analysis) MVA<sup>5)</sup> や情報エントロピー法<sup>6)</sup> などによるデータの詳細な評価が必要であるが、今後そのような取組みが今後ますます重要になってくるものと考えられる。

#### ■参考文献

- 1) W. Vandervorst, "Appl. Surface Sci.," vol.255, pp.805-812, 2008.

- 2) A. Brunelle and O. Laprevote, "Current Pharmaceutical Design," vol.13, pp.3335-3343, 2007.
- 3) J. Cheng, J. Kozol, R. Hengstebeck and N. Winograd, "J. Am. Soc. Mass Spectrom.," vol.18, pp.406-412, 2007.
- 4) B.J. Garrison and Z. Postawa, "Mass Spectrometry Reviews," vol.27, no.4, pp.289-315, 2008.
- 5) R. Michel and D.G. Castner, "Surf. and Interface Anal.," vol.38, pp.1386-1392, 2006.
- 6) S. Aoyagi, M. Hayama, U. Hasegawa, K. Sakai, M. Tozu, T. Hoshi and M. Kudo, "e-J. Surf. Sci.," Nanotech, vol.1, pp.67-71, 2003.

### 3-3-3 イオン分光を用いたナノ計測：高分解能 RBS, MEIS による界面の評価

(執筆者：木村健二) [2008年12月 受領]

ラザフォード後方散乱法 (Rutherford backscattering spectroscopy, RBS) は、高速のイオンを試料に照射して、後方散乱したイオンのエネルギースペクトルを測定することにより、組成の深さ分布を求める分析法である<sup>1)</sup>。エネルギー  $E$  をもった質量  $M_1$  のイオンが、試料中の質量  $M_2$  の原子によって弾性散乱されたとき、散乱後のイオンのエネルギーは、

$$E_1 = \left( \frac{M_1 \cos\theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta}}{M_1 + M_2} \right)^2 E \quad (3 \cdot 1)$$

となる。ここで  $\theta$  は散乱角である。この式から、散乱イオンのエネルギー  $E_1$  を測定することにより試料原子の質量を決定して元素を同定できることが分かる。また、試料中を進むイオンは、主に試料中の電子を励起することによりエネルギーを失う。イオンが固体中を単位距離進むときに失うエネルギーは阻止能と呼ばれており、阻止能が既知であれば、散乱したイオンのエネルギーの測定から、どの深さで散乱が生じたかが分かる。更に、ラザフォードの散乱断面積を用いれば、散乱イオンの収量から各元素の存在量を求めることができる。

通常の RBS では 1~2 MeV 程度の He イオンを試料に照射して、後方散乱したイオンのエネルギースペクトルを半導体検出器で測定することにより、10 nm 程度の深さ分解能で定量性の良い元素分析を行うことができる。RBS は上述の単純な原理に基礎を置いており、測定結果の解釈は簡単であり、再現性の良い絶対値の確かな分析が可能である。また、測定に先立って試料に特別な前処理を施す必要はなく、多くの場合は 10~20 分程度の測定時間で高精度の良い分析が可能である。これらの優れた特徴に加えて、サブ nm の深さ分解能を実現した分析法がここで紹介する高分解能 RBS である。

高分解能 RBS では、散乱イオンのエネルギーを磁場型や静電型のエネルギー分析器を用いて精密に測定することにより、優れた深さ分解能を実現している。1970 年代にオランダの FOM 研究所で、トロイダル型の静電エネルギー分析器を使った MEIS (Medium Energy Ion Scattering) と呼ばれるイオン散乱分析法が、表面構造の研究のために開発された<sup>2)</sup>。MEIS は 1990 年代に入って MOS-FET のゲート絶縁膜の分析などに応用されて優れた成果を挙げ、nm レベルの種々の極薄膜の分析にも利用されている。一方、1994 年に磁場型のエネルギー分析器を用いた高分解能 RBS により、1 原子層ごとの分析が初めて実現されている<sup>3)</sup>。MEIS は主に 100 keV 程度の水素イオンと静電型の分析器を用いるのに対して、高分解能 RBS では 500 keV 程度の He イオンと磁場型の分析器を用いる。両者は RBS の高分解能ヴァージョンという点では本質的に同じ分析法であるといえる。ただし、深さ分解能の点では 500 keV 程度の He イオンが有利であり、最近では MEIS においても 100~200 keV 程度の He イオンが良

く用いられている。

図 3・22 に高分解能 RBS 測定の一例として、 $\text{HfO}_2(3\text{nm})/\text{SiO}_2(0.7\text{nm})$ の極薄二重膜を、酸素雰囲気中で  $900^\circ\text{C} \times 5$  分間の熱処理を行った後に、高分解能 RBS 測定を行った結果を示した。赤丸で示したスペクトルは Si 結晶の低指数の軸や面を避けた方向から He イオンを入射して測定した、いわゆるランダムスペクトルである。図中の矢印は Hf と Si の原子で弾性散乱した He イオンのエネルギーを示している。390 keV 付近のピークは Hf により散乱した He イオンに対応している。この Hf の信号に関して、 $\text{HfO}_2$  の阻止能を用いて計算した深さ軸を図の上辺に示してある。 $\text{HfO}_2$  膜の厚さが約 3 nm であることが分かる。

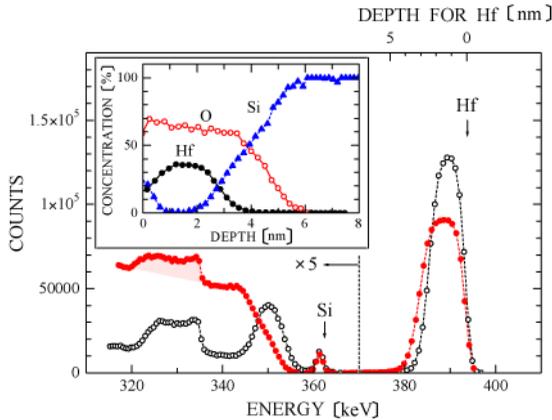


図 3・22 高分解能 RBS スペクトルの測定例

361 keV 付近に見えている小さなピークは熱処理により  $\text{HfO}_2$  層の表面に現れた  $\text{SiO}_2$  である。これは、酸素雰囲気中の熱処理により  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  の界面から放出された Si が表面で酸化して生じたと考えられている<sup>4)</sup>。このピークの幅は約 0.6 nm に対応しており、表面においてサブ nm の深さ分解能が得られていることが分かる。 $\text{SiO}_2$  層中の Si 及び基板の Si の信号は 350 keV より低エネルギー側に現れている。また、325~335 keV に見えている台形状のスペクトル(網掛けの部分)は酸素の信号に対応している。 $\text{HfO}_2$  膜中には Hf の 2 倍の酸素が存在しているはずであるが、酸素の信号は Hf に比べて数十分の一の強度となっている。これは、ラザフォード散乱断面積が原子番号の 2 乗に比例するためである。図には He イオンを下地 Si 結晶の [111] 軸方向から入射したときのチャネリングスペクトルも白丸で示した。Si の信号が減少して酸素のスペクトルが明確に見えていることが分かる。これらのスペクトルから組成の深さ分布を求めた結果を挿入図に示した。表面に  $\text{SiO}_2$  の極薄膜が存在し、その下に約 3 nm の厚さの  $\text{HfO}_2$  膜が存在している。また、Hf に比べて酸素の分布はより深くまで広がっており、Si との界面に存在していた  $\text{SiO}_2$  膜が熱処理によって約 1.7 nm の厚さまで成長していることが分かる。詳細は引用文献に譲るが、チャネリング現象を利用して界面付近の歪分布を測定することも可能である<sup>5)</sup>。

## ■参考文献

- 1) L.C. Feldman and J.W. Mayer, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis," North-Holland, Amsterdam, 1986.
- 2) W.C. Turkenburg, W. Soszka, F.W. Saris, H.H. Kersten and B.G. Colenbrander, "Surface structure analysis by means of Rutherford scattering: Methods to study surface relaxation," Nucl. Instr. and Meth., vol.132, pp.587-602, 1976.
- 3) K. Kimura, K. Ohshima and M. Mannami, "Monolayer analysis in Rutherford backscattering spectroscopy," Appl. Phys. Lett., vol.64, pp.2232-2234, 1994.
- 4) Zhao Ming, K. Nakajima, M. Suzuki, K. Kimura, M. Uematsu, K. Torii, S. Kamiyama, Y. Nara, K. Yamada, "Si emission from the SiO<sub>2</sub>/Si interface during the growth of SiO<sub>2</sub> in the HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si structure," Appl. Phys. Lett, vol.88, p.153516, 2006.
- 5) K. Nakajima, S. Joumori, M. Suzuki, K. Kimura, T. Osipowicz, K.L. Tok, J.Z. Zheng, A. See, B.C. Zhang, "Strain profiling of HfO<sub>2</sub>/Si(001) interface with high resolution Rutherford backscattering spectroscopy," Appl. Phys. Lett., vol.83, pp.296-298, 2003.

### 3-3-4 イオンを用いた新たなナノ計測への展開：アトムプローブの新たな展開

(執筆者：間山憲仁，尾張真則) [2009年2月 受領]

イオンを用いた新たなナノ計測への展開として、ここでは近年新たな展開を迎えているアトムプローブについて説明する。近年のアトムプローブの目覚ましい発展はレーザ技術の発達に由来する。レーザを備えることによりアトムプローブは飛躍的な発展を遂げ、現在では市販装置も出てきている。特に金属試料に対する分析では多くの成果を挙げている<sup>1)</sup>。今後の展開として年々微細化する電子デバイスの分析装置として期待されている。

はじめにアトムプローブの原理について説明する。アトムプローブは原子単位で物質の3次元配列が分かる顕微鏡である。アトムプローブの起源は電界放射顕微鏡(Field Emission Microscope; FEM)にある。FEMは低温に冷却された針状試料に負の高電圧を印加し、試料先端に生ずる強電界で起こる電界放射という現象を利用した手法である。この電界電子放射を蛍光スクリーンで観察することにより、試料表面の情報を得ることができる。その後、電界イオン顕微鏡(Field Ion Microscope; FIM)が1950年代に発明された。FIMの装置自体はFEMとほぼ同じであるが、針状試料に負ではなく正の高電圧を印加する点、高電界下で結像ガスの電界イオン化を観察するため、超高真空中に結像ガスを導入する点で異なる。FIMは人類が初めて原子を観察した装置として現在に至るまで広く使用されている。

試料先端の電界をFIMより更に強くすることにより試料先端表面では電界蒸発と呼ばれる試料表面原子そのもののイオン化現象が起こる。このイオンを検出することにより試料の分析を行うのがアトムプローブである。アトムプローブの概略図を図3・23に示す。アトムプローブでは電界蒸発したイオンの飛行時間からイオンの元素を同定する。原子がイオン化された瞬間から検出器に到達するまでの飛行時間を測定するため、電界蒸発を引き起こすトリガとして定常電圧に高電圧パルスを重ね合わせる。現在では電圧パルスの代わりにレーザパルスが用いられる。電界蒸発したイオンは位置敏感型検出器によって検出され、検出器上での座標(X, Y)が決定される。つまり、イオン化された個々の原子について元素を同定できるだけでなく、試料中の2次元座標が求まる。また、原子の電界蒸発は試料の最表面で起こるため、連続的にイオンを収集し集積された個数に比例する深さ方向の座標を与えれば、

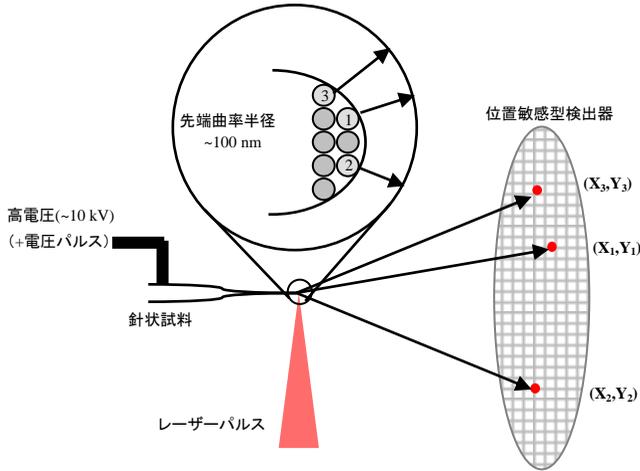


図 3・23 アトムプローブ概略図

試料の深さ方向の情報を得ることができる。これらの情報をもとに3次元空間に試料の3次元配列を再構築するのがアトムプローブである。しかしながら、アトムプローブによる電子デバイスの分析は簡単ではない。アトムプローブによる電子デバイス分析のためには、いくつかの解決すべき問題点がある。アトムプローブでは先端曲率半径が100 nm以下の針状試料に制限されているため、試料作製法として主に用いられてきた電解研磨や化学研磨では、デバイスの分析したい部分だけを試料先端部に残すことは難しい。また、高電圧パルスを試料に印加するため、導電性の低い試料の分析は難しく、更に、電界応力によって測定中に試料破壊がたびたび起こる。

近年、これらの問題点を解決すべく多くの研究が進められている。試料作製には、集束イオンビーム (Focused Ion Beam ; FIB) 加工装置が用いられるようになった (4 編 1 章 1-2 参照)。FIB 加工装置によりデバイスの特定部位をサンプリングし、金属針の先端に移植することにより、試料作製における問題は解決した。しかしながら、FIB 加工はイオンを試料に照射するため、試料先端にイオンの打込みが生じ、正確な3次元配列を再構築することができない可能性がある。最近ではイオン打込みを低減するための試みが行われており、FIB の種類、照射条件や加工方法についての検討が行われている。

また、導電性の低い試料を分析するために、アトムプローブでは電圧パルスの代わりにレーザーパルスが用いられている。レーザーパルスを用いたアトムプローブは1980年代に既に開発されていたが、パルス幅が電圧パルスのそれとほぼ同じであり、また、高価であったためその後発展していなかった。しかし、近年のレーザー技術の進歩、半導体や絶縁材料の分析の必要性が高まったことなどにより再び研究がなされるようになり、レーザーパルスを備えたアトムプローブは飛躍的に発展を遂げた。レーザーパルスによる電界蒸発は電界変調もしくは熱によって起こるため、試料破壊が起きにくくなる。また、サブピコ秒のパルス幅のレーザーパルスを用いることにより、電圧パルスを用いる場合に行っていたエネルギー補償の必要がなくなり、検出したイオンの質量分解能が向上した。これにより、試料に検出器を近づけること

が可能になり、試料先端から放射状に電界蒸発したイオンをより多く検出できるようになった。これは、試料の分析領域を大幅に広げた。現在では 100 nm×100 nm の領域の分析が可能である。しかしながら、試料の材質によってレーザーの波長、試料温度などの測定条件が異なることが分かってきており、これらの最適条件を検討する研究が行われている<sup>2)</sup>。

これらの新たな検討点は数年で解決される可能性が十分にあり、アトムプローブがデバイスの故障解析などに貢献することは間違いないであろう。また、デバイスだけでなく生体機能材料など多くの物質に適応され、今後、究極の顕微鏡として幅広く使用されると期待される。

## ■参考文献

- 1) M.K. Miller, “Atom Probe Tomography analysis at atomic level,” Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000.
- 2) M. Gilbert, F. Vurpillot, A. Vella, H. Bernas and B. Deconihout, “Some aspects of the silicon behaviour under femtosecond pulsed laser field evaporation,” *Ultramicroscopy*, vol.107, pp.767-772, 2007.