

東京電機大学

博士論文

荷電粒子線を用いた局所観察法に関する研究  
Microscopic observation methods by using charged particle beams

平成 29 年 3 月 10 日

鈴木俊明(日本電子株式会社)



## 第1章 序論

1.1 背景	1
1.2 本研究の目的	3
1.3 本論文の構成	3
参考文献	4

## 第2章 電子顕微鏡の基礎

2.1 電子顕微鏡の種類と特徴	5
2.2 走査電子顕微鏡の基本原則と最新技術	5
2.2.1 基本原則	5
2.2.2 画像信号	9
2.2.3 最新技術	10
2.3 透過電子顕微鏡の基本原則と最新技術	24
2.3.1 基本原則	24
2.3.2 最新技術	26
2.4 電子顕微鏡における試料作製法	31
2.4.1 基本技術	31
2.4.2 Arイオンビームによる試料作製法	32
2.4.3 集束イオンビーム装置(FIB)	34
参考文献	49

## 第3章 集束イオンビーム装置(FIB)を用いた試料表面の観察法

3.1 走査イオン顕微鏡(SIM)像と走査電子顕微鏡(SEM)像の情報深さの違いの検討	50
3.2 チャンネリングコントラストの特性	51
3.3 コントラストの原子番号依存性	52
3.4 SIM像の材料観察への応用	52
3.4.1 めっき材料	53
3.4.2 複合材料	53
参考文献	59

## 第4章 イオンビーム加工技術

4.1 Arイオンビームのエッチングレート測定法	60
4.1.1 ディンプリングされたシリコン単結晶の中心膜厚と透過光の色の関係	61
4.1.2 透過光源の単色化の検討	61
4.1.3 ArイオンのSi単結晶に対するエッチングレートの測定	62

4.1.4 GaAs系デバイスへの応用	63
4.2 FIBの加工特性	73
4.2.1 ドーズ量とエッチング深さの関係	73
4.2.2 エッチングレートの角度依存性	74
4.2.3 FIB加工条件と加工面の変質層の関係	75
4.2.4 変質層軽減法	76
4.3 FIBにおける試料の冷却効果	89
4.3.1 鉛はんだの冷却断面加工に関する検討	89
4.3.2 鉛はんだの冷却ステージを用いた三次元構造解析に関する検討	90
4.3.3 クライオFIBによる高分子エマルジョンの断面構造解析に関する検討	91
参考文献	101

## 第5章 FIBと大気ガラスマニピュレーターを用いた試料作製法とその場観察法への応用

5.1 FIBと大気ガラスマニピュレーターを用いた透過電子顕微鏡用試料作製法 (追加可能な方法)	102
5.2 FIBと大気ガラスマニピュレーターを用いた、その場観察用試料作製法	108
5.2.1 材料強度解析への応用	108
5.2.2 電場誘起組織変化解析への応用	109
5.2.3 SEM内での試料加熱への応用	111
参考文献	120

## 第6章 全体の考察

## 第7章 結論

## 謝辞

## 付録1 電子顕微鏡の収差及び相対論補正について

付-1.1 電子顕微鏡の収差	126
付-1.2 球面収差	126
付-1.3 回折収差	126
付-1.4 色収差	127
付-1.5 軸上非点収差	127
付-1.6 相対論補正	128

参考文献	133
------	-----

## 付録2 クライオ (Cryo) 技法の基礎と応用

付-2.1 クライオ技法	134
(1) 基礎	134
(2) エッチングについて	135
(3) 事前凍結の注意点	137
(4) クライオ SEM の応用	137
付-2.2 クライオ FIB	138
(1) 有効性	138
(2) 基礎	138
(3) 応用	139
付-2.3 まとめ	140
参考文献	152



# 第 1 章 序論

## 1.1 背景

材料科学は近年大きな進歩を遂げてきた。新しい材料は使われる用途に合わせて物理的、化学的特性のさらなる向上が求められており、また、これらの特性は材料のマイクロ、ナノメートルレベルの構造が大きく影響を与えてくることが分かっている。そのため、材料の研究開発においては、このレベルで表面観察及びそれに基づいた構造解析が重要となっている。一方、電子デバイスの一つである集積回路や医療系デバイス等においてはマイクロ・ナノメートルサイズの構造をより精度よく作製する技術が新しいデバイスを生み出す上で必要不可欠である。これらの構造を造るということは、これらの構造を正しく観察、評価することができて初めて可能となる。以上に述べたように、材料の表面を観察する技術向上は現代のあらゆる科学の根底にある最も重要なものの一つと考えられる。現在のところ、このマイクロ・ナノメートルサイズでの観察のためには、電子顕微鏡、レーザー顕微鏡、プローブ顕微鏡等が開発されており、これらの装置は目的に合わせて幅広く活用されている。この中で観察可能な倍率や取り扱える材料の制限や産業界への普及の度合いから、現在では電子顕微鏡が最も重要であると思われる。この電子顕微鏡は走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM)<sup>1.1)</sup>と透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM)<sup>1.2)</sup>に大別できる。前者はバルク試料の表面構造観察、後者は薄膜化された試料の断面(内部)構造観察を主な目的として使われている。さらに SEM の発展形として、特定の目的に特化した電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Microanalyzer: EPMA)、走査オージェ分光装置 (Auger Electron Spectroscopy: AES)がある。一方、集束イオンビーム装置 (Focused Ion Beam System: FIB)<sup>1.4)</sup>と呼ばれる細く絞ったガリウムイオンを光源とし、発生したイオンビームを静電レンズ系により集束し試料表面に X、Y 方向に走査しながら照射する装置がある。この装置の使用目的は、イオン励起により試料表面から発生した二次電子による走査イオン顕微鏡 (Scanning Ion Microscope : SIM)像での表面観察や Ga イオンのスパッタリング効果を用いたナノメートルオーダーの精密加工や有機金属ガスによる成膜等にある。また、この FIB と SEM を組み合わせた複合ビーム加工観察装置<sup>1.5)</sup>も多機能な電子顕微鏡の位置づけとして材料解析の分野に幅広く普及している。近年では、これらの複合ビーム加工観察装置を含む荷電粒子線を用いた電子顕微鏡の進歩は著しく、性能と操作性ともに以前のように経験を積んだ専門家の技術に頼ることなく研究者自らの操作で結果を容易に得ることができるようになった。しかし、これは試料作製が適切に行われていることが前提となる。電子顕微鏡が対象とする試料は幅広く、金属、半導体、絶縁物、無機物、有機物な

どあらゆる性質をもった物質が対象となる。通常、電子顕微鏡は電子線の十分な飛程を確保するために電子線の通過する照射系、レンズ系、試料周辺は常に真空に保たれている。同様に、Ga イオンを光源に用いた FIB も Ga イオンビームの十分な飛程を確保するために照射系、レンズ系、試料周辺は常に真空に保たれている。そのため、真空中で変化(変形、熔融、昇華など)しない試料(液体状試料を観察するためには試料を凍結状態で観察するクライオ技法が必要となる)であることが第 1 の制約条件となる。また、これら電子顕微鏡、FIB は電子やイオンといった荷電粒子を光源とする。そして、この光源から発生した荷電粒子ビームを観察対象に照射する。つまり、この対象とする試料が絶縁物であるとチャージアップ現象<sup>1.5)</sup>が起り正常な画像を得ることができない(非導電性試料の SEM 観察には金属などの表面コーティング、低加速電圧での観察、低真空 SEM による観察が必要となる)。このようなことから、第 2 の制約条件として試料に導電性があることがあげられる。さらに、バルク試料を対象とするには表面観察のみに限らず、内部構造観察<sup>1.6)</sup>が必要となることがある。また、試料に電子線を透過させることで断面観察を行う TEM では材料を厚さ 100nm 以下の薄膜に加工しなければならない。すなわち、電子顕微鏡を用いて観察する場合には、何らかの試料作製が必要となることを意味している。また、断面加工する際にその方法の選択は試料の物性(導電性の有無、硬さ、脆さ、多孔質等)に左右される。例えば金属では機械研磨やイオンビームを用いる。紙や高分子ではウルトラマイクロトームあるいはカミソリ等々である。薄膜試料の作製に関しても同様なことがいえる。これらの試料作製装置も電子顕微鏡と同様に性能、操作性とも飛躍的な進化<sup>1.7, 1.8)</sup>を遂げているが、試料作製法の選択やこれによって得られた電子顕微鏡画像の良否を判断するのは研究者に委ねられている。例えば、熱変形しやすい高分子材料をイオンビームで加工した際の電子顕微鏡画像に熱によるアーティファクトが含まれているかどうかの判断をする必要がある。そのためには、同一試料を熱の影響が無いウルトラマイクロトームや場合によってはカミソリによる断面と比較する必要がある。他にも最先端の試料作製装置を使用する上であらかじめ知っておく的確な結果を導き出すのに有効な知識や技術は多数ある。材料の物性の知識はいうまでもなく、観察目的や各種試料の作製法とその作製装置の原理やしくみ等、の十分な理解が必要となる。これまで述べてきたように、的確な試料作製が行われていれば解析作業の 90%以上が終了したと言っても過言ではない。以上のような背景より、材料解析の目的に合った解析装置の選択と同時に解析目的に合った試料作製法および試料作製装置の選択が重要であることが認識できる。



## 1.2 本研究の目的

前述の通り、電子顕微鏡解析の重要なポイントの一つは試料作製である。より優れた電子顕微鏡解析の結果を導くためには試料の物性と、それに合わせた試料作製法を十分理解し使いこなす必要がある。そこで本論文では、イオンビームによる試料作製法と併せて電子顕微鏡を用いた材料解析の技術向上を図ることを研究の目的とした。これを遂行するために、数ある試料作製法の中でイオンビームを用いた SEM および TEM のための新しい試料作製法の研究を中心に行った。また、FIB を用いた画像すなわち SIM 像は SEM 像と異なるいくつかの情報が含まれている。それらは材料解析にとって重要な情報である。そこで SIM 像形成のメカニズムと表面構造解析への応用についての検討も行った。

## 1.3 本論文の構成

本論文は以下のような構成となっている。

第 1 章では、序論として、本研究が必要となる背景と目的について記述した。

第 2 章では、研究内容にかかわる基礎的な電子顕微鏡(SEM、TEM)とそれに係わる各種試料作製法および FIB の基礎的な解説を記述した。

そして、第 3 章では FIB において特徴的なコントラストを示す SIM 像の理解とそれを用いた材料の最表面観察法に関する研究について記述した。

さらに第 4 章においては Ar を用いたブロードなイオンビーム(Brode Ion Baem: BIB)、FIB を用いた電子顕微鏡の試料作製法に関する基礎的な研究について記述した。

第 5 章では、第 4 章の研究成果の「その場観察」への応用例としてナノインデントを用いた TEM 内での多層膜の力学的試験、誘電体の冷却/通電による相変化の TEM 観察、低融点金属の加熱、合金化の SEM 観察の 3 例を記述した。

第 6 章では本研究全体の考察を記述した。

最後に、第 7 章では、本研究の結論について記述した。

また、付録として本論文の主なテーマであるイオンビームと少し離れるが、多くの研究を行ったクライオ SEM をはじめとする凍結技法の成果について記した。

## 参考文献

- 1.1) 岡山, 他 : 走査電子顕微鏡, 日本顕微鏡学会関東支部編, 共立出版 (2005)  
pp.1-150.
- 1.2) 堀内 : 高分解能電子顕微鏡・原理と応用, 共立出版 (1992).
- 1.3) 平尾, 他:イオン工学技術の基礎と応用, 工業調査会(1992) p.227.
- 1.4) 戸所 : 走査電子顕微鏡, 日本顕微鏡学会関東支部編, 共立出版 (2005)  
pp.86-90.
- 1.5) 鈴木 : 日本電子 News, vol.40 (2008) p.52.
- 1.6) 鈴木, 他 : 荷電粒子ビームの工業への応用 第 132 委員会 第 214 回研究会資料(2014) pp.24-31.
- 1.7) E. Okunishi, H. Sawada, and Y. Kondo: Micron., vol.43(2012) pp.538-544.
- 1.8) 杉山, 柴田 : 日本電子 News, vol.43(2011) pp.7-12.

## 第 2 章 電子顕微鏡の基礎

### 2.1 電子顕微鏡の種類と特徴

図 2.1 に示す通り、真空中で電子線が試料に照射されると二次電子、反射電子、特性 X 線、オージェ電子、光などの各種信号(粒子や電磁波)が発生する。また、試料の厚みが 100nm 程度に薄くなると電子線は試料を透過することができる。透過した電子は、試料を素通りした透過電子、エネルギーを失わず進路が曲げられる弾性散乱電子、進路が曲げられさらにエネルギーを失う非弾性散乱電子に分類される<sup>2.1)</sup>。これらの情報を用いた分析装置が電子顕微鏡である。電子顕微鏡は SEM と TEM に大別できる。前者は主にバルク試料から発生する二次電子、反射電子などを利用して試料の表面構造を観察する装置である。後者は電子線が十分透過するくらい薄い試料を用い、主に試料を透過した弾性散乱電子や非弾性散乱電子を用いて試料の内部構造や原子配列を観察することが可能である。また、どちらの装置でも、電子線が照射された試料の局所から発生する特性 X 線を利用した試料の元素分析が可能である。

### 2.2 走査電子顕微鏡の基本原則と最新技術<sup>2.2)</sup>

#### 2.2.1 基本原理

走査電子顕微鏡は一般的に SEM と呼ばれている。主な用途はバルク試料の表面を数倍から 100 万倍程度の倍率の間で観察することである。電子の進路は十分な飛程を確保するために常に高い真空度に保つ必要があり、試料も真空中で観察する必要がある。したがって、試料は通常真空中で形状が維持できるものに限られる。電子顕微鏡は電子線の波長が 0.01nm 以下であり、回折による像のぼけを小さくすることが可能である。また、原理的に焦点深度が非常に深いことも特徴の一つである。図 2.1 に示すように試料に電子線を照射することにより発生した各種信号は試料室内の種々の検出器で検出され画像、スペクトルとして表示される。図 2.2 に SEM の原理図を示す。鏡筒上部に設置された電子銃より放出した電子は、電子線として陰極に印加された負の高電圧(-0.1~30kV)により加速され、集束レンズ、対物レンズで細く絞られ試料に入射する。このとき電磁コイルで電子線を曲げ、試料表面上を X、Y 方向に走査する。SEM や後述の TEM に用いる電子レンズは磁界型を用いるのが一般的である。加速電圧の変化により種々の現象が現れる。これらの違いを理解することが SEM の使いこなしのキーポイントの一つとなる。まず、図 2.3(a)に示す通り加速電圧の変化に伴い、分解能が変化する。図左は加速電圧 5kV と右は 20kV での金の蒸着粒子の二次電子像を比較した例である。加速電圧が低いと色収差が大きくなり SEM 像にボケが生じる。一方、高い加速電圧では色収差が

小さくなり、同じ倍率でも像はシャープになる。この色収差は図 2.3(b)に示す通り電源の安定性に起因した加速電圧の「ばらつき： $\Delta V$ 」により生じる。加速電圧の異なる電子は電子線として波長が異なってしまうため対物レンズによる収束点は異なり、そのためプローブ径を増大させる。その結果、分解能を低下させる。後述の通り、冷陰極電界放出型電子銃は、いくつかの電子銃の中で最も色収差が小さく、一般的に 0.2~0.3eV である。色収差のあるときの最小プローブ径  $dc$  は 2.1 式で示される。

$$dc = Cc \frac{\Delta V}{V_{acc}} \alpha \quad 2.1$$

$V_{acc}$  : 加速電圧、 $\Delta V$  : 加速電圧のばらつき、 $\alpha$  : 電子ビームの開き角、 $Cc$  : 色収差係数

また、電子線と試料の相互作用においても加速電圧の違いによって種々の現象が SEM 像に現れる。図 2.4 は入射電子の試料内での拡散の状態を示す。同図左は比較的低い平均原子番号で構成された試料の場合であり、同図右は比較的高い平均原子番号で構成された試料の場合を示している。試料内に侵入した電子は深さ方向とともに、横方向にも拡散し、二次電子や特性 X 線などを励起し、表面にそれらを発生させる。このとき、加速電圧により深さ方向、試料を構成する原子の原子番号によって横方向の広がり方も変わる。また、図 2.5 に示す通り二次電子は一定の深さから試料表面へ脱出することができる(同図左)。したがって試料の表面の傾斜角度が増大するとその放出量も増加する(同図右)。その放出量  $\delta$  は 2.2 式で表される。

$$\delta(\theta) = k\delta(0) \cdot \frac{1}{\cos\theta} \quad 2.2$$

$\delta(\theta)$ : 傾斜角  $\theta$  における二次電子の放出量  $\delta(0)$ : 水平での二次電子の放出量  
 $k$ : 物質による係数

これらの結果から、加速電圧が増加していくと入射電子が試料の深い位置まで拡散しながら到達するようになることがわかる。つまり、二次電子も試料の奥から発生することになり試料の最表面観察が難しくなる。また、傾斜角度を持った試料のエッジ部分では特に二次電子の発生量が増加しエッジ効果と呼ばれる現象が顕著になる(図 2.6)。これらより加速電圧が高くなることにより分解能は向上するが、試料の内部から発生する二次電子の増加により試料最表面の情報は得られにくくなる。しかし、この現象を利用して試料のある程度深い位置の情報を得ることができる。塗

料中の顔料の分布に関して加速電圧を変化させたときの見え方の違いを図 2.7 に示す。低い加速電圧では塗膜の表面情報が良く得られているが、加速電圧を順次上げていくと表面情報は薄れていくが内部の顔料の分布が確認できるようになる。このように、加速電圧を変化させることにより試料の深さ方向の情報を取得することができる。また、反射電子の強度は試料の原子番号の増加に伴い単調に増加するため、合金などにおける組成の異なる領域を異なるコントラストとして観察できる。さらに、二次電子や反射電子と同時に特性 X 線が発生しているため試料室に X 線分析装置（エネルギー分散型 X 線分析装置：EDS や波長分散型 X 線分析装置：WDS）を取り付けて発生した特性 X 線のエネルギー（波長）を測定することにより試料の元素分析も可能となる。

次に集束レンズの作用について記述する。集束レンズの強さを変化させることにより電子線の径を調整することができる。集束レンズはそのレンズ作用を強くすると電子プローブは縮小されるので電子線は細くなり、SEM 像の分解能は向上する。一方、レンズ作用を弱くすると縮小率は小さくなるので電子線は太くなり、SEM 像の分解能は悪くなる。図 2.8 に示すように集束レンズと対物レンズの間には絞りが設置されており、集束レンズで集められた電子の内、この絞りを通過する電子のみが対物レンズに到達する。集束レンズのレンズ作用を強くすると電子線は大きく広がり絞りの孔を通過できる電子は少なくなり（同図左）、SEM 像の分解能は向上する反面、検出器に到達する信号量は減少し画質は悪くなる。集束レンズのレンズ作用を弱めると電子線はそれほど広がらずより多くの電子が絞りを通過することができ、分解能は悪くなるが画質は向上する（同図右）。したがって希望する倍率で集束レンズの強さを変える必要がある。実際の二次電子像（金属破面）での画質変化を図 2.9 に示す。図中の左側はコンデンサーレンズの作用が強い場合、右側はコンデンサーレンズの作用が弱い場合の二次電子像である。下段は中倍率（500X）、上段は比較的高い倍率（10,000X）の場合を示す。高い倍率の場合にはコンデンサーレンズ作用を強くするとシャープな分解能の高い二次電子像が得られ、中倍率以下ではコンデンサーレンズの作用が弱い方が滑らかな画質の良い二次電子像が得られる。倍率に応じたコンデンサーレンズ作用の調整が必要であることがわかる。

#### (a) 電子銃の種類<sup>2,3)</sup>

電子銃は電子線を発生させる部分で、熱電子型（図 2.10(a)）と冷陰極電界放出型（図 2.10(b)）およびショットキー電界放出型（図 2.10(c)）の 3 種類がある。熱電子銃は最も一般的に使われており、ユーザーがメンテナンス（電子源交換、電子銃クリーニング）することが可能である。電子源としてはタングステンフィラメントや  $\text{LaB}_6$  単結晶が使われている。後者の方が高輝度で長寿命である。この電子源のエネルギーのばらつきは 1.5eV 程度である。電界放出型の電子銃は電子源に数 kV の高い電界を

印加したときにトンネル効果により電子が放出される電界放出現象を利用したものである。電子を放出させるエミッターの材料としてタングステンの単結晶が一般的に用いられ、先端は 100nm 程度の太さに成形されている。電界放出を起こすためにはエミッターの先端は清浄に保つ必要があるため、電子銃内の真空度は  $10^{-9}$ Pa 程度の超高真空中に置かれている。放出された電子は加速電極により加速され、所定のエネルギー(加速電圧)を持つ。電界放出電子銃の電子源の大きさは 5~10nm で熱電子型電子銃の電子源の大きさ 10~20 $\mu$ m に比べると非常に小さい。また、放出された電子のエネルギーのばらつきが少ない(~0.3eV)のも特徴の一つである。これらの理由から非常に高い分解能を得ることができる。一方、ショットキー型の電子銃は加熱された金属表面に高い電界を印加したときに起きるショットキー放出と呼ばれる現象を利用している。エミッターとしては先端曲率が数百 nm のタングステン単結晶に ZrO を被覆したものが利用されている。ZrO の被覆により仕事関数を大きく低下させることができ、1800K 程度の比較的低い温度で大きな放出電流を得ることができる。このタイプの電子銃ではエミッターから放出される不要な熱電子を遮蔽するためにマイナスの電圧を印加した電極としてサプレッサーを設けている。電子銃部分は  $10^{-7}$ Pa 程度の超高真空中に置かれているが、エミッターが 1800K 程度の高温に保たれているためエミッター先端のガス吸着が無く放出電流の安定度が優れている。冷陰極電界放出型の電子銃に比べ放出電子のエネルギー幅はやや大きい(0.7~1.0eV)が高いプローブ電流が得られるのが特長である。そのため形態観察と同時に各種の分析結果を重視する場合に多く用いられる。冷陰極電界放出型やショットキー型の電子銃は超高真空を必要とするため試料を含めた鏡筒内を清浄に保つなど、熱電子型の電子銃を搭載した SEM に比べると取り扱いには注意が必要となる。

#### (b) 対物レンズの種類<sup>2,4)</sup>

集束レンズを通過した電子線は対物レンズにより、試料表面に集束(フォーカス)される。この時、偏向コイルにより電子線は X、Y 方向に走査される。この対物レンズにはアウトレンズ型(図 2.11(a))、セミインレンズ型(図 2.11(b))、インレンズ型(図 2.11(c))の 3 種類がある。アウトレンズ型の対物レンズは最も多く使われている汎用タイプの対物レンズである。このレンズは、ある程度大きな試料や磁性材料でも問題なく使用できるなど自由度が高いが焦点距離が長くなるため高い分解能を得ることができない。セミインレンズ型の対物レンズはシュノーケルレンズとも呼ばれておりレンズ形状を工夫することで対物レンズ下部の空間に強磁場を漏洩させてレンズを形成させ焦点距離を短くして分解能を向上させている。アウトレンズ型と同様に大きな試料を取り扱えるが磁性材料の観察には向かない。インレンズ型対物レンズは透過電子顕微鏡の対物レンズと同様にレンズの磁場空間に試料を入れるも

ので最も高い分解能が得られるが、試料の大きさは数ミリ以下でセミインレンズと同様に磁性材料の観察には向かない。SEMの分解能は前述の電子銃と対物レンズの組み合わせで決まる。

## 2.2.2 画像信号

試料に電子線を照射すると二次電子、オージェ電子、反射電子、特性X線などの信号が発生し、これらを種々の検出器で画像とすることはすでに述べた。このなかでSEMが主に用いる二次電子、反射電子、特性X線について述べる。

### (a) 二次電子

試料の極表面より発生する情報であり、試料と電子線の入射角度によって放出効率が異なるため表面形状を観察するために最も良く使われている。この二次電子を検出し、電気信号に変換するのが二次電子検出器(図 2.12a)である。検出器の先端のコレクターに高電圧が印加されており、エネルギーの低い二次電子はこの高電圧によって検出器の反対方向に発生した二次電子も加速され引き込まれるので像は無影照明(図 2.12b 上)となる。一方、この先端に印加された高電圧をオフにすることで検出器に向かって直進してくる二次電子と反射電子のみで像形成されるので一方向から照明したような陰影のある画像となる(図 2.12b 下)。

### (b) 反射電子

反射電子は入射電子が試料内で散乱する過程で再び試料表面から放出されたもので後方散乱電子とも呼ばれている。二次電子に比べ高いエネルギーを持ち、比較的試料の奥の情報を持っている。反射電子の強度は試料の原子番号の増加に伴い単調に増加する。このため反射電子像は組成の異なる領域を異なるコントラストとして観察することができる。また、反射電子は鏡面反射方向に強度が高く、前述の通り二次電子像が無影照明像(図 2.12a 上:コレクターがオンの状態)であるのに対して、反射電子像は一方向より照明を当てた効果を示し試料の凹凸を観察することもできる(図 2.12b 下コレクターがオフの状態)。図 2.13a に半導体を用いた反射電子検出器の一例を示す。試料の真上に電子線に対して対称な位置に2つの半導体検出器 A、B を配置し、さらに低い角度に検出器 C が配置されている。出力信号の演算  $A+B$  を行うと凹凸の情報がキャンセルされ試料の組成がコントラストとして観察され、出力信号の演算  $A \cdot B$  を行うと組成の情報がキャンセルされ試料表面の凹凸がコントラストとして観察(図 2.13b)される。また、出力信号の演算  $A+B+C$  を行うことにより凹凸と組成両方のコントラストを持った立体像として観察(図 2.13c)される。実際の試料で撮影したそれぞれの反射電子画像と二次電子画像を比較した例を図 2.13d に示す(試料はグラニュー糖と食塩の混合物)。本試料を用いて二次電子像と3種類の反射電子像を比較した。組成像(右上)では重元素主体の食塩が、軽元素主体

のグラニュー糖より明るく、材料の組成の違いによる識別が可能となる。凹凸像(右下)では組成情報が打ち消され、一方向からの照明による凹凸の画像となっている。立体像(左下)では組成と凹凸の合成像となる。

### (c) 特性 X 線

試料に電子線を照射することにより、試料を構成する元素特有のエネルギー(波長)の特性 X 線が発生する。このエネルギー(波長)を測ることにより元素分析が可能となる。SEM は電子線を試料上に矩形(X、Y 方向)に走査するため、それぞれの場所で発生した特性 X 線のエネルギー(波長)を測定することで二次元的な元素の分布(元素マッピング)を得ることができる。特性 X 線の分析装置として EDS(エネルギー分散型の X 線分光器)<sup>2, 5)</sup>と WDS(波長分散型の X 線分光器)<sup>2, 6)</sup>の 2 種類がある。

## 2.2.3 最新技術

最新の電磁場重畳型レンズ(Super Hybrid Lens: SHL)と TTL 方式の検出機を採用した SEM について記述する。電磁場重畳型レンズは磁界型レンズと静電型レンズを組み合わせて収差を低減させる方式(図 2.14)である。対物レンズ上部に上方検出器(Upper Electron Detector: UED)を備え、従来タイプの検出器では検出が難しい低エネルギーの反射電子を検出することができる。また、エネルギーフィルターを備えており、フィルター(グリッド)に印加されたマイナス電圧より高いエネルギーの電子のみ検出するエネルギー選別ができる。さらに、このエネルギーフィルターにより遮断された低いエネルギーの電子(二次電子)のみを検出する上方二次電子検出器(Upper Secondary Electron Detector: USD)も備えることができる。加えて、従来の試料室内に備える下方二次電子検出器(Lower Secondary Electron Detector: LED)、反射電子検出器(Backscattered Electron Detector: BED)と使い分けることができる。また、試料に $-0.1\sim-5\text{kV}$ 程度の逆バイアスを印加(リターディング)し、入射電子線を試料直前で減速させる方法により、低加速電圧の時の分解能を向上させる方法がある。例えば照射電子の加速電圧を  $3\text{kV}$ 、試料に $-2\text{kV}$ の逆バイアスを印加することにより、 $1\text{kV}$ の加速電圧で  $3\text{kV}$ の照射電子のビーム径を得ることができ、分解能の向上を実現させることができる。試料最表面の情報を得るためには、より低い加速電圧で観察することが有効であるが、そのままでは、収差の影響で分解能が劣化するため、試料表面の微細構造を観ることができなくなる。したがって、リターディングは低加速電圧での分解能向上に有効な方法となる。実際のリターディングによる効果を 図 2.15b に示す。この図において、リターディングなしの場合(同図左)とリターディングモードの場合(同図右)の  $1\text{kV}$ の分解能の変化を示している(試料:カーボン上の金粒子)。明らかに右の方が高い分解能が得られている。さらに発生した低エネルギーの二次電子や反射電子は試料に印加した逆バイアスにより加



速され、試料の直上に配置された反射電子検出器(BED)やレンズ上部に配置された検出器(UED、USD)で感度良く検出することができる。

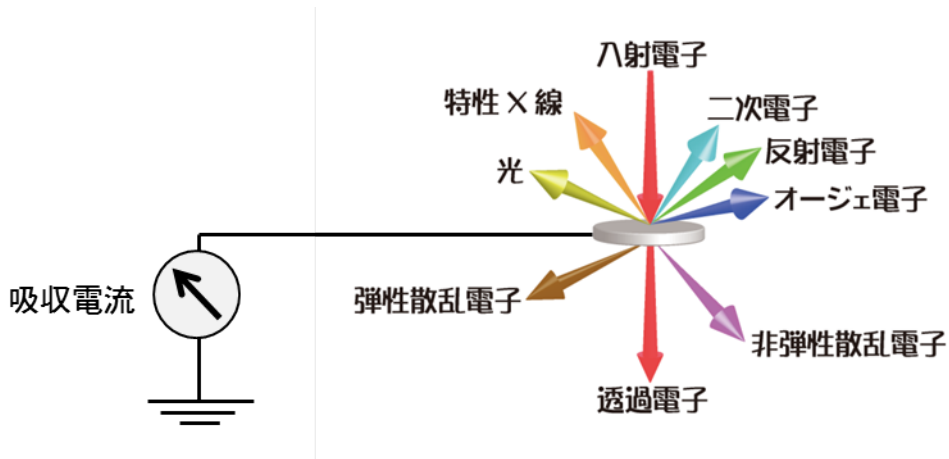


図 2.1 真空中で試料に電子線を照射したときに発生する信号

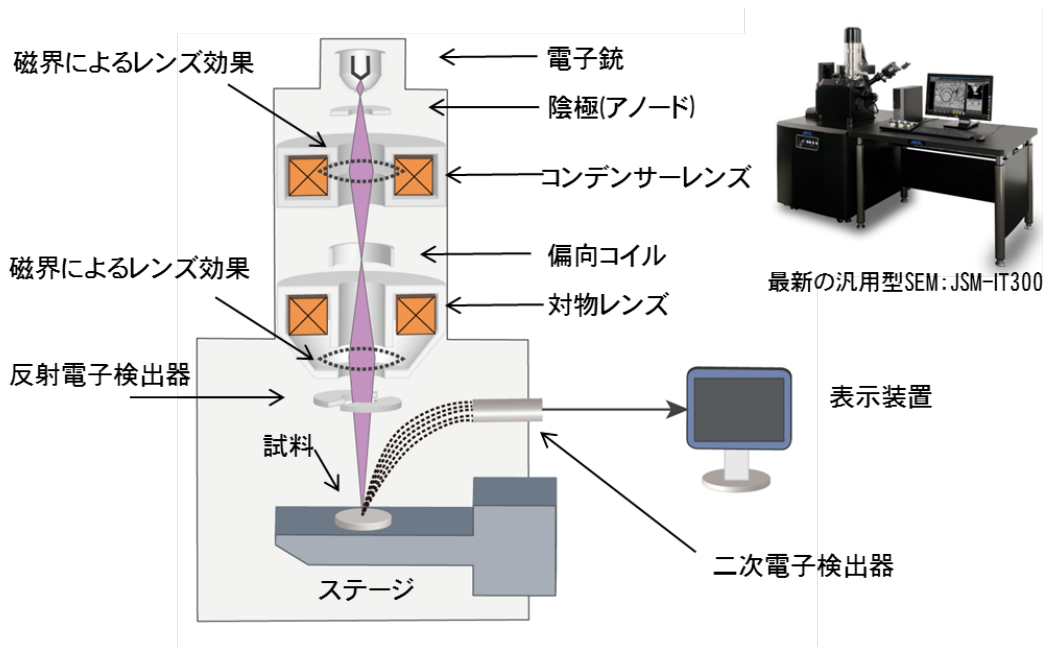
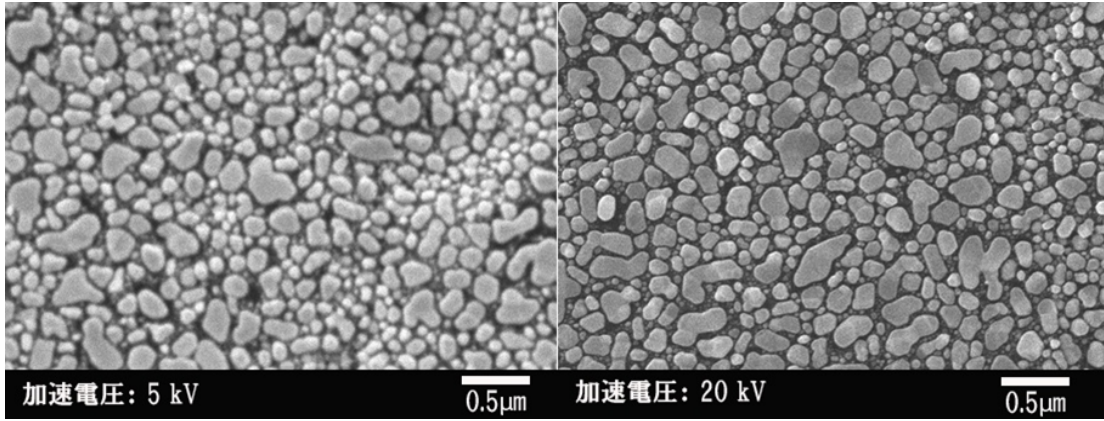
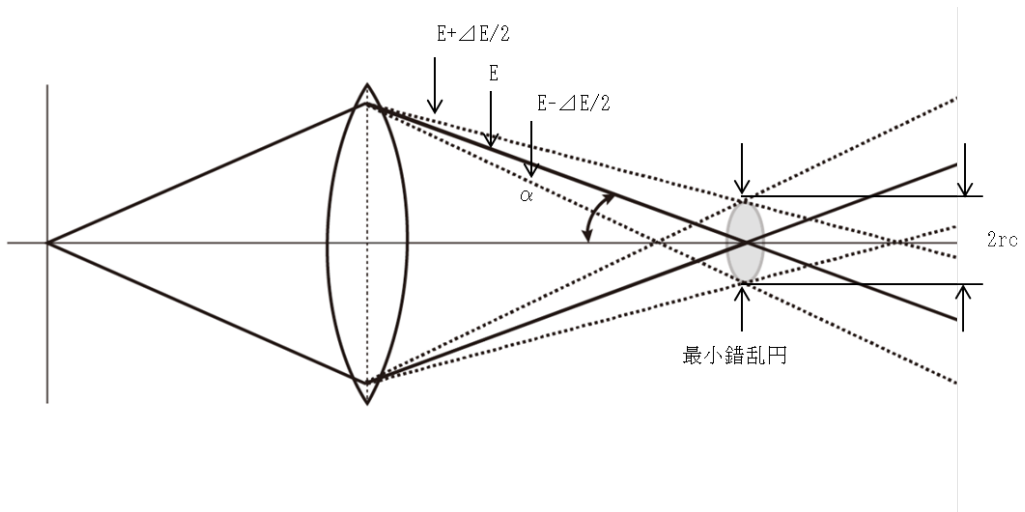


図 2.2 SEM の構成



(a) 加速電圧と分解能の関係(グラファイト上の金蒸着粒子のSEM像)



(b) 色収差の原理

図 2.3 色収差が及ぼす SEM 像への影響とその原理

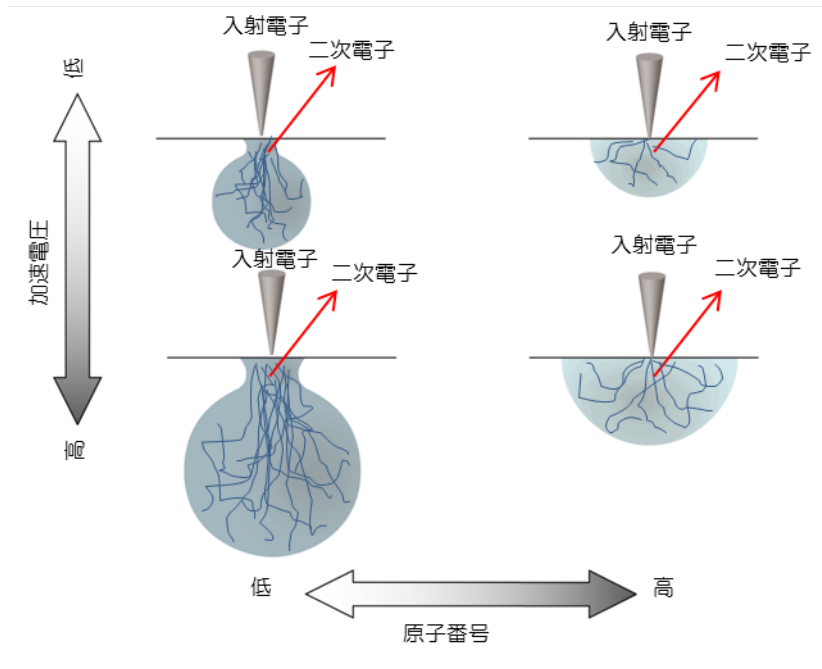


図 2.4 加速電圧の変化による二次電子の発生領域の違い

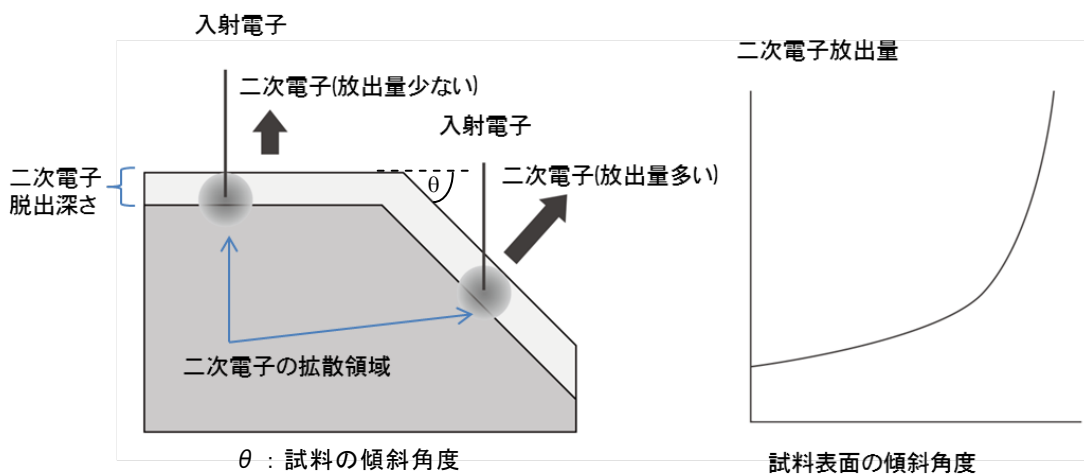


図 2.5 二次電子像のエッジ効果のメカニズム

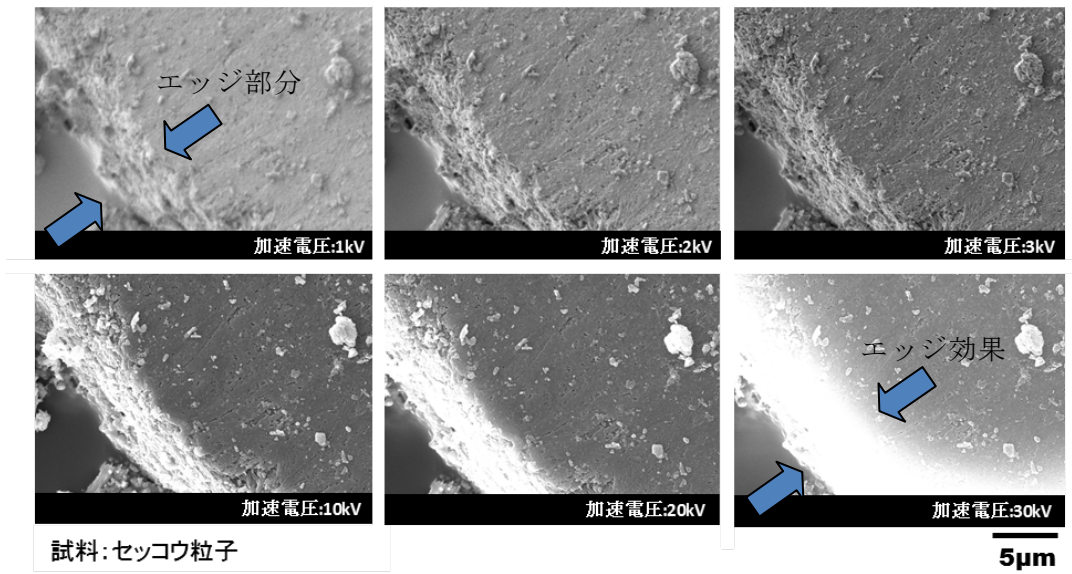


図 2.6 加速電圧の変化とエッジ効果の関係

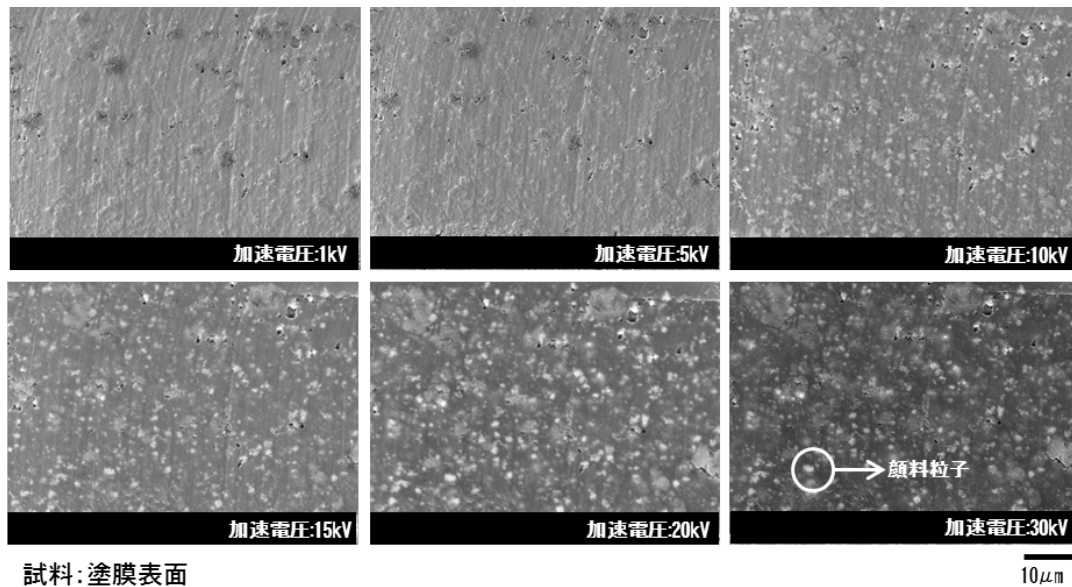


図 2.7 加速電圧の変化と表面情報の違い

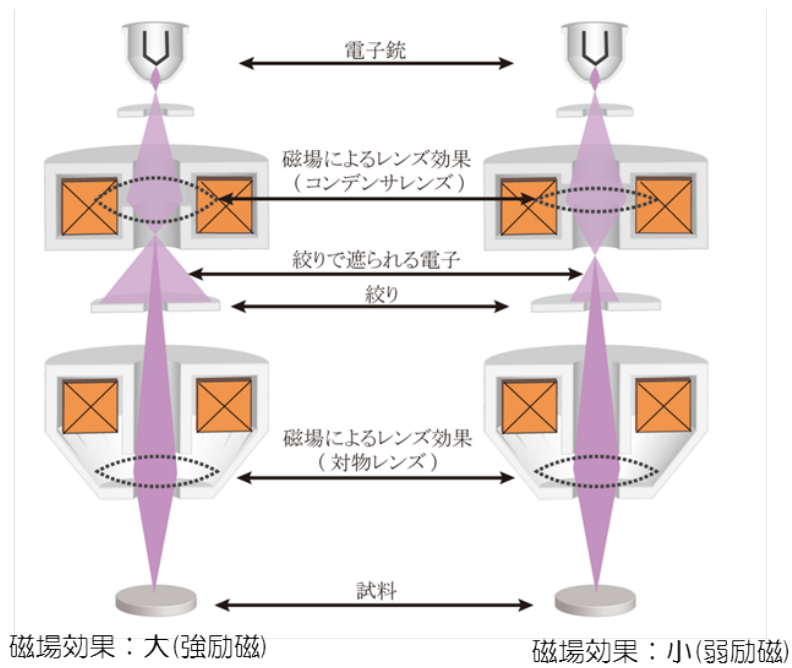


図 2.8 コンデンサーレンズの動作原理

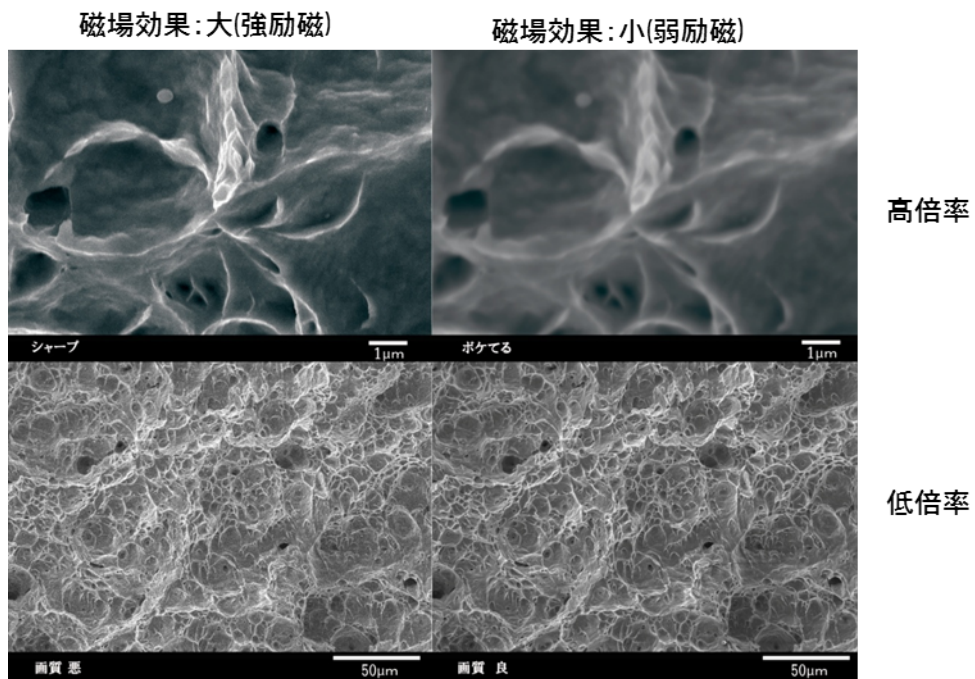
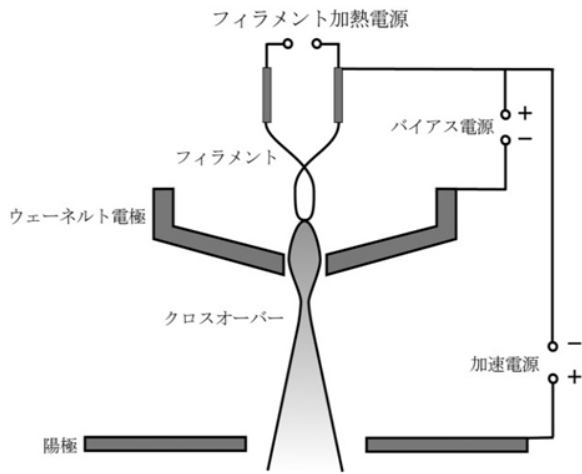
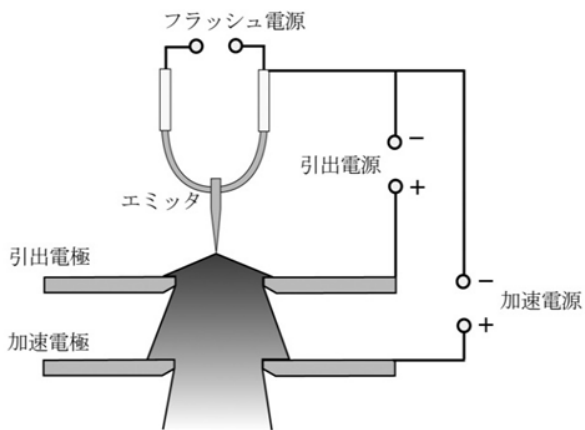


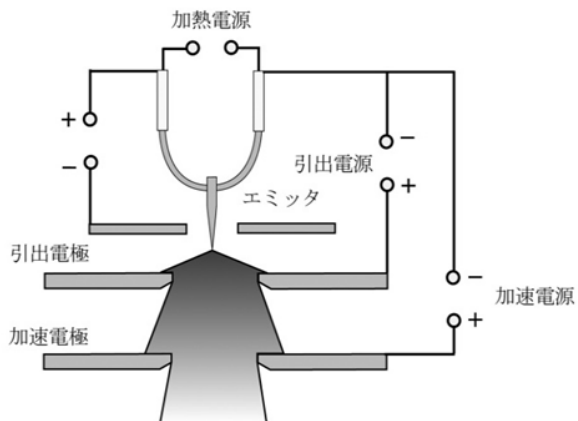
図 2.9 コンデンサーレンズによる画質の変化



(a) 熱電子型電子銃

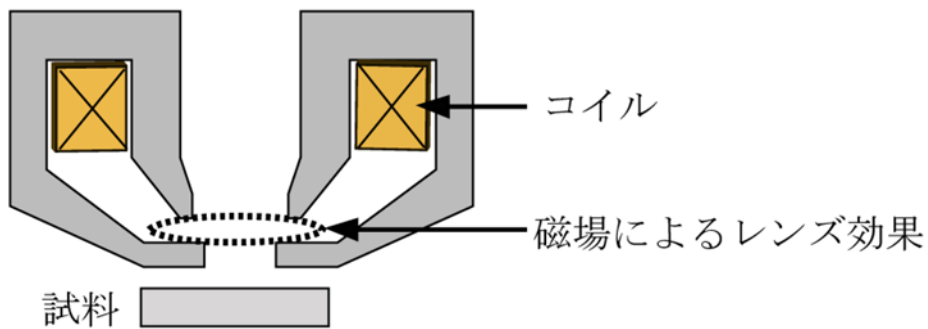


(b) 冷陰極型電界放出電子銃

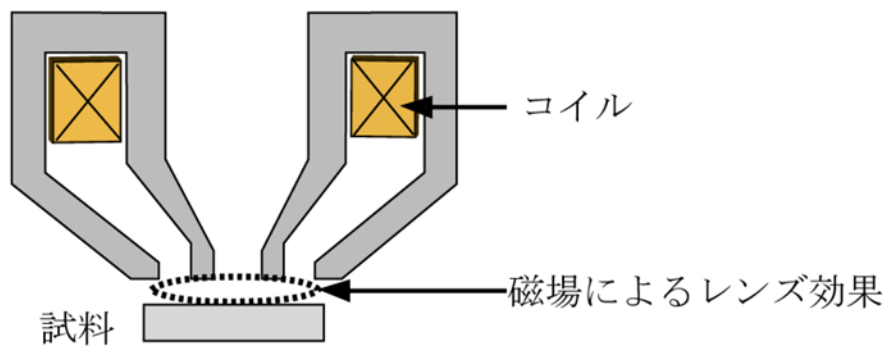


(c) ショットキー型電界放出電子銃

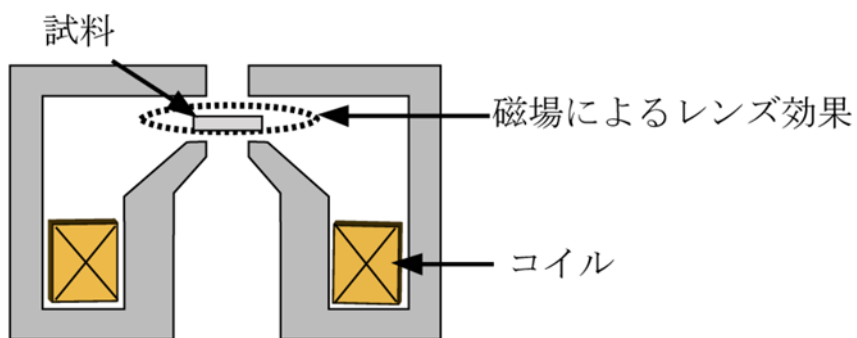
図 2.10 電子銃の種類



(a) アウトレンズ



(b) セミインレンズ



(c) インレンズ

図 2.11 SEM の対物レンズの種類



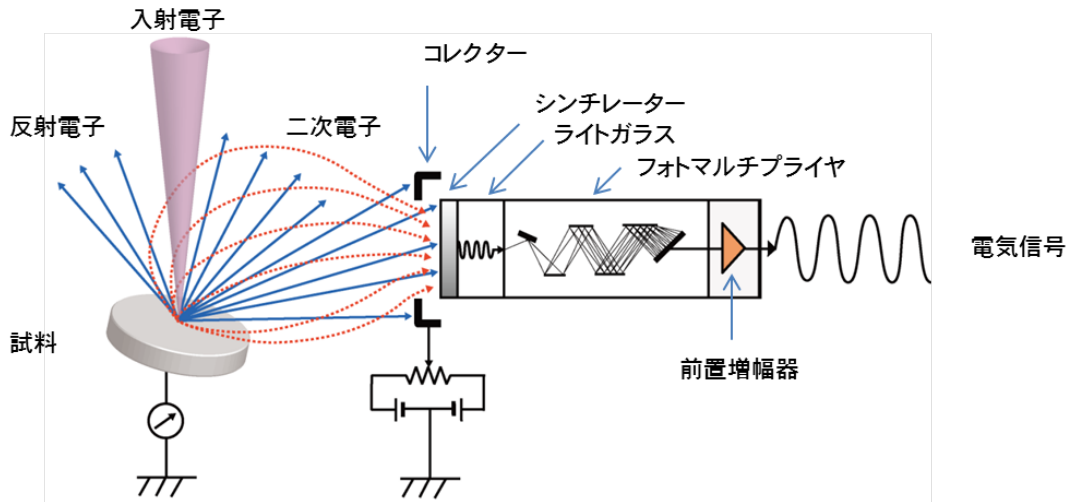


図 2.12a 二次電子検出器の構成

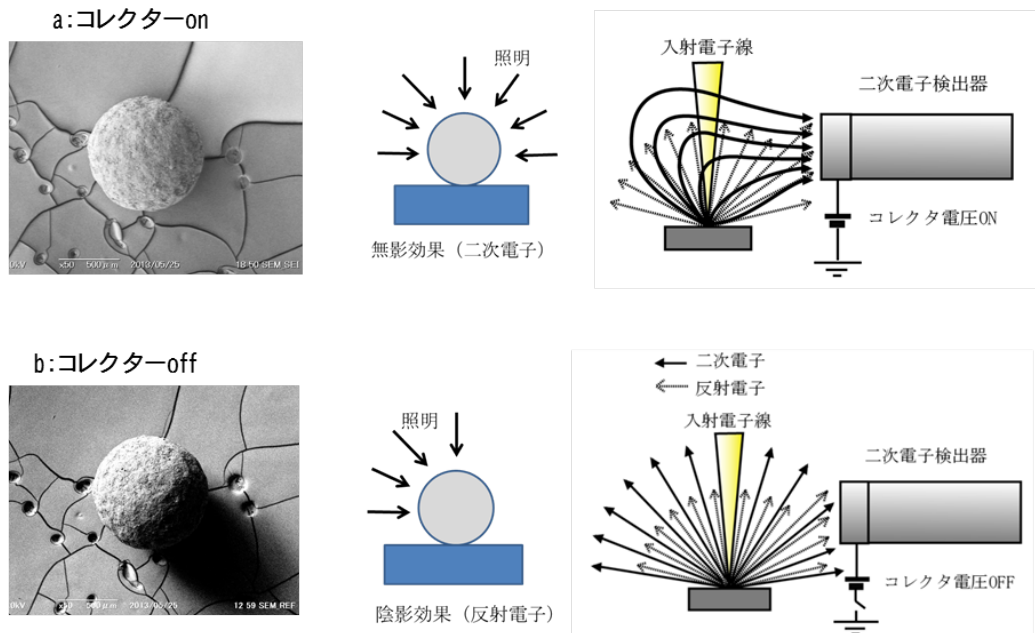


図 2.12b 二次電子検出器のコレクターon/off による効果

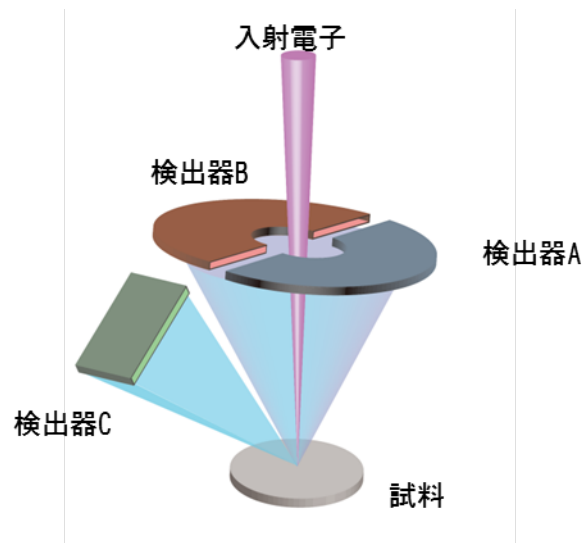


図 2.13a 半導体を用いた反射電子検出器

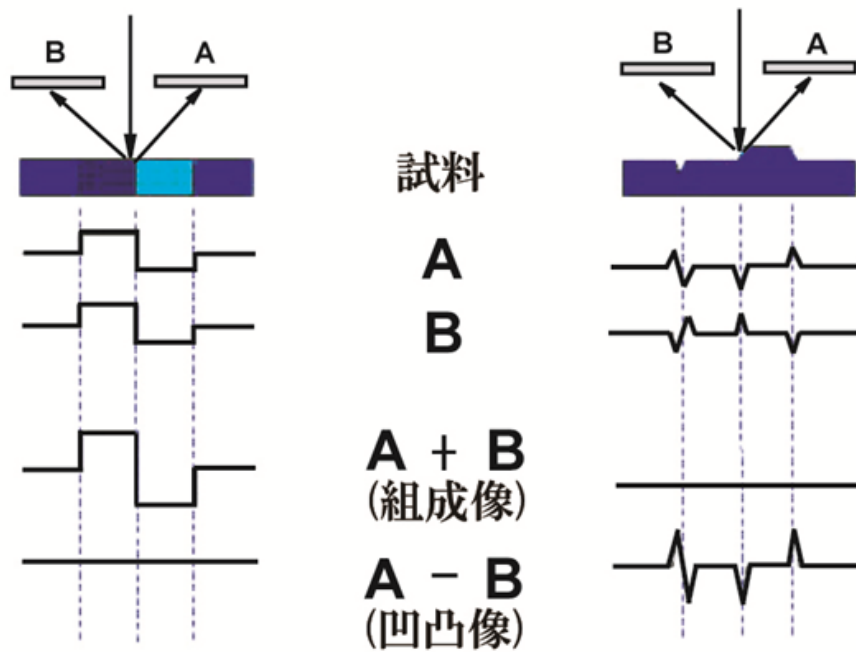


図 2.13b 反射電子検出器の信号演算 1

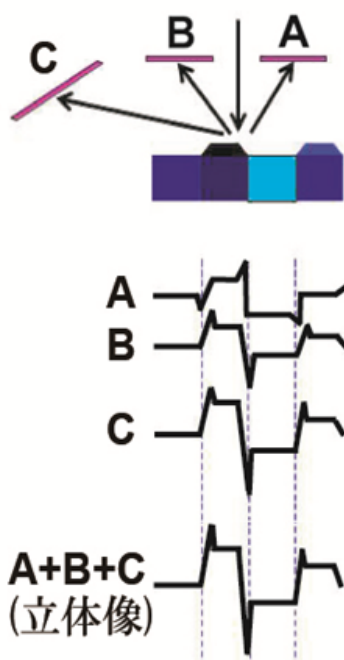


図 2.13c 反射電子検出器の信号演算 2

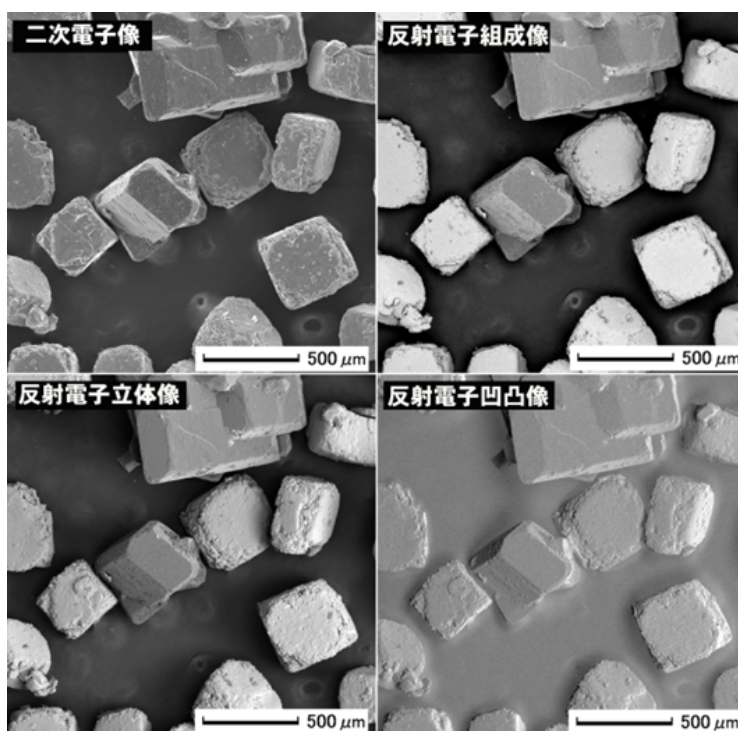


図 2.13d 反射電子検出器の応用

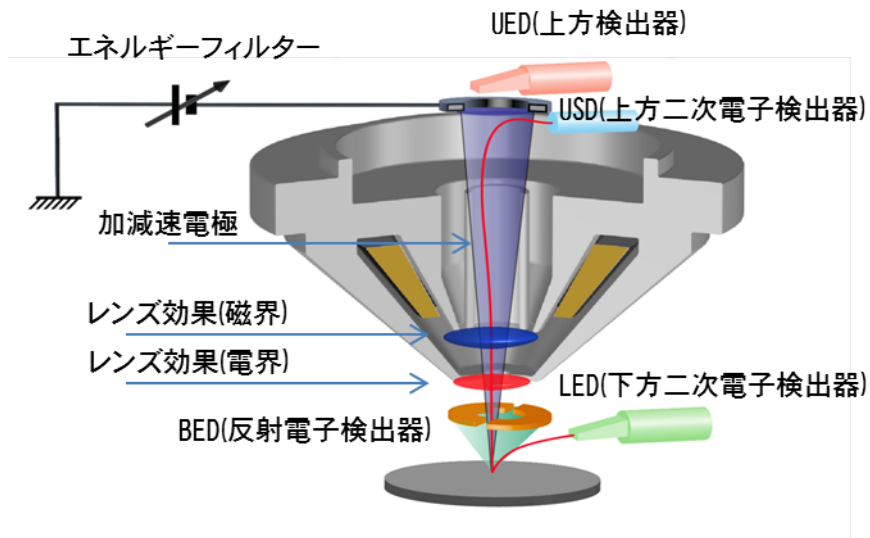


図 2.14 電磁場重畳レンズとインレンズ検出器

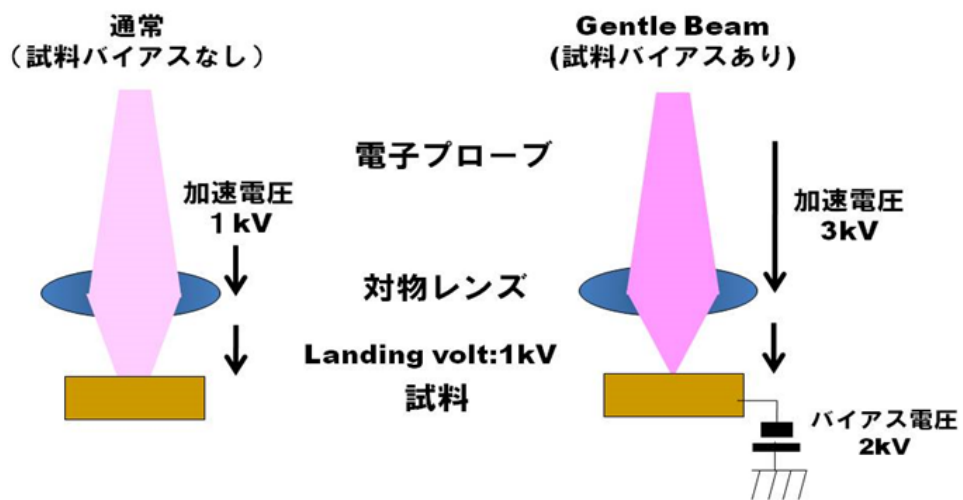
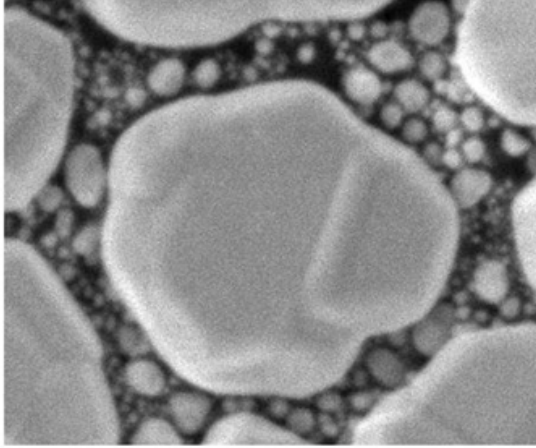
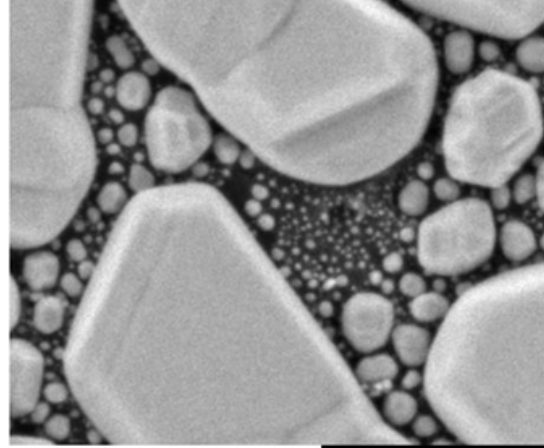


図 2.15a リターディングの原理

加速電圧1kV  
(試料バイアスなし)



加速電圧1kV  
GBmode



試料：カーボン上の金粒子

100nm

図 2.15b リターディングの効果

## 2.3 透過電子顕微鏡の基本原則と最新技術<sup>2.7)</sup>

### 2.3.1 基本原則

透過電子顕微鏡は一般的に TEM(Transmission Electron Microscope の略)と呼ばれている。薄くした試料に 100 kV~1,000 kV 程度の高電圧で加速した電子を照射する。試料を透過した電子は試料の構造(結晶配列、組成、厚みなど)に応じた散乱を起こしている。この透過電子を電子レンズで拡大して像を得るのが TEM である。図 2.16 に示す通り TEM は照射系(電子銃、アノード、コンデンサーレンズの組み合わせ)、結像系(対物レンズ、中間レンズ、投影レンズ)から構成されている。電子銃には「2.2 走査電子顕微鏡の基本原則」の「2.2.1 電子銃の種類」での説明と同様な熱電子銃型(タングステンあるいは LaBe)、冷陰極電界放出型、ショットキー型の 3 種類があり目的に応じて装置導入時に選択する必要がある。TEM の分解能(0.1nm~0.2 nm)は非常に高く、原子配列(格子像)まで観察することができる。TEM 像のコントラストの成因は次の 3 種類<sup>2.8)</sup>(mass-thickness コントラスト、回折コントラスト、位相コントラスト)からなる。試料中の質量の大きい元素部分や他の部分より厚い部分では入射電子がより大きく散乱される。大きく散乱された電子は試料の後焦点付近に配置された対物絞りで遮られ TEM 像上で暗くなり、他の散乱が小さな部分と明暗のコントラストができる。このコントラストを生む散乱の程度は試料の(質量 X 厚さ)で決まる。このとき生じるコントラストを mass-thickness(散乱吸収)コントラスト(図 2.17(a))という。同図右は小腸微絨毛の切片の TEM 像であり、このような試料のコントラストの主成因は mass-thickness(散乱吸収)コントラストによるものである。結晶性試料においては、結晶方位が条件を満たすと回折現象が起こり、入射電子線は大きく散乱される。対物絞りによって直接透過波のみを用いて結像した明視野像では、回折条件を満足している領域はその領域から回折された電子が対物絞りによって遮られ結像に寄与しないため、回折条件を満たしていない領域に比べて暗くなる。このようなコントラストを回折コントラスト(図 2.17(b))という。同図右は貝殻(サザエ)の断面 TEM 像である。この種の貝殻は炭酸カルシウムの結晶が多層に重なっておりそれぞれの層の結晶方位違いによる回折コントラストで像形成される。このコントラストは回折条件が方位に敏感であるため、格子欠陥や外力による格子歪を検出および観察するために非常に有効である。なお、回折波のみを用いた像は暗視野像と呼び、この像では回折条件を満たしている領域は明るく、回折条件を満たしていない領域は暗くなる。大きな対物絞りを使用すると、透過ビームと回折ビームが両方絞りを通過する。電子線は本来波としての性質を持っているため、この性質を明確にする必要がある場合には、それぞれの波を透過波と回折波(結晶性の試料でない場合は散乱波)と呼んで区別する。像面付近では、これらの波は再び出会い干渉パターンを生

じる。このパターンコントラストは出会ったときの透過波と回折波の間において位相の違いと、それぞれの波の強度によって生じる。回折波の位相や強度は試料の場所々で異なり、像上の干渉パターンとしてコントラストを生じる。このコントラストは位相コントラスト(図 2.17(c))と呼ばれている。格子像は位相コントラストの一つであり、回折波が透過波と出会うことによって生じる干渉縞である。試料厚さ、レンズの収差及び焦点はずれ量によって干渉しあう波の位相が変化するため、それらを変化させるとコントラストが変わる。したがって格子像を適切に解釈するには最適な焦点はずれ量を見つけることが必要で、一連のフォーカスで撮影されたスルーフォーカスシリーズを取得することが一般的に行われている。同図右の TEM 像はシリコン単結晶上に形成された酸化膜の断面 TEM 像である。中央より上が酸化膜であり、下がシリコン基板(単結晶)である。このようなコントラストは主に位相コントラストで像形成されている。さらに定量的に解釈するには TEM 像のシミュレーションを行うことがある。

また、一般的な TEM では電子回折モードが標準的に装備されており、TEM 像と同一視野の電子回折図形(図 2.18)を得ることができる。対物レンズの後焦点面には常に電子回折図形が生じている。TEM ではこれをレンズの調整により最終的に蛍光板上に結像するようにして電子回折図形を得る。TEM 像と同一視野の微小領域の結晶情報(方位、規則性、対称性等)を得ることができる。同図左は Si 単結晶上の酸化膜の断面 TEM 像を示す。右上下はそれぞれ TEM 像中の 1(酸化膜であるアモルファスの領域)、2(単結晶の領域)の部分より得られた電子回折図形である。アモルファス部分はハローパターンであるが、単結晶部分では対称性の良い回折図形が得られている。TEM 像や回折図形は最終的に像観室の蛍光板に投影される。TEM 像の記録は像観察室の蛍光板の下にあるフィルムに直接露光するのが一般的であった。しかし、最近ではフィルムを使わず CCD カメラを使って直接デジタルデータとして記録することが多くなっている。最近では、像観室の無い次世代 TEM も商品化されている。さらに、SEM と同様に電子線を細く絞り試料上を面状に走査して、透過した電子線強度を輝度として像を得る STEM(走査透過電子顕微鏡)機能を持つことが主流となって来ている。エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)や電子線エネルギー損失分光法(EELS)<sup>2.9)</sup>とこの機能を組み合わせることにより微小領域の点分析や元素別の分布を示す元素マッピングを得ることができる(TEM の場合は試料が薄膜化されており電子線の試料内拡散の影響が無いいため電子線の径と同じ程度の空間分解能で分析が可能となる)。また、EELS を使うと試料の電子状態を解析することができる。

### 2.3.2 最新技術

最近の TEM は収差補正装置<sup>2.10)</sup>を標準搭載し、STEM(走査透過)像の分解能を飛躍的に向上させている(図 2.19)。STEM とは前述の通り、SEM のように細く絞った電子線を試料上で面走査して透過像を得る装置である。試料での散乱角度の違う電子を捉えることで明視野(BF)、環状明視野(ABF)、環状暗視野(HAADF)など種々の透過走査像を得ることができる。図 2.20 上に各種検出器の原理図を示す。収差補正された STEM 装置では試料に 20-25mrad の入射角で電子線が入射する。STEM 検出器は試料を透過した電子と試料で散乱した電子を検出する。図上左のように入射角以下の電子を検出すると、BF(明視野)像が得られる。図上中のように、入射角より大きな 40mrad 以上の散乱電子を環状形の検出器で検出すると、HAADF 像が得られる。図上右のように、約 10mrad から 25mrad までの電子をビームストッパーにより検出することにより、ABF 像が得られる。同図下は  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の HAADF 像と ABF 像の比較を示す。ABF 像ではリチウムや酸素のような軽元素の確認ができる。このように、ABF はリチウムや酸素などの軽元素の原子カラム位置を直接観察するのに有効である。



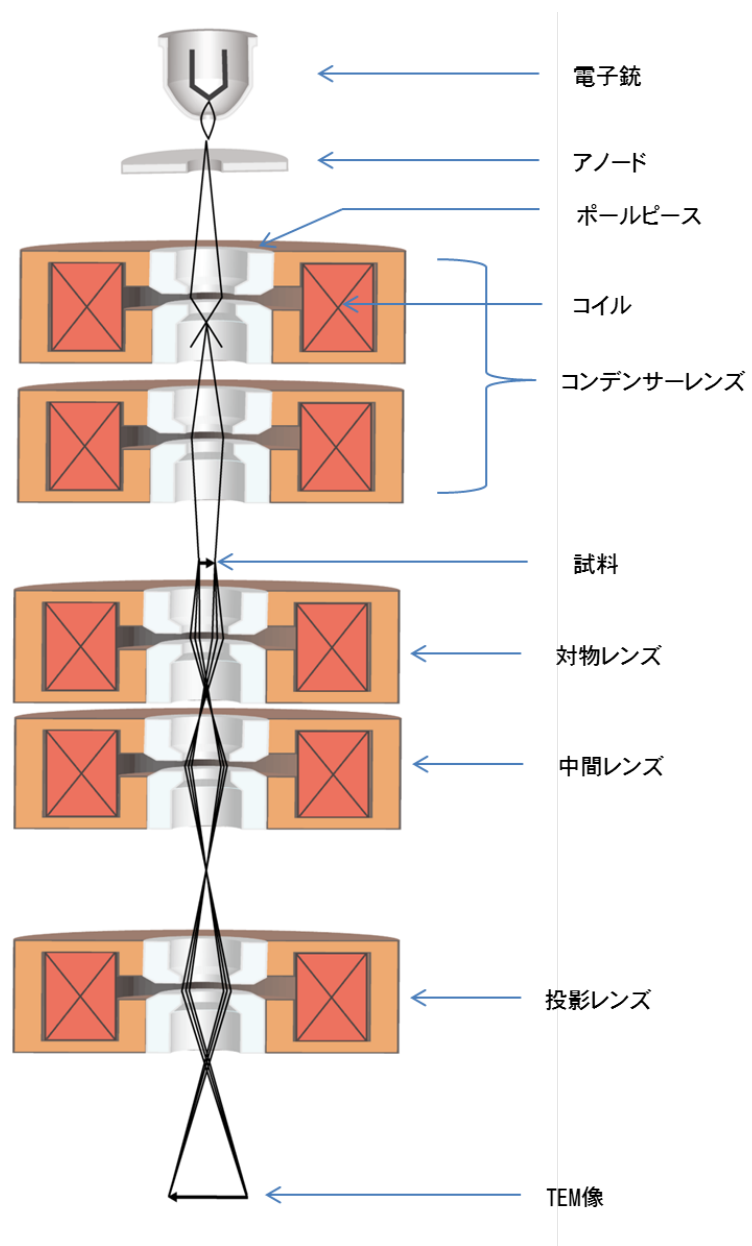
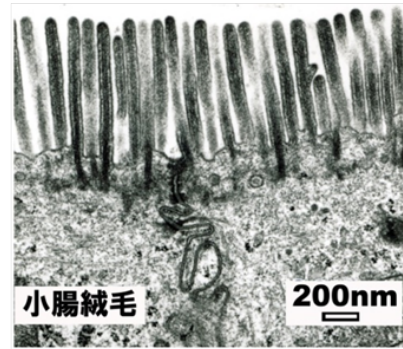
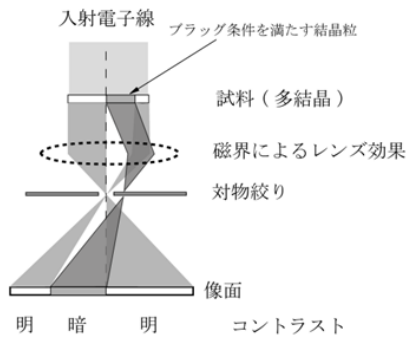
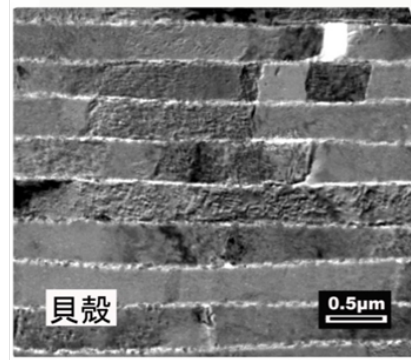
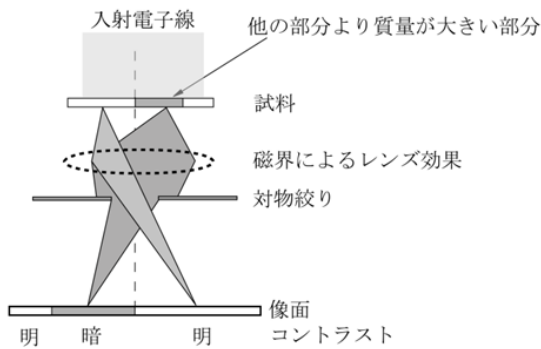


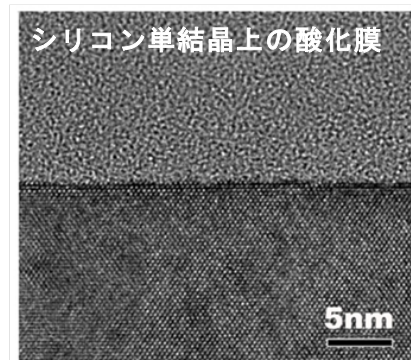
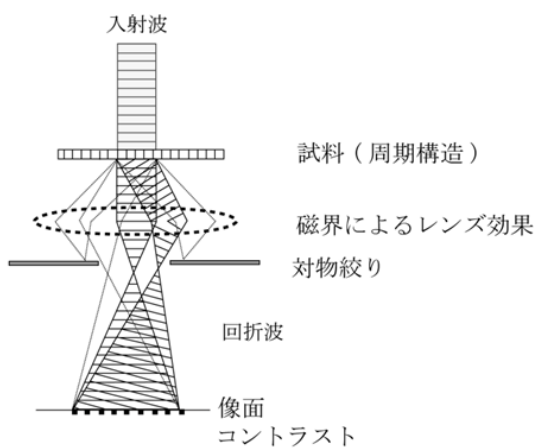
図2.16 TEMの構成



(a) mass-thickness (散乱吸収) コントラスト



(b) 回折コントラスト



(c) 位相コントラスト

図2.17 TEM像コントラストの種類

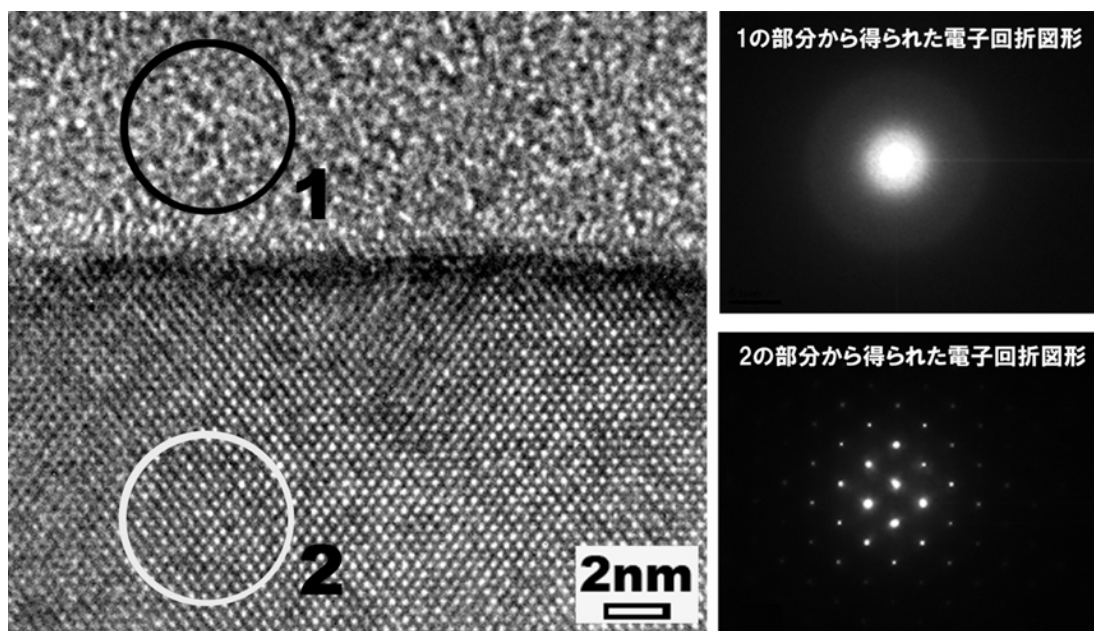


図2.18 断面TEM像と電子回折図形(試料：シリコン単結晶上の酸化膜)



図2.19 収差補正機能を備えた最新のTEM(JEM-ARM200F)

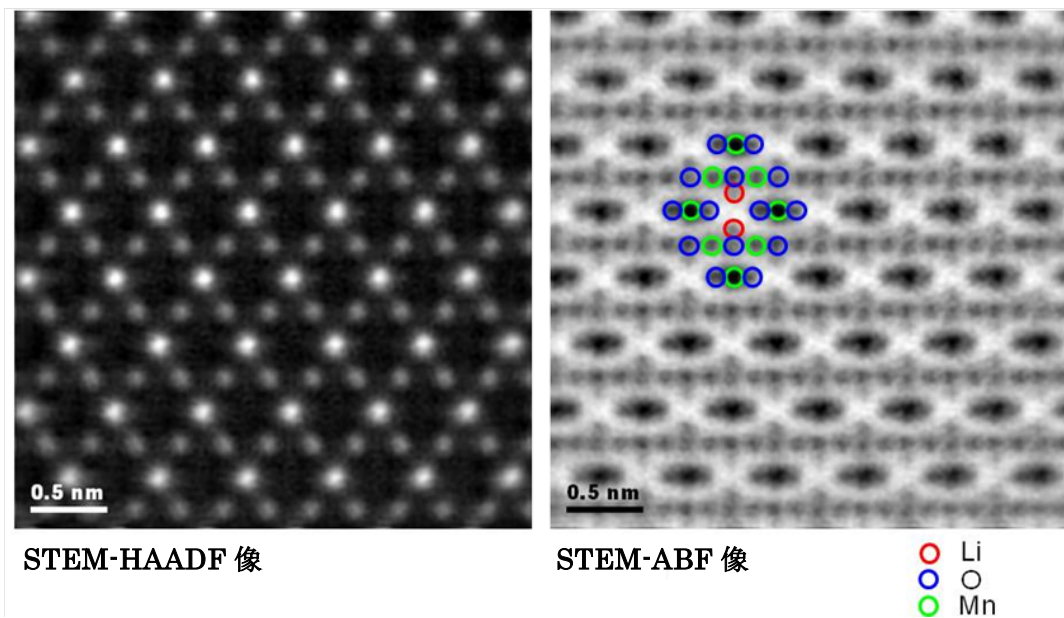
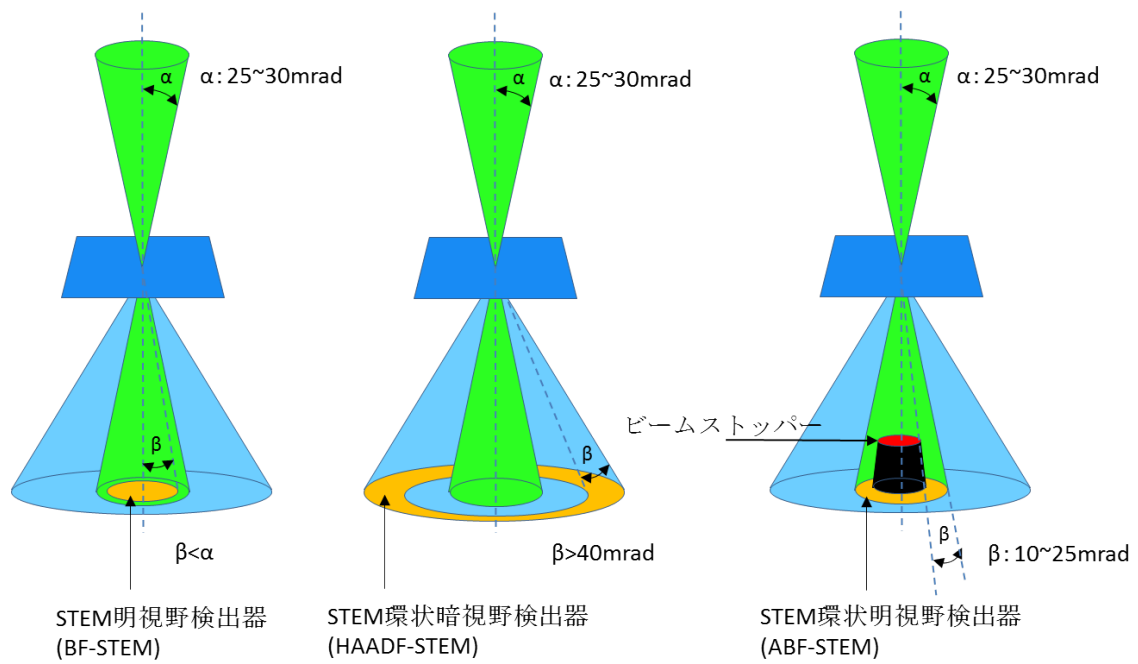


図2.20 各種STEM検出器とその応用 (試料:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )

## 2.4 電子顕微鏡における試料作製法

### 2.4.1 基本技術

前述の通り真空中で試料に電子線を照射すると二次電子、反射電子、オージェ電子、特性X線、光など色々な信号が発生する。これらは試料の構造や物性を知る上で重要な情報源であることは良く知られている。また、これらの物性を測定する装置もSEM、TEMの他に電子線マイクロアナライザ(EPMA)やオージェ電子分光(AES)など目的に応じて選択あるいは併用することができる。これらの試料をそれぞれの装置で測定するに当たり重要になるのが試料作製である。たとえば、分析を目的とする部位が試料表面に露出していない場合や薄膜の表面構造ではなく断面構造を知りたい場合には何らかの方法で断面加工を行い目的とする部位を表面に露出させる必要がある。その断面加工の方法は使用する装置と試料の物性によって様々な方法から選択する必要がある。図2.21に電子顕微鏡における断面試料作製法の分類の一例を示す。物質B中に物質Aが分散されている試料の断面加工法は試料がどのような物性(導電性、硬度、融点、水を含むか、等)か、また使用する装置(SEM、TEM、等)によってその方法(使用する試料作製装置)が様々であることを示している。断面試料作製法はSEM(バルク)用、TEM(薄膜)用で大別できる。さらにそれぞれが試料の性質によって様々な方法に使い分ける必要がある。しかし、後述するCP(クロスセクションポリッシャー)、IS(イオンスライサー)、FIB(集束イオンビーム装置)のイオンビームを使った3種類の装置は、比較的多岐にわたる性質の試料に対応可能であることをこの図は示している。同一色の背景で囲んだ応用例は同じ試料を異なる試料作製を用いた場合、異なる装置で観察した場合の比較例を示している。ポリ酢酸ビニル=エマルジョンに関しては後の第4章で詳しく記述する。本節ではこれらの試料作製の中からイオンビームを用いた基礎から最新の方法(イオンミリング、クロスセクションポリッシャ、イオンスライサー、集束イオンビーム装置)について述べる。ここで、ArイオンやGaイオンによる試料のエッチングについて述べるが、このメカニズムは図2.22で示したスパッタリング現象<sup>2.11)</sup>で説明できる。固体にイオンを照射するとイオンは固体内に侵入し、固体内のポテンシャルで散乱される。入射イオンは弾性散乱によって固体内の原子にエネルギーを与え、数多くの多重散乱(カスケード過程)を繰り返しながらエネルギーを失っていく。イオンの散乱は弾性散乱ばかりでなく、固体内の電子あるいは入射イオン自身の電子を励起するような過程を含む非弾性散乱もある。また、一部の固体表面の原子は結合を切って真空中に飛び出すスパッタリング現象を示す。その一部はイオンであり、二次イオンと呼ばれる。入射イオンが固体内原子に近づくと互いに重なり合い分子軌道をつくる。放出される電子のオージェ電子スペクトルには、このような分子軌道から放出する微細構造スペクトル

も観察される。一般にイオンによって放出される二次電子はイオンの運動エネルギーによって放出するkinetic emission<sup>2.12)</sup>とオージェ過程のようにポテンシャルの差によって放出するpotential emission<sup>2.12)</sup>とがある。加速電圧30kVで発生したGaイオンの場合はpotential emissionの効果は極めて小さい。また、Sigmund<sup>2.13)</sup>によるとスパッタリング収率は入射イオンとターゲットイオンの質量比及び阻止能に比例し、表面原子の結合エネルギーに反比例する。さらにイオンの入射角にも大きく依存する。スパッタリング原子の一部分は表面から脱出する際にその外殻電子がはぎとられて二次イオンとなる。これらの二次イオンは質量分析器で検出される。これは二次イオン質量分析(SIMS)と呼ばれ固体表面の微量分析を行う方法である。また、このイオンスパッタリング現象は後述のイオンミリングやFIBのSIM像と組み合わせ、マイクロな加工に利用されている。

## 2.4.2 Arイオンビームによる試料作製法

### (1)イオンミリング法

イオンミリング法はこれまで最も多く使われてきた TEM 用の薄膜試料作製法である。主な対象となる試料はセラミックスや鉱物などの絶縁物、半導体、比較的硬い複合材料などである。この具体的な方法は試料作製者によってさまざまな工夫がされており多くの方法が存在する。ここでは代表的な平面試料作製法と断面試料作製法を紹介する。

図 2.23a に平面試料作製法の基本的な手順を示す。①素材を約 0.5mm 厚の板状に平面研磨し、②超音波ディスクカッターにより 3mmφ のディスク状に打ち抜く。③研磨用ガラスにワックスで貼り付ける。④片面より機械研磨を行い、試料の厚みは 0.1mm 程度まで平面研磨(ダイヤモンド研磨→バフ研磨)する。その後、⑤反対側をディンプルグラインダーで中心の厚みが 10μm 以下まで凹面研磨(ダイヤモンド研磨→バフ研磨)する。最終的に研磨用ガラスから外し(ワックスが残らないようにする)イオンミリング装置により両面から Ar イオンを照射する。この際、⑥スパッタリングレートを参考に Ar イオンの加速電圧、照射角度などを調整し中心に孔が開くまで Ar イオン照射を行い、TEM 観察用の試料が完成する。

半導体デバイスや薄膜など断面方向から観察を必要とする試料も多数ある。図 2.23b に断面観察のための試料作製法の基本的な手順を示す。①断面観察を希望する素材の表面同士をエポキシ樹脂で貼り合わせる。同時に厚みを十分確保するために素材と同種のダミーを両側に貼りあわせる。②エポキシ樹脂が硬化した後に超音波ディスクカッターで円筒形に打ち抜く。③円筒形に打ち抜かれた試料をエポキシ樹脂により真鍮パイプに埋め込む。④ダイヤモンドカッターで真鍮パイプごと試料を 0.5mm 程度のディスク状に切断する。切断後の試料を研磨用ガラスに貼り付け

100 $\mu\text{m}$  程度の厚さに平面研磨(鏡面仕上げ)する。⑤さらに反対側の面をディンプルグラインダーにより中心の厚さが 10 $\mu\text{m}$  以下になるまで凹面研磨(鏡面仕上げ)する。最終的には平面試料作製と同様に研磨用ガラスから外し(ワックスが残らないようにする)イオンミリング装置により両面から Ar イオンを照射する(照射条件の選択は平面試料作製の場合と同様)。中心に小さな孔が開いたらアルゴンイオンの照射を終了し TEM 観察用試料が完成する。

## (2) Ar イオンを用いた新しい発想の試料作製法

試料に遮蔽材を介し Ar イオンを照射しバルク試料断面加工あるいは薄膜試料を作製する新しい発想の方法(図 2.24a)について述べる。試料上に遮蔽板を置き Ar イオンを照射すると露出した部分のみがエッチングされ、遮蔽板に隠された部分が残る断面加工が可能となる。このような機能を持った断面試料作製装置がクロスセクションポリッシャー<sup>2.14)</sup>である(図 2.24b)。結晶性の材料をクロスセクションポリッシャーで断面加工すると高いコントラストのチャンネルリングコントラストを容易に得ることができる。これまで機械研磨やマイクロームによる面だしなどでは経験による個人差が大きく結果の判断が難しかったがクロスセクションポリッシャーを用いることによりこれらの問題は解決することができる。基本的な手順は①ダイヤモンドカッターによる素材の切り出し(10mm X 10mm)、②ワックスにより試料台に貼りつける、③遮蔽板をセットする、④試料をセットする、⑤真空排気、⑥アルゴンイオン照射(加工面がフラットになるようにロッキングさせながらアルゴンイオンを照射する)、⑦SEM 観察となる。

一方、試料上に置く遮蔽板を極端に狭くして Ar イオンを照射すると薄膜作製が可能となる。この原理を用いた薄膜作製装置がイオンスライサー<sup>2.15)</sup>である。遮蔽材として厚さ 10 $\mu\text{m}$  の金属製のベルトを用い 100 $\mu\text{m}$  厚程度に切り出した短冊状(鏡面研磨は不要)の試料の端面上に配置し試料の両面に Ar イオンを照射する。イオンスライサーは PC でコントロールされており操作は PC 画面上でマウスによりコントロールする。イオンガンは一つで最大 $\pm 6^\circ$ の角度でロッキングし試料を薄膜化する。イオンスライサー内部には CCD カメラが内蔵されており PC 画面上より薄膜化の様子をモニターすることが可能である。自動停止機能を使うことも可能である。イオンスライサーの一般的な試料作製手順を図 2.24c の①-⑦を用いて説明する。素材をダイヤモンドカッターなどで 0.5mm 厚程度に切り出した後(①及び②) 研磨用ガラスにワックスで貼り付けラッピングシートを用い 100 $\mu\text{m}$  程度まで研磨(③)する。研磨終了後にガラスより外しイオンスライサー用の試料ホルダーにワックスに貼り付け(④)イオンエッチングを行う。以上の方法を鉛フリーはんだの顕微鏡用試料作製に用いた結果を同図下に示す。比較的広い範囲から格子像レベルまで観察することができる。また、極端に小さな試料など直接イオンエッチングすることがで

きない場合は色々な工夫が必要となる。その代表的な試料として図 2.24d に粉体試料のイオンスライサーによる試料作製例を示す。試料は研磨剤などに用いる窒化シリコンの粉体を用いた。G-2(熱硬化性)エポキシに混合して、シリコン基板上など、加工しやすい材料に塗布して、加熱、硬化させる。さらに、表面保護用のカバーガラスを貼り付け熱硬化後に①と同様な方法で所定の大きさに切り出し研磨してから、イオンスライサー用ホルダーにワックスで貼り付けイオンエッチングを行う。

### 2.4.3 集束イオンビーム装置(FIB)

#### (a) 原理

集束イオンビーム装置の構成を図 2.25a に示す。液体金属イオン源として金属 Ga が用いられる。真空中でこの液体金属イオン源<sup>2.16)</sup>と引き出し電極の間に高い電圧を印加すると電界蒸発により Ga イオンが発生する。さらにカソードにより発生した Ga イオンを加速する(1~30kV)。加速された Ga イオンはコンデンサーレンズ、対物レンズ(いずれも静電レンズ)により試料上に集束させる。また、偏向板が途中に配置されており SEM と同様に試料上で集束された Ga イオンビームを X、Y 方向に走査することができる。Ga イオンビームが照射された試料表面からは二次電子、二次イオン、スパッタリング粒子などが発生(図 2.25b)する。そして、SEM と同様な二次電子検出器を用いて表面の構造を反映した二次電子像を得ることができる。また、プローブ径とプローブ電流の間には図 2.25c に示す関係がある。つまり、絞り径を調整することで試料表面に照射する Ga イオンの電流を調整することができる。比較的大きなイオン電流(数 nA 以上)では、Ga イオンのスパッタリング効果により試料に矩形の穴あけ(ボックス)加工を行うことができる。また比較的小さなイオン電流を用いることによって、試料表面の観察や精密な加工を行うことができる。試料の断面加工、SIM 像観察のためのプローブ電流の選択は粗加工では 60 nA 以上、中加工では 5 nA~500 pA、そして仕上げ加工では 100 pA 以下が一般的となる。

#### (b) FIB を用いた薄膜試料作製法

FIB は前述の通りボックス加工を行うことができ、その側面を SIM 像あるいは SEM 像で観察することができる(図 2.26a 上)。さらにボックス加工を並んで 2 箇所で行い、その間隔を 0.1 $\mu$ m 以下にすると TEM 観察に十分な薄膜を得ることができる。ただし、FIB での加工幅は実用上数 10 $\mu$ m であり大きな試料をいきなり TEM 試料とすることは難しい。実際には、図 2.26a 下に示すように幅 50 $\mu$ m 以下にあらかじめ機械研磨などで予備加工した試料の両側よりボックス加工し薄膜試料作製を行う。このような作業には精度の高いダイシングソー(図 2.26b)が使われることが多い。図 2.26c は同図 a 上(バルク加工の基本手順)に従って FIB により断面加工された結果(SIM 像)である。図 2.26d は同図 a 下(薄膜加工の基本手順)に従ってダイシ



ング加工により L 字断面ブロックを作製後に FIB で薄膜加工した結果(TEM 像)を示す。しかし、このように予備加工を行うと試料の大半が失われることや時間がかかるという欠点がある。そのため考案されたのが大きな試料の必要な部分だけ薄膜化しマニピュレーターで取り出して、支持膜上に載せて TEM 試料とする方法で、図 2.27(a)に示すピックアップ(リフトアウト)法<sup>2.17)</sup>と呼ばれている。この方法は素材の観察目的部位のみを切り離された薄膜に加工し、マニピュレーターでピックアップする方法である。マニピュレーターは、FIB とは独立しており大気中で光学顕微鏡付きのマニピュレーター装置(ピックアップシステム)を用いる。マニピュレーターのプローブには先端を細く尖らせたガラス管を用いる。あらかじめ切り離された薄膜部分にガラスプローブの先端を接触させることで静電力によりガラスプローブ先端に付着し、支持膜の上方まで搬送する。このときにガラスプローブを適当に回転させて、支持膜と薄膜ができる限り平行になるようにして支持膜に接触させると薄膜は支持膜側に付着する。この方法で用いる装置は図 2.27b 下に示す通り、薄膜加工された部分をピックアップするマニピュレーターの付いた光学顕微鏡とマニピュレーター先端のガラスプローブを作製するマイクロピペット作製装置とマイクロフォーシの 2 つの装置より構成(図 2.27b 下)されている。前者は 1mmφ のガラス管を熱で引っ張りながら切断し、先端の尖ったプローブを作製する。後者により、尖ったプローブの先端に熱を加えて、先端形状を丸め(10μmφ)、薄膜との接触面積を増やす。ピックアップ(リフトアウト)法の実際の手順を図 2.27c に示す。最初に FIB 内で薄膜加工を行う。膜厚 0.5μm 程度でステージを傾斜し底部を分離するためのボトムカットをする。その後に仕上げ加工(膜厚 0.1μm 以下)終了後に完全に分離するためのサイドカットを行う(ボトムカット、サイドカットとも Ga イオンビームを用いる)。薄膜が試料母体より分離されたのを確認し、試料を FIB のチャンバ外へ取り出し、マニピュレーターの付いた光学顕微鏡のステージに置く。マウスを操作しガラスプローブの先端を薄膜に近づけ接触させる。ガラスプローブの先端に薄膜が接触したことを確認したらマニピュレーターを Z 方向に持ち上げる。薄膜が水平になるようにガラスプローブを回転させる。プローブの直下に支持膜を置き薄膜が付いたガラスプローブを下げていく。薄膜が支持膜に接触したことを確認したらガラスプローブを退避させる。このリフトアウト法で作製された試料(銅板上のニッケルめっき/金めっき)の TEM 像を図の最下段に示す。

本手法はスループットが高いという特徴があるが、薄膜が支持膜に密着しているため、試料を再度 FIB に戻して追加工することができない。また、試料が磁性材料の場合、TEM 観察中に対物レンズの磁場により、薄膜が支持膜から外れる危険性がある。このような欠点を改良するための方法として、バルクピックアップ法<sup>2.18)</sup>の検討を行った。尚、この方法の応用例は 5 章で詳しく述べる。

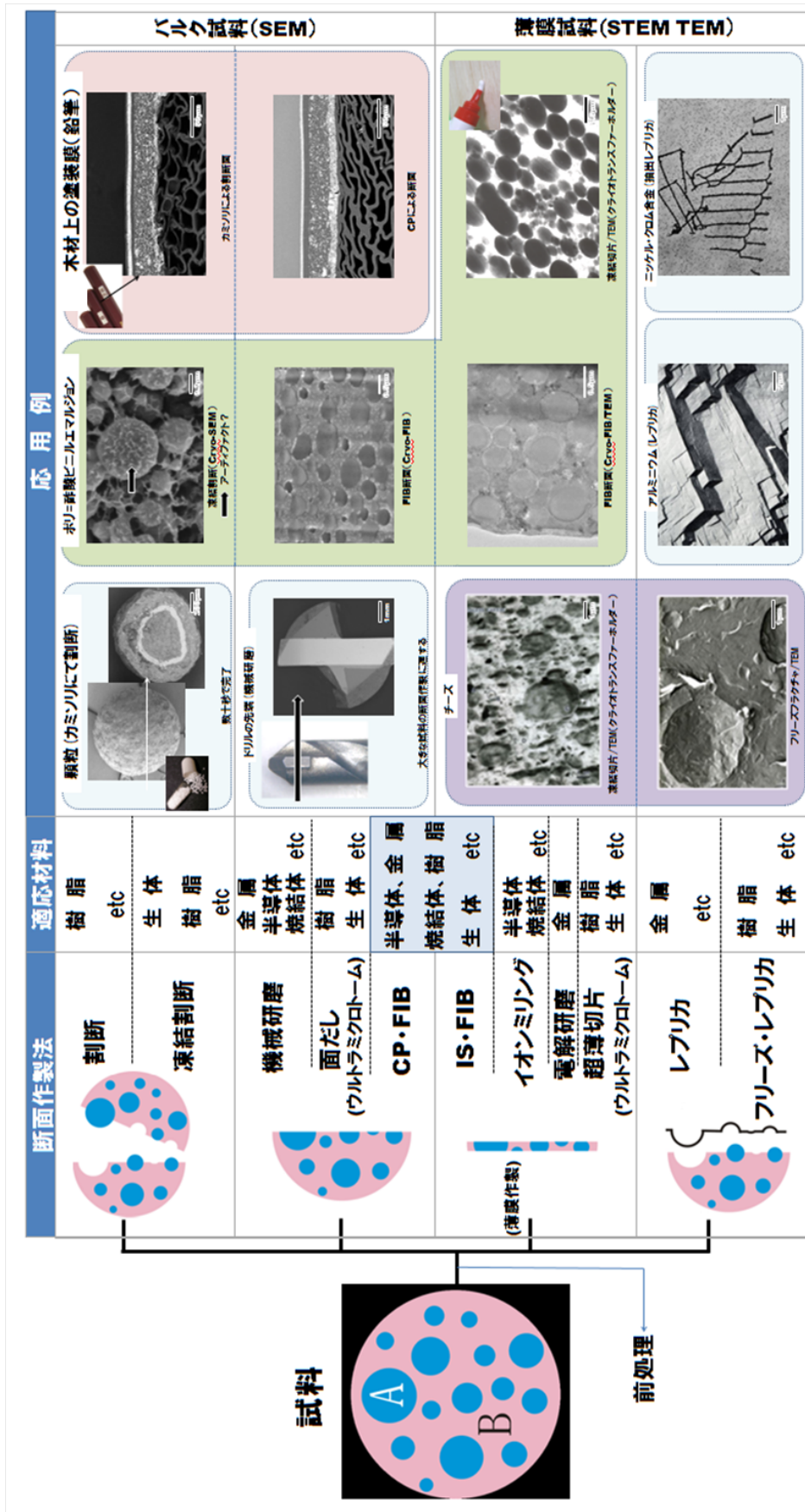


図2.21 断面試料作製法の分類

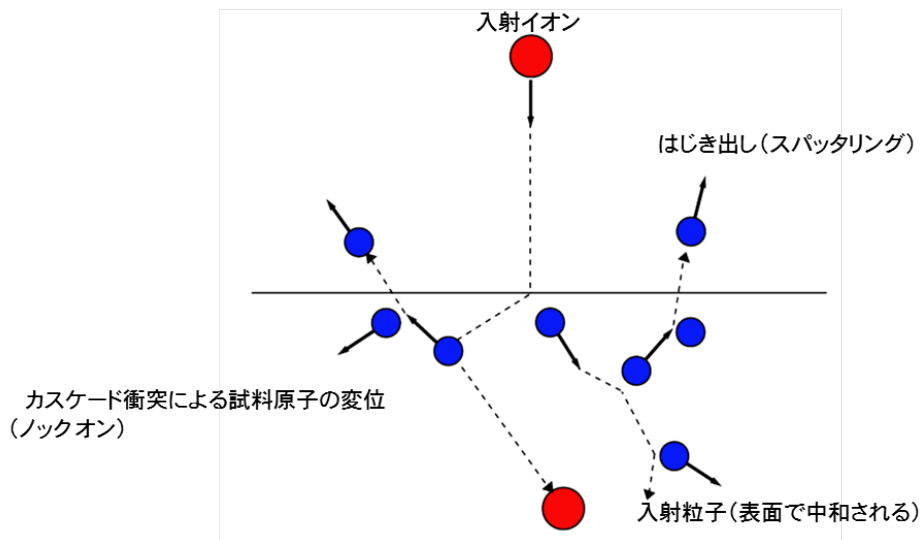


図 2.22 スパッタリング現象の原理

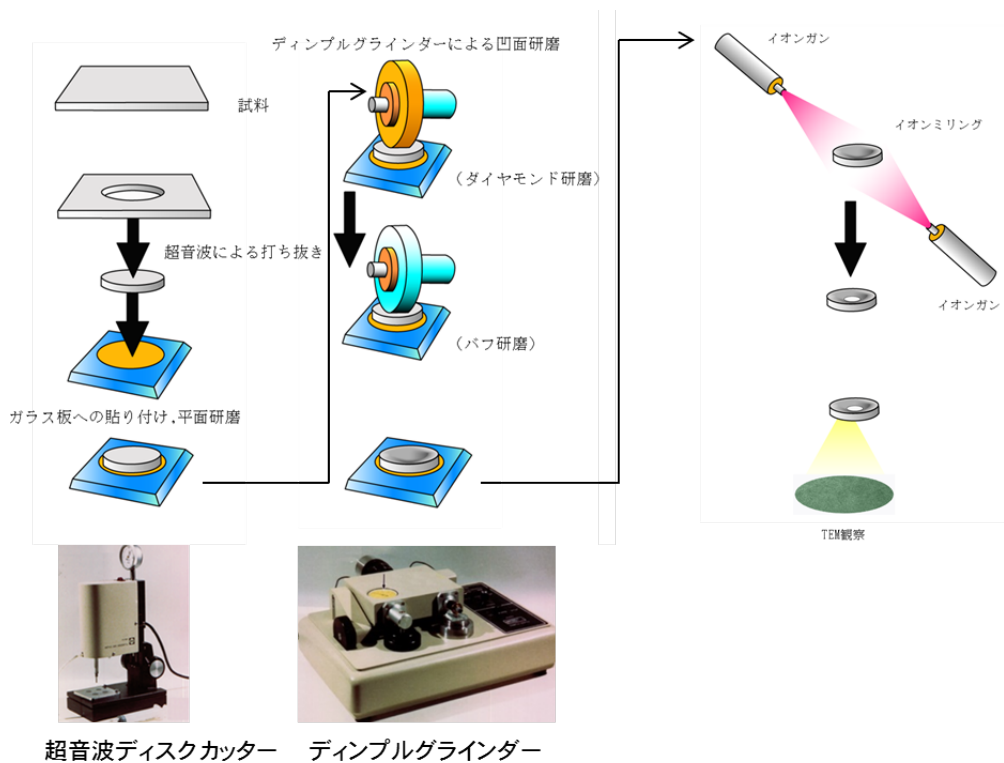
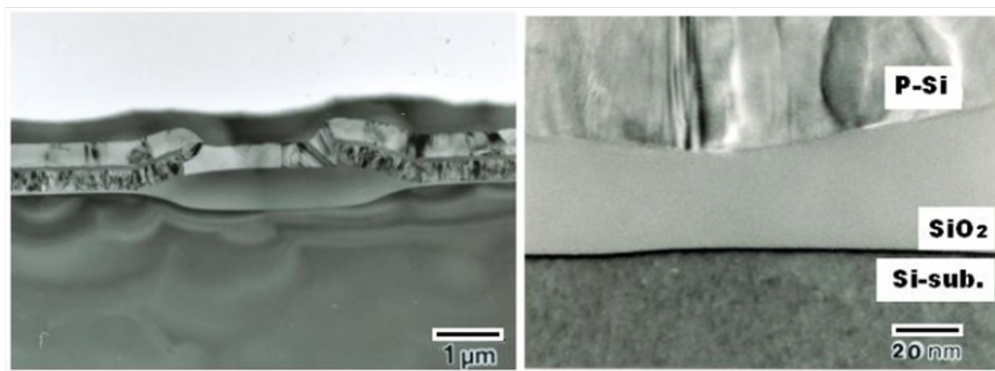
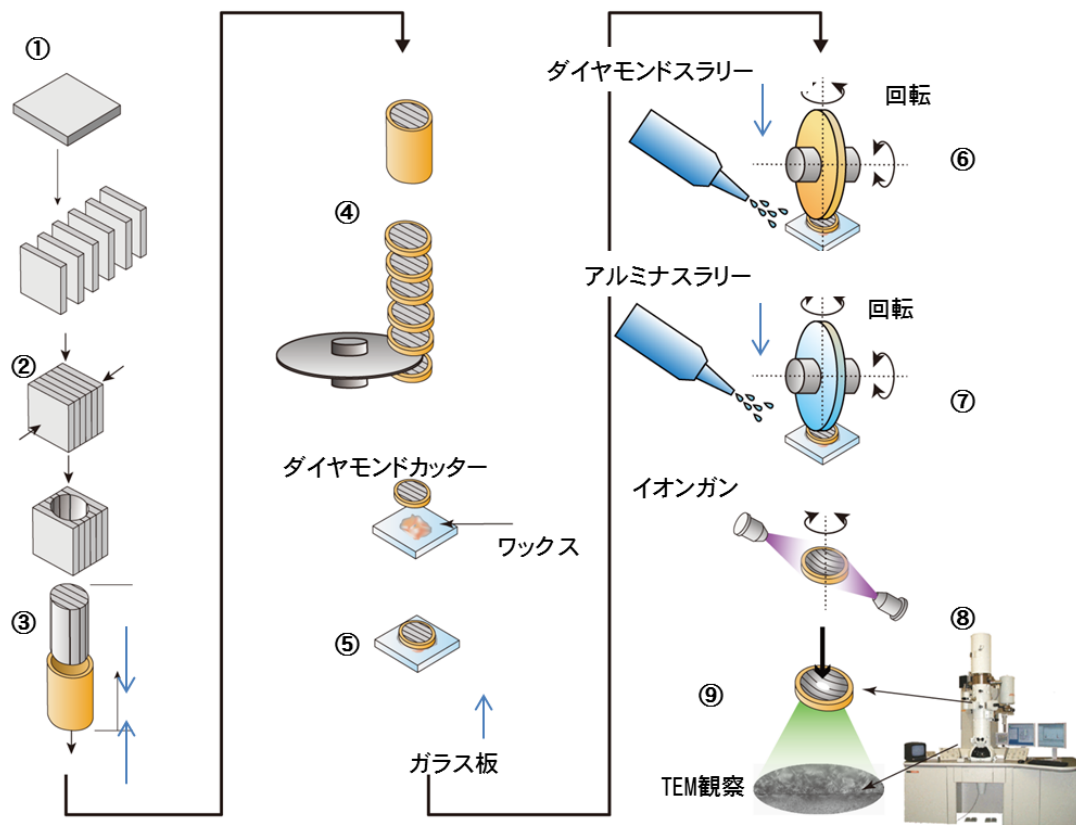


図 2.23a イオンミリング法による平面観察用試料作製法の一例(基本的な方法)



イオンミリング法によるデバイスの断面TEM像(試料:メモリーデバイス)

図 2. 23b イオンミリング法による断面観察用試料作製法の一例

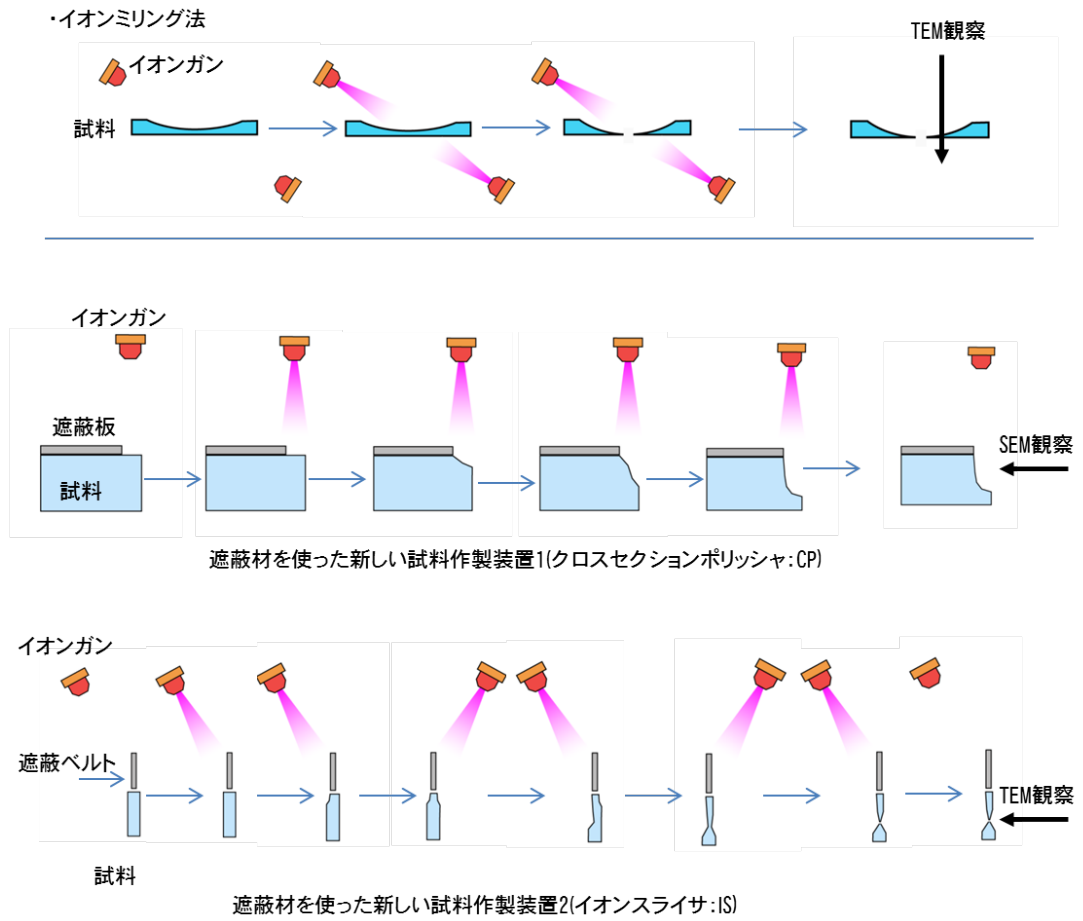
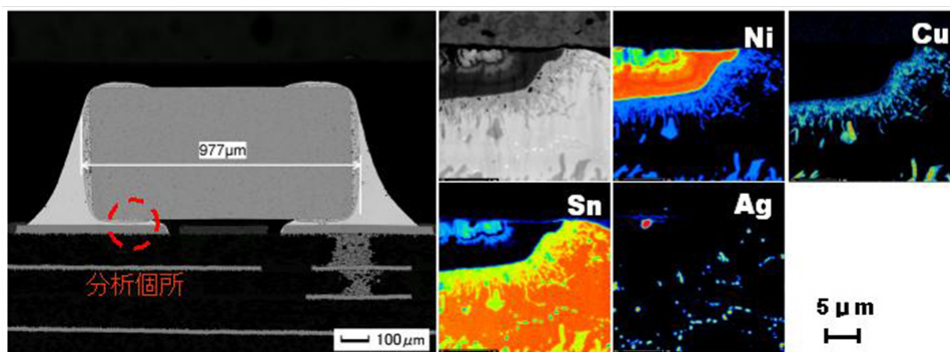
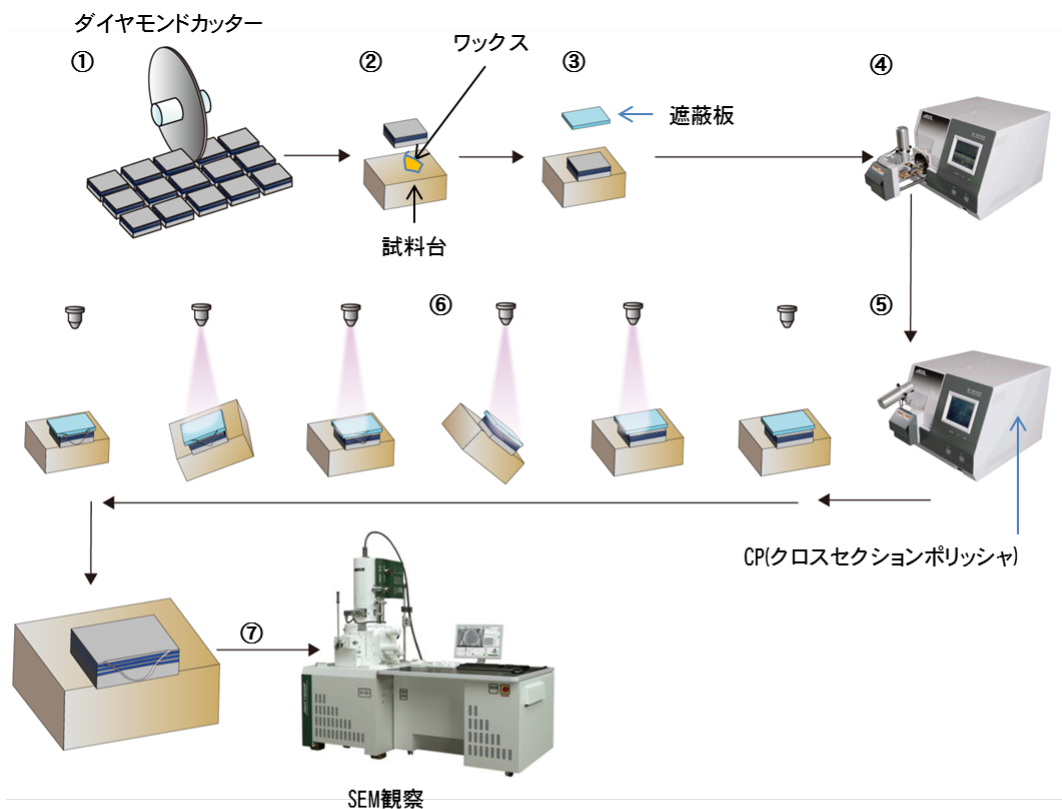
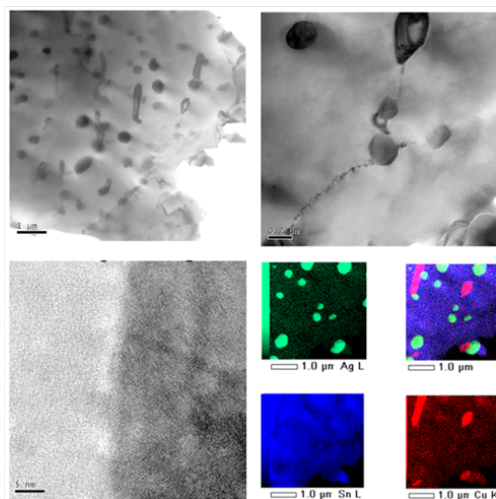
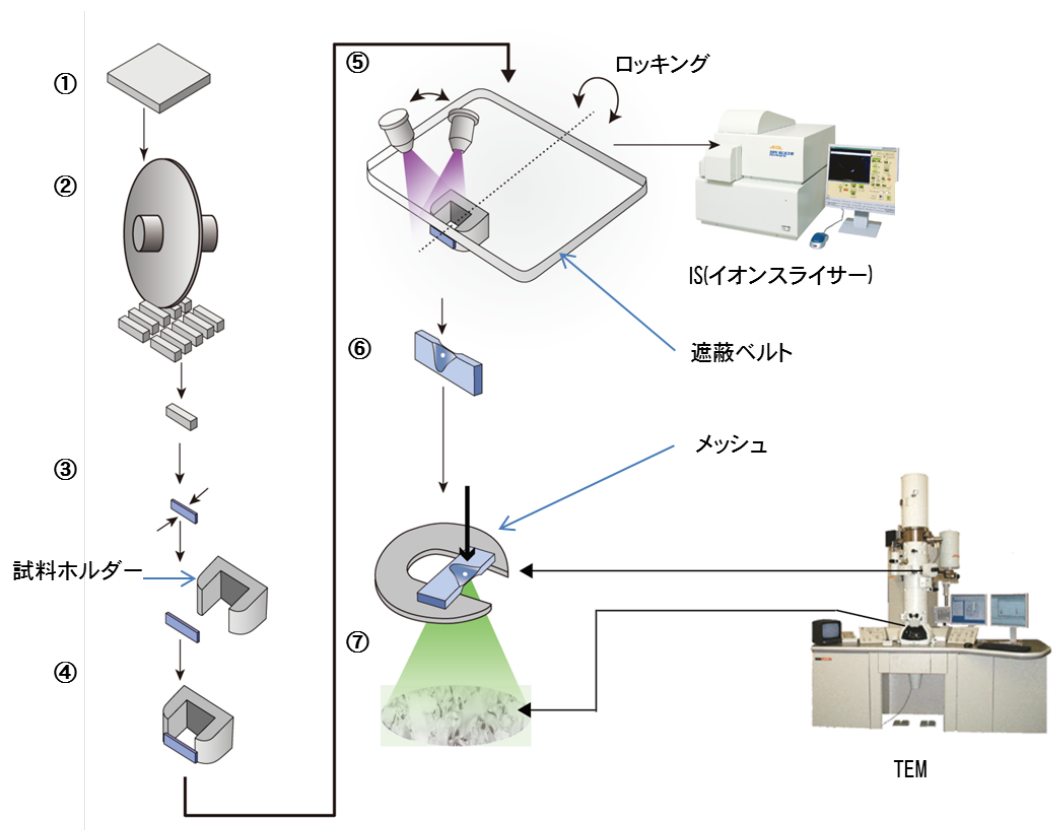


図 2. 24a Ar イオンによる新しい発想の断面試料作製法



CP(クロスセクションポリッシャ)によるチップコンデンサーの断面SEM(反射電子、元素マッピング)像

図 2. 24b Ar イオンによる新しい発想の断面試料作製法 1  
クロスセクション・ポリッシャ (CP) とその応用例



IS(イオンスライサー)により薄膜加工された鉛フリーハンダの断面TEM、元素マッピング像

図 2. 24c Ar イオンによる新しい発想の断面試料作製法 2  
イオンスライサー (IS) とその応用例

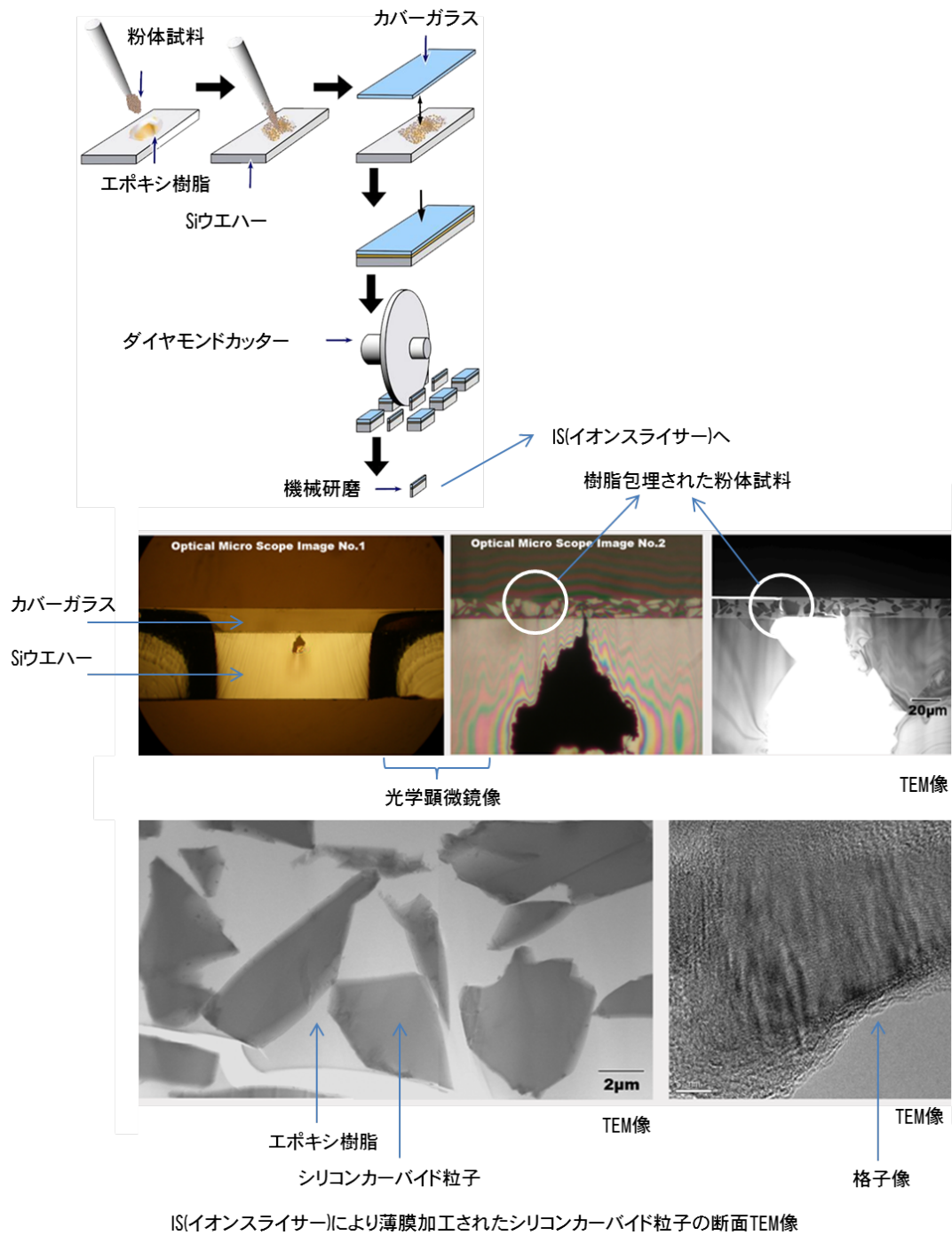


図 2.24d イオンスライサーによる粉体試料への応用



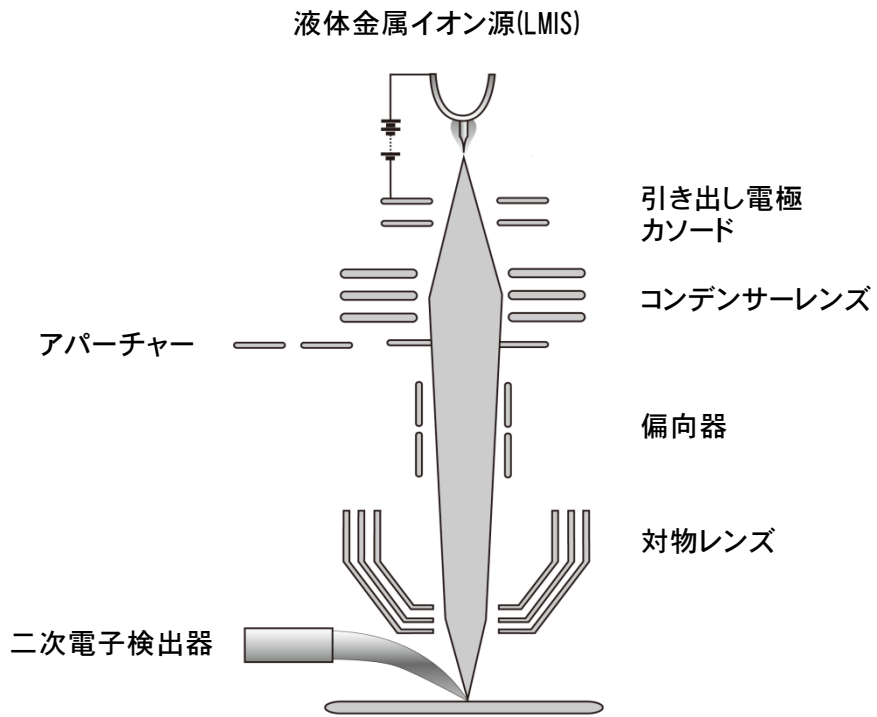


図 2.25a FIB(集束イオンビーム装置)の構成

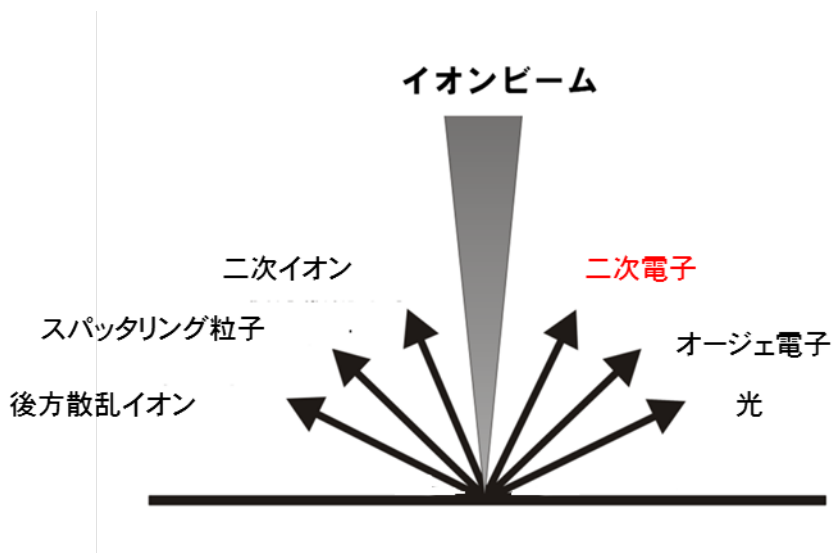


図 2.25b Ga イオン励起で放出される各種信号

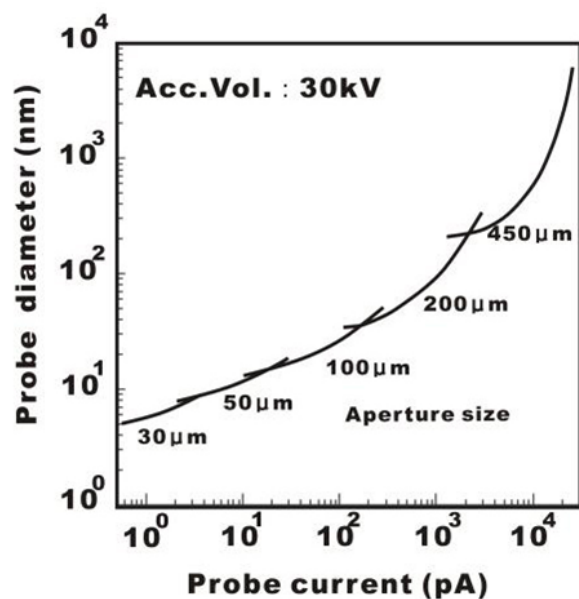


図 2.25c プロブ電流とプローブ径の関係(JSF-9855)

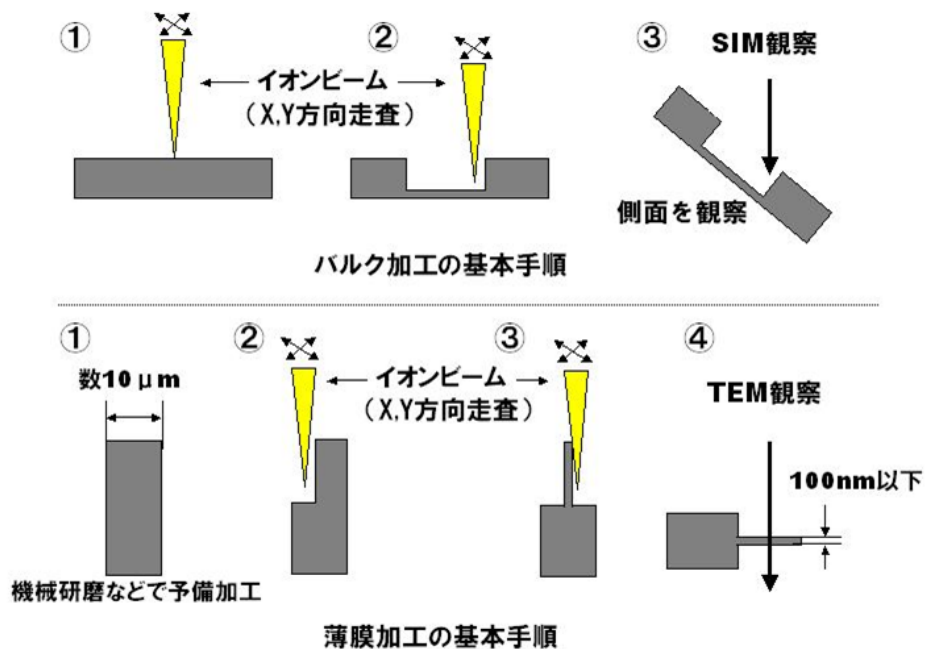


図 2.26a FIBによる試料作製法の基本的な考え方

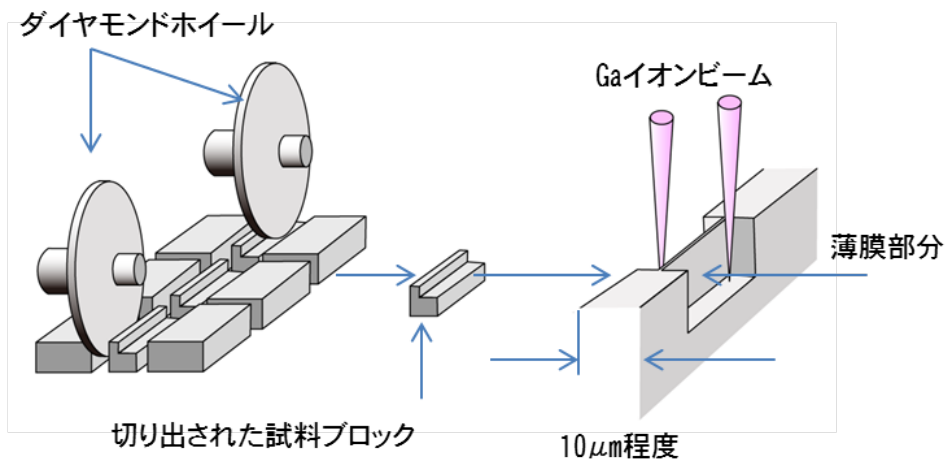


図 2.26b ダイシングプロセスによる TEM 試料作製法  
(ダイシングソーなどの機械的な切り出し装置を用いた例)

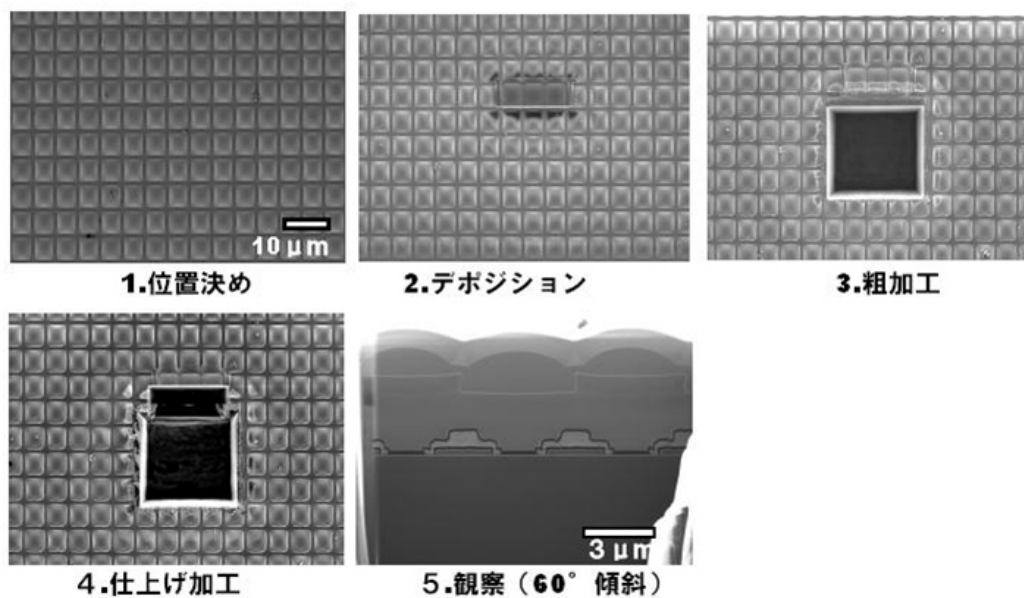


図 2.26c FIB によるバルク試料のボックス加工および断面観察の例

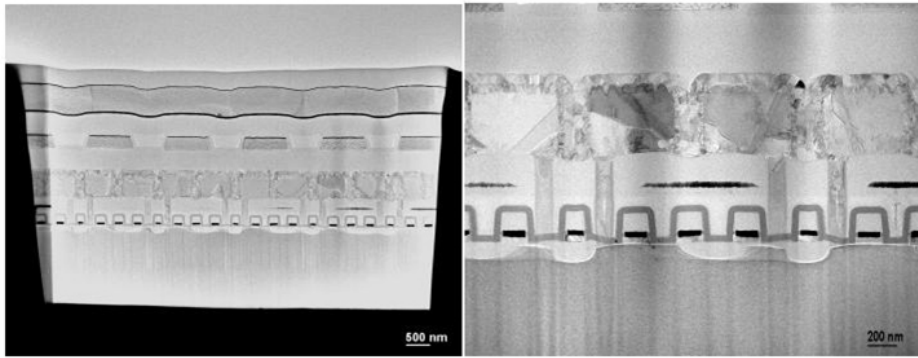


図 2.26d ダイシングプロセスにより薄膜加工された試料の TEM 観察例

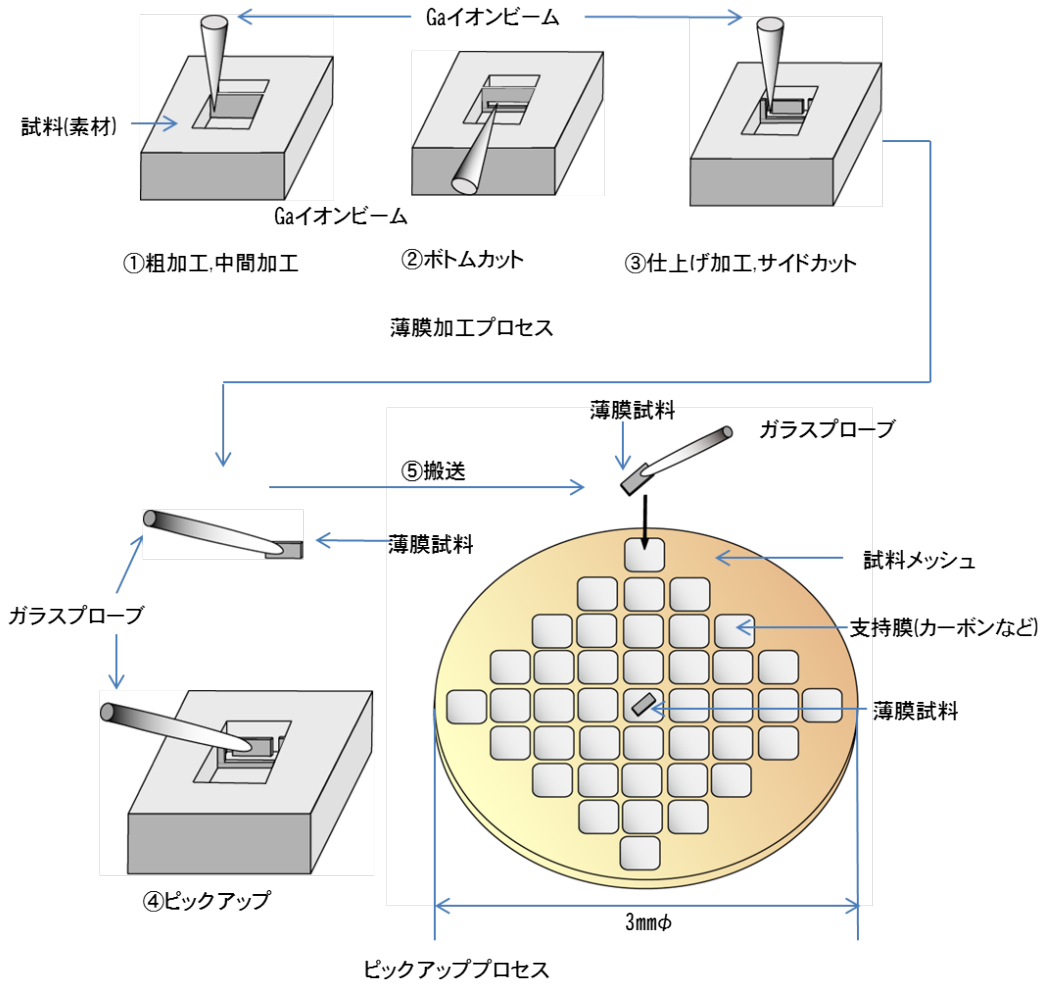


図 2.27a リフトアウト(ピックアップ)法の手順

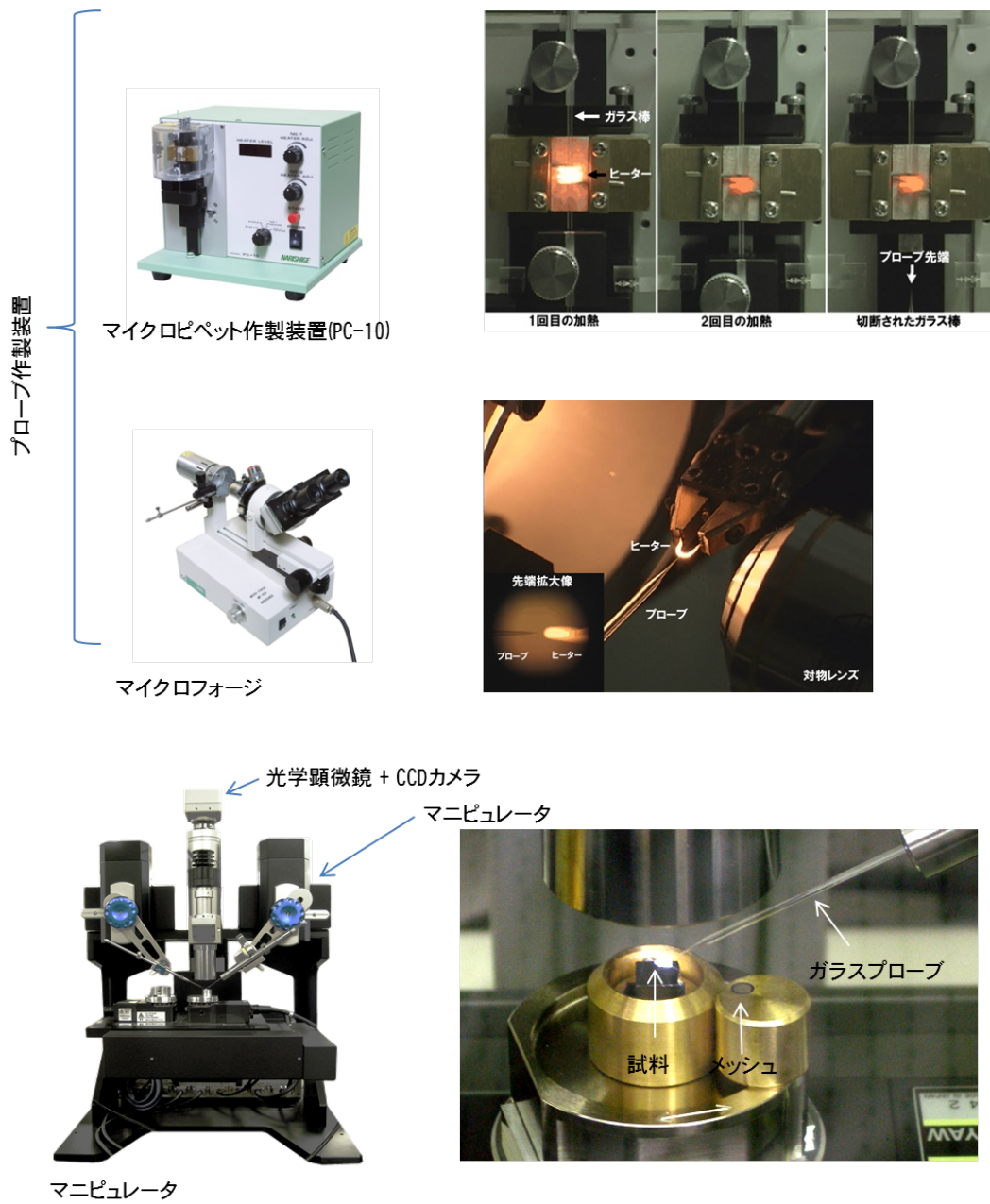


図 2. 27b リフトアウト法に用いられる装置

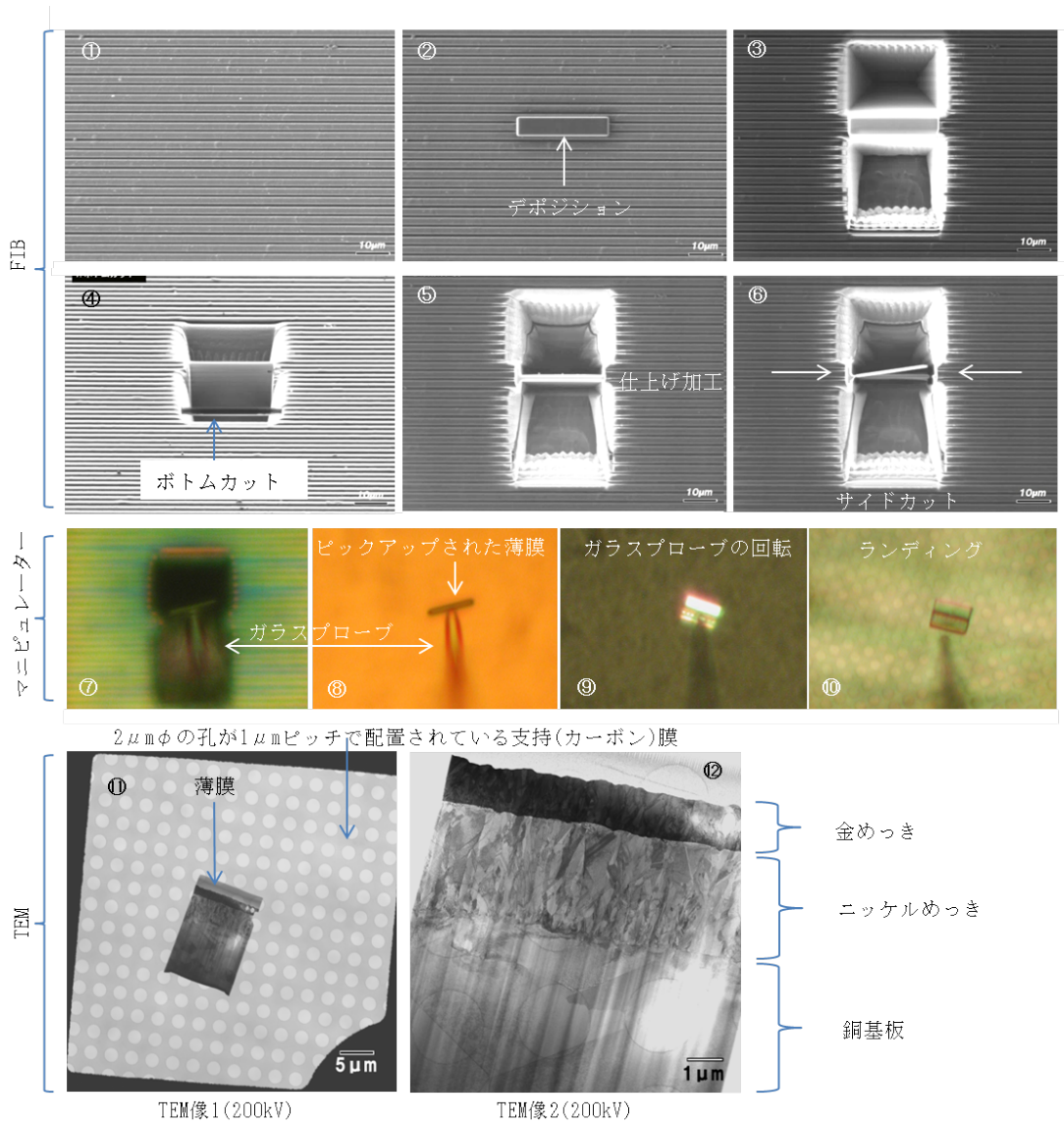


図 2.27c リフトアウト法の手順に基づいた薄膜試料作製手順

## 参考文献

- 2.1) 堀内, 幾原, 北條: 透過電子顕微鏡, 日本表面科学会編, 丸善 (2002) p.2.
- 2.2) 岡山: 走査電子顕微鏡, 日本顕微鏡学会関東支部編, 共立出版 (2005) p.1.
- 2.3) 鈴木: 現場で役立つ大気分析の基礎, 日本分析化学会編, オーム社 (2011) p.207.
- 2.4) 鈴木: 現場で役立つ大気分析の基礎 日本分析化学会編, オーム社(2011) p.211.
- 2.5) 堀内, 幾原, 北條: 透過電子顕微鏡 日本表面科学会編, 丸善(2002) p.137.
- 2.6) 内山, 渡辺, 紀本: X線マイクロアナライザ, 日刊工業新聞社(1972).
- 2.7) 今野: 物質からの回折と結像, 共立出版 (2003).
- 2.8) 鈴木: 現場で役立つ大気分析の基礎, 日本分析化学会編, オーム社(2011) p.218.
- 2.9) 堀内, 幾原, 北條: 透過電子顕微鏡, 日本表面科学会編, 丸善(2002) p.168.
- 2.10) 裏: ナノ電子光学, 共立出版(2005) p.273.
- 2.11) 平尾, 新田, 三小田, 早川: イオン工学技術の基礎と応用, 工業調査会(1992) p.58.
- 2.12) 伊藤: イオンビーム工学(イオン・固体相互作用編), 内田老鶴圃(1995) p.335.
- 2.13) 高木: 電子・イオンビーム工学(電気学会大学講座), オーム社(2005) p.217.
- 2.14) 柴田: 日本電子 News, vol.35 no.1(2003) p.24.
- 2.15) 安原: 日本電子 News, vol.37 no.37(2005) p.22.
- 2.16) 裏: ナノ電子光学, 共立出版 (2005) p.202.
- 2.17) 鈴木, 遠藤, 奥西, 久芳: 日本電子 News, vol.35, no.1(2003) p.20.
- 2.18) 鈴木, 柴田, 奥西, 遠藤, 久芳: 日本金属学界誌, vol.68, no.58(2004) p.293.

## 第3章 集束イオンビーム装置(FIB)を用いた試料表面の観察法

### 3.1 走査イオン顕微鏡(SIM)像と 走査電子顕微鏡(SEM)像の情報深さの違いの検討

図 2.25b に示す通り真空中で Ga イオンを試料に照射すると電子線と同様に各種の信号が発生する。この中で二次電子は試料表面の凹凸や組成の違いによりその発生量が異なり、SEM と同様な二次電子検出器を備えることにより、試料表面の様子を伝える画像情報として形成させることができる。FIB では、主にこの二次電子像により加工位置の設定や表面形態の観察を行うことができる。この二次電子像を FIB では SIM 像と呼ぶ。その画像は後述の通り、SEM 像と似ているが同一場所を比較すると以下の 3 つの特徴<sup>3.1)</sup>があることが経験的に知られていた。

- (i) SIM 像では SEM 像と比べてより最表面の情報が観えている
- (ii) SIM 像と SEM 像で原子番号コントラストが逆転している
- (iii) SIM 像ではチャンネルリングコントラストが良く観える

本研究ではこれらの特徴を明らかにし、SIM 像を材料の表面解析に応用する目的で以下のような検討を行った。

#### (a) 実験方法

試料：隕石の研磨面(約 100nm 厚のカーボン蒸着済み)

装置：JIB-4610F(複合ビーム加工観察装置)

上記試料の同一場所について JIB-4610F を用い SEM 像と SIM 像で同一場所を同一倍率で評価した。

#### (b) 結果

カーボン蒸着された隕石の研磨面の特徴的な部位について SIM 像と SEM(反射電子)像の比較を行った結果を図 3.1a に示す。100nm 程度のカーボンを真空蒸着された隕石の研磨面の SEM 像(反射電子像、加速電圧 10kV)と同じ場所、同じ倍率の SIM 像を示す。SEM 像では蒸着膜を透過して組成の異なる鉱物の分布を鮮明に観ることができるのに対し、SIM 像では表面の凹凸のみで組織の確認はできない。このことは、図中 → に示す形状で同じ場所であることから確認できる。同様に D-RAM の FIB による加工断面の SEM 像と SIM 像の比較結果を図 3.1b に示す。左の SEM 像では加速電圧 3kV という低い加速電圧においても酸化膜部分(図中 ⇒)が透けて奥の情報が見えているのに対し、SIM 像で同じ場所を比較すると酸化膜部分の奥の情報を見ることはできない。

#### (c) 考察

イオンが固体に侵入する深さは阻止能によって決定される。そしてこの入射イオ



ンのエネルギーがゼロになるまでの深さをレンジ(range:飛程)という。図3.1a及びbの現象はイオンのレンジ<sup>3,2)</sup>が深く関係する。イオンは固体内で散乱し、深さ方向と横方向に広がりをもつ。レンジはSIMとSEMで深さ方向の情報の違いを知る上で重要な因子である。図3.2は電子とGaイオンのレンジをエネルギーの関数で与えたもので30kVの電子はAlに対しレンジが約8 $\mu\text{m}$ であるのに対し、30kVのGa イオンでは約0.02 $\mu\text{m}$ 程度であることを示している。このため、SIM像では最表面の情報が得られていることがわかる。

### 3.2 チャンネリングコントラストの特性

SIM 像のチャンネルリングコントラストに関して以下のような実験を行った。

#### (a) 実験方法

試料：銅基板上の銅めっきの FIB 断面

装置：JIB-4610F(複合ビーム加工観察装置)

上記試料の同一場所(FIB による加工断面)でそれぞれ電子ビームおよびイオンビーム加速電圧、入射角度を変化させて JIB-4610F を用いて SEM 像と SIM 像を評価した。

#### (b) 結果

銅基板上に銅めっきされた試料を FIB により断面加工し、その断面を SEM 像と SIM 像に関してイオンビームと電子線の入射角度、加速電圧を段階的に変化させてそれぞれの同一場所の像コントラストの変化を評価した。その結果を図 3.3a(SIM 像)及び図 3.3b(SEM 像)に示す。前者、すなわち SEM 像では電子線の入射角度及び、加速電圧の変化に対してコントラストがダイナミックに変化しているのがわかる。一方、SIM 像に関してはイオンビームの入射角度変化に対してコントラストはダイナミックに変化するが、加速電圧変化に対してはコントラストの変化は見られなかった。

#### (c) 考察

この現象はイオンチャンネルリング<sup>3,3)</sup>と電子チャンネルリング<sup>3,4)</sup>の違いに起因する。イオンは結晶の原子配列または原子面に平行に入射するとポテンシャルの列またはポテンシャル面に閉じ込められて、阻止断面積がその方向では著しく減少し、結晶内部に深く侵入することができる。これをイオンチャンネルリングという。従って、単結晶に入射イオンの角度を変化しながら入射させると、特定の結晶軸または結晶面で背面反射するイオンの収率が著しく減少し、チャンネルリング・パターンを描くことができる。数eVの二次電子の平均自由行程は数nmであり、表面近くで励起された二次電子のみが真空に放出される。チャンネルリング方位ではイオンは数10nm以上浸入するので、結晶の深い位置で励起された二次電子は表面に到達することができ

ない。そのため、二次電子の収率が減少する。一方、ランダム方位ではイオンの浸入深さは数nmであり二次電子の収率は大きい。電子でも同様の効果はあるが、電子の場合は波動場で起こる現象なので、真の意味のチャネリングとはいえない。電子のチャネリングの場合、回折効果なので波長を変化(加速電圧を変化)するとチャネリングする方位も変化するが、イオンでのチャネリング方位は結晶軸にそなわった方位なので、イオンの種類やエネルギー(加速電圧)には関係しない。このため、SIM像は結晶コントラストが顕著に見られる。

### 3.3 コントラストの原子番号依存性

SIM 像コントラストの原子番号依存性に関する以下のような実験を行った。

#### (a) 実験

以下の試料で同一場所を超高真空 SEM 及び FIB を用いて SEM 像と SIM 像を評価した。

試料：シリコン上の蒸着膜(Al、Cu、Ag、Au)

装置：超高真空 SEM:JAMP-7800F (SEM 像評価)、JFIB-2100 (SIM 像評価)

#### (b) 結果

蒸着膜の SEM 像(加速電圧:10kV)、SIM 像(加速電圧:30kV)で同一場所の撮影をした。その結果を図 3.4 に示す。シリコン基板上に左から Al、Cu、Ag、Au を蒸着した試料を用いて SEM 像、SIM 像のコントラストを評価した。SEM では一般的に知られているように高い原子番号になるほど二次電子の発生効率が高くなり明るくなる。一方、SIM 像ではその逆のコントラストが確認された。

#### (c) 考察

本現象は電子とイオンではレンジ(浸入深さ)が大きく異なるためである。二次電子の発生効率はSEMの場合は後方散乱電子、SIMの場合は後方散乱イオンの発生効率に依存する。電子、イオンとも原子番号が大きくなるほど後方散乱収率は大きくなるが、電子の場合は固体内部で散乱された後方散乱電子が、二次電子を励起する。このため、原子番号の増加による後方散乱電子の増大が二次電子の励起に有効に使われる。つまり、SEM像の場合、高い原子番号の物質ほど明るくなる。一方、イオンでは原子番号の増大に伴って、より固体表面で後方散乱するため二次電子収率は減少する。したがってSIM像の場合、高い原子番号の物質ほど暗くなる。以上のような理由からSIMとSEMのコントラスト原子番号依存性は逆転<sup>3,5)</sup>する。

### 3.4 SIM像の材料観察への応用

3.1~3.3 の検討から SIM 像は試料の結晶性評価や最表面観察に有効であることがわかった。この検討内容を利用して以下に SIM 像観察が有効な試料に対する応用例

を述べる。

### 3.4.1 めっき材料

SIM 像では結晶組織のチャンネルリングコントラストを顕著に見ることができる。図 3.5a は 2 種類のめっき膜の結晶組織を SIM 像で比較した例である。同図左は Cu 板上に電解 Ni めっき、さらにその上に Au めっきがされた試料、同図右に Cu 板上に無電解 NiP めっき、さらにその上に Au めっきがされた試料を示す。前者では Ni めっきの結晶組織が柱状構造をしているのに対し、後者の NiP めっきはアモルファス構造であることが SIM 像から容易に推測できる。このように、SIM 像はめっきなどの結晶組織の評価に有効であることがわかる。

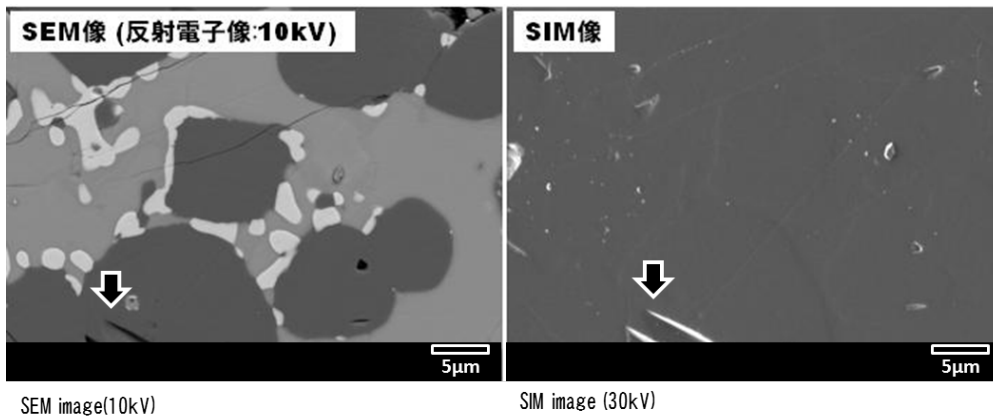
### 3.4.2 複合材料

#### (1) チップコンデンサ

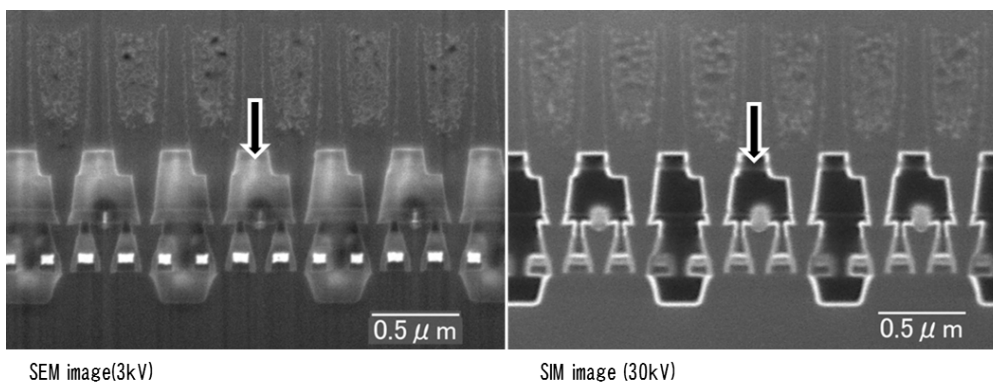
図 3.5b に示すチップコンデンサの電極部分の FIB による断面 SEM(反射電子組成像)と SIM 像の比較を示す。また、同断面の EDS による元素マッピングを図 3.5b 中の下に示す。一方、上左に示すチップコンデンサの電極部部分の FIB による断面 SEM(反射電子組成像)と SIM 像の比較を同図上中及び同図上右にそれぞれ示す。さらに、同断面の EDS による元素マッピングを右下に示す。これらの中で、元素マッピングからはんだ層と Cu 層の間に Ni 層の存在が確認できる。しかし、SEM(反射電子組成像)ではその存在を明確に確認することはできない。一方、同じ場所を SIM 像で観察すると図中に記した  $\blackrightarrow$  に示す Ni 層を明確に確認することができる。さらに Cu 層についても SIM 像では明瞭なチャンネルリングコントラストが確認できるため、結晶粒の大きさなどの評価が容易であることが本試料からも確認にできる。

#### (2) はんだ接合面、金ボンディング断面

SEM、SIM 像は共に試料の構成元素の原子番号差によりコントラストが異なる。しかし、そのコントラストを同一試料で比較すると逆転していることがわかる。実際の試料で比較した例を図 3.5c、図 3.5d に示す。SEM、SIM 像は共に試料の構成元素の原子番号差によりコントラストが異なる。図 3.5c はニッケル同士のはんだ接合界面の SEM 像(左)と SIM 像(右)の比較である(FIB による断面加工)。また、図 3.5d は LED のボンディングワイヤの接合部の断面を同様に SEM 像(左)と SIM 像(右)の比較である。両者とも同位置を対比するとコントラストが逆転していることがわかる。



(a) SEM 像と SIM 像の比較(試料：隕石標本、カーボン蒸着済み)



(b) SEM 像と SIM 像の比較(試料：D-RAM の FIB 断面)

図 3.1 SEM 像と SIM 像の比較

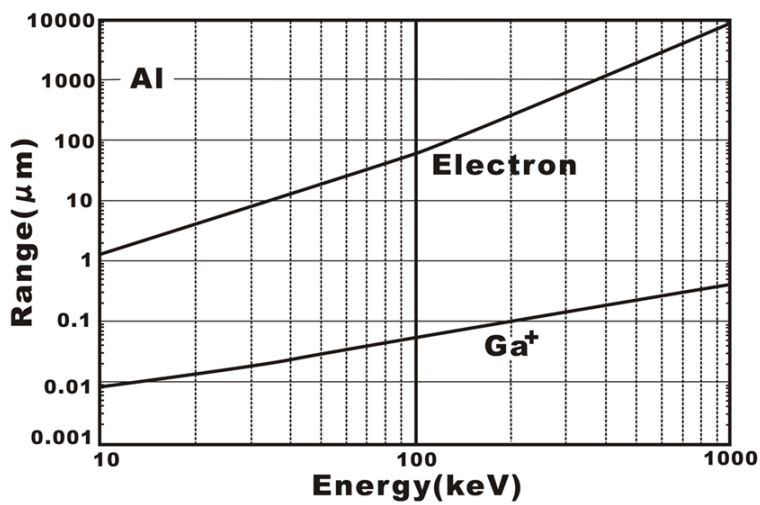
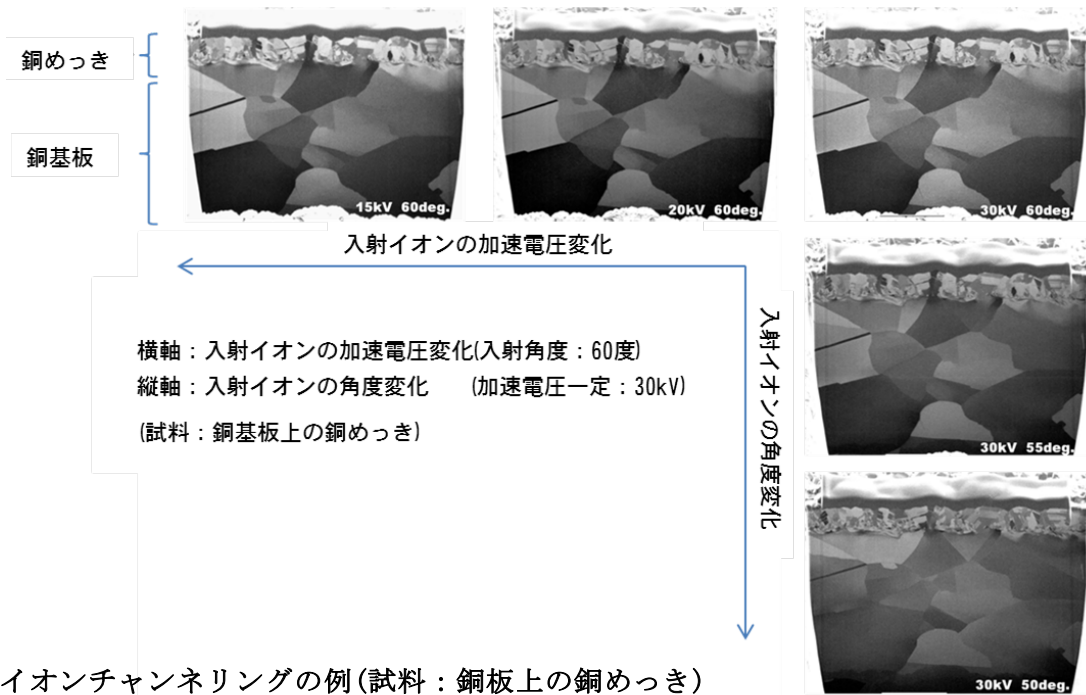
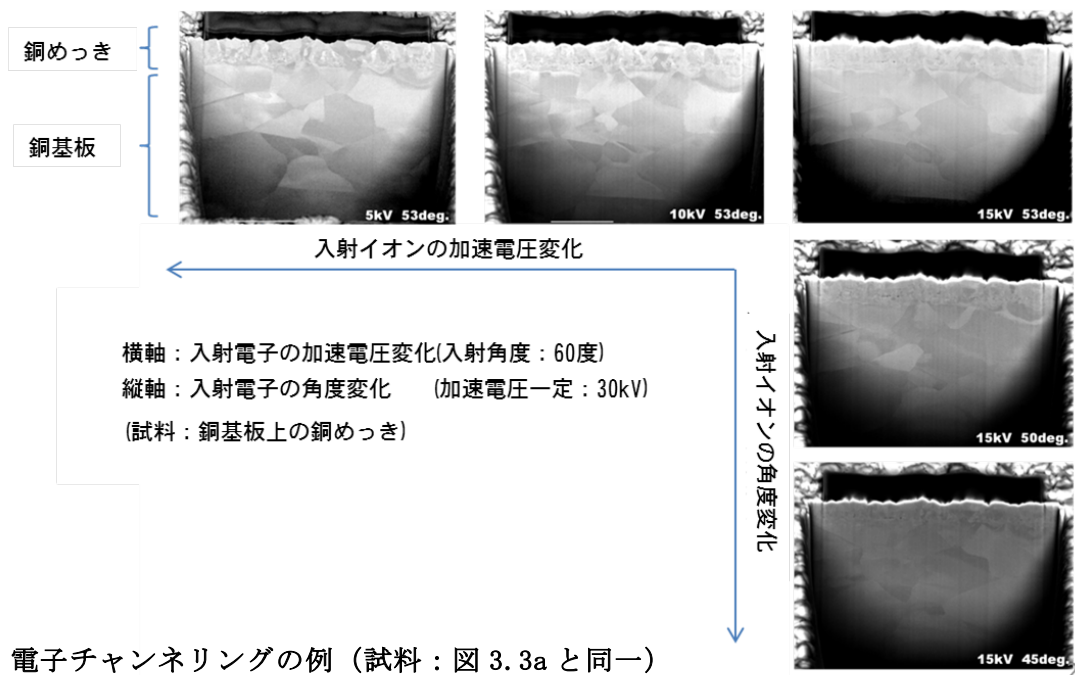


図 3.2 アルミニウムに対する電子とガリウムイオンのレンジ



(a) イオンチャネルリングの例(試料：銅板上の銅めっき)



(b) 電子チャネルリングの例 (試料：図 3. 3a と同一)

図 3. 3 イオンチャネルリングと電子チャネルリングの比較

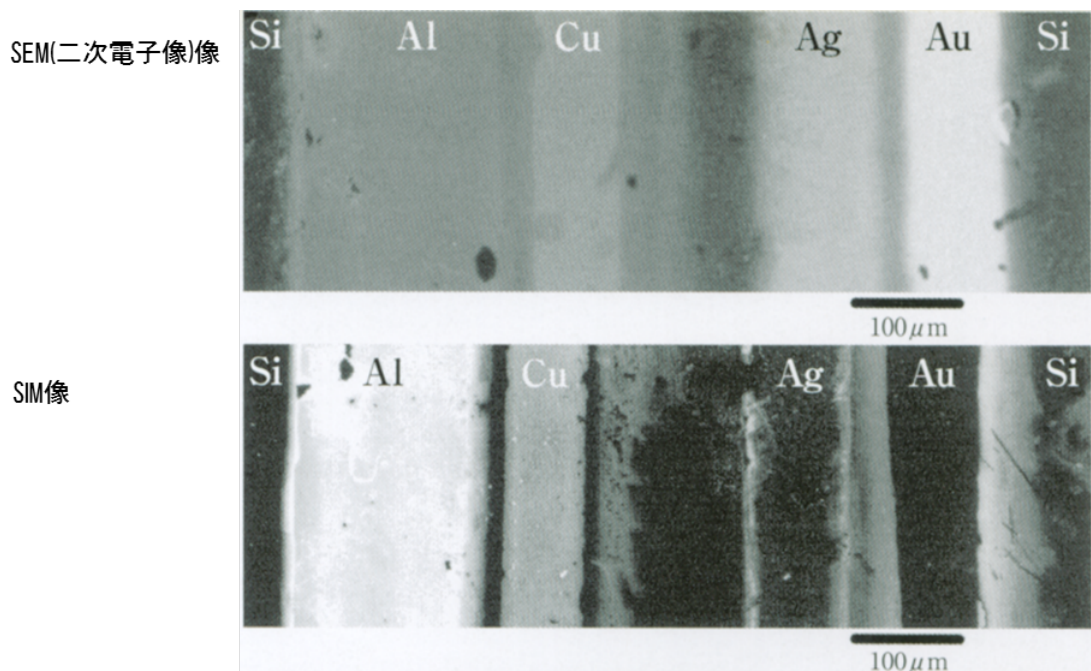


図 3.4 SEM 像(上)と SIM 像(下)のコントラスト比較  
(試料：シリコン基板上の金属蒸着膜)

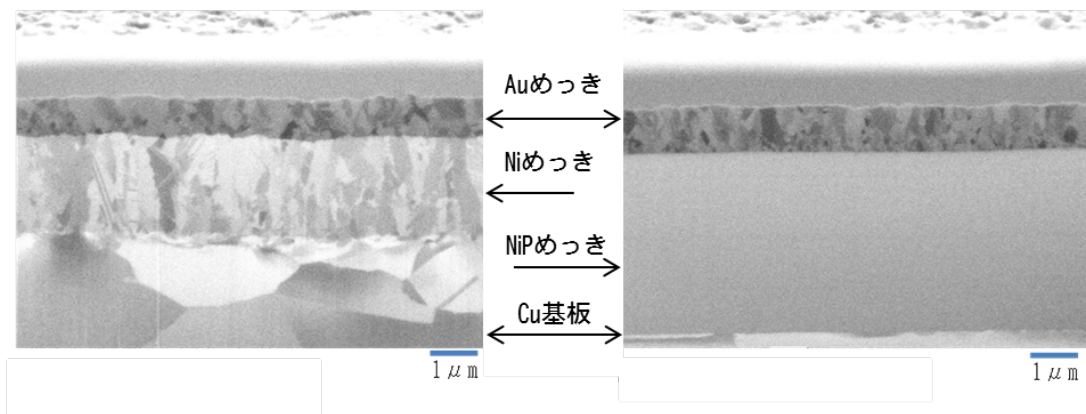


図 3.5a SIM 像による種類の異なるめっき膜の評価の例  
(試料左：銅基板上の電解 Ni めっき、金めっき 試料右：銅基板上の無電解ニッケルリンめっき、金めっき)

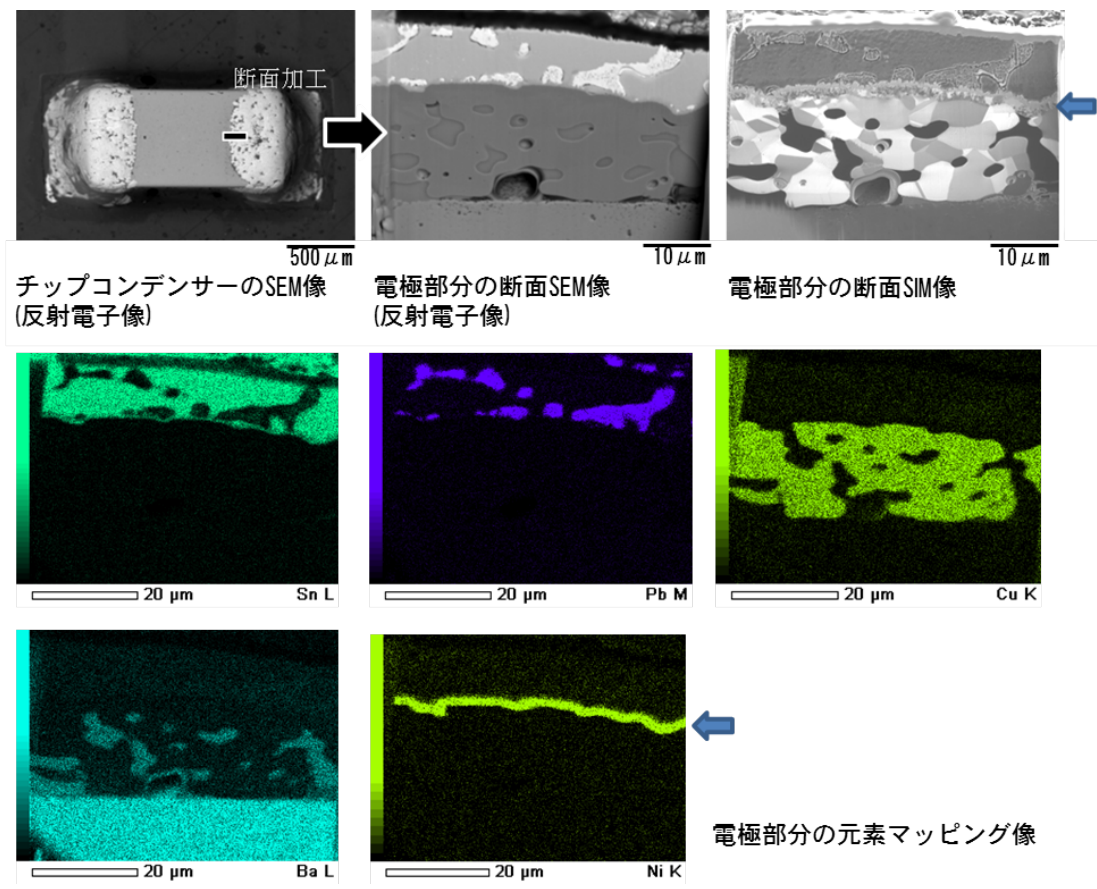


図 3.5b チップコンデンサの電極部分の断面評価の例

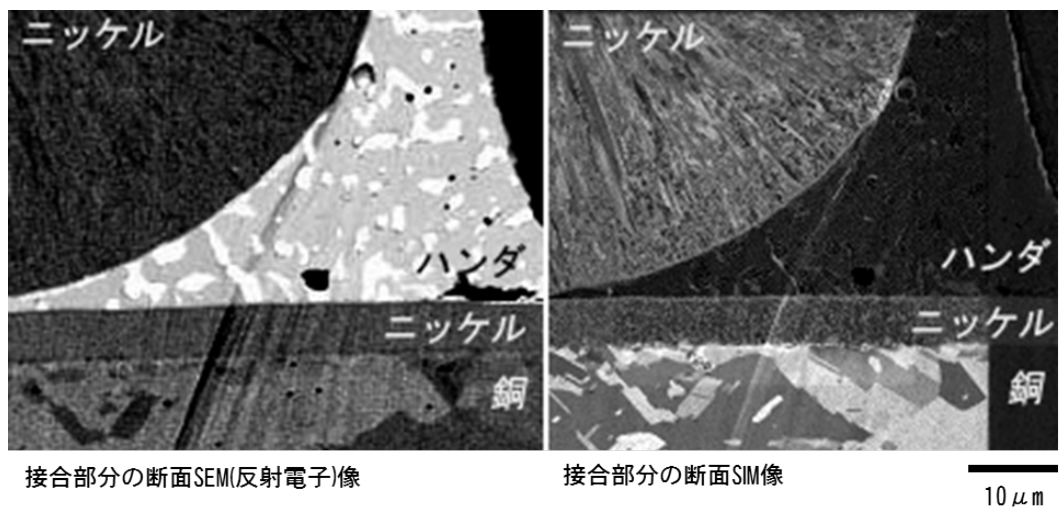
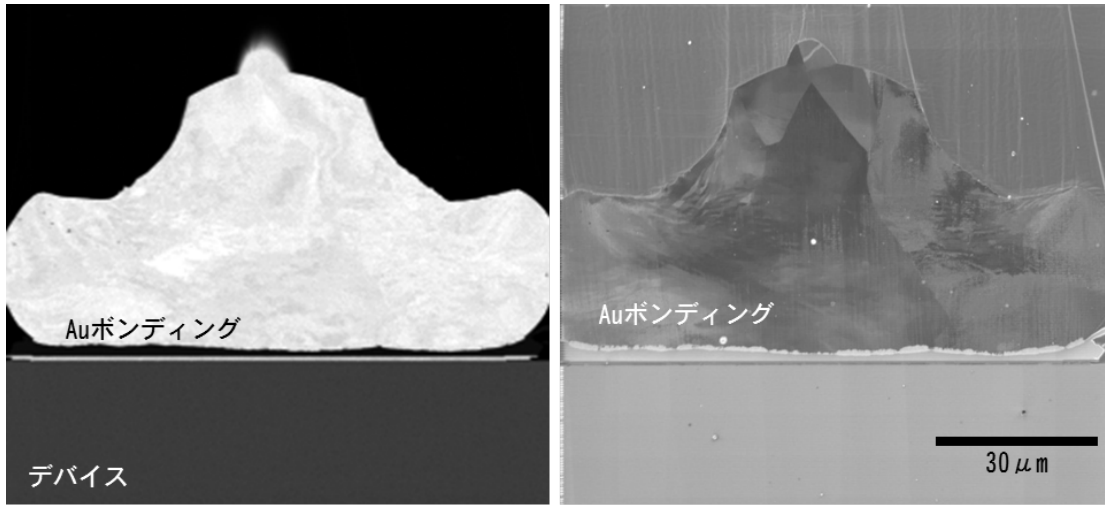


図 3.5c SEM 像(左)と SIM 像(右)の原子番号コントラスト比較例 1  
(試料：ハンダ接合面)



金ボンディングの断面SEM(反射電子)像

金ボンディングの接合部分の断面SIM像

図 3.5d SEM 像(左)と SIM 像(右)の原子番号コントラスト比較例 2  
(試料 : LED 断面)



## 参考文献

- 3.1) T. Suzuki, N. Endo, M. Shibata, S. Kawmasaki and T. Ichinokawa: J. Vac. Sci. Technol. A, vol.22, Jan/Feb (2004) pp.49-52.
- 3.2) 鈴木, 遠藤, 柴田, 釜崎, 市ノ川 : J. Vac. Jpn(真空), vol.46, no.2(2003) p.87.
- 3.3) 伊藤:イオンビーム工学(イオン固体相互作用編), 内田老鶴圃(1995) pp.97-121.
- 3.4) 伊藤 : イオンビーム工学(イオン固体相互作用編), 内田老鶴圃(1995) p.136.
- 3.5) Y. Sakai, T. Ymada, T. Suzuki, T. Sato, H. Itoh and T. Ichinokawa : Appl. Phys. Lett., vol.73(1998) p.611.

## 第 4 章 イオンビーム加工技術

### 4.1 Ar イオンビームのエッチングレート測定法

2.4.2 で記述したイオンミリング法は低エネルギーのアルゴンイオンビームで試料を理想的な薄さまで仕上げることができ、かつ、イオン照射によるダメージの非常に少ない理想的な薄膜試料作製ができるため、FIB が TEM 試料作製装置として広く普及している現在でも究極の試料作製には用いられている。その手順の中で前述の通り、ディンプルグラインダーという専用の研磨装置で 3mm 径の試料の中心を凹面状に研磨していく工程がある。その詳細を図 4.1 に示す。試料はワックスを用いてガラス板に固定される。そのガラス板ごとディンプルグラインダーのテーブルに固定し、位置合わせ用の治具(光学顕微鏡)で中心合わせを行った後にカッティングホイールを試料に当てる。このホイールは、ダイヤモンドスラリーによる粗研磨用とアルミナスラリーによる仕上げ研磨用の 2 種類が用意されている。そして、この凹面状の研磨過程で残された厚みを正確に測定する手段が、以下のアルゴンイオンミリングの時間を大きく左右するため重要になる。シリコン単結晶において中心の厚みが数  $\mu\text{m}$  以下に仕上がっていれば後工程のアルゴンイオン照射により孔が空くまでの時間は 1 時間以内であるが、数  $10\mu\text{m}$  以上であれば数時間から一昼夜の時間を要する。この差は試料作製者の経験によって大きく違っているのが現状であった。その原因はワックスの厚みを引いた正確な中心の試料の厚み  $t$ (図 4.1 右中に示す)を知る方法が確立されていないことにあった。一般的な厚さを測る方法として、光学顕微鏡のマイクロメーターを用いる方法などがあるが、この場合は、再現性に乏しいものであった。一方、試料がシリコン単結晶の場合には光学顕微鏡の透過光を利用してその色で大まかな厚みを経験的に判断していた。それは、図 4.2 に示す通り試料が研磨されて試料が薄くなると、より短い波長の光を透過するようになることが知られていたためである。また、反射光で観察する場合、数  $\mu\text{m}$  以下になると等厚干渉縞が現れ薄くなるにしたがって、等厚干渉縞の色が濃くなっていくことが知られている。これらの現象は試料の厚みを直感的に判断するのに用いられてきた。しかし、その判断基準は個人差が大きい。そこでシリコン単結晶を用いて透過光と色の関係を利用して中心の膜厚を非接触で測定するための方法を検討した。また、この手法を用いて中心の膜厚をより正確に測定した試料を用いてシリコンに対するエッチングレートの測定を行った。さらに GaAs 試料への活用法の検討も行ったので以下に記述する。尚、これらの研究は日本電子、佐藤泰彦グループ長との共同で進められた。

#### 4.1.1 ディンプルングされたシリコン単結晶の中心膜厚と透過光の色の関係

以下の手順でシリコン単結晶(100)の透過光と厚みの関係を実験的に検討した。

##### (a) 実験方法

- ① Si 単結晶(100)を直径 3mmφ の大きさに超音波ディスクカッターで打ち抜く。
- ② 鏡面研磨された面をワックスでガラス板に貼りつけ、機械的に厚さ 100μm(ワックスの厚みを含む)まで平面状に粗研磨する。
- ③ ディンプルグラインダーを用い中心を赤い光が透過するまでダイヤモンドスラリーで粗研磨する。
- ④ さらに、ディンプルグラインダーで中心をアルミナスラリーで白色光が透過するまでバフ研磨する。
- ⑤ 透過光の光学顕微鏡像を撮影する。
- ⑥ 凹面研磨された試料をガラス板から取り外し、樹脂に包埋する。
- ⑦ 包埋された樹脂ごと試料の中心まで機械研磨する。
- ⑧ 試料断面を SEM で観察することによって、実際の厚みの変化を測定する。
- ⑨ ⑧の結果と⑤で得た光学顕微鏡像より、透過光と厚みの関係を導く。

##### (b) 結果

図 4.3 に凹面状に研磨されたシリコンの厚みと透過光の色の関係を示す。シリコン単結晶をディンプルグラインダーにより、透過光の中心色がはじめ黄色であった透過光が白くなるまで凹面研磨し、光学顕微鏡を用いて透過光を撮影する(同図上)。その後、シリコン単結晶を透明の樹脂で包埋し中心に達するまで機械研磨して SEM により厚さの分布を測定した(同図下)。これら 2 つのデータを基に中心から等間隔に 5 つのポイント(a、b、c、d、e)で色と厚さの対応を行った。さらに、試料の膜厚に対応する部位の透過光の色を測色計により計測し、CIE 色度図上にプロットした(図 4.4)。その結果、中心厚さの減少に伴い、透過光の色温度が規則的に上昇していることが分かった。

#### 4.1.2 透過光源の単色化の検討

透過光による厚さ計測の精度を向上させるため干渉フィルター<sup>4,2)</sup>を用いて透過光源の単色化した測定法を検討した。

##### (a) 実験方法

干渉フィルターの波長は 620、603、570、638.5、507nm の 5 種類を準備した。これらの干渉フィルターを光学顕微鏡の光源とガラス板に貼りつけた試料の間に設置(図 4.5)した。さらに、ガラス板に貼りつけた厚さ 100μm まで機械研磨された試料を 5 つ準備(試料 1~5)した。光学顕微鏡のマイクロメーターで中心厚さが 30μm になるまでそれぞれの試料はダイヤモンドスラリーにより研磨し、試料 1 はその後

バフ研磨により白色光が透過するまで研磨した。試料 2 は同様に 620nm の光が透過するまで、試料 3 は 603nm の光が透過するまで、試料 4 は 570nm の光が透過するまで、試料 5 は 507nm の光が透過するまでそれぞれ同様に研磨した。その後、それぞれの試料は樹脂に包埋して断面方向に中心部分まで機械研磨して SEM で中心部分の膜厚測定を行った。

#### (b) 結果

図 4.6 に結果を示す。干渉フィルターを用い透過光源を単色化して複数の波長で膜厚測定を行った結果、研磨が進み試料が薄くなると短い波長の光が透過するようになることが確認できた。透過可能な最短波長と試料の膜厚を対応させることにより膜厚測定の信頼性を向上(個人差を無くす)させることができると考えられる。507nm の光が十分透過すると中心の膜厚は 0.5 $\mu$ m であることが分かった。この結果より、ディンプルグラインダーの研磨の進行に合わせて透過光源の波長を変ながら中心膜厚測定することにより再現性良く一定の厚みで研磨を停止させることが可能となり、次の工程となるアルゴンイオンエッチングに移れることが分かった。また、本手法を用いて、TEM 観察用に作製したシリコン基板上に成長したシリコンカーバイド膜の断面 TEM 像を図 4.7 に示す。

### 4.1.3 Ar イオンのシリコン単結晶に対するエッチングレートの測定

4.1.2 で導いた結果より再現性のある干渉フィルターを用いた方法により中心厚さの既知な試料を複数準備し、以下のパラメータを変化させたときのエッチングレート(単位時間当たりのエッチングされた深さ)を以下の方法で求めた(実験にはイオンリング装置(Gatan Model 600)を用いた)。

#### (a) 実験方法

次の①～③の各条件で試料をエッチングし、それぞれの場合のエッチングレートを求め、この値と各条件の関係を比較した。

- ①イオン加速電圧変化(イオン電流、イオン照射角度一定)
- ②イオン照射角度変化(イオン加速電圧、イオン電流一定)
- ③イオン電流変化(イオン加速電圧、イオン照射角一定)

#### (b) 結果

イオンの加速電圧とエッチングレートとの関係を図 4.8a 示す。本実験の入射イオンの加速電圧 2.0、3.5、5.0、8.0kV の 4 段階で評価した結果、加速電圧の増加に対してエッチングレートは線形的に増加することがわかった。図 4.8b に Ar イオンの照射角度とエッチングレートとの関係を示す。X 軸は入射角度(法線方向を 0°)、Y 軸はエッチングレートを示す。イオンの入射角度を 55、65、70、75、80°の 5 段階変化させてエッチングレートを測定した結果 65°に最大値を持つことが分かった。また、

図 4.8c には Ar イオンのイオン電流とエッチングレートの関係を示す。イオンビーム電流を 0.2、0.35、0.5、0.8 $\mu$ A の 4 段階変化させてエッチングレートを測定した結果、わずかな増加が確認された。イオン電流の増加に伴ってエッチングレートも増加する傾向にあるが、あまり大きな変化はないと言える。

#### 4.1.4 GaAs 系デバイスへの応用

GaAs は直接遷移の半導体で中心の厚みが 1 $\mu$ m 程度でようやく赤い光を透過する。これを研磨の厚み測定の目安にとすると再現性が低く、気が付いたら大きな孔が空いて「失敗」ということがしばしばみられる。そこで GaAs とシリコン単結晶を貼りあわせ、同時に凹面研磨することでシリコンの透過光を用いて適切な厚みまでディンプルグラインダーにより研磨する方法を以下のように検討した。

##### (a) 実験方法

図 4.9 に GaAs の場合の断面試料作製法を示す。最初に、試料の貼り合わせを行う。この場合、中心に GaAs とシリコンを貼り合わせ、それらの外側にさらにシリコンを貼り、厚さを確保する(①、②)。さらに超音波ディスクカッターにより円筒形に打ち抜き、真鍮パイプに埋め込む(③、④)。次に、ガラス板にワックスで貼り付け(⑤)、ディンプルグラインダーによるダイヤモンド(⑥)、アルミナによるバフ研磨(⑦)により凹面状に研磨する。このとき、シリコン側の透過光をモニターしながら研磨を続け、透過光が黄色から白へ変わるまで研磨を続ける。その時に膜厚のモニターとして 597、570、538.5、507nm の干渉フィルターで単色化した透過光を用い、シリコン側が 538.5 あるいは 507nm の光が透過するまでバフ研磨した。機械研磨を終了した試料を、イオンミリング装置を用いて、アルゴンイオン照射を行う(⑧)。中央部分に小さな孔が開いたところでアルゴンイオン照射を終了し、TEM 試料の完成となる。

##### (b) 結果

図 4.10 に GaAs とシリコン単結晶を貼り合わせてディンプルグラインダーにより研磨し、GaAs 部分に赤い光が透過するまで研磨した結果を示す。シリコンのみの場合と同様に赤い透過光を確認した時点でダイヤモンドスラリーの粗研磨からアルミナの仕上げ研磨に切り変えた。さらにシリコンの透過光が黄色から白い透過光へ移る時点で GaAs が赤い光の透過を確認することができる。また、干渉フィルターを用い単色化された透過光源を用いるとシリコン部分が 538.5nm まで透過していることが確認でき、図 4.6 よりシリコンの厚みが 0.5~3 $\mu$ m の厚さであることが予測できる。本手法により、GaAs においても、再現性良く適切な厚みでディンプルグラインダーによる粗研磨を停止できることが確認できた。

## (c) 考察

### ・エッチングレート測定法について

図 4.6 に示す通り、膜厚と透過光の色の関係を示すことができた。これによってこれまで経験に頼っていた膜厚測定をより再現性良く行うことができるようになった。このことによって、より定量的にディンプルグラインダーによる凹面研磨作業を進めることができるようになった。さらにこれらの結果を基に干渉フィルター(波長: 620、603、570、638.5、507nm)を用い透過光源を単色化(図 4.5)し、研磨の進行に合わせて光源の波長を変えることにより研磨停止ポイントをより正確に測定できることが分かった。これによってディンプルグラインダーによる凹面研磨の工程を大幅に改善することができた。図 4.11 はシリコンとガリウムヒ素の光の波長に対する吸収係数(左軸)と浸透深さ(右軸)<sup>4.3)</sup>の関係を示す。光の波長により浸透深さが異なることが上図より理解できる。干渉フィルターにより単色化された光が透過したときの波長  $\lambda$  が上図の示す浸透深さすなわち試料の厚みと推測できる。このグラフ上にシリコンの透過光と厚みの関係の実測値(図中●印)、および GaAs の透過光と厚みの関係の実測値(図中▲印)をプロットした結果を図 4.12 に示す。図中 ● は図 4.6 より求めた最短の透過光の波長と厚みの関係をプロットしたものである。▲ は図 4.10 に示す結果から求めたシリコンの厚さ(ガリウムヒ素の厚さと同じ)と最短の波長の関係のプロット点である。当初、吸収係数のグラフと一致すると予測したがその値は一致しなかった。原因として、研磨用のガラス及びワックスなどの吸収が考慮されていないこと、光の透過の確認を目視で行っていることなどが考えられるが、実用上は問題ないと考えられる。今後は、光センサーなどの計測機器を使って測定する必要がある。

また、4.1.1 により、試料の中心膜厚を非接触かつ非破壊で測定する手段を確立できたことによりシリコン単結晶のエッチングレートを知ることができた。これにより、エッチング時間を正確に推測することができ、過度なアルゴンによるイオンエッチングにより大きな孔を空けてしまう「失敗」を防止することができるようになった。しかし、イオンミリング装置によりイオンガンの性能が異なるため装置ごとに測定が必要になる、という問題が残った。

### ・GaAs 系デバイスへの応用について

本手法を用いることにより、シリコン以外の試料で膜厚測定が非接触かつ非破壊でできることがわかった。図 4.13 及び図 4.14 にこの手法を使った 2 種類の GaAs 基板上の GaAlAs/GaAs 超格子の断面 TEM 像を示す。これによって、本手法は拡張性があることが立証された。課題としてガラス基板などにも拡張できるか検証する必要がある。

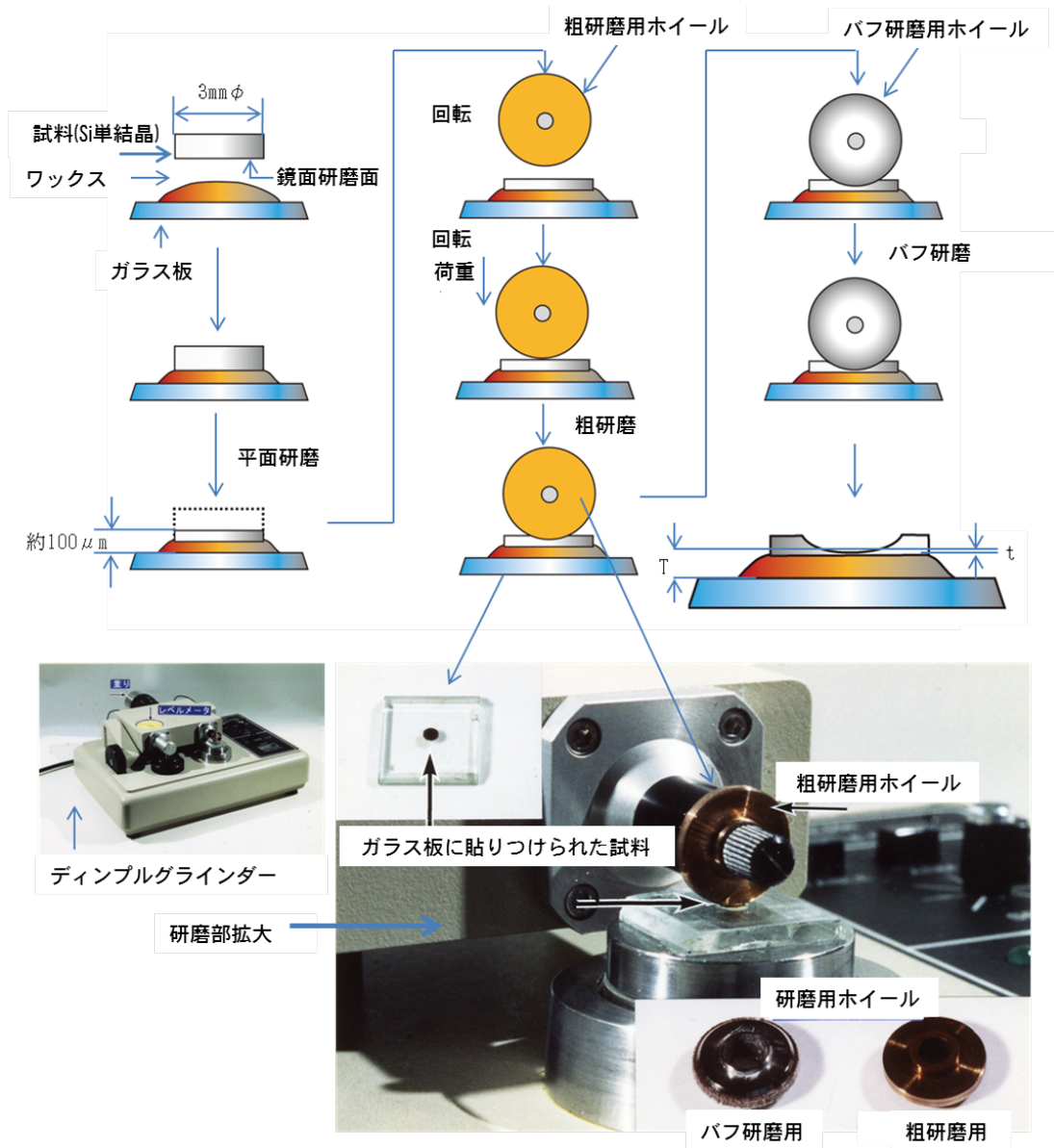


図 4.1 ディンプルグラインダーによる試料研磨の手順

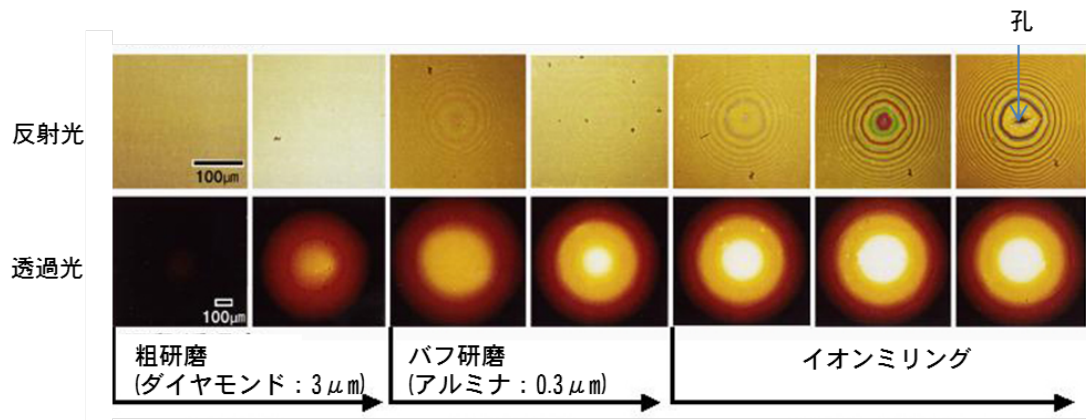


図 4.2 透過光、反射光の変化による中心膜厚の判断

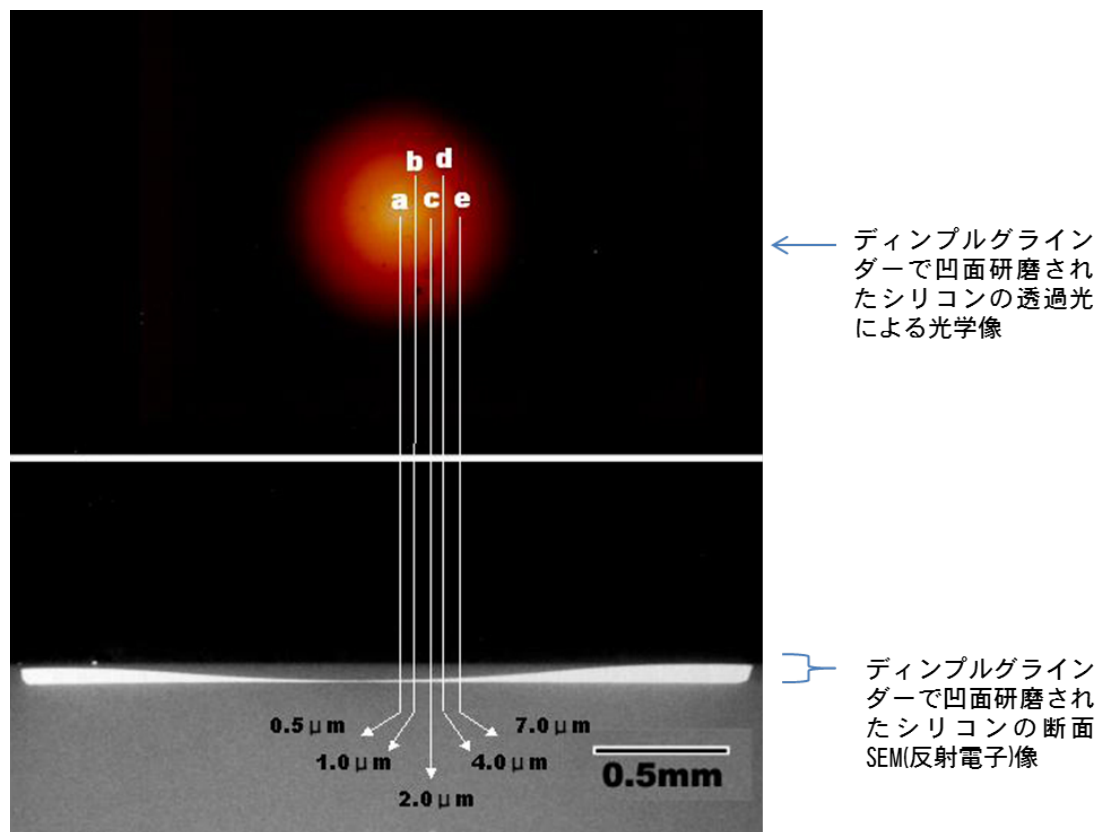


図 4.3 Si の厚みと透過光色(波長)の関係



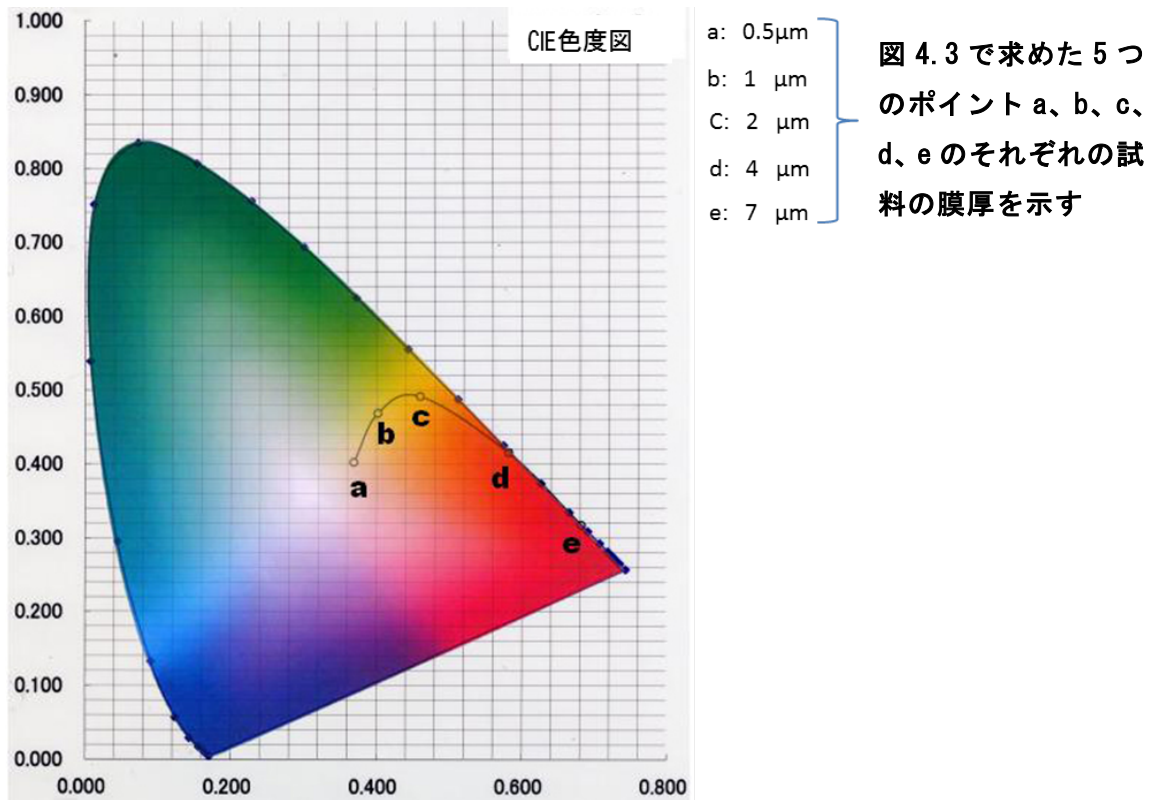


図 4.4 色度図上にプロットした膜厚に対応した透過光色

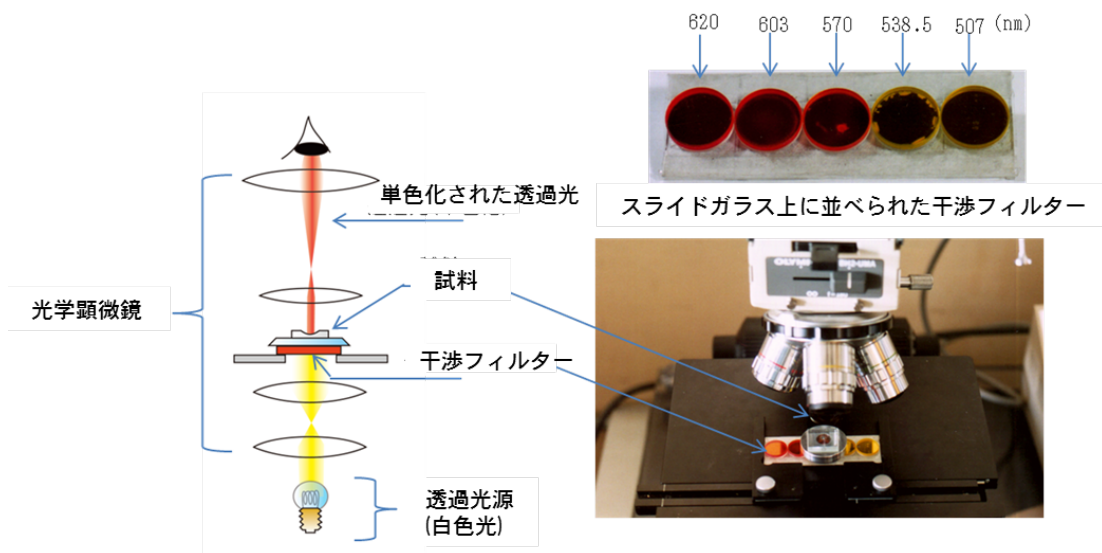
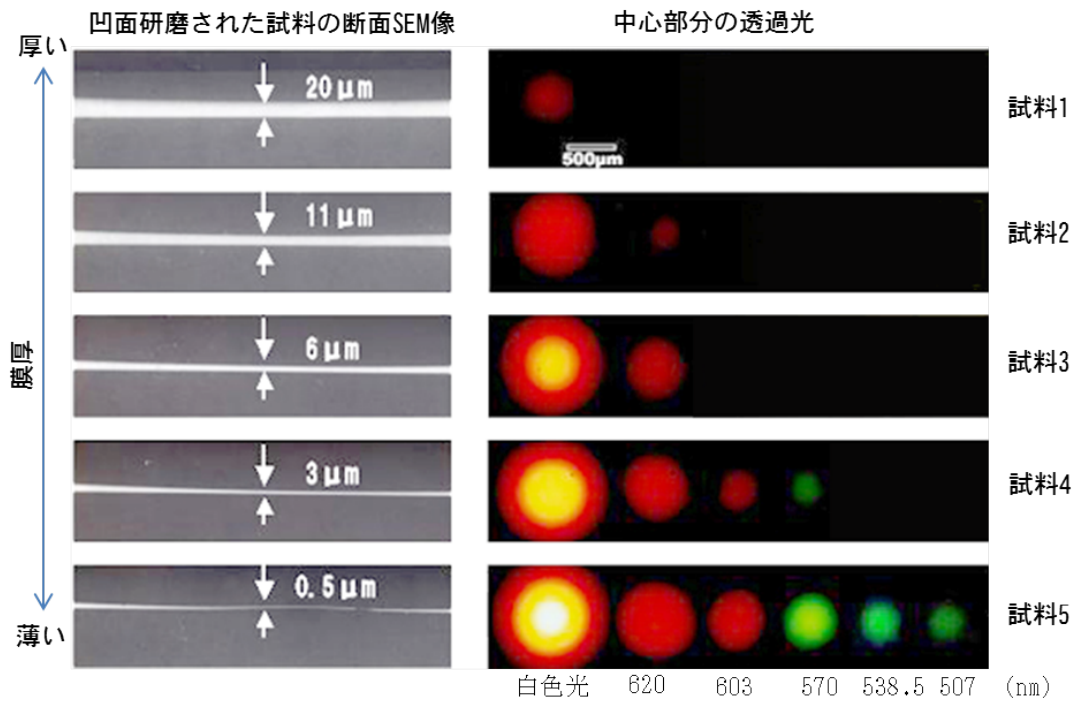


図 4.5 干渉フィルターによる単色化された光源による膜厚測定法



干渉フィルターにより単色化された透過光源による透過光

図 4.6 単色化された光源による透過光色と膜厚の関係

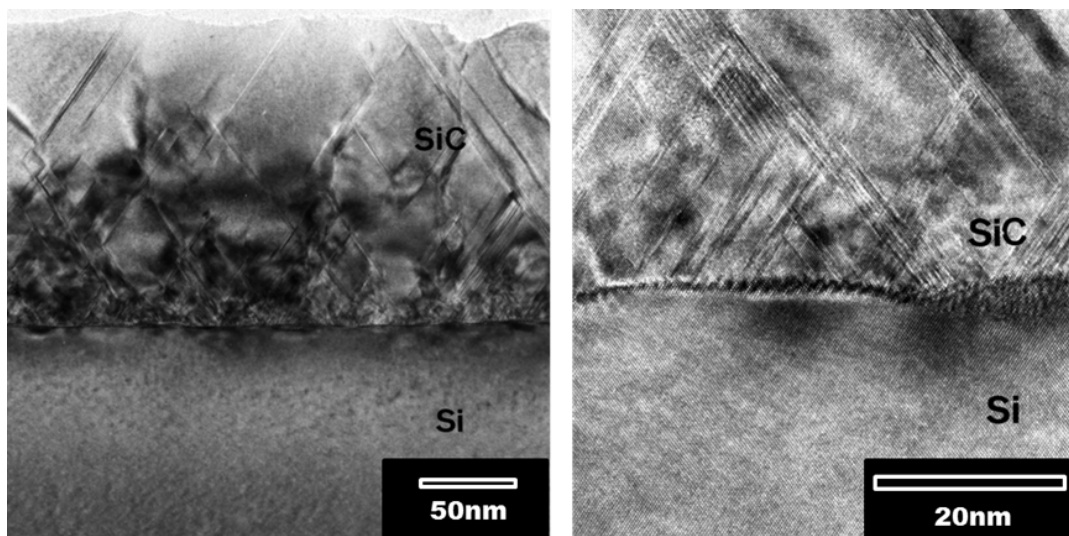
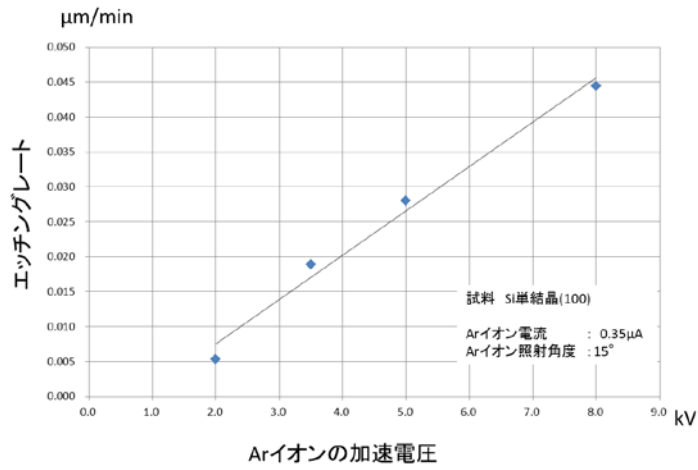
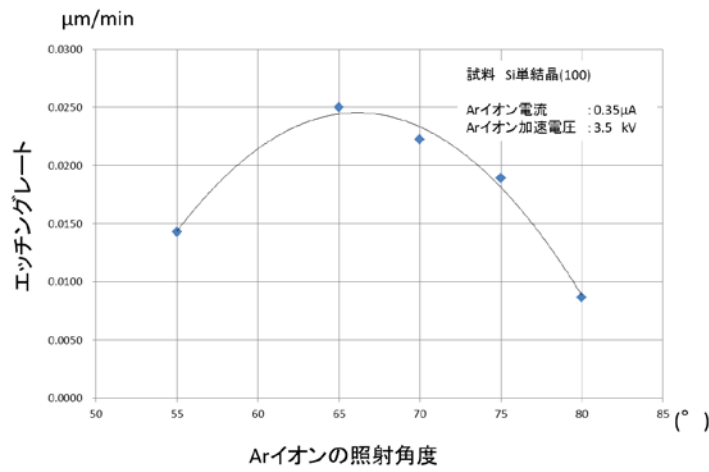


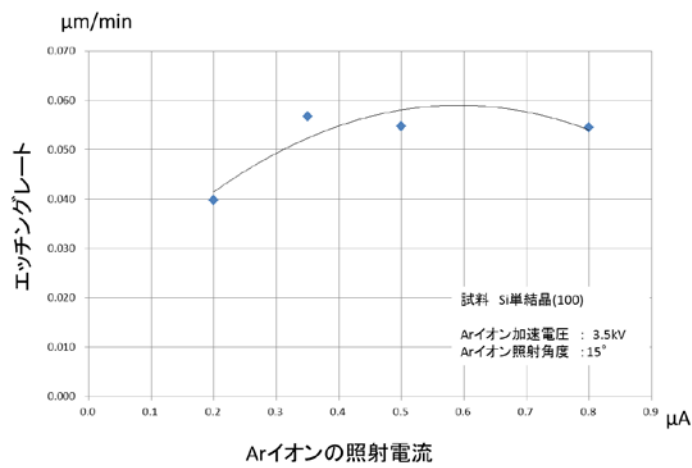
図 4.7 Si 単結晶上のシリコンカーバイド膜の断面 TEM 像



(a) Ar イオンの加速電圧依存性



(b) Ar イオンの入射角依存性



(c) Ar イオンのイオン電流依存性

図 4.8 Ar イオンの Si 単結晶に対するエッチングレート

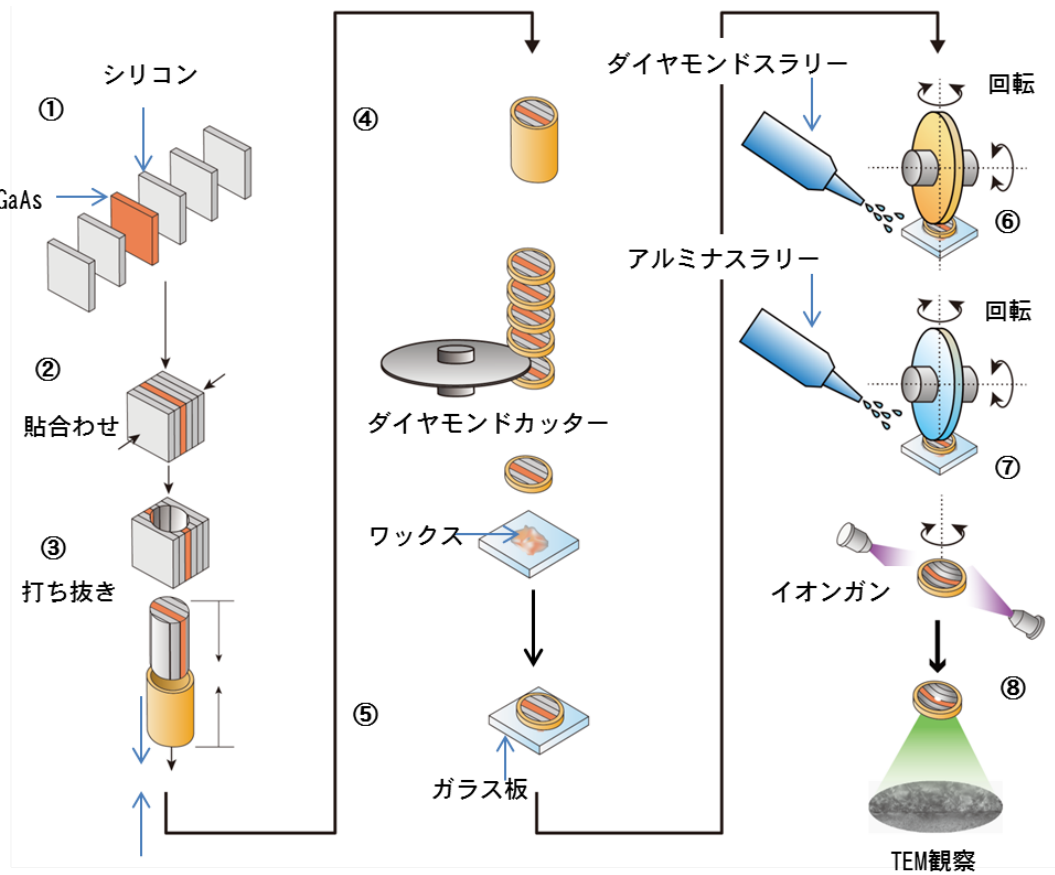


図 4.9 断面膜厚測定のための研磨方法 (GaAs 基板)  
(シリコンとの貼合わせ)

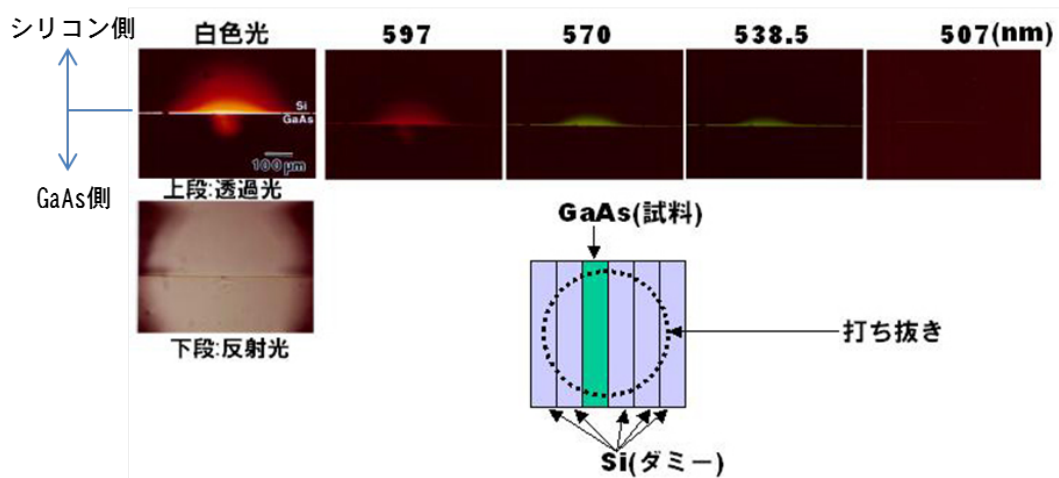


図 4.10 GaAs 基板の膜厚測定例

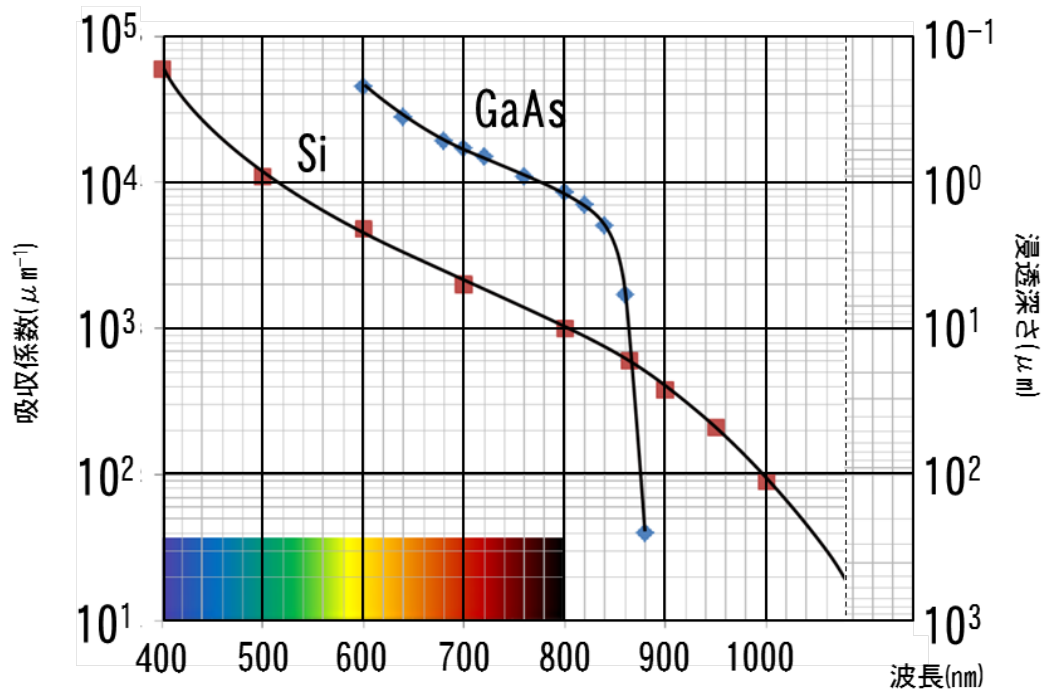


図 4.11 Si と GaAs の光吸収係数(浸透深さ)

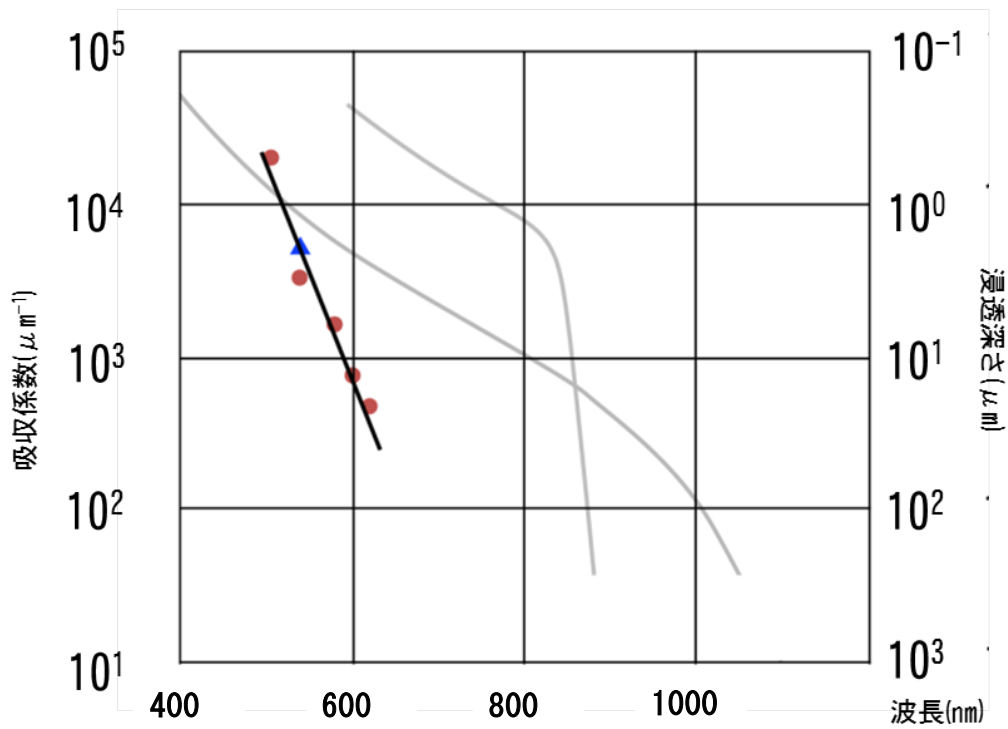


図 4.12 膜厚測定結果と Si と GaAs の光吸収係数

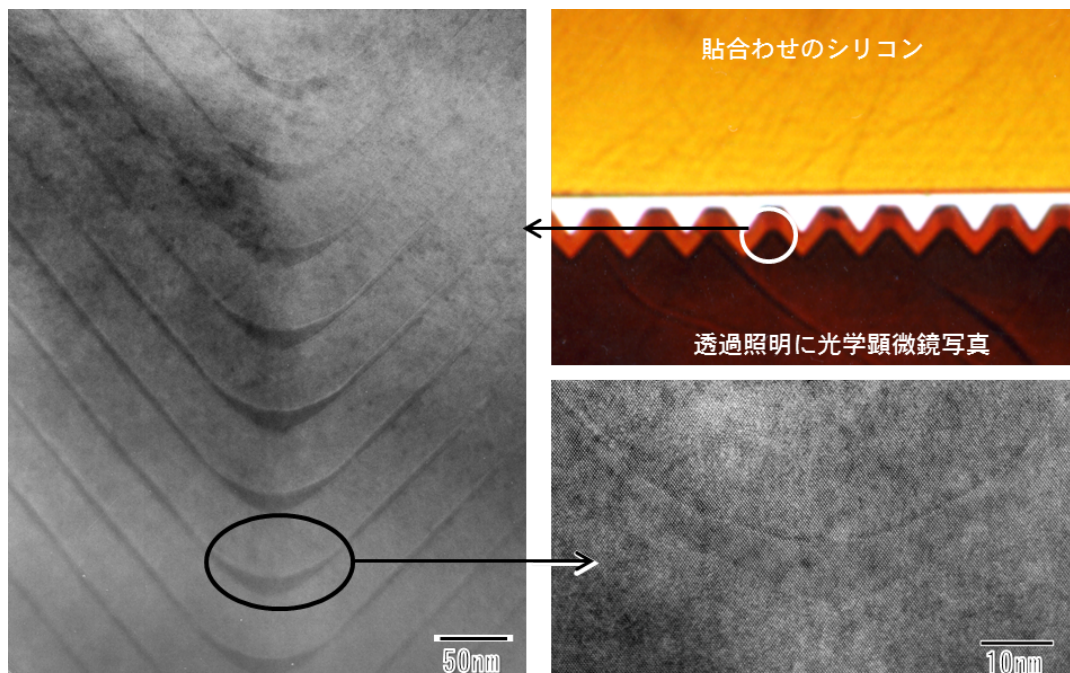


図 4.13 GaAs 基板上的の GaAs/GaAlAs 超格子の断面 TEM 像 1

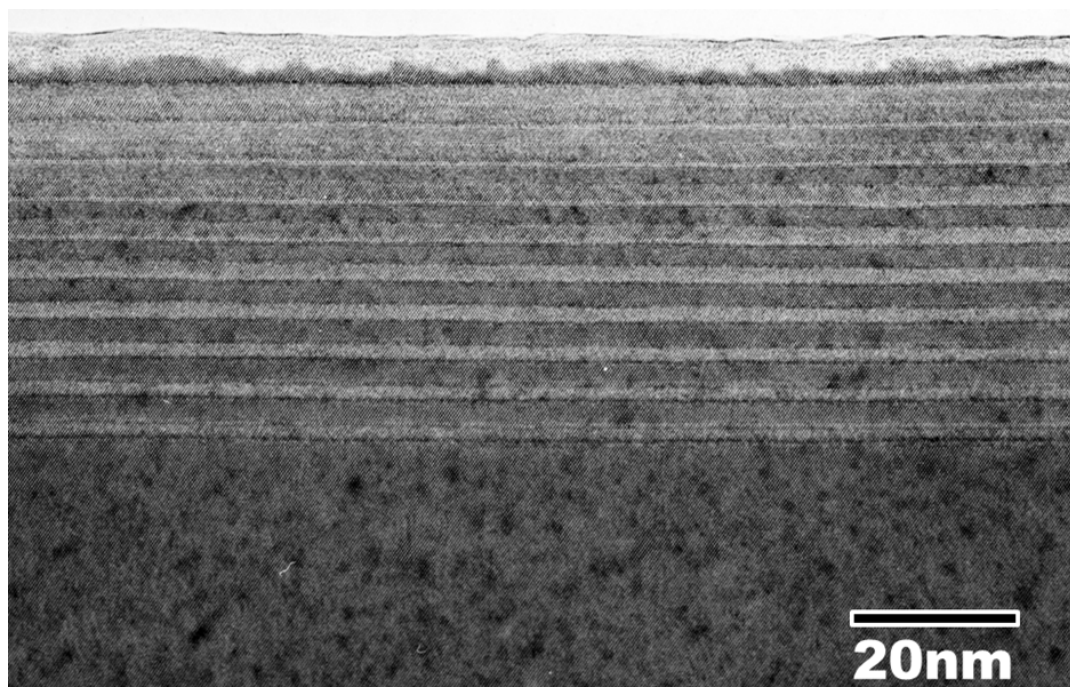


図 4.14 GaAs 基板上的の GaAs/GaAlAs 超格子の断面 TEM 像 2

## 4.2 FIBの加工特性

FIBは多くの分野に応用されている。とりわけ TEM 試料作製では半導体<sup>4.4)</sup>、金属<sup>4.5)</sup>、鉱物<sup>4.6)</sup>、高分子<sup>4.7)</sup>など幅広い材料研究に応用されている。FIBを様々な分野に応用するに当たり、前節で述べた Ar イオンビームの加工特性と同様に集束された Ga イオンビームについても加工特性を知ることは重要である。特に Ar イオンの加速電圧(数 kV 以下)と比較して最大 30kV という高いエネルギーでエッチングする FIB の試料に対する変化(ダメージ)の特性をあらかじめ知ることは重要である。本節では、前節の Ar イオンビームと同様に集束された Ga イオンの各種パラメータによるエッチングレートの測定、薄膜作製時に起こる薄膜表面に形成されてしまうアモルファス層の厚さの測定法に関する検討、Ga イオンの加速電圧及ビーム電流に対するアモルファス層の測定結果と、そのアモルファス層の除去方法について記述する。一般的に、FIB の場合、試料に照射するイオンビームの量を、単位面積あたりに照射されたイオンの電荷量をもって表す。そしてこの量をドーズ量と呼び、単位は  $[c/m^2]$ となるが、 $[nC/\mu m^2]$ が良く用いられる。

尚、これらの研究は日本電子、安原聡主事、三平リーダーと共同で進められた。

### 4.2.1 ドーズ量とエッチング深さの関係

以下の(a)実験方法に記する主要元素の単体材料でドーズ(Dose)量( $nC/\mu m^2$ )当たりのエッチング深さを測定した。FIB の加工条件は、一般的に次のパラメータ、すなわち①Ga イオンビームの加速電圧、②Ga イオンビームの電流、③ドーズ量、④加工エリア(座標、面積)で設定される。これらのパラメータが設定されると、自動的に加工時間が計算され、加工開始ボタンをクリックと同時に計算された加工時間の間、Ga イオンビームが、設定された条件で試料に照射される。イオンの加速電圧は通常 30kV で一定であり、イオン電流は粗加工、中加工、仕上げ加工の目安で 90nA~数 10pA の範囲で選択される。この際に加工深さの目安としてドーズ量を設定する。これは、異なるイオンビーム電流、加工面積でも試料の材質と設定されたドーズ量が同じであれば加工深さは常に同じになるためである。また、ドーズ量の加工時間への変換は以下の式 4.1 を用いる。つまり、ドーズ量  $D(nC/\mu m^2)$ 、イオン照射電流  $I_i(nA)$ 、照射面積： $S(\mu m^2)$ 、照射時間  $t(s)$  とすると、

$$t = \frac{SD}{I_i} \quad 4.1$$

である。

#### (a) 実験方法

下記に示す条件で 20 種類(18 元素)の単位ドーズ量当たりのエッチングレートと深さ  $d(\mu m)$ を計算した。加工にはシングルイオンビーム装置である JIB-9320FIB

を用いた。測定も同装置の SIM 像を用い加工後にステージを 60° 傾斜して測長機能を用いて測定した。以上の操作を同一試料上で 5 箇所行い平均値を単位ドーズ量 (1nC/μm<sup>2</sup>) 当たりのエッチング深さ(エッチングレート)とした。

試料 : Al、Si(100)、Si(110)、Si(111)、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ag、In、Sn、Ta、W、Pt、Au、Pb

シリコン以外はいずれも多結晶の板を用いた。

装置 : JIB-9320FIB

加工条件 : 加速電圧/30kV、イオンビーム電流/9nA、加工幅 20μm X 40μm

ドーズ量 : 1、5、10 nC/μm<sup>2</sup>

#### (b) 結果

シリコン(100)の測定結果を図 4.15a に示す。本グラフの傾きから、イオンビーム電流 : 9nA、加工面積が 200μm<sup>2</sup> の場合のドーズ量当たりのエッチング深さは 0.36μm/(nC/μm<sup>2</sup>)であることが分かった。また、4.1 式で計算された照射時間とエッチング深さの関係を図 4.15b に示す。本グラフよりイオンビーム電流 9nA、加工面積 200μm<sup>2</sup> の場合の単位時間当たりのエッチング深さは 0.015μm/s であることが分かった。同様に測定した各元素の単位ドーズ量(nC/μm<sup>2</sup>)当たりのエッチング深さを比較した結果を図 4.16 に示す。

#### (C) 考察

図 4.16 のグラフ上に各元素の融点をプロットすると、エッチングレートと融点がほぼ逆転していることがわかった(図 4.17)。低融点で熱ダメージの懸念される試料に関してはエッチングレートが高いため熱の影響が出にくい条件(低いビーム電流)で加工すると良い結果になることが予測される。

### 4.2.2 エッチングレートの角度依存性

#### (a) 実験方法

Cu 板については、10 段階、シリコン(100)については 19 段階にイオンビーム入射角度をそれぞれ変化させたときの加工特性を測定した。加工には JIB-9320FIB を用い、エッチング深さの測定も同装置の SIM 像で測長機能を用いて行った。

試料 : Si(100)、Cu 板(多結晶)

装置 : JIB-9320FIB

#### (b) 結果

入射角度依存性の結果を図 4.18 に示す。Cu、シリコンともイオンの入射角度が垂線から約 65° の角度でエッチングレートが最大となった。また、図 4.19 はシリコン単結晶の角度依存性のグラフにそれぞれの角度でのエッチング体積(エッチングされた総量に相当)を同時に示した。エッチング深さは途中の 65° にピークを持



つが、エッチングの総量はほぼ単純に増加することが明らかになった。

### (c) 考察

図 4.8b に示すアルゴンイオンの同実験と同様に照射角度約  $65^\circ$  でエッチングレートが、ほぼ最大になることがわかった。イオン種や材質に関係なくこのようなイオンの入射角に対するエッチングレートの変化に傾向があることがわかった。しかし、エッチングされる総量は単純に増加する傾向である。

## 4.2.3 FIB 加工条件と加工面の変質層の関係

FIB による TEM 試料作製時で最も注目されているのが、加速電圧 30kV の高いエネルギーの Ga イオンを試料に照射したときのダメージの問題である。図 4.20 に TEM 観察のための薄膜試料作製の考え方を示す。イオンビームは開き角を持つため垂直に入射すると開き角の影響で加工面は傾きを持つ。その結果、その状態で両側からエッチングを進めると均一な厚みの薄膜とならない。この現象を補正するために試料を  $\pm 1.5^\circ$  程度傾斜して加工することが必要となる。この際に薄膜両側の側面に Ga イオンの注入による変質層、すなわちダメージが導入されることが予測される。この特性を調べるため以下の実験を行った。尚、変質層の評価には一度薄膜化された部分をさらに断面加工して評価する必要がある。

### (a) 実験方法

変質層の評価のための試料作製法を図 4.21 に示す。試料は Si(100)を用いた。図 2.26b に示す手順の通り、ダイシングソーを用いて L 字断面のブロックを作製する。ブロックの幅の狭い部分を用いて加工条件を変えて薄膜加工を行う。その後、薄膜部分を FIB 加工で切り取りリフトアウト法により別の L 字ブロックに搬送する。このとき、L 字ブロックの平面にはあらかじめ熱硬化性のエポキシ樹脂を塗布しておき、その中に薄膜を浸漬させる。加熱硬化後にエポキシ樹脂に埋め込まれた薄膜の断面加工を行い TEM により両端の変質層の評価を行う。

#### ・ 加速電圧依存性

前述の試料作製法により、Ga イオンの加速電圧の違いによる変質層の評価を行った。

試料：Si(100)

装置：JIB-9320FIB

加工条件

最終仕上げ加速電圧：5kV、10kV、20kV、30kV

イオン電流：100pA

装置：JIB-9320FIB

膜厚が約  $0.5\mu\text{m}$  まで 30kV で加工、その後は加速電圧を順に下げることで最終仕上

げ加工した。その後の処理は、図 4.21 にしたがって評価用の試料作製を行った。

#### ・ビーム電流依存性

Ga イオンの電流量を変えた場合の加工変質層の厚さを以下の方法で検討した。

試料：Si(100)

装置：JIB-9320FIB

最終仕上げイオン電流：10pA、50pA、100pA

加速電圧：30kV

膜厚が約 0.5 $\mu\text{m}$  まで 100pA で加工、その後は各ビーム電流で最終仕上げ加工をした。以下、同様に図 4.21 に従って評価用の試料作製を行った。

### (b) 結果

#### ・加速電圧依存性

図 4.22a に最終仕上げの加速電圧を変化させたときの薄膜の断面 TEM 像を示す。変質層はアモルファス状態であることが TEM 像より判明した。また、図 4.22b にはそれぞれの加速電圧と変質層の厚さの関係を示す。加速電圧の下げることにより変質層の厚さは減少することがわかる。

#### ・ビーム電流依存性

図 4.23a に最終仕上げのイオンビーム電流を変化させたときの薄膜の断面 TEM 像を示す。変質層は同様にアモルファス状態であることがわかる。また、イオンビーム電流を変化させても変質層の厚さは 23nm と変化しないことがわかる。図 4.23b に、仕上げ加工に用いた、それぞれのイオンビーム電流量と変質層の厚さの関係を示す。

### (c) 考察

本実験で示された通り、シリコン単結晶に対して Ga イオン照射によって導入される変質層はアモルファス状態であることが分かった。これに対して変質層の厚さの加速電圧依存性及びイオンのビーム電流依存性の実験結果よりわかる通り、加工時のイオンの加速電圧を低くすることは変質層の軽減に効果はあるが、イオンのビーム電流を下げてても効果がないことが分かった。

#### 4.2.4 変質層軽減法<sup>4.7)</sup>

前節の実験結果からイオンビーム照射により導入された変質層を低減するためには加工時のイオン加速電圧を下げると有効であることがわかった。しかし、イオンの加速電圧を下げると SEM と同様に色収差の影響で分解能が低下し SIM 像上で薄膜を確認するのが難しくなる。図 4.24 に分解能低下の例を示す。試料はダイヤモンド薄膜の表面を SIM 像観察したもので、イオンビームの加速電圧を 30kV、5kV、1kV と下げるとともに SIM 像のボケが激しくなることがわかる。そこで、FIB で

薄膜加工された試料をさらに低加速電圧のアルゴンイオンビームにより仕上げる方法が多くの研究者から注目されている。本研究では 2.4.2(2)で記述したイオンスライサーを用いて FIB で作製された薄膜に加速電圧 2kV のアルゴンイオンを両面から照射し、変質層の軽減をする方法を検討した。以下にその方法と結果を記述する。

#### (a) 実験方法

イオンスライサーを用い図 4.25a に示す手順で薄膜試料を作製し、薄膜両面から低加速電圧(2kV)のアルゴンイオン照射を試みるため以下の手順で実験を行った。

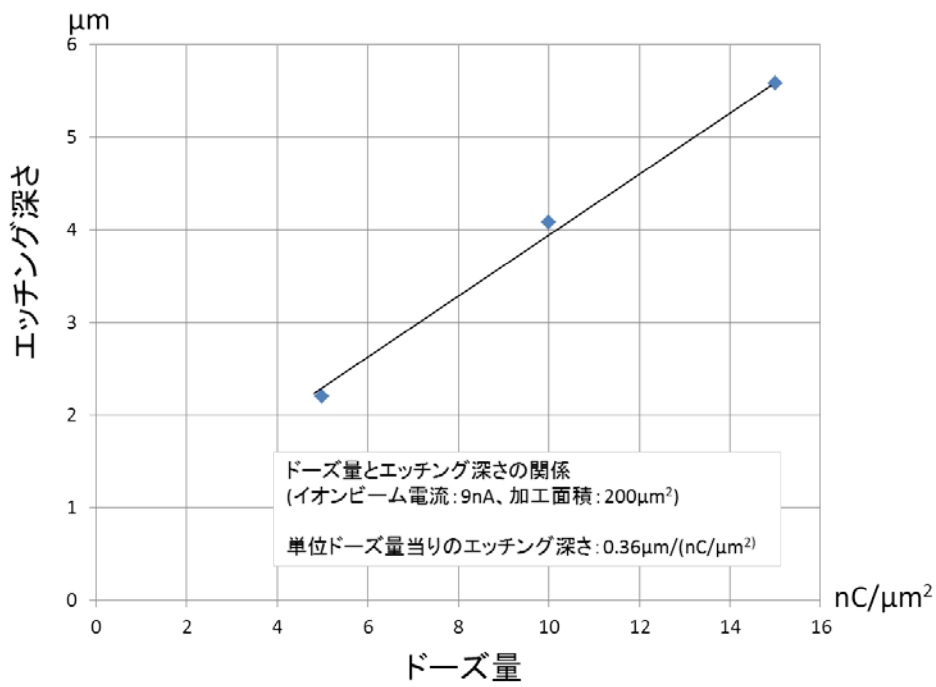
薄膜試料の取り付けは 5 章 5.1 で詳細を記述するピックアップ法を用いた。以下に FIB により薄膜加工された試料に対してイオンスライサーによりアルゴンイオン照射する手順を示す。試料ブロックはアルゴンイオン照射時のリデポ(図 4.25b)を避けるために、厚さ 5 $\mu\text{m}$  の極薄いモリブデン箔にバルクピックアップ法で固定する。試料ブロックが付いたままのモリブデン箔を半切りメッシュとともにイオンスライサーホルダーに固定し、一旦 FIB 内にセットして試料ブロック部分を薄膜加工(100nm 以下の十分薄い状態)する。その後、イオンスライサーに搬送し両面よりアルゴンイオンを照射(照射角： $\pm 6^\circ$  イオン加速電圧：2kV)した。

#### (b) 結果

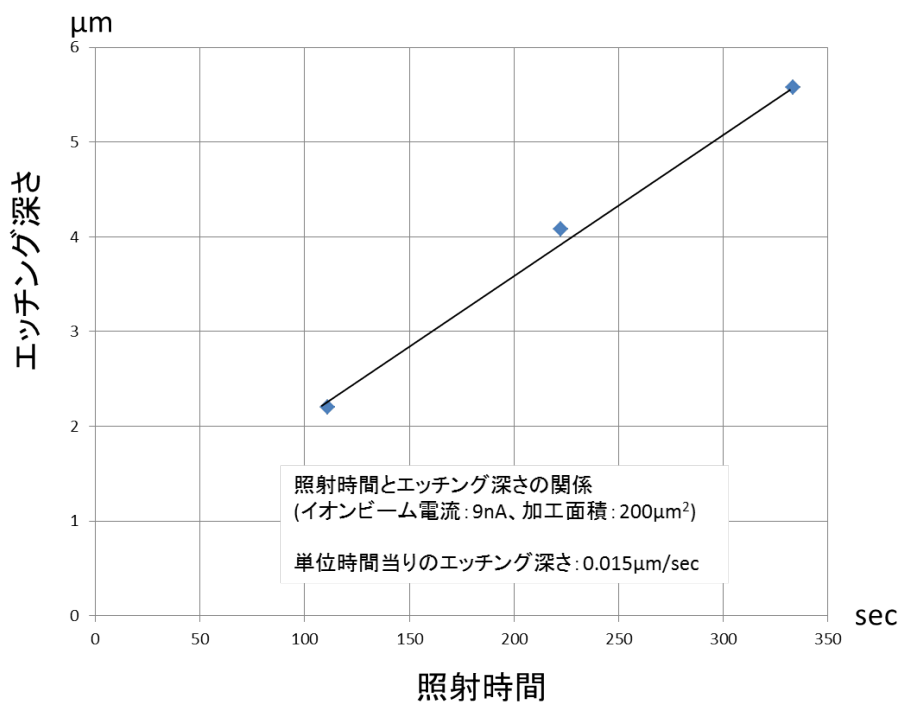
照射効果の確認について光学顕微鏡による結果(図 4.25c)を示す。薄膜部分の干渉縞が 1 回の照射ごとに変化しているため確実に薄膜面にアルゴンイオンが照射されていることが確認できた。さらに STEM 像による照射効果の確認も行った(図 4.25d)。試料はシリコン基板上にスパッタリングで作製された多層膜(W/SiO<sub>2</sub>/Si)である。アルゴンイオンの照射を重ねるにしたがって最上部のタングステン層のコントラストが明確になっていることがわかり、アルゴンイオンの照射が効果的に行われていることがわかった。次にダメージ除去の結果について 2 例示す。図 4.25e はシリコン単結晶の TEM 像である。左の FIB 単独仕上げ(加速電圧：30kV、3kV)では薄膜面に黒い斑点のようなコントラストが見られるが、アルゴンイオン照射(2kV)後はそのような斑点が消失(同図右)していることがわかる。また、図 4.25f は GaN/AlGaN の多量子井戸構造の断面 TEM 像を示す。通常の FIB 加工(イオン加速電圧：30kV)では多量子井戸構造のコントラストが不明瞭(図左)になるが、低加速電圧のアルゴンイオン照射(2kV、1kV)を行うことによりコントラストが明瞭(図右)になっているのがわかる。

#### (c) 考察

以上の結果より FIB 単独の薄膜作製よりも、最終仕上げをアルゴンイオン照射で行った方がより鮮明な TEM 像を得られることがわかった。これは化合物半導体の多量子井戸構造などの試料作製により有効である。



(a) Ga イオンビームのドーズ量当りのエッチング深さの関係



(b) Ga イオンビームの照射時間とエッチング深さの関係

図 4.15 FIB による Si(100) のドーズ量当りのエッチングレートの測定結果

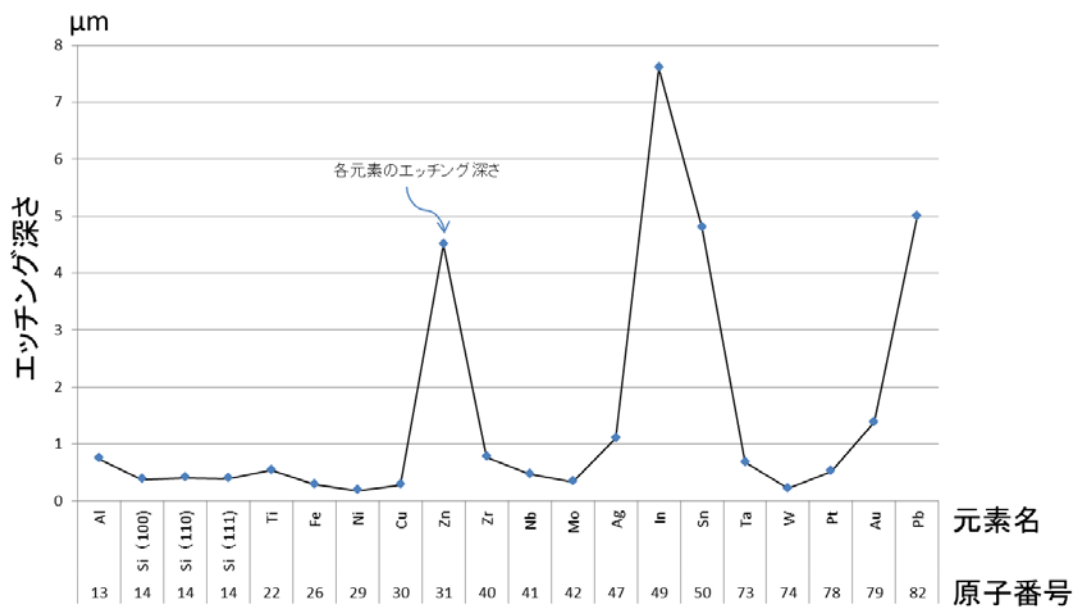


図 4.16 代表的な元素に対するドーズ量当たりのエッチング深さの比較  
(装置：JIB-9320FIB)

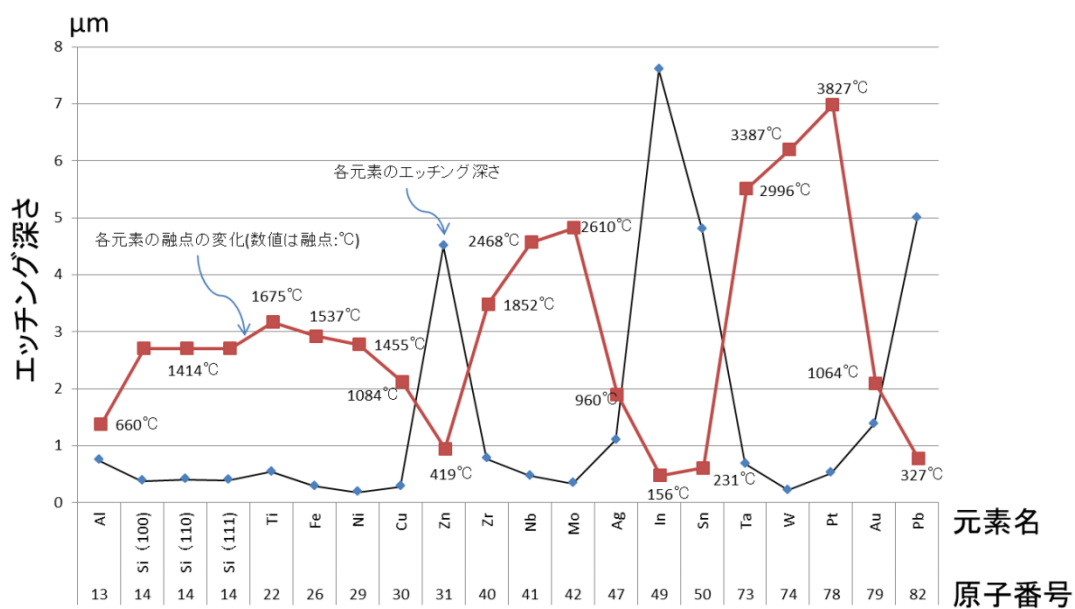


図 4.17 代表的な元素に対するドーズ量当たりのエッチング深さと融点の比較

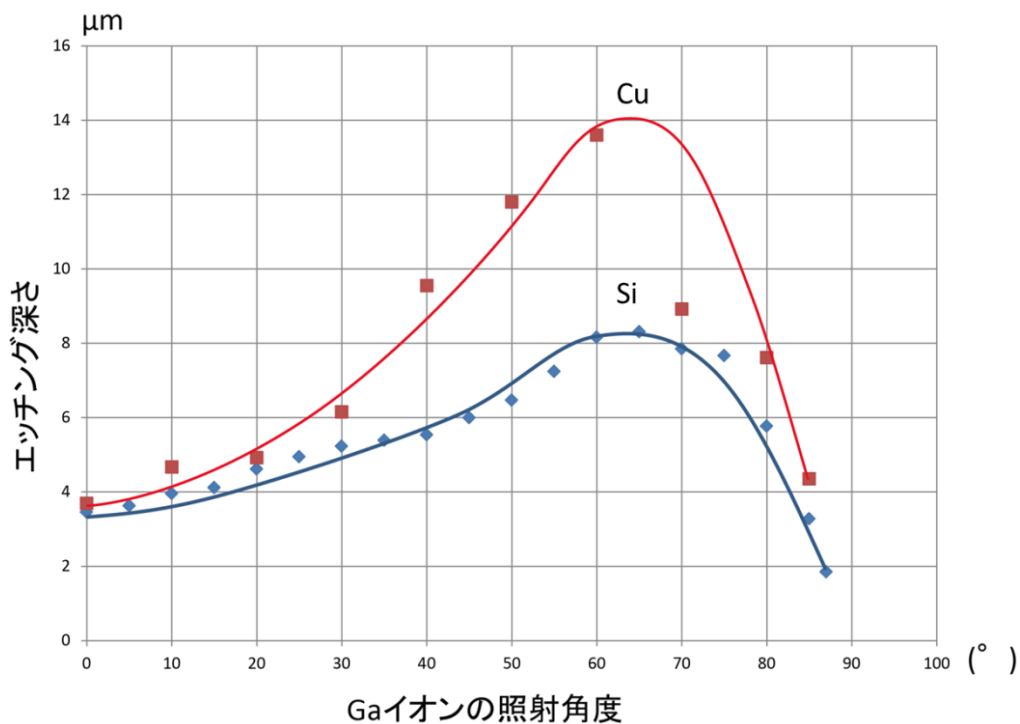


図 4.18 ドーズ量当たりのエッチング深さの Ga イオンビームと入射角依存性 (試料 : Si (100)、Cu (多結晶)、ドーズ量一定)

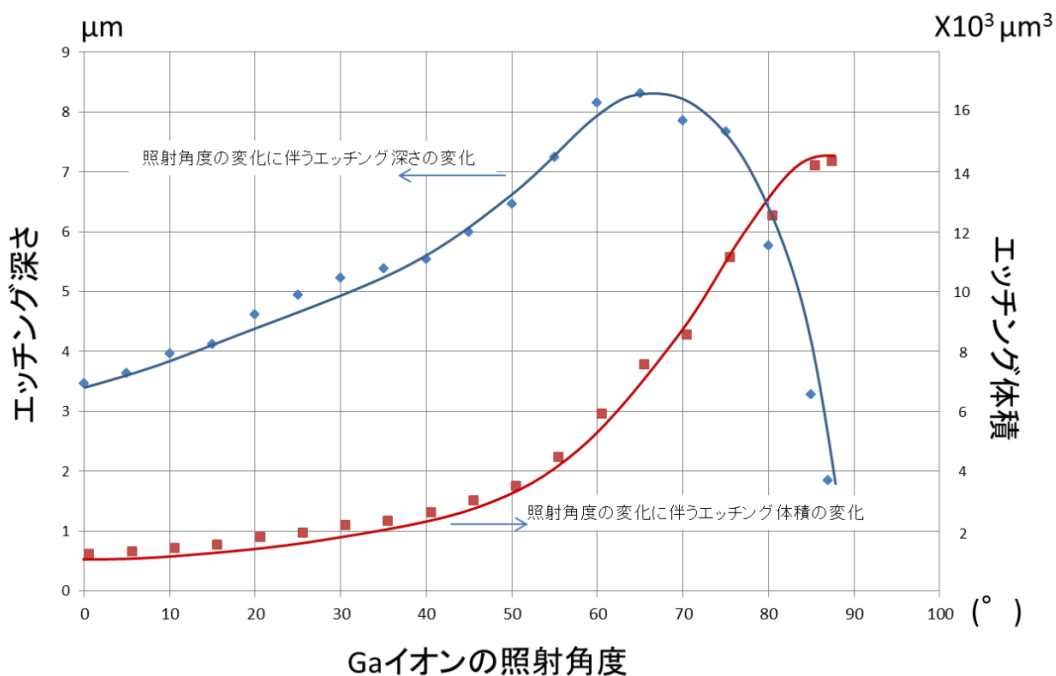


図 4.19 エッチング深さとエッチング体積の入射角依存性

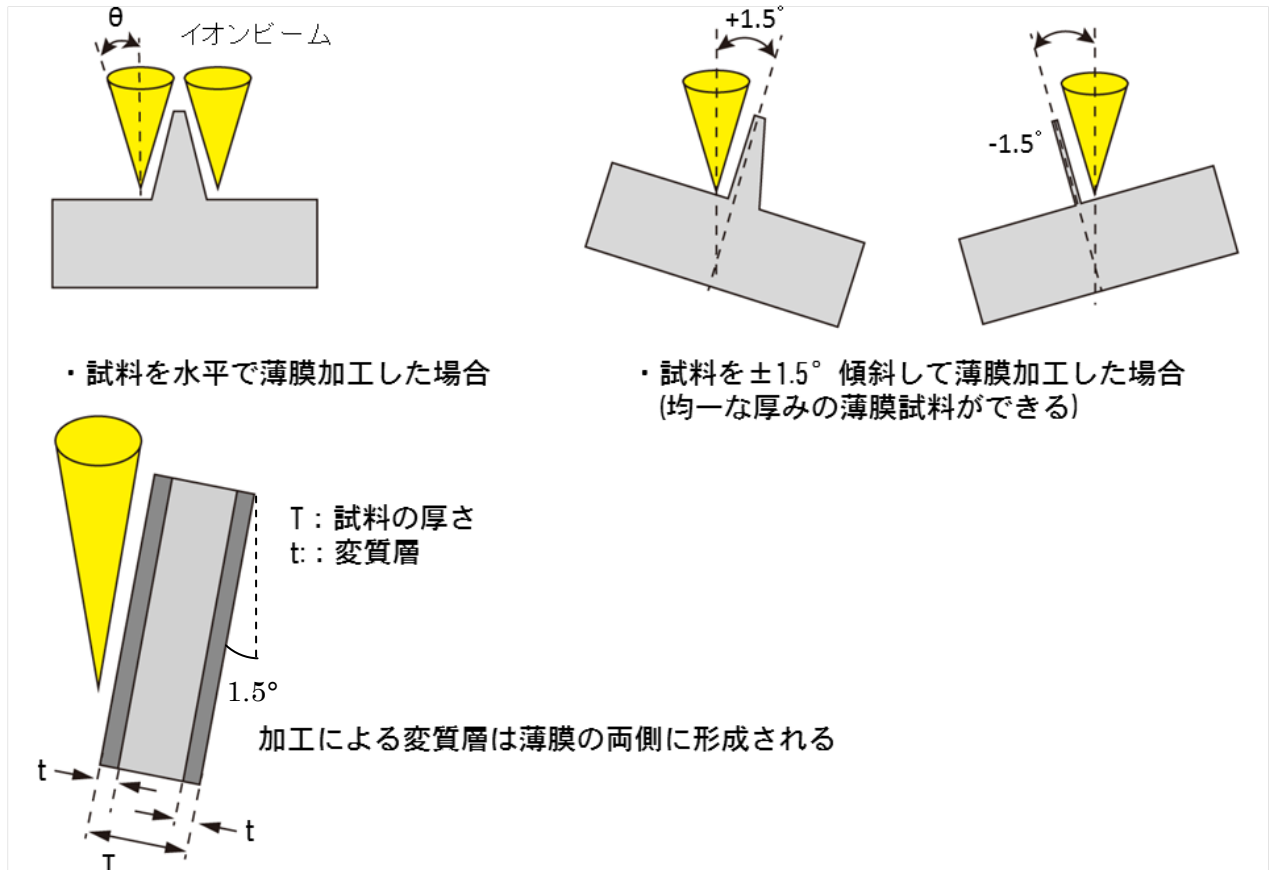


図 4.20 FIB による薄膜作製の変質層の形成領域

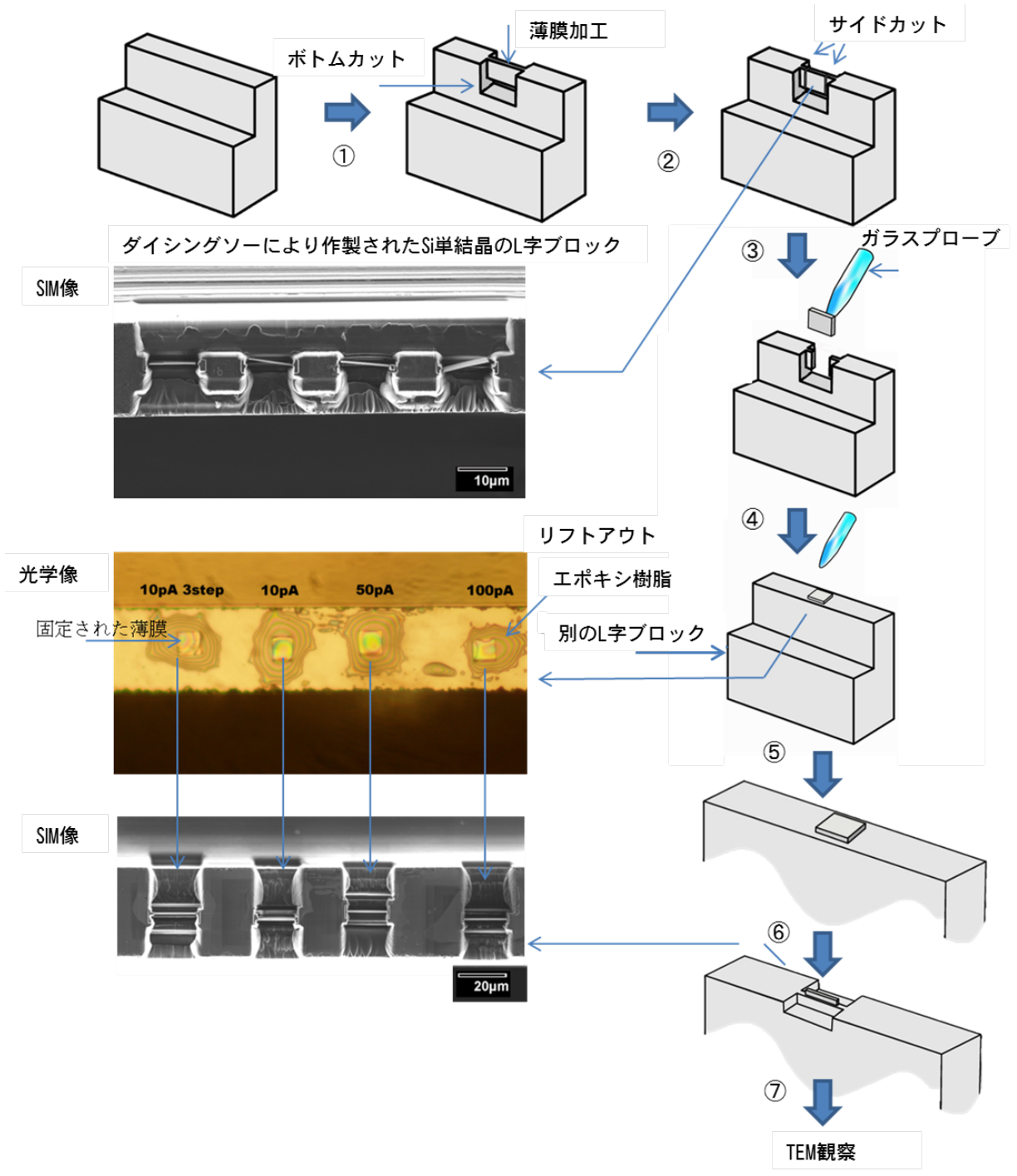
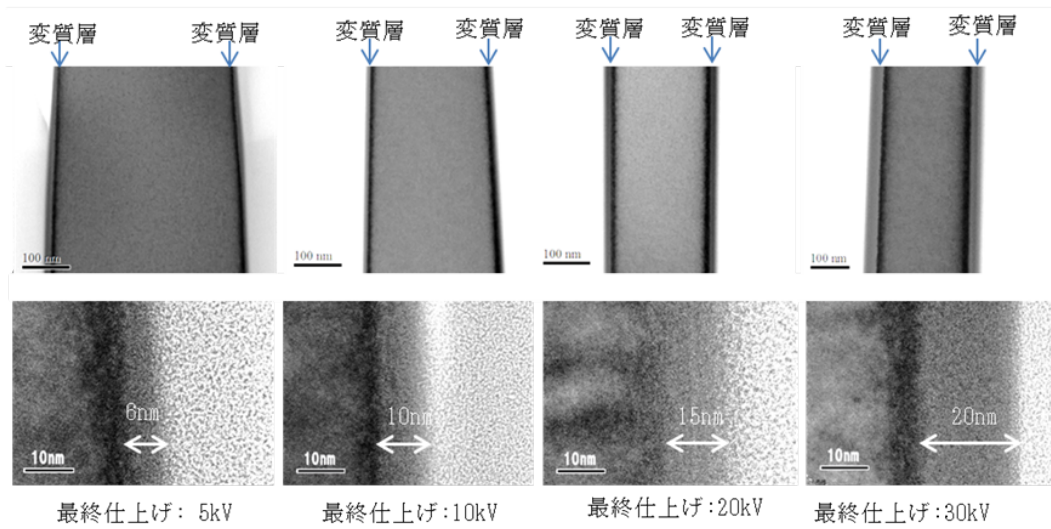
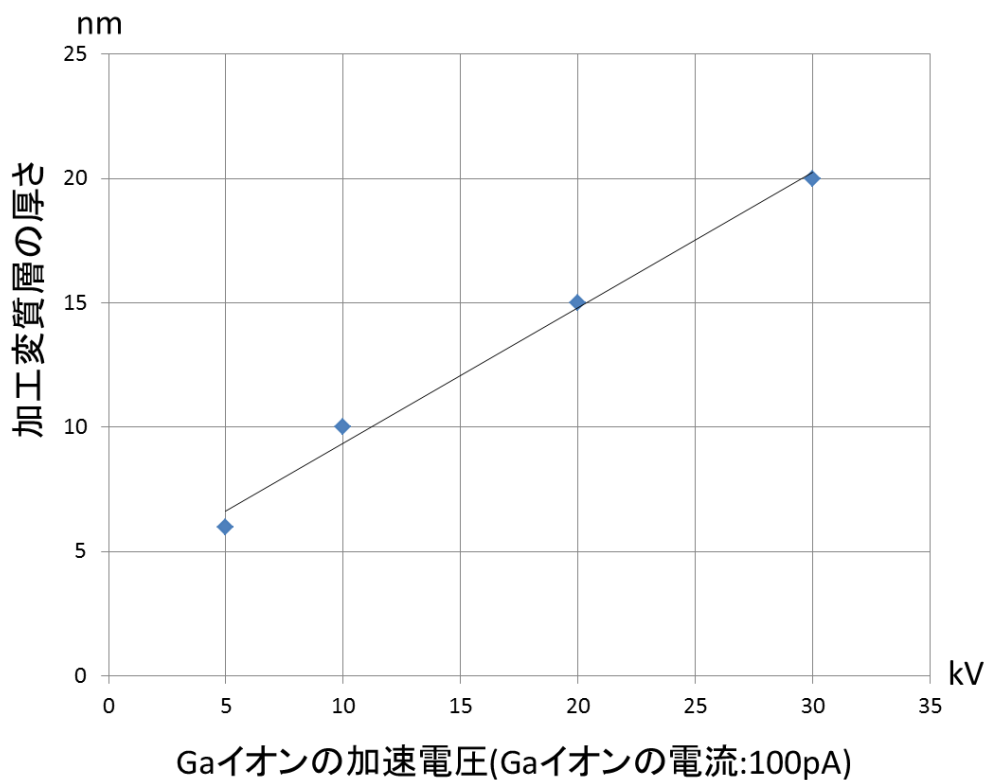


図 4.21 FIB 加工時に導入される変質層を測定するための TEM 試料作製法

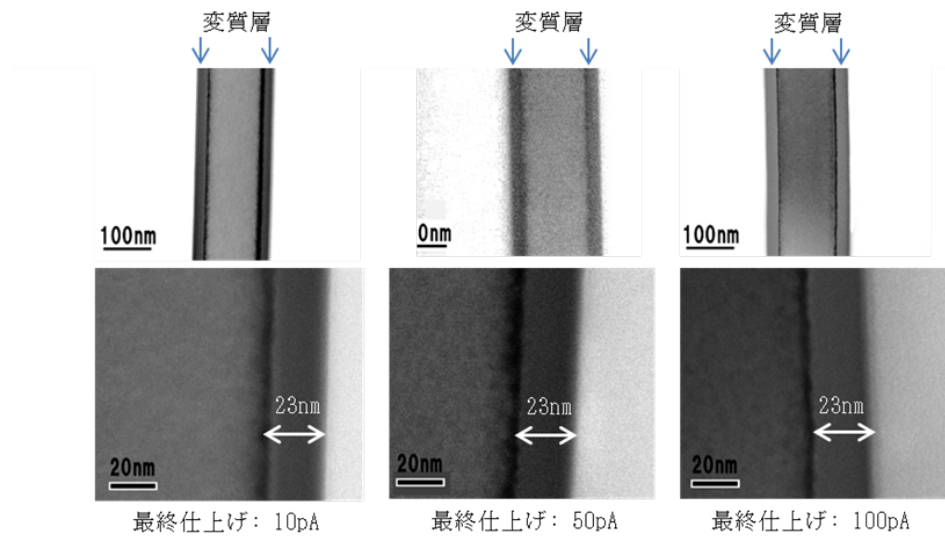




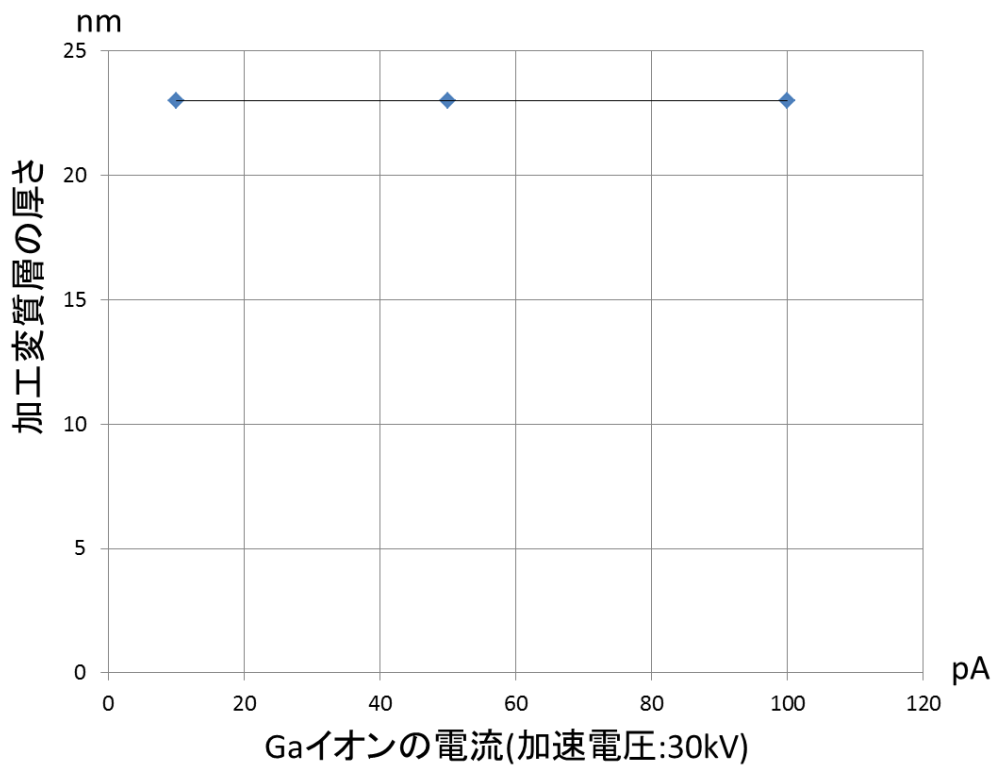
(a) イオン加速電圧の変化による加工変質層の厚さの変化を示す断面 TEM 像  
(図 4.21 に示す手順により試料作製、TEM 観察結果)



(b) (a)より得られた加速電圧と加工変質層(アモルファス層)の厚さの関係  
図 4.22 イオン加速電圧変化による加工変質層の変化の測定



(a) イオンビーム電流の変化による加工変質層の厚さの変化を示す断面 TEM 像 (図 4.21 に示す手順により試料作製、TEM 観察結果)



(b) (a)より得られたイオン電流と加工変質層(アモルファス層)の厚さの関係  
 図 4.23 イオン電流の変化による加工変質層の変化の測定

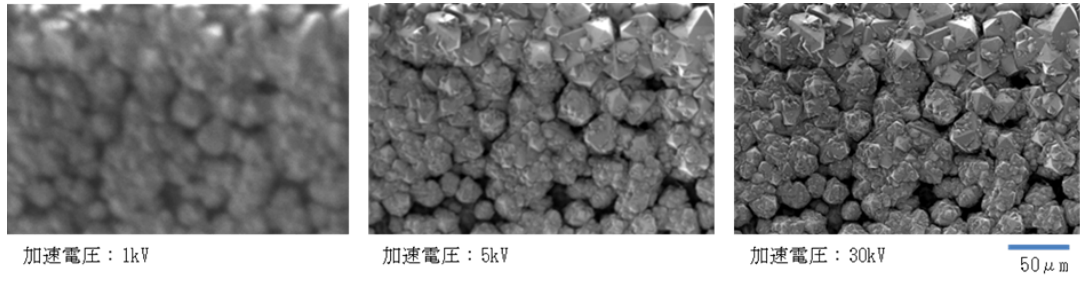


図 4.24 FIB の低加速電圧による分解能劣化

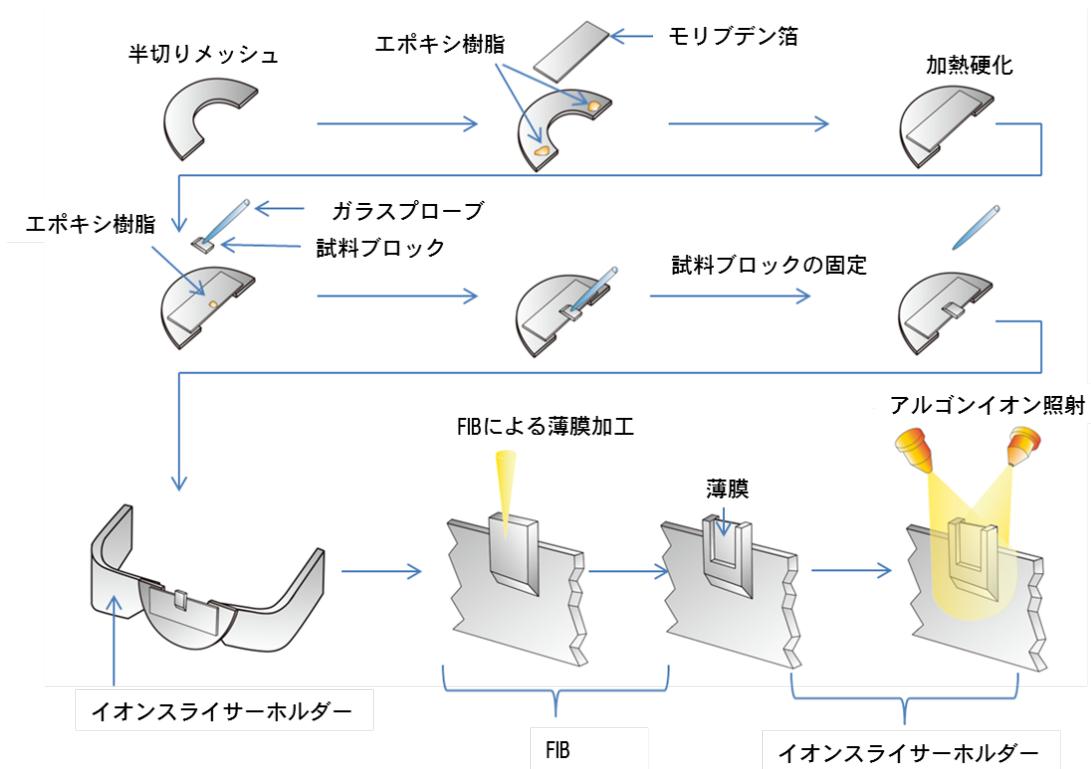


図 4.25a FIB で作製した薄膜へのアルゴンイオン照射方法

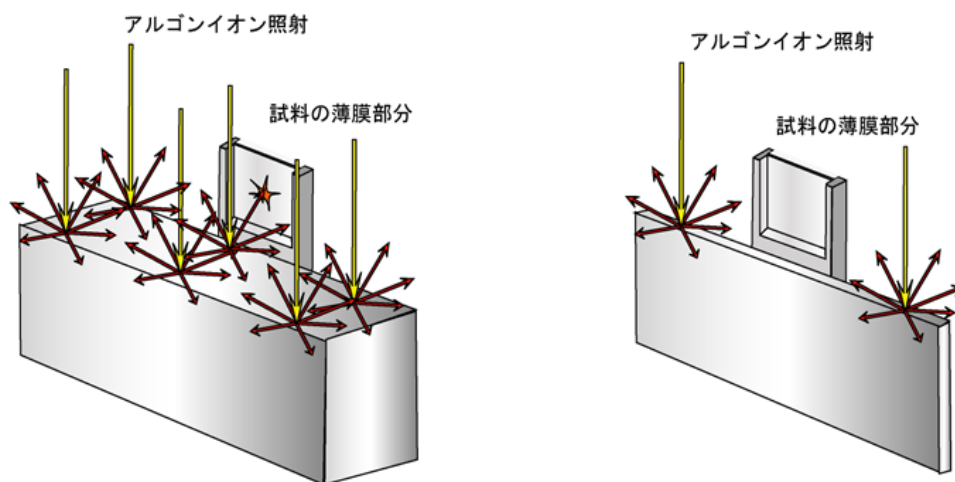


図 4.25b リデポの付着対策

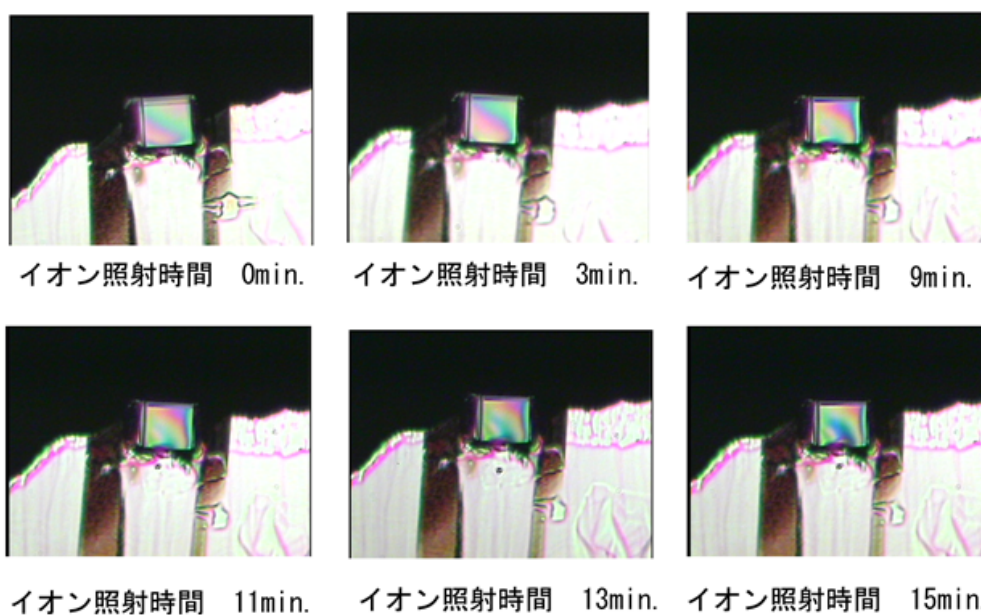


図 4.25c 薄膜試料へのアルゴンイオン照射の確認法(光学顕微鏡像)



図 4.25d 薄膜試料のアルゴンイオン照射に対する変化

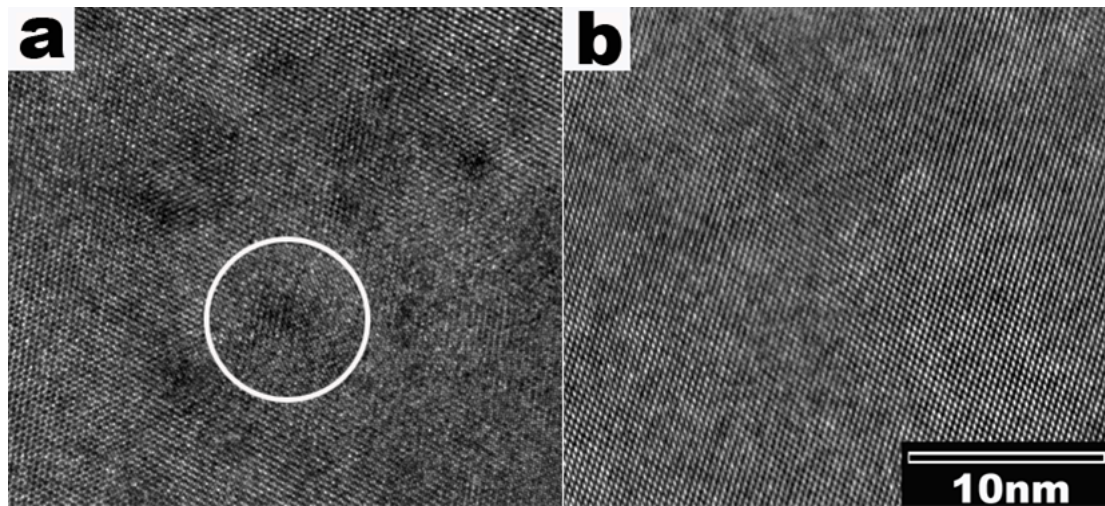


図 4.25e シリコン単結晶に対するアルゴンイオン照射の TEM による評価

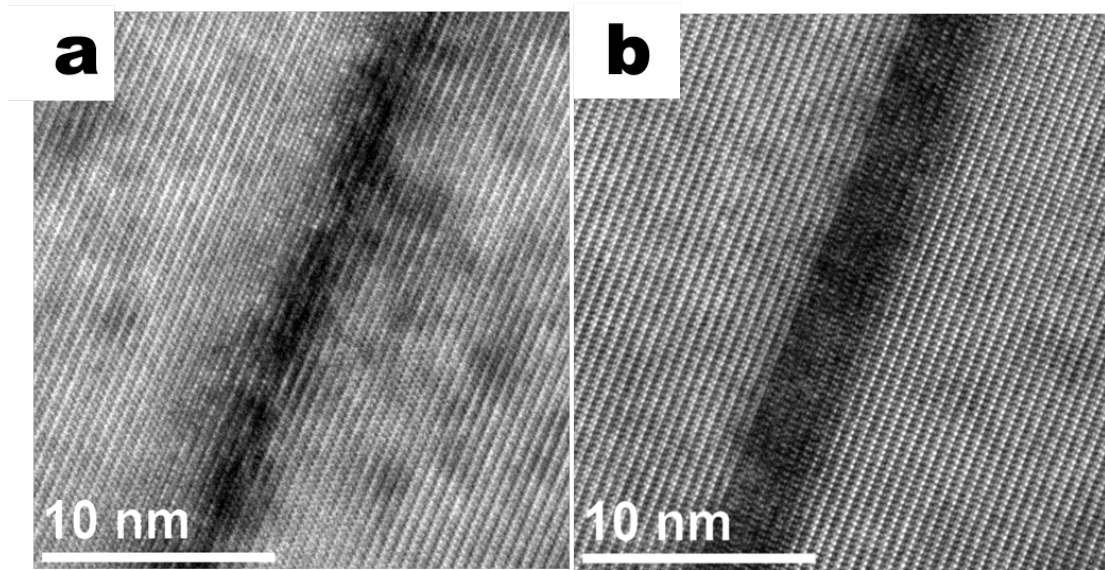


図 4.25f GaN/AlGaN に対するアルゴンイオン照射の TEM による評価

### 4.3 FIB 加工における試料の冷却効果<sup>4.9)</sup>

近年、低エネルギーでの接合技術などで注目を集めている Sn、In などの低融点金属や、熱に弱い高分子系の試料の FIB による種々の解析が望まれている。このような試料は通常の FIB で加工すると熱の影響により、試料が何らかのダメージを含んでいる可能性がある。そのため、試料を低温に維持しながら加工と観察を繰り返す方法が期待されている。このような場合、図 4.26(a)に示す冷却ステージが有効である。本装置では、液体窒素タンク①で発生した窒素ガスを液体窒素で満たされた冷却槽②で $-185^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却し、テフロンチューブでチャンバ内に導入してステージ③を冷却した後に、再びテフロンチューブでチャンバ外(大気中)に排出されることにより試料を冷却することができる。この装置ではステージに内蔵されたヒーターにより $-185^{\circ}\text{C}\sim+50^{\circ}\text{C}$ の間での温度コントロールが可能である。また、試料冷却をこのような液体窒素ではなく、ペルチェ素子を使った方法もある。この素子を用いる手法では最低温度が $-50^{\circ}\text{C}$ と液体窒素に比べて高いが、液体窒素を補給する手間がなく、長時間の無人運転が可能となる。したがって長時間の加工が必要となる FIB の付属装置として適している。一方、食品、薬品、化粧品などの材料もエマルジョン構造や油脂の分布などミクロの観察や特定部位での断面加工などの要望が多々ある。しかし、これらの試料は水を多く含む場合が多く冷却ステージのみでは観察できない。そのため、試料を真空中で保てるようにあらかじめ大気中で凍結(物理固定)し、エアロックを通して専用のチャンバ内でコーティングや切断し、冷却ステージに搬送するクライオシステムと FIB の組み合わせが必要となる。その代表的なシステムの例を図 4.26(b)に示す。含水試料を加工及び観察する場合は、冷却ステージに加え本体左側に付属するクライオチャンバが必要となる。これによって、大気中で急速凍結(物理固定)された含水試料をクライオチャンバ内で冷却ナイフによる切断やコーティングを行い、その後、冷却ステージへ搬送し SEM 観察や FIB 加工を行うことができる。本節ではじめに、低融点合金として代表的な鉛ハンダについて低温加工法の効果を実験的に検証し(4.3.1)、冷却による三次元的な構造解析も検討を行った(4.3.2)。さらに、含水試料として、高分子エマルジョン(接着剤に用いられるポリ酢酸ビニル=エマルジョン)のクライオ技法を使った断面構造解析の結果について記述する(4.3.3)。

#### 4.3.1 鉛はんだの冷却断面加工に関する検討

##### (a) 実験方法

鉛はんだについて冷却加工による効果の実験を以下の操作で行った。

試料：鉛はんだ

装置：JIB-4501(FIB) GatanC1001(冷却ステージ)

加工条件：室温、0、-20、-50、-100℃

#### (b) 結果

鉛はんだの各温度による加工結果を図 4.27a に示す(加工温度：-100℃、-50℃、-20℃、0℃)。その結果、0℃及び-20℃では結晶粒界にクラック(図中に→で示す)が確認できるが、-50℃及び-100℃ではそのようなクラックは確認できなかった。したがって-50℃以下の温度であればダメージ無く加工できることが確認できた。

#### (c) 考察

以上の結果より、鉛ハンダに対して冷却加工が有効であることが示された。この鉛はんだについては-50℃以下で加工すればダメージレスの観察ができることからペルチェ素子を用いた冷却で十分な結果が得られることがわかった。

### 4.3.2 鉛はんだの冷却ステージを用いた三次元構造解析に関する検討

鉛はんだのような低融点の合金に対しても複合ビーム加工観察装置により三次元解析の期待が高まっている。4.3.1 で述べたように、低温ステージを必要とする鉛はんだ等の低融点金属では、通常、観察中は液体窒素を用いて試料を冷却する方法が必要となる。しかし、この冷却方法では観察の構造上長時間にわたる冷却は難しい。さらに、三次元解析の場合は、通常観察に比べ多くの時間を要する。これらの理由から低融点試料の三次元解析は、これまでは非現実的な要求であった。しかし、鉛ハンダでは 4.3.1 で示した通り、試料温度-50℃で加工によるダメージが消失することが分かった。したがって、液体窒素冷却を必要としないペルチェタイプの冷却ステージを用いれば長時間にわたり三次元解析のデータ取得が期待できるため以下に述べる実験を行った。

#### (a) 実験方法

試料：鉛はんだ

装置：JIB-4501 Deben 製ペルチェ冷却ステージ

加工条件： 温度—室温、-50℃、 加速電圧—30kV、 加工ステップ—100nm、  
取得枚数—110 枚

#### (b) 結果

図 4.27b に示すような形状にあらかじめ FIB 加工し、前述の条件で室温及び-50℃で等間隔に断面加工し 110 枚の反射電子像を得た。そして、これらの像を用いて三次元再構築(三次元再構築ソフト：Stack N Viz)を行った。4.3.1 で示した結果の通り室温(25℃)では常にクラックのみられる状態(同図左)であったが、-50℃ではいずれもクラックのようなダメージは見られなかった(同図右)。室温、低温加工における三次元再構築の結果を図 4.27c に示す。左の白く塗りつぶされた部分は加工により導入されたクラックの分布を示している。三次元再構築ソフトにより再構築しコ



ントラスト抽出した。左に示す結果は、室温による SEM 像を再構築した結果であり、図中のクラックの部分に白く塗りつぶし協調した。粒界に分布している様子が三次元的に把握できる。一方、 $-50^{\circ}\text{C}$ での加工ではコントラスト抽出してもクラックと思われる存在は見られなかった。

#### (c) 考察

4.3.1(c)で述べた、ペルチェ冷却によるステージは、液体窒素の補充が不要であり長時間無人で装置を稼働できる。そのため、データ取得に長時間を要する三次元解析も可能であることがわかった。また、その他の低融点金属に対しても冷却による加工は有効である。図 4.27d に Ga の例を示す。Ga(融点約  $30^{\circ}\text{C}$ )の室温加工(左)と $-165^{\circ}\text{C}$ での低温加工(右)の比較例を示す。室温加工では構造を確認できないが、低温加工では結晶粒界の存在を示すチャンネルリングコントラストが見られた。

#### 4.3.3 クライオ FIB を用いた高分子エマルジョンの断面構造解析<sup>4.10)</sup>に関する検討

これまで生物、食品、医薬品、化粧品、塗料及び接着剤といった化学品などの水を含んだ試料の観察法としては化学固定、脱水、臨界点乾燥あるいは凍結乾燥を経て SEM 観察するか、脱水後に樹脂包埋、超薄切片後に TEM 観察というプロセスが一般的であった。しかし、化学固定、脱水の後に乾燥を経た試料では真の含水状態を評価するのが難しい。また食品、化粧品や化学品では化学固定が難しい試料も多々ある。このような試料に有効な方法がクライオ(Cryo)技法である。その一つが図 4.26 に示すクライオシステムを用いたクライオ SEM 法である。本手法は氷の結晶成長を抑えるために、あらかじめ大気中で急速凍結し、エアロック室を通してクライオシステムの冷却ステージへ搬送する。さらに、クライオシステムに内蔵されている冷却ナイフで凍結された試料を切断し、必要に応じてエッチング(ステージ温度をコントロールして氷を昇華させる)を行い、白金等の金属をスパッタコーターでコーティングして SEM チャンバ側の冷却ステージに搬送し SEM 観察する。また、本体が FIB を備えた複合ビーム加工観察装置であれば特定部位を断面加工することができる。この実験は、図 4.28a に示すこれまでクライオ SEM で観察されてきたポリ酢酸ビニル=エマルジョン(水溶性の接着剤)の断面構造をより詳細に調べるために行った。ポリ酢酸ビニル=エマルジョンは同図上左のような水溶性接着剤であり、クライオ SEM を用いて観察すると同図上右のようなエマルジョンの粒子の集まりを観察することができる。具体的な研究内容を以下に述べる。図 4.28b 中はポリ酢酸ビニル=エマルジョンの切断面を観察した例である。図中上の像はポリ酢酸ビニル=エマルジョンの切断面のクライオ SEM 像、図中下のものは同試料の凍結切断レプリカによる TEM 像である。TEM 像の方がクライオ SEM よりもさらに高い解像度で断面構造を観察できていることがわかる。これらは、上下とも冷却ナイ

フで切断された面を観察している。いずれも粒子断面に微細な構造を観察することができる。この構造の存在について研究者の間でその真偽が議論されていた。つまり、これらの切断によって観察される内部構造はエマルジョンの樹脂にある本来の構造か、あるいは、冷却ナイフによる切断時のアーティファクトの影響かである。したがって、本来の内部構造化かアーティファクトか確かめるため切断ではなく凍結状態での FIB-SEM による断面加工および SEM 観察、さらに FIB 内で凍結したままの状態でも薄膜加工した後、凍結状態で TEM 観察する方法を用いて検討を行った。その方法と結果を以下に記述する。このような凍結状態での FIB 加工、凍結状態での TEM への搬送(クライオトランスファー)、さらに凍結状態での TEM 観察は Michael Marko<sup>4.11)</sup>、Alexander Rigort<sup>4.12)</sup>らによってコウボなどの生物系試料に応用されたことが報告されている。

#### (a) 実験方法

試料：ポリ酢酸ビニル=エマルジョン(市販の木工用接着剤)

装置：JIB-4610F(複合ビーム加工観察装置) Gatan ALTO2500(Cryo-システム)

JIB-4000(シングルイオンビーム装置) Gatan クライオトランスファーホルダー JEM-1400(透過型電子顕微鏡)

#### 手順 1：クライオ-FIB によるポリ酢酸ビニル=エマルジョンの断面加工観察

試料(ポリ酢酸ビニル=エマルジョン)を試料ホルダーに少量載せてスラッシュ室素により急速凍結する。エアロック室を通して Cryo システム内の冷却ステージへ搬送、スパッタコーターにより白金をコーティングし SEM の冷却ステージへ搬送する。できるだけ平坦な場所を断面加工し SEM 観察する。

#### 手順 2：ポリ酢酸ビニル=エマルジョンの凍結状態での薄膜作製及び凍結状態での TEM 観察

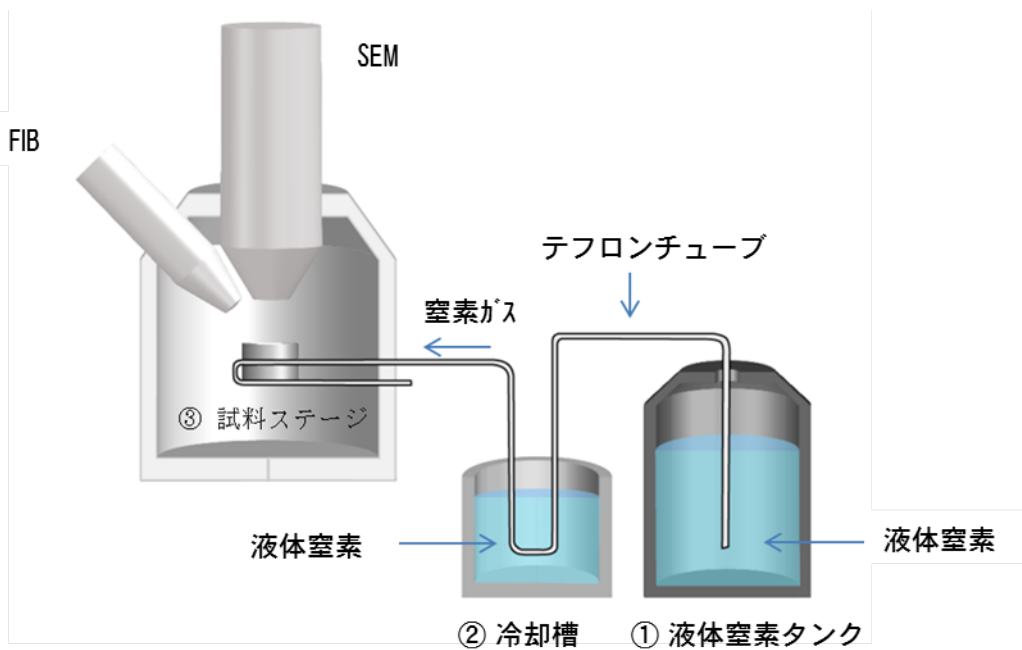
本実験のフローを図 4.29a 及び図 4.29b に示す。FIB で凍結した試料を薄膜加工しそのまま凍結状態の試料を TEM 観察する必要がある。そのため TEM 用の Cryo トランスファーホルダー(Gatan 社製)を用い、FIB による薄膜加工は TEM ホルダーを直接挿入できるゴニオメーターを備えた JIB-4000 を用い、TEM 観察は JEM-1400 を用いた。その手順は以下の通りである。①支持膜の付いた TEM 用メッシュに試料を少量塗布する。②スラッシュ室素などで急速凍結する。③クライオトランスファーホルダーへセットする。FIB による薄膜加工、TEM 観察、また FIB による膜加工時の Ga イオンビーム入射方向と TEM 観察時の電子ビームの入射方向は直行する関係にあるため、一つのホルダーで加工/観察を両立させるためには図に示す通り、FIB 加工時のステージ傾斜を 70°、TEM 観察時のステージ傾斜の -20° にする必要がある。尚、これらの研究は日本電子、細木直樹博士、三平智宏リーダー、西岡秀夫室長との共同で進められた。

## (b) 結果

クライオ FIB の結果を図 4.29c に示す。凍結状態のポリ酢酸ビニル=エマルジョンの FIB 加工面の SEM 像(同図左：断面全体像、同図右：断面の拡大像)を示す。右の粒子断面からは図 4.28b で見られるような内部構造は確認できなかった。さらに、クライオ TEM の結果を図 4.29d に示す。クライオ FIB により凍結状態のポリ酢酸ビニル=エマルジョンを薄膜加工し、クライオトランスファーホルダーにより凍結状態のまま TEM へ搬送、観察した例である。本結果からも樹脂内の構造は確認できなかった。凍結によりエマルジョンに含まれる水が氷晶となり、その回折コントラスト(図中➡)が見られる。これにより FIB 加工から TEM 観察まで十分な低温が保たれていることがわかり、熱ダメージなどはないことが予測される。いずれの結果も断面は均一で内部構造は確認されなかった。

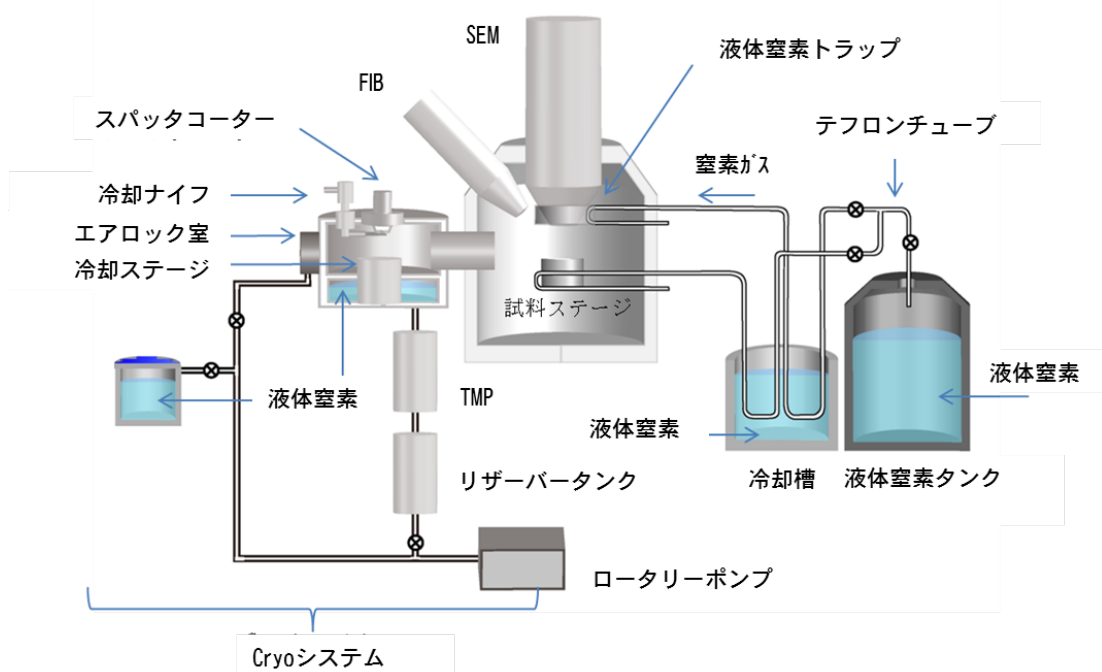
## (c) 考察

クライオ FIB によりポリ酢酸ビニル=エマルジョンを断面加工した結果より、内部構造は確認されなかった。さらに、同試料のクライオ FIB 加工、クライオ TEM 観察では個々のエマルジョン粒子の鮮明な断面 TEM 像を観察することができたが、本結果においてもエマルジョン粒子の内部は均一であり内部構造は確認できなかった。TEM 像よりエマルジョン粒子の周囲には成分として含まれる水が氷晶として存在していることが回折コントラストでわかる。これより FIB 加工から TEM 観察まで温度上昇などがなく十分な凍結状態を保つことができることが判断でき、途中の変形などはないと思われる。このようなクライオトランスファーの技術は重要である。これらの結果より、クライオ SEM などで観察される微細構造は冷却ナイフによる切断時の際のアーティファクトの可能性が高いとされる。



(a) 冷却ステージの構成

ステージのみを冷却するタイプで低融点金属などの加工および観察に適する。液体窒素ではなくペルチェ素子を使ったタイプもある。



(b) クライオ FIB の構成

含水試料の凍結観察、FIB 加工に適する

図 4.26 試料冷却に関するアタッチメント

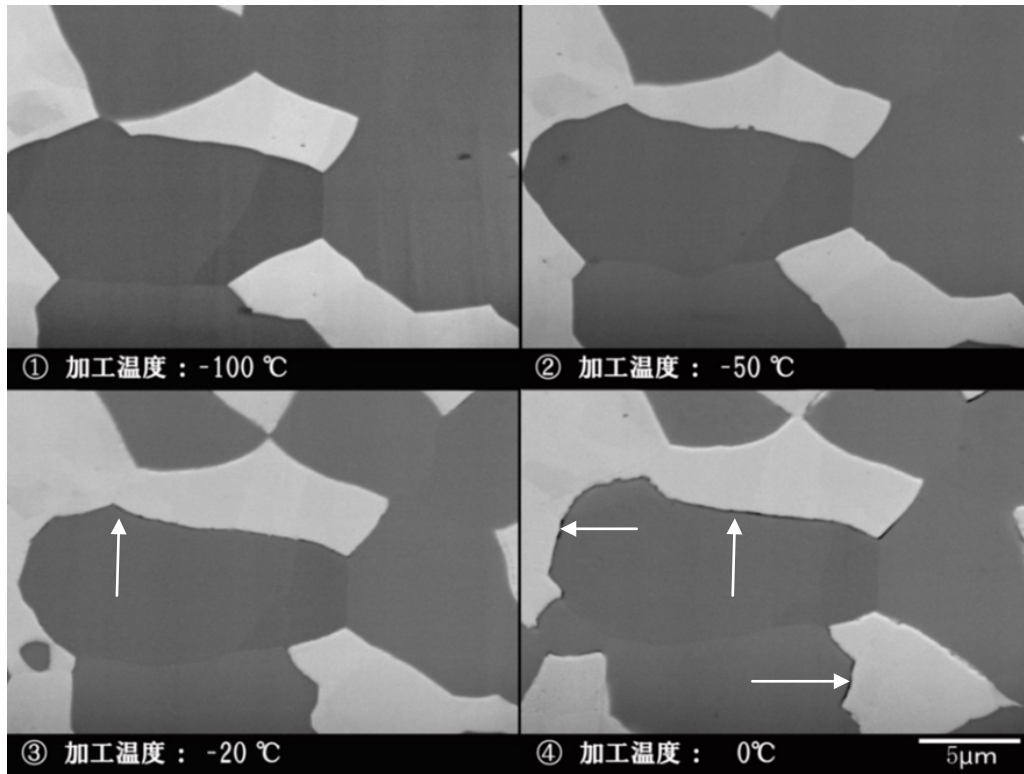


図 4.27a 鉛はんだの加工温度変化によるダメージの有無

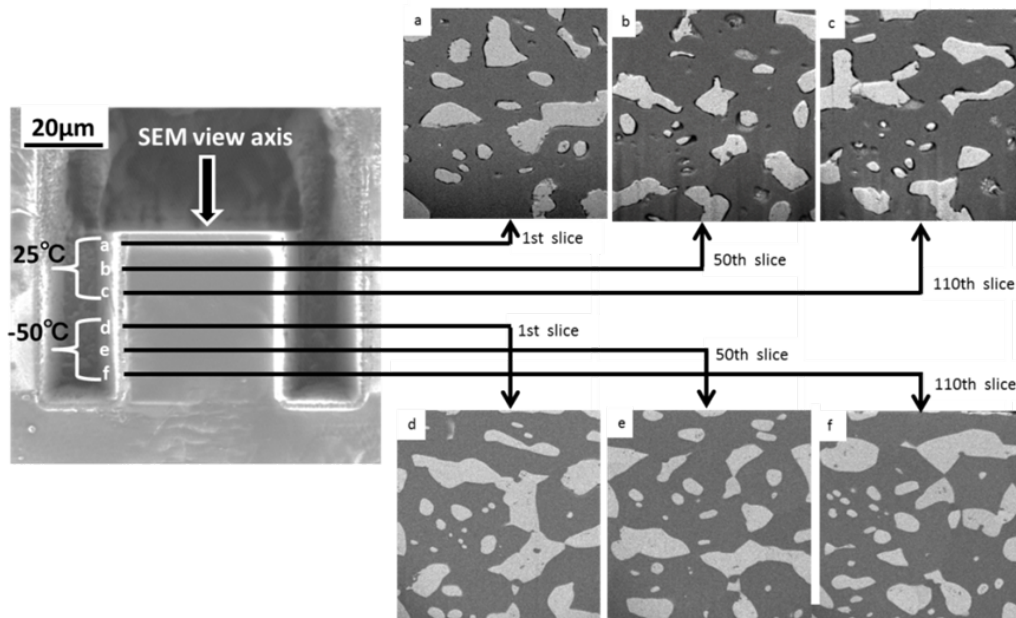


図 4.27b 三次元加工時の試料形状と加工手順

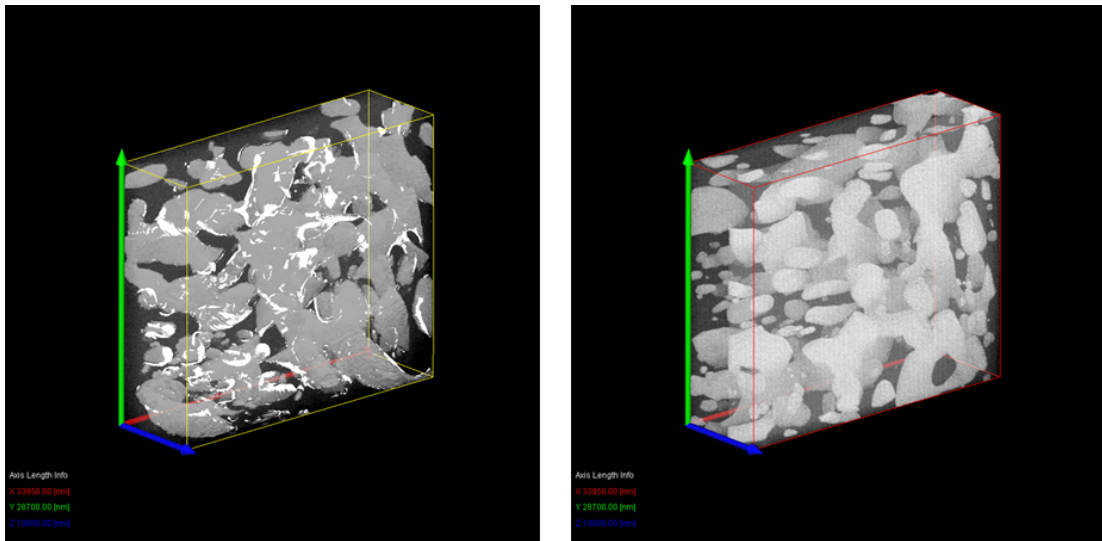


図 4. 27c 試料冷却の有無による鉛はんだの三次元再構築結果  
 左 加工温度:室温 右 冷却:-50℃

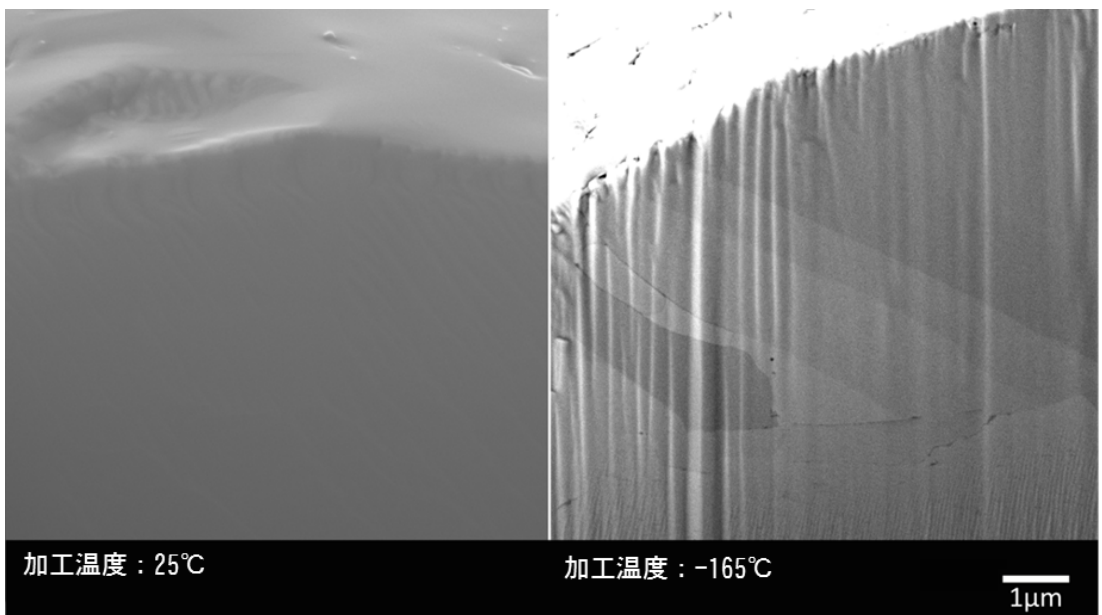


図 4. 27d 試料冷却の有無による Ga 金属の断面 SEM 像



図 4.28a ポリ酢酸ビニルエマルジョンの Cryo-SEM による観察例

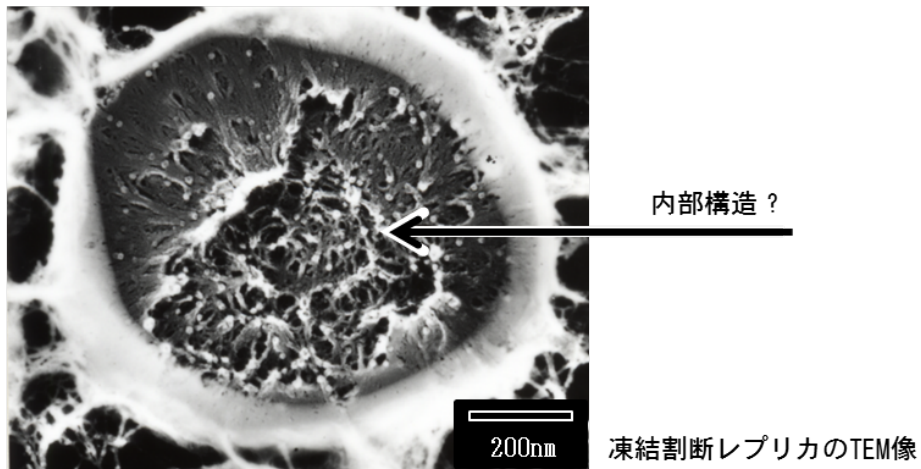
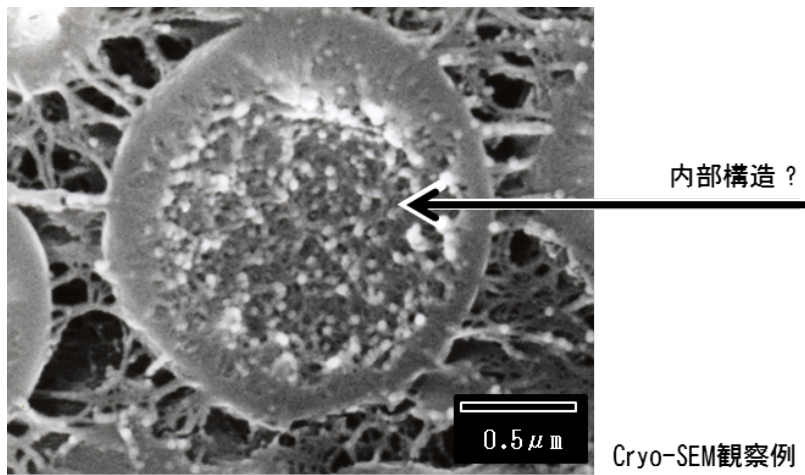


図 4.28b ポリ酢酸ビニルエマルジョンの樹脂粒子の割断面

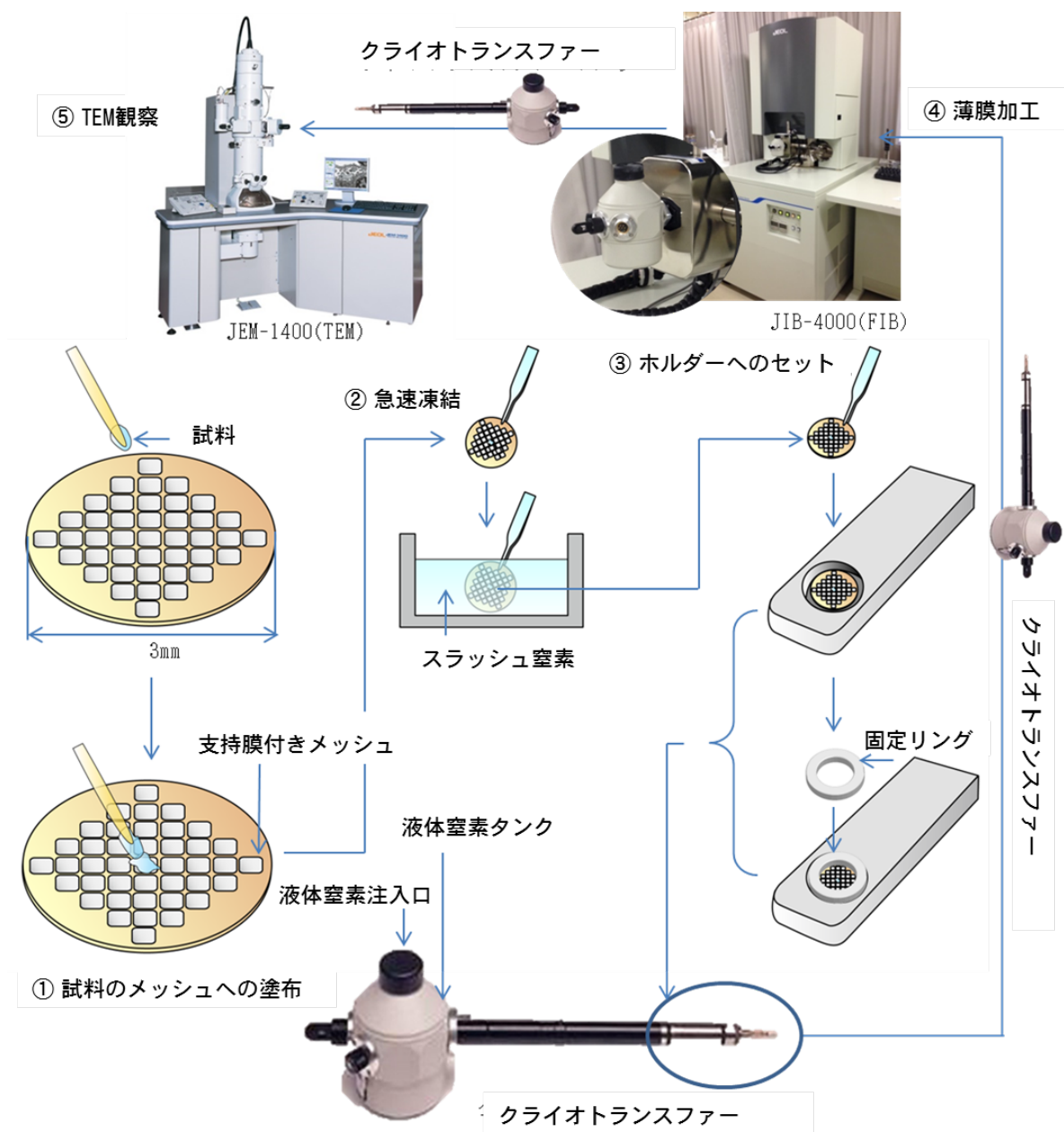


図 4. 29a 凍結状態のポリ酢酸ビニルエマルジョンの FIB 加工/TEM 観察の手順 1



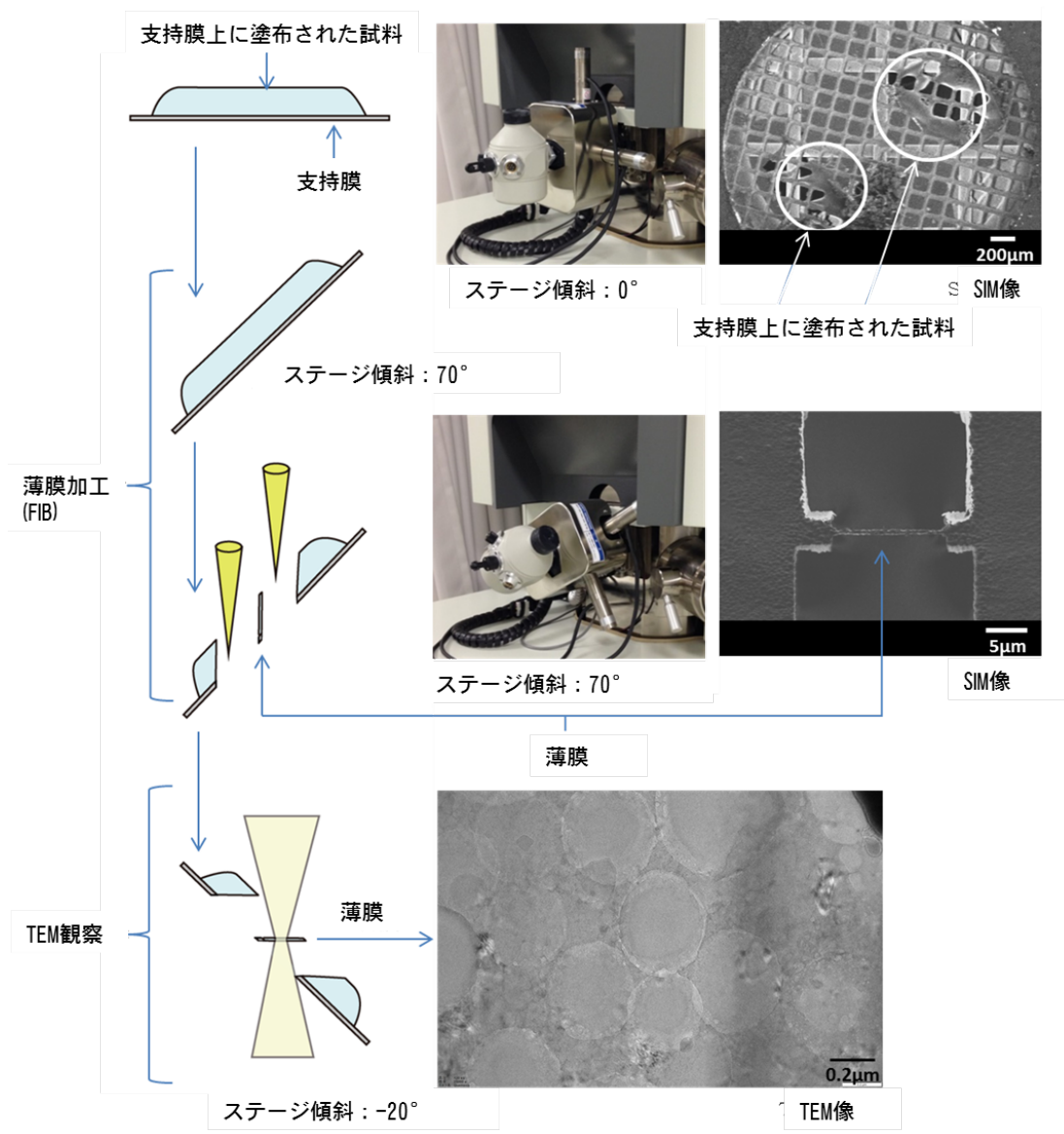


図 4. 29b 凍結状態のポリ酢酸ビニルエマルジョンの FIB 加工/TEM 観察の手順 2

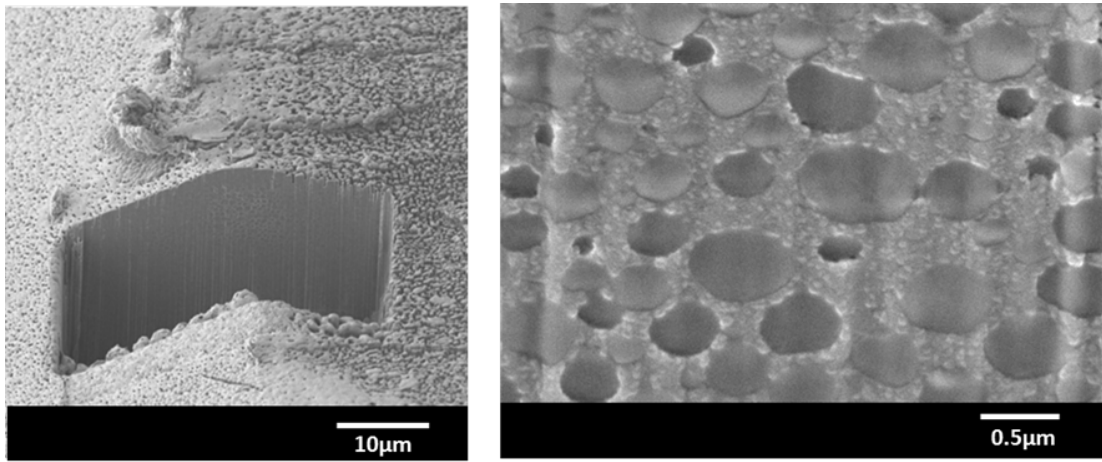


図 4. 29c 凍結状態のポリ酢酸ビニルエマルジョンの Cryo-FIB 観察結果

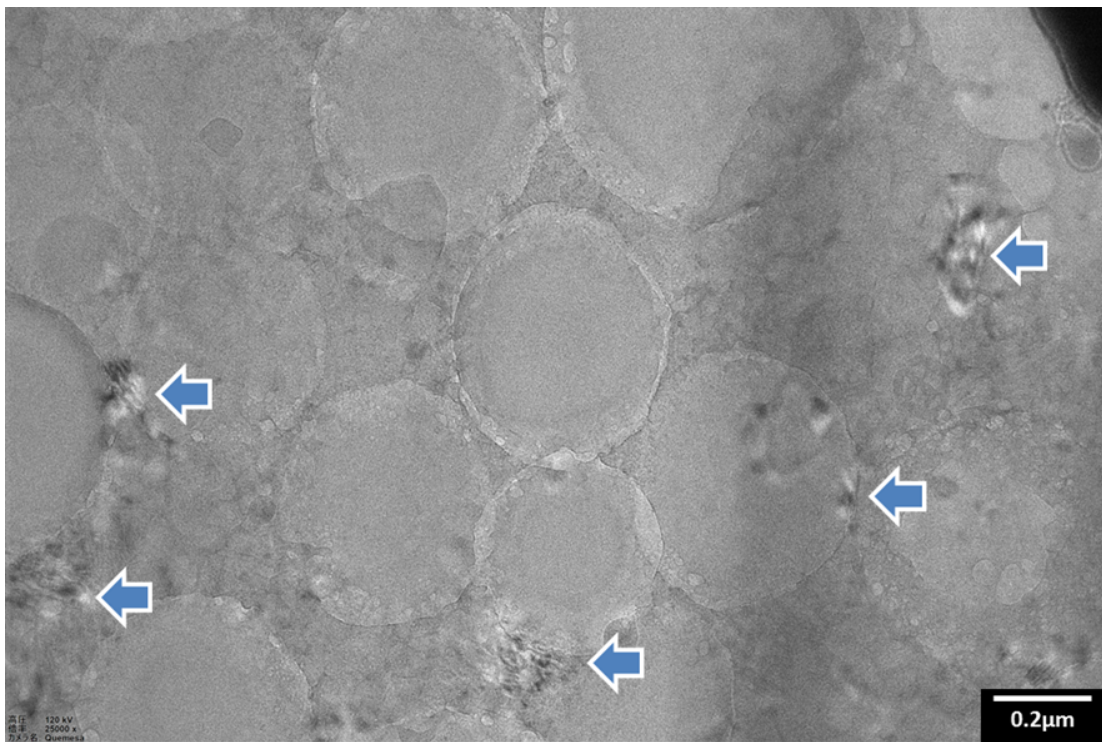


図 4. 29d 凍結状態のポリ酢酸ビニルエマルジョンの Cryo-FIB 加工/CryoTEM 観察結果

## 参考文献

- 4.1) 鈴木：修士論文，東京電機大学大学院工学研究科（1997）.
- 4.2) 久木：分光研究分光便利手帳，vol.29 no.2（1980）.
- 4.3) 深海登世司監修：理工学講座 半導体工学，電機大出版（1994）.
- 4.4) M. Motohashi, K. Shimizu, T. Suzuki and M. Niwa: *Materials Research Express*, vol.1（2014） p.045027.
- 4.5) S. Ikeno, K. Matsuda, T. Matsuki, T. Suzuki, N. Endo and T. Kawabata: *J. Materi. Sci.*, vol.42(2007) pp.5680-5685.
- 4.6) T. Mikouchi, M. Zolensky, I. Ohnishi, T. Suzuki, H. Takeda P. Jenniskens and M. H. Shaddad: *Meteoritics & Planetary Science.*, vol.45(2010) pp.812-1820.
- 4.7) K. Niihara, T. Kaneko, T. Suzuki, Y. Sato, H. Nishioka, Y. Nishikawa, T. Nishi and H. Jinnai: *Macromolecules*, vol.38(2005) pp.3048-3050.
- 4.8) 石野葉：イオンビーム工学 イオン固体相互作用編，内田老鶴圃（1995） p.307.
- 4.9) H. Matsushima, T. Suzuki, and T. Nokuo: *Materials Science Froum*, vol.753（2013） pp.3-6.
- 4.10) 鈴木，松島，三平，西岡：荷電粒子ビームの工業への応用第 132 委員会 第 214 回研究会資料（2015） p.24.
- 4.11) M. Marko, C. Hsieh, R Schalek, J. Frank and C. Mannella: *Nature Methods*, vol.4, no.3, Mar（2007） p.215.
- 4.12) A. Rigort, F. J. B. Bauerln, E. Villa, Mathias Elbauer, T. Laugks, W. Baumeister, and Jurgen M, Plitzko: *PNAS*, vol.109, no.12, March（2012） pp.4449-4454.

## 第 5 章 FIB と大気ガラスマニピュレーターを用いた 試料作製法とその場観察法への応用

### 5.1 FIB と大気ガラスマニピュレーターを用いた透過電子顕微鏡用試料作製法 (追加工可能な方法)

図 2.27a でガラスマニピュレーターを用いた TEM 試料作製法であるリフトアウト(ピックアップ)法について示した。本手法はスルーカットを重視した場合には有効な方法となるが、磁性材料の場合は対物レンズの磁場により薄膜試料が外れる危険性がある。また、本手法では、薄膜が支持膜に貼り付いており再度 FIB に戻して追加工することができない欠点がある。そこでこれらの欠点を補う方法を考える必要がある。本研究において同じガラスマニピュレーターを用いて前述のような欠点を克服した方法を各種実験より開発することができた。この方法は応用範囲が広く、各種その場観察にも有効であることが実験よりわかった。そこでこの方法を用いた平面及び断面の観察法について検討した。

#### (a) 実験方法

試料：半導体デバイス

装置：JEM-9320FIB、ピックアップシステム

図 5.1a、図 5.1b に示す平面 TEM、断面 TEM 像の観察のための試料作製法に従って、実際の試料(256M-DRAM)の薄膜加工を行った。このような半導体デバイスは複雑な構造をしており、工場ラインのプロセスの要所で TEM による抜き取り検査が行われる。その際には主に断面、平面方向からの観察が要求される。

#### (b) 結果

##### ・ 256M-DRAM の試料作製

(a)実験方法で述べた方法で行った加工の途中経過及び結果をそれぞれの加工プロセスとともに以下に示す。はじめに、断面、平面観察用の二つの試料ブロック(縦:20 $\mu\text{m}$ 、横:10 $\mu\text{m}$ 、高さ:6 $\mu\text{m}$ )の切り出し加工(図 5.1c ①)を行った。その後、それぞれの試料ブロックを大気中でガラスプローブによりピックアップ(図 5.1c ② 1:ガラスプローブでピックアップ、2 及び 3:プローブを 180 度回転、4:あらかじめエポキシ樹脂が塗布されたメッシュ端面に固定)した。このとき、二つの試料ブロックはお互いに 90°方向の関係で配置した。次に、薄膜加工(図 5.1c ③)を行う。左のブロックは断面観察用、右のブロックは平面観察用とする。平面観察用の試料ブロックは中央部分を境界にして薄膜加工する位置を 2 か所とした。断面観察結果を図 5.1c ⑤、平面観察を図 5.1c ⑥に示す。図 5.1c ⑤上左は薄膜加工を 1 回行った結

果である。図 5.1c ⑤下左はそのキャパシタとトランジスタ部分の拡大である。この薄膜試料を再度 FIB に戻して追加工を行った結果がそれぞれ図 5.1c ⑤上右、図 5.1c ⑤下右である。膜厚が薄くなると構造の奥行方向の重なりがなくなるためにより鮮明な TEM 像となっていることがわかる。また、平面方向の観察結果を図 5.1c ⑥の TEM 像に示す。中央部より左(a)はキャパシタ部分の平面 TEM 像を示している。一方、中央部より右(b)の部分はキャパシタよりさらに下層部分の平面 TEM 像を示している。

#### ・タングステンプラグのカーテン効果の影響軽減(反転加工)

試料の内部構造に縦長のタングステンやトレンチ構造がある場合、その直下はカーテン状のアーティファクトが大きくなり周辺の構造を分かりにくくすることが多々ある。本手法では、あらかじめ試料ブロックに対してメッシュの向きを調整することによりイオンビームの入射方向に対する試料ブロックの向きを自由に変えることができる。図 5.1d 上に試料ブロックの固定を上下反転させて下方よりイオンビームを入射させて薄膜加工する反転加工法の手順を示す。試料ブロックを固定する際のメッシュとの位置関係を調整(180° 回転)し、あらかじめ塗布しておいた場所に試料ブロックを接触させる。図 5.1d 中及び図 5.1d 下にタングステンプラグ部分を用いてイオンビームの入射方向を上下 180° 変えて薄膜加工を行った比較結果を示す。図 5.1d 中では、アルミ配線の凹凸や、タングステンプラグに起因する強いカーテン効果がシリコン基板と酸化膜の界面にアーティファクトを起こし、界面部分の評価を困難にしている。一方、反転加工を行うと 図 5.1d 下に示す通り、カーテン効果の影響は界面と反対方向に伸びるため、界面の評価には影響が無くなっている。

#### (c) 考察

前述の(b)により、バルクピックアップ法の確立による TEM 観察の効果が実証された。これにより、従来のリフトアウト法で問題となっていた以下の①~③の課題について解決することができた。① TEM 観察後に FIB へ戻す追加工は難しい。② 磁性材料であっても TEM の対物レンズの磁場の影響で試料が外れる可能性がある。③ 試料ブロックに対して、目的に応じた加工が自由に行えない。これらの結果より、バルクピックアップ法は拡張性の広い試料作製法と言える。

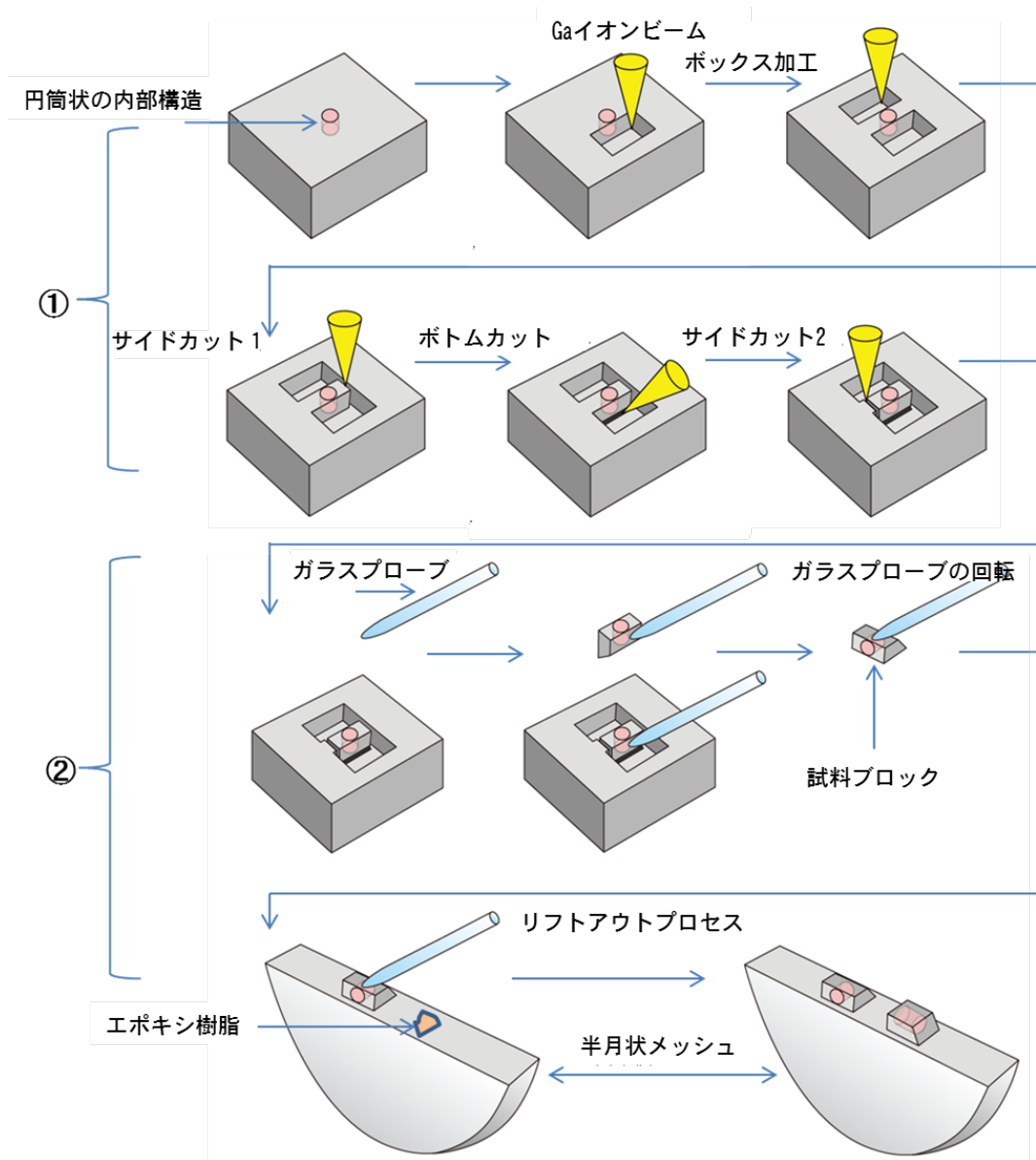


図 5.1a バルクピックアップ法の基本的なプロセス 1

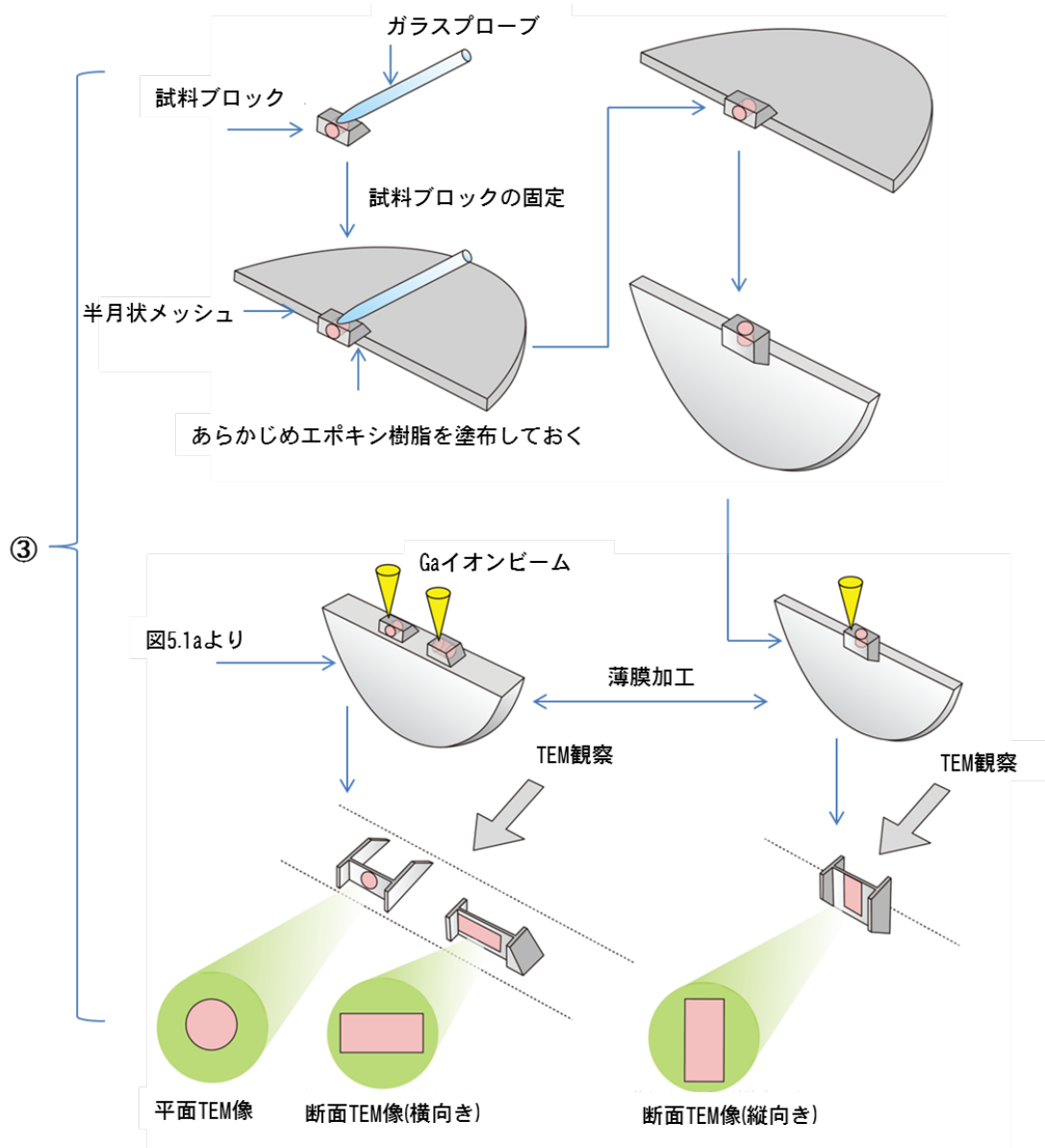


図 5.1b バルクピックアップ法の基本的なプロセス 2

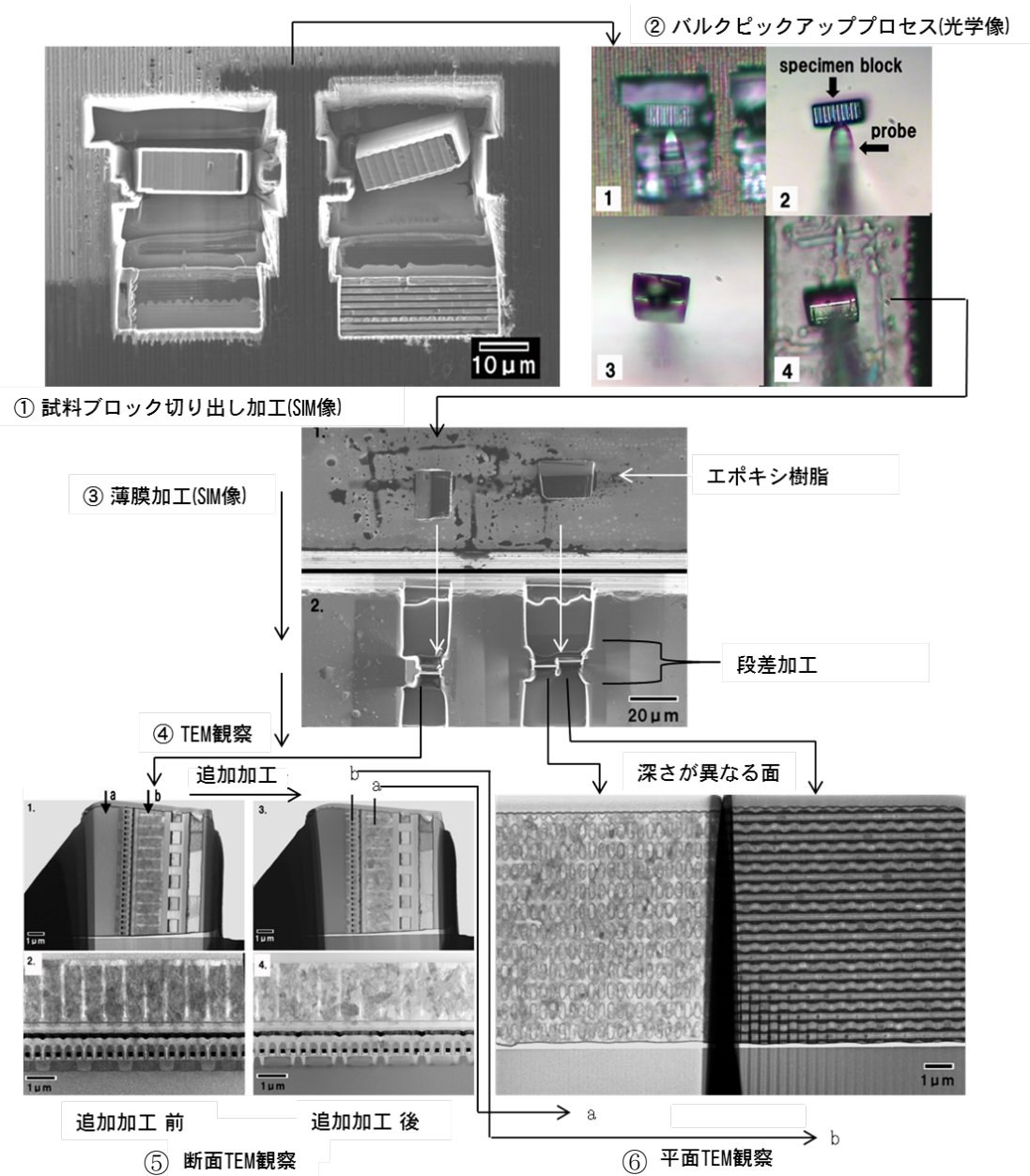


図 5.1c バルクピックアップ法の半導体デバイスへの応用例



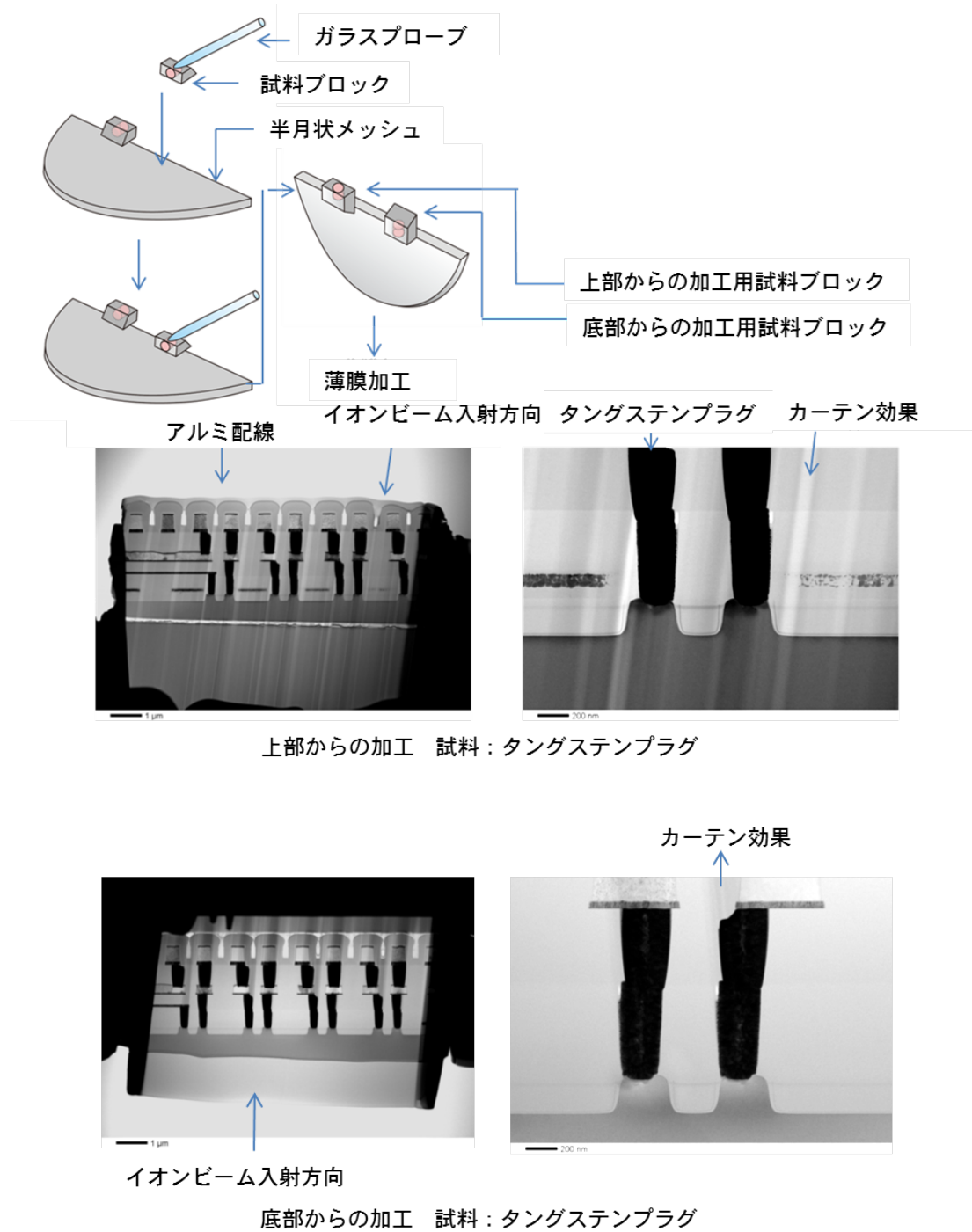


図 5.1d バルクピックアップ法によるアーティファクト防止法

## 5.2 FIBと大気ガラスマニピュレーターを用いた、その場観察用試料の作製法

TEM やSEM を力学特性の測定、電圧印加、加熱および冷却などによる構造変化の観察をする「その場観察」への活用ニーズも数多くある。それぞれ目的に応じたアタッチメント(インデント、通電用ホルダー、加熱、冷却ステージなど)は数多く用意されている。しかし、それらのアタッチメントに試料を装着するための試料作製法はユーザーの工夫に任されている。本節では、前述のバルクピックアップ法を拡張してこれらのTEM及びSEMのための動的観察用試料作製方法の検討を行った。以下にその成果を記述する。

### 5.2.1 材料強度解析への応用<sup>5.2)</sup>

微細化されたデバイスは、全方向にサブミクロンの寸法を持つ微小要素(以下、マイクロ要素)どうしを接合した異材界面を多数含み、界面に沿った剥離破壊が問題となる。界面と自由表面の交点である界面端は材料と形状の不連続部分であり、亀裂が無くても応力集中が生じる<sup>5.3)</sup>。一方、界面には格子不整合による転位や空孔などの欠陥が潜在的に存在し、破壊に対する抵抗がもともと低い。すなわち、力学因子と材料因子の双方の点から、界面端は剥離亀裂の発生源になり易いと言える。これらの破壊に対する試験方法は古くから数多く提案されてきた<sup>5.4)・5.5)</sup>。一方、TEM 中において試料に機械的負荷を印加する試験の歴史は古く、1950年代後半にはすでに行われていた<sup>5.6)</sup>。しかし、印加荷重(もしくは負荷点変位)および試料の三次元形状を正確に把握することが困難であった。近年、精度が1 mN 以下という極めて高性能な荷重検出デバイスを搭載したTEM 試料ホルダーが製品化され普及しつつある。このようなホルダーは、定量的な力学試験装置としての要件を高い水準で満たすと同時にリアルタイムでの現象観察も可能とする。しかし、このようなホルダーに合った試料を作製するのは非常に困難となる。そこで前述のFIBとガラスマニピュレーターを駆使することで困難な点を解決させ、その結果として制御したマイクロ要素の試験は可能になると考えた。以下にその方法と実験結果を示す。尚、本研究は関西大学の高橋准教授らと進めた成果である。

#### (a) 実験方法

試料：シリコン(Si)ウエハー((100)単結晶)上に銅(Cu)200 nm、窒化ケイ素(SiN)500 nm を順次スパッタリングした多層膜を出発材料として用いた。

装置：TEM 試料ホルダー - ナノインデントホルダー(Nanofactory Instruments AB 製 図5.2a上に、このホルダー及び先端の試料取り付け部分を示す)

このホルダーの動作原理を以下に記す。本負荷装置はピエゾ素子による三軸移動が可能な試料ステージと負荷チップ(円錐形ダイヤモンド)を取り付けた微小荷重センサーを持つ。試験片を搭載した金ワイヤーを試料ステージに取り付け、粗動機能に

より試験片を負荷チップ先端近傍まで移動する。次に、試験片と負荷チップ先端のz方向(ビーム透過方向)への位置合わせを以下の手順で行う。まず、対物レンズを基準励磁状態にリセットする。対物励磁振動(wobbler)をオンにした状態でホルダーをz方向に移動させ負荷チップ先端に像焦点を合わせる。続いてホルダーの微動機能により、試験片のz位置を負荷チップ先端位置に合わせる。このような方法により、極めて微小な試験片であっても所望の位置に負荷点を設定することが可能である。

TEM : JEM-2100

FIB : JEM-9320FIB/ピックアップシステム

図5.2a中下にバルクピックアップ法を応用したカンチレバー試験片の作製法を示す。

- ① Gaイオンビームにより試料ブロックの作製を行う。
- ② ガラスマニピュレーターにより金ワイヤー(直径0.25 mmφ)の先端(あらかじめエポキシ樹脂を塗布済み)に搬送する。
- ③、④ 試料ブロックが固定された金ワイヤーを再度FIBに戻し、二方向よりGaイオンビーム加工を行うことで界面端を持つカンチレバー構造に仕上げる。
- ⑤ 図5.2aに示すナノインデントホルダー(金線の先端)に試料をセットし、試験を行う。

#### (b) 結果

図5.2bに界面端からの剥離亀裂発生試験のTEM像(動画像からの抜粋)と荷重曲線を示す。本試験では、比較的硬いSiN要素を押すことで圧痕が生じるのを防止し、評価対象であるCu要素とSiの界面端に剥離駆動力を与えた。最大荷重点Bにおいて界面端から発生した亀裂は瞬時にCuとSiの界面を伝播し、極めて脆性的な破壊挙動を示すことが確認された。

#### (c) 考察

試験片形状と破壊荷重が明らかになれば、有限要素法等の手法により試験片各部に発生する応力・歪みを解析し、強度を力学的に検討することが可能となる<sup>5,7)</sup>。また、TEM像から得られるカンチレバーの変形情報(先端のたわみ)を基にCu要素の塑性特性評価も行われ、バルク材に比べて著しい変形抵抗を示すことが報告されている<sup>5,8)</sup>。最近では、本手法を基軸に、上記例よりも更に小さな寸法を持つナノ要素を対象に、剥離亀裂発生の支配因子や塑性変形特性が検討されている<sup>5,9)、5,10)</sup>。

### 5.2.2 電場誘起組織変化解析への応用

電圧印加に伴う試料の状態変化をその場観察した研究例を以下に述べる。TEMによる構造と電気伝導性の同時観察については、これまでも微小探針を有する特殊な試料ホルダーを活用した実験が精力的に行われ、単原子鎖のコンダクタンス<sup>5,11)</sup>、

ナノチューブやナノワイヤの電流・電圧特性<sup>5.12)</sup>、導電性と磁性の複合的な評価<sup>5.13)</sup>などの研究成果が報告されている。しかし、探針を操作するための機構に多くのスペースを要するため、試料ホルダーに冷却機能を併設することが難しく、これらの実験環境は室温に制約されていた。しかし、低温下で興味ある性質が観察されることも多く、TEM 内での電圧印加・通電実験を低温化で行う必要性が求められている。

#### (a) 実験方法

試料：La<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub>化合物

層状ペロブスカイト型構造を持つLa<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub>は、約220 K(相転移温度:T<sub>co</sub>)で一種の構造相変態を示す。この化合物は3価と4価のマンガンイオンを1:1の比率で含んでいる。T<sub>co</sub>以上では3価と4価のイオンがマンガンの副格子をランダムに占有しているが、低温域ではクーロンエネルギーの利得をえるために両者が規則正しく配列する。この電荷の整列と同時に、異方性の強いマンガン3d電子のeg軌道の並び方にも秩序が生じ、低温時には3価と4価のマンガンから形成されるジグザグ状軌道チェーンを有する。この構造を図5.3aに示す。図に示したように軌道チェーンの向き方には図5.3a中(a)と同図中(b)の二パターンがあり母結晶の対称性から乱れることがある。これらのことから、低温で生じる電荷・軌道整列相には二つのドメイン(バリエーション)AとBがあり、熱的に生じたドメインの体積比は基本的には等しいと考えられる。一方、このドメインの体積比を電圧によって制御できるという報告が、最近Konnoらによってなされた<sup>5.14)</sup>。あからさまな電気分極を示さないLa<sub>0.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>MnO<sub>4</sub>の電荷・軌道整列ドメインが電場に応答するという点は、材料物性だけでなく応用的な観点からも興味を持たれる。前述の機構を探る上での重要な通過点は、電圧印加の方向に対してAとBどちらのドメインが成長するかを見極めることである。TEM内での低温電圧印加、電子回折、暗視野像観察を複合的に行うことで、この問題を調べた。以下にその概要を記述する<sup>5.15)</sup>。この実験を行う上での技術的なポイントは、低温での電圧印加、しかも、できる限り均一な電場を薄膜部分に印加するという点にある。以下にFIBとガラスマニピュレーターを駆使した試料作製法を述べる。図5.3bはバルクピックアップ法を応用した局所通電用試料の作製法手順である。はじめに、試料の固定と電極の役割を兼ねた40mm厚のモリブデン製の半月状メッシュ(試料マウント)を作製する。この半月状メッシュの端部に絶縁用のエポキシ樹脂を薄く塗布し、その上にもう一方の電極として使う金細線を設置した(図5.3b(a)、(b))。金細線の端部はFIBを使って図5.3b(c)のような形状に成形し、ブロック状の試料をはめ込む空間を作った。次に、FIB加工により作製したブロック状の試料を、ガラスマニピュレーターを用いて大気中で搬送し、図5.3b(c)で作製した空間に設置した(図5.3b(e))。この際、試料と半月状メッシュの接触部分には、試料を固定するために再度エポキシ樹脂を薄く塗布した。試料が固定されたのち、ガラスマニピュレータ

一を使って金線の先端部分を押し曲げて、ブロック状試料の上端部と接触させた(図5.3b(f))。次に、試料をFIB内に移し、タングステンデポジションによりブロック状試料と金線を導通させアノードとした図5.3c(a)。この時点ではブロック状試料は試料マウント樹脂で絶縁されているため、両者を導通されるための電極を埋め込むための孔の形成を行う(図5.3c(b))。そして、この孔にタングステンをデポジションで埋め込み、カソードとする(図5.3c(c))。最終的には、アノードとカソードの間を薄膜加工し、試料ブロックは完成となる(図5.3c(d))。最終的な仕上げ加工として、観察領域を0.1 mm 程度の厚さまで薄膜化した。このようにして作製した試料は、図5.3c(e)に示す電圧印加ターミナルを有する冷却ホルダーに設置し、金線とターミナルをAgペーストで接合させた。尚、本研究は著者が九州大学の村上教授らと進めたものである。

### (b) 結果

上記の試料を最初に電圧を加えずに110 K まで冷却した。その結果、図5.3dの暗視野像(上段)が示す通り、薄膜化した領域の上部と下部にミクロンスケールの電荷・軌道整列ドメインが生成した。この暗視野像はそれぞれ同図下の回折図形中の矢印AとB で示す超格子反射(下段)を使って得た像であり、その対応関係から図5.3d上左は図5.3a のドメインA に相当する領域で、5.3d上中は図5.3aのドメインB に相当する領域であることが確認された。この初期状態に対して、試料の上下方向に $2 \times 10^4$  V/cm の電界を与えたところ、電子回折図形ではB の超格子反射が消えて、A のみが観察される状態に変化した(図5.3d 下右)。実際に電圧印加後の暗視野像では視野の全域がドメインA で覆われており、電圧印加前の図5.3d上左、図5.3d上中で観察されていたミクロンスケールのドメインを隔てる界面は存在していない。

### (c) 考察

上記(b)で述べたように、試料に電圧を印加することにより、その方向に軌道チェーンを向けたドメインが優勢になり、体積分率を増やすという結果を得た。電荷・軌道整列の状態では電子の伝導にも異方性が生じ、軌道チェーンにそった方向が、それとは直交する方向に示すストライプの方向よりも伝導性に富んでいるという見解がある<sup>5.16)</sup>。本実験により、電圧によるドメイン構造制御の微視的な機構を理解する上での重要な知見が得られた。

## 5.2.3 SEM内での試料加熱への応用<sup>5.17)</sup>

加熱した際に異種金属間で生じる合金化のプロセスをサブミクロンオーダーで、その形態及び組成を含めて可視化したいというニーズが接合材料の研究者を中心に多くある。これに対しては SEM 用の加熱モジュールを用いる方法が有効な手段となる。本研究では SEM 用加熱モジュールとして Protochips 社製試料加熱システ

ム(Aduro)を JSM-7100F に組み込んで実験を行った。

本研究は日本電子の中畠香織主事、同新美副主査、森田正樹リーダーらと共同で進められた。

#### (a) 実験方法

試料作製には FIB を用い、ガラスマニピュレーターでその試料を加熱モジュール上に搬送した。そして、加工した銅ブロック上のスズブロックが温度上昇により形態や元素分布が変化する過程を記録した。Aduro の外観を図 5.4a に示す。Aduro は加熱ホルダー(Aduro 100 SEM)と加熱チップ(Aduro Thermal E-chip)からなる。試料は加熱チップ上の 500 $\mu\text{m}$  角の加熱領域に載せ、間接加熱方式で試料加熱を行う。加熱領域が小さいため試料ドリフトが小さく、温度変化の応答性が速いのが特長である。この加熱領域に試料を載せるには FIB とピックアップ法の組み合わせが有効である。実験では銅とスズの合金化の実験を行った。本実験に用いた試料の作製手順を図 5.4b に示す。あらかじめ FIB により銅ブロックを作製する。この銅ブロックは基板として使用するためその上に載せるスズブロックより大きく(横：30 $\mu\text{m}$ 、縦：50 $\mu\text{m}$ 、厚さ：3 $\mu\text{m}$  程度)作製する。次に同様の手順でスズの試料ブロック(横：20 $\mu\text{m}$ 、縦：10 $\mu\text{m}$ 、厚さ：1 $\mu\text{m}$  程度)を作製し、ガラスマニピュレーターによりあらかじめ加熱チップ上に搬送された銅ブロック上に搬送し、銅、スズの接触面を作る。図右上はガラスプローブによりピックアップされたスズ試料ブロック、右下は銅ブロック(基板)上に搬送されたスズブロックの光学顕微鏡写真である。本プロセスで作製した試料を異種材料の加熱による合金化現象観察用の試料とした。試料作製完了後に加熱チップを加熱ホルダーに設置後、SEM に挿入して加熱を開始し、加熱時の SEM 像による形態変化と EDS(エネルギー分散型 X 線分光装置)による元素分布変化を記録した。

#### (b) 結果

実験結果を図 5.4c に示す。FIB 加工及びピックアップで作製された銅とスズ接触面の過熱過程の SEM 像、元素マッピング像を示す。これらは、EDS(エネルギー分散型 X 線分析装置)のプレイバック機能により実験後に抽出されたデータである。加熱していくと、約 200 $^{\circ}\text{C}$ でスズが溶解し銅基板上に浸み出し始めた。また、スズ試料片上で異なる 2 つの組成コントラストが確認されたことより、銅がスズ側にも浸み出していると予測される。約 220 $^{\circ}\text{C}$ では銅、スズの浸み出しが更に進行している様子が SEM 像、EDS 元素分布図で認められた。約 240 $^{\circ}\text{C}$ では各ブロック上に浸み出したスズが概ね同一強度を示したことより、この接合面では合金化していると考えられる。更に加熱をしていくと、約 275 $^{\circ}\text{C}$ でスズ試料片の表面に凹凸構造が発生した。その後 300 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱したが、表面構造および元素分布の変化は認められ

なかった。以上の結果から、FIB とピックアップ法の組み合わせで、温度変化によるサブミクロンオーダー合金化現象の可視化ができることが分かった。

### (c) 考察

ナノメートルオーダーのその場観察において、いずれの研究もダイナミックな試料変化の可視化が可能となり有効な結果を得ることができた。しかし、現時点ではいずれのその場観察の実験においても、試料の扱いはユーザーの技術力に頼る部分が多く、各分野の研究者が独自の技術を駆使して対応する必要がある。その中で FIB による微細加工とガラスマニピュレーターによる試料搬送は重要な要素技術となっていることが本研究結果より確信できた。その他のその場観察の研究<sup>5.18)・5.20)</sup>においても、FIB とガラスマニピュレーターは重要な「ツール」となっている。ただし、注意事項として Ga イオンの注入に関する影響を把握することが挙げられる。特に加熱の実験においては Ga との合金化が進むと融点の変化など大きく物性が変化することが予測される。本研究ではそこまでの知見を得ることができなかったが、今後の課題として早急に検討をする必要がある。

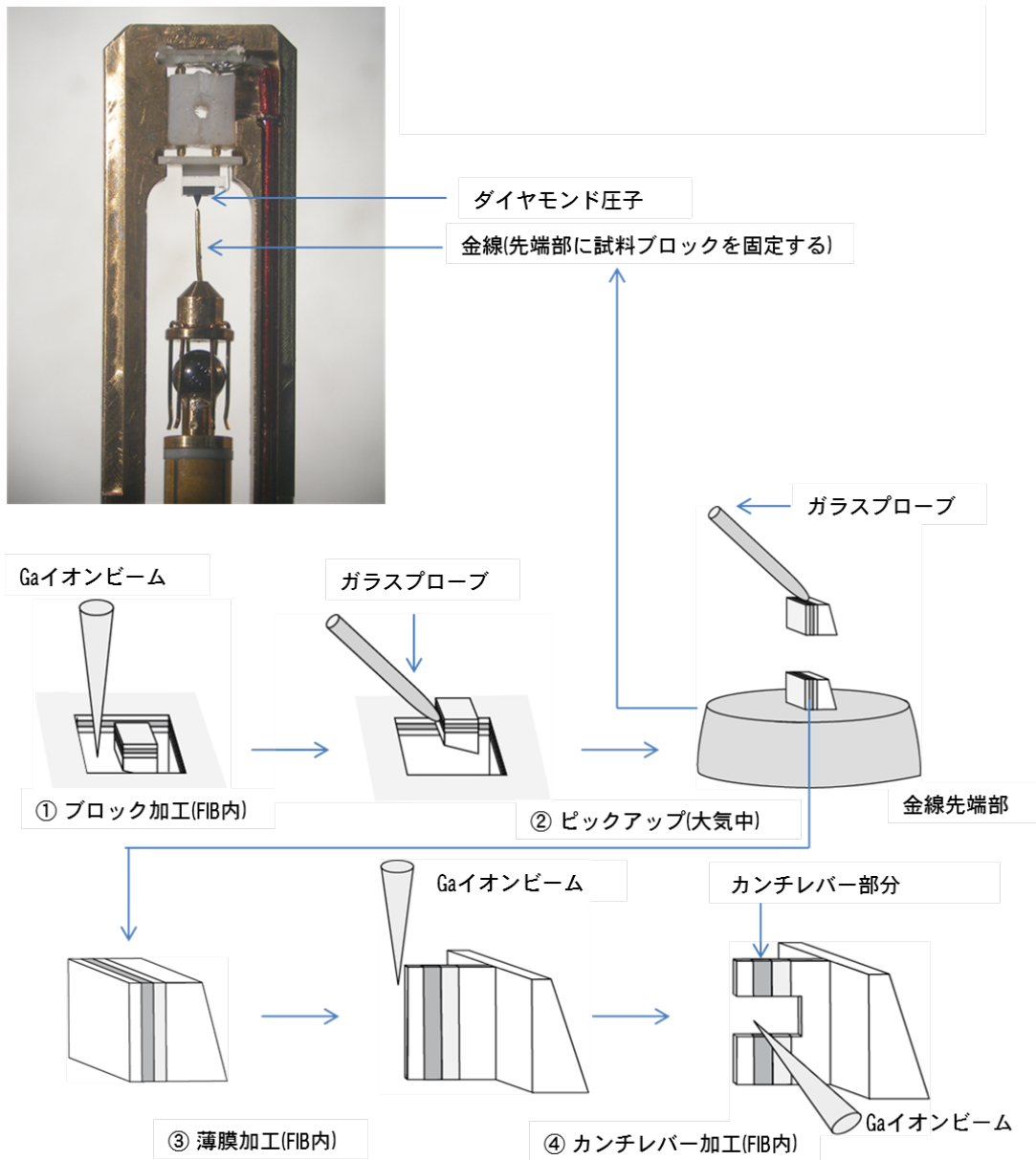


図 5.2a バルクピックアップ法を用いたナノインデントホルダーへの試料取り付け方



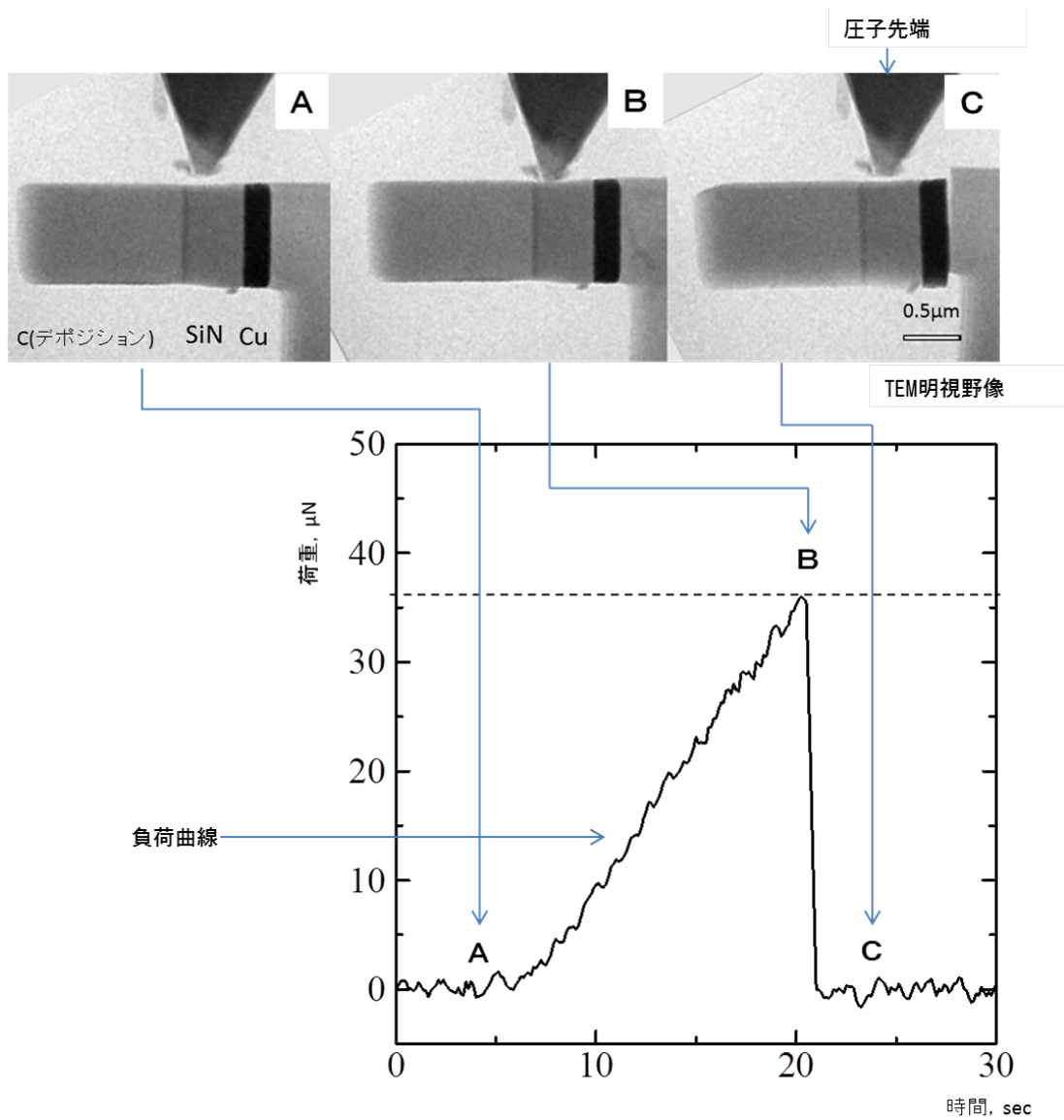


図 5.2b カンチレバーへの負荷試験中の TEM 像及び負荷曲線

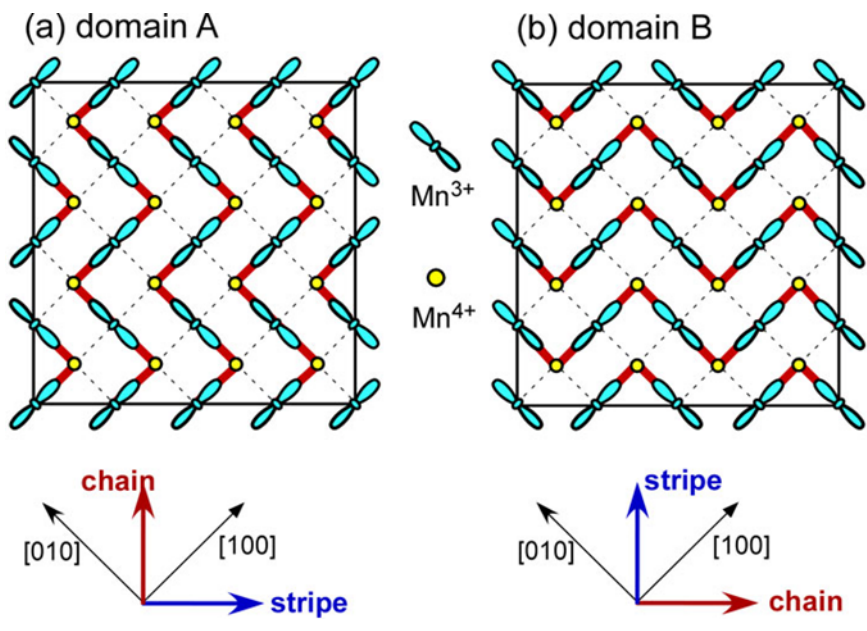


図 5.3a  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.4}$  における電荷・起動整列の模式図

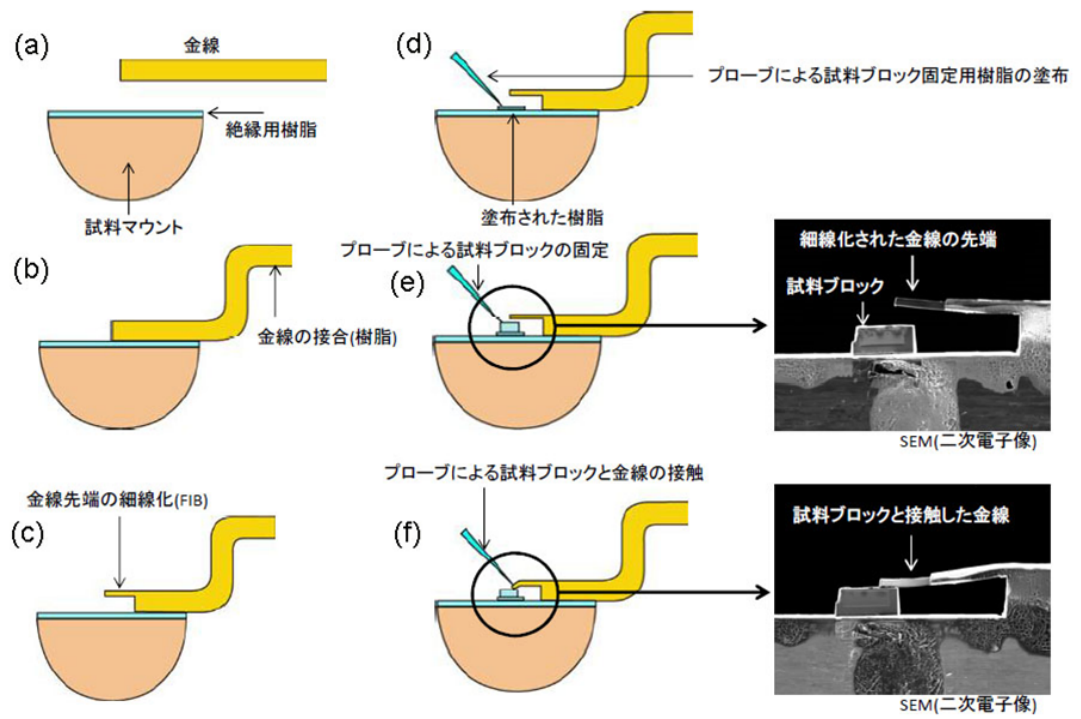


図 5.3b 局所通電用試料作製法 1

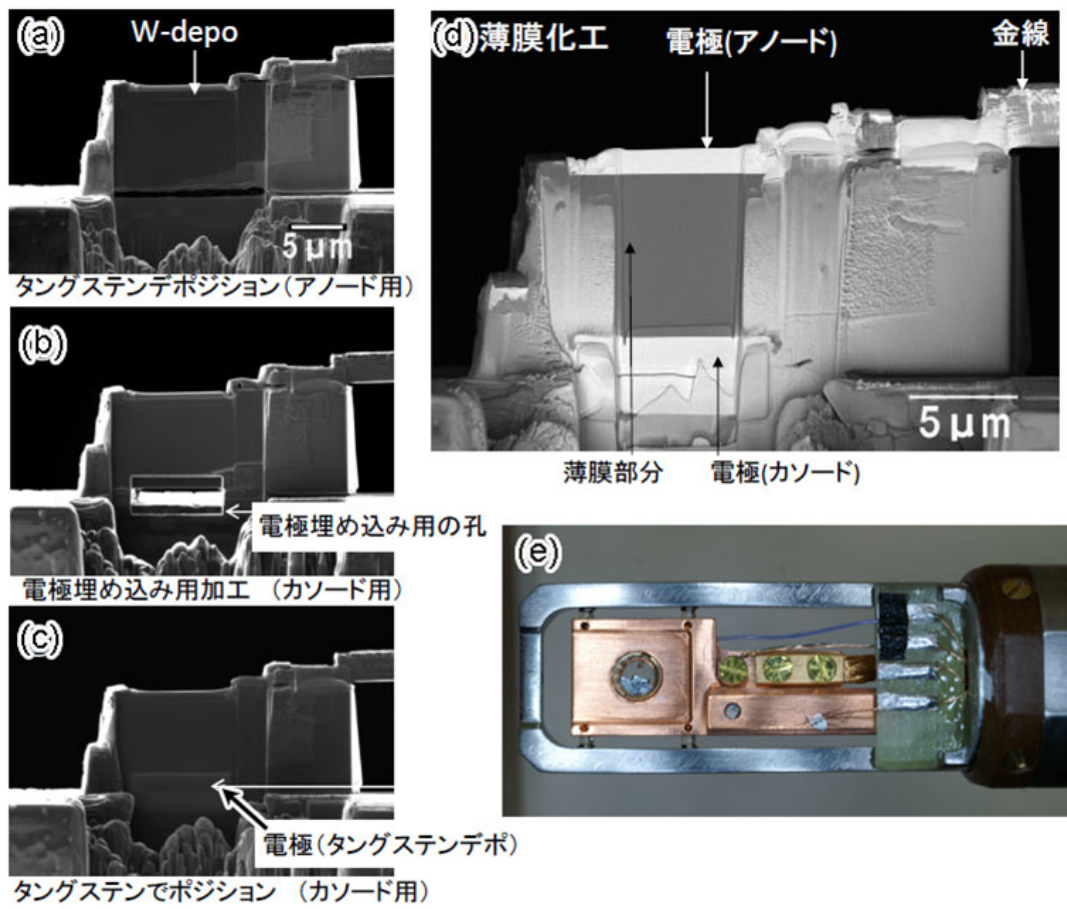


図 5.3c 局所通電用試料作製法 2

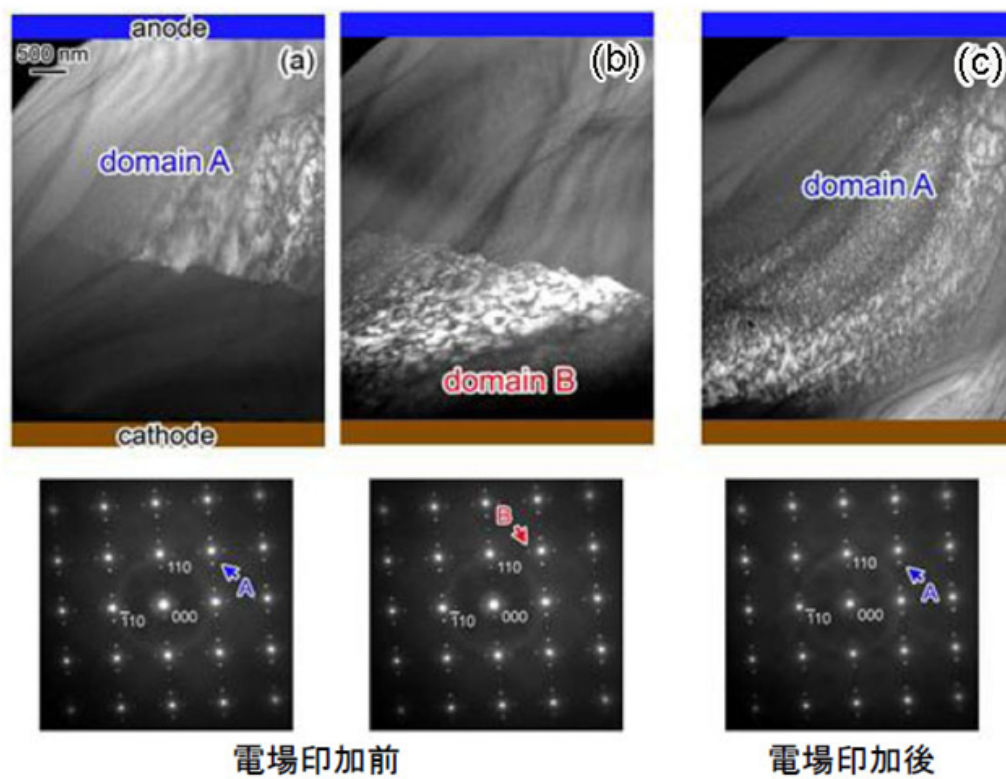


図 5.3d 110K で観察れた  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{0.4}$  の暗視野像

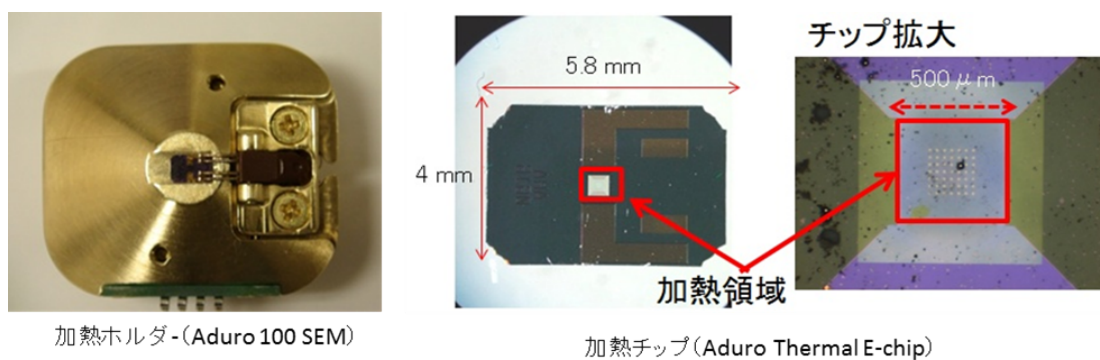


図 5.4a 加熱モジュール(Aduro™)の外観

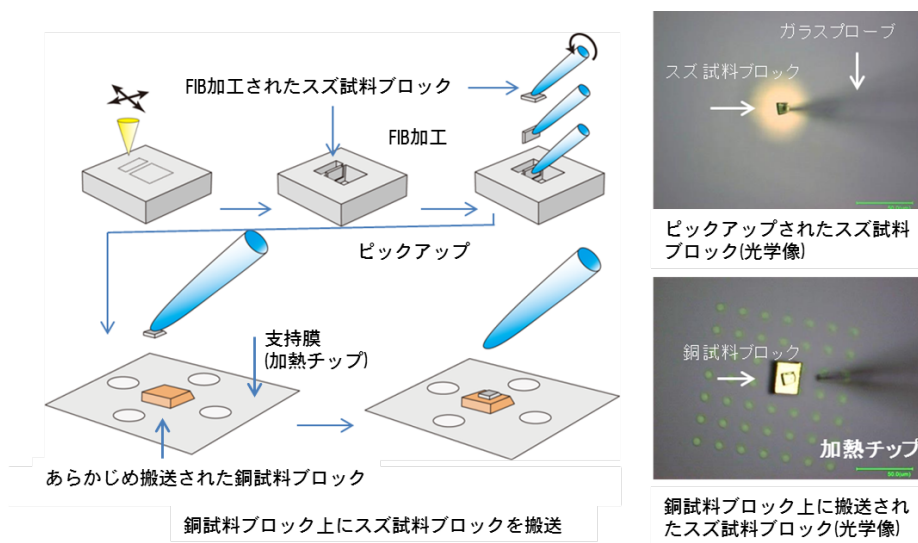


図 5.4b 加熱用試料(Cu・Sn 合金化実験)の作製法

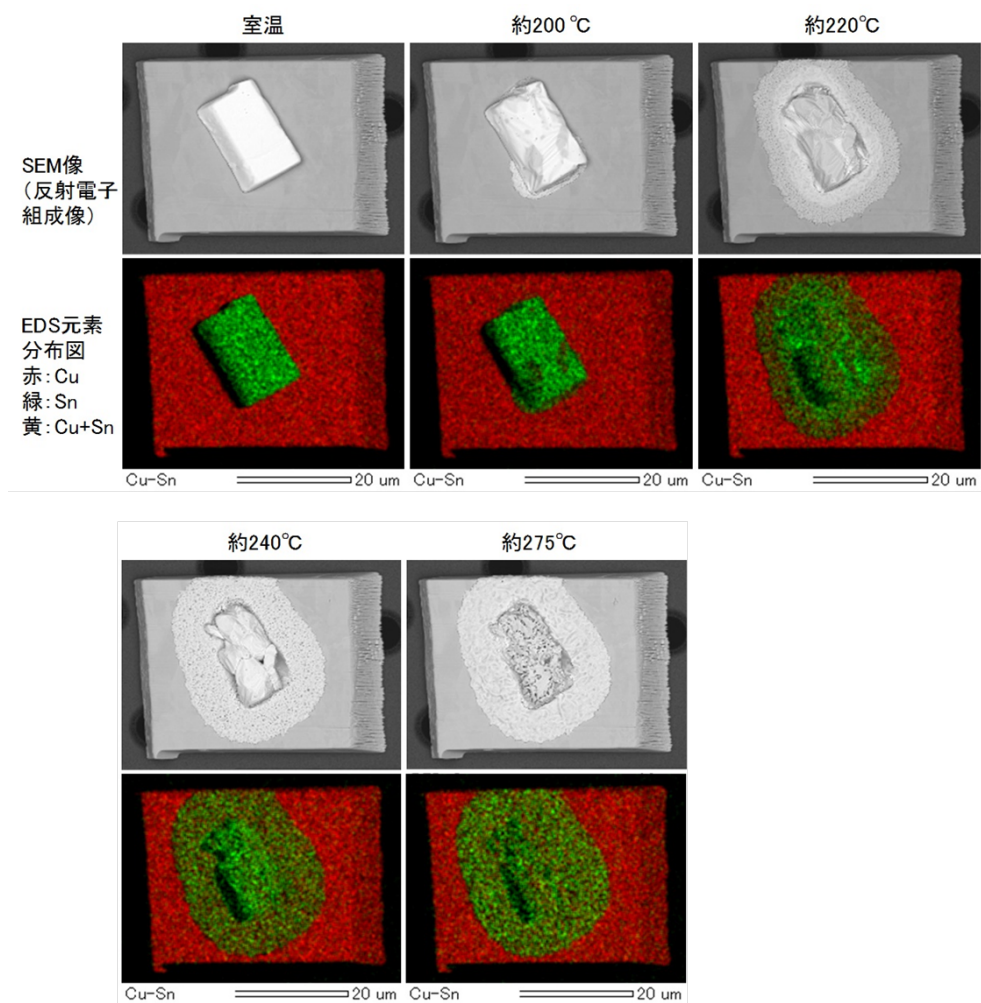


図 5.4c Cu 上の Sn の加熱による合金化の過程(SEM 像、元素マッピング像)

## 参考文献

- 5.1) 鈴木, 柴田, 奥西, 遠藤, 久芳 : 日本金属学会誌, 第 68 卷, 第 5 号(2004) pp.293-298.
- 5.2) 鈴木, 高橋 : まてりあ, 第 51 卷, 第 12 号 (2012) pp.545-551.
- 5.3) D. B. Bogy: J. Appl. Mech., vol.35(1968) p.460(7pages).
- 5.4) T. Kitamura, T. Shibutani and T. Ueno: Eng. Fract. Mech., vol.69 (2002) pp.1289-1299.
- 5.5) H. Hirakata, Y. Takahashi, S. Matsumoto and T. Kitamura: Eng. Fract. Mech., vol.73(2006) pp.2698-2709.
- 5.6) E. P. Butler and K. F. Hale: Dynamic Experiments in the Electron Microscope, A. M. Glauert (Ed.), vol. 9, N. Holland, Amsterdam (1981) Amsterdam (1981) pp.35-108.
- 5.7) H. Hirakata, Y. Takahashi, D. Van Truong and T. Kitamura: Int. J. Fract. vol.145(2007) pp.261-271.
- 5.8) Y. Takahashi, H. Hirakata and T. Kitamura: Thin Solid Films, vol.516(2008) pp.1925-1930.
- 5.9) T. Sumigawa, T. Shishido, T. Murakami and T. Kitamura: Mater. Sci. Eng., A, vol.527(2010) pp.4796-4803.
- 5.10) T. Sumigawa, T. Shishido, T. Murakami and T. Kitamura: Thin Solid Films, vol.518(2010) pp.6040-6047.
- 5.11) Y. Murakami, S. Konno, T. Arima, D. Shindo and T. Suzuki : Phys. Rev. B, vol.81(2010) p.140102.
- 5.12) H. Ohnishi, Y. Kondo and K. Takayanagi: Nature, vol.395(1998) pp.780-783.
- 5.13) D. Golberg, M. Mitome, K. Kurashima and Y. Bando: J. Electron Microsc., vol.52(2003) pp.111-117.
- 5.14) Y. Murakami, N. Kawamoto, D. Shindo, I. Ishikawa, S. Deguchi, K. Yamazaki, M. Inoue, Y. Kondo and K. Suganuma: Appl. Phys. Lett., vol.88(2006) p.23103(3pages).
- 5.15) S. Konno, K. Taniguchi, H. Sagayama and T. Arima: Appl. Phys. Express, vol.2(2009) p.033004(3pages).
- 5.16) Y. S. Lee, S. Onoda, T. Arima, Y. Tokunaga, J. P. He, Y. Kaneko, N. Nagaosa and Y. Tokura: Phys. Rev. Lett., vol.97(2006) p.077203(4pages).
- 5.17) 中嶋, 森田, 新見, 三平, 鈴木: ぶれいず, 第 48 卷, 199 号(2014) p.38.
- 5.18) Y. Takahashi, H. Kondo, H. Niimi, T. Nokuo and T. Suzuki: Sensor and

Actuators, vol.A206 (2014) pp.81-87.

5.19) Y. Murakami, T. Suzuki, Y. Nii, S. Murai, T. Arima, R. Kainuma and D. Shindo: *Microscopy* vol.65, no.3(2016) pp.223-232.

5.20) K. Koiwa, N. Shishido, C. Chen, M. Omiya, S. Kamiya, H. Sato, M. Nishida, T. Suzuki, T. Nakamura, T. Suzuki and T. Nokuo: *Scripta Materialia*, vol.53, Issue4, April (2013) pp.612-621.

## 第 6 章 全体の考察

本論文ではイオンビームを使った試料の最表面観察と同じく試料作製法の研究成果について記述してきた。最表面観察については、おもに SIM 像と呼ばれている FIB を用いて Ga イオンで励起されて発生する二次電子像のコントラストの特徴について SEM(二次電子、反射電子)像と比較しながら進めた。その特徴をまとめると以下の三項目になる。

- (1) SIM 像は最表面のみの情報である
- (2) SIM 像はチャンネルリングコントラストが顕著になる
- (3) SIM 像では原子番号コントラストが SEM 像と逆転している

SIM 像は見慣れた SEM 像と見た目が似ているので見落としがちであるが、同じ場所で比較すると SEM では見られない情報、あるいは見難い情報が多くある。特にめっき材料の評価にはそれらの情報が重要である。具体的にはチャンネルリングコントラストが顕著であることから基板とめっき層との界面が明確に観察でき、工程の違いがコントラストとして明確に観察できる。但し、通常の場合では、イオンビームで特性 X 線を励起することができないので、観察と同時に元素分析をすることができない。異物など未知の材質の同定をする場合は SEM と連携することが重要である。SEM と FIB を同一チャンバに備えた複合ビーム加工観察装置はそのメリットを十分生かすことができる。いずれにしても FIB は観察装置としても有効であることが本研究より実証された。また、イオンビームによる試料作製法としては、ブロードなアルゴンイオンビームによる試料作製(イオンミリング、クロスセクションポリッシャー、イオンスライサー)法と Ga を用いた集束イオンビーム(FIB)法がある。前述の複合ビーム加工観察装置もこの FIB に分類される。この中で、アルゴンイオンビームを使ったイオンミリング法は、その歴史は古いが、究極の試料作製法(理想的に薄い TEM 試料ができる)であるため現在でも根強く使われており、今後も失うことのできない技術である。しかし、その手順の細部は対象となる材料によってかなり違っており、個々のノウハウの固まりになっている。その詳細が外部に出ることは非常に少ない。そこで本研究では一番基礎となるディンプルグラインダーによる機械的な凹面研磨時の非破壊、非接触による中心膜厚測定法を単結晶シリコンで検討し、そこで得た方法によりシリコンの各種条件によるエッチングレートの測定を行った。シリコンにおいては、膜厚の変化に伴う透過光の波長変化が可視光の範囲でバランスよく変化するため、これまではこの現象を経験的に利用していた。しかし、試料作製者により感じる色の感覚は微妙に異なり伝承が難しい技術であった。そこで、透過光源を干渉フィルターによって単色化し段階的に波長を短くすることで個人差を少なくした。また、GaAs 系の半導体では光の吸収が激しく、膜厚 1 $\mu\text{m}$



程度でようやく赤い光を透過する。この現象を利用するのは、リスクが高く光の確認と同時に機械的に孔が空いてしまい、失敗となる可能性が大きい。そこで、シリコンと貼り合わせてシリコンの透過光をモニターしながら凹面研磨を試みた結果、再現性を上げることができた。一方、FIB を使う方法でも TEM 試料作製が一番重要な課題となる。アルゴンイオンと同様に基本的な加工特性を知ることが第一課題とした。次に、各条件を変えたとき、エッチングレートの変化、元素別のエッチングレート、TEM 像の解像度を低下させてしまう、薄膜の両サイドに導入される変質層の厚さとその抑制法などについて検討を行った。シリコン単結晶についてイオンの入射角度を変えたときのエッチングレートの変化は  $65^\circ$  が最大でアルゴンイオンのそれと一致した。また、薄膜作製時に重要な要素となる変質層の導入に関しては加速電圧の減少にともなって線形に減少することもわかった。より低い加速電圧を仕上げに用いることによりこの変質層は軽減できることがわかった。また、TEM 観察より変質層はアモルファス層であることがわかった。さらに低エネルギー(2kV、1kV)のアルゴンイオンを薄膜面に照射することでこの変質層を軽減できる。特に GaN などの化合物半導体ではハイコントラスト化が可能となった。

TEM 試料作製においては、ガラスマニピュレーターにより薄膜を支持膜の上に載せるリフトアウト法が良く用いられてきた。しかし、このでは以下のような欠点がある。

(1) 磁性材料の場合、TEM の対物レンズの磁場により薄膜試料が外れる。

(2) 薄膜面が支持膜に密着しており、FIB へ戻して再度追加工することが難しい。

以上2つの欠点を解決するために本研究ではバルクピックアップ法の検討を行った。このバルクピックアップ法はこれまでのリフトアウト法と異なり最終的な薄膜加工をする前のある程度の厚さを持った試料ブロックをイオンビームで切り出し、ガラスマニピュレーターを用いて半月状のメッシュの端面にエポキシ樹脂を使って固定、その後もう一度 FIB に戻し、試料ブロックを薄膜加工する方法である。試料が半月状のメッシュに固定されているため FIB と TEM の間で加工/観察を繰り返すことが可能である。また、メッシュに対して試料ブロックの固定方法に自由度があり断面方向、平面方向などの選択が容易である。このバルクピックアップ法はその場観察にも柔軟に対応できる。TEM や SEM でその場観察用のアタッチメントは多く販売されている。例えばナノインデントによる材料試験、加熱や通電など様々であり、それぞれ TEM 用、SEM 用が市販されている。しかし、試料をこれらのアタッチメントにセットするのは研究者の工夫に任されている。バルクピックアップ法はガラスマニピュレーターとの組み合わせによりこれらのニーズにも容易に対応できることも今回の研究で実証された。

## 第7章 結論

イオンビームによる材料の最表面観察法および電子顕微鏡の試料作製法の研究について研究成果を記述してきた。本研究の成果は次の三項目に要約できる。

1. FIB による SIM 像の特性の解釈と材料解析への応用
2. 透過光を用いたシリコンの膜厚測定法の開発とイオンミリング法への応用
3. バルクピックアップ法による TEM 試料作製法の確立及び各種のその場観察への応用

1 について、SIM 像はこれまで経験上その特性が SEM とは違うことが知られていたが今回、物理現象別にその特徴を整理した上で SEM 像との違いを明確にすることで材料の最表面観察に成果を上げることができた。2 については、ディンプルグラインダープロセスにおいて、シリコンの凹面研磨中の非破壊による膜厚測定を干渉フィルターを用いて単色化した透過光を利用することで可能とした。これによって、再現性良く数  $\mu\text{m}$  以下の膜厚まで研磨が可能になり、その後のイオンエッチングの時間を圧倒的に短くすることができた。課題として透過光の確認などは目視に頼っており、個人差があることやガラスやワックスの影響などを検討する必要がある。このことにより、定量的な測定方法(光センサーの使用など)が開発できるものと思われる。3 に関しては、バルクピックアップ法の開発により TEM 試料作製のスループット向上のみならず、その応用性を広げることができた。特に、その場観察ではこれまで考えられなかった微細な構造の動的変化を捉えることができるようになり材料解析への貢献ができた。全体を通した課題として、Ga イオン照射が試料に与える影響を詳細に把握することが上げられる。Ga は一部金属と合金を作りやすく、Ga 脆性のような現象も報告されている。また、試料作製後の電子線照射や加熱などによる変化も推測される。

## 謝辞

本学位論文は、以下の諸先生、上司、同僚そして多くの友人や家族のご指導、ご協力を得ることにより、36年間の日本電子株式会社での業務の総括として、まとめ上げることができました。とりわけ以下に記す方々の多大なるお力添えによる賜物と考えております。ここに関係を頂いた方々への謝辞として一ページを割かせていただきます。

最初に本学位論文執筆の勧め、さらに主査としてご指導および審査頂いた東京電機大学教授本橋光也博士に深く感謝申し上げます。同じく、本論文を審査頂いた、同大学教授である田巻明博士、長澤光晴博士、石丸臣一博士に感謝致します。本論文の基になる多くの実験、对外発表のご指導を頂いた早稲田大学名誉教授である故市ノ川竹男博士、東京工業大学名誉教授である故菊地實博士に感謝の意を込めて改めてここにご冥福をお祈りいたします。本論文の主要な部分を占めるその場観察における試料作製方法の共同研究者として平素アドバイス、ご指導頂いた東北大学多元物質研究所教授である進藤大輔博士、九州大学教授である村上恭和博士に感謝致します。もう一方のその場観察の共同研究者として京都大学大学院に在籍中より共に試行錯誤を繰り返し実験して、お互いに切磋琢磨することができた関西大学システム理工学部准教授である高橋可昌博士に感謝致します。また、若年時代よりCryo-SEMの基本をご教授頂き、この分野で大きな自信を持つきっかけを頂いた北海道大学名誉教授藤川清三博士に感謝致します。同じく若年時代よりユーザー目線の考え方を身につけるために多くのアドバイス、ヒントを頂いた東京文化財研究所名誉研究員である見城敏子博士、新井英夫博士に感謝致します。学生時代より現在に至るまで仕事、人生に至るまで多大なるご指導頂いた東京電機大学元教授である山本元種博士、同大学名誉教授である山名昌男博士に深く感謝と敬意の念を表したいと思います。そして、平素より色々なアドバイスを頂いた現東京電機大学理工学部長である柏崎尚也博士に感謝いたします。さらに学位取得を承諾頂いた日本電子株式会社田澤豊彦常務執行役員兼取締役、現場で一緒に仕事をしてきたアプリケーショングループ、開発をはじめとした日本電子の多くの諸先輩、友人の方々に感謝致します。最後に学位取得に理解を示してくれた妻幸子と家族に感謝の意を表して謝辞を締めくくりたいと思います。ありがとうございました。

鈴木俊明

## 付録 1 電子顕微鏡の収差と相対論補正について

### 付-1.1 電子顕微鏡の収差(付 1.1)、付 1.2)、付 1.3)

SEM の分解能は電子プローブの大きさ(プローブ径)に依存する。SEM のプローブ径は付 1.1 式で表される。

$$d = \left\{ (Mds)^2 + (0.5C_s\alpha^3)^2 + \left( C_c \frac{\Delta E}{E} \right)^2 + \left( 0.61 \frac{\lambda}{\alpha} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \text{付 1.1}$$

$ds$  : 光源(電子源)のサイズ、 $M$  : レンズ系全体の縮小率、 $C_s$  : 球面収差係数  $\alpha$  : 試料面での電子線の開き角、 $C_c$  : 色収差係数、 $\Delta E$  : 電子プローブのエネルギー幅  
 $E$  : 加速電圧(電子線のエネルギー)、 $\lambda$  : 電子プローブの波長、 $\lambda = (1.5/V)^{1/2} \text{ nm}$   
(相対論補正は、SEM の場合はエネルギーが低いため無視できる)

第 1 項は電子源の種類とレンズ系全体の縮小率で決まる。第 2 項は球面収差、第 3 項は色収差、第 4 項は回折収差に起因する。プローブ径を決める要因として収差が重要なファクターとなっていることがこの式よりわかる。以下にプローブ径を決める上で影響の大きい収差について以下に記述する。

### 付-1.2 球面収差

球面収差(図付-1.1)はレンズの近軸と周辺部との屈折角の違いに起因しているもので幾何学的収差に分類される。最小錯乱円の半径は付 1.2 式で表される。

$$2r_s = \frac{1}{2} C_s \alpha^3 \quad \text{付 1.2}$$

$C_s$  : 球面収差係数、 $r_s$  : 最小錯乱円半径、 $\alpha$  : ビームの開き角

この球面収差の軽減方法としてはレンズの磁化を強め、磁束をポールピースの狭いギャップに集中させて球面収差係数  $C_s$  を軽減させる。また、電子線通路の適当な位置に円孔絞りを配置し、開き角  $\alpha$  を制御する。この収差は次の回折収差とは相反する。

### 付-1.3 回折収差

回折収差(図付-1.2)は「物面の 1 点から出た電子線がガウス(像)面で再び一点で集められるのは、1 点から全ての方向に同時に出た波を残らず同位相で集められる場合に限られる」という波動理論に起因する収差である。一般的には、レンズを用い

る限り、波は幾何学的な 1 点に収束することはできずエアリーディスクという同心円状の分布となる。最小錯乱円の半径は付 1.3 式で表される。球面収差とは相反するが、開き角  $\alpha$  を大きくすることで軽減することができる。また、電子線の波長を短く（より高い加速電圧にする）することでも軽減できるが、SEM には不向きである。

$$2r_D = 1.22 \frac{\lambda}{\alpha} \quad \text{付 1.3}$$

$r_D$  : 最小錯乱円半径、 $\lambda$  : 電子線の波長、 $\alpha$  : 開き角

回折収差と球面収差を考慮した最適な開き角  $\alpha_{opt}$  は式付 1.4 で表される(図付 1.3)。

$$\alpha_{opt} = \sqrt{r_s^2 + r_D^2} \quad \text{付 1.4}$$

#### 付-1.4 色収差

色収差(図付-1.4)は加速電圧の変動による電子線の波長のばらつきに起因する。最小錯乱円の半径は付 1.5 式で表される。電源の安定度を増すことで軽減できるが、電子源を電界放出型の電子銃にすることで飛躍的に軽減することができる。

$$2r_C = Cc \frac{\Delta E}{E} \quad \text{付 1.5}$$

$Cc$  : 色収差係数、 $r_C$  : 最小錯乱円半径、 $\Delta E$  : エネルギーのばらつき

#### 付-1.5 軸上非点収差

軸上非点収差(図付-1.5)はレンズの回折角が回転対象でないことに起因する(電子線の通路付近の汚染なども影響する)。最小錯乱円の半径は付 1.6 式で表される。この収差はスティグマコイル(図付-1.6)により除去することができる。また、電子線の通過する周辺を常に清浄に保つことも重要である。

$$2r_A = \Delta f_A \alpha \quad \text{付 1.6}$$

$r_A$  : 最小錯乱円半径、 $\Delta f_A$  : 非点隔差、 $\alpha$  : 開き角

スティグマコイルによる補正効果を図付-1.7 に示す。非点がある場合、オーバーフォーカス時とアンダーフォーカス時で電子ビーム径が直交する方向に伸びているた

め、像のボケも直交方向に伸び、ジャストフォーカス時も像はボケる。一方、ステイグマコイルにより、電子ビーム径を円形に成形することにより、オーバーフォーカス時、アンダーフォーカス時の像伸びもなく、ジャストフォーカス時にもシャープな画像が得られる<sup>付1.4)</sup>。

#### 付-1.6 相対論補正<sup>付1.5)</sup>

電子線の加速電圧が TEM のように 50kV を超えると、波長の計算には相対論補正が必要となる。補正された波長は付 1.7 式で表される。

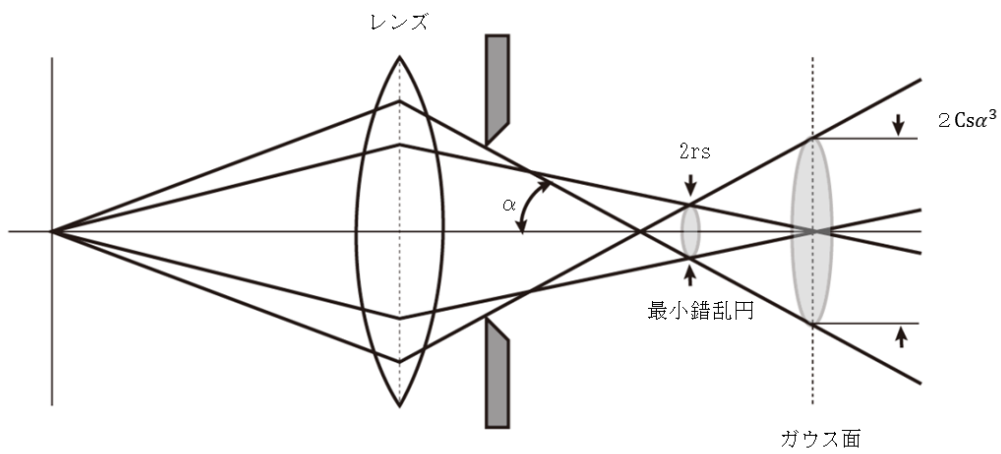
$$\lambda = \frac{h^2}{\sqrt{2m_0 eV_0 \left(1 + \frac{eV_0}{2m_0 c^2}\right)}} \quad \text{付 1.7}$$

$\lambda$ :相対論補正された電子線の波長、 $h$ :プランク定数、 $c$ :光速、 $m_0$ :電子の静止質量、 $V_0$ :電子の加速電圧

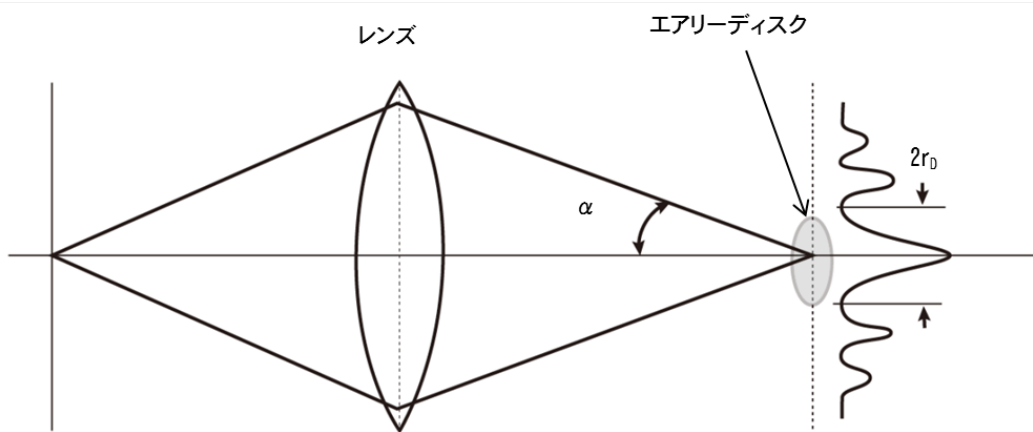
また、付 1.7 式をもとに計算された代表的な加速電圧での電子線の波長を表 付 1.1 に示す。

表 付-1.1 相対論補正された電子線の波長

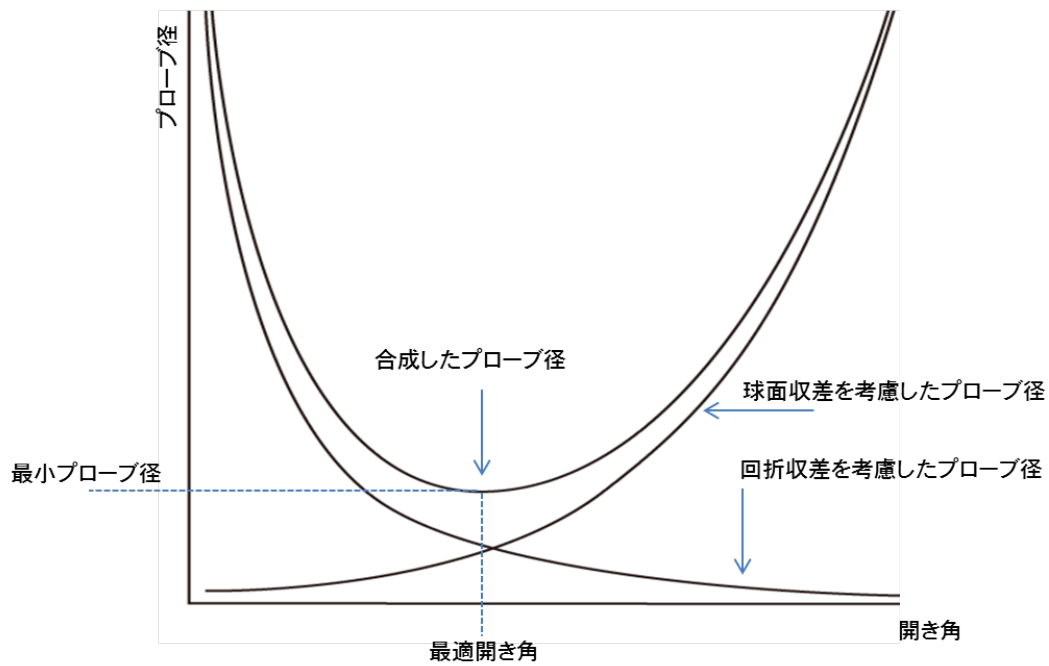
加速電圧(kV)	100	200	300	1000
波長(nm)	0.00370	0.00215	0.00197	0.00087



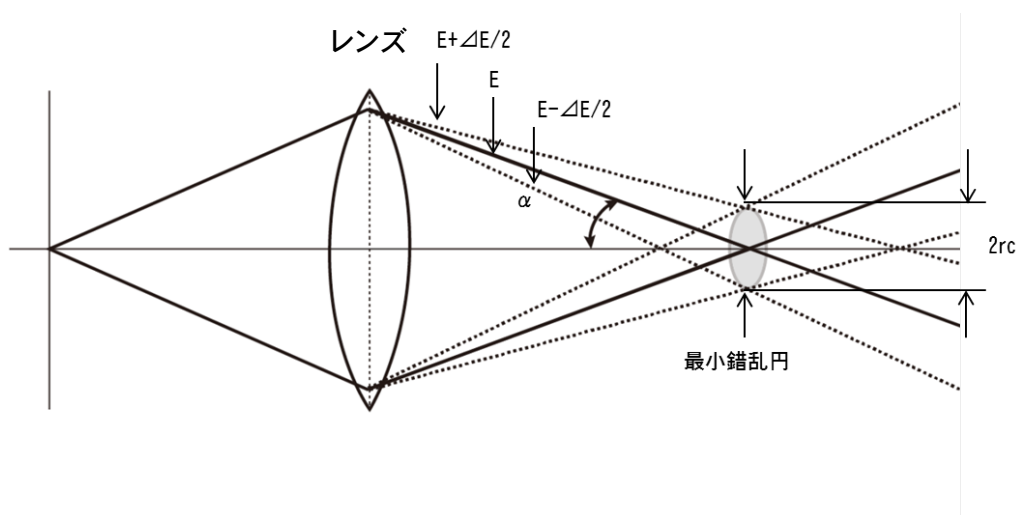
図付-1.1 球面収差



図付-1.2 回折収差

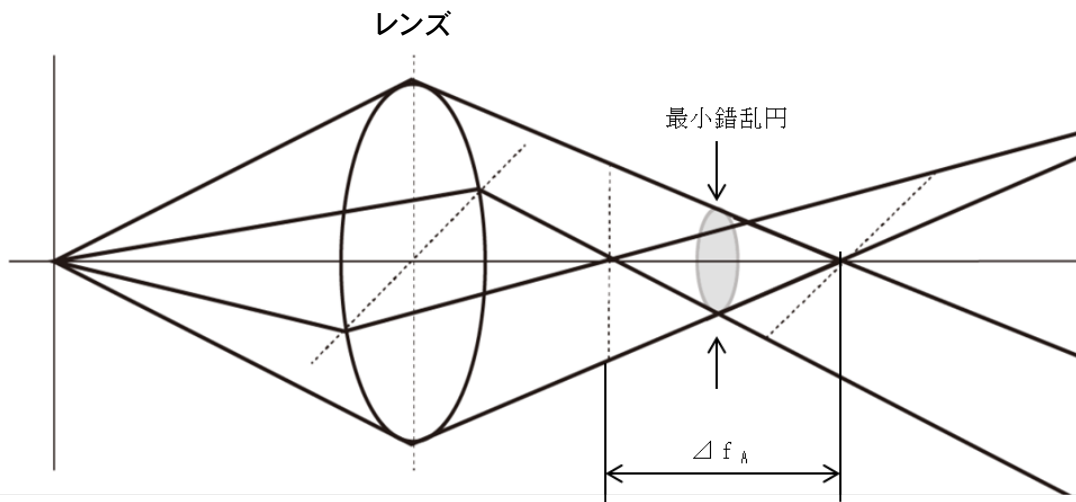


図付-1.3 回折収差と色収差を考慮した最適な開き角

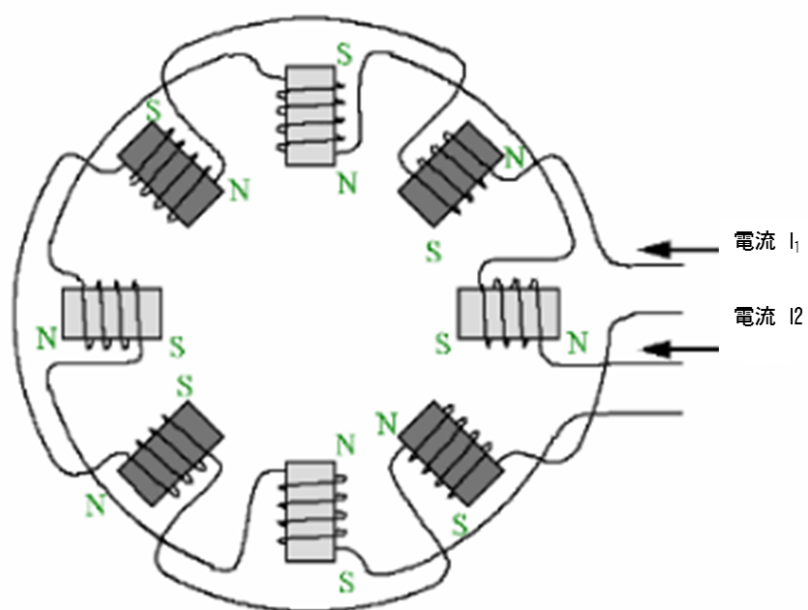


図付-1.4 色収差

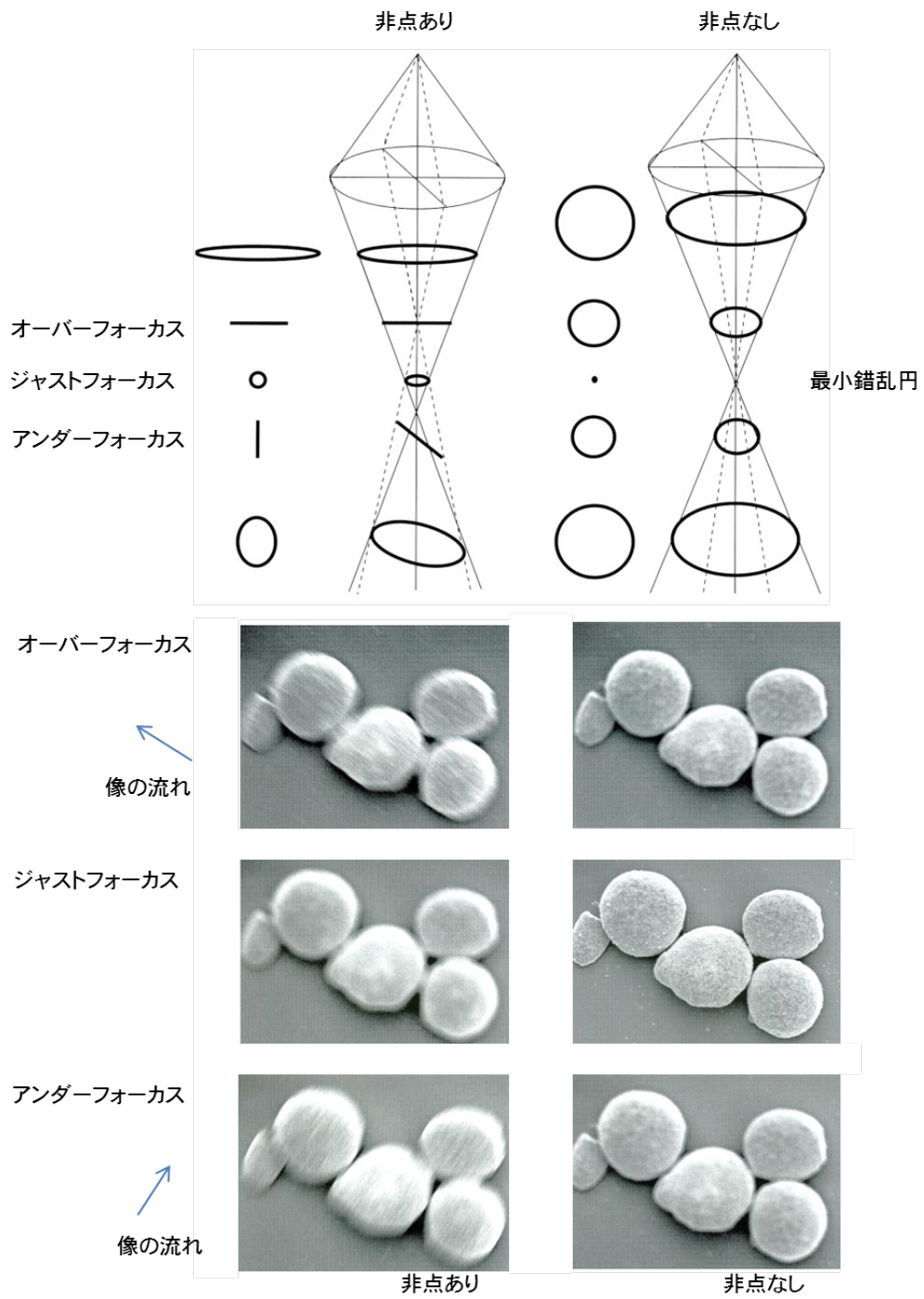




図付-1.5 軸上非点収差



図付-1.6 非点補正(スティグマ)コイル



図付-1.7 軸上非点収差の補正効果

## 参考文献

- 付 1.1) 岡山：走査電子顕微鏡，日本顕微鏡学会関東支部編，共立出版（2005）.
- 付 1.2) 裏：ナノ電子光学，共立出版（2005）.
- 付 1.3) 竹内：高校数学でわかる光とレンズ，ブルーバックス B1970，講談社(2016).
- 付 1.4) 走査電子顕微鏡 A~Z：日本電子技術資料.
- 付 1.5) 外村：電子線ホログラフィー，オーム社（1985）.

## 付録2 クライオ (Cryo) 技法の基礎と応用

第2章で記述した通り、FIB(集束イオンビーム装置)、CP(クロスセクションポリッシャー)およびIS(イオンスライサー)は、イオンビームを用いたSEM(走査電子顕微鏡)やTEM(透過電子顕微鏡)の試料作製装置である。FIBにおいては、集束されたGaイオンを静電レンズ系によって試料上にX、Y方向に走査することにより試料表面から発生した二次電子を用いてSIM(走査イオン顕微鏡)像を得ることができる。このSIM像上で加工部位を決めることのできるため、約0.1 $\mu\text{m}$ の位置精度での断面加工が可能となる。複雑な構造をした半導体デバイスや数 $\mu\text{m}$ オーダー以下の異物、欠陥の断面加工に威力を発揮する。CPは遮蔽板でマスクングされた試料にブロードなアルゴンイオンビームを照射し目的部位の断面加工を行う装置である。FIBほどの加工精度は得られないが最大1mm程度の幅で加工することができる。また、低エネルギーのアルゴンイオンを用いるため変質層の導入によるダメージの少ない加工断面を得る事ができ、結晶試料のチャンネルングコントラストの観察やEBSD(後方散乱電子回折装置)の測定に威力を発揮する。ISは厚さ100 $\mu\text{m}$ 程度の試料ブロック上に遮蔽ベルトを設置し、その上方向よりブロードなアルゴンイオンビームを照射しTEM用の薄膜試料を作製する装置で、従来のイオンミリング法に比べ試料の事前加工にディンプルグラインダーを用いる必要がない。また、CP同様に低エネルギーのアルゴンイオンを用いるためイオン注入によるダメージの少ない試料を容易に作製することができる。これらの装置を目的に応じて使い分け、あるいは組み合わせて使用することにより的確な試料作製を行うことが可能となる。しかし、これらの装置で低融点、低ガラス転移点材料を加工すると試料の温度上昇による熱ダメージが懸念される。また、真空内での加工であるため含水試料を直接加工することは出来ない。しかし、これらの装置によるはんだなどの低融点合金や低ガラス転移点である高分子材料の断面加工の要求は非常に多い。さらに、食品、化粧品や生体などを含水状態で直接断面加工する要求もある。本節ではこれらの要求に応えるための手法として基本であるクライオ技法の説明を行った上でCryo-FIBの技術について紹介する。

### 付-2.1 クライオ技法

#### (1) 基礎

含水試料を凍結した状態でSEMやTEM観察するためにはクライオ技法<sup>付2.1)</sup>が必要となる。本節ではSEMのクライオ技法の基礎について解説する。SEMで含水試料を凍結状態で観察する場合、クライオSEMが必要となる。図付-2.1にクライオSEM<sup>付2.2)</sup>の基本図を示す。冷却された試料の割断、コーティングなどを行うク

クライオチャンバと SEM 観察用の冷却ステージの 2 つで構成される。クライオチャンバの試料処理ステージ、SEM 観察用の冷却ステージとも液体窒素で冷却される。また、両ステージとも温度コントロールができるのが理想である。コーティングは金の抵抗加熱式の真空蒸着や後で述べる ALTO シリーズのイオンスパッタや、電子ビーム蒸着<sup>付 2.3)</sup>を備え、レプリカ膜<sup>付 2.3)</sup>までとれるようにしたものなど多種ある。このクライオ SEM の基本手順の一例を図付-2.2 に示す。含水試料をクライオ SEM に挿入する前に液体窒素などで事前凍結(物理固定)しておく必要がある。凍結された試料をクライオチャンバのエアロックを通して試料処理ステージにセットする。試料の内部構造を観察する場合は内蔵の冷却ナイフで切断する。切断面が露出した後、必要に応じてエッチング(氷の昇華)し、Au や Pt などのコーティングを行った上で SEM 観察を行う。これら基本手順の中で重要なポイントが二つある。一つは、試料内に形成された氷の昇華を行うエッチングである。もう一つは、物理固定と呼ばれている事前凍結の技術である。これらについて次に記述する。

## (2) エッチングについて

凍結された試料を真空中で温度コントロールすることにより氷の部分のみを昇華させることができる。これよって含水試料内の水の分布を知ることができる。氷が昇華される温度は Cryo-SEM の真空度(SEM チャンバ内圧力)により異なる。この昇華温度は氷(I)の蒸気圧曲線<sup>付 2.4)</sup>より知ることができる。この蒸気圧曲線は Washburn により 9.21 式できわめて実際に近い値で近似される。

$$\log_{10} P = \frac{A}{T} + B \log_{10} T + CT + DT^2 + E \quad \text{付 2.1}$$

ここで P(mmHg)は温度 t°Cにおける氷(I)の蒸気圧である。それぞれの定数は以下のとおりとなっている。

$$T=t+273.1, C=-1677.006 \times 10^{-5}, A=-2445.5646, D=120514 \times 10^{-10}, \\ B=8.2312, E=-6.737169$$

一方、水の蒸気圧は - 5°Cから臨界点の範囲で Osborne and Meyers により、9.22 式<sup>付 2.4)</sup>できわめて近い値で近似される。

$$\log_{10} P = A + \frac{B}{T} + \frac{Cx}{T} (10^{Dx^2} - 1) + E10^{Fy^{5/4}} \quad \text{付 2.2}$$

ここで P(気圧単位)は t°Cにおける水の蒸気圧を表したものである。それぞれの定数

は以下の通りとなっている。

$$T=t+237.16, C=1.3869 \times 10^{-4}, x=T^2-K, D=1.1965 \times 10^{-11}, y=374.11-t,$$

$$K=293700, A=5.4266514, E=-0.0044, B=-2005.1, F=-0.005714$$

式 9.21、9.22 により計算された氷、水の蒸気圧を表付-2.1 に示す。赤字で示す値は過冷却状態を示す。また、これらの値から水、氷の蒸気圧曲線を図付-2.3a に示す。また、図付-2.3b に過冷却部分の拡大図を示す。

表付-2.1 水、氷の蒸気圧

温度(°C)	水(Pa)	氷(Pa)	温度(°C)	水(Pa)	氷(Pa)
120	198500		-14	208	181.4
100	101300		-15	191.5	165.5
80	47340		-16		150.9
60	19910		-17		137.5
50	12320		-18		125.1
40	7639		-19		113.8
30	4237		-20		103.5
25	3162		-25		63.4
20	2334		-30		38.1
15	1702		-40		12.9
10	1225		-50		3.94
5	871.2		-60		1.08
0	610.5	610.5	-70		0.26
-1	567.8	562.2	-80		0.054
-2	527.4	517.3	-90		0.0093
-3	489.7	475.8	-100		0.0013
-4	454.6	437.3	-110		0.000148
-5	421.7	401.7	-120		1.24E-05
-6	390.8	368.7	-130		7.38E-07
-7	362	338.2	-140		2.88E-08
-8	335.2	310.1	-150		6.68E-10
-9	310.1	284.1	-160		8.03E-12
-10	286.5	260.1	-170		4.15E-14
-11	264.9	237.9	-180		7.07E-17
-12	244.5	217.5	-190		2.72E-20
-13	225.5	198.7			

エッチング効果の実例としてエマルジョンの例を以下に示す。エマルジョン(乳濁液)には水中油滴(O/W)タイプと油中水滴(W/O)タイプがあるが凍結割断直後、すなわちエッチング前ではどちらのタイプであるか区別することができない(図付-2.4 上左右)。氷の蒸気圧曲線に基づき、温度と真空度(圧力の関係)から適切な温度に設

定してエッチングすることにより、氷が昇華されその部分が空隙となる。水中油滴(O/W)タイプでは油滴粒子周辺の氷が昇華され油滴粒子と水溶性分のネットワークが残る。一方、油中水滴(W/O)タイプでは水滴粒子が昇華され多くの球形の穴が残る。結果として、両タイプのエマルジョンの形を知ることができる(図付-2.4 下左右)。

### (3) 事前凍結の注意点

事前凍結はクライオチャンバ挿入前に含水試料を液体窒素などで凍結する事であり、化学固定に対して物理固定とも呼ばれている。しかし、水の特徴は 4℃で体積が最小となり凍結することにより体積が膨張<sup>付2.5)</sup>し試料の組織を破壊する可能性がある。特に液体窒素で直接試料を凍結すると沸騰により凍結速度が遅くなる。これを回避するために凍結速度上げる工夫(急速凍結)が必要になる。例えば、液体窒素を真空に引いた時にできるスラッシュ窒素や液体窒素で冷却した金属板に試料を圧着するメタルコンタクト法<sup>付2.6)</sup>がある。あるいは液体窒素以外の冷媒(例えば液体プロパンなど)を用いる場合もある。図付-2.5 にアクリル系高分子エマルジョンについてメタルコンタクト法(左)と液体窒素凍結法を用いた方法(右)による比較例を示す。メタルコンタクト法により凍結したアクリル系エマルジョンでは粒子形状がよく観察できる。一方、液体窒素凍結では不定形になってしまいエマルジョンの形態をしていないことがわかる。また、水溶液を凍結すると溶質の成分が氷の結晶界面に集まる。この状態でエッチングすると本来ないネットワーク構造が見られる。これを試料本来の構造と見間違えないことが重要である。図付-2.6a に「でんぷんのり」のクライオ SEM 写真を示す。溶質成分のネットワーク構造が見られるが、本来このような構造は無く、均質と考えられる。図付-2.6b に卵黄中の卵黄球の断面を示す。同図左はエッチング前、右はエッチング後である。それぞれの写真中に A~D まで比較ポイントを示してある。エッチング前は各ポイントともほぼ均一な構造をしているが、エッチング後はネットワーク構造が出現する。しかし各点でその大きさが異なっている。A、B で見られるネットワーク構造が一番粗く D は非常に密な構造をしている。C ではエッチングを行っても依然として均一な構造である。これらの結果から A、B と D は水溶性であるが水分量が異なることが推測できる。C に関しては疎水性であることが推測される。

### (4) クライオ SEM の応用

クライオ SEM による応用例として図付-2.7 の中の(a)に植物の葉の断面、同図中の(b)に同じく植物であるサザンカの葉の断面、同図中(c)にラットの肝臓断面(グルタールアルデヒドによる化学固定後、脱水を経てシェークロウスに置換して急速凍結)、同付-2.7(d)に同じくラットの肝臓断面の核周辺の拡大像を示す。同図中(e)及

び同図中(f)には同じくラットの小腸(グルタルアルデヒドによる化学固定後に脱水を経てシュークロウスに置換して急速凍結)の断面を示す。図付-2.7b 中の(g)及び(h)には同じくラットの腎臓(グルタルアルデヒドによる化学固定後、脱水を経て氷晶防止剤としてシュークロウスに置換して急速凍結)を示す。さらに、同図中(i)はコウボ(化学固定等の前処理は無し)の断面を示す。コウボの表面の微細構造や割断面では核やその周辺の微細器官を見ることができる。同図中(j)はチーズの断面を示している。脂肪球など微細な構造の存在がわかる。同図中(k)はホイップクリームのホイップ前の断面構造(エッチング済み)を示す。脂肪球の分布がわかる。さらに同図中(l)では同じホイップクリームのホイップ後の姿である。気泡を多数見ることができる。図付-2.8 に-高分子エマルジョンのフィルム化について示す。本試料は接着剤に用いられるポリ酢酸ビニルエマルジョンである。同図左は塗布直後にメタルコンタクトにより急速凍結した状態となっており、個々の粒子が間隔を置いて分布していることがわかる。同図中は塗布後 5 分経過後に同様にして急速凍結した状態であり、個々の粒子は隙間なく分布していることがわかる。同図右は塗布 10 分経過後に同様にして急速凍結した状態を示す。個々の粒子は繋がりフィルム化が進んでいる様子がわかる。尚、本研究は日本電子、春田知洋博士、溜池あかねリーダー、高島良子グループ長、西岡秀夫室長との共同で進められた。

## 付-2.2 クライオ FIB

### (1) 有効性

FIB は Ga イオンビームを用いた試料作製装置で SEM や TEM の試料作製に威力を発揮することや低融点、低ガラス転移点材料では熱ダメージの影響が懸念されることは前述の通りである。また、生体、食品、化粧品などの含水試料はクライオ SEM により凍結状態の含水試料を容易に観察することができる。さらに、クライオ SEM はコールドナイフを内蔵しており試料を割断することで表面のみでなく試料の内部構造の観察も可能となるが位置精度は低く偶然に期待することが多い。これら試料への熱ダメージや加工位置精度の問題点は、FIB とクライオ-SEM を組み合わせることにより解決することができる。また、SEM と FIB を組み合わせたマルチビーム装置にクライオ SEM を附属させることにより冷却試料の断面加工のみでなく含水試料の断面 SEM 観察や元素分析が可能となる。今回、FIB と SEM を同一チャンバに取り付けたマルチビーム装置にクライオシステムをさらに取り付け、前述の材料の特定部位の断面観察を試み、興味ある結果が得られたので次に紹介する。

### (2) 基礎

マルチビームシステム JIB-4600F(FE-SEM ベース)に Gatan 社製の Cryo システ



ム ALTO2500 を取り付け、様々なデータ取得を行った。ALTO2500 についてその概要を解説する。図付-2.9a に JIB-4600F に取り付けられた ALTO2500 の概観を示す。装置の横に取り付けるチャンバ以外に窒素ガス供給タンク、窒素ガス冷却タンク、ロータリーポンプ、電源などが装置の外側に取り付けられる。また、SEM チャンバ内は冷却ステージと冷却フィンが取り付けられる。図付-2.9b に ALTO2500 のブロック図を示す。本クライオシステムは 2 つの大きな要素に分かれる。一つは冷却状態の試料を SEM 観察するための温度コントロールが可能な冷却 SEM ステージと、もう一つは試料を切断及びコーティングなどの前処理を行うためのプレパレーションチャンバである。このプレパレーションチャンバの試料処理ステージも温度コントロールが可能である。そのためエッチングはどちらのステージでも可能である。SEM ステージの場合、SEM 像をモニターしながらエッチングすることが可能である。ALTO2500 の場合、液体窒素で冷却された窒素ガスをチューブで試料室内に回し冷却ステージと冷却フィンを低温に保つことができるのが、大きな特徴となる。この機構を採用しているためステージの冷却速度が速い、冷却に伴うステージドリフトが極端に少ない、 $-185^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却できるなどの特徴を有する(図付-2.9c)。また、Pt や Au-Pd などのスパッタコーティングが可能で時間を指定すればボタン一つで冷却された試料へのコーティングが可能である。また、本システムのもう一つの特徴としては急速凍結を行うためのスラッシュチャンバーが標準装備されている(図付 2.9d)点にある。さらに急速凍結が終了した試料はクライオ SEM のプレパレーションチャンバまで真空トランスファ(図付-2.9e)できるような構造の試料交換棒を持っている。この試料交換棒にはトランスファーチューブが取り付けられている(上)。試料ホルダーをセット(左)し、スラッシュチャンバで凍結後、トランスファーチューブ内に移動しキャップで遮断(右)し、スラッシュチャンバーより取り外しクライオチャンバのエアロックで真空排気後、キャップを開き試料を挿入することができる。そのため、試料を大気に接触させることなくクライオチャンバに挿入することができる。

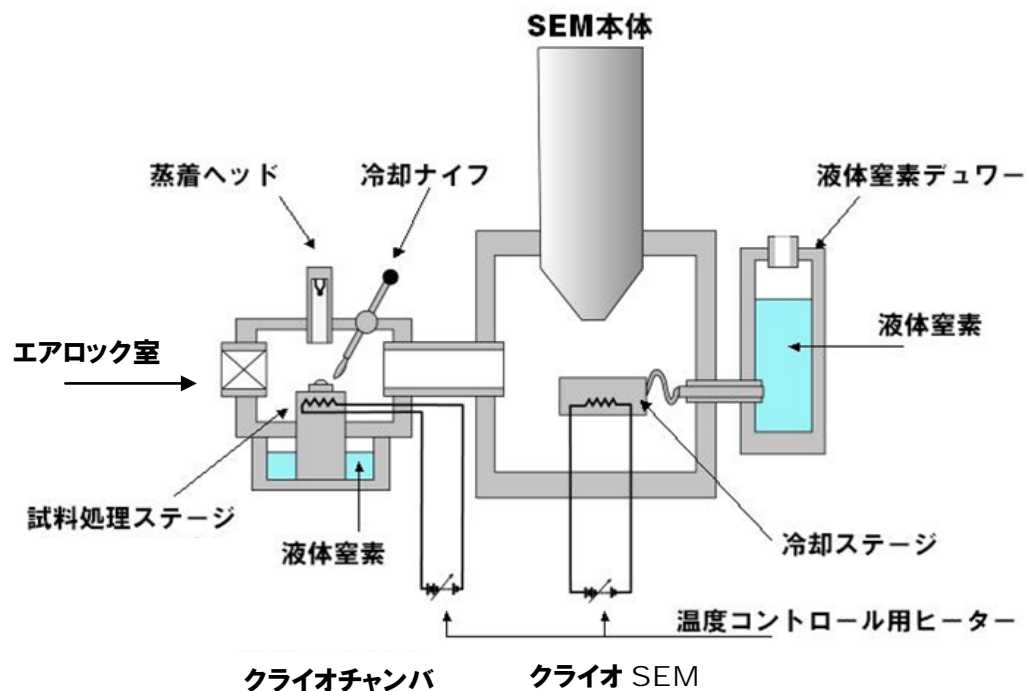
### (3) 応用

JIB-4600F/ALTO2500 による応用例として含水試料および非含水試料の冷却状態での Ga イオンビームによる凍結状態での特定部位の断面加工例を示す。図付-2.10a に図付-2.8 に示した高分子エマルジョン(ポリ酢酸ビニル)の凍結状態での Ga イオンビームによる断面加工例を示す。同図左上は高分子エマルジョンの断面加工後の SIM 像を示す。試料表面へは Pt コーティングを加工前に行っている。右上は SIM 像と同じ倍率の断面 SEM(二次電子)像を示す。左下に高分子エマルジョンの断面部分を拡大した様子を示す。絶縁物のため加工断面はチャージアップする。その

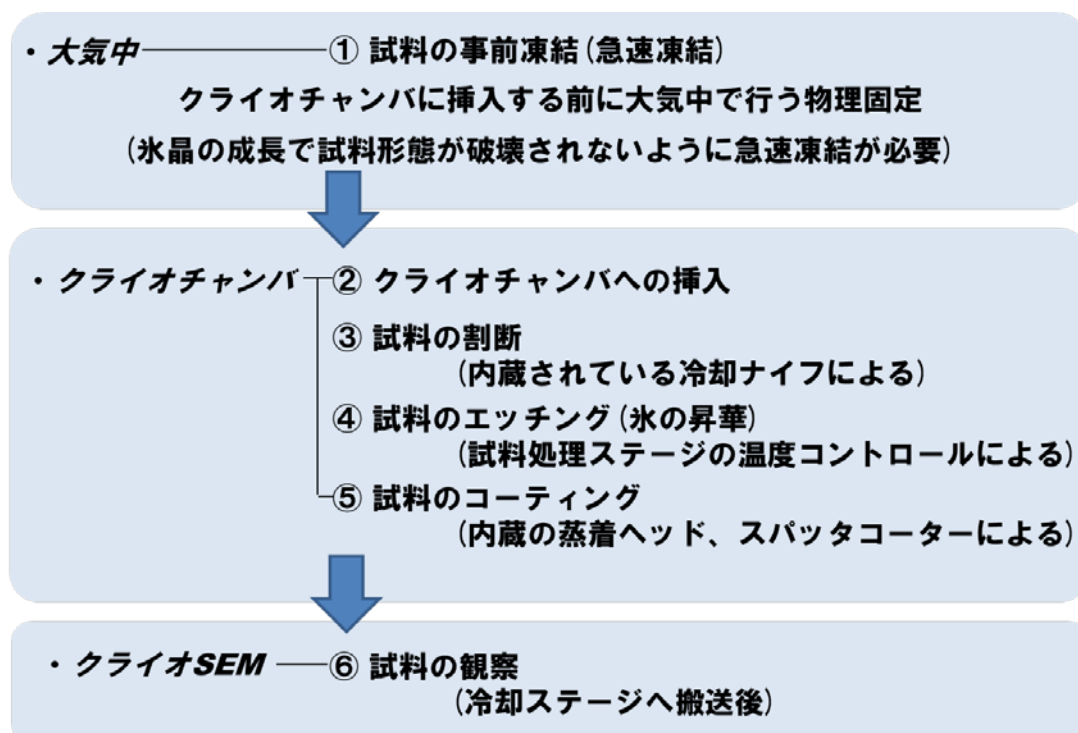
ため積算画像(200 フレーム)で記録した。この像においては、エマルジョン粒子の断面形状を見ることができる。右下はスパッタ装置による Pt コーティング後の断面 SEM 像を示す。エマルジョン粒子個々の形状をより詳細に見ることができる。図付-2.10(b)にはサザンカの葉の断面への応用を示す。同図左上は気孔の SEM 像を示す。右上は断面加工後の SEM 像を示す。左下はさらに Pt コーティング後の断面 SEM 像を示す。右下はさらに拡大した断面 SEM 像を示す。図のように、特定部位の断面は冷却ナイフによる割断では容易に断面出しすることはできない。しかし、FIB では比較的容易に断面加工を行うことができる。このようにクライオ FIB では任意の場所での断面加工が可能であり、従来のクライオ SEM のように冷却ナイフによる割断と違って精度よく断面加工が可能となっている。また、図付-2.10(c)右に示す通り、化粧品などのクリーム状の試料ではナイフによる割断を行うと、膜と膜の界面で割断されてしまい膜との垂直方向に断面構造をするのは難しい。しかし、クライオ FIB では膜の重なりに対して垂直に断面加工するのはそう難しくなく、図付-2.10c 左に示すように膜の重なる構造を容易に断面方向より観察することができる。

### 付-2.3 まとめ

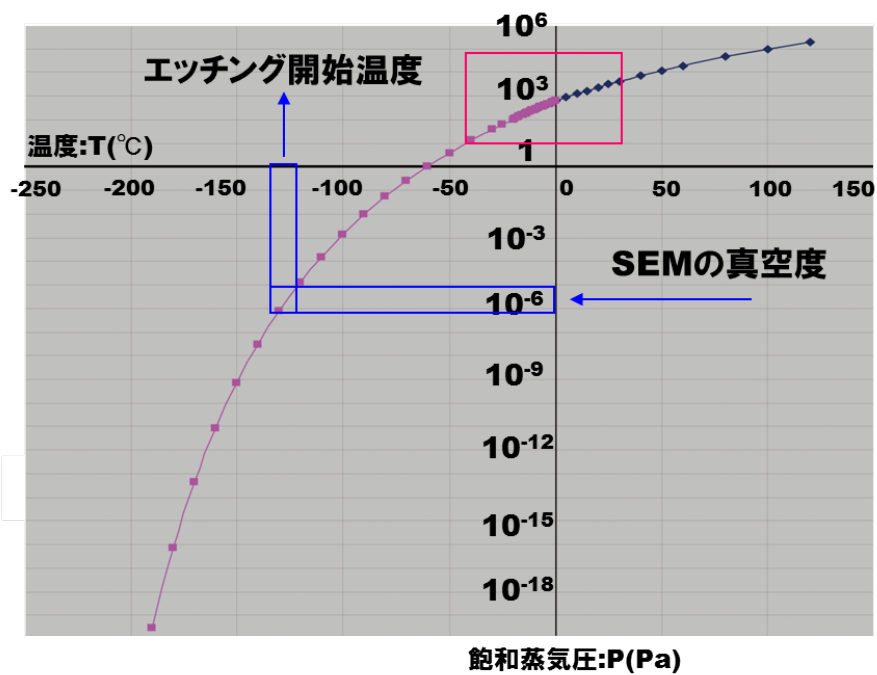
最新の FIB と凍結技術を併用した試料作製法を紹介した。対象となる材料を大別すると生体、化粧品、食品などの含水試料と非含水試料であるはんだや樹脂など低融点あるいは低ガラス転移点材料に分類される。これらの材料に対しては、同じ凍結技術といっても本章で述べたとおり材料ごとに異なる手法が用いられる。前者の含水試料は真空内へ試料を挿入前に事前凍結するための急速凍結やエッチングなどの知識と技術が必要となる。また、化学固定による試料処理との比較も必要となる。一方、後者の非含水試料は加工時のみ試料が低温であれば良く、含水試料よりは簡便である。適切な試料作製を行い正しい解析結果を導くためには対象となる試料と目的を理解し試料作製法を決定する必要があるのはこの分野でも同じである。



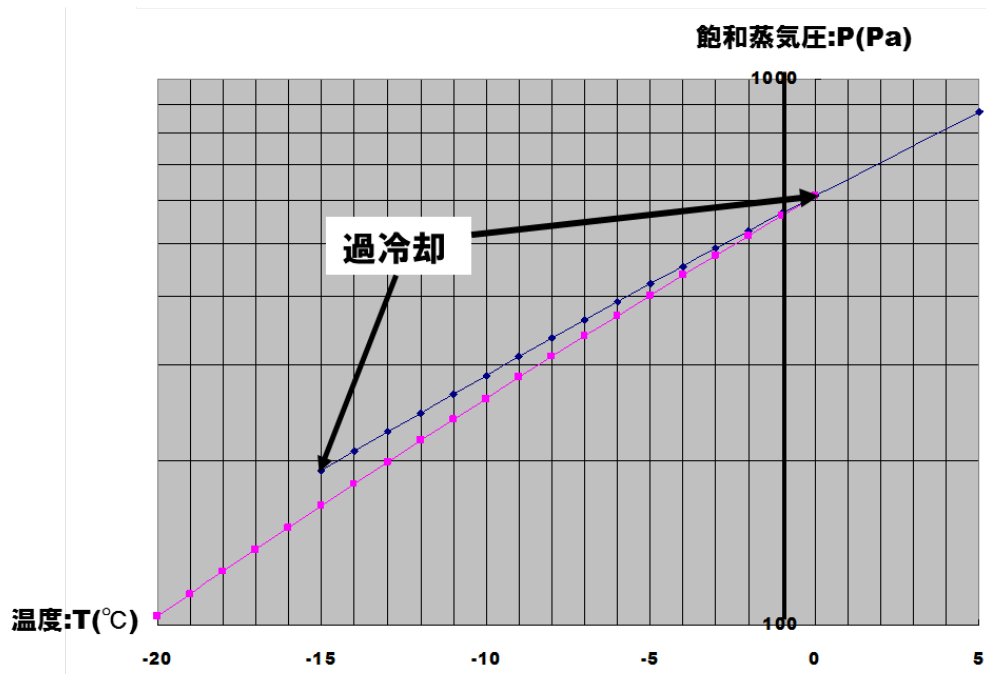
図付-2.1 クライオ SEM の基本図



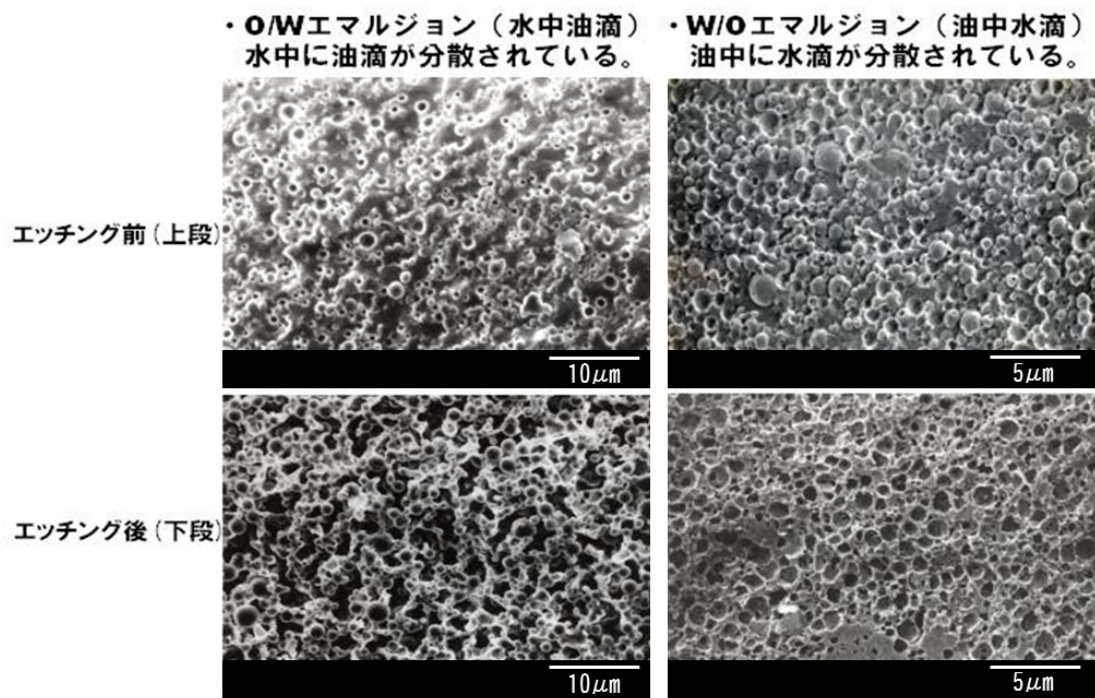
図付-2.2 クライオ SEM の基本手順



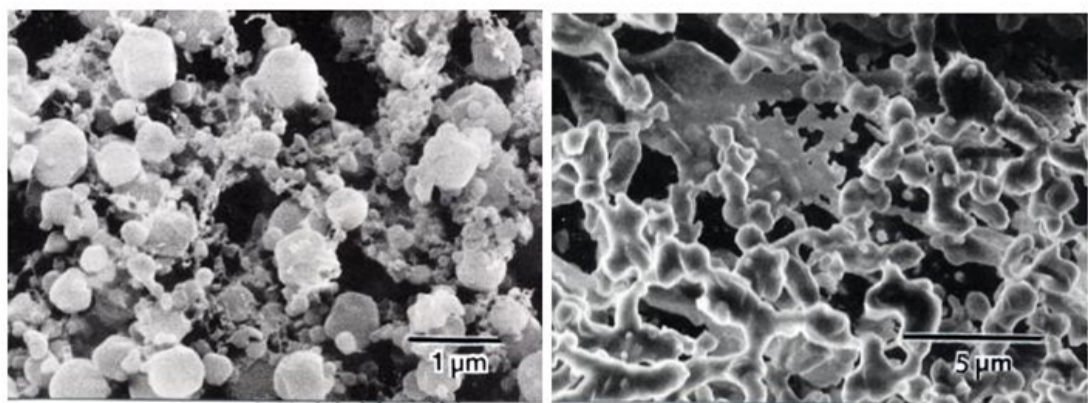
図付-2. 3a 氷、水の蒸気圧曲線



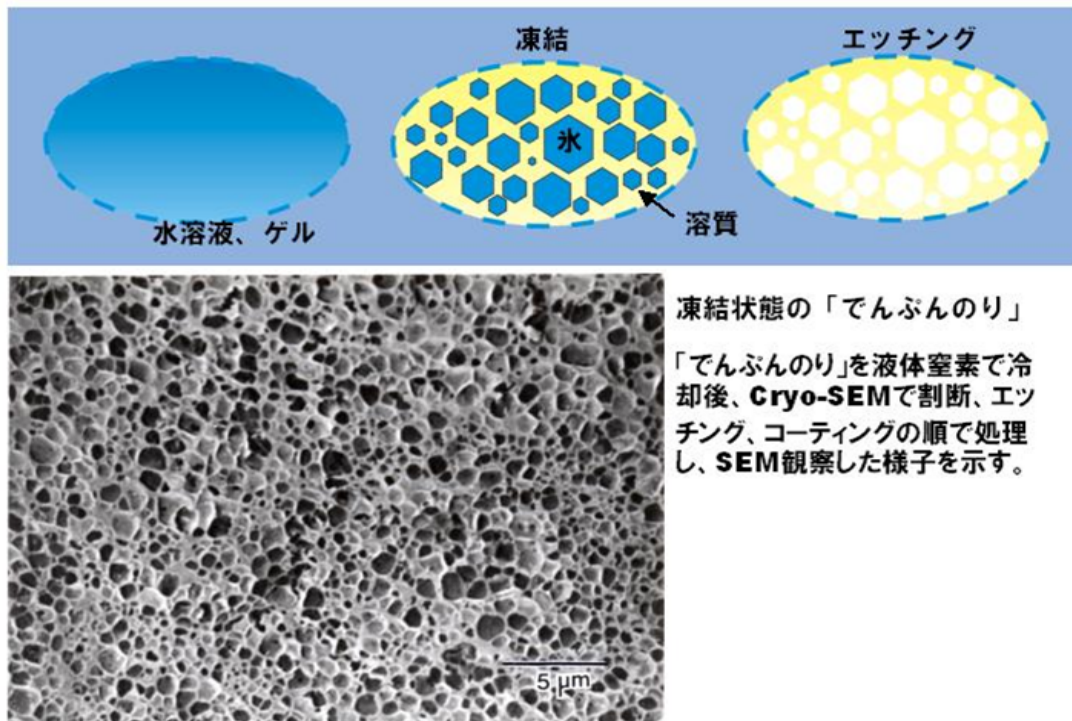
図付-2. 3b 氷、水の蒸気圧曲線 (過冷却部分の拡大)



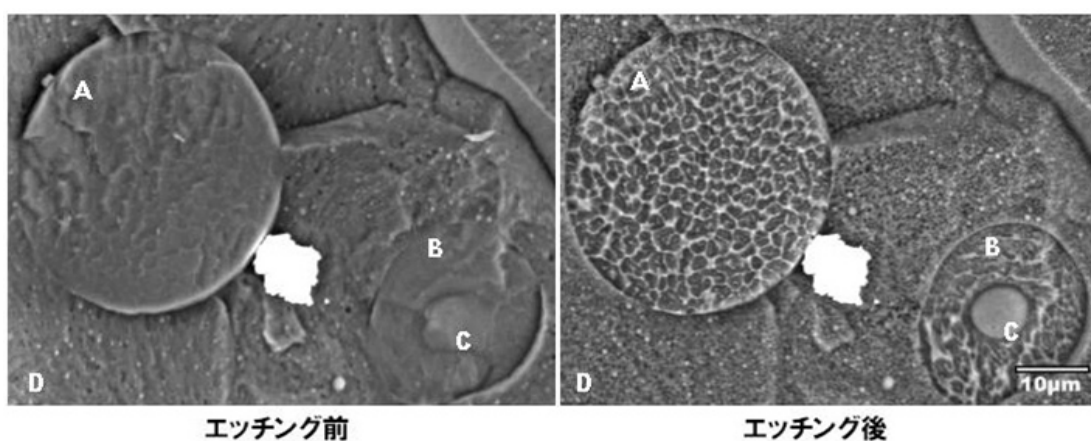
図付-2.4 エマルジョンのエッチングによる形体変化



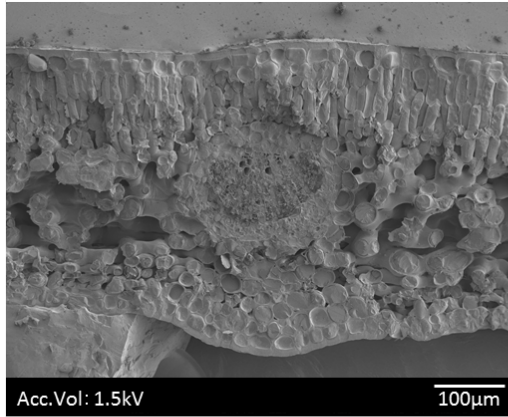
図付-2.5 急速凍結(メタルコンタクト)による高分子エマルジョン凍結の効果



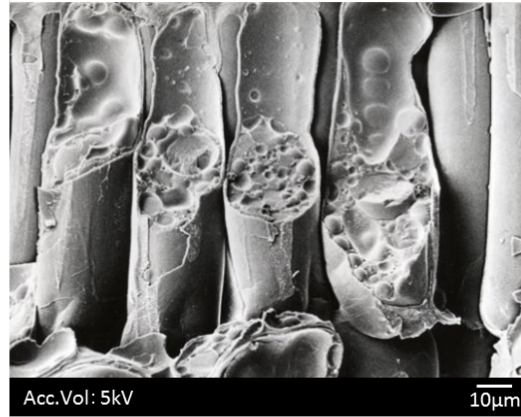
図付-2. 6a ゲル状試料の凍結



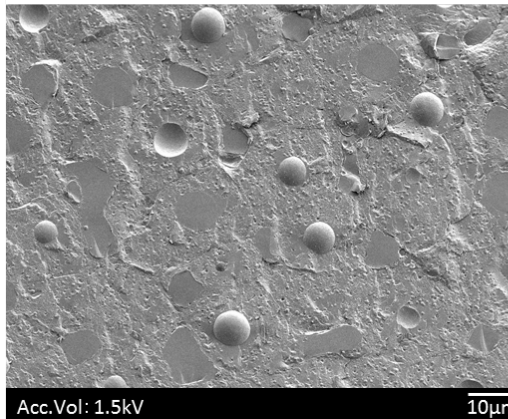
図付-2. 6b 含水試料のエッチングによる変化(試料：卵黄球)



(a) 葉の断面



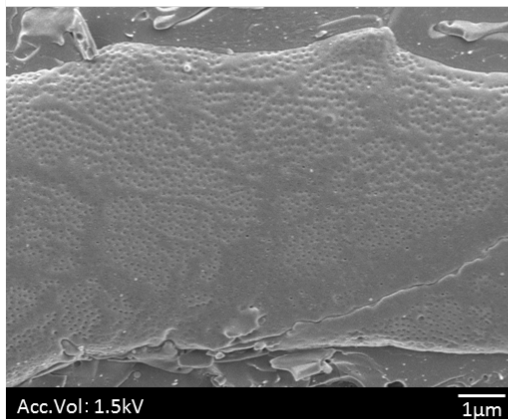
(b) サザンカの葉の断面



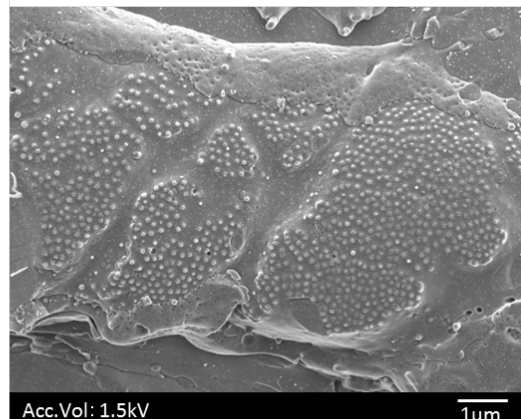
(c) ラット肝臓



(d) ラット肝臓(拡大)

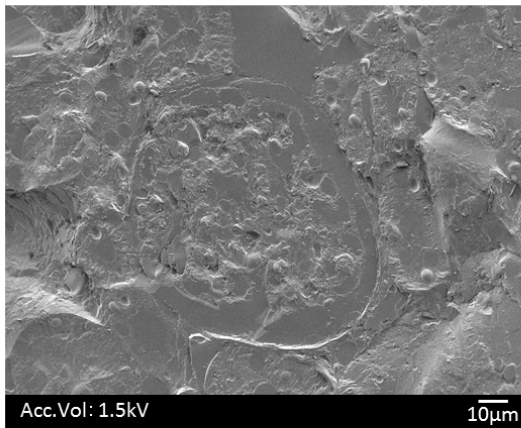


(e) ラット小腸

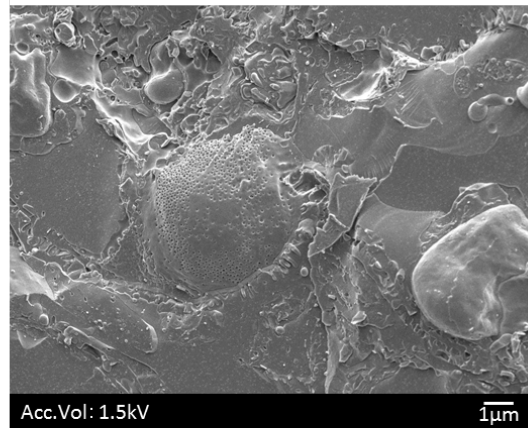


(f) ラット小腸(拡大)

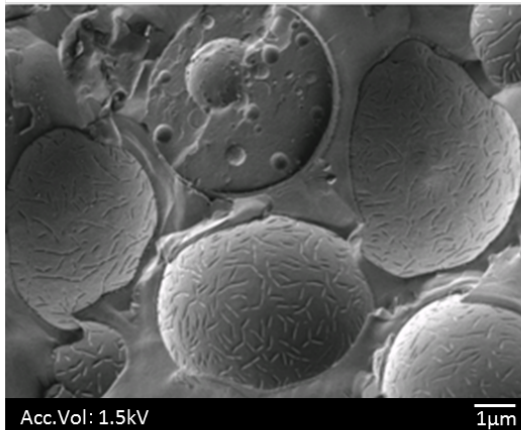
図付-2.7a 生物、食品へのクライオ SEM の応用 1



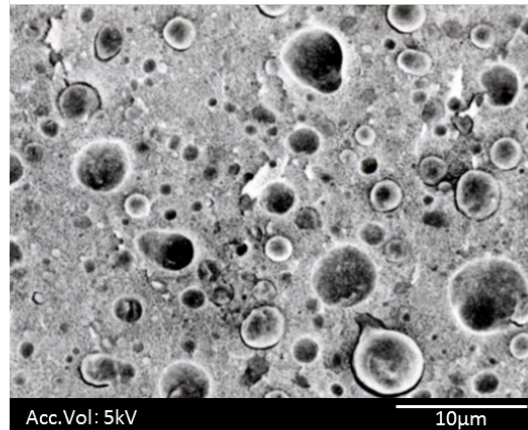
(g) ラット腎臓



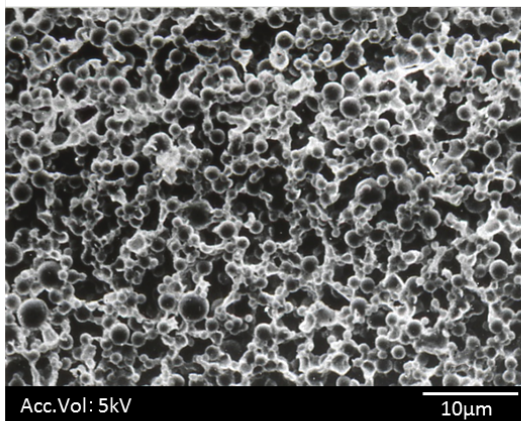
(h) ラット腎臓(拡大)



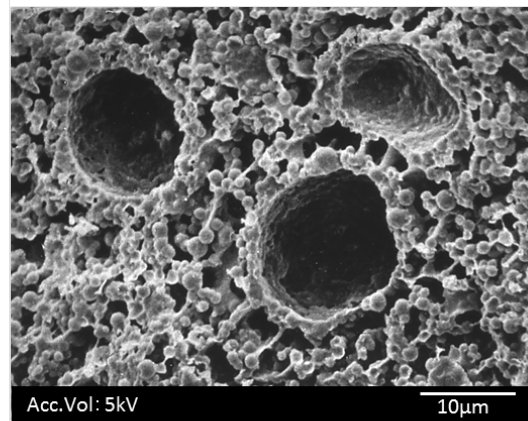
(i) コウボ



(j) チーズの断面



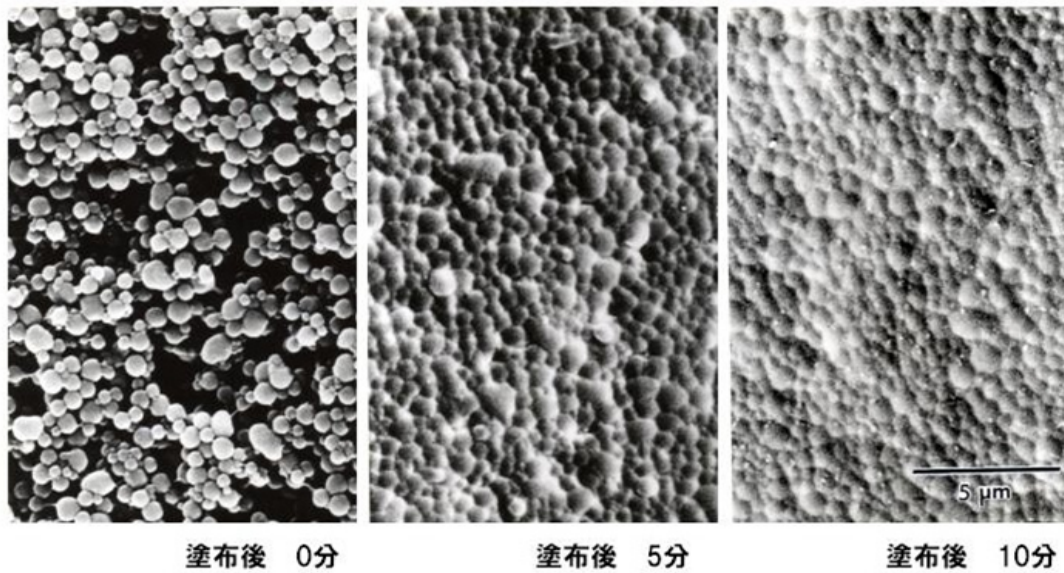
(k) ホイップクリーム(ホイップ前)



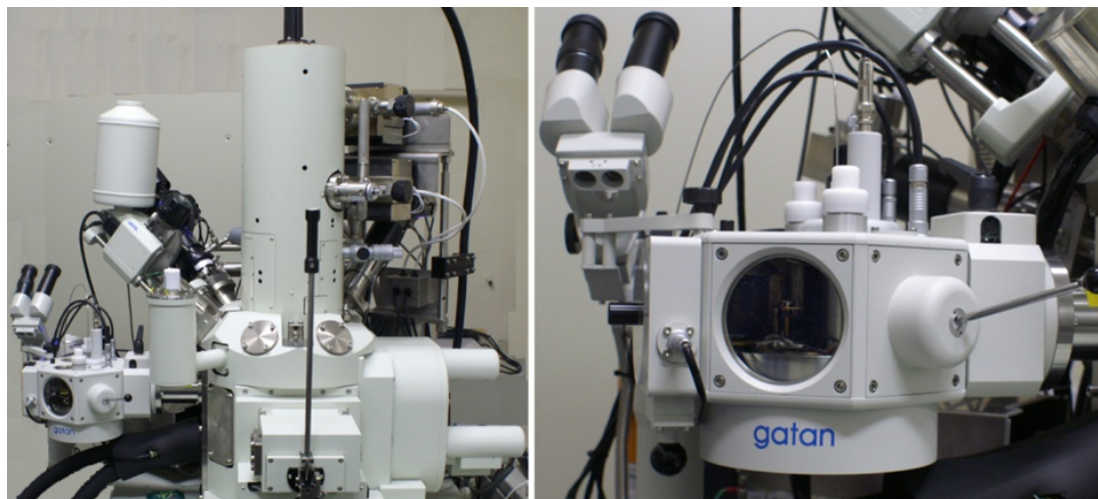
(l) ホイップクリーム(ホイップ後)

図付-2.7b 生物、食品へのクライオSEMの応用2



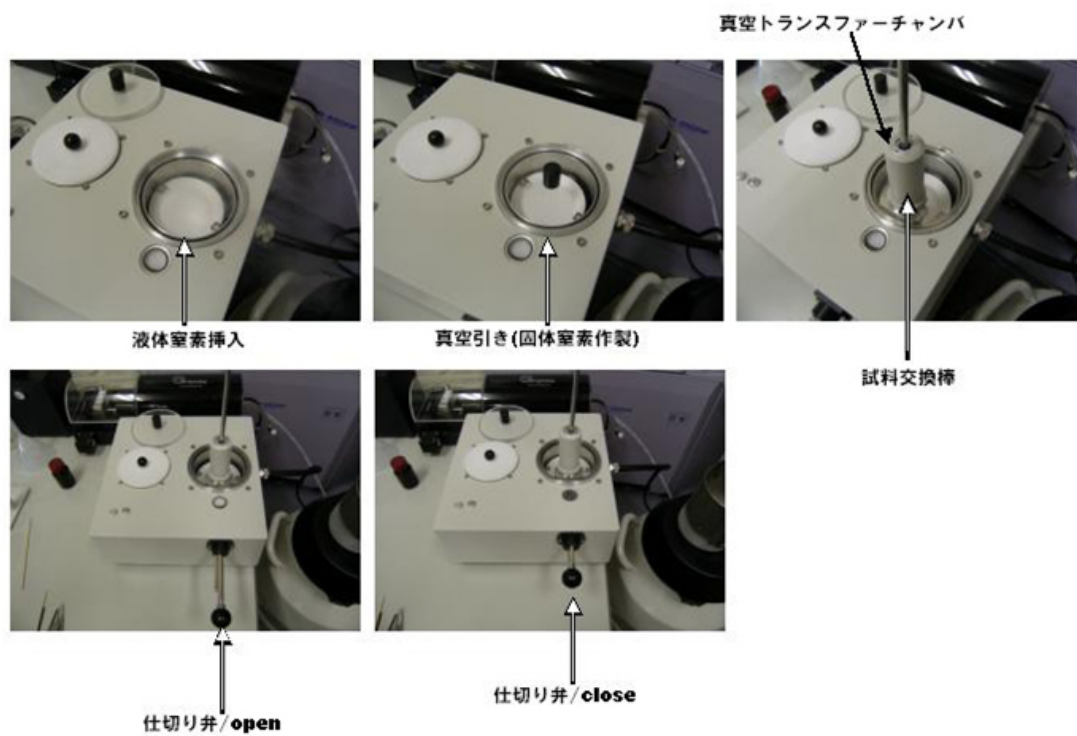


図付-2.8 高分子エマルジョンのフィルム化

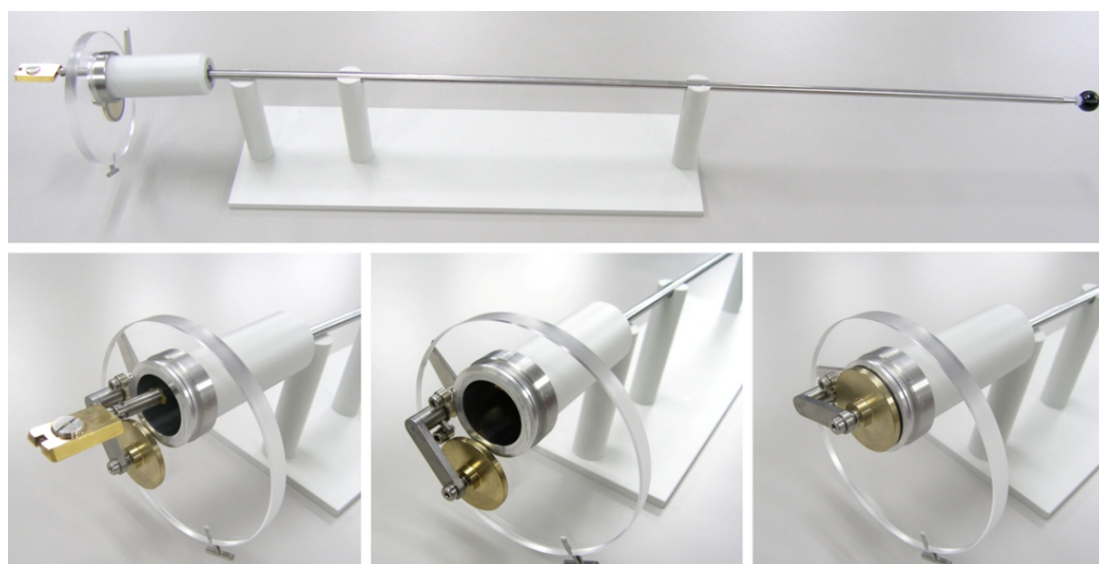


図付-2.9a FIB(JIB-4600F)に取り付けられたクライオシステム(ALTO2500)

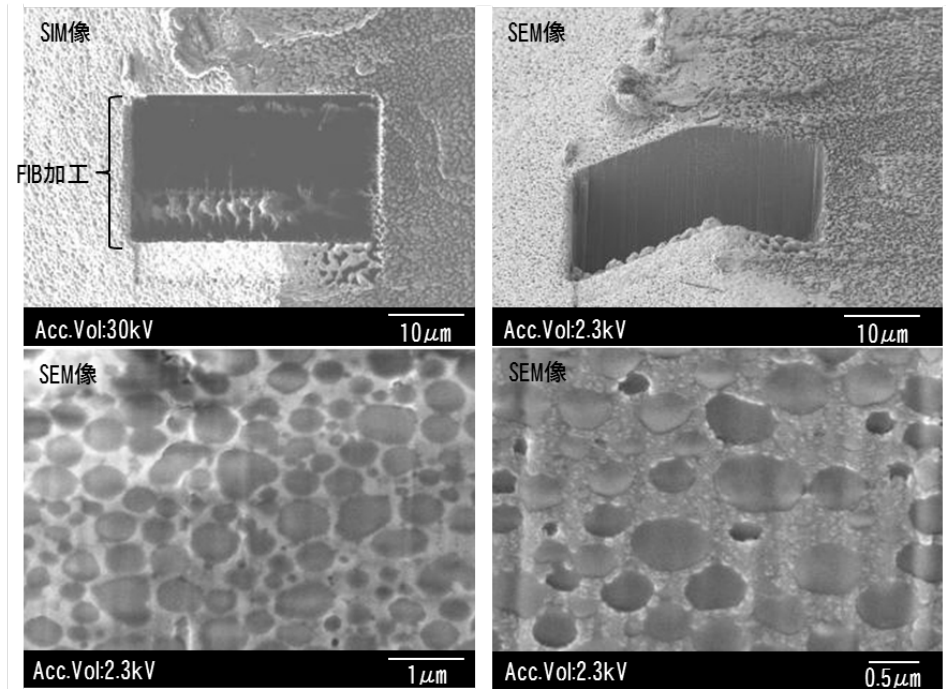




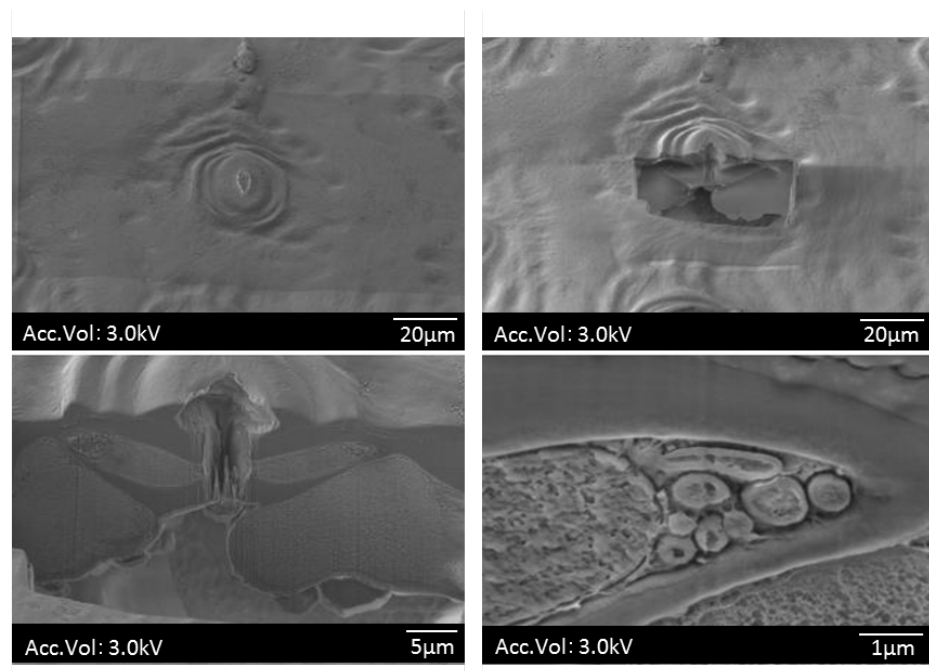
図付-2.9d スラッシュチャンバー



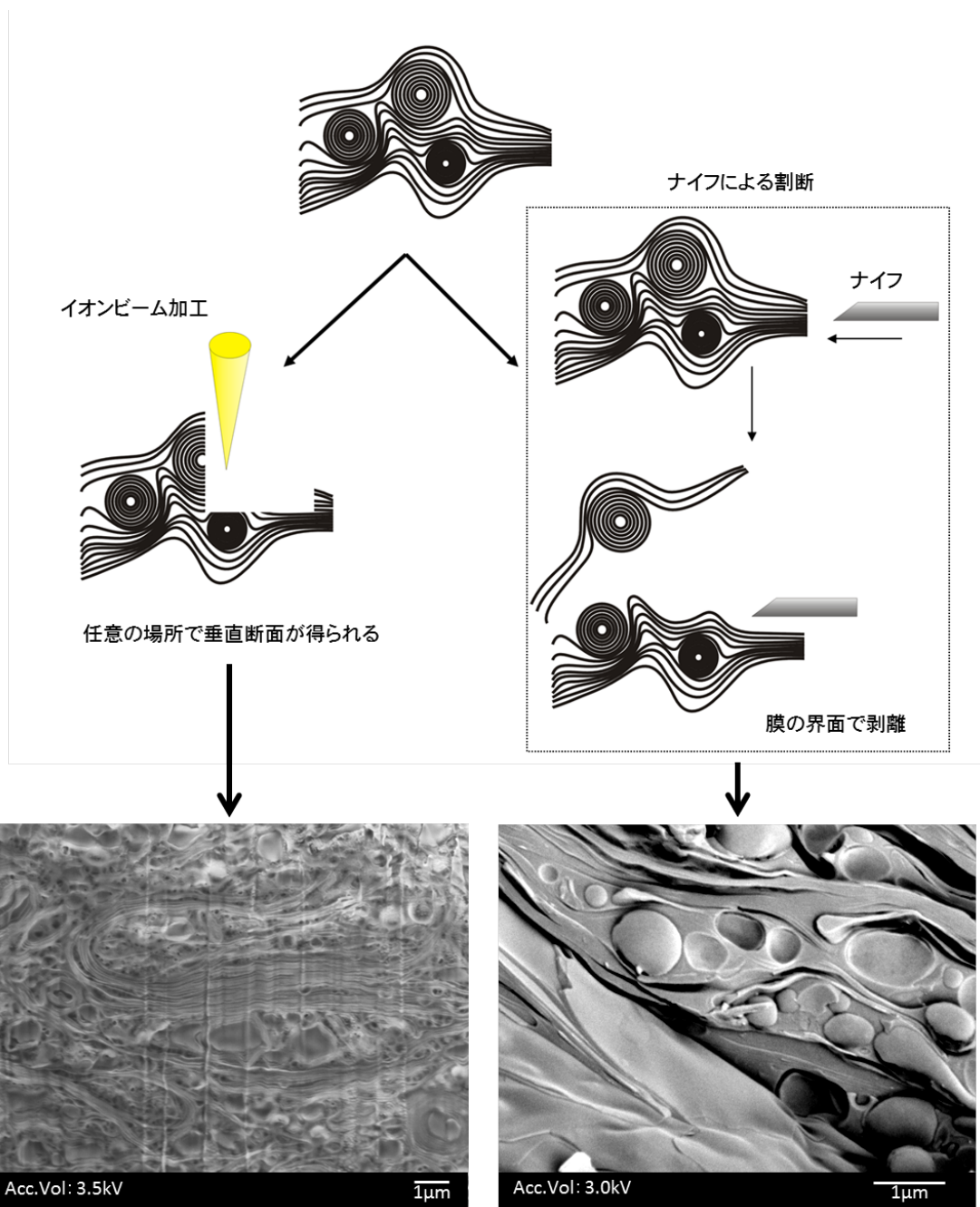
図付-2.9e 真空トランスファー機構



図付-2. 10a クライオ FIB の高分子エマルジョンへの応用例



図付-2. 10b クライオ FIB の植物への応用例 (葉の気孔部分の断面)



図付-2. 10c FIB 加工断面と冷却ナイフによる割断面との比較  
(試料：ハンドクリーム)

## 参考文献

- 付 2.1) H. Moor: Freeze-etching: Techniques and Application, vol.2, no.11 (1974)  
p.73.
- 付 2.2) T. Nei, H. Yotsumoto, Y. Hasegawa and Y. Nagasawa: J. Electron  
Microsc., vol.22 (1973) p.185.
- 付 2.3) S. Fujikawa, T. Suzuki, T. Ishikawa, S. Sakurai and Y. Hasegawa: J.  
Electron Microsc., vol.37 (1988) p.315.
- 付 2.4) 前野, 福田編: 氷雪の物性と構造, 古今書院(1986).
- 付 2.5) カウンズマン/アイゼンバーグ: 水の構造と物性, 関, 松尾訳, みすず書店  
(1988).
- 付 2.6) 鈴木, 蒲谷: 日本電子 News, vol.36, no.5 (1986) p.1.