CENTER NEWS
vol.38 No.2, 2019
139
センターニュース
九州大学中央分析センター

分析機器解説シリーズ（139）
ナノスケール赤外分光技術 AFM-IR の概要 …… 1
ブルカージャパン株式会社　ナノ表面計測事業部　横川　雅俊
トピックス
半導体デバイスの解析における電子エネルギー損失分光法の応用 …… 6
（株）東レリサーチセンター 形態科学研究部　川崎　直彦
新設機器紹介 ～デスクトップX線回折装置MiniFlex600-C～ …… 8
株式会社リガク
新シリーズ
X線光電子分光法入門【1】「表面分析の概観とXPSの立ち位置」 …… 13
九州大学中央分析センター　三浦　好典

Center of Advanced Instrumental Analysis, Kyushu University

分析機器解説シリーズ（139）

ナノスケール赤外分光技術 AFM-IR の概要

ブルカージャパン株式会社 ナノ表面計測事業部　横川　雅俊

1 はじめに

赤外分光法（IR）は、基礎学問領域の研究から産業分野のR&Dに至るまで、幅広い分野における材料の化学特性評価法として最も広く知られている分析手法の1つである。その一方で、従来のバルクIR分光法の空間分解能は、光の波動性からくる回折限界のため、使用する光源・測定法により多少の違いこそあれ、通常3～10 μm程度に制限される。原子間力顕微鏡（AFM）は、片持ちバネ（カンチレバー）の先端に取り付けられた微小な針（探針）を用いてナノスケールのイメージングを行う技術であり、試料表面の形状を高い空間分解能で可視化することが可能である。従来、AFMは探針直下にある微細な構造を可視化することが出来ても、その材料を化学的に同定することは困難とされてきたが、Atomic Force Microscope based InfraRed Spectroscopy（以下AFM-IR, Figure 1）[1]では、AFMとIR分光技術との融合により、数十nmさらには数nmという極めて高い空間分解能で試料表面の赤外分光分析を行い、その化学組成及び構造を明瞭に識別する。ここにおいて、ナノスケールの構造、化学構造、機械特性等を絡めた複合的視野から材料研究を俯瞰することが可能となる。

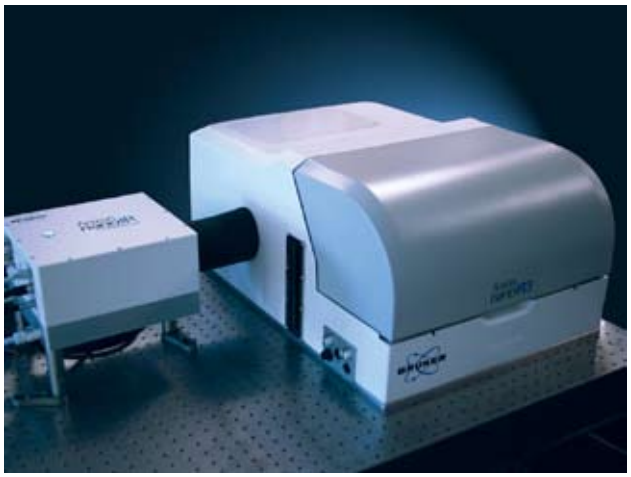


Figure 1. Bruker製AFM-IR装置 nanoIR3の外観

本稿では、こうした新たなナノスケール表面“分光”分析装置AFM-IRの原理とその測定例を解説する。

2 AFM-IRの仕組み

AFM-IRは、光熱変換現象に基づき試料の赤外吸収を熱膨張としてAFMのシステムを用いて検出する。すなわち、赤外光検出器を持たない分光装置という点において従来の顕微赤外分光法とは測定原理が大きく異なる。

赤外波長可変パルスレーザーから照射された赤外光の波数と試料の分子振動周波数とが共鳴する時、その光エネルギーは当該分子に吸収され、その後、基底状態に戻る際に熱として周囲に放出される。この熱により試料は急激に膨張し、試料直上のAFM探針を激しく揺さぶる。この振動を、高さ方向の検出感度に極めて優れたAFMにより直接検出する。その際、カンチレバーの最大振動振幅値（IR-Peak, Figure 2）と最小値との差が、その波数における試料のIR吸光度と比例関係にあることが既に報告されている[2]。

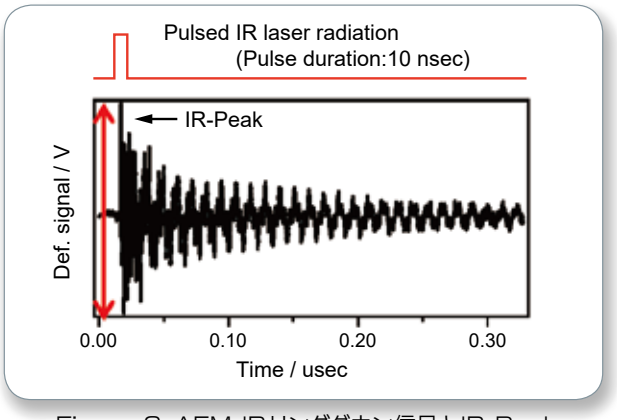


Figure 2. AFM-IRリングダウン信号とIR-Peak

カンチレバーの振動振幅 ∝ 吸光度　　(Eq.1)

ここにおいて、鋭利なAFM探針が、IR吸収のナノ局所場検出器として機能する。また、照射するパルスレーザーの波数を断続的に掃引しながらその振幅値をプロットすることで、従来の赤外吸収スペクトルと極めて相関の高いAFM-IRスペクトルを短時間で取得することが可能である。

AFM-IRでは、IR測定における空間分解能が赤外レーザーのスポットサイズに制限されることがなくなったが、代わりに、AFM探針の先端径（先端曲率半径：10～30nm）や試料の熱伝導度を含む多くの要因によりその分解能が規定される。検出感度に関しては、熱膨張率が高く、熱伝導率が小さな試料ほど強いAFM-IR信号が得られ、検出に優位である。一般に ポリマー＞半導体・無機材料＞金属 の順でAFM-IR信号強度が強く、ポリマー材料の分析に強い手法と言える。また、近年、量子カスケードレーザー（QCL）などパルス繰り返し周波数が高速かつ可変な赤外パルスレーザー光源の使用により、後述するResonance Enhanced modeやTapping AFM-IR modeの利用が可能となり、AFM-IR測定における測定速度と検出感度が大幅に向上している。

3 AFM-IR高感度化の試み：Resonance-enhanced AFM-IRとTapping AFM-IR

3-1. Resonance-enhanced AFM-IR

AFMと赤外波長可変パルスレーザー光源との統合により、光の回折限界を超える高い空間分解能でのIR分光分析が可能となった。この技術の初期構成においては、パラメトリック発振器（Optical Parametric Oscillator: OPO）レーザーが光源として用いられ、およそ10 nsのパルス幅、1.0 kHzの繰り返しパルス速度で試料-探針間にインパルスを誘発する。その衝撃はカンチレバーの振動を引き起こし、接触共振周波数で振動しながら、時間経過に伴い急激に減衰する（リングダウン信号, Figure 2）。この一連の動作を繰り返すことにより、ナノ局所場におけるIRスペクトル測定及びIRマッピングを行っている。こうしたAFM-IRのシグナルを増大させる手法としては、照射レーザーの出力を上げ対象の熱膨張量を稼ぐアプローチが候補となるが、試料への熱ダメージが課題となる。一方、後に開発されたResonance-enhanced AFM-IR mode[3,4] においては、OPOレーザーに換えて、パルス繰り返し周波数が高く、かつ、波長可変であるQCLを赤外光源として用いている。QCLのパルス繰り返し周波数をAFM探針-試料間の接触共振周波数と合致するように調整し、振動の共鳴現象を利用することで、AFM-IRシグナルの著しい増強（1パルスあたりの光エネルギーを変化させることなく、2桁以上のシグナル増強）が得られ、高速・高感度なAFM-IR測定が可能となる。Resonance-enhanced AFM-IR mode における測定時の試料温度変化は小さく、10 mK～5 K程度であることが報告されている[3,4]。また、接触共振周波数は試料表面および内部の粘弾性特性を反映しており、表面化学特性に加え機械特性の同時マッピングも可能である。

3-2. Tapping AFM-IR

これまで紹介してきたAFM-IR測定モードは、試料表面に接触したAFM探針によりIR吸収特性情報を取得するAFM contact modeを基礎とした測定法である。これは、試料が極めて柔らかい或いは流動的でない限り、AFM探針を試料上の特定の位置に固定しIRスペクトルを取得するのに際し問題となることは無い。しかしながら、測定波数を固定した状態でAFM探針を試料表面上で走査するIRイメージングにおいては、Contact modeであるがゆえ、柔らかで動きやすい試料そして吸着性のある試料の測定が困難となる。こうしたAFM-IR技術をより広範な試料群に拡張する、その鍵となったのがAFM tapping mode に基づく新しいIR測定技術、すなわち、Tapping AFM-IR modeの開発である（Figure 3）[5]。Tapping modeでは、探針先端が試料と連続的に接触するのではなく、断続的に表面と接触（タップ）しながらイメージングを行う。これにより、例えば非常に柔らかな試料、そして緩く基板に付着している試料など、様々な試料に対し再現性の高いイメージングが可能となる。通常Tapping modeでは、AFMカンチレバーをそ

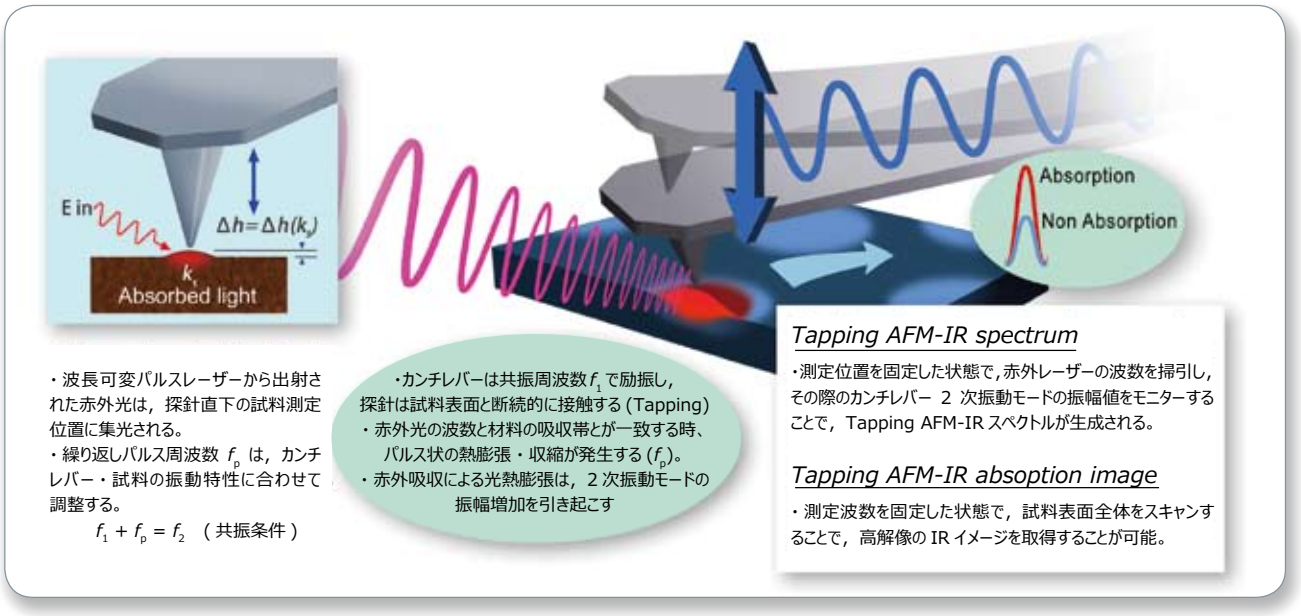


Figure 3. Tapping AFM-IRの原理

の自由共振周波数で励振し、試料表面との接触によってその振動振幅が制限されるまでAFM探針を試料上にアプローチする。この振動振幅を一定に維持した状態で、探針先端を試料表面上で水平方向に走査することにより試料表面のトポグラフィを記録している。Tapping AFM-IRにおいても、通常のTapping mode と同様にしてカンチレバーを自由共振周波数で励振しながら測定を行うが、それに加え、より高い繰り返しパルス周波数で、集光したIRレーザーを試料表面上の分析位置に照射している。その際、カンチレバーの共振周波数に合わせて連続して赤外光をパルス照射した時、最も大きな振動振幅（シグナル）が得られ、その増幅係数は対応するAFMカンチレバーの振動モードのQ値程度となる。Tapping modeを基礎にAFM-IR測定を行うにあたり、カンチレバーの励振にヘテロダイン方式が採用されている。例えば、赤外光パルス繰り返し周波数（f_m）を、AFMカンチレバーの基本振動モードの周波数（自由共振周波数, f_1）と2次固有振動モードの周波数（f_2）との差に設定する (Eq. 2)。すると、Tapping mode での相互作用の非線形性により、ピエゾ素子によるカンチレバー励振周波数と赤外パルス光励起による試料の光熱膨張・収縮の周波数とが混合され、その和周波数としてカンチレバーの2次振動モードが励振される。

（共振条件）　$f_1 + f_m = f_2$　　(Eq. 2)

ここにおいて、カンチレバーの基本モードはタッピング用に、2次モードがIR吸収の検出に用いられ、ロックイン検波により周波数f_2の振幅・位相を抽出することでIR吸収の高感度検出が実現される。このTapping AFM-IR信号は、探針と試料との接触時の局所的なシグナル（試料の光熱膨張等）及びAFM探針の曲率半径にのみ支配されるため、高い空間分解能を獲得している。

3-3. 電場増強効果

装置面及び測定法上の改良に加え、他のAFM-IRのシグナル増強の試みとして、金で被覆したAFM探針を使用することで、lightning rod効果による探針先端部における局所的な電場増強を利用することも可能である。これらの組み合わせにより、厚さ10 nmの試料に対してもAFM-IRスペクトルを取得することが可能である。さらに、金基板上に薄膜サンプルを堆積させた場合、電場の局所的増強がさらに高まり、1 nm以下の薄膜試料までもが測定対象となる。

4 AFM-IRのアプリケーション例

4-1. Tapping AFM-IRによるポリマーアロイの分析

ポリマーブレンド（ポリマーアロイ）は、複数のポリマーを混合することで新たな特性を持たせたポリマー材料を創生するもので、相溶性・非相溶性の成分がその内部においてしばしば空間的な相分離構造を形成する。例えば、Figure 4は、ポリメチルメタクリレート（PMMA）とポリエチルメタクリレート（PEMA）との相分離を示したTapping AFM-IR像とスペクトルであり、波数1,026 cm^{-1} におけるPEMAの特徴的なIR吸収に基づき、PMMAとPEMA間の微細な相分離を明瞭に示している。

ポリマーブレンドの測定例について、より詳細に解説していく。Figure 5(a)は、ポリスチレン（PS）- PMMAブロック共重合体薄膜のAFM Height像を示している。AFM視野内に2つのドメイン構造が存在することは明らかであるが、個々のドメインの化学組成及び構造をAFM Height像のみから判断することは通常容易ではない。Tapping AFM-IR測定においてAFM探針がPMMAドメイン上に位置する時、QCLの出力波数をPMMAの強いIR吸収帯のある1,732 cm^{-1}に設定し、かつ、QCLのパルス繰り返し周波数を用いたカンチレバーの1次、2次振動モードの共振周波数の差と一致させると、Tapping AFM-IR信号強度の増強が得られる。

一方、AFM探針がPSドメイン上に到達すると、Tapping AFM-IR信号強度は以下2つの理由により著しく減衰する。1）PSドメインは、PMMAドメインと比べて波数1,732 cm^{-1}における赤外吸収が小さい。また、2）PSドメインの機械剛性はPMMAドメインと異なるため、カンチレバー共振周波数のシフトを引き起こす。すなわち、1次と2次、2つのカンチレバー振動モード間の共振周波数の差がQCLのパルス繰り返し周波数と一致しなくなり、試料の光熱膨張に由来する信号を2次モードの共振として抽出するのが困難となる。逆に、PSドメインを選択的にマッピングするには、今度はQCLの出力波数をPSの強いIR吸収帯のある1,492 cm^{-1}に変更し、QCLのパルス繰り返し周波数をPSに合わせて再調整した後、イメージングを行う。Figure 5(e)に、波数1,732 cm^{-1}および1,492 cm^{-1}で取得されたTapping AFM-IR像のオーバーレイ図を示す。通常、IRイメージ中のドメイン構造への化学種の割り当てを確認するには、完全なスペクトルの取得が必要となる。Figure 5（b）に示す緑色のTapping AFM-IRスペクトル（Figure 5（d）、（e）上の緑色のドメイン上で取得）はバルクPMMAのスペクトルと一致し、赤色のスペクトル（Figure 5（c）、（e）上の赤色のドメイン上で取得）はバルクPSのスペクトルと良い相関が得られ、Tapping AFM-IRマッピング像において化学種が適切に割り当てられていることを示している。

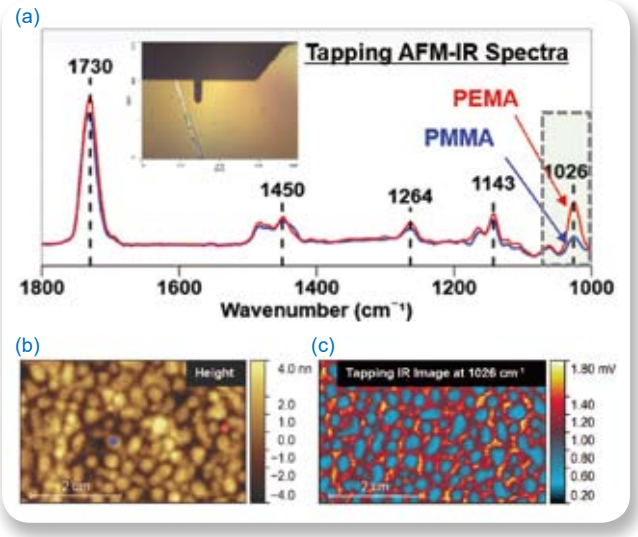


Figure 4. PMMA-PEMAポリマーブレンド試料の分析例。(a) Tapping AFM-IRスペクトル; (b) AFM表面凹凸像, AFM像中の赤・青点は対応する色のスペクトル測定位置を表している; (c) 波数1,026 cm^{-1} におけるTapping AFM-IR像。

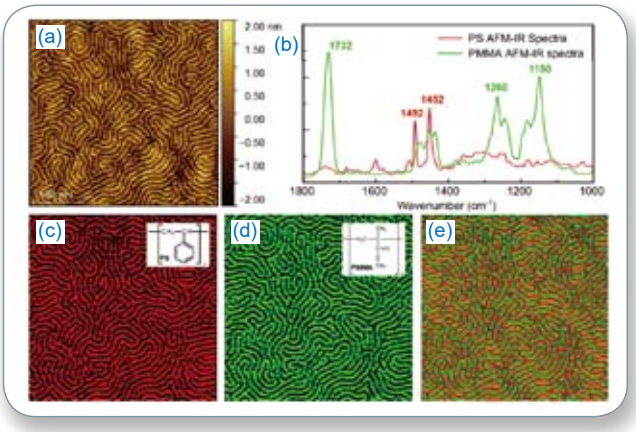


Figure 5. Tapping AFM-IRによるPS-PMMAブロック共重合体の化学特性評価。(a) AFM表面凹凸像; (b) PSとPMMAのTapping AFM-IRスペクトル; (c-e) Tapping AFM-IR 像：(c) PS@1,492 cm^{-1}, (d) PMMA@1,732 cm^{-1}, (e) merge image.

4-2. 多層フィルムの分析

多層フィルムは、酸化防止や紫外線遮断、防湿性など様々な機能を持つ薄膜を層状に加工し一枚の高機能・多機能フィルムとしたものであり、多くの工業製品、特に包装材として重要な材料である。成膜・積層技術の進歩に伴い構成層数の増加及びその薄層化が進み、そうした微細構造の機械的・化学的特性評価に対するニーズが高まりつつある。FT-IR分光法は、多層フィルム断面の特性評価に広く使用され、個々のポリマー層の化学的性質に関する情報を与えるが、それらは少なくとも数μmの厚さである。FT-IRの回折限界を超える膜厚の構成層を分析するには、分析に不要なフィルムを予め剥離する必要があった。AFM-IRでは、こうした障害を克服し、真のナノスケール化学構造評価を実現する。

AFM-IRで多層フィルムをリバースエンジニアリングするには、検体をミクロトームで切断し多層フィルム断面を露出させ、その断面切片を硫化亜鉛（ZnS）のような赤外光に

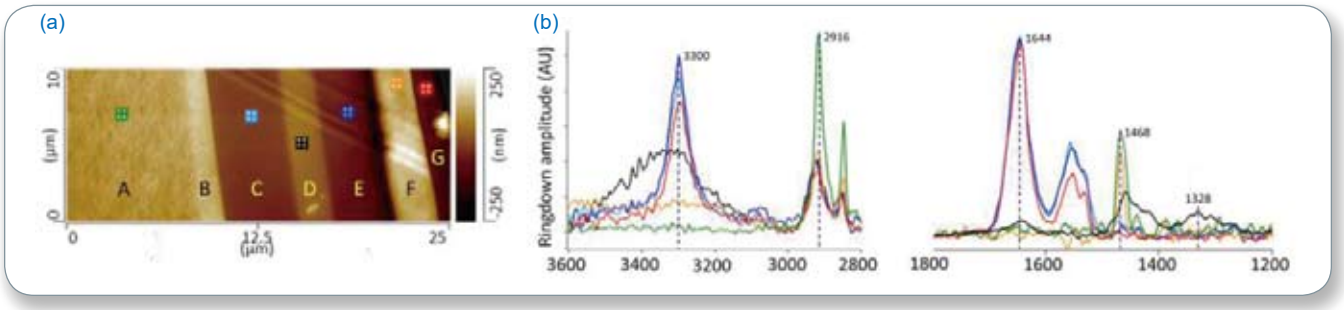


Figure 6. 多層フィルムのAFM-IR分析。多層フィルムの断面AFM (Height) 像 (a) とAFM-IRスペクトル (b)。AFM像中のマーカーは, それぞれ対応する色のスペクトル測定位置を表している。AFM像中のC, E, G層から取得したスペクトルはポリアミドと一致し, 本フィルムのバリア層と考えられるD層は, そのスペクトルからEthylene-vinylalcohol copolymer (EVOH) 層であると分かる。

対して透明な基板上に設置し、測定試料とする。Figure 6はそのAFM Height像を示しており、図中の色付きのマーカーは対応する色のAFM-IRスペクトルの測定位置を示している。本試料においては、構成層がそれぞれポリエチレンとポリアミドであることが正しく分析されている。また、フィルム間の接合に用いる接着剤層（Tie layer：通常500 nm以下の厚さ）など、従来のFT-IR分光法では分析することの出来なかった層間の境界領域からの化学構造情報についても詳細に分析することが可能である。

4-3. 単分子層試料からみるAFM-IRの検出感度と空間分解能

Figure 7は、金基板上にチオール基を介して形成したポリエチレングリコール（PEG）の単分子層アイランドのAFM Height 像と、波数1,340 cm^{-1}におけるAFM-IR Absorption 像を示している。AFM像では、PEGが形成する島状構造の厚さが4 nm程度であることを示しており、$-CH_2-$ 基の面外変角振動に帰属される波数1,340 cm^{-1}のAbsorption像におけるシグナルの分布と良い一致を示している。このように、大きさにして25 × 25 nm^2ほどの微細なPEG単分子層構造であったとしても、AFM-IR Absorption 像中で容易に可視化される。

Figure 8は、高度好塩菌より単離した生体膜（通称紫膜、膜厚5 nm程）を金基板上に展開した試料のTapping AFM-IR absorption 像とスペクトルを示している。Absorption像では、Amide I バンドと呼ばれるペプチド結合由来の吸収（波数1,660 cm^{-1}）を分析している。その結果、紫膜中の膜タンパク質バクテリオロドプシンが二次元結晶状に凝集しドメイン構造を形成している領域がAbsorption像において明瞭に確認される。さらに、図中の黄破線における赤外吸収強度のプロファイルから、本測定における単分子層検出感度、かつ、約4 nmのIR空間分解能の実現が示された。

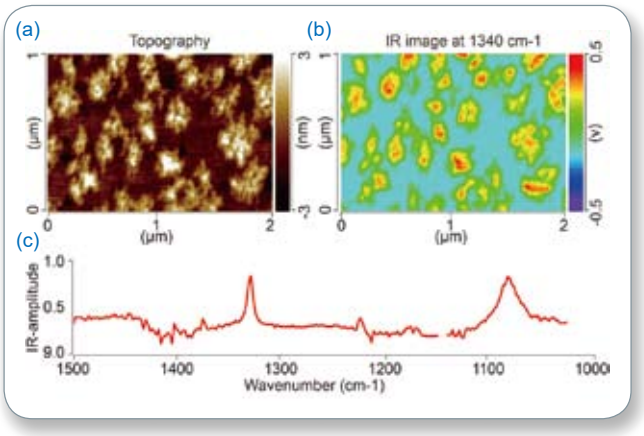


Figure 7. 金基板上のPEG単分子層のAFM-IR分析。(a) AFM表面凹凸像; (b) 波数1,340 cm^{-1} におけるAFM-IR像; (c) PEG島状構造上のAFM-IRスペクトル。

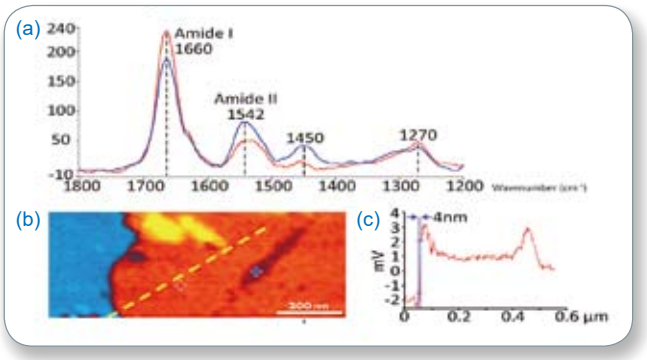


Figure 8. 金基板上に展開した高度好塩菌由来紫膜（厚さ5 nm）のTapping AFM-IR分析。(a) Tapping AFM-IRスペクトル; (b) 波数1,660 cm^{-1} におけるTapping AFM-IR像; (c) AFM-IR像 (b) 中の黄破線上における吸収強度プロファイル。本測定においてIR空間分解能が4 nmより小さいことを示している。

5 おわりに

AFM-IRは、AFMとIR分光技術との融合により、光の回折限界の壁を超え文字通りナノスケールで試料の構造・機械特性・化学構造を同時に特徴づける革新的な技術ある。こうした分析法は他に存在しない。さらに、Tapping AFM-IR技術の登場により、より柔らかなポリマー・生体分子材料も適用可能となり、その応用の幅は計り知れない。本解説では紙面の都合上割愛したが、液中AFM-IR測定や環境制御下における測定、そして、測定原理・特性の全く異なる散乱型SNOMとの複合機も開発されてきている。こうした最新のAFM-IR技術を駆使することで、より広範な材料のナノからの現象理解が加速し、科学技術の発展そしてその実用化に大きく貢献するものと期待される。

* 本解説で示したAFM-IRデータはBruker製（旧Anasys製）AFM-IR装置nanoIRにより取得されたものです。

参考文献

[1] Dazzi A, Prazeres R, Glotin F and Ortega JM, *Opt. Lett.* **30**, 2388-2390 (2005).
[2] Dazzi A and Prater CB, *Chem Rev.*, **117**, 5146-5173 (2017).
[3] Lu F and Belkin MA, *Opt. Express*, **29**, 19942-19947 (2011).
[4] Lu F, Jin M and Belkin MA, *Nat. Photonics*, **8**, 307-312 (2014).
[5] Mathurin J, Pancani E, Deniset-Besseau A, Kjoller K, Prater CB, Gref R and Dazzi A, *Analyst*, **143**, 5940-5949 (2018).

トピックス

半導体デバイスの解析における電子エネルギー損失分光法の応用

（株）東レリサーチセンター 形態科学研究部 川崎　直彦

1 はじめに

STEM（Scanning transmission electron microscope）装置に付属した電子エネルギー損失分光法（EELS：Electron energy-loss spectroscopy）は、試料中で発生した非弾性散乱に起因する、透過電子のエネルギー損失を検出する手法であり、光の吸収分光法とほぼ等価な情報をサブナノメートルの空間分解能で得ることができる。損失エネルギーが数10 eV～2000 eV程度の領域は、X線吸収のエネルギー領域に相当し、試料を構成する原子の内殻準位から非占有準位への電子励起を観測している[1]。スペクトルには元素ごとに吸収端が現れるため、広いエネルギー領域から取得したEELSスペクトルを組成分析のツールとして利用することができる。STEMに付属した組成分析としてより一般的に普及している特性X線エネルギー分散分光法（EDX：Energy dispersive X-ray spectroscopy）では、試料内での入射電子ビームの拡がりに加え、発生した特性X線が電子ビーム照射領域の周囲を二次的に励起する効果に起因して、空間分解能はプローブサイズよりも悪化するが、EELSでは透過電子を検出するために二次励起の効果はなく、組成分析としての空間分解能は一般的にEDXよりも優れている。また、吸収端近傍のスペクトル微細構造は、伝導帯（非占有軌道）の電子状態密度（DOS：density of state）を反映するため、結晶構造を入力とした第一原理バンド計算によって理論スペクトルを求めることもできる。本稿では、これらの利点を積極的に利用して、半導体デバイスの解析にEELSを応用した事例を紹介する。

2 層間絶縁膜のアッシングダメージ層評価

図1は、大規模集積回路（LSI）中のCu配線／SiOC系低誘電率層間絶縁膜（low-k膜）パターンにおいて、図中の赤矢印に沿ってEELSスペクトルを取得し、各元素のピーク積分強度をプロットしたEELS組成プロファイルである。この配線構造は、絶縁膜に溝を形成した後にCuを埋め込んで作られるが、low-k膜に溝を形成するために使用したレジストマスクを剥離するアッシング工程において、low-k膜パターン側壁に組成変化を伴うダメージ層が形成され、誘電率値が上昇することが問題となっている[2]。製造プロセス条件の改善へフィードバックさせるためには、low-k膜パターン側壁の組成変化を高精度で評価する必要があり、数nm以下の高空間分解能で組成分布を見るにはEDXよりもEELSが適している。Cu／low-k膜界面近傍のプロファイルを見ると、low-k膜側壁（distance = 15～20 nm付近）において、O, Siに比べてC強度の増加が緩やかであることから、側壁部にはC量が減少したダメージ層が存在すると考えられる。また、Oプロファイル立ち上がり位置（d = 15nm付近）から、C, O強度が一定となる箇所（d = 20nm付近）までの距離は5 nm程度であり、電子ビーム径やTEM用試料奥行き方向の重なりによる空間分解能の低下を考慮すると、low-k膜側壁ダメージ層の厚さは5 nm以下であると考えられる。

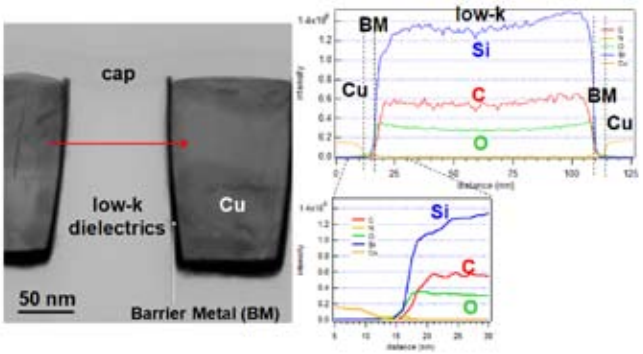


図1. LSIデバイスのCu配線／層間絶縁膜で取得したEELSによる組成プロファイル

3 ゲート絶縁膜／ゲート電極近傍の元素組成評価

MOSFET（Metal oxide semiconductor field effect transistor）は、ゲート電圧によって、ソース・ドレイン間の導通のオン／オフを制御する素子であり、半導体集積回路における基本的な素子構造を持つ。ゲートに電圧を印可する際に半導体基板表面に反転層が形成される電圧として定義される閾値電圧は、ゲート電極材料と半導体の仕事関数差に依存する。閾値電圧に影響を及ぼすのは、ゲート電極においてもゲート絶縁膜との界面近傍のみであるため、界面近傍の元素組成を正確に評価することは、MOSFETの性能を制御する上で重要である。

スケーリング則に基づく微細化によって、従来の平面型に代わり、22 nm世代以降の近年の最先端デバイスでは3次元構造を持つMOSFETが採用されている。図2は、市販デバイスを解体して取り出した3次元 MOSFETにおける断面STEM像、および、図中の赤線に沿ったEELS組成プロファイルである。このような微細な3次元構造における組成分布の評価には、マクロスコピックな手法はもはや適用すること

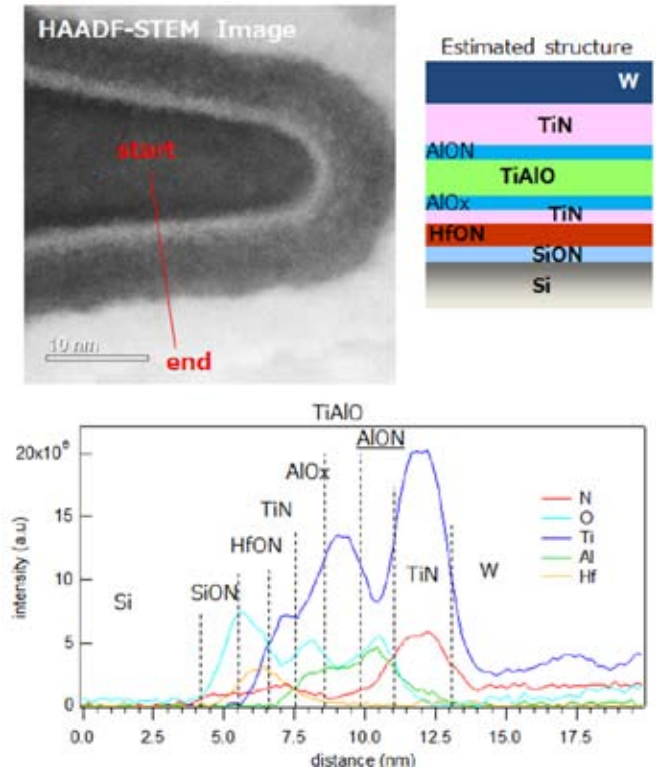


図2. finFETのMOS構造におけるEELS組成プロファイル

ができず、EELSが持つサブナノメートルの空間分解能は必須である。図2の組成プロファイルにより、Si基板上のゲート絶縁膜は、SiON/HfONの2層構造であること、その直上の金属はTiNであることが明らかになった。つまり、この3次元MOSFETの閾値電圧を決定しているのは厚さ1 nmのTiNであると考えられる。3次元MOSFETは、各々の厚さが僅か1 nm程度の複数の層で構成されるが、EELSの空間分解能を利用すれば、その積層構造を詳細に調べることができる。

また、ゲート電極に金属シリサイドを用いるシリサイドゲートでは、不純物を注入するだけで閾値電圧を制御できるという利点を持つ[3]。図3はSbドープNiSi/SiO_2界面近傍で取得したEDXマップおよびEELSスペクトルである[4]。まず、EDXのSbマップより、注入されたSbはNiSi/SiO_2界面近傍に偏析していることがわかる。次に、NiSi/SiO_2界面におけるNi-L EELSスペクトルを見ると、862 eV付近に微細なショルダーが認められるが、NiSi内部のスペクトルではこのショルダー構造は確認されない。Ni-L EELSスペクトル形状はNi-3d非占有軌道の電子状態密度（DOS）を反映しているため、NiSi/SiO_2界面近傍では、Sbの偏析によってNiのDOSが変調された、つまり、Niの結合状態が変化したと考えられる。そこで、偏析領域の結晶構造を仮定し、第一原理バンド計算によるNi-Lスペクトルのシミュレーションを試みた。図3に示すように、NiSiと同一の結晶構造（MnP型構造）において、Siの原子位置をSbに置換した構造を用いると、862 eV付近のショルダーを再現することができた。従って、この試料におけるSbは、NiSi/SiO_2界面においてNiSi側のSiと置換することによって偏析しており、そのNiSb層がゲート電極の閾値電圧を決めていると推察される。以上のように、サブナノメートル領域の組成分析としてだけでなく、スペクトル微細構造の理論計算によって微小領域の詳細な原子配置や結晶構造を解析できるのもEELSの利点である。

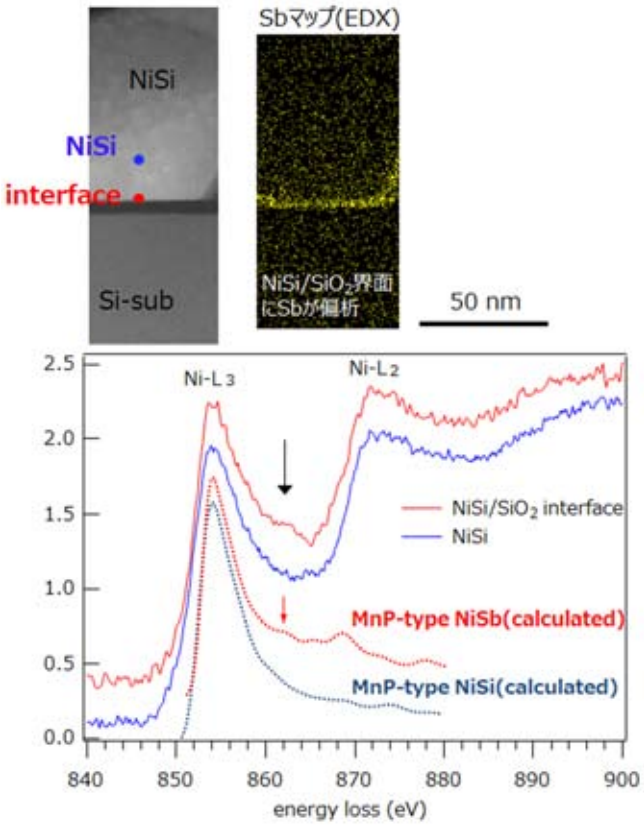


図3. SbドープNiSi/SiO_2界面近傍のEDX組成マップおよびNi-L EELSスペクトル[4]

4 まとめ

本稿では、微細化を続ける半導体デバイスの解析においてEELSが大きな役割を示すことを複数の事例を用いて示した。最先端微細デバイスに対して、サブナノメートルの空間分解能での元素組成分析だけでなく、スペクトル形状から結合状態や原子配置、結晶構造まで考察できるということがEELSの利点である。また、近年では、TEM装置内で試料を加熱あるいは電圧印可できる、その場観察用試料ホルダーが普及している。弊社でも、CoFe/MgO/CoFeの磁気トンネル接合において、加熱による不純物元素の拡散をEELSを用いて評価し、さらに結晶化の挙動や配向性を調べることで、アニールによって磁気特性が変化するメカニズムを確認するデータを得ることに成功した[5]。EELSとその場観察を組み合わせて、デバイスの実環境下での元素組成、結合状態解析を行うことで、ナノメートルオーダーで起こる物理現象の理解が進み、さらに微細化を続ける半導体デバイスの進歩に寄与することが期待される。

[参考文献]
[1] R.F. Egerton, Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York, 1996.
[2] O. Richard, F. Iacopi, H. Bender, G. Beyer, Microelec. Eng. 84 (2007) 517.
[3] W. P. Maszara, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) G550.
[4] N. Kawasaki, N. Sugiyama. Y. Otsuka, H. Hashimoto, H. Kurata, S. Isoda J. Appl. Phys. 109 (2011) 063716.
[5] 清水夕美子,安田光伸, 西村恵, 2019秋 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (2019).

トピックス

デスクトップX線回折装置 ～MiniFlex600-Cの御紹介～

株式会社リガク

1 はじめに

粉末X線回折装置は、非破壊で固体（場合によっては液体も）の内部構造や物性を調べる分析装置として、古くからセラミックスや鉱物などの無機材料から医薬品などの有機材料まで多くの産業・研究分野で幅広く利用されています。本稿では、この度中央分析センターに導入されたデスクトップX線回折装置“MiniFlex600-C”を紹介します。

2 MiniFlex600-Cの特長

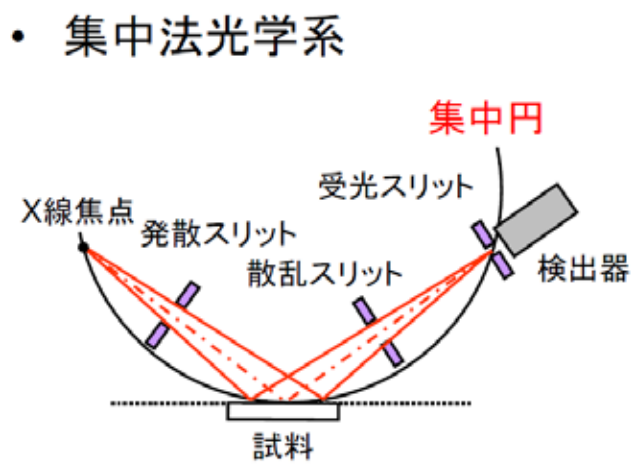
MiniFlex600-Cは、非常にコンパクトな粉末X線回折専用装置です。据置型のX線回折装置と比較して体積1/20、重量1/10でAC100Vのコンセント電源で動作可能です。また、デスクトップタイプでは最高のX線出力600Wを発生しますが、冷却水も本体に内蔵された非常に省スペースな装置です。検出器には高速1次元検出器D/tex Ultra2を標準搭載しており、高速・高強度の測定を実現しています。さらに、充実のアクセサリーを使用することで、様々な産業・研究分野への応用が可能です。ソフトウェアは新開発のSmartLab Studio IIを実装しており、調整・測定・解析・レポートまでX線分析のすべての作業を一つのソフトウェアでサポートします。

2.1 MiniFlex600-Cの性能

MiniFlex600-Cの仕様は下記の通りです。

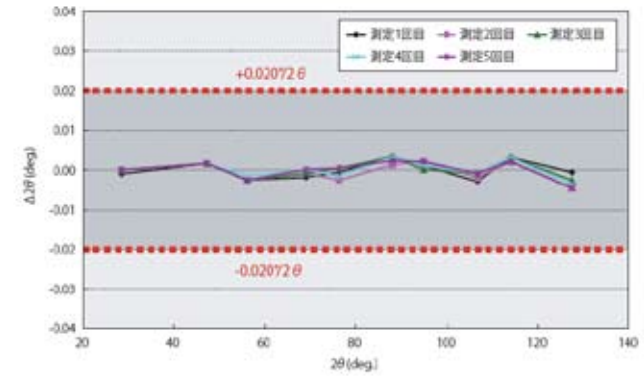
	仕様	
X線発生部	測定モード(光学系)	対称反射型疑似集中法(Bragg-Brentano)専用
	最大定格出力	600W
	定格電圧	20～40kV(1kVステップ)
	定格電流	2～15mA(1mAステップ)
	X線管	Cuターゲット
	焦点サイズ	0.4 mm×8mm
ゴニオメータ部	スキャンモード	2θ/θ　連動
	ゴニオメータ半径	150mm
	2θ可動範囲	-3°～+145°
	最小ステップ角度	0.005°
	DS	連続可変 ,0.625° ,1.25°
	SollerSlit	2.5°
検出器		高速1次元検出器
		D/tex Ultra2
測定・解析		X線分析統合ソフトウェア
		SmartLab Studio II

MiniFlex600-Cに用いられるX線回折装置の光学系は、集中法光学系、厳密には“対称反射型疑似集中法”(Bragg-Brentano)と呼ばれます。この光学系は、分解能と回折強度のバランスがよい光学系であり、粉末試料の定性・定量分析などに主に使用されます。



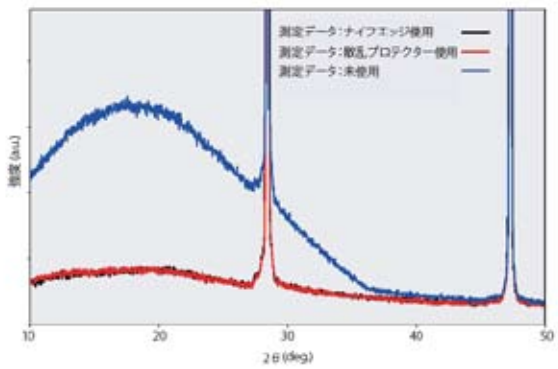
MiniFlex600-Cのゴニオメータは等間隔制御の高精度メカニカルリンク軸とリアルタイム角度補正によって、いつでも最良の角度精度が実現できます。

NIST-SRM640 Si粉末の基準角度に対する再現性



また、ハイブリッド入射スリットと散乱プロテクターによって、低角度から高角度領域までPB比が高く、ブラインドの無い測定が可能です。

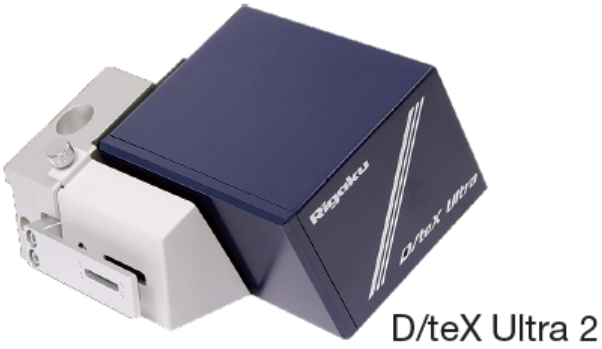
散乱プロテクターの効果（試料：Si粉末）



＊連続可変入射スリット＋固定スリット機能

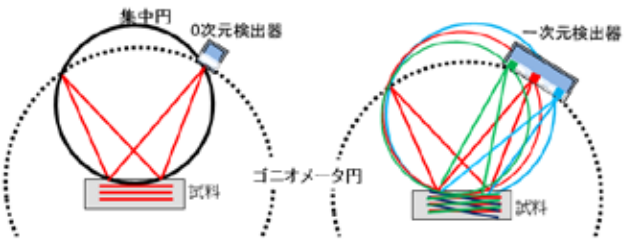
2.2　高速1次元検出器　D/teX Ultra2

計数部として今までX線回折装置に用いられている計数装置は、シンチレーションカウンター(Scintillation Counter: SC）や比例計数管（Proportional Counter : PC）でした。これらは位置分解能を持たないためアナログ0次元検出器（またはポイント型検出器）と呼ばれます。一方、高速・高感度測定の実現のため、半導体の検出素子を１次元または２次元的に多連装した検出器が近年一般的となっています。



半導体素子を用いた１次元検出器D/teX Ultra2は、試料測定時間の大幅短縮・高強度の回折X線データの収集に優れており、多量の試料測定、その場観察（In-situ）測定および微量試料測定に適した検出器と言えます。

図1に、0次元検出器(SC)および１次元検出器（D/teX Ultra2）を用いた、集中法光学系での測定の模式図を示します。図1(a)は従来通りの0次元検出器を用い、集中法光学系で行う測定の模式図である。受光部に幅0.1mm程度のスリットを用い、高分解能測定を実現している。見方を変えれば、0次元検出器の広い素子面の一部だけしか使っていないことになります。これに対し、図1(b)では、多連装された検出素子の各々が、少しずつ回折条件の異なる信号を同時に計数することを表している。この効果のため、図1(a),(b)それぞれの装置構成で2θ/θ測定を行うと、図1(b)の構成であれば、素子の分だけ計数を行ったと同じ効果があるので信号を積算できることになり、結果的に高速測定が行えるのです（図2)。この測定モードを「TDI (Time Delay Integration) モード」と呼びます。ですが、図1(b)で明らかなように、迷光をさえぎる機構が作りにくく、かつ蛍光X線のような指向性のない信号に対しても積算してしまう点に注意が必要です。この蛍光X線の対策として、D/teX Ultra2では、半導体素子のエネルギー分解能の良さを利用し、バックグランドの原因となる蛍光X線を低減させて、P/B比の向上したデータを可能とする、蛍光X線低減モードが備わっています（図3)。



(a)SC　　(b)D/teX Ultra

図1　0次元検出器と1次元検出器の回折測定原理

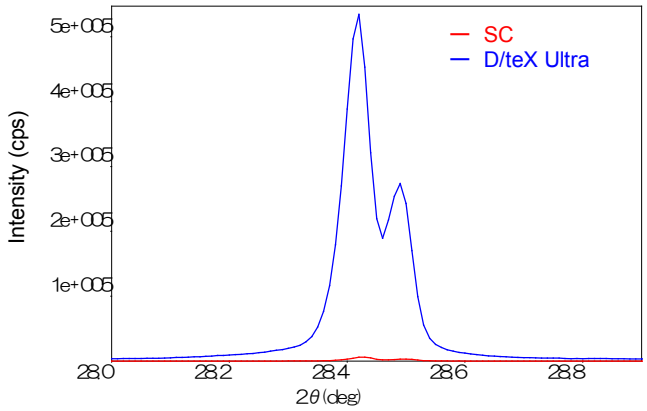


図2　SCとD/teX Ultraの回折線強度比較

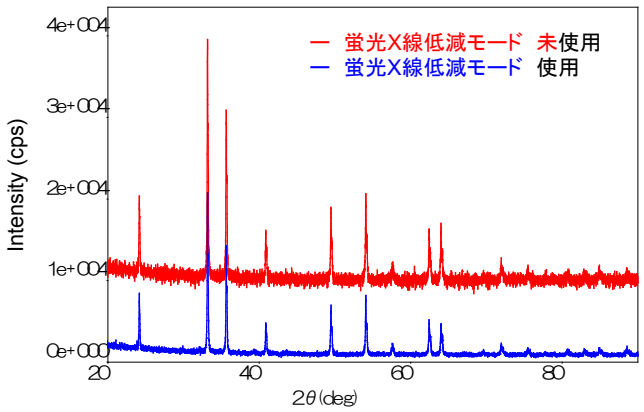


図3　蛍光X線低減モードの効果

2.3　MiniFlex600-Cの拡張性

MiniFlex600-Cではデスクトップ装置ですが、豊富なオプションを有しており、多様な試料測定に対応しています。

※中央分析センター装置には搭載されておりませんが、個別に導入も可能です。

○汎用雰囲気セパレーター

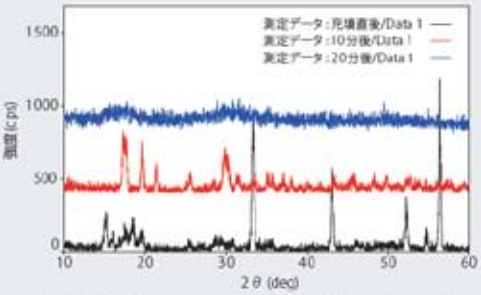
大気と反応するような試料を測定する場合、通常の試料ホルダーでは測定中に結晶構造が変化します。汎用雰囲気セパレーターは測定雰囲気を外部環境から隔離し測定することが可能です。

汎用雰囲気セパレーター

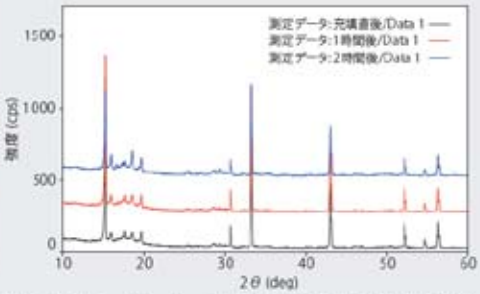
測定例

$FeCl_3$の測定

$FeCl_3$は大気中の湿度により潮解するため、一般的な試料ホルダーに詰めて測定すると、吸湿により結晶構造が変化します。乾燥N_2を充填したグローブボックス内で試料調製し、汎用雰囲気セパレーターで外部雰囲気から隔離することで、数時間後でも結晶構造が変化せずに測定を行うことができます。



一般的な試料ホルダーで測定した場合（短時間で変化）



汎用雰囲気セパレーターで測定した場合（数時間変化なし）

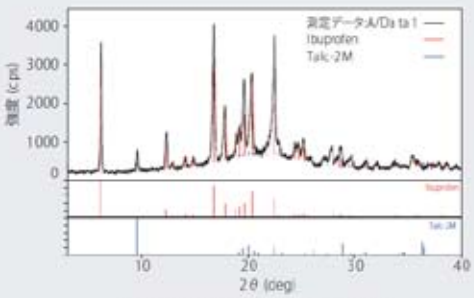
○ブロック試料ホルダー

金属や医薬品錠剤など粉砕が難しいバルク試料の場合、試料の厚みを考慮せず測定を行うと、回折線の角度位置にずれを生じたり、回折線の幅が広がったりするため、誤った評価を行う恐れがあります。ブロック試料ホルダーは簡易にバルク試料の高さ調整を行うことができ、正確な回折測定が可能です。

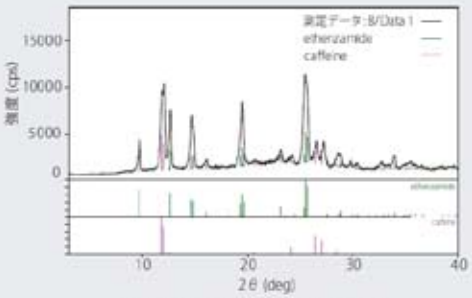
測定例

解熱鎮痛薬の測定

医薬品錠剤は、粉砕に伴う圧力や外部雰囲気により、多形転移など、さまざまな問題を生じるおそれがあります。ブロック試料ホルダーを用いることで、試料を粉砕せず測定を行うことができます。多層構造の解熱鎮痛剤を粉砕せず、両面方向から測定した結果、一方には有効成分であるイブプロフェンが、他方にはエテンザミドが含まれていました。



層状の錠剤のA面を測定した場合



層状の錠剤のB面を測定した場合

○温度調節アタッチメント　BTS150/500

BTS150/500を用いると、温度可変XRD測定を手軽に行うことができます。昇温や降温過程での結晶相転移や脱水による結晶構造変化、格子定数の温度依存性などを確認することが可能です。また、大気・不活性ガス環境下での測定も行えます。

温調アタッチメント

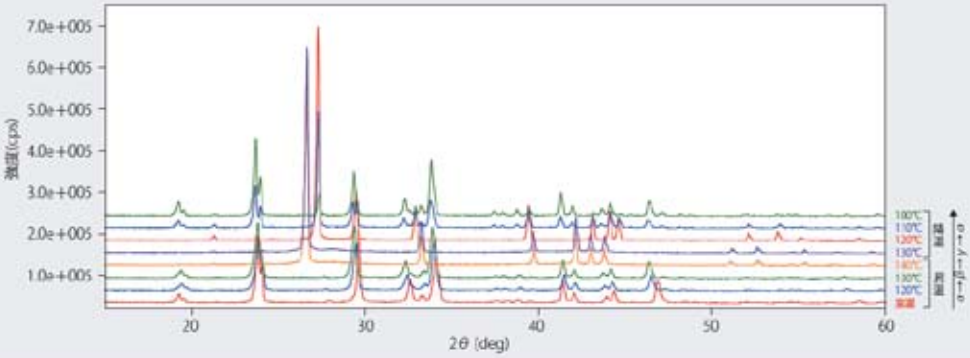
BTS 150/500*

BTS 150は-10～150℃、BTS 500は室温～500℃でのX線回折測定が行えます。

測定例

硝酸カリウム（KNO_3）の相転移

KNO_3は、加熱過程では斜方晶のα型から菱面晶のβ型に転移します。また、冷却過程では中間相のγ型を経て元のα型に戻ります。図は、KNO_3を加熱・冷却過程で測定し得られたデータです。



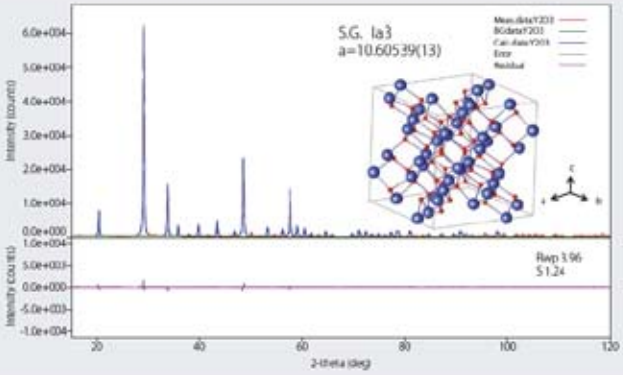
3 アプリケーション紹介（リートベルト解析）

MiniFlex600-Cではデスクトップ装置でありながら、高強度・高精度のデータ取得できるため、リートベルト解析も簡単です。また、複数の結晶相が含まれている場合には、各結晶相の定量値を算出することもできます。

解析例1

Y_2O_3（セラミックス材料）の格子定数算出

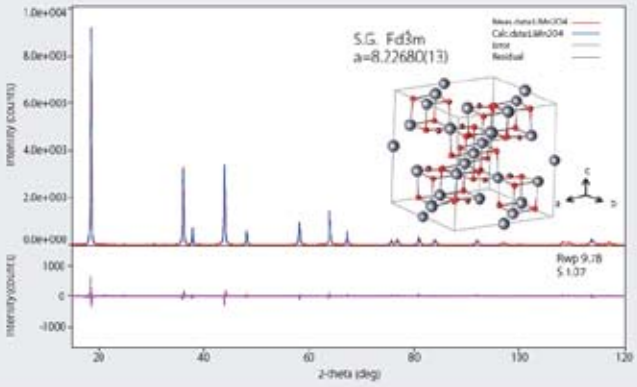
合成したセラミックスの品質管理には、格子定数の評価が必要です。PDXLを用いると定性分析からリートベルト解析まで簡単に実行できるので、格子定数を簡便に算出することができます。



解析例2

$LiMn_2O_4$（リチウムイオン2次電池正極材料）の結晶構造解析

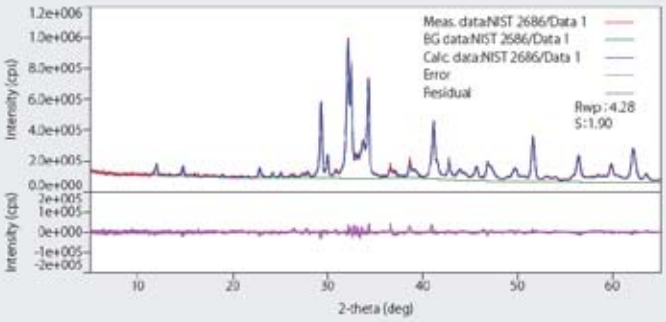
$LiMn_2O_4$は、リチウムイオン2次電池の正極材料としての用途が期待されている材料です。リチウムイオン2次電池としての特性は結晶構造に依存するため、それを把握することは非常に重要です。リートベルト解析を用いて原子位置、席占有率を求めることができます。



解析例3

NIST2686標準試料のリートベルト定量分析

セメントの原料であるクリンカーの組成は、その性質に大きく影響します。そのため、クリンカーの組成を把握することは非常に重要です。リートベルト解析により、検量線を必要とせずに含有成分の定量値を得ることができます。



リートベルト法によるNIST2686標準試料の定量分析結果

Components	Quantitative value (mass%)	Certified value (mass%)
Alite (C3S)	56.7 (4)	58.6 ± 4.0
Belite (C2S)	23.5 (4)	23.3 ± 2.8
Aluminate (C3A)	1.47 (7)	2.3 ± 2.1
Ferrite (C4AF)	14.0 (2)	14.1 ± 1.4
Periclase (MgO)	4.32 (10)	3.3 ± 1.9

括弧は標準偏差を示し、56.7 (4) は56.7±0.4を表しています。

新シリーズ

X線光電子分光法入門【1】「表面分析の概観とXPSの立ち位置」

九州大学中央分析センター　三浦　好典

固体表面上あるいは表面のすぐ内側では、酸化、分子の吸着、分子の拡散、偏析、錆、触媒反応、結晶成長、撥水、などの様々な現象が起こる。また、半導体、薄膜、高分子フィルムなどの先端材料の表面・界面は材料の特性や性能に大きな影響を与える。さらには、表面構造や表面組成の制御技術、メッキによる表面処理技術、などの技術開発においては表面・界面の物性を知らなくてはならない。こういった「表面・界面での現象」や「表面・界面の物性」は、形状観察、組成元素分析、結晶構造解析など様々な側面から種々の測定法を用いて調べることができる（表1、2）。

表1　分析法の略語一覧

略語	元の英語	日本語訳
AES	Auger electron spectroscopy	オージェ電子分光法
LEED	Low energy electron diffraction	低速電子回折法
RHEED	Reflection high energy electron diffraction	反射高速電子線回折法
SEM	Scanning electron microscopy	走査電子顕微鏡
SIMS	Secondary ion mass spectroscopy	二次イオン質量分析法
SPM	Scanning probe microscope	走査型プローブ顕微鏡
TEM	Transmission electron microscopy	透過電子顕微鏡
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	X線光電子分光法
XRF	X-ray fluorescence spectroscopy	蛍光X線分析法

表2　種々の表面分析

分析内容	分析法
形状観察	SEM, TEM
組成元素分析	XPS, AES, SIMS
結晶構造解析	LEED, RHEED
原子配列観察	SPM, TEM

X線光電子分光法（X-ray photoelectron spectroscopy: XPS）は表面・界面を調べるための分析法の一つである。物質の最表面から深さ10nmの間に存在する元素やそれらの濃度、化学結合状態（原子価）の知見を得ることができる。XPSでは試料物質にX線を照射し、光電効果によって物質から放出される電子（これを光電子と呼ぶ）を検出する（表3）。光電子の運動エネルギーは、電子がどの元素のどの電子軌道にいたのかに依存する。光電子の運動エネルギーと電子軌道に関する豊富なデータベースが既に構築されており、運動エネルギーの値から試料物質の組成元素が特定できるのである。また、化学結合にあずかる電子の原子核との結合エネルギーは、化学結合をする相手の原子により少しずつ違ってくる。その微妙な結合エネルギーの違いが、飛び出して来る電子の運動エネルギーに反映されるため、化学結合状態の知見が得られることになる。

XPSと同様に表面の組成元素の情報が得られる分析法として、オージェ電子分光法（Auger electron spectroscopy: AES）と二次イオン質量分析法（Secondary ion mass spectrometry: SIMS）がある（XPSを含めて“表面分析の御三家”と呼ばれることもある）。前者は電子を照射し、試料から飛び出してくる電子（これをオージェ電子と呼ぶ）を検出、後者はイオン（セシウムイオンや酸素イオン）を照射し、試料から飛び出してくるイオンを検出する分析法である。表3にそれぞれの分析法の照射線と検出対象をまとめた。XPSとAESでは電子の運動エネルギーから元素を特定するが、SIMSではイオンの質量から元素や分子を特定する。表3には、その機器の操作の手軽さからよく利用される蛍光X線分析法（X-ray fluorescence spectroscopy: XRF）も含めて比較している。XRFはX線照射により物質から放出されたX線（これを蛍光X線と呼ぶ）を検出して、蛍光X線のエネルギーに基づいて組成元素を調べる分析法である。XRFは、XPS、AES、SIMSとは異なり、最表面から数10μmの間の比較的深い領域までの情報を含むため、一般には表面分析に分類されない。

表3　各種分析法の照射線と検出対象

	XPS	AES	SIMS	XRF
照射線	X線	電子	イオン	X線
検出対象	電子	電子	イオン	X線

表4　各種分析法の特徴

		XPS	AES	SIMS	XRF
測定可能な試料形態		固体	固体	固体	固体,液体
得られる情報		組成元素 結合状態	組成元素	組成元素 化学構造	組成元素
検出不可元素		H, He	H, He	無	H－Na
検出限界濃度		0.1%	0.1%	0.0001%	0.0001%
照射による表面破壊		小	中	大	小
分析領域	平面方向	数10μm～ 数100μm	数10μm～ 数100μm	数10μm～ 数100μm	10mm程度
	深さ方向	10nm	10nm	数nm	数10μm

表4では表3で取り上げた分析法の測定可能な試料形態、得られる情報、検出にかからない元素、検出限界濃度、照射線による試料表面の破壊の程度、分析領域を比較した。表4の上段から説明を加えていこう。

XPS、AES、SIMSの測定は高真空中で行うため、試料は固体の形態のみ測定可能である。XRFでは大気中での測定が可能であるため液体やゲル状の試料も測定できる。AESでは固体試料であってもそれが絶縁物の場合、試料へ照射される電子が試料から放出される電子よりも多いため表面がマイナスに帯電（チャージング）してしまい、正常なスペクトルを得ることができない（チャージング問題）。一方、XPSでも絶縁物のチャージングは起るが（電子放出のためプラスに帯電）、出て行った電子を埋め合わせるために、XPS装置に装備されている中和銃を測定中に作動させて電子を試料に供給し、試料表面を電気的に中性に保つことができる。これにより、チャージングによるXPSシグナルの広幅化やシフトを防ぐことができ、正常なスペクトルを得ることが可能になる。

各測定で得られる主な情報は組成元素だが、SIMSでは有機物の化学構造についての知見が得られることもある。実は、AESでもXPSと同様に結合状態の知見が得られる場合がある。例えばシリコンの結合状態はAESスペクトルの形状から単体と酸化物との区別が可能である。しかしながら、XPSのように多種の元素についての結合状態の情報を得ることは難しい。

XPSとAESの検出できない元素は水素とヘリウムである。XPSではこれら元素からの電子が光電効果によって飛び出してくる確率が非常に小さいため検出できない。また、AESではこれら元素からのオージェ電子は原理的に発生しない。SIMSは水素、ヘリウムを含む全ての元素、加えて同位体元素も検出可能である。XRFではナトリウムよりも原子量が小さいと蛍光X線の発生確率が低下するため検出が困難になる。この困難を克服するため、試料をヘリウム雰囲気中で測定することもある。

さて、SIMSやXRFの検出限界濃度、すなわち感度はXPSやAESと比較して1000倍程度高い。著者はかつて同じ物質をAESとSIMSとの両方で測定し、AESでは全く観測されない不純物由来の炭素がSIMSでははっきり観測される、という経験をした。この時はじめて、SIMSの感度が非常に高いことを実感したため、いまだに強く記憶に残っている。検出感度の高さはSIMSの利点であるが、一方で、同じ元素でも試料の母材の違いで感度が著しく変わってしまうことがあるため（マトリックス効果）、定量的な分析が難しいという不利な点もある。また、^{13}Cと^{12}CHの区別や$^{12}CH_2$と^{13}CHと^{14}Nの区別はどのように判断するのか、という困難もある。それでも、SIMSの感度の良さは魅力的で、例えば、半導体材料に含まれる微量不純物の分析で威力を発揮している。半導体メーカーにとってSIMSデータは不可欠なものとなっている。

照射線による試料表面のダメージは、SIMSでは試料物質を削りながら測定するため必然的に大きい。AESでは酸化物、有機物などの試料が電子照射によって分解することがある。XPSやXRFはX線照射のため試料へのダメージは小さいが、試料によってはX線による酸化還元などの化学変化がまれに起ることがある。測定中はリアルタイムで記録されるスペクトルをモニターしてスペクトル形状が変化しないかどうかを追跡することが必要である。

最後に、分析領域の平面方向に関して。AESやSIMSでは電子やイオンビームの電流密度の調節、電場によるビームの走査によって分析領域を変えることが可能である。XPSではX線のフラックスの径を調節することが出来ないため光電子が分光器に入る手前でスリットを挿入しておいて分析径を調整する。XRFではX線フラックスの径がそのまま分析径に対応する。

一般的に、深さ10nmまでの表面組成元素分析と云えばXPSあるいはAESのどちらかである。XPSとAESは共通した特徴（分析可能元素、検出限界濃度、分析の深さ方向）をもっているが、それぞれの得意不得意があり、それらを理解しておくことはどちらの分析法を選択すれば良いのかを決める際に役に立つ。すなわち、『XPSは、化学結合状態の知見が得られる、チャージングを軽減できるため固体の試料であれば何でも測定できる、という点がAESよりも優れている。AESは電子ビーム径や電子ビームの方向を自在に制御できるため、試料の局所部をピンポイントで狙って測定でき

る、という点がXPSよりも優れている。』。

最近のXPS装置では、15μm程度の分析径の局所分析も、適切な試料を選べば手間暇はかかるが可能である。一方、AESでは多くの化合物のAESスペクトルをデータベース化して、実際に取得したスペクトルと比較することによって結合状態を特定しようという試みがなされている。また、絶縁物でも測定できるように試料に加工を施す工夫も考えられている。例えば、アルミホイルに試料全体を包んで測定するとチャージングが軽減するそうだ。それぞれの不得意分野を克服する方針で装置や解析ソフトの改良・開発が進んでいる。

本稿作成にあたり下記の書籍を参考にした。

参考書籍

[1] John F. Watts and John Wolstenholme, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, WILEY (2003).
[2] John C. Vickerman Ed., Surface Analysis – The Principal Techniques, WILEY (2007).
[3] 日本表面学会編, X線光電子分光法, 丸善 (1998).
[4] 日本表面学会編, オージェ電子分光法, 丸善 (2001).
[5] 吉原一紘, 吉武道子, 表面分析入門, 裳華房 (1997).
[6] 大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘編, 固体表面分析Ⅰ, 講談社サイエンティフィク (1995).
[7] 日本分析化学会編, 表面分析 分析化学実技シリーズ 応用分析編1, 共立出版 (2011).
[8] 日本分析化学会編, 蛍光X線分析 分析化学実技シリーズ 機器分析編6, 共立出版 (2012).

[編集後記]

今回は読みごたえのある内容になっています。「分析機器解説シリーズ」では、従来の顕微IRでの不足する分解能、AFMによる物性評価の弱点がこれらの技術の融合により解決されていることがわかりました。今後もこのような異なる技術の融合による新しい分析法の登場を心待ちにしています。トピックスの東レリサーチセンター様には、中央分析センター主催の第139回分析基礎セミナーでもご協力頂きました。お礼申し上げます。新設機器紹介の装置は伊都キャンパス・中央分析センターに設置されました。どうぞご利用ください。また、今回から始まった新シリーズでは、筑紫キャンパス・中央分析センターの三浦助教が担当します。教科書では学べない内容も出てきますので、今後の展開をご期待ください。併せて装置もご利用ください。(渡辺)

CENTER NEWS 第139号 令和元年12月27日発行

九州大学中央分析センター（筑紫地区）
〒816-8580 福岡県春日市春日公園６丁目１番地
TEL 092-583-7870／FAX 092-593-8421

九州大学中央分析センター伊都分室（伊都地区）
〒819-0395 福岡市西区元岡744番地
TEL 092-802-2857／FAX 092-802-2858

ホームページアドレス http://bunseki.kyushu-u.ac.jp/bunseki/