

微細加工技術とナノ・ミクロ解析装置による研究例

(平成16年11月30日 原稿受付)

物質工学科 若山 登

Research examples using ultra-fine processing technology and nano/micro analysers

by Noboru WAKAYAMA

Abstract

In recent years, the nanotechnology has been in a great interest to apply to wide fields such as a new materials, information technology (IT), and biotechnology in accordance with development of advanced observation techniques. This editing is a report of research examples of research acquired by observation of nanostructure using the advanced observation equipments of the focused ion beam apparatus (FIB), the electron probe micro-analyzer (EPMA), the field emission scanning electron microscope (FE-SEM), and the transmission electron microscope (TEM) of the Center for Instrumental Analysis in Kyushu Institute of Technology.

1. 緒言

平成15年度に結晶方位解析装置 (EBSD: Electron Backscattering Diffraction) を備えた電界放出形走査型電子顕微鏡 (FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope) が九州工業大学機器分析センターに導入されて研究支援設備が益々充実した。既存の透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope)、集束イオンビーム加工観察装置 (FIB: Focused Ion Beam) や周辺機器を組合せて効率的に活用することによって有意義な研究成果が得られることが期待できる。

新材料やデバイス等の研究開発や21世紀最重要テーマとして注目されているナノテクノロジー研究においては、ナノレベルの材料評価解析が必要とされる。それを可能とするのが集束イオンビーム加工観察装置を用いた微細加工技術による試料作製と電子顕微鏡を用いた評価・解析技術である。性能向上が著しい電子顕微鏡は、研究開発の強力なバックアップツールである。

機器分析センターは、各分野の多くの研究に利用されているが、本稿では、ナノ・ミクロ解析装置 (TEM, SEM, EPMA, FIB) を中心としたいくつかの研究について述べる。

2. 試料作製から観察まで

ピンポイントで局所領域の微細加工が可能で加工する素材を選ばない (例外を除く) FIB は、金属、半導体などの無機材料や高分子などの有機材料やそれらの複合材料など様々な材料の TEM/SEM の試料作製に使われている。

ここでは、FIB を使った TEM 用 /SEM 用試料作製の手順と電子顕微鏡観察までの流れを図-1 に示す。同図に従って、以下に説明する。

今回報告する研究の半数は、FIB を使った試料作りである。

2.1 TEM 用薄膜試料の加工

- バルク試料。
- バルク試料から TEM 観察部分を切り出し、研磨、成形する。
FIB 用メッシュに固定可能なサイズ
 $2(w) \times 1.5(h) \times 0.04(t)$ mm
磁性試料は、可能な限り小さくする。
- FIB 用メッシュに接着する様子。

メッシュに接着固定後、チャージアップ防止のためカーボンや白金を蒸着 (20~30nm) する。マニキュアで接着する。磁性試料は、TEM 観察中に飛散する

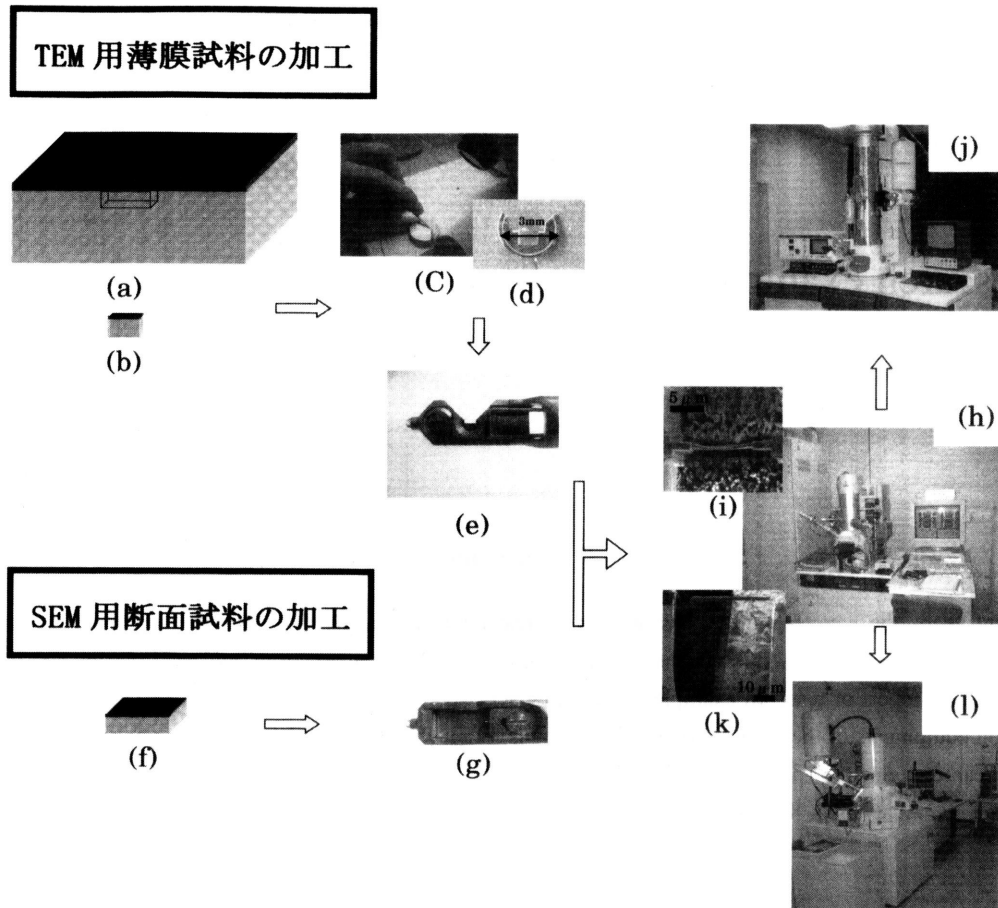


図-1 FIBの試料作製手順と電子顕微鏡観察

ため、強力なエポキシ系の接着剤を用いる。

- (d) 試料をFIB用メッシュに固定
- (e) TEM用FIB加工ホルダにメッシュを取り付けた状態
- (h) 集束イオンビーム加工観察装置
日立製 FB-2000A
- (i) FIBから得られるSIM像、加工後の試料形状である。試料は、有機無機ハイブリッド材料である。中央のもっとも薄い部分（TEM観察領域）で厚さ50nmである。
- (j) 透過型電子顕微鏡 日立製 H-9000NAR

2.2 SEM用断面試料の加工

- (f) 取扱い可能なサイズ
9.5×5×2.4(h) mm
絶縁物試料表面は、蒸着を施す。
- (g) SEM用FIB加工ホルダ
- (h) 集束イオンビーム加工観察装置
日立製 FB-2000A
- (k) FIBから得られるSIM像

発光ダイオード内部の合金層の加工断面

- (l) 電界放出形走査型電子顕微鏡
日本電子製 JSM-7000FSK

3. 応用研究

3.1 SiNx薄膜厚さのTEMとEllipsometryから測定

半導体素子の絶縁膜の一つとしてSiNx薄膜を使用する。絶縁膜に使用する際に膜質と厚さは素子の品質を決定付ける要因である。特徴は、膜厚測定と膜質を加味した測定方法を検討したので、その結果を図-2に示す。膜質評価として非破壊のEllipsometry測定法で評価した例とFIBで試料製作後TEMで測定した例である。SiNx膜厚測定結果、TEM法が若干厚く測定されている。また、TEM観察からSiNxの表面が若干凹凸していることがわかった。膜厚の差はエリプソの測定範囲が30μmで平均を測定しているのに対し、TEMは5μm程度の狭い範囲での測定であるために両者に差がでていられると考えられる（TEM測定が厚く測定されることも予測される）。

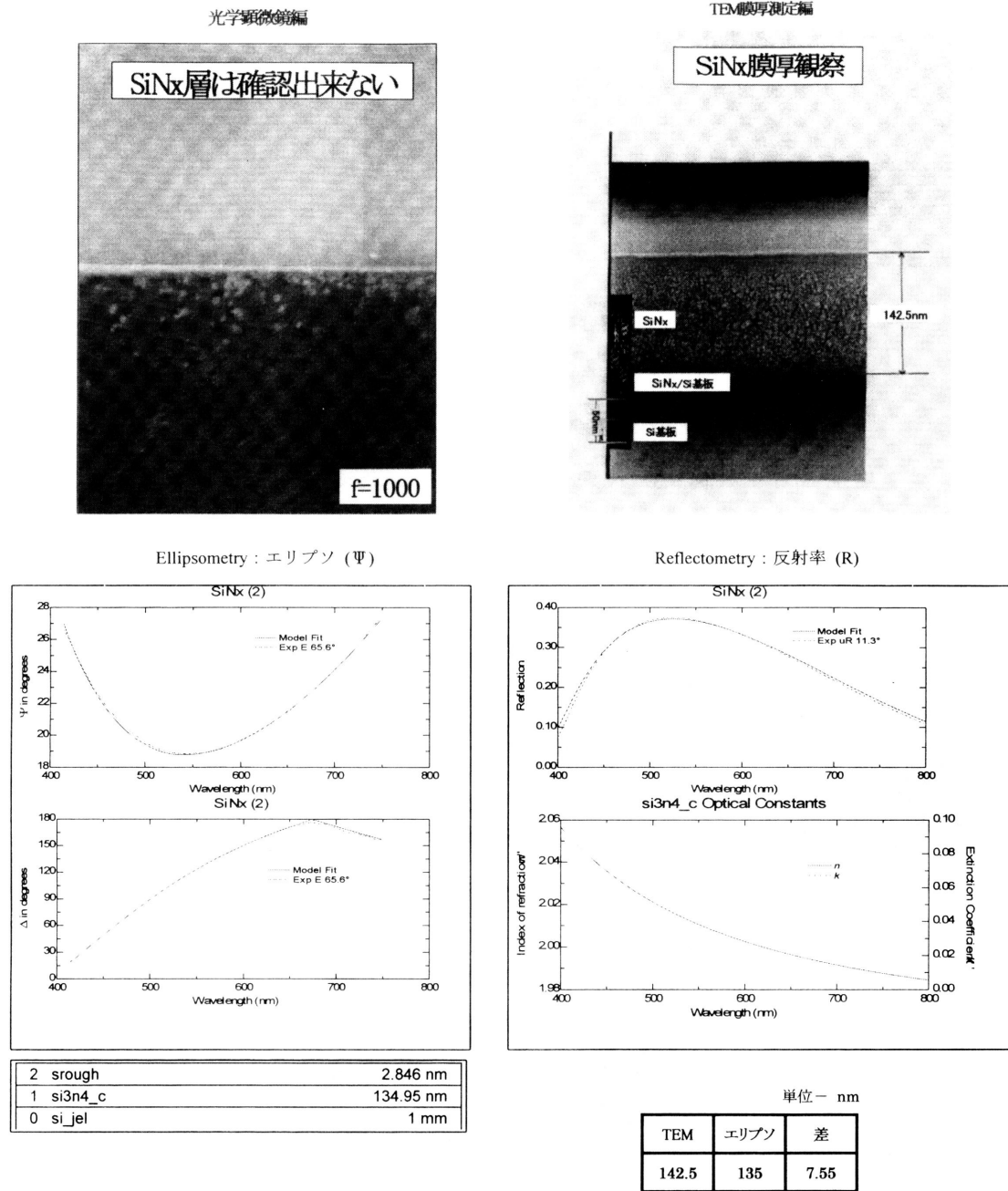


図-2 SiNx 薄膜厚さの TEM と Ellipsometry から測定

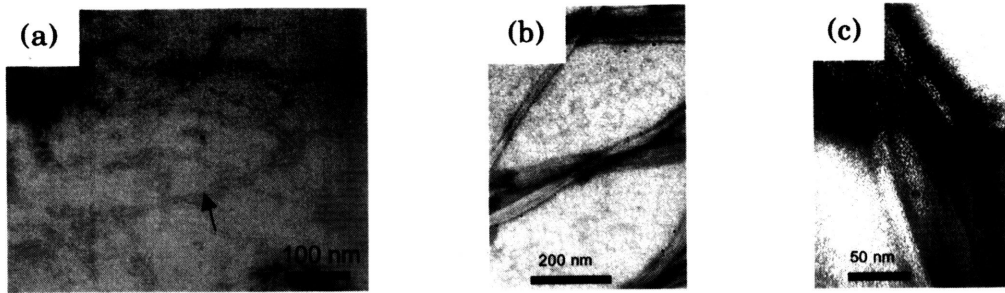
3.2 ペプチドのアミロイド様線維形成

ペプチド / 界面活性剤混合系のアミロイド様線維形態観察を目的した。試料はアラニンリッチペプチド / 陰イオン性界面活性剤混合溶液で、カーボン膜被覆銅グリッド上に固定後、リンタンゲステン酸によるネガティブ染色した。観察試料が生体高分子であるので TEM の加速電圧を 100kV に減速して電子線によるダメージを極力抑えた。タンパク質・ペプチドの会合体形成は、体内に存在する生体高分子、あるいは、神経変性疾患等の原因物質である特定の異常タンパク質でも起こることが知られて

いる。そのため、不溶性のタンパク質やペプチド会合体の形態観察にとって、TEM 観察は必要不可欠である。図-3 の TEM 像は、分光学的手法では解析不能なペプチド / 界面活性剤混合系サンプルによる繊維状会合体を示している。

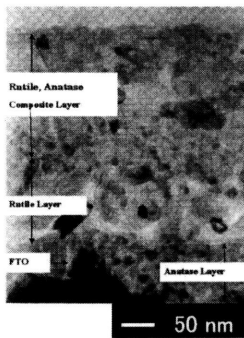
3.3 光触媒や色素増感太陽電池に用いる酸化チタン多孔質膜断面観察

酸化チタン多孔膜の試料は FIB により加工し、TEM の加速電圧は 300kV とした。加速光触媒や色素増感太陽電

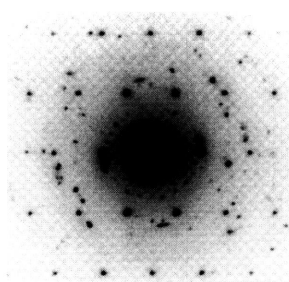


- (a) ペプチド [Ala-Nle-Ala-Lys-Ala-Ala-Ala-Ala-Nle-Ala] / 界面活性剤混合系の TEM 画像
- (b) [Ala-Ala-Ala-Lys-Ala-Ala-Ala-Nle-Ala-Ala] / 界面活性剤混合系の TEM 画像
- (c) [Ala-Ala-Ala-Lys-Ala-Ala-Ala-Nle-Ala-Ala] / 界面活性剤混合系の TEM 画像

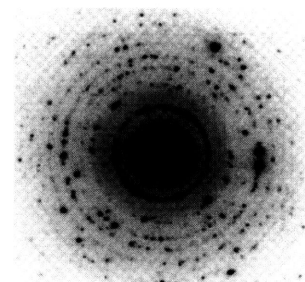
図-3 ペプチドのアミロイド様線維形成



コンポジット膜



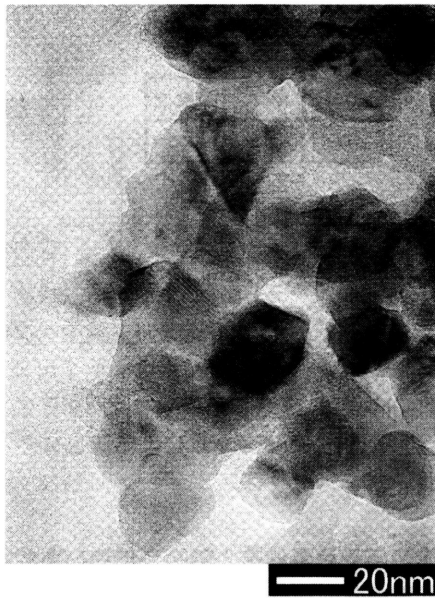
ルチル部分の電子線回折像



アナターゼ部分の電子線回折像

酸化チタン微粒子の HRTEM による観察

アナターゼ酸化チタン微粒子の HRTEM 像



プレート状ルチル酸化チタン微粒子の HRTEM 像



図-4 光触媒や色素増感太陽電池に用いる酸化チタン多孔質膜断面観察

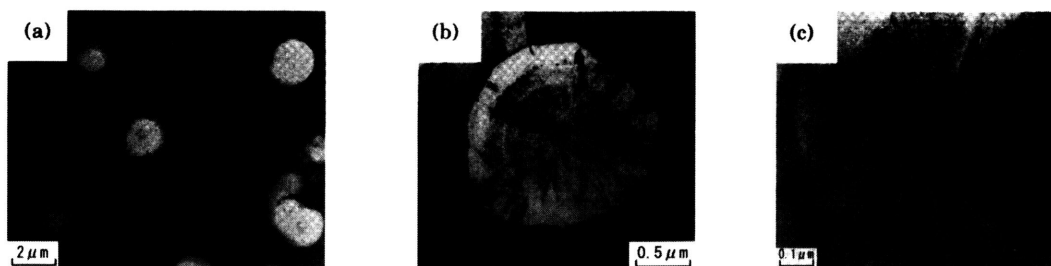


図-5 超急冷 Ni-C 合金中に生成した球状黒鉛の観察 (核の成分: Al, O)

池に用いる TiO₂ 微粒子には、ルチル、アナターゼ、二種の構造の異なる結晶が存在し、これら混合比により、触媒活性を制御することができると考えている。図4の上の断面写真はルチルとアナターゼ微粒子を結合して膜にした場合の TEM 像である。電子線回折像は、ルチル・アナターゼコンジット膜の構成微粒子各部で観測したものである。図-4下の写真は、各構成微粒子の高分解能 (HRTEM) 写真である。

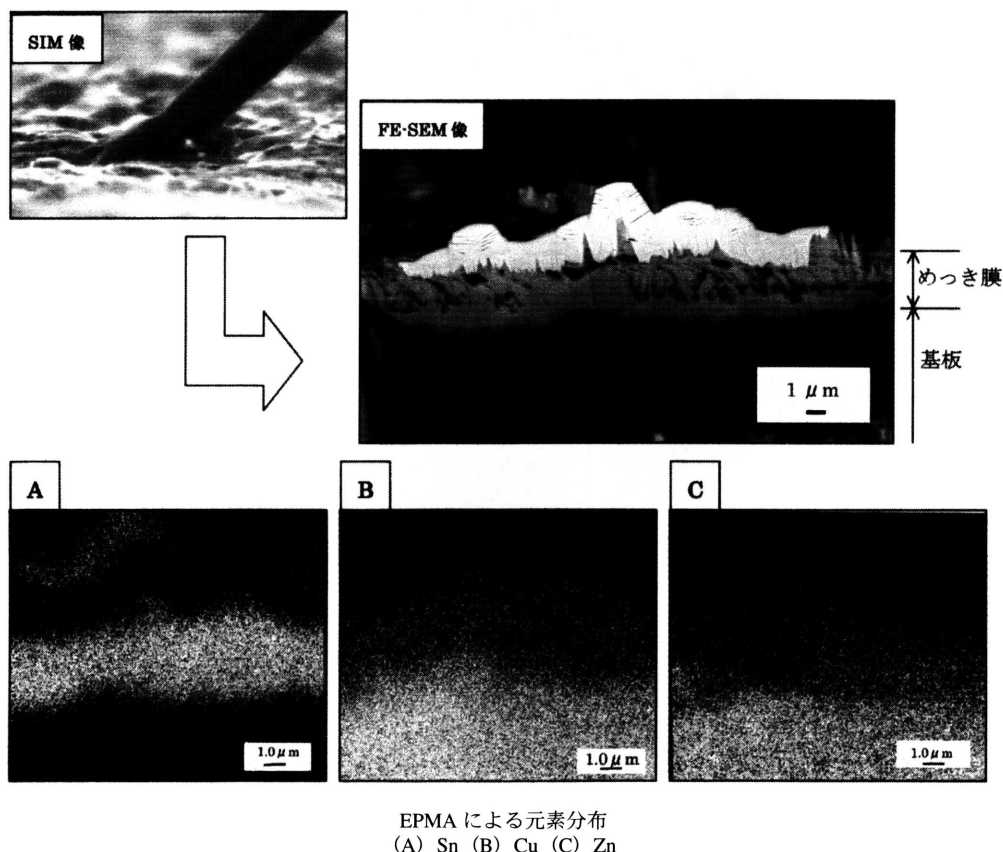
3.4 超急冷 Ni-C 合金中に生成した球状黒鉛の観察

球状黒鉛の生成機構は明らかになっていない。本研究は Ni-C 合金を超急冷という手法により冷却凝固させ、通常の冷却凝固過程に起こる様々な反応や現象を最小限に

抑え、球状黒鉛が生成する場面をダイレクトに観察することを目的とした。TEM 用試料はイオンミリング法により作製した。図-5の写真(a)で示すように、超急冷 Ni-C 合金中には多くの球状黒鉛が生成しているのが観察される。しかも、超急冷下で生成したため、通常の球状黒鉛の十分の一以下の大きさであり、TEM を用いて、多くの球状黒鉛の断面を一度に観察できる (図-5 b, c)。 (c)は(b)の中心部分の拡大写真であるが、球状黒鉛の中心部に異相の核が観察され、不純物から成る異相の核の上に球状黒鉛が不均一核生成していることがわかった。

3.5 ウィスカの成長しためっき膜断面の観察

Sn ウィスカはめっき膜から成長してくると考えられ



EPMA による元素分布
(A) Sn (B) Cu (C) Zn

図-6 ウィスカの成長しためっき膜断面の観察

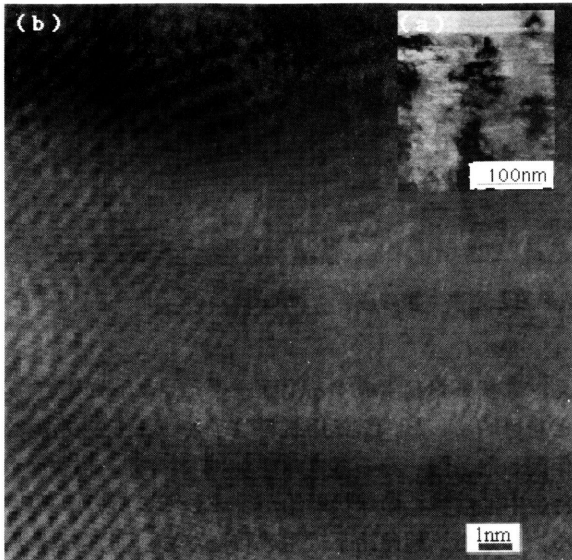
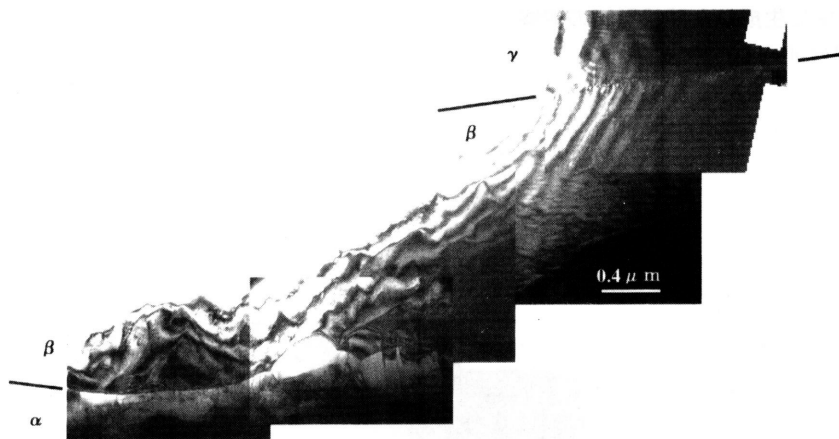


図-7 CoFe/Cu 金属人工格子多層膜の断面観察

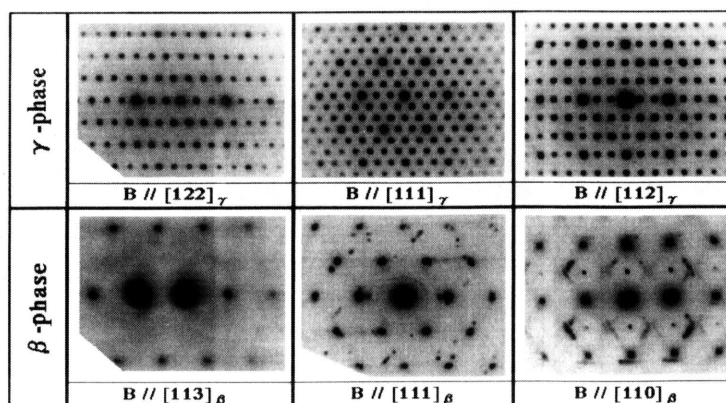
ている。図-6はFIBのSIM像で撮影されたウイスカの根元の部分を断面が出るようにFIBで加工し、その後FE-SEMによって撮影した像を示している。また、EPMAによって得られたSn、CuおよびZnの分布の状況を示している。めっき膜には下地金属の構成元素であるCuおよびZn取り込まれていることがわかる。

3.6 (CoFe)/Cu 金属人工格子多層膜の断面観察

巨大磁気抵抗効果 (GMR 効果) を利用した人工格子多層膜は、近年、高感度磁気ヘッドへの応用が期待されている。試料はFIBを用いて薄膜化後、TEMにより観察した (加速電圧: 300kV)。目的はマグネトロンスパッター法で作製した人工格子多層膜内に柱状晶の発生を確認し、そのナノ構造を調べることである。図-7 (a)は柱状晶の明視野像、図-7 (b)は高分解能像である。(CoFe)合金層とCu層を2nmずつ積層した多層膜であるが、いずれもFCC構造である。成長した一つの柱状晶 (長さ:



(a) α 相と γ 相の間に存在する厚さ $1\mu\text{m}$ の β 相



(b) γ 相と β 相の電子線回折図形

図-8 Cu/Zn 拡散対における β 相存在のTEM解析結果

約100nm、幅約50nm)の中で、(CoFe)合金層とCu層の格子は連続的に繋がっており、あたかも単結晶の様相を呈している。異種金属相におけるこのような格子の連続性が結晶の優先成長をもたらし、結果として強い磁気異方性を示すと考えられる。

3.7 Cu/Zn 反応拡散対内に形成される β 相の存在確認

異種金属で構成される拡散対内に異相界面や中間相が形成される拡散は反応拡散と呼ばれ、反応拡散で形成される中間相は多くの場合、平衡状態図と一致するが、状態図に存在する相が形成されないあるいは状態図に存在しない相が形成されることがある。本研究では出現する相の全てが放物線則に従って成長する比較的単純なCu/Zn 拡散対を用いて、光学顕微鏡では存在が確認できない β 相の有無をTEMで観察した。市販の無酸素銅(99.99%)チップと99.99%のZn塊を $10 \times 10 \times 1 \sim 5$ mmの試片に加工し、接合面を鏡面研磨した。CuとZnの研磨面を張り合わせ、ステンレス製ホルダーで挟みZnの蒸発を防ぐ目的でアルミ фольに包み、375°Cに制御した真空炉で種々の時間、拡散させた。拡散後、拡散方向に研磨し、光学顕微鏡、EPMAにて断面の観察を、FIBおよびイオンミリング装置で薄膜試料を作成し、TEMで観察した。拡散対内にはCu/Zn系状態図に存在する β 、 γ 、 ε 相の内、 γ 相が最も成長し、 ε 相の存在も確認できるが、光学顕微鏡およびEPMAでは β 相の存在は確認できない。TEM観察の結果(図-8)、 β 相は γ 相とほぼ平行にフィルム状に形成されていることが明らかとなった。

4. 結 言

本報告では、機器分析センター・微細構造解析室の微細加工装置および高度観察装置を用いて、マイクロ・ナノ構造解析を行い、これらの結果を述べた。金属材料、電子材料、半導体、生体試料と一部の分野に偏ることなく非常に多岐に亘る研究分野に応用され、着実な成果を挙げていることを示した。さらに、企業からの依頼分析試料も多岐に亘っており、産学連携の機能も十分に果たしている。今後、いっそうの発展が望まれる技術である。

5. 謝 辞

本稿の編集にあたりご指導頂いたマテリアル創成加工学教室恵良秀則助教授に深く感謝いたします。また、貴重な資料(写真、図など)を快くご提供して頂いた生命体工学研究科西野憲和教授・D3桑原順子氏、電気電子工学教室白土竜一助教授、マテリアル創成加工学教室和才京子助手・M2柳園貴志氏・B4中川崇氏、機器分析センター下崎敏唯助教授にお礼を申し上げます。