



ナノスケール組成分布分析のための試料薄片化技術

Sample Thinning Technique for Distribution Analysis of Nanoscale Composition

久保 優吾*
Yugo Kubo

中村 元宣
Motonori Nakamura

半導体エレクトロニクス、情報通信技術など多岐に亘る工業分野において、デバイスや材料の構造微細化が急激に進展している。これに伴い、特性制御のための添加元素に着目した、ナノスケールの二次元分布の可視化技術開発が強く求められている。我々は、電子線マイクロアナリシス (EPMA) において、分析試料を薄片化すると試料内の電子線拡散が抑制でき、分析時の空間分解能が向上することを明らかにしてきた。例えばインジウムガリウムリン (InGaP) の分析では、約100 nmまでの薄片化により分解能を180 nmから40 nmまで向上できる。しかし、試料を薄片化すると分析体積が減少するため、検出感度の低下が避けられない。今回、試料の薄片化に加え厚さを制御することによって、必要な感度を確保した上で十分な分解能を有する分析手法を確立した。

The structural miniaturization of devices and materials has been rapidly advancing in a wide variety of industrial fields such as semiconductor electronics and information technology. This movement has created the need for a technology that visualizes the two-dimensional distribution of added elements at the nanoscale. We found that sample thinning prevents electron beam diffusion in samples and improves the spatial resolution for elemental analysis in electron probe microanalysis (EPMA). More specifically, sample thinning to a thickness of ca. 100 nm improves the resolution from 180 nm to 40 nm for the analysis of indium gallium phosphide (InGaP). However, sample thinning can degrade detection sensitivity due to a reduction in sample volume. To address the dilemma, we have established an analysis method that achieves both the required resolution and sensitivity at the same time by controlling sample thickness.

キーワード：EPMA、sample thinning、spatial resolution、sensitivity

1. 緒言

半導体エレクトロニクス、情報通信技術など多岐に亘る工業分野において、デバイス・材料の微細加工や微細組織形成の技術が急激に進展している。例として、エレクトロニクスにおける半導体のナノスケール多層構造の形成や、情報通信における光ファイバの光導波部への元素部分添加、等が挙げられる。これらの技術が重要なのは、ナノスケールの構造や組成が、製品特性を精密に制御するキーパラメータとなっているためである。これに伴い、高空間分解能・高検出感度での元素分析の重要性が増々高まってきている。

波長分散型X線分光器 (WDX) を搭載した電子線マイクロアナリシス (EPMA) は、工業材料分析・学術研究を問わず活用されている重要な元素分析手法の一つである^{(1)~(3)}。EPMA-WDXの原理を図1 (a) に模式的に示す。細く絞った電子線を分析試料に照射すると、試料内で電子線が拡散しその領域の一部から特性X線が発生する。このX線は分光結晶により波長ごとに分光され、検出される。ここでX線の波長は試料内の元素の種類によって決まるので、定性分析ができる。またX線の強度は元素量に比例するので、標準試料との比較から定量値が得られる。X線を検出する際、図1 (a) に示すように、EPMAの空間分解能は、試料

内の電子線拡散領域の幅で概ね決まる。よって分析試料を (b) のように薄片化すると、拡散領域幅が小さくなり、分解能を向上させることができる^{(4)~(6)}。(b) では、2種類の材料が接合した試料を示している。

我々はこれまでに、電界放射 (FE) 型電子銃を搭載したEPMA-WDXを用いた検討を行い (i) 薄片EPMA法により空間分解能を180 nmから40 nmまで向上できること、(ii) 同じ薄片試料をEPMA-WDXとSTEM-EDX^{*1}で分析し、EPMAがSTEMの約19倍の検出感度を持つことを見出した^{(7),(8)}。しかしながら、薄片化すると試料体積及び

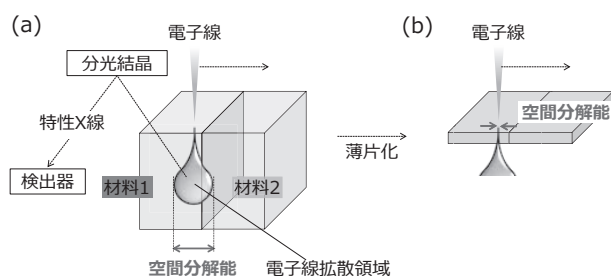


図1 EPMA-WDXの原理及び試料薄片化による空間分解能向上のメカニズム (a)薄片化前 (b)薄片化後

発生する特性X線の強度が減少するため、検出感度の低下が避けられない⁽⁹⁾。そこで本研究では、試料厚さを制御することで、様々な分析要求に対して必要な分解能・感度で元素分析を行える手法の確立を目的に検討を行った。

具体的には異なる厚さに薄片化した分析試料を作製し、EPMA-WDXの分解能及び感度を評価した。更に、EPMA-WDXより汎用的な元素分析手法であるSEM-EDX^{※2}についても、試料薄片化の効果を検証し応用展開を図った。

2. 実験方法

2-1 標準試料

分解能・感度を評価するために用いた標準試料は、ガリウムヒ素 (GaAs) 基板上にインジウムガリウムリン (InGaP) をヘテロエピタキシャル成長させた半導体である (詳細は著者らが報告した文献 (7) を参照)。STEM観察により、InGaP/GaAs界面では原子拡散はあるものの、急峻性は約2 nm以下であることが確認された。後述の通りEPMAの分解能は数十nmのオーダーであり、InGaP/GaAs界面の急峻性の程度より1桁以上大きいので、この試料を分解能評価に用いることができると判断した。

2-2 分析試料の薄片化加工

2-1で説明したInGaP/GaAs標準試料について、集束イオンビーム (マイクロサンプリング法) で厚さ100、130、210、310、430 nmまで加工した。薄片試料の形状を図2に示す。厚さは断面SEM像により確認した。例として430 nmの薄片試料の断面SEM像を図3に示すが、所定の厚みまで薄片化できている。

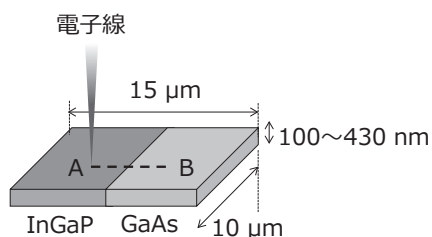


図2 薄片試料の形状

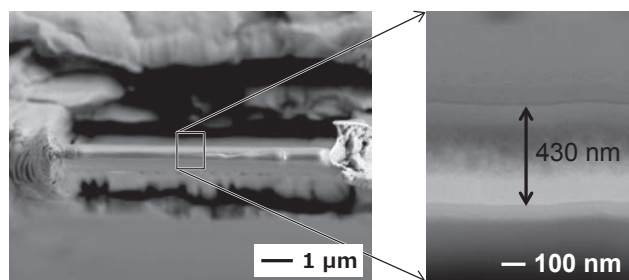


図3 薄片試料の断面SEM像

2-3 分析装置

2-1で記述したヘテロエピタキシャル半導体を用いて、(a) 薄片試料、(b) バルク試料 (薄片化を実施していない) を作製し、FE-EPMA-WDX (日本電子(株)、JXA-8530F) 及びFE-SEM-EDX (Carl Zeiss, Ultra55及びBruker, QuanTax QX200) を用いて分析を行った。分析時の加速電圧はEPMA、SEMいずれの場合も、薄片試料に対しては30 kV、バルク試料に対しては5.5 kV、8 kV、及び10 kVとした。照射電流は、EPMAについては5、20、50、100、200 nA、SEMについては0.73、3.0、10.4 nA (薄片)、0.35、1.5、5.4 nA (バルク、5.5 kV)、0.41、1.7、6.2 nA (バルク、8 kV)、0.45、1.9、6.9 nA (バルク、10 kV) とした。

2-4 空間分解能の評価方法

ここで空間分解能の評価方法を簡単に記述する。まず、図2の点線AB上に電子線を走査させ、Inの特性X線 (In L α) の強度分布を測定した (ライン分析)。電子線がInGaP層からGaAs層に入ると、図4に示すように、In L α の強度は急激に低下する。本研究では、ISOの規格に準拠し、In L α 強度が84%または16%となる位置間の距離を空間分解能として算出した⁽¹⁰⁾。

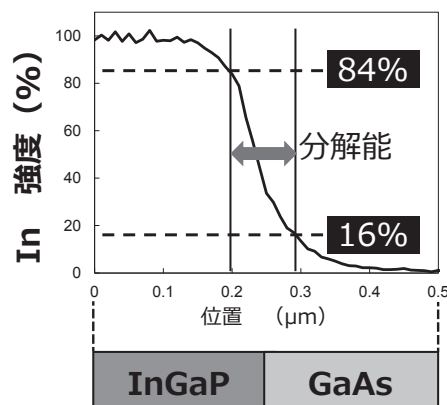


図4 空間分解能の評価方法

2-5 検出感度の評価方法

検出感度の評価方法を述べる。図2の点A (InGaP層) において、エネルギースキャンを実施した (ポイント分析)。図5 (a) はIn L α ピーク周辺のスキャンの例、(b) は(a)の中の点線部を拡大表示したものである。(b)からノイズの大きさNを (1) 式により見積もった。本研究では、JIS規格に準拠し、Nの3倍を質量濃度に換算した値を検出感度として算出した⁽¹¹⁾。

$$N = \left(\sum_{i=1}^n \frac{(Y_i - Y_{ave})^2}{n} \right)^{0.5} \dots\dots\dots (1)$$

n : 図5 (b) 中の測定点の個数
 Y_i : 図5 (b) 中の任意の測定点におけるIn L α 強度
 Y_{ave} : 図5 (b) 中のIn L α 強度の平均値

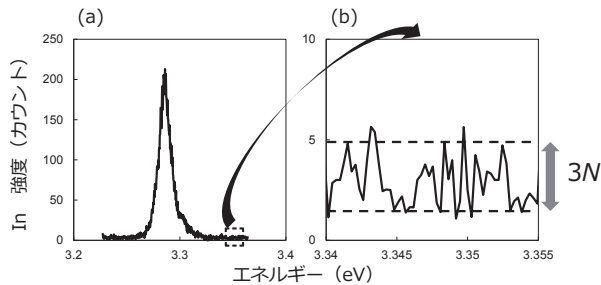


図5 検出感度の評価方法
 (a) In L α ピーク周辺のスキャン (b) (a)の点線部の拡大

3. 結果と考察

3-1 薄片EPMA-WDXの空間分解能と検出感度

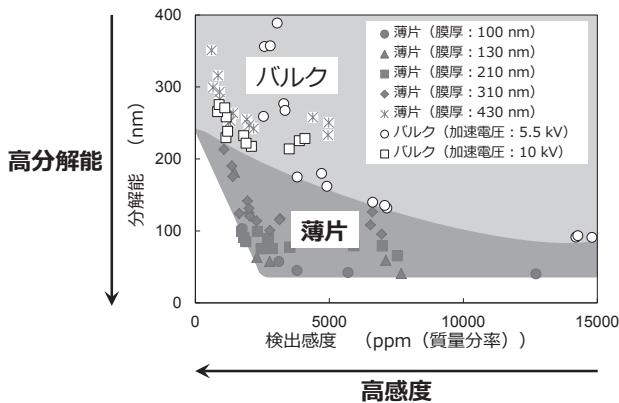


図6 薄片及びバルクEPMA-WDX法の空間分解能と検出感度

図6は、薄片及びバルク試料のEPMA-WDXにおける、空間分解能と検出感度の関係である。ここで分析時の加速電圧は、薄片のEPMA-WDXは全て30 kVとし、バルクのEPMA-WDXは5.5 kVまたは10 kVとした。これは、電子線拡散領域は図1 (a) に示したように液滴状の形状になるので、薄片では加速電圧が高いほど、バルクでは加速電圧が低いほど空間分解能を高くすることができるからである(詳細は文献(7)、(12)を参照)。薄片では、厚さ100、130、210、310、430 nmの全ての試料の分析結果に基づいて評価した分解能と感度をプロットした。この図か

ら、次の4点が明らかになった。

1. 薄片の厚さによって分解能と感度を制御することができる。すなわち薄片の厚みの最適化により、分析の目的に応じた分解能と感度が得られる。
2. 薄片EPMA-WDXによって、バルクEPMA-WDXでは得ることができない、高分解能と高感度を両立した分析が可能である。
3. 薄片EPMA-WDXは、本研究で実施した評価の範囲では、分解能：40～350 nm、感度：13,000～600 ppm(質量分率)と評価される。
4. 厚さ300 nm以上の薄片化は、バルクの分析と同程度の分解能しか得られないため、大きな利点はない。

3-2 薄片SEM-EDXの空間分解能と検出感度

一般的にSEM-EDXは、EPMA-WDXと比較して電子線をより細く絞った条件で分析することが多く、より高い空間分解能が期待できる。これに加えて、より短時間で、簡便に全元素の分析が同時に行えるなど、FE-EPMAにない長所もある。このため、SEM-EDXに関しても試料薄片化の効果を検証しておくことには意義がある。そこで本研究では、バルク及び、厚さ100 nmまで薄片化した試料について、EPMA-WDXと全く同様の方法で分解能・感度の評価を実施した。

図7に、薄片及びバルク試料を対象としたSEM-EDXにおける分解能と感度の関係を示す。比較のため、EPMA-WDXにおける分解能・感度の関係も並べて示す。

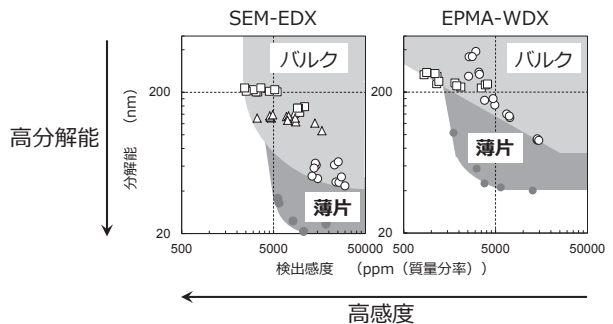


図7 薄片SEM-EDX及びEPMA-WDX法の空間分解能と検出感度

図7より明らかなように、SEM-EDXについても、試料の薄片化により、バルクの分析では得られない分解能・感度を実現できることがわかった。薄片SEM-EDXは、本研究で実施した評価の範囲では、分解能：20～35 nm、感度：19,000～5,600 ppm(質量分率)と評価された。薄片SEM-EDXと薄片EPMA-WDXを比較すると、SEMの方がEPMAに比べて分解能が高い。これは、前述の通り、SEM-EDXの方が電子線径の小さい条件で分析を実施して

いるためと考えられる。一方検出感度に関しては、特性X線の検出原理の全く異なるEDXとWDXを単純に比較することは難しいが、定性的にWDXの方がEDXに比べ優れていることが図7からわかる。これは、WDXの方が照射電流量を高くとれること、バックグラウンドが低いことなどが要因と考えられる。

4. 結 言

薄片EPMA-WDXにおいて、薄片の厚さによって分解能と感度を制御できることがわかった。すなわち薄片化の際の厚み制御により、分析の目的に応じて必要な分解能・感度を得られる目途が立った。また薄片EPMA-WDX及びSEM-EDXの空間分解能及び検出感度を評価した結果、前者は分解能：40～350 nm、感度：13,000～600 ppm（質量分率）、後者は解能：20～35 nm、感度：19,000～5,600 ppm（質量分率）が得られた。いずれの場合においても、試料を薄片化することで、バルクの分析では実現することができない高分解能と高感度を両立できることがわかった。本稿の冒頭で述べたように、ナノスケールの半導体多層膜による発光ダイオードや、光導波部への元素部分添加による高機能光ファイバのほか、トランジスタや集積回路などの半導体素子、ナノスケールの2元系合金からなる触媒など、極めて多岐に亘る工業分野において、デバイス・材料の構造微細化が急激に進展している。これに伴い、デバイス・材料の開発に不可欠な微小部の元素分析においては、ナノスケールの二次元の組成分布を可視化する技術の開発が強く求められている。本稿で述べた薄片EPMA-WDXやSEM-EDXは、これら材料分析の喫緊のニーズに応える手法の一つとして期待される。

用語集

※1 STEM-EDX

走査透過型電子顕微鏡 (STEM) に付属したエネルギー分散型X線検出器 (EDX) のこと。STEMは表面分析手法の中では最高の観察分解能を持つ。

※2 SEM-EDX

走査型電子顕微鏡 (SEM) に付属したエネルギー分散型X線検出器 (EDX) のこと。

参 考 文 献

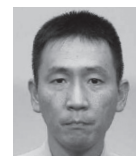
- (1) R. Castaing, Electron probe microanalysis, *Advances in Electronics and Electron Physics* 13, pp.317-386 (1960)
- (2) S. J. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, Second edition, Cambridge University Press, Cambridge (1993)
- (3) J. I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Second edition, Plenum Press, New York (1992)
- (4) J. I. Goldstein, J. I. Heren, D. C. Joy, *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Plenum Publishing Corporation, New York (1979)
- (5) G. W. Lorimer, G. Cliff, J. N. Clark, Determination of the thickness and spatial resolution for the quantitative analysis of thin foils. In: *Developments in Electron Microscopy and Analysis. Proc. Electron Microsc. Anal. Group 75*. pp.153-156. Academic, Bristol, London (1976)
- (6) J. W. Colby, Quantitative microscope analysis of thin insulating films, in: J. B. Newkirk, et al., (Eds.) , *Advances in X-Ray Analysis*, vol. 11, Plenum Press, New York (1968)
- (7) Y. Kubo, K. Hamada, A. Urano, Minimum detection limit and spatial resolution of thin-sample field-emission electron probe microanalysis. *Ultramicroscopy* 135, pp.64-70 (2013)
- (8) 久保優吾、浜田耕太郎、SEIテクニカルレビュー第185号、pp.121-126 (2014)
- (9) Y. Kubo, K. Hamada, Combination of high spatial resolution and low minimum detection limit using thinned specimens in cutting-edge electron probe microanalysis. *Ultramicroscopy* 157, pp.48-56 (2015)
- (10) ISO14594:2003, *Microbeam Analysis — Electron Probe Microanalysis — Guidelines for the Determination of Experimental Parameters for Wavelength Dispersive Spectroscopy*, The International Organization for Standardization, Geneva (2003)
- (11) Japanese Industrial Standards Committee, JIS K0114:2012, *General Rules for Gas Chromatography*, Japanese Standards Association, Tokyo (2012)
- (12) P. Duncumb, P. K. Shields, The present state of quantitative X-ray microanalysis Part 1: physical basis, *British Journal of Applied Physics* 14, pp.617-625 (1963)

執 筆 者

久保 優吾* : 解析技術研究センター 主査



中村 元宣 : 解析技術研究センター グループ長



*主執筆