

表面・微小部の分析技術の最近の 進歩と今後の課題



大阪大学 研究推進部

特任教授 石田 英之

1 はじめに

筆者は(株)東レリサーチセンターに在籍(1978年～2010年)し、設立以来30年以上、研究者・管理者・経営者として、受託分析事業に従事してきた。その間、受託分析事業の要である分析技術の開発を主導・推進する業務にも長らくかかわってきた。受託分析事業を始めた頃から、表面や微小部の分析に対する世の中のニーズや関心が高く、その後の表面・微小部の分析機器の開発と進歩には目覚ましいものがあった。筆者らも、表面・微小部の分析技術の開発と分析支援が事業の大きな部分を占めてきた。背景には、先端デバイスや先端材料などの開発に表面・微小部の分析が重要な役割を果たしてきたことが挙げられる。

現在、さまざまな表面・微小部の分析手法が用いられている。詳細はここでは省略するが、筆者らの最近の成書を参考にして頂きたい[1]。空間分解能が最も高いのは分析電子顕微鏡(AEM)で、表面感度が最も高いのは二次イオン質量分析法(SIMS)である。第1図には、代表的な微小部分析の手法を、感度、空間分解能、化学情報能(化学構造に関する情報提供能)の座標軸で示した。このような視点でみると、対象となる実用的な分析

手法は限られてくることになる。顕微ラマンや顕微FT-IR(Fourier Transform Infrared spectroscopy)は空間分解能はそれほど高くないが化学情報能の優れた分析手法である。TOF-SIMS(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer)が最も有望でバランスの取れた微小部の分析手法であることがわかる。

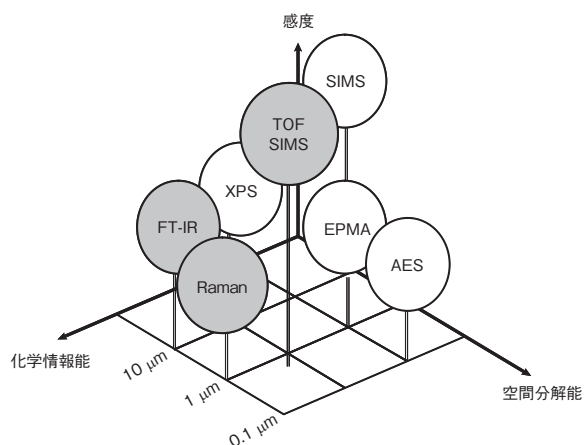
本稿では、空間分解能が大幅に改善され微小部の分析手法として注目されているナノIR(nano Infrared)と有機・高分子材料などの高精度・高感度な深さ方向分析法として注目されているガスクラスターイオンビーム(GCIB)を用いたTOF-SIMSについて紹介したい。

2 ナノ IR

顕微ラマンや顕微FT-IRにおいてはレーザー光(可視光)や赤外光の回折限界のため空間分解能は、それぞれ、 $0.5\ \mu\text{m}$ および $10\ \mu\text{m}$ 前後に制限される。近接場効果を利用すれば光の回折限界以下の空間分解能が得られるためさまざまな試みが行われてきた。

近接場ラマンに関する興味深い研究が多数報告されているが、特殊な物質(共鳴ラマンなど)に関する研究が多く実用レベルでの研究例は極めて少ない。筆者らは、シリコンデバイスの微小領域の応力評価が可能な実用レベルの近接場ラマン装置の開発に成功し[2]、 $100\ \text{nm}$ ($0.1\ \mu\text{m}$)レベルの空間分解能を達成することができたが、デバイスの微細化のレベルには十分に対応できていない。

筆者らは、直径 $7\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ および $15\ \mu\text{m}$ のPET(ポリエチレンテレフタレート)繊維をエポキシ樹脂で包埋(ほうまい)した試料の切片を用いて顕微FT-IRの空間分解能について検討した[3]。FT-IRの結像位置に設置したアパーチャーの孔径(正方形)を絞ることにより、ある程度空間分解能が向上することを確認した。しかしながら、回折限界のためアパーチャーを絞ってもPET繊維のIRスペクトルのみを分離して得ることはできなかった。河田らは、試料上にスリットプローブ(長方形)を設ける方



第1図 表面微小部分析手法の比較

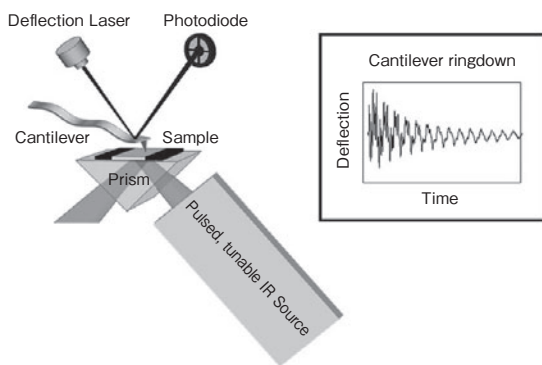
法で近接場顕微FT-IRの基礎的な研究を行っている[4]. 赤外光の回折限界より小さい $2\ \mu\text{m}$ のスリット幅を用いて $1.4\ \mu\text{m}$ の空間分解能が得られている. 近接場効果による空間分解能の向上は実用的に要求されるレベルではなく, 新たな方法によるさらなる空間分解能の向上が望まれていた.

ここで紹介する“ナノIR”は, 従来とはまったく異なった新しい原理に基づいたアプローチを用いている. AFM (原子間力顕微鏡) とIRおよび熱物性を融合した手法で, $100\ \text{nm}$ レベルの空間分解が得られる赤外分光としては画期的な手法である. 第2図にナノIRシステムの原理の概略を示す[5]. 赤外光に対して透明な屈折率の高いプリズム面に試料を密着させ, 波長可変可能(チューナブル)なIRレーザー (パルス幅: ns) を全反射する入射角度でプリズムに入射させる. 入射したレーザー光は全反射する際にプリズム界面で薄膜状の試料側に浸み出す. 照射したIRレーザーの波長領域で試料に吸収がある場合には, 試料の温度が上昇し急激に熱膨張する. 微小表面におけるこのような微小な凹凸の変化にAFMのカンチレバーが敏感に応答する.

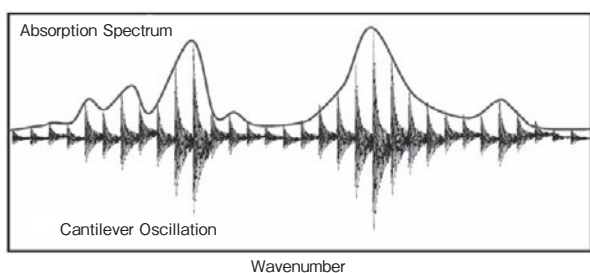
カンチレバーは第2図に示すようにある周期で振幅が減衰していく. 吸収が強い波長領域では, 吸収に比例してカンチレバーの振幅が大きくなる. 第3図にIRレー

ザーの波長を変えながら測定したカンチレバーの振幅の変化の模式図を示す. このようにして, カンチレバーが検出する微小領域の振幅の波数(波長)依存性から微小領域のIRスペクトルを測定することができる. IRレーザーの発振領域の関係でスペクトルの波数範囲は, 現在のところ $1200\ \text{cm}^{-1} \sim 3600\ \text{cm}^{-1}$ である.

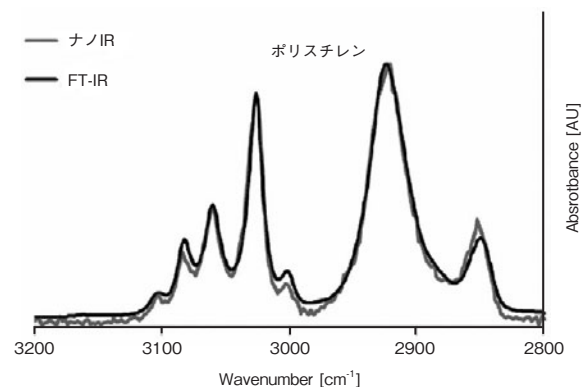
第4図にナノIRシステムで得られたIRスペクトルと通常のFT-IR法で得られたIRスペクトルを比較して示す. ポリスチレンについて, ほぼ遜色のないスペクトルが得られていることがわかる. スペクトル分解能は, 主に赤外レーザーの波数半値幅によって制限され $<16\ \text{cm}^{-1}$ であるが, 微小部のIR分析には十分使えるレベルである. 第5図に積層フィルムの断面の切片を用いて測定したナノIRシステムの空間分解能についての結果を示す[5][6]. 用いた積層フィルムは, PVA (ポリビニルアルコール) とGelatinの2層フィルムである. FT-IRの結果は顕微FT-IRを用いて測定したものであり, 試料を界面に垂直方向に走査しながらPVAとGelatinの吸収強度をプロットしたものである. 2層界面における立ち上がりプロファイルから, 空間分解能は約 $8\ \mu\text{m}$ と見積もることができる. ナノIRシステムでは, 2層界面に垂直方向に試料を走査してカンチレバーの応答を測定した結果である. 界



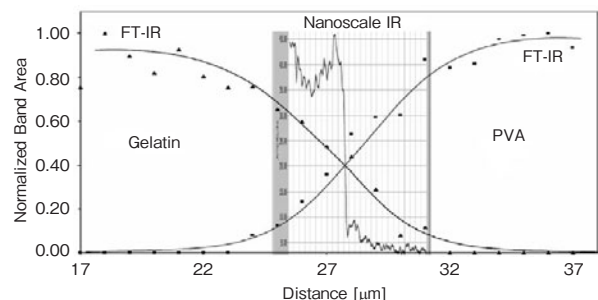
第2図 ナノIRの原理



第3図 カンチレバーの振幅のレーザー発振波数依存性



第4図 ナノIRシステムで得られた赤外スペクトル (FT-IRとの比較)



第5図 ナノIRの空間分解能 (顕微FT-IRとの比較)

面において極めてシャープな立ち上がりを示しており、空間分解能は100 nmのレベルであることが確認される。

ここで紹介したナノIRの現状での問題点は、測定対象試料に制限がある点である。測定原理から、試料には全反射プリズムの平坦面に密着できる薄膜状であることが要求される。微小部のIR解析のニーズのある実際の試料では、薄膜や切片にすることができないものが多い。このような課題を克服するため、全反射法ではなく直接赤外光を照射する反射型のナノIRの研究開発が行われている。早期の実用化を期待したい[7]。

3 深さ方向分析の新展開

深さ方向分析は、先端デバイスや先端材料などの分析において重要な役割を占めている。第1表に深さ方向の分析手法を分析の対象深さおよび得られる情報で分類して示した。深さ方向の元素に関する分析については、AES (Auger Electron Spectroscopy), SIMS, XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) やEPMA (Electron Probe Micro Analyzer) のようにすでに確立された汎用の分析手法があり、半導体デバイスや金属・無機系材料については有効に活用されている。しかしながら、有機系薄膜材料や生物系試料で要求される化学構造に関する深さ方向の分析については、確立された汎用の分析手法は極めて少ない。有機系デバイスなどで要求される極表層 (~100 nm) における深さ方向分析については、今まで、精密斜め切削法 (Gradient Shaving Preparation Method) やC₆₀エッチング法を用いたXPS分析が用いられてきた。前者の方法は、有機・高分子系薄膜をダイヤモンドの切削刃を用いて斜め方向 (傾斜角: ~0.5°) に切削し、切削面をμ-XPS, TOF-SIMSや顕微FT-IRなどで分析する方法である[8]。レジスなど極めて有用な情報が得られているが、物理的な切削が必要であり対象試料が制約される難点があった。後者のC₆₀エッチング法を用いたXPS分析は有機系薄膜試料に有効であるが、エッチングの選

第1表 深さ方向の分析手法-対象深さと得られる情報-

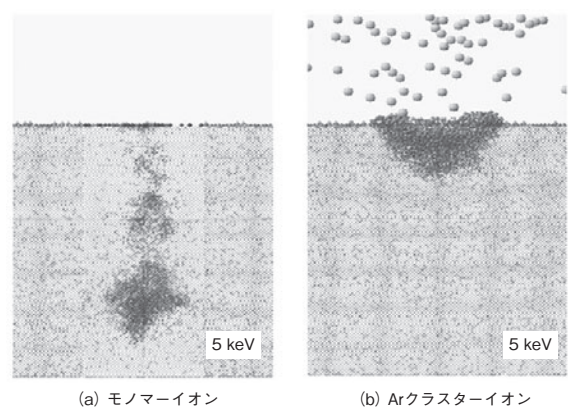
対象深さ(厚さ)	化学構造情報	元素情報
~ 10 nm	XPS (C ₆₀ エッチング) 精密斜め切削法	AES (エッチング) TOF-SIMS, SIMS
~ 100 nm	XPS (C ₆₀ エッチング) 精密斜め切削法	AES, SIMS, (XPS) RBS (非破壊)
~ 1 μm	ATR (角度変化法) 顕微ラマン (斜め研磨法)	SIMS, AES RBS
~ 10 μm	顕微ラマン (切片分析) 顕微赤外分光 (切片分析)	EPMA (断面) 線分析
~ 100 μm	顕微赤外分光 (切片分析) ATR (逐次研磨法)	EPMA (断面) 線分析

択性や分析のスピードなどで難点があった[9]。

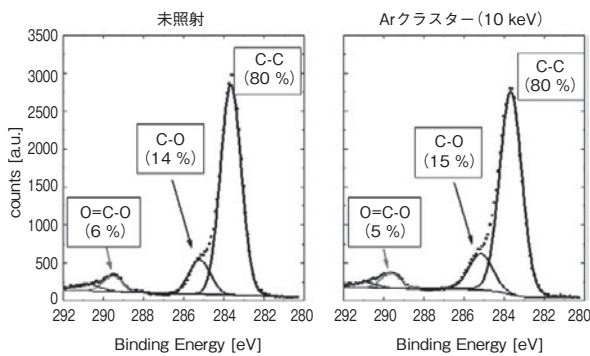
ここで紹介するガスクラスターイオンビームを用いたTOF-SIMS分析は従来の方法に比べ、感度、精度および深さ分解能の点において優れた手法として注目されている。クラスターイオンビームに関する基礎から応用にわたる広い範囲の研究は、山田らを中心に京都大学で進められ日本独自の技術として世界からも注目されている技術である[10]。

一次イオンによるスパッタリングや二次イオンの放出については古くから知られている現象である。第6図に、モノマーおよびクラスターイオンが試料表面に衝突した際のシミュレーションの概略図を示す[11]。モノマーイオンが衝突した場合には第6図 (a)、固体原子と衝突を繰り返しながら (コリジョンカスケード) 基板内に深く侵入する。運動エネルギーをもらった原子は、格子位置から変位したり励起されるため、表面近くの粒子は結合を振り切って飛び出す (スパッタリング)。有機分子の場合にはイオン衝突により分子結合が切れてしまうため、SIMSは主に元素分析手法として用いられてきた。クラスターイオンビームは分子・原子の集合体であるクラスターをイオンとして用いているため、モノマーイオンでは実現できない非常に大きな質量のイオンである。クラスターを構成する原子1個当たりの運動エネルギーが小さくなるため、第6図 (b) に示すようにイオンの侵入する深さは浅くなる。また、多くの原子が同時に衝突し多体衝突が起こり、表面が高密度に励起される。このように、アルゴンクラスターイオンをエッチングに用いれば、試料に大きなダメージを与えることなく極表面を効率良くエッチングすることが可能になる。

Arクラスターイオン照射によるポリカーボネート表面の化学結合状態の変化をXPSで分析した例を、第7図に示す[11]。ポリカーボネートはC₆₀イオンの照射により酸



第6図 モノマーおよびクラスターイオン衝突のMD (Molecular Dynamics Method) シミュレーション

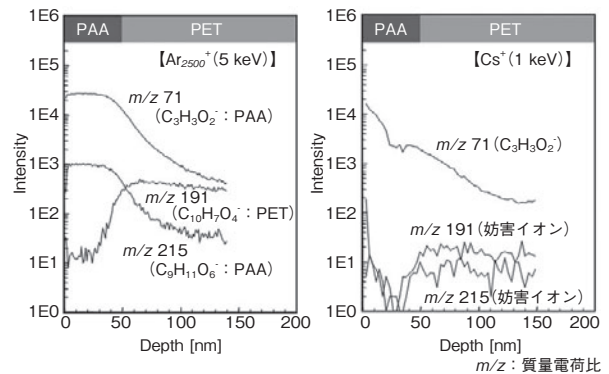


第7図 Arクラスターイオンを照射したポリカーボネート表面のXPSスペクトル

素が選択的にスパッタされ、表面組成が大きく変化することが知られている。10 keVのArクラスターイオンを照射した表面組成のズレは2%以下であり、Arクラスターイオン照射による表面組成の変化はほとんど観測されず、有機・高分子材料の深さ方向分析のスパッタ源として有用であることが確認される。

現在市販されているTOF-SIMS装置では、Arクラスターイオンをスパッタ源に用いTOF-SIMS測定の一二次イオン源には Bi_3^+ イオンが用いられている。ArクラスターイオンをTOF-SIMS測定のトリガーパルスイオンとして用いれば、連続的な測定が可能になるが、Arクラスターイオン数にも分布がありパルス幅が著しく広がり質量分解能が低下するためTOF-SIMSのトリガーパルスとしては現在では使用されていない。松尾らは、Arクラスターイオンを一次イオン（DCビーム）として用いて、二次イオンをパルス化する方法（垂直引出型TOF）で高い質量分解能を達成しており、今後の展開が期待される[11]。

ここでは、Arクラスターイオンをスパッタ源に用い Bi_3^+ を一次イオン源に用いて測定したTOF-SIMSによる深さ方向分析の例を紹介する。最初は、簡単な系としてPAA（ポリアクリル酸）とPETからなる高分子積層膜の深さ方向分析について、本手法の有用性を示す[12]。スパッタリングには、 Ar_{2500}^+ クラスターイオンビーム（5 keV）を用いた。比較のため、一般的なCsイオンビーム（1 keV）をスパッタリングに用いて Bi_3^+ イオンを用いて測定した結果を、併せて第8図に示す。Arクラスターイオンビームでスパッタリングした場合には、PAA成分からのフラグメントイオン（ $^{171}\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^-$ 、 $^{215}\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6^-$ ）およびPET成分からのフラグメントイオン（ $^{191}\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4^-$ ）が積層構造に正確に対応した深さプロファイルを示している。一方、Csイオンビームを用いた場合には、スパッタリングの際のダメージのため積層構造に対応した各成分の深さプロファイルは得られない。ここで示したよう

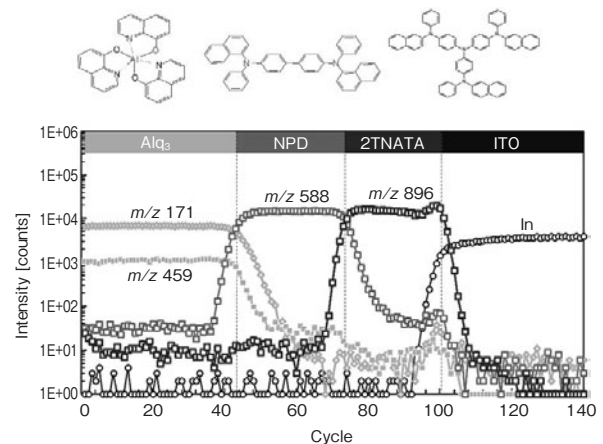


第8図 高分子積層膜の深さ方向分析 (ArクラスターイオンとCsイオンによるスパッタリングの比較)

に、Arクラスターイオンによるエッチングは、高分子積層膜の層構造を反映した深さ方向分析に極めて有用な手法であることがわかる。

本手法の興味深い応用例として、有機多層膜で構成される有機EL（Organic Light Emitting Diode：OLED）素子の深さ方向分析を示す[12]。ここでは、紙面の関係でOLEDの詳しい説明は省略するが、今回分析したOLEDは、第9図に示すように4層で構成されている。

ITO（Indium Tin Oxide）/ガラス基板の上に、正孔注入層（2TNATA（ $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_2$ ：構造図は第9図上右参照）分子量896）、正孔輸送層（NPD（ $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{N}_2$ ：同第9図上中央参照）分子量588）、電子輸送層兼発光層（ Alq_3 （ $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{AlN}_3\text{O}_3$ ：同第9図上左参照）分子量459）の薄膜で積層された有機多層膜である。各層の厚みは、それぞれ、基板/30 nm/40 nm/60 nmである。深さプロファイルには各成分（層）のTOF-SIMSスペクトルから得られる特徴的な分子イオンやフラグメントイオンを用いた



第9図 有機EL（OLED）素子積層膜の深さ方向分析

(Alq₃ : m/z 459, 171, NPD : m/z 588, 2TNATA : m/z 896). 第9図にArクラスターイオンビームをエッチングに用いて測定したOLEDの深さ方向プロファイルを示す。各層を構成する有機成分の分子イオンなどが高感度で観測され、エッチングによるダメージはかなり小さいことがわかる。OLEDの層構造を反映した深さプロファイルを得ることができ、本手法がこのような有機多層膜の深さ方向分析にも極めて有用な手法であることが示される。従来の手法ではこのように安定した高精度の深さプロファイルを得ることはできなかった。

松田・柴森らは、しばしば問題となるOLEDの劣化解析に、本手法を適用して興味深い結果を得ている[12]。OLEDの劣化は、層界面や層内の構造変化などによるものと考えられていたが、有用な分析手法がなく懸案の課題であった。OLEDの劣化品および初期品(Control)についてArクラスターイオンビームを用いて深さ方向分析を行ったところ、劣化品においてはAlq₃層表面近傍で、Alq₃が大きく減少しAl酸化物や炭化水素成分などが検出されている。また、Alq₃の分解物も確認されている。このように、従来不可能であったOLEDのような有機多層膜の深さ方向分析が可能になり、層内および界面における分子レベルでの構造解析が可能になった。有機・高分子系デバイスや先端材料などにおける新しい深さ方向分析手法としての展開が期待される。

ここでは紹介しなかったが、親イオンやフラグメントイオンを用いたTOF-SIMSによる分子イメージングも可能であり、生体高分子や薬物の組織内分解分析などバイオや創薬分野などへの応用も期待されている。松尾らは、Arクラスターイオンビームを用いて、Si基板上に培養したラット3T3細胞の分子イメージングの観察に成功している[13]。

4 今後の課題

表面・微小部分析技術の最近の進歩について、ここでは紙面の関係で、新しい原理に基づくナノIRとArクラスターイオンビームを用いたTOF-SIMSの2手法について紹介した。最初に述べたように、表面・微小部分析にはさまざまな手法が用いられている。表面・微小部分析技術の今後の課題について、私見ではあるが筆者の日頃考えている5つの課題について簡単に紹介したい。

(1) 既存の表面分析手法の空間分解能の向上および高感度化

XPS, AES, SIMSなどに用いられるX線, 電子線, イオン源などの一次ビームのマイクロプローブ化は着実に進歩しており、今後もさらなる空間分解能の向上が期待

される。また、各種検出器および周辺機器の進歩が検出感度のさらなる高感度化をもたらす。

(2) 電子顕微鏡(分析電子顕微鏡)の要素技術の進歩
高解像度(Cs補正), EELS(Electron Energy-Loss Spectroscopy)の高分解能化や3D解析など関連する要素技術の開発により、分析電子顕微鏡の高機能化および高性能化が期待される。

(3) SPM(Scanning Probe Microscope)技術の展開・深化

最表面の単なる形状観察から、表面の物性・元素・構造などの分析・解析への展開・深化が課題である。3次元アトムプローブはその一例である。

(4) ナノ分子分光

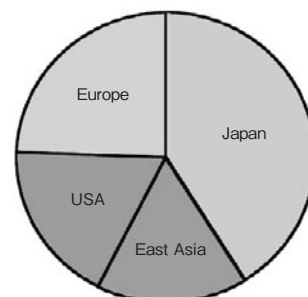
やはり、従来の延長にはないSPM関連技術をベースにしたナノレベルでの分子分光への期待は大きい。

(5) 放射光を用いた分析

実験室レベルでの使用は難しいが、X線の極微小のマイクロビームが得られる究極の方法である。産業利用も年々増加しており、広範な分野での展開が期待されている。

5 おわりに

表面分析装置に関する興味深いデータを紹介したい。第10図に代表的な表面分析装置であるAES, XPS, SIMSの全世界における2005年-2010年における地域・国別出荷(約650台と推定)割合を示す[14]。驚くことに、日本は全世界の4割近い装置を導入していることがわかる。また、大学・研究機関よりも産業界が多いことが他の国と比較した場合に特徴的である。このことは、日本の企業は企業の経済活動の規模や研究開発の規模に比べて、表面分析装置の導入に積極的であること、別の見方をすると分析への投資を重視していることを示している。筆者が専門であったラマン分光装置についても同様な傾向であることをメーカーの方から聞いたことがあ



第10図 代表的な表面分析装置の地域・国別出荷割合

る。

日本の各企業では、これらの分析装置を新製品の研究開発、生産の品質管理や顧客サービスなどに活用していると思われるが、「世界の他の企業に比べてこのような強い分析によるバックアップが日本企業の技術力や競争力の強化にどのように生かされているのであろうか？」と最近考えている。

単に日本人は分析が好きだと言って片づけられる問題ではないと考え、実態などの調査や分析を進めている。

各種デバイスの高精細化や先端材料の高機能化などの進展は必至であり、今後も表面・微小部の分析技術に対する期待は高く、さまざまな視点からのブレークスルーが望まれている。わが国においては、平成16年から先端計測分析技術・機器開発事業が文科省／（独）科学技術振興機構で進められており、世界ナンバーワン・オンリーワンの先端計測分析技術・機器開発が推進されている[15]。日本が競争力のある分析技術・機器をベースにもつくりの分野で大きく飛躍することが期待されている。

参考文献

- [1] 石田英之 他, “表面分析,” (社) 日本分析化学会 (編), 共立出版, 東京, 2011.
- [2] M. Yoshikawa et al., “Stress characterization of Si by near-field Raman microscope using resonant scattering,” *Appl. Spectrosc.* vol.60, no.5, pp.479-482, 2006.
- [3] H. Ishida et al., “Industrial applications of FT-IR, in *Practical Fourier transform infrared spectroscopy: Industrial and laboratory chemical analysis*,” John R. Ferraro, Ed. New York: Academic Press Inc., pp.351-394, 1990.
- [4] 河田聡 他, “スリット・プローブを用いた赤外ニア・フィールド顕微分光法,” *分光研究*, 日本分光学会, 東京, vol.45, no.2, pp.93-99, 2011
- [5] C. Marcott et al., “Infrared stereoscopy with 100nm spatial resolution,” *ナノIR技術紹介セミナー資料*, (株) 日本サーマル・コンサルティング主催, 2012.
- [6] A. J. Sommer et al., “Attenuated total internal reflection infrared mapping microspectroscopy using an imaging microscope,” *Appl. Spectrosc.*, vol.55, issue 3, pp.252-256, 2001.
- [7] 浦山憲雄, (株) 日本サーマル・コンサルティング, 私信.
- [8] Naoto Nagai, “Depth profile analysis by infrared spectroscopy,” *Anal. Sci. Supplement*, vol.17, pp.i671-i674, 2001.
- [9] 萬尚樹, “トップコートレスレジスト撥水添加剤の偏析分析,” *TRCポスターセッション2008*.
- [10] 松尾二郎 他, “クラスターイオンビーム技術の最近の進展,” *表面科学*, vol.31, no.11, pp.564-571, 2010.
- [11] 松尾二郎, “高密度励起ビームによる二次イオン質量分析法の有機・生体材料への新展開,” *応用物理*, 応用物理学会, vol.79, no.4, pp.326-330, 2010.
- [12] 松田和太 他, “ガスクラスターイオン銃搭載TOF-SIMSによる有機物の深さ方向分析,” *The TRC News* 116号, 2013.
- [13] H. Yamada et al., “MeV-Energy probe SIMS imaging of major components in washed and fractured animal cells,” *Sur. Interface Anal.*, vol.43, issue 1-2, pp.363-366, 2011.
- [14] 田沼繁夫, (独) 物質・材料研究機構, 私信.
- [15] 先端計測分析技術・機器開発小委員会報告 (文科省), “我が国の知的創造基盤の強化に向けて - 世界をリードする先端計測分析技術・機器開発体制の構築 -,” 平成22年8月6日.

《プロフィール》

石田 英之 (いしだ ひでゆき)

1967	大阪大学 基礎工学部 卒業
1969	大阪大学大学院 基礎工学研究科 修士課程 修了
1972	大阪大学大学院 基礎工学研究科 博士課程 修了 工学博士
1972	東レ (株) 入社
1978	(株) 東レリサーチセンター設立と同時に出向
1996	取締役
1999	常務取締役 研究部門長
2002	代表取締役副社長 研究部門長
2009	常任顧問
2010-現在	大阪大学 特任教授

主な著書:

- ラマン分光 (学会出版, 1988)
- 固体表面分析 (講談社, 1995)
- 表面分析 (共立出版, 2011)