

## 収差補正電子顕微鏡によるナノ観察最前線

東京工業大学 高柳 邦夫

電子顕微鏡によるナノ物質・構造は、収差補正技術の登場により、全く新しい展開が始まった。収差補正レンズによって電子顕微鏡の分解能が向上し、炭素や酸素などの軽元素を含むナノ構造研究が可能となっている。

収差補正(AbC:AberrationCorrection)をつかった透過型電子顕微鏡法(AbC-TEM)と走査型透過電子顕微鏡(AbC-STEM)が材料観察に利用される。現在までに達成(検証)されている世界最高分解能は 47pm である。この分解能では、水素原子の 1s 軌道の Bohr 半径(53pm)に匹敵する微小な電子プローブをつくりだすことができる。50pm という情報限界を得たことによって、これまでとは違ったナノ構造観察が急速に進展している。

- 1) 50pm 分解能 AbC-STEM : 50pm 分解能が得られると、顕微鏡像の定量解析が可能になる。50pm 分解能では、軽元素の高感度・定量観察が可能。
- 2) 軽元素 AbC-STEM 観察 : ADF(環状暗視野観察法)に加えて、ABF 法(環状明視野観察法)が主要な観察法。リチウムイオンなど軽元素が見える。内部電位の検出も可能。
- 3) ドーパント定量解析 : ADF による結晶観察により、シリコン結晶内の As ドーパントが観察できる。ドーパント分布、数密度、ドーパントクラスターの検出。
- 4) 3次元構造観察 : 焦点面を少しずつ動かして試料断面像を得る。試料の2次元断面像から3次元構造を構成する。
- 5) 軽元素 AbC-TEM 観察 : 結晶中の侵入型原子、イオンなどの直接観察ができる。触媒基板中での不純物イオンの数分布。

リチウムイオン電池、デバイス材料、金チタニア触媒の観察例を示す。50pm 分解能の AbC-STEM や AbC-TEM による界面、非晶質の構造、分子構造観察などのナノテク分野に活用されるであろう。

プローブ顕微鏡による液中原子・分子スケールイメージングおよび  
固液界面評価の最前線

京都大学 山田 啓文

原子間力顕微鏡は、その動作環境や測定試料に対する原理的な制約条件が存在しないという優れた特徴を有しており、溶液環境における AFM による分子分解能構造観察、特に分子レベルで生体試料評価に向けて大きな期待が寄せられている。特に近年、周波数検出方式の原子間力顕微鏡技術 (FM-AFM) の進展は著しく、超高真空環境下における FM-AFM による非破壊での高分解能観察技術は、原子的平坦性を有する試料面に対しては、既に確立されていると言って過言でない。しかしながら、FM-AFM では、高い Q 値をもつカンチレバーの機械共振を利用して、対象原子／分子と AFM 探針間にはたらく短距離相互作用力を周波数変化として高感度に検出していることから、Q 値が著しく低下し、力検出信号感度が大きく劣化する溶液環境下での測定には直ちには応用できなかった。最近、カンチレバー変位検出系の低雑音化、微小振幅 FM 検出が実現したことで、溶液環境での高感度・高分解能 FM-AFM イメージングが達成された。

本稿では、FM-AFM 観察・分析の現状について概説するとともに、溶液環境における FMAFM イメージングの例として、生理環境下でのタンパク質分子や DNA など生体高分子の分子分解能観察結果について紹介する。さらに、最近注目されている、3次元フォースマッピング法による分子レベルの固液界面の水和構造の可視化技術およびその測定結果について述べたい。

## 三次元中エネルギーイオン散乱装置を用いた軽・重元素の分析

理化学研究所 小林 峰

ナノテクノロジーの発展に伴いナノ構造材料の構造解析の重要性が増しているため、三次元中エネルギーイオン散乱 (3D-MEIS) 装置の開発を行い、開発に成功した。

3D-MEIS とは中エネルギー (100 keV 程度) のパルスヘリウムイオンビームを材料に入射させ、材料原子から散乱した粒子を、大面積・大立体角 (例えば 100mm×100mm、0.2 sr) 二次元位置敏感時間分析型検出器にて検出するものである。その際、検出器への散乱粒子の到着時間を分析することによって散乱粒子のエネルギーも知ることができる。位置分解的に二次元、更にエネルギー分析をも行うことから、三次元中エネルギーイオン散乱と呼んでいる。二次元位置分析は、マイクロチャンネルプレート (MCP) 検出器の後段に取り付けられた直行する二本のワイヤにより散乱粒子の位置検出を行う。エネルギー分析は散乱粒子の飛行時間 (TOF) を分析することによって行う。3D-MEIS は周期的原子配列を実空間イメージでとらえることができる。すなわち、結晶性材料から散乱した粒子の二次元ブロッキングパターンを得ることができる。ここで言う、ブロッキングとはエネルギーがそろい平行性もよい入射イオンが材料を構成する原子によって散乱される場合、その散乱軌道上に位置する別の原子に阻まれて、その原子の後方に進入できないという現象であり、円錐状の散乱粒子の影が生じる。

3D-MEIS の特性を評価するために、シリコン上に成長したナノメートル厚のエルビウム珪化物の構造解析を行った。その結果とモンテカルロシミュレーション結果とを比較することによってナノ構造材料の構造解析が確実に行えることがわかった。

また、3D-MEIS 装置の試料と検出器の間に加速場を組み込むことによって材料表面に存在する軽元素 (水素やリチウム) の分析も可能であることがごく最近の研究でわかってきた。この分析の原理は弾性反跳ではなく、イオンビームによる刺激による脱離(イオンビーム刺激脱離) である。そのため、母材をほとんど壊すことなく軽元素を高感度で分析できる。

## デバイス特性ばらつきと三次元アトムプローブ解析

日本電気(株) 最上 徹

大規模集積回路を支える最先端デバイス技術開発においては、デバイス特性ばらつきが大きな課題となってきた。特性ばらつきの内、システムティック特性ばらつきの原因はプロセス依存性であることが報告されている。一方、ランダム特性ばらつきの原因については、チャンネル中の不純物ばらつき、ゲート端のラフネス(ラインエッジラフネス)やチャンネル局所ひずみ等が挙げられているが、三次元解析が必要であることから直接的に原因を解析することが困難であった。

アトムプローブ法は、物質中に含まれる原子の三次元分布解析が可能であり、この手法を用いることで、デバイス特性ばらつきの原因の一つと考えられるチャンネル中の不純物ばらつきを可視化できる可能性がある。しかしながら、従来のアトムプローブ法では電界蒸発による分布解析を行ってきた為、金属試料解析のみに対応していた。シリコンデバイス構造は、通常、金属/絶縁膜/半導体の 3 層構造であり、電界蒸発のみではアトムプローブ法の適用が困難であった。近年、多様な試料が解析できるように、電圧印加とともにレーザーパルス印加を行うことで、金属だけでなく試料にもアトムプローブ法が適用可能となりつつある。

今回の講演では、デバイス特性ばらつきの典型例の紹介と共に、最新の三次元アトムプローブ法を用いてシリコンデバイスを解析した結果について報告する。主な内容としては、レーザーパルス印加により解析した多結晶シリコン膜中の不純物分布やチャンネル中の不純物分布などについて述べる予定である。

## 電子線描画法および自己組織化法を用いた 3Tbit/in<sup>2</sup> 超高密度記録ビット列形成

群馬大学大学院工学研究科 保坂純男

ナノドット形成は、超高密度記録を支える重要な技術の一つである。ここでは、電子線描画法や自己組織化法を用い、3 Tbit/in<sup>2</sup>(ドット径：<10nm、ピッチ：<15nm)を目指した研究についてその最前線の研究状況を述べる。また、これと共に、ナノ構造ではミクロンオーダーの電子状態や磁気状態と異なり特異な現象が起こり、新しいデバイスが誕生する可能性が非常に高い。最後に、ナノメートル領域のパターン形成とそれによるナノサイズ効果について磁気ナノドットの磁気特性に関して述べる。主な内容は、以下の通りである。

### (1) 電子線描画法によるナノパターン形成

電子線描画法では、ナノパターン形成に電界効果電子銃によるガウスビームを用いてナノパターンを形成する。ここでは 10nm 前後のドット径および 20nm 以下のドットピッチ形成を目指し、次のような項目について述べる。

- i) モンテカルロシミュレーションによる形成されるナノドットパターン予測
- ii) カレクサレンレジストを用いた電子線描画によるナノドットパターン形成
- iii) HSQ レジストを用いた電子線描画によるナノドットパターン形成
- iv) 現像液によるナノドットパターン形成

### (2) ブロックコーポリマ (BCP) を用いた自己組織化法によるナノパターン形成

種々の BCP があるが、ここでは PS-PDMS を用いた自己組織化法について述べる。形成されるドット径や平均ピッチは分子量比で決定される。実験で用いた分子量比は PS-PDMS 比 30000-7500 から 7500-1500 であった。これらの実験をベースにドット径 10nm 以下、平均ピッチ 15nm 以下を目指した結果について述べる。

- i) BCP を用いた自己組織化の原理
- ii) 自己組織化プロセス
- iii) PS-PDMS 分子量比によるナノドット列形成
- iv) 電子線描画法によるガイドパターンを用いたナノドット整列

### (3) 磁気ドットにおけるナノサイズ効果

電子線描画法及びイオンミリング法を用いた磁気ナノドット列形成とその磁気特性のナノサイズ効果について述べる。特に、磁気ドットのナノサイズ化により保持力の上昇を X 線磁気二色性 (XMCD) を用いて実証する。

- i) 楕円磁区モデルを用いた保持力のナノサイズ効果
- ii) 磁気ナノドット形成と XMCD による計測およびナノサイズ効果実証

集束イオンビームによる超微細加工とその応用  
— 立体ナノ構造形成技術—

松井 真二

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所

〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3 丁目 1 番 2 号

集束イオンビーム(FIB: Focused Ion Beam)技術は局所エッチング、デポジション、ドーピングの多機能プロセスが可能である。本セミナーでは、まず、集束イオンビーム技術を概説し、エッチングおよびデポジションを用いた超微細加工プロセスおよびその応用を説明する。特に、集束イオンビーム励起表面反応を用いた立体ナノ構造形成技術について解説する。本技術は、1)集束イオンビームのビーム径が 5nm まで収束可能であるので、3次元CADデータを用いて、数 10nm レベルの立体ナノ構造形成が可能である。2)ソースガスを変えることにより、金属、半導体、絶縁体等、多種の材料で、3次元ナノ構造形成が可能である。集束イオンビームを用いた3次元ナノテクノロジーは、エレクトロニクス、メカニクス、オプティクスからバイオテクノロジーまで広範囲にわたるナノテクノロジーの中核技術として期待できる。さらに、これまでは、Ga 金属イオン源を用いた集束イオンビーム装置が汎用されているが、近年 He ガスイオンを用いた集束イオンビームが開発されており、この He-FIB 装置およびその特徴についても述べる。

## 原子間力顕微鏡を用いた室温元素識別・原子操作

大阪大学工学研究科 森田 清三

小さなテコの突起（探針）先端の原子と試料表面の原子間に働く化学結合力を利用する原子間力顕微鏡(AFM)は、力学に基づいた顕微鏡をベースとした原子・分子計測加工装置である。化学結合力を利用する AFM は絶縁体の原子が見えるだけでなく、個々の原子の共有結合力やイオン結合力のような化学結合力を測定できる原子分解能を有する力学物性計測装置である。現在では、アトムトラッキングで熱ドリフトを補正してフォースマッピングを行うことにより、室温でも、個々の原子の原子間力の垂直成分だけでなくポテンシャルや原子間力の水平成分も計測可能となっている。また、個々の原子の凹凸も通常の周波数シフト一定の凹凸だけでなく、原子間力の垂直成分一定の凹凸やポテンシャル一定の凹凸が計測可能となっている。さらに、個々の原子の共有結合力を利用して、探針や周辺原子種に影響されない非破壊元素識別も室温で可能となった[Nature, 446 (2007) 64]。他方、原子分解能の計測だけでなく、個々の原子の化学結合力を利用して水平や垂直の原子操作、すなわち、原子分解能の加工も可能となり、AFM は原子分解能を有する力学的計測加工装置となった。また、室温で埋め込んだ異種原子を水平に交換する「交換型水平原子操作」現象が発見され、「原子埋め込み文字」を室温で構築することが可能となっている[Nature Materials, 4 (2005) 156]。さらに、探針先端の異種原子を試料表面の原子と直接交換する「交換型垂直原子操作」現象が発見され、この現象を利用した原子埋め込み文字も室温で構築され、夢であった「単原子ペン」が実現しただけでなく、室温で異種原子を交換する埋め込み可能な単原子ペンが開発された[Science, 322 (2008) 413]。力学に基づいた AFM は電子に基づいた走査型トンネル顕微鏡(STM)と異なった物性を計測し異なった機能を有する。したがって、原子分解能を有する走査型プローブ顕微鏡(SPM)である AFM と STM は複合化してより高機能な原子・分子計測加工装置に進化しつつある[J. Electron Microscopy 60 (suppl. 1) (2011) S199]。