

産総研先端ナノ計測施設 (産業技術総合研究所)

齋藤直昭^{*1)} 松林信行^{*1)} 井藤浩志^{*2)}
 富江敏尚^{*2)} 藤井剛^{*3)} 浮辺雅宏^{*4)}

1. はじめに

産総研の我々の研究部門では、先端計測分析技術の研究開発を実施しています。見えなかったものを見えるようにする計測技術を創造し、次いで、それを各種の応用に適用して分析技術として仕上げることをミッションにしています。これらを実現する手法として、開発した装置や技術を公開して計測支援を実施し、社会における課題の解決に挑戦しています。

計測支援を実施するプラットフォームとして、産総研先端ナノ計測施設(AIST Nanocharacterization Facility: ANCF)を設置しています⁽¹⁾。産総研 ANCF は、TIA(オープンイノベーション拠点)の共用研究開発施設⁽²⁾、および、文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム・微細構造解析プラットフォームの双方に参画し、両制度の併用で全国からの計測要望に幅広く対応しています。また、産総研の制度である共同研究や技術コンサルティング制度なども活用して、オーダーメイド的な計測にも対応しています。

微細構造解析プラットフォームに参画する主要大学等では大型の透過型電子顕微鏡(TEM)を中心にした先端計測装置を公開に提供していますが、産総研では市販装置ではない独自に開発した計測装置や技術を公開しています。他の参画機関と産総研が互いに相補的な役割を担い、プラットフォーム全体として微細構造解析に関する多種多様な分析計測技術を提供しています。

2. 公開装置の概要

(1) 陽電子プローブマイクロアナライザー(PPMA)(図1)

電子線形加速器で発生させた高強度陽電子ビームを短パルス化・マイクロビーム化(ビーム径<30 μm)して測定対象の試料へ入射します。陽電子寿命を測定することで、試料中の原子～ナノメートルスケールの原子空孔・空隙を評価する装置です。加速器で発生させるビームの特徴を活かして、陽電子の注入深さ(入射エネルギー)を変えた測定や、局所分析が

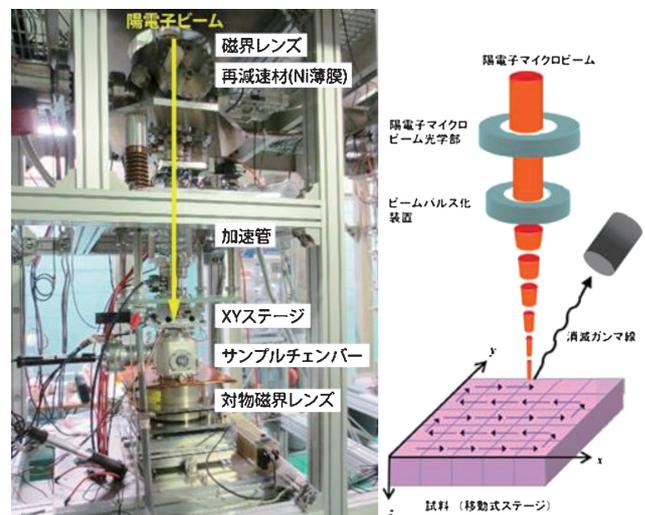


図1 陽電子プローブマイクロアナライザー(PPMA).
 (オンラインカラー)

* 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門 1)副研究部門長 2)主任研究員(〒305-8568 つくば市梅園 1-1-1 中央2)

** 産業技術総合研究所 エレクトロニクス・製造領域 ナノエレクトロニクス研究部門 1)招聘研究員 2)客員研究員 3)主任研究員 4)研究グループ長

AIST Nanocharacterization Facility (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology); Naoaki Saito*, Nobuyuki Matsubayashi**, Hiroshi Ito*, Toshihisa Tomie**, Go Fujii**, Masahiro Ukibe**(*Research Institute for Measurement and Analytical Instrumentation (RIMA), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba. **Nanoelectronics Research Institute (NeRI), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba)

Keywords: positron microscope, superconducting detector, XAFS, transient absorption spectroscopy, SPM, NMR, photoelectron spectroscopy, SEM
 2019年9月2日受理[doi:10.2320/materia.58.776]

できます。原子～サブナノメートルスケールの空隙を非破壊かつ高感度(ppm)で検出できます。公開装置は、世界的にも本装置のみです。

(計測対象)

- 薄膜, バルク, 粉末体中に含まれる原子～ナノメートルスケールの原子空孔・空孔クラスターの構造
- 高分子材料中の自由体積評価
- 原子空孔・空隙分布のマッピング測定

(2) 超伝導蛍光収量 X線吸収微細構造分析装置 (SC-XAFS) (図 2)

放射光を励起光とし、蛍光収量法により X線吸収スペクトルを測定する装置です。半導体検出器よりエネルギー分解能が優れている超伝導検出器を搭載していることが特徴で、100–1500 eV で 10–20 eV FWHM のエネルギー分解能が得られ、微量の軽元素・遷移金属元素を分離・検出できます。この装置は、高エネルギー加速器研究機構・放射光施設に設置しており、軟 X線ビームライン BL-11A, BL-11B, BL-13A, BL-16A が利用できます。

(計測対象)

- 微量元素の結合状態・ナノ構造(例: SiC 中の 300 ppm の窒素)
- 軽元素 K 吸収端, 遷移金属 L 吸収端(100–1500 eV, エネルギー分解能 10–20 eV FWHM@1 keV)
- 固体試料(真空中, パウダーまたは板状 15 mm 角以下)
- バルク材料(分析深さ 100 nm~1000 nm)

(3) 可視-近赤外過渡吸収分光装置 (VITA)

(a) ナノ秒/ピコ秒可視・近赤外過渡吸収分光装置 (図 3)

パルスレーザーを用いたポンプ・プローブ分光法により、ナノ秒あるいはピコ秒の時間スケールで試料に生成する各種の励起状態や電荷キャリアの時間的な変化を検出する装置です。

(b) ナノ秒/ピコ秒発光寿命計測装置

パルスレーザーを励起光とすることで、励起後の試料から



図 2 高エネルギー加速器研究機構・放射光施設に設置された超伝導蛍光収量 X線吸収微細構造分析装置(SC-XAFS)。(オンラインカラー)

の自然放出による発光スペクトルやその強度の時間変化(発光寿命)を求める装置です。

(計測対象)

- 液体試料や、粉体, 板, 薄膜, デバイスなどの固体試料
- 光照射で生成する電荷キャリアや励起状態の種類およびその時間的な変化を評価
- 蛍光, 燐光, 遅延蛍光(熱活性型遅延蛍光など)の発光寿命を評価

(4) リアル表面プローブ顕微鏡 (RSPM) (図 4)

環境制御型高分解能測定(大気, 高真空, ガス雰囲気, 溶液中)が可能で、形状とナノ物性測定(弾性率・表面電位・誘電率等)が可能な走査型プローブ顕微鏡装置です。高電圧(~100 V)表面電位計測やトンネル顕微鏡モードも可能です。また、デバイス等の測定時に、外部電位の印加も可能です。

(オペランド計測)

(計測対象)

- 表面ナノ形状(探針形状測定用プログラム有)
- 弾性率(ドップラー干渉計によるばね定数校正有)
- ナノスケール表面電位・静電容量(半導体キャリア濃度測定のための空乏層容量計測等)
- 表面電流・広がり抵抗測定
- 溶液中の表面反応等の実時間計測機能(毎秒 1~10画像取得可能, 反応制御のための溶液循環設備有)
- 断面作製や表面処理のための付帯設備有

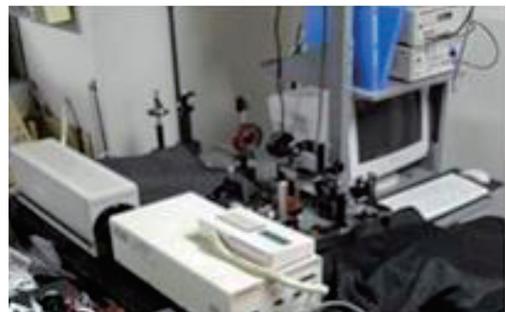


図 3 ナノ秒/ピコ秒発光寿命計測装置。(オンラインカラー)

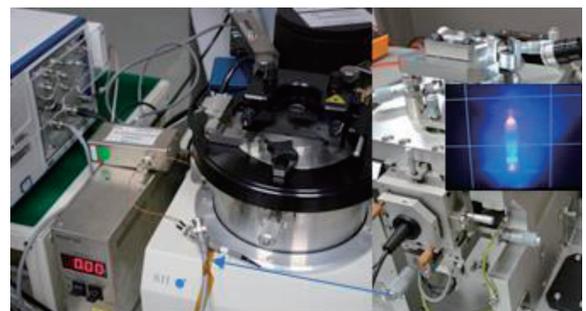


図 4 リアル表面プローブ顕微鏡(RSPM)。(オンラインカラー)

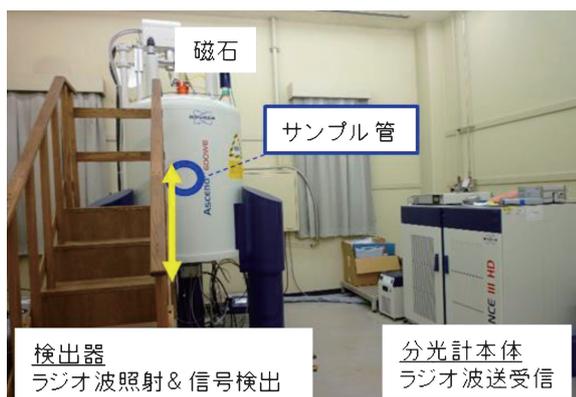


図5 固体NMR装置(600 MHz)。(オンラインカラー)

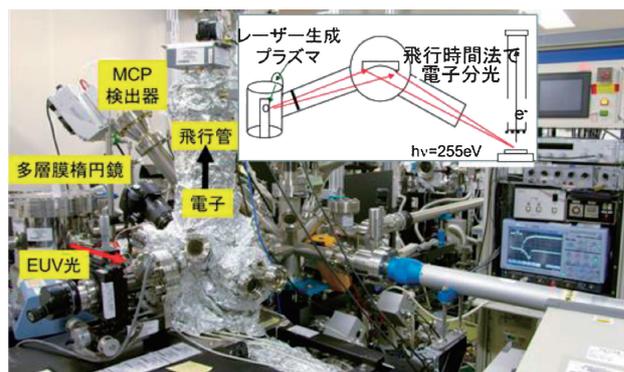


図6 極端紫外光光電子分光装置(EUPS)。(オンラインカラー)

(5) 固体核磁気共鳴装置(SSNMR)

固体試料を対象とし、原子が持つ核スピンをプローブとして、局所構造およびダイナミクスを原子・分子レベルで測定する固体核磁気共鳴装置です。3種類の装置を整備しています。産総研で測定した、固体試料の多核NMRスペクトルをデータベースに収録・公開しています。

(a) 固体NMR装置(600 MHz) (図5)

600 MHz, ワイドボア超伝導磁石タイプの固体高分解能測定用のNMR装置です。多核種対応(^1H ~ ^{109}Ag)で、二次元測定にも対応しています。

(b) 固体NMR装置(200 MHz)

200 MHz, ワイドボア超伝導磁石タイプの固体高分解能測定用のNMR装置です。多核種対応(^1H ~ ^{15}N)で、二次元測定にも対応しています。

(c) 固体NMR装置(20 MHz)

永久磁石卓上型で、緩和時間測定や磁場勾配法による拡散係数測定にも対応した、 ^1H 専用のNMR装置です。

(計測対象)

- 固体試料の高分解能NMR測定
- 溶媒に溶かすと構造変化する物質(高分子・ゴム・蛋白質 etc.)
- 気体・固体・半固体試料の分子結合状態の解析

(6) 極端紫外光光電子分光装置(EUPS) (図6)

EUPSはレーザー生成プラズマによるパルスEUV光(255.17 eV, パルス幅3 nsec)を励起光源とし、飛行時間法で電子分光する世界で唯一の光電子分光装置です。光励起で放出される光電子のエネルギーから、物質中の電子状態分布を知ることができます。

(計測対象)

- 粉体、板、薄膜など固体試料の最表面原子層(0.5 nm程度)の電子状態を分析
- 絶縁薄膜、有機薄膜を帯電させることなく測定可能
- 半導体のバンド曲がり評価
- 二次電子スペクトルのカットオフにより真空準位を評価

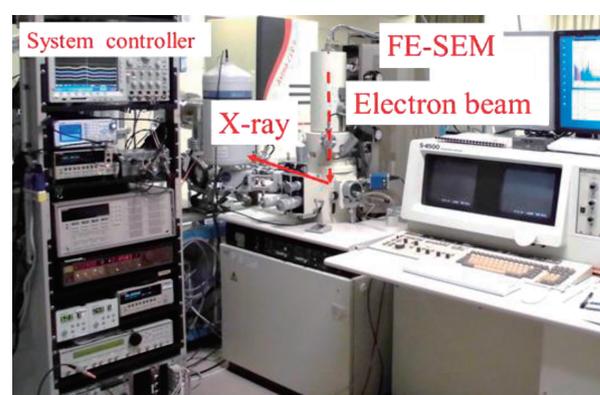


図7 超伝導蛍光X線検出器付走査型電子顕微鏡(SC-SEM)。(オンラインカラー)

(7) 超伝導蛍光X線検出器付走査型電子顕微鏡(SC-SEM) (図7)

走査型電子顕微鏡(SEM)にエネルギー分散超伝導検出器を搭載した装置です。この検出器は、高スルーput(1 mSr)と高エネルギー分解能(<10 eV)を両立する超伝導トンネル接合X線検出器です。SEMで試料表面を観察しながら、その表面の任意の場所で発生するX線を高感度で測定することにより、元素分析を行うことができます。公開装置は、世界的にも本装置のみです。

(計測対象)

- パワー半導体、構造材料などに含まれる100 ppm以上の微量軽元素分析
- リチウム(Li)の2次元分布分析
- 鉄(Fe)などの金属の酸化状態分析
- ナノスケールでの元素分析

3. 計測事例

(1) RSPMによる材料表面の形状、物性評価

(a) ゴム複合材料のドメイン観察

ゴムは、自動車タイヤや建物の免振構造材などをはじめ、

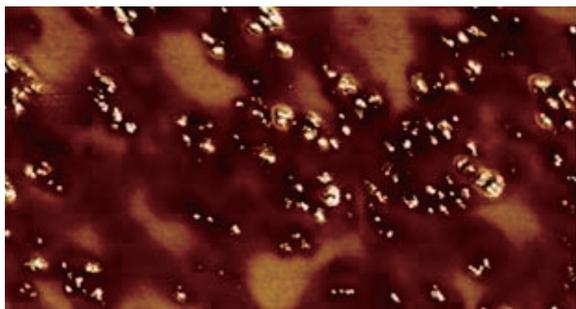


図8 ゴム複合材料の位相像(カンチレバーの共振周波数は約70 kHz)。(オンラインカラー)

非常に多くのアプリケーションがあります。各種アプリケーションに必要な機能を実現するために、複数のゴム素材やナノ材料が混合されています。これらの機能発現にかかわる仕組みを解明するために、材料(JSR社御提供)の内部構造を観察しました。

観察にあたって、平坦で汚れが少ない試料断面を、注意深く作成しました。この断面をAFMで観察した計測例が図8です。使用したカンチレバーは、共振周波数が約70 KHz、ばね定数が約3 N/mのオリンパス社製AC240TSです。ゴム系の試料は非常に柔らかく、平坦な試料表面の作成が難しいことがあり、凹凸が大きいと、探針形状に由来するアーティファクト(画像歪)が発生し、正確な位相測定が困難になります。本計測では、試料を冷却してマイクロームで精密に切削する方法を利用して、凹凸が10 nm程度の表面を作成しました。平坦な表面を作成することで、良好な位相像(粘弾性像)が得られ、材料中に含まれるイソプレンゴム(IR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、シリカナノ粒子を明瞭に識別できました。図8の明るいドメイン(面積30%)がIR、暗いコントラストがSBR、白い粒子状のコントラストがシリカ粒子です。この画像から、シリカ粒子は、暗コントラスト中(SBR相)のみに存在することがわかります。これらの結果から、ゴムの硬さ等の材料特性を制御しているシリカ粒子は、SBR相のみに存在することがわかりました。

(b) 液中の高速AFMによる半導体レジスト現像過程

半導体の微細化が進むにつれて、リソグラフィプロセスの解明が非常に重要になってきます。特に、パターンの解像度に加えて、パターン倒れの原因がどのプロセスにあるかは非常に重要です。その中で、特に溶液中での現像、洗浄、乾燥などのプロセスで何が起きているかは、ほとんど未解明でした。そこで、特に溶液中での現像プロセスが適切かどうかを解明するための計測支援を行いました。図9は、レジストを100 KeVの電子線で露光したウエハーを1 mm角に切り出して、純水中に入れ、その後、現像液を徐々に灌流した場合に、パターンが形成されていく様子を画像化したものです。高速AFM装置では、試料を走査するため、試料が軽量であることが重要で、1 mm角まで裁断して取り付けています。AFM計測では、計測物の高さが低く(例えば数nm以下の分子等)、視野が狭ければ(例えば100 nm以下)、高速

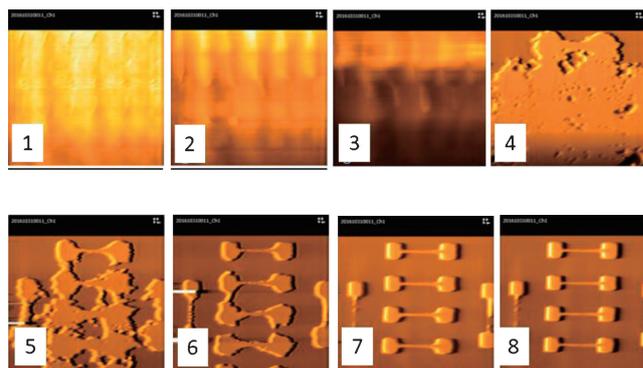


図9 現像液を灌流して10秒毎に撮影したレジスト現像過程の液中リアルタイムAFM像(5×5 μm²)。(オンラインカラー)

走査が容易ですが、半導体用レジストの場合は、ある程度の広さの視野が必要になり、かつ、高さ(レジストの厚さ)も分子等と比較すると、高低差(20~100 nm程度)が大きい試料です。このため、分子を観察する場合に比べて、加振振幅を大きくしたり、カーボンナノファイバー(CNF)付の探針を利用して、2~10秒に1フレームの割合で、リアルタイム観察を行いました。図7は、5×5 μm²の視野を10秒に1フレームのレートで撮影した例です。本レジストでは、均等に現像されていきますが、細かく見ていくと、線間が広い部分が速く現像され、最後に、細かいパターンが均質に現像されていくことがわかりました。これらの結果から、本レジストは、現像過程という観点からは、パターン倒れが起こりにくく良好な特性であることがわかりました。

(2) EUPSによる材料最表面の物性評価

(a) NO_xの選択的還元用Cu置換ゼオライト触媒の被毒硫黄原子の付着サイトの特定⁽³⁾

ディーゼルエンジンの排ガス中のNO_xの無毒化に用いられている銅イオン交換ゼオライト触媒、Cu-zeolite Cu-SSZ-13、は多くの有用な性能を有していますが、長期間の使用中に排ガス中に含まれる硫黄によって触媒活性が低下するため、触媒活性の復活のために脱硫操作が必要です。硫黄被毒の機構解明、脱硫の最適条件、および脱硫機構の解明の研究の一環として、EUPS分析を行いました。

Cuイオン交換ゼオライト触媒のフレッシュ試料、被毒試料、480°Cおよび600°Cで脱硫処理を行った試料の4種類の試料を分析しました。480°Cおよび600°Cでの脱硫黄処理で、付着硫黄の量は40%および20%に減ること、また、300°CでのNO_xの変換率は、付着硫黄量に比例して減ることが分かっています。

電子の脱出深さはほとんど物質にかかわらず、図10(a)に示すように運動エネルギーに依存します。100 V付近で最も浅く、0.5 nm程度つまり1-2原子層になります。光電子の運動エネルギーが1 keV程度になるXPSでは2-3 nm、つまり10原子層程度の平均の情報が見られますが、光子エネルギーが255 eVのEUPSでは光電子の運動エネルギーが

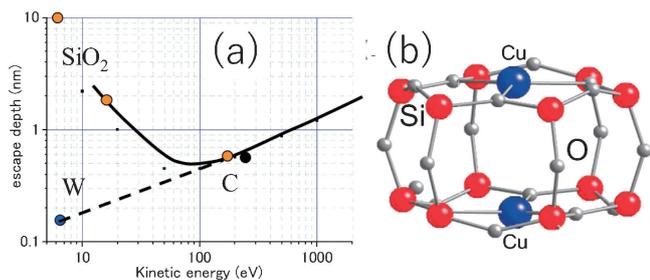


図10 (a) 電子の脱出深さの電子の運動エネルギー依存と(b) Cu イオン交換したゼオライトの結晶構造モデル。(オンラインカラー)

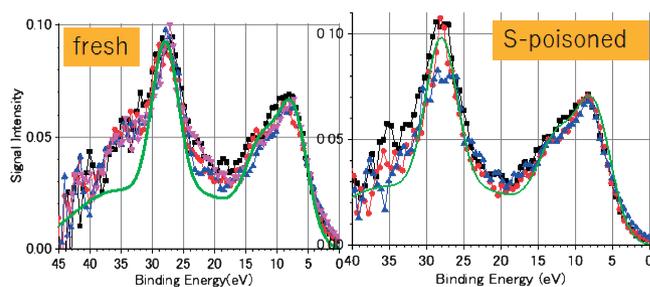


図12 フレッシュ試料と硫黄被毒試料の価電子帯スペクトルの比較。(オンラインカラー)

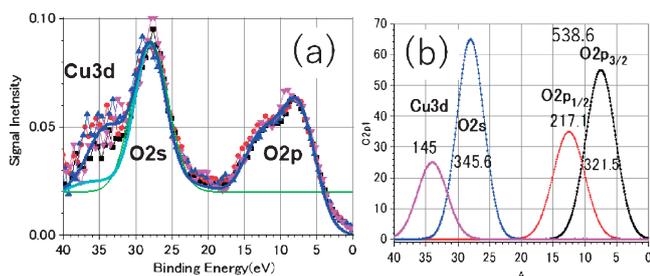


図11 Cu-zeolite (Cu-SSZ13)の価電子帯スペクトルのピーク分離。(オンラインカラー)

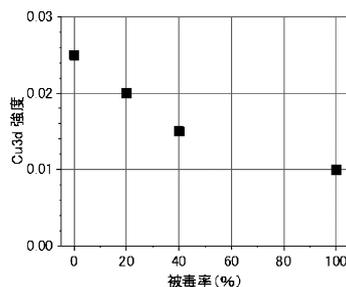


図13 Cu-SSZ13のEUPS測定で得られたCu3d信号強度と硫黄被毒率の関係。

50–100 eV になるため、最表面 1–2 原子層の情報が得られます。この表面感度の高さにより、物質の表面に付着した分子の被覆率が 1 割程度であっても検出できます。硫黄被毒はゼオライトの表面のみで生じると考えられますので EUPS 分析が威力を発揮します。最表面元素の信号形状から、汚染分子の付着サイトが特定できます。

図10(b)は、Cu イオン交換したゼオライト Cu-SSZ13 の結晶構造モデルです。ゼオライトは基本骨格である SiO₂ 中の一部の Si を図示していませんが、Al で置換したものです。

図11(a)で示す EUPS 測定で得られた価電子帯スペクトルは、(b)に示すようにピーク分離できます。O₂s ピークの高結合エネルギー側の 35 eV に Cu3d が見えます。O₂p/O₂s 強度比は本来の値より大きくなっています。これは、O₂p の電子雲の角度分布が zeolite 表面に立っていることを反映していると解釈できます。

フレッシュ試料と硫黄被毒試料の価電子帯スペクトルの比較を図12に示します。図12左のフレッシュ試料と比較すると、図12右の硫黄被毒試料では、Cu3d に相当する結合エネルギー 35 eV の信号が小さくなっています。

4 つの試料について、被毒率と EUPS 分析で得られた Cu3d 強度の関係を図13に示します。被毒率の増大とともに Cu3d 信号が減少しています。硫黄原子に被覆される Cu イオンの割合は、被毒率 60% で飽和し、40% の Cu イオンは被覆されずに残っています。硫黄被毒率 100% で NO_x 変換効率が 20% まで低下することとの差異の解釈は今後の研究課題ですが、硫黄被毒での触媒反応低下の主たる原因は、活性サイトである Cu イオンが硫黄原子で被覆されるから、と言

えます。

これらの EUPS 分析の結果から、硫黄原子は、ゼオライト中のイオン交換された Cu イオンの上に付着することが明らかになりました。Cu 原子は NO_x 処理の触媒の活性サイトであることが知られています。活性サイトに硫黄が付着することで、触媒活性が失われることが明らかになりました。

(3) SC-SEM による材料の高感度・高分解能元素分析

(a) 耐熱鋼中の微量軽元素分析

耐熱鋼は発電プラント等に利用される材料であり、クリープ寿命を向上させることにより、発電プラントでの発電効率を向上させることができます。近年、耐熱鋼の一種である 9%Cr 鋼にホウ素と窒素などの軽元素を微量添加することによりクリープ寿命が大幅に向上することが見だされていますが、そのメカニズムは未解明です。耐熱鋼の機械的特性はナノメートルスケールの微細構造に関係しているため、このメカニズム解明には、組織中での微量軽元素分布をナノメートルスケールで評価する必要があります。SEM-EDS は、100 nm 以下の空間分解能での元素マッピングが可能です。通常用いられるシリコンドリフト検出器 (SDD) では、軽元素から発生する軟 X 線に対する感度が低いことや軟 X 線に対するエネルギー分解能 (50 eV 程度) が低いため母材である遷移金属の L 線と軽元素の K 線を分離することができないので、析出物や粒界での微量軽元素分布の測定が困難です。そこで、軟 X 線に対し高い感度と同時に 10 eV 以下の高いエネルギー分解能を有する SC-SEM を用いて、9%Cr 鋼中の析出物の分析を行いました。

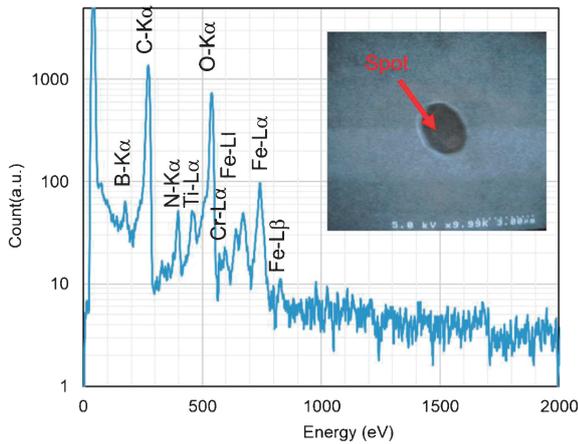


図14 析出物のSEM像およびX線スペクトル。(オンラインカラー)

9%Cr鋼中に存在している約1 μ m径の析出物のX線分光測定を実施しました。SEM像およびX線スペクトルを図14に示します。軽元素のB, C, N, OのK α 線および遷移金属のTi, Cr, FeのL α 線すべてが明瞭に分離できており、SDDでは困難な微量Bの測定にも成功しています。各特性X線を分離できるので、この析出物が炭化および酸化した9%Cr鋼であり、さらに微量なB, N, Tiを含むことがわかりました。このような微量軽元素分析は通常のSEM-EDSでは困難です。

今後、添加元素濃度の異なる材料に対し、2次元の元素マッピングを行い、クリープ寿命と添加元素分布の関係性を明らかにしてクリープ寿命改善メカニズムの解明にも繋がります。

(b) 窒化ガリウム中のマグネシウム微量ドーパント分析

窒化ガリウム(GaN)は、青色LEDや省エネルギーパワー半導体デバイスなどでの利用が進んでいます。一般的にGaNをp型半導体にするために、マグネシウム(Mg)がドーパント元素として添加されるため、加工前のGaN基板中やデバイス加工後のMg状態を分析することは非常に重要です。SEM-EDSでは、100 nm以下に微細化された実デバイス(GaN)中でのMgの分布を分析することは原理上可能ですが、一般的に使用されているSDDでは、母材のGaのL線とドーパントのMgのK線を分離することが困難なことや分析下限濃度が数%であるため、GaN中のドーパント分析はできません。そこで、Mg-K α 線に対して15 eV程度のエネルギー分解能を有するSC-SEMを用いて、GaN中のMgドーパント分析を行いました。

Mg濃度が約 10^{19} atoms/cm³(数100 ppm)のp-GaNのX線分光測定を実施しました。X線スペクトルを図15に示します。Gaの各種L線を明瞭に分離するとともに、Ga-L β 3,4(1,197, 1,191 eV)とMg-K α (1,253 eV)を明瞭に分離することに成功しました。また、SC-SEMの10,000に達する高い

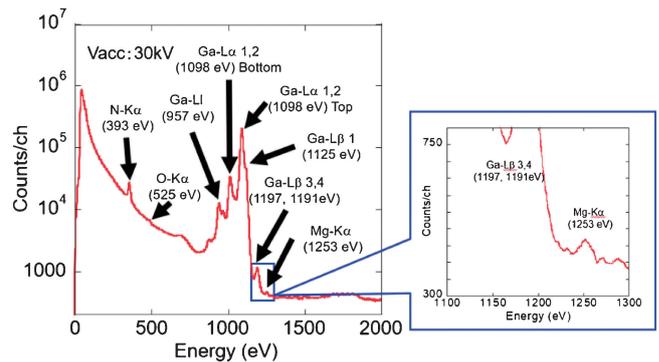


図15 p-GaNのX線スペクトル。(オンラインカラー)

P/B比により、数100 ppmの濃度のドーパントであるMgの特性X線をピークとして検出でき、Mgの定量分析が可能になりました。

今後、デバイス化されたGaN中のMgドーパントの2次元元素マッピングを行い、ドーパントの局在化の有無などについて明らかにし、ドーピング技術、デバイス加工技術の改善に繋がります。

4. 最後に

産総研は、その名の通り「産業技術」に関する「総合的」な国立研究所であり、産学連携によるイノベーション推進のための「橋渡し」をすることがミッションの1つです。また、計測分析技術はあらゆる科学技術の基盤となる重要な技術です。我々は、先端計測機器技術の開発と公開をこの「橋渡し」の重要な活動と位置づけており、産総研 ANCFの先端計測分析技術を応用して、大学・企業等の研究開発や材料開発等に貢献したいと考えています。この時、産総研を含むナノテクノロジープラットフォームの参画機関と大学・企業等のユーザーの皆様とが連携して課題の解決に取り組むことが効果的であると考えています。このような背景と趣旨をご理解いただき、今後ともご支援ご鞭撻をいただければ幸いです。なお、産総研 ANCFに関するURLは文献欄の(1)(2)に掲載しておりますので、お気軽にお問い合わせいただけますようお願いいたします。

文 献

- (1) 産総研 ANCF の URL : <https://unit.aist.go.jp/rima/nanotech/index.html>
- (2) 先端機器共用イノベーションプラットフォームの URL : <https://unit.aist.go.jp/tia-co/orp/index.html>
- (3) エス・イー・ケムキャット株式会社との共同研究の成果 ; R. Ando, *et al.*: Detailed Mechanism of S Poisoning and De-Sulfation Treatment of Cu-SCR Catalyst, SAE Technical Paper 2017-01-0944, (2017).