



試料の薄片化技術を適用した微細な元素分布の可視化

Visualization of Fine Dopant Distribution by Sample Thinning

久保 優吾*
Yugo Kubo

浜田 耕太郎
Kotaro Hamada

近年、材料組織やデバイス構造の微細化に伴い、高空間分解能・高検出感度での元素分析の重要性が増している。微小部の微量元素分析法として、これまで主に電界放射型電子線マイクロアナリシス (FE-EPMA) や走査透過型電子顕微鏡付属のエネルギー分散型X線分光法が用いられてきたが、前者は空間分解能、後者は検出感度が不十分な点がある。今回著者らは、FE-EPMA用の分析試料を約100 nmに薄片加工することにより、空間分解能を向上させることに成功した。具体的には、インジウムガリウムリン中のインジウム分析について、感度3800 ppmを維持しながら、分解能を従来の180 nmから45 nmに向上させることに成功した。本法は、微細化の進む材料・デバイスの研究開発に広く展開できるものと期待される。

The recent miniaturization of material and device structures has led to an increasing need for high-resolution and high-sensitivity elemental analysis. The conventional microanalyses of trace elements include field emission scanning electron probe microanalysis (FE-EPMA) and energy dispersive X-ray spectrometry using a scanning transmission electron microscopy. However, the former is insufficient in spatial resolution and the latter in detection sensitivity. We have successfully improved the resolution of FE-EPMA by using a specimen thinned to about 100 nm. Specifically, we obtained a resolution of 45 nm and a detection sensitivity of 3800 ppm for indium analysis in indium gallium phosphide. We expect that the thin-sample FE-EPMA will be widely used for the R&D of fine materials and devices.

キーワード：EPMA、STEM、FE、optical fiber、sample thinning

1. 緒言

近年、材料組織やデバイス構造の微細化に伴い、高空間分解能・高検出感度での元素分析の重要性が増している。具体例として、エルビウム添加ファイバ (EDF)^{*1}を挙げる。EDFは、**図1**に示すような、①コア (エルビウム、ゲルマニウム等の元素を添加した石英) と②クラッド (純石英) の2重構造となっている。コアに種々の元素を添加することにより、EDFの重要特性である相対利得偏差^{*2}を制御している。コア内の微細な添加元素の分布は、EDFの特性に大きく影響する可能性がある。従って、高特性を得るために元素の分布の把握・制御は重要である。

微小部の元素分析でよく用いられる手法として、本稿で取り上げるFE-EPMA^{(1)~(6)*3}やSTEM-EDX^{(7)*4}がある。これらの分析手法の空間分解能と検出感度の比較を、**図2**に示す。上記のEDFの場合は、今後、最低でも50 nmの分

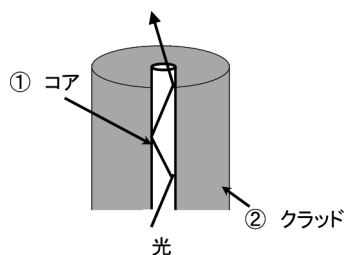


図1 エルビウム添加ファイバの構造

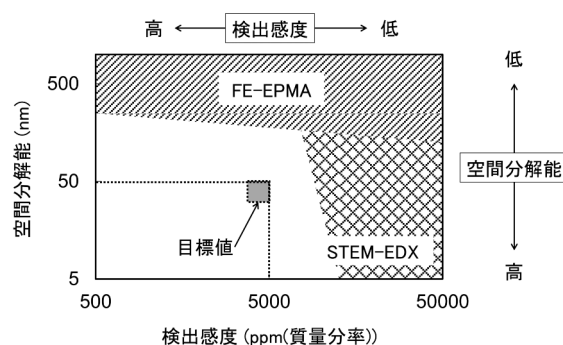


図2 FE-EPMAとSTEM-EDXの空間分解能と検出感度

解能と5000 ppmの感度が必要となることを見込まれている (**図2**中に「目標値」として併記した)。**図2**からわかるように、目標値に対して、FE-EPMAの感度は十分だが、分解能が不十分である。逆にSTEM-EDXは、分解能は十分だが、感度が不十分である。即ち両者の間を埋めるための改善策が必要となる。

前記2手法を適用して目標の分解能と感度を達成するためには、(i) FE-EPMAの分解能を向上させる (ii) STEM-EDXの感度を向上させるのいずれかの方策が必要となる。(ii)は、STEM-EDX装置の性能でほぼ決まるので、従来法のそれより向上させることは難しい。一方、

(i) は、以下で詳述するように、分析試料を薄片化加工することによって実現できる可能性がある（例えば Lorimerらにより報告されている^{(7)~(9)}）。

ここでEPMA分析の原理を図3(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、その領域から特性X線が発生する。X線のエネルギーは、試料内の元素の種類に依存して決まるので、エネルギーの測定により元素の種類を知ることができる。またX線の強度は、元素量に比例するので、強度の測定により定量的な数値が得られる。図3(a)中に示したように、EPMAの分解能は、おおよそ試料内の電子線の拡散領域の幅で決まる。よって分析試料を(b)のように電子線の入射する深さ方向に薄片化すると、拡散領域の幅が小さくなり、分解能を向上させることができる。なお、薄片化が進むほど、電子線の拡散領域の幅は狭くなり、分解能を向上できる。よって分解能向上の点では試料を薄片化するほど良いと考えられるが、薄くしすぎると、加工時に薄片が変形する、部分的にピンホールが開く等の問題が発生する。

試料を薄片化してからEPMAで測定する手法（薄片EPMA法）は、1970年代から知られている⁽⁸⁾にも関わらず、余り普及せず、2014年現在でも、材料開発の分析に実際に活用された報告例は、ごくわずかである^{(10),(11)}。この理由としては以下2点が考えられる。(i) 当時の試料薄片化技術が現在ほど洗練されていなかった (ii) 薄片化により試料の体積が減少してX線の強度も減少し、結果的に感度が低下するという考え方があり、余り着目されなかった。

(i) については、現在では集束イオンビーム加工装置^{*5}を用いてナノメートルオーダーの加工まで可能となっている。

(ii) については、著者らが調査した限り、これまでの薄片EPMA法の報告例は全て、分解能向上のみに着目して実施されており、どの程度感度が低下するかまで踏み込んで、定量的に調査した例が見当たらなかった。

以上示した背景を踏まえ、本研究では、薄片EPMA法を適用して、図2の目標値の分解能・感度を達成できるか検討を行った。検討手順の概要を以下に示す。

まず分解能・感度を正確に評価できるような標準試料として、半導体試料（2-1にて詳述する）を選択した。次に、電子線・フライト・シミュレーター^{*6}を用いて、薄片試料をEPMA分析した場合における、電子線拡散領域の幅を見積り、目標値の分解能を達成できると見込まれ、かつ技術的に薄片化が可能な厚さを決定した。そして上述の標準試料を薄片EPMA法で分析して、種々の分析条件における分解能・感度を明確化し⁽¹²⁾、図2の目標値を達成できる条件を探索した。

2. 実験方法および分解能と感度の定義

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について説明する。分解能を正確に評価するためには、急峻な材料界面が必要である。本研究では、この要求を満足する標準試料として、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を使用した。図4に示したSTEM像から、InGaP/GaAs界面では原子拡散があるものの、急峻性は2 nm程度以下であることを確認した。後述するように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。従って、この試料を分解能の評価に用いることができると判断した（後で、この試料から、薄片試料及びバルク試料を作製することになる）。

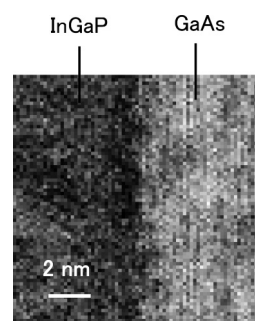


図4 InGaP/GaAs界面のSTEM像

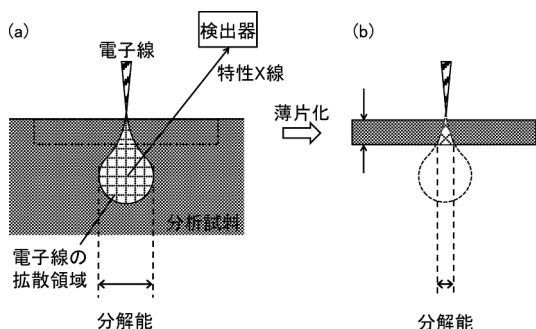


図3 EPMAの測定原理及び薄片化による分解能向上の原理

2-2 分析試料の薄片化加工

次に、分析試料を薄片化するときの厚さの決定と、加工方法について説明する。薄片試料をEPMA分析した場合の電子線拡散領域を、電子線・フライト・シミュレーター（EFS）を用いて描画した結果を図5に示す。(a)、(b)、(c)はそれぞれ、薄片厚さ50 nm、100 nm、200 nmの例である。EFSではおおよその拡散領域の幅を見積もることができる。図5の結果より、それぞれの拡散領域の幅の見積も

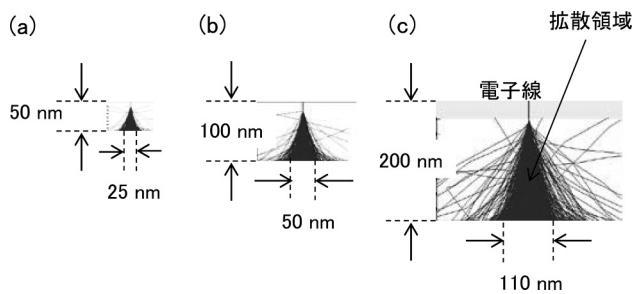


図5 薄片試料中の電子線拡散領域（石英ガラス）

りは、(a) 25 nm、(b) 50 nm、(c) 110 nmとなり、厚さを約100 nm以下とすれば、目標値の分解能50 nmを達成できると推察される。一方、薄片を薄くし過ぎると、加工時に薄片が変形する、部分的にピンホールが開く等の問題が発生する。一般に、このような問題の発生しない最も薄い厚さは約100 nmである。以上のことから、2-1で説明したInGaP/GaAs標準試料は、集束イオンビームで厚さ100 nmに加工した（薄片試料の形状を図6に示す）。厚さはSEM像により確認した。

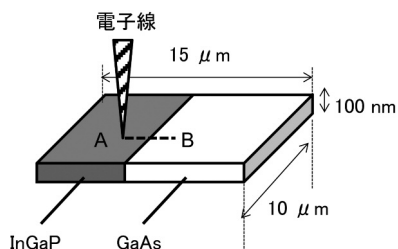


図6 薄片試料の形状（模式図）

2-3 分析装置及び分析条件

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) (薄片化を行っていない) バルク試料を作製し、FE-EPMA（日本電子(株)、JXA-8530F）を用いて分析を行った。

分析条件の一覧を表1に示す。まず照射電流量を固定し加速電圧を変化させ（数値は①に表記）、次に加速電圧を固定し照射電流量を変化させ（数値は②に表記）、各々の条件における分解能と感度の評価（分解能・感度の定義は、それぞれ2-4と2-5で詳述する）を実施し、目標値（分解：50 nm、感度：5000 ppm）を満足する分析条件を探索した。

2-4 空間分解能の定義

ここでは空間分解能の定義について簡単に述べる。図6中の点線AB上に電子線を走査させ、Inの特性X線（InL α ）

表1 分析条件一覧

①		加速電圧 (kV)	照射電流量 (nA)
薄片試料 バルク試料		5.5	50 (固定)
		10	
		15	
		20	
		25	
		30	

②		加速電圧 (kV)	照射電流量 (nA)
薄片試料	30 (固定)		5
			20
			50
			100
			200

の強度分布を測定する（線分析）。電子線が、Inを含むInGaP層からInを含まないGaAs層に入ると、図7に模式的に示すように、InL α の強度は急激に低下する。本研究では、ISO規格⁽¹⁰⁾に準拠し、InL α 強度が84%または16%となる位置間の距離を、空間分解能と定義する。

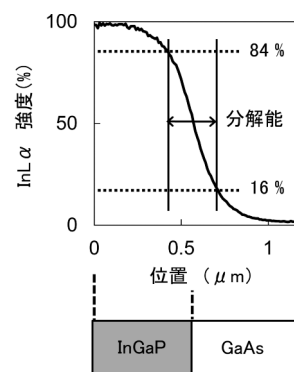


図7 空間分解能の定義

2-5 検出感度の定義

ここでは検出感度の定義を述べる。図6の点A（InGaP層）において、エネルギースキャンを行う（点分析）。図8(a)はInL α ピーク周辺のスキャンの模式図、(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定義する⁽¹¹⁾。

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

n : 図 8 (b) 中の測定点の個数

Y_i : 図 8 (b) 中の任意の測定点における InL α 強度

Y_{ave} : 図 8 (b) 中の InL α 強度の平均値

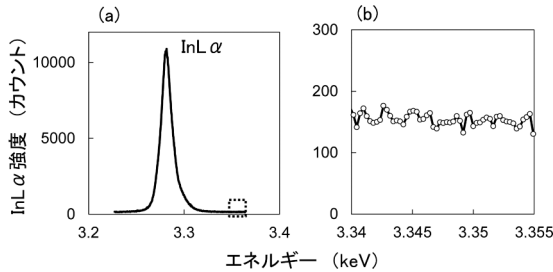


図 8 検出感度の定義
(a) InL α ピーク周辺のスキャン
(b) (a) 中の点線部の拡大 (図中の白丸は測定点を表す)

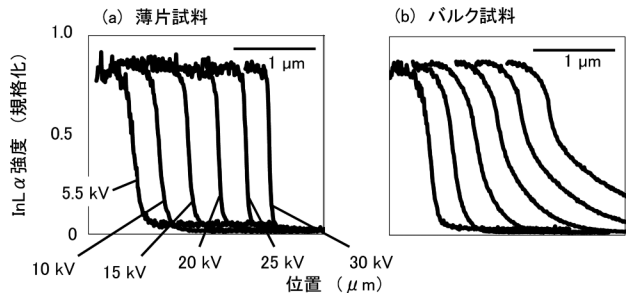


図 9 FE-EPMA 線分析結果 (図中に加速電圧を記載した)

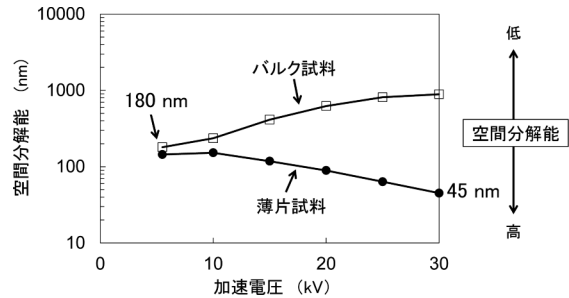


図 10 FE-EPMA の空間分解能の加速電圧依存性 (縦軸は対数表示)

3. 結果と考察

3-1 加速電圧の検討

図 9 に、FE-EPMA による、InGaP/GaAs 界面における InL α の強度分布測定 (線分析) の結果 ((a) が薄片試料、(b) がバルク試料) を示す。(a) (b) いずれも、照射電流量を 50 nA に固定し、加速電圧を 5.5~30 kV の範囲で変化させて測定したものである。図 9 より明らかなように、薄片試料では加速電圧が高いほど、InL α の強度変化が急激となった。逆にバルク試料では、加速電圧が高いほど、強度変化は緩やかになっている。2-3 に述べた方法で空間分解能を評価した結果を図 10 に示す。薄片試料では、加速電圧が高いほど分解能が向上し、逆にバルク試料では、加速電圧が高いほど分解能が低下した。

また薄片化試料での最高分解能は、図 10 に示すように 45 nm (加速電圧 30 kV) と評価され、バルク試料での最高分解能 180 nm (加速電圧 5.5 kV) に比べ 4 倍向上することがわかった。なおバルク試料での分解能は、Ikemoto らの報告値とほぼ一致した⁽¹³⁾。

ここで薄片試料とバルク試料で、分解能の加速電圧依存性が逆の傾向を示す理由について考察を加える。

まず、EPMA 測定時の、電子線の拡散領域の形状を考える。わかりやすさのため、バルク試料の場合を先に説明する。図 11 (a) に、バルク試料における拡散領域の模式図を示す。加速電圧が高くなるほど、形状が半球型からドロップレット型に変化すると考えられる⁽¹²⁾。このため、バルク試料の測定においては加速電圧が高いほど拡散領域の幅は大きくなり分解能は低下する。一方、(b) に示すように薄片試料においては、加速電圧が高いほど拡散領域の幅は小さくなり

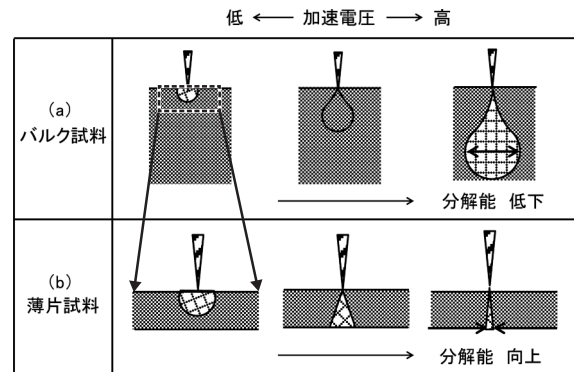


図 11 EPMA 測定時の加速電圧と電子線拡散領域の形状及び分解能の関係

分解能は向上すると推察される。このことから、EPMA 測定で高分解能を得るためには、薄片試料では高加速電圧が、バルク試料では低加速電圧が望ましいと結論付けた。

3-2 照射電流量の検討

前項の結果を受け、薄片試料測定時の加速電圧を 30 kV (分析装置の設定可能な最大電圧) に固定し、照射電流量が分解能・感度に与える影響を定量的に検討した。図 12 に、照射電流量に応じた空間分解能と検出感度の変化を示す。この結果から、照射電流量が高いほど分解能は低下し、感度は向上することがわかる。これは、EPMA で照射電流量を上げる場合、分析装置内で電子線の通り道 (アパ

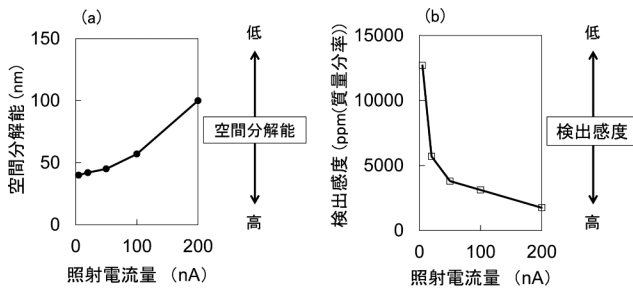


図12 照射電流量と分解能及び感度の関係
(a) 照射電流量と空間分解能の関係
(b) 照射電流量と検出感度の関係

チューア) の径を広げて、電流量を稼ぐ仕組みになっているからである。即ち、目的とする分解能と感度に応じて、照射電流量を最適値に設定する必要があることがわかる。

3-3 薄片試料のFE-EPMA分析の分解能と感度

前掲の図2に、今回得られた薄片試料のFE-EPMA分析の、分解能と感度をプロットしたものが図13である。この図から明らかなように、加速電圧：30 kV、照射電流量：50 nAの測定条件で、分解能：45nm、検出感度：3800 ppmとなるので、当初のEDF分析に必要な目標値を達成できた。

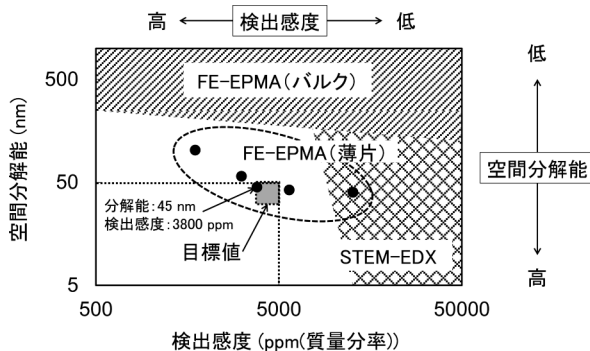


図13 薄片試料のFE-EPMAの分解能と感度

4. 結 言

分析試料を約100 nmに薄片加工し、かつ測定条件を最適化することにより、FE-EPMAの空間分解能を向上させることに成功した。具体的には、インジウムガリウムリン中のインジウムの分析について、従来の180 nmから45 nmに向上させ、かつ検出感度3800 ppmを維持することに成功した。

本稿で例として挙げたEDF以外でも、多くの材料やデバイスでの特性制御において、微量添加元素の分布状態の把握が必要不可欠となっており、薄片FE-EPMA法は、各種研究開発に広く横展開できるものと期待される。

用語集

※1 エルビウム添加ファイバ (EDF)

光増幅器に用いられる、エルビウムを添加した光ファイバのこと。EDFに、光信号に加えて、励起光を入力し、ガラス中のエルビウムを励起して反転分布状態を形成し、この状態からの誘導放出現象を利用して、光信号を増幅する。

※2 相対利得偏差

ファイバ増幅器における増幅スペクトルの平坦性のこと。利得の最大値をGmax、最小値をGminとすると、相対利得偏差は、 $(G_{max} - G_{min}) / G_{min} \times 100 \%$ で表される。

※3 FE-EPMA

波長分散型X線検出器 (WDX) を搭載した電界放射型 (FE) 電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) のこと。FE-EPMA-WDXは、サブミクロンオーダーの表面分析手法の中では最高の検出感度を持つ。

※4 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。

※5 集束イオンビーム (FIB)

細く絞ったイオンビームを用いて試料の微細加工を行う装置。市販のFIB装置では、ガリウムイオンが用いられる。イオンビームは数nmまで絞ることができるため、ナノメートルオーダーの加工が可能である。

※6 エレクトロン・フライト・シミュレーター

分析試料中の電子線拡散領域の描画ソフトウェアのこと。本稿では、Electron Flight Simulator Version 3.1を用いた。

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) T. Kimura, K. Nishida, S. Tanuma, Development of submicron analysis wavelength dispersive (WDS) EPMA with a field emission type electron gun, Journal of Surface Analysis 10, pp.203-211 (2003)
- (5) T. Kimura, K. Nishida, S. Tanuma, Spatial resolution of a wavelength-dispersive electron probe microanalyzer equipped with a thermal field emission gun, Microchimica Acta 155, pp.175-178 (2006)

- (6) H. Takahashi, EPMA; past, present and future: a personal view of an engineer for an instrument manufacture, Journal of Surface Analysis 12, pp.390-404 (2005)
- (7) J. I. Goldstein, J. I. Heren, D. C. Joy, Introduction to Analytical Electron Microscopy, Plenum Publishing Corporation, New York (1979)
- (8) 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)
- (9) 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)
- (10) http://www.denso.co.jp/ja/aboutdenso/technology/dtr/v12_2/files/04.pdf
- (11) http://www.scas.co.jp/scas_news/news/pdf/26/frontier5_26.pdf
- (12) 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)
- (13) 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)
- (14) Japanese Industrial Standards Committee, JIS K0114:2012, General Rules for Gas Chromatography, Japanese Standards Association, Tokyo (2012)
- (15) S. Ikemoto, Y. Kitahara, T. Oda, T. Noguchi, C. Maeda, M. Yamashita, Application of FE-EPMA evaluation to microstructure between Pb-free solder alloy and Ni-P coating layer, Journal of the Surface Finishing Society of Japan 62 (5), pp.273-275 (2011)
- (16) P. Duncumb, P.K. Shields, The present state of quantitative X-ray microanalysis Part1: 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



浜田耕太郎 : 解析技術研究センター グループ長



*主執筆者