

走査型ヘリウムイオン顕微鏡による先端ナノマテリアル評価技術の開発と共用

Development and Shared Use of Advanced Nanomaterial Evaluation Techniques Using Scanning Helium Ion Microscope

大 西 桂 子

Keiko Onishi

物質・材料研究機構 先端の共通技術部門 極限計測ユニット 表面物性計測グループ

要 旨 ナノマテリアルの創製に伴い、その表面微細構造をナノスケールでリアルに評価できる新たな顕微鏡法が求められている。走査型ヘリウムイオン顕微鏡 (SHIM) は、走査型電子顕微鏡 (SEM) と同様な操作性ながら、電子線の代替にヘリウムイオンビームを用いることで、高空間分解能、大焦点深度、明瞭な物質コントラストなどの利点を有する。また、帯電を中和するための電子銃を有し、コーティングなしに絶縁体を観察できる。NIMS では、その場試料加熱機構を試作し、試料昇温時の高分解能 SHIM 観察に成功した。一方、ヘリウムイオンビームによるナノスケール直接リソグラフィ加工も可能である。さらに、様々なガスを導入する機構を取り付けることにより、イオンビーム誘起ガス分解堆積を利用して、金属や半導体などのナノスケール構造体の創製が可能になる。本装置は、NIMS 微細構造解析プラットフォーム共用装置として、国内外の研究支援に活用されている。

キーワード：共用装置、イオン顕微鏡、高空間分解能、絶縁体計測、微細加工

1. はじめに

ナノテクノロジーが進展し、その利用が進むにつれて、ナノマテリアル研究を行う上でも、デバイス開発などの現場においても、微細構造を可視化する顕微観察手法はますます重要になってきている。これまで、表面微細形状を観察する方法としては、主に走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) が用いられてきた。また、近年では、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) を主体とする走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope; SPM) による観察も盛んである。しかしながら、一般の SEM による観察では、空間分解能がシングルナノスケールの形状観察には不十分、絶縁体を観察するためにはチャージアップを防ぐために導電膜コーティングが必要など、限界がある。また、SPM による観察では、凹凸が激しすぎる試料の観察が難しく、表面の微細構造が探針先端のサイズと同程度かそれ以下の場合には形状測定像に探針先端形状が影響し、アーティファクトが生じるため正確な形状が測定できない¹⁻³⁾、などの問題がある。透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM) による観察では、空間分解能は十分であるが、電子線が透過するのに十分な薄さ加工が必要があり、表面形状をそのまま観察することはできない。このような問題を解決するナノスケール表面観察装置の開発が強く望まれてきた。一方、集束イオンビーム (Focused Ion Beam;

FIB) 技術は、主にガリウムをイオン源とし、微細加工を用途としてナノテクノロジーを支える要素技術のひとつとなっているが、近年、集束イオンビームをナノスケールのイオンプローブとするための高輝度希ガスイオン源の開発が進められており、実用化されてきている^{4,5)}。

このような背景から、2006年に米国 ALIS 社によって画期的なヘリウムイオン源が開発された。これを搭載した画期的な顕微鏡が、現在カールツァイス社より市販されている。ここでは、この新しい顕微鏡である走査型ヘリウムイオン顕微鏡⁶⁻⁸⁾とはどのようなものかを紹介し、様々なナノマテリアルの観察および加工の例を示す。また、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業による微細構造解析における共用装置となっていることを紹介し、ナノマテリアル研究者の利用を促したい。

2. ヘリウムイオン顕微鏡とは

今回使用した走査型ヘリウムイオン顕微鏡 (Scanning Helium Ion Microscope; SHIM) の概略を図 1 に示す。SHIM は、SEM によく似た装置であるが、電子線のかわりにナノスケールに集束されたヘリウムイオン (He^+) ビームを試料表面上で走査する点が大きく異なる。二次電子 (secondary electron; SE) の検出器として二次電子増倍管を、ラザフォード後方散乱イオン (Rutherford backscattered ions; RBI) の検出器としてマイクロチャンネルプレートを装備しており、両者を同時にイメージングすることができる。SHIM はナノイオンビームを創製するイオンソースに特徴がある。高電圧印加か

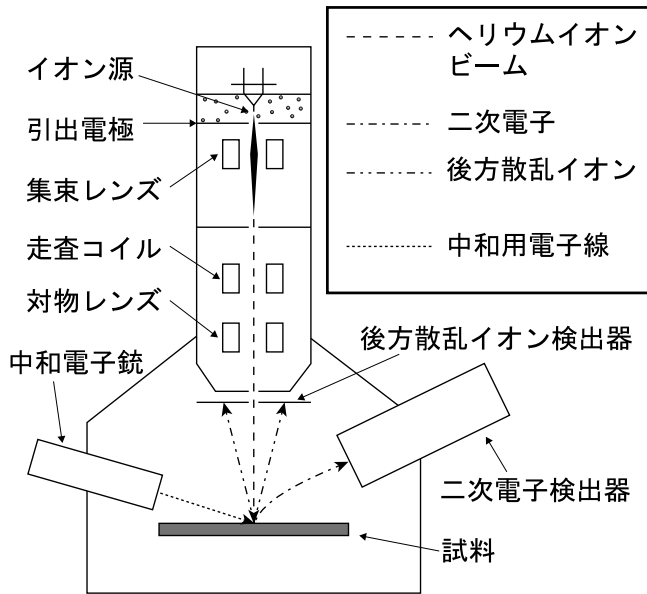


図1 走査型ヘリウムイオン顕微鏡の概略図

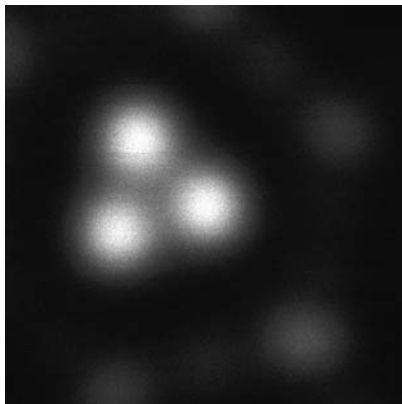


図2 トライマーのヘリウムイオンによるFIM像

つ低温保持された高融点金属単結晶の尖端にトライマー (trimer) と呼ばれる3個の原子団を比較的安定に形成することができる。ほぼトライマーにおいてのみ周辺雰囲気中のヘリウムガスが電界イオン化され、空間へ放出される⁷⁾。トライマーを構成する単一原子からイオン化放出されるヘリウムイオンビームのみをイオン光学系で集束し、試料表面で走査する。トライマーのヘリウムイオンによる電界イオン顕微鏡 (Field Ion Microscope; FIM) 像 (図2) からわかるように、トライマー以外の周辺金属原子からのヘリウムイオン放射は非常に少ない。ヘリウムイオンビームは電子線に比較して小さなドブロイ波長をもつことから回折収差が小さくなること、光源がほぼ単一原子であるため輝度が高くエネルギー分散が低いこと、および、二次電子放出率が高く後方散乱イオンによる二次電子放出率が比較的低いことなどから、二次電子 (SE) イメージングによりサブナノスケールの空間分解能 (0.35 nm) が得られる。イオン源のサイズが小さいことから集束したビームの開き角度が小さく平行ビームに近い

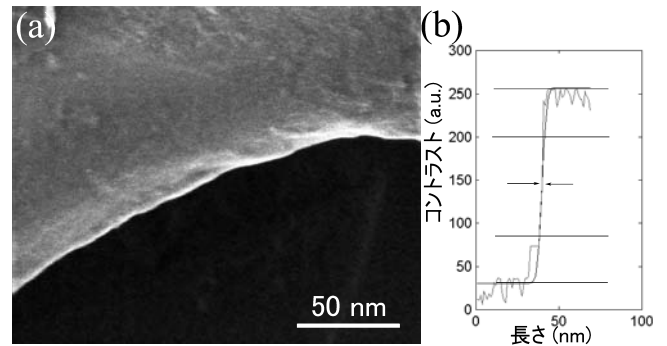


図3 HOPGのエッジの像のボケから見積もったSHIM二次電子像エッジ分解能
(a) HOPGエッジのSHIM二次電子像 (b) HOPGエッジのSHIM二次電子像ラインプロファイル

で、SEMと比較して焦点深度は深い。二次電子放出率が高いことから、0.1 pAから数pA程度の低い電流値で観察することができるので、チャージアップや試料へのダメージも比較的少ない。試料が絶縁体の場合は正のチャージアップが起きるが、中和のための電子銃 (Flood gun) を有するので、観察のためのヘリウムイオンと適切な量の電子線を交互に照射することによりチャージアップを低減し、導電性コーティングなどを行わずに直接試料表面を観察することができる。ラザフォード後方散乱イオン (RBI) 像は、分解能はSE像には劣るが、原子番号に依存した物質コントラストを有する像が得られる。また、ガリウムイオンを用いる集束イオンビーム (Focused Ion Beam; FIB) 装置のように、SHIMをヘリウムイオンビームによる直接微細加工に用いることもできる。ガリウムイオンビームを用いた場合のようにミクロンスケールの大きな加工はできないが、高分解能を生かしたナノスケール領域の超極微細加工が可能である。

3. SHIMによる様々な材料の観察例

ここではSHIMによる実際のナノマテリアル観察例を紹介する。測定時のヘリウムイオンビームの加速電圧は25～39.5 kV、ビーム電流は0.1～1.1 pAであった。

3.1 空間分解能

高配向熱分解黒鉛 (Highly Ordered Pyrolytic Graphite; HOPG) の端のSHIMによる二次電子像を図3(a)に、この画像におけるグラファイトエッジのラインプロファイルを図3(b)に示す。HOPGのエッジは完全に垂直であると仮定し、像コントラストの25%～75%間の幅を分解能と定義すると、二次電子像のエッジ分解能は、およそ0.34 nmであった。通常のSEMの分解能チェックで用いられる金粒子の画像からエッジ分解能を見積もった場合は、金粒子自体のエッジが垂直でないため、装置の状態が同じでも0.75 nm程度であった。分解能は、入射ビーム径、コントラストやSN比、入射ビームと試料との相互作用などによって決定される。ガリウムイオンを用いる通常のFIB装置の分解能はスパッタ速度との兼ね合いで決定されるが⁹⁾、ヘリウムイオンの場合は表

面近傍での試料との相互作用範囲で決定される¹⁰⁾。計算によると、入射ヘリウムイオンのビーム径が試料表面近傍での相互作用範囲より十分小さければグラフェンの格子イメージが観察できる可能性がある¹¹⁾。

3.2 SE 像と BSI 像

図4に、タングステン-アルミニウム合金の樹状結晶の SHIM による二次電子像および BSI 像を示す。どちらの像もコントラストとしては、タングステンリッチ相が明るくアルミニウムリッチ相が暗く観察されているが、二次電子像では表面形状をより反映した像が得られているのに対し、BSI 像では組成の差異のみを反映した像が得られている。これは、二次電子検出器は観察室の横に位置しているのに対して後方散乱イオン検出器は試料とビーム出口の間に位置しているという検出器の配置による違いによる効果も含まれているが、それだけが理由ではない。ヘリウムイオンビーム照射による二次電子収率の入射角依存性は電子線照射の場合よりも大きく、エッジ効果がより大きいので、SEM と比較しても表面形状をより反映した像が得られる^{12,13)}。図5に、GELLER 社の標準試料を実測した 36 種類の物質の SHIM による後方散乱イオン強度の原子番号依存性を示す。図5の中の縦線は周期律表の周期の区切りを示す。BSI 強度の原子番号依存性は大きい、周期律表に対応した周期的な変動も大きいので、

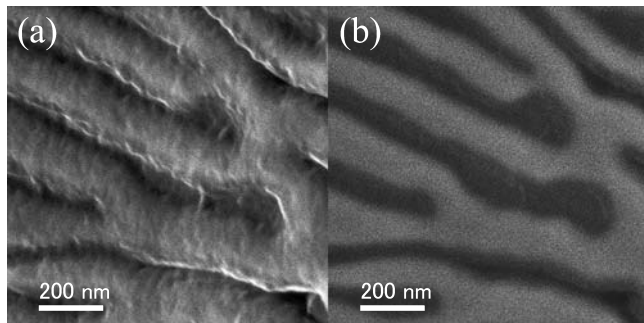


図4 タングステン-アルミニウム合金の樹状結晶の SHIM による (a) 二次電子像および (b) BSI 像

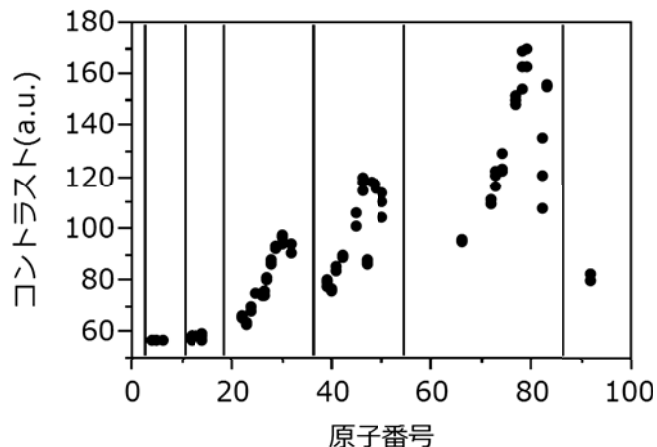


図5 ヘリウムイオン照射による後方散乱イオン強度の原子番号依存性 (実測値)

単純に原子番号が大きければ像が明るく観察されるわけではない¹²⁾。また、BSI 像は、後方散乱イオンは試料原子と数回衝突してから放出されるため、バルク感性となり、二次電子像に比べて分解能は低い¹²⁾。

3.3 絶縁体材料の観察例

無機系の絶縁体の観察例として、図6に陽極酸化による多孔質アルミナの SHIM による二次電子像および AFM 像を示す。また、バイオ系の絶縁体として図7にヤモリの足の指の裏の、有機系の絶縁体として図8にメラミンスポンジの SHIM による二次電子像を示す。SHIM 二次電子像では、画像の1ラインごとにヘリウムイオンビームと電子線を交互に照射している。電子線による中和を行わなかった場合、チャージアップにより、観察し始めると直ちに画像が暗くなってしまった。多孔質アルミナを AFM で観察した場合は、試料の凹凸がシングルナノスケール (~2 nm) であり AFM 探針先端のサイズ (~10 nm) よりも鋭いために、探針先端形状を反映して、実際の形状よりも太くぼやけて観察される。それに対して、SHIM 像では、2 nm の尖端曲率半径を有するナノスパイクやナノウォールも明瞭であり、アーティファクトのない、より正確な表面形状が観察された。ヤモリの試料は導電性コーティングなしでは SEM 観察は不可能であったが、SHIM では広範囲低倍率 (図7(d)) から局所領域高倍率 (図7(a)) まで詳細に観察することができた。3 次元的に複雑な構造を有するメラミンスポンジの観察像からは、横方向の網目と同様の構造が奥行き方向に広がっているのが明確に観察されることから、SHIM における焦点深度が非常に大きいことがわかる。

3.4 グラフェンの層数同定

SHIM の二次電子像によるグラフェンの層数同定を試みた例について紹介する。図9にグラフェンの観察例を示す。(a)-(c) は、Exfoliation 法で SiO₂/Si 基板上に作製された標準グラフェン (1~3 層) の同じ場所の、光学顕微鏡像、グラフェン G バンドによるラマン顕微鏡像、SHIM 二次電子像、(d) は CVD 法で作製された TEM グリッド上の suspended グラフェンの SHIM 二次電子像である。基板がある場合 (SiO₂/Si 基板) もない場合 (suspended グラフェン) も、単層から3層程度まではコントラスト差から層数の同定が可能であることから、二次電子の脱出深さはグラフェン3層程度であると

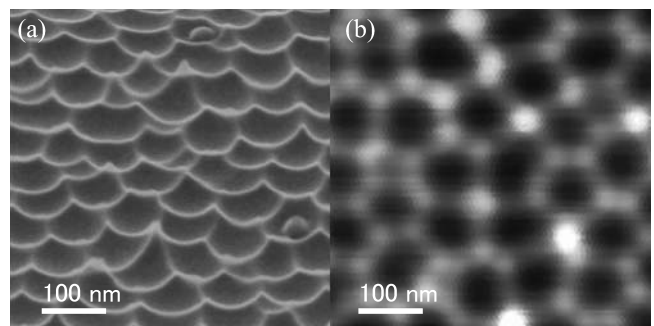


図6 多孔質アルミナの SHIM による (a) 二次電子像 (tilt 14°) および (b) AFM 像

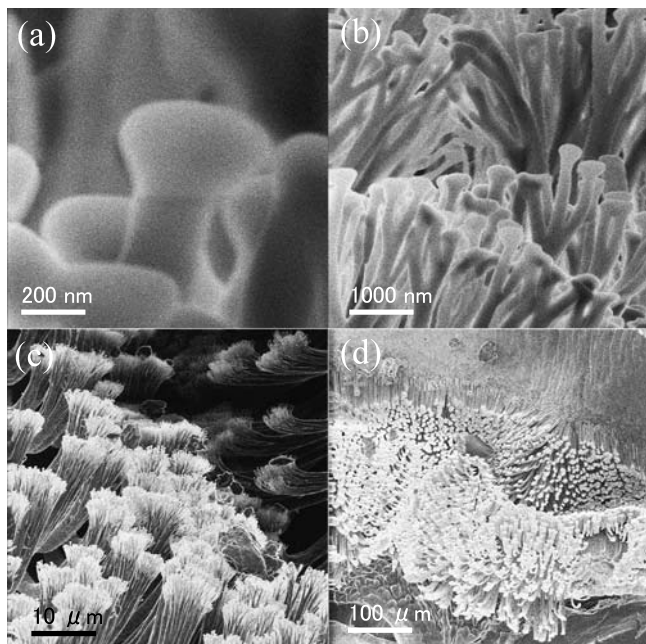


図7 ヤモリの足の指の裏の SHIM 二次電子像

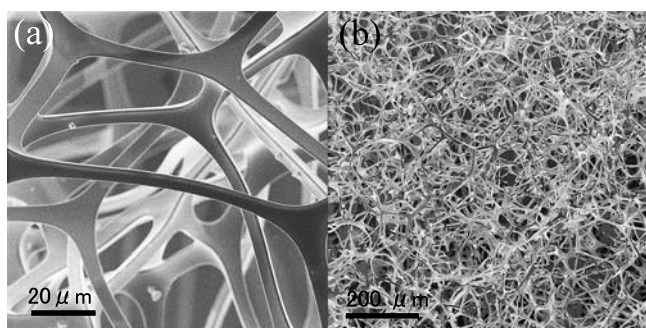


図8 メラミンスポンジの SHIM 二次電子像

考えられる。基板がある試料では、ラマン顕微鏡像と比較すると、基板の二次電子放出率が高いため基板が露出している部分が最も明るく、単層グラフェンが付着している部分では遮蔽のため暗くなり、さらに2層、3層とグラフェン被覆層が厚くなるにしたがってやや明るくなる、というように、複

雑なコントラストが観察された。一方、基板がないsuspendedグラフェン試料では、3層程度までは下の層から発生した二次電子も表面から脱出することができるため、グラフェン層が厚くなるほど二次電子放出量が多くなり、より明るく観察され、グラフェン層数と二次電子強度の単調増加関係がみられた。また、最近ではグラフェンに類似した原子層二次元物質である六方晶窒化ホウ素 (h-BN) ナノシートのナノスケール SHIM 観察と層数解析にも成功している¹⁴⁾。

3.5 高温その場 SHIM 計測技術

NIMS ではシート状のシリコンウェハをヒーターとして利用した DC 通電による試料加熱機構を開発し、ヒーター上の試料を一定温度に昇温しながら、SHIM その場高温ナノスケール観察を世界で初めて実現した¹⁵⁾。図10にSiO₂/Si(100)ウェハの加熱後の SHIM 二次電子像を示す。表面が縦横十字方向に削られたような形状が観察された。これは、表面の自然酸化 SiO₂ 膜 (~ 2 nm) が 700°C 程度の加熱昇温により分解し、SiO となって空間中へ離脱とともにするが、この離脱が〈100〉方向に沿って進行し、かつ表層 Si のエッチングとフリー Si 原子の再析出現象が競争的に進行するために表面ラフニングが進行しているためと考えられる。このような加熱機構を用いた SHIM 高温その場観察法は、たとえば、フラーレンナノウィスカーの熱的安定性の評価と高温分解過程のナノスケール観察などに応用されている¹⁵⁾。

3.6 ヘリウムイオンビームによる超微細加工

この装置では、ビットマップ画像の入力あるいは簡単な図形の入力に応じてヘリウムイオンビームをラスタースキャンし、入力が二値のビットマップ画像であれば白の部分、グレースケールやカラーのビットマップ画像であれば画像の明るさに応じた強度のヘリウムイオンを試料表面に照射することにより直接リソグラフィ加工を施すことができる。図11にAl板への微細エッチング加工およびグラフェンへの微細リソグラフィ加工後の SHIM 二次電子像を示す。Al板への二値化ビットマップ画像入力による加工例では、100 nm 程度の大きさで数 nm 程度の間隔で、入力した図形に忠実かつぼけることなく同等深さにエッチング加工ができています。また、単層グラフェンへの長方形入力によるナノリソグラフィ加工の

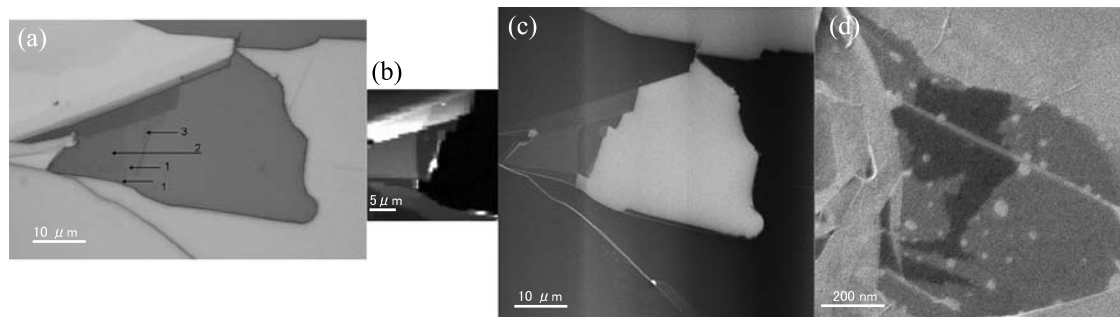


図9 グラフェンの層数同定

Exfoliation 法で SiO₂/Si 基板上に作製された標準グラフェンの (a) 光学顕微鏡像, (b) ラマン顕微鏡 (G バンド) 像, (c) SHIM 二次電子像, (d) CVD 法で作製された TEM グリッド上の suspended グラフェンの SHIM 二次電子像

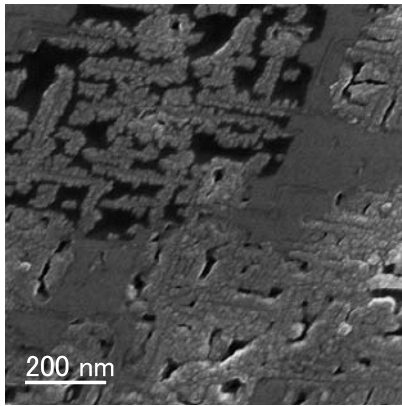


図 10 Si (100) 面加熱後の SHIM 二次電子像

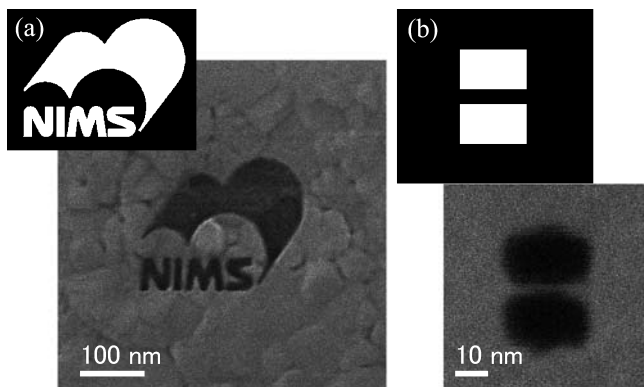


図 11 ヘリウムイオンビームによる微細加工
(a) Al 板へのビットマップ画像入力による微細加工 (b) グラフェンへの長方形入力による微細加工

例では、グラフェン膜を約 3 nm 幅のリボン状に残すような加工も可能であることがわかった。本稿執筆時点ではガス導入機構は付属していないが、平成 25 年度中にガス導入機構を取り付け、試料表面に任意のガスを導入し、ヘリウムイオンビームを照射した部分に、白金、 SiO_2 、カーボンなどの薄膜を堆積することが可能となる予定である。これによってリソグラフィ加工とガスデポジション加工を組み合わせることにより、多様なナノスケール加工の可能性が広がると期待される。

4. ナノテクプラットフォームでの共用

本 SHIM 装置は、平成 22 年度に文部科学省による低炭素化研究ネットワーク事業の低炭素化材料設計・創製ハブ拠点の装置として物質・材料研究機構に導入され、共用が開始された。世界でも 20 数台、国内では本稿執筆時において 2 台と、まだ珍しい顕微観察装置であり、共用装置となっているのは世界的にみても本装置のみである。平成 24 年度からは、同じく文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業¹⁶⁾の微細構造解析プラットフォームの共用装置として登録され、より広範な外部共用を行っている。ナノテクノロジープラットフォーム事業とは、ナノテクノロジーに関する最先端

の研究設備とその活用のノウハウを有する機関が緊密に連携して、全国的な設備の共用体制を共同で構築するものである。産学官の多様な利用者による設備の共同利用を促進し、産業界や研究現場が有する技術的課題の解決へのアプローチを提供するとともに、産学官連携や異分野融合を推進することを目的としている。文部科学省が国の事業として支援を行うものであるため、利用料金は低価格に設定されているが、成果公開が原則である。ただし、特許出願や論文投稿などのため、成果の公開を 2 年程度延期することが可能である。NIMS 微細構造解析プラットフォーム最先端ナノマテリアル計測共用拠点の Web サイト¹⁷⁾ から簡単な課題申請により利用することができる。また、事前に無料で利用相談を受け付けている。

5. おわりに

走査型ヘリウムイオン顕微鏡は、一般的な走査型電子顕微鏡と同様な操作性を持ちながら、数十倍の分解能があり、焦点深度が深く物質コントラストが付きやすいなど、ナノメートルスケールの表面形状や組成を観察するのに適した装置である。また、チャージアップを中和するための電子銃を持つことから、コーティングなしに絶縁体を観察することができる。試料を加熱しながら観察することも可能である。ヘリウムイオンビームによりナノスケールで直接加工でき、ガス導入機構により、金属や半導体などのナノスケール構造の堆積も可能になる。この装置は、NIMS 微細構造解析プラットフォームの共用装置となっており、簡単な申請により低価格で利用することができる。無料で利用相談を受け付けているので、気軽に相談していただきたい。

文 献

- 1) Onishi, K. and Fujita, D.: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **51**, 165–168 (2008)
- 2) Onishi, K. and Fujita, D.: *J. Vac. Soc. Jpn.*, **53**, 357–360 (2010)
- 3) Onishi, K. and Fujita, D.: *Analytical Sciences*, **27**, 157–161 (2011)
- 4) Tondare, V.N.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A23**, 1498–1508 (2005)
- 5) 畑 浩一: 顕微鏡, **46**, 206–210 (2011)
- 6) Morgan, J., Notte, J., Hill, R. and Ward, G.: *Microscopy Today*, **14**, No. 4, 24–31 (2006)
- 7) Ward, B.W., Notte, J.A. and Economou, N.P.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B24**, 2871–2874 (2006)
- 8) Guo, H.X. and Fujita, D.: in Kaufmann, E.N. (Ed.), *Characterization of Materials 2nd ed.*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2091–2099 (2012)
- 9) Orloff, J., Swanson, L.W. and Utlaut, M.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**, 3759–3763 (1996)
- 10) Cohen-Tanugi, D. and Yao, N.: *J. Appl. Phys.*, **104**, 063504 (2008)
- 11) Zhang, H., Miyamoto, Y. and Rubio, A.: *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 265505 (2012)
- 12) Scipioni, L., Sanford, C.A., Notte, J., Thompson, B. and McVey, S.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B27**, 3250–3255 (2009)
- 13) 石谷 亨: 顕微鏡, **47**, 26–32 (2012)
- 14) Guo, H.X., Wang, C.X., Miyazawa, K. and Fujita, D.: submitted for the publication.
- 15) Guo, H.X. and Fujita, D.: to be submitted.
- 16) <https://nanonet.go.jp/>
- 17) <http://www.nims.go.jp/nmcp/>