

機関番号：12601  
 研究種目：学術創成研究費  
 研究期間：2006～2010  
 課題番号：18GS0204  
 研究課題名（和文）レーザー補助広角3次元アトムプローブの開発と実デバイスの3次元原子レベル解析  
 研究課題名（英文）Development of laser-assisted wide angle three-dimensional atom probe and its application to atomic level characterization of true electronic devices  
 研究代表者  
 尾張 真則 (OWARI MASANORI)  
 東京大学・環境安全研究センター・教授  
 研究者番号：70160950

研究成果の概要（和文）：物質中の数百ナノメートル立方に存在する原子の種類と位置を3次元で視覚化できる分析法3次元アトムプローブ（3DAP）顕微鏡を従来の問題点を解決することによって確立した。この方法を用いて、単体金属試料や炭素系材料などを分析し、レーザーイオン化機構に関する新たな知見を得るとともに、実デバイスの3次元原子レベル解析への基礎を築いた。

研究成果の概要（英文）：We developed three-dimensional atom probe (3DAP) that could visualize three-dimensionally the elemental identity and position of atoms in hundreds of cube nanometer in a material. Metals and carbonaceous materials were analyzed by using this method, and a new knowledge about laser ionization was obtained. Basic techniques for the three-dimensional analysis of real electronic devices were also established.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	92,400,000	27,720,000	120,120,000
2007年度	87,100,000	26,130,000	113,230,000
2008年度	82,400,000	24,720,000	107,120,000
2009年度	71,000,000	21,300,000	92,300,000
2010年度	19,300,000	5,790,000	25,090,000
総計	352,200,000	105,660,000	457,860,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造化学、表面・界面ナノ構造

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 電子デバイスは高度情報化社会を根底で支えているきわめて重要なハードウェアであり、その集積化は目覚ましい速さで進んでいる。現在デバイスを構成する材料の加工寸法は既に $\mu\text{m}$ を下回っており、その製造・評価を支える微小部分分析技術としてこれまで用いられてきたマイクロビーム分析法はその限界的性能を要求されている。2010年代にはひとつのFETが数10nmの大きさにまで微細化されると予想されるが、既存分析手法の中で最も高感度とされる二次イオン質量

分析法でさえ、100nm立方の試料中に含まれる元素の検出限界は1000ppm程度であり、電気的特性を支配するドーパントの位置や濃度を特定することは極めて困難である。したがって、微小デバイスの3次元原子レベル解析手法の開発が急務である。

(2) ナノレベルの特定部位について物質構造3次元イメージングを視野に入れた計測分析手法としては、3次元アトムプローブ（3DAP）、透過電子顕微鏡（TEM）、走査プローブ顕微鏡（SPM）などがあげられる。これらの分析手法はいずれも原理的に元素情

報を得ることが可能であるが、原子1個を単位とした元素分析における検出感度は、質量分析法を基礎とした3DAPが圧倒的に高く、個々の原子を同定した上で3次元配列を可視化できる最も有望な手法である。しかしながら、従来のアトムプローブは金属の針状試料に対してのみ実用レベルで適用可能であり、電子デバイス解析のためには、デバイス中の狙った特定部位を測定できることが必要である。また、デバイス中には必須構成要素として絶縁膜があるため、絶縁材料に対してもアトムプローブによる分析が必要である。

(3) 上記の条件を解決した場合、電子デバイス中の任意に指定した部位について原子の種類とその配列をイメージングすることが可能となり、デバイス中の不純物分布や製造欠陥を原子単位で観察可能となる。また、この手法は電子デバイス以外の無機固体に共通して適用できるため、新機能材料の開発や新物質創成研究を強力に推し進める究極の分析手法となる。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究は、原子1個1個の検出、その原子の種類と同定、その原子が試料の中で占めていた3次元原子位置の特定が可能となる3次元アトムプローブ(3DAP)法について、適用可能な試料の材質と形状・大きさの制約を克服することにより、今後10年以内に電子デバイスの特定微小部位の解析に必要な定量的3次元元素イメージングを実現しようとするものである。

(2) この目的のためにはいくつかの問題点を解決する必要がある。主な問題点は、金属または導電性の高い針状試料に対してのみ適用可能であること、分析可能範囲が極端に狭いこと、試料破壊が頻発すること、金属以外の試料からは多原子クラスターイオンが発生することである。また、デバイス中の狙った特定部位の分析を目的とするため、試料形状が針状に限られるアトムプローブに適した試料作製法の開発が必要である。本研究では、従来の問題を解決し、電子デバイス分析のための3DAPを開発する。

## 3. 研究の方法

(1) 本研究は、研究代表者尾張が中心になって研究分担者谷口、野島、連携研究者間山、岩田と共に進める。また、研究協力者として金沢工業大学西川治教授、NECエレクトロニクス二川清氏、SIIナノテクノロジー皆藤孝氏の協力を得て進める。主な役割分担として、3DAP装置の設計・製作、改良及び微小引出電極の最適化、レーザーイオン化に関する研究に関しては、代表者尾張と分担者谷口が中心となりアトムプローブの経験豊富な

西川氏に協力を得て行う。また、分担者野島と代表者尾張が中心となって、デバイスから任意の部位を分析するために、集束イオンビーム(FIB)を用いたマイクロサンプリング、リフトアウト法とアトムプローブ用針状試料の作製法の開発を行う。連携研究者間山と岩田は上記の主な2つの分担内容について連携しながらそれぞれの研究を進める役割を担う。

(2) 絶縁体試料への対応と質量分解能の維持のためのイオン化トリガーとしてパルスレーザーを採用する。パルスレーザーを採用した3DAPは既に開発が行われているが、パルスレーザーによるイオン化のメカニズムについては未だ解明されておらず、本研究ではその解明を目指す。

(3) 分析可能範囲については、パルスレーザーの採用により質量分解能(元素同定能力)が向上するためのエネルギー補償が不要となるため、従来の直径10nm程度の分析範囲を3~5倍に広げるように試料と検出器を配置する。

(4) 3DAP装置の設計・製作は、電界放射顕微鏡・電界イオン顕微鏡(FIM)の研究を発展させ、アトムプローブの研究者として日本の草分けを担ってきた協力者西川氏の協力を得て行う。レーザー光学系は、上記(2)、(3)の研究を行えるように、波長、強度などを調整できる設計にする。また、レーザーパルスを用いた実験結果と電圧パルスでの結果を比較できるように電圧パルスモードも備える。まず試作装置を製作し、実験を繰り返すことにより研究目的を達成できる3DAP装置に改良する。

(5) 3DAP分析中の試料破壊は試料に高い電界応力がかかることによって起こると考えられる。通常の3DAPで用いられる試料先端近傍の円錐角は約 $10^\circ$ であり、円錐角を広くする加工法を開発することにより、電界応力を緩和する。試料先端近傍の円錐角を大きくすることにより先端部に生じる電位勾配が小さくなるが、微小引出電極の採用でこの問題を補償する。微小引出電極の最適化は未だなされていないため、本研究ではその形状や装置内の配置の検討を行う。

(6) 試料の3次元配列を可視化するためには、分析前後の表面形状が既知であり、電界イオン放出が最表面から順にすべて1原子ずつ起こり、放出された原子がすべて検出される必要がある。この3条件のいずれか一つでも満たされない場合、つまり検出器の検出効率が最高60%程度であること、金属試料以外では多原子イオンが生成すること、を念頭に置き、それらに適切に対処できる3次元原子配列再構築アルゴリズムを開発する。

(7) 試料作製法には、透過電子顕微鏡試料作製で実用化している集束イオンビーム(FIB)

を用いたリフトアウト法を採用する。FIB 加工による 3DAP 試料作製は既に試みられているが、FIB による試料への加工用イオンの打ち込みが問題となっている。本研究では、試料斜め後方から FIB を照射することにより試料先端に FIB を照射しないように工夫する。

#### 4. 研究成果

##### (1) レーザー補助直接投影型 3DAP 装置の設計・製作

①設計・製作した装置には、電界放出イオン像観察装置、冷凍機、5 軸マニピュレータを備え、 $10^{-8}$ Pa 台の真空度、100K 以下の試料温度を達成した。パルス幅 300fs のレーザーを導入し、レーザー波長、強度、偏光方向、繰り返し周波数、集光サイズ可変の光学系を製作した。また、レーザー照射と試料観察系を同軸に備えた。電圧パルスは、パルス幅 数 ns、最大電圧 3 kV のパルス装置を導入した。検出器には時間分解能 25ps のディレイライン型を採用し、直径 120mm のマイクロチャンネルプレートを試料先端から 110mm 前方に配置した。

②本研究で開発した 3DAP 装置の性能評価を行い、検出可能な試料先端からのイオンの放出角度が約  $60^\circ$ 、検出範囲が直径 100nm 以上、飛行時間型質量分析の分解能は検出器の傾きを補正することにより半値全幅で約 300 を達成した。質量分解能は検出器の傾きを補正することによって他の 3DAP 装置より高い分解能を達成した。

##### (2) 微小引出電極試料一体型試料台の開発

本研究では、3DAP 装置に微小引出電極を採用し試料先端付近に強い放射状電界を形成させた。純金属試料に対する 3DAP 測定から試料と電極の最適な条件を明らかにした。その結果、試料への印加電圧を 3 分の 1 程度に抑制できることがわかった。また、従来電

極と試料先端の位置を合わせるためには装置内に複雑な機構が必要であったが、電極試料一体型試料台を開発することにより装置内を簡略化することに成功した。この試料台は大気中で試料と電極の位置合わせを行った後に装置内へ導入することが可能であり、温度変化にも対応している。この試料台は本研究で開発した 3DAP の特徴の 1 つである。図 1 に開発した試料台を示す。

##### (3) アトムプローブにおけるレーザーイオン化機構の解明

レーザーイオン化機構の解明のため、レーザーの波長、強度及び偏光方向や試料温度を変化させ 3DAP 測定を行った。その結果、電界蒸発電圧においてレーザー偏光方向と強度の相互作用がないことが明らかになった。レーザー強度によって格子の乱れが確認されることと検出イオンの価数の変化が電界強度変化に伴うものではないこともわかった。また、質量スペクトルにテーリングが観測されたことから温度上昇の影響があることがわかった。さらに、金属材料の反射率の違いによって、レーザー吸収率が異なる可能性があることがわかった。レーザー波長（光子エネルギー）の違いによって炭素系材料の検出イオン種が異なることがわかった。以上のことから金属材料については、レーザー照射によって試料先端の温度が上昇し際表面原子が電界蒸発すること、金属以外の物質では、光子エネルギーによって結合エネルギーが切られ電界蒸発することがわかった。このように多方面から電界蒸発機構に関する研究を行ったのは本研究のみである。図 2 にレーザー強度の違いによるタングステンの電界蒸発像の変化を示す。図 3 にレーザー波長の違いによるダイヤモンドライクカーボン (DLC) の質量スペクトルの変化を示す。

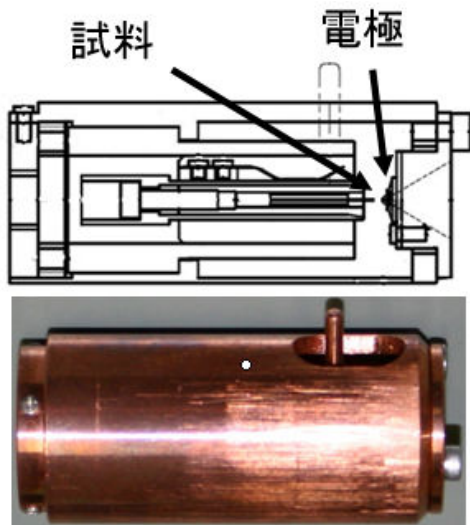


図 1. 微小引出電極試料一体型試料台

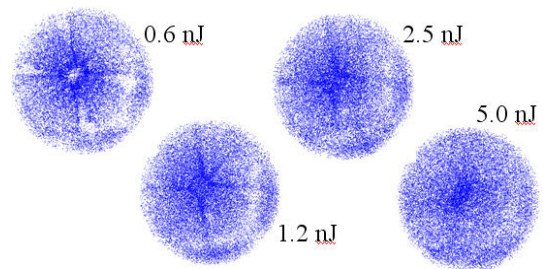


図 2. レーザー強度によるタングステンの電界蒸発像の変化

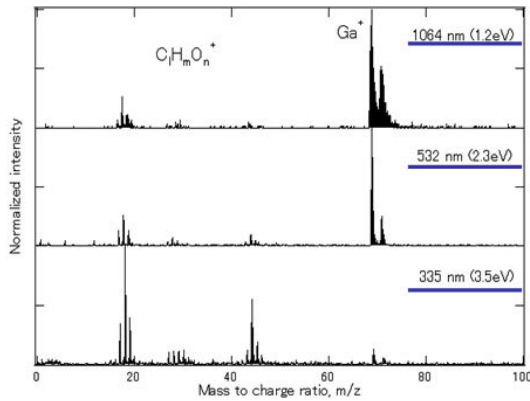


図3. レーザー波長によるダイヤモンドライクカーボンの質量スペクトルの変化

(4) 3次元原子配列再構築アルゴリズムの開発

試料の表面構造、特に先端曲率半径を測定するため、TEMを導入し、FIMを3DAPに備えたものとは別に製作した。そして、ステレオ投影を基礎とした3次元原子配列再構築アルゴリズムを作成し、純金属の3DAP測定データから3次元原子配列（3次元再構築像）を可視化した。また、試料表面に2種以上の物質が存在し、電界蒸発順序が想定と異なる条件をアルゴリズムに取り入れ、多種元素で構成されている試料に対しても3次元再構築を可能とした。図4に表面が酸化しているタングステン試料の3次元再構築像を示す。3次元再構築像の空間分解能は水平方向でナノメートルオーダー、垂直方向でサブナノメートルオーダーを達成した。

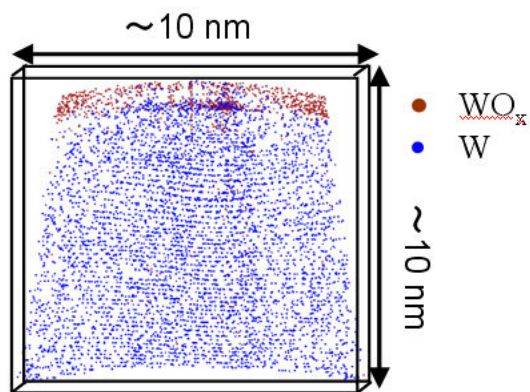


図4. 表面が酸化したタングステンの3次元再構築像

(5) FIB加工による実デバイスからのサンプリング方法の確立

本研究では、FIBによる試料への加工用イオンの打ち込みを低減させるため、試料を回転させながら試料斜め後方からFIBを照射するささがき法を開発した。概略図を図5に示す。この方法によりイオン打ち込みは従来法に比べ1/10以下に低減できた。また、リフトアウト法で作製した試料の3DAP測定において、切り出した試料部と土台のタングステン針との接続部から試料が破壊されることがわかった。本研究では、試料と土台針の接続方法を検討し、図6に示す2つの接続方法が有効であることを示した。本研究で確立したFIB加工によるサンプリング方法は、今後3DAP分析における標準試料作製法として採用されると期待される。

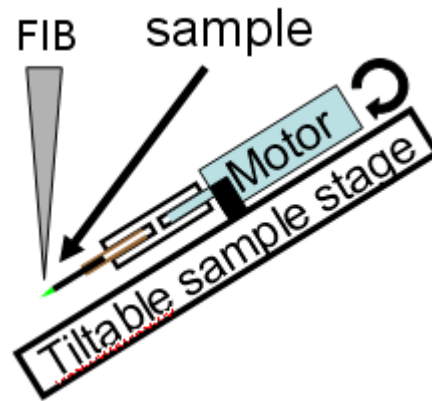


図5. ささがき法の概略図

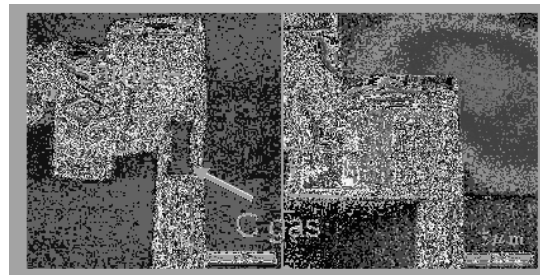


図6. 試料と土台針の接続方法

(6) 実デバイスへの応用

実デバイスを測定する前段階として、実デバイスの基板に使用されているシリコンウエハの分析を行った。図7にシリコンの質量スペクトルを示す。酸化物は検出されず、単体のシリコンが検出されている。今後は、シリコンのみならずガリウム砒素などの測定も行い、実デバイス測定に適したレーザー波長やレーザー強度などの条件を導出することで、実デバイスの故障解析や絶縁物の分析が期待される。

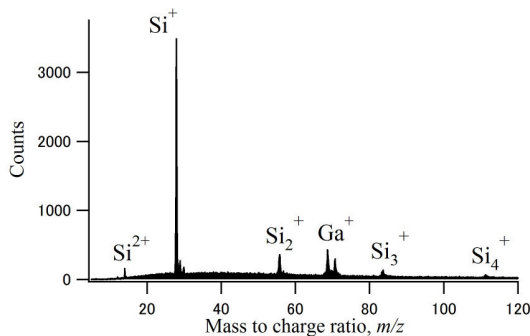


図7. シリコン基板の質量スペクトル

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 31 件)

- ① N. Mayama (1 番目), T. Iwata (2 番目), M. Nojima (13 番目), M. Taniguchi (14 番目), M. Owari (15 番目) 他 10 名: Surf. Interface Anal., 査読有, 42 (2010) 1616-1621.
- ② N. Mayama, H. Yoshida, T. Iwata, K. Sasakawa, A. Suzuki, Y. Hanaoka, Y. Morita, A. Kuroda, M. Owari: Diam. Relat. Mater., 査読有, 19 (2010) 946-949, 2010.
- ③ M. Taniguchi, O. Nishikawa: e-JSSNT, 査読有, 8 (2010) 69-73.
- ④ N. Mayama, Y. Kajiwara, S. Mikami, S. Ito, T. Kaneko, T. Iwata, M. Owari: e-JSSNT, 査読有, 7 (2009) 35-38.

[学会発表] (計 50 件)

- ① M. Owari (招待講演): 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09, Dec., 2009, Hawaii, USA.
- ② M. Owari (招待講演): The 10<sup>th</sup> International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions at Seikei University (SISS-10), Jul., 2008, Tokyo, Japan.

[図書] (計 2 件)

- ① 間山憲仁, 尾張真則 (分担執筆): オーム社、イオンを用いた新たなナノ計測への展開: 「アトムプローブの新たな展開」電子情報通信学会「知識ベース」、S2 郡(ナノ・量子・バイオ)-4 編(ナノ加工・計測技術)-3 章(ナノ計測技術-ナノプローブ以外)-3.4、2009 年 (Web 公開)

- ② 谷口昌宏 (分担執筆)、日本化学会編 (株)丸善、第 5 版 実験化学講座 24 (表面・界面) 第 3 章 11 節 FEM, FIM, アトムプローブ、150、2007 年

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

- ① 名称: アトムプローブ用針状試料の加工方法及び集束イオンビーム装置  
発明者: 尾張真則, 皆藤孝, 野島雅  
権利者: 同上  
種類: 特許 (発明)  
番号: 特願 2007-279319  
出願年月日: 2007 年 10 月 26 日  
国内外の別: 国内
- ② 名称: 試料及び電極ホルダユニット、位置調整台、並びに試料及び電極の装置への組付方法  
発明者: 尾張真則, 野島雅, 谷口昌宏, 間山憲仁, 足立達哉  
権利者: 同上  
種類: 特許 (発明)  
番号: 特願 2007-279318  
出願年月日: 2007 年 10 月 26 日  
国内外の別: 国内

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾張 真則 (OWARI MASANORI)  
東京大学環境安全研究センター・教授  
研究者番号: 70160950

(2) 研究分担者

谷口 昌宏 (TANIGUCHI MASAHIRO)  
金沢工業大学バイオ・化学部応用化学科・教授  
研究者番号: 30250418  
野島 雅 (NOJIMA MASASHI)  
東京理科大学総合研究機構・講師  
研究者番号: 50366449

(3) 連携研究者

間山 憲仁 (MAYAMA NORIHITO)  
東京大学生産技術研究所・特任研究員 (現在: 東京工業大学資源化学研究所・産学官連携研究員)  
研究者番号: 40508131  
岩田 達夫 (IWATA TATSUO)  
東京大学生産技術研究所・特任研究員 (現在: 三重大学極限ナノエレクトロニクスセンター・特定事業研究員)  
研究者番号: 20119647