

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月17日現在

機関番号：17102
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21651054
 研究課題名（和文） 回折現象を取入れた SEM 像コントラストの定量解析化とナノ構造解析への挑戦
 研究課題名（英文） Quantitative analysis of SEM image contrasts with consideration of diffraction phenomenon and challenges of nano-characterization
 研究代表者
 桑野 範之 (KUWANO NORIYUKI)
 九州大学・産学連携センター・教授
 研究者番号：50038022

研究成果の概要（和文）：

本研究課題では、走査型電子顕微鏡 (SEM) の像のうちには BSE 像に現れる電子チャネリング (EC) コントラストを検討した。EC は回折現象の表れとして、結晶内の転位像コントラストの試料傾斜角依存性や電子検出器位置の影響などを詳細に検討した。その結果、これらの像コントラストは、結晶内の原子と入射電子 (PE) の強度分布の位置関係から説明できることを明らかにした。さらに、転位による歪方向の新たな決定手法を提案した。

研究成果の概要（英文）：

In this research project, the formation mechanism of electron channeling (EC) contrasts in SEM-BSE (back-scatter electron) images was investigated by examining the influences of EC contrasts to the tilting of specimen and the position of an electron detector. The experimental results revealed that the EC contrasts are explained by the relative relationship between the intensity distribution of primary electron waves and the positions of atomic columns in crystalline specimen. A new procedure for characterization of dislocations was proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	0	1,600,000
2010年度	900,000	0	900,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,100,000	180,000	3,280,000

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・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：

走査電子顕微鏡、像コントラスト、電子回折、後方散乱電子、チャネリング、微細構造解析
 転位、バーガースベクトル

1. 研究開始当初の背景

(1) 機能性材料の特性は微細組織に大きく

依存する。したがって、材料の微細構造解析は新規材料の開発や材料特性の革新に不可

欠である。これが原子サイズレベルでの構造解析の発展が望まれている所以である。しかしながら、機能デバイスにはそれ自体に特性発現のために有する「大きさ」がある。すなわち、デバイス全体の領域を把握した上で特定の箇所を詳細に解析する必要がある。これは、微細構造解析に用いられる透過電子顕微鏡(TEM)では広い領域を解析することができないことと対照的である。その観点では1mmオーダーの広い領域が観察でき、しかも1nmの空間分解能が得られる走査電子顕微鏡(SEM)が優位となる。

(2) ところがこれまでは、SEMでは試料の形状を観察する装置であり内部組織の情報は得られないとされてきた。

一方では、SEMには電子後方散乱回折(EBSD)による結晶方位解析技術はあるので、回折現象を取り込めれば、SEM像観察によってもTEMと同等の解析結果が得られるはずである。すなわち、SEM像コントラストに回折効果が強く現れる条件を探求し、その像コントラストから微細組織解析を可能にすればSEMを新たな微細構造解析機器として活用することができ、新規機能材料開発の進展に資することができる。

2. 研究の目的

本研究課題では次の項目を主な研究の目的とした。

(1) チャネリングコントラストによる転位像の観察条件：

結晶による電子のチャネリング現象は、電子を粒子と見なして解析を進める手法と波動として考える手法とがある。研究史的な要因により、前者の方が多勢である。しかしながら、本来、電子の粒子性/波動性は等価であり、回折現象を頭わに取り入れるには波動と見なしての解析が必然となる。そこで、加速電圧、試料方位、電子検出器位置などの観察条件に対するチャネリングコントラストの変化が回折現象に因ることを明らかにする。

(2) SEMによる微細構造解析手法の確立

広範囲からピンポイントで特定位置の高空間分解能解析ができるというTEMには無いSEMの特長を活かしての微細構造解析技術の発展・確立を目指す。SEM試料には平滑/清浄な表面でなければならないという厳しい条件はあるが、TEM試料のように薄膜にしなければならないという制約はない。したがって、SEMによって転位などの結晶構造に関する内部微細構造の情報が得られれば、これまではTEMでしか行えなかった解析をSEMでも同等に行える可能性が出てくる。本研究課題では、転位のパーガースベクトル解析手法に重点をおいて検討する。

3. 研究の方法

(1) 観察試料：本研究では、AlGa_N、Ga_Nの半導体試料を用いた。

AlGa_N 薄膜は、ストライプ型パターン加工を施したサファイア(0001)基板上に水素化物気相エピ成長(HVPE)法で成長させた。この薄膜試料の断面を機械研磨とコロイダルシリカによる機械化学研磨を施して、SEM観察用バルク試料とした。

GaN 薄膜試料は、有機金属気相成長(MOVPE)法でサファイア(0001)基板上に作製したストライプ状マスク/GaN/sapphire テンプレート上に成長させた。これから集束イオンビーム(FIB)装置で断面観察用に薄片試料を作製した。試料表面のダメージ層はAr⁺イオンミルで除去した。これをSEM/TEM観察試料とした。

いずれの試料も表面腐食あるいは蒸着処理は行っていない。

(2) 観察方法：本研究ではUltra55(Carl Zeiss)を使用し、主に角度選択後方散乱電子検出器(AsB)で後方散乱電子(BSE)像を観察した。また、本試料および類似の試料についてはTEM(JEM-2000EX)を用いてTEM観察も行った。

(3) 解析および検討方法

得られた像コントラストについては、電子波動の結晶内での振る舞いを動力的回折効果を考慮に入れたチャネリングとして検討した。

4. 研究成果

(1) 観察結果

図1にAlGa_N試料のAsB像の一例を示す。

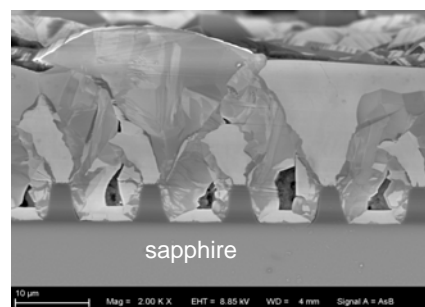


図1 AlGa_N断面バルク試料のSEM-AsB像

Al_N領域の断面は平滑であるにもかかわらず、内部組織を示すコントラストが明瞭に現われている。このコントラストは、電子チャネリング(EC)によるコントラストである。これから、ストライプ型パターンの(0001)面から成長した部分はほぼ均一な明るいコントラストを示していることから単一の結晶方位を有しており、しかも薄膜は平滑な表面とな

っている。これに対して側壁から成長した部分は多結晶状態となり、薄膜表面は凹凸が顕著になっている。薄膜の広い表域からの結晶学的な情報を得ることができるので、SEM-AsB 像観察から結晶成長機構を解析できることが確認できた。

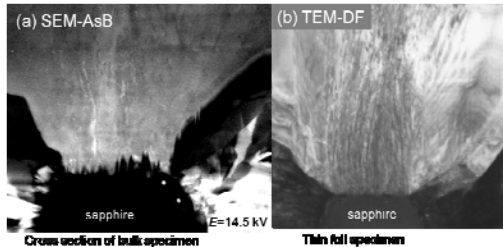


図 2 AlGaIn 試料の SEM-AsB 像と TEM-DF 像



図 3 AlGaIn 試料の SEM-AsB 像 (拡大)

図 2 にサファイア基板テラス直上部分の SEM-AsB 像と TEM 暗視野 (DF) 像を示す。TEM 像からは基板テラス上から多数の貫通転位が発生して上方に上がっている様子が確かめられる。一方で SEM-AsB 像においても同様のコントラストが観察されていることから、SEM-BSE 像には転位などの結晶学的な情報を含んでいることがわかる。図 3 は SEM-AsB 像の拡大したものであるが、テラス上での小島状結晶が発達したことが明瞭にわかる。さらに単独の転位が観察されている。転位の像を詳細に検討してみると、転位先端部で白/黒ペアを示しており、TEM での歪によるコントラストと類似していることから、SEM 像においても同様の機構によって像コントラストが発生しているものと理解される。

(2) 転位像の発現機構

上記のように、結晶内の転位に由来する歪が像コントラストの原因であることを理解するには、電子がどのように結晶内を伝播していくかを整理しておく必要がある。ここでは簡単のため、2 波状態を考える。その時、電子波動は原子コラム上に集中するブロッホ 1 波とブロッホ波 2 の 2 つの成分から成る。

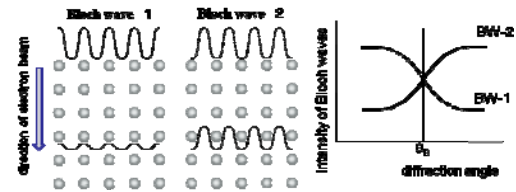


図 4 2 波近似におけるブロッホ波

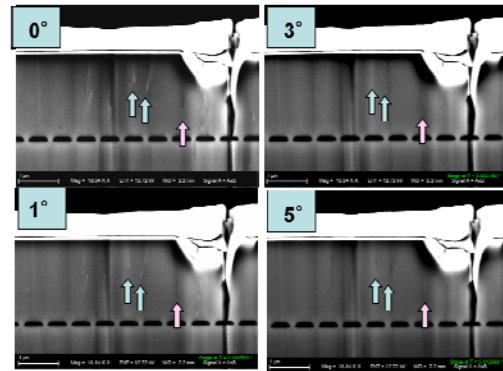


図 5 GaN 薄片試料における SEM-AsB 像コントラストの試料傾斜依存性

この 2 つのブロッホ波の強度は回折条件が完全に満足している場合は同等であるが、回折条件がずれると強度比も偏りが出てくる (図 4)。原子コラム上ブロッホ波の強度が大きくなると電子波動の吸収は多くなり (異常吸収)、非弾性散乱電子強度も増大する。したがって、転位の周りの歪場によって SEM-BSE イメージコントラストが形成されていることを確認する必要がある。ここで、SEM-BSE 像による EC 像を観察するには、多くの場合、加速電圧は $E=10$ kV 程度のやや高目に設定する方がよいことがわかった。このときの電子線の波長は大凡 $\lambda = 0.1 \sim 0.2$ nm である。結晶内で回折に寄与する格子面間隔は $0.2 \sim 0.4$ nm 程度であるので、ブラッグ角 θ は数度となる。したがって、試料を数度傾斜させると転位像コントラストが大幅に変化することが期待される。図 5 は GaN 薄片試料を用いて転位像コントラストが試料傾斜によってどのように変化するかを観察した結果である。なお、ここで観察されている像が単独の転位に対応することは、同一試料を TEM で観察して確認した。図 5 から明らかなように、試料傾斜無し (0°) の場合には明るいコントラストを示しているが、試料傾斜とともに消失し、傾斜角度が 5° になると暗いコントラストを有して再現している。このように試料傾斜によって像コントラストの明暗が反転するのは、転位先端での明暗コントラストペアと同様に、回折によるコントラストの特徴である。

(3) チャネリングコントラストの定義

これまでの観察結果からもわかるように、SEM-BSE に現われる転位像は回折現象の結果であることは明らかであるが、その発現機構は必ずしも明確ではない。図 6 に GaN 薄片試料の同一領域の TEM-DF, SEM-AsB, STEM-BF, STEM-DF 像を観察した結果を示す。これから、TEM-DF と STEM-BF 像、SEM-AsB と STEM-DF はそれぞれ明暗逆転させて同一の像コントラストを示していることがわかった。これは、SEM-AsB 像と STEM-DF 像のコントラスト形成機構は同じであることを示唆している。本実験で用いた SEM と STEM では電子検出器は広い範囲に散乱された電子をカウントしている。したがって、特定方向に散乱された電子（回折線）を選択的に像形成に用いたのではなく、試料表面から放出される BSE 強度自体が試料の局所的な方位に影響して像コントラストを与えていると解釈できる。これは、SEM-AsB による転位像コントラストがワーク長を変えても大きく変化しないこととも符合する。すなわち、入射方位-結晶方位-検出器の設定によって特定の方向に散乱した弾性散乱電子（回折波）で結像したものが回折像であり、入射方位-結晶方位の設定により

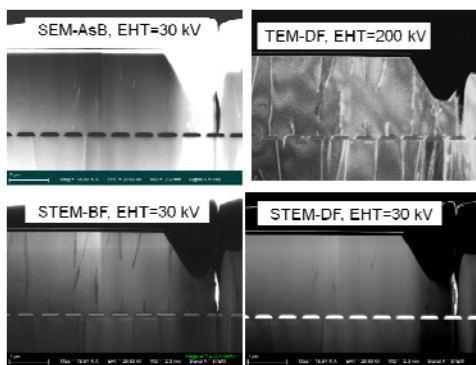


図 6 GaN 薄片試料の SEM-AsB, TEM-DF, STEM-BF, STEM-DF 像

広い範囲に散乱した非弾性散乱電子により結像したものがチャネリング像と定義できる。なお、通常の EC 像の観察は BSE 強度を大きくするため、試料表面のノーマル方向を入射電子線に対して大きく傾斜させて、検出器を電子線の入射方向に対して直角方向に設置する。試料内でおきる回折現象は今回の配置の場合と同じであるが、検出している電子は異なっている可能性がある。

(4) 回折条件の決定手法

TEM による回折像も SEM の EC 像も回折現象が像コントラスト形成の原因であるので、TEM でのいわゆる gB 法によりバーガースベクトル B を決定できるはずである。通常の EC 像は試料を大きく傾斜させて観察するので、電子線後方散乱回折 (EBSD) 法と併用するこ

とにより回折条件を決定して gB 法を活用する方法が採られている。しかしながら、今回の場合の AsB 像は電子線を試料表面に対してほぼ垂直に入射させて観察する。そのため、AsB 像を取得している状態での回折条件は明らかでない。

この困難を解決するため、次のような手法を提案する。まず、試料を 70° 傾斜して EBSD 像を取得し、試料の方位角度を解析する。次に試料方位を元の 0° に戻し、その状態での EBSD パターンを計算し、モニターに表示する。モニター上に表示する EBSD パターンは試料ホルダの傾斜に連動させるようにする。これにより、試料傾斜に伴う像コントラストと回折条件の変化を同時に観察できるので、TEM における暗視野像観察と類似の感覚で解析が可能になる。

(5) まとめ

SEM-AsB による BSE 像観察から、SEM による微細構造解析に関して次のような結論を得た。

- ① 電子線入射方向が試料面に対して垂直のノーマルな配置においても、SEM-BSE 像観察により試料内部の結晶学的情報を明確に取得できることがわかった。
- ② SEM-BSE 像により単独の転位を観察できることがわかった。
- ③ SEM-AsB 像に現れる転位像コントラストは試料傾斜によって明暗が逆転することがわかった。これは転位像コントラストは回折現象が原因であることを示している。
- ④ 回折コントラストとチャネリングコントラストの再定義を行った。
- ⑤ ノーマル配置によるチャネリング像観察時での回折条件設定のための新たな手法を提案した。これにより TEM の暗視野法と同様の解析が可能となる。
- ⑥ 本研究成果は、これまで SEM 解析の範疇に入らないとされてきた試料内部の結晶学的な情報が得られるようになるので、これまでは TEM で行われてきた解析が SEM に置き換えられるようになる。広範囲の解析が可能である特長を活かして SEM を新たな解析機器に変貌させることになる。このことは、新規材料開発に資するところがきわめて大である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 9 件)

- ① 組織制御に向けた高性能 Nd-Fe-B 系磁石材料のナノ構造解析、板倉 賢、桑野 範之、日本金属学会誌 76(1), (2012), 17-26. 査読あり
- ② Scanning electron microscope observation of dislocations in

- semiconductor and metal materials, Noriyuki Kuwano, Masaru Itakura, Yoshiyuki Nagatomo and Shigeaki Tachibana, J. Electron Microscopy 59 (2010), S175-S181. 査読あり.
- ③ Variations in contrast of scanning electron microscope images for microstructure analysis of Si-based semiconductor materials, Masaru Itakura, Noriyuki Kuwano, Kaoru Sato and Shigeaki Tachibana, J. Electron Microscopy 59 (2010), S165-S173. 査読あり
- ④ Microscopic studies of metal-induced lateral crystallization in SiGe, Masaru Itakura, Shunji Masumori, Noriyuki Kuwano, Hiroshi Kanno, Taizoh Sadoh and Masanobu Miyao, Applied Physics Letters 96 (2010), 182101.1-3, 査読あり
- ⑤ Fracture Process of Aluminum/Aluminum Nitride Interfaces during Thermal Cycling, Yoshiyuki Nagatomo, Ryo Muranaka, Hiromasa Hayashi, Yoshirou Kuromitsu and Noriyuki Kuwano, Materials Science Forum 638/642 (2010) 3895-3900. 査読あり

[学会発表] (計 16 件)

- ① Introduction of Potential Uses of Advanced SEM, Noriyuki Kuwano, Workshop on the Collaboration of Application of Electron Microscopy at MJIIT UTM, 2012. 5. 10, International Campus, University of Technology Malaysia, Kuala Lumpur, Malaysia
- ② 半導体薄膜結晶のひずみを観る、桑野範之、桑原崇彰。2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会、2012. 3. 15、早稲田大学
- ③ SEM 技術 現在から未来へ (材料)、桑野範之、日本顕微鏡学会第 67 回学術講演会、2011. 5. 17、福岡国際会議場
- ④ 微細構造解析ツールとしての最先端 SEM 「何がどこまで見えるのか？」についての討論、板倉 賢、桑野範之、佐藤 馨、立花繁明、日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会、2010. 5. 24、名古屋国際会議場、
- ⑤ 走査電顕による転位コントラストの発現機構について、桑野範之 立花繁明、日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会、2010. 5. 24、名古屋国際会議場
- ⑥ Formation Mechanism of Al-Depleted Bands in MOVPE-AlGaIn Layer on GaN Template with Trenches, N. Kuwano, T. Ezaki, T. Kurogi, H. Miyake and K. Hiramatsu, The 8th International

- Conference on Nitride Semiconductors (ICNS-8), 2009.10.20, ICC Jeju, Korea
- ⑦ Scanning Electron Microscope Observation of Dislocations in Semiconductor and Metal Materials, Noriyuki Kuwano, Masaru Itakura, Yoshiyuki Nagatomo and Shigeaki Tachibana, Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science (FEMMS2009), 2009, 9, 30, Huis Ten Bosch, Sasebo
- ⑧ Variation in Contrast of Scanning Electron Microscope Images for Microstructure Analysis of Si-based Semiconductor Materials, Masaru Itakura, Noriyuki Kuwano, Kaoru Sato, Shigeaki Tachibana, Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science (FEMMS2009), 2009. 9. 29, Huis Ten Bosch, Sasebo
- ⑨ TEM と SEM による微細構造解析、桑野範之、第 19 回格子欠陥フォーラム「半導体格子欠陥の最前線」、2009. 9. 24、九州大学
- ⑩ Fracture Process of Aluminum/Aluminum Nitride interfaces during Thermal Cycling, Yoshiyuki Nagatomo, Ryo Muranaka, Hiromasa Hayashi, Yoshirou Kuromitsu and Noriyuki Kuwano, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (THERMEC' 2009), 2009 8. 27. Berlin
- ⑪ 材料微細構造解析機器としての SEM: 「SEM 解析の将来」についての討論、桑野範之、板倉賢、佐藤馨、日本顕微鏡学会第 65 回学術講演会、2009. 5. 27、仙台国際センター
- ⑫ 走査電子顕微鏡で見たシリコン系半導体薄膜の微細構造、板倉賢、桑野範之、立花繁明、佐藤馨、日本顕微鏡学会第 65 回学術講演会、2009. 5. 27、仙台国際センター

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑野 範之 (KUWANO NORIYUKI)
九州大学・産学連携センター・教授
研究者番号：50038022

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし