

論文内容の要旨

雰囲気制御型 SIMS を用いた微小領域分析法に関する研究 (Study on microanalysis by using atmosphere controlled SIMS)

氏名 岩並 賢

【緒言】

近年の工業材料の開発に用いられる試料は、有機、無機、生体試料など、多様化の一途をたどる。これらの試料は微小、低濃度で特異的な機能が発現する。そして試料の元素組成、化学組成を局所的に分析する二次イオン質量分析法(SIMS)が不可欠な方法となっている。

しかしながら、従来の SIMS 分析法では真空中での限られた雰囲気内で分析が行われるため、試料の変性や、試料準備による分析の煩雑化が懸念されている。特にビームのドリフトや、揮発成分の昇華などの点が長時間の分析において問題で、分析を短時間化するか、長時間の分析への耐久性に関する課題が残る。試料の変性や加工における問題点を克服した、広範な分析試料に適用可能な二次元、三次元 SIMS 分析法の開発が急がれている。

本研究では真空中における温度、ガス種、ガス圧で試料周辺の雰囲気を変化させることによって、従来、超高真空ゆえに困難とされてきた試料に対するマイクロスケール SIMS 分析の実現に向けた新しい分析方法の構築を目指す。そのために、反応性ガス雰囲気における試料の高速加工および水蒸気ガス雰囲気における試料の保護について検討を行った。

【装置構成】

雰囲気制御下で SIMS 分析を行うため以下の装置 (Fig. 1) を作成した。本装置には、分析または試料の収束イオンビーム (FIB) 加工のために Ga-FIB を試料台の上方から、電子ビーム (EB) を FIB に対して垂直に設置した。各ビームは独立に動作が可能で、任意の範囲に正確にビーム照射ができる。二次イオン質量分析用には、四重極質量分析器 (Q-MS) を、SEM 観察用に二次電子検出器 (SED) を装着した。ガスを供給する 3 軸可動のガスノズルを斜め上方から設置した。合計 12 機のポンプを取り付け、装置全体に差動排気を施した。このガスノズルによるガスの直接噴射や差動排気システムによって、装置全体を高真空に保った状態での局所的なガス供給が可能となる。試料ステージは $-120-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度で制御可能にした。振動対策としては、装置全体を除振台に搭載し、ポンプ由来の振動を抑制した。

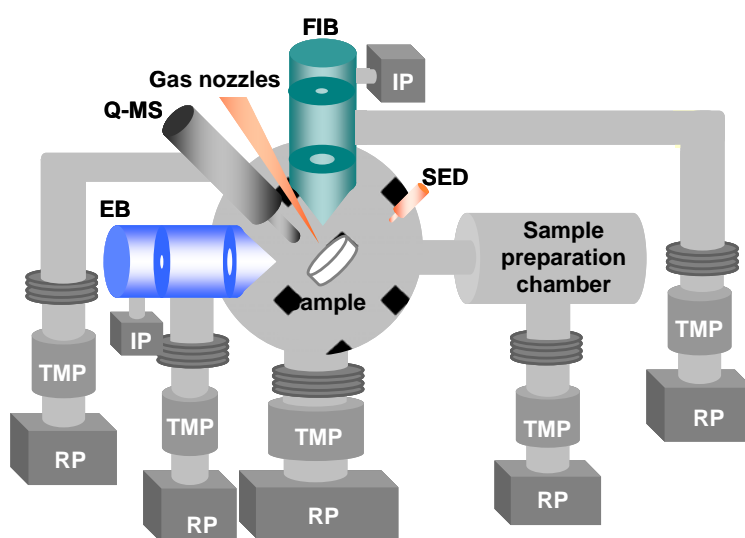


Figure 1. The schematic image of the apparatus.

【反応性ガス雰囲気における試料の高速加工】

FIB を走査しながら、各々の断面から電子情報を重ね合わせて分析を行う、イオン・電子ディアル収束ビーム装置によって、物質の三次元構造の解析が可能となった。しかしこの FIB 加工は、試料やビーム走査のドリフトの問題から加工時間 30 分程度の 10 μm 程度の試料に限られる。また IC ボンディング部など数 100 μm の加工が必要な試料は多く存在し、加工の高速化が必要とされている。

そこで本研究では、反応性ガス支援イオンビームエッチング (CAIBE: Chemically Assisted Ion Beam Etching) での高速加工に着目した。本研究では高速加工を広範な材料に適用するために、CAIBE の機構解明の検討、及び加工の高速化を目的とする。Al の Cl_2 ガスによる CAIBE の圧力依存性の解析を行い、試料表面の化学種とエッチング収率の関係を検討した。また加工の高速化のため加熱条件における CAIBE の温度依存性を検討した。

まず Al に対する Cl_2 ガス供給の CAIBE のエッチング収率と Al 及び Al 塩化物の二次イオン強度の圧力依存性から CAIBE の圧力依存性について検討した(Fig. 2)。エッチング収率の変化は Cl_2 ガス圧力が増すにつれて、4 つの過程で増大し、二次イオン強度変化から次のように表面が変化すると考えられる。まず第 1 過程として表面で AlCl 、 AlCl_2 が形成する。さらに第 2 過程として表面の Cl_2 が十分な量となり、表面 Al と下地 Al との結合を弱め、Al のエッチング収率が増大する。そして第 3 過程として AlCl_3 の単分子層が急激に成長する。この過程では、表面の AlCl_3 量にエッチング収率は依存する。さらに第 4 過程では AlCl_3 の多分子層が

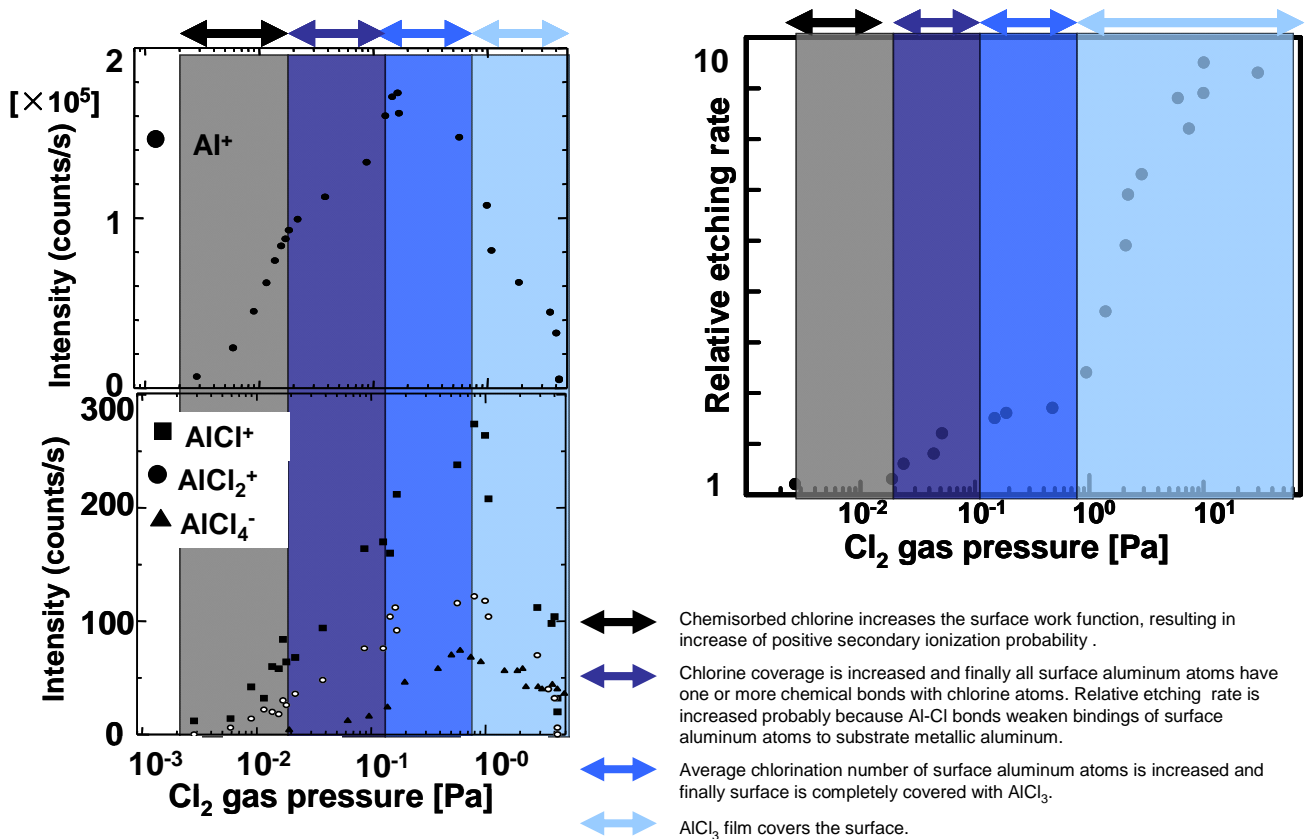


Figure 2. Chlorine gas pressure vs. various secondary ion intensities and chlorine gas pressure dependence of relative etching rate.

形成し、エッチング収率は飽和する。

そして昇温時の CAIBE の加工実験を行った。実験条件は試料温度 30-500 °C、Cl₂ ガス圧力 2.0×10⁰ Pa でエッチング収率と Al⁺ 二次イオンの温度依存性を測定した。結果は、加工速度は 250 °C まで増大し、それ以上の温度域では減少した。エッチングを行った圧力は AlCl₃ の成長が急激に増大する圧力である。また Al⁺ のイオン強度は 250 °C まで大きく減少した。これは表面において Al 塩化物量が增大し、Al⁺ が減少したと考えられる。よって 30 °C から 250 °C では Al 塩化物生成が増え、加工速度が増大したと考えられる。

表面における Al 塩化物種の変化が圧力に対し段階的に進行することを示し、AlCl₃ の形成が加工速度の因子であることが示唆された。また CAIBE の温度依存性からも温度 Al 塩化物の形成が加工速度の因子であることが示唆された。塩素ガス雰囲気での FIB 加工による加工速度増大に関する基礎的な知見を得た。

【水蒸気ガス雰囲気における試料の保護】

1. 含水生物試料の分析に向けた氷の保護膜

細胞などの含水生物試料の正確な元素の局在を知るには、生物試料の“ありのままの状態”を保ちながら二次元ないし三次元的に分析を行う必要がある。マイクロビームなどを使用した多くの微小領域分析法は高真空を必要としており、含水組織は蒸発により水分を失うため、本来の元素分布を維持することができない。本研究では含水生物試料を急速凍結し、凍結状態を維持したまま Ga-FIB を用いて微小領域分析を行うことによって“ありのままの状態”の含水生物試料の三次元微小部分分析法を開発することを目的とする。

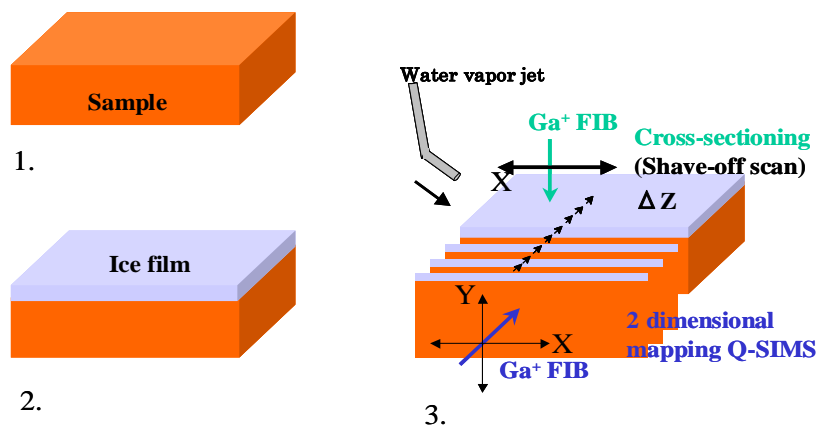


Figure 3. The procedure of 3D analysis.

本研究での三次元分析法は、Ga-FIB を用いた断面加工と SIMS による断面の二次元元素分布の取得を繰り返すことによって、二次元像を積み重ねて三次元元素分布情報を得るものである。ここでありのままの状態を維持するために、真空チャンバー内に水蒸気を導入する。本研究における三次元分析法の概念図を Fig. 3 示す。まず第一にサンプルを大気中で冷却する。冷却後、サンプル表面に氷の保護膜が自然に付着する。次にサンプルを分析チャンバーに導入する。そして三次元分析を行う。分析中は水蒸気をサンプル表面に吹き付け、氷の保護膜を保持する。以上の行程によって、ありのままの三次元元素分布情報を取得する。そこで氷の保護膜を用いた三次元分析に必要な保護膜の形成、氷の二次イオンのマッピング、FIB 加工の検討を行った。実験結果より、清浄な氷の保護膜の形成が可能であり、5 時間以上十分な氷の保護膜が形成できていることを確認した。

2. 氷の保護膜の実試料への適用

氷の保護膜を、モデル試料として用いたツメガエル赤血球に対して適用し、評価を行った。実験は以下の手順で行った。まずツメガエル赤血球を採取し、室温の Si 基板上に載せ、冷媒として液体窒素を用いて浸漬法により凍結を行った。さらに大気中で霜を付着させ、直ちに -100 °C に冷却した分析チャンバーへ導入した。

そして Ga-FIB により断面の削り出しを行った。また四重極 SIMS により試料表面、及び削りだした断面の評価を行った。この間、真空チャンバー内に水蒸気を導入した。

大気中及び、分析チャンバー内で形成した氷の保護膜は SIMS 分析から、清浄な H₂O であることが確認された。さらに氷の保護膜を付けた状態で FIB 加工を行ったツメガエル赤血球の分析を行い、FIB によって削り出された断面の外側と内側において、K⁺と Na⁺の分布に違いが確認された(Fig. 4)。ここで細胞内外の能動輸送のため、生きた細胞は K/Na の濃度比が細胞外に比べ、細胞内の方が多い状態であり、本結果の K⁺と Na⁺の分布からありのままの状態を維持して分析が可能であると考えられる。以上より FIB による断面加工と SIMS 分析を組み合わせた三次元分析は有用であると示した。

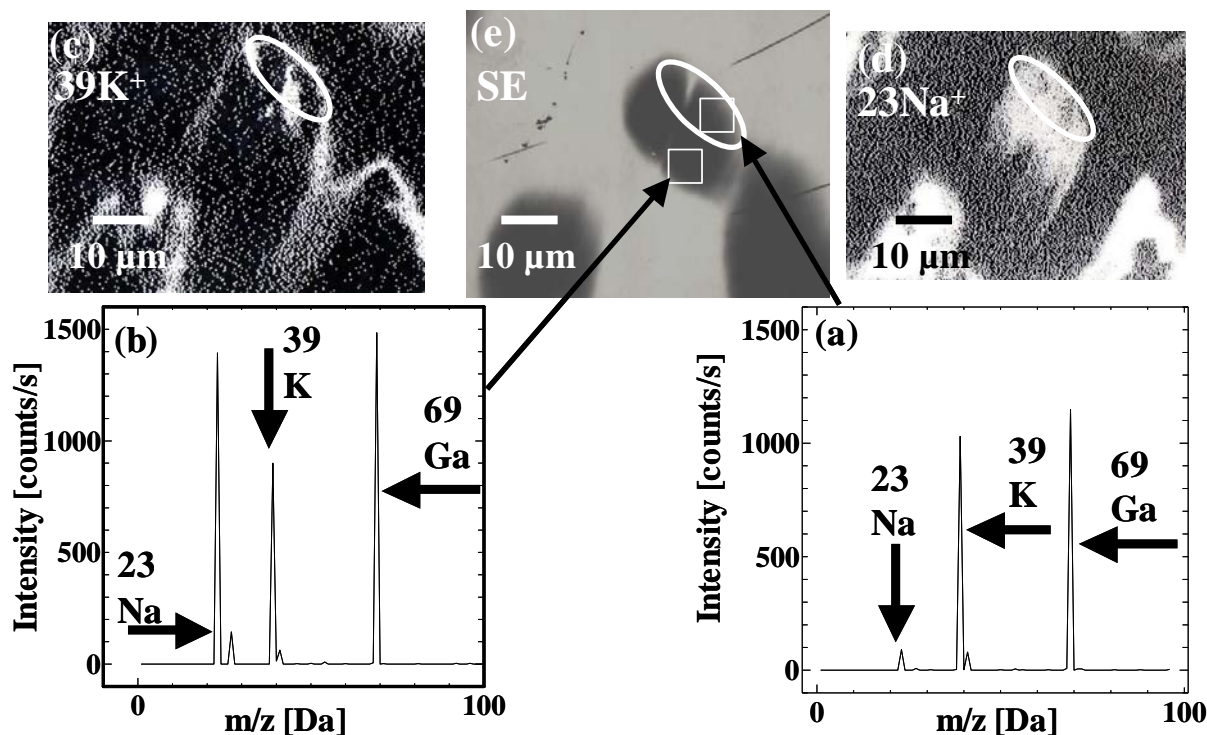


Figure 4. Q-SIMS spectra (a, b), secondary ion images (c, d) and Ga-FIB induced secondary electron image (e) of the cross-sectioned *Hymenochirus boettgeri* red blood cell. The mass and count ranges used to map the distribution of Na⁺ (d) were m/z 23.0 and 0-500 counts and K⁺ (c) were m/z 39.0 and 0-600 counts.

【結論】

反応性のガス雰囲気制御することで、FIB による加工速度を増大させることができた。また加工速度増大の機構に関する知見を得た。これによって従来 SIMS 分析では困難であった二次元、三次元の広視野の分析に対し、分析時間の短縮が可能となる。さらに長時間の分析に対して、水蒸気雰囲気下での氷の保護膜を用いた生物試料の分析では、ダメージの少ない分析が可能となった。これによって真空装置内で昇華する成分を含む物質に対して、アーティフィシャルな分析を抑えることが可能となる。以上より、雰囲気制御型 SIMS 分析は、今後も増え続けるだろう多種多様な試料にたいして、試料のありのままの状態を保った 3D SIMS 分析を行ううえで有効な手法と結論づける。