

材料開発における微小域構造解析

日 野 谷 重 晴*

Micro Analysis in Materials Development

Shigeharu HINOTANI

1. は じ め に

材料の高機能化にともない材料の微小域の観察、結晶構造の解析、微小域分析のニーズがますます高くなってきている。特に半導体などのエレクトロニクス材料や、電子セラミックスでは微小域の評価技術がプロセス開発のカギを握るとまで言われている。また、鉄鋼材料に代表される金属材料においても高機能化、高品質化により、より高度な分析の要求が高まっている。

このような状況の中、分析技術の趨勢としては、超微量、高精度、微小域分析への傾向にある。これらの技術は一般には相反するもので、例えば微量を追求すると高精度分析や微小域分布が困難、微小域を追求すると微量分析、高精度分析が困難になるといった問題を生じる。しかしおのおのの長所を両立させたいというニーズが高いのも現状である。

微小域の結晶構造解析や組成分析を含めた微小域構造解析の技術は装置開発により急速に進歩したが、得られる情報が特定されており、複合した測定結果に基づく解析が必要となる。また、それぞれ測定手法の情報に特徴

があり、目的にあった手法の選択が必要である。一般に使われている微小域構造解析手法の分析領域を Fig. 1 に示す。これら分析手法はそれぞれ特徴と問題点を有するが、個々の手法の詳細な原理については既にいくつかの解説や書籍があり、本稿では述べない^{1)~3)}。

微小域の構造が直接機能を左右する電子デバイス材料の解析や、微小域の構造、組成異常が起因となる腐食や破壊現象の把握が材料開発へのフィードバックにおいてますます重要となっている。例えば、表面・界面機能材料や、複合材料においては、表面や界面における構造と組成分布のみならず原子状態の解析が必要となっている。さらに鉄鋼材料でも製品の高品質化と安定生産のために、例えば製品プロセスにおける析出物や非金属介在物の生成挙動の把握と製造プロセスへのフィードバックが行われている。この場合、製造プロセスへのフィードバックには、単に微小域分析だけでは不十分であり、トータルのマスバランスを把握する化学分析手法との対応も必要である⁴⁾。すなわち電解抽出法による析出物や非金属介在物の種類別の総量把握が主体となり、微小域分析はその補助手段となる。

本稿では、微小域構造解析に結晶構造解析のみならず組成分析も含め、その最近の動向や今後の課題について材料開発への応用の側面から紹介したい。

2. 最 近 の 動 向

2.1 電子ビームを用いた微小域構造解析の進歩

微小域の構造解析には電子ビームを利用した装置が多い。このような装置においては、電子銃とレンズ系の進歩によるビーム径の微小化が著しい。例えば走査電子顕微鏡 (SEM) では、電子銃がタングステンフィラメントから LaB₆、電界放射型となって分解能が 2 nm 程度に向上している。このため、これに X 線分光を組み合わせた電子線マイクロアナライザー (EPMA) やオージェ電子分光 (AES) においても分析の空間分解能向上

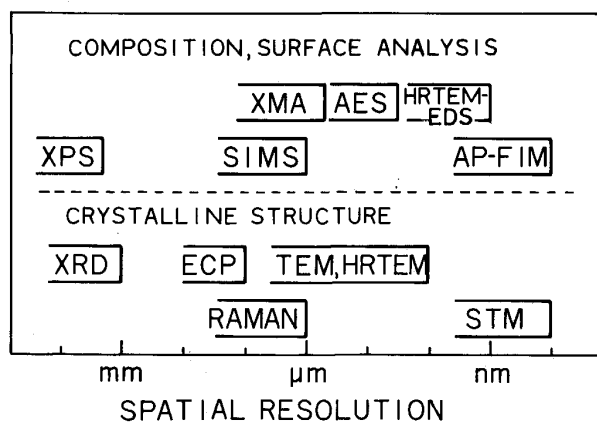


Fig. 1. Spatial resolution of micro analysis apparatuses.

平成 3 年 5 月 10 日受付 (Received May 10, 1991) (依頼解説)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所分析研究室長 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

Key words : micro analysis ; material characterization ; microstructure ; atomic scale analysis.

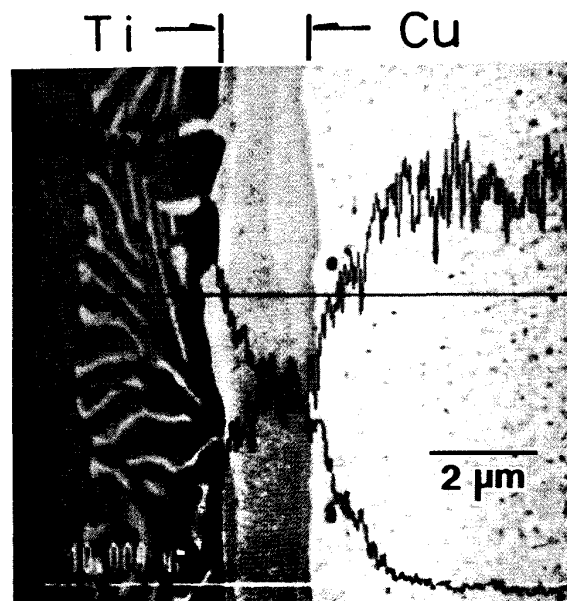


Photo. 1. Line analysis of Ti (K_{α}) and Cu (L_{α}) across a diffusion-bonded Ti/Cu interface by FE-SEM/EDS (acceleration voltage 10 kV).

がみられる。ただしこの場合、波長分散型アナライザーよりも2桁ほど感度が向上したエネルギー分散型アナライザー (EDS) のように分光器の開発も見逃せない。特に電界放射型電子銃 (FE-Gun) を有する SEM では、加速電圧を下げてでもビームの集束性がよいため、EDS との組合せでサブミクロンの空間分解能で分析が可能となっている。

Photo. 1 はチタンと銅の接合界面の元素分布を FE-SEM/EDS で分析した例である。接合界面に生成したサブミクロン幅の金属間化合物層が比較的急峻よく分析されている。近年、鉄鋼材料中の非金属介在物もサブミクロンと微細化の傾向にあり、FE-SEM/EDS による分析が簡便かつ有効である。

透過型電子顕微鏡 (TEM) においても光源の電子銃とレンズ系の進歩が分解能の著しい向上をもたらしている。従来のタングステンフィラメントの TEM の分解能の 0.3 nm 程度から 0.17 nm と理論分解能に近くなりつつあり、金属の格子像、粒子像の観察が可能になっている。TEM 観察においては試料を薄膜とする面倒さはあるが、電子線回折と組み合わせて析出物の同定やマトリックスとの結晶方位関係など結晶学的な情報が得られる利点がある。また、高分解能 TEM (HRTEM) では電子ビーム径が 1 nm 程度に集束できるようになり、微小部の電子線回折や EDS と組み合わせてナノ領域の分析が可能となりつつある。

一例としてセラミックコンデンサーの粒界構造と組成分布を Photo. 2, Fig. 2 に示す⁵⁾。半導体化したチタン酸ストロンチウムに Bi 系酸化物をペースト状に塗布

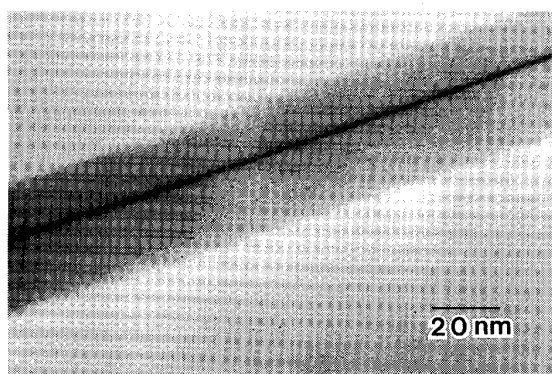


Photo. 2. TEM observation of a grain boundary in a SrTiO_3 ceramic condenser.

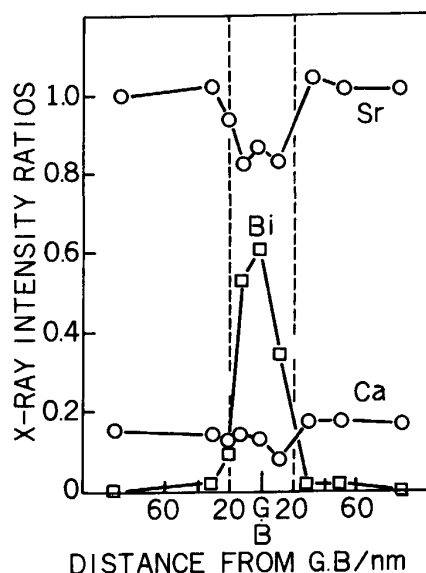


Fig. 2. Distribution of Sr, Bi and Ca intensity ratios to Ti across the grain boundary in Photo. 2 measured by HRTEM/EDS.

し、熱拡散させると粒界が絶縁化し、粒界絶縁型半導体コンデンサーを形成する。コンデンサーの容量や耐圧性にはこの粒界絶縁層の制御が重要である。粒界層は Photo. 2 に示すよう粒界を挟んで 40 nm と薄く、電子線回折ではマトリックスと結晶学的には同じペロブスカイト構造で組成が異なるためのコントラストが観察される。これを HRTEM/EDS で分析した結果、Fig. 2 のように粒界層では Sr が減少し Bi が増加して、Sr が Bi で置換されていることがわかる。

2.2 情報の多様化

機能性材料、新規材料といった材料の開発では、微小域の構造解析や組成分析のみならず歪み、応力、化学結合状態、電子状態など要求される情報も多様化の傾向にある。

微小領域の結晶構造解析には TEM の電子線回折の

他、微小 X 線回折やラマン分光がある。微小部 X 線回折では $50\ \mu\text{m}$ が限度であるのに対し、ラマン分光では顕微システムで $1\ \mu\text{m}$ での構造解析が可能である。ラマン分光は金属には適用できないが、金属上の酸化膜や半導体材料、セラミック材料の構造解析に有効である。また結晶構造が同じであるが組成の異なる物質の同定に適する。Fig. 3 に一例としてスピネル型の酸化物のラマンスペクトルを示す。格子定数に大きな差がないため X 線回折では差が認められないが、ラマンスペクトルではピーク数や位置に差が認められる⁶⁾。ピーク位置の変化には応力が関与しており、微小域の残留応力の測定にも応用されている⁷⁾。

化学結合状態や電子状態の測定には主として電子分光が使われる。X 線を励起源とする X 線光電子分光 (XPS) でも集光 X 線を使って $100\ \mu\text{m}$ 程度の測定が可能になってきた⁸⁾。これ以下の微小領域では AES、電子線エネルギー損失分光 (EELS)⁹⁾ や EPMA における

軟 X 線分光の利用も検討されている。

2.3 原子スケールの構造解析

前述の HRTEM では構造像観察が可能である。これは原子そのものを見ているのではなく、入射電子ビームと平行な原子列を観察している。しかし入射ビームを結晶軸の適当な方向に選べば、化合物の原子配列の観察が可能であり、高温超伝導体の構造解析に使われている¹⁰⁾。また界面での結晶の方位関係や欠陥の観察が原子レベルで可能であり、その一例を Photo. 3 に示す。これは (100) Si ウェハ上に GaAs を MOVCD でエピタキシャル成長させたものの (011) 断面を HRTEM で観察した例である。GaAs の格子定数は Si よりも 4% 程度大きいので界面にミスフィット転位を生じる。ミスフィット転位には 2 種類あり、Photo. 3 a に示すようにバーカーズベクトルが (111) 面上にあるものを 60° 転位、b のように (100) 面上にあるものを 90° 転位という。 60° 転位はすべり面の $\{111\}$ 上にあるため、GaAs 中に移動して結晶の完全性を損なうと言われている。Fig. 4 は GaAs 膜厚とミスフィット転位密度を測定した結果である。膜厚が厚くなると転位密度が減少し、 90° 転位の割合が増加する¹¹⁾。

原子の個々を観察する方法としては、電界イオン顕

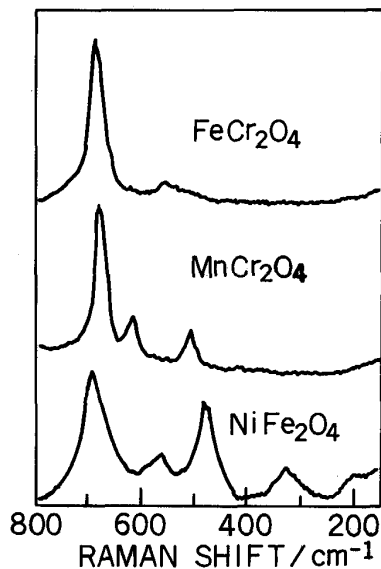


Fig. 3. Raman scattering spectra of spinel type oxides.

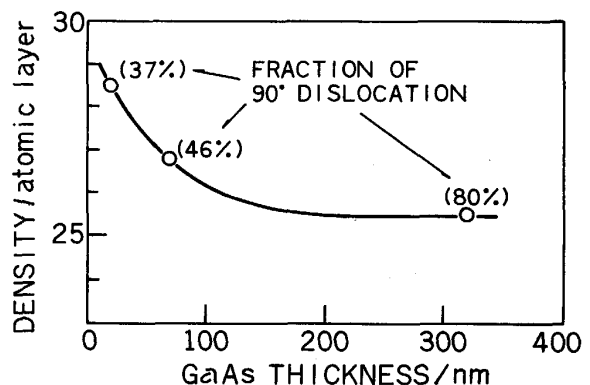


Fig. 4. Relationship between GaAs thickness and density of interface dislocations.

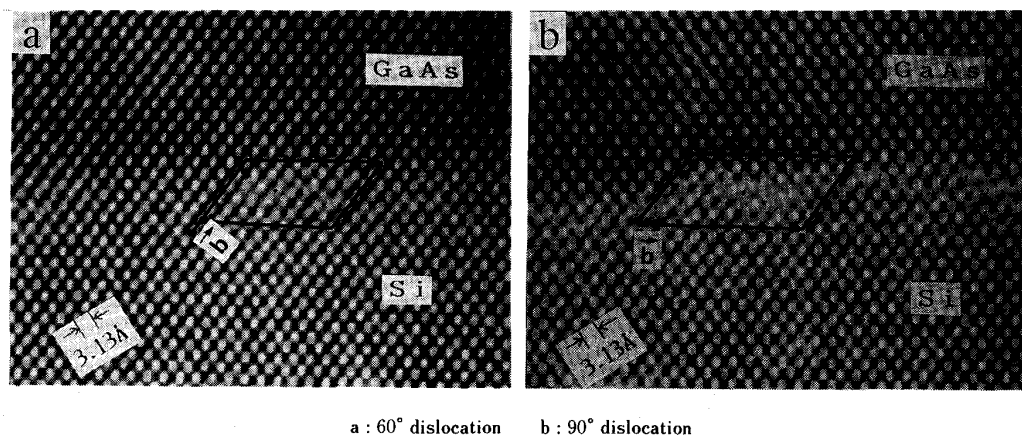


Photo. 3. Structure images of GaAs/Si interface and analysis of interface dislocations.

微鏡 (FIM) と走査トンネル顕微鏡 (STM) がある。FIM は針状にした試料の先端に吸着した He 原子がイオン化されると同時に試料先端での高い電界によって放出されるのをスクリーンに投影して観察するものである。原子像観察とともに電界蒸発法により精度良く原子を蒸発させることができ、これに飛行時間型の質量分光器を備えた AP-FIM では原子スケールの分析が可能である。針状の試料の作製が面倒であるが、鉄鋼材料中の微細析出物の分析や粒界偏析の研究に有効な手段である¹²⁾。

一方、STM は 1983 年に BINNIG と ROHRER によって発明されたもので、他の表面解析法である REM (反射電子顕微鏡)、LEED (低速電子線回折)、ISS (イオン散乱) 等と異なり原子一つ一つを直接観察できる特徴がある¹³⁾。その原理は Fig. 5 に示すとおりであり、ピエゾ圧電素子によって X, Y, Z 軸に駆動できる金属の探針 (主に W) をトンネル電流が流れるまで試料に近づけ、トンネル電流を情報として原子スケールの凹凸を観察す

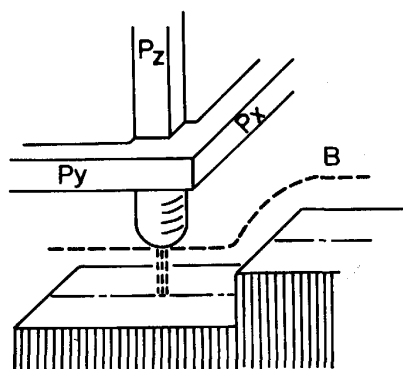
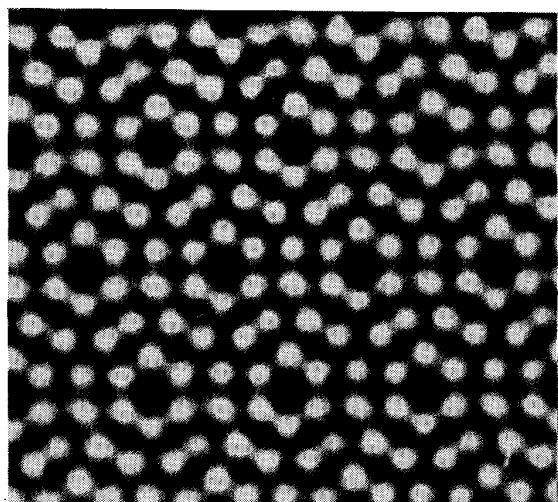


Fig. 5. Schematic representation of Scanning Tunneling Microscope (STM).



Reproduced with permission from Dr. T. SAKURAI¹⁴⁾

Photo. 4. A STM image of 7×7 structure on a (111)Si surface.

るものである。Photo. 4 は Si の (111) 面の原子配列を超高真空 STM で観察したもので、LEED から予測されていた 7×7 構造の DAS モデルが STM によって直接確かめられた。

STM はその高分解能から大きな反響を呼んでいるが、大気中、溶液中など動作環境を選ばないことも注目される。また、絶縁材料の表面観察を目的とした AFM (原子間力顕微鏡)、磁気力を検出する MFM への展開や、原子スケールの記録装置へと幅広い応用分野への適用が期待されている。

3. 今度の課題

3.1 画像解析の利用

近年のコンピューター技術の向上により、装置の多くにコンピューターが付属しており、装置の操作および膨大なデータの処理が容易に行えるようになった。EPMA においては、測定面での定量濃度を濃度マッピングとして表示できるようになり、特に CMA (Computer aided Micro Analyser) と呼ばれる。定量値には検討を要するが、濃度分布を濃度スペクトルとして表示し、材料の経時変化を析出物の成長による局所的な濃度変化として定量的に表すような興味ある使い方も報告されている¹⁵⁾。

HRTEM の構造像は必ずしも現実を再現しないため、像コントラストの計算機シミュレーションが必要となる。原子配列を仮定した結晶での計算機シミュレーションは単に像コントラストの解釈のみならず、HRTEM の構造像との対応による界面での原子配列の決定にも応用されつつあり、今後の展開が期待される。

3.2 計算材料科学の利用

微小域構造解析の装置はその分析領域の微細化に際し、測定データの信憑性を他の装置で確認を取りながら進歩してきた。しかし、HRTEM, FIM, STM のように分解能が原子スケールになってくると、結果の確認を

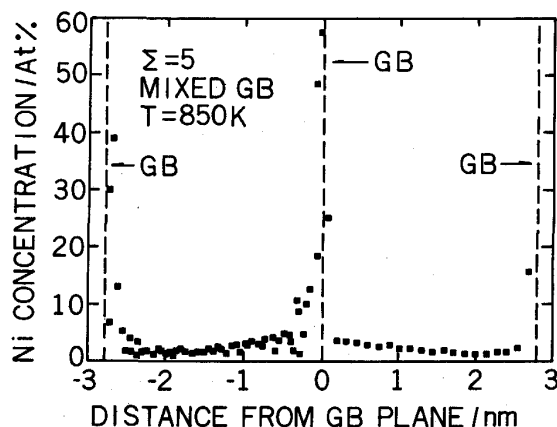


Fig. 6. Monte-Carlo simulation of Ni atom segregation to a $\Sigma = 5$ mixed grain boundary in Pt-3at%Ni alloy.

他の装置で行うことがしだいに困難になっている。この場合分子軌道法、分子動力学法といった計算機シミュレーションとの比較が必要になっている。

Fig. 6 は Pt-3at%Ni 合金の $\Sigma 5$ 混合粒界への Ni 原子の偏析を分子動力学に基づくモンテカルロシミュレーションで再現した結果である。AP-FIM で測定した結果は、測定時のプローブ径を 1.4 nm としてシミュレーション計算結果から濃度を算出すると、実験値とよく一致することが報告されている¹⁶⁾。このような計算材料科学の手法は原子スケールの構造解析にますます必要となり、また互いに補完しあって微小域構造解析の精度や、情報量をさらに向上させると期待される。

4. お わ り に

一般に、微小域構造解析というと、微小域の結晶構造解析だけは不十分であり、微小域の組成分析も含める必要がある。手法も種々あり本稿で紹介したのはその一部にすぎないが、それでも範囲が広がって個々の焦点がボケたような気がしている。また材料開発とのつながりも著者の範囲内に留まり十分でなかった。しかし微小域構造解析は今後ますます重要になる分野になることは間違いなく、少しでも参考になれば幸いである。最後に、装置はますます自動化の傾向にあり便利になった反面、ブラックボックスの部分が増加しつつある。したがってよい結果を得るには試料作製、装置操作、結果の解釈の検討など人的な要素もますます重要になっていることを強調したい。

文 献

- 1) 局所分析 (黒崎和夫, 佐藤公隆編) (1984) [講談社サイエンスフィク]
- 2) 表面分析 (染野 檀, 安盛岩雄編) (1979) [講談社サイエンスフィク]
- 3) 堀内繁雄: 高分解能電子顕微鏡 (1988) [共立出版]
- 4) 黒澤文夫: 第 19 回白石記念講座 (日本鉄鋼協会編) (1990), p. 89
- 5) 神田 修, 橋本昌也, 山本利重, 高尾 哲: 住友金属誌, **43** (1991) 4, p. 84
- 6) 松田恭司, 高山 透, 日野谷重晴, 山中和夫: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 379
- 7) K. KOBAYASHI, Y. INOUE, T. NISHIMURA, M. HIRAYAMA, Y. AKASAKA, T. KATO and S. IBUKI: J. Electrochem. Soc., **137** (1990), p. 1987
- 8) 二宮 健: 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会・日本化学会 ESCA 研究会共催第 27 回 X 線分析討論会講演要旨集 (1990 年 10 月), p. 99
- 9) 橋本 哲, 佐藤 馨, 山田克美: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 395
- 10) 平賀賢二, 平林 真: 日本金属学会会報, **26** (1987), p. 955
- 11) Y. MATSUDA, K. FUJITA and S. HINOTANI: Appl. Surface Sci., **48-49** (1991), p. 231
- 12) 植森龍治, 谷野 満: 日本金属学会会報, **25** (1986), p. 222
- 13) G. BINNIG and H. ROHRER: Helvetica Physica Acta, **55** (1982), p. 726
- 14) T. SAKURAI, T. HASHIZUME, I. KAMIYA, Y. HASEGAWA, N. SANO, H. W. PICKERING and A. SAKAI: Progress in Surface Science, **35** (1990), p. 3
- 15) 増山不二光, 西村宣彦: 日本金属学会春期大会講演概要 (1987), p. 547
- 16) S. M. KUO, A. SEKI, Y. OH and D. N. SEIDMAN: Phys. Rev. Lett., **65** (1990), p. 199