

ディビジョン番号	14
ディビジョン名	ナノテク・材料化学

大項目	3. ナノ計測・分析
中項目	3.2 分析
小項目	3-2-6. ナノ分析法

概要（200字以内）

近年、各種デバイスの超微細化・高密度化やナノ粒子の開発により、微小部や微量の分析評価の重要性が高まっている。主なナノ分析手法として、SIMS、TOF-SIMS、XPS、AES、EPMA、ラマン分光、FT-IR、ICP-MS、GC/MS、LC/MSが挙げられる。分析手法の高空間分解能化、高感度化、化学情報能化がキーである。イメージングも重要である。将来は、近接場や放射光の利用が増加すると予測される。

主なナノ分析手法の現状と将来予測

情報	プローブ	検出信号	現状			現状の最前線			将来予測(5年後程度)		
			測定深さ	空間分解能	感度	測定深さ	空間分解能	感度	測定深さ	空間分解能	感度
不純物分析(深さ方向)	イオン	2次イオン	数nm~ 数10μm	数μm~ 数10μm	ppm~ ppb	数100nm 数100nm	50~100nm 数10μm	ppm ppm	数100nm 数10μm	50~100nm 数10μm	ppm ppm
表面不純物・化学状態	イオン	2次イオン	1~2nm	200nm	ppm	1~2nm	~50nm	ppm	1~2nm	~30nm	ppm
組成分析・化学状態	X線	光電子	2~5nm	10μm	数10ppm 下側0.1%	2~5nm	~10μm 数10nm	ppm	数10ppm 下側0.1%	2~5nm	20nm 数10ppm 下側0.1%
組成分析・分布	電子線	オーージェ電子	2nm	30nm	%	2~5nm	10nm	%	2~5nm	<10nm	0.10%
組成分析・分布	電子線	特性X線	1μm	サブμm	数100ppm	1μm	サブμm	数100ppm	1μm	サブμm	数10ppm
化学結合・配向、結晶性・測定	可視光	ラマン散乱	10nm	0.5μm	1%	5nm	100nm	1%	5nm	50nm	1%
化学結合・配向、化学構造・測定	赤外光	透過光・反射光	300nm	8μm	0.10%	300nm	1~2μm	0.10%	300nm	500nm 以下	0.10%
元素分析	誘導結合プラズマ	イオン	-	-	サブppb ~ppt	-	-	ppt	-	-	ppt~ppq
有機物の定性・定量	電子線	電子線	-	-	10ppb~ 100ppt	-	-	10ppb~ 10ppt	-	-	10ppb~ 1ppt
有機物の定性・定量	電子線	電子線	-	-	10ppb~ 10ppt	-	-	10ppb~ 1ppt	-	-	10ppb~ 1ppt

現状と最前線

近年、各種デバイスの超微細化・高密度化やナノ粒子の開発により、微小部や微量の分析評価の重要性が高まっている。分析手法の高空間分解能化、高感度化、化学情報能化がキーである。主なナノ分析手法について、記載する。

① **D-SIMS** : サブkeVの低加速一次イオン源を有する高い深さ方向分解能で測定できる装置が普及し、極薄膜や極浅接合に対する評価技術に大きな進歩が見られる。普及こそしていないが、一次イオンビーム径50nmの高い空間分解能を有する装置も市販されており、今後、目的・用途に応じた装置の使い分けが一層進む。

② **TOF-SIMS** : 装置開発の方向性は、有機物をよりマイルドにイオン化させてその化学構造に関する情報量を増やすことと、プローブである一次イオンの収束性の向上により微細な領域を分析することである。前者は、現在Au³⁺、Bi³⁺などの多原子イオンを用いたイオン化が一般的となっており、C₆₀などのクラスターイオンを用いることも可能になってきた。後者は、現在空間分解能は100~200nm程度である。

③ **XPS** : 微小領域の測定法として、X線の照射面積を微小化する方法、光電子検出系において微小領域だけ取り込む制限視野法などがある。前者は、現状の市販装置レベルで楕円ミラー型モノクロメータを利用した走査型X線源の利用により、10μm弱程度の分析が可能である。

④ **AES** : 過去20年程度はフィールドエミッション化や電子銃の光学系の進歩により電子ビームの微細化が進展し、ビーム径は10nmφ程度まで微細化されるに至っている。ただし、高加速条件下(10~25kV)でのみ電子ビームの微細化可能である。

⑤EPMA：これまでは、電子銃にWフィラメントを使用した装置が主流で、空間分解能は1 μm が限界であった。近年、電子銃にはカソードエミッタやフィールドエミッション銃が使用されるようになり、サブ μm の空間分解能での分析が可能になった。検出下限も分光素子の改良により、これまで苦手な軽元素（B～F）も重元素並みに高感度で分析できるようになった。

⑥ラマン分光：近年の安価な簡易型の分光器の普及により、幅広く分析に利用されてきたが、ハード面では成熟期に入っている。表面の分析ができる紫外レーザー光励起のラマン分光器や、蛍光をほぼ完全に除去できる近赤外ラマン分光装置が売り出されているが、分解能や感度の点ではまだ完成度が低い。近接場光を利用したラマン分光法は感度の面で実用のレベルには至っていない。現在、近接場ラマン顕微鏡の開発が盛んに行われている。

⑦FT-IR：現状の空間分解能は10 μm であるが、近年、全反射(ATR)法と2次元検出器とを組み合わせ、官能基のイメージング測定を行い、1-2 μm の空間分解能で測定可能な顕微イメージングFT-IR分光装置が市販されてきている。現在、近接場分光技術と赤外顕微鏡とを組合せた、近接場赤外顕微鏡が一部市販されているが、検出器の感度や赤外光源の輝度が足りないため、実用的な装置にはなっていない。

⑧ICP-MS：四重極型の装置が最も普及しているが、従来はプラズマのアルゴンに由来する妨害イオンの干渉で、K, Ca, Feの測定が困難であった。最新の装置では、反応セルの中で妨害イオンを解離させ消滅させる方法などにより、これらの元素がpptレベルで測定できるようになっている。二重収束型の装置では、弱点であるスキャン速度も著しく改善されたことから、多元素同時分析も可能となっている。

⑨GC/MS, LC/MS：クロマトグラフィーと質量分析を結合させたGC/MS、LC/MSは、有機化合物を対象とした極微量成分の分析に不可欠の手法となっている。測定対象や共存成分の内容により測定感度は異なるが、現時点で試料中ppb～pptオーダーの微量成分の情報に迫る分析手法は他にない。

将来予測と方向性

5年後までの課題：①TOF-SIMS：高空間分解能化。②XPS：放射光によるX線源の微小化、微細部対応の光電子顕微鏡。③AES：低加速条件での電子線の微細化。④EPMA：電子銃と検出系の改良によるナノ分析。⑤ラマン：実用的な近接場ラマン顕微鏡。⑥IR：近接場プローブの改良と放射光を用いた高分解能の装置。⑦ICP-MS：高感度化。TOFMSの分解能、感度の向上、⑧GC/MS：複数のGC結合による分離向上、MS/MSの選択性向上、⑨LC/MS：イオン化法の改良

10年後までの課題：①XPS：最小検出下限の向上。実用材料に対するケミカルシフトによる化学状態の理論計算。②AES：検出系として静電半球型分光器の採用により、非常に高いエネルギー分解能での化学状態分析が可能。③IR：テラヘルツ分光技術と近接場分光技術とを組み合わせた近接場テラヘルツ顕微鏡装置

キーワード

空間分解能、高感度、イメージング、放射光、近接場

(執筆者：石室良孝)