

## ORIGINAL (2)

# 超 高 解 像 度 レ プ リ カ

安 達 公 一\*, 加 藤 勝\*\*, 馬 場 則 男\*\*\*  
篠 政 行\*\*\*, 安 達 充 宏\*, 金 谷 光 一\*\*\*

\*東京大学工学部総合試験所 〒 113 東京都文都区弥生 2-11-16

\*\*日製産業株式会社 S I センター 〒 105 東京都港区西新橋 2

\*\*\*工学院大学電気工学科 〒 160 東京都新宿区西新宿 1-24-2

(1980年10月8日 受理)

## Ultra High Resolution Replica

Koichi Adachi\*, Masaru Katoh\*\*, Norio Baba\*\*\*, Masayuki Shino\*\*\*,  
Mitsuhiro Adachi\* and Koichi Kanaya\*\*\*

\*Engineering Research Institute, University of Tokyo, Yayoi-cho, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan.

\*\*Nissei Sangyo Co. Ltd., S. I. Center, 2 Nishi-shinbashi, Minato-ku, Tokyo, Japan.

\*\*\*Department of Electrical Engineering, Kogakuin University, 1-24-2 Nishi-shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan.

(Received October 8, 1980)

In high resolution observation of ultra-fine uneven surfaces of specimens, the image of replica films obtained by the normal single-stage replica method on specimen surfaces with uneven structure, less than 10nm in size, is deformed by the evaporated materials, even though the thickness of the evaporated film is only a few nm. Therefore, the smallest size of a replicated square-shaped object, that can be recognized as square shaped one, is about  $5 \times 5 \text{ nm}^2$ .

In the new method, the unevenness of specimen surfaces is covered with evaporated film by conventional vacuum evaporation. As a result, fine details of surface structures are correctly removed with little deformation and are clearly observed in the replica image.

The smallest square shaped object, of  $1.12 \times 1.12 \text{ nm}^2$  size, that appeared in the replica image, is twice as large as the unit cell of NaCl crystal.

### 1. はじめに

ごく微細な表面の形態を透過電子顕微鏡で観察するには、用いるレプリカの解像度を知る必要がある。それには、レプリカ像で識別できる最小の二線間を測定するより、試料面の四角い凸部が四角い凸部のレプリカ像として、識別できる最小の大きさを測定する方法<sup>(1)</sup>が实际的である。

高解像度レプリカの蒸着一段法で識別できる最

小形態の限界は、これまで測定に適した試料面が得られなかったことから、MgO 微結晶（立方体）のシャドウイング膜（金属の斜め蒸着）によるレプリカ像の角の鈍化量を測定して、その結果から識別できる最小の四角い凸部が求められている<sup>(2)</sup>。それによると Pt/Pd (8:2) 合金のシャドウイングでは、 $5 \times 5 \text{ nm}^2$  の四角い凸部が限界で、W/Ta (6:4) 合金のイオンビームスパッタリング・シ

ャドウイング<sup>(8)</sup>では、 $1.3 \times 1.3 \text{ nm}^2$ の四角い凸部まで識別が可能としている。

しかし、それら試料面にある四角い凸部がレプリカ像で観察される大きさは、レプリカ像が厚さ2~3nmのシャドウイング膜の観察像であるため、試料面凸部よりかなり大きいことになる。それは、試料面にある凹凸が大きさ5nm以下になると、凹凸の形態と大きさを正確に知ることができないし、よくてもその存在を知るに過ぎないことを意味している。

以上に述べたレプリカの限界を解決するためには、 $5 \times 5 \text{ nm}^2$ 以下の四角い凸部が対象となるので、これまでの原理と異なるレプリカ法が必要である。そのための超高解像度レプリカを目的とする、新しいレプリカの原理および実験と考察を以下に述べる。

## 2. 原 理

これまでのレプリカ像は、Fig 1. Aに示すように、試料面の凹凸を被覆したシャドウイング金属蒸着膜の透過像なので、その像コントラストに必要な蒸着膜厚2~3nmに対して、観察対象となる

試料面の凹凸がごく微細になってくると、蒸着膜の厚みと角の鈍化 $r$  (Fig. 1A)に影響され、試料面の形態と大きさを正確に示さなくなる<sup>(4)</sup>。

新しいレプリカの像コントラストが得られる原理は、Fig. 1Bに示すように試料面の凹凸を真空蒸着で埋立てたレプリカ膜の凹凸による膜厚差から、試料面の凹凸に対応する像コントラストが得られる。従って、新しい原理によるレプリカ像は、被覆蒸着膜型のレプリカ像にあらわれる角の鈍化が無く、しかも凹凸像が示す横の寸法は試料面凹凸の寸法と全く同じである。なお、レプリカした凹凸の膜厚差から像コントラストを得る方法は、古くプラスチックの一段レプリカ<sup>(5)</sup>があるが、解像度の低いことから今は使用されていない。

## 3. 実 験

### 3-1 レプリカの試料

新しいレプリカの試料面に必要な条件は、すでに明らかな角をもつ形態を示し、その大きさが1~5nmの範囲にあり、しかも試料面に汚れが全く無いことを必要とする。それらにレプリカ作製の容易さを考慮し、最適試料の作製を試みた結果、

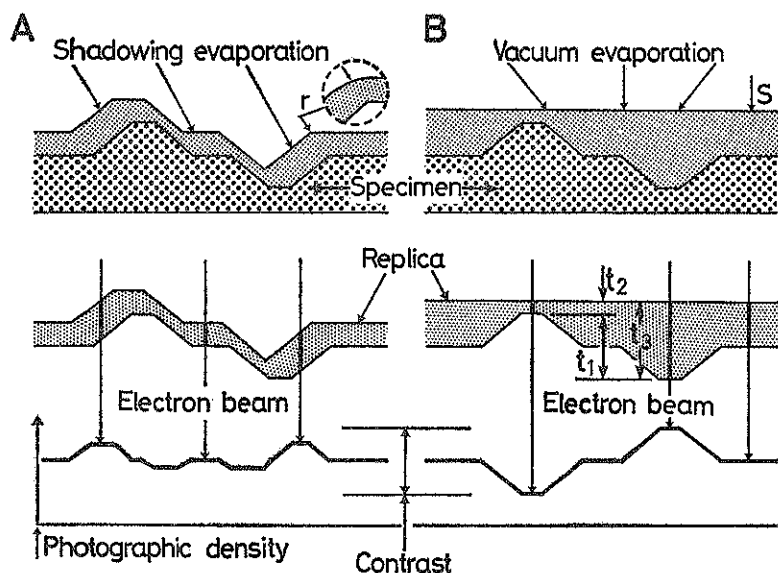


Fig. 1. Image formation of normal single stage replica and new one covering the unevenness of specimen surfaces with evaporated film by conventional vacuum evaporation.

次に述べる NaCl を真空蒸着して作製した微結晶面を用いた。

NaCl 微結晶の作製は, 真空度  $5 \times 10^{-7}$  Torr の中で,  $280^\circ\text{C}$  に加熱したマイカの劈開面基板に, NaCl を  $5 \sim 10\text{nm}/\text{Sec}$  の蒸着速度で, 膜厚約  $350\text{nm}$  に蒸着した。この NaCl 蒸着膜<sup>(6)</sup> は, (111) を主に (110) と (100) の方位に成長した微結晶よりなることが解っている<sup>(7)</sup>。なお蒸着後の基板温度は,  $280^\circ\text{C}$  から  $230^\circ\text{C}$  に低下させるのに約 15 分ほど必要とするため, 基板上的 NaCl 微結晶面に熱によるエッチングが加えられていると思われる。

### 3-2 レプリカの作製

レプリカの蒸着材料は, 試料面の凹凸を埋立てることと撮影倍率を考慮して, 蒸着膜厚  $10\text{nm}$  以下で特異構造が比較的に見られない非晶質な Ge を用いた。

レプリカの Ge 蒸着法は, 蒸発源にタングステン線のバスケットコイルを用い, 蒸着中の真空度  $5 \times 10^{-7}$  Torr とした。蒸着は, 試料面の凹凸を埋立てたレプリカの膜が得られ, そのレプリカ面の背面は平らに蒸着されることが望ましいので, NaCl 試料を回転させながら行なった。試料の回転速度は  $90/\text{min}$  で, それに加えて蒸着の入射角を  $45 \sim 90$  度の間で連続して変化させ, 蒸着埋立ての効果を高めた。

レプリカの Ge 蒸着膜厚は, 試料面凹凸の大きさと加速電圧  $100\text{KV}$  電子線の透過能を考慮すると  $2 \sim 4\text{nm}$  で, 実験では  $3\text{nm}$  を用いた。その測定には水晶式膜厚計を用いた。

レプリカ膜を観察できる状態にするため, Ge 蒸着膜に垂直上から厚さ約  $8\text{nm}$  のカーボン蒸着して補強し, NaCl 面から水面剝離して, マイクログリッドに支持した。

レプリカ試料の NaCl 微結晶面に注意したことは, 真空排気系からの汚れの堆積を防ぐため, その周囲を  $-130^\circ\text{C}$  に冷却した金属板で覆った。また微結晶面に及ぶ蒸発源の輻射熱を軽減するため, 蒸発源も径  $5\text{mm}$  の蒸発孔を持つ金属板で熱遮蔽した。

### 3-3 レプリカ像の観察

NaCl 蒸着面にある微結晶の凹凸を蒸着の Ge

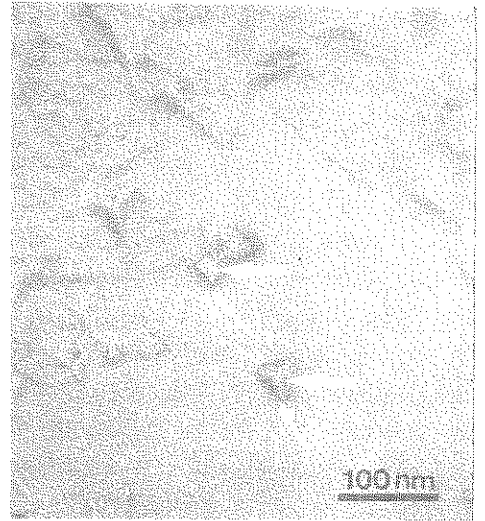


Fig. 2. Replida image obtained by new replica method covering the surface of evaporated NaCl with evaporated film.

原子が埋立てているかは, Fig. 2. の太い矢印で指す部分像から確かめられる。太い矢印の部分は試料面の大きな凸部なので, Ge 蒸着膜の厚さ  $3\text{nm}$  では被覆蒸着型のレプリカ像に近いが, その大きな凸部の周辺に写真黒化濃度が高いことは, 凸部の隅に Ge 原子が吹き溜まるように蒸着されたためである。そのことはごく微細な凹凸面ならば, Ge 蒸着により埋立てたレプリカ膜が得られることを示している。

Fig. 2 のレプリカ像に示す平坦な領域には, ごく微細な凹凸らしきところは認められないが, その領域を引伸し拡大した Fig. 3 には, NaCl 蒸着面に各方位成長した微結晶の凹凸を見出すことができる。それらの形態を示すレプリカ像の角の鈍化はきわめて少ないので, 形態を明確に識別できる。

Fig. 3 の凹凸像は, 比較的良好に形態を示す順に矢印の大小順で示される。それらのうち最も小さい凸部は矢印 a と b に示され, その四角い凸部は (100) の方位に成長した微結晶で, 四角の一辺の長さが  $1.12\text{nm}$  であり, NaCl ユニットセル ( $0.56\text{nm}$ ) の二倍に一致する。

## 4. 考 察

### 4-1 レプリカ蒸着膜

Ge 蒸着膜によるレプリカ像の欠点としてあらわれる問題点は、レプリカの背面となる蒸着膜面 S (Fig. 1B) が、Ge 蒸着の性質による微細な礫状構造を示すことである。これは観察対象となる数 nm 大凹凸のレプリカ像に重なり、その形態の識別を著しく阻害する。

レプリカと像コントラストに重要な蒸着膜厚は、試料面にある凹凸の大きさと蒸着物質の密度で異なるが、Fig. 1B に示すレプリカの  $t_1, t_2, t_3$  の各膜厚について、加速電圧 100KV 電子線の物質透過能を考慮して検討してみた。それは、Ge 蒸着膜厚の異なる、レプリカ膜と孔のある膜を重ね合せ、そのレプリカの像コントラストと解像度から比較検討してみると、 $t_1$  膜厚は像コントラストの低下より Ge 蒸着膜面の礫状構造から 5nm が限界で、それに重なる  $t_2$  膜厚の限度は  $t_1$  膜厚の 40% 以内であった。

レプリカの蒸着面 S (Fig. 1B) は平面が望ましいが、試料面凹凸の高低差が大きくなつてくると、蒸着面も凹凸に沿ってなだらかな凹凸面になる。その場合に試料面凹凸の大きさが 5 nm 以下では、レプリカ像を余り阻害することがなかった。しかし、蒸着膜面 S の平面化は試料面凹凸の高低差が大きいほど、蒸着埋立ての必要から  $t_2$  膜が厚くなり易い。そのようなレプリカ膜では像コントラストが悪いので埋立て効果のよい蒸着法が必要であり、膜厚  $t_3$  も 7nm が限度である。

#### 4-2 レプリカの試料と形態識別能

NaCl 蒸着面に 1nm 大の微結晶が凹凸として存在するかは推測できてもこれまでに確認されておらず、確めるにもこのレプリカしか無い現状である。そこで Fig. 3 に示す凹凸像が、Ge 蒸着膜からあらわれる疑似的な像かを確認するため、NaCl 単結晶およびマイカの劈開面とガラス基板面に、レプリカと同一条件で Ge 蒸着した膜を観察した結果、それには凹凸らしき像も認められなかった。

透過電子顕微鏡 (TEM) の形態識別の分解能は、1nm 大の四角い適切な試料が得られないままこれまででも確められていないので、Fig. 3 にある最小の四角い凹凸像が、TEM の分解能で撮影可能かを検討する必要がある。

使用した TEM (H-500H) の点間隔分解能は 0.2nm で、これから識別できる最小の正四角形の大きさを理論式<sup>9)</sup>から求めてみると、それは一辺の長さ 0.77nm の正四角形である。従って、Fig. 3 の NaCl ユニットセル二倍の一辺の長さを持つ四角い凸部は、十分に撮影可能である。なお、用いた TEM の点間隔分解能 0.2nm は、Fig. 3 においても矢印 c で示されている。

#### 4-3 レプリカの像コントラスト

観察対象となる試料面凹凸の大きさが 5nm 以下になると、レプリカの膜厚差による散乱コントラストのみで像解釈はできない。

Fig. 3 の矢印 d や細い線で直角に囲む凹凸では、レプリカの膜厚差から得られている像コントラストよりも、その凹凸の輪郭を示すコントラストが形態を明確に示す要素となっている。この輪郭もしくは外形を示す像コントラストは、試料面形態の弾性散乱波 (外形回折波) の干渉によるコントラスト<sup>10)</sup>と思われ、大きさ 20nm 以下の形態を示すレプリカ像のコントラストに寄与している。この外形をよく示す像コントラストは、蒸着埋立型一段レプリカに重要である。

次に、試料面凹凸の大きさが 2nm 程度以下になってくると、位相コントラスト<sup>10)</sup>による像の領域になるため、形態を示す像はディフォーカス量で大きさと像コントラストが変化する。その例を示す Fig. 4 は、NaCl 蒸着面のレプリカをスルーフォーカスの撮影例で、アンダーフォーカス A から D にジャストフォーカスへ近づくほど形態を示す像は変化している。その中の矢印 a で示す一辺の長さが 1.68nm の四角い凸部は、形態と大きさを著しく変えており、同様に蒸着膜による粒状のノイズも変化している。

以上のレプリカによる形態像が、位相コントラストで正しく示されるディフォーカス量 ( $\Delta f$ ) は、形態の大きさで異なる。Fig. 4 の矢印 a に示す大きさの場合では、そのスルーフォーカス撮影の結果から求めると  $\Delta f = 240\text{nm}$  前後であり、理論式<sup>10)</sup>から求めてみると  $\Delta f = 310\text{nm}$  が得られ、 $\Delta f$  量に許容幅を考慮すると両者はかなりよく合う。

しかし、レプリカ蒸着膜自体の特異構造や粒状のノイズ像に、レプリカの形態像が阻害されるこ

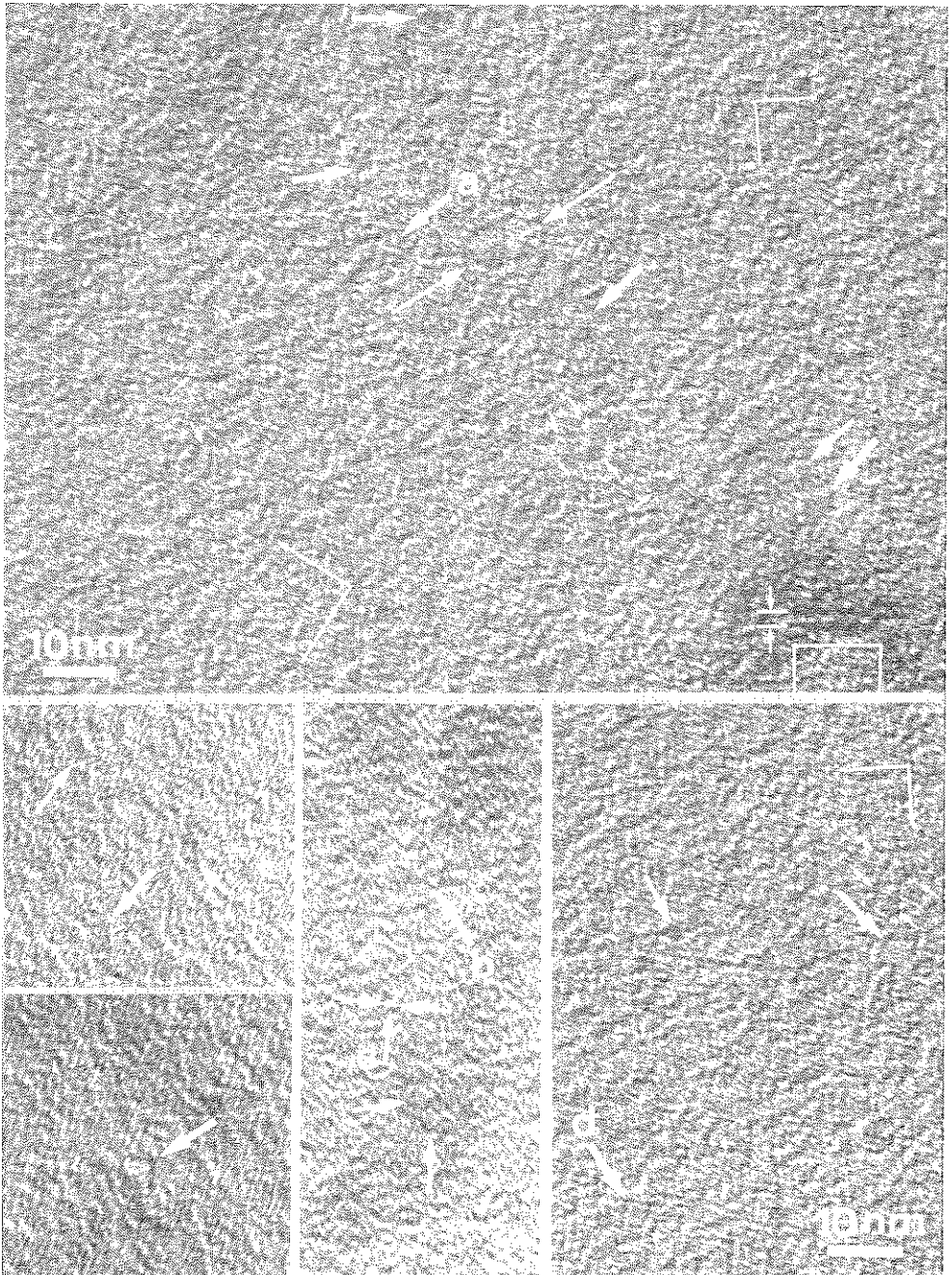


Fig. 3. Replica image appearing very fine uneven surface of evaporated NaCl by new replica method.

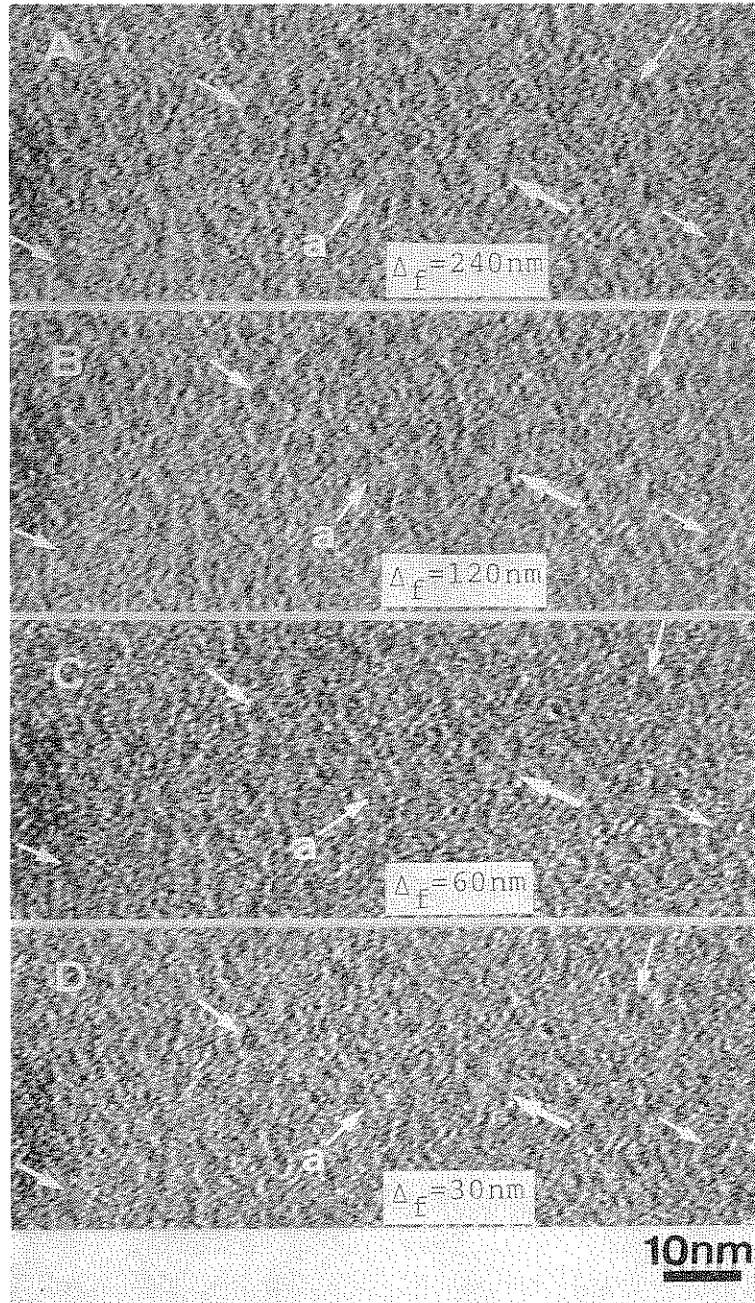


Fig. 4. Through focus replica images of micro-crystals on the evaporated NaCl surface.

とは、或る程度の改善が可能としても、蒸着によるレプリカ膜を用いる限りノイズを無くすることができない。その解決には、画像処理法の導入が必要である。

## 5. 結 論

新しいレプリカ法の原理は、試料面の凹凸を Ge 蒸着で埋立てたレプリカにより、試料面の凹凸と対応したレプリカ膜凹凸の形態と厚み差から

像コントラストが得られた。それによって、これまでの被覆蒸着型のレプリカ膜の厚みと角の鈍化による、試料面形態がレプリカ像で変形する因子を除くことができた。従って、新しいレプリカの試料像が示す横の長さは、試料面の形態そのものの長さで、凹凸像の関係も像コントラストの差から識別が容易となった。

以上によって、蒸着埋立型一段レプリカの解像度としては、 $1.12 \times 1.12 \text{ nm}$  の四角い凸部まで識別できた。これはレプリカによる表面形態の定量的観察が、高分解能TEMの形態識別の分解能までほぼ可能になったことを示し、超高解像度レプリカに到達した。

今後における課題は、新しいレプリカの像コントラストを明らかにして、残された問題点であるレプリカ蒸着膜のノイズを改善することである。特に後者は蒸着に関する改善の外に、画像処理を利用する必要がある。

## 文 献

- (1) R. D. Heidenreich: J. Appl. Phys. **14** (1943) 312
- (2) K. Adachi, K. Hojou, M. Katoh, and K. Kanaya: Ultramicroscopy **2** (1976) 17
- (3) K. Kanaya, K. Hojou, K. Adachi, and K. Toki: Micron **5** (1974) 89
- (4) 安達公一: 電子顕微鏡 **13** (1978) 48
- (5) H. Mahl: Z. Tech. Phys. **22** (1941) 23
- (6) G. A. Bassett and D. W. Pashley: J. Inst. Metals, **87** (1958) 449
- (7) I. Ogura, S. Hayashi and T. Hirokawa: J. Electron Microscopy **13** (1964) 173
- (8) B. von Barries and G. A. Kausche: Kolloid-Z. **9** (1940) 123
- (9) K. Kanaya, Y. Inoue and A. Ishikawa: J. Electron Microscopy **2** (1954) 1
- (10) F. Thon: Z. für Naturforschg. **21a** (1966) 476