

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6116529号
(P6116529)

(45) 発行日 平成29年4月19日(2017.4.19)

(24) 登録日 平成29年3月31日(2017.3.31)

(51) Int.Cl.

G O 1 N 21/65 (2006.01)

F 1

G O 1 N 21/65

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2014-135604 (P2014-135604)
 (22) 出願日 平成26年7月1日 (2014.7.1)
 (65) 公開番号 特開2015-17976 (P2015-17976A)
 (43) 公開日 平成27年1月29日 (2015.1.29)
 審査請求日 平成29年2月13日 (2017.2.13)
 (31) 優先権主張番号 61/843,747
 (32) 優先日 平成25年7月8日 (2013.7.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 13180398.3
 (32) 優先日 平成25年8月14日 (2013.8.14)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 501233536
 エフ イー アイ カンパニー
 F E I C O M P A N Y
 アメリカ合衆国 オレゴン 97124-
 5793 ヒルズボロ ドーソン・クリー
 ク・ドライヴ 5350 エヌイー
 7451 NW Evergreen P
 arkway, Hillsboro,
 OR 97124-5830 USA
 (74) 代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重
 (74) 代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦
 (74) 代理人 100091214
 弁理士 大貫 進介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ラマン分光機能を有する荷電粒子顕微鏡

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

荷電粒子顕微鏡とラマン分光器の組み合わせを用いて、サンプルを調査する方法であつて、

前記顕微鏡は、サンプルに荷電粒子のビームを照射し、前記サンプルの領域を画像化し、

前記分光器は、幅Dの光スポットを使用して、前記サンプルの一部分を放射線刺激して、分光的に分析し、

当該方法は、

前記荷電粒子顕微鏡を使用して、前記領域内の関心特徴物を同定するステップと、

この特徴物を含むように、前記ラマン分光器で分析される前記一部分を選定するステップと、

を有し、

前記特徴物は、Dよりも小さい少なくとも一つの横寸法を有し、

前記ラマン分光器を用いた前記特徴物の分析の前に、in situ表面改質技術を使用して、前記特徴物以外の前記一部分からの予想されるラマン信号に対して、前記特徴物からの予想されるラマン信号の正の識別を生じさせることを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記表面改質技術は、電子ビーム誘導成膜法、イオンビーム誘導成膜法、電子ビーム誘導エッチング法、イオンビーム誘導エッチング法、収束イオンビームミリング法、および

10

20

これらの組み合わせを有する群から選定されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記識別は、前記特徴物以外の前記一部分の少なくとも一部に、被覆材料を成膜することにより生じ、

前記被覆材料は、

- ゼロラマン信号の生成、
- 比較的弱いラマン信号の生成、
- 既知の参照ラマン信号の生成、

およびこれらの組み合わせ

を有する群から選定された効果を呈するように選定されることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。 10

【請求項4】

前記識別は、前記特徴物の近傍に、増強構造を成膜することによって生じ、

該増強構造は、前記特徴物からのラマン信号を增幅するように機能することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】

前記増強構造は、

- 前記特徴物に隣接して設けられたプラズモン増幅器構造、
- 前記特徴物の上部に配置された不連続グリッド構造、
- 前記特徴物に近接して設けられたフォトニック増幅器構造、

およびこれらの組み合わせ

を有する群から選定されることを特徴とする請求項4に記載の方法。 20

【請求項6】

前記識別は、前記特徴物以外の前記部分から、材料を除去することにより生じることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】

前記サンプルには、アライメントマークが提供され、該アライメントマークは、前記顕微鏡内で画像化され、前記ラマン分光器内で化学的に検出されることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一つに記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、荷電粒子顕微鏡とラマン分光器の組み合わせを用いて、サンプルを調査する方法であって、

前記顕微鏡は、サンプルに荷電粒子のビームを照射し、前記サンプルの領域を画像化し、

前記分光器は、幅Dの光スポットを使用して、前記サンプルの一部分を放射線刺激して、分光的に分析し、

当該方法は、

前記荷電粒子顕微鏡を使用して、前記領域内の関心特徴物を同定するステップと、この特徴物を含むように、前記ラマン分光器で分析される前記一部分を選定するステップと、

を有する方法に関する。 40

【0002】

また、本発明は、そのような方法が実施され得る荷電粒子顕微鏡に関する。

【背景技術】

【0003】

本願において使用される用語は、以下の説明に合致するように解釈される必要がある：

- 「荷電粒子」と言う用語は、電子またはイオン（通常、例えば、ガリウムイオンもしく

50

はヘリウムイオンのような正のイオンであるが、負のイオンもあり得る。対象のイオンは、帶電原子または分子であっても良い)を網羅する。この用語は、例えば、プロトンとも称される。

- 「顕微鏡」と言う用語は、通常極めて小さく、人の裸眼では静止下で詳細観察できないような、対象物、特徴物、または部材の拡大画像を形成する際に使用される機器を表す。荷電粒子顕微鏡(CPM)において、荷電粒子の画像化ビームは、いわゆる「粒子光学カラム」を用いて、サンプルに誘導される。「粒子光学カラム」は、静電および/または磁気レンズの集合体を有し、これらは、前記ビームの操作に使用され、例えば、該ビームにある焦点化もしくは偏向が提供され、および/または1もしくは2以上の収差が軽減されるよう機能する。

- 「ラマン分光器(RS)」という用語は、サンプルを分光学的に調査するため、ラマン散乱を利用する装置を意味し、この場合、光(可視光であっても良いが、例えば赤外線または紫外線であっても良い)の(単色)入射ビームは、サンプル内で非弾性散乱される。この分野のさらなる情報に関しては、例えば、

http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_scattering
http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy

のウィキペディアのリンク参照。

- 本願で使用されるCPMとRSの「組み合わせ」という概念は、例えば、
 • *in situ*のRSモジュールを有するCPM;
 • 相互に接続され共通のサンプルホルダを有する、別個のCPMおよびRS機器;
 を網羅する。

【0004】

以下、本発明は、しばしば、一例として、電子顕微鏡の特定の内容として記載される。しかしながら、そのような単純化は、単に明確化/説明のためであり、限定するものと解してはならない。

【0005】

電子顕微鏡は、微視的な対象物を画像化するための良く知られた技術である。電子顕微鏡の基本ジーナス(genus)は、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、および散乱透過型電子顕微鏡(STEM)のような、多くの既知の機器に進化している。伝統的な電子顕微鏡では、結像ビームは、所与の画像化セッションの間の長い期間にわたって、「オン」にされる。しかしながら、電子顕微鏡は、比較的短い電子の「フラッシュ」または「バースト」に基づいて、結像が生じるように利用することもできる。そのようなアプローチは、例えば、移動するサンプルまたは放射線感受性試料の画像化を検討する際に、潜在的な利点を有する。

【0006】

通常、粒子放射線のビーム(電子ビームまたはイオンビームなど)がサンプルに衝突すると、ビームはサンプルと相互作用し、異なる種類の放射線が生じ、これがサンプルから放射される。そのような放射放射線は、例えば、二次電子、後方散乱(BS)電子、可視光/赤外光/紫外光(カソードルミネッセンス)、およびX線を含む。これらの放射線種の中で、電子は、例えば、(半導体または真空)光増倍管(PMT)をシンチレータと組み合わせて使用することにより、比較的容易かつ安価に検出される。また、前記可視光/赤外光/紫外光の検出も、比較的容易であり、例えば、PMT(シンチレータなし)またはフォトダイオードセルを用いて実施することができる。これに対して、通常、X線検出器は、比較的高価で、非迅速である傾向にある。しかしながら、これらは、サンプルの組成/元素解析に有益であり、例えば、いわゆるEDX(エネルギー分散X線分光)検出器の場合などには有益である。ある場合には(TEMなどでは)、粒子放射線の入射ビームは、進入し、(薄い)サンプルから再放射される。この再放射ビームは、画像化の目的で使用することができ、あるいは(例えば電子エネルギー分散X線分光法(EELS)を用いた)元素分析の実施に使用される。

【0007】

10

20

30

40

50

ある分光技術（EDXおよびEELSなど）では、伝統的にCPMが利用されるものの、これらは、例えば、検出元素が配置される分子構造に関して（十分な）情報を提供しないため、通常、実用性が限られている。より有益な／多用途の分光技術は、ラマン分光法であり、この方法では、荷電粒子ビームの代わりに光放射線（光）の焦点化ビームを用いて、サンプルが探査される。ラマン分光法は、比較的迅速かつ正確であり、分子組成、キラリティ、高分子鎖長、結晶構造、結合方式などのパラメータに関して、極めて詳細な情報が提供できる。従って、CPM／RSの組み合わせを用いるサンプルの分析では、ユーザは、（CPMを用いた）形狀的／化学的（およびいくつかの元素）情報と、（RSを用いた）組成的／化学的情報との両方を取得することができ、これらの異なる種類の情報を組み合わせて、より総合的／有益な結果を得ることができる。例えば、鉱物学／岩石学の分野では、CPM解析は、（鉱物／結晶の）グレインサイズ、形状および配置に関する情報を提供し、RS解析は、化学組成／濃度および結晶構造に関する情報を提供することができ、これにより、（可能な場合、貴重な／珍しい／高コストの／壊れやすい）サンプル材料から、より多くの情報が抽出できる。

【0008】

しかしながら、CPMおよびRS解析は、これらが提供する情報の性質に関し、相互に補完し合うものの、その一方で、これらは、かなりの相互不適合性の問題を抱える。このため、両方の技術は、異なる種類のプローブビーム（荷電粒子とフォトン）を使用し、極めて異なる達成可能な方位分解能（nmオーダとミクロンオーダ）を有するという事実に対処する必要がある。これは、鉱物学／岩石学または半導体産業のような分野ではそれほど問題ではない。この分野では、通常、調査される構造（例えば、鉱物／結晶グレイン粒または半導体装置）は、比較的大きく、すなわちCPMまたはRSのいずれかの達成可能な最小の方位解像度よりも大きいからである。しかしながら、ナノテクノロジー、微生物学、分子科学、高分子科学、触媒科学、薬理学のような他の分野では、関心対象の構造は、RSにより達成可能な最大解像度に比べて十分に小さい。このため、そのような構造から、意味のあるRS情報を抽出することは極めて難しい。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、これらの問題に対処することである。特に、本発明の目的は、ラマン分光法が、特に、サブミクロンの寸法での構造解析において、より適正に荷電粒子顕微鏡と組み合わされ得るような方法を提供することである。また、本発明の目的は、荷電粒子顕微鏡と組み合わせ使用される際の、ラマン分光法の有効方位解像度が有意に改善され得る方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

これらのおよび他の目的は、前述の技術分野において記載した方法であって、前記特徴物は、Dよりも小さい少なくとも一つの横寸法を有し、前記ラマン分光器を用いた前記特徴物の分析の前に、in situ表面改質技術を使用して、前記特徴物以外の前記一部分からの予想されるラマン信号に対して、前記特徴物からの予想されるラマン信号の正の識別を生じさせることを特徴とする方法により、達成される。

【0011】

明確化のため、本願における「ラマン信号」という用語は、関心サンプルで非弹性／ラマン散乱が生じるような光によって生成される検出器信号を意味することを意図することに留意する必要がある。そのような信号は、1または2以上のラマンスペクトル線を有しても良い。そのような「予想される」信号を適格化させるには、単に、将来発生する信号として、すなわちまだ得られていない信号として、それをラベル化すれば良い。「予想される」と言う用語は、必ずしも、前記信号から見える何らかの事前知識／予報を意味するものではない。表面改質技術は、CPMにおいて入射荷電粒子ビームと「面する」サンプルの

10

20

30

40

50

表面であって、RSの入射光学ビームと面する表面に適用される。「正の識別」と言う用語は、例えば、望ましくない「補助的な」信号を強め、および／またはより識別可能にし、および／またはフィルタ除去することによる、相対的な増強を意味する。

【0012】

本発明に関する調査において、本願発明者らは、CPMを使用して、サンプルのコレクション中の様々な比較的小さな関心対象物の構造を同定し、さらにこれらの特徴物についてのラマン分光法の実施を検討した。しかしながら、関心特徴物の多くは、RSを用いてサンプル上に形成されるプローブ光スポットのサイズよりも1または2桁以上小さく、すなわちRSの視野よりも相当小さな横寸法を有するという、大きな問題が生じた。例えば、直径D = 1 μmのRSスポットサイズ／視野を仮定すると、d = 50nmの特徴的寸法を有する特徴物は、前記視野の1%未満を占めるに過ぎない。その結果、そのような特徴物を有するサンプルの一部分からラマンスペクトルが得られた場合、（理想的な事項において）

- 前記一部分からのラマン信号の1%未満が、関心特徴物からのものとなり、比較的低い信号対ノイズ比につながる；
- ラマン信号の99%を超える部分が、未知のものからのものとなり、実質的に無関係な材料からのものとなる。

【0013】

そのような方針では、ことわざの「干し草の中の針」を探すよりも状況が悪化する。そのような例における干し草は、通常、完全に未知のものであり、針は、（実質的に）未知であるためである。この影響は、極めて深刻であり、基本的に、いかなるそのようなRS解析も実質的に無益なものになってしまう。しかしながら、CPMとの協働におけるこれらの実験から、本願発明者らは、完全に無関係な目的のため、CPMに使用されるある特殊な技術を、ラマン分光法の分野でうまく使用することができ、これにより、「予備操作」RSが、より良好な選択性、精度および信頼性につながることを見出した。これは、調査対象サンプルの適当な予備処理を介して、使用されるRSの有効方位解像度を改善することにより得られる。実質的に、本発明のアプローチは、特徴物を取り囲む／特徴物に隣接する実質的に無関心／無関係な「地形」からの（予想される）ラマン信号に対する、関心特徴物からの（予想される）ラマン信号の正の識別を行うことを目指すものである。そのような識別は、以下により詳しく示す、in situ表面改質技術（SMT）の適切な使用を介して行うことができる。

【0014】

本発明の一実施形態では、前記SMTは、電子ビーム誘導成膜（EBID）、イオンビーム誘導成膜法（IBID）、電子ビーム誘導成膜法（EBIE）、イオンビーム誘導エッチング法（BIE）、収束イオンビーム（FIB）ミリング法、およびこれらの組み合わせを含む群から選択される。これらの技術は、簡易的に、以下のように特徴付けられる：

- EBIDおよびIBIDは、加算的技術であり、極めて高い（方位）空間解像度（nmのオーダ）および制御可能な厚さで、サンプル表面に各種材料を成膜する際に使用される。ノズル（または他の投与装置）を用いて、気相前駆体物質が前記表面に供給され、これは、収束電子ビーム（EDIB）またはイオンビーム（IBID）との間で、高い局部的相互作用をもたらし、表面の関心領域に固体材料の（最大の）堆積／成膜が生じる。詳しい情報は、例えば、以下のウィキペディアリンクを参照：

http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_beam-induced_deposition

- EBIEおよびIBIEは、それぞれ、EBIDおよびIBIDと同様であるが、この場合、使用前駆体物質と電子／イオンビームの間の局部的な相互作用により、表面の関心領域がエッチングされる点が異なる。これらの技術は、従って、加算的ではなく減算的である。このため、通常、EBID／IBIDとは異なる前駆体物質が使用される。

- FIBミリング法は、別の減算的技術であり、サンプル表面から、材料の局部的なアブレーション／スパッタリングを生じさせるように使用される。この場合も、極めて大きな（方位）空間解像度が得られる。ここで、材料の除去機構は、実質的に、物理的であり化学的ではない。より詳しい情報は、例えば、ウィキペディアリンクを参照：

10

20

30

40

50

http://en.wikipedia.org/wiki/Focused_ion_beam

これらの全ての技術では、使用電子 / イオンビームをサンプルの表面にわたって適切に走査 / 軌跡化させることにより、所定のパターンに従って、材料が成膜 / 除去される。また、所与の領域にわたって複数のパスを使用することにより、当該領域において成膜 / 除去される材料に、（単一パスに比べて）より大きな深さが得られる。

【0015】

前述の専門用語、および以下に詳しく示す記載を参照して、これらの技術を使用することにより、特に、以下の1または2以上の効果が得られる：

- 関心特徴物からの（予想）ラマン信号の増幅；
- 前記特徴物が配置される「地形」からの（予想）ラマン信号の減衰；
- 前記「地形」からの（予測）ラマン信号の、より認識可能な（さらにはより容易除去可能な）信号（前記関心特徴物からの信号とは異なる）への変換。

【0016】

本発明の特定の実施例では、前述の正の識別は、前記特徴物以外の前記一部分の少なくとも一部（すなわち少なくとも前記「地形」の一部）に、被覆材料を成膜することにより可能となり、前記被覆材料は、

- ゼロラマン信号の生成、
- 比較的弱いラマン信号の生成、
- 既知の参照ラマン信号の生成、

およびこれらの組み合わせ

を有する群から選定された効果を呈するように選定される。このアプローチでは、基本的に、適切な形状の「マスク」が成膜され、これは、前記特徴物が配置される知覚的な設定を変化させる。特定の例では、使用される被覆材料は、例えば、EBID / IBIDを用いて厚さ100nmに成膜された炭素質（carboneous）マトリクス中に白金粒子の分布を有しても良い。そのような被覆層は、前記特徴物からのラマン信号とは異なる、既知の / 参照ラマン信号を形成する。得られたスペクトルの適切な操作（例えば減算 / フィルタ処理操作）によって、組み合わされたラマン信号から、前記特徴物のスペクトルが求められる。

【0017】

本発明の別の実施例では、前述の正の識別は、前記特徴物に隣接する増強構造の成膜により行われる。この増強構造は、前記特徴物からのラマン信号を増幅する機能を有する。そのような構造は、以下の例に示すようなものとは異なる形態であっても良い：

(i) いわゆる「ボウタイ」構造のような、特徴物に隣接する導波構造 / ナノアンテナ。そのような構造は、プラズモン共鳴（共振）増幅器として機能する。例えば、ボウタイアンテナの場合、ボウタイの対向するセグメント / ウイングは、関心特徴物を跨ぐように配置される。そのような構造は、例えば、（パターン化 / 形状化）金層を有しても良く、この金層は、（EBIDまたはIBIDを用いて）Au(CO)Cl前駆体材料（「CO」は、カルボニル基C=Oを表す）から成膜される。ただし、AgまたはPdのような、他の層材料も考えられる。具体的な例では、

- ・ そのようなパターン化層（容易に定形 / 制御される）の厚さは、約50nmのオーダである；

・ 60nm（長さ）×20nm（高さ）の寸法を有し、そのセグメント / ウイングの間に幅15nmの中心ギャップを有する側方セグメント / ウイングを有するボウタイが形成される；

・ 前記ギャップに、幅d=13nmの特徴物が配置される。特徴物がギャップの寸法よりも幅広の場合（すなわちこの場合、d>15nm）、増幅は、ギャップ内の特徴物の領域に対してのみ、生じることに留意する必要がある。理想的には、特徴物は、ギャップと正確に等しい幅を有する。

(ii) 特徴物の上部には、不連続「グリッド」が成膜される。そのようなグリッドは、例えば、所与のサイズおよび平均間隔の金属グレイン / ナノドットを有し、これにより、グレインの寸法は、RSに使用される光の波長に比べて有意に低減される。グレインの材料は、比較的低減率のプラズモン波を形成する必要がある。ここでも、グリッド材料として、

10

20

30

40

50

(例えは)金を使用しても良い。これは、EDIB / IBIDを用いて、Au(CO)Cl前駆体材料から成膜され得る。(前駆体材料を供給するノズルからの)前駆体材料のフラックス(流速)の適当な選定により、成膜トリガー(電子またはイオン)ビームによる前駆体分子の散乱の程度を制御することができる。この方法では、一次ビームの散乱効果を意図的に高め、成膜材料(この例では金)中に粒状構造を自然に形成することができる。他の候補グリッド材料は、例えはAlを含む。具体的な例では

- ・グレイン / ナノドットのサイズは、3-15nmであり;
- ・グレインの平均間隔は、3-15nmであり;
- ・そのようなグレインの形成に使用されるAu(CO)Cl前駆体材料のフラックスは、ビーム電流5nAのEBIDとの組み合わせで、(サンプル表面で) 10^{14} 分子 / cm²である。

10

【0018】

ここで使用されるグリッドは、実質的に、ナノドット間の空間においてプラズモン波の結合を生じさせる。

(iii)また、光共振キャビティのような、関心特徴物に近接して配置されるフォトニック增幅構造も考えられる。

【0019】

EBIDとの組み合わせでAu(CO)Cl前駆体材料を使用した金のナノ構造の成膜に関するより詳しい情報は、(本願発明者らの)以下の文献を参照:

J.J.L.

Mulders et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012), pp. 475301

20

前述の2つの実施例は、加算的なSMTを特徴とするものであるが、必要な場合、本発明は、減算的なSMTを用いて実施することも可能である。そのような例では、前述の正の識別は、前記特徴物以外の前記一部分(すなわち前記「地形」の少なくとも一部)から、材料を除去することにより行われる。例えは、FIBミリング法(またはEBID / IBID)を使用して、関心特徴物の周囲から材料正確に除去し、サンプル表面の「ピット」によって取り囲まれた「ピラー」の後方に前記特徴物を残留させることも可能である。このピットの深さは、その底部がプローブ用RSビームの焦点リーチの実質的に外側にあるようにされ、その幅は、RS視野 / 光スポットの直径Dと同等である(またはより大きい)ことが好ましい。具体的な例では、そのようなピットの深さは、例えは約2-3 μmのオーダである(深さは、通常、FIBミリング法のような技術を用いて、短時間で得られる)。

30

【0020】

ハイブリッド減算 / 加算技術を伴う本発明の実施例では、前述のピットを形成するために使用されるSMTにより、前記ピットの底部において、ある原子 / 分子種のインクルージョン / インプランテーションが生じる。例えは、Gaイオンを用いて実施されるFIBミリング法では、ピット底部においてGaドーパントの層が残留する。この方法では、ピットがプローブ用RSビームの焦点リーチの外側に存在するほど、十分に深くない場合であっても、その底部で、同定可能なGa信号を有するラマンスペクトルが形成される。これは、全ラマンスペクトルから減算され、関心特徴物のスペクトルが残る。

【0021】

前述のように、本発明では、CPMを用いて予め調査されたサンプルに対して実施した際に、ラマン分光法の取得解像度を効果的に向上させる方法が提供される。これにより、うまくSMTを使用して、RSの公称解像能は下回るもの、CPMの解像能内に十分に収まる特徴物にRSを「ズームイン」させることが可能になる。この方法では、CPMとRSの共使用を容易化するため、本発明の実施例では、調査中のサンプルに、使用CPMおよびRSの両方により検出可能なアライメントマークが提供される。そのようなマークは、以下の特徴を有することが好ましい:

- CPMにより画像化され得る形状 / 尺寸を有する;
- RSによって「認識」可能な化学的サインを有する。

【0022】

本発明では、関心対象のアライメントマークは、例えは、EBID / IBIDのようなSMTを用

40

50

いて提供することができる。原理上、例えば、FIBミリング法を用いて、そのようなマークを形成することもでき、これにより、FIBによってサンプルにインプラントされた（例えば）Gaイオンが、RSにおいて認識可能な化学的サインを提供する。アライメントマークは、比較的小さくして、位置合わせの精度を最大化することが好ましい。ただし、これは、RSにおいて十分に検出できるように、十分に大きい必要がある。ラマン信号の強度は、信号を形成する材料の量に依存するため、比較的小さな側方寸法を有するマークでも、それが（その比較的な小さな側面積を補償するように）比較的大きな厚さを有する場合、許容可能なラマン信号を形成することができる。具体的な例では、アライメントマークは、近似的に、RSの視野の寸法を有しても良い。例えば、これは、十字または格子の形状を有しても良い。

10

【0023】

前述の主題に関し、そのようなアライメントマークをどのように使用するかは、当業者には理解される。例えば、本発明によるCPM / RSの組み合わせには、光学位置測定システム（例えば、干渉計および／またはエンコーダを有する）が提供され、このシステムにより、（例えば測定フレーム上の）（固定）参照位置に対する、（基板を支持する）基板ホルダの位置座標が定められる。そのような位置測定システムを使用して、（例えば、マークの座標および特徴物の座標を把握し、その後減算することにより）選択されたアライメントマークに対して、サンプルの表面における所与の関心特徴物の座標を定めることができる。その後、サンプルがある「ステーション」から別のステーション（例えばCPMからRSに）に移動された場合、新たなステーションで「捕獲スキャン」が実施され、前記アライメントマークが配置される。いったんこれが配置されると、前記特徴物は、前述の座標を用いて、自動で配置できる。このタイプの位置合わせ／位置測定システムでは、例えば、すれ、ゆがみ、回転誤差などの潜在的な位置エラーを軽減することができる。また、光学位置測定システムの代わりとして、例えば、容量測定のような他の原理に基づく位置測定システムを想定することもできる。当業者は、そのような想定される代替物に精通している。

20

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明による機器であって、本発明による方法を実施する実施例の正面図である。

30

【図2】図1の機器の使用時一部の態様の正面図であり、特に、図1のラマン分光器の視野である。

【図3】本発明の特定の実施例による、ラマンスペクトルを取得する前に、特定の表面改質技術を実施した後の図2の対象物を示した図である。

【図4】本発明の別の実施例による、ラマンスペクトルを取得する前に、異なる表面改質技術を実施した後の図2の対象物を示した図である。

【図5】本発明の別の実施例による、ラマンスペクトルを取得する前に、別の表面改質技術を実施した後の図2の対象物を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、一例としての実施例および添付図面に基づいて、本発明についてより詳しく説明する。

40

【0026】

図において、関連の対応する部材には、対応する参照符号が付されている。

【0027】

（実施例1）

図1は、本発明による機器Aの実施例の概略図であり、機器Aにより、本発明による方法の実施例が実施される。図において、荷電粒子顕微鏡（CPM）4およびラマン分光器（RS）6は、いずれも、共通真空圏12内に配置され、RS6は、CPM4（以下参照）に対して「オフ軸」で配置される。示されたCPM4は、いわゆる「FIB-SEM」であり、以降により詳しく説

50

明される。ただし、これは、必ずしも必要ではなく、使用CPM4は、代わりに、例えばTEMを有しても良い。また、使用RS6は、原理上、CPM4と「オン軸」に配置されても良い。当業者には、これらに関して行われる各種選定が理解される。

【0028】

示されたCPM4において、電子源8（例えばショットキーガン）は、電子ビームを形成し、このビームは、粒子光学カラム10を通る。このカラムは、これらのビームを、基板Sの選定された領域に収束させるように機能する。この粒子光学カラム10は、粒子光軸12を有し、通常、これは、各種静電／電磁レンズ、偏光器、集光器（例えばスティグメータ）等を有する。この収束電子ビームは、サンプルSと相互作用し、（例えば）二次電子、後方散乱電子、X線、および光放射線（カソードルミネッセンス）を含む、各種「刺激された」放射線がサンプルSから放射される。これらの放射線種の1または2以上は、検出器14、16で検出される。例えば、検出器14は、シンチレータ／PMTの組み合わせであっても良く、検出器16は、例えば、EDX検出器であっても良い。10

【0029】

示されたCPM4は、電子系の機能に加えて、イオン系機能を有する。このため、イオンガン18は、イオンビームを形成し（例えばGaイオン）、このビームは、粒子光学カラム20を通過する。このカラムは、（電子粒子光学カラム10の視野内で）これらのビームを基板S上に集束させるように機能する。このイオン粒子光学カラム20は、粒子光軸22を有する。イオン粒子光学カラム20は、以下に示すように、（例えば検出器14、16とともに）サンプルSのイオン系の画像化に使用され、および／またはこれを用いて、サンプルS上でイオン系表面改質技術（SMT）が実施される。20

【0030】

また、図1に示すように、ガス投与ノズル24が、バルブ／調整器28を有するガス供給溝28と接続される。これらの特徴物24、26、28を用いて、制御された態様で、光軸12、22の交点の近傍に、適当な気相前駆体物質が投与される。ここで、これは、（EBID／EBIEを実施するため）軸12に沿って移動する電子ビーム、および／または（IBIB／IBIEを実施するため）軸22に沿って移動するイオンビームと相互作用し、基板Sの露出表面で、（投与される前駆体物質の種類に応じて）高い局部的な成膜／エッチングが可能となる。代わりにまたは補完的に、軸22に沿って移動するイオンビームを使用して、基板Sの露出表面の局部的なFIBミリング法（およびイオンインプランテーション）を実施しても良い。この場合、必ずしもノズル24から、前駆体物質を投与する必要はない。30

【0031】

基板Sは、基板ホルダ30に保持されるが、配置装置（ステージ）32によって、複数の自由度で配置されても良い。例えば、基板ホルダ30は、例えば、介在ベアリングとともに、平坦参照表面34の周りでスライドされることにより、XY面（示されたデカルト座標系を参照）内を平滑に移動可能なチャックを有しても良い。そのような移動により、基板Sの異なる領域が、CPM4内でSMTに晒されおよび／または画像化される。しかしながら、以降に詳しく示すように、基板Sを、RS6を用いて分析される位置に移動させることも可能である。40

【0032】

CPM4は、制御器（コンピュータプロセッサ）36で制御され、これは、制御ライン（バス）36'を介して、CPM4の各種部材と接続されることに留意する必要がある。この制御器36は、例えば、アクションの同期、設定点の提供、信号処理、計算実施、およびフラットパネルディスプレイのようなディスプレイ装置（図示されていない）へのメッセージ／情報の表示など、各種機能を提供する。

【0033】

既に示したように、機器Aは、RS6を有する。これは、光源（例えばレーザ）38を有し、この光源は、例えば波長が514nmまたは785nmである（非イオン化）単色光の生成に使用される。この光は、光学カラム40通り、光学カラム40は、光源38からの光を、基板S（破線S'で示されている）のZ位置に整合した焦点面に収束させるように機能する。この光50

学カラム40は、光軸42を有し、これは、通常、各種レンズ／ミラーを有し、さらにフィルタ、偏光器、開口板等の他の光学部材を有しても良い。光学カラム40によって収束された光は、基板Sの露出表面に、直径Dの光スポットを形成し（例えば図2参照）、このスポットの光は、基板Sにおける照射分子によって、非弾性（ラマン）散乱される。その結果、散乱光は、に比べて（わずかにシフトした）波長を有するようになる。分光光検出器44を使用して、この散乱光（の一部）が収集され、基板Sの照射部に関するラマンスペクトルが形成される。

【 0 0 3 4 】

RS6は、制御器（コンピュータプロセッサ）46によって制御され、これは、制御ライン（バス）46'を介して、RS6の各種部材と接続されることに留意する必要がある。この制御器46は、例えば、アクション同期、設定点の提供、信号処理、計算実行、およびフラットパネルディスプレイのようなディスプレイ装置（図示されていない）へのメッセージ／情報の表示など、各種機能を提供する。また、制御器46は、制御ライン（バス）50を介して、制御器36に接続される。10

【 0 0 3 5 】

CPM4とは異なり、RS6は、適正に作動させるため、必ずしも真空環境に配置される必要はないことに留意する必要がある。従って、望ましい場合、RS6は、真空囲い2の外側に配置することができ、エアロックシステム（図示されていない）を使用して、CPM4とRS6の間で、基板ホルダ30を往復させることができる。あるいは、真空囲い2の壁に透明窓を配置して、RS6が、真空囲い2の内側に光学的にアクセスできるようにしても良い。そのような全ての変形は、本発明の内容に示されているような、「CPMとRSの組み合わせ」の一例である。20

【 0 0 3 6 】

前述のように、RS6は、CPM4に対して「オフ軸」に配置される。すなわち、RS6の光軸42と、CPM4の粒子光軸12、22は、共通の交点を有しない。この場合、この特定の構成の選定により、CPM4内でのサンプルSの周囲の空間の過度の散乱が抑制される。しかしながら、これは必ずしも必要ではなく、代わりに、「オン軸」配置を選定しても良い。これにより、CPM4とRS6の双方が、共通位置を臨む形となる（すなわち共通点向かって整列される）。30

【 0 0 3 7 】

また、図1には、位置測定システム（PMS）が概略的に示されており、これを用いて、基板ホルダ30の位置が測定される。このPMSは、（平行化）光ビーム62を生成する（レーザ）光源60を有し、この光ビームは、基板ホルダ30に誘導される。基板ホルダ30に取り付けられた反射素子64（例えば干渉計リトロフレクタ、または反射性エンコーダスケール）は、ビーム62を検出器66に向かって反射し、この検出器は、参照フレーム（図示されていない）に固定される。反射ビームの解析から、検出器66は、基板ホルダ30の位置を（瞬時に）定め、この（フィードバックループにおける）情報を、制御ライン（バス）68を介して、配置装置32と共有する。部品62、64、66、68は、集団で、測定「プランチ」を形成する。これは、単一の方向／軸（例えば、プランチ60、62、64、66が干渉計系の場合、Y位置であり、これがエンコーダ系の場合、X位置）に沿って、位置を測定するように機能する。ここでは、そのようなプランチの一つのみが示されているが、通常のPMSは、相補軸に沿って、複数のそのようなプランチを有し、複数の座標（例えばYおよびX）における位置測定が可能となる。40

【 0 0 3 8 】

CPM4とRS6は、それぞれ、位置合わせ機能を有し、これにより、基板S上に、アライメントマークを配置することが可能となる（また、基板ホルダ30上においても、それが可能となる）。この位置合わせ機能は、前述のように、PMSと相互に協働し、CPM4とRS6の両方によって使用される参照位置に対する、基板S上の特徴物の位置が定められる。そのような位置合わせシステムの構造および動作は、当業者には良く知られているため、ここでは、これ以上記載しない。本発明により、基板Sの上側にアライメントマーク（図示されてい50

ない)が配置され、これがCPM4により画像化(視認化)されるとともに、RS6によって、化学的に検出(「認知」)される。従って、そのようなマークは、CPM4とRSの両方により、共同利用される。

【0039】

特に、CPM4がSEMではなくTEMを有する場合、当業者には以下のことが理解される:

- 基板ホルダ30は、(例えば、サンプルの側面を把持することにより)粒子光学カラム10からの電子が、妨害されずにサンプルSを介して通過するように、異なる態様で具体化されても良い;
- 1または2以上の検出器(および/または単純な蛍光スクリーン)は、粒子光軸12(の延長線)に沿って、サンプルSの「下流」に配置される。

10

【0040】

また、囲い2の内部が、厳密な真空に維持される必要はないことは、当業者には明らかである。例えば、いわゆる「環境SEM」において、所与のガスのバックグラウンド雰囲気が、意図的に、囲い2の内部に導入され、維持されても良い。

【0041】

本発明による機器の一実施例を示したが、本発明による方法の実施例を実施する際に使用され得る、そのような機器での所与の方法の例について、以下説明する。

【0042】

(実施例2)

図2には、図1の機器Aの使用時の一例の態様の平面図を示す。特に、図1のRS6の(概略的な)視野Vを示す。この特定の例では、視野Vは、直径Dの円形である。この視野V内には、サンプルSの部分Pが見え、この部分は、各種特徴物1を有する。これらの特徴物は、「バックグラウンド」3に対して同定することができる。例えば、

20

- 特徴物1は、生物細胞の一部であっても良く、バックグラウンド3は、細胞流体の本体であっても良い;
- 特徴物1は、特定の鉱物種のグレインであっても良く、バックグラウンド3は、それらのグレインが埋設された岩のマトリクスであっても良い;
- 特徴物1は、半導体材料のマス3におけるコンタミ物質/ドーパント体であっても良い等。

【0043】

30

図から明らかなように、特徴物1のいくつか(この特定の例では、全特徴物)は、Dよりも(ずっと)小さな横寸法(XY平面)を有する。特定の例では、Dは、約1μmのオーダであり、特徴物1は、(例えば)約20nmから約200nmの範囲の横寸法を有する。そのような特徴物サイズは、図1におけるCPM4を使用して、容易に分離することができ、そのCPM4を用いたサンプルSの調査の前に、特徴物1中から、特定の特徴物Fが関心対象として同定される。ただし、CPM4は、特徴物Fの形状/幾何形状に関する良好な情報、および(例えばEDXを介して)組成に関するいくつかの情報を提供することができるが、例えばRS6を用いて取得されるラマンスペクトルを介して、特徴物Fに関するより詳しい組成情報が望まれる場合がある。

【0044】

40

残念ながら、この場合、CPM4とRS6の間で大きな解像度の差異に直面する。これは、RS6が、視野Vのどの部分から生じているかに関わらず、視野Vからの全ての散乱光を視認するという、大きな問題に起因している。(視野Vの範囲の)特徴物1およびバックグラウンド3からの全ての散乱光は、特徴物Fから放射される散乱光と混合され、得られるラマンスペクトルは、これら全てのソースからのスペクトルラインの「寄せ集め」となる。換言すれば、特徴物Fからのスペクトル情報は、視野V全体からの複雑なスペクトルの(未知の)成分として、得られるに過ぎない。この場合、ラマン分光法の利用性が大きく制限されるることは明らかである。

【0045】

本発明では、CPM4による調査の後、およびRS6による分析の前に、in situでSMTを使用

50

してサンプルSを調製することにより、この問題に対処する。そのような方法では、Fを除く視野Vの残りから、すなわちFを取り囲む「地形」Lからの予想ラマン信号に対する、特徴物Fからの予想ラマン信号の正の識別が可能となる（本例では、この地形Lは、バックグラウンド3と、F以外の全ての特徴物1を有する）。異なるSMTを利用した、本発明の方法の一例について、以下説明する。

【0046】

（実施例3）

図3では、サンプルS上に、被覆材料（例えばAu、AlまたはAg）の「マスク」5が配置され、特徴物Fの周囲の微細除外領域7を除く視野V内の地形Lが被覆される。ここで、除外領域7は、特徴部Fの周囲の「広い」円として概略的に示されているが、必要な場合、これは他他の形状であっても良く、特に、特徴物Fの輪郭と、よりぴったりと一致／整合されても良い。マスク5は、例えば、（前述の）図1におけるCPM4でのEBIDまたはIBIDのような技術を用いて成膜される。この場合、視野Vのラマンスペクトルは、以下の合計となる：

- (i) 除外領域7の内側からの（未知の）ラマンスペクトル；
- (ii) マスク5の被覆材料からの（既知の）ラマンスペクトル。

【0047】

スペクトル(ii)は、

- 被覆材料が、光源38からの使用光に対する強吸収材である場合、または強いラマン散乱を示さない材料を有する場合、ゼロ（または極めて弱い）。後者のそのような材料の一例は、例えば、Au、Alおよび／またはAgのような純金属を含む；または
- 例えば、炭素質（carboneous）マトリクス中に微細なPtグレインを有する、マスク5の場合のような、容易認識可能な参照スペクトル；

であっても良い。

【0048】

いずれの場合も、マスク5を使用する効果は、未知の地形Lを、制御された隣接部5と実質的に「置換」することであり、これにより、RS6の解像度を、除外領域7の寸法にまで、効果的に狭めることができる。次に、以下の2つの場合が区別される：

- 除外領域7が、特徴物Fの輪郭と一致／良く整合する場合、スペクトル(i)は、特徴物Fの対象スペクトルに対応する。
- 除外領域7が、特徴物Fの周囲と比較的「ルーズフィット」な場合、これは、バックグラウンド3の小領域を取り囲み、スペクトル(i)は、特徴部Fとバックグラウンド3の小領域からのラマンスペクトルの合計となる。除外領域7内のバックグラウンド3の組成が既知（または把握できる）の場合、特徴物Fのラマンスペクトルは、前記バックグラウンド3の小領域からの（既知の／把握される）ラマン寄与を減算することにより、スペクトル(i)から得られる。

【0049】

示された実施例では、（本発明による）特徴物Fからの地形Lに対するラマンスペクトルの正の識別は、実質的に特徴物Fをそのまま残した状態で、地形Lからのラマンスペクトルを削除／標準化することによって行われる。以下、反対のアプローチ、すなわち地形Lを実質的にそのまま残し、特徴物Fからの信号を増幅する例について示す。そのような増幅は、特徴物Fの近傍に、適当な増強構造を成膜することにより行われる。

【0050】

（実施例4）

図4では、前述の増強構造Eは、（金属）材料の不連続層11を有する、局部的な「パッチ」9の形態を有し、このパッチ9は、特徴物Fの上部に配置される（すなわち、これは、Z方向に沿って積層される）。「不連続」と言う用語は、完全に「閉止」されていない層であって、その代わりに、例えば、グリッド構造の場合のような、分布された開口を有する層を意味する。そのようなグリッドの例は、寸法が約10nmで、平均間隔が10 - 100nmの金属（例えばAu、AlまたはAg）のナノドットのアレイである。これは、（例えば図1のCPM4のEBID / IBID機能を使用して、）例えば、Au(CO)ClまたはMe₂AuAcAc（ジメチル金アセチルア

10

20

30

40

50

セテート)のような前駆体材料から成膜されても良い。図において、パッチ9は、特徴物Fの周囲の比較的「広い」楕円として、概略的に示されているが、必要な場合、これは他の形状を有し、特に、特徴物Fの輪郭とよりぴったりと一致／整合しても良い(バックグラウンド3の重なりが少なくなるように)。

【0051】

前述のように、そのような構造Eは、特徴物F(およびパッチ9の下側のバックグラウンド3のいかなる部分)からのラマン信号を、例えば100 - 10000倍だけ、大きく増幅するように機能する。この方法では、特徴物Fからのラマンスペクトルは、それが地形Lからの(未知の)ラマンスペクトルを有効に「引き出す」程度にまで増幅される。実施例3の状況と同様、

10

- パッチ9が特徴物Fの輪郭と良く一致／整合する場合、パッチ9からのスペクトル(「パッチスペクトル」)は、特徴物Fの対象スペクトルと対応する。

- パッチ9が特徴物Fの周囲と比較的「ルーズフィット」の場合、これは、バックグラウンド3の小領域を取り囲む。前記パッチスペクトルは、特徴物Fからのラマンスペクトルと、バックグラウンド3の小領域からのラマンスペクトルの合計となる。パッチ9の下側のバックグラウンド3の組成が既知(または把握できる)の場合、特徴物Fのラマンスペクトルは、前記パッチスペクトルから、バックグラウンド3の前記小領域からの(既知の/把握される)ラマン寄与を減算することにより、取得できる。

【0052】

この実施例は、局部的な表面増強ラマン分光法(SERS)の形態を有効に表す。これにより、適正な表面増強が、関心対象の特徴物(およびその極周辺)に限定される。

20

【0053】

(実施例5)

図5には、代替増強構造Eを示す。この構造は、2つの(実質的に三角形状の)セグメント/ウイングB1、B2を有する、いわゆる「ボウタイ」アンテナBの形態を有し、これは、特徴物Fを跨ぐように、対称に配置される。ボウタイBは、ナノアンテナとして機能し、特徴物Fからのラマンスペクトルを、プラズモン共鳴(共振)効果により、実質的に増幅する。ここに示されているように、ボウタイBは、長さd1 = 135nm(Yと平行な方向)であり、高さd2 = 20nm(Xと平行な方向)であり、セグメント/ウイングB1、B2の間の幅のギャップg = 15nm(Yと平行な方向)であり、膜厚は、50nmである(Z方向に沿った方向)。この例では、ボウタイBは、Y方向に沿って整列されているが、これは必ずしも必須ではなく、XY平面において、他の配向も可能である。セグメント/ウイングB1、B2は、例えばAuのような金属で構成され、例えば、図1におけるCPM4におけるEBIDおよび/またはIBID機能を用いて、特徴物Fに対して所望の/要求される配置で、成膜されても良い。

30

【符号の説明】

【0054】

1 特徴物

3 バックグラウンド

4 荷電粒子顕微鏡(CPM)

6 ラマン分光器(RS)

40

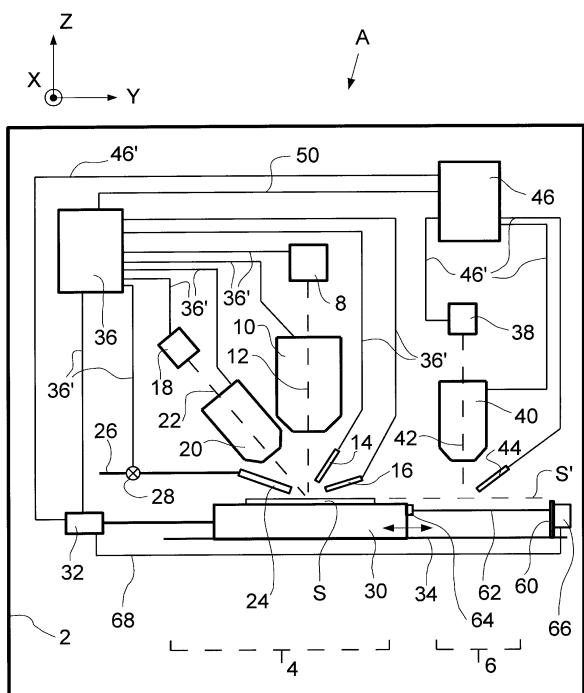
7 除外領域

9 パッチ

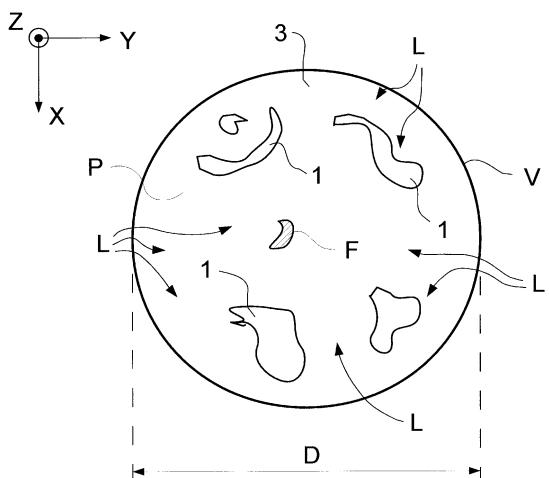
F 特徴物

L 地形(ランドスケープ)

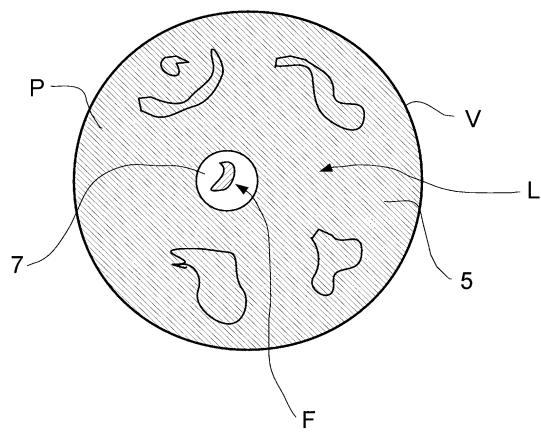
【図1】



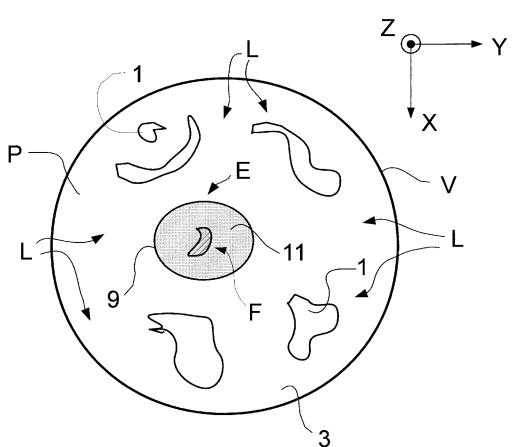
【図2】



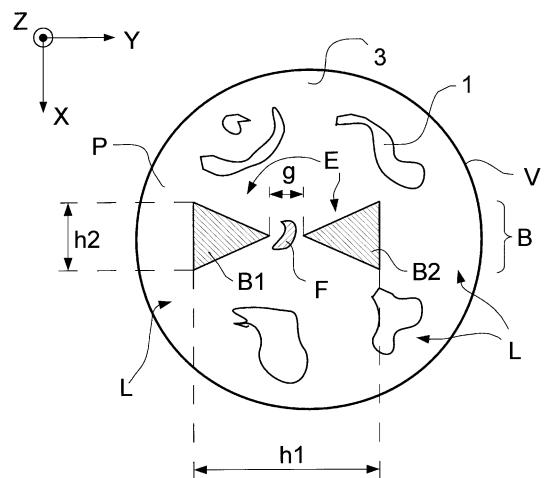
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 ヨハネス ヤコバス ランベルトゥス ムルデルス
オランダ国, 5632 エスペー エイントホーフェン, ブラームベスウェヒ 29

(72)発明者 ローレンス カイバース
オランダ国, 1013 カーイクス アムステルダム, ピケルスウェルフ 84

審査官 横井 亜矢子

(56)参考文献 特開2010-181352(JP, A)
特開2013-195192(JP, A)
特開2000-258340(JP, A)
特開平06-347405(JP, A)
特開2006-220467(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/00, 21/01
G01N 21/17-21/74
G01N 23/00-23/227
G01N 1/00- 1/44
G02B 21/00
G02B 21/06-21/36