

近年の収差補正技術の発展に伴う電子顕微鏡の高分解能化は、 半導体や機能性材料開発の分野においてサブナノメートル領域の像 観察,分析に寄与している。株式会社日立ハイテクノロジーズは、 収差補正器を搭載した電子顕微鏡の応用分野の一つとして、二次 電子(SE)による原子像観察について研究を行った。その結果,カー ボン薄膜上に散在したウラン微結晶と単原子からの信号を、世界で 初めて二次電子検出器で観察することに成功した。重い元素だけで なく原子番号の小さい試料の原子カラム像も得られた。また透過電 子顕微鏡では一般的な100 nm以下の薄膜試料だけではなく、そ の10倍ほど厚い試料でも原子像が得られた。この手法は従来の電 子顕微鏡では成し得なかったバルク試料の表面構造と立体的観察 を原子分解能で提供することや、煩雑な試料作製のスループット向 上をもたらす可能性がある。

1. はじめに

近年,球面収差補正器を搭載したSTEM (Scanning Transmission Electron Microscope: 走査透過電子顕微鏡) は,原子オーダーでの実用的な観察を可能にし,サブナノ メートル領域での機能性材料や半導体デバイスの解析・分 析技術の発展に寄与している。

SEM (Scanning Electron Microscope: 走査電子顕微鏡) は、数µmから数nmオーダーの物体、材料の観察・分析 に用いられてきた。SEMは試料から発生した二次電子 (SE: Secondary Electron)を信号として、表面の観察、深 い焦点深度、立体的な像、試料準備・作製の容易さなどの 特徴があり、長年にわたって産業・材料解析分野に幅広く 用いられてきた。従来、SEMの分解能は一般的に1 nm程 度であると言われていた。CFE (Cold Field Emission:冷 陰極電界放出形)電子銃、インレンズ型対物レンズを搭載 した SEM「SU9000」(株式会社日立ハイテクノロジーズ製、 2011年発売)では、加速電圧 30 kVでの二次電子像分解能 0.4 nmを達成している。

二次電子信号による高分解能観察の研究は,過去に加速 電圧100 kVのSTEMを用いた原子ステップ像観察が行わ れたが^{1), 2), 3), 4)},原子や原子カラムの直接観察には至ら なかった。

日立グループは、電子線プローブ用球面収差補正器と CFE電子銃を搭載した加速電圧200 kVの日立ハイテクノ ロジーズ製STEM「HD-2700」(図1参照)を用いて^{5),6)}、 二次電子における原子分解能観察の可能性について、評 価・解析を行い、世界で初めてウランの孤立単原子の信号 をSE像(二次電子像)で観察することに成功した⁷⁾。



図1 収差補正走査透過電子顕微鏡「HD-2700」200 kVの外観 加速電圧は200 kVのCFE電子銃を搭載している。二次電子,明視野STEM, 円環状暗視野STEM検出器を装備する。高感度なEverhart-Thornley型二次電 子検出器を搭載していることが特徴の一つである。

ここでは、二次電子による原子像観察における種々の元素での応用観察例や二次電子の生成に関する評価結果について述べる^{8)、9)、10)}。

2. STEM(走査透過電子顕微鏡)

2.1 CFE(冷陰極電界放出形)電子銃と収差補正STEM

SEMは1930年代中ごろから研究が開始され、後に Cambridge グループ (Cambridge Instruments社)が、現在 のSEMの原型となる装置を1965年に製品化した¹¹⁾。シン チレータと光電子増倍管、加速電極で構成され、高効率 SE検出器 (二次電子検出器)として現在でも用いられてい る ET (Everhart-Thornley)検出器もCambridge グループで 開発された¹²⁾。

1960年代後半,シカゴ大学のAlbert V. Creweらは熱電 子による電子銃に代わり,光源径が5~10 nmと3桁程度 小さく,輝度が4桁ほど高いCFE電子銃を開発し,直径 約0.5 nmの電子線プローブを形成したSTEMを製作し, ThやUの単原子をSTEM像で観察することに成功し た¹³⁾。日立グループはCrewe教授を招き,CFE電子銃を 搭載したSEM「HFS-2」を開発し,1972年にFE-SEMを 世界に先駆けて製品化した¹⁴。 高加速電圧のCFE電子銃を搭載したTEM (Transmission Electron Microscope:透過電子顕微鏡)は、電子線ホログ ラフィー研究のため日立製作所中央研究所の外村らが研究 を開始した。後に分析電子顕微鏡として加速電圧200 kV のCFE電子銃を搭載したFE-TEM「HF-2000 (1989)」や FE-STEM「HD-2000 (1998)」を発売した。大きなプロー ブ電流でエネルギー幅が小さい電子線が得られることか ら、EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:エネルギー 分散型X線分光法)やEELS (Electron Energy Loss Spectroscopy:電子エネルギー損失分光法)を組み合わせて空間的、 エネルギー的に高い分解能の分析を可能にした¹⁴。

電子ビームは凸レンズの機能を持つ電子レンズによって 試料上に収束するが、実際には電子レンズの球面収差に よって像面での広がりが生じる。球面収差は電子顕微鏡分 解能の阻害要因の一つであった。球面収差補正器は凹レン ズと同様に、近軸外の電子ビームを発散させる作用を持 ち、ドイツのH. Rose, M. Haiderらによって開発、製品 化された。STEMに搭載する電子線プローブ用の収差補正 器は、対物レンズの球面収差を補正して電子線をサブオン グストローム径に、かつ高角度の電子線を収束させること で、より大きなプローブ電流を得ることができる。その結



注:略語説明 CFE (Cold Field Emission), EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), ADF (Annular Dark Field), STEM (Scanning Transmission Electron Microscope), BF (Bright Field), CCD (Charge Coupled Device), EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), SE (Secondary Electron)

図2 HD-2700の検出器構成と各検出器で観察した像の比較

左側 (a) ~(c) はカーボン担体上のPd/Ptの触媒微粒子のSE像 (二次電子像), ADF-STEM像, BF-STEM像を示す。(a) 図中のCはカーボン担体, Vは真空を示す。 右側 (d) ~(f) はカーボン薄膜上のAu原子分解能のSE像, ADF-STEM像, BF-STEM像を示す。(d) 図中のCはカーボン薄膜, Auは金ナノ粒子を示す。なお, この 模式図では対物レンズは省略されている。

27

eature article

果,高S/N (Signal-to-Noise) な原子分解能像を容易に得る ことが可能となった。STEM用の収差補正技術は,原子サ イズでの観察やEELSを用いた化学状態や元素分析などの 分野に対して,飛躍的な解析性能の向上をもたらした^{5),6)}。

2.2 装置構成

装置の概略と信号検出器の構成を図2の右側に示す。 CFE電子銃を搭載し、加速電圧は200 kVである。照射レ ンズ系と対物レンズ間にドイツCEOS社製の6極子2段型 の電子線プローブ球面収差補正器を搭載した。薄膜試料観 察用の試料ホルダーを用い、対物レンズポールピース ギャップ内に試料を設置した。ET型のSE検出器は対物レ ンズポールピースの上部に設置され、試料下方に搭載した BF (Bright Field:明視野)、ADF (Annular Dark Field:円 環状暗視野)の両STEM検出器による信号との同時取り込 みが可能な構成である。電子線プローブ径は約0.1 nm、 プローブ電流は約50 pAとした¹⁵⁾。同図左側の6枚の電子 顕微鏡像は、HD-2700に搭載されたSE検出器、ADF-STEM検出器、BF-STEM検出器で記録した低倍率と高倍 率の金属微粒子の観察例である。SE像は立体的な構造と して観察できる特徴がある。

3. 原子分解能SE像(二次電子像)

3.1 孤立ウラン単原子のSE像

SE検出器およびADF-STEM検出器で同時撮影した, カーボン薄膜上に散在したウランクラスタと孤立ウラン単 原子の像 (raw data)を図3に示す。試料は膜厚約2 nmの カーボン薄膜上に酢酸ウラニルでタバコモザイクウイルス を染色した試料で,1969年にCrewe, WallらがSTEMで 単原子像観察を行った試料と同一の方法によって作製した ものである。像の右側には粒径6 nm程度の結晶化したク



図3 ウランのクラスタと孤立原子の同時観察高分解能SE像(a)とADF-STEM像(b)

SE像,およびADF-STEM像ともに,写真右側の結晶化したクラスタに0.34 nm間 隔の原子配列が視認できる。また矢印で示した位置に孤立単原子の存在が認 められる。



図4 | カーボングラファイトの高分解能SE像 (a) とBF-STEM像 (b) Pt触媒微粒子を担持したカーボングラファイト試料において,矢印で示した グラファイト表面に格子間隔0.34 nmの格子縞が観察できた。

ラスタが存在し、間隔0.34 nmの原子配列がSE像とADF-STEM像の両方に視認できる。また、ADF-STEM像において矢印で示した部分に多数の孤立単原子が認められる。 この単原子はSE像においても白い点状のコントラストと して同様に観察できていることがわかる。STEM-EELSを 用いたスペクトル分析および元素マッピングにより、これ らのクラスタや単原子がウランに起因することを確認している¹⁵⁾。

高分解能SE像の原子番号依存性について、さまざまな 試料の観察,解析を行った。その結果,原子番号Zの大き いU(Z=92)やAu(Z=79)だけでなく原子番号Zの小さい, C(Z=6)からも原子カラム像が観察できた⁸⁾(**図4**参照)。

3.2 信号起源の評価

SE像の発生起源が一次電子と試料の相互作用によって 生じた二次電子か,試料弾性散乱によるBSE(Backscattered Electron:後方散乱電子)によるものかを検証した。試料 に直流バイアス電圧を印加し,二次電子を制御しながら観 察して定量的な信号強度の比較を行った。一般的に二次電 子は50 eV以下のエネルギー分布を有するため¹⁶⁾,直流バ イアス電圧を0~+100 Vで可変させ,試料上の種々の箇 所で同時撮影したADF-STEM像とSE像で規格化した信 号強度比を計測した。前項で評価した試料の二次電子の信 号強度を計測した結果を図5に示す。バイアス電圧+10 V 印加することで信号強度が80%低下,+50 Vでは90%低 下した。得られた信号は20 eV以下に分布していることが 明らかになった。この結果から,得られた像は二次電子の 寄与が90%程度,高速二次電子¹⁶⁾またはBSEに起因した 信号が10%程度であると見積もられる。

原子分解能のSE像が観察できた理由としては,(1) 収差 補正器の搭載で0.1 nm径の電子線プローブが大電流で得 られること,(2) 200 keVと高い照射電子線エネルギーを



図5 | 試料バイアス印加によるSE像の信号強度変化(試料:カーボン薄膜 上のウラン微粒子)

検出された電子は20 eV以下の低いエネルギーを持つ電子で構成されている。 二次電子の寄与は90%程度,高速二次電子またはBSEに起因した信号は10% 程度である。

有することにより、試料内における電子の拡散領域が小さ く抑えられたことが考えられる。膜厚100 nmのAl薄膜の モンテカルロシミュレーションにて、試料内の一次電子の 散乱を電子線エネルギー20 kVと200 kVで比較すると、 試料内での電子線広がり領域の比は約100:1であった。 200 kVの電子ビームは試料内相互作用が小さいことがわ かる。

4. 応用観察

SE像の特色を生かすトポグラフィックな像観察,厚い 試料での原子分解能像の二つの応用例を紹介する。

4.1 触媒粒子の形状観察と分析での活用

ナノメートルオーダーの金属触媒の活性や安定性は,構造,粒子サイズ,形状,組成に大きく依存する。最近では 原子レベルでの観察ならびに元素分析を活用し,材質の改 善が図られている¹⁷⁾。SE像の特色の一つであるトポグラ フィック観察により,数nmの触媒粒子の形状に着目した 観察や元素分析の際の不要背景信号の除去ができる。

図6はカーボン担体上に付着したPd/Ptコアシェル構造 (コア材料Pd,シェル材料Pt)を持つ触媒試料¹⁷⁾の二次電 子とADF-STEMを同時撮影した低倍率像[同図(a),(c)] と高倍率像[同図(b),(d)]を示している。視野[同図(b), (d)]は低倍率像の中心部分の矢印で示した一つの触媒粒 子である。同図(a)の低倍率のSE像ではカーボン担体表 面の50 nm程度の構造が立体感を伴って観察でき,かつ



図6 | カーボン担体上のPd/Ptコア,およびシェル構造の触媒のSE, ADF-STEM同時撮影の同一視野低倍率,高倍率像

 (a) と(b) はSE像,(c) と(d) はADF-STEM像である。(b) 図中のCはカーボン 担体,Vは真空を示す。

その表面に3~5 nm粒径の触媒粒子が分散している様子 がわかる。二次電子の特徴であるエッジ効果によるコント ラストの強調も見られる。一方,同図(c)のADF-STEM 像ではコントラストが原子番号依存となるためにカーボン 担体の存在はほとんど認識できず,まるで触媒粒子が宙に 浮いているように見える。軽元素であるカーボンのコント ラストはほとんど消えてしまうため,試料奥方向深くに存 在する触媒と,表面層の触媒が同時に観察できる。

矢印で示した粒子は,担体カーボンと真空の境界領域に 存在する粒子である。二次電子で観察すると,明瞭な表面 構造を反映した像が得られるので,このような境界領域に 存在する粒子が選択しやすい。EELS分析で,意図しない 背景材料起因のバックグラウンドの増大を懸念する場合に は,SE像とSTEM像を併用して目的粒子を探し出すこと ができる。同図(b)は,触媒粒子の原子カラムが観察可 能な倍率まで拡大したSE像で,粒子から原子カラム像が 得られると同時に,担体カーボンの領域からはトポグラ フィックな像が得られている。

4.2 厚いシリコンデバイスの観察

半導体デバイスのゲート酸化膜の膜厚や各部の寸法を測 定することは、生産されたLSI (Large Scale Integration)の 歩留りを向上するうえで重要な生産管理工程の一つであ る。最新の半導体デバイスは45 nm以下のノードに突入 し、分解能が高いTEMやSTEM像での評価の必要性が高



図7 FIB加工したSi試料の高分解能SE像と、撮影したデバイスの構造模式図

Si単結晶の高分解能SF像(試料厚さ50 nm)を(a)に,半導体デバイスのSiゲート酸化膜の高分解能SE像(試料厚さ 1 μm)を(b),撮影したデバイスの構造模式 図を(c)にそれぞれ示す。

まっている。原子分解能のSE像はSTEM/TEM試料作製の高速化,容易化や測長寸法精度の向上をもたらす可能性がある。

SiデバイスをTEMやSTEMで観察する際には、しばし ばFIB (Focused Ion Beam:集束イオンビーム)を用いて 100 nm程度の膜厚に試料の薄膜加工がなされる。図7 (a) は従来のTEM/STEM観察試料としてFIB加工した、厚さ 50 nmのSi (110)単結晶試料の高分解能SE像である。間 隔0.136 nmのシリコン原子のダンベル構造がSE像およ び、そのFFT (Fast Fourier Transform:高速フーリエ変換) 像にて得られた¹⁸⁾。

同図(b)は試料厚さ1µmに加工したシリコンデバイス



図8 SE像でのHfOx部の測長例

自動測長ソフトウェアを用いてSiゲート酸化膜のSE像でHfOX部を測長した一例を示す(左上部)。右下の寸法(3.14 nm)は,Si(111)面の格子縞10本分の長さを計測した結果で,測長寸法のキャリブレーションを行うことができる。

のゲート酸化膜部のSE像である。観察部位の構造を同図 (c) に示す。下部のSi基板の層にSi(111)面に相当する 0.314 nmの格子縞(じま)が観察できた。厚さ1 µmの試 料での原子分解能像が得られたことは、従来行われてきた FIBによる100 nm程度の膜厚加工に比べて、試料作製の 高速化、微小観察対象の部位特定試料加工を容易にする効 果がある。また、図8に示すように、SE像でも膜厚を測 長することが可能である。この際、同一視野内のシリコン 基板部の格子像を用いて測長寸法のキャリブレーションを 行うことも可能である¹⁸⁾。

5. おわりに

ここでは、二次電子による原子像観察における種々の元 素での応用観察例や、二次電子の生成に関する評価結果に ついて述べた。

カーボン薄膜上のウラン孤立原子をはじめ種々の材料に おいて原子分解能のSE像が観察できることを示した。電 子顕微鏡本体の耐振動性や電源の安定性,収差補正器搭載 による電子線プローブサイズの縮小,大プローブ電流,高 エネルギー電子線照射による試料内での電子拡散領域の縮 小が必要条件であると考えられる。

試料バイアス電圧印加による二次電子を抑制した信号の 定量的評価の結果から、像への二次電子の寄与が90%、 高速二次電子もしくはBSEの寄与が10%程度であること が示された。しかしながら試料からの二次電子が、一次電 子によって直接発生した二次電子(SE1)であるか、試料 内のBSEで生成された二次電子(SE2)であるかを明確に 区別することはできない¹⁹⁾。今後、二次電子のエネルギー 分析によって明らかにされていくだろう。

応用例として,触媒試料と半導体デバイス観察の二つを 紹介した。二次電子による高分解能観察は,半導体デバイ スの測長のスループット向上や,幅広いナノ機能性材料の 創生や改良において試料表面と内部構造,組成の解析にお ける新たな「眼」として役立つだろう。さらに評価を進め, さまざまなアプリケーションへの適用を切り開いていく。

最後に、この研究にあたり、討論いただいた米国 Brookhaven国立研究所Yimei Zhu博士, Joseph Wall博士, 実験に協力いただいたDong Su博士に、感謝の意を表す る次第である。

参考文献

- A. Howie : Recent developments in secondary electron imaging, Journal of Microscopy, Vol. 180, 192-203 (1995)
- J. Liu : Scanning transmission electron microscopy and its application to the study of nanoparticles and nanoparticles systems, Journal of Electron Microscopy, Vol. 54, 251-278 (2005)
- J. A. Venables et al. : The MIDAS project at ASU: John Cowley's vision and practical results, Journal of Electron Microscopy, Vol. 54, 151-162 (2005)
- Y. Harada et al. : Development of an ultrahigh vacuum high resolution scanning transmission electron microscope, Journal of Electron Microscopy, Vol. 42, 294-304 (1993)
- 5) 中村,外:走査透過電子顕微鏡の球面収差補正とその応用,顕微鏡,41,16~20 (2006)
- 中村,外:球面収差補正走査型透過電子顕微鏡 (STEM)の原理と高分解能元素分析, 金属,78,24~29 (2008)
- Y. Zhu et al. : Imaging single atoms using secondary electrons with an aberration-corrected electron microscope, Nature materials, Vol. 8, 808-812 (2009)
- H. Inada et al. : Atomic imaging using secondary electrons in a scanning transmission electron microscope: Experimental observations and possible mechanisms, Ultramicroscopy Vol. 111, 865-876 (2011)
- 9) 稲田,外:収差補正器を搭載したSTEMによる原子分解能二次電子像観察,顕微鏡, Vol. 46,140~144,日本顕微鏡学会(2011)
- H. Inada et al. : Atomic resolution secondary electron imaging in aberration corrected STEM, Microscopy and Analysis Nanotechnology, Suppl. Nov., S5-S8 (2011)
- C. W. Oatley : The early history of the scanning electron microscope, Journal of Applied Physics, Vol. 53, R1-R13 (1982)
- T. E. Everhart et al. : Wide-band detector for micro-microampare low-energy electron currents, Journal of Scientific Instruments, Vol. 37, 246-248 (1960)
- 13) A. V. Crewe et al. : The visibility of single atoms, Science, Vol. 168, 1338-1340 (1970)
- 14) H. Inada et al. : Advances in Imaging and Electron Physics, Vol.159, P. W. Hawkes (Ed.) , Hitachi's development of Cold-field emission scanning transmission electron microscopes, Elsevier Press, The Netherlands, 123-186 (2009)

- H. Inada et al. : Performance and image analysis of the aberration-corrected Hitachi HD-2700C STEM, Journal of Electron Microscopy, Vol. 58, 111-122 (2009)
- 16) L. Reimer : Scanning Electron Microscopy, second edition, Springer, New York (1998)
- 17) J. Wang et al. : Oxygen reduction on well-defined core-shell nanocatalysts: Particle size, facet, and Pt shell thickness effects, Journal of the American Chemical Society, Vol. 131, 17298-17302 (2009)
- 18) 今野,外:原子分解能SEMによるデバイス構造解析,LSIテスティングシンポジウム 予稿集 (2010)
- D. C. Joy : The theory and practice of high-resolution scanning electron microscopy, Ultramicroscopy, Vol. 37, 216-233 (1991)

執筆者紹介



稲田 博実

1998年日立製作所入社,株式会社日立ハイテクノロジーズ 科学・ 医用システム事業統括本部 先端解析システム第二設計部 所属 現在,透過/走査透過電子顕微鏡の設計・開発に従事 日本顕微鏡学会会員

今野 充



1993年日立計測エンジニアリング株式会社入社,株式会社日立ハイ テクノロジーズ モノづくり統括本部 グローバルアプリケーションセ ンタ 所属

現在,TEM/STEM/FIB装置のアプリケーション開発に従事 日本顕微鏡学会会員

田村 圭司



2007年株式会社日立ハイテクノロジーズ入社,科学・医用システム 事業統括本部 先端解析システム第二設計部 所属 現在,透過/走査透過電子顕微鏡の設計・開発に従事 博士(工学) 日本顕微鏡学会会員,応用物理学会会員,日本物理学会会員 feature articles

中村 邦康



1992年日立製作所入社,株式会社日立ハイテクノロジーズ 科学・ 医用システム事業統括本部 先端解析システム第二設計部 所属 現在,透過/走査透過電子顕微鏡の設計・開発に従事 日本顕微鏡学会会員,応用物理学会会員