

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

Atomic Resolution Secondary Electron Imaging with Aberration Corrected Scanning Transmission Electron Microscope

稲田 博実, 田村 圭司, 鈴木 裕也,
今野 充, 中村 邦康

Hiromi Inada, Keiji Tamura, Yuya Suzuki,
Mitsuru Konno and Kuniyasu Nakamura

(株) 日立ハイテクノロジー
科学・医用システム事業統括本部

要 旨 近年の収差補正技術の発展とそれに伴う高分解能化により、サブナノメートル領域の像観察、分析が多用されてきている。我々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による原子分解能像観察について研究を行った。結果、薄い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二次電子検出器で結像することができた。重いウラン原子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。

キーワード：原子分解能二次電子像, 単原子, 収差補正, 走査透過型電子顕微鏡, 走査型電子顕微鏡

1. 緒 言

走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) は産業、材料研究の幅広い領域に渡って数 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。試料表面の直接観察、深い焦点深度、立体的な像が得られる、試料準備・作製の容易さなどが SEM の特徴である。

従来 SEM の分解能は一般的に 1 nm 程度であると言われており、最近では冷陰極電界放出型電子銃 (cold field emission, CFE 電子銃) を搭載した加速電圧 30 kV の in-lens 型対物レンズ SEM で、最高分解能 0.4 nm を達成し製品化されている¹⁾。

SEM は 1930 年代中ごろから Knoll や von Ardenne によって、一次電子ビームを試料上で走査し記録する技術として研究が開始された。その後 Cambridge のグループが、現在の SEM の原型となる、試料の二次電子 (secondary electron,

SE) 像を実用的に観察できる装置を開発し 1965 年に製品化した²⁾。シンチレータと光電子増倍管、効率良く二次電子を取り込むための加速電極から構成され、現在でも二次電子検出器として主に用いられる Everhart-Thornley (E-T) 検出器もまた彼らの開発によるものである³⁾。

走査型の電子顕微鏡を用いた原子分解能観察としては、1960 年代後半のシカゴ大 Crewe らによるパイオニア的な原子像観察の研究が挙げられる。Crewe らはそれまで主流であった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 電子源と、Butler により設計された低収差の静電レンズとの組合せによる CFE 電子銃により、直径約 0.5 nm の電子線プローブを形成し、カーボン薄膜上の Th や U の単原子を Z コントラスト像で観察することに成功した⁴⁾。

過去の高分解能二次電子像の研究として、加速電圧 100 kV の VG 製走査透過型電子顕微鏡 (scanning transmission electron microscope, STEM) を用いての Cambridge の Howie ら⁵⁾ のグループ、Arizona の Cowley, Venables ら^{6,7)} のグループによる、電子線エネルギー損失分光法 (electron energy loss spectroscopy, EELS) と二次電子同時スペクトル (coincidence spectroscopy) 分析による二次電子の起源検証ならびに高分解能像観察、Harada, Ino ら⁸⁾ の開発した超高真空 ($\sim 10^{-8}$ Pa) 試料室を備えた 100 kV 走査透過型電子顕微鏡による試料表面原子ステップ像観察が挙げられる。しかしながら、二次電子による原子や原子カラムの直接観察には至っていない。

一方、電子顕微鏡分解能の阻害要因のひとつであった電子レンズの球面収差は、Rose, Haider らにより開発され製品化された球面収差補正器の搭載によって補正され、容易にサブナノメートルの電子線プローブを得ることができるようになった。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。特に、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、電子線をサブオングストローム径にかつ高角度照射角領域の電子線を収束させることにより、大きなプローブ電流を得ることができる。結果、高 S/N な原子分解能像を容易に得ることが可能となった。収差補正技術の発展とそれに伴う高分解能化により、原子分解能レベルにおけるさまざまな観察手法や分析、評価技術が実証され、電子顕微鏡における新たな可能性を導いている。

我々は米国 Brookhaven 国立研究所の Y. Zhu 研究グループと共に、二次電子を用いた結像における原子分解能観察の可能性について、電子線プローブ用球面収差補正器と CFE 電子銃を搭載した走査透過型電子顕微鏡を用いて、高分解能 SE 像の観察、評価を行った。結果、薄いカーボン薄膜上に散在した結晶化したウランクラスターと孤立単原子の信号を二次電子検出器で捕らえ観察することに成功した⁹⁾。また重いウラン原子だけでなく、原子番号の小さい試料の原子カラム

〒312-0033 茨城県ひたちなか市市毛 882
TEL: 029-354-4155 FAX: 029-276-6304
2011 年 3 月 5 日受付

ム像も得られた¹⁰⁾。試料に対する直流バイアス電圧の印加により、試料から生成した二次電子の寄与の評価についても実施した。

2. 実験装置

本研究は米国 Brookhaven 国立研究所に設置された、日立ハイテク製 HD-2700C 走査透過型電子顕微鏡を用いて実験を行った¹¹⁾。図1に装置の概略と構成を示す。CFE 電子銃を搭載し、加速電圧は 200 kV とした。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。試料は一般的な TEM 薄膜試料観察用の試料ホルダおよび試料に対しバイアス電圧印加可能な試料ホルダを用い、対物レンズポールピースギャップ内に設置された。E-T 型の二次電子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明視野 (bright field, BF), 円環状暗視野 (annular dark field, ADF) の両 STEM 検出器による信号との同時取込みが可能な構成である。図1左側の2枚の電子顕微鏡像は、Pt と Pd からなる触

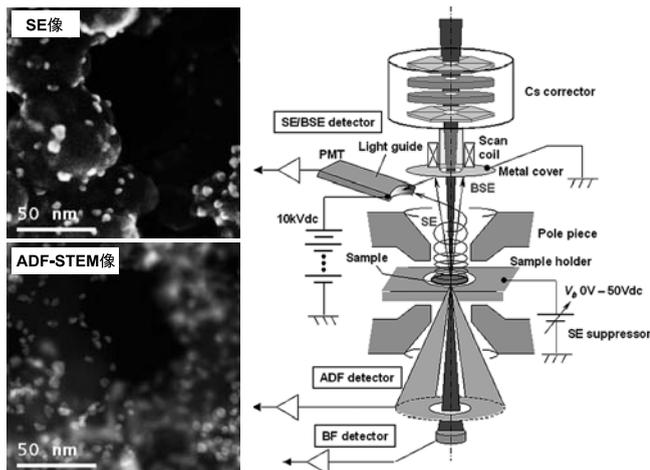


図1 実験装置 (日立ハイテク製 HD-2700) の構成と触媒微粒子の低倍率観察像の例

媒粒子について SE 像と ADF-STEM 像の同時観察を行った一例である。この試料の観察結果については後述する。電子線プローブ径は約 0.1 nm, 照射角 (半角) α は 28 mrad に設定した。この時のプローブ電流は約 100 pA である。実験ではカーボン薄膜上のウランクラスターおよび孤立ウラン原子, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 単結晶薄膜, 金蒸着粒子, SrTiO_3 , シリコン単結晶, カーボングラファイトなどを対象とし高分解能観察を行った。また電氣的に鏡体とは分離した試料ホルダに電圧可変型の直流安定化電源を接続し, このバイアス電圧を変化させてコントラストの変化を定量的に記録し, 結像した二次電子像の信号の寄与についても評価した。

3. 実験結果

3.1 孤立ウラン単原子の二次電子像

図2は SE 検出器および ADF-STEM 検出器にて同時撮影した, カーボン薄膜上に散在したウランクラスターと孤立ウラン単原子の像 (raw data) で, ウラン原子が結晶化しクラスターとして存在した一部分とその近傍を観察したものである。試料は膜厚約 2 nm のカーボン薄膜上に酢酸ウランでタバコモザイクウィ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り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ラスターが存在し, 間隔 0.34 nm の原子配列が SE 像, ADF-STEM 像共に視認できる。また ADF-STEM 像において○で囲んだ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分かる。なお以前行った STEM-EELS を用いたスペクトル分析およびライン分析, 2D マッピングにより, これらのクラスターや単原子がウランに起因することは確認している¹¹⁾。

観察された 50 個の孤立原子を抽出し粒径を平均化したところ, SE 像, ADF-STEM 像共に半幅はおおよそ 0.1 nm であった。この大きさは照射電子線プローブ径とほぼ等しい。興味深いことに, 図中矢印で示したスポットは, ADF-STEM 像

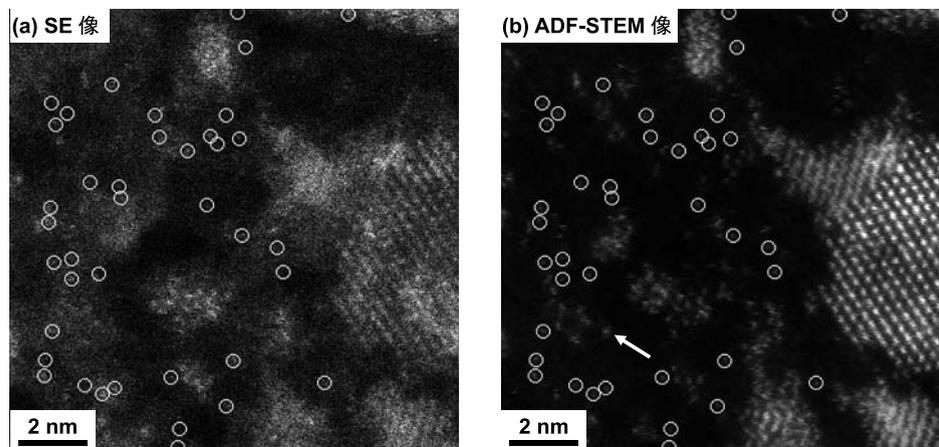


図2 孤立ウラン単原子とクラスターの SE/ADF-STEM 同時撮影像 (raw data)

上で強いコントラストであるにも関わらず、SE像では明らかでない。これは恐らく、ウラン原子がカーボン薄膜の反対側に付着し、ウラン原子から発生した二次電子が脱出できないことによる可能性があることを示唆している。

このような原子分解能の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) 照射電子線の加速電圧を200 kV としたことにより、試料厚さ数 nm 内における電子の拡散が小さく抑えられたことが考えられる。

3.2 試料バイアス電圧印加による信号起源評価

SE像の発生起源が一次電子と試料の相互作用により生じた二次電子か、試料弾性散乱による後方散乱電子 (backscattered electron, BSE) によるものかを検証するために、試料に印加する直流バイアス電圧を変化させ生成される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。Walsh は試料にバイアス電圧を印加することで低エネルギーの二次電子の試料からの離脱を抑え、二次電子信号を急激に低下させることが出来ることから、コントラストを調節する方法を示している¹²⁾。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^{13,14)}、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も同時撮影したADF-STEM像とSE像で規格化した信号強度比を計測した。この実験でバイアス電圧印加による静電レンズ作用は見られなかった。図3はチタン製グリッドに保持したカーボン薄膜 (厚さ2 nm) 上のウラン粒子に対して試料バイアス電圧を印加して観察、計測した結果である。図はバイアス電圧印加なし (a) と、+12.7 V 印加した場合 (b) の低倍率観察した二次電子像である。バイアス電圧印加なしの像 (図3 (a)) では、表層のカーボン支持膜からの信号によって、電子線入射方向の反対側に存在するカーボングリッドおよびTiグリッドからの信号が隠されている。さらに表面構造に起因したコントラストが得られていることがわかる。図3 (c) に示した印加バイアス電圧と規格化信号比の関係からバイア

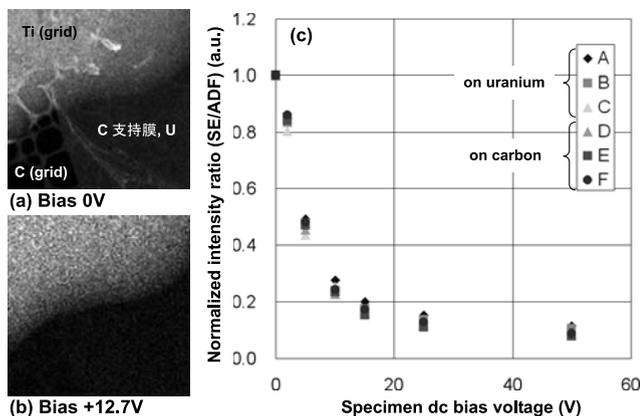


図3 試料バイアス電圧印加によるコントラスト変化 (試料: Tiグリッド上のカーボン薄膜)
(a) 試料バイアス電圧0 V, (b) +12.7 V, (c) 試料バイアス電圧とSE/ADF規格化信号比の関係

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%低下する。また信号はほとんど20 eV 以下のエネルギー分布を有している。この結果から、得られた二次電子像の信号の寄与は二次電子が90%程度、高速二次電子¹³⁾ 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。たとえば、SE3と呼ばれる鏡体内電子線通路上で発生した二次電子¹³⁾ は、この試料バイアス電圧印加方法でスペクトルを分離することができない。また本装置の系において試料で発生したBSEがE-T検出器に直接取り込まれないことは電子軌道計算により求められている。

3.3 さまざまな試料による二次電子原子像観察

原子カラム像における二次電子の発生と原子番号の依存性を評価するため、さまざまな試料について観察、解析を行った。図4はAu, SrTiO₃, Cを観察した高分解能SE像とADF-STEM像である。結果、原子番号Zの大きいU (Z=92) や金 (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。図4 (a), (b) はカーボン支持膜上の金蒸着粒子像で、右上部に存在する蒸着粒子の原子カラムがSE像にも反映していることが分かる。(c), (d) はSrTiO₃をイオンミリングにより薄膜化した試料で、(e), (f) はカーボングラファイトに担持したPt触媒粒子試料である。図4 (e) のSE像ではグラファイトの最表面に層状構造 (間隔0.34 nm) が観察できた。これらの実験結果が示すように、二次電子像で軽元素から重元素にわたって原子カラム像が観察できることが明らかになった。一方Au粒子やSrTiO₃結晶像では、SE像は“もやがかかった”ように見えている。これは清浄表面でない試料の場合、表層のコンタミネーション因子によって原子カラムからの信号が低下もしくは阻害されて、コントラストが低下する効果によるものであると考えられる。

原子分解能の二次電子像の応用として、例えばSiデバイスの観察や触媒試料の表面状態観察が考えられる。Siデバイスを透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) やSTEMで観察する際には、しばしば集束イオンビーム (focused ion beam, FIB) を用いて試料の薄膜加工がなされる。ここではマイクロビラー試料ホルダを用いて、バルクのSiウェハを柱状に切り出しFIBにて薄膜加工した。試料を柱状に加工し観察方向に対して90°回転させることで、観察表面に存在するアモルファス層の厚さを直接測定することが可能である。また測長寸法の校正は観察中のSi原子カラム像によって実施した。図5は清浄かつ試料ダメージに注意して最終イオンビーム加速電圧2 kVでFIB加工した、柱状 (100 nm × 100 nm) のSi(110)単結晶試料のSE高分解能像である。間隔136 pmのシリコン原子のダンベル構造がSE高分解能像およびこの高速フーリエ変換 (FFT) 像にて得られた。このSi単結晶試料の断面観察の結果、表面アモルファス層の厚さは3.6 nmであった。なお、最近の実験結果ではSiの膜厚が1000 nm程度であっても、Siの二次電子原子分解能が得られることが示されている¹⁵⁾。

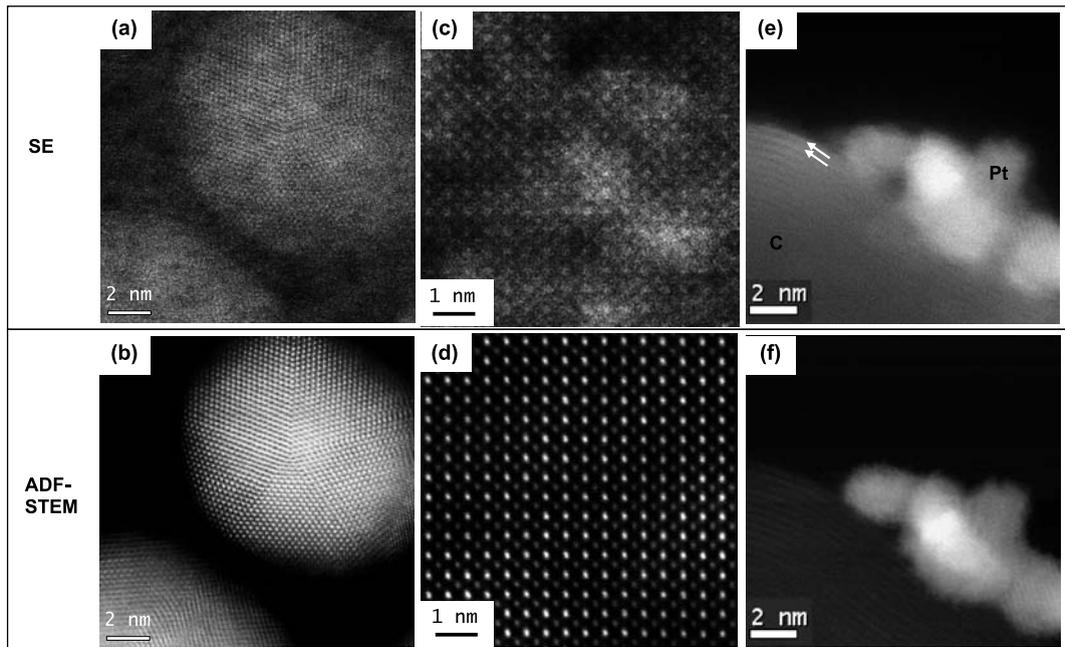


図4 各種試料におけるSE像（上段）ADF-STEM像（下段）の比較
 (a), (b) : C膜上のAu粒子 (c), (d) : SrTiO₃結晶 (e), (f) : カーボングラファイトとPt触媒

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Pt, シェル材料Pd)を持つ触媒試料¹⁶⁾の低倍率像(a, c)と高倍率像(b, d)を示している¹¹⁾。視野(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。図6(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、図6(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殆ど認識できず、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も、表面層の触媒も同時に観察できる。

矢印で示した粒子は、担体カーボン(図6(b)でCと表記)と真空(図6(b)でVと表記)の境界領域に存在する粒子で

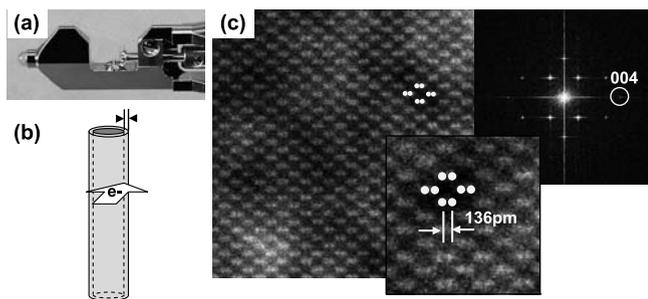


図5 Si(110)単結晶試料によるSE高分解能像とFFT像
 (a) マイクロプローブホルダ先端部, (b) プローブ試料模式図,
 (c) SiのSE原子分解能像

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。図6(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

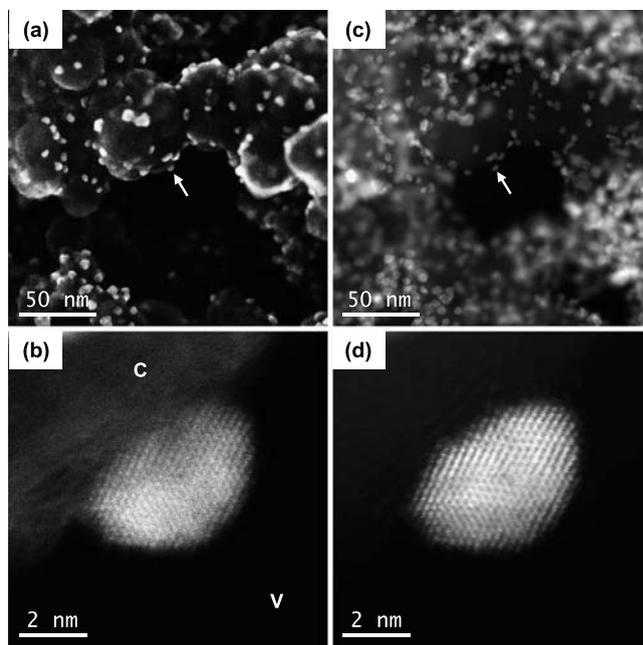


図6 C担体上のPd/Ptコア/シェル構造触媒SE, ADF-STEM同時撮影の同一視野低倍率, 高倍率像
 (a, b : SE像, c, d : ADF-STEM像)

領域からはトポグラフィックな像が得られている。同時撮影した図 6 (d) の ADF-STEM 像と比較すると、触媒粒子上の明るい箇所と暗い箇所が入れ替わっていることがわかる。エッジ効果すなわち形状を反映した SE 像と、Z コントラストすなわち存在する元素を反映した ADF-STEM 像の違いを比較することは興味深い。

4. おわりに

今回、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。この要因としては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化、大プローブ電流化、高加速電圧電子線照射による試料内での電子拡散の縮小化が挙げられる。膜厚 100 nm の Al 薄膜を仮定した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加速電圧 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 1/100 であり、200 kV では試料内相互作用は小さいことがわかる。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、一次電子による直接発生による二次電子 (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¹⁷⁾。二次電子エネルギー分布について、さらに深い分析が必要になるだろう。今回の実験では、過去に指摘されているように、SE 像は表面の状態を反映するため、試料表面は清浄であることが望ましいことも改めて明らかになった。高分解能二次電子像の応用例としては、半導体デバイス観察、触媒試料への適用の二つを紹介した。今後、原子分解能二次電子像のメカニズムおよびアプリケーションとしての有用性についても評価を進めていきたい。

謝 辞

本研究は米国 Brookhaven National Laboratory との共同研究による成果で、Yimei Zhu 先生、Joseph Wall 先生には貴重

な試料をご提供いただき、実験結果についての有益なディスカッション、像解釈について多大なるご指導、ご討論をいただきました。また University of Alberta の Ray Egerton 先生には観察像の起源についてご討論いただきました。

文 献

- 1) Inada, H. *et al.*: Advances in Imaging and Electron Physics vol. 159, Hawkes, P.W. (Ed.), Hitachi's development of Cold-field emission scanning transmission electron microscopes, Elsevier Press, The Netherlands, 123-186 (2009)
- 2) Oatley, C.W.: *J. Appl. Phys.*, **53**, R1-R13 (1982)
- 3) Everhart, T.E. and Thornley, R.F.M.: *J. Sci. Instr.*, **37**, 246-248 (1968)
- 4) Crewe, A.V., Wall, J. and Langmore, J.: *Science*, **168**, 1338-1340 (1970)
- 5) Howie, A.: *J. Microsc.*, **180**, 192-203 (1995)
- 6) Liu, J.: *J. Electron. Microsc.*, **54**, 251-278 (2005)
- 7) Venables, J.A., Hembree, G.G., Drucker, J., Crozier, P.A. and Scheinfein, M.R.: *J. Electron. Microsc.*, **54**, 151-162 (2005)
- 8) Harada, Y., Tomita, T., Kokubo, Y., Daimon, H. and Ino, S.: *J. Electron. Microsc.*, **42**, 294-304 (1993)
- 9) Zhu, Y., Inada, H., Nakamura, K. and Wall, J.: *Nature materials*, **8**, 808-812 (2009)
- 10) Inada, H., Su, D., Egerton, R.F., Konno, M., Wu, L., Ciston, J., Wall, J. and Zhu, Y.: *Ultramicroscopy*, in press
- 11) Inada, H., Wu, L., Wall, J., Su, D. and Zhu, Y.: *J. Electron Microsc.*, **58**, 111-122 (2009)
- 12) Walsh, C.A.: *Ultramicroscopy*, **45**, 85-93 (1992)
- 13) Reimer, L.: *Scanning Electron Microscopy*, second edition, Springer, New York, (1998)
- 14) Williams, D.B. and Carter, B.C.: *Transmission electron microscopy, Inelastic scattering and beam damage*, Plenum press in USA, 51-68 (1996)
- 15) 今野 充, 鈴木裕也, 稲田博実, 中村邦康: 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)
- 16) Wang, J.X., Inada, H., Wu, L., Zhu, Y., Choi, Y.M., Liu, P., Zhou, W.P. and Adzic, R.R.: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17298-17302 (2009)
- 17) Joy, D.C.: *Ultramicroscopy*, **37**, 216-233 (1991)