

# 収差補正器を搭載した走査透過電子顕微鏡 (HD-2700) による原子分解能二次電子像 観察

稲田 博実, 田村 圭司, 佐藤 高広, 鈴木 裕也,  
今野 充, 中村 邦康

(株) 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  
連絡先 inada-hiromi@naka.hitachi-hitec.com

## Abstract:

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。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捕らえ観察することができた。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 100nm 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。本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、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走査透過型電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) 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。

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) は、数  $\mu\text{m}$  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 (Secondary Electron, SE) 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る。長年、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 1nm 程度であると言われていたが、冷陰極電界放出形電子銃 (Cold Field Emission, CFE 電子銃)、in-lens 型対物レンズを搭載した SEM、SU9000 (日立ハイテクノロジーズ製、2011 年発表) では、加速電圧 30kV での分解能 0.4nm 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 100kV の STEM を用いた原子ステップ像観察が

行われたが<sup>1) 2) 3) 4)</sup>、原子や原子カラムの直接観察には至らなかった。

我々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 200kV の走査透過型電子顕微鏡、日立ハイテクノロジーズ製 HD-2700 (図 1) を用いて<sup>5)</sup><sup>6)</sup>、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、ウランの孤立単原子の信号を二次電子像で観察することに成功した<sup>7)</sup>。ここでは種々の元素での応用観察例や二次電子の生成に関する検証結果について報告する<sup>8) 9) 10)</sup>。



図 1 日立製 HD-2700 200kV 収差補正走査透過電子顕微鏡の外観

## 2. 走査透過電子顕微鏡

### 2.1 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、Cambridge のグループが現在の SEM の原型となる装置を 1965 年に製品化した<sup>11)</sup>。

1960 年代後半、シカゴ大の Crewe らは熱電子による電子銃に代わり、光源径が 5~10nm 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 0.5nm 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<sup>13)</sup>。日立は CFE 電子銃を搭載した SEM (HFS-2) を開発し、1972 年 FE-SEM を製品化した<sup>14)</sup>。

高加速電圧の CFE 電子銃を搭載した透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) は、電子線ホログラフィー研究のため日立中央研究所の外村ら

が研究を開始し、後に分析電子顕微鏡として加速電圧 200kV の CFE 電子銃を搭載した FE-TEM (日立 HF-2000) や FE-STEM (日立 HD-2000) として製品化した。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、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) や電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) との組み合わせで空間的、エネルギー的に高い分解能の分析を可能にした<sup>14)</sup>。

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り一点に絞られず像面での拡がりが生じる。球面収差によるビームの拡がりや電子顕微鏡分解能の阻害要因のひとつであった。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

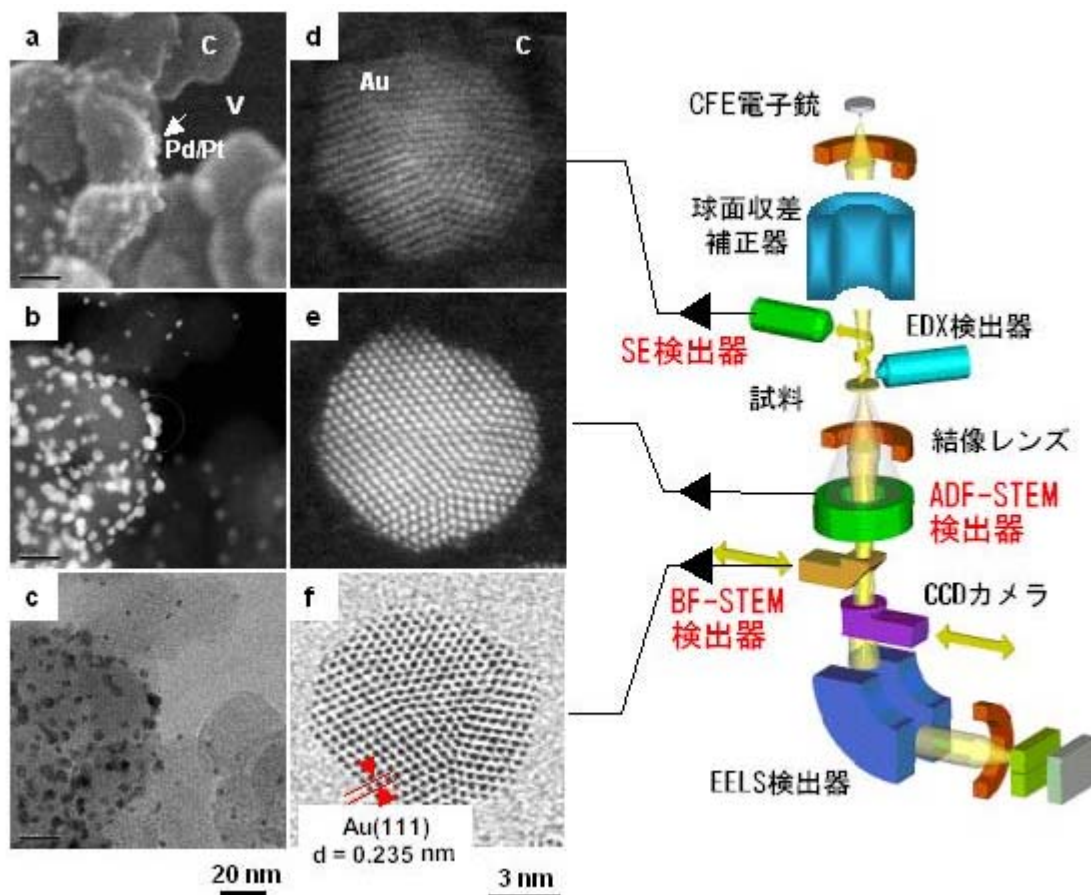


図 2 HD-2700 の検出器構成と各検出器で観察した像の比較 (注: この模式図では対物レンズは省略されている)  
左側(a~c) カーボン担体上の Pd/Pt の触媒微粒子の SE、ADF-STEM、BF-STEM 像 (C はカーボン担体、V は真空を示す)  
右側(d~f) カーボン薄膜上の Au 原子分解能 SE、ADF-STEM、BF-STEM 像 (C はカーボン薄膜、Au は金ナノ粒子を示す)

Rose, 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、電子線をサブ nm 径に収束可能にし、かつ高角度の電子線をも収束させるため、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。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<sup>5)6)</sup>。

## 2.2 装置構成

図 2 に装置の概略と信号検出器の構成を示す。CFE 電子銃を搭載し、加速電圧は 200kV 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。Everhart-Thornley (E-T) 型の SE 検出器<sup>12)</sup>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。電子線プローブ径は約 0.1nm である<sup>15)</sup>。図 2 左側の 6 枚の電子顕微鏡像は、HD-2700 に搭載された SE、ADF-STEM、BF-STEM の各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。

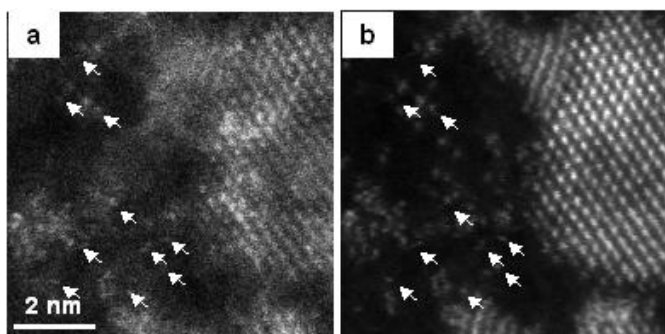


図 3 ウランのクラスターと孤立原子の同時観察高分解能 SE 像(a)と ADF-STEM 像(b)

## 3. 原子分解能二次電子像

### 3.1 孤立ウラン単原子の二次電子像

図 3 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) である。試料は膜厚約 2nm のカーボン薄膜上に酢酸ウラニルでタバコモザイクウィルスを染色した試料である<sup>13)</sup>。像の右側には粒径 6nm 程度の結晶化したクラスターが存在し、間隔 0.34nm 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分かる。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、これらのクラスターや単原子がウランに起因することを確認している<sup>15)</sup>。

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。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) から原子カラム像が観察できた<sup>8)</sup>。

### 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した。一般的に二次電子は 50eV 以下のエネルギー分布を有するため<sup>16)</sup>、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。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。図 4 は 3.1 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である。バイアス電圧+10V 印加することで信号強度が 80%低下、+50V では 90%低下した。得られた信号は 20eV 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<sup>16)</sup>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。

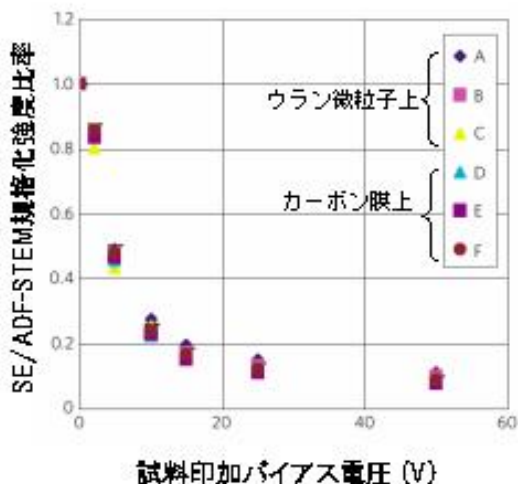


図 4 試料バイアス印加による二次電子像の信号強度変化 (試料: カarbon薄膜上のウラン微粒子)

原子分解能の SE 像が観察できた理由としては、(1) 収差補正器の搭載により 0.1nm 径の電子線プローブが大電流で得られること、(2) 200keV と高い照射電子線エネルギーを有することにより、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。200kV 電子線の Al 試料での拡がり は 20kV の場合の 1/100 程度である。

#### 4. 応用観察

##### 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<sup>17)</sup>。SE 像の特色のひと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 5 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<sup>17)</sup>の SE と ADF-STEM を同時撮影した低倍率像 (a, c) と高

倍率像 (b, d) を示している。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 5 (a) の低倍率の SE 像ではカーボン担体表面の 50nm 程度の構造が立体感を伴って観察でき、かつその表面に 3~5nm 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 5 (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 (図 5 (b) で C と表記) と真空 (図 5 (b) で V と表記) 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。元素分析を行う際に、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 5 (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。

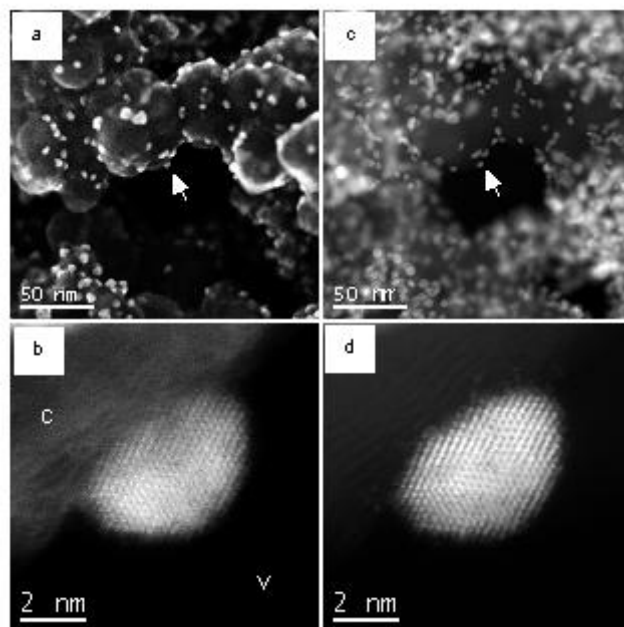


図 5 カーボン担体上の Pd/Pt コアシェル構造の触媒の SE、ADF-STEM 同時撮影の同一視野低倍率および高倍率像 (a, b: SE 像、c, d: ADF-STEM 像)

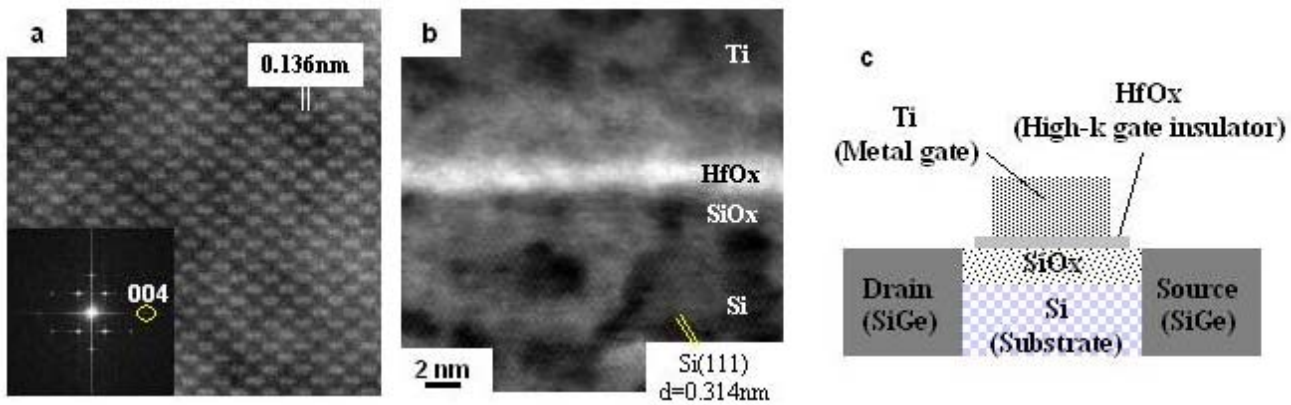


図 6 (a) Si 単結晶の高分解能二次電子像 (試料厚さ 50nm)  
 (b) 半導体デバイスの Si ゲート酸化膜の高分解能 SE 像 (試料厚さ 1000nm)  
 (c) 撮影したデバイスの構造模式図

#### 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 の歩留まりを向上する上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 45nm 以下のノードに突入り、分解能が高い TEM や STEM 像での評価の必要性が高まっている。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、しばしば集束イオンビーム (Focused Ion Beam, FIB) を用いて 100nm 程度の膜厚に試料の薄膜加工がなされる。図 6 (a)は従来の TEM/STEM 観察試料として FIB 加工した、

構造が SE 像および、その高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transform, FFT) 像にて得られた<sup>18)</sup>。

図 6 (b)は試料厚さ 1 μm に加工したシリコンデバイスのゲート酸化膜部の SE 像である。観察部位の構造を図 6 (c)に示す。下部の Si 基板の層に Si(111)面に相当する 0.314nm の格子縞が観察できた。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 100nm 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 7 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<sup>18)</sup>。

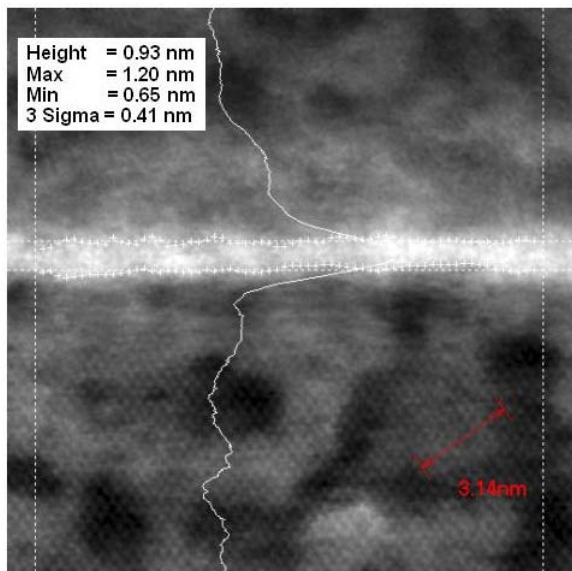


図 7 自動測長ソフトウェアを用いて Si ゲート酸化膜の SE 像で HfOx 部を測長した一例

厚さ 50nm の Si 単結晶を<110>方向から観察した高分解能 SE 像である。間隔 136pm のシリコン原子のダンベル

#### 5. おわりに

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。

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。

#### 謝辞

本研究にあたり、ご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 博士に感謝する。

#### 参考文献

- 1) Archibald Howie : Recent developments in secondary electron imaging, *Journal of Microscopy*, 180, 192-203 (1995)
- 2) Jingyue Liu : Scanning transmission electron microscopy and its application to the study of nanoparticles and nanoparticles systems, *Journal of Electron Microscopy*, 54, 251-278 (2005)
- 3) John A. Venables et al. : The MIDAS project at ASU: John Cowley's vision and practical results, *Journal of Electron Microscopy*, 54, 151-162 (2005)
- 4) Yoshiyasu Harada et al.,: Development of an ultrahigh vacuum high resolution scanning transmission electron microscope, *Journal of Electron Microscopy*, 42, 294-304 (1993)
- 5) 中村 外 : 走査透過電子顕微鏡の球面収差とその応用, 顕微鏡, 41, 16-20 (2006)
- 6) 中村 外 : 球面収差補正走査透過電子顕微鏡 (STEM) の原理と高分解能元素分析, 金属 78, 24-29 (2008)
- 7) Yimei Zhu et al. : Imaging single atoms using secondary electrons with an aberration-corrected electron microscope, *Nature materials*, 8, 808-812 (2009)
- 8) Hiromi Inada et al. : Atomic imaging using secondary electrons in a scanning transmission electron microscope: Experimental observations and possible mechanisms, *Ultramicroscopy* 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, 顕微鏡, 46, 140-144 (2011)
- 10) Hiromi Inada et al. : Atomic Resolution Secondary Electron Imaging in Aberration Corrected STEM, *Microscopy and Analysis Nanotechnology*, Suppl. Nov., S5-S8 (2011)
- 11) Charles W. Oatley : The early history of the scanning electron microscope, *Journal of Applied Physics*, 53, R1-R13 (1982)
- 12) Thomas E. Everhart et al. : Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents, *Journal of Scientific Instruments*. 37, 246-248 (1968)
- 13) Albert V. Crewe et al. : The visibility of single atoms. *Science*, 168, 1338-1340 (1970)
- 14) Hiromi Inada 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)
- 15) Hiromi Inada et al. : Performance and image analysis of the aberration-corrected Hitachi HD-2700C STEM, *Journal of Electron Microscopy*, 58, 111-122 (2009)
- 16) Ludwig Reimer : Scanning Electron Microscopy, second edition, Springer, New York, (1998)
- 17) Jia 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*, 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)