分析電子顕微鏡における試料汚染の改善

富田 健*・原田 嘉晏*・渡辺 久雄*・江藤 輝一*

(昭和53年12月14日受理)

Reduction of Contamination in Analytical Electron Microscopy
Takeshi TOMITA, Yoshiyasu HARADA, Hisao WATANABE
and Terukazu ETOH(Technical Operation Division, Scientific Instrument Project,
JEOL LTD., Akishima, Tokyo 196, Japan)

(Received December 14, 1978)

This paper describes the method to measure quantitatively the contamination caused by the use of a micro electron probe, and instrumental improvements for reducing it. These improvements include the adoption of a new type of vacuum grease and the development of a new type anti-contamination device. Since the weight of contamination deposits changes lineally with the probe irradiation time, a highly accurate method of contamination measurement has been established by indicating the contamination rate in g/min. Thus, it has become possible to correctly evaluate instrumental improvements for reducing contamination. The partial pressure of hydrocarbon gases in the specimen chamber was reduced by approx. one order, through various instrumental improvements. This resulted in a drastic reduction of the contamination rate and therefore in the performance improvement of the analytical electron microscope. In this experiment, any specimen pre-treatment that eliminates contamination source existing in a specimen itself, was not carried out. But it is now important to establish such a treatment in order to further reduce the contamination.

1. はじめに

最近の電子顕微鏡 (TEM) においては、種々の真空系に対する改良がなされており、 10^{-7} Torr の清浄高真空試料室が実現されている。このため試料汚染防止装置 (Anti-contamination device: ACD) を使用する必要もなく、TEM 性能写真 (金単結晶薄膜試料 (220) 面の $1.4 \text{ \AA}$ 結晶格子像) を撮影することが可能である¹⁾。しかし、微小領域の元素分析、極微小領域電子回折、収束電子回折などの機能を有する分析電子顕微鏡 (AEM) においては、高電子流密度の微小電子プローブを用いることが多く、しかも多くの場合、試料上の一点に電子プローブを停止する (スポットモードと呼ぶ) 必要があるため、試料汚染が問題となることがある。そのため AEM においては一般に ACD が使用され、試料汚染を減らすための種々の試みがなされている。

一般に試料汚染は試料表面上にあるハイドロカーボン (C_mH_n) 分子と入射電子が衝突し、 C_mH_n 分子の水素と炭素の結合が切れ、試料表面に炭素が重合されたものであると言われている²⁾。この試料汚染はその原因となる C_mH_n 分子の発生源により、装置固有の試料汚染と試料自身による試料汚染に大別される。前者は装置の壁、リング、グリース、その他の構成部品などから飛来した C_mH_n 分子が試料表面上に吸着することに起因する試料汚染で、真空系の改良、装置組立段階での汚染源の注意深い除去などにより十分小さくすることが可能である。後者は試料作成過程において、試料面上に C_mH_n 分子が付着し、試料室内に持込まれることに起因する試料汚染で、装置の改良のみによっては小さくすることはできない。従って、試料を何らかの方法で処理することにより、 C_mH_n 分子を除去することを行わなければならない。

本論文では、直径数 $10 \sim$ 数 $100 \text{ \AA}$ の微小電子プローブをスポットモードで用いたときに生ずる試料汚染を定量

*日本電子株式会社理科学機器プロジェクト技術部 (東京都昭島市中神町1418)

的に測定する方法を述べるとともに、新しい真空グリースの採用、新しい ACD の開発などを含めた装置の改良について述べる。この実験には、JEM-100CX 型 TEM にサイドエントリーゴニオメータ、走査像観察装置を組み合わせた TEMSCAN-100CX トータルシステムを用いた。また電子銃としては熱電子放射形と電界放射形を用いた。実験に用いた試料は、カーボン、アルミニウム、シリコンの薄膜で、試料自身のもつ試料汚染源を除去するための試料前処理はいっさい行っていない。

2. 試料汚染量の測定法

AEM における試料汚染量を減らすために、装置に施した改良を正当に評価するためには、精度の高い試料汚染量の測定法を確立しておくことが重要である。一般に

Fig. 1 Schematic cross section of cone-shaped contamination deposit formed symmetrically on both surfaces of thin film in spot mode, where the electron ray path is depicted before contamination builds-up.

Fig. 2 STEM images of contamination deposits on Si thin film. (probe diameter: 30 Å, probe current 7×10^{-10} A, irradiation time: 20 s.)

Fig. 3 Secondary electron images of cone-shaped deposits on Al thin film for different irradiation times without ACD, photographed at 0° and 45° tilt.

微小電子プローブをスポットモードで薄膜試料に照射した場合、**Fig. 1** に示されるごとく、円錐状の試料汚染が試料の上下面にほぼ対称に付着する^{3,4)}。**Fig. 2** は ACD を使用しないで、直径 30 Å、電流 7×10^{-10} A の電子プローブをスポットモードで、約 20 秒間照射した後、試料を 45° 傾斜して撮影した STEM 像で、円錐状の試料汚染が試料両面に付着していることがわかる。試料は約 300 Å の厚さのシリコン薄膜である。このような円錐状の汚染堆積物を定量的に評価する方法として、電子プローブを一定時間試料に照射した後、試料傾斜 45° 前後の汚染堆積物の 2 次電子像を撮影した (**Fig. 3**)。このような写真から、汚染堆積物の底面の直径、高さを測定することにより、試料上面 (電子プローブ入射側) の汚染堆積物の体積を円錐近似により求め、さらにこの汚染堆積物がカーボンである⁵⁾ ことから、その密度を 2.25 g/cm^3 と仮定して、その重量を算出することができる。

Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 は、直径 30 Å 電流、 2×10^{-10} A の電子プローブをカーボン、アルミニウム、シリコンの薄膜試料にスポットモードで照射した際の、汚染堆積物の底面の直径、高さ、重量の時間変化を、それぞれ示している。試料の種類によって汚染量が異っている。これは試料作成過程などを含めた試料の履歴や試料固有の物理化学的性質などに依存しているが、ここでは深く議論しない。いずれの試料の場合にも、堆積物の底面の直径と高さは、電子プローブ照射後、約 1 分間までは急激に、その後ゆっくりと増加する。一方、堆積物の重量はプローブ照射時間とともに線形に増加する。これらの実験結果は、他の実験結果^{3,4)} と良く一致している。こ

Fig. 4 Diameter of contamination deposits as function of the probe irradiation time for C, Al and Si thin films (probe diameter: 30 Å, probe current: 2×10^{-10} A).

Fig. 5 Height of contamination deposits as function of the probe irradiation time for C, Al and Si thin films (probe diameter: 30 Å, probe current: 2×10^{-10} A).

のように汚染堆積物の重量が時間とともに線形に変化することから、その傾きより、試料汚染速度 (g/min) を測定することが可能となる。スポットモードにおける試料汚染量をこのように測定することにより、試料汚染速度を定量的に精度よく把握することができ、装置の改良に対する評価を正しく行うことが可能となる。

3. 装置の改良

試料汚染を減らすためには、試料近傍の C_mH_n 系の残留ガス分圧を低くすると同時に、わずかに残っている、 C_mH_n 分子が試料表面に到達する前に ACD によって効率よく吸着しなければならない。

3.1 装置の改良 その1

試料室の C_mH_n 系の残留ガス分圧を低くするために、(i)油拡散ポンプ (DP) の油を2台ともポリフェニルエーテル系の Santovac 5⁶⁾ にする (ii)真空 グリースをパ

Fig. 6 Weight of contamination deposits as function of the probe irradiation time for C, Al and Si thin films (probe diameter: 30 Å, probe current: 2×10^{-10} A).

Fig. 7 Weight of contamination deposits as function of the probe irradiation time for C thin film before and after instrumental improvements (probe diameter: 30 Å, probe current: 2×10^{-11} A)

ーフロロエーテル系の Fomblin RT-15⁷⁾ にする (iii) 鏡筒に使用するすべての O リングを真空中で前もって十分に焼き出しを行うなどの対策を行った。これら対策前後の相異点を **Table 1** に示す。Fig. 7 は、直径 30 Å、電流 2×10^{-11} A の電子プローブをカーボン薄膜試料にスポットモードで照射した時の、これら対策前後の汚染堆積物の重量の時間変化を示している。これらの対策の結果、試料汚染速度が約4分の1に減少するという結果が得られた。

3.2 装置の改良 その2

ACD の効率を上げるために、冷却トラップの温度および構造について検討を行った。Fig. 8 は、直径 60 Å、

Table 1 The differences of vacuum systems before and after instrumental improvements

	Before improve.	After improve.
DP ₁ Oil	Lion - S	Santovac - 5
DP ₂ Oil	Santovac - 5	Santovac - 5
O-ring pretreatment	None	Done
Detergent	Trichloroethane	Trichlorotrifluoro ethane
Vacuum Grease	Apiezon L	Fomblin RT-15

Fig. 8 Effect of the cooling temperature of trap on the contamination rate (g/min) for C thin film (probe diameter: 60 Å, probe current: 4×10^{-10} A)

電流 4×10^{-10} A の電子プローブをスポットモードでカーボン薄膜上に 1 分間照射したときの、試料汚染速度に及ぼす冷却トラップ温度の効果を示している。冷却トラップの温度が低いほど試料汚染速度が小さいことが明らかであり、冷却トラップの温度をいかに下げることが重要

Fig. 10 Changes-with-time of the cooling temperature of the cold traps for thermal conductors with heat pipe and copper rod

な問題である。ACD の冷却トラップとそれを冷却するための液体窒素タンクとの間の熱伝導体として、従来、銅棒を使用し、熱伝導でトラップを冷却していたが、トラップの温度をもっと下げる立場にたてば、銅棒による冷却方式では冷却能力が不足である。そこで、銅棒に比べ、約10倍の冷却能力をもつ窒素ガスを作動流体とした、ヒートパイプ方式⁹⁾を採用した。このヒートパイプ方式の構造と原理を **Fig. 9** に示す。肉厚 0.1 mm、直径 10 mm、長さ 150 mm のステンレスパイプの両端に銅のブロックが接続されている。ステンレスパイプの内部には窒素ガスが封入されており、パイプの片端が液体窒素タンクに接続されている。ヒートパイプの熱輸送は、凝縮、液体の移動、蒸発、蒸気の移動というプロセスを経て、熱を蒸発潜熱の形で伝達することによって行われ

Fig. 9 Structure and heat transfer principle of the heat pipe.

Fig. 11 Special designed ACD assembly

Fig. 12 Weight of contamination deposits as function of the probe irradiation time with C thin film for the cases of not using ACD, using the inner trap only and using both the inner and outer traps (probe diameter: 30 Å, probe current: 2×10^{-10} A)

る。ヒートパイプの動作特性は封入した窒素ガスの圧力に依存するが、基礎実験の後、約20kgの圧力を採用している。熱伝導体として、ヒートパイプと銅棒を用いた場合に、後述する形状を有する冷却トラップ時間に対する

温度変化を Fig. 10 に示す。銅棒を用いた場合には、トラップの到達温度は -135°C であるのに対し、ヒートパイプの場合には、トラップは -150°C まで冷却され、しかも短時間にその温度に達しており、ヒートパイプの冷却能力がすぐれていることがわかる。次に ACD の構造に対する改良点を述べる。一般に AEM では、サイドエントリーゴニオメータが標準組込となっており、その可動部に使用されている。Oリング、真空グリースなどから放出される C_mH_n 分子が試料汚染の原因の一つとなっている。これらの C_mH_n 分子をその発生源の近くで効果的に吸着するために、Fig. 11 に示されるように、従来から使用されている試料を囲む構造の冷却トラップ（インナートラップ）に加えて、対物レンズポールピースの外周部に円筒状の冷却トラップ（アウトートラップ）を設け、二重構造とした（デュアルシリンダ ACD, Dual cylinder anti-contamination device）。Fig. 12 は、直径 30 Å、電流 2×10^{-10} A の電子プローブを、スポットモードでカーボン薄膜に照射したときの、新しい ACD の各冷却トラップの効果を示している。試料汚染速度は ACD を使用しない場合に 4×10^{-16} g/min、インナートラップのみを使用した場合に 3×10^{-17} g/min、インナートラップとアウトートラップの両方を使用した場合に 8×10^{-18} g/min であり、アウトートラップが極めて有効であることがわかる。

Fig. 13 は装置改良の効果を示す一例で、直径 300 Å 電流 2×10^{-9} A の電子プローブを、スポットモードでシリコン薄膜に照射したときの、試料汚染量および極微小領域電子回折像の時間変化を示している。従来の装置に

Fig. 13 Weight of contamination deposits and micro diffraction pattern as function of the probe irradiation time for Si thin film when using special designed ACD (probe diameter: 300 Å, probe current: 2×10^{-9} A)

Fig. 14 Mass spectrum of residual gases around the specimen (total pressure is 8×10^{-8} Torr)

においては数10秒で消滅した回折像が、10分後でも鮮明に観察されている。

Fig. 15 Secondary electron images of contamination deposits both for the case of specimen chamber of a conventional instrument being evacuated simply by dry pump system (Fig. 16a) and for the case of improved specimen chamber being evacuated by diffusion pump (Fig. 16b)

4. 考 察

種々の装置の改良、製造工程での十分な配慮により、DP 排気系でも試料汚染をほとんど無視できる程度に小さくできた。これら装置の改良を行った後の試料近傍の残留ガス分析の結果を **Fig. 14** に示すが、全圧 8×10^{-8} Torr のうち、約40%を H_2O 分圧が占めている。一方、 C_mH_n 分圧は 10^{-10} Torr 位の十分小さな値が得られており、装置改良前のデータと比較して約1桁改善されている。すなわち、 C_mH_n 分圧を低くしたことが、試料汚染速度を小さくしていることがわかる。また、 H_2O 分圧がほぼ全圧を決めているが、真空グリースとして使用された Fomblin RT-15 は高温での蒸気圧が低いので、鏡筒を高温で焼き出しすることができ、 H_2O 分圧をさらに小さくすることが可能である。

Fig. 15 は従来の装置の試料室をイオンポンプとサブリーメーションポンプで単に排気した場合 (Fig. 15a) と今回の改良を行った DP 排気の場合 (Fig. 15b) において、直径 20 Å, 電流 2×10^{-10} A の電子プローブをスポットモードでカーボン薄膜に照射したときの試料汚染堆積物を視覚的に示している。図からも明らかなように、両方の試料汚染速度には大きな差がある。数値的にみると、Fig. 15a と Fig. 15b の場合の試料汚染速度はそれぞれ、 1.5×10^{-15} g/min と 1.5×10^{-17} g/min であり、両方の間には2桁の差があることがわかる。すなわち、試料汚染を減少させるために、単にイオンポンプなどのドライポンプ系を採用するだけでは十分な効果が得られず、ドライポンプ系かウェット系かを議論する前に、鏡筒とくに試料室を C_mH_n 系のガス放出の少ない系にすることこそ

本質的に重要である。

最後に、試料汚染量の測定法に関して考察する。円錐状の汚染堆積物の重量を測定する際、(i)堆積物が円錐形をしている。(ii)堆積物がカーボンであり、その密度を 2.25 g/cm^3 とするを仮定した。仮定(i)に関しては、汚染堆積物を円錐台とする方が厳密であるが、実際に使用した電子プローブ径が数 $10 \text{ \AA}$ と非常に小さいため、円錐形と仮定しても $\pm 5\%$ の誤差範囲に十分入っていると思われる。仮定(ii)に関しては、汚染堆積物の体積で評価してもよいが、エネルギーアナライザなどを用いた分析の検出限界がグラム表示で与えられていることもあり、またグラム表示の方が直観的であるために、ここでは重量で表示することとした。しかし、堆積物がカーボンであることは明らかとなっていない、その密度が 2.25 g/cm^3 であるかどうか不明であるが、あえてこの数値を用いた。今後、水晶振動子などを利用して測定してみる必要がある。

5. おわりに

実験結果をまとめると次のようになる。すなわち、(1)スポットモードにおける試料汚染堆積物の重量の時間的変化が線形であるので、試料汚染速度を g/min で表示することが可能になり、精度の高い試料汚染量の測定法が確立でき、試料汚染を減らすための装置の改良を正しく評価することが可能となった。

(2)装置の種々の改良を実施し、試料室の C_mH_n 系のガス分圧を約1桁小さくすることにより、試料汚染速度を大幅に改善でき、AEMの性能を向上することができた。

(2)DP排気系を用いても、試料汚染に対する配慮を十分に行うことにより、装置固有の試料汚染源を無視できるほど小さくすることができた。

以上、装置そのものに起因する試料汚染を減らすための装置の改良に関して述べてきたが、この他に試料自身に起因する試料汚染がある。これは試料作成過程などにおいて、 C_mH_n 系のガス分子が試料自身に吸着、蓄積され、試料室内に持込まれることによるものである。今後さらに試料汚染を減少させるためには、この試料自身の汚染源を除去することが重要であり、試料に何らかの前処理をすることにより、 C_mH_n 系のガス分子を取り除かねばならない。この試料前処理法として、いくつかの方法が考えられており、実際に試みられて好結果が得られている例がある⁹⁾¹⁰⁾。装置固有の汚染源が無視できる程小さくなってきた現在、試料前処理の方法を確立し、実施することが重要と思われる。

最後にこの論文をまとめるに際し、吉村長光、小野昭成の両氏には種々、討論していただいた。この紙面を借りて感射の意を表する。

〔文 献〕

- 1) 吉村長光、江藤輝一：日本電子顕微鏡学会 第33回学術講演会講演予稿集 (1977) 175.
- 2) A. E. Ennos: Brit. J. appl. Phys., **5** (1954) 28.
- 3) H. W. Conru and P. C. Laberge: J. Phys. E: Sci. Instru., **8** (1975) 136.
- 4) W. A. Knox: Ultramicroscopy, **1** (1976) 175.
- 5) H. Koenig: Z. Physik., **129** (1951) 483.
- 6) J. S. Cleaver and P. N. Eiveash: Vacuum **20** (1970) 49.
- 7) 中川洋、星野修：真空 **20** (1977) 102.
- 8) 大島耕一、松下正、村上正秀 共訳：ヒートパイプの理論と応用 (S. W. Chi: *Heat pipe theory and practical* (1967)) ジャテック出版 (1978)
- 9) E. K. Brandis, F. W. Anderson and R. Hoover: Scanning Electron Microscopy **1** (1971) 505.
- 10) B. Bauer and R. Speidel: Optik **48** (1977) 237