収差補正走査透過型電子顕微鏡を用いたサブナノオーダー分析の現状

川 崎 直 彦^{*1}

Present Stage of Sub-nanometer Analysis by Aberration-corrected Scanning Transmission Electron Microscopy

Naohiko KAWASAKI^{*1}

^{*1}Morphological Research Laboratory, Toray Research Center Inc., 3-3-7 Sonoyama, Otsu-shi, Shiga 520-8567, Japan

(Received April 14, 2013, Accepted June 14, 2013)

Scanning transmission electron microscopy (STEM) is a powerful tool for not only imaging but also elemental composition and chemical bonding analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and electron energy-loss spectroscopy (EELS) with nanometer spatial resolutions. The technique of spherical aberration correction has recently been developed, and angstrom spatial resolutions have been achieved for EDX and EELS measurement as well as imaging.

I also introduce other recent trends in STEM related techniques. Low acceleration voltage has often been adopted in order to reduce electron radiation damage. Recent monochromator has achieved 0.2 eV energy resolution for EELS measurement, which enables us to analyze chemical bonding in more detail. A new type of silicon drift detector (SDD) improves the sensitivity of EDX 10 times higher than conventional detectors. These recent technologies are not independently implemented but combined in an ultimate system which can promote diverse applications of STEM.

1. はじめに

走査透過型電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscopy: STEM) は、通常の TEM と同様に対象物の形状や寸法をナノオーダーで捉えたり、結晶構造の解析をしたりするだけでなく、特性 X 線分光法 (Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDX)、電子線エネルギー損失分光法 (Electron energy-loss spectroscopy: EELS) という周辺機能によってナノオーダーの空間分解能で組成・状態分析ができる有用なツールである。また、近年、電子顕微鏡の球面収差を補正する技術が確立され、球面収差 (Cs) 補正機能が搭載された STEM 装置も市販されている。これにより、STEM では従来 0.2 nm 程度であった空間分解能が 0.1 nm 以下にまで向上し、単原子を直接観察することが可能となった。また、十分なプローブ強度を有することにより、像観察だけでなく、組成・状態分析においても空間分解能が飛躍的に向上するに至っている。本稿では、EDX, EELS を用いたナノオーダーの分析の応用例、さらに球面収差補正 STEM および EDX, EELS の技術開発動向についての現状を報告する。

2. STEM-EDX, EELS の原理

特性 X 線分光法 (Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDX)、電子線エネルギー損失分光法 (Electron energy-loss spectroscopy: EELS) は共に、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) に付属した分析手法である。EDX は組成分析のみであるのに対し、EELS では組成分析に加えて結合状態の解析が可能である。

Fig. 1 Schematic diagram illustrating the principle of EDX. Incident electrons excite inner-shell electrons in a sample and make holes in the core orbitals. Outer-shell electrons fall to core-holes by radiating characteristic X-rays.

EDX の原理を **Fig. 1** に示す。試料を構成する元素の内殻電子が入射電子線によって励起されると、内殻に空孔が生成される。次に、外殻電子が内殻に生成された空孔へ遷移する際に、内殻と外殻のエネルギー差に相当する特性 X 線が放出される。発生する特性 X 線のエネルギーは元素によって固有であるため、試料から放出される X 線のスペクトルを観測することで、入射電子線照射領域の元素情報を得ることができる。

一方、EELS では、試料中で起こった非弾性散乱に起因する、電子線のエネルギー損失を検出する。**Fig. 2** に示すように、試料を構成する元素の内殻電子は入射電子線によって非占有軌道へ励起され、入射電子線は内殻電子を励起するために必要なエネルギーを損失することになる。内殻電子を励起するのに必要なエネルギーも元素によって固有であるため、EELS スペクトルからも元素情報を得ることができる。さらに、各元素のピーク中の微細構造は非占有軌道の電子状態密

^{*1} 株式会社トヨタリサーチセンター形態科学研究部 (〒520-8567 滋賀県大津市園山 3-3-7)

Fig. 2 Schematic diagram illustrating the principle of EELS. Incident electrons lose energy, which is necessary for excitation of core electrons in a sample up to unoccupied state.

Fig. 3 EDX elemental maps at a NiSi/SiO₂ interface and line profiles extracted from the maps along the white arrow in High angle annular dark field (HAADF)-STEM image. A Sb pileup is found at the NiSi/SiO₂ interface.

度 (DOS: density of state) を反映するため、結合状態に依存してピーク形状が変化する。つまり、ピーク形状を解析することで、その元素の持つ電子のエネルギー状態、結合状態に関する知見を得ることができる。

これらの分析手法は STEM 装置に付属されているため、STEM 像を見ながら任意の箇所での測定をすることができる。空間分解能は STEM のプローブ径に依存し、従来は 1 nm 程度であったが、後述する球面収差補正機能によってその空間分解能が飛躍的に向上するに至っている。

3. EDX, EELS による NiSi/SiO₂ 界面の分析¹⁾

MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) トランジスタにおいてゲートの閾値電圧を制御するためには、ゲート電極/ゲート絶縁膜界面の組成や結合状態を調べるのが重要である。ここでは、STEM-EDX, EELS を用いた応用例として、Sb ドープ NiSi/SiO₂ 界面の分析例を紹介する。

試料は Si 基板/SiO₂ 上の poly-Si 膜 (100 nm) に Sb をドープし、1000°C で熱処理をした。さらに、Ni 膜 (60 nm) を

製膜後、400°C で熱処理をしてシリサイド化させた。Fig. 3 は試料の断面 HAADF (High angle annular dark field)-STEM 像と EDX 組成マップである。組成マップおよびラインプロファイルより、NiSi/SiO₂ 界面に Sb が偏析していることを確認できる。これは「雪かき効果」として知られているものであり、二次イオン質量分析法 (SIMS) やオージェ電子分光法 (AES) による測定例が過去にも報告されている。また、Ni-L 吸収端近傍 EELS スペクトル (Fig. 4 上側) を見ると、NiSi/SiO₂ 界面においては、NiSi 内部とは異なり、862 eV 近傍に微小なショルダーを持っていることがわかる。このことから、Sb の偏析に起因して、界面における Ni の結合状態が NiSi 内部とは異なっていると推察される。

次にこのショルダーの起源を詳細に調べるために、第一原理計算による EELS スペクトルシミュレーションを実施した。Fig. 4 下側に MnP 型、NiAs 型 2 種類の構造を持つ NiSb をモデルとして計算された Ni-L₃ 理論スペクトルを示す。上述の 862 eV 近傍における微小なショルダーは、MnP 型 NiSb の理論スペクトルによって良く再現されている。こ

のモデルは MnP 型 NiSi において Si を Sb に置換したものである。従って、NiSi/SiO₂ 界面における Sb は、NiSi 中において Si と置換する形で存在していると考えられる。

このような STEM-EDX, EELS 測定はナノオーダーの空間分解能を持っているため、ベタ膜のようなモデル試料だけでなく、実用的な半導体デバイスにおいても実施できること、また断面試料を使用するため、表面/深部間で検出感度の変化が無いことが利点であり、他手法と比べて優位な点である。

4. 球面収差補正による空間分解能向上

STEM におけるプローブは、試料位置で小さく絞った電子ビームである。従来の電子顕微鏡では凸レンズの働きをする磁界レンズしか使用できなかったため、Fig. 5 に示すようにレンズの球面収差によって試料上で 1 点に収束させることができなかった。ところが、凹レンズの働きをする球面

Fig. 4 Experimental Ni-L_{2,3} EELS spectra obtained at NiSi area and NiSi/SiO₂ interface (upper two). Ni-L₃ EELS of the interface shows a very small shoulder around 862 eV, while that of NiSi has no shoulder at this energy. Theoretical Ni-L₃ EELS spectra at the NiSi/SiO₂ interface and NiSi (lower three). Small shoulder at 862 eV could be seen in the theoretical EELS for MnP-type NiSb, while that for NiAs-type NiSb has a shoulder approximately at the position 1 eV lower unlike the experimental spectrum.

収差 (Cs) 補正機能が近年開発されたことで、試料上で小さく絞ることができるようになった。これにより、プローブサイズが減少し空間分解能が向上することは想像するに難くない。Fig. 6 右側に示す Si(110) 面の高角度環状暗視野 (High Angle Annular Dark-Field) 像において、白い輝点が単一の Si 原子列を示しており、Cs 補正 STEM ではもはや単原子の観察が可能になったと言える。収差補正技術の研究開発動向としては、現状では 0.05 nm (50 pm) の分解能が報告されており²⁾、さらに球面収差に加えて色収差補正の研究も行われている。

Cs 補正には空間分解能の向上以外に、プローブ強度の増加という利点もあるため、原子分解能で S/N の良い EELS, EDX データ取得が可能となった。Fig. 7 は La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/YBa₂Cu₃O₇/La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ (LCMO/YBCO/LCMO) の EELS 元素マップ (b) および、EELS マップと同時に観察された HAADF-STEM 像 (a) である³⁾。Ba と La の原子番号が近いことに起因して、HAADF-STEM 像 (a) では LCMO/YBCO が界面でどのように接合しているかを認識することは難しいが、Mn, Ba, La EELS マップの重ね合わせ (b) より、界面において MnO₂ 格子面と BaO 格子面が接していることを明瞭に確認することができる。また、2. で述べたように、組成分析だけでなく、スペクトル形状から結合状態の解析ができることが EELS の大きな特徴である。Fig.

Fig. 6 HAADF-STEM images of Si(110) plane with and without spherical aberration correction.

Fig. 5 Schematic diagram of spherical aberration correction.

Fig. 7 HAADF-STEM image (a) and 2 dimensional EELS map (b) of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO/YBCO/LCMO) where Mn, Ba and La maps are overlaid. MnO_2 plane faces MnO plane at the LCMO/YBCO interface³⁾.

Fig. 8 Annular bright-field STEM image of $\text{SrFeO}_{2.5}$ (a) and O-K EELS spectra of $\text{SrFeO}_{2.5}$ (b) measured over the whole unit cell, and at the individual FeO_6 octahedral and FeO_4 tetrahedral sites⁴⁾.

8は金属酸化物 ($\text{SrFeO}_{2.5}$) の環状明視野 (Annular bright-field: ABF) STEM 像 (a) および、Fe 単一原子サイトから取得された O-K 吸収端近傍 EELS スペクトル (b) である。ABF-STEM 像より、 $\text{SrFeO}_{2.5}$ 中には配位数の異なる 2 種類の Fe 原子サイト (FeO_6 , FeO_4) が存在することがわかる。配位数の異なる 2 種類の Fe 原子サイト間での O-K スペクトル形状の違いは、O 2p と Fe 3d 軌道の混成の仕方が配位数によって異なることに起因すると報告されている⁴⁾。このような、単一原子の結合状態解析は、収差補正 STEM-EELS でしか実現できない究極の分析と言えよう。

5. STEM に関する技術開発動向

近年活発に研究・開発が行われているのが、100~300 kV が主流であった STEM 装置の加速電圧を下げ、従来は電子線照射損傷の問題で実現できなかった有機材料等を観察・測定しようとする動きである。従来、透過型電子顕微鏡 (TEM) においては、加速電圧を上げることで電子線の波長

Fig. 9 ADF-STEM image of graphene obtained at the acceleration voltage of 60 kV as recorded (a), smoothed image (b). The inset in (b) shows line profile A-A' that starts from the vacuum just outside the monolayer area and continues through the monolayer into a double layer area⁵⁾.

を短くし、空間分解能を向上させてきた。しかし、収差補正機能を利用すれば、加速電圧を上げなくても高い空間分解能を実現することができる。Fig. 9 は 60 kV の加速電圧でグラフェンシートから得られた ADF-STEM 像である⁵⁾。視野中央部が 1 層のグラフェンシートから構成される領域であり、視野右側では 2 層のシートが重複している。スムージング処理後 (b) における A-A' 間のコントラストプロファイルを見ると、2 層が重複した領域では、1 層のみの領域に比べて、像強度が 2 倍になっていることがわかる。また、長い白矢印で示された箇所は 1 枚のシートが巻き上がり、端部でシート面が電子線入射方向と平行になった領域、短い白矢印で示された箇所は端部における未結合炭素原子が電子線照射によって移動したものである。このように、電子線照射による構造変化も見られるが、シート端部でどのように終端しているかを原子レベルで把握することが可能である。

EELS においては、エネルギー分解能の向上による詳細な状態分析が望まれている。検出器側の改善は然ることながら、顕微鏡側での改善として冷陰極型電子銃の安定化、あるいはモノクロメータの研究が進められ、後者では 0.2 eV 程度の分解能が報告されている⁶⁾。

最後に EDX 検出器の動向について述べる。従来用いられていた Si (Li) 半導体検出器 (SSD: Solid state detector) に対し、近年開発されたシリコンドリフト検出器 (SDD: Silicon drift detector) では高計数率での検出が可能となり、STEM-EDX への応用が急速に進められている⁷⁾。Fig. 10 (a) は、GaN 試料から得られた EDX スペクトルである。同一測定条件の場合、Cs 補正 + SDD 型検出器の組み合わせにより、Cs 補正無し + SSD 型検出器に比べて 15 倍程度のカウントが得られており、検出感度が 1 桁以上向上していることがわかる。また、Fig. 10 (b) はエポキシ樹脂から得られた EDX スペクトルである。SDD 型検出器では低エネルギー領

Fig. 10 EDX spectra acquired from GaN (a) and epoxy resin (b) by using solid state detector (SSD) and silicon drift detector (SDD).

域のエネルギー分解能が向上したことにより、従来のEDXでは不得意であった軽元素の高感度な検出が可能となった。SDD型検出器とCs補正STEMの組み合わせにより、軽元素まで含めた二次元組成マップおよびラインプロファイルの測定において、測定時間が大幅に短くなり、検出下限も下がると言える。実際の応用例としてPt-Au系コアシェル触媒粒子から取得したEDX組成マップ、および、粒子を横断するようにEDXラインプロファイル測定を実施した結果を**Fig. 11**に示す。なお、本結果はNEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/低白金化技術」において実施された成果である。従来のSSD型検出器では、粒子のサイズが小さい（10 nm以下）ことに起因して特性X線の十分な強度が得られず、良好なデータを得ることが困難であった。ところが、SDD型検出器によって特性X線の検出効率が向上したことで、組成マップ・ラインプロファイルいずれにおいてもコアシェル構造を明瞭に認めることができる。さらに我々のグループでは、特性X線強度プロファイルをシミュレーションで計算し、シェル層の厚み（原子数）を正確に評価する検討を実施している。

6. おわりに

本稿ではSTEM-EELS, EDXの原理・応用例およびSTEMの技術開発動向について述べた。繰り返しになるが、球面収差補正の登場により、EELS, EDXでは空間分解能が1桁程度向上し、その世界観は10年程前とは全く違うものとなったことを筆者は痛感している。今後も装置の普及により、次々と興味深いデータが発表されるであろうことを信じて疑わない。さらに、5.で挙げたような、STEMの将来に向けた技術開発は個別の要素技術としての域を脱し、組

Fig. 11 EDX elemental map and line profile obtained from Pt-Au core-shell nano-particles by using SDD.

み合わされた完成装置へと向かっている。これらが普及すれば、十分な空間分解能・エネルギー分解能・プローブ強度・検出感度を持ち、かつ、照射損傷の心配も低減され、応用対象はより広がっていくものと期待される。

筆者は主に半導体デバイスのSTEM分析に携わっているが、近年のデバイスの微細化に伴い、収差補正STEMの需要は大いに高まっている。本稿では測定手法・測定装置の解説をしたが、これらの手法で良好なデータを取得するには、TEM用薄片試料の作成が鍵になることも実感している。微小な領域の測定を行うには目的とする箇所以外を厚さ方向に含まないような薄いTEM用試料を作製することが必要であるし、原子分解能像撮影にはイオンビームによる試料加工時のダメージ層がなるべく少ない方が望ましい。また、低加速電圧では測定に最適な試料厚さが従来の加速電圧よりも薄くなる。従って、測定手法・測定装置の進歩だけでなく、試料作製技術も含めて進歩しなければならないことは言うまでもない。

【文 献】

- 1) N. Kawasaki, N. Sugiyama, Y. Otsuka, H. Hashimoto, H. Kurata and S. Isoda: J. Appl. Phys., **109** (2011) 063716.
- 2) H. Sawada, Y. Tanishiro, N. Ohashi, T. Tomita, F. Hosokawa, T. Kaneyama, Y. Kondo and K. Takayanagi: J. Electron Microsc., **58** (2009) 357.
- 3) S. J. Pennycook and M. Varela: J. Electron Microsc., **60** (2011) S213.
- 4) M. Haruta, H. Kurata, K. Matsumoto, S. Inoue, Y. Shimakawa and S. Isoda: J. Appl. Phys., **110** (2011) 033708.
- 5) O. L. Krivanek, N. Dellby, M. F. Murfitt, M. F. Chisholm, T. J. Pennycook, K. Suenaga and V. Nicolosi: Ultramicroscopy, **110** (2010) 935.
- 6) M. Cheynet, S. Pokrant, S. Irsen and P. Kruger: Ultramicroscopy, **110** (2010) 1046.
- 7) M. Falke, R. Kroemer, D. Fissler and M. Rohde: Microscopy and Microanalysis, **16** (S2) (2010) 2.