最新機器分析講座 (第XVII講)

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 79 [4], 147-151 (2006)

透過電子顕微鏡および走査透過電子顕微鏡

今野 充*, 矢口紀恵*, 橋本隆仁*

1. はじめに

産業界では、材料の機能向上をめざし、いろいろな複雑な構造や組成をもった材料の開発が進められている。とくに近年では、ナノメータ領域における構造と組成の制御にまで及ぶナノテクノロジーが重要と言われている。このような材料の解析にはいろいろな手段が使われているが、なかでも電界放出形電子銃 (FEG: Field emission tupe Electron Gun) と分析機能を付加した透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) や走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) を用いたナノメータ領域の組成分析が重要な役割を果たしている。タングステン (W) チップを常温で使用する冷陰極型電子銃 (Cold-FEG) は、電子源が小さい、輝度が高い、エネルギー幅が小さいなどの特長がある。その他の電子銃として、Wチップ表面に酸化ジルコニウム (ZrO) などをコートし、常に高温に保持されているショットキー (Shottky) 型がある。ショットキー (Shottky) 型電子銃は、Cold-FEGと同様にサブナノメータに電子線を絞ることができ、エミッション電流が安定しているという特長をもつ。分析機能には、エネルギー分散型X線分光装置 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscope) および電子線エネルギー損失分光装置 (EELS: Electron Energy Loss Spectroscope) などがあり、原子オーダーの組成分析を行うツールとして、材料の研究、開発などに広く用いられている。

2. TEMおよびSTEM

2.1 TEMの構成および得られる情報

一般的なTEMの外観写真を図-1に示す。上から電子銃、照射レンズ、試料室、結像レンズ、観察室で構成されている。TEMは、高加速 (100~300 kV) の電子線を試料に平行照射し、試料を透過した電子を観察室の蛍光板あるいはTVカメラ上に結像して試料構造の観察を行う。観察可能な領域は、ミクロンからサブナノメートルまでで、非常に幅広い範囲の観察が可能である。TEMでは、結像レンズ系の条件設定を変えることにより、透過電子像と電子線回折像が観察できる。前者の透過電子

像には明視野TEM像、暗視野TEM像および高分解能TEM (HRTEM) 像の三つに大別することができる。それぞれの光路図を図-2に示す。透過電子には、入射電子が原子に衝突した際に

図-1 透過電子顕微鏡

〔氏名〕 このの みつる
〔現職〕 (株)日立ハイテクノロジーズ 那珂アプリケーションセンタ
〔趣味〕 キャンプ
〔経歴〕 1993年日立計測エンジニアリング入社。電子顕微鏡応用技術の開発に従事し、現在に至る。

〔氏名〕 やぐち としえ
〔現職〕 (株)日立ハイテクノロジーズ ナノテクノロジー製品事業部 那珂事業所 那珂アプリケーションセンタ、先端解析グループ所属
〔趣味〕 ゴルフ
〔経歴〕 1986年日立製作所入社後、電子顕微鏡応用技術の開発に従事し、現在に至る。

〔氏名〕 はしもと たかひと
〔現職〕 (株)日立ハイテクノロジーズ ナノテクノロジー製品事業部 那珂事業所 先端解析システム設計部 所属
〔趣味〕 テニス
〔経歴〕 1987年日立製作所入社後、電子顕微鏡の設計・開発に従事し、現在に至る。

平成18.3.17 受理

Transmission Electron Microscop and Scanning Transmission Electron Microscope

Mitsuru KONNO, Toshie YAGUCHI and Takahito HASHIMOTO

*株式会社日立ハイテクノロジーズ

茨城県ひたちなか市石川町 11-1 (〒312-0057)

図-2 光路図

図-3 シリコン多結晶／酸化シリコン／シリコン単結晶試料の高分解能透過像観察例

弾性散乱した電子（回折波）と、衝突しなかった電子（透過波）がある。明視野 TEM 像は、透過波のみを選択して観察し、材料の形状観察や寸法計測に用いることが多い。暗視野 TEM 像は、回折波のみを選択することにより、ある特定の回折面からの情報をもとに結像されるため、結晶粒の配向性、析出物の分布、結晶中の転移などが、どの結晶面に入っているかを特定するために用いられる。また、HRTEM 像は、透過波と回折波の干渉を用いて結晶面間隔や原子配列の観察に用いる。一般に、比較的少数の回折波で形成される像を結晶格子像、多波を用い、しかも特定の方位で観察される原子配列を反映した像を構造像と呼ぶ。図-3 にシリコン（Si）多結晶／酸化シリコン（SiO₂）/Si 単結晶試料の HRTEM 像観察例を示す。結晶性である Si 部位に観察できる縞模様が結晶方位を反映した結晶格子縞である。格子縞の間隔は、結晶面の間隔をあらわしている。また、SiO₂ は非晶質であるためランダムな構造が観察できる。このように HRTEM 像を用いると結晶質、非晶質の判別も明確である。TEM の場合試料を透過した電子線を観察するため、試料は、通常 100 nm 以下の厚さ加工したものを用いる。

電子線回折像は、試料のある結晶面で回折を受けた電子線（回折波）が、対物レンズ後焦点面である一点に集まり、回折を受けない透過波のスポット（メインスポット）を中心に対照的に点配列した像で、試料の結晶学的情報を含む。格子定数や対称性などを求めることができる。

2.2 STEM の構成および得られる情報

一般的な STEM の外観写真を図-4 に示す。鏡体には上から電

図-4 走査透過電子顕微鏡

図-5 AlGaAs/GaAs 多層膜試料の明視野 STEM 像 (a) と HAADF-STEM (b) 観察例

子銃、照射レンズ、試料室があり、その下に STEM 観察用の透過電子を受ける検出器がある。STEM は、走査電子顕微鏡（SEM：Scanning Electron Microscope）同様、試料面上をサブナノメートルの大きさに収束させた電子線を走査させる。そして、STEM 検出器で受けた透過電子を電気信号に変換し、その信号を用いて撮像する。基本的に透過電子を用いた明視野 STEM 像は、明視野 TEM 像同様の情報を得ることができる。異なる点としては、STEM 法は像拡大に結像レンズ系を用いないため、TEM に比べ、色収差の影響が小さい。そのため、数ミクロン厚さの試料を観察することができる。また、環状検出器を用いて高角散乱した弾性散乱電子を受けた場合、試料の組成情報を反映したコントラストをもつ HAADF（High Angle Annular Dark Field）-STEM 像を観察することができる。図-5 に、アルミニウムガリウムヒ素（AlGaAs）／ガリウムヒ素（GaAs）多層膜試料の STEM 像を示す。a が明視野 STEM 像、b が HAADF-STEM 像である。AlGaAs と GaAs は、エピタキシャル成長しているため結晶構造がほとんど同じである。そのため、通常の明視野 STEM 像ではコントラスト差が小さい。しかし、HAADF-STEM 像では、Al と Ga の組成差が高いコントラストで観察されるため、AlGaAs と GaAs の界面が明瞭に観察できている。

STEM 像の場合も電子線回折像は対物レンズ後焦点面に形成されるので、TV カメラなどを用いて観察することができる。た

だし、ビームはサブナノメートルに絞られているため、サブナノメートル領域の電子線回折像となり、一般にナノプローブ電子線回折像と呼ばれている。

2.3 元素分析

2.3.1 EDX 法

電子顕微鏡を用いた元素分析手法として、最も一般的な手法がEDX法である。EDX法は、電子線を試料に照射した際に励起される特性X線を、エネルギー別に分光し検出することにより、照射領域の構成元素を定性／定量分析する方法である。EDX法では、エネルギーを横軸、特性X線の信号強度を縦軸としたスペクトルが得られる。EDXは、STEMとの併用によりSTEM像に対応する組成分布像を得ることもできる。図-6に金属多層膜のEDX組成分布観察結果を示す。aが分析視野のSTEM像、bがコバルト（Co-K）、cが銅（Cu-K）のマップ像である。STEM像では観察されていない1 nmと3 nmのCo層と、その間に位置する2 nmのCu層が明瞭に観察されている。STEM用に薄膜化された試料は、試料内部での電子線の広がり小さいため、空間分解能の高い分析が可能である。

2.3.2 EELS 法

透過電子には、入射電子と同等のエネルギーをもつ電子とそ

うでない電子が含まれている。これは入射電子が試料を透過する際、エネルギーを失うためである。このエネルギー損失した透過電子を非弾性散乱電子と呼ぶ。これらのエネルギー損失量は物質固有の値を示すため、透過電子をエネルギー分光することで元素分析が可能になる。これをEELS法と呼ぶ。EELS法は、軽元素の検出効率が高いこと、エネルギー分解能が高いことが特徴である。典型的なEELSスペクトルを図-7に示す。スペクトルの横軸は損失エネルギー、縦軸は電子線の検出強度である。スペクトルには、大別すると三種類のピークが観察できる。エネルギー損失のない透過電子によるゼロ・ロス・ピーク、プラズモン励起によるプラズモン・ロス・ピークおよびコア励起によるコア・ロス・ピークである。これらのスペクトルを解析することにより、試料の組成、原子配列、化学結合状態、密度および厚さなど情報を得ることができる。

2.4 試料作製法

TEMおよびSTEM観察用の主な試料作製法を表-1に示す。試料作製法は、対象や目的に応じてさまざまな方法がある。近年、ナノテクノロジーを支える材料では、ある特定の界面部や欠陥部を正確に薄膜化し、解析することが重要になってきている。そのようなニーズから集束イオンビーム（FIB：Focused ion beam）加工法への期待が高い¹⁾。走査イオン顕微鏡（SIM：Scanning Ion Microscopy）像を観察しながら薄膜加工できるFIB加工法は、位置精度が高く正確に解析箇所を薄膜加工することができる。FIB加工技術において、バルク試料より特定箇所の小片を直接FIB中で摘出するFIBマイクロサンプリング法^{2,3)}の開発により、薄膜加工前の位置精度が著しく向上した。図-8に

図-6 約100 nmの厚さに薄膜加工した試料のEDX組成分布像（巻頭カラー写真参照）

図-7 代表的なEELSスペクトル

表-1 試料作製法

方 法	対象試料，目的
<ul style="list-style-type: none"> ・イオンミリング法 ・FIB加工法 ・電解研磨法 ・化学研磨法 ・へき開法 ・マイクロトム法 ・フリーズレプリカ法 ・粉碎振りかけ法 ・振りかけ法 	電子デバイス，半導体材料，セラミックス，金属などの無機材料全般 上記＋ポリマー 金属類（導電性） 無機物全般（電解研磨できない材料） GaAs/AlGaAsなどの単結晶多層膜 各種ポリマー，ゴム，軟質金属，生体試料など 含水性試料，油脂類などの表面構造観察 触媒，超伝導材料などの高分解能像観察 粉体試料

図-8 マイクロサンプリング手順

FIB マイクロサンプリング法の手順を示す。最初に、約 $3 \times 12 \mu\text{m}$ の領域に、表面保護のための W デポジション (a) を施した後、その周辺を FIB で溝加工する (b)。次に、試料を 60° 傾斜し、マイクロサンプルの底部を切断する (c)。試料傾斜角度を 0° に戻し、マイクロサンプル上部にメカニカルプローブを W デポジションで接着する (d)。次に、マイクロサンプルとその周辺をつなぐ支持部を切断し、メカニカルプローブを操作してサンプルを摘出する (e)。ニードルステージ上に移動したマイクロサンプルを W デポジションで固定し、FIB によりメカニカルプローブを切断する (f)。これら一連の作業をすべて FIB 装置内部で行える。以上の方法を用いることにより、試料を円柱や角柱の形状に加工することができる。

3. 三次元微細構造観察および分析例

3.1 STEM を用いた三次元構造の確認

$2 \times 8 \mu\text{m}$ の大きさに FIB 加工した Si デバイスのマイクロサンプルを同じ方向から観察した SEM 像 (a) と STEM 像 (b) を図-9 に示す。加速電圧 200 kV で観察した SEM 像には、試料表面と内部の構造が得られている。また、STEM 像には、試料内部の配線やプラグなどの構造がより鮮明に観察できる。これらの像は、試料の三次元構造を理解するうえで非常に有効である⁴⁻⁶⁾。

3.2 高分解能三次元 TEM 観察例^{7,8)}

$80 \times 90 \text{ nm}$ のピラー状^{9,10)} に成形した Si 単結晶試料 (図-10) を三方向から観察した TEM 像および電子線回折像を図-11 に示す。それぞれの結晶方位は $[110]$ (図-11a, d), $[1\bar{1}0]$ (図-11b, e) および $[100]$ (図-11c, f) である。図-11a および図-11b には Si (111) 面の 0.31 nm , 図-11c には Si (022) の 0.19 nm の結晶格子縞が鮮明に観察されている。

この観察結果は、本手法が原子レベルでの三次元構造解析に十分応用可能であることを示している。

3.3 三次元組成像観察例

約 $2 \times 2 \mu\text{m}$ に加工した Si デバイスの EDX による三次元組成分布像観察例を図-12 に示す。それぞれ STEM 像 (図-12a), アルミニウム (Al) 分布像 (図-12b) およびチタン (Ti) 分布像 (図-12c) である。試料中の Al 配線やその上下に位置するバリアメタル層 (Ti) 三次元構造が像として得られている。

4. おわりに

以上, TEM 法および STEM 法の現状の紹介をした。従来, 電

図-9 試料厚さ $2 \mu\text{m}$ の Si デバイス試料の SEM 像 (a) および STEM 像 (b) 観察例

図-10 ニードルステージ上のピラー状サンプル

図-11 三方向から観察した高分解能 TEM 像 (a-c) と電子線回折像 (d-f)。電子線入射方位 a: $[110]$, b: $[1\bar{1}0]$, c: $[100]$

子顕微鏡は、観察が中心のツールであったが、最近では微小領域の分析が容易になった。また、装置性能および試料作製法の進歩により、三次元的な構造評価も可能になった。今後、電子顕微鏡が、さらに幅広い分野の研究、開発において用いられることが期待される。

図-12 三次元EDX組成分布像（巻頭カラー写真参照）

文 献

- 1) T. Ishitani, H. Tsuboi, T. Yaguchi, and H. Koike : *J. Electron Microsc.*, **43**, 322-326 (1994).
- 2) T. Ohnishi and T. Ishitani : JP Patent 2774884 and US patent 5270552.
- 3) T. Ohnishi, H. Koike, T. Ishitani, S. Tomimatsu, K. Umemura and T. Kamino : *Proc. 25th Int. Symp. for Testing and Failure Analysis*, 449-453 (1999).
- 4) T. Yaguchi, M. Konno, T. Kamino, T. Hashimoto, T. Ohnishi and K. Umemura : *Proc. Microsc. Microanal.* **9**, 118-119 (2003).
- 5) T. Yaguchi, T. Kamino, T. Ohnishi, T. Hashimoto, K. Umemura and K. Asayama : *Proc. 29th Int. Symp.*
- 6) 黒田 靖, 今野 充, 矢口紀恵, 上野武夫, 大西 毅, 橋本隆仁, 梅村 馨, 朝山匡一郎 : LSITS2003会議録, 61-66 (2003).
- 7) T. Kamino, T. Yaguchi, M. Konno, T. Ohnishi and T. Ishitani : *J. Electron Microsc.*, **53**, 583-588T (2004). for Testing and Failure Analysis, 282-287 (2003).
- 8) 今野 充, 矢口紀恵, 上野武夫, 大西 毅, 梅村 馨, 橋本隆仁 : LSITS2004会議録, 147-152 (2004).
- 9) T. Kamino, T. Yaguchi, Y. Kuroda, T. Hashimoto, T. Ohnishi, T. Ishitani, K. Umemura and K. Asayama : *Proc. Microsc. Microanal.* **8**, 48-49 (2002).
- 10) 今野 充, 黒田 靖, 矢口紀恵, 上野武夫, 大西 毅, 橋本隆仁 : LSITS2002会議録, 189-194 (2002).