

冷陰極電界放出電子銃を搭載した環境制御型分析電子顕微鏡の開発

および自動化の研究

砂子沢 成人

分析電子顕微鏡は、透過形電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) に走査型透過電子顕微鏡 (STEM : Scanning Transmission Electron Microscope) の機能を持たせ、試料に微小電子線スポットを照射し、発生する特性 X 線やエネルギーロス電子を測定して元素分析を行う。すなわち、分析 TEM は試料の高分解能像観察と微小部の元素分析の 2 つの機能を両立させた装置である。筆者らは、熱電子電子銃より輝度が 3 桁大きな、200 kV の冷陰極電界放出形電子銃 (Cold Field Emission : FE と略記) を搭載することで、像分解能と微小部分析性能を大きく向上させた FE 分析 TEM を開発し、1989 年に発表した。以降、FE 電子銃を備えた分析 TEM の普及が進んでいる。

一方、1990 年代後半には、半導体デバイスの微細化が進み、デバイス評価に TEM 並の分解能と分析性能が要求され始めた。デバイス中のゲート酸素膜などは数 nm に薄膜化され軽元素分布の高分解能観察が強く求められた。EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) は軽元素に対し高感度であるが、それまでは、主に研究分野で使われ、簡便・高速といった半導体分野の要求には答え切れない装置であった。そこで、本研究ではロス電子専用複数個の電子線検出器を設け、容易な操作で、かつ短時間で高分解能軽元素分布像の観察が可能な装置開発を行った。第 3 章にその開発装置の詳細を記載した。

他方、分析 TEM の応用として、電子顕微鏡の中で試料とガスや液体と反応させ、それを動的に観察する環境制御型電子顕微鏡 (Environmental TEM : 以降 E-TEM) を用いた研究が盛んになっている。しかし、分析性能などに優れる FE 電子銃を備えた E-TEM の登場は遅れた。それは、試料周辺でガスを発生する E-TEM では、電子銃の超高真空を劣化させて、FE 電子銃の不安定性が想定されたためである。筆者らは、ガス導入高温加熱ホルダを用い、試料室と電子銃間の差動排気システムの強化と排気ポンプの改良により、300kV の FE 電子銃を搭載した分析 E-TEM の開発に成功した。その詳細を第 4 章に述べる。

また、これら電子銃の高輝度化などで分析精度が格段に向上した分析 TEM では、X 線による元素マッピングなど行う場合、試料ドリフトや焦点ドリフトの自動補正が、良好なデータ取得のための技術課題となっている。分析性能の向上に伴い、自動補正などソフトウェアの改良・開発が同時に必要とされる。筆者らはこれら自動補正の研究に取り組み、新しいアルゴリズムを開発し、実験的に有効性を確認した。その詳細を第 5 章に記載する。

論文の概要

第 1 章 序論

研究開発の背景と論文概要を述べる。

第2章 分析電子顕微鏡の概要

ここでは、第3章以降に述べる技術開発の内容を理解するための分析電子顕微鏡の基礎的な技術項目について説明する。FE 電子銃は、熱電子電子銃に比べ3桁高輝度であるが、安定な動作には 10^{-8} Paの超高真空が必要となる。また、TEMとSTEMの結像の特徴、特にTEMに特徴的な位相コントラストについて説明する。分析手段として、試料から発生する特性X線を検出するEDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) と、試料を透過する際にエネルギーを損失した電子をエネルギー分光して元素分析するEELSについて説明する。

第3章 高速元素分布観察 EELS の開発

半導体デバイス分野で特に有用な軽元素分布像がリアルタイムかつ高分解能で得られるEELS (2 ウィンドウおよび3 ウィンドウ検出型元素分布観察装置) の開発詳細を示す。これらのリアルタイム元素分布像観察装置の基本構成・原理は以下の通りである。試料面上に微小電子線スポットを形成するSTEM装置において、試料を透過した電子線のエネルギーを磁界形プリズムで分光する。観察を目的とする例えば酸素のコアロスピーク位置に電子線検出器1を置く、ピーク直前のバックグラウンド位置にもう一つの検出器2を置く。検出器1の出力を検出器2の出力で高速割り算する。割り算結果信号を増幅して、試料面上の電子線走査と同期してモニタ上に表示する。コアロスがある位置(酸素がある位置)の割り算出力は >1 となり、ない位置は <1 となるので、信号の増幅により酸素位置が白く表示される。分布表示する元素を一つに特定し、高速除算素子を用い高速でかつ高分解能な元素分布像観察を可能とした。バックグラウンド用検出器を2個にし、コアロスエネルギーのバックグラウンドレベルを演算して求め、コアロス強度からバックグラウンドを減算した結果で元素像のマッピングを行えるように構成した装置が3ウィンドウ検出型元素分布観察装置である。これによりアーティファクトが無いより高精度元素分布像の表示を可能とした。

第4章 300 kV電界放出電子銃を搭載した環境制御型分析電子顕微鏡の開発

FE 電子銃を搭載した300kV 環境制御型分析電子顕微鏡の開発について詳述する。環境制御型とは電子顕微鏡の中で、試料とガス等の反応を生じさせ、その現象を電子顕微鏡像として観察・分析する電子顕微鏡である。試料周辺の反応ガスが電子銃の超高真空を劣化させないように、試料室と電子銃の間に4段の強力な差動排気システムを設け、さらに電子銃の排気をそれまでのイオンポンプ一種類からイオンポンプとNEG (Non-Evaporable Getter) ポンプの二種類のポンプでの排気方式に改良した。NEGによる超高真空下での水素排気での超高真空レベルの改善と強力差動排気システムで、試料周辺のガスによる真空劣化が、電子銃の超高真空へほとんど影響を与えないシステム構築ができた。この結果、安定なFE電子線により、ガス-試料反応の観察が可能となった。ここでは、改良された真空システム構成と基本性能の評価結果、そしてその応用研究結果を示す。

第5章 分析電子顕微鏡における自動化

ここでは、電子顕微鏡の自動化に関する研究成果について述べる。最初に、電子顕微鏡の試料ドリフト補正の新しい方法について詳述する。2枚の画像のドリフト量測定には相互相関関数を用いることが一般的な方法であるが、位相限定相関法がより精度よく移動量を決定できる。しかし、位相限定相関法

には画像のノイズに弱い特性がある。本研究では、フーリエ変換した画像の振幅に閾値を設け、特定振幅以上の位相のみを選択的に用いて、ノイズの影響を低減した。また、フーリエ変換した周波数空間で微小位相シフトを行うことによる微小位相シフト相関法を開発し、移動量測定の精度を向上させることができた。さらに、画像微分によりエッジ強調された画像を用いることで測定精度を高めた。これらにより、電子顕微鏡像の高精度ドリフト補正を実現した。また、TEM 像の自己相関関数が、位相コントラスト伝達関数の逆フーリエ変換であることに着目し、開発した微小位相シフトを用いることにより、小さい画素領域（64x64、256x256）で自動焦点、自動非点合わせが可能であることを理論及び実験により示した。自動ドリフト補正、自動焦点・非点合わせが可能となったことで分析電子顕微鏡の分析精度や操作性の向上が図られる。

第6章 結論

半導体分野向けの分析装置として、感度の高い EELS をベースに軽元素分布の観察装置、2 ウィンドウおよび3 ウィンドウ検出型元素分布観察装置の開発を行った。この装置により、リアルタイムにかつ高分解能で酸素、窒素などの軽元素観察が可能であることが実証でき、2nm レベルの窒素レイヤーの観察をすることができた。試料周辺のガス雰囲気、超高真空の FE 電子銃に与える影響を最小限とするため、差動排気システムや排気ポンプの改良を行い、高輝度な FE 電子銃を備えた環境制御型分析電子顕微鏡を完成させた。本装置により、200℃に加熱された白金微粒子が空気の導入により、炭素よりなる担体に潜り込む画像が観察され、白金の触媒作用の劣化仮説の裏付けと考えられた。また、これら高性能化する分析電子顕微鏡の自動化技術の重要度が増している。自動化技術への寄与として、試料ドリフトの自動補正と、小さなスポット試料領域を使った自動焦点合わせ、自動非点合わせの新しいアルゴリズムの開発を行い、実験的にそれらの有効性の確認を行った。

目次

第1章 序論

- 1.1 研究の背景
- 1.2 論文の概要

第2章 分析電子顕微鏡の概要

- 2.1 冷陰極電界放出電子源
- 2.2 TEM と STEM の特徴
 - 2.2.1 位相コントラスト TEM 像
 - 2.2.2 電子回折像
 - 2.2.3 TEM/STEM 対物レンズ
 - 2.2.4 STEM の特長
- 2.3 EDS と EELS
 - 2.3.1 原子レベルの観察・分析手法
 - 2.3.2 電子線と薄膜試料の相互作用
 - 2.3.3 EDS
 - 2.3.4 EELS

第3章 高速元素分布観察装置 (EELS) の開発

- 3.1 開発の背景
- 3.2 2 ウィンドウ検出型元素分布観察装置の開発
 - 3.2.1 2 ウィンドウ検出型元素分布観察装置の原理
 - 3.2.2 元素分布像の観察条件
 - 3.2.3 元素分布像の観察例
 - 3.2.4 まとめ
- 3.3 3 ウィンドウ検出型元素分布観察装置の開発
 - 3.3.1 開発の背景
 - 3.3.2 方法
 - 3.3.3 観察結果と考察
 - 3.3.4 まとめ

第4章 電界放出電子銃を搭載した環境制御型分析電子顕微鏡の開発

- 4.1 開発の背景

- 4.2 300 kV FE 電子銃を搭載した分析電子顕微鏡
 - 4.2.1 300 kV FE 電子銃
 - 4.2.2 高電圧電源の構成
 - 4.2.3 300 kV FE 分析電子顕微鏡の基本性能
- 4.3 300 kV FE E-TEM の開発
 - 4.3.1 差動排気系の開発
 - 4.3.2 ガス導入加熱ホルダ
- 4.4 実験
 - 4.4.1 ガス導入時の真空圧の測定
 - 4.4.2 試料室にガス導入した時の電子銃部の真空変化
 - 4.4.3 FE 電流の安定性と輝度の測定
- 4.5 応用例
 - 4.5.1 1000°Cのカーボングラファイトの高分解能観察
 - 4.5.2 ガス雰囲気中の触媒の挙動
- 4.6 考察
 - 4.6.1 300 kV FE 電子銃
 - 4.6.2 ガス導入加熱ホルダの特性
 - 4.6.3 STEM/TEM 特性
 - 4.6.4 ガス導入圧力
- 4.7 まとめ

第5章 分析電子顕微鏡における自動化

- 5.1 位相相関による低 S/N 電子顕微鏡画像の高精度ドリフト補正法
 - 5.1.1 試料ドリフト補正研究の背景
 - 5.1.2 方法
 - 5.1.3 結果
 - 5.1.4 考察
 - 5.1.5 まとめ
- 5.2 高分解能 TEM における高精細自己相関関数によるスポット自動焦点とスポット自動非点合わせ
 - 5.2.1 はじめに
 - 5.2.2 理論的根拠
 - 5.2.3 実験
 - 5.2.4 結果
 - 5.2.5 考察
 - 5.2.6 まとめ

5.3 高精細自己相関関数による TEM におけるスポット自動焦点の一般化

5.3.1 はじめに

5.3.2 理論的根拠

5.3.3 実験

5.3.4 実験結果

5.3.5 考察

5.3.6 まとめ

第 6 章 結論

謝辞