

# 環境型透過型電子顕微鏡によるコンタミネーションフリー観察条件の検討

○樋口 公孝、山本 悠太

(名古屋大学全学技術センター 工学系技術支援室 分析・物質技術系)

k.higuchi@imass.nagoya-u.ac.jp

キーワード : 透過型電子顕微鏡、コンタミネーション、コンタミネーションフリー観察、環境 TEM

## 1. 背景・目的

電子顕微鏡は分析対象サンプルに対して様々な局所的観察や分析が可能であるため、特にナノテクノロジー・ナノサイエンスの分野において需要が高く強力なツールである。電子線による観察においては、電子線照射領域(=観察領域)に時間経過とともに試料室内のガス分子が試料の表面に付着して堆積物を生成することが、Watsonの電子線プローブ観察での報告<sup>1)</sup>以来、広く知られている。この現象そのものおよび堆積物のことをコンタミネーションもしくは試料汚染と呼ぶ(以降コンタミ)。コンタミの原因は電子顕微鏡の試料室内に漂う炭化水素系のガスであり、そこに電子線が照射されると重合等の化学反応が発生し試料上に堆積すると考えられている。そのガスの発生源は試料自身や試料ホルダー表面の付着ガスの他、真空ポンプの油や装置に塗布されているグリース、さらには前の使用者の観察後の残留ガス等多岐にわたる<sup>2,3)</sup>。コンタミは像質の低下や電子線損失分光法(EELS)等の分析データのS/N悪化等の原因となる。例として、図1に、単結晶シリコン(Si)の、(a)コンタミネーション無、(b)コンタミネーション有のTEM画像を示す。(a)においては、単結晶Siの間隔0.19nmの格子縞が確認できるが、(b)においては、明らかに像質が悪いことが分かる。

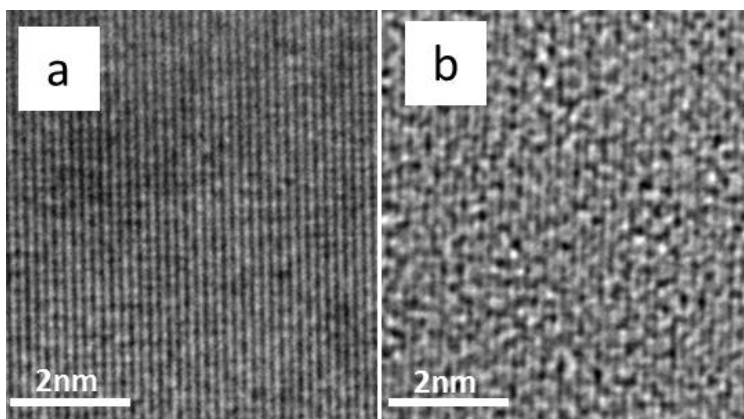


図1. 単結晶 Si(100)の TEM 像(a)コンタミ無(b)コンタミ有

こうした悪影響を避けるため、コンタミフリーな状態での観察が古くから求められてきた。

対策として例えば Ennos らは観察中に試料を 250°Cに加熱することでコンタミを抑制できると報告<sup>4)</sup>している。しかしこの方法は、試料自身が電子顕微鏡内に持ち込むコンタミには効果があるが、それ以外のコンタミ源には働きかけることができないため、電顕装置内を常に清浄に保つために、相当なケアもしくは何らかの方法が別途必要となる。また、他の方法として、試料近傍に液体窒素等で冷却したブロックや棒を挿入し試料室に漂うコンタミ源のガスを吸着して試料表面へのコンタミの発生を抑制する手法も報告<sup>5)</sup>されており、現在アンチコンタミネーションデバイス(ACD)と呼ばれる機構として市販の多くの電子顕微鏡に実装されている。しかし、ACD を用いた観察においても、しばしばコンタミは発生するため、一定の効果は認められるものの、万能ではなく限定的な効果であると考えられる。

そこで、今回我々が注目した方法は、ガス導入機構を備えた TEM(環境 TEM と呼ぶ)を用い、TEM 試料室内にガスを導入することでコンタミを抑制する手法である。この手法の利点としては、あらゆるコンタミ源に働きかけることが可能であり、しかもガスを導入する限り永久的に抑制効果を得ることができる点が挙げられる。既報告としては Heide らの 100kV TEM への種々のガス(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>,

Air 等)の導入によるコンタミ抑制効果のガス圧依存性についての報告や<sup>6)</sup>や、Toth らの SEM への H<sub>2</sub>O ガスの導入によるコンタミの抑制効果の電子線密度との関係についての報告<sup>7)</sup>、が挙げられ、これらは一定の効果を示している。しかし、これらの検討は、比較的低い加速電圧ないしは低ガス圧領域での検討のみであり、材料系の評価において求められる、より高い加速電圧での検討はまだまだ報告されていない。また近年、より実材料が働く条件に近い環境を再現して観察するために注目されている、高いガス圧領域での検討も、装置の設計上実現が難しいため、TEM においてはまだまだ報告されていない。

名古屋大学 未来材料・システム研究所 超高压電子顕微鏡施設の反応科学超高压走査透過型電子顕微鏡 (JEM-1000K RS ; 日本電子製)<sup>8)</sup>は、加速電圧を通常 1000kV の他、400kV まで下げることができ、高加速電圧条件での様々な試験が可能である。また、本顕微鏡の最大の特徴がチャンバー方式のガス導入機構を有している点である(図 2)。ガスチャンバーは試料ホルダーを覆うように挿入され、チャンバー内側のガスノズルからガスが導入される。導入されたガスは上下のオリフィスから真空ポンプで排出され、導入ガス圧を調節すること

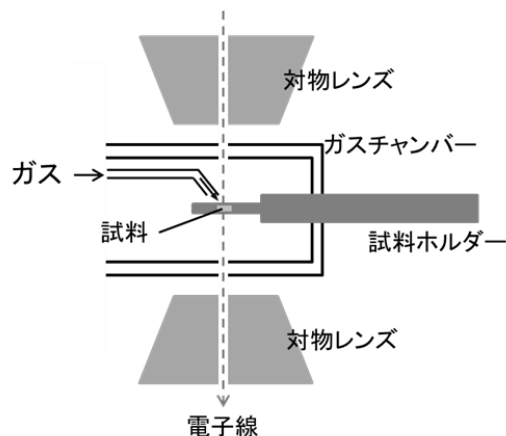


図 2. JEM-1000K RS ガス導入機構模式図

で試料近傍のガス圧を制御する、差動排気方式を用いた機構である。このガス導入機構を用いることにより、電子顕微鏡鏡筒内はチャンバー内を除き高真空を維持でき、試料近傍のガス圧は、これまでの装置では実現できないほど高く設定することができる。

そこで我々は、本装置を用い、高加速電圧領域および高ガス圧領域でのコンタミの抑制効果の検討を行った。まずは、高加速電圧においても既報告と同様にガス導入によってコンタミ抑制の効果があるのかを検討し、その効果のガス圧依存性および加速電圧依存性を評価した。また、さらに TEM 観察中のガスの性質変化について、専用の検出機構を作成し、それを用いた評価を実施した。

## 2. 実験条件

試料はコンタミを付着させた単結晶 Si もしくは市販のマイクログリッドを用いた。導入ガスは、不活性ガスであるアルゴン(Ar 6N ; 99.9999%以上)を用いた。コンタミ抑制効果は、TEM 像の動画を撮影し、コンタミ層が削れていく様子から、その除去速度を見積もり評価した。評価においては、電子線を照射しながら(=観察しながら)のガス圧変更は目標ガス圧に達する前に変化が起こる可能性があるため、それを避けるために、観察箇所を決めた後、一度電子ビームをブランキングさせてからガスを導入し目標ガス圧で安定してからブランキングを解除して撮影を開始した。コンタミ層除去効果の有無の確認は、加速電圧 1000kV、ガス圧 0.1Pa で評価した。ガス圧依存性の評価は、加速電圧 1000kV、ガス圧 0.016Pa,0.1Pa,1Pa,100Pa で実施した。加速電圧依存性の評価は、ガス圧 0.1Pa、加速電圧 600kV,800kV,1000kV で実施した。

## 3. 結果と考察

まず初めに、Ar ガス導入によるコンタミ層除去効果を確認したところ、ビームブランキング中はコンタミ層が除去されなかったが、電子線照射と同時にコンタミ層の除去が始まり、5min 後には観察領域ほぼ全域において Si 層は残存しコンタミ層のみが除去された(図 3)。よって、高加速電圧、

高ガス圧条件においても、既報の低加速電圧条件や低ガス圧条件と同じように、コンタミ除去効果があることがわかった。また、コンタミ層を EELS により分析すると、ピーク位置およびスペクトル形状よりアモルファスカーボンが主成分であった(図 4)。最低スパッタエネルギー等の詳細な検討が必要ではあるが、結晶性材料である Si とアモルファスカーボンの結合力の違いでコンタミ層のみ除去されたと現時点で考えている。

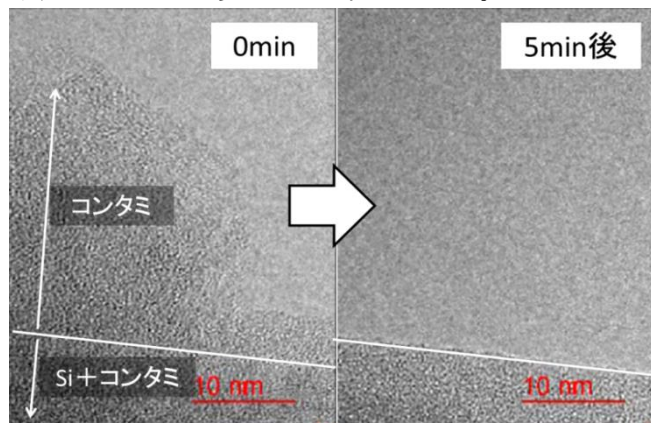


図 3. Ar ガス導入によるコンタミ除去

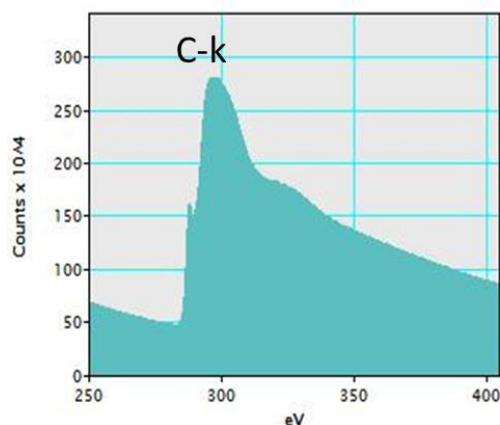


図 4. コンタミ部の EELS スペクトル

次に、コンタミ抑制効果のガス圧依存性を評価した。コンタミ除去速度と Ar ガス圧を両対数でプロットすると、ガス圧とコンタミ除去速度に高い相関が認められた(図 5)。ビームブランキング中はコンタミが除去されないことと併せて考えると、コンタミ除去にはガスの存在と電子線ビームの双方が必要であると考えられた。

次に、コンタミ抑制効果の加速電圧依存性を評価した。コンタミ除去速度と加速電圧をプロットすると、今回の測定範囲では相関が無いことがわかった(図 6)。

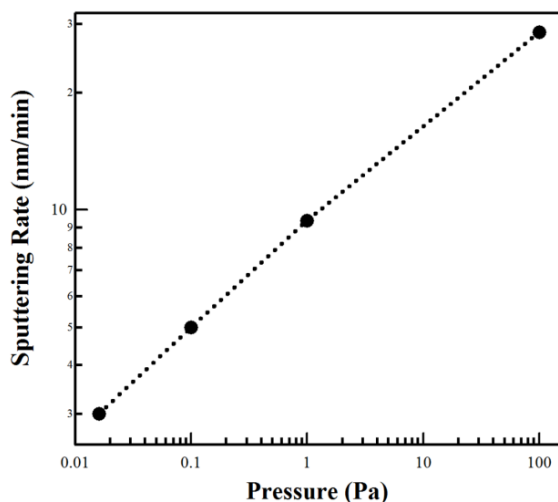


図 5. コンタミ除去速度のガス圧依存性

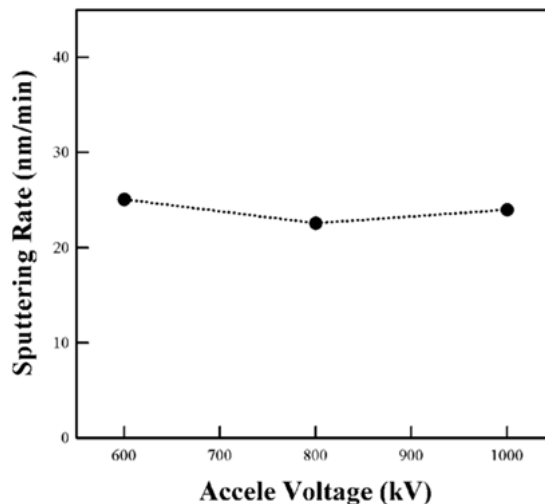


図 6. コンタミ除去速度の加速電圧依存性

上述の通り、コンタミ除去にはガスの存在と電子線照射の双方が必要であることから、TEM 内で電子線がガスの性質を変化させていると考えられた。我々はその現象がイオン化であると予想し、それを評価するため、超高圧電子顕微鏡用の電圧印可が可能なホルダーの先端に電流検出用の Cu 板を取り付け、電源をつなげることで検出装置を作成した(図 7)。本装置は、電源と Cu 板を接続しているため、Cu 板に電圧を印可することができる。図 7 右下の  $\phi 0.3\text{mm}$  の穴に電子線を通した状態で負電圧をかけると、ガスがイオン化していない場合には電流は検出されないが、イオン化している場合は  $\text{Ar}^+$  イオンが引き寄せられて衝突し電流が検出される仕組みである(図 8)。

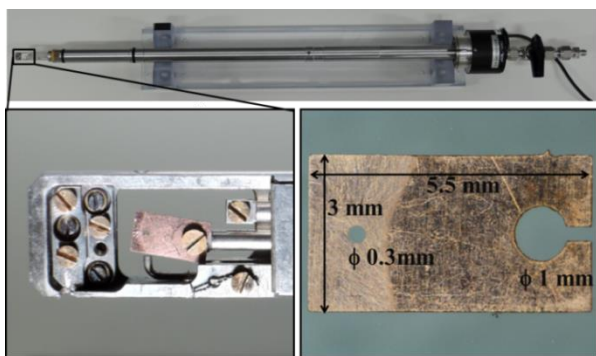


図 7. イオン電流測定装置

まず、Ar ガスがイオン化しているかを確認するために、加速電圧 1000kV、ガス圧 300Pa 条件で、検出装置に電圧を印加したところ、電流が計測されたことから、ガス存在下での TEM 観察中に  $\text{Ar}^+$  イオンが発生していることがわかった。そこで、ガス圧を変化させた際の印加電圧と電流値を測定しプロットすると、ガス圧が高いほどイオンが多く発生していることがわかった(図 9)。コンタミ除去速度のガス圧依存性の結果(図 5)と併せて考えると、詳細な検討は必要であるがイオンがコンタミ除去に影響していると我々は現時点で考えている。

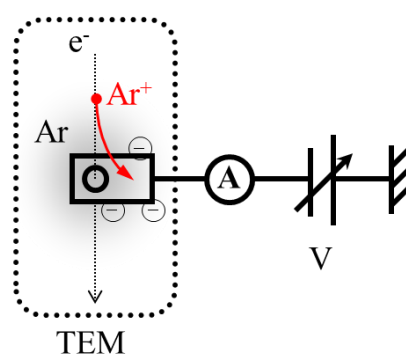


図 8. 電流検出機構概略図

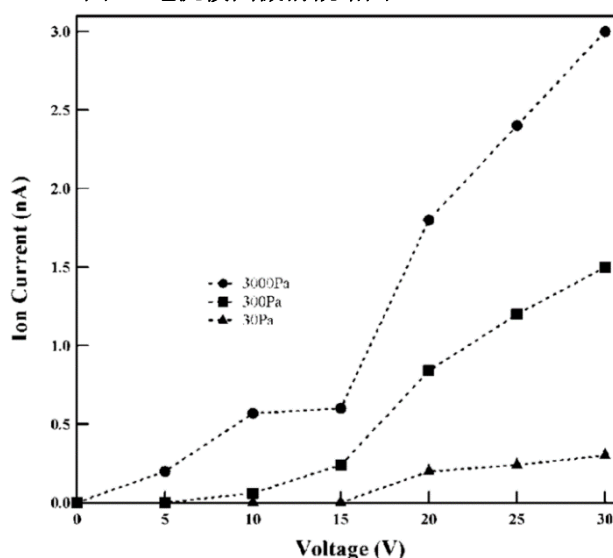


図 9. 検出電流と印加電圧およびガス圧の関係

#### 4. まとめ

高加速電圧および高ガス圧雰囲気においても TEM 試料室へのガス導入がコンタミ除去に有効であり、その挙動はガス圧と高い相関を示し、加速電圧とは 600kV 以上では相関が無いという結果を得た。さらにイオン電流検出を作成して試験を行ったところ、電子線照射下では導入した Ar ガスの一部がイオン化されていることがわかった。

#### 謝辞

本検討全般において名古屋大学 工学研究科 量子工学専攻の徳永智春助教にご指導ご助言頂きました。深く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) J.H.L. Watson *J. Appl. Phys.* **1947**, 18, 153
- 2) J.J. Hren, *Principles of Analytical Electron Microscopy* **1986** 353
- 3) 矢田慶治 *電子顕微鏡* **1981**, 16, 2
- 4) A.E. ENNOS *et al.*, *Brit. J. Appl. Phys.* **1953**, 4, 101
- 5) Komoda *et al.*, *J. Electron Microscopy.* **1960**, 9, 77
- 6) H.G. Heide, *J. Cell Biology* **1962** 13, 152
- 7) M. Toth *et al.*, *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 54309
- 8) 田中信夫ら *顕微鏡* **2011**, 46, 156