

透過電子顕微鏡内での分光測定装置



竹 田 精 治*

Optical Spectroscopy in a Transmission Electron Microscope

Key Words : Transmission Electron Microscopy, Photoluminescence, Semiconductors, Lattice Defects

1. は じ め に

電子の波動性と磁場レンズを利用して固体物質の原子構造を直接、イメージングできる電子顕微鏡はたくさんの科学計測装置のなかで重要な位置を占めている。従来、著者らのグループではこのイメージング手法を駆使して半導体の極微な格子欠陥の構造について信頼できる基礎的なデータを得ることに努めてきた。最近の半導体デバイスの高集積化に伴って、デバイス故障の原因となる極微な結晶欠陥の生成を制御することは重要な研究テーマのようで、ここでわれわれのデータもお役に立っているようである¹⁾。最近では、高感度の電子検出器、高輝度・高干渉性の電子銃、超高真空での試料観察機構、電子エネルギーフィルターなどの開発に促されて、このイメージングによる研究がさらに発展する可能性が高いことが認識され始めている。半導体結晶薄膜の内部で点欠陥が 10^2 個程度集まれば、それらを検出し原子的構造を解明できることが既に可能であるが、最新の技術によりさらに微小領域での、文字どおりナノメートル・スペースでの原子構造解析が期待できる現状となっ

ている。

一方で微小電子プローブをもちいるスペクトロスコーピー法も次第に普及してきている。これは微小領域での電子的な性質が測定できるもので、特に電子線エネルギー損失分光などは、理論的な裏付けを発展させていけば今後、重要な物性測定として普及していくことと思われる。しかしながら半導体の結晶評価ではフォトルミネッセンスなど光励起のスペクトロスコーピーが非常によく利用されている。これから点欠陥、不純物による電子構造、局在振動について知ることができる。しかし電子顕微鏡のイメージングと同一場所で同時に光励起のスペクトロスコーピーを行なう試みはいままではなかった。以上の背景から微小領域での構造観察と光物性測定データを透過電子顕微鏡内で同時に同一場所から得られる装置²⁾を独自に製作した。この装置の概要と応用例を以下に紹介したい。

2. 装 置 の 概 要

この装置でできることをまとめると以下のようになる。

- 1) 透過電子顕微鏡法による観察が光励起の分光中に可能。
- 2) フォトルミネッセンス、ラマン散乱など種々の光励起の可視分光に対応。
- 3) 励起用のレーザー光プローブを電顕試料面上で集光できる。(現状では $20\ \mu\text{m}$ 径、今後さらに微小化を検討中)
- 4) 光プローブの位置を $10\ \mu\text{m}$ 精度で電子線の照射領域と一致できる。

* Seiji TAKEDA
1953年9月21日生
昭和57年広島大学大学院理学研究科物性学専攻博士課程修了
現在、大阪大学理学部、助教授、理学博士、格子欠陥
TEL 06-850-5752
FAX 06-850-5764
E-Mail takeda@fuji.phys.wani.osaka-u.ac.jp



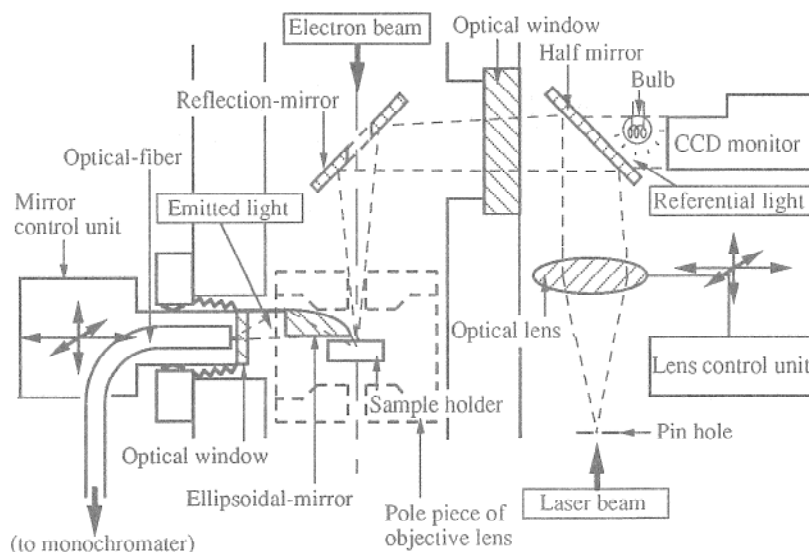


図1 透過電子顕微鏡内での分光測定装置

- 5) 任意の可視レーザー光を透過電子顕微鏡内に導入可能。
- 6) 試料からの発光を透過電子顕微鏡外へ効率よく導ける。
- 7) 20-1000 K の温度範囲で試料の電顕観察と分光が可能。

通常、一つの試料を異なる手法で測定する場合には、次々と装置を渡り歩かせて測定(*ex situ* 測定)する。実際、半導体の材料評価データとしてセットになっている電子顕微鏡データと分光データはこの方法で得られている。しかしながら微小領域で化学的、物理的性質が不均一な物質では同一場所でデータを得たい。また測定装置間を転送する間に試料が変化してしまうこともある。これは高温での現象では顕著である。さらに電子ビーム自体で積極的に物質中に変化を起こさせようとしている場合には*in-situ* 測定が絶対的に必要である。以下に装置の概略を説明する。

2.1 励起用レーザー光の透過電子顕微鏡内への導入

透過電子顕微鏡の試料は対物レンズの磁極片間の非常に狭い空間(垂直方向へは数 mm 程度)にレンズ絞りと後述の楕円ミラーとともに挿入される。そのためレーザー光の光路の設定はかなり限定される。この装置では対物レンズ上方の鏡体に窓を設け、これを通して水平にレーザー

光を導入したあと、鏡で反射させ電子線とほぼ平行に試料の真上から照射する光路を選んだ。鏡には直径 5mm の穴を開けてあり、ここを電子線が通過できるようにした(図1 参照)。レーザー光は電顕の鏡筒外においた凸レンズを通過するが、この位置をコンピューター制御することで試料面上でレーザー光を約 20 μm 径に収束させ、この収束位置を 10 μm 精度で平行移動させることができる。

2.2 電顕内試料の光学顕微鏡による観察

透過電子顕微鏡による構造観察と光励起分光を同じ微小領域で行うためには、どうしても電子線とレーザー光が照射する位置を一致させる必要がある。そのために電顕試料を光学顕微鏡によりモニターする機能が必要であった。図1のようにハーフミラーと鏡を利用して照明光を電顕内部に送り込み、試料からの反射光を CCD カメラに取り込むようにした。図2は電顕試料(銅製のメッシュ)の同じ場所を光学顕微鏡と透過電子顕微鏡により同時に同じ倍率で観察したもので、光学顕微鏡像(a)の右上の明るい丸がレーザースポットである。この位置に、電顕像(b)を見ながら電子ビームを絞りこみ、その後、電顕像を拡大していけばレーザー光の照射領域を電顕観察していることになる。ただこの方法自体の精度はあまり良くない。

他の方法はカソードルミネッセンスを利用す

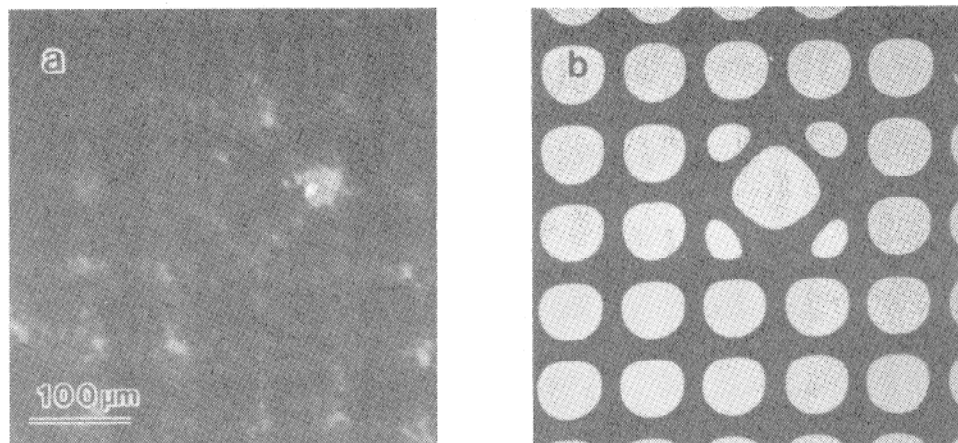


図2 電顕内試料の光学モニター像 (a) と電顕像 (b). (a) ではレーザースポット (右上) が見える.

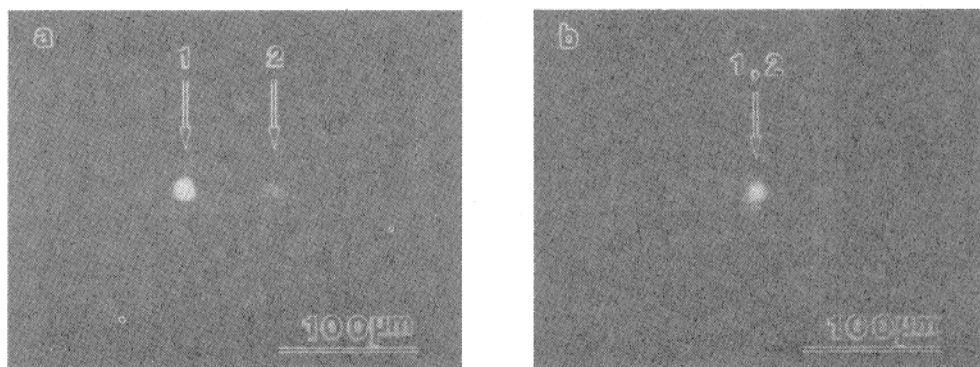


図3 レーザースポット (1) と電子ビーム (2) の試料面上で一致.

る方法である. 図3(a) は電顕試料 (ダイヤモンド薄膜) の光学顕微鏡像であるが, 2つの明るい輝点のうちの1はレーザー収束光の反射であり, 2は電子線の照射によるカソードルミネッセンスである. すなわち2には電子線が照射されているわけである. 先に述べた凸レンズの位置を微調整して2つの輝点を一致させたのが図3(b)であり, これで試料面上で電子ビームとレーザー収束光はほぼ $10\ \mu\text{m}$ 以下の位置精度で一致していることになる.

2.3 発光の透過電子顕微鏡外への導出

発光は試料上部においた楕円ミラーを用いて集光する. 楕円の2つの焦点のうち, 1つを試料面上の発光位置に正確にあわせ, 他は光ファイバーの先端に合わせる. このようにすると試料からの発光を光ファイバーを経て透過電子顕微鏡外への導出できる. 光ファイバーによる発光の取り出しは分光器の配置などの自由度が大幅に向上し便利である. 楕円ミラーの一部が電子線とレーザー光の光路を確保するために切り取っ

たることなどで発光全体の10%程度が集光できると見積もっている.

2.4 透過電子顕微鏡観察

先に述べたように試料ホルダー, レンズ絞りと楕円ミラーのすべてを挿入しなくてはならないので, 対物レンズの磁極片の間隔は極端には小さくはできない. そのためこの構成では点分解能は $0.5\ \text{nm}$ 程度に制限されてしまう. 超高分解能での観察はできないが暗視野像, 弱ビーム像法などのイメージング手法で格子欠陥の観察は可能である. 試料の電子ビームに対する傾斜角は室温観察時で $\pm 25^\circ$, 高温あるいは低温観察時には $\pm 15^\circ$ を確保している. 通常の観察には支障はない.

3. 装置の性能

この装置を使ってダイヤモンドの格子欠陥を透過電子顕微鏡法とフォトルミネッセンス, カソードルミネッセンスによって研究した例を以下に示す. 試料はCVD成長法によって得た多

結晶ダイヤモンドで多数の拡張欠陥, 点欠陥, 不純物を含んでいる. 透過電子顕微鏡法では主に拡張欠陥を観察し, フォトルミネッセンス, カソードルミネッセンスでは点欠陥や不純物を同定することが可能である.

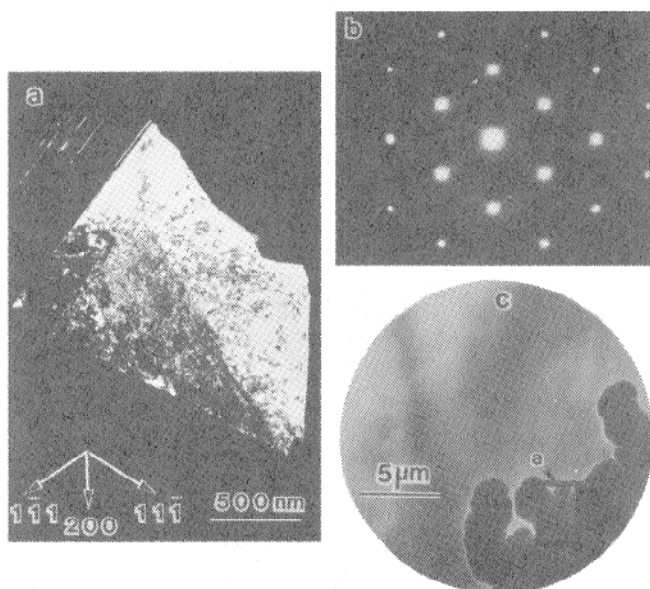


図4 ダイヤモンド薄膜の電顕像. 多数の拡張欠陥が観察される.

3.1 透過電子顕微鏡観察

図4は透過電顕観察の結果で, (a)の弱ビーム電顕像では1つの結晶粒のなかに多数の面欠陥が観察された. これらの欠陥に対応して制限視野電子回折像(b)にはBragg反射の他に強いストリークが観測される. この試料は多結晶体であり, 個々の結晶粒を順次調べていくと(a)の結晶粒のように多数の格子欠陥を含んだ粒が密集している場所と比較的, 格子欠陥の少ない粒の密集している場所が見いだされた.

3.2 分光測定

図4(c)はレーザースポットを照射した微小領域の電顕像で図4(a)にしめた結晶粒は長方形の枠内にある. この微小領域には格子欠陥を多数含んだ結晶粒が密集していた. この領域からのフォトルミネッセンス・スペクトラムを図5に示す. 励起光はアルゴンレーザー(波長514.5 nm)である. 分光器の性能が現状では不十分で限られた波長領域での測定であるが, 特徴的な2つのピークがはっきりと識別できる. これらはダイヤモンド結晶中の空格子点と不純

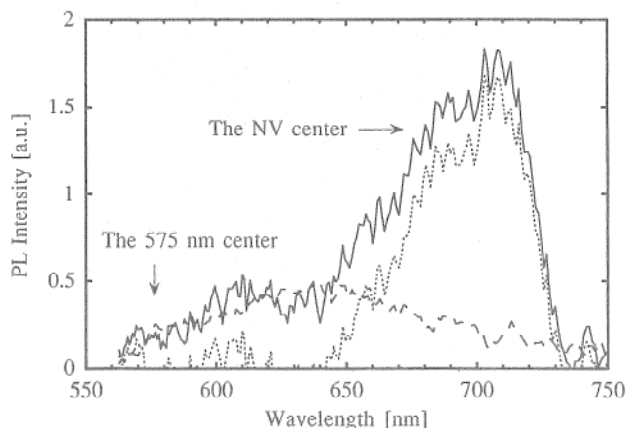


図5 微小領域からのフォトルミネッセンス・スペクトル

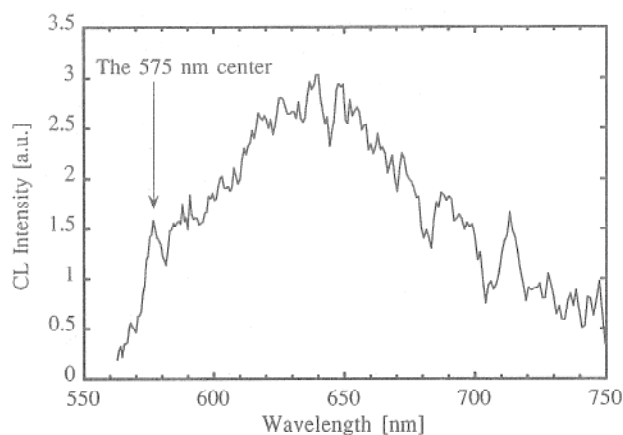


図6 微小領域からのカソードルミネッセンス・スペクトル

物である窒素原子からなる欠陥クラスターによるものと考えられている.

さらに同じ領域からのカソードルミネッセンス・スペクトラムを図6に示すが, ここではピークが1つしかみられない. これは入射電子のエネルギー(200 keV)が固体電子系の励起に必要なエネルギー(数eV)とかけ離れすぎており発光を起こす過程が, 適切なエネルギーをレーザー光によって注入できるフォトルミネッセンスに比べてかなり複雑であることに起因する. カソードルミネッセンスによる研究は従来から多いのだが, 注意が必要のようである.

これら一連の測定から電顕で見られる拡張欠陥の数密度と光測定で検出できる点欠陥クラスターのそれには相関があるようで詳しい研究が待たれるが, この装置の有用性が示唆されている.

4. お わ り に

この装置が半導体産業の「生産と技術」に少しでも有用であればと考えている。ここではダイヤモンド薄膜の測定例をみながら、この装置を用いると、

- 1) 微小領域で化学的あるいは物理的性質が不均一な物質の電子顕微鏡によるイメージングデータと光励起の分光データを同一場所で同一測定条件で得られる、ことを示した。また、
- 2) 電子ビームを照射中に物質中に誘起される格子欠陥の構造観察と光学的性質の測定ができる点でこの装置はユニークなものである。ここでは紹介できなかったが、Ⅲ-V族半導体の低温(100K以下)における点欠陥移動の開始温度の測定なども試みられている。高エネルギー電子が物質中を通過中に励起するさまざまな現象をイメージングとスペクトロスコピーの両面から測定がで

きるこの装置によって今後、新しい格子欠陥の物理を展開できる可能性があることを付記させていただきたい。

また電子顕微鏡内に光路を設ける技術が得られたので今後、光プローブの微小化とその走査によるマイクロコピーと電子ビームによるマイクロコピーの両方から、物質中の微小領域で生じる新奇な現象の探索も可能であると考えている。

ここで紹介したのは大野 裕 助手(阪大・理学部)との共同研究の成果である。

文 献

- 1) D. J. Eaglesham, P. A. Stolk, J. Y. Cheng, H. J. Gossmann, T. E. Hayens and J. M. Poate, Inst-Phys. Conf. Ser. No.146, 451-456 (1995).
- 2) Y. Ohno and S. Takeda, Rev. Sci. Instruments. 66, 4866-4869 (1995).

