

フィールド・エミッション電子銃を搭載した波長分散型 サブミクロンEPMAの開発

木村 隆, 西田憲二, 田沼繁夫, 山田浩之*

物質・材料研究機構, 分析ステーション, 〒305-0047 つくば市千現1-2-1

* 日本電子(株), 電子光学技術本部, 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2

(2003年8月12日受理, 2003年9月2日掲載決定)

電子線マイクロアナライザの空間分解能を向上させることを目的として, フィールド・エミッション電子銃を搭載した新型EPMAを開発した。電子光学系と試料室の真空排気系を分離するために中間室を設けた。電子銃は2段のイオンポンプで差動排気し, 中間室と試料室はそれぞれ単独のターボ・ポンプとロータリー・ポンプで排気する構造を採用した。また, 電子ビームの長時間安定性を考慮してFEフィラメントはショットキータイプを採用した。その結果, 空間分解能や分析に要する時間がWフィラメントの装置と比較して大幅に向上でき, EPMAによるサブミクロン分析の可能性を示すことができた。

Development of a Submicron Analysis Wavelength Dispersive (WDS) EPMA with a Thermal Field Emission (TFE) type Electron Gun

KIMURA Takashi, NISHIDA Kenji, TANUMA Shigeo, YAMADA Hiroyuki*

NIMS, Material Analysis Station, 1-2-1 Sengen Tsukuba, 305-0047

JEOL Ltd. Electron Optics Division, 3-1-2 Musashino Akishima TOKYO, 196-8558

KIMURA.Takashi@nims.go.jp

(Received: August 12, 2003; Accepted: September 2, 2003)

We developed an electron probe microanalyser which is equipped with a field emission electron gun (TFE-EPMA) with wavelength dispersive spectrometers(WDS). Evacuation system of electron Gun and sample chamber are divided by an intermediate vacuum chamber. The intermediate and sample chamber are evacuated by turbo molecular pump and rotary pump respectively. In addition, long term stability of electron beam current was achieved by employing schottky type filed emission electron gun. As a result, it enables a much smaller probe diameter and short measurement times than a conventional W-hairpin gun, sub-micrometer area analysis can be possible.

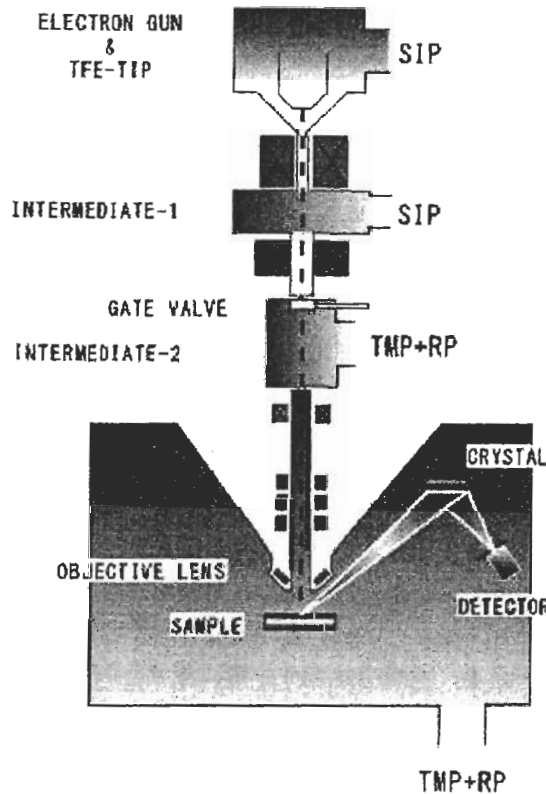


Fig.1 Schematic diagram of evacuation system of the new TFE-EPMA.

Evacuation system of electron gun and sample chamber are divided by an intermediate-2 vacuum chamber.

1.はじめに

波長分散型電子線マイクロアナライザ (WDS-EPMA, Wavelength Dispersive Spectrometer - Electron Probe Micro Analyzer) の空間分解能 (分析領域) は、数ミクロンメートル程度といわれている [1-5]。その理由は、試料に照射した電子が試料内部で散乱を繰り返しながら拡散し広がることや、試料内部で発生した X 線がさらに他の元素を励起 (蛍光励起) することなどが考えられる。このことは、電子ビームをどんなに細く絞ってもバルク試料を分析する限り、分析領域をミクロンメートル以下にできないとする考え方の根拠になってきた。一方、最近の材料開発分野では、サブミクロンサイズの結晶粒や析出物をはじめとして、接合境界や表面層に生成したサブミクロンサイズの化合物の同定など、より微細な領域の分析が要求されるようになってきている。

EPMA によるサブミクロン分析の可能性について検討した結果、低加速電圧でもビーム径が広がらずに十分な輝度を持つショットキータイプ (Schottky type) のフィールド・エミッション (FE, Field Emission) 電子銃を搭載した TFE (Thermal Field Emission)-EPMA の実用化に成功した。本報告では、EPMA によるサブミクロン分析の可能性について報告する。

2.実験装置

EPMA は大きな試料 (100mm x 100mm) が移動できる広い試料室や、複雑な移動機構を備えた X 線分光

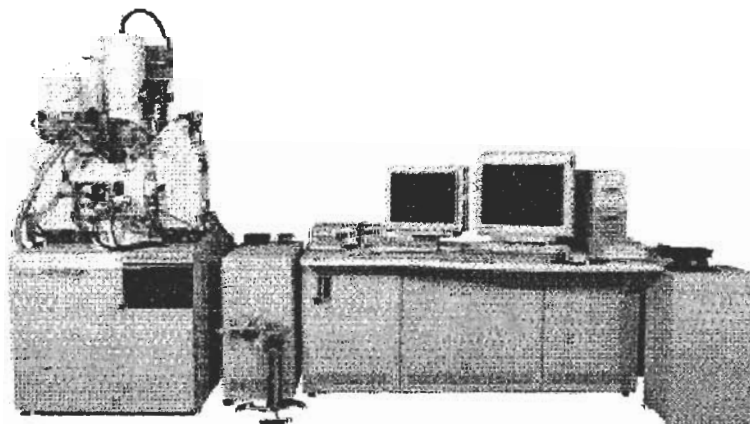


Fig.2 Overview of the new TFE-EPMA

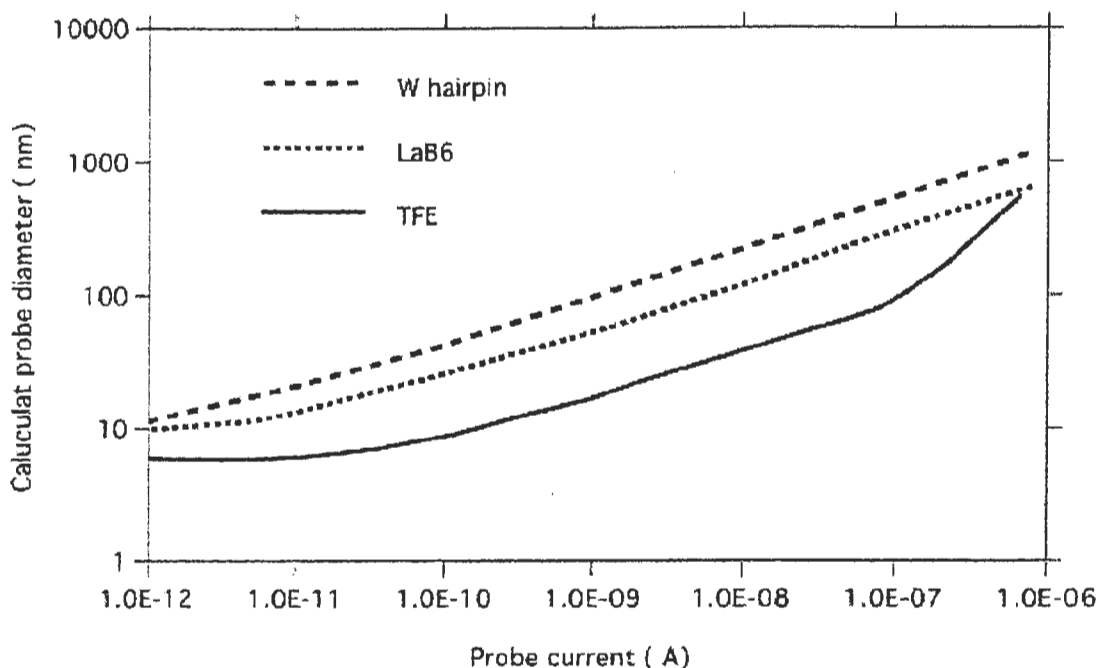


Fig.3 Relationship between probe diameter dp (nm) and probe current ip (A) Probe diameter was calculated at 10kV by W-hairpin and Schottky field emission(TFE) sources.

器を複数台搭載するため排気容積が大きく、動作真空度は約 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa 程度となっている。FE 電子銃を搭載するには電子銃の真空度を約 10^{-5} Pa 程度まで向上させる必要がある。電子銃の高真空化はイオンポンプの差動排気によって達成できるが、EPMA ではガス・フロー型 X 線検出器に使用されるアルゴンとメタン ($\text{Ar}+\text{CH}_4$) の混合ガスが、検出器の窓を通してわずかに漏れだすためイオンポンプの動作を不安定にし、結果として電子銃の動作が不安定になってしまう。そこで、試料室と電子銃の間に中間室を設け電子銃、中間室および試料室 (X 線分光器は試料室を通して排気される) を、それぞれ単独で排気できる構造を採用した。その模式図を Fig.1 に、装置の全体像を Fig.2 に示す。特に、中間室-2 を単独のターボ分子ポンプとロータリー・ポンプで排気する構造を採用したことで、試料の脱ガスやガス・フロー検出器のガスによる電子銃の真空度低下を完全に抑止することができた。この効果は、アンチ・コンタミネーションとして LNT (Liquid Nitrogen Trap) フィンよりも効果の大きい O_2 (酸素) ジェットの安定した動作も確保できるようになり、長時間にわたるコンタミフリーの分析を実現した [6]。

また、ビーム電流の安定度を考慮して FE 電子銃にはショットキータイプ (TFE) を採用した [4]。

3. 性能評価

3-1. SEM 像の分解能

ビーム電流とビーム径の関係をシミュレーションした結果を Fig.3 に示す。W-hairpin フィラメントと LaB_6 フィラメントではビーム電流が増加するに従ってビーム径は単調に増加するが、TFE 電子銃では 100nA を越えるとビーム径の増加率が大きくなる傾向を示す。 LaB_6 フィラメントの性能は W-hairpin フィラメントと同様の傾向を示すことから、本報告では W-hairpin フィラメントと TFE 電子銃について性能比較を行っている (LaB_6 フィラメントはあとがき参照)。

SEM 像の観察結果を Fig.4 に示す。加速電圧は 10kV でラテックスを観察している。ビーム電流を 10nA (a,c) から 100nA (b,d) に増加させると、W-hairpin では輪郭が滲んでしまうが TFE 電子銃では微小なラテックスの存在やその輪郭が明瞭に観察できる。このことは、TFE 電子銃では W-hairpin よりも 10 倍以上のビーム電流を確保しても、空間分解能は W-hairpin よりも高いことになり、分析時間の大幅な短縮が可能となっている。また、従来の EPMA 分析では必要な操作として行われる SEM 像の観察と X 線分析におけるビーム電流の大幅な変更が TFE-EPMA では必要な

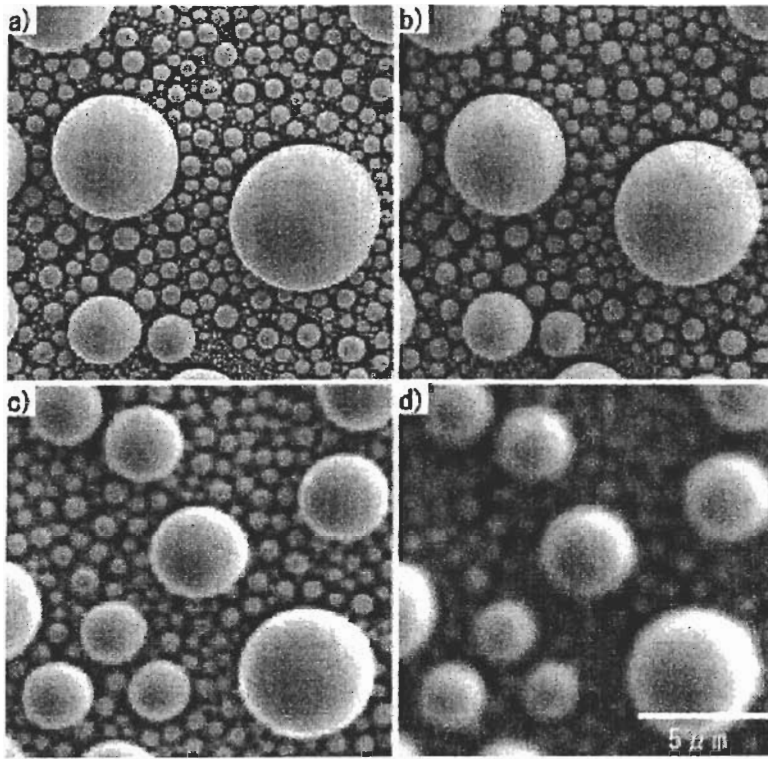


Fig.4 Comparison between SEM images of latex on Silicon obtained by TFE gun(a,b) and by W hairpin gun(c,d). The accelerating voltage is 10kV and the beam current is 10nA(a,c) and 100nA(b,d) respectively.

く、X線分析に必要なビーム電流を保持したまま組織を観察し、そのままの状態で行なう分析をスタートすることができ、機器操作の煩わしさが軽減されている。

3-2. ビーム電流と分析領域

ビーム電流と分析領域(サイズ)の関係をFig.5に示す。評価には純鉄の上にCu,Ni,Cu,Niの順に電気メッキした試料を用いた。メッキ厚さはそれぞれ20,40,20,50ミクロンメートルである。最表面のNiめっきは研磨時のダレを防ぐ目的で行っている。NiとCuの境界を線分析してCuK α 強度の立ち上がりを測定し、その2 σ (84~16%)を分析サイズと定義している。TFE電子銃の分析サイズはビーム電流が100nAを越えると急激に大きくなるが、50nA以下における分析サイズの電流依存性は小さい。10kV-100nAにおけるCuの分析サイズはW-hairpinで約0.94 μ mでTFE電子銃では約0.45 μ mとなっているが、SEM像で比較するとFig.4のb)とd)のように大きく異なっている。

加速電圧と電子レンジ、X線発生深さ

(X-ray production range) および分析サイズの関係をFig.6に示す。マトリックスはCuである。Kanaya-Okayama[7]によると電子が進入する最大深さを電子レンジ(R)として(1)式で与えている。

$$R = \frac{0.0276AE_0^{1.67}}{Z^{0.89}\rho} \quad (1)$$

ここで、 R の単位は μ mで、 A は原子量、 E_0 は加速電圧keV、 Z は原子番号および ρ はターゲットの密度でg/cm 3 である。一方、Castaing[8]は特性X線が発生する最大深さ(X-ray production range)を Z_m として(2)式で表している。

$$Z_m = \frac{0.033(E_0^{1.7} - E_c^{1.7})A}{\rho Z} \quad (2)$$

ここで Z_m の単位は μ mで、 E_c は注目している元素の臨界励起電圧で単位はkeVである。当然のことながら Z_m は R よりも小さくなっている。モンテカルロ・シミュレーション[9]はCuとNiの境界を仮定し、サイズが無限小の電子ビームが境界を横切った時のCuK α 強度の変化を計算し、その立ち上がりの2 σ を分析サイズとした。W-

hairpinとTFE電子銃はビーム電流が2nAの実測データである。Castaingによると分析領域の横方向のサイズはビーム径とX線発生深さの合計と定義している。加速電圧が10kVの Z_m とTFE電子銃の実測値はほぼ一致するが、それより高加速電圧では Z_m が急激に大きくなっている。一方、モンテカルロ・シミュレーションと実測値を比較すると、CuK α のX線発生領域(分析サイズ)はFig.6に示すように、10kVではそれぞれ26nmと90nmとなり、その差は約64nmとなっている。20kVではその差が約2.3nmと小さくなっている。この2.3nmはビームサイズを考慮しても小さすぎると考えられる。10kVに比較して20kVのシミュレーション結果と実測値の差が小さくなる理由として、電子光学系が高加速電圧側で最適になるように設計されているためと考えられる。より低加速電圧で高分解能を達成するには、電子光学系の設計を低加速電圧用に変更する必要があるものと思われる。

4. 実試料の分析例

4-1 鉛フリーハンダの分析

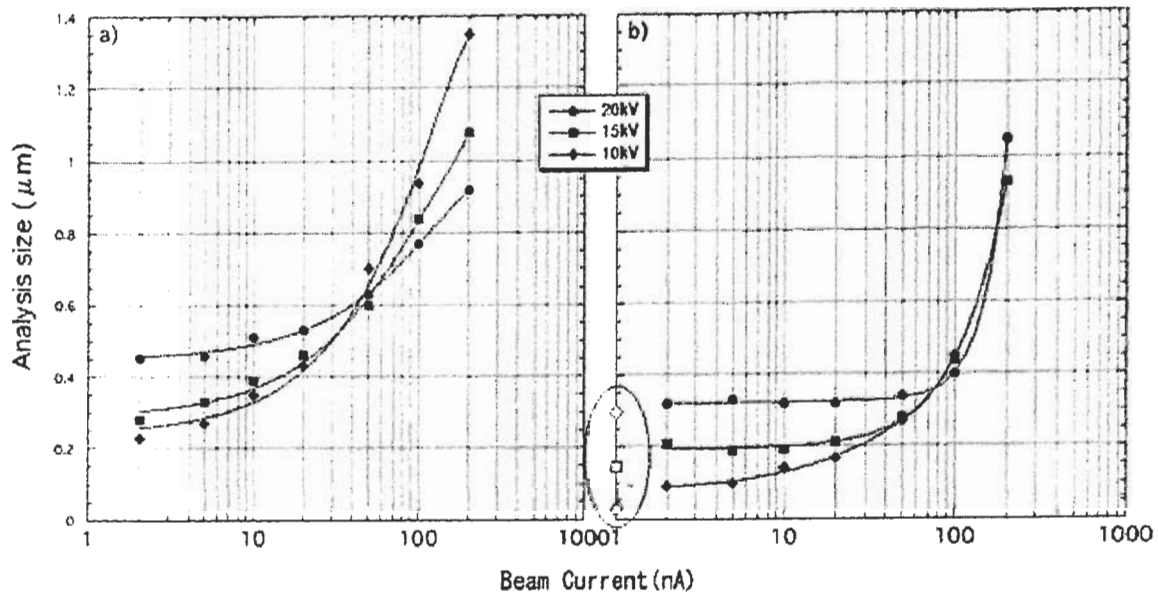


Fig. 5 Relationship between analysis size (μm) and beam current (nA).

(a) W hairpin electron gun, (b) TFE electron gun.

The open circle indicates the result of Monte Carlo simulation.

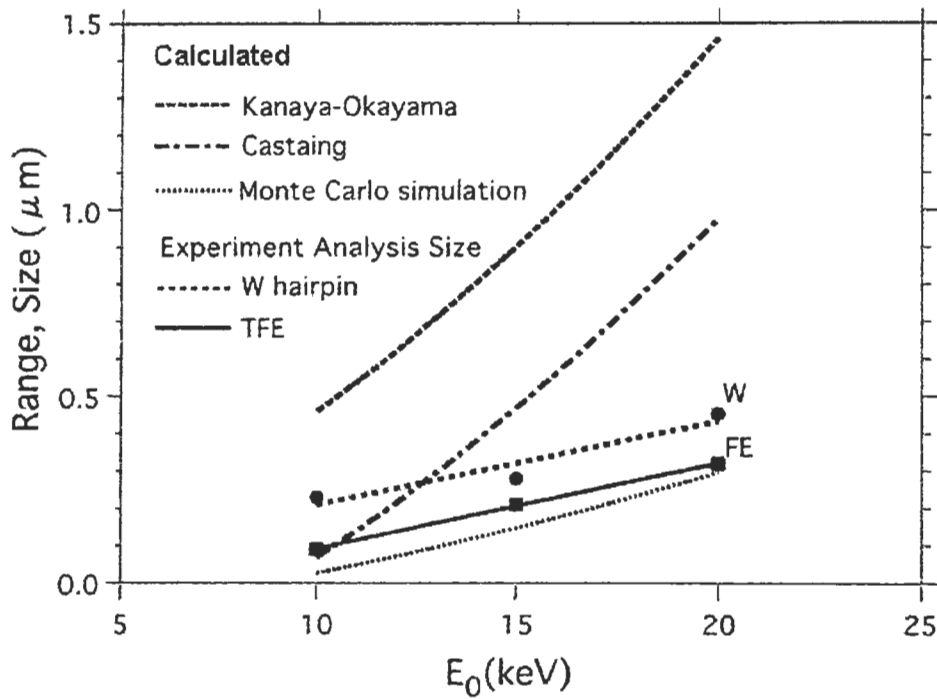


Fig.6 Relationship between range, size (μm) and beam energy (keV). Measurement results obtained by W-hairpin and TFE gun at 2nA were compared with Kanaya-Okayama[7] electron range and calculated X-Ray production range.

X-ray production range for Cu was calculated by Castaing method[8] and Monte Carlo method[9].

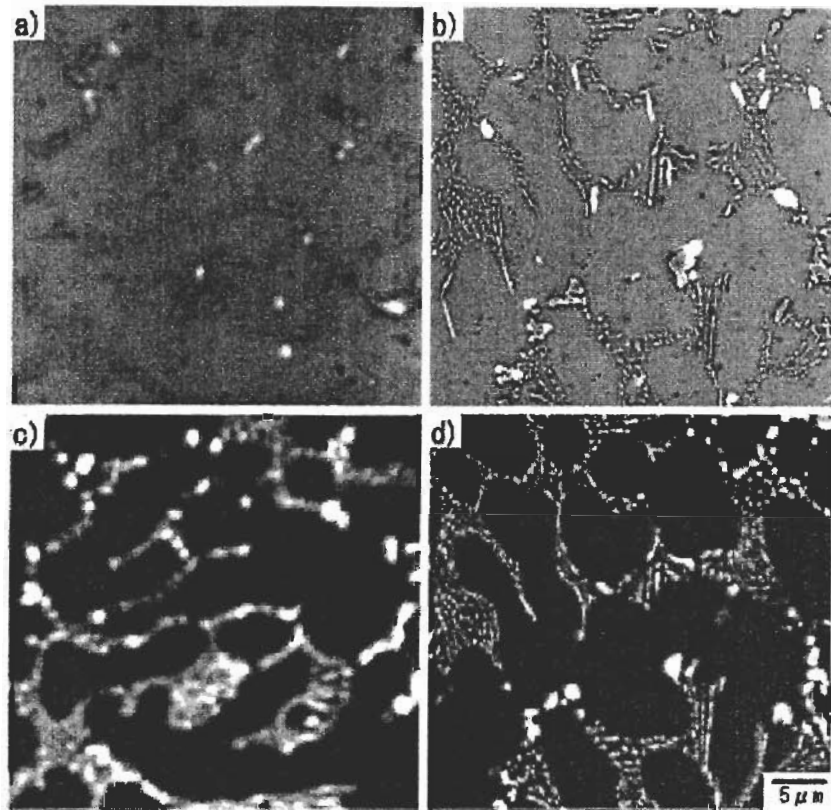


Fig.7 Comparison between backscattered electron images(a,b) and Ag-L α images(c,d) of Pb free solder(Sn-3Ag-0.5Cu) obtained by TFE-gun(b,d) and by W-hairpin gun(a,c). The accelerating voltage is 15kV and the beam current is 50nA respectively.

鉛フリーハンダ (Sn-3Ag-0.5Cu(mass%)) を観察した結果を Fig.7 に示す。分析条件は 15kV-50nA で、1 点あたりの計数時間は 50msec/pixel である。W-hairpin 電子銃を用いた装置では Ag の分布がネットワーク状に観察されるが、TFE-EPMA では微細な粒状になって分布する様子が明瞭に観察される。しかも、それら Ag 粒子 (ϵ -Ag₃Sn) 間の Ag の X 線強度は Sn マトリックスよりも高くなっている。このことは、入射電子の散乱や拡散による AgL α 特性 X 線のにじみや Ag 粒子が深さ方向に分布する効果も考慮する必要があるが、Ag 粒子の間に極微細な Ag 粒子が存在する可能性も検討する必要がある、さらに高分解能観察が必要となる。

4.2 Ni シリサイドの分析

Cu マトリックス中に存在する微細な Ni シリサイドを観察した例を Fig.8 と Fig.9 に示す。Fig.8 の反射電子線像に観察されるサブミクロンサイズの析出物が Ni シリサイドである。Fig.9 の X 線面分析の分析条件は上段が 15kV-40nA で計数時間は 10msec/pixel

で、下段のデータは 10kV-30nA で計数時間は 40msec/pixel である。加速電圧 10kV では Fig.9(e) の Ni の X 線像で矢印で示したように 100nm 以下の析出物が単粒子として分離できている様子が観察される。また、(h) の矢印で示した粒子からは酸素が検出されていないことと Si 濃度がわずかに上昇する傾向がある。このことから Cu 中の Ni シリサイドには析出の状態が異なる粒子の存在が考えられる。

5.まとめ

フィールド・エミッション電子銃を搭載した EPMA の開発に成功した。今回開発した TFE-EPMA では、X 線分析に必要なビーム電流のまま、高分解能の組織観察が同時に行えるようになり、分析のスループットが向上している。さらに、低加速電圧でも空間分解能を維持した上でビーム電流が確保できることから、低エネルギー X 線が安定かつ高感度で得られることが分かった。今後の課題として、低加速電圧分析を積極的に活用することによって、他の表面分析装置の XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) や AES (Auger

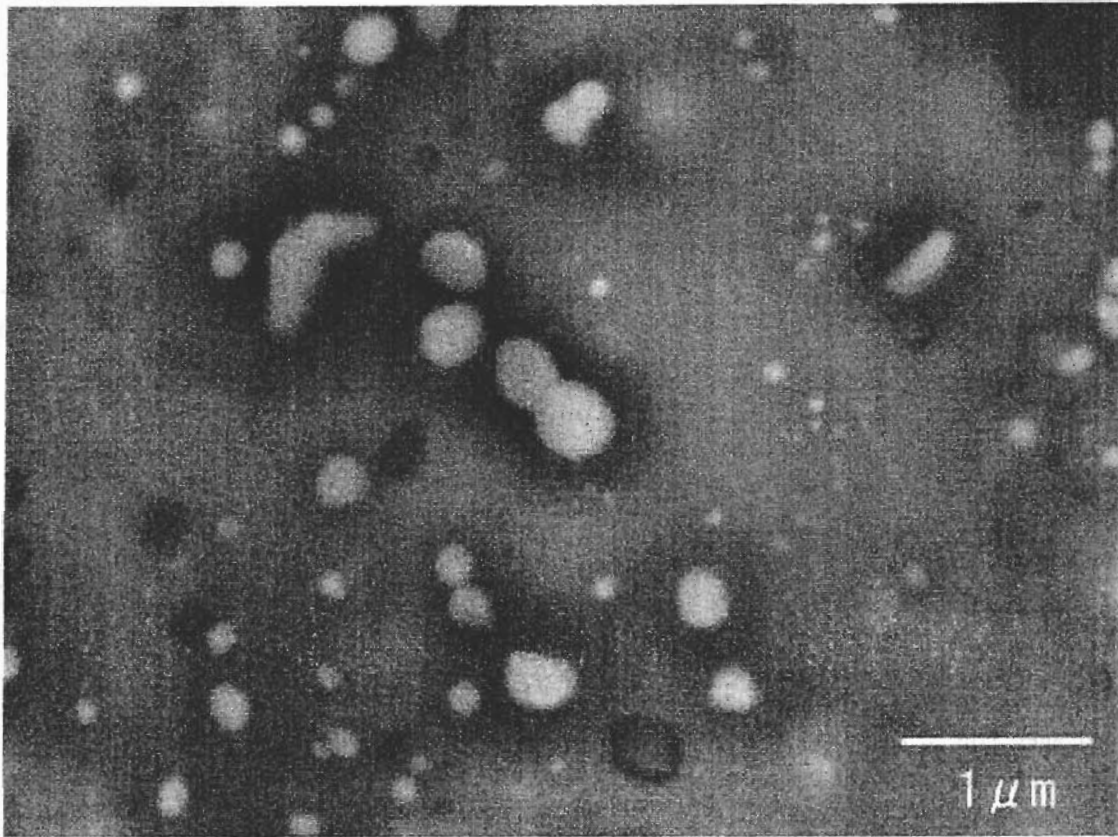


Fig.8 Backscattered electron image of Ni-Si precipitates on a Cu matrix.
Accelerating voltage is 20kV and beam current is 5nA.

Electron Spectroscopy) が不得手とする表面近傍 (10-100nm) の定量分析の精度を向上させることや、微小領域における状態分析やEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) による構造解析などの可能性が期待でき、新たな分析技術の発展に寄与できるものと確信する。

6.あとなぎ

LaB₆フィラメントを搭載したEPMAはW-hairpinよりも小さなビーム径が得られる装置として、すでに10数年前から実用化されている。ビームのソースサイズを比較すると、W-hairpinでは30~100 μm, LaB₆電子銃では5~50 μmとなり、さらにTFE(Schottky type)電子銃では15~30nmを達成している。しかも、輝度はそれぞれ10⁵A/cm²sr, 10⁶A/cm²srおよび10⁸A/cm²srとなっている[4]。LaB₆電子銃のビーム径はW-hairpinよりも小さくなるものの、TFE電子銃ほど大幅な改善は望めない。しかし、大ビーム電流(~10⁻⁶A)で分析をする場合には、他の電子銃よりも性能がよいことはシミュレーション結果 (Fig.3) から推察でき

る。LaB₆電子銃は10⁻⁵Pa以上の真空度を確保すれば動作するが、残留する水分や酸素によってエミッターが消耗するため、より良い真空度と真空の質が必要条件になっている。しかし、現状のLaB₆-EPMAでは差動排気が1段で構成されている装置がほとんどのため、電子銃部の真空度が試料室やX線分光器によって左右され、ビーム電流が安定するまでの所要時間がW-hairpinよりも長くなっている。もし、LaB₆電子銃の真空排気系に今回開発したTFE電子銃と同様の中間室を構成として加えるならば、より短時間で安定した動作状態が得られ、しかも大電流(~10⁻⁶A)でW-hairpinよりも小ビーム径が可能となり、微小領域における微量元素の分析に威力を発揮できると思われる。また、LaB₆フィラメントの寿命はW-hairpinと比較すると5~10倍以上長いことから再現性の良い分析が可能になると思われる。

7.文献

- [1] 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静男, X線マイクロアナライザ, 日刊工業新聞社, (1972)

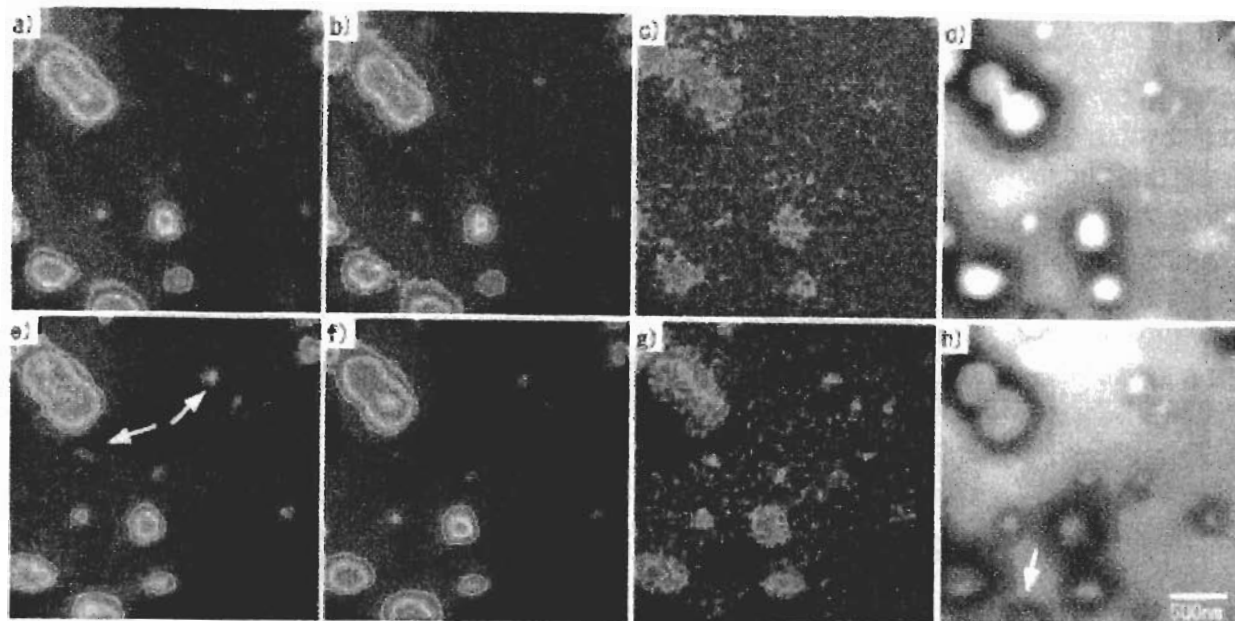


Fig.9 X-ray image shows Ni-Silicide in Cu matrix.

Each images show Ni-K α (a,e), Si-K α (b,f), O-K α (c,g) and backscattered image(d,h) respectively.

The condition of upper section images(a-e) is at 15kV-40nA 10msec/pixel and that of lower section images(e-h) is at 10kV-30nA 40msec/pixel.

- [2] 副島啓義、電子線マイクロアナリシス、日刊工業新聞社、(1987)
- [3] 日本表面科学会、電子プローブ・マイクロアナライザー、丸善株式会社(1998)
- [4] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Roming, Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Second Edition, PRENUM PRESS(1992)
- [5] 木ノ内嗣郎「電子プローブ・マイクロアナライザー」技術書院(2001)
- [6] Bastin, G. F., and H. J. M. Heijligers, *Quantitative Electron probe Microanalysis of Carbon in Binary Carbides*, Internal Report, University of Technology Eindhoven., (1990), pp. 1-22.
- [7] K.KANAYA and S. OKAYAMA : *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 5, 43 (1972).
- [8] R. Castaing, *Advance in Electronics and Electron Physics*, Academic Press, 13(1960) pp. 317-386.
- [9] David Joy, *Scanning Microsc.*, 5, 329 (1991).

編集部が付加した質疑応答(参考資料)

[査読者]

EPMAの電子銃としてはW-hairpinが主流と思われ
ますがLaB₆も使われますので、性能評価に関する議
論にLaB₆を追加して下さい。

[著者]

LaB₆-filamentを搭載した装置が機構にないため、
すべての実験ができていません。詳細はあと書きとし
て加えました。

[査読者]

“ビームサイズや分析領域の定義を一元的に考慮して
いないことに起因すると考えられる。”とありますが、
“一元的に考慮する”の意味が抽象的で良く分かりま
せん。もう少し具体的に書いてください。

[著者]

空間分解能の測定方法について共通の基準は存在し
ていません。本来ならば共通の定義のもとで分解能を
議論すべきと思います。現在ISOのTC201でその定
義が議論されています。今回はTC201で議論されてい

るようにX線信号変化量の 2σ の範囲を分解能としたわけですが、これがシミュレーション結果とどのような関係にあるのか明確ではありません。

文章を以下のように書き直しました。

「10kVに比較して20kVのシミュレーション結果と実測値の差が小さくなる理由として、電子光学系の設計が高加速電圧側で最適になるようになっていることが一因と考えられる。」

[査読者]

(レンズ系の収差について)

・通常の電磁レンズを用いた電子光学系では、ステイグメータの利用によって実用上補正できる非点収差に比べ、色収差と球面収差の寄与が大きいとされていると思います。色収差と球面収差と同列に非点収差を取り上げている理由はなぜですか？もし取り上げるなら、その理由を説明してください。また、その際、言葉の統一を図る意味で、“非点収差係数”ではなく“非点収差”を使うか、すべて“係数”を使うかどちらかにしてください。

・“電子ビームの開き角で決定される部分を除くと”とありますが、球面収差は電子ビームの開き角に依存しており、レンズ設計を考える上で開き角と収差とを独立に考えることはできないと思います。文章の再考をお願いします。

[著者]

通常のEPMA分析では加速電圧と対物絞りのみ選定することが可能です(ビーム電流は要求する分析精度によって決定される)。加速電圧とビーム電流を設定すると、最小ビーム径はレンズの性能によって決定されてしまいます。つまり、通常のEPMA分析で使用される加速電圧、とくに低加速電圧で最適値になる電子光学系の設計が重要です。

また、非点収差についてTFE-EPMAでは分析(観察)位置を移動するだけで非点収差が大きく変わります。これはW-hairpinでは目立たない現象でした。つまり、分解能が向上したことによって非点収差が目立つのか、大型の試料ホルダーを移動することで試料近傍の電場や磁場が変化して現れているのか明確ではありません。しかし、このような現象を避けるためにも非点収差の少ないレンズ系が望まれます。

しかし、この論文はレンズ設計を主眼としていませんし、レンズ定数に特に手を加えたものではないことから、文章を以下のように書き直しました。

「より低加速電圧で高分解能を達成するには電子光学系の設計を低加速電圧用に変更する必要があるものと

思われる。」

[査読者]

(Agの強度分布に関して)

・“Ag粒子”とされていますが、純Agのことですか、それともAg-Sn合金ですか？平衡状態図から見ると、この組成では ϵ -AgSn相が安定と思われます。

・共晶組織中のSnマトリックスにおけるAg強度が高い理由として、Ag粒子の深さ方向分布や微細粒の存在による可能性が示唆されています。一方で、共晶組織中のSnマトリックスの反射電子の強度がSn相のそれとほとんど同じ様に見えますが、これはどのように考えますか？

[著者]

Ag粒子は ϵ -Ag₃Snです。本文中に書き加えました。反射電子の強度に変化がない領域でAgL線強度が変化する理由として、ご指摘の通り電子の散乱や拡散の影響を考慮する必要があります。しかし、この共晶領域からはハンダに0.5mass%添加したCuや配線材料から拡散してくるNiが検出されます。材料特性としてはそれら微量元素も考慮する必要がありますが、本論文は材料の特性を議論することが目的ではないため言及していません。

[査読者]

(Cu中のNiシリサイド)

・析出物ごとで検出された酸素の量は、化学状態を議論する程度のもので、すなわち、酸化物レベルですかあるいは固溶レベルですか？後者ならこれら析出物の状態が異なることを強調する必要があるものですか？前者なら、言葉の問題となりますが、酸素の少ないものはシリサイドとして表記し、酸素の多いものはシリサイドではなくシリケートあるいは酸化物と表記すべきだと思います。

[著者]

Niシリサイドから検出される酸素の信号強度から酸化物にはなっていません。酸素が検出されるシリサイドはSi濃度がわずかに多く検出されます。析出形態としてはNi₂Si+SiもしくはNi₂Si+SiO_xの可能性が考えられますが現状では不明です。低加速電圧による状態分析の可能性も考えて検討する価値があるものと思われれます。