

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-269983

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 J 37/256

H 0 1 J 37/256

G 0 1 N 23/225

G 0 1 N 23/225

H 0 1 J 37/28

H 0 1 J 37/28

Z

49/40

49/40

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-70044

(22) 出願日 平成9年(1997)3月24日

(71) 出願人 592032636

学校法人トヨタ学園

愛知県名古屋市天白区久方2丁目12番地1

(72) 発明者 上田 一之

愛知県名古屋市天白区久方二丁目12-1

豊田工業大学内

(72) 発明者 石川 憲一

愛知県名古屋市天白区久方二丁目12-1

豊田工業大学内

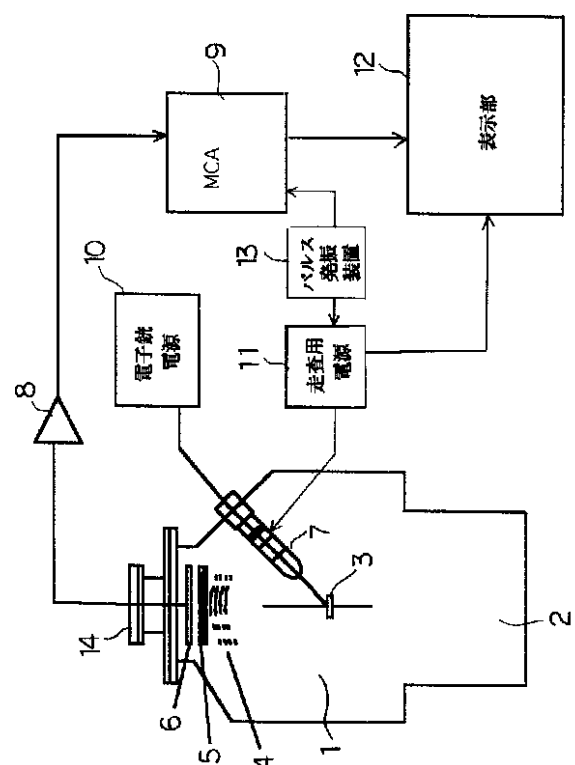
(74) 代理人 弁理士 菅井 英雄 (外7名)

(54) 【発明の名称】 走査プロトン顕微鏡

(57) 【要約】

【課題】 試料表面のプロトンを感度よく、高分解能で検出でき、プロトンの分布を二次元画像化することが可能な走査プロトン顕微鏡を提供する。

【解決手段】 グリッド4、MCP5、スクリーン6は飛行時間型質量分析器(TOF-MS)を構成している。分析室1の内部は排気系2により $10^{-8} \sim 10^{-9}$ Pa程度の超高真空となされる。電子銃7は、試料3の表面からプロトンを効率よく脱離できる300~800 eV程度の低エネルギーで、1 nA程度の大電流が得られ、且つ700 nm程度の小さいビーム径の電子ビームを照射できるように構成されている。MCA9は、スクリーン6から得られたスペクトルに基づいてプロトンの検出を行い、表示部12は各箇所検出されたプロトン強度から試料3上のプロトン分布を二次元画像化して表示する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】真空度が少なくとも 10^{-8} Pa以上の超高真空を達成する排気手段と、

少なくとも試料表面のプロトンを効率よく脱離できる所定の低エネルギーで所定の電流、所定のビーム径を有する電子ビームを間欠的に試料に照射し、且つ試料の所定範囲を走査する電子ビーム照射手段と、
試料から放出されたイオンの質量を分析する質量分析手段とを備えることを特徴とする走査プロトン顕微鏡。

【請求項2】前記質量分析手段は飛行時間型質量分析装置であることを特徴とする請求項1記載の走査プロトン顕微鏡。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プロトンを検出する走査プロトン顕微鏡に係り、特にプロトンを高感度、高分解能で検出できる走査プロトン顕微鏡に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】水素は金属の脆性、あるいは半導体の不純物の原因となるものとして知られている。そこで、試料表面上の水素をプロトンとして検出し、試料表面上のプロトンの分布を二次元画像化できることが望まれている。

【0003】ところで、プロトンを検出するための方法としては、二次イオン分析法を用いる方法と、電子励起イオン脱離法を用いる方法が知られている。

【0004】二次イオン分析法を用いる方法は、試料にイオンビームを照射し、試料から放出されるイオンを質量分析する方法であり、電子励起イオン脱離法を用いる方法は、試料に電子ビームを照射し、試料から放出されるイオンを質量分析する方法である。

【0005】しかし、何れの方法によっても試料表面上のプロトンを良好に検出することは非常に困難であった。即ち、二次イオン分析法によりイオン分析を行う装置は、真空度が $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Pa程度であり、分析室内部の残留ガスの中に非常に多くのプロトンが存在するので、例えばプロトンを検出できたとしても、そのプロトンは試料表面上のプロトンではない可能性が非常に高いものである。このことは、スペクトルのバックグラウンドのプロトンのレベルが非常に高くなることを意味しており、望ましいものでないことは明らかである。

【0006】勿論、真空度を高くすれば試料表面上のプロトンを検出できる可能性は高くなるが、試料に照射するイオンビームを収束して小さなビーム径とすることは非常に難しいので、分解能は非常に悪いものである。実際、イオンビームのビーム径は通常 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度と非常に大きいものである。

【0007】このように、二次イオン分析法を用いた方法では微小領域のイオン分析を行うことが非常に難しいのである。また、イオンビームのエネルギーが高い場合

には試料の表面を破壊してしまうこともある。

【0008】これに対して、電子励起イオン脱離法を用いる方法では、電子ビームを用いるので、試料に照射するときのビーム径を小さくして面走査を行うことは可能であるが、プロトンを試料表面から効率よく脱離させるために必要な $300 \sim 800 \text{ eV}$ 程度の低エネルギーで大きな電流を得ることが困難であったので、感度が非常に悪く実用に供することはできないものであった。ビーム電流を大きくすれば感度を向上させることはできるが、ビーム電流を大きくするとビーム径が大きくなってしまいうので、分解能が悪くなり、微小領域のプロトンの分析を行うことが難しくなってしまう。

【0009】微小領域の水素を高感度、高分解能で分析を行うためには、まず、 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ Pa程度の超高真空を達成する必要がある。これによってスペクトルのバックグラウンドのプロトンレベルを小さくすることができる。そして更に、電子ビーム照射系としては、 $300 \sim 800 \text{ eV}$ 程度の低エネルギーで、数nA程度の大きな電流がとれ、しかもビーム径は大きくても 700 nm 程度にできる性能が要求される。このような条件が全て満足されると、微小領域の水素を感度よく、高い分解能で分析することが可能となり、更に電子ビームを走査させることによって、水素の分布を二次元画像化することも可能となる。

【0010】しかし、上述したように、従来の分析法では水素を感度よく、高い分解能で分析することは非常に困難なものであった。

【0011】本発明は、上記の課題を解決するものであって、微小領域の水素を感度よく、高い分解能で分析でき、水素の分布を二次元画像化することが可能な走査プロトン顕微鏡を提供することを目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の走査プロトン顕微鏡は、真空度が少なくとも 10^{-8} Pa以上の超高真空を達成する排気手段と、少なくとも試料表面のプロトンを効率よく脱離できる所定の低エネルギーで所定の電流、所定のビーム径を有する電子ビームを間欠的に試料に照射し、且つ試料の所定範囲を走査する電子ビーム照射手段と、試料から放出されたイオンの質量を分析する質量分析手段とを備えることを特徴とする。ここで、質量分析手段としては飛行時間型質量分析装置を用いるのがよい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しつつ実施の形態について説明する。図1は本発明に係る走査プロトン顕微鏡の一実施形態を示す図であり、図中、1は分析室、2は排気系、3は試料、4はグリッド、5はマルチチャンネルプレート（以下、MCPと称す）、6はスクリーン、7は電子銃、8はパルスアンプ、9はマルチチャンネルアナライザ（以下、MCAと称す）、10は電

子銃電源、11は走査用電源、12は表示部、13はパルス発振装置、14はパターン観察窓を示す。

【0014】分析室1には、試料3、グリッド4、MCP5、スクリーン6が収納されている。試料3、グリッド4、MCP5、スクリーン6にはそれぞれ所定の電圧が印加されている。

【0015】グリッド4は3枚または4枚の同心球型のグリッドメッシュで構成されている。MCP5はイオンを電子パルスに変換して増倍するものであり、2枚の平板型とMCPで構成される。スクリーン6は電子のコレクタであり、イオンがMCP5到達するとそれに応じた電流を出力するものである。そして、スクリーン6の電流出力はパルスアンプ8で増幅され、MCA9に入力されて分析が行われることになる。

【0016】グリッド4、MCP5、スクリーン6は飛行時間型質量分析器（以下、TOF-MSと称す）を構成しているものである。ここで、試料3の表面とグリッド4との間の距離は略100mm程度の飛行距離を持たせるようにするのがよい。このようにすることによって、試料3の電子回折、オージェ電子分光及び放出イオンの角度分布がその場観察できる。

【0017】分析室1の内部は排気系2により 10^{-8} ～ 10^{-9} Pa程度の超高真空となされている。これによって、分析室1内の残留ガスの水素、水等が試料3の表面に吸着してプロトン検出時のバックグラウンドへの影響を極力減少させることができる。このような排気系2は、イオンポンプあるいはターボ分子ポンプ等で構成することができる。

【0018】電子銃7は、試料3の表面から水素を効率よく脱離できる300～800eV程度の低エネルギーで、1nA程度の大電流が得られ、且つ700nm程度の小さいビーム径の電子ビームを照射できるように構成されている。

【0019】ところで、プロトンを高感度で検出するためには検出立体角を大きくとることが重要であり、そのためには検出器を試料に近づけるようにすればよい。TOF-MSの場合には、グリッド4は試料3の表面を中心とする円周上に位置するように配置されており、グリッド4の面積によって試料3から発生したイオンの検出立体角が決まるため、大きなメッシュを用いるのが感度に対して有利であることが知られている。

【0020】ところが、グリッド4のメッシュを大きくすると、相対的に電子銃7のサイズは小さな構造でないと組み込むことはできない。そこで、電子銃7としては、本出願人が開発した電界放射型の超小型低加速電子銃を用いるのが望ましい。その構造の例を図2を参照して説明する。

【0021】図2において、取付フランジ28にサポート27を取付け、これに全長142mmに設計した電子銃本体が保持されている。取付フランジ28には電源接

続フランジ29が接続されて電子銃本体への電力供給がなされるようになっている。このような超小型の構成にして分析室1に組み込まれている。

【0022】電界放射型電子銃ユニット（以下、FEGユニットと称す）20は、図3に示すように、フィラメント23、サプレサ電極24、引き出し電極25、陽極26全てを碍子22上に組み立て、これら各電極を貫通する孔Hを設けてFEGユニットの電子銃室を外部雰囲気と連通させる構成となされている。なお、低加速FEGでは、磁界による影響を除くため磁気シールドが必要となるが、走査プロトン顕微鏡では、分析室1の内部または外部に磁気シールドが施されているため、FEGユニット専用の磁気シールドは必要ないものである。また、低加速電圧であるためFEGの電極構造は絶縁が容易となり、碍子22上に4つの電極を組み立ててユニット化しても放電などの問題は生じないことが確認されている。

【0023】また、図3に示すように、FEGユニットに電子銃室を貫通する孔Hを設け、分析室を 10^{-8} Pa程度の超高真空に排気する排気系2により、孔Hを通して電子銃室を真空引きする。このため、全長が短い超小型のFEGユニットを超高真空に排気することができる。

【0024】このように低加速電圧であるため、碍子22上に4つの電極を組み立ててユニット化できること、専用の磁気シールドが不要となること、電子銃室を真空引きするための特別な排気ポンプが不要となること等からFEGユニットを小型化でき、また、4つの電極を組み込んだ状態で組み立て精度のチェックができるため、動作時の光軸を正確に得ることができる。

【0025】この電子銃の内部には、電子銃アライメント（光軸調整用）30、コンデンサレンズ40、コンデンサレンズアライメント（光軸調整用）50、アパーチャ60、偏向器70、71、非点補正器80、81、対物レンズ90が組み込まれている。

【0026】上述したように、低加速電圧であるためコイル等は小さくても動作し、磁界レンズを小型化することができるが、分析室1は超高真空であるため、磁界レンズのコイル材料からの放出ガスが問題となる。従来用いられているポリイミド被覆の線材では放出ガスが多く、超高真空まで排気することができない。そこで、コンデンサレンズ40、対物レンズ90の磁界型レンズのコイルとして、アルミナ（ Al_2O_3 ）またはシリカ等を被覆した線材（銅線）を用いる。このような被覆線材を用いることにより放出ガスを減少させて 10^{-8} Pa程度の超高真空まで排気することが可能となっている。

【0027】また、偏向器70、71としては静電型の偏向器を用いる。静電型の偏向器とすることにより、コイルは不要となり、超高真空下でも問題がなく、磁界タイプの偏向器よりもほぼ半分のリード線で済ませること

ができるので偏向器70、71を小型化することができる。

【0028】なお、図2に示す構成ではコンデンサレンズ40を組み込むようにしているが、コンデンサレンズ40を省略して対物レンズ90のみにしてもよいものである。

【0029】ところで、以上のような構成の超小型低加速電子銃を用いたとしても、電子ビームに収差があるとビーム径が大きくなってしまふので、分解能が悪いものになってしまう。そこで、必要な電流がとれ、しかも収差係数を小さくするために、電子銃7の対物レンズを小さくし、且つ試料3に可能な限り近づけてワーキングディスタンスを小さくする必要がある。このとき、図4に示すように、電子銃7はグリッド4の検出立体角 θ の範囲外に配置することは当然である。

【0030】実際、図2に示す構成の電子銃において、図5に示すように、対物レンズ90の直径を25mm、先端の頂角が50°で、収差係数として球面収差係数100mm、色収差係数14mmの特性をもつ超小型の対物レンズを得ることができた。この収差特性は通常の走査電子顕微鏡に用いられる電子銃と同程度である。

【0031】このような超小型電子銃を用いると、TOF-MSと組み合わせて試料3の近傍に配置することができる。そして、この場合、検出立体角 θ として80°程度にすることができるため、TOF-MSの感度に影響しないで、微小ビーム径を得ることができる。

【0032】このような電子銃7を用いることによって、300eV、ビーム電流1nAにて700nm程度のビーム径が得られることが確認されている。また、電子銃7の使用電圧は最大3kV程度であるため、電子銃7の内部のコイルも小型にでき、しかも発熱も少ないため、コイルを冷却する特別の装置も必要なく、超小型にても安定して動作することが確認されている。

【0033】さて、電子銃電源10は、電子銃7の内部の各部に必要な電圧あるいは電流を供給する。また、電子銃7は、パルス発振装置13から走査用電源11を介して与えられる制御信号によって、電子ビームを間欠的に、即ちパルス状に放射する、いわゆるビームチョッピングを行う。電子ビームを放射する時間は50～150nsec程度とするのがよい。走査用電源11は、偏向電圧を生成して電子銃7の偏向器に印加するものである。

【0034】以上、構成の各部について説明したが、次に動作について説明する。パルス発振装置13は、電子銃7に電子ビームの1パルスの照射を指示すると同時に、MCA9に対して、次の(1)式に基づくスペクトルの分析動作の開始を指示する。

【0035】

$$t = L (m / (2E_k + qV_s))^{1/2} \quad \dots (1)$$

ここで、 t はイオンの飛行時間、 L は飛行距離、 q はイオンの電荷、 m はイオンの質量、 E_k はイオンの運動エ

ネルギー、 V_s は試料のバイアス電圧である。

【0036】つまり、電子ビームの1パルスが試料3に照射されると、励起の瞬間からイオンが放出され、スクリーン6までのイオンの飛行時間 t は上記(1)式で与えられるのであるが、飛行時間 t は電子銃7に電子ビームの1パルスの照射を指示してからスペクトルのピークまでの時間として測定でき、飛行距離 L はTOF-MSの構造で定まっており、イオンの電荷 q は既知であり、イオンの運動エネルギー E_k 及び試料のバイアス電圧 V_s も既知であるので、質量 m を求めることができるのである。従って、プロトンを検出する場合には、 q としてプロトンの電荷をとり、 E_k としてプロトンの運動エネルギーをとればよい。

【0037】このように、飛行時間 t の測定からイオンの質量が検出できるのであるが、この走査プロトン顕微鏡はプロトンをはじめとして質量数の小さい軽元素を観察することが主たる目的であるので、飛行距離 L は小さくてよく、従って装置を小型化することができるものである。

【0038】また、電子ビームの1パルスで1スペクトルが測定できるために非常に高速での測定が可能である。なお、得られたスペクトルの信号強度が弱い場合には、数百パルスによるスペクトルの積算を行えば感度を向上させることができる。100パルスの積算を行ったとしても測定時間は高々30msec程度であり、短時間での測定が可能であることが確認されている。

【0039】試料3のある位置での測定が終了すると、走査用電源11から電子銃7に、電子ビームの照射位置を変更する制御信号が送られ、その後、パルス発振装置13から走査用電源11を介して電子銃7に電子ビームの照射を指示する制御信号が与えられる。このことによって、試料3上の各位置においてプロトンをはじめとする各種のイオンスペクトルを測定することができる。

【0040】そして、表示部12は、イオンスペクトル中のプロトンに対応する飛行時間のイオンの強度をMCA9から取り込み、走査用電源11から与えられた電子ビームの照射位置を変更する制御信号に基づいて、電子ビームの走査に同期させて内部の画像メモリ(図示せず)中に記憶することによって二次元画像化し、イオン強度に応じて輝度あるいは色を変えて表示する。これによって、試料3の表面上のプロトンの分布を二次元画像として観察することが可能となる。例えば、試料3上に200×200の画素位置を設定し、それらの各画素位置でのプロトンの強度を100回積算するとして、一つの二次元画像を得るための測定時間は20分程度と非常に高速に行うことができることが確認されている。従って、試料3からプロトンが脱離または拡散していく状況を動的に観察することも可能である。

【0041】以上のように、この走査プロトン顕微鏡によれば、試料上のプロトンを高感度に、しかも高分解能

で検出することができ、また、試料上のプロトンの分布を二次元画像として観察することができるので、従来では不可能であった水素担蔵合金における水素分布、金属表面の水素偏析等の観察が可能となる。

【0042】以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。例えば、この走査プロトン顕微鏡は低加速の電子ビームを試料上で走査可能であるため、類似のオージェ電子顕微鏡（SAM）とも複合化できるものである。このようにすれば、軽元素以外の元素をオージェ分析にて補完したり、あるいは結合状態等の総合的な分析に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る走査プロトン顕微鏡の一実施形態を示す図である。

*

* 【図2】 本発明に係る走査プロトン顕微鏡に用いて好適な超小型低加速電子銃の構成例を示す図である。

【図3】 図2における電子銃ユニットの構成例を示す図である。

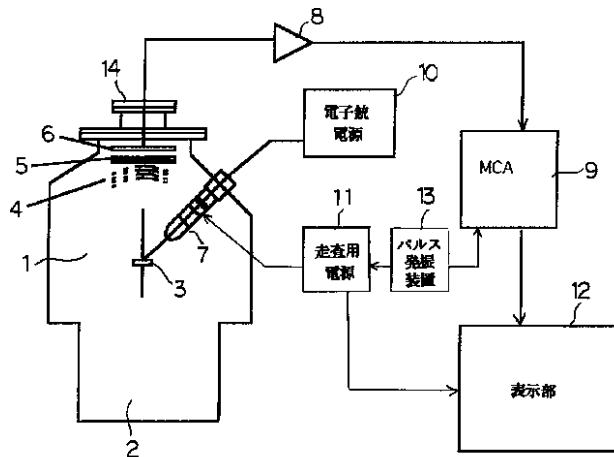
【図4】 図1における電子銃7の配置を説明するための図である。

【図5】 電子銃7の対物レンズの構造例を示す図である

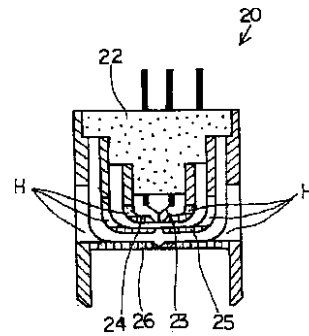
【符号の説明】

1...分析室、2...排気系、3...試料、4...グリッド、5...マルチチャンネルプレート（MCP）、6...スクリーン、7...電子銃、8...パルスアンプ、9...マルチチャンネルアナライザ（MCA）、10...電子銃電源、11...走査用電源、12...表示部、13...パルス発振装置、14...パターン観察窓。

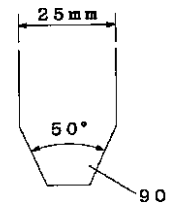
【図1】



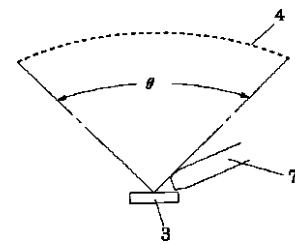
【図3】



【図5】



【図4】



【図2】

