

SEM による測長

Submicron Dimension Measurements by SEM

堀口 睦乃, 小池 洋一

Mutsuno HORIGUCHI, Youichi KOIKE

1 はじめに

粉体において、粒子径は重要な評価項目の一つである。粒子はさまざまな形状を持ち、粒子径分布の表し方や測定方法も様々なものがあり、その測定する粒子の特性に適した表し方や測定方法を選択するべきである。

電子部品や電子材料分野の材料においては、近年の軽薄短小化により、ますます微小化とコントロールされた品質が要求されるようになってきている。μm オーダーの領域に組みこまれる電子材料粒子は、厳密に制御された粒子径分布を持つ粒子が求められ、一個一個の粒子径の測定に関しても厳しく精度が求められるようになってきている。このような精度の高い粒子径測定には走査型電子顕微鏡 (SEM) による測長が採用されている。

以下に、粒子径測定の基本的な概要を述べ、更に SEM による測長について解説する。

2 粒子径測定

2.1 粒子径の定義

粒子径の測定において試料は必ずしも球体ではなく、常に直径を測ることができるとは限らない。それでは何をもちて粒子径と言うのかということだが JIS Z 8901 では「単独の粒子の大きさ。粒形が球形のときはその直径で示すが、非球形の時は測定法によって決められ、方法ごとに異なる値となる。」と定義されている。すなわち粒子径の測定方法は幾つかあり、測定原理が異なると粒径の定義および値も異なるので測定結果には測定方法及び解析方法 (基準) の明記も必要である。

例として、直径 100 μm の球体と一辺の長さが 80 μm の正立方体について各比較項目による違いを表 1 に示す。

表 1 球体と正方体の各比較項目による違い

	球体(直径 100 μm)	正立方体(80 μm)
通過できる円孔の直径(μm)	100	113
通過できるふるい目開き(μm)	100	80
投影面積(×10 ⁻⁹ m ²)	7.85	6.4
表面積(×10 ⁻⁸ m ²)	3.14	3.84
体積(×10 ⁻¹³ m ³)	5.23	5.12

2.2 粒子径測定方法

粒子の特性を利用する粒子径測定方法には以下のようなものがある。

- (1) 幾何学特性法：寸法，面積，体積を利用
- (2) 動力学特性法：沈降速度，運動速度を利用
- (3) 光学的特性法：散乱光パターンを利用

また，測定試料形態によって以下のように分類できる。

- (1) 湿式法：粉体，スラリー，エマルジョン等あらゆる試料に適用可能
- (2) 乾式法：粉末試料本来の状態（凝集状態）での粒子径測定
- (3) ペースト法：磁性粉末の測定に有効

2.3 各種測定方法概論

(1) 画像解析法

測定範囲：数 nm - 数 cm

測定原理：粒子を光学顕微鏡や電子顕微鏡により直接観察，計測する。

(2) ふるい分け法

測定範囲：数十 μm - 数 cm

測定原理：粉体粒子 1 個ずつをふるいの目の大きさと比較，分離し，粒度分布を測定する。分離には Ro-Tap シェーカー，音波ふるい，ウォシブ等を用いる。

(3) 沈降法

測定範囲：数十 μm - 数百 μm

測定原理：粒子の大きさと沈降速度の関係から流体中に分散した粒子の沈降に伴う粒子濃度，あるいは沈降した粒子重量の時間変化から粒子径分布を求める。

(4) レーザー回折・散乱法

測定範囲：数十 nm - 数 mm（機種により範囲幅に変動有り）

測定原理：光を粒子に照射すると光の回折現象（Fraunhofer 現象）やミー散乱現象等より粒子の大きさ

に依存する光の強度分布（散乱パターン）が発生する。この散乱パターンを解析することで粒子径を求める。

(5) 動的光散乱法

測定範囲：数 nm - 数 μm （機種により範囲幅に変動有り）

測定原理：粒子にレーザー光を照射し，出てくる散乱光を検出すると，その粒子のブラウン運動に依存した散乱強度の揺らぎが観測される。この揺らぎより粒子のブラウン運動の速度（拡散係数）を求め解析することにより粒子径を求める。

(6) 電気的検知法

測定範囲：数百 nm - 数 mm

測定原理：電解質溶液中に細孔を通じて形成された電気回路を粒子が横切の際に生じる電気抵抗の変動を検出し粒子の体積と個数を求める。一般的にコールターカウンター法と呼ばれている。

2.4 粒度分布と平均粒子径

測定試料は，通常膨大な数の粒子が集まっているものである。このような試料の状態を判断する目的で粒度分布と平均粒子径が通常用いられる。この粒度分布および平均粒子径を表すものも幾つかの基準がある。

粒度分布作成に関する基準

- (1) 個数基準：全個数中に占める範囲別の個数 % の分布
 - (2) 面積基準：全面積中に占める範囲別の面積 % の分布
 - (3) 体積基準：全体積中に占める範囲別の体積 % の分布
- 平均粒子径に関する基準

- (1) モード径：分布中の最頻度範囲から求める粒子径
- (2) メディアン径：中心値（50% 値）から求める粒子径

各基準により粒度分布及び平均粒子径の違いを示す。

試料条件 形態：正立方体

大きさ及び個数：1 μm （5 個），2 μm （4 個），3 μm （1 個）

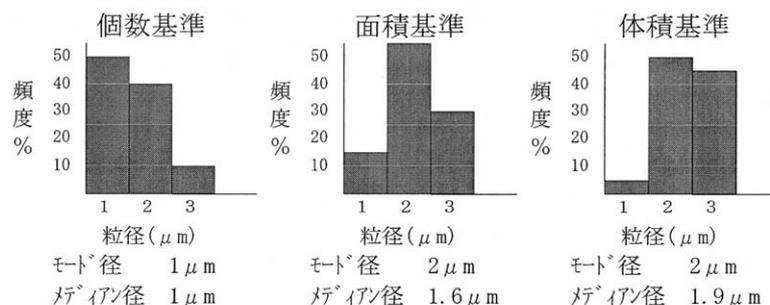


図1 各基準による粒度分布及び平均粒子径の違い

2.5 粒子径測定結果にバラツキを与える要因

(1) サンプルング方法

- ・ サンプルング箇所 (液体と異なり粉体は均一でない)
- ・ サンプルング者 (意図的なサンプルング)
- ・ サンプルング時期 (サンプルの経時変化)

(2) 分散方法

- ・ 解砕, 凝集
(分散時における粒子の解砕, 凝集)
- ・ 溶解, 反応
(分散媒による溶解, 化学反応, 試料の膨張, 収縮)

(3) 測定方法

- ・ 測定手順
(サンプルングから分散, 測定, 解析までの人為的バラツキ)
- ・ 測定条件
(測定濃度, 温度, 湿度, 時間などによるバラツキ)

(4) 装置状態

- ・ 点検 (装置コンディショニングによるバラツキ)
- ・ 校正 (標準物質等, 基準になる物との比較)

3 SEM による測長

3.1 汎用 SEM による測長

SEM の主な用途は表面形状の観察であり, 解像度の向

上や生物試料など観察困難な試料への適用が追求されてきた。しかし近年では μm オーダーの精密な計測に SEM による測長が利用されるようになり, 半導体分野ではパターン寸法管理に利用されている。

一般試料については汎用 SEM により測長値を得ることができる。電子部品の数 μm の狭いピッチの中に組みこまれる異方性導電性粒子, 商品名「ブライト」においては, 粒子径は重要な品位の一つであり, 一次粒子径として汎用 SEM による測長を行っている。しかしながら, 装置に由来する誤差や計測に関する誤差が存在する。³⁾ このため, 高精度の測長値を得るには, 装置や標準試料, 測定技術を考慮することが重要である。これらの考え方と今回検証した結果を述べる。

3.2 SEM 測長誤差

SEM 測長値は「SEM 画像中の 2 点間の長さ / SEM 倍率」である。SEM 測長値には誤差があり, この誤差の要因を図 2 に示す。特に倍率誤差は最大 $\pm 10\%$ あると言われており, 倍率誤差を低減することが測長において重要である。

なお半導体ウエハパターンの測長に特化した微小寸法測定走査電子顕微鏡 (CD-SEM) があるが, 今回の検討は汎用 SEM を対象とした。

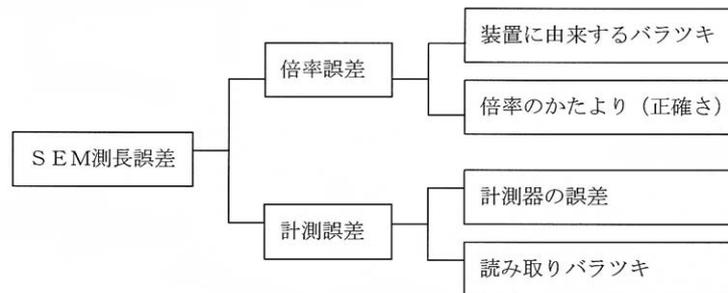


図 2 SEM 測長誤差の要因

3.3 倍率誤差

3.3.1 装置に由来する倍率誤差

走査電子顕微鏡 (SEM) は, 電子線束を試料表面に 2 次元的に走査させて試料から放出される 2 次電子を検出し, その情報を同期して走査する CRT 上に画像化する。SEM 倍率は, 電子線束による試料上の走査領域と, 表示領域 (SEM 写真領域) との比である。SEM 倍率は次の構造上の理由から誤差を生じる。

(1) 加速電圧補正誤差

高加速電圧で走査幅は狭まり低加速電圧では広がる傾

向を補正するときの補正に伴う誤差である。加速電圧を固定することにより誤差は解消される。

(2) 作動距離 (WD) 補正誤差

WD が長い場合は走査幅が広がり短い場合は狭まる傾向を補正する時の補正に伴う誤差である。WD 距離を固定することにより誤差は解消される。

(3) ヒステリシスループによる誤差

SEM の対物レンズ (電磁レンズ) は磁気ヒステリシスループが生じるため誤差となる。機種によっては, 電流値を 0 から上昇させる機能 (レンズリセット) でヒステリ

シスループを解消できる。

(4) 磁界強度の誤差

SEM 対物レンズ電流から得られるレンズ磁界強度は、電流量に対して非線形であるため誤差を生じる。

(5) ラスターローテーションの誤差

演算計算による変換がなされているために誤差が生じる。回転角度は0、もしくは極力小さい角度とするべきである。

(6) ドリフト

加速電圧による熱などで試料は動くことがある。X 軸方向に走査した電子線束から得られた2次電子情報を順にY 軸方向に順に重ね画像化するため、Y 軸方向は時間を要しX 軸方向よりドリフトの影響を受ける。X 軸方向の読み取りが望ましい。

(7) レンズ系・画像表示・記録系の歪み

特に写真はカメラ撮影するため、レンズによる写真端部の歪みが生じる。歪みの程度は一定でなく機差がある。中心部分で測長する事が望ましい。

3.3.2 倍率の正確さとバラツキ

SEM 装置に由来する倍率誤差は、装置機差によるかたより(正確さ)と、避けられない誤差であるバラツキからなる。測定者はバラツキの要因を認識し誤差の低減に努めるべきである。かたよりは倍率校正により解消される。校正は、観測条件(倍率・加速電圧・WD)が確定している必要があり、それ以外の条件での補正値は変わるため、それぞれの条件での校正値を求める必要がある。メーカー依頼した場合でも同様である。校正の具体的な方法は、標準物質で正確な倍率に検量線法と同じ手法で校正係数を求め補正するとともにバラツキを確認し、試料の測長値を算出する。

3.3.3 標準物質

SEM 測長の標準物質である(財)日本品質保証機構(JQA)より供給される標準マイクロスケールは、絶対寸法が保証された物差しで、CD-SEM の倍率校正用の標準として使用されている。これはレーザー干渉露光とSi単結晶の異方性エッチングを用いて形成された単結晶Si上の格子パターンであり、光回折式ピッチ校正装置を用いて校正が実施されている。この標準マイクロスケールで校正された装置により保証された一次標準として日立サイエンスシステムズ製「HJ-1000 標準マイクロスケール」、同様に2次標準とし日立サイエンスシステムズ製「HMS-2000 日立標準メゾスケール」がある。メゾスケールの観察倍率は500倍から10万倍で一般試料の標準試料として扱いやすい。

このような標準器を介してトレーサビリティをとることが可能であるが、SEM 用スケールとして市販されているポリスチレンラテックスは粒子径分布の幅を有し、グレーティングレプリカはレプリカ作製時の変形がある。これらは倍率補正用の標準には適していない。

3.4 計測誤差

画像中の粒子の長さ計測には、読み取りの個人差によるバラツキや計測器の誤差がある。読み取りのバラツキを小さくするために、写真画像は読み取る部分のエッジが鮮明になるような画像とするべきである。一般に使用される計測器のデジタルノギスは繰り返し精度 ± 0.01 mmの最小目盛単位0.01 mmであり、計測する長さが長いほど誤差の影響は低減される。

最近コストや環境面からも写真は敬遠されデジタル記録を用いた装置が多くなり、また自動計測機能や簡易計測機能をもつSEMがある。この機能により計測の誤差やカメラレンズによる歪みは軽減されるが、校正を行わなければSEMの倍率誤差のかたよりは補正されておらず、誤差を持つ測長値である事を認識しておくべきである。

3.5 実際のSEM測長

実際の測長においては、SEMの校正を行い、装置の誤差(正確さとバラツキ)を認識しておくことが重要である。また、撮影する手順は以下の操作により行い誤差を極力避けるようにする。

- (1) WDを設定したのち、Z軸でピント調整をおこなう。
- (2) 非点収差補正(スティグマ調整)を行う。
- (3) 電流を0から上昇させる(レンズリセット)。(WD設定時に自動的に行われる機種もある)
- (4) フォーカス調整を行う。(調整ツマミを大幅に動かさないよう注意する)
- (5) ラスターローテーションは小さい範囲で使用する。
- (6) X軸方向で測長する。

また、粒子径の1次粒子径測長では、粒子径が均一ではなく分布をもつため、すくなくとも10個以上の粒子を測定する必要があり、簡易性の面から写真中に複数個の試料が入るような倍率で撮影し測長する方法をとることがある。このような場合、測長箇所によってはカメラレンズの歪みの影響をうけ誤差を生じる。

3.6 各観測条件におけるメゾスケールの測長結果

メゾスケールを2種類のSEMにより測長し、各条件における測長誤差を確認した例を表2に示す。倍率1000倍には20 μ mのライン(メーカー試験報告計測値20.1133 μ m

不確かさ $u_{(95.45)} 0.1015 \mu\text{m}$), 倍率 20,000 倍と撮影箇所には $2 \mu\text{m}$ ライン(メーカー試験報告計測値 $2.0210 \mu\text{m}$ 不確かさ $u_{(95.45)} 0.0108 \mu\text{m}$)を, それ以外では $6 \mu\text{m}$ ライン(メーカー試験報告計測値 $6.0407 \mu\text{m}$ 不確かさ $u_{(95.45)} 0.0332 \mu\text{m}$), 基本条件は 10 kv, WD 15 mm, 倍率 5,000 倍とした。この X 方向に任意のライン幅を 10 箇所読み取る。その平均値 \bar{x} と拡張不確かさ U を算出する。バラ

ツキについては拡張不確かさ U で比較した。

校正係数 = \bar{x} / メーカー試験報告計測値

拡張不確かさ $U = \pm 2 u_c \quad u_c^2 = u_1^2 + u_2^2$

u_1 : 試験報告書記載の拡張不確かさ / 2

u_2 : 未知試料の同一部位繰り返し測定標準偏差

また, 機種 B については 3.6 の(1)と(3)の操作は行わない。

表2 メゾスケールによる汎用 SEM の校正係数と拡張不確かさ例

項目		機種 A			機種 B		
		\bar{x} μm	校正係数	U	\bar{x} μm	校正係数	U
加速電圧	2kv	5.955	0.986	0.038	5.734	0.949	0.040
	10kv	5.993	0.992	0.046	5.567	0.922	0.100
	20kv	5.949	0.985	0.042	5.436	0.900	0.043
WD	5mm	6.002	0.994	0.050	5.731	0.949	0.046
	15mm	5.993	0.992	0.044	5.505	0.911	0.046
	25mm	5.980	0.990	0.045	5.627	0.931	0.035
倍率	1000倍	20.055	0.997	0.120	18.769	0.933	0.156
	5000倍	6.000	0.993	0.045	5.516	0.913	0.060
	20000倍	1.996	0.988	0.017	1.841	0.911	0.017
画像		写真			モニター画面		
読み取り		ノギス			測長機能		
撮影箇所 n=12	画像中心	2.050	1.014	0.024	1.856	0.918	0.031
	画像全体	2.022	1.001	0.061	1.854	0.918	0.022

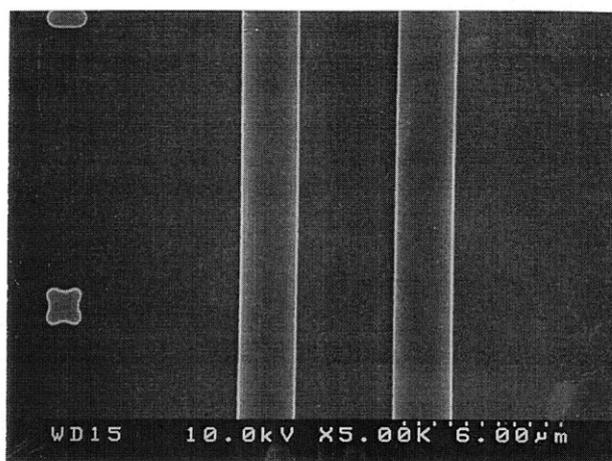


図3 メゾスケール SEM 写真

今回の条件範囲である加速電圧 2 - 30 kv , WD 5 - 25 mm , 倍率 1,000 - 20,000 倍では, 機種 A のかたよりは校正係数が 0.985 - 0.997 であるので 2 % 以内, バラツキは最大 $U / \text{計測値} = 0.05 / 6.04 =$ であることから 1 % 以内である。バラツキが小さいことから, この条件範囲内の装置 A の補正値は比較的精度よく設定されており, 条件による誤差は大きく変わらないことがわかる。ところが, 機種 B ではバラツキ U に関しては機種 A と同程度であるが, かたよりが - 10 % (加速電圧 20 kv 時の校正係数 0.90) という場合もあり, また条件による差も大きい。この結果から倍率誤差は - 10 % となる場合もあり, 機種 B では条件毎での校正が重要である。

また, 実際試料の測長のように画像全体を測長した場合のバラツキを確認するため, 画像を 12 分割した部分を読み取った。写真の画像全体 ($n=12$) からの読み取りによる校正係数は 1.001 でかたよりはないが, バラツキは画像中心の読み取りの 3 倍 ($0.061 / 2.02 = 3.0 \%$) であった。これに対しカメラレンズのない測長機能による読み取りによるバラツキは小さく, カメラレンズがバラツキの大きな原因であるとわかった。

3.7 まとめ

本文は, 粒子径に厳密な精度を求められる試料に対する SEM 測長を目的としたものである。粒度分布測定では十分な測定数が必要であるが, SEM 測長では測定する数に限界があり, 粒度分布測定とすることは実際には困難である。しかしその反面, 測定する粒子の形状を確認でき, 測定の正確度も高いので, 今後 μm オーダー測定の信頼性が重要となる場合には SEM による測長が要求されると考える。これらの点を十分認識された上で粒度分布や SEM 測長を利用すべきである。

現在では様々な自動機能が SEM の標準的な装備となってきている。しかし, SEM 測長を行う際には SEM 倍率に通常 $\pm 10 \%$ の誤差がありうるので, 装置の校正とともにバラツキを考慮し実施されることが重要である。

最後に参考書を以下に紹介する。詳しい説明がされているので参考とされたい。

- 1) 柳田博明監修, 微粒子工学体系第 1 巻基本技術, フジ・テクノシステム(2001)
- 2) 日本電子顕微鏡学会関東支部, “ 走査電子顕微鏡 ” 共立出版(2000)
- 3) 久保田正明編, “ 標準物質 ” 化学協業日報社(1998)



著 者

氏名 堀口 睦乃
Mutsuno HORIGUCHI
所属 電材事業本部
電材研究部
回路材料グループ



著 者

氏名 小池 洋一
Youichi KOIKE
所属 化学品事業本部
西淀川工場
環境安全・品質保証課