

# 高分解能 SEM の有効利用

## Utilization of a Field Emission Scanning Electron Microscope

高橋 昌弘, 國田 肇

Masahiro TAKAHASHI and Hajime KUNITA

### 1 はじめに

走査電子顕微鏡 (SEM) は、生物分野や IT に代表される先端工業分野など、広範囲にわたり利用される測定装置の一つであり、研究開発部門はもちろん製造現場の工程管理等にも重要なツールとなっている。利用者を限定しない家電感覚で扱える簡易操作の装置もあれば、分析室の大半を占有してしまう大型筐体を持つ本格派までバリエーション豊富であり、目的に適した機種を選定することができる。日本化学工業株式会社 (以下当社) では高分解能観察に適した電界放射形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を十数年前に導入し、研究開発に欠かせない評価手段として日常的に利用してきた。近年の更に高分解能観察への要求に対応する目的で、この度、最新の装置に更新した。

本稿では、この最新の FE-SEM (日立 S-4800) の観察事例を通して、超高分解能観察、極低加速電圧観察、二

次電子情報と反射電子情報の混合比可変機構など観察条件設定の重要性と機能の有効な利用法を示した。

### 2 SEM の原理と特徴

#### 2.1 SEM の動作原理

図 1 に一般的な SEM の原理図を示す<sup>1)</sup>。SEM における励起源である電子線は通常 0.5 - 30 kV で加速される。この電子線は、収束レンズ、対物レンズの電磁レンズにより細く絞られ試料の表面に照射されると、図 2 に示すような様々な相互作用が生じる<sup>2)</sup>。走査コイルにより電子線を試料上で走査し走査情報を信号の強度情報に同期させることにより相互作用の中で二次電子または反射電子などの信号を検出して試料の形態、微細構造の観察や組成元素の分布の測定、および定性、定量分析を行っている。

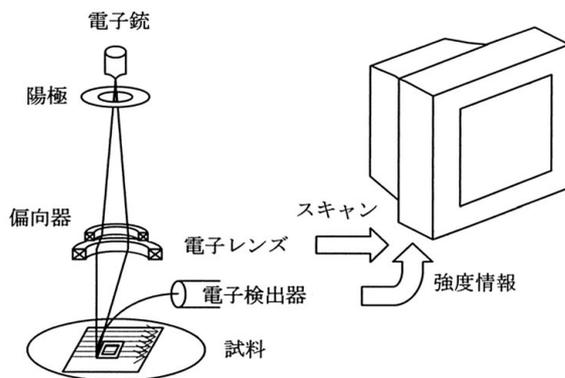


図 1 SEM の原理

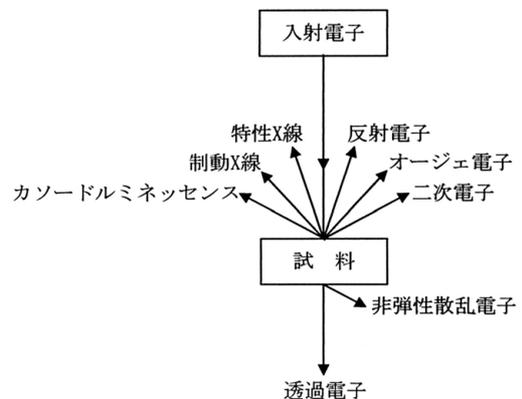


図 2 入射電子による相互作用

## 2.2 電子銃の特徴

電子銃は、光学顕微鏡の光源部に相当する。汎用のSEMでは、陰極(タングステンフィラメント)を加熱することにより電子を放出させる熱電子放出形電子銃を採用している。対して今回導入したFE-SEM(日立S-4800, 以下本装置)では、先端を細く尖らせたタングステンの陰極(エミッタ)に、強電界をかけトンネル効果により常温で電子を真空中に放出させる冷陰極電界放射形電子銃を採用している。輝度は $10^7 - 10^8 \text{ Acm}^{-2}\text{sr}^{-1}$ で熱陰極タイプ( $10^4 - 10^5 \text{ Acm}^{-2}\text{sr}^{-1}$ )より高い。放出電子のエネルギー幅が熱陰極タイプより狭く、電子レンズによる収差が小さく抑えられるので、熱陰極タイプよりも微小なプローブが作られる。この結果、S/N比が大きくしかも分解能の高い観察像が得られる。主に10万倍以上の高分解能観察目的のSEMに採用される電子銃である。

反面、冷陰極電界放射形電子銃はエミッタ表面が残留ガスによって汚染されやすく、放出電流が変動しやすい。通常、8時間程度の運転でエミッタの先端を加熱脱ガス(フラッシング)する必要がある。SEM-EDXやSEM-WDX(EPMA)など分析が主目的の場合には、長時間安定した定電流を必要とするので、最適の電子銃ではない。常時電源を入れポンプで高真空度を維持しておかなければならない点や、高倍率で観察するためには振動や飛来する電磁波の対策も必要など、設置する環境も高いレベルが要求される。

## 2.3 装置の特徴

本装置は、超高分解能観察(二次電子分解能: 1 nm, 加速電圧: 15 kV, WD: 4 mm)が可能でありながら、最大100 mmの大型試料(オプションで200 mm)も観察可能であるなど、性能と汎用性を高い次元で両立した装置である。極表面情報が観察可能なリターディング機能、二次電子と反射電子の信号検出を任意にコントロールで

きる機能(Super ExB)を搭載しているのが大きな特徴である。

図3に装置写真を示す。設置環境の問題から筐体は除振台上に搭載されている。また、組成情報分析のためEDXを装備している。

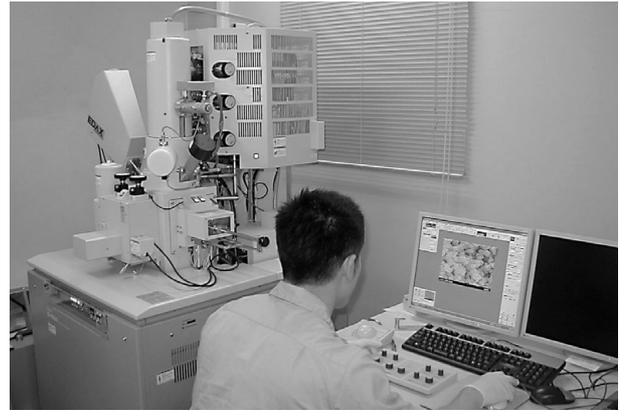


図3 FE-SEM(日立S-4800)

### 2.3.1 リターディング機能

図4にリターディング機能の原理図を示す<sup>3)</sup>。リターディング機能とは試料に負電圧(リターディング電圧:  $V_d$ )を印加し、電子銃で加速した電子ビームを試料直前で減速させる手法である。図4に示すように電子銃の加速電圧( $V_{acc}$ )で加速された電子ビームは試料と対物レンズの間の減速電界で減速され、照射電圧( $V_i$ )に相当するエネルギーで試料に照射される。このとき $V_i$ は( $V_{acc} - V_d$ )で与えられる。

本装置はリターディング機能により、 $V_i$ を0.1 kVまで下げることができ、試料への照射寸前までは外乱を受けにくい高エネルギーの電子線であるにもかかわらず、実際の照射電子のエネルギーが小さいので、高分解能を保ちながらビームダメージの低減や試料の最表面構造観察という相反する効果を実現できる。

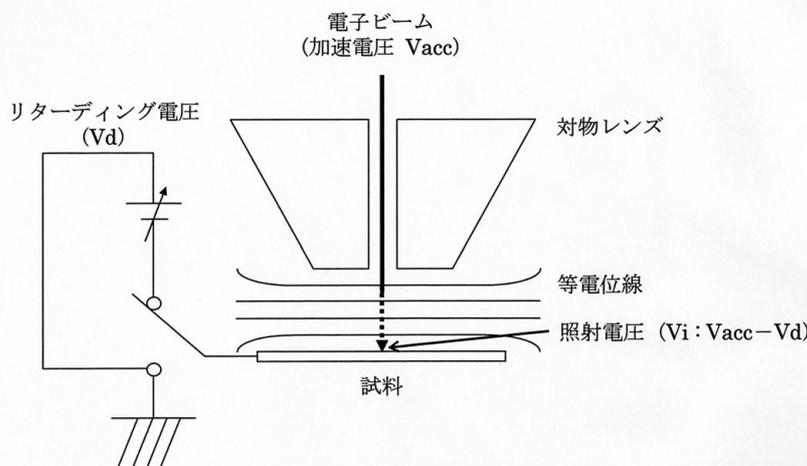


図4 リターディングの原理

### 2.3.2 二次，反射電子信号制御機能(Super ExB)

本装置は対物レンズ上部に配置される Upper 検出器と試料室に配置される Lower 検出器の二つの検出器を搭載している。Upper 検出器には二次電子制御形の高効率反射電子検出方式が採用されており，信号制御電極に正の電圧を印加した時には Upper 検出器には二次電子のみが到達する。逆に負の電圧を印加した場合，Upper 検出器に到達する二次電子の量を制御できる。よって，信号制御電極に印加する負の電圧を制御することにより，二次電子と反射電子の混合比を任意に変更可能となる。この機能により，利用者は観測目的に応じた画像(形状観察に優れる二次電子像，組成情報に優れる反射電子像，形状観察と組成情報を同時に反映させた画像など)を形成することが可能となる。Lower 検出器には，試料から浅い角度で発生した反射電子主体の信号が検出される。観察目的に応じ，検出信号を任意選択(Upperのみ，Upper制御，Lowerのみ，UpperとLower同率混合)すれば良い。

## 3 FE-SEM による観察事例

### 3.1 観察事例 1: 高分解能観察

従来の FE-SEM と比較し，本装置はレンズ系の性能以外にも，除振対策として試料ステージの安定性の向上，コンタミネーション対策としてターボ分子ポンプの採用など，高分解能観察に配慮した装置設計により，装置性能が大幅に向上している。

図5に炭酸バリウムを観察像を示す。試料は導電性を持たせるため，従来条件で白金蒸着処理をしている(蒸着膜厚：10nm)。本装置では従来より容易に高分解能観察像を得られるようになった。20万倍程度までなら熟練を要求せず，誰もがきれいな観察像を取得できる。しかしながら分解能が向上したことにより，5万倍の低倍率観察(図5(A))では気にならなかった試料表面を覆う白金蒸着粒子による梨肌模様が目立つようになった(図5(B)-(D))。特に10万倍以上の高倍率観察をする場合や試料表面状態を忠実に観察したい場合，従来の白金蒸着(例えば膜厚10nm)はもはや通用しない。無常着観察や膜厚を必要最小限に抑えるなどの工夫が必要となる。

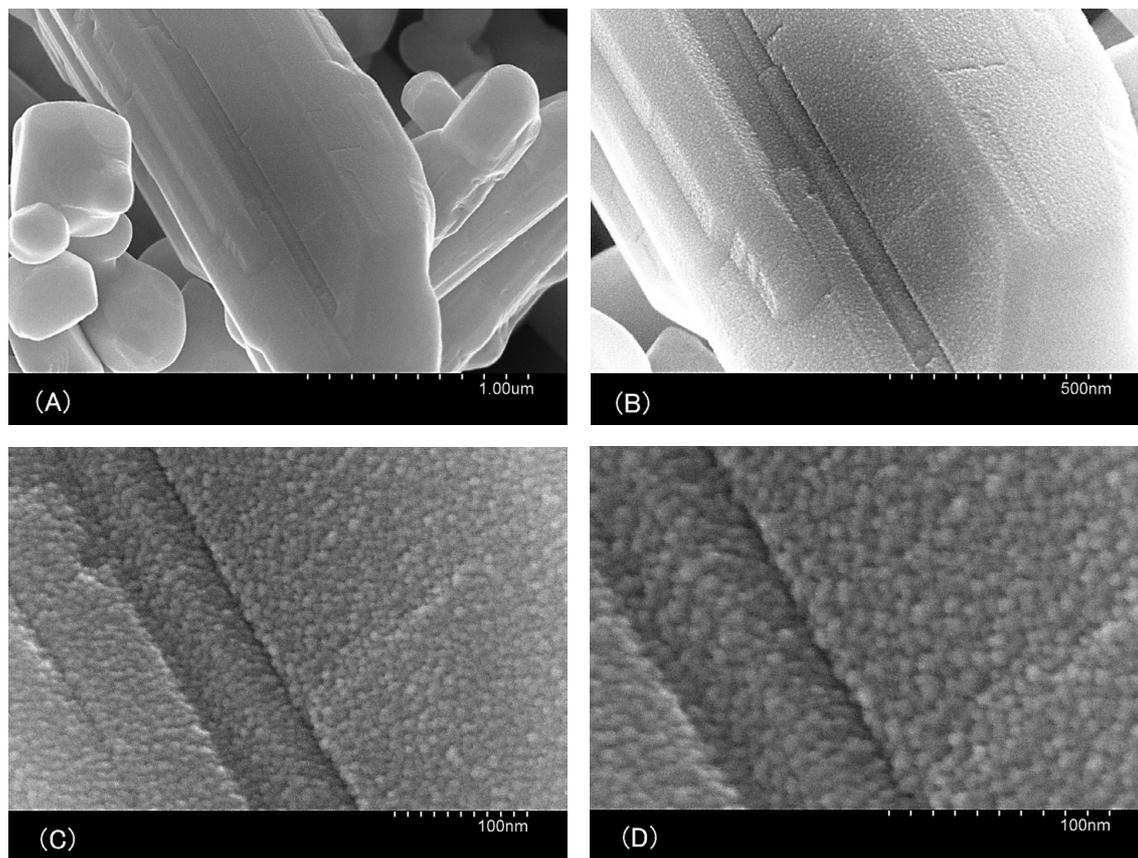


図5 高倍率観察における白金蒸着粒子(試料：炭酸バリウム)  
(A)撮影倍率 50000倍．白金粒子は目立たない．  
(B)同 100000倍．白金粒子が模様として見える．  
(C)同 300000倍．白金は粒子として見える．  
(D)同 500000倍．試料表面を見ていることにはならない．

### 3.2 観察事例2：前処理(蒸着有無，蒸着膜厚変更，Os蒸着)

図6に酸化マグネシウムのSEM写真を示す(加速電圧：10kV，WD：8mm， $\times 25000$ )。無蒸着(図6(A))での撮影は，素材そのものを観察できるので，理想的な観察条件である。しかしながら，加速電圧が高いとチャージアップによる，コントラスト不足で立体感がなく，図6(A)に見られるように深さ方向の分解能がなくなっている。白金蒸着処理(図6(B)，Pt：5nm)，(図6(C)，Pt：10nm)した試料は導電性を得たことにより，チャージアップが解消され，鮮明なコントラストの立体感ある像が得られた。蒸着膜厚の違いによるSEM像比較では，蒸着膜厚5nmで，チャージアップは抑制され白金による表面の梨肌模様もあまり目立たないが，蒸着膜厚10nm(図6(C))では梨肌模様がはっきりと確認され，

過剰蒸着であった。白金の蒸着膜厚は5nm以下が望ましい。しかしながら，白金の蒸着膜厚を最小限に抑えたとしても，前節3.1で示したように，10万倍以上の観察では，蒸着粒子の粒状性の問題は避けられない。加速電圧を低くすれば絶縁試料の無蒸着観察が可能にはなるが，反面，得られる観察像の分解能が低下する。Os蒸着処理(図6(D)，Os：5nm)の場合，膜生成原理の相違により粒状性問題は完全に解消される。さらに導電性も良好であること，および二次電子放出効率が高いことから，コントラストの高い観察像が得られ，高加速電圧での電子線照射であっても熱ダメージやチャージアップ現象も解消される。しかしながら，Osは強い毒性を持つとされており，取り扱いには細心の注意が必要である。今後，ますます高分解能観察が重要となるので，Osコーターの有効利用の検討は重要な課題になると考えている。

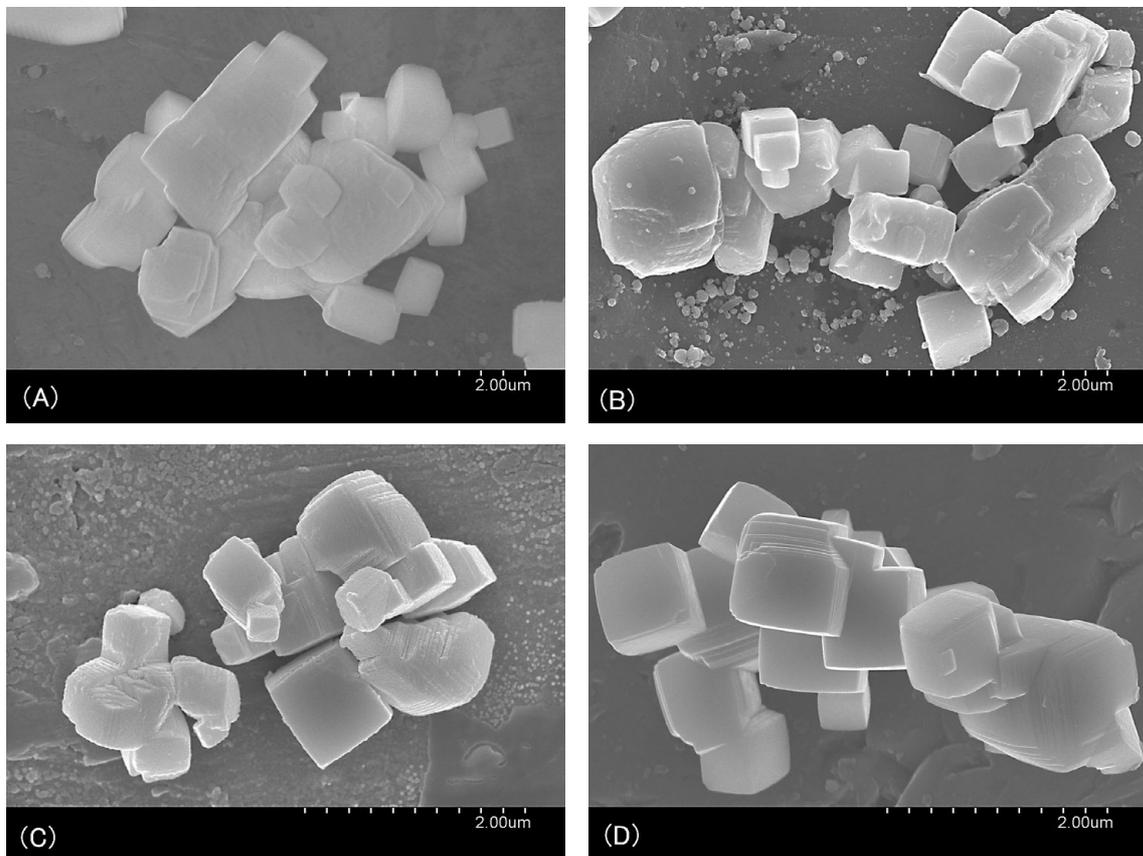


図6 蒸着法と表面の見え方(試料：酸化マグネシウム)

- (A)無蒸着．チャージアップの影響がある．
- (B)Pt：5 nm．チャージアップは見られない．
- (C)Pt：10 nm．表面に梨肌模様．
- (D)Os：5 nm．表面状態が良く出ている．

### 3.3 観測事例3：低加速電圧観察

加速電圧と得られる像質の関係を表1に示す。SEMによる観察には、試料の種類、観察目的により適切な加速電圧を選択しなければならない。

白金蒸着(膜厚：5 nm)した酸化マグネシウムを試料として、加速電圧を変えた場合のSEM写真を示す(図7)。加速電圧が高いと一次電子が試料の内部深くまで侵入するため、試料内部で発生した二次電子も含んだSEM像が得られる(図7(A))。試料表面のコントラストが低下し、透けたような、表面の凹凸に関する情報が乏しいSEM像である。一方、低加速電圧では表面情報が豊富なSEM像が得られる反面、分解能の低下により撮影が困難になってくる(図7(B),(C))。本装置の特徴であるリターディング機能を用いることにより、低加速電圧(照射電圧1 kV以下)の観察が容易になる(図7(D))。例えば今回の場合、電子銃からの電子ビームは外乱の影響が少ない比較的高めの加速電圧(加速電圧3 kV)で照射されているが、試料入射直前で減速され、照射電圧1 kVで試料に照射される。なお、リターディング機能を利用するにはワーキングディスタンス(WD)を小さくする必要があり、ここではWDを8 3 mmに変更している。

同様の手順で、Os蒸着(膜厚5 nm)した酸化マグネシウムのSEM写真を示す(図8)。観察事例2にも記したとおり、粒状性がない理想的なSEM写真が得られ、加速電圧が、得られる像質におよぼす影響がより明確に確認できる。加速電圧10 kVでは内部への電子ビームの侵入により表面状態が見えないこと(図8(A))、加速電圧5 kVでは表面観察の点では改善されても内部に侵入した電子によるエッジ効果が残ること(図8(B))、1 kVでは上記の問題は解決されているが、分解能で劣ること(図8(C))などは白金蒸着の場合と同様である。この点図8(D)では分解能で図8(C)より、また分解能が高くなっても白金粒子が見えない点で図7(D)よりさらに良い観察象が得られた。

同様の手順で、無常着の酸化マグネシウムのSEM観察を試みた(図9)。加速電圧を小さくすることにより、チャージアップ抑制と二次電子情報増加による表面情報を反映した像が得られたが、試料が軽元素により構成されているので二次電子発生効率が低く、コントラスト不足(試料と背景の明暗差が小さい)のSEM像となった。チャージアップの防止だけではなく二次電子の発生効率も考慮して、試料に応じたOs蒸着などの処理は必要である。

表1 加速電圧と像質

加速電圧 / kV	低 0.1 ~ 5	中 5 ~ 10	高 10 ~ 30
分解能	悪	~	良
チャージアップ	小	~	大
コンタミネーションの影響	大	~	小
外部じょう乱の影響	大	~	小
エッジ効果	小	~	大
試料のダメージ	小	~	大
二次電子信号	多	~	少
内部情報	少	~	多
最表面情報	多	~	少
X線分析	不可	~	可能
無蒸着観察	容易	~	困難

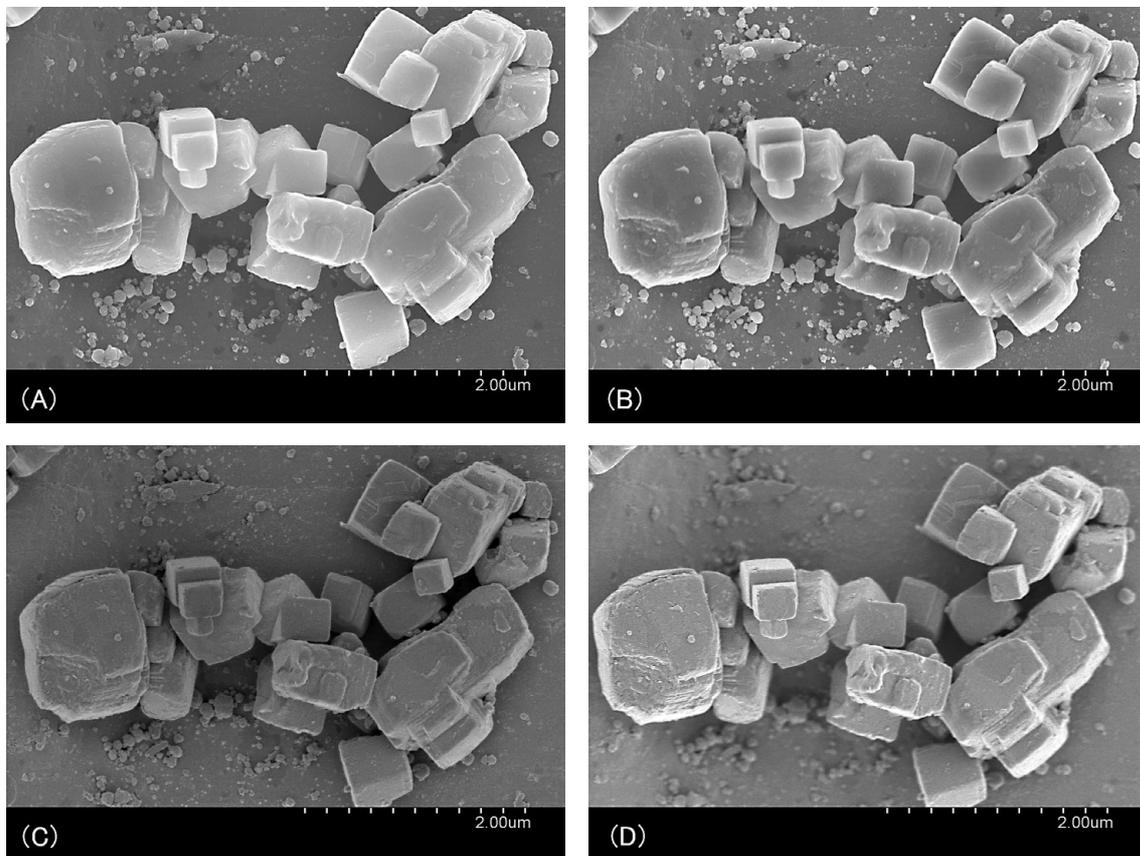


図7 加速電圧制御による表面の観察(試料:酸化マグネシウム, Pt 蒸着)  
 (A)加速電圧 10 kV. 表面情報の消失. (B)同 5 kV. 侵入電子によるエッジ効果(縁が光る)が残る.  
 (C)同 1 kV. 分解能が悪い. (D)同 3 kV, 照射電圧 1 kV(リターディング).

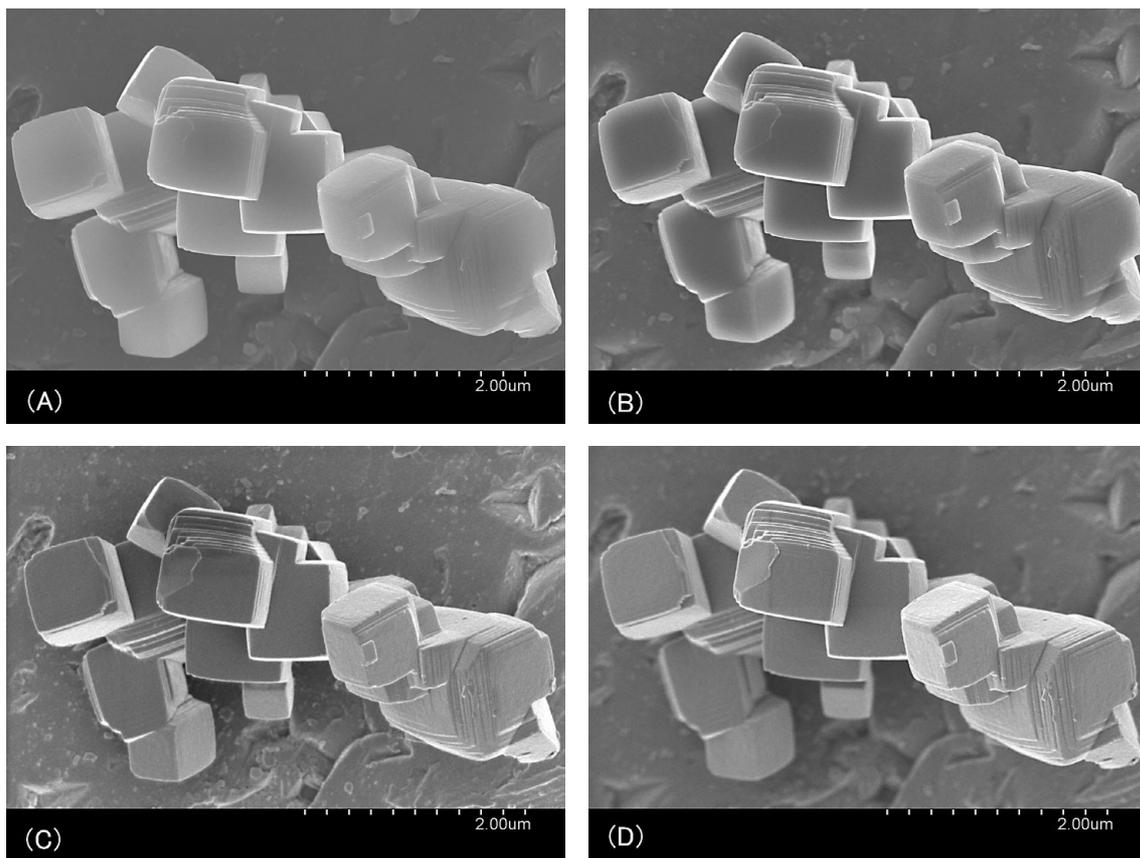


図8 加速電圧制御による表面の観察(試料:酸化マグネシウム, Os 蒸着)  
 (A)加速電圧 10 kV. 表面情報の消失. (B)同 5 kV. 侵入電子によるエッジ効果(縁が光る)が残る.  
 (C)同 1 kV. 分解能が悪い. (D)同 3 kV, 照射電圧 1 kV(リターディング).

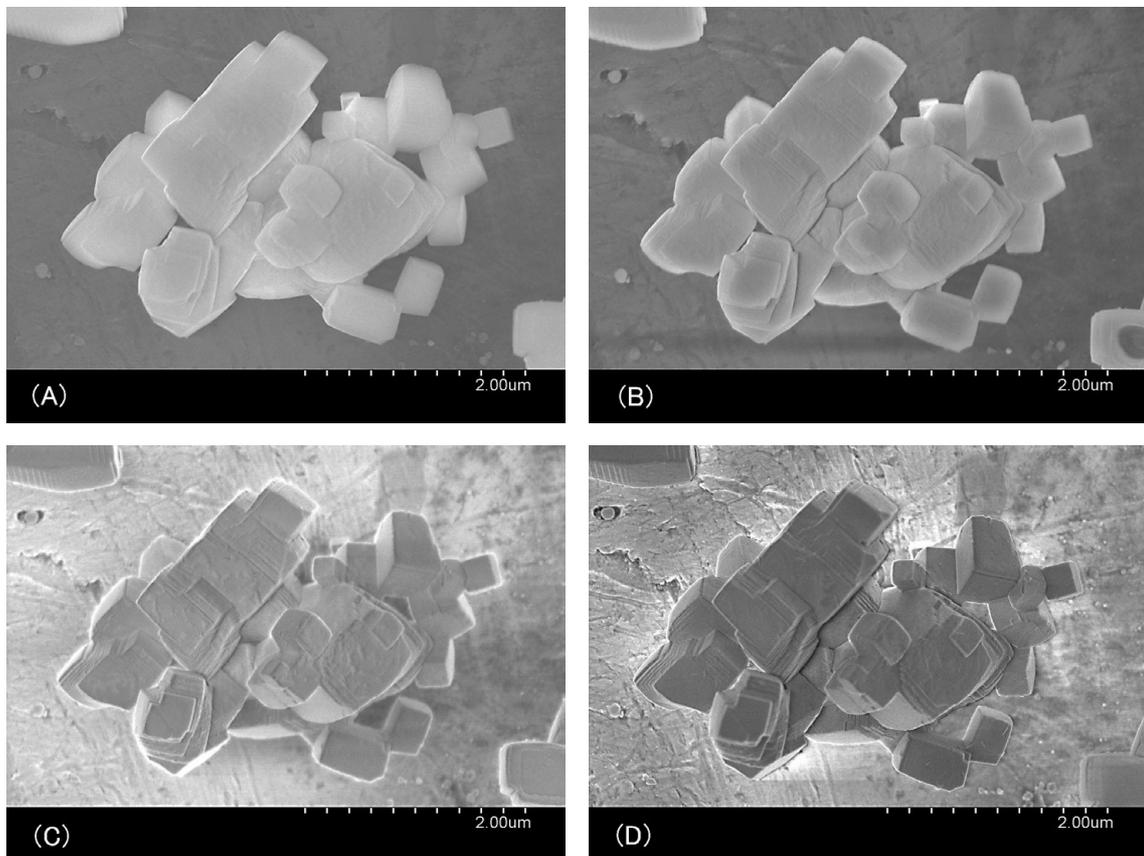


図9 加速電圧制御による表面の観察(試料:酸化マグネシウム,無蒸着)  
 (A)加速電圧 10 kV. 表面情報の消失と共にチャージアップが著しい.  
 (B)同 5 kV. チャージアップ, エッジ効果共に目立つ.  
 (C)同 1 kV. 分解能が悪く, コントラストも低い.  
 (D)同 3 kV, 照射電圧 1 kV(リターディング). コントラストが低い.

### 3.4 観測事例4：二次電子情報と反射電子情報の混合比制御

試料から発生する二次電子はエネルギーが小さく、狭い領域からしか脱出できないので分解能に優れ、形状の観察に有利である。一方、反射電子はエネルギーが入射電子に近い比較的高エネルギーで放出されるので、広い範囲から発生することになり分解能では劣るが、電子の反射効率が試料の材質(原子量)を反映し材質の相違が明暗の画像となって観察できる。これら確かめるため、原子量の小さい試料として金属チタン(原子番号22, 原子量47.9)粉末と原子量の大きい金属タンタル(原子番号73, 原子量180.9)粉末を炭素テープで固定して試料としたものの観察例を図10および図11に示す。なお、5kVで入射した電子のモンテカルロシミュレーションによる反射効率はC:15.6%, Ti:27.1%, Ta:44.2%であった。すなわち反射電子はこの反射効率に比例して多

く(明るく)なる。

Upper 検出器単独使用で検出器に到達する二次電子信号を抑制しない(二次電子信号のみ)場合、図10(A)に示すように背景の炭素と金属とは明暗の相違で区別はつくがTiとTaの判別は明暗の情報だけでは困難である。これに二次電子信号をわずかに(10段階の2段階目)抑制する(=反射電子信号情報混入比率が増す)だけで、試料の原子量(電子反射効率)の違いが明瞭な明暗差となって観察された(図10(B))。しかしながら上記のように反射電子情報は分解能に問題があり、同じ試料の2万倍での像(図11(A))からは二次電子情報を減らした(=反射電子情報が加わった)ことによる図11(B)における分解能の低下が明らかであった。すなわち、分解能をある程度犠牲にして材質の相違を明瞭にすべきかどうか、あるいはどの程度反射電子情報を混ぜるのが良いのかは試料に応じて判断すべき項目のひとつである。

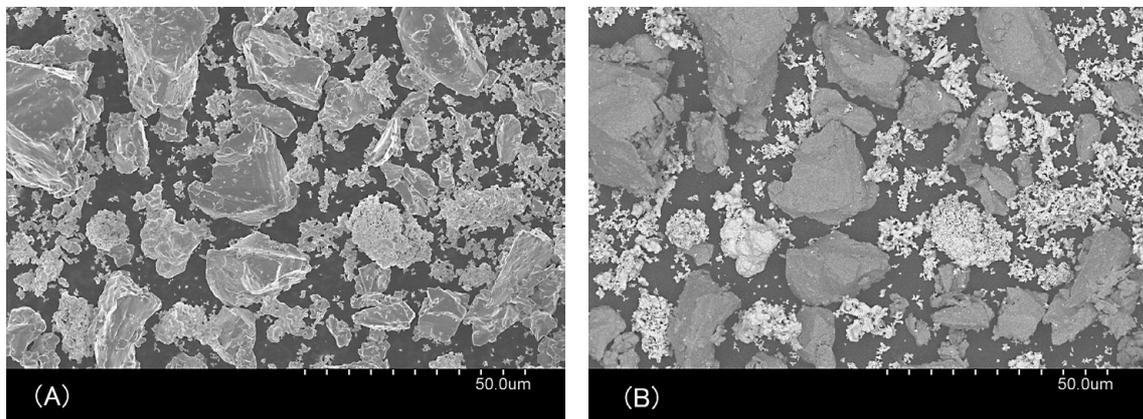


図10 反射電子の効果(試料:金属チタン+金属タンタル,無蒸着)  
(A)二次電子信号のみ.明暗による金属の判別は出来ない.  
(B)二次電子信号+反射電子信号.タンタルのみ明るく見える.

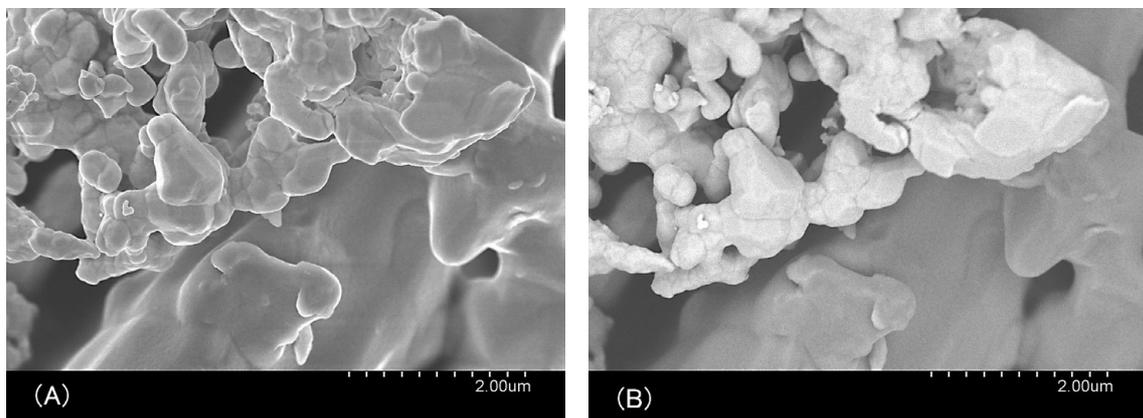


図11 高倍率における分解能(試料:金属チタン+金属タンタル,無蒸着)  
(A)二次電子信号のみ.明暗で金属の判別は出来ない,分解能は高い.  
(B)二次電子信号+反射電子信号.分解能が低く不鮮明.

## 4 おわりに

本稿でとり上げた FE-SEM は平成 18 年に当社研究所に設置されたものである。未だに装置の性能を完全に把握できているとは言えないが、それでも十分な成果を上げつつある。今後、さらに装置能力を生かした活用方法の検討を重ねることにより、多くの有用なデータが得られるものと期待される。



著者  
氏名 **高橋 昌弘**  
Masahiro TAKAHASHI  
所属 技術推進本部  
評価技術部



著者  
氏名 **國田 肇**  
Hajime KUNITA  
所属 技術推進本部  
評価技術部

## 文 献

- 1) 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)。
- 2) 河村末久，中村義一，“表面測定技術とその応用”，共立出版(1988)。
- 3) 武藤篤，竹内秀一，中川美音，佐藤貢，“リターディングによる極低加速電圧観察の試み”，日立ハイテクノロジーズTECHNICAL DATA(2005)。
- 4) 日立ハイテクノロジーズ，“カタログ日立超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 S-4800”，日立ハイテクノロジーズ(2004)。