

SEM 像の不思議—弱い電子と帯電が作り出すコントラスト

Wonder in SEM Image—Low Energy Electrons and Specimen Charging

関 口 隆 史^a, 熊 谷 和 博^{a, b}

Takashi Sekiguchi and Kazuhiro Kumagai

^a物質・材料研究機構

^b産業技術総合研究所

要 旨 走査電子顕微鏡 (SEM) 像は、形状だけでなく、観察対象の特性を反映して、我々に様々な像を見せてくれる。多様な SEM 像は、時と場合に応じて取捨選択して用いれば良いが、なぜそのような像が見えるのかを理解し整理することは、走査電子顕微鏡学の発展には必須の作業である。本稿では、検出器や観察条件によって得られた矛盾する画像、所謂パラドックスを解明しながら、SEM の物理を展開する。

キーワード：二次電子、帯電、インレンズ SEM、ナノシート、絶縁体

1. はじめに

走査電子顕微鏡 (SEM) 像は、百の顔を持つのではないかと思う。同じ材料でも、検出器の違いや撮影条件によって、俗に言う SEM 像は、大きく異なる場合が多い。この多様性は、多くの場合ユーザーの要求を満足してくれるが、一方で、だから学問になりにくいという側面もある。近年発達したインレンズ SEM や極低加速電圧での観察は、材料学の分野に、これまでにない情報をもたらしてくれるものの、どのようにしたら、こんな像が得られるのかという疑問には、個別に回答を用意するしかない。ある意味で、百花繚乱の SEM の分野も、交通整理が必要になってきているのではないだろうか。ただ、各メーカーが開発する SEM は、独自の設計や特徴を持っており、二次電子に含まれる情報を細部まで開示することは不可能である。そこで、我々がこれまで経験した中で、同じ試料なのに全く違う 2 つの像が撮れたものを 3 つ紹介し、同じ対象を観察しているのにどうして違う写真が撮れるのか、謎解きをしながら、SEM 像の物理学を展開していきたい。

まず、図 1 (a) は、シリコンウエハ上の TiO₂ ナノシートであるが、上の写真ではシリコンウエハしか見えていないのに、下は、ナノシートがうろこ状に表面を覆っている。図 1 (b) は、マイクログリッド上の Si₃N₄ ナノリボンであるが、上ではリボンが透明になって下の網が透けて見える。一方下の像では、リボンは不透明である。図 1 (c) は、シリコン上に形成したアルミニウム電極と金のコンタクト線である

が、上では電極の端が識別できるのに、下では電極が見えていない。

これらの像は、Gemini レンズとインレンズ検出器、電子分光器を有した超高真空走査電子顕微鏡で撮影したものであるが、類似の現象は、他の装置でも起きるものである。

2. 見えないナノシート

まず、図 2 に Si 上の TiO₂ ナノシートの SEM 像を示す¹⁾。種を明かすと、(a) がインレンズ、(b) がアウトレンズの二次電子像である。最近のインレンズタイプの SEM では、二次電子 (SE) 像を撮る際に、インレンズとアウトレンズを選択できることが多い。インレンズ SE 像では、表面を覆ううろこ状のナノシートが暗い部分として識別できるのに、アウトレンズ SE 像は、平坦なシリコン表面しか見えていない。一般に加速電圧を下げると表面敏感な像が得られることは知られているが、検出器の違いでこれ程の差が出ることはあまり認識されていない。インレンズ SEM は、対物レンズの漏れ磁場や漏れ電場を利用して、二次電子の多くを対物レンズに引き込む構造になっているため、インレンズに適した観察条件では、アウトレンズの信号量が低くなる。両者がどのような二次電子を検出しているかを考察する²⁾。

実験に用いた装置の構造を図 3 (a) に示す。この装置の照射系は、所謂 Gemini レンズの構造であり、対物レンズ内にインレンズ型二次電子検出器がある。試料室内には、Everhart-Thornley (ET) 型のアウトレンズ検出器と、半球型の電子分光器が付いている。Gemini レンズでは、一次電子は、対物レンズの中をバイアス電圧 ($U_B = 8 \text{ kV}$) の加速で通過し、対物レンズの出口で、観察電圧まで減速される。これにより、一次電子は良い条件で対物レンズ内を通過し、高い空間分解能を得ることができる^{3,4)}。一方、対物レンズの下に染み出し

^a 〒 305-0044 つくば市並木 1-1

TEL: 029-860-4297; FAX: 029-860-4794

E-mail: Sekiguchi.takashi@nims.go.jp

2016 年 4 月 20 日受付, 2016 年 7 月 19 日受理

(a) 見えないナノシート (b) 透明なナノリボン (c) 消えるショットキー

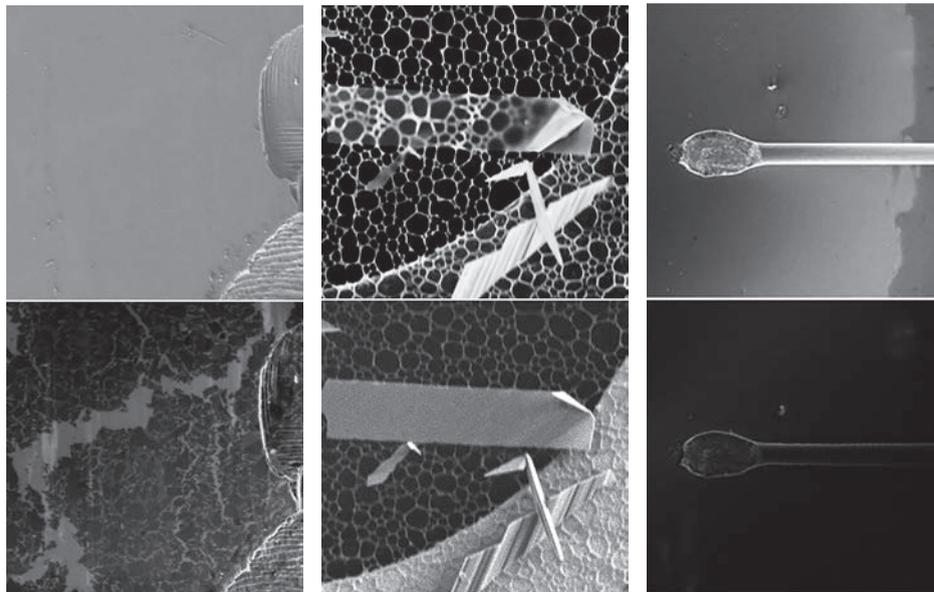


図1 SEM像のパラドックス. (a) 見えないナノシート, (b) 透明なナノリボン, (c) 消えるショットキー.

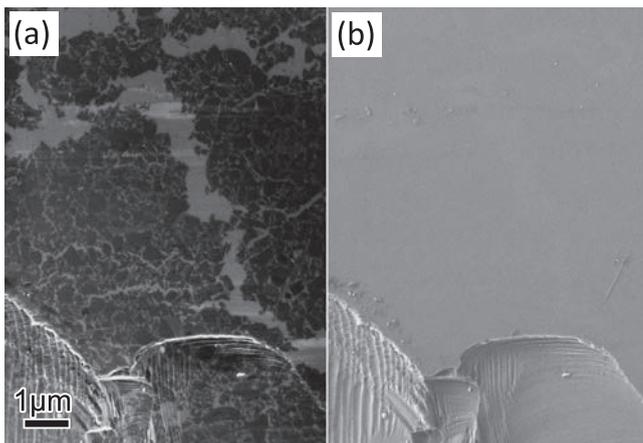


図2 Si基板上のTiO₂ナノシート〈見えないナノシート〉. 加速電圧:2 kV. (a) インレンズSE像, (b) アウトレンズSE像.

た漏れ電場（あるいは漏れ磁場）により、試料から発生した二次電子の多くは対物レンズ内に巻き上げられ、インレンズ検出器に導かれる。したがって、動作距離（Working Distance; WD）を短くしたり、バイアス電圧を大きくすると、インレンズ検出器の信号が多くなり、アウトレンズ検出器の信号が少なくなる。この二次電子の分配を観察するために、図3 (b) に示す試料を用意した。これは、Si ウエハ上に Au と Al をそれぞれ 30 nm 蒸着したものである。この試料を、Gemini レンズのバイアス電圧 U_B を変えながら撮影したものが図4である。バイアス電圧が 3 kV 以下ではインレンズ像は暗いままで、電子は対物レンズ内に引き込まれていない。一方アウトレンズの像は通常の二次電子像であり、明るさは、 $Al < Si < Au$ の順である。バイアス電圧を上げていくと、ア

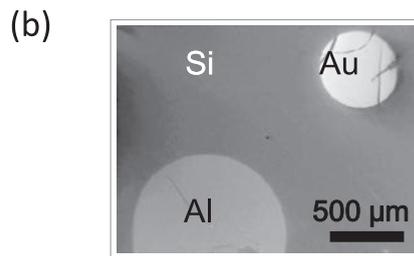
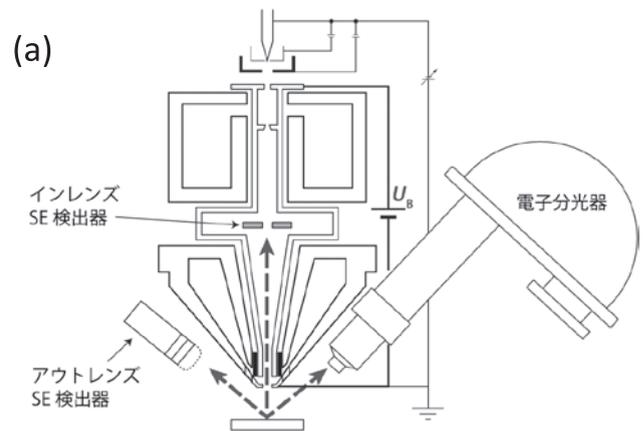


図3 (a) 実験に用いたSEMの構造, (b) Au, Alを蒸着したSi基板.

ウトレンズ像は暗くなり、特に Al が暗転する。一方、インレンズ像では、Al と Au は Si より明るく見えている。この状況を分かりやすくするために、Si, Al, Au から得られた二次電子スペクトルを図5 (a) に示す。Au はすべてのエネルギー範囲で二次電子量が多いが、Al と Si は 12 eV で入れ替わり、0 から 12 eV までは $Au > Al > Si$, それ以上では $Au > Si > Al$

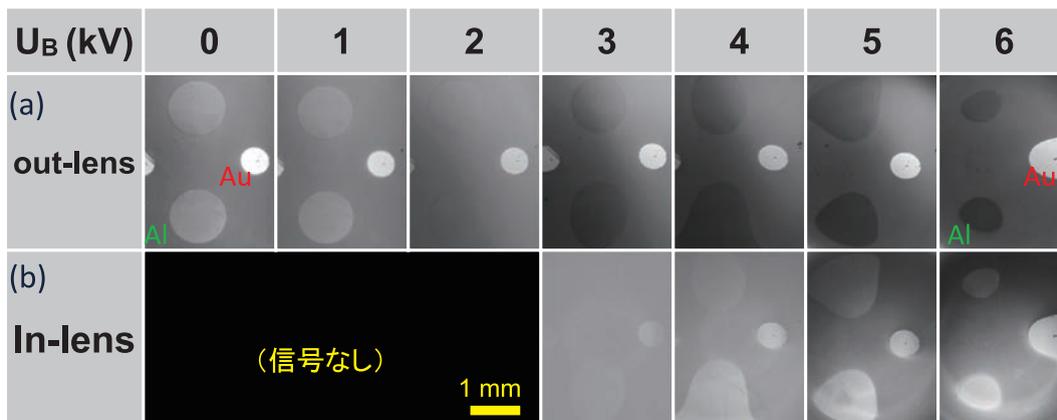


図4 (a) アウトレンズ像と、(b) インレンズ像のレンズバイアス依存性.

となっている. 実際, (b) に示すように, 各エネルギーの電子で作った二次電子像は, 低エネルギー側でSi基板よりAlが明るく, 高エネルギー側でAlが暗くなっている. これら

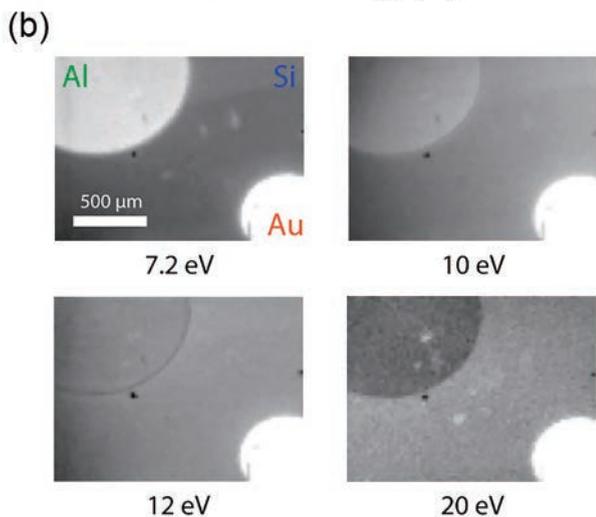
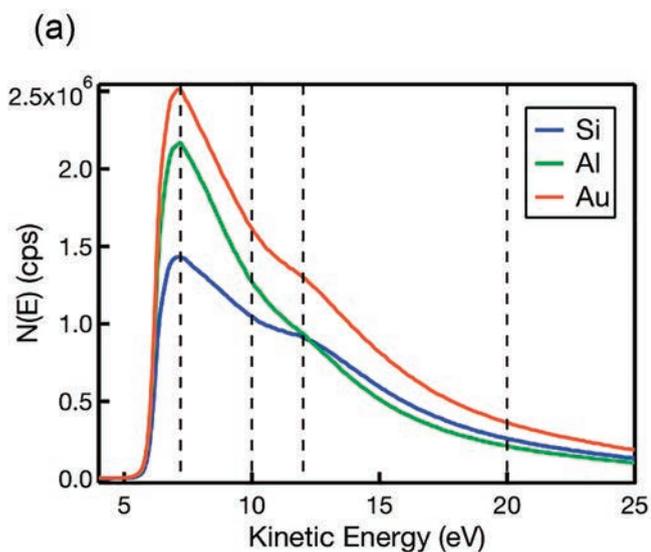


図5 (a) Si, Al, Auの二次電子スペクトルと、(b) 分光した二次電子像.

のことより, インレンズSEMでは, 二次電子の取り合いが起こっていることが結論できる. 即ち, 低エネルギー二次電子の大部分は, 対物レンズ内に取り込まれてインレンズ像に寄与する. 高エネルギー二次電子は, アウトレンズ領域にも放出され, アウトレンズ像に寄与する.

結局, ナノシートがインレンズ像だけで見えていたのは, TiO_2 と Si から放出される二次電子スペクトルの違いが, 低エネルギー側で顕著だからであると結論される.

3. 透ける Si_3N_4 ナノリボン

次の不思議は, 透明な Si_3N_4 ナノリボンである⁵⁾. 図6のうち (a) はインレンズ, (b) はアウトレンズ像である. 透過電顕では殆どの材料が透けて見えるから, TEM屋さんは (a) の像を見ても不思議に思わないかもしれないが, SEM屋には大きな謎である. SEMでは, TEMと違って, 照射系と検出系が試料に対して同じ方向にあるため, 透過して裏が見えるということは, 電子がいったん試料を透過し, その下にあるメッシュにあたって反射して, その反射電子がもう一度試料を透過して検出器に入ってこなければならない. あるいは, メッシュで散乱した電子が, 試料を迂回して検出器に

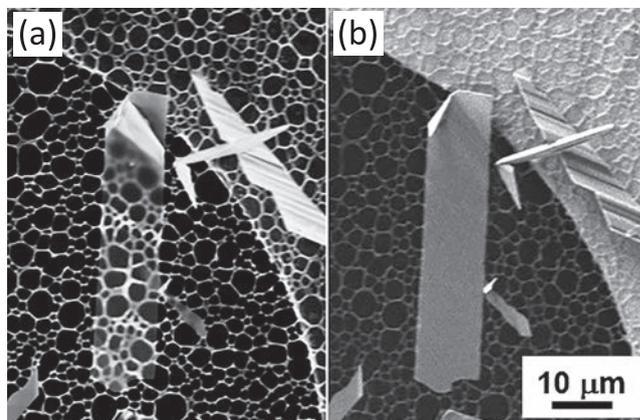


図6 透明な Si_3N_4 ナノリボン. 加速電圧: 5 kV. (a) インレンズSE像, (b) アウトレンズSE像.

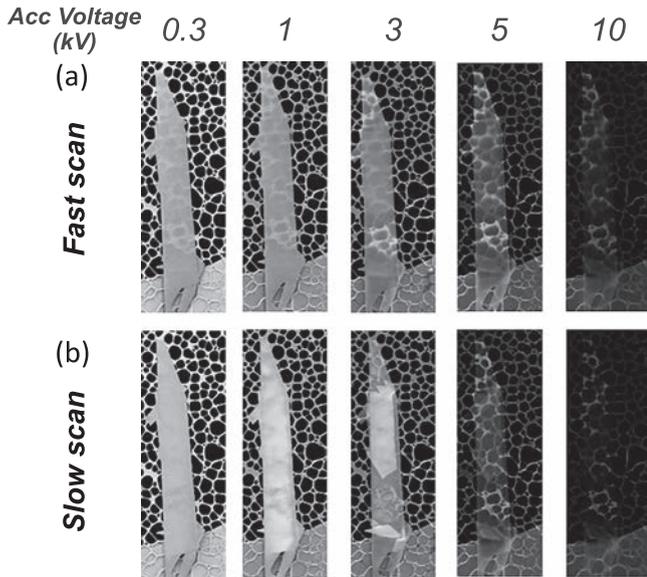


図7 Si₃N₄ナノリボンのインレンズSE信号の加速電圧依存性。

入ってくるのかもしれない。実は、この写真を初めて顕微鏡学会で見せた時、会場より受けた質問に、私はこのように答えていた。インレンズ像でだけ透けて見えるのは、前節の不思議と同様、この偽透過像を作っているものが低エネルギーの二次電子だからである。その後、いろいろ状況証拠を積み重ねていくと、自立した薄膜の信号は、薄膜からの二次電子、反射電子の放出に、透過電子の寄与を考慮すれば説明できることがわかった。今では、鈴木⁶⁾、熊谷⁵⁾らの努力により、自立薄膜を電子で励起した場合、どのように二次電子が発生するのかは定性的に解明されている。

この謎解きに一番役に立ったのは、インレンズSE像の加速電圧依存性である。図7に、同じナノリボンのSE像の加速電圧依存性を示す。リボンの厚みは40 nm程度である。実験は、Fast scanとSlow scanについて行った。どちらも照射電流は100 pAとしたが、一フレームスキャンに要する時間は0.18 s, 20.2 sであり、一画像あたりは同じ時間になるように積算した。

どちらの場合も、0.3 kVから1 kVまでの低加速電圧ではリボンが不透明であるが、Slow scanの方がやや明るい。3 kV以上ではリボンが透明にみえ、加速電圧が高くなるほど透明度が上がる。3 kVのSlow scanでは、下に隠れたリボンが見えている。スキャン速度で像が変わるのは、一次電子照射による帯電が像に影響を及ぼすことを示している。いま、下に障害物のない部分のグレイスケール強度を加速電圧に対してプロットすると図8を得る。3 kV未満の低加速電圧では、Slow scanの方がFast scanより信号強度が大きい、それ以上では逆転している。我々は、絶縁体バルク試料及び薄膜における電子放出を、図9のようなモデルを使って説明した。(a)はバルク試料の場合で、電子収率 $\sigma(E)$ は、二次電子収率 $\delta(E)$ と後方散乱電子収率 $\eta(E)$ の和で表される。

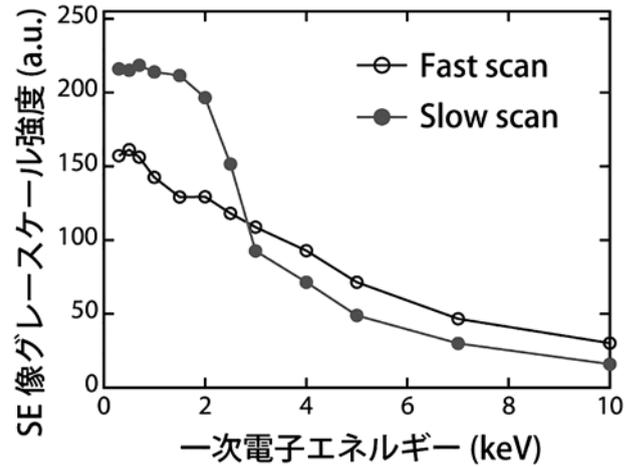


図8 自立したSi₃N₄ナノリボンのグレイスケール強度：加速電圧依存性。

$$\sigma(E) = \delta(E) + \eta(E)$$

$\sigma(E)$ は、加速電圧の増加とともに、 $\sigma(E) < 1$ から $\sigma(E) > 1$ を経て $\sigma(E) < 1$ となる。したがって、試料は負帯電から正帯電を経て、負帯電に戻る。電子線を当て続けると、正帯電した領域には電荷が引き戻され電荷が蓄積され、負帯電は緩和されずより帯電が進み、どちらの場合も $\sigma(E)$ は1に近づく。これに伴い、二次電子成分 $\delta(E)$ の変化は抑制される。(b)は薄膜試料の場合であるが、一次電子の一部は試料を透過して透過電子となる。この透過電子収率 $\tau(E)$ の寄与を入れると、

$$\sigma(E) = \delta(E) + \eta(E) + \tau(E)$$

となり、 $\sigma(E)$ は複雑に変化する。しかしながら、二次電子成分 $\delta(E)$ はバルクの場合と大きく変わらない。ただ、低加速電圧では、試料の負帯電により、Slow scanのときに $\delta(E)$ が増大する。

現実には、二次電子 $\delta(E)$ の強度は、試料の種類、膜厚によっても変わり、さらに検出器の感度特性により反射電子 $\eta(E)$ も像に寄与するため、現象を定量的に説明するのは難しい。詳細は文献(7,8)を参照されたい。

4. 消えるショットキー

我々は、電子線誘起電流(EBIC)法で、Si材料の電気的特性を測定しているが、実験の最中に、今まで見えていたショットキー接合が消えてしまうことがしばしば起こった。この現象が起きると、SE像で観察場所を探すことができなくなってしまいます。それよりも、何故SEMでこんなことが起きるのか、不思議に思っていた。図10に実験開始時のインレンズSE像と、ショットキーが消えた後のSE像を示す⁹⁾。試料は、p型Siであり、Alを30 nm蒸着してショットキー接合とした。電極としてAu線を接着させているのが目印である。この2枚を見比べると、後の写真の方が暗く、光軸がずれてきたのではないかという疑いも生じる。ただ、暗さだ

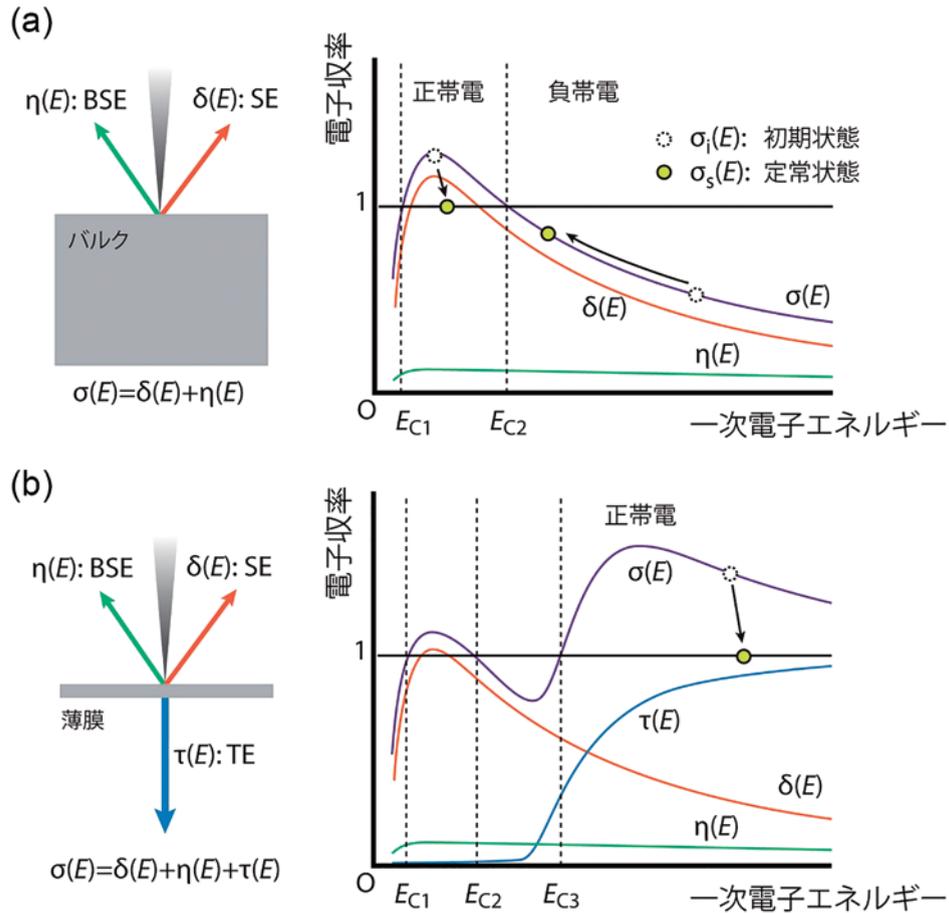


図9 絶縁体 (a) バルク試料, (b) 薄膜における電子放出のモデル.

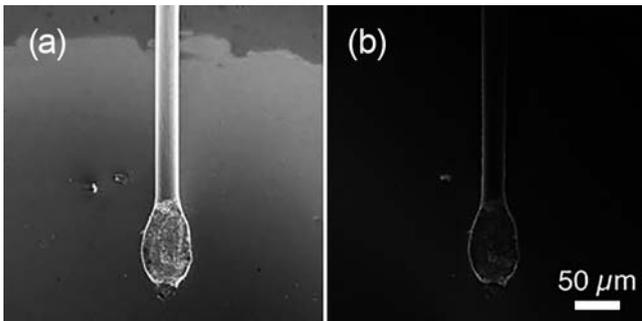


図10 Si基板上Alショットキー接合のSE像. 加速電圧: 10kV. (a) 実験開始時, (b) 60分後.

けでは変化を説明できない.

図11にEBICで用いる試料台のポンチ絵を示す. p型Si基板は, ショットキー接合を上にし, 裏面にオーミック接合を作ってCu板に固定する. それぞれの接合からAu線を試料台上に設置した電極まで引いている. 電極はポリカーボネイト製のボルトナットで電気的に絶縁されている. この試料を低倍で観察しながら変化を追ったのが図12である. 観察開始時には像の中心と明るさの中心は一致していたが, 段々と明るさが左方向に移動し, 40分後には0.5mm程度ずれていた. 一方, 試料位置は動いていない. これから想像される

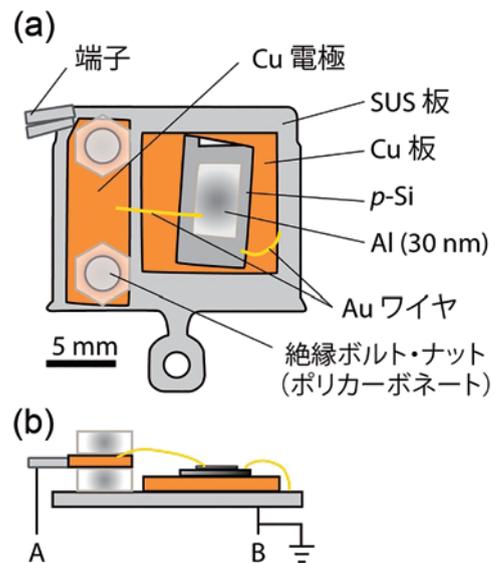


図11 EBIC観察に用いる試料台.

のは, 図13に示すような帯電による二次電子軌道の曲がりである. (a)は, 試料近傍に帯電がない時で, 直上に射出したSEやBSEは, インレンズ検出器に導かれる. (b)は帯電があるときで, 負帯電したポリカーボネイトにより, 低エ

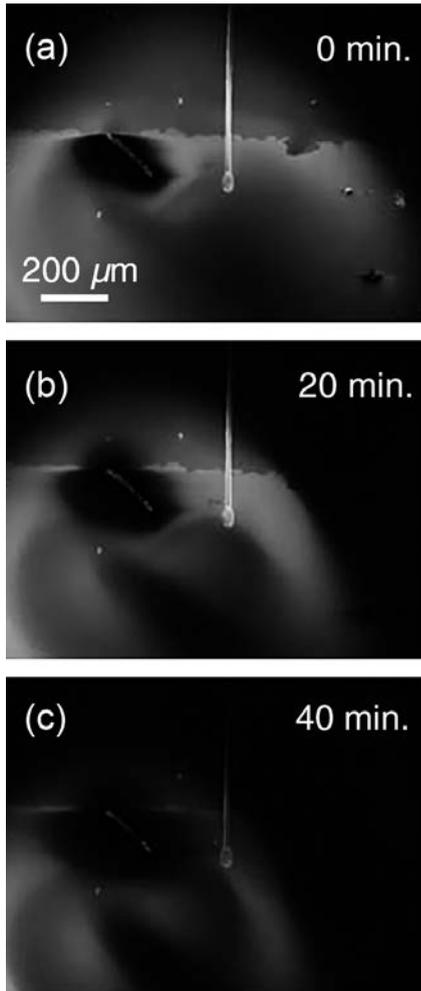


図 12 Si 基板上 Al ショットキー接合の低倍 SE 像. 加速電圧: 10 kV. (a) 観察直後, (b) 20 分後, (c) 40 分後.

エネルギーの SE は偏向を受けるが, BSE はまっすぐ検出器に導かれる. この状況をシミュレートした結果が図 14 である. 試料から鉛直上方に放出された 10 eV の二次電子と 50 eV の反射電子の軌跡を示している. 観察位置から見て, 帯電したポリカーボネイトが遠い場合は, 二次電子の軌道が少し曲がるものの, 大部分の二次電子や反射電子はインレンズ検出器

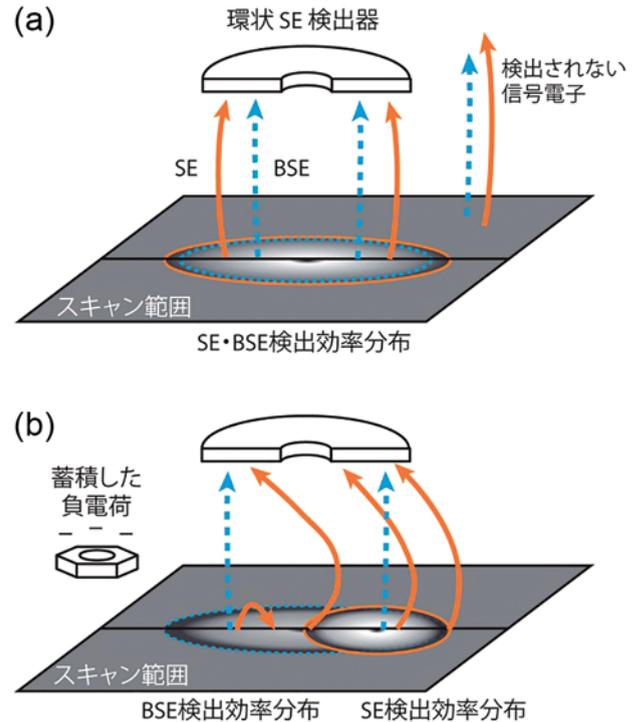


図 13 帯電による二次電子, 反射電子軌道の曲がり. (a) 観察開始時, (b) 帯電後.

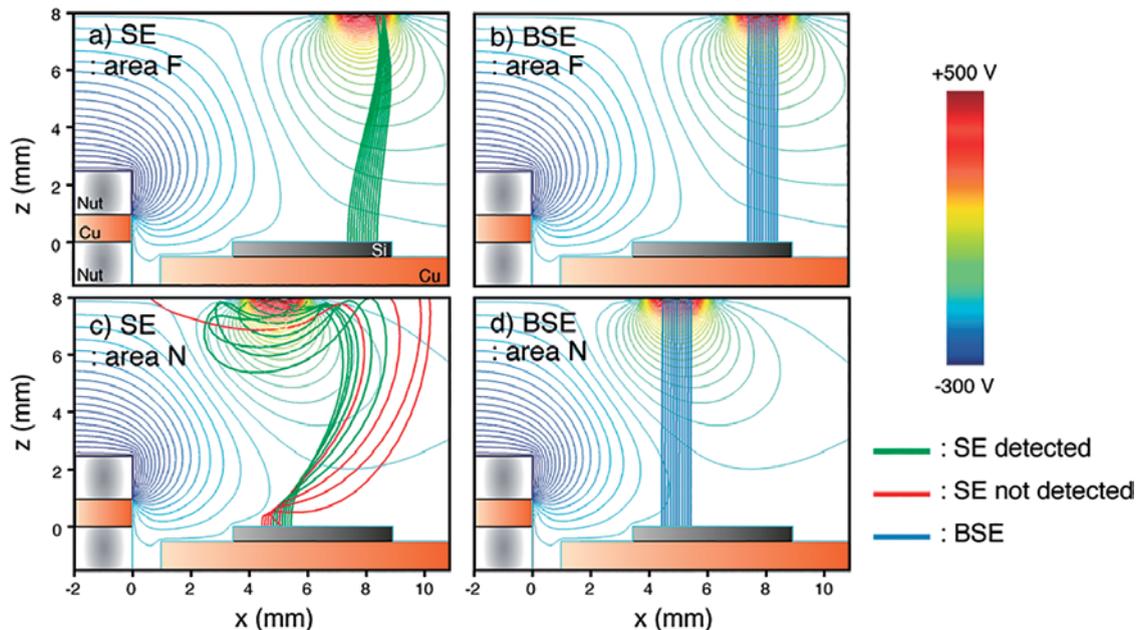


図 14 試料近傍に帯電体があるときの (a, c) 二次電子, (b, d) 反射電子の軌道. (a, b) 帯電体が遠い場合, (c, d) 近い場合.

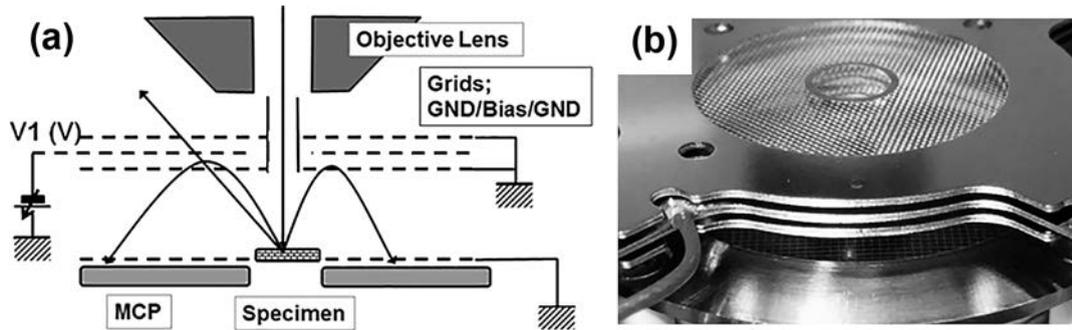


図 15 (a) 噴水検出器の概念図と (b) 試作品。

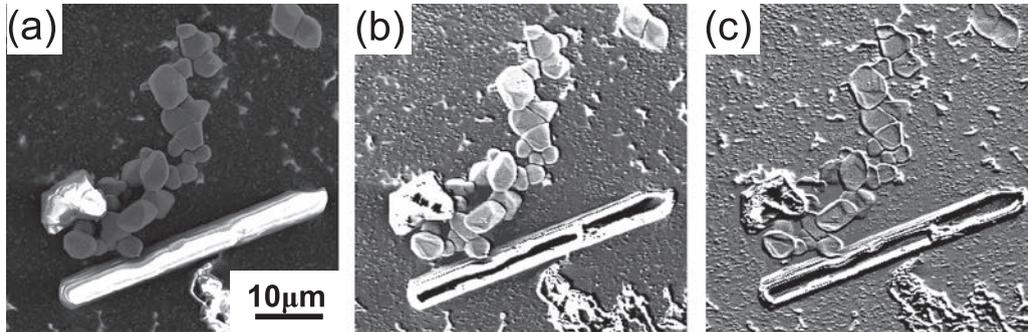


図 16 AIN (粒状), SiAlON (棒状) 粒子の SE 像. (a) ET 検出器, (b, c) 噴水検出器. (b) は [0-10 V], (c) は [10-20 V] のフィルター像。

に導かれる。一方、帯電物が近い時には、二次電子軌道は大きく偏向を受け、一部しか検出器に到達できない。一方反射電子は高エネルギーのため、帯電の影響を殆ど受けない。このような理由から、低エネルギー二次電子の強度が小さくなる。図 5 に示したように、Si と Al の二次電子収率は、12 eV 以下では Al > Si であり、その差が大きい、それ以上では Si > Al となるものの、両者の差が小さくなる。試料室内の部品の一部が帯電すると、低エネルギー二次電子の収量が減り、Si と Al の区別が付きにくくなってしまふ。これが消えるショットキーの種明かしである。

もちろん、通常の観察では試料近傍に電極を置く必要はなく、帯電を気にする心配は少ない。しかし、注意を払わなければならないのは、普段我々が観察している二次電子像には、このような弱いエネルギーの電子の寄与もあり、それが像コントラストを作っている場合があるということである。

5. さて、次は？

3つの不思議の謎解きをして、私が考えるのは、材料系における SEM の今後の発展は、低エネルギー二次電子と試料帯電の応用にあるのではないかとということである。低エネルギー二次電子で、試料の表面ポテンシャルのマッピングができれば、半導体の pn 接合の状態はもちろん、エッチングなしで材料の欠陥像を得ることもできるのではないだろうか。これまで、SEM の開発には空間分解能を上げることに多くの努力が払われてきたが、これからは如何に二次電子を取捨

選択して像を作るかに関心が移っていくのではないかと思います。この時障害となるのが顕微鏡の設計のノウハウである。インレンズ SEM はその意味で限界があるが、アウトレンズ SEM には可能性があると考えている。外付けの検出器であれば、装置の特殊性が回避できる。このような観点から、我々は噴水型二次電子検出器を提案し、これを使った二次電子のエネルギー・角度分解測定を始めている¹⁰⁾。図 15 にその概念図とプロトタイプを示す。装置は、対物レンズと試料の間に設けた負電圧グリッドにより、この電圧より小さなエネルギーの電子は跳ね返され、試料下部にある電子検出器に導かれる。電子の運動は放物線運動になるために、噴水検出器と命名している。この装置を使って得られた例を図 16 に示す。試料は球形に近い AIN と棒状の SiAlON の粉末粒子であり、後者の方が絶縁性が高い。(a) に示す Everhart-Thornley 検出器の SE 像では、AIN よりも SiAlON が明るく見える。(b, c) は、それぞれ噴水検出器で得られた [0-10 V]、[10-20 V] のバンドパス SE 像である。前者では、AIN が明るく見え、SiAlON の中心は暗く、縁が明るくなっている。後者では、AIN は背景のカーボンテープと同様の明るさであり、扁平な像で、縁だけが明るい。SiAlON では、縁の明るさが弱くなっている。このように、噴水検出器で二次電子のエネルギーを選択して像を作ることで、これまでと違った画像が得られる。これらの情報を、二次電子の発生モデルと合わせることで、材料の表面ポテンシャルや試料帯電に関するより詳しい理解が得られ、新しい SEM の物理学が展開されるであろう。

いずれにせよ、噴水検出器の画像とそれぞれの SEM の検出器の画像を比較することにより、我々が普段観察している SEM 像がどのような二次電子からできているのかという基本的な疑問が、明らかになってくることを期待する。

文 献

- 1) Kumagai, K., Sekiguchi, T., Fukuda K. and Sasaki, T.: *Appl. Phys. Express*, **2**, 105504 (2009)
- 2) Kumagai, K. and Sekiguchi, T.: *Ultramicroscopy*, **109**, 368–372 (2009)
- 3) Jaksch, H., Martin, J.P. and Fresenius J.: *Anal. Chem.*, **353**, 378 (1995)
- 4) Frosien, J., Plies, E. and Anger, K.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B7**, 1874 (1989)
- 5) Kumagai, K., Suzuki, M. and Sekiguchi, T.: *J. Appl. Phys.*, **111**, 054316 (2012)
- 6) Suzuki, M., Kumagai, K. and Sekiguchi, T.: *J. Appl. Phys.*, **104**, 114306 (2008)
- 7) Reimer, L.: *Image Formation in low-Voltage Scanning Electron Microscopy*, SPIE Press, Washington (1993)
- 8) Cazaux, J.: *J. Appl. Phys.*, **85**, 1137–1147 (1999)
- 9) Kumagai, K., Yao, Y., Chen, J. and Sekiguchi, T.: *Phys. Status Solidi*, **C8**, 1407–1411 (2011)
- 10) Sekiguchi, T. and Iwai, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 088001 (2015)