

ナノ構造に迫る新しい SEM 技術

New SEM Techniques to Observe Nano Scale Structure

1. はじめに

材料・製品・プロセスの研究・開発を行ったり、製品の製造プロセスにおけるトラブルシューティングを行ったりする際、その方向付けをするため、材料で実際に何が起きているのかを知ることが重要である。走査電子顕微鏡 (SEM: scanning electron microscopy) は、この目的のための材料表面を観察する有力な手法として、広く用いられている。

特に最近では、製品・材料の微細化にともなって、ナノレベルの構造制御が必要となっており、ナノレベルの観察技術^{1~7)}が不可欠となってきた。JFE テクノリサーチでは、ナノレベルの材料極表面を観察でき、かつ絶縁物でも試料前処理をしないで観察できる極低加速走査電子顕微鏡 (以下、極低加速電圧 SEM) や、FIB (focused ion beam: 集束イオンビーム) で加工しながら 3 次元の構造を観察できる FIB-SEM など、新しい SEM 技術を、先駆けて実用化し、ミクロからナノの世界を制御しているさまざまな材料・製品の構造解析に対応している。本稿では、これら新しい SEM 技術^{7,8)} に関して紹介する。

2. 極低加速電圧走査電子顕微鏡の特長と応用例

最近開発された、100 V まで加速電圧を低くできる極低加速電圧 SEM は、従来の SEM と比べて、電子の侵入深さが数ナノメートルと小さくなるため、ナノレベルの材料極表面の観察ができる。また、加速条件を制御することで、一次電子数と放出される二次電子数とをバランスさせて帯電を防ぎ、絶縁物でも試料前処理をしないで観察できるなどの特長がある。さらに、極低加速電圧 SEM と組み合わせたエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS: energy dispersive X-ray spectroscopy) の空間分解能は最小 31 nm⁸⁾ と通常の SEM-EDS よりも小さな部分の分析が可能である。

JFE テクノリサーチ(株)は、2002 年からカール ツァイス(株)および JFE スチール(株)スチール研究所と共同で、このような能力を有する極低加速電圧 SEM (1530, 1530VP, Supra, ULTRA 55) を用いた材料の表面観察・分析技術を検討した。検討に用いたショットキー型の FE 電子銃を備えた極低加速電圧 SEM (Ultra55, Carl Zeiss NTS GmbH. 製) で、その主な仕様を **Table 1** に示す。陰極から試料ま

Table 1 Specifications of ultra low voltage SEM (Carl Zeiss NTS GmbH., ULTRA 55)

Acceleration voltage	100 V-30 kV
Lateral resolution	1.0 mm(15 kV), 1.7 nm(1 kV), 4.0 nm(0.1 kV)
Beam current	4 pA-20 nA
Sample stage	5 Axis stage, X: 130 mm, Y: 130 mm, Z: 50 mm, Tilt: -4 to 72°, Rotation: 360°
Detector	In-lens detector for SEM image, Everhart-Thornley detector for SEM image, EsB detector for back scatter electron image with co axial, Back scatter electron detector without co axial,
EDS analysis system	NSS300(Thermo electron)

での間でクロスオーバーのない電子光学系を有すること、色収差の少ない磁場-電場の組み合わせ対物レンズを有することなどの電子レンズ設計により、加速電圧を 100 V ~ 5 kV の範囲の極低加速電圧においても、高空間分解能が達成している。また、表面の状態に敏感な in-lens 二次電子検出器および表面形状に敏感な ET (Everhart-Thornley) 二次電子検出器と、エネルギーフィルタリングが可能で物質の違いに敏感な反射電子検出器 (EsB) などを使って、異なる表面情報を得ることができる^{2,4~6)}。

2.1 極低加速電圧走査電子顕微鏡を生かした応用例

Photo 1 に Si ウエハ上の有機物系の付着物を加速電圧を変えて観察した例を示す⁷⁾。従来の SEM で用いられている高加速電圧 (15 kV) で観察すると、画面上に暗い比較的均一なコントラストを有する部分が見られる。この部

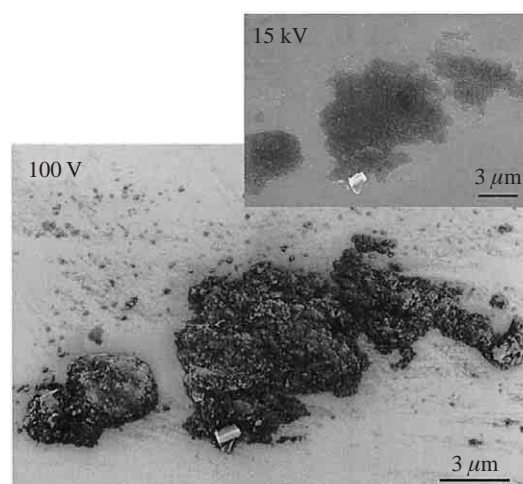


Photo 1 SEM image of organic contamination on Si wafer under different acceleration voltage (15 kV and 100 V)

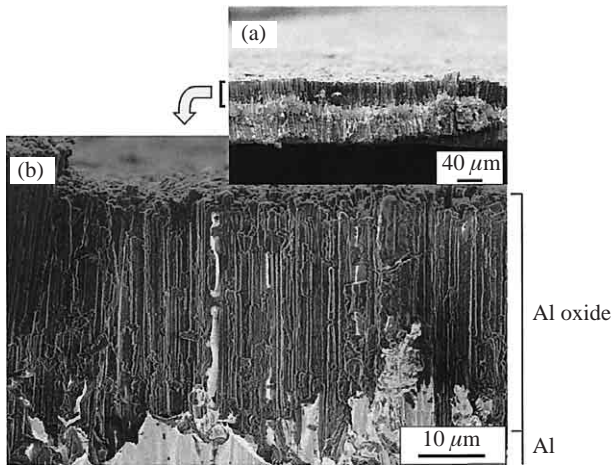


Photo 2 SEM image of anodic oxidized Al film for condenser (Acceleration voltage: 1.25 kV, Without any coatings)

分が付着物である。加速電圧を 100 V まで低くすることにより、この付着物が均一ではなく、表面にかなり凹凸の存在するものであることが分かるとともに、中央の大きな付着物の周辺に、 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の小さな粒子が多数存在していることが明らかとなった。この結果は、通常の SEM 観察条件では表面の微細構造を突き抜けバルクの情報が強く見られていたのに対し、極低加速電圧にすることにより、ナノメートル・レベルの真の表面が観察できることを示している。

Photo 2 に金属 Al 上にアノード酸化により Al 酸化物層を形成させた電解コンデンサの観察例⁹⁾を示す。ここでは、蒸着などの試料前処理を行わないそのままの試料の観察を行った。低倍率の観察に見られるように、試料の中心で明るいコントラストの部分が金属 Al に対応し、その上のやや暗いコントラストの部分がアノード酸化によって形成された Al 酸化物層である。さらに高倍率での観察結果に見られるように、帯電による異常なコントラストを示す部分はほとんど見られず、皮膜内や皮膜/金属基板界面での微細構造が観察できることが分かる。すなわち、適切な極低加速電圧領域で条件を選ぶことにより、カーボン蒸着などの前処理をしないで、絶縁物でも表面を観察することが可能であることを示している。さらに、蒸着を行うと Photo 2 に見られるようなコントラストの違い（この写真では金属 Al と Al 酸化層）が消失するため、試料表面の物質の違いを区別するためにも蒸着などの前処理をしないで観察することは有効である。

極低加速電圧 SEM と組み合わせて EDS 分析を行うと、従来考えられていた空間分解能（1～数 μm ）を越えた 31 nm の空間分解能が得られており⁶⁾、サブミクロン領域の分析が可能となる。**Photo 3** に示した半導体材料のワイヤーボンディング部をマッピングした例では、Si 基板上に存在する $0.15\ \mu\text{m}$ 程度の W 薄膜層が明瞭に観察されている。

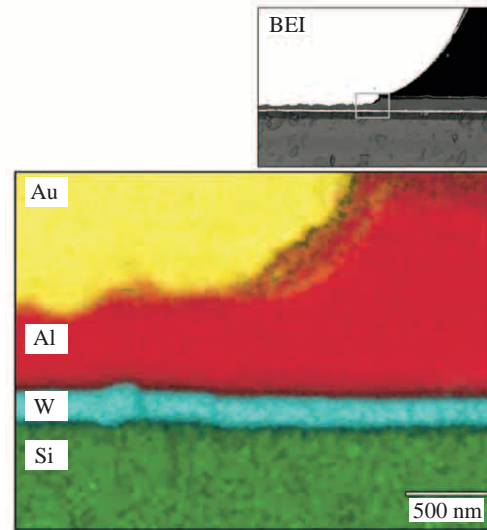


Photo 3 EDS mapping (Au, Al, W, and Si) and back scattered image (BEI) for wire bonding for intersection of semiconductor device (Acceleration voltage: 4 kV)

3. FIB と組み合わせた走査電子顕微鏡の特長と応用例

今回、FIB と組み合わせた SEM 装置（FIB-SEM：エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製 SMI-3050MS2）を実用化した。その主な仕様を **Table 2** に示し、装置の外観を **Photo 4** に示す。従来、微細加工の施された電子デバイスなどの隠れた内部構造を観察するため、研磨や FIB など加工した後、再度 FIB の追加加工と SEM 観察の繰り返しの手間をかけても、サブミクロンレベルの観察が限界であった。本装置の利用によりナノメートル・ピッチで断面データを蓄積していくことにより、LSI（大規模集積回路）などのナノレベルの微細な構造を 3 次元的に迅速に観察できるようになった。また、FIB 加工後に大気開放することなく試料断面の SEM 観察が可能のため、大気に曝されることでダメージを受ける試料、たとえば有機 EL 素子などの観察も可能となった。

Table 2 Specifications of FIB-SEM (SII NanoTechnology Inc., SMI-3050MS2)

(1) SEM	
Acceleration voltage	1–5 kV(Field emission)
Lateral resolution	5.0 nm(5 kV)
Area	$0.4 \times 0.4\ \mu\text{m}^2$ – $400 \times 400\ \mu\text{m}^2$
Sample stage	5 Axis stage (X, Y, Z, Tilt, Rotation)
(2) FIB	
Ion source	Ga liquid ion gun(2–30 kV)
Lateral resolution	2.0 nm (30 kV)
Fabricating area	$0.5 \times 0.5\ \mu\text{m}^2$ – $800 \times 800\ \mu\text{m}^2$
Sample stage	5 Axis stage (X, Y, Z, Tilt, Rotation)



Photo 4 FIB-SEM (SII NanoTechnology Inc., SMI-3050MS2)

4. まとめ

今回実用化した、極低加速電圧SEM、および3次元構造を観察できるFIB-SEMについて紹介した。従来不可能とされていた、無蒸着でセラミックス・高分子材料における真の表面構造の観察、薄膜・めっき断面／界面や半導体デバイスの微細構造観察、光ディスクなどの表面電子状態変化の観察、サブミクロン以下の空間分解能での元素分析、

電子デバイスなどの3次元構造観察などが可能となった。このような新しいSEM技術は、材料・製品・プロセスの研究・開発や製品トラブルシューティングにおいて新たな切り口となる。

参考文献

- 1) 日本表面科学会編. 表面分析技術選書 ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡. 丸善, 2004.
- 2) 名越正泰, 河野崇史, 佐藤馨. 表面技術. vol.54, 2003, p. 31.
- 3) 佐藤馨, 名越正泰, 河野崇史, 本間芳和. 応用物理. vol. 73, 2004, p. 1328.
- 4) 清水健一, 幡崎浩樹. 工業材料. vol. 52, 2004, p. 76.
- 5) 清水健一, 立花繁明, 幡崎浩樹. 工業材料, vol. 52, 2004, p. 102.
- 6) 清水健一, 立花繁明, 幡崎浩樹. 工業材料, vol. 52, 2004, p. 70.
- 7) 橋本哲. 日本信頼性学会誌. vol.28, 2006, p. 155.
- 8) Sakurada, T.; Hashimoto, S.; Tsuchiya, Y.; Tachibana, S.; Suzuki, M.; Shimizu, K. J. Surf. Anal. vol. 12, 2005, p. 118.
- 9) 井原惇行, 中村彰, 中村雅文, 小林健二. 第33回信頼性・保全性シンポジウム予稿集. 2003.

〈問い合わせ先〉

極低加速電圧走査電子顕微鏡:

JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 京浜事業所
TEL: 044-322-6181

FIBと組み合わせた走査電子顕微鏡:

JFE テクノリサーチ 分析・評価事業部 千葉事業所
TEL: 043-262-2490