

# ●セミンレンズ式電界放射走査型電子顕微鏡による微細構造観察

基盤技術研究所 木全 良典

## 1 緒言

電界放射走査型電子顕微鏡(FE-SEM)は、微粒子、薄膜、積層体など様々な材料の微細構造を直接観察する手段の一つとして活用されている。我々は1999年にFE-SEMを導入<sup>1)</sup>して以来、光硬化樹脂の表面・断面形状<sup>2)</sup>、エマルジョン粒子<sup>3)</sup>、シリカ微粒子<sup>4)</sup>など多くの形状観察を行い、材料開発に活用してきた。

FE-SEMは汎用のタングステン熱電子銃SEMよりも高分解能で観察できる特徴を持つ。しかし、最近の材料開発では、観察対象がますます微細化、薄膜化してきた為、SEMにはより高度な観察性能が求められるようになった。このため我々は、2010年に超高分解能観察ができるセミンレンズ式FE-SEM装置を導入した。

セミンレンズ(別名、シュノーケル)式FE-SEMの長所は、低加速電圧条件で電子線のエネルギーを低くしても高分解能観察できることにある。このような測定条件下では、電子線の侵入が浅くなるため、二次電子および元素組成情報を持つ反射電子、特性X線は専ら最表面でのみ発生するようになる。そして二次電子/反射電子の放出効率が上がるために、チャージアップ現象による画像障害が抑制され、非導電性試料であっても白金やカーボン等の蒸着処理が不要になる。その結果、試料奥行き情報が重複しない、真の最表面観察を高分解能で行うことが可能になる。

一方、FE-SEMに透過電子検出器を装備することにより、走査透過電子顕微鏡(STEM)として利用できるようになり、薄膜化した試料に対して走査透過像を撮影できる。さらにX線マイクロ検出器を併用すれば、局所領域の元素マッピング測定により材料の表面形状のみならず、内部の構造と元素組成情報まで得ることができるようになる<sup>5)</sup>。

本報では、セミンレンズ式FE-SEM装置を用いて最近検討した観察事例について紹介する。

## 2 実験

### 2.1 装置

#### 【本体】

日立ハイテクノロジーズ社製S-4800型電界放射走査型電子顕微鏡(分解能1.0nm at 15kV, 1.4nm at 1kV(減速法))

#### 【付帯設備】

反射電子検出器

STEM用透過電子検出器

エネルギー分散X線マイクロ検出器

(検出素子面積80mm<sup>2</sup>、エネルギー分解能129eV)

### 2.2 被検試料および測定方法

#### 1) 耐衝撃性PVC樹脂

硬質ポリ塩化ビニル(PVC)樹脂に配合されたメチルメタクリレート・ブタジエン・スチレンゴム(MBS)の分散状態を観察した。樹脂の断面をウルトラマイクロトームで精密トリミング処理し、オスミウム酸でラバー相を染色して加速電圧1~5kVでSEM観察した。

#### 2) シリカーチタニア薄膜

ガラス板上に厚さ100nmで成膜したシリカーチタニア薄膜表面の形状を確認するため、加速電圧1kVで超高分解能観察した。

#### 3) 窒化ケイ素膜

シリコンウェハに積層した窒化ケイ素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)膜上に生成した酸化膜をX線マイクロ分析した。室温で1~5%重量濃度のフッ酸に膜を浸漬処理した後、最表面に残存する酸化膜の量比を評価した。

No.1 無処理(基準試料)

No.2 1%HF×1分

No.3 1%HF×10分

No.4 5%HF×10分

#### 4) アクリルーシリカ複合粒子

粒径約1μmのアクリルビーズとコロイドシリカとの複合粒子の構造を明らかにするため、表面形状および内部形態を解析した。最表面の形状は0.3kVの極低加速電圧条件で観察した。

粒子の内部は透過電子検出器を用いてSTEM像により観察した。試料粉をエポキシ樹脂包埋し、ウルトラマイクロトームで100nmの超薄切片とし、加速電圧30kVで透過像撮影およびX線マッピング測定を行い、シリカの存在場所を特定した。

## 3 結果と考察

### 3.1 耐衝撃性PVC樹脂中のMBSラバー分散状態の観察

PVC樹脂中にはラバーが粒径80nmφ程度の微粒子になって分散していることが明瞭に確認できた(図1)。この撮影にあたっては、信号変換電極を用いて反射電子を二次電子に変換し、セミンレンズ光学系の上方二次電子検出器でSEM像を構成した。したがって実質的には反射電子像であり、組成(原子番号)コントラストが強調されている。それ故、オスミウムで染色された部位(ラバー相)が明コントラストで観測された。また、反射電子SEM像は、PVC樹脂を超薄切片化して撮影された透過電子顕微鏡(TEM)像と同様な構造情報を与えることが確認された。

ここで、加速電圧を5kVに上げてSEM観察すると、全体的に島が「増加」ぎみとなったと同時に、コントラストが曖昧でぼんやりと浮き出た島が目立つようになった(図2)。この画像差は、最表面からやや奥の位置に存在するラバー相から放出された反射電子が観測されたことに起因するものである。

以上の実験から、セミインレンズ式FE-SEMで低加速電子線を用いて試料断面を観察すると、TEMによる超薄切片の透過像に匹敵する正確な内部構造観察が可能になることがわかった。

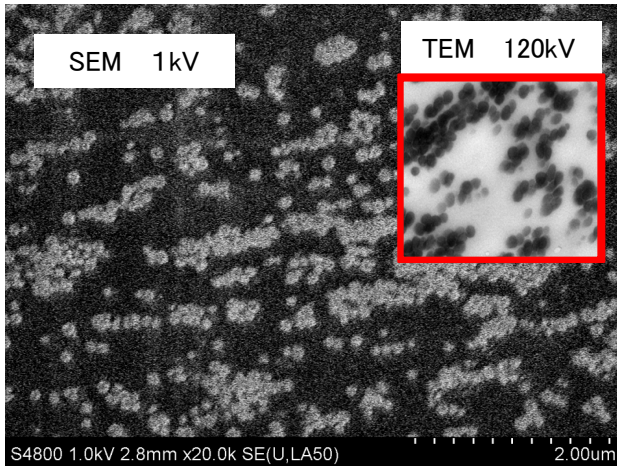


図1 耐衝撃性PVC樹脂の低加速FE-SEM像およびTEM像の比較 (OsO<sub>4</sub>染色)

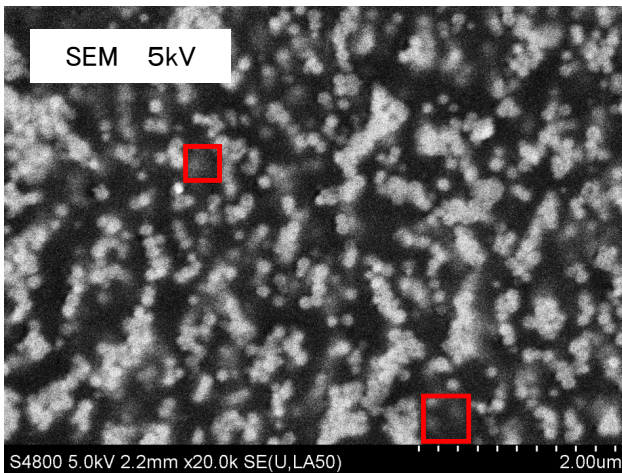


図2 耐衝撃性PVC樹脂のFE-SEM像 (加速電圧5kV)

### 3.2 シリカチタニア薄膜の構造解析

薄膜表面の微細構造を倍率20万倍にて観察した(図3)。加速電圧が1kVと低いため、軽元素層(SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>)でありながら電子線の侵入による「透け」のない、極めて忠実な形状が観察できた。膜の基本構造として、サイズが20~40nmの「金平糖」状の凝集微粒子が最表面に分布していることが明らかになった。

すべての粒子表面には10nm以下の微小サイズで明コントラストにて観察される領域が一様に認められ、またX線マイ

クロ分析によりTi-L $\alpha_{1,2}$ (0.45keV)およびLn(0.40keV)線を検出したことから、シリカ粒子の最表面にチタニアが析出した複合組成の粒子になっていると考えられた。

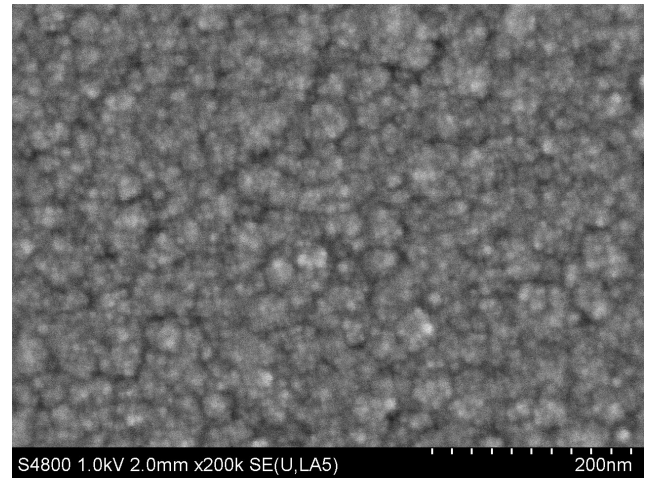


図3 シリカチタニア系薄膜の低加速反射電子像

これまで汎用タイプのFE-SEM(アウトレンズ光学系)では低加速電圧条件にすると分解能低下が著しく、最表面の微細構造を観察することは困難であった。今回、セミインレンズ式FE-SEMを用いることによって、数nmサイズのナノ粒子構造を忠実に捉えることが可能になった。

### 3.3 窒化ケイ素膜上の酸化膜除去状態の評価

X線マイクロ分析(XMA)法にてO-K $\alpha$ /N-K $\alpha$ 線カウント比(以下、rと記す)を測定し、表面酸化膜の厚さの指標とした。あらかじめ、シリコン基板上に窒化ケイ素膜と酸化膜SiO<sub>2</sub>がそれぞれ100nm、5nm形成された薄膜モデルを設定して加速電圧と電子線拡散領域のモンテカルロシミュレーションを行った。その結果、加速電圧を1kVまで下げることによって、分析深さは10nm以内に収まり、最表面に留まる酸化膜層のX線マイクロ分析が可能と見積られた(図4)。このような低エネルギー電子線であっても、O-K $\alpha$ 線およびN-K $\alpha$ 線のエネルギーはそれぞれ0.525、0.392keVと低いため、各元素の励起は可能であった。

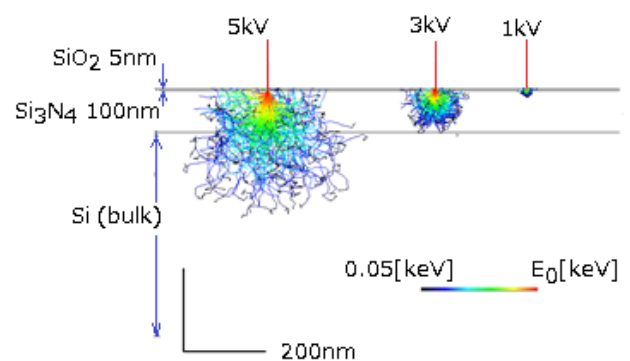


図4 シリコンウェハ上の窒化ケイ素膜に照射した低エネルギー電子線の拡散領域およびエネルギー分布

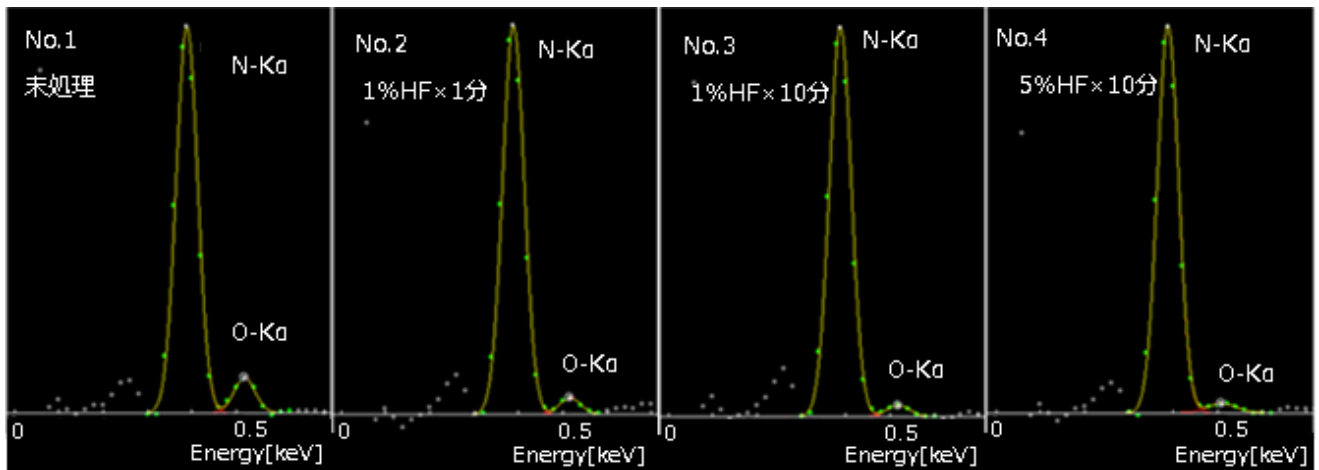


図5 窒化ケイ素膜のXMAチャート (加速電圧1kV)

表1 窒化ケイ素膜表面の酸化膜除去状態の評価結果

No.	処理方法	N-K $\alpha$ カウント/400sec			O-K $\alpha$ カウント/400sec			カウント比(r) O-K $\alpha$ /N-K $\alpha$
		n=1	n=2	平均	n=1	n=2	平均	
1	未処理	2118	2157	2138	206	213	210	0.098
2	1%HF × 1分	2375	2342	2359	91	77	84	0.036
3	1%HF × 10分	2196	2389	2293	65	57	61	0.027
4	5%HF × 10分	2412	2519	2466	58	63	61	0.025

フッ酸処理条件の異なる窒化ケイ素膜のXMAチャートを図5に示す。膜上の異なる2か所で測定したrの平均値を求めた(表1)。フッ酸未処理膜を基準と比較すると、1%HF×10分の膜ではrが約1/3に低下しており、表面酸化膜の減少に対応する結果と考えられた。処理条件の厳しさとrは相関しており、低加速SEM/XMA法により酸化膜の除去状況が半定量的に評価できることがわかった。

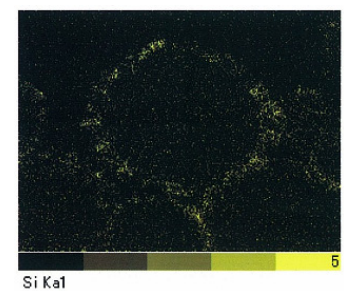
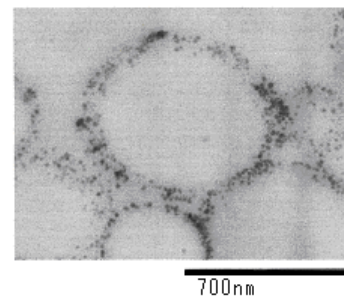


図7 アクリル-シリカ複合粒子断面のSTEM/XMA測定結果 (上: STEM像 下: Si-K $\alpha$ 線マッピング像)

### 参考文献

- 1) 木全良典, 東亜合成研究年報TREND, **3**, 57 (2000).
- 2) 稲田和正, 東亜合成研究年報TREND, **9**, 19 (2006).
- 3) 松崎英男, 廣本昌徳, 東亜合成研究年報TREND, **13**, 9 (2010).
- 4) 飯沼知久, 田口裕務, 東亜合成研究年報TREND, **11**, 56 (2008).
- 5) 社団法人色材協会編, “色材と高分子のための最新機器分析法—分析と物性評価”, 153-160 (2007).

### 3.4 アクリル-シリカ複合粒子の表面形状/内部形態観察

複合粒子の最表面には極めて微小な粒子が分布していることが確認された(図6(左))。粒子の表面を更に50万倍まで拡大したところ、8~20nm $\phi$ の球状体が明瞭に観察できた(図6(右))。低加速条件では、入射した電子線の侵入・拡散域が浅いため最表面の形状を正確に反映する。このため、10nmサイズのコロイドシリカ粒子が「球状」の立体感を伴ってリアルな形態として高分解能で観察できた。

複合微粒子の内部形態を超薄切片のSTEM像およびXMA元素マッピング像(Si-K $\alpha$ )により解析した結果(図7)、シリカは粒子表面だけに分布しており、内部には取り込まれていないことが明らかになった。

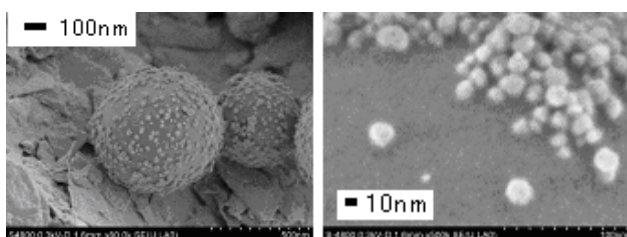


図6 アクリルビーズのFE-SEM像 (0.3kV、二次電子像)