

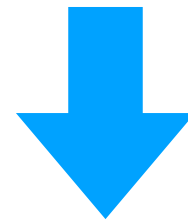
2020 JEOL SEMユーザーズミーティング

低加速電圧走査電子顕微鏡で 見る最表面

(名古屋大学 工学研究科) 高見 誠一

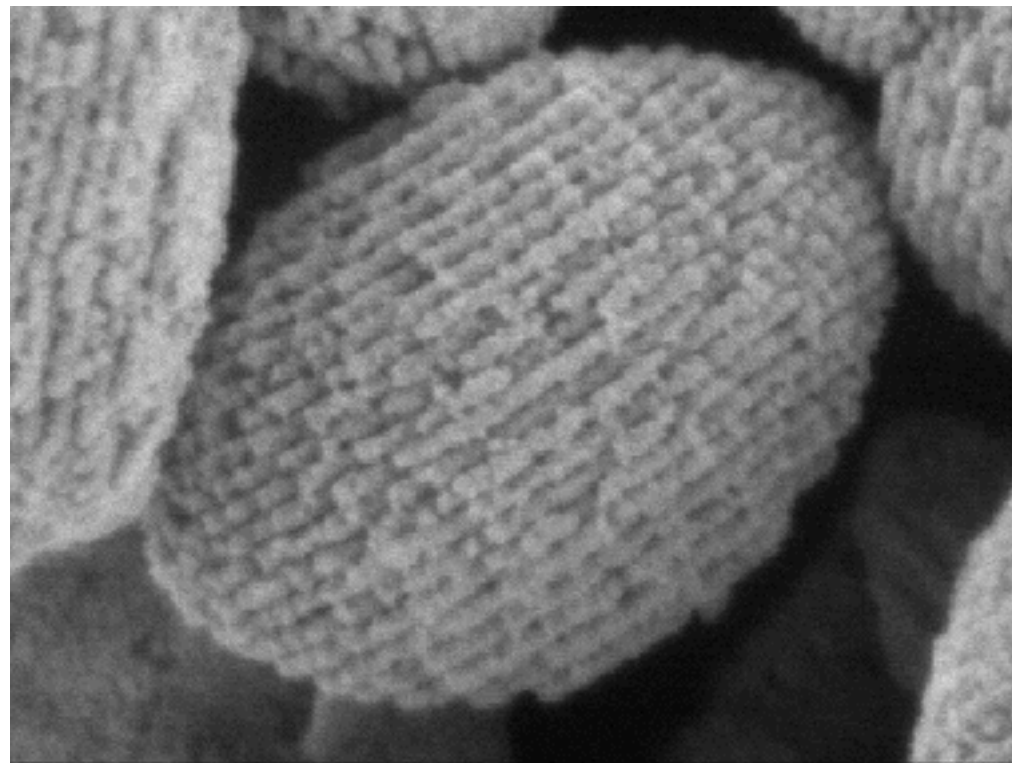
高分解能での観察

SEMを用いて観察を行う理由

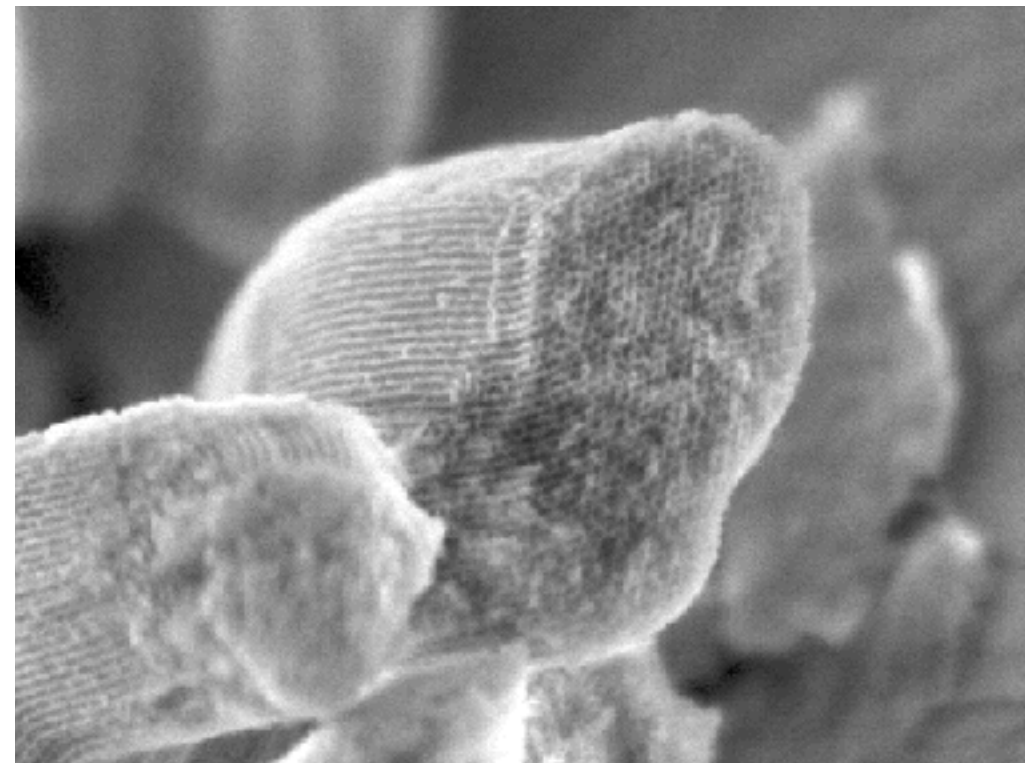


表面形状、断面形状を高分解能で観察したい

例：



— 10 nm



— 100 nm

どうすれば空間分解能を上げた最表面観察ができるか？

SEMの空間分解能

空間分解能に関する要因

装置で決まる

観察条件で決まる

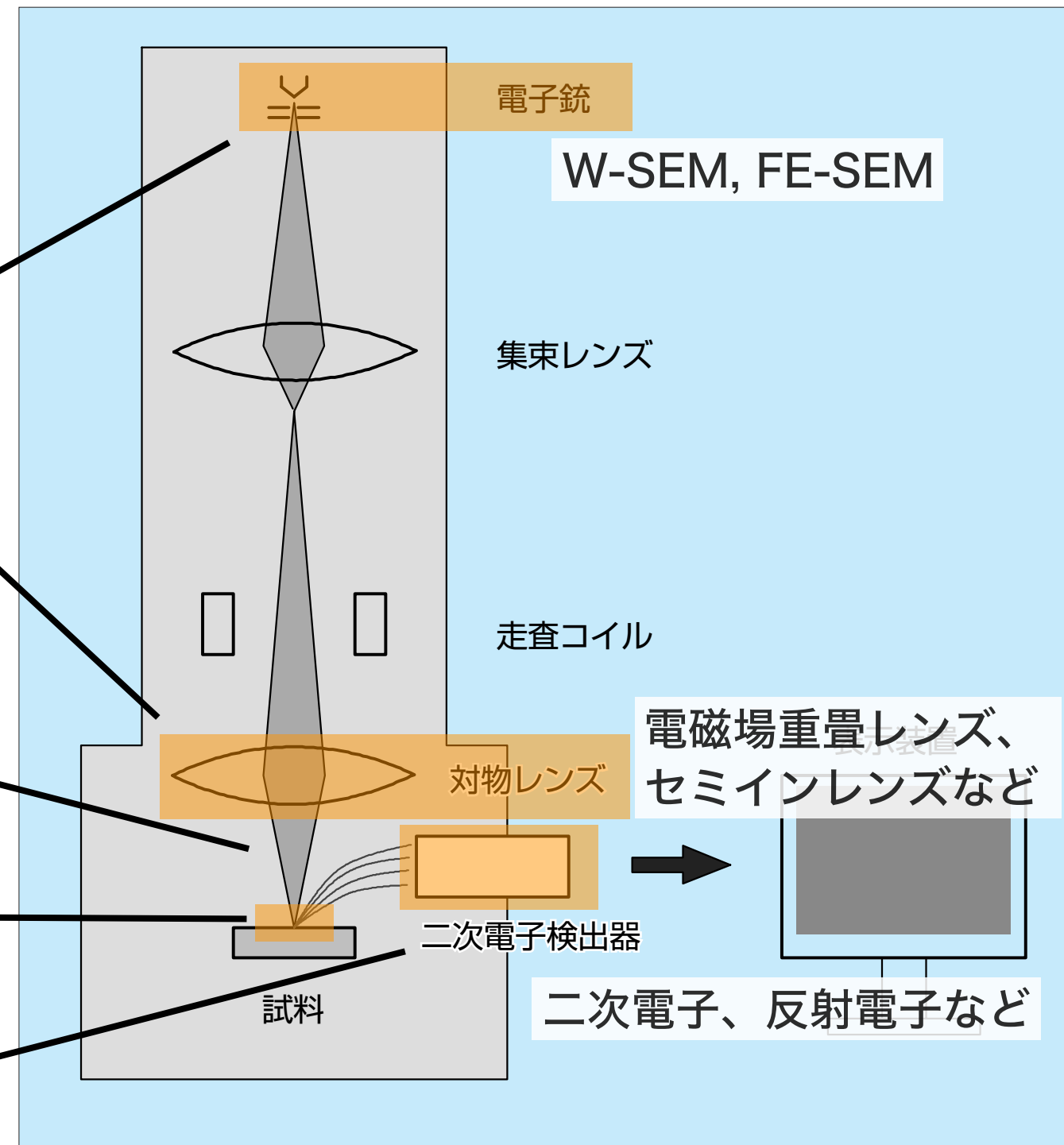
電子銃の種類、加速電圧、照射電流

対物レンズの種類、倍率、収差

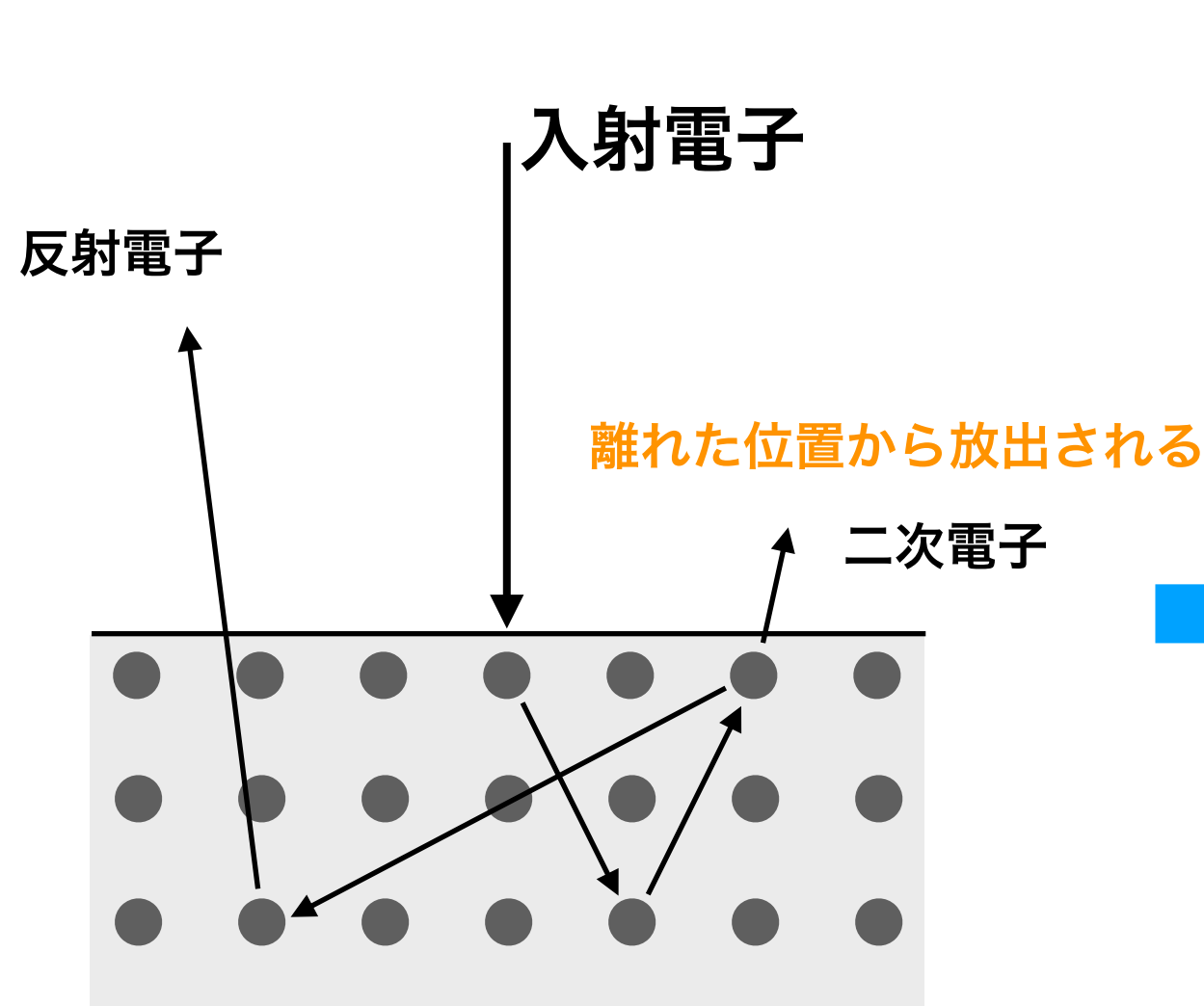
WD

試料内での電子の散乱

検出器



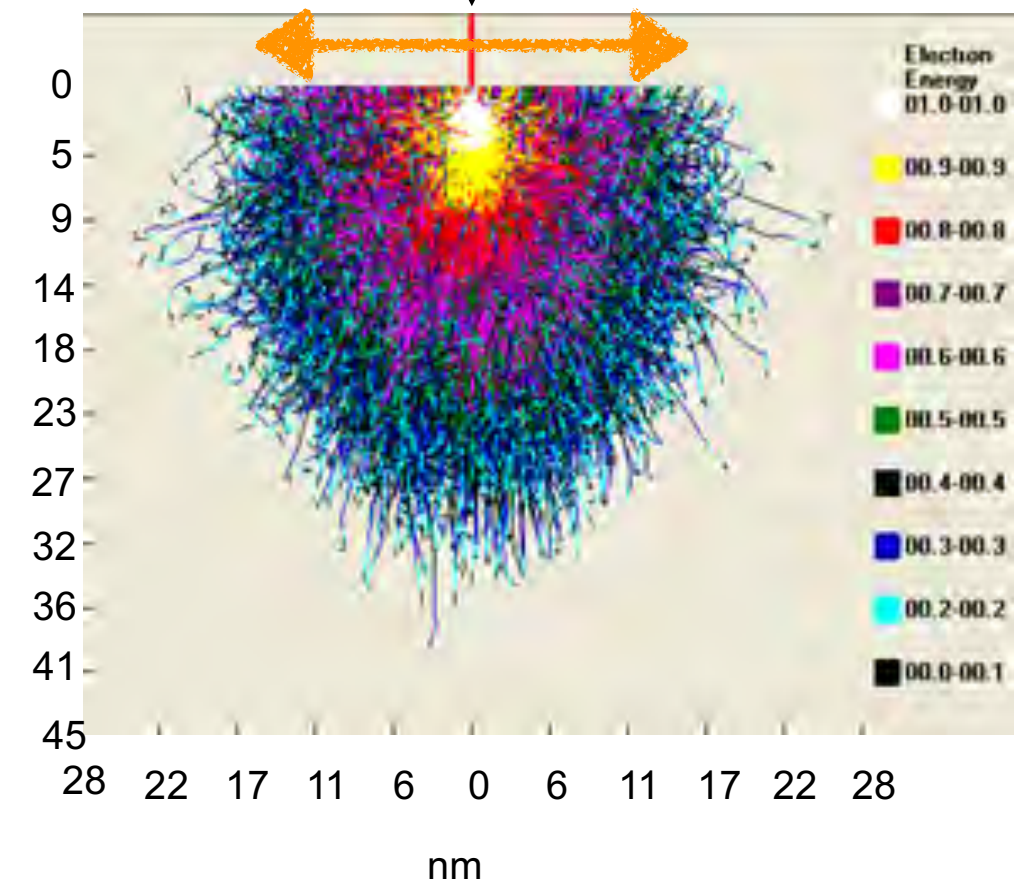
試料中での電子の散乱



原子との衝突により入射電子は
散乱され、エネルギーを失う

この範囲から反射電子、
二次電子が放出される

入射電子
分解能が下がる
要因



入射した電子の軌跡の
モンテカルロシミュレーション

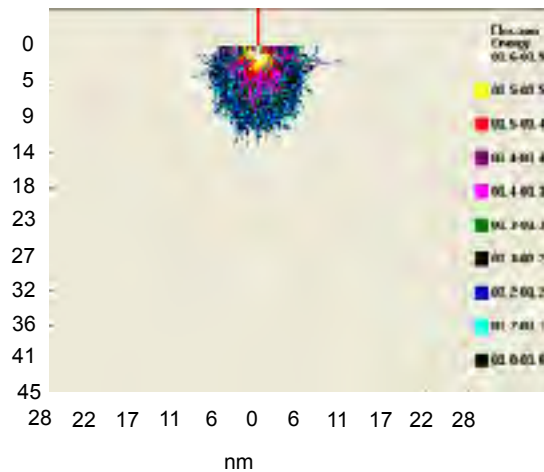
試料内での電子の散乱を抑制すれば、高分解能で観察できる

電子の入射エネルギーと散乱

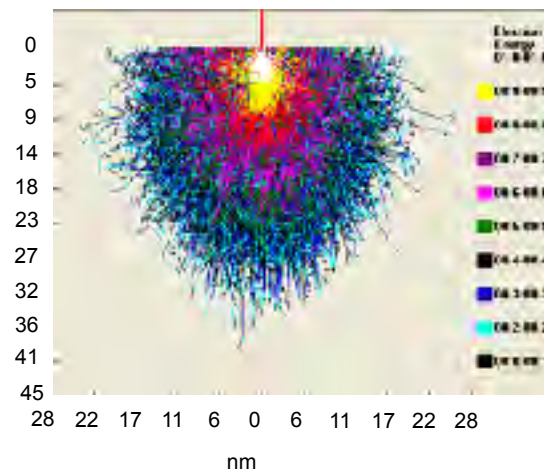
Si中に入射した電子の
モンテカルロシミュレーション

入射エネルギー

0.5 keV



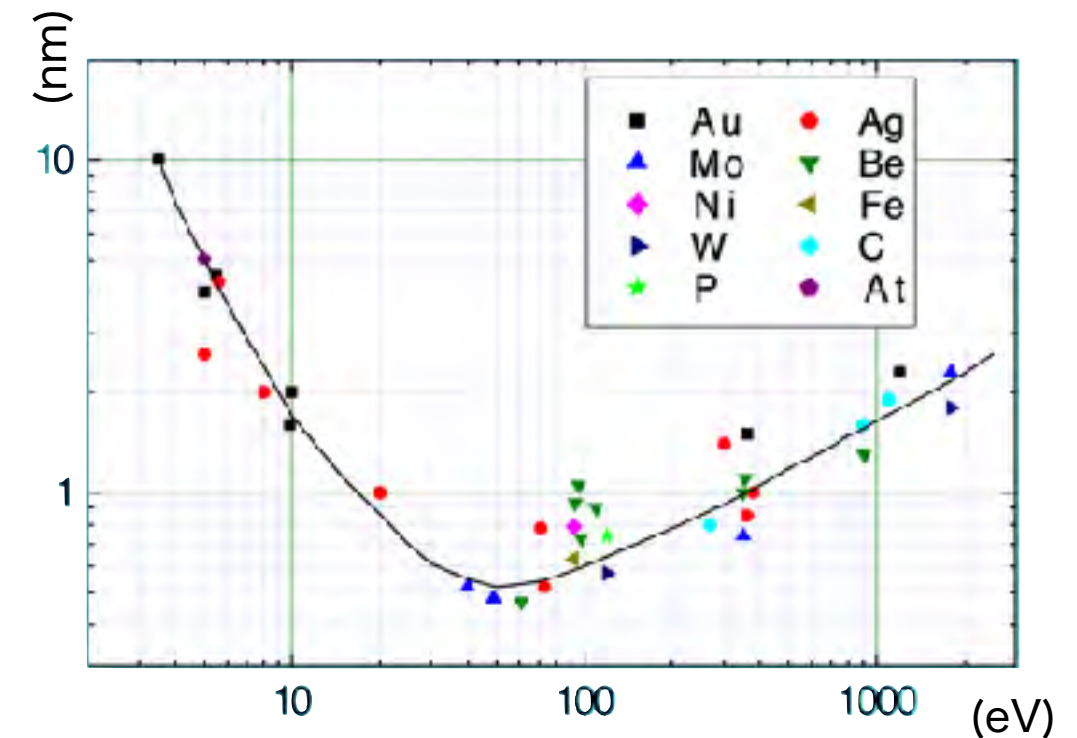
1.0 keV



電子の散乱は
入射エネルギーに依存する

どのくらいまでエネルギーを
下げればいいのか？

平均自由行程



電子の運動エネルギー

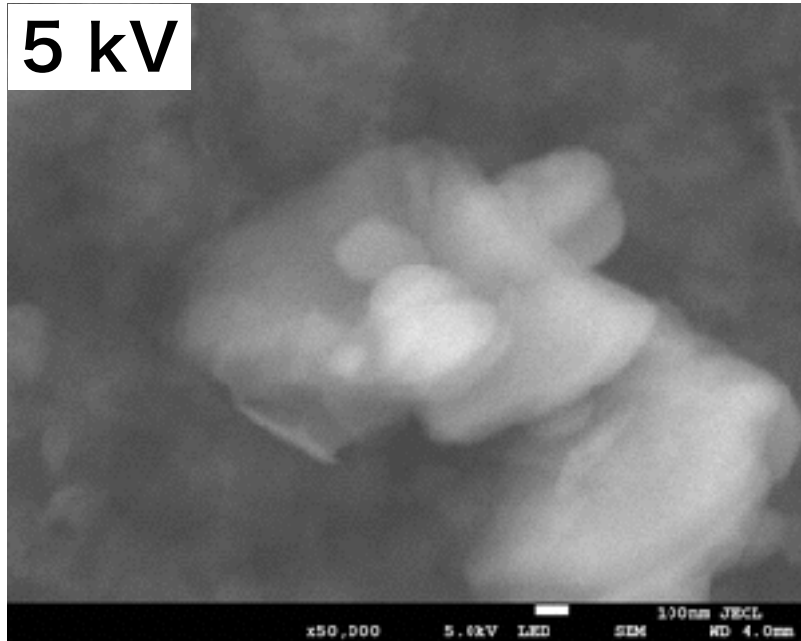
C.R. Brundle, J. Vac. Sci. Technol., 11, 212 (1974)



入射エネルギー： 数百 eV 程度が
良さそう

BNの観察と加速電圧

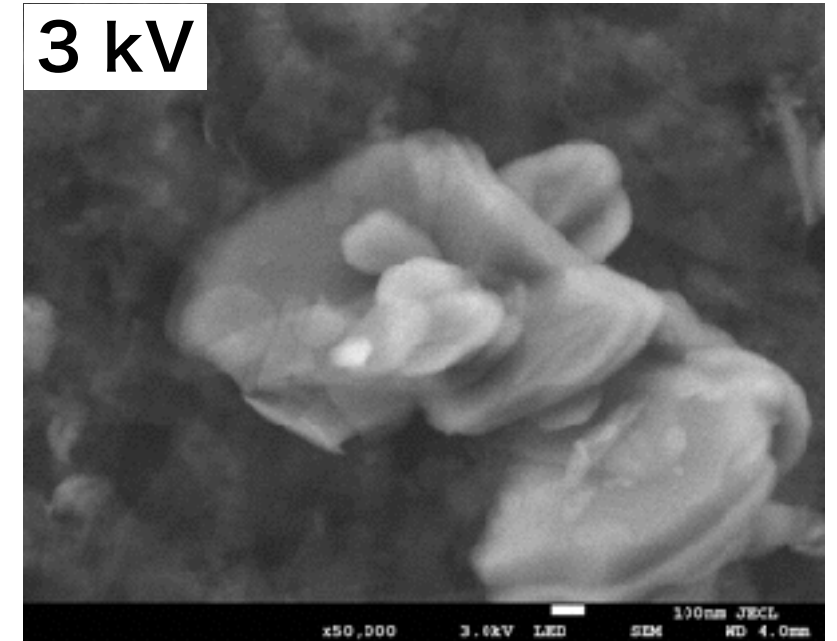
5 kV



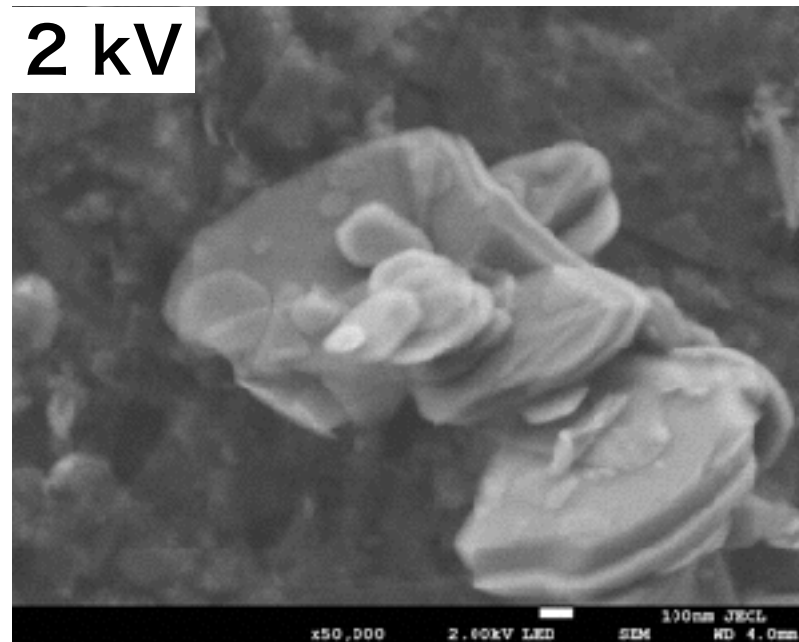
4 kV



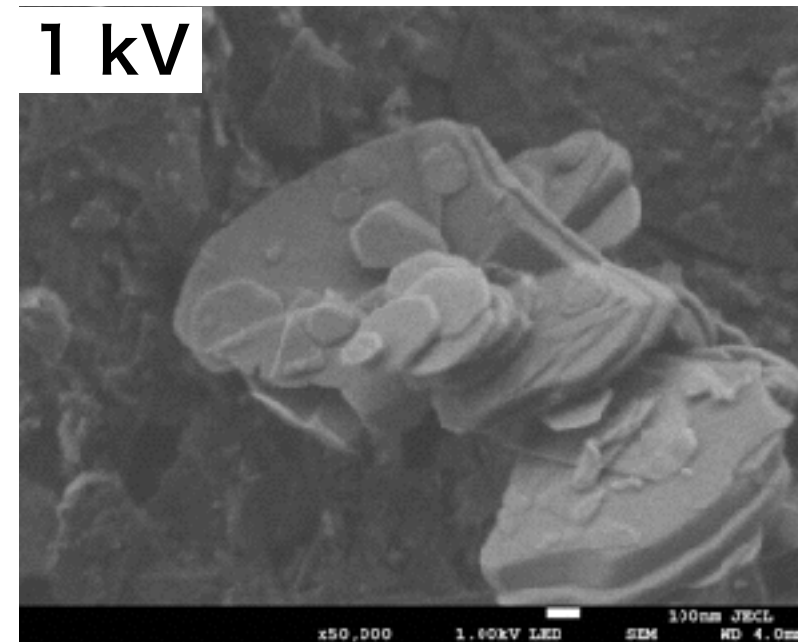
3 kV



2 kV



1 kV

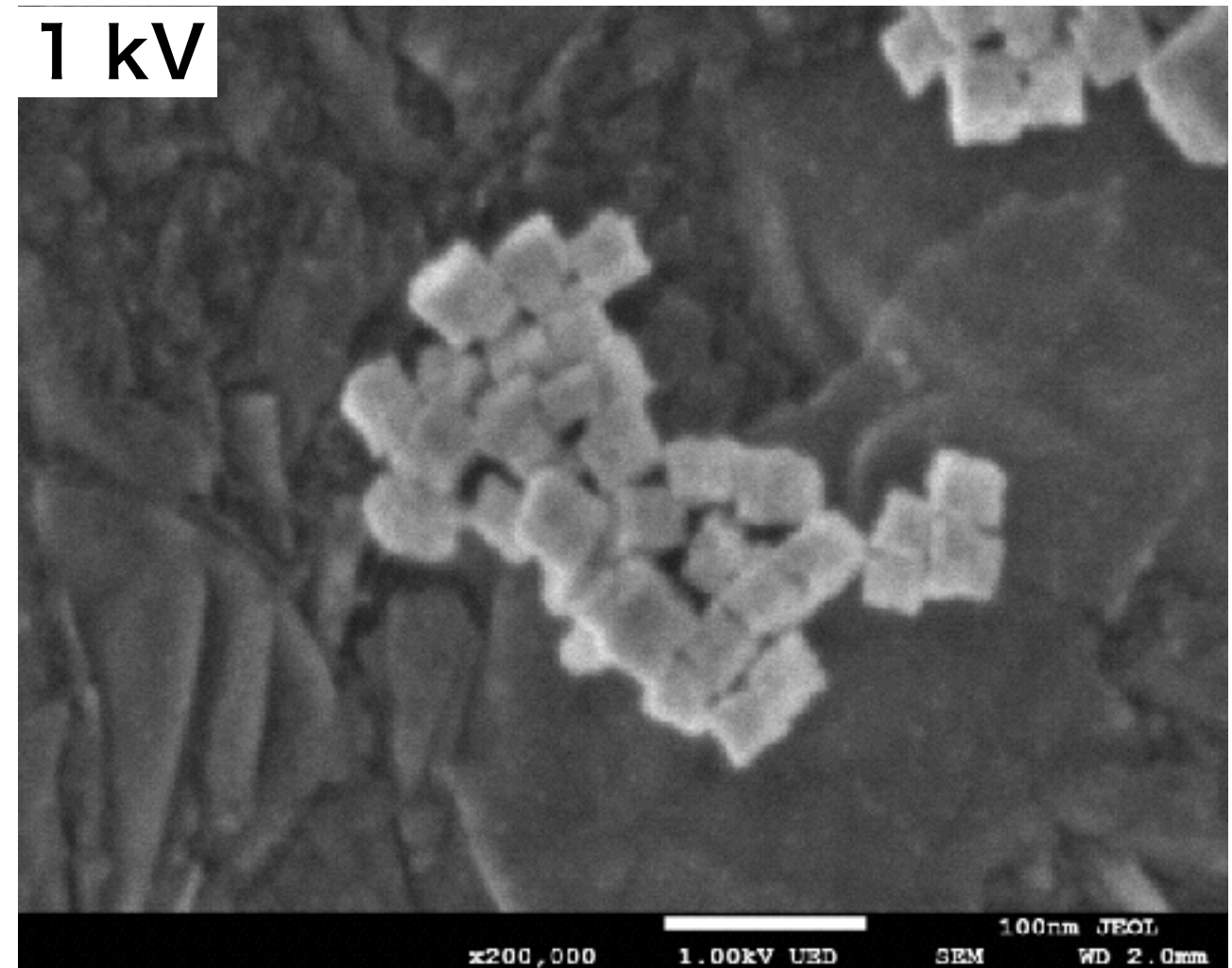
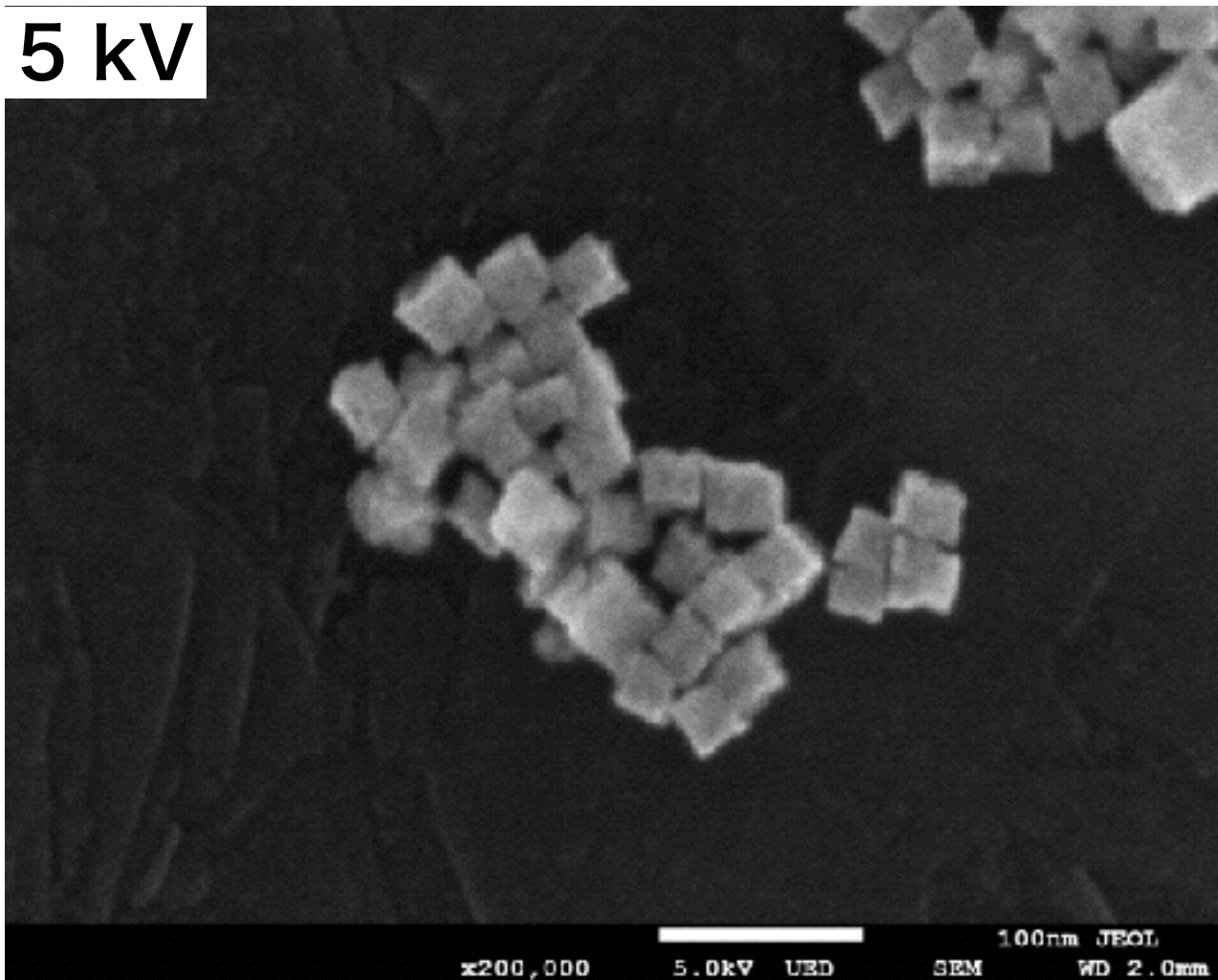


加速電圧を低くすると、試料中で電子が散乱されにくく、分解能が向上する

低加速電圧での観察

どんな試料でも加速電圧を下げればいいのか？

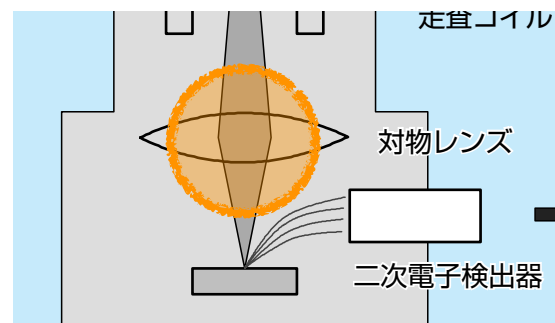
試料：CeO₂ナノ粒子



加速電圧が高い方が分解能が良いように見える

加速電圧と入射電子線の広がり

理由：対物レンズで
電子を絞り切れない



入射電子線の

$$d = \sqrt{(M \cdot d_{ss})^2 + (0.5C_s\alpha^3)^2 + \left(C_c\alpha \frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(0.61 \frac{\lambda}{\alpha}\right)^2}$$

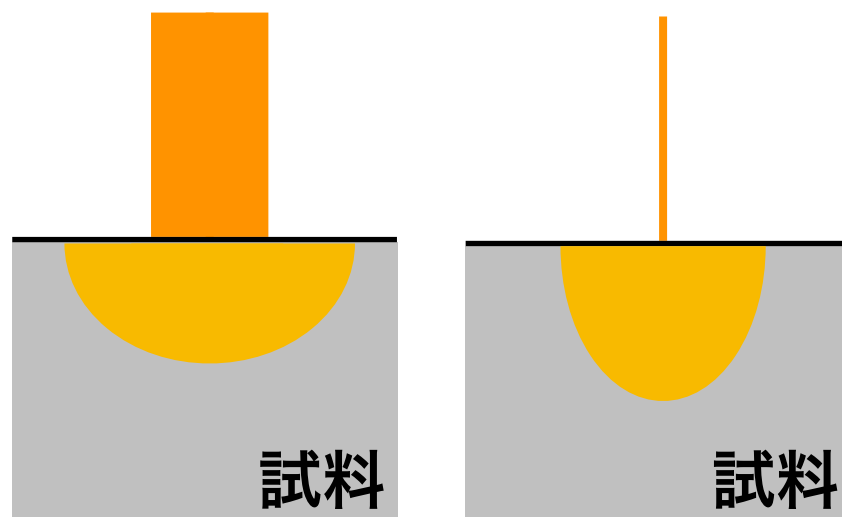
d : 総合倍率 (-)
 d_{ss} : 電子源サイズ (nm)
 C_s : 球面収差係数 (nm)
 α : ビーム開き角 (°)
 C_c : 色収差係数 (nm)
 ΔV : エネルギー幅 (V)
 V : 電子の加速電圧 (V)
 λ : 電子の波長 (nm)

加速電圧を低くすると、電子線源のエネルギー幅由来の色収差により電子線が広がる

CeO₂の場合

低加速電圧

高加速電圧



散乱・
広がり

軽元素

試料中での散乱

重元素

Good

入射電子線の
広がり

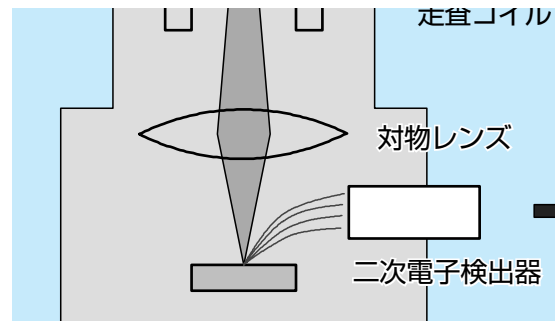
Good

加速電圧

入射電子線の広がり、試料中での散乱を考えて加速電圧を設定

WDの影響

対物レンズでの絞り



入射電子線の

広がり

$$d = \sqrt{(M \cdot d_{ss})^2 + (0.5 C_s \alpha^3)^2 + \left(C_c \alpha \frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(0.61 \frac{\lambda}{\alpha}\right)^2}$$

総合倍率 (-)

球面収差係数 (nm)

色収差係数 (nm)

エネルギー幅 (V)

電子源サイズ (nm)

ビーム開き角 (°)

電子の加速電圧 (V)

電子の波長 (nm)

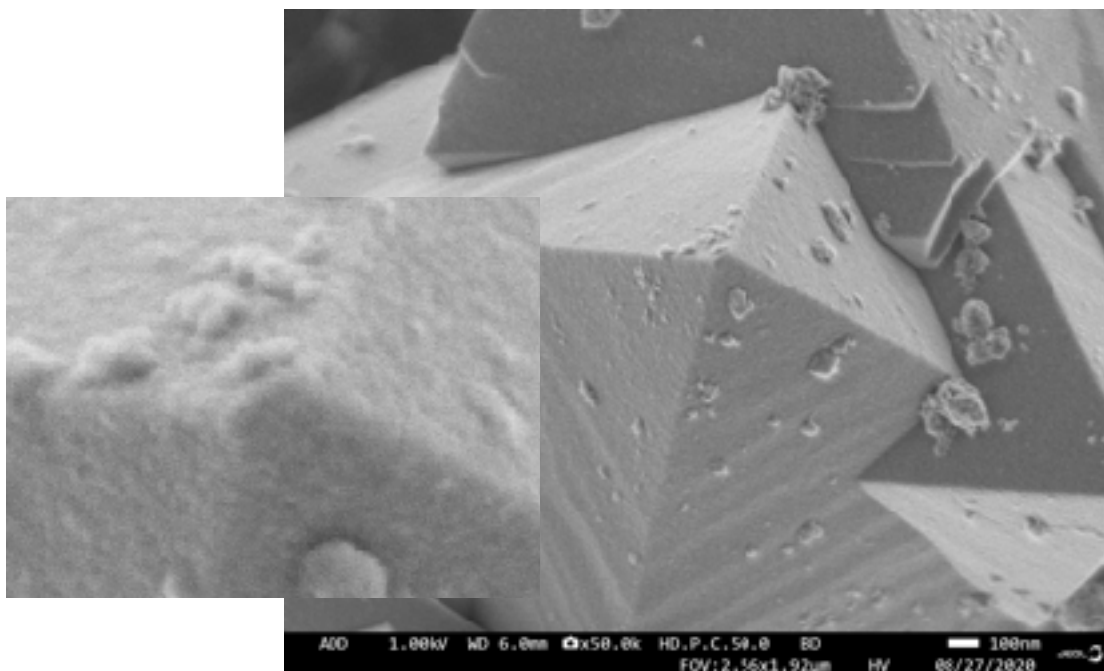
球面収差係数・色収差係数は、WDが短くなると小さくなる



入射電子線の広がりを抑制できる

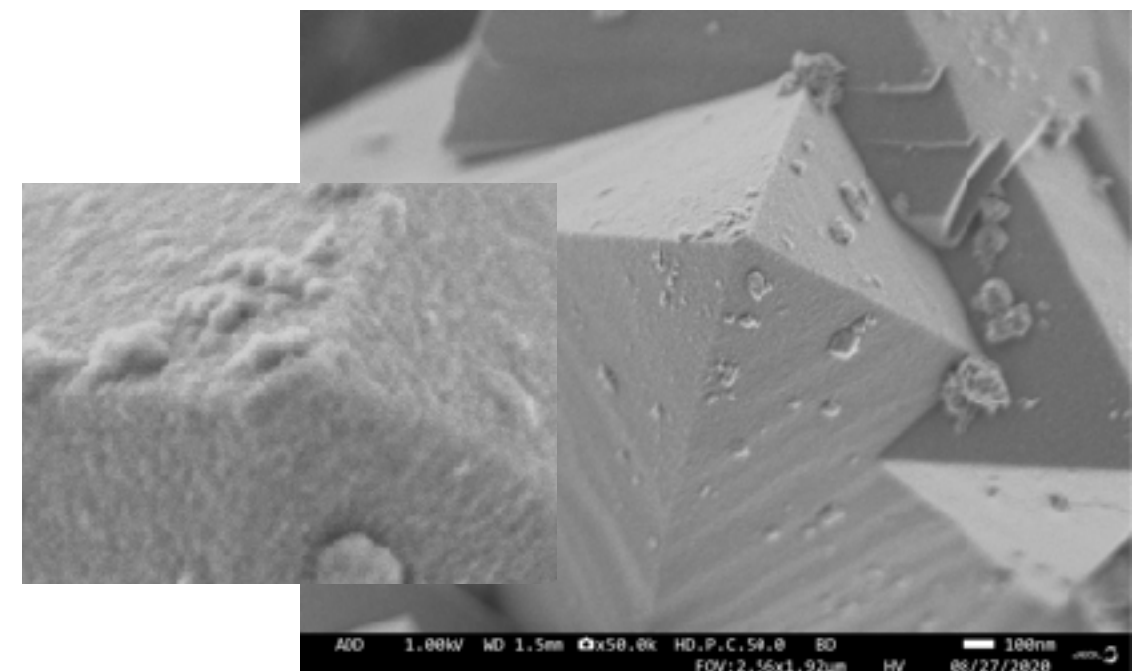
例：

WD 6 mm



分解能低下・深い焦点深度

WD 1.5 mm



分解能向上・浅い焦点深度

減速法を用いる観察

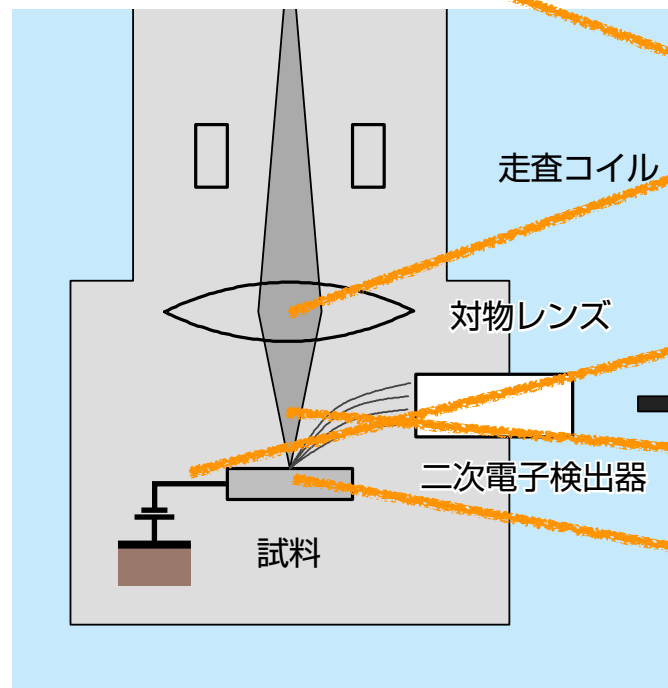
- 電子を絞るためには、加速電圧は高い方がいい
- 試料における電子の散乱の抑制には、加速電圧は低い方がいい

この2つを両立させる方法は？



減速法が可能な装置もある

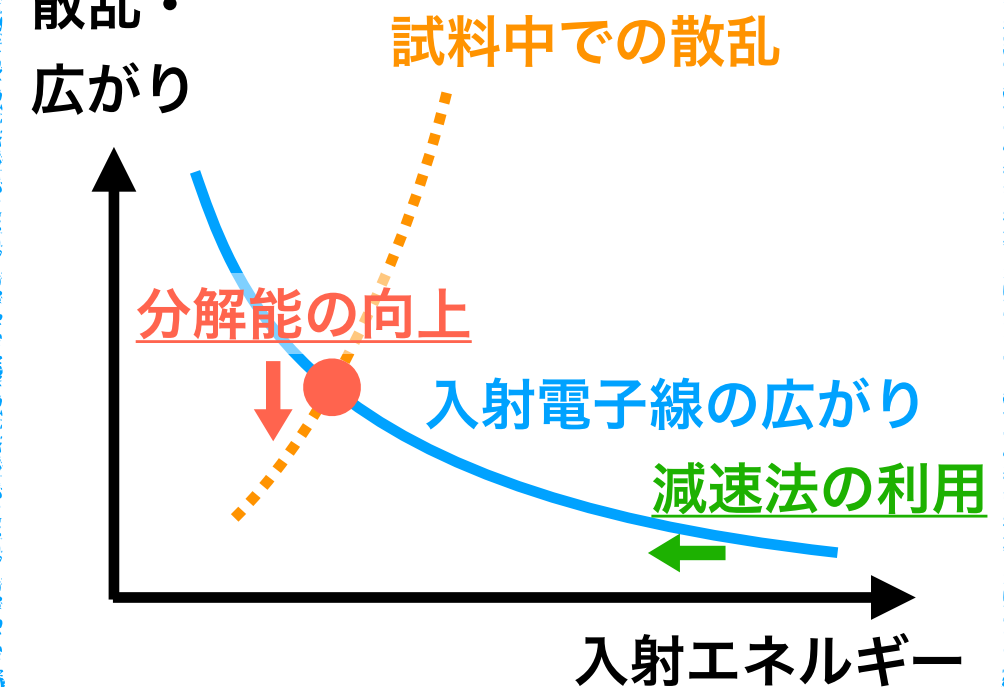
電子銃



1. 加速電圧 3 kV
2. 対物レンズを3 keVで通過する
→ 良く絞れる
3. -2 kVのバイアス電圧を印加する
4. 電子は 1 keVまで減速される
5. 試料中に低速で電子が入射する
→ 散乱の抑制

＊カラム内で減速するSEMもあります

散乱・
広がり



試料に負の電位を印加することで、分解能を向上させる

減速法の例

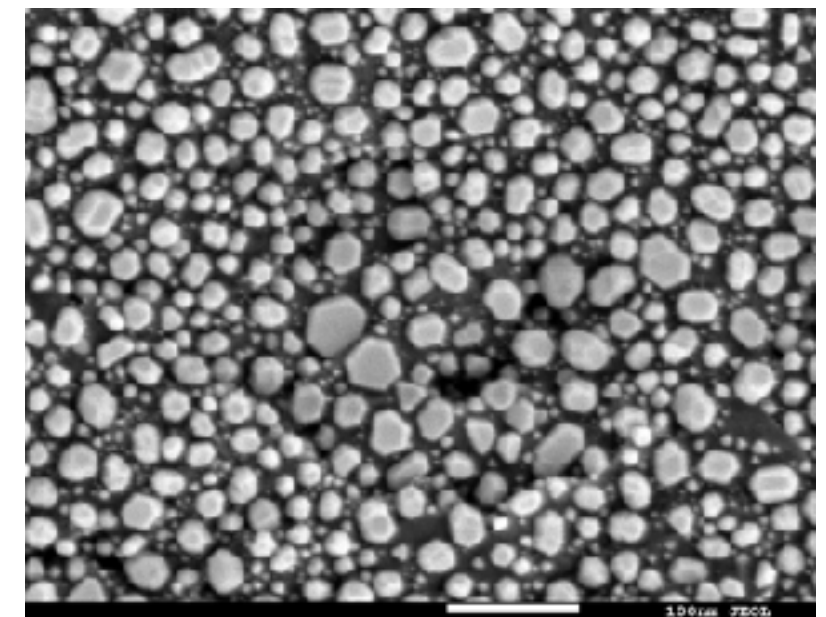
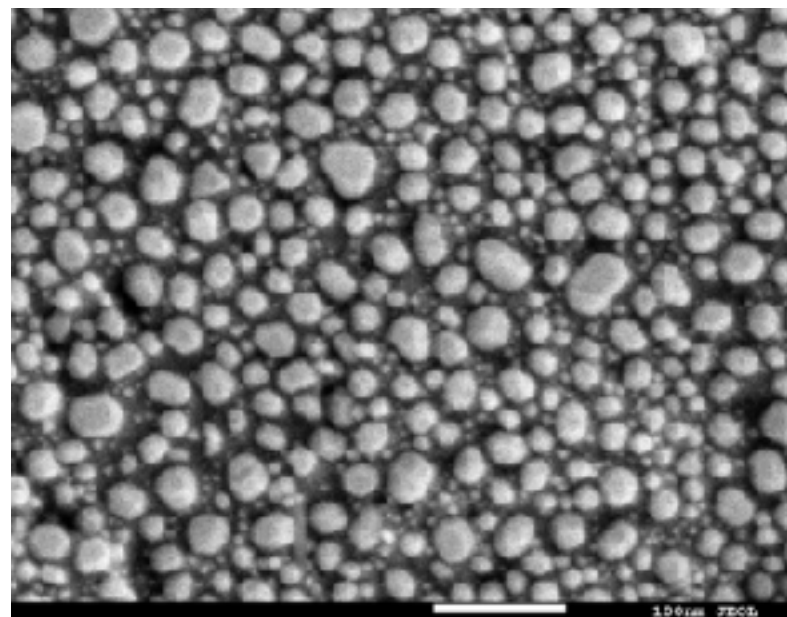
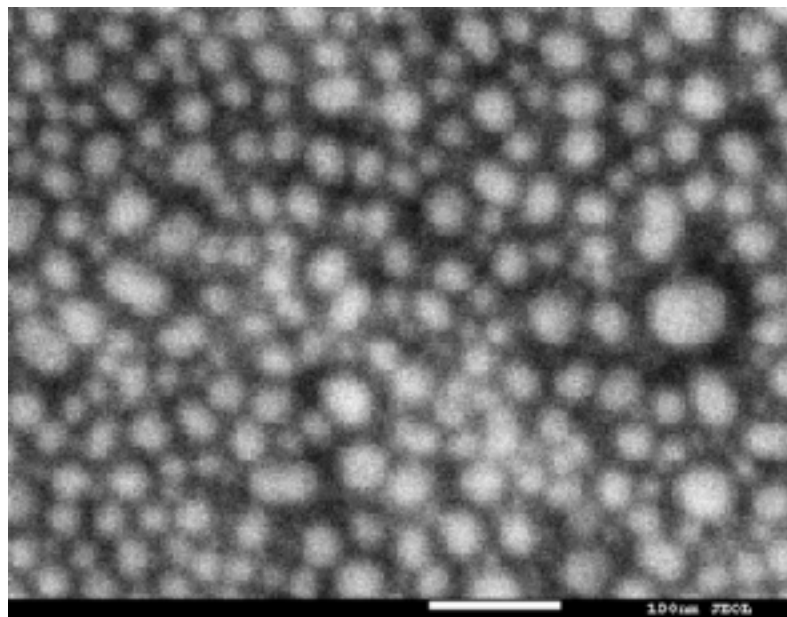
試料への入射エネルギー：500 eV

試料バイアス

0 V

-2 kV

-5 kV



対物レンズ通過時の運動エネルギー

0.5 keV

2.5 keV

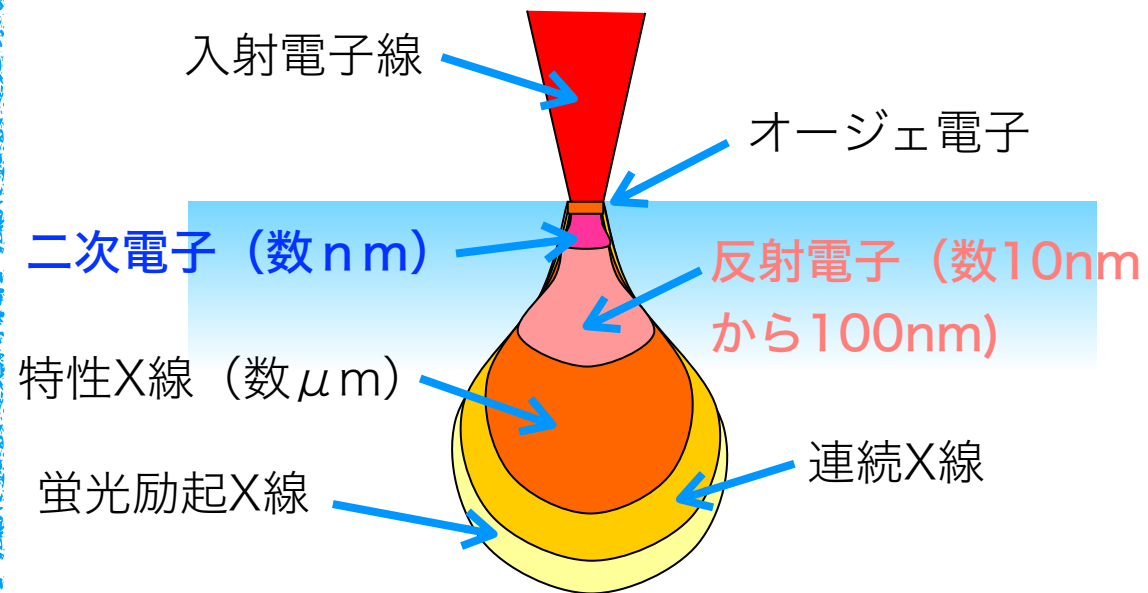
5.5 keV

減速法により高加速電圧・低入射エネルギーを実現して、分解能を向上

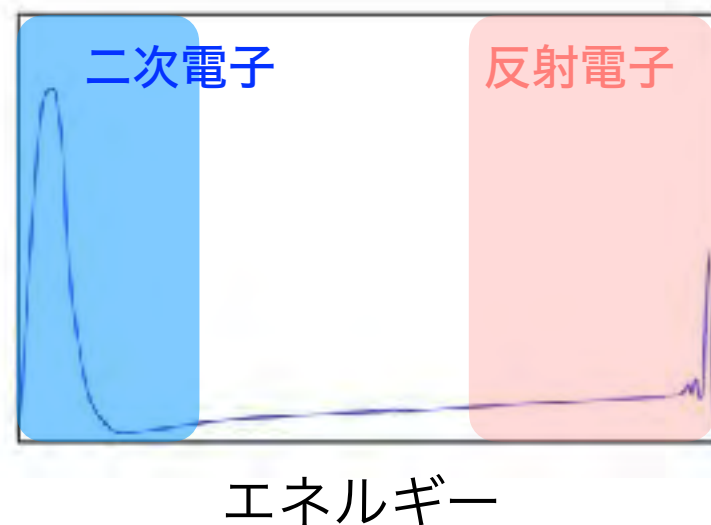
検出器の選択と分解能

電子線によるシグナル

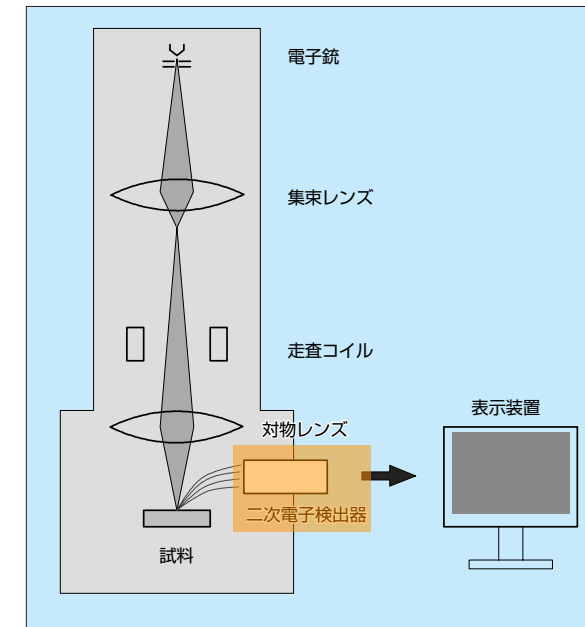
検出される領域



発生した電子のエネルギー



検出器の選択



- ・ 反射電子検出器

組成、密度

- ・ 二次電子検出器

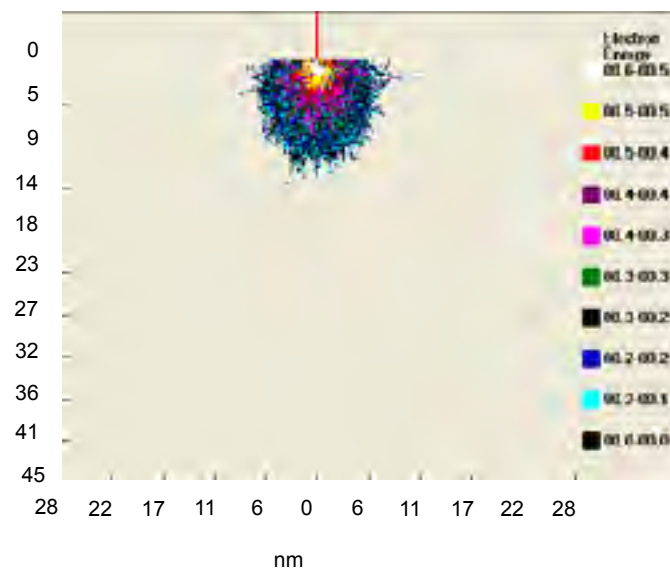
表面の凹凸情報、電位

二次電子検出器の方が分解能が高い

深さ方向の情報は？

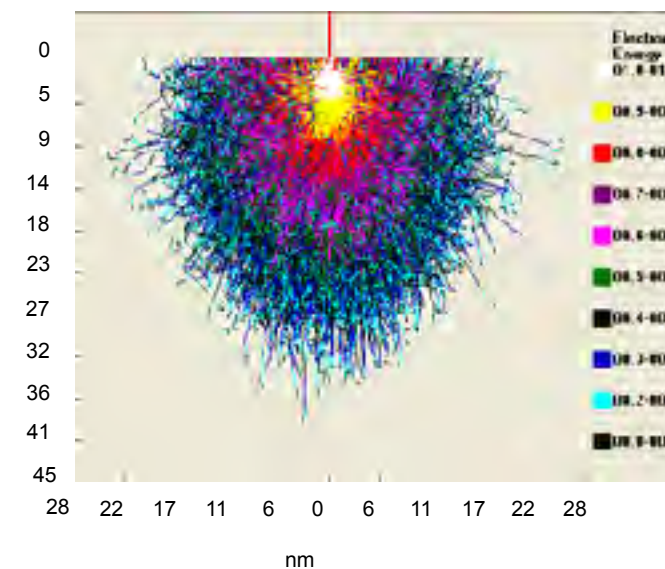
Si中に入射した電子のモンテカルロシミュレーション

入射エネルギー 0.5 keV



主に表面近傍の情報

1.0 keV

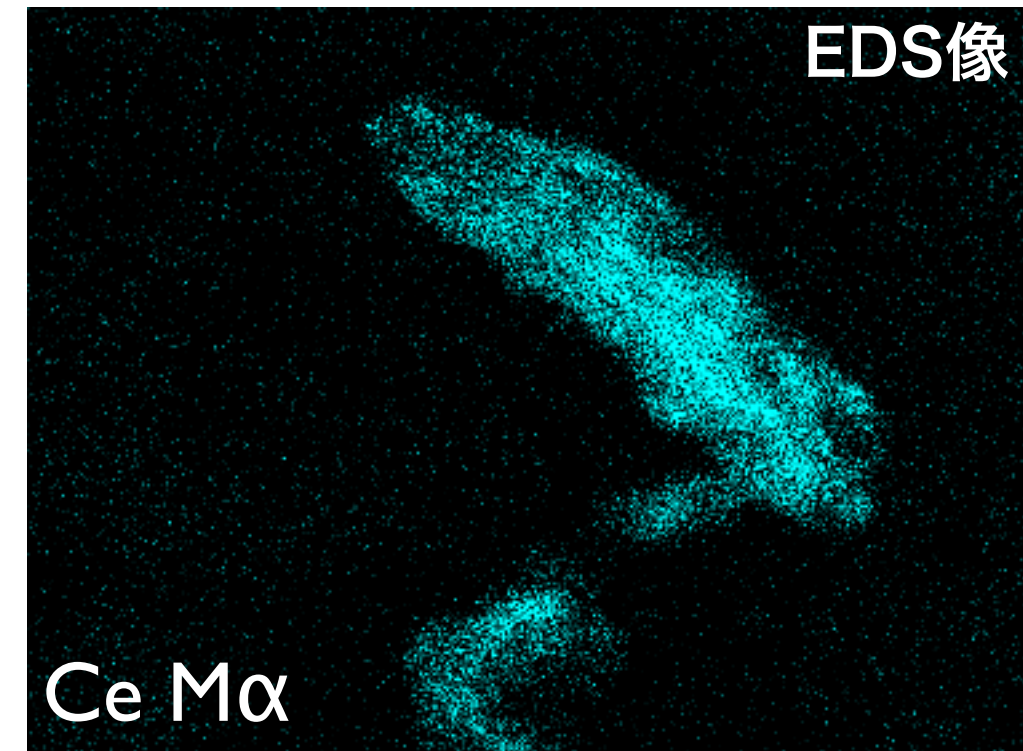
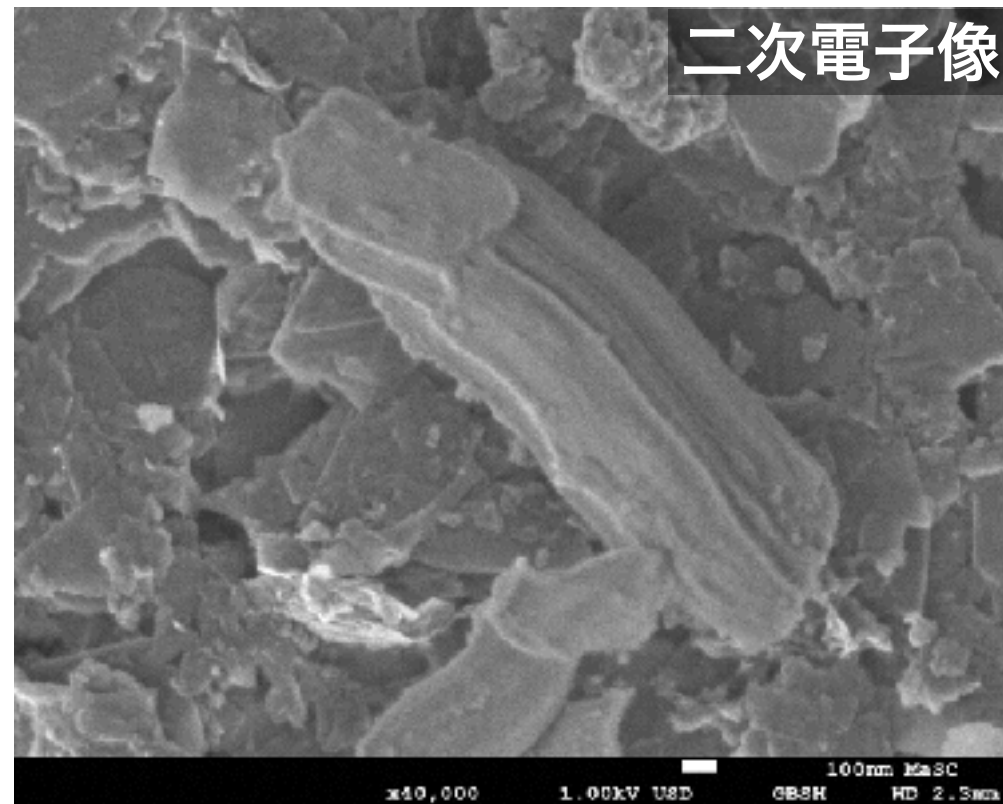


深い箇所にも由来する電子も得られる

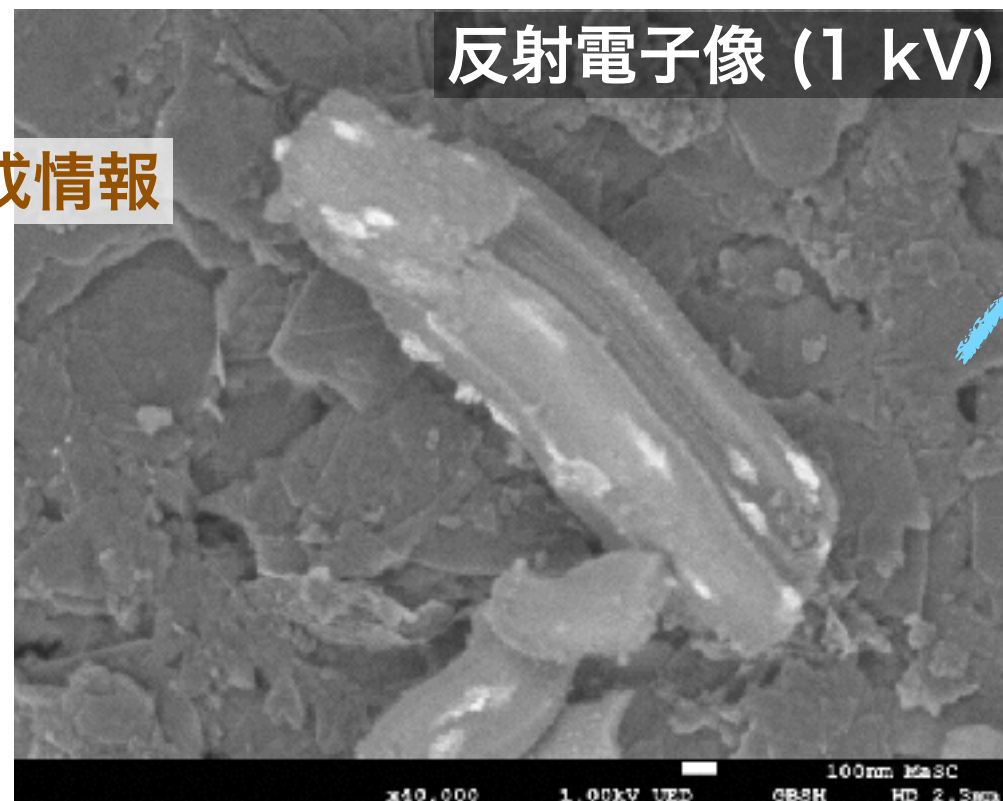


入射エネルギーが高いと、深い箇所の情報も得られる

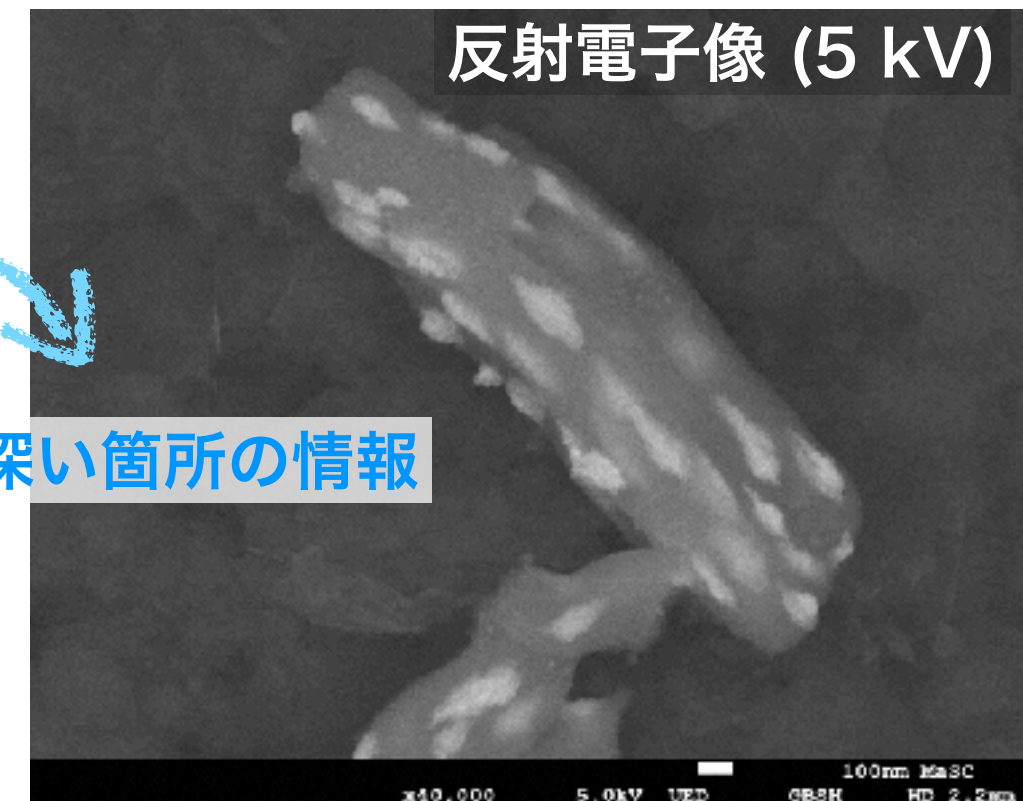
CeO₂含有ポーラスSiO₂



+ 組成情報



+ 深い箇所の情報



高分解能で最表面を観察するには

シグナルが出る領域を狭くする

入射電子の広がりを抑制

- 加速電圧を高く
- WDを短く
- FE-SEMはW-SEMと比べ広がりが小さい

試料内での電子の散乱を抑制

- 加速電圧を低く
- 薄い試料を用いる
- 二次電子検出器を用いる
- 軽元素ほど広がりやすい

- 減速法を利用できれば、両方を試みることができる

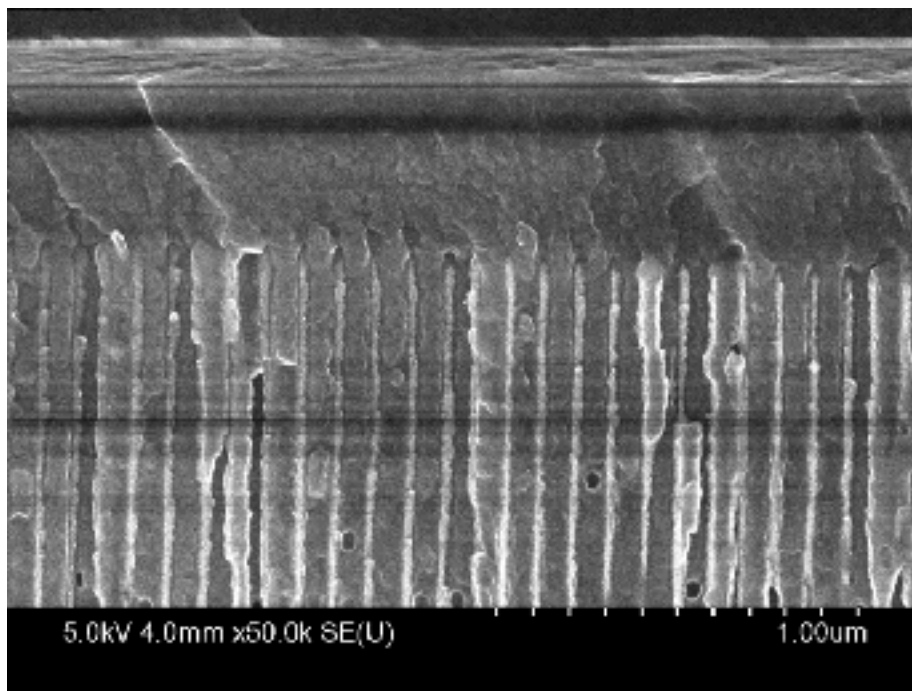
- 試料の最表面観察をするには、入射エネルギーを低くする

試料調製について

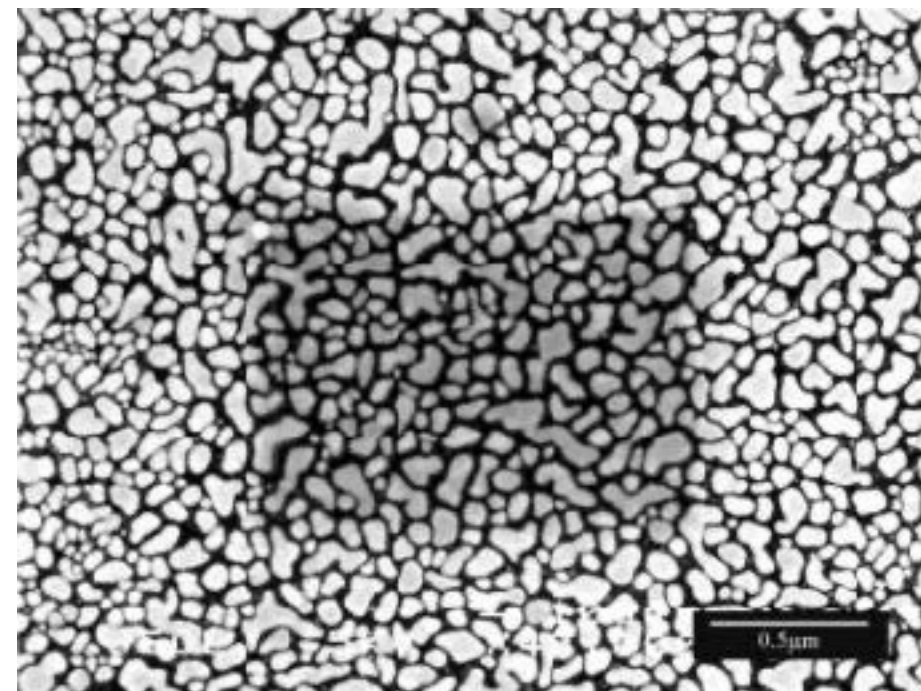
SEMの観察条件以外にも、高分解能での観察に重要な因子



試料調製



帯電

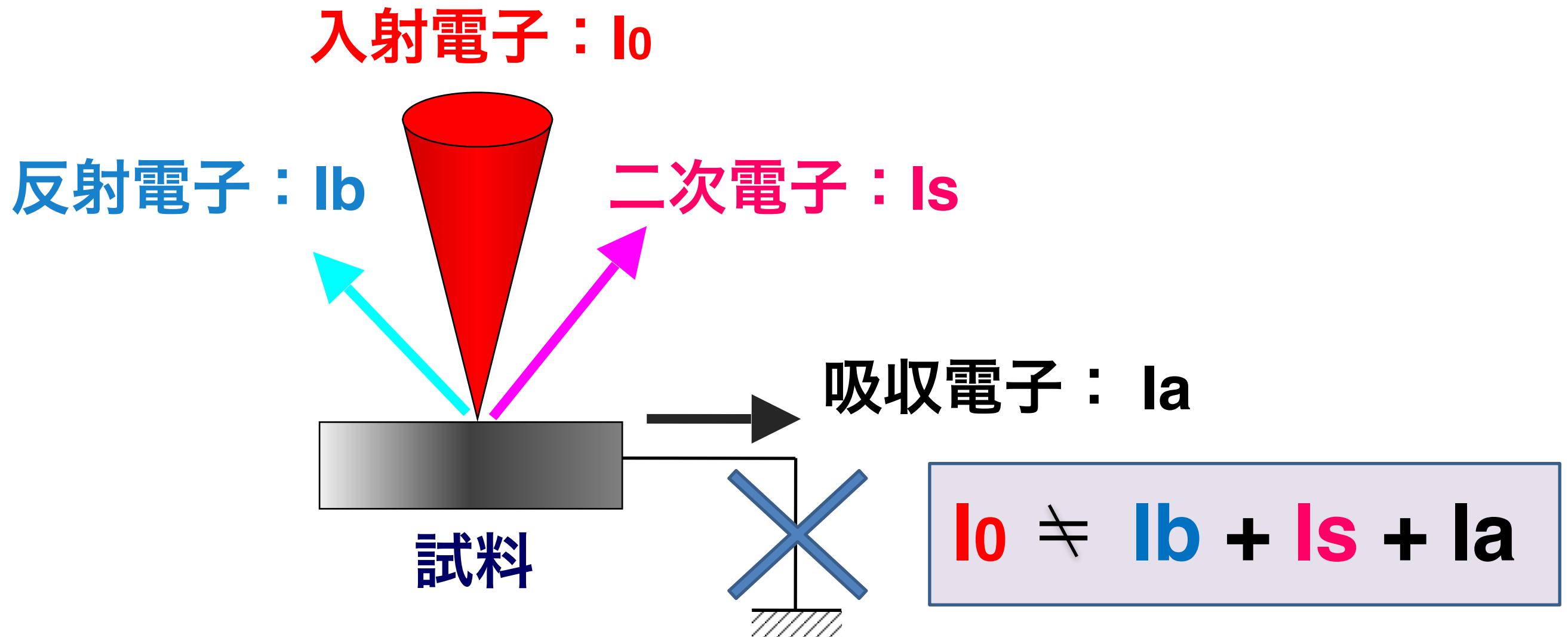


コンタミ

帯電やコンタミを防ぐには？

そもそも帯電とは

試料に電荷がたまる現象



帯電を抑制するには

1. 低加速電圧で観察する

➡ 二次電子の放出効率が高まり、帯電しにくくなる

2. 低真空モードで観察する

➡ 気体分子の衝突を通じて、電荷が移動する

3. 試料から電荷を速やかに移動させる

➡ 導電性元素のコーティング

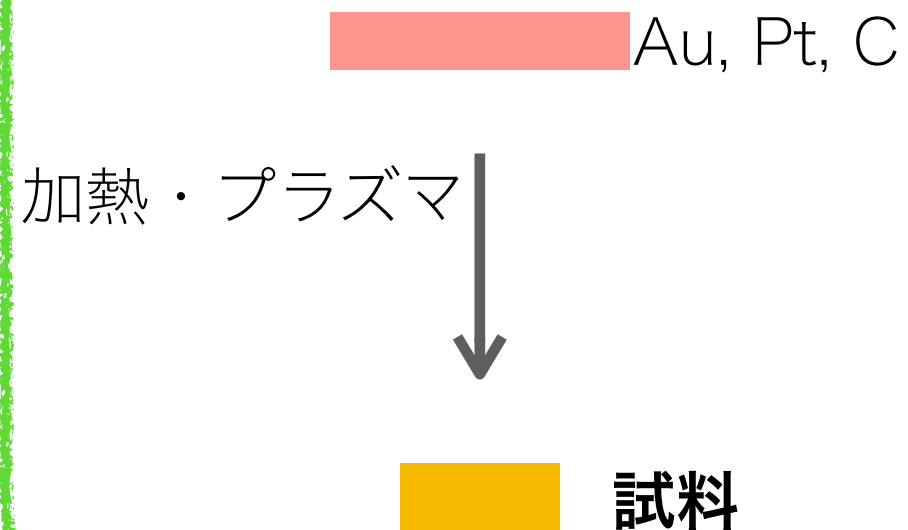
➡ 試料のマウント方法

導電性元素のコーティング

コーティングの原理

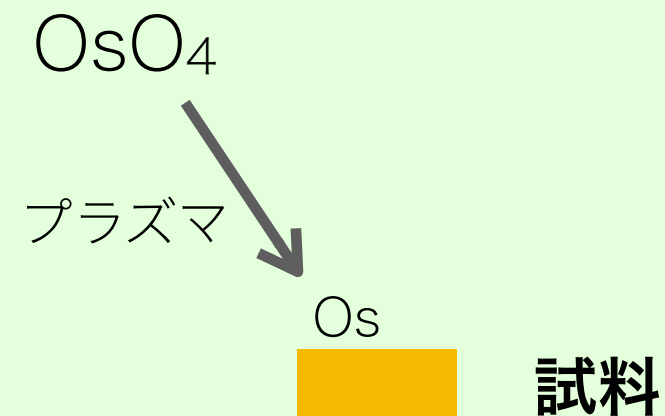
Au, Pt, C
スパッタリング・蒸着

雰囲気：真空



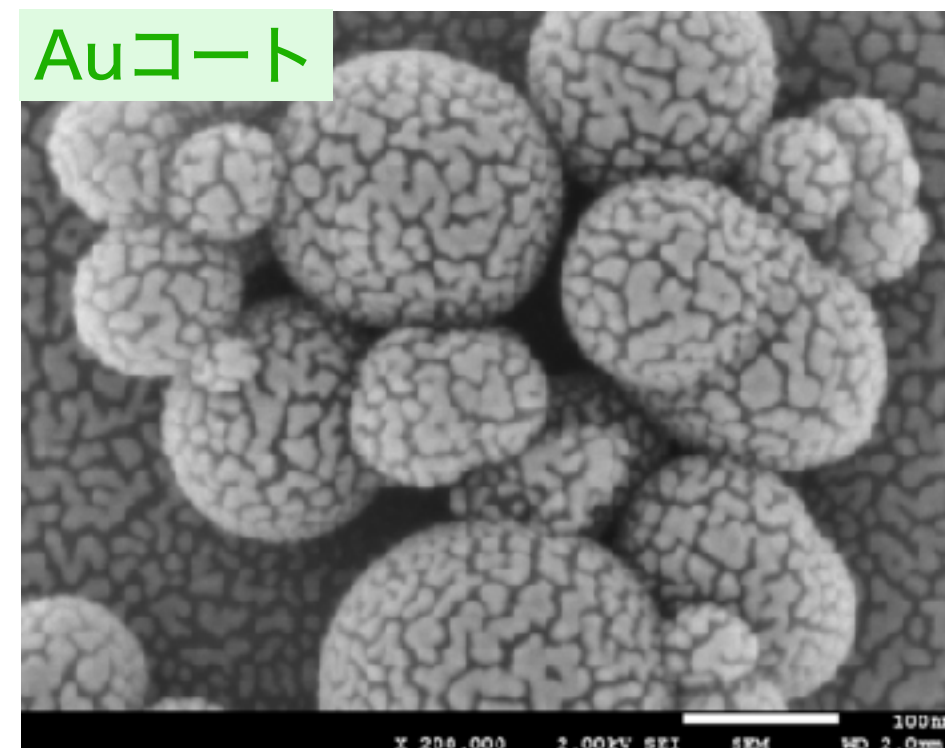
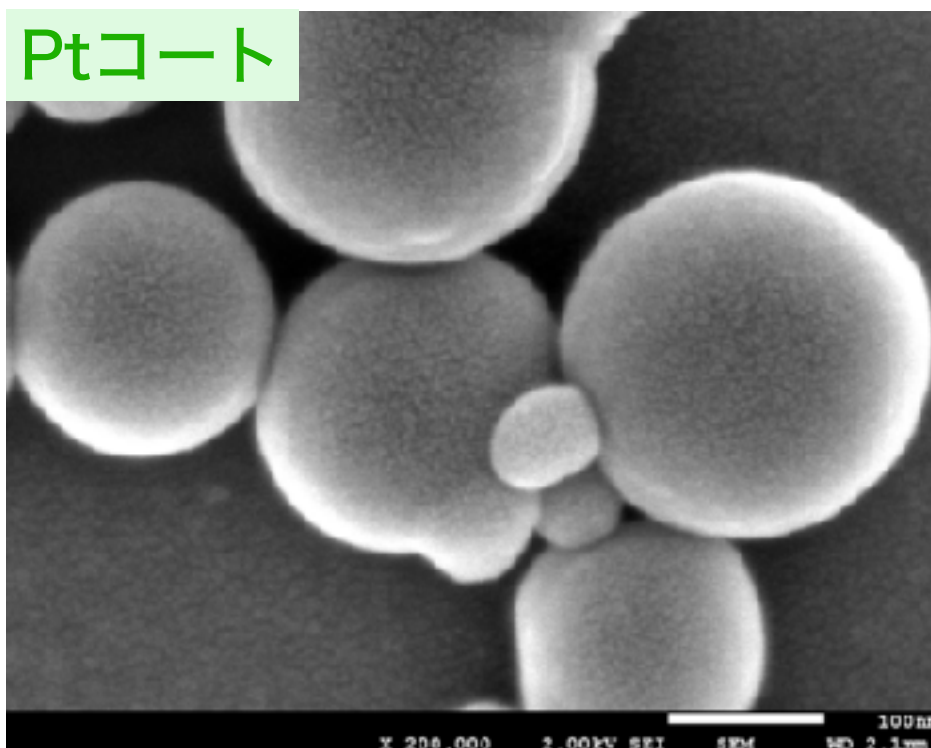
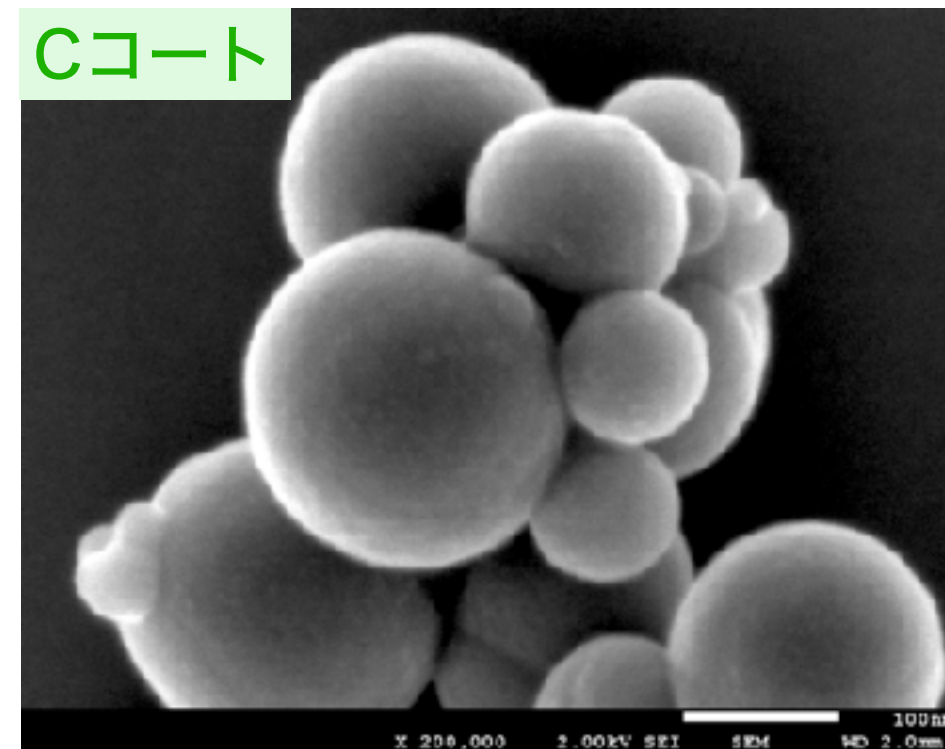
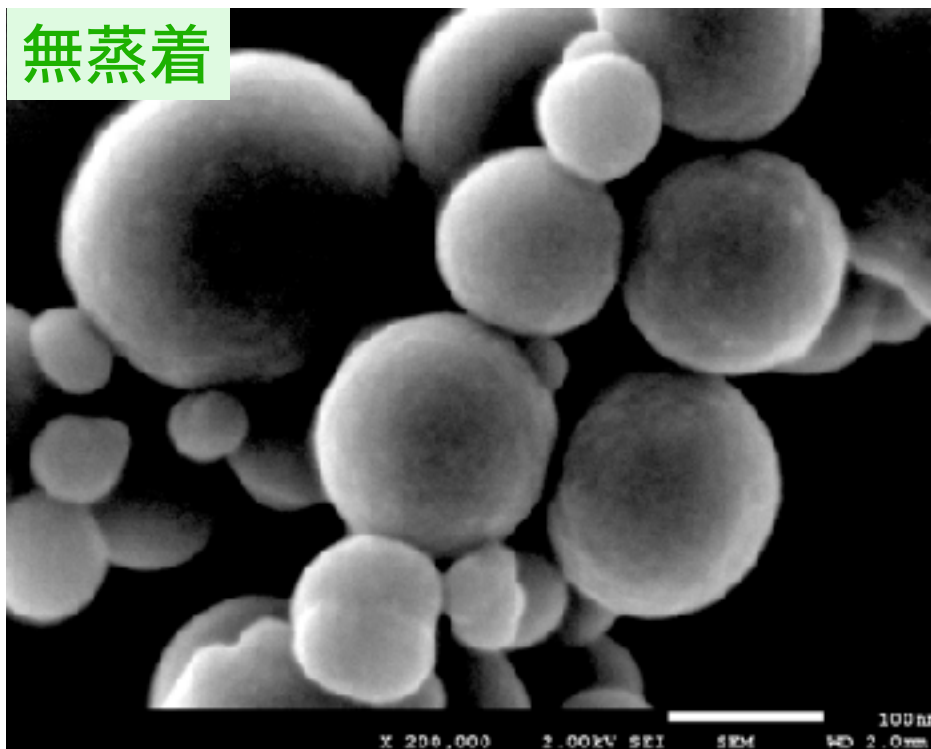
オスミウム
プラズマコーティング

雰囲気：OsO₄ (gas)



コーティング方法、元素により膜厚、粒状性、
熱ダメージ、回り込みが異なる

コーティング元素による違い



倍率：20万倍、スケールバーは 100 nm

導電性元素のコーティング

観察倍率に応じたコーティング材料の選択

観察倍率



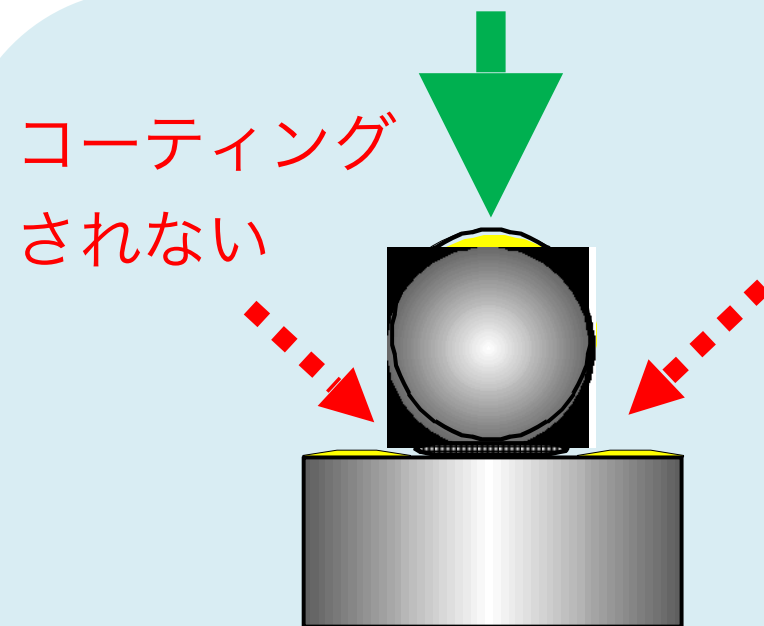
Auコーティング

Ptコーティング

C, Osコーティング

コーティング時の注意点

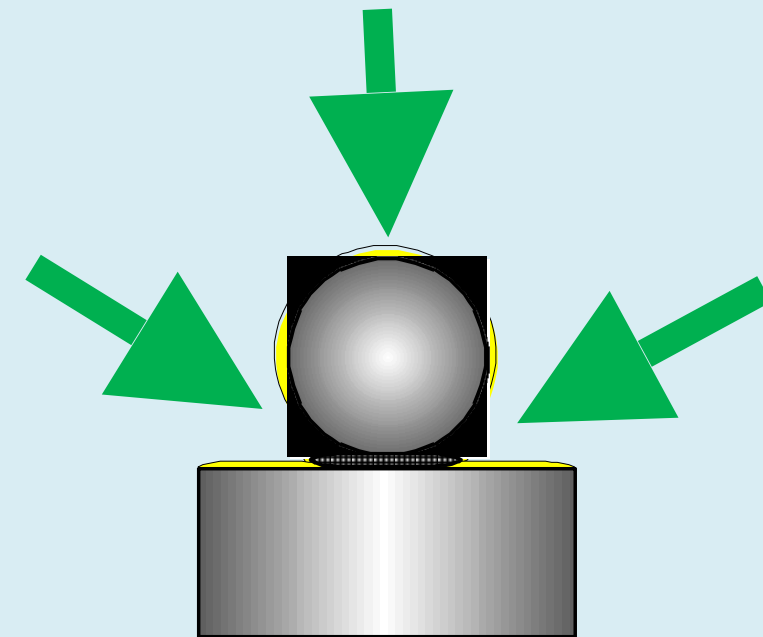
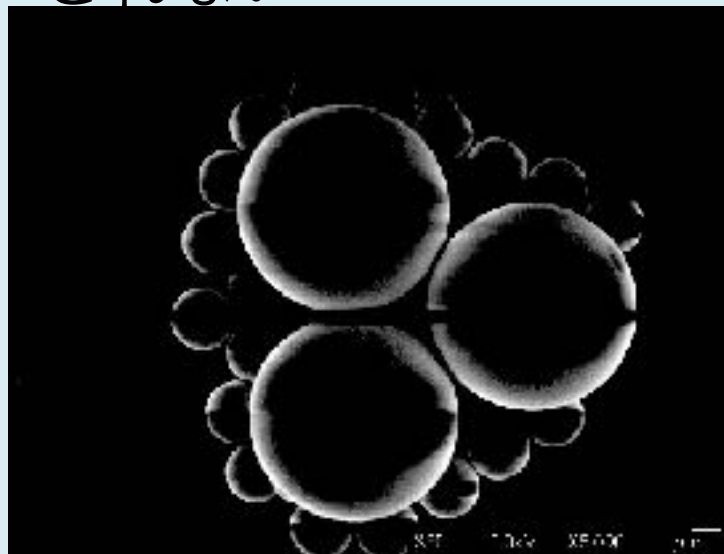
コーティング材料の回り込み



コーティング
されない

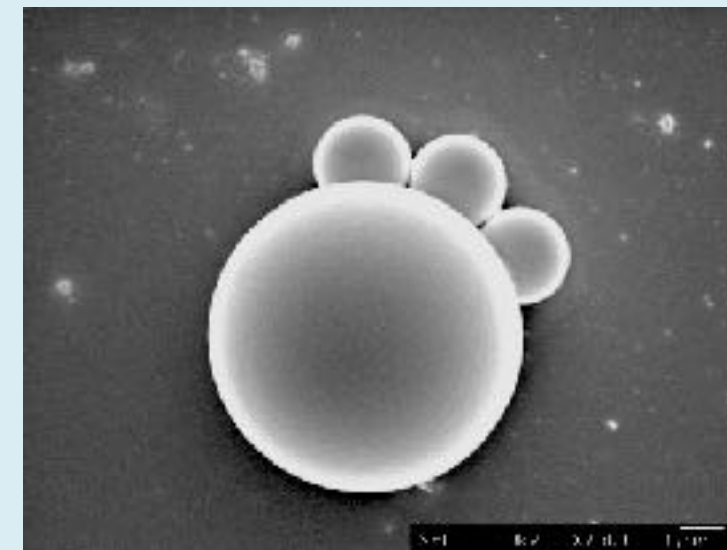
真上からのコーティング

→赤色の矢印部分がコーティング
されない



試料を回転傾斜コーティング

→影になっている部分もコーティング
ができる

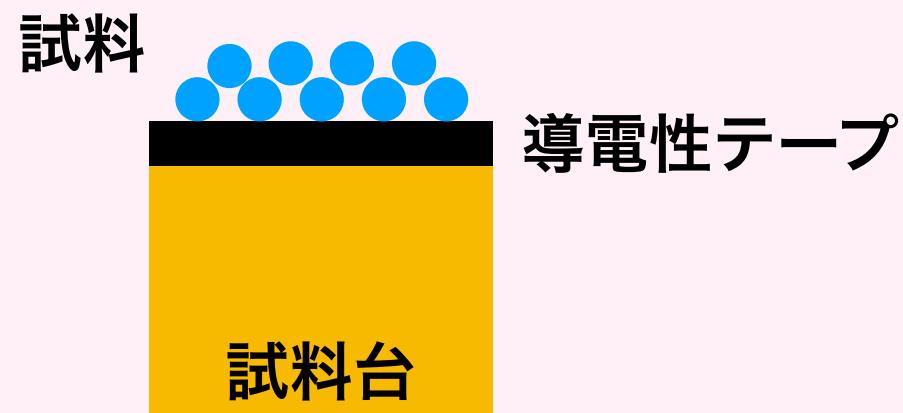


試料準備方法による帯電抑制

例：粒子状試料の観察方法

準備法 1

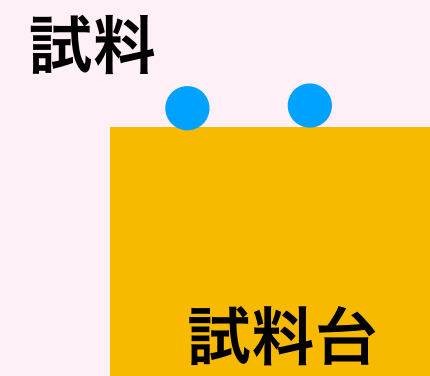
試料台に導電性テープを貼り、
その上に試料を置く



- ・ 導電性テープは電気を通すが、金属ほどではない
- ・ 試料粒子同士が重なってしまう

準備法 2

溶媒中に懸濁し、その懸濁液を
試料台に直接滴下して乾燥する

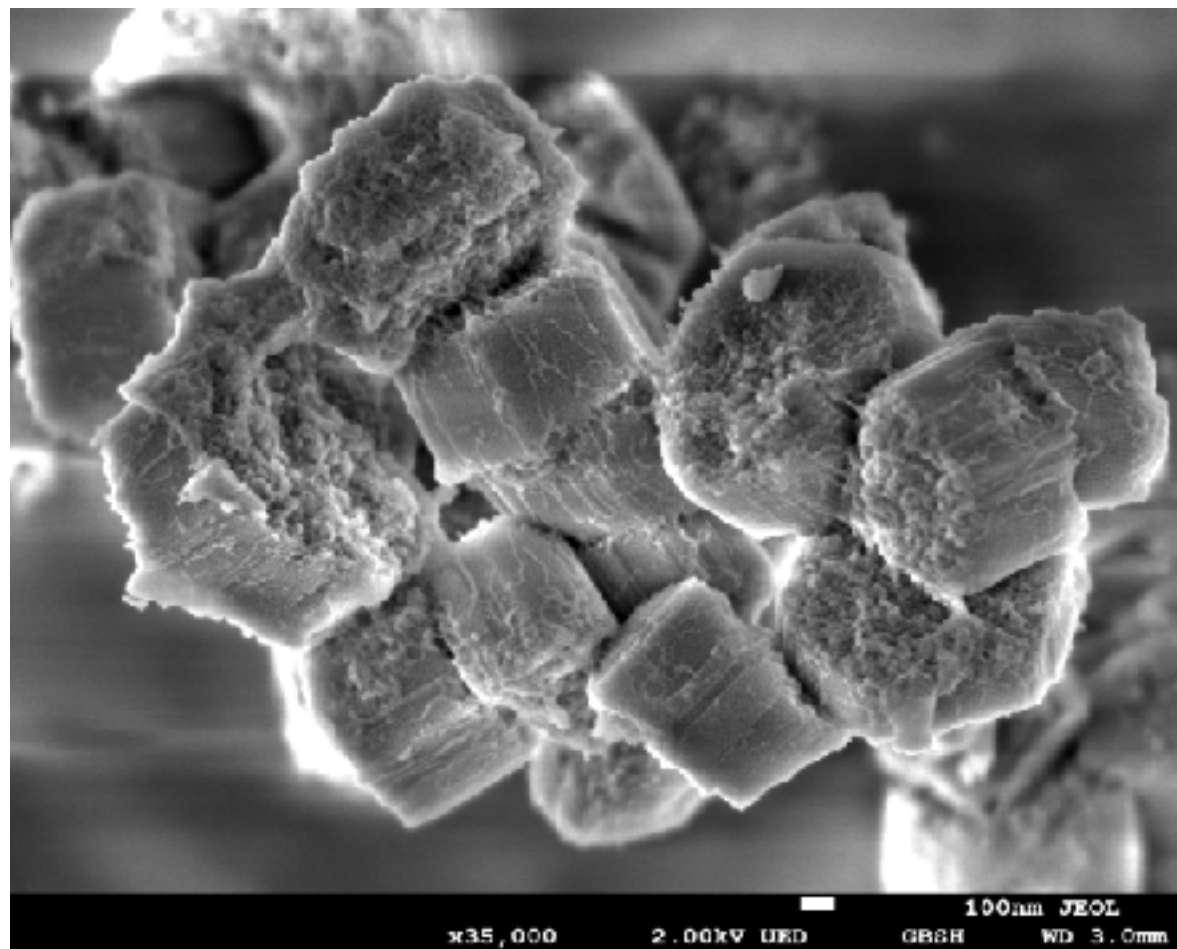


- ・ 試料が直接試料台と接触
- ・ 試料粒子同士が重なる事が少ない

マウント方法の違いの例

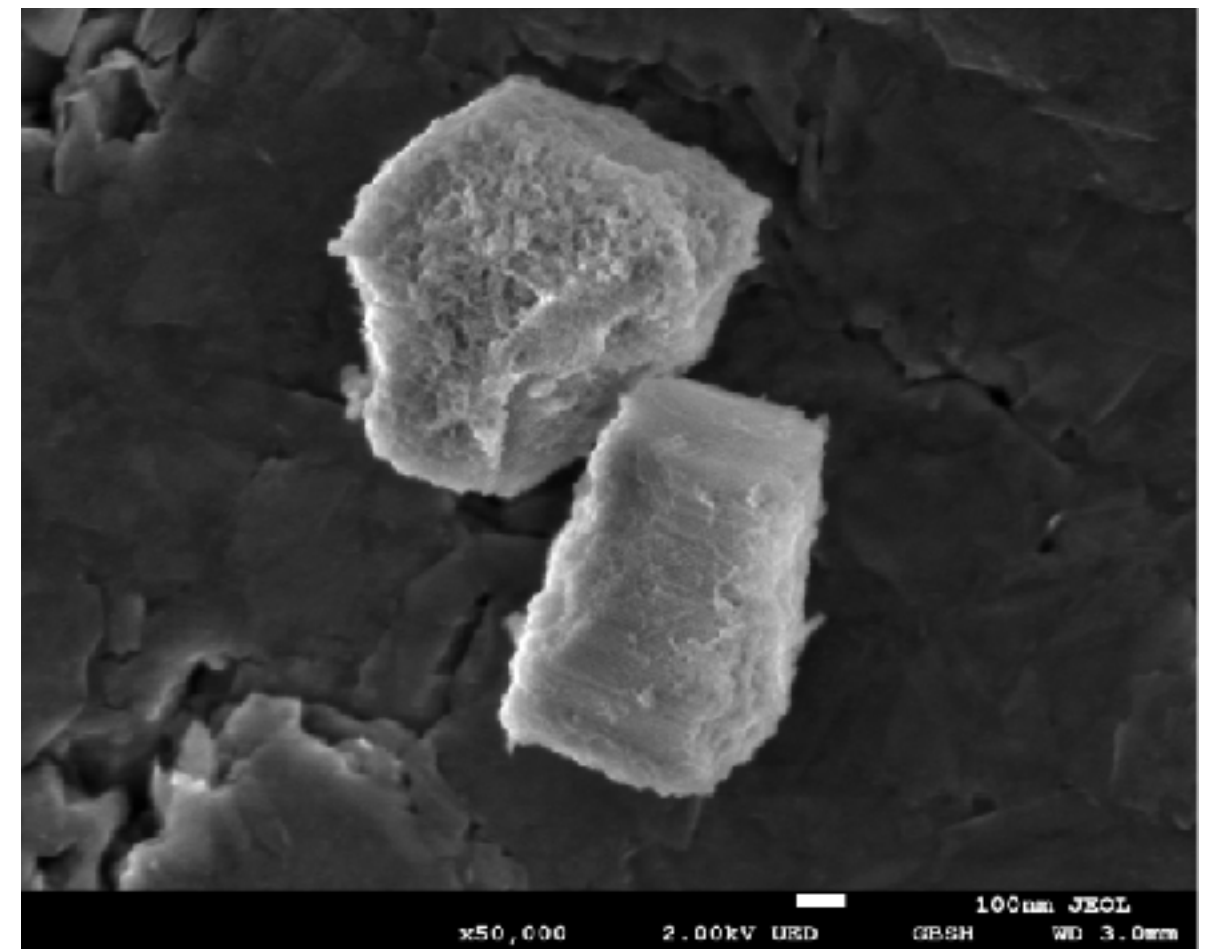
試料：メソポーラスシリカ

カーボンテープ利用



試料台にカーボンテープを貼り、
メソポーラスシリカをマウント

懸濁法

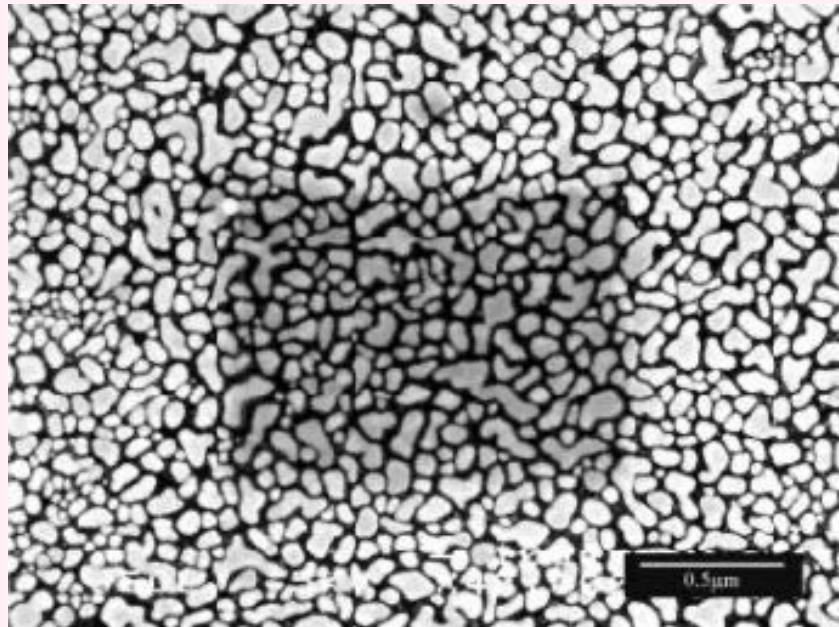


試料をエタノール中に懸濁し、
懸濁液をカーボン試料台へ滴下

懸濁法により帯電を抑制できる。但し、用いる溶媒の清浄度に注意

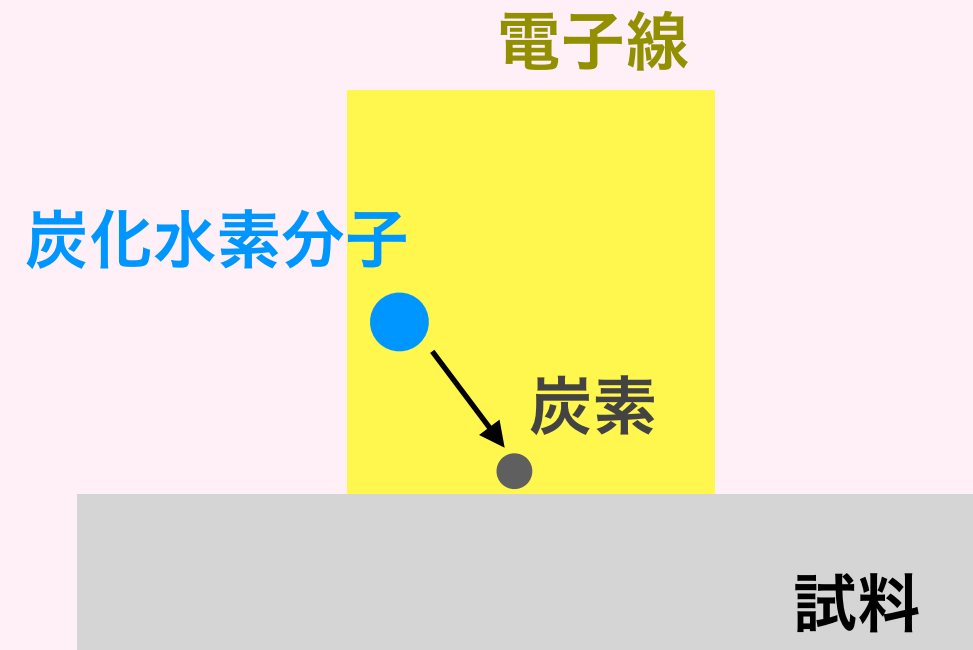
試料汚染（コンタミ）とは

コンタミがある試料の観察例



電子線を照射した箇所が
暗く見える

コンタミの発生機構



炭化水素分子が電子線で分解され、
固体の炭素が形成して析出する

SEM鏡筒内の残留ガス、試料の吸着成分を減らせば、
コンタミを抑制できる

コンタミの抑制方法

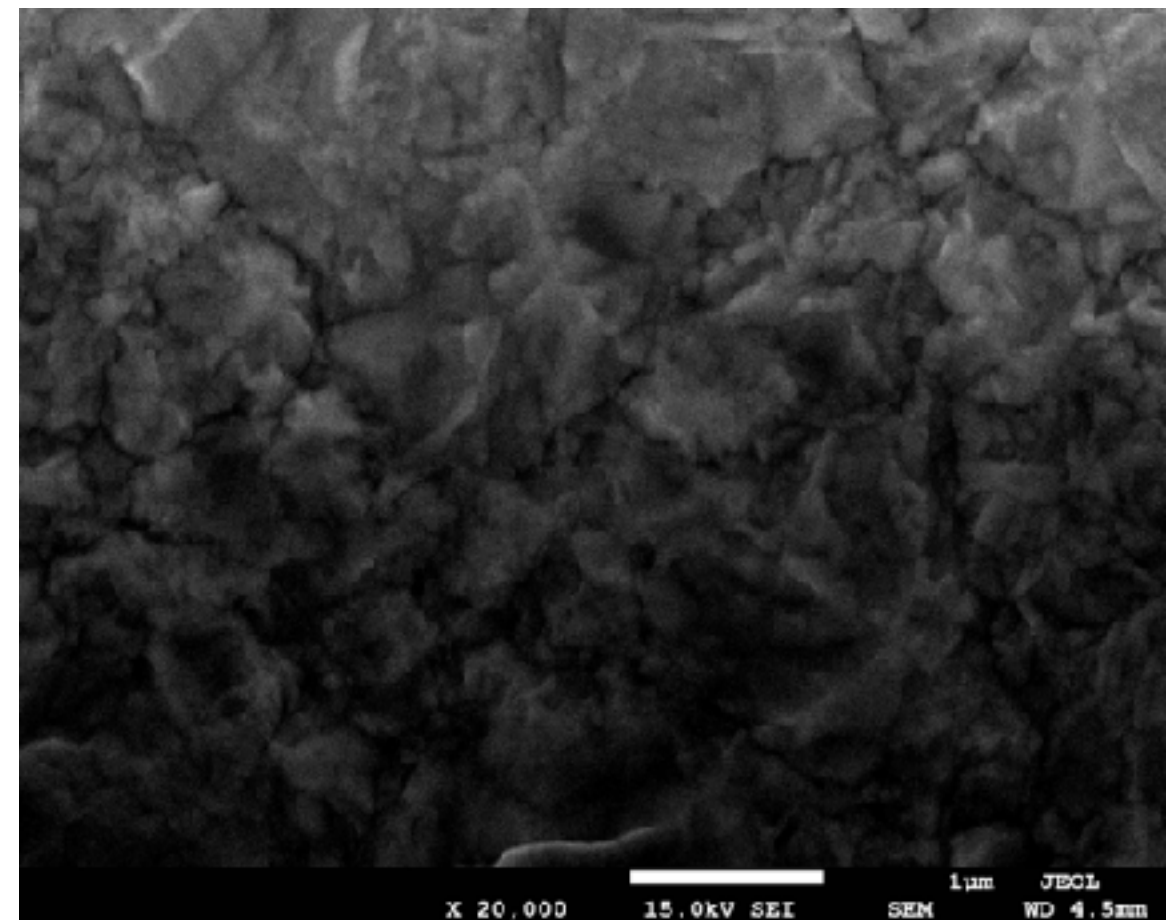
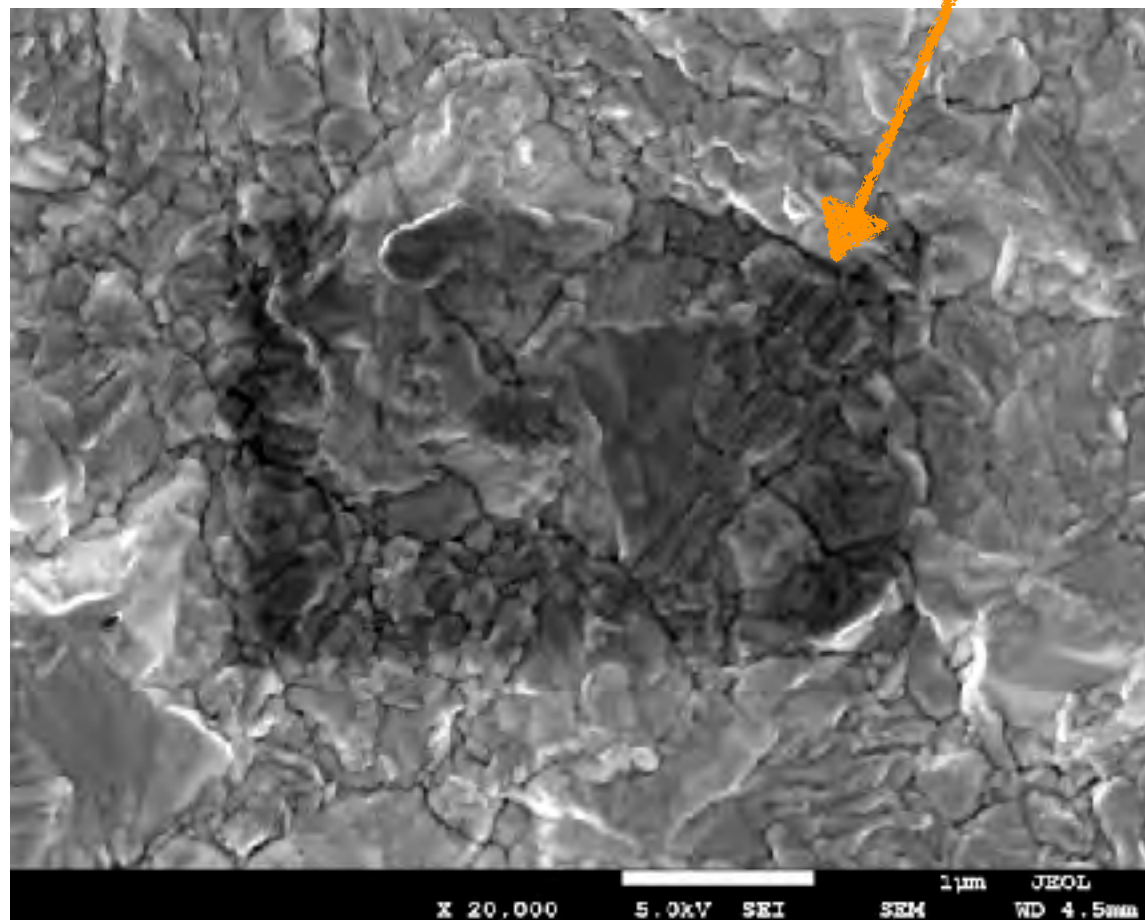
試料の吸着成分をどう減らせれば良いのか？

1. エタノール中超音波洗浄
2. 大気中での加熱
3. 酸素プラズマ処理
4. UVクリーニング

長期間大気中保存した
ニッケル電極基板について試みる

クリーニングなし

加速電圧 5 kV 15 kV スキャン中に
コンタミ コンタミが増加



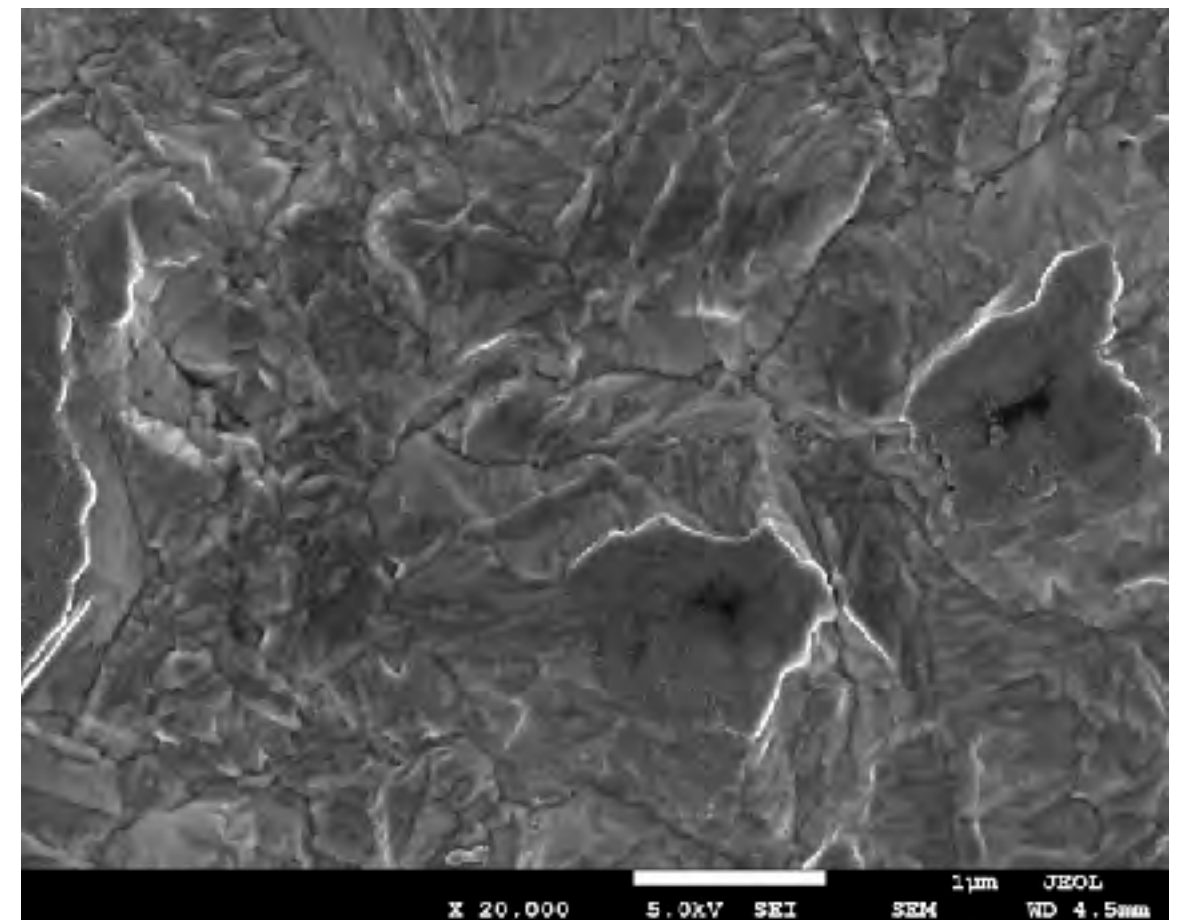
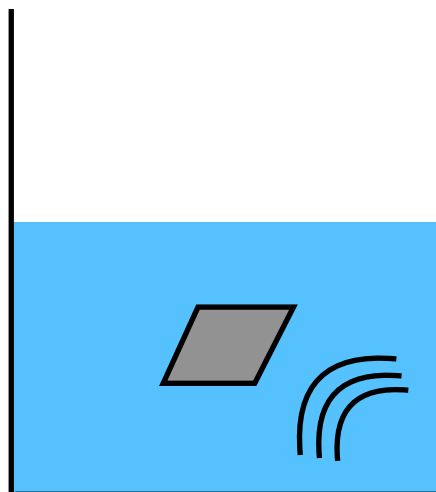
高倍率・高照射電流・スロースキャンなど、電子線の照射密度が高くなるほど、コンタミが付着しやすい

高加速電圧ではコンタミが付着しやすく、1スキャンでも汚染されうる

エタノール中超音波洗浄

SEM像

15分間のエタノール中超音波
洗浄後、大気雰囲気乾燥

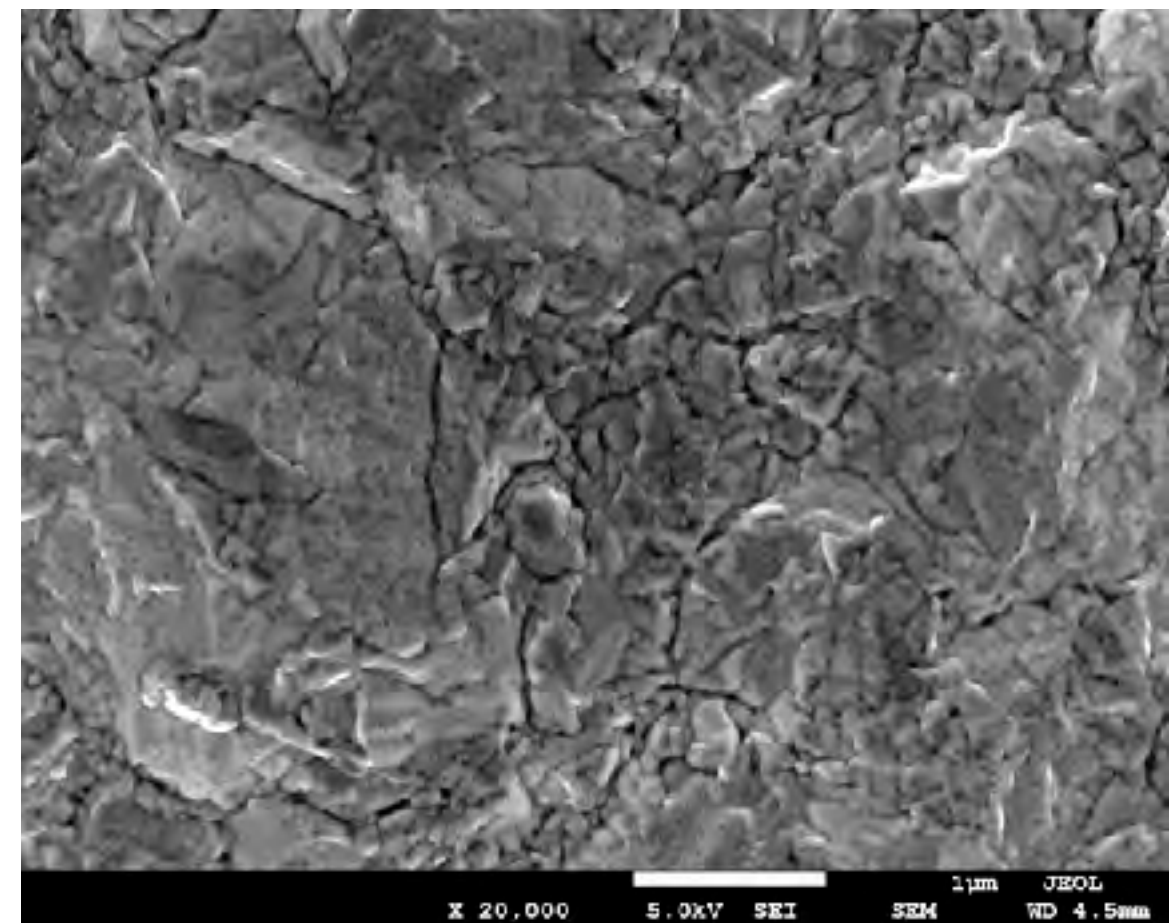
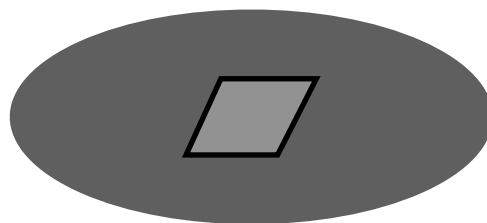


- コンタミの付着が抑制された。
- 観察時に試料表面・内部に溶媒が残っていると、新たなコンタミ源となる場合がある。

大気中での加熱

SEM像

大気中で200°Cに熱したホット
プレート上に10分静置



- コンタミの付着が抑制された
- 真空内で加熱するとさらに効果的
- 熱に弱い試料の場合は、試料が破壊されないよう気をつけること
- 試料が完全に冷えてから観察すること（視野ドリフトの原因）

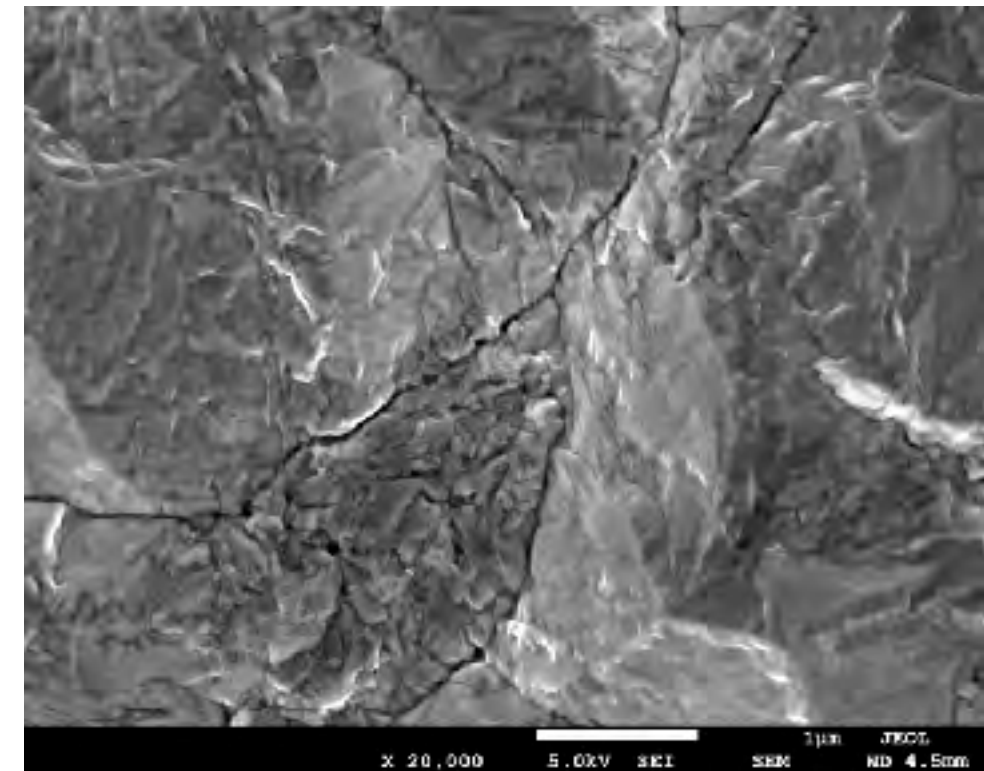
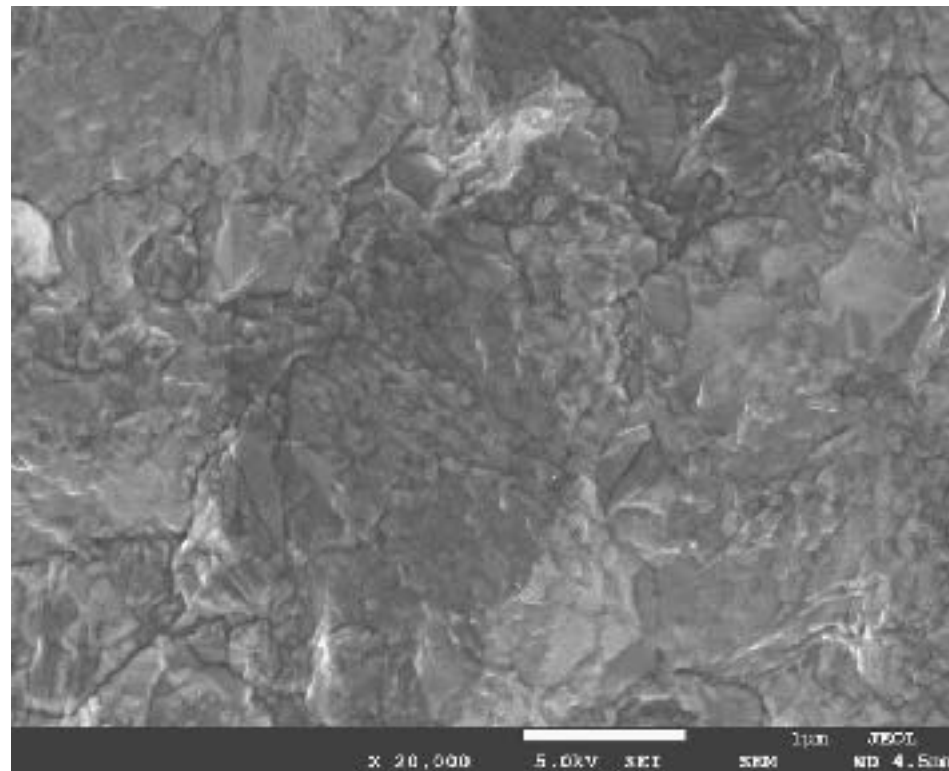
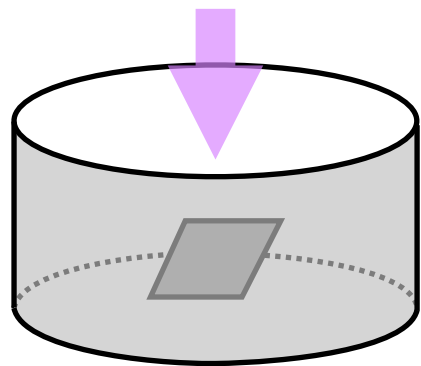
酸素プラズマ処理

SEM像

プラズマ照射10分

プラズマ照射20分

プラズマ照射

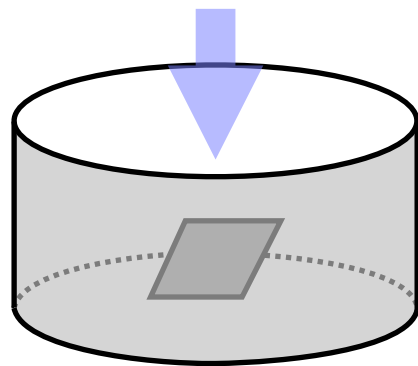


- コンタミの付着が抑制された。20分ではさらに抑制された。
- プラズマに弱いサンプル（酸化しやすいものなど）は、試料が破壊されないよう注意が必要。

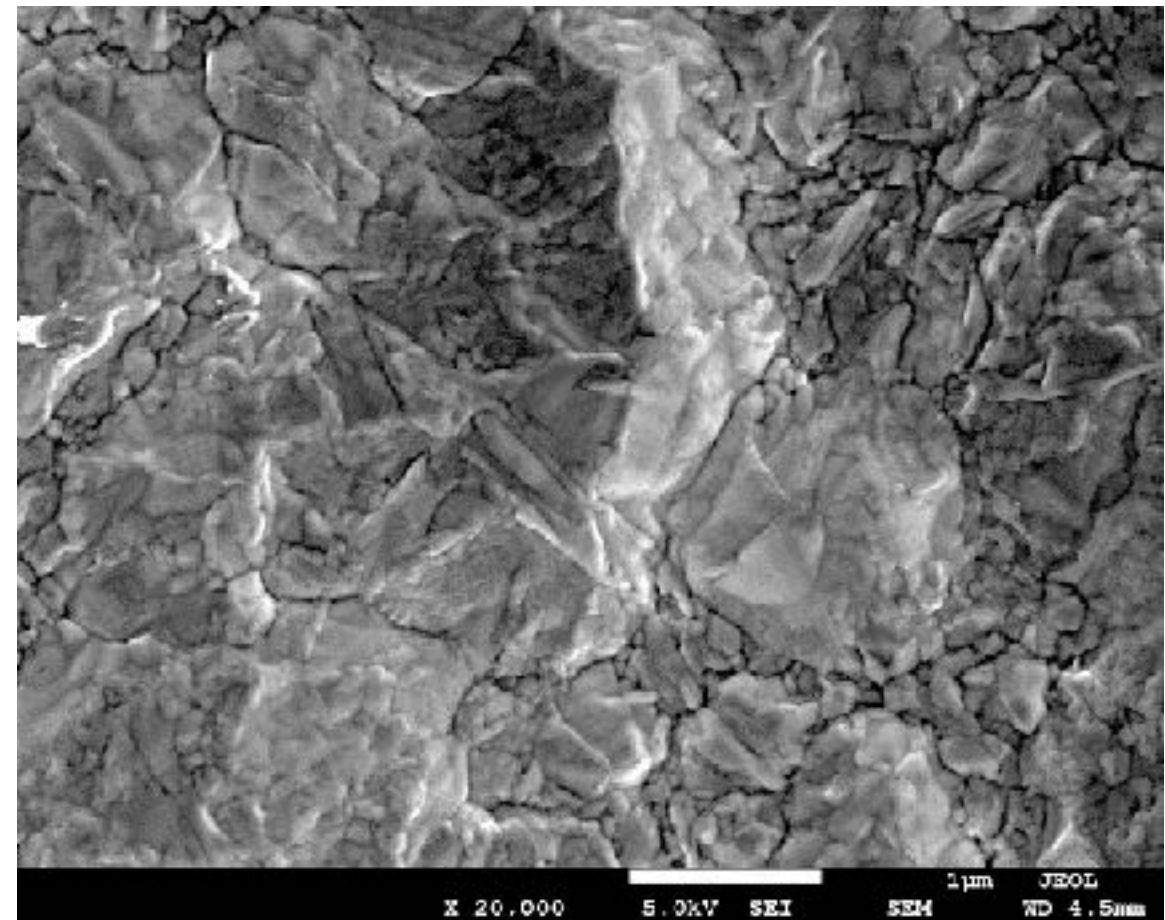
UVクリーニング

真空中で紫外線を10分間照射

紫外線照射



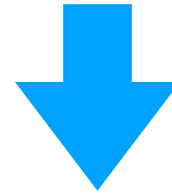
SEM像



- ・コンタミの付着が抑制された。
- ・試料中に樹脂や光活性物質などが含まれる場合、試料が反応することがある。（試料包埋樹脂・銀ナノ粒子（光触媒）など）

コンタミのまとめ

試料表面にコンタミが発生していると、高倍率観察や
高電流照射時にスキャン部分が黒くなる



試料のクリーニングにより、炭素の付着を抑制できる

その他コンタミ防止に効果的なポイント

- ・ 試料は真空デシケータ内に保存すること
試料の乾燥・ガス分子の吸着防止
- ・ 試料調製後、時間をおかずに観察すること（割断面・CP断面試料など）
ガス分子が試料表面に吸着する前に観察
- ・ 有機系の接着剤・カーボンテープなどの使用は最低限にする
試料保管のため、両面テープを用いて試料をケースにつけるとコンタミする
- ・ 手袋を用いて試料を扱うこと、道具はいつもきれいに

まとめ

高分解能観察

- 加速電圧の設定や検出器の選択、減速法の利用などで高分解能観察が可能

帯電、コンタミの抑制

- 低加速、低真空での観察
- コーティングやマウント方法の見直し
- コンタミがつかないような試料準備、ついていそうなら、試料に応じたクリーニング