

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26790022

研究課題名(和文) 走査電子顕微鏡法における低エネルギー損失反射電子像の高度化～電子分光的アプローチ

研究課題名(英文) Image formation mechanisms of low loss electron images in scanning electron microscopy

研究代表者

熊谷 和博 (KUMAGAI, Kazuhiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・研究員

研究者番号：20582042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：走査電子顕微鏡法(SEM)では低エネルギー損失電子(LLE)を選択的に検出することで、表面・組成敏感な顕微鏡像が得られることが報告されているが、その像形成メカニズム解明が課題となっている。本研究ではSi基板上的チタニアナノ薄膜を例とし、そのLLE像の像形成を調査した。検出エネルギー条件を変化させながら取得したSEM反射電子像と電子分光装置により得られた放出電子スペクトルを比較することで、LLE像における薄膜の像形成を議論した。その結果、特にプラズモンロスピーク付近のエネルギー領域の電子を選択的に捕集することでナノ薄膜の情報を強調したSEM-LLE像を得られることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Recent reports say that energy selective detection of low loss electrons (LLEs) enables us to observe surface and material sensitive images in scanning electron microscopy (SEM). The author studied the image formation mechanisms of this LLE images taking titania nano film on Si substrate as a model specimen. The backscattering electron images taken with various energy detection conditions were compared with energy spectra of the specimen measured by electron analyzer. As a result, this study revealed that electrons, whose energy is about that of plasmon loss energy, play important role to give strong contrast to the nano film in SEM-LLE image formation.

研究分野：走査電子顕微鏡法

キーワード：走査電子顕微鏡法 低エネルギー損失電子 像形成 SEM 電子分光

1. 研究開始当初の背景

走査電子顕微鏡法(SEM)における信号電子は慣習的に 50 eV 以下のエネルギーを持つ二次電子とそれ以上のエネルギーを持つ反射電子とに大別されてきた。近年、電子光学系や検出器の進歩により、試料から放出されるこれらの信号電子を、そのエネルギーや放出角度ごとに弁別して検出することで、特定の物理現象を反映した SEM 像が得られることが明らかとなってきた。

反射電子像応用におけるエネルギー弁別の重要性は、特に半導体分野で 80 年代後半から認識されていた。半導体デバイス中の微細な配線やレジストパターンの SEM 観察は、試料帯電や、加速電圧が高いことによるエッジのボケなどから問題点が多かった。そこで、試料表面近傍で少数回の弾性散乱あるいは非弾性散乱を被ったのち、試料外へ放出される低エネルギー損失電子(LLE)の利用が提案された。LLE を選択的に検出することで、二次電子・反射電子は困難であった帯電を抑制した表面構造の観察が可能となった。

近年では LLE が試料形状のみならず、試料組成にも敏感なコントラストを示すと報告がなされ、LLE 像観察への注目や期待が高まっている。しかし、このコントラストの発現は、観察条件・検出機条件によるところも大きく、LLE 像形成機構の解明が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では上記の背景を受け、以下の目的を設定し研究を進めた。まず、電子分光スペクトル測定に基づく分光的アプローチで LLE コントラスト形成の基礎を固めることを目的とした。更に、分光的 LLE 観察結果と実際の SEM でえられた反射電子像を比較しながら、SEM での LLE 検出条件検討、その最適化を図る。これらの知見を通して LLE イメージングの高度化を試みた。

3. 研究の方法

モデル試料として鏡面 Si 基板上に LB 法により配置されたチタニアナノシート(~1 nm 厚)を用いた。この試料に対して、電子分光スペクトル測定、実際の SEM 装置での像観察を行うい、LLE 像形成を議論した。SEM 観察には Ultra55 (Carl Zeiss), JSM-7100F (JEOL)をもちいた。また、電子分光測定は PHI 680 オージェ電子分光装置 (アルバックファイ)により行った。

4. 研究成果

[LLE の電子分光スペクトル] 図 1 に Si 基板上に配置したチタニアナノシートの二次電子スペクトルとその二次電子像を示す。二次電子像において、ナノシートは暗コントラストをしめす島状の部分として観察される。スペクトル強度の大小関係より、この暗コントラストは、主に 18 eV 以下の電子により生じていることがわかる。しかし、これ以上のエネ

ルギーをもつ二次電子ではナノシートと基板からの二次電子強度が等しく、コントラストには寄与しない、すなわちナノシートの情報を持っていないことがわかる。この状況はいわゆる反射電子のエネルギー範囲においても同様である。図 2(a)に 1 keV の一次電子を入射した時に試料から放出される電子のスペクトルを、また図 2(b)にそのスペクトルに対する Si とナノシートの信号強度比を示した。100 eV から 900 eV にわたる幅広いエネルギー帯において、ナノシートと Si 基板からの信号強度はほぼ等しく、このエネルギー範囲の電子を信号として捕集してもナノシートとのコントラストを得ることは困難であることがわかった。一方で入射電子エネルギー近傍の LEE エネルギーでは、放出電子強度に差があり、ナノシートの情報を持っていることがわかる。

図 3(a)に入射電子エネルギー付近のスペクトルを示す。1000 eV の弾性散乱ピークではチタニアナノシートの方が Si 基板に対して高強度、プラズモンロスピークはナノシートが低強度である。第 1 プラズモンロスピークおよび弾性散乱電子エネルギーの電子についての

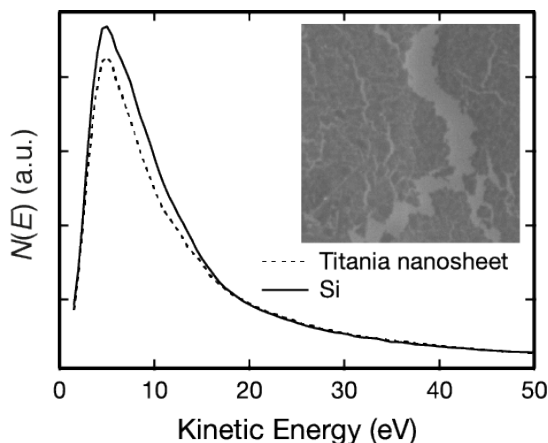


図 1 チタニアナノシートの二次電子スペクトルとその二次電子像

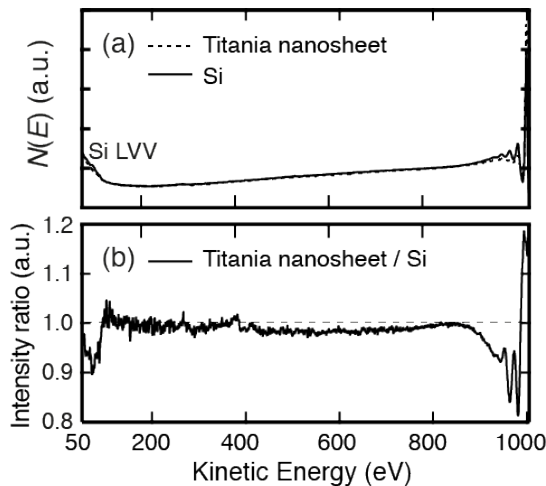


図 2 チタニア薄膜と Si 基板に対するの反射電子スペクトル(a)とその強度比(b)

エネルギー分光像を、図 3(b), (c)にそれぞれ示した。スペクトルでの強度関係から予想されるように図 3(b)ではチタニアナノシートが暗コントラストで、3(c)では明コントラストで示されている。

以上より、チタニア薄膜の系では、反射電子のなかでも LLE 領域のエネルギーを有する電子のみが薄膜の情報を有しており、そのコントラストはプラズモンロスピークと弾性散乱電子とは反対であることがわかった。従って、これらの電子を捕集してより高コントラストに薄膜を結像するには、これらの相反する情報をもつ電子を分離して検出するのが望ましいという知見が得られた。

**[SEM による LLE 検出の実際と最適化]**

次に、電子分光装置ではなく、SEM 装置で観察された反射電子像を議論した。使用した反射電子検出器は試料直上の鏡筒内に環状の検出器であり、検出素子前段にハイパスフィルターとして動作する阻止グリッドを有する構造である。阻止グリッドに阻止電圧（最大 1500 V）を印加することにより検出素子に入射する電子のエネルギーをコントロールすることができる。図 4 に加速電圧を 1.5 kV に固定し、阻止電圧を変化させながら撮影したチタニア薄膜の反射電子像を示す。図 4(a),(b)では阻止電圧はそれぞれ 1500 V, 1450 V であるが、共にナノシートは暗コントラストを示し、上の分光スペクトルでの議論から、これらの像はプラズモンロス電子の情報を持っていることがわかった。1500V と 1450 V でプ

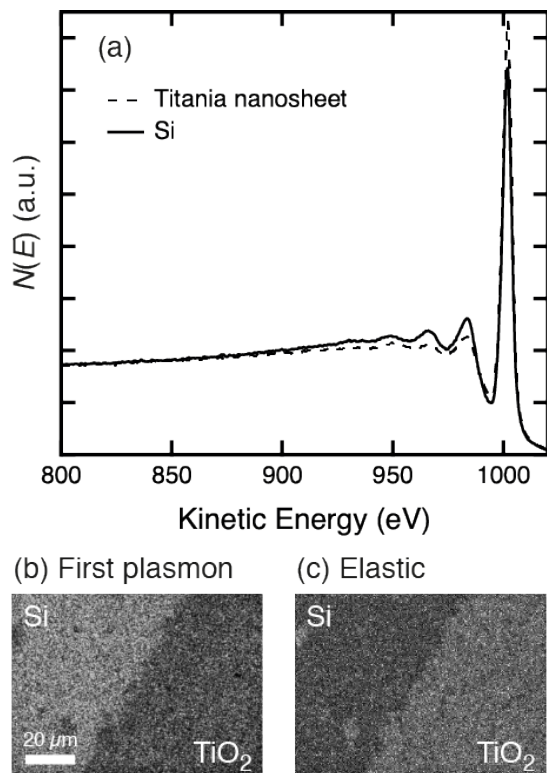


図 3 チタニア薄膜試料の LLE スペクトル(a)と電子分光像。プラズモンロスピーク(b), 弾性散乱ピーク(c)

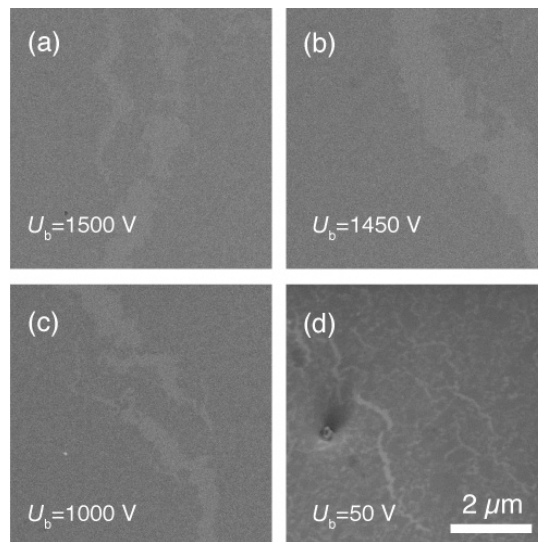


図 4 阻止グリッド電圧を変化させた時の SEM 反射電子像の変化。

ラズモンロス電子と弾性散乱電子の区別がされないのは、阻止グリッドのエネルギー分解能が主な原因であると考えられる。阻止グリッド電圧を下げていくと薄膜の情報を持たない電子の増加によりコントラストが低下する様子が観察された[図 4(c)]. 更に阻止グリッド電圧を下げると、二次電子成分の寄与が増大し、薄膜のコントラストは再び増加した[図 4(d)].

図 5 に阻止電圧を 1500 V で固定し、加速電圧を変化させながら撮影した反射電子像を示す。加速電圧 2 kV までは薄膜のコントラストが認められるが、加速電圧 3 kV, 4 kV では薄膜のコントラストは消失し、その観察は困難であった。図 6 に加速電圧 2 kV, 3kV の一次電子で励起した弾性散乱電子付近のスペクトルを示す。2 kV, 3 kV の一次電子励起に対しても図 3(a)同様に LLE ではスペクトルに強度差が生じており、これらの電子を選択的に

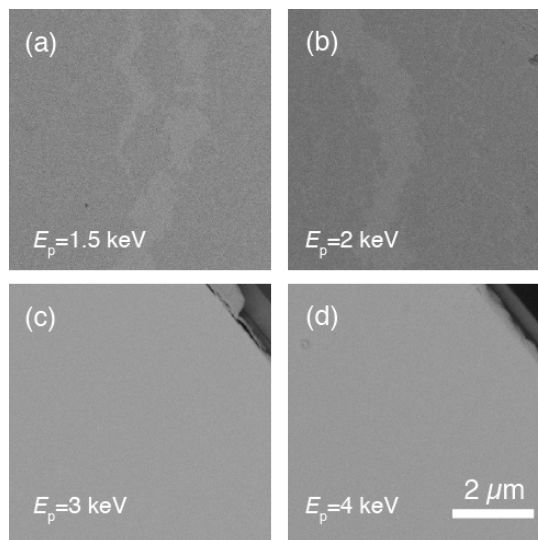


図 5 加速電圧を変化させた時の SEM 反射電子像の変化。

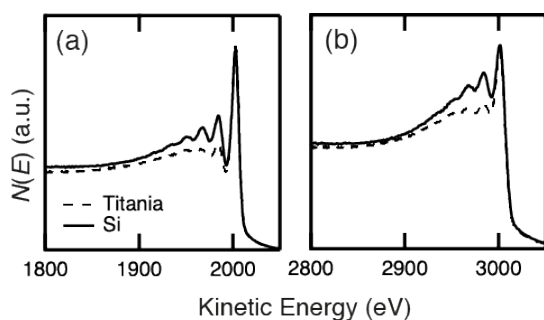


図 6 加速電圧 2 kV(a)および 3 kV(b)での LLE スペクトル。

捕集すれば、薄膜を可視化することは可能であると考えられる。その一方で、本研究で用いた SEM 装置では 3 kV 以上の加速電圧では反射電子検出器による薄膜観察は困難であった。これは以下の原因によるものと考えられる。(1) 薄膜と基板間で強度差をもたない信号電子が増加したため。(2) 鏡筒内部での電子軌跡がその電子エネルギーにより変化するため、反射電子検出素子に LLE 成分が入射しない可能性があること、である。原因(1)は阻止グリッド電圧を変化させたときのコントラスト変化からその寄与を議論した。(2)については装置の詳細な構造を検討する必要があり、現段階では検証が困難であり、今後の検討要素である。

以上、本研究ではチタニアナノ薄膜をモデル試料とし、その LLE 像形成について議論した。今回のケースでは SEM LLE 像はプラズモンロス電子のもつ情報を反映したコントラストを示すことを分光的アプローチにより明らかにした。また、観察条件を変化させた時の SEM 像のコントラスト変化から、SEM において LLE 像を観察する際には、加速電圧・阻止電圧といった観察条件により、検出される信号電子エネルギーが変化すること、また、効率よく LLE を検出するための装置条件を選択することが重要であることを見出した。これらの知見は今後 SEM において分光的な検出器設計や、LLE 応用に重要であると考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

(1) 熊谷和博, 関口隆史, 低エネルギー損失電子による  $\text{TiO}_2$  ナノ薄膜観察とその像形成, 日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会, 平成 26 年 5 月 13 日, 幕張メッセ国際会議場 (千葉県)

(2) 熊谷和博, 分光的反射電子像観察: 低エネルギー損失電子の事例, 第 43 回表面分析研究会, 平成 26 年 6 月 13 日, KFC Hall & Rooms

(東京都)

(3) K. Kumagai, Scanning electron microscopy as a tool for the measurement of nanomaterials, Emerging Scientist Workshop (ESW) 2015, August 26-27, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon, Korea

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

特になし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

熊谷 和博 (KUMAGAI, Kazuhiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・物質計測標準研究部門・研究員

研究者番号: 20582042

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし