

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22065

研究課題名（和文）低加速二次電子像におけるコントラスト増幅観察法の開発

研究課題名（英文）Development of contrast-amplified observation method for low-voltage secondary electron images

研究代表者

板倉 賢（Itakura, Masaru）

九州大学・総合理工学研究院・准教授

研究者番号：20203078

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：金属誘起結晶化（MILC）SiGe薄膜の結晶と非晶質とで低加速走査型電子顕微鏡（SEM）の二次電子（SE）像コントラスト（SE収率）に違いが出る問題を取り上げ、物理的根拠のある成因解明を試みた。また、ビームスキャンに伴うコンタミ層導入によりSE像コントラストが変化する現象について実験およびモンテカルロ計算により調査し、この現象を応用して微弱なSE像コントラストを増幅して可視化する観察法について検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最近のSEMの発展には目覚ましいものがあり、多くの結晶学的情報が得られるようになって来た。しかし、「SEMでどうして見えるのか？」はよくわかっておらず、SEM像コントラストの成因の物理的根拠を得て、「SEMで何がどこまで見えるのか？」を明確にすることには大きな意義がある。また、本研究で着想したコントラスト増幅観察法は、一般的には分解能を落とす邪魔者でしかないコンタミ層を利用して微弱なSE信号を増幅させ、通常では見えないものを可視化できる可能性を秘めており、半導体薄膜に限らず幅広い分野での応用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：We investigated the problem of differences in secondary electron (SE) image contrast (SE yield) in low-voltage scanning electron microscopy (SEM) between the crystalline region and the amorphous region of SiGe thin films prepared by the metal-induced lateral crystallization (MILC). In addition, the phenomenon that the SE image contrast changes depending on the thickness of the contamination layer introduced by scanning the incident beam was investigated by experiments and Monte Carlo simulations. By applying this phenomenon, we discussed an observation method that amplifies and visualizes weak SE image contrast.

研究分野：電子顕微鏡、金属物性学

キーワード：走査型電子顕微鏡 二次電子 像コントラスト モンテカルロ理論計算 低加速SEM 表面物性計測

1. 研究開始当初の背景

最近の走査電子顕微鏡法 (SEM: Scanning Electron Microscopy) の進歩には目覚ましいものがある。試料表面から放出される二次電子 (SE: Secondary Electron) や反射電子をエネルギー別・角度別に分離して効率よく検出する装置開発が行われ、試料の形状・組成・結晶方位等の多彩な情報を各々切り分けて取得できる。また極低加速電圧 0.5 kV でも空間分解能は 1.0 nm に達し、表面敏感かつ微細な構造情報を明瞭に可視化できるようになった。その反面、従来の SEM 像コントラストの常識が通用せず、果たして「何が見えているのか?」が理解できない事例が増えている。図 1 は SEM 鏡筒内に設置された高効率 SE 検出器で取得した低加速 SE 像で、金属誘起結晶化 (MILC: Metal

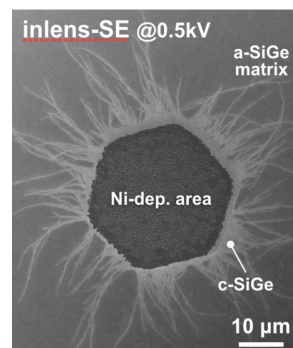


図 1 SiGe 薄膜における MILC 像コントラスト

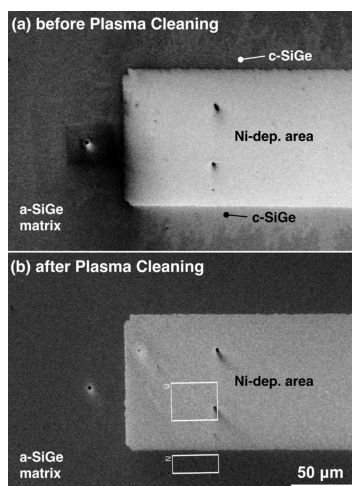


図 2 コンタミ層除去前後の MILC 像コントラストの違い

Induced Lateral Crystallization) 法

で得た SiGe 薄膜中の結晶 (c-SiGe) と非晶質 (a-SiGe) の違いを明暗コントラストとして明瞭に可視化できている [1, 2]。今から十数年前の観察当初から結晶と非晶質とで SE 像コントラストになぜ違いがでるのが問題となり、SEM 専門家の間でも色々と議論されてきた [3, 4]。例えば、結晶と非晶質での仕事関数 (電子親和力) の違いや電子線チャネリング (結晶方位による電子線の異常透過) の影響等が検討されたが、実験的な確証は得られておらず未だに決着していない。

一方我々は、MILC 像コントラストを解明する SEM 実験において、観察中にビームスキャンにより試料表面に導入される汚染 (コンタミ) 層が、MILC 像コントラストを増幅させる現象を見出した (図 2 参照)。低加速 SEM 観察では SE 像を構成する検出電子の多くは試料表面のごく浅い箇所から放出

されるので、ビームスキャンで導入されるコンタミ層は観察の邪魔になり、プラズマクリーナー等で汚染層を付着し難くして観察するのが常識である。ところが上記の現象は、結晶と非晶質のような微妙な SE 収率の違いがコンタミ層の導入により強められ、通常の観察条件では見えなかったものを可視化できる可能性を示唆している。

2. 研究の目的

本研究では、まず結晶と非晶質とで SE 像コントラスト (すなわち SE 収率) に違いがでる原因を、オージェ電子顕微鏡 (AES) などの表面物性計測およびモンテカルロ法による理論計算により物理的根拠を明確にしながらか解明することを試みる。すなわち、MILC 像コントラストにおいて「なぜ見えているのか」を解明していく。また、通常感覚では分解能を落とす邪魔者でしかないコンタミ層の導入を戦略的に行うことで、通常では観察できない微妙な SE 像コントラストを増幅して取得する新たな観察法の開発を目指す。SEM 観察ではコントラストが無ければ何も見えない。しかし、多少の空間分解能は犠牲にしても、コンタミ層導入により微小な SE 収率の違いを増幅できる条件が見出せれば、通常では見えないものを可視化する画期的な観察法となる。

3. 研究の方法

熱酸化 Si 基板上に成膜した非晶質 $\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 薄膜を Ni-MILC 法 [2] で部分的に結晶化させた MILC-SiGe 試料を用意した。また、汚染のないフレッシュな試料として SiO_2 ガラス基板上に固相結晶化 (SPC) 法 [5] により部分的および完全に結晶化させた非晶質 Ge 薄膜の SPC-Ge/ SiO_2 試料を作製した。帯電の影響を抑えるため、熱酸化 Si 基板上に成膜した SPC-Ge/Si 試料も作製した。これらの試料について高性能 SEM 3 機種 (ULTRA55、Scios DualBeam、JSM-7100F) を用い、観察条件 (Landing energy: V_L 、ワーク長: WD 、照射電流密度など) を系統的に変化させた観察を行って、各試料における結晶部と非晶部での SE 像コントラストの差異について検討した。続いて、走査型 AES 装置 (PHI680) による SE スペクトル測定およびホール効果測定装置 (HL5500) による伝導特性評価を行った。また原子間力顕微鏡 (AFM) や表面電位顕微鏡 (KFM) による測定も試みたが、結晶部と非晶部での差異はまだ検出できていない。

次に、ビームスキャンの繰り返し (コンタミ層の積層数) に伴う SE 像コントラスト (SE 収率) の変化を詳細に調査した。この結果を、コンタミ層を模した Al 薄膜をつけた Al/Au 試料におけるモンテカルロ計算を行い、Al 薄膜 (コンタミ層) の膜厚増加に伴う SE 収率の変化を再現して SE 像コントラストと試料表面の WF との関連を調べた。

以上の結果から、試料表面にコンタミ層を付与することで SE 像コントラストを増幅して可視化できる可能性について検討した。

4. 研究成果

4.1 MILC 像コントラストの成因解明

MILC-SiGe 試料について観察条件を種々変化させながら SEM 像を取得した。 $V_L = 0.1 \sim 5.0$ kV の範囲で変化させながら SE 像観察を行ったところ(図 3) 1.0 kV 付近で最も明瞭に結晶部(c-SiGe)が非晶部(a-SiGe)に対して明コントラストで観察された。

SPC-Ge/SiO₂ 試料についても観察条件を種々変化させながら SEM 像を取得した。SPC-Ge 試料においても、特に $V_L = 1.0$ kV 付近の低加速電圧において結晶部(c-Ge)と非晶部(a-Ge)でコントラストに明瞭な違いが出るのが確認できた(図 4)。ただし、MILC-SiGe 薄膜では結晶部が明コントラストなのに対し、SPC-Ge/SiO₂ 薄膜では非晶部が明るく、さらに結晶部と非晶部の境界が最も明るく観察された。また、SPC-Ge 薄膜においてもビームスキャンを繰り返すと像コントラストが増幅される現象が観察された(図 4)。

一方、基板材をより伝導性の高い熱酸化 Si に変えた SPC-Ge/Si 試料では、境界が明るく輝く現象は認められず、この現象は帯電の影響と考えられる。しかし SPC-Ge/Si 試料においても、観察条件に関わらず結晶の方が暗コントラストとして観察され、MILC-SiGe 薄膜とは逆の結果となった。

結晶と非晶質での明暗コントラストを確かめるために、検出系(SEM 装置)を変えた SEM 観察を行った。ULTRA55 装置の inlens 検出器、Scios 装置の T3 検出器、および JSM-7100F 装置の UED 検出器で取得したいずれの SE 像においても、MILC-SiGe 試料では結晶部の方が、SPC-Ge 試料では非晶部の方が明コントラストとなった。Cazaux は、MILC-SiGe 試料において結晶が非晶質より明コントラストを示す(すなわち SE 収率が增加する)原因として、結晶部で WF が局所的に減少することに加え、結晶中の方が非晶質中よりも SE 減衰長が短くなることを指摘している[3]。実際に、MILC-SiGe 試料について AES 測定(二次電子法)により WF を評価した結果、SE エネルギー分布の立ち上がり位置(エネルギー値)は $E = 60 \sim 100$ meV ほど結晶部が非晶部より高いことが判明した(図 5)。このことは結晶化により WF が増加することを示唆している。通常 WF が低い方が SE 収量は大きいと言われるが、これは表面に形成される電気二重層が WF を下げる場合であり、物質が異なる場合には WF が高い方が最大 SE 収量は大きくなる[6]。また、WF は電子密度によって記述されるので、物質が同じでも結晶と非晶質とで電子密度が異なれば SE 収量は変化するはずである。

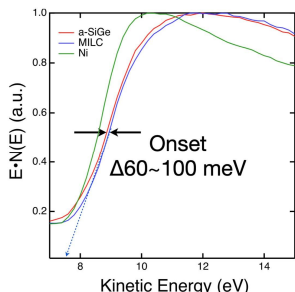


図 5 MILC-SiGe で実測した SE エネルギー分布

そこで、SPC-Ge 試料についてホール効果測定を行い、抵抗とキャリア移動度の評価を試みた(表 1)。部分結晶化 Ge 試料では測定値にばらつきが大きく精度に問題があるが、少なくとも結晶化すると抵抗は低くなり、移動度は数桁高くなることが判明した。文献[8-10]によると、Si の場合も結晶の方が抵抗は格段に低く、移動度も大幅に高い。すなわち、同一物質においても結晶と非晶質での電子密度の違いが SE 収量に影響を与える可能性は十分に考えられる。ただし、Si は本来高抵抗であり、しかも不純物ドーパ量により抵抗が大きく変化するの比べ、Ge は本質的に伝導性が高い。また伝導型も Ge と Si では異なる可能性があるため、今後 MILC-SiGe 試料についても実測して比較検討する必要がある。

4.2 ビームスキャンによる SE 収量の変化

ビームスキャンが SE 像コントラストに及ぼす影響を定量的に調べるために、非晶部においてスキャン回数を変化させながら SE 収量を測定した(図 6)。照射領域の平均 SE 強度(ΔI)は照射電荷量と共に一旦増加して 120 pC 付近で極大となった後、単調に減少していくことが明らかとなった。この結果は、最適条件($\times 1000$, 5-6 s/frame 相当の電子線照射量)で観察を行うこと

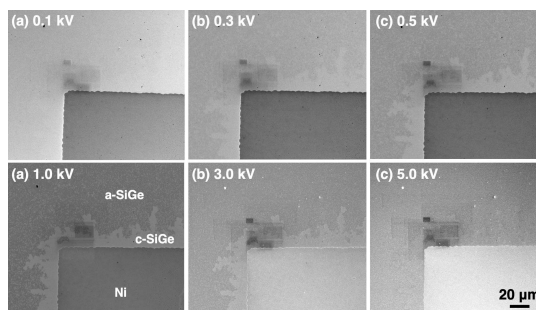


図 3 MILC-SiGe の Landing energy 依存性

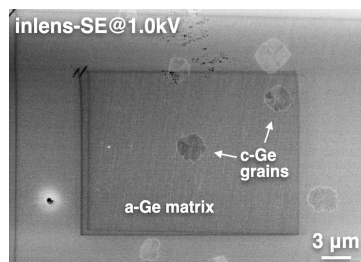


図 4 SPC-Ge/SiO₂ の低加速 SE 像

表 1 SPC-Ge 測定結果と Si 文献値

| | 抵抗 | 移動度 | 伝導型 |
|---------------|--|------------------------------------|-----|
| 部分結晶化 Ge | $7.1 \times 10^2 \Omega/\square$ | $\sim 0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ | N 型 |
| 完全結晶化 Ge | $3.4 \times 10^2 \Omega/\square$ | $\sim 230 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ | P 型 |
| a-Si (ref.) | $10^{11} \sim 10^{12} \Omega\text{cm}$ | $\sim 0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ | ? |
| 単結晶 Si (ref.) | $10^{-2} \sim 10^2 \Omega\text{cm}$ | $\sim 1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ | N 型 |

により、輝度（SE 収率）を増強した SE 像観察が可能であることを示唆している。

次に、MILC 像コントラストのスキャン速度依存性を調べるために、 $V_L = 1.0 \text{ kV}$ (Bias 2.0 kV) でスキャン速度を $0.16 \sim 31.3 \text{ } \mu\text{m}/\text{px}$ まで変化させて像観察を行い、画像の輝度変化から SE 像コントラストを評価した。SE 強度はスキャン速度と共に単調減少するが、その減少度が結晶部と非晶部では異なることがわかった。非晶部に対する結晶部のコントラストはスキャン速度と共に増加し、約 $15 \text{ } \mu\text{s}/\text{px}$ で飽和する様子が観察された。

焦点を変化させてもピクセル当りの照射電流密度は変化するので、ジャストフォーカスからアンダーとオーバーに振った条件での撮像も行った。焦点が外れると結晶部のコントラストが低下して見えなくなる様子が観察された。このように、MILC-SiGe 試料の SE 像コントラストは照射電流密度にも敏感であることがわかった。この現象は試料の帯電状態を反映しており、帯電の影響は結晶部よりも非晶部がより大きいことが判明した。したがって、MILC 結晶部が明コントラストを呈する（SE 収率が高い）のは、結晶部の周囲の非晶部が正帯電している可能性がある。

以上のように、ビームスキャンを繰り返すと、スキャン毎に導入されるコンタミ層の影響で SE 収率は一旦増加した後で減少することが明らかとなった。この現象を再現するために、コンタミ層を模した Al 薄膜を付けた Al/Au 試料について Al 膜厚を変化させながら SE 収率のモンテカルロ計算を行った（図 7）。Al 原子層薄膜を付けることにより、Au 試料表面の WF が Al と同じ値まで引き下げられると仮定すると、Al 薄膜の膜厚増加に伴う SE 収率の変化を再現できている。

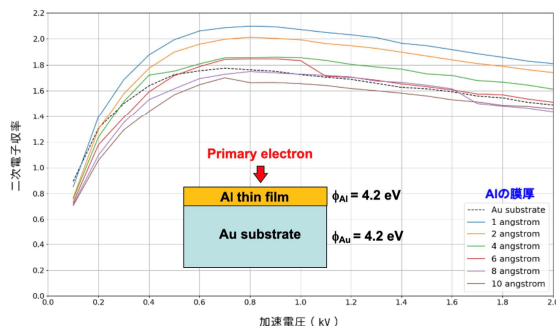


図 7 Al/Au 試料の SE 収率モンテカルロ計算

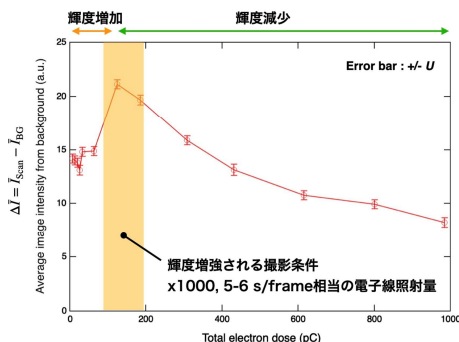


図 6 平均 SE 強度の照射量依存性

興味深いのは、Al 膜厚が 0.4 nm 程度までは SE 収率が増加することである。すなわち、試料表面に原子数層レベルのコンタミ層（カーボン蒸着膜）を付与することで SE 像コントラストを増幅して可視化できることになる。言い換えれば、照射電流密度などのビームスキャン条件を制御した SEM 観察を行うことで、通常の観察では見逃してしまう微妙な試料状態の違いを SE 像として可視化できることになる。今後、薄膜表面の結晶と非晶質での帯電状態の違いを AES などでも更に詳細な検討を行うことで、低加速 SE 像においてコントラストを増幅する新たな観察法として期待できる。

< 引用文献 >

- [1] 板倉賢, 桑野範之, 顕微鏡 40 (2005) 196.
- [2] M. Itakura, S. Masumori, 他 4 名, Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 182101.
- [3] J. Cazaux, Appl. Surf. Sci. 257 (2010) 1002.
- [4] M. Itakura, N. Kuwano, K. Sato, S. Tachibana, J. Electron Microscopy 59 (2010) S165.
- [5] K. Toko, R. Yoshimine, K. Moto, T. Suemasu, Scientific Reports 7 (2017) 16981.
- [6] 志水隆一, 居安猛, J. Surf. Anal. 10 (2003) 78.
- [8] C. Godet, J. Kanicki, A. V. Gelatos, J. Appl. Phys. 71 (1992) 5022.
- [9] H. Aoki, IEEE Trans. Elec. Dev. 43 (1996) 31.
- [10] P. Servati, A. Nathan, IEEE Trans. Elec. Dev. 49 (2002) 812.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 赤嶺大志、板倉賢、西田稔 |
| 2. 発表標題 金属および酸化物のSEM観察試料作製 - 実例をもとに - |
| 3. 学会等名 第35回分析電子顕微鏡討論会（招待講演） |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 安田 雅昭 |
| 2. 発表標題 結晶コントラスト再考2 |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会SEMの物理学分科会討論会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 中村優作, 楠見将啓, 平井義彦, 安田雅昭 |
| 2. 発表標題 電子線誘起堆積における二次電子放出のシミュレーション解析 |
| 3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 板倉賢, 小佐々周也, 赤嶺大志, 都甲薫, 熊谷和博, 安田雅昭 |
| 2. 発表標題 MILC (Si-Ge) 薄膜における二次電子像コントラストの成因 |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会SEMの物理学分科会討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 安田雅昭 |
| 2. 発表標題 基板薄膜およびナノ構造物からの二次電子放出解析 |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会SEMの物理学分科会討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 熊谷和博 |
| 2. 発表標題 MILC試料のコントラスト要因 |
| 3. 学会等名 日本顕微鏡学会SEMの物理学分科会討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------|---|---|----|
| 研究分担者 | 熊谷 和博 (Kumagai Kazuhiro) (20582042) | 国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員 (82626) | |
| 研究分担者 | 都甲 薫 (Toko Kaoru) (30611280) | 筑波大学・数理物質系・准教授 (12102) | |
| 研究分担者 | 安田 雅昭 (Yasuda Masaaki) (30264807) | 大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (24403) | |

6. 研究組織（つづき）

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-------------------|--|---|----|
| 研究 分 担 者 | 赤嶺 大志 (Akamine Hiroshi) (40804737) | 九州大学・総合理工学研究院・助教 (17102) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
| | |