

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710130

研究課題名(和文) 走査電子顕微鏡法における二次電子像表面ポテンシャルコントラスト原理の解明

研究課題名(英文) Study on surface potential contrast of secondary electron images in scanning electron microscopy

研究代表者

熊谷 和博 (KUMAGAI, KAZUHIRO)

独立行政法人産業技術総合研究所・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) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：近年、半導体基板を有する数nmの薄膜試料のSEM二次電子像は、薄膜の形状ではなく、表面ポテンシャルを反映したコントラストを示し、また、二次電子の中でも特に低エネルギー成分が像形成に寄与しているとの報告がなされている。これに関して、半導体-薄膜接合を考慮したモデルが提唱されているが、十分な検証はなされていない。そこで本課題では、(1)SEM装置における二次電子検出特性測定の高高度化、(2)組成傾斜をもったモデル薄膜試料を用いたコントラスト原理の検証を行った。モデル薄膜試料では、表面ポテンシャルよりもバルクとしての性質が強調された二次電子像が得られ、像形成モデルの妥当性について疑問が示された。

研究成果の概要(英文)：Recent studies on scanning electron microscopy report that secondary electron imaging of nano films on a substrate shows the contrast originated in surface potential, especially in images given by low energy secondary electrons. Although, for this contrast, a model considering semiconductor-metal junction is proposed, there is not sufficient discussions for the details yet. In this study, we have (1) propose an improved evaluation method on the secondary electron detectors, and (2) studied of surface potential contrast by using nanofilms, which have compositional gradient, deposited on Si substrate. The secondary electron images of this specimen show the contrast, which reflects bulk property of the film rather than surface potential. This result suggests us to carefully elucidate this contrast model as further study.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：分科：ナノ・マイクロ科学 細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：走査電子顕微鏡法 二次電子 コントラスト 薄膜 電子分光 検出器特性

1. 研究開始当初の背景

(1) LV-SEM による薄膜観察

ナノシートやグラフェンシートなどのナノ薄膜は表面修飾材料やナノ構造構築への応用が始まっており、その評価には、表面敏感な二次電子(SE)像を得られる低加速電圧走査型電子顕微鏡法(LV-SEM)が有効である。LV-SEMでは従来のSEMでは観察されなかったような、試料の表面状態に敏感なコントラストが容易に観察されることから、その像解釈やコントラスト原理についての議論が盛んに行われるようになってきた。我々は薄膜のSE像形成原理の研究を進めており、ナノ薄膜観察のように試料が侵入長に対して十分薄い場合には、入射電子線エネルギーではなく、LV-SEMに特有のエネルギー選択的なSE検出が薄膜の像形成に影響を及ぼすことを見いだした。

(2) 表面ポテンシャルコントラスト

半導体基板上の薄膜観察試料を観察する場合では、このナノ薄膜の低エネルギーSE像コントラストは試料形状・組成ではなく、表面状態に大きく影響を受けることを示した。このコントラスト原理は以下のモデルが提案されている。ナノ薄膜は一次電子(PE)進入深さに比べ非常に薄い為、PEは主に基板内部で散乱され、SEが励起される。励起されたSEが真空中に放出される際、薄膜による、表面ポテンシャル変調に影響され、膜部と基板部でコントラストが生じる。コントラストの変化はSEが試料を脱出するために越えるべきエネルギー障壁(=仕事関数+バンドギャップ)の変化を考えることで説明される。しかし、このコントラスト原理については、未だモデルが提案された段階であり、SE像形成の理解を深めるため、より詳細な研究が必要とされていた。

2. 研究の目的

(1) SEM 二次電子検出器の検出特性評価の高度化

ナノ薄膜の観察さらに像形成の議論を行ううえで、SEM装置の検出器がどのようなエネルギーのSEを捕集しているかが重要な情報となる。その為、SE検出器の特性を実験的に評価する手法の開発をおこなう。

(2) ポテンシャルコントラストの解明

基板を有する薄膜のように金属半導体接合をもつ試料におけるSE像コントラスト形成原理を明らかにすることを目的とした。すなわち、試料のバンド構造がSE放出に与える影響及び、入射電子によるSE励起について明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) SE 検出器特性の評価用試料の作成

各SEM装置におけるSE検出器の検出エネルギー特性を実験的に調べる為の、試験試料を

作成した。Si基板上に6種類の金属膜を電子線蒸着装置をもちいて積層した。金属種はCr, Fe, Cu, Ag, Au (各200 nm厚)、およびPt (300 nm厚)である。試料を劈開後、断面を予備研磨し、Arイオンにより仕上げ研磨を行い平滑断面を得た。この断面のSE像を加速電圧を変化させながら観察し、SE検出器によって検出されるSE信号強度の変化を調べた。

(2) 組成傾斜をもつモデル試料の作成

コンビナトリアル Ar ビームスパッタ製膜法(図1a)により、PtからCrへと組成傾斜をもつ薄膜をSi基板上に製膜した。薄膜のデザインを図2bに示す。Si基板はn型、p型の二種類を使用し、フッ酸処理により自然酸化膜除去後、速やかに真空チャンバーに導入し製膜を行った。

(3) モデル試料の評価およびSE像観察

上で作成した薄膜モデル資料の評価をX線光電子分光(XPS)にておこなった。また、同試料をSEMにて観察し、SE像コントラストの加速電圧依存性、基板依存性を調べた。

4. 研究成果

(1) SE 検出器特性の推定

検出器評価用試料のSE像の加速電圧依存性を図2に示す。さらに図2を画像処理することにより、検出されたSE強度を加速電圧に対してプロットした(図3a)。これらの図から加速電圧に対して元素ごとに異なったSE強度変化を示していることがわかる。これらの元素間の強度関係は図3bに示すようにCu/Cr間、Cu/Fe間の2つの組み合わせで入れ替わることがわかった。

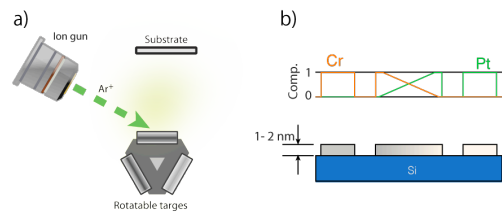


図1 コンビナトリアル Ar ビームスパッタ製膜法(a) 組成傾斜膜デザイン(b).

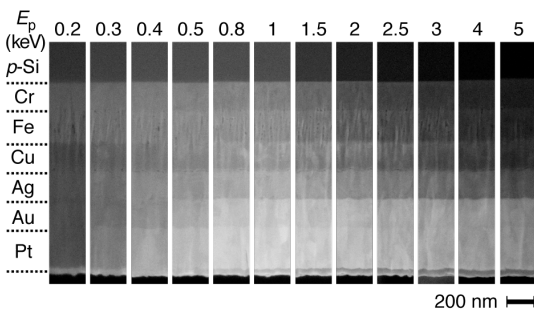


図2 二次電子検出器特性評価用試料のSE像における加速電圧依存性。

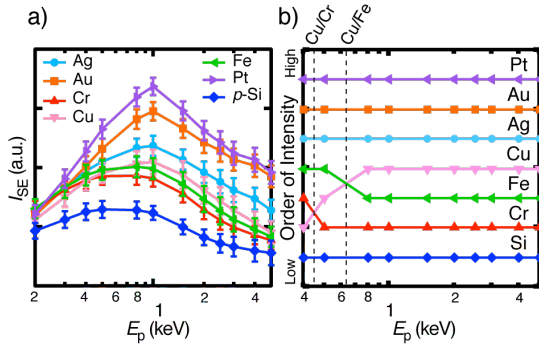


図3. 評価試料SE像から求めた検出電子強度の加速電圧に対する変化(a)と大小関係(b).

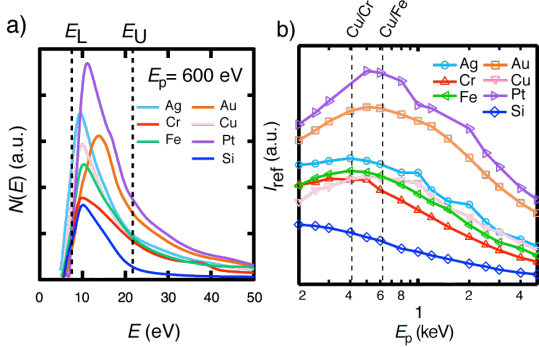


図4. 参照二次電子スペクトル(a)を用いて計算した検出二次電子強度(b).

一方、試料から放出されるSEは元素ごとに異なるエネルギー分布をもっており、加速電圧600VのPEに対する、放出SEスペクトルは図4aの様になる。SEMのSE検出器ではこのエネルギー分布の一部が検出され、SE像が形成される。したがって、図3aの強度関係を再現するような、検出エネルギー下限 E_L 、上限 E_U を探索することで、SE検出器の検出器エネルギーが推定できる。本研究で用いたSEMについては、 $E_L=14$ eV、上限 $E_U=30$ eVを選ぶことで、図2の強度関係および、強度関係が入れ替わる加速電圧を再現した。以上から、このエネルギー範囲のSEを主信号として検出していることが推定された。

(2) 組成傾斜をもつモデル試料の評価・観察
調製した組成傾斜膜の傾斜方向の11地点におけるXPSスペクトルを図5に示す。Pt 4fおよびCr 2pピークの強度変化から、この薄膜はデザイン通りに組成傾斜を持っていることが確認された。

このモデルSE像における加速電圧依存性を図6にしめす。0.5 kVから10 kVの範囲において、傾斜膜Cr側が暗コントラスト、Pt側が明コントラストを示した。このコントラスト傾向は基板の種類(p,n)によらないことがわかった。

図7に傾斜膜の組成傾斜方向7地点における基板のSiのXPSスペクトルを示す。Si 2pピークのピーク位置は薄膜の組成によらず、一定であった。このことから、Si基板方向に向

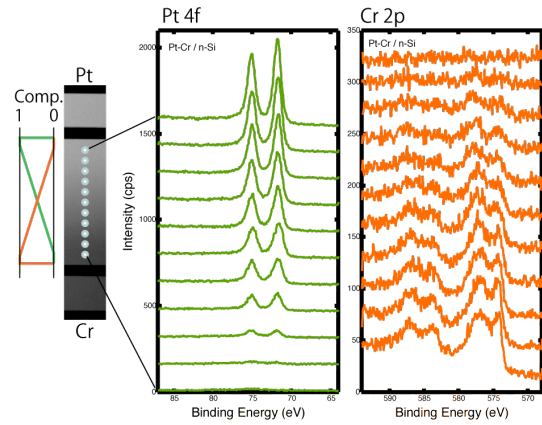


図5 組成傾斜膜傾斜方向のXPSスペクトル。

かつての明確なバンドの曲がりは形成されていないことが示された。

今回作成したモデル試料では、ポテンシャルコントラスト原理から予想されるコントラストは観察されず、そのコントラストは組成コントラストと解釈することが出来るものであった。ポテンシャルコントラストモデルに於いてコントラストを決定する要因である金属薄膜半導体基板間でのバンドの曲がりが生じ

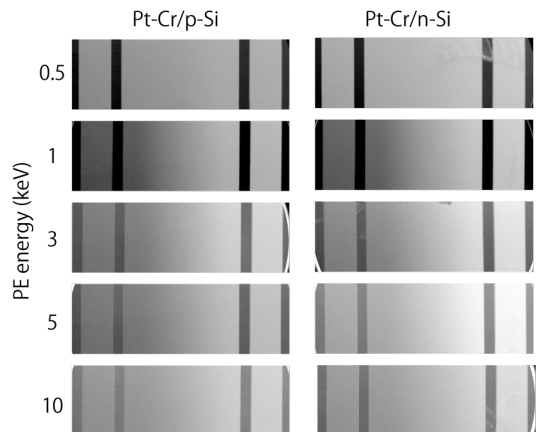


図6 組成傾斜膜における二次電子像コントラストの加速電圧依存性。組成傾斜は左:Cr 右:Pt.

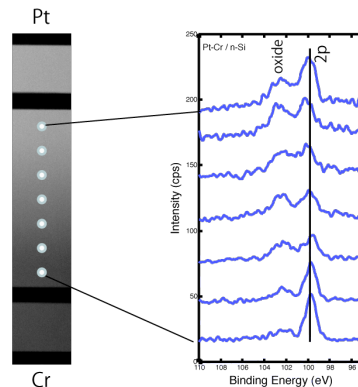


図7 組成傾斜膜のSi 2pスペクトル。

ていないことが、ポテンシャルコントラストが観察されない理由の一つであると考えられる。また、半導体分野の研究者との議論から、数 nm の金属薄膜により、十分なバンドの曲がり形成可能であるか詳細に検討する必要があるとの課題が示された。

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 2 件)

(1) K. Fukuda and K. Kumagai, Dot-Like Formation of Metal Nanocrystals from Exfoliated Ruthenate Nanosheets, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **12** p.97 (2014) 査読有 DOI: 10.1380/ejssnt.2014.97,

(2) K. Kumagai and T. Sekiguchi, Estimation of Energy Acceptance of SE Detectors in Scanning Electron Microscopy, Microsc. Microanal. **19** p.1196 (2013) 査読有 DOI: 10.1017/S1431927613007976

〔学会発表〕(計 5 件)

(1) 熊谷和博, 関口隆史, 低エネルギー損失電子による TiO₂ 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, 走査電子顕微鏡法における二次電子検出器のエネルギーアクセプタンス推定, NMIJ2013 年度成果発表会, 平成 26 年 1 月 24 日, 独立行政法人産業技術総合研究所 (茨城県)

(3) Kazuhiro KUMAGAI and Takashi SEKIGUCHI, Estimation of Energy acceptance of SE Detectors in Scanning Electron Microscopy, Microscopy & Microanalysis 2013, 7 Aug. 2013, Indiana convention center, (Indianapolis)

(4) 熊谷和博, 関口隆史, Si 基板上の組成傾斜をもつ金属薄膜の二次電子像コントラスト形成, 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 平成 25 年 5 月 21 日, ホテル阪急エキスポパーク (大阪府)

(5) 熊谷和博, 関口隆史, 100V 電顕で観るナノ薄膜の世界, 第 12 回 NIMS フォーラム, 平成 24 年 10 月 25 日, 東京国際フォーラム (東京都)

〔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)

独立行政法人産業技術総合研究所・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