ナノテク材料研究を加速する電界放出形走査電子顕微鏡「SU8200シリーズ」

SU8200 Series FE-SEM for Nanomaterials Research

佐藤 博文 Sato Hirofumi
竹内 秀一 Takeuchi Shuichi
尾吹 友晴 Obuki Tomoharu
笹島 正弘 Sasajima Masahiro
坂本 直樹 Sakamoto Naoki
板橋 洋憲 Itabashi Hironori

走査電子顕微鏡（SEM）は，試料表面の形態観察だけでなく物質組成情報の観察や寸法の計測に幅広く利用され，半導体解析分野をはじめ，ナノテク材料の材料解析ツールとして進化している。
観察対象は多種多様で，微細化の進む半導体デバイス，ナノテク材料，耐久性が要求される電池材料，複合化の進む有機材料などに対し，電子顕微鏡には高性能高機能化が求められている。
株式会社日立ハイテクノロジーズの「SU8200シリーズ」はセミインレンズ形の電界放出形電子顕微鏡であり，信号弁別によって試料最表面情報を抽出する技術や，ビーム照射によるダメージが少ない極低照射電圧観察が実現され，解析ツールとしての応用が期待されている。

1. はじめに

SEM（Scanning Electron Microscope：走査電子顕微鏡）の商用機は，1965年に英国のCambridge Instruments社から最初に発売された。SEMは光学顕微鏡よりも焦点深度が深く，高倍率で観察できることから，今日までに目覚ましい進歩を遂げた。SEMは研究・開発から生産現場のQC（Quality Control）に至るまで，幅広い用途で使われており，その用途は単なる形態観察だけにとどまらない。特に，エレクトロニクスや各種機能性材料，薄膜などの材料分野，あるいは，酵母，製薬などのバイオテクノロジーの分野では，超微細構造を観察するために，より高性能なSEMが不可欠になっている。

株式会社日立ハイテクノロジーズは，超高分解能観察を必要とする解析ニーズに対応し，SEMをラインアップしている。

ここでは，電子顕微鏡による材料解析について，新型のFE（Field Emission：電界放出形）-SEM「SU8200シリーズ」を用いた観察事例を交えて述べる（**図1**参照）。

注：略語説明　FE-SEM（Field Emission-Scanning Electron Microscope）

図1｜新型の電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）「SU8200シリーズ」
高倍率観察と多彩な信号検出系により，材料解析を実現する最新の高分解能SEMである。

2. 材料解析のニーズ

SEMは試料表面の形態観察だけでなく，物質組成情報の観察や寸法の計測が可能な装置である。寸法計測として利用されている代表的な分野では，半導体解析分野が挙げられる。LSI（Large Scale Integration：大規模集積回路）では，プロセス解析にSEMは欠かせないツールとなっており，形状の確認と寸法の計測が実施され，結果が生産ラインへフィードバックされる。LSI断面解析においては，世界最高分解能※）インレンズSEM「SU9000」が広く利用されている[1)]。

一方，最新機種「SU8200シリーズ」に代表されるセミ

※）SEM像，加速電圧：30 kV条件，2011年4月時点。

インレンズSEMは，インレンズSEMの高分解能性能に匹敵する低照射電圧条件下での分解能を兼ね備え，ウェーハサイズの大きな試料も投入観察可能なSEMであることから，幅広いユーザー層に利用されている。半導体デバイス，ナノ材料の微細化や電池材料，有機材料の複合化に伴い，観察対象は多種多様となり，幅広い分野で高性能高機能化を求められている。日立ハイテクノロジーズは，これらの市場要求に応えるために，SU8200シリーズを開発した。

3. 高分解能性能と信号弁別技術

SEMは，電子源から発生した一次電子線を試料上に細く絞って走査し，試料から発生する信号電子を検出して試料の拡大像を得る装置である。その性能を左右する基本要素は，電子線を発生させる電子源，電子線を試料上に細く絞る対物レンズ（電子光学系），そして試料から発生した信号電子を検出する信号検出系である。

セミインレンズSEMは，S-4500，S-4700，S-4800，SU8000シリーズと進化してSU8200シリーズに受け継がれ，(1) インレンズSEMに匹敵する分解能，(2) 多角的に試料表面情報を可視化する信号電子検出系，(3) 新型コールドFE電子銃による高輝度で安定したプローブ電流の3つを特長とする，操作性の高いFE-SEMへと進化している。

3.1 電子銃

SEMに用いられている電子源には，主にタングステンフィラメント形とFE形がある。タングステンフィラメント形はSEMの製品化当初から用いられているが，フィラメントから発生する一次電子線のエネルギーのばらつきが約2 eVであり，分解能は2 nm～3 nmが限界となっている。一方，FE電子源[2]は，エネルギーのばらつきが0.2 eV～0.3 eVと小さく，その特長が低加速電圧条件での高倍率観察に適している。

FE電子源は，電子源周辺の金属に電子が衝突するとガス分子が放出されるので，安定動作を実現するために超高真空の環境が必要になり，脱ガス技術やノウハウが蓄積されている。SU8200シリーズ用の電子源では，電子源室を従来機よりもさらに高真空化させることにより，従来は必要とされていた陰極の清浄化処理（フラッシング）後の待ち時間が不要となり，装置の起動直後から長時間高輝度で安定した電流を得られるようになった[3]。フラッシング後の経過時間に対するプローブ電流の推移を**図2**に示す。従来機がフラッシング後，直ちにプローブ電流が減衰しエミッション電流の再設定が必要になるのに対し，新型はフラッシング直後から高輝度で長時間安定した性能を実現している。

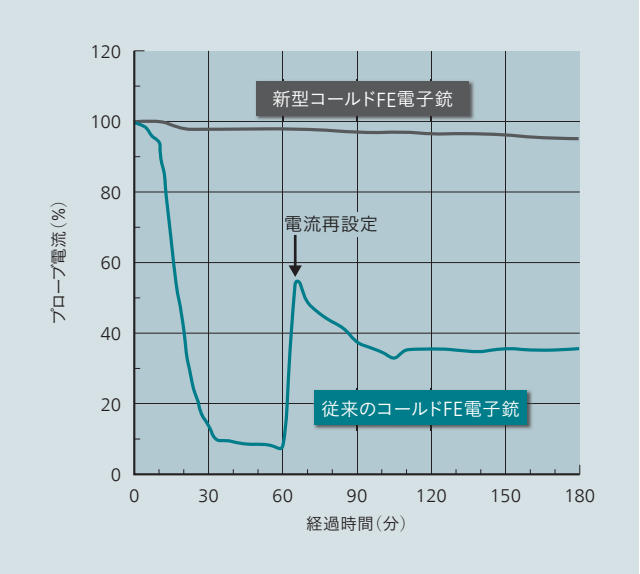


図2｜陰極の清浄化処理（フラッシング）後のプローブ電流の推移
フラッシング後の経過時間に対するプローブ電流の推移を示す。

3.2 電子光学系

電子光学系も，試料の微細化に対する観察ニーズとともに進化している。初期のSEMの対物レンズは，アウトレンズ形［**図3**(a)参照］で，大型の試料を観察できるものの，焦点距離（試料とレンズとの距離）が長く，加速電圧30 kVの分解能は2 nmが限界であった［S-800（1982年）］。その後開発されたインレンズ形の対物レンズ［**図3**(b)参照］は，短焦点で特に分解能性能に優れる。最新のインレンズSEM（SU9000）では，30 kVの二次電子（SE：Secondary Electron）像の分解能0.4 nmを実現している[1]。SU8200シリーズで採用しているセミインレンズ形の対物レンズ［**図3**(c)参照］は，大型の試料を高分解能で観察することを目的に開発された。磁路のギャップをレンズ下方（試料側）に配置してレンズ磁界を試料側に形成することにより，一次電子線の集束作用が対物レンズの下方で発生する。そのため，ウェーハサイズの大型試料に対しても短焦点動作による高分解能観察が実現できる。

インレンズ形，セミインレンズ形に代表される対物レンズの短焦点化技術に加え，高分解能化の手段としてリターディング法（減速法）がある[4]。リターディング法は，試料に負の電圧を印加して一次電子線を試料直前で減速する方法である。例えば，一次電子線を電子銃で2 kVに加速し，試料に－1.5 kVを印加すれば，試料に照射される一次電子線は500 Vに減速される。SU8200シリーズでは，ステージの耐電圧を強化し，試料に最大－3.5 kV印加可能とした。セミインレンズの高分解能性能とリターディング機能の強化により，低照射電圧1 kVにおける二次電子像分解能は，インレンズSEMを上回る1.1 nmを実現した。

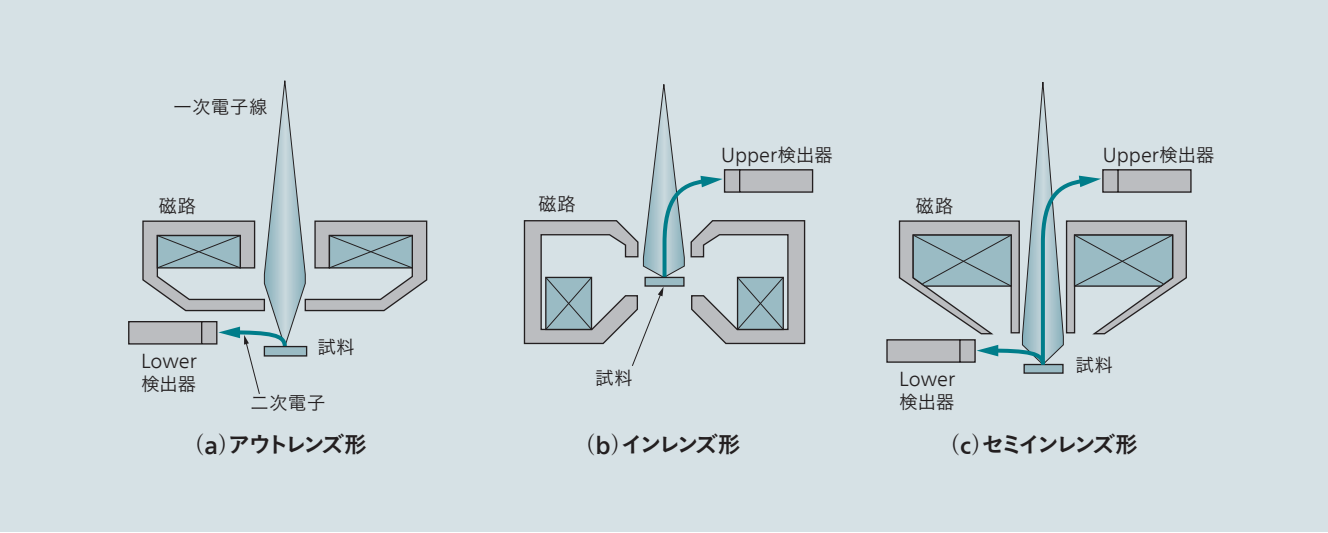
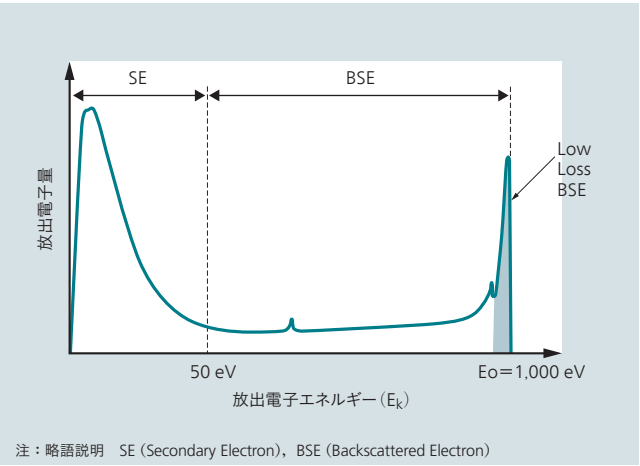


図3｜対物レンズ
SEMで使用されている対物レンズの断面構造図を示す。

3.3　信号検出系

試料から放出される信号電子にはさまざまな情報が含まれるため，観察目的に応じて特定の信号成分を弁別することが有効である。試料に1 kVの一次電子線を照射したときの試料から放出される電子のエネルギー分布を**図4**に示す。試料からの信号電子は，エネルギーが低い（50 eV以下）二次電子と，エネルギーが高い（50 eV以上）反射電子（BSE：Backscattered Electron）に大別できる。このうちエネルギーが低い二次電子は，試料最表面の微細構造観察や，電位分布状態（電位コントラスト）観察に利用されている。またエネルギーが高い反射電子は，試料から放出された電子の方向（角度）によって試料の凹凸情報や組成情報が異なるため，電子の検出角度を制御することにより，試料表面の凹凸，組成，結晶情報を強調あるいは抑制して観察することができる。

SU8200シリーズの信号検出系の模式図を**図5**に示す。



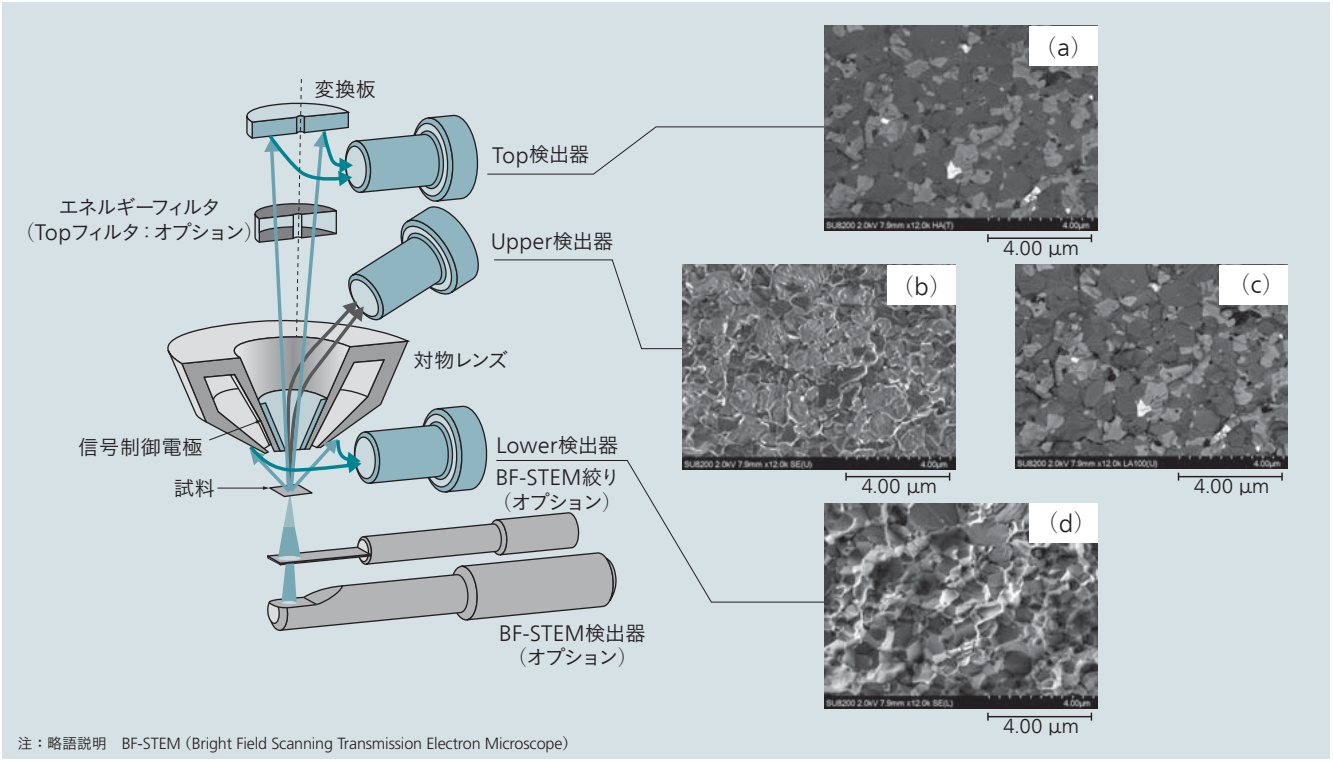
注：略語説明　SE（Secondary Electron），BSE（Backscattered Electron）

図4｜試料から放出される電子のエネルギー分布
試料に1 kVの一次電子線を照射したときの試料から放出される電子のエネルギー分布を示す。

SU8200シリーズでは，Top検出器，Upper検出器，Lower検出器の3つの検出器を備えており，上述した二次電子および反射電子を弁別して検出することができる。

このうち，Upper検出器は電磁界直交（ExB：E cross B）フィルタを用いた信号検出方式を採用している。一次電子線への影響を抑えつつ試料からの二次電子を高効率で検出することができ，試料最表面の微細構造観察や電位コントラスト観察に有効である。また信号制御電極にマイナスの電圧を印加することにより，試料から低角度で散乱した反射電子を検出し，試料の凹凸情報を含む組成や結晶コントラストを得ることができる。試料の凹凸を観察する際は，Lower検出器による像も有効である。一方，Top検出器では，試料から高角度で散乱した反射電子が検出され，試料表面の凹凸情報を含まない純粋な組成や結晶コントラストのみを可視化することができる。

さらにSU8200シリーズでは，反射電子のエネルギー弁別を可能にするフィルタリング機能「Topフィルタ」（オプション）を採用した。Topフィルタによるエネルギー弁別の模式図を**図6**に示す。Topフィルタは，Top検出器前段に配置されたフィルタに高電圧（フィルタ電圧：V_f）が印加されており，試料から高角度で散乱した反射電子のエネルギー（E_k）がフィルタ電圧（V_f）より大きい場合にはフィルタを通過させてTop検出器で検出し，反射電子のエネルギー（E_k）がフィルタ電圧（V_f）よりも小さい場合には追い返して検出しないという，ハイパス方式のエネルギーフィルタとなっている。このTopフィルタに対して一次電子線の照射電圧に近い電圧を印加したとき，反射電子の中でもエネルギー損失がほとんどない反射電子（LLBSE：Low Loss BSE）（**図4**参照）を検出することができる。このLLBSEによる情報を可視化することにより，試料最表面



注：略語説明　BF-STEM（Bright Field Scanning Transmission Electron Microscope）

図5｜SU8200シリーズの信号検出系と特徴

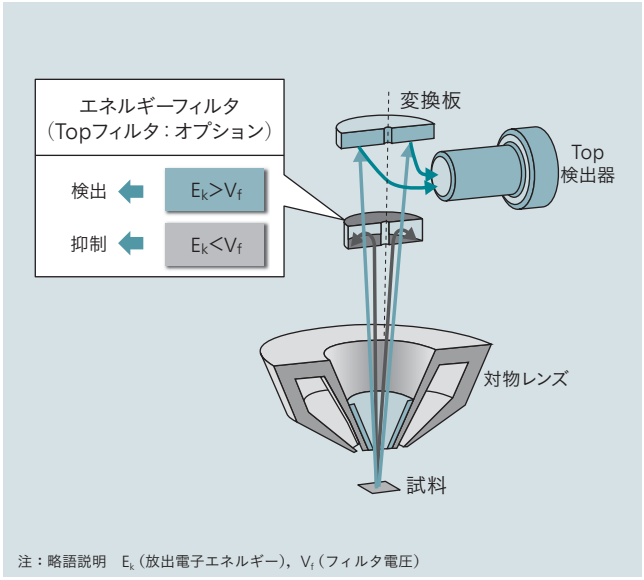
AlTiC基板断面のHA-BSE（High Angle Backscattered Electron）像を（a）に，SE像を（b），LA-BSE（Low Angle BSE）像を（c），Lower像を（d）にそれぞれ示す（加速電圧2 kV，倍率12,000倍，すべて同一視野）。（b）のSE像ではエッジコントラストにより微細な凹凸が，（d）のLower像では各粒の凹凸が確認できている。（c）のLA-BSE像ではAl_2O_3，TiC，Zrの組成コントラストに加え，それぞれの粒の輪郭が凹凸として強調され，（a）のHA-BSE像では凹凸がなく，Al_2O_3，TiC，Zrの組成コントラスト（組成情報）のみが観察されている。

の組成情報を得ることが可能となった。

3.4　耐環境性能の向上

観察対象の微細化に伴い観察倍率が上がると，周囲の騒音や床振動がSEM像への像障害として現れ，無視できなくなる。SU8200シリーズは，周囲の機器による騒音や振動などの外乱からSEMを守るため，防振マウントの最適化による鉛直方向に対する耐床振動性能の強化や，共振リスクになる各種部品に対しモード解析を駆使し振動リスクを低減し，耐床振動に対する基本性能を高めた。その結果，耐環境値を従来仕様のまま，分解能保証倍率を22万倍から27万倍に向上することができた。

また，耐騒音対策用に開発したオプションのカバー（Nano Shield）（**図7**参照）を装着することで，140 Hz以上



注：略語説明　E_k（放出電子エネルギー），V_f（フィルタ電圧）

図6｜Topフィルタによる高角度反射電子（HA-BSE）のエネルギー弁別

Topフィルタによるエネルギー弁別の模式図を示す。

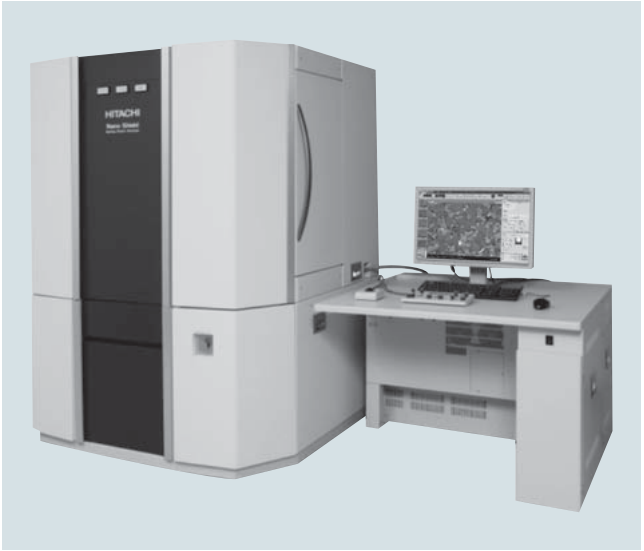


図7｜SU8200シリーズ用耐騒音性能向上カバーNano Shield（オプション）

耐騒音対策用に開発した耐騒音性能向上カバーNano Shield（オプション）装着時の外観写真を示す。

の耐騒音許容値を5 dB向上し，これまで難しかった騒音環境下での高倍率観察をサポート可能となった。

4. アプリケーション

SU8200シリーズでは，電子銃の安定性，リターディング機能を含む電子光学系の最適化，信号フィルタリング技術の向上，およびこれらを制御する制御系の改良により，装置の総合安定性が向上した。この結果，低照射電圧条件下での高分解能観察，試料表面組成の可視化，試料の低ダメージ観察を実現した。観察事例を以下に紹介する。

メソポーラスシリカの低照射電圧条件下での高分解能観察の事例を**図8**に示す。照射電圧500 Vでありながら，観察倍率40万倍～50万倍で数nmの孔，側壁構造が明瞭に観察できている。これは，従来よりも大きな－3.5 kVのリターディング電圧印加による分解能の向上と，高輝度で安定な新型電子銃の特性，および耐環境性能の強化によって実現した結果である。

次に，Liイオン電池正極材活物質の観察事例を**図9**，**図10**に示す。電極材の表面状態は電池特性や性能を大きく左右するため，その表面状態の把握は非常に重要と考えられている。

SE像では，活物質表面に付着している微粒子が確認できるが，その付着微粒子が軽元素であるか重元素であるかの判断は非常に困難である［**図9**（a）参照］。このような場合にはBSEによる観察を試みるが，この試料においては付着微粒子のコントラストを得ることはできなかった［**図9**（b）参照］。そこで，さらに新機能のTopフィルタを用いて観察を行うと，活物質表面に黒いコントラストを得ることができ［**図9**（c）参照］，付着微粒子が軽元素であることが明らかとなった。これはTopフィルタによってエネルギー損失の少ない反射電子（LLBSE）のみを検出でき，二次電子並みに浅い情報を組成コントラストとして捉えられた結果と考えられる。

また，Liイオン電池正極材の別視野ではカーボンブラック上に球状の析出物を確認することができた（**図10**参照）。しかし，この析出物は数kVの低照射電圧でも電子線ダメージにより消失することが判明したため，照射電圧を30 Vまで下げて観察を行った。その結果，電子線ダメージやチャージアップの影響なく，析出物の表面状態を可視

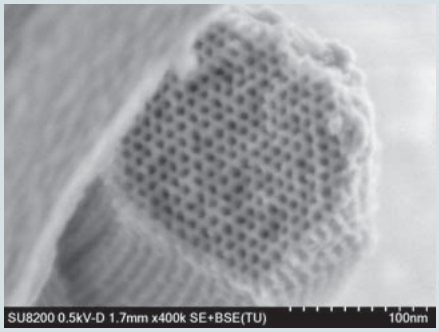


図8｜メソポーラスシリカ（SBA-15）の観察例
メソポーラスシリカ数nmの孔，側壁構造が明瞭に観察されたSEM像を示す。
（照射電圧：500 V，リターディング電圧−3.5 kV，倍率：×400 k～×500 k）

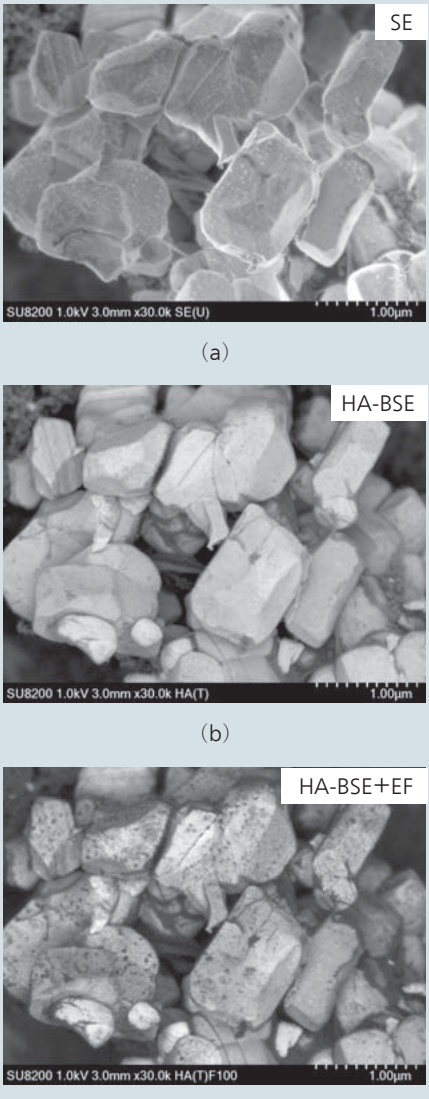


図9｜Liイオン電池正極材（活物質）の観察例
SE像を（a）に，HA-BSE像を（b），HA-BSEにTopフィルタ（EF：Energy Filter）を用いた像を（c）に示す。
（加速電圧：1 kV，倍率：×30 k）

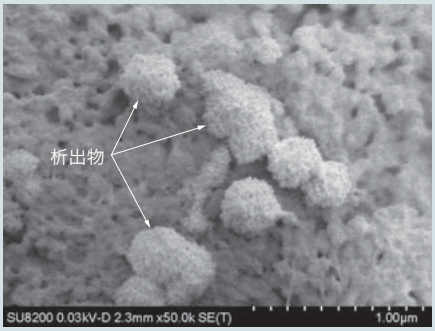


図10｜Liイオン電池正極材の極低照射電圧観察例
Liイオン電池正極材中の析出物を極低照射電圧30 Vで観察したSEM像を示す。（照射電圧：30 V，倍率：×50 k）

化することができた。SU8200シリーズでは照射電圧を10 Vまで下げることができ，今後，高分子材料や有機化合物などのソフトマテリアル分野やバイオテクノロジー分野などへの応用も期待できる。

5. おわりに

ここでは，電子顕微鏡による材料解析について，新型のFE-SEM SU8200シリーズを用いた観察事例を交えて述べた。

材料解析に必要となる技術的要求は日々高くなり，多角的な観察手段の実現と多様化する分析手法への対応が重要となっている。特に電子線照射によるダメージを低減する極低照射電圧観察や，必要な信号を弁別して試料最表面情報を抽出する技術は，SU8200シリーズの高輝度高安定な電子銃，高分解能性能，信号検出効率に優れるといったセミインレンズ形のSEMならではの特長として実現し，これらのニーズに対応している。

参考文献

1） 赤津，外：微細計測への挑戦―走査電子顕微鏡「SU9000」―，日立評論，94，2，174～177（2013.2）
2） A.V. Crewe, et al. : Electron Gun using a field emission source, Review of Scientific Instruments, Vol. 39, 576（1968）
3） K. Kasuya : Stabilization of a tungsten〈310〉cold field emitter, Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol. 28, 5（2010.9）
4） A. Muto, et al. : Proceedings : Microscopy and Microanalysis 9, Supplement 2, 146（2003）
5） 佐藤：ナノテクの世界をひらく超高分解能走査電子顕微鏡技術，日立評論，89，6，502～507（2007.6）

執筆者紹介

佐藤 博文
2000年株式会社日立サイエンスシステムズ入社，株式会社日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学・医用システム設計開発本部 先端解析システム設計部 所属
現在，FE-SEMの設計開発に従事

竹内 秀一
2001年株式会社日立サイエンスシステムズ入社，株式会社日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学・医用システム設計開発本部 先端解析システム設計部 所属
現在，FE-SEMの設計開発に従事
日本顕微鏡学会会員

尾吹 友晴
1994年日立製作所入社，株式会社日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学・医用システム設計開発本部 先端解析システム設計部 所属
現在，FE-SEMの設計開発に従事

笹島 正弘
2004年株式会社日立ハイテクノロジーズ入社，科学・医用システム事業統括本部 科学・医用システム設計開発本部 先端解析システム設計部 所属
現在，FE-SEMの設計開発に従事

坂本 直樹
2004年株式会社日立サイエンスシステムズ入社，株式会社日立ハイテクノロジーズ モノづくり統括本部 那珂地区生産本部 機械設計部 所属
現在，FE-SEMの設計開発に従事

板橋 洋憲
2008年株式会社日立ハイテクノロジーズ入社，科学・医用システム事業統括本部 科学・医用システム設計開発本部 先端解析システム設計部 所属
現在，汎用SEMの設計開発に従事