BUNSEKI KAGAKU Vol. 57, No. 11, pp. 859–869 (2008) © 2008 The Japan Society for Analytical Chemistry

## 総合論文

# 高周波グロー放電を用いる電子顕微鏡試料作製技術

## 三谷 智明1

高周波グロー放電 (rf-GD) は、薄膜試料の深さ方向の組成分析を目的とする発光分光装置等広い分野で 利用されている.この高周波グロー放電で発生する Ar<sup>+</sup>イオンは、照射エネルギー(<50 eV)、イオン電流 (~100 mA/cm<sup>2</sup>) であり、試料へのダメージが主要な検出法の検出下限以下であり、物質への影響を最小 限としながら、一方高速スパッタリングを両立したユニークな性質を持っている.近年走査型電子顕微鏡 (SEM) は、フィールドエミッション電子銃を搭載により 1~1.5 kV の低加速電圧での観察が可能となって いる.加速電圧 1~1.5 kV の SEM 検出信号(2 次電子、反射電子)は試料表面数原子であり、ダメージの ない迅速な試料最表面の前処理が求められている.低加速電圧 SEM に rf-GD を用いた試料前処理を組み合 わせることによって、SEM のイメージは著しく改善され材料に関する多くの情報を得ることができる.更 に、rf-GD は透過型電子顕微鏡(TEM) 試料作製、フォーカスイオンビーム装置(FIB)の課題とされてい るガリウムイオンによる汚染層除去に極めて有効な手段である.SEM を中心に TEM,FIB への応用について 紹介する.

## 1 はじめに

走査型電子顕微鏡 (SEM) の分解能は,透過型電子顕微 鏡(TEM)よりも一桁低く、広域視野での比較的低倍率 の観察に用いられ、ナノスケールの観察は TEM で行うこ とが一般的であった. しかし,近年 SEM にフィールドエ ミッション電子銃、鏡筒内レンズの効果を利用した検出器 を搭載した高分解能モデルの装置が投入され, SEM の活 用される領域がナノスケール側に大きく広がってきてい る、フィールドエミッション電子銃の最大の特徴は、タン グステンやLaB<sub>6</sub>フィラメントを用いた通常の熱電子銃に 比べて照射輝度が二桁高く、その効果として照射輝度が下 がる低加速電圧での観察が可能となったことである。加速 電圧1kVでの2次電子 (SE),反射電子 (BSE) 等の SEM 信号検出エリアは、試料表面数原子層である。前述 のとおり TEM の分解能は SEM よりも一桁高く, SEM の 分解能が TEM を超えることはない. しかし, この SEM の低加速電圧の観察で TEM では得ることのできない材料 表面の貴重な情報を得ることができる. これまで試料作製 が難しく超薄片といわれる TEM の試料は、非常に薄いも のであると思われてきた.確かに物理的には電子が透過す る厚さ (<100 nm) である. しかし, SEM の低加速電圧 例えば1kV 観察時のSE, BSE 等の信号検出エリアは、試 料最表面より1nm 程度のエリアである. 投影画像である TEM に対して試料最表面から信号を検出する SEM は、試

料の厚みによる像のにじみやフォーカスによる画像の差異 がないといった点で優位である.したがって、電子顕微鏡 分解能の原子スケールでの観察を除く数十万倍までの観察 であれば厚みのある試料を投影図で観察する手法よりも数 原子レベルの最表面を見る SEM で多くの問題を解決する ことができるのである. しかし, この SEM による低加速 電圧観察に大きな障害となるものがある. 試料表面 1 nm と言えば酸化膜、カーボン等の汚染があり、そのままの状 態で実際の試料表面を見ることができないのである、そこ で必然的にこれらを取り除くための手法である機械研磨。 電解研磨、イオンによる処理等を行うことが必要となる. しかし、このことによって前処理作業自体が試料表面を変 えてしまうことや、前処理後観察される試料表面の画像が 材料の自然なものであるのか、処々の前処理による影響な のかを区別することができないといったことが問題となっ てくるのである.

本稿では、この問題を解決する有効的な手法として高周 波グロー放電(rf-GD)を用いた電子顕微鏡試料作製技術 について述べる.具体的には、rf-GDによる理想的な SEM 試料表面処理、SEM 断面試料作製法、更に、TEM 試料作 製法、フォーカスイオンビーム装置(FIB)への応用であ る.また、rf-GD ランプを用いた電子顕微鏡迅速試料前処 理装置についても簡単に説明する.

2 rf-GD イオンスパッタリングとペニングイオン方式

最初に rf-GD 発光分光により取得されたプロファイルの 一例を示す<sup>1)</sup>. (Fig. 1 参照) このプロファイルは, 慶應義

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> 慶應義塾大学理工学部中央試験所: 223-8522 神奈川県横浜市 港北区日吉 3-14-1

#### BUNSEKI KAGAKU



**Fig. 1** The rf-GDOES depth profiling of monolayer of thiourea adsorbed on copper<sup>1)</sup>

塾大学清水健一氏により取得された銅(Cu) 基板上につ くられた水素,窒素,炭素,硫黄の尿素系の有機構造物で ある.測定されたプロファイルを見るとその構造どおり最 表面より水素,窒素,炭素,硫黄の順に各元素のピークが 出ていることが示されている.このプロファイルから rf-GDによるAr<sup>+</sup>イオンスパッタリングが分子レベルで剥 離していくように行われており,Ar<sup>+</sup>イオンによる影響が 計測器では見ることのできないレベルにあることを示して いる.

SEM 試料表面処理や TEM 試料作製において最終工程と なる Ar<sup>+</sup>イオンによる表面処理は試料前処理全体の工程の 中で最も重要である. 試料表面の汚れを取り除き, 材料を 薄片化する作業において繰り返し衝突する Ar<sup>+</sup>イオンによ って観察する試料がダメージを受け、実際の試料ではなく その上に作られたダメージ層を観察することになっては意 味がない. rf-GD による Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングの最大 の特徴は、試料への照射エネルギーが低く(<50 eV)イ オン電流量(~100 mA/cm<sup>2</sup>)が高いことにある. この特 徴そのものが SEM 試料表面作製に求められていた極めて 理想的な条件なのである.以下に既存の SEM 試料表面処 理, TEM 試料作製で最もポピュラーに使われているペニ ングイオン銃との比較を検討した. Fig. 2に rf-GD 及びペ ニングイオン銃の銅に対する Ar<sup>+</sup>イオン散乱シミュレーシ ョンの結果を示す. Fig. 2 (a) は, rf-GD による照射エネ ルギー 50 eV の Ar<sup>+</sup>イオン散乱シミュレーションである. Ar<sup>+</sup>イオン散乱エリアは試料表面から1 nm であり, SEM 加速電圧1 kV 観察時の信号検出エリアを下回っているこ とが分かる. rf-GD スパッタリングによって SEM の試料 はダメージを受けるが、その影響は SEM の観察には及ば ないことを示している.更に入射イオンに対する後方散乱 イオンはわずか 4%(後方散乱イオン:198/入射イオン: 5000) であり、入射されたほとんどの Ar<sup>+</sup>イオンがスパッ



**Fig. 2** The penning ion gun is compared with rf-GD (Ion type : Ar<sup>+</sup>, Sample : copper, SRIM ion simulation): (a) rf-GD, The irradiate energy 50 eV; (b) Penning ion gun, The irradiate energy 5 keV and the incidence angle  $0^{\circ}$ ; (c) as (b), but The irradiate energy 1 keV; (d) as (b), but the incidence angle 85; (e) as (c), but the incidence angle 85°

タリングに有効に使われている.次にペニングイオン銃に よる Ar<sup>+</sup>イオン散乱シミュレーションを Fig. 2 (b) ~ Fig. 2(e) に示す. Fig. 2(b) は, 照射エネルギー 5 keV, 入 射方向0度の場合のAr<sup>+</sup>イオン散乱シミュレーションであ る. この条件では, Ar<sup>+</sup>イオンが試料表面から 10 nm 近傍 まで散乱していることが分かる. 更に Fig. 2 (c) は,入 射角度は0度のままで照射エネルギーを下げた1keVの場 合のAr<sup>+</sup>イオン散乱シミュレーションである.この場合の Ar<sup>+</sup>イオン散乱エリアは照射エネルギーを下げた効果によ って縮小し4 nm となった.しかし,照射エネルギーを下 げることで Ar<sup>+</sup>イオン散乱エリアは縮小したが、依然とし て SEM 加速電圧 1 kV 観察時の信号検出エリアを大きく上 回っている.ペニングイオン銃のスパッタリングが SEM の観察に影響を及ぼさないためには、更に照射エネルギー を下げる必要がある、しかし、ペニングイオン銃において 照射エネルギーを更に下げていくことは安定的な Ar<sup>+</sup>イオ ン発生を難しくさせることになる.次にAr<sup>+</sup>イオン散乱エ リアについて入射角度による効果を検討した. Fig. 2 (d), Fig. 2(e) にペニングイオン銃による入射角度 85 度から

総合論文



Fig. 3 The model of rf-GD lamp for the SEM

照射したときのAr<sup>+</sup>イオン散乱シミュレーションを示す. Fig. 2 (d) は照射エネルギー 5 keV, Fig. 2 (e) は照射 エネルギー1 keVである. Fig. 2 (d) の結果からFig. 2 (b) と同じ照射エネルギー5 keV であるが、入射角度を0度か ら85度にしたことでAr<sup>+</sup>イオン散乱エリアが試料表面 3 nm まで緩和されていることが分かる. 更に Fig. 2 (e) では照射エネルギーが Fig. 2(c) と同じ1 keV であるが, Ar<sup>+</sup>イオン散乱エリアは試料表面より 1.5 nm まで縮小し ている.この結果を見ればペニングイオン銃では、照射エ ネルギー 1 keV,入射角度 85 度の条件を更に Ar<sup>+</sup>イオン 散乱エリアが縮小する方向にもう少し進めればなんとか SEM の低加速観察に適応できることが分かる.しかし, 入射角度を広角にした場合、照射エネルギーにかかわらず 後方散乱イオンが大幅に増えるという別な問題を抱えるこ とになる. Fig. 2 (c) の照射エネルギー1 keV, 入射角度 0度の場合、後方散乱イオンが入射イオンの6%(後方散 乱イオン: 306/入射イオン: 5000) であるのに対して入 射角度85度から入射した場合の後方散乱イオンは64%(後 方散乱イオン: 3184/入射イオン: 5000) になる. 入射角 度0度から入射した場合は、ほとんどのAr<sup>+</sup>イオンがスパ ッタリングに寄与し試料の中で減衰するのに対して、入射 角度 85 度の場合、反射した Ar<sup>+</sup>イオンは、試料と関係な い方向に向かうため周囲にあるものに衝突し、その材料を スパッタリングすることになる. そして、それらのスパッ タリングされた材料の一部は試料表面に堆積することにな る. SEM や TEM のエネルギー分散 X 線分析 (EDX) に おいて試料とは関係のない元素を検出するといった経験を 持っている人も多いのではないだろうか. フィールドエミ ッション電子銃を搭載した SEM の最大の特徴である加速 電圧1kV時の信号検出エリアが試料最表面1.0 nm 程度で ある. このことからペニングイオン方式による SEM 試料 表面処理では低加速電圧観察に適応することが難しいこと

が分かる.一方rf-GDによるAr<sup>+</sup>イオンスパッタリングは, SEM 低加速時の信号検出エリアを超えることなく試料表 面を処理することができ,SEM に適応する最適な処理法 であることが分かる.

## 3 装置の概要

Fig. 3に装置の構造を示す. このランプはグリムランプ を基本形とし、試料後方から高周波をかける堀場ジョバン イボン社製のマーカス式ランプと呼ばれているものであ る. このランプを中心として SEM 試料前処理に適した構 造とあらゆる試料に対応することができる利便性を有した 新しい装置の開発を(㈱堀場製作所とともに行った. ランプ の概要は、円筒形アノードと対面に試料を置き、その後方 より高周波をかける円形状の台座が位置している. アノー ド側面はセラミックスの碍子によって絶縁されている. ア ノードと試料の空間はグロー放電を行う上で適切な真空に する必要があるため、アノードと碍子、碍子と試料の間に オーリングを置き真空を保つ機構になっている. アノード の内側と外側の排気コンディションを安定的に保つようロ ータリーポンプによって精密な真空コントロールがなされ ている. ロータリーポンプで排気され真空となった円筒形 アノード内にアルゴンガスを微量導入しグロー放電に適切 な真空(数100 Pa)を維持する. アノードを通過するア ルゴンは通過する途中イオン化されマイナスに電化されて いる試料に衝突する.Ar<sup>+</sup>イオンによってスパッタリング された物質及びアルゴンガスは、円筒形アノードとセラミ ックス碍子の間を通り排気されるようになっている。この ランプを SEM の試料表面処理や TEM 試料作製用上ハン ドリングしやすいよう円筒形アノードを上向きに設置し, 試料を上方からセットできるように配置した. そして, ア ノード後方部より CCD カメラを入れてプラズマのコンデ ィションを確認できるように工夫した.また、ハードウエ アによる効果だけが重点的になることがないよう利用する ユーザーの視点が積極的に取り入れられたコンパクト設 計,設置環境(電気,冷却水など),作業環境,ソフトウ エアなどを総合的に考慮したデザインとなっている.

### 4 SEM 試料表面処理

rf-GD の特徴は、Ar<sup>+</sup>イオンの試料に対する損傷が SEM 観察に影響を与えない、いわゆる弱い照射と既存の機器の 100 倍と言われる高いイオン電流による高速スパッタリン グである.そして、その効果は、試料最表面のひずみと汚 れを取り除き、更に材料の硬度によるスパッタレートの違 いから物質による意味のある凹凸ができることである. SEM は元々凹凸を見るための機器であり、rf-GD による試 料表面は、それに見合う最適な表面であると言える.

実際に付与する rf-GD の条件であるが、元々発光分光法



**Fig. 4** The observation SEM image of a stainless steel (a) After mechanical polishing ; (b) After rf-GD sputtering for 10 s ; (c) as (b), but magnify of a selected area

に用いられていた rf-GD の条件は、薄膜を深さ方向に分析 するためスパッタリング面が湾曲することなくできるだけ 水平になるようにする必要があった. そして, スパッタリ ング面の形状に影響するファクターとして高周波出力と真 空度との関係があり、一般的にアノードが \$4 mm の場合、 高周波出力 35 W, 真空度 600 Pa を標準として高周波出力 を高めれば真空を低くし、高周波出力を下げれば真空を高 くすることによってスパッタリング面が水平になるようコ ントロールする.一方, rf-GD による Ar<sup>+</sup>イオンスパッタ リングを SEM の試料前処理に使用する場合には、試料の 最表面を処理することが主目的であり、発光分光のように 深くスパッタリングすることはない. したがって、スパッ タリング形状よりも試料への照射コンディションを優先的 に考慮する必要がある.硬質材料の場合には、高周波出力 を高めにセッティングしパルスの併用は試料表面の状況に より決定する。軟質性の材料の場合には通常高周波出力を できるだけ下げてパルスによる間欠運転を行う. これによ りAr<sup>+</sup>イオン照射による熱の上昇等が障害になるようなも のについても特別な冷却設備を用いなくても試料表面処理 を行うことができる.

#### 4·1 金属試料

金属試料で最もポピュラーな観察は、金属組織の観察で ある. 観察対象は、金属組織の大きさや析出物、介在物で あり、これらを観察するために多くの方法が試みられてき た. 金属表面の組織観察で最も多く用いられてきた方法 は、研磨と特殊な薬品を用いた湿式処理による観察法であ る.この方法では、金属の性質に見合う処理ができるよう 幾つもの薬品を調合するなど、そのノウハウは膨大なもの となっている.また,処理法の根幹的な特徴が試料そのも のを侵食する手法であることから、見たい部分だけを厳選 して残すことは難しく影響等を完全に排除することはでき ない. rf-GD による試料表面の処理は、これらすべての問 題を簡単に解決することができる。あらかじめ鏡面研磨し た金属試料の表面を10秒程度Ar<sup>+</sup>イオンを照射すれば SEM 観察の障害となる酸化膜やカーボンなどの表面汚染 層を除去し、表面に金属組織と物理的に意味のある凹凸す なわち介在物や析出物を見ることができる.これは、 rf-GD の Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングの特徴的な振る舞いで ある異方性スパッタリングと照射表面のスパッタリングレ ートによる違いが如実に反映された効果によるものであ る.薬品を用いた湿式法のような経験や知識に基づく多く の技術情報は不要であり、Ar<sup>+</sup>イオンの自然な振る舞いだ けでだれもが見たかった高分解能にも対応できる試料表面 を手に入れることができる. Fig. 4 にステンレス鋼の観察 例を示す. Fig. 4 (a) は機械研磨により鏡面研磨したス テンレス鋼を SEM で観察した表面である. この画像から 研磨による傷を見ることができるが、金属組織等の材料に 関する情報を得ることはできない. Fig. 4 (b) は, rf-GD による Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングを 10 秒行った後に SEM で観察したものである. rf-GD スパッタリング特有の異方 性効果により金属組織が表面に浮き彫りとなって出てく る. Fig. 4 (c) は Fig. 4 (b) を更に拡大したものである. 金属組織ごとの結晶面の違いを鮮明に見ることができる.

### 4·2 半導体試料<sup>5)</sup>

一般に半導体試料の観察は、FIBで試料を作製しTEM/ STEM (透過電子顕微鏡の電子線走査機能を用いて透過像 を取得するもの)を用いて評価を行っている.SEMでの 画像は、デュアルビームタイプのFIBで任意の断面をカッ トし観察したもの、更にFIBによる断面加工とSEMによ る観察を繰り返し行い 3D 再構築した画像をよく見掛け る.しかし、これらはFIBによる試料表面の汚染があり解 析を満たす上では十分とはいえない.TEM/STEMはSEM よりも分解能が一桁高いマシンであり、その最高性能を発 揮した画像ではもちろんTEM/STEMにその優位性があ る.しかし、実際に半導体材料の評価の中でも、フラッシ ュメモリーの構造、ゲート酸化膜の観察は10万倍もあれ 総合論文



**Fig. 5** The observation SEM image of a flash memory  $^{5)}$ 

(a) SE image after rf-GD sputtering for 5 s ; (b) as (a), but BSE image ; (c) Showing the gate after rf-GD sputtering for 2 s

ばその評価を行う上で十分である. つまり SEM でも評価 に必要十分な画像を得ることができるという訳である. rf-GD により処理した試料表面は, 試料の材料によってス パッタリングレートの違いから微細な凹凸を出すことがで きる. すなわち試料表面が自動的に 3D イメージング化に 適応する表面になるのである. そしてこの SEM の画像か ら TEM/STEM では得ることのできない情報を得ることが できる. 例えば, ゲート酸化膜の計測は, 厚みのある TEM/STEM 試料では, 試料の厚さ, 電子ビームの入射角 度, フォーカスポイントなどその決定に影響を及ぼすファ クターは多い. しかし, SEM の低加速電圧による観察で は試料の情報は試料表面数原子層であり, 簡単に焦点を1

点に決定することができることから、それらの問題を自然 に解決することができる. Fig. 5 にフラッシュメモリーの 観察例を示す. SEM の試料表面前処理は、基盤であるシ リコンウェハーの結晶に沿って破断した試料の一部を FIB で加工し, rf-GD で5秒処理したものである. Fig. 5 (a) は、SEM の特徴が最大限生かされる SE 像、特に凹凸情報 を画像化したものである.ペンの形をしたタングステンプ ラグは硬度が高いことからその周囲のシリコン酸化物より も浮き出て見ることができる. またシリコン系の積層膜の 微妙な違いやその他各材料の違いが物質的に意味のある凹 凸によって見られ、自然な 3D 画像となっている。一方、 **Fig. 5 (b) は組成を反映した BSE 像である. 画像の濃淡** が組成の平均原子番号に起因していることからタングステ ンプラグとその他周辺部分との組成の違いを画像より読み 取ることができる. Fig. 5 (c) は, 高分解能観察に適応 するために凹凸によるエッジが最小限になるよう rf-GD 処 理時間を2秒としたゲート部分の拡大像である。ゲートの 構造を鮮明に確認することができる.タングステンプラグ とシリコン系積層膜等の区別は TEM/STEM においても可 能である。しかし、平均原子番号が微妙に異なる同じシリ コン系の積層膜の区別を厚みのある試料の TEM/STEM に おいて得ることは難しいと思われる.原子スケールでの観 察には TEM/STEM 意外に選択肢はない. しかし, 10万 倍程度の倍率で観察するケースでは, SEM で十分に評価 できる画像の取得が可能であり、更に TEM/STEM では得 ることのできない SEM 特有の多くの情報が得ることがで きることの一例である.そして、何よりも試料がバルクで あるため、試料作製に技術と時間を要さないことも長所で ある.

#### 4·3 非導電性試料

rf-GD の場合, 直流・交流タイプのグロー放電と違い, 非導電性材料であるガラスやセラミックス等についても Ar<sup>+</sup>イオンでスパッタリングすることができる.ペニング イオン方式の技術ではイオンチャージアップ等障害が多か った試料の作製も容易に処理することができる. Fig. 6 に 阿古屋貝と真珠の断面観察例を示す.阿古屋貝では, rf-GD による Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングを SEM 試料表面 処理効果だけではなく表面光沢処理としての効果が得られ ることが分かった. 試料表面観察と光沢処理は, rf-GD 処 理の条件を変えることで区別することができる。実際に表 面が少し曇りがちに見える部分を光沢化するため rf-GD 処 理した. Fig. 6 (a) は rf-GD 処理前の非光沢部分, Fig. 6 (b) は5秒間 rf-GD による処理後の光沢部分を SEM によ って観察したものである. Fig. 6 (a) に見られるとおり, 非光沢部分では六方晶の配向がまばらに伸びて高さの違っ た状態であったものが,Fig. 6(b)のように rf-GD 処理 BUNSEKI KAGAKU



Fig. 6 The observation SEM image of the pearl oyster and pearl

(a) SE image of the pearl oyster before rf-GD sputtering; (b) After rf-GD sputtering for 5 s; (c) SE image of the pearl

により高い部分が優先的にスパッタリングされ均一化され ている様子が分かる.表面光沢が表面粗さに起因するもの であることの証明でもある.更に,真珠の断面観察像を Fig. 6 (c) に示す.試料作製手順は,真珠の中心部分を 円形状に精密カッターで切り出し,その表面を機械的に研 磨し,rf-GD で表面の汚染層を取り除き観察を行った.ナ ノ粒子が核を中心に陸上トラックのセパレートコースのよ うに積層化している様子を見ることができる.形状も不安 定で加工が難しく比較的観察が困難とされてきた真珠の成 長過程を試料作製が難しい TEM での観察ではなく SEM で適切な試料表面処理を行うことで観察することができ る.

## 4・4 ダイヤモンド薄膜表面処理

ダイヤモンド薄膜は応用範囲が広く,様々な分野の研究 に利用されている。一般に専用の製造装置でつくられたダ

イヤモンド薄膜は大量のピラミッドが乱立したようになっ ている.そして、研究内容によってはこのダイヤモンド特 有の凹凸が障害となっていると聞くことがある.既存の処 理では、ダイヤモンドにはダイヤモンドをということで主 に研磨による平滑処理が行われてきた. rf-GD は, 前述の 阿古屋貝光沢処理のように、高い部分を優先的にスパッタ リングする特徴を持っている.このことから、ダイヤモン ド薄膜を円筒形アノードの対面にセットし, Ar<sup>+</sup>イオンス パッタリングを開始すると、ピラミッドの先端部分から山 を崩すように加工される. Fig. 7 に実際に行ったダイヤモ ンド薄膜の平滑処理の結果を示す. rf-GD による処理時間 は10秒である. Fig. 7 (a) は rf-GD 前, Fig. 7 (b) は rf-GD 処理後の SEM による観察像である. 更に Fig. 7 (c), Fig. 7 (d) は, rf-GD 処理前, 処理後それぞれの表面を原 子間力顕微鏡で観察したものである.rf-GD による Ar<sup>+</sup>イ オンスパッタリング前はピラミッド構造の三角状突起が多 く見えるが、処理後には、その三角状突起が消え全面がク レーター状になりながら平滑化されていることが分かる. 実際に必要としている平滑化された試料表面は研究の内容 により千差万別である. rf-GD による加工範囲は、円筒形 アノードの直径に依存することから通常では \$4 mm であ る. しかし、もう少し大きい \$8 mm のものを使用すれば 広範囲での加工も可能となる. それ以上の広い範囲に適応 できる設備は現時点では存在しない.しかし、何よりも高 額なダイヤモンド研磨剤を使って多くの時間を要する方法 を10秒程度のAr<sup>+</sup>イオンスパッタリング,装置の起動を 含めてわずか数分に過ぎない処理に変えることのメリット は大きいのではないだろうか.

#### **4·5** SEM 断面試料作製法<sup>6)</sup>

バルク表面の薄膜試料等 SEM における断面試料の観察 は、バルクと薄膜の界面情報、膜厚等最近ニーズの高い仕 事となっている. これまでは、 試料を樹脂に埋め込んで試 料面を鏡面研磨、イオンエッチングによって観察を行って いた.しかし, rf-GDのAr<sup>+</sup>イオンはポテンシャルエネル ギーが低いという特徴を生かして試料はそのまま設置し Ar<sup>+</sup>イオンを試料に向かわせることで薄膜観察用の試料を 作製することができる. rf-GD における Ar<sup>+</sup>イオンによっ て実際に試料をスパッタリングするときには、試料後方か らかかるカソードマウントにより試料がマイナス化するこ とで Ar<sup>+</sup>イオンが試料に衝突しスパッタリングが行われる ことになる.一般的な薄膜試料の試料表面処理の場合,試 料とアノードの空間が真空になるように試料表面で全面的 に覆うようにセットされ、この時のアノードと試料の距離 は均一になっている.一方,断面試料観察の場合は,Fig. 8 に示すとおり、アノードの中央付近に試料のエッジがくる よう試料をセットする. このとき試料は,通常の rf-GD ス



**Fig. 7** The observation SEM and AFM image of the diamond film on the Si (a) SE image before rf-GD sputtering ; (b) SE image after rf-GD sputtering for 10 s ; (c) AFM image before rf-GD sputtering ; (d) AFM image after rf-GD sputtering for 10 s





Cross section sample holder

**Fig. 8** How to install a SEM cross section sample<sup>6)</sup>

866



Fig. 9 The observation cross-section SEM image of a coating Au/Ni on the brass<sup>6</sup>
(a) Ultramicrotomed, cross-sectional surface after rf-GD sputtering; (b) as (a), but magnify of selected area; (c) The high resolution SE image of coating Au; (d) The high resolution BSE image of plating Au

パッタリングのときと同じように試料後方からのカソード マウントによりマイナス化される.しかし、 試料を円筒形 アノードの中央付近に反面覆うようになるようにして置い たことにより片側に試料のない空間ができ、マイナス電位 面が試料の高さよって形成されることになる. Ar<sup>+</sup>イオン は電位に従って曲げられることから、最も電位が高くなる 試料のエッジ部分に収束されることになり、 アノード前面 に試料がない空間となっている部分のAr<sup>+</sup>イオンが、その 電位の一番高くなっている部分に集中的に照射されること になる. SEM の断面観察を要求されている光学素子など の積層薄膜やフラッシュメモリーのような半導体構造は基 盤上数ミクロン~数百ミクロンにあり、このAr<sup>+</sup>イオン が電位に従って曲げられる効果を利用することができる. 実際に、この rf-GD を用いた SEM 断面試料作製法では、 アノード対面の試料部分を真空に保つため断面試料作製専 用ホルダーを用いて、中央部に観察対象となる面がくるよ うセッティングする. 試料の観察対象面はあらかじめ鏡面 とする必要がある.軟性の金属等であればウルトラミクロ トームによって処理すればよい. ダイヤモンドナイフのナ ノ研磨に相当するサーフェースを反映し、きれいな光沢面 に仕上がり前処理としては完璧な仕上がりとなる. 基盤が ガラスやシリコン等の上に形成された薄膜材料は、薄膜材 料の構造とバルクの結晶等を考慮し自然割断することで十 分観察できるものもあるが、更に機械研磨や FIB で事前に 処理する。このような方法で前処理した試料を断面試料作

製専用ホルダーにセッティングし,そして rf-GD を 10 秒 程度行えば、ひずみのないきれいな断面を出すことができ る. Fig. 9 に真鍮上のニッケル, 金めっき断面の観察例を 示す. この試料では、事前にウルトラミクロトームにより 断面をカットし、試料を断面試料作製専用ホルダーにセッ トした.rf-GD による Ar<sup>+</sup>イオンの照射時間は5秒である. Fig. 9(a) に見られるように, 低倍率の画像では試料断 面の薄膜部分に Ar<sup>+</sup>イオンが集中し照射されていることが 分かる. 拡大した Fig. 9(b) では、真鍮、ニッケル、金 それぞれのスパッタリングレートの違いによる段差がで き,SEM の長所である凹凸像で容易に薄膜の境界を見る ことができる.更に金の部分の高分解能像をFig.9(c), Fig. 9 (d) に示す. Fig. 9 (c) は試料の凹凸を反映した SE 像, Fig. 9(d) は組成情報を持つ BSE 像である. Fig. 9(c), Fig. 9(d) を比較することで、金に含まれている 微細な析出物と空孔を区別することができる.また,Fig. 9(d)の BSE 像では, 金内部に含まれる微細な TEM の像 を思わせる微細なカーボンの構造まで見ることができる. rf-GD の Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングによるわずか5秒の処 理によってウルトラミクロトームによるゆがみやナイフマ ーク等の事前処理のダメージを除去し SEM 観察に理想的 な表面になっている.

## 5 TEM 試料作製への応用

原子や格子が見える TEM の試料は、電子が透過するた





**Fig. 10** How to install a TEM sample used by cross-section sample holder (a) Sample setup for the horizon ; (b) Sample setup for the vertical

めに 100 nm 以下の薄片にしなくてはならない制約があ る. 金属組織の粒界や半導体試料の界面など高分解能観察 をする際には、試料を更に薄片化し 20~30 nm の厚さに する必要がある。TEM 試料作製方法は、一般に機械研磨、 ディンプリング加工,イオンミリングの工程で作製する. これに要する時間は1試料半日もしくは1日である. TEM 試料作製において多くの時間を必要とするその要因 は、各工程で研磨するシートの粗さを細かくし、研磨剤の 粒度を小さくしていくことで薄片化と平滑化を行っていく が、この手順には十分な注意が必要である.万一研磨の状 況が不十分な状況で次の工程に進めばその粗さのクラック を残すことになり、試料をハンドリングできる外周部分の 厚い部分でも 100 µm, イオンミリングする中心部分では 10 um 以下になる試料が簡単に割れてしまうことになるの である. もうひとつの要因は、最終工程のイオンミリング では, 高加速 Ar<sup>+</sup>イオンを使えば, エッチングレートが高 くなり試料の薄片化を速く進めることができる.しかし, 試料ダメージによる観察への影響がないよう仕上げるため にはできるだけ低加速の Ar<sup>+</sup>イオンを使ってエッチングす ることになる、したがって、イオンエッチングに必然的に 多くの時間を要することになる.

TEM 試料作製への rf-GD を用いた試料作製について 2 つの方法を試みた. Fig. 10 に作製法の概観図を示す. 第 1 の方法 |Fig10. (a) 参照| は,断面試料作製専用ホルダ ーに試料を水平にセットし垂直方向より Ar<sup>+</sup>イオンを照射 する方法である.この方法は、ペニングイオン銃を使って いた工程を rf-GD に置き換える方法である.第2の方法

{Fig. 10 (b) 参照} は、試料を垂直に置きその上方より Ar<sup>+</sup>イオンを照射する方法である.この方法は,SEMの断 面試料観察法で行った片面照射を応用した新たな方法であ る. 断面試料作製専用ホルダーの中心に両面を鏡面研磨し た試料を垂直に立てて設置する. 試料の先端部分はディン プリング等により数ミクロン以下の薄片になるよう加工し ておくことが重要である. その際試料自身がアノードに向 かって最も高い位置となるように設置すれば 4.5 で円筒形 アノードの対面片側に試料をセットすることで観察部分で ある断面上部がきれいに Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングされた ことに同じく, 電位の高くなる先端部分の両側に Ar<sup>+</sup>イオ ンスパッタリングが行われ、試料を薄片化することにな る.以上第1の方法はイオンミリング法に置き換わる方法 としては再現性もあり既に実用可能な手法である。そし て, rf-GD のアドバンテージである高いイオン電流によっ て所要時間も大幅に短くなる. 実際に rf-GD による Ar<sup>+</sup>イ オンスパッタリングで作製したシリコン断面試料の画像を Fig. 11 に示す. 原子像を確認することができ TEM の画 像としてこれまでの手法と特に相違ないことが分かる。一 方、第2の方法において幾つかの材料で薄片化することは 確認できたが,試料を固定することができる TEM 試料ホ ルダーや試料をハンドリングする周辺環境の整備が必要で あり、この方法を確立するためには物理的な課題が多く残 されている.

## 6 FIB を用いた試料作製への応用<sup>5)</sup>

FIBは、装置開発が行われた当初はイオンビーム1本で

868



Fig. 11 The observation cross-section TEM image of a SiO<sub>9</sub>/Si

観察とイオン加工を行うタイプが利用されていた.近年 は、その発展形機種として SEM の試料室にイオン銃を搭 載したデュアルビームタイプが主流となっている.デュア ルビームタイプの同装置の特徴は、イオンビームにより加 工しているところを SEM の機能によりリアルタイムで観 察できることである.この方法では、加工精度の向上に寄 与しナノメートルレベルの高精度な薄片化試料作製技術を 必要とする TEM 試料作製技術を大幅に進化させた.また、 TEM 試料作製のための薄片化だけではなく、SEM による 観察とイオンビーム加工を繰り返し行うことで得られた画 像をコンピュータで立体的に再構築することができる 3D イメージングという新たな発展をもたらすことができた.

しかし、革新的である FIB 最大の課題は、ガリウムイオ ンビームによる試料表面の汚染と試料表面にできる汚染層 やアモルファス層である、これらの問題をクリアにするた めにガリウムイオンの低加速化, 試料冷却, Ar<sup>+</sup>イオン銃 をチャンバーに増設するなど様々な方法が試みられてい る.しかし、試料ダメージを顕微鏡信号検出以下に抑え完 全に汚染層、アモルファス層を取り除く決め手となる技術 は明確ではない. rf-GD で発生する Ar<sup>+</sup>イオンは, 前述の とおり高いイオン電流 (~100 mA/cm<sup>2</sup>) と低い照射エネ ルギー(<50 eV)を併せ持つ特徴がある.このことから, rf-GD による Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングが汚染層, アモル ファス層除去の決め手となる処方としてアドバンテージが あり最も可能性を秘めていると考えられる. Fig. 12 に実 際に FIB で作製したフラッシュメモリーの画像を示す. Fig. 12(a) は FIB 加工しただけのものである. 中央の一 段低くなっている部分は、ガリウムイオンによって加工さ れた部分である.加工の影響により表面の色がまばらにな っており、シリコン基盤上の構造も鮮明に見ることができ ない.次にこの試料をrf-GDによる SEM 断面試料作製法 で5秒 Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングを行った.その結果を



Fig. 12 The observation SEM image of a flash memory device, effect by rf-GD after FIB processing<sup>5</sup>
(a) FIB-cut surface ; (b) as (a), but after rf-GD sputtering for 5 s ; (c) as (b), but magnify of a selected area

Fig. 12(b) に示す.一面にあった汚染層、アモルファス 層が除去されフラッシュメモリーの構造を見ることができ
る. Fig. 12(c) は Fig. 12(b) の一部を更に拡大したものである.

FIB を用いた TEM 試料作製への応用であるが,前述の とおり TEM 試料作製第2の方法である円筒形アノードに 試料を垂直に置く方法で Ar<sup>+</sup>イオンによって両側より試料 をスパッタリングすることができる.FIB で作製した薄片 試料を断面試料作製専用ホルダー中央部分にアノードに対 して垂直になるようセットすれば両面のアモルファス層を 数秒程度で除去することが可能である.

#### 7まとめ

rf-GD を用いた試料前処理技術が持つポテンシャルは, 電子顕微鏡の世界にとって大きな戦力となるであろう.フ ィールドエミッション電子銃を搭載した最新の SEM では, 加速電圧 1 kV で 1.5 nm の分解能を保障している. TEM では,収差補正レンズの搭載によって分解能は 0.07 nm ま 総合論文

で到達している.しかし,このように被写体を写す顕微鏡 だけが目覚しく進化する一方で,被写体である試料のコン ディションはそのままであるとすれば,そこにこれからの 電子顕微鏡技術の進化の糸口があるのではないだろうか. rf-GD による Ar<sup>+</sup>イオンのスペックを見る限り現状では最 善の方法と考えられる.SEM, TEM 最先端顕微鏡を支え る試料作製に rf-GD は欠かすことができない存在となるこ とは間違いないだろう.

rf-GDを用いた試料前処理装置として(㈱堀場製作所より 販売された TENSEC は、装置の性能はもちろん構成や実 際の操作性についてユーザーによる差異がなく、だれもが やさしく試料前処理ができるようになっている.rf-GD に よる試料前処理によって多くの電子顕微鏡ユーザーが新た な発見をし、各種材料の研究が進むことを願う.

本研究に当たり,慶應義塾大学経済学部清水健一教授には, SEM を通じた材料の評価技術について多くのご指導を賜りました.感謝いたします.慶應義塾大学物理情報工学科押川浩之研究 員, (㈱堀場製作所藤本明良氏には rf-GD を用いた新たな SEM 試 料前処理及び TEM 試料作製開拓のため多くの実験を共に行いま した. 各位に感謝いたします. 最後に, rf-GD を用いた電子顕微 鏡用迅速試料前処理装置の実用化に際して㈱堀場製作所内田義宣 氏ほか関係者各位にお世話になりました. FIB を用いた応用実験 は, 日本エフイーアイ(㈱完山正林氏のご協力によるものです.

## 文 献

- 1) K. Shimizu, R. Payling, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Tompson : J. Anal. At. Spectrom., **19**, 692 (2004).
- 2) 清水健一,谷山 明,立花繁明,三谷智明,幅崎浩 樹:工業材料,54,No.5,82 (2006).
- 清水健一,高田幸路,立花繁明,三谷智明,平野彰 弘,幅崎浩樹:工業材料,54, No. 8, 86 (2006).
- K. Shimizu, T. Mitani, S. Tachibana, A. Taniyama, H. Habazaki : Proc. IMC 16, Paper No. 932, (Sapporo, Japan, 2006).
- 5) 清水健一, 三谷智明, 幅崎浩樹: 工業材料, 56, No. 4, 72 (2008).
- 6) K. Shimizu, T. Mitani: "A new world of scanning electron microscopy", (2008), (日刊工業出版).

# Electron Microscope Sample Preparation Technology by Using Radio Frequency Glow Discharge

## Tomoaki MITANI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Central Facilities for Research, Faculty of Science and Technology, Keio University, 3-14-1, Hiyoshi, Yokohamashi, Kanagawa 223-8522

(Received 9 June 2008, Accepted 19 August 2008)

Radio frequency glow discharge (rf-GD) is being used as a luminous optical device for the analysis of thin-film samples. A depth analysis and an element analysis are purposes. The Ar<sup>+</sup> ions that occur in the rf-GD provide irradiation energy ( $\leq 50 \text{ eV}$ ) and ion electric current ( $\sim 100 \text{ mA/cm}^2$ ). As for the Ar<sup>+</sup> ion by rf-GD, damage to the sample is less than the detection lower limit of the main way of detecting it. Then, an influence on the material is minimum. On the other hand, it has a unique nature of high-speed Ar<sup>+</sup>-ion sputtering. Observations at a in the low acceleration voltage of  $1 \sim 1.5 \text{ kV}$  are possible recently with a scanning electron microscope (SEM) by loading feild emission gun. The SEM detection signal (the secondary electron, back-scattered electron) of the acceleration voltage ( $1 \sim 1.5 \text{ kV}$ ) is a sample surface number atom. The treatment is being requested to be made in front of the surface of a rapid sample where damage dose not occur. The treatment can improve the image of SEM remarkably before the sample for which rf-GD was used. Then, we can obtain much information about the material. Furthermore, it can be applied to focus ion beam (FIB) to a transmission electron microscope (TEM) sample preparation process. Rf-GD is the most effective means to solve polluted layer removal by Ga<sup>+</sup> ion which is the subject of FIB.

Keywords : electron microscope sample preparation ; rf-GD.