

SEM(S-4100, S-2400 形)の紹介と最近の SEM 技術について

Introductions of Existing Scanning Electron Microscopes (S-4100, S-2400) in CACS and Recent Topics in the SEM Technique

(株)日立サイエンスシステムズ テクノリサーチセンター 山田 満彦
Techno Research Laboratory, Hitachi Science Systems Ltd.
Mitsuhiko YAMADA

埼玉大学分析センターでは、1993年に2台のSEM(S-2400, S-4100)を導入し多くの研究をサポートしてきた。ここでは周辺装置も含めたこれらのSEMの特長、機能、応用範囲などについて述べ、今後の更なる活用の一助としたい。また、SEM技術に関する最近の話題として、その高分解能化に対する技術的な取り組み、SEMコンピューター制御化のメリット、低真空SEMの現状と応用例を掲げる。

The SEMs(S-2400 and S-4100) in CACS have supported a lot of researches since those were installed in 1993. Features, functions and the scope of applications of the SEMs are described here including some peripheral apparatus for promotion of further use. In addition, some technical approaches to higher resolution, advantages of the computer controlled SEM and present state of the low vacuum SEM and applications are also introduced as recent topics concerning SEM technology.

1. はじめに

走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)は最初の商品化以来約35年間で急速な進歩を遂げ、最近ではLSIをはじめ様々な先端デバイスのプロセス評価ツールとして不可欠の存在となっている。埼玉大学分析センターには、1993年にS-2400形汎用SEMおよび電界放出電子銃を備えたS-4100形高分解能SEM(Field Emission-SEM, FE-SEM)が導入され、微小領域の形態観察並びに組成分析の側面から多くの研究をサポートしてきた。ここでは、これら既設SEMに周辺装置を組み合わせたSEMシステムの機能、特長、応用範囲などについて述べ、さらにSEM技術に関連した最近のトピックスなどを紹介する。

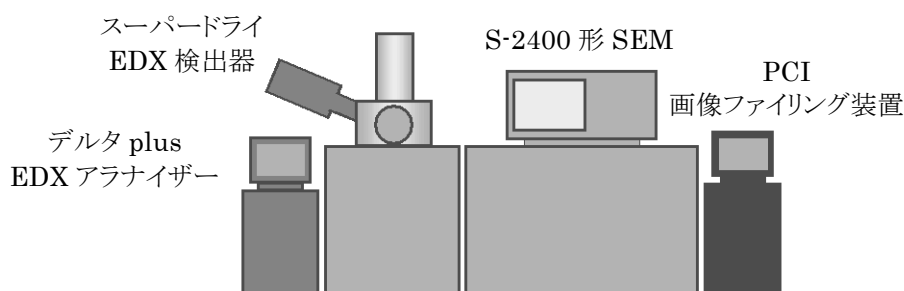


図1 S-2400形SEMシステムの構成

2. 分析センターに既設の SEM システムについて

2.1 S-2400 形 SEM システム

このシステムは、図 1 に示すように日立 S-2400 形 SEM にスーパードライ検出器を備えた Kevex 社デルタ Plus 形エネルギー分散形 X 線分析装置(EDX)および PCI 社画像ファイリング装置を組み合わせたものである。S-2400 形 SEM は、図 2a に構成を示す熱電子放出電子銃を備えた汎用形 SEM で、その特長を次に掲げる。

- 1) 錐形対物レンズを採用することにより、大型試料の傾斜観察や EDX 分析時に作動距離を短く(12 mm)できるため、レンズ収差が小さく高い分解能が得られる。
- 2) 静止画像表示方式の採用により、明室内における SEM 像観察が可能である。
- 3) 明るさ/コントラスト調整、焦点/非点合わせなどで、操作の自動化が進められている。

静止画像表示機構の概要を図 3 に示す。SEM 信号は、アナログ/デジタル変換器(ADC)でデジタル信号に変換された後、フレームメモリ(512×512 画素)に記録される。同時に、記録された情報を読み出してデジタル/アナログ変換器でアナログ信号に換えて CRT を輝度変調することにより、電子ビーム走査が終了した後も画像を表示可能なため明るい部屋で像観察が可能になる。

画像の保存は、PCI 社画像ファイリング装置を用いて TIFF, JPEG, BMP など汎用の画像フォーマットで行える。このときの最大取り込み画素数は、2,048×2,048 画素(256 階調)である。さらに、画像ビューアによる迅速で確実な検索、汎用ソフトウェアによる報告書作成、種々のプリンタを用いた印刷などの機能を有している。また、画像を SEM の撮影用 CRT に戻してカメラを用いて撮影することも可能である。スーパードライ検出器はペルチェ効果を利用したソリッドステート冷却方式の EDX 検出器で、一般的な液体窒素冷却方式に比べてメンテナンス性および安全性の点で優れている。¹⁾ この検出器と X 線信号処理専用プロセッサを備えた Kevex 社デルタ plus アナライザーの組み合わせによって、F(フッ素)から U(ウラン)までの定性/定量分析、二次元分布像の観察などが行える。

この S-2400 形 SEM システムの主な応用範囲は、二次電子像を用いた数十 nm 程度までの微細形態の観察、EDX 分析による最小 1 μm 程度の領域における組成分析およびその二次元分布の把握などである。大部分の固体試料に適用できるが、絶縁物試料の観察に際してはチャージアップ現象を軽減するため Au(金)、Pt(白金)などを、また EDX 分析を行う場合は C(カーボン)をコーティングする必要がある。

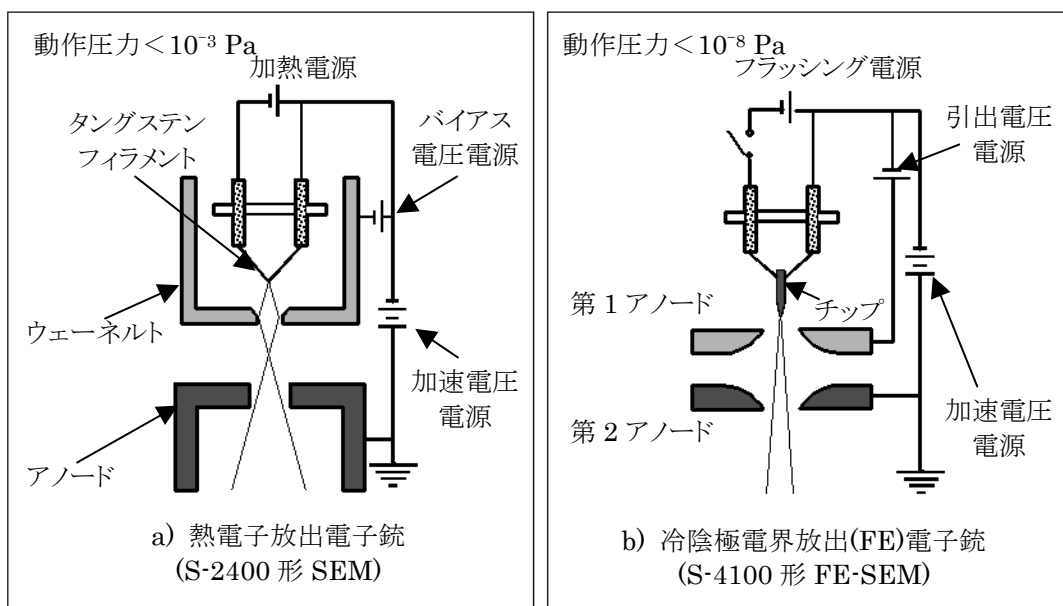


図 2 SEM に用いられる電子銃の構造

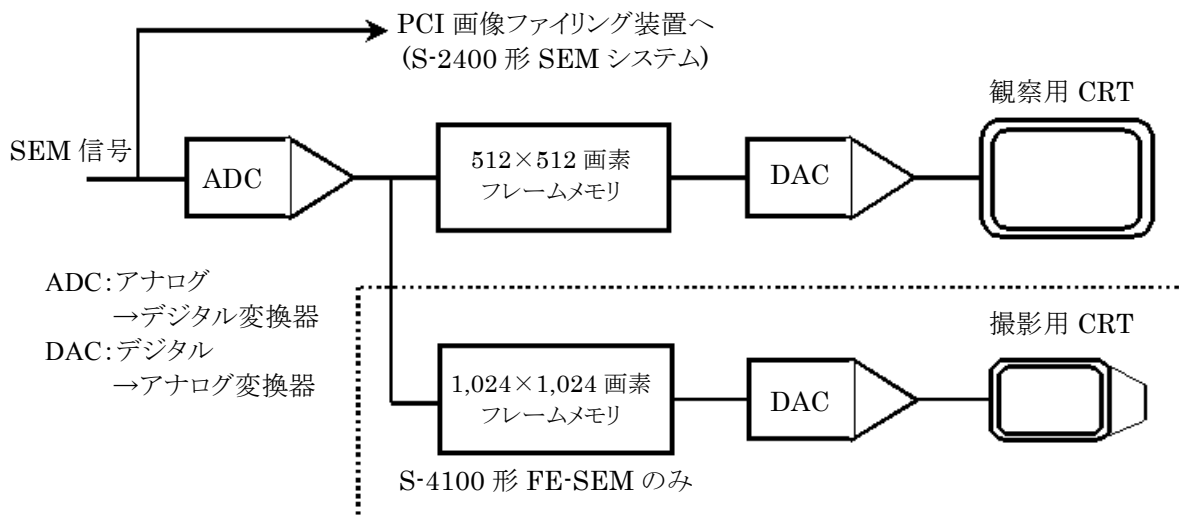


図3 静止画像表示機構(S-2400, S-4100)の概要

2.2 S-4100 形 FE-SEM システム

このシステムは、図4に示すように S-4100 形 FE-SEM、カンタムドライ検出器付 Kevex 社デルタ plus EDX 分析装置およびクライオシステムより成る。S-4100 は、冷陰極電界放出電子銃のもたらす高い分解能と静止画像表示機構(図3)などによる優れた操作性を高次元で両立させた FE-SEM である。冷陰極電界放出電子銃は、図2bに示すように電解研磨により細く研げた W(タングステン)単結晶チップの先端に、第1アノードの電界を集中させてトンネル効果により電子を放出させるものである。²⁾ この電子銃は、表1に示すように輝度が高く、放出電子のエネルギー幅が小さく、長寿命であるなど高分解能 SEM の電子源として優れた特性を備えている。しかし、トンネル効果による安定な電子放出を実現するには、電子銃の動作圧力を超高真空領域($<10^{-8}$ Pa)まで低くする必要がある。

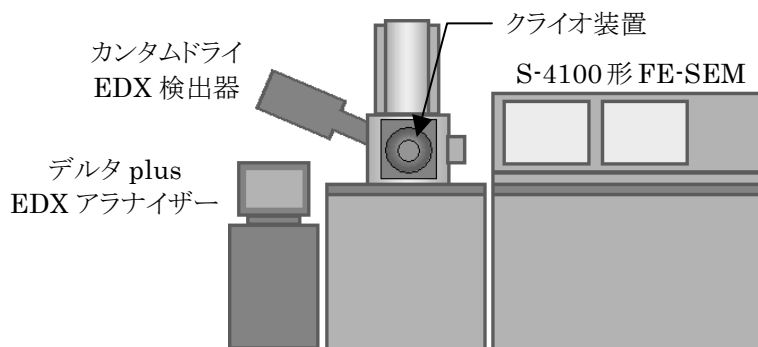


図4 S-4100 形 FE-SEM システムの構成

表1 SEM 用電子銃の特性比較

	熱電子放出電子銃	冷陰極電界放出(FE)電子
電子源の大きさ	約 30 μm	約 5 nm
輝度 ($\text{A}/\text{cm}^2 \cdot \text{sr}$)	約 10^6	約 10^9
エネルギー幅 (eV)	>2	>0.2
陰極寿命 (h)	約 50	1年以上
動作圧力 (Pa)	$<10^{-3}$	$<10^{-8}$

カンタムドライ検出器は前述のスーパードライ検出器と同様にペルチェ冷却方式の EDX 検出器であるが、入射窓に X 線吸収が少ない材料を用いることにより C(カーボン) ~ U(ウラン)の範囲の元素分析を可能にしたものである。また、クライオシステムは、液体試料や含水試料の表面および凍結断面の観察が容易に行える装置である。冷却ナイフ/コーティング装置を備えた予備室と試料温度調節機能を有するため、凍結切断した後氷を僅かに昇華して試料構造を露出させ、試料内部に氷を保存ながら液体中の溶質の分布などを直接観察できる。なお、試料内部に氷が保存されている状態では低加速電圧(1 ~ 2 kV)で直接観察することが可能であるが、完全に試料内部の氷を昇華させた場合はチャージアップ現象で観察困難になる場合がある。その際には、Au(金), Au-Pd(金-パラジウム)などを試料表面にコーティングする。

S-4100 形 FE-SEM は、電子銃の特性から低加速電圧においても細い電子ビームが得られ、すべての加速電圧で高分解能観察が可能である。特に低加速電圧観察は S-4100 の特長を活かした観察法であり、試料内部での入射電子の散乱が少ないため次の利点がある

- 1) 試料最表面の凹凸、組成、電位などを反映したコントラストが容易に得られる。
- 2) 二次電子放出比が増大して入射電子数≒二次電子数となることからチャージアップ現象が軽減され絶縁物試料でも金属コーティングを省略し直接観察できる。
- 3) EDX 分析においても分析領域の広がり小さくでき、特に励起エネルギーが数 keV 以下の X 線の検出においてその効果が顕著である。

クライオシステムは、植物細胞や微生物などの含水試料を液体窒素などの冷媒で瞬間凍結した後試料室に導入し、その表面や冷却ナイフで作成した断面を直接観察することを可能にする。観察中に、試料内水分(氷)の蒸気圧が S-4100 の試料室圧力(約 10^{-3} Pa)を上回るように試料温度を上昇させると試料中の氷が昇華し、また下回るよう温度を低下させると試料内部の氷は保存される。なお、昇華開始温度は通常 $-80 \sim -90$ °C である。この手法を用いて、エマルジョン粒子やゲル網目構造などの液体中における自然な構造が観察可能になる。³⁾ しかし、十分な予備凍結速度が得られず氷晶の成長に伴うアーテファクトを生じる場合は、DMSO(20 %程度)やアルコール(50 %以下)などで置換するなど氷晶防止処理を行う必要がある。

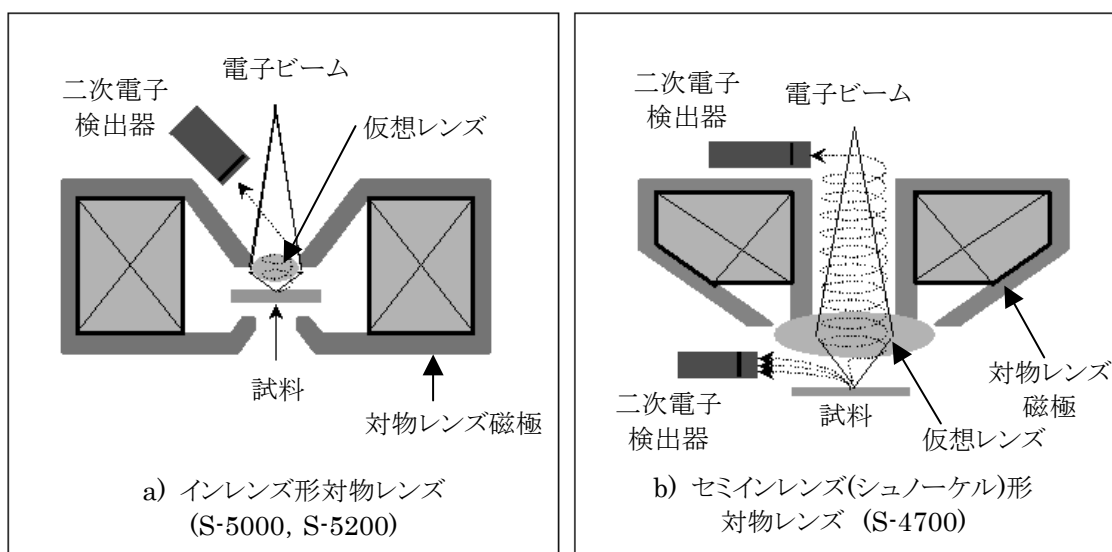


図 5 SEM 用高分解能対物レンズ

3. 最近の SEM 技術について

3.1 更なる高分解能化への挑戦

電界放出電子銃の出現は飛躍的な SEM の分解能向上をもたらしたが、更なる改善を目指して主に対物レンズ収差の低減に関する研究開発が継続されてきた。その過程で、図 5a, b に示すようなインレンズ形およびセミインレンズ形(またはシュノーケル形)が実用化されている。^{4),5)} インレンズ形対物レンズは TTL 二次電子検出器と組み合わせて超高分解能 SEM に採用され、加速電圧 30 kV において 0.5 nm, 1 kV で 1.8 nm の世界最高レベルの二次電子像分解能(日立 S-5200)を実現している。また、セミインレンズ形 SEM はウェーハなど大型試料の観察と高分解能を両立させた装置で、最大 8 インチ径の大型試料観察時でも 15 kV で 1.5 nm, 1 kV で 2.5 nm の分解能が得られる(日立 S-4700)。これらの SEM は、単に細い電子ビームの形成が可能だけでなく、二次電子情報に含まれる様々な情報(例えば、入射電子によって直接励起された二次電子情報、反射電子によって励起された二次電子情報など)を分離あるいは重畳した形で検出でき、それによって、観察対象や目的に応じて「必要な情報のみを高い分解能で観察する」ことが可能になってきた。次にコピー機に用いられるトナー微粒子の観察において、一般的な二次電子像と反射電子由来の二次電子像をそれぞれ分けて撮影した例を図 6a, b に示す。前者は表面の微細構造が観察され、後者はアルミナなど分散材の組成分布が明瞭に捉えられている。

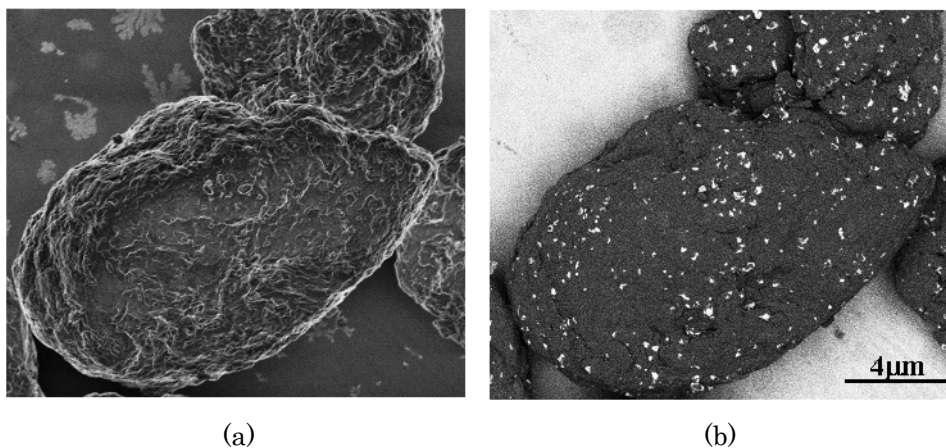


図6 新しい二次電子検出方式によるトナー粒子の観察例
(a) 一般的な二次電子像, (b) 反射電子由来の情報が主体の二次電子像
加速電圧 : 1.5 kV
使用装置 : S-4700

3.2 コンピューター化による操作性の向上

多くの分析機器と同様に SEM もコンピューター化が急速に進められ、現在では市販されている大半の SEM がその恩恵に浴している。コンピューター制御 SEM の優れている点は、図 7 のように SEM の条件設定、像観察、画像取得/ファイリング、X 線分析などの操作がひとつの GUI(グラフィックユーザーインターフェース)画面上に集約できるため、機能の拡大と操作性の向上の両立が可能なことである。また、光磁気ディスク(MO)、光ディスク(CD-R, DVD)などの記憶媒体やネットワークを介して OA 用パーソナルコンピューターと画像の共有化が実現でき、データベースの構築、検索、編集などが自在に行えることもコンピューター化の大きなメリットである。実際に、インターネットや独自の通信網を利用して行う SEM の遠隔制御、データベースの遠隔検索、リアルタイム画像転送などが実用に域に入っている。

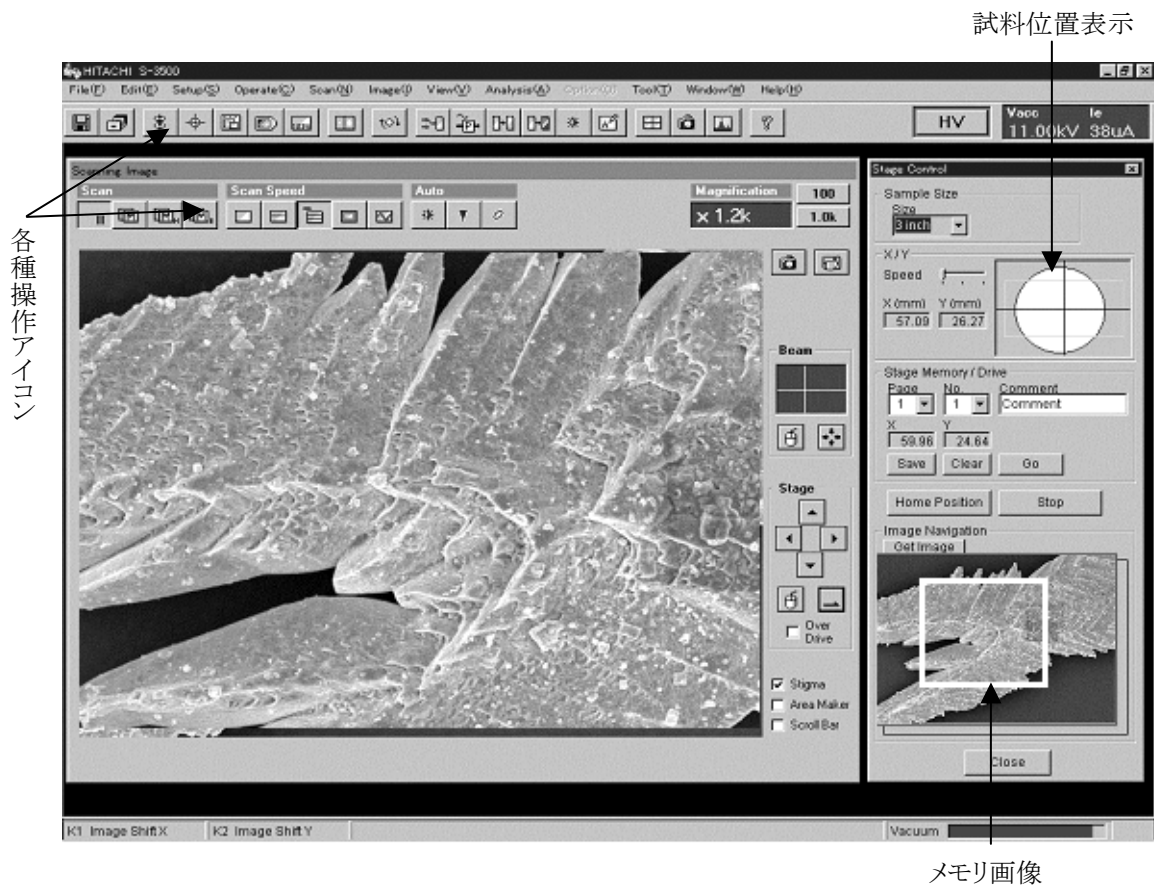


図 7 コンピューター制御 SEM の GUI 画面の一例

3.3 低真空 SEM の普及とその特長

含水試料や絶縁物試料の前処理を省略し、直接観察可能な低真空 SEM が幅広い分野で普及している。低真空 SEM は、1 ~ 270 Pa の残留空気中で試料表面からの反射電子情報を検出する方式(図 8)と数十 ~ 3,000 Pa のガス雰囲気中で二次電子または吸収電子情報を検出する方式(図 9)の 2 つに大別できる。^{6),7),8)} 前者は可変圧力型 SEM と呼ばれるもので、オリフィスを介して電子ビーム通路と仕切られた試料室を 1 ~ 270 Pa の圧力に保持し、反射電子を検出して像形成を行う。この方式の SEM は、水分の蒸発を完全に抑制することは困難であるが、装置構成が簡単で一般的な SEM と同様の操作法で像観察が可能である。また、真空排気シーケンスの切り替えにより一般的な高真空 SEM としても使用可能なことが特長で、現在最も広く普及している。後者は環境制御型 SEM と呼ばれるタイプで、試料表面で放出された二次電子を電極電界によって加速して残留ガスを次々と電離させ、そのとき発生した電子を電極で捕集するか、または試料吸収電流を介してイオン電流の変化を検出して形像するものである。この方式は、試料室圧力を常温における水の蒸気圧付近(約 2,700 Pa)に設定できるため観察中の試料内水分を完全に保持できるなどの利点があるが、一方装置の構造がやや複雑になる。

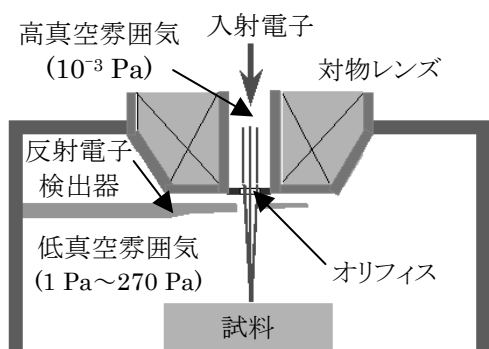


図 8 可変圧力形 SEM の構成

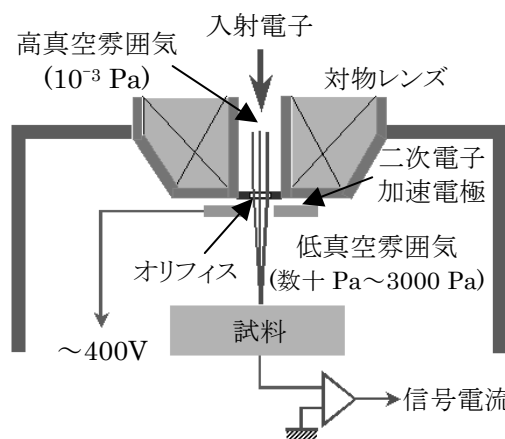


図 9 吸収電流検出方式低真空 SEM の構成

低真空 SEM の特長をまとめると次のようになる。

- 1) 試料室圧力 20 Pa 以上で帯電現象による像障害を防止でき、コーティングなど試料表面への導電処理を省略できる。
- 2) 観察中に試料を低温に保持することにより水分の蒸発を大幅に抑制でき、含水試料を比較的長時間にわたって収縮や変形なく観察できる。
- 3) よって、化学固定や脱水などの前処理を省略でき迅速な観察が可能である。
- 4) 観察の前後において、本来の試料表面の色が損なわれない。

反射電子検出方式低真空 SEM を用いてラッカセイ子葉組織厚膜細胞断面を観察した例を図 10a に示す。細胞内には直径 1 ~ 10 μm の粒子が充満されている様子が観察されるが、この像からタンパク質、デンプン、脂質などの同定やその分布を知ることは困難である。図 10b は組織化学的検索法によりこれらの粒子を同定する目的で、高分解能で且つ立体的な表面情報を有する SEM 像とカラー情報を持つ光学顕微鏡像双方の利点を併せ持つカラー SEM 像を構築した例である。⁹⁾ アクロレイン・シッフ染色を施した組織のカラー SEM 像では、直径 5 ~ 10 μm の比較的大きな粒子 pc が赤紫色に染色され、それらがタンパク質粒子であることを容易に知ることができる。図 11 は吸収電流検出方式低真空 SEM を用いて観察されたマウス腎臓糸球体表面(ただし、オスミウム酸による固定済み)の二次電子像である。試料室圧力 100 Pa において 2 万倍程度の観察で良い S/N の像が得られている。¹⁰⁾

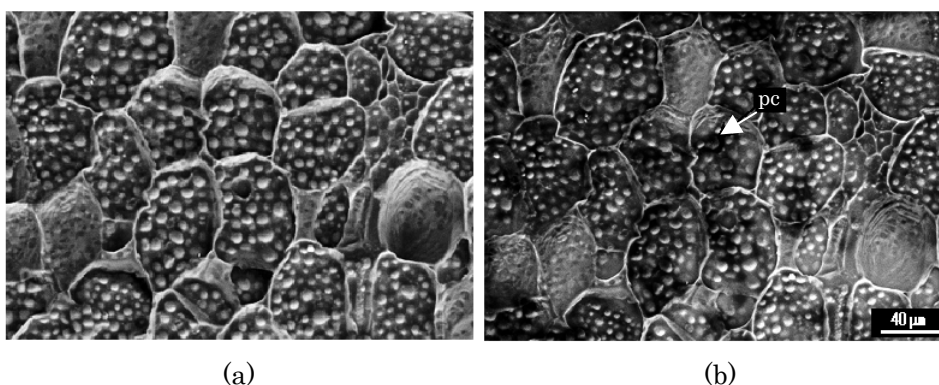


図10 ラッカセイ子葉組織断面のアクロレイン・シッフ反応
(a) 低真空SEM像, (b) カラーSEM像 (pc:タンパク粒)

加速電圧 : 15 kV
 試料室圧力 : 30 Pa
 試料処理 : ホルマリン固定
 使用装置 : S-3500N

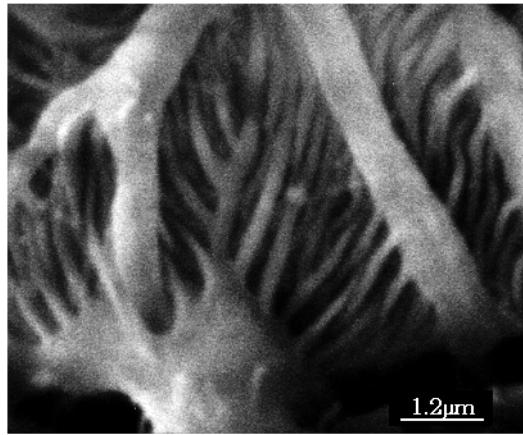


図 11 ラット腎臓糸球体の吸収電流像
(ただし、像情報は二次電子情報)
加速電圧 : 20 kV
試料室圧力 : 100 Pa
使用装置 : S-3000N

まとめ

以上、分析センターに設置されている SEM の構成や応用分野について簡単に述べ、さらにいくつかの SEM に関する新しい話題を紹介した。微小部の形態観察や組成分析は多くの学問分野にわたる共通の基盤技術であり、その必要性は今後とも失われることはないものと予測される。研究結果を可視化することによってその信頼性を高める手段として、また様々な実験プロセスの評価ツールとして、ここで紹介した SEM システムの活用が一層進められることを期待する。

参考文献

- 1) 山田満彦, Rolf Woldseth: 「電子顕微鏡」, Vol.27, No.2 (1992).
- 2) A. V. Crew: *Rev. Sci. Instrum.*, **39**, 576 (1968).
- 3) M. Yamada, et al: *Proc. of 51st Annual Meeting of MSA*, 260 (1993).
- 4) T. Nagatani, S. Saito, M. Saito and M. Yamada: *Scanning Microsc.*, **1**, 901 (1987).
- 5) M. Satoh, et al: *Proc. of SPIE*, Vol. 2014, 17 (1993).
- 6) V. N. E. Robinson: *J. of Physics E: Scientific Instruments*, Vol., 8, 640 (1975).
- 7) G. D. Danilatos: *Advances in Electronics Electron Physics*, **71**, 109 (1988).
- 8) A. N. Farley and J. S. Shah: *J. of Microscopy*, **158**, 3, 379 (1990).
- 9) M. Yamada, et al: *J. Electron Microsc.*, **49**, 3, 503 (2000).
- 10) Ushiki, T. et al: *J. Electron Microsc.* **47**, 351 (1998).