電子顕微鏡におけるコンタミネーションとその対策

根本　佳和,　山下　健一

1 はじめに

本稿では,特にバルク試料を対象とした走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope : SEM）の特徴とSEMにおける汚染（コンタミネーション）が像観察および分析に与える影響,さらにその対策について解説する.

2 SEMの特徴

　SEMは,試料表面に集束した電子線を照射し,物質との相互作用によって発生した二次電子や反射電子を検出することで,試料表面の凹凸情報や組成情報を観察する装置である.空間分解能はSEMの種類・観察条件に依存するが,一般にnmオーダーである.そのため,試料表面の微細な凹凸構造や組成分布を観察することが可能である.

電子線が試料に侵入すると,試料内部で電子線が結晶格子により散乱され拡散する.図1は電子線を試料に照射したときの試料内部での拡散を示している.二次電子は,入射電子（一次電子）の試料内での非弾性散乱によって,試料を構成する原子から励起された電子である.二次電子のエネルギーは数十eV以下であるため,試料中の飛程は短く(5～10 nm程度),試料表面で発生したもののみが真空中へ放出される.そのため,試料の最表面近傍の構造に敏感である.一方,反射電子は入射電子が試料に照射された際に,散乱の過程で後方散乱したものである.反射電子は二次電子に比べてエネルギーが高いため,その脱出深さは二次電子の場合に比べて2桁以上大きい.後方散乱の確率は,物質の平均原子番号に依存するため,反射電子を検出することで,試料表面の組成分布を得ることができる.

　さらに,SEMにエネルギー分散型X線分光器(Energy-Dispersive X-ray Spectrometer : EDS)や波長分散型X線分光器（Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer : WDS）を搭載することで,入射電子によって発生する特性X線を検出し,元素分析が可能となる.



Issues and Solutions of Specimen contamination in Electron Microscopy.

3 SEMにおけるコンタミネーション

SEMは試料表面を観察・分析するための装置であるが, コンタミネーションがその結果に影響を与える.

コンタミネーションには,主に試料や試料台に堆積した有機物（炭化水素化合物）,水分,ごみなどが挙げられる.さらに,試料の断面作製に用いる包埋樹脂や試料の固定に用いるカーボンテープなどの固定材にも揮発性の炭化水素化合物や水分が含まれる場合があり,これらもコンタミネーションの原因となる.

試料に電子線を照射すると,試料室内と試料上の炭化水素化合物が電子線照射により重合して試料表面に固着する1)～3).図2はこの様子の概略を示している.炭化水素化合物が重合して固着した結果,試料表面に重合膜が堆積し,元の表面状態とは異なる状態になる.材質によっては,水分の付着により試料表面が酸化するなど変質が起こることもある.その際は,試料表面の構造だけでなく,化学状態も変わる.実際の像観察への影響について紹介していく.

4 SEM像とコンタミネーション

二次電子はエネルギーの低い電子であり,表面付近からしか脱出できない.したがって,炭化水素化合物の重合膜が試料表面に堆積するとその影響が大きく現れる.二次電子像における重合膜の影響について図3に示す.図3の像は,平坦なステンレス板に,画像の中心の矩形領域に電子線を一定時間照射した後の二次電子像である.電子線を照射した矩形領域に重合膜が堆積することで,二次電子の信号強度が弱くなっている.重合膜が堆積した試料表面の二次電子放出率は,試料本来の清浄表面の二次電子放出率より小さいため,電子線照射領域の二次電子量が減衰したことを示している4).

4-1 入射電圧とコンタミネーション

入射電圧の設定は試料から得られる情報に大きく影響する.図4はコンタミネーションがある試料について,入射電圧を変えて観察した事例である.図4（a）は,高い入射電圧なので電子線の侵入拡散領域が深く広がるため,試料表面に堆積した重合膜の影響を受けにくくなっていることを示している.これは,試料深部からの反射電子が二次電子の発生に関与しており,試料深部の情報が二次電子像に反映されるためである.

一方,図4（b）は低い入射電圧であり,試料表面に堆積した重合膜の影響を受けて二次電子の信号強度が弱くなり,輝度が落ちたことを示している.低い入射電圧では電子線の侵入拡散領域が浅くなるため,試料表面に堆積した重合膜の影響が顕著に現れる.

4-2 電子線照射時間とコンタミネーション

長時間の電子線照射によって重合膜が堆積すると,信号強度以外にも影響が現れる.図5は観察直後の二次電子像と高倍率で電子線を10分間照射し,その後同視野を低倍率で撮影した二次電子像を比較した結果を示している.図5（a）に示す二次電子像の粒子と図5（b）に示す二次電子像の粒子を比較してみると,図5（b）の粒子の輪郭が二重になっていることが確認できる.これは長時間の電子線照射によって試料表面に重合膜が堆積し,その堆積物の形状が像に現れていることを示している.

図6はアルミ箔に電子線を照射した直後,並びに8分間の電子線照射後に炭素のKα線のスペクトル強度を比較した結果を示している.電子線を照射した直後の図6（a）と比較して,約8分経過後の図6（b）のスペクトル強度の方が増加していることを確認できる.これは,堆積物が炭素化合物で形成されていることを示している.本来試料に炭素が含まれていない試料においても,炭素が検出されるようになるため,長時間の測定を行う際には留意する必要がある.

5 コンタミネーションの低減方法

ここでは,コンタミネーションを低減するための注意事項や方法を紹介する.コンタミネーションを低減するには,試料や試料ホルダーをクリーンな環境で扱い,コンタミネーションをSEMの試料室に持ち込まないことが重要である.

5-1 試料室内のコンタミネーションの低減

コンタミネーションの原因となる,試料室内の揮発した炭化水素化合物や水分を低減する手法を紹介する.SEMにコールドトラップが搭載されている場合に限るが,SEMの試料室内で揮発した炭化水素化合物や水分をコールドトラップにて吸着させることにより,コンタミネーションを低減する手法である.この手法は観察しながら実施することができる.

5-2 試料表面のコンタミネーションの低減

試料表面に堆積した炭化水素化合物を低減する手法として,溶剤による拭き取り,超音波洗浄,ヒーターによる加熱,プラズマや紫外線を用いた化学的な洗浄がある.これらの方法について紹介する.

5-2-1 有機溶剤による洗浄

試料は最初からクリーンな状態ではないことがあり,潤滑油などの有機物が付着している場合がある.このようなコンタミネーションを低減するには,アルコールなどの有機溶剤による洗浄が有効である.アルコールを使用する際は不純物が管理された特級を使用することを推奨する.有機溶剤を使用した際は十分に乾燥を行い,有機溶剤が揮発したことを確認してからSEMの試料室に入れる.

5-2-2 加熱による除去

試料を加熱する方法もある.これは,加熱処理によって試料表面の炭化水素化合物が気化し,試料表面を清浄な状態にすることを目的とした方法である.

図7は,カーボンブロック上の金粒子の試料を,加熱せずに中央付近に一定時間電子線を照射した場合と,ホットプレートで加熱してから照射した場合の二次電子像の比較である.図7（a）は加熱を行っていない試料の場合で,重合膜が堆積し,照射部分の矩形領域で輝度が低下している.一方,図7（b）は加熱を行った試料で,同じ矩形領域において輝度の低下が抑制されている.

この結果は加熱処理によって試料表面の炭化水素化合物が気化し,試料表面が清浄な状態に近づいたことを示している.この方法は加熱により構造変化が生じない試料に対して適用するのが望ましい.

5-2-3 化学的な手法による洗浄

近年,広く利用されている手法として,プラズマ洗浄とUV/オゾン洗浄を紹介する.

図8はプラズマ洗浄の概略を示している.プラズマ洗浄では,プラズマによって生成された活性酸素種（O2ラジカル,単原子状酸素など）が炭化水素化合物と結合し,分解して排気される.

一方,図9はUV/オゾン洗浄の概略を示している.UV/オゾン洗浄では紫外線と紫外線により発生した活性酸素種により有機化合物が分解し,排気される.

図10はSUS304試料に30分間電子線を照射した試料に対して,UV/オゾン洗浄前後の,EDSによる炭素の Kα線のスペクトル強度を比較した結果を示している.UV/オゾン洗浄前の試料では炭素の Kα線スペクトル強度が高くなっていることから,試料表面に電子ビーム照射により炭素化合物が堆積したと考えられる.一方,UV/オゾン洗浄後の試料では炭素のKα線スペクトル強度が低下している.これは,UV/オゾン洗浄の実施によって堆積物を構成している炭素化合物が低減されていることを示している.

プラズマ洗浄,UV/オゾン洗浄のどちらもコンタミネーションの低減に有効な方法であるが,UV/オゾン洗浄を用いた方が試料の温度上昇を抑えることが可能である.図11はUV/オゾン洗浄とプラズマ洗浄を1時間行った際の温度上昇を比較した結果を示している.プラズマ洗浄の方がUV/オゾン洗浄よりも温度上昇が大きいことから,UV/オゾン洗浄は高温で変質するような試料に対しても有効である.プラズマ洗浄用の装置は,SEMの試料室に装着することも可能なので,試料室内に残留した炭化水素化合物の低減にも有効である.

5-3 重合膜の堆積を低減する観察方法

SEMの使用方法を工夫するだけでもコンタミネーションの影響を低減することができる.通常,SEMを使用する際,ステージを移動しながら倍率を調整し目的の箇所での測定を行う.倍率を低倍率から高倍率に変更する際に,フォーカスや輝度を調整する必要があるが,この調整を目的の箇所で行ってしまうと,目的の箇所に重合膜が堆積してしまう.それを回避するには,調整を目的の箇所とは異なる箇所で行い,目的箇所での入射電子の照射量を最小限にすることで,コンタミネーションの影響を小さくすることができる.

6. 固着した重合膜の除去

堆積し固着した重合膜により期待する観察・分析結果が得られなかった場合,固着した堆積物を除去して再度測定を行うことが可能である.固着した堆積物はエアージェット等で除去することができないので,イオンミリング,機械研磨,電解研磨で表面を薄く研磨することで除去することができる.

7．おわりに

取り扱う試料や設備にも依存するが,今回紹介した方法を使用することで,SEM観察や分析に影響を与えるコンタミネーション（特に炭化水素化合物）の影響を可能な限り低減することができる.本稿が日常のSEM観察の一助となれば幸いである．

参考文献

1) A.E.Ennos: *Brit. J. Appl. Phys.*, **4**, 101 (1953).

2) Hiller,J: *J. Appl. Phys.*, **19**, 226 (1948).

3) König, H: *Z. Phis.*, **129**, 483 (1951).

4) 吉村 長光: 真空, **46**, 640 (2003).