SEMにおける蒸着膜の検討*

永 谷 隆**・ 齊 藤 稔**

(昭和49年10月20日受理)

Structure Analysis of Evaporated Films in Scanning Electron Microscopy

Takashi NAGATANI and Minoru SAITO

(Naka Works, Hitachi Ltd., 882 Ichige, Katsuta Ibaraki)

(Received October 20, 1974)

This paper experimentally evaluates the structure of evaporated films commonly employed by SEM users to prevent charging, to reduce specimen damage, and to enhance secondary electron emission. Films of gold, gold-palladium, gold-platinum, platinum-palladium, and chromium were deposited with and without a coating of carbon. The structure of films was studied by high resolution transmission and scanning electron microscopy.

The size of the islands formed is a function of the amount of metal evaporated and the vacuum conditions. As the vacuum level was changed from 2×10^{-5} to 1×10^{-3} Torr, the shadowing effect decreased. Thus, for uniform surface coverage, lower vacuum may be preferable; however, this is at the expense of increased amounts of metal for evaporation. By using an air jet pointed at the specimen surface, the same effect of uniform surface coverage is obtained, but without requiring additional metal.

1. 序

走査形電子顕微鏡 (SEMと略す) の急速な普及につれて, 多くの応用分野でさまざまな二次電子像が撮られている。ここで試料作製上, 観察時に最も注意しなければならない一つに蒸着膜の問題がある¹⁾。

SEMで非導電性試料をそのまま観察すると, 試料表面の帯電現象 (チャージアップ) が起こり安定した像観察, 記録ができない。そのため試料表面は, Au などの金属で薄く蒸着する。この蒸着膜は, 単に帯電防止に役立つだけでなく, 二次電子放出を高めて像を明るくし, 電子線による試料損傷 (ダメージ) を防ぐ役目ももっている。

一方, 電界放射形走査電顕 (FESEM)²⁾ など50Å以上の高分解能像を得ようとするとき, 蒸着膜自身の粒状, 厚さの影響が無視できなくなってくる。一般に金属蒸着膜は, 数100Å以下の厚さでは一様な膜とはならず微細な粒子構造をとることが知られている。特に, SEMの

試料作製用として用いられているAuは, とりわけ島状の構造を作り易く, 高分解能観察を行うためにはあまり適切ではない。一方, SEMの蒸着膜は, この粒状, 厚さの問題の他に安定な像観察を行うためには, 試料の凹凸表面に均一に蒸着することが必要である。しかしながら, 実際にSEMで扱う試料は, 生物試料などのように複雑な表面構造をもつものが多い。そのような試料表面に蒸着を行なおうとする細部まで蒸着することは難しく, しばしばチャージアップなどの像障害を起こす。

蒸着膜の研究は, これまで核形成³⁾, 結晶成長⁴⁾, 結晶表面^{5,6)}の問題として詳細な研究が成されている⁷⁾。しかし, SEMの像観察を目的とした場合の蒸着膜については, 報告例が少なく未解決の問題も多く残されている。本報告では, SEMとして高分解能観察に適切な蒸着を得るために, 次の項目について検討した。

- 1) 試料の表面構造を忠実に現わすために, 薄く無構造に近い蒸着膜を得る条件。(蒸着材料の検討)
- 2) 試料の凹凸表面に均一に蒸着する条件。(蒸着粒子のまわり込み効果)

以下に, その実験結果を述べる。

* 昭和49年1月4日応用物理関係連合講演会において講演

** 日立製作所 那珂工場応用技術部 (茨城県勝田市市毛882)

Fig. 1 Comparison of TEM and SEM observation of gold particles evaporated onto the latex on carbon film.

2. 蒸着材料の検討

2.1 金の蒸着膜

SEMの試料作製として、一般にAuの蒸着膜が用いられるのは、

- 1) 融点が比較的低く(1063℃), 蒸発させやすい。
- 2) ヒータ(タングステン)との相互作用がない。
- 3) 金属単体として、二次電子放出がよい。
- 4) 蒸着膜として安定。

などの理由からである。

Fig. 1は、Au蒸着膜の粒状を知るために蒸着膜の厚さを変えて観察したものである。左は透過電顕像(TEM), 右は走査電顕像(SEM)である。試料は、カーボンの薄膜上にラテックス粒子(大: 0.5 μm径, 小: 0.2 μm径)をのせたものである。蒸着膜の厚さが増すにつれて、蒸着粒子の成長してゆく様子が観察される。例え

ば、蒸着膜の厚さが100 Åの場合、数10 Åの微細構造をもつ試料では、その構造を知ることは難しい。反面、蒸着膜を薄くしてゆくと粒状は細くなるが、チャージアップは起こし易くなる。

2.2 金以外の蒸着膜

Au-Pdなどの合金は、Auに比べてMobilityが小さく粒状が細かいことが知られている。**Fig. 2**は、カーボン膜上のラテックス粒子にAuの他、数種の蒸着材料(Au-Pd(6:4), Pt-Carbon, Pt-Pd(9:1)-Carbon, Cr)を蒸着したものである。Au, Au-Pd蒸着のものは、蒸着膜の厚さは両者とも100 Å, 蒸着速度は~2 Å/secである。Au-Pd蒸着は、Au蒸着に比較して粒状は細かく50~30 Å程度である。Au, Au-Ptとも融点が低く、蒸着は容易である。Pt, Pt-Pdは融点が高いため、カーボン電極にはさんで蒸着する方法をとった。そのためカーボンも同時に蒸着され、膜厚の制御は難しい。粒状は両者とも

Fig. 2 SEM microphotographs of different coatings on the Latex.

Fig. 3 SEM observation of the surfaces of aluminum oxide (a) without coating, (b) Au-Pd coating (approx. 100 Å).

Au-Pdよりもさらに細かな構造である。また Crは、粒状は細かいが融点が高く試料に熱ダメージを与えやすい。

これらの結果から、蒸着膜の粒状、蒸着のしやすさ、(蒸発温度、膜厚の制御等)、像質(二次電子の発生率効

Fig. 4 A different kind of Al_2O_3 (a) without coating, (b) Au-Pd coating (approx. 100 Å).

等を比較すると、一般的には Au-Pd 合金を 50 Å 程度の厚さで蒸着するのが最も良好で、このときの粒状は平均 30 Å である。Pt-C, Pt-Pd-C, Cr も、うまく蒸着すればそれ以下の粒状に抑えることができる。

Fig. 3, Fig. 4 は、Au-Pd を用いた場合の蒸着膜の効

果を示す。試料はアルマイトの表面で、左は蒸着せずにそのまま観察したもの、右は Au-Pd 蒸着を行ったものである。蒸着したものは蒸着しないものに比べ、二次電子の放出能がよく、試料の凹凸を明瞭に表現したコントラストの高い像として観察される。

3. 蒸着粒子のまわり込み効果

3.1 低真空蒸着法

SEMにおける蒸着膜は、試料の凹凸表面に均一に蒸着することが必要である。このことは、透過形電子顕微鏡のレプリカ膜などで試料の凹凸に影を付けるシャドーイング法と相対するものである。SEMで扱う試料の多くは、ブロック状で複雑な表面構造をもつものが多

い。このような試料の表面に蒸着を行うと、凹凸の影になった部分は蒸着されずに残り、チャージアップの原因となる。また、この不均一な蒸着ムラは二次電子の放出能が異なり、正しいコントラストを得ることができない。

従来、均一に蒸着する方法として、試料を機械的に回転、傾斜させながら蒸着する方法（ジンバル機構）が採用されている。しかし、この方法によっても傾斜角に限度があり、凹凸に富んだ試料では影の部分がどうしても残される。筆者らは、蒸着装置内の真空度を下げて蒸着することにより、凹凸表面の細部に蒸着粒子がまわり込む蒸着法を考案した。

Fig. 5 の左列は、蒸着装置内の真空度を変えて蒸着し

Fig. 5 Particle dispersion in low vacuum ambience (a) through (e), and (f) through (h) using the "air-jet" method. Vacuum data measured with the gauge shown in Fig. 6

たときの蒸着粒子のふるまいを示すものである。(透過電顕像) 試料は、カーボン膜上のラテックス粒子 ($0.2\ \mu\text{m}$ 径) で、斜めから金蒸着を行ったものである。真空度 2×10^{-5} Torr のものは、ラテックス球によるシャドーのエッジが鋭い。しかし、序々に真空度を下げてゆくと、シャドーのエッジは明瞭さを失ってゆく。この効果は、蒸発した Au 粒子が付近の残留ガスと衝突し方向が曲げられ、影になった部分へまわり込んでゆくためである。

このように真空度を下げて蒸着する方法(低真空蒸着法)は、顕著なまわり込み効果が得られる。しかしながら、この方法は一方で装置全体の真空度が下がるために、

- 1) 蒸着源の劣化が早い。
- 2) 通常の蒸着に比較して数倍の蒸着材料が必要
(大部分の蒸着粒子は、試料に到達するまでに散乱

Fig. 6 Schematic diagram of the low vacuum evaporation phenomenon aided by the air-jet method to promote the total adhesion effect.

Fig. 7 SEM observation of gold coated latex prepared under the following different conditions: (a) oblique evaporation at 2×10^{-4} Torr, (b) oblique evaporation at 1×10^{-3} Torr and (c) oblique evaporation at 1×10^{-4} Torr with the "air-jet" method (which corresponds to Fig. 5h of TEM microphotograph) (b) and (c) show nearly the same total adhesion effect, however, note that vacuum indicated during is different.

が大きく無駄に消費されてしまう.)

などの欠点ももっている。

3.2 Air Jet 法

上述した欠点を解決するために、Fig. 6 に示す装置を考案した。この装置は、通常の蒸着装置に空気導入用のパイプ (0.1 mm ϕ) を設置したものである。パイプの先端は、試料から 5~10 mm 程度の位置に置かれ、先端から空気を噴出する。蒸着は、試料に空気を吹き付けながら行う。

Fig. 5 の右列は、Air Jet 法による観察例である。真空度が下がるに従い、低真空蒸着法と同様のまわり込み効果が得られる。この方法によると、上記した蒸着源の劣化および蒸着材料の消費が少なく、通常の高真空の場合と同様に蒸着が行える。

Fig. 7 は、Fig. 5 と同一試料を二次電子像 (SEM) で観察したものである。写真で明らかなように蒸着法によって蒸着粒子の付着状態が異なる。通常の高真空蒸着 (2×10^{-8} Torr) では、蒸着粒子のまわり込みがなく、ラテックスの形状に対応した鋭い影を作る。ラテックスの形状に対応した鋭い影を作る。ラテックス表面は、蒸着された部分とされない部分が明瞭で強いコントラスト差となって観察される。一方低真空蒸着法 (1×10^{-8} Torr) Air Jet 法 (5×10^{-4} Torr) では、ラテックス表面は均一に蒸着され自然なコントラストで観察される。

4. 結 び

SEM の試料作製技術の研究は、歴史が浅く未解決の問題が多く残されている。この試料作製技術の一つである蒸着技術についても単に試料のチャージアップ現象が起るか否かで蒸着の良否が判断されていた。最近、真空蒸着と同様に SEM 用被膜法としてスパッタリングを利用した薄膜作製手段が注目されている⁹⁾。この方法は、0.1~数 10 Torr の不活性ガスイオンで衝撃し、たたき出された物質を試料表面に付着させて被覆する方法である。蒸着は、物質の蒸発あるいは昇華によっているのに対し、スパッタリングはイオン衝撃による物質のたたき出しに基づいている。この方法についての走査電顕への応用は、まだ始まったばかりであり著者らの実験も十分

でないため、今回詳述することは避けたい。

また、金属被膜法とは別にチャージアップを避ける方法として、低加速電圧法 (低いエネルギーの電子線を用いて入射電子流と二次電子放出をバランスさせてチャージアップを防ぐ方法)、導電染色法 (重金属で試料を染色する方法)⁹⁾、電子透過法 (高いエネルギーの電子線を用いて、電子線の透過力によって試料の帯電を防ぐ方法)¹⁰⁾ などのいくつかの方法が試みられている。これらの方法も SEM の試料作製技術として、金属被膜と同様に今後検討すべき有効な方法と考えられる。

以上、本報告では SEM の高分解能観察に適用できる蒸着技術として、蒸着材料の検討、まわり込み効果について述べた。今後、SEM の高分解能化に伴い、試料表面の微細構造をより忠実に表現できる新しい蒸着技術の開発が必要とされる。

(文 献)

- 1) T. Nagatani, M. Saito: *IITRI SEM Symposium* (Chicago, 1974) p. 51.
永谷、斉藤: 日本電子顕微鏡学会学術講演会予稿集 (1973) p. 172, (1974) p. 189.
永谷、斉藤: 応用物理学会関係連合講演会予稿集, (1973) p. 258. (1974) 125
- 2) T. Komoda, and S. Saito: *IITRI SEM Symposium*, (Chicago, (1972) 130.
- 3) H. Poppa: *J. app. Phys.*, **38** (1967) 672.
- 4) R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull: *Growth and Perfection of Crystals*, John Wiley (New York, 1958).
- 5) G. A. Barset, J. W. Menter and D. W. Pashly: *Structure and Properties of Thin Films*, John Wiley (New York, 1957) 17.
- 6) R. S. Sennett and G. D. Scott: *J. appl. Phys.*, **34**, (1963) 3012.
- 7) 菅田、神田: 薄膜工学ハンドブック, オーム社 (1964)
- 8) P. Echin: *IITRI, SEM Symposium* (Chicago, 1974) 1019.
- 9) 村上、渡部: 日本電子顕微鏡学会学術講演会予稿集 (1974) 190.
- 10) 永谷、斉藤、天児、武谷: 日本電子顕微鏡学会学術講演会予稿集 (1974) 191.