

スパッタ法による SEM 観察のための導電性処理の目安

○杉山 博則

金沢大学 理工研究域 技術部

概要

絶縁試料を電子顕微鏡で観察する際には、一般に導電性処理が施される。金属を試料表面にコーティングする方法もそのうちの一つであり、主な方法としてスパッタ法が挙げられる。管理する装置ではターゲットとして Au を用いているが、Au のコーティングプロセスが不明瞭なため、適切な処理時間が不明であった。そこで、最適な処理時間を検討することを目的として Au コーティング膜の評価実験を行った。その際、時間以外の条件を一定とし、処理時間をパラメータとして様々な試料を作製し、走査電子顕微鏡で観察した。その結果、おおよその最適時間を決定することができた。また、Au 膜の形成過程について考察を行ったので報告する。

1 緒言

当技術室では、金沢大学自然システム学類物質循環工学コース及びバイオ工学コース(旧工学部物質化学工学科化学工学コース)で保有する電界放出形走査電子顕微鏡(日立 S-4500) (図.1)の管理等を任されている。日立 S-4500 は、冷陰極電子銃が搭載されており、電界放出現象を利用することで電子線を発生させている。そのため、一般の電子顕微鏡(タングステンフィラメント電子銃搭載型の電子顕微鏡、熱電子放出による電子線発生)に比べ高倍率・高分解能な画像を取得できる装置である。また、当技術室では電子顕微鏡の他にも日立イオンスパッタ装置(日立 E-1030) (図.2)を管理している。本装置は、ターゲットと電極の間に高電圧を印加することでプラズマを発生させ、スパッタ現象により試料にターゲットの金属をコーティングする装置である。絶縁試料を電子顕微鏡で観察する際に、この装置を用いてコーティング処理を行っている。しかし、金属コーティング膜の形成形態等や帯電防止能等この装置についての知見が少ないため、導電性処理を施す際に必要な情報が少ないのが現状である。

そこで、金属のコーティングにより得られる効果および画像への影響を明確にすることを目的としスパッタ処理の最適時間、Au 薄膜の形成状態、帯電防止能および形成膜の観察画像に対する影響を検討した。



図 1. 電界放出形走査電子顕微鏡 日立 S-4500



図 2. イオンスパッタ装置 日立 E-1030

2 スパッタ法および使用装置について

帯電を防止する対策の一つに導電性の優れた金属の薄い膜を試料上にコーティングする方法の一つとしてスパッタ法がある。

スパッタ法の原理は、スパッタリング(sputtering)現象の利用である。この現象は、固体の表面に高エネルギーの粒子(多くは電場で加速された正イオン)を衝突させることによって、その固体表面の原子・分子が、それらの高エネルギー粒子と運動量を交換して表面から外へはじき出されるというものである。スパッタ法は、膜の原料となる粒子の持つエネルギーが大きいため、試料への付着力が大きく強固な膜の形成が可能であったり、合金系や化合物等の原料の組成比を変化させずに成膜可能であったり、真空蒸着では困難な高融点かつ低蒸気圧の元素や化合物に適用できるといった特徴がある。

スパッタリング現象は、1842年、Groveによって発見されたといわれている。スパッタリング現象の薄膜作成への利用(スパッタリング法)は1870年代からすでに行われていたが、実用化され、工業技術で広く使われるようになったのは1930年以降であるとされている。

本実験で用いる日立 E-1030 イオンスパッタ装置は、ダイオード放電の一種であるマグネトロン電極構成を採用している。図.3 に装置図を示した。ターゲット(マイナス電極)にマグネットを組込、ターゲットの表面に電界と直交する形で磁界を作る。このため、電子はターゲット近くで螺旋運動をしながら、雰囲気ガスとの衝突を繰り返すのでターゲットをスパッタするプラスイオンの密度を上昇させることとなる。

この働きにより、放電中の試料室内圧力と放電電圧を低く抑えることが可能であり、反射イオンなどの高速粒子の入射による試料損傷が軽減されるとともに粒状性も高真空、低放電電圧の相乗効果でより一層高まることになる。

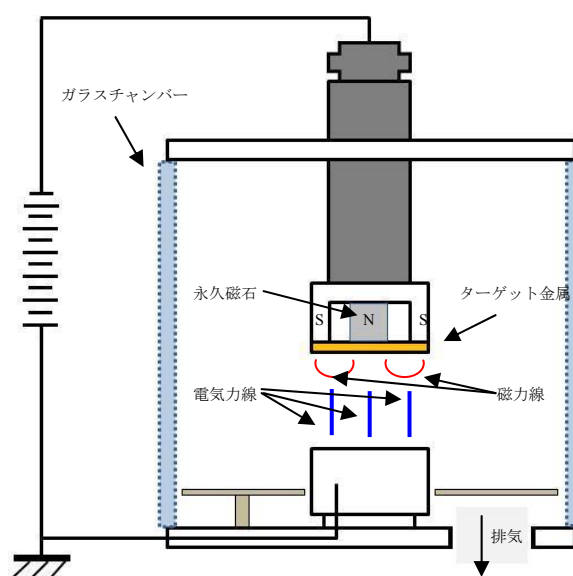


図 3. E-1030 イオンスパッタ装置図

3 実験方法

3.1 試料の作製

スパッタリングの効果を検討するための試料を作製した。JSR 株式会社製 STADDEX 粒径 $0.10 \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子を用いた。ポリスチレン粒子懸濁液を 10 倍程度に水で薄めた希釈ポリスチレン懸濁液を作製し試料液とした。板厚 $1.0 \text{ mm} \times$ 縦 $10 \text{ mm} \times$ 横 10 mm の銅板を試料基板として用いた。試料基板上に試料液を 1-2 滴滴下したのち、過剰分を取除いた。その後、銅板をドライヤーにて穏やかに加熱して乾燥させた。乾燥後、日立 E-1030 イオンスパッタリング装置を用いて、Au コーティングを行った。スパッタリングは、チャンバー内雰囲気空気を空気(主に窒素および酸素を成分とする混合気体)として行った。その際、チャンバー内真空度 6.0 Pa 、放電電流値 15 mA 、ターゲットと試料との間隔を 30 mm 程度としスパッタ時間を 5、10、20、30、45 および 60 秒とした。また、比較のためスパッタ未処理の試料も作製した。

3.2 試料の観察

作製した試料を日立 S-4500 にて観察を行った。その際、加速電圧を 15 kV 、ワーキングディスタンスを 15 mm 、

コンデンサーレンズを 8 とした。また、観察倍率を 2 万 5000 倍程度から 50 万倍の範囲で調整した。また、チップノイズにより試料観察が困難になる際には、適宜フラッシングを行った。

4 実験結果

4.1 スパッタ処理により形成された Au 薄膜の膜厚の算出値

図 4 に Au のスパッタリング特性(放電電流およびターゲットー試料表面間距離を一定として、チャンバー内真空度を変化させたときのコーティングレート)を示した。これより、適当な関数を用いてフィッティングを行い式 1 を得た。

$$R_{Au} = a \times \exp\left(-\frac{P}{b}\right) + c \quad \dots \dots \text{式 1}$$

R_{Au} は Au のコーティングレート(nm/min)、 P はガラスチャンパー内真空度(Pa)である。また、 a, b, c はフィッティングによって生じた定数であり、その値は $a=-52.0994, b=-67.1532, c=68.0547$ である。

式 1 より、本実験で適用したスパッタ条件下でのコーティングレートを算出した。その結果、 R_{Au} は、11.1nm/min と算出された。この数値を用いてそれぞれの試料の Au 膜厚を算出した。表 1 に各試料の Au の膜厚を示した。

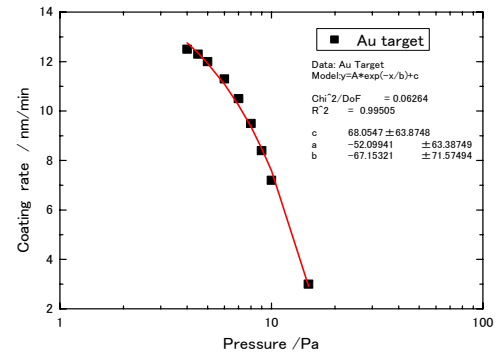


図 4. 金のスパッタリング特性

表 1. 各試料の Au 膜厚(計算値)

試料 No	スパッタ処理時間 / sec	膜厚 / nm
1	5	0.93
2	10	1.85
3	20	3.70
4	30	5.55
5	45	8.33
6	60	11.10

4.2 試料観察結果

図 5 はスパッタ未処理試料の二次電子像(30 万倍像)である。球体のポリスチレン微粒子が凝集している様子が分かる。低倍率の画像では異常なコントラストが認められ、試料が帯電現象を起こしていることが確認された。また、高倍率では異常なコントラストは軽減する傾向が認められたが、ノイズが強く現れ、明瞭な試料画像を得られない状態であった。

図 6 はスパッタ処理 5 秒間の試料画像であり、図 7 は 10 秒間処理を行った試料の二次電子像(30 万倍像)である。ポリスチレン粒子表面上に数ナノ程度の微粒子が確認された。コントラストの違いからこの微粒子は、スパッタされた Au 粒子であると考えられる。Au 粒子サイズは、スパッタ時間 5 秒間の

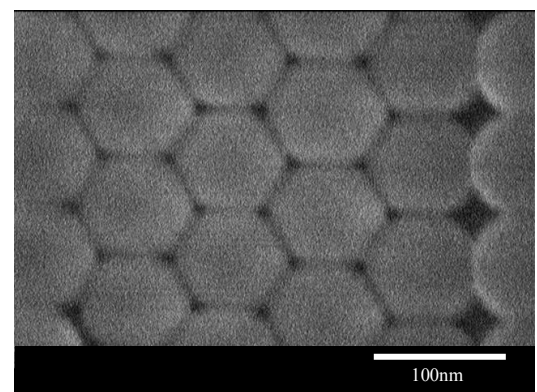


図 5. スパッタ未処理試料画像 30 万倍

試料では、3-10nmほどの大きさであり、10秒間の試料では、5-20nmほどであった。また、Au粒子はポリスチレン粒子1個当たり10-20個程度付着していた。なお、Auがポリスチレン微粒子を完全に被覆していない為、低倍率での観察時には、帯電現象に伴う像の歪みや異常なコントラストが認められたものの、未処理の試料に比べノイズや異常なコントラスト等の低減傾向が確認された。

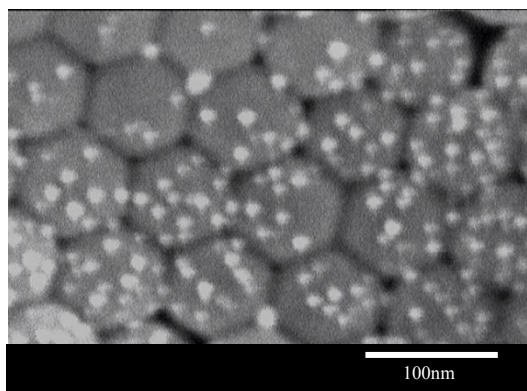


図 6. スパッタ処理 5 秒の試料 30 万倍

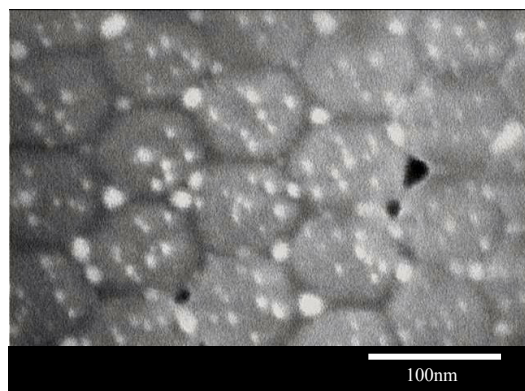


図 7. スパッタ処理 10 秒の試料 30 万倍

図 8 および図 9 は 20 秒間スパッタ処理を行った試料および 30 秒間処理を行った試料の二次電子像(50 万倍画像)である。5 秒間処理及び 10 秒間処理の試料とは異なり、ポリスチレン粒子表面上に Au の薄膜が形成されているのが確認された。しかしながら、Au の薄膜表面には微小な凹凸が確認できることから Au 薄膜形成が起こる際に、多く付着した部分とそうでない部分がポリスチレン粒子表面上に形成されたものと考えられる。また、20 秒間処理より短時間の試料に比べ高倍率では、ノイズや異常なコントラストなど帯電現象の低減傾向が認められた。しかし、処理時間 20 秒及び 30 秒の試料ともに凹凸が大きい部分では、帯電現象の影響が顕著に確認された。

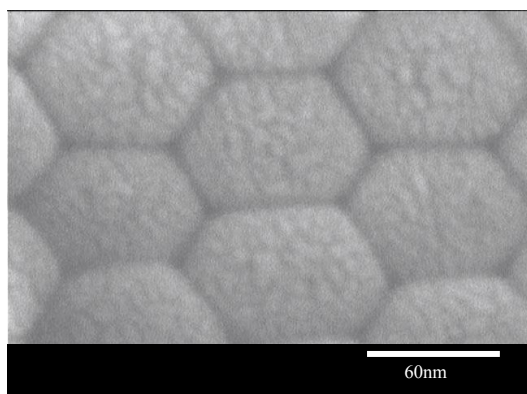


図 8. スパッタ処理 20 秒の試料 50 万倍

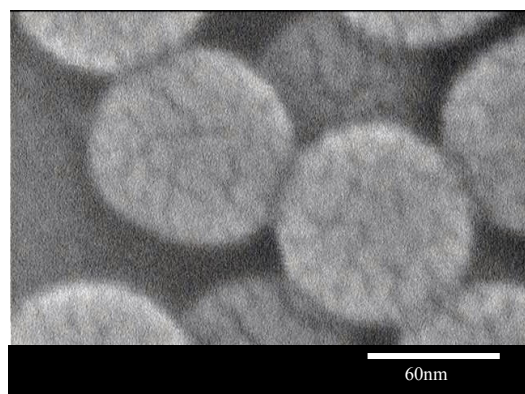


図 9. スパッタ処理 30 秒の試料 50 万倍

図 10 は 45 秒間スパッタ処理を行った試料の二次電子像(50 万倍画像)であり、図 11 は 60 秒間スパッタ処理を行った試料の二次電子像(30 万倍画像)である。20 秒および 30 秒処理の試料より厚い Au 薄膜が形成されている様子が確認された。また、Au 膜が厚く形成されたため、粒子の形状はいずれの試料においても球ではなく歪な形状であるのが確認された。また、Au 薄膜の一部では、Au 膜が剥離しそうな様子が確認された。高倍率・高分解能を要求する試料極表面や極小微粒子の観察において、このような状態では、形成した Au 膜が観察本来の目的を妨害する可能性がある。一方、Au 膜の厚さが画像として無視できるぐらいの低倍率画像では、帯電現象の影響が無い良好な画像が得られた。

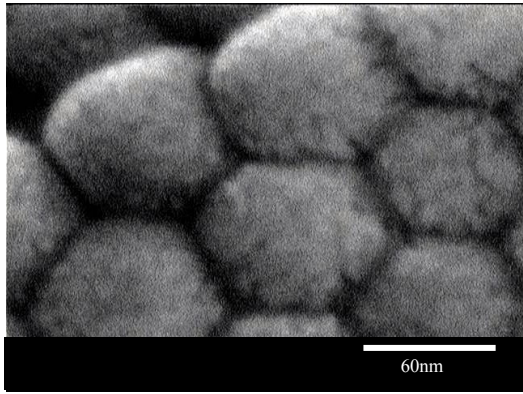


図 10. スパッタ処理 45 秒の試料 50 万倍

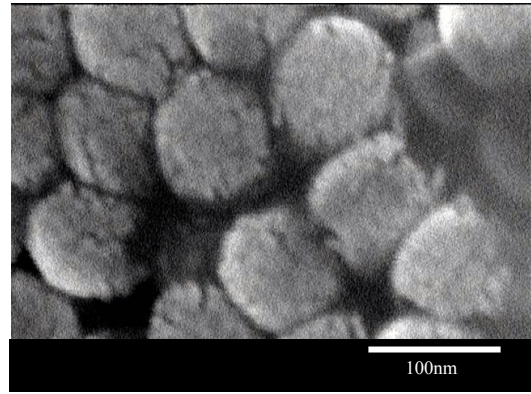


図 11. スパッタ処理 60 秒の試料 50 万倍

5 考察

5.1 Au 薄膜の効果・画像に対する影響

Au を絶縁試料にコーティング処理することにより、ノイズの低下等が認められ試料の観察画像が良好になる傾向が得られた。これは、高い電気伝導性を有する Au が試料表面を覆うことで、電気伝導性が試料に付加されたため、帯電現象の緩和・抑制効果が現れたものと考えられる。また、電子数が多い Au を試料表面にコーティングすることにより、表面から放出される二次電子量の増加が起こり画像のノイズが低減されたことで安定した画像を得られるようになったと考えられる。非伝導性試料の表面観察の際に、Au などの金属元素を試料表面にコーティング処理を行うことは、安定した画像を得るための有効な手段であると考えられる。

5.2 Au 薄膜の形成過程

図 12-15 に本実験で得られた結果をもとにした Au 膜形成過程の模式図を示した。図 12 はスパッタ未処理の状態、図 13 はスパッタ処理 5～10 秒の状態、図 14 はスパッタ処理 20～30 秒の状態、図 15 はスパッタ処理 30 秒以上の状態である。

スパッタリング現象によりターゲットから弾き出された Au 微粒子は、原子状態で試料に付着・堆積するものと考えられる。しかし、5 秒

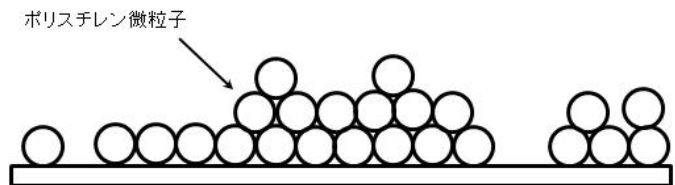


図 12. スパッタ未処理時の試料の状態

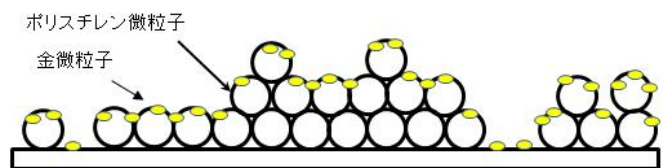


図 13. 5～10 秒間スパッタ処理した試料の状態

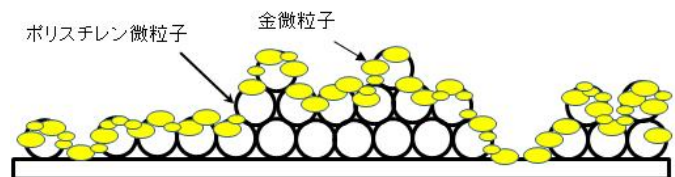


図 14. 20～30 秒間程度スパッタ処理した試料の状態

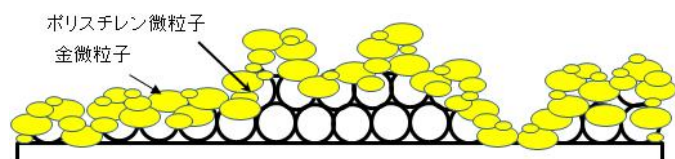


図 15. 30 秒以上スパッタ処理した試料の状態

間スパッタ処理を行った試料の画像から、実際に付着が確認された Au の形状は大きさ約 10nm 以下の微粒子状態であった。スパッタ現象によりターゲット電極から弾き出された Au 原子は試料に対して一様に衝突していると考えられる。しかし、その際に試料表面の状態により、衝突後に試料表面に付着する場合と弾かれて付着しない場合が存在すると考えられる。このため、試料表面上に Au 微粒子のクラスターの形成が起こったと考えられる。(図 13)

10 秒間スパッタ処理を行った試料には、形成された Au 微粒子クラスターの成長が認められ、表面上には 5 秒間処理試料よりも大きな Au 微粒子の付着が確認できた。また、新たに形成されたと推測されるサイズ数 nm 程度の Au 微粒子も確認されている。これより、スパッタ現象により弾き出された Au 原子が Au 微粒子に付着した場合には、クラスターの成長が起こり、試料表面に付着した場合には新たなクラスターの形成が起こると考えられる。すなわち、Au クラスターの成長と新たな Au クラスターの形成が同時に進行しているものと考えられる。

処理時間 10 秒以降は、それまでに形成された Au クラスターの成長が起こるものと考えられる。クラスターの成長は隣接するクラスターと接するまで起こりその結果、Au の薄膜が試料表面上に形成されるものと考えられる。しかし、Au 微粒子クラスターの形成・成長によって薄膜が形成されるため、Au の堆積量の多少により斑が形成され、ミクロな視点で均一と言い難い薄膜が形成されると考えられる。

20 秒間のスパッタ処理後の試料表面写真より、試料表面上には Au 薄膜が形成されていたが、Au 薄膜の表面にはクラスター形成・成長過程の痕跡と考えられる微小な凹凸が確認されており、Au クラスター形成・成長による薄膜形成機構を良く支持していると言える。(図 14)

処理時間が 30 秒間より長くなると、それまでに形成されている Au 薄膜上への堆積が起こるため、処理時間が長くなるにつれて、薄膜が厚くなっていくものと考えられる。45 秒間および 60 秒間のスパッタ処理を行った試料画像からは、観察対象が厚い Au 膜に覆われたため、球体であるはずのポリスチレン粒子が歪な形状となっているのが確認された。Au 膜形成初期における、Au 微粒子の付着斑が付着・堆積量の増大とともに観察画像に対して悪影響を及ぼしているものと考えられる。(図 15)

スパッタターゲットに対向する試料表面のみに Au 膜が形成されるため、処理時間が長くなればなるほど不均一な膜が形成されると考えられる。均一な Au 薄膜を試料表面に形成するためには Au 粒子の付着斑を軽減させる技術的工夫が必要であると考えられる。また、以上のような薄膜形成過程を経ていると考えられるため、膜厚の評価について Au のスパッタ特性からの計算のみでは、十分に評価できていないと考えられる。形成した Au 膜の厚さを測定・評価できる工夫が必要であると考えられる。

5.3 Au 微粒子の付着斑が発生する要因

スパッタ処理の初期段階で Au 微粒子の付着斑が発生していることが確認された。このことから、Au 原子をターゲットから弾き出す段階及びスパッタされた Au 原子が試料に衝突する段階に Au 微粒子の付着斑を起こす主要な要因があるものと考えられる。

ターゲットより Au 原子を弾き出す過程では、スパッタリング装置内で発生するプラズマの状態を考慮する必要がある。本実験で適用したスパッタリング条件では、チャンバー内雰囲気を空気としていた。空気は、窒素、酸素及びアルゴン等を主成分とする混合気体であるので、チャンバー内ではこれら気体分子に由来するプラズマが生成されると考えられる。よって、本実験のスパッタリング条件では発生するプラズマの化学種に不均一性が存在するものと考えられる。このため、スパッタリングにより弾き出された Au 原子がもつエネルギーにバラつきが生じ、試料上に付着斑が生じたものと考えられる。

一方、Au 原子が試料に衝突する過程では、Au 原子と試料表面との相互作用が Au 微粒子の付着斑に対して影響を与えているものと考えられる。Au 原子と試料表面との相互作用は、試料を構成する物質により異なる

ことが予想される。また、試料表面の凹凸状態や結晶性の物質であれば、露出している結晶面等で相互作用の度合いが異なると考えられる。同じ試料でも、場所によって相互作用が異なるため、Au 原子が付着しやすい場所とそうでない場所が存在し、それが付着斑形成の要因になっているものと考えられる。

以上、2 つの過程で考えられる様々な要因が複合的に重なったため、スパッタリング処理初期の段階から Au 微粒子の付着斑が試料表面上に形成されたものと考えられる。

6 まとめ

マグネトロンスパッタリング装置を用いて、スパッタ処理時間の異なる試料を作製し、電界放出形走査電子顕微鏡を用いて観察を行った。その結果以下のような知見を得た。

- 直径 100 μm のポリスチレン粒子の表面を Au が被覆するのに必要なスパッタ処理の最適時間は 20 ～30 秒ほどであった。
- スパッタ処理時間が長くなるにつれ、帯電現象の緩和・抑制効果および画像ノイズの低減効果が認められた。
- Au 薄膜は、スパッタされた Au 微粒子の試料表面への付着、成長することで形成されることが示唆された。
- Au 微粒子の付着斑はスパッタ処理初期の段階から形成されており、処理時間を長くするとコーティング膜厚および付着斑が大きくなり良好な観察画像を得ることが不可能となる。
- 良好な観察画像を得るために、均一な Au 薄膜を試料上に形成するための技術的な工夫が必要であると考えられる。また、形成した Au 薄膜の膜厚評価方法を検討する必要がある。

参考文献

- [1] 株式会社 日立ハイテクノロジーズ中部支店 半導体製造装置部編：SEM セミナー2009 予稿集 (2009)
- [2] 株式会社 日立ハイテクノロジーズ先端製品営業本部 営業技術部：SEM と友だちになろう! (2008)
- [3] 奥 健夫：これならわかる電子顕微鏡 - マテリアルサイエンスへの応用 - ,(株)化学同人(2004)
- [4] 日本電子株式会社：SEM を使うための基礎知識(2007)
- [5] 株式会社 日立製作所：S-4500 形 電界放出形走査電子顕微鏡 取扱説明書 (1992)
- [6] 株式会社 日立製作所：E-1030 形 日立イオンスパッタ 取扱説明書 (1998)