

## 実用電子分光講座

### 電子ビーム照射に伴う絶縁物試料の帯電現象の時間的変化

小寺正敏

大阪工業大学 工学部

〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1

(1999年2月12日受理)

電子ビーム照射に伴う絶縁物の帯電現象の機構を明らかにするモデルを提案している。電子の試料内での蓄積は電子軌道のモンテカルロシミュレーションを用いて計算している。試料内に誘起される導電率は蓄積されたエネルギーに従って評価している。ポアソン方程式と連続の式を試料内で計算し、蓄積された電子の移動をシミュレーションしている。この計算で得られる時間的に変化する試料の帯電電位の様子は実験的に得られているものによく一致している。

#### Simulation of Time-dependent Charging of Insulators under Electron Beam Irradiation

Masatoshi Kotera:

Osaka Institute of Technology

5-16-1, Omiya, Asahi-ku, Osaka, 535-8585, JAPAN

e-mail: kotera@elc.oit.ac.jp

(Received February 12, 1999)

We propose a simulation model to clarify the charging mechanism of insulators under the electron beam irradiation. The electron deposition of the beam is calculated using a Monte Carlo simulation of electron trajectories in the specimen. The electron beam induced conductivity in the specimen is evaluated based on the energy deposited. Using the Poisson equation and the continuity equation in the specimen, the movement of the deposited electrons is simulated. The voltage building-up as a function of time in the specimen obtained agrees well with the experimental findings.

#### 1. はじめに

帯電現象は電子ビームを用いた分析技術や加工技術において大きな障害となっている。現在までこの帯電現象を避ける方策などについては、例えば、表面に導電膜を蒸着したり、低加速電圧を用いるなど多種にわたる方法が提案され使用されてきているが、帯電現象そのものの機構の解析や理解はあまり進展していない。我々は、絶縁物試料に電子ビームが入射した場合に、時間的に変化する試料内外での帯電現象を定量的に説明することを目的としてシミュレーションモデルを開発している。本稿は特に試料表面の電位変化について得られた結果を紹介する。こ

こで絶縁物試料として扱うものは電子線レジストとしてよく知られているPMMAである。

#### 2. シミュレーションモデル

絶縁物試料に電子ビームを照射した際に、試料内で起こる現象として今回モデル化した事柄を以下に説明する。[1,2]

##### 2.1. 試料内の帯電を考慮した電子散乱のシミュレーション

入射電子およびその衝突電離によって作り出された電子の試料内での振る舞いはモンテカルロシミュレーションによって表現している。

電子の弾性散乱には Mott の断面積を、内殻電子および価電子の電離には Gryzinski の断面積を[3]、光学フォノンの励起には Froelich の断面積[4]を用いている。内殻電離によって励起される Auger 電子発生についても考慮している。電離によって発生した電子は更なる衝突電離を起こすので、試料内を動く電子はカスケード的に増殖する。この電子散乱のモンテカルロシミュレーションの精度を確認するために、試料が帯電しないようにパルス状の電子ビーム照射を行うことによって求められた PMMA の反射電子収率、二次電子収率の実験値[5]を今回のモデルによる計算値と比較した。両者は図 1 に示すように広い電子ビームエネルギー範囲にわたって非常によく一致する。

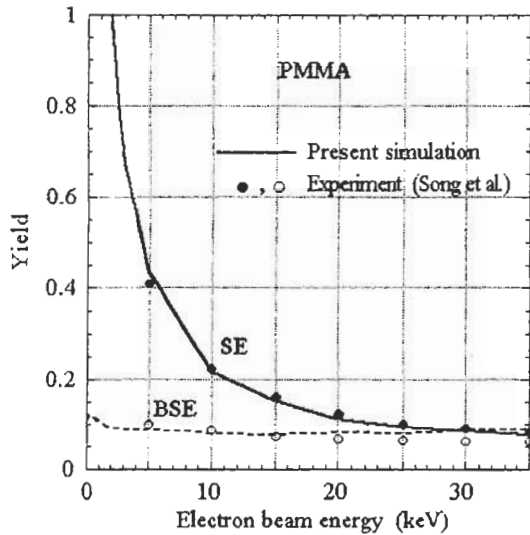


図 1 反射電子収率、二次電子収率の計算値と実験値との比較

電子ビームによる試料内での電荷蓄積量やエネルギー蓄積量の空間的分布を知るために、試料内部は軸対称二次元に分割している。電離やオージェ過程が起こる度にその場所での電荷量の増減を考慮しており、その概念図を図 2 に示す。試料内で電離が起こるとその場所の電子電荷の蓄積は -1 とし、電子がそこで静止したとすると電荷蓄積を +1 とする。ここでは電子のエネルギーが試料の表面ポテンシャル以下になると実効的に電子はそこに静止したと仮定している。オージェ過程が起こるとするとその場所ではさらに電荷蓄積を -1 とする。電子ビーム

照射点直下では電離現象が必ず起こるために正電荷蓄積が大きく起こり、また、表面では真空側への電子流出だけが起こるのでやはり正電荷蓄積が大きくなる。

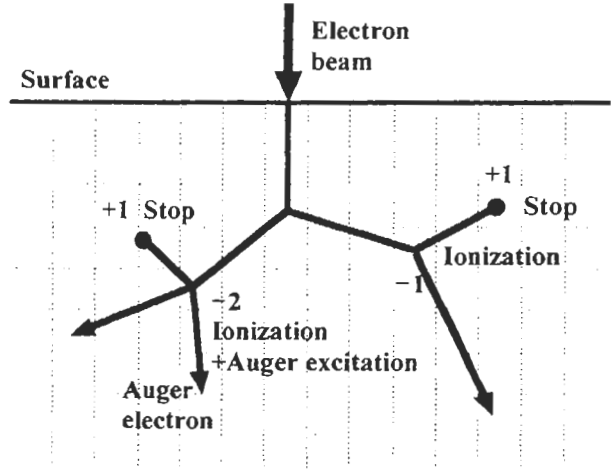


図 2 試料内の電荷蓄積モデル

以上のようにして求めた試料内の蓄積電荷と試料の周りの境界条件を考慮して、ポワソンの方程式を差分近似し数値的に試料内外の電位分布を求める。軸対称系で蓄積電荷を求めたので軸対称系における差分式を用いる。本計算では試料の周りの境界条件としては図 3 に示すように、試料表面が接地されておらず、表面上空 10mm に接地電位がある場合について検討した。この 10mm の根拠としては、走査電子顕微鏡試料室内の試料台と対物レンズの磁極片との距離を仮想したものである。また、試料は半径方向には 10mm、厚み方向には 1mm で接地されているとした。試料表面については、電子ビームを照射される前には接地電位にあるが、ビーム照射に伴い電荷の流入や流出が起こった試料表面が接地電位ではなくなると仮定した。帯電によって接地電位でなくなった試料表面への電子ビーム入射では、入射点での電位を考慮して実効的入射電子エネルギーを使用する。

試料内外の電位分布が決まると、その中を進む電子軌道の偏向を考慮することができる。試料内では電子散乱のシミュレーションにおいて衝突の自由行程の距離を、帯電していないときには直線で表していたものを、この電界による偏向を考慮して運動方程式を解き、正確に湾曲

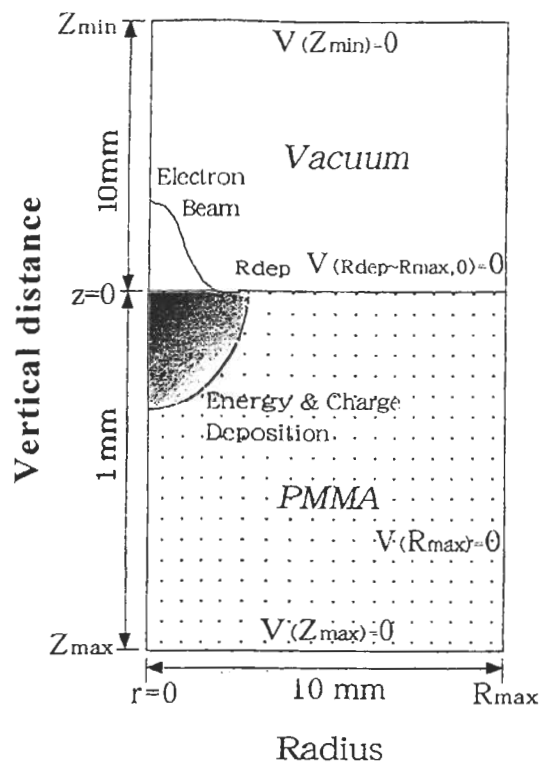


図3 仮定した試料周辺の境界条件

した軌道で表している。[6]一方、表面から上空に放出された電子についても、そこでの電位分布に基づいて運動方程式を解いて電子軌道を追跡する。試料表面の電子ビーム照射点付近が負に帯電していると、その上空を飛ぶ電子はその周りの接地電位にある表面に向かって加速を受け、再び試料表面に再入射することがある。また、照射点付近が正に帯電する場合でも、それより半径の大きな周辺から表面上に放出された電子は加速され、照射点付近の表面に再入射することが考えられる。この現象は、IC表面がパッシベーション膜で覆われている場合の電子ビームテストングで問題となる、電位コントラストの消失問題の説明に使われるコアモデル[7]のメカニズムの基礎であるが、本計算モデルではこの過程をそのままシミュレーションしている。

## 2.2. 試料内導電率分布による蓄積電子の移動

前節で説明した電子散乱のシミュレーションにおいては表面ポテンシャル以下のエネルギー

となって試料内で静止するとされた電子のその後の移動は考えられていない。しかし、実際には、このようなエネルギーの低くなった電子もいつまでもその場所にとどまるわけではなく、蓄積された過剰な電子は試料内を拡散するものと思われる。導電を担うようなエネルギーの低い電子の移動は前節で説明したシミュレーションモデルでは表現できないので、以下に説明するようなモデルによって表現することにした。

熱平衡状態を仮定するとアインシュタインの関係式により、過剰電子の拡散現象は電荷自身が作る電界による移動に置き換えられる。本研究では、電子ビームの試料内でのエネルギー蓄積と導電率の関係を与えた田中等の方法 [8]を採用し、試料内での誘起導電現象を計算した。電子ビームの照射によって PMMA 中に蓄積されたエネルギーが導電を誘起するとし、PMMA の導電率は次式のように固有の導電率に電子ビームによって誘起された導電率を加えたものとしている。

$$\sigma(r, z, t) = \sigma_0 + k \cdot D(r, z, t)^\Delta$$

PMMA に対しては  $\sigma_0 = 10^{-13} (1/\Omega \cdot cm)$  を用いる。ここで、 $D$  は電子散乱のモンテカルロシミュレーションによって求められた試料内の単位体積あたりの蓄積エネルギーで、これに  $k$  および  $\Delta$  を用いて誘起導電率を決めている。田中等は実験との比較により PMMA の  $\Delta$  を 0.89、 $k$  を  $7.7 \times 10^{-18} s^\Delta / (\Omega \cdot cm \cdot rad^\Delta)$  と決定した。[8]ここでの計算ではこれらの値を使用する。

以上に述べたこのモデルを整理すると以下のようなになる。前節で説明した電荷蓄積分布を使い、周辺の境界条件を考慮して試料内電位分布を求める。試料内の電界が強くてその場所での導電率（移動度）が低ければ電荷は動けないが、導電率が有限の値であるならば電子は相応の移動を起こすことになる。この計算では電子の移動度は導電率に比例するものとして扱っている。流入してくる電子と流出していく電子の

量のバランスによって試料内の各場所での電荷の蓄積量が時間的に変化していく。試料内での誘起導電現象のために試料内での蓄積電子電荷分布は前節で説明したモンテカルロシミュレーションで与えられた空間分布とは全く異なる分布を持つことになる。

試料内外の電位分布  $V(r,z,t)$  および試料内の電荷分布の時間的な変化  $N(r,z,t)$  を求めるためには、以下に示したそれぞれ電荷連続の式、ポワソンの式、オームの法則を連立して解くことが必要である。[8]

$$\frac{dN(r,z,t)}{dt} = G(r,z,t) - \frac{1}{q} \text{div} \mathbf{J}(r,z,t)$$

$$\nabla^2 V(r,z,t) = -\frac{q \cdot N(r,z,t)}{\epsilon}$$

$$\mathbf{J}(r,z,t) = \sigma(r,z,t) \cdot \mathbf{E}(r,z,t)$$

ただし、 $G(r,z,t)$  はモンテカルロシミュレーションで与えられる、試料中で蓄積される単位体積あたりの電子電荷蓄積量、 $J$  は電流密度、 $E$  は電界、 $\epsilon$  は誘電率をそれぞれ表している。

ここで扱うような熱平衡状態での電子電流では、一般にそれぞれの電子のエネルギーは小さく、試料表面から真空に向かって流出するようなことはない。試料表面付近での電界が大きい場合には、それによって偏向を受けた電子が試料表面ポテンシャル以上のエネルギーを持って表面から上に放出される機構は考えられるが、これは基本的には電子散乱のモンテカルロシミュレーションの方で考慮されている。ショットキー効果や電界放出効果が重要になるような強電界の場合についてはここでは考慮していない。このシミュレーションでは帯電が進むにつれて注入電子電荷の蓄積分布  $G(r,z,t)$  が変化する。従って、上記の電荷連続の式を解く場合には試料内からの電子の放出がないように表面の境界を考慮している。このとき試料内に蓄積される電荷量は電子ビームによって注入される電荷量に等しいという条件は満足されている

松岡等[9]、田中等[8] や Frederickson[10] は同様の解析を行っているが、彼らが用いた電

子散乱のモンテカルロシミュレーションでは、二次電子放出は考慮されておらず、また、試料が帯電していくという解析にも関わらず同じ電荷蓄積分布を仮定して深さ方向一次元で解析を行ったため、十分に精度の高いものとはいえなかった。

### 3. 計算結果

#### 3.1. 表面電位

電子ビームのエネルギーが 1, 5 および 10keV の場合にそれぞれの電子ビーム半径までの範囲の表面電位を平均し、これが照射時間と共にどのように変化するかを図4に示す。電子のエネルギーが 1keV の時には最も短時間で正に帯電しほぼ 1m 秒以下で試料表面の電位は約 2.5V に飽和することが分かる。

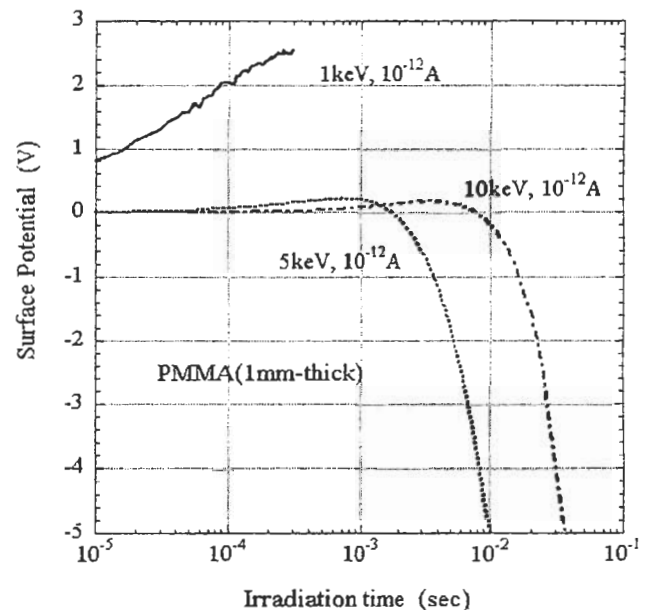


図4 PMMA のビーム照射点表面の平均電位の照射時間依存性

入射電子のエネルギーが高くなるに従ってその変化に時間がかかるようになる。これは、電子ビームのエネルギー増加に伴って電子の試料内での到達範囲が広がり、電子の移動に時間がかかるようになるためであると考えられる。図1から分かるようにエネルギーが 5keV および 10keV の場合には、帯電していない試料に対する総二次電子収率が1以下であるために、電子ビームの照射が始まるとすぐさま試料は負

に帯電していくように考えられるが、本計算では、照射されている表面はまず正の電位に帯電し、それ以降急激に負に落ち込んでいく。このような低エネルギーから高エネルギーに至る電子の絶縁物への入射に伴う絶縁物表面電位の時間的变化の様子は実験的に得られたものに一致している。[11,12]高エネルギー電子の入射の際に試料表面が一旦正に帯電するのは、電子ビーム入射直後の衝突電離によるものと考えられ、ちょうどビーム径に相当する範囲が正に帯電する。

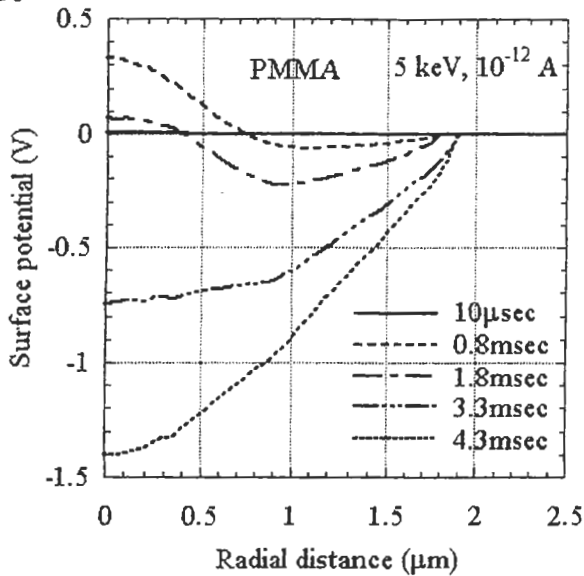


図5 PMMA 試料表面電位の半径方向分布

ビームエネルギーが 5keV の時の試料表面電位の半径方向分布の時間的变化を図5に示す。照射開始から 10μ秒後では表面はほぼ 0 電位であったものが 0.8m 秒後にはビーム半径である 0.5μmまでの範囲で表面は正に帯電し、ビーム中心では約 0.32V にまで上昇していることが分かる。しかし、ビーム半径より大きいところでは負電位になっている。1.8m 秒後にはビーム中心の正電位も低下して、ビーム中心が最低の電位を示すことが分かる。このときの試料内での今回の計算では表面電位が-5V 程度に低下するまでしか計算を行っていないので、コアモデルで問題となる電子飛程以上の半径での試料表面の正電位の出現[13]は見られない。5kV の電子ビームに対して総二次電子収率は

1 以下であるので、その後ビーム照射領域は全体として負電位の大きな値に帯電していく。半径約 1.8μm 付近より遠いところで電位が 0V になっているのは、この計算では、試料表面で電子ビームの影響を受けない半径では真空の試料室に導入される前から表面に付着していた分子によって 0 電位になっているという仮定を行っているためであり、ビーム径を無視すればこの半径がほぼ電子飛程と同程度であることになる。

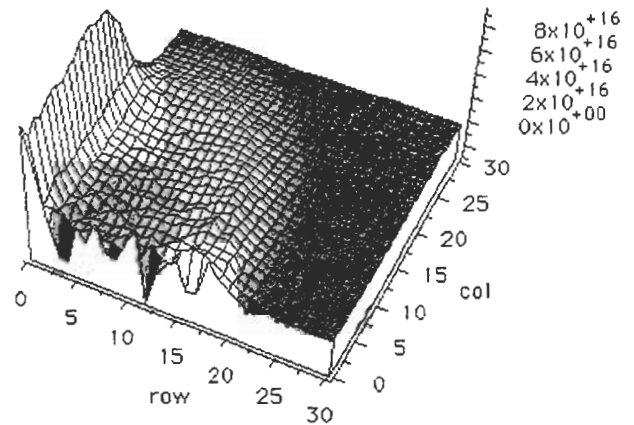


図6 PMMA 内に蓄積された電荷の半径対深さ分布

電子ビーム誘起導電現象のために試料内で蓄積される電子電荷は電子ビームによって蓄積される分布とは異なる。試料中に現れる電界のために電子電荷は試料内を移動する。図6には 5keV の電子ビーム入射後で約 20m 秒後の PMMA 試料内に蓄積される電子電荷の半径対深さの分布である。col が半径方向、row が深さ方向に相当する。電子ビームの照射された表面では大きな電子蓄積があるが、それ以下では誘起導電によって電子蓄積はほとんどなく電界だけが存在する部分が作り出される。この部分では電流が流れているので、例えば、ここに Al 電極などがあると注入電荷はこの電極に流れ込み、試料の大きな帯電は起こらないという状況が説明できる。一方、入射電子ビームの試料内での電子飛程付近の深さやその長さに相当する半径では逆に電子蓄積が起こっていること

が分かる。これは、飛程付近や電子ビームの当たっていない表面付近では電子ビームによるエネルギー蓄積が少なく、誘起導電現象がほとんど起こらないので電子は蓄積する一方であることから説明できる。

### 3.2. 試料表面からの電子収率

帯電していない PMMA に対する電子散乱のモンテカルロシミュレーションによれば、一次電子のエネルギーが 1keV のときの二次電子収率 ( $\delta$ )、反射電子収率 ( $\eta$ ) の値はそれぞれ 1.67、0.14 である。総二次電子収量 ( $\sigma$ ) が 1.81 であるので試料は正に帯電することは明らかである。一方、5keV の場合には帯電していない PMMA に対して  $\delta=0.33$ 、 $\eta=0.17$  なので総二次電子収率は 0.50 であり、電子照射によって試料は負に帯電する。このような試料内での電荷蓄積によって試料内に電界が現れる。この電界によってあとから注入される入射電子の軌道を偏向し湾曲させる。帯電が進むにつれて軌道の湾曲によって試料表面から放出される総二次電子収率が 1 に近づけば試料の正あるいは負の帯電はそれ以降終息していくことになる。

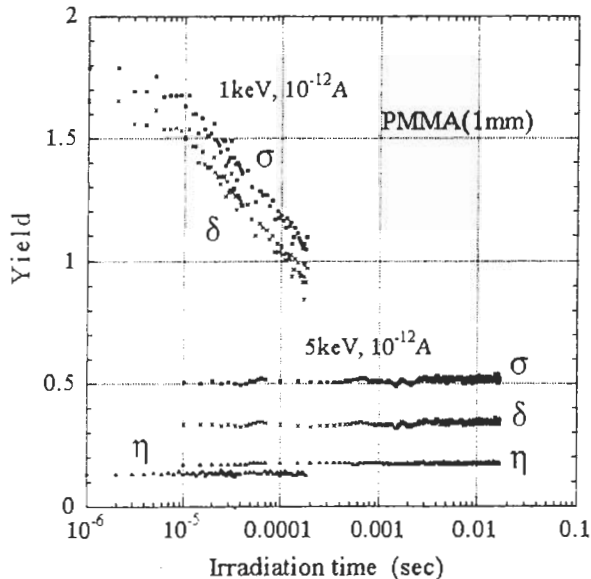


図7 電子収率の電子ビーム照射時間依存性

電子ビームのエネルギーが 1keV と 5keV でビーム電流がいずれも  $10^{-12}$ A の場合の試料

表面からの  $\sigma$ 、 $\delta$ 、 $\eta$  の時間的変化を図7に示す。1keV の場合には試料は時間と共に正に帯電するが、それに伴って試料表面から放出する二次電子の量が急激に減少する。1keV の場合、図4で示したように約数 10m秒で帯電は飽和するが、その間に試料内に作られた正電荷に引かれる電界によって特に、エネルギーの低い二次電子は大きく偏向を受けて試料表面から出にくくなる。その結果、総二次電子収率は1に漸近する。総二次電子収率が1となると、明らかに、それ以上の電荷蓄積は無く、試料付近での電位は定常状態に落ち着く。このとき反射電子収率については帯電が進んでもほとんど変化がなく、帯電の影響はほとんど二次電子放出量の変化のみによって現れている。低加速 SEM による絶縁物の観察では以上のような状況が作り出されているものと考えられる。一方、5keV の電子ビームの場合は時間と共に試料が負電位となる帯電が進み、今回計算した時間内では負電位は増加する一方であった。このような状況での  $\sigma$ 、 $\delta$ 、 $\eta$  の時間的変化は図6に示すようにほとんど変化は見られなかった。詳しく見るとほんの少し  $\delta$  の値が増加しており、 $\sigma$  の値がそれに伴って増加しているが、 $\sigma$  が 1 に達して帯電が定常状態に至るには試料内でさらに大きな電界が作られない限り実現できないことが予想される。一般に絶縁物に 5keV 以上の高エネルギー電子ビームを照射するときの SEM 像では絶縁物表面が帯電して、その二次電子像が真っ白になることがよくあるが、本研究で用いたシミュレーションでは 5keV の電子ビームに対して特に目立った二次電子収率の変化が見られない。また、試料表面から一旦放出されたエネルギーの低い二次電子の試料表面への再入射をモデル化したコアモデル[13]の妥当性を確認するには至らなかった。これらの現象を確認するために、今後はさらに長時間の電子ビーム照射を行った場合に対してシミュレーションを行い、再入射電子の情報等を詳しく検討し、実験結果との詳細な比較・検討を行っていく予定である。

#### 4. まとめ

絶縁体試料に電子ビームを照射したときに試料内外で観察される帯電現象の時間的変化をシミュレーションするモデルを開発した。電子ビームエネルギーが1keVと5keVの場合に、絶縁物表面のビーム照射時間に対する表面電位の変化について実験結果と一致する計算結果を得ることが出来た。また、試料表面の電位分布の時間変化を示し、この結果が得られるときの試料内部での電荷分布を示した。さらに、このような帯電の時間的変化と共に変化する試料表面から放出される二次電子および反射電子の収率を示し、帯電現象について実験でよく知られた傾向を説明できる妥当な結果を得ることが出来た。

#### 参考文献

- [1] 小寺正敏、電子顕微鏡 33, 166 (1998).
- [2] 小寺正敏、平成 10 年度日本電子顕微鏡学会関東支部第 23 回講演会予稿 (1999) 投稿中.
- [3] M. Kotera, S. Yamaguchi, S. Umegaki, and H. Suga, Jpn. J. Appl. Phys., 33, 7144 (1994).
- [4] J. Llacer and E.L. Garwin, J. Appl. Phys., 40, 2776 (1969).
- [5] Z.G. Song, C.K. Ong and H. Gong, Appl. Surf. Sci., 119, 169 (1997).
- [6] M. Kotera and H. Suga: J. Appl. Phys., 63, 261 (1988)
- [7] H. Fujioka, K. Nakamae and K. Ura: Proc. XIth Int. Cong. on Electron Microscopy, 1986, p.643
- [8] R.Tanaka, H.Sunaga and N.Tamura, IEEE Trans., NS-26, 4670 (1979).
- [9] S. Matsuoka, H. Sunaga, R. Tanaka, M. Hagiwara and K. Araki, IEEE Trans., NS-23, 1447 (1976).
- [10] A.R. Frederickson and S. Woolf, IEEE, Trans., NS-29, 2004 (1982)
- [11] D.M. Taylor, J. Phys. D: Appl. Phys., 11, 2443 (1978).
- [12] H. Todokoro and S. Fukuhara, 学振第 132 委員会第 85 回研究会資料, 91 (1983).
- [13] K. Ura, J. Elect. Microscopy, 47, 143 (1998).