

アルゴンイオンビームを用いた試料前処理法の検討

Novel Specimen Preparation Using a Broad-Argon Ion Beam

長澤 忠 広*

Nagasawa, Tadahiro

渡 辺 敏 夫*

Watanabe, Toshio

要旨

走査電子顕微鏡 (SEM) による断面観察と分析のための断面試料作製技術として、ブロードなアルゴンイオンビームを用いたクロスセクションポリッシャ法 (CP法) を新たに導入した。CP法の各種条件を検討した結果、これまでの方法では断面作製が困難であったポーラスな構造組織及び、異種接合界面の断面作製に有効なことがわかった。

また、平面研磨、斜め研磨などへの応用など、SEM以外の分析面調整法を開発した。

Abstract

Cross-section polishing (CP) is a new method of preparing specimen cross-sections using a broad argon ion beam. The CP method has been applied to the observation and analysis of cross-sections of specimens using scanning electron microscopy (SEM), and such techniques as plane polishing and angle polishing have been developed in combination with the CP method.

The CP method is extremely useful in observing various materials with porous or interfacial structures, with which it is usually difficult to obtain artifactless cross-section specimens.

1 はじめに

複雑微細化が進むデバイスや高機能化された材料の研究開発、製造プロセス開発、品質管理において、走査電子顕微鏡 (SEM)、透過電子顕微鏡 (TEM) 及びそれらに付随する分析装置による解析が不可欠となっている。デバイス、材料の断面構造や内部構造を観察するためには、その構造や組成を変化させずに断面を作製することが必要である。断面作製には、試料の構造及び材質、分析目的に応じて様々な方法が用いられており、割断法、機械研磨法、マイクローム法、FIB (集束イオンビーム) 法などがある。

しかし、硬さが異なる異種材料からなる複合材料あるいはポーラスな構造を有する材料では、断面作製の際に、異種界面の剥離や空隙の変形などの構造変形、いわゆるアーティファクトが生じてしまい、真の断面構造が得られないことがある。

今回、導入したCP (クロスセクションポリッシャ) 法はブロードなAr (アルゴン) イオンビームを用いた断面作製技術であり、金属、半導体、セラミックス、及びそれらの複合材料に有効な方法として、電子実装部品などの断面解析に実績を上げている。本報告では、従来の技術では断面作製が困難であったポーラスな構造材料と高分子を含んだ異種界面の断面作製にCP法を検討した結果と、平面研磨及び斜め研磨にCP法を応用した結果について報告する。

2 CP法の概要

CP法は日本電子(株)によって開発された手法であり、同社から装置も販売されている。装置の模式図をFig. 1に、CP法の加工原理をFig. 2に示す。試料に遮蔽板を密着させて遮蔽板から出ている部分をArイオンのスパッタエッチングで削り、断面を作製する方法である。CP法で用いるArイオンは2~6 kVと低エネルギーであり、断面に対し平行に近い状態で試料に照射するため、試料が複合材料であっても選択エッチングが起りにくく、イオンダメージの少ない平滑な断面が得られる¹⁾。

しかし、最近、開発されたばかりの手法であるため、試料の材質や構成によって、CP加工する前の樹脂包埋や

* コニカミノルタテクノロジーセンター(株)
材料技術研究所 分析技術室

粗切断，粗研磨などの前加工やArイオンビームの加速電圧，イオン電流，加工時間などの加工条件において，種々の工夫や条件検討が必要である。

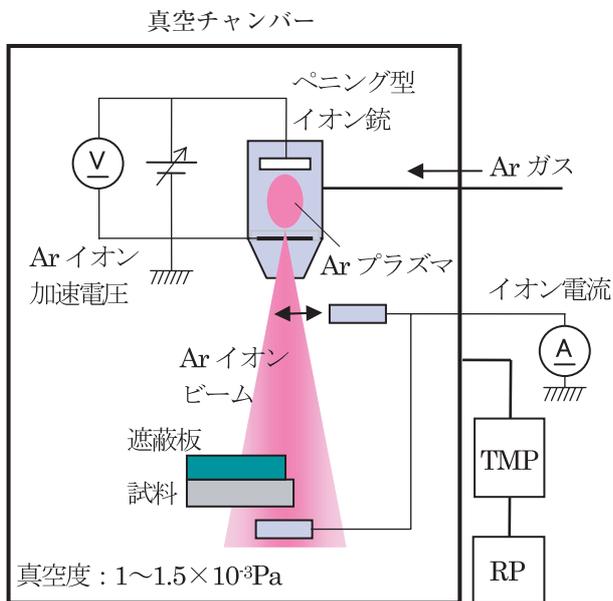


Fig.1 Schematic diagram of CP apparatus

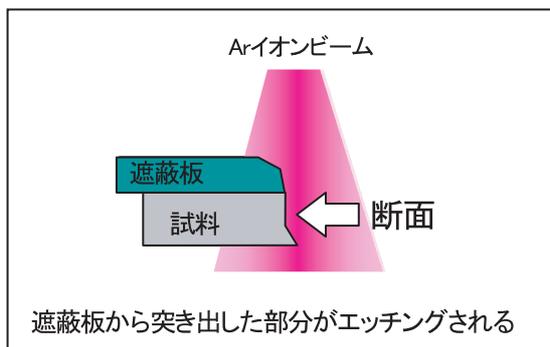


Fig.2 Scheme of cross-section specimen preparation utilizing CP method

3 ポーラス材料及び異種材料界面の断面作製事例

導入したCP法を検討し，これまでの断面作製法と比較した結果を示す。マイクロポーラス構造と異種接合界面を有する試料としてインクジェット写真用紙Photolike QPに代表されるフォト光沢紙の断面作製事例を示す。フォト光沢紙のインク吸収層はマイクロポーラスタイプと呼ばれる空隙構造を有しており，シリカとPVAなどの少量のバインダーによって微細空隙を形成している。

インク吸収層の塗布状態や空隙構造を観察するための断面作製法として，マイクロトームで切削する方法が一般的であるが²⁾，インク吸収層，ポリエチレン，紙繊維各層

の切削性が大きく異なるために，断面作製時の構造変化を防ぐことはできなかった。Fig.3にマイクロトーム法で作製したフォト光沢紙の断面写真を示す。インク吸収層の断面が破断面に似た形状で作製されている様子，ポリエチレンと紙繊維も押しつぶされるなど変形している様子が観察される。

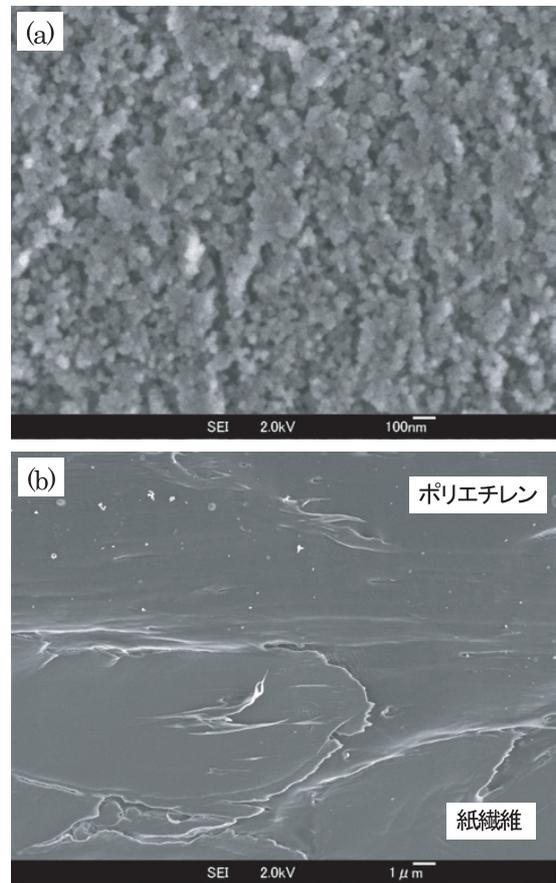


Fig.3 Cross-sections of inkjet photo paper prepared with ultramicrotome. (a) Ink absorption layer, (b) Interface of polyethylene layer and paper

紙，印刷物の断面作製法としてFIB法も用いられているが³⁻⁵⁾，インクジェットフォト光沢紙ではインク吸収層表面の微細な凹凸と吸収層内部の空隙構造によってGa（ガリウム）イオンビームの走査に強度変化が出てしまい，ビーム痕である縦スジが生じる。縦スジはFIB加工の深い部分ほど顕著になり，Fig.4のように表面付近でしか，縦スジの無い断面を得ることができない⁶⁾。

CP法で作製したフォト光沢紙の断面写真をFig.5に示す。Arイオンはインク吸収層で発生するビーム痕を懸念して基材側から照射しており，その効果によりFIB法で作製した断面のような縦スジは見られない。インク吸収層では微粒子がつながって形成された空隙構造が明瞭に観察されており，微少な隙間が無数に存在することがわか

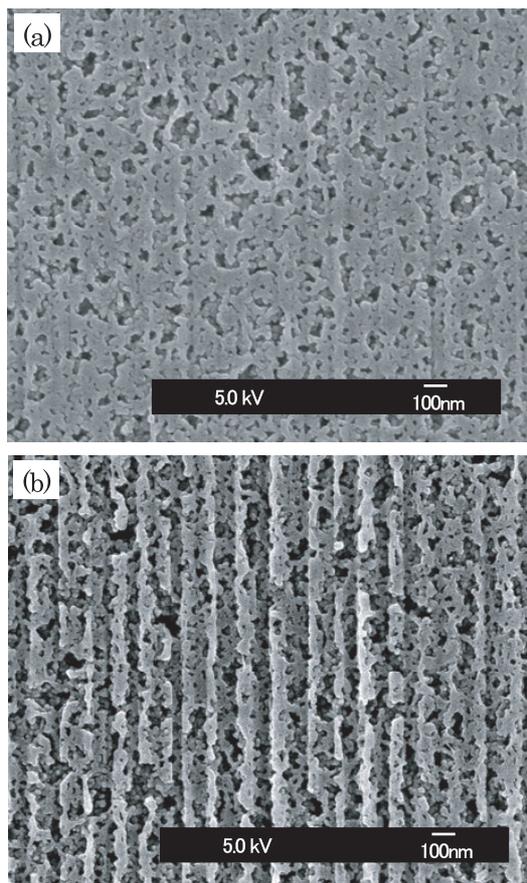


Fig.4 Cross-section of ink absorption layer prepared with focused ion beam (FIB).
(a) Upper portion of layer , (b) Middle portion of layer

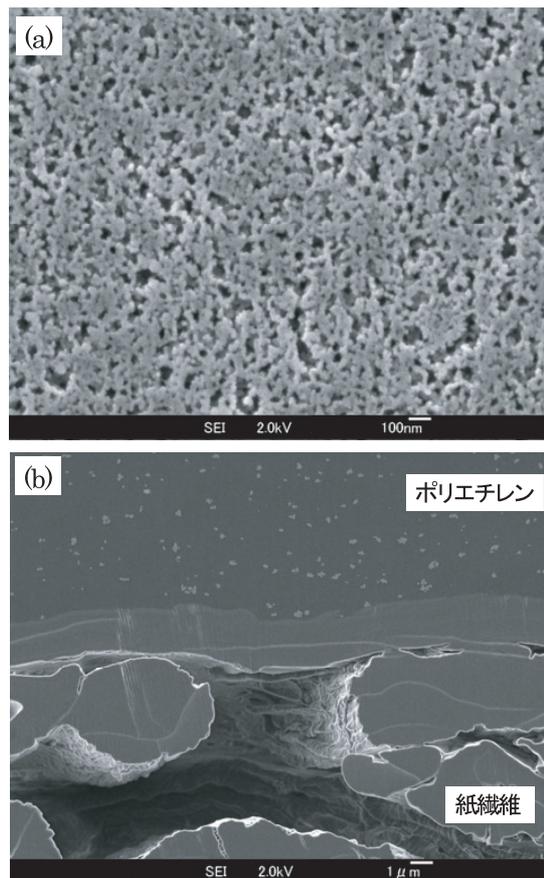


Fig.5 Cross-section of inkjet photo paper prepared utilizing CP method.
(a) Ink absorption layer, (b) Interface of polyethylene layer and paper

る。また、ポリエチレン、紙繊維も良好な断面が作製されている。各層の界面も剥がれや捲れあがりがなく、ラミネートの状態を詳細に観察できる。

今回、CP法を用いることで全層にわたってはじめて、前処理による構造変化の無い断面を作製することができた。材料及び生産技術を複合化して作られている紙製品であるインクジェットフォト光沢紙に対し、品質管理へのより精度の高いフィードバック、新たな処方開発に寄与できるものとする。

4 CP法の基板平行研磨、斜め研磨への応用

材料解析やデバイス解析では断面ばかりでなく、基板に平行な研磨面の観察や分析がしばしば必要となる。また、基板に対して僅かに傾けた微傾斜面は薄い層を拡大することができるため、特に電子顕微鏡に比べ空間分解能に劣る表面分析で有効な測定面調整法である。

基板平行面や微傾斜面の作製方法としては、マイクロトーム法、機械研磨法が用いられる。マイクロトーム法はフィルムなどの樹脂材料で有効であるが、硬い試料には

不向きである。硬い試料については機械研磨法が用いられるが、硬さの異なる材料が混在する複合材料では、

- a) 柔らかい部分が先に削れるため、凹凸ができやすい。
- b) 柔らかい部分に研磨材や、硬い部分から削れて出た研磨片が埋め込まれやすい。

といった問題が生じやすい。特にバフ研磨を用いた斜め研磨ではa)による研磨ダレから見かけ上、硬い層が厚く見えてしまい、AES（オージェ電子分光法）ラインプロファイルで界面が不明瞭になることがある⁷⁾。

これらは機械研磨における断面作製の問題と同じであり、CP法の平面研磨及び斜め研磨への応用を検討した。その結果、CP加工前の処理と試料台への固定方法を工夫することで、基板に平行な研磨面と斜め研磨面を作製することができた⁸⁾。

電子実装部品のセラミックチップ抵抗と鉛フリーはんだの下部接合部界面の断面と斜め研磨面の観察結果をFig. 6に示す。斜め研磨面は基板に対して3.4°の傾斜角度で作製した。断面で薄く観察されている反応層が斜め研磨面で幅広く観察できており、反応層の面内での存在状態も把

握することができる。硬いセラミックスと柔らかい金属が隣接する箇所での斜め研磨はこれまでの方法ではとても困難である。また、CP法はドライプロセスであるため、CP加工前の処理をドライで行えば、水や油で変化してしまう材料が含まれていても、平面研磨、斜め研磨が可能である。CP法の特徴を活かした本手法はEPMA、表面分析の測定面調整法として非常に有用である。

5 まとめ

CP法は、様々な材料やそれらの複合材料においてアーティファクトの少ない状態で断面作製ができるなど優れた特徴を持った前処理方法である。試料が複雑微細化し、構造や組成を変化させることのない前処理技術の重要性が高まっている今日、そのニーズに合った手法であると考えられる。また、今回紹介した平面研磨、斜め研磨への応用のほか、CP法とFIBとの連携で広範囲の断面SEM観察を行った後に特定箇所についてTEMまたはSTEM（走査透過電子顕微鏡）による高分解能観察が可能とな

るため^{8, 9)}、SEM、TEMの特徴を活かした解析ができる。このようにCP法の応用はさらに広がる可能性があると考えられ、今後のデバイス解析、材料解析に活用していく所存である。

●参考文献

- 1) 朝比奈俊輔, 2004 日本電子 EPMA・表面分析ユーザーズミーティング予稿集, 2004
- 2) 宮川孝, “<インクジェット記録における>インク・メディア・プリンターの開発技術”, 技術情報協会, 2000, p.262
- 3) 内村浩美, 木村実, 繊維学会誌, **54**, 360(1998)
- 4) H.Uchimura, Y.Ozaki and M.Kimura, Proceedings of International Printing & Graphic Arts Conference, 1998, 121
- 5) 内村浩美, 尾崎靖, 木村実, 繊維学会誌, **57**, 94(2001)
- 6) 日本表面科学会編, “表面分析技術選書 ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡”, 丸善, 2004
- 7) 嶋徹男, '88 日本電子 EPMA・表面分析ユーザーズミーティング予稿集, 1988
- 8) 長澤忠広, 2005 日本電子 EPMA・表面分析ユーザーズミーティング予稿集, 2005
- 9) 鈴木俊明, 柴田昌照, 奥西栄治, 遠藤徳明, 久芳聡子, 日本金属学会誌, **68**, 293(2004)

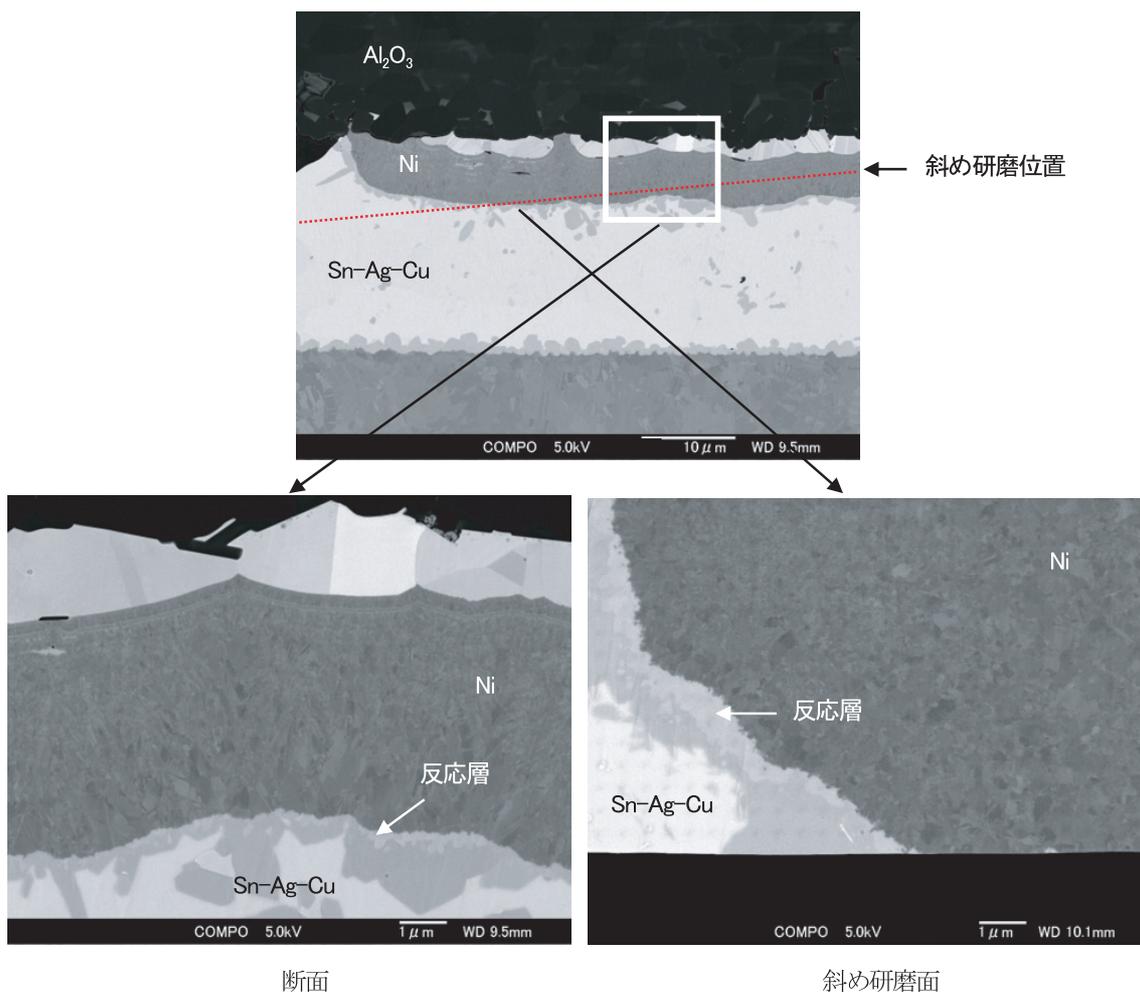


Fig.6 Interface of a chip resistor and lead-free solder