

界面を 探る—音で 見る—

超音波顕微鏡による材料の評価

石川 潔, 神田 浩, 片倉 景義

日立製作所, 中央研究所 〒185 国分寺市東恋ヶ窪 1-280

(1985年8月22日 受理)

Evaluation of Materials by Acoustic Microscope

Isao ISHIKAWA, Hiroshi KANDA and Kageyoshi KATAKURA

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.

1-1280, Higashikoigakubo, Kokubunji-shi, Tokyo 185

(Received August 22, 1985)

A scanning acoustic microscope operating in the frequency range 0.1~1 GHz has been developed. To increase the resolution in the depth direction, it uses interference between reflected ultrasonic waves from a lens-water boundary to interfere as reference waves with waves reflected from a specimen. With this method, a high degree of resolution in the depth direction is obtained.

The acoustic micrographs obtained have clearly demonstrated that this device can be used non-destructively to observe hydrogen-ion-doped regions in silicon crystals and spike defects at the edge of the local oxidation of silicon structures in semiconductor devices. In addition, the acoustic effects caused by plastic deformations of metal (Fe-3% Si alloy) are experimentally investigated using this device.

1. はじめに

近年、~GHz にもおよぶ高い周波数の超音波をもちいて物質の微小領域の計測や観察を行おうとする超音波顕微鏡技術が、新しい計測手段として脚光を浴びるようになってきた。その代表的なものとして1973年にスタンフォード大学クェート教授らによって開発された機械走査型超音波顕微鏡¹⁾があげられるが、はじめて光学顕微鏡と同程度の分解能が得られ、顕微鏡と呼ぶのにふさわしい装置が実現したのである。

超音波顕微鏡は固体表面下の欠陥や組織を観察できるだけでなく、表面層を伝播する表面弾性波の速度を測定できることから、物質の弾性的性質を把握することも可能であり、従来の観察装置とは異なった計測分野への発展が期待されている。

筆者らも、この装置の特長に着目し1976年頃より開発にとり組み、技術的課題を解決しながら、性能向上に

努めてきたが、1980年に方位分解能1 μ mを実現できる超音波顕微鏡を完成した²⁾。その後、この装置をもちいて金属、半導体、高分子材料、セラミック材料などの分野において、超音波顕微鏡ならではの知見を提供してきた^{3), 4)}。

本稿では、装置の概要と観察結果の代表例を示しながら、超音波顕微鏡の現状を紹介し、今後を展望する。

2. 超音波顕微鏡の構成

超音波顕微鏡は音響レンズの配置によって透過型と反射型とに分けられる。透過型は2個の音響レンズを同一軸上に対向させて配置し、その焦点域に挿入した試料を透過してきた超音波を検出して画像表示する方式である。これに対して反射型は1個の音響レンズで超音波の送受信を行い、試料からの反射超音波を検出する方式である。反射型は試料の厚みに制限のないことや反射超音波から物質の弾性率の変化に関する情報が得られることな

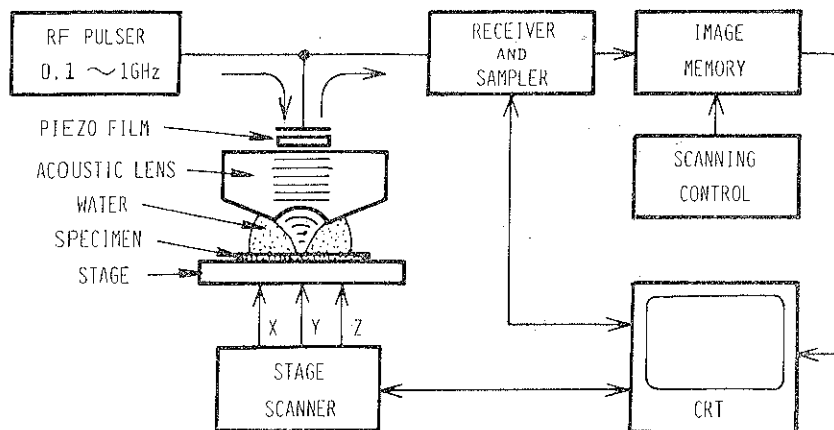


Fig. 1 Schematic diagram of scanning acoustic microscope.

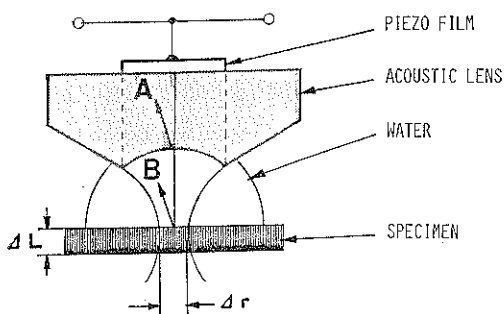


Fig. 2 Resolving power and principle of the interference method. Δr : the lateral resolution, ΔL : the depth resolution. As shown in figure, interference method causes ultrasonic waves reflected from the lens-water boundary (A waves) to interfere as reference waves with waves reflected from the specimen (B waves).

どから、この構成が現在多くとちいられている。

Fig. 1 に筆者らの開発した機械走査型超音波顕微鏡の主要構成を示す。音響レンズから放射された超音波は媒質を介して、試料面上に波長オーダーのスポット径をもつ集束ビームを照射する。試料からの反射超音波は同じ径路を逆にたどり音響レンズにより集音されるが、音響レンズでは受信された超音波の強弱が、電気信号の強弱に変換されて、CRT* の輝度変調信号となる。

このような構成により、1回の超音波の送受信で1画素を作成し、この操作を試料の二次元走査と同期して繰り返すことにより、1枚の画像が出来あがるが、各画素は反射超音波の強度や位相を標準化したデータから成り立っている。使用周波数は0.1~1GHzであり、方位分解能は最高1 μ mが得られる。

超音波顕微鏡の分解能は、従来の超音波撮像法で分類すると、Cスコープ**と呼ばれる方式で超音波の進行方向と直交した面内を表示した画像により得られる。この方式から得られる分解能は Fig. 2 に示すように方位分解能(Δr)と深度分解能(ΔL)とに分けられ、使用超音波の波長 λ と音響レンズの明るさを表わすFナンバーを用いると、

$$\Delta r = \lambda F \quad (1)$$

$$\Delta L = 2\lambda F^2 \quad (2)$$

で表わすことができる。

音響レンズとしては $F=0.7$ 程度の明るいレンズが容易に実現できることから、たとえば、分解能は超音波の周波数1GHzを用いた場合、常温で水中の音波の波長 λ を1.5 μ mとすると、それぞれ $\Delta r=1.0\mu$ m、 $\Delta L=1.4\mu$ mとなる。

式(1)、(2)よりあきらかなように $F=0.5$ の理想的な音響レンズを用いないかぎり深度分解能は方位分解能より劣ることになる。このことは半導体デバイスのように平面内のパターン形状よりも深度方向の層構造の方が細い構造をもつ試料を観察しようとする場合には、その層間識別が不可能であるために、より優れた深度分解能が要求されてくる。

筆者らは、この問題を解決するために超音波の特徴の一つである干渉効果を利用して、深度分解能を大幅に向上させる可能性を見出した。この原理は Fig. 2 に示すように、音響レンズと媒質との界面からその反射波Aを参照波として使用し、これに試料からの反射波Bを干渉させてその変調の度合を検出することにより、反射超音

** Cスコープ：エコーの有無をCRTの輝度信号とし、音響レンズの二次元走査と同期させて輝度を移動しながら得られる表示法。

* CRT: Cathode Ray Tube

波のもっている深度方向の情報に敏感な映像法（干渉モード）を開発した⁵⁾。

Fig. 3 は、音響レンズと点反射体試料との距離 Z を変えたとき、反射超音波の軸上音圧分布を振幅モードと干渉モードとで比較して模式的に示したものである。干渉モードでの分布は、振幅モードの分布を $\lambda/2$ なる周期で空間的に変調したものと等価である。したがって、干渉モードでは約 $\lambda/5$ まで近傍した深度の異なる二つの点反射体を識別することが可能で、振幅モードによる深度分解能に比べて約 5 倍改良される。すなわち、周波数 1 GHz における深度分解能は振幅モードでは $1.5\mu\text{m}$ であるのに対し、干渉モードでは $0.3\mu\text{m}$ となる。

干渉モードにより深度分解能が大幅に向上したことから、音響レンズの焦点を試料内部で移動しながら、その都度画像を撮影すると、試料の深さ方向に対する何枚かのスライス像を得ることができる。このスライス像をコンピュータに取り込み、適当な画像変換をほどこして再構築し、内部構造の三次元的なつながりを容易に把握しようとする試みも進められている⁶⁾。

3. 超音波顕微鏡による材料の評価

反射型超音波顕微鏡から得られる画像コントラストは音響レンズの焦点と試料との位置によってさまざまな様相を呈する。すなわち、試料が焦点面にあるか、それよりも音響レンズ側にあるかによって画像情報が異なってくる。この様子を顕著にとらえた観察例を示しながら超音波顕微鏡の特長について述べる。

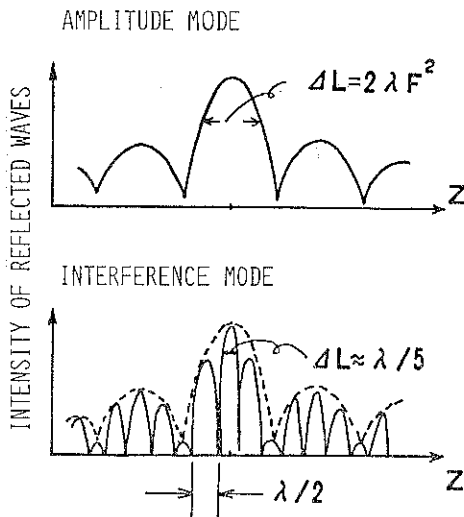


Fig. 3 Axis intensity distribution in the amplitude and the interference mode. The axis of abscissa (Z) represents the spacing between the lens and the reflector.

3.1 表面観察

試料が焦点面にある場合の画像コントラストは試料表面の反射率（音響インピーダンス）のちがいを反映したもので、光学的に透明、不透明には関係なく、表面の弾性や密度が異なれば、そのちがいを画像としてとらえることができる。

Fig. 4 は Si 基板中に 30 keV で加速した水素イオンを $\sim 10^{16}$ 個/cm² の密度で表面層約 $0.4\mu\text{m}$ の深さに打ち込んだ領域を観察した結果である⁴⁾。ここでみられる画像コントラストは、イオン打ち込みによって損傷を受けた領域の弾性率が他の領域に比べて変化したことによって発生したものである。

本装置では、反射超音波の変化量として約 0.1% まで検出できるので、画像コントラストからイオン打ち込み領域の弾性率の変化分を見積もってみる。

反射超音波の強度 P は試料および媒質の音響インピーダンスをそれぞれ K_s , Z_w とすると、試料からの反射超音波の変化は試料の密度 ρ_s 、弾性率 C_s の場所の変化 $\Delta\rho_s$, ΔC_s を用いて

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{(Z_s \cdot Z_w)}{(Z_s - Z_w)(Z_s + Z_w)} \left(\frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} + \frac{\Delta C_s}{C_s} \right) \quad (3)$$

であたえられる。

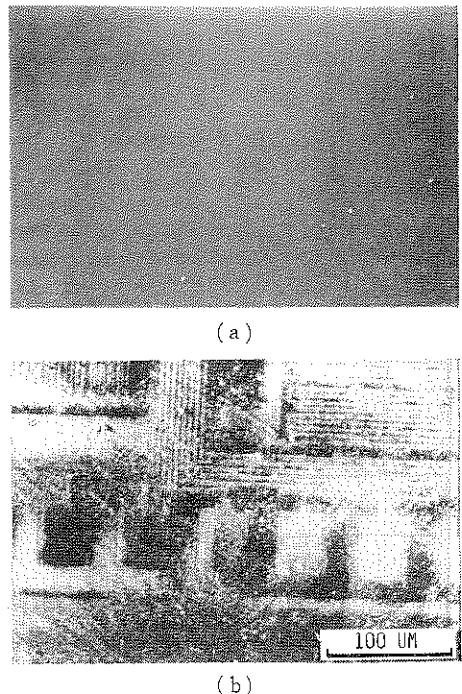


Fig. 4 Observation of Hydrogen-ion-doped region in silicon crystals.

(a) Scanning electron micrograph,
(b) Acoustic micrograph (400 MHz).

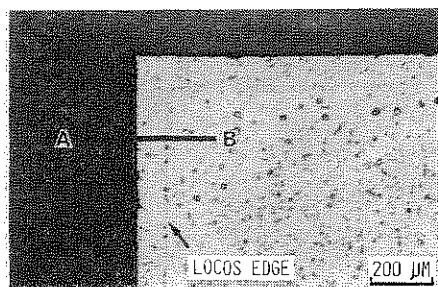
たとえば, $Z_s = 4.0 \times 10^6$ MSK の試料において, 反射超音波の 0.1% の変化は, 試料の密度または弾性率の約 2% の変化に対応することになる。

3.2 内部観察

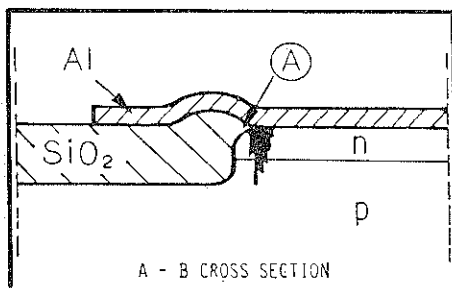
試料表面に入射した超音波のうち, 表面からの反射波を差し引いた残りが試料内部に伝播する。この透過波は伝播経路において何らかの散乱体があると受信信号が変化する。この変化量を画面に表示すると光学的に不透明なものでも, その内部の欠陥や構造をとらえることができる。

内部観察の代表的なものとして, 塗膜やメッキ層と基板との界面やアルミナ焼結体の内部欠陥, 半導体デバイスの欠陥検出などがあげられるが, ここでは素子間分離構造部 (LOCOS 部) に発生したスパイク欠陥を観察した結果について述べる⁴⁾。

半導体デバイスにおいて基板上的各素子間を分離する方法に LOCOS 法が用いられているが, この方法では熱酸化工程中に酸化膜のくい込み現象によるひずみが LOCOS 部の結晶内部に発生する。このようなひずみをもった領域の上面に取りつけられてある Al 電極は熱処理工程で Fig. 5 に示すように結晶内部に拡散し導電針が形成され短絡現象が生ずる。



(a)

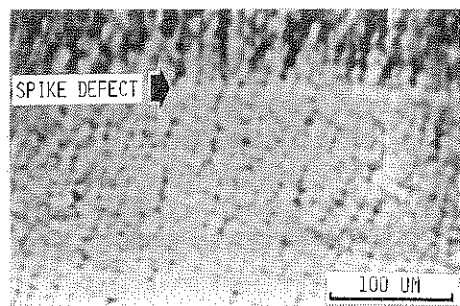


(b)

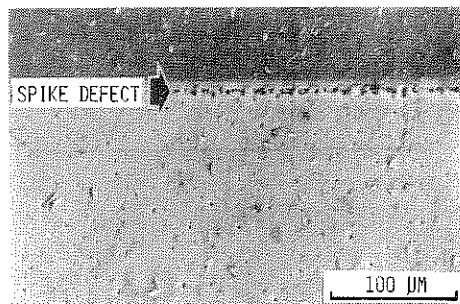
Fig. 5 Optical micrograph of the surface of the diode device. (a) Edge of the LOCOS structure and (b) Cross-sectional view at the point indicated by the arrow in (a).

Fig. 6(a) は上述のスパイク欠陥が発生したために, ダイオード特性を示さなくなったデバイス表面を超音波顕微鏡で観察した結果を示したもので, 矢印の位置に線状の明るいコントラストを見出すことができた。これは Fig. 5 における (a) 部に相当する位置である。この試料を化学エッチにより, 表面層の Al 電極を除去したのち走査型電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 6(b) に示す。(a) のコントラストに対応する位置からは針状の凹部が連続して発生し, 溝状になっているのが確認できた。この溝は Al 電極が Si 基板中に拡散して生じた Al 含有 Si 部が, 化学エッチ処理時に Al 電極と同時に溶解したことにより出来たものと考えている。

以上のことから LOCOS エッジ部を観察したときに, 他と異なるコントラスト領域が認められたならば, その内部にはスパイク欠陥が発生していると云うことができる。またこのコントラストの発生の原因は Fig. 7 に示すような層構造物における音波の反射を考えるとよく理解できる。すなわち, 表面が厚さ一様な Al 電極を透過



(a)



(b)

Fig. 6 Micrographs of the surface of the diode device. (a) Acoustic micrograph. No exhibit of diode properties due to the formation of alloy spikes between elements (400 MHz). (b) Scanning electron micrograph. The Al electrodes on the surfaces were removed by chemical etching. Regions of alloy spikes correspond to the dark line of the micrograph.

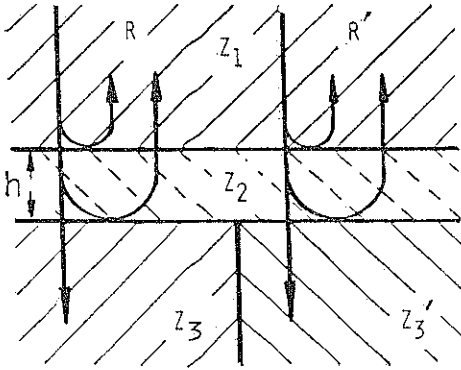


Fig. 7 Reflection of acoustic waves in two-layer structures.

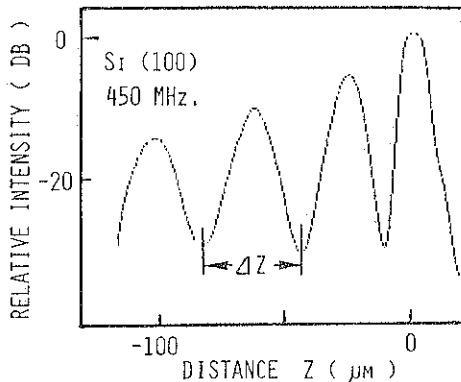


Fig. 8 $V(z)$ curve on water/Si.

した音波は、その下地が Si であるか（音響インピーダンス Z_s ）、Al 含有 Si であるか（音響インピーダンス Z_s' ）によって下地からの音波の反射率が異なるために、このちがいが他と異なるコントラストとしてとらえられるのである。

このように超音波顕微鏡を用いると表面層が同一材料でも、その下地の材質が異なれば音波の反射率にちがいが生じ、光学的には観察できない内部構造をあきらかにすることができる。

3.3 物質の弾性的性質の計測

反射型超音波顕微鏡において、試料を固定しておき、音響レンズを Z 軸方向に移動しながら、その出力電圧を記録すると Fig. 8 に示すような周期的に変化する曲線が得られる。この曲線は $V(z)$ 曲線と呼ばれており⁹⁾、曲線にみられる周期 ΔZ は超音波の照射領域で励起された表面弾性波と Z 軸近傍から入射した波との干渉によって生ずるものであり、周期 ΔZ を表面弾性波の伝播速度 V_R との間には、次のような関係が成り立つ、

$$\Delta Z = (V_R/V_W)^2 \lambda_W \quad (4)$$

これより、超音波の波長 λ_W 、媒質の音速 V_W および

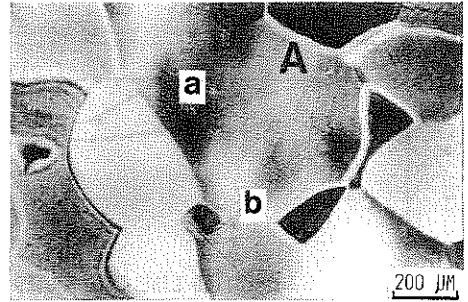


Fig. 9 Acoustic micrograph of the testpiece subjected to 2.5% tensile deformation. There are areas in which the contrast within a crystal grain A is nonuniform (600 MHz).

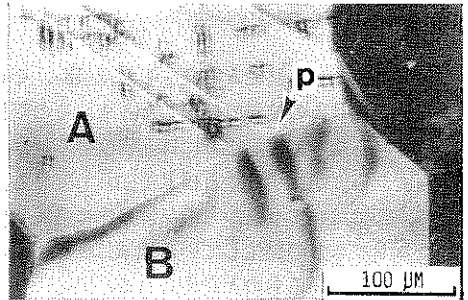


Fig. 10 Acoustic micrograph of the testpiece subjected to 6.5% tensile deformation (600 MHz).

周期 ΔZ がわかれば、本来試料の弾性的性質を反射する表面弾性波の伝播速度 V_R を求めることができる。

Fig. 9 は粗大結晶粒をもつケイ素鋼板に 2.4% 引張り変形をあたえた試料を観察した結果である¹⁰⁾。結晶粒が明瞭に観察できるのは研磨面に対して、それぞれの結晶軸が傾いていることによるもので、表面弾性波の伝播速度のちがいを反映したコントラストである。

この写真において結晶粒 A に着目してみたとき、粒内のコントラストが一樣でないことを見出した。すなわち、a 点とその領域である。そこで a 点と他の領域 b 点とのそれぞれの場所から得られた $V(z)$ 曲線の周期から表面弾性波の伝播速度を求め比較してみると、a 点は b 点に対して約 10% も伝播速度が異なっていることがわかった。

このように引張り変形をあたえた試料において、同一結晶粒内で表面弾性波の伝播速度の異なることは、試料が塑性変形したことより結晶方位に局所的な異方性が生じたためであり、コントラストの異なっている領域は結晶の塑性ひずみ領域の二次元分布像であると考えている。

Fig. 10 は 6.5% 引張り変形をあたえた試料の観察結

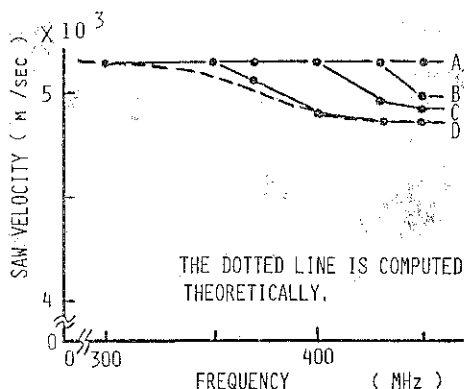


Fig. 11 Surface acoustic wave velocity dependence on frequency.

果の1例であるが、結晶粒Aで発生した双晶が、それと隣接する結晶粒Bとの粒界で停止したとき、その双晶ひずみを緩和するために結晶粒Bには高密度の転位が発生するか、クラックが生ずることはよく知られている。したがって、図においてp点から結晶粒B内に発生している黒いコントラストの発生している領域は転位によるひずみ場を観察しているものと考えられる。

このように Fig. 10 では金属の塑性変形の基本的過程であるすべり変形と双晶変形の二つが同時に表示されているものとして興味ある写真である。

超音波顕微鏡をもちいると微小領域の物質表面の弾性的性質がとらえられることを利用して、材料の加工表面の評価を最近試みている⁹⁾。

セラミックス材料など強脆性材料の強度が、加工時に導入される試料表面の微小欠陥により左右されることから、このような材料の欠陥評価法を確定することを目的として着手したものである。

Fig. 11 は Si 単結晶(100)の表面にA: 無加工, B: パフ研磨, C: 1 μm ダイヤモンド研磨剤, # 2000 研磨剤など、種々の条件で加工した試料に対して、周波数を300~450 MHz まで変化させながら表面弾性波の伝播速度を測定した結果である。350 MHz までは各試料ともほぼ同じ伝播速度であったものが、それ以上高い周波数領域になると伝播速度にばらつきが生じ、その変化の様子は表面粗さと密接な関係のあることがわかった。

450 MHz において各試料の伝播速度にちがいが見出せたことは周波数が高くなるにつれて表面弾性波の伝播する領域が表面層に近づいてくるために、加工時に導入

された微小クラックや塑性ひずみなどによる、試料表面の弾性的性質のちがいが顕著に反映されるようになってきた結果と考えている。

さらに、この測定結果をもちいて加工変質層の厚さを算出することも可能になってきた⁹⁾。

4. あとがき

超音波顕微鏡が生れてから10余年が経過しようとしているが、この間に数多くの研究がなされ、超音波で何がわかるかと言う課題も急速に解明されつつある。

超音波顕微鏡が今後どのような方向に発展するかについて展望してみるならば、高分解能化への途と顕微画像および超音波計測技術をもちいた応用分野の拡大への途であると考えられる。

高分解能化には媒質中の音波の伝播ロスを減少させる手段として液体ヘリウムを使用するなどして、0.1~0.01 μm の分解能の実現が検討されている。顕微画像としては、微小領域の非破壊検査を主とした応用が飛躍的に発展してゆくものと考えられる。また、音波計測分野では、 V_G 曲線を利用した表面弾性波の伝播速度の計測から、試料表面層の弾性的性質を評価する方法の確立や干渉法による段差計測も可能となってきた。さらに位相モード、暗視野モードなどが検討されており、これらを具備した多機能超音波計測装置へと発展してゆくものと考えられる。

文 献

- 1) C. F. Quate, A. Atalar and H. K. Wickramasinghe: Proc. IEEE **67**, 1092 (1979).
- 2) 石川 潔, 神田 浩, 片倉景義: 材料技術, **2**, 50 (1984).
- 3) 石川 潔, 神田 浩, 片倉景義: 半導体研究, **21**, 319 (1984).
- 4) I. Ishikawa, H. Kanda and K. Katakura: Special Issue on Acoustic Microscopy, IEEE, **SU-32**, No. 2, 325 (1985).
- 5) 神田 浩, 石川 潔, 片倉景義: 精密機械, **51**, 750 (1985).
- 6) 深町正利, 石川 潔: 第31回応用物理学関係連合講演会 (1984).
- 7) R. D. Weglein: Appl. Phys. Lett. **34**, 179 (1979).
- 8) 石川 潔, 神田 浩, 片倉景義: 非破壊検査, 昭和59年度, 秋季大会講演集, 730 (1984).
- 9) 石川 潔, 神田 浩, 片倉景義: 昭和60年度, 精機学会秋季大会講演会発表予定.