

集束イオンビームでTEM用試料を作製したら

多留谷 政良・開原 義之・高井 義造・志水 隆一

大阪大学工学部応用物理学科 565 吹田市山田丘 2-1

(1995年7月19日受理)

On the Preparation of TEM Specimens using Focused Ion Beam

Masayoshi TARUTANI, Yoshiyuki KAIHARA,
Yoshizo TAKAI and Ryuichi SHIMIZU

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Osaka University
2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565

(Received July 19, 1995)

集束イオンビーム(FIB)微細加工法は、加工の状況を走査イオン顕微鏡(SIM)像で観察しながら、サブミクロン領域の特定位置を指定して薄片化できるという優れた能力をもつ。この特徴は、透過型電子顕微鏡(TEM)用断面試料作製にとってきわめて有用である。本稿では、FIB-TEMによる材料の表面界面研究に関する話題をいくつか紹介し、その実用性、工夫した点、実際上の問題点などを述べる。以下に示すように、Si酸化膜の膜厚の直接観察などのルーチンワークはもとより、ダイヤモンド薄膜などの超硬質かつ界面の剥離しやすい試料を確実に断面試料とし観察することができる。さらに、デバイスの故障箇所と同様に微粒子の核発生点付近などの特定領域の断面観察を行うこともできる。FIB加工した試料断面の表層に形成される損傷層は比較的厚いがイオン種であるGaの汚染はほとんどなく、結晶格子像観察や定性的な組成分析を行ううえで致命的な問題点はないと思われる。多彩な応用ができるFIB法は、従来より格段に進歩したTEM観察を可能にし、表面界面研究に飛躍的な発展をもたらすと期待される。

1. はじめに

透過型電子顕微鏡(TEM)による材料研究の成否のかがをにぎる試料作製技術は、たえず多くの研究者の興味の対象となってきた。これまでも、新しい技術が開発されるたびにミクロの世界での新たな発見がなされてきた。なかでも注目すべきは、ここ5年のあいだに急速に発展してきた集束イオンビーム(FIB)微細加工を用いた試料作製法である。この方法の大きな特徴、すなわちピンポイント加工が行えること、加工中の試料をモニターできることによって、これまでにだれも試みようとしなかったような試料作製が可能となり、今日ではさまざまな応用が展開されている。

FIBをTEM試料作製に応用した最初の論文は、1989年に発表されており¹⁾、以来FIB-TEMによる材料研究の論文が多数報告されている。また、FIB加工跡をマーカーとして用いる間接的な利用法も実用化されている^{2,3)}。実

際に試された材料は、Si、半導体デバイス^{3,4)}、金属⁵⁾、化合物半導体^{6,7)}、ダイヤモンド^{8~10)}、TiN薄膜¹¹⁾、セラミクス、果ては生物試料¹²⁾にまで及んでいる。また、FIB加工そのものに関する理論的研究^{13~15)}、加工損傷層の評価^{14,15)}なども行われつつある。今後、このような基礎研究が重要になるであろう。

専門的な内容は、以上にあげた文献を参考にしていただくことにして、本稿では、FIB-TEMによる断面観察の実例と工夫した点や問題点を列挙していく。

2. FIB加工による断面TEM試料作製法

2.1 試料の支持

図1にわれわれが用いている試料を固定するためのCu支持台の模式図を示す。作り方は、50 μ m厚のCuリボンから直径3mmの円盤を打ち抜き2カ所V字形に切れ目を入れ、中を2カ所折り曲げるだけである。試料は1mm角程度に切り出すかへき開したあと、銀ペーストか

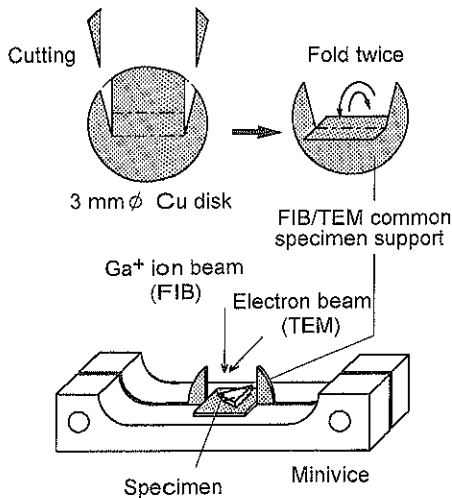


図1 FIB-TEM 共用試料支持台の模式図

アララダイトで固定する。両脇に出っ張った部分(耳)は試料先端部を誤って物にぶつけないように保護する役割と試料の取り扱いを容易にする役割をしている。FIB加工時には邪魔にならないように曲げておくことができる。FIB加工試料は薄い部分がわずかで周囲は塊のままなので、比較的丈夫で少々落としたぐらいでは壊れないため試料の取扱いは緊張せずに楽に行える。この方式でTEM観察時の試料ドリフトはほとんどない。加熱実験用には、円盤の材料にTaなどを用いる。

2.2 試料の加工

FIBの前加工およびFIB加工時に試料をどのように削るかは、その材料の構造や性質を考えていろいろ工夫している。まず、FIB加工自体は大面積加工ができないので、FIBでの加工領域を少なくするために、通常、試料をへき開するなどの前加工を要する。FIB加工条件としては、加速電圧が25~30keV、試料電流が数nA~10pA、イオン種はGa、一度に加工できる面積は100 μm^2 程度、トータルの加工時間は4h~1日といったところが一般的である。FIB加工した試料はたいいてい楔型になる。どこまでも厚さが同じ試料を作るのは、高性能の試料ステージと少々熟練が必要である。ただし、ある任意の試料界面の結晶格子像観察をしたい場合なら図2のように加工するのが安全である。その際の注意点としてつぎのようなことがあげられる。

① 界面の剥離しやすい試料の場合

- (a) 機械研磨は用いず、へき開やイオンビームによるマスクエッチングによって前加工を行いFIB加工に移る(全工程のストレスフリー化)。

② 酸化膜などの表面層を見たい場合

- (a) Cr, Cuなどの金属保護膜を(超)高真空中で蒸着

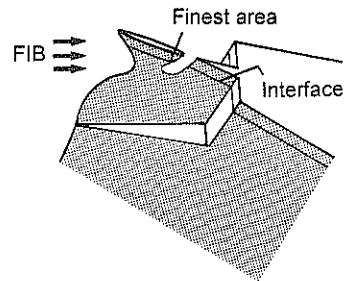


図2 理想的なFIB加工形状の模式図

する(Auは変形するので不適、AlはGaと相性が良くない)。

- (b) 試料先端部が上方を指し示すように試料をホルダーにセットし加工は界面に対して斜め下方から行う(図2、界面の優先的なエッチングを避けるために界面平行方向からは絶対に加工しない)。

③ 格子像観察や組成分析を行いたい場合

- (a) 仕上げ加工は、イオンビームの試料電流を~10pA程度に絞ってラインスキャンを気長に続ける。
 (b) ビームが試料の加工底にあたらないように、真空側に逃げるようにする。X線分析のためには、電子ビームの通路付近から発生するStray-X線を少なくするために、十分な容量を削り出しておく。
 (c) 試料断面に対して~ $\pm 5^\circ$ の傾斜をつけて加工し、薄片の中程を削り込んで穴を開ける(図2)。
 (d) FIBの照射位置を試料の外にずらして、ビームのテールを使って仕上げる。照射角度の変更はしない。
 ④ 広域の格子像観察をしたい場合
 (a) 試料を故意に楔型になるように加工し、あまり薄くしないでやめる。
 (b) FIB照射方向から(あるいは加工面に対して) ± 10 度の範囲で2~4keVのAr⁺イオンビームによるエッチングとTEM観察を繰返し行って、外部領域から内部領域までをこまめに観察し広域の解析をする。

原理的には、試料表面がフラットになればなるほど加工が穏やかになり損傷層の厚みが薄くなるはずである。このために、試料がなくなってしまう限りは最終仕上げは焦らないほうがいい。また、余計なところをFIBで叩くと泥水をかぶったように削りかすが最付着したり(redeposition), FIB誘起蒸着されるので、むだな加工は禁物である。

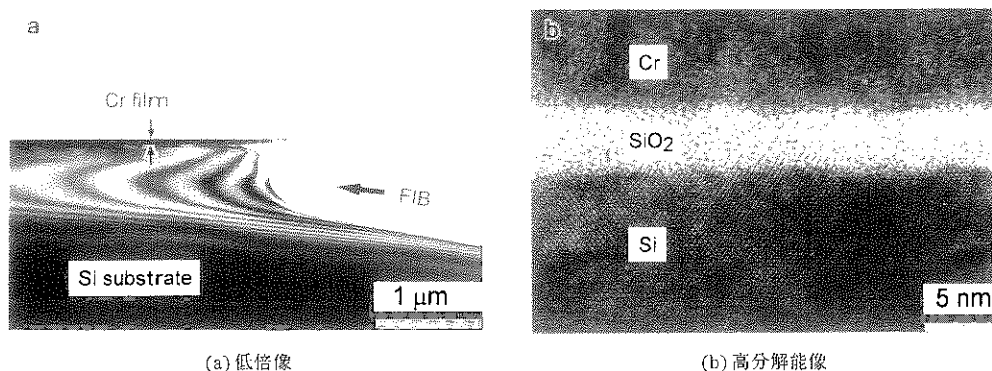


図3 Si酸化膜の断面TEM像

3. 応用例

3.1 Si酸化膜厚の観察

LSIの微細化の要請から、膜厚の制御された極薄の高品質酸化膜を作製できる技術の開発が進んでいる。そのために、現場ではさまざまな方法で得られたSi酸化膜をつぎからつぎへと大量に評価しなければならない。膜厚の測定をしたい場合、X線光電子分光法(XPS)や偏光解析法(エリプソメトリー)などでは酸化膜の質によって膜厚を読み違えてしまう危険性がある。このため、断面TEMでの評価が望まれる。大量の試料を消化するには、時間的に従来の機械研磨とイオンミリングを主体とする方法よりもFIB法を用いることが有効である(へき開だけでも含むこともある)。

図3にSi酸化膜の断面TEM観察の一例を示す。試料は最初に基板表面の酸化膜を除去した後、 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=20:1:10$ の溶液中で再度自然酸化膜を形成し、さらに熱酸化を行ったものである。表面保護層としてCrを高真空中で蒸着し、前述のようにFIB加工を行った。この試料は作製から観察までの全工程で5時間余りを要した。図3(a)はその低倍像で、等厚干渉縞が多数生じていることから試料が楔型をしていることがわかる。イオンの入射方向は紙面右下からで、左上の真空側にGaが逃げていくように加工してある。ただし、CrがSiに比べてエッチング速度が遅いことから、Crのひげが残ってしまい界面部分も少し内側まで加工が進んでいる。それより内部の領域では均一な界面構造が $5\mu\text{m}$ 幅程度観察できる。図3(b)にこの界面の高分解能写真を示す。Cr/SiO₂/Si界面はかなり急峻に変化していることがわかる。エリプソメトリーから見積もられたこの酸化膜の膜厚は約 5.7nm であったが、断面TEM観察では約 4.3nm となっている。この違いは、XPSやエリプソメトリーの測定より膜厚を算出する際の換算式に酸化膜の質(酸化度や密度など)に対するおのおのの補正がなされ

ていないこと、バックグラウンド除去の方法による影響から生じたものと考えられる。

このほか、ウエハー表面が(001)面に対して斜め研磨してある場合、電子線の透過方向に対して傾斜がないようにする(ある場合はエッジオンになるようにTEMの試料チルトで補正)、Crキャップ層を高真空中で十分ガス出しした後で蒸着する(でないとも表面に吸着した原子分子などが残留してCr/SiO₂界面のコントラストが不鮮明になる)、などの点に注意を要する。このようにFIB法を用いると、極薄膜層状物質の界面を評価するための断面TEM試料を、比較的容易に短時間で確実に作製することができる。

3.2 気相合成ダイヤモンドとSi系基板界面

ダイヤモンドは最高の物質特性(硬度、熱伝導性など)をあわせもつ非常に貴重な材料である。その魅力に惹かれて、気相合成ダイヤモンド薄膜の研究が最近注目されており、結晶性や成長の過程を解明するために断面TEMによる評価が世界中で行われている。しかし、一般にダイヤモンド薄膜と基板の界面の付着力はたいへん弱く、イオンに対するエッチングレートも大きく異なるという最悪のケースなどだけに、これまでの正攻法による研究は試料作製に苦労したあげくやっとの思いで完成したもので、系統的な研究までには至っていないのがほとんどであろう。実際、4年生の卒業研究に従来の機械研磨とイオンミリングを主体とする試料作製法でこのテーマをしてもらうのはたいへん気の毒であった。われわれの研究室では、実はこの苦労を契機にFIB装置を導入するに至った。

図4にマイクロ波プラズマCVDダイヤモンドとSi, SiC, SiO₂の各基板との界面の断面TEM写真を示す。基板にはダイヤモンドペーストによる傷つけ処理が施されている。ダイヤモンド/Si界面には厚さ 4nm 程度の中間層が存在している。これは、Si基板表面が炭化され

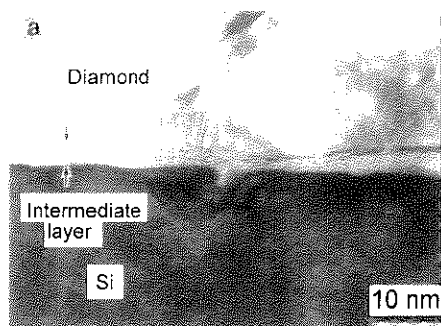
てできた層で、場合によっては微結晶のSiCが見られる。当初は、このような炭化層がもたないでダイヤモンドができると考えられていた。ところがこの場合、ダイヤモンドが核発生するのは基板の表面に残留したダイヤモンドの屑であることが飯島ら¹⁶⁾によって示され、現在では中間層は結晶成長には特に重要な意味をもたないと考えられている。ただし、Si系基板ではどれも似たような界面構造になるわけではない。ダイヤモンド/SiC界面は中間層はなく、ダイヤモンドは基板に直接結晶化して成長している。したがって、プラズマ中でSiC結晶は比較的安定であると思われる。一方、ダイヤモンド/

SiO₂界面では中間層のないたいへん荒れた形態をしている。この界面はきわめて強固に結合しており、剥がすことはほとんど不可能である。界面が荒れた理由はプラズマ中でSiO₂が不安定なことや、基板表面の温度がSiO₂の軟化点を越えてしまったことが推測される。また、付着力の向上については界面の凹凸形状による効果や化学結合がたいへん強いこと、非晶質であることによる格子歪みの緩和などが原因ではないかと推測している。

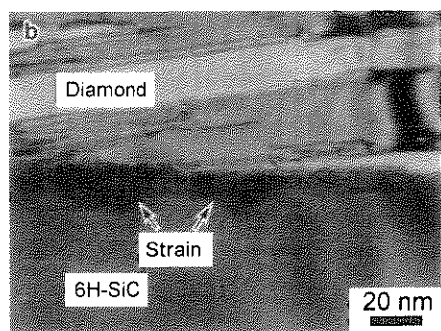
3.3 ホモエピタキシャルダイヤモンド界面⁹⁾

試料丸ごとがダイヤモンドの場合、専門家でないどのような試料を研磨しようか困り果ててしまう。そのような場合もFIB加工法が役にたつ。基板の角だけを加工することで、機械研磨の工程は省略でき1サンプルの中で複数の場所を観察することも可能である。よってたいへん貴重な(高価な、希少な)試料を有効に観察できる。

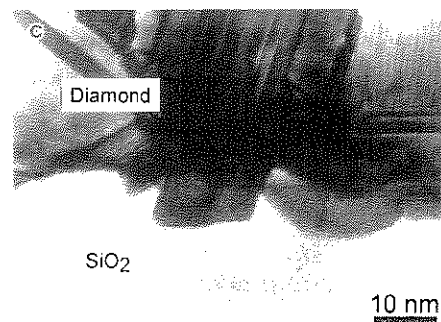
図5に、ホモエピタキシャルダイヤモンド(001)界面の断面TEM写真を示す。基板と薄膜の結晶方位は整合しているにもかかわらず、界面には欠陥が集中して回折コントラストによる暗線が生じている。一方、薄膜内部には針状の欠陥やループ型の欠陥(円盤状の面欠



(a) ダイヤモンド/Si



(b) ダイヤモンド/6H-SiC



(c) ダイヤモンド/SiO₂

図4 ダイヤモンド/Si系基板界面の断面TEM像

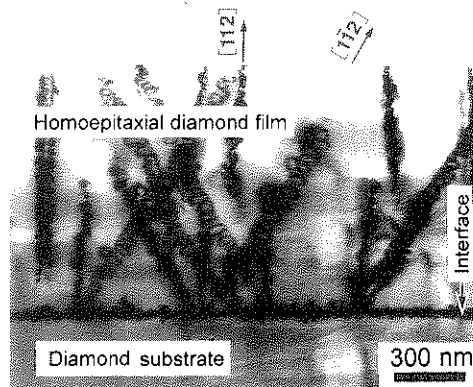


図5 ホモエピタキシャルダイヤモンド(001)界面の断面TEM像

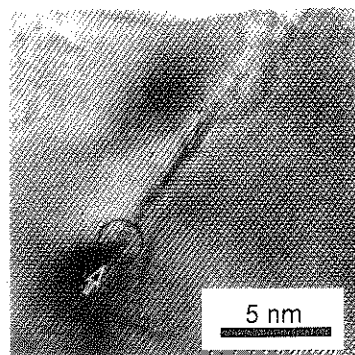


図6 薄膜内部の転位ループの端の格子像

陥：転位ループ)が特定方向に連続しているものが見られる。基板には欠陥が発生していないこと、およびFIB加工とTEM観察を繰返し行っても欠陥の形状に変化が見られなかったことから、これらの欠陥はFIBの作り出した代物でないことは確かである。図6は薄膜内部の転位ループの一端の格子像で、欠陥面には余分の格子面が1枚(おそらく格子間炭素原子の集合したもの)入っていることがはっきりとわかる。ダイヤモンド結晶が4回対称であることを考慮すると、図5の膜中の欠陥は、{111}面上の格子間型転位ループが $\langle 112 \rangle$ 方向に配列したものと考えることができる。

ようやくこんな観察が可能になって喜んでいる反面、自然がなぜこのようなものを作ったのかを理解するという難題が新たにできてしまった。

3.4 ダイヤモンド微粒子の中央の断面 TEM 観察¹⁰⁾

最後に示す例は、鏡面の(傷つけ処理なしの)Si基板上にぼつんと成長した孤立ダイヤモンド微粒子の観察である。対称性のよい形をした微粒子の場合には、直感的にその中央が核発生点であると推定できる。そこで、FIBによるピンポイント加工で微粒子の中心部分を削り出し断面観察を行ったところがこの実験のポイントである。この場合所望の微粒子が観察に適した方位で基板のかげらの角にあることはまれであるため、Alフォイルをマスクにしたイオンエッチングで前加工を行った。特にこの場合、微粒子の晶癖のある(特定の結晶面で囲まれた)形状からダイヤモンドの結晶方位を決定することができる。今回は、ダイヤモンドの(110)断面をTEM観察できるように試料の作製を行った。

さて、図7がダイヤモンド微粒子/Si断面の全体像である。ダイヤモンドの内部は結晶性の点でいくつかのセクターに別れている。その構造と成長表面の方位を突き合わせてみると、{111}面で成長した領域には積層欠陥および転位ループが発生しているのに対し、(001)面で成長した領域では欠陥がほとんど発生していないことがわかる。すなわち、ダイヤモンド内部の結晶性は、成長表面の構造や性質の違いによって変化しているのである。ダイヤモンドの場合、できるだけ{001}面で成長をさせてやればより結晶性が良くなると期待される。

さらに、核発生点はセクターの集まった地点であるため容易に認識できる。よって、微粒子における核発生点の観察が可能となる。核発生点の高分解能像を図8に示す。ここでは界面の中間層およびSi基板にピットがあり、ダイヤモンドが基板側に付き出ていることが見出された。その他の界面領域をくまなく高分解能で観察しても同様のものは発見できなかった。したがって、ダイヤモンドの核になったのは、Si基板表面層にできたピット

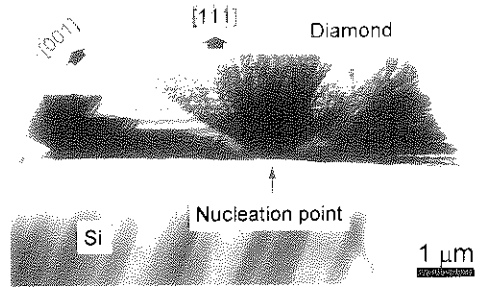


図7 ダイヤモンド微粒子/Siの断面TEM像

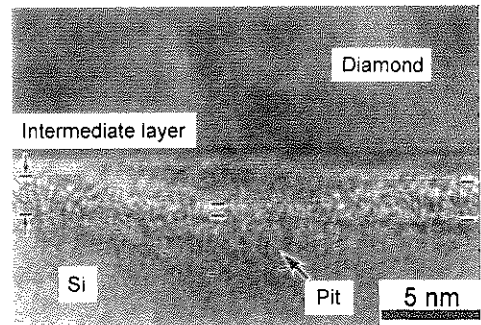


図8 核発生点付近の格子像

に溜まった物質(炭素の集合体)ではないかと推測することができる。

4. その他の問題点

格子像レベルの観察は、FIB加工しただけの試料でも十分可能であるが、引き続いてイオンミリングを行ったほうがより鮮明な像が得られることが多いのは事実である。一方、組成分析に対しては加工条件と試料の形状が影響する。たとえば、Si基板の表面をFIBでかすめるように面出ししたところをオージェ電子分光で調べてもGaは検出されなかった。分析電子顕微鏡で実際に調べ

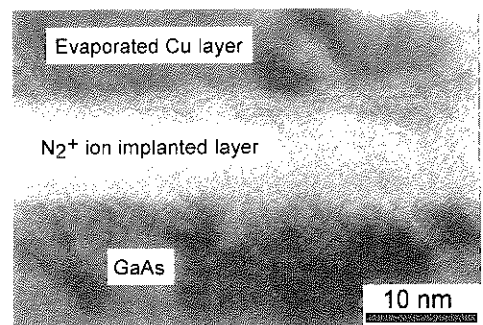


図9 FIB加工したGaAs基板断面の格子像

でも、Gaが検出されないこともある。ただし、加工の浅い部分が電子線の通路近くに広く残っているようなときにはどうもうまくいかないようである。試料がGaAsの場合には一部でFIB加工後にGa液滴が残るといわれているが、図9に示すようにわれわれが観察したところGaの液滴は発生していなかった¹⁷⁾。FIB加工時に ~ 1 nAの電流を使った場合には丸い削りかすが多数できているのがSIM像で観察されたが、最終的に非常に弱い電流で仕上げたところそれらは消失した。Assayagら¹⁷⁾の論文でも同様の結果が得られている。ただし、TEM観察時にFIB加工によってできたGaAsの表面損傷層が徐々に再結晶化していくこと(おそらく、通常でも起きるアーチファクト)は回避できないようである。

5. お わ り に

以上、FIB加工でTEM試料を作製するときのちょっとした細工法と実際の観察例を思いつくまま並べてみた。いささかまとまりがなくて、結論というものが書かれていないような気がするが、本稿の趣旨は読み物ということでご了承願いたい。断片的にでも皆さんのご参考になれば幸いである。特に、材料によって前加工や粗加工の方法は変える必要があるので、各自で工夫していただきたい。

FIB法はあらゆる材料のTEM試料作製に応用できると思われる。今後、FIB-TEMが21世紀にはスタンダードな解析法の一つとして広く普及すること、そして本手法で新たな発見が続けられていくことを期待している次第である。

謝 辞

今回紹介した試料を提供していただきました、神戸製鋼所の池田孜氏、小橋宏司氏、楠本栄典氏、藤井秀夫氏、無機材質研究所の加茂睦和氏、安藤寿浩氏に感謝い

たします。本研究の一部は、文部省科学研究費補助金(特別研究員奨励費)によって行われました。筆者(多留谷政良)は日本学術振興会からの援助に感謝いたします。

文 献

- 1) E. C. G. Kirk, D. A. Williams and H. Ahmed : *Inst. Phys. Conf. Ser.* **100**, 501 (1989).
- 2) J. B. Liu, B. M. Tracy and R. Gronsky : *Microsc. Res. Tech.* **26**, 162 (1993).
- 3) 藪内康文 : 電子顕微鏡 **28**, 119 (1993).
- 4) T. Ishitani, H. Tsuboi, T. Yaguchi and H. Koike : *J. Electron Microsc.* **43**, 322 (1994).
- 5) Y. Fujikawa, H. Takeshita, Y. Kitano, H. Matsumoto, T. Konno and T. Kamino : *J. Electron Microsc.* (1995) to be published.
- 6) J. Szot, R. Hornsey, T. Ohnishi and S. Minagawa : *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 575 (1992).
- 7) G. B. Assayag, C. Vieu, J. Gierak, H. Chaabane, A. Pepin and P. Henoc : *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 531 (1993).
- 8) M. Tarutani, Y. Takai and R. Shimizu : *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1305 (1992).
- 9) 多留谷政良, 高井義造, 志水隆一, 安藤寿浩, 加茂睦和 : *NEW DIAMOND* **36**, 21 (1995).
- 10) M. Tarutani, Y. Shimato, Y. Takai and R. Shimizu : *Appl. Phys. Lett.* **67**, 632 (1995).
- 11) Y. W. Beag, M. Tarutani, K. Min, M. Kiuchi and R. Shimizu : *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 2025 (1994).
- 12) T. Ishitani, H. Hirose and H. Tsuboi : *J. Electron Microsc.* **44**, 110 (1995).
- 13) T. Ishitani : *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3303 (1994).
- 14) C. Vieu, G. B. Assayag and J. Gierak : *Nucl. Instrum. Methods B* **93**, 439 (1994).
- 15) 多留谷政良, 関 敬烈, 高井義造, 志水隆一 : 第55回応用物理学会予稿集 No.2 (1994) p. 489.
- 16) 飯島澄男 : *New Diamond* **22**, 9 (1991).
- 17) 三橋理一郎, 関 敬烈, 井上雅彦, 志水隆一 : 第56回応用物理学会予稿集, No. 2 (1995) p. 370.