

集束イオンビームを用いて作製した薄片試料による 深い界面のオージェ電子分光法スパッタ深さ方向分析

佐藤 美知子,* 瀬山 喜彦, 板倉 徹
富士通分析クオリティ・ラボ株式会社
〒211-8588 神奈川県川崎市中原区上小田中 4-1-1
*satoh.michiko@jp.fujitsu.com

(2008年2月19日受理; 2008年7月9日掲載決定)

試料の表面から深い位置にある界面を高い深さ分解能で分析するために、集束イオンビーム (FIB: focused ion beam) 加工装置を用いたリフトアウト法により薄片試料を作製し、オージェ電子分光法 (AES: Auger electron spectroscopy) スパッタ深さ方向分析を行った。その結果、分析対象である界面が非常に深い場合にも、界面までの深さが数 100 nm になるように薄片試料を所望の位置で切り出すことが可能であり、良好な深さ分解能で表面から深い位置にある界面を分析できることがわかった。また多層膜の断面の AES 線分析では、断面試料表面の汚染および酸化により、実際には存在しない炭素層や酸化層が認められたが、リフトアウト法を用いて対象となる界面近傍からサンプリングした試料をスパッタ深さ方向分析することにより、表面汚染および表面酸化の影響を受けることなく測定できることを確認した。さらに、絶縁物試料については、リフトアウト法により薄片試料を作製することで、帯電の影響を受けることなく測定が可能であることがわかった。

Application of Focused Ion Beam Technique to Thin-Film Sample Preparation for Auger Electron Spectroscopy-Sputter Depth Profiling of Deep Interfaces

Michiko Satoh,* Yoshihiko Seyama, and Toru Itakura
FUJITSU QUARITY LABORATORY LTD.,
4-1-1 Kamikodanaka, Nakahara-ku, Kawasaki, Kanagawa 211-8588, Japan
*satoh.michiko@jp.fujitsu.com

(Received: February 19, 2008; Accepted: July 9, 2008)

For analysis of deep interfaces with high depth resolution, we proposed a technique to prepare thin samples by a focused ion beam (FIB) and performed Auger electron spectroscopy (AES)-sputter depth profiling of processes samples. We can prepare samples of thin interface layers existing deep in the sample and obtain sputter depth profiles without deterioration of depth resolution. A comparison of cross-sectional line profiles of multilayers with the depth profiles obtained by the present technique revealed that the contamination and oxidation of the surface of the cross-sectional sample provides incorrect information of existence of carbon or oxide layer which do not exist actually. We also found out that depth profiling of non-conductive materials can be obtained without influence of charge-up.

1. はじめに

オージェ電子分光法 (AES: Auger electron spectroscopy) によるスパッタ深さ方向分析は、表面酸化膜や接合部の剥離面、あるいは多層薄膜試料の深さ方向分析に広く用いられている。ところが、対象とする分析位置が表面から深い場合、表面あれやミキシングなどの影響で深さ分解能の低下が起こり、正確な評価が困難である。

一方、透過型電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscopy) 用試料作製方法として、集束イオンビーム (FIB: focused ion beam) 加工により薄片試料を切り出すリフトアウト法と呼ばれる方法 (ピックアップとも言う) が用いられている。リフトアウト法では、10 nm 程度の精度で試料上の任意の箇所を微小な薄片試料へ加工することができる。AES 分析の分野では、この技術を絶縁物分析へ応用した報告がある[1]。

本報告では、表面から深い位置に分析したい界面がある場合に、このリフトアウト法を用いて薄片試料を作製し、AES スパッタ深さ方向分析に適用した

結果について述べる。試料は半田接合部、多層膜、絶縁物層の界面である。

2. 実験

2.1. リフトアウト法

TEM 観察用試料作製における薄片化とリフトアウトの模式図を Fig. 1 に示す。まず(a), (b)に示すように、分析対象箇所が数 μm の幅で残るように2箇所の一辺の長さが10~数10 μm の四角形の溝を作る。次に、斜め方向から分析対象箇所の周囲に切り込みを入れる(c)。TEM 観察用試料の場合には、さらに観察箇所を薄くするための微細加工(d)が必要であるが、AES 分析に用いる場合にはこの加工を行わない点異なる。対象箇所の左右を(e), (f)に示すように切り取り後、試料全体を FIB 装置から取り出す。大気中で光学顕微鏡観察しながらガラス棒を近づけると、静電気により薄片試料が先端に吸着する(g)ので、これを(h)のように回転させ、TEM 用グリッドメッシュなどの上に載せる(i)。

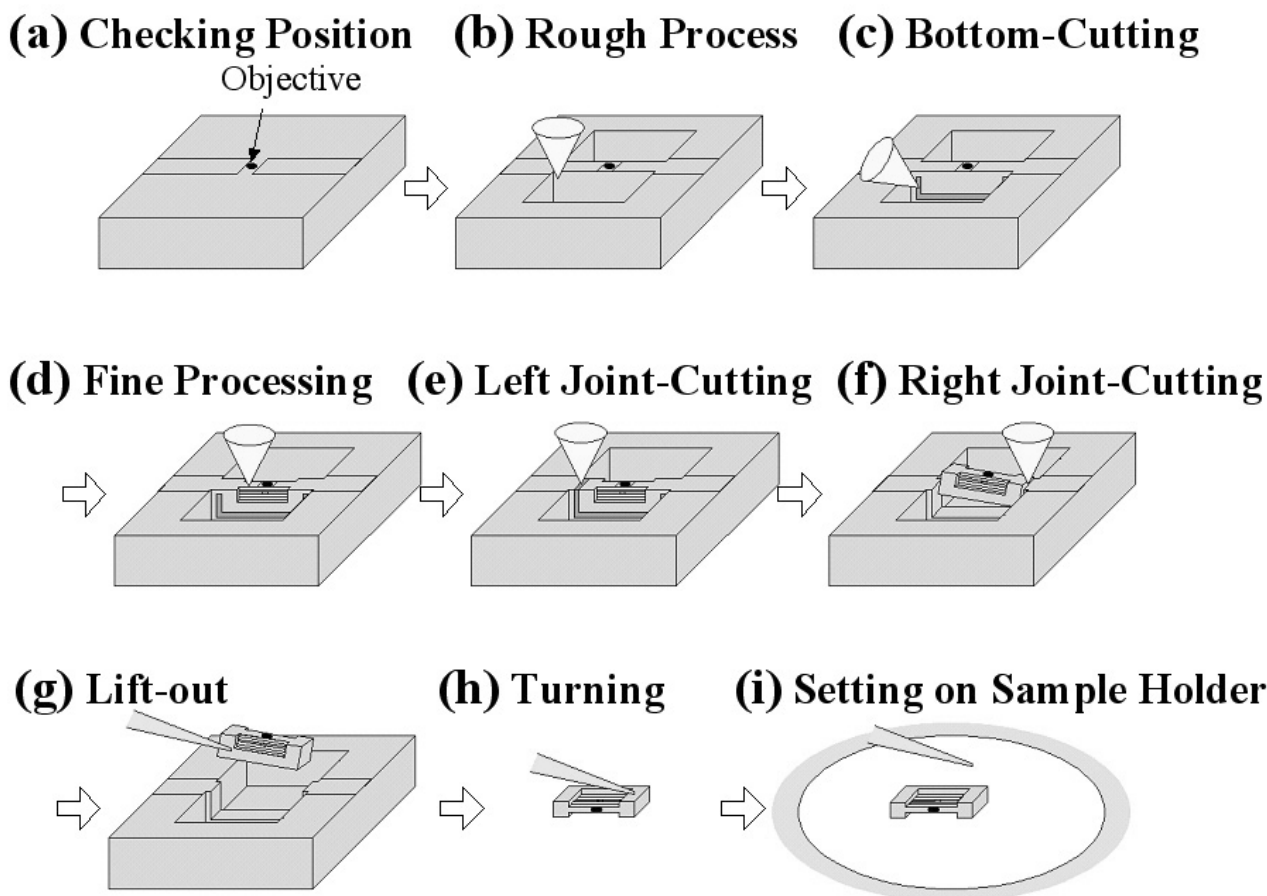


Fig. 1. Schematic of a lift-out process.

2.2. 試料

2.2.1. 半田接合部

Fig. 2 に示すような構造の基板上に半田付けした部品の半田接合部が剥離する問題を解明するため、以下の試料について AES 分析を行なった。

① 障害品剥離面

部品側 (part-side), 基板側 (PCB-side)

② 参照試料 A (半田付け時間:2 秒)

③ 参照試料 B (半田付け時間:5 秒)

障害品については、剥離面両面に対して表面から深さプロファイルを得た。剥離発生状況などから、半田付け工程に問題があったことが推測されたため、半田付け時間の異なる 2 種類の参照試料を作製した。参照試料は剥離できないため、以下に述べる方法により AES 分析用試料を作製した。

参照試料加工中の顕微鏡写真を Fig. 3 に示す。まず(a)に示すように、機械研磨により半田接合部の断面を得る。(b)は、(a)図中の A 部に相当し、分析対象

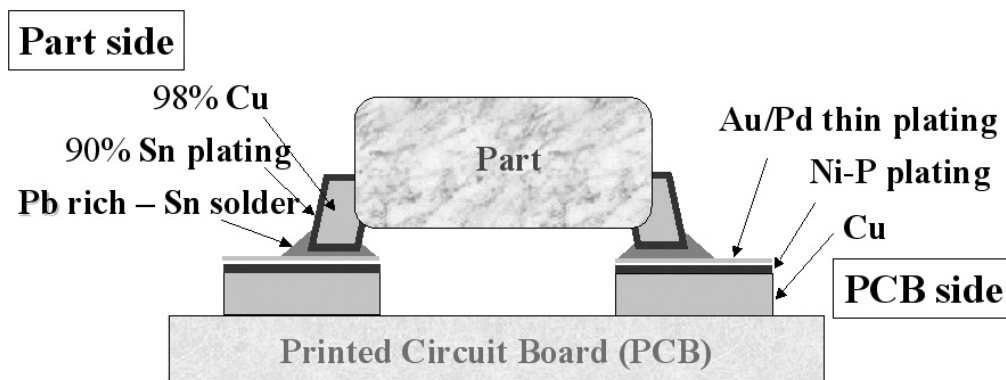


Fig. 2. Schematic of the part soldered on the printed circuit board (PCB).

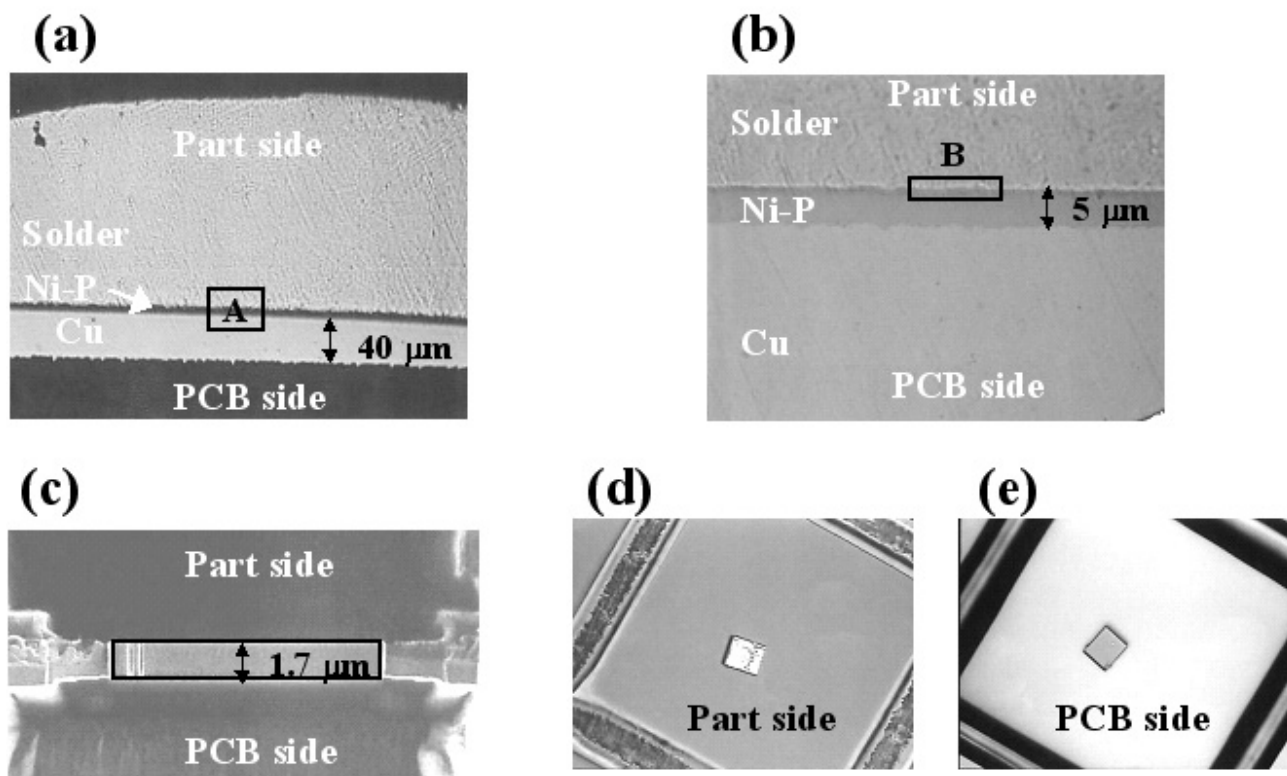


Fig. 3. Photographs taken during the sample preparation process. (a) The optical microscope image after mechanical polishing. (b) The enlarged image of the region A in (a). (c) The scanning ion microscope image taken during the FIB processing. The observed region corresponds to that indicated by B in (b). (d) and (e) are the laser microscope images of the part-side and PCB-side of the sample set on the TEM grid.

である接合界面部分 B 部(約 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, 厚さ $1.7 \mu\text{m}$) を FIB で薄片試料に加工している様子を(c)に示す. 薄片化した試料は, TEM 用に一般的に用いられている試料支持膜(フォ름バール膜)付きメッシュ上にリフトアウト法により載せた. (d), (e)はそれぞれ支持膜上に載せた薄片試料を部品側および基板側から観察したレーザー顕微鏡(キーエンス, VK-8500)像である. 支持膜が薄く透けているため両面の観察が可能であり, またどちら側から測定するのも選択可能である. エッチングする方向を決定した後, 適当な大きさの短冊状に切断した金属板上に導電性両面粘着テープでメッシュを固定し, その金属板を AES 用試料ホルダにネジ止めた. 以下に述べる他の試料についても, 同様の方法で AES 用試料ホルダに固定した.

2.2.2. 多層膜

Fig. 4 に示す構造を持つ多層膜における導通不良の問題を解明するため, クロスセクションポリッシャー(JEOL, SM-09010)を用いて作製した導通不良個所の断面試料について AES 線分析を行った. 次に, 上層の Cu/TiW 界面および下層の Ti/Cu 界面それぞれについて, リフトアウト法により薄片試料を作製し, AES スパッタ深さ方向分析を行った.

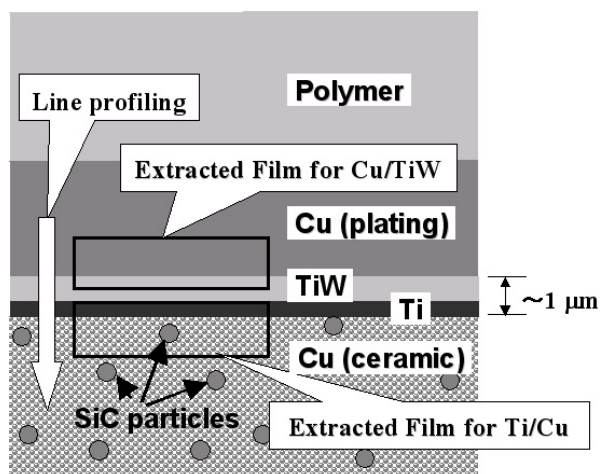


Fig. 4. Schematic of the cross-section of the multilayered substrate.

2.2.3. 絶縁物層の界面

光デバイスの特性に影響を与えていると考えられる $\text{SiO}_2/\text{LiNbO}_3$ 界面付近の不純物を分析するため, リフトアウト法を用いた試料作製法を適用した. 試料の構造を Fig. 5 に示す. この試料では端面から界面が見えるため, 断面を出すための加工は不要で

あった. なお, この試料を構成している SiO_2 も LiNbO_3 も絶縁物である.

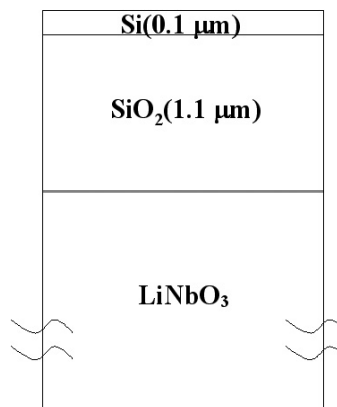


Fig. 5. Schematic of the device structure.

2.3. 装置および測定条件

使用した FIB 装置は SEIKO Instruments 製 SMI-9200 であり, 30 kV に加速した Ga イオンを用いた. AES 装置は ULVAC-PHI 製 Model-680 であり, 10 keV , $10 \sim 15 \text{ nA}$ の電子線を入射角 30 度(試料法線からの角度)で用いた. スパッタエッチングは, 2 keV の Ar イオンを入射角 47 度(試料法線からの角度)で照射することにより行った. イオンビームのラスター面積は $1 \times 1 \text{ mm}^2$ とし, この条件において膜厚既知の熱酸化シリコン膜から求めたエッチングレートは 20 nm/min であった.

なお, リフトアウトした薄片試料が長方形の場合には, 長手方向がイオン照射方向と平行になるようにし, 測定箇所はイオン照射方向から遠い側とした. イオンが斜めから照射されるため, 試料の側面からもエッチングが進行してしまうためである.

3. 結果および考察

3.1. 半田接合部

障害品剥離面の深さプロファイルを図. 6 に示す. (a)が部品側, (b)が基板側である. 比較しやすいように, (a)と(b)ではスパッタ時間(横軸)を反転して示してある. (a), (b)ともに, 剥離面の表面には多量の炭素が検出されていることがわかった. (a)の部品側では炭素層の下に Ni と少量の Pb が検出された後, Sn と Pd から成る合金層が現れた. (b)の基板側では, Sn-Pb 層の下に少量の Pd が検出された後, P を含む Ni 層が現れた. これらの結果から, 基板電極にめっきした Pd と半田中の Sn との合金層が形成されてい

ること、その合金層と Ni-P めっきとの間に Sn-Pb が存在することが分かった。剥離はその Sn-Pb 層で生じたか、あるいは多量の炭素の存在が原因となった可能性も考えられる。しかしながら、剥離面の分析だけでは剥離原因の解明には至らなかった。そこで、参照試料の剥離していない接合部について、リフトアウト法を適用して深さプロファイル測定を行った。

半田付け時間の異なる参照試料 A, B の接合界面の深さプロファイルをそれぞれ Fig. 7(a)および(b)に示す。測定領域は約 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (高速ラスタ) とした。

半田付け時間が短い(a)では、Pb-Sn 高融点半田/Pd-Sn 合金/Pd めっき/Ni-P めっきという構造が確認できる。これに対して半田付け時間が長い(b)では、Pd-Sn 合金と Ni-P めっきの間に Sn の割合の多い Sn-Pb 層が形成されていることが分かった。また、接合界面に炭素が多い層は存在しなかった。

以上の結果より、障害品の剥離面で確認された Sn-Pb 層は半田付け時間が長い場合に形成されることが分かった。また、本構造の半田付けの場合には、Pd-Sn 合金層の形成が接合に寄与していることが考えられるが、Pd-Sn 合金層よりも Ni-P めっき側に

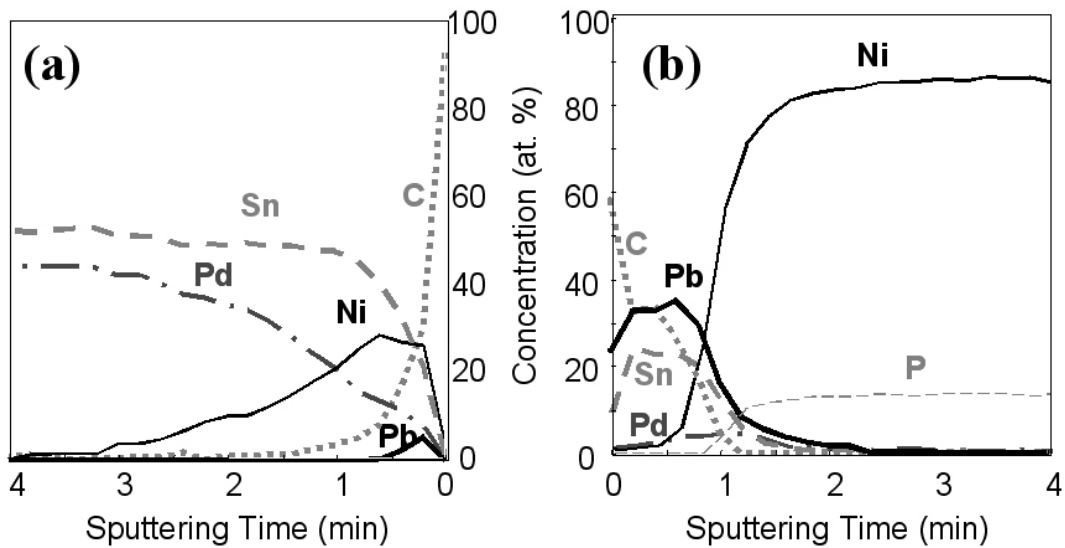


Fig. 6. AES depth profiles of the separated surfaces of (a) the part-side and (b) the PCB side. Thick solid line: Pb, thick broken line: Sn, chain line: Pd, dotted line: C, thin solid line: Ni, thin broken line: P.

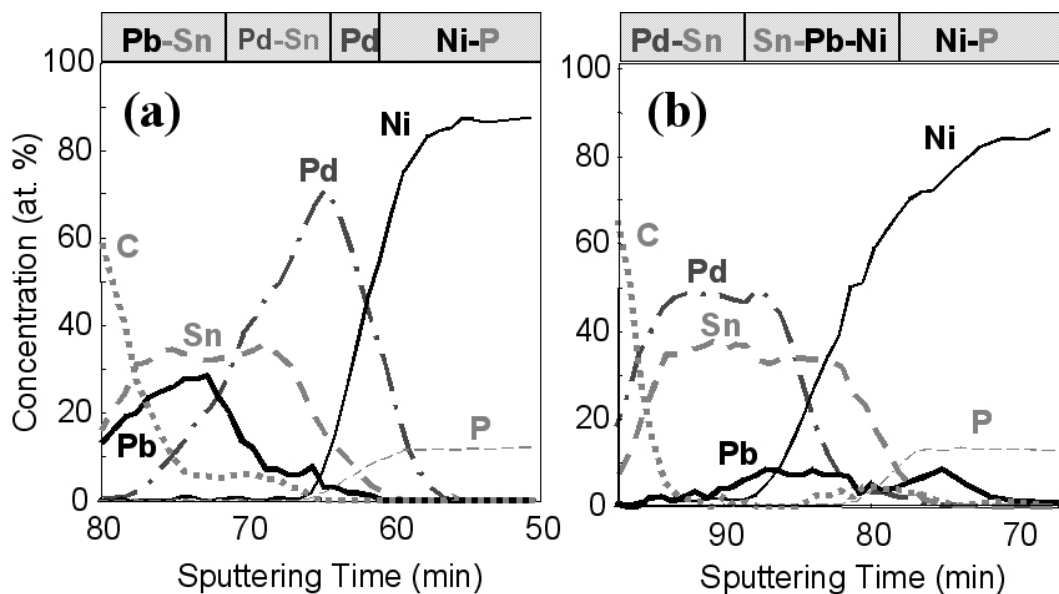


Fig. 7. AES depth profiles of the reference samples. The soldering times are (a) 2 and (b) 5 sec, respectively. Thick solid line: Pb, thick broken line: Sn, chain line: Pd, dotted line: C, thin solid line: Ni, thin broken line: P.

Sn-Pb 層が形成されることが、接合強度低下の要因の一つになったものと推測される。

3.2. 多層膜

断面の走査電子顕微鏡 (SEM: scanning electron microscopy) 像とラインプロファイルをそれぞれ Fig. 8(a)および(b)に示す。線分析を行う前に断面試料の表面をスパッタエッチングにより清浄化した。清浄化直後に Cu 部位の表面では炭素および酸素が検出されないことを確認したが、測定中に炭素と酸素のピーク強度が増加した。また炭素は Cu/TiW 界面、Ti/Cu 界面および下側の Cu 層に多く存在し、酸素は Ti/Cu 界面と TiW/Ti 層に多く存在する結果が得られた。

リフトアウト法を応用した深さ方向分析により得られた Cu/TiW 界面付近の深さプロファイルを図 9 に示す。(a)は分析試料の SEM 像であり、図中の A が測定領域である。(b)は深さプロファイルである。Fig. 8 で炭素が存在していた Cu/TiW 界面には実際には炭素が存在せず、TiW 層中に酸素も存在しないことが分かった。このことから、ラインプロファイルにおいて Cu/TiW 界面に炭素が検出された原因として、断面試料作製時に Cu/TiW 界面に形成された隙間に存在する炭素を、スパッタエッチングでは陰になるために除去できていないことが考えられる。ま

たラインプロファイルで TiW 層部に酸素が検出されたのは、酸化されやすい Ti が、測定に要する数分の間に残留ガスにより酸化されたためであると考えられる。Ti 等の酸化されやすい元素の残留ガスによる酸化は、分析チェンバの真空度が 10^{-8} Pa 程度であっても起こることを確認している。特に試料からの脱ガスが多い場合や一次電子線の入射エネルギーが高い場合に顕著である。

Ti/Cu 界面部について、リフトアウト法を応用して得られた SEM 像を図 10(a)に、深さプロファイルを図 10(b)に示す。Ti/Cu 界面は平坦ではないため、薄片試料中には下層が露出している部分も認められた。測定領域は上層の Ti が残っている箇所を選び、SEM 像中に示す A の領域とした。なお、下層の Cu 層中には、所々に SiC 粒子が存在するため、(b)に示す深さプロファイルのスパッタ時間 40 分前後に Si と炭素が検出されている。以上により、Ti 層中に酸素が存在すること、Ti/Cu 界面には炭素、酸素、Si、Cu から成る介在物が存在することが確認された。

Fig. 11 は、深さ方向分析において得られた介在物部/Ti 層の AES スペクトルを示している。介在物では酸素のピーク位置が低く、Ti 層では高くなっていることが分かる。一般にラインプロファイルを取得する場合には、スペクトルではなく peak-to-background 強度を測定することが多い。これ

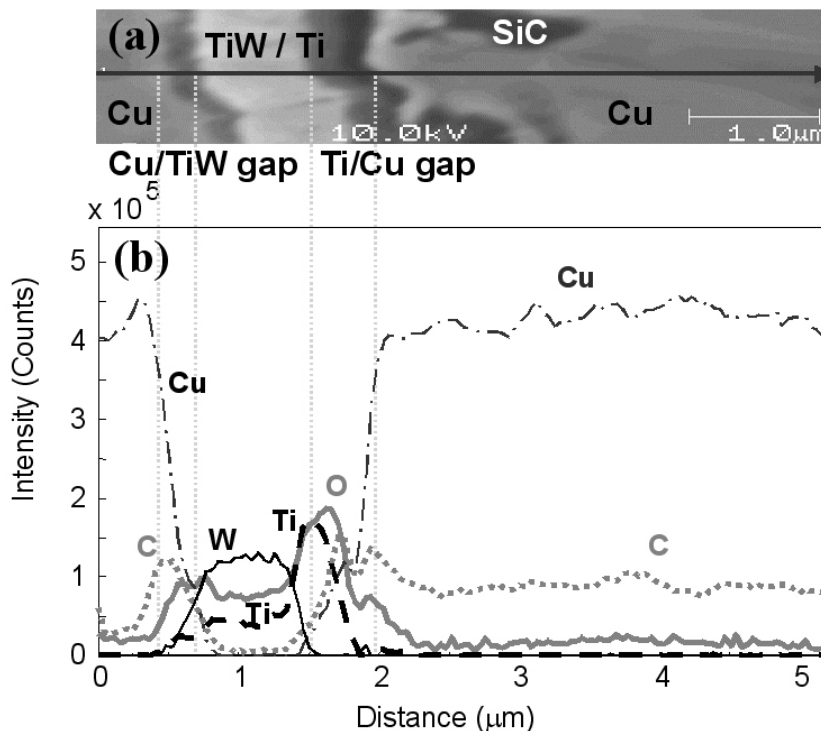


Fig. 8. (a) a SEM image and (b) the AES line profile of the cross-section of the multilayered substrate. Thick solid line: O, dotted line: C, thick broken line: Ti, thin solid line: W, chain line: Cu.

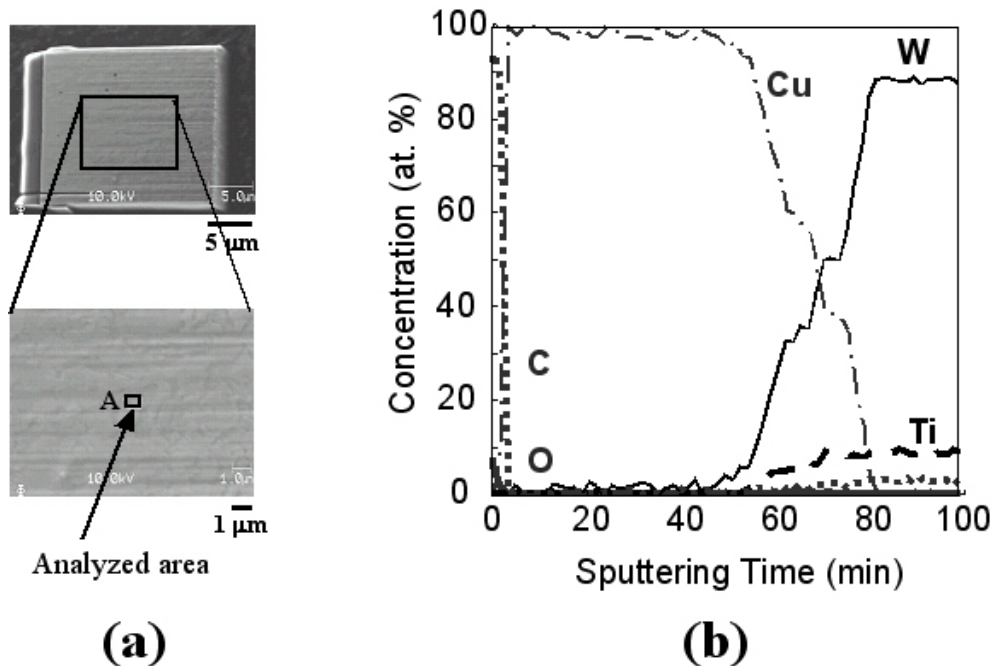


Fig. 9. (a) SEM images of the specimen and (b) the AES depth profile of the Cu/TiW interface of the multilayered substrate. Thick solid line: O, dotted line: C, thick broken line: Ti, thin solid line: W, chain line: Cu.

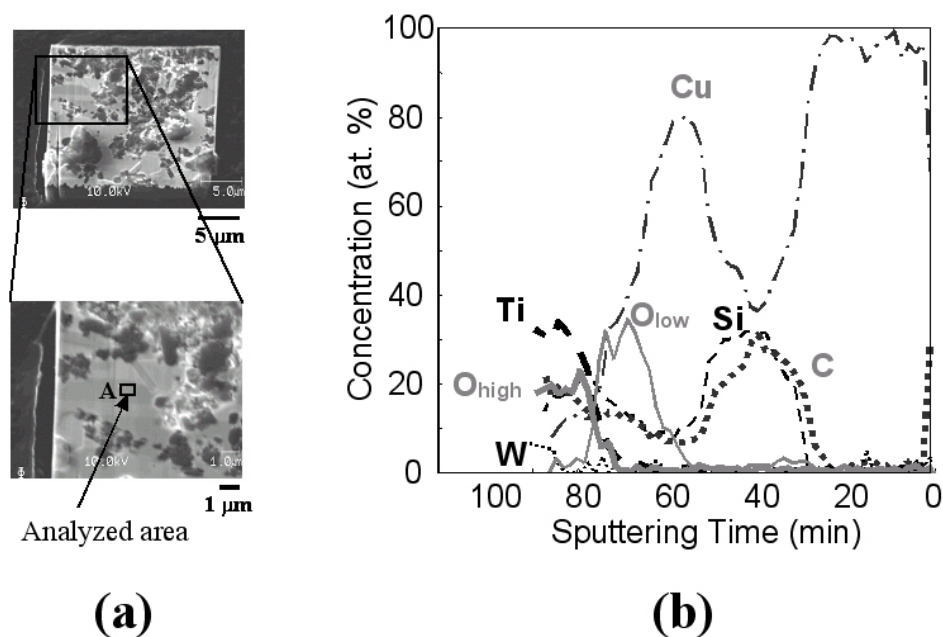


Fig. 10. (a) SEM images of the specimen and (b) the AES depth profile of the Ti/Cu interface of the multilayered substrate. Thick solid line: O_{high}, thin solid line: O_{low}, dotted line: C, thick broken line: Ti, thin broken line: W, chain line: Cu, thin broken line: Si.

は、線分析においてスペクトルを取得すると長時間必要なため、炭素や酸素による汚染増加が大きく実用的でないためである。これに対して、スパッタ深さ方向分析の場合には各スペクトルの測定に要する時間は数秒であり、残留ガスの吸着の影響はほとんど受けない。したがって、Fig. 11 に示すようなスペ

クトル測定が可能であり、高エネルギー側の成分のピーク位置は TiO₂ 中の酸素ピークの位置と一致することから、Ti 層が酸化していることが分かった。スペクトルは最小自乗法などで処理することにより、深さプロファイルにおいて化学状態によるピーク分離やノイズの除去が可能である。一例として、Fig.

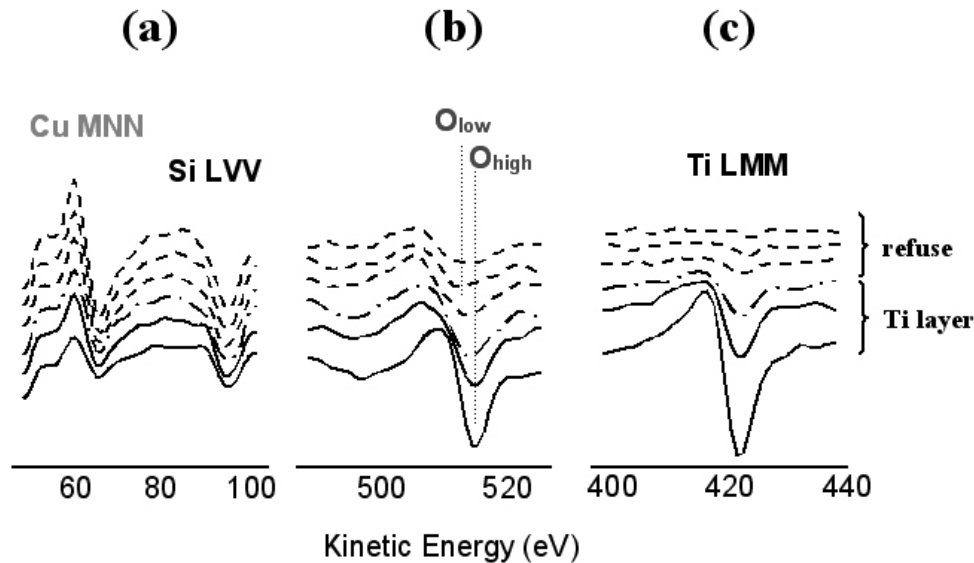


Fig. 11. AES spectra obtained during depth profiling of the refuse/Ti interface. (a) Cr-MNN and Si-LVV, (b) O-KLL and (c) Ti-LMM.

11(b)に示す酸素 KLL ピークの最小自乗法処理前のピーク強度 (original) と、介在物中の低エネルギー成分 (low) と Ti 層の高エネルギー成分 (high) に分離した場合の深さプロファイルの違いを Fig. 12 に示す。なお、Fig. 10 には最小自乗法処理後の強度から求めた濃度を示してある。

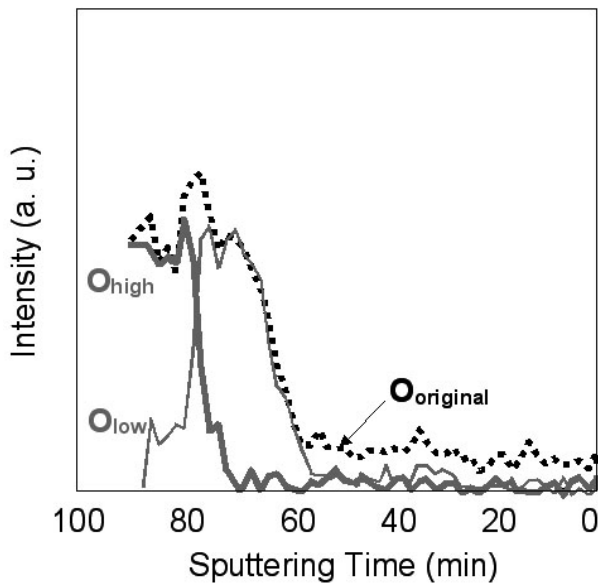


Fig. 12. O-KLL intensity profiles. Thick solid line: O_{high} , thin solid line: O_{low} , dotted line: $O_{original}$.

以上の結果から、断面試料の線分析では炭素、酸素等の汚染物が表面へ吸着するために、誤った組成情報を与えることがあることが分かった。今回分析した多層膜試料の場合、線分析結果からは導通不良の原因として、Cu/TiW 界面の炭素層と TiW/Ti 層の酸化が考えられた。しかしながら、リフトアウト法

を応用した深さ方向分析により、導通不良の原因が Ti/Cu 界面に存在するセラミック基板の研磨屑と、その介在物の存在により誘因されたと考えられる Ti 層の酸化にあることが明らかになった。

3.3. 絶縁物層の界面

リフトアウト法を応用した深さ方向分析により得られた $SiO_2/LiNbO_3$ 薄片試料の深さプロファイルを図 13 に示す。構成元素の他、プロセス上界面での存在が予想された炭素、塩素、窒素および SiO_2 膜中で検出された Ti について各ピークの出現範囲のスペクトルを測定した。

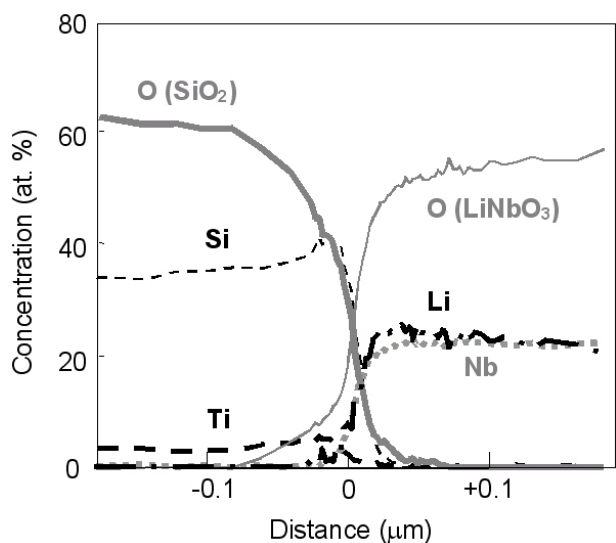


Fig. 13. AES depth profile of the $SiO_2/LiNbO_3$ interface. Thick solid line: O (SiO_2), thin solid line: O ($LiNbO_3$), thick broken line: Ti, thin broken line: Si, chain line: Li, dotted line: Nb.

絶縁物であるにも関わらず、帯電することなく測定が可能であった。これは、試料が薄いために一次電子の多くが試料を透過するためである[1]。また、炭素、塩素、窒素は界面でも検出されないこと、 SiO_2 膜中にTiが存在していることがわかった。

4. まとめ

FIB加工観察装置を用いてTEM観察用薄片試料を作製する技術であるリフトアウト法を、AESスパッタ深さ方向分析用の試料作製へ応用する方法を考案し、その効果について検討した。その結果、分析対象である界面までの深さが数 μm 以上ある試料から、界面までの深さが数100nmとなるように薄片試料を所望の位置で切り出し、AESスパッタ深さ方向分析が行えることを明らかにした。また、断面試料のAES線分析と比較した結果、断面の線分析では断面試料表面の酸化や汚染の影響のために、正しい情報が得られない場合があることを明らかにした。また、絶縁材料のスパッタ深さ方向分析が可能になることもわかった。

5. 参考文献

- [1] K. Tsutsumi, T. Suzuki, Y. Sakai, and Y. Nagasawa, *J. Surf. Anal.* **8**, 223 (2001).

査読コメント

査読者 1. 柳内克昭 (TDK)

[査読者 1-1]

AESの測定条件を記述してください。加速電圧、電流、傾斜角、イオン入射角、測定領域など。

[著者]

「2. 実験」の章の最後に「2.3. 装置および測定条件」として、使用装置や測定条件の記述を追加しました。また、測定領域は「3. 結果および考察」の中に追記しました。

[査読者 1-2]

リフトアウトした試料は、適当にセッティングしてもよいのでしょうか。イオン入射の方向など考慮しなくてよいのでしょうか。注意点があれば、記述してください。

[著者]

ご指摘ありがとうございます。「2.3. 装置および測定条件」の最後に記述を追加しました。

査読者 2. 荻原俊弥 (NIMS)

実用的な価値があり掲載可とします。しかし、本文の構成、言葉の統一等、大幅な改訂が必要です。

[査読者 2-1]

実験と結果は分ける。現状の構成には、測定条件(装置名、スパッタリング条件、用いたオージェピークなど)の項がない。結果の中に“ SiO_2 換算のスパッタリングレートで20 nm/min”という表現があるが、これは実験条件の一つであり、測定条件の項に予めまとめて示すほうがよい。

「2.4. $\text{SiO}_2/\text{LiNbO}_3$ 」界面において、“帯電によりAES分析ができない”というのは結果であり、「3. 結果と考察」において述べる。

[著者]

構成を改訂し、実験条件は、「2.3. 装置および測定条件」の中にまとめて示しました。

$\text{SiO}_2/\text{LiNbO}_3$ が「帯電によりAES分析ができない」という記述は削除しました。

[査読者 2-2]

「2.1. リフトアウト法」について。“AES分析用にはその必要はない。”という表現は、適切ではない。微細加工の必要がないという意味で使われていると考えるが、本論文は、AES用の試料作製法を説明したものであるため、微細加工の説明を含まない図に変更すべき。(h), (i)の説明文がない。説明が不要なら図も不要。

[著者]

リフトアウト法自体がまだあまり知られていないと思われまますので、まずTEM用試料作製方法としての薄片化の手順とリフトアウトを説明しようと考えました。また、それをAES用に応用する場合に異なる点として、微細加工が必要ないことを説明するように、本文を変更しました。(h), (i)についても、省いてしまうと試料がどのような向きで使われて分析試料となるかのイメージが伝わらないと考えましたので、説明を加えることにして、図は残しました。

[査読者 2-3]

「3. 結果と考察」の「3.1. 半田接合部について」。

Fig. 2より、元々の構造は90%-Sn/Pb-Sn/Au/Pd/Ni-P/Cuであり、半田付け後の正常な(理論的な)構造は、半田付け時間が短い再現実験品(参照試料)(2)のFig. 7のプロファイル構造(Pb-Sn/Pd-Sn/Pd/Ni-P)になるという理解でよろ

しいでしょうか？すなわち、半田付け後、Pd-Sn 合金が形成されることが一般的に知られている反応(?)であることや Sn-Pb 層が剥離の原因になることなどを知らない読者にとっては、ここの文章の論理の展開に無理があるように読めます。文献を引用するなりして、説明を補足してください。

[著者]

文献を見つけることはできませんでした。「本構造の半田付けの場合には、Pd-Sn 合金層の形成が接合に寄与していることが考えられる」という記述を追加し、分析の結果分かったことである「Pd-Sn 合金層よりも Ni-P めっき側に Sn-Pb 層が形成される」ことが、「接合強度低下の要因の一つになったものと推測される。」という表現にしてみました。

[査読者 2-4]

「3. 結果と考察」の「3.2. 積層基板」について、Fig. 8 のライン分析で測定した試料と Fig. 9, Fig. 10 で深さ方向分析を行った試料は、同じ導通不良品でしょうか？言い換えると、なぜ、Fig. 9, Fig. 10 には介在物があり、測定開始の約 30 分間は Si のみが検出しているのでしょうか？試料についての説明を補足してください。Fig. 8 と Fig. 9, 10 との関係が理解しにくいです。

[著者]

Fig. 10 のデプスプロファイルの測定開始後 30~60 分あたりには、Si と C が検出されています。これは、下の基板中に SiC 粒子が所々に含まれているためであり、デプスプロファイルを測定した箇所に、たまたまその粒子があったために検出されたものです。Fig. 8 のラインプロファイルの上に示してある SEM 写真にも、SiC 粒子が写っています。ラインプロファイルの場合には、SiC 粒子部を避けて測定したので、下の基板中に SiC の部分がありません。試料は同じものです。

Fig. 4 の試料の説明図を、SiC 粒子があることが分かるように変更しました。また、「3.2. 多層膜」の第 3 段落に「Ti/Cu 界面は平坦ではないため、・・・ス

パッタ時間 40 分前後に Si と炭素が検出されている。」説明を加えました。

[査読者 2-5]

「3. 結果と考察」の「3.3. 絶縁物層の界面」について、「2.2.3. 絶縁物層の界面」において、この試料については「界面付近の不純物を分析するため」と書かれていますが、結果では「SiO₂ 膜中に Ti の混入があったため」という説明になっています。実験で述べている内容（界面付近の不純物分析）と結果とが一致しません。

この試料の分析目的は、①絶縁物のデプスを測定したい、②不良品であり界面付近を中心に組成分布を調べたい、③目的は(①と②)の両方、この点を明確に述べてください。

また、実際には深さ方向分析を行う前に表面のスペクトルを測定した際 Ti が検出されたので、Ti もデプス測定に加え、結果的に SiO₂ 中に存在したことがわかったという展開ではないでしょうか。事実に基づいた展開を述べると読者は理解しやすいと思います。

[著者]

この試料の分析目的は、「特性の違い(必ずしも不良ではない)がプロセスで使用した薬液の残りとして炭素、塩素、窒素のいずれかが界面に残存しているためではないか？」という推測を確認することでありました。Ti の検出は、実は全く予想外のことで、表面はフォルムバル膜であったために、実際には深さ方向分析を行う前に表面の定性スペクトルは測定していません。窒素のピークの範囲をモニターしていたところ、SiO₂ 中を測定中にそこにピークがある様子が見られたため、その時点で定性スペクトルを測定し、実は Ti であることを確認したというのが実際です。この辺りの事実に基づいた展開は、執筆当初は述べていたのですが、あまりに分かりにくいとの共著者の意見もあり、省略することにしたという経緯もあります。そのため、絶縁物のデプスが測定できるという点を強調した結果となりました。