

技術報告

クロスセクションポリッシャーの 表面分析用断面試料作製への応用

中村 佳澄,* 網田 仁, 高橋 早苗, 松本 志磨子
昭和電工株式会社 分析物性センター 〒267-0056 千葉県緑区大野台 1-1-1
*Kasumi_Nakamura@sdk.co.jp

(2008年1月15日受理; 2008年7月23日掲載決定)

構造解析を行うために、試料加工技術は非常に重要である。従来、広く利用されている機械研磨法、ミクロトーム法等は有効な方法であるが、複合材料などを加工することが難しい、広い範囲を加工することができない等それぞれに難点も合わせ持っている。これらの手法の難点を克服するために、ブロードなアルゴンイオンビームを照射し試料加工を行う方法（クロスセクションポリッシャー：CP）が開発された。CPでは従来困難であった複合材料等の加工が容易になり、分析の幅が広がった。CP加工においては、加工前の前処理が非常に重要であり、材料に合わせた工夫が必要である。表面分析における可能性を広げるため、様々な材料への応用例を紹介する。

Application of Cross Section Polisher to Sample Preparation for Surface Analysis

Kasumi Nakamura,* Hitoshi Amita, Sanae Takahashi, and Shimako Matsumoto
Analysis & Physical Properties Center, Showa Denko K. K.
1-1-1, Ohnodai, Midori-ku, Chiba-shi, Chiba 267-0056, Japan
*Kasumi_Nakamura@sdk.co.jp

(Received: January 15, 2008; Accepted: July 23 2008)

Sample preparation techniques are absolutely important for structural analysis. Widely used techniques such as mechanical polishing and microtome fabrication have proved to be highly effective techniques. However, these techniques have severe limitations regarding fabrication of hard materials, and obtaining wide useful observation areas, which make the fabrication of particularly composite layered materials extremely difficult. To alleviate these difficulties a recently developed broad argon ion beam Cross Section Polisher (CP) was used to fabricate various composite materials. The application of CP requires an elaborate and skillful sample pre-treatment that is unique to the nature of each sample and which enhances the possibility of a wide variety of surface analysis methods to be applied to the sample. In this paper we introduce typical examples of the application of CP as a sample preparation technique for surface analysis.

1. 緒言

走査型電子顕微鏡（SEM）、電子プローブマイク
ロアナライザー（EPMA）等を含む表面分析では、
最表面の分析だけでなく、断面からの観察により構
造解析を行うことも少なくない。代表的な断面試料

の作製方法を Fig. 1 に示す。しかしながら、どの手
法も得意、不得意があるため、解析者はそれぞれの
手法の特徴を理解した上で、選択しなければならない。
以下にそれぞれの手法の特徴を示す。

(1) 割断

最も単純で簡便だが、試料面の平滑性が得られない。

(2) 機械研磨

広い面積の断面が得られるが研磨キズが入る。

(3) ミクロトーム

平滑性が良く試料ダメージも少ないが、広い面積は加工できない。硬い試料には適していない。

(4) FIB 加工

加工部位をスポットで狙うことができるが、広い面積の加工はできない。

今回紹介するクロスセクションポリッシャー (CP) はブロードなアルゴンイオンビームを用いた加工方法であり、従来の断面加工方法では困難であった材料の加工を行うことができる。例えば、機械研磨では難しいとされる、硬い材料中に柔らかい樹脂などが含まれている複合材料なども容易に加工することが可能である。以下に様々な加工例、解析例を紹介する。

2. クロスセクションポリッシャー (CP) の特徴

Fig. 2 に CP の概観写真を示す。上部に設置された光学顕微鏡で試料の位置合わせを行い、イオンの照射時間と電流を設定し、加工を行う。

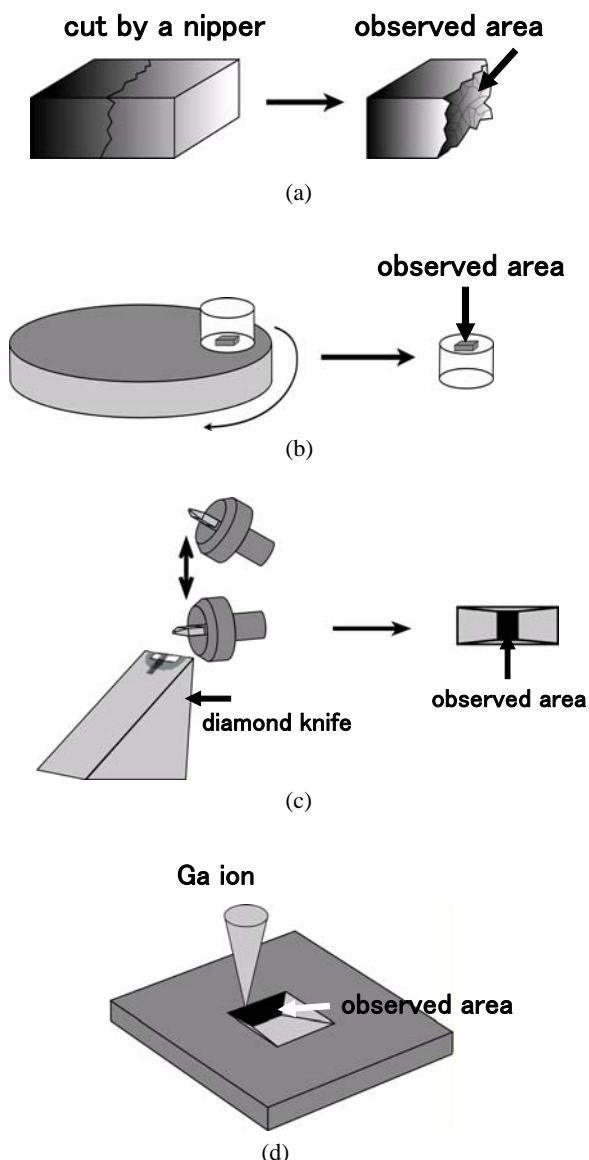


Fig. 1. Methods used for sample preparation for cross-sectional observation and analysis. (a) fracture sampling, (b) mechanical polishing, (c) microtome, and (d) FIB fabrication.

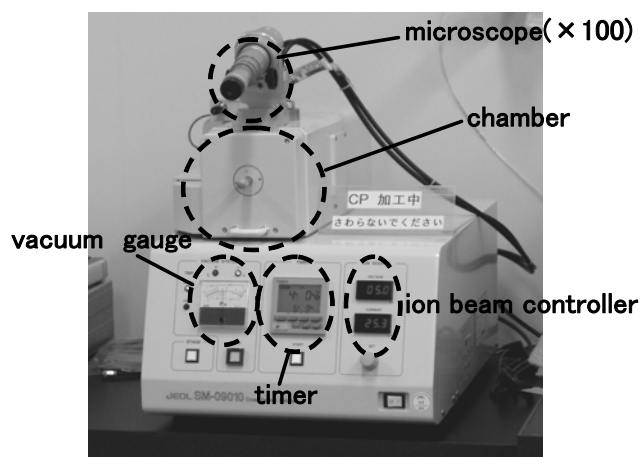


Fig. 2. Photograph of CP.

Fig. 3 に CP の原理を示す。CP 加工では試料の上に遮蔽板を置き、遮蔽板から試料を数十 μm 出すことによって、試料のはみ出た部分が削られる。この時、遮蔽板と試料の間に隙間を開けないことが平坦な加工面を得る上で非常に重要である。

CP の特徴として以下の点が挙げられる。

- 試料ダメージが少ない。
- 水や溶剤に反応する試料も加工できる。
- 試料汚染が少ない。
- 複合材料、多孔質材料でも加工できる。
- FIB, ミクロトームに比べて加工面積が広い。
- 高精度の予備研磨が不要なため、従来の手法に比べて汎用性が高い。

これらの特徴を活かした加工例を以下に示す。

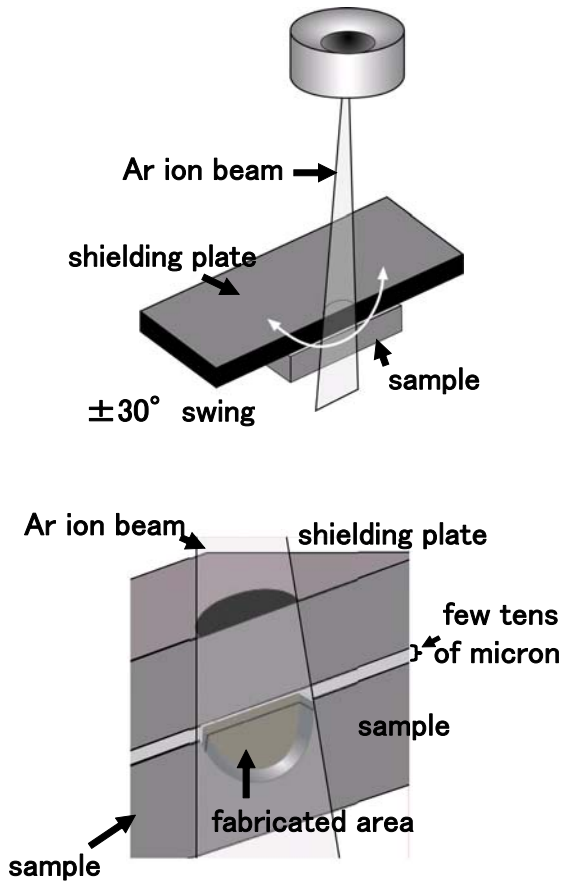


Fig. 3. Principle of CP fabrication.

3. 解析例紹介

3.1. シリカ球断面観察

触媒担持用に用いられるシリカ球の加工例について述べる。触媒担持用シリカ球は2次、3次の凝集粒が固まって形成されており、その大きさは5 mm程度である。触媒として金属や塩などの物質が担持されているシリカ球を、機械研磨のようにウェットな環境で加工を行うと担持物質が流出してしまうため、ナイフなどを用いてドライな環境でシリカ球を切断する方法が従来から用いられてきた。しかしながらこの方法では、比較的結合の弱い凝集粒の界面で割れるため、Fig. 4(a)に示したように、凝集粒表面の観察しか行うことができなかった。これに対して、実際に反応に寄与しているのは凝集粒の中であるため、Fig. 4(b)に示したように、凝集粒内部の断面を作製する必要がある。そこで、CPを使ってシリカ球の加工を試みた。

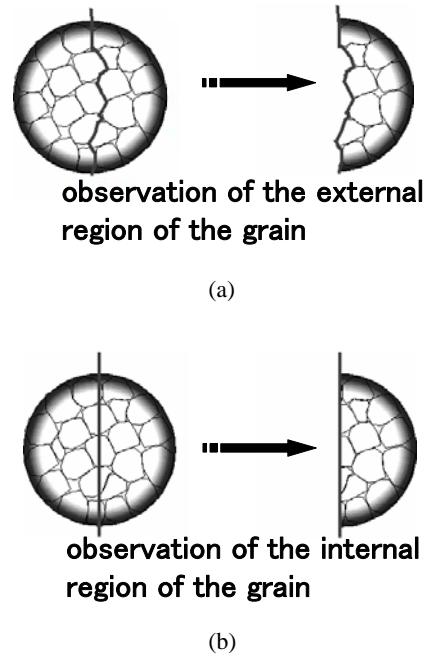


Fig. 4. Fabrication methods of SiO₂ aggregate. (a) fracture sampling, and (b) CP fabrication.

CP加工では遮蔽板と試料の間に隙間がない状態で加工しなければ、加工面が荒れてしまう。これに対してシリカ球は凹凸が激しいため、そのままCP加工を行うと遮蔽板と試料の間に隙間が開き、平坦な加工面を得ることは困難である。そこで、Fig. 5に示す方法で加工を行った。まず、ナイフ等で球体の表面側を切り出し、シリコンウェハーにカーボンペーストで貼り付ける。この試料のシリコンウェハー側に遮蔽板をセットして研磨を行った。

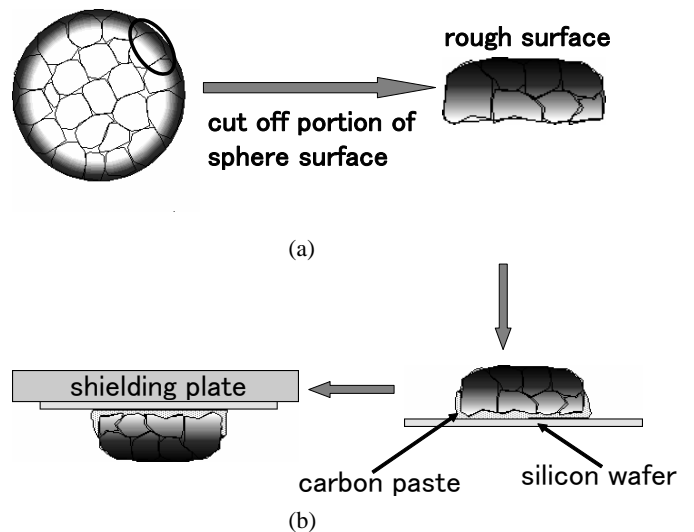


Fig. 5. Method of CP fabrication of SiO₂ aggregate.

破断で作製した断面の SEM 像を Fig. 6(a)に、CP で加工した断面の SEM 像を Fig. 6(b)に示した。破断で作製した断面は粒界に沿った凹凸が観察され、粒界の情報のみが得られた。一方、CP 加工の断面は粒界や粒内の担持金属の様子を観察することができ、新たな情報を得ることができた。

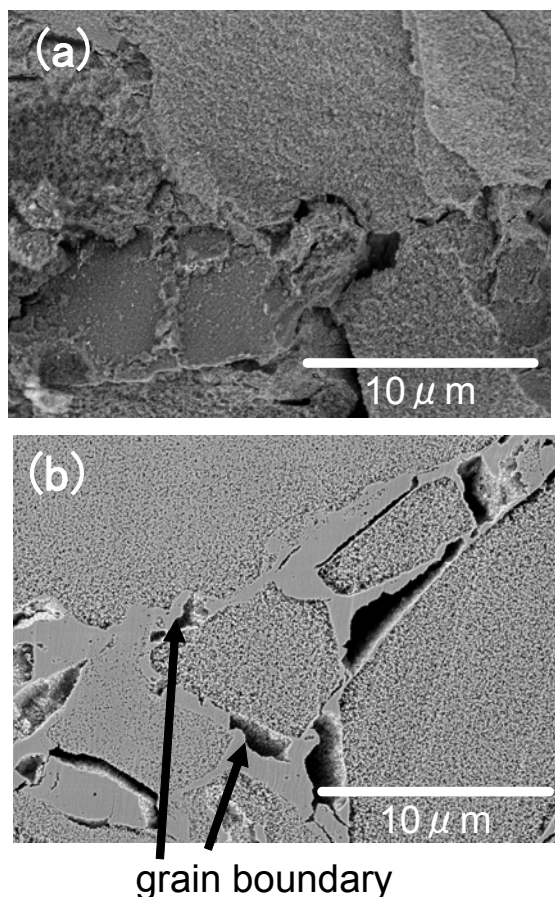


Fig. 6. Observed cross-sectional SEM images of SiO_2 aggregate. (a) fracture sampling, and (b) CP fabrication.

3.2. 樹脂中の異物の解析

レジストやフィルムなど、樹脂中に埋まっている異物の解析を行うことが度々ある。異物の大きさが大きい場合はナイフ等で異物を取り出してエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS)、赤外線吸収スペクトル法 (IR) などで解析を行う。これに対して大きさが数十 μm 程度の異物になると、異物を取り出すことが非常に困難であり、十分な異物の解析を行うことができなかった。

異物をナイフ等で取り出す以外に断面研磨やマイクロトームで切断するという方法もある。しかしながら、これらの手法も異物が大きい場合は有効であるが、異物の大きさが数十 μm 程度になると異物を狙っ

て切り出すことが非常に困難となり、解析まで至らないことが多かった。

そこで、CP を使って異物を含む部分を切断することを試みた。Fig. 7 が試料作製法の模式図である。フィルムなどの試料は凹凸があるため、まず平坦なテフロンテープの上にフィルムと包埋樹脂を載せ、その上にシリコンウェハーを載せて硬化させると平坦な表面の試料が得られる。次に CP 加工を行うのであるが、今回はシリカ球の場合とは異なり、切断場所の特定が非常に重要となる。CP で加工できる厚みは通常 25~50 μm 程度であるため、異物から 25~50 μm 程度のところまで耐水研磨紙等を用いて予備研磨を行わなければならない。この作業が一番重要であり、どこまで正確に異物の近くまで予備研磨できるかで CP 加工の精度が決まってくる。

実際に加工した例を Fig. 8, 9 に示した。Fig. 8 では長さ 20 μm 程度の扁平な金属片が埋まっていたものであり、元素分析の結果から、混入原因を突き止めることができた。

Fig. 9 で埋まっていた異物は樹脂成分であった。EDS では C, O しか検出されなかったが、IR 解析の結果から他の樹脂の硬化物であることが確認された。

このように CP を使って加工することによって、元素情報、埋まっている形状、異物の周りの様子など非常に多くの情報が得られるようになった。

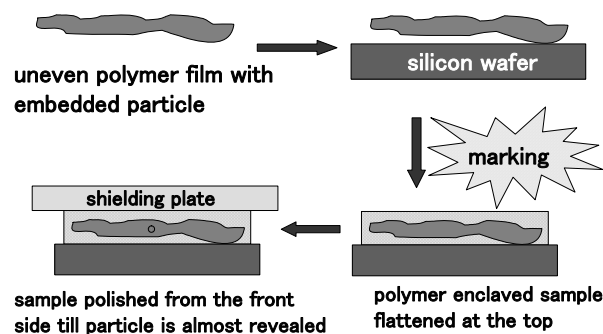


Fig. 7. Fabrication Method of polymer film with embedded particle for CP fabrication.

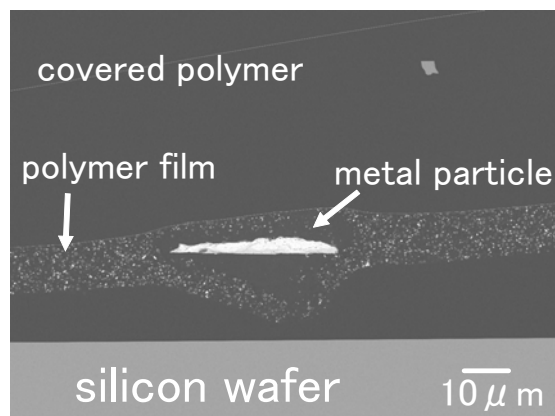


Fig. 8. Observed cross-sectional SEM image of polymer film with embedded metal particle.

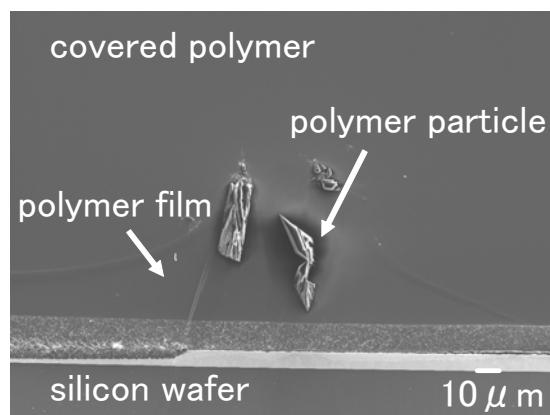


Fig. 9. Observed cross-sectional SEM image of polymer film with embedded polymer particle.

3.3. LED ランプの解析

LED ランプは 300 μm 程度の LED チップに電極を付け、樹脂で封止したものである。この LED ランプにおいて電圧異常、不点灯などのトラブルが生じた時、原因解明を行わなくてはならない。LED チップを取り出すために薬液で樹脂を溶かしたり、物理的に樹脂を破壊すると、加工中に LED チップが汚染されたり破壊されるために原因解明に至らないことが多い。また、従来の機械研磨法で断面研磨を行うと、亀裂や剥離があった場合、故障の原因か、研磨によるダメージかの区別がつかない。そこで、CP を用いて LED チップのダメージのない加工を試みた。

Fig. 10 に加工の模式図、Fig. 11 に加工後のチップの光学顕微鏡写真を示す。ランプを上下から機械研磨し、チップを含む部分を 1 mm 程度の厚さにする。次に断面方向からチップの電極付近まで機械研磨を行い、最後に CP 加工で電極の中央部を含む断面を

得た。

Fig. 12 に CP 加工後の SEM 写真を示す。樹脂を破壊せずに加工ができていることがわかる。そのため、封止樹脂とチップの密着性、電極剥離の有無などを観察することができた。

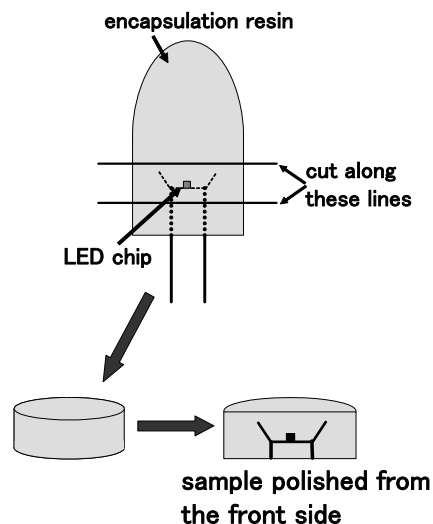


Fig. 10. Fabrication method of LED lamp for CP.

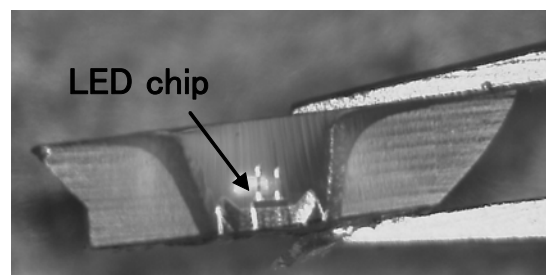


Fig. 11. Optical micrograph of LED lamp after CP fabrication.

3.4. LED チップの解析—その 1—

携帯電話、信号などに使われている LED チップは一般的には 200~300 μm 程度の大きさである。LED チップの構造解析を行うためにはチップ全体の断面観察を行う必要がある。数百 μm の大きさを FIB 加工することは困難であり、従来は樹脂包埋して機械研磨し断面を得ていたが、樹脂に埋めることにより電氣的接触がとれなくなるという問題があった。LED の電極構造やエピタキシャル層構造の分析には空間分解能の高いオージェ電子分光法 (AED) を用いる必要があるが、樹脂包埋した試料では測定箇所の接地

が困難なため、AES 分析ができない場合が多かった。そこで、電氣的接触を取りながら CP 加工を行う方法を検討した。加工方法を Fig. 13 に示す。LED チップは非常に小さいため、シリコンウェハーなどの土台に貼り付ける必要がある。この際、カーボンペーストで貼り付け、ダミーウェハーと包埋樹脂を使って上面を平坦化する。次に断面方向からチップが見えるまで予備研磨した後に CP 加工を行った。

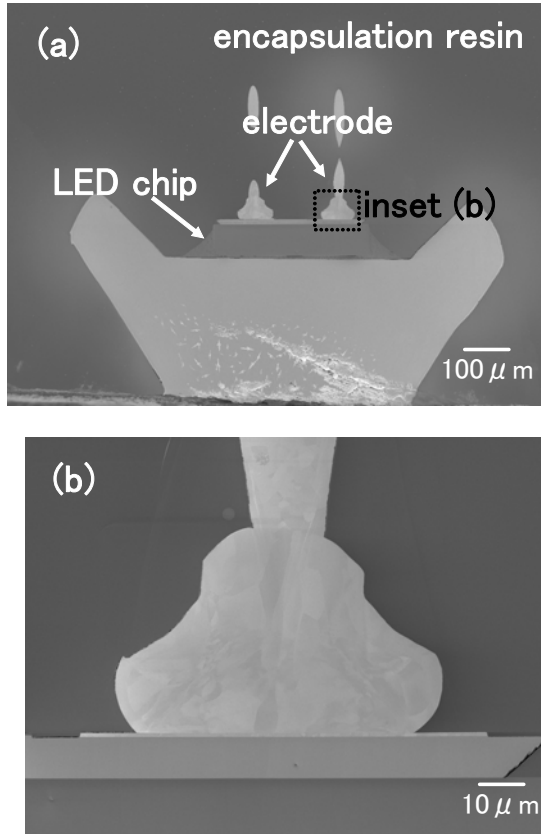


Fig. 12. SEM image of LED lamp after CP fabrication. (b) Magnified portion of the inset shown in (a).

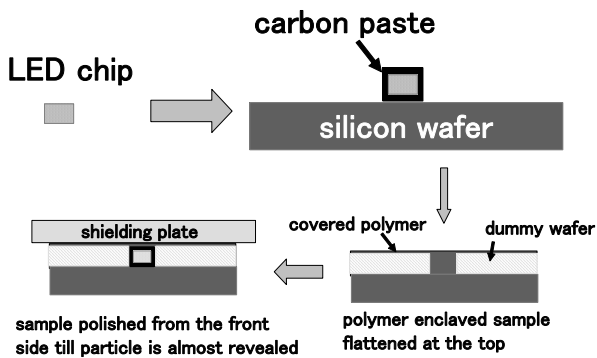


Fig. 13. Fabrication method 1 of LED chip for CP.

CP 加工後の光学顕微鏡写真を Fig. 14(a)に、SEM 像を Fig. 14(b)に示す。CP 加工の特徴の一つとして樹脂などの導電性のない試料でも、CP加工後のSEM 観察等においてチャージアップが起き難い点が挙げられる。Fig. 14(b)は走査オージェ顕微鏡 PHI680 (ULVAC PHI) を用いて加速電圧 10 kV、照射電流量 10 nA の条件で撮影した CP 加工後の LED チップの SEM 写真である。樹脂包埋した試料を AES で分析する場合、チップ自体の電氣的接触はとれていても、周りの樹脂がチャージアップして SEM 観察を行うことが困難であるが、Fig. 14(b)では全くチャージアップせずに観察できていることがわかる。この加工方法を適用することによって、電極構造、エビ構造まで AES で解析を行うことが可能となった。

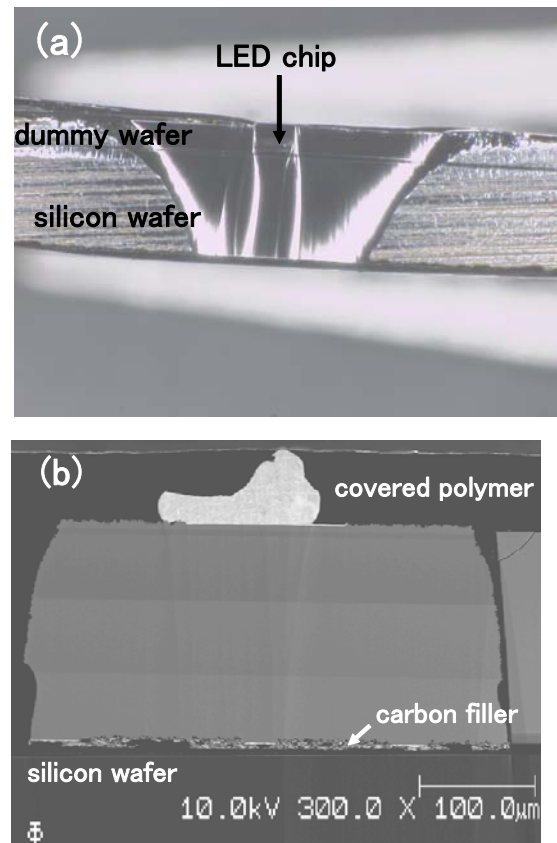


Fig. 14. Optical micrograph (a) and SEM image (b) of LED chip after CP fabrication 1.

3.5. LED チップの解析—その 2—

上記 3.4.の方法によって、LED チップ全体の解析を AES で行うことができるようになったが、カーボンペーストを使用する方法では、チップがカーボンペーストで隠れてしまうことから、決まった場所を狙った加工が難しい。そこで、樹脂包埋を行った後

に LED チップを取り出す方法を検討した。

Fig. 15 は加圧，加熱することによって樹脂を溶かし，短時間で強固に包埋することができる装置 (SimpliMet 1000) である。通常はフェノール樹脂を用いて包埋するが，PMMA という融点が高い (120~160°C) 樹脂で包埋することも可能である。この PMMA に埋め込んで CP 加工を行った後に LED チップを取り出すことによって，包埋樹脂の影響をまったく受けずに AES 分析を行うことを検討した。Fig. 16 に加工方法を示す。ここで，PMMA はフェノール樹脂に比べて透明性が高いため，場所を狙って加工できるという利点も持つ。



Fig. 15. Photograph of SimpliMet 1000.

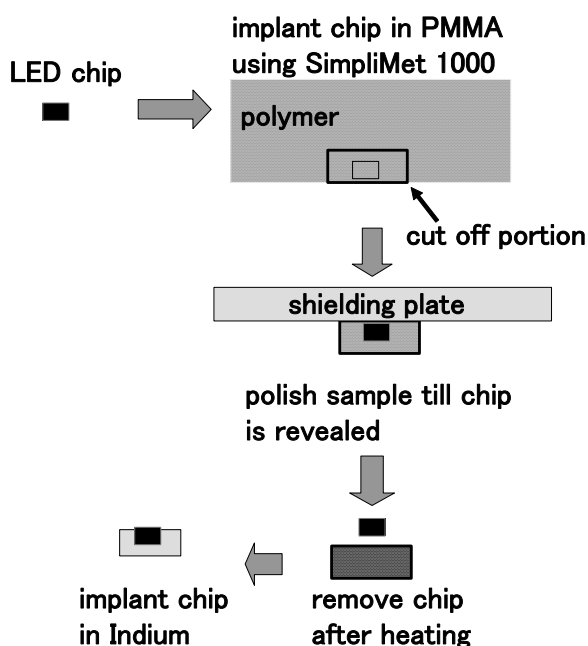


Fig. 16. Fabrication method 2 of LED chip for CP.

Fig. 17 に PMMA を使って CP 加工を行った後の光学顕微鏡写真を示す。また，Fig. 18 は PHI680 で撮影した SEM 写真である。Fig. 14 のように周りはカーボンペーストやシリコンウェハーで覆われていない。樹脂の部分もチャージアップせずに SEM 観察できた。しかしながら，PMMA 中ではチャージアップのためにスペクトル測定を行うことができなかった。そこで樹脂を 120°C 程度に加熱しチップを取り出し加工面を汚さないように In に埋め込んだ。

Fig. 18(a)中，黒線で囲んだ部分の高倍像を Fig. 18(b)に，Fig. 18(b)中の測定点の領域から得られた AES スペクトルを Fig. 19 に示す。チャージアップの影響なしに細部の構造まで AES で解析することができた。

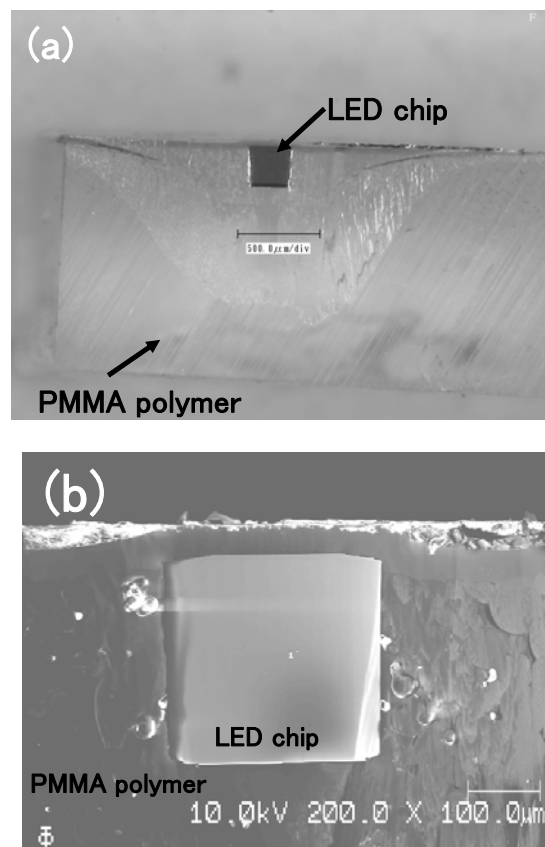


Fig. 17. Optical Micrograph (a) and SEM image (b) of LED chip in PMMA after CP fabrication 2.

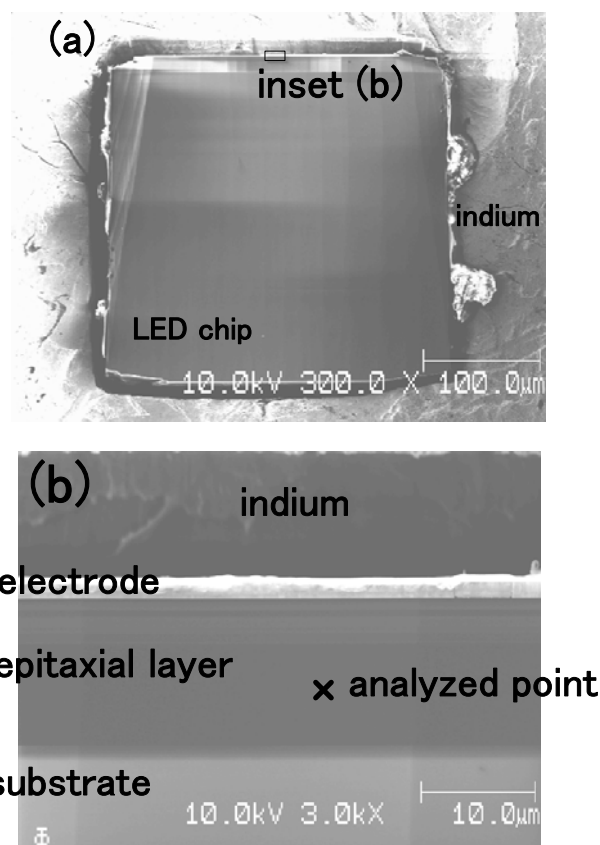


Fig. 18. SEM images of LED chip after implanting in indium. (b) Magnified portion of the inset shown in (a).

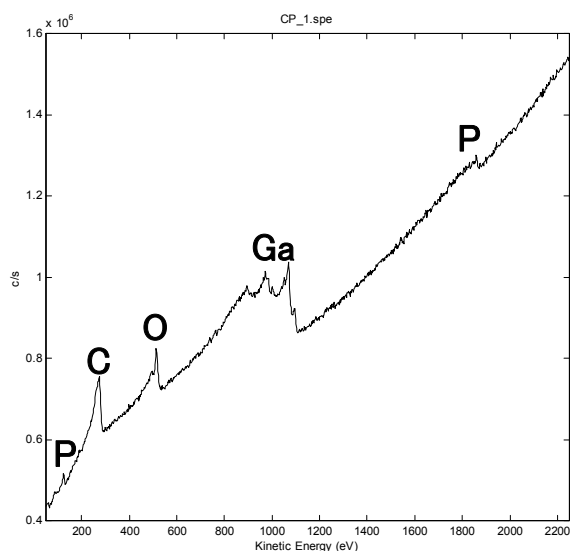


Fig. 19. Auger spectrum of LED chip after CP fabrication.

4. まとめ

近年、分析装置は簡単に操作できるようになってきており、誰が分析しても同じような結果が得られるようになってきている。しかし、装置に入れる前

にどのような形で分析するかを考え、適切な加工を行ってから解析をすることによって、解析の幅が非常に広がっていくと思われる。分析機関などでは、試料加工専門のグループがあるため、表面分析者が自ら加工することは少ないようであるが、試料の履歴、解析の目的を十分に理解した者が加工を行う方が、より解析に適した試料を得ることができるはずである。今回紹介した CP はその手段の一つではあるが、素人でも簡単に加工ができるため、是非試していただきたい。この記事が皆様のお役にたてれば幸いである。

査読コメント

査読者 1. 佐藤 美知子(富士通クオリティ・ラボ(株))

CPの使用にあたり、単にその機能を使うだけでなく、CPで断面を作製できるようにするための工夫等が成されていて、実務を担当するものにとって大変参考になりますので、掲載を望みます。しかし残念なことに、せっかく独自の工夫をしているのに、それがなかなか伝わってこないように思います。ノウハウの公開ということで、難しい面もあるのかもしれませんが、優れた技術を開発されていることをもっとアピールしてもいいように感じました。

【査読者 1-1-1】

目的が構造解析なのか、表面分析前処理なのか、よく分かりません。断面作製と「表面」分析とが結びつかないですし(断面を AES 等で分析できるという意味合いであることは分かりますが)、題名(クロスセクションポリッシャーの表面分析前処理への応用)も変えた方がいいと思います

【著者】

表面分析用断面試料作製に変更しました。

【査読者 1-1-2】

「試料加工」という言葉は範囲が広すぎるので、「断面試料作製」にしてはどうか?

【著者】

断面試料作製に変えました。

【査読者 1-2】

図 14 の上の段落、「CP 加工の特徴の一つとして樹脂などの・・・」について、ここでは樹脂を使っていないので、関係ないのでは?それとも、樹脂包埋していないのでチャージアップしないことと、ボン

ドがあってもチャージアップしないこととが一緒になっている?

[著者]

カーボンペーストだけでは加工できないので、包埋樹脂を使っています。その記述が不十分であったため、covered polymer の記述を追加しました。

[査読者 1-3]

「3.4. LED チップの解析—その 1—」の「しかし、大きさが数百 μm の LED チップを FIB で加工することは困難である。樹脂包埋して断面研磨を行う手法もあるが、樹脂に埋めてしまうと電氣的接触がとれなくなるため、空間分解能の高いオージェ電子分光法 (AES) での分析ができなくなり、細かい電極構造などの情報が得られない。」は「数百 μm の大きさを FIB 加工することは困難であり、従来は樹脂包埋して機械研磨し断面を得ていたが、樹脂に埋めることにより電氣的接触がとれなくなるという問題があった。LED の電極構造やエピタキシャル層構造の分析には空間分解能の高いオージェ電子分光法 (AES) を用いる必要があるが、樹脂包埋した試料では測定箇所の接地が困難なため、AES 分析ができない場合が多かった。」と訂正してはどうか?

[著者]

上記文章に訂正しました。

査読者 2. 伊藤博人 (コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社)

本論文は断面作成技術の一つであるクロスセクションポリッシャーを用いた試料作成と表面分析への適用について報告されている。クロスセクションポリッシャーは比較的広範囲な面積の前処理に適しており、かつ複合材料にも有効であることが示されている。特に、導電性を必要とする AES 分析への適用も可能であることが示されており、デバイス解析

への AES の適用という観点からも有用と考えられ、JSA への掲載の価値があると判断致します。

以下、コメントを記しますので、ご検討ください。

[査読者 2-1]

緒言において CP による加工で複合材料でも平坦な加工面が得られる理由を簡潔にでも記した方が、理解が深まるように思われます。

[著者]

正確に言うと複合材料の場合、エッチングレートの違いにより凹凸が生じます。機械研磨では硬さの違いによって削れる、削れないという差が非常に大きく出のですが、イオン研磨の場合その差が少ない(機械研磨よりは少ない)ので研磨できるようです。私では正確なコメントができませんので、理由について具体的に示すことは難しいです。

[査読者 2-2]

「3.4. LED チップの解析—その 1—」において LED チップの解析を AES により行っていますが、AES にて行う意義を簡潔にでも記したほうが理解が深まるように思われます。

[著者]

査読者 1 のコメント[2-2]で訂正しました。

[査読者 2-3]

「Fig. 17 に PMMA を使って CP 加工を～Fig. 18 は PHI680 で撮影した SEM 写真である。」とありますが、Fig. 17(b)が PMMA 中の LED チップであり、これがチャージアップなく SEM 観察できていること、Fig. 18 がチップを In に埋め込んだものであることを記した方がわかり易いと思われます。

[著者]

図に記載しました。