

## 研究論文

## ポーラスな試料の AES 分析用断面作製技術

白井 詩織, 佐藤 美知子, 佐々木 真\*

富士通分析ラボ株式会社 分析部 〒211-8588 川崎市中原区上小田中 4-1-1

\*株式会社富士通研究所 材料技術研究所 〒674-8555 明石市大久保町西脇 64

E-mail : shiori@flab.fujitsu.co.jp

(2001年4月18日受理; 2001年5月14日掲載許可)

局所断面の分析にオージェ電子分光法を用いているが、断面試料が有する隙間や穴からのガス放出や研磨剤の染み出しが分析を妨害することがある。この問題を解決するべく断面試料作製方法を工夫・改良し、「二重包埋+FIB加工法」がポーラスな試料の AES 分析に有効であることを明らかにした。この方法を適用した、マイクロカプセル型導電性接着剤接合部界面の分析例を紹介する。

### A Specimen Preparation Method of Porous Material for Small Cross-section Area Analysis by AES

Shiori SHIRAI, Michiko SATOH and Makoto SASAKI\*

FUJITSU ANALYSIS LABORATORY LTD. 4-1-1 Kamikodanaka, Nakahara-ku, Kawasaki 211-8588, Japan

\*FUJITSU LABORATORIES LTD. 64 Nishiwaki, Okubo-cho, Akashi 674-8555, Japan

E-mail : shiori@flab.fujitsu.co.jp

(Received April 18, 2001; Accepted May 14, 2001)

A scanning Auger electron microscope is used for small cross-section area analyses. In AES instruments, there are many cases where the polished cross-sectional surface is stained with gases and polishing solutions exuded from the openings in the porous material. We improved a specimen preparation method using "double molding and FIB processing" so that we can analyze them without having the surface stained. We applied the method to the analysis of the contact interface in microjoints using an anisotropic conductive adhesive.

## 1. はじめに

オージェ電子分光法 (AES) は、高い空間分解能が得られるために種々の材料の局所断面分析にも用いられている。分析対象は、半導体デバイスのチップはもとより、パッケージ封止品や基板実装品にも至る。断面作製方法には、例えばチップ試料であればへき開など、いくつかの手法があるが、実装部品のような数mm以上の大きさの試料でかつ断面を作製したい部分が外から見えない場合は、試料を樹脂包埋して機械研磨する方法を適用している。この方法は、電子線マイクロアナライザ (EPMA) 分析などで

よく用いられている。しかし、内部に気泡や隙間を含むポーラスな試料の場合、超高真空装置であり、また極表面分析である AES においては、分析面に露出した隙間や穴からのガス放出や研磨剤等の汚れの染み出しが、分析を妨害することがある。

今回、この問題を解決するべく断面試料作製方法を工夫・改良し、「二重包埋+FIB加工法」がポーラスな試料の AES 分析に有効であることを明らかにした。この方法を適用した、マイクロカプセル型導電性接着剤接合部界面の分析例を紹介する。

## 2. 試料

試料は、マイクロカプセル(以下、MC)型異方導電性接着剤を用いて、半導体ベアチップを回路基板に直接搭載した実装基板である[1]。

チップと基板の接着剤接合部の断面構造を、Fig.1に示す。Ag 微粒子の表面を薄い絶縁樹脂で被覆したMCフィラーを分散させた接着剤を、基板上に塗布してから、電極上にバンプを形成したチップを圧接すると、バンプと基板電極に挟まれたMCフィラーの被覆樹脂層が圧力により破壊される。このため、露出したAg粒子がバンプおよび電極と直接接触し、上下の電極間の導通が得られる。この状態のまま加熱して接着剤を硬化させることにより、チップが基板に固定される。力を受けなかったMCフィラーの被覆樹脂層は破壊されないため、隣接する電極間の絶縁は保たれる。

MCフィラーを介しての接合部は良好な電気的接続が得られており、既に実用化されている実装方式であるが、接合界面近傍の微視的な構造や現象については、これまで詳細は明らかではなく、分析手法も確立していなかった。

そこで接合界面、すなわち基板電極とMCフィラー、およびMCフィラーとバンプのコンタクト界面におけるサブミクロンレベルの金属の挙動について、AESを用いて断面から分析した。

## 3. 断面作製

### 3.1 従来の断面作製方法

基本的には、外からは見えない試料内部の分析箇所の特定、および試料全体のサイズダウンを目的とした機械研磨法と、微小領域の平滑化

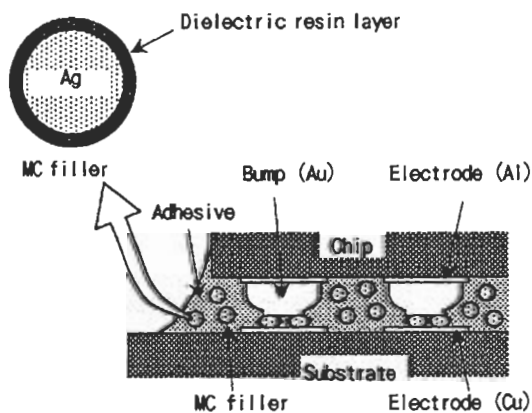


Fig.1 Interconnection using micro-capsule Adhesive.

のための集束イオンビーム (FIB) 加工を組み合わせ、断面試料を作製する。

試料をエポキシ樹脂に包埋した後、MCフィラーを介してバンプと電極がコンタクトしている部分の断面を、機械研磨した。仕上げは研磨剤を用いて鏡面研磨した。しかし、走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察してみると、各材料が軟らかい金属であることも一因で、材料間の界面に段差やダレが生じていた。また、研磨痕の凹凸も大きく、この研磨面では界面のサブミクロンレベルの分析には不向きである (Fig.2(a))。

そのため、FIBを用いて、同断面を平滑に加工した (Fig.2(b))。機械研磨面と比較して、それぞれの界面が明瞭になった。

このSEM観察 (加速電圧 20kV、照射電流 1nA) では問題なかったが、加速電圧 15kV、電流 10nA の条件で AES 分析を開始したところ、接着剤中の気泡や材料間の隙間からガスや研磨剤等の汚れが染み出してきて分析面を覆った (Fig.2(c))。Ar イオンスパッタクリーニングを行っても、分析中に試料内部から汚れが次々に染み出してくるため数分後には C (炭素) ばかりが検出されるようになった。ついには真空度が悪化し、因果関係の有無は不明であるが加速電圧を 20kV にした時に放電が起り、電子銃がダウンした。

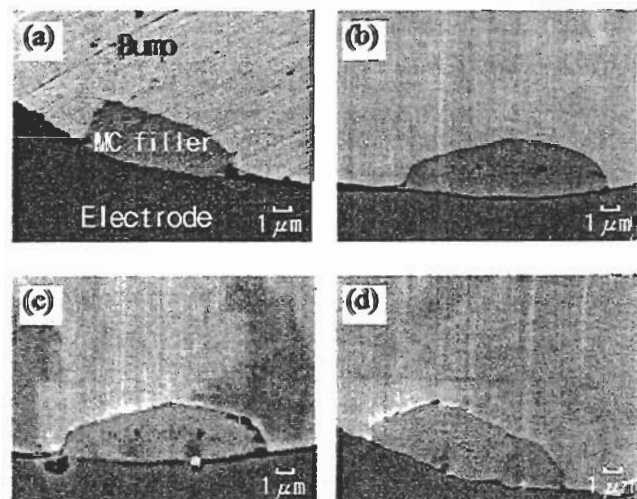


Fig.2 The cross-sectional SEM images of the bump-electrode connection through MC filler. (a) A polished surface. (b) An etched surface by FIB. (c) A stained surface caused by electron beams irradiation. (d) A Clean surface obtained by the improved method.

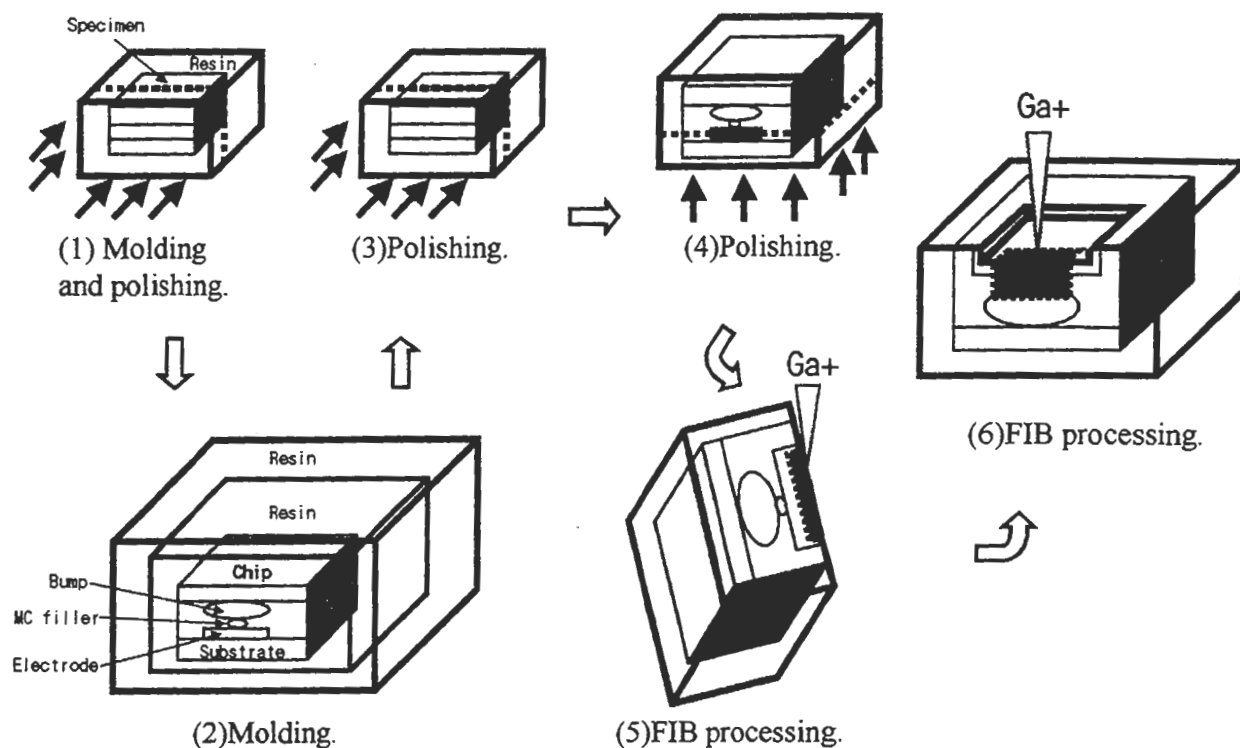


Fig.3 Schematic diagram of the specimen preparation method.

### 3.2 断面作製方法の改良

そこで、断面試料作製方法を改良することにした。試料内部から続く気泡や隙間が分析面に露出していることが最大の問題であるため、これらを塞ぐ、Fig.3に示す方法を採用した。

樹脂包埋・機械研磨(Fig.3(1))により一度目的の断面を作製した試料を、再度エポキシ樹脂に包埋した(Fig.3(2))。硬化前に十分に脱泡して、研磨面に露出していた気泡や隙間等の穴を樹脂で埋めた。硬化後、再び同じ断面を機械研磨(Fig.3(3))すれば、穴が塞がれた断面試料が得られる。このとき、もとの研磨面を正確に再現しなくてはならない。もしオーバーして研磨すると、もとの研磨面に通じていなかった(試料内部で閉じている)空洞のままの穴がまた露出してしまう。穴の大きさにもよるが、例えば $10\mu\text{m}$ 程度の研磨精度が要求される。

さらに、FIB加工の便宜上、目的の分析領域が試料端から約 $10\mu\text{m}$ の位置になるよう、Fig.3(4)に示す側にある基板と電極の大部分を機械研磨により除去した。また、分析装置内でのガス放出を減らすため、余分な包埋樹脂も極力除去した。

FIB加工では、ビーム照射面が平滑であるほ

どきれいな断面が得られる。そこで目的の断面加工の前に、最終ビーム照射面となるFig.3(4)の電極除去面を、さらにFIB加工により除去するとともに平滑にした(Fig.3(5))。その後、目的の分析領域をFIB加工して仕上げた(Fig.3(6))。使用したFIB装置はセイコーインスツルメンツ製SMI9200で、加速電圧は30kV、プローブ電流は80pA~3.8nAである。

なお、一連の機械研磨は、洗浄しにくい研磨剤は使用せずに研磨紙と水のみを用いて行った。これは、仮に埋めきれなかった穴があっても、十分に洗浄して乾燥すれば研磨剤の染み出しが防げるためであるが、最終的にFIB加工することを考えれば研磨剤を用いた鏡面仕上げは不要である。この方法は、ポーラスな試料ではない場合でも、試料汚染を防ぐために、FIB加工で仕上げるAES分析用試料の断面研磨では実施している。

改良した「二重包埋+FIB加工法」で作製した断面試料では、長時間のAES分析を行っても気泡や隙間からのガス放出による真空悪化や研磨剤等の汚れの染み出しが認められなかった(Fig.2(d))。よって、本方法により、清浄かつ平滑な断面を得ることが可能となった。

4. 分析

基板電極/MCフィラー、MCフィラー/バンプの界面において、各構成元素の分布を調査した。AES 装置は Physical Electronics Inc. 製 Model 680 を用い、電子線加速電圧は 15kV、照射電流は 10nA である。Ar イオンスパッタクリーニング後、ラインプロファイル測定を行った。

結果を、Fig.4 に示す。

基板電極/MCフィラーの界面(a)では、基板電極の Cu と MCフィラーの Ag が、コンタクト界面を経て相互に約 0.3 $\mu\text{m}$  入った位置まで検出されている。また、MCフィラー/バンプの界面(b)では、MCフィラーの Ag がバンプの Au 中へ約 0.2 $\mu\text{m}$ 、Au が Ag 中へ約 0.1 $\mu\text{m}$  入った位置まで検出されている。

今回の分析条件で測定した Cu 製メッシュ端のラインプロファイルの界面幅(強度 16~84% の幅)は、約 0.03 $\mu\text{m}$  である。Fig.4 の各界面の幅はこれより充分に大きいことから、各界面で金属が相互に移動して混ざり合っていることが明らかになった。

また、SEM 像で、各界面に黒い部分が点在している様子が観察される。

黒い部分を通る(a)のラインでは、Cu と Ag の界面に C が多く検出される。Cu の領域で検出されている C は、積算測定中に現れた、Cu に付着しやすいコンタミであり、界面で検出された C とは異なる。

黒い部分を通らない(b)のラインでは、Ag と Au の界面に C が検出されない。Au の領域であたかも C が強度をもっているように見えるのは、Au のサブピークの重畳によるものであり、Au 中に C が存在するのではない。

よって、黒い部分は MCフィラーの被覆樹脂層が破壊されて断片化したものである。このことは、Fig.5, 6 に示す透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によっても確認している (TEM 像では、樹脂部分が明るく、金属部分が暗くなっている)。そして Fig.4 (b) のラインの例のように、MCフィラーの Ag が被覆樹脂層の割れ目から露出してバンプや電極と直接コンタクトしていることが示された。

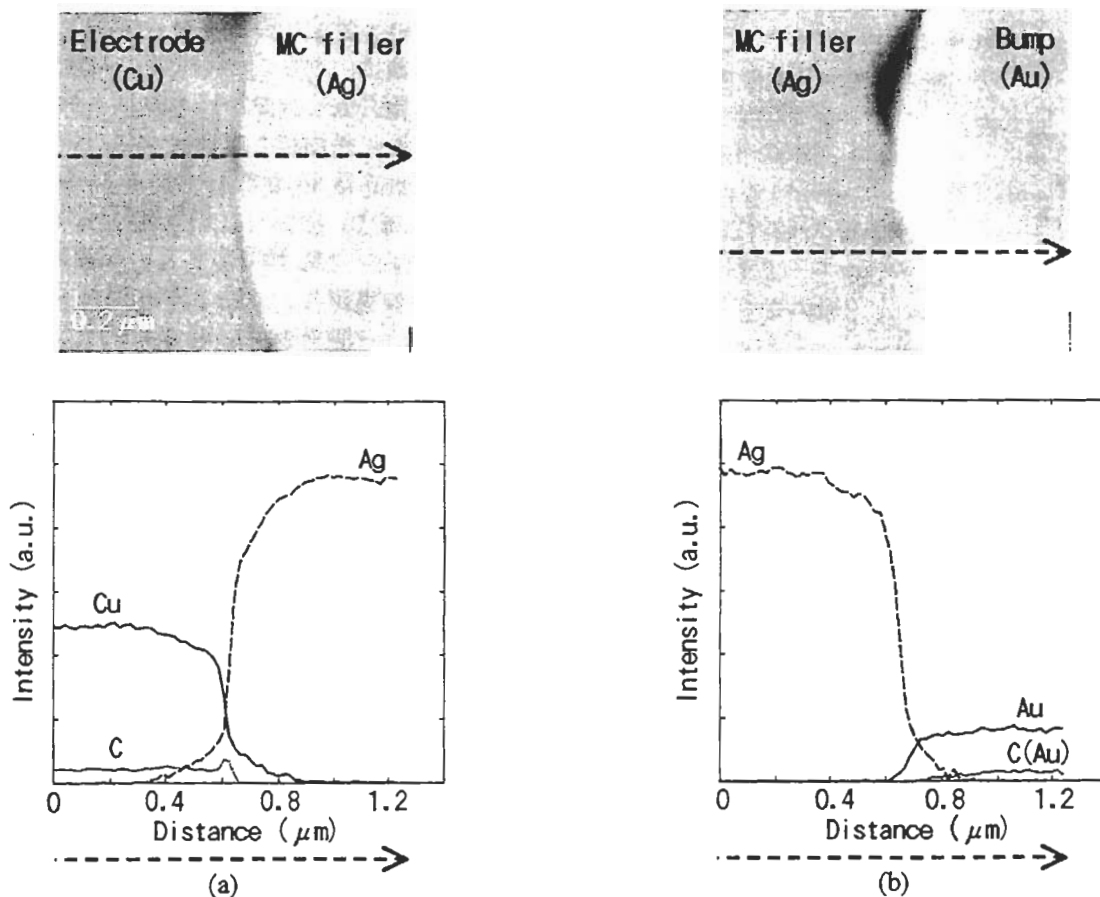


Fig.4 The AES line profiles of (a) an electrode/MC filler contact and (b) an MC filler/bump contact.

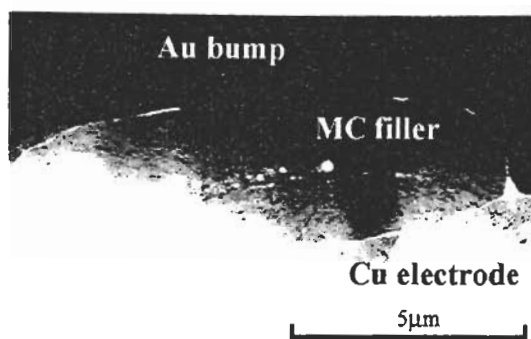


Fig.5 Cross sectional view of Au-bump/MC-filler/Cu-electrode microjoint using TEM.

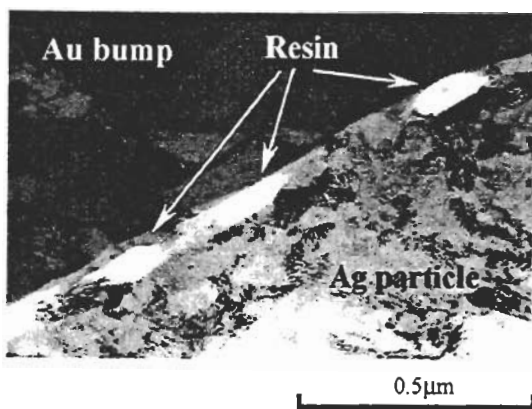


Fig.6 Cross sectional view of Au-bump/MC-filler contact interface using TEM.

## 5. まとめ

以上のように、今回改良した断面作製方法「二重包埋+FIB加工法」は、ポーラスな試料のAES分析に有効である。

この方法により、マイクロカプセル型導電性接着剤接合部の分析が可能になり、接合界面の金属の挙動について知見が得られた。

[PSA-00 ポスターセッションにて報告]

## 【参考文献】

- [1] 佐々木真、徳平英士、今泉延弘、伊達仁昭、堀越英二、6th Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics" 論文集, pp.111-116 (2000)

査読者：茂木カテナ氏

(NTTアドバンステクノロジー(株))

本論文は、断面加工試料を分析する際に問題となる脱ガスや研磨剤の染み出しを独自の工夫により防いだ画期的な方法で、同様の問題に直面している読者に大変有用な報告で、掲載に値すると思います。

(1)本文2ページ 右段15,16行目

SEM観察では電子線加速電圧20kV、照射電流1nAの条件で、AES分析では加速電圧15kV、照射電流10nAの条件で行っていますが、加速電圧、照射電流を変えた理由がありましたら、教えてください。

著者：照射電流については、SEM観察時は、より良い面分解能を得るため、および試料ダメージやコンタミ付着を防ぐため、低い電流を用いています。AES分析時は、十分な強度を得るため、電流量を上げています。

加速電圧については、本文では文章が前後してしまっているのですが、実ははじめにSEM観察と同じ20kVで分析しようとしたところ、試料の汚染と同時に放電が起こり、電子銃がダウンしてしまいました。その後しばらくは20kVにした時に放電が起こりやすくなってしまったため、とりあえず分析作業を開始するために15kVとしました。

(2)本文3ページ Fig.3

Fig.3(5)の電極除去面のFIB加工、Fig.3(6)の目的の分析領域のFIB加工の加工領域のサイズと、もし差し障りがなければ、使用されたFIB装置名と加工条件を教えてください。

著者：Fig.3(5)のビーム照射領域は、研磨面に平行な幅約35μm×研磨面からの奥行き約5μmで、照射面から約5μmの深さまで加工しました。(6)は幅約30μm×奥行き約1μm、深さ約20μmです。(6)の目的の分析領域のFIB加工では、AES分析時に側壁からの信号が混入しないよう、十分な幅かつ最小限の奥行きで加工することが大切と考えます。

FIB装置名および加工条件は、本文中に加筆いたしました。

## (3)本文4 ページ 左段6,7行目

Ar イオンスパッタクリーニングの条件とスパッタリング深さを教えてください。

著者: 加速電圧 2kV, 1×1mm ラスターで、SiO<sub>2</sub> の場合約 20nm/min のエッチングレートとなる条件で、あらかじめ2分間、さらに各測定の前直前に0.2~0.3分間、スパッタリングを行いました。

## (4)本文4 ページ Fig.4, 右段3~12行目

Fig.4 (a), (b)で黒い部分を通る位置と通らない位置でのCの有無を示されていますが、例えば本文2ページのFig.2のようにMCファイラー全体が見える分析視野でCとAgのAESマッピングを分析されたらいかがでしょう。CはCuでの測定中のCの検出とAuのサブピークの重畳による影響があるでしょうが、うまく測定ができれば、MCファイラーの被覆樹脂層をCの分布により視覚的に認めることができ、結果がより実証されると考えます。

著者: 実は一度、マッピング分析を試みました。また、CとAuのサブピークを分離するために、ラインプロファイル測定においてスペクトルを取得する方法も検討いたしました。しかし、これらの長時間を要する測定では、測定中、Cuの領域でCが著しく増加すること、およびドリフト補正が十分にできないことから、有効なデータを得ることができませんでした。

実際、本文中 Fig.4 (a)に示すラインプロファイルは、ピークトップとバックグラウンドの強度差をプロットする方法で測定し、S/N比が充分と判断して8サイクル積算して終了させたものです(測定時間4分間)。1サイクル目(0.5分間)ではCはCuとAgの界面で検出されていただけでCuの領域では検出されていませんでしたが、積算を重ねるうちにCuの領域でもCが検出されるようになる様子が見られたのです。

## (5)本文4 ページ 右段15~17行目

黒い部分がMCファイラーの被覆樹脂層が破壊されて断片化したもので、透過型電子顕微鏡(TEM)観察で確認されているとありますが、もし可能であれば、TEM観察の結果を示されたいかががでしょうか。(4)のコメントと重複

しますが、視覚的なデータがあれば、結果がより実証されると考えます。

著者: ご指摘のとおりです。本文中にTEM観察像を加えました。

-----  
査読者: 新谷龍二氏

(住友金属テクノロジー(株))

本技術報告書は問題点も含め詳細に書かれており、類似した対象物の分析を行う際に有用な情報であり、実用に役立つ手法と考えられますので掲載すべきだと思います。

報告書の中でいくつか教えて頂きたい点を以下に記載しますので御検討下さい。

- (1)3.1項 断面作成方法で観察に用いられているSEM: Fig.2 (a)~(d)は全てAESのSEMでしょうか? また、樹脂に包埋した状態では導電性が確保できないと思いますが、その点はどうされたのですか?

著者: Fig.2は全てAESのSEM像です。試料全体にアルミ箔を巻き付け、アルミ箔と分析箇所との導通をとるためにIn箔を貼り付けました。この方法で、分析視野に包埋樹脂を入れさえしなければ、敬遠されがちな樹脂包埋試料も意外とAES分析ができてしまいます。ただし、Arイオンスパッタクリーニング時にIn箔が影を作らないよう、向きに気をつける必要があります。また、試料作製時に余分な包埋樹脂を極力除去することは、導通をとりやすくする点にも効果があります。

- (2)FIBの機種によっては試料が入らず同様の加工が困難な場合がありますので、差し支えなければFIBの装置名も記載して下さい。

著者: 茂木氏にもご指摘いただきましたとおり、FIB装置名を本文中に加筆いたしました。

- (3)分析結果の各界面で金属が相互に移動して混ざり合っているというのは、圧接時の力による混合と考えられますか? それとも硬化時の熱による拡散でしょうか? 圧接時の圧力や硬化時の温度、時間なども分かれば教えてください。

著者:正確には、今回のデータだけからは、混ざり合ったときの機構までは推定できないのですが、金属が圧力によって機械的に接触するような界面で起こる「組成攪拌」と言われる現象である可能性があります。

加圧条件は1バンプあたり30gf、硬化条件は175℃で1分間です。この温度では、拡散係数からみて、熱による拡散である可能性は低いとも考えられます。