

半導体材料の機械研磨

- TEM 用試料の作製に向けて -

宮崎大学工学部教育研究支援技術センター

原口 智宏

はじめに

電子デバイスや半導体材料の研究を進める上で、電子顕微鏡による断面の観察は非常に重要な評価法の一つであり、例えば、多層構造のデバイスを作製し、それが目的の多層構造になっているかについての検証は、断面観察を行うことで評価できる。通常、断面観察は層が厚い(観察する範囲が大きい)場合、その断面像は光学顕微鏡を用いて観察できるが、ミクロン以下(数百 nm)での断面観察は、SEM(走査型電子顕微鏡)や TEM(透過型電子顕微鏡)を用いないと評価することが難しい。

私は業務として、主に ALE 法(原子層エピタキシー法)や MOCVD 法(有機金属気相成長法)を用いた - 族の結晶成長実験、および AFM(原子間力顕微鏡)や XRD(X 線回折装置)等による測定を行い、結晶の成長メカニズムについて研究支援業務を行っている。その成長膜厚は薄いもので 10nm 程度である。SEM は 100nm オーダーの断面観察では威力を発揮するが、10nm の薄い膜の場合、SEM による薄膜の観察・評価は難しい。これに対し、TEM ではナノオーダー単位でも観察することができる。よって、今回、スキルアップの研修として将来的に TEM を使用した断面観察が可能とするために半導体材料(GaAs)の TEM 用サンプル作り(機械研磨)を行ったので、その結果について報告する。

キーワード:断面観察 TEM 機械研磨

1. 目的

これまでの業務において、SEM を使用して観察できなかった非常に薄い半導体薄膜の断面を TEM によって観察できるようになるということが、今回の研修を行う目的である。ただし、現在、宮崎大学には半導体の TEM 用試料作りの際に使用するイオンミリング装置がないため、イオン研磨が出来ない。これにより、詳しくは 2 項以降で述べるが、半導体の断面 TEM 用の試料作製方法を最後まで行うことができない。

よって、今回の研修ではイオンミリング装置を使用する前の段階までの部分(試料のへき開、試料の接着、試料の粗研磨、サンプルの鏡面研磨など)を行い、30 μ m の厚さまで研磨を行う。それにより TEM 用試料作製について理解を深め、また、30 μ m という非常に薄い試料を作製することにより、現在持っている研磨技術をさらに向上させることを目的とした。

2. TEM

2.1 TEM の特徴

TEM の特徴は薄膜試料に電子線を透過させ、その際に原子により散乱・回折された電子を電子回折パターンまたは透過電顕像として得ること

により、物質の内部構造(ナノ領域)を観察することができる。ただし、試料作製が非常に難しく、また、装置の操作が SEM と比較して煩雑であるという特徴もある。

2.1 試料作製方法

TEM 試料の作製方法であるが、観察するものが何であるか(粉末、固形、多層膜、生物など)によって方法が異なる。今回は半導体薄膜の断面観察が可能となる試料の作製について行ったので、その方法について以下に簡単ではあるが説明する。

半導体材料の断面観察にはイオンミリング法と呼ばれる手法を用いる場合が多い。この方法ははじめに試料をへき開し、そして試料の接着(観察したい層と層を重ね合わせる)を行う。接着剤が固まった後、研磨剤による機械研磨を行って両面を研磨し、試料を 20 ~ 30 μ m 程度の厚さにする。なお、研磨した面は鏡面に仕上げる。最後にイオンミリングを使って試料の透過部分ができるだけイオン研磨を行うという手順を踏んで試料を作製する。

3. TEM 試料作製

3.1 使用器材

今回の研修で使用する材料や器具は次の通りである。

研磨する試料は GaAs(001)を使用した。今回は実際に TEM 観察できないので、GaAs 上には何も結晶成長させていないものを使用する。

使用する研磨剤としては粗研磨用カーボラダム C#4000 および粗研磨用カーボラダム C#2000、研磨シートとしてラッピングフィルム 1.0 μm 、およびラッピングフィルム 0.3 μm 、研磨板として硬質ガラス研磨版、研磨試料用ワックスとしてアルコワックス、基板同士を接着するマウント剤としてペトロエポキシ 154、研磨の際に試料を設置するガラス板は厚さ 1.3mm のガラス板、以上の器材を使用して試料作製を行う。

3.2 へき開および基板の接着

はじめに厚さ 0.35 μm の GaAs(001)基板を図 1 のように 1.5mm \times 5.0mm にダイヤモンドカッターを用いてへき開を行う。

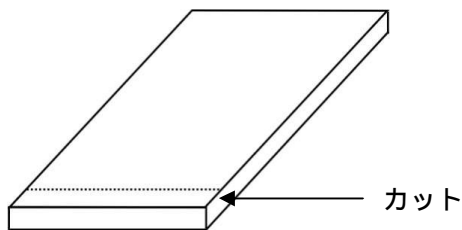


図 1. 試料(基板)のへき開

そしてカットした試料の厚さをかせぐために図 2 のように重ね合わせる。今回はカットした基板を 10 枚重ね合わせた。ここで GaAs 基板を重ね合わせて厚くする理由は、GaAs 基板は非常にもろく壊れやすいことによる。さらに厚くしたほうが研磨しやすく、また、研磨中に端の方が欠けても観察したい層だけは欠けないようにするためでもある。

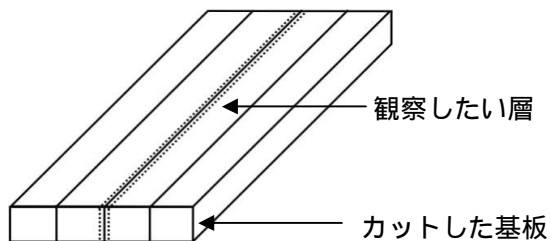


図 2. 接着工程

ここで基板を重ね合わせるために必要なマウント剤はペトロエポキシ 154 を用いた。これは粘性のない接着剤であるため、基板を固めるためには温度 120 で 12 時間ベーキングする必要がある。なお、接着する際、基板と基板に隙間が生じるのを防ぐため、パイスにて力を掛けた状態で接着する。

3.3 研磨剤による研磨工程

接着の終了後、研磨の作業に入る。

まず研磨作業の準備として、温度 70 のホットプレート上に、ガラス板を置き、その上にアルコワックスを少量置く。熱によりアルコワックスが溶けた状態になり次第、溶けたワックスの上にサンプルを置く。そして、ホットプレートからガラス板を降ろすとガラス板が冷えることでワックスが固まる。(図 3)

次に研磨用の硬質ガラス研磨板を水で洗い、研磨板に汚れ等がない状態にする。そして、研磨剤を研磨板上に用意し、蒸留水と混合する。研磨する際はガラス板を研磨剤がある部分で動かす。動かす際は均一に研磨するようにガラス板の持ち方を変える、もしくは円を描くように研磨する。(図 4)

今回の研修にて使用した研磨剤は粗研磨用カーボラダム C#2000(粒径 8 μm)と C#4000(粒径 4 μm)を使用した。粒径が小さいほど研磨する際に研磨面がそろってくるため、初めに C#2000 である程度研磨した後、C#4000 にて研磨を行う。300 μm から 500 μm 程度研磨すると、研磨した面が平らになる。さらに反対側の面を研磨するため、サンプルをガラス板から外す。外す際は 70 に加熱しているホットプレート上にガラス板を置くことによりワックスが溶けて外すことが出来る。外した後は、サンプルをエチルアルコールに浸してワックスを取り除く。そして、研磨していない反対側の面に対して研磨剤を用いて研磨を行う。なお、試料の厚さの測定はガラス板の厚さを測っておき、研磨中にガラス板 + 試料の厚さをマイクロメーターにて測定する。両者を比較することで試料の厚さがわかる。

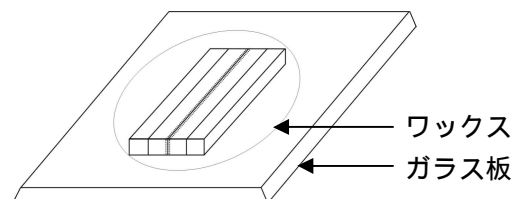


図 3. 研磨前の準備

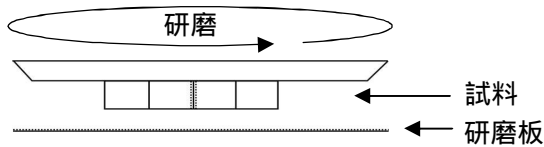


図 4. 研磨工程

3.4 ラッピングシートによる研磨工程

両面を粗研磨した後、片面を鏡面に仕上げるために $1.0\mu\text{m}$ および $0.3\mu\text{m}$ のラッピングシートを用いて鏡面に仕上げる。本来であれば、鏡面仕上げにはラッピングシートは用いず、ダイヤモンドシートなどを使って鏡面仕上げを行うが、今回の研修では $30\mu\text{m}$ 程度に研磨できることを第一の目的としており、また、ダイヤモンドシートは高価であることを考慮し、ラッピングシートにて鏡面仕上げを行った。

片面が鏡面になり次第、反対側の面も行う。ただし、今度はサンプルの厚さのことを考慮する必要があるため、研磨剤を再度使用して、厚さ $40\sim 50\mu\text{m}$ まで研磨する。そして、目的の厚さになり次第、ラッピングシートを使用して $30\mu\text{m}$ まで研磨する。 $30\mu\text{m}$ に研磨出来たならばガラス板からサンプルを取り外す。

先ほどの項で記載したとおり、実際に断面 TEM 観察を行うためには、この先イオンミリング装置を用いて、さらに試料を薄くする必要がある。参考までに図 5 および図 6 にイオンミリング以降の工程を示す。

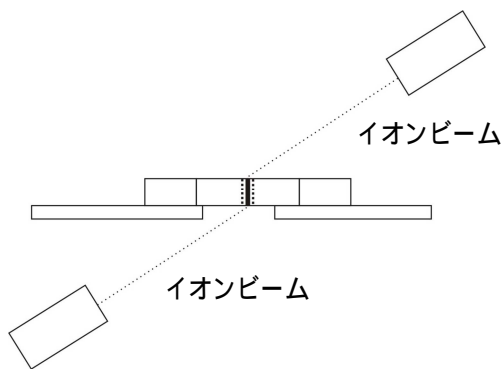


図 5. イオンミリング



図 6. TEM 試料の完成

3.5 洗浄

研磨が終了した後はワックスを除去するために 70°C に温めたエチルアルコール中に試料を入れ、洗浄を行う。

まず、 70°C のホットプレート上に試料を貼り付けているガラス板を置く。ワックスが溶け始めたならば、 70°C のエチルアルコールに浸す。そして、ワックスが試料から溶けていることを確認した後にエチルアルコール中から試料を取り出す。

4. 各工程の結果および考察

4.1 接着工程

基板をカットした大きさ、長さがそれぞれ大きく異なる材料を接着した場合(研磨する面の凹凸が激しい)、研磨する力が凹凸の激しい箇所に集中して掛かるため、研磨中に試料の破損や基板同士を貼り付けている接着が外れるといった不具合が生じた。よって、同じくらいの大きさ(長さ)にカットすることが重要であると実感した。

4.2 研磨剤を用いての研磨

図 7 は研磨前の試料の写真であり、図 8 は研磨後の試料の写真である。研磨剤による研磨はこれまで経験してきているため、研磨自体はスムーズに進行できた。ただし、4.1 項で述べた通り、試料の接着の際、長さや幅が大きく異なるものを接着した試料の研磨では凸凹が激しいため、研磨板に対して水平に研磨することが難しかった(水平ではなく斜めに削れる)。

また、今後の検討事項として、今回は研磨によって試料が割れる(GaAs は非常に脆い)可能性があると考えたため、軽くて取り扱いやすいガラス板を用いたが、ガラス板の厚さ、専用の研磨器具を製作し、使用するといったことを検討していく必要がある。



図 7. 研磨前の試料

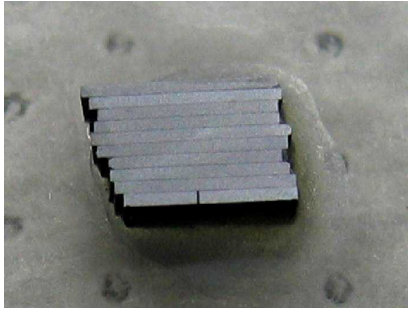


図 8. 研磨剤による研磨後の試料

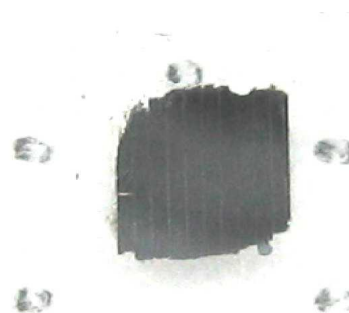


図 9. 研磨工程終了後の試料

4.3 ラッピングシートを用いての研磨

研磨剤を使用した研磨工程の後であるが、まず蒸留水にて洗浄を行う。これは試料に付着している研磨剤を取り除くためである。今回は薄く研磨するということが第一の目標であったため、蒸留水を使用した。蒸留水中には不純物が混入しているため、実際には全ての工程において、蒸留水ではなく、超純水を使用すべきである。

この工程の研磨であるが、均一に力を掛けて研磨しているつもりでも、端のほうから欠けていくケースが多かった。理由として、手で研磨していることにより、試料の端(隅)の部分に力が働きやすくなり、中央部が盛り上がった状態になってしまう。このため、中央部が $30\mu\text{m}$ になったとき、試料の端は全て研磨されている(厚さが $0\mu\text{m}$)。また、ガラス板上にワックスを塗った際、試料の端からワックスが出でていることによって、ワックスが削られると同時に試料端も欠けること、研磨板と試料を貼り付けたガラス板が水平でない状態となっていたことが挙げられる。この点に関しては、観察したい層の部分が破壊されておらず、かつ、観察する部分が $30\mu\text{m}$ まで研磨されていればほぼ問題はない。また、マウント剤にて接着する際も端の方が欠けることを前提にして基板を厚く重ね合わせている。

図 9 はラッピングシートによる研磨終了後の試料の写真である。この工程で重要になる事項は、きれいな鏡面に仕上げることであるが、この点に関してはうまくいかない場合が多かった。これはラッピング用のフィルムを用いているためかもしれない。それ以外の原因では、目標とする試料の厚さがあまりにも薄いため、研磨中に端の部分が欠ける。そして、欠けた部分がシートに残っている場合、それが原因で試料表面に傷がつくケースが多かった。よって、力の加減を工夫し、研磨による試料の破損を防ぐ、またはフィルムの状態をもっと注視しながら研磨すべきであった。

4.4 洗浄工程

この工程の際、試料が $30\mu\text{m}$ と非常に薄いため、試料の取り扱いが非常に難しかった。いくつかの試料はエチルアルコールからの取り出しの際、また、試料ケースに入れる際に壊れてしまった。

4.5 研磨した試料の評価

これまで記した通り、各工程において様々な問題が発生したが、研磨後の試料の厚さに関しては、 $25\sim 35\mu\text{m}$ の厚さに研磨できた。例として、図 10 はガラス板の厚さをマイクロメーターで測定した結果であり、図 11 は全ての研磨工程終了後の試料 + ガラス板の厚さを測定した結果である。これらを比較すると $30\mu\text{m}$ 以下で研磨できていることがわかる。しかしながら、研磨中に材料の脆さによって失敗したもの、マウント剤による接着が甘かったために接着が外れたもの、あまりにも試料が薄いためにエチルアルコールでの洗浄時やピンセットでの取り扱い時における試料の破損があり、結果的に最後まで問題なく出来た確率は 2 分の 1 程度であった。



ガラス板の厚さ
(厚さ: 1.300mm)



ガラス板 + 試料
(厚さ: 1.327mm)

図 10. マイクロメーターによる厚さ測定結果



図 11. 全工程終了後の試料

5 まとめ

接着した時点で 1.5mm 程度あった試料の厚さは、25~35 μm まで薄く研磨することができ、今回の研修目的のひとつを達成できた。また、薄く研磨するという点についても実際に行ってみることで、その難しさや課題を知ることができた。ただし、実験で作製する薄膜試料はとても貴重であるので、試料作製中に 5 割の確率で破壊されるということはとても問題がある。よって、今後の課題として、さらに研磨技術を磨き、試料作製における成功確率をもっと上げていく必要があると実感している。

また、今回の研磨方法ではイオン研磨という工程が必要であることより、TEM 観察試料の完成まで到達できなかった。よって、イオンミリング装置を必要としない試料作製方法、例えば電解研磨法による TEM 試料の作製法についても今後検討、実習していくことを考えている。

謝辞

本研修の実施にあたり、貴重なご助言を頂いた名古屋大学大学院工学研究科結晶工学専攻ナノ構造デバイス工学講座、淵真悟助手に深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 日本電子顕微鏡学会関東支部，先端材料評価のための電子顕微鏡技法，朝倉書店
- (2) 堀内繁雄/弘津禎彦/朝倉健太郎，電子顕微鏡 Q&A，アグネ承風社
- (3) 日本電子顕微鏡学会，電子顕微鏡の上手な使い方講座 ，医学出版センター