

FIBによるその場電顕観察用試料の作製と材料科学への応用

—FIB とガラスマニピュレータによる TEM 試料作製—

鈴木俊明* 高橋可昌**

1. はじめに

電子顕微鏡による構造・組織の解析は材料科学における重要な研究要素である。近年著しい進展を遂げた透過電子顕微鏡(以後、TEM と略)の収差補正技術を活用して、材料機能の発現メカニズムを原子レベルで追求する優れた研究⁽¹⁾が本邦からも数多く発信されている。また走査電子顕微鏡(以後、SEM と略)の高性能化に伴い、従来は TEM の守備範囲であった格子欠陥の観察を SEM で行う取り組み⁽²⁾も注目を集めている。このような先導的な電子顕微鏡の研究を進める上で、その試料調製は多くの場合縁の下の力持ちとなっているが、独創的な研究を成就させる上では極めて重要なプロセスである。特に試料の薄膜化が必須の TEM を使った研究では、試料作製の位置づけと重要性は絶大である。

従来 TEM の試料作製はバルク状の試料を薄膜化する電解研磨法、イオンミリング法、超薄切片法などを試料の性質に応じて使いこなし、進められてきた。劈開性に富んだ結晶であれば、乳鉢で粉碎した試料片の端部を観察に利用することもできる。しかし従来の方法では、広域にわたって均一な厚さの試料を仕上げることは容易でなく、その点が電子顕微鏡データの定量的な解析を妨げる一因にもなっていた。また微粒子やナノワイヤなど元々小さな試料をスライスしたり、デバイスの界面位置など特定の微小領域を選択的に薄膜化することも難しかった。このような電子顕微鏡の試料作製に革新的な進展をもたらしたのが集束イオンビーム装置(以後、FIB と略)である。

FIB は、文字通り細く絞ったイオンビームを試料の任意の位置に照射できる装置であり、各種の微細加工に幅広く利用されている。均一な厚みの薄膜など形態的に制御された試料の作製・微細加工に留まらず、約 0.1 μm という高い加工精度を活かして、半導体素子の複雑な内部構造や金属材料に導入された格子欠陥などをピンポイントで抽出することに絶大な威力を発揮している。また、この装置はイオンビームを用いた微細加工に、後方散乱電子回折(EBSD)による結晶方位の同定、マニピュレータによる試料の搬送、ガスインジェクション装置を使った局所領域へのタングステンやカーボン膜のデポジションなど、試料調製に関わる周辺技術を効果的に組み合わせることができる。それによって、ごく微小な結晶粒から特定の面指数に沿って薄膜試料を抽出したり、電気計測用の微小電極を必要とする部位にデポジションするなど、研究の用途を踏まえて様々な形態の試料を作製することができるようになった。これによって従来はサイズの大きなバルク試料にのみ許されてきた材料試験がサブミクロンスケールで実施可能となり、特殊な試料を必要とする各種のその場観察実験(応力や電圧の印加など)を TEM の中で実施できるようになってきた。本稿では、FIB とその周辺技術を駆使して行ったその場電子顕微鏡観察の実例を、特に試料作製の立場から紹介する。いずれも FIB を活用して初めて実現にこぎ着けた TEM の実験と言える。なお FIB と併用するマニピュレータにも複数の方式が存在するが、本稿では特に光学顕微鏡に付属したガラスマニピュレータを活用する事例を紹介する。

* 日本電子株式会社 SM 事業ユニット SM アプリケーション部；部長(〒196-8558 昭島市武蔵野 3-1-2)

** 関西大学助教；システム理工学部機械工学科

Specimen Preparation Methods with FIB for *In-Situ* TEM Observations in Materials Science

—TEM Specimen Preparation by FIB with Glass Manipulator—; Toshiaki Suzuki*, Yoshimasa Takahashi** (*SM Application Department SM Business Unit, JEOL Ltd., Tokyo. **Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering Science, Kansai University, Suita)

Keywords: *focused ion beam (FIB)*, *glass manipulator*, *transmission electron microscope (TEM)*, *in-situ*, *indenter*, *domain switching*

2012年 7月26日受理

2. FIBとガラスマニピュレータを用いたTEM試料作製の基礎

(1) FIBについて

FIBは図1に示すような構成になっている。本装置は、まずGa液体金属イオン源(LMIS)から引き出し電極の電界によりGa⁺イオンビームを発生(電界蒸発)させ、カソードの電界で加速させる(静電加速)。さらにこのイオンビームを2組の静電レンズ(コンデンサーレンズ、対物レンズ)によって縮小し試料上に集束する。また、SEMと同様にGa⁺イオンビームは偏向板により試料上をX、Y方向に走査させる。Ga⁺イオンが試料に照射されると二次電子やスパッタリング粒子など種々の粒子が発生する。これら粒子のうち二次電子を検出することによりSEMと同じような表面形状の観察をすることができる。これをSIM(Scanning Ion Microscope)像と呼ぶ。イオンビームにはスパッタリング効果があり、試料を0.1 μm程度の精度で矩形状に加工することができる。また、W(CO)₆などの有機金属ガスをガスインジェクション装置により導入しながらGa⁺イオンビームを走査することにより試料表面にタングステンなどの金属膜を成長させることも可能である。Ga⁺イオンビームは対物絞りの径を調整することによりそのビーム電流を数pA~数十nAの範囲で可変することができ「像観察機能」、「加工機能」および「成膜機能」の3つ機能の使い分けが可能となる。これらの機能を利用してFIBは断面加工およびSIM像観察⁽³⁾あるいはSEM、TEM用の薄膜試料作製が可能となる。特に位置精度が要求される欠陥部位などの薄膜化には本装置が必要不可欠である。また、最近では同一チャンバにFIBのカラムとSEMのカラムを同時に備えたマルチビーム装置⁽⁴⁾も

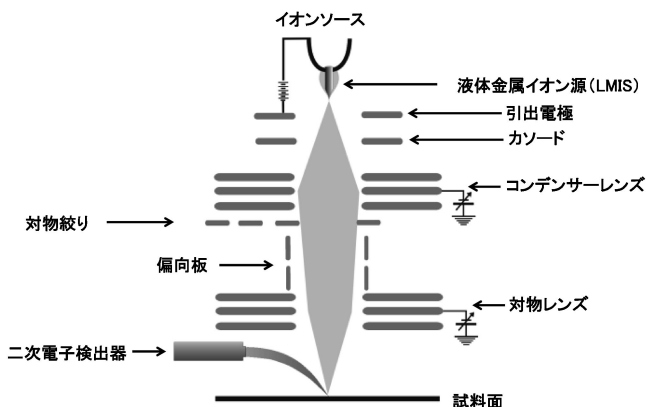


図1 FIBの構成。引き出し電極の電界により液体金属イオン源からGa⁺イオンが発生し、カソードで所定の加速電圧に加速される。加速されたGa⁺イオンビームは静電レンズで構成されたコンデンサーレンズ、対物レンズにより試料表面に集束される。その際、偏向板により試料上をX、Y方向に走査される。試料から発生した二次電子は二次電子検出器により電気信号に変換されSIM(Scanning Ion Microscope)像が形成される。対物絞りの孔径を変えることにより、試料に照射されるイオンビームの電流値を換えることができ、加工、観察などに使い分けが可能となる。

普及しており、材料の3次元的構造解析が可能になるなど高機能化している。

(2) ガラスマニピュレータによるTEM試料作製法

FIBを用いてTEM試料を作製する場合、主に二つの方法がある。一つは、図2に示す通り、切断・機械研磨により素材をTEMホルダーに入る大きさに事前加工し、その一部を(つまり観察に必要な部分のみを)薄膜化する方法である。もう一つは、図3に示すように事前加工せずに、必要な部分に対して薄膜化・切り離し加工を行った後、光学顕微鏡に付属したガラスマニピュレータにより薄膜試料を支持膜上に載せてTEM観察に利用する方法である。後者は特にピックアップ法(あるいはリフトアウト法)⁽⁵⁾と呼ばれている。前者は事前準備に多くの時間を要し、素材を失うという欠点があり、最近では後者の方法が主流となっている。この方法に用いられる装置は薄膜加工された部分を大気下でピックアップするマニピュレータの付いた光学顕微鏡とマニピュレータ先端のガラスプローブを作製する2つの装置より構成されている。図3にピックアップ(リフトアウト)法の具体的な手順を示す。最初にFIB内で薄膜加工①を行う。膜厚0.5 μm程度に加工したところでステージを傾斜し底部を分離するためのボトムカット加工②をする。このボトムカット加工はステージを60°程度傾斜した状態で行うため、薄膜面にGa⁺イオンが打ち込まれてしまう。ただし、この工程で導入されたGa⁺イオンを含む損傷領域は、その後に行う仕上げ加工③(電子線が十分透過する0.1 μm以下まで試料を薄くする工程)により大幅に低減することができる。仕上げ加工終了後、③に示すサイドカットを行うことで試料は母材から完全に分離される。分離した薄膜試料をFIBのチャンバ外へ取り出し、マニピュレータの付いた光学顕微鏡のステージ上に置く。その後、マニピュレータの油圧ハンドルを操作しガラスプローブの先端を薄膜に近づけ接触させる。ガラスプローブの先端に薄膜が接触したことを確認したらマニピュレータをZ方向に持ち上げ④、薄膜が水平になるようにガラス

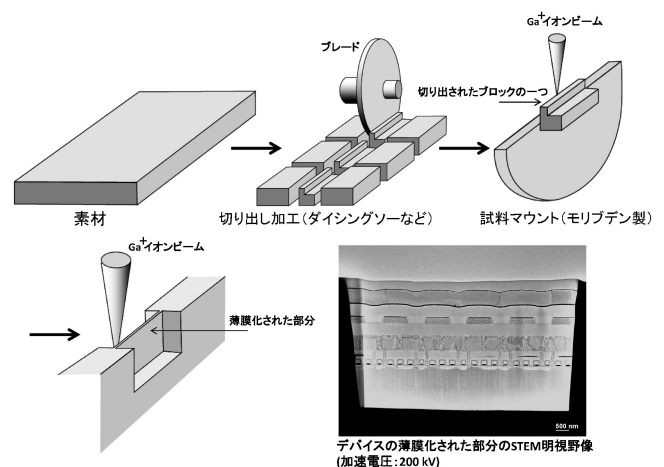


図2 事前加工を用いる場合のFIB試料作製。TEM試料作製時に素材を機械的に切り出し、試料マウント(TEM用メッシュ)に貼り付け、一部分を薄膜加工する。この方法では素材の多くを加工により失うことになる。

プローブを回転させる。プローブの直下に支持膜を置き薄膜が付いたガラスプローブを下げて薄膜を支持膜に載せる⑤。図3の右端にピックアップ法で作製した試料のSTEM (Scanning Transmission Electron Microscope) 像を示す。尚、このSTEM像はショットキータイプの電子銃を搭載したSEMにより取得した像である。このピックアップ法は金属、半導体、絶縁物など幅広い材料に用いることができるが「試料が磁場中にあるため磁性材料の観察は難しい」、「薄膜試料面が支持膜に密着しているため、ピックアップ終了後に

再度FIB加工を行うことができない」、「断面方向の観察は容易であるが、平面方向の観察が難しい」などの欠点がある。これらの欠点を克服するために次に説明するバルクピックアップ法⁽⁶⁾が開発された。図4にその概略を示す。この方法はまず試料母材①より薄膜化する部位を含む10 μm角程度の試料ブロックをGa⁺イオンビームにより切り出す。次に切り出された試料ブロックをガラスプローブでピックアップし②、あらかじめTEM試料ホルダーにセットできるように加工されたモリブデン製の半月状の試料マウント上(あら

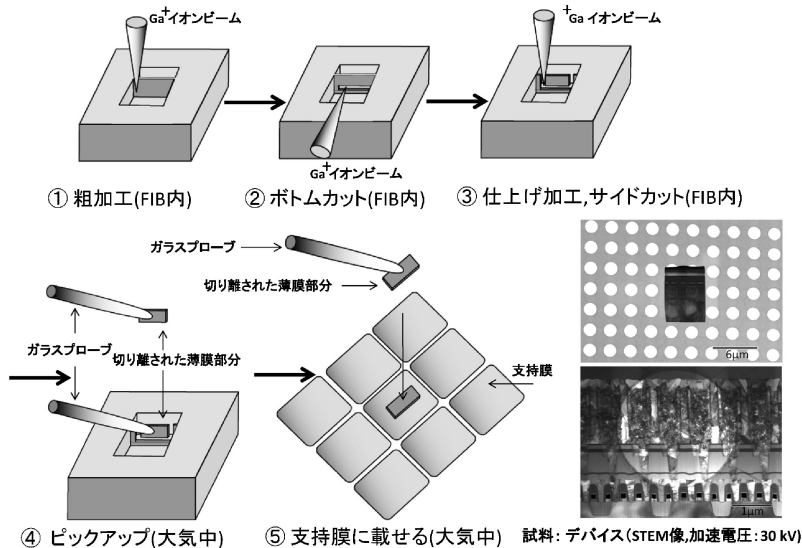


図3 ピックアップ法を用いる場合のFIB試料作製。本手法は素材を機械的に切り出すことなく、必要な部分のみ薄膜に加工し、マニピュレータで取り出す方法である。粗加工①終了後、ステージを傾斜して薄膜部分の底部を事前にボトムカット②し、仕上げ加工、サイドカット③して、薄膜部分を素材から完全に切り離す。試料をマニピュレータが装着された光学顕微鏡のステージに移し、マニピュレータ先端のガラスプローブ先端で切り離された薄膜部分をピックアップ④する。ガラスプローブを回転し、薄膜をできるだけ水平の状態ですべて支持膜に密着⑤させ、TEM用試料とする。

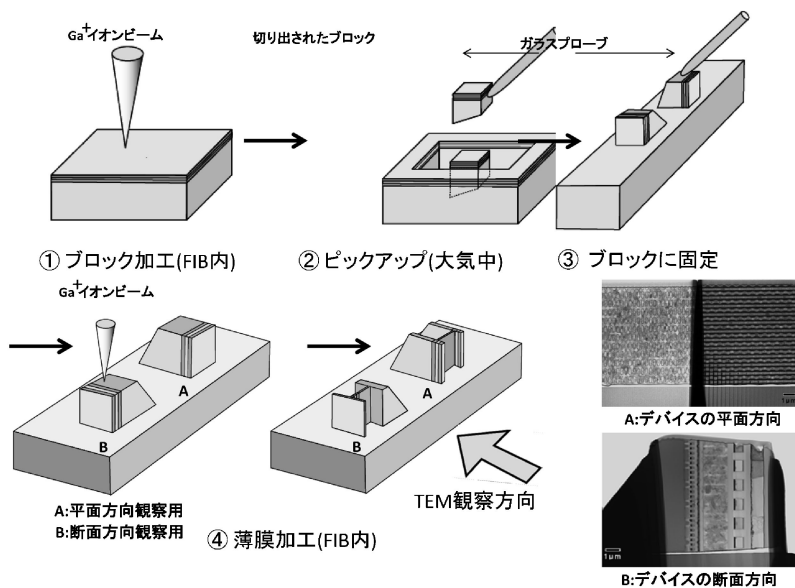


図4 バルクピックアップ法を用いる場合の試料作製。本手法はブロック状に加工された試料をピックアップ法により試料マウントに固定し、再度FIBにより薄膜加工をする方法である。10 μm角程度のブロック状試料をFIBにより加工、切り出し①、②を行い、ピックアップ法により試料マウントに固定③し、再度FIBにより薄膜加工を行う。ブロック状試料を載せる方向を90度変えることにより、平面方向A、断面方向Bに観察方向を選択することができる。

かじめエポキシ樹脂を塗布してある)に固定する③. この試料マウントを再度 FIB にセットし Ga⁺ イオンビームによる薄膜加工を行う④. この手法の特徴は同じように切り出されたブロックを試料マウントに乗せる際にブロックの方向を 90° 変えるだけで断面観察, 平面観察の使い分けが可能であり, 薄膜面は試料マウントに対し垂直に固定されているため TEM 観察後に再度 FIB に戻して加工することが可能である. 図 4 の右端にバルクピックアップ法を用いて作製された試料の STEM 像を示す. 写真上は平面方向観察例で写真下は断面方向観察例である. 本手法は拡張性があり, 試料マウントの形状などを工夫することで応用範囲を広げることができる.

3. その場観察のための TEM 試料作製法

TEM や SEM を静的な観察に用いるだけではなく, 力学特性の測定, 或いは電圧印加や加熱・冷却による構造変化の観察など様々な「その場観察」に利用できれば, それらは強力な実験手段となる. そのときに問題になるのが試料作製法である. 本章では前述のバルクピックアップ法を拡張してこれらの動的観察用試料の作製を行った 2 例について紹介する.

(1) 材料強度解析のための試料作製法

LSI や機械要素部品, センサー, アクチュエーター, 電子回路を一つの基板の上に集積化した MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) などのデバイスは, 全方向にサブミクロンの寸法を持つ微小要素(以下, マイクロ要素)どうしを接合した異材界面を多数含み, 界面に沿った剥離破壊が問題となる. 界面と自由表面の交差点である界面端は材料と形状の不連続部分であり, 亀裂が無くても応力集中が生じる⁽⁷⁾. 一方, 界面には格子不整合による転位や空孔などの欠陥が潜在

的に存在し, 破壊に対する抵抗がもともと低い. すなわち, 力学因子と材料因子の双方の点から, 界面端は剥離亀裂の発生源になり易い. 二次元的な拡がりを持つ薄膜については, 薄膜を剛基板でサンドイッチして「つかむ」ことで剥離亀裂の発生強度を評価する手法が有効である⁽⁸⁾. しかし, マイクロ要素はその微小さゆえに「つかむ」ことが困難であり, 特殊な試験手法が必要になる. これまでに, 基板上に形成したマイクロ要素を AFM (Atom Force Microscope) のダイヤモンド探針で横方向から押す手法⁽⁹⁾などが提案されているが, 破壊過程の観察は不可能であった.

一方, TEM 中において試料に機械的負荷を印加する試験の歴史は古く, 1950 年代後半にはすでに行われていた⁽¹⁰⁾. しかし, 印加荷重(もしくは負荷点変位)および試料の三次元形状を正確に把握することが困難であったため, その後は変形・破壊現象の定性解析を中心に研究が進展してきた. 近年, 精度が 1 μN 以下という極めて高性能な荷重検出デバイスを搭載した TEM 試料ホルダーが商用化され, 我が国でも普及が始まりつつある. このようなホルダーは, 定量的な力学試験装置としての要件を高い水準で満たすと同時に現象観察も可能にする点で画期的である. また, 優れた加工精度を持つ FIB を駆使すれば, 形状を制御したマイクロ要素の試料作製は可能であろう. 課題は, これらの先進技術をいかに融合し実験に漕ぎ付けるか, にある. 以下では, 界面端を有するマイクロ要素試験片の作製方法および定量的な剥離試験とその場観察の例を紹介する.

本例では, シリコン (Si) ウエハー ((100) 単結晶) 上に銅 (Cu) 200 nm, 窒化ケイ素 (SiN) 500 nm を順次スパッタリングした多層膜を出発材料として用いた. マイクロ要素試験片の作製手順の概要を図 5 に示す. まず, ①: Ga⁺ イオンビームにより試料ブロックの作製を行い, ②: ガラスマニピュレータにより金ワイヤー (0.25 mmφ) の先端(あらかじめエポキシ樹脂を塗布済み)に搬送する. ③: 試料ブロックが固

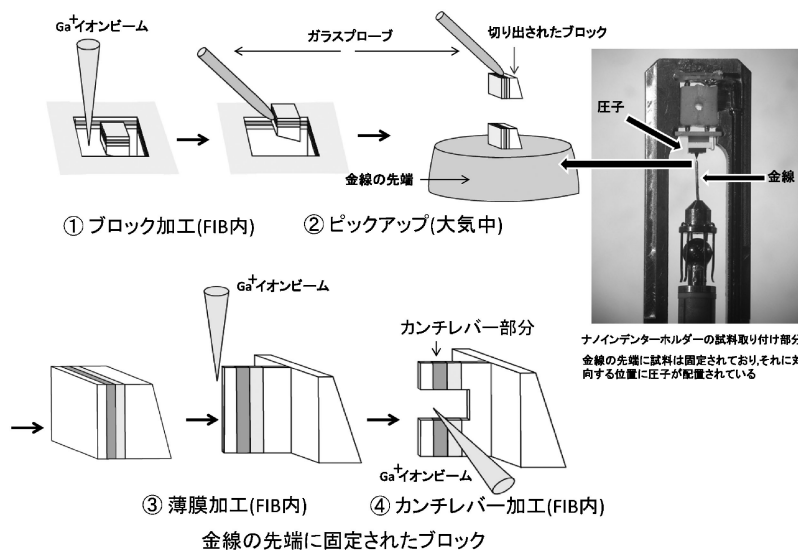


図 5 カンチレバー試験片の作製法. バルクピックアップ法を応用したカンチレバー試験片の作製法を示す. ①, ②のプロセスは図 4 示す方法と同じであるが, 試料固定する場所は金線の先端である. ブロック状試料を固定後に ③, ④の手順で FIB によりカンチレバーを作製する. 右端にナノインデントホルダーの試料取り付け部分を示す. 中央の矢印で示す金線の先端にカンチレバーが取り付けられている.

定された金ワイヤーを再度 FIB に戻し、二方向より Ga⁺ イオンビーム加工を行うことで界面端を持つカンチレバー構造に仕上げる。以上の工程には、難度の高い②と③の作業が含まれ、2.2に示したバルクピックアップ法が有効であることがわかる。図5の右端に微小な負荷機構を備えた TEM 試料ホルダー(ナノインデントホルダー; Nanofactory Instruments AB 製)の試料取り付け部分の外観を示す。本負荷装置は piezoelectric 素子による三軸移動が可能な試料ステージと負荷チップ(円錐形ダイヤモンド)を取り付けた微小荷重センサーを持つ。試験片を搭載した金ワイヤーを試料ステージに取り付け、粗動機能により試験片を負荷チップ先端近傍まで移動する。次に、試験片と負荷チップ先端の z 方向(ビーム透過方向)への位置合わせを以下の手順で行う。まず、対物レンズを基準励磁状態にリセットする。対物励磁振動(wobbler)をオンにした状態で、ホルダーを z 方向に移動させ負荷チップ先端に像焦点を合わせる。続いてホルダーの微動機能により、試験片の z 位置を負荷チップ先端位置に合わせる。このような方法により、極めて微小な試験片であっても所望の位置に負荷点を設定することが可能である。図6に界面端からの剥離亀裂発生試験の TEM 像(動画からの抜粋)と荷重曲線を示す。本試験では、比較的硬い SiN 要素を押すことで圧痕が生じるのを防止し、評価対象である Cu 要素と Si の界面端に剥離駆動力を与えた。最大荷重点 B において界面端から発生した亀裂は瞬時に Cu/Si 界面を伝播し、極めて脆性的な破壊挙動を示すことが確認された。

以上のように、試験片形状と破壊荷重が明らかになれば、有限要素法等の手法により試験片各部に発生する応力・歪みを解析し、強度を力学的に検討することが可能となる。詳細は文献に譲るが、上記の Cu/Si 界面端の例では、剥離亀裂の発生が界面端から約 40 nm 程度の領域における特異応力場の強さに支配されることが報告されている⁽¹¹⁾。また、TEM 像から得られるカンチレバーの変形情報(先端のたわ

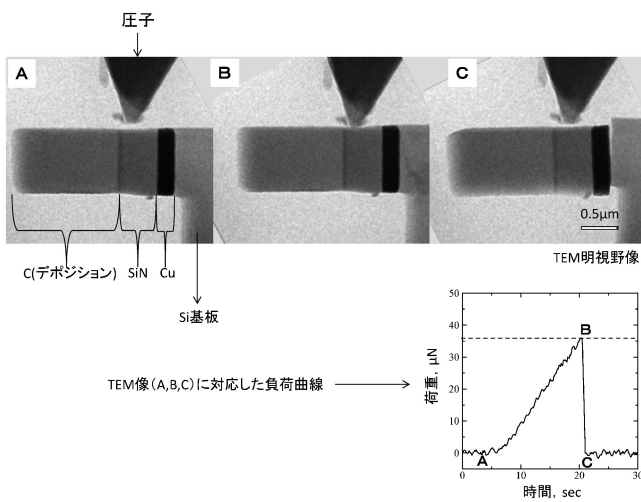


図6 カンチレバーの負荷試験中の TEM 像および負荷曲線。ナノインデントホルダーによるカンチレバーへの負荷試験中の TEM 像およびそのときの負荷曲線を示す。TEM 明視野像 A, B, C に対応した負荷曲線を下に示す。

み)を基に Cu 要素の塑性特性評価も行われ、バルク材に比べて著しい変形抵抗を示すことが報告されている⁽¹²⁾。最近では、本手法を基軸に、上記例よりも更に小さな寸法を持つナノ要素を対象に、剥離亀裂発生の支配因子や塑性変形特性が検討されている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

(2) 電場誘起組織変化解析のための試料作製法

次に電圧印加に伴う試料の状態変化をその場観察した研究例を紹介する。TEM による構造と伝導性の同時観察については、これまでに微小探針を有する特殊な試料ホルダーを活用した実験が精力的に行われ、単原子鎖のコンダクタンス⁽¹⁵⁾、ナノチューブやナノワイヤの電流・電圧特性⁽¹⁶⁾、導電性と磁性の複合的な評価⁽¹⁷⁾などの研究成果が報告されている。しかし探針を操作するための機構に多くのスペースを要するため、試料ホルダーに冷却機能を併設することが難しく、これらの実験環境は室温に制約されていた。材料の興味ある性質は低温の環境下で観察されることも多く、TEM 内での電圧印加・通電実験を室温以下で行う必要性が高まっている。本節で述べる La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ 化合物の研究もそのような問題に直面していた。

層状ペロブスカイト型構造を持つ La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ は、約 220 K (T_{CO}) で一種の構造相変態を示す。この化合物は 3 価と 4 価のマンガンイオンを 1:1 の比率で含んでいる。 T_{CO} 以上では三価と四価のイオンがマンガンの副格子をランダムに占有しているが、低温域ではクーロンエネルギーの利得を与えるために両者が規則正しく配列する。この電荷の整列と同時に、異方性の強いマンガン 3d 電子の e_g 軌道の並び方にも秩序が生じ、図7(a)のようなジグザグ状の軌道チェーンが生じる。

ところで母結晶の対称性から、軌道チェーンの向き方には図7(a)と7(b)の二パターンがある。つまり低温で生じる電荷・軌道整列相には二つのドメイン(バリエント) A と B があり、熱的に生じたドメインの体積比は基本的には等しいと考えられる。一方、このドメインの体積比を電圧によって制御できるという報告が、最近 Konno らによってなされ

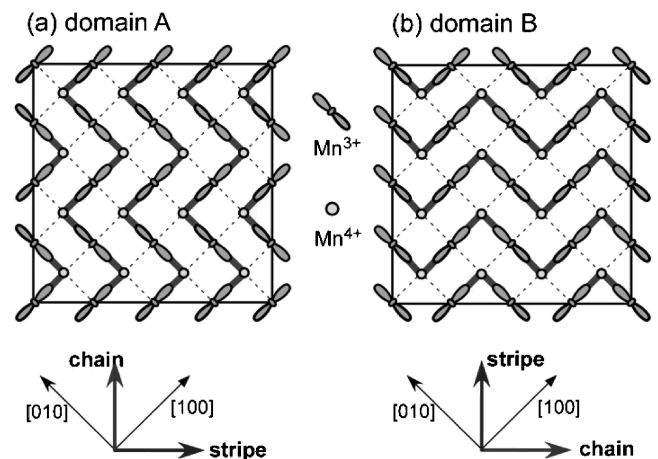


図7 La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ における電荷・軌道整列の模式図。低温時に 3 価と 4 価のマンガンから形成される 2 種類のジグザグ軌道チェーンを示す。

た⁽¹⁸⁾．あからさまな電気分極を示さない $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ の電荷・軌道整列ドメインが電場に応答するという点は、材料物性だけでなく応用的な観点からも興味を持たれる．その機構を探る上での重要な通過点は、電圧印加の方向に対して A と B どちらのドメインが成長するかを見極めることである．TEM 内での低温電圧印加、電子回折、暗視野像観察を複合的に行うことで、この問題を調べた．尚、本研究は著者（鈴木）が東北大学の村上准教授らと進めたものである．以下にその概要を述べるが、詳細に関しては原著論文⁽¹⁹⁾を参照していただきたい．

この実験を行う上での技術的なポイントは、低温での電圧印加、しかもできる限り均一な電場を薄膜部分に印加するという点にある．以下に FIB とガラスマニピュレータを駆使した試料調製法を述べる．図 8, 9 にバルクピックアップ法を応用した本研究のための試料作製法を示す．まず試料の固定と電極の役割を兼ねたモリブデン製の半月状メッシュ（試料マウント）を作製する（図 8(a)）．この半月状メッシュの端部に絶縁用のエポキシ樹脂を薄く塗布し、その上にもう一方の電極として使う金細線を設置した（図 8(b)）．金細線の端部は FIB を使って図 8(c) のような形状に成形し、ブロック状の試料をはめ込む空間を作った．次に、FIB より抽出したブロック状の試料をガラスマニピュレータにより大気中で搬送し、(c) で作製した空間に設置した（図 8(d), (e)）．この際、試料と半月状メッシュの接触部分には、試料を固定するために再度エポキシ樹脂を薄く塗布した．試料が固定されたのち、ガラスマニピュレータを使って金線の先端部分を押し曲げ、ブロック状試料の上端部と接触させた（図 8(f)）．その後メッシュを FIB にセットし、試料と金線の接続部分にタングステンスポット蒸着して電気的な接続を確保した（図 9(a)）．タングstenは試料の上部（薄膜化する部分）を覆うような形で蒸着し、実験ではその部位を一方の電極として活用した．続いて、TEM 観察に利用する試料の部

分を厚さ $0.5 \mu\text{m}$ 程度まで薄膜化したあと、薄膜部分とモリブデンメッシュとの導通を確保するように、エポキシ樹脂が存在する境界部分をボックス状にくりぬき、その空間をタングステンデポジションで充填した（図 9(b), (c)）．最終的な仕上げ加工として、観察領域を $0.1 \mu\text{m}$ 程度まで薄くし、さらに FIB 加工の過程で試料に付着するリデポジション層の除去を試みた．このようにして作製した試料（図 9(d)）を、図 9(e) に示す電圧印加ターミナルを有する冷却ホルダーに

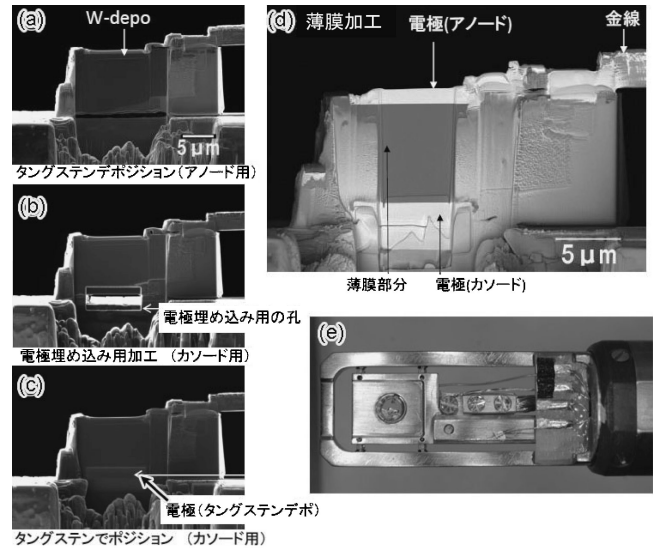


図 9 局所通電用試料手順 2. タングステンデポジションによりブロック状試料と金線を導通させ、アノードとする(a)．この時点でブロック状試料は試料マウント樹脂で絶縁されているため、両者を導通させるための電極埋め込み用に孔明け加工をする(b)．(b)で加工した孔にタングステンデポジションで埋め込み、カソードとする(c)．最終的にアノードとカソードの間を薄膜加工(d)し、試料は完成となる．

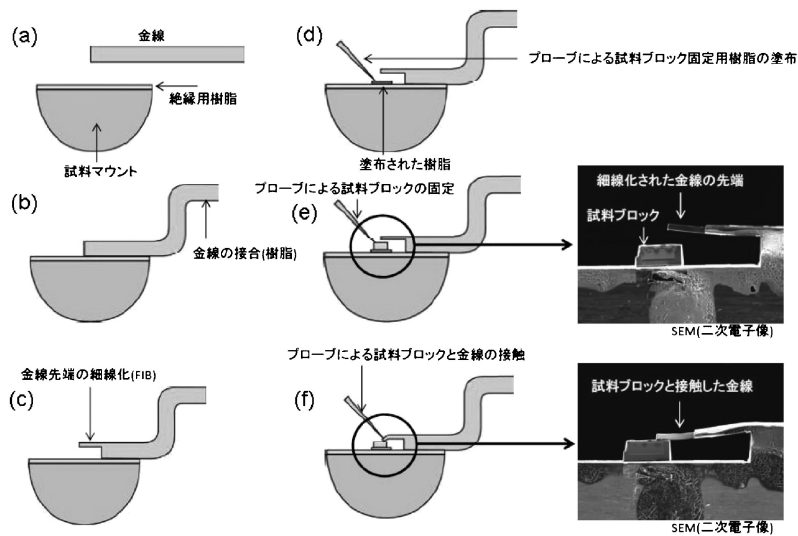


図 8 局所通電用試料手順 1. 局所通電用試料の作製法を示す． $40 \mu\text{m}$ 厚の半月状のモリブデン製試料マウントと作製し、端面を樹脂で絶縁(a)する．通電用の $20 \mu\text{m}\phi$ の金線を絶縁された部分に接合する(b)．接合された金線の先端部分を FIB 加工により細線化する(c)．切り出されたブロック状試料を固定するための樹脂を細線化された金線の真下にガラスプローブで塗布する(d)．バルクピックアップ法によりブロック状試料を金線の真下に固定する(e)．ガラスプローブの先端で金線を押し曲げ、ブロック状試料の先端に接触させる(f)．

