

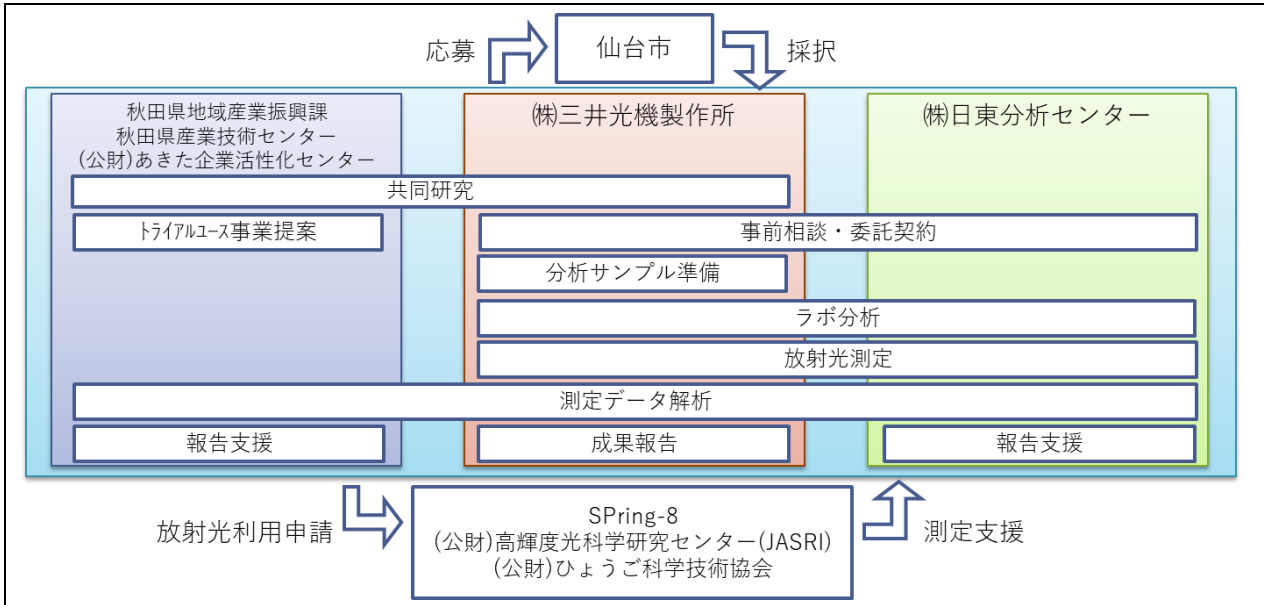
(様式第7号)

# 令和3年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

## 1 課題名

放射光を用いた光学薄膜の異常成長欠陥メカニズム解析

## 2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）



## 3 背景と測定目的

### ○背景

8K 解像度の衛星放送が 2018 年に開始されるなど、現在の光学素子市場では製品の高解像度化が進み、それに伴い光学薄膜に要求される外観品質の高難易度化も進んでいる。そのため、これまでは問題とならなかった、薄膜成膜後に顕在化する微小な大きさの不良が NG 判定される状況になっており、検査工数と不良数が増加し、生産効率の悪化を招いている。この欠陥は成膜前の基板上を光学的に外観検査しても検出できない。

一方で成膜後に顕在化した欠陥部の SEM 分析を事前実施した結果、成膜中に導入され得る要因である蒸着材料の突沸（融解不足）やパーティクルの膜内混入に起因しない欠陥形状のサンプルが確認された。そのため、成膜前段階の基板上に洗浄不足で残存した有機物由来のノジュールやコンタミが核となり、光学薄膜の異常成長が促進され、欠陥となり顕在化すると考えた（図 1 参照）。

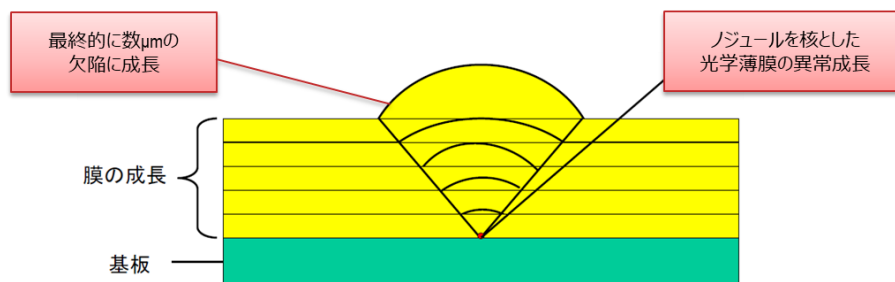


図 1 欠陥異常成長 イメージ図

この仮説を証明するためには、欠陥形状の観察だけでなく、欠陥部と正常部の結晶構造や化学結合状態の違い、3次元的な欠陥構造解析などによって総合的に分析をし、欠陥部の異常成長メカニズムの解明が必要であると思われる。しかし、従来の光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いた分析手法では、欠陥の形状しか知ることはできないため、仮説の検証に至っていない。

上記仮説の通りだとすると、成膜前に基板に残存する有機物由来のノジュールやコンタミが成膜中にガス化し膜中に取り込まれ、結晶も乱れや異なる結晶物が形成されたと考え、後述の事前ラボ分析で TOF-SIMS を用いた基板表面状態分析を実施したが有機物汚染は確認できなかった。申請段階では分析サンプル数が不足していたことで、有機物由来以外の要因による異常成長欠陥形状の分析が不十分であったといえる。ラボ分析結果から様々な要因に起因する欠陥形状があると考え、本事業では放射光 X 線 CT 分析を用いて複数の異常成長欠陥サンプルの構造を解析することで、異常成長の核となる物質の特定と、欠陥部の異常成長メカニズム解明の足掛かりにしたいと考えた。

### ○測定目的

本事業では「背景」で述べたように、光学薄膜を成膜する際に問題となっている微小欠陥部の薄膜異常成長メカニズムを解明する足掛かりにするために欠陥部の三次元的な異常成長構造の解析を行う。具体的には日東分析センターと共同で SPring-8 の放射光を用いた X 線 CT 分析により、異常成長欠陥サンプルの構造解析を実施し、異常成長の核となる物質の特定と、欠陥部の異常成長メカニズムについて考察する。また、放射光を用いた X 線 CT による分析以外に相補的な分析手法として、TOF-SIMS による基板表面の有機物汚染解析、断面作製試料を用いた SEM, FIB 観察による形状・構造分析や SEM-EDX による元素マッピングを用いて、多面的な観点から欠陥部の異常成長メカニズムの解明に取り組む(表 1 参照)。

最終的には異常成長メカニズムを解析し、異常成長を抑止する成膜手法を開発することで品質向上につなげたい。

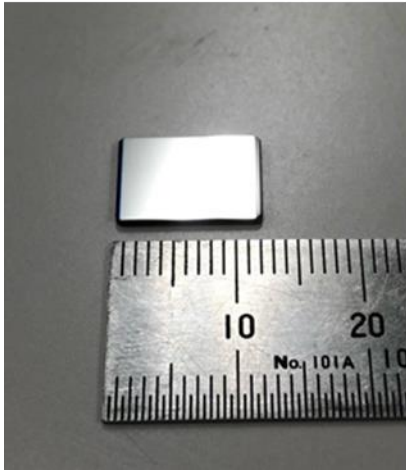
表 1 本課題解決に向けた分析手法

分析手順	分析機関	分析手法	目的
事前ラボ分析	日東分析センター	TOF-SIMS	基板表面の汚染度解析
		光学顕微鏡 FIB-SEM	二次元構造解析
		ラボX線CT	三次元構造解析
<b>放射光分析</b>	<b>SPring-8</b>	<b>放射光X線CT</b>	<b>三次元構造解析</b>
追加ラボ分析 (放射光測定サンプル)	日東分析センター	FIB-SEM	二次元構造解析
		EDX	元素マッピング
		TEM 電子線回折分析	結晶構造解析

○事前ラボ分析結果

従来分析手法を用いて基礎データ取得と放射光分析手法の検討を実施した。分析サンプルは実製品基板の光学薄膜凸形状欠陥を使用した(図2参照)。

写真



イメージ図

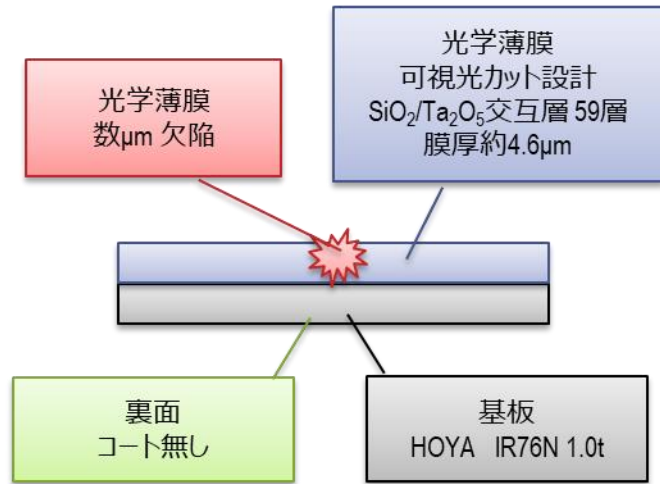


図2 分析サンプル 概要

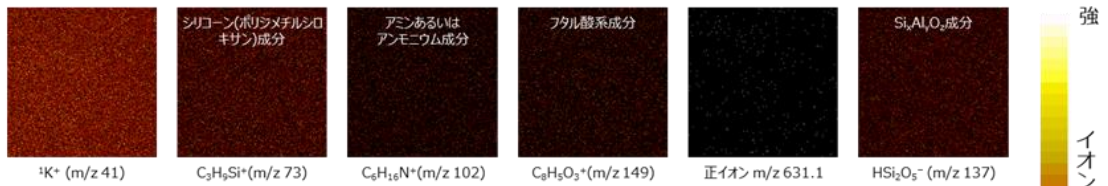
(1) TOF-SIMS 分析

基板表面の有機物汚染調査のため、未成膜基板を社内洗浄有無の2通りで分析した。洗浄前後サンプルの正・負二次イオン質量スペクトル値を比較するとスペクトルパターンが類似した表面組成であり、洗浄後で顕著な成分の減少は見られない。洗浄前後ともに硝材由来のSiO<sub>x</sub>成分が検出されていることから比較的汚染が少ない表面状態のため、有機物ノジュール汚染のリスクは低いと推測される(図3参照)。

【TOF-SIMS 測定条件】

装置：ION-TOF 製, TOF-SIMS 5 照射した一次イオン：Bi<sub>3</sub><sup>2+</sup>  
 一次イオン加速電圧：25kV 測定面積：500 μm 角 測定には帯電補正用中和銃を使用

社内洗浄あり



社内洗浄なし

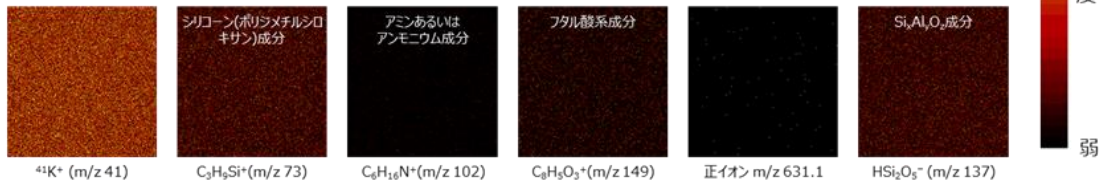


図3 事前ラボ分析 TOF-SIMS 正・負二次イオン像(500μm角)

## (2) FIB-SEM 分析

発生頻度の高い凸欠陥の中から 1 枚を選定した。先行して FIB-SEM 断面分析を実施した結果、異物上に多層膜が成膜されている様子が確認された。しかし、欠陥の核となる要因は特定できなかった(図 4 参照)。

### 【FIB-SEM 測定条件】

装置 : Thermo Fisher Scientific Helios G4 UX 加速電圧 : FIB 30 kV SEM 2 kV

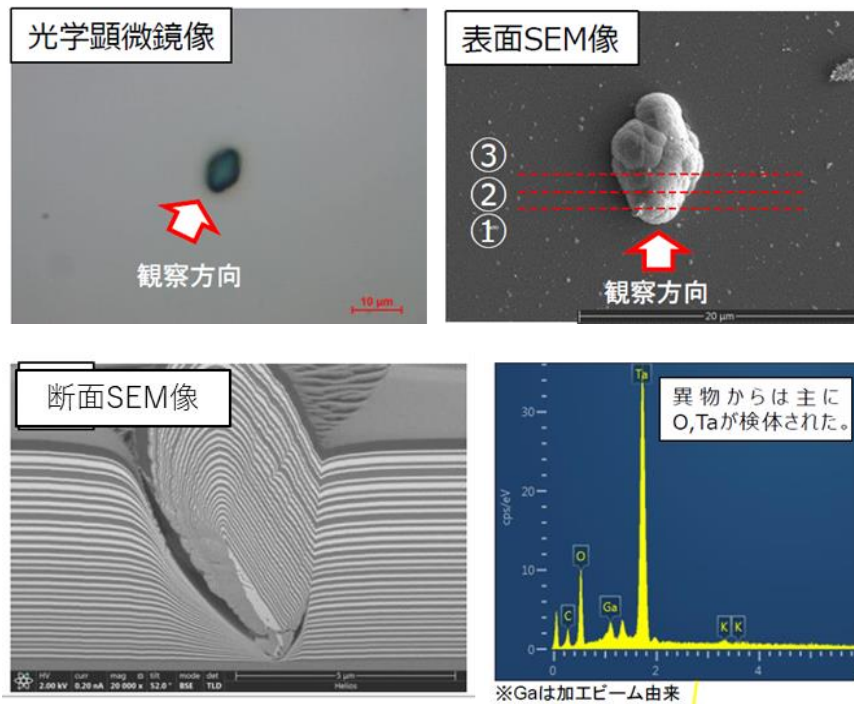


図 4 事前ラボ分析 FIB-SEM 分析結果

## (3) ラボ X 線 CT

ラボ X 線 CT を用いて欠陥部の連続透過像を撮影(0° ~360° に対し 1601 枚)した。得られた全透過像を元に再構成を行って断層像を作成した後に専用ソフトウェアを用いて三次元再構成像(TIF スタック像)と再構成断面像(3 面図)を作成した。再構成像から内部構造解析を試みたが、欠陥構造を解析できなかったため、より高分解能の放射光を用いた解析が必須であるといえる(図 5 参照)。

### 【ラボ X 線 CT 測定条件】

測定装置 : Zeiss Xradia 620 Versa 管電圧 : 120kV

ピクセルサイズ : 200nm/pixel

解析ソフト : ImageJ

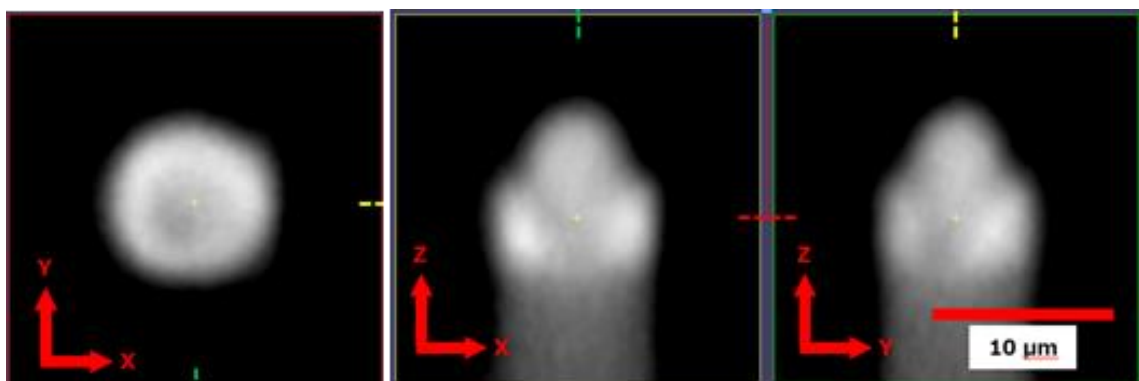


図 5 事前ラボ分析 ラボ X 線 CT 再構成断面像(3 面図)

○事前ラボ分析まとめ

TOF-SIMS を用いて基板表面状態を解析した結果、洗浄前後基板にて有機物汚染は確認できなかった。表面 SEM では欠陥の凹凸形状を確認し、発生頻度の高い凸欠陥を以降の分析サンプルとして選定した。FIB-SEM 分析により凸欠陥内部に異物の存在を確認したが欠陥の核要因の特定には至らなかった。また、内部構造の判別不可のためラボ X 線 CT を用いて三次元的な解析を目指したが測定対象に対して分解能不足のため欠陥内部構造の確認はできなかった。

一連のラボ分析結果から様々な異常成長要因が存在すると推測されたが従来手法では非破壊で内部構造解析が難しいことがわかった。そこで、非破壊、高分解能で三次元的に欠陥構造を可視化することが可能な放射光 X 線 CT 手法を用いて異常成長モデルの解析と原因調査を進めた。

4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

○分析手法

2021 年 12 月 4 日に SPring-8 BL24XU(兵庫県 ID)にて分析を実施した<sup>1)</sup>。試料をホルダーに固定した状態で回転しながら連続透過像を 0~180° に対し 1,800 枚撮影した。得られた全透過像を基に再構成を行って断層像を作成し、専用ソフトを用いて三次元再構成像(TIF スタック像)と再構成断面像(3 面図)を作成した(図 6 及び図 7 参照)。

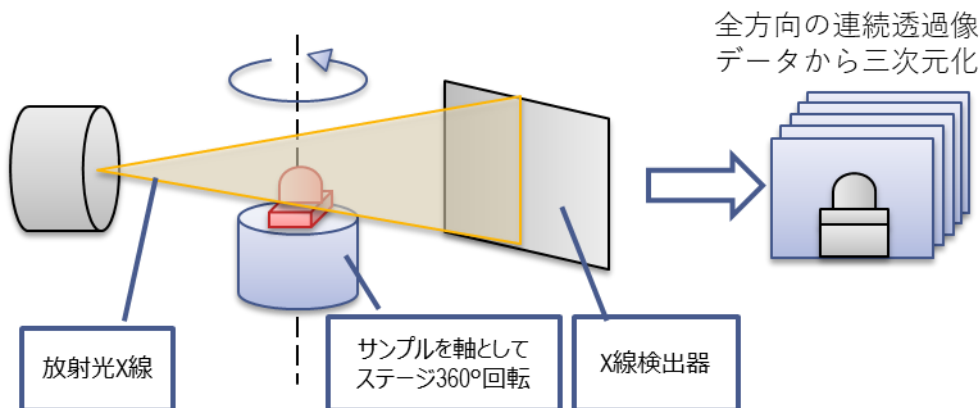


図 6 放射光 X 線 CT イメージ図

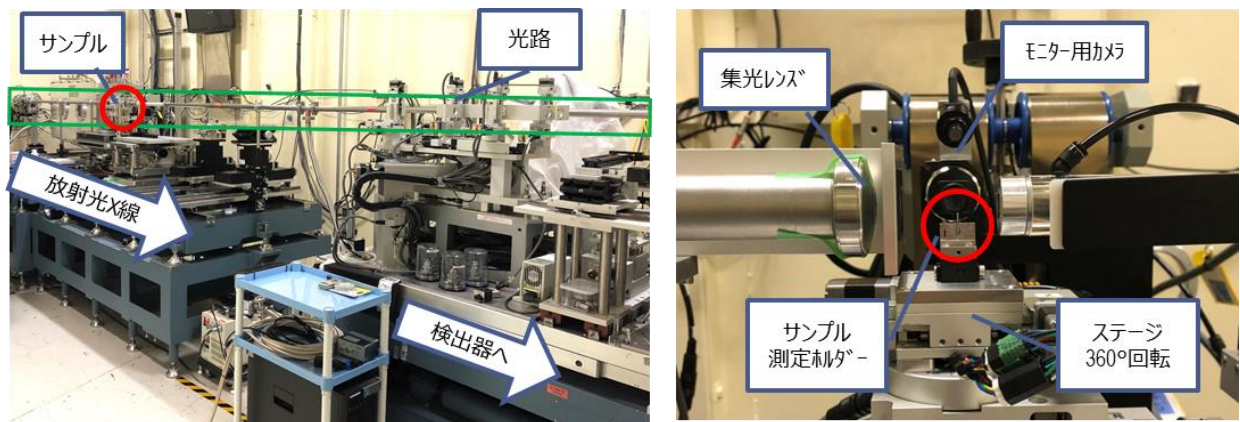


図 7 BL24XU 測定光学系

### ○測定セットアップ

事前ラボ分析実施サンプルから欠陥部を摘出後、FIB を用いた非常に高精度な加工によりロッド形状の試料を作成した。針形状の測定ホルダー先端部に固定し回転透過像を撮影する。ノイズ要因となる周辺部を除外することでX線CTの分析精度向上を目指した(図8及び9参照)。

#### 【放射光 X 線 CT 測定条件】

測定装置：SPring-8 BL24XU(兵庫県 ID)

管電圧：9keV

ピクセルサイズ：78nm/pixel

解析ソフト：ImageJ

サンプル数：3 個

測定時間：~30 分/検体(入替作業を含む)

#### 【事前準備時間】

ラボ X 線 CT：5 時間/検体

画像解析：5 時間/検体

FIB ロッド加工：7 時間/検体

FE-TEM(解析込)：1 時間/検体

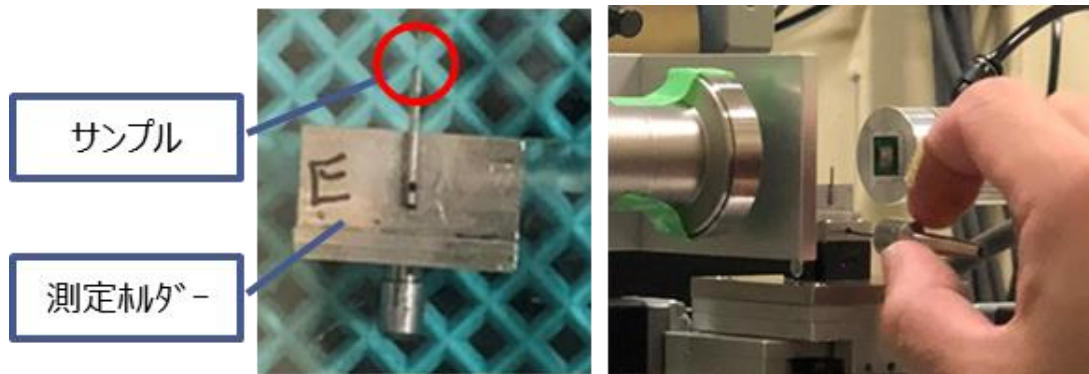
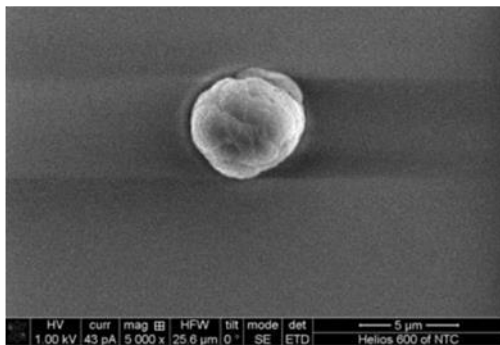
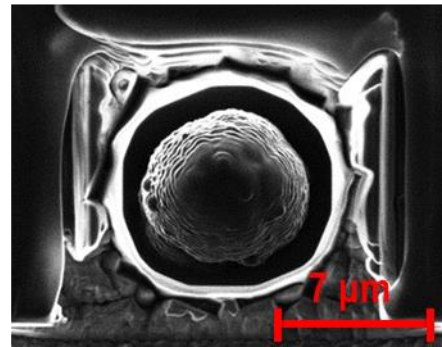


図8 放射光 X 線 CT 測定ホルダー

加工前 表面SEM像



加工後 表面SEM像



分析サンプル 加工イメージ



図9 放射光 X 線 CT 分析試料加工

5 結果及び考察 (代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること)

○分析結果

一連の事前ラボ分析を実施した試料 3 枚の再構成像から断面画像と立体像モデルを作成。分析条件の最適化により高分解能でノイズの少ない解析に適した連続画像を取得できた。分析の結果、資料ごとに異常成長の様子が異なることが確認された(図 10~13 参照)。異常成長モデルの一例として試料 No. 1 では基板上的小さな異物と中央部の異物が起点となり異常成長が発生している様子が確認できた(図 14 参照)。

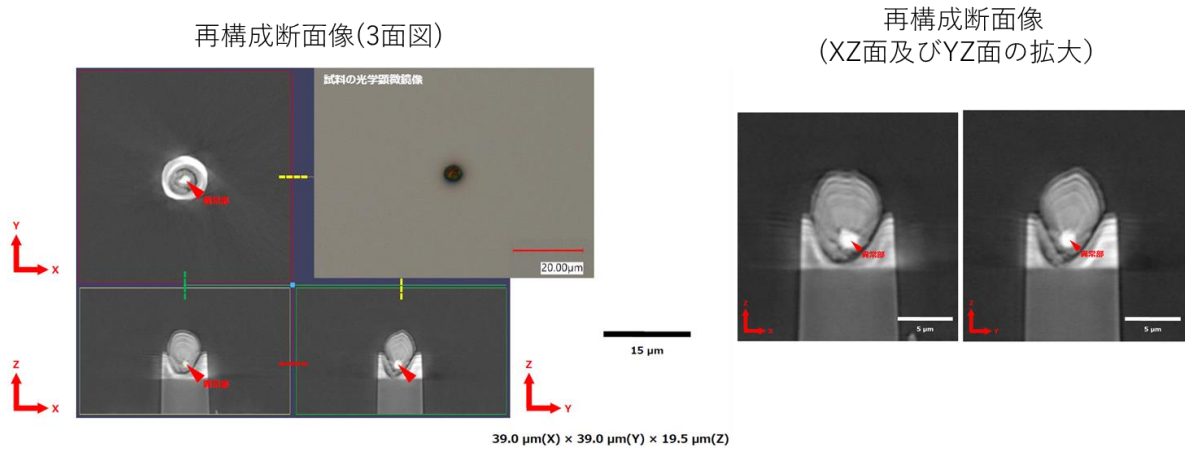


図 10 試料 No. 1 放射光 X 線 CT 再構成断面像

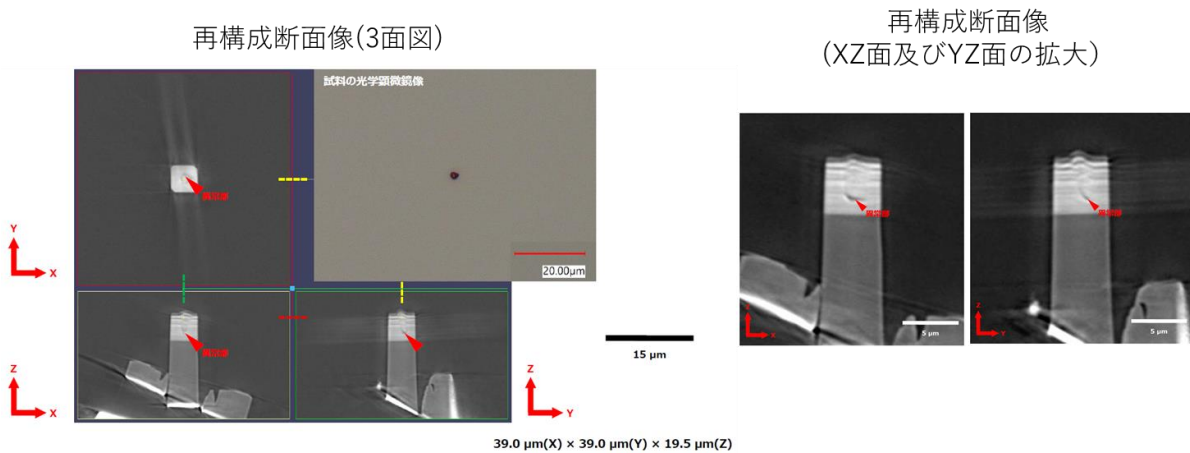


図 11 試料 No. 2 放射光 X 線 CT 再構成断面像

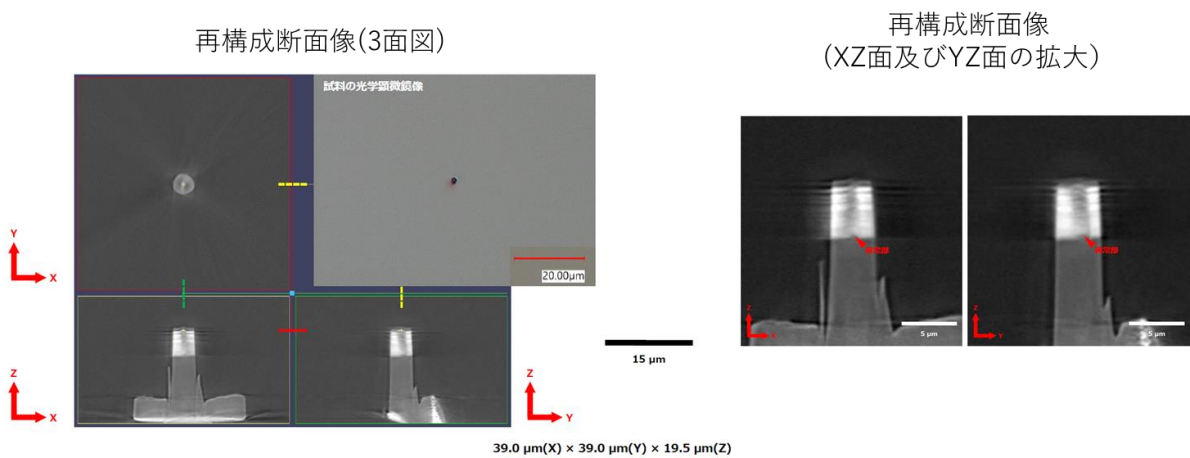
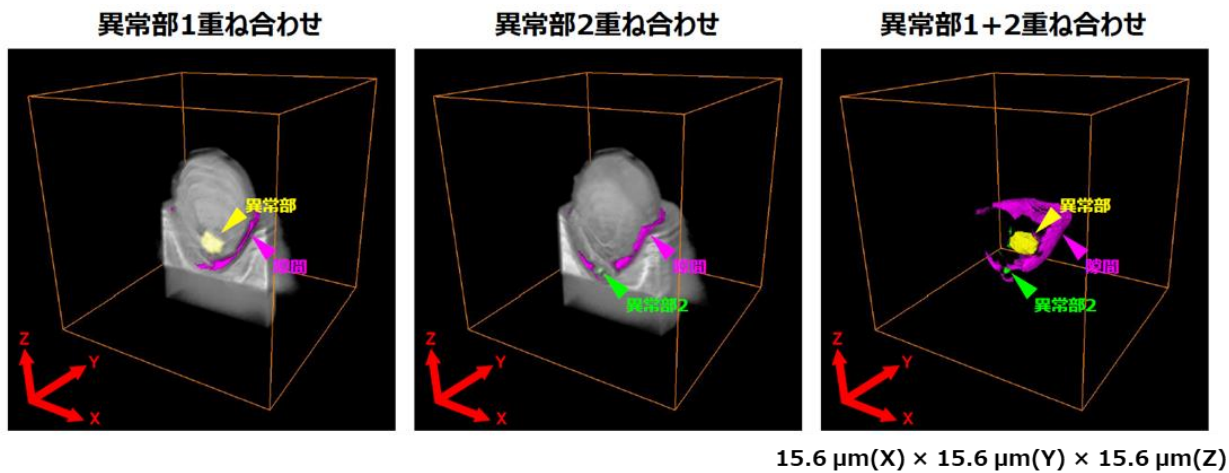


図 12 試料 No. 3 放射光 X 線 CT 再構成断面像



15.6  $\mu\text{m}$ (X)  $\times$  15.6  $\mu\text{m}$ (Y)  $\times$  15.6  $\mu\text{m}$ (Z)

図 13 試料 No. 1 放射光 X 線 CT 再構成立体像

### ○放射光分析まとめ

放射光 X 線 CT 測定精度向上のためには分析試料形状の前処理が非常に重要であるといえる。本事業では FIB 加工を用いて分析に適したロッド形状の試料を作成した。FIB による先端加工は非常に難易度の高い技術ではあるが日東分析センターの高い技術力で放射光 X 線 CT に適した形状への加工が実現された。連続透過像撮影の結果、分析条件の最適化により高分解能でノイズの少ない解析に適した連続画像像を取得できた。連続透過像の再構成データから 3 面図、断面図、3D 像を作成することで異常成長モデルを可視化し、異物の存在は確認できたが発生要因は特定できなかった。

さらに画像解析ソフトを用いて正常部と異常部を識別加工することで、異常成長の様子がより三次元的に可視化された。放射光 X 線 CT の特性を活かして非破壊かつ高分解能で内部構造を可視化することで異常成長の全体像を俯瞰的に観察可能となったといえる。

一方、放射光 X 線 CT では異物の元素特定が困難であるため発生要因の特定には至らなかった。発生要因の調査のため追加ラボ分析として FIB-SEM、EDX、TEM、電子線回折を実施した。

なお、試料 No. 2 は放射光 X 線 CT 分析後に欠陥部が損失してしまったため追加ラボ分析は実施できなかった。

### (1) 追加ラボ分析 FIB-SEM 分析

断面構造確認を目的として実施した。試料 No. 1, 3 どちらも中央部の基板上に異常部が確認されたが、異常部の上に設計通りの層数の交互層が積層していることから成膜前の段階で異物が付着したと考えられる(図 14 及び 15 参照)。

#### 【FIB-SEM 測定条件】

装置 : Thermo Fisher Scientific Helios G4 UX 加速電圧 : FIB 30 kV SEM 1 kV

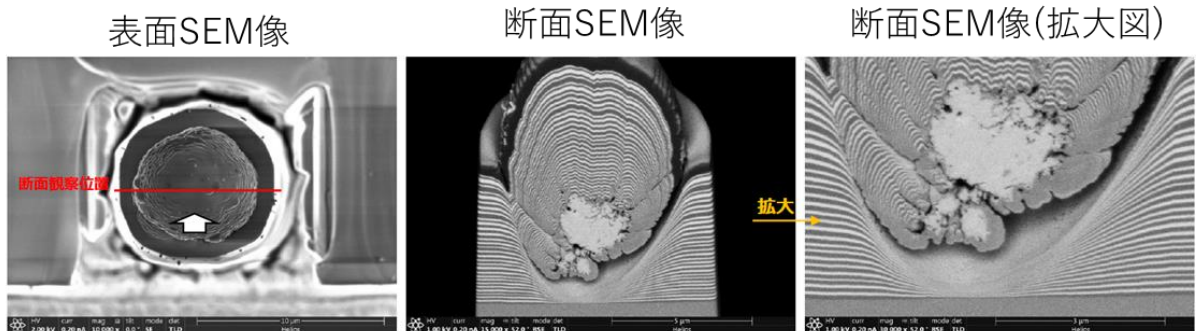


図 14 試料 No. 1 追加ラボ分析 FIB-SEM 分析結果



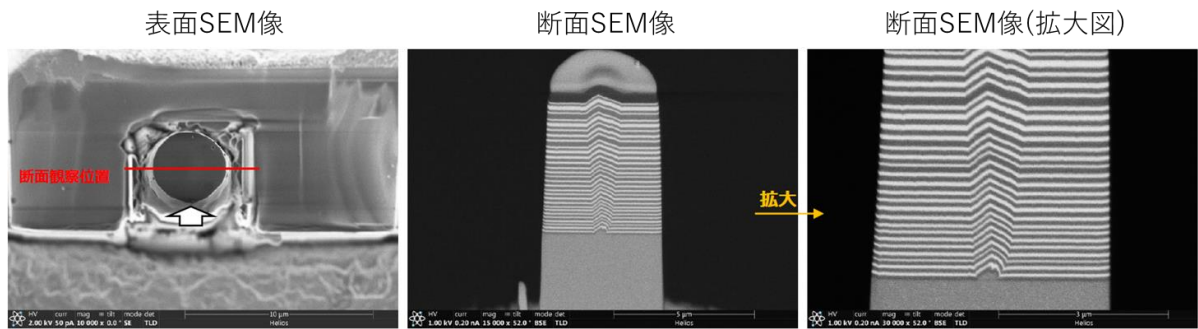


図 15 試料 No. 3 追加ラボ分析 FIB-SEM 分析結果

(2) 追加ラボ分析 EDX 分析

断面構造の元素マッピング分析を実施した。試料 No. 1 異常部からは Fe, Cu, Zn が検出された。黄銅系の成分に近い組成ではあるが社内工程では未使用の材質であり、硝材加工や外注研磨先を含めて幅広い範囲で発生要因の調査が必要であるといえる。試料 No. 1 異常部からは硝材由来の Zn, K が検出された。研磨～成膜直前までの工程内で表面付着したガラス片からの異常成長と推測される(図 16 及び 17 参照)。

【EDX 測定条件】

装置 : Oxford Instruments Energy-XMAX150

加速電圧 : 7, 15kV 検出器 : エネルギー分散型 5B 以上の元素検出可

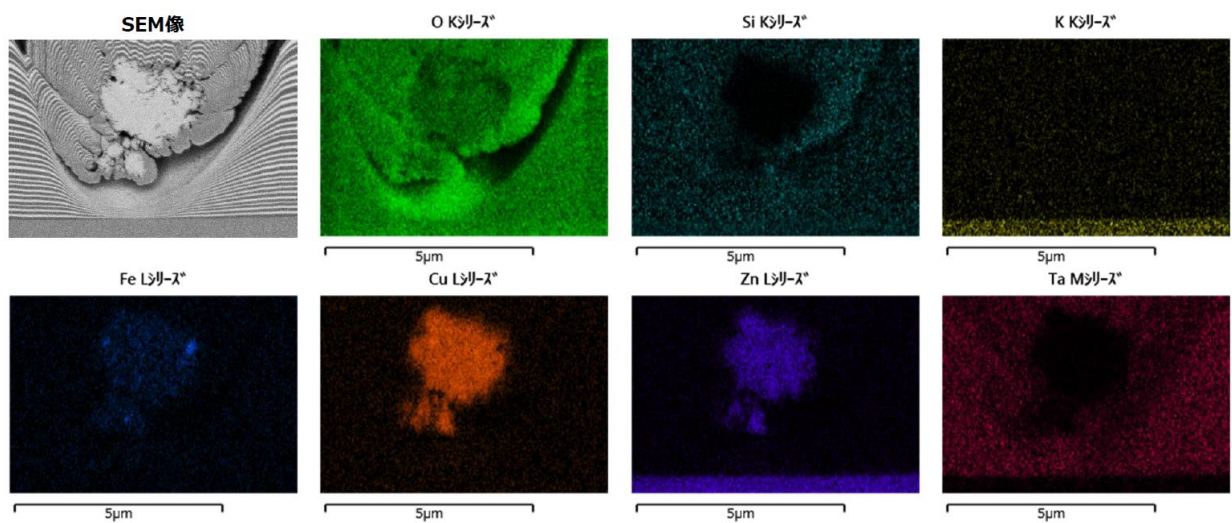


図 16 試料 No. 1 追加ラボ分析 EDX 分析結果

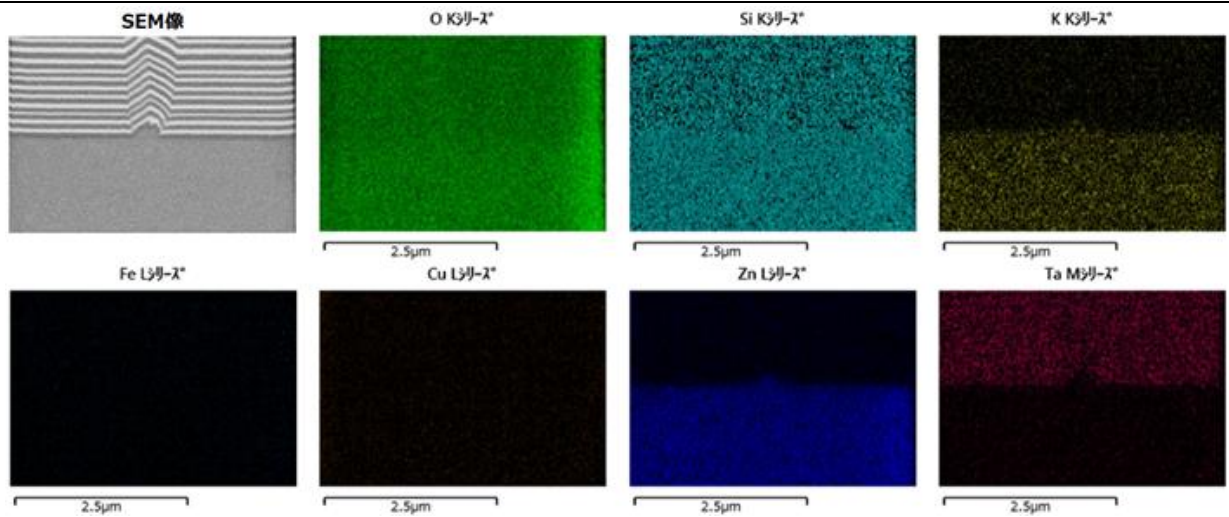


図 17 試料 No. 3 追加ラボ分析 EDX 分析結果

(3) 追加ラボ分析 TEM, 電子線回折分析

事前ラボ分析にて FIB-SEM 分析を実施した結果、サンプルから検出された異物は  $Ta_2O_5$  と推測されたことから、その混入箇所の調査のため、成膜装置内各所で  $Ta_2O_5$  とと思われるサンプルを採取し、TEM、電子線回折で比較測定した。

欠陥異物は  $Ta_2O_5$  のアモルファスであったことから、シャッターやアルミ箔に付着していた  $Ta_2O_5$  が混入した可能性が高いと推測される(表 2 及び図 18 参照)。

【FE-TEM 測定条件】

装置：JEOL JEM 2800 加速電圧：200kV

表 2 事前 FIB-SEM 分析サンプルと追加ラボ分析 TEM, 電子線回折分析結果

サンプル	推測要因	結晶性
事前ラボ分析 異常部	下記サンプルと比較	× アモルファス
蒸着材料 顆粒	未使用 $Ta_2O_5$ 物性の リファレンスデータとして	○
壁面防着板 アルミ箔	蒸発後に壁面に付着した 蒸着材料の再剥離を懸念	× アモルファス
成膜後 EBシャッター	蒸発源から蒸発した蒸着材料が付着 シャッターから坩堝内に落下し飛散	× アモルファス
ハース内 $Ta_2O_5$ 破片	融解不足の $Ta_2O_5$ 突沸リスク 蒸着材料は継ぎ足して繰り返し使用	△(混在) アモルファス

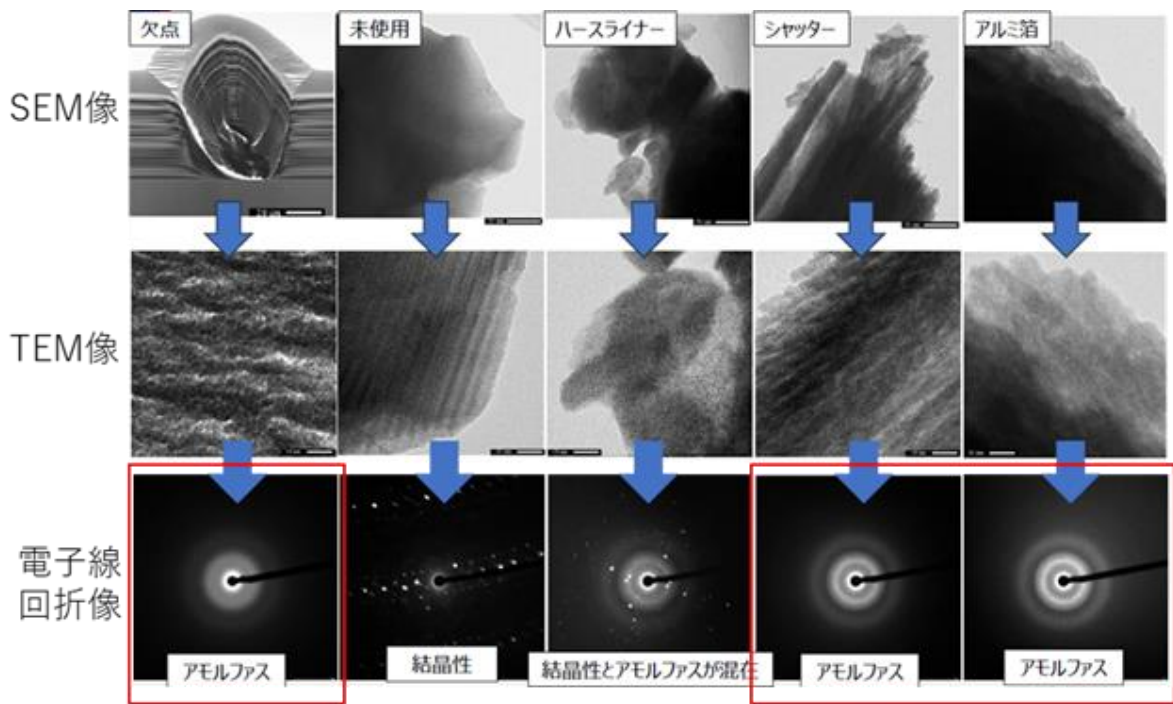


図 18 先行 FIB-SEM 分析サンプル 追加ラボ分析 TEM, 電子線回折分析結果

○追加ラボ分析まとめ

欠陥発生要因の調査のため、放射光 X 線 CT 分析に使用したサンプルの追加分析を実施した。FIB-SEM 分析では各サンプルの異常成長過程を確認できた。X 線 CT 内部構造データを参照して断面加工ポイントを最適化することで内部欠陥の高精度分析が可能となると考えられる。

EDX 分析では正常部と異常部の元素分布を取得し、試料によって欠陥発生要因が異なる様子が確認できた。表面 SEM 像では類似した形状として捉えられた欠陥だが、内部構造を解析すると様々な発生要因が推測される結果となった。分析データ数を増やすことで欠陥発生要因の傾向を把握し、より具体的な欠陥対策が進められると考えられる。

TEM, 電子線回折分析では工程別での  $Ta_2O_5$  物性値から指紋照合分析を実施した。成膜前後の結晶性変化を確認したところ、異物はアモルファス構造の様子であることを確認できた。 $Ta_2O_5$  は EB 加熱による融解後のみアモルファス構造を有する傾向であるため、蒸着材料の飛散が影響している可能性が高い。 $Ta_2O_5$  埋め込み起因の欠陥に対しては、蒸着機内のパーティクル対策が有効であると考えられる。

## 6 今後の課題

本事業の分析結果から光学薄膜異常成長欠陥メカニズムには様々な要因が存在することが確認できた。発生要因が具体的に特定された試料もあるが、特定には至っていない試料もあるため、今後は成膜工程だけではなく基板研磨、洗浄工程、作業環境といった多面的な観点から欠陥異常成長の核となる物質の調査と根本原因対策を進める必要がある。

本事業で用いた SPring-8 における放射光 X 線 CT の分解能 (78nm/pixel) では欠陥の存在と構造は確認できたが、光学薄膜の積層構造層数までは確認できなかった。分解能が向上することで高精度な分析が可能となると考えられる。次世代放射光施設は SPring-8 の 100 倍の輝度とコヒーレンス(可干渉性)をもたらす光源であり既存施設と比較してさらに空間分解能が向上すると期待される<sup>2)</sup>。また、既存放射光施設を用いた分析では非破壊で内部構造の元素マッピングは実現できなかったが、放射光 X 線 CT と SEM-EDX の性質を併せ持つコヒーレント X 線イメージング技術を活用することで高精度な非破壊での三次元的な可視化と元素マッピングが可能となると期待される。光学薄膜のように積層構造を有するサンプルや、様々な欠陥要因が挙げられるサンプルの分析に非常に有効と考えられる。

申請当初に検討していた有機物ノジュールの解析に関しても、工程内で発生要因となる有機物の詳細成分解析が可能となれば指紋認証分析が可能になるのではないかと期待される。

施設利用に関して、当社のような中小企業においては実験費用、分析内容の選定・検討が課題となってくるが、ものづくりフレンドリーバンクの創設により次世代放射光施設の利用を検討しやすい環境が整備されるため様々な産業分野での放射光計測活用が期待される。

## 7 参考文献

1) [http://www.spring8.or.jp/wkg/BL24XU/instrument/lang/INS-0000000488/instrument\\_summary\\_view](http://www.spring8.or.jp/wkg/BL24XU/instrument/lang/INS-0000000488/instrument_summary_view)

2) <http://www.phosic.or.jp/>