

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 成果報告

# 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

2022年2月25日

株式会社三井光機製作所

開発部 高嶋 茂樹



# 報告内容

---

- 背景及び目的
- 事前ラボ分析
- 放射光X線CT分析
- 追加ラボ分析
- まとめ及び今後の展望



# 背景及び目的

## ●背景

光学製品  
高解像度化  
2K→4K→8K



光学素子  
高難易度化  
数 $\mu$ m欠陥規格



光学薄膜成膜後  
顕在化する欠陥  
重要課題



バブルやコンタミを  
核とした異常成長  
欠陥と推定



詳細解析による  
発生原因の調査と  
対策検討が必要

## ●目的

### 従来分析手法

欠陥の核となる異物は数百nm以下の寸法  
従来のラボ分析装置の分解能では  
非破壊で欠陥異常成長の分析不可



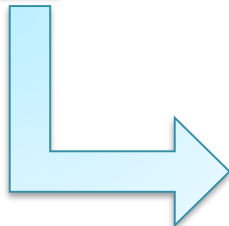
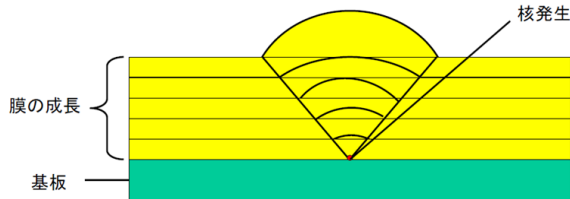
### 放射光分析手法

**高分解能分析**で欠陥異常成長を**非破壊で可視化**し  
成長メカニズムを**詳細解析**することで  
異常成長を抑止する成膜手法の開発につながる

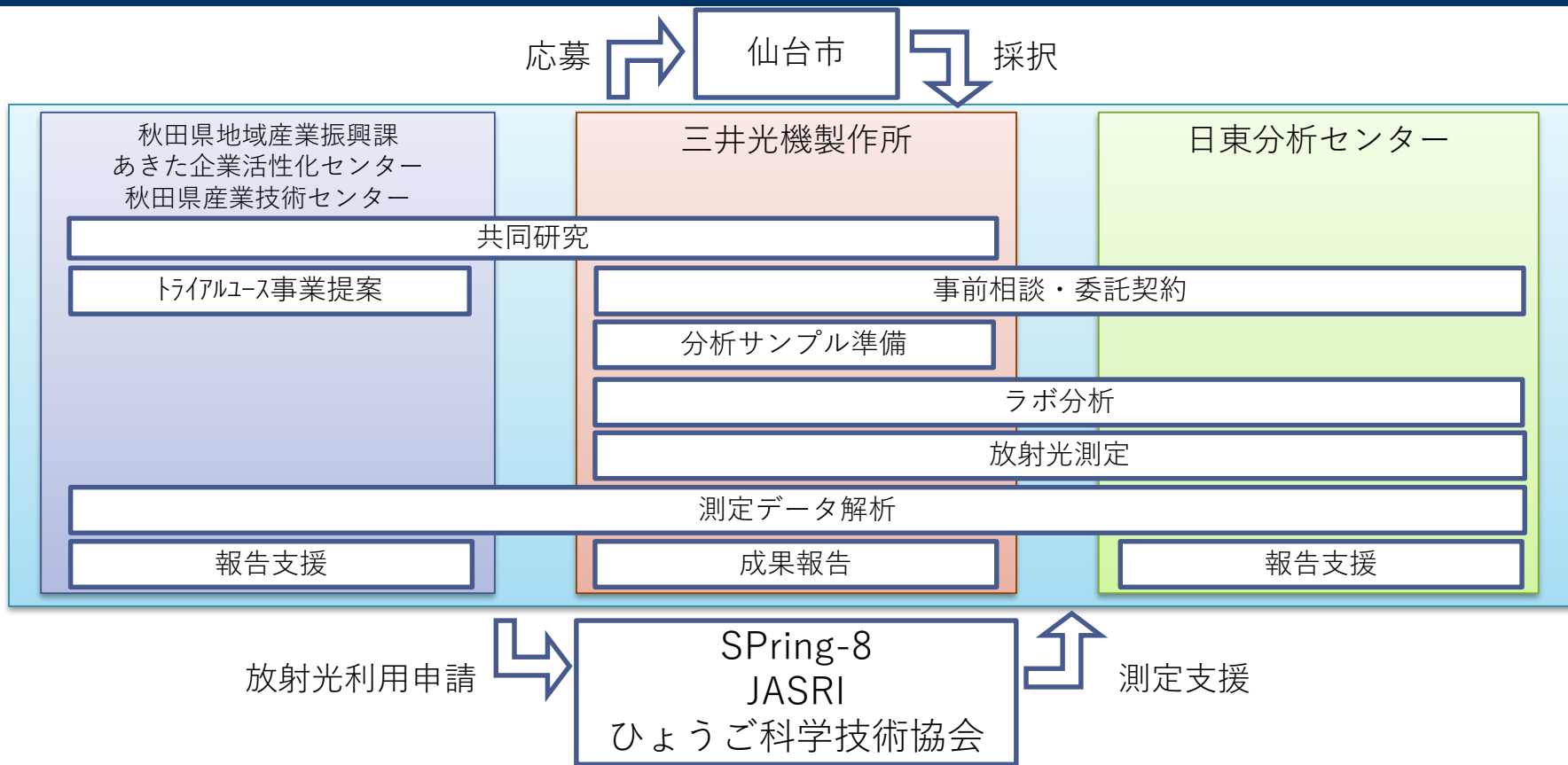
既放射光設備での分析事例を得ることで  
光学分野における次世代放射光設備の  
産業利用可能性を検討

放射線業務従事者登録方法や  
放射光設備の利用手順について理解を深める

欠陥異常成長 イメージ図



# 検討体制



# スケジュール

実施内容	2021年								2022年		
	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
募集期間											
審査会											
サンプル準備											
事前ラボ分析											
SPring-8利用申請											
放射光測定											
追加ラボ分析											
測定データ解析											
成果報告											

●7/20事前エントリー

●9/9オンライン開催  
●9/20採択決定

●分析内容検討打ち合わせ  
ラボ分析サンプル準備

●基板分析(TOF-SIMS)  
欠陥分析(表面OM,FIB-SEM,ラボX線CT)

●ビームライン  
利用申請

●放射線業務従事者登録等の手続き  
※日程の都合により12/4は見学者として参加

●12/4 SPring-8  
放射光X線CT分析

●放射光X線CT分析サンプル  
FIB-SEM、TEM、電子線回折

●報告会  
事例報告書

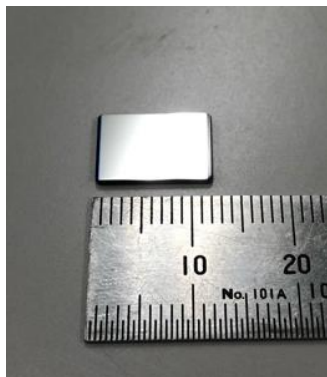


# 事前ラボ分析 サンプル準備

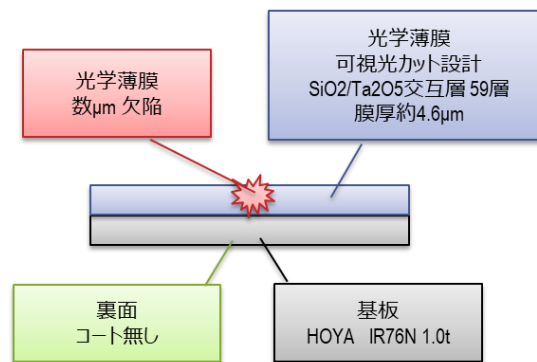
- 従来分析手法を用いて基礎データ取得と放射光分析手法の検討を実施した。

サンプル	分析手法	目的	結果
未成膜基板 洗浄有無	TOF-SIMS	基板表面の 汚染度解析	有機物汚染無し
成膜基板 外観不良品	光学顕微鏡 FIB-SEM	二次元構造解析	凸形状欠陥多数 核の特定不可
	ラボX線CT	三次元構造解析	形状確認不可

写真



イメージ図



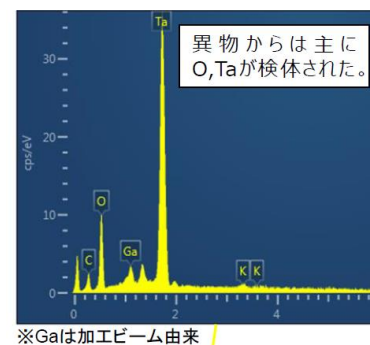
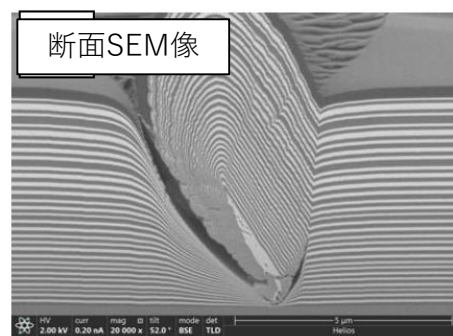
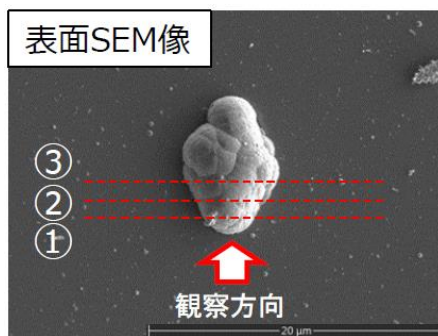
# 事前ラボ分析 FIB-SEM分析

- 発生頻度の高い凸欠陥を選定して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。欠陥の核となる要因は特定できなかった。

## 【FIB-SEM 測定条件】

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

## 事前評価サンプル FIB-SEM分析結果

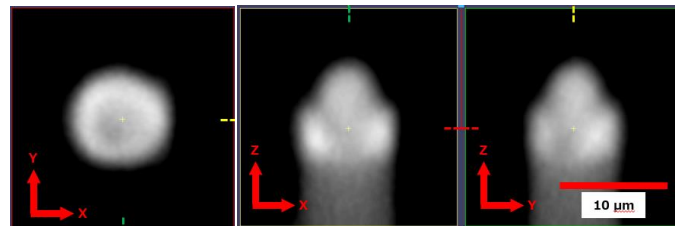


# 事前ラボ分析 ラボX線CT分析結果～まとめ

- ラボX線CTの分解能では内部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。

【測定条件】 装置：Zeiss, Xradia 620 Versa  
管電圧：120 kV ピクセルサイズ：200nm/pixel

欠陥中央部の再構成断面像



## 事前ラボ分析

### TOF-SIMS

- 基板表面状態を確認
- 洗浄前後基板にて有機物汚染は確認できず

### 表面OM,SEM

- 欠陥の凹凸形状を確認
- 発生頻度の高い凸欠陥を以降の分析で選定

### 断面SEM

- 凸欠陥内部に異物の存在を確認
- 欠陥の核要因は特定できず
- 内部構造の判別不可

### ラボX線CT

- 測定対象に対して分解能不足のため欠陥構造の確認できず

様々な異常成長要因を推測

非破壊での内部構造解析が課題

**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る



# 放射光X線CT 設備利用手続き

- SPring-8 BL24XU(兵庫県ID)利用のため申請を実施。
- 日程の都合上、見学者として参加。放射線業務従事者等登録は後日対応。

## 1. 事前準備

1. 電離放射線検診を受診
2. 放射線業務従事者のための教育訓練講習会を受講
3. SPring-8 ユーザー登録
4. 個人線量計を入手

## 2. 放射線業務従事者等登録手続き

1. 理化学研究所 播磨事業所HPにて個人ページを作成
2. 放射線従事者登録申請を実施
3. 放射線安全取扱講習を受講することで登録が完了。年度初回来所の10日前までに登録。

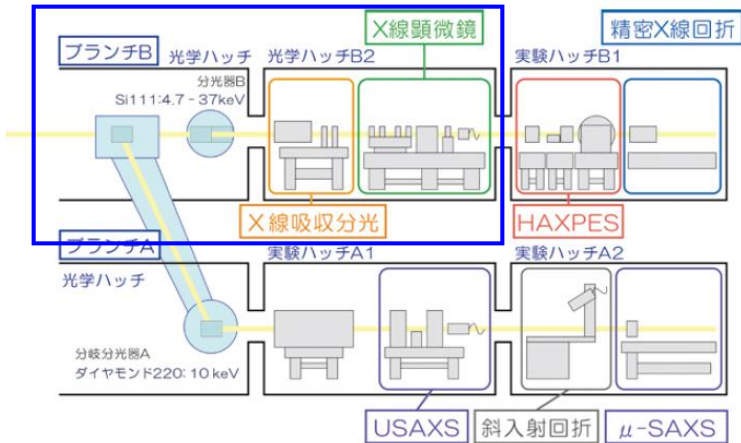
## 3. 受託研究申込書の提出

SPring-8の兵庫県専用ビームラインや、放射光研究センターの分析機器等を用いて研究員の方に試料の測定・解析を依頼する場合に必要となる。

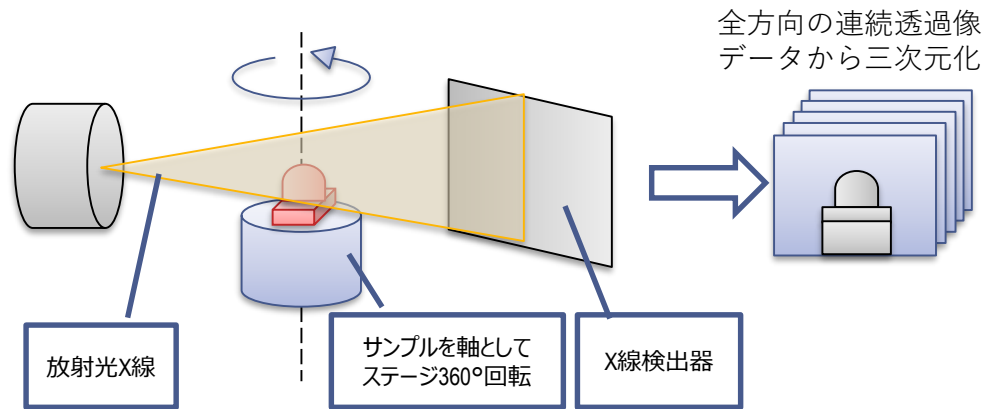
# 放射光X線CT 分析内容

- SPring-8 BL24XU(兵庫県ID)にて分析を実施。
- 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。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。

BL24XU概要(SPring-8 HPより引用)



X線CTイメージ図



# 放射光X線CT 装置写真

## 【測定条件】

測定日 21.12.04

測定装置 SPring-8 BL24XU(兵庫県ID)

管電圧 9keV

ピクセルサイズ **78nm/pixel(※)**

※ラボ装置 200nm/pixel  
分解能約2.5倍向上

解析ソフト ImageJ

サンプル数 3個

測定時間 ~30分/検体  
(入替作業を含めた目安)

・事前準備時間

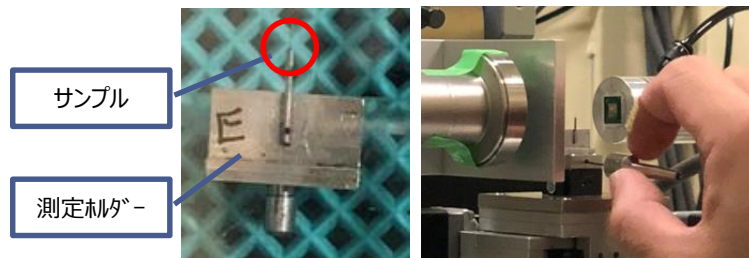
ラボX線CT:5時間/検体

画像解析:5時間/検体

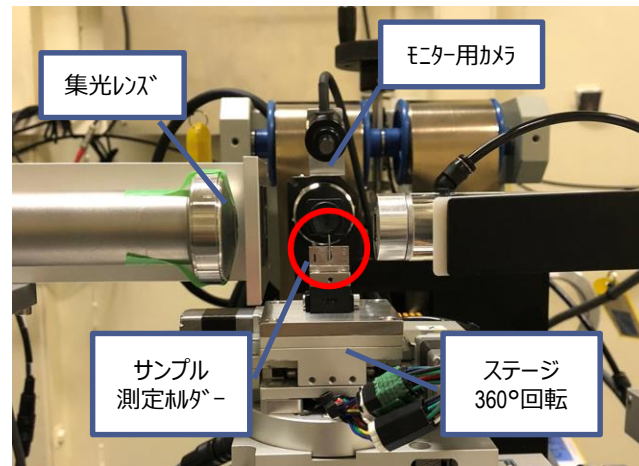
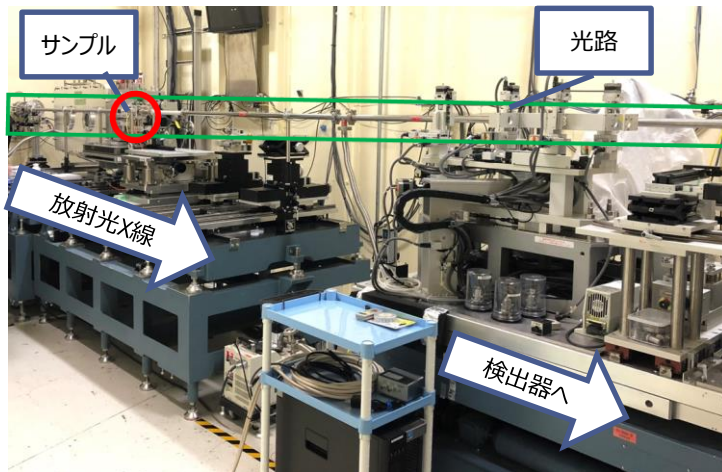
FIBロッド加工:7時間/検体

FE-TEM(解析込):1時間/検体

サンプル周辺図



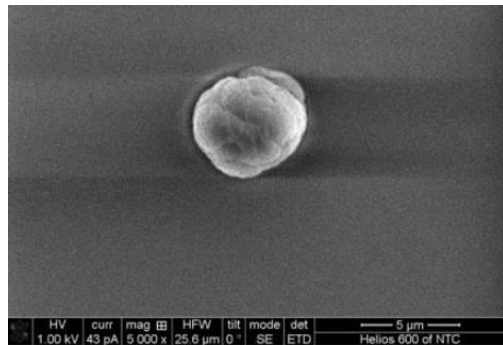
装置全体図



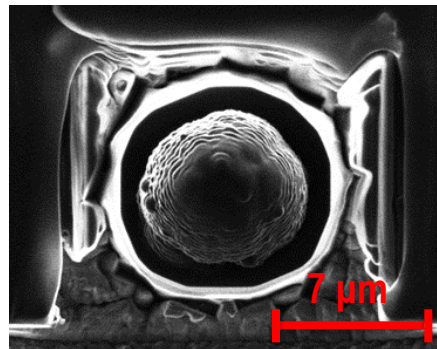
# 放射光X線CT サンプル準備

- 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**として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。

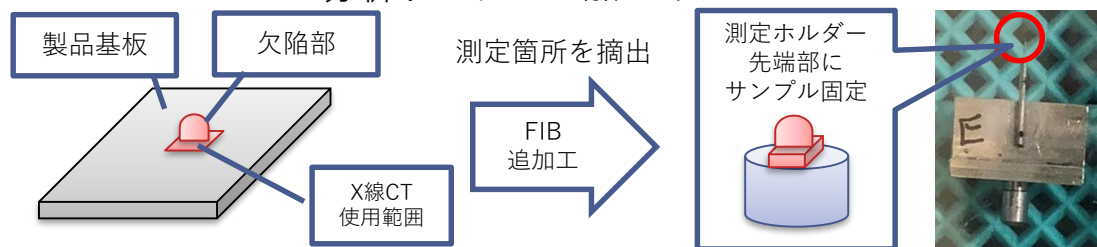
加工前 表面SEM像



加工後 表面SEM像



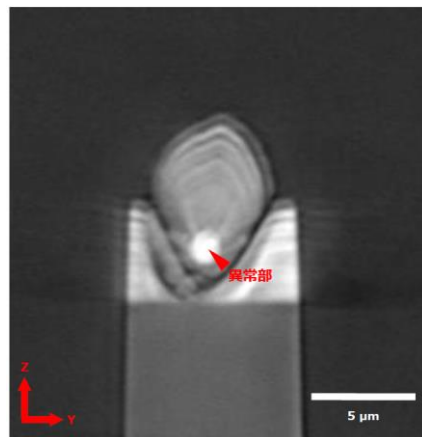
分析サンプル 加工イメージ



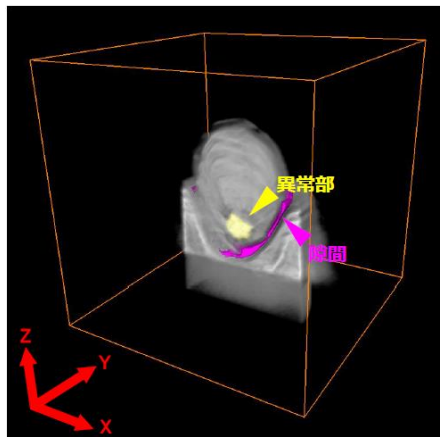
# 放射光X線CT 分析結果

- 再構成像から断面画像と3Dモデルを作成。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**できる。
- 欠陥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**に。

再構成断面像

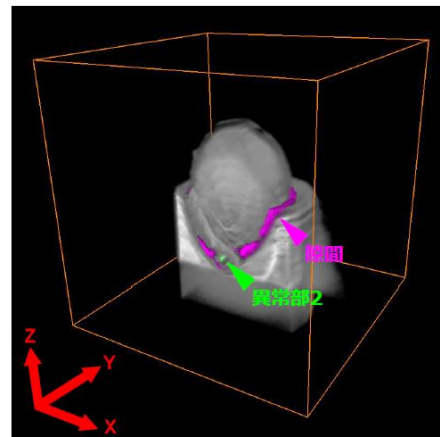


異常部1重ね合わせ

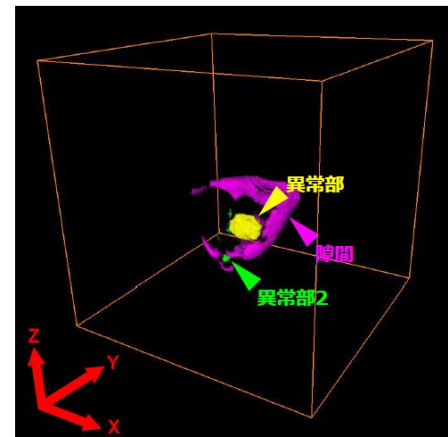


再構成立体像

異常部2重ね合わせ



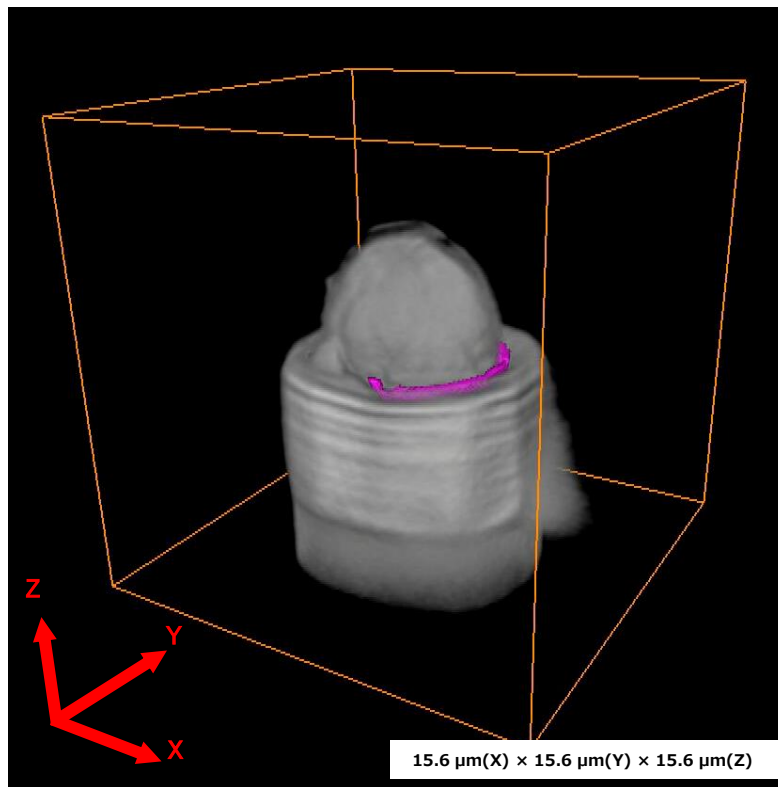
異常部1+2重ね合わせ



15.6 μm(X) × 15.6 μm(Y) × 15.6 μm(Z)

# 放射光X線CT 分析結果

異常部1+2+隙間重ね合わせ



# 放射光X線CT結果 まとめ

## 放射光X線CT

### サンプル加工

- FIB加工を用いて分析に適した  
ロッド形状サンプルを作成

### 連続透過像撮影

- 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

### 再構成画像

- 3面図、断面図、3D像を作成
- 異常成長モデルの可視化
- 異物の存在は確認できたが  
発生要因は特定できず

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

欠陥の起点となる異物の存在と  
異常成長の過程を捉えられた

サンプルごとに欠陥の要因が異なる様子  
(他サンプル分析結果は補足資料参照)

放射光X線CTでは異物の元素特定が困難

発生原因特定のため追加ラボ分析として  
FIB-SEM、EDX、TEM、電子線回折を実施



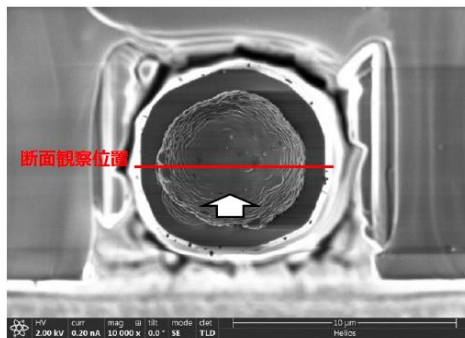
# 追加ラボ分析 FIB-SEM分析結果

- 追加ラボ分析として**FIB-SEM**による**断面構造確認**と**EDX**による元素分析を実施し欠陥発生原因の調査を進めた。
- 中央部を基板上に異常部が存在。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。

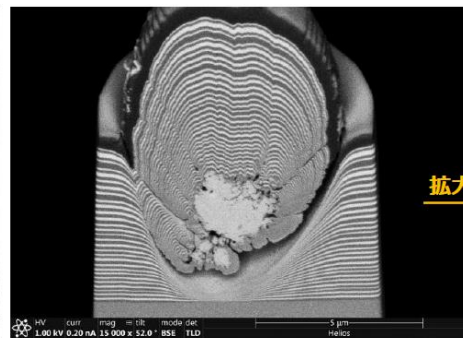
## 【FIB-SEM測定条件】

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

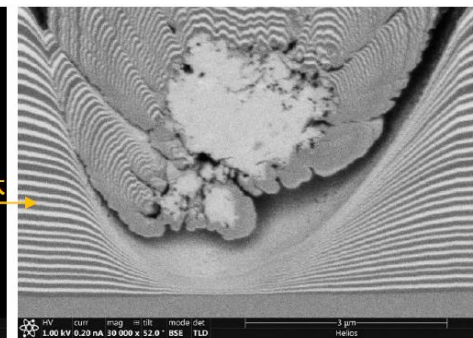
表面SEM像



断面SEM像



断面SEM像(拡大図)





# 追加ラボ分析 EDX分析結果

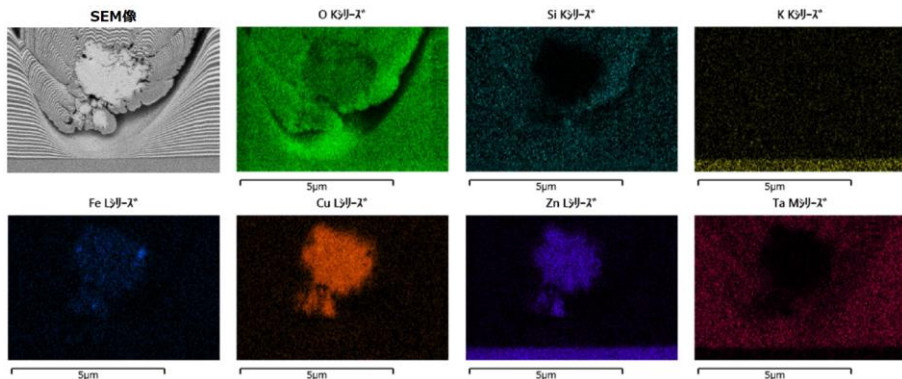
- 元素分析を実施。異常部からはFe, Cu, Znが検出された。  
黄銅系の成分?社内工程では未使用であり硝材加工、外注研磨先を含めて調査中。

## 【EDX測定条件】

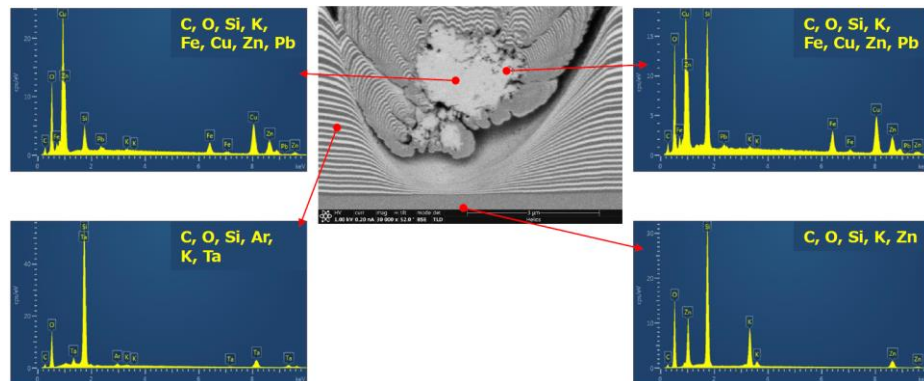
装置：Oxford Instruments Energy-XMAX150

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

## EDXマッピング像



## EDX元素分析結果



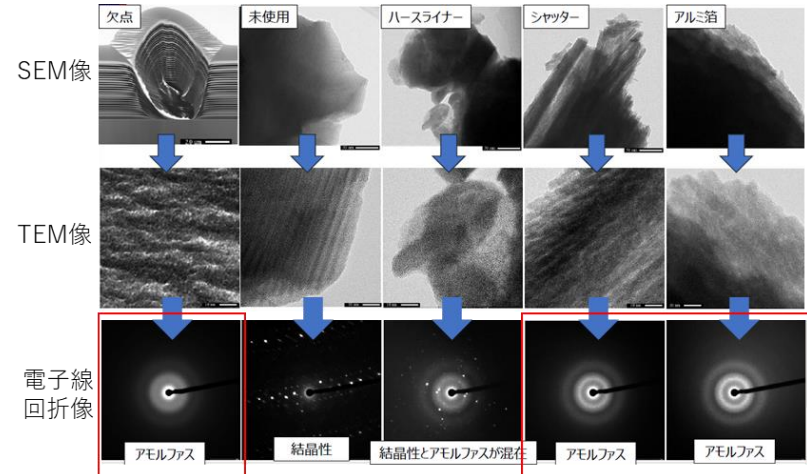
# 追加ラボ分析 TEM、電子線回折分析結果

- 事前ラボ分析にて検出されたTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と推測される異常部の混入原因調査のため、成膜装置内で採取したTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をTEM、電子線回折で比較測定。
- 欠陥異物はアモルファスのTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が混入した可能性が高いと推測される。

【FE-TEM測定条件】 装置：JEOL JEM 2800 加速電圧：200kV

SEM,TEM,電子線回折像

サンプル	推測要因	結晶性
事前ラボ分析 異常部	下記4サンプルと比較	× アモルファス
蒸着材料 顆粒	未使用Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 破片	融解不足のTa <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 突沸リスク 蒸着材料は継ぎ足しで繰り返し使用	△(混在) アモルファス



# 追加ラボ分析結果 まとめ

- 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。

## 追加ラボ分析

### FIB-SEM分析

- 各サンプルの異常成長過程を確認
- 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

### EDX分析

- 正常部と異常部の元素分布を取得
- 発生要因は具体例が掴めず調査中  
他サンプルに関しては補足資料参照)

### TEM,電子線回折分析

- 工程内Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の指紋照合分析
- 成膜前後の結晶性物性変化を確認
- 異物はアモルファス構造の様子

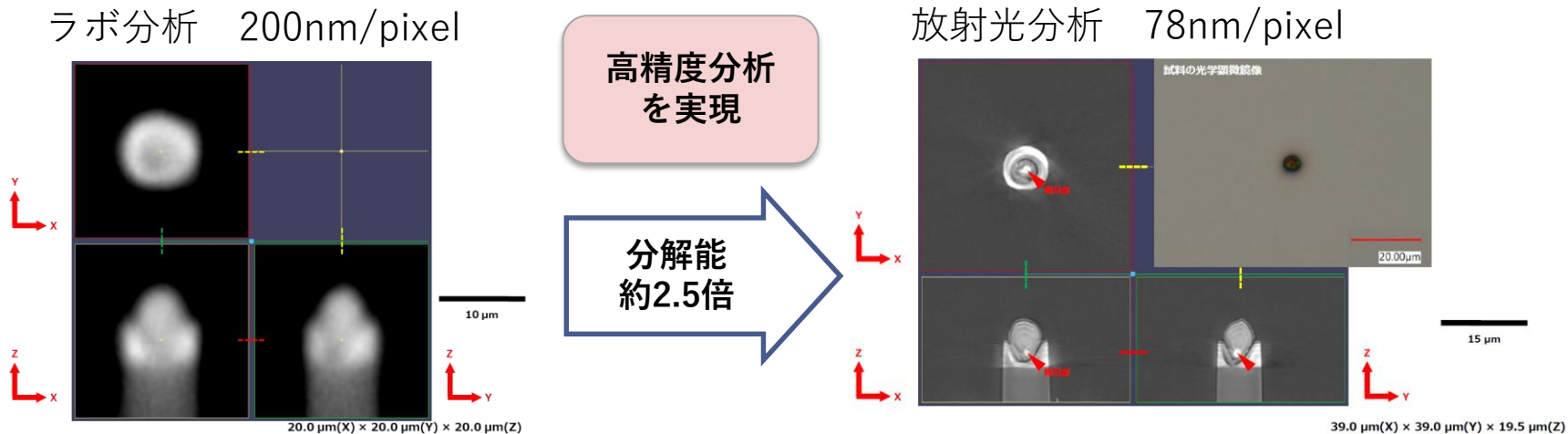
非破壊X線CT分析との比較検証が完了  
破壊検査においても同様の構造を確認

欠陥の元素分布を確認することで  
異物発生要因の絞り込みが進められた

# トライアルユース事業 まとめ

- 既存放射光設備の分析手法と利用方法を理解することができた。
- **放射光X線CTを活用**することで、**ラボX線CTでは捉えることのできなかつた**光学薄膜の**欠陥内部構造を非破壊かつ高分解能で三次元的に可視化**することができた。**放射光分析の優位性を十分に生かした分析結果**が得られたといえる。

X線CT 再構成断面像比較(3面図)



# 今後の展望

- **次世代放射光施設**はSPring-8の100倍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設備と比較してさらに**空間分解能が向上すると期待**されている。放射光X線CTとSEM-EDS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ため、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。
- 設備利用に関しては、**ものづくりフレンドリーバンク**の創設により当社のような中小企業においても次世代放射光設備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。

# 謝辞

放射光設備での分析は当社では初の試みであり、検討を進めていくうえで不明点多々ございましたが、皆様の懇切丁寧なご協力により、事業期間内に放射光測定と解析を実施することができました。関係各位に厚く御礼申し上げます。

トライアルユース事業にご協力いただいた皆様

- JASRI 八木 直人 様
- ひょうご科学技術協会 漆原 良昌 様
- 日東分析センター 信田 拓哉 様 川西 隆史 様 佐和 康二 様 近藤 祐一 様
- 秋田県地域産業振興課 近藤 祐治 様
- あきた企業活性化センター 有明 順 様
- 秋田県産業技術センター 梁瀬 智 様
- 仙台市経済局 金 翔平 様 齋藤 理奈 様



---

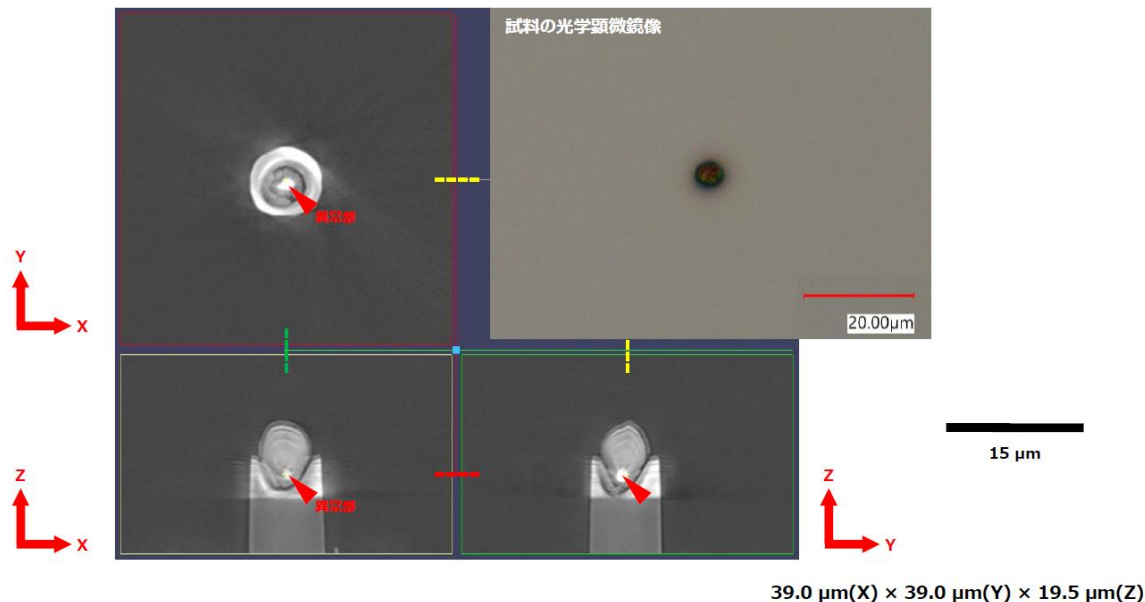
# 補足資料



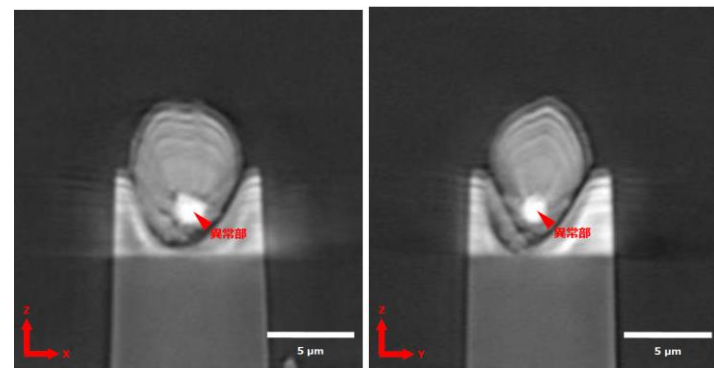
# 放射光X線CT サンプル1分析結果(発表資料記載)

- 基板上に異常部が存在することを確認

再構成断面像(3面図)



再構成断面像  
(XZ面及びYZ面の拡大)

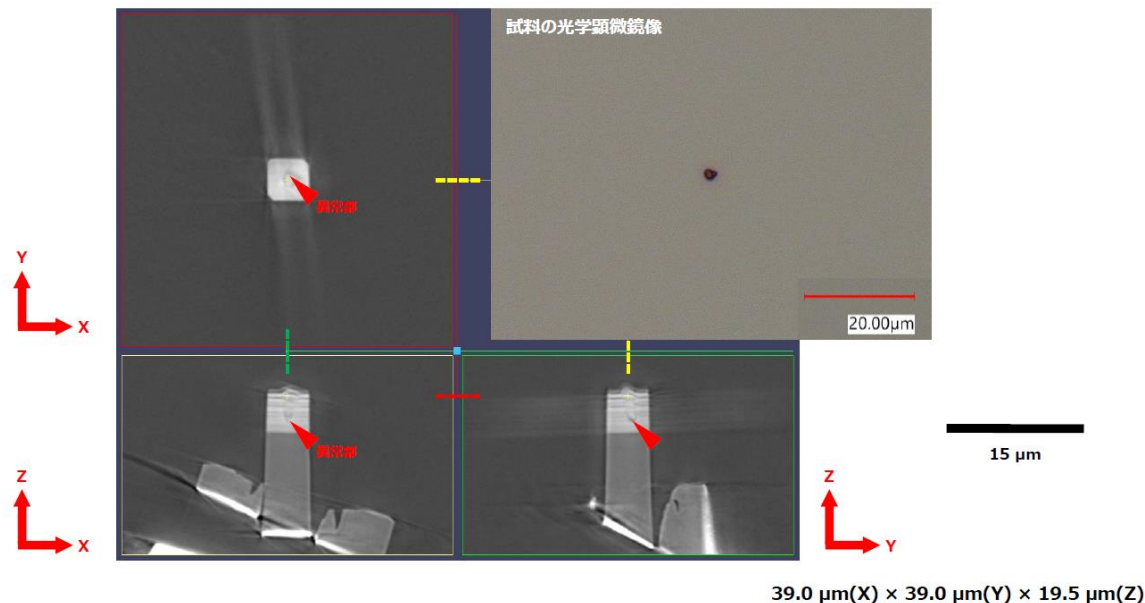




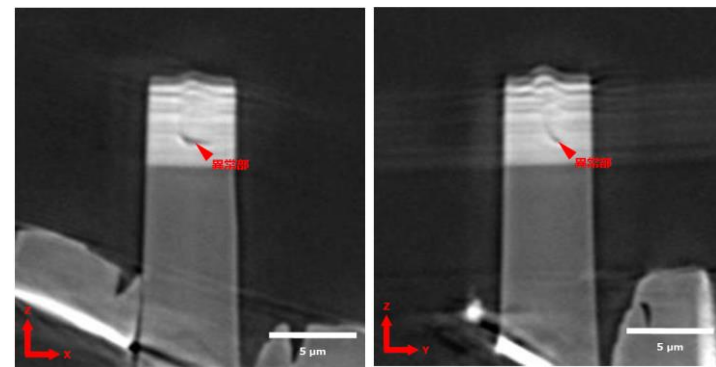
# 放射光X線CT サンプル2分析結果

- 薄膜内部に異常部が存在することを確認

再構成断面像(3面図)



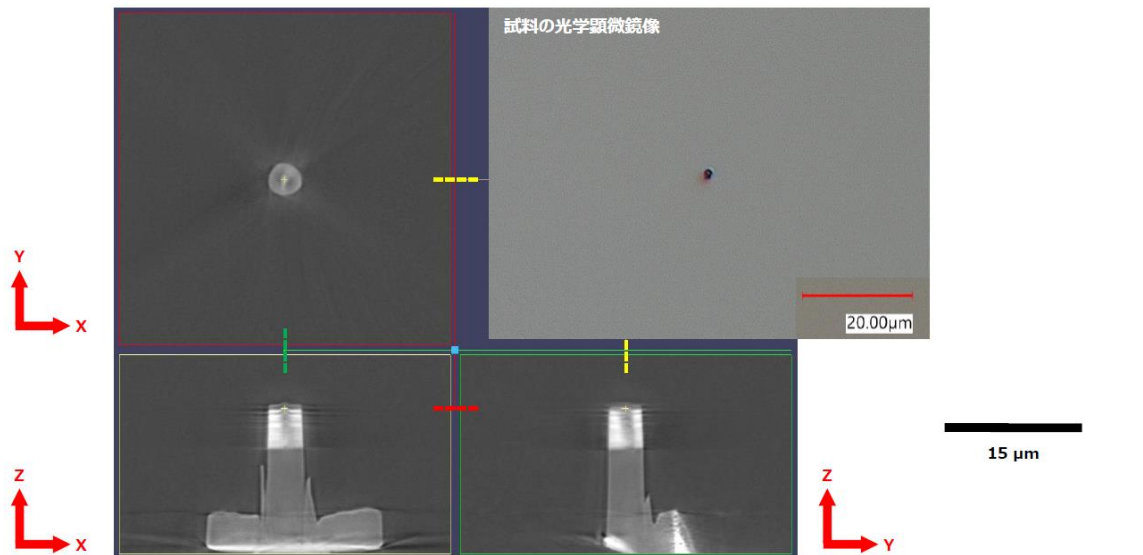
再構成断面像  
(XZ面及びYZ面の拡大)



# 放射光X線CT サンプル3分析結果

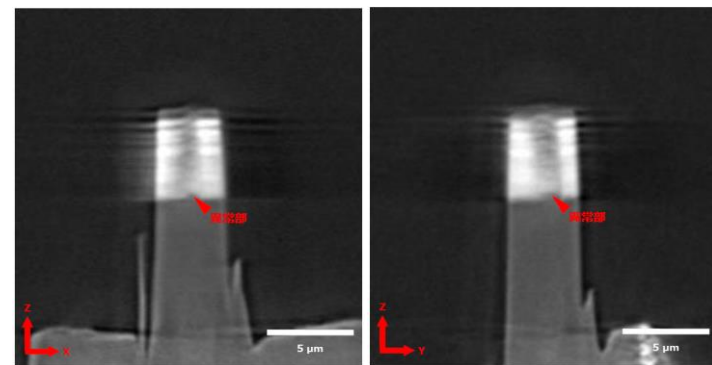
- 基板上に異常部が存在することを確認

再構成断面像(3面図)



39.0  $\mu$ m(X)  $\times$  39.0  $\mu$ m(Y)  $\times$  19.5  $\mu$ m(Z)

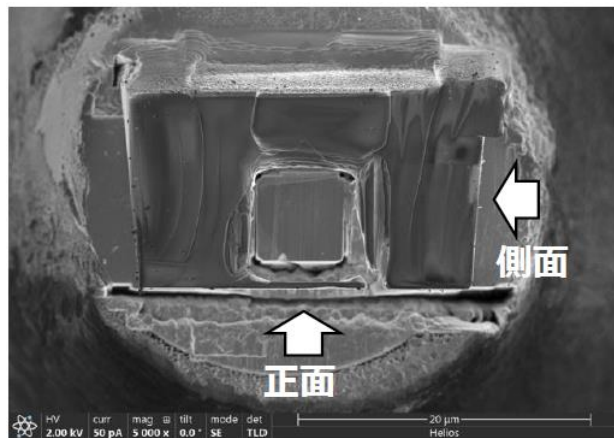
再構成断面像  
(XZ面及びYZ面の拡大)



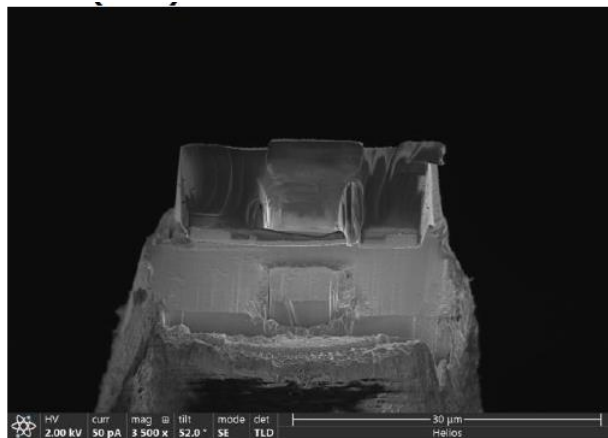
# 追加ラボ分析 FIB-SEM分析結果

- サンプル2 FIB-SEM断面分析結果  
先端部が消失していたため追加分析不可。  
X線CT分析結果では成膜途中に異常部が存在したため、成膜途中のコンタミ混入による薄膜内部からの異常成長と推測。

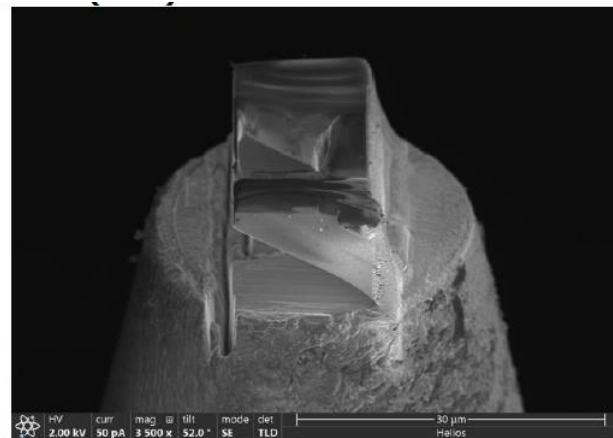
表面SEM像



傾斜SEM像(正面)



傾斜SEM像(側面)

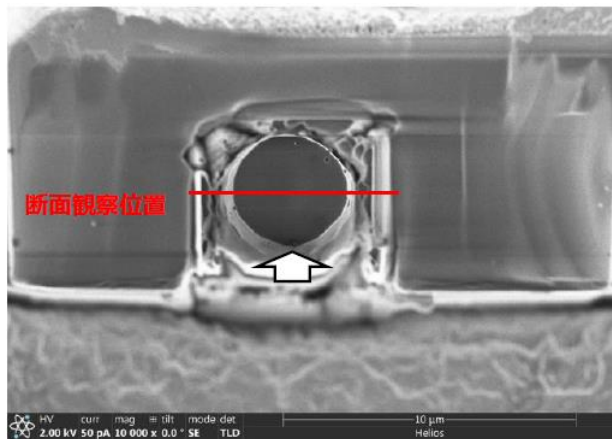


※傾斜補正なし

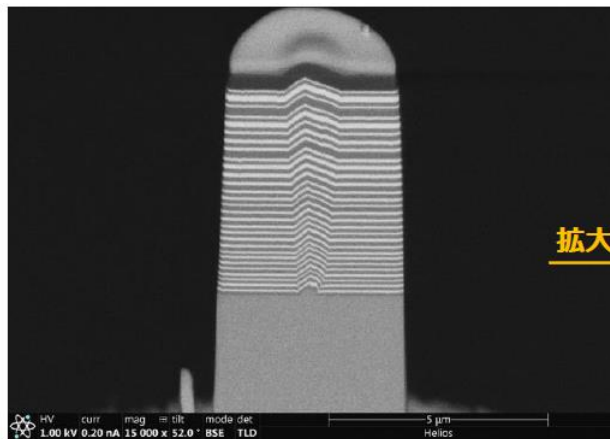
# 追加ラボ分析 FIB-SEM分析結果

- サンプル3 FIB-SEM断面分析結果  
中央部を基板上に異常部が存在。異常部の上に設計膜厚通り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。

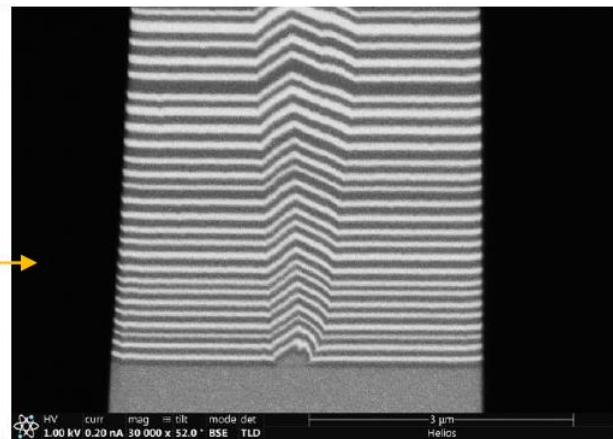
表面SEM像



断面SEM像



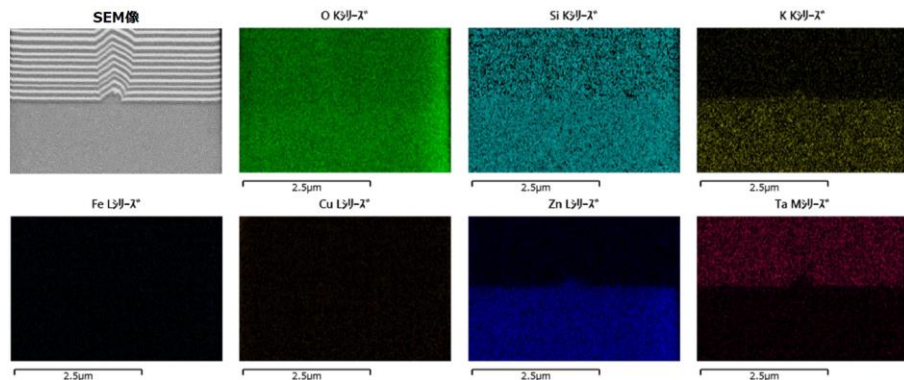
断面SEM像(拡大図)



# 追加ラボ分析 EDX分析結果

- サンプル3 EDX分析結果  
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。

EDXマッピング像



EDX元素分析結果

