

解説

工業材料評価における XPS 局所分析

林栄治

(株) 東レリサーチセンター

〒520-8567 滋賀県大津市園山 3-3-7

Email:Eiji_Hayashi@trc.toray.co.jp

(2000年5月15日受理)

XPSは表面分析手法の中でも得られる情報量が多いことから、工業材料の評価には欠かせない方法の一つである。しかしながら微小部分分析という点では他の分析方法(たとえばAES)に比べて劣っていた。最近、装置面での進歩により実用分析レベルでも、微小部分分析を実施できるようになってきた。ここでは液晶ディスプレイ材料や半導体材料といった工業材料を中心にXPS局所分析の応用例を示した。

Small Area XPS analysis of industrial materials

Eiji Hayashi

Toray Research Center, Inc.

3-3-7 Sonoyama, Otsu, Siga 520-8567 Japan

Email:Eiji_Hayashi@trc.toray.co.jp

(Received May 15, 2000)

XPS is one of the useful methods for industrial material analysis, because it gives us much information among surface analysis techniques. However, XPS was inferior to other surface analysis methods (e.g. AES) in point of small area analysis. But recent instrumental progress has made it possible to be applied to small area analysis of practical materials. Applications of industrial materials, mainly liquid crystal display materials and semiconductor materials are shown.

1. はじめに

多種、多岐にわたる様々な工業材料の分析の際、XPSは元素組成だけでなく、化学状態の情報を引き出してくれるという点で、製品の評価や、トラブル解決の糸口を与える方法として重要な役割を果たしている。しかしながら、AESや電子顕微鏡が数nm領域に迫れる微小部分分析なのに対して、XPSは微小部分分析という点において、これまでかなりのハンディーキャップを背負っていた。

最近になって、技術の進歩により市販分析装置でもある程度の微小部分分析が可能になってきた。実用的な工業材料の分析とい

う観点から、その応用例をいくつか紹介する。

2. 微小部測定の方法

微小領域を測定する方法として、X線の照射面積を微小化する方法、光電子検出系において微小領域だけ取り込む方法(制限視野法¹⁾)などが知られている。

照射X線を微小化する方法について言えば、現状の市販装置レベルで、楕円ミラー型モノクロメータを利用した走査型X線源の利用²⁾³⁾によって10ミクロン弱程度の分析が実用的に可能である。

制限視野法では、目的とする分析部位の

みをカメラのアイリス(絞り)と同様の原理で絞り込み、他の部分をカットする。当然、光電子の収量が激減し、感度が悪くなるため、光電子の収量を多くする工夫が必要である。この方法の一つとして、磁場収束レンズが利用されている。従来の測定では、検出器の立体角しか光電子を取り込むことができなかったが、磁場による電子の捕捉によって、立体角の制限以上に光電子を取り込めるようになった。すなわち立体角を大きくしたのと同じ効果を持つ。この方法では10ミクロン程度の分析が可能である。

両方法ともに実用分析には、微小部を測定するための能力だけでは不十分である。微小部を測定するための第1段階として、測定すべき場所へラフなレベルで絞り込む必要がある。通常、高倍率(500倍程度)のCCDカメラを用いたり、ある程度の位置情報を座標として予め記憶させたりし、XYZステージ(面内回転、傾斜を含む)を用いて行う。

第2段階は、分析位置をファインレベルで絞りこむ技術である。AES(オージェ電子分光法)や電子顕微鏡で使われるようなSEM(2次電子像)を使うことができれば位置を確実に決めることが可能である。しかしながら、一般に、XPSでは、化学状態分析を目的として行われる場合が多く、SEMで使われるような数KeVものエネルギーを持つ電子を試料に照射し続けると、電子線による損傷によって試料の化学状態が破壊されるだけでなく、元素組成まで変化する場合がある。Fig.1にシリコン酸化膜をAESデプスプロファイルした際の電流密度に対する組成変化を示す。電流密度が大きくなるほど組成が変化してしまっていることがわかる(下地の単体ケイ素が露出することはないよう十分厚い熱酸化膜を使用し評価した)。

用し評価した)。

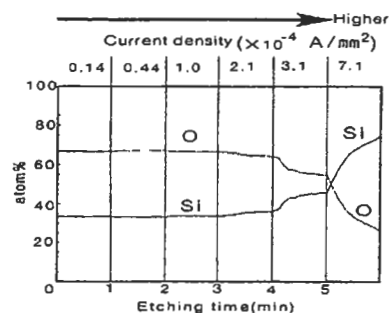


Fig.1 Composition change by current density

また高分子材料、有機材料では炭化する場合が多いことなど、XPSにSEMを併用するのは得策ではないと考えられる。

そこで元素、化学状態にコントラストがある試料では、光電子によって位置決めのための情報を得る方法が採られる。すなわち、分析領域を2次元的にスキャンし光電子のマッピングを得る。Fig.2に液晶ディスプレイの光学顕微鏡写真を示す。この光電子マッピングをFig.3に示す

同様に光電子を使用する方法で、分析部位に比較的大きなX線を照射し、そこから発せられる一定エネルギーの光電子をCCD上に結像して取り込む光電子イメージ法⁴⁾なども知られている(後述にて応用例を紹介)。空間分解能については、一般に光電子マッピングよりも光電子イメージ法の方が高い。

X線を照射することによって発生する2次電子を利用することによっても位置を決めることもできる(Fig.4)。

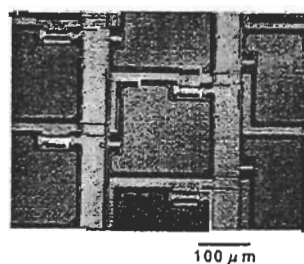


Fig.2 Optical image of a liquid crystal display

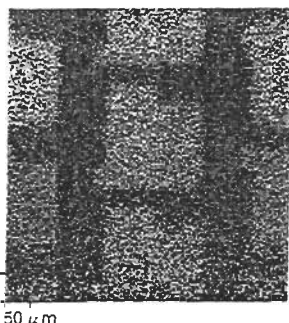


Fig.3 Photoelectron mapping

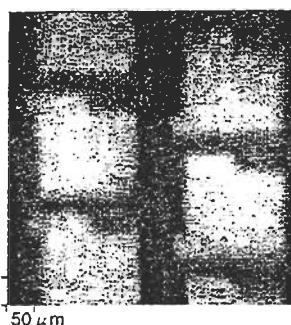


Fig.4 Secondary electron mapping by X-ray irradiation

さらに、表面に凹凸のある試料では、通常、数 eV 程度でしか使用しない帯電中和銃(フラッドガン)の加速電圧を 500eV 程度にし、反射電子像(フラッドガンイメージ)を得る方法もある (Fig.5)。これらの方法により、目的とする分析領域を確実にとらえ、特定の微小部のみの情報を得ることができるようにする。

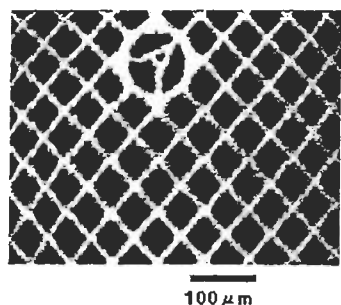


Fig.5 Flood gun image of Cu mesh

ただし、いずれの方法も位置決めの際に時間を要し、試料によっては SEM のよう

な明瞭なコントラストが付きにくいという問題がありその解決は、今後の技術課題といえる。

3. 実験方法

ここでは磁場レンズを使用し制限視野法にて、様々な工業材料の微小部の分析をした例を示す。使用した装置は V G 社製 ESCALAB220iXL である。この装置は X 線源としてモノクロ AlK α 線(10KeV 20mA) および Mg K α 線(15KeV,20mA)の双方を備えており、試料のダメージなどを考慮し、分析する試料によって使い分けた。

4. 応用例

4. 1 液晶ディスプレイの分析

液晶ディスプレイは表示デバイスとして近年盛んに用いられている。コストダウンのためには、表示不良をなくすことなど、歩留まり向上が望まれている。不良をおこした場合にその原因を調べることはもちろんであるが、作製された素子が正しく設計されたとおりにあるかを判定するためにも、XPS 微小部分析は有効な手段である。

通常、液晶ディスプレイは 2 枚のガラス板で液晶を挟んで作られている (Fig.6)。電圧をかけ液晶を駆動させる TFT (Thin Film Transistor) 側パネルと、3 原色を発色させるための画素があるカラーフィルター側のパネルから構成される。

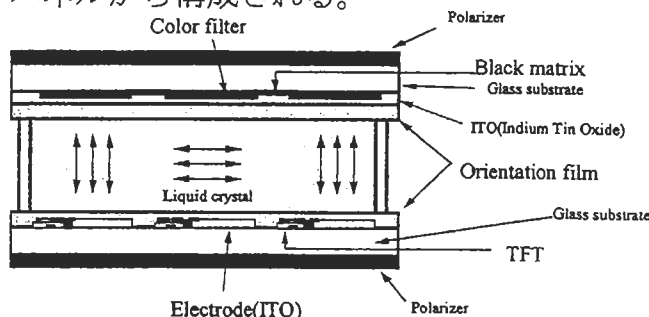


Fig.6 Schematic layer structure of liquid crystal display

TFT側パネルの分析

TFT側パネルの特定の個所が絶縁不良を起こしているか否かを判定するために行った分析例を述べる。

TFTを積層したガラス板は、主に透明電極 (ITO (Indium Tin Oxide)) と絶縁膜 (SiN) から構成される (Fig.7)。

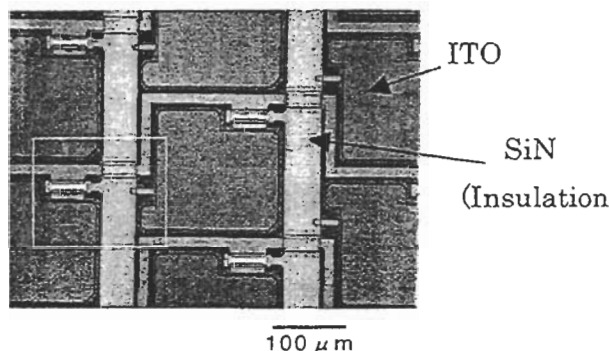


Fig.7 Optical image of a TFT panel

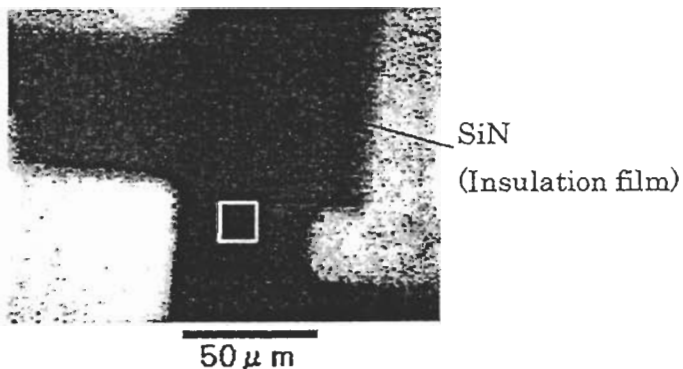


Fig.8 XPS image using In3d5/2

通常TFT膜の上には、ポリイミドを主体とする配向膜が存在する。配向膜を化学的に除去した後、XPS測定した。

絶縁不良個所の特定においては絶縁膜の周囲の透明電極からの信号が混入しないことが必須である。目的の微小部は、In3d5/2光電子イメージにより、位置を決めた。明るい部分には、ITO起因のインジウムが存在していることがわかる (Fig.8)。分析箇所を、暗色箇所の15μm角 (Fig.8の白抜き部分) と決めた後、XPSスペクトルを取得した。ワイドスキャンスペクトル

(Fig.9)では、ケイ素、窒素、炭素、酸素が検出された。またインジウムは検出されておらず、絶縁は保たれていることがわかった。N1sピーク (Fig.10) から、窒素の大部分は絶縁膜のSiNであったが、わずかにイミド成分も認められた。このためポリイミド除去の工程において、配向膜の一部が除去しきれずに表面に残存していると考えられる。

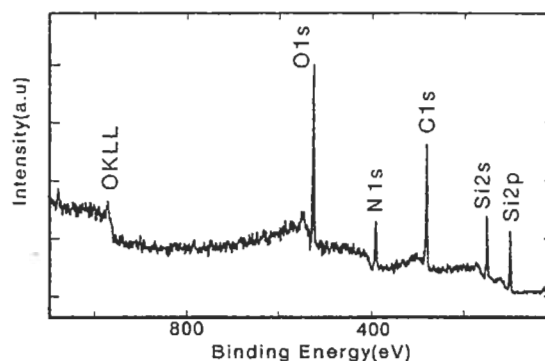


Fig.9 Wide scan spectrum taken at insulation film

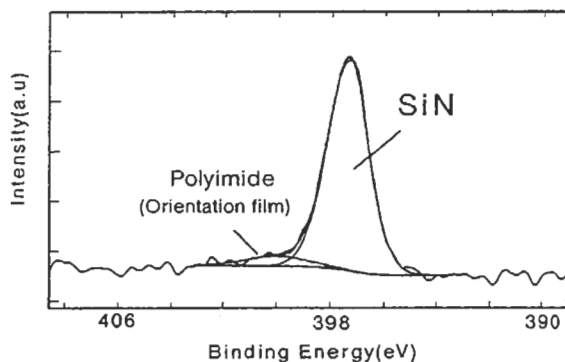


Fig.10 N1s spectrum taken at insulation film

カラーフィルターの緑色画素の分析

カラーフィルターは、カラー液晶ディスプレイにおいて3原色を発色するために使用される。他の画素の顔料成分が混じると発色性能を悪くする。このため特定位置に決められた顔料が正しく製膜されているか

を調べた。パターン幅の大きさは $100\mu\text{m}$ 程度である。隣の画素の影響なく目的とする画素(例えば緑色の画素)の情報を得るためには、まず光電子イメージを得る必要がある。緑色顔料は臭素が含まれていた。これを利用し Br3d イメージングを得た (Fig.11)。この結果から他の画素に緑色の画素成分が混ざっていないことがわかった。また分析領域を $60\mu\text{m}$ 角に絞りこみ、緑色画素の化学状態も判定した。ワイドスキャンスペクトル(Fig.12)では、やはり臭素が検出され、緑色顔料として正当であると考えられる。

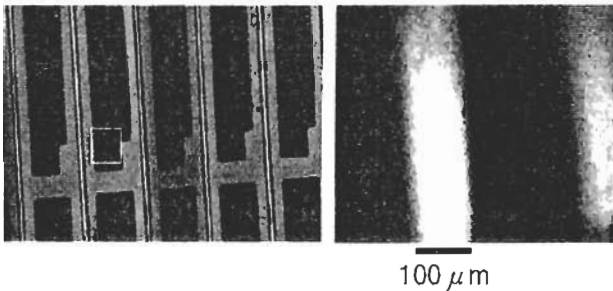


Fig.11 Optical image of a color filter panel (left) and a corresponding XPS image using Br3d (right)

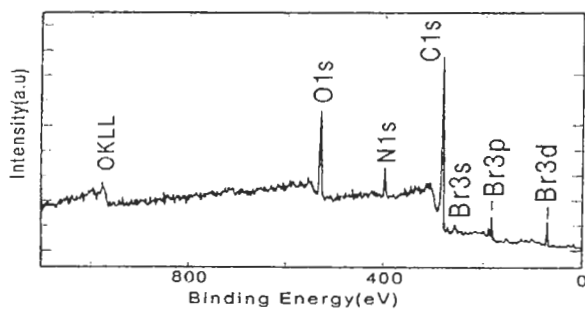


Fig.12 Wide scan spectrum taken at a green filter

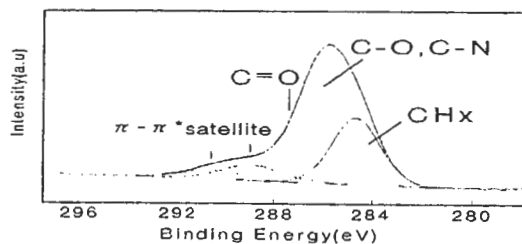


Fig.13 C1s spectrum taken at a green filter

この緑色画素は C-O, C-N 成分をかなり多く含みまた $\pi-\pi^*$ 成分が存在していることからベンゼン環のような共役系成分も含んだ化学状態であることもわかる。

ブラックマトリックスの層構成の分析

アルゴンイオンでスパッタすることにより、サブミクロンオーダーの深さ方向分析が可能である。次にその分析例を示す。

カラーフィルター側パネルには、ブラックマトリックスが形成されており、1つ1つの画素を隔離する役割をしている。このブラックマトリックスの層構成の評価を行った。

ブラックマトリックスのパターン幅は最大で $90\mu\text{m}$ であった。そこで $50\mu\text{m}$ 角のエリア (Fig.14 中白線部分) でのデプスプロファイルを行った。クロム、酸素、窒素、ケイ素の深さ方向の組成プロファイルを知

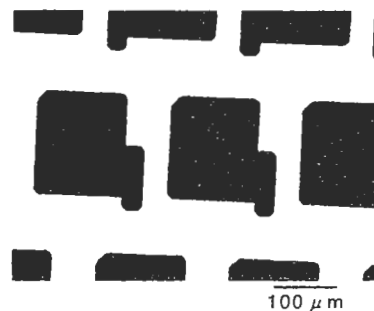


Fig.14 Optical image of the black matrix

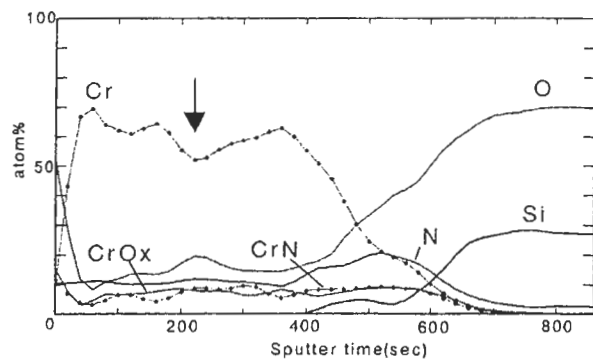


Fig.15 XPS depth profile of the black matrix

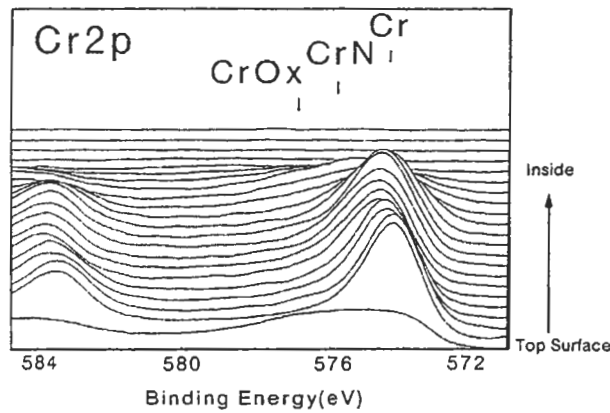


Fig.16 Montage of Cr2p

ることができた(Fig.15)。特にクロムは深さ方向によって化学状態が変化していたため(Fig.16)、金属、窒化クロム(CrN)、酸化物(CrOx)の化学状態のピーク分離を行った。なお Fig.15 では、クロムの化学状態別の深さ方向のプロファイルを示している。表面にクロムが多量に認められていることからブラックマトリクス自身はクロムにより構成されていることがわかる。また金属クロムが最大値の半分になる時間はおおよそ 500sec であるから、スパッタ速度(0.4nm/sec(SiO₂換算値))を考慮すれば、ブラックマトリクスの膜厚は約 200nm であることがわかる。

ケイ素量と酸素量が多くなり一定値となるころでは、基板のガラスが露出していると考えられる。ガラス基板とブラックマトリクスの界面では、窒素が多くなっていった。つまり界面に窒化クロム(CrN)が多く存在していることがわかる。

またブラックマトリクスの中央部分では酸素が一時的に上昇している(Fig.15 中矢印)。これはクロム酸化物が存在しているものと考えられる。つまり今回分析を行ったブラックマトリクスは単層の膜ではなく、複数のクロム化合物膜から構成されていると推定される(Fig.17)。

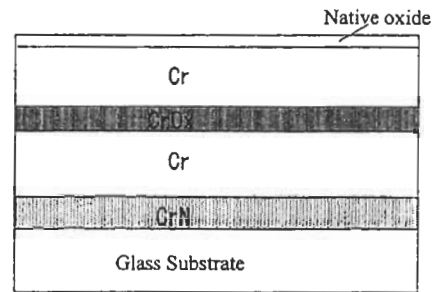


Fig.17 Schematic layer structure of the black matrix

4. 2 半導体材料の分析

アルミニウム電極の評価

半導体素子においてアルミニウムや金の微小電極が使用される。この電極に配線をつなぐ際、結線不良や導通不良などが生じることがある。製品評価のため、アルミニウムパッド表面の元素組成、化学状態を調べた(Fig.19~21)。分析位置は Al2p イメージング、Si2p イメージングを用いて決定し、パッド内の 30μm 角の領域とした。その結果、アルミニウムパッド起因のアルミニウム、酸素が検出された。更にケイ素、窒素、炭素(汚染有機物と考えられる)も検出された。ケイ素や窒素は、アルミニウムパッドの外側に絶縁膜として使用される SiN 膜がパッド表面に残存していることを示している。この素子自体は不良ではなかったが、SiN の絶縁膜が多く残ると導通不良を招く可能性が考えられる。

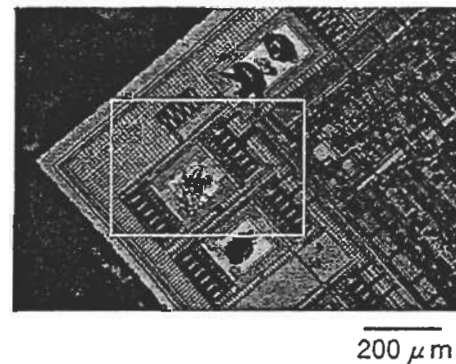


Fig.18 Optical image of Al bond pads

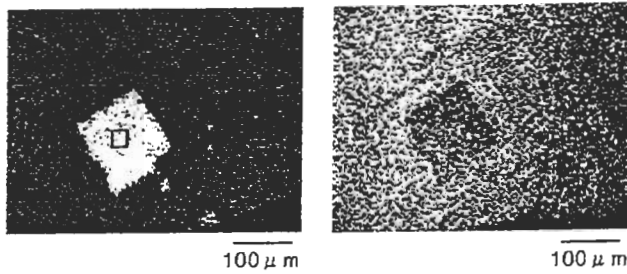


Fig.19 XPS images using Al₂p (left) and Si₂p (right)

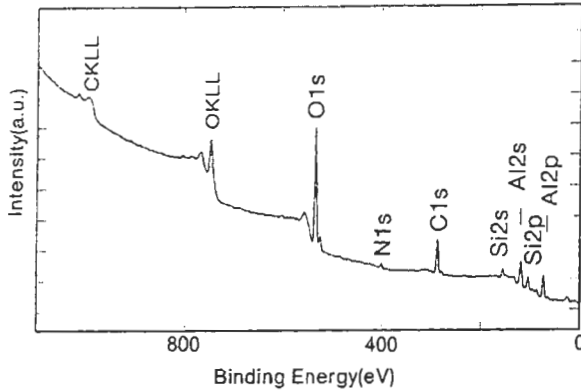


Fig.20 Wide scan spectrum at an Al bond pad

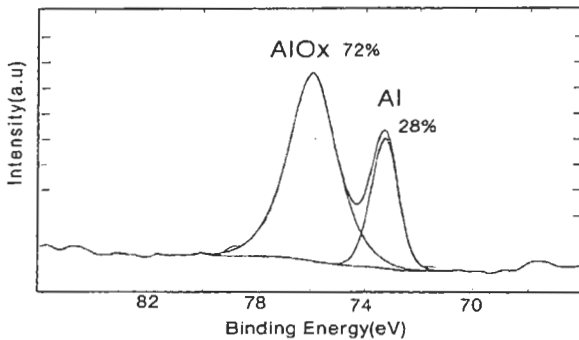


Fig.21 Al₂p spectrum taken at an Al bond pad

半導体チップ端部の分析

半導体チップ端部の、光学顕微鏡では一見して何も見えない部分について、Al₂p イメージング、Si₂p イメージングを行った。その結果、アルミニウムが表面に一部、存在していることがわかった。この領域を 60 μm 角で測定した結果、ワイドスキャンにおいてもアルミニウムの存在を確認した。更に、SiN 絶縁膜のケイ素の化学状態において、酸化成分(SiO₂)だけでなく、Si-F 成

分も認められた。Si-F 成分はおそらく SiN 膜の製膜段階で用いられたフッ素系成分と考えられる。

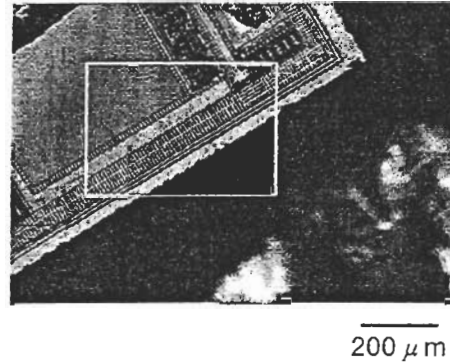


Fig.22 Optical image of an LSI chip edge

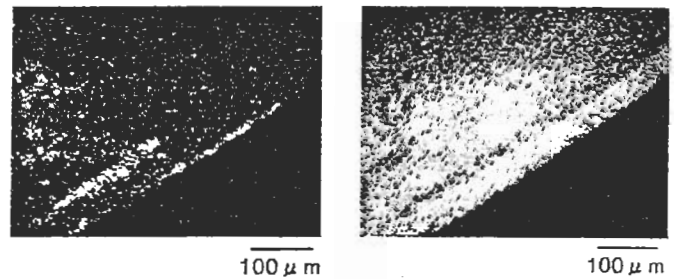


Fig.23 XPS images using Al₂p (left) and Si₂p (right)

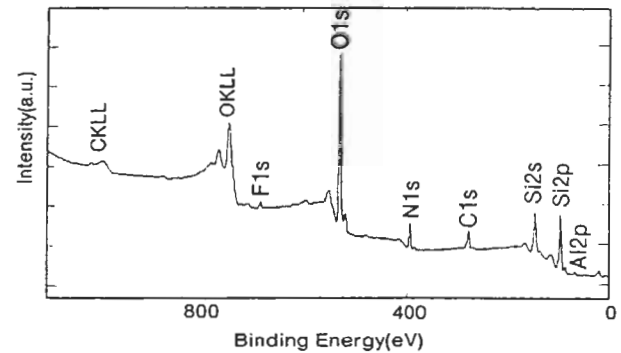


Fig.24 Wide scan spectrum taken at an LSI chip edge

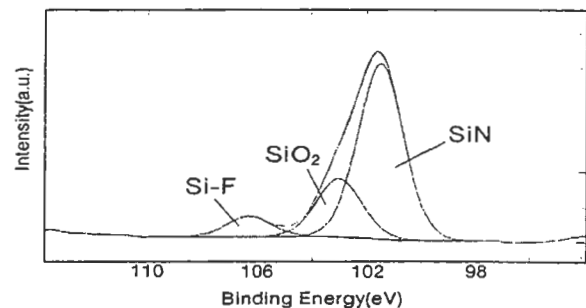
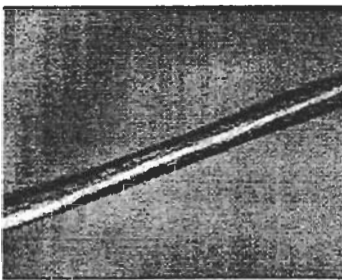


Fig.25 Si₂p spectrum taken at an LSI chip edge

4. 3 繊維状材料の評価

繊維状の物質表面の化学状態を調べた例として毛髪の実験例を示す。日常的に使う化学製品として、ヘアケア製品などは最もポピュラーな存在である。日々、毛髪は、シャンプーしたりリンスしたりすることで、表面に化学物質の吸着などを受けている。実際にどのような吸着が起こっているのかを XPS で評価した。使用した毛髪は直径 $40\ \mu\text{m}$ の幼児の毛髪である (Fig.26)。成人の毛髪では、直径 $100\ \mu\text{m}$ 程度と比較的大きいが、パーマ、ヘヤーパックがなされているなど、毛髪本来の成分が表面に露出していないことが十分に考えられた。このため最も他の要因が少ないと考えられる幼児の毛髪を使用した。通常の洗髪が行われるように水洗(但し超純水を使用)、シャンプー、リンスの処理を行った。測定位置は、C1s 光電子イメージングにて決定した (Fig.27)。

髪の毛を水洗した後のワイドスキャンスペクトルでは、蛋白起因と考えられる炭素、酸素、窒素、硫黄が検出された (Fig.28)。シャンプー後では硫酸塩に帰属される硫黄が多く認められた (Fig.29)。これは、界面活性剤として使用されるラウリル硫酸塩が毛髪表面に残存しているためと考えられる。



100 μm

Fig.26 Optical image of a hair of an infant



100 μm

Fig.27 XPS image using C1s

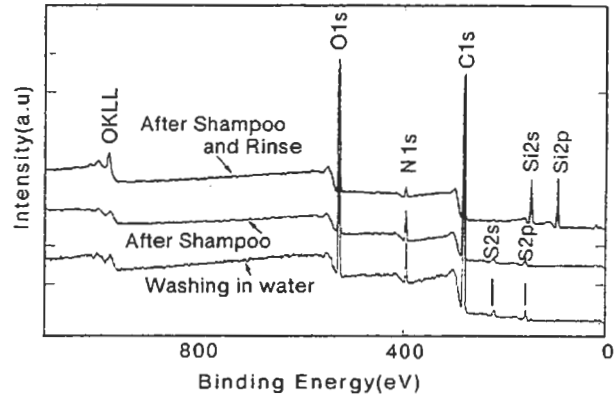


Fig.28 Wide scan spectra of hairs before and after treatments

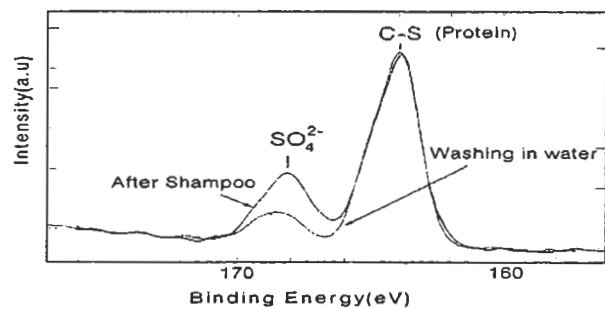


Fig.29 S2p spectra of hairs before and after shampoo

リンス後のワイドスキャンスペクトルでは、ケイ素が多量に検出された。これは艶出しに使用されるシリコンが毛髪表面にコーティングされたためと考えられる。このようにして毛髪に対する化学物質の吸着効果を確認する事ができた。

5. XPS 微小部分分析の展望

現段階では、実用分析において、市販装

置レベルでの微小部分分析の限界は $10\ \mu\text{m}$ 程度である。しかし実際のところサブミクロンよりもさらに小さなレベルの分析の要求も多い。例えば半導体素子のパターン等は、この領域に比べてはるかに小さく現状では到底分析可能とはいえない。

この問題の解決策の一つに、X線の輝度を高くすることがある。つまりX線を放射光によって得るのである。放射光より発せられるX線は湾曲型ミラー⁵⁾やゾーンプレート⁶⁾などを利用し 100nm 程度まで比較的簡単に小さくすることができる。最近では 50nm 以下の領域に迫れるとした報告⁸⁾もある。

Fig.30 では、 $1\ \mu\text{m}$ 角の微小X線を使用して、Ti-Al 合金溶融物をグラファイト板上に固化させ、その界面のアルミニウムの化学状態を調べた例である。平面方向の位置決めには光電子イメージングを使用している。同様に Fig.31 にはアルミパッドの電極およびその付近の分析例を示す⁹⁾。

このように放射光利用によって、XPS 微小部分分析はさらに小さな領域までを実用分析の対象にできる可能性を秘めていると考えられる。

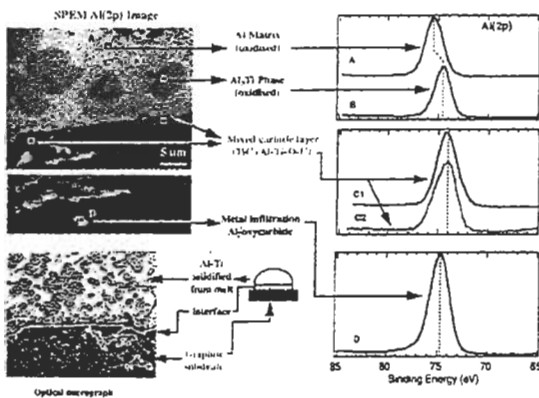


Fig.30 Examples of XPS small area analysis using SR (Al/Ti melt solidified on graphite substrate)⁹⁾

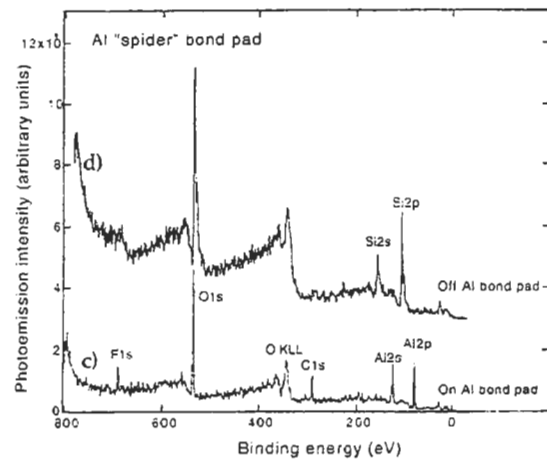
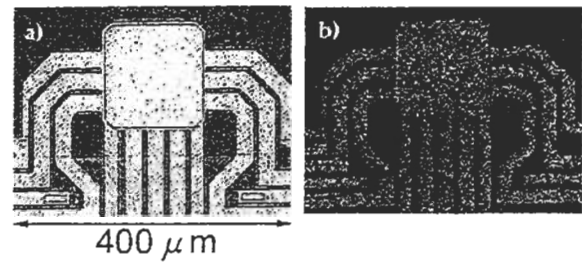


Fig.31 Examples of XPS small area analysis using SR (Al bond pad)⁹⁾

- a) Optical image of a patterned wafer
- b) Corresponding XPS micrograph image using Al2p
- c) Wide scan spectrum at the Al bond pad
- d) Wide scan spectrum at outside of the bond pad

6. 文献

- 1) 藤井岳直, 大藪又茂, 分析化学 44, 943 (1995)
- 2) 岩井秀夫, 大岩烈, 工藤正博, 表面化学 Vol.17, No.7, 406 (1996)
- 3) 岩井秀夫, 大岩烈, Paul E. Larson, 工藤正博, 表面化学 Vol.16, No.9 592 (1995)
- 4) P.Coxon, J.Krizek, M.Humpherson and I.R.M.Wardell, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 52, 821 (1990)
- 5) 二宮健, 長谷川正樹, 表面科学

Vol.15, No.8, 524 (1994)

- 6) F.Lodders, A.Goldmann, D.Rudolph, G.Schmahl, W.Braun, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **60**, 1 (1992)
- 7) V.Persch, R.Matzdorf, G.Meister, A.Goldmann, D.Rudolph, G.Schmahl, W.Braun, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **83**, 247 (1997)
- 8) Sunil K. Sinha, Jpn.J.Appl.Phys. Vol.38,1(1999)
- 9) T.Warwick,S.Anders,Z.Hussain,G.M.Lamble,G.F.Lorusso,A.A.MacDowell, M.C.Martin,S.A.McHugo, R.McKinney, and H.A.Padmore, Synchrotron Radiation News, **Vol.11**, No.4, 5(1998)