

EDX 分析による非破壊3次元元素マッピング

Nondestructive 3D Elemental Mapping Based on Energy Dispersive X-ray Spectroscopy Analysis

星名 豊*
Yutaka Hoshina

久保 優吾
Yugo Kubo

中山 陽次郎
Yojiro Nakayama

半導体薄膜の積層構造、めっき、樹脂の表面処理など、多くの製品において表面近傍における元素のプロファイルが製品特性に影響し、様々な事情からそれらを非破壊で評価したい需要は多い。我々は過去にX線光電子分光 (XPS) のデータから非破壊で深さプロファイルを推定するMSM (Maximum Smoothness Method) という独自の解析手法を開発したが、このたびそのMSM解析をエネルギー分散型X線分光法 (EDX) 分析データに適用できるよう拡張した。EDX分析は分析の専門家でなくとも比較的簡便に実施でき、10 nm~1 μm程度の3桁にわたる厚みレンジに対応可能なため幅広い用途に展開できる。さらにEDX分析では試料の面内方向におけるマッピング分析が容易に実行できることから、MSM解析と組み合わせることで試料の3次元元素分布を非破壊で評価することが可能となる。本論文ではEDX分析を用いた非破壊深さプロファイル評価および非破壊3次元元素マッピング評価の事例を紹介する。

The depth profile of elements near the surface affects many characteristics of the product such as the layered structure of a semiconductor thin film, a plating layer, and the surface treatment of a resin. There is a great demand for nondestructive evaluation of such depth profiles for a variety of reasons. We have previously developed an original analytical method "MSM" to estimate depth profiles nondestructively using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data. The MSM analysis has now been extended to energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analysis data. EDX analysis is relatively easy to perform even for non-analytical specialists and is applicable to a three-digit thickness range from 10 nm to about 1 μm, making the EDX and MSM evaluation scheme used for a wide variety of products. In addition, mapping analysis in the in-plane direction of the sample can be easily performed with EDX analysis, allowing us to obtain 3D elemental mapping nondestructively. This paper demonstrates the nondestructive evaluation of depth profiles and the 3D elemental mapping of test samples.

キーワード：非破壊、3次元、マッピング、EDX、SEM

1. 緒 言

住友電工グループが手掛ける多種多様な製品のなかには、めっき、半導体デバイス、各種表面コーティング膜など、試料表面の特性、具体的には表面近傍における元素の分布状態が最終的な製品特性にとって重要となるものが多い。試料表面近傍の元素分布を評価するには、断面観察や、イオンスパッタリングを併用した表面分析など、様々な確立された手法があるが、いずれも破壊検査である。特に産業応用においては対象試料が高価、入手困難、評価後そのまま生産品としてラインに投入したい、などの理由で破壊が望ましくないケースがある。また最終的に試料を破壊する場合でも、試料が未知であり事前に概要を把握しポイントを絞って各種破壊検査に移行したい、など非破壊での元素分布評価が望まれるシーンが多く存在する。

我々は非破壊での元素分布評価法に注目しており、これまでにARXPS分析^{*1}のデータを用いた独自の非破壊深さプロファイル評価法「MSM」^{*2}を開発した⁽¹⁾。MSMを用いることで、一般的なラボのXPS装置では数~10 nm程度までの深さ⁽²⁾、X線のエネルギーが異なる放射光施設のXPS分析を活用することで数nm未満の極浅領域から数十nm程度の比較的深い領域までの深さプロファイルを非破壊で評価することが可能となった⁽³⁾。

今回、このMSM開発をさらに進め、XPS分析よりさらに

汎用性の高いSEM/EDX分析^{*3}に拡張した。SEM/EDX分析は各種機器分析のなかでも最も普及した分析手法のひとつで、分析を専門としない者でも比較的簡便に行うことができる。さらにSEM/EDX分析では試料のマッピング分析が比較的容易に実行できるため、非破壊深さプロファイル評価法と組み合わせることで本論文の主題である「3次元元素マッピング」を容易に実行することが可能となる。EDX分析はSEM観察に付随して行われることが多く「SEM/EDX分析」と呼ばれることも多いが、以下表記を簡潔にするため単に「EDX分析」と記載する。

本論文ではこのたび開発した、EDX分析データに対してMSM解析を用いた非破壊深さプロファイル評価(以下「EDX-MSM」と記載する)の原理と事例を述べ、最後にその応用として非破壊3次元元素マッピングの事例を紹介する。以下、元のARXPS分析データに対するMSM解析を「ARXPS-MSM」と記載し、本論文の主題EDX-MSMと区別する。

2. EDX-MSM解析の原理

EDX-MSMの基本思想は、その元となったARXPS-MSMと同様である。ARXPS-MSMはARXPS分析において、試料と検出器の相対角度を変えることで分析の「情報深さ」(試料のどのくらいの深さまでの情報を得るか)を制御でき

ることを利用し、異なる情報深さでの測定を複数行うことで試料の深さ方向の元素分布情報を推定している。EDX分析においては、プローブとして試料に照射する電子ビームの加速電圧を変えることで、情報深さを制御することが可能である。

EDX-MSMはこの原理に基づき、**図1**に示すフローで実行する。数式を含めた詳細な議論は論文⁽⁴⁾に譲り、ここではおおまかな概念を述べる。まず試料に対して複数の加速電圧でのEDX分析を実施する(**図1 (A)**)。ここで試料がグレーに網掛けされているが、この時点では試料の層構造が未知である(あるいはその情報をあえて用いない)ことを強調している。分析の結果、特性X線信号強度の加速電圧依存性、というデータが得られる(**図1 (B)**)。このデータと、解析パラメータ(**図1 (C)**)および初期プロファイル(**図1 (D)**)を入力し最適化計算(**図1 (E)**)を実行することで、試料の深さプロファイルの推定結果(**図1 (F)**)が得られる。EDX-MSMの最大の特徴は**図1 (D)**の初期値であり、最表面から最深部まで全ての相対元素濃度がイコール、としている。この初期値は計算を開始するために仮で設けているだけで、物理的な仮定などは一切用いていない。従来のプロファイル推定や膜厚推定方法ではこのような扱いはせず、何らかの尤もらしい初期値や初期構造を仮定して、その初期値近傍で最適化を実行することが普通である。EDX-MSMでは初期値としてあえて「何も仮定しない」という方針を取ることで、層構造が未知の(つまり尤もらしい初期値の仮定が困難な)試料にも対応できる仕様になっている。

最適化計算(**図1 (E)**)では、深さプロファイルを変数として「測定データに整合すること」「プロファイルに対する一般的な制約を満たすこと」という条件を表現した関数を最小化する。前者については、EDX分析における物理現象(電子ビームが試料内で特性X線を発生させつつ減衰しながら入射し、発生した特性X線が同じく試料内を減衰しながら試料表面に到達する)を、元素相対濃度の2次式で

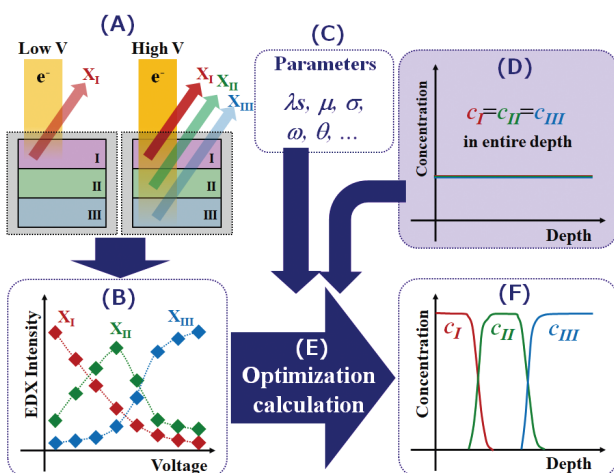


図1 EDX-MSMの全体フロー⁽⁴⁾

モデル化した独自の理論式⁽⁴⁾を用いた。後者については、MthS (Smoothness) Mの名称の元である「プロファイルは滑らかである」の思想を基本とし、必要に応じて「元素Aと元素Bは常に2:1に近い」など個々の事情に応じた制約条件を、同じく元素相対濃度の2次式で表現し用いた。

3. EDX-MSM解析の実例

上記のEDX-MSMによる非破壊深さプロファイル評価を検証するため、厚みレンジの異なる3種類の試料を用いた。以下3-1, 3-2, 3-3において厚みが10 nm, 100 nm, 1 μmオーダーの薄膜層をもつ試料にEDX-MSMを適用し、本手法がこの3桁のオーダーにわたる幅広い系に対応可能であることを示す。この章では面内のある1点におけるEDX分析のデータからその1点における深さプロファイルを推定する例を述べる。EDXマッピング分析データからの3次元元素分布評価については4で述べる。

本論文におけるEDX分析は、日本電子(株)製のSEM装置JSM-IT200に、オックスフォード・インストゥルメンツ(株)製のEDX検出器Xplore30を搭載して行った。JSM-IT200は初心者でも比較的使いやすい「普及型」のSEM装置であり、例えば製造ラインなどにも検査用として設置されている。つまり本論文で述べる各種評価は、分析の専門家でなくとも実行可能である。

3-1, 3-2, 3-3の事例ではすべて、EDX分析及びEDX-MSM解析による非破壊深さプロファイル評価を行った後、同じ箇所から薄片を切り出し、その断面から走査透過型電子顕微鏡(STEM)/EDX分析(装置は日本電子(株)製JEM-ARM300F2)を行い、両者の結果を比較した。

3-1 Cr/Ni/Si積層構造(10 nmオーダー)

10 nmオーダーの薄膜層の評価検証のため、Siウエハ上にCr/Niの積層膜を蒸着した試料を作製した。蒸着は京都大学ナノテクノロジーハブ拠点様で保有のEB蒸着器SANVAC RD-1400を用いた。この試料に対して、加速電圧を1.5~5 kVの範囲で変化させてCr Lα, Ni Lα, Si KαのEDX信号を検出し、EDX-MSM解析への入力とした。EDX-MSMによるプロファイル推定結果を**図2**に示す。2章(解析原

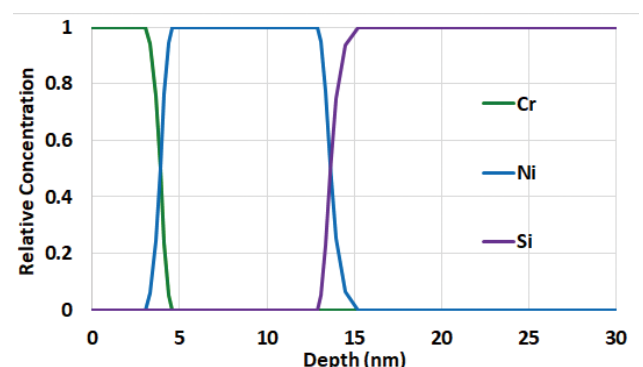


図2 Cr/Ni/Si試料のEDX-MSM解析結果

理) で述べたように、プロファイルに関する事前情報を一切入れずに計算した結果であるが、最表面側からCr/Ni/Siという積層構造であることが正しく推定されている。Cr, Ni層の厚みは4 nm, 10 nm程度と推定された。図3に示す断面STEM観察の結果 (5.1 nm, 7.6 nm) とややズレがあるものの、深さプロファイルに関する事前知識なしでの推定結果としては十分な精度といえる。

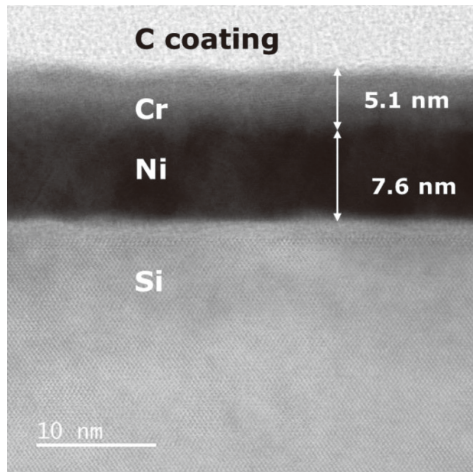


図3 Cr/Ni/Si試料の断面STEM観察結果

3-2 InPウエハ上Ni回路 (100 nmオーダー)

100 nmオーダーの薄膜層の評価検証のため、InPウエハ上にNi電極およびSiN保護膜をパターニングした試料⁽⁵⁾を用いた。評価に用いた領域の表面SEM像を図4に示す。InP上にNi電極が形成された領域、SiN保護膜が形成された領域、InPが露出している領域が混在している。このうち図4のA、Bの領域 (それぞれSiN, Ni領域) についてEDX

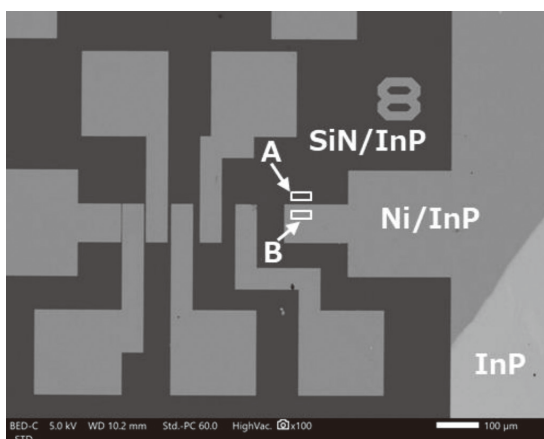


図4 InP上Ni回路試料の表面SEM像

分析を実施した。加速電圧を5~30 kVの範囲で変化させてIn L α , N K α , Ni L α , P K α , Si K α のEDX信号を検出し、EDX-MSM解析への入力とした。なお4章で、この図4のSEM像すべての領域にEDXマッピング分析を行い、3次元元素分布評価を実施する。

EDX-MSMによるプロファイル推定結果を図5に示す。これもプロファイルに関する事前知識なしでの結果であるが、A領域はSiN/InP、B領域はNi/InPという積層構造であることが正しく推定されている。SiN, Ni層の厚み (337 nm, 258 nm) も図6に示す実際の厚み (262 nm, 181 nm) と同じオーダーとなっている。

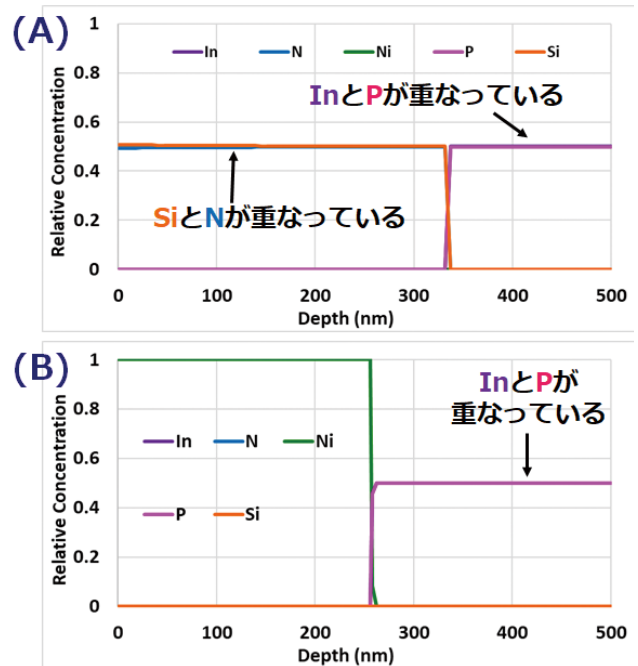


図5 InP上Ni回路試料のEDX-MSM解析結果 (A) 図4の領域A (B) 図4の領域B

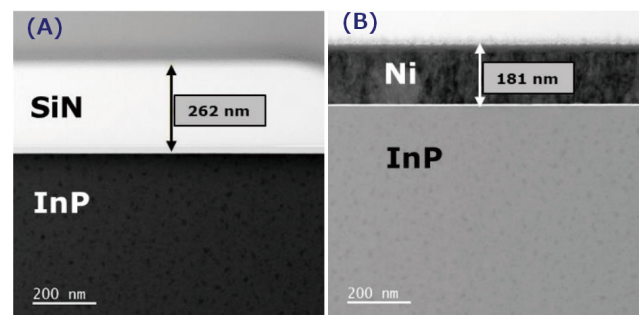


図6 InP上Ni回路試料の断面STEM観察結果 (A) 図4の箇所A (B) 図4の箇所B

3-3 Cu箔上のPFA層 (1 μmオーダー)

1 μmオーダーの薄膜層の評価検証のため、Cu箔上にペルフルオロアルコキシアルカン (PFA) 膜を塗布し焼成した試料を用いた。加速電圧を12~30 kVの範囲で変化させてC Kα, F Kα, Cu KαのEDX信号を検出し、EDX-MSM解析への入力とした。EDX-MSMによるプロファイル推定結果を図7に示す。Cu箔の上にC:F~1:2の層が1.1 μm程度存在していることが示唆されている。これは図8の断面STEM観察の結果と非常に近い。

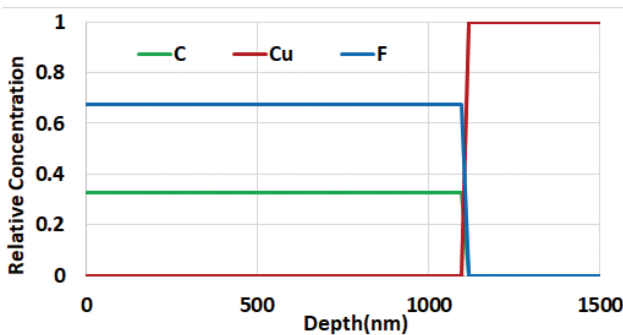


図7 Cu箔上PFA試料のEDX-MSM結果

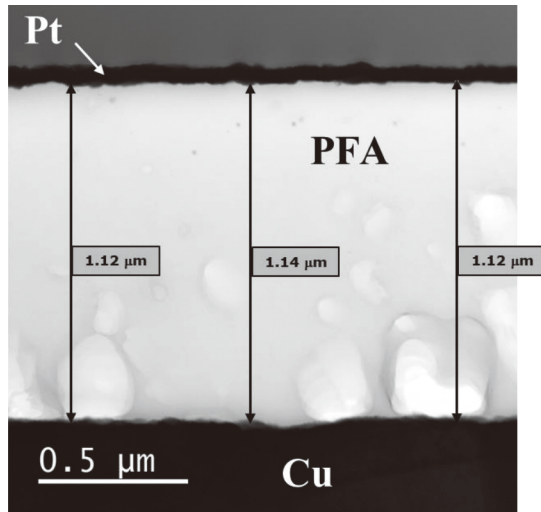


図8 Cu箔上PFA試料の断面STEM観察結果

4. 非破壊3次元元素マッピング

3章において、厚みオーダーの異なる3種類の試料に対するEDX-MSM解析の事例を示した。EDX分析では電子ビームを試料の面内方向に走査しながら分析を繰り返す「マッピング分析」が容易に可能である。EDXマッピングデータは二次元状の格子点群におけるEDX点分析データであるので、そのすべての点において3章で示した深さプロファイル

推定を行えば3次元元素分布を得ることができる。ここでは比較的簡単な構造の試料を用いて「非破壊3次元元素マッピング」の一例を示す。

4-1 マッピング対象試料と分析結果

3-2で示したInP上Ni回路の試料を再び用いる。3-2では図4の領域A, Bのみを評価したが、ここでは図4の全域に対してEDXマッピング分析を行う。3-2と同じく加速電圧を5~30 kVの範囲で変化させてIn Lα, N Kα, Ni Lα, P Kα, Si KαのEDXマッピング分析を実行した。

その結果の一部を図9に示す。(A)~(C)は加速電圧10 kVにおけるIn Lα, N Kα, Ni Lαのマッピング分析結果を示している。(D)~(F)は加速電圧30 kVにおけるIn Lα, N Kα, Ni Lαのマッピング分析結果である。(A)、(D)のIn信号はInPウエハから発生するが、浅い領域の情報が反映される10 kVでは右下のInPウエハが露出している領域だけで強く、深い領域の情報までが反映される30 kVでは全体的に検出されるようになっている。(B)、(E)のN信号はSiN層から発生するもので、10 kVでも30 kVでもSiN層のある領域だけで強くなっているが、30kVではEDX分析の情報深さがSiN層の下まで到達することを反映して信号がややノイズーになっている。(C)、(F)のNi信号は10 kVでも30 kVでもNi電極部分だけで明確に強くなっている。このように、加速電圧を変えたマッピング分析データは面内の各位置における層構造の情報を内包している。この情報をEDX-MSMにより定量的に抽出することで、3次元元素分布を得ることができる。

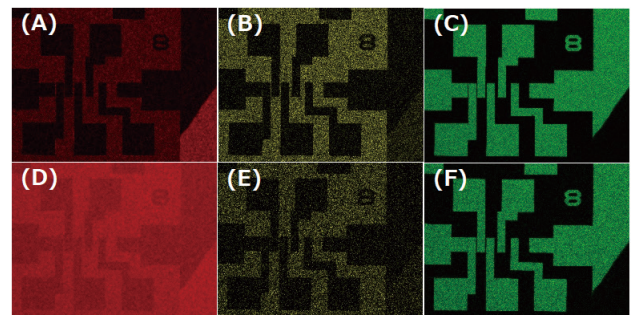


図9 EDXマッピング分析データの例

4-2 EDX-MSMマッピング解析結果

図9で一部のみ示したマッピングデータをEDX-MSM解析にかける。このマッピングデータは横256点×縦192点=49152点のEDX点分析のデータになっている。理屈の上では3-2の手順を全点に対して行えば3次元元素マップを得ることができるが、実際の解析では計算時間の削減のために近似を用いている。49152点のEDXデータが互いに共通要素のない全く別個なデータ同士、というケースは極め

て稀である。多くの場合、それらは少数の代表点における EDX データの回帰などで十分に近似できる。今回のケースでは図4および図9の全領域はおよそ「Ni/InP」「SiN/InP」「InP」という3種類の領域に分けられる。このような単純なケースでは事前に少数の点（10~20点程度で十分）における EDX-MSM 解析を行い、全点のプロファイルをK近傍法によって代替する、といった方法で問題ない。もっと一般的なケースに対しては、機械学習における能動学習の考え方やガウス過程回帰を用いて、EDX-MSM 解析のデータを加えながら全点におけるプロファイル回帰精度を上げていく、という方式も可能である⁽⁴⁾。

実際に得られた3次元元素マップを図10に示す。データはXYZの各点における相対元素濃度、つまり3次元データとなるため、2次元の紙面上に表現するには工夫が必要である。ここでは最も単純な表示として「スライス像」の方式を示す。図10は試料をX方向（図9の左右方向）に仮想的に切断し、その断面における元素分布を図9の下側から上側に向かって眺めている状態に相当する。元素分布の上側にはガイドとして表面SEM像の鳥観図を設けている。(A)~(C)は仮想切断面を徐々に図9の下側から上側にシフトさせた状況を表現している。

このようなデータは例えば、収束イオンビームを用いて試料を切断しながら断面EDX マッピングを行うことで取得可能である。しかしそれらの方法はすべて破壊検査である。EDX-MSM 解析を用いると非破壊でこのようなデータを得ることができる。

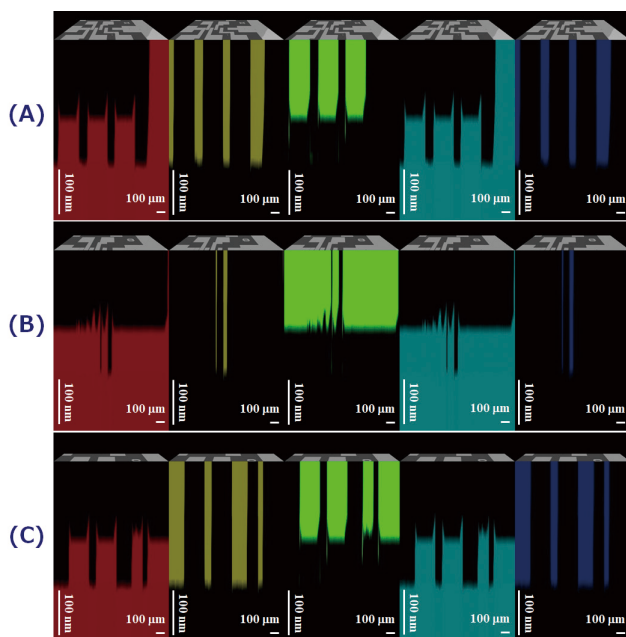


図10 3次元元素マッピング結果の例

4-3 EDX-MSM解析の利点

これまでEDX-MSM解析による非破壊での深さプロファイルおよび3次元元素マッピングについて述べてきた。ここでEDX-MSMのメリットをさらに考えるための参考として、図6 (B) のSTEM像を得るために実際に行った、薄片試料加工の様子を図11に示す。(A) 図6 (B) 近傍の拡大図において薄片を切り出す領域を決める（黄色の領域）。(B) (A) と90°回転している）決めた領域に保護膜を形成し、イオンビームで穴を掘る領域を決める（黄色の領域）。(C) 薄片領域が残される。(D) 薄片領域をつまんで切り出す。この薄片領域を試料台に移した後に、さらなる薄片化を実施し厚み100 nm以下にした後、断面STEM観察を実施し、nm単位の厚み評価などが可能となる。

断面STEM観察は高い信頼性をもって確立された技術であるが、このように観察を実行するためのマイクロ加工処理が必要である。EDX-MSMは図11のような試料の前処理等が不要で、試料をそのままSEM装置に投入するだけで評価可能である。よって単に非破壊であるだけでなく、結果を得るまでの時間も短い、というメリットもある。また、図11のような加工を試料の5万点ほどの領域に施すことは現実的に不可能であり、今回示した図4のような領域に対する3次元元素分布評価は、EDX-MSMでのみ可能となる。また、非破壊であるという最大の利点を活かし、同じ試料の時系列変化を追跡することも可能であり、EDX-MSMによる元素分布評価は多様な展開が期待できる。

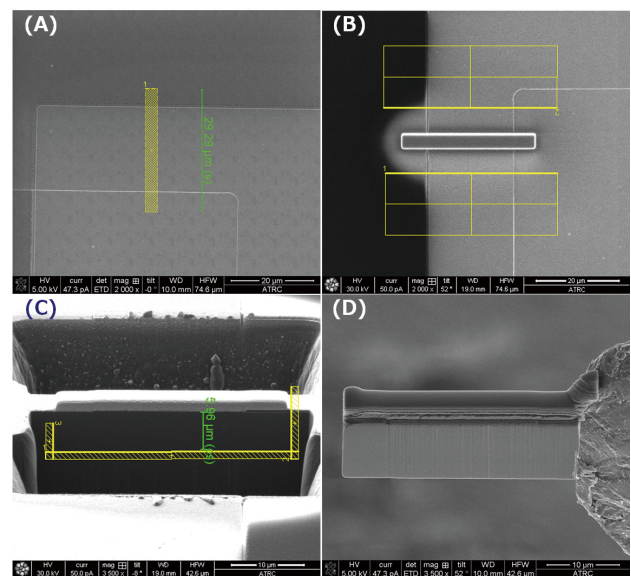


図11 図6 (B) のSTEM像観察用試料作製フロー

5. 結 言

10 nm~1 μm という3桁の厚みレンジにわたる試料の表面近傍の深さプロファイルを非破壊で評価する手法「EDX-MSM」を開発した。SEM/EDX 装置による分析データから独自の数理最適化によって元素分布を推定可能である。EDX マッピング分析データを用いることで他の手法では得ることが困難な、3次元元素マップを非破壊で得ることも可能である。

EDX-MSMは、分析の初心者でも扱いやすい普及型のSEM/EDX装置のデータを用いて実行可能であり、また対応可能な厚みレンジも広い。これより我々のグループのような分析を専門とする職場だけでなく、各種製造現場等においても幅広い応用展開が考えられる。今後はEDX-MSMの各種応用展開を推進するとともに、住友電工グループのモノづくりを強力に支援できるような、さらに便利な評価法を開発すべく邁進する所存である。

6. 謝 辞

本論文で用いた一部試料（3-1のCr/Ni/Si試料）の作製は、京都大学ナノテクノロジーハブ拠点（文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ事業）の支援を受けて実施されました。関係者の皆様に感謝申し上げます。

用語集

※1 ARXPS

角度分解X線光電子分光法（Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy）。表面分析手法のひとつ。試料にX線を照射し、発生した光電子を検出することで元素およびその化学状態を分析する手法。典型的なXPS分析条件において、光電子が固体の中で数~数十 nm以上飛行できないことを逆にとり、試料の極表面の情報だけを取り出すことが可能となる。多くのXPS装置では光電子の検出器と測定試料との相対角度を装置内で変化させられるようになっており、取り出す情報の深さ範囲を制御することが可能である。

※2 MSM

最大平滑性法（Maximum Smoothness Method）。住友電工独自に開発した非破壊深さプロファイル評価手法。元々はARXPS分析において、複数の情報深さの分析データをもとに数理計画法によって深さプロファイルを構築する手法として開発された⁽¹⁾。MSMが実行可能なのは分析手法がARXPSであることが本質なのではなく「複数の情報深さのデータが得られること」が本質である。そこで本論文ではより汎用性の高い分析手法であるEDX分析に注目し、MSMの拡張を試みた。

※3 SEM/EDX

走査電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope）/エネルギー分散型X線分光法（Energy Dispersive X-ray spectroscopy）。本論文の主題となる、表面分析手法のひとつ。SEMは試料に電子ビームを照射し、対象物から放出される二次電子、反射電子などを検出することで対象を観察する。このとき対象物からその構成元素を反映した特性X線も発生するが、それを検出するのがEDX分析である。SEMとEDXはセットで実施されることが多く「SEM/EDX分析」と表記されることが多い。各種機器分析のなかでも広く普及している元素分析手法のひとつ。EDX分析のさい、照射する電子ビームを2次元状に走査することで元素分布の2次元マッピングデータを得ることが可能で、これが本論文の「3次元元素マップ」を構築する元データを生み出す。

※4 STEM

走査型透過電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope）。細く絞った電子線を試料上で走査し、各々の点で透過電子を検出することで像を得る手法。SEMと似ているが、こちらは照射した電子ビームが透過するよう試料を薄片化し（図11を参照）、透過電子を検出することが特徴。SEMより分解能が高く、SEMでは困難な、nmオーダーの積層構造の断面観察の手法として最も一般的な手法のひとつとなっている。

参 考 文 献

- (1) 星名豊、徳田一弥、斎藤吉広「非破壊XPS深さ分析を実現する最大平滑性法」住友電工テクニカルレビュー第200号（2021年）
- (2) Y. Hoshina, K. Tokuda, and Y. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 60 101003 (2021)
- (3) Y. Hoshina, K. Tokuda, Y. Saito, Y. Kubo and J. Iihara, Jpn. J. Appl. Phys. 61 046501 (2022)
- (4) Y. Hoshina, Y. Kubo, and Y. Nakayama, Microscopy, 2023;, dfad041, <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfad041>
- (5) A. Yamaguchi, H. Asamizu, T. Okada, Y. Iguchi, T. Saitoh, Y. Koide and M. Murakami, J. Appl. Phys. 85 7792 (1999)

執 筆 者

星名 豊* : 解析技術研究センター 主査
博士 (工学)



久保 優吾 : 解析技術研究センター 主席
博士 (工学)



中山陽次郎 : 解析技術研究センター



*主執筆者