

X線光電子分光法による微小異物の同定手法の開発

奥谷潤* 筒口善央** 的場彰成*

1. 緒言

電子部品の高密度実装に伴ってはんだ付け間隔が狭小になったため、プリント基板に付着した微小異物が原因となる不具合発生が問題となっている。中でも異物が有機物と推定される場合、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を利用して同定を試みるが、1mm未満の微小な試料では測定感度が低くなってしまいうなど測定が困難である。

そこで本研究では、X線光電子分光分析法(XPS)¹⁾を用いて有機物で構成された1mm未満の微小異物を同定する手法について検討した。まず、異物候補のスペクトルを用いたデータベースを作成した。これは、プリント基板に付着する異物は、その由来が不明であり、元素単体や一般的な高分子単体を測定したXPSのスペクトル²⁾³⁾では不適当なためである。

このデータベースを使用し、プリント基板に付着した異物の同定可否について考察した。

2. データベースの作成

実際の製造現場のはんだ付け工程から異物候補試料を採取し、データベース化した。また、製造現場において異物付着後にリフロー炉等を経由して加熱される可能性を想定し、採取した試料に熱履歴を付与した。表1に採取した異物候補試料の一部を示す。

表1 異物候補試料

試料ID	概要	採取場所	熱履歴付与
AdAf001	ブラシ、白色	修正台上	—
AdAf001+P	ブラシ、白色	修正台上	○
AdAf002	落下物、灰色	修正台上	—
AdAf003	落下物、黒色	修正台上	—
AdAf004	落下物、灰色	修正台上	—
AdBf001	付着物、緑色	製造ライン投入前	—
AdBf001+P	付着物、緑色	製造ライン投入前	○
AdBf002	汚れ	製造ライン投入前	—
AdFw001	付着物、黒色	フロー炉	—
AdFw001+P	付着物、黒色	フロー炉	○
AdMc001	付着物、黒色	装置のフィルタ	—
WsIt001+P	ウエス	用具	○
合計 102			

データベースの作成に必要なXPS測定には、X線光電子分光分析装置(アルバック・ファイ㈱ PHI5000 VersaProbeIII)を使用した。

ここでの同定手順は、まず試料に含まれる主な元素をマッチングするため、ワイドスペクトル(測定範囲: 0~1400eV)を測定する。さらに有機物の立体構造や官能基に起因するピークが現れる価電子帯スペクトル(0~40eV)を測定し、マッチングを実施する。そのためデータベースには、ワイドスペクトルから得られる含有元素の情報および価電子帯スペクトルに含まれるピークから抽出した情報を採用することとした。なお、価電子帯スペクトルのピークが重なっている場合、Tougaard法を使用してバックグラウンドを算出し⁴⁾、これを基線とするパターンフィッティングを実施した。パターンフィッティングにより分離したピークの位置や強度、半値幅、面積などの情報を抽出してデータ化した。異物候補試料から66データ、熱履歴を付与した異物候補試料から36データ、合計102データからなるデータベースを作成した。

データベース化した異物候補試料のうち、一例として製造ライン投入前の緑色の付着物(試料ID: AdBf001)のデータを図1および表2に示す。図1は価電子帯スペクトルにおけるピーク分離結果であり、表2は同試料において分離したピークから抽出した情報である。

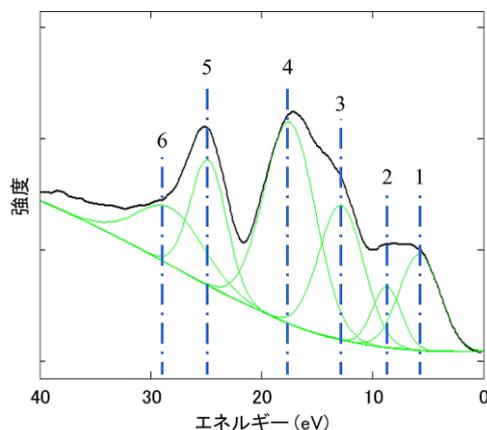


図1 AdBf001のピーク分離結果

表2 AdBd001のピークの情報

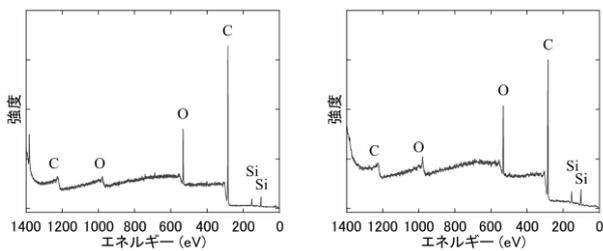
	ピーク位置 (eV)	強度 (任意単位)	半値幅 (eV)	面積 (任意単位)
1	5.8	60.5	4.3	276
2	8.7	38.4	3.1	126
3	12.8	84.8	4.7	427
4	17.5	126.8	5.5	737
5	24.8	78.9	3.8	321
6	28.2	36.1	7.1	274

3. マッチングによる同定

実際にプリント基板に付着していた異物についてXPSによる測定を行い、測定結果と作成したデータベースとのマッチングによる同定を試み、本手法の有用性について考察した。マッチングには、含まれる元素および価電子帯スペクトルのピーク位置のデータを用いた。その結果、実際の異物は、データベースのうち、製造ライン投入前の緑色の付着物に熱履歴を付与した

表3 マッチング結果

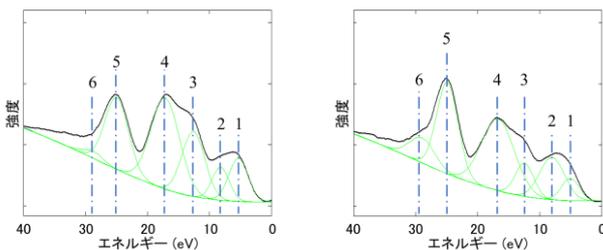
		実際の異物	異物候補試料	差
ワイドスペクトルに見られた主な元素		Si C O	Si C O	なし
価電子帯スペクトルのピーク位置 (eV)	1	5.3	5.1	0.2
	2	8.2	8.0	0.2
	3	12.6	12.4	0.2
	4	17.1	16.7	0.4
	5	24.9	24.9	0.0
	6	28.7	28.9	0.2



a) 実際の異物

b) 異物候補試料

図2 ワイドスペクトルの比較



a) 実際の異物

b) 異物候補試料

図3 価電子帯スペクトルの比較

もの(試料ID: AdBf001+P)と一致した。表3にワイドスペクトルに見られた元素および価電子帯スペクトルのピーク位置のマッチング結果を示す。また、図2に実際の異物および一致した異物候補試料とのワイドスペクトルの比較、図3に価電子帯スペクトルの比較として、パターンフィッティングにより分離したピークの位置を示す。

図2の実際の異物には、ケイ素(Si)、炭素(C)、酸素(O)の3元素が含まれていることを確認できた。また、これら以外の金属元素のような特徴的な元素のピークは見られず、実際の異物も異物候補試料と同様に有機物が主体と推定した。次に図3の結果から、ピークは異物候補試料と同じ6箇所を確認できた。試料間における各ピーク位置の差は0.4eV以内であり、このときPearsonの積率相関係数を算出すると、0.9以上であった⁵⁾⁶⁾。

以上のように、ワイドスペクトルおよび価電子帯スペクトルのマッチング結果が異物候補試料とほぼ一致しており、この実際の異物は、①基板投入前時点、②装置付着物、③熱履歴が付与されたものと推定できることから同定手法としての可能性を示した。

4. 結 言

微小異物を同定するため、XPSを用いて測定した異物候補試料の102データからなるデータベースを作成した。実際の異物をデータベースとマッチングした結果、同定手法としての可能性を見出した。今後、データベースの増加を図ることによって、より多くの異物の同定を可能にしていく。

参考文献

- 1) D. Briggs, M. P. Seah. 表面分析(上). 1990, p.114-126.
- 2) John F. Moulder, William F. Stickle, Petet E. Sobol, Kenneth D. Bomben. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 1995, p.10-12.
- 3) G. Beamson and D. Briggs, Wiley, Chichester. High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database. 1992.
- 4) 徳高平蔵, 石原永伯, 西守克己, 岸田悟, 高淵拓栄. 表面科学. 1990, vol.11, no.7, p.48-53.
- 5) JIS Z 9041-1:1999. データの統計的な解釈方法—第1部.
- 6) 川瀬雅也, 松田史生. 生物工学会誌. 2017, vol.95, no.8, p.494-495.