

# B

エレクトロニクス事業部  
物理解析部  
表面・構造解析室  
豊田 忠

## 高周波グロー放電発光分析装置による表面分析

グロー放電発光分析法 (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry、以下GD-OES) は古い歴史を持つ発光分光分析法の一つで、1967年Grimmによって開発された中空陽極型グロー放電管を用いた分析手法である<sup>\*1)</sup>。鉄鋼業などに広く用いられているスパーク放電発光分光分析法にかわる安定な光源として開発されたグロー放電管は、試料表面が陰極面となり、試料表面をスパッタリングすることで試料表面からの元素の深さ方向分布測定が可能な優れた特徴がある。この特徴を活かしてめっき鋼板などの比較的厚いめっき層の表面分析に用いられるようになった<sup>\*2)</sup>。従来、グロー放電管の印加電源に直流電源を用いた装置では非導電性膜の分析が困難であったが、1990年代に開発された高周波電源を用いた装置は各種非導電性膜の分析も可能となった。また、近年開発された装置は最表面から深さ100 $\mu\text{m}$ までの深さ方向分析が可能となり、様々な材料に適用されるようになってきた。本稿ではGD-OESの特長を活かした薄膜および界面の分析事例を紹介する。



堀場製作所製 高周波グロー放電発光分析装置の外観

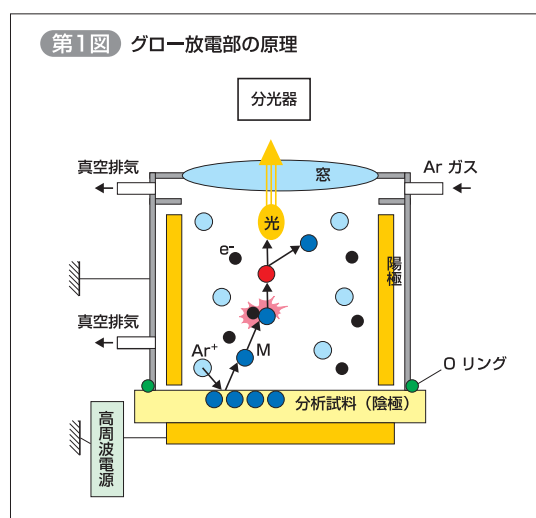
### 参考文献

\*1) R.Payling et al., Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, (1997), John Wiley & Sons

\*2) 佐伯正夫：鉄鋼の迅速分析, (1998), 地人書館

## B-1 原理

グロー放電は数百Paの低圧ガス雰囲気中で陰極と陽極の二電極間に数百Vの高電圧印加時に生じる気体放電である。通常はアルゴン雰囲気下の放電で生成されたアルゴンイオンが陰極面となる試料表面に入射し、スパッタリングと呼ばれる現象が起こり、固体表面から構成元素に基づく原子・電子・荷電粒子などが放出される。第1図に示すように試料表面から放出した原子はグロー放電中で電子との非弾性衝突により励起され、元素固有の光を発する。この光を分光器によって波長ごとに分けて、その強度を測定することで、元素の分析を行う。順次、スパッタリングを行うことによって、試料表面から元素の深さ方向分布を測定することができる。



## B-2 特徴

一般的に、GD-OESは下記の特長 (1~7) と短所 (8~9) がある。

- (1) すべての元素を検出することが可能である。  
当社装置の分析可能元素を第1表に示す。42元素の固定チャンネルと1元素の可変チャンネルにより1回の測定で最大43元素の同時測定ができる。
- (2) 多くの元素については数10ppm~の高感度分析が可能である。
- (3) 表面近傍では原子レベル<sup>\*3)</sup> ~数10nmの高い深さ方向分解能で深さ方向分析が可能である。
- (4) 深さ100 $\mu\text{m}$ 程度までの深さ方向分析が可能である。
- (5) マトリックス効果が小さいため、界面での微量成分の分布測定ができる。
- (6) 分析領域 $\phi$ 4mmでの平均的な情報をえることができる。
- (7) 濃度既知の参照試料を用いることで定量分析が可能である。
- (8) スパッタリングによる破壊分析であるため、

- 指定箇所の繰り返し測定ができない。
- (9) 非導電性皮膜は分析可能であるが、供試体全体が非導電性材料は電流が流れないため、分析困難な場合が多い。

深さ方向分析が可能な他の表面分析法 (オージェ電子分光法 (AES)、X線光電子分光法 (XPS)、ラザフォード後方散乱法 (RBS)、二次イオン質量分析法 (SIMS)) と感度や分析深さなどについて比較したものを第2表に示す。他の表面分析装置は超高真空装置のため、試料をセットしてから測定までに時間を要すること、また測定可能なサンプルサイズが小さく試料を調製する必要がある。これに対してGD-OESはサンプルサイズ12 $\times$ 12~100 $\times$ 200mm、厚さ40mm以下の平板サンプルの場合、試料調製なしで迅速に測定することができる。表面分析法のなかでもっとも検出感度のよいSIMSは、単一層中微量元素の深さ方向分析には有効な評価法として半導体材料などによく用いられている。しかしながら、マトリックスが変化する界面では着目元素の感度が大きく変化するため、界面の濃

### 参考文献

\*3) K.Simizu et al., J.Anal. At. Spectrom., (2004), 19, p692

度分布は不確かさがともなう。界面の正確な濃度分布をえるためには、AES、XPSが用いられているが、検出感度は0.1~1at.%程度であり、微量元素の分析には不十分である。これらの特徴を活かしたGD-OESによる分析事例を次に示す。

第1表 当社GD-OES装置の測定可能元素

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	IXa	Xa	XIa	XIIa	He					
Li	Be											Ne					
Na	Mg											Ar					
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra																
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

★★：固定チャンネルで同時測定可能（42元素）  
 ★★：可変チャンネルで測定可能（1元素のみ）  
 ★★：Neガスをを用いることで測定可能

第2表 GD-OESと他の表面分析装置の特徴比較

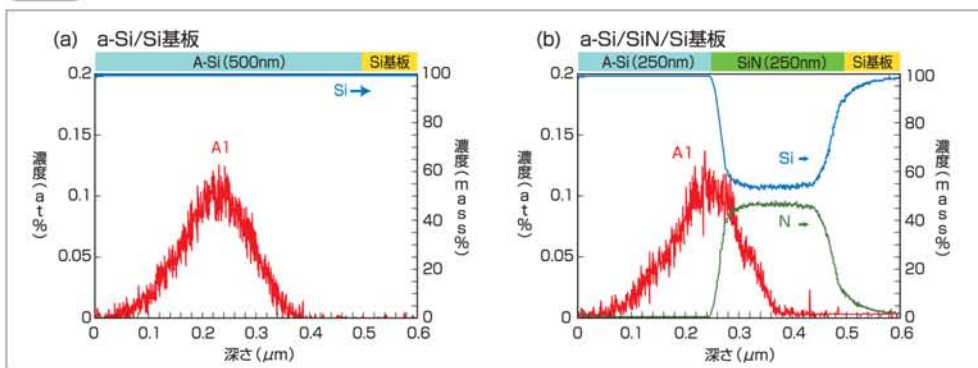
分析要素	GD-OES	DF-SIMS	HR-RBS	FE-AES	μ-XPS
分析元素	全元素	全元素	Li~	Li~	Li~
検出感度	数10ppm ~ 主成分	数10ppb ~ 0.1at%	1~10at% 20 0.01~1.0 0.001~0.01 ~ 主成分	0.1~1at.% ~ 主成分	0.1~1at.% ~ 主成分
定量分析	2点の標準試料 (マトリックス不問)	マトリックス ごとの標準試料 が必要	標準試料なしで 定量可能	装置付属の感度 係数で定量	装置付属の感度 係数で定量
深さ方向分析	○	○	○	○	○
分析深さ (最大)	~100μm程度	~20μm程度	~50nm程度 (ERDA~30nm)	~2μm程度	~1μm程度
極表面の分析	○(1nm~)	△(20nm~)	○	○	○
面分析	×	○	×	○	○
定性分析	○(42元素)	○	△	○	○
状態分析	×	×	×	△	○
微小部分分析	×	△	△	○	○
密度測定	×	×	○	×	×
分析面積	φ4mm 12×12~ 100×200mm 厚さ40mm以下	50~500μm 5×5~ 10×10mm程度 厚さ8mm以下	数mm 15×10~ 25×25mm程度 厚さ10mm以下	0.05μm~ 15×15mm以内 厚さ5mm以下	9~200μm 100×100mm以内 厚さ20mm以下
試料サイズ	0.5mm程度の 小さいサンプル や曲率の小さい 薄型サンプルで も可能	0.5mm程度の 小さいサンプル や曲率の小さい 薄型サンプルで も可能	0.5mm程度の 小さいサンプル や曲率の小さい 薄型サンプルで も可能	0.5mm程度の 小さいサンプル や曲率の小さい 薄型サンプルで も可能	0.5mm程度の 小さいサンプル や曲率の小さい 薄型サンプルで も可能

### B-3 事例1 界面における微量元素の評価

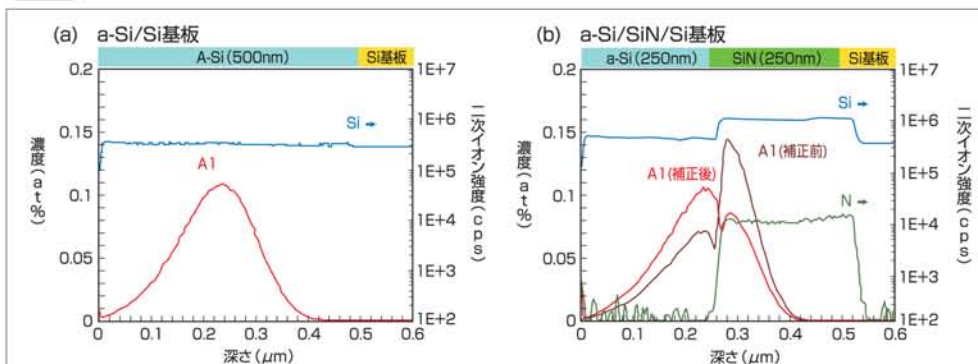
界面近傍の濃度分布評価用試料として、Alをイオン注入したa-Si (250nm) /SiN (250nm) /Si基板とa-Si (500nm) /Si基板を作製し、GD-OESとSIMSで0.6μmまでのAlの深さ方向濃度分布を測定した。その結果を第2~3図に示す。GD-OES、SIMS結果はともにa-Si単一層試料ではAlが深さ約250nmでピークを示し、TRIM (the Transport of Ions in Matter) シミュレーションとほぼ同等の分析結果がえられている。a-Si/SiNの2層試料においてGD-OESでは単一層試料と同様にほぼ正規分布に近いAlプロファイルがえられているが、SIMS

では正規分布を示さず、N強度が立上がるa-Si/SiN界面でAlとSiの強度は増加している。これは、AlとSiの感度がSi中よりSiN中で増大し、見掛け上強度が大きくなっているためである。この現象をマトリックス効果と呼び、SiN層のマトリックス効果を補正したAlプロファイルはほぼ同等の濃度分布を示すが、界面の補正が完全ではなく、完全な正規分布がえられていない。SIMSは原理上、界面の濃度分布は不確かさがともなうことから不向きであり、GD-OESを用いることで界面の微量元素の分布を正確に評価できることがわかる。

第2図 GD-OESによるAlの深さ方向分析結果



第3図 SIMSによるAlの深さ方向分析結果



## B-4 事例 2 ITO/AIO<sub>x</sub>/AlNi合金膜中Niの深さ方向分析

液晶配線材料などに用いられているITO/AIO<sub>x</sub>/AlNi合金膜について、ITO/AIO<sub>x</sub>界面におけるNi濃化の有無をGD-OES、AES、SIMSで調べた結果を第4図に示す。GD-OES結果はNiがAIO<sub>x</sub>膜中で約0.12at.%を示し、ITO/AIO<sub>x</sub>界面近傍で約0.6at.%のピークを示し、5倍程度のNi濃化が認められる。AES結果ではITO/AIO<sub>x</sub>界面近傍におけるNiはバックグラウンドレベル（検出下限以下）となり、Ni濃化を検出できなかった。SIMS結果ではNi強度はITO/AIO<sub>x</sub>界面近傍で最大を示し、AIO<sub>x</sub>膜中Niと比較して約2倍、Al-Ni合金膜中Niと比較して約5倍高く、GD-OESと同等の結果がえられた。しかしながらSIMSは前述のとおり、マトリクス効果により界面の分布は不確かさがともなうことが多く、SIMS単独のデータからITO/AIO<sub>x</sub>界面近傍のNi濃化の有無を判断できない。今回、GD-OES結果とほぼ一致していることから、SIMS結果はITO/AIO<sub>x</sub>界面近傍のNi濃化を検出していることが確認できる。

GD-OESはマトリクス効果を考慮せずに、従来ではAES、XPSで評価困難であった微量成分を最表面から深さ100μmまでの領域において深さ方向分解能よく分析できることがわかる。

GD-OESはSIMS、AESと同様にスパッタリングを用いた深さ方向分析手法であるが、分析点数と深さ方向分解能を極端に低下させることなく約20倍以上の短時間で迅速測定できる。これは、GD-OESのイオン電流密度がSIMSやAESにくらべて1桁以上大きいこと、短時間測定が可能となっている。また、大きなスパッタリング速度で測定しているにもかかわらず、界面のNi濃化を深さ分解能よく捉えることができる。これは、イオンの照射エネルギーはSIMSやAESと比較して、50eV程度と1桁以上低いこと、照射方向がランダムであることからスパッタリングによるミキシングが小さく、深さ分解能よく測定できる。

高周波グロー放電発光分析装置を用いた薄膜、界面における評価技術の一端を紹介した。当社では分析目的や材料に応じて、AES、XPS、SIMS、RBS、高分解能RBSなどの表面分析手法を組合わせて評価することにより、ますます高機能化・薄膜化する材料の評価に対応していきたい。また、本装置の分析領域はφ4mmまたはφ2mmと比較的大きく、より微小領域の特定箇所を評価できるように装置の技術革新に期待したい。

第4図 GD-OES、AES、SIMSによるNiの深さ方向分析結果

