

グロー放電質量分析 (GDMS)

Glow-Discharge Mass Spectrometry (GDMS)

猪熊康夫 / Yasuo Inokuma・住友金属テクノロジー(株) 調査役 工博

遠藤 丈 / Jyo Endo・住友金属テクノロジー(株) 分析技術室 室長

森本雅之 / Masayuki Morimoto・住友金属テクノロジー(株) 分析技術室

要 約

グロー放電質量分析 (GDMS) は固体試料の高感度分析のみならず、多成分を迅速に定性・定量分析できるため、コストダウン及び短納期化にとっても最適な分析機器と言える。GDMS の特徴及び今回導入した装置の仕様を紹介した後、応用例として、Si ウェハ、高純度 Ti, Ni-Zn めっき被膜及び GaAs 薄膜の分析ならびに Si 基板上の SiO₂ 膜のデプスプロファイルの測定例を示した。

Synopsis

Metallic and semiconductive materials in the solid state can be analyzed directly to very high sensitivity by glow discharge mass spectrometry (GDMS). GDMS is also ideal for low costs and short report times in chemical analyses because of simplicity of operation and ability to conduct simultaneously qualitative and quantitative analyses of multi-components. In the present report, analytical results of Si wafer, high purity Ti, NiZn plating film, GaAs thin film and depth profile of SiO₂ film on Si wafer are introduced.

1. はじめに

研究開発のテンポが早まった現在、分析ニーズのウェイトもデータの質の向上からコストダウンと納期短縮へと大きくシフトしてきた。超微量分析も例外ではなく、むしろそのまっただ中にあると言っても過言ではない。この点、グロー放電質量分析 (GDMS) は固体の状態で主成分から ppb~ppt レベルの微量までを同時に測定するため、分析の効率向上のみならず、試料汚染の危険も極めて少ないので、超高純度物質の分析にふさわしい方法である。更に、操作も比較的簡単・迅速なので、コストダウンと短納期にも十分に対応できることを期待して導入をはかった。以下に本装置について紹介する。

2. GDMS の概要

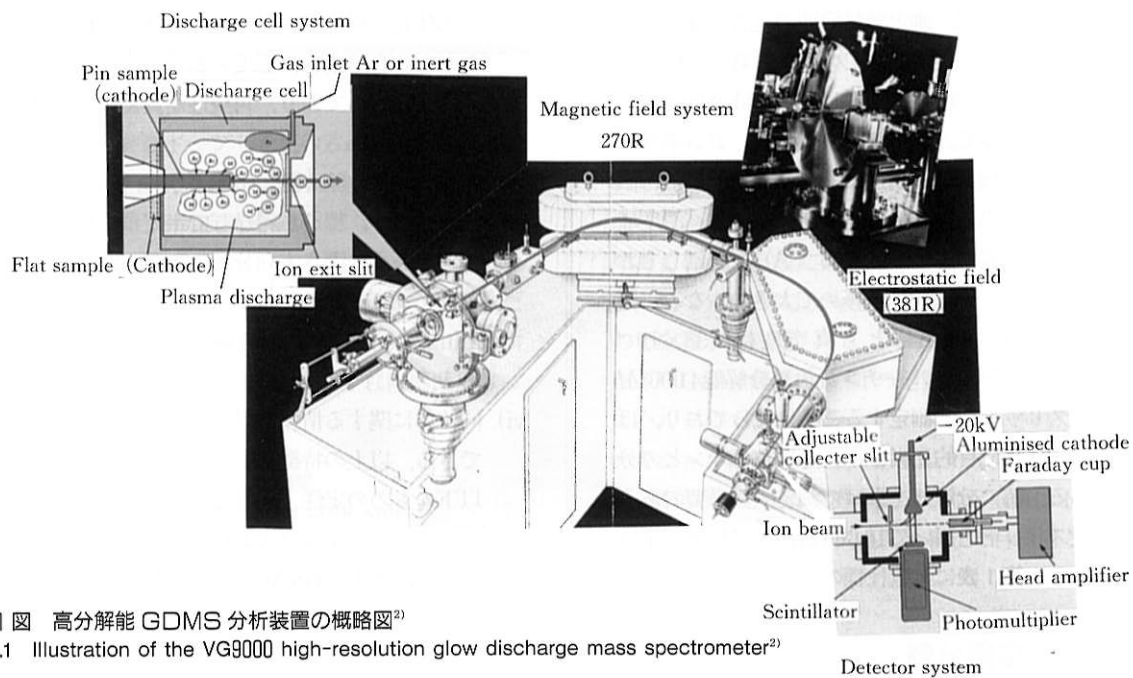
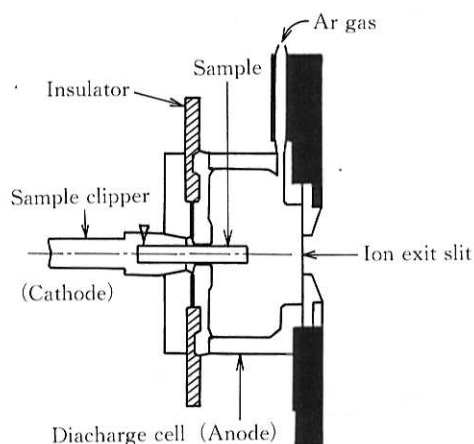
2-1 測定原理

第 2 図及び第 3 図に示す放電セルにおいて、試料を陰極セル本体を陽極又はインシュレータを介して試料直前に陽極板を配し、セル内にアルゴン (Ar) 又はクリプトン (Kr) ガスを 13~1 333Pa 程度の低圧で通気させておき、電極間に 0.5~1.5kV の電圧を加えるとグロー放電を生じ、試料

表面でスパッタリング現象が起り、構成元素がプラズマ内に放出され、電子又は Ar* (準安定状態の Ar) と衝突してイオン化する。生じたイオンはほとんどが 1 価イオンであり、その量は試料内での含有量に比例する。なお、スパッタリング速度は電圧又は電流値を変化させて調整する。生じたイオンは質量分析することによって試料内での含有率がわかる。又、グロー放電のスパッタリングは非常に安定していて、一定のスパッタリング速度で試料表面を掘っていくので、深さ方向分析ができることもこの装置の大きな特徴である。

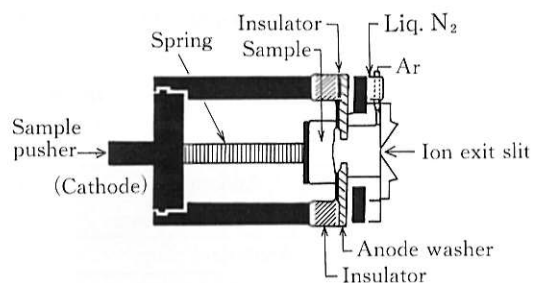
2-2 装 置

今回、設置した装置は FI. Elemental 社製 VG9000 型で、全体像を写真 1 に示す。構成は第 1 図に示すように、イオン源部、質量分析部、イオン検出部、制御・データ処理部及び真空排気系部からなっている。イオン源部は直流グロー放電式で、放電セルは第 2 図及び第 3 図に示すように、ピン形状及び平板形状のいずれの試料でも測定できるようになっており、特に後者ではバルク分析のほか、深さ方向分析や膜分析も可能であり、適用範囲の広い放電セルである。低沸点化合物の気化を抑制して S/N 比の向上をはかるため、試料は液体窒素で冷却されている。質量分析

第1図 高分解能 GDMS 分析装置の概略図²⁾Fig.1 Illustration of the VG9000 high-resolution glow discharge mass spectrometer²⁾

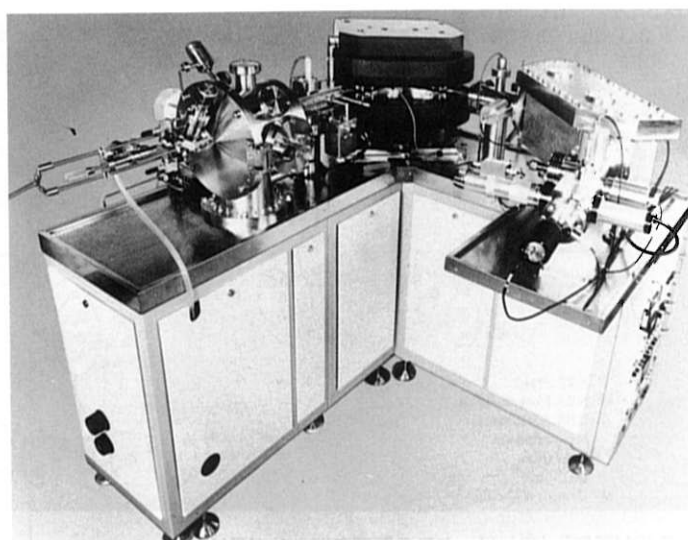
第2図 放電セル (ピン試料用)

Fig.2 Discharge cell (for Pin sample)



第3図 放電セル (平板試料用)

Fig.3 Discharge cell (for flat sample)

写真1 グロー放電質量分析 (GDMS) 装置¹⁾Photo 1 Apparatus of high-resolution glow discharge mass spectrometry (GDMS)¹⁾

製品紹介

部は第1図に示すように、測定質量範囲の走査を速めるため、磁場と電場の配列が逆になっている。放電セル内のイオンは加速電圧8kVで射出スリットから質量分析部へ引き込まれ、磁場と電場で二重に収束された後、コレクター・スリットを通過して検出部に到達する。イオン検出部は微量域用にデイリー検出器 ($5 \times 10^{-13} \sim 10^{-19} \text{A}$)、高濃度域用にファラデー検出器 ($10^{-8} \sim 5 \times 10^{-13} \text{A}$) を具備しており、ダイナミックレンジは10桁と極めて大きい。なお、質量分析部及びイオン検出部とも真空度は $1.33 \times 10^{-4} \sim 10^{-5} \text{Pa}$ に保たれている。ルーチン分析は分解能4000 ($M/\Delta M$, 固定スリット) で測定することになっており、ほとんどの場合、これで目的元素イオンと妨害イオンとの分離は可能である。特に分解能を挙げて測定する必要のある場合は、可変スリットを用いて10000 ($M/\Delta M$) まで挙げることができる。第1表に装置仕様の一部を示す。

2-3 特徴と応用分野

GDMS (VG9000) の特徴を以下に示す。

- i) 電導性固体試料は直接、主成分 ($\sim 100\%$) から超微量成分 ($0.0 \text{ppb} \sim$) までを同時に測定できる。
- ii) 粉体、セラミックス等の非導電性試料は、補助電極等

で導体化処理を施すことで電導体と同様に測定できる。しかし、この場合、感度の低下を生じる。

- iii) 放電が安定しており、再現性が良く、マトリックス効果の影響が小さい。
- iv) 相対感度は、第4図に示すように、元素間に大きな差がないので、標準試料なしで半定量分析が可能である。
- v) μm オーダの深さ方向分析 (分解能: $0.1 \mu\text{m}$ 以下) が可能である。しかし、スパッタ速度が $0.0 \text{x} \sim \text{x} \mu\text{m}/\text{min}$ と大きいため、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の薄膜分析は難手である。
- vi) 同位体に関する情報が得られるので、同位体比測定ができる。以上の特徴を生かした応用分野として、当面、以下のものの定性・定量分析が可能である。
 - i) 高純度金属及び炭素材料等の電導体材料
 - ii) Si, SiC, GaAs等の半導体材料
 - iii) Ti合金, Zr合金, Al合金, 金属間化合物, 鉄鋼等の合金
 - iv) 石英, セラミックス等の絶縁材料
 - v) 各種コーティング材料
 - vi) B, Ta等の同位体比測定
 - vii) スケール, Si, めっき被膜, 各種薄膜の深さ方向分析

第1表 装置仕様

Table 1 Instrumental specifications

Apparatus	FI Elemental VG9000
Analytical elements	Li ³ ~U ²³⁸ (Mass range, 1~280amu.)
Analytical range	0.0×ppb(wt)~X%(wt)
Sample shape	• pin : $\phi 2 \sim 3 \text{mm}$, $\phi 20 \text{mm}$ • Flat : Max ; $\phi 36 \text{mm}$, $\phi 25 \text{mm}$
Mass resolving power	4000 ($m/\Delta m$; Fixes slit) Max : 10000 ($m/\Delta m$; Adjustable slit)
Detector	Faraday cup (Ion current : $10^{-8} \sim 5 \times 10^{-13} \text{A}$) Daly-multiplier (Ion current : $5 \times 10^{-13} \sim 5 \times 10^{-19} \text{A}$)

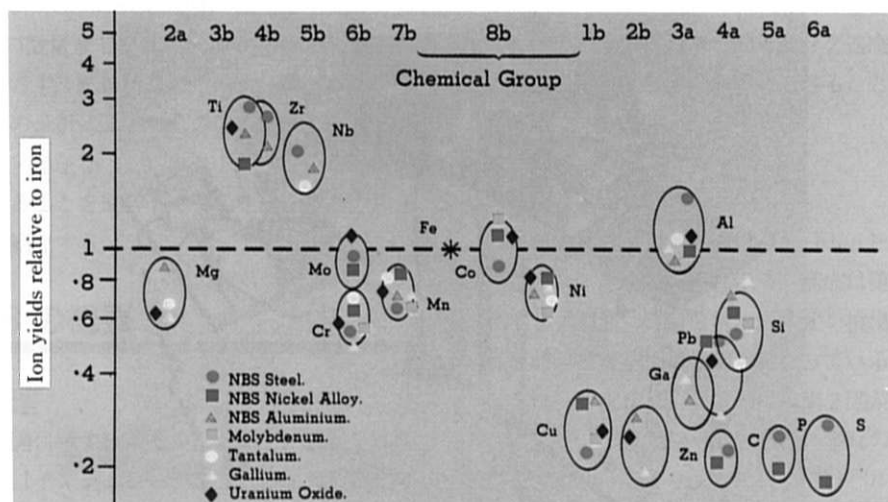
第4図 各元素における相対感度²⁾ (マトリックスの影響をほとんど受けない)

Fig.4 Ion yields (detected ion concentration/sample ion concentration) of elements relative to that of iron²⁾ (Ion yields are less than an order of magnitude among elements)

3. 分析例

(1) Si ウェハの分析

未処理のものとPをドーピングしたSiウェハの分析結果を第2表に示す。Pドーピングの分析結果は、検量線なしで求めたにもかかわらず、高周波誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)の値と非常に良く一致した。なお今回は、ウェハの面内偏析を調査するため、測定面を $\phi 8\text{mm}$ で分析したが、 $\phi 25\text{mm}$ (max)と広げて測定すれば、1桁程度の感度向上は期待できる。更に、積分時間を長くすれば感度はもっと改善される。

第2表 Siウェハの分析結果
Table 2 Analytical results of Si wafer

Sample	P $\times 10^{15}$ (atoms/cc)			
	1	2	3	\bar{X}
Si wafer	<0.08	<0.08	<0.08	<0.08
P doped Si wafer	1.24	1.28	1.21	1.24

Analytical results: measuring area ; $\phi 8\text{mm}$, resolution ; 4000, measuring time ; 90sec (Si wafer), 60sec (p doped Si wafer)

(* 1) Analytical result by ICP-MS : 1.14×10^{15} atoms/cc

(2) 高純度 Ti の分析

第3表に高純度Tiの分析結果を示す。U, Thの定量結果は30ppt以下となったが、正確さについては今後の課題としたい。

第3表 高純度チタンの分析結果
Table 3 Analytical results of pure titanium

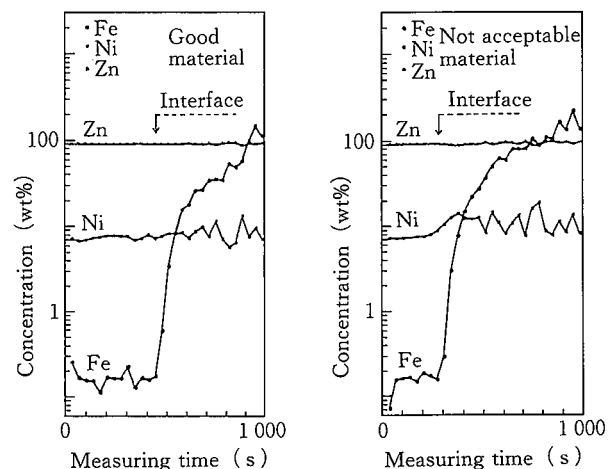
	Sample		Analytical condition
	Sample 1	Sample 2	
	ppm wt	ppm wt	
B	0.006	0.005	Analytical condition Sample shape : Pin Resolution : 4 000 Measuring time : 10min/U, Th 15~30s/Elements except for U and Th
F	0.4	0.08	
Na	0.05	<0.004	
Mg	0.07	<0.003	
Al	1.6	0.68	
Si	0.3	0.028	
P	0.007	0.01	
S	0.02	0.08	
Cl	0.16	0.01	
K	0.017	<0.003	
Ca	0.79	0.51	
Sc	0.07	0.043	
V	0.16	0.10	
Cr	0.38	0.84	
Mn	0.19	<0.001	
Fe	7.2	0.45	
Co	0.003	<0.001	
Ni	2.4	0.18	
Cu	0.68	0.52	
As	1.1	0.017	
Zr	0.07	0.06	
Nb	2.0	0.35	
Rh	0.15	0.08	
In	0.046	0.009	
Sn	1.0	0.17	
Sb	2.8	0.026	
W	0.086	<0.001	
Th	0.00014	<0.00003	
U	0.00010	<0.00003	

(3) Ni-Znめっき被膜の深さ方向分析

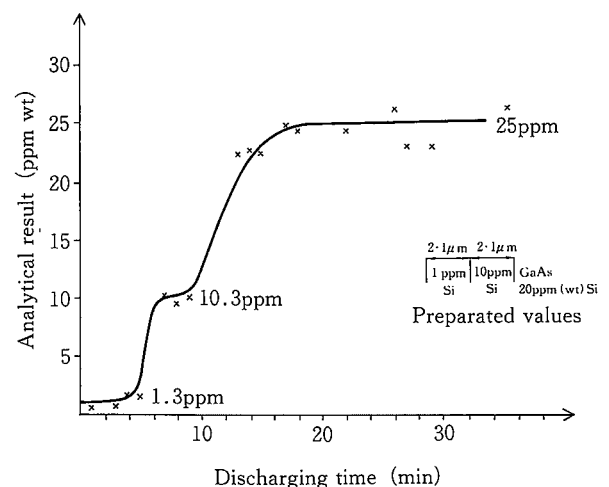
密着性不良と良のNi-Znめっき被膜の深さ方向分析の結果を第5図に示す。良材に比べ、不良材は膜が厚い。これらの結果が、製造プロセスにおいて両者でどのような差があったのか、更に、密着性とGDMSの結果がどのような関係にあるのか、今後に興味深いデータが得られた。GDMSは、他の分析法に比べ、操作がはるかに簡易で迅速であるので応答が早い。

(4) GaAs 薄膜中の Si の定量

バルクのGaAs表面にディポジットされたGaAsエピタキシャル薄膜にドーピングしたSiの定量結果を第6図に示す。各薄膜は $2\mu\text{m}$ であるが、Siの定量値は1ppmに対し1.3ppm, 10ppmに対し10.3ppmと目標値と一致した値が得られた。



第5図 Ni-Znメッキ被膜の厚み方向分析
Fig.5 Depth-profile analysis of Ni-Zn plate layers

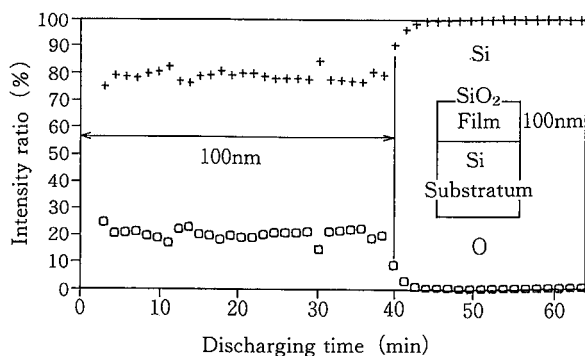


第6図 GaAs 薄膜中の Si の定量²⁾
Fig.6 Analytical result of Si in thin layer of GaAs²⁾

製品紹介

(5) Si 基板上の SiO_2 膜のデプスプロファイル

Si ウェハ上に SiO_2 を 100nm ディポジットした薄膜のデプスプロファイルを第 7 図に示す。GDMS (VG9000) では、第 6 図の薄膜分析及び第 7 図のデプスプロファイルより、 $0.0\mu\text{m}$ の深さ分解能で主成分及び微量成分の定量分析が期待できる。これもグロー放電の特徴であるスパッタリングが非常に安定していることによる。本法は、他の分析法に比べ、操作が簡単なので大幅なコストダウンがはかれる。ただ問題は、先に述べたように、スパッタリング速度が大きいため、数 10nm 以下の薄膜への適用は困難である。



第 7 図 SiO_2/Si のデプスプロファイル¹⁾

Fig.7 Depth-profile analyses of SiO_2 film on Si wafer¹⁾

4. まとめ

GDMS は高感度のため、超微量の元素分析に適しているほか、グロー放電によるスパッタリングの安定性により、表面からの深さ方向分析にも適しているため、適用範囲は高純度物質の微量分析から、薄膜の組成分析及び各種材料の深さ方向分析などと極めて広い。更に、高価な装置の割りには操作が簡便で迅速に同時分析ができるので、適用範囲の拡大のみならず、コストダウンにも傾注し、低コストと短納期で顧客ニーズにお応えしたい所存である。

問合せ先

住友金属テクノロジー(株)

調査役 工博

☎06-489-5780 猪熊

参考文献

- 1) 丸分株式会社殿提供
- 2) VG MICROTRACE : A Universal Approach to the

Precise Analysis of Solid Materials by GDMS (VG9000)