

ガラス表面の評価技術

日本板硝子(株)研究開発部

酒 井 千 尋

Analysis technology of glass surface

Chihiro Sakai

Nippon Sheet Glass Co., Ltd. Research and Development

1. はじめに

ガラスや薄膜の表面状態の把握は、ガラスの表面改質や薄膜の機能向上のためには重要な表面分析技術となっている。近年、これらの表面分析技術に対しては、スパッタ・イオン銃のような付随装置の改良や新規開発、新しい分析技術に対する汎用的な測定装置の登場や解析ソフトの開発、あるいは放射光などの照射光源の高輝度化などによって、従来では評価ができないかあるいは困難であった表面の情報を得ることが可能となった。

ここでは、ガラスや薄膜の表面分析に対して、最近の分析例を示しながらそれらの有効性を紹介する。

2. 様々な表面分析法

ガラス表面や薄膜に対する分析・評価の技術として、化学的あるいは物理的な情報を得るた

めに以下のような種々の評価技術がある。

- 1) 表面組成分析：各種表面分析および物理スパッタリング法を組み合わせた深さ方向分析技術、サンプル加工の技術も考慮すると分析技術の応用範囲は広い。
- 2) 光学的評価方法：エリプソメーターを用いた測定、主に膜厚や屈折率を測定できる。
- 3) X線回折法：すれすれ入射X線回折、X線反射率測定あるいは小角散乱測定など
- 4) 表面形状、物性測定法：走査型プローブ顕微鏡（SPM）による形状と物性の測定
- 5) その他：透過電子顕微鏡や各種の検出器を用いた表面部分の組成や結晶状態の測定

表1には、我々が現在利用できる代表的な表面分析技術の手法をそれぞれの測定結果に対して比較して示した。これらの表面分析技術に対しては、特に、膜厚測定やガラス表面と薄膜の組成分析において多くの異なる測定手法が存在することがわかる。照射プローブとしては、電子線、X線、イオンビームあるいは紫外線など様々であるが、それぞれの特徴（検出感度、空間分解能、あるいは測定の困難さなど）を生かして複数の分析を併用することが望ましいとさ

表1 種々の表面分析の手法とその特徴

分析方法(和名)	分析方法(英名)	膜厚	表面形状	膜組成	化学結合	結晶状態	その他
走査型電子顕微鏡	Scanning Electron Microscopy: SEM ¹⁾	○	○	○			
電子線粗さ解析	Electron Probe Surface Roughness Analysis: 3D-SEM	○	○				
電子線マイクロアナリシス	Electron Probe Micro Analysis: EPMA	△	△	○	△		
蛍光X線分析	X-ray fluorescence spectroscopy: XRF	△ ⁴⁾		○	△ ⁵⁾		
透過型電子顕微鏡	Transmission Electron Microscopy: TEM ¹⁾	○	△	○		○	
走査透過型電子顕微鏡	Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM ²⁾	○	△	○		○	
走査型プローブ顕微鏡	Scanning Probe Microscopy: SPM		○				摩擦・磁気 粘弾性・電位
X線光電子分光法	X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS ³⁾	○		○	○		
紫外光電子分光法	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy: UPS	○		○	○		バンド構造
オージェ電子分光法	Auger Electron Spectroscopy: AES ³⁾	○		○	△		
二次イオン質量分析法	Secondary Ion Mass Spectroscopy: SIMS ³⁾	○		○			
飛行時間型二次イオン質量分析法	Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy: ToF-SIMS ³⁾	○		○			
ラザフォード後方散乱分光	Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS	○		○			
粒子励起X線分析	Particle Induced X-ray Emission: PIXE	○					
偏光解析	Ellipsometry	○					屈折率
インプレーンX線回折法	in-plane X-ray Diffraction: in-plane XRD	△				○	
X線反射率法	X-ray Reflectivity: XRR	○	△				膜厚・密度
X線小角散乱法	X-ray Small Angle Scattering: XSAS						粒径・空隙計
反射高速電子線回折法	Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED					○	

1)EDS検出器使用の場合、2)電子エネルギー損失分光(Electron Energy Loss Spectroscopy: EELS)使用の場合

3)物理スパッタ(Ar、Cs)併用の場合、4)全反射蛍光X線分析の場合、5)2結晶蛍光X線分析の場合

れている。

化学結合に関する情報は、現在でも主として光電子分光分析法(XPS)による測定に依存する場合が多い(深さ分解能は数nm)。しかしながら、検出される深さなどに制約があるが(μm オーダーまで深くなる)、特定の分光結晶を2枚装着した2結晶蛍光X線分析法を用いれば、軌道電子の遷移状態の変化から含有される元素の価数や配位数の分析が可能であることが示されている(福島¹⁾)。

ラザフォード後方散乱分光(RBS)や粒子励起X線分析(PIXE)などの分析法を用いると、 μm 単位の深さまでの深さ方向での組成分析や、あるいは水素(H)などの分析も可能となるが、汎用的な分析装置として未だに一般的ではないのでここでは紹介程度にとどめた。

反射高速電子線回折法(RHEED)は、多くの場合には単体の分析装置ではなく成膜装置に付随された検出器の一部として装着されている場合が多いが、極最表面の結晶状態の情報を検出することが可能である。ただし、RHEEDのデータ解析に対しては結晶学の専門的な知識が必要となる。

表1に示されたその他の表面分析の手法は、装置メーカーが提供する汎用的なラボ分析装置として利用することが可能である。特に、走査型プローブ顕微鏡(SPM)は、測定に用いる

探針(スタイラス)の選択や測定モードの変更によって、表面吸着力(Adhesion Force)、摩擦係数(Friction Force Microscope)、磁気力(Magnetic Force Microscope)、粘弾性(Viscoelastic)、あるいは表面電位(Kelvin Probe Force Microscope)などの物理的な情報をデジタルのマッピングの画像として測定することが可能である。また、紫外光励起による光電子分光分析法(UPS)では、バンド構造を測定することができるとされている。さらに、エリプソメーターによる屈折率の測定(通常は分光測定が可能)やX線反射率法(XRR)による実密度の測定の技術は、既存の表面分析装置による化学的な情報だけでなく、最表面部分のnmオーダーでの物理的な情報も我々に提供してくれる。

3. 最近の表面分析法

1) ToF-SIMS による表面分析

表1に示した二次イオン質量分析法(SIMS)は、照射プローブとして一次イオン(Ar^+ 、 O^+ 、または Cs^+ など)をサンプル表面に照射して、スパッタリング現象で放出された二次イオンの質量数と量(イオン電流値)によって元素の種類を特定して濃度を求める表面分析の手法である。SIMSによる表面分析では、表面に含まれる元素の定性分析(および同位体分析)

が可能である。一般的に、検出された元素の濃度はマトリックス元素の種類や濃度によって変動するが、マトリックス元素の濃度を考慮した標準サンプルを用いることによって定量分析が可能となる。しかし、検出されるイオンの適正な選択を行わない場合には、界面で強度が変動するエッジ効果が現れる。SIMS による表面分析では ^1H ~ ^{92}U の検出が可能である。

SIMS には、エネルギーの高い一次イオン (Cs^+ など) をサンプル表面に照射する方法 (一般的にダイナミック SIMS と呼ばれる) があり、この場合には検出器として 4 重極質量検出器などが汎用的に使われる。また、サンプル表面にパルス状の一次イオンを照射して (通常は Au や Bi が使われる)、表面から放出される二次イオンが検出器へ到達するまでの飛行時間差を利用して質量分析を行いサンプル表面のキャラクタリゼーションを行う分析手法がある。これは ToF-SIMS (Time of Flight-Secondary Ion Mass Spectroscopy) と呼ばれる。ToF-SIMS の検出深さは最大 1 nm 程度であると言われている。サンプル表面の定性分析 (官能基や微量の付着物質の同定) ができる。ToF-SIMS ではフラグメントとして二次イオンを検出できるので有機付着物などの相同定も可能となる。

図 1 は、ToF-SIMS に Cs イオンガン装着して、金属多層膜の深さ方向分析を行った結果を示している。SIMS による深さ方向分析では、検出された二次イオンのフラグメントの形がプロファイルの形状把握に対して重要となる。そのために、エッチングのための Cs^+ イオンと組み合わせた質量数で検出するなどの工夫が必要である。検出されるイオン種の選択によっては、上記のように、エッジ効果と呼ばれる界面での極端な強度変化が現れ、界面の位置や膜厚、あるいは濃度に大きな変動が出てしまう場合がある。

図 2 は光電子分光分析 (XPS) による風化前後のソーダ石灰組成のガラス表面でのアルカリ (Na) 成分の表面部分での濃度変化を示した図

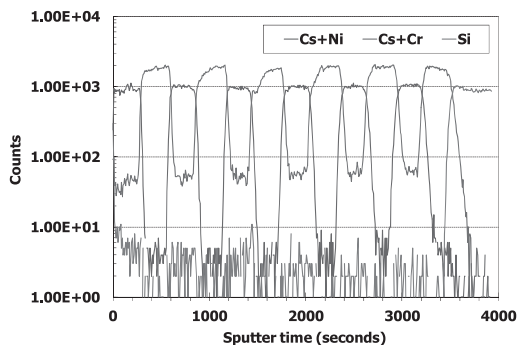


図 1 ToF-SIMS による深さ方向分析の結果 (Si 基板上の Ni / Cr 多層膜)

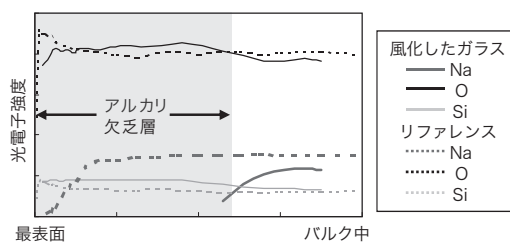


図 2 ソーダ石灰組成のガラス表面の風化前後の Na 拡散の変化 (XPS 分析)

である。この図から、風化後のガラス表面では明らかに Na 成分が欠如していることがわかる。XPS による表面からの深さ方向分析では、通常は最表面から数 100 nm 程度の深さまでが解析できるプロファイルの限界となるが、ToF-SIMS と Cs イオンガンを用いた測定では、検出感度が高く (ppb~ppm)、エッチング速度が比較的に早いので、ToF-SIMS のイオンビームの照射軸と Cs イオンガンのイオンビームの軸合わせ (アライメント) が正しくできていれば、2~3 μm 程度の深さまでの濃度プロファイルを測定できるとされている。

2) C 60 クラスターイオンガンを用いた XPS 表面分析

図 2 に示すように、Ar イオン銃による物理エッチングを用いた XPS による深さ方向分析は、従来から用いられてきた汎用的な表面分析の手法である。しかしながら、このような物理的なイオン・エッチングを行うことによって、

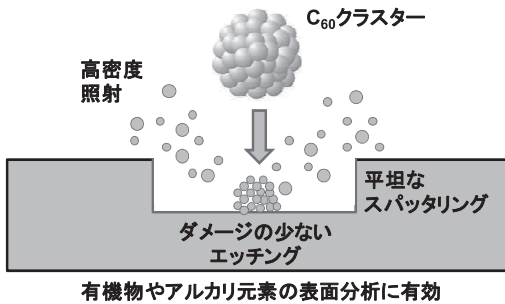


図3 C₆₀クラスターイオン銃による物理エッチングの状況

Naなどのアルカリ元素などが表面部分からガラス内部に押し込まれる現象が懸念される。

いっぽうでは、ガラス最表面での組成変化の把握は、低コスト生産が可能であるフロート法によるソーダ石灰組成のガラスに対して、近年の付加価値製品（例えばディスプレイ基板や太陽電池基板など）の製品開発の増加に伴い、特にアルカリ元素の拡散状態の把握が重要になっている。これらの課題に対して、関根・山本²⁾、山本³⁾および山本⁴⁾は、XPSによる深さ方向分析でC₆₀クラスターイオン銃を用いた深さ方向分析の測定技術を紹介した。

一般的に、C₆₀クラスターイオン銃は、有機物の表面分析などで有効とされていたが、粒子径が10 Å程度のC₆₀粒子による物理スパッタによって、ガラス最表面部分でのエッチングの過程でのダメージ層の形成が少ないことが明らかになった（図3にはC₆₀クラスターイオン銃を用いたエッチング状態を示す）。既に、山本³⁾によってC₆₀イオン銃を用いた深さ方向分析によって、ガラス基板上的有機薄膜に対しても数nmの高い深さ分解能を持った濃度プロファイルをXPSによる深さ方向分析で得られることが報告されている。

従来のArイオン銃を用いた場合では、スパッタ後に元素の状態分析を行うと、例えば有機薄膜の炭素（C_{1s} スペクトル）の結合状態が変化して還元されてしまうが、C₆₀クラスターイオン銃ではほとんど変化が見られなかった。

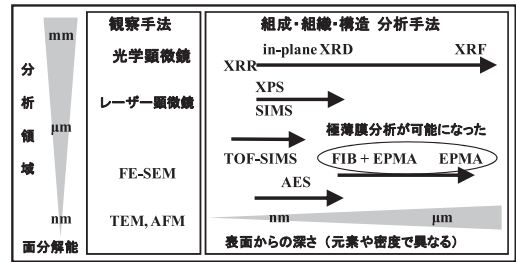


図4 各種の表面分析と空間分解能との関係

彼らは、さらに、C₆₀クラスターイオン銃を用いてソーダ石灰組成のガラスの最表面部分のXPSによる深さ方向分析を行った。これらの調査の中で、板ガラスの破断後に短時間で測定されたガラス断面の組成がC₆₀によるスパッタリングでの深さ方向分析でもほとんどバルクの濃度に相当することを確認した。また、このC₆₀スパッタリングによる深さ方向分析によって、Arイオンの打ち込みの深さとNaのガラス内部への移動の関係を明らかにした。さらに、フロートガラス表面での各元素の濃度プロファイルを測定して、最表面部分でのNa量がトップ面とボトム面で異なることも明確に確認した。

C₆₀などのクラスターイオン銃を用いたXPSによる深さ方向分析に対しては、今後、さらにいくつかの測定事例での確認をしながら進めることも必要であるが、ソーダ石灰組成や他の軽元素を含むガラスの最表面部分の組成変化を高い精度で測定できる可能性が次第に確認されつつある。

3) X線を用いた表面分析

図4は、最近の表面分析の深さ方向と面内での分解能の比較を示した図である。電子線マイクロプローブ分析（EPMA）は、電界放射型イオンガン（FE）の標準化によって輝度や分解能の向上が行われてきたが、収束イオンビーム（FIB）加工などによる超薄片化を行うことによって照射された電子線の励起領域を小さくして25 nm程度の薄膜の組成分析が可能であることが示された。

また、X線回折法は、従来ではバルクサンプルの結晶状態の測定法として汎用的に用いられてきた分析・評価技術である。X線入射角度を 0.5° 以下の低角度で固定して 2θ 軸のみをスキャンする $\omega-2\theta$ 法では30 nm程度までの膜厚が限界であると思われるが、検出器を基板面に沿ってスキャンさせるインプレーンX線回折法では、5 nm程度の極薄膜の結晶状態を評価できることが示されている。このような測定方法を応用することによって、ガラス基板上に成膜された有機単分子薄膜の配向性の評価も可能となる(図4参照)。また、X線反射率測定(XRR)では、0.1 nm程度の分解能によって数nm以下の極薄膜の膜厚や密度の測定も可能となる。

以上の結果から、X線回折やX線反射率の測定技術は、もはや表面分析技術の1つであると考えられ、従来では元素の組成や結合状態などの化学的な情報が主であった表面分析の分野において、結晶状態や結晶面の配向性、あるいは密度や界面の凹凸などの物理的な情報を提供してくれる重要な分析技術になってきたと考えられる。化学的および物理的な情報を総合的に解析することがガラスや薄膜の表面状態の正しい理解のためには重要である。

4. これからの表面分析

X線回折などのように、従来ではどちらかというと表面よりは深い部分での測定技術であった手法が測定方法の改良や検出感度の向上などによって、数nmの最表面部分での測定も高感度で可能となってきた。例えば、全反射インプレーンX線回折などはこれらの新たな測定能力を持った分析技術の1つであると言える。

また、最近では、種々の外部研究機関においても、従来と同じ表面分析技術に対しても照射光源の強度を大きく増加させ、走査範囲をさらに拡大させるなどの測定方法の改善も期待できる。すなわち、放射光を用いたX線光電子分光分析(XPS)やインプレーンX線回折(in-plane XRD)、あるいは中性子線を用いた反射率測定

などである。これらの情報は、一般的な専門書(5)・(6))などにでも参照することができる。

われわれは、常に、分析装置や分析方法、あるいは解析プログラムの最新の情報に注意することが必要であるとともに、日頃から分析の原理や理論を正しく理解しておくことが重要である。

5. まとめ

ガラスや薄膜の表面分析技術は、各分析装置に付随するスパッタ装置の開発やそれらとの組み合わせなどによって得られる結果が大きく改善され、また作業パフォーマンスの向上によって分析時間の短縮も期待できる。さらに、従来の測定法では、表面よりも深い部分での測定であった技術も、新たな測定手法の開発や既存技術の改善、あるいは放射光などの高輝度光源を用いることによって表面分析の有効な技術の1つとなった。

我々は、測定の目的に合わせて各種の表面分析の手法を選択することが可能である。多くの場合には、1つの分析手法では十分な結果を得ることが困難であるので、化学的情報や物理的情報、あるいは結晶学的情報などの複数の解析結果を総合的に考察することが必要であると考える。

参考文献

- 1) 福島 整「化学状態によるX線スペクトル変化の研究」東京大学博士論文, 190 p, 2007。
- 2) 関根朋美, 山本雄一「フロートガラス表面状態とアルカリ拡散性の相関解析」ガラス産業連合会第7回ガラス技術シンポジウム「評価・解析・検査技術の今昔」ポスターセッション発表, 2011。
- 3) 山本雄一「SiO₂中Naプロファイルの精密分析」2011アルバック・ファイ(株)SIMSユーザーズミーティング, 2011。
- 4) 山本雄一「ガラスおよびフッ素樹脂フィルムのC 60 イオンスパッタを用いた表面分析」ニューガラスフォーラム 第3回評価技術研究会, 2012。
- 5) 日本分光学会「X線・放射光の分光」講談社サイエンスフィック, 178 p, 2009。
- 6) 桜井 健次「X線反射率法入門」講談社サイエンスフィック, 306 p, 2009。