

グロー放電発光分析装置による 薄膜の解析

Patrick Chapon

要旨

高周波グロー放電発光分析法 (RF-GD-OES) は、薄膜や導電性・非導電性材料のデプス・プロファイルを測定するのに優れた分析方法である。近年、RF-GD-OESの高い分析感度を利用して、薄膜の分析や種々の材料の最表面評価用として用途が広がっている。特に、 μm オーダーで深さ方向の分析が可能である点が注目されている。本稿では、RF-GD-OESの具体的な応用としてハードディスクの分析例を紹介する。また、陽極酸化アルミニウム膜のデプス・プロファイルの定量分析精度を改善するために開発したソフトウェアJY Quantum IQを紹介する。

1 はじめに

グロー放電発光分析法 (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry:GD-OES) は、スパッタリングにより試料表面から原子を弾き出し、原子をプラズマ状態に励起し、生じた発光を測定することによって試料の組成を分析する方法である。

GD-OESに高周波電源を適用する手法 (RF-GD-OES) は今から10年以上前にジョパンイボン社 (JY) によって開発され、非導電性コーティングや材料解析にまで用途が広がっている。この手法は厚膜及びバルクの組成分析の基準分析法として国際標準化機構 (ISO) により認められている。

本分析法はガス状のO、N、H、Clなどを含め、すべての元素の深さ方向の分布状態 (デプス・プロファイル) を数十 ppmの感度で測定することができる。

最近ではRF-GD-OESの優れた分析感度を利用して、薄膜の組成解析やさまざまな物質の極表面の分析に応用されるようになってきている。これは、 μm オーダー (10^{-6}m) で深さ方向の組成分布を測定できる本技術の長所が認識されるようになってきたためである。

RF-GD-OESは、極めて高速でスパッタリング (約 10nm/s) し、排気は1次排気系だけで必要で、超高純度アルゴン・ガスが少量で済むなど、使いやすい装置である。更にこのような特長だけでなく、深さ方向の表面解析ができる道具として、また実用的な表面技術として画期的なものである。

本稿では、まずRF-GD-OESの実用価値が高い応用例として、ハードディスクの分析例を紹介する。次に

陽極酸化アルミニウム膜のデプス・プロファイルの定量精度を高めるために当社が開発したソフトウェアJY Quantum IQを紹介する。

2 高周波グロー放電発光表面分析装置 GD-PROFILER

高周波グロー放電発光表面分析装置GD-PROFILER (図1) は、 120nm (水素用) から 750nm (カリウム用) までの全波長領域を完全にカバーする高分解能ポリクロメータを備えている。更に、任意の元素を深さ方向に分析できるモノクロメータもオプションとして用意している。



図1 高周波グロー放電発光表面分析装置 GD-PROFILER

3 ハードディスク製造プロセス管理の応用例⁽¹⁾

ディスクの生産枚数は、1996年以来年平均20%成長しており、現在では年間7億5,000万枚が出荷されている。しかし、ディスクは構造が繊細である上に高い品質が要求されるため、通常60%から70%の製造損失が発生していると言われている。

ほとんどのディスク(業界ではハードディスクに内蔵される記録ディスクをプラッターと呼んでいる)は、アルミニウム合金から作られているが、一部、マグネシウム、セラミックス、ガラス、シリコンなどでも製造されている。プラッターの両面には磁性材料がコーティングされるが、最近では磁性材として薄い金属薄膜を被覆することも行われている。

これらの多層膜には、製造過程における重要な元素の他に、さまざまな汚染物質も含まれている。このため、分析装置は複数の元素を検出でき、更に、各層の主構成材料から微量汚染物質までの測定範囲の広さも備えている必要がある。

図2にコンピュータのハードディスクに使われている非晶質Ni-Pメッキ・アルミニウム・ディスクのデプス・プロファイルを示す。Mgを4.5%含むAl合金製のこのディスクは、厚さが1mm、直径が3インチ(約75mm)で、表面の平均凹凸が5nmになるまで研磨されている。Ni-P層の厚さは約12 μ mである。

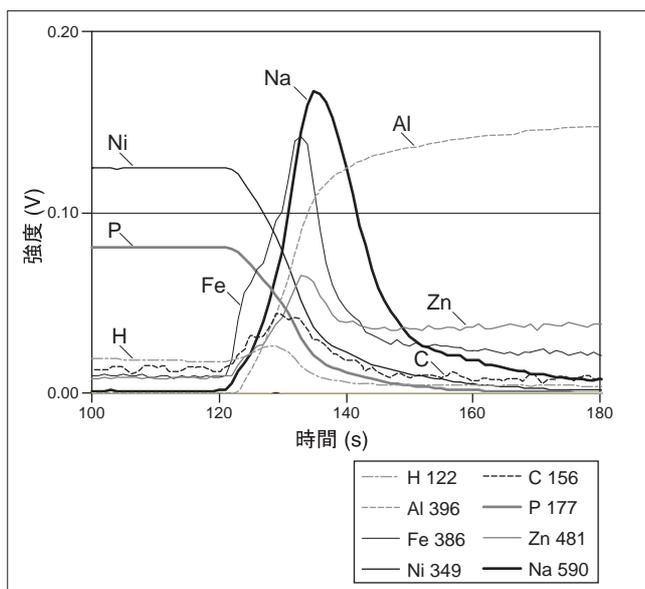


図2 非晶質Ni-Pメッキ・アルミニウム・ハードディスク界面付近のデプス・プロファイル

RF-GD-OESは、このような厚い層のデプス・プロファイルを極めて迅速に測定することができる(Ni-P層全体を約2分間で完了できる)。本測定ではデータ取り込み周期は表面付近で0.01秒、その他の部分で0.1秒に設定した。表面付近のデータについては後述べる。

ハードディスクの性能はNi-P層の熱的安定性、平坦度、及び微小欠陥の有無などによって著しく影響される。このため、Ni-P電解メッキ層の組成がどうなっているかはメッキ業界にとっては、大きな関心事となっている。これらの層の品質は、膜組成の均一性とプロセスに関連する特に境界面付近での不純物の有無に大きく依存している。

図2は主要な元素のデプス・プロファイルを示している。NiとPの信号強度はほぼ一定で、これはNi-P層が均一であることを表している(より高解像度で測定すると、Pの信号が表面付近で若干大きくなっている)。

CとHは均一ではない。これらの元素はメッキ槽の中で使用される化学薬品から入ったものである。

RF-GD-OESは水素の分析も可能である。図2に示すように、Hの信号はNi-Pコーティング層とAl基板の境界付近で大きくなっており、これはコーティング時の発泡現象に起因しているものと思われる。

Al基板は、コーティングする前に油成分を除去エッチング後、アルカリ性の亜鉛酸塩による処理が施される。境界付近に見られるFeの信号はこの亜鉛酸塩に含まれる塩化第二鉄に由来するものである。境界付近をより詳細に観察すると、Feに加えてNaとZnも高いレベルで存在することがわかる。従って、この分析により境界で亜鉛酸塩が残っていることが判明した。

いくつかの元素のみに絞った定量分析結果と透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図3に示す。極表面を同じ分析で、更に詳しく測定した結果を図4に示す。RF-GD-OES のデータは測定開始後最初の2秒で得られた結果である。TEM像と合わせると表面から約100 nm以内に複雑な多層構造が形成されている様子がわかる。C、Co及びCrのデプス・プロファイルはTEM像とよく対応しており、このことはRF-GD-OES が精密な表面解析能力を有し、優れた深さ分解能を達成していることを実証するものである。

4 陽極酸化アルミニウム膜の定量分析

RF-GD-OESによる陽極酸化膜の定性分析は、強度と時間のプロファイルを使う方法が確立されている⁽²⁾。しかし、従来の定量分析アルゴリズムでは陽極酸化膜に対して正確な結果が得られないことがあった。この原因は、適切な校正用の認証標準物質がなかったこと、及び定量分析アルゴリズムで使っている仮定や近似が適切でなかったことにある⁽³⁾。

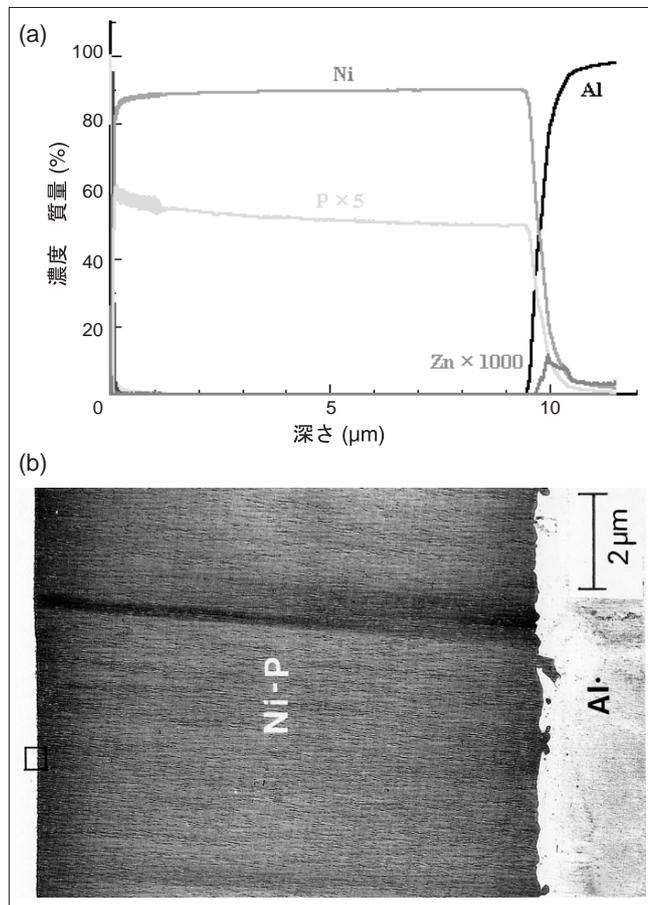


図3 ハードディスクのデプスプロファイル定量分析結果 (a)RF-GD-OESによる分析 (b)TEM像

陽極酸化膜のデプス・プロファイルを正確に定量するためには、校正用の標準試料とソフトウェアの改良が必要となる。このためJY内でコーティングし性状が十分に把握されているテストサンプル(元素が膜内で均一に分布)と、合金のように陽極酸化でない物質を、マルチマトリックス校正モードで同時に使用できるように、ソフトウェアを改良した。

更に、従来のアルゴリズムの限界を克服するため、試料に関して知ることのできたすべての情報を新しいモード(レイヤーモード)を使って設定可能とした。図5に、この新しいソフトウェアJY Quantum IQのレイヤーモード編集画面を示す。

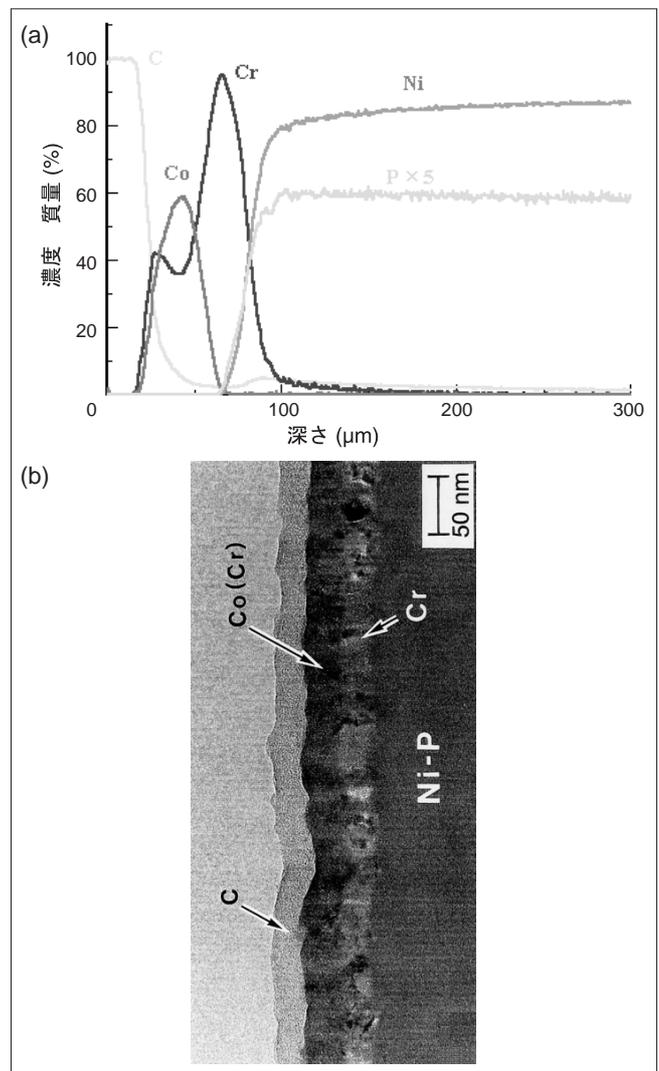


図4 ハードディスク表面のデプスプロファイル定量分析結果 (a)RF-GD-OESによる分析 (b)TEM像

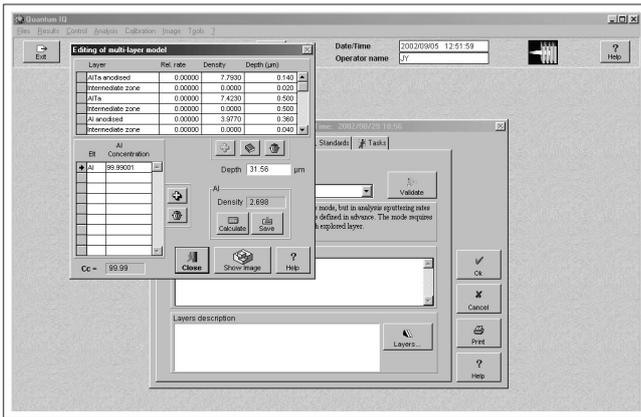


図5 JY Quantum IQ ソフトウェアのレイヤーモード編集画面

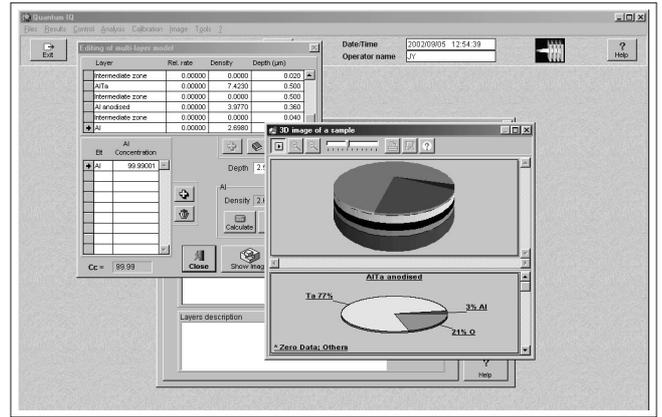


図7 レイヤーモードによる定量分析結果の3次元表示 (JYの特許)

図6に密度の異なる10個の陽極酸化アルミニウム膜と1個の高純度アルミニウム・ディスク (99.99%) による酸素分析用検量線を示す。なお、これらの試料は UMIST (University of Manchester Institute of Science and Technology) の G. Thompson 氏から提供いただいた。相関係数 0.994 と良好な結果が得られ、また相対標準偏差 (RSD) と標準誤差も良好であった。

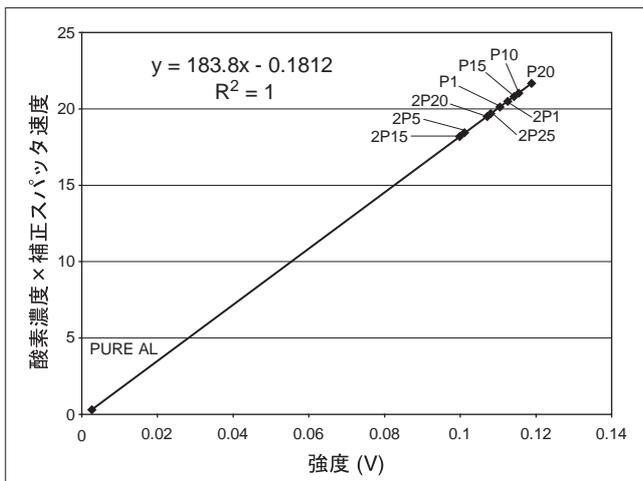


図6 基準物質としたコーティング膜による酸素濃度検量線

この方法で、マルチマトリクス校正の際に異なったマトリクスが用いられた場合に生じる発光効率の変動はほとんど解消された。そして、陽極酸化アルミニウム膜の化学量論的組成 (Al : 40% (原子数), O : 60% (原子数)) との良好な一致が得られた。更に、TEM による観察結果から得られた膜厚及びスパッタリング速度がこのモードに反映された。図7にレイヤーモードによる定量分析結果の3次元表示を示す。この機能はJYの特許である。

5 おわりに

GD-OESによる表面分析に関する最初の国際シンポジウム (International Symposium on GD-OES for Surface Analysis) が2002年11月慶応大学で開催された。本シンポジウムは、表面分析分野で世界的リーダーである清水健一慶応大学教授が企画され、JY HORIBAグループが後援した。本シンポジウムを通して、GD-OESが薄膜解析や表面分析のために有効なツールになるとの認識を深められた。

表面分析の専門誌SIA (Surface and Interface Analysis) 2003年7月発行の特集号では、RF-GD-OESに関する理論的考察と、表面並びに薄膜組成分析への具体的な応用例が掲載されている。参照されたい。

参考文献

- [1] K. Shimizu et al., GDOES depth profiling analysis of amorphous Ni-P aluminium hard disks, Surface and Interface Analysis 29, 151-154 (2000)
- [2] In Glow Discharge Plasmas edited by K. Marcus (Wiley 2002)
- [3] In Practical Guide to Glow Discharge OES by T. Nelis and R. Payling (RSC 2003)



Patrick Chapon

Jobin Yvon S.A.S
Emission Division
GDS Product Manager