

Feature Article

アプリケーション

高周波グロー放電発光分析における 最新のアプリケーション

Latest Application for rf-Glow-Discharge-Spectroscopy

平野 彰弘

Akihiro HIRANO

藤本 明良

Akira FUJIMOTO

高周波グロー放電発光分析法は、近年めっき・熱処理・蒸着・スパッタなど表面処理された材料の深さ方向元素分析として、アプリケーションが広がってきている。特に高周波電源を用いたnmレベルまでの深さ方向分解能、各種治具を用いた非平面試料への適用、嫌気試料への適用、アルゴンに酸素を混合したガスによる有機複合膜材料の分析、また表面処理手法としてのアプリケーション、高分解能質量分析計を搭載した分析手法としての広がりについて述べる。

Recently, the depth analysis of surface treatment material, such as plating and heat treatment, vapor deposition, sputtering, radio-frequency glow discharge optical emission spectrometry, has been spread application. Some application for non-planar sample using high resolution, various jigs up nm level using a radio frequency power, particularly application to anaerobic samples Further analysis of the organic composite film material by gas mixed with oxygen in argon This paper describes the spread of the analysis method information of the elements other than the installed application as a processing method, a high resolution mass spectrometer can also be analyzed

はじめに

高周波グロー放電発光表面分析法(rf-GD-OES法)は、めっき・熱処理・蒸着・スパッタなど各種表面処理が施された試料の深さ方向元素分析(Depth Profile Analysis)を迅速に行う分析手法である。深さ方向への分析方法としては、二次イオン質量分析法(SIMS)、オージェ電子分光法(AES)、光電子分光法(XPS)や、試料切断・樹脂抱埋・研磨により作製した試料断面をSEM-EDX観察やEPMAなどにて元素分析するのが一般的ではあるが、これらの方法は分析および分析までの前処理に時間や経験を要するなど難しい面がある。本稿で紹介するrf-GD-OES法は、迅速性に優れ、簡単に分析できるという特長を有しており、めっきなどの湿式成膜や蒸着・スパッタなどの乾式成膜で形成された薄膜に対する分析手法として活用されている。本稿では、対象材料の拡がりやユーザ要求の拡がりに対応する最新の技術、および

そのアプリケーションを紹介する。また、TOF-MASSを用いた装置もラインナップして微量元素分析にも対応している。

rf-GD-OES法とは

歴史的背景

rf-GD-OES法の光源となるグロー放電ランプは1967年にGrimmによって開発され、1970年代後半に商用化された。当初は、金属材料の成分分析などに活用されており、直流放電方式(DC方式)が主流であった。その後、酸化膜や塗装皮膜などといった非導電性試料・皮膜の分析ニーズが高まり、1988年にM. Chevrierにより高周波方式(rf方式)が開発され、1992年にS. A. Jobin-Yvon社(現HORIBA Jobin-Yvon社)により製品化された。それ以降、K. Marcusらにより、rf方式としてのグロー放電光源の研究が行われ、欧米を中心に研究・開発されてきた^[1, 2]。

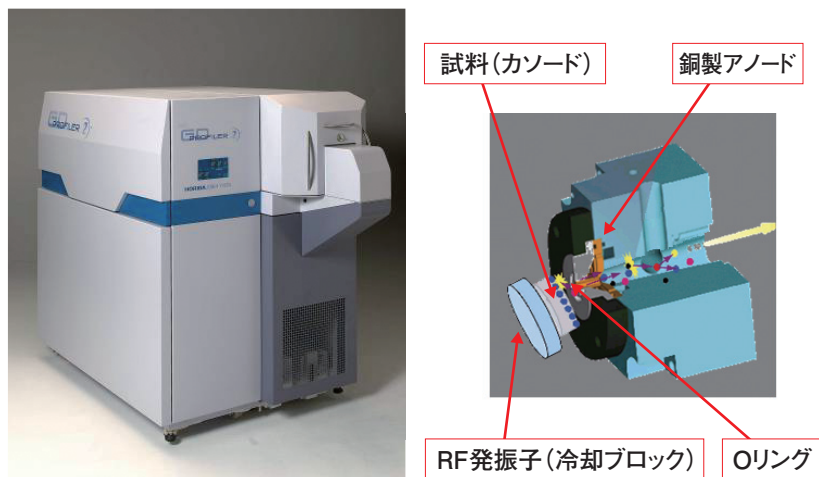


Figure 1 Appearance of GD-OES and Glow lamp

日本国内においては、1980年代に鉄鋼分野での亜鉛アルミニウム二層めっき鋼板の深さ方向の定量的な評価方法として適用され、めっき量の管理などの生産部門に応用されてきた。1997年に清水がnmオーダーの皮膜の深さ方向分析に活用できることを示唆して以来、精力的な調査・広範な分野への応用が行われてきた。最近では、迅速性・簡便性を備えた表面分析手法として、めっき・蒸着・スパッタ皮膜の分野において広く活用されるようになった^[3-6]。

rf-GD-OES法の原理

発光部

rf-GD-OES法の装置外観をFigure 1に示す。手前の扉を開いたところに試料室・測定部分があり、その中心部分に測定部分がある(Figure 1右上方)。Figure 2に測定部分の断面構造を示す。測定部分はグロー放電ランプとも呼ばれ、円筒状の電極(アノード)が絶縁体で覆われており、中心部分の穴部分に試料をセットし、真空を保つ構造になっている。よって試料は一般的に平板状のものが多くなる。試料をセットした状態で、試料の背面側に高周

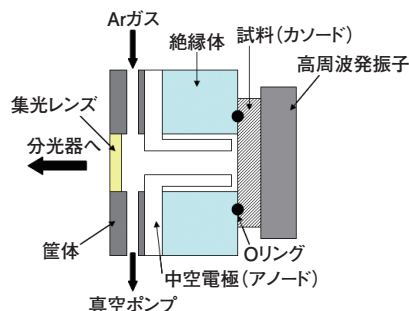


Figure 2 Cross-section of Glow lamp

波印加用の電極(発振子)を付け、電極と一緒に試料をシリンダーにて押さえ保持する。このとき、アノード部分は数100 Pa程度アルゴンガス雰囲気下であり、試料背面より13.56 MHzの高周波を印加する。高周波の印加により、試料表面にマイナスの電位が生成する。この電位差によりプラズマ中のアルゴン陽イオンが試料表面に衝突することにより試料表面をスパッタリングする。

このスパッタリングにより、試料表面に存在する元素が原子化され、プラズマ中に導入され、アルゴンプラズマのエネ

ルギーにより励起される。励起状態より基底状態に戻るときに元素固有のエネルギーを放出する。これが元素固有の発光となり、グロー放電ランプ部分より光が放たれることになる(Figure 3)。Figure 4に高周波を印加した際に、試料表面にマイナスの電位が生成するメカニズムを示す^[1]。高周波を印加すると、その周波数に従い試料表面の電位がプラス、マイナスと交互に変化する。このときプラズマ中のアルゴン陽イオン、電子が交互に試料表面に移動する。しかし、電子の方がアルゴン陽イオンに比べて質量が軽いので移動が容易でありその結果、試料表面

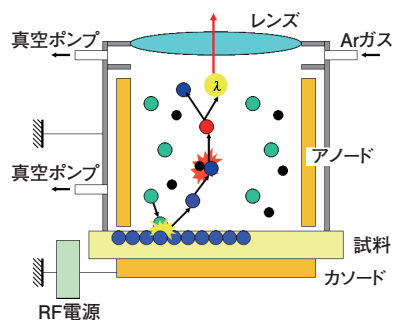


Figure 3 Principle of rf-GD-OES

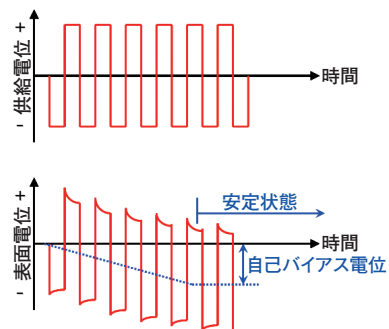


Figure 4 Mechanism of Self bias voltage

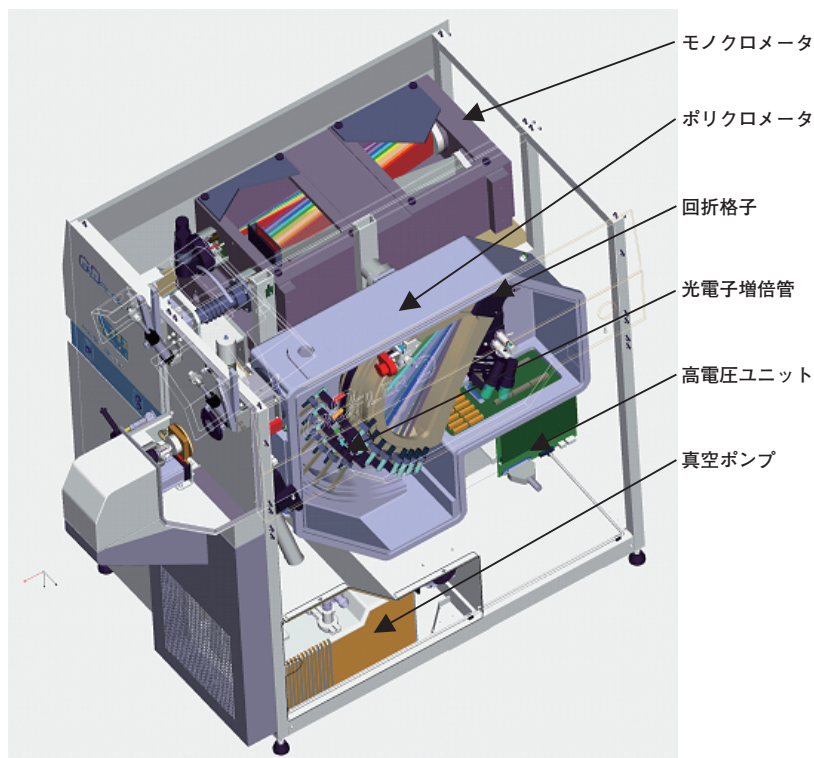


Figure 5 Composition for rf-GD-OES

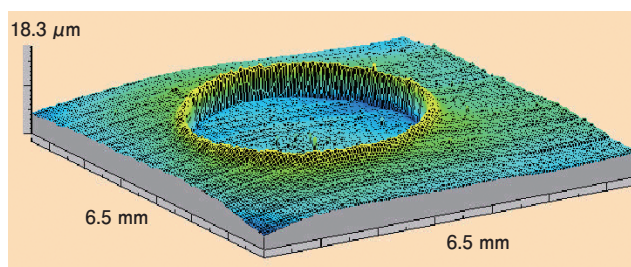


Figure 6 Shaple after sputtering

は安定した自己バイアスと呼ばれるマイナス電位となる。自己バイアス電位により、試料表面に対しアルゴンイオンによる安定なスパッタを維持することが可能である。このような課程によりスパッタ・発光が起こるため、rf-GD-OES法では試料の導電性・非導電性に影響されずに、分析が行える。

分光・検出部

rf-GD-OES法の装置構成をFigure 5に示す。測定部分(グロー光源ランプ部分)より放たれた光は、集光レンズにて集光され、分光器に導入される。rf-GD-OES法で用いられる分光器は、ポリクロメータと呼ばれるパッシェン・ルンゲ型の分光器である。パッシェン・ルンゲ型分光器は、分光器内に凹面型回折格子を有し、ローランド円上に複数のスリットと光電子増倍管を配置した多元素同時測光

型の分光器である。また、グロー放電自体、プラズマ温度が400~500 Kという低温プラズマであるため、他の発光分析法と比較して発光が弱い。よって、感度の良い光電子増倍管を用いたポリクロメータを用いるのが一般的である。

測定される波長領域は、110~900 nmという紫外・可視・近赤外領域である。紫外領域には、ガス成分(H: 122 nm, O: 130 nm), 可視領域には金属元素の発光, 近赤外領域には、アルカリ金属(Li: 670 nm, K: 788 nm)などの発光がある。

スパッタ面積とスパッタ痕

rf-GD-OES法で分析される面積は一般的に4 mmφである。これはFigure 2のアノードの寸法に依存しており、アノードの径を変更することで測定面積を変更することができる。4 mmφ以外にも、1 mmφ~7 mmφ程度まで様々なサイズのアノードがある。Figure 6にrf-GD-OES法にて測定した後のスパッタ痕を示したが、スパッタ後は非常に綺麗なクレータ形状になる。クレータ形状の外周部の盛り上がり部分は、スパッタ残渣として堆積したものである。約100 μm程度の深さまで分析可能である。

rf-GD-OES法と他の分析手法の比較

本法の特長を纏めると、以下ようになる。

- ①測定元素：H~U
- ②検出下限：数10 ppm(元素・材料に依存)
- ③深さ分解能：数 nm(試料形状に依存)
- ④測定面積：1 mm~7 mm
- ⑤スパッタ速度：1~20 μm/min(材料に依存)

Table 1に他の分析手法との比較を纏めたものを示す。各種表面分析手法は、それぞれに特長を有する。GD-OESは操作性、分析時間、深さ分解能が優れていることから研究・品質管理両面において使用できる装置である。

rf-GD-OES法の技術的動向

rf-GD-OES法は元素分析手法として開発され、酸化膜・塗装皮膜などの非導電性試料へ適用されてきた。最近で

Table 1 Feature of several surface analysis

	GD-OES	SIMS	XPS/オージェ	EPMA
得られる情報	深さ方向元素分析	深さ方向元素分析	化学結合状態分析 深さ方向元素分析	元素マッピング分析
深さ分解能	数 nm~	数10 nm~	数 nm~	1 μm~
空間分解能	1 mm~	100 nm~	10 μm~	1 μm~
測定時間	短い	長い(予備排気必要)	長い(予備排気必要)	長い(前処理が必要)
感度	10~100 ppm	ppt~ppbレベル	0.1~1%	50~1000%
再現性	良い(定量装置のため)	悪い	悪い	良い(定量装置のため)
操作・メンテナンス性	容易	難(超高真空のため)	難(超高真空のため)	多少難(前処理部分)
特長	①薄膜から厚膜まで対応ができる。 ②操作性が容易で専任オペレータ不要。	①半導体分析では極微量が測れる。 ②定量性が弱い。高マトリックス系では弱い。	①化合物状態の分析が可能。 ②高真空装置であり、専任オペレータ必要。	①切断・包埋・研磨等の前処理が必要。 ②ポピュラーな分析法だが薄膜の分析は難しい。

はnmオーダーの皮膜や、ガラスや有機皮膜といった熱ダメージにより損傷してしまうような材料への適用も行われている。これらを可能にするため、プラズマの安定化(高周波電源、マッチングボックスの改良)、検出器の高出力化など技術的な改良が継続され行われてきた。以下にそれらの対応を示す。

- 1)非導電性材料
高周波電源、高速マッチング技術の開発
- 2)熱影響を受け易い材料(ガラス、有機薄膜)

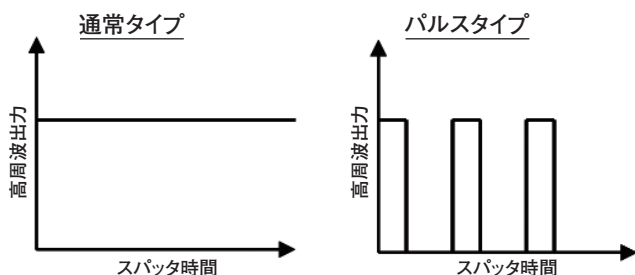


Figure 7 Mechanism for pulse sputtering

- 高周波パルス電源の開発
- 自動マッチング機能付きパルス電源の開発
- 3)有機膜、有機材料
混合ガス種(アルゴン+酸素)によるスパッタリング
- 4)より高感度な分析を実現
TOF-MASSを搭載

- 5)非平面材料、嫌気材料
目的に合わせた治具、嫌気試料用容器

を開発した。これらを活用したアプリケーションを以下にて記述する。

最近の応用

熱影響を受け易い材料 (ガラス、有機薄膜)

Figure 7に通常タイプとパルスタイプのrf-GD-OESの放電の違いを示した。高周波出力をON/OFFする機能によって試料表面に対するスパッタ時の熱影響を緩和することができ、ガラスや有機皮膜などの材料に適用することが可能である。

Figure 8に塗装皮膜の分析事例を示した。パルス動作中にマッチング機能を有さないの以前の電源ではスパッタ自体が不安定であったが、最新の電源では、界面でのコーティングまでも明確になっている。これは、パルス動作中においても高周波の負荷インピーダンスマッ

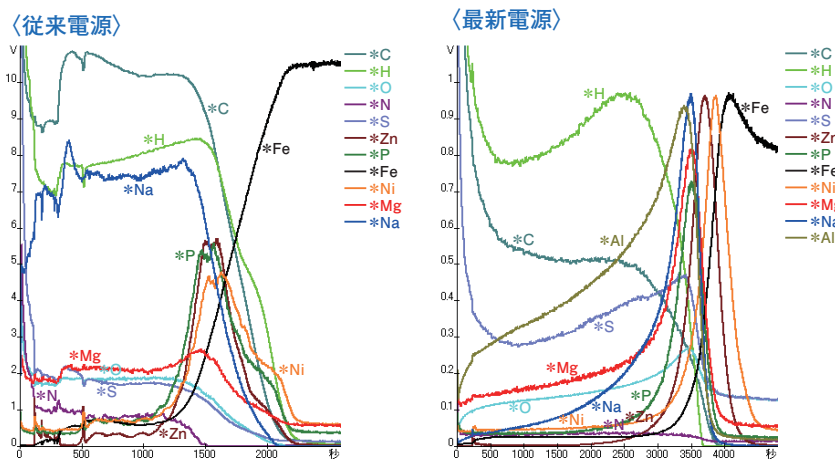


Figure 8 Depth profile of coating layer

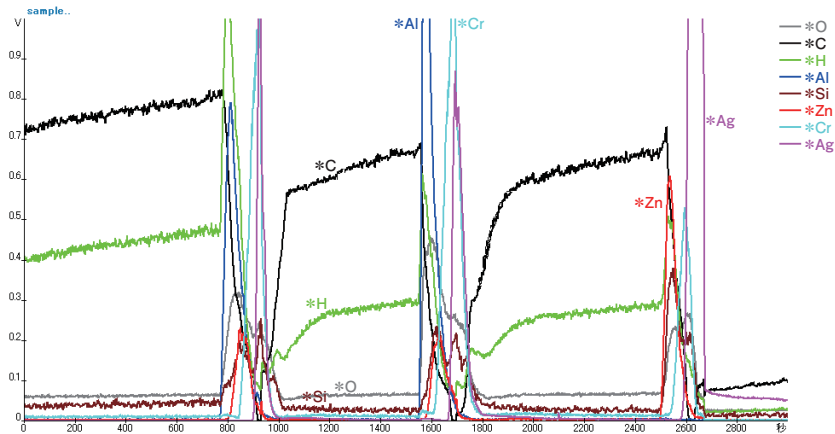


Figure 9 Depth profile of DVD Disk

ングを実施し、安定なプラズマを継続できることによる。最新の電源では、パルスシステムにより減衰した検出器信号をパルス周期と同期し、本来の発光強度を得るシステムもある。

有機膜, 有機材料

Figure 8は、塗装皮膜であるが、より熱に弱い有機膜あるいは有機材料に対する測定ニーズも多い。有機皮膜は、熱に極めて弱いため低温プラズマであるグロー放電でさえもすぐに組成変質を引き起こしてしまい、安定な分析ができなかった。通常使用するアルゴンに酸素を混合したガスを使用することにより、有機材料への適用が可能となった。

Figure 9に、市販のDVDを表面から分析した例を示す。三層の無機材料層を有し、且つその層内においても多層構造をなしていることが分かる。アルゴンのみによるプラズマでは、その熱により、測定試料表面が一部炭化してしまい、安定なスパッタを維持できないが、酸素を混合したプラズマにおいては、酸素ラジカルが発生することで炭化を抑制し、安定したプラズマを維持することができる。

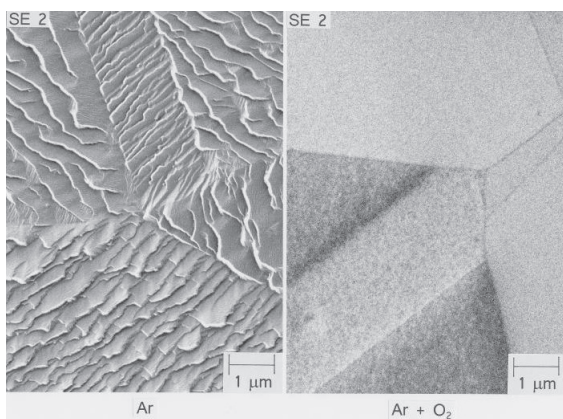


Figure 10 Image of SEM

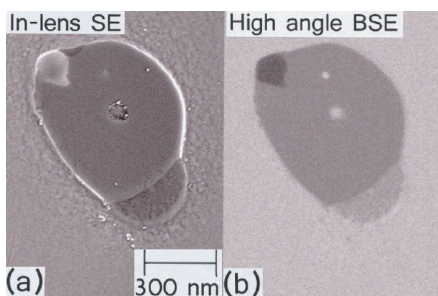


Figure 11 Image of SEM (High magnified)

(写真提供：慶應義塾大学 清水名誉教授)



Figure 12 Tool for curved specimen

(写真提供：慶應義塾大学 清水名誉教授)

試料前処理として

グロー放電を試料表面処理に応用する事例が清水らから報告されている。弱いエネルギーであるが、多量に存在するアルゴンプラズマにより、清浄な表面状態が得られる方法である(Figure 10)。アルゴンガスプラズマは異方性エッチング特性を活かし、結晶方位、結晶構造に依存する凹凸を発生させる手法である。過度の凹凸により、微細な介在物が確認しにくい場合があった。これに対し、アルゴンに酸素を混合したガスを用いることで、前述のように酸素ラジカルが発生し等方性エッチングを起こすことができ、平滑な面が得られる。異方性・等方性エッチングをうまく組み合わせることにより、金属材料の粒界、結晶内に存在する微細な介在物を確認する手法として、今後の展開が期待される(Figure 11)。

オプション(治具等)の充実

本分析手法は本来平面材料を対象にしているが、実際の試料においては平面でない場合もある。これらに対応するために、各種オプションを用意している(Figure 12)。例えば、パイプ状材料の内面、外面を測定する場合、試料形状に併せたアノード、カソード電極をラインナップし

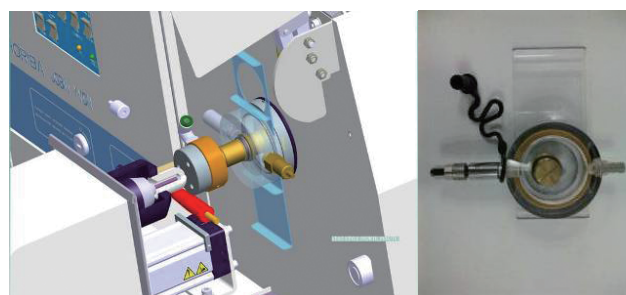


Figure 13 Appearance of Vessel

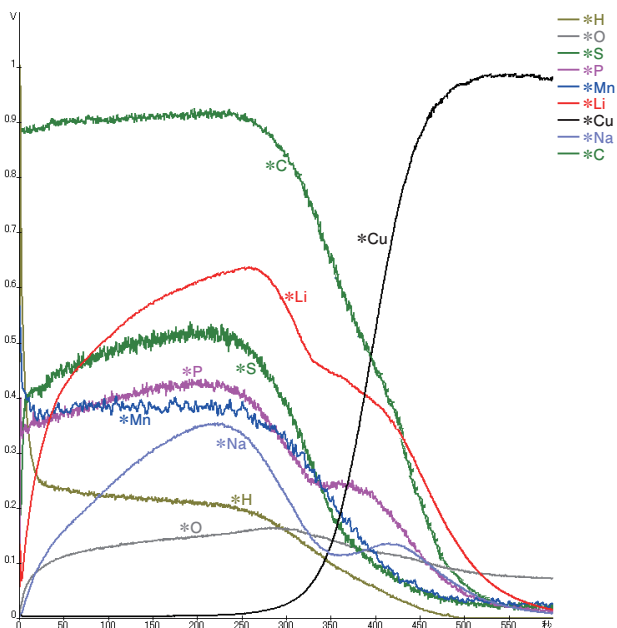


Figure 14 Depth profile of Lithium Ion Battery

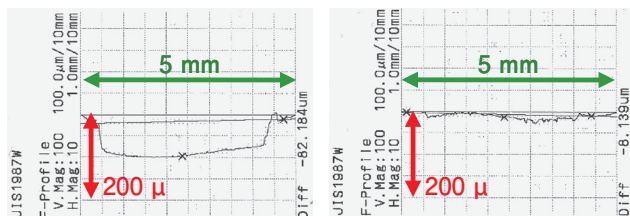
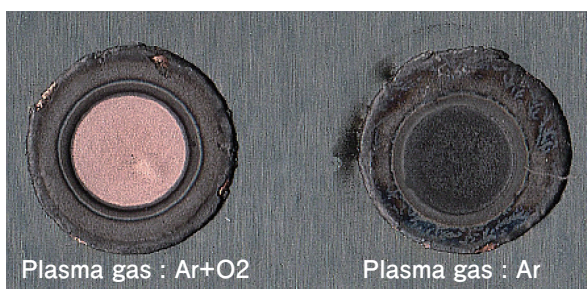


Figure 15 Shape and depth profile using Ar+O₂ gas



Figure 16 Appearance of GD-TOF-MASS

ている。これらのポイントは、①アノードとのギャップを保つ、②リークしないようにシール性を保つという2点である。

次に嫌気性材料用容器を用いた例を紹介する。近年リチウムイオン電池の研究開発が多く実施されているが、本材料は嫌気性であり、大気との接触を遮断できる専用容器の開発が望まれていた。本容器の装着図、外観図をFigure 13に示す。グローブボックス内で、この容器内に測定試料をセットし、アルゴン雰囲気下に密閉する。そのまま本装置まで可搬し、密閉性を保ったまま測定部分へセットすることができる。本容器を使用しリチウムイオン電池の負極を測定した結果をFigure 14に示す。負極に用いられている炭素のほかにリチウム、そしてそれ以外の元素情報も安定して得られていることが分かる。この時のスパッタ痕をFigure 15に示す。スパッタ痕のプロファイルから分かるように、アルゴンガスのみでは有機材料と同様にスパッタが安定になっていない。酸素を混合することにより、安定な分析が実施できる。

高感度分析要求への対応

プラズマ源は同じであるが、検出器として分光器に代えて、TOF-MASSを搭載した機種もラインナップしている。(Figure 16, 17)高分解能質量分析計を搭載することにより、元素情報のみならず同位体を含む情報を把握することができ、材料解析に役立つものと考えている。Figure 18に同位体酸素を含んだ材料の例を示す。このように同位体を含めた元素情報を得ることができる^[7]。

Instrumental Configuration

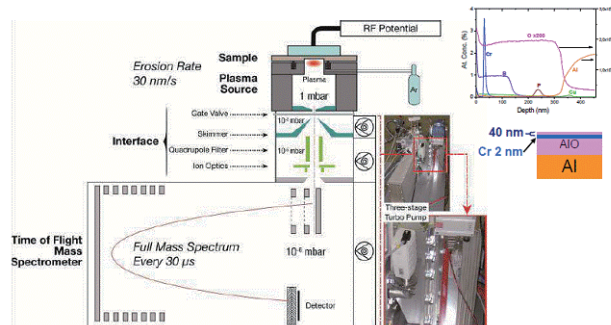
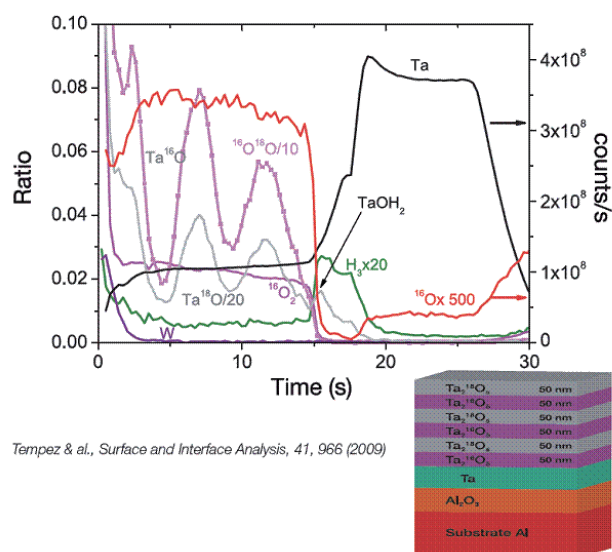


Figure 17 Composition for GD-TOF-MASS

Isotopic Profiling in ^{18}O enriched Tantalum OxideFigure 18 Isotopic Profiling in ^{18}O

おわりに

これまでrf-GD-OES法について述べてきたが、この分析方法の最大の特長は、

- 迅速に分析結果を得ることができる
- 簡単に操作することができる

ということにある。また、本稿で示したように従来困難であった対象材料も分析が可能となった。本方法は、数多くの試料群を迅速に測定・評価し、研究開発を迅速・効率化させるといった活用や、表面処理や成膜条件の最適化に有用である。

参考文献

- [1] T.Nelis, R.Payling, Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
- [2] R.Payling, *Spectrochemica*, 607,(2004)
- [3] K.Shimizu, G.M.Brown, H.Habazaki, K.Kobayashi, P.Skeldon, G.E.Thompson and G.C.Wood, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 24(1999).
- [4] K.Shimizu, H.Habazaki, P.Skeldon, G.E.Thompson and G.C.Wood, *Surf. Interface Anal.*, **27**, 998(1999).
- [5] K.Shimizu, H.Habazaki, R Gijbels and H Bender, *Kogyo-Zairyo*, **52**, 9, 97(2004).
- [6] Y.Ide, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **55**, 4, 271(2004).
- [7] A. Tempez et al, *Surface and Interface Analysis*, **41**, 966(2009).



平野 彰弘

Akihiro HIRANO

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部
マネジャー



藤本 明良

Akira FUJIMOTO

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部