

新機能を用いた高周波グロー放電発光分析法 (rf-GD-OES) の展開

¹⁾(株)堀場製作所 科学・半導体開発部 Optical Spectroscopy チーム

²⁾(株)堀場製作所 科学・半導体開発部 Application Center チーム

³⁾(株)堀場製作所 大阪セールスオフィス科学システムチーム

茂原 治久¹⁾, 藤本 明良²⁾, 北川 純平³⁾

Development of Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (rf-GD-OES) with new function

Haruhisa Mohara¹⁾, Akira Fujimoto²⁾, Junpei Kitagawa³⁾

¹⁾HORIBA, Ltd Scientific & Semiconductor Instruments R&D Department Optical Spectroscopy Team

²⁾HORIBA, Ltd Scientific and Semiconductor Development Division Application Center

³⁾HORIBA, Ltd. Osaka Office

1. はじめに

高周波グロー放電発光分析（以下 rf-GD-OES: Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy）は、アルゴンプラズマによりスパッタされた試料表面より発生した原子・分子がプラズマ内にて励起され基底状態に戻る際、元素固有の波長を有する発光をとらえる分析手法である。スパッタリングは試料表面から連続的に行われるため、時系列としてとらえることにより深さ方向の元素分析を行う表面分析装置に分類される。

本手法は金属、特に鉄鋼分野を中心に、メッキ鋼板の分析に適用されてきたが、近年高周波パルス機能を搭載した装置が開発され、ガラス

材料に代表される非導電性基材にも適用されるようになった¹⁾。また深さ方向の分解能が nm レベルまで達している^{2~7)}。

本稿では、その分析原理とガラス材料の表面分析において重要な新機能（パルススパッタリング・自動インピーダンスマッチング）を中心に実用例を含めて紹介する。

2. 装置概要

2.1 原理

試料を取付ける個所とその断面構造を図 1 に示す。試料取付個所は、絶縁体（カソード）と内部に配置する中空電極（アノード）から構成される。この電極部分に測定試料面をセットし、背面から高周波印加用の発振子をセットする。アルゴンガスを供給し数百 Pa の低真空中にて、高周波を印加するとアルゴンガスプラズマが生成される。試料表面はプラズマの電子によりマイナス電荷となり、アルゴン陽イオンに

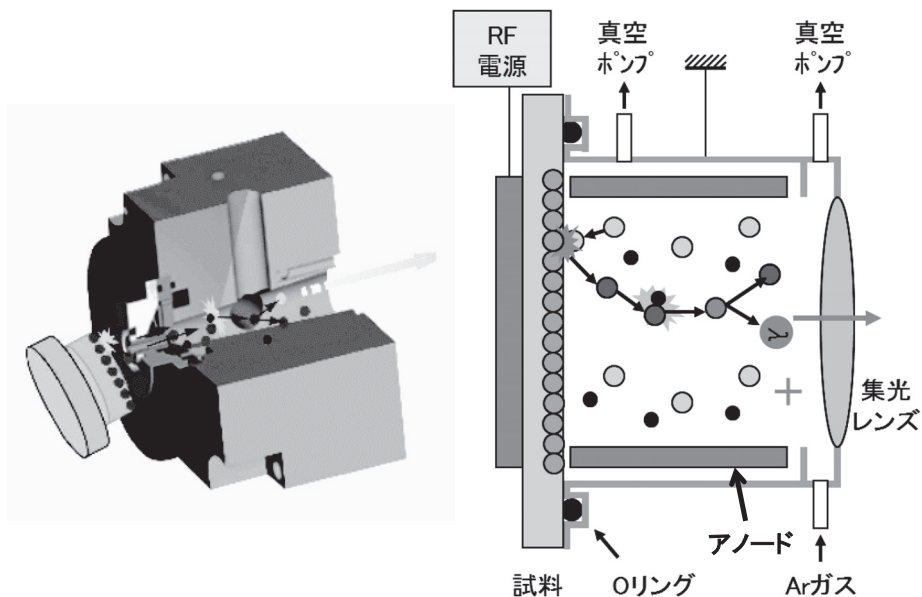


図1 試料取付箇所とその断面構造

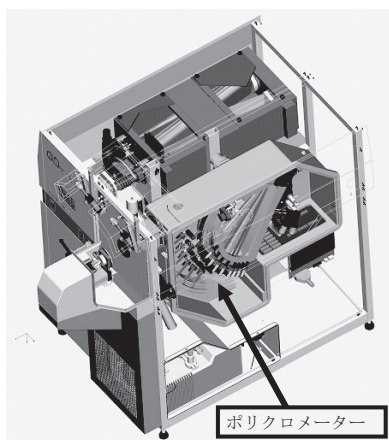


図2 rf-GD-OES装置の全体図

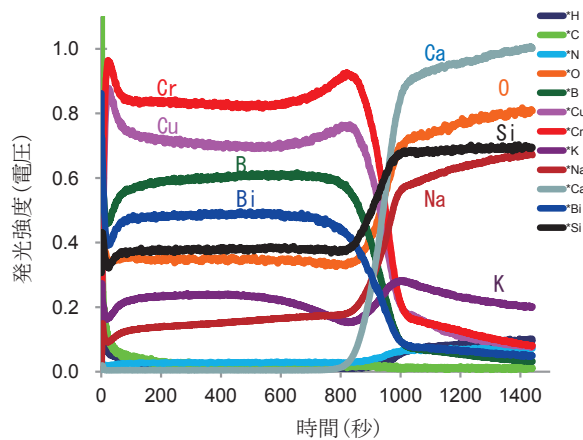


図3 rf-GD-OESのデータ
試料：乗用車のフロントパネル

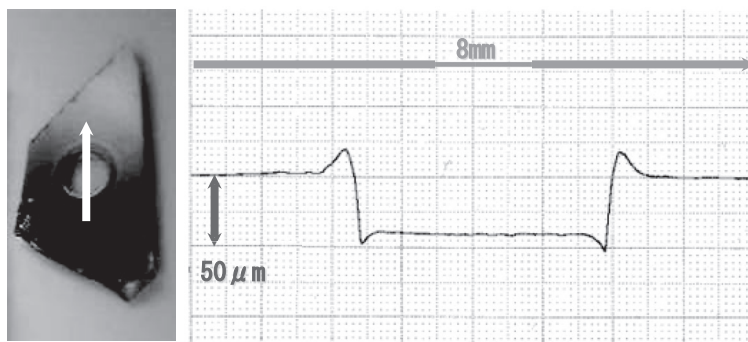


図4 測定後のスパッタリング痕

より試料表面から連続的にスパッタリングされる。スパッタリングにより試料表面から発生した原子や分子は、プラズマ内にて励起され、基底状態に戻る時にエネルギーを 110 nm~900 nm 付近の元素固有の発光として放出する。この発光を分光器にて分光し、元素固有の波長を検出し（図 2）、横軸：時間（秒）、縦軸：発光強度（電圧）という元素プロファイルを得ることが出来る（図 3）。

測定後のスパッタリング痕を図 4 に示す。スパッタリング面が平滑であることがわかる。

2.2 特長

表面分析手法として、二次イオン質量分析法（SIMS）、オージェ電子分光分析法（AES）、X 線光電子分光分析法（XPS, ESCA）がよく知られている。rf-GD-OES は、他の分析手法と比較してスパッタリング速度が非常に速く、膜厚 1 μm 程度の試料であれば、1 分未満の時間にて結果が得られる。近年、この特長を活用し材料の開発速度および精度を上げる重要なツールとなっている^{8~11)}。

上記以外の主な特長を以下に示す。

- ①測定元素：水素 H~ウラン U
- ②検出下限：数 10 ppm（元素・材料に依存する）
- ③深さ分解能：数 nm（試料形状に依存する）
- ④測定面積： ϕ 1~10 mm
- ⑤スパッタリング速度：1~10 $\mu\text{m}/\text{min}$ （材料に依存する）

水素を測定できる点も特長の一つであり、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）コーティング中の水素量の定量評価に用いられるなど、実用事例が増えている。^{13,14)}

2.3 パルススパッタリング

rf-GD-OES における通常スパッタリングとパルススパッタリングにおける高周波印加方式の概念図およびガラスの測定後の写真を図 5 に示す。パルススパッタリング時は、ガラス表面

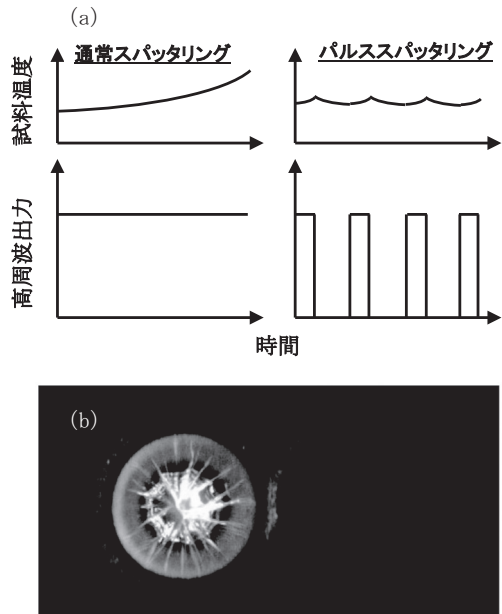


図 5 パルススパッタリングによる効果

- (a) 高周波印加方式の概念図
 (b) 通常スパッタリング(左)とパルススパッタリング(右)を用いた測定後のガラス状態

に熱ダメージを与えていないことが分かる。これは印加している高周波出力を矩形波（パルス）状に ON/OFF することにより熱影響を緩和できていることを示している。本手法は、ガラス材料のみならず熱に弱い有機薄膜などに対しても非常に有効な手法である。

通常スパッタリングにおいて高周波出力を低減することにより熱影響を低減することができるが、スパッタ自体が弱くまた発光も微弱となり実用的ではない。一方パルススパッタリングにおいて、ON/OFF と同期して発光をとらえることにより通常分析時と遜色なく実用的である。

図 6 に、Si 基板上に Mo/B₄C/Si を周期的に積層した薄膜試料を測定した結果を示す。金属、炭化物、半導体の積層であり従来不得手であった導電率が異なる積層材料であるが、0.3 nm 程度の B₄C 層が最終層まで明確に判別可能である。

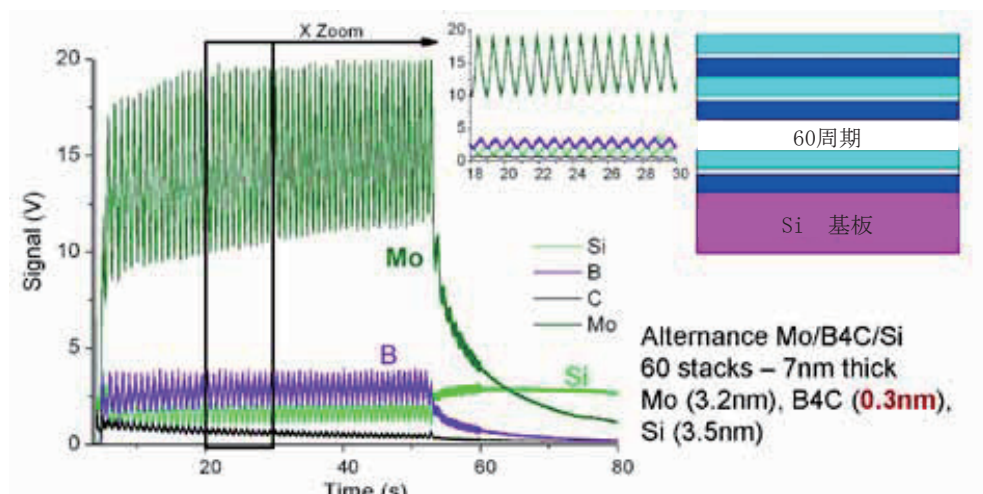


図6 多層超薄膜の測定例

試料：1周期（7nm）多層超薄膜材，構造：Si/B₄C/Mo/…/Si基板
Si(3.5nm)，Mo(3.2nm)，B₄C(0.3nm)

2.4 パルス自動マッチング

rf-GD-OESで高周波を印加しスパッタリングを実施する場合，試料や測定条件の違いによるプラズマとのインピーダンスを調整する必要がある，このインピーダンスを調整することをマッチングと呼ぶ。通常は，連続的に印加する高周波の入射波（出力）や反射波を検出し，反射波を最小にするように自動的にマッチングが行われ，試料に高周波が印加され，測定が開始

される。マッチングが合わなくなると，強度が変動したり，スパッタリングが停止したりと測定が正しく行えなくなるとい現象が見られる。また，深さ方向に試料の構造が変化することに伴って，試料とのマッチングが変化するため，通常スパッタリングでは，自動的にマッチングを最適化し，強度の変動等が発生することなく，正しく測定を行っている。

一方，パルススパッタリングにて試料を測定

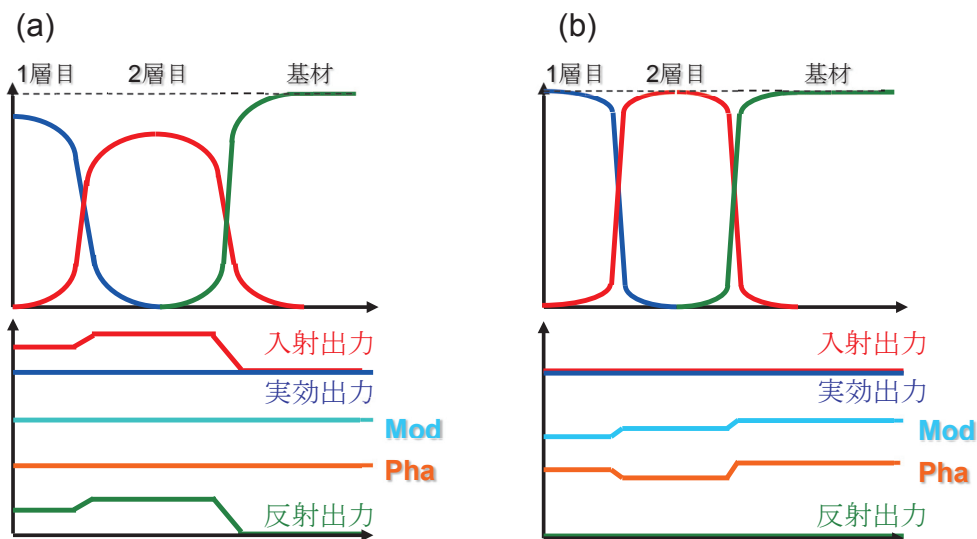


図7 パルススパッタリング時のマッチング手法

(a) 従来法，(b) 自動マッチング法

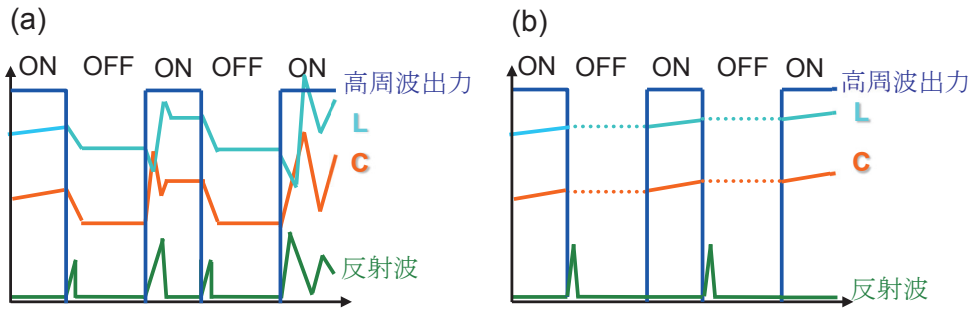


図8 マッチング手法のメカニズム
(a) 従来法, (b) 自動マッチング法

する場合、高周波出力を ON/OFF と繰り返しながら印加し、スパッタリングが行われる。しかし、従来の装置・技術では、この高周波出力の ON/OFF 毎に自動的にマッチングをさせることは難しく、入射する高周波出力と反射される高周波出力の差、つまり実効的な高周波出力が一定になるように調整した手法を採用してきた（図7）。これにより、ガラスなどが割れずに測定出来たり、有機系材料への熱ダメージが軽減し測定出来たりと、通常スパッタリングと比較し、良さはあった。しかし、パルススパッタリングにおいても、より定量性を高め、または表面・界面における深さ分解能のさらなる向上等が求められており、パルススパッタリングにおける自動インピーダンスマッチングの要望

が高まってきた。そこで、高速サンプルホールド回路を備えたデジタルインピーダンスマッチング機構を開発した。高周波出力の ON/OFF にホールド回路を同期して入射する高周波出力や反射される高周波出力を補正し、インピーダンスマッチングの連続性を確保することができる。この機構によりインピーダンスが変化しても、自動的に反射波を最小にする（図8）。

この結果、パルススパッタリングの場合でも、自動的にマッチングされた状態での結果を得ることができるようになり、従来の装置・手法に比べてより最適化されたプラズマ状態・スパッタリングが得られ、定量分析、および層界面での深さ分解能が向上した分析が可能となった。

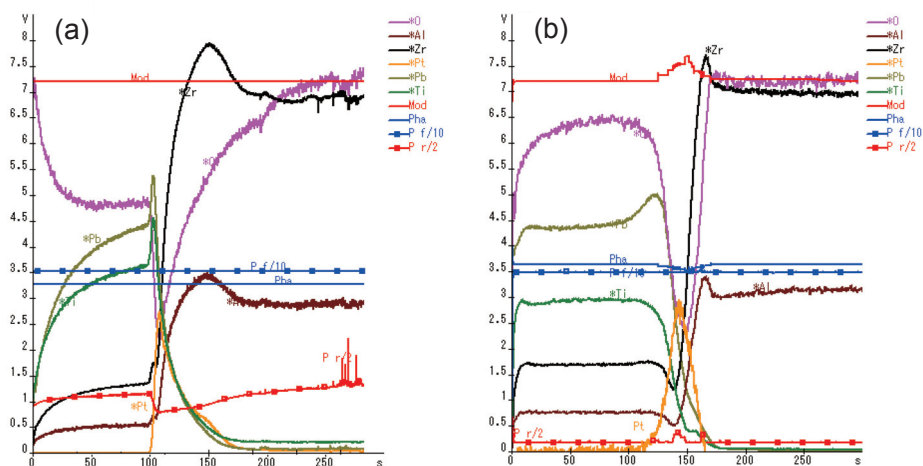


図9
(a) 従来のパルススパッタリングでの測定, (b) パルス自動マッチングでの測定
測定試料：アルミナジルコニア上のPZT（圧電セラミックス）

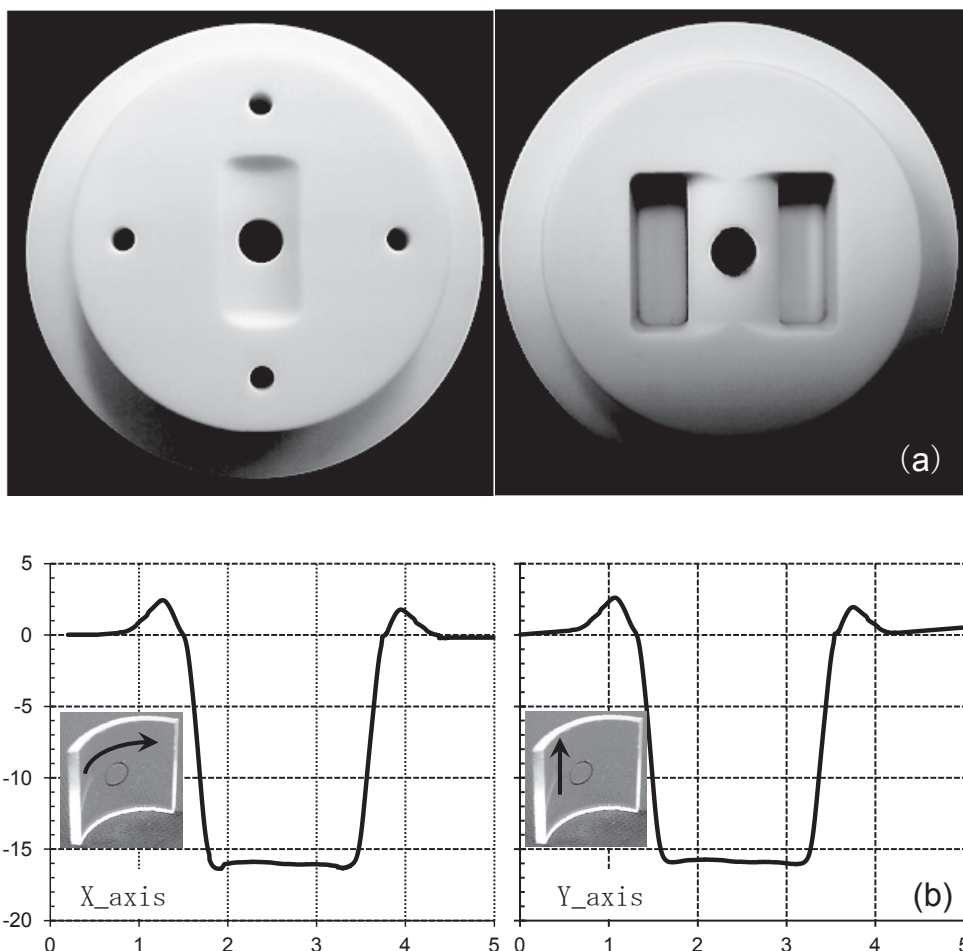


図 10 非平面測定
(a) 非平面測定用オプション, (b) 測定後のクレータ形状
※ただし, X_axis に関しては, 円補正を行っています。

2.5 ガラス・セラミックス試料への展開

本稿に紹介する機能を用いることにより, ガラス材料のような非導電性試料を安定に測定することができる。例として, 図9にアルミナジルコニア基板上的PZT(圧電セラミックス)を測定した結果を示す。従来のパルススパッタリング(図9(a))とパルス自動マッチング(図9(b))での結果より, 最表面部分と界面部分の元素情報に差があることが分かる。図9(b)の様にインピーダンスを最小にすることで, スパッタリングの立ち上がりが短時間で起こり層構造を反映したプロファイルを得ることができる。

一方, ガラス管の様な非平面試料に対して, 特殊な形状に対応できるオプションを準備している(図10(a))。スパッタリングのクレータ形状も, 非常に平滑である(図10(b))。非平面形状の試料においても測定できるよう各種オプション開発を継続して検討している。

3. おわりに

rf-GD-OESの分析方法について紹介したが, 本分析手法の特長は, 迅速かつ容易に深さ方向元素分析情報を得られる点にある。近年, 受託分析機関や各都道府県の公設試験場での導入が増えている。これを機会に各種材料開発・

品質管理などに役立てればと思う。

最後に定量化の詳細は、柿田らの文献を参照頂くことを推奨する。^{15, 16)} この定量は、国際標準化機構で検討されており、「ISO 14707 グロー放電発光分光分析法－使用の手引き」等に記載されているので、そちらも参照頂きたい。

参考文献

- 1) R. Payling, D. Jones and A. Bengston : Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, JOHN WILEY&SONS (1997) 3.
- 2) K. Shimizu, G. M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson & G. C. Wood : Surf. Interface Anal., 27 (1999), 24.
- 3) K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood : Surf. Interface Anal., 27, (1999), 998.
- 4) 清水健一：表面科学, 50 (1999), 538.
- 5) K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon and G. E. Thompson : Surf. Interface Anal., 35 (2003), 564.
- 6) N. Koura and Y. Idemoto : J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 53 (2002) 11, 759.
- 7) N. Okamoto and T. Watanabe : J. Japan Inst. Metals, 68 (2004) 2, 110.
- 8) 清水健一：エレクトロニクス実装学会誌, 13, 7 (2010) 569.
- 9) 清水健一：表面技術, 59 (2008) 12, 138.
- 10) 清水健一：工業材料, 52 (2004) 8, 72.
- 11) 清水健一：工業材料, 52 (2004) 9, 97.
- 12) R. Payling and T. Nelis : Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy : A Practical Guide, JOHN WILEY&SONS (2003) 78.
- 13) 大竹尚澄：NEW DIAMOND, 28 (2012) 3, 12.
- 14) 齋藤秀俊：NEW DIAMOND, 28 (2012) 3, 27.
- 15) 柿田和俊：表面技術, 52 (2001) 10, 674.
- 16) R. Payling : Spectroscopy, 13 (1998) 1, 36.