rf-GD-OES（高周波グロー放電発光分析）による 薄膜の深さ方向定量分析

西川 智子^a, 藤本 明良^a, 中村 龍人^b

^a (株)堀場製作所 営業本部 (〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町 2-6 神田淡路二丁目ビル)

^b (株)堀場製作所 営業本部 (〒601-8510 京都府京都市南区吉祥院宮の東町 2)

Quantitative Depth Profiling Analysis of the Thin Film by rf-GD-OES

Satoko NISHIKAWA^a, Akira FUJIMOTO^a and Tatsuhito NAKAMURA^b

^a Sales Division, HORIBA, Ltd. (2-6, Kanda Awaji-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0063)

^b Sales Division, HORIBA, Ltd. (2 Miyanohigashi-cho, Kisshoin, Minami-ku, Kyoto 601-8510)

Keywords : GD-OES, Quantitative Analysis, Thin Film, Depth Profiling, Surface Analysis

1. はじめに

高周波グロー放電発光分析 (rf-GD-OES : Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) は、グロー放電領域のカソードスパッタリングを用い、導電性・非導電性試料をスパッタリングし、スパッタリングされた原子の Ar プラズマ内における発光を分光測定することで試料の深さ方向分析を行う分析手法である。鉄鋼分野ではこれまで亜鉛めっき鋼板などの評価・品質管理に活用されており、対象となる試料は μm オーダーの皮膜の深さ方向分析が多い。一般的に試料の深さ方向元素分析としては、二次イオン質量分析 (SIMS)、オージェ電子分光分析 (AES)、X 線光電子分光分析 (XPS, ESCA) などで行うか、試料を切断・樹脂埋め・研磨により作製した断面を電子プローブ顕微鏡 (EPMA) などで行うライン分析をすることが多い。rf-GD-OES は、これらの分析方法と比較して、分析に要する時間が短く多くの試料を測定することができること、再現性ある結果が得られやすいこと、水素 (H) からウラン (U) までの複数元素情報を同時に最大深さ 100 μm まで得ることができることから、深さ方向の分析手法として評価実験や開発のための重要な分析方法となってきた。活用用途としては、鋼材の成分分析のようなバルク分析から、薄膜・めっき・熱処理・表面処理・コーティングなど、広範な分野での精力的な調査・応用が行われてきた。そういった試料の定量的な表面分析へのニーズから検量線を用いた定量分析も実施されている。

本稿では、rf-GD-OES による薄膜試料の深さ方向定量分析について最新の活用事例を交えて解説する。

2. rf-GD-OES における定量の考え方

2.1 rf-GD-OES から得られる信号情報について

rf-GD-OES の検出信号は、それぞれに独立した検出器から同時に得られた各元素の発光強度になる。得られる測定結果

は、横軸にスパッタリング時間 [s]、縦軸に発光強度 [V] という深さ方向に対する元素プロファイルが得られる。rf-GD-OES は、AES・XPS (ESCA) とは異なり、スパッタリングによって試料から発生した二次粒子を測定するため、得られる発光強度は単位時間あたりの発光強度 I [V/s] となる。各元素の発光強度 I [V/s] は、単位時間に単位面積あたりにスパッタされた質量 W [$\text{g/s} \cdot \text{cm}^{-2}$] に比例した値になる。なお、これらの発光強度は、検量線法にて定量に変換することが可能である。次項に検量線について解説する。

2.2 rf-GD-OES の検量線について

単位時間あたりの発光強度 I [V/s] と単位面積あたりの試料表面からスパッタリングされる元素の質量 W [g/cm^2] は、式 (1) のようにあらわされる。

$$I_i = a \times W_i + b \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで i は元素を示す記号、 a は検量線の傾き、 b は切片となる。スパッタされる材料の密度を ρ [g/cm^3]、材料のスパッタされる速度を Δd [cm/s] とするとスパッタリングされる元素の質量 W [$\text{g/s} \cdot \text{cm}^{-2}$] は、材料中の元素の濃度 C [mass%] から式 (2) のようにあらわされる。

$$W_i = C_i \times \rho \times \Delta d \quad \dots\dots\dots (2)$$

式 (1) と式 (2) から式 (1) は、式 (3) のようになる。

$$I_i = a \times (C_i \times \rho \times \Delta d) + b \quad \dots\dots\dots (3)$$

式 (3) に示す ρ と Δd の積を SR (スパッタリングレート) [$\text{g/s} \cdot \text{cm}^{-2}$] と定義し、スパッタされる材料に依存する値として表す。

ここで、標準試料を用いた測定は、濃度 C_i [mass%] と密度 ρ [g/cm^3] は標準試料の値、スパッタ速度 Δd [cm/s] は標準試料をスパッタして算出できる値となり、すべて既知となる。そのため検量線として用いることができる。

式 (3) は式 (4) のようにも示される。

$$I_i = a \times (C_i \times SR) + b \quad \dots\dots\dots (4)$$

ある元素の発光強度 I_i は、濃度 C_i と SR の積に比例する。

定量分析においては検量線を必要な元素に応じた数だけ作成する必要がある。それらに式(5)に示すノーマライズの式を加え、 n 次の連立方程式を演算することにより各発光強度を濃度に換算することができる。

$$C_1 + C_2 + C_3 + \cdots + C_n = 100 \quad \cdots \cdots (5)$$

実際にマトリックスの異なる膜を持つ材料に対して深さ方向定量分析をどのように行うかを次に紹介する。

図1のようなサンプル構成をもつ試料を測定した深さ方向元素定性分析結果を図2に示す。次に表1に示す標準試料を用いて作成した各元素の検量線を図3に示す。これらを元に、例えば図2によって得られた深さ方向定性分析結果における15秒のプロット点(以後測定点Aとする)における各元素の発光強度 I [V/s]は以下のように算出できる。

図1 試料の構成
Ni-Fe合金基板上のSn-Agめっき

図2 深さ方向定性分析結果

図3 各元素の検量線

$I_{\text{Sn}}=0.45, I_{\text{Ag}}=0.20, I_{\text{Fe}}=0, I_{\text{Ni}}=0, I_{\text{S}}=0.05, I_{\text{C}}=0.1$
この発光強度 I を各元素の検量線に代入すると次の7つの連立方程式を得る。

$$0.157 \times C_{\text{Sn}} \times SR = 0.45 \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

$$1.67 \times C_{\text{Ag}} \times SR = 0.20 \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

$$1.33 \times C_{\text{Fe}} \times SR = 0 \quad \cdots \cdots \textcircled{3}$$

$$2.2 \times C_{\text{Ni}} \times SR = 0 \quad \cdots \cdots \textcircled{4}$$

$$8.33 \times C_{\text{S}} \times SR = 0.05 \quad \cdots \cdots \textcircled{5}$$

$$5.10 \times C_{\text{C}} \times SR = 0.1 \quad \cdots \cdots \textcircled{6}$$

$$C_{\text{Sn}} + C_{\text{Ag}} + C_{\text{Fe}} + C_{\text{Ni}} + C_{\text{S}} + C_{\text{C}} = 100 \quad \cdots \cdots \textcircled{7}$$

連立方程式の結果から15秒の測定点Aにおける材料の各元素の質量濃度 $C_{\text{Sn}}, C_{\text{Ag}}, C_{\text{Fe}}, C_{\text{Ni}}, C_{\text{S}}, C_{\text{C}}$ と SR が求められる。

$$SR = \rho \times \Delta d \quad \cdots \cdots (6)$$

算出した SR と式(6)を用いて測定点Aにおける Δd [cm/s]を算出できる。このとき測定点Aにおける ρ [g/cm³]は、測定点Aにおける各元素の質量濃度 C_i [mass%]を用いて式(7)より求めることができる。

$$1/\rho = \sum (C_i/\rho_i) \quad \cdots \cdots (7)$$

ここで ρ_i は原子 i の理論密度を示す。以上のことから測定点Aにおける Δd [cm/s]が求められる。このような演算を各点で行うことにより各点における質量濃度[mass%]とスパッタ速度[cm/s]が求まる。スパッタの深さ d [cm]は式(8)から求められる。

$$d = \sum (\Delta d \times \Delta t) \quad \cdots \cdots (8)$$

表1 検量線に使用した標準試料

測定元素	標準試料	濃度
Sn	純Sn板	99.9%
Ag	純Ag板	99.9%
Fe	低合金鋼	95.0%
Ni	純Ni板	99.9%
S	低合金鋼	0.035%
C	低合金鋼	1.03%
ゼロ点	Si ウェハ	0.0%

このように、全ての測定点での質量濃度[mass%]とスパッタリング速度 [cm/s] を求めることで、図2で示したようなスパッタリング時間における元素強度プロファイルは、図4に示すような深さ方向定量分析結果に変換することができる。

2.3 rf-GD-OES の定量分析の手順

次に rf-GD-OES による定量分析の手順を紹介する。定量の手順は以下の5つである。

①定性分析

試料をセットし、定性分析を行う。

②標準試料の登録

標準試料の組成、および密度、スパッタリング速度(以後スパッタレートとする)の登録を行う。密度に関しては、ソフトウェアにて理論密度計算を行うが、スパッタレートに関しては、図5のように実際の測定痕から算出する。なお、その際に用いられる計測機器としては、接触型の表面粗さ計、レーザー顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定痕の断面観察などにて行われる。また、一度登録を行った標準試料に対しては、使用する度にスパッタレートの算出など行う必要はない。

③標準試料の選択・測定

定性分析を行った分析条件に、使用する標準試料をデータベースから選択し検量線測定する。標準試料は測定前に研磨や旋盤などで表面の汚れや自然酸化膜層を除去しておく。もし研磨などができない場合は、予備スパッタ時間を延ばし、測定前の表面クリーニングを長めにとることをおすすめする。検量線を作成する標準試料の測定はかならず繰り返し2回以上のデータを採用する。検量線に使用する

データは、炭素(C)や酸素(O)のカーブが安定しているデータかつ各標準試料の主元素の相対標準偏差(RSD)が低くなるようなデータを選択することがポイントである。標準試料の主元素とは、ステンレス試料であれば鉄(Fe)、アルミナの場合はアルミニウム(Al)である。全ての標準試料の測定が終了すると検量線は自動的に作成される。なお、多くの定性分析などを行うことで電極の消耗やレンズの汚れに伴う信号強度の低下が生じるため、目的の精度によっては検量線を定期的に再作成する必要がある。

④検量線の確認・調整

作成した各元素の検量線は検量線が妥当かどうかの確認を行い、場合によっては調整を行う。検量線を確認するポイントは、それぞれの標準試料のプロットが検量線上にのっているかである。大幅にずれているプロットがある場合は、該当の標準試料を外して再計算を行うか、その標準試料を再測定してずれが改善できるか確認する。ただし、クロム(Cr)およびニッケル(Ni)のような自己吸収の影響を受けやすい元素の検量線については、検量線が直線にならないことがある。その場合は、ソフトウェア上で二次式など多項式の検量線を選択し確認を行う。

⑤定量変換

①の定性分析結果に対して、必要元素のみ表示し定量変換する。

3. rf-GD-OES 分析の定量における課題

rf-GD-OES には1.で述べたように、長所がある。しかし、精度の良い深さ方向定量分析を行う場合、以下に示すような課題がある。

- ・検出器が多いため、保持する検量線の数が増大になり、個々の検出器の感度調整が必要になる。
- ・簡単に分析はできるが、試料と同じマトリックスの標準試料を準備することが難しい場合がある。
- ・測定試料のサンプル構成(層の構成、膜厚など)が未知の場合に標準試料を準備することが難しい。

また、このような課題はあるものの、ゼロ点とスパン点(高濃度)の2点での検量線による半定量結果でも良いので簡単に定量結果が得たいという分析ニーズが多く、近年、ソフトウェアによる改良および標準試料キットの提供による対応が行われている。次項では、最新の取り組みを紹介する。

4. 定量化への課題に対する取り組み

4.1 薄膜定量演算機能について

2.3の定量手順で述べたように従来の測定手法では均一組成の標準試料の安定した内部情報を検量線データ情報として採用することを目的として構成されている。そのため薄膜部において安定した深さ領域の成分情報を検量線として採用することは困難であった。そこで測定中の表面分析の結果を画面表示し、目的の領域を選択採用することができる機能を新たに検量線測定モードに追加した。この新しいソフトウェア“薄膜定量演算モード”は、標準試料の薄膜部を検量線として使用するための機能であり、画面を図6に示す。このモードで用いた標準試料の例を図7に示す。左から①鉄鋼上の

図4 深さ方向定量分析結果

図5 スパッタリング速度の算出

図6 定量演算モードによる検量線作成画面

図7 検量線に使用した標準試料

DLC 膜, ②銅基板上の Au めっき膜, ③ Al 陽極酸化膜である。薄膜定量演算モードでは, これら薄膜部に対する任意の深さ位置を検量線用データとすることが可能である。③ Al 陽極酸化膜 (Al_2O_3) を用いて検量線測定した画面を図6に示す。図6の矢印で示したような任意の部分を選択し, 検量線データとする。薄膜定量を実施する為に開発された「薄膜定量演算モード」のソフトウェアにより, 薄膜試料などの

マトリックスに合せた検量線を作成することが可能になり, 薄膜材料に対する定量精度が向上した。

4. 2 半定量分析について

3. で述べたように, 未知試料の測定および測定領域が限られている試料に対して, 検出感度設定の失敗がなく, ある程度の組成や膜厚など深さ情報を得たいと言うニーズは多い。これらを可能にするために, 検出器の自動調整機能と半定量用標準試料キットと組み合わせることで, 半定量分析を可能にする仕組みを開発した。これらについて事例を用いて紹介する。

4. 2. 1 検出器自動調節システム(以下 HDD : High Dynamic Detector)

本システムは, それぞれ独立した個々の 10^8 のダイナミックレンジを有す検出器に対して, 信号量に応じ, リアルタイムに検出感度設定を自動調節するシステムである。測定前にそれぞれの検出器の設定を固定して分析を行っていた。検出器の設定によっては, 検出飽和や検出不足などのオペレーションミスが生じ, 経験側に頼らざるを得なかった。本システムによって, それらのオペレーションミスは無くなり, 誰でも失敗なく高感度な分析が可能になった。HDD による測定結果と検出飽和が生じた時の深さ方向元素定性分析結果を

図8 化成処理鋼板の深さ方向定性分析結果

左図: HDD 使用結果, 右図: HDD 未使用結果

図9 亜鉛めっき鋼板の深さ方向定性分析結果

左図：半定量分析結果と半定量キット，右図：通常の定量分析結果と標準試料

表2 半定量キットによるバルク分析結果

サンプル：低合金鋼

1761	Fe系	Al	C	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	N	Ni	P	S	Si	ti	V	合計
保証値[mass%]	0.06	1.03	0.22	0.3	95.1	0.68	0.1	0	0	1.99	0.04	0.04	0.18	0.05	0.01	99.8
測定値[mass%]	0	1.04	0.9	1.6	93	0.57	0	0	0	1.7	0.04	0.04	0.45	0.4	0	99.7
誤差(%)	0.06	-0	-0.7	-1.3	2.08	0.11	0.1	0	0	0.29	0	-0	-0.3	-0.3	0.01	-

図8に示す。図8の左図にあるHDD未使用の結果は、膜成分であるリン(P)と基材主成分である鉄(Fe)のそれぞれが検出信号が飽和しているために、深さ方向に対する元素分布が不明確であることが分かる。

4. 2. 2 半定量キットの紹介

半定量キットとは、純金属材料と、合金材料を多く揃えた標準試料キットである。精度の高い定量分析結果を得るには、標準試料の準備が重要であり、とその難しさについては先に述べた通りである。そこでゼロ点(バックグランド補正点)とスパン点(高濃度点)の2点での検量線を作成し、広範囲な濃度域の定量値変換をおこなうために、半定量キットを用いる。本キットを用いた場合とマトリックスを合わせた標準試料を用いた際の定量分析結果を図9に示す。

また、低合金鋼に対するバルク分析結果を表2に示す。

これらの2事例から、元素によっては測定結果にバラツキがあるが、試料の膜厚情報を含めた概算の定量結果が得られることがわかる。

5. おわりに

rf-GD-OESは、高い分析感度を利用したバルク分析から薄膜試料の深さ方向定量分析まで、種々の元素の幅広い濃度範囲の測定に用いられる。本稿で紹介した事例以外にも、一般的なめっき材料やセラミックスのような絶縁物、DLC皮膜

の分析などもある。また曲率のある非平面試料の分析など実用材料に対する分析ニーズも高まり、対応可能なアタッチメントの提供を始めている。今後も様々な材料の最適な定量方法の確立と分析対象の拡大をお客様と共に取り組んでいきたいと考えている。

(Received September 29, 2015)

文 献

- 1) K. Shimizu, G. M. Brown, H. Habazaki, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood ; *Surf. Interface Anal.*, **27**, 24 (1999).
- 2) K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson, G. C. Wood ; *Surf. Interface Anal.*, **27**, 998 (1999).
- 3) 清水健一 ; 表面科学, **50**, 538 (1999).
- 4) K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson ; *Surf. Interface Anal.*, **35**, 564 (2003).
- 5) N. Koura, Y. Idemoto ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 759 (2002).
- 6) N. Okamoto, T. Watanabe ; *J. Japan Inst. Metals*, **68**, 110 (2004).
- 7) R. Payling, D. Jones, A. Bengston ; *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*, p.3 (JOHN WILEY & SONS, 1997).
- 8) K. Shimizu, R. Payling, H. Habazaki, P. Skeldond, G. E. Thompson ; *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**, 692 (2004).
- 9) 柿田和俊 ; 表面技術, **52**, 674 (2001).
- 10) R. Payling ; *Spectroscopy*, **13**, 36 (1998).
- 11) 中村龍人, 藤本明良 ; 日本鉄鋼協会会報, **19**, 114, (2014).