

高周波グロー放電発光分析法 (rf-GD-OES)の活用について

Application of Radio Frequency Glow Discharge Optical Emission Spectrometry

(株) 堀場製作所 科学営業統括室

中村龍人 Tatsuhito Nakamura (株) 堀場製作所 アプリケーションセンター Akira Fujimoto

し 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 Spectrometry) は、グロー放電領域のカソードスパッタリングを用いて、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。本手法は『GDS』としてµmオーダーの皮膜の 深さ方向分析手法として認知されていることが多い¹⁾。しか し、最近では高周波スパッタリングの活用により非導電性試 料の測定が可能になり、また清水らが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・広範な分野での応用が行われてきたため、本手法は 『rf-GD-OES』としてnmオーダーの皮膜の深さ方向分析手 法として活用されてきている²⁻⁷⁾。さらに、パルススパッタリ ングの適用により深さ分解能が向上しており、サブnmオー ダーの深さ分解能を持つ。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装置 (SIMS)、オージェ電子 分光法 (AES)、光電子分光法 (XPS、ESCA) などの手法で行 うか、試料を切断・樹脂埋め・研磨をし、作製した断面を電 子プローブ顕微鏡 (EPMA) などでライン分析をする方法で 行うことが多い。rf-GD-OESは、これらの方法と比較し、ス パッタリング速度が速いため、1um 程度の皮膜の分析であれ ば、1分程度の短時間で行える。また、超高真空を用いていな いため、試料の交換に要する時間が1分程度と短く、数多く の試料を測定することができ、かつ再現性がある結果を得ら れる。よって、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡などのように、 "とりあえず分析してみよう"と思うことができる表面およ び深さ方向分析手法となっており、各種評価実験や開発の速 度や精度を上げることができる重要なツールとなってきている⁸⁻¹¹⁾。本稿では、rf-GD-OESの原理・パルススパッタリン グや試料アタッチメントの紹介を中心に、最新の活用事例と して混合ガススパッタリング法や電子顕微鏡用の試料前処理 への適用など、rf-GD-OESの解説を行う。

2 rf-GD-OESの装置概要

2.1 原理

図1にrf-GD-OESの試料取り付け部とその断面構造図を 示す。試料取り付け部は、中空状(筒状)の電極(アノード) が絶縁体で覆われているような構造になっており、試料を 取り付けることで、試料が中心部分の穴をふさぎ、真空を保 つ。他の表面分析装置では、試料室全体を真空引きするため、 真空引きと聞くと、時間を要するイメージがあるが、rf-GD-OESは、必要な到達真空度が数Pa程度であり、試料取り付 け部だけを真空引きするので、真空引きに要する時間が非常 に短い。試料を取り付けた状態で、試料の背面側に高周波印 加用の電極(発振子)を付け、アノード内部にArガスを導入



図1 試料取り付け部とその断面構造

し、試料の背面側から十数MHzの高周波を印加すると、Ar ガス分子がAr陽イオンと電子に電離されグロー放電プラズ マが生成します。この際に、Ar陽イオンと電子との質量差の 違いから、試料表面には自己的なマイナスのバイアス電圧が 生成されプラズマ中のAr陽イオンが試料表面に衝突するこ とで、導電性・非導電性に関わらずスパッタリングされる。 このスパッタリングにより、試料表面に存在する物質が原子 化され、原子化された物質がArプラズマ中の電子と衝突す ることで、基底状態から励起状態になり、励起状態から基底 状態に戻るときにエネルギーを放出する。これが元素固有の 原子発光となり、110nm~900nm付近に光が放たれることに なる。そのため、試料取り付け部を光源と呼ぶこともある。 rf-GD-OESでは試料表面から内部に向かってスパッタリング が起こることで、元素の様子が変化するに従い、光源からの 発光が連続的に変化し、試料の深さ方向分析を行うことがで きる。この連続的な変化を多元素同時検出する必要があるた め、高速で応答できる光電子増倍管を検出器に採用したパッ シェン・ルンゲ型のポリクロメーターを用いる (図2)。ポ リクロメーターで分光・検出すれば、図3のような横軸:ス パッタリング時間 (sec)、縦軸:発光強度 (volt) というグラ フになり、深さ方向における元素のプロファイルを得ること ができる¹²⁾。

rf-GD-OESで分析される面積は一般的に4mm¢である。 これは、図1の中空電極(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。4mm¢以外にも、1mm¢~10mm¢程度まで様々なサ イズのアノードがあるが、径が小さくなるにつれ、感度が低 下する傾向にあり、測定面積を微小化することが難しいとい う課題がある。また、図4にrf-GD-OESにて測定した後のス パッタリング痕を示したが、スパッタリング後は非常に綺麗 なクレータ形状になる。一般的に、約100µm程度の深さまで スパッタリングした分析ができるが、深く分析するほど、深 さ分解能は低下する傾向にあり、一概に良いというものでも ない。

rf-GD-OESの特長を纏めると、以下のようになる。

- ①測定元素:水素H~ウランU
- ②検出下限:数10ppm (ただし、元素・材料に依存)
- ③深さ分解能:数nm (ただし、試料形状に依存)
- ④測定面積: $1mm \phi \sim 10mm \phi$
- ⑤スパッタ速度:1~10µm/min (ただし、材料に依存)

水素から測定できることが一つのユニークな点であり、最 近ではDLC (ダイヤモンドライクカーボン) コーティング中 の水素量について定量性が評価されるなど、rf-GD-OESによ る水素測定の適用事例が増えてきている^{13,14}。

2.2 測定手順

rf-GD-OES分析の測定手順は、以下の通りである。

- ①図1の0リングよりよりも大きいサイズの試料を準備する。
- ②試料をセットし、測定に必要な真空が保持されたことを 確認する。

③理想的なクレータ形状を得る測定条件を探索する。

- ④試料ダメージが大きい場合や深さ分解能が不十分な場合は、パルススパッタリングを適用する。
- ⑤パルススパッタリングを適用する際は、求めるスパッタ リング速度に準じたDuty比(後述)に設定する。

rf-GD-OESの測定面積は一般的に4mm¢であるが、ア ノードを試料でふさぎ、真空を保つ構造から、試料はアノー ドの外周にあるOリングと接しなければならないので、 10mm¢以上の平面形状が必要となる。また、測定(スパッ



図2 rf-GD-OES装置の全体図



19

タリング)を安定に行うためには、真空を正確に保持するこ とが重要なため、試料のセットには細心の注意を払う。もし、 試料が小さく、測定に必要な真空を保持できない場合は、イ ンジウム金属に試料を埋め込むような治具があるので、これ を用いる(図5)。同様に、試料がポーラスな構造や湾曲した 構造で、真空を保持できない場合は、後述するように、それ らに適した専用のアタッチメントがあるので、それらを用い る。図4にGD-OESで測定した後のスパッタリング痕を示し たが、スパッタリング時のガス圧力を調整することでクレー タ形状を調整できるので、表面粗さ測定器等でクレータ形状 を計測し、最適な測定条件を探索する。

2.3 パルススパッタリングの適用

rf-GD-OESは、スパッタリングを断続的に行うパルス機能 を用いることで、nmオーダーの皮膜の深さ方向分析、ガラス や有機皮膜といったスパッタリング時の熱の影響により試料 が損傷してしまうような材料への適用に活用されはじめてい る。図6に通常タイプのrf-GD-OESとパルスタイプのrf-GD-OESの放電の違いを示した。パルスタイプでは高周波出力を ON/OFF する機能が組み込まれるため、試料表面に対するス パッタリング時の熱影響を緩和することになり、ガラスや有



図4 測定した後のスパッタリング痕



図5 インジウムに試料を埋め込む治具

機皮膜などの材料に適用することが可能になった。パルスの 制御は、ON時間の幅に相当するDuty比(%)とON/OFFの 周期に相当する周波数(Hz)という2つのパラメータで制御 される。パルススパッタリングの適用は単位時間当たりのス パッタリング量の低減とスパッタリング時の熱ダメージの低 下ができ、深さ方向における分解能の向上にも寄与する。図 7に、AI基板上にシランカップリング処理し、単分子皮膜を 形成した試料を測定した結果を示す。図7右上の表面構造図 にあるように、試料表面側からH・N・C・Siと、AI基板上に シランカップリング剤が垂直に単分子皮膜層を形成している が、rf-GD-OESのデータにおいてH・N・C・Siのピークが順 番に検出されていることがわかる。

2.4 定量分析方法

rf-GD-OESでは、図8で示したように、横軸:スパッタリング時間 (sec)、縦軸:発光強度 (volt) という形式の深さ方向のプロファイルが得られる。rf-GD-OESは、スパッタリン



グ後の試料の表面を測定するAES・XPS (ESCA) とは異な り、スパッタリングにより試料から原子化された物質を測定 する原理であるため、縦軸はスパッタリングされた物の質 量に比例する。よって、スパッタリング速度が高い材料では 発光強度が高くなり、スパッタリング速度が低い材料では発 光強度が低くなる。図8(a)で示した試料はFeNi合金基板 上のSnCuめっき膜であるため、基板のスパッタリングレー トが遅く、めっき膜のスパッタリングレートが速い。この場 合、膜と基板の界面付近においてFe、Niのプロファイルの 立ち上がりが緩やかになっているが、これは決して界面付近 にFe、Niが少ないというわけではない。これは界面付近でス パッタリング速度が低下したためであり、発光強度と質量の 相関関係を示した検量線を作成し、定量化を行えば、図8(b) 右図のように横軸:深さ (um)、縦軸:発光強度 (%) に変換・ 換算できる。このようにrf-GD-OESのデータを見るときは試 料のスパッタリング速度の変化を加味して考える必要がある が、rf-GD-OESの定量化ではスパッタリング速度を加味した 検量線を作成するため、定量化後、膜のスパッタレートを求 めることができ、また膜厚を算出することが可能である。

rf-GD-OESの定量化の原理はPaylingにより1998年に開発 された。ここでは、その原理について簡単に紹介する。rf-GD-OESの各元素の発光強度I (volt/sec) が、試料表面(単位面 積)からスパッタリングされる元素の質量W (g/cm²)に比 例する場合、これらの関係は (式1)のようにあらわされる。



(a) 定量前、(b) 定量後

$$I = a \times W + b \dots (\not\exists 1)$$

一方、単位面積からスパッタリングされる質量Wは、ス パッタされる材料の密度 ρ (g/cm³)、材料のスパッタされる 速度 Δ d (µm/min)、材料中の元素の濃度C (mass%)を用い ると、(式2) のようになる。

$$W = C \times \rho \times \Delta d \cdots (\exists 2)$$

これにより、(式1)は(式3)のようになる。

$$\mathbf{I} = \mathbf{a} \times (\mathbf{C} \cdot \rho \cdot \Delta \mathbf{d}) + \mathbf{b} \dots (\mathbf{\vec{x}}3)$$

rf-GD-OESの定量化においては、 $\rho \ge \Delta d$ の積をSR (ス パッタリングレート:単位時間当たりのスパッタリング質 量)と定義することが多く、(式3) は (式4) のようにも示さ れる。

$$I = a \times (C \cdot SR) + b \dots (\pounds 4)$$

つまり、rf-GD-OESの発光強度は濃度とスパッタリング レートの積に比例することになる。

分析装置の定量化では、発光強度と濃度の比例関係式を 用いることが一般的であるが、rf-GD-OESの場合、母材のス パッタリングレートの影響を大きく受けるため、このスパッ タリングレートを検量線の式に組み入れることにより、マト リックスの依存性を極力排除するように考慮されている。

図9(a) に発光強度と濃度の場合、図9(b) に発光強度と 濃度×スパッタリングレートの場合の検量線の比較を概念的 に示した。

このような定量化のための検量線を、必要な元素に応じた 数だけ作成し、それに(式5)に示すノーマライズの式を加え ると、n次の連立方式が成り立ち、それらを演算することに より、各発光強度を濃度に換算することができる。

 $C1 + C2 + C3 + \dots + Cn = 100$ (式5)

また、その際各スパッタ時間におけるSRが算出されるため、結果的にはスパッタリング速度を求めることができ、横軸は「スパッタリング時間 (sec)」から「深さ (µm)」に換算することができるようになる。

ただし、この定量化のアルゴリズムは、グロー放電による 発光効率が一定であるという仮定の下で考慮されており、決 してすべての材料に対して常に正確な値が求められるという ものではない。やはり、マトリックスの影響は完全には排除 しきれないため、定量化に用いる標準試料の選択が重要であ ることを軽視してはいけない。

このrf-GD-OESの定量化に関しては、国際標準化機構や 日本工業規格で検討されており、「ISO14707、JIS K0144 グ ロー放電発光分光分析法ー使用の手引き」や「ISO16962、JIS K0150 亜鉛・アルミ基めっき層の厚みおよび化学成分のグロー 放電発光分光分析法」として規格化がはじまっており、認知さ れてきている。ここで述べたrf-GD-OESの定量化の詳細につ いては、柿田らの文献を参照いただくことを推奨する^{15,16}。

2.5 試料アタッチメント

2.2で述べたように、rfGD-OESは試料でアノードを塞ぎ、 真空を保つ構造から、試料はアノードの外周にあるOリング と接しなければならないので、10mm & 以上の平面形状であ る必要がある。しかし、棒材・配管材のような表面が湾曲し たような試料の場合は、そのままでは測定できない。従来は、 試料を小さく加工し、インジウム金属に試料を埋め込むよう な治具を用いて測定する、もしくは試料をプレスし、平滑に してから測定するなどで対応することが多かった。しかし、 最近は図10のような特殊な形状に対応できるアタッチメン トがあり、これらのアタッチメントを用いて、棒材や配管材 はじめ、工業製品にある非平面形状の試料の測定をすること が可能になっている。

3 rf-GD-OES分析法の 様々な応用手法

3.1 混合ガススパッタリング

2.3で述べたように、有機皮膜の分析を行うには、パルスス パッタリングを活用することで、スパッタリング時の熱影響 を緩和させ、試料への熱ダメージを低減して、測定を行って いた。しかし、それでも試料がスパッタによる炭化したり、 熱変性したりし、深さ分解能が劣化したり、正確な分析がで きない場合があった。そこで、最近ではスパッタリングガス 中に酸素 (O₂)を混合させ、プラズマ中で酸素ラジカルを発 生させ、酸素ラジカルにより有機物をエッチングし、深さ方 向分析をする。ArにO₂を混合したガスでグロー放電を発生 させると、発生したArプラズマが(式6)のようなメカニズ ムでO₂分子と衝突し、Oラジカルを生成し、このOラジカル が有機系試料中の共有結合を切断することに用いられ、有機 物のエッチングに寄与する。この手法を用いると、図11のよ うに熱ダメージをなくし、塗装皮膜のような有機物で構成さ れた材料だけでなく、PETフィルムやDVDディスクのよう な有機材料の分析もrf-GD-OESで行うことができるように なる。

$$Ar^* + O_2 \quad \rightarrow \quad Ar + 2O \cdot O \cdot + C = C \quad \rightarrow \quad O + 2C$$



図10 非平面試料用アタッチメント



118

3.2 高周波グロー放電 (rf-GD) の試料前処理への適用

2.3で述べたように、rf-GD-OESではパルススパッタリン グを適用すれば、単分子皮膜の測定のようにサブnmオー ダーの分析を行うことができる。このような深さ分解能が得 られる要因は、スパッタリング時の試料への照射エネルギー が50eV以下と低いことにある。この照射エネルギーが弱い という特長を試料の前処理加工として活かせば、試料の最表 面のひずみや汚れを取り除くことができ、さらに試料の硬 さによるスパッタリングレートの差から組成・組織による 意味のある凹凸を得ることができ、このrf-GDによる前処理 が効果的な場合がある。特に、低加速電圧で試料観察を行う 走査型電子顕微鏡ほど、この効果が顕著かつ重要となってい る^{17,18)}。図12にSUS304材をArプラズマで10secスパッタリ ングした部分を観察した結果を示す。この方法を用いれば、 従来のウェットエッチングを用いた組織観察と比較し、ドラ イエッチングであるため鉄鋼材料中の介在物・析出物を溶出 させず、残存させることができ、介在物・析出物の新たな評 価手法の一つとなり得る。また、3.1で述べたArにO2を混合 したガスを用いたスパッタリングは、Arによる異方性スパッ タリングとは異なり、等方性スパッタリングとなり、スパッ タリング後の試料表面は凹凸が見られなくなる。図13には



図11 スパッタリング痕の例 試料:鋼板上に貼り付けたPETフィルム (左)Arガス、(右)Ar+O₂混合ガス



図 12 スパッタリング痕の SEM 像 試料:SUS304材、処理時間:10sec (a) 全体 SE像、(b) 拡大 SE像、(c) 拡大 BSE像

SUS304材をArガス、ArとO₂を混合したガス、それぞれで スパッタリングした後を観察した結果を示したが、等方性ス パッタリングでは走査型電子顕微鏡では焦点が合わせ難くな るほど、凹凸がなくなってしまう。この効果は、電子後方散 乱回折法 (EBSP) による結晶方位解析用の試料前処理に適 している。従来EBSP測定の場合、研磨等による加工歪みを どのように取り除くかが試料調整の重要なポイントであっ たが、この手法により解決できる可能性がある。図14には、 図13で示した等方性スパッタリングを行ったSUS304材を EBSP測定した結果を示した。

rf-GD-OESは、深さ方向分析としての機能があり、スパッ タリングしている深さを元素のデプスプロファイルとしてモ ニタリングしながら前処理を行うことができ、適切な深さや 到達したい界面でスパッタリングを停止させることができる ため、走査型電子顕微鏡やEBSP測定の前処理だけでなく、 SIMS・AES・XPS等の他の表面分析装置の前処理として適 用されており、応用範囲が広がってきている。

3.3 質量分析への応用

ここまで述べてきたように、rf-GD-OESは迅速深さ方向 分析装置や前処理装置として、応用範囲を広めつつある一方



図13 ガス種の違いによるスパッタリング痕のSEM像 試料:SUS304材、(a) Arガス、(b) Ar+O₂混合ガス



図14 等方性スパッタリングによるEBSP像
 試料:SUS304材、ガス種:Ar+O₂ガス

で、その測定の簡便性や迅速性、非導電性試料に対する適合 性を担保しつつ、さらに高感度分析を志向して、検出器に飛 行時間型 (TOF: Time of Flight)の質量分析計を採用した装 置 (rf-GD-TOF-MS)も登場している。従来からあるセクター 型質量分析計や四重極型質量分析を搭載したGD-MSでは深 さ方向分析や高周波スパッタリングの採用が難しかったが、 rf-GD-TOF-MSはそれが可能となっている。光源に対して、 直列方式ではなく、直交方式で飛行時間型質量分析計を配置 し、光源から生じたイオンを集束し、飛行時間型質量分析計 に導入し、質量分析を行うことができる (図15)。rf-GD-OES と比較し、感度は約100倍程度向上し、発光分析では捉え難 かった遷移元素・希土類元素の検出が可能となり、かつ同位 体分析や分子構造解析への適用も考えられ、さらに可能性が 広がるものと思われる¹⁹⁻²²⁾。

4 おわりに

まだまだ『rf-GD-OES』を見たことのない方、触れたこと がない方が多いのか、「この装置は何ですか?」「この装置は いつから存在していたのですか?」と問われることが多い。 一方で、一度この装置を知ると、"とりあえず分析してみよ う"というモチベーションが高まる簡単な装置である。時間 を掛けて一つの試料を精密に分析・評価することで分かって くることも沢山あるが、短時間で沢山の試料を簡便に分析・ 評価することで分かってくることもまたあると、我々の経験 上思うことがある。受託分析機関や各都道府県の公設試験場 でも、rf-GD-OESを導入しているところが増えており、その ような場を活用いただき、rf-GD-OESに触れていただければ と思う。



図15 rf-GD-TOF-MSの構成

参考文献

- R.Payling, D.Jones and A.Bengston : Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, JOHN WILEY & SONS, (1997), 3.
- K.Shimizu, G.M.Brown, H.Habazaki, K.Kobayashi, P.Skeldon, G.E.Thompson and 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.
- 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.
- 17) 三谷智明:分析化学, 57 (2008) 11,859.
- 18) K.Tsuji and K.Shimizu : ISIJ Int., 53 (2013) 11, 1936.
- A.Tempez, N.Bordel, M.Hohl, L.Lobo, J.Orphal, C.Diplasu, A.Surmeian, M.Ganciu and T.Nakamura : ISPC18, (2007), August, 26.
- N.Tuccitto, L.Lobo, A.Tempez, I.Delfanti, P.Chapon, S.Canulescu, N.Bordel, J.Michler and A.Licciardello : Rapid communications in Mass Spectrometry, 23 (2009), 549.
- 21) L.Lobo, B.Fernandez, R.Pereiro, N.Bordel, E.Demenev, D.Giubertoni, M.Bersani, P.Honicke, B.Beckhoff and A.Sanz-Medel : J. Anal. At. Spectrom., 26 (2011), 542.
- 22) P.Sanchez, D.Alberts, B.Fernandez, A.Menendez,
 R.Pereiro and A.Sanz-Medel : J. Anal. At. Spectrom.,
 (2012) 27, 71.

(2013年12月3日受付)