

グロー放電発光分析法による多層皮膜厚の決定と Ti/TiN 多層皮膜の厚さ測定への応用

Determination of Multilayer Thickness by Glow Discharge Spectrometry and its Application to Ti/TiN Multilayers

浦谷文博* 上田順弘* 石神逸男**
Fumihiko Uratani Nobuhiro Ueda Itsuo Ishigami

(1999年9月10日 受理)

A method to measure the thickness of each layer in the multilayer coatings was developed using glow discharge spectrometry (GDS) and was applied to Ti/TiN multilayers deposited onto the chromium molybdenum steel. We obtained first the depth profile of Ti by GDS and applied differentiation to the I - ts curve, where I and ts indicate spectrum intensity and the sputtering time, respectively. This process gave the boundary between Ti and TiN layers. The boundary as well as the sputtering rate obtained for standard samples was used to determine the layer thickness. The thickness determined from GDS depth profiles showed little difference from that determined by scanning electron microscopy (SEM). The results showed that GDS can be used for a rapid and exact determination of layer thicknesses for the multilayer coatings.

キーワード：GDS, グロー放電発光分析, 表面分析, 表面改質, 化合物皮膜, TiN 系皮膜

1. 緒言

近年, 工具や金型などの機械部品に耐摩耗性, 耐食性を改善する目的で各種の化合物による被覆が盛んに行われている。皮膜は炭化物, 窒化物, 酸化物など多種多様で, これらは求められる多様な機能に対応するため, 単層皮膜から複合皮膜, 多層皮膜などさまざまな皮膜構成の被覆法が研究されている^{1) 2)}。これらの皮膜が機能を十分に発揮するには, 膜質自体の優劣以外に, 適正な膜厚を有していることが必要である。特に多層皮膜での耐食性や耐摩耗性は各層の厚さと密接な関係にあり, 膜厚管理がより重要になってきている³⁾。この場合, 走査型電子顕微鏡を用いて試料断面より測長する方法は直接的で, かつもっとも正確であるが, 多大な労力やかなりの熟練度を要する。皮膜の全厚さに対しては, いろいろな方法があり, 簡便性や精度などを総合的に判断すると, 蛍光X線分析法や表面あらさ計による皮膜段差の測定が優れている³⁾。しかし, 多層皮膜のように複数の異なる層から構成されているものでは各層の膜厚測定は困難である。

一方, 表面から深さ方向の情報を得る方法として, X線光電子分光分析法 (XPS), オージェ電子分光分析法 (AES), 2次イオン質量分析法 (SIMS), グロー放電発光分析法 (以下 GDS と表す。) など, いわゆる表面分析法がある。これらはイオンの衝突によるスパッタリング現象を利用して試料表面を削りながら分析する方法である。中でも GDS は他の分析法と比べて, 試料を高真空に保持する必要がなく, またスパッタリング速度が非常に速いため短時間で表面から深さ方向(数 $10\mu\text{m}$ 程度)の多元素同時分析ができるという, 他の分析機器にない大きな特徴をもっている^{4) 5)}。このため GDS は, めっき鋼板や各種表面改質材などの管理分析のみならず新素材の研究, 開発に重要な解析法となっている^{5) -7)}。

本研究では, 多層皮膜厚さの迅速測定に対する GDS の可能性を検討した。

2. 実験方法および装置

GDS における深さ方向の定量化法は単位時間当りのスパッタリング量とスペクトル線強度の積分値との関係 (発光収率) を実験的に求め, この値と密度から濃度とスパッタリング深さに変換する方法が一般に使わ

* 評価技術部金属分析グループ

** 材料技術部金属表面改質グループ

れている⁶⁾。しかし、GDSはスパッタリング現象を利用した分析方法であるため本質的に深さ方向の分解能の劣化がある。これは多層皮膜の分析では大きな障害となる。また、この分解能の劣化がどのように測定データに影響を与えているのか、ほとんど明らかにされていない。このためGDSの適用例は2~3層程度の皮膜に限られ、多層皮膜での報告は見当たらない。そこで、分解能劣化に伴う測定データの歪みをあらかじめ求めておけば、実際に得られたデータから真の値を推定することができると思われる。

このため、皮膜と皮膜、皮膜と基板との境界で反応層あるいは拡散層のない、すなわち境界の明瞭な実験試料を電気化学めっき法で作製し、深さ方向分解能劣化に伴う測定データの誤差を考察することから実験を進めた。

(1) GDS 発光分析装置

実験には理学電機工業(株)製 System 3860 を使用し、アノード径 4mmφ、Ar 流量 200cc/min、ランプ内真空度約 30Pa で、13.56MHz、40W の高周波定電力により深さ方向の測定を行った。

(2) 分解能検討のための試料

0.3mm の Cu 板上に電気めっき法により Ni 5 μ m /Cu (5, 2, 0.5, 0.1 μ m) /Ni 10 μ m の 3 層構造で中間層の Cu のみ厚さを変えた 4 種類の試料を作製し実験に供した。

(3) スパッタリング痕の形状測定

スパッタリング痕の断面形状測定には Mitutoyo SURF TEST SV-700-3D を使用した。

(4) 膜厚測定用試料

クロームモリブデン鋼 (SCM440) をダイヤモンド・ラッピングで約 Ry85nm に仕上げたものを基板として、中空陰極放電 (HCD) 方式反応性イオンプレーティング法により Ti、TiN の単層皮膜および Ti 層と TiN 層とを交互に積層 (2~8 層) した多層皮膜試料を実験に供した。

(5) 走査型電子顕微鏡による膜厚測定

皮膜厚さの正確な測定は、皮膜断面を直角に切断後、バフ研磨したものを日本電子(株)製 JXA-8800 型電子線マイクロアナライザー (以下 SEM と表す。) で測定した。長さの較正は日本電子データ(株)製の倍率測定基準片(GELLER MP S-3)を用い、これを厚さ測定の標準値として使用した。

3. 実験結果および考察

(1) 深さ方向の分解能

GDSによる分析可能な皮膜厚さの限界を調べるため、Ni/Cu/Ni めっき試料を用いて検討した。図1は4種類の試料(a)~(d)に対し放電開始から一定間隔で各元素のスペクトル線強度を測定し、スペクトル線強度とスパッタリング時間との関係(以下 *I*-*ts* 曲線と表す。)をグラフに現したものである。縦軸の発光強度は濃度に、横軸のスパッタリング時間は深さと相関性を有しており、表面から基板にいたる深さ方向の元素濃度変化を示している。このように *I*-*ts* 曲線から皮膜がどのような層構造(Ni/Cu/Ni)になっているのかが容易に分かる。

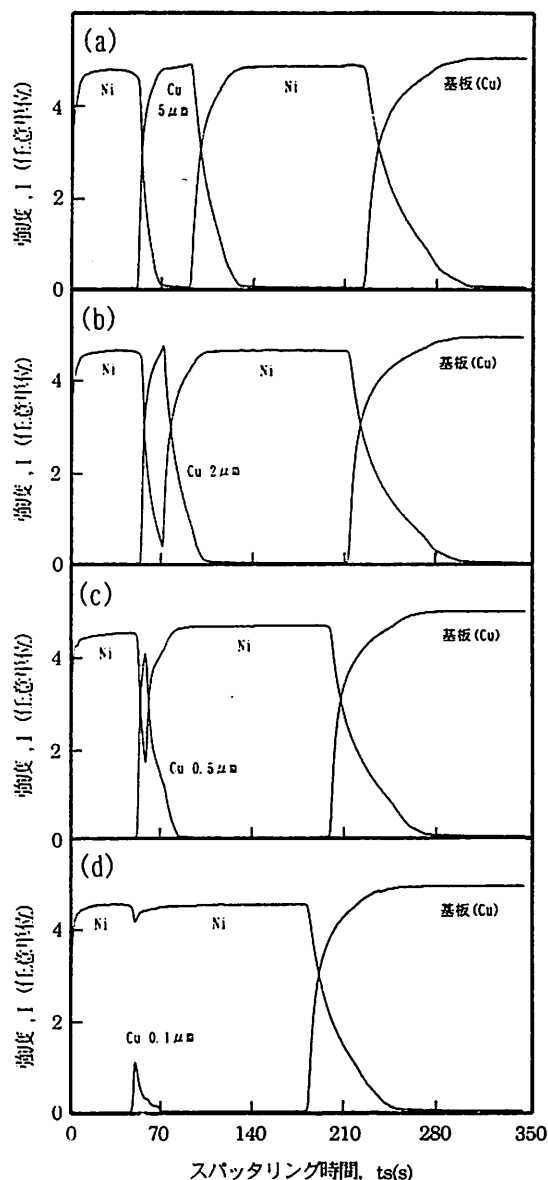


図1 Ni/Cu/Ni 電気めっき銅板の深さプロファイル
Depth profiles of Ni/Cu/Ni electroplated layers on sheet copper

しかし、測定して得られた深さ方向のプロファイル図形は、元のめっきの積層状態(矩形)と比べて層の境界で変形したものになっている。また、スパッタリング

が進むに従い、その境界の立ち上がり、立ち下りの傾斜も鈍くなり、その形状も非対称になる。特に、基板との境界で濃度勾配があり、拡散層が存在するよう見えるが、これは深さ方向の分解能劣化のためである。さらに、中間層(Cu)の厚さが薄くなるに従い((a)→(d))、その図形も三角形に近いものになり、強度にも影響を与え、その高さは見かけより低い値になる。このように中間層に薄い皮膜がある場合、*I-ts* 曲線から元の積層状態を推測することは困難となる。このことは未知試料の分析には特に注意を要する点である。

(2) スパッタリング痕の断面形状

測定精度を劣化させる要因について考えてみると、GDS 分析ではスパッタ面(4mmφ)のほぼ全域からの情報を取り込むため、スパッタリング痕の形状変化が深さ分解能に大きく影響を与える。理想的にはその底部形状が平坦で、かつ壁面が直角になることが望ましい。しかし、GDS 分析におけるスパッタリングでは、SIMS 分析、AES 分析のようにマスク法やビーム走査法などの深さ分解能を向上させる対策がない。一般的に GDS 分析のスパッタリング深さに対する相対的な分解能は 25%前後である⁶⁾。

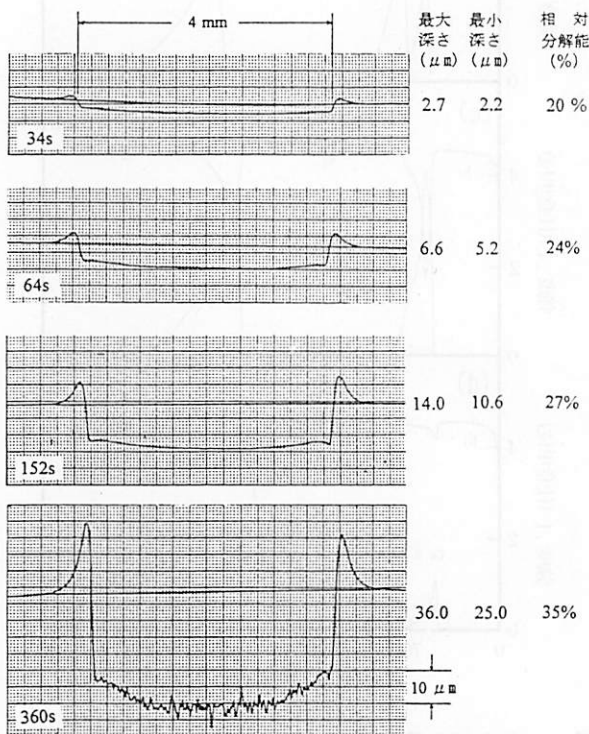


図2 スパッタリング痕の断面形状
Cross sections of sputtering craters
(sputtering time:34s, 64s, 152s, 360s)

そこで、スパッタリング時間の経過に伴うスパッタリング痕の形状変化を調べた。図2は図1(a)の試料を

用い放電開始後、それぞれ 34s, 64s, 152s, 360s で放電を停止し、断面形状を測定したものである。放電開始から 34s でも底面でわずかに湾曲しているのがわかる。中央部が深く、周辺部は浅い形状を示している。このときの最大深さと最小深さの差は約 1 μm もある。この現象はスパッタリングが進むに従いさらに強調される傾向にある。検出されるスペクトル線強度は主に底面からの情報であるから、結果として深さ方向の分離が悪くなり、得られた深さ方向のプロファイル図形は理想図形(矩形)と比べて層の境界で変形したのになると考えられる。これらのことから表層部に近い中間層は薄くても分離が可能であるが、深くなるに従い分離が困難になる。

これまで GDS の深さ分解能は原子層オーダーと言われているが⁸⁾、これは、最表面層ではスパッタリング痕がまだ湾曲していないため、最表面で数 nm の層の分離が可能であっても、深部では μm オーダーでも分離が困難になっていく。

(3) スパッタリング痕の形状と *I-ts* 曲線

これまでの実験から、スパッタリング痕の形状がどのように *I-ts* 曲線に影響するのか、単純化した模式図(図3)により考察した。すなわちスパッタリング痕の底面形状が平坦(理想形状)である場合(図3-(a))、底面の湾曲した面を球冠として考えた場合(図3-(b))、底面の中央部が平坦で周辺部が球面を持つ場合(図3-(c))の3通りの形状を想定した。

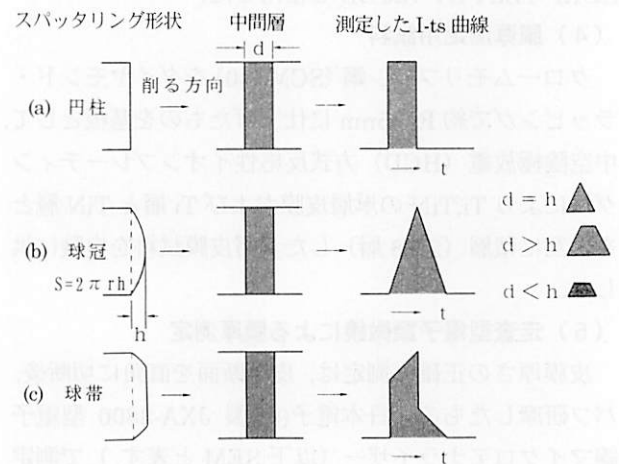


図3 スパッタリング痕の断面形状と *I-ts* 曲線との関係

Relation between cross section of sputtering crater and *I-ts* curve

図3において(a)で中間層「d」を削りながら測定す

ると、削られる底面の面積変化がないため、得られる I - t_s 曲線も矩形になることが容易に想像できる。(b)ではその先端が球面であり、その底面の面積は $S=2\pi rh$ となり、高さ h と単純な比例関係にある。中間層のスパッタリングは球冠の頂点から始まり、この時の面積の変化は球冠の高さ h が増加する方向にあるため、面積も比例して増加する。したがって、測定した信号強度もスパッタリングとともに上昇する曲線となる。また、球冠の頂点が中間層を通過すると、今度は逆に面積が減少する方向にあるため信号強度は低下する。この結果、 $d=h$ では測定した I - t_s 曲線は三角形になる。また、 $d>h$ では台形となる。 $d<h$ でも同様に台形となり、その高さは見かけより低くなると考えられる。(c)では先端が平坦であるため中間層のスパッタリングが始まると同時に平面部の面積に対応した強度で急激に上昇し、また、周辺部の球帯(これも $S=2\pi rh$ となる)にさしかかると、(b)と同じように時間とともに面積の増加があるため強度も上昇する。また、中間層を通過すると今までとは逆の現象が起きる。

このように同じ厚さの層でも、スパッタリング痕の形状が異なると、測定した結果には大きな歪みが現れる。しかし、測定した中間層の量および皮膜厚さの情報はこの図形に保存されているはずである。すなわち量に対する情報は I - t_s 曲線の積分強度で表すことができ、また厚さに対する情報は(b)の場合、図形の2等分点を結んだ幅で表すことができる。(c)の場合は急激に立ち上がる位置および立ち下がる位置との幅で表すことができると考えられる。

実際の分析におけるスパッタリング痕の形状はこのような単純なものではなく、(b)および(c)が複雑に組み合わせたり、さらに選択スパッタリング現象、時間経過に伴うスパッタリング痕の形状変化、層の境界でのスパッタリング速度の違いなどの影響が加わり、より複雑なものになっていることが想像できる。このため、得られるプロファイル図形も複雑に変化することが考えられる。

4. Ti/TiN 多層皮膜の厚さ測定

以上の検討をもとに、GDS で得られた I - t_s 曲線から多層皮膜の厚さを正確に求める方法を検討した。

図4は Ti/TiN 多層(8層)皮膜の断面を SEM で観察した一例である。この方法は長さの基準片で較正することで高精度の厚さ測定が可能である。しかし、測定には長時間を要する。

図5および図6は GDS で測定した4層および6層

の皮膜試料の I - t_s 曲線の代表例を示す。測定元素は皮膜成分の Ti,N,O および基板成分の Fe,Cr である。このように Ti,N などの強度変化を読み取ることができるので、Ti/TiN 多層皮膜であることが容易に分かる。

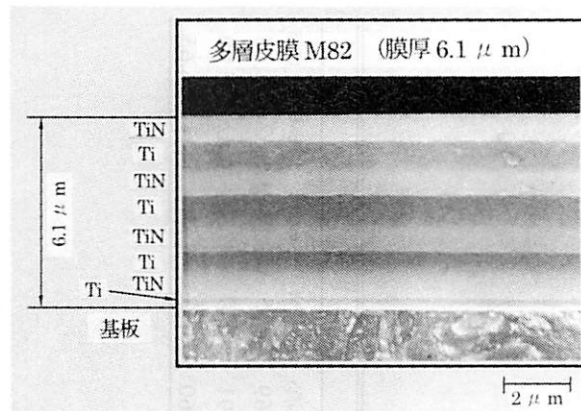


図4 SEMによる多層皮膜(M82)の積層状態 (基板:Cr-Mo鋼)

SEM micrograph of cross section of Ti/TiN multilayers on SCM440

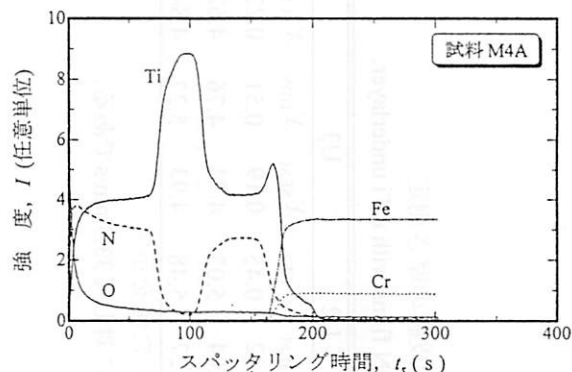


図5 Ti/TiN 多層皮膜(4層)の深さプロファイル Depth profile of Ti/TiN(4 layers) multilayers

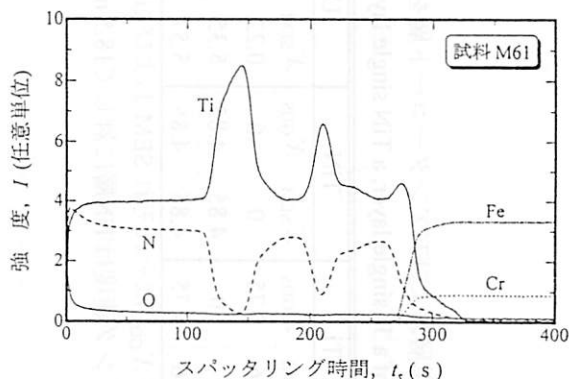


図6 Ti/TiN 多層皮膜(6層)の深さプロファイル Depth profile of Ti/TiN(6 layers) multilayers

しかし、得られたプロファイル図形は矩形ではなく、丸みをもった曲線である。また、その形状も非対称と

表 1 Ti単層, TiN単層およびTiアンダーコート層を有するTiN皮膜の厚さ測定
Measured thickness of a Ti single layer, a TiN single layer and of TiN films with a Ti underlayer.

| 試料 | Ti | | TiN | | U1 | | U2 | | U3 | | U4 | | U5 | | U6 | | U7 | |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} |
| 厚さ | 5.86 | 5.75 | 0 | 0 | 0.22 | 0.43 | 0.22 | 0.45 | 0.19 | 0.51 | 0.22 | 0.59 | 0.75 | 0.69 | 1.05 | 1.14 | 1.62 | 1.65 |
| Ti (μm) | 0 | 0 | 4.85 | 4.85 | 5.35 | 5.35 | 5.04 | 5.03 | 4.74 | 4.76 | 4.62 | 4.46 | 4.88 | 4.91 | 4.69 | 4.73 | 4.82 | 5.00 |
| TiN (μm) | 5.86 | 5.75 | 4.85 | 4.85 | 5.57 | 5.78 | 5.27 | 5.48 | 4.93 | 5.27 | 4.84 | 5.05 | 5.63 | 5.60 | 5.73 | 5.87 | 6.44 | 6.65 |

厚さ X_{SEM} および X_{GDS} はそれぞれSEM およびGDSで測定した値を示す。

GDSのスパッタリング速度はTiN層に対して18.5 nm/s, Ti層に対して33.3 nm/sである。

表 2 Ti-TiN多層皮膜の厚さ測定
Measured thickness of Ti/TiN multilayers.

| 試料 | M41 | | M42 | | M43 | | M4A | | M61 | | M62 | | M6A | | M81 | | M82 | | M83 | |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} | X_{SEM} | X_{GDS} |
| ↑ | 0.22 | 0.29 | 0.27 | × | 0.22 | 0.51 | 0.28 | 0.34 | 0.23 | 0.48 | 0.20 | × | 0.22 | × | 0.30 | 0.45 | 0.30 | 0.43 | 0.28 | 0.51 |
| 基板側 | 1.78 | 1.57 | 1.28 | 1.16 | 0.91 | 0.74 | 1.02 | 1.00 | 1.07 | 0.98 | 0.46 | × | 0.35 | × | 0.62 | 0.55 | 0.77 | 0.74 | 0.46 | 0.28 |
| Ti | 0.55 | 0.59 | 1.07 | 1.09 | 1.49 | 1.62 | 1.19 | 1.17 | 0.40 | 0.45 | 1.03 | 1.19 | 0.96 | 0.91 | 0.67 | 0.69 | 0.69 | 0.67 | 1.12 | 1.27 |
| TiN | 3.28 | 3.34 | 3.33 | 3.47 | 3.46 | 3.38 | 1.22 | 1.36 | 0.95 | 0.93 | 1.04 | 1.00 | 0.36 | 0.39 | 0.86 | 0.90 | 0.76 | 0.75 | 0.72 | 0.67 |
| Ti | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.92 | 1.03 | 0.99 | 1.03 | 0.99 | 1.00 | 0.64 | 0.64 | 0.93 | 1.03 | 1.08 | 1.11 |
| TiN | - | - | - | - | - | - | - | - | 2.19 | 2.22 | 2.03 | 2.29 | 0.76 | 0.64 | 0.84 | 0.84 | 0.76 | 0.73 | 0.84 | 0.75 |
| Ti | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.95 | 1.03 | 1.06 | 1.00 | 1.10 | 1.11 |
| TiN | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 0.99 | 1.16 | 0.78 | 0.86 | 0.75 | 0.90 |
| ↓ | 5.83 | 5.79 | 5.95 | >5.72 | 6.08 | 6.25 | 3.71 | 3.87 | 5.76 | 6.09 | 5.75 | >5.51 | 3.64 | >2.94 | 5.87 | 6.26 | 6.05 | 6.21 | 6.35 | 6.60 |
| 全厚さ (μm) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

記号×は微分法(図7参照)で境界識別が困難であったものを示す。

なり、その強度も時間の経過とともに低下している。これは皮膜の積層状態から予想した図形とはかなり異なったものになっているが、これらの現象はこれまでの実験結果からも理解できる。

膜厚測定にはこの I - t_s 曲線から各層の境界判定が必要である。これにはピーク強度法、等面積法、微分法、強度2等分法、直接指定法などがある。これまでの実験結果からスパッタリング痕の形状および測定したプロファイル図形は複雑に変化していると考えられるため、境界判定には I - t_s 曲線の急激に立ち上がる位置および立ち下がる位置を境界とする方法が適当と判断した。このためこれらを検出できる微分法を採用した。すなわち I - t_s 曲線から $|dI/dt_s|$ - t_s 曲線を求めて、極大値を示す t_s を境界とした。

膜厚換算には Ti/TiN 多層皮膜専用のプログラムを開発し、コンピュータで各層の厚さを計算した。

図7は8層皮膜の一例であり、層の境界判定には Ti の I - t_s 曲線を利用した。上の曲線は I - t_s 曲線、下の曲線は一次微分の絶対値の曲線であり、縦線はその極大値の位置を示している。これから各層の境界とそこまでのスパッタリング時間がわかる。厚さへの変換は、TiN 層および Ti 層に対応したスパッタリング速度を乗じることで算出できる。

TiN 層および Ti 層のスパッタリング速度は厚さが既知 (SEM 値) の単層皮膜 (表1の Ti 単層および TiN 単層) を標準として、同一の方法でスパッタリング時間 t_s を求めて逆算して決定した。この結果、TiN は 18.5 nm/s, Ti は 33.3 nm/s であった。

このようにして求めた皮膜の測定結果を表1、表2に SEM 値と比較して示す。表から明らかなように、すべてをコンピュータで計算することにより、客観的なデータが得られ、きわめて精度の高い測定が可能となった。これは多層皮膜の品質管理に十分適用できる精度である。ただし、深部に深さ分解能 (スパッタリング痕の最大深さと最小深さととの差に相当する厚み) 以下の厚さの層があるときは、 I - t_s 曲線でもかなり歪んだ図形となり、コンピュータによる境界検出に困難なものもあった。

5. まとめ

Ti/TiN 多層皮膜の迅速評価への GDS の適用性につ

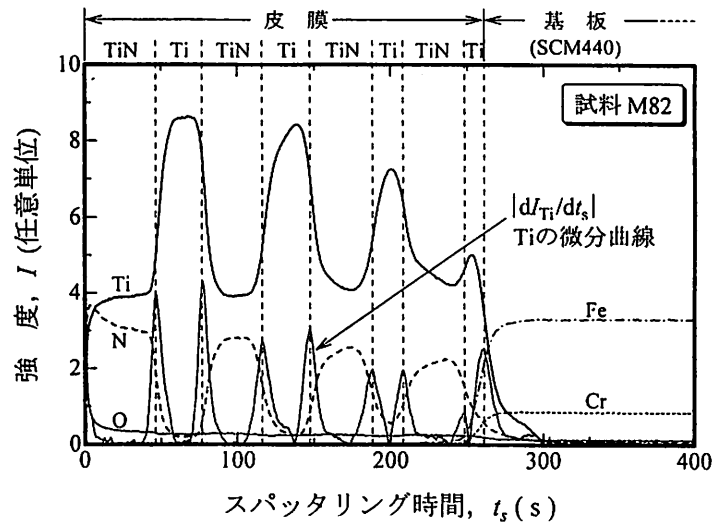


図7 GDSによるTi/TiN多層皮膜の厚さ測定
Determination thickness of Ti/TiN multilayers by GDS

いて調べた結果、厚さ測定についてはSEMと比べて遜色のない精度で迅速簡単 (7~8分) に測定でき、しかも表面から深さ方向の元素分布を同時に知り得る点で、多層皮膜の管理分析としてきわめて有効な手段であることが分かった。

今後の課題としては、分解能向上のための測定条件、境界検出に複数の元素を用いる方法、また複雑に組成が変わる皮膜での適応についても検討を行う必要がある。

参考文献

- 1) 武田博光 編, セラミックコーティング, 日刊工業新聞社, (1988)
- 2) 精密工業会・硬質膜の形成と応用に関する調査・研究分科会 編, スーパーコーティング硬質膜の機能と利用技術, 大河出版, (1992)
- 3) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 浦谷文博, 小川倉一, 大阪府立産業技術総合研究所報告, 12, 15 (1999)
- 4) 浦谷文博, 佐藤幸弘, 水野利昭, 吉仲平, 宮城政和, 大阪府立工業技術研究所報告, 83, 93(1983)
- 5) 浦谷文博, 上田順弘, 平成10年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集, 44 (1998)
- 6) 鈴木堅市, 鈴木茂, 古川洸, 滝本憲一, 鉄と鋼, 77, 253 (1991)
- 7) 鈴木堅市, Zairyo-to-kankyo, 42, 384 (1993)
- 8) 鈴木堅市, 山崎修一, 森隆, 大坪孝至, 鉄と鋼, 73, 565 (1987)