

薄膜・積層膜の分析方法をお探しの方へ ～簡単操作なXRF,XPSの使い分け～

日本電子株式会社
SA事業ユニット村谷 直紀

目次

○第一部

- ・身の回りの薄膜・積層膜
- ・蛍光X線分光装置(XRF)とX線光電子分光法(XPS)について
- ・XPSを活用したXRF分析事例

○第二部：

- ・XRFで膜厚計算するときの注意点

目次

○第一部

- ・ 身の回りの薄膜・積層膜
- ・ 蛍光X線分光装置(XRF)とX線光電子分光法(XPS)について
- ・ XPSを活用したXRF分析事例

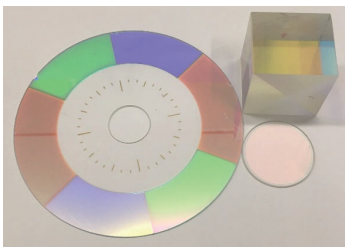
○第二部：

- ・ XRFで膜厚計算するときの注意点

Solutions for Innovation JEOL

身の回りの薄膜・積層膜

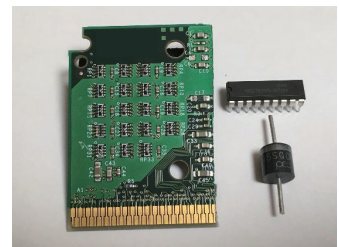
光学薄膜



めっき



電子部品



身の回りで薄膜・積層膜は広く使われている

Solutions for Innovation JEOL

薄膜・積層膜の構造

光学薄膜

SiO ₂
TiO ₂
SiO ₂
TiO ₂
樹脂基材

めっき

Crめっき
Znめっき
Fe(金属基材)

電子部品

Au
Pd
Ni
Cu
樹脂基板

Solutions for Innovation JEOL

薄膜・積層膜の構造

光学薄膜

SiO ₂
TiO ₂
SiO ₂
TiO ₂
樹脂基材

めっき

Crめっき
Znめっき
Fe(金属基材)

電子部品

Au
Pd
Ni
Cu
樹脂基板

薄膜・積層膜は
構成元素(化合物),層構造,膜厚を変えることで,様々な特性を持たせている

Solutions for Innovation JEOL

薄膜・積層膜で管理されること

光学薄膜

SiO ₂
TiO ₂
SiO ₂
TiO ₂
樹脂基材

めっき

Crめっき
Znめっき
Fe(金属基材)

電子部品

Au
Pd
Ni
Cu
樹脂基板

本当にSiO₂,TiO₂?の多層膜?

Crは平坦? 穴が開いていない?

Au,Pdの膜厚は設計通り?

Solutions for Innovation JEOL

薄膜・積層膜で管理されること

光学薄膜

SiO ₂
TiO ₂
SiO ₂
TiO ₂
樹脂基材

めっき

Crめっき
Znめっき
Fe(金属基材)

電子部品

Au
Pd
Ni
Cu
樹脂基板

本当にSiO₂,TiO₂?の多層膜?

Crは平坦? 穴が開いていない?

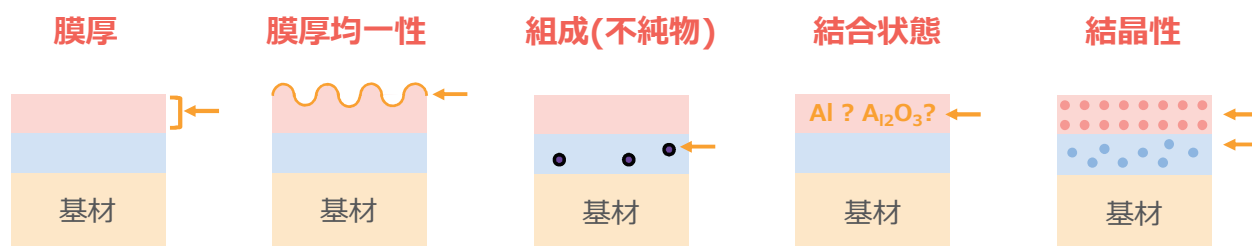
Au,Pdの膜厚は設計通り?



設計通りの組成や膜厚になっているかを確認するために分析が行われる

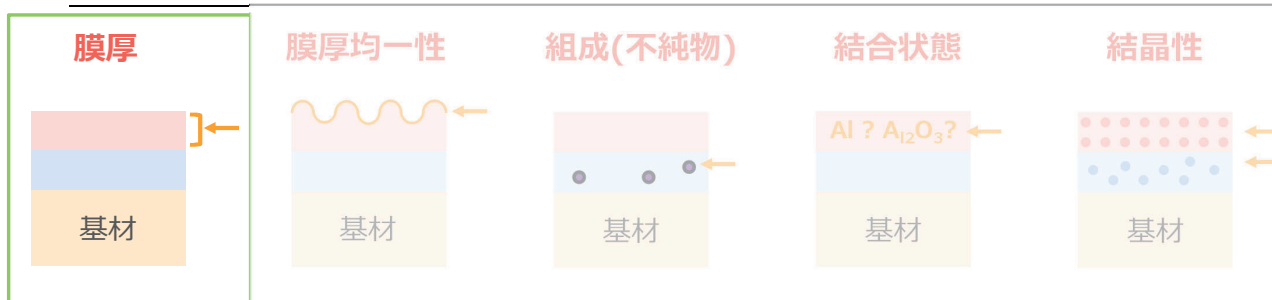
Solutions for Innovation JEOL

薄膜・積層膜の評価項目

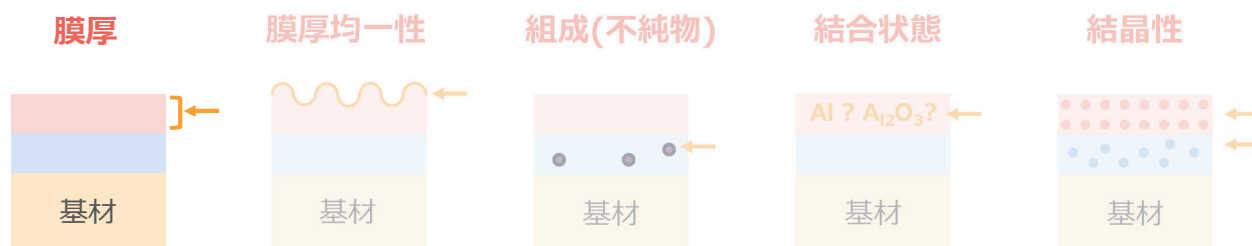


①膜厚②膜厚均一性③組成(不純物)④結合状態⑤結晶性などが評価される

薄膜・積層膜の評価項目



薄膜・積層膜の膜厚測定手法

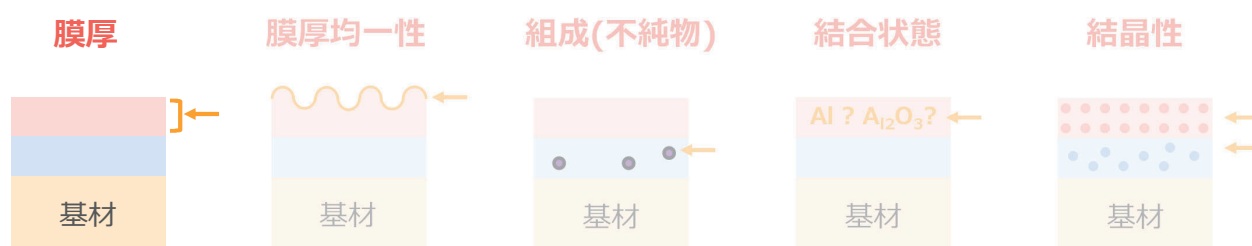


膜厚測定に使用される手法例

像観察	光学特性	元素分析
原子間力顕微鏡 (AFM) 透過電子顕微鏡 (TEM) 走査電子顕微鏡 (SEM)	偏光解析 (エリブソメトリー) X線反射率測定 (XRR)	蛍光X線分析 (XRF) X線光電子分光 (XPS) オージェ電子分光 (AES)

Solutions for Innovation JEOL

薄膜・積層膜の膜厚測定手法



膜厚測定に使用される手法例

像観察	光学特性	元素分析
原子間力顕微鏡 (AFM) 透過電子顕微鏡 (TEM) 走査電子顕微鏡 (SEM)	偏光解析 (エリブソメトリー) X線反射率測定 (XRR)	蛍光X線分析 (XRF) X線光電子分光 (XPS) オージェ電子分光 (AES)

Solutions for Innovation JEOL

目次

○第一部

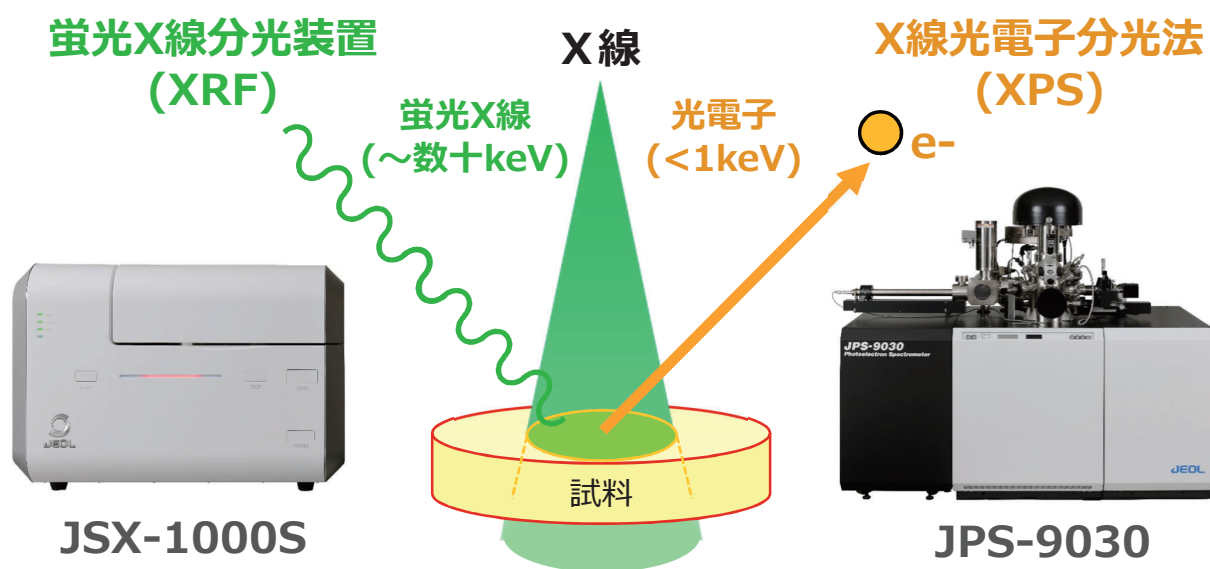
- ・ 身の回りの薄膜・積層膜
- ・ 蛍光X線分光装置(XRF)とX線光電子分光法(XPS)について
- ・ XPSを活用したXRF分析事例

○第二部：

- ・ XRFで膜厚計算するときの注意点

Solutions for Innovation JEOL

蛍光X線分光装置(XRF)とX線光電子分光法(XPS)



Solutions for Innovation JEOL

蛍光X線分光装置(XRF)とX線光電子分光法(XPS)の比較

	JSX-1000S(XRF)	JPS-9030(XPS)
入射プローブ	X線	X線
分析面積	mm	mm
検出信号	X線	電子
分析深さ	~mm	nm
可能な分析	元素分析(主成分,微量成分)	元素分析(主成分)
	膜厚分析	膜厚分析
	-	化学結合状態分析

XRF→非破壊・短時間で微量元素分析が可能

XPS→化学結合状態分析が可能

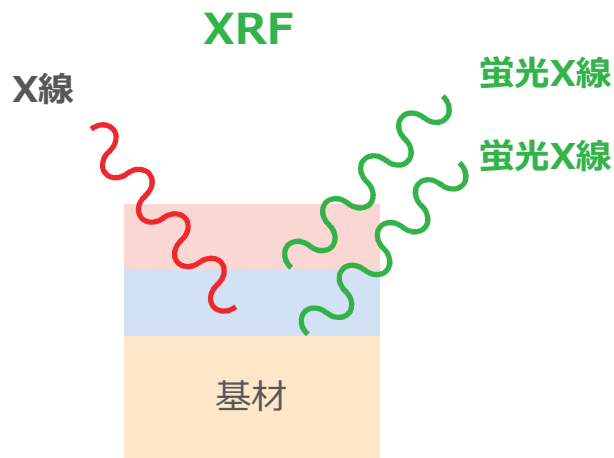
蛍光X線分光装置(XRF)とX線光電子分光法(XPS)の比較

	JSX-1000S(XRF)	JPS-9030(XPS)
入射プローブ	X線	X線
分析面積	mm	mm
検出信号	X線	電子
分析深さ	~mm	nm
可能な分析	元素分析(主成分,微量成分)	元素分析(主成分)
	膜厚分析	膜厚分析
	-	化学結合状態分析

XRF→非破壊・短時間で微量元素分析が可能

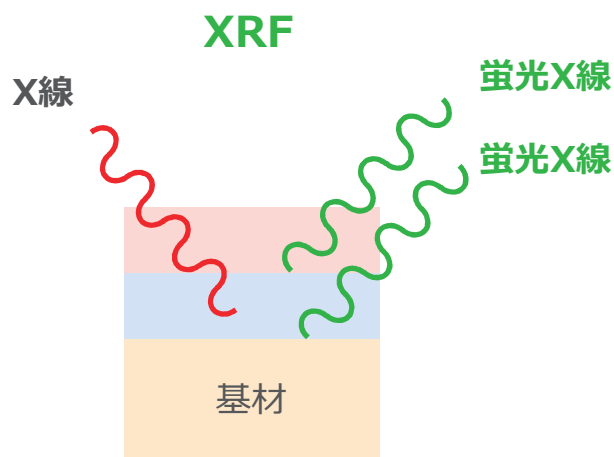
XPS→化学結合状態分析が可能

XRFとXPSの検出信号比較

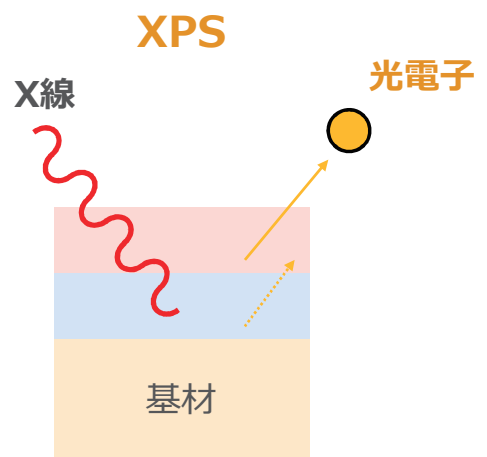


蛍光X線は表面,内部から検出

XRFとXPSの検出信号比較



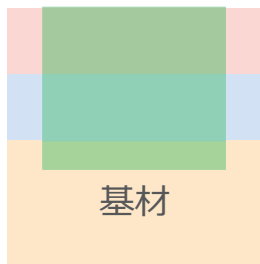
蛍光X線は表面,内部から検出



光電子は表面から検出

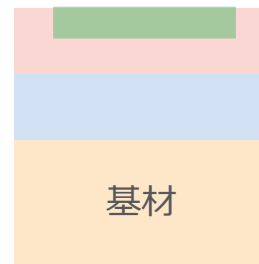
XRFとXPSの分析深さ比較

XRF



表面層から基材まで一括分析

XPS

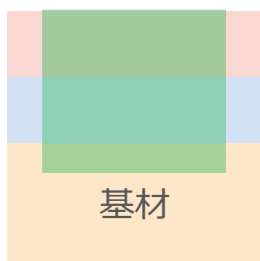


表面層のみ分析

Solutions for Innovation JEOL

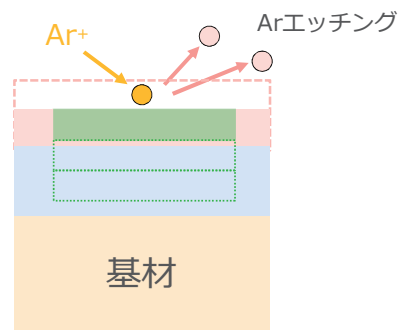
XRFとXPSの分析深さ比較

XRF



表面層から基材まで一括分析

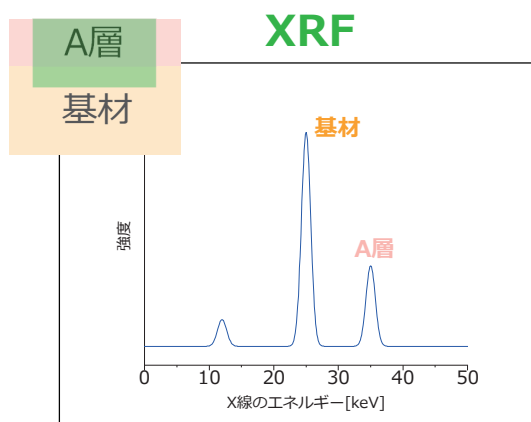
XPS



表面層のみ分析
→Arエッチングを併用し全体を分析

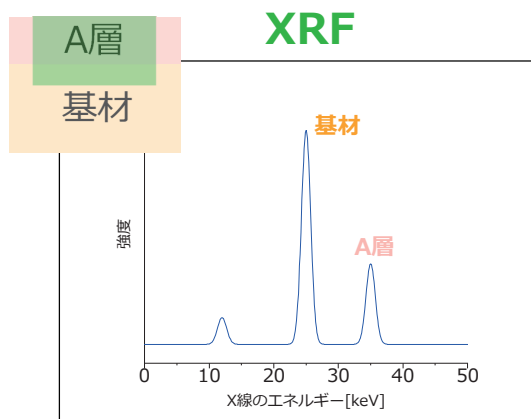
Solutions for Innovation JEOL

XRF,XPSを用いた膜厚分析 手順①スペクトル取得

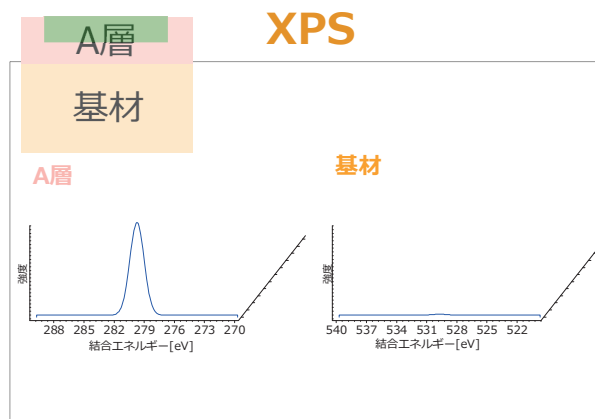


表面層から基材まで一括分析

XRF,XPSを用いた膜厚分析 手順①スペクトル取得

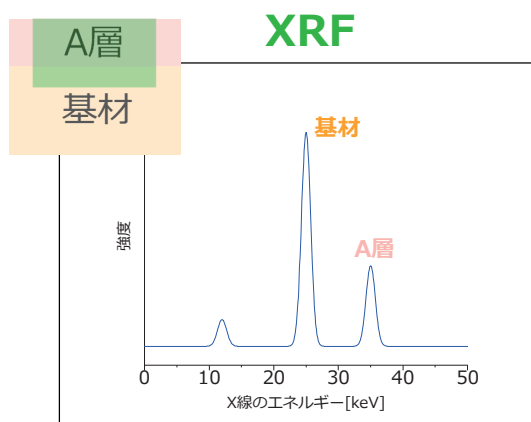


表面層から基材まで一括分析

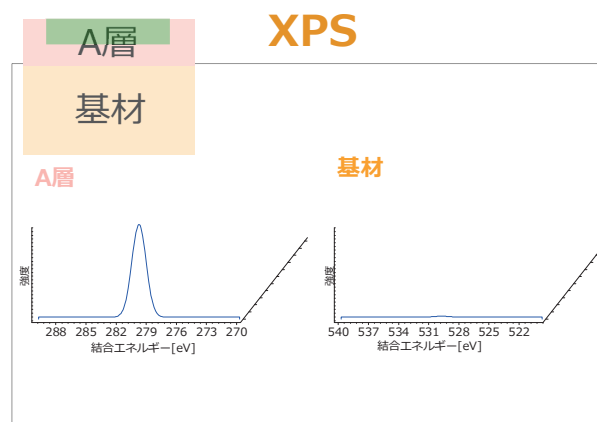


表面層のみ分析
→Arエッチングを併用し全体を分析

XRF,XPSを用いた膜厚分析 手順②膜厚算出

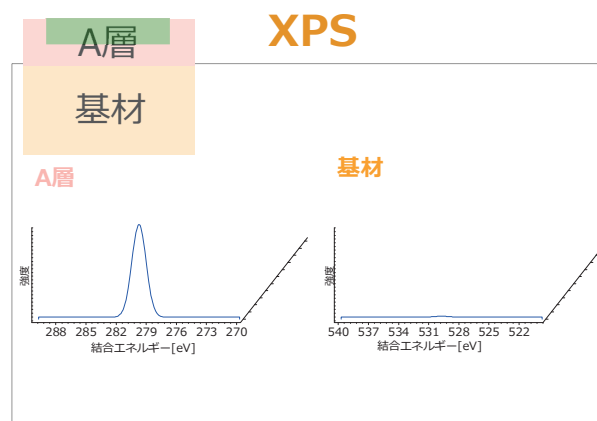
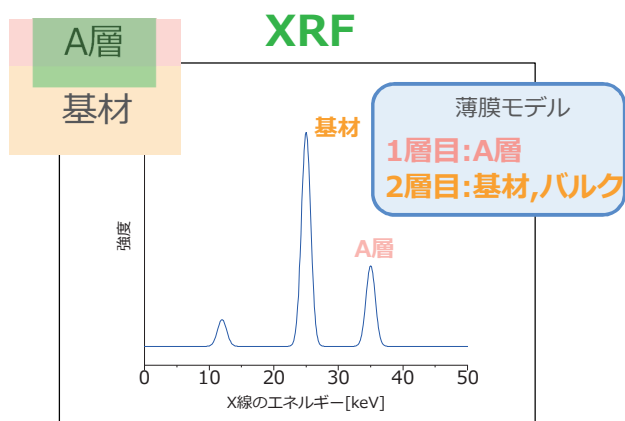


定量計算
薄膜FP法(理論計算)で算出

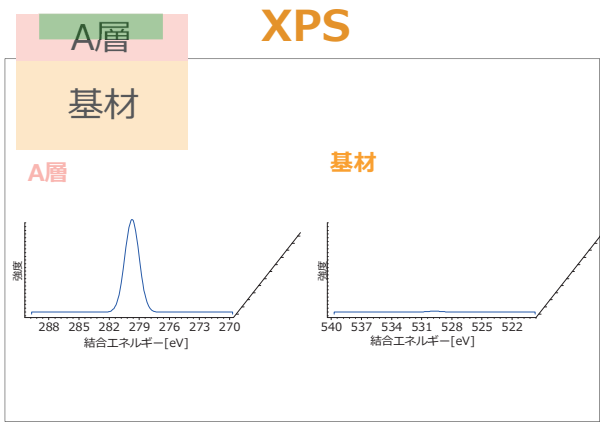
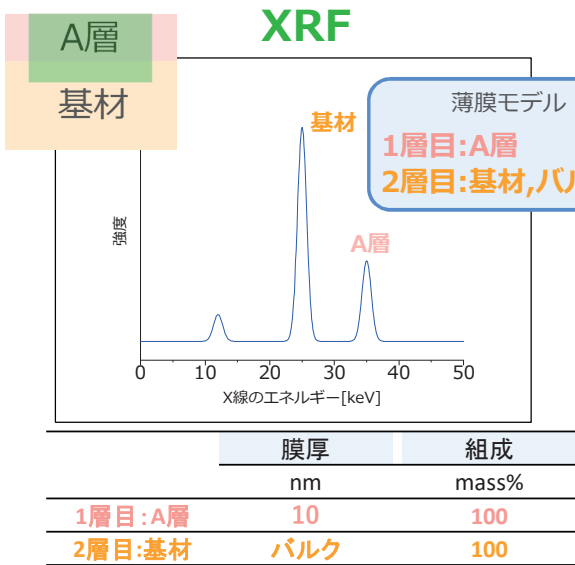


定量計算
相対感度因子を用いた強度比較で算出

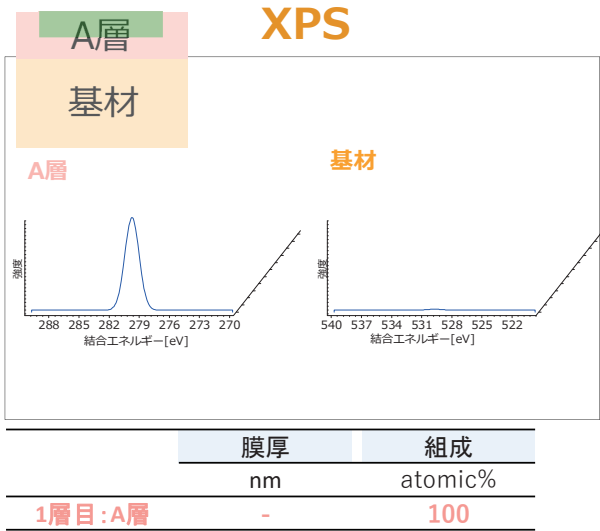
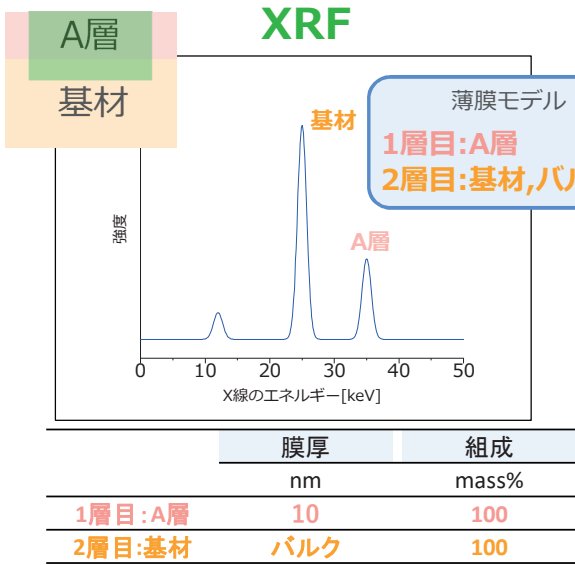
XRF,XPSを用いた膜厚分析 手順②膜厚算出



XRF,XPSを用いた膜厚分析 手順②膜厚算出

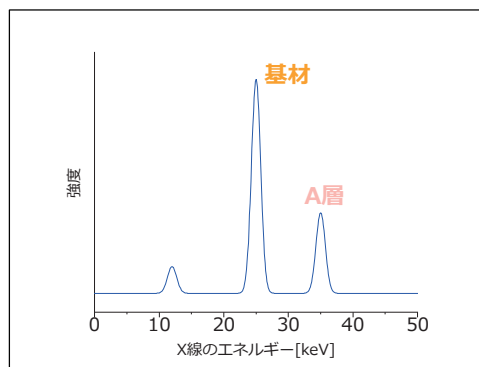


XRF,XPSを用いた膜厚分析 手順②膜厚算出



XRF,XPSを用いた膜厚分析 手順③スペクトル取得(XPS)

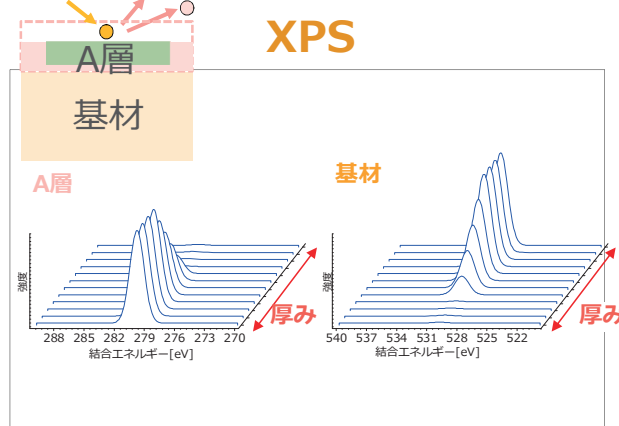
XRF



	膜厚	組成
	nm	mass%
1層目:A層	10	100
2層目:基材	パルク	100

Ar⁺ Arエッチング

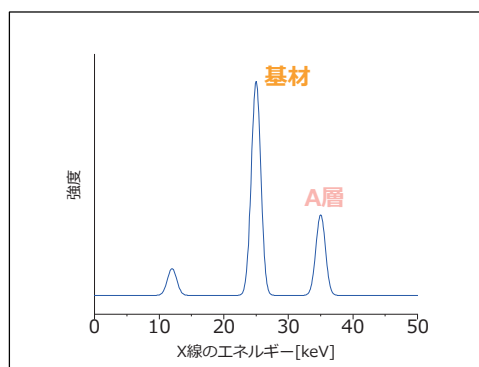
XPS



	膜厚	組成
	nm	atomic%
1層目:A層	-	100
2層目:基材	-	100

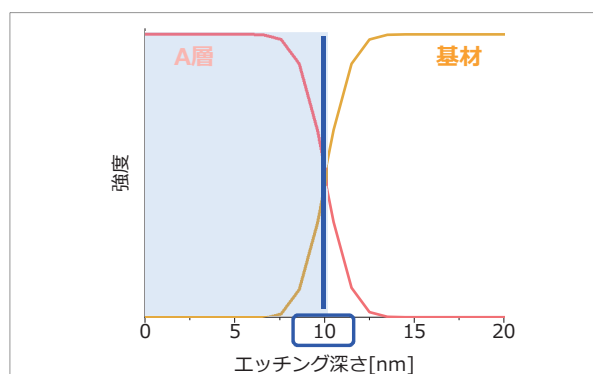
XRF,XPSを用いた膜厚分析 手順④膜厚算出(XPS)

XRF



	膜厚	組成
	nm	mass%
1層目:A層	10	100
2層目:基材	パルク	100

XPS



	膜厚	組成
	nm	atomic%
1層目:A層	10	100
2層目:基材	パルク	100

目次

○第一部

- ・ 身の回りの薄膜・積層膜
- ・ 蛍光X線分光装置(XRF)とX線光電子分光法(XPS)について
- ・ XPSを活用したXRF分析事例
 - Nb₂O₅蒸着膜
 - Crめっき

○第二部：

XRFで膜厚計算するときの注意点

Solutions for Innovation JEOL

XRFとXPSの相互活用

XRF(JSX-1000S)



XPS(JPS-9030)



XRFとXPSそれぞれの特長を生かすことで互いの分析を補い合える

Solutions for Innovation JEOL

互いの装置に役立つ情報

XRF(JSX-1000S)



XPS(JPS-9030)



XRF

XPS

役立つ情報

試料全体の元素分析

化学結合状態分析(金属,酸化物 etc)

Solutions for Innovation JEOL

XRF膜厚分析時にXPSが役立つ点

XRF(JSX-1000S)



XPS(JPS-9030)



XRF

XPS

役立つ情報

試料全体の元素分析

化学結合状態分析(金属,酸化物 etc)

Solutions for Innovation JEOL

XRFとXPSの使った分析事例①数nmのNb₂O₅極薄膜

数nm のNb₂O₅成膜



Solutions for Innovation JEOL

Nb₂O₅極薄膜の作製方法

数nm のNb₂O₅成膜



試料作製

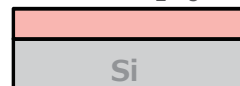
Nb₂O₅原料

電子線照射

蒸着



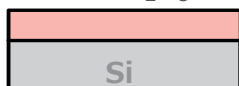
数nm のNb₂O₅成膜



Solutions for Innovation JEOL

XRFの膜厚分析で必要な情報-Nbの酸化状態-

本当にNb₂O₅?



金属Nb
(0価)



NbO
(2価)



NbO₂
(4価)



Nb₂O₅
(5価)

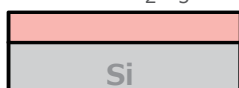


Nb酸化物は幅広い価数を持つ

Solutions for Innovation JEOL

XRFの膜厚分析で必要な情報-Nbの酸化状態-

本当にNb₂O₅?



金属Nb
(0価)



NbO
(2価)



NbO₂
(4価)



Nb₂O₅
(5価)



XPS(JPS-9030)

成膜したNbが本当にNb₂O₅になっているかXPSで分析

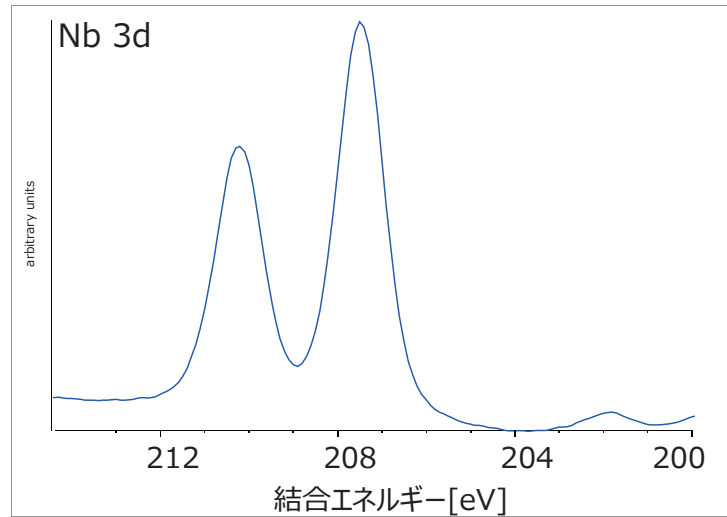
Solutions for Innovation JEOL

XRFの膜厚分析におけるXPSの活用-Nb状態分析

本当にNb₂O₅?



XPS(JPS-9030)



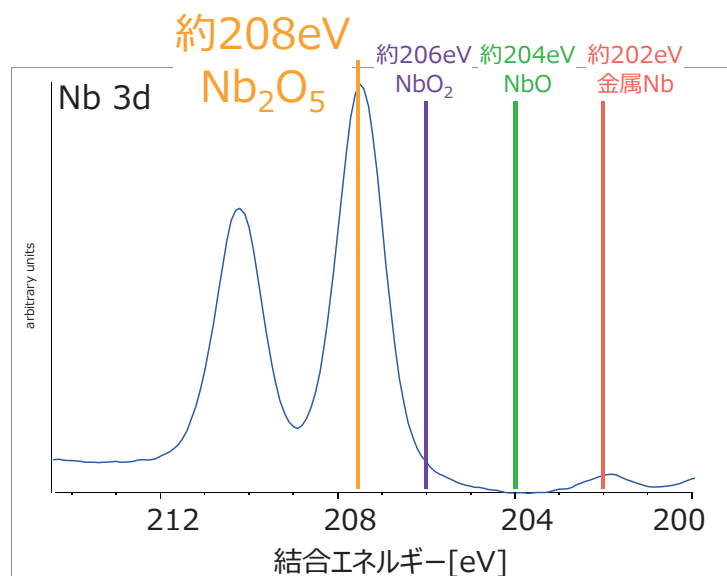
Solutions for Innovation JEOL

XRFの膜厚分析におけるXPSの活用-Nb状態分析

本当にNb₂O₅?



XPS(JPS-9030)

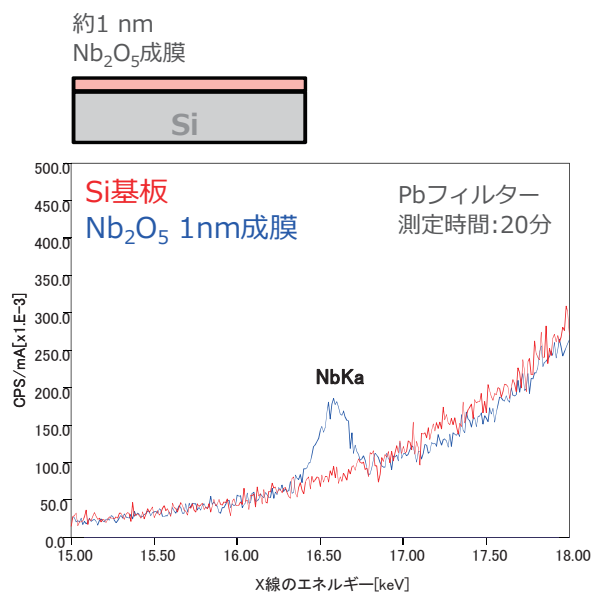


Solutions for Innovation JEOL

XRFを用いた1nm Nb₂O₅膜のピーク検出



XRFの利用

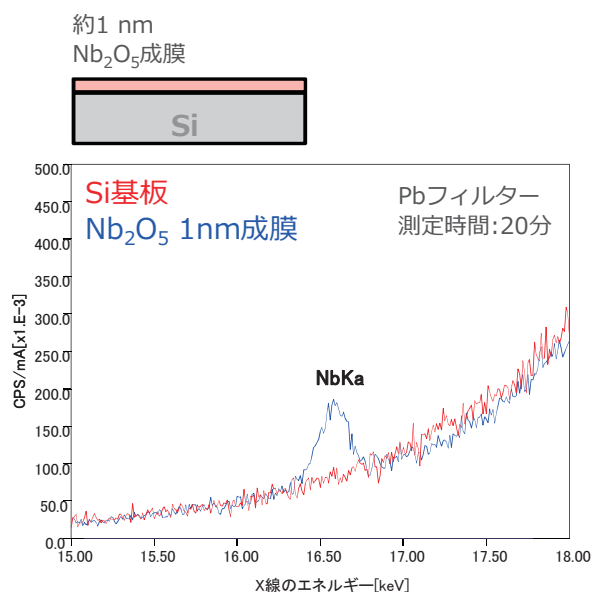


Solutions for Innovation JEOL

XRFを用いた1nm Nb₂O₅膜の膜厚計算結果



XRFの利用



蒸着時の 設定膜厚	AFM	XRF	
	段差[nm]	分析膜厚 [nm]	3σ
1 nm	1.64	1.37	0.11

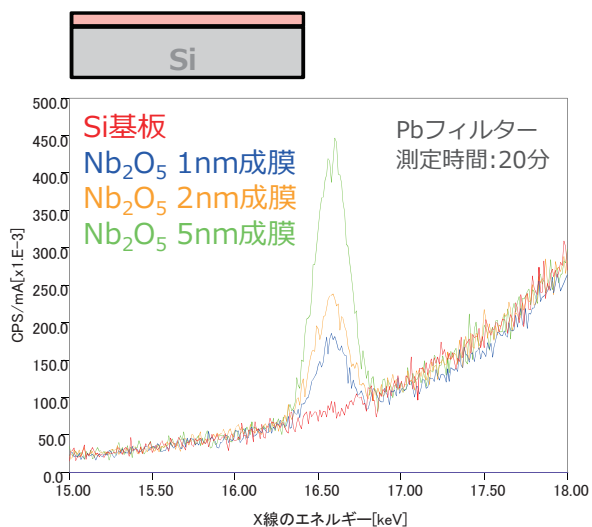
Nb₂O₅の密度 4.6g/cm³を用いて計算した

Solutions for Innovation JEOL

1,2,5nm Nb₂O₅膜の膜厚計算結果



XRFの利用



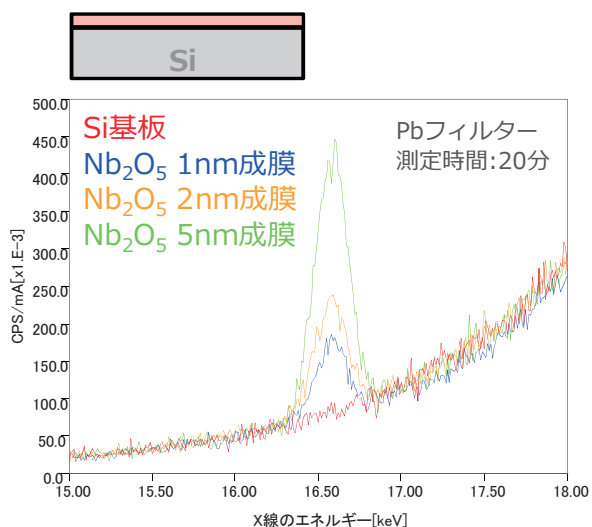
蒸着時の 設定膜厚	AFM	XRF	
	段差[nm]	分析膜厚 [nm]	3σ
1 nm	1.64	1.37	0.11

Solutions for Innovation JEOL

1,2,5nm Nb₂O₅膜の膜厚計算結果



XRFの利用



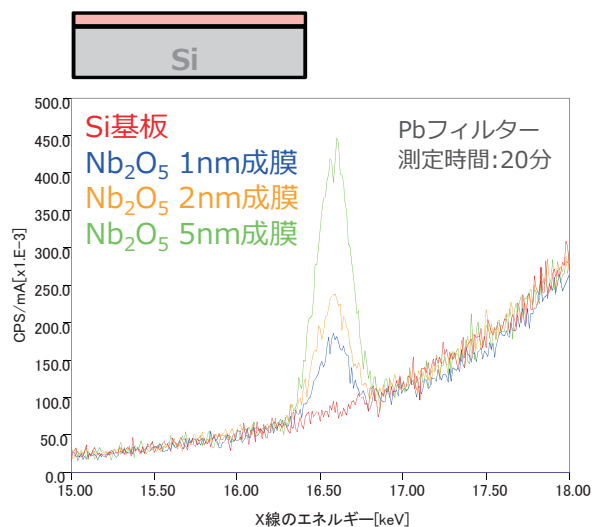
蒸着時の 設定膜厚	AFM	XRF	
	段差[nm]	分析膜厚 [nm]	3σ
1 nm	1.64	1.37	0.11
2 nm	2.02	1.93	0.10
5 nm	4.17	4.53	0.15

Solutions for Innovation JEOL

1,2,5nm Nb₂O₅膜の膜厚計算結果



XRFの利用



蒸着時の 設定膜厚	AFM	XRF	
	段差[nm]	分析膜厚 [nm]	3σ
1 nm	1.64	1.37	0.11
2 nm	2.02	1.93	0.10
5 nm	4.17	4.53	0.15

化学結合状態の情報を入手することで膜の密度
がわかり,10nm以下の極薄膜でも高い精度で厚
み分析が行えた

Solutions for Innovation JEOL

XRFとXPSの使った分析事例②クロム系めっき

クロム系めっきワッシャ



1 cm

Solutions for Innovation JEOL

XRFとXPSの使った分析事例②クロム系めっき



XRFの利用

クロム系めっきワッシャ



1 cm

Cr
Zn
Fe



XRF(JSX-1000S)

Solutions for Innovation JEOL

試料全体に含まれる元素の確認(XRF利用)



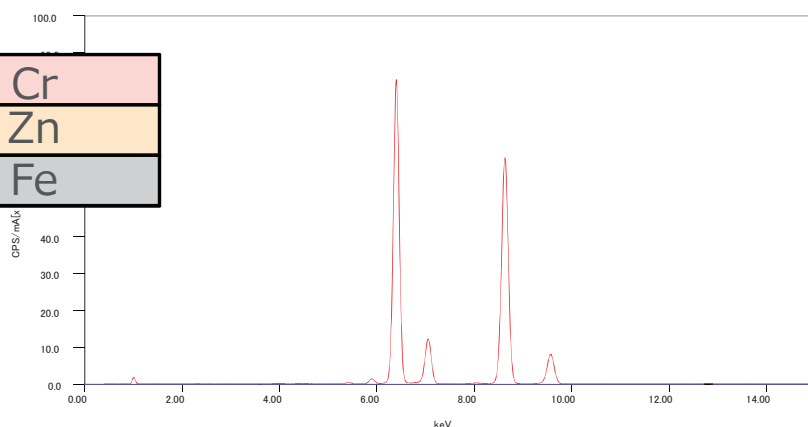
XRFの利用

クロム系めっきワッシャ



1 cm

Cr
Zn
Fe



XRF(JSX-1000S)

Solutions for Innovation JEOL

試料全体に含まれる元素の確認(XRF利用)



XRFの利用

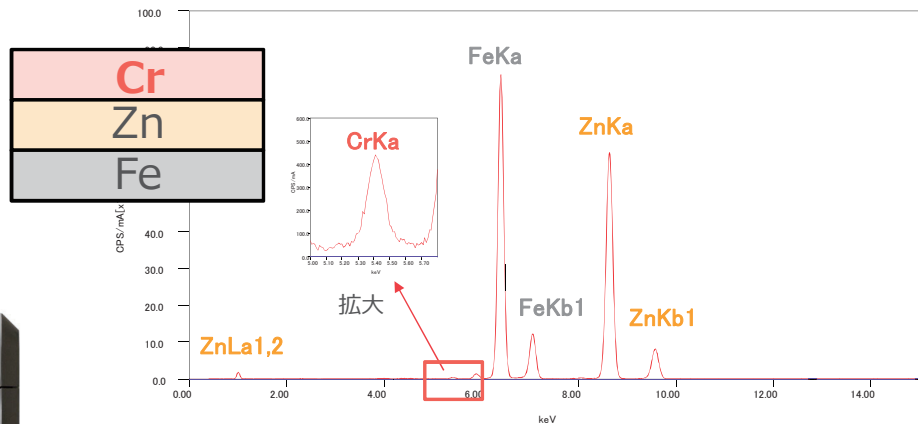
クロム系めっきワッシャ



1 cm



XRF(JSX-1000S)



膜厚を算出するためには、化合物の種類と密度の情報が必要。
→Crは金属?酸化物?

Solutions for Innovation JEOL

XPSによるCr結合状態の評価



XPSの利用

クロム系めっきワッシャ



1 cm



XPS(JPS-9030)

Cr
Zn
Fe

Cr酸化物
Zn
Fe

or

金属Cr
Zn
Fe

XPSを用いて
Crの深さ方向分析と化学結合状態分析を実施

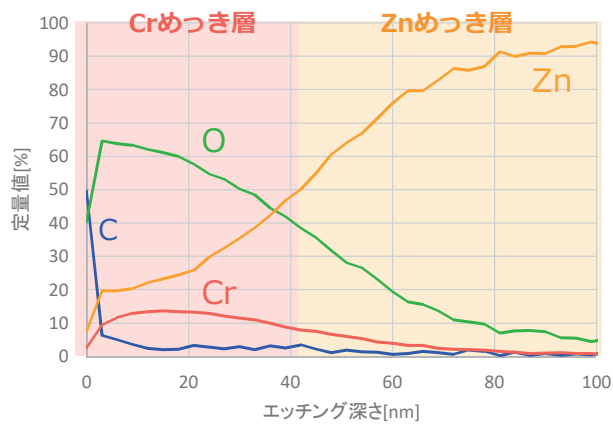
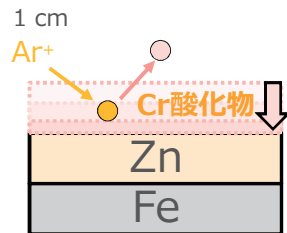
Solutions for Innovation JEOL

XPSを用いた深さ方向分析結果



XPSの利用

クロム系めっきワッシャ



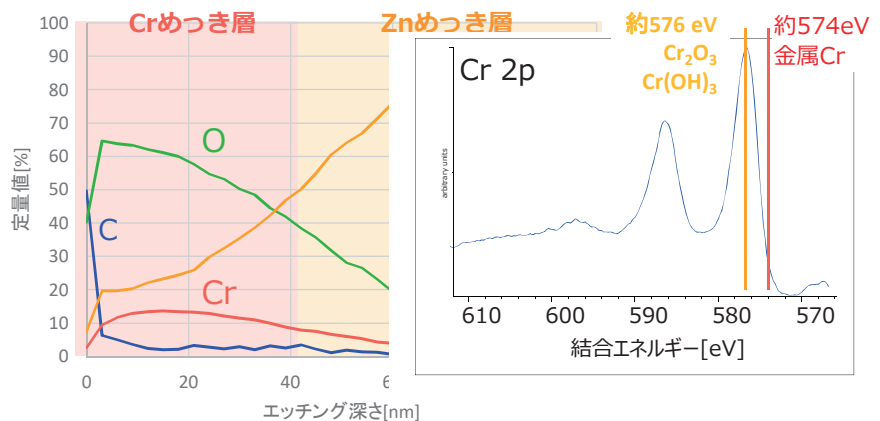
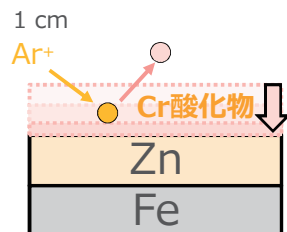
Solutions for Innovation JEOL

Crの結合状態評価



XPSの利用

クロム系めっきワッシャ



・ Crは酸化物(水酸化物)

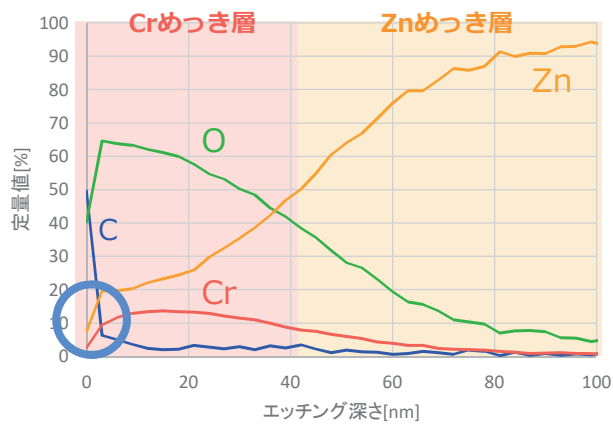
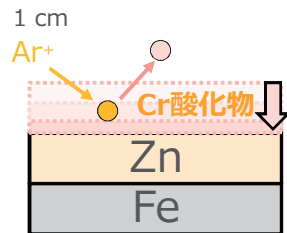
Solutions for Innovation JEOL

下地Zn層について



XPSの利用

クロム系めっきワッシャ



・ Znが表面から検出。Zn層が露出？

Solutions for Innovation JEOL

SEMによるZn層の観察

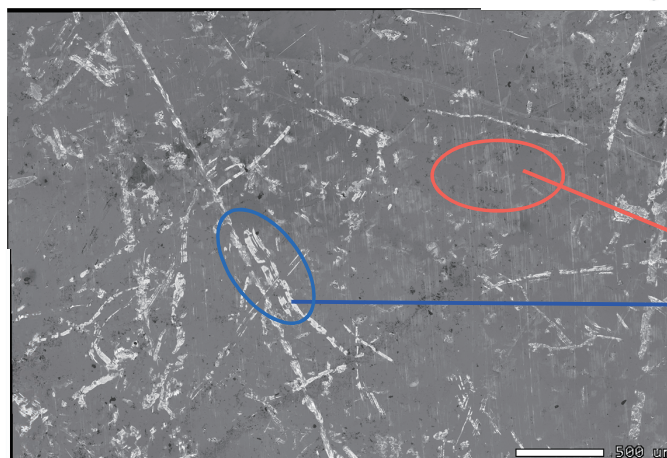


SEMの利用

クロム系めっきワッシャ



1 cm



- ・ 反射電子組成像
- ・ 加速電圧: 3kV
- ・ モンタージュ撮影
300倍, 10×9視野
- ・ 視野サイズ
約2.6mm×3.8mm

Cr層(暗部)

Zn層(明部)

・ Zn層が露出していることが分かった

SEM JSM-IT800<SHL>

Solutions for Innovation JEOL

XPS状態分析とSEM観察を活用したCr付着量評価



XRFの利用

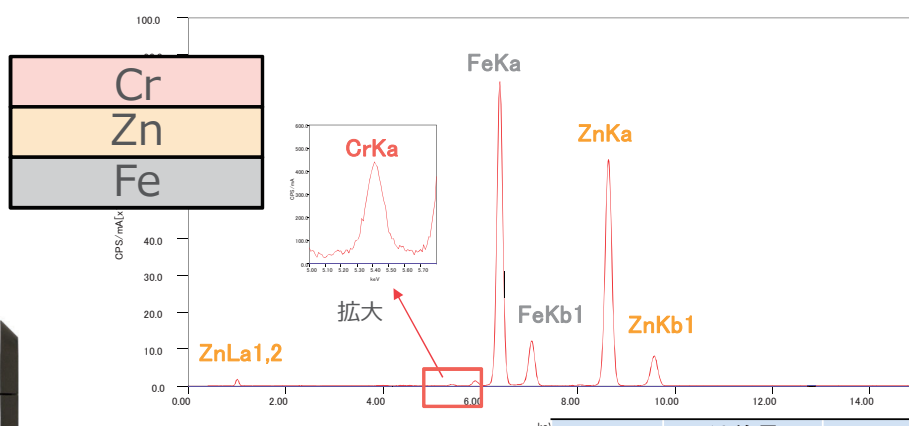
クロムめっきワッシャ



1 cm



XRF(JSX-1000S)



SEMの結果より、
Crめっき層は均一に付いていないため
膜厚ではなく付着量で計算した

	付着量	3σ
第一層:Cr	8.24 ug/cm ²	0.41
第二層:Zn	3.37 μm	0.01
第三層:Fe	バルク	

XRF膜厚分析時にXPSが役立つ点

XRF(JSX-1000S)



XPS(JPS-9030)



XPSを用いることでXRF膜厚分析を高精度に行える

目次

○第一部

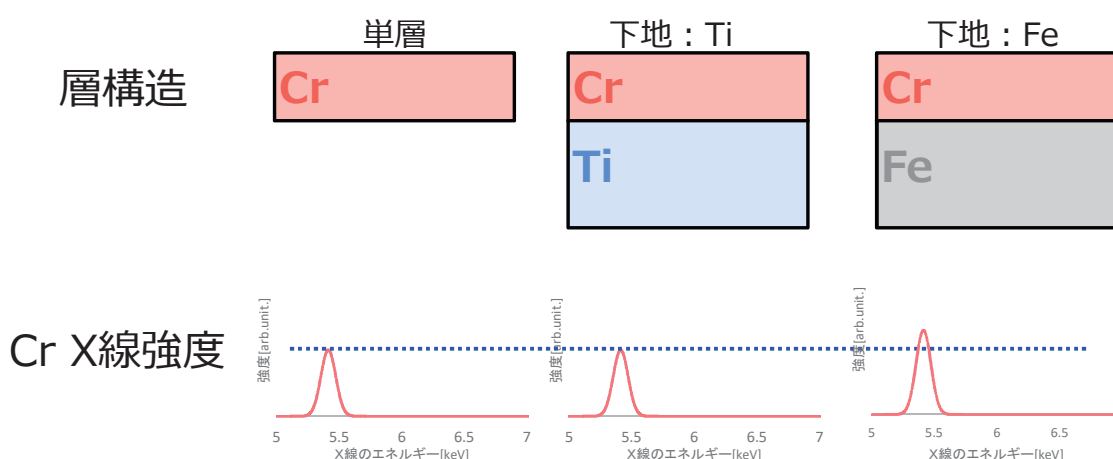
- ・身の回りの薄膜・積層膜
- ・蛍光X線分光装置(XRF)とX線光電子分光法(XPS)について
- ・XPSを活用したXRF分析事例

○第二部：

XRFで膜厚計算するときの注意点

Solutions for Innovation JEOL

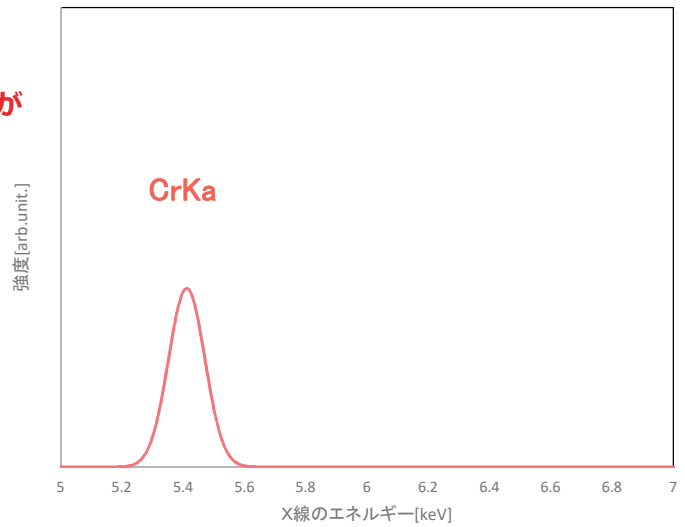
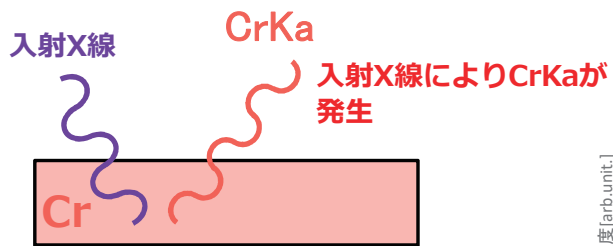
はじめに.層構造とX線強度について



下地が変わるとCr強度が変わる

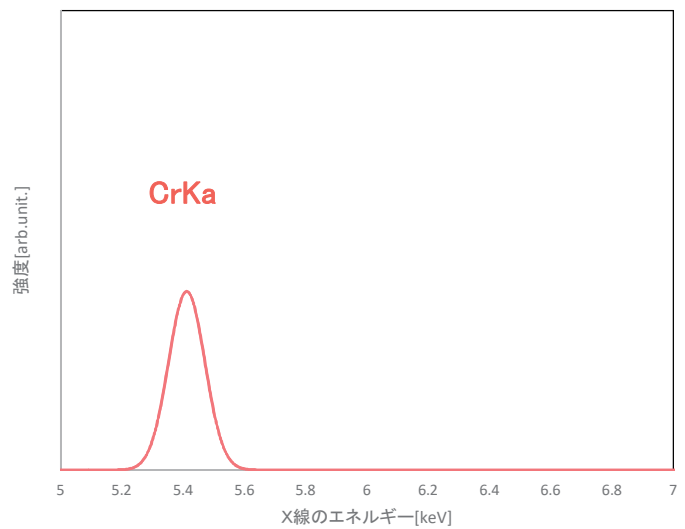
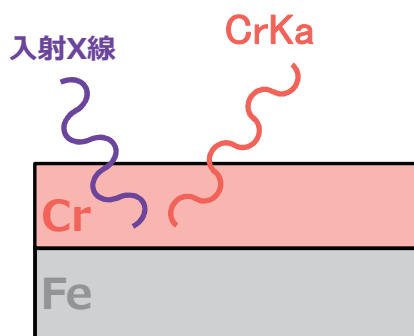
Solutions for Innovation JEOL

下地がないときのCr ピーク



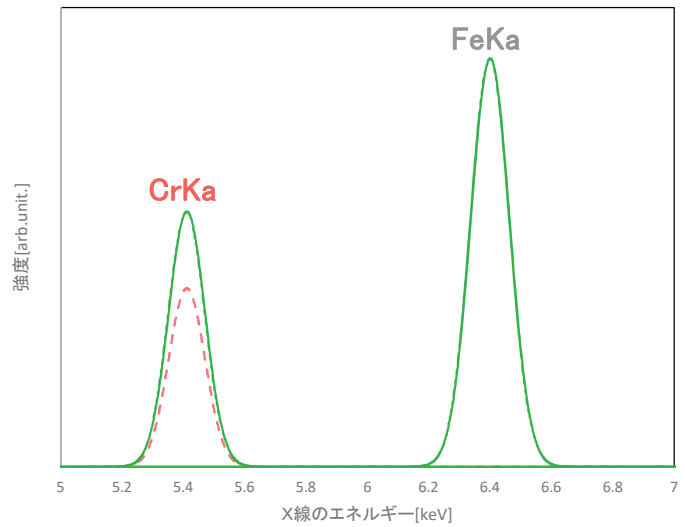
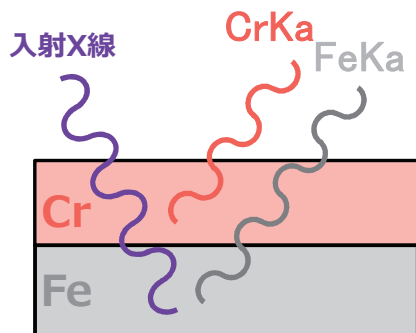
Solutions for Innovation JEOL

下地がFeの場合のCr ピーク



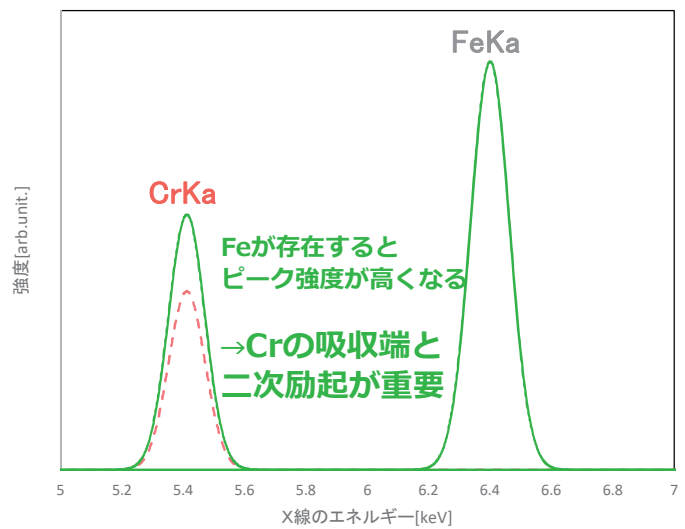
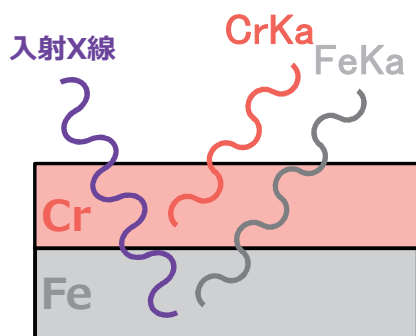
Solutions for Innovation JEOL

下地がFeの場合のCr ピーク



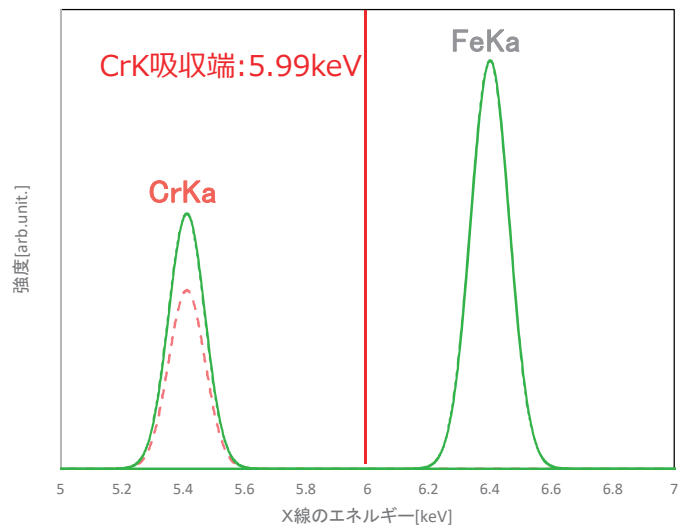
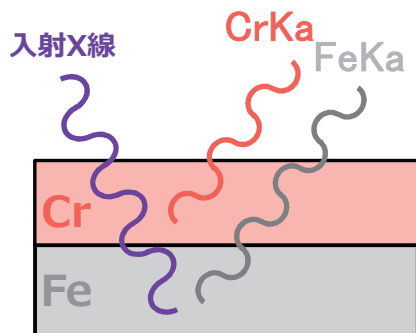
Solutions for Innovation JEOL

下地がFeの場合のCr ピーク



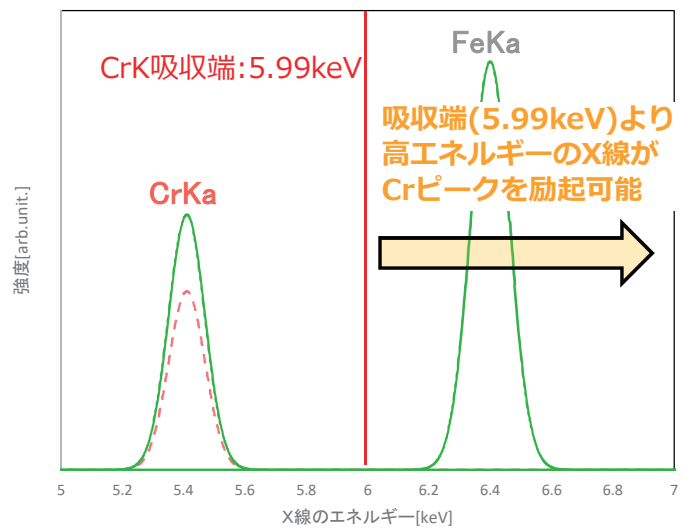
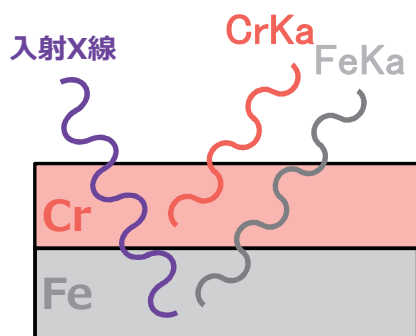
Solutions for Innovation JEOL

下地がFeの場合のCr ピーク



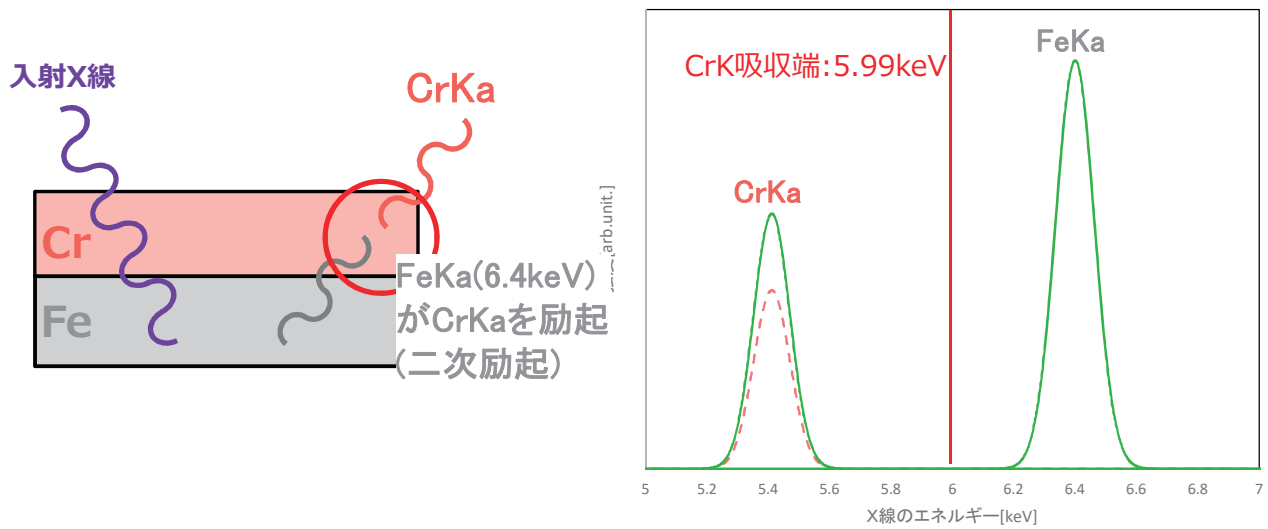
Solutions for Innovation JEOL

下地がFeの場合のCr ピーク



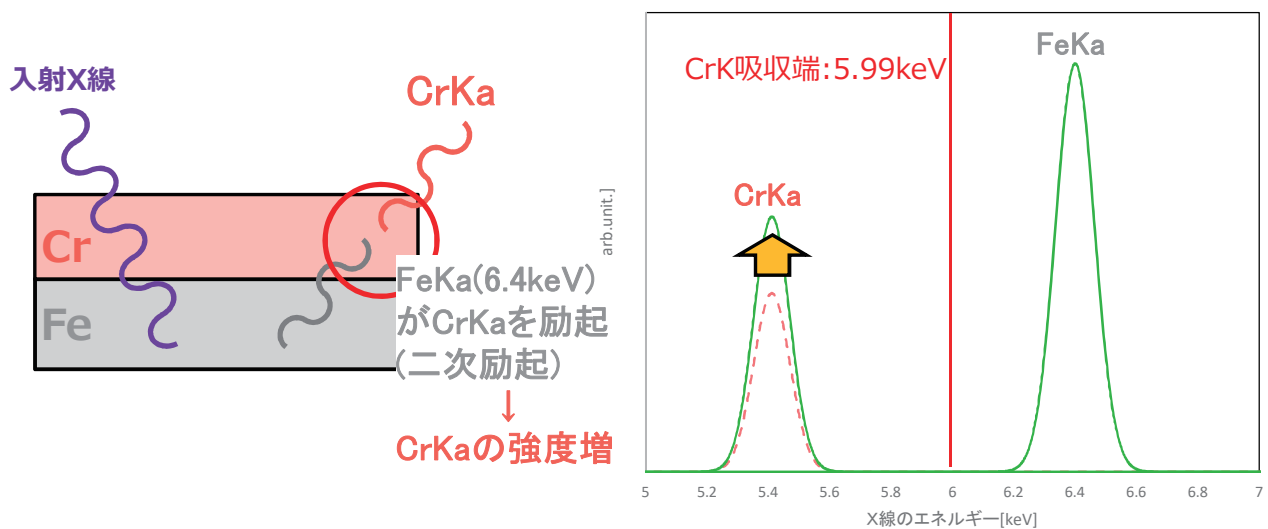
Solutions for Innovation JEOL

Crの吸収端と二次励起について



Solutions for Innovation JEOL

Crの吸収端と二次励起について

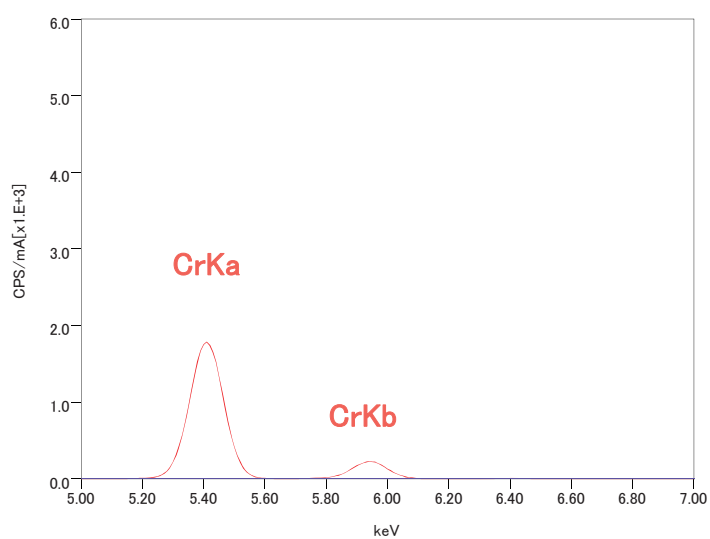
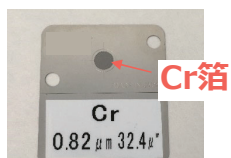


Solutions for Innovation JEOL

膜厚算出時の二次励起の影響

厚み約820nmCr箔

Cr



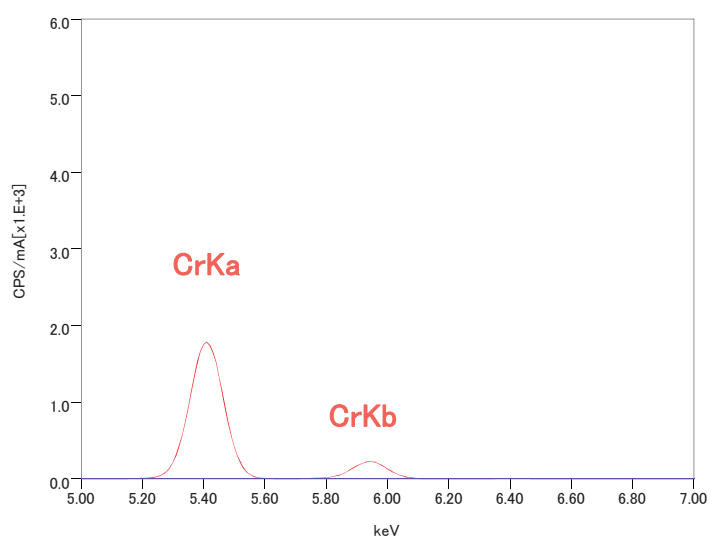
Solutions for Innovation JEOL

膜厚算出時の二次励起の影響

厚み約820nmCr箔

Cr

薄膜モデル
1層目:Cr



Solutions for Innovation JEOL

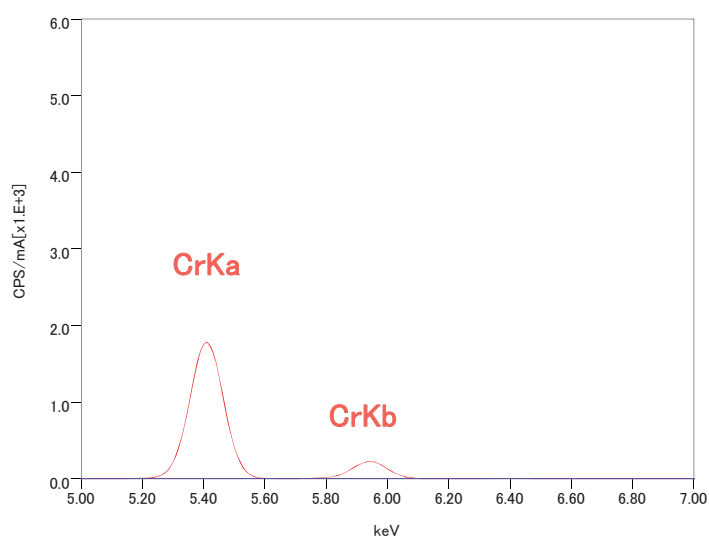
膜厚算出時の二次励起の影響

厚み約820nmCr箔

Cr

薄膜モデル
1層目:Cr

Cr膜厚 [nm]
879.4



Solutions for Innovation JEOL

膜厚算出時の二次励起の影響

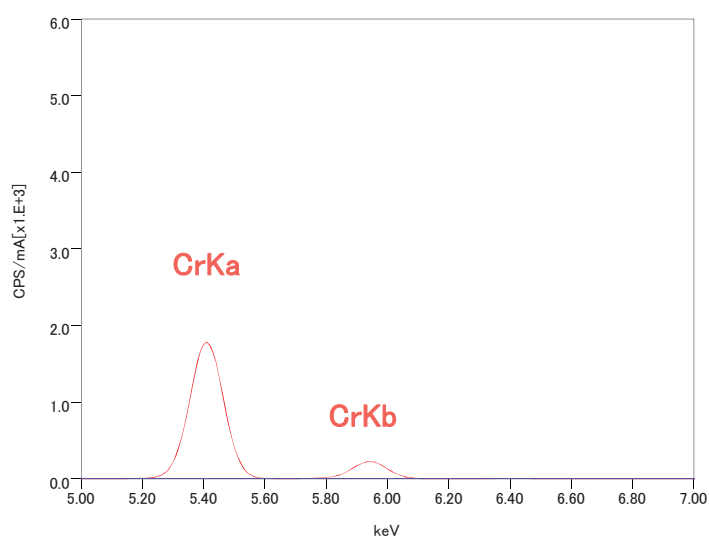
厚み約820nmCr箔

Cr

Cr
Fe

薄膜モデル
1層目:Cr

Cr膜厚 [nm]
879.4



Solutions for Innovation JEOL

膜厚算出時の二次励起の影響

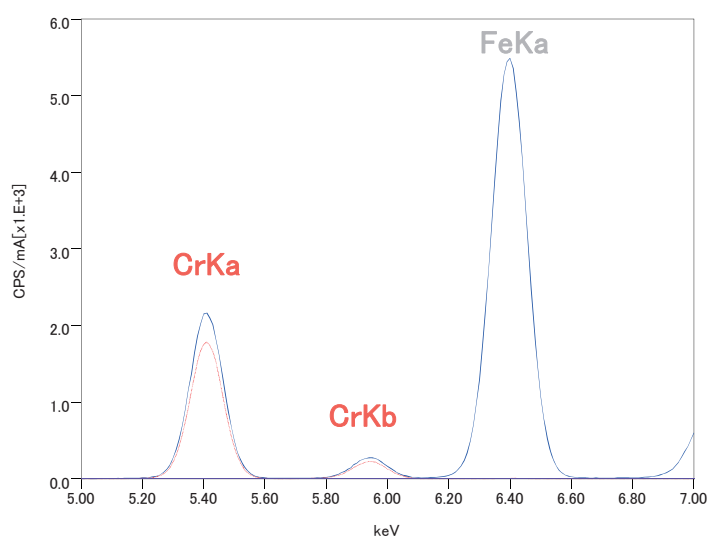
厚み約820nmCr箔

Cr

Cr
Fe

薄膜モデル
1層目:Cr

Cr膜厚
[nm]
879.4



Solutions for Innovation JEOL

膜厚算出時の二次励起の影響

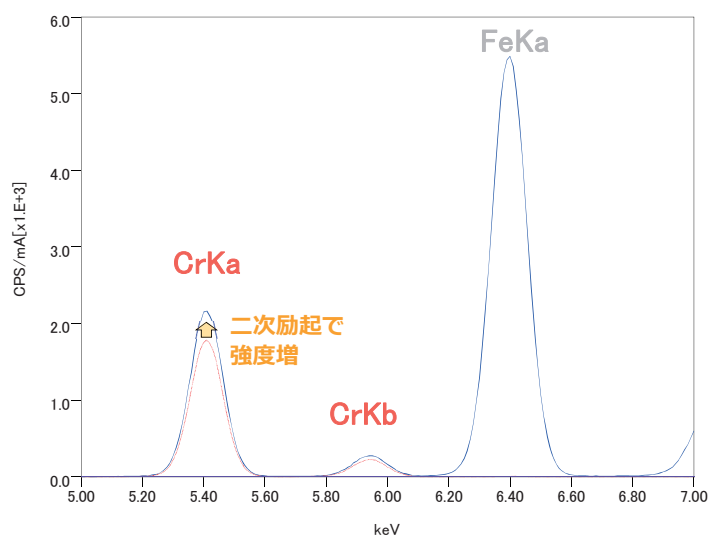
厚み約820nmCr箔

Cr

Cr
Fe

薄膜モデル
1層目:Cr

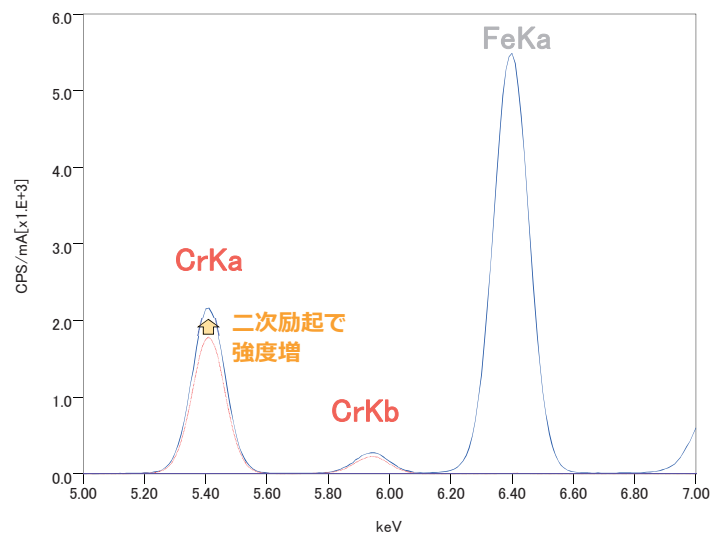
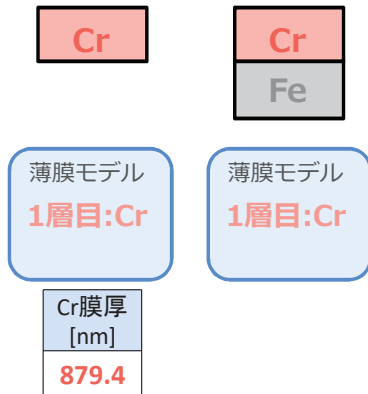
Cr膜厚
[nm]
879.4



Solutions for Innovation JEOL

膜厚算出時の二次励起の影響

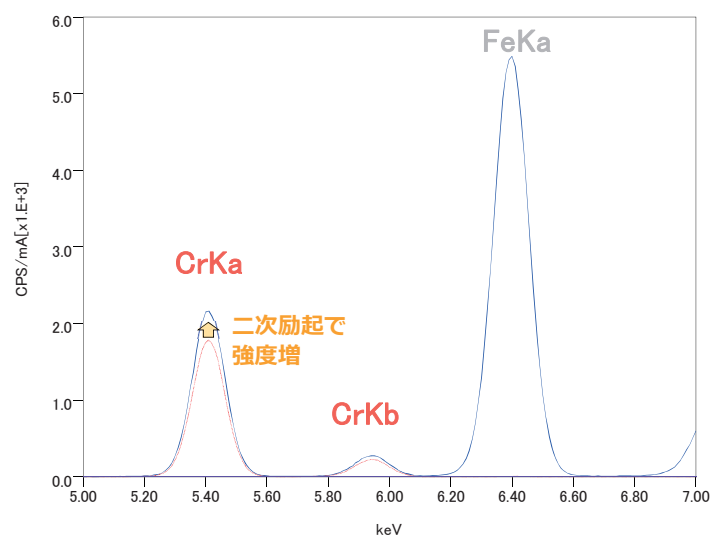
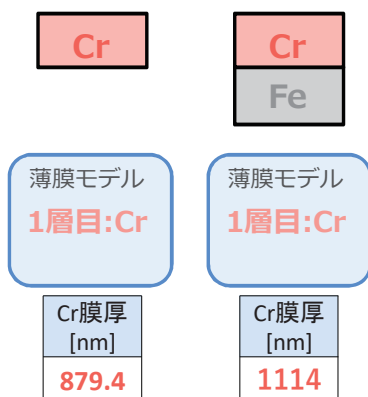
厚み約820nmCr箔



Solutions for Innovation JEOL

膜厚算出時の二次励起の影響

厚み約820nmCr箔

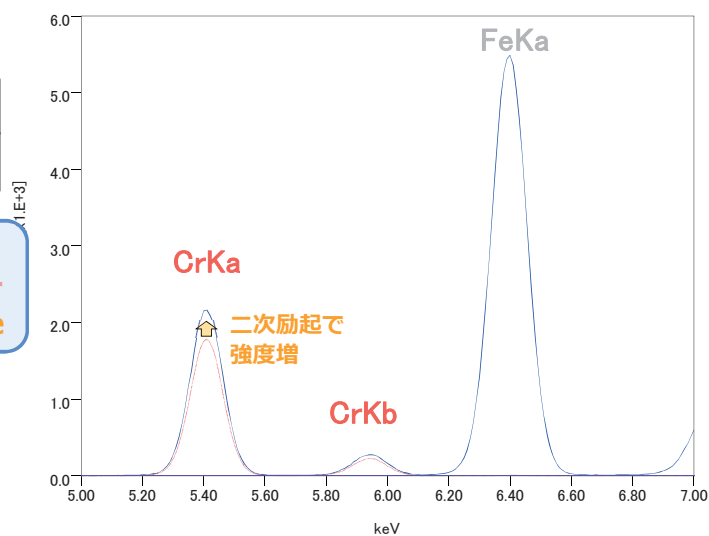
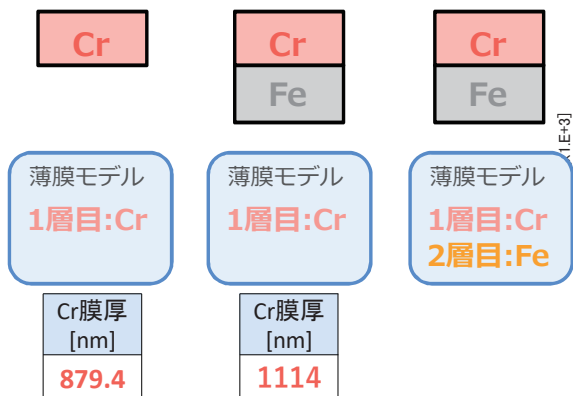


二次励起により、膜厚が厚く算出

Solutions for Innovation JEOL

膜厚算出時の二次励起の影響

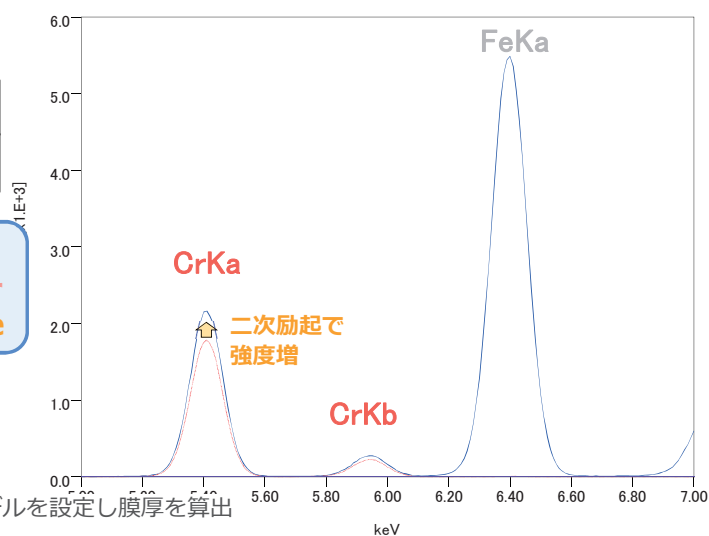
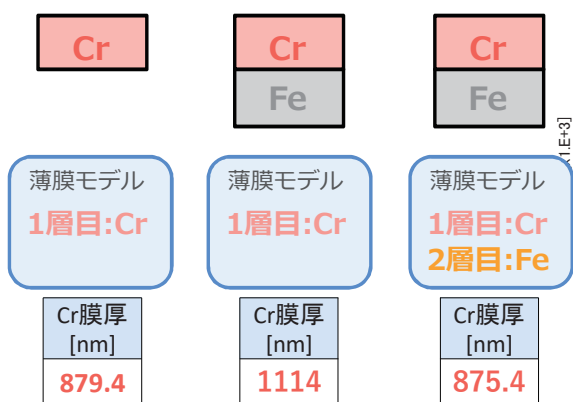
厚み約820nmCr箔



Solutions for Innovation JEOL

膜厚算出時の二次励起の影響

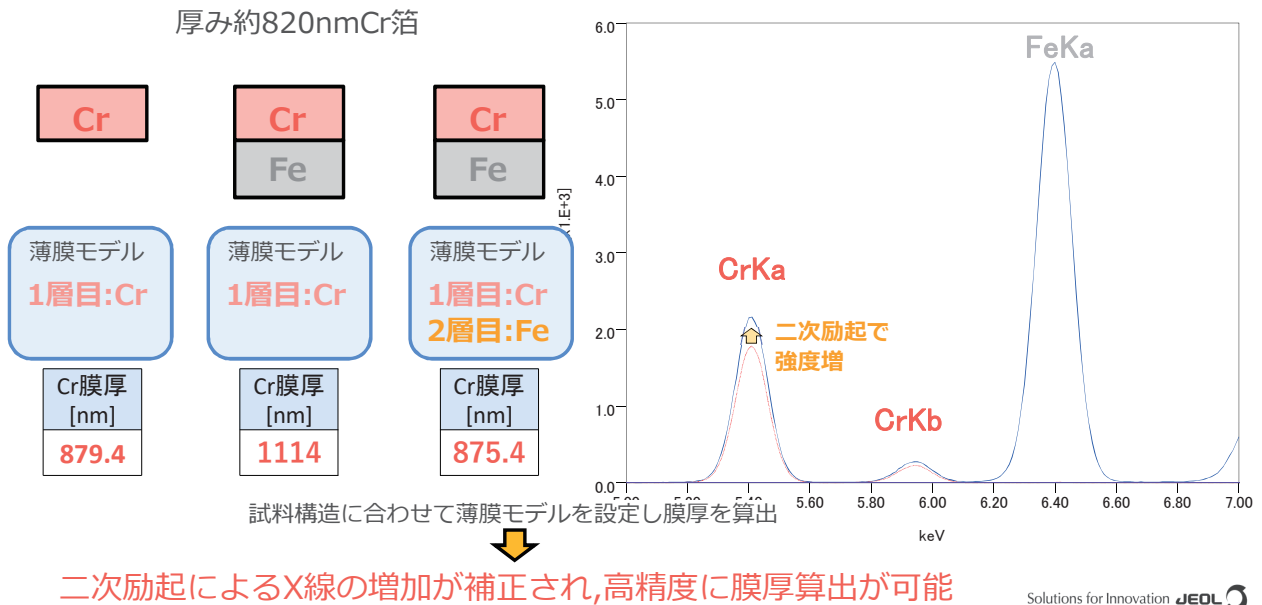
厚み約820nmCr箔



試料構造に合わせて薄膜モデルを設定し膜厚を算出

Solutions for Innovation JEOL

膜厚算出時の二次励起の影響



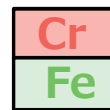
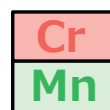
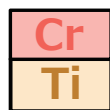
下地を変えたときの二次励起の違い

厚み約820nmCr箔 + 様々な下地



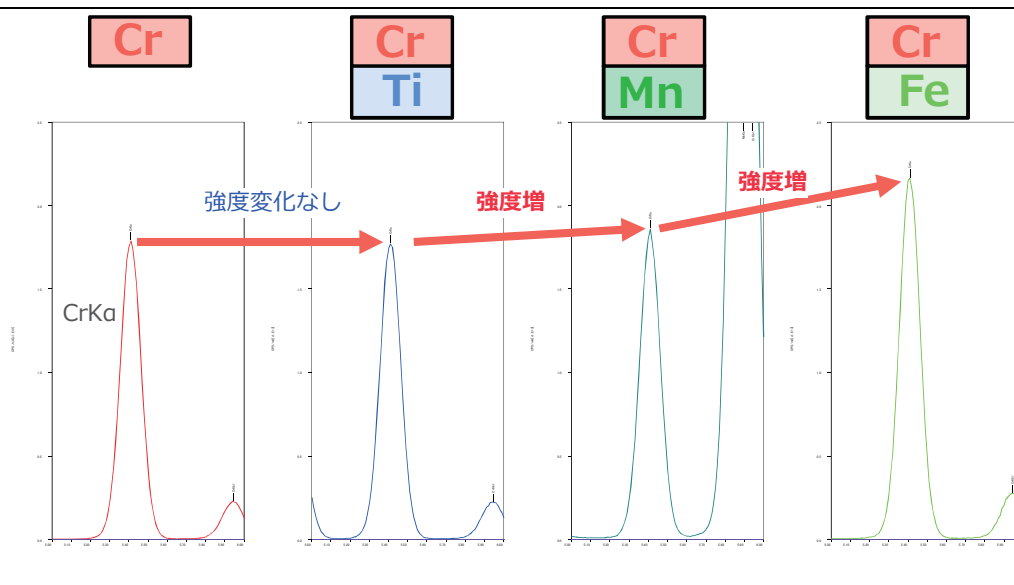
下地を変えたときの二次励起の違い Ti材, Mn材, Fe材

厚み約820nmCr箔+様々な下地



Solutions for Innovation JEOL

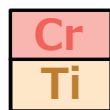
下地を変えた時の二次励起の違い



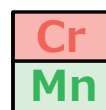
Solutions for Innovation JEOL

二次励起と薄膜計算モデル

厚み約820nmCr箔+様々な下地



薄膜モデル
1層目:Cr

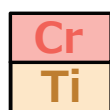


薄膜モデル
1層目:Cr

Solutions for Innovation JEOL

二次励起と薄膜計算モデル

厚み約820nmCr箔+様々な下地



薄膜モデル
1層目:Cr

薄膜モデル
1層目:Cr
2層目:Ti



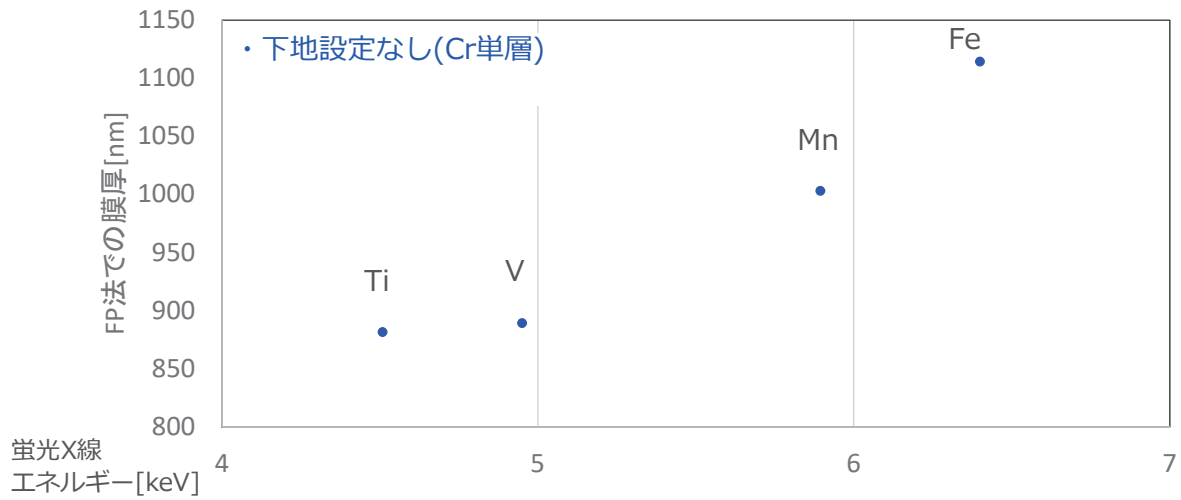
薄膜モデル
1層目:Cr

薄膜モデル
1層目:Cr
2層目:Mn

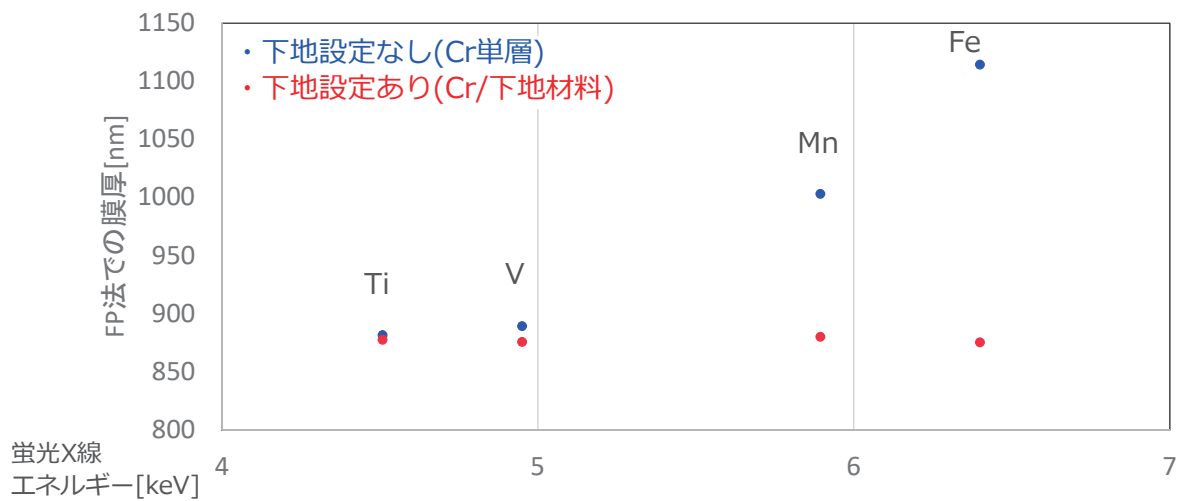
下地設定 “あり/なし”で膜厚算出結果を比較

Solutions for Innovation JEOL

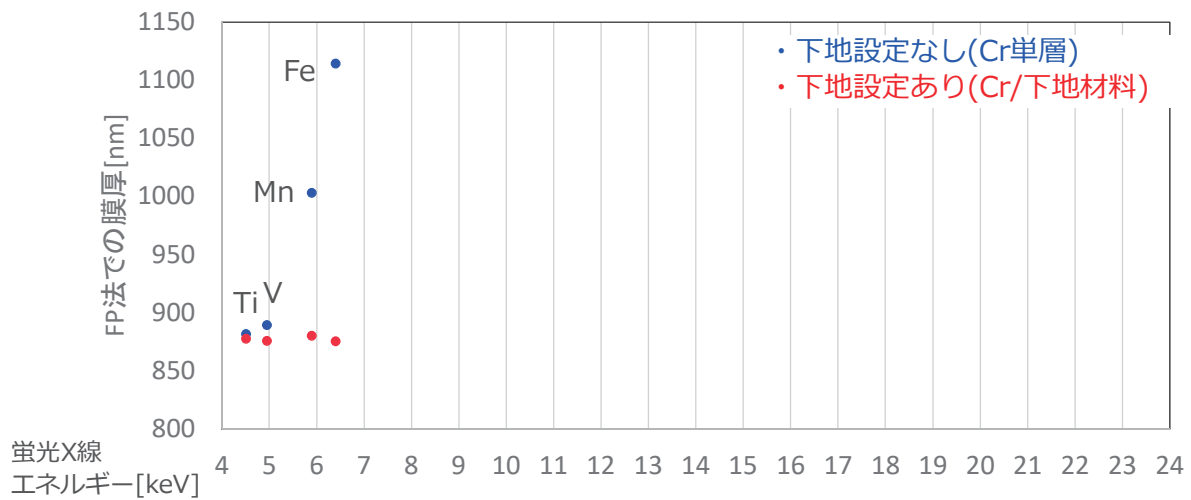
二次励起と薄膜計算モデル



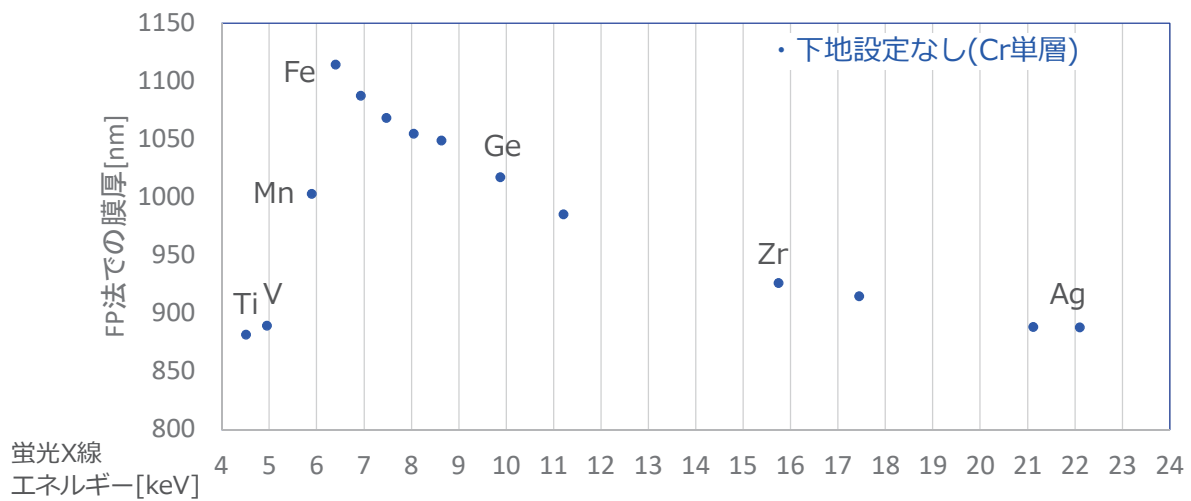
二次励起と薄膜計算モデル



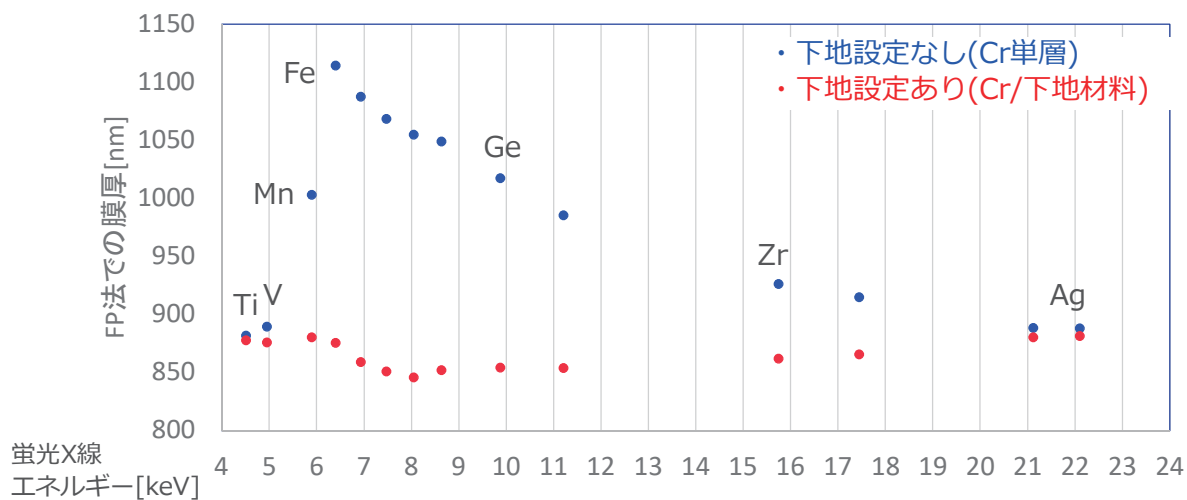
二次励起と薄膜計算モデル



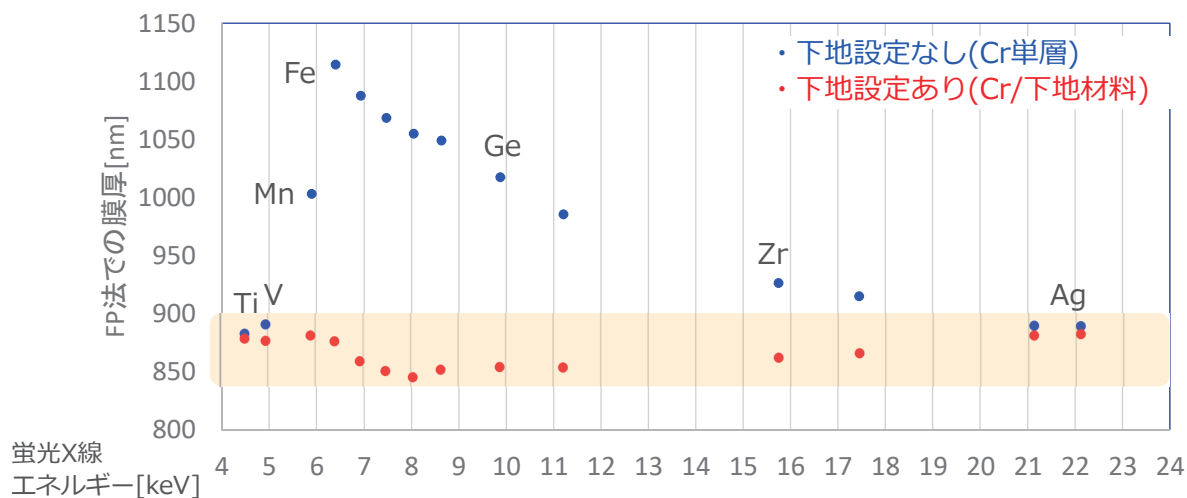
二次励起と薄膜計算モデル



二次励起と薄膜計算モデルまとめ



二次励起と薄膜計算モデルまとめ



薄膜FP法を用いて層構造を設定することで高精度な膜厚分析が可能

XRFの膜厚分析するときの注意点

XRF(JSX-1000S)



XRFで膜厚算出する際は、層構造を正確に設定し、二次励起を考慮した分析が必要



JSX-1000Sでは、薄膜FP法を用いて高精度に分析が可能
最大5層まで、各層20成分までの分析が可能

Solutions for Innovation JEOL

まとめ

XRF(JSX-1000S)



XPS(JPS-9030)



補える
情報

試料全体の元素分析

化学結合状態分析(金属,酸化物 etc)

XPSを活用することで効率的にXRF膜厚分析を行うことができる
XRF膜厚分析は正しく下地設定することで高精度な膜厚算出が可能

Solutions for Innovation JEOL