

グロー放電発光分光法による酸化皮膜の深さ
方向定量分析鈴木 豎市*・鈴木 茂*・古川 洸*²・滝本 憲一*²Quantitative In-depth Analysis of Iron Oxide Films
by Glow Discharge Spectrometry

Ken-ichi SUZUKI, Shigeru SUZUKI, Akira FURUKAWA and Ken-ichi TAKIMOTO

Synopsis:

A method for the quantitative analysis for oxide films on steels with glow discharge emission spectrometry (GDS) was examined. The sputtering rate and the light intensities were measured with standard samples with oxide films of known composition or known composition and thickness, and apparent emission yields (R_n) for elements were determined. By converting the light intensities to the sputtered amount with the R_n 's for an interval in a sputtering profile in an unknown sample, the composition can be obtained from the amount ratio of sputtered elements. The sputtering depth can be calculated from the sputtered amount divided by the density of each element for the sputtering time. The apparent density of oxygen for the depth conversion was estimated to be 1.82 from measurements of standard samples with oxide films of known composition and thickness. The results analyzed by the present method were in consistency with those obtained with another method. The present analysis involves little matrix effect, and facilitates the quantification of the sputtering depth which is difficult to obtain in AES, XPS and SIMS.

Key words: surface analysis; in-depth analysis; glow discharge spectrometry; emission yield; oxide film; iron oxide.

1. 緒 言

金属表面の酸化膜は、ステンレス鋼の不動態皮膜のように数 nm 程度の非常に薄いものから、高温酸化により生成される数十 μm 以上の厚い皮膜まで種々ある。金属の耐食性、耐熱性の研究や製造プロセスの開発を行う上で、各種環境で生成される酸化皮膜の構造や組成に関する情報が非常に重要である。これらの情報を得るために、X 線や電子線回折による皮膜の結晶構造解析、X 線光電子分光 (XPS)、オージェ電子分光 (AES)、二次イオン質量分析法 (SIMS) など、いわゆる表面分析法による皮膜の組成、化学状態解析が一般に行われている。XPS, AES, SIMS で皮膜の深さ方向の組成分析を行うためには、イオンスパッタリングが一般に利用される。表面分析法による皮膜解析をより厳密に行うためには、得られた信号強度を元素濃度に、また、スパッタリング時間を表面からの深さに、つまり皮膜の組成と厚みに変換することが重要である。信号強度の濃度への変換は、

類似組成の基準試料から作成された検量線や、相対感度係数による定量法が一般的である。しかしイオンスパッタリング収率は、入射イオンの種類、入射角度、エネルギーおよび試料組成の影響が強いため、組成がダイナミックに変化する表面層のスパッタリング速度を一意的に決めることができず、スパッタリング時間を深さに変換することは容易でない。一方グロー放電発光分光法 (Glow Discharge Spectrometry, GDS) は、AES や SIMS のようなマイクロ分析、XPS のような化学状態分析はできないが、超高真空が不要なため装置の操作、保守が容易であり、また多くの系で表層数 nm~数 10 μm の皮膜の深さ方向の多元素同時定量を比較的容易に行うことができる。

GDS における深さ方向分析の定量化法は、濃度と発光強度の関係、組成とスパッタリング速度の関係の二つの検量線を用いて組成とスパッタリング深さに変換する方法^{1)~3)}、特定スペクトル線の発光強度の積分量をスパッタリング質量 (付着量) に変換する方法^{4)~7)} の二

平成 3 年 3 月 25 日受付 (Received Mar. 25, 1991)

* 新日本製鉄(株)先端技術研究所 (Advanced Materials & Technology Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

*² 日鉄テクノリサーチ (Nippon Steel Techno-research, Ltd.)

つある。前者は、類似組成の検量線を用いることにより正確さは保証されるが、SIMS など他の方法と同様に多成分系で組成変動の大きい領域ではスパッタリング速度の決定が困難である。後者は、Zn 系合金めっき鋼板の開発に伴い、めっき層の管理分析手法として普及してきたが、基本的には大橋ら⁴⁾の積分強度法による冷延鋼板の表面汚れ分析法と同様である。この積分強度法は、元素の単位スパッタリング量あたりの積分強度を実験的に求め、この値を用いて単位時間ごとの発光強度の積分量から元素ごとのスパッタリング質量を求めて組成とスパッタリング深さに変換する方法である。スパッタリング質量の深さへの変換は、元素ごとのスパッタリング質量をおおのこの元素の密度で割ってスパッタリング領域

における元素ごとのスパッタリング深さを算出し、その和から求める。本法を酸化皮膜へ適用する際の問題点は、酸素の密度にどのような数値を用いるかである。本研究では、元素の見かけの発光収率を実験的に求めて光強度積分法のマトリックス効果を考察し、また、基準酸化皮膜を作製して、GDS の見かけの発光収率による定量化に使用し得る酸素の密度を見積もった。

2. 実 験

Fe, O, Si, Mn の見かけの発光収率の決定および定量結果の評価に用いた試料を Table 1 に示した。その他の合金元素の見かけの発光収率の決定には、おのおの適正濃度の日本鉄鋼協会標準試料 (JSS シリーズ) を

Table 1. Chemical composition of the sample (wt%).

Sample	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ti	O
A	0.005	0.013	0.25	0.014	0.018	0.091	0.02	0.07	
B	(Sample A oxidized in air at 873 K for 600 s)								
C	(Sample A oxidized in air at 1073 K for 600 s)								
D		1.41							2.11
E			2.59						1.25

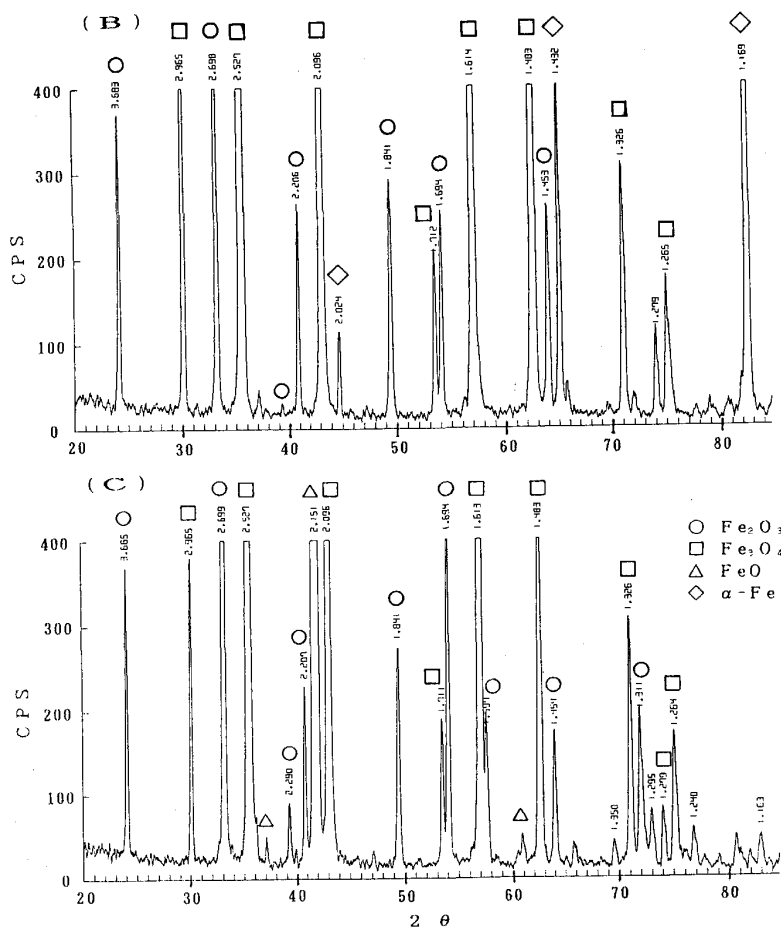


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the sample B and C.

用いた。試料 A, D, E および JSS 標準試料は表面を #600 のエメリー紙で湿式研磨後洗浄, 乾燥して測定に供した。試料 B, C は, 試料 A を #600 のエメリー紙で研磨後大気中で 873 K および 1073 K で 600 s 酸化処理して表面に酸化皮膜を形成させた。試料 B, C の X 線回折結果を Fig. 1 に示した。断面の光顕観察結果は, 両試料とも酸化皮膜はほぼ均一な厚みの層構造になっている。X 線回折, 光顕観察および純鉄の酸化のメカニズムから推定した酸化皮膜の組成と厚みを Photo. 1 に示した。なお, Fig. 1 からその存在が明らかな Fe_2O_3 は光顕観察では識別できず, 最表層に非常に薄い皮膜として存在しているものと推定される。試料 D, E は, 純鉄と SiO_2 , MnO の混合粉末を HIP 法 (鉄カプセルに混合粉末を入れて真空排気・密封後, 1073 K, 10^8 Pa にて等方圧加圧成形) で作製したもので, O, Si, Mn の見かけの発光収率の測定に使用した。

元素の見かけの発光収率は, 上記基準試料を一定時間スパッタリングし, このときの発光強度 (検出器の出力電圧で単位は V) とスパッタリング速度を測定して決定した。酸化皮膜のスパッタリング深さの算出に使用する酸素の見かけの密度は, 試料 B の酸化皮膜の GDS 測定データから逆算して決定した。実験には RSV 社の Analymat 2504 型 GDS を用いた。放電管の陽極内径 (スパッタリング領域) は 4 mm である。定量のための測定は, 1.2×10^3 Pa の Ar 圧力のもとで 600 V の定電圧放電で行った。定電圧放電を選択した理由は, 広い範囲に

Table 2. Wavelength of analytical lines.

Line	Wavelength (nm)
O I	130.217
Fe I	371.994
Cr I	425.435
Ni I	341.477
Si I	288.158
Mn II	257.610
Ti II	337.280

わたって安定した見かけの発光収率が得られることによる⁸⁾。各元素の測定スペクトル線を Table 2 に示した。

3. 実験結果と考察

3.1 見かけの発光収率

GDS のスパッタリング速度 q は, 一定の放電条件の範囲内では放電電力に比例する⁷⁾⁹⁾。Fe および Fe_3O_4 の質量スパッタリング速度と発光強度の放電条件依存性の例を Fig. 2 に示した。なお, 図では放電電力を実効的な値 (放電電圧 V とスパッタしきい電圧 V_0 との差と, 放電電流 i との積) で示した。また, GDS の発光強度も放電電力に比例し (Fig. 3), このことは他にも報告されている¹⁰⁾¹¹⁾。ただし Fig. 3 でも明らかなように, これらの比例関係は一定の放電条件の範囲内に限定される。なお, 本報告では Fig. 2, 3 のみ放電条件を変えて測定した。

GDS では選択スパッタリングや発光収率のマトリックス組成依存性がないとすると, 質量スパッタリング速度が q_m なるマトリックス (m) 中に濃度 C_n で含有さ

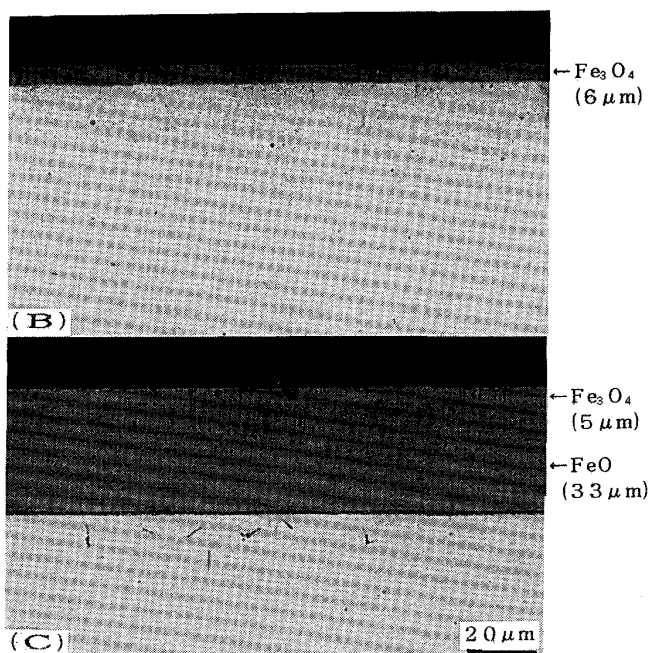


Photo. 1. Cross-sections of Fe oxide layers on sample B and C.

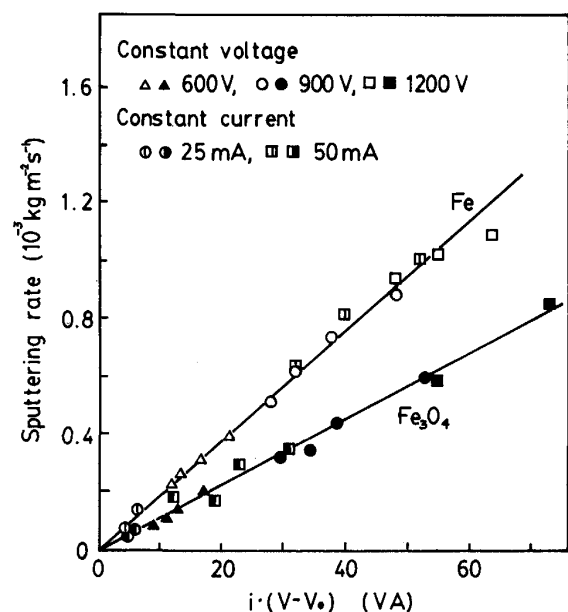


Fig. 2. Relation between discharge characteristics (current and practical voltage) and sputtering rate of Fe and Fe_3O_4 .

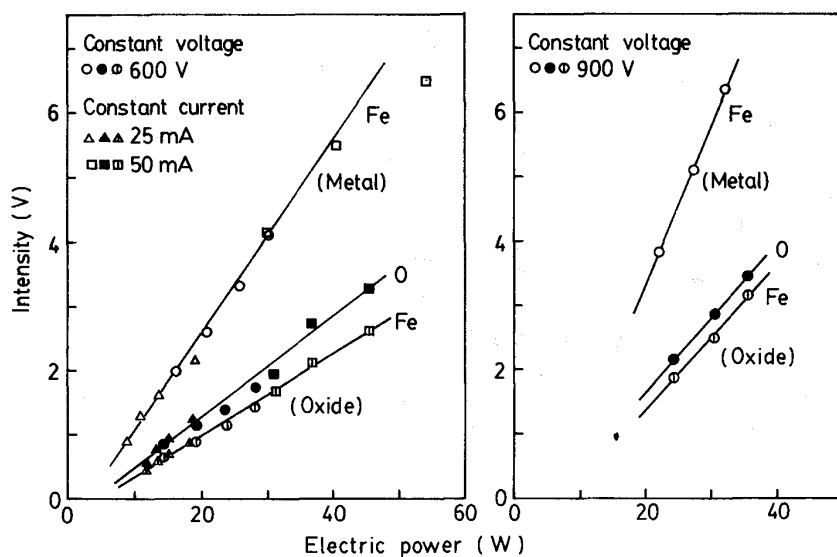


Fig. 3. Relation between discharge characteristics (current and voltage) and emission intensity of Fe and Fe_3O_4 .

れる元素 n のスパッタリング速度は q_m と C_n の積になるから、元素 n の発光強度 I_n は (1) 式で表される。

$$I_n = q_m C_n Y_n \phi_n \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで Y_n は元素 n の特定スペクトル線の発光収率、 ϕ_n はそのスペクトル線の検出効率に相当するもので装置とスペクトル線によって決まる定数である。 Y_n 、 ϕ_n は容易に決定できないためその積を R_n で表し、本報告ではこれを元素 n の見かけの発光収率と定義した。

GDS による深さ方向分析で、任意のスパッタリング時間 t から $t + \Delta t$ 間の元素 n の発光量は、その間にスパッタリングされる元素 n の質量の関数となり ((2) 式)、見かけの発光収率 R_n は (3) 式で表される。

$$\int_t^{t+\Delta t} I_n dt = \phi_n Y_n \int_t^{t+\Delta t} q_m C_n dt \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$R_n = \int_t^{t+\Delta t} I_n dt / \int_t^{t+\Delta t} q_m C_n dt \quad \dots\dots\dots (3)$$

本研究では、各種基準試料の発光強度と質量スパッタリング速度を測定し、(3) 式により各元素の見かけの発光収率 R_n を求めた。なお、実験に用いた分光器がポリクロメーターで、検出系が各元素独立しているため元素間で ϕ_n が異なっており、元素間の R_n の差異に物理的な意義はない。

3.2 見かけの発光収率の決定

試料 B の GDS プロファイルを図 4 に示した。同試料をあらかじめ質量を測定した後、放電位置を変えて 160 s ずつ連続 3 回測定し、このときの全スパッタリング質量および O、Fe の発光量を測定した。なお、酸化皮膜が薄いためスパッタリング質量の天秤による測定精度を考慮して 3 回連続放電を行った。スパッタリング質量は 0.67 mg で、これから求めた平均スパッタリン

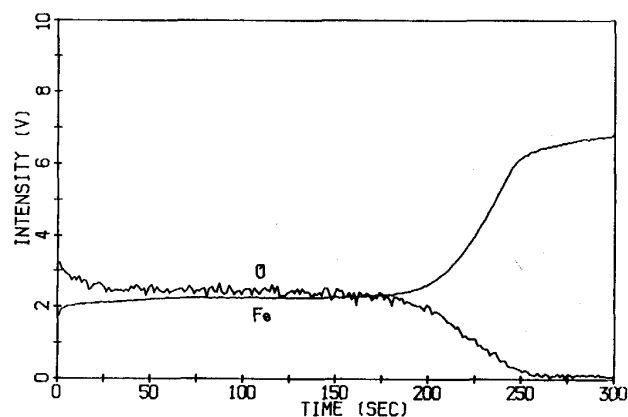


Fig. 4. GDS profile of the sample B.

グ速度は $1.12 \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。O および Fe の平均発光強度は 2.50 および 2.30 V であった。皮膜組成を Fe_3O_4 で近似して化学式から求めた質量含有率は O が 0.276、Fe は 0.724 である。これらの値をもとに、(3) 式より求めたおのおの見かけの発光収率は、 $R_O = 8.09 \times 10^4$ 、 $R_{Fe} = 2.84 \times 10^4 (\text{Vkg}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s})$ である。

同様に試料 A を 320 s 連続放電し、Fe の発光強度とスパッタリング質量を測定した。スパッタリング質量は 0.98 mg で平均スパッタ速度は $2.45 \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ になり、また Fe の平均発光強度は 6.90 V であった。(3) 式より求めた Fe の見かけの発光収率 R_{Fe} は 2.82×10^4 (ただし Fe の含有率を 1 とした) であった。酸化鉄および金属鉄から求めた Fe の見かけの発光収率は非常に良く一致した。

試料 D、E (鉄粉と SiO_2 および MnO の混合焼結体) から求めた O、Fe、Si、Mn の見かけの発光収率を上記結果と一緒に Table 3 に示した。O、Fe の見かけの発

Table 3. Comparison of sputtering rate (q_m , $10^{-3} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) and apparent emission yield (R_O , $10^3 \text{ V kg}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}$).

Sample	Sputtering rate	R_O			R_{Fe}		R_{Si}		R_{Mn}	
		Fe_3O_4	SiO_2	MnO	Fe_3O_4	Fe	SiO_2	(JSS)	MnO	(JSS)
A	0.245	80.9	73.8	73.4	28.4	28.2	537	(511)	228	(224)
B	0.112									
D	0.223					28.7				
E	0.232					27.2				

光収率は試料 A, B の結果とよく一致し, また, Si, Mn の見かけの発光収率も JSS 標準試料から求めた値に一致した. 以上のことは, GDS における励起効率はマトリックス組成の影響が非常に小さいことを示している.

他の合金元素の見かけの発光収率は, JSS の鉄鋼分析用標準試料を用いて同様の実験を行って決定した. ここで各元素の質量スパッタリング速度は, 全スパッタリング質量を試料組成で割り振った値から求めた.

3.3 深さ方向の定量化

見かけの発光収率 R_n を実験的に求めておくと, 深さ方向分析における任意の時間 t から ΔT 間にスパッタリングされる元素 n の質量 Δw_n は (4) 式から求めることができ, したがってこの間の組成は (5) 式で表される.

$$\Delta w_n = \int_t^{t+\Delta t} I_n dt / R_n (\text{kgm}^{-2}) \quad (4)$$

$$C_n = \Delta w_n / \sum_m \Delta w_m \quad (5)$$

一方, この間にスパッタリングされる深さは, Δt 間にスパッタリングされた全質量をその密度で割ることにより求まるが, 現実にはこの密度を求めることが困難なため Δw_n を各元素の密度 ρ_n で割った値の和で近似する ((6) 式).

$$\Delta d = \sum_n \Delta w_n / \rho_n \quad (6)$$

この方法は, 深さの算出に必要な密度はすべて元素の密度を用いるため便利であるが, マトリックスの密度を構成元素の密度と質量含有率で直線近似しているため, 合金化などにより結晶構造が変わると誤差を生ずることがある. また, 酸化物の場合に (6) 式で用いる酸素の密度が問題になってくる (窒化物, 水素化物などの N, H も同様). 気体酸素の密度 (1.43 kg/m^3 , at 273 K) はもちろん, 固体酸素の密度 (1570 , at 0 K) が使用できる保証がない. このため, 試料 B の酸化皮膜の断面光顕観察からその厚みを $6 \mu\text{m}$ と見積もって, 実験結果から逆算して本法に便宜的に使用しうる酸素の見かけの密度を求めた.

Fig. 4 より, 試料 B の Fe_3O_4 皮膜の I_O は 2.5 V , I_{Fe} は 2.3 V である. 一方, 皮膜のスパッタリング時間は 220 s であるから, 皮膜中の O および Fe の質量 W_O ,

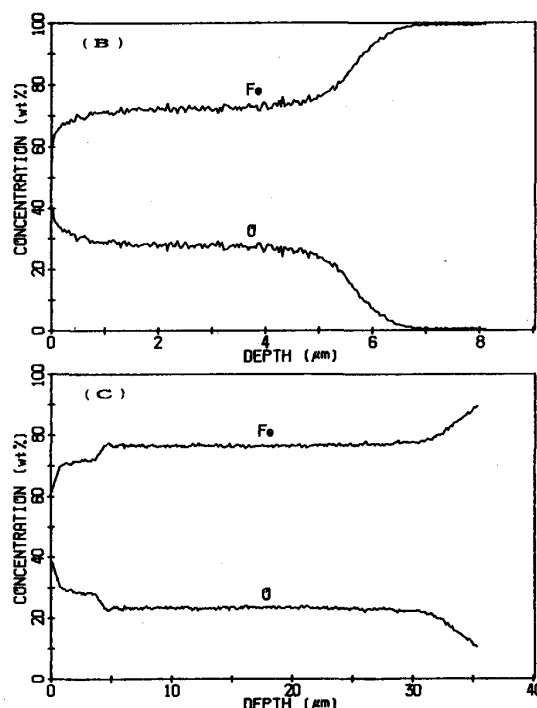


Fig. 5. Depth profiles of sample B and C.

W_{Fe} は

$$W_O = \int_0^{220} I_O dt / R_O = 550 / 80900 = 0.0068 \text{ kg/m}^2$$

$$W_{Fe} = \int_0^{220} I_{Fe} dt / R_{Fe} = 506 / 28400 = 0.017 \text{ kg/m}^2$$

となる. 上記値をそれぞれ O および Fe の密度で割った値の和が $6 \mu\text{m}$ になればよい. Fe の密度 7870 を用いて下記により酸素の密度 ρ_O を逆算した結果, その値は 1820 になった.

$$(0.0178 / 7870) + (0.0068 / \rho_O) = 6 \times 10^{-6}$$

$$\rho_O = 1820$$

以上により決定した O と Fe の見かけの発光収率および O の密度を用いて, 試料 B, C の測定データを定量化した結果を Fig. 5 に示した. いずれも断面の光顕観察から見積もった皮膜厚みによく一致した.

3.4 深さ分解能

GDS のイオンエネルギーは SIMS や AES に比較し

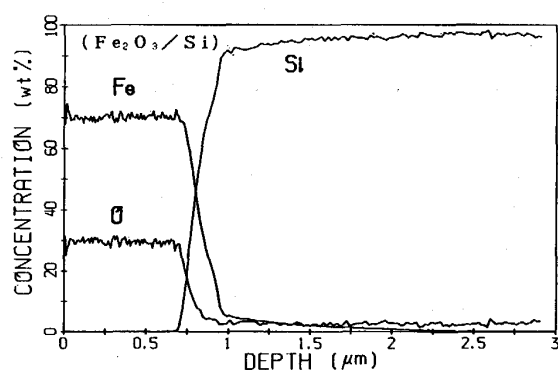
Fig. 6. Depth profile of a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Si}$.

Table 4. Relative depth resolution on oxide/metal interface.

Sample	Z (μm)	ΔZ (μm)	$\Delta Z/Z$
B	5.7	1.4	0.25
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Si}$	0.87	0.22	0.25

て一桁以上低い(数 100 eV 以下)と推定され, 選択スパッタや深さ分解能にとって大きな利点となる. 一方 GDS では試料表面のスパッタ面(一般には中央部が凸になりやすい)のほぼ全域から情報が収集されるため, 深さ分解能に対しては不利になる. また, 深さ分解能は, 陽極の内径やその肉厚および試料表面との距離などグリムランプの構造と, ガス圧, 放電電圧および電流など放電条件の総合的な効果によっても左右される¹⁾³⁾. 一方, 表面皮膜の分析にあたっては, 皮膜と下地境界の平滑さも深さ分解能に与える影響が大きいと推定される.

試料 B (Fig. 5, 純鉄を #600 研磨後高温酸化したもので厚み約 6 μm) および鏡面仕上げされた Si ウェーハ表面に堆積された Fe_2O_3 皮膜 (Fig. 6, 厚み約 1 μm) の分析結果からその深さ分解能を比較した. 皮膜の厚み Z に対する境界の幅 ΔZ (境界の両側における O と Fe の強度が, 両側の安定した強度差に対する比で 0.1~0.9 を示す幅の平均値) を GDS の相対的な深さ分解能として Table 4 にまとめた. 常識的には境界が平滑で皮膜の薄い後の方が高い分解能が得られるはずであるが, 両者の深さ分解能に差がないことから, μm オーダーの皮膜の GDS における深さ分解能は, 境界層の平滑さよりもスパッタクレータ形状効果の方が大きいものと推定される.

3.5 適用例

大気中で 873 K, 600 s 酸化処理した SUS304 (Fe-18%Cr-8%Ni) ステンレス鋼板の表面を, GDS および AES により深さ方向分析した結果を Fig. 7 に示した.

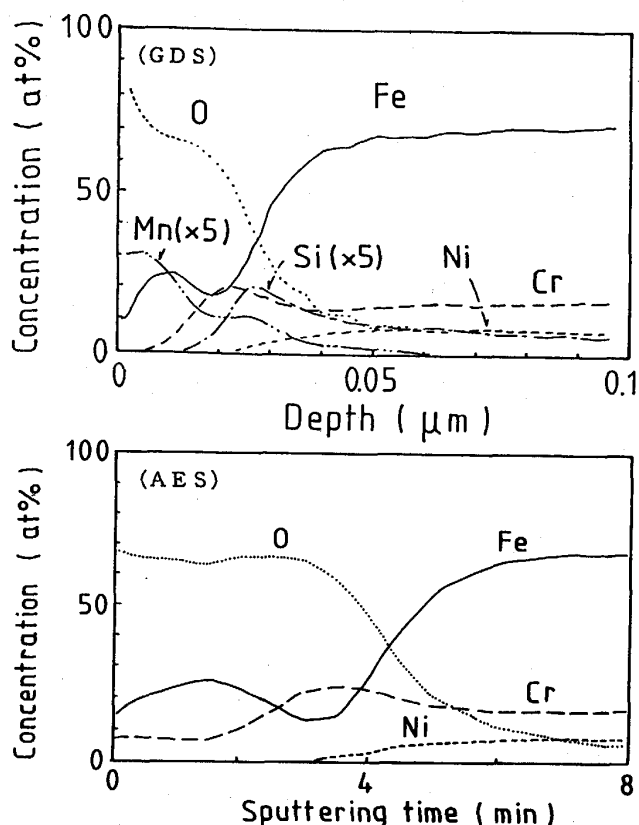


Fig. 7. Depth profiles by GDS and AES of SUS 304 oxidized in air at 873 K for 600 s.

酸化膜の主成分である O, Fe, Cr の分布は両者ともよく一致した. 微量成分の Si, Mn は, AES では Fe のオージェピークと重畳するため検出困難であったが, GDS では感度よく検出された. スパッタリング速度が酸化物組成の相違や金属層で変化するため, AES のスパッタリング時間をスパッタリング深さに変換することは容易でない. 一方 GDS では, 表面の組成が変化(スパッタリング速度が変化)しても見かけの発光収率がその影響を受けないため, スパッタリング深さの定量化が容易である.

4. 結 言

組成の既知な基準試料を一定時間放電したときの試料のスパッタリング速度と各元素の発光強度とを測定し, GDS における元素の見かけの発光収率を決定した. 見かけの発光収率による GDS の深さ方向定量法を鋼板表面酸化皮膜の分析に適用し, 以下の点を明らかにした.

(1) 上記により決定された Fe, Si, Mn の見かけの発光収率は, 酸化物と金属間でその差が非常に小さく, 試料組成の影響をほとんど受けない.

(2) 酸化物層のスパッタリング深さの定量化に必要な

O の見かけ密度を、基準酸化皮膜の GDS 測定結果から逆算して求めた結果 1820 kgm^{-3} となった。

(3) 本実験で決定した見かけの発光収率と O の密度を用いて鋼板表面の酸化皮膜を定量した結果は、X 線回折から得られた組成および断面の顕微鏡観察から得られた厚みとよく一致した。

(4) 厚みが μm オーダーの酸化皮膜の GDS 分析における深さ分解能は、相対値で 25%程度である。

なお、酸素の見かけ密度の妥当性については理論的根拠がないため、他の酸化物や他の手法で検証していくことが重要であるが、窒化物や水素化物などの皮膜についても同様の方法で見かけの発光収率および密度を決定し、GDS プロファイルの深さ方向定量化を行うことが可能である。

文 献

- 1) 長沼勝義: 日本金属学会誌, **47** (1983), p. 844
- 2) 古主泰子, 大橋善治: 鉄と鋼, **69** (1983), S1052
- 3) 古主泰子, 大橋善治: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 101
- 4) 大橋善治, 山本泰子, 角山浩三, 岸 高寿: 鉄と鋼, **66** (1980), S402
- 5) 大橋善治, 古主泰子: 鉄と鋼, **68** (1982), S321
- 6) 辺見直樹, 中島一二, 鈴木堅市, 大坪孝至: 鉄と鋼, **70** (1984), S296
- 7) 鈴木堅市, 山崎修一, 森 隆, 大坪孝至: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 163
- 8) 山崎修一, 鈴木堅市, 森 隆, 大坪孝至: 分析化学, **35** (1986), p. 673
- 9) 長沼勝義, 久保田正明, 鹿島次郎: 分析化学, **26** (1977), p. 25
- 10) 広川吉之助: 分光研究, **22** (1973), p. 317
- 11) 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, No. 83 (1983), p. 39