

# ファンダメンタルパラメーター法による磁性薄膜の 蛍光 X 線分析

吉富純子<sup>®</sup>, 中濱佐代美, 長沼 仁, 大黒 絃\*

(1989年5月15日受理)

Co-Cr 及び Tb-Fe-Co 系磁性薄膜の, ファンダメンタルパラメーター (FP) 法を用いた XRF による組成及び膜厚の同時分析法について検討を行った。XRF による薄膜の分析は, 従来の検量線法では多数の標準試料と煩雑な補正を必要としていたが, FP 法を用いることにより数少ない標準試料で迅速な分析が可能となった。FP 法では 1 点の標準試料で分析が可能であると言われている。しかし, 未知試料を分析する場合, 求めようとする組成及び膜厚の範囲で薄膜標準試料を数点準備することにより, 1 点の標準試料を用いた場合に対し, 6 倍以上の正確度の向上が可能であった。本法における各組成及び膜厚の繰り返し分析精度は, 相対標準偏差で 0.5% 以下であった。

## 1 緒 言

近年, 情報処理技術の急速な進展に伴い, ディスプレーやメモリー関連材料の高密度化及び薄膜化が大きく進んでいる。特に Co-Cr 系垂直磁化膜や Tb-Fe-Co 系光磁気ディスクなどは, 記録密度が大きくその用途が拡大しつつある。これらの記録膜の特性は, 膜組成, 膜厚あるいは結晶構造などに大きく依存することが知られているが, これらの記録膜の研究開発において, 迅速で高精度な分析法が要求されている。

従来磁性薄膜の分析は, AAS や ICP-AES<sup>1)</sup> などが用いられていた。しかし, これらの方法では試料を酸を用いて溶解するなどの前処理が必要であり, 又, 膜厚の算出には, 溶解試料の面積を正確に把握しておかなければならないなどの難点があった。

XRF は, 非破壊で迅速な高精度分析が可能であるなどの特徴を有し, 広範囲な材料の分析に適用されている。薄膜材料の組成分析<sup>2)3)</sup> に XRF の適用が可能となれば, 組成決定後に物性測定もできるため実用上有利な点が多い。しかし, XRF を多成分系薄膜材料に適用する場合, 組成及び膜厚共に既知の標準試料を多数必要とする。ファンダメンタルパラメーター法<sup>4)</sup> (以下 FP 法と略記) は, 理論 X 線強度を用いることにより数少ない標準試料で定量分析が可能であるという特徴を有している<sup>5)6)</sup>。

今回, FP 法を用いた XRF による磁性薄膜の高精度な組成及び膜厚の同時分析法を確立することを目的に検討を行った。その結果, 満足できる分析法を確立することができたので報告する。

## 2 実 験

### 2.1 装 置

XRF 装置には, 理学電機工業製 System 3370 型, X 線管球にはマクレット製ロジウム管球 (OEG-75 M) を使用した。又, FP 法の計算には, 理学オンライン自動分析プログラムを用いた。

### 2.2 測定条件

Co-Cr 系磁性薄膜 (以下 Co-Cr 膜と略記) 及び Tb-Fe-Co 系磁性薄膜 (以下 Tb-Fe-Co 膜と略記) の分析に用いた XRF の測定条件を Table 1 に示す。測定

Table 1 Operating conditions

Rh tube	50 kV-40 mA					
	LiF (200)					
Crystal	scintillation counter					
Detector	Co	Cr	Tb	Fe	Co	
	2θ angle (°)	PK	52.80	69.37	58.78	57.52
BG1		52.10	68.77	58.05	56.95	52.05
BG2		53.52	70.02	59.05	57.96	53.11
Counting time	PK : 40 s BG : 20 s					

PK : peak, BG : background

\* (株)松下テクノリサーチ: 570 大阪府守口市八雲中町 3-15

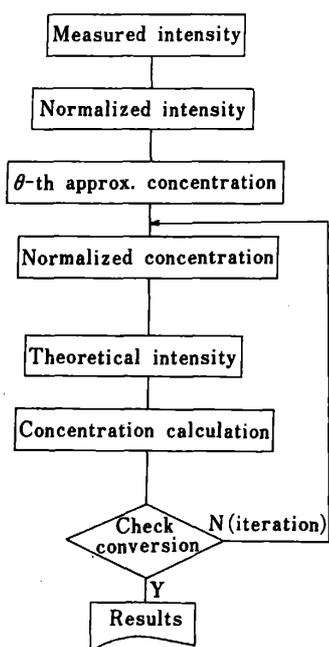


Fig. 1 Diagram for the iteration procedure

面積は Co-Cr 膜が 30 mm $\phi$ , Tb-Fe-Co 膜が 20 mm $\phi$  である。

### 2.3 標準試料

Co-Cr 膜はポリイミドフィルム, Tb-Fe-Co 膜はガラスをそれぞれ基板としてスパッタ法により膜作製を行った。膜中の元素の定量は, 各磁性薄膜共塩酸 (1+1) 5 ml で溶解後, ICP-AES で行い, その値を標準値とした。又, 膜厚については, ICP-AES による単位面積当たりの重量を密度により換算したものを標準とした。

### 2.4 FP 法による計算手順

FP 法の計算には, 理学オンライン自動分析プログラムを用いた。Fig. 1 にそのフローチャートを示す。

Co-Cr 膜において Co K $\alpha$  で組成を, 又 Cr K $\alpha$  で膜厚/をそれぞれ求めた。Tb-Fe-Co 膜では Tb L $\alpha$  及び Fe-K $\alpha$  で組成を, Co K $\alpha$  で膜厚を求めた。膜厚を求めるために用いたスペクトルの元素の組成は, 測定により求めた元素の組成を 100 から引算した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 共存元素の影響

Co-Cr のバルク試料 (無限厚) と薄膜試料 (有限厚) を用いて, Co 及び Cr の X 線強度を測定し, 両者の強度比と濃度比との関係を求めた。その結果を Fig. 2

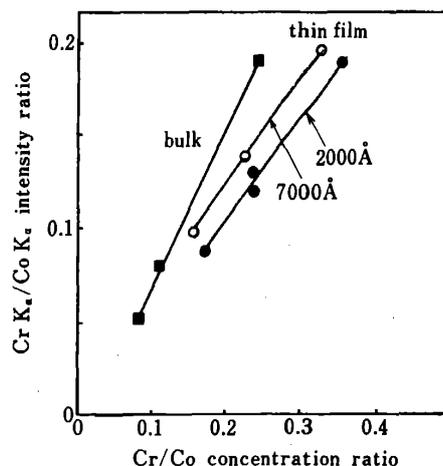
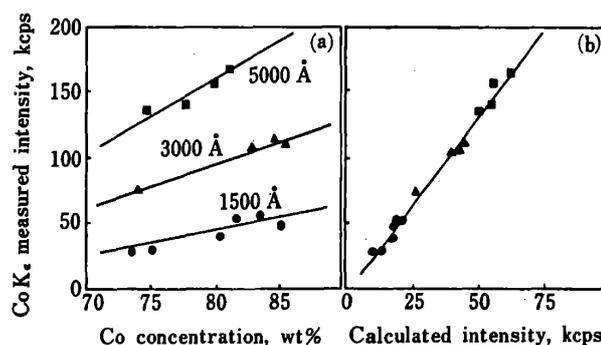


Fig. 2 Comparison of the intensity ratios of bulk and thin film

Fig. 3 Relation between Co K $\alpha$  measured intensity and Co concentration on Co-Cr films

に示す。薄膜試料の場合には, バルク試料の強度比よりも低値を示した。この強度比の差異は, バルク試料では Co K $\alpha$  の X 線強度が Cr の吸収効果を受けているのに対し, 薄膜試料では共存元素の影響をほとんど受けなかったと考えられる。又, 薄膜試料では膜厚が厚いほうが強度比が増加する傾向が認められた。

### 3.2 検量線

Co-Cr 膜の検量線を Fig. 3 に示す。(a) は通常の検量線法により Co 量が 70~85%, 膜厚が 1500~5000 Å の範囲の Co の測定 X 線強度と組成及び膜厚の関係を示したものである。各膜厚において Co の測定 X 線強度と組成との間に良好な相関が得られた。(b) は同一の試料を用い, FP 法により理論 X 線強度を算出して測定 X 線強度と対応させたものであり, 膜厚に関係なくばらつきの少ない直線性の良い検量線が得られた。

同一組成で膜厚の異なる Tb-Fe-Co 膜を用い、測定 X 線強度と膜厚の関係を調べ、その結果を Fig. 4 に示す。(a) に示すように、各元素とも膜厚に比例した測定 X 線強度が得られた。又、(b) に同一の試料について、FP 法を用いて求めた理論 X 線強度と測定 X 線強度との関係を示す。各元素とも膜厚及び組成に関わらず良好な直線性を示した。

これらのことより、従来多数の標準試料と煩雑な補正を要していた薄膜の組成及び膜厚の分析が、FP 法により少ない標準試料で迅速にできることが分かった。

### 3.3 FP 法による分析

一般に FP 法では、数少ない標準試料で分析が可能である。そこで、1 点の標準試料を用いて Co-Cr 薄膜を分析し、ICP-AES の分析値と比較してその結果を Fig. 5 に示す。FP 法より求めた正確度 ( $n=4$ ) は、標準試料がバルクの場合は 2.4 wt%，薄膜では 1.0 wt% であった。これらの結果より、FP 法で標準試料にバルクを

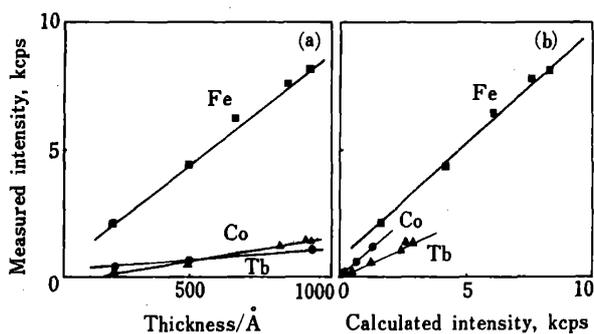


Fig. 4 Relation between Fe  $K_{\alpha}$  measured intensity and thickness on Tb-Fe-Co films

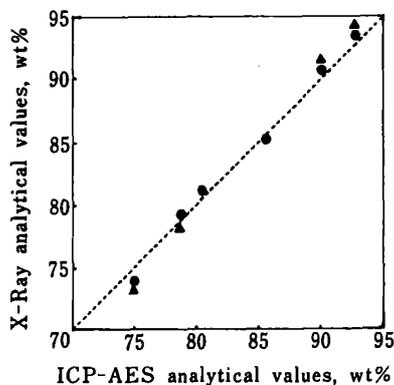


Fig. 5 Relation between X-ray and ICP-AES analytical values of Co of thin films

Standard: (●) thin film, (▲) bulk

用いても薄膜の分析は可能であるが、薄膜を標準試料としたほうが、正確度は向上することが分かった。

Tb-Fe-Co 膜を、1 点及び 5 点の薄膜の標準試料を用いて FP 法による分析を行った。その分析値と ICP-AES の分析値を比較してその結果を Fig. 6 に示す。Fe の含有率が 42% の薄膜を標準とした 1 点検量線では、標準試料の濃度より外れた 55 wt% 付近の試料の定量値に大きなずれが生じた。一方、5 点検量線で

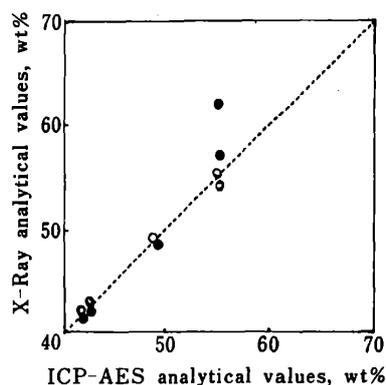


Fig. 6 Relation between X-ray and ICP-AES analytical values of Fe of thin films

(●) one standard was used; (○) five standards were used

Table 2 Analytical results of Co-Cr films

Sample	Analytical method	Co, wt%	Cr, wt%	Thickness/Å
1	ICP-AES	85.7	14.3	3400
	XRF I	85.7	14.3	3210
	II	85.9	14.1	3150
2	ICP-AES	86.4	13.6	7030
	XRF I	86.7	13.3	6710
	II	86.7	13.3	6550
3	ICP-AES	80.6	19.4	2550
	XRF I	81.1	18.9	2550
	II	81.3	18.7	2490
4	ICP-AES	81.4	18.6	5560
	XRF I	82.1	17.9	5350
	II	82.0	18.0	5240
5	ICP-AES	73.6	26.4	1090
	XRF I	72.4	27.6	1140
	II	73.0	27.0	1120
Accuracy $\sigma_d$ ( $n=10$ )	I	1.1	1.1	170
	II	0.8	0.8	260

I : Co  $K_{\alpha}$  (thickness), Cr  $K_{\alpha}$  (composition); II : Cr  $K_{\alpha}$  (composition), Co  $K_{\alpha}$  (thickness)

は, ICP-AES の定量値と良い一致を示した. 又, 正確度は 1 点検量線では 2.5 wt%, 5 点検量線では 0.4 wt% であった. これらのことより未知試料の分析においては, 必要とする組成の範囲において数点の標準試料を用いて検量線を作成することにより, 正確度の向上を図ることが可能であることが明らかになった.

FP 法により Co-Cr 膜の組成及び膜厚の同時分析を行う場合, Co K $\alpha$  と Cr K $\alpha$  のいずれを用いたほうが良い正確度を与えるかについて調べた.

その結果を Table 2 に示す. ここで I 法とは, Co K $\alpha$  で膜厚求め, Cr K $\alpha$  で組成を求めたものである. これに対して II 法とは, Co K $\alpha$  で組成を求め, Cr K $\alpha$  で膜厚を求めたものである. 得られた組成及び膜厚の分析値を ICP-AES の定量値と比較し, 正確度を求めた. その結果, 組成においては II 法が, 膜厚においては I 法のほうが良好な値を示した. このことより, 高含有率であり高い測定 X 線強度が得られる Co K $\alpha$  線を用いたほうが, 良好な正確度が得られることが分かった.

### 3.4 繰り返し精度

薄膜試料を FP 法を用いて 10 回の測定を行って繰り返し精度を求め, その結果を Table 3 に示す. Co-Cr 膜及び Tb-Fe-Co 膜とも, 各成分の組成及び膜厚相対標準偏差は 0.5% 以下であり良好な結果が得られた.

以上の結果より, FP 法を用いた XRF により Co-Cr 及び Tb-Fe-Co 膜などの磁性薄膜の組成及び膜厚の迅速で高精度な分析が可能となった. 本法は記録膜, 反射膜及び保護膜などの広範囲な薄膜材料の日常管理分析に応用が可能であると考えられる.

(1988 年 6 月, 第 49 回分析化学)  
討論会において一部発表

## 文 献

- 1) E. Kitazumi, S. Ishioka, E. Mitani: *Anal. Chim. Acta*, **199**, 245 (1987).
- 2) D. Laguitton, W. Parrish: *Anal. Chem.*, **49**, 1152 (1977).
- 3) M. Mantier, : *Adv. in X-Ray Anal.*, **27**, 433 (1984).
- 4) T. Shiraiwa, N. Fujino: *J. Appl. Phys.*, **5**, 886 (1966).
- 5) 園田 司, 赤松 信: X 線分析の進歩, **17**, 177 (1986).
- 6) 大野勝美, 山崎道夫: X 線分析の進歩, **18**, 18 (1987).

## ☆

**XRF analysis of magnetic thin film conducted by a fundamental parameter method.** Junko YOSHITOMI, Sayomi NAKAHAMA, Hitoshi NAGANUMA and Hiroshi OGURO (Matsushita Technoresearch Inc., 3-15, Yagumo-nakamachi, Moriguchi-shi, Osaka 570)

XRF analysis carried out by the fundamental parameter (FP) method was made to determine the composition and film thickness of thin film of Co-Cr and Tb-Fe-Co systems. For many standard samples, composition and thickness are known, and complicated pretreatment has been required for multicomponent thin film analysis conducted by a conventional calibration curve method. Analysis of thin film in a shorter period, for which for less amounts of standard samples are required, is possible by the FP method. The accuracy became six times as much by preparing a calibration curve based only on several standard thin film samples in making analysis using only the FP method. This method showed good repeatability, and relative standard deviations of each composition and thickness were less than 0.5%.

(Received May 15, 1989)

### Keyword phrases

fundamental parameter method; XRF analysis of magnetic thin film; determination of both composition and film thickness; Co-Cr and Tb-Fe-Co films.

Table 3 Repeatability of thin film measurements

Sample	ICP-AES		XRF		R.S.D., %
	(wt%)	(Å)	(wt%)	(Å)	
Co-Cr film					
Co	78.8		79.1		0.05
Cr	21.2		20.9		0.20
thickness		3220		3160	0.50
Tb-Fe-Co film					
Tb	41.5		40.9		0.13
Fe	50.8		51.3		0.10
Co	7.7		7.8		0.41
thickness		1090		1080	0.18
n=10					