

薄膜の EPMA による分析

高橋陽子
松井望夫
中西泰夫

Quantitative Analysis by Using EPMA of Multilayered Thin Film

Yohko TAKAHASHI
Nozomu MATSUI
Yasuo NAKANISHI

Quantitative analysis was made by EPMA for the components of top layer in the multilayered thin film which has the same elements in the lower layer as in the top layer. The result indicates that the ZAF correction method can be applied to the thin film in the same way as to bulk samples when accelerating voltage is low and electron beam does not penetrate the thin film. The accuracy in the analytical results of the practical samples obtained under the condition was quite satisfactory.

1. はじめに

近年、電子材料を中心として薄膜構造を有する材料が増えている。

これらの組成定量分析には、化学的に処理し溶液化したのち ICP 発光分析法や原子吸光分析法を用いるほか、蛍光 X 線分析法、EPMA 等の一般にはバルク試料の分析に用いられる方法や、薄膜試料に用いられるオージェ電子分光法等の適用が考えられる。

しかし、分析の対象となる薄膜試料の膜厚は数 nm～数 10 nm 程度の多層構造である場合が多く、溶液化を必要とする ICP 発光分析法や原子吸光分析法では、ある層を選択的に分析することは困難である。蛍光 X 線分析法も分析深さが数 10 μm にもおよび、やはり選択性に欠ける。オージェ電子分光法は深さ方向の分解能に優れ、多層薄膜の分析に非常に有効な手段であるが、定量精度は現在のところ満足すべきものではない。

一方、EPMA は分析深さが 1 μm 程度で上記多層膜に対してはやや深すぎるきらいはあるものの、加速電圧を変えることにより分析深さがある程度浅くなること、

および X 線信号の測定精度に優れるという利点を有しており、このような多層薄膜への応用が可能と思われる。

そこで、今回、EPMA により、下層に共通の元素をもつ多層膜における最上層の、簡便かつ有効な組成定量分析を試みた。

特にサブミクロン以下の膜厚の薄膜試料について重点的に取組み、分析条件を確立したので、報告する。

2. 装置および試料

(1) 装置

日本電子(株)製 JCMA-733 型 X 線マイクロアナライザを用いた。

(2) 試料

(1) 薄膜試料

Al 板上に Ni-P を十分に厚く (約 20 μm) 成膜し、さらにその上に Table 1 に示す膜を作製した。

これと同時に、ガラス板上に Cr 層 300 nm, Co-Ni 層 150 nm の膜を作製し、その Co:Ni の比を ICP 発光分析法により定量し、参照データとした。

これは、Ni=20.9%, Co=79.1% であった。

Table 1 Samples

Sample	Thickness (nm)		
	Top layer (Co-Ni)	Second layer (Cr)	Third layer (Ni-P)
A	30	300	2×10 ⁴
B	60	300	
C	120	300	
D	150	300	
a	30	0	
b	90	0	
c	120	0	

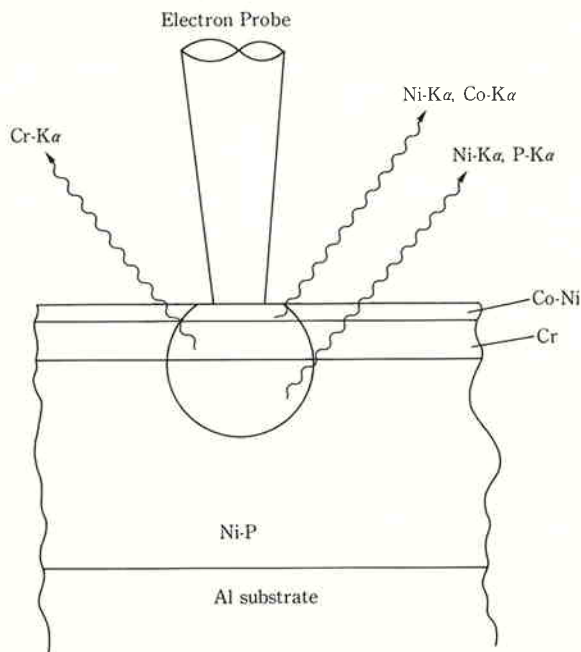
(2) 標準試料

次の試料を、薄膜試料との比較試料および定量分析の際の標準試料として用いた。Co-100% (カーボン蒸着膜のあるもの、および無いもの)、Co-Ni 合金、Ni-100%、Ni-P 合金、Cr-100% の6種。

3. 分析方法

EPMA は、バルク試料においては、通常 15~25 kV の加速電圧で分析を行う。この時、電子線は物質中に約 1 μm の範囲で侵入し拡散する。特性X線はこの大きさの大部分で発生し、かつX線の物質中での透過力は大きいので、物質中で発生したX線は大部分物質表面に達する。即ち、試料表面よりおおよそ 1 μm の深さ迄の情報が得られる。

さて、2 で調整した試料上より、バルク試料と同様に

Fig. 1 Schematic diagram of X-rays (K α -line) irradiations

高加速電圧により分析を行うと、Fig. 1 に示すように Co-Ni 層、Ni-P 層さらに Cr 層がある場合は Cr 層から特性X線が放射される。この為、最上層である Co-Ni 層のみの組成定量分析を行う際は、Ni-P 層より検出される Ni が影響する。

この Ni-P 層の Ni の影響を除く方法として、次の2つの方法を試みた。

なお、定量分析はすべて ZAF 補正法で行った。また、定量分析結果はすべて100%に規格化した。

(1) 測定および補正法

1) 通常バルク試料に対する様に高加速電圧で測定を行い、あらかじめ何らかの方法で求めた Ni-P 層の Ni と P の比から簡単な補正計算を行い定量分析結果とする方法。

補正方法：あらかじめ Ni-P 層の Ni と P の比を求めておき、Co-Ni 層上より測定した P のデータをもとに、下記の補正計算をする。

$$\kappa = \text{Ni}(N) / \text{P}(N) \quad (1)$$

$$\text{Ni}(H) = \text{Ni}(J) - \kappa \times \text{P}(J) \quad (2)$$

ここで、

Ni(N) … Ni-P 層の Ni の重量濃度

P(N) … Ni-P 層の P の重量濃度

Ni(J) … Co-Ni 層上から測定した時の Ni の重量濃度

P(J) … Co-Ni 層上から測定した時の P の重量濃度

Ni(H) … Co-Ni 層の真の Ni 重量濃度

2) 入射電子線の侵入深さを調節する。すなわち、Ni-P 層の Ni の特性X線が検出されないような低加速電圧を用いて定量分析結果を求める方法。

(2) 測定条件

分析に用いた特性X線を Table 2 に示す。なお、1)

Table 2 Experimental condition for EPMA

Element	X-ray	Crystal	Position of crystal (mm)		Probe Current (A)
			Peak	Background	
Co	K α	LiF	124.49	± 4	1 × 10 ⁻⁷
	L α	TAP	173.63	± 10	
Ni	K α	LiF	115.37	± 5	
	L α	TAP	158.29	± 7	
Cr	K α	LiF	159.31	± 4	
	L α	TAP	235.24	± 7	
P	K α	PET	197.24	± 7	

の方法の場合は、いずれの元素も $K\alpha$ 線を用い、2)の方法の場合は、低加速電圧ではK殻は励起されないの
で、Co, Ni とともに $L\alpha$ 線を用いた。

4. 結果および考察

(1) 加速電圧とX線強度

まず、特性X線の発生の様子を調べた。

Fig. 2 に Co, Ni, Cr, P の $K\alpha$ 線, Fig. 3 に Co, Ni, Cr の $L\alpha$ 線の加速電圧と強度との関係を示す。

$K\alpha$ 線の強度と加速電圧との関係を見ると、バルク試料 (Fig. 2(c)) は、加速電圧を高くすると強度は各元素とも増加する傾向にある。しかし、薄膜試料 (Fig. 2(a)(b)) においては Ni- $K\alpha$ の強度はバルク試料同様増加するが、Co- $K\alpha$, Cr- $K\alpha$ の強度は飽和する傾向にある。これは、Co, Cr は膜中にのみ存在するので電子線が Ni-P 層にまで十分侵入すれば、もはや Co- $K\alpha$, Cr- $K\alpha$ 線の発生領域の増大には殆どつながらない為と思われる。

一方、 $L\alpha$ 線の強度と加速電圧の関係を見ると (Fig. 3) バルク試料、薄膜試料ともに、Co, Ni の $L\alpha$ 線強度

は、ある加速電圧で最大値を持っている。

一般に、加速電圧が特性X線の強度に与える要因としては、イオン化断面積と入射電子線の進入深さに伴うX線の発生領域がある。イオン化断面積 $Q_L(E)$ は Greenら¹⁾ によれば次式で示される。

$$Q_L(E) \cdot E_L^2 = 7.92 \times 10^{-20} \frac{1}{U} \ln U \quad (3)$$

U : E_0/E_L (over voltage ratio)

E_L : L 殻励起エネルギー

E_0 : 入射電子エネルギー

この式を用いて Co- $L\alpha$ についてイオン化断面積と加速電圧の関係を求めると、イオン化断面積は、Fig. 4 に示す様に 3 kV 程度で最大となる。Fig. 5 に Co- $L\alpha$ 線について各膜厚におけるグラフを重ねて図示する。

薄膜試料が十分に薄くかつ下地がない場合、最大強度の得られる加速電圧はイオン化断面積が最大になる 3 kV 程度と考えられるが、この実験に用いた様な下地のある薄膜の場合、Fig. 5 に示す様に 3 kV より高い。これは入射ビーム径が $1 \mu\text{m}\phi$ 程度で膜厚に対して十分に太いので、入射電子線の拡散領域の増大というより、む

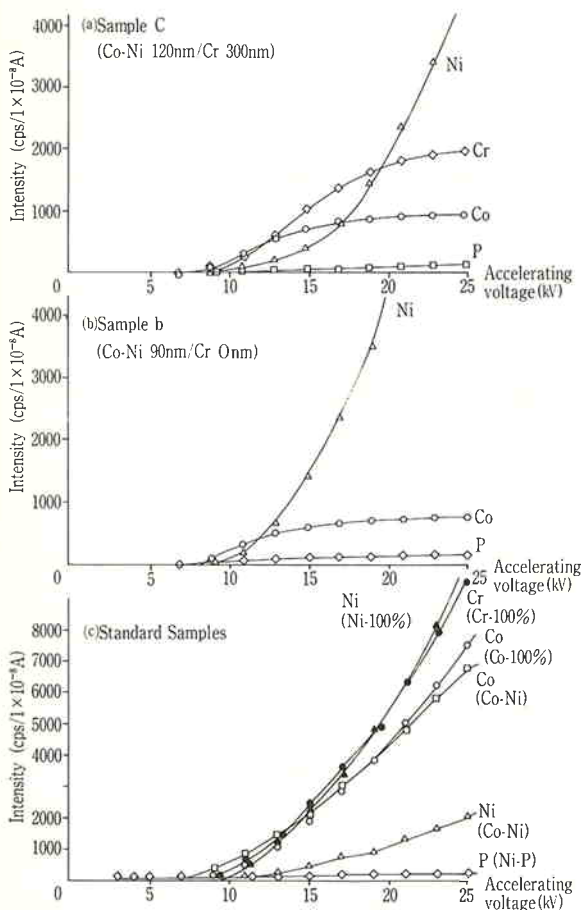


Fig. 2 Relationship between accelerating voltage and intensity of X-rays ($K\alpha$)

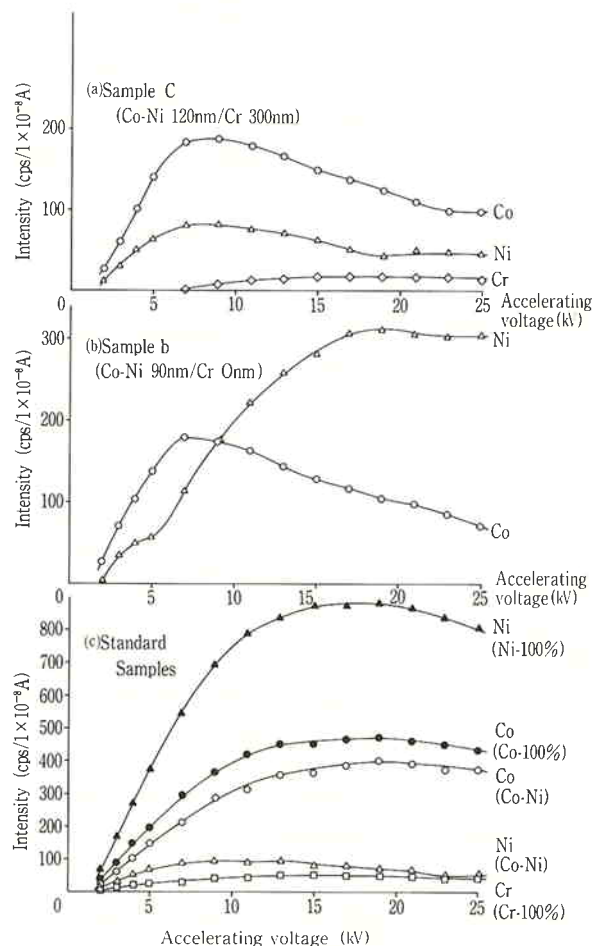


Fig. 3 Relationship between accelerating voltage and intensity of X-rays ($L\alpha$)

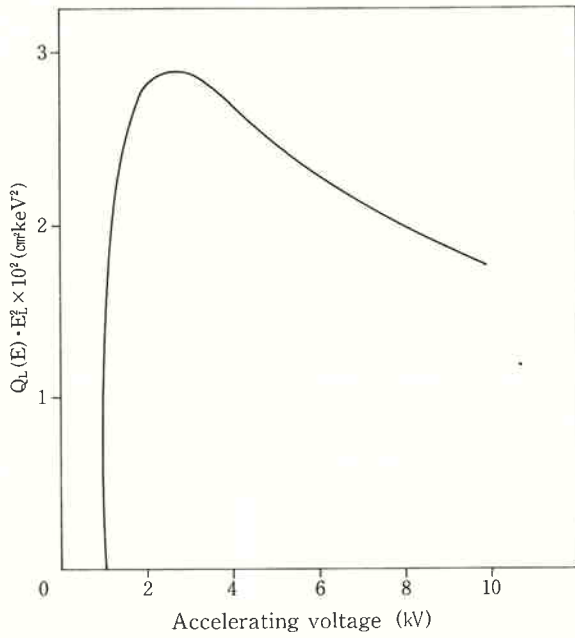


Fig. 4 Ionization cross-section as a function of accelerating voltage

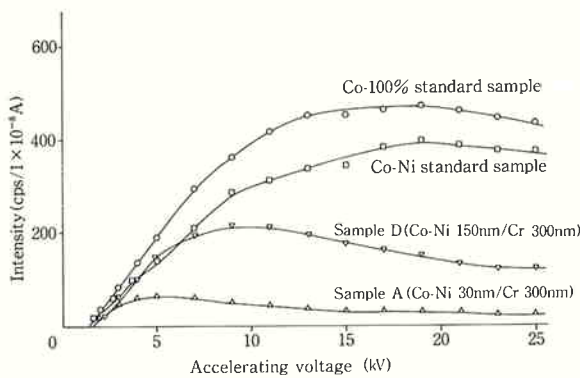


Fig. 5 Relationship between accelerating voltage and X-ray intensity

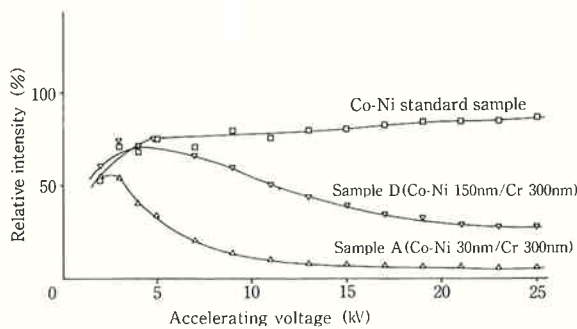


Fig. 6 Relationship between accelerating voltage and X-ray intensity

しろ背面散乱による影響が大きいと考えられる。

もっとも、バルク試料や厚い膜試料では、入射電子線の拡散領域の増大の影響のほうが大きいと思われる。そ

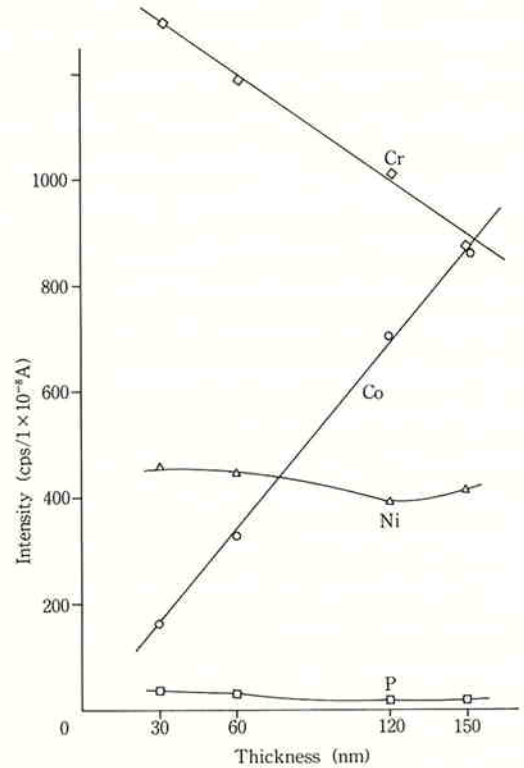


Fig. 7 Relationship between thickness of Co-Ni layer and X-ray intensity ($K\alpha$) (Co-Ni/Cr/Ni-P)

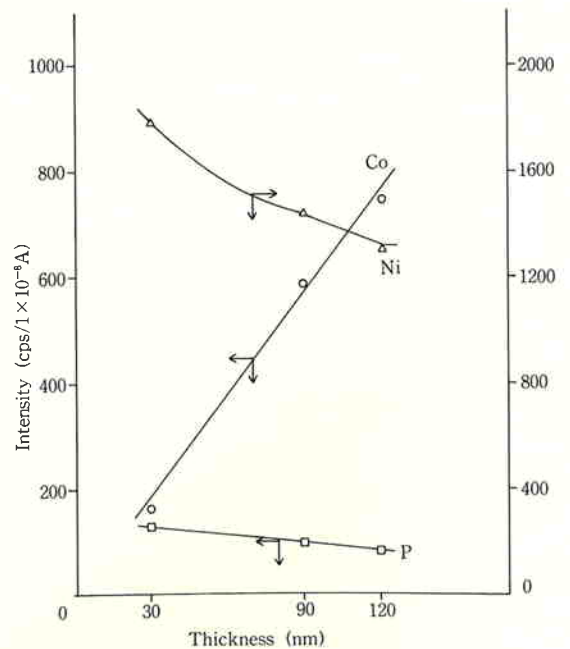


Fig. 8 Relationship between thickness of Co-Ni layer and X-ray intensity ($K\alpha$) (Co-Ni/Ni-P)

ここで、Co-100% バルク試料に対する Co-Ni バルク試料および薄膜試料の Co-L α の相対強度をとってみると (Fig. 6) 薄膜試料は電子線が Co-Ni 層を透過していない時は、バルク試料と同程度の相対強度となっている。

(2) 高加速電圧による分析

次に示す条件で測定を行った。

加速電圧 15 kV

測定特性X線 Co-K α , Ni-K α , Cr-K α , P-K α

まず、Cr 層のある試料と Cr 層のない試料とにおいての膜厚と強度との関係を、Fig. 7, 8 に示す。

ここで検出されている P-K α は、Ni-P 層から発生したものであることは明らかであり、この加速電圧では発生深さから考えて、Ni-K α は Ni-P 層から発生するものを含んでいる。即ち、これらの図中の Ni-K α は Co-Ni 層および Ni-P 層より発生した Ni-K α の和である。

今回、この全 Ni-K α より Ni-P 層から発生する Ni-K α を補正することにより、Co-Ni 層から発生する Ni-K α のみの分離定量を試みたが、Table 3 に示す通り、ICP の結果と異なる結果となった。

これは励起電圧の異なる Co-K α , Ni-K α および P-K α の発生関数および発生領域は異なるためである。従って、薄膜試料とバルク試料とでは、Co-K α /Ni-K α /P-K α の強度比が同一にならない。これにより、吸収効果、原子番号効果、蛍光励起効果等による ZAF 補正法では補正しきれないことが、明らかとなった。

尚、Fig. 7, 8 を見ると、Co-K α 線の強度は膜厚に比例して増加している。これより、電子線が膜を十分に透過すれば、膜の厚さ、すなわち体積に比例して、X線強

Table 3 Analytical results on condition of high accelerating voltage

Sample	Co-Ni (nm)	Cr (nm)	Co (wt%)	Ni (wt%)	σ	Note
A	30	300	—	—	—	Correction impossible
B	60	300	88.5	11.5	0.56	
C	120	300	80.6	19.4	0.28	
D	150	300	79.7	20.3	0.69	
a	30	0	90.3	9.7	5.47	
b	90	0	77.1	22.9	1.75	
c	120	0	79.9	20.1	1.41	

* "Correction impossible" means Ni(H) comes out negative, when Ni(N) calculated from ratio of Ni and P of Ni-P layer is over Ni(J).

度は増加すると考えられ、またこの程度の膜厚では、Co-Ni 層内での吸収の影響は無視できる程小さいといえる。このことより、組成が一定であれば Co-Ni 層の膜厚測定に应用することができると考えられる。

(3) 低加速電圧による分析結果

Cr 層のある試料で Cr-L α が検出されなければ、Cr-L α の励起電圧 (0.68 kV) が Co-L α , Ni-L α のそれら (0.93 kV, 1.01 kV) より低いことにより、Co-Ni 層の情報のみが得られていると考えられる。そこで、今回の測定では Co-Ni 薄膜の下部に Cr 層を持つ試料で Cr-L α 線検出の有無により、X線の発生深さを判定した。たとえば、試料Cでは、Fig. 3 より、約 6.5 kV で Cr-L α 線の発生が始まっている。この時の膜厚を、Cr-L α 線の発生領域深さとした。

また、X線の発生領域深さ Z_m (μm) は Castaing²⁾ の式を一部修正した次の副島³⁾ の式で表される。

$$Z_m = \frac{1}{40} \cdot \frac{A}{\rho Z} (V^{1.7} - V_E^7) \quad (4)$$

V : 加速電圧 (kV) ρ : 平均密度

V_E : 励起電圧 (kV) Z : 平均原子番号

A : 平均原子量

Fig. 9 に、各薄膜試料において Cr-L α 線の発生が始まる加速電圧と、Cr-L α 線の発生深さに近似した Co-Ni 膜厚との関係を示す。また、上式から求めた発生深さを同図に示す。

この式は物質中の電子のエネルギー損失率を 10~30

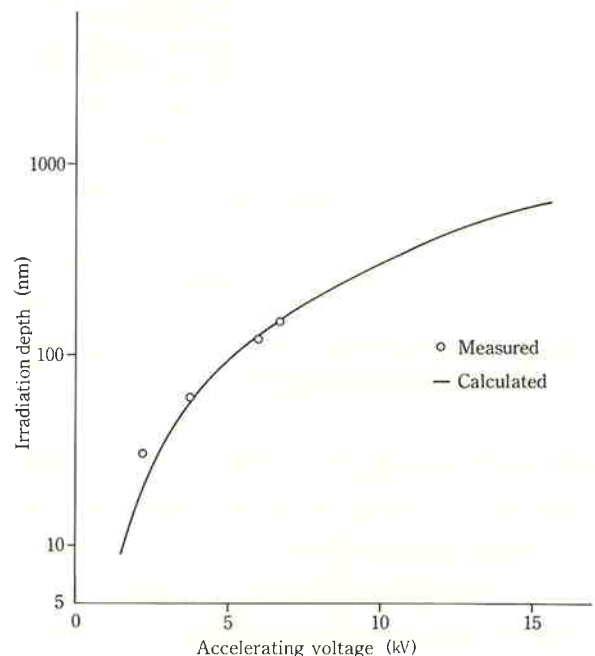


Fig. 9 Relationship between accelerating voltage and irradiation depth of Cr-L α

Table 4 Analytical results on condition of low accelerating voltage

Sample	Co-Ni (nm)	Cr (nm)	Co (wt%)	Ni (wt%)	σ	Accelerating voltage
A	30	300	80.5	19.5	0.33	2 kV
B	60	300	79.9	20.1	0.58	3 kV
C	120	300	79.3	20.7	0.32	5 kV
D	150	300	78.5	21.5	0.35	6 kV
a	30	0	80.0	20.0	0.34	2 kV
b	90	0	80.1	19.9	0.21	5 kV
c	120	0	80.1	19.9	0.31	5 kV

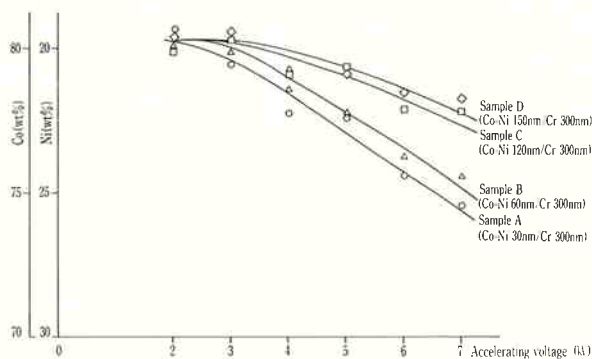


Fig. 10 Effect of accelerating voltage on analytical results (Co-Ni/Cr/Ni-P)

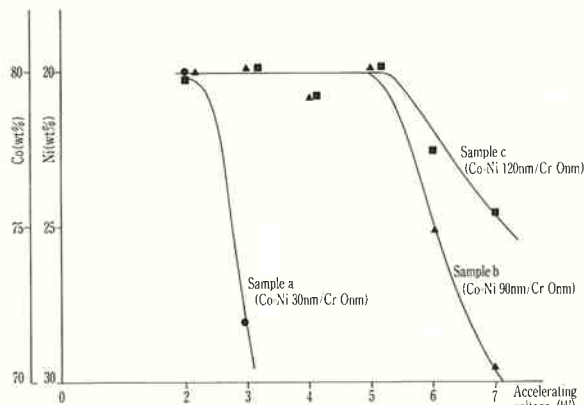
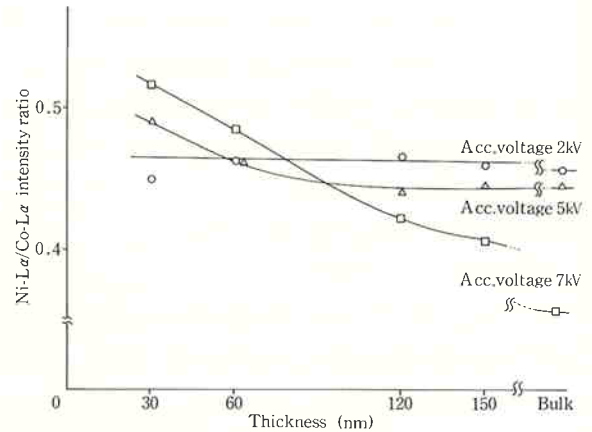


Fig. 11 Effect of accelerating voltage on analytical results (Co-Ni/Ni-P)

keV の範囲に合せるようにして導いているが、今回の分析結果では、この図に示す様に低加速電圧でもほぼ対応していることがわかる。

Co-Ni 層の情報のみが得られていると考えられる低加速電圧を Fig. 9 から求め定量分析を行った結果を Table 4 に示す。

また、加速電圧を変えて分析した時の結果を、Fig.

Fig. 12 Relationship between thickness of Co-Ni layer and Ni-L α /Co-L α ratio in intensity

10, 11 に示す。

なお、特性 X 線は Co-L α , Ni-L α を、標準試料は Co-Ni バルク試料を用いた。

この結果を見ると Co-Ni 層の情報のみが得られていると考えられるような低加速電圧では、ICP による分析結果とよく一致している。

また、Cr 層のある試料について、電子線が Cr 層まで達するような加速電圧における定量分析結果に着目すると (Fig. 10), 電子線は Ni-P 層にまで達していないにもかかわらず、Ni が実際より高い値に算出されている。これも高加速電圧による分析同様、X 線発生関数、X 線発生領域に起因していると思われる。

そこで、X 線の発生状態を確認するため、Ni-L α /Co-L α の強度比と膜厚との関係を調べた (Fig. 12)。

これによれば、加速電圧が 2 kV の場合は、30~150 nm の膜厚で Ni-L α /Co-L α 比が一定であり、バルク試料とも一致している。5 kV の場合は Co-Ni 層が 120 nm, 150 nm の試料はバルク試料と同じであるが、膜厚がこれより薄くなると Ni の比率が高くなる。7 kV の場合は、膜厚が増えるとともに Ni-L α /Co-L α 比は低くなる傾向にある。

これは、Co-L α および Ni-L α の発生領域が膜の厚さの中にとどまっていれば Ni/Co 強度比は一定であり、電子線が膜を透過してしまうような場合は発生領域の小さい Ni-L α の比率が相対的に減少する為と思われる。

なお、カーボン蒸着を施してある Co-100% バルク試料でも強度測定を行った。Fig. 13 に、その試料の無蒸着の Co-100% 試料に対する相対強度と加速電圧との関係を示す。この時、Co-L α 線の強度は、特に低加速電圧で、カーボン蒸着のない試料よりかなり低かった。

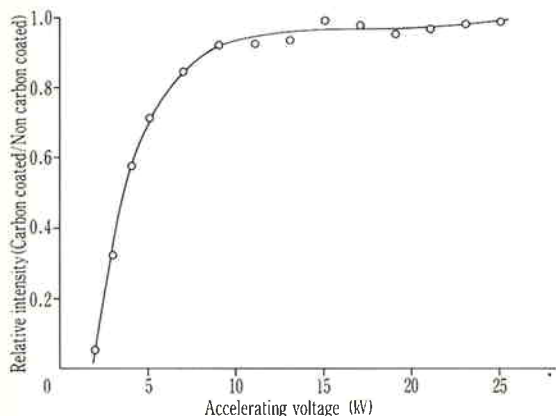


Fig. 13 Effect of carbon film coated on Co-100%

これは、カーボンの蒸着膜による電子線の侵入の抑制、それに伴う X 線発生領域の減少、および発生した Co-L α 線の吸収などの為と考えられる。

したがって、低エネルギーの X 線を用いる分析では、試料の状態の影響を受けやすいことに注意する必要がある。

6. ま と め

EPMA により、薄膜の組成の定量分析について検討

を行った。

その結果、高加速電圧を用いて測定する方法では薄膜試料とバルクの標準試料とでは、各成分からの X 線発生領域が異なるので、吸収効果、原子番号効果、蛍光励起効果等を、同一レベルで論じることができない。したがって、バルク試料に対して行う ZAF 補正法をそのまま用いるのは無理がある。

低加速電圧を用いて測定する方法では膜を透過しない程度に十分低い加速電圧であれば、バルクの試料と同様に取扱うことができ、ZAF 法が適用できる。またこの条件で定量を行った結果、良好な精度が得られた。

文 献

- 1) M. Green and V. E. Coslett; *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 1206 (1961)
- 2) R. Castaing; *Advance in Electronics and Electron Physics*, **13**, 317 (1960) Academic Press, New York
- 3) 副島啓義; “電子線マイクロアナリシス”, (1987), 日刊工業新聞社



著 者

氏名 高橋 陽子

Yohko TAKAHASHI

入社 昭和61年4月1日

所属 研究本部新材料研究所
分析研究室

著 者

氏名 松井 望

Nozomu MATSUI

入社 昭和44年3月21日

所属 研究本部新材料研究所
分析研究室

著 者

氏名 中西 泰夫

Yasuo NAKANISHI

入社 昭和40年4月1日

所属 研究本部新材料研究所
分析研究室
分析研究室長