

543.422.8

(154)

EPMA分析の検討

(EPMA分析における吸収端利用-I)

70430

豊田中央研究所 知久健夫 畑田耕三 竹岡忠郎

✓ 緒言 従来のEPMA分析では分析対象物から発生する特性X線のみを利用してゐる。したがって、非金属材料または表面に薄層のある場合には介在物または薄層からの特性X線と、下地からの特性X線とを識別することは、かなり厄介な問題となる。しかし、吸収端を以て2本以上の特性X線強度、あるいは吸収端前後における連続X線強度の変化の様子に注目すると、多くの場合これを識別することができる。また薄層の存在が認められれば同時に層の厚さをも推定することができよう。

2 X線強度の検討 Castaing等によるX線強度式を連続X線の場合も含めて一般化すると、X線検出強度;  $I_n$  は(1)式のようになる。

$$I_n = K \cdot g(\lambda) \cdot I \sum_{i=A,B,\dots} \int_0^{x \cos \theta} w_i(x) \cdot \mu_{in}(px) \cdot \exp\{-\bar{M}_n(x)\} \rho(x) d(px) \quad \dots (1)$$

ここで、 $\bar{M}_n(x) = \int_0^{x \cos \theta} \rho(\gamma) \cdot \bar{\mu}_n(\gamma) d\gamma$ ,  $\bar{\mu}_n = \sum_{i=A,B,\dots} w_i(\gamma) \mu_{in}$ ,  $g(\lambda)$ : 波長 $\lambda$ のX線の検出感度,  $w_i(x)$ : 試料表面から深さ $x$ の奥における $i$ 元素濃度,  $\rho(x)$ : 試料表面から深さ $x$ の奥の密度,  $\mu_{in}$ : 波長 $\lambda$ のX線に対する $i$ 元素質量吸収係数,  $\gamma$ : X線源から検出器までの距離,  $I$ : 入射電子電流,  $A, B, C, \dots$ : 試料構成元素,  $\theta$ : X線取り出し角である。また、 $\mu_{in}(px)$ はX線発生関数で、単位入射電子線によつて試料表面から深さ $x$ の奥で、 $i$ 元素の波長 $\lambda$ のX線発生強度である。

2.1 吸収端を以て2本の特性X線強度を利用する場合 ある元素 $j$ の吸収端が他の元素 $k$ の特性X線系列, 例之ば  $K_{\alpha}$  と  $K_{\beta}$  の間に入るとすると、 $(l - k_{\beta}) / (l - k_{\alpha}) = R$  は(1)式から求められ(2)式のようになる。

$$R = \gamma \frac{\int_0^{x \cos \theta} w_j(x) \mu_{jn}(px) \cdot \exp\{-\bar{M}_n(x) + w_k(x) \mu_{kn} \int_0^{x \cos \theta} \rho(\gamma) d\gamma\}}{\int_0^{x \cos \theta} w_k(x) \mu_{kn}(px) \cdot \exp\{-\bar{M}_n(x)\} \rho(x) d(px)} \quad \dots (2)$$

ここで、 $\gamma$ は $k$ 元素100%試料での $(l - k_{\beta}) / (l - k_{\alpha})$ である。この $R$ から $k$ 元素の存在状態がわかる。

2.2 吸収端前後における連続X線の強度変化を利用する場合 連続X線の発生関数は現在まったく知られていないが、特性X線の場合 $\rho(x)$ のみの関数として表わせるので、連続X線の場合も同様に表わせると仮定すると、吸収端前後での連続X線強度比 $R$ は(3)式となる。 $\bar{\mu}_{in}$ ,  $\bar{\mu}_{in}$ は吸収端前後での吸収係数。

$$R = \frac{\sum_{i=A,B,\dots} \int_0^{x \cos \theta} w_i(x) \mu_{in}(px) \cdot \exp\{-\int_0^{x \cos \theta} \bar{\mu}_{in}(\gamma) \rho(\gamma) d\gamma\}}{\sum_{i=A,B,\dots} \int_0^{x \cos \theta} w_i(x) \mu_{in}(px) \cdot \exp\{-\int_0^{x \cos \theta} \bar{\mu}_{in}(\gamma) \rho(\gamma) d\gamma\}} \rho(x) d(px) \quad \dots (3)$$

2.3 表面薄層の厚さ推定法 (2)または(3)式からある元素が薄層となつて分離してゐることが判明した場合(1)式を拡張し、下地表面での電子線の振舞いと下地の特性X線による励起効果を考慮し最も単純な系: 薄層A, 下地B元素のみの計算式は(4)式となる。また(4)式の多元素への拡張は容易である。

$$\frac{I_A}{I_{total}} = \frac{\int_0^{t \cos \theta} \mu_{in}(px) \exp(\mu_{in} \lambda x \cos \theta) d(px) \{1 + (\gamma_B - \gamma_A) \exp(-\sigma/\lambda t) + \frac{1}{2} Q_{AB} \exp(-\sigma/\lambda t)\} \int_0^{x \cos \theta} \mu_{in}(px) \exp(\mu_{in} \lambda x) d(px)}{\int_0^{x \cos \theta} \mu_{in}(px) \exp(-\mu_{in} \lambda x \cos \theta) d(px)} \quad \dots (4)$$

ここで、 $\gamma_A, \gamma_B$ : 電子線の反射係数,  $\sigma$ : 電子線の吸収を表わすレード係数,  $Q_{AB}$ : 励起効率,  $I_A, I_{total}$ : 薄層および100%試料でのA特性X線強度,  $t$ : 膜の厚さである。(4)式より $t$ を求めることができよう。

3 結言 従来の手法では加速電圧を変えて2~3度測定し、この時のX線強度変化から推定するが、この場合加速電圧を変えることにより、電子線照射位置の移動はほとんど避けられない欠点がある。しかし、ここに報告する手法は特性X線の間に吸収端が入るか、または連続X線強度がある程度高い場合の一回の測定から判別することができ有効である。膜厚推定法はあらゆる元素の種類、組み合わせの場合に適用できる。応用例については(II)で述べる。