X線マイクロアナライザーによるチタン窒化物 薄層皮膜の定量分析

三浦 健一 水越 朋之 石神 逸男
久野 正人 綱沢 栄二[†]

大阪府立産業技術総合研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 4 (1994), pp. 461-467

Quantitative Analysis of Thin Titanium Nitride Coatings with X-ray Microanalyzer

Ken'ichi Miura, Tomoyuki Mizukoshi, Itsuo Ishigami,
Masato Kuno and Eiji Tsunasawa

Osaka Prefectural Industrial Technology Research Institute, Osaka

Electron-probe X-ray microanalysis is convenient and practical for quantitative analysis of titanium nitride films as hard coatings. However, the conventional ZAF correction method is not applicable to thin coatings because the electron beam penetrates into a substrate. This paper concerns a quantum-theoretical analysis of thin coatings by EPMA and verification of its validity. The new analysis has been established based on the ZAF method; the analysis is given as a function of mass thickness, $\rho \times t$, where ρ and t are the density and the thickness of coatings respectively. Analysis of titanium nitride coatings was carried out at electron beam voltages over the range of 6 to 28 kV. For a coatings as thin as 0.54 μm , the chemical compositions of Ti calculated from the present analysis remained constant in the above voltage range, whereas those from the ZAF method decreased monotonically with increasing in voltage over 12 kV. On the contrary, for a thick coatings 12.55 μm in thickness, the compositions obtained from both models were independent of the beam voltages. These results show that the present method is effective in the analysis of thin coatings.

(Received October 27, 1993)

Keywords: quantitative analysis, X-ray microanalyser, titanium nitride coatings, thin coatings

I. 緒 言

薄膜は半導体などの電子材料分野においてマイクロ化、高集積化にきわめて有効な材料として広く利用されてきた。一方、最近では工具、金型および各種機械部品などの構造用材料分野においても、主として表面機能の強化を目的とした被覆膜として応用されつつある。これらの構造用皮膜には付与すべき機能に応じて種々の組成を有する合金や化合物が用いられているが、とりわけチタン窒化物皮膜は高い硬さと優れた装飾性から現在最も研究されている皮膜の一つであり、すでにいくつかの分野で実用化されている。

チタン窒化物はTi-N系状態図⁽¹⁾からもわかるように、非常に広い組成範囲にわたって安定な化合物である。しかしその構造、ひいては諸物性が組成に著しく依存するため⁽²⁾、正確な組成制御が不可欠となってくる。

皮膜の組成分析には一般にXPS, AES, EPMAなどが用いられている。しかしながら構造用皮膜に対して求められる機能は、硬さなどの機械的特性がほとんどであるため、皮膜厚さも

数 μm に及ぶのが通常である。したがって、構造用皮膜の組成分析を行うにあたっては、深さ方向の分析領域が通常数nmといわれるXPSやAESよりも、通常数 μm の分析領域を持つEPMAの方が皮膜の平均組成を把握できるという点でむしろ適していると考えられる。

EPMAにおける定量分析法は、検出される固有X線の強度がその分析領域における重量濃度に依存するという原理に基づいている。これまでにZAF法⁽³⁾を中心としていくつかの定量補正法が提唱されてきており、EPMAによる定量分析は非常に高い精度を有することで知られている。しかしながら、バルク試料に対して確立されているこれらの補正法は、膜の分析にはそのまま適用することができない。すなわち、膜厚が薄く電子線が膜を透過し下地基板にまで達するような場合、得られる情報は基板の影響を受けるため、この影響を除去しなければならないからである。

これまでのEPMAによる薄膜の定量分析法としては①膜が極端に薄く、吸収効果や蛍光励起効果が実質的に無視できる場合にのみ適用可能な方法⁽⁴⁾や、②膜および基板中に侵入した電子の挙動解析にモンテカルロ法を用いる方法⁽⁵⁾⁽⁶⁾などが挙げられる。しかし、①は適用範囲が大きく限定されること、②は複雑な解析を必要とすることなどの点で必ずしも実用的な方法と

[†] 現在：(財)関西産業公害防止センター

は言いがたい。

そこで本論文では、ZAF 法を基に構造用皮膜の定量分析に適した定量補正法について検討するとともに、チタン窒化物皮膜の組成分析に適用することによってその妥当性を吟味する。

II. 補 正 方 法

ある化学組成をもった試料に電子線を照射すると、各元素の固有 X 線が発生し観測される。この X 線はその発生機構から大きく 2 種類に分けることができる。1 つは電子線により直接励起されることによって発生する特性 X 線であり、もう 1 つは他の元素で発生した X 線によって励起されることにより発生する蛍光 X 線である。補正法の検討にあたり、ここでは X 線発生関数を基本として各 X 線強度を計算する。

1. 定量補正の基本式

A, B, C, ……の元素で構成される試料から得られる A 元素固有 X 線の強度 $I(A)$ は、式(1)で表される。

$$I(A) = I(A)_E + \sum_{i \neq A} I(A)_{iX} \quad (1)$$

ここで、下付き添字の E は電子線によって直接励起される X 線、すなわち特性 X 線のことを意味し、同じく iX は試料を構成している i 元素固有 X 線によって励起される X 線、すなわち蛍光 X 線を意味する。ただし、 $i = A, B, C, \dots$ である。

分析試料が電子線の侵入深さより薄い膜の場合、発生する X 線は膜を構成する元素の固有 X 線だけでなく、下地基板を構成する a, b, c, ……元素の固有 X 線も発生する。したがって、膜の構成元素である A 元素の固有 X 線強度 $I(A)^F$ は、下地基板構成元素の固有 X 線による蛍光励起効果を考慮し、式(2)で表されることとなる。

$$I(A)^F = I(A)_E + \sum_{i \neq A} I(A)_{iX}^F + \sum_i I'(A)_{iX}^F \quad (2)$$

ここで、 $I'(A)_{iX}^F$ は下地基板を構成する i 元素固有 X 線によって励起された A 元素の蛍光 X 線強度を表す ($i = a, b, c, \dots$)。したがって、組成既知の標準試料から得られる A 元素の固有 X 線と、組成未知である薄膜試料から得られる A 元素固有 X 線の相対強度 K_A は、

$$K_A = \frac{I(A)^F}{I(A)^{Std}} = \frac{I(A)_E^F + \sum_{i \neq A} I(A)_{iX}^F + \sum_i I'(A)_{iX}^F}{I(A)_E^{Std} + \sum_{i \neq A} I(A)_{iX}^{Std}} \quad (3)$$

となる。ここで、上付き添え字 Std は標準試料からの固有 X 線を意味する。したがって、この式(3)の各 X 線強度 I を各構成元素の重量濃度の関数として求めれば、実験で得られる各元素固有 X 線の標準試料に対する相対強度 K から分析試料の各元素の重量濃度を求めることができる。

2. 解析に要する諸関数および密度の決定

以下で、式(3)に示した各固有 X 線強度 I および密度の算出に関して今回用いた方法について述べる。

(1) 特性 X 線強度 $I(A)_E^{Std}, I(A)_E^F$

標準試料の A 元素重量濃度を C_A^{Std} とすれば、深さ $\rho_{Std}x$ の領域 $d(\rho_{Std}x)$ で発生する A 元素特性 X 線の強度は X 線発生関

数 $\phi(\rho_{Std}x)$ を用いて、 $C_A^{Std} \cdot \phi(\rho_{Std}x) \cdot d(\rho_{Std}x)$ で表される。この X 線は試料表面に達するまでに試料自身に吸収されるため、結局、観測される A 元素特性 X 線の強度 $I(A)_E^{Std}$ は、

$$I(A)_E^{Std} = C_A^{Std} \cdot \int_0^\infty \phi(\rho_{Std}x) \cdot \exp(-\chi_A^{Std} \cdot \rho_{Std}x) \cdot d(\rho_{Std}x) \quad (4)$$

で表される。ここで、 χ_A^{Std} は $\mu_A^{Std} \cdot \csc \theta$ であり、A 元素特性 X 線に対する標準試料の質量吸収係数を X 線取り出し角の正弦で除したものである。また、 ρ_{Std} は標準試料の密度、 x は表面からの深さを表す。

薄膜試料の場合も同様であり、A 元素の存在する範囲が表面から深さ t 、すなわち膜厚までであるので、 $I(A)_E^F$ は、

$$I(A)_E^F = C_A^F \cdot \int_0^{t \rho_F} \phi(\rho_F x) \cdot \exp(-\chi_A^F \cdot \rho_F x) \cdot d(\rho_F x) \quad (5)$$

となる。ここに ρ_F は薄膜の密度、 χ_A^F は A 元素特性 X 線に対する薄膜の質量吸収係数を X 線取り出し角の正弦で除したものである。

(2) 他元素の固有 X 線により蛍光励起された X 線強度 $I(A)_{iX}^{Std}, I(A)_{iX}^F$

蛍光 X 線中には他の特性 X 線により蛍光励起されるものと連続 X 線によって励起されるものがある。連続 X 線による蛍光励起は未知試料、標準試料とともに起こる現象であるので、X 線相対強度を算出する際に互いに相殺するように働き、この効果はほとんど無視できる。しかしながら、他の特性 X 線による蛍光励起は、複数の元素で構成された試料でのみ起こる現象であるため、未知試料と標準試料とでその効果は大きく異なることがある。ここでは他元素特性 X 線による蛍光励起分を薄膜部、基板部の両方について求める。

他元素の特性 X 線による蛍光励起 X 線の発生は、その X 線が試料に吸収されることに起因する。したがって、各元素の特性 X 線による蛍光励起分の強度は、その特性 X 線の吸収量に励起効率を掛けることで求めることができる。いま、標準試料の深さ $\rho_{Std}x$ の領域 $d(\rho_{Std}x)$ で発生する i 元素の特性 X 線強度を考える。その強度は X 線発生関数 $\phi(\rho_{Std}x)$ を用いて $C_i^{Std} \cdot \phi(\rho_{Std}x) \cdot d(\rho_{Std}x)$ で表される。この X 線が表面到達までに表面から深さ $\rho_{Std}y$ の領域 $d(\rho_{Std}y)$ で吸収される量 I_i は、

$$I_i = C_i^{Std} \cdot \phi(\rho_{Std}x) \cdot \chi_i^{Std} \cdot \exp\{-\chi_i^{Std} \cdot (\rho_{Std}x - \rho_{Std}y)\} \cdot d(\rho_{Std}y) \times d(\rho_{Std}x) \quad (6)$$

で表すことができる。この吸収量のうち A 元素によって吸収される量は、

$$C_A^{Std} \cdot \frac{\chi_i^A}{\chi_i^{Std}} \cdot I_i \quad (7)$$

で表される。よって、式(7)に A 元素 K 殻をイオン化する割合 $(r_A - 1)/r_A$ と蛍光収率 $\omega_K(Z_A)$ を掛ければ、表面から距離 $\rho_{Std}x$ の領域 $d(\rho_{Std}x)$ で発生した i 元素特性 X 線によって、表面から距離 $\rho_{Std}y$ の領域 $d(\rho_{Std}y)$ で蛍光励起される A 元素蛍光 X 線の強度 I_A を求めることができる。すなわち、

$$I_A = C_A^{Std} \cdot \frac{\chi_i^A}{\chi_i^{Std}} \cdot \frac{r_A - 1}{r_A} \cdot \omega_K(Z_A) \cdot I_i \quad (8)$$

となる。この蛍光励起された A 元素蛍光 X 線は、距離 y を経て表面から脱出するため自己吸収を受ける。このことを考慮すれば、i 元素特性 X 線によって蛍光励起された A 元素蛍光 X 線の強度 $I(A)_{iX}^{Std}$ は、

$$I(A)_{IX}^{Std} = C_A^{Std} \cdot C_i^{Std} \cdot \chi_i^A \cdot \frac{r_A - 1}{r_A} \cdot \omega_K(Z_A) \cdot \int_0^\infty \int_0^{\rho_{Std} x} \phi(\rho_{Std} x) \\ \times \exp(-\chi_i^{Std} \cdot \rho_{Std} y) \cdot \exp\{-\chi_i^{Std} \cdot (\rho_{Std} x - \rho_{Std} y)\} \\ \times d(\rho_{Std} y) \cdot d(\rho_{Std} x) \quad (9)$$

となる。試料が薄膜の場合は当然、

$$I(A)_{IX}^F = C_A \cdot C_i \cdot \chi_i^A \cdot \frac{r_A - 1}{r_A} \cdot \omega_K(Z_A) \cdot \int_0^{\rho_F t} \int_0^{\rho_F x} \phi(\rho_F x) \\ \times \exp(-\chi_i^F \cdot \rho_F y) \cdot \exp\{-\chi_i^F \cdot (\rho_F x - \rho_F y)\} \\ \times d(\rho_F y) \cdot d(\rho_F x) \quad (10)$$

である。

(3) 下地基板からの固有 X 線により蛍光励起された X 線強度 $I'(A)_{IX}^F$

まず、下地で発生する i 元素の固有 X 線の膜と基板の界面到達時の強度 $I(i)_{IX}^{Sub}$ について考える。基板が多元素から構成されている場合は当然、

$$I(i)_{IX}^{Sub} = I(i)_{IX}^{Sub} + \sum_{j \neq i} I(i)_{IX}^{Sub} \quad (11)$$

で表される。ただし、 $i, j = a, b, c, \dots$ である。この $I(i)_{IX}^{Sub}$ および $I(i)_{IX}^{Sub}$ は、下地基板での X 線発生関数 $\phi_S(\rho_{Sub} x)$ を用いれば、式(4)、(9)と同様に求めることができる。すなわち、

$$I(i)_{IX}^{Sub} = C_i^{Sub} \cdot \int_0^\infty \phi_S(\rho_{Sub} x) \cdot \exp(-\chi_i^{Sub} \cdot \rho_{Sub} x) \cdot d(\rho_{Sub} x) \quad (12)$$

$$I(i)_{IX}^{Sub} = C_i^{Sub} \cdot C_j^{Sub} \cdot \chi_j^i \cdot \frac{r_i - 1}{r_i} \cdot \omega_K(Z_i) \cdot \int_0^\infty \int_0^{\rho_{Sub} x} \phi_S(\rho_{Sub} x) \\ \times \exp(-\chi_i^{Sub} \cdot \rho_{Sub} y) \cdot \exp\{-\chi_j^{Sub} \cdot (\rho_{Sub} x - \rho_{Sub} y)\} \\ \times d(\rho_{Sub} y) \cdot d(\rho_{Sub} x) \quad (13)$$

が得られる。ただし、式(12)、(13)は原点を膜と基板の界面にとってある。したがって、この $I(i)_{IX}^{Sub}$ を用いれば式(10)導出と同様の方法で、下地基板で発生した固有 X 線による薄膜構成元素の蛍光励起分を求めることができる。かくして、

$$I'(A)_{IX}^F = C_A \cdot \frac{r_A - 1}{r_A} \cdot \omega_K(Z_A) \cdot \frac{\chi_i^A}{\chi_i^F - \chi_A^F} \cdot \{\exp(-\chi_A^F \cdot \rho_F t) \\ - \exp(-\chi_i^F \cdot \rho_F t)\} \cdot I(i)_{IX}^{Sub} \quad (14)$$

が得られる。

(4) 皮膜の密度

上記の補正計算を実行するためには、皮膜を構成している各元素の固有 X 線の標準試料に対する相対強度 K_i のほかに、下地基板構成元素の濃度 C_i^{Sub} および $\rho_F t$ 、すなわち皮膜密度と膜厚が必要となる。基板の組成が不明である場合は少ないと考えられるが、皮膜の密度や膜厚は実際に測定しない限り不明であることが多い。特に膜の密度については、合金膜のような場合には、便宜上、各構成元素の単体での密度を各構成元素濃度から荷重平均的に求めるという方法がとられているが、化合物皮膜の場合には適用できない。また、おもに PVD や CVD 法などにより成膜されるチタン窒化物皮膜では、成膜時の制御パラメータにより膜の密度がそのバルクでの密度からずれるということが知られており⁽⁷⁾、膜厚と同様に試料毎の値が必要となる。膜厚は試料断面の SEM 観察などにより比較的容易に測定することができるが、膜の密度の測定は容易ではなく、特に膜厚が薄くなるほど測定が困難になると考えられる。今回の分析では、補正計算の過程において下地基板からの固有 X 線強度

の標準試料に対する相対強度から $\rho_F t$ を算出するという方法をとった。すなわち、膜の $\rho_F t$ は式(11)より観測される i 元素の固有 X 線の強度を $I_m(i)_{IX}^{Sub}$ とすれば、i 元素の標準試料との X 線相対強度を K_i として式(15)で表される。

$$\rho_F t = \frac{1}{\chi_i^F} \cdot \ln \left(K_i \cdot \frac{I_m(i)_{IX}^{Sub}}{I(i)_{IX}^{Std}} \right) \quad (15)$$

III. 補正法の妥当性に対する検証

1. 分析方法

(1) 分析試料

分析に供した試料は HCD 方式のイオンブレーティング装置(昭和真空製)を用いて作製したチタン窒化物皮膜である。基板は高速度工具鋼 SKH-51 で真空熱処理後ラッピング仕上げしたものを用いた。基板材料の化学組成を Table 1 に示す。前処理として、アセトン中での超音波洗浄で脱脂し、さらに被覆処理直前に Ar イオンボンバードによる被覆面の清浄を行った。皮膜厚さは試料切断面を研磨し走査型電子顕微鏡(SEM)により測定した。各試料の膜厚を Table 2 に示す。

(2) 分析条件

EPMA による分析は日本電子(株)製 JXA-733 形 X 線マイクロアナライザーを用いた。標準試料として Ti(日本電子データム(株)販売)、VN(日本新金属(株)製、ホットプレス; 2273 K, 98 MPa, 7.2 ks)、Fe(日本電子データム(株)販売)3 種を用意した。それぞれの純度を Table 2 に示す。電子線のプローブ径は 10 μm とした。定量補正計算に用いる固有 X 線はすべて $K\alpha$ 線を採用した。分光結晶は $\text{TiK}\alpha$ 線および $\text{FeK}\alpha$ 線については PET を、 $\text{NK}\alpha$ 線については STE を用いた。また、各 X 線の強度は、 $\text{NK}\alpha$ 線が軽元素の固有 X 線であることから、化合物状態の違いによる X 線スペクトルの形状変化などによるピーク強度変化の影響を避けるため、すべて面積強度とした⁽⁸⁾。各固有 X 線のスペクトルはパーソナルコンピュータにより自動計測可能なシステムにより測定される。それぞれの試料から得られた $\text{TiK}\alpha$ 線、 $\text{NK}\alpha$ 線、および $\text{FeK}\alpha$ 線の相対強度を用いて、上記の補正計算により定量値を算出した。また、求めた定量値は原子%に変換し規格化して皮膜組成値とした。

Table 1 Chemical composition of SKH-51 substrate used (mass%).

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Co	W
0.89	0.27	0.27	3.98	4.80	1.96	0.40	6.15

Table 2 Thickness of TiN films and purity of standard samples prepared for this experiment.

Sample	A	Thickness 12.55 μm
	B	Thickness 0.54 μm
Standard sample	Ti	99.9 mass%
	VN	99.11 mass% (V: 81.58 mass% N: 17.53 mass%)
	Fe	99.99 mass%

(3) TiLi 線と NKα 線の分離

EPMA でチタン窒化物系化合物の分析を行う場合、NKα 線と TiLi 線が重畳する現象が起こる。双方ともに一次回折線であるため、波高分析機などによる分離もできないことから定量値算出に用いる NKα 線の強度は直接測定できない。

NKα 線と TiLi 線の分離方法についてはこれまでいくつかの方法が提案されている。①標準試料である Ti から得られた TiKα 線と、Ti-N 系分析試料から得られた TiKα 線との相対強度が、それぞれから得られる TiLi 線の相対強度と等しいと近似して、分析試料から得られるであろう TiLi 線の強度を算出する方法⁽⁸⁾や、②ZAF 法を応用して理論的に TiLi 線の強度を算出するという方法⁽⁹⁾、さらに、③NKα 線と TiLi 線のスペクトルを直接測定できる試料において測定し、その 2 つのスペクトル波形を用いて分析試料から得られる重畳波形を分離するという方法⁽¹⁰⁾などがある。

これらの方法のうち①の方法は、標準試料と分析試料での各固有 X 線に対する質量吸収係数の違いについて全く考慮されないため、かなり近似的な方法であるといえる。また、②の方法は分析試料の Ti の組成比を直接観測が可能な TiKα 線の相対強度で近似し、残りを N の組成比として、この組成比から理論的に TiLi 線の強度を算出するというものであるが、この方法の場合、バルク試料に対しては適用可能であるが、今回我々が目的とする膜厚の薄い試料に対しては、そのまま適用することができない。

今回の分析では、X 線発生領域および下地基板の影響に対して依存度が少ないと考えられる③の方法をとった。標準波形としては、Ti から得られる TiLi 線と VN から得られる NKα 線を採用した。Fig. 1 に加速電圧 10 kV で測定した TiLi 線と NKα 線標準波形と試料 B から得られた TiLi 線と NKα 線の重畳波形を示す。NKα 線の標準波形については、先にも述べたが、軽元素の固有 X 線であることから、その化合状態によるスペクトルの形状変化などの現象を考慮し、化合状態が Ti-N 系化合物と比較的近いと考えられる VN を用いた。分析試料から得られる重畳波形を、この 2 つの標準波形を用いて最小二乗法により分離し、NKα 線強度を求めた。

Fig. 1 Spectra of NKα from VN and TiLi from Ti used for separation of spectra of NKα and TiLi from TiN; electron beam voltage, 10 kV.

2. 具体的な補正計算法

補正計算を実行するためには、まず X 線発生関数を定義する必要がある。この X 線発生関数については Philibert の X 線発生関数を用いた。Philibert の X 線発生関数は式(16)で表される。

$$\phi(\rho x) = R_0 \cdot \omega_K(Z_A) \cdot \frac{N_0}{A_A} \cdot \phi_A \cdot [\exp(-\sigma \cdot \rho x) - (1 - R_0/R_\infty) \times \exp\{-(\sigma + k) \cdot \rho x\}] \quad (16)$$

ここに、 R_0 は試料表面近くの平均 Electron Path, R_∞ は完全拡散点における平均 Electron Path, N_0 はアボガドロ数, ϕ_A はイオン化断面積, σ はレナード定数である。また k は次式で与えられる。

$$k = \text{Const} \cdot \frac{Z_A^2}{A_A} \cdot \frac{1}{E_0} \quad (17)$$

当然のことながら、X 線発生関数には試料中での電子の散乱や各元素のイオン化断面積などについて含まれていなければならない。この X 線発生関数は、ZAF 法の吸収効果係数算出の際に用いられるものであるが、あらためて原子番号効果(Z)について計算しなければならないことから分かるように、ほとんどそれらの効果について含まれていないことは周知の通りである。このことについては、実験結果も踏まえて議論することにする。なお、下地基板での基板構成元素の特性 X 線発生関数 $\phi_S(\rho_{\text{Sub}}x)$ は、Philibert の X 線発生関数の形から考えて、式(18)のように表されることは明らかである。

$$\phi_S(\rho_{\text{Sub}}x) = \phi(\rho_{\text{Sub}}x + \rho_F t) \quad (18)$$

補正計算式は、未知の濃度と密度の関数で与えられている。したがって、計算手法としては、分析により得られた各元素の固有 X 線の相対強度 K をそれらの重量濃度と近似(第一次近似)して計算し、得られた各元素の重量濃度を用いて、再度同様の計算を行い(第二次近似)、この操作を得られる重量濃度が収束するまで繰り返すという、従来の ZAF 法でとられている逐次近似法を用いた。密度についても同様の計算を行ったが、第一次近似としては適当な数値を代入した。

3. 検証結果および考察

本補正計算の妥当性を議論するため、様々な加速電圧で分析を行い、補正後に得られる定量値の加速電圧依存性について調べた。すなわち、薄膜試料に対して故意にその深さ方向の分析領域を変化させ、その定量値の変化を調べることで、本補正計算の膜厚が薄い試料に対する妥当性についての議論が可能となると考える。

Fig. 2 に試料 B から得られた FeKα 線の標準試料 Fe に対する相対強度の加速電圧による変化を示す。加速電圧 10 kV においても確実に下地基板からのものと思われる FeKα 線が観測され、明らかに皮膜部分を電子線が透過していることがわかる。なお、試料 A についても同様の分析を行ったが、加速電圧が 28 kV においても FeKα 線は観測されなかった。これにより、試料 A については通常の ZAF 法の適用が可能であると考えられるが、試料 B の場合は明らかに X 線発生領域および下地基板からの X 線の影響を考慮しなければならないということがわかる。

Fig. 2 A change in intensity of FeK α from sample B with electron beam voltage. The intensity is represented by comparison with that of FeK α obtained from a standard sample of Fe. Sample B consists of a thin film 0.54 μm thick deposited onto a SKH-51 substrate; hence, the electron beam penetrates into the substrate.

(1) 厚膜に対する従来法と本法の比較

試料 A についての分析結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 には上記の補正計算による結果と ZAF 法による結果とを同時に示した。当然のことながら、どのような加速電圧で分析しようとも得られる定量値は一定でなければならない。どちらの補正計算による結果も、分析値に多少のばらつきはあるものの、加速電圧の変化に対してはほぼ同等の定量値が得られている。しかしながら、上記の補正計算による分析結果は ZAF 法による結果をちょうど高濃度側にシフトした形となっている。バルク試料に対しての ZAF 法による分析精度がかなり高いという立場で比較すれば、上記の補正計算による分析結果は定量精度の面であり良いものとはいえないということになる。これは先にも述べたように Philibert の X 線発生関数を用いているためであり、原子番号効果がほとんど加味されていないことが原因である。にもかかわらず得られた組成値が加速電圧に対してあまり依存しない結果となっているのは、今回分析に供した分析試料

Fig. 3 A comparison of chemical composition of sample A determined by the conventional ZAF method and by this method. For sample A, TiN film is very thick, being 12.55 μm in thickness; therefore, electron beam does not reach the substrate.

と標準試料の組合せでは原子番号効果補正係数が加速電圧に対してあまり変化しないためと考えられる。試料 A は今回の分析での加速電圧の範囲においては、FeK α 線が観測されなかったことから考えてバルク試料であるといつて良い。上記の補正計算においては膜の密度を算出することができないため、膜の密度を TiN のバルクの密度である $5.44 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ⁽¹¹⁾ として補正計算を行った。この補正計算では、 $\rho_F t$ に対して ∞ を代入したものと同等であるため、計算自体は ZAF 法における吸収効果係数の算出と何ら変わりの無いものとなる。しかしながら、ZAF 法ではこの X 線発生強度に対して、式 (4) のラプラス変換により得られた関数 $F(x)$ に $x=0$ を代入して得られた値で除して規格化することで、分析試料と標準試料との間での自己吸収の違いのみを補正し、各試料の平均原子番号の違いについての補正は改めて行うという方法がとられている。したがって、試料 A の場合、上記の補正計算において ZAF 法と同様に X 線発生強度を規格化し、原子番号効果係数を算出して掛ければ、ZAF 法と全く同様の値が得られることとなる。しかしながら、上記の補正計算が $\rho_F t$ の関数で与えられている以上、ZAF 法と同様に $F(0)$ で規格化すれば、その関数は X 線発生領域に対して全く無関係なものとなってしまう、X 線発生領域に対する補正については改めて行わなければならないということになる。

ZAF 法の立場で考えるならば、X 線発生領域に関する項は当然、原子番号効果に含まれるべきものである。ZAF 法の場合、原子番号効果係数算出に用いられる関数は、イオン化断面積と電子のエネルギー損失式、そして背面散乱因子 R から構成されている。これらには、それぞれいくつかの式が提唱されているが、いずれも電子のエネルギーの関数で与えられており、これを深さ方向の mass thickness ρx の関数として取り扱うためにはかなり複雑な計算を要する。事実、実際の ZAF 法に用いられている原子番号効果係数算出の計算式もかなり簡略化されており、電子のエネルギーには依存せず電子線の加速電圧と各元素の最小励起電圧のみに依存する関数として与えられている。

このようなことから、今回の補正計算では、Philibert の X 線発生関数を用いて算出した X 線発生強度の値を $F(0)$ で規格化せずに使用し、さらに不十分な原子番号効果については、Duncumb, Reed らにより与えられているものを、それぞれ電子線のエネルギーに全く依存しない、単に平均原子番号の違いのみを補正する係数として採用することとした。

(2) 薄膜に対する従来法と本法の比較

上記のようにして求めた試料 B に対する結果を Fig. 4 に示す。ZAF 法による補正計算では、明らかに高加速電圧になるにしたがって定量値がずれていくことがわかる。しかし、上記の補正計算により得られた定量値は、加速電圧の変化に対してはほぼ同等な値を示している。また、低加速電圧領域における本補正計算での定量値は、ZAF 法によるものに非常に近い値を示している。これらのことから考えて、本補正計算が分析領域の変化に対して、ほぼ妥当な補正を行っていることがわかる。なお、加速電圧 6 kV, 8 kV では、下地基板からの FeK α 線が観測されなかったため、膜の密度としては高加速電圧領域で求めた密度の平均値を代入した。

Fig. 4 A comparison of chemical composition of sample B determined by the conventional ZAF method and by this method. Sample B consists of a film as thin as $0.54 \mu\text{m}$, which allows the electron beam to penetrate into the substrate.

(3) 本法における誤差要因

この補正計算では、X線発生領域の違いは、そのままX線発生強度計算の項に含まれることとなるが、ZAF法による補正值との間には、ZAF法が適用可能な範囲において余分に $F_F(0)/F_{\text{Std}}(0)$ が掛かることとなる。今回の分析では、 $F_F(0)/F_{\text{Std}}(0)$ の値は分析試料がTiNで標準試料がTiの場合で0.982、標準試料がVNの場合で0.996である。したがって、ZAF法における定量値が仮に真の濃度とするならば、今回の補正計算で得られる定量値は、ずれの大きくなるTiの定量値の場合で約1.8%ずれるということになる。 $F(0)$ の値は、各試料の平均原子番号と平均原子量の関数で与えられるため、分析試料と標準試料の間でこの2者の違いが大きくなればかなりの誤差が生じてしまうこととなる。しかし、今回の分析では、各試料間の平均原子番号、平均原子量に大きな差がないため、さほど大きな誤差にはならない。試料Aについてのこの方法による定量補正計算では、ZAF法との間で最大1.4%のずれとなった。各加速電圧における分析値のばらつきが、今回の分析精度を表すとすれば、このずれはさほど大きなものとはいえないと思われる。

むしろ注目すべき点はFig. 3, 4双方に見られる各加速電圧における定量値のばらつきである。今回の分析においてこのばらつきを生じさず原因としては測定時に生じる測定誤差と補正法による誤差の2つが考えられる。Fig. 5に試料A, Bそれぞれから得られた各固有X線の標準試料に対する相対強度の加速電圧による変化を示す。試料Aの場合はFig. 5からも明らかのようにNK α 線の相対強度の変化自体にばらつきが生じていることがわかる。このばらつきは波形分離前のTiL α 線とNK α 線の重畳スペクトル強度の変化にも見られることから、各測定時の測定誤差の違いが影響しているものと思われる。ただ、NK α 線強度に関することであるので、各測定におけるTiL α 線とNK α 線の分離精度の違いもNK α 線強度に影響を与えと考えられるが、このことは試料A, B双方でいえることであるが、そもそも今回の分離操作は重畳波形の面積がどのような割合で重なっているのかを計算するものであるため、その分離精度の違いがNK α 線相対強度の変化に大きな影響を与え

Fig. 5 The variation in relative intensity of TiK α and NK α from sample A and B to standard sample with electron beam voltage. Unfilled and filled marks indicate the values of samples A and B, respectively; circular and triangular marks are corresponding to TiK α and NK α , respectively.

る原因になるとは考えにくい。したがって、試料Aの場合のばらつきは各測定における測定誤差の違いの方が大きく影響を与えていると考えられる。しかしながら、試料Bについてはこれら以外にも定量値に影響を与える要因がいくつか考えられる。今回用いた補正計算はZAF法の場合とは異なり、試料の膜厚と密度の積(Mass thickness: ρt)の誤差が定量値に大きな影響を与えると思われる。すなわち、下地基板からのX線強度を用いて膜の ρt を算出しているため下地基板でのX線発生関数の精度や試料の不均質などが直接影響するのである。この場合、前者によるずれはPhilibertのX線発生関数を用いている以上精度が良いとはいえないが、補正計算を行う際にはこの誤差がどの元素についても同じような形で現れるためさほど大きな誤差とはならないと考えられる。後者の場合は、もしFeK α 線の測定箇所と皮膜構成元素の固有X線の測定箇所が ρt が異なればかなりの誤差が生じることになる。試料Bでは測定箇所によりFeK α 線の強度が若干異なるという現象が認められており、また、今回の分析ではコンタミネーションの影響を避けるため測定箇所を変えて分析していることから、この定量値のばらつきは試料の不均質に起因したものとも考えられる。

IV. 結 言

EPMAにおける定量補正法であるZAF法を分析深さ、すなわち試料の膜厚を考慮したものに拡張することで薄膜試料に対して適用可能なものとした。そして実際にその補正法を用いてチタン窒化物皮膜の定量分析を試みた。分析は膜厚が $12.55 \mu\text{m}$ の試料A、および $0.54 \mu\text{m}$ の試料Bの2種類の試料に対して、それぞれ加速電圧を6から28 kVの範囲で行った。この加速電圧の範囲において基板にまで電子線が到達していないと考えられる試料Aの分析では、従来の補正法であるZAF法により得られた皮膜の定量値および本法による定量値の双方ともに加速電圧に対して変化しなかった。しかし、FeK α 線強度の測定から、明らかに電子線が基板にまで到達していると考え

られる試料 B の分析結果は、ZAF 法による定量値が加速電圧に対して著しく変化するのに対して、本法による結果は加速電圧の変化に対してほぼ同程度の値を示した。また、電子線が膜を透過しないと考えられる低加速電圧領域においては、ZAF 法による補正計算値に近い値が得られた。以上これらの結果は、本補正計算が深さ方向の分析領域の変化に対してほぼ妥当な補正を行っていることを示している。しかし、本補正計算では Philibert の X 線発生関数を用いたため、ZAF 法との間に常に若干のずれが生じることとなる。この違いはチタン窒化物に対して今回分析に供した標準試料の組合せで約 2% 前後のずれであることが見積もられた。このずれは、分析精度から考えればそれほど大きなずれではないと判断できる。

文 献

- (1) T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker: *Binary Alloy Phase Diagrams* Vol. 2, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073, (1987), 1652.
- (2) J. -E. Sundgren: *Thin Solid Films*, **128**(1985), 21.
- (3) 副島啓義: 電子線マイクロアナリシス, 日刊工業新聞社, (1987), p. 360.
- (4) 戸谷恒夫, 加藤昭実: EPMA による薄膜の組成分析('82 日本電子 EPMA ユーザーズミーティング資料).
- (5) H. E. Bishop and D. M. Poole: *J. Phys. D*, **6**(1973), 1142.
- (6) D. F. Kyser and K. Murata: *IBM J. Res. Develop.*, **18**(1974), 353.
- (7) J. -E. Sundgren, B. -O. Johansson, S. -E. Karlsson and H. T. G. Hentzell: *Thin Solid Films*, **105**(1983), 367.
- (8) 梶岡 秀, 清水達磨, 丸下清志, 尾辻康博, 川下安司: 広島県西部工業技術センター報告, **30**(1987), 50.
- (9) 戸谷恒夫, 加藤昭実, 榎本祐嗣: *真空*, **25**(1982), 75.
- (10) T. Shiraiwa, N. Fujino and J. Murayama: *Trans. ISIJ*, **10**(1970), 406.
- (11) 沖 猛雄: 熱処理, **27**(1987), 258.