

研究論文**電子線マイクロアナライザーによるスパッタ
蒸着膜中のアルゴンの定量分析**

田沼繁夫

(株) ジャパンエネルギー分析センター

335 埼玉県戸田市新曾南3-17-35

E-mail: stanuma@j-energy.co.jp

(1998年5月8日 受付, 1998年5月16日 受理)

電子線マイクロアナライザーによる蒸着膜中のアルゴンの定量分析について検討した。アルゴンの標準試料の入手は一般に固難であるから、波長とX線強度の関係から仮想的な純アルゴン試料のX線強度を推定し、定量分析を行い、満足すべき結果を得た。この方法は標準試料が入手しにくい他の元素の定量分析にも用いることができる。

**Electron Probe Microanalysis of Argon in
Sputter Deposited films**

S. Tanuma

Japan Energy ARC. Co. Ltd

3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335, Japan

E-mail: stanuma@j-energy.co.jp

(Received May 8,1998; Accepted May 16,1998)

A practical quantitative analysis method of argon in the sputter deposited films by electron probe microanalyzer has been investigated. It is very difficult to obtain the standard specimen for argon. Then, the intensity of Ar $K\alpha$ in pure argon specimen was estimated from the relation between X-ray intensities and their wavelength in the range 3 - 7.2 Å. This non-standard method gave satisfactory results for the analyses of Ar in sputter specimens.

1. はじめに

アルゴンスパッタ蒸着法は半導体、磁気記録媒体などの製造に広く利用されている。しかし、この方法はときにアルゴンを蒸着膜中に取り込むことがあり、これにより膜の機械的、電気的、磁気的特性が影響を受けることが知られている。したがって、膜の特性を評価するためにはアルゴンの含有量を知ることがぜひとも必要である。

電子線マイクロアナライザー(EPMA)は固体試料の微小領域の分析可能な装置の中にあってもっとも定量性に優れており、広く金属や無機材料、鉱物の定量分析に用いられている。しかし、アル

ゴンは不活性ガスであるため標準試料の入手が困難であり、いままでほとんどEPMAでは定量されなかった。そこでX線強度と波長の間関係を明らかにすることにより標準試料を用いないアルゴンの定量法について検討した。

2. 実験

測定に用いた装置はJEOL JCSA-733型 X線マイクロアナライザーである。測定条件は、加速電圧 20kV, ビーム径10 $\mu\text{m}\phi$, プローブ電流 1.8×10^{-8} A, 分光結晶 PET, 検出器 Xe-PCである。

X線強度と波長の決定に用いたスペクトル線は

Si K α (Si), PK α (InP), S K α (FeS₂), K K α (ガラス^{註1}), Ca K α (ガラス^{註1}), TiK α (Ti), V K α (V), Cr K α (Cr)である.

また、センダストスパッタ膜のアルゴンの測定はAr K α 線を用いた。また、このときのプローブ電流は約 2.0×10^{-7} A である。

3. 結果および考察

3. 1 X線強度と波長の関係

X線強度の測定結果を表1に示す。カルシウム、カリウム、イオウ、リンのX線強度の測定には化合物を用いているので100%濃度の時の値に変換することが必要である。そこで次式を用いて100%濃度の時の値に変換した。

$$I_p = I_c \frac{C_p R_p S_c f(\chi)_p (1 + \gamma + \gamma_s)_p}{C_c R_c S_p f(\chi)_c (1 + \gamma + \gamma_s)_c} \quad (1)$$

ここで、添字のc,pはそれぞれ化合物、単体を表す。また、C, R, S, f, γ , γ_s はそれぞれ濃度、後方散乱係数、阻止能、吸収補正、特性X線による蛍光励起補正、連続X線による蛍光励起を示す。計算に用いた式はRはLove-Scottの式[1], SはDuncumb-Reedの式[2], fはTanuma-Nagashimaの式[3], γ はCatsing-Reedの式[4], γ_s はSpringerの式[5]を用いた。また、質量吸収係数はSpringer-Nolanの式[6]を使用した。

化合物については(1)式を用いて純元素のX線強度に変換し、これらの値を特性X線の波長に対してプロットしたものをFig.1に示す。この図より、明らかに波長3Å (Ca)以上では純元素の特性X線強度の対数強度はほぼ波長と1次関数の関係にあると考えられる。3Å以上の領域で最小2乗法により次式を得た。

$$h(\lambda) = 10^{3.72 - 0.212 \lambda} \quad (2)$$

このとき λ の単位は波長Åである。この直線はすでに

^{註1} 組成: SiO₂ 66.1%, MgO 5.4%, K₂O 19.0%, CaO 9.2%

Table1. Measured X-ray Intensities

element	specimen	wavelength (Å)	intensity (cps/nA)
Si	Si	7.125	169.05
P	InP	6.154	42.2
S	FeS ₂	5.373	182.17
Cl	NaCl	4.729	282.4
K	glass ^{*1}	3.774	111.49
Ca	glass ^{*1}	3.36	60.52
Ti	Ti	2.75	1352.8
V	V	2.505	1785.1
Cr	Cr	2.291	2067.4

*1: SiO₂ 66.1%, MgO 5.4%, K₂O 19.0%, CaO 9.2%

にFig.1に示してある。この図において、左の2点(V, Cr)が直線からのずれが大きいのが、これはXe-PCのキセノンの吸収端がこの直前にあるためと、さらに原子番号が20番以上では蛍光量子収率の増加が急激であるためであろう。

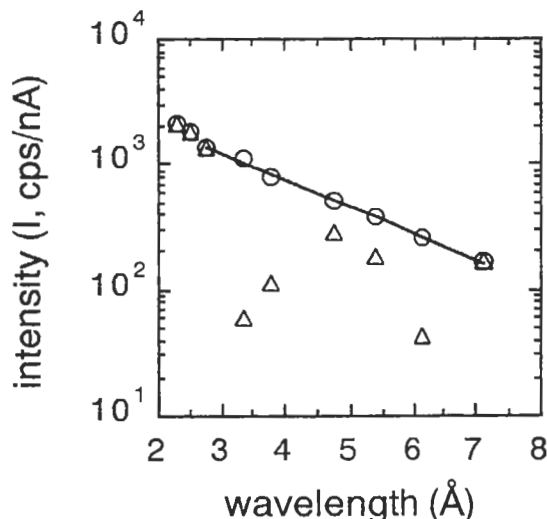


Figure 1. Characteristic X-ray intensities versus wavelength (Å). Δ : measured X-ray intensity \circ : intensity of pure elements calculated from measured intensities using (1) equation. solid line: curve fit result ;eq. (2)

3. 2 実測強度比と理論強度比の比較

3. 1において決定した式の正確さを評価する

ために臭化カリウム中のK K α の強度の測定を行った。このとき標準試料は(2)より純カリウムを仮定して計算した。また、X線の強度はビーム径やアンプのゲイン等によって変化することが考えられるのでケイ素のX線強を測定し補正した。すなわち仮想的なカリウムのX線強度は次式で求められる。

$$I_K = I_{Si} \frac{h(\lambda, K)}{h(\lambda, Si)} \quad (3)$$

その結果決定した相対強度は $K = I_K^{KBr} / I_K^{pure} = 0.280$ であった。

一方、ZAF法から標準試料にカリウムを用いたときの相対強度K'は次式で求めることができる。

$$K' = \frac{C_K R_K S_{KBr} f(\chi)_K (1 + \gamma + \gamma_s)_K}{C_{KBr} R_{KBr} S_K f(\chi)_{KBr} (1 + \gamma + \gamma_s)_{KBr}} \quad (4)$$

その結果、K' = 0.286 を得た。この値と(3)式を用いて求めた相対強度Kはよく一致しており、標準試料の強度を(3)式を用いて求めても約2%の相対誤差で定量することができる。

3. 3 センダストスパッタ蒸着膜中のアルゴンの定量分析

アルゴンを含むセンダストスパッタ蒸着膜の定量分析にこの方法を適用した。鉄、アルミニウ

ム、ケイ素の標準試料には、すべて単体金属を使用した。アルゴンの標準試料には仮想的な純アルゴンを考え、その特性X線強度は(2), (3)式を用いて推定した。各元素の定量は次式(ZAF補正)を用いて行った。(定量値が一定値になるまで繰り返し計算を行った。)

$$C_{unk} = K \frac{C_{std} f(\chi)_{std} R_{std} (1/S_{std}) (1 + \gamma_{std})}{f(\chi)_{unk} R_{unk} (1/S_{unk}) (1 + \gamma_{unk})} \quad (5)$$

ここで用いた各種の物理定数等は(1)と同じである。ただし、簡略化のために連続X線による蛍光励起補正は省略した。

測定値および定量値をTable 2に示す。この表の分析値は試料Bを除けば、合計も100%にちかく、満足できるものであると思われる。

4. まとめ

電子線マイクロアナライザーの定量分析において、X線強度を波長の関数として表すことにより、標準試料を用いない定量法について検討した。この方法を従来は標準試料の入手が困難であり、定量されなかったセンダストスパッタ膜中のアルゴンの定量分析の適用し、十分に満足すべき結果を得た。この方法は、標準試料が入手しにくい元素の定量にも用いることができると考えられる。

Table2. Analytical Results of sendust specimens.

specimen	K-val (%) ^{*1}					C-val (wt. %) ^{*2}				
	Al	Si	Ar	Fe	Total	Al	Si	Ar	Fe	Total
A	0.37	2.57	0.89	91.10	94.93	0.91	4.63	0.91	92.33	98.78
B	0.66	2.52	0.68	89.70	93.56	1.61	4.57	0.70	90.98	97.86
C	1.40	4.22	0.03	86.87	92.52	3.34	7.61	0.03	88.81	99.79
D	0.71	2.53	0.84	90.15	94.23	1.72	4.58	0.86	91.48	98.64
E	0.87	2.95	0.27	90.28	94.27	2.12	5.34	0.28	91.70	99.44
F	1.71	4.18	0.05	85.22	91.16	4.06	7.56	0.05	87.24	98.91

*1: measured relative intensity *2: concentration

5. 文献

- [1] G.Love, M.G. C Cox and V. D. Scott : J. phys. D : Appl. phys., **11**, 1969 (1978).
 [2] P.Duncumb and S. J. B. Reed: NBS Spec.Publ., p. 133, (1968).
 [3] S.Tanuma and K. Nagashirna : Mikrochim. Acta, 299 (1983).
 [4] S.J.B. Reed : Brit. J. Appl. Phys., **16**, 913 (1965).
 [5] G.Springer : N.Jb. Miner. Abh., **106**, 241 (1967).
 [6] G, Springer and B. Nolan : Can. J. Spectrosc., **21**, 134 (1976).

査読者との質疑応答

査読者：鈴木峰晴 (NTT-AT)

大塚芳郎氏 (日本真空技術)

査読者 (鈴木) : Fig.1において, 純元素の特性 X線強度と元素の波長の関係は理論的にはどのようなことなのでしょう?

著者: 特性 X線スペクトルの実測強度を左右する主な要素は分光器の特性, 吸収効果, 蛍光収率, スペクトル線幅, 検出器の効率などです. これらの内で蛍光収率, 吸収効果, 検出器の効率の寄与が大きいと考えられる. したがって, 特性 X線強度は

$$I \propto \omega f(\chi) F_c \quad (1)$$

とおくことができる.

ここで, ω は蛍光収率, f は試料による吸収効果, F_c は検出器の効率である. 検出器の効率はそれに用いるガスに左右されますが, Xe-PCを用いれば $3 \text{ \AA} - 10 \text{ \AA}$ の範囲では X線の吸収はほぼ完全であり, この効果は取り除くことができる. ただし, カウンターの Be膜による吸収は存在する. また, カウンターに Ar flow -PCを用いる場合は効率が大きく変化しますので補正が必要である.

蛍光収率は次式で与えられる[s1].

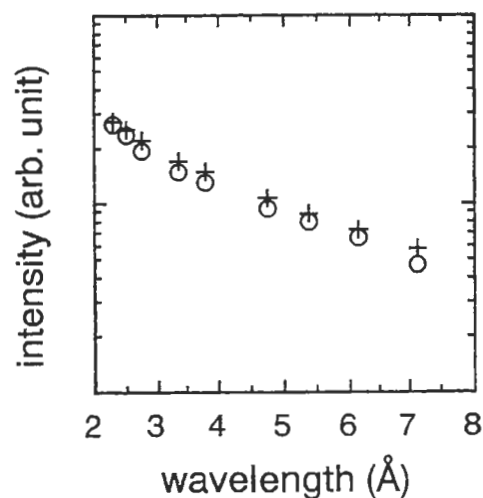
$$\ln \left(\frac{1 - \omega_k}{\omega_k} \right) = \ln(a) - m \ln(Z) \quad (2)$$

ここで, $a=1.16 \times 10^5$, $m=3.36$. (2)式では原子番号表示ですが, これはその元素の特性 X線の波長に置き換えることができる. (Moselyの法則)

以上より, 強度は次式で近似的に表すことができる.

$$I(\lambda) = \frac{\left(\frac{cs + \sqrt{\lambda}}{c} \right)^m}{a + \left(\frac{cs + \sqrt{\lambda}}{c} \right)^m} f(\chi(\lambda)) \quad (3)$$

ここで, c, s はスペクトルの種類によって決まる定数. (3)式を実際に計算したものを以下にプロットする.



ここで, +は(2)式で計算した値 ((3)式で $f(x)=1$ としたもの). \circ は(3)の値である. これより, ログスケール特性 X線強度と波長の間には $3-8 \text{ \AA}$ の範囲に限ればほぼ直線と見なしても良いと思われる. また, 図からわかるようにこの波長範囲では蛍光収率で X線強度の波長依存性はほとんど決まってしまう, 吸収効果は小さい.

[s1] S.J. B. Reed: *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge (1975).

査読者（大塚）：実験では、波長3～7 Åのところで直線関係と述べて式を作って計算をしておりますが、結論では、どんな元素でも可能なように受け取れます。

この方法の限界についても記述していただけるとありがたいと思います。

著者：鈴木氏の質問の対する上記の返答にありますように、検出器の特性が無視（効率が一定）であれば、上記のようにほぼ蛍光収率と吸収効果で波長と強度は関係づけられます。一般的には両者を本報告で示したように片ログで直線とするのではなく、(2)，(3)式から推定できるように2，または3次関数で表せば良いと考えます。

ただし、K線，L線は混在できませんので、関係式は別々に求めることが必要です。この点については記述が不十分でした。

また、この方法の限界は波長と強度の関係式の正確さに依存します。したがって、化合物を用いてZAF法から強度を変換して求めるよりは純物質を用いる方がよいと思います。本文中に示したように、検証はKBrで行っていますが、近傍の元素で関係式の補正を行えば標準試料を用いたときと遜色はないと思います。しかし、すべての場合にそうであるとは断言できません。特に、Ar-PCですと、検出効率が波長によって大きく変わりますので、問題が起こってくると考えられます。