

EPMA における薄膜分析

高橋秀之, 高倉優

日本電子株式会社 応用研究センター
196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

EPMA において分析される薄膜試料には、透過電子顕微鏡で用いられるような Cu マイクログリッド上に保持された薄膜、下地に固定された薄膜、複数積層された薄膜などの様々な形態がある。分析面には、薄膜表面と薄膜断面があり、複数層の場合は断面分析をすることがある。薄膜材料には無機材料および有機材料の他、紙などのような複合材料もある。我々は薄膜試料の定性、定量、状態分析およびカラーマッピングによる膜厚分布測定法を考案し、これを応用した。本報告では、これらの解析方法とその応用例を示す。

Thin Film Analysis in Electron Probe X-ray Microanalysis (EPMA)

Hideyuki Takahashi, Masaru Takakura
JEOL Ltd. Application and Research Centre
1- 2, Musashino 3-Chome, Akishima, Tokyo, 192-8558, JAPAN

There are many shapes in thin film specimens to be analyzed with EPMA. For example, it is a thin film supported on the Cu micro-grid to be used in transmission electron microanalysis, a thin film fixed on a substrate and a film made of plural thin film layers, etc. For the analyzing area, there are a surface of thin film and a cross section of plural layers of thin films. As the material, there are organic and inorganic films. In the case of paper products, they have a composite structure. For the thin films, we devised methods to make the qualitative, quantitative, and chemical state analysis and to find the thickness distribution using color-mapping technique. In this report, we present some applications using these analyzing methods.

1.はじめに

最近、製品の付加価値が高まるにつれ、その製品評価の要求が高まってきている。特に EPMA を使って薄膜を評価する場合も多くなり、試料の形態および分析要求も多種多様となっている。では EPMA において薄膜と云った場合、対象となる膜厚はどれくらいであろうか。分析者の分野によって異なるが、膜厚のサイズは、おおよそはバルクとしての分析が難しいサイズ、すなわち約 1 μm 以下の膜厚をいう場合が多いようである。EPMA で良く用いられる加速電圧 10kV から 30kV 程度まででは、電子線拡散領域が薄膜内で留まるので、通常、加速電圧を下げて下地の影響無く分析できればバルク分析の範疇として差し支えないであろう。

一言で薄膜といってもその分野と種類はさまざまである。たとえば薄膜分析を対照とする材料には、金属合金等のめっき皮膜、アルマイトおよび鉄鋼材黒皮などの酸化皮膜、半導体などの積層薄膜、塗料などのコーティング薄膜、ガラス表面の皮膜、マイカなどの薄膜鉱物、紙工業での塗工紙、および生物試料での薄膜化試料などかなりその目的で多分野に及んでいる。その試料形態も、下地付きの薄膜、透過電子顕微鏡で扱うような下地無しの薄膜などさまざまである。また分析面は、試料を非破壊で分析したい場合もあれば、断面を出して分析する場合など多様である。分析目的としては、単に定性分析を行いた場合、精度良く定量を行いたい、マップによる元素分布を知りたい、化合物がどの状態であるのか状態分析がしたい、カソードルミネッセンスの情報と比較したい、複数の薄膜の順序、構造などの情報を得たい、などさまざまである。これらの要求に対し、EPMA を用いて、半導体試料をオージェ分光装置のように Ar スパッタリングを用いて深さ方向分析を行った例や、斜め研磨によって分析した報告もある[1]。今回こうしたさまざまな分野の要求に対し、それぞれの分析方法と得られる情報について解析例を中心に報告する。

2. 薄膜とバルクの特徴比較

まず EPMA におけるバルク試料と薄膜試料分析の特徴を比較する。

前述のように EPMA でも薄膜試料が多く解析対象となってきた。これは高付加価値製品が多く、その評価が製品品質を左右し、高機能製品開発に重要な情報提供となるためでもであろう。バルク試料と薄膜試料での分析には得られるデータに違いがあり、それぞれの特徴を理解しておくことは、分析する上で参考となる。以下にそれぞれの主な特徴を示す。

バルク試料：発生する X 線強度を、薄膜より多く取得できるため、ppm レベルの微量元素分析が可能である。定量補正理論は試料が均一であれば、ほぼ確立されつつあり、比較的精度良く定量分析可能である。

薄膜試料：薄膜定量補正方法は、最近議論されているが、下地との相互作用が複雑で薄膜作成の技術的問題や薄膜作成によるアーティファクトの問題もあり、バルク試料ほどには定量精度が得られない場合がある。しかしながら、試料内部での電子線が拡散する前段階で分析できる特徴がある為、バルクより高倍率で観察が可能であり、相の輪郭もバルクでのそれより鮮明に観察できる。また最近報告されたユニークな特徴としては、生体、有機高分子試料も、バルクでは電子線の熱ダメージを受けてしまうのに対し、試料を上手く薄膜化し、熱伝導性の良い下地に保持すれば、電子線照射による熱ダメージを少なくして分析可能な場合がある[2]。

これらの特徴について、実試料で解析した例を以下に示す。

3. 薄膜表面分析方法

3-1. 薄膜表面定性分析

薄膜を表面から分析する場合、電子線が試料下地に到達する割合に応じて、薄膜元素と下地元素を含んだ元素情報の割合が異なってくる。したがって薄膜の元素情報を多く得るには、一般に低加

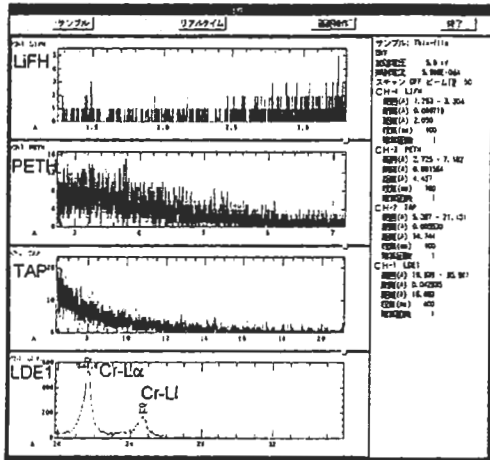


Fig. 3.1.1 Qualitative analysis result of Cr electroplated part by Acc.V: 5kV.

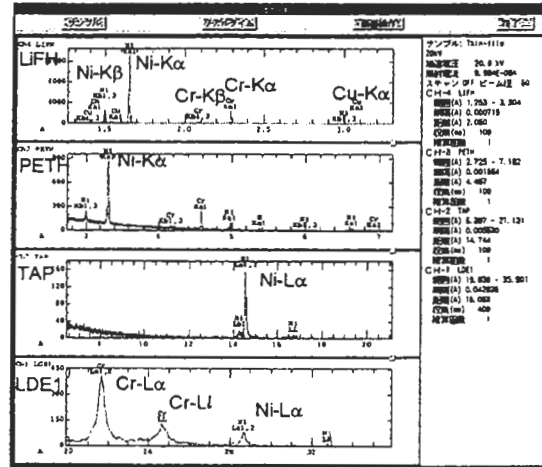


Fig. 3.1.2 Qualitative analysis result of Cr electroplated part by Acc.V: 20kV.

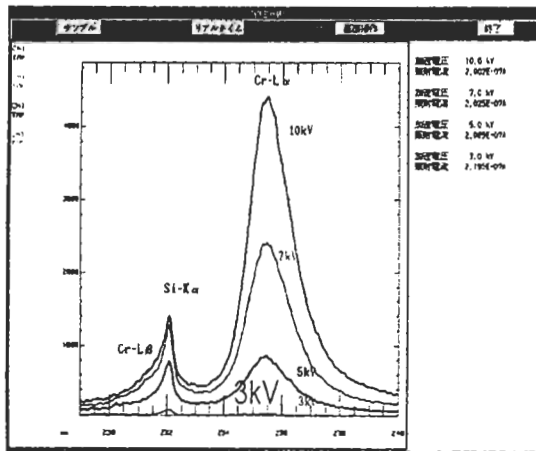


Fig. 3.1.3 Comparison of Cr L-line profiles by Acc.V: 3, 5, 7 and 10kV.

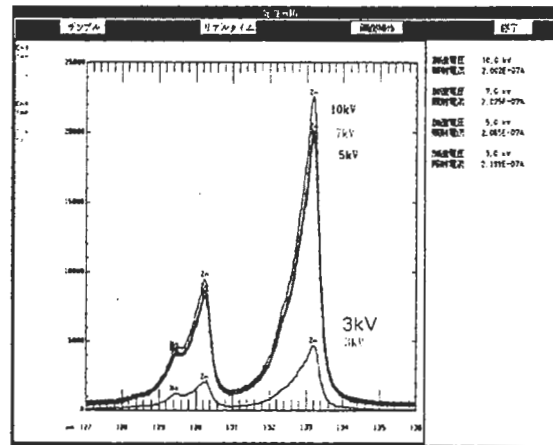


Fig. 3.1.4 Comparison of Zn L-line profiles by Acc.V: 3, 5, 7 and 10kV.

速電圧で分析することが多い。Fig3-1-1, 3-1-2は、黄銅ブロックに Ni 電気めっきし、さらに最表面に Cr 電気めっきした試料について、低い加速電圧 5kV と高い加速電圧 20kV で WDS によって全元素定性分析したスペクトルの比較を示す。低加速では、Cr の La, Lβ線が強く検出されているが、高加速では Ni も多く検出され、特に Ni-Kα, Kβ線も検出されている様子がわかる。低加速では、X線発生領域が小さく、表面の情報が強く反映される。このように薄膜表面の情報を重点的に得るには低加速電圧での分析が有効である。ただし、低加速での注意点は、検出したい元素における特性 X線の最低励起電圧を調べておくことである。極端に加速電圧を下げると検出可能な X線の種

類が限られてくる。そしてこの理由からおおよそ 3kV 程度までの加速電圧が良く使われるようである。

上記の関係を利用すると、複数の積層薄膜の積まれている順番を推定することが可能である。例えば、Fig.3-1-3, 3-1-4は、あるメーカーのめっき製品において、Cr と Zn のめっき層のうち、どちらが表面に積まれているかを判断するために、分析した例である。すなわち Cr, Zn の La, Lβ線を、それぞれ加速電圧を変化させて調べた。これらの結果によると、Cr が最低加速電圧の 3kV では検出されていないが、Zn では検出されている。最

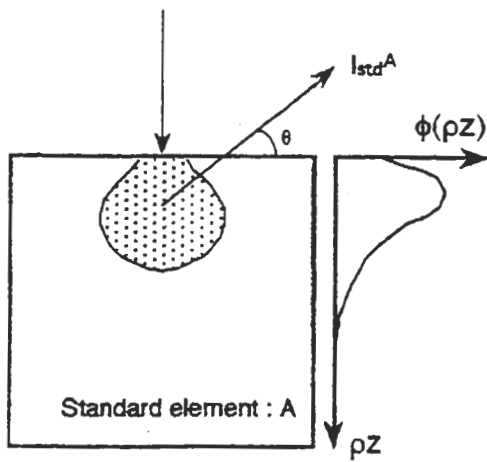


Fig. 3.2.1 Schematic illustration of the distribution with depth of generated X-rays in a bulk specimen.

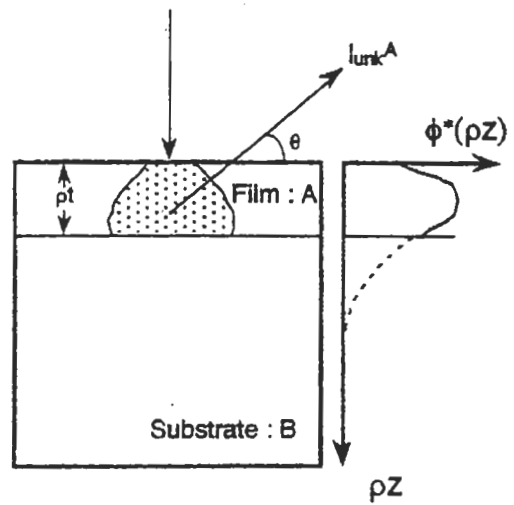


Fig. 3.2.2 Schematic illustration of the distribution with depth of generated X-rays in a thin film specimen on substrate.

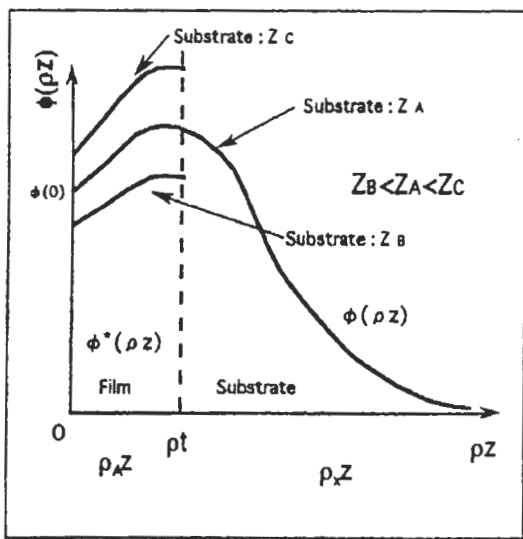


Fig. 3.2.3 Changes of distribution function of thin film on different substrates.

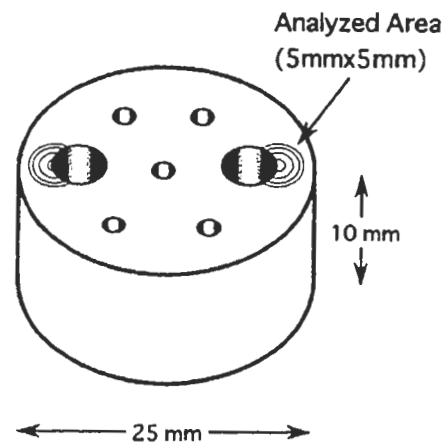


Fig. 3.3.1 Schematic drawing of Cr-Ni electroplated part

表面の元素は低加速電圧でも検出できるので、最表面には Zn が存在していることが推定される。このようにめっき製品を切断して断面を出さずに、めっき表面からそのめっき組成の構造を深さ方向について調べるのが可能である。

3-2. 薄膜表面定量分析

薄膜試料について、X線発生関数 $\phi(\rho z)$ および反射電子効率 η を応用して新しく定量補正法を考案した[3]。薄膜定量分析および膜厚測定に応用したので報告する。

3. 2. 1 薄膜測定の原理

加速された電子が試料に照射されると、入射電子は試料と相互作用し、散乱を受ける。その際放出される特性 X 線は、試料組成や加速電圧の影響を受けるが、おおよそ数 μm 程度までの広がりを持った領域から放出される。放出 X 線の領域は X 線発生関数と呼ばれ、試料の深さ方向 z と試料の密度 ρ の積 ρz の関数として $\phi(\rho z)$ と表される。なお密度は一様であるとしている。この X 線発生関数については、さまざまなモデルや実験結果が示されているが、今回は Packwood・Brown の発生関数を用いており、下式で表される[4]。

$$\phi(\rho z) = \gamma \exp\{-\alpha^2(\rho z)^2\} \left[1 - \frac{\gamma - \phi(0)}{\gamma} \exp\{-\beta \rho z\} \right] \quad \dots (3.2.1)$$

ここで ρz : 質量深さ (g/cm^2)、 $\alpha, \beta, \gamma, \phi(0)$ はそれぞれ係数であるが、 $\phi(0)$ は表面電離係数といわれ重要な定数である。 $\phi(\rho z)$ 法はある深さより深いところでは、 $\phi(\rho z)$ の対数値が ρz の二乗に対して直線で近似できる。ここで第 1 項の $\gamma \exp\{-\alpha^2(\rho z)^2\}$ は、試料表面以外での発生関数がガウス分布であることを示す。第 2 項の $\frac{\gamma - \phi(0)}{\gamma} \exp\{-\beta \rho z\}$ は、試料表面において照射電流が反射電子となって試料外に放出されることによる効果を表している。すなわちこの発生関数は、ガウス分布を反射電子によるロスで補正した形式で表されている。そしてこの α, β, γ はガウス

分布の変形に寄与する係数で、それぞれ研究者が実験にもとづいて提案している。それぞれの係数の導出については後述する。ここで、第 1 項は試料のある深さより深いところでは X 線強度は試料における質量深さの 2 乗の対数に比例し、ガウス分布に従う。第 2 項は、表面付近では散乱電子が反射電子として放出されてしまうため、X 線発生強度が減衰する効果を表している。

以下にこの発生関数を用いた薄膜の厚さの導出方法について示す。

Fig. 3.2.1 のようにある元素 A の標準試料として、純 A 元素のバルク試料を考える。試料表面から質量深さ ρz にある厚さ $d(\rho z)$ 層から発生する特性 X 線強度 dI_A^A は式(3.2.2)で表される。

$$dI_A^A = \phi_A(\rho z) d(\rho z) \quad \dots (3.2.2)$$

この dI_A^A は表面に達するまでに試料自身から吸収を受けるため、試料外に放出される X 線強度 dI_A^A は (3.2.3) のようになる。

$$dI_A^A = \phi_A(\rho z) \exp(-\chi_A \rho z) d(\rho z) \quad \dots (3.2.3)$$

ここで、 $\chi = (\mu/\rho)_A^A \text{cosec}\theta$ で、 $(\mu/\rho)_A^A$ は元素 A の質量吸収係数である。この式で試料表面から無限大まで積分することにより、下式のように試料からの特性 X 線強度が求められる。

$$I_{std}^A = \int_0^{\rho t} \phi_A(\rho z) \exp(-\chi_A \rho z) d(\rho z) \quad (3.2.4)$$

さて、次に被験試料としてバルク試料 B 上の A 元素の薄膜試料(厚さ t 、濃度 C_A)をモデルとして考える。これも上述の標準試料と同様に考えると、薄膜試料から放出される A 元素の X 線強度 I_{UNK}^A は式(3.2.5)で与えられる。

$$I_{UNK}^A = C_A \int_0^{\rho t} \phi_A^*(\rho z) \exp(-\chi_A \rho z) d(\rho z) \quad \dots (3.2.5)$$

一般に、下地試料 B の組成が薄膜 A と異なるとき、Fig. 3.2.2 の薄膜 A と下地 B の界面付近における入射電子の散乱の様子は、標準試料 A の厚さ ρt における散乱とは異なるので、結果として薄

膜試料 A の X 線発生関数は標準試料 A の発生関数とは異なる。そこで下地試料の影響を受ける薄膜試料 A の発生関数を $\phi^*(\rho z)$ とすれば、元素 A の薄膜の相対 X 線強度 K_i は式(3.2.6)で表される。

$$K_i = \frac{I'_{UNK}}{I'_{STD}} = \frac{C_A \int_0^{\rho t} \phi^*_A(\rho z) \exp(-\chi_A \rho z) d(\rho z)}{\int_0^{\infty} \phi_A(\rho z) \exp(-\chi_A \rho z) d(\rho z)} \quad (3.2.6)$$

K_i は測定で求められるので、この式から薄膜試

料の定量及び膜厚(試料厚さ ρt) が求められる。実際には、薄膜試料の発生関数 $\phi^*(\rho z)$ を求めるのは非常に困難なため、近似として $\phi^*(\rho z) = \phi(\rho z)$ として膜厚を求める式を導出する。下地の影響を考慮した場合には後で議論する。

Pacwood-Brown の発生関数(3.2.1)を式(3.2.6)に代入して整理すると、膜厚 ρt を求める式は次のようになる。すなわち、

$$\begin{aligned} & \int_0^{\rho t} \phi_A(\rho z) \exp(-\chi_A \rho z) d(\rho z) \\ &= \int_0^{\infty} \phi_A(\rho z) \exp(-\chi_A \rho z) d(\rho z) - \int_{\rho t}^{\infty} \phi_A(\rho z) \exp(-\chi_A \rho z) d(\rho z) \end{aligned}$$

積分で表され各項は長くなるので、右辺を $f_1 - f_2$ とする。後方散乱因子を R とすると、

$$\begin{aligned} f_1 &= \gamma R \left(\frac{\chi}{2\alpha} \right) - (\gamma - \phi(0)) R \left(\frac{\chi + \beta}{2\alpha} \right) \\ f_2 &= \left\{ R \left(\frac{\chi + \beta}{2\alpha} + \alpha \rho t \right) \exp(-\rho t (\chi + \beta) - \alpha^2 (\rho t)^2) \right\} - \gamma R \left(\frac{\chi}{2\alpha} + \alpha \rho t \right) \exp(-\chi t - \alpha^2 (\rho t)^2) \quad \dots (3.2.7) \end{aligned}$$

従って、

$$f_3 = (f_1 - f_2) - \frac{k_i}{C_A} \left\{ \gamma R \left(\frac{\chi}{2\alpha} \right) - (\gamma - \phi(0)) R \left(\frac{\chi + \beta}{2\alpha} \right) \right\} = 0 \quad (3.2.8)$$

これから ρt は数値計算によって求められる。

3. 2. 2 下地組成による薄膜の発生関数の補正 (補正ファクター d の導入)

薄膜試料の平均原子番号に対して下地試料の平均原子番号が小さい場合(Z_B)、同じ場合(Z_A)、大きい場合(Z_C)に予想される発生関数の変化を Fig. 3.2.4 に模式図として示した。図示のように膜厚が薄い場合、入射電子は薄膜/下地界面において散乱を受ける過程がバルク標準試料とは異なる。すなわち、下地試料の原子番号が大きい場合、散乱が大きくなるため X 線強度が大きくなり、逆の場合は小さくなる。このため薄膜中の元素 A の発生関数 $\phi^*(\rho z)$ の形は、下地試料による反射電子や蛍光 X 線などの影響で元素 A のバルク標準試料の形とは異なる。それで、膜厚未知のとき $\phi^*(\rho z)$ を直接測定から見積もることは容易ではない。

一方、Pouchou and Pichoir によれば、試料最表面における発生関数の値、すなわち表面電離係

数 $\phi^*(0)$ は下式で表される(5)。

$$\phi(0) = 1 + 3.3 \left(1 - \frac{1}{U_0'} \right) \eta^{1.2} \quad \dots (3.2.9)$$

ここで U_0' はオーバーボルテージレシオ(加速電圧と最低励起電圧との比)、 $\gamma = 2 - 2.3\eta$ であり、 η は試料の後方散乱係数である。後方散乱係数は、試料の反射電子強度を調べることにより求められる。Fig. 3.2.3 のように薄膜の発生関数 $\phi^*(\rho z)$ は $\phi^*(0)$ に大きく寄与しており、標準試料の発生関数 $\phi(\rho z)$ の分布曲線の形状はほぼ同様である。従って、この $\phi^*(0)$ を反射電子によって測定により求められれば、薄膜の発生関数 $\phi^*(\rho z)$ を推定できる。ここで補正ファクター d を標準試料と未知試料での表面電離係数の比として以下の式のように定義する。

$$d = \frac{\phi(0)_{SA}}{\phi(0)_{UA}} \quad \dots (3.2.10)$$

となり、式(3.2.7)の K_i を $K_i \times d$ で置き換え

ば、下地試料による反射電子による影響の補正が得られたことになり、二分法で ρz は求められる。以上の手法により、薄膜定量および膜厚の測定への応用が可能となる。

Table3.2.1 に Si 上に作成された BiSrCaCuO 系超伝導薄膜の定量の結果を示す。

Table 3.2.1 Quantitative analysis result of a thin film BiSrCaCuO specimen.

BiSrCaCuO thin film

Acc V = 25 kV, $I_p = 20$ nA

Thickness : 1178.035 Å

Z	α	β	γ	$\phi(0)$	sum χ	d-factor	k-raw	conc(%)
Bi	1341.000	2532.079	3.9157	1.8416	1871.521	1.2545	0.03226	25.3668
Sr	1328.894	2906.579	4.0150	1.8522	2876.911	1.2588	0.04292	12.6526
Ca	1384.979	2864.661	3.6771	1.8024	999.417	1.2397	0.02440	6.1655
Cu	1579.796	2210.854	3.0795	1.6453	167.087	1.1882	0.04979	31.4293
O	1282.425	2927.872	5.0868	1.8903	13179.531	1.2758	0.76408	24.3859

100.0000

3-3. 薄膜表面分析 (マッピング)

半導体プロセス評価で対象とされる数 nm~数 100nm の薄膜深さ方向分析、元素分析、状態分析では、オージェ分光分析(AES)、光電子分光分析(XPS)などが用いられてきている。最近では集束イオンビーム(FIB)による断面作成が利用されるようになり、作成した薄膜や面出し表面を電解放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で直接観察したり、あるいは透過電子顕微鏡(TEM)などで観察や分析をしたりするようになった。一方この薄膜を必要としているプロセスでは、生産効率向上のため、極めて広い基板内で厚さを均一にすることが要求される。例えば、太陽電池や液晶ディスプレイでは数 100mm 角程度の大きさで評価が行われることもある。しかしながら、このような広い領域を全範囲にわたって厚さを計測し、評価する手段はあまり見あたらない。

最近の EPMA では、コンピュータの進歩に伴い、カラーマッピングによる面分析が良く用いられるようになり、100mm 角程度までの試料全面

の分析を容易に行えるようになった。このカラーマッピング手法を薄膜厚の測定に応用できれば、広い面積(数 μm^2 オーダー~100 mm^2)で膜厚変化を(例えば、断面を出すことなく非破壊的に)数 10nm~1 μm の深さ方向のダイナミックレンジで測定が可能となるので、カラーマッピングを薄膜形成プロセスでの膜厚均一性の詳細なモニタリングに応用できる。またこの手段は半導体分野だけでなく、メッキ、溶射、塗装など表面処理関係などでも応用が期待される。

3-2の手法により薄膜の定量のみならず薄膜厚も計測可能である。この手法をマッピングにも適用し、膜厚分布観察が可能であることがわかった。メッキなど実試料に応用し評価したので報告する。

3. 3. 1 Cr 電解メッキ層の膜厚分布の測定

試料は黄銅素地の上に Ni を厚さ数 μm メッキした上に Cr 薄層の電解メッキを行ったものを用い、今回の薄膜測定の手法を応用し、厚さの面分布を観察した。また実際に膜厚を確認するため断

面を反射電子像で観察した。

電解メッキは手頃な表面処理法として多くの分野で使用されており、特に電気製品などでも安価なパーツの表面処理法として多用されている。しかし、その問題点としては、素地の形状に伴う表面の電解の状態によってメッキ膜が不均一になってしまう“つきまわり”という現象が生じることが挙げられる。この“つきまわり”は、膜厚が局部的に変化してしまうため、メッキの一つの目的である腐食の効果の観点からみて好ましくない。それで、この分布を膜厚マッピングによって非破壊で観察することは材料の製品評価に重要な意味を持つ。

(測定)

測定に用いたメッキ部品の構造を Fig. 3.3.1 に示す。測定はつきまわりの予想される穴の周りについて行った。

測定条件としては以下のとおりである。

加速電圧：20kV

マッピング測定点数：400×400

測定間隔：12.5 μ m

測定領域：5×5mm²

X線種：Cr-K α , Ni-K α , (分光素子：LiF)

標準試料としては、純 Cr 試料、純 Ni 試料を用いて、X線及び反射電子像を収集した。また正味の X線強度は、ピーク上とその近傍のバックグラウンド分光位置でのそれぞれで X線マップを収集し、その差から求めた。Cr 層はほぼ純金属として、密度 ρ は 7.20g/cm³とした。Cr-K α と反射電子像及び参考として Ni-K α の面分析結果を Fig. 3.3.2 に示す。この結果より、Cr-K α の強度は穴から離れるにしたがって大きくなり、下の Ni は逆の傾向を示すことがわかる。

3-4. 薄膜表面状態分析

前述のように低加速電圧にするほど薄膜の情報が多く得られるため、低加速電圧による状態分析は有効な化合物判定の手段である。また、加速電圧を順に変化させて、それぞれのスペクトル観察をすれば、深さ方向に対応した表面の化合物状

態と下地の化合物状態の変化を推定することも可能であろう。

4. 薄膜断面分析

前述したように Focus Ion Beam(FIB)による半導体デバイスあるいは無機材料の薄膜サンプリングが良く用いられるようになってきた。その Application 例も多く報告されている。また生体、高分子材料においても、Ultra Micro tom の利用で容易に切片が作成できるようになった。こうした薄膜試料により薄膜の特徴あるデータも取得が可能となった。以下に解析例に基づいて、それらの特徴を示す。

4-1. 無機材料の断面サンプリングとその解析例

Fig.4.1.1 のような Si 系半導体集積回路電極部について薄膜厚を変化させてサンプリングした。また、サンプリングについては Fig.4.1.2 のとおりである。

このように3種類の薄膜膜厚にてマッピングを行い、分解能の比較を行った。この比較結果を Fig. 4.1.3 に示す。

このように膜厚 1 μ m では Ti のマトリックスへの X線の広がりが見られるが、0.1 μ m では、明瞭に輪郭が得られているのがわかる。これ以上、薄膜にした場合、X強度が弱くなり、分布観察が難しくなる場合がある。

4-2. 有機材料の断面サンプリングとその解析例 (Fig.4.2.1)

有機高分子関連の試料も、サンプリングが適当であれば、熱ダメージの少ない分析が可能である。

試料は、米をウルトラマイクロトームで薄片化したもので、分析は照射電流 100nA で行った。熱ダメージを軽減できるような下地材料を用い、安定化して保持することによって長時間にわたり安定した分析ができるようにした。これにより N,S,P などの元素が網目状に周辺より多く分布してい

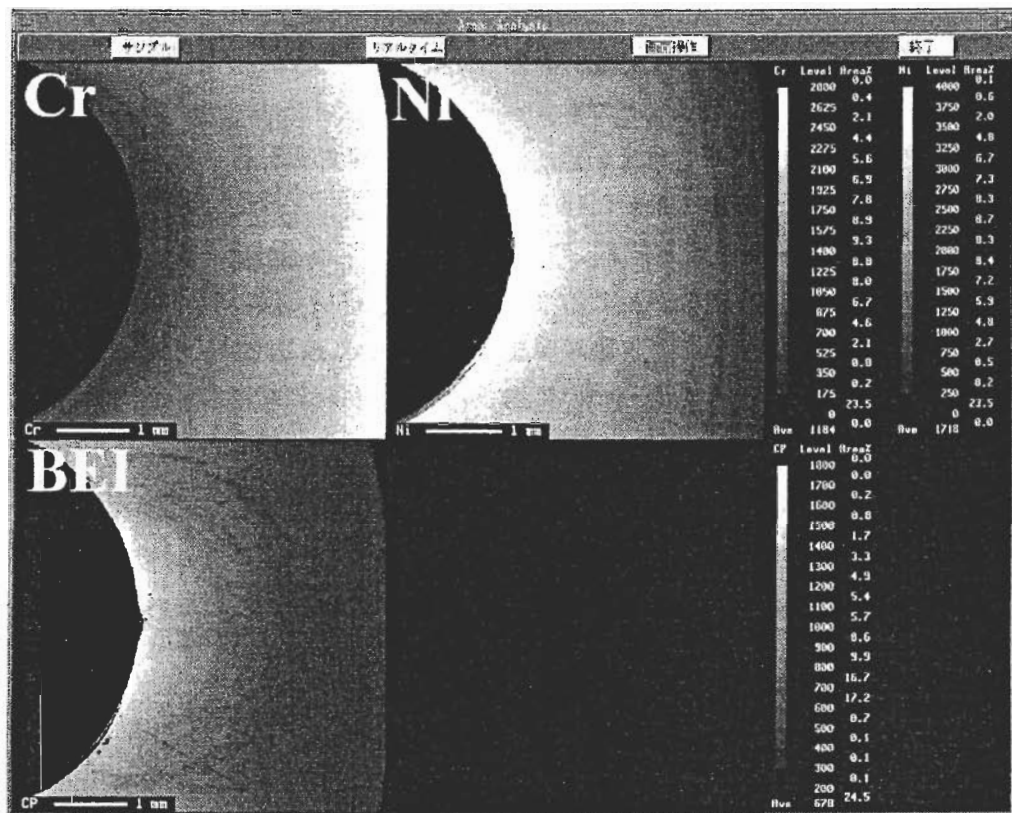


Fig. 3.3.2 Cr-K α , Ni-K α and the backscattered electron image of Cr-Ni electroplated part.

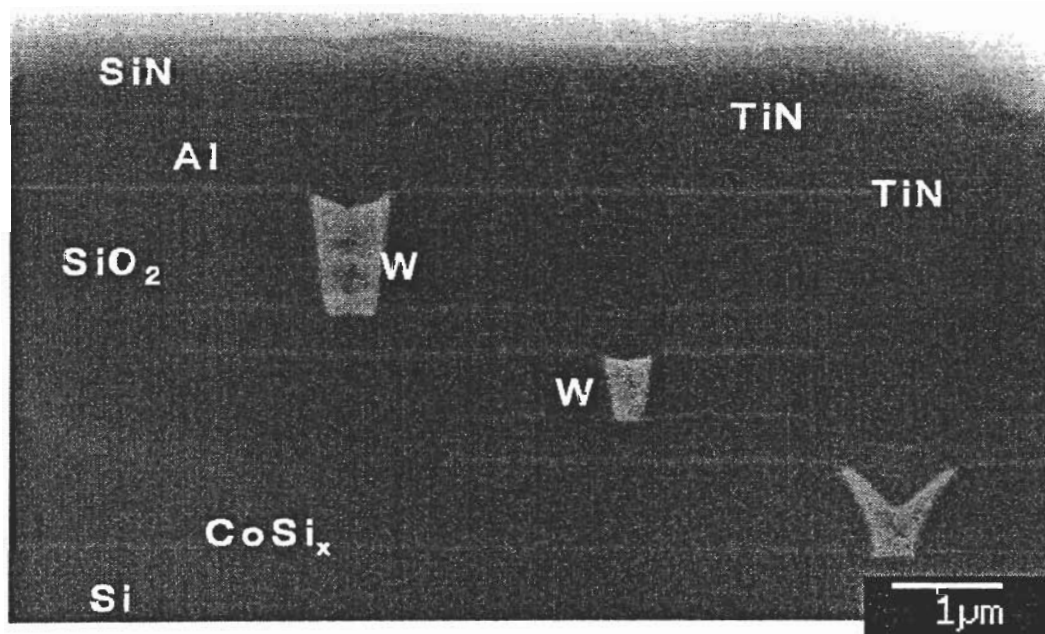


Fig. 4.1.1. The cross section of the electrode part in a Si-semiconductive integrated circuit.

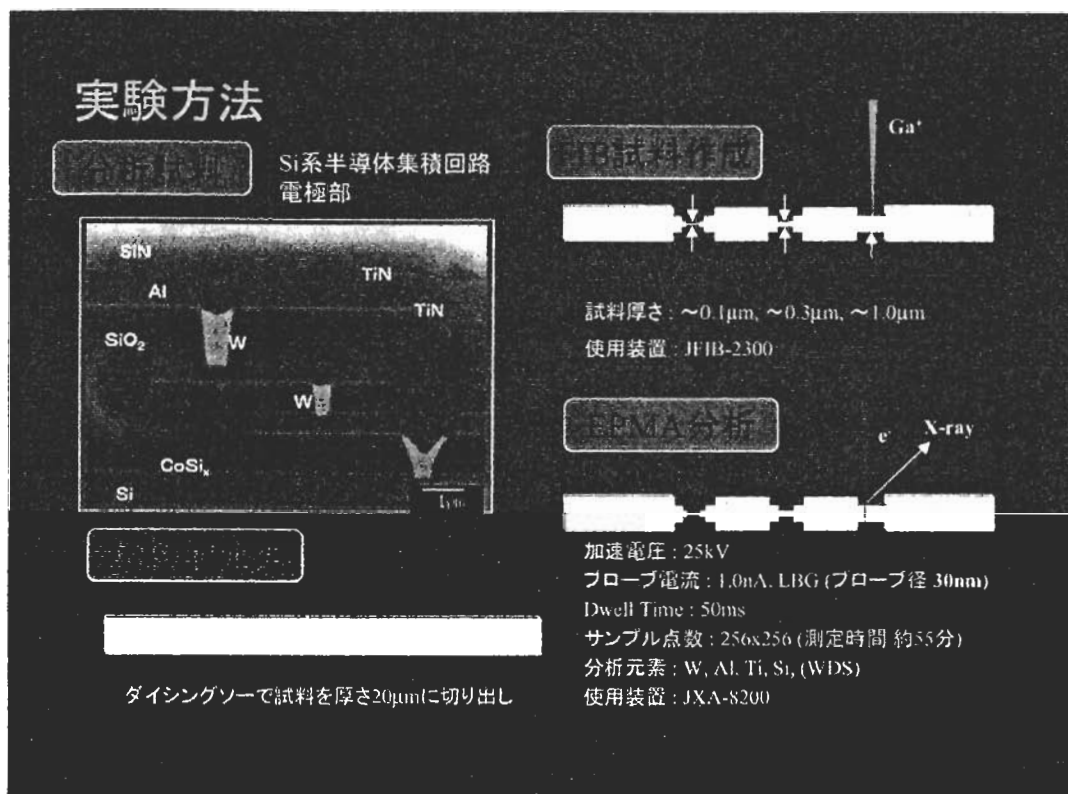


Fig. 4.1.2 A sampling method for three kinds of thin film thickness in a semiconductive device.

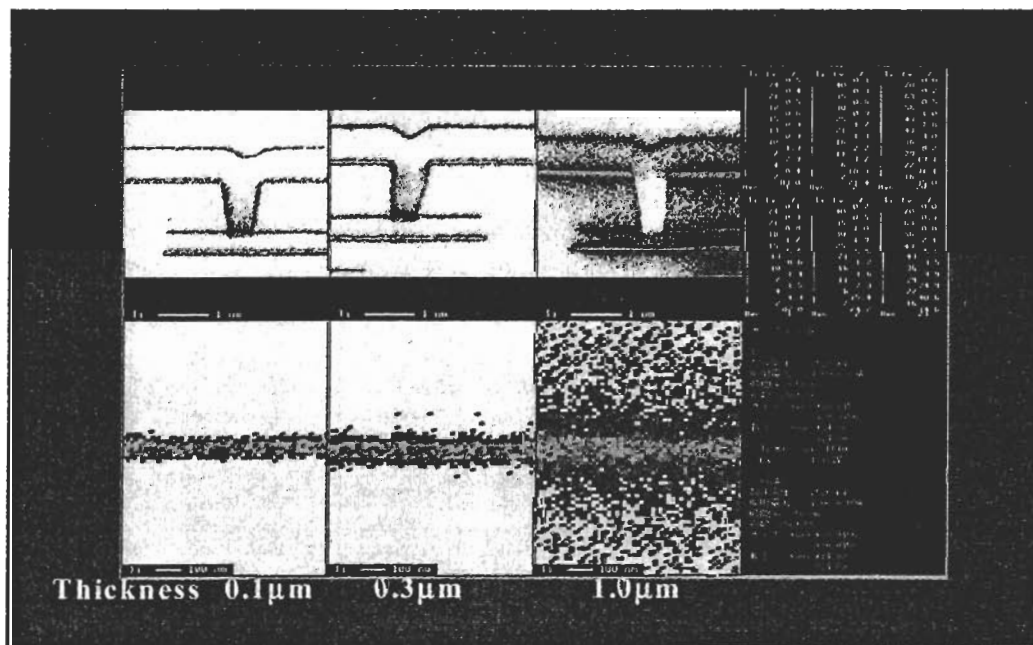


Fig. 4.1.3 Ti -Kα maps of three kinds of thin film thickness.

る様子がわかる。N は感度の高い分光素子 LDE (Layered dispersion element) を用いて分析した。

5. まとめ

薄膜試料は多くの分野で利用され、その使用目的や試料形状も様々である。EPMA によりそれぞれから得られる情報や分析の特徴は異なっている。こうした薄膜試料の特徴を理解すれば、豊富な情報を取得でき、評価に有効であることがわかった。特に薄膜化した断面試料は高倍率での観察に有効であることがわかった。またバルクではビームダメージを受けやすい軟組織も、下地付きの薄膜試料とすれば、ダメージを少なくして分析できることもわかり、多くの分野での EPMA の利用が期待される。

参考文献

- [1] P. Karduck and A V Ritchthofen, Microsc. Microanal. Microstruct. 6(1995) 421.
- [2] 高橋秀之, 日本電子 EPMA・表面分析ユーザーミーティング資料 XM92 (1997).
- [3] M Takakura, H. Takahashi and T. Okumura, JEOL NEWS 33 (1998) 15.
- [4] R. H. Packwood and J. D. Brown, X-ray Spectrom., 10 (1981)138.
- [5] J. L. Pouchou and F. Pichoir, ICXOM11, (1987) 249.

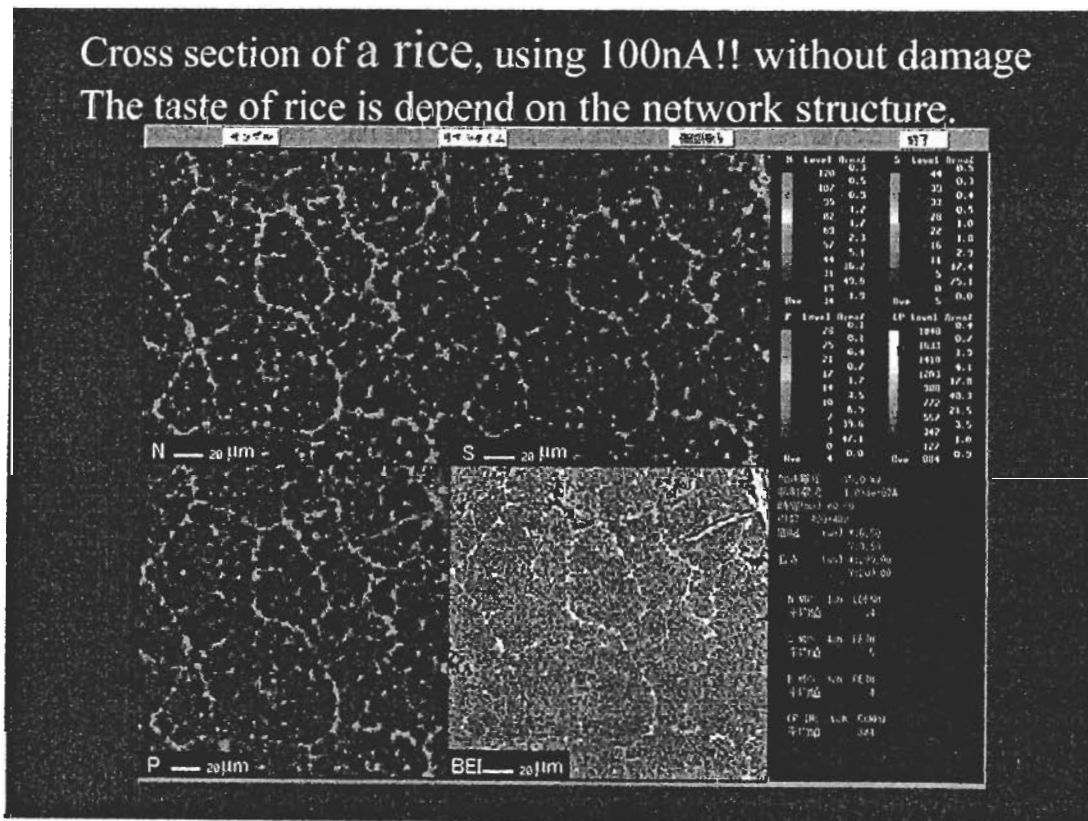


Fig.4.2.1 N-K α , S-K α , P-K α maps and a backscattered electron image of a cross section of rice.