

## 斜出射 EPMA 法に於ける特性 X 線の取り出し角度の計算

粟根 徹, 木村 隆, 西田 憲二, 田沼 繁夫

物質・材料研究機構, 分析ステーション, 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1  
AWANE.Toru@nims.go.jp

(2003年8月7日受理, 2003年8月20日掲載決定)

著者らは試料の Z 軸上の位置調整による取り出し角度調整方法を用いた斜出射 EPMA 法を提案している。この方法による取り出し角度調整の際, 直接測定できるのは角度ではなく試料の Z 軸上の位置の変化量 ( $\Delta Z$ ) である。従来, EPMA 法に於ける特性 X 線の取り出し方向は角度で表されている。そこで, 検出器と試料の幾何学的位置関係から  $\Delta Z$  を取り出し角度に変換する計算式を導出した。そして, この式を用いて斜出射条件を満たす  $\Delta Z$  から取り出し角度を求めた。

## Calculation of the Exit angle of Characteristic X-ray in Grazing Exit Electron Probe MicroAnalysis

Tohru Awane, Takashi Kimura, Kenji Nishida, Shigeo Tanuma

National Institute for Materials Science, Materials Analysis Station,  
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

AWANE.Toru@nims.go.jp

(Received: August 7, 2003; Accepted: August 20, 2003)

We have proposed a Grazing Exit Electron Probe Micro Analysis (GE-EPMA) using a new adjustment method of exit angles of characteristic X-rays. In this method, the exit angles are adjusted by shifting a sample position along the electron beam direction (z-axis). When we adjusted the exit angle by this method, we could not measure the exit angle directly. Then, we have to calculate the exit angle from the shift distance of the sample along the z-axis ( $\Delta Z$ ). We, therefore, proposed an equation for translation from  $\Delta Z$  to the exit angle by the geometry between the X-rays detector and the sample. We also calculated an exit angle value from  $\Delta Z$  satisfying the grazing exit condition using the above equation.

### 1. はじめに

基板上的粒子や薄膜に電子線を照射し発生する特性 X 線を電子プローブマイクロアナリシス法 (EPMA 法) で分析するとき, 取り出し角度を 0 度近傍 (斜出射条件) に調整することによって, 粒子や薄膜から発生する特性 X 線のみを検出することができる [1-6]. この方法は斜出射 EPMA 法と呼ばれている。

斜出射 EPMA 法において検出される特性 X 線の強度は取り出し角度に対応して変化する [1-6]. ここで平坦な基板上的粒子を斜出射 EPMA 法で分析する場

合を考える。基板から発生する X 線は取り出し角度が小さくなるにつれて減少するが, 粒子の X 線強度は取り出し角度の減少に対応して増加し, ある一定の取り出し角度に至ると減少に転じる。このような X 線の増加は以下のように説明されている。取り出し角度が小さくなると検出器に直接入射する粒子の X 線のみならず, 基板表面で全反射現象により反射された粒子の X 線が検出されるようになる。X 線の全反射現象に於ける反射角は 0(rad.) 近傍の非常に小さな角度であるため, 反射された X 線は取り出し角度が大きい場合

には検出されないが,  $0(\text{rad.})$  近傍の非常に小さな取り出し角度を用いる場合にのみ顕著になる[6]. ある一定の取り出し角度より小さい取り出し角度での粒子の X 線強度の減少は, 粒子から発生した X 線が取り出し角度の減少に伴ってスリット上部の下端と試料が載っているホルダー (傾斜面を持つホルダー) に遮られ, スリットを通過する X 線が減少することによって考えられる. このように, 斜出射 EPMA 法に於ける取り出し角度の調整の際, X 線強度は取り出し角度の変化に対応して大きく変化する. 従って, ある取り出し角度で X 線強度を測定し, その結果を他の装置での X 線強度の測定結果と比較する場合は取り出し角度を一致させる必要がある. そのため, 斜出射 EPMA 法に於いては取り出し角度は重要な因子である.

著者らは試料の Z 軸上の位置調整による取り出し角度調整方法を用いた斜出射 EPMA 法を提案している [4-5]. この方法では試料の Z 軸上の位置が変化すると, 検出器と試料の幾何学的な位置関係が変化することにより検出器に入射する特性 X 線の角度が変化することを利用して, この方法に於いては取り出し角度調整の際, 直接測定できるのは取り出し角度ではなく, 試料の Z 軸上の位置の変化量 ( $\Delta Z$ ) である. 従来, EPMA 法に於ける特性 X 線の取り出し方向に関する議論は角度を単位としてなされている[7]. そこで, 検出器と試料の幾何学的な位置関係を考察することにより  $\Delta Z$  を取り出し角度に変換する計算式を導出した.

計算に必要な検出器の幾何学的パラメータの中に実測を必要とするものがあつたが, これを測定する手段がなかった. そこで, 基板上的微粒子から発生する特性 X 線を試料の Z 軸上の位置を変えながら測定したとき, 検出される特性 X 線の強度が 0 になる  $\Delta Z$  のとき, 取り出し角度が  $0(\text{rad.})$  と仮定することによってこの幾何学的パラメータを決定した. 粒子から発生する X 線強度は粒子の大きさや形状によって変化する. 従って, 大きさや形状の異なる粒子を分析した場合,  $0(\text{rad.})$  に対応する  $\Delta Z$  が異なる. 従って, 常に同じ大きさ, 形状の粒子から発生する X 線強度を測定して  $0(\text{rad.})$  を決定する必要がある. この方法では正確な  $0(\text{rad.})$  の決定は難しいが簡便な方法である. 得られた計算式を用いて斜出射条件を満たす  $\Delta Z$  から取り出し角度を求めた.

## 2. 実験方法

### 2-1. 実験に使用した装置

実験に使用した装置は以下の通りである.

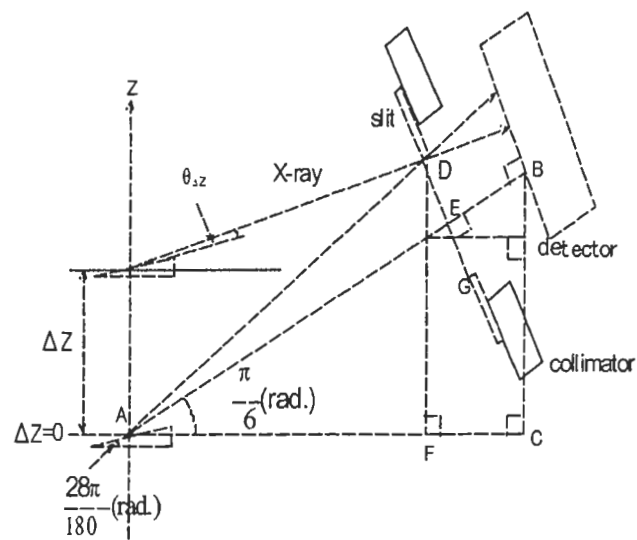


Fig. 1 Adjustment of the exit angle by shifting the position of a specimen along the z axis.

$\Delta Z$ : Shift distance of the sample along the z-axis

$\theta_{\Delta Z}$ : Maximum exit angle in case the shift distance of the sample along the z-axis is  $\Delta Z$  (mm).

Point A: Analysis point with the working distance of 20mm(the standard working distance of the EDS system.)

Line  $\overline{DG}$ : Width of the slit that was fit on the collimator.

Line  $\overline{BE}$ : Distance between the front face of the slit and the detector

走査型電子顕微鏡: JSM-5400 (日本電子株式会社)

EDS 分析装置: JED-2140 (日本電子株式会社)

### 2-2. 特性 X 線の取り出し角度の調整 [4-5]

検出器と試料の幾何学的関係を Fig.1 に示す. EDS 検出器には直径 3.6mm のコリメータが取り付けられている. さらに X 線の取り出し角度の範囲を制限するためにコリメータ上に幅 (線分  $\overline{DG}$ ) 0.3mm の鉛製スリットを取り付けた. スリット前面 (試料側) から検出器までの距離 (線分  $\overline{BE}$ ) は 12.8mm である. 作動距離が 20mm (EDS システムの標準作動距離) の時, EDS と試料の間の距離 (線分  $\overline{AB}$ ) は 48mm である. こ

のとき線分  $\overline{AB}$  と水平面のなす角は  $\pi/6$  (rad.) である。

試料を  $28\pi/180$  (rad.) に傾斜した真鍮製の試料台上に載せた.[1] スリットが水平面に対して平行になるよう検出器に取り付けた. Fig.1 に示すように試料ホルダーの傾斜方向と EDS 検出器の取り付け方向が同じになるように試料ホルダーを配置した。

取り出し角度の調整は試料の Z 軸 (上下方向) 上の移動によって行った. 作動距離が 20mm の時,  $\Delta Z=0$  とした. Fig.1 に示すように試料を上方に移動すると (+ $\Delta Z$ ), 取り出し角度が減少する。

### 3-3. 試料

ステンレス鋼 (SUS304 相当品) を  $0.05\mu\text{m}$  のアルミナで鏡面に至るまで研磨した. そして, ステンレス鋼表面上に直径約  $0.2\mu\text{m}$  の ZnO 粒子を散布した. その ZnO 粒子に空気を吹き付けるといくつかの ZnO 粒子が集まって形成された ZnO 粒子クラスターがステンレス鋼表面上に点在する [5]. 他の粒子, または粒子クラスターから孤立して存在する粒子クラスターを分析対象とした。

### 2-4. 測定条件

測定条件は加速電圧 15kV, 計測時間 100 秒, プローブ電流 1nA であった. この時のプローブ径は  $0.1\mu\text{m}$  であった。

### 3. 結果と考察

取り出し角度や試料のスリットの検出器に対する取り付け位置によっては, スリットを通過する最小の角度の X 線は下側の先端 (Fig.1 中の点 G) ではなく, 傾斜試料ホルダーの傾斜面によって遮られる. スリットを通過する最小の角度を持つ X 線を考察する場合はスリット下部先端と傾斜試料ホルダーに遮られる場合の 2 通りを考えなければならない. この条件は斜出射 EPMA 法に於ける取り出し角度の計算を複雑にする. そこで基板の X 線が検出されなくなり粒子の X 線のみが検出される角度をできるだけ簡便かつ迅速に計算するためにスリットを通過する最も大きな角度の X 線のみを考察することにした. Fig.1 から明らかなようにスリット上部の下端 D を通過する特性 X 線が最も大きな角度を持っていることがわかる. 試料の Z 軸上の位置の変位量が  $\Delta Z$  (mm) の時の最大の取り出し角度を  $\theta_{\Delta Z}$  (rad.), 取り出し角度が最大の特性 X 線と水平面がなす角を  $\theta_D$ , 試料台の水平面に対する傾斜角度を

$\theta_s$  (rad.) とすると  $\theta_{\Delta Z}, \theta_D$  は Fig.1 中の記号を用いてそれぞれ式 (1) のように表せる。

$$\theta_{\Delta Z} = \theta_D - \theta_s \quad (1-a)$$

$$\theta_D = \tan^{-1} \frac{\overline{DF} - \Delta Z}{\overline{AF}} \quad (1-b)$$

ここで, 式 (1) 中の  $\overline{AF}, \overline{DF}$  はそれぞれ式 (2), (3) のように表せる。

$$\overline{AF} = \overline{AC} - \cos\left(\frac{\pi}{6}\right) \left( \overline{DE} \tan\left(\frac{\pi}{6}\right) + \overline{BE} \right) \quad (2)$$

$$\overline{DF} = \overline{BC} - \sin\left(\frac{\pi}{6}\right) \left( \overline{DE} \tan\left(\frac{\pi}{6}\right) + \overline{BE} \right) + \frac{\overline{DE}}{\cos\left(\frac{\pi}{6}\right)} \quad (3)$$

$\overline{AC}=40.8$  (mm),  $\overline{BC}=24$  (mm),  $\overline{BE}=12.8$  (mm), を式 (2), (3) に代入し, それぞれ式 (4), (5) とした。

$$\overline{AF} = 29.7 - 0.5\overline{DE} \quad (4)$$

$$\overline{DF} = 17.6 + 0.9\overline{DE} - \Delta Z \quad (5)$$

式 (1) に式 (4), (5) と  $\theta_s = 28\pi/180$  (rad.) を代入し, 式 (6) とした。

$$\theta_{\Delta Z} = \tan^{-1} \frac{17.6 + 0.9\overline{DE} - \Delta Z}{29.7 - 0.5\overline{DE}} - \frac{28\pi}{180} \quad (6)$$

ここで,  $\overline{DE}$  が求まれば  $\Delta Z$  に対応する取り出し角度  $\theta_{\Delta Z}$  を算出できるが, 本実験に於いては  $\overline{DE}$  を測定する手段がなかった. また, スリットの幅の 1/2 の位置をコリメータの中心に対応させることができれば  $\overline{DE} = \frac{1}{2}\overline{DG}$  が得られるが我々の実験に於いてはスリットをそのように配置することは困難であった. そこで, 平坦なステンレス鋼の表面上の約  $1\mu\text{m}$  の ZnO 粒子クラスターを EDS 分析したとき, 粒子クラスターから発生する X 線, ZnL $\alpha$  と OK $\alpha$  が 0(counts) になる取り出し角度を 0(rad.) と仮定して式 (6) から  $\overline{DE}$  を算出した。

このクラスターを EDS 分析したときの  $\Delta Z$  と特性 X 線の強度の関係を Fig.2 に示す.  $\Delta Z$  の増加に伴って

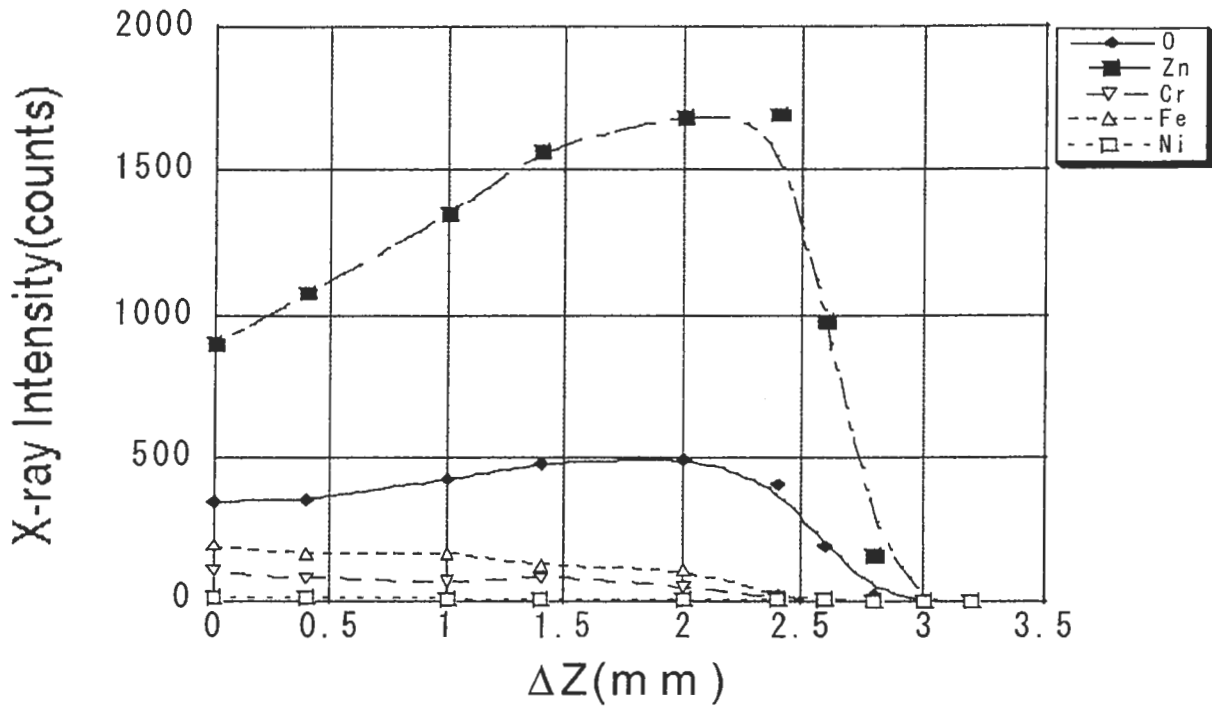


Fig.2 X-ray intensities of O  $K\alpha$ , Zn  $L\alpha$ , Cr  $K\alpha$ , Fe  $K\alpha$ , and Ni  $K\alpha$  as functions of  $\Delta Z$ .

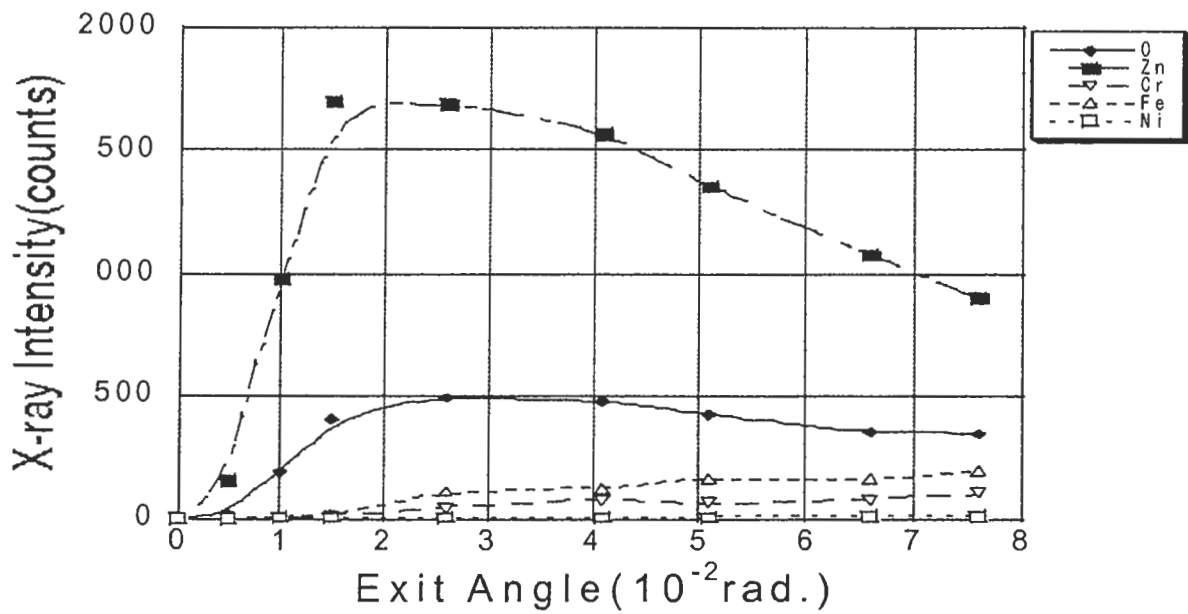


Fig.3 X-ray intensities of O  $K\alpha$ , Zn  $L\alpha$ , Cr  $K\alpha$ , Fe  $K\alpha$ , and Ni  $K\alpha$  as functions of the exit angle.

粒子クラスターから発生した  $ZnL\alpha$  と  $Ok\alpha$  の X 線強度が増加し,  $\Delta Z=2.4(\text{mm})$  で X 線強度は最大となった。これは前述したように取り出し角度が小さい場合, 検出器に直接入射する粒子の X 線のみならず, 基板表面で全反射現象により反射された粒子の X 線の寄与が顕著になったためと考えられる。[6] $\Delta Z=2.6(\text{mm})$  でステンレス鋼から発生した Cr, Fe, Ni の特性 X 線は検出されなくなったが粒子クラスターから発生した X 線は検出されていた。すなわち,  $\Delta Z=2.6(\text{mm})$  の於いて斜出射条件に至った。また,  $\Delta Z=2.6(\text{mm})$  の時, 斜出射条件を満たしながら  $ZnL\alpha$  と  $Ok\alpha$  の強度が最大であった。  $\Delta Z$  が  $3(\text{mm})$  以上でクラスターから発生した X 線が検出されなくなった。そこで, 式(6)に  $\theta_{\Delta Z}=0(\text{rad.})$  と  $\Delta Z=3(\text{mm})$  を代入すると  $\overline{DE}=1.0(\text{mm})$  が得られた。この値を式(6)に代入し, 式(7)を得た。

$$\theta_{\Delta Z} = \tan^{-1} \frac{18.5 - \Delta Z}{29.2} - \frac{28\pi}{180} \quad (7)$$

式(7)から Fig.2 中の各プロットに対応する取り出し角度を計算し, 取り出し角度と X 線強度の関係を Fig.3 に示した。

また, 式(7)から斜出射条件を満たす  $\Delta Z$  の取り出し角度を求めた。  $\Delta Z=2.6(\text{mm})$  に於いて斜出射条件を満たしながら  $ZnL\alpha$  と  $Ok\alpha$  の強度が最大であったので  $\Delta Z=2.6(\text{mm})$  に於ける取り出し角度を求めたところ,  $1.0 \times 10^{-2} (\text{rad.})$  であった。

#### 4. まとめ

検出器と試料の Fig. 1 の幾何学的位置関係を考察し, 以下の式を導出した。

$$\theta_{\Delta Z} = \theta_D - \theta_S$$

$$\theta_D = \tan^{-1} \frac{\overline{DF} - \Delta Z}{AF}$$

ステンレス鋼平面上の直径約  $1(\mu\text{m})$  の  $ZnO$  粒子クラスターを取り出し角度を変えながら分析した。斜出射条件を満たす  $\Delta Z$  のうち,  $\Delta Z=2.6(\text{mm})$  の時に  $ZnO$  粒子クラスターから発生する特性 X 線,  $ZnL\alpha$  と  $Ok\alpha$  の強度が最大であった。そこで,  $\Delta Z=2.6(\text{mm})$  の時の取り出し角度を計算式から求めると  $1.0 \times 10^{-2} (\text{rad.})$  であった。

本報告で示した計算方法を用いることによって, 取り出し角度を実測する手段がない場合でも取り出し角度を求めることができる。

中西正紀氏 (日本電子エンジニアリング株式会社) に EDS 分析装置の幾何学的パラメータを御教示頂きました。深く感謝申し上げます。

#### References

- [1] K. Tsuji, K. Wagatsuma, R. Nullens, R. E. Van Grieken, *Anal. Chem.*, 71, 2497 (1999).
- [2] K. Tsuji, Y. Murakami, K. Wagatsuma, G. Love, *X-ray SPECTROMETRY*, 30, 123 (2001).
- [3] Z. Spolnik, J. Zhang, K. Wagatsuma, K. Tsuji, *Anal. Chimica Acta.* 455, 245 (2002)
- [4] T. Awane, T. Kimura, J. Suzuki, J. K. Nishida, N. Ishikawa, S. Tanuma, *J. Surf. Anal.*, 9, 171 (2002).
- [5] T. Awane, T. Kimura, K. Nishida, N. Ishikawa, S. Tanuma, Morihiko Nakamura, *Anal. Chem.*, 75, 3831 (2003).
- [6] K. Tsuji, Z. Spolnik, K. Wagatsuma, J. Zhang, Rene E. Van Grieken, *Spectrochimica Acta Part B* 54, 1243 (1999).
- [7] R. Castaing, J. Descamps, *J. Phys. Radium.*, 16, 304 (1955).

編集部が付加した質疑応答(参考資料)

[査読者]

著者らは特性 X 線強度が検出されなくなる角度を 0 度としているが、実際にこの点を決定するのは困難である。そこで、シリコンウエハーや GaAs ウエハーを標準試料として、これから発生する特性 X 線強度を角度 (この場合は Z) を変えながら測定する。この時、全反射臨界角に対応する角度で急激にその強度が増加する。この立ち上がりは顕著に観測できるので、この立ち上がりの角度を絶対角度の決定に利用する。つまり、別途に特性 X 線強度の取り出し角度依存性を理論的に計算することが可能であり、この理論曲線の立ち上がりの角度を目安に測定結果をフィッティングすることにより、実験における角度を校正できる。斜出射測定の場合、一般にはこのような手順で実験における取り出し角度の絶対値を決定している。

[著者]

ステンレス鋼上の  $ZnO$  粒子クラスターから発生する X 線が検出されなく角度を  $0^\circ$  と定めていますが分析対象とした  $ZnO$  粒子クラスターは  $ZnO$  粒子の集合状態によって形状が変わります。形状が変わると X 線の発生量が異なるのでご指摘のようにステンレス鋼上の  $ZnO$  粒子クラスターの粒子クラスターを用い

た場合 0 度の決定が困難です。平坦なシリコンウェハなどを用いた御記述の角度校正方法を用いた方が正確です。

[査読者]

DE が 1.0 mm ということですが、スリット幅 DG が 0.3 mm なのに、なぜ DE が 1.0 mm となるのか？

[著者]

Fig1 中の線分 DE の長さはスリットの幅 DG には関係ありません。線分 AB の位置は常に一定で、線分 AB と線分 DG の交点 E の位置は検出器に対するスリットの取り付け位置に関わらず一定です。取り付けたスリットの幅 DG の中点が点 E よりも大きく上側に位置している場合、線分 DE が線分 DG よりも長くなります。

[査読者]

3 ページ、右段「 $\overline{DE}$  が求まれば DZ に対応する取り出し角度  $q_{DZ}$  を算出できるが、本実験に於いては  $\overline{DE}$  を測定する手段がなかった。」とありますが、前ページの図の説明（3 ページ、左段）から、線分  $\overline{DG} = 0.3\text{mm}$  とありますが。簡単に  $DE = DG / 2$  と考えてはいけないのですか。

[著者]

スリットのコリメータの中心と一致するようにスリットを取り付けられれば  $DE = DG / 2$  と考えて良いです。しかし我々の実験ではスリットを目測でコリメータ上に貼り付けてセットしました。この方法だとスリットのコリメータの中心と必ずしも一致しませんでした。このような場合、DE は  $DG/2$  ではありません。