

## EPMAによる微小部状態分析

丹羽直昌

(株)島津製作所 表面半導体事業部

〒259-1304 神奈川県秦野市堀山下 380-1

E-mail : n\_niwa@shimadzu.co.jp

(2001年5月21日 受理)

波長分散型 X 線分光器を備えた電子線マイクロアナライザー (EPMA) は、その高いエネルギー分解能 (波長分解能) から、古くから XPS と同等以上の幅広い分野で状態分析が行われてきた。ここでは、EPMA の状態分析の例を示し、その応用範囲の広さを示す。

また最近の EPMA のもう一つの話は、高輝度でありながらコンタミネーションに強い電子線源が開発され、それが実用に供せられるようになった点である。このチップを用いる事によって、EPMA においても本格的なサブミクロン分析を行う事ができるようになった。

このように、従来 AES でしか行う事ができないと言われたサブミクロン領域における状態分析について、EPMA という定量性が高く操作が容易な分析装置によって実現できる可能性が出てきた。

### CHEMICAL STATE ANALYSIS in MICROSCOPIC AREA with ELECTRON PROBE MICRO ANALYZER

Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) attached wavelength dispersive X-ray spectrometers has been applied to chemical state analysis since 20-30 years ago. In this report, a practical example of chemical state analysis is shown.

Another topic about latest EPMA is that new type electron source has been developed and has been put to practical use. With this chip, it has become possible to perform real sub-micron analysis.

Thus, using EPMA, which is relatively quantitative and easy treatment instrument, the possibility of chemical state analysis in sub-micron volume has been turned into reality.

はじめに

EPMA における状態分析は、XPS が光電子スペクトルのプロファイル形状から化学的結合状態を分析するのに対し、X 線プロファイルの波形から同じことを行う。古くは、1972 年にすでに Si や C の化学結合状態の変化に伴い、プロファイルが変化することが報告されている。<sup>i</sup>

最近では、理論的な研究も進み、河合潤は EPMA で EXEFS の測定ができる可能性も示唆している。<sup>ii</sup>

ここでは、状態分析の手法によって結晶方位を知ることができた応用例を示す。

EPMA の分析領域の高分解能化は、EPMA の分析に携わるものにとって切実な問題である。特に、感度を得る事ができる WDS (波長分散型 X 線検出器) においては、数十 nA から、場合によっては 1  $\mu$ A 前後のビーム電流を流す必要があり、この大電流を照射しながら、電子ビームを細く絞る事が求められる。

このような場合従来は、高輝度で大電流が得られる LaB6 カソードで対応してきたが、大電流で

分析する EPMA においては試料からの出ガスによる真空度の影響が避けられず、この影響により実用的な分析を行う上においてはエミッションの安定化など、抱える問題は少なくなかった。

FEI 社製の CeBix™ カソードは、LaB6 と同等以上の輝度・分解能を与えながら、耐コンタミネーション性が非常に高い。その結果、従来難易度が高いと言われた EPMA によるサブミクロンマッピングを、日常的な気軽さで行えるようになった。

#### 1. カーボングラファイトの状態分析

Fig. 1 は、C K-band のプロファイル形状が化学的結合状態によってどう変化しているかを示したものである。着目したいのは、SiC や Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> のように金属化合物のみならず、フラーレン (C<sub>60</sub>) やグラファイトのように結晶構造が変化するだけでも形状が変化する点である。Fig. 2 は、ESCA による C 1s スペクトルである。上から、ダイヤモンド、グラファイト、ガラス状カーボンのピークであるが、いずれも大きなスペクトル変化が見られない。

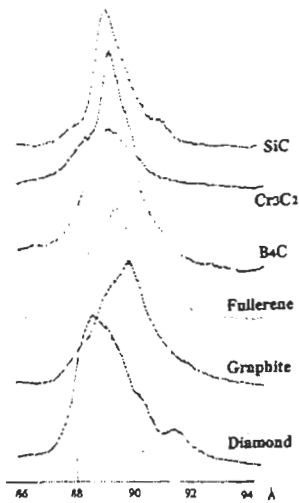


Fig. 1 C K-band

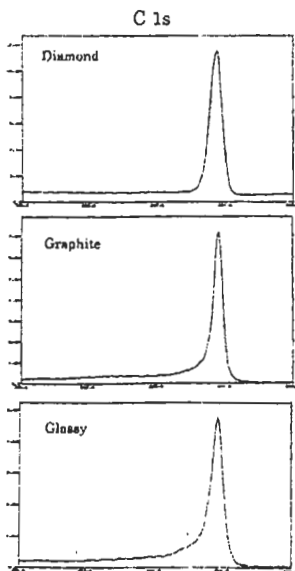


Fig. 2 ESCA による C 1s スペクトル

一方Fig. 3 は、EPMA で X 線の取り出し方向を変えたときにプロファイルがどう変化するかを捉えたものである。Fig. 4は、Fig. 3 を方位角とピーク比の関係に書き直した。この関係を利用すると、EPMA による分析面がどの方位を示しているかわかる。

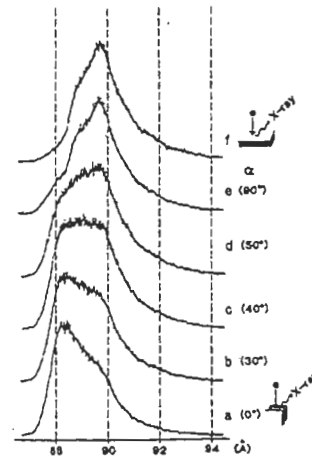


Fig. 3 結晶方位とプロファイル

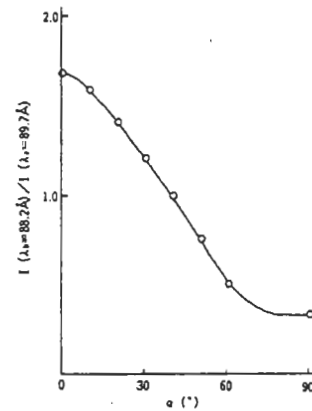


Fig. 4 結晶方位とピーク比

2. CeBix カソードによるサブミクロン分析

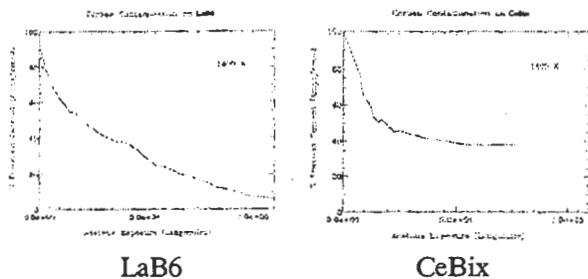
Table. 1に、CeBix カソードの特性を、W フィラメントや LaB6 カソードと比較する。CeBix カソードは最高輝度の点ではほとんど LaB6 と変わらないが、仕事関数が低い。このことから最高輝度を与えるカソード電流を低く抑える事ができ、結果的に寿命を長くする事ができる<sup>iii</sup>。

エミッション電流の安定度についても W フィラメントほどの安定度は得られないが、X 線強度の統計変動を考えると、EPMA の分析を行う上で十分安定といえる。

| 電子源                        | CeBix             | LaB6              | W                                      |
|----------------------------|-------------------|-------------------|--|
| 仕事関数(eV)                   | 2.4               | 2.6               | 4.5                                    |
| 輝度(A/cm <sup>2</sup> ·str) | 約 10 <sup>6</sup> | 約 10 <sup>6</sup> | 約 10 <sup>5</sup>                      |
| 動作真空度(Pa)                  | <10 <sup>-4</sup> | <10 <sup>-4</sup> | 10 <sup>-2</sup> ~<br>10 <sup>-3</sup> |
| 安定性                        | ○                 | ○                 | ◎                                      |
| 寿命 (時間)                    | 約 1000            | 約 500             | 約 100                                  |

Table. 1 CeBix カソードの特性<sup>iii</sup>

Fig. 5は、LaB6 および CeBix カソードにアセトン曝露したときのエミッション電流変化をプロットしたものである<sup>iv</sup>。LaB6 カソードが急速にエミッションが低下しているのに対し、CeBix カソードでは一定水準で止まっていることが確認できる。



LaB6 CeBix  
Fig. 5 アセトン曝露時のエミッション変化

Fig. 6は、島津製作所製 EPMA-1610 に CeBix カソードをとりつけて得られたデータである。鉄鋼試料中のサブミクロンの介在物の構造を確認する事ができる。

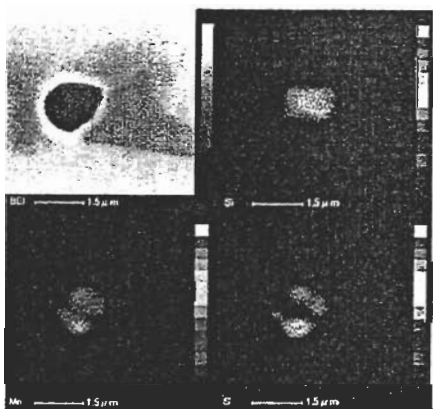


Fig. 6 EPMA-1610 によるマッピング分析

### 3. サブミクロン領域における状態分析

EPMA の X線プロファイルを用いて状態分析を行う方法は、今や実用分析においても市民権を得ている。その手法は、化学的結合状態のみならず結晶構造の確認にも応用できる事を示した。

CeBix カソードによって、EPMA によるサブミクロン分析の可能性は大幅に広がった。

今回は、この EPMA の高い波長分解能による状態分析を、CeBix カソードを用いた EPMA によって行い、従来にない微小部領域の化学的結合状態の解析を試みてみたい。

### 参考文献

- i 元山宗之・橋詰源蔵・副島啓義 島津評論 29[1, 2] 47-50 1972.6
- ii 河合潤 ぶんせき 5 387-393 1999
- iii 三田村茂宏他 島津製作所第 19 回電子線マイクロアナリシス研究懇談会 講演要旨集 2000
- iv 米国 FEI 社 技術資料