

分析電子顕微鏡によるX線微小部分析法とその応用に関する研究

堀田, 善治

<https://doi.org/10.11501/3059383>

出版情報：九州大学, 1991, 博士（工学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：



KYUSHU UNIVERSITY

分析電子顕微鏡によるX線微小部
分析法とその応用に関する研究

畠 田 善 治

①

分析電子顕微鏡によるX線微小部

分析法とその応用に関する研究

1991年

堀 田 善 治

目 次

第1章 序論	1
1. 1 分析電子顕微鏡 (AEM) の機能	1
1. 2 特性X線による分析	1
1. 3 組成決定	2
1. 4 k因子	3
1. 4. 1 k因子決定法	3
1. 4. 2 k因子の実測値と理論値の比較	4
1. 4. 3 k因子の変動	4
1. 4. 4 有効なk因子の決定条件	7
1. 5 特性X線強度測定上の問題点	9
1. 5. 1 X線の吸収	9
1. 5. 2 X線の蛍光	10
1. 5. 3 結晶方位依存性	14
1. 5. 4 試料表面層の影響	15
1. 5. 5 コンタミネーションの影響	15
1. 5. 6 Spurious X線	17
1. 5. 7 エネルギー幅のとり方	17
1. 5. 8 統計誤差	19
1. 6 吸収補正	20
1. 7 本研究の概要	23
第2章 外挿法の原理	25
2. 1 序言	25
2. 2 外挿法の基本式	25

2. 3 膜厚による外挿	2 6
2. 4 特性X線強度による外挿	2 8
2. 4. 1 いろいろな膜厚下で求めた特性X線強度を利用する場合（膜厚外挿法）	2 8
2. 4. 2 いろいろな傾斜角度で求めた特性X線強度を利用する場合（試料傾斜外挿法）	2 9
2. 5 外挿法の有効利用のための条件	3 6
2. 6 結言	3 9
第3章 外挿法のk因子決定への応用	4 1
3. 1 序言	4 1
3. 2 実験方法	4 1
3. 2. 1 標準試料の作製	4 1
3. 2. 2 特性X線の強度測定	4 1
3. 2. 3 理論k因子の計算	4 3
3. 3 結果	4 8
3. 4 考察	5 6
3. 4. 1 直線による外挿法の有効性	5 6
3. 4. 2 試料傾斜外挿法の有効性	5 8
3. 5 結言	5 8
第4章 外挿法の相分析への応用	6 1
4. 1 序言	6 1
4. 2 実験方法	6 1
4. 2. 1 試料作製	6 1
4. 2. 2 特性X線の強度測定	6 2
4. 3 結果および考察	6 3

4. 3. 1 Ni-Al-Mo 一方向凝固共晶合金	6 3
4. 3. 2 Ni-Al-Ta (γ/γ') 2相合金	7 1
4. 3. 3 Ni-Al-W 多相合金	7 6
4. 4 結言	7 6
第5章 X線吸収差 (DXA) 法の原理	8 1
5. 1 序言	8 1
5. 2 膜厚決定	8 1
5. 3 組成決定	8 2
5. 4 精度	8 3
5. 5 精度に及ぼす諸因子の検討	8 7
5. 5. 1 $M_{sp}^{X(i)Z(j)}$	8 7
5. 5. 2 $\Delta R^0_{X(i)Z(j)}$	9 0
5. 5. 3 $\Delta R^m_{X(i)Z(j)}$	9 2
5. 6 DXA法の有効性の評価	9 2
5. 7 考察	9 4
5. 8 結言	9 6
第6章 DXA法による膜厚決定	9 7
6. 1 序言	9 7
6. 2 実験方法	9 7
6. 2. 1 試料	9 7
6. 2. 2 膜厚測定	9 8
6. 3 結果および考察	9 8
6. 3. 1 純Ni	9 8
6. 3. 2 Ni-Al-W 標準試料	10 2
6. 3. 3 Ni-Al-Ti 析出合金	10 5

6. 4 結言	111
第7章 DXA法の拡散係数測定への応用	112
7. 1 序言	112
7. 2 実験方法	112
7. 2. 1 試料作製	112
7. 2. 2 X線強度測定	113
7. 2. 3 組成および膜厚決定	113
7. 3 結果および考察	114
7. 4 結言	118
第8章 結論	120
8. 1 外挿による吸収補正法の提案とその原理について	120
8. 2 外挿法のk因子決定への応用について	121
8. 3 外挿法の相分析への応用について	121
8. 4 X線吸収差(DXA)法の原理と一般化について	122
8. 5 DXA法による膜厚決定について	123
8. 6 DXA法の拡散係数測定への応用について	123
8. 7 今後の展望	124
謝辞	126
参考文献	127

第1章 序論

1.1 分析電子顕微鏡（AEM）の機能

高速電子が物質内の原子と衝突すると、特性X線をはじめ連続X線、2次電子、反射電子、オージェ電子、光などが発生する。また、高速電子は物質中で一部は弾性散乱し、一部はエネルギーを失い非弾性散乱する。薄膜の物質に高速電子を入射した場合、一部の電子は衝突せずに透過することがある。このような高速電子と物質との相互作用からくる情報を透過電子顕微鏡中で総合的に利用しようとするのがいわゆる分析電子顕微鏡（AEM）である。従って、AEMの特徴は同一箇所からの情報密度がきわめて高いことである。

AEMのもう一つの特徴はこれらの情報がナノメータの桁に至る極微小領域から得られることである。すなわち、高い空間分解能にある。これは電子顕微鏡の電磁レンズの改良により電子線が小さく絞れるようになったこと、さらに被検試料が薄膜であるため試料中のビーム拡がりが小さいことによる。最近製造されている電界放射型電子銃を搭載したAEMではビーム径を約1nmにまで絞ることができ、数原子から数十原子にわたる領域の元素分析が、格子像を観察しながら可能になりつつある。

透過電子顕微鏡が材料のミクロ組織の直接観察や結晶構造解析を可能にし、今日に至る材料開発にきわめて大きな役割を果たしてきたことは言うまでもない。AEMはこのような透過電顕の機能を有するうえに、極微小領域からのいろいろな情報を得ることができるため、現在微細組織制御の必要な各種先端材料の開発研究に不可欠な設備になりつつある。

1.2 特性X線による分析

透過電子顕微鏡にX線検出器を装着し組成分析を行う試みは1960年代後半

のDuncumb に始まる⁽¹⁾。彼のデザインをもとにして作られた最初の市販の分析電顕は、二つの波長分散型X線検出器（WDS）を搭載し、薄膜試料を使った微小領域定量分析の発展に大きく貢献した。今日、比例法として広く用いられている簡便な分析手法は、Cliff と Lorimer^{(2) (3)}がEMMA（Electron Microscope and Microanalyzer）とよばれる分析電顕を用いて開発したものである。

その後、透過電顕中の分析はエネルギー分散型X線検出器（EDS）の出現によって急速に進歩した。この進歩は、EDSがWDSと比較して、広範囲にわたるエネルギーのX線を同時に短時間で検出できるようになったこと、さらに、検出器の大きさが小さく透過電顕への取付けが容易になったことによる。ただし、EDSのエネルギー分解能はWDSのそれに比べて劣り、また、Si(Li)結晶を保護するために設けられたBe窓（BEW）によるX線の吸収のために、約1 keVより小さいエネルギーのX線を検出することができない。特に後者の問題は、Na以下の軽元素が検出できないことを意味している。この問題を解決するために、最近では、Parylene (C_8H_8) 上にAlを数十nmの厚さに蒸着した超薄窓型検出器（UTW）や、窓を完全に取り払った窓なし型検出器（WL）が開発され利用されている。後者のWLではボロン(B)元素から、前者のUTWでは炭素(C)元素からの分析が可能となっている。

1. 3 組成決定

分析電子顕微鏡エネルギー分散型X線分光法（AEM-EDS法）による組成決定には一般に CliffとLorimer の比例法^{(2) (3)}が用いられる。この方法によれば、まず、透過電顕観察用薄膜試料の分析箇所に電子線を照射し、発生する全構成元素の特性X線強度をEDSで同時に測定する。得られた特性X線強度は次のような関係式を用いて濃度に変換される。

$$\begin{aligned}
 C_A/C_B &= k_{AB} (I_A/I_B) \\
 C_C/C_B &= k_{CB} (I_C/I_B) \\
 &\dots \dots \dots \dots \dots \\
 C_A + C_B + \dots &= 100\%
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

ここで、 C_A 、 C_B 、…、 I_A 、 I_B 、…はそれぞれ元素 A、B、…の濃度（重量%）と特性X線強度、 k_{AB} 、 k_{CB} 、…は B特性X線に対する A、C、…特性X線の k 因子（または、Cliff-Lorimer 因子）である。従って、分析精度は k 因子の信頼性と特性X線強度の測定精度により決められる。

組成決定には、比例法の他にバルク標準法⁽⁴⁾⁽⁵⁾や薄膜標準法⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾がある。EPMA 法の場合と同様に、分析試料と標準試料（一般には純元素）から同一条件で特性X線強度を測定し、両者の比から各元素の濃度を求める。ただし、これらの方法には分析箇所の膜厚が必要で、薄膜標準法の場合はさらにこの標準試料の膜厚も必要となる。膜厚測定を簡単に精度よく行うことは一般に難しく、両者の方法とも実用的ではない。

1.4 k 因子

1.4.1 k 因子決定法

k 因子決定には、濃度のわかった薄膜標準試料より特性X線強度を測定して実測する方法（Cliff-Lorimer 法）⁽²⁾⁽³⁾と理論的に計算して求める方法（Standardless 法）⁽⁸⁾とがある。前者では、元素濃度と特性X線強度の測定値を次式に代入する。

$$k_{JB} = (C_J/C_B)_{std} \cdot (I_B/I_J)_{std} \tag{1.2}$$

ここで、 $J=A, C, \dots$ 、 std は標準試料を表わす添字である。後者では、次式中の各量を文献やデータ集より求めて計算する。

$$k_{JB} = (Q \omega a \epsilon \zeta / A)_B / (Q \omega a \epsilon \zeta / A)_J \tag{1.3}$$

ここで、 Q はイオン化断面積、 ω は蛍光収率、 a は全 K (または、 L 、 M) 線強度に対する K_α (または、 L_α 、 M_α) 線強度の比、 ϵ は検出器効率、 ζ はピーキーでの全エネルギー幅に対する有効エネルギー幅の割合、 A は原子量である。添字 J 、 B は各量が J 、 B 元素やその特性 X 線に固有な値であることを示す。なお、本論文では同一元素から発生した K 、 L 、 M 線を区別するために $J(K)$ 、 $J(L)$ 、 $J(M)$ と表示するが、もし混乱の恐れがないときは (K) 、 (L) 、 (M) を省略する。また、 K_α 、 L_α 、 M_α 線は簡略化のために単に K 、 L 、 M 線と表わすことにし、 α 、 β などの区別が必要なときのみ添字をつけることにする。

1. 4. 2 k 因子の実測値と理論値の比較

実測値と理論値はこれまで多くの研究者によって比較されてきたが^{(8) - (16)} 特に、Si より小さい軽元素の K 線や、重元素の L 、 M 線に関する k 因子に対しては理論値は実測値からずれる傾向にある。図1.1 は、Thomas⁽¹⁶⁾ が BEW、UTW、および WL の 3 種類の型の X 線検出器に対して計算した k 因子と、いくつかの研究グループが^{(3) (11) (14) (16) (17)} 独自に実測した k 因子とをまとめ、両者を比較したものである。軽元素ほど理論値は実測値からずれる傾向にある。ただし、Thomas⁽¹⁶⁾ が 1985 年に報告した実測値は理論値とよく一致しているが、Thomas⁽¹⁶⁾ 自身この一致は偶然であるとしている。

1. 4. 3 k 因子の変動

図1.2 には 1986 年 3 月から 1988 年 4 月まで約 2 年間にわたって実測された $k_{AlNi(K)}$ を示す⁽¹⁸⁾。 $k_{AlNi(K)}$ は多少の変動を伴いながら日時の経過とともに大きくなり、1988 年 1 月の X 線検出器の点検により 1 年前の 1987 年 1 月頃の値に戻っている。図1.2 にはさらに理論値が示されているが、実測値との一致はある特定時期に限られている。図1.2 にはまた同機種ではあるが別の分析

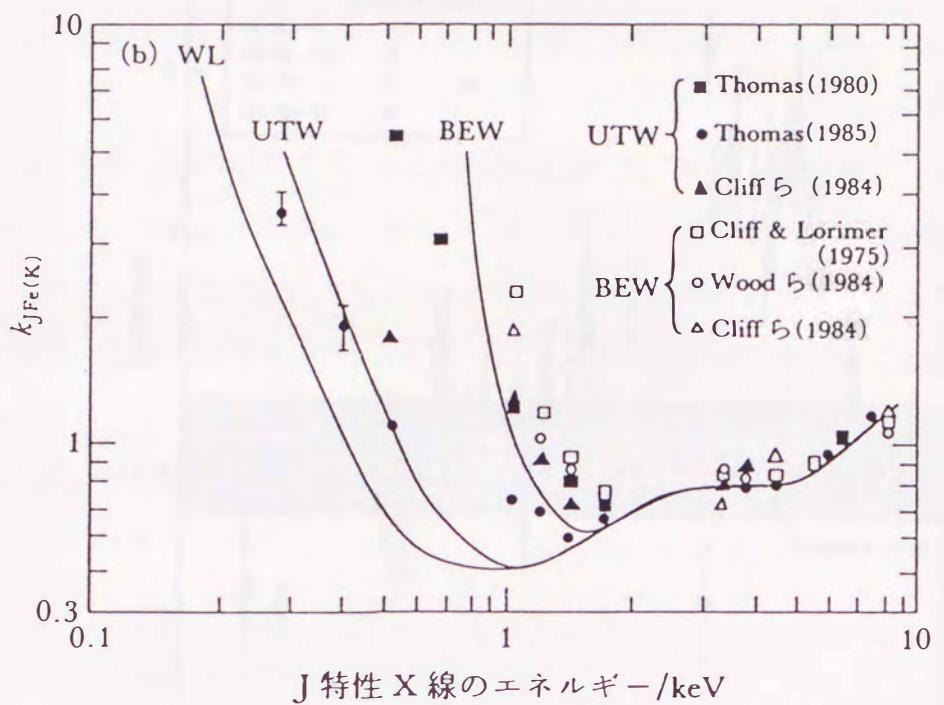


図1. 1 k 因子の実測値と理論値の比較⁽¹⁶⁾。

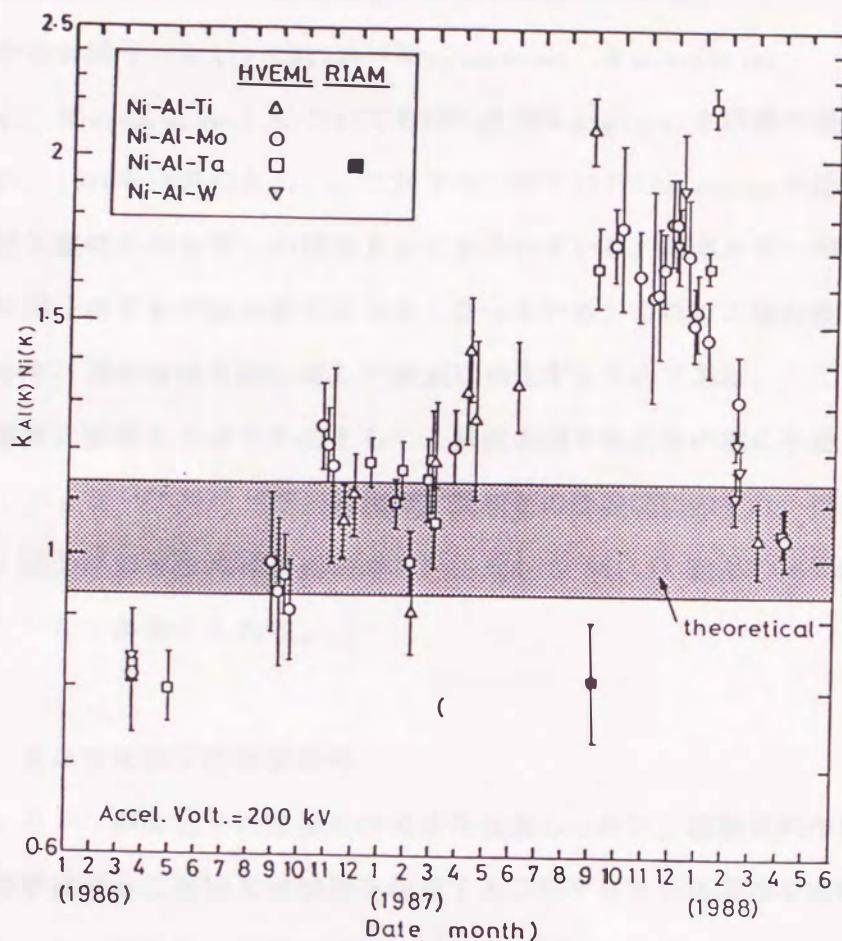


図1.2 $k_{AlNi(K)}$ 因子の経時変化と検出装置による違い。

電顕とX線検出器で実測された $k_{AlNi(K)}$ も示されている。同じ日に同一標準試料を用いたにもかかわらず、両者の値には大きな違いがある。

他の幾つかのk因子 ($k_{Ni(L)Ni(K)}$ 、 $k_{Mo(K)Ni(K)}$ 、 $k_{Mo(L)Ni(K)}$ 、 $k_{Ta(L)Ni(K)}$ 、 $k_{Ta(M)Ni(K)}$) についても図1.2 の $k_{AlNi(K)}$ と同様の経時変化が調べられ、1986年4月の $k_{JNi(K)}$ に対する1987年12月の $k_{JNi(K)}$ の比が図1.3 にJ特性X線のエネルギーの関数として示されている。エネルギーの低い特性X線のk因子ほどその経時変化は大きくなっている。これはX線の検出感度が低エネルギー側の特性X線に対して敏感に変化するためである。

X線検出感度に影響を及ぼすものとして、試料表面や検出器の窓に不着したコンタミネーション⁽¹⁰⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾、検出器と試料との位置関係のずれ、検出器内のSi(Li)結晶に対する冷却能の低下⁽²⁰⁾、そしてSi(Li)結晶の本質的な機能の低下⁽²¹⁾などが考えられる。

1.4.4 有効なk因子の決定条件

Goldsteinら⁽⁸⁾がk因子の理論的計算法を提案したのは、標準試料作製の煩わしさや標準試料から特性X線強度を測定する手間を省き分析過程を簡略化するためであった。実際に、市販のX線スペクトル解析コンピュータには(1.3)式に従って理論値が計算できるプログラムが組み込まれ、分析値が即座に求まるようになっている。しかし、理論値と実測値との比較から明らかなように、一般に両者の値に一致がみられない。このため、理論k因子を用いた分析結果は、(1.3)式に検出感度の変化を表記するパラメータが導入されるか、装置自体にk因子の変動が起こらないように改良されない限り信頼性を欠くことになる。従って、能率は低くなるが実測k因子を用いる必要がある。k因子は同機種でも装置によって異なった値をとりさらに経時変化を伴うために、分析に使用する装置でしかも各一連の分析毎にその値を求め直す必要がある。

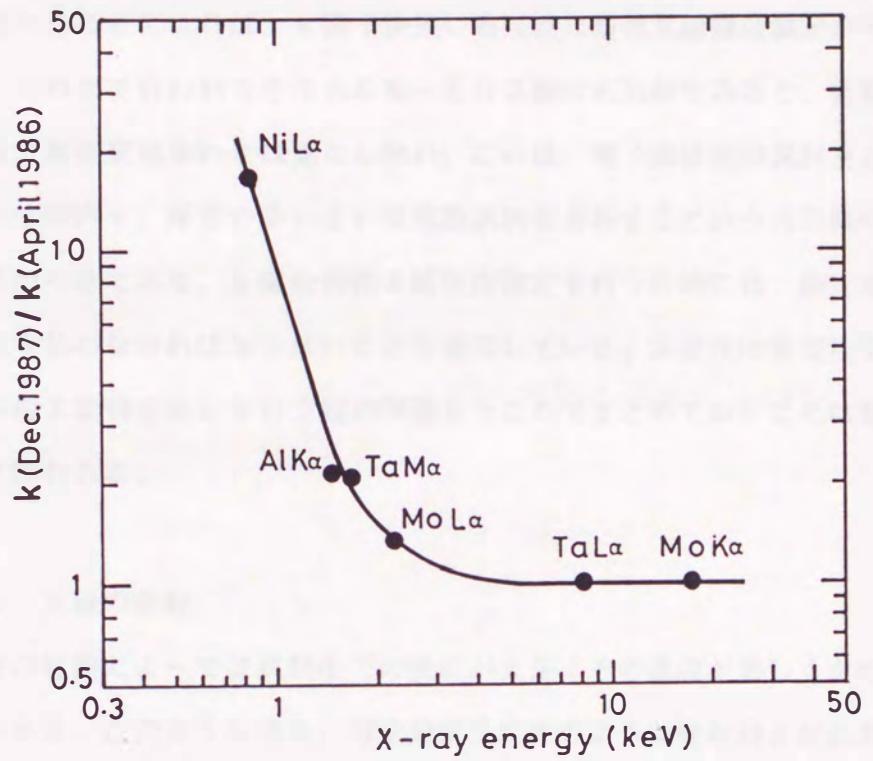


図1.3 $k_{\text{Ni}(\text{K})}$ 因子の経時変化の大きさ。

1.5 特性X線強度測定上の問題点

精度の高い分析には、(1.1)式から知られるように、正確なk因子を用いることおよび特性X線強度を精度よく測定することが重要となる。k因子として実測値を用いることになれば、k因子決定にも正確な特性X線強度測定が不可欠となる。これまで行われてきたAEM-EDS法の応用例をみると、信頼性のある定量分析結果は多いとは見なし難い。これは、電子顕微鏡の試料室という限られた空間内で、厚さのあいまいな薄膜試料を分析するというAEMの宿命的な条件からきており、正確な特性X線強度測定を行うためには、測定者が細心の注意を払わなければならないことを意味している。本研究の重要性を示す上で、特性X線強度測定を行う際の問題点をここでまとめておくことは意義深いものと思われる。

1.5.1 X線の吸収

特性X線の種類によっては試料中の吸収が大きくその強度が著しく弱められることがある。このような場合、測定強度比に次のような吸収補正が必要となる。

$$(I_J/I_B)_o = (I_J/I_B)_m \cdot CF_{JB} \quad (1.4)$$

ここで、 $(I_J/I_B)_o$ は吸収の影響を含まない特性X線 J、B の強度比、 $(I_J/I_B)_m$ は測定強度比である。 CF_{JB} は吸収補正係数で次式によって与えられる⁽⁸⁾。

$$CF_{JB} \equiv \{(\mu/\rho)_{sp}^J / (\mu/\rho)_{sp}^B\} \cdot [\{1 - \exp[-(\mu/\rho)_{sp}^B \rho t \cos \theta]\} / \{1 - \exp[-(\mu/\rho)_{sp}^J \rho t \cos \theta]\}] \quad (1.5)$$

ここで、 $(\mu/\rho)_{sp}^J$ 、 $(\mu/\rho)_{sp}^B$ はそれぞれ分析箇所における特性X線J、B の質量吸収係数、 ρ 、 t はそれぞれ分析箇所での密度と膜厚、 θ はX線のとり出し角（あるいは、X線検出器の持ち上げ角）である。 CF_{JB} は、X線がすべて $t/2$ の深さで発生するとして次のような近似式で表わすこともできる⁽⁸⁾。

$$CF_{JB} \equiv \exp[\{(\mu / \rho)_{sp}^A - (\mu / \rho)_{sp}^B\} \rho (t/2) \cosec \theta] \quad (1.6)$$

図1.4 は、Ni-11.16Al-7.21Mo(mass%)三元合金の標準試料に対して、(1.5)式から $CF_{JNi(K)}$ ($J=Al, Mo(K), Mo(L)$) を計算したものである。 $CF_{Mo(K)Ni(K)}$ は厚さ $1 \mu m$ でもほとんど 1 に等しく Mo K 線に対する吸収補正是必要でないのに対し、 $CF_{AlNi(K)}$ 、 $CF_{Mo(L)Ni(K)}$ は膜厚とともに大きくなり Al K 線や Mo L 線の吸収補正是必要となる。図1.5 は、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超伝導酸化物(斜方晶)に対する同様の計算結果である⁽²²⁾。Ba L 線と Cu K 線の強度比は試料厚さにかかわらずほとんど一定であるが、Y L 線と O K 線は試料厚さとともに変化する。特に、O K 線と Cu K 線の強度比は $t=300 nm$ になると、約 2.5 倍にもなる。このように、吸収の度合は試料の厚さや試料中の構成元素の種類によって大きく変化する。特に、エネルギーの小さい特性 X 線を発生する軽元素の分析には吸収の効果が顕著となり補正が不可欠となる。

1. 5. 2 X線の蛍光

特性 X 線はこれの臨界励起エネルギーよりも高いエネルギーの X 線によって蛍光され、その強度を強めることがある。このような場合には、(1.4) 式にさらに蛍光補正項 $1/(1+F_{JB})$ を導入して次のように補正を行う⁽¹⁷⁾。

$$(I_J/I_B)_o = (I_J/I_B)_m \cdot CF_{JB} / (1+F_{JB}) \quad (1.7)$$

ただし、ここでは特性 X 線 B が特性 X 線 J を蛍光するとし、連続 X 線による蛍光作用は無視している。なお、 F_{JB} は次のように定義される。

$$F_{JB} \equiv I^{f_{JB}} / (I_J)_o \quad (1.8)$$

ここで、 $I^{f_{JB}}$ は特性 X 線 B によって蛍光された J 特性 X 線の強度、 $(I_J)_o$ は吸収や蛍光の影響を含まない J 特性 X 線の発生強度である。

図1.6 は、Ni-5Fe (mass%)二元合金における $F_{Fe(K)Ni(K)}$ を Philibert と Tixier(PT)⁽⁵⁾、Nockolds ら(NNCL)⁽²³⁾ および Twigg と Fraser(TF)⁽²⁴⁾ の提案

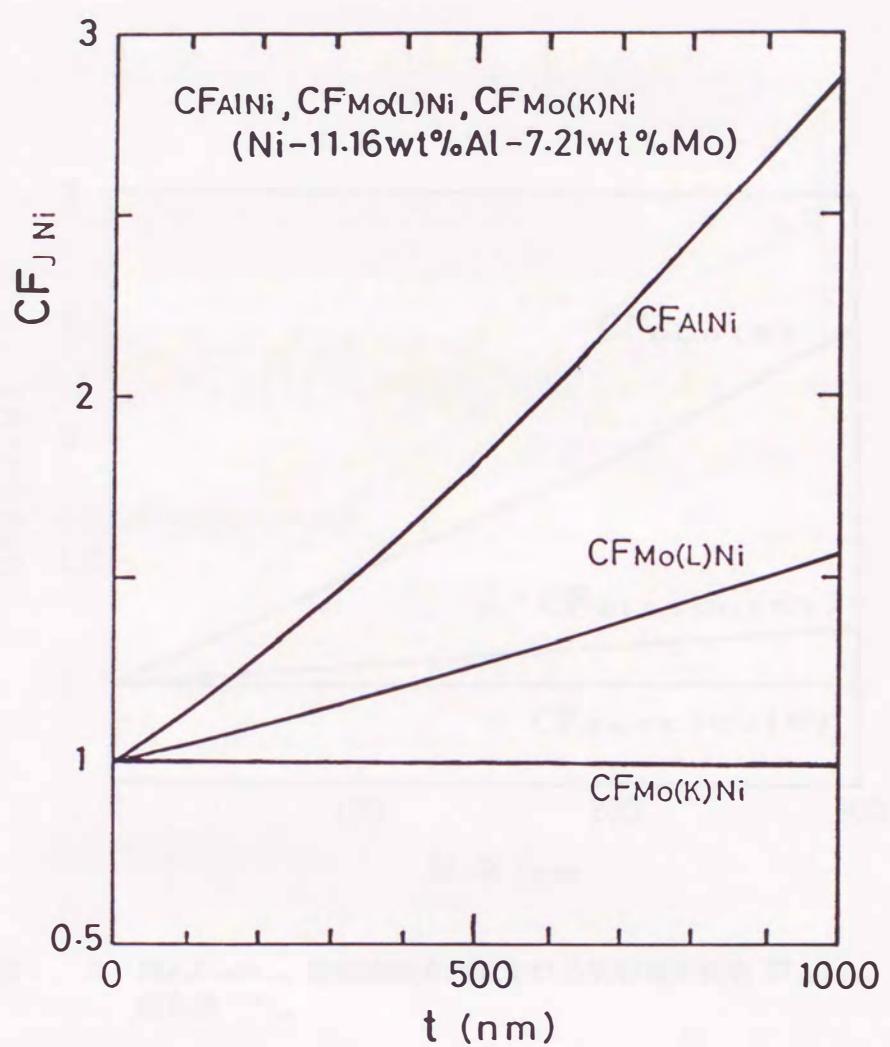


図1.4 $Ni-11.16Al-7.21Mo$ (mass%) 合金における吸収補正係数 $CF_{JNi(K)}$ の膜厚依存性。

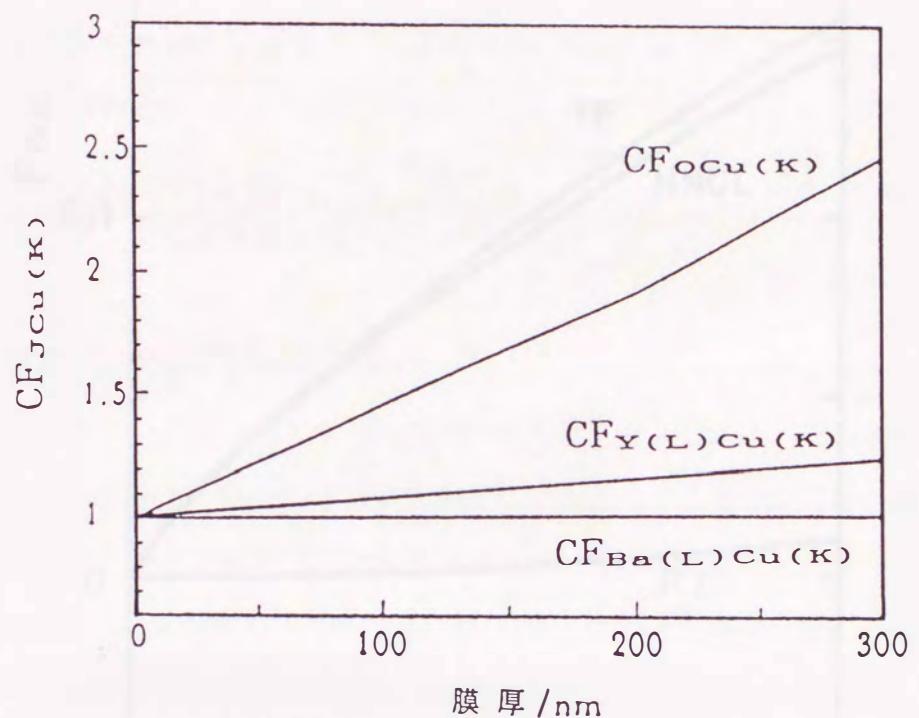


図1.5 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 超伝導酸化物における吸収補正係数 $CF_{JCu(K)}$ の膜厚依存性⁽²²⁾。

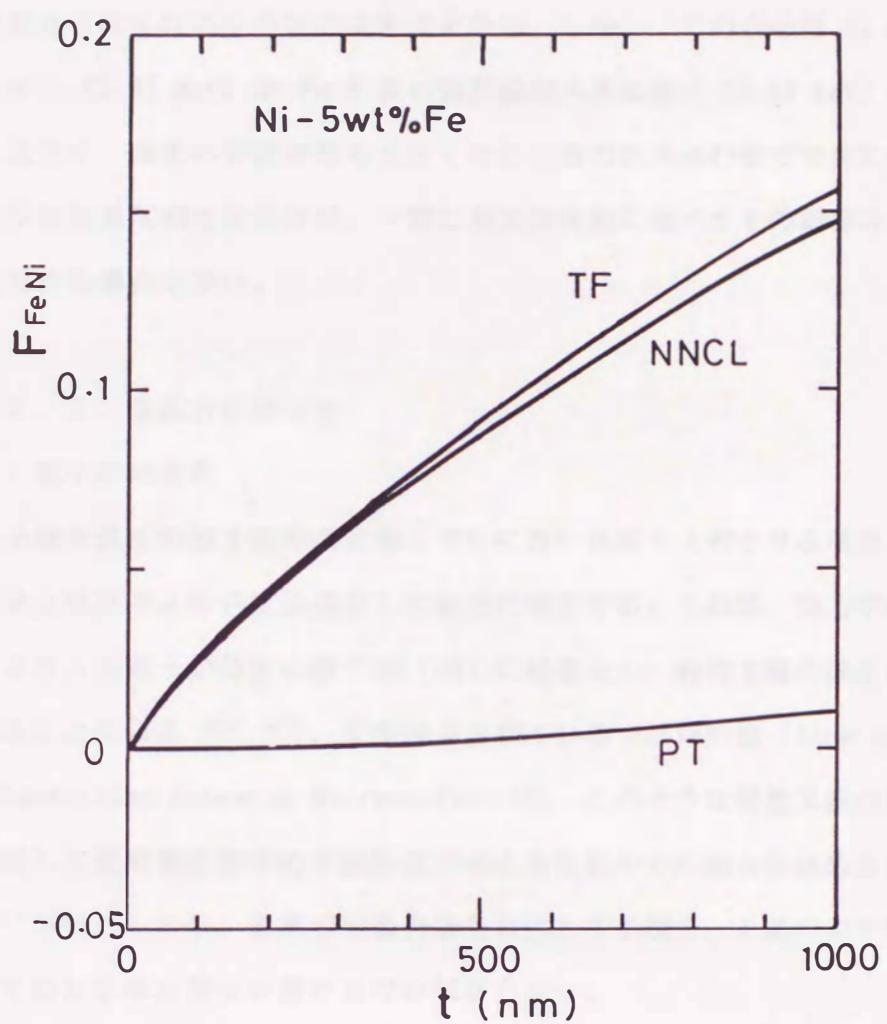


図1.6 Ni-5Fe (mass%)合金における $F_{Fe(K)Ni(K)}$ の膜厚依存性。

による理論式に従って計算した結果である。信頼性が高いとされている後者の二つの式によれば、膜厚 500 nm で $F_{Fe(K)Ni(K)} \approx 0.09$ となり、蛍光の影響は無視できなくなるくらいの大きさとなる。しかし、この合金は Ni K 線のエネルギー (7.47 keV) が Fe K 線の臨界励起エネルギー (7.11 keV) よりわずかに大きく、蛍光の影響が最も大きくなる元素の組み合わせでできている。このような特殊な場合を除けば、一般に蛍光は吸収に比べてその影響は小さく、無視できる場合が多い。

1. 5. 3 結晶方位依存性

(a) 電子の局在化

電子線を低次の格子面や晶帯軸と平行に近い角度で入射させる場合、特性X線の発生強度が入射角度に依存して敏感に変化する。これは、動力学的回折効果により入射電子が特定の原子面（列）に局在化し、特性X線の発生確率が高くなることによる⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。近年注目されている ALCHEMI法 (Atom Location by Channelling Enhanced Microanalysis)は、このような特性X線の発生挙動を利用して規則構造物中の不純物原子の占有位置やその割合を決めるものである⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。しかし、通常の定量分析を目的とする場合、上述のような特定条件下でのX線強度測定は避けなければならない。

(b) X線回折

波長 λ をもつ特性X線は、 d を格子面間隔とすると $\lambda < 2d$ を満たす格子面で回折可能である。試料中で発生した特性X線は、もしX線検出器の方向に回折を起こすような格子面がある場合、途中で回折され強度が弱められて分析誤差の原因となる⁽²⁹⁾⁻⁽³¹⁾。特に、電子線を低次の晶帯軸に沿って入射させるときこのような影響を受ける可能性が高くなる。

(c) 干渉制動輻射

さらに、低次の晶帶軸に沿って電子線を照射させると、原子面間隔に反比例したエネルギーをもつX線のピークが現れることがある⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾。このようなX線を干渉制動輻射(Coherent Bremsstrahlung)とよび、ピーク位置は電子線の入射エネルギーと入射方向に依存し、一般に低エネルギー側にあらわれやすい。強度は小さいものの、低エネルギーの特性X線を使って分析を行う際誤差の原因となる⁽⁹⁾。

上述の(a)～(c)の問題は、低次の格子面や晶帶軸に沿って電子線を入射させるとときに生じるものである。いずれも、特定方位条件でのX線強度測定を避けねばその影響を小さくすることができる。

1. 5. 4 試料表面層の影響

薄膜試料の作製時や保管時に組成の異なる表面層が形成され、k因子や組成が正しく求まらなくなることがある⁽³⁵⁾⁻⁽³⁸⁾。図1.7は、Thompsonら⁽³⁵⁾がAl-1.34Cu-6.0Zn-1.98Mg(mass%)の合金より測定したCu K線とAl K線の強度比と膜厚の関係である。膜厚約250nm以下の薄い領域で強度比が増大しており、これは試料表面にCuに富む層ができたためとされている。つまり、薄い領域では表面層の厚さが全体の厚さに比べて無視できなくなり、表面層を構成した元素の寄与が大きくあらわれたことによる。正しい分析を行うには、表面層のないきれいな試料をつくることが重要となる。

1. 5. 5 コンタミネーションの影響

ビーム径の小さい電子線を試料に照射すると、照射箇所に黒い斑点ができることがある。これは、鏡筒内や試料表面の残留油分子が重合して円錐状に堆積することによる⁽³⁹⁾。このような堆積物、いわゆるコンタミは分析箇所の膜厚測定⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾や、目印として位置決めに利用できる。しかし一方では、コンタ

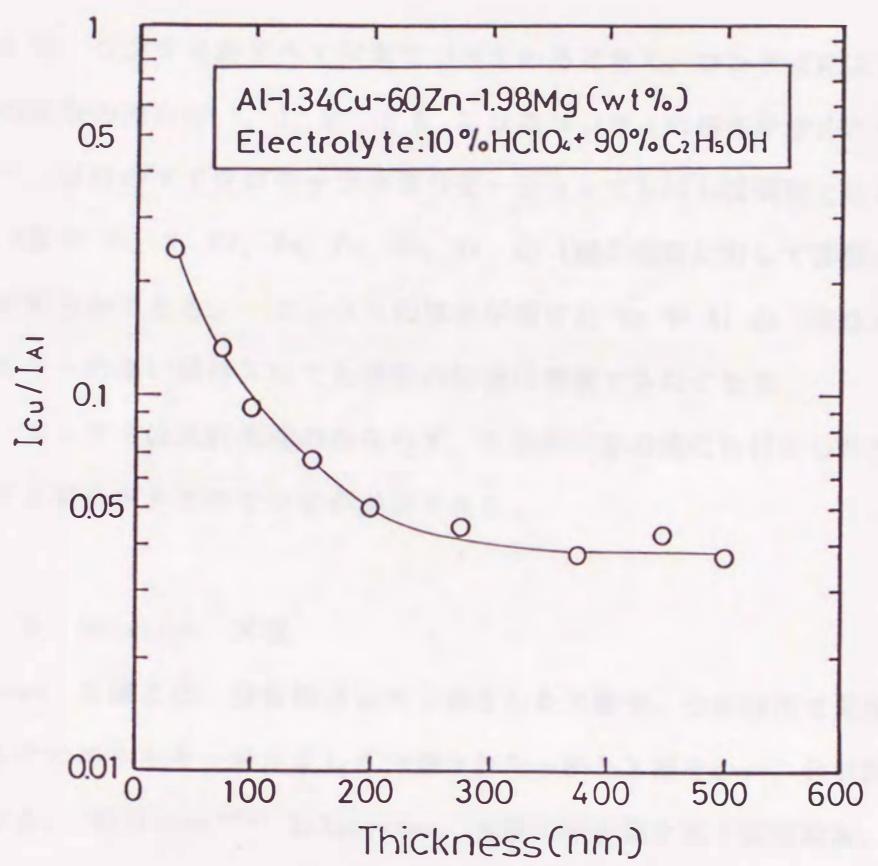


図1.7 Al-1.34Cu-6.0Zn-1.98Mg (mass%)合金で測定した $(I_{\text{Cu}(\text{K})}/I_{\text{Al}})_m$ と
膜厚との関係⁽³⁵⁾。

ミによって特性X線が吸収されるという弊害がもたらされる。特に、UTWやWL検出器を用いたC、N、Oなどの分析では致命的な影響を受けることになる。

図1.8は、コンタミがすべて炭素でできていると考え、コンタミによる各特性X線の吸収の割合が1、3、5、10%になるコンタミの厚さを求めたものである⁽⁴²⁾。材料のマイクロキャラクタリゼーションでしばしば問題となるC、N、OのK線やTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、NiのL線の強度に対して影響が大きいことが明らかである。コンタミの厚さが増すとMgやAlのK線など比較的エネルギーの高い特性X線でも吸収の影響は無視できなくなる。

また、コンタミは試料表面のみならず、X線検出器の窓にも付着したり堆積したりする場合があるので注意が必要である。

1.5.6 Spurious X線

Spurious X線とは、分析箇所以外で発生したX線や、分析箇所で発生したX線でもそのエネルギー値が正しく評価されなかたX線をいい、分析誤差の原因となる。Williams⁽⁴³⁾はSpurious X線の発生源を電子線照射系、試料ステージ系、検出系に分類して説明した。これらのうち照射系に起因するSpurious X線は、薄膜試料中の小孔に電子線を通すことにより検出され、そのX線強度は"hole count"とよばれる。最近のAEMはどのメーカーでも改良が加えられ"hole count"は小さくなっている。ただし、分析時に通常の組織観察用ホルダーを用いたり、試料支持にAlやCuメッシュを用いるとこれらのX線ピークがあらわれることがある。

1.5.7 エネルギー幅のとり方

検出器内にとり込まれたX線光子は、Si(Li)結晶でそのエネルギーに比例

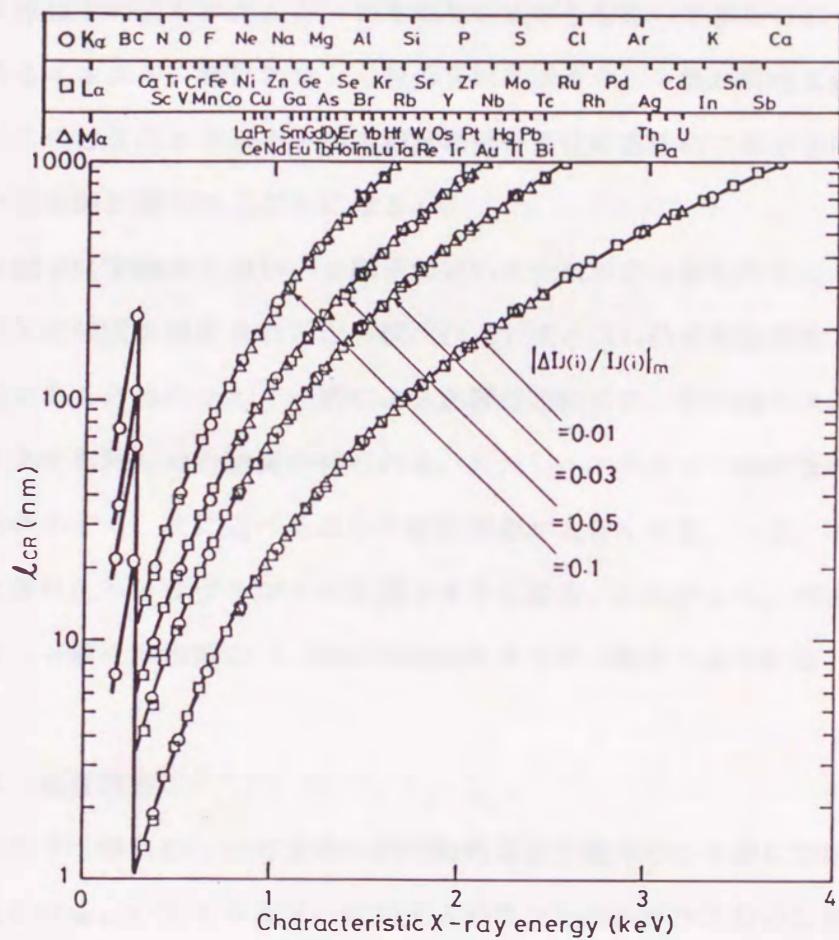


図 1.8 各特性X線のコンタミによる吸収の割合が、それぞれ 1、3、5、10 % になるときのコンタミ中のX線光路長⁽⁴²⁾。

した電子-正孔対をつくり、固有なパルス電流を発生させる。このときの電流値でX線のエネルギーが選別され、パルスのカウント数よりX線の光子数、すなわち強度が測定される。ただし、発生した電子-正孔対の数には誤差があり、特性X線はその固有エネルギーのまわりに広がりをもって検出される。このため、あるエネルギー幅にわたって積分された総カウント数が特性X線の強度となる。このときのエネルギー幅の設定には任意性があるので測定者によって異なる強度値が得られることになる。

もし、 k 因子に実測値を用い、 k 因子測定も未知試料の分析も同じエネルギー幅で特性X線強度が測定されるならば、(1.1)式と(1.2)式では特性X線の強度比が逆であるためエネルギー幅による影響は相殺され、どの様なエネルギー幅のとり方でも同じ分析結果が得られる。ただし、エネルギー幅が狭いと総カウント数が小さく、次に述べるように統計誤差が大きくなる。一方、エネルギー幅が大きいとバックグラウンドの影響が大きくなる。したがって、両者のかね合いから、一般に半価幅の1.2倍が最適なエネルギー幅とされている⁽⁴³⁾。

1.5.8 統計誤差

あるエネルギー幅にわったて求められた特性X線の総カウント数には統計上の誤差が含まれる。いまエネルギーに対するカウント数がガウス分布に従うとすれば、得られたカウント数 N には $\pm \nu \sqrt{N}$ の絶対誤差が含まれる。ここで、 $\nu = 1, 2, 3$ でそれぞれ 68%、95%、99%の信頼区間にに対応する。

比例法では(1.1)式や(1.2)式に示されるように強度比が重要となる。この強度比に対する相対誤差は、 N に付随した絶対誤差を考慮して次のように表される⁽⁴³⁾。

$$\Delta R_{JB} = \pm \nu (1/\sqrt{N_J} + 1/\sqrt{N_B}) \quad (1.9)$$

ここで、 $\Delta R_{JB} \equiv \Delta (I_J/I_B)_m / (I_J/I_B)_m$ 、 N_J, N_B はそれぞれ J, B 特性X線の

総カウント数である。

統計誤差を小さくするには、カウント数を大きくしなければならないが、このために測定時間を長くすると、試料のドリフト、コンタミネーションあるいは元素の逃散などが問題となるのでこの面も注意しておかなければならない。

1. 6 吸収補正

前節でとりあげたX線強度測定上の問題で、X線の吸収や蛍光は試料中で生じる本質的な問題である。蛍光の場合は特別な元素の組み合わせに対して影響が大きくなり、吸収に比べて問題となる頻度は小さく影響の大きさも小さい。しかし吸収の場合、特に低エネルギーの特性X線を用いて分析を行うときは、たとえば、図1.4、1.5に示したようにその影響は重大であり、補正が必要となる。

吸収補正には、(1.4)式中の吸収補正係数 CF_{JB} を計算する必要がある。しかし、(1.5)式、(1.6)式いずれを用いても CF_{JB} の計算には次のような問題が付隨する。

まず、分析箇所の膜厚を知なければならぬことである。膜厚を精度よく、容易にかつ迅速に測定でき、しかも広範囲の試料に適用できるような方法は確立されていない。膜厚の精度が悪ければ分析値に大きな誤差をもたらす原因となるし、仮に精度が保証されても膜厚測定という別の作業が必要となる。今日分析の迅速化をはかるために開発されたX線強度測定プロセスのコンピュータ化も膜厚測定のために十分な効力を発揮できないことになる。

次に、 CF_{JB} の計算には膜厚の他に分析箇所の密度や質量吸収係数が必要となる。いずれの値も各純元素の値とその重量濃度から次式で求められる。

$$1/\rho = \sum C_i / \rho_i \quad (1.10)$$

$$(\mu / \rho)_{sp}^J = \sum C_i (\mu / \rho)_i^J \quad (1.11)$$

ここで、 ρ_i は i 元素の密度、 $(\mu / \rho)_{iJ}$ は i 元素中の J 特性 X 線の質量吸収係数である。しかし、(1.10) 式は合金化により体積変化が生じないという条件のもとでのみ有効であり、もし著しい体積変化が伴う場合、誤差が大きくなる。(1.11) 式は式そのものの利用に問題はないが、L 線や K 線に対して文献値の精度が十分でないことがあり、やはり誤差を招くことになる。

このような CF_{JB} の計算に付随した問題をなくすために、Goldstein ら⁽⁸⁾ は吸収が無視できるような薄い領域で X 線強度測定を行う薄膜近似法を提案した。この方法では、吸収による特性 X 線強度比 I_J/I_B の変化が I_J/I_B の測定誤差内にあれば吸収の影響は無視できるとするものである。このときの条件を満たす膜厚領域を示すと次のようになる。

$$t \leq \log(1 + \Delta R_{JB}) / |\Delta_{JB}| \quad (1.12)$$

ここで、

$$\Delta_{JB} = 0.217 \{ (\mu / \rho)_{sp}^J - (\mu / \rho)_{sp}^B \} \rho \cosec \theta \quad (1.13)$$

図1.4 に用いた Ni-11.16Al-7.21Mo(mass%) 三元合金の薄膜試料で最も吸収の大きい Al K 線に対し、(1.12) 式から薄膜近似の成り立つ上限の膜厚 t_{max} を求めてみる。たとえば測定強度比の相対誤差が 10% のとき、すなわち $\Delta R_{JB} = 0.1$ では、 $t_{max} \approx 70 \text{ nm}$ となり、 $\Delta R_{JB} = 0.03$ では $t_{max} \approx 20 \text{ nm}$ となる。

表1.1 に Williams⁽⁴³⁾ がいろいろな物質に対して求めた $\Delta R_{JB} = 0.1$ と $\Delta R_{JB} = 0.03$ の t_{max} を示した。試料によっては t_{max} が小さく薄膜近似を満たす試料の作製が難しくなるものがある。仮にできたとしても、単位時間当たりの X 線強度（カウント数）が小さかったり、試料表面層の影響を受けやすかったりする。このため、吸収の影響が大きい特性 X 線に対して薄膜近似法の適用は問題となる。

表1.1 薄膜近似の成り立つ上限の膜厚⁽⁴³⁾。

Material	(from Williams, 1984).		
	Thickness (nm) 10%	3%	Absorbed X-Ray Line
Al-7% Zn	336	94	Al K _α
CuAl ₂	40	12	Al K _α
NiAl	32	9	Al K _α
Ni ₃ Al	20	7	Al K _α
Al ₆ Fe	155	43	Al K _α
Ag ₂ Al	33	10	Al K _α , Ag L _α
Ag ₃ Al	31	9	Al K _α , Ag L _α
FeS	180	50	S K _α
Fe ₂ S	104	36	S K _α
FeS ₂	286	79	S K _α
FeP	119	34	P K _α
Fe ₃ P	77	22	P K _α
Fe-5% Ni	322	89	Ni K _α
Cu ₃ Au	36	10	Cu K _α , Au M _α
CuAu	38	11	Cu K _α , Au M _α
MgO	304	25	Mg K _α , O K _α
Al ₂ O ₃	113	14	Al K _α , O K _α
SiO ₂	167	14	Si K _α , O K _α
SiC	13	3	Si K _α , C K _α
Si ₃ N ₄	413	6	Si K _α , N K _α

1.7 本研究の概要

現在、透過電子顕微鏡はもはや材料の組織観察を中心に利用されるのみではなく、電顕本体や付属の分析機器の高性能化に伴って、微小な領域の物理的、化学的特性を総合的に評価するために用いられるようになってきた。しかし、このような高性能機器を使って微小領域の定量分析を行うには、いろいろと解決しなければならない問題点があり、特にEDS装置を使ったX線微小部分析における吸収の問題に対しては簡便で信頼性の高い吸収補正法の開発が課題である。本研究では、この課題に取り組み、微小領域の定量分析が高精度で迅速かつ容易に行えるような分析手法の確立をはかることを目的とする。

本論文は以下のように構成される。

第1章では、序論として研究の背景、本研究の目的を述べる。

第2章では、吸収に対する補正法として、分析箇所の膜厚、密度、質量吸収係数などを必要としない外挿法を提案する。この方法の原理と特徴を説明し、外挿法を有効に利用するための注意点について考察する。

第3章では、外挿による吸収補正法をk因子決定に適用する。外挿法のコンピュータプログラム化を試み吸収補正の迅速化をはかるとともに、外挿法により吸収補正した実測k因子とGoldsteinら⁽⁸⁾の(1.3)式によって計算した理論k因子との比較を行う。さらに、このような比較を通してk因子を実測することの重要性や分析毎にk因子を決定することの重要性について指摘する。

第4章では、Ni-Al-X(X=Mo、Ta、W)系合金中に出現したいろいろな相の分析に外挿による吸収補正法を適用する。このような分析結果をもとに、従来報告されている状態図を検討する。

第5章では、X線吸収差による吸収補正法(DXA法)を提案する。この方法によれば、局所領域の組成ばかりでなく膜厚をも同時に決定できることを示す。また、分析や膜厚精度に及ぼす因子について考察する。

第6章では、DXA法を膜厚測定に応用した例を述べる。その他コンタミネーションスポット間隔(CSS)法⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾、収束電子線回折(CBED)法⁽⁴⁴⁾で求めた膜厚と比較しDXA法の長短所について考察する。

第7章では、DXA法を拡散係数測定に適用する。分析電顕を用いた場合従来の拡散係数測定法よりも空間分解能が高いため、低温側の体拡散係数が短時間の拡散熱処理時間で求まることを示す。

第8章では、以上の結果をまとめ、今後の展望を述べる。

第2章 外挿法の原理

2.1 序言

吸収補正係数 CF_{JB} を計算し (1.4)式を使って吸収補正を行う方法では、分析箇所の膜厚をはじめ、密度、質量吸収係数およびX線検出器の持ち上げ角を知る必要がある。この中でX線検出器の持ち上げ角は分析電極に固有な値であり容易に知ることができるので問題はないが、膜厚、密度、質量吸収係数には前章1.6で示したように誤差が含まれ分析精度が低下することになる。また、膜厚の測定には分析とは別の作業が必要となり分析が非能率的になる。本章では、このような膜厚、密度、質量吸収係数から生じる問題をなくすために、 CF_{JB} を計算しなくても吸収補正が可能となる外挿法を提案する。

2.2 外挿法の基本式

試料中に発生した特性X線の強度は試料自身による吸収のために小さく測定される。いま、J特性X線の発生強度を $(I_J)_o$ とすると、その測定強度 $(I_J)_m$ は次のように表わされる。

$$(I_J)_m = (I_J)_o \exp [-(\mu / \rho)_{sp}^J \rho \ell] \quad (2.1)$$

ここで、 $(\mu / \rho)_{sp}^J$ は試料中の J 特性 X 線の質量吸収係数、 ρ は密度、 ℓ は J 特性 X 線の発生箇所から X 線検出器方向に沿った試料中の X 線光路長である。

(1.1) 式に示す比例法を用いて組成決定を行うときは、特性 X 線強度そのものよりも強度比が重要となる。したがって、B 特性 X 線に対する J 特性 X 線の強度比を考えると

$$(I_J/I_B)_o = (I_J/I_B)_m \exp \{[(\mu / \rho)_{sp}^J - (\mu / \rho)_{sp}^B] \rho \ell\} \quad (2.2)$$

となる。ここで、 $(\mu / \rho)_{sp}^B$ は試料における B 特性 X 線の質量吸収係数であ

る。

(2.2) 式の両辺に対数をとって変形すると、

$$\log(I_J/I_B)_m = \log(I_J/I_B)_o + S_{JB}\lambda \quad (2.3)$$

とできる。ここで、

$$S_{JB} = 0.434[(\mu/\rho)_{sp}^J - (\mu/\rho)_{sp}^B] \rho \quad (2.4)$$

(2.3) 式から明らかなように、 $\log(I_J/I_B)_m$ と λ とは直線関係にあり、吸収の影響を含まない強度比 $(I_J/I_B)_o$ は、測定強度比の対数值 $\log(I_J/I_B)_m$ を λ に対してプロットし、その関係を $\lambda=0$ に外挿することによって得られる。これが外挿による吸収補正法の原理であり、(2.3) 式がその基本式である。この方法によれば、 S_{JB} の値を知らなくても $(I_J/I_B)_o$ が求まる事になる。すなわち、(2.4) 式中の密度や質量吸収係数に関係なく吸収補正が可能となり、これらの値に含まれる誤差の影響を除くことができる。

ところで、 λ の測定はきはめて難しく実用的ではない。いま、 q という物理量が容易に測定でき、さらに λ を定数として λ と次のような比例関係で表わせるならば、

$$\lambda = \lambda q \quad (2.5)$$

この q を λ の代用として利用できる。これは、(2.5) 式を (2.3) 式に代入し次式を得ることによって明らかとなる。

$$\log(I_J/I_B)_m = \log(I_J/I_B)_o + (S_{JB}/\lambda) q \quad (2.6)$$

すなわち、 λ の値にかかわらず、 $\log(I_J/I_B)_m$ と q の直線関係を $q=0$ へ外挿することにより (2.3) 式の場合と同様に吸収の影響のない強度比 $(I_J/I_B)_o$ が求まることになる。

2.3 膜厚による外挿

すべての X 線が膜厚の半分の深さで発生するとすれば、図 2.1(a) より知れ

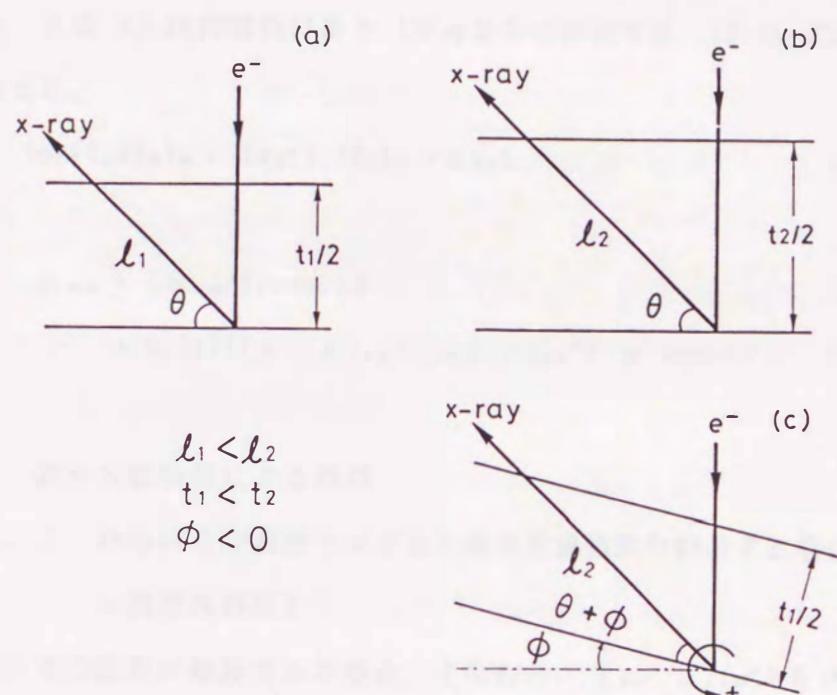


図2.1 異なった3つの条件下におけるX線光路長。ただし、X線は膜厚の半分の深さのところで発生するとした。(a) 膜厚 t_1 、試料無傾斜状態での光路長 ℓ_1 、(b) 膜厚 t_2 、試料無傾斜状態での光路長 ℓ_2 、(c) 膜厚 t_1 、試料無傾斜状態での光路長 ℓ_2 。

るよう X 線光路長 ℓ (図では ℓ_1) は膜厚 t と次の関係にある。

$$\ell = (t/2) \operatorname{cosec} \theta \quad (2.7)$$

ここで、 θ は入射ビームに垂直な面と X 線検出器の方向とのなす角で、持ち上げ角あるいは X 線取り出し角とよばれる。 θ は装置に固有な値で定数とみなせるため、 ℓ は t と比例関係にあり t を q として利用でき、(2.3) 式は次のように表わせる。

$$\log(I_J/I_B)_m = \log(I_J/I_B)_o + \Delta_{JB} t \quad (2.8)$$

ここで、

$$\Delta_{JB} = (S_{JB}/2) \operatorname{cosec} \theta \quad (2.9)$$

$$= 0.217 [(\mu/\rho)_{sp}^J - (\mu/\rho)_{sp}^B] \rho \operatorname{cosec} \theta \quad (1.13)$$

2.4 特性 X 線強度による外挿

2.4.1 いろいろな膜厚下で求めた特性 X 線強度を利用する場合

(膜厚外挿法)

試料中の吸収が無視できる場合、すなわち、 $(\mu/\rho)_{sp}^J \approx 0$ のとき、(2.1) 式より

$$(I_J)_m \approx (I_J)_o \quad (2.10)$$

を得る。ここで、 $(I_J)_o$ は

$$(I_J)_o = \text{const} \cdot C_J \omega_J Q_J a_J t \xi_J / A_J \quad (2.11)$$

のよう t の関数で表わせるため、^{(8) (45)}

$$\psi = \text{const} \cdot C_J \omega_J Q_J a_J \xi_J / A_J \quad (2.12)$$

とおくと、

$$(I_J)_m \approx \psi \cdot t \quad (2.13)$$

で近似できる。ここで、 C 、 ω 、 Q 、 a 、 ξ 、 A の物理的意味は第 1 章で定義されている。また、添字 J は各量が J 元素に関連していることを示している。

したがって、一定のビーム電流および加速電圧のもとでは ψ は定数となり、 $(I_J)_m$ と t の間には比例関係が成り立つ。ただし、(2.11)式が成り立つためには次の条件が満たされる必要がある。すなわち、

- (i) 入射電子は背面散乱をおこさない。
- (ii) 入射電子の試料中のエネルギー損失は無視できる。
- (iii) 試料中の電子飛行距離は膜厚 t と同じである。

これらの条件は試料厚さが通常の透過電顕観察用程度であれば近似的に成り立つと考えてさしつかえない⁽⁸⁾。

いま、測定した特性X線スペクトルの中で X元素の特性X線の吸収が無視できるほど小さいならば、(2.7)式と(2.13)式から

$$\varrho = \{(2\psi)^{-1} \cdot \operatorname{cosec} \theta\} (I_X)_m \quad (2.14)$$

が導かれる。(2.14)式において、 ψ 、 θ は一定であるから、 ϱ と $(I_X)_m$ は比例関係にあり $(I_X)_m$ を q として利用できることになる。

(2.14)式を (2.3)式に代入すると外挿による吸収補正式は次のようになる。

$$\log(I_J/I_B)_m = \log(I_J/I_B)_0 + (\Delta_{JB}/\psi) (I_X)_m \quad (2.15)$$

ここで重要なことは、特性X線強度のみで吸収補正が行なえることである。このことは、膜厚測定に含まれる誤差の影響をなくし、膜厚測定に要する時間と労力を省いて吸収補正が精度よく迅速に行なえるようになることを意味する。

2.4.2 いろいろな傾斜角度で求めた特性X線強度を利用する場合

(試料傾斜外挿法)

もし膜厚が均一であったり、分析箇所がビーム径ほどの広さしかなかったりする場合には、異なった膜厚下での特性X線強度は得られず、(2.15)式を用いた外挿による吸収補正法は適用不能となる。このような問題に対し、試料をいろいろな角度に傾斜させて実効膜厚を変化させ、X線強度を測定することが有

効となる。

(a) X線検出器が傾斜軸に垂直な面内にあるとき

試料中のX線光路長は、図 2.1(a)、(b) に示すように膜厚の変化によってだけではなく、図 2.1(a)、(c) に示すように試料を傾けることによっても変えることができる。

いま試料の傾斜角を ϕ とすると、 ℓ は次のように表わされる。

$$\ell = (t/2) \operatorname{cosec}(\theta + \phi) \quad (2.16)$$

ただし、 ϕ の符号は図 2.1(c) に定義するように反時計方向を正とする。

試料を傾けたときX線の光路長と同時に電子線の光路長も変化するため、

(2.13)式は有効でなく、次のように書き改めねばならない。

$$(I_x)_m = \psi \cdot t_E \quad (2.17)$$

ここで、 t_E は電子線の試料中での光路長で、膜厚 t と次のような関係にある。

$$t_E = t \cdot \sec \phi \quad (2.18)$$

(2.16)～(2.18)式より、 t と t_E を消去すると、

$$\ell = \{(2\psi)^{-1} \cdot \cos \phi \operatorname{cosec}(\theta + \phi)\} (I_x)_m \quad (2.19)$$

と表わせる。この式で、 ϕ は試料傾斜とともに変る変数であるため、(2.14)式と異なり ℓ と $(I_x)_m$ には比例関係が成り立たない。すなわち、 $(I_x)_m$ を q として使うには不適当である。しかし、 ϕ の項も含めて q を次のようにおくと、

$$q = \cos \phi \operatorname{cosec}(\theta + \phi) (I_x)_m \quad (2.20)$$

この q は (2.5)式を満たすことになる。

便宜上、 η を幾何学因子として、

$$\eta = \cos \phi \operatorname{cosec}(\theta + \phi) \quad (2.21)$$

と定義すると、

$$\ell = (2\psi)^{-1} \cdot \eta (I_x)_m \quad (2.22)$$

となり、 φ と $(I_x)_m$ には比例関係が成り立つ。したがって、試料を傾斜したときの外挿による吸収補正式は次のように表わせる。

$$\log(I_B/I_J)_m = \log(I_B/I_J)_o + (S_{JB}/2\psi) \cdot \varphi (I_x)_m \quad (2.23)$$

(b) X線検出器が傾斜軸と一般的な方位関係にあるとき

X線検出器はいつも試料傾斜軸に垂直な面内にあるとは限らない。分析電顕の機種によって、X線検出器と試料傾斜軸との幾何学関係は異なる。したがって、図2.2⁽⁴⁶⁾に示すようなX線検出器の一般的な配置を考えておく必要がある。 θ_E はX線検出器の方向と $x - y$ 面とのなす角、すなわち持ち上げ角、 θ_A は x 軸とX線検出器の方向を $x - y$ 面に投影した方向とのなす角、すなわち方位角である。 ϕ_x, ϕ_y はそれぞれ x 軸、 y 軸回りの試料傾斜角である。なお、各角度の符号は Maherら⁽⁴⁶⁾と同様、図2.2のように定義した。

このような一般的なX線検出器の配置に対し、図2.3と図2.4を参考にして φ を求めてみる。図2.3は試料傾斜前、図2.4は試料を x 軸、 y 軸の回りにそれぞれ ϕ_x, ϕ_y だけ傾斜した場合を示す。いずれの図も α 面は電子線が入射する側の試料表面、 β 面は α 面に平行な試料の半分の厚さのところの面である。 z 軸方向は電子線入射方向と逆方向にとり、座標の原点は β 面のO点とする。さらに計算を容易にするため、次のような4つのベクトルを導入する。

$$\vec{OE}_o(0, 0, t_{Eo}/2), \quad |\vec{OE}_o| = t_{Eo}/2 (=t/2)$$

$$\vec{OE}(0, 0, t_E/2), \quad |\vec{OE}| = t_E/2$$

$$\vec{OD}(\ell_x, \ell_y, \ell_z), \quad |\vec{OD}| = \ell$$

$$\vec{OT}(t_x, t_y, t_z), \quad |\vec{OT}| = t/2$$

図2.2より \vec{OD} の成分 (ℓ_x, ℓ_y, ℓ_z) は次のように与えられる。

$$\ell_x = \ell \cos \theta_E \cos \theta_A$$

$$\ell_y = \ell \cos \theta_E \sin \theta_A$$

(2.24)

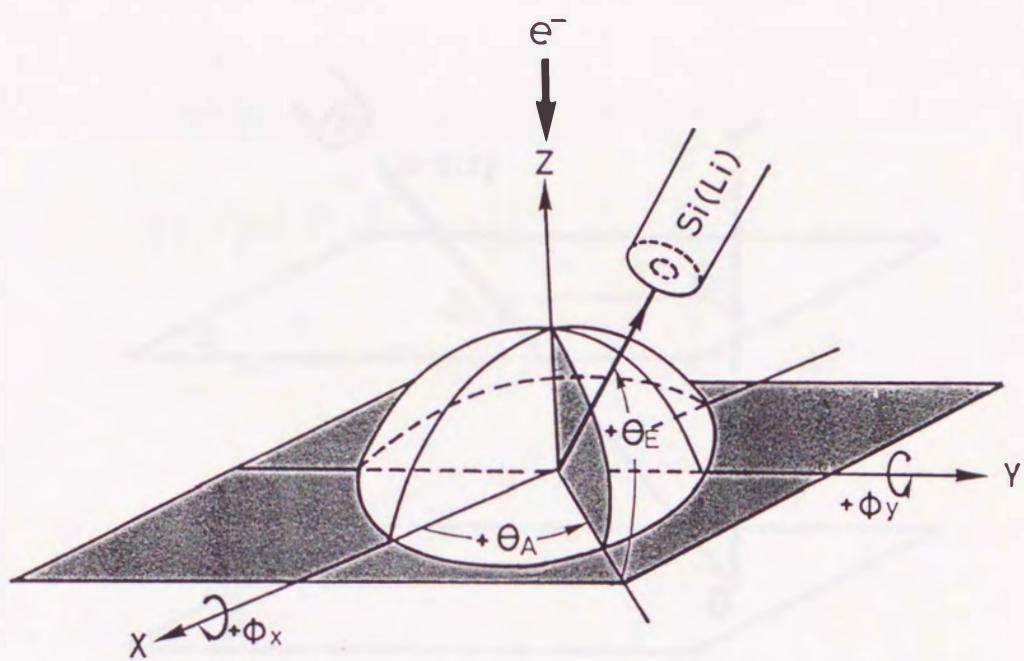


図2.2 X線検出器と試料傾斜軸との幾何学関係⁽⁴⁶⁾ (θ_E : 持ち上げ角、
 θ_A : 方位角、 ϕ_x 、 ϕ_y : 各々 x 軸、y 軸回りの傾斜角)。

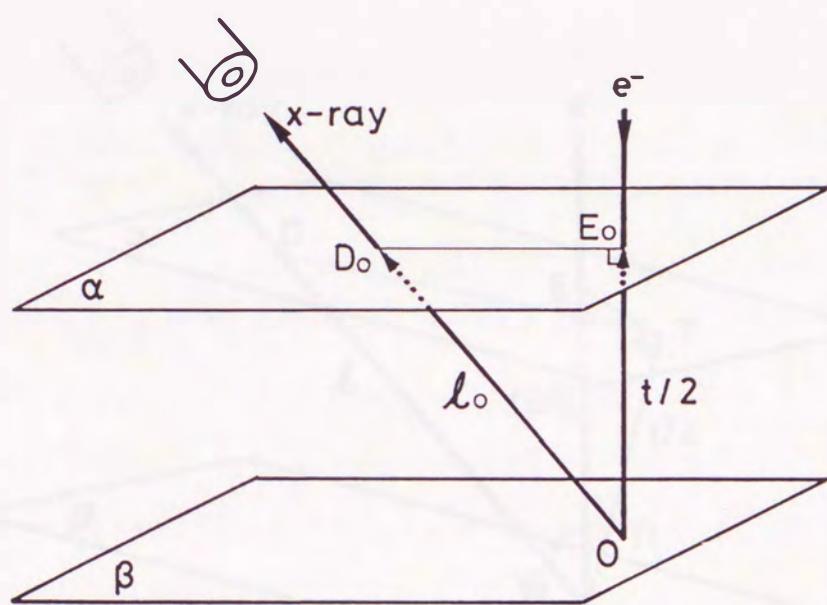


図2.3 η 導出のために図解した試料傾斜前のX線光路長と電子線光路長。

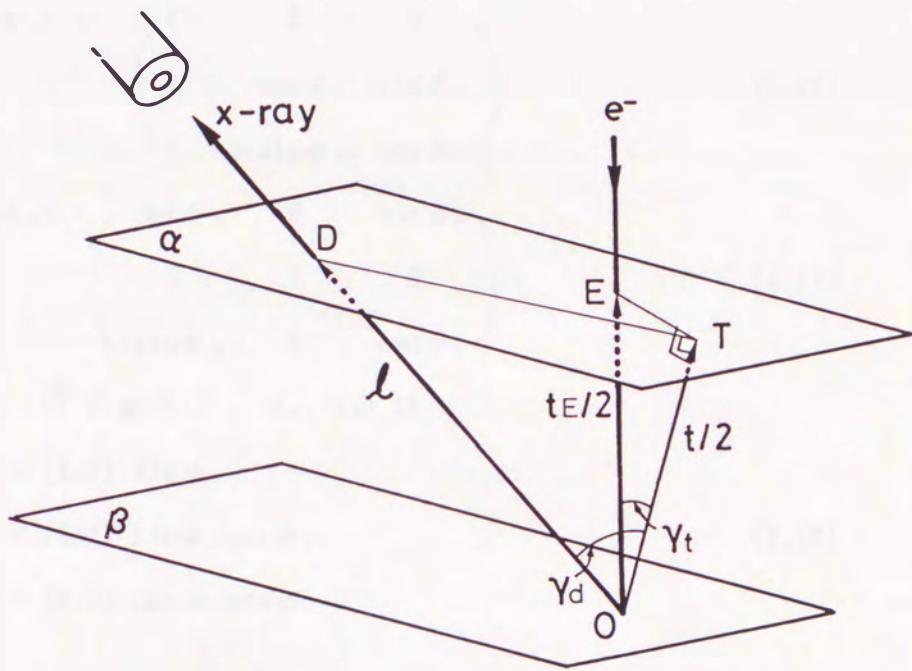


図2.4 ナ導出のために図解した試料傾斜後のX線光路長と電子線光路長。

$$\ell_z = \ell \sin \theta_E$$

\vec{OT} は、 $R(\phi_x)$ 、 $R(\phi_y)$ を回転行列として、 \vec{OE}_o と次のような関係で表わされる。

$$\vec{OT} = R(\phi_x) \cdot R(\phi_y) \cdot \vec{OE}_o \quad (2.25)$$

ここで、

$$R(\phi_x) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \phi_x & \sin \phi_x \\ 0 & -\sin \phi_x & \cos \phi_x \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

$$R(\phi_y) = \begin{pmatrix} \cos \phi_y & 0 & \sin \phi_y \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \phi_y & 0 & \cos \phi_y \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

したがって、 \vec{OT} の成分 (t_x , t_y , t_z) は

$$\begin{aligned} t_x &= (t/2) \sin \phi_y \\ t_y &= (t/2) \sin \phi_x \cos \phi_y \\ t_z &= (t/2) \cos \phi_x \cos \phi_y \end{aligned} \quad (2.28)$$

となる。

いま、 \vec{OD} と \vec{OT} のなす角を γ_d とすると、

$$\ell = (t/2) \cos \gamma_d \quad (2.29)$$

と表わせる。このとき $\cos \gamma_d$ は

$$\cos \gamma_d = \vec{OD} \cdot \vec{OT} / (|\vec{OD}| |\vec{OT}|) \quad (2.30)$$

であるから、(2.24)、(2.28)、(2.29)より、 ℓ は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \ell &= t/2 (\sin \phi_y \cos \theta_E \cos \theta_A + \sin \phi_x \cos \phi_y \cos \theta_E \sin \theta_A \\ &\quad + \cos \phi_x \cos \phi_y \sin \theta_E) \end{aligned} \quad (2.31)$$

また、 \vec{OE} と \vec{OT} のなす角を γ_t とすると、試料中の電子線光路長 t_E は

$$t_E = t / \cos \gamma_t \quad (2.32)$$

と表わせる。ここで、 $\cos \gamma_t$ は

$$\cos \gamma_t = \vec{OE} \cdot \vec{OT} / (|\vec{OE}| |\vec{OT}|) \quad (2.33)$$

であるから、

$$t_E = t / \cos \phi_x \cos \phi_y \quad (2.34)$$

を得る。

(2.17)、(2.31)、(2.34)より t と t_E を消去すると、

$$\begin{aligned} \ell &= \{ (2\psi)^{-1} \cdot \cos \phi_x \cos \phi_y / (\sin \phi_y \cos \theta_E \cos \theta_A \\ &\quad + \sin \phi_x \cos \phi_y \cos \theta_E \sin \theta_A + \cos \phi_x \cos \phi_y \sin \theta_E) \} (I_X)_m \end{aligned} \quad (2.35)$$

となる。したがって、X線検出器の一般的な配置に対する幾何学因子 η は次のように表わせる。

$$\begin{aligned} \eta &= \cos \phi_x \cos \phi_y / (\sin \phi_y \cos \theta_E \cos \theta_A \\ &\quad + \sin \phi_x \cos \phi_y \cos \theta_E \sin \theta_A + \cos \phi_x \cos \phi_y \sin \theta_E) \end{aligned} \quad (2.36)$$

2.5 外挿法の有効利用のための条件

(a) 膜厚

(2.5) 式の外挿法の基本式を導く上で重要な(2.2) 式には、J、B 両特性X線が試料内の同一深さで発生し、両X線とも光路長 ℓ は同じであるという条件が暗黙のうちに仮定されている。もっと厳密に考えれば、(2.1) 式は

$$(I_J)_m = (I_J)_o \cdot \int_0^{\ell_{max}} \exp[-(\mu/\rho)_{sp}^J \rho \ell] d\ell / \ell_{max} \quad (2.37)$$

とすべきで、(2.2) 式の代わりに上式を積分して導かれる次式を用いるべきである。

$$\begin{aligned} (I_J/I_B)_o &= (I_J/I_B)_m \left\{ (\mu/\rho)_{sp}^J / (\mu/\rho)_{sp}^B \right\} \\ &\times \left[\{1 - \exp[-(\mu/\rho)_{sp}^B \rho \ell_{max}]\} / \{1 - \exp[-(\mu/\rho)_{sp}^J \rho \ell_{max}]\} \right] \end{aligned} \quad (2.38)$$

上式に

$$\ell_{\max} = t \cosec \theta \quad (2.39)$$

の関係を代入すれば、吸収補正係数として(1.5)式で定義した CF_{JB} が得られる。

いま(2.2)式の吸収補正係数を $(CF_{JB})_S$ とし、 $(CF_{JB})_S/CF_{JB}$ の比をとり、この比が 1 よりどれだけずれるかで外挿法の有効性を評価する。ここで、 $(CF_{JB})_S/CF_{JB}$ の比は次式で与えられる。

$$(CF_{JB})_S/CF_{JB} = \{(\mu/\rho)_{sp^B}/(\mu/\rho)_{sp^J}\} \\ \times \{\sinh[(\mu/\rho)_{sp^J}\rho(t/2)\cosec \theta]/\sinh[(\mu/\rho)_{sp^B}\rho(t/2)\cosec \theta]\} \quad (2.40)$$

図2.5 は、たとえば、 $(\mu/\rho)_{sp^J} = 500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、 $(\mu/\rho)_{sp^B} = 1 \text{ cm}^2/\text{g}$ という条件のもとで $(CF_{JB})_S/CF_{JB}$ を計算した結果である。横軸には $\rho \cdot \cosec \theta = 5, 10, 20 \text{ g/cm}^3$ における膜厚を示す。 $\rho \cdot \cosec \theta = 20 \text{ g/cm}^3$ で、膜厚が 1000 nm の場合でも、 $(CF_{JB})_S/CF_{JB}$ は 1.05 以下と小さい。図2.5 には、さらに $(CF_{JB})_S$ および CF_{JB} の計算結果も示す。第1.6節で述べた Goldstein ら^(a) の薄膜近似法で $\Delta R_{JB}=0.05$ に対する臨界膜厚は、 $CF_{JB} [= (CF_{JB})_S] = 1.05$ となる膜厚で、図2.5より $\rho \cdot \cosec \theta = 20 \text{ g/cm}^3$ では約 100 nm となる。すなわち、外挿法に有効な膜厚は薄膜近似法のそれよりも 1 衍厚く広範囲にわたっている。

(b) 加速電圧

入射電子が原子の内殻電子をはじき出してイオン化させる割合は入射電子のエネルギーに依存する。このため、吸収補正に外挿法を使用するしないにかかわらず、加速電圧は k 因子決定を含めた全分析過程で常に一定としておく必要がある。

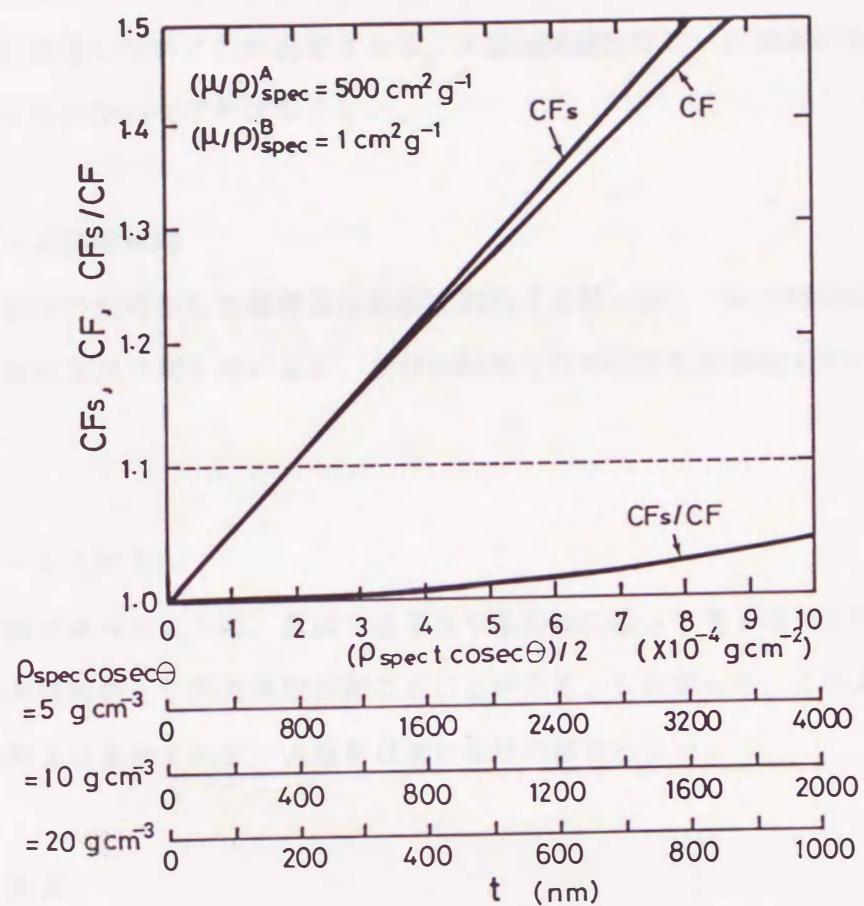


図2.5 吸収補正係数 $(CF_{JB})_S$ 、 CF_{JB} 及びその比 $(CF_{JB})_S / CF_{JB}$ と膜厚との関係。図では添字 JB を省略

(c) ビーム電流

X線の発生強度はビーム電流に比例して変化する。このため、外挿法で横軸に膜厚の代用として特性X線強度を利用するときは、ビーム電流はk因子決定や分析中に変化しないことが必要となる。X線強度測定はビーム電流が安定するのを待って行なわなければならない。

(d) ビーム照射時間

横軸に膜厚の代用として特性X線強度を利用する場合は、一定の照射時間で測定した特性X線強度を用いるか、単位時間当たりの特性X線強度を用いる必要がある。

(e) ビーム入射方向

1.5.3 節で述べたように、低次の格子面や晶帶軸に沿って電子線を入射させるとX線の異常発生や異常吸収が起こることがある。したがって、このような特殊な試料方位条件でのビーム照射は避けなければならない。

2. 6 結言

本章で提案した外挿による吸収補正法は次のような特長をもつ。

(1) 吸収の影響を含まない特性X線強度比 (I_J/I_B) を外挿法によって求めるには、特性X線の測定強度比の対数値をX線光路長 χ に比例する物理量 q に対してプロットし、得られた $(I_J/I_B)_m$ と q の関係を $q=0$ に外挿すればよい。

(2) 外挿法では分析箇所の密度や質量吸収係数を必要とせず、これらに付随した誤差を省くことができ、分析精度の向上が期待できる。

(3) q として分析箇所の膜厚を使うことができるが、もしX線スペクト

ル中に吸収量の小さい特性X線が含まれていればこの強度を q に利用でき、膜厚測定の不便さと測定誤差の影響をなくすことができる。すなわち、分析の迅速化と高精度化が期待できる。

(4) 分析領域がビーム径ほどの広さに限られていたり、試料膜厚が均一であったりする場合でも、試料をいろいろな角度に傾斜することにより実効膜厚を変化させ外挿法を利用して吸収補正ができる。

(5) 膜厚が極端に厚くなると $(I_J/I_B)_m$ の対数値と q との間に直接関係が成り立たなくなり直線による外挿は困難になるが、従来利用されている薄膜近似法に比べれば、広範囲の膜厚下で分析が可能となる。

第3章 外挿法のk因子決定への応用

3.1 序言

分析電顕EDS法を用いた定量分析に対して、1.3節で述べた比例法を利用する場合、特性X線の強度比から濃度比への変換に必要なk因子をできる限り正確に決定しておくことが重要となる。このk因子決定には、濃度のわかった薄膜標準試料より実測する方法⁽²⁾⁽³⁾と理論的に計算して求める方法⁽⁸⁾があることを1.4節で示した。本章では、k因子を実測する場合、吸収補正に前章で提案した外挿法を適用し、まずこの方法の有効性を確認する。さらに、外挿法を適用して求めた実測k因子と理論的に計算したk因子とを比較して両決定法の信頼性について検討する。最後にk因子を正確にしかも迅速に求めるための条件について考察する。

3.2 実験方法

3.2.1 標準試料の作製

Ni-Al-X(X=Ti, Mo, Ta, W)系の各純元素を表3.1に示す重量比率に秤量し、非消耗電極型アルゴンアーク溶解炉で約30gのインゴットを得た。各インゴットから回転円盤式試料切断器を用いて約5×5×10mm³の試験片を切り出し、アルゴン雰囲気中で石英管に封入した。各試験片は均質化のために表3.1に示す条件で熱処理を施し、いずれも氷水中に急冷した。各試験片から直径3mm、厚さ約0.25mmの円板状薄片を切り出し、エメリー紙で約0.15mmの厚さとした。このうち、硫酸(10%)、メチルアルコール(45%)、エチルアルコール(45%)の混合液を電解研磨液とし、ツインジェット法により透過電顕観察用薄膜試料を作製した。

3.2.2 特性X線の強度測定

表3. 1 Ni-Al-X(X=Ti、Mo、Ta、W)系合金標準試料の化学組成と熱処理条件。

	Ni-Al-Ti	Ni-Al-Mo	Ni-Al-Ta	Ni-Al-W
Compositions (wt%):				
Ni bal.	Ni bal.	Ni bal.	Ni bal.	Ni bal.
Al 9.52	Al 11.16	Al 11.53	Al 12.11	
Ti 3.66	Mo 7.21	Ta 6.72	W 6.90	
Annealing conditions:				
Temperature	1,423 K	1,573 K	1,573 K	1,573 K
Period	604.8 ks (7 d)	14.4 ks (4 hr)	259.2 ks (3 d)	259.2 ks (3 d)

分析電子顕微鏡として九大超高压電子顕微鏡室の JEM-2000FX を用いた。また特性 X 線の検出には、JEM-2000FX の鏡筒に X 線取り出し角 $\theta_E = 70^\circ$ 、方位角 $\theta_A = 45^\circ$ で装着された Tracor Northern 社エネルギー分散型 Si(Li) X 線検出器を用いた。薄膜標準試料は低バックグラウンドのベリリウム (Be) ホルダーに固定し、直径約 30 nm の電子ビームを加速電圧 200 kV、ビーム電流 10 ~ 24 μA の条件で 200 秒間 (live time) 照射した。試料は x、y 軸のまわりにそれぞれ $-25^\circ < \phi_x < 25^\circ$ 、 $-30^\circ < \phi_y < 30^\circ$ の範囲で傾斜できる。

試料中の特性 X 線の吸収補正には前章で述べた外挿法を適用した。一連の k 因子決定に際してビーム電流を一定とした。特性 X 線の積分強度の算出とバックグラウンドの削除には Tracor Northern 社の TN-2000 マルチチャンネルアナライザ (MCA) を用いた。電子線照射箇所以外より発生する Spurious X 線の大きさを調べるために、電子線を試料中の小孔に通し、検出される X 線強度、いわゆる "hole count" を測定した。Mo K 線以外の特性 X 線の hole count は全強度の 1 % 以下で無視できるほど小さかったが、hole count が検出される場合には測定強度より差し引いた。

分析箇所の膜厚測定には Lorimer ら⁽⁴⁰⁾ や Knox⁽⁴¹⁾ のコンタミネーションスポット間隔法 (CSS 法) を用いた。

3. 2. 3 理論 k 因子の計算

k 因子を (1.3) 式より理論的に求める場合に必要な各物理量は以下のようである。

(a) イオン化断面積 (Q)

イオン化断面積は次のような改良型 Bethe の式^{(47) (48)} より求める。

$$Q = \{\pi e^4 n b \cdot \ln(c E_0 / E_c)\} / \{E_c^2 (E_0 / E_c)^d\} \quad (3.1)$$

ここで、 πe^4 は 6.4592×10^{-20} に等しい定数、n は K、L、M 層中の電子

数で、K殻ではn=2、L殻ではn=8、M殻ではn=18となる。E_cは吸収端励起エネルギー、E_oは入射電子のエネルギーで、E_c、E_oともに単位はkeVである。b、c、dは各殻に固有な定数である。表3.2にはいろいろな研究者によって提案されたb、c、dの値を示す⁽⁴⁹⁾⁻⁽⁵³⁾。これらの値は4<E_o/E_c<30の範囲で有効であるが、本研究ではE_o/E_c>30でも近似的に有効であると仮定する。E_cにはBearden⁽⁵⁴⁾の値を用いる。入射電子のエネルギーに対する相対論的効果はJanossyら⁽⁵⁵⁾と同様に次式により補正する。

$$E_o^* = (1 + 9.788 \times 10^{-4} E_o) E_o \quad (3.2)$$

ここで、E_o*は相対論的効果を補正した入射電子のエネルギーで単位はkeVである。

(b) 蛍光収率(ω)

蛍光収率は次のBurhop⁽⁵⁶⁾の式で計算する。

$$\{\omega / (1 - \omega)\}^{1/4} = p + qZ + rZ^3 \quad (3.3)$$

ここで、Zは原子番号、p、q、rはK、L、M殻に固有な定数で、本研究では、Colby⁽⁵⁷⁾がFink⁽⁵⁸⁾のデータに上式を適合させて得た表3.3のp、q、rの値を用いる。

(c) 相対強度因子(a)

SchreiberとWims⁽⁵⁹⁾により相対強度因子は原子番号の関数として与えられている。この関数形はK、L、M殻に固有で、表3.4にそれぞれの式を示す。本研究では、これらの式に基づいて得たaの値を用いる。

(d) 検出器効率(ε)

検出器効率の算出には次のようなZaluzec⁽⁴⁵⁾の式を用いる。

$$\begin{aligned} \epsilon = & \exp\{-(\mu / \rho)_{Be} \rho_{BetBe}\} \cdot \exp\{-(\mu / \rho)_{Au} \rho_{AutAu}\} \\ & \cdot \exp\{-(\mu / \rho)_{Si} \rho_{SiTSi(d)}\} \cdot [1 - \exp\{-(\mu / \rho)_{Si} \rho_{SiTSi(a)}\}] \end{aligned} \quad (3.4)$$

表3.2 イオン化断面積の計算に必要な定数。

	b	c	d
<u>K線</u>			
Mott & Massey ⁽⁴⁹⁾	0.35	2.42	1
Green & Cosslett ⁽⁵⁰⁾	0.6055	1	1
Brown ⁽⁵¹⁾	0.518+0.00287Z	1	1
Powell ⁽⁵²⁾	0.9	0.65	1
Schreiber & Wims ⁽⁴⁸⁾	$8.874-8.158(\ln Z)$ + $2.9055(\ln Z)^2$ - $0.35778(\ln Z)^3$, $Z \leq 30$ 0.661 , $Z > 30$	1	$1.0667-0.00476Z$
Gray, Chapman, Nicholson, Robertson & Ferrier ⁽⁵³⁾	0.67	0.89	1
<u>L線</u>			
Mott & Massey ⁽⁴⁹⁾	0.25	2.42	1
Brown ⁽⁵¹⁾	0.33+0.00149Z	1	1
Powell ⁽⁵²⁾	0.75	0.6	1
Schreiber & Wims ⁽⁴⁸⁾	$0.2704+0.007256(\ln Z)^3$	1	1
<u>M線</u>			
Mott & Massey ⁽⁴⁹⁾	0.25	2.42	1
Powell ⁽⁵²⁾	0.75	0.6	1
Schreiber & Wims ⁽⁴⁸⁾	$11.335-2.428(\ln Z)$	1	1

表3.3 萤光収率の計算に必要な定数。

	K線	L線	M線
p	-0.03795	-0.11107	-0.00036
q	0.03426	0.01368	0.00386
r	-1.1643×10^{-6}	-2.177×10^{-7}	0.20101×10^{-6}

表3.4 原子番号 (Z) の関数として与えられた相対強度因子。

	Z	a
K線	11-19	$1.052 - 4.39 \times 10^{-4} Z^2$
	20-29	$0.896 - 6.575 \times 10^{-4} Z$
	30-60	$1.0366 - 6.82 \times 10^{-3} Z + 4.815 \times 10^{-5} Z^2$
L線	27-50	$1.617 - 0.0398 Z + 3.766 \times 10^{-4} Z^2$
	51-92	$0.609 - 1.619 \times 10^{-3} Z^2 - 0.03248 \sin[0.161(Z-51)]$
M線	60-92	0.65

この式の右辺第1項から第3項までは、それぞれ検出器のBe窓、電圧印加のためのAu層、Si(Li)結晶表面の不感層による吸収の影響を表わしたもので、第4項は特性X線がSi(Li)結晶を通り抜けてしまう割合を示す。 $(\mu / \rho)_{Be^J}$ $(\mu / \rho)_{Au^J}$ 、 $(\mu / \rho)_{Si^J}$ はそれぞれBe、Au、Si中でのJ特性X線の質量吸収係数、 ρ_{Be} 、 ρ_{Au} 、 ρ_{Si} はそれぞれBe、Au、Siの密度、 t_{Be} 、 t_{Au} 、 $t_{Si(d)}$ 、 $t_{Si(a)}$ はそれぞれBe窓、Au層、Si不感層およびSi活性層の厚さである。本研究では、各質量吸収係数にHeinrich⁽⁶⁰⁾の値を用いる。また本研究で使用するTracor Norther社Si(Li)検出器では $t_{Be}=7.5 \times 10^{-3}$ mm、 $t_{Au}=2.5 \times 10^{-5}$ mm、 $t_{Si(d)}=1.5 \times 10^{-4}$ mm、 $t_{Si(a)}=3$ mmとなっている。

(e) 有効エネルギー幅の割合(ζ)

特性X線強度を求める場合、ピークのまわりのエネルギー幅は一般に半価幅の1.2倍が適切であるとされている。⁽⁴³⁾しかし、ζはどの特性X線に対しても同じで、理論k因子は一般に $\zeta_J/\zeta_B=1$ という暗黙の仮定のもとに求められている。このような仮定が妥当かどうか詳しい検討が必要であるが、ここでは従来と同様 $\zeta_J/\zeta_B=1$ という条件でk因子の計算を試みる。

3.3 結果

図3.1～図3.4はNi-Al-X(X=Ti、Mo、Ta、W)三元単相合金の標準試料より得た結果を示したものである。各図の(a)ではk因子の測定値($k_{JNi(K)}$)_mをCSS法で求めた膜厚 t_m に対して、また(b)では($k_{JNi(K)}$)_mをNiK線の測定強度($I_{Ni(K)}$)_mに対してそれぞれ片対数グラフ上にプロットした。NiK線の強度を横軸に用いたのは、次節で述べるように試料中の吸収量が無視できるほど小さいためである。なお、 $k_{JNi(K)}$ は(1.2)式より

$$k_{JNi(K)} = (C_J/C_{Ni})_{std} \cdot (I_{Ni(K)}/I_J)_{std} \quad (3.5)$$

のように特性X線強度比に比例した形で表わされるので、(2.8)式や(2.15)式

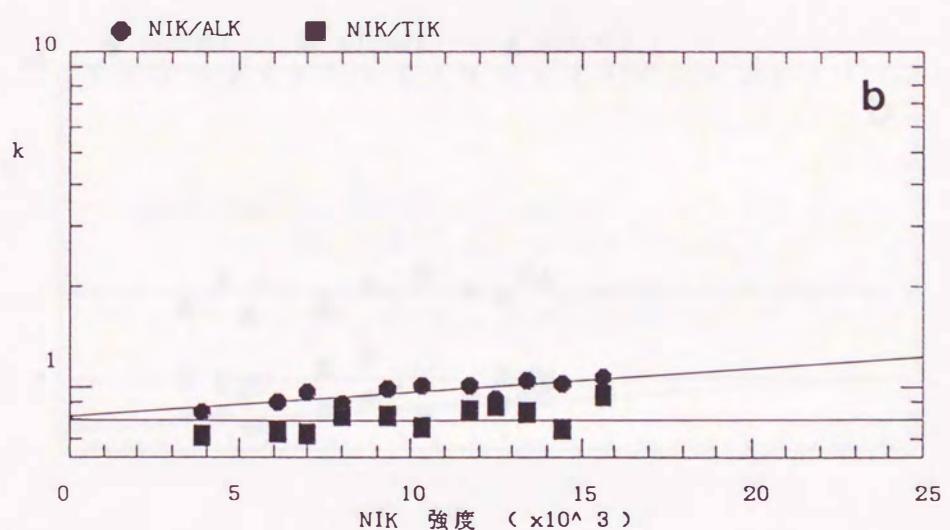
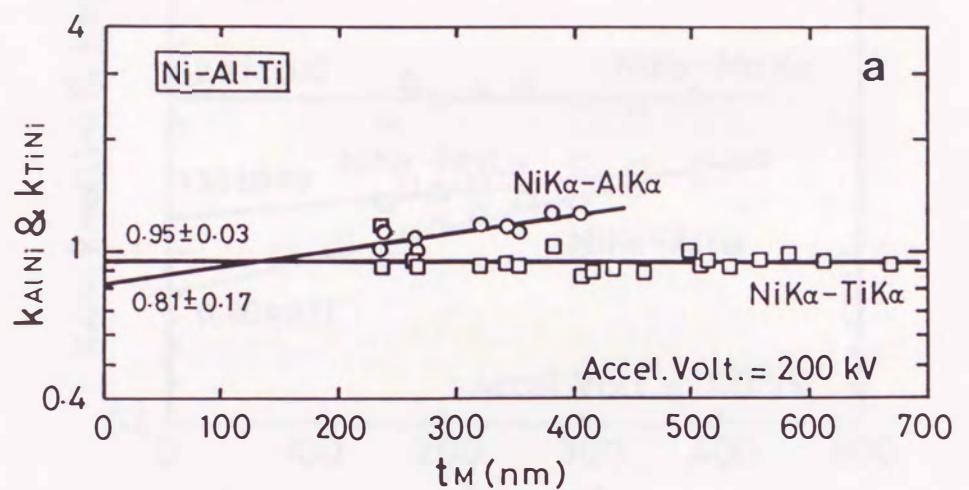


図3. 1 (a) $(k_{AlNi}^{(K)})_m$ 、 $(k_{TiNi}^{(K)})_m$ と CSS 法で求めた膜厚 t_M との関係。
 (b) $(k_{AlNi}^{(K)})_m$ 、 $(k_{TiNi}^{(K)})_m$ と $(I_{Ni}^{(K)})_m$ との関係。

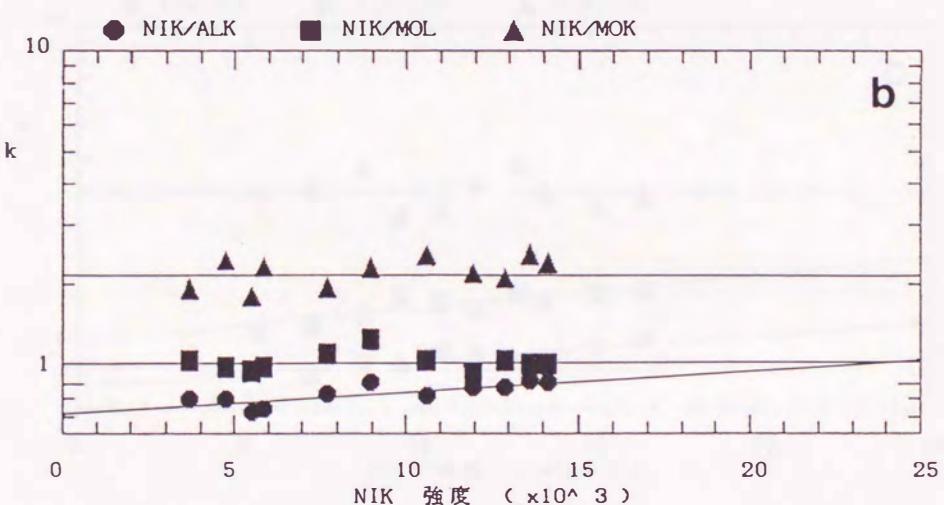
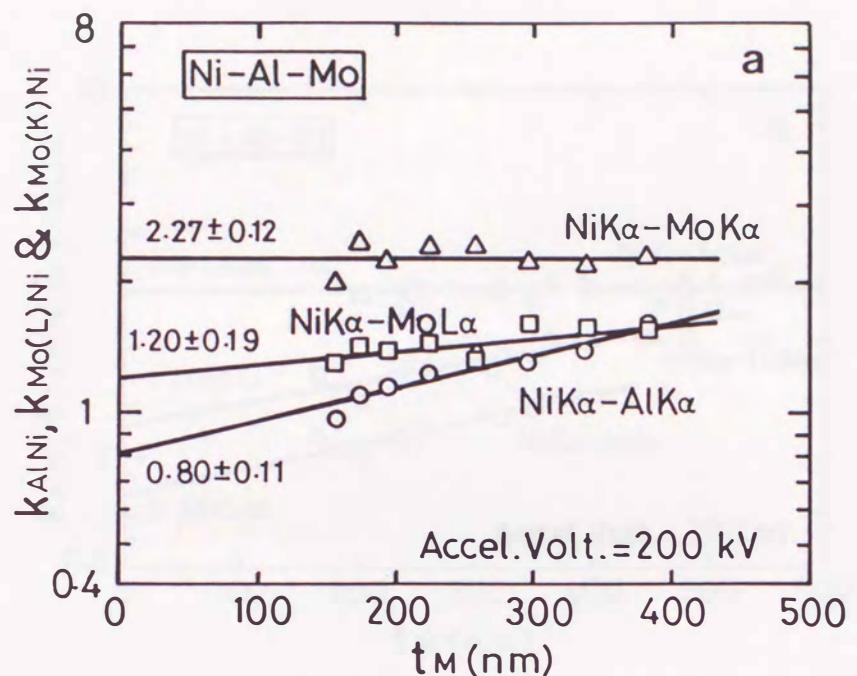


図3.2 (a) $(k_{Al(Ni)(K)})_m$ 、 $(k_{Mo(K)Ni(K)})_m$ 、 $(k_{Mo(L)Ni(K)})_m$ と CSS 法で求めた膜厚 t_M との関係。
 (b) $(k_{Al(Ni)(K)})_m$ 、 $(k_{Mo(K)Ni(K)})_m$ 、 $(k_{Mo(L)Ni(K)})_m$ と $(I_{Ni(K)})_m$ との関係。

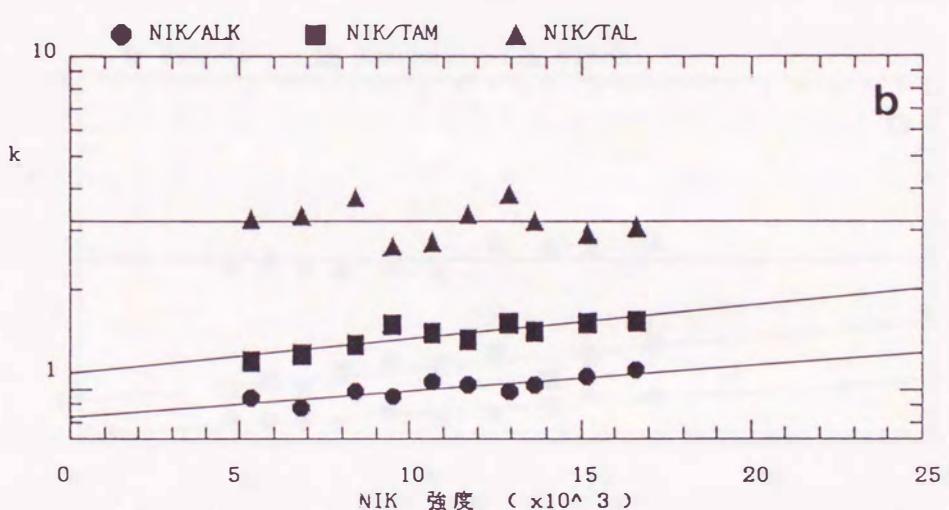
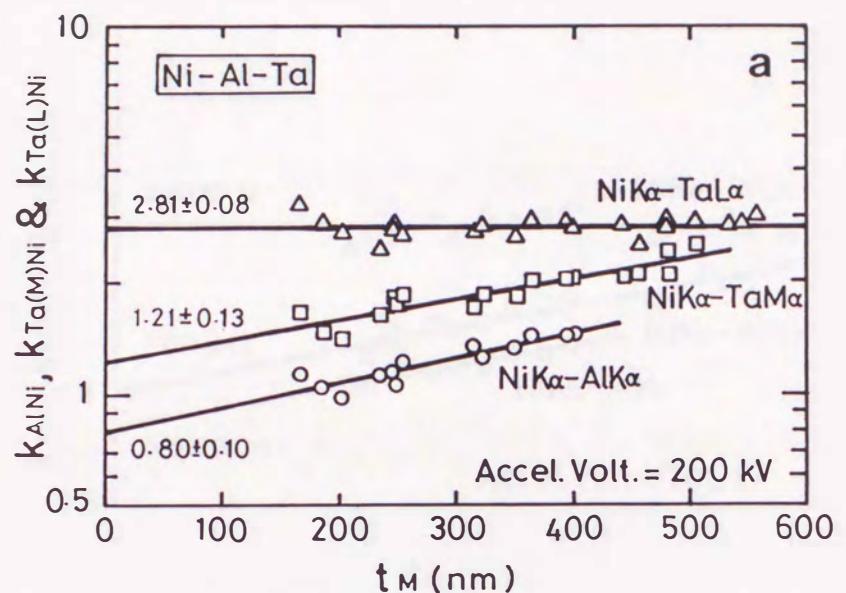


図3. 3 (a) $(k_{AlNi(K)})_m$ 、 $(k_{Ta(L)Ni(K)})_m$ 、 $(k_{Ta(M)Ni(K)})_m$ と CSS 法で求めた膜厚 t_M との関係。

(b) $(k_{AlNi(K)})_m$ 、 $(k_{Ta(L)Ni(K)})_m$ 、 $(k_{Ta(M)Ni(K)})_m$ と $(I_{Ni(K)})_m$ との関係。

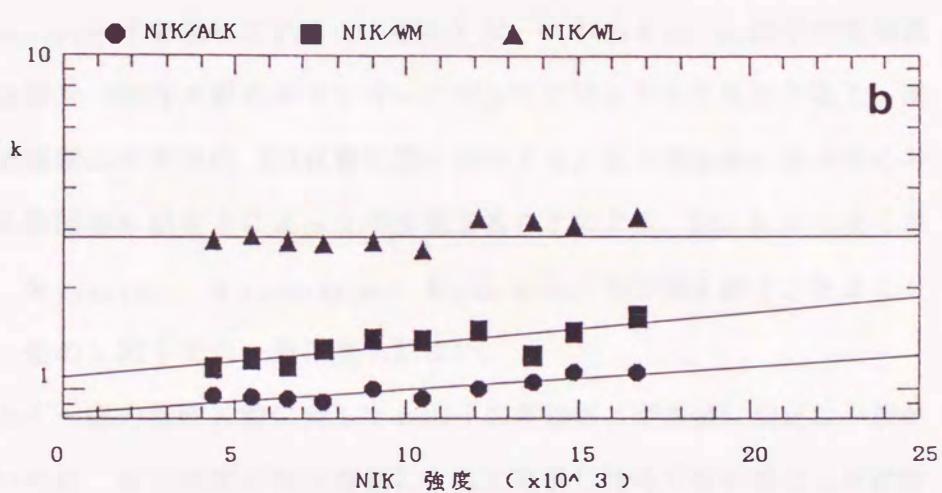
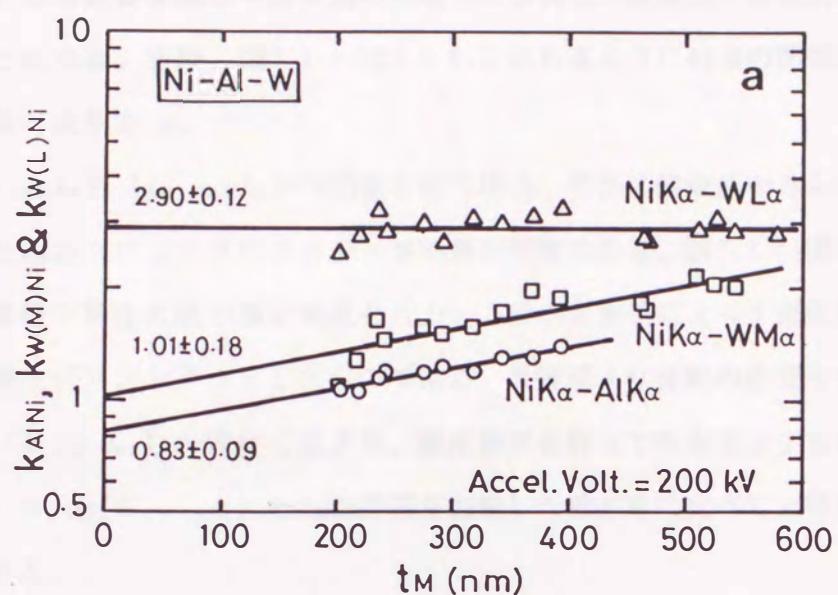


図3.4 (a) $(k_{AlNi})_m$ 、 $(k_{W(L)Ni})_m$ 、 $(k_{W(M)Ni})_m$ と CSS法で求めた膜厚 t_M との関係。
 (b) $(k_{AlNi})_m$ 、 $(k_{W(L)Ni})_m$ 、 $(k_{W(M)Ni})_m$ と $(I_{Ni})_m$ との関係。

より $k_{JNi(K)}$ の対数値は膜厚や吸収量の無視できる特性 X 線強度と直線関係が成り立つことになる。実際、図 3.1 ~ 図 3.4 に示されるように両者の関係にはよい直線関係が成り立つ。

$\log(k_{JNi(K)})_m$ と $(I_{Ni(K)})_m$ との関係を使う場合、特性 X 線強度のみしか必要としないためコンピュータによるデータ処理が可能である。図 3.1 ~ 図 3.4 (b) は、計算機に特性 X 線の測定強度を入力し、最小自乗法によって直線関係を求め、結果をプリントアウトしたものである。外挿値より吸収の影響を含まない k 因子 ($k_{JNi(K)}$)₀ が即座に求まり、膜厚測定を行って吸収補正する従来の補正法⁽⁸⁾ や $\log(k_{JNi(K)})_m$ と t_m の関係を利用した補正法に比べて大幅な時間節約ができる。

表 3.5 には外挿法によって吸収補正した $k_{JNi(K)}$ 因子を各標準試料ごとにまとめた。同表には、さらにいろいろな研究者のイオン化断面積を用いて計算した理論 $k_{JNi(K)}$ 因子を示している。図 3.5 は、これら $k_{JNi(K)}$ 因子の実測値および理論値を J 特性 X 線のエネルギーに対してプロットしたものである。実測値の誤差範囲は外挿値の 95% 信頼区間に相当する。また理論値に幅があるのはイオン化断面積が提案者によって多少異なることによる。図 3.5 から明らかのように、 $k_{TiNi(K)}$ 、 $k_{Ta(L)Ni(K)}$ 、 $k_{W(L)Ni(K)}$ では両 k 因子ともよく一致するが、他の k 因子では一致は見られない。

低エネルギー側の特性 X 線に対して k 因子の理論値と実測値に満足な一致が見られないのは、検出感度が測定時期によって変動し特性 X 線が異なった感度で測定されたためと考えられる。一方、高エネルギー側の L 線や M 線を含む k 因子で理論値と実測値がずれているのは、理論計算に用いる (1.3) 式の各量が L 線や M 線に対して精度よく確立されていないためと考えられる。いずれにせよ理論 k 因子の信頼性は高くないことを示している。

表3.5 図3.1～図3.4より外挿法で吸収補正した $k_{JNi(K)}$ 因子及び理論的に計算した $k_{JNi(K)}$ 因子。

	Ni-Al-Ti			Ni-Al-Mo		
	k_{AlNi}	k_{TiNi}	k_{AlNi}	$k_{Mo(K)Ni}$	$k_{Mo(L)Ni}$	
Extrapolated $k_{AlNi} (=k_{AlNi})_0$:						
k_{AlNi} vs. t_M	0.81±0.17	0.95±0.03	0.80±0.11	2.27±0.12	1.20±0.19	
k_{AlNi} vs. l_Ni	0.81±0.07	0.80±0.05	0.82±0.07	2.14±0.14	1.17±0.15	
Theoretical k_{AlNi} :						
Q_{MM}^*	1.133	0.893	1.133	3.196	2.678	
Q_{GC}	1.054	0.868	1.054	2.949	—	
Q_B	1.135	0.894	1.135	2.764	2.729	
Q_P	1.005	0.852	1.005	3.111	2.131	
Q_{SW}	0.938	0.785	0.938	2.861	2.484	
Q_Z	0.933	0.813	0.993	3.136	1.677	
Q_{GCNRF}	1.041	0.864	1.041	2.987	—	

	Ni-Al-Ta			Ni-Al-W		
	k_{AlNi}	$k_{Ta(L)Ni}$	$k_{Ta(M)Ni}$	k_{AlNi}	$k_{W(L)Ni}$	$k_{W(M)Ni}$
Extrapolated k_{AlNi} :						
k_{AlNi} vs. t_M	0.80±0.10	2.81±0.08	1.21±0.13	0.83±0.09	2.90±0.12	1.01±0.18
k_{AlNi} vs. l_Ni	0.83±0.08	3.16±0.27	1.13±0.14	0.84±0.07	2.86±0.17	1.08±0.15
Theoretical k_{AlNi} :						
Q_{MM}^*	1.133	3.172	3.027	1.133	3.217	2.917
Q_{GC}	1.054	—	—	1.054	—	—
Q_B	1.135	30.96	—	1.135	3.136	—
Q_P	1.005	2.854	2.357	1.005	2.906	2.276
Q_{SW}	0.938	2.424	1.962	0.938	2.447	1.965
Q_Z	0.933	2.253	—	0.933	2.319	—
Q_{GCNRF}	1.041	—	—	1.041	—	—

* MM=Mott-Massey; GD=Green-Cosslett; B=Brown; P=Powell; SW=Schreiber-Wims; Z=Zaluzec;
GCNRF=Gray-Chapman-Nickolson-Robertson-Ferrier.

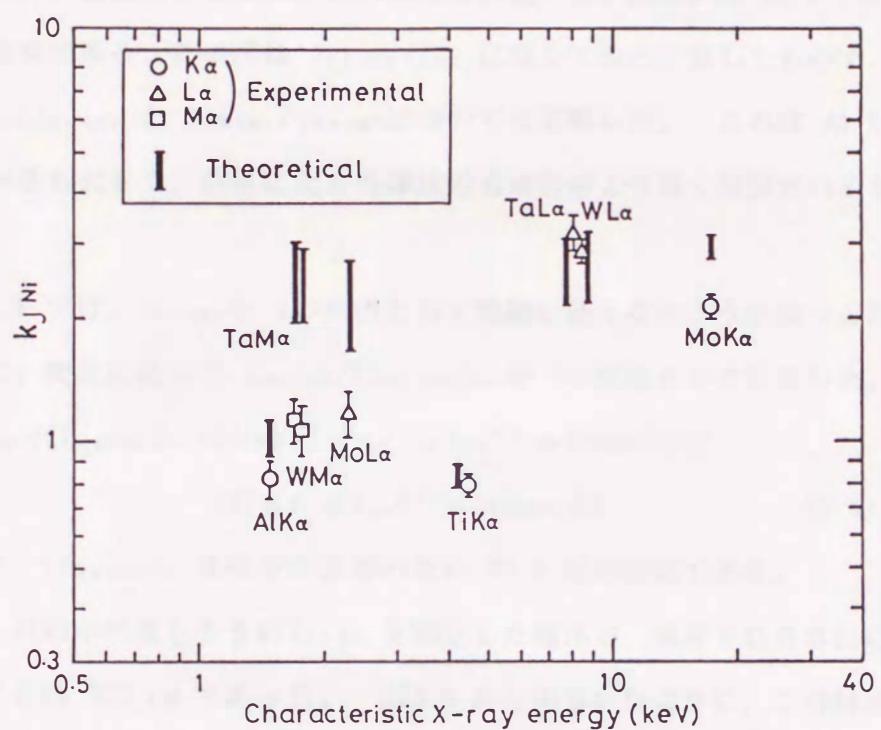


図3.5 $k_{JNi}(K)$ 因子の実測値と理論値との比較。

3.4 考察

3.4.1 直線による外挿法の有効性

本研究で用いたNi-Al-X ($X=Ti, Mo, Ta, W$) 系標準試料に対して、(1.5)、(2.2)、(2.40) 式で示される CF_{JB} 、 $(CF_{JB})_S$ 、 $(CF_{JB})_S/CF_{JB}$ を t の関数として計算し、直線による外挿法の有効性を評価する。図3.6 は Ni-Al-Ta 標準試料の結果である。この図は $I_{Ni(K)}/I_{Al}$ に対してのみ計算したもので、他の $I_{Ni(K)}/I_{Ta(L)}$ と $I_{Ni(K)}/I_{Ta(M)}$ については省略した。これは Al K 線の吸収量が最も大きく、直線による外挿法の有効性がより強く制限されるためである。

図3.6 では、 $I_{Ni(K)}$ を t の代用として横軸に使えるかどうか調べるために、さらに、次式に従って $I_{Ni(K)}/(I_{Ni(K)})_0$ を t の関数として計算した。

$$\begin{aligned} I_{Ni(K)}/(I_{Ni(K)})_0 &= [1 - \exp\{-(\mu/\rho)_{sp}^{N_i} \rho t \cosec \theta\}] \\ &/ \{(\mu/\rho)_{sp}^{N_i} \rho t \cosec \theta\} \end{aligned} \quad (3.6)$$

ここで、 $(I_{Ni(K)})_0$ は吸収の影響のない Ni K 線の強度である。

図3.3(b)中の最も大きい $I_{Ni(K)}$ を測定した箇所で、膜厚を CSS 法により測定すると約 250 nm であった。図3.6 から明らかなように、この膜厚では $(CF_{AlNi(K)})_S$ は $CF_{AlNi(K)}$ から約 4% ずれている。すなわち、 $(CF_{AlNi(K)})_S/CF_{AlNi(K)} \approx 1.04$ である。CSS 法は一般に膜厚を過大評価する傾向にあるため⁽⁶¹⁾⁻⁽⁶³⁾、このずれは 4% よりさらに小さくなり、測定点のばらつき内におさまることになる。Goldstein ら⁽⁸⁾ の薄膜近似が成立立つ臨界膜厚は、(1.12)式より $\Delta R_{AlNi(K)} = 0.05$ の場合約 25 nm となる。いま $(CF_{AlNi(K)})_S$ が $CF_{AlNi(K)}$ から 5% ずれても直線による外挿には影響しないとすると、約 300 nm の膜厚領域まで有効である。薄膜近似法に比べ有効な膜厚範囲は一桁ほど大きくなる。

一方、 $I_{Ni(K)}/(I_{Ni(K)})_0$ は約 250 nm の膜厚で 1% 以下となり、試料中の

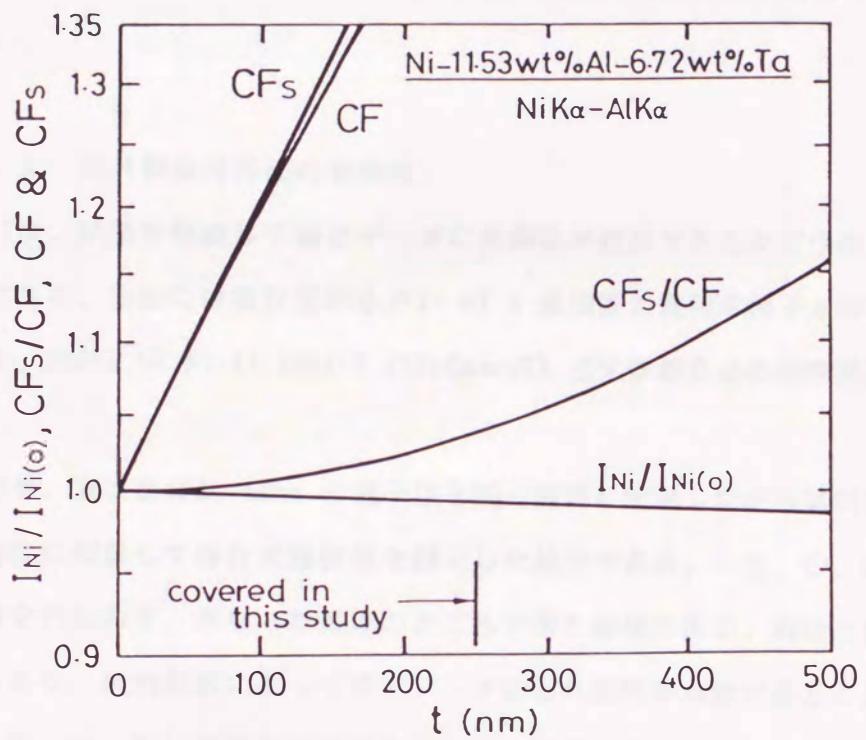


図3.6 Ni-11.53Al-6.72Ta (mass%) 合金の標準試料において計算した $(CF_{AlNi(K)})_s$ 、 $CF_{AlNi(K)}$ 、 $(CF_{AlNi(K)})_s/CF_{AlNi(K)}$ 及び $(I_{Ni(K)})_m/(I_{Ni(K)})$ と膜厚との関係。図では添字 AlNi(K) を省略。

Ni K線の吸収も無視でき $I_{Ni(K)}$ を膜厚の代用として使うことができる。

実際に直線による外挿が有効であるかどうか、また $I_{Ni(K)}$ を膜厚の代用として使うことができるかどうか確かめるために、膜厚測定が必要とされるかもしれないが、膜厚測定に要求される精度は吸収補正に対するほど厳密である必要はない。

3.4.2 試料傾斜外挿法の有効性

図 3.7は、試料を傾斜して得たデータに外挿法が適用できるかどうかを調べた結果である。横軸には吸収量の小さい Ni K 線強度と幾何学因子 κ の積をとっている。試料には Ni-11.53Al-6.72Ta(mass%) 三元単相合金の標準試料を用いた。

図中の●、■は直径約 50nm の電子線を同一箇所に照射しながら試料をいろいろな角度に傾斜して特性X線強度を測定した結果である。一方、○、□は試料の傾斜を行なわず、異なった膜厚のところで得た結果である。両者とも同じ直線上にあり、試料傾斜によって得たデータにも外挿法が有効であることが示される。従って、もし分析領域が限られたり、膜厚変化に乏しい試料であっても外挿法が利用できることになる。また、横軸を $\kappa \cdot (I_x)_m$ とすれば、異なった膜厚で得た結果も試料を傾斜して得た結果も一緒に表わすことができてより一般的である。

3.5 結言

k 因子決定に外挿による吸収補正法を適用した結果以下のようない結論が得られた。

(1) 測定した $k_{JNi(K)}$ 因子の対数値 $\log(k_{JNi(K)})_m$ は CSS 法で求めた膜厚 t_m や吸収の影響の無視できる Ni K 線の測定強度 $(I_{Ni(K)})_m$ とよい直

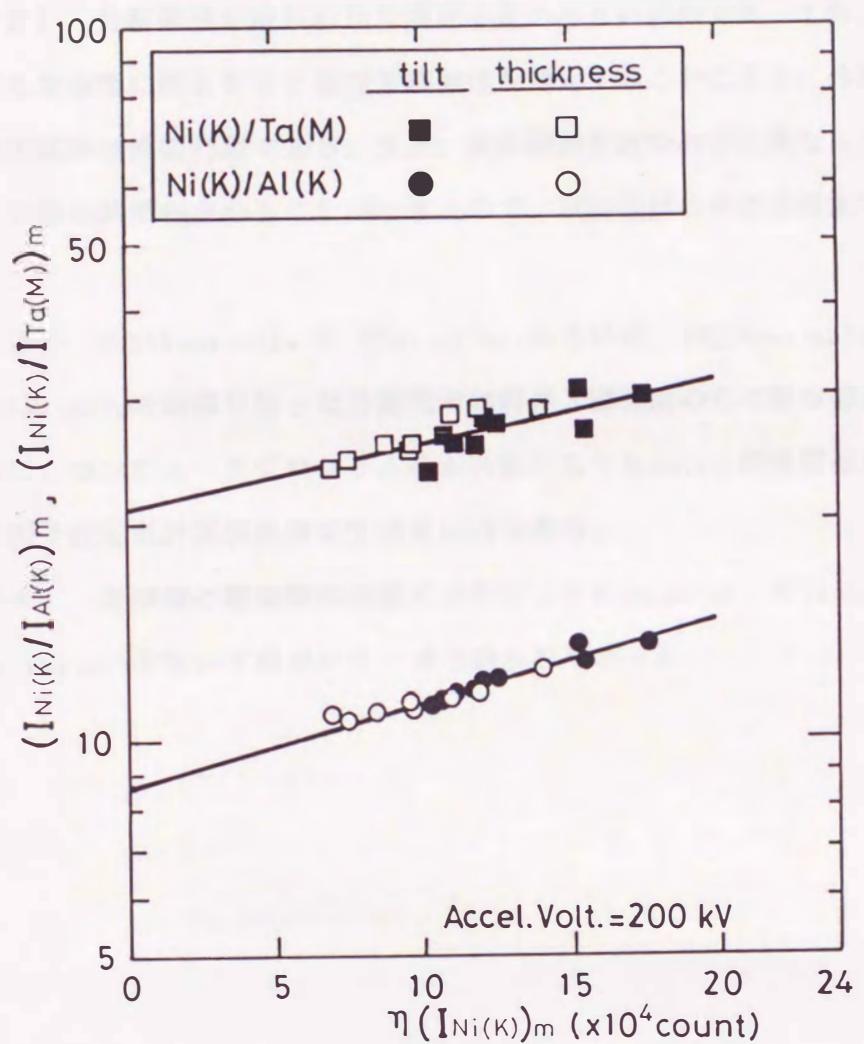


図3.7 Ni-11.53Al-6.72Ta (mass%) 合金の標準試料で得た測定強度比 $(I_{Ni(K)}/I_{Al})_m$ 、 $(I_{Ni(K)}/I_{Ta(M)})_m$ と $\eta(I_{Ni(K)})_m$ との関係。

線関係が成り立ち外挿法の有効性が確認された。

(2) 分析領域が限られたり膜厚変化の小さい試料であっても、試料をいろいろな角度に傾斜させて特性X線強度を測定することにより、外挿による吸収補正法が有効に利用できる。また、試料傾斜を行なわずに異なった膜厚のところで得た結果も含めることができるので、試料傾斜の外挿法はより一般的である。

(3) $\log(k_{JNi}(k))_m$ と $(I_{Ni}(k))_m$ 、あるいは、 $\log(k_{JNi}(k))_m$ と $\eta \cdot (I_{Ni}(k))_m$ の関係を使った外挿法では特性X線強度のみで吸収補正ができるために、コンピュータプログラム化が可能になり $k_{JNi}(k)$ の吸収補正をも含めた k 因子決定が計算機処理にて迅速に行なえる。

(4) 実測値と理論値の比較によれば、 $k_{Ti}(k)Ni(k)$ 、 $k_{Ta}(L)Ni(k)$ 、 $k_{W(L)Ni(k)}$ を除いて満足いく一致は得られなかった。

第4章 外挿法の相分析への応用

4. 1 序言

分析電顕EDS法の特長は内部組織の観察や結晶構造解析を行ないながら極微小領域の定量分析ができることである。このことは、未知相の組成値という有力な情報を得て材料の組織解析が容易に行なえることを意味する。特に、低温域で拡散速度が小さいために組織が微細化してEPMA法では分析不能となる微細相の組成が決定でき、低温側状態図の測定に威力を発揮するものと期待される。本章では、Ni-Al-X(X=Mo,Ta,W)系三元合金中に出現したいろいろな相の分析に、第2章で提案した外挿による吸収補正法が有効に利用でき、未知相の分析が迅速かつ高精度で行なえることを示す。また、検出可能な最小濃度についても検討する。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試料作製

(a) Ni-Al-Mo一方向凝固共晶合金

高純度のNi(>99.9%)とAl(99.99%)、および1373 Kで3時間水素還元処理を施したMo(99.95%)ブリケットを合金原料とし、高周波誘導炉を用いて真空溶解を行なった。溶解後アルゴンガスを導入して1気圧とし、この雰囲気のもとに浴湯をシリカチューブ中に吸い上げ、直径約5 mm、長さ約200 mmの棒状合金を得た。この棒材を再結晶アルミナるつぼに入れ、改良型ブリッジマン炉を用いて、真空度約 10^{-3} Pa、降下速度約 2.8×10^{-6} ms⁻¹、溶融領域温度約1773 K、温度勾配約 10^{-4} Kmm⁻¹の条件下で一方向凝固させた。

一方向凝固体より高さ約5 mmの円柱状試片を切り出し、真空中でシリカチューブに封入した後、1473 Kで約1時間保持し氷水中に急冷した。このような熱

処理を施した円柱状試片より直径約3 mm、厚さ約0.25 mm の薄片を切り出し、エメリー紙で 0.15 mmの厚さまで薄くした。さらにツインジェット電解研磨法により透過電顕用薄膜試料とした。なお、電解研磨液として硫酸(10%)と エチルアルコール(90%)の混合溶液を用いた。

(b) Ni-Al-Ta γ/γ' 2相合金

高純度の Ni(99.99%)、Al(9.99%)、Ta(99.99%)を原料とし、Ni-6.6Al-11.3 Ta(mass%) 合金をアルゴン雰囲気中でアーク溶解し、約30 gのインゴットを得た。このインゴットより約5x5x10 mm³のブロックを切り出し、真空中で石英ガラス管に封入した。さらに、1523 Kで605 ks(1週間) 均質化処理を施した後、氷水中に急冷した。このようなブロックから直径3 mm、厚さ0.15 mm のディスクを切り出し、硫酸(10%)、メチルアルコール(45%)、エチルアルコール(45%) の混合液を電解研磨液としたツインジェット法を用いて透過電顕用薄膜試料を作製した。

(c) Ni-Al-W 多相合金

合金原料として高純度のNi(99.9%)、Al(99.99%) および水素還元処理したW(99.8%) ブリケットを使用した。これらの原料から、Ni-3.0Al-33.0W(mass%) 合金約30 gのインゴットをアルゴン雰囲気中のアーク溶解で作製した。各インゴットは不透明石英管にアルゴン雰囲気下で封入し、1573 Kで 1週間の均質化処理を施し、氷水中に急冷した。さらに、1073 Kで 125日間の等温時効を行ない、氷水中に急冷した。このような熱処理後の試料から、厚さ0.20~0.25 mm の薄板をマイクロカッターで切り出し、直径3 mmのディスク状に成形し、乾式エメリー紙で厚さ0.13~0.15 mm に研磨した。硫酸(10%)と エチルアルコール(90%)の電解研磨液を用い、ツインジェット法により電顕用薄膜試料を作製した。

4. 2. 2 特性X線の強度測定

前章のk因子決定と同様、分析電顕として九大超高圧電顕室の JEM-2000FX

を用いた。加速電圧は 200 kV とし、ビーム電流は各試料毎にほぼ一定に保持した。分析は TEMモードで行なった。試料ホルダーには低バックグラウンドの Beホルダーを用いた。Ni-Al-Mo、Ni-Al-Ta試料においては各相毎に少なくとも 10種類以上の膜厚領域で、また Ni-Al-W 試料では同一箇所で試料をいろいろな角度に傾斜して特性 X 線の強度を測定した。ビーム径は約 30 nm に小さく絞り 200 秒間照射した。ただし、 γ 相において急冷中に析出した γ' 相の角状析出物が観察される場合、この析出粒子による局所的な組成変動の影響を受けないようにビーム径を約 300 nm と大きくした。発生した X 線は、JEM-2000FX の鏡筒に取り出し角 $\theta_E = 70^\circ$ 、方位角 $\theta_A = 45^\circ$ で装着された Tracor Northern 社のエネルギー分散型 Si(Li) 検出器で検出し、同社の TN-2000 マルチチャンネルアナライザー (MCA) で特性 X 線の強度解析を行なった。電子線を試料中の小孔に通して検出される特性 X 線の hole count は全強度の 1% 以下で無視できた。

4.3 結果および考察

4.3.1 Ni-Al-Mo 一方向凝固共晶合金

図4.1 に示す透過電顕写真は、一方向凝固体を凝固方向に垂直に観察した結果である。 γ 相内には急冷中に析出した微細な γ' 析出物が観察される。

図4.2 は、各相ごとに測定した Ni K、Al K、Mo K、Mo L 線の強度から、 $(I_{Ni}/I_{Al})_m$ 、 $(I_{Ni}/I_{Mo(K)})_m$ 、 $(I_{Ni}/I_{Mo(L)})_m$ の強度比を求め、片対数グラフにプロットしたものである。図4.2(a)の γ 、 γ' 相では $(I_{Ni})_m$ を横軸に、図4.2(b) の α 相では $(I_{Mo(K)})_m$ を横軸にとっている。各相での両特性 X 線の吸収は小さくその影響は無視できる。強度比の種類によっては勾配に違いはあるが、いずれもよい直線関係が得られている。 $(I_{Ni}/I_{Al})_m$ や $(I_{Ni}/I_{Mo(L)})_m$ のような吸収の影響が大きい、すなわち、勾配の大きい強度比に対しては $(I_{Ni})_m = 0$ あるいは $(I_{Mo(K)})_m = 0$ への外挿値を求め、また吸収の影響が小さい、すなわち、勾



図4.1 Ni-Al-Mo (γ/γ' - α) 一方向凝固共晶合金を 1473 K で 1時間
保持後氷水中に急冷し、凝固方向に垂直に観察した透過電顕写真。

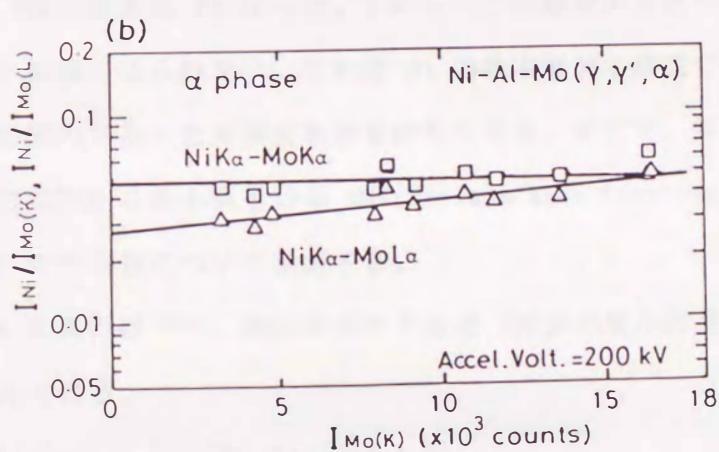
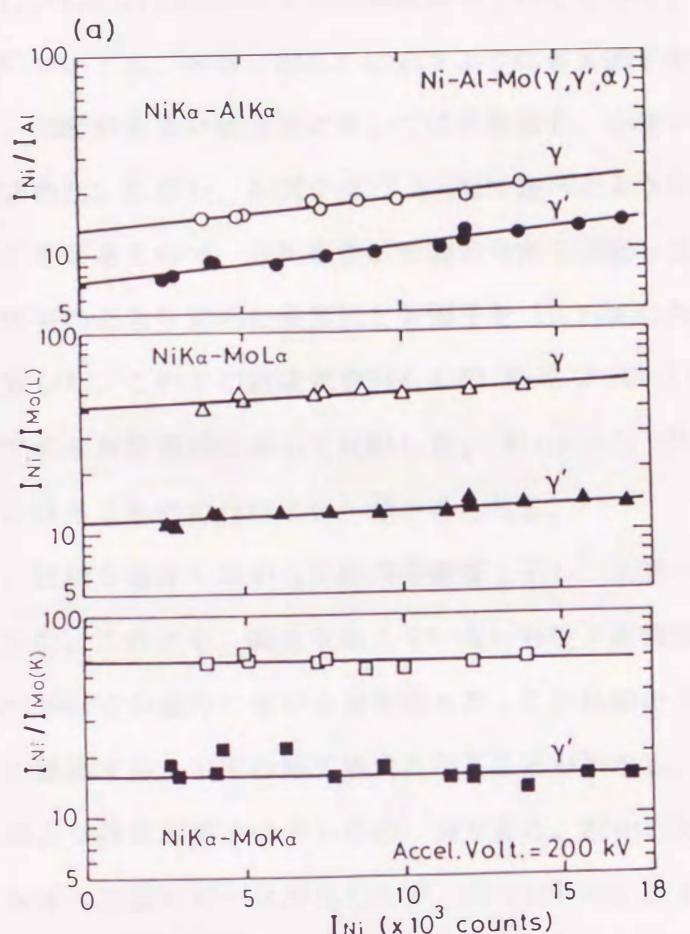


図4.2 (a) γ, γ' 相から得た測定強度比 $(I_{Ni(K)}/I_{Al})_m, (I_{Ni(K)}/I_{Mo(K)})_m, (I_{Ni(K)}/I_{Mo(L)})_m$ と $(I_{Ni(K)})_m$ との関係。
 (b) α 相から得た測定強度比 $(I_{Ni(K)}/I_{Mo(K)})_m, (I_{Ni(K)}/I_{Mo(L)})_m$ と $(I_{Mo(K)})_m$ との関係。

配の小さい $(I_{Ni}/I_{Mo(K)})_m$ に対しては各測定値の平均を求めた。

k 因子決定についても、やはり図4.3 に示すように各 k 因子を $(I_{Ni})_m$ に対してプロットし、勾配の大きい強度比に対しては外挿値を、小さい強度比に対しては平均値を求めた。ただし、 k 因子は 3.4.3節で述べたように決定時期によって変化することがあるので、分析直後に変動の有無を確認した。

外挿あるいは平均により求めた強度比と k 因子を (1.1)式に代入し、 C_{Al} 、 C_{Ni} 、 C_{Mo} を計算した。これらの組成値を図4.4 の Nash と West⁽⁶⁴⁾ および Miracle ら⁽⁶⁵⁾ の平衡状態図に示して比較した。Miracle ら⁽⁶⁵⁾ の結果とは温度に多少の違いはあるもののほぼよい一致がみられる。

図4.5 には、吸収を補正しなかった結果を破線で示し、実線の補正を行なった場合と比較した。このとき、補正を加えていない特性X線強度比として、図4.2 の $(I_{Ni})_m=15000$ での膜厚における値を選んだ。この比較から、吸収補正是状態図を正しく評価する上できわめて重要なことがわかる。

図4.6 は α 相より得た X 線スペクトルの一例である。図中の矢印で示した Al K線のエネルギー位置にピークが見られず、TN-2000 MCA によるスペクトル解析でも Al K線の強度は 0 となった。しかし、この結果から直ちに α 相中の Al の濃度は 0 と結論づけられない。これは Al の含有量が本研究で使用した分析機器の検出感度内であった可能性もあるからである。そこで、検出感度の大小を評価するのに用いる最小質量分率 MMF(Minimum Mass Fraction) を計算し、 α 相中の Al の含有量について検討する。

Goldstein によれば⁽⁶⁶⁾、試料中のたとえば J 元素の最小質量分率 MMF(J) は次式で与えられる。

$$MMF(J) = 3(2I_J^b)^{1/2} k_{JB} C_B / (I_B^g - I_B^b) \quad (4.1)$$

ここで、 I_B^b 、 I_B^g はそれぞれ B 特性 X 線のバックグラウンド強度とバックグラウンド強度を含めた全強度で、 $(I_B^g - I_B^b)$ が正味の強度 I_B に相当する。同様

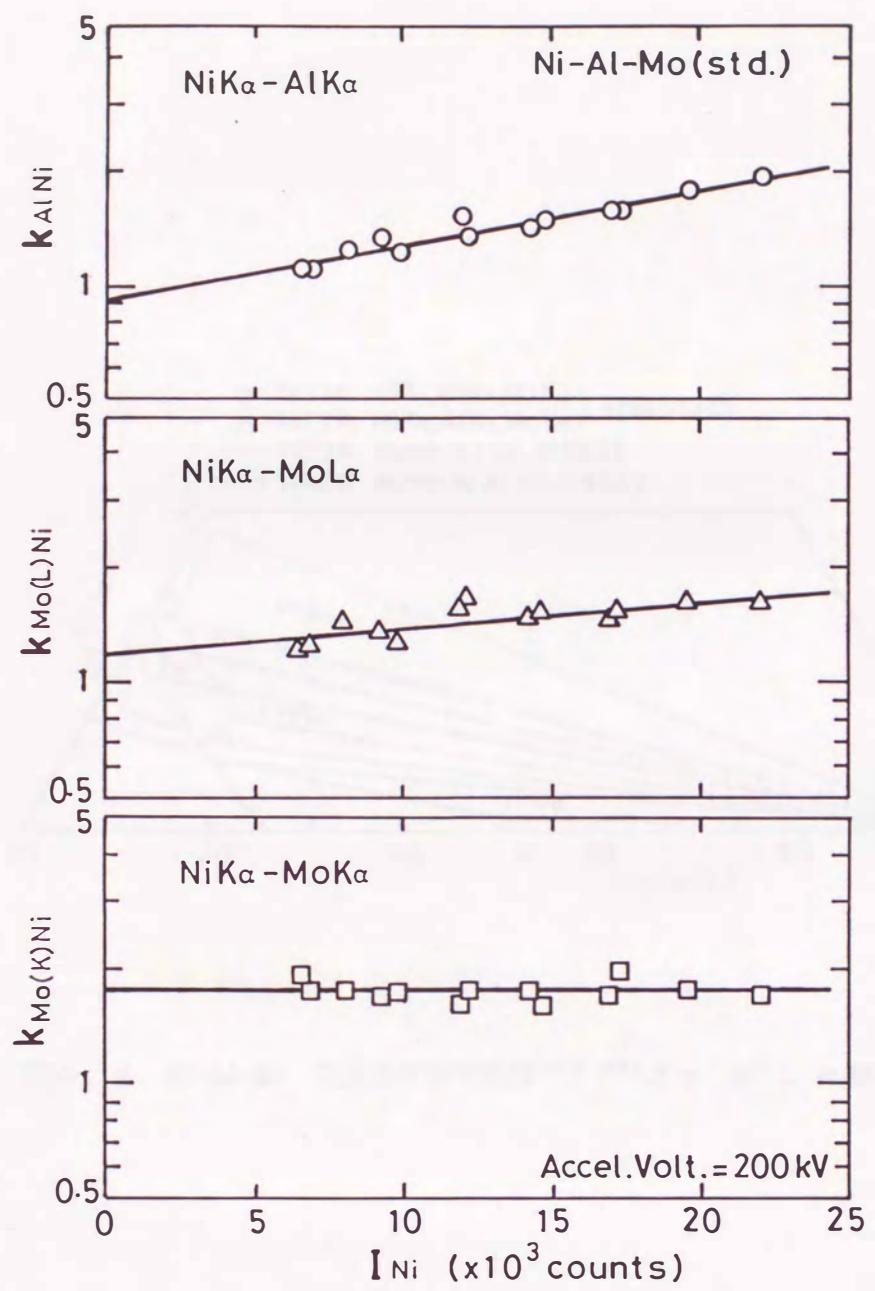


図4.3 Ni-11.16Al-7.21Mo (mass%) 合金の標準試料より得た $k_{JNi(\kappa)}$ 因子と $(I_{Ni(\kappa)})_m$ との関係。

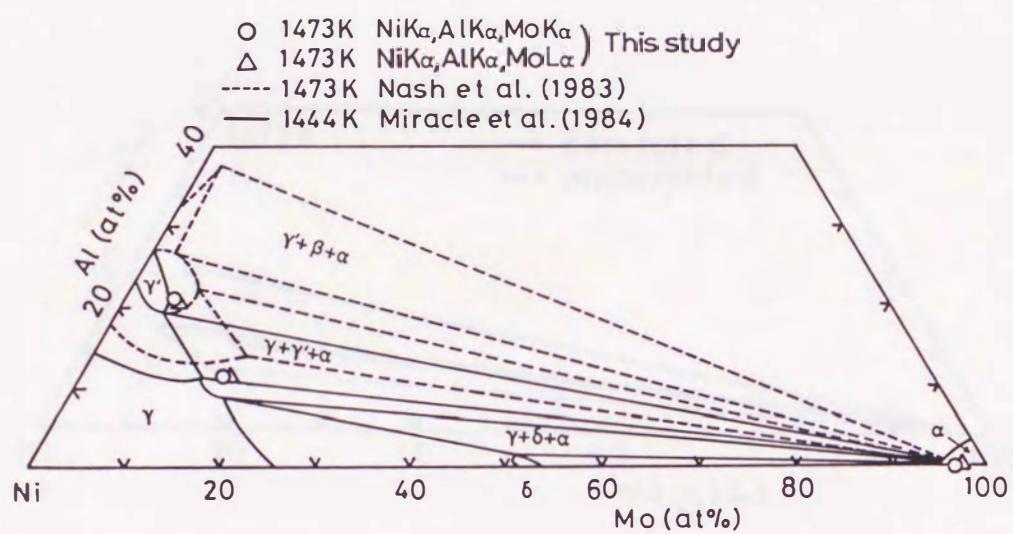


図4.4 Ni-Al-Mo 三元系平衡状態図⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁵⁾と γ 、 γ' 、 α 相の分析結果。

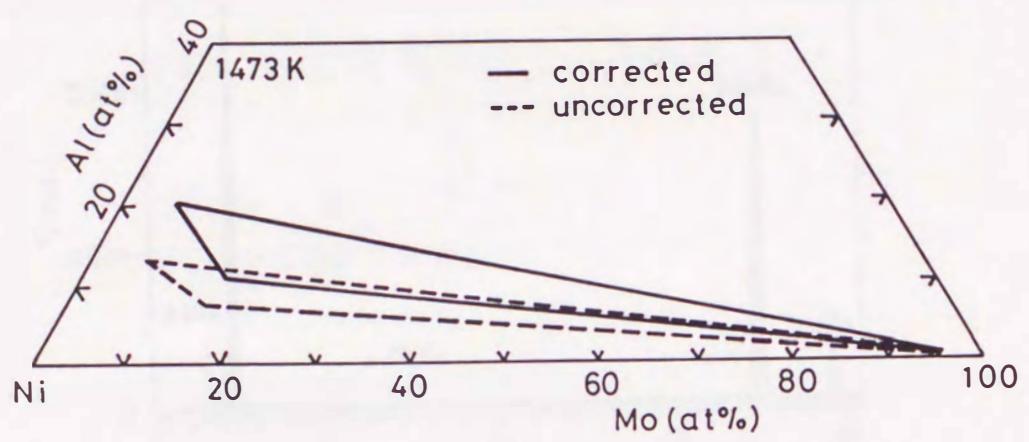


図4.5 分析結果に及ぼす吸収の影響。

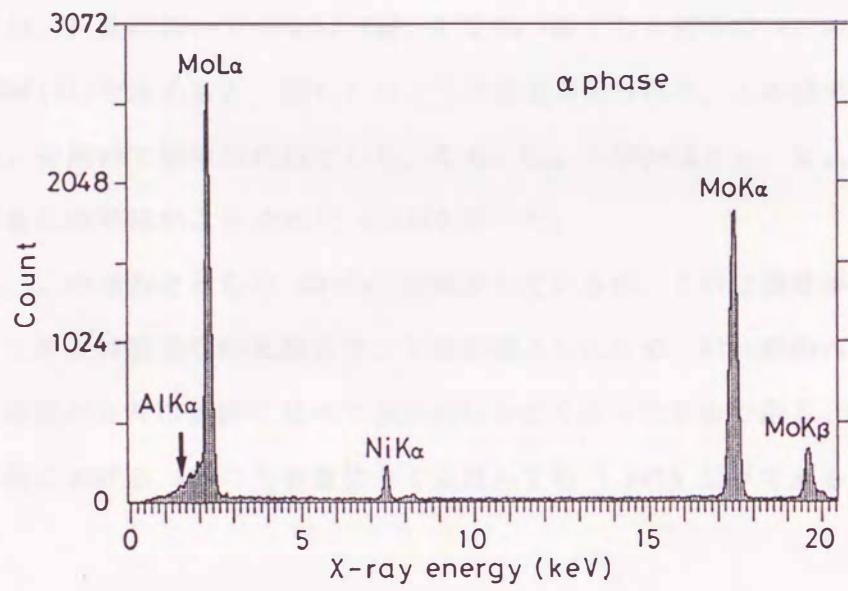


図4.6 図4.1の α 相より得たX線スペクトル。

に、 I_{J^b} 、 I_{J^g} はそれぞれ J特性 X 線のバックグラウンド強度と全強度で、上式中の $3(2I_{J^b})^{1/2}$ は、 I_{J^g} が I_{J^b} より充分に大きく次式で示される条件を満たさなければ、J 元素の特性 X 線は有意義に存在しないという考えに基づいたものである。

$$(I_{J^g} - I_{J^b}) \geq 3(2I_{J^b})^{1/2} \quad (4.2)$$

いま、(4.1) 式において JをAl K線、B をMo K線とし α 相中の Al の最小質量分率 MMF(Al)を求めると、図4.7 のような結果が得られた。この図で横軸に $(I_{Mo(K)})_m$ を用いて膜厚の代用とした。なお、 $C_{Mo} = 100\text{wt\%}$ とし、 $k_{AlMo(K)}$ は分析直後に標準試料より求めた 0.534を用いた。

$(I_{Mo(K)})_m$ の増加とともに MMF(Al)は減少しているが、これは膜厚が厚くなるにつれて単位時間当りの X 線カウント数が増大したため、Al K線のバックグラウンド強度が正味の強度に比べて相対的に小さくなつたためである。図4.7 より、 α 相における Al の含有量は多く見積っても 1.5wt% 以下であると結論される。

4. 3. 2 Ni-Al-Ta (γ/γ') 2 相合金

図4.8 は Ni-6.6Al-11.3W (mass%) 合金の透過電顕写真である。 γ 、 γ' 相の 2 相よりなり、 γ 相には冷却中に析出した微細な γ' 相が含まれている。

各相より得た $(I_{Ni}/I_{Al})_m$ 、 $(I_{Ni}/I_{Ta(L)})_m$ 、 $(I_{Ni}/I_{Ta(M)})_m$ と $(I_{Ni})_m$ との関係を図4.9(a)～(c) の片対数グラフ上に示す。いずれもよい直線関係が成り立っている。 $(I_{Ni}/I_{Al})_m$ と $(I_{Ni}/I_{Ta(L)})_m$ については直線の勾配が大きく、 $(I_{Ni}/I_{Ta(L)})_m$ ではほとんど勾配が 0 であるので、前者の 2種類の強度比に対しては外挿値を、残りの強度比に対しては平均値を求めた。

図 4.10 は、このような分析直後に、第 3章で述べた Ni-Al-Ta 三元单相合金の標準試料を用いて k 因子を求めた結果である。強度比の場合と同様に、直

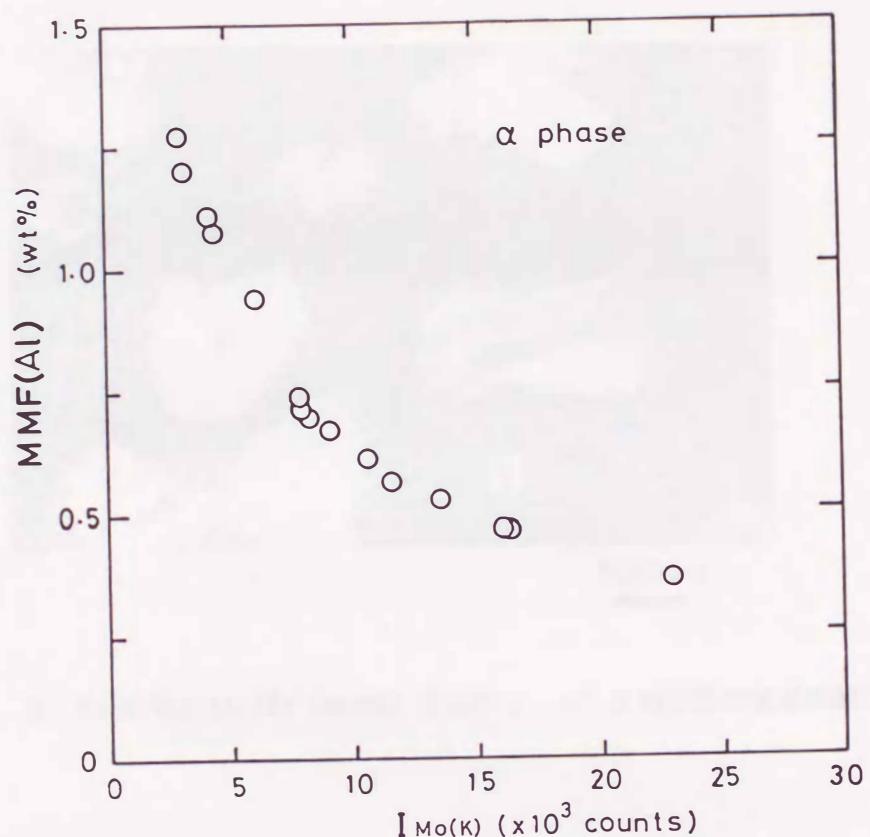


図4.7 α相中の MMF(Al) と $(I_{Mo(K)})_m$ との関係。

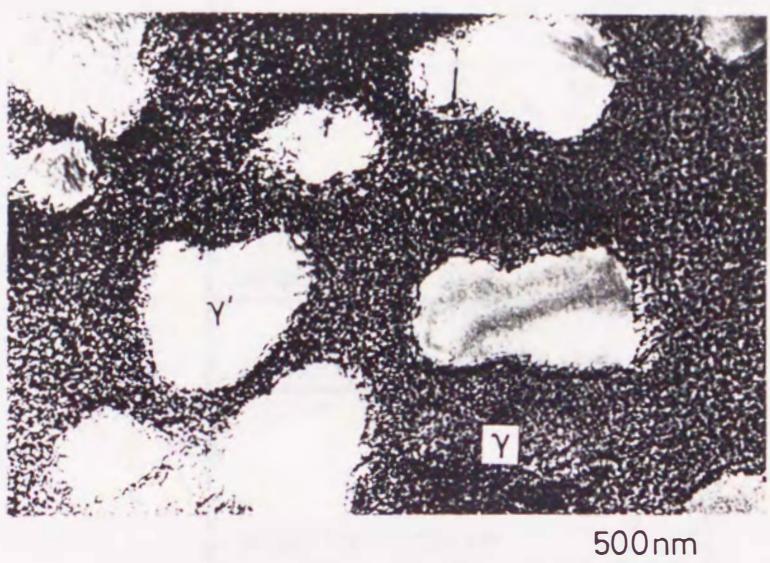


図4.8 Ni-6.6Al-11.3Ta (mass%) 合金の γ 、 γ' 2相状態の透過電顕写真。

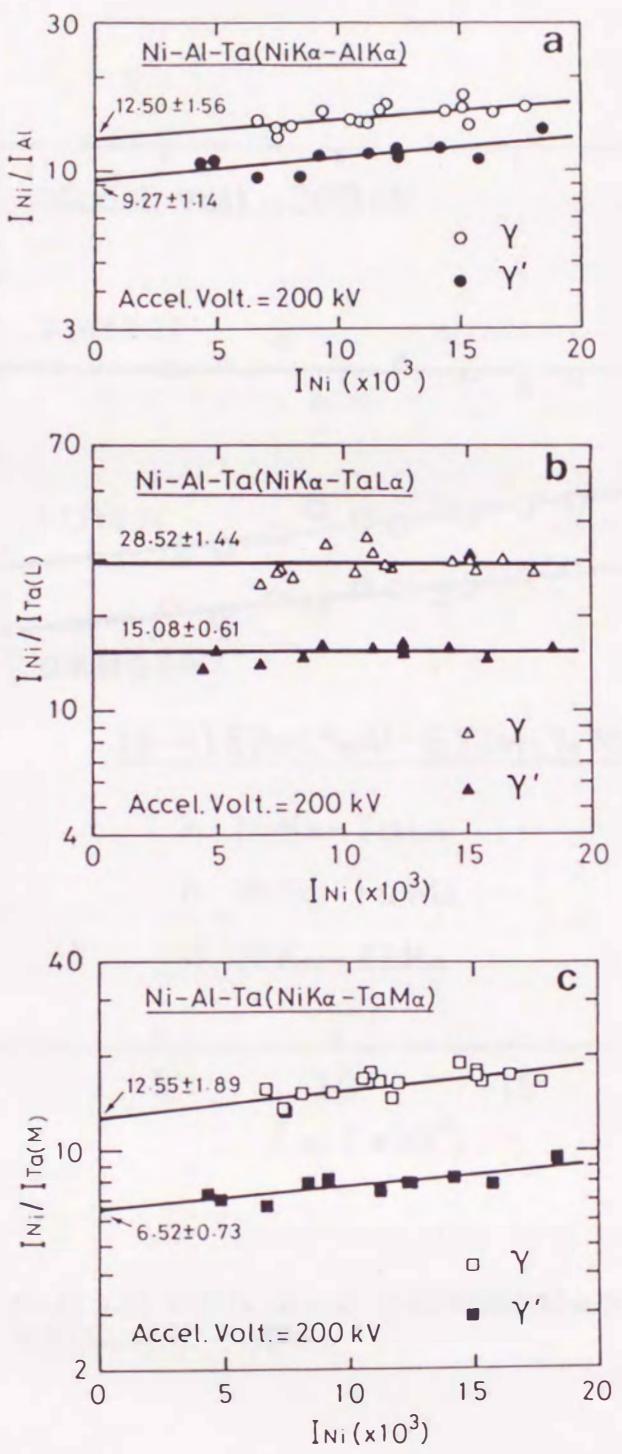


図4.9 図4.8の γ 、 γ' 相から得た測定強度比($I_{Ni(K)}/I_{Al}$)_m、
($I_{Ni(K)}/I_{Ta(L)}$)_m、($I_{Ni(K)}/I_{Ta(M)}$)_mと($I_{Ni(K)}$)_mとの関係。

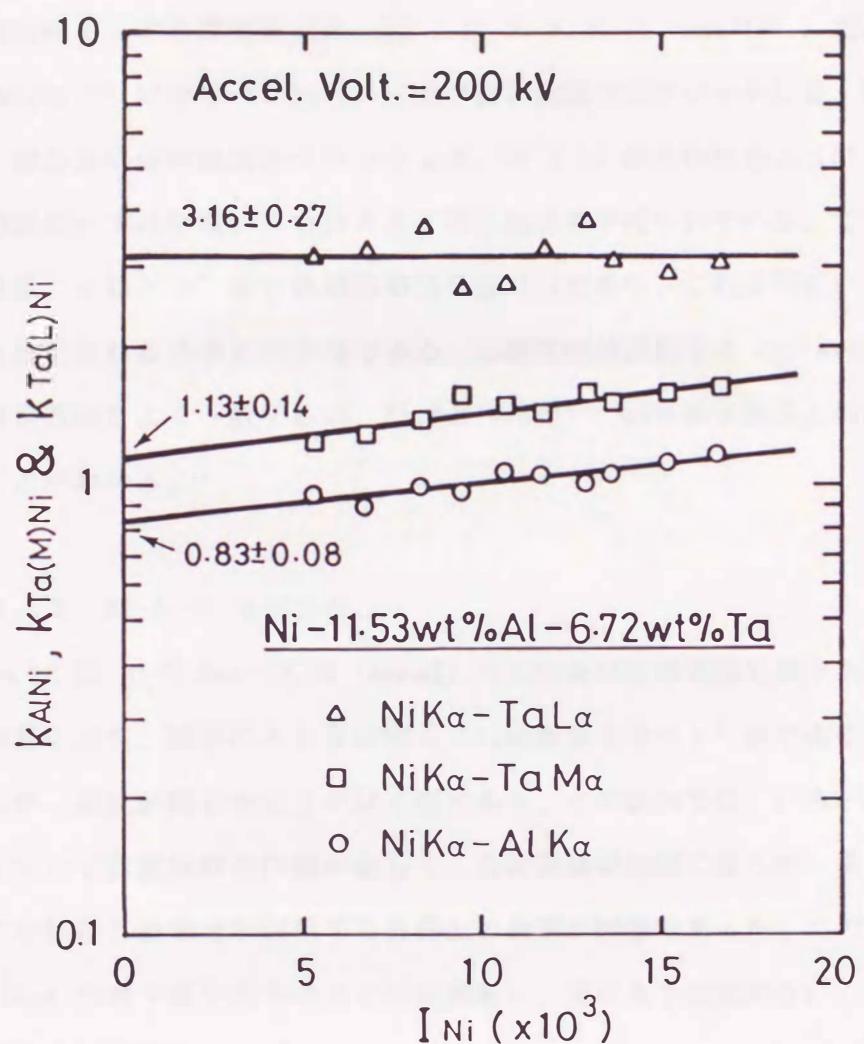


図4.10 Ni-11.53Al-6.72Ta (mass%) 合金の標準試料より得た $k_{JNi(K)}$ 因子と $(I_{Ni(K)})_m$ との関係。

線の勾配が大きい k_{AlNi} 、 $k_{Ta(M)Ni}$ については外挿値を、勾配がほとんど 0 の $k_{Ta(L)Ni}$ については平均値を求めた。

比例法によって各濃度を求め、図 4.11 の Nash と West⁽⁶⁴⁾、および Willemink⁽⁶⁷⁾による Ni-Al-Ta 三元平衡状態図上にプロットした。図 4.11 には、2 相合金の公称組成もプロットした。図 4.11 からわかるように、Ta L線と Ta M線のいずれを用いてもほとんど同じ組成値が得られている。てこの原理によれば、 γ 相と γ' 相の体積分率はほぼ 1:1 であり、これは図 4.8 の組織写真から推定される比率と同程度である。本研究の分析結果は Willemink ら⁽⁶⁷⁾の平衡状態図とよく一致するが、Nash と West⁽⁶⁴⁾ の平衡状態図とはかなり異なることがわかる。

4. 3. 3 Ni-Al-W 多相合金

図 4.12 は Ni-3.0Al-33.0W (mass%) 三元合金の透過電顕写真である。制限視野回折により、図中の A と B は同じ $L1_2$ 型構造を持つ γ' 相であることがわかったが、組成が同じかどうかは不明である。この試料では、いろいろな相が混在していて薄膜試料の作製が難しく、分析領域が極端に限られ、異なった膜厚下での特性 X 線強度を利用する外挿法の適用が困難であった。このため、直径約 30nm の電子線を図中の A と B に照射し、特に A では試料をいくつかの角度に傾斜して X 線強度を測定した。

図 4.13 に示すように、A から得られた測定結果にはよい直線関係が成り立っている。また、この直線の延長上に B からの測定点がのっていることから、両相の形態は異なっても同じ組成をもっていることが知られる。

4. 4 結言

Ni-Al-X (X=Mo, Ta, W) 系合金中のいろいろな相の分析に外挿による吸収補

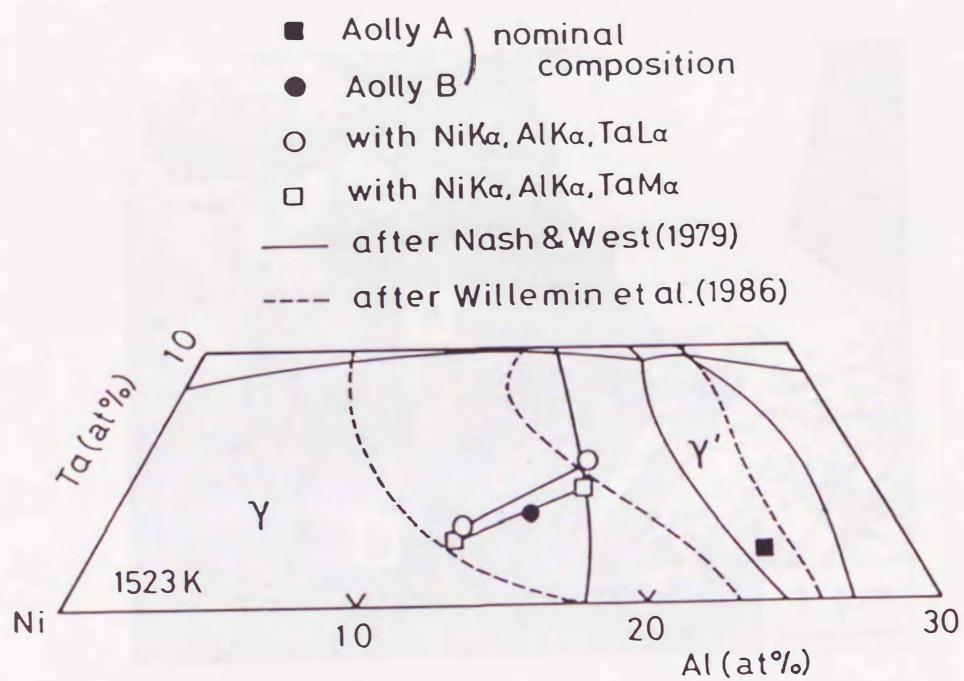


図4. 11 Ni-Al-Ta 三元系平衡状態図⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁷⁾と γ 、 γ' 相の分析結果。

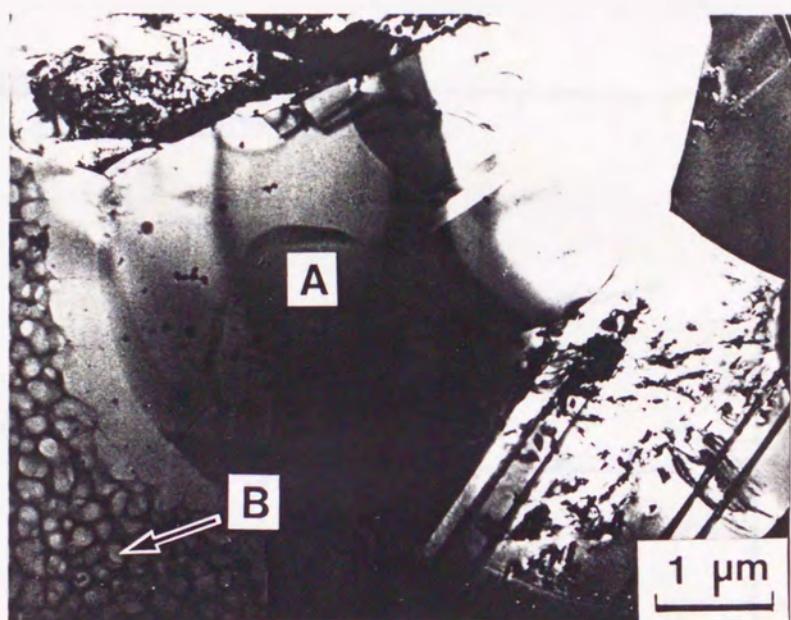


図4. 12 Ni-3.0Al-33.0W (mass%)合金を 1573 K で 1週間溶体化処理後、
1073 Kで 125日間平衡化処理を施した後の透過電顕写真。

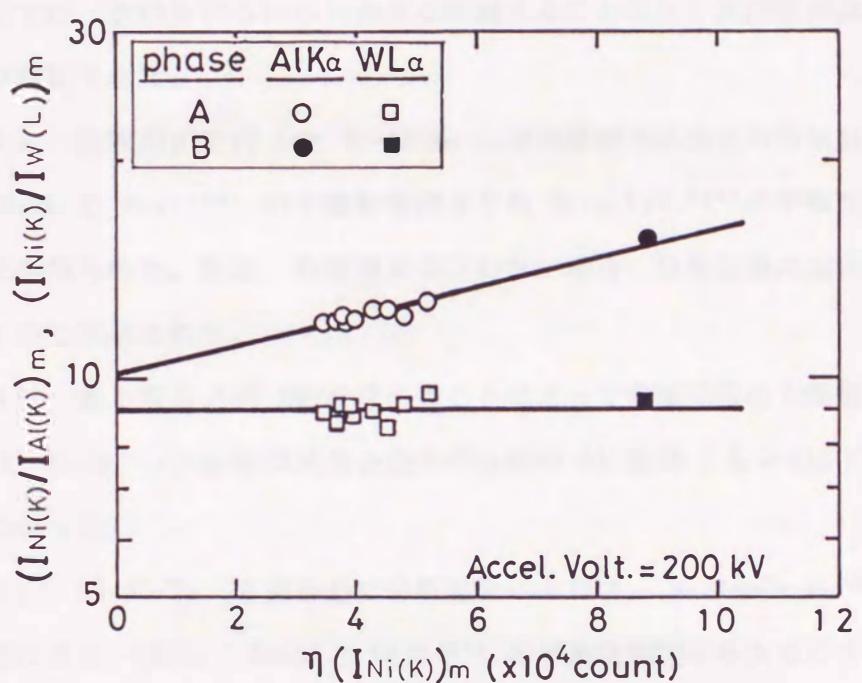


図4.13 図4.12のA、Bより得た測定強度比 $(I_{Ni(K)}/I_{Al})_m$ 、 $(I_{Ni(K)}/I_{WL\alpha})_m$ と $\eta (I_{Ni(K)})_m$ との関係。

正法を適用した結果次のような結論が得られた。

(1) 特性X線の測定強度比の対数値と吸収の影響が無視できる特性X線の測定強度との間にはよい直線関係が成り立ち、第2章で提案した外挿法により吸収の影響のない特性X線強度比が容易に求められた。

(2) 分析領域が限られ、異なった膜厚下で特性X線の強度が測定できない場合でも、試料をいろいろな角度に傾斜することにより外挿法が適用でき、吸収が補正できた。

(3) 吸収補正を行った Ni-Al-Mo 一方向凝固共晶合金の分析結果によれば、Nash と West⁽⁶⁴⁾ の平衡状態図よりも Miracleら⁽⁶⁵⁾ の平衡状態図に近い結果が得られた。なお、吸収補正を行わない場合、分析結果に重大な誤差が生じることが示された。

(4) 最小質量分率 MMFを求めることによって微量元素の上限値が推定でき、Ni-Al-Mo 一方向凝固共晶合金中の α 相の Al 量は 1.5 wt% 以下であることがわかった。

(5) Ni-Al-Ta 2相合金の分析結果によれば、Willemink ら⁽⁶⁷⁾ の平衡状態図によく一致し、Nash と West⁽⁶⁴⁾ の平衡状態図から大きくずれることがわかった。

(6) Ni-Al-W 多相合金中に観察された $L1_2$ 型構造の γ' 相は、形態が異なっても同一組成をもっていることが傾斜外挿法を適用することによって明らかとなった。