

最近のX線マイクロアナライザー分析

X線マイクロアナライザーは、微小領域における元素分析を行ううえで最も手軽でかつ信頼性の高い分析手法の一つである。その分析対象も、金属、半導体、セラミックス、高分子、生体などと幅広い。この分析法は、10~30keVのエネルギーを持つ電子線を10~100nm径に絞って試料表面に照射し、試料中の励起された原子から発生した特性X線を用いて元素分析を行う。走査型電子顕微鏡(SEM)にエネルギー分散型X線検出器(EDS)を装備したエネルギー分散型は、観察機能と迅速な定性分析に優れ、検出器に回折結晶を用いる波長分散型(WDS)は、通常EPMAと呼ばれ高感度な元素分析が特徴である。本稿では、最近のEPMAによる分析例を簡単に紹介する。

D

EPMAの特徴

D-1

EPMAは、(1)分析可能元素はボロンより原子番号の大きな元素である、(2)分析領域は電子線の試料中での広がりから1~3 μ m径と微細である、(3)分析深さは電子線の侵入深さに等しく、10keVの電子で数 μ m程度と比較的深いため導電性コーティング(カーボン薄膜)で帯電防止すれば、絶縁物の分析も可能となる、(4)検出限界は約0.01wt%程度で、検量線法、ZAF補正法などを用いれば高い定量精度が得られる、などの特徴を有している。

EPMAで最もよく用いられる分析手法は、定性分析、定量分析、線分析、面分析などである。

そのほかに数種類の元素の面分析を比較的広い面積で行うカラーマッピング、特定の元素の化学結合を同定する状態分析などがあるが、従来の装置ではデータの取込み、あるいはデータ処理に長時間を要していた。しかし最近では、特にコンピュータの処理速度の高速化、長波長領域の感度の改善、ソフトの改良などによって迅速な測定が可能となってきた。

カラーマッピング

D-2

通常、面分析がある一つの元素に注目しその面分布を求めるのに対し、カラーマッピングは複数の元素について同時に面分析を行い、それら元素の分布状態をカラー表示するものであり、一枚のカラー分布図から複数元素の分布を知ることができる。カラーマッピングには、電子線走査のみによって0.1~0.2mm角以下と狭い領域をマッピングするものと、試料駆動装置を用いて数cm角と大きな領域を行うものがある。前者に比べて後者は、データの取り込みにかなりの時間を要する。

写真1の(a)、(b)に示すように表面に窒化層、さらに内部に浸炭層が円周方向に均一な分布で形成されていることが分かる。これらを重ね合わせた写真1(c)では、炭・窒化物の存在も同時に知ることができる。表面の窒化層には炭・窒化物の点在することが分かる。

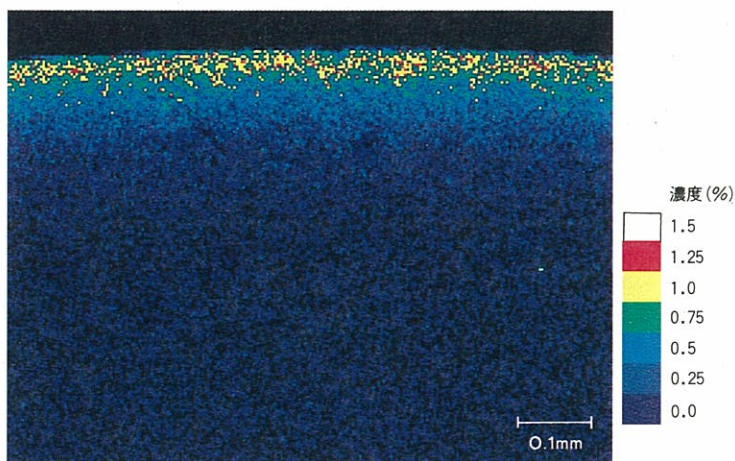
(分析例1) 棒鋼表面における浸炭・窒化層の分布

鋼材の表面硬さ、耐摩耗性の改善を目的に行う浸炭、窒化という表面処理法があるが、その処理は、表面硬さあるいは浸炭層深さ、窒化物の量および分布・層の厚さによって評価される。低合金鋼(合金組成:0.39%C、1.0%Si、0.41%Mo、0.31%V)の浸炭・窒化処理後、焼入焼もどした後の窒素、炭素の分布および炭・窒化物の分布を写真1に示す。

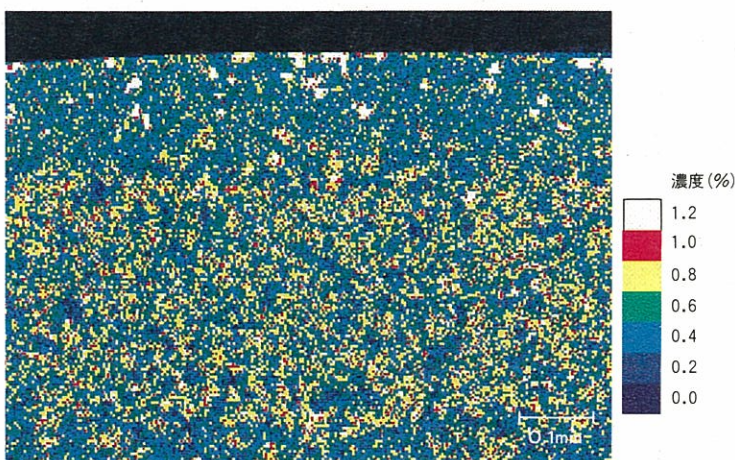
(分析例2) 溶銑スラグの化合物分布

鉄鋼の溶銑処理時に生成するスラグには、鉄鉱石中の不純物、添加される溶剤、耐火物の溶損物などが含まれ複雑であるが、その組成、化学結合状態、化合物の形態・分布は重要な情報を与えてくれる。

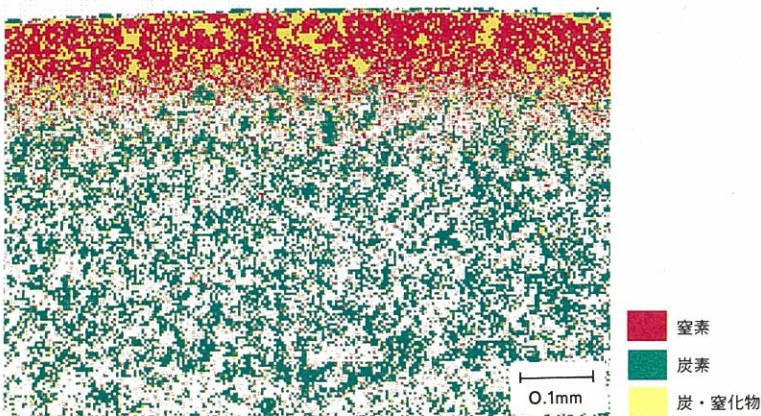
写真2には、石灰石による脱硫処理を行ったスラグ中のCa、O、Sおよびその化合物分布を示す。この写真より、Ca、O、Sそれぞれ単独での元素分布が分かり、それらを重ね合わせた右下図では、Ca-O、Ca-S、S-O、Ca-S-Oの化合物分布を見ることができる。



a) 窒素の分布



b) 炭素の分布



c) 炭・窒化物の分布

写真1 浸炭・窒化処理した棒鋼表面の浸炭・窒化層

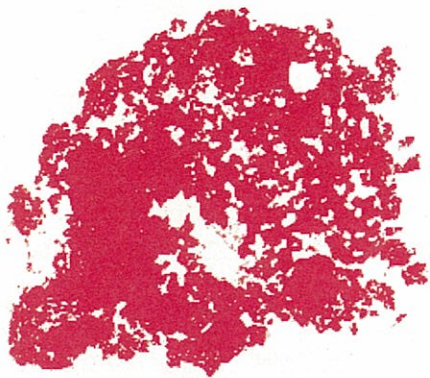
原子の電子構造は、外殻軌道ほど化学結合の影響が大きく、その外殻軌道の関連するX線は低エネルギーすなわち長波長である。一方、最近のEPMA装置は、分光結晶の性能が向上し長波長感度が改善され、短時間でノイズの少ないスペクトルが得られるようになってきた。さらに利用しやすい解析ソフトが開発され、日常的に状態分析を行うことが可能となってきた。状態分析としては、X線光電子分光分析法(XPS)がよく知られているが、XPSは励起源にX線を用いるため、通常数mm径と分析領域が広く、微小領域の分析にはEPMAが優れている。しかし、EPMAによる状態分析はXPSに比べ分析深さが深く、数種の元素に限定される*。

(分析例3) Al膜上に成膜したシリコン酸化膜の状態分析

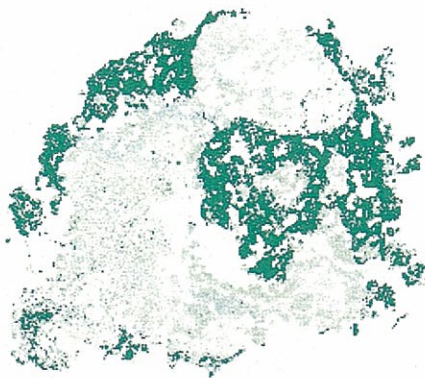
Al蒸着膜は赤外・可視光の反射率が高く、反射板に用いられるが、硬さが低く傷がつきやすい。そのためさらに保護膜(SiO₂)を蒸着する。しかし、蒸着条件によって、黒変する場合がみられるが、これは、SiO₂がAlによって還元されていることが予想される。第1図に黒変したSiO₂/Al蒸着膜表面におけるSiK_βスペクトルを示すが、酸化物(波長:6.765Å)のピークだけでなく、金属(波長:6.748Å)のピークが存在することが分かる。それらのピーク分離を行い、その面積比を求め、標準試料の強度をもとに定量すれば、SiO₂:74.3%、Si:5.7%(残りAl)で、酸化シリコンの約8%が還元されていることが分かる。ただし、電子線侵入深さ(分析深さ)が膜厚に比べて深いため、金属シリコンの存在する深さの情報は得られない。

(分析例4) 純銅表面に生成した銅酸化物の状態分析

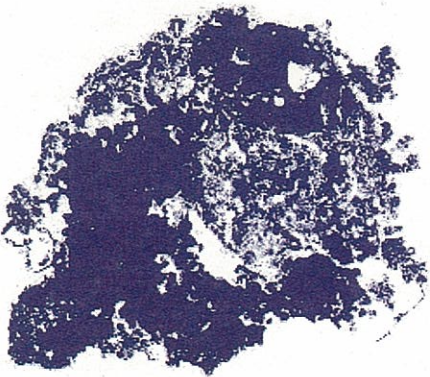
銅の酸化物には、赤色のCuO、黒色のCu₂Oが存在し、その色からも推定できる場合が少なくないが、数10μm径の酸化物では、色による識別は難しい。第2図は、純銅表面に発生した銅酸化物の状態分析をOK_αスペクトルを用いて行ったものである。酸化物は、OK_αの波長が23.68Å付近に単独ピークをもつCu₂O、さらに低波長側に分離したピーク(23.58Å付近)をもつCuOの存在が認められる。このように、銅酸化物の価数(Cu⁺⁺、Cu⁺)を判別することが可能である。



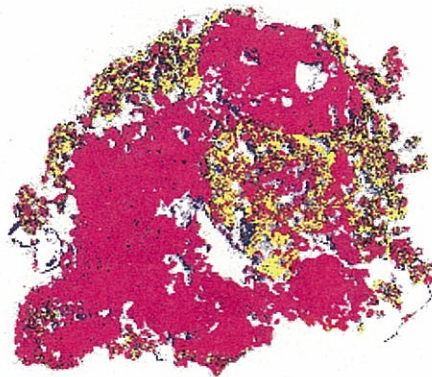
a) Ca



b) S



c) O



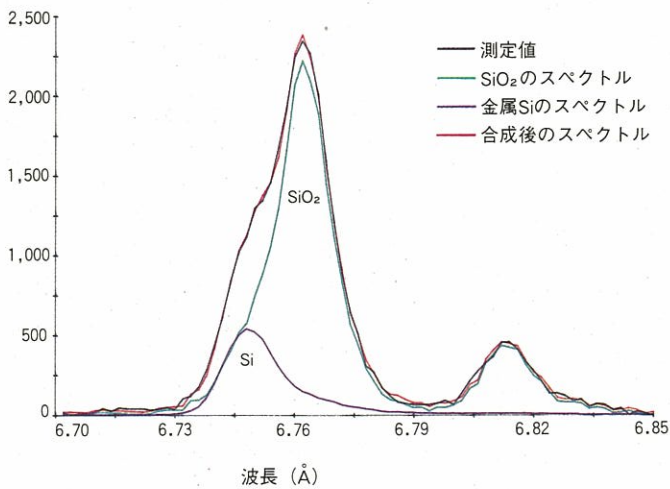
d) Ca-S, Ca-O, S-O
Ca-S-O.



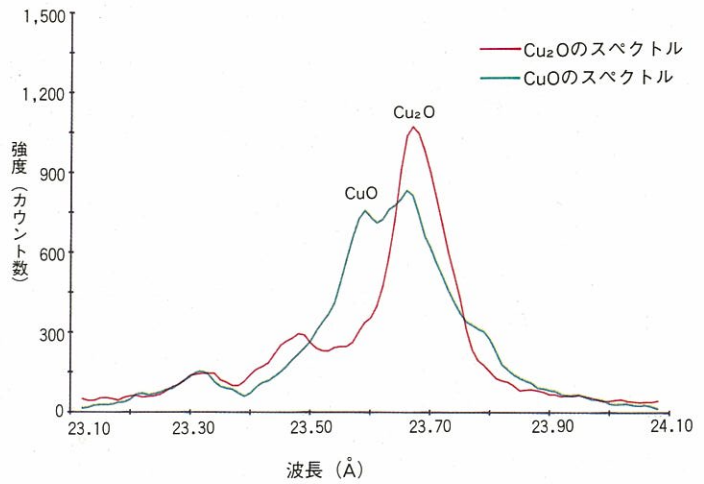
0.5mm

*EPMAによって状態の確認できるものには、Mg, Al, Si, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znの酸化状態、Tiの窒化状態などがある。

写真2 溶銑スラグのカラーマッピング



第1図 Al膜上に成膜したSiO₂膜のSiKβ



第2図 純銅表面に生成した銅酸化物のOKα

EPMAの通常分析法として、定性分析、定量分析、線分析、面分析などがあるが、最近の装置では、カラーマッピングおよび状態分析が比較的短時間に、かつ容易に行うことが可能になってきた。そしてEPMAは、微小領域における高機

能な分析法として、さらに適用分野が広がっている。

[物理解析室 平井 洋]