

K14-10 EPMA 定量分析時に起こる諸問題とその対処法

熊本大学 工学部 技術部

山室 賢輝

1. はじめに

EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) や SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) は走査電子顕微鏡下での組織観察と共に、「何が、どこに、どれだけ」存在するのかを元素ごとに分析する機能を持つ。両者とも同様の機能を有するが、機器の構造や分析精度、分析速度等の違いが存在する。今回は特に EPMA が有利とされる定量分析 (どれだけ存在するのか) に的を絞る、その際に起こりうる諸問題について分類し、考察する。

2. 電子線照射による X 線の発生と検出方法

物質に電子線を照射すると、様々な信号が発生する (図 1)。EPMA 分析においては、特性 X 線を検出することで様々な分析が可能となるが、その発生機構を図 2 に示す。また図 2 のような電子の遷移が起きた場合でも、原子番号の違いにより、重元素は短波長 (高エネルギー) 側へ軽元素は長波長 (低エネルギー) 側へシフトする。更に図 2 以上の電子軌道を持つ元素は、単一元素であっても複数の特性 X 線を発生するので、これらの波長やエネルギーレベルを調べることで、元素の特定が可能となる。これを定性分析 (何が存在するのか) と呼ぶ。定性分析により元素が特定されると、その特性 X 線の中でも最も強度の高い波長位置で波高を測定し、濃度を計算することができる。これが定量分析である。

上記のように発生した特性 X 線は、EPMA では図 3 のような波長分散型の検出器 (WDS, Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer) により検出される (図 3)。まずは分光結晶によりブラッグ条件、

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

を満足する波長の X 線だけが分光される。ここで、 d は分光結晶の面間隔、 θ は X 線の入射角および反射角、 n は反射次数、 λ は特性

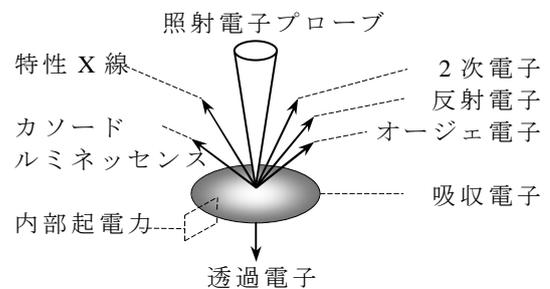


図 1 試料から得られる各種情報

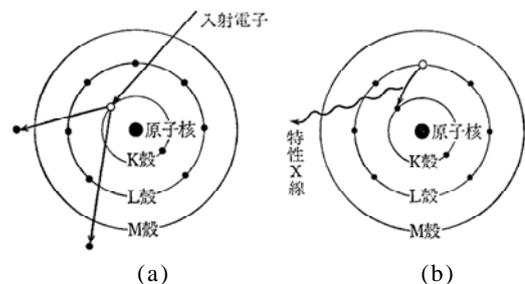


図 2 特性 X 線の発生機構 (a) 入射電子によって K 殻に空席ができる (b) その空席に L 殻の電子が移り、このとき特性 X 線が放射する

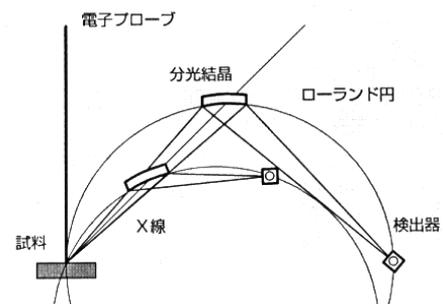


図 3 波長分散型 X 線検出器の模式図

X線の波長である。分光されたX線は、検出器により電氣的なパルス信号に変換され、強度が求まることとなる。よって、定性分析時は、分光結晶を動かしながら、ある波長間を連続的に測定するのに対し、定量分析時は、特定の波長位置に分光結晶を固定して一定時間測定する。図4はSUS410を定性分析した結果である。EPMAで利用される特性X線の波長は0.4~150Åの範囲にあるので、全ての波長をとらえるためには、面間隔の違う分光結晶やそれに適した分光を備える必要がある。前述の通り、同一の元素から複数の特性X線が発生していることが分かる。この場合は、Fe、Cr共に最強線であるK α 線位置での強度とそれから一定量オフセットしたバックグラウンド（以下、B.G.）位置での強度を測定し、真の強度を求める。更に標準試料との強度比から組成を計算する。

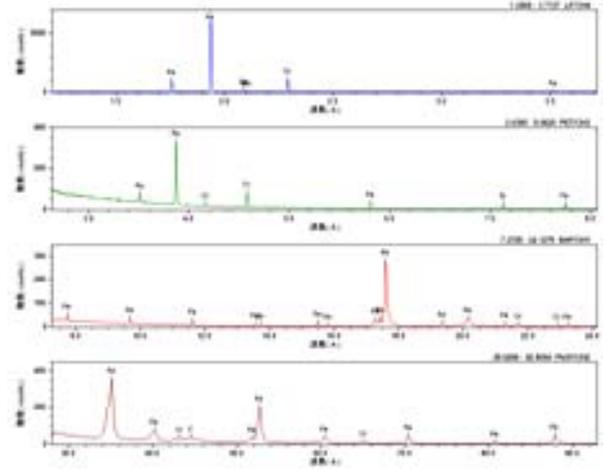


図4 WDSによるSUS410の定性分析結果

3. 定量分析時に起こる諸問題とその対処法

定量分析を実施すると、最初に質量濃度（wt.% or mass%）が求まる。その値の合計は必ずしも100%になるとは限らず、ならないことのほうがほとんどである。しかし、その値が間違いというわけではなく、100%に近ければ近いほど、良い結果が得られたことの指標となる。そこで通常は、100±1~2%など一定の範囲内に結果がおさまった場合のみ、値を100%に規格化、データを使用することとなる。一定範囲に収まらなかったデータは、試料の状態にもよるが、分析時に問題が生じた可能性が考えられる。そこで以下の分類により、分析時の問題点とその対処法を示す。

3-1. B.G.位置に他元素のX線が出現する場合

定量分析を行う元素を指定すると、通常は機器のデフォルト値によりB.G.位置も自動的に指定され、分析を行うこととなる。但し、元素の組み合わせによっては、デフォルトのB.G.位置に他元素のピークが出現し、真のX線強度が求められないことがある。特に原子番号が近接する元素を分析する場合は、注意が必要である。図5はSRM（ステンレス）標準試料のNi-K α 線周りの定性分析結果である。機器のデフォルト値のままでは、B.G.+側の位置にFe-K β 線が出現しており、B.G.レベルを押し上げる。結果、Ni量が本来の組成より少なく見積もられ、全元素の合計は、100%より少ない値で算出されることとなる。この場合は、B.G.+側をFe-K β ピークからB.G.レベルまで低下した位置へ移動（図5矢

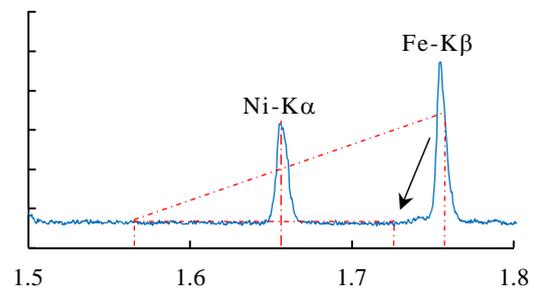


図5 SRMの定性分析結果

印) することで、本来の組成を求めることができる。表 1 は、前述のように B.G.の調整有無と調整後に 100%規格化した SRM 標準試料の定量分析結果である。B.G.位置を調整することで本来の強度が検出され、素材の基準組成に収まっていることがわかる。

表 1 SRM 標準試料の定量分析結果

	Ni B.G. 調整無	Ni B.G. 調整有	調整後 規格化	基準組成
Fe	70.572	70.753	70.349	残部
Cr	18.662	19.181	19.072	17.57~19.72
Ni	3.606	9.484	9.430	9.26~10.26
Si	0.974	1.155	1.149	0.5~1.3
合計 (wt.%)	93.814	100.574	100.000	98~101

3-2. ピーク位置に他元素の高次線が出現する場合

WDS では回折現象を利用しているため、EDS には存在しない“高次線”が出現することがある。高次線とはブラッグ条件 $n\lambda = 2d \sin\theta$ の n が 2 以上の整数で成り立つ場合に発生し、本来の波長の整数倍の位置で検出される。不運にもその高次線が他の分析元素のピーク位置に重なって出現すると、規格化前の質量濃度の合計は、100%より多い値で算出される。その際は、PHA (Pulse Hight Analyser) を ON にすることで、高次線成分を排除可能である。PHA とは波高分光器のことで、検出された特性 X 線のエネルギー (波長) を選別する方法である。図 6 にリン青銅における波高分布曲線と波高

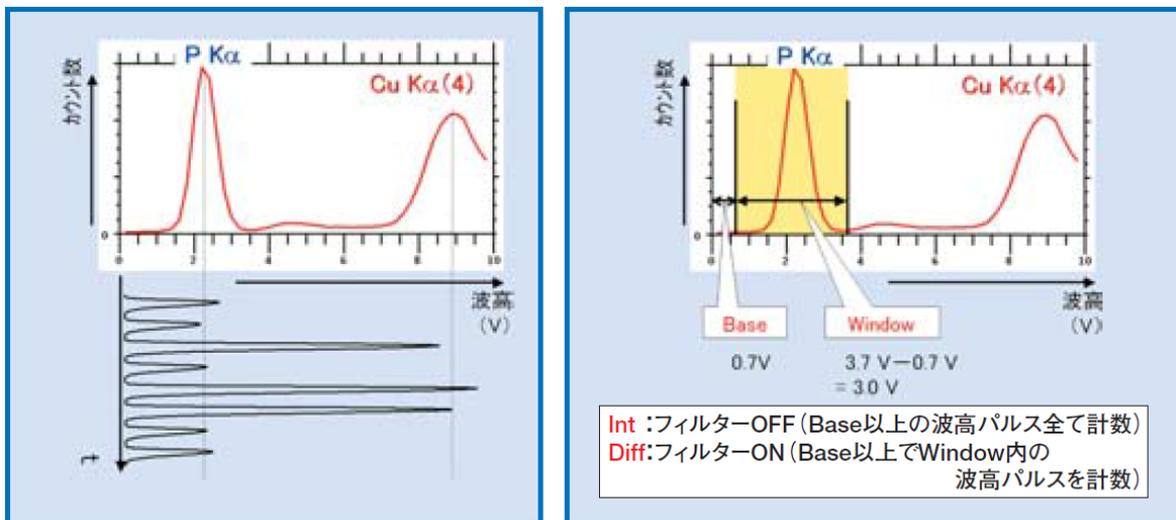


図 6 リン青銅の波高分布曲線と波高分光器の設定

(日本電子株式会社 ANALYTICAL NEWS “EPMA 分析の留意点” より引用.)

分光器の設定を示す。高次線はブラッグ条件を満たすが、実際の波長は分光器の表示の $1/n$ の値であり、そのエネルギーも高い。そこで横軸を波高、縦軸をカウント数とすると図 6 左側のような分布を取る。更にその分布曲線から低エネルギー側のピークを検出するように閾値を設定すると、目的の特性 X 線のみを検出することが可能となる。

3-3. 1次線同士が重なった場合

前述のように，分析を困難にする要因は様々なパターンがあるが，最も注意すべきは，1次線同士が重なった場合である．この場合も規格化前の質量濃度の合計は，100%より多い値で算出される．図7は純Ti，AlN，Ti(C,N)の定性分析結果で，Ti-L₁線（31.36Å）とN-K_α線（31.60Å）の1次線同士が干渉している例である．このような場合には2つの方法があるが，今回は干渉補正法により処理を行った．まずTi標準試料によりTi-K_αの強度とN-K_αピーク波長でのTi-L_{1(N-K_α)}の強度（図7矢印部）を測定し，強度比 $R = I_{Ti-L_{1(N-K_{\alpha})}} / I_{Ti-K_{\alpha}}$ を求めた．次に未知試料であるTi(C,N)のTi-K_αに強度比Rをかけて，N-K_αに重なるTi-L_{1(N-K_α)}の強度を求めた．これを通常の方法で定量分析した未知試料の強度値から差し引くことでN-K_α線強度の補正を行った．この場合のNの標準試料は，1次線同士の干渉ないAlNを用いている．以上の方法の有無により求めたTi(C,N)の定量分析結果を表2に示す．

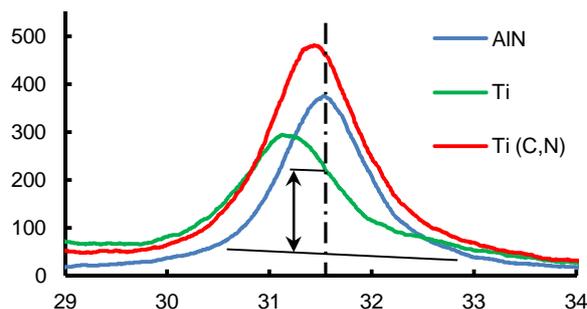


図7 Ti, AlN, Ti(C,N) の定性分析

が，今回は干渉補正法により処理を行った．まずTi標準試料によりTi-K_αの強度とN-K_αピーク波長でのTi-L_{1(N-K_α)}の強度（図7矢印部）を測定し，強度比 $R = I_{Ti-L_{1(N-K_{\alpha})}} / I_{Ti-K_{\alpha}}$ を求めた．次に未知試料であるTi(C,N)のTi-K_αに強度比Rをかけて，N-K_αに重なるTi-L_{1(N-K_α)}の強度を求めた．これを通常の方法で定量分析した未知試料の強度値から差し引くことでN-K_α線強度の補正を行った．この場合のNの標準試料は，1次線同士の干渉ないAlNを用いている．以上の方法の有無により求めたTi(C,N)の定量分析結果を表2に示す．

表2 Ti(C,N)の定量分析結果

分析点	1		2		3	
干渉補正法	無	有	無	有	無	有
C	10.501	10.562	6.699	6.739	0.955	0.963
N	19.267	11.044	20.492	13.086	11.193	2.992
Ti	80.933	80.147	79.888	79.156	97.48	96.243
合計 (wt.%)	110.702	101.753	107.079	98.981	109.629	100.198

4. おわりに

近年よく言われている“装置のブラックボックス化”は，EPMAにおいて上記のような間違いを起こしやすくしていると思われる．しかし，機器本体やコンピュータの進化により，分析精度が向上したり，取得した分析結果を更に解析するアプリケーションが増えたり，その恩恵も多大である．その恩恵を十分に発揮させるためにも，装置の原理を理解し分析を行うことが，我々装置管理者に求められるスキルではないかと考える．

※参考文献

- ・内山郁，渡辺融，紀本静雄，“X線マイクロアナライザ”，日刊工業新聞社．
- ・日本電子株式会社，“EPMA分析の留意点”，ANALYTICAL NEWS, No. 075, (2008), 10-11.