

分析走査電子顕微鏡を用いた元素定量

生産工学技術系
柳沢 敦

<1.はじめに>

走査電子顕微鏡 (SEM) は、物体の表面や形態を観察する装置であり単独には分析機能を持たないが、試料から発生する二次電子、反射電子以外の様々な情報のうち特性X線を検出するX線分光器 (本装置ではEDS) を試料室周りに取り付けることにより、SEM像を見ながらマイクロ領域での化学組成の定性分析や定量分析が可能になる。このような機能を付与したSEMを分析走査電子顕微鏡という。

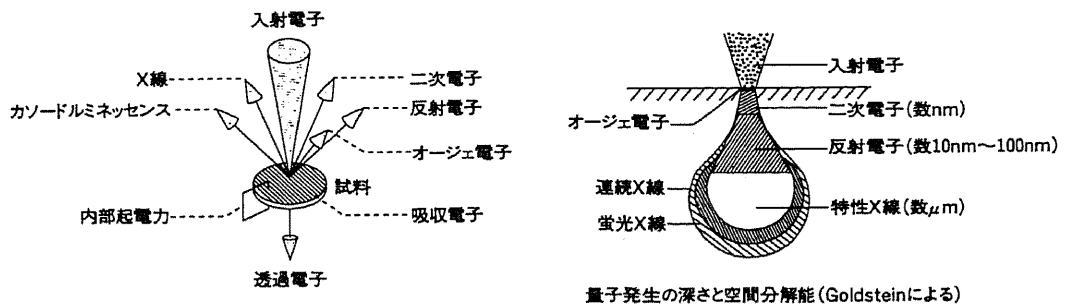
本報告では、標準試料を用いての定量分析を行うまでの行程 (ポイント・注意点) の重要さを認識し、さらに得られた測定結果に対し考察する。

<2.装置について>

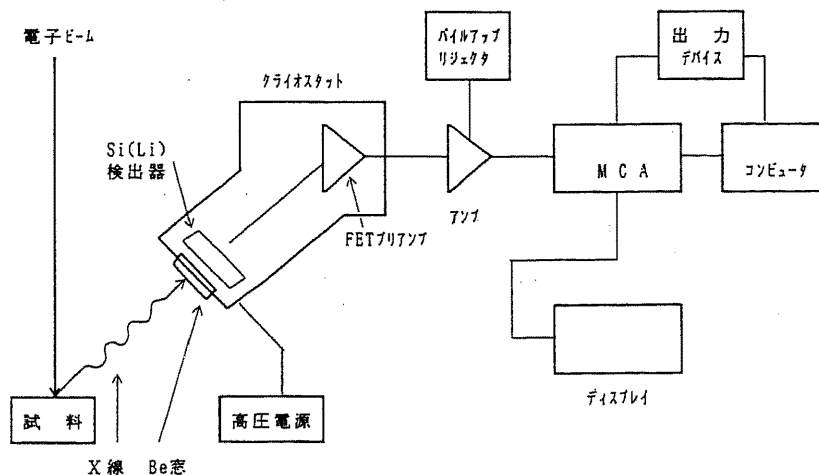
・特性X線とは

入射電子が試料に照射されると試料内元素の内殻軌道電子を励起して空孔を作る。空孔を埋めるために外殻から電子が遷移するが余分のエネルギーが電磁波として放出される。各軌道電子のエネルギーは元素によって発生する元素固有のものとなり特性X線と呼ばれる。

・電子線照射で得られる情報



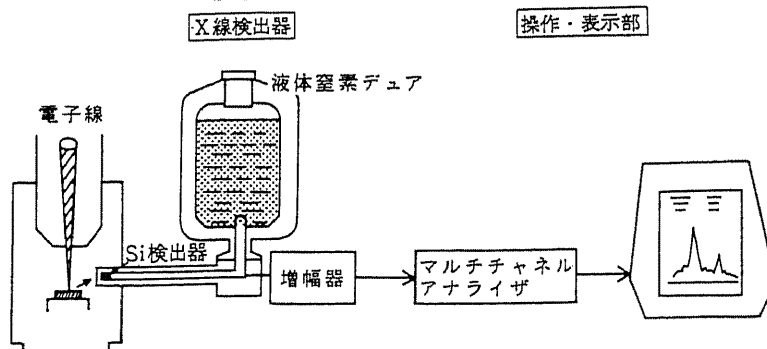
・エネルギー分散法のシステム



・ EDSとWDS

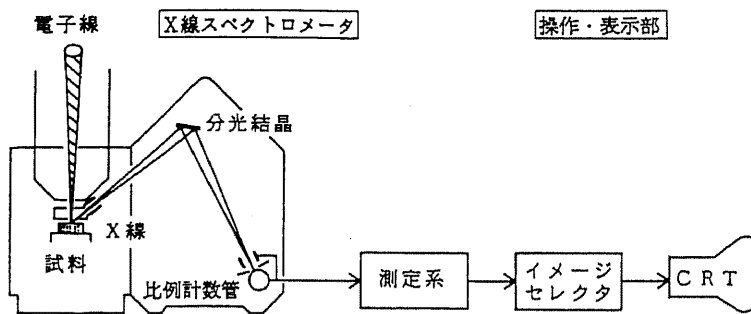
1) エネルギー分散形X線分光器 (EDS)

試料で発生した特性X線は、その元素により特有のエネルギーを持つ。EDSの場合、検出器の先端に配置されたSi半導体検出器でX線が検出されるが、X線の照射で発生する電流パルスの大きさは入射X線のエネルギーと比例関係にある。既知の標準試料でマルチチャンネルアナライザーをあらかじめ較正しておくことにより、未知の試料からの特性X線のエネルギーを測定して元素の同定が可能となる。



2) 波長分散形X線分光器 (WDS)

試料で発生するX線はその元素により波長が異なる。スペクトロメータ内に配置された分光結晶により、特定の波長を分光して取り出し、比例計数管に入力する。その後、増幅器などの電子回路で処理をし、X線の強度を数えたり表示をする。分光結晶の位置と格子間隔の異なる分光結晶を使うことで異なる波長を検出する。



<3. 試料作成行程>

・被験試料—SUS304、化学成分を下に示す。(重量%)

C : 0.08以下、 Si : 1.00以下、 P : 0.045以下、
S : 0.03以下、 Cr : 18~20、 Mn : 2.00以下、
Ni : 8~10.5、 Fe : 残部

・標準試料—5元素、純度を下に示す。(重量%)

被験試料の構成元素で0.5重量%以下の標準試料は不要。

Si : 99.96、 Cr : 99.9、 Mn : 99.9、
Fe : 99.9、 Ni : 99.9

・試料作成行程

金属や鉱物の内部構造を露出して観察や分析をしようとするときには、以下の順に従って測定面を準備する。

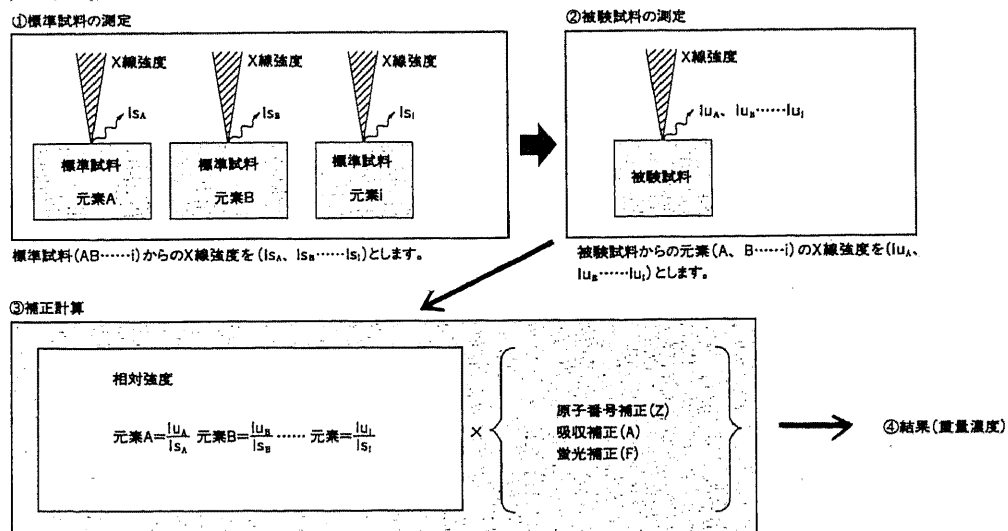
- 1) 包埋－試料の樹脂固めを行う。(埋め込む材料の融点の違い、加圧の可否により数種の樹脂固め法がある。)
- 2) 湿式エメリー紙研磨－粗い面出しを行う。(＃150～1500まで行い、＃数毎に削痕が交差するように研磨する。)
- 3) 湿式バフ研磨－最終的な面出しを行う。(ダイヤモンド砥粒3μとアルミナ砥粒0.3μの2段階で仕上げる。)
- 4) 研磨面の洗浄、乾燥－流水にて研磨面を脱脂綿等で良く洗い、温風ブロワにて速やかに乾燥させる。
- 5) 超音波洗浄器による洗浄－樹脂と試料間にある異物を水中へ放出させる目的で行う。
- 6) 研磨面の洗浄、乾燥－これを再度、行う。
- 7) 有機溶剤による脱脂－脱脂綿等にエタノールを含ませ払拭し、乾かないうちに素早くブロワにてこれを除去する。
- 8) 脱ガス－真空中に一定時間放置する。
- 9) 導電性の確保－不導体部を導体化させる。(樹脂と試料の周りに導通物質を塗る。)
- 10) ホルダーへのセット－ホルダへの導通と水平度を出し、固定する。

<4. 分析法および分析条件>

・定量分析時に気を付けること

- 1) 試料の組成が分析領域内で均一なこと。
- 2) 試料表面が平坦なこと。
- 3) 入射電子線が試料に対して垂直であること。
- 4) 加速電圧、電子線強度、X線取り出し角度(試料の高さ、傾き)が一定であること。

・定量分析の方法



・分析内容

- 1) 標準試料 (Si、Cr、Mn、Fe、Ni) のスペクトル収集および登録。
- 2) 被験試料 (SUS304) の標準試料を用いた定量分析。

・分析条件

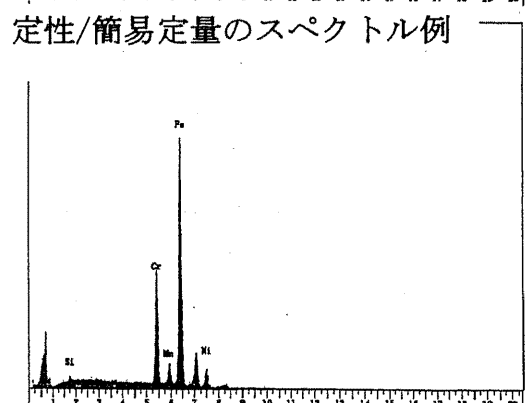
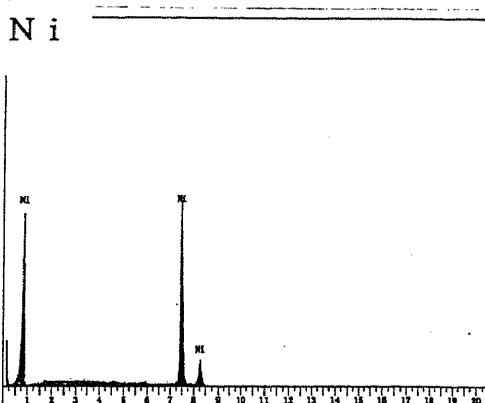
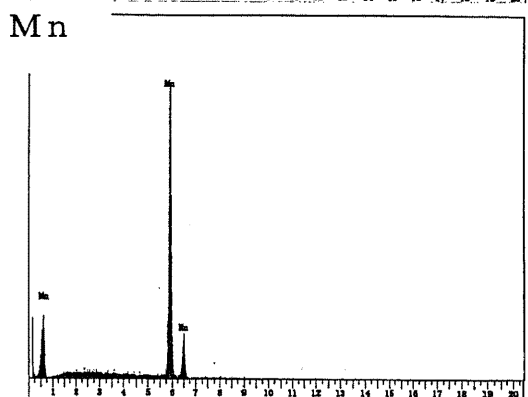
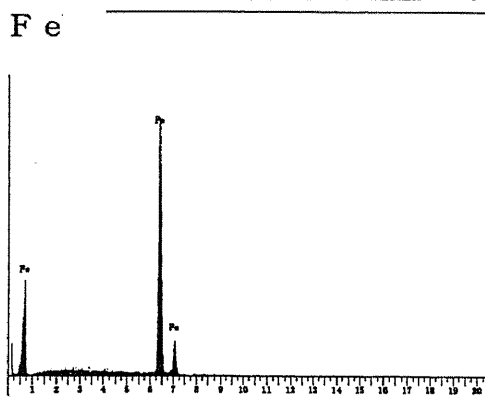
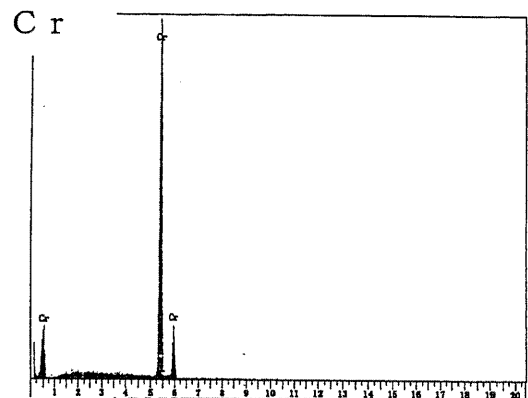
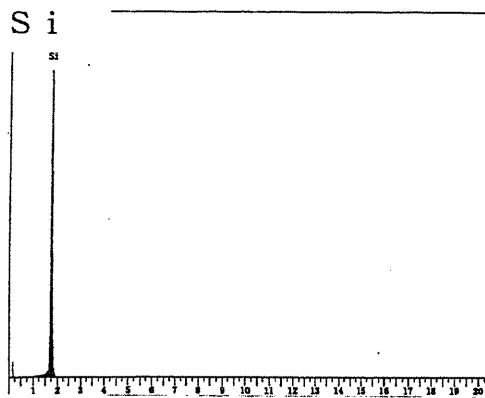
固定要素—FC: $300\mu\text{A}$ 、EC: $40\mu\text{A}$ 以下、絞り: $\phi 70\mu\text{m}$ 、倍率: $\times 500$ 、エリア分析、スロー: 20s/F 、チルト: 0° 、WD: 15mm 、組成差像観察、DT: $20\sim 30\%$ 、高分解能、有効時間: 100s 、

可変要素—加速電圧: 15kV および 20kV

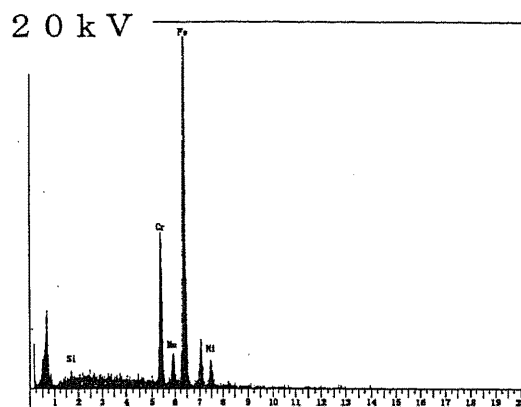
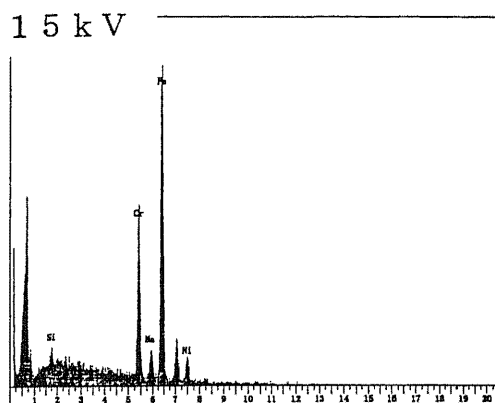
照射電流: 0.4nA (15kV)、 0.2nA (20kV)

定量分析時は特に、加速電圧及び照射電流値はシビアである。

- ・標準試料のスペクトル、 20kV (Si、Cr、Fe、Mn、Ni)



・定量分析のスペクトル例



<5. 分析結果>

・データのまとめ方

定量分析、定性/簡易定量分析はともに、以下に示す分析線を選んで定量し、比較は、定量分析データと定量分析後、定性/簡易定量法に測定法を切り替えたデータとで行い、重量%は相対定量値とした。また、測定点はランダムとし、定量誤差の関係上、加速電圧20 kVは24ポイント平均、15 kVは25ポイント平均で行った。

SiのK α 線：1.74 keV

CrのK α 線：5.41 keV

MnのK α 線：5.90 keV

FeのK α 線：6.40 keV

NiのK α 線：7.48 keV

・比較

SUS304、加速電圧20 kVの比較

	定量分析	定性/簡易定量分析
Siの平均値	0.43	0.38
Crの平均値	19.61	18.63
Mnの平均値	1.58	2.49
Feの平均値	70.67	70.01
Niの平均値	7.71	8.49

SUS304、加速電圧15 kVの比較

	定量分析	定性/簡易定量分析
Siの平均値	0.63	0.57
Crの平均値	18.18	19.42
Mnの平均値	1.75	2.56
Feの平均値	71.93	68.30
Niの平均値	7.52	9.16

なお、各測定点毎の評価は、組成のばらつきなどを考慮して検討しない。

<6. まとめと考察>

- 1) 試料作成段階での試料の良否が測定結果に大きく影響する。(面の平坦度、異物の除去、脱脂、導電性の確保、脱ガス)
- 2) 測定装置の性能維持が測定結果に大きく影響する。(ハード及びソフトウェア部の暖機運転、質の良い真空環境)
- 3) 測定条件の同一化。
- 4) 測定結果からの考察
C r、N iなどの主要元素のばらつきは、定量、定性/簡易定量ともに2%程度以内であった。添加元素量が数10%程度あれば、定量、定性/簡易定量ともに精度が良い。
M nに関しては、2%以下と規定されているにもかかわらず、定性/簡易定量では数値が大きくなった。添加元素量が数%程度の時は、定量分析のほうが精度が良い。
S iに関しては、1%未満なので検討は難しい。
- 5) 誤差が生じることは確認できた。(特に微量元素での誤差は大きくなる傾向にある。) 定量分析を行う行程を重視すれば、定量精度の向上は図れると思う。

<7. 参考文献>

- 日本電子(株)作成冊子 - SEM Q&A、SEM”ここが知りたい”
日本電子(株)作成冊子 - SEMの世界への招待、初めて使う人のために
日本電子(株)作成取説 - JED2140エネルギー分散形X線分析装置
EDS資料
日本規格協会(財)発行 - JISハンドブック、鉄鋼