

解説

電子線マイクロアナライザーを用いた分析の事例紹介

山下 満

兵庫県立工業技術センター 材料技術部
兵庫県神戸市須磨区行平町3丁目1-12

(2005年10月1日受理 ; 2005年11月7日掲載決定)

兵庫県立工業技術センターで接する種々の新素材や未知材料, 故障部品等の解析事例は, 県下の産業界の動向を強く反映した貴重な出会いであり, 研究を行う上で数多くの動機と示唆を与えてくれる宝の山である. 本報告では, electron probe microanalyzer の波長分散/高分解能性の特徴を活かし, 県下の地場産業である『いぶし瓦』表面に希に発生する『すすまき』および『はく離』現象について, 炭素特性X線スペクトル分光分析から解析した事例について報告する.

An introduction to applications of analysis using electron probe microanalyzer

Michiru Yamashita

*Hyogo Prefectural Institute of Technology, Department of Materials Technology
3-1-12, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan*

(Received: October 1, 2005 ; Accepted: November 7, 2005)

Many new materials or examples of inferior goods were provided through requests to analyze in our daily work. They brought us valuable opportunities to study material sciences for practical use.

As an example of practical applications of electron probe microanalyzer, in this paper, a CK Xray emission spectral analysis about inferior goods such as 'susumaki' and 'hakuri' seen in Japanese smoked roof tile is introduced.

1. はじめに

兵庫県立工業技術センターでは, 県内の中小企業や産業界の中核的技術支援機関としての役割を担いながら, 企業ニーズに基づいた技術の高度化と市場性のあるものづくりを支援し, 県内企業の育成と活性化・第二創業につながる技術の開発・支援や, 地域産業, 地場産業の技術課題とニーズを的確に取り上げた研究開発, 先端的産業技術の導入, 異業種融合の促進等を図りながら, 技術者の育成, 高度機器の利用, 技術情報提供の充実, 技術相談・

指導等を通して, 中小企業の技術力の向上, 産業の活性化を支援している. このような業務の中で, 特に技術相談や高度機器利用を通して接する種々の新素材や未知材料, 故障部品等の具体的な事例は, 我が国の産業界の動向を強く反映した極めて貴重な数多くの機会を与えてくれると同時に, 今後, 研究を展開してゆくにあたっての数々の動機と示唆を与えてくれるものである.

材料の成分組成を分析したり構造を解析するにあたり, 取り扱う対象が適切に処理/保管された

状態で持ち込まれることが理想的であるが、実際に当センターへ持ち込まれてくる試料は、生産現場の環境等の影響を強く受けたものが多く、依頼者が必要としている情報を客観的に正しく導出するためには、試料の選択と前処理、および分析・解析手法、機器の選定を適切に判断することが重要である。ところが、特に事故／故障事例の分析・解析においては、試料の切断はおろか表面の洗浄さえもはばかられる場合も少なからずあり、たとえそのような場合であっても分析・解析を行うことが可能な機器および分析手法を整えておくことが必要となっている。本解説の主題である電子線マイクロアナライザー(EPMA: Electron Probe MicroAnalyzer)は、このような解析においても柔軟に対応が可能なため、当センターではエネルギー分散型 X 線分析装置付きの走査型電子顕微鏡(SEM-EDS: Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer)とともに頻りに活用されている。

2. 電子線マイクロアナライザー

電子線マイクロアナライザーは、細く絞った電子線を試料に照射し、そこから発生する2次電子や後方散乱電子、特性 X 線などを解析することにより、微小視野表面の像観察やその領域の元素組成を明らかにすることが可能で、金属、半導体、セラミックス、鉱物、高分子、生体材料などさまざまな分野において、研究・開発から品質管理まで幅広く用いられている。

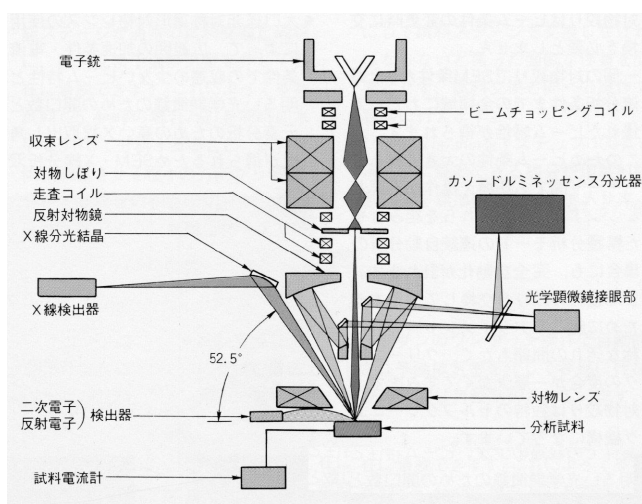


Fig. 1 A schematic image of optical geometry of EPMA.(from EPMA catalog by Shimadzu)

Fig. 1 は EPMA の光学系の概略図である。この図では1組の分光結晶-X線検出器のみを記してあるが、実際には複数の分光結晶-X線検出器が配置されており、それぞれの分光結晶を同時に動かして測定を行っている。電子銃より放出された電子線は、各種の電子レンズにより非常に細く絞られ試料の上面を照射／走査すると同時に、試料中の元素を内殻励起する。この時発生する特性 X 線は、取り出し角 52.5° で配置された各種分光結晶により分光され検出器で計測されるが、この際、試料が分光学的に正しい位置(高さ)に配置されていることが重要であるため、併設された光学顕微鏡を用いて高さの微調整が可能な構造になっている。

EPMA は、特性 X 線を分光結晶を用いて波長分散(WDS: Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy)にて分光するため、エネルギー分散型(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)に比べ分解能に優れており、単に観察視野中の成分元素組成を分析するだけではなく、検出された元素が試料中(観察視野の中)でどのような化学結合状態にあるのかについてもある程度の知見を得る事ができる。

Fig. 2 は、クロム酸化物における酸素に注目し、酸素スペクトル(～ 23.6 Å, 525 eV)の変化を測定した例である。僅かなスペクトル形状の変化を視覚的にわかりやすく示すために、この例ではピークを中心点をそれぞれ結んで解析している。この測定例のように EDS では分解能／検出感度の観点から検出がやや困難な軽元素の測定や化学結合の影響がより大きく見られる L 線, M 線の測定に対しても、EPMA を用いた分光分析では、目的とする特性 X 線の波長域に応じて適切な分光結晶を準備することで、安定した検出感度と高い分解能の測定 [1][2] が可能である。

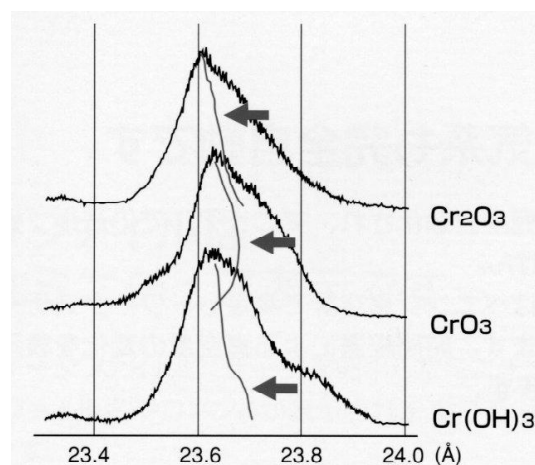


Fig. 2 OK X-ray emission spectra of various Cr compounds. (from EPMA catalog by Shimadzu)

以下に EPMA の特徴を列挙する。

- 標準試料なしで、全元素(ホウ素からウランまで)の高速自動定性(定量)が可能。一全元素にまんべんなく定性感度があり、ppm ~ 100% の検出帯域と定量性を有する。
- 電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope)よりは電子像の解像度は劣るが、内蔵する光学顕微鏡により可視光での観察が可能。
- 複数微量成分も含めて、元素の相関分布が正確にわかる(線分析/面分析)。
- ミクロ領域の元素の結合状態についてもかなり解析する(状態分析)。
- 試料は 10^{-3} Pa 程度の真空環境で分析されるが、この真空度では大気中での表面状態がほぼ維持されている。
- SEM-EDS に比べ S/N のよい信号が得られるが、試料に照射する電子量(試料電流)が大きいため、試料の損傷や試料表面の汚染(主にカーボンによる)に注意する必要がある。
- SEM-EDS と同様、入射電子は試料内部でカスケード励起を生じ Fig. 3 のように X 線発生域がビーム径に比べて広がってしまう[3] ため、サブミクロンサイズの分析を行うには加速電圧の最適化など調整が必要(要注意)。

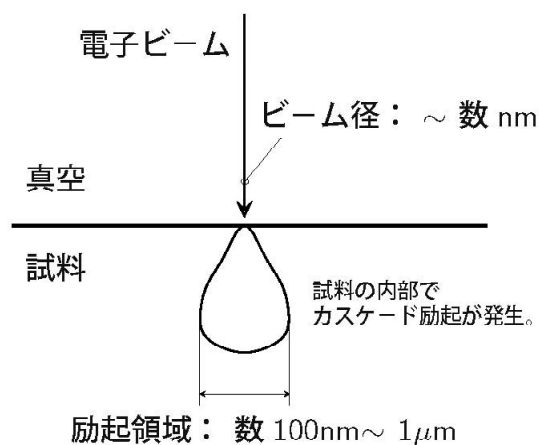


Fig. 3 A schematic image of excited (X-ray emission) area of SEM and EPMA.

3. 電子線マイクロアナライザーによる分析・故障解析

当センターでは、主に県下の中小企業より数多くの異物・混入物、付着物、破断物等に代表される分析・故障解析の依頼が寄せられているが、残念な

がらその多くは結果を公開する許可を得ていないため、ここでは EPMA の特徴を活かした軽元素・状態分析の解析事例を紹介したい。

3.1 いぶし瓦に見られる煤卷きの解析

兵庫県の地場産業の一つとして、400年以上の伝統を持つ『いぶし瓦』(Fig. 4)に代表される県内瓦産業が挙げられる。『徒然草』の有名な一節に、「家のつくりようは、夏をむねとすべし」と述べられているように、高温多湿な日本の夏を快適に過ごすには、室内の空気の澁みを無くす適度な通気性と断熱性を確保することが重要である。屋根全体を巨大な空調設備と考えた場合、瓦葺きの屋根は、瓦の重なり部分にある空気の通り道が自然な通気と換気を促すため、住居の湿度や温度を適度に調節すると同時に、熱を建物内に伝えない断熱性を合わせ持っている。特に県下のいぶし瓦は、他の屋根材と比べて熱伝導率が低く優れた断熱性を有しているという点で、日本の気候風土に適した建材といえる。



Fig. 4 A photo of typical Ibushi-Kawara.

いぶし瓦は、焼成の最終工程で燻化という工程を経て表面に金属光沢を持つ『いぶし層』を形成する点に特徴がある。燻化工程は、加熱した粘土素地に炭化水素を含むガス(多くは LP ガス)を接触させて、炭素を主成分とする炭素膜を素地表面に形成し、炭素膜が燃焼しないよう窯を密閉して冷却する方法で行なわれる。この銀色の炭素膜は、古くは松材や松葉を一度に投入して空気を遮断、乾溜ガスによって形成されていたが、成膜法そのものは古今を問わず CVD 反応を利用したハイテク技術であり、形成されたいぶし層は独特の光沢と高い撥

水性を特徴としている。

Fig. 5 は、いぶし瓦の見た目の印象を著しく悪くしてしまう原因の一つである『すすまき』が発生したいぶし瓦のマクロ観察像、およびSEM 観察像である。『すすまき』は燻化過程におけるガスの流れの不均一によって発生すると考えられており、いぶし層の上に付着した黒い煤のために独特の光沢が損なわれてしまう現象である。『すすまき』を起こした部位には、ミクロンサイズの微小なボール状の組織が瓦表面を覆っている様子が観察される。この『すすまき』を起こした部位とそうでない部位

からの炭素 EPMA スペクトルを Fig. 6 に示す。また、これまでに得ている各種炭素化合物のスペクトルを Fig. 7 に示す。なお、EPMA の測定条件は、X 線の取り出し角度 : 52.5° (固定), 電子線の加速電圧 : 15 kV, 分光結晶 : ステアリン酸鉛 (PbSt: d=5.01 nm) とし、波長分解能を上げるために高次線の 2 次スペクトルを測定した。Fig. 6 から、『すすまき』を起こして微小なボール状の組織が多く見られる領域では、282 eV 付近の強度が相対的に大きくなっていることがわかる。また、この傾向を加味して Fig. 7 の各種炭素化合物のスペクトルと見比べて検討し

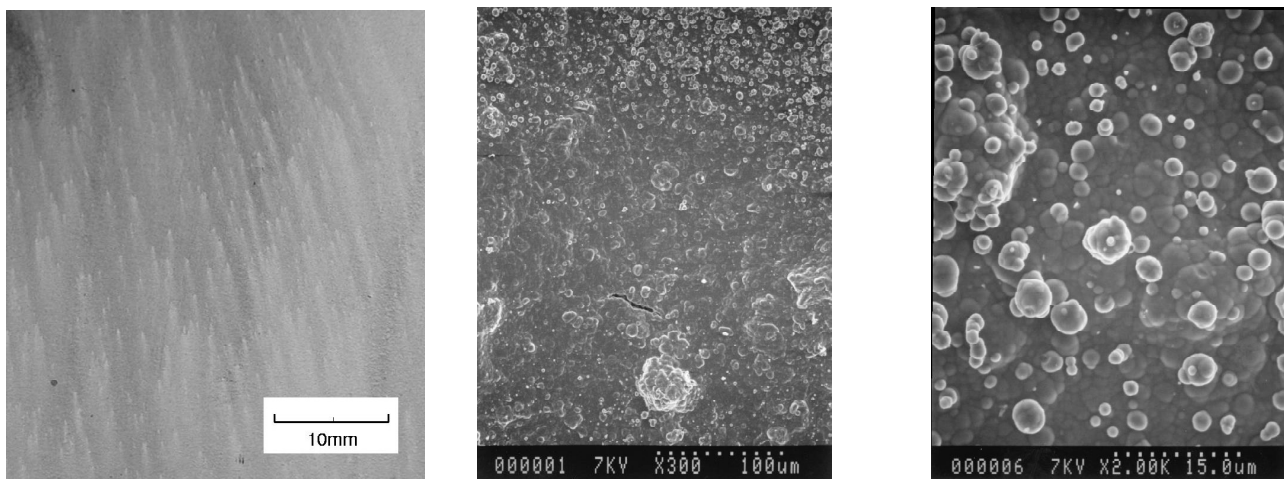


Fig. 5 A photograph (left) of degraded (Susumaki) surface of Ibushi-Kawara and their SEM images (others).

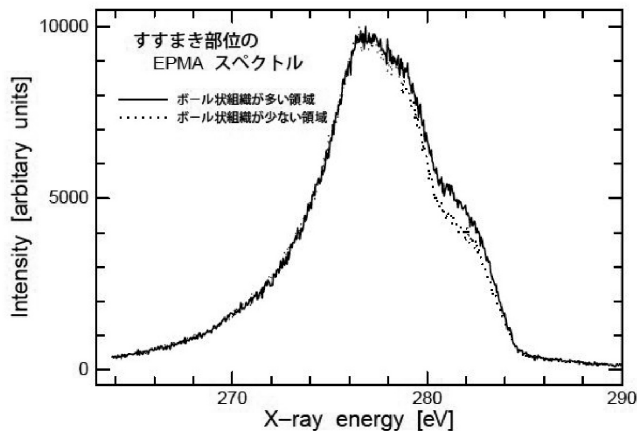


Fig. 6 CK X-ray emission spectra of Degraded (Susumaki) surface.

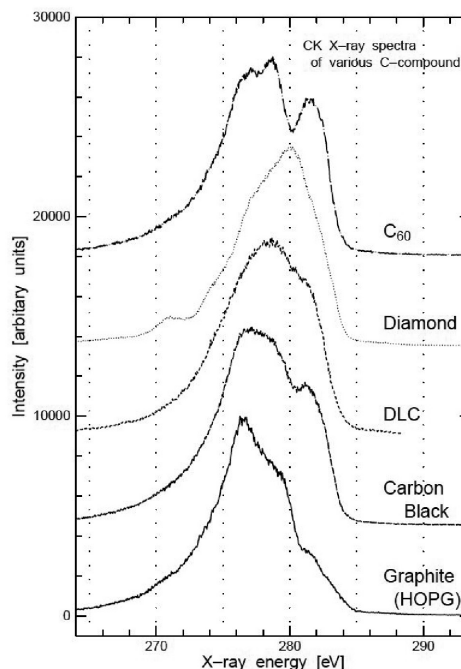


Fig. 7 CK X-ray emission spectra of various C compounds.

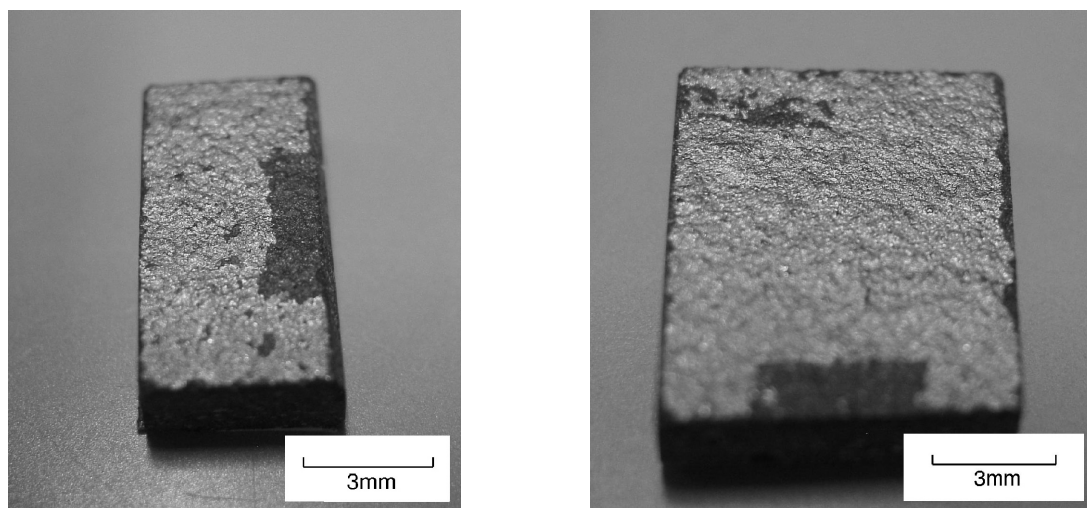


Fig. 8 A part of Ibushi-Kawara that peeled off easily (left) and not easily (right).

た結果、『すすまき』を起こした部位に多くみられた微小なボール状の組織は、カーボンブラック様の化学結合状態を有する炭素からなるものと推定された。なお、赤外線分光分析とガスクロマトグラフを用いた分析の結果から、これらの物質がコールタールに類似の有機高分子であることが判明した。さらに、『すすまき』を起こしていない正常ないぶし層から得られるEPMA スペクトルは、グラフアイトからのスペクトルに類似しており、これはいぶし瓦がもつ独特の金属光沢の発生メカニズムを考える上で大きな示唆を与えるものである。

3.2 いぶし瓦に発生するはく離の解析

本節では、いぶし瓦にしばしば見られる、いぶし層が一部はがれる『はく離』という現象について検討した事例を以下に述べる。ここでははく離とは、瓦の表面に成膜したいぶし層が外力あるいは経年劣化により比較的容易に剥がれてしまう現象を指し、一枚の瓦でも部位によってははく離の耐性が異なることも多く、原料土、焼成条件、燻化条件などが複合的に影響して発生していると考えられている。なお、瓦の耐凍害性能の評価においても同様の『はく離』という表現が用いられるが、これは瓦の中にしみこんだ水分が凍結する際の体積膨張によって発生する現象であり、これから述べる『はく離』とは異なるものである点をご留意頂きたい。Fig. 8は、はく離を起こしやすい部位とあまりはく離を起こさない部位の写真(写真中でいぶし層はがれている箇所(黒い部分)が見られるが、これは測定の際

に張り付けた導電性テープを剥がした跡である)であるが、両者は外見的には大きな差異は見当たらない。

はく離の耐性に関して、いぶし層をマイクロ構造から比較・検討する目的で、剥離をおこしにくい部位、剥離して剥がれ落ちた剥離小片、約50年間風雨に曝されたいぶし瓦(さらに参照データとして高配向熱分解黒鉛: Highly Ordered Pyrolytic Graphite)からの炭素EPMA スペクトルを測定した結果をFig. 9に示す。はく離を起こしやすいものと、はく離を起こしにくいものとの炭素EPMA スペクトルを比較すると、278 eV近傍と282 eV近傍の2箇所には有為な変化が現れていることが分かる。

この変化を解析するにあたり、炭素EPMA スペクトルがHOPGの配向面の向きとEPMAの分光結晶の向きとの相対関係により、どのように変化するかを考察することは重要である。

放出される特性X線が強く偏光している場合、EPMAでは偏光面と分光結晶の回折面との相対角度が変わると、検出される特性X線強度は、偏光面が回折面と直交する場合は強く減衰し、平行な場合は減衰しないで回折(反射)される。このため、HOPGのように高い配向性を有する試料の場合、炭素EPMA スペクトルは軌道成分(配向成分)の向きと分光結晶との相対角度に応じて異方性を示す。

Fig. 11は、EPMAのX線取り出し角度(52.5°)を加味して、Fig. 10に示すような相対関係で、分光結晶の反射面にHOPGのC軸がおおよそ直交する配置(a)(b)、および、平行の関係にある配置(c)(d)で

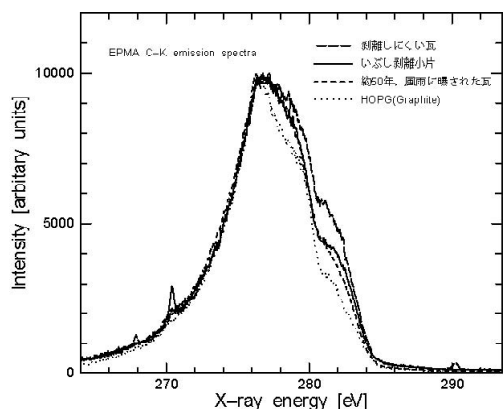


Fig. 9 CK X-ray emission spectra of Ibushi-Kawara relative to the area that peeled off easily and not easily.

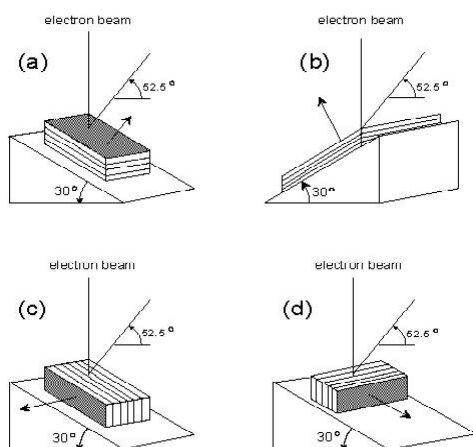


Fig. 10 A schematic image of typical settings of c-axis of HOPG against the direction of analytical crystal.

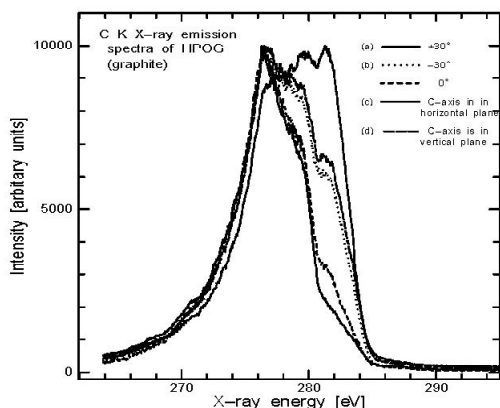


Fig. 11 Angle dependence of CK X-ray emission spectra of HOPG. (a,b,c,d is synonymous with that in Fig.10.)

炭素 EPMA スペクトルの異方性を測定した結果である。

電気双極子近似による定性的な考察から、 π 結合による信号は、Fig. 10 の(a) の場合には最も減衰し、(c) の時に最も減衰されにくい。一方、 σ 結合からの信号は、(c) の時に最も減衰し、(a) の時に最も減衰されにくいと推定される。(a) と(c) を比較すると、 π 結合からの信号を強く反映しているのは、両者で最も差が顕著となる 281.8 eV 近傍の成分であり、 σ 結合からの信号がやや支配的であるのは 276 eV 付近にピークを持つ成分であることが判る。

HOPG から発生する炭素 EPMA スペクトルの異方性の考察に基づいて、Fig. 9 のスペクトル変化を解析すると、278 eV 近傍と 282 eV 近傍の 2 箇所には有為な変化が現れていることから、これらのスペクトルは π 結合からの信号成分が強いことがうかがえる。また、はく離を起こしやすい部位では、はく離を起こしにくい部位に比べて 282 eV 近傍の強度が低下しており、これはグラファイト様の化学結合を持つ炭素組織が、瓦の表面面内でより強く配向していることを示唆している。

以上の結果を簡単にまとめると、次のようになる。

- いぶし瓦表面の炭素膜は、炭素六角網面構造を基本とするが、カーボンブラックと同程度の微結晶からなり、配向成分とランダム成分が特定の比率で混在する特異な構造をとることにより、いぶし瓦の特徴である光沢と耐久性が生じる [4][5]。
- 金属光沢を持ついぶし層を形成する燻化工程において、ガスの流れ、温度分布、粘土の状態等、様々な要因が複雑に影響し、まれに商品価値の低下をまねく『すすまき』や『はく離』という欠陥が発生する。
- 『すすまき』は、カーボンブラック様の化学結合状態を有する炭素からなる微小なボール状の有機高分子の集まりによって形成されている。
- ‘はがれやすいいぶし膜’では、グラファイト様の炭素組織が正常品よりも強く配向しており、層間の結合が比較的容易に切れてしまうために『はく離』が発生する。
- 『はく離』を防止し、かつ、美しいいぶし光沢を得るには、いぶし膜中に含まれるグラファイト様の炭素組織の配向度合いを適切に制御し、層間の結合を担っている炭素の導入量をコントロールすることが重要である。

4. おわりに

電子線マイクロアナライザーによる分析・故障解析の事例の一つとしていぶし瓦の分析事例を紹介したが、軽元素の検出能力に優れかつ高分解能である EPMA の特徴を活かした研究事例として、加工工具の表面に成膜した窒化ホウ素膜のホウ素状態分析や、半導体ウェハ用静電チャックヒーター中の炭素状態分析による特性改善の研究なども行っている。また、ナノオーダーサイズの異物を同定する場合のように、SEM-EDS, EPMA では電子線励起領域が～数百 nm まで拡がって(Fig. 3 参照)しまい元素情報の空間分解能が不足する場合には、イオンシンニングを用いた試料の薄片化処理や抽出レプリカによる微小試料の抽出を行い、透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope), 走査型透過電子顕微鏡(STEM: Scanning Transmission Electron Microscope)等の機器を併用しながら解析を行っている。

工業技術センターは各県に少なくとも1つ設けられており、地域産業の多種多様な技術課題に日々向き合いながら業務にあたっている。本報告で紹介した EPMA の活用事例が何かしらのお役に立てれば幸いである。

参考文献

- [1] 山下満, 元山宗之, 堀川高志, 水渡嘉一, 小野寺昭史, X線分析の進歩, **34**, 207 (2003).
- [2] 山下満, 元山宗之, 福島整, 高廣克己, 大河亮介, 川面澄, X線分析の進歩, **35**, 171 (2004).
- [3] 副島啓義, 電子線マイクロアナリシス, 日刊工業新聞社(1987).
- [4] Y. Muramatsu, M. Motoyama, J. D. Denlinger, E. M. Gullikson and R. C. C. Perera, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 6551 (2003).