

技術報告

EPMA による定量分析 -モンテカルロシミュレーションを用いた解析的方法-

西尾 満章*

(独) 物質・材料研究機構 材料分析ステーション

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

*NISHIO.Mitsuaki@nims.go.jp

(2013 年 10 月 23 日受理; 2013 年 11 月 18 日掲載決定)

電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)による定量分析において ZAF 法は、X 線の発生領域よりも大きな均一相をもつバルク状態の試料であれば、解析的手法としてほぼ確立されている。しかしながら、ZAF 法の定量精度は、低加速電圧領域での測定や F 以下の軽元素の測定において、Na 以上の重元素の場合と比較して十分とは言い難い。そこで、モンテカルロ法で求めた発生関数を一般式化し、その発生関数が実用に供せるか否かを検討した。その結果、バルク試料において加速電圧 5 kV においては、O, S, Ga, Co, Ni の定量値は MC 法と同程度であった。5 - 25 keV の加速電圧領域においては既存の ZAF 法と比較すると同等もしくはそれ以上の高い正確さであった。ただし、F に関しては MC 法の結果よりも定量の正確さは低かった。

Quantitative EPMA analysis - Monte Carlo simulation usage in its analysis with high accuracy -

Mitsuaki Nishio*

Material Analysis Station, National Institute for Materials Science (NIMS)

1-2-1, Sengen, Tukuba, Ibaraki 305-047, Japan

*NISHIO.Mitsuaki@nims.go.jp

(Received: October 23, 2013; Accepted: November 18, 2013)

A ZAF method has been established as a useful quantitative analysis technique for bulk specimens by EPMA. Accurate quantification can be performed when analyzed particle sizes are greater than an x-ray generation region. In measurements of light elements such as oxygen, fluorine, carbon, boron and nitrogen, it is, however, hard to obtain satisfactory results, comparing with heavy elements analyses. In this study, we have compared quantitative accuracies of the results by ZAF methods with that by Monte Carlo method. The general formula of the ionization distribution function derived by the MC method was compared with the several ZAF methods.

We found that the x-ray intensities of O, S, Ga, Co and Ni calculated from the proposing general formula are almost equivalent to those obtained by MC method. It is also found that the MC method gives more accurate results than the ZAF methods in the accelerating voltage range of 5 - 25 kV. But, for fluorine the quantitative accuracy obtained by our method is lower than that by MC method.

1. はじめに

Electron probe microanalysis (EPMA : 電子プローブマイクロアナリシス) は, 他の表面分析法の Auger Electron Spectroscopy (AES : オージェ電子分光法) や X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS : X 線光電子分光法) と比較して定量分析の精度が高いことから, 材料の定量分析に幅広く用いられている[1]. ただし, 低加速電圧領域での測定や F 以下の軽元素の測定においては, 重元素の定量精度には及ばず定量性が確保されているとは言えない.

EPMA の定量法には ZAF 法[2]と検量線法の二つの方法がある. これらの方法は取り扱いが容易であり, X 線の発生領域よりも大きな均一相をもつバルク状態の試料であれば, 実用的な定量分析として一般的に利用されている.

EPMA で用いる解析手法には, その他に Monte Carlo (MC)法[3]がある. MC 法では, 試料に入射した電子の多重散乱過程のシミュレーション[4]により X 線の発生強度分布を正確に求めることができる. X 線の発生領域に比べ薄い厚さの層が重なった複雑な多層膜や粒子状の試料でも計算が可能であることが利点である. また, 試料の立体構造が明らかであれば, X 線の脱出深さや空間分解能に影響を及ぼす加速電圧の条件を決定する上でもたいへんに利用価値がある.

定量分析の実用において MC 法を用いる際には, 化合物の各元素の濃度を複数種類仮定して X 線強度を計算し, 実測値と良く一致する X 線強度比を導く濃度の解を探索する必要がある. 対象材料が 2 元系の場合, 一方の元素の濃度を変化させれば他方の元素の濃度が決まるため, 計算時間はさほどかからない. ただし, 3 元系以上で構成される材料においては, 濃度の組み合わせが多くなり, 実測値に収束させるには非常に長時間の計算を必要とする. そのため, 構成元素の多い材料などをルーチン的な処理をするには, 一般的に MC 法より ZAF 法や検量線法が用いられている[5].

また, EPMA の定量分析において, 吸収補正を行う上で発生関数は重要であり, 種々の発生関数が

ZAF 法にも利用されている. 近年, 個体中の電子散乱に関する MC シミュレーションのソフトウェアは, CASINO[6]を例として電子散乱の専門家でなくとも容易に利用できるようになった. このことは, これら MC 法のソフトウェアを使って, EPMA のユーザーが発生関数を自ら求めることが可能になることを意味しており, 従来の ZAF 法では定量精度が不足する軽元素試料, 極小や極薄の試料, 低加速電圧領域下での測定が必要な材料系の測定条件をユーザーが発生関数を算出し, 定量精度の向上を図ることができる可能性を示唆している.

本研究は, その可能性を探る第一歩として, 幾つかの一般的な試料について CASINO を使った MC 法の定量精度を 5 - 25 kV の広い加速電圧の範囲内で従来の ZAF 法と比較した. また, MC 法の問題を回避するため, MC 法から求めた発生関数を一般式に置き換え, 新たな発生関数を提案した.

2. 実験

2.1 試料

測定および計算には, 標準物質として Al_2O_3 , CaF_2 , FeS_2 , GaAs , Ni , Co , 分析対象物質として SiO_2 , TiO_2 , BaF_2 , PbS , ZnS , GaP , $\text{Ni}_{75}\text{Co}_{25}$ を用いた. 各々の試料の純度は 99.9%以上である. また, Ni , Co , $\text{Ni}_{75}\text{Co}_{25}$ を除いて約 15 nm 厚のカーボン蒸着を行った.

2.2 測定条件

測定に使用した装置は, 日本電子製 JXA-8900RL, 測定元素は O $\text{K}\alpha$ (0.525 keV), F $\text{K}\alpha$ (0.677 keV), S $\text{K}\alpha$ (2.307 keV), Ga $\text{K}\alpha$ (9.241 keV) 及び La(1.098 keV), Ni $\text{K}\alpha$ (7.474 keV), Co $\text{K}\alpha$ (6.924 keV), 検出器は波長分散型, X 線取り出し角度は試料面から 40° , 加速電圧は 5, 10, 15, 20, 25 kV である. 試料電流およびビーム径は, F の測定については電流 10 nA, ビーム径 $30 \mu\text{m}$ ϕ , O, S, Ga, Ni, Co は電流 50 nA およびビーム径は $1 \mu\text{m}$ ϕ である.

3 計算

3.1 計算に使用したシミュレータおよび条件

シミュレータには、CASINO (Version 2.42)を用いた。入射電子数は 10 万個で X 線の取り出し角度は 40° である。Table 1 に計算に用いたデータの条件を示す。

Table 1 Conditions for MC calculations.

Total Cross Section (弾性散乱全断面積)	Mott
Partial Cross Section (弾性散乱微分断面積)	Mott
Effective Section Ionisation (有効イオン化断面積)	Casnati
Ionisation Potential (イオン化ポテンシャル)	Joy and Luo (1989)
Random Number Generator (乱数の発生)	Prass et al
Directing Cosine (方向余弦)	Soum et al (1979)
dE/dS Calculation (阻止能)	Joy and Luo (1989)

3.2 MC 法の発生関数を一般式化に使用した元素およびスペクトル

MC 法の発生関数を求めた元素及びスペクトルは、C K α , O K α (Al₂O₃), Si K α , Ti K α , Mn K α , Co K α , Ni K α , Cu K α , Ti L α , Mn L α , Ni L α , Cu L α , Pd L α , Ag L α , W L α , Au L α , Bi L α , W M α , Au M α , Bi M α について計算した。加速電圧は 5 - 15 kV (1 kV 間隔), 20, 25, 30 kV である。各スペクトルのエネルギーを Table 2 に示す。

Table 2 Energies of calculated spectra.

Element	Spectrum	Energy (keV)
C	K α	0.277
O	K α	0.525
Si	K α	1.739
Ti	K α	4.508
Mn	K α	5.894

Co	K α	6.924
Ni	K α	7.471
Cu	K α	8.040
Ti	L α	0.452
Mn	L α	0.637
Co	L α	0.776
Ni	L α	0.851
Cu	L α	0.930
Pd	L α	2.838
Ag	L α	2.984
W	L α	9.396
Au	L α	9.712
Bi	L α	10.837
W	M α	1.774
Au	M α	2.120
Bi	M α	2.419

4. 解析

4.1 MC 法と比較した ZAF 法

今回、MC 法と比較した ZAF 法の一つである FZAF 法は、1970 年代からメーカーで使用されており、発生関数に Philibert モデルを用い、高い加速電圧での重元素の定量には良い定量値を与えるが、吸収の大きくなるエネルギーの低いスペクトルの定量では誤差が生じる。また、1990 年以降にメーカーでオプションソフトとして提供されている CITZAF 法は、発生関数に Exponential モデルを用いて、FZAF 法と比較すると、エネルギーの低いスペクトルの定量精度は向上している。また、TNZAF 法は酸化物超電導材の酸素欠損を正確に定量するために提案された Gaussian モデルの発生関数を用いていて、酸素の定量精度には優れている。定量精度を比較した既存の ZAF 法と補正因子の計算法を 1)~3)に示す。

1) FZAF 法 [7]

原子番号補正 : Philibert-Tixier [8]

吸収補正 : Philibert [9]

蛍光励起補正 : Reed [10]

2) CITZAF 法 [11]

原子番号補正 : XPP [12]

吸収補正 : XPP [13]

蛍光励起補正 : Reed [10]

3) TNZAF 法 [14]

後方散乱因子 : Lov-Cox-Scott [15]

侵入因子 : Duncumb-Reed [16]

吸収補正 : Tanuma-Nagashima [17]

蛍光励起補正 : Castaing-Reed [10]

4.2 CASINO シミュレータおよび ZAF 法の定量精度

EPMA における実測値の強度と濃度の関係は、単一元素 i からなる標準物質の X 線強度 I_i^{std} と分析対象物質中の元素 i の X 線強度 I_i^{unk} から相対強度 K_i^{mea} として式 (1) で表される。

$$K_i^{mea} = \frac{I_i^{unk}}{I_i^{std}} \quad (1)$$

また、ZAF 法を用いた計算から求めることができる相対強度 K_i^{cal} の値は、分析対象物質が濃度既知の場合、式 (2) で表される。

$$K_i^{cal} = \frac{G_i^{unk}}{G_i^{std}} \cdot \frac{C_i^{unk}}{C_i^{std}} \quad (2)$$

ここで、 G は ZAF 法で得られた補正係数、 std は標準物質、 unk は分析対象物質、 C は標準物質の濃度 (wt%)、 i は対象元素である。各試料共に濃度が明らかであることから、式 (2) により ZAF 法における K_i^{cal} が計算できる。MC 法および ZAF 法から得られた計算値 K_i^{cal} と実測値 K_i^{mea} の値を比較した。

5. ガウス分布型規格化発生関数

一般式化に 3.2 節に示した元素およびスペクトルを用いた。CASINO シミュレータによる計算から求めた発生関数 $\phi(\rho z)$ を平均発生深さおよび積分強度で規格化し、ガウス関数でフィッティングし一般式 (3) に置き換えた。

$$\phi(\rho z) = \alpha \cdot \exp[\rho z - \beta(\rho z)^2] - \gamma \cdot \exp[-\delta(\rho z)^2] \quad (3)$$

ここで、 ρ は密度 (g/cm^3)、 z は深さ (cm)、 ρz ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) は X 線の発生する質量深さで $\phi(\rho z)$ は発生関数、フィッティングにより $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ の定数を求めた。

一例として、CASINO シミュレータで求めた Ni K α の発生関数を Fig. 1 に示す。横軸は発生質量深さ ρz ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、縦軸は発生関数 $\phi(\rho z)$ である。

Fig. 2 に CASINO シミュレータで求めた Ni K α の発生関数を規格化発生関数にした結果を示す。横軸は質量深さ ρz を平均発生深さ $\bar{\rho z}$ で規格化した関数 w 、縦軸は $\phi(\rho z)$ を積分強度で規格化した $\phi(w)$ である。

Fig. 1 では発生関数 $\phi(\rho z)$ が加速電圧により偏りがあり、加速電圧の増加に伴い質量深さ ρz (横軸) 方向には発生する X 線の発生深さが深い方向へ、発生関数 $\phi(\rho z)$ (縦軸) には X 線の発生する量が増える傾向にある。この系統的な偏りを無くすために、質量深さ ρz を平均発生深さ $\bar{\rho z}$ で規格化した関数 w で与え、発生関数 $\phi(\rho z)$ を積分強度で規格化することで、Fig. 2 に示すように加速電圧 15, 20, 25 kV の条件で発生関数の形が良く一致した結果となった。ただし、10 kV では表面近傍の発生関数 $\phi(w)$ の分布に 15,

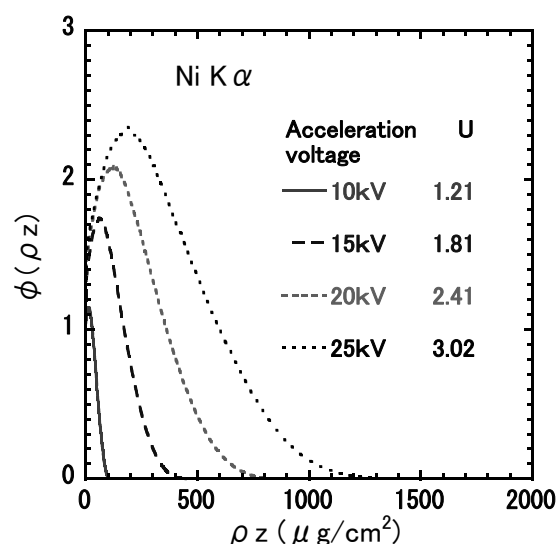


Fig. 1 Ionization distribution in a Ni metal as a function of acceleration voltage.

U : Overvoltage ratio $U = E_0 / E_C$,

E_0 : acceleration voltage,

E_C : critical excitation voltage

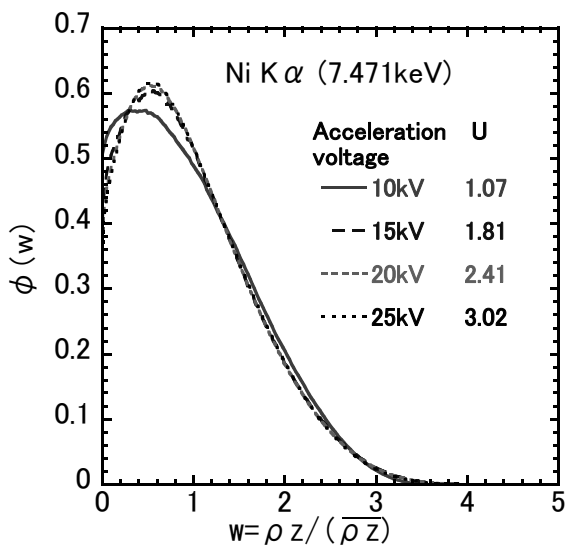


Fig.2 Normalized Gaussian ionization distribution in a Ni metal.

$U = E_0 / E_C$, E_0 : acceleration voltage,
 E_C : critical excitation voltage, ρz : Mass depth.
 $\bar{\rho z}$: Mean depth of ionization.

20, 25 kV の平均化した発生関数の結果と比較すると誤差が生じている。フィッティングの際の加速電圧の条件を 20 kV で固定した場合、実際の定量では 15 kV 以上の測定条件では誤差は少なく見積られるが、低加速電圧領域では誤差が生じる。今回、検討した目的は低加速電圧領域の定量精度の向上を目的としていることから、低い加速電圧領域から高い加速電圧領域まで幅広い測定条件で定量精度を上げるために、5 kV および 10 kV の情報も加味した条件として、加速電圧を段階的に 5, 10, 20 kV に変化させた結果を平均化しガウス関数でフィッティングした。

加速電圧 5 kV で平均化した元素とスペクトルは、C, O, Si の $K\alpha$, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Pd, Ag の $L\alpha$, W, Au, Bi の $M\alpha$, 加速電圧 10 kV は C, O, Si, Ti, Mn, Co, Ni, Cu の $K\alpha$, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Pd, Ag の $L\alpha$, W, Au, Bi の $M\alpha$, 加速電圧 20 kV は C, O, Si, Ti, Mn, Co, Ni, Cu の $K\alpha$, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Pd, Ag, W, Au, Bi の $L\alpha$, W, Au, Bi の $M\alpha$ である。

加速電圧 5, 10, 20 kV の条件において MC 法で計算した各元素の発生関数を平均化した規格化発生関

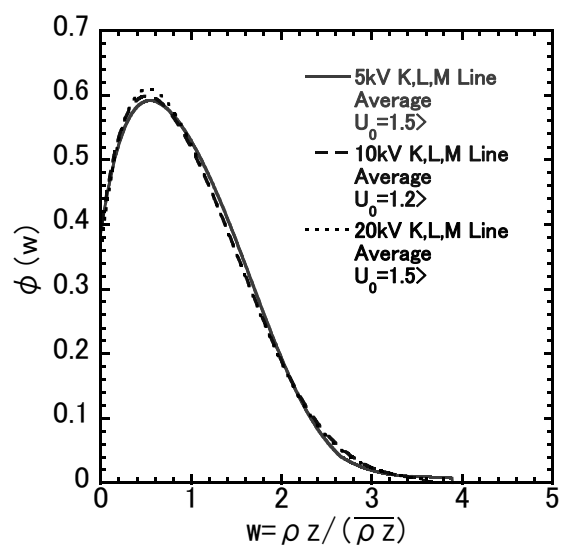


Fig. 3 Average ionization distribution for acceleration voltages of 5, 10 and 20 kV. ρz : Mass depth, $\bar{\rho z}$: Mean depth of ionization.

数を Fig. 3 に示す。各加速電圧で平均化した発生関数はよく一致していることから、5, 10, 20 kV の平均値をガウス関数でフィッティングした。

加速電圧 5, 10, 20 kV の平均した結果とその値を式 (3) で示したガウス関数でフィッティングした結果を Fig. 4 に示す。平均値のプロットは w (横軸) 方向のポイントを 10 点間隔でプロットした。

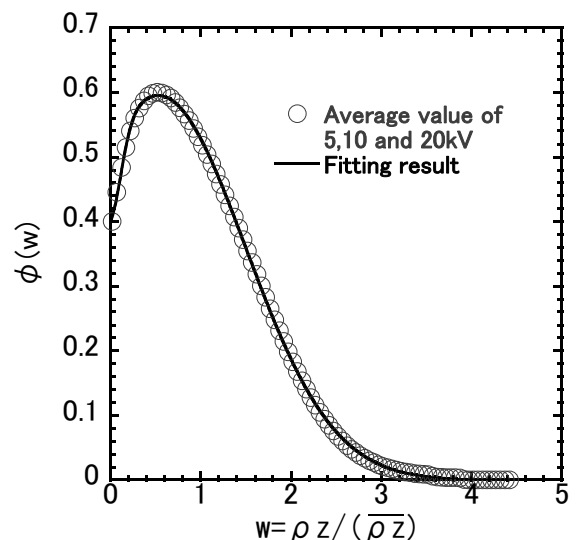


Fig. 4 Average values of three ionization distributions for the acceleration voltages of 5,10 and 20kV and their fitted curve or profile. ρz : Mass depth, $\bar{\rho z}$: Mean depth of ionization.

Fig. 4 でフィッティングしたガウス分布型規格化発生関数を式 (4) に示す.

$$\begin{aligned} \phi(w) &= 0.59518 \cdot \exp[-53298(w - 0.52622w^2)] \\ &\quad - 0.11232 \cdot \exp(-34.78499w^2) \quad (4) \\ w &= \rho z / \bar{\rho z} \\ \bar{\rho z} &= [(1 + 2h)/(1 + h)]/\sigma \\ h &= 0.85A/Z^2 \\ \sigma &= 4.5 \times 10^5 / (E_0^{1.65} - E_C^{1.65}) \end{aligned}$$

ここで, A は原子量, Z は原子番号, E_0 は加速電圧, E_C は臨界励起電圧である.

6. 結果および考察

6.1 CASINO シミュレータの定量精度

式 (1) は標準物質が純物質であり, 標準物質が化合物の場合, 実測値 K_i^{mea} は元素 i の標準物質 (濃度 C_i^{std}) と分析対象物質の相対強度で式 (5) であらわされる.

$$K_i^{mea} = \frac{I_i^{unk}}{I_i^{std}} \cdot C_i^{std} \quad (5)$$

「実験」の章で示した試料および測定元素について, 実測値から求めた標準物質と分析対象物質の相対強度 K と, 4.1 節で示した既存の ZAF 法を用いて式(2)より求めた相対強度 K および CASINO シミュレータから求めた相対強度 K の比較を行った.

計算値は, 実測値と計算値の相対強度の比から評価した. その比が 1 に近いほど, ZAF 補正では補正誤差が少なく, CASINO シミュレータでは定量精度が良いと言える.

Fig. 5 に横軸に加速電圧, 縦軸に計算値と実測値の相対強度 K の比を示す.

CASINO シミュレータおよび ZAF 法の定量値の正確さについては, 実測値を K , 計算値を K' とし相対誤差を式 (6) により定義した.

$$\{(K'/K) - 1\} \cdot 100 \quad (6)$$

CASINO シミュレータによる定量値は, 加速電圧 5 kV - 25 kV の範囲で実測値と計算値の相対誤差を

求めたところ, O $K\alpha$ (0.525 keV)については SiO_2 で 4 ~ 6%, TiO_2 で 0 ~ 17%, F $K\alpha$ (0.677 keV)については BaF_2 で -4 ~ 7%, S $K\alpha$ (2.307 keV)については PbS で -8 ~ -2%, ZnS で -3 ~ 0%, GaP の La (1.098 keV)で -2 ~ 4%, $K\alpha$ (9.241 keV)で 13 ~ 20%, Ni $K\alpha$ (7.471 keV)は -1.7 ~ 0.5%, Co $K\alpha$ (6.924 keV)で -5 ~ -2.4%であった.

Ga の $K\alpha$ 線が全加速電圧領域で 10%以上の誤差となった理由は, 計算に用いた CASINO シミュレータは蛍光励起の影響を考慮していないため, すなわち標準物質に使用した GaAs の蛍光励起は, 加速電圧 15 - 25 kV で蛍光補正係数が 1.07 - 1.12 と大きいためと考えられる. 他の測定した物質については, 蛍光励起の影響を受けるのは, Ga $K\alpha$ 以外には S の定量に用いた FeS_2 で測定条件の最も影響の出る, 加速電圧 25 kV で蛍光励起ファクター 1.0011 と約 0.1%程度であった. また, TiO_2 の場合, 加速電圧 10 kV 以上で誤差が 10%を超え, 既存の CITZAF 法や TIZAF 法に比較すると誤差が大きかった. ただし, 低い加速電圧の 5 kV では ZAF 法に比較し良い値であった.

総合的には, ZAF 法の定量精度の落ちる低加速電圧領域や, 吸収の大きい軽元素の測定で ZAF 法と比較すると, 多くの場合 MC 法は良い定量値を与えることが確認できた. 加速電圧 5 kV の条件の実測値と計算値の相対誤差を Table 3 に示す. また, 高加速電圧条件においても ZAF 法と同等の精度で定量することが確認できた. 以上のことから CASINO シミュレータの発生関数を一般式に置き換えることで十分に実用可能な発生関数が得られると考えられる.

Table 3 Relative error of the calculated value K' to measured value K at the acceleration voltage of 5kV.

A : MC Method, B : FZAF Method, C : CITZAF Method, D : TNZAF Method

Specimen	Spectrum	A	B	C	D
SiO_2	O $K\alpha$	4.4	13.0	4.1	4.3
TiO_2	O $K\alpha$	0.0	-5.7	-6.7	-8.1
BaF_2	F $K\alpha$	6.9	13.1	12.6	21.6
PbS	S $K\alpha$	-7.9	28.1	-6.8	10.0
ZnS	S $K\alpha$	-3.2	-3.3	-2.9	-0.6
GaP	Ga La	3.8	-5.3	4.7	-0.1

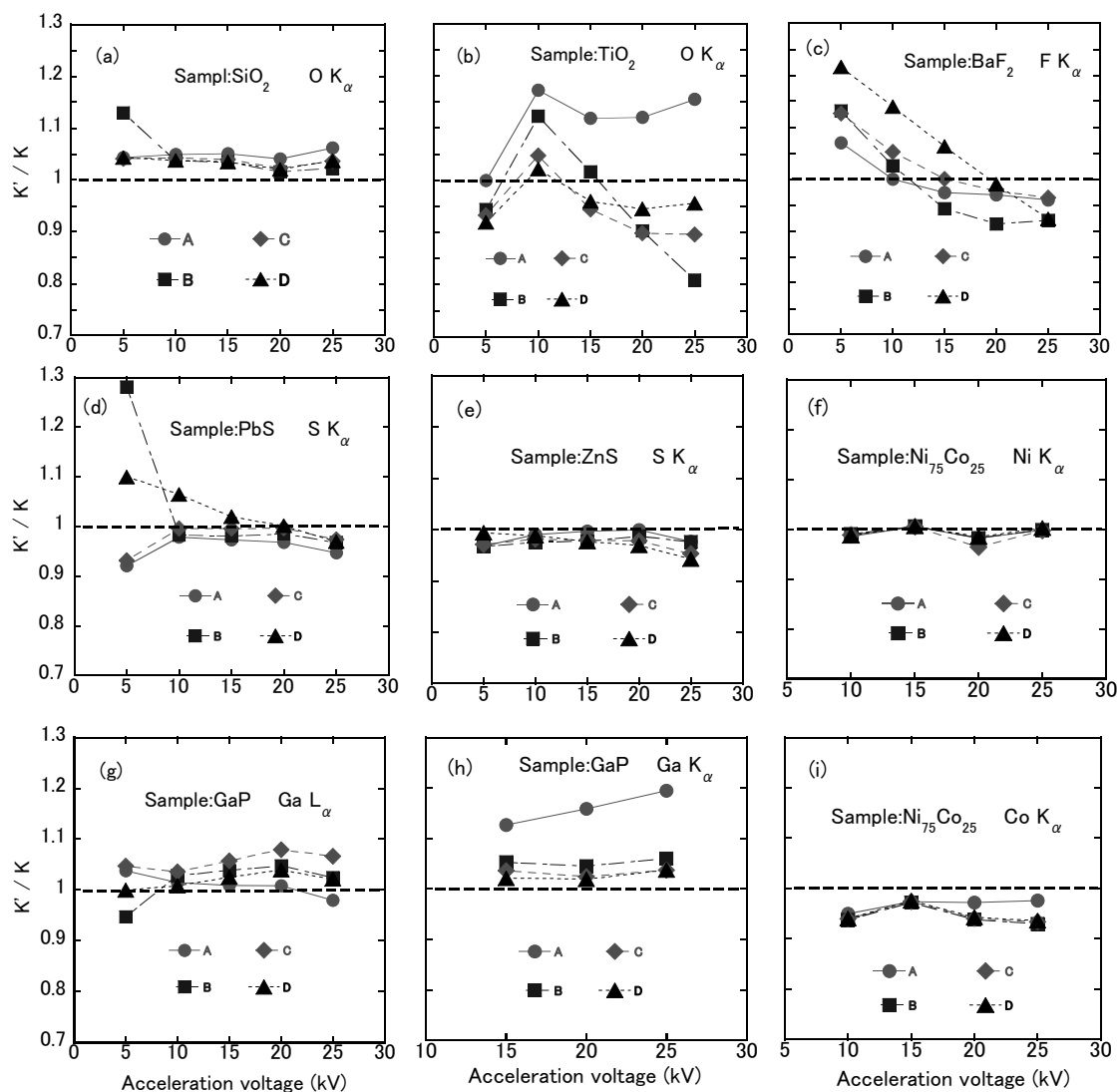


Fig.5 Plots of K'/K ratios as a function of acceleration voltage.

K : measured K -ratio ($= I_{unk}^{mea} / I_{std}^{mea}$), K' : calculated K -ratio ($= I_{unk}^{cal} / I_{std}^{cal}$),

A: Casino MC, B: FZAF Method, C: CITZAF Method, D: TNZAF Method

(a): O $K\alpha$, Standard: Al_2O_3 , Sample: SiO_2 , (b): O $K\alpha$, Standard: Al_2O_3 , Sample: TiO_2

(c): F $K\alpha$, Standard: CaF_2 , Sample: BaF_2 , (d): S $K\alpha$, Standard: FeS_2 , Sample: PbS

(e): S $K\alpha$, Standard: FeS_2 , Sample: ZnS , (f): Ni $K\alpha$, Standard: Ni, Sample: $Ni_{75}Co_{25}$

(g): Ga $L\alpha$, Standard: Ga, Sample: GaP , (h): Ga $K\alpha$, Standard: Ga, Sample: GaP

(i): Ni $K\alpha$, Standard: Co, Sample: $Ni_{75}Co_{25}$

6.2 提案した発生関数の評価

吸収補正の定義は式 (7) で表される.

$$f(x) = \frac{\int_0^\infty \phi(\rho z) \exp(-x\rho z) d(\rho z)}{\int_0^\infty \phi(\rho z) d(\rho z)} \quad (7)$$

ここで, $x=(\mu/\rho) \operatorname{cosec}\theta$, μ/ρ は質量吸収係数, θ は X 線取り出し角度である. 分母は発生関数, 分子は吸収を考慮した発生関数である.

MC 法の発生関数と新たに提案したガウス分布型

規格化発生関数に, どの程度の差があるか加速電圧 5, 10, 20 kV の条件について比較した. その結果を Fig. 6 に示す.

横軸 (対数表示) は CASINO シミュレータから求めた $f(x)$, 吸収が 0 の場合は 1 (左端) 吸収が大きいく 90% 吸収されている場合は 0.1 (右端), 縦軸は新しく提案した発生関数から求めた $f(x)$ と CASINO シミュレータから求めた $f(x)^{MC}$ の比である. 新しく提

案した発生関数 $f(x)$ と MC 法の発生関数 $f(x)^{MC}$ の比が 1 であれば MC 法の発生関数を誤差なく再現できていることになる。

Fig. 6 の結果から、 $f(x)^{MC}$ の値が 0.2, 吸収の割合が 80% で C を除いて 1 割の誤差であった。通常 Na 以上の重元素では $f(x)^{MC}$ が 0.8 以下で、吸収の割合が 20% 程度以下である。各加速電圧において $f(x)^{MC}$ が 0.8 では計算の対象にした元素においては、MC 法と

の相対誤差は 1% 以下であった。このことは、 $f(x)^{MC} > 0.8$ の吸収補正においては MC 法と同じ定量精度を再現出来ることを示唆している。吸収の割合が 90% の場合で C, O のように低エネルギーの吸収の大きいもので 25% 程度の誤差で収まった。この結果から新しく提案した発生関数は十分に実用可能と考えられる。

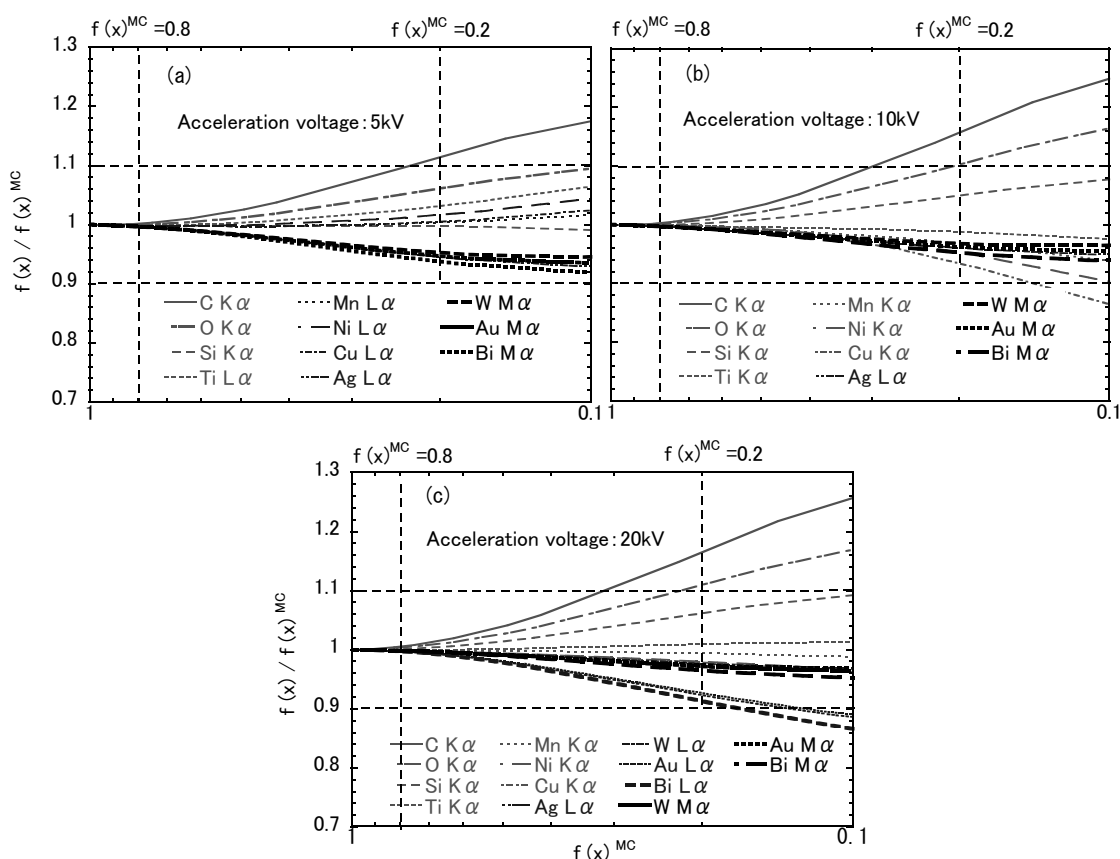


Fig. 6 Ratio of $f(x)/f(x)^{MC}$ as a function of $f(x)^{MC}$. Acceleration voltages are 5, 10, and 20 kV.

$f(x)$: Calculated absorption factor from produced expression.

$f(x)^{MC}$: Absorption factor calculated from MC calculations.

C K α (0.277 keV), O K α (0.525 keV), Si K α (1.739 keV), Mn L α (0.637 keV),

Ni L α (0.851 keV), Cu L α (0.930 keV), Ag L α (2.984 keV), W M α (1.774 keV),

Au M α (2.120 keV), Bi M α (2.419 keV)

6.3 バルク試料の定量分析への応用

実験 2 で示した試料および測定元素について、実測値から求めた標準物質と分析対象物質の相対強度 K と、新しく提案したガウス分布規格化発生関数を用いた ZAF 法から求めた相対強度 K' および CASINO シミュレータから求めた相対強度 K' の比較

を行った。

ZAF 法の計算に用いた補正因子の計算式を以下に示す。

後方散乱因子: Lov-Cox-Scott^[9],

侵入因子: Duncumb-Reed^[10],

吸収補正: Present Method,

蛍光励起補正: Castaing-Reed^[6].

Fig. 7 に横軸を加速電圧, 縦軸を計算値と実測値の相対強度 K の比を示す. 新しく提案した発生関数を用いた ZAF 法の相対誤差は, 加速電圧 5 kV において SiO_2 中の O で 5%, TiO_2 中の O で -3%, ZnS 中

の S で -1%以下, GaP 中の Ga で 1%以下と十分な定量精度であったが, PbS 中の S で 10%, BaF_2 中の F で 18%と既存の ZAF 法と同程度の精度であった. また, 10 kV 以上の測定条件では, 既存の ZAF 法と同程度の精度で定量可能であることが確認できた.

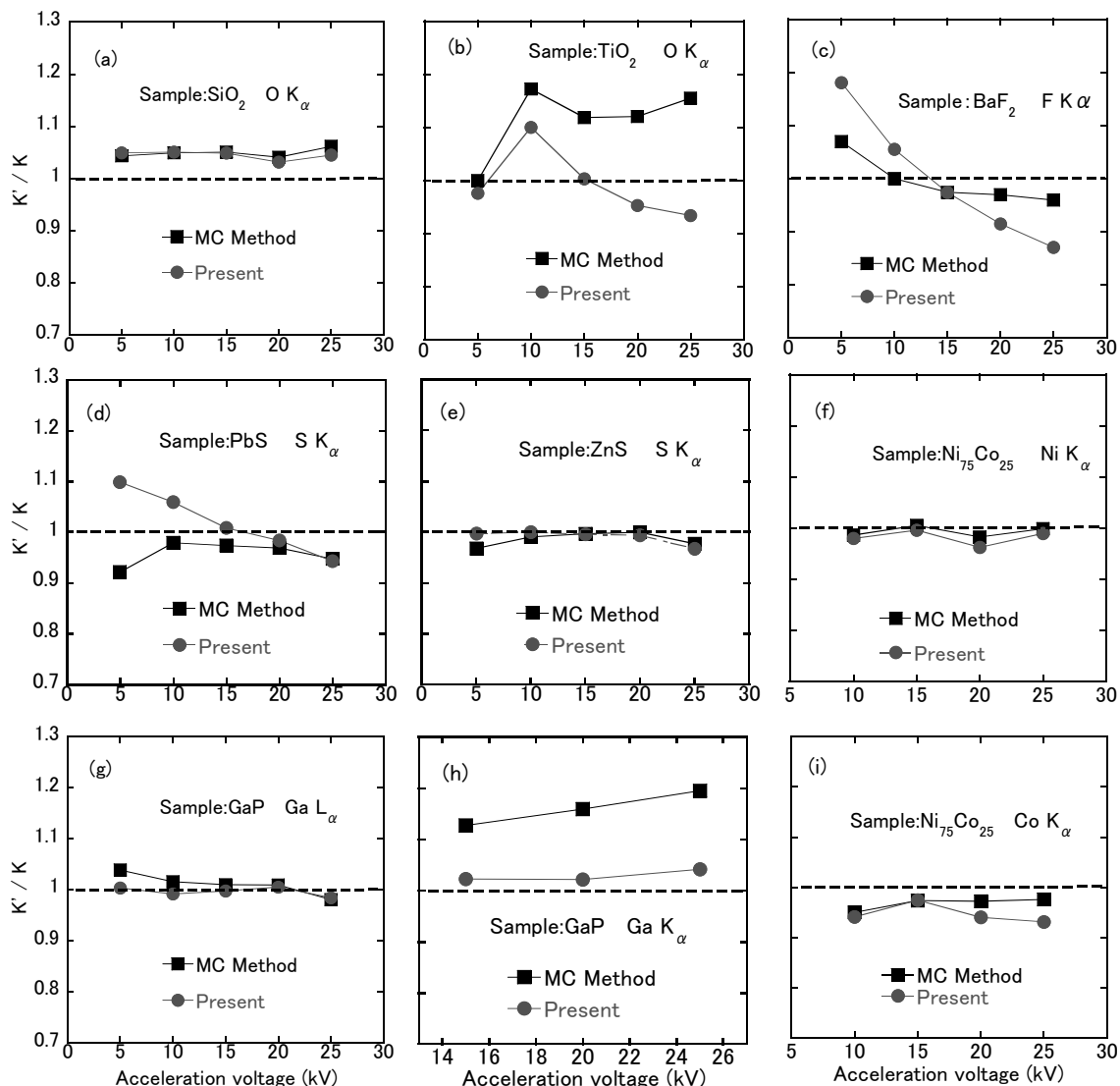


Fig. 7 Plots of K'/K ratios as a function of acceleration voltage.

K : measured K-ratio ($= I_{unk}^{mea} / I_{std}^{mea}$), K' : calculated K-ratio ($= I_{unk}^{cal} / I_{std}^{cal}$)

(a) - (i): As shown in Fig. 5.

7. まとめ

CASINO シミュレータの定量精度について既存の ZAF 法との比較検討を行った. その結果, 既存の複

数の ZAF 法での定量結果に比べて, 加速電圧 5 kV の条件で MC 法は良い定量値を与えることが確認できた. 加速電圧 10 kV 以上では, 蛍光励起が発生す

る元素を含む材料以外では、ZAF法と同等であった。

また、CASINO シミュレータから求めた発生関数の質量深さを平均発生深さ、強度を積分強度で規格化し、ガウス関数でフィッティング一般式として提案したガウス分布型規格化発生関数が、ZAF法として利用できるか検討した。その結果、本検討で対象とした材料のバルク試料ではPbS中のSの低加速電圧側およびBaF₂中のFに限り、MC法の結果を再現できなかった。その原因が発生関数に問題があるのか、その他の原子番号補正や蛍光励起補正に由来するものか今後検討の余地があると考えられる。

8. 参考文献

- [1] 副島啓義, 電子線マイクロアナリシス, 溝口勲夫編, 序, 日刊工業新聞社 (1987).
- [2] 木内嗣郎, 電子プローブ・マイクロアナライザー, 飯田眞理編, 第6章, pp. 192~196. 技術書院 (2001).
- [3] 木内嗣郎, 電子プローブ・マイクロアナライザー, 飯田眞理編, 第2章, pp. 11~15. 技術書院 (2001).
- [4] 安田雅昭, 計算シミュレーションと分析データ解析, 第4章, 日本表面科学会編, pp. 79~82. 丸善株式会社 (2007).
- [5] 土谷康夫, 電子プローブ・マイクロアナライザー, 日本表面科学会編, 第6章, p. 159. 丸善株式会社 (1998).
- [6] CASINO <http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>
- [7] 日本電子提供, 標準定量分析プログラム
- [8] J. Philibert and R. Tixier, *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) Ser. 2*, **1**, 685 (1968).
- [9] J. Philibert, *X-ray Optics and X-ray Microanalysis*, Academic Press, New York, p. 379 (1963).
- [10] S. J. Reed, *Brit. J. Appl. Phys* **16**, 913 (1965).
- [11] 日本電子提供, オプション定量分析プログラム
- [12] 木内嗣郎, “電子プローブ・マイクロアナライザー”, 飯田眞理, 第6章, pp. 202~203, 207~208, 技術書院 (2001).
- [13] 木内嗣郎, “電子プローブ・マイクロアナライ

ザー”, 飯田眞理, 第6章, pp. 225~226, 技術書院 (2001).

- [14] 田沼, 長島により開発された ZAF 定量プログラム詳細は文献^[17]を参照.
- [15] S. J. Breed., “Electron Microprobe Analysis”, London. Cambridge, University Press, 244 (1975).
- [16] G. Love, M. G. C. Cox, V. D. Scott, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **11**, 1369 (1978).
- [17] S. Tanuma and K. Nagashima, *Mikrochimica Acta*, vol.3, pp.267~274 (1984).

査読コメント

査読者 1. 鈴木 峰晴 (横浜国立大学)

本報告は、測定量である相対強度から、分析値を与えるための相対濃度に変換する手法として MC 法を提案し、従来の ZAF 法との比較をすることにより、実用性を議論しており、興味ある内容です。実用的な内容で JSA 誌に適した内容だと判断します。

[査読者 1-1]

本技術報告の主旨は、相対実測値と相対理論 (計算) 値の比較をすることにより、MC 法の適用範囲を議論することだと思います。「はじめに」の章中で「定量分析の実用においては、実測値に計算結果を収束させる必要がある。」をもっと分かり易く説明してもらえますか。EPMA では、実験値だけでは答えにならないのか、また計算結果を実験結果に収束させるのなら計算値は不要なのではないか、いろいろ考えてしまいます。

[著者]

実測値と計算値の比較をする部分の説明を分かり易くするために、本文に次の一文を加えました。「化合物の各元素の濃度を複数種類仮定して X 線強度を計算し、実測値と良く一致する X 線強度比を導く濃度の解を探索する」。

また、以下で補足の説明をさせていただきます。

測定で得られる情報は、標準物質と分析対象物質の強度だけです。標準物質相対強度法 (K-val 法) の

場合、本文式(1)で得られる情報は、吸収の影響や標準物質と分析対象物質の電子線の挙動の違いを考慮していない値です。ですから、「強度比=濃度」とはなりません。

実際の濃度を導くためには、実測値の K に近い値になる計算条件、バルク試料の場合は分析対象試料の濃度を变化させて K 値が実測値に近い値で計算した条件の濃度を定量値とします。例えば、A 元素および B 元素で構成される試料の定量を行う場合は A 元素の濃度を变化させれば B 元素の濃度が決まってきます。シミュレーションする際の元素の濃度の設定を例えば、「A 元素の濃度 = 0, 25, 50, 75, 100wt%」に固定すれば B 元素の濃度は決まってきます。5 点前後の検量線を作成すれば実測値 (K_i^{mes}) の値に近い値が求めることができます。言い換えれば、5 回程度の計算で定量値を求めることができます。ただし、3 元素濃度の組み合わせが多くなることから実測値 (K_i^{mes}) に近い値の組み合わせを導き出すまでの計算回数が増えることになります。

[査読者 1-2]

実験の項で、実際の測定で帯電対策として絶縁物に金属（またはカーボン）を蒸着したか、何もされなかったか、記述されたらいかがですか。

[著者]

「また、Ni, Co, Ni₇₅Co₂₅を除いて約 15 nm 厚のカーボン蒸着を行った。」と追記しました。

[査読者 1-3]

加速電圧 5 kV から 30 kV の定量精度を高めるために、5 kV, 10 kV, 20 kV の計算値を平均化してフィッティングされています。なぜ、25 kV や 30 kV の結果を含める必要がないのでしょうか。また、5 kV ステップで十分なのでしょうか。

[著者]

Fig.2 の 15,20,25kV の結果から、規格化することで良く一致した発生関数になっていることから 20kV 以上のデータについてはカットしました。

5kV のステップについては、15kV 以上では問題な

いと考えていますが、15kV 以下については検討の余地があるのは確かです。ただ、現状では MC 法の結果をある程度再現できるか確認をすることが主旨でしたので、5kV のステップとしました。刻みのステップについては、今後検討したいと考えております。

[査読者 1-4]

計算中で使用する、 ρz の平均値 (bar 付き) の求め方を教えてください。

[著者]

MC 法の計算結果から求めた発生関数の ρz の算出は、計算結果の離散値を積分し平均値の定理で求めました。

[査読者 1-5]

「EPMA における実測値の強度と濃度の関係は、単一元素 i からなる標準物質の X 線強度 I_i^{std} と分析対象物質中の元素 i の X 線強度 I_i^{unk} から相対強度 K_i^{mea} として式(1)で表される。元素 i の X 線強度 I_i^{unk} から相対強度 K_i^{mea} 」と書かれています。しかし、(1)式は単に強度比であって、濃度との関係は意味していないのではないのでしょうか。

[著者]

おっしゃる通りです。ただ、EPMA の定量は ZAF 法 (標準物質相対強度法) が主流となっていることから、強度比=濃度と認識しています。また、実際の ZAF 法の定量値を求める過程で標準物質 (純物質) と分析対象物質の相対強度 \cong 濃度と仮定し、その値を第一次近似値 (初期値) として計算をスタートします。従って、濃度未知の物質と濃度既知の物質の強度比は濃度に相当することの意味を示しました。

査読者 2. 橋本 哲 (JFE テクノリサーチ)

この原稿に含まれている内容は、EPMA の定量分析結果を予測するために、大変有用な結果を含んでおり、本誌に掲載すべきものと思います。特に、様々なシミュレータが提案されており、私自身もこの CASINO を使っています。しかし、実測結果とどの程度合致しているのかについての、報告は少なく、

どの程度信頼できるものかが明確でなかったため、実用的な分析において、参考にしか使えていなかったと考えています。この報告は実測結果とシミュレータによる計算比較し、シミュレーション結果に基づく定量値の精度に関して調べていることに価値があるものと思います。

[査読者 2-1]

“解析的手法としてほぼ確立されている。しかしながら、ZAF法の定量精度は、低加速電圧領域での測定やF以下の軽元素の測定において、Na以上の重元素の場合と比較して十分とは言い難い。”と記述されていますが、これについて、本文では示されていません。例えば、はじめにの章で、触れるか、概要では削除した方が良いと思います。なお、記述する場合、ZAF法は軽元素の定量が確保されていません。私は、一方、重い方の元素（例えば希土類元素）についても、十分確保はされていない様に思います。どの程度の原子番号の元素で、確保されているのか、もしわかれば記述していただければ読者の理解の助けになるものと思います。

[著者]

はじめにの章に「ただし、低加速電圧領域での測定やF以下の軽元素の測定においては、重元素の定量精度には及ばず定量が確保されているとは言えない。」と追記しました。

また、希土類の定量に関しては、たまに分析依頼を受けることは有りますが、試料に偏析が存在するため定量値の正確さを厳密には検討した経験がございませんので、記述するのは控えさせていただきます。

[査読者 2-2]

3種類のZAF法について比較されていますが、可能なら、これらの特徴、特に利点と限界を簡単に記述してください。

[著者]

著者はEPMAの測定経験は25年ほどありますが、査読者の方に比べると補正に関する知見は薄いのですが、経験上で感じた特徴は記述できますが思

い違いがあればご意見お願いいたします。

「今回、MC法と比較したZAF法は、1970年代からメーカーで使用され発生関数にPhilibertモデルを用いているFZAF法は、高い加速電圧での重元素の定量には良い定量値を与えるが、吸収の大きくなるエネルギーの低いスペクトルの定量では誤差が生じる。また、1990年以降にメーカーでオプションソフトとして提供されているCITZAF法は、発生関数にExponentialモデルを用いて、FZAF法に比較すると、エネルギーの低いスペクトルの定量精度は向上している。また、TNZAF法は酸化物超電導材の酸素欠損を正確に定量するために提案されたGaussianモデルの発生関数を用いていて、酸素の定量精度には優れている。」を追記しました。

[査読者 2-3]

発生関数の一般式を2つのガウス分布の和としていますが、どの様な考え方で、この形式の関数を選んだのかを示してください。特に、2つの和としていくることについて言及してください。

[著者]

単純なガウス関数では、形状が中央値をはさんで左右対称になりますが、実際の発生関数の場合非対称の形になるために、表面近傍と内部の分布を分けてフィッティングしました。

[査読者 2-4]

“加速電圧5kVから30kVの幅広い測定条件で定量精度を上げるために、加速電圧を段階的に5, 10, 20kVに変化させた結果を平均化し”とありますが、何で平均したのかを記述してください。

[著者]

「フィッティングする際の加速電圧の条件を20kVで固定した場合、実際の定量では15kV以上の測定条件では誤差は少なく見積もれるが、低加速電圧領域では誤差が生じる。今回、検討した目的は低加速電圧領域の定量精度の向上を目的としていることから、低い加速電圧領域から高い加速電圧領域まで幅広い測定条件で定量精度を上げるために、5kV

および 10kV の情報も加味した条件として、加速電圧を段階的に 5, 10, 20 kV に変化させた結果を平均化しガウス関数でフィッティングした。」と修正しました。

[査読者 2-5]

Ga の K α 線で 10%以上の誤差となった要因は蛍光励起によるとされています。この推論が正しいためには、他の元素では蛍光励起効果が小さいことが必要と思います。その他の元素では、Ga の場合より小さいのでしょうか？

[著者]

今回測定の対象にした物質では、Ga の K α 線以外には蛍光励起の影響は殆どありませんでした。本文中に「他の測定した物質については、蛍光励起の影響を受けるのは、Ga K α 以外には S の定量に用いた FeS₂ で測定条件の最も影響の出る、加速電圧 25kV で蛍光励起ファクター1.0011 と約 0.1%程度であっ

た。」と追記しました。

[査読者 2-6]

この論文では記述の必要はありませんが、私の希望です。概要で言及されているように、低加速電圧領域での測定において、特性 X 線強度の精度に関しては、不明な点が多いと思います。この領域では、従来利用されている特性 X 線ではなく、低エネルギーのものを使わざるを得ないので（例えば、Fe の K 線ではなく、L 線.），これら従来定量に使っていなかった低エネルギーの特性 X 線の精度に関しても、評価していただけるとありがたいと思います。

[著者]

著者としても低加速電圧領域での定量には興味があります。最近では、FE-EPMA が普及していることから、低加速電圧での測定はサブミクロンの介在物などの組成分析には今後、役に立つと思っています。機会があれば検討したいと思っています。