物理分析の材料科学への応用

坂 貴*

Physical Analysis for Materials Science

Takashi Saka

Synopsis

Physical methods of analysis for materials science have recently been developed and instrumentations have been commercially available. Among these methods, glow discharge mass spectrometry, electron probe micro analysis, Auger electron spectrometry and X-ray photoelectron spectrometry were briefly reviewed and some results of applications to steel inves-

【 1 . 緒 言 】

物理分析という言葉は化学分析ほどポピュラーに使用されないが、物理的手段によって物質の性質を調べる方法を指す。具体的には質量分析、X線・粒子線分光分析、X線・粒子線回折などを指す。この方法の大きな特徴はミクロの組成・結晶構造あるいは化学結合状態が観察できることである。その手法は一口で言えば、対象とする物質にある刺激を与え、それに対する反応を観測することにより、上記特性を推測する。その原理はもともと科学として研究対象となったものである。その刺激を与える通常の方法は粒子（電子、イオン、光子など）を調べる物質に照射し、その粒子と物質の相互作用を利用することが多い。探索の粒子をプローブと呼ぶ。プローブとして最も一般に普及しているのは電子線とX線であり、電子線あるいはX線を入射し、これらと物質の相互作用による入射電子線・X線の状態変化あるいは入射線によって励起されるX線・粒子を調べる分析方法が用いられ

る。プローブと相互作用の組合わせにより多くの分析手法が存在する。当然のことながら、分析方法の特徴はプローブと利用する相互作用の特徴で規定される。これらの特徴を理解した上で最も適した分析方法を選択することが望まれる。

ここでは最近の物理分析技術の中で、当社で広く利用されている手法を中心にその特徴・応用例を紹介すると共に、課題に対する最近の試みも記す。

【 2 . 質量分析法 】

鉄鋼分析において、微量質量分析方法として早くから利用されていたのはスパークイオン源質量分析（Spark Source Mass Spectrometry; SSMS）法である。この方法ではスパーク放電により発生した試料原子がスパークプラズマ中でイオン化され、質量分析計へ送られる。1960年代の初頭より報告され始めた。しかし、分析値の繰り返し再現性、分析精度に難があることが指摘されている。

SSMSに代わり近年、注目を集めているのがグロー放

1996年7月31日受付

* 大同特殊鋼（株）技術開発研究所，工博 (Dr., Eng., Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd.)

電プラズマをイオン源にするグロー放電質量分析 (Glow Discharge Mass Spectrometry; GDMS) 法である。グロー放電は数Torrから数百Torrの減圧雰囲気中で生成する持続性の放電であり、支持ガスを必要とする。支持ガスとしては通常Arを使用する。試料はグロー放電中のアルゴンイオンによりスパッタされ、負グローと呼ばれるプラズマ中でイオン化される。この方法はイオン源として放電が安定であり、再現性が良いこと、また、次に述べる二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectrometry; SIMS) 法に比べて元素間の感度差が小さい (1桁以内)、マトリックスによる感度の違いが小さいなどの利点を有し、また、質量分析法として、検出感度が高く (ppbレベル)、ダイナミックレンジが広い (~9桁) 特徴を持つ。一方、限界として、非伝導性材料の直接測定ができず、また、局所分析にも不向きである。GDMSはF.I.Scientific社 (旧V.G.Isotopes社) よりVG9000の装置が市販され、急速に普及している。当社でも1992年10月に導入されて以来、鉄鋼材料を中心に微量分析に利用されている。

GDMSでは母材となる元素のイオン電流強度と目的とする元素のイオン電流強度の比より含有量を算出する。その換算係数は相対感度係数 (Relative Sensitivity Factor; RSF) と呼ばれる。RSFは放電条件、試料形状によって影響を受けるため、それぞれの測定条件毎にRSFを算出することが望ましい。また、精度を必要とする場合、母材による影響も考慮して各母材に対するRSFを調べる必要がある。当社では導入以来、Fe基、Ni基、Al基およびTi基合金について多くの元素のRSFがピンおよびフラット試料に対して整備され、精度の高い分析の提供が可能となった。Fig.1にFe基、Ni基、Al基およびTi基合金のピン型試料での含有量の範囲毎の平均の定量値の相対誤差を示す。なお、測定条件を以下に示す。

支持ガス：超高純度Ar (99.9999%以上)

放電電圧・電流：0.9 kV, 2 mA

加速電圧：7.8 kV

スキャンポイント：60 ch/ピーク

測定時間：160 ~ 200 msec/ch

質量分解能：4000

RSFの理解にはグロー放電でのイオン化機構の理解が不可欠である。イオン化は次の2つの機構が関与すると考えられている。

Fig. 1. Dependence of averaged relative error (magnitude) of analytical values by GDMS on concentration (wt%).

ここで M^0 は目的元素であり、 Ar^* は準安定状態のアルゴンを示す。前者は電子衝突イオン化、後者はPenningイオン化と呼ばれる。この2つの中でPenningイオン化が大きな役割を果たすと考えられているが、まだ未解決の部分が多い。また、イオンの取り出し効率もRSFに影響を及ぼすと考えられている。当社の実験でも、ピン試料とフラット試料でのRSFにFig.2に示す差異が認められる。この現象はマトリックスおよび含有率に依らないことより、イオンの取り出し効率の差と考えられるが、詳しい検討は今後の課題である。

Fig. 2. Comparison of relative sensitivity factor (RSF; Fe=1) for pin samples and flat samples.

【 3. 電子線プローブ分析法 】

Table 1. Dependence of analyzed depth Z_m (μm) on accelerating voltage (kV) for some (trace) elements in Fe.

Voltage		5		10		20		30	
Observed X-ray		K	L	K	L	K	L	K	L
E	⁵ B	0.14		0.45		1.47		2.93	
	⁸ O	0.14		0.45		1.47		2.92	
	¹⁵ P	0.11		0.42		1.44		2.89	
L	²⁰ Ca	0.04		0.36		1.37		2.83	
	²⁵ Mn			0.23		1.25		2.71	
E	³⁰ Zn		0.13	0.03	0.44	1.04	1.46	2.56	2.91
	³⁴ Se		0.12		0.43	0.79	1.45	2.25	2.90
M	⁴⁰ Zr		0.10		0.41	0.24	1.43		2.88
	⁴⁶ Pd		0.06		0.37		1.39		2.84
E	⁵⁰ Sn		0.02		0.34		1.35		1.35
	⁶⁰ Nd				0.20		1.21		1.21
N	⁷⁰ Yb						0.98		0.98
	⁸⁰ Hg						0.59		0.59
T	⁸³ Bi						0.42		0.42

一方、電子により物質内の原子が励起され、安定状態に遷移する際に放出される特性X線やオージェ電子を観測するのが電子線プローブマイクロ分析（Electron Probe Micro Analysis;EPMA、あるいはX線マイクロ分析X-ray Micro Analysis;XMAとも呼ばれる）法およびオージェ電子分光（Auger Electron Spectrometry;AES）法である。この特性X線の波長およびオージェ電子の運動エネルギーは元素に固有であり、元素の同定・分布を調べることが可能である。最近、当社に新しい装置が導入されたこともあり、これら2方法について述べる。

装置は日本電子社製JXA-8900RLである．電子銃としてWおよびL B₀が使用可能であるが，通常Wを使用する．分析の空間分解能は入射電子のビーム径および電子の材料内での広がりによって決まる．X線を発生させる領域の深さZmはCastaingの下式により評価できる．

$$Z_m(\mu m) = \frac{0.033(V^{1.7} - V_0^{1.7})A}{Z}$$

ここでVは加速電圧(kV)， V_0 は分析元素の特性X線を発生させる臨界電圧(kV)， A ， ρ ， z はそれぞれ分析試料の平均の原子量，密度，原子番号である。横への広がりが入射電子のビーム径を d とした場合， $Zm+d$ で与えられる。Table 1に分析領域の主成分がFeの場合について、主な

元素のZmを示す．分析元素の原子番号が小さい程，Zmは大きく，加速電圧が高い程Zmは大きくなる．また，主成分が軽いとZmは大きくなる．

定量精度については，従来，EPMAの信頼性は低い（～50%の誤差）と見做されていたが，近年，補正係数の理論的研究が進み，その定量精度は向上している．今回，ステンレス鋼および構造用鋼を用い定量精度を確認した．なお，含有元素量は化学分析により得られた値を採用した．測定条件および定量手順を以下に示す．

測定条件 加速電圧：20kV

照射電流： 5×10^{-8} A

ビーム径：50 μ m

測定時間：ピーク 50sec

バックグラウンド(片側) 25sec

測定点：ランダムに選んだ5点

定量手順 (1) 標準試料での強度を測定(5点での測定の平均を算出)

(2) 測定試料での強度を測定(5点での測定の平均を算出)

(3) 強度比よりZAF補正により，含有率を算出

なお，ZAF補正とは，測定試料より得られたX線強度と標準試料である純粋元素あるいは単純組成の化合物からのX線強度比より，含有率を求める際に行う補正で以下の3種類の補正を行う．

・原子番号効果 (Atomic Number Effect: Z補正)

試料中で発生するX線の相対強度の原子番号依存性を補正する．

・吸収補正 (Absorption Correction: A補正)

試料内部で発生したX線の試料中での吸収を補正する．

・蛍光励起補正 (Fluorescence Effect: F補正)

制動放射により発生したエネルギーの高い連続X線や他元素から発生した特性X線により励起されたX線の加算を補正する．

Fig.3に含有率と変動係数 (Coefficient of Variation, C.V.と略す) の関係を示す．なお，今回用いた試料には，元素の偏析が認められ，変動の要因となるが，偏析のある試料でも，プローブのビーム径を大きく取り(今回の測定では50 μ m)，測定回数を多くする(今回の測定では5回)ことにより，高い再現性の分析が期待できる．

Fig.4は化学分析値とEPMA定量値の2次元プロットで

Fig. 3. Dependence of coefficient of variation (C.V.) on concentration (analyzed by EPMA, wt%).

Fig. 4. Comparison of analytical values by EPMA and certified values (wt%).

ある．ステンレス鋼ではほぼ10%以内の，構造用鋼ではほぼ20%以内の精度の定量値が得られた．これらに含まれる19種の元素(ステンレス鋼および構造用鋼で重複して数える)の相対誤差(絶対値)を，含有率の範囲で区分けして平均した値をTable 2に示す．

3.2 オージェ電子分光法

オージェ電子分光法は入射電子により発生するオージェ電子のエネルギーより元素を同定する方法である．オージェ電子の強度は弱く，また，非弾性散乱電子による

Table 2. Averaged relative error(magnitude)of analytical values by EPMA for different order of concentration .

concentration(ppm)	relative error(%)
100 ~ 1000	9.1
1000 ~ 10000	9.1
10000	1.4

バックグラウンドが大きいため、定量精度および定量感度はEPMAに比べて悪い。導入した装置はF.I.Instrument社のMicrolab 310Fである。オージェ電子分光法の特徴はオージェ電子の脱出深さが浅い(0.5~2.5 nm)ため、極表面層の分析が可能である。また、オージェ電子の脱出深さが浅いことは入射電子ビームの試料内での広がりの影響がほとんどないことであり、空間分解能が高い。さらに、スパッタすることにより深さ分布の測定も可能であり、3次元分解能の高い分析が行える。Fig.5はSCr420(0.10Nb添加)鋼のNb析出物の形態を観察したものである。Nbと同時にCおよびNが観測され、Nb炭窒化物が確認された。測定条件は加速電圧10kV、ビーム電流30nA

Fig. 5. Precipitate of Nb with C and N in SCr420 steel observed by AES.

であり、ビーム径は~70nmである。空間分解能が高いことより、析出物の形状、Nbの分布も観測が可能である。

また、オージェ電子のスペクトルはその化学結合状態に依存し、スペクトルより、結合状態を推定することが可能である。特に、結合状態により、スペクトルの位置がずれる(ケミカル・シフトと呼ばれる)ことが一般に利用されるが、それについては次の項で述べる。

4. X線プローブ分析法

電子線でなく、X線をプローブとして用いる方法の代表例が蛍光X線分析法(X-ray Fluorescence Analysis:XFA)である。その方法はEPMAの電子プローブをX線に置き換えたものであり、簡便であること、また絶縁物に対しても適用可能であるが、空間分解能(深さ方向も含めて)が悪いことより、局所分析には適さない。

もう1つの代表例が光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy:XPS)法*である。入射X線(通常MgK α ; 1253.8eVあるいはAlK α ; 1486.7eVが使用される)により励起された光電子のエネルギーより元素分析を行う。光電子の脱出深さもオージェ電子と同程度であり、表面分析に適している。XPSでは原子の結合状態が変化すると光電子スペクトルのケミカル・シフトや形状の変化が観測され、化学状態を推測することが可能である。FeとFeの化合物についてのFeのスペクトルを比較してFig.6に示す。化学結合によるスペクトルの変化はオージェ電子でも観測され、そのケミカル・シフトは一般にオージェ電子の方が大きい。しかし、オージェ電子はその発生に関して3つの準位が関与するために解析が困難であり、通常XPSが用いられる。最近、2次元の高分解能の利点を生かして、AESによる化学状態の検討も行われており、今後の発展が望まれる。

*化学分析のための電子分光法(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis:ESCA)とも呼ばれる。

5. 結 言

物理分析の中でグロー放電質量分析法、電子線プローブマイクロ分析、オージェ電子分光法および光電子分光法についてその特徴および応用例を示した。これらの分析技術では一般に対象とする物質の構造についての知見を得ることはできない。物質の性質を調べる上で最も基本である構造解析についてはX線回折・電子線回折法が必要である。これらの技術は物理分析の中でも歴史が古く(Laue et al.による結晶によるX線回折の発見は1912年、Davison & Germerによる電子線回折の確認は1927年である)、解析方法もルーチンな作業については良く整備されているので省略した。さらに最近、走査型トンネル顕

Fig. 6. X-ray photoelectron spectra of Fe and Fe compounds.

微鏡 (Scanning Tunnel Microscopy:STM) および原子間力顕微鏡法 (Atomic Force Microscopy:AFM) の発展が著しく、原子の配列が観察できるようになっている。今後、ナノスケールの材料開発にはこれらの技術が不可欠であると考えられ、その基本的な原理は本稿で述べた手法と異なるため、また、筆者の勉強不足のため、省略した。これらについては別の機会に触れたい。

最後に、物理分析および表面分析についての解説の参考文献を以下に記す。

(1) 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委

員会編:マイクロビームアナリシス(1985)〔朝倉書店〕

(2) 志水隆一, 吉原一紘編:ユーザーのための実用オージェ電子分光法(1985)〔共立出版〕

(3) 内山 郁, 渡部 融, 紀本静雄:X線マイクロアナライザ(1972)〔日刊工業新聞社〕

(4) 堀内繁雄:高分解能電子顕微鏡(1988)〔共立出版〕

(5) 仁田勇監修:X線結晶学(上)(下)(1959)〔丸善〕

(6) ブリッグス, シーア:表面分析(上)(下)(1990)〔アグネ承風社〕