



微小部分析(1)

白 岩 俊 男*

Microanalysis (1)

TOSHIO SHIRAIWA

1. 緒 言

微小部分析,あるいは局所分析と呼ばれる手法は,試料表面における二次元的な微小部の分析手段である。深さ方向についての分解能は面内分解能と同程度か,それ以上の場合もある。深さ方向の分解能が特に優れている場合,面内分解能のいかんにかかわらず表面分析と呼ばれている。一般に微小部分析の呼称の中には表面分析も含まれている場合が多い。現在の微小部分析の能力は一原子から μ のオーダーまでであり,深さ方向分解能も同程度である。

これらの微小部分析技術はこの30年間に進歩したものであり,その端緒となつたものは電子線マイクロアナライザー(EPMA)の開発である。これにより材料研究の方法は一新されたと言つて過言ではなく,特に鉄鋼では従来光学顕微鏡による観察と抽出物やマクロな分析との組み合わせからの推定を行つていた非金属介在物や析出物の研究が,電子顕微鏡の進歩とあいまつて飛躍的に向上した。更にイオンマイクロビーム質量分析(IMMA),光電子分光分析(ESCA),オージェ電子分光分析(AES)の表面分析技術の向上と共に,粒界析出のごとき薄層の研究やあるいは腐食のような表面現象の研究が進んできた。これら微小部分析技術の進歩には金属材料,非金属材料,鉱石等各種の材料研究が原動力となつてきたのであるが,特に鉄鋼と共に半導体の研究が大きな柱となつてきたものである。今後はセラミクスのような新材料の開発が,微小部分析の大きな適用分野となると思われる。

微小部分析は分析対象とする微小部を励起し,それより生ずる物理現象,例えば放射される電磁波や粒子を観測して分析を行うもので,物理分析の一種である。この技術の高度の進歩の背景となつたものをあげると,電子光学技術,X線分光技術,X線と電子線の検出器特にチャンネルトロンや固体素子検出器,低エネルギー電子分光器, 10^{-10} mmHgに達する高真空技術等の進歩である。またこれらすべてを通じて電子機器の発達が精度や

安定性の向上の支えとなつている。そのため,30年前にはアイデアも有り原理もわかつていたが,当時の技術では不可能と考えられた手法が実現され,励起手段と検出手段との組み合わせも,考えられるほとんどすべてのものが可能となつている。

微小部分析の一つの特徴は,その約半数の方法が元素分析だけでなく結合状態を知ることができることである。これは状態分析とも呼ばれている。また結晶構造や原子配位に関する情報の得られる方法も含まれている。

このように微小部分析は高度の発達を遂げ,その手法も多岐にわたるため,簡単に総合報告としてまとめるのは困難であり,本報ではごくその概略を述べるに留まり,それぞれの分野での総合解説書を参考にされんことをお願いしたい。

最後に微小部分析の研究組織を紹介すると,我が国では学振マイクロビームアナリシス第141委員会が昭和49年より発足し,既に30回の研究委員会を開催し,鉄鋼,電気その他の産業分野の研究者を含め研究交換の場となつている。国際会議としては,X-ray Optics and Microanalysisに関する国際会議が1956年より3年ごとに開催されている。また米国のMicrobeam Analysis Societyの年次大会も活発な会として注目される。

2. 微小部分析の手法

励起手段とそれにより発生する物理現象の検出手法との組み合わせをFig. 1とTable 1にまとめた。多岐にわたるが最も一般的に使用されているものには○印を付した。以下主なものについて逐次説明する。

3. X線顕微法

EPMAの実用化されていながつた頃の状況については,我が国では篠田¹⁾の報告を参考とされたいが,全般の状況は,X-ray Optics and Microanalysisの初期の会合の報告でその傾向がわかる。この国際会議も第2回まではX-ray Microscopy and Microanalysisと呼ばれていたように,X-ray Microscopyが一つの研究手段で

昭和57年7月12日受付(Received July 12, 1982) (依頼解説)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 理博(Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

Table 1. Microanalysis Method.

Probe	Detection	Resolution		Instrument	Note
		Surface	Depth		
Laser	Emission spectrum Raman spectrum Ion mass spectrum Photoelectron spectrum	$\sim 50 \mu$ $\sim 1 \mu$ $\sim 1 \mu$		Laser microprobe analyser MOLE LAMMA UPS (ESCA)	○
Ultra-violet			$\sim 10 \text{Å}$		
Plasma (Glow-discharge)	Emission spectrum		several 100Å	Grimm glow discharge	
X-ray	Transmission image Secondary X-ray Photoelectron spectrum Characteristic X-ray image	1μ $\sim 100 \mu$	30μ $\sim 10 \text{Å}$	X-ray microradiography X-ray milli probe XPS (ESCA) Hámos method	○
Electron	$\sim \text{kV}$ Transmitted electron diffraction Reflected electron diffraction		$\sim 10 \text{Å}$	Limited region diffraction Ref. high energy elec. diff. (RHEED)	○
	$\sim 100 \text{V}$ Scattered electron diffraction		$\sim 10 \text{Å}$	LEED	
	$\sim \text{kV}$ X-ray diffraction X-ray spectrum Reflected current Sample current Scattered electron image Secondary electron	$\sim 10 \mu$ $\sim 1 \mu$ $\sim 1 \mu$ $\sim 1 \mu$ $\sim \text{several } 100 \text{Å}$	$\sim 1 \mu$	Kossel diffraction pattern EPMA Electron channelling pattern SEM	○
	$\sim 100 \text{kV}$ Transmitted electron spectrum	$\sim 100 \text{Å}$		Energy loss spectrometry	
	$\sim \text{kV}$ Auger electron spectrum	$\sim \text{several } \mu$	$\sim 10 \text{Å}$	AES, SAM	○
Ion	$\text{kV} \sim 10 \text{kV}$ Secondary ion mass spectrum	$\sim 1 \mu$	$10 \sim 100 \text{Å}$	IMMA, IMA, SIMS	○
	X-ray spectrum			Ion excited X-ray spectroscopy	
	Scatted ion energy spectrum		$\sim 10 \text{Å}$	Ion scattering spectroscopy	
Electric field	Field emission ion mass spectrum	Atomic order	Atomic order	FIM, APFIM	○

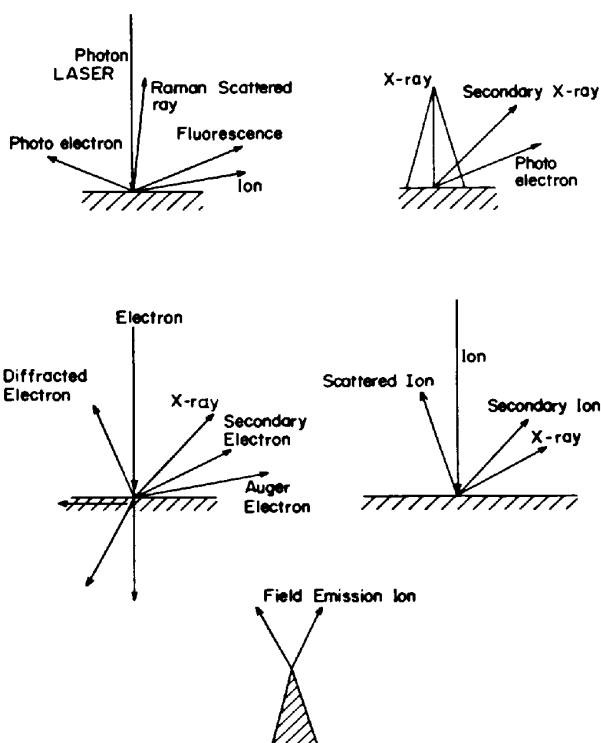


Fig. 1. Methods of microanalysis.

あつた。しかしX線はレンズ系を使つて拡大縮小ができないため、Bragg 反射を利用して分光と同時に結像さす Hámos²⁾の方法が使用された。これは Fig. 2 に示すように、分光結晶を円筒状に湾曲させ、その中心軸近傍に

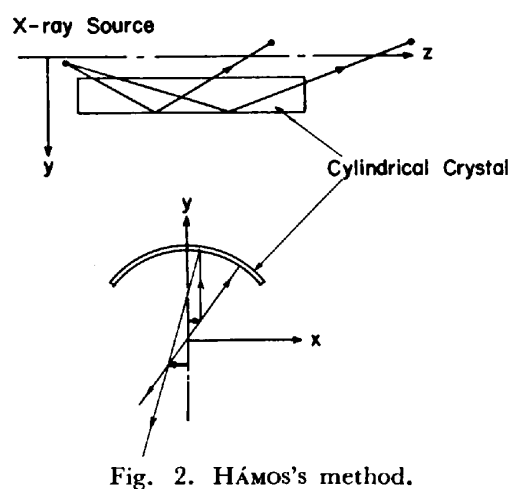
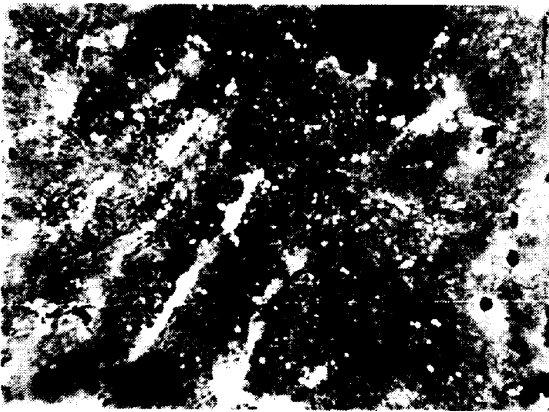


Fig. 2. Hámos's method.

X線源を置く。線源よりの特性X線は Bragg 角で正反射し、xy 平面では円筒結晶が反射鏡として働き結像する。線源が軸から離れると一次元的な拡大、縮小が行われる。特性X線を使用するので各元素ごとの像が得られる。

一方透過写真による分析法があり、対陰極の種類を変え、試料の吸収端を利用して元素を判定する。拡大方法として二種あり、一つは微小焦点を使用し、フィルム試料間距離を大にする拡大投影法であり、他は密着乾板を拡大引き伸ばしする方法である。前者では分解能は焦点の大きさで定まり、後者では写真乾板の大きさと拡大光学系できまる。後者では 1μ 程度の分解能が得られる。



Specimen : C 1.99 Mn 0.69 Ti 0.12
X-ray Co target
Photo plate auto radiography plate (ET-2E).

Photo. 1. X-ray micrograph of steel.

Photo. 1はその例である⁹⁾。この方法は試料を薄片にする必要があるが、析出物や介在物の立体観察のできる利点がある。

その他X線照射面積を絞る、蛍光X線分析をする方法も検討されたが、感度的に0.1mmφが限度であり、ミリプローブと呼ぶのにふさわしい⁴⁾。粉末の分析に適している。

最後に現在でもなおFZP(Frenel Zone Plate)等を用いてX線の結像法の研究が続けられていることを付記しておく⁵⁾。

4. 電子線マイクロアナライザー (EPMA), SEM

EPMAは電子線を電子レンズで収束して試料を照射し、照射点より発生する特性X線を分光分析する。最初に完成が報告されたのはCASTAINとGUINIER⁶⁾による。分解能は電子線の線径によりまず制限されるが更に電子は試料内を拡散するのでその大きさによりきまる。通常の加速電圧で約1μである。特性X線の透過距離はこれに較べれば大であり分解能に関係しない。

X線の分光法としては分光結晶を利用した波長分散法と固体素子を利用した非分散法あるいはエネルギー分散法とがある。前者は古来より行われた方法であるが、分光強度を得るために湾曲結晶を利用した集中法が使用される⁷⁾。初期には軽元素の分析ができなかつたが、分光結晶の進歩でBまで分析できる。回折格子を使用すれば更に長波長(軽元素)の分析ができる⁸⁾。分散型は波長分散能が良く精密測定や波長シフトによる状態分析には必要である。非分散型検出器(固体素子検出器)はLiをドーブしたSi単結晶(最近ではGeも使用する)であり光子のエネルギーに比例した電圧パルスを発生し多チャンネル解析器でX線エネルギーを知る。液体窒素温度で使用することと、軽元素(Ne以下)の分析ができない欠点があるが、分散型における分光時の損失が無

く、また大開口角とれるので感度が上がる。しかし全X線を同時に受光するのでDead Timeによる制限がある。例えば鋼中の微量固溶元素を測る場合、全X線量の制限とFe線の裾がバックグラウンドとなるため、検出限界が向上するとは言えない。しかし電子線を絞って使用する場合必然的に電流も減少するので、固体素子検出器の使用に適している。固体素子検出器のもう一つの欠点はエネルギー分解能の悪い点であるが、コンピュータによるreconvolutionで定量分析もできる。

EPMAの定量分析法で問題になつたのは入射電子の挙動であり、代表的な問題はモンテカルロ法により算出された⁹⁾。実際の定量補正に使用されるのは半経験的な式で吸収補正はPHILIBERT¹⁰⁾が提案し、DUNCUMBとSHIELD¹¹⁾の改善した式が多く使われる。更に原子番号補正¹²⁾を行うと、全量で数パーセント以下の誤差で分析でき、その計算もコンピュータ化されている。

SEMは電子照射による二次電子を検出するもので、凸部ほど二次電子量が大きくなりコントラストを生じる。二次電子はエネルギーが低いため試料内での透過距離が短く、普通は照射電子線径がそのまま二次電子線像の解像度となる。現在のSEMは固体素子検出器と組み合わせて、定性分析もできるのが普通である。またEPMA, SEM一体化した機種が多い。

EPMA, SEMはもつとも古くから発達した微小部分析機器であり、その応用については今さら述べる必要は無いが参考のため一部の解説や報告例をあげて置く¹³⁾¹⁴⁾。

5. 分析電子顕微鏡, エネルギーロススペクトル(ELS)

電子顕微鏡は現在、その分解能は理論的極限に近づいており、加速電圧もMV以上のものが実用され、鋼の研究には転位、組織、析出物等の観察の重要な武器である。従来の電子顕微鏡は透過電子顕微鏡(TEM)と呼ばれ、試料の透過拡大像を観察面に投影するものであるが、走査型透過電子顕微鏡(STEM)は電子線を極度に収斂して試料を走査し透過電子線を検出して走査線像として拡大像を得るものである。高度の解像力を得るためには輝度の大きい陰極が必要であり、CREW¹⁵⁾の電界放射型陰極やLaB₆陰極の開発により実用化されるに至つた。TEMでは弾性散乱波のみで結像するのに対して、STEMではある立体角内の透過電子全部で像を作るので明るく、より低い電圧でも透過力がある。分析の面ではかつては制限視野回折のみであつたが、EPMA, SEM, AESの進歩と共にこれらの分析器がTEM, STEMにも導入され、大きな解像力と共にin situに微小部分析ができるようになり分析電子顕微鏡と呼ばれている¹⁶⁾¹⁷⁾。

まずEPMAとしての機能であるが、電流が制限されるので固体素子検出器(SSD)を使用する。拡大電子レ

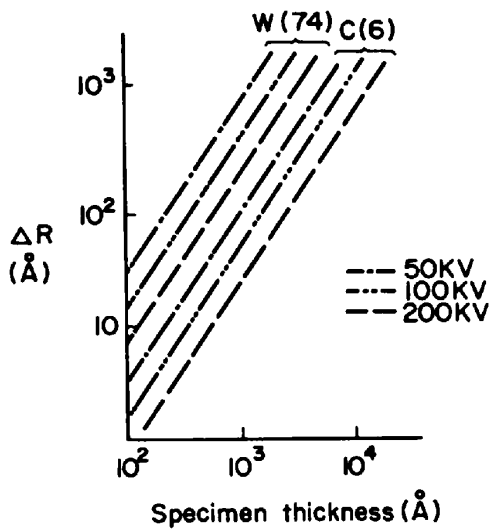


Fig. 3. Scattering distance of primary electrons in a thin film¹⁶⁾.

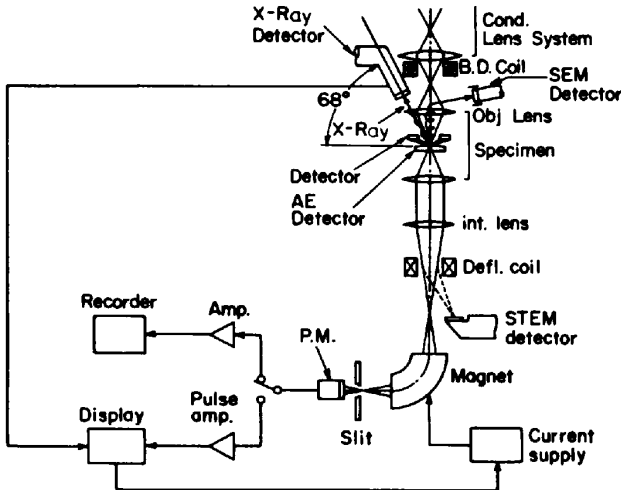


Fig. 4. Analytical electron microscope.

レンズ系と干渉せずに SSD を試料に接近させて大きな開口角を得ることや、レンズ系よりの X 線、反射電子の遮蔽等に注意が払われている。一般に薄膜試料を使用することと加速電圧の大きいため、試料内での入射電子の拡散は少なく分解能は大である。この場合散乱は一次散乱のみとして扱え Rutherford の散乱式で近似できる。その結果を Fig. 3¹⁶⁾ に示す。また定量的な取り扱いも楽である。

STEM で透過電子のエネルギーを分光すると電子エネルギーの吸収スペクトルが得られる。この吸収スペクトルは X 線吸収スペクトルと相似のものであり、試料元素による吸収端が観測され、元素の定性定量分析ができる。これを Energy Loss Spectroscopy (ELS) と称し新しい高分解能の微小部分分析技術とされている。古くは渡辺¹⁸⁾ により試みられたのであるが、電界放射型陰極や LaB₆ 陰極の出現により実用化された。エネルギー分析器の分解能としては数 eV 以下のものが得られている。

定量分析には吸収断面積が必要であるが、EGERTON¹⁹⁾ の計算がある。検出限界は 10^{-19} gr¹⁶⁾ 位置的分解能は数 10 \AA ²⁰⁾ との報告がある。

ELS と X 線-固体素子検出器との組み合わせを比較すると X 線では軽元素に感度が低いが、ELS は軽元素に対しても感度が高い。また吸収端を利用して元素ごとの走査線も得られる²¹⁾。

また吸収端に続く微細構造があり、これも X 線吸収スペクトルの微細構造 (XAFS) と同じであり、白岩²²⁾ や STERN²³⁾ によつて説明されたように近接原子との距離が算出でき、微小部の構造解析に利用できる。

その他制限視野電子回折も 200 \AA 以下の領域の回折が可能になつてきている。また反射電子回折に表面層数 10 \AA の分析に利用できる。Fig. 4 はその構造を示す。

6. オージェ電子分光分析 (AES)

Auger²⁴⁾ 効果とは電子衝突等により内殻電子が放出され原子が励起したとき、X 線を放出して安定状態に戻る代わりに、そのエネルギーが更に外殻の電子に与えられ放出される現象を言い、その電子はオージェ電子と呼ばれる。オージェ電子のエネルギーは X 線のエネルギーからその電子の結合エネルギーを差し引いたものになる。Fig. 5²⁵⁾ に示すように、例えば K レベルの電子放出の後、L_I レベルの電子が K レベルに落ち、L_{III} レベルの電子がオージェ電子として放出されたときはこれを K L_I L_{III} 遷移のオージェ電子と呼んでいる。最初の励起に使用される電子のエネルギーが一定でなくても、X 線のエネルギーは一定であるので精度の良い測定ができる。すなわち内部 X 線による光電子放出と考えれば良い。

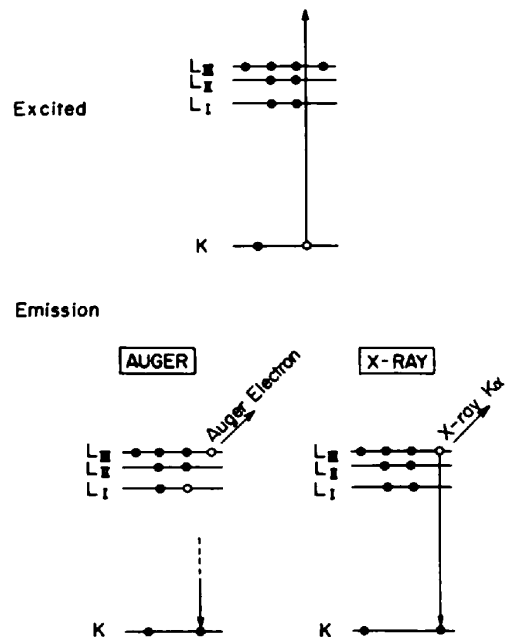


Fig. 5. Emission of auger electron²⁵⁾.

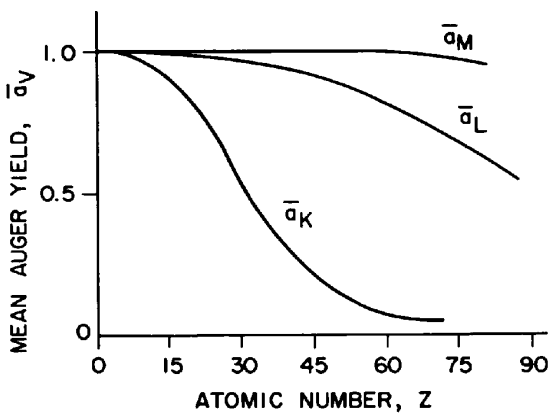


Fig. 6. Auger emission yield²⁶⁾.

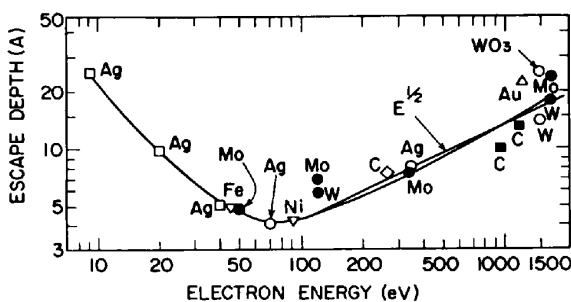
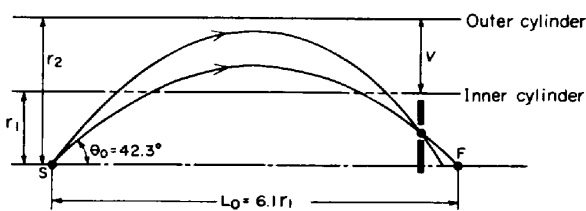


Fig. 7. Escape depth of electron²⁷⁾.



$E = 1.3 \times \frac{eV}{1n r_2/r_1}$, E: Transmitted Electron Energy,
S: Electron Source, F: Focus, V: Bias Voltage

Fig. 8. Cylindrical mirror analyser³¹⁾.

X線の放出とオージェ電子放出は裏腹の関係にあり、それぞれの発生確率を加えたものは1になる。一般にX線の発生確率は原子番号と共に増大し、軽元素ではきわめて小さい。オージェ電子はその逆であり、軽元素の分析に適している。Fig. 6²⁶⁾は内殻の平均オージェイールドを示したもので励起エネルギーが低い場合にオージェイールドは大きい。したがって実用されるオージェ電子のエネルギーは数kV以下である。Fig. 7²⁷⁾は低エネルギー電子の固体からの脱出深さを示すが、数10Å程度であり、したがって極く表層部からのオージェ電子が観測されることになり、表面分析の大きな武器となっている。

オージェ電子分光の固体研究への応用は最初LANDER²⁸⁾によりValence電子のエネルギー密度測定が報告されたがその後HARRIS²⁹⁾によるロッキンアンプの使用、PALMBERG³⁰⁾による円筒型電子分光器(CMA)の開発と、高真空技術の発達により分析機器として実用化

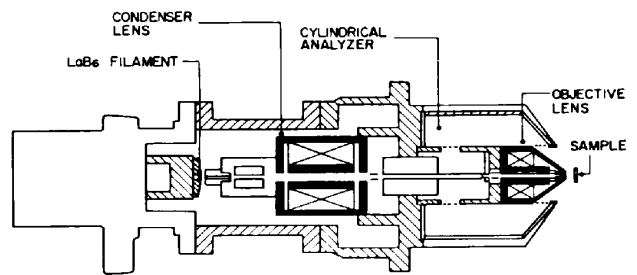


Fig. 9. Scanning auger microanalyser.

された。CMA(Cylindrical Mirror Analyser)は最もよく使用される分光器であるがFig. 8³¹⁾にその概念図を示す。装置全体としては分光器と励起用の電子銃(数kV~10kV)とイオンスパッタリング用のイオン銃を持っている。

初期の装置では電子照射面積が大でμオーダーの微小部分分析ができず表面分析のみであったが、検出感度の向上に伴い、SEMと結合して³²⁾微小部分分析も可能となりSAM(Scanning Auger Microanalyser)と呼ばれている。約1μ程度のビーム径でオージェ分析が可能であるが、更に電界放射型陰極の使用により200Å程度の分解能が得られている³³⁾。オージェ電子のような低速電子ではその分解能はほぼ電子線径に近いとされている³⁴⁾。Fig. 9はSAMの概念図である。

定量分析は相対強度比較や検量線法が検討されているが³⁵⁾、入射電子やスパッタリングによる損傷すなわち表面での分解、吸着、拡散等に留意せねばならない。またケミカルソフトを利用して状態分析も可能であるが、その能力はESCAに劣る。鉄鋼研究への応用に焼もどし脆性や再加熱時における粒界への不純物の析出^{36)~38)}があるが、いずれも真空中で破面を作り破面を分析する方法である。このような非常に薄い析出層はEPMAによる断面からの分析では測定できず、AESの大きな適用範囲となつてきた。また最近ではSAMにより更に破面内での分布等も測定されている。表面分析としては鋼板の表面処理や不働態膜の研究[†]がある。

文 献

- 1) G. SHINODA: Proc. of the 6th Int. Conf. on X-ray Optics and Microanalysis, ed by G. SHINODA, K. KOHRA, and T. ICHINOKAWA (1972), p. 3 [University of Tokyo Press]
- 2) L. V. HÁMOS: Ann Physik, 17 (1933), p. 716; 19 (1934), p. 252
- 3) 白岩俊男, 藤野允克: 住友金属, 15 (1963) 2, p. 41
- 4) T. SHIRAIWA and N. FUJINO: Advances in X-ray Analysis, Proc. of the 16th Annual Denver Conf., 11 (1968), p. 95
- 5) N. M. CEGLEO and H. I. SMITH: 8th Int. Congr. on X-ray Optics and Microanalysis, ed by D. R. BEAMAN, R. E. OGILVIE, and D. B. WITTRY

† 前田重義, 小俣裕保, 朝野次秀郎: 鉄と鋼, 64 (1978), p. 539

- (1980), p. 255 [Pendell Pub. Co]
- 6) R. CASTAING and A. GUINIER: Proc. of Conf. on Electron Microscopy (1949), Anal. Chem., 25 (1953), p. 724
 - 7) T. JOHANSSON: Zeits Physik, 82 (1933), p. 507
 - 8) T. SHIRAIWA and N. FUJINO: Advances in X-ray Analysis, Proc. of 16th Annual Denver Conf., 11 (1968), p. 63
 - 9) R. SHIMIZU and G. SHINODA: The Electron Microprobe, ed by T. D. MCKINLEY et al. (1966), p. 237 [John Wiley]
 - 10) J. PHILIBERT: X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis, ed by H. H. PATTEE, V. E. COSSLETT, and A. ENGRÖM (1963), p. 379 [Academic Press]
 - 11) P. DUNCUMB and P. K. SHIELD: The Electron Microprobe, ed by T. D. MCKINLEY et al. (1966), p. 284 [John Wiley]
 - 12) D. M. POOLE and P. M. THOMAS: J. Inst Met. 90 (1961-62), p. 228
 - 13) 白岩俊男: 日本金属学会会報, 11 (1972) 11, p. 805
 - 14) 白岩俊男, 藤野允克: 住友金属, 18 (1966) 4, p. 211
 - 15) A. V. CREWE, D. N. EGGENBERGER, J. WALL, and L. M. WELTER: Rev. Sci. Instr., 39 (1968), p. 576
 - 16) 小久保靖, 原田嘉昇: 学振 141 委-No. 235 (昭和 54 年 12 月)
 - 17) D. E. JOHNSON: Introduction to Analytical Electron Microscopy (1979) [Plenum Press]
 - 18) 渡辺 宏: 日本物理学会誌, 12 (1957), p. 205
 - 19) R. F. EGERTON: Ultramicroscopy, 4 (1979), p. 169
 - 20) 外村 彰, 野村節生, 遠藤潤二, 菰田 孜: 学振 141 委-No. 184 (昭和 53 年 10 月)
 - 21) D. C. JOHY and D. M. MAHER: 8th Int. Congress on X-ray Optics and Microanalysis, ed by D. B. BEAMAN et al. (1980), p. 201 [Pendell Pub. Co]
 - 22) T. SHIRAIWA, T. ISHIMURA, and M. SAWADA: J. Phys. Soc. Japan, 13 (1958), p. 847
 - 23) E. A. STERN: Phys Rev., B10 (1974), p. 3027
 - 24) M. P. AUGER: J. Phys. Radium, 6 (1925), p. 205
 - 25) K. SIEGBAHN, C. NORDING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG, K. HAMRIN, J. HEDMAN, G. JOHANSSON, T. BERGMARK, S-E. KARLSSON, I. LINDGREN, and B. LINDBERG: ESCA Atomic, Molecular and Solid State Structure studied by means of Electron Spectroscopy (1967), p. 35 [Almqvist & Wiksells]
 - 26) N. C. MACDONALD: Proc. 4th Scanning Electron Microscope Symp., ed by O. JOHARI (1971), p. 89 [Ill. Inst. Technol. Res. Inst.]
 - 27) C. C. CHANG: Surf. Sci., 48 (1975), p. 9
 - 28) J. J. LANDER: Phys. Rev., 91 (1953), p. 1382
 - 29) L. A. HARRIS: J. Appl. Phys., 39 (1968), p. 1419
 - 30) P. W. PALMBERG, G. K. BOHN, and J. C. TRACY: Appl. Phys. Letters, 15 (1969), p. 254
 - 31) H. HAFNER, J. A. SIMPSON, and C. E. KUYATT: Rev. Sci. Instr., 39 (1968), p. 33
 - 32) N. C. MACDONALD and J. R. WALDROP: Appl. Phys. Letters, 19 (1971), p. 315
 - 33) 戸所秀男, 岡島義昭, 銚谷義雄, 福原 悟: 学振 141 委-No. 201 (昭和 54 年 5 月)
 - 34) 最上明矩: 応用物理, 46 (1977), p. 817
 - 35) 小林 尚: 日本金属学会会報, 17 (1978), p. 26
 - 36) H. OHTANI, H. C. FENG, C. J. McMAHON JR., and R. A. MULFORD: Metall. Trans., 7A (1976), p. 87
 - 37) R. A. MULFORD, C. J. McMAHON JR., D. P. POPE, and H. C. FENG: Metall. Trans., 7A (1976), p. 1296
 - 38) H. KOBAYASHI and H. OMATA: Rev. Sci. Instr., 51 (1980), p. 632
- 微小部分分析 (2) は「鉄と鋼」Vol. 69 No. 6 (4 月号) に掲載予定, 目次は下記のとおりです.
7. 二次イオン質量分析 (SIMS), イオンマイクロビーム質量分析 (IMMA)
 8. イオン後方散乱スペクトル (ISS), イオン励起 X 線分析
 9. 原子プローブ電界イオン顕微鏡 (APFIM)
 10. X 線光電子分光 (XPS, ESCA)
 11. レーザーによる微小部分分析 LMA, LAMMA, LRM (MOLE), グロー放電
 12. 結 言