

電子線およびマイクロ X 線ビームを励起源とする
斜出射 X 線分析法に関する研究

2009 年 9 月

栗根 徹

第1章 序論	
1.1 本研究の背景	1
1.1.1 材料分析における微小部表面分析の要求	1
1.1.2 環境分析における微小部表面分析の要求	2
1.2 本研究の目的	3
1.3 本論文の構成	4
1.4 第1章の参考文献	5
第2章 本研究で用いた各種分析方法の測定原理	
2.1 X線の発生原理	6
2.2 X線分光分析法	7
2.2.1 波長分散型X線分光分析法	8
2.2.2 エネルギー分散型X線分光分析法	8
2.2.3 シリコンドリフト検出器	9
2.2.4 波長分散型X線分光分析法とエネルギー分散型X線分光分析法 の比較	11
2.3 エネルギー分散型X線分光分析装置を搭載した走査型電子顕微鏡	12
2.3.1 走査型電子顕微鏡	12
2.3.2 走査型電子顕微鏡観察に用いる電子と像のコントラストの発生要因	13
2.3.3 走査型電子顕微鏡の特徴	14
2.3.4 エネルギー分散型X線分析装置を搭載した走査型電子顕微鏡 による分析	15
2.3.5 電子線により励起されるX線の発生領域	18
2.4 微小部蛍光X線分析法	19
2.4.1 蛍光X線分析法	19
2.4.2 X線集光素子	22
2.4.3 ポリキャピラリーX線レンズによるX線の集光	27
2.4.4 X線分光分析における励起ビームとしての電子線とX線の比較	29
2.5 斜出射X線分析法	30
2.5.1 斜出射X線分析法の歴史	30
2.5.2 全反射X線測定と斜出射X線測定の関連性	34
2.5.3 斜出射電子プローブマイクロアナリシス法	36

2.5.4	斜出射 X 線分析法の応用範囲の拡大の可能性	38
2.6	第 2 章の参考文献	39
第3章	材料中の微小介在物の斜出射電子プローブマイクロアナリシス法による 分析のための測定技術の開発	
3.1	序論	42
3.2	実験方法	44
3.2.1	装置	44
3.2.2	特性 X 線の取り出し角度の調整	45
3.2.3	平坦なステンレス鋼表面上の ZnO 粒子の集合体の分析	45
3.2.4	ステンレス腐食面上のサブマイクロメートルサイズの介在物の分析	45
3.2.5	ステンレス鋼から抽出した介在物の分析	46
3.2.6	X 線取り出し角度の計算	48
3.2.7	分析条件	48
3.3	実験結果と考察	48
3.3.1	平坦なステンレス鋼表面上の ZnO 粒子集合体 の斜出射電子プローブマイクロアナリシス法による分析	48
3.3.2	ステンレス鋼腐食面上のサブマイクロメートルの 介在物と抽出した介在物の走査型電子顕微鏡像	50
3.3.3	ステンレス鋼腐食面上の介在物の斜出射 電子プローブマイクロアナリシス法による分析	51
3.3.4	斜出射電子プローブマイクロアナリシス法により 分析可能な最小径の介在物	54
3.4	結言	55
3.5	第 3 章の参考文献	56
第4章	斜出射電子プローブマイクロアナリシス法による分析 における取り出し角度が X 線強度に及ぼす影響に関する研究	57
4.1	序論	57
4.2	実験方法	58

4.2.1	試料	58
4.2.2	実験装置	59
4.2.3	特性 X 線の取り出し角度の調整	59
4.2.4	通常の X 線取り出し角度による試料腐食面上の析出物、 母相の分析と母相から抽出された析出物の分析	61
4.2.5	斜出射電子プローブマイクロアナリシス法による 銅合金腐食面上の析出物の分析	61
4.2.6	測定条件	61
4.3	結果と考察	62
4.3.1	銅合金腐食面上の析出物の走査型電子顕微鏡像	62
4.3.2	従来の X 線取り出し角度 (30°) での銅合金腐食面上の析出物 の分析と母相から抽出した析出物の分析	62
4.3.3	斜出射電子プローブマイクロアナリシス法による 銅合金腐食面上の析出物の分析	65
4.4	結言	70
4.5	第 4 章の参考文献	71
第5章 X 線吸収体法を導入した斜出射微小部蛍光 X 線分析法 による植物の葉の表面部に付着した有害金属の分析		
5.1	序章	74
5.2	実験方法	76
5.2.1	試料	76
5.2.2	蛍光 X 線分析装置	77
5.2.3	エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した 走査型電子顕微鏡による葉 (Pb) の表面と断面の分析	79
5.2.4	エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した 走査型電子顕微鏡による分析のための試料調整	79
5.2.5	蛍光 X 線分析のための試料の配置	79
5.2.6	微小部蛍光 X 線分析法による葉 (未処理) の表面分析 に及ぼす X 線吸収体の効果	81
5.2.7	葉の微小部蛍光 X 線分析	81

5.2.8	曲面を有する試料に対する斜出射微小部蛍光 X 線分析法の有効性の 検討	82
5.3	結果と考察	
5.3.1	エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した 走査型電子顕微鏡による葉 (Pb) の表面と断面の分析	83
5.3.2	走査型電子顕微鏡による葉(Pb)と X 線吸収体の作動距離の測定	85
5.3.3	曲面を有する試料における斜出射微小部蛍光 X 線分析の有効性の 検討	87
5.3.4	斜出射微小部蛍光 X 線分析法による葉 (未処理) の表面分析に及ぼす X 線吸収体の効果	88
5.3.5	葉 (Pb) の微小部蛍光 X 線分析	91
5.4	結言	93
5.5	第 5 章の参考文献	94
	第6章 総括	96
	謝辞	98
	業績目録	99

第1章

TEM: Transmission Electron Microscope 透過型電子顕微鏡

EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy エネルギー分散型 X 線分光分析法

AES: Auger Electron Spectroscopy オージェ電子分光分析法

SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry 二次イオン質量分析法

WDS: Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry 波長分散型 X 線分光分析法

EPMA: Electron Probe Microanalysis 電子プローブマイクロアナリシス法

ICP-AES: Inductively- Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

誘導結合プラズマ原子発光分析

FAB-SIMS: Fast Atom Bombardment-SIMS 高速原子衝撃二次イオン質量分析

XRF: X-ray Fluorescence analysis: 蛍光 X 線分析法

TXRF: Total X-ray Reflection Fluorescence analysis 全反射蛍光 X 線分析法

GE-XA: Grazing Exit X-ray Analysis 斜出射 X 線分析法

SEM: Scanning Electron Microscope 走査型電子顕微鏡

GE-EPMA Grazing Exit EPMA: 斜出射 EPMA 法

μ -XRF: Micro X-Ray Fluorescence Analysis 微小部蛍光 X 線分析法

GE- μ -XRF : Grazing Exit μ -XRF: 斜出射 μ -XRF 法

第2章

PIN: P-Intrinsic-N P 型－高抵抗半導体－N 型構造

SDD: Silicon Drift Detector: シリコンドリフト検出器

RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction 反射高速電子回折

TRAXS: Total Reflection Angle X-ray Spectroscopy 全反射角 X 線分光

第4章

FIB: Focused Ion Beam 集束イオンビーム法

電子線およびマイクロ X 線ビームを励起源とする
斜出射 X 線分析法に関する研究

2009 年 9 月
大阪市立大学大学院
工学研究科

あわね とおる
栗根 徹

第1章 序論

1.1 本研究の背景

本研究は材料分析、環境分析の分野において生じた、「より迅速に、より簡便な条件で、より低費用で微小部の表面分析を実現するにはどうすれば良いか？」という長年に亘り、広く知られている未解決の難問を背景としている。以下に各分野における微小部表面分析の要求について述べる。

1.1.1 材料分析における微小部表面分析の要求

材料の開発において直径 $1\mu\text{m}$ 以下の介在物や析出物が材料の特性に影響を及ぼすことはよく知られている。このうち、介在物は従来、以下のような方法で分析されてきた。介在物を含む材料の母相を化学的に溶解し、採集した介在物が原子吸光分析法や燃焼-赤外線吸収法で分析された。[1] また、抽出レプリカ法によってステンレス鋼から採集された介在物が透過型電子顕微鏡に搭載したエネルギー分散型 X 線分析装置 (TEM-EDS) によって分析された。[2] しかしながら、上述の方法で介在物を分析する際、以下のような問題があった。介在物を原子吸光分析法や燃焼-赤外線吸収法で分析する際、介在物の形状や大きさを観察することは難しかった。抽出レプリカ法によって採集した介在物を TEM-EDS で分析することにより、母相の影響を除去した状態での分析が可能であるが、分析領域が狭かった (約 2mm^2)。また、抽出レプリカ法の試料作製は複雑な試料処理と、そのための多大な時間を必要としていた。

試料の表面 (数原子層) の局所分析が可能な方法、いわゆる表面分析法としてオージェ電子分光分析 (AES) 法や二次イオン質量分析 (SIMS) 法が知られている。AES 法では、試料に電子プローブ (直径数 nm~数十 nm に絞った電子線) を照射し、試料のごく表面部から発生するオージェ電子を検出する。しかし、この方法は非常に高い真空度 (10^{-8}Pa 以下) を必要とする。従って、測定試料に、固定などの目的で用いられるカーボンテープや、試料研磨のために頻繁に用いられる包埋樹脂など、ガス分子を発散する物質が付着していると分析を行うことができない。また、入射した電子線が試料表面で散乱することにより生じた散乱電子が介在物・析出物の周囲の母相の構成元素のオージェ電子を励起

するため、介在物・析出物のみの分析が困難であると推測される。SIMS 法は Cs⁺や O⁻などの集束イオンビームを試料に照射し、試料から発生した二次イオンを質量分析する方法である。SIMS 法は H, He を含む全元素を分析できる、材料を試料の深さ方向にスパッタしながら、ppm オーダーで元素分布を観測（デプスプロファイル）ができる、という特長がある。しかし、この方法も AES 法と同様に 10⁻⁸Pa 以下の超高真空を必要とする。また、微小介在物・析出物に一次イオンを照射すると、介在物・析出物と母相の両方の構成元素のイオンが同時に発生し、検出されるため、介在物・析出物のみの分析を行うことができない。また、微小介在物・析出物に一次イオンを照射するとこれらは破壊されるため、一度分析を行った後は再度分析することができない。

一方、エネルギー分散型 X 線分光分析法（EDS）と波長分散型 X 線分光分析法（WDS）の 2 方式からなる電子プローブマイクロアナリシス法（EPMA）法は、AES に比べて比較的真空度の低い真空中に試料を設置し、試料に電子プローブを照射し、発生した特性 X 線を検出する分析方法である。この方法は、試料表面上の比較的広い領域（約 20mm²）に存在するナノメートルサイズの介在物の形態を観察しながら非破壊で元素分析することができる優れた特長を持っている。比較的低い試料室真空度（10⁻⁴~10⁻⁵Pa）で分析できるので、樹脂包埋試料やカーボンテープが付着した試料も問題なく分析できる。また、EDS は走査型電子顕微鏡（SEM）で得られるプローブ電流で Be から U の範囲の元素の多元素同時分析ができるため、多様な分野に於いて広く普及している。以上の理由により、EPMA 法は材料分析において最も多用されている方法である。しかしながら、直径 1μm 以下の介在物を EPMA 法で分析する際、介在物を透過し、母相に到達した電子線は直径数μm に亘って散乱し、母相の元素の X 線を励起する。母相から発生した特性 X 線や連続 X 線は介在物の元素の分析を妨げる。それゆえ、EPMA 法におけるこの問題の解消への要求が非常に強かった。

1.1.2 環境分析における微小部表面分析の要求

野外に生息する植物の葉には Pb, As, Se, Hg などの有害金属が含まれる大気浮遊粒子（エアロゾル）や工場排水が付着する可能性がある。このような有害金属に汚染された植物の葉を人間やその他の動物が摂取した場合、有害金属が中毒を引き起こす恐れがある。また、葉に付着した大気浮遊粒子を分析すること

により、大気汚染の度合いを知ることができる。このように、疫学上、環境汚染監視上の観点から植物の葉に付着した有害金属の分析は極めて重要である。従来、植物の葉に付着した有害金属は誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP – AES）[3]、高速原子衝撃二次イオン質量分析（FAB-SIMS）[4]、EPMA 法[5]で調べられてきた。しかしながら、これらの分析方法は複雑かつ多大な時間を要する試料処理を必要とするので簡便性と迅速性に欠けていた。

一方、試料に一次 X 線を照射し、発生した蛍光 X 線を検出する蛍光 X 線分析（XRF）法は、水分を含む葉を複雑な試料処理を施すことなく、大気中で迅速に非破壊分析ができるので、この種の試料の分析には有効な方法である。XRF 法で葉の表面部の X 線を限定的に検出することができれば、葉の内部の X 線の影響を除去し、低バックグラウンドノイズでの有害金属の測定が可能になり、より微量の有害金属の分析を行えることが期待できる。しかし、主として含水有機物から構成されており X 線透過率の高い植物の葉に一次 X 線（試料中の成分元素の X 線を励起するために試料に照射する X 線）を照射すると、表面部のみならず内部や試料ホルダーの構成元素の X 線も励起される。葉の内部や試料ホルダーから発生する X 線は、X 線スペクトルにおけるバックグラウンドノイズを増加させ、試料表面部の X 線の測定を妨げるため、特に有害金属の付着量が微量の場合に測定が困難であった。一方、XRF 法を用いた表面分析法として全反射蛍光 X 線分析（TXRF）法が知られているが、この方法は試料表面における一次 X 線の全反射現象を利用する故に試料が非常に平坦であることを必要とする。そのため、植物の葉のように凹凸や曲面を有する試料には適用できない。[6] また、葉の表面上の異なる部位に異なる種類の物質が付着する可能性がある。この時、局所的な分析が必要になるが、現行の XRF 法の X 線ビームの照射範囲は直径数百 mm 程度になるため、局所的な分析が難しいという問題がある。それゆえ、新しい方法によるこれらの問題の解消への要求が非常に強かった。

1.2 本研究の目的

前述のように従来の EPMA 法、XRF 法は、測定する試料の表面近傍に存在する元素を限定的に分析することが難しいという問題があった。この問題を解消するため、斜出射 X 線分析法（Grazing Exit X-ray Analysis: GE-XA）が提案された。この方法は斜出射 X 線取り出し角度、すなわち 0 度近傍の非常に小さな X

線取り出し角度で測定対象から放出された特性 X 線を検出する方法である。この条件下では、試料の表面近傍から放出された X 線を限定的に検出できることが報告されている。GE-XA 法は現行の測定装置に大きな改造を加えることなく、取り出し角度を調整するだけで表面分析が可能になる、迅速に従来の取り出し角度を用いた分析方法に復帰でき、GE-XA 法の結果と従来の方法による結果を容易に比較できる、など非常に大きな利点がある。それにもかかわらず、GE-XA 法がどのような分析対象に応用可能であるか、ということに関して論述された研究報告は多くなかった。そこで、エネルギー分散型 X 線分光分析装置を搭載した走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) を用いた斜出射 EPMA 法 (Grazing Exit EPMA: GE-EPMA) を材料腐食面上に現出した直径 1 μ m 以下の介在物・析出物の分析に世界で初めて応用し、その有効性を検討する。

更に、微小部蛍光 X 線分析装置 (Micro X-Ray Fluorescence Analysis: μ -XRF) を用いた斜出射 μ -XRF 法 (Grazing Exit μ -XRF: GE- μ -XRF) に、本研究の過程で新たに発明した方法である「X 線吸収体法」を導入した新方法を、水分を含む植物の葉に付着した微量の有害金属の分析に世界で初めて応用し、その有効性を検討する。この方法では X 線ポリキャピラリーレンズにより集束した微小径の X 線 (試料表面において約 30 μ m) を用いている。これにより、従来の XRF 法に比べて格段に小さな領域の分析が可能になる。また、1.1.2 で述べたように植物の葉は曲面を有しているが、微小径の X 線を用いることにより曲面の影響を解消することができると予測した。葉の測定に先駆けて、この予測を実験的に検証する。

1.3 本論文の構成

第 2 章以降の本論文の構成を以下に示す。第 2 章では先ず筆者の研究の基盤を構成している以下の事柄、すなわち X 線の発生原理、X 線分光分析法、SEM-EDS、XRF の原理、特徴、応用方法、X 線ポリキャピラリーレンズによる X 線の集光について論述する。そして本論文の主題である斜出射 X 線分析法の原理と従来の研究について論述する。第 3 章以降で記述した用語についてはこの章を読むと理解できるようになっている。第 3 章と 4 章では金属材料中のサブマイクロメートルサイズの介在物と析出物の分析に斜出射 EPMA 法を応用した研究について論述する。

第 3 章では金属材料（オーステナイト系ステンレス鋼）腐食面上のサブマイクロメーターサイズの介在物の斜出射 EPMA 分析を行うために開発した実験技術について論述している。この章では斜出射 EPMA 法により得られたステンレス鋼腐食面上の介在物の X 線スペクトルと母相から抽出した介在物の X 線スペクトルの各々で定量分析を行い、その結果を比較している。第 4 章では銅合金腐食面上のサブマイクロメーターサイズのニッケルシリサイド析出物の分析に斜出射 EPMA 法を応用した研究結果について論述する。この章では、析出物と母相から発生する X 線強度と X 線取り出し角度の関係を調べ、斜出射取り出し角度が X 線強度にどのような影響を及ぼすかについて検討する。また、オーステナイト系ステンレス鋼とは異なる材料中の析出物に対して斜出射 EPMA 法の有効性を再現することができるか否か、がこの研究の大きな関心事である。第 5 章では大阪市立大学で開発した X 線検出角度可変型- μ -XRF 装置を用いて、斜出射- μ -XRF 法に著者が考案した「X 線吸収体法」を導入した新分析方法を、水分を含むカンツバキの葉の表面に付着した微量の鉛の分析に応用した研究成果について論述する。

1.4 第 1 章の参考文献

- [1] K. Narita, *Tetsu to Hagane*, Vol.73, **1987**, 67-83.
- [2] Z. Zhang, R. A. Farrar, *Mat. Sci. Technol.* Vol.12, **1996**, 237-260.
- [3] V. Kos, B. Budic, V. Hudnik, F. Lobnik, M. Zupan, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Vol.354, **1996**, 648-652
- [4] H. Seyama, *Applied Surface Science*, Vol. 203-204, **2003**, 745-750.
- [5] P. H. Freer-Smith, S.Holloway, A. Goodman, *Environ. Pollut.*, Vol.95, **1997**, 27-35.
- [6] Y. Yoneda, T. Horiuchi, *Rev.Sci. Instr.*, Vol.42, **1971**, 1069.

第2章 本研究で用いた分析方法の原理

2.1 X線の発生原理

物質に電子線やX線を照射すると物質からX線が発生する。1895年、陰極線管を使って実験をしていたドイツの物理学者 W. C. Röntgen は何層もの紙や金属まで通り抜ける、目に見えない放射線を発見した。[1-2]この強力な放射線の正体を見極めることができなかつたため、未知の数を表す代数の符合である「X」を用い、発見した放射線をX線と呼んだ。この発見は科学界に熱狂を巻き起こし、彼がこれを発表して数日のうちに、医師たちは人間の体内を見るのにX線を使い始めた。X線は電磁波の一種で、その波長は $10^{-12} \sim 10^{-8} \text{m}$ 、エネルギーとしては $0.1 \sim 1000 \text{keV}$ 程度である。X線は波としての性質と粒子としての性質を持ち、前者は波長 λ を持つ波として、後者はエネルギー E を持つ光子（粒子）として特徴づけられる。 λ と E の間には次の関係式が成り立つ。 h と c は定数でそれぞれプランク定数と光速度である。

$$E = hc / \lambda \quad (2.1)$$

1906年、C.G. Barkla は高エネルギーの電子線を金属に照射すると、その金属元素に特有の波長を有するX線が放出されることを見出した。このX線を特性X線という。[3]特性X線の発生原理は以下のように説明されている。電子線やX線を測定物質に照射すると、物質を構成する原子の内殻の電子が弾き飛ばされることによって空孔が生じる。原子の外殻上の電子がこの空孔に遷移する際に特性X線が発生すると考えた。例えば $K\alpha$ 線はK殻の空孔がL殻から遷移した電子によって埋められる際に放出される。Fig.2-1にBohrの原子模型と特性X線の放出を模式的に示す。

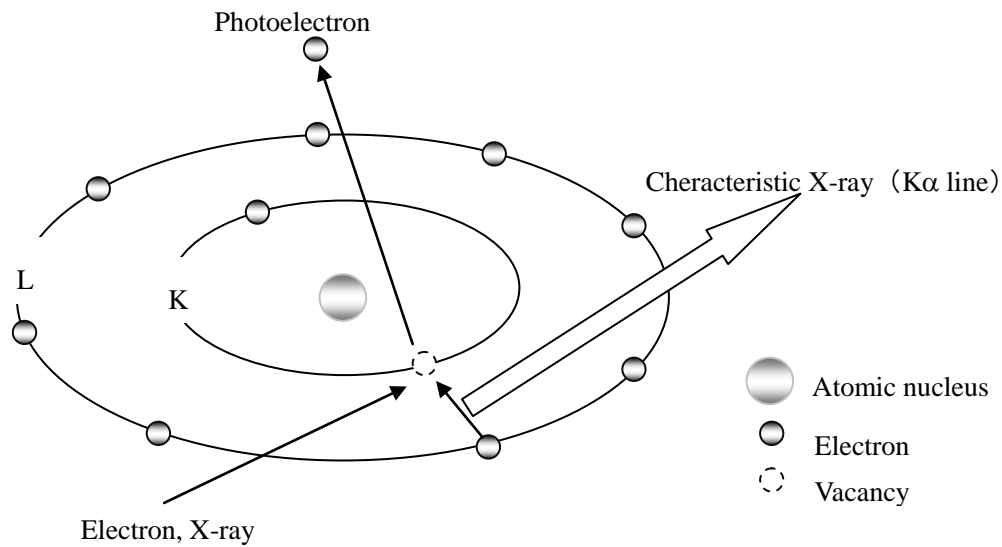


Fig.2-1 Bohr's model and emission of characteristic X-ray

2.2 X線分光分析法[4]

物質に電子やX線を照射し、物質から発生した特性X線のエネルギーの強度をエネルギーや波長の関数で示し、特性X線のエネルギーや波長を計測することによって物質を構成する元素の種類や量を調べることをX線分光分析法という。1913年、H.G.J.MoseleyはX線管内に設置した元素に電子線を照射し、発生した特性X線の波長を波長分散型X線分光分析法(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry : WDS)を用いて測定し、特性X線の振動数 ν の平方根と原子番号の間に直線関係が成立することを発見した。これにより、物質から放出される特性X線の波長を調べれば、物質を構成する元素を同定できることが分かった。これはX線分光分析法に於ける先駆的業績である。現在、X線分光分析法としてWDSとエネルギー分散型X線分光分析法(Energy Dispersive X-ray Spectrometry: EDS)の2つの方式の方法が用いられている。

2.2.1 波長分散型 X 線分光分析法 (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry : WDS)

WDS の模式図を Fig.2-2 に示す。WDS では電子線や X 線を測定試料に照射した結果、発生した特性 X 線をスリットで平行にして分光結晶に入射させる。分光結晶は、LiF などの単結晶の特定の格子面を切り出したものである。格子面間隔 d の分光結晶に対して、X 線が θ の角度で入射するとき、次式(1.2)で示されるブラッグ条件を満たす波長 λ のみが、回折を起こし、検出器に入射する。

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad (2.2)$$

ここで n は整数である。試料から発生した様々な波長の X 線を、分光結晶で分光するには、結晶の角度を連続的に変化させて検出器で逐次回折 X 線強度を測定する。回折角 θ を横軸に、得られた X 線強度を縦軸にとって図示すると X 線スペクトルが得られる。

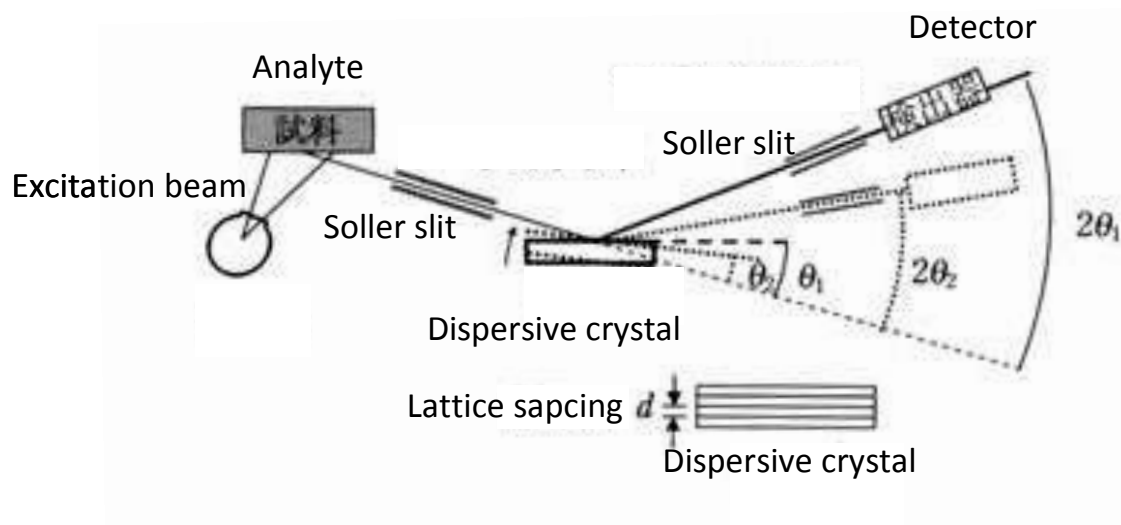


Fig.2-2 A schematic diagram of WDS

2.2.2 エネルギー分散型 X 線分光分析法 (Energy Dispersive X-ray Spectrometry: EDS)

EDS の模式図を Fig.2-3 に示す。EDS では百数十 eV 程度のエネルギー分解能を持つ半導体検出器を用いて、測定試料から発生した特性 X 線のエネルギーと強度を同時に測定する。試料から発生した特性 X 線を、分光結晶を介さずに半

導体検出器で直接検出できるので、WDSのように分光結晶を動かす機構を必要としない。それゆえに小型化が可能である。

半導体検出器の原理は、まずX線光子が半導体結晶に飛び込むとそのエネルギーに比例した数の電子-正孔対が作られる。このとき発生した電子を電流として集め、増幅器でエネルギーに比例した電圧パルスに変換し、その電圧をデジタル化してエネルギーに対応するメモリーに蓄える。X線スペクトルの横軸（エネルギー）はそのメモリーに相当し、縦軸（X線強度）は蓄えられた信号強度を表している。

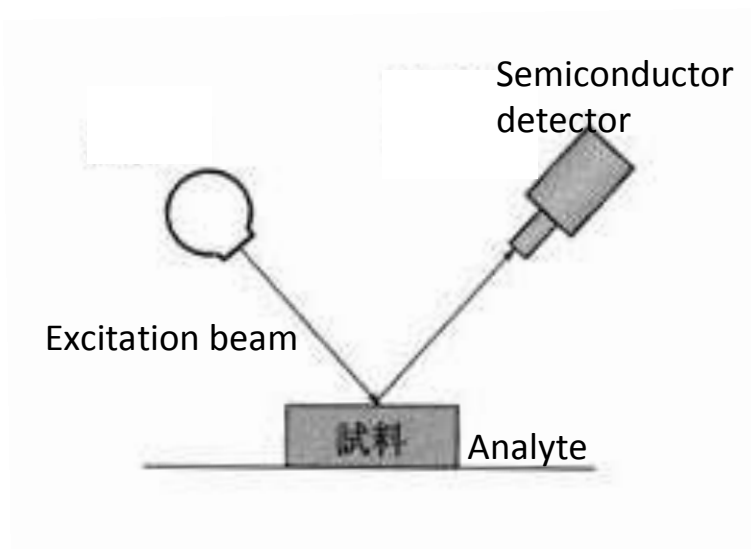


Fig.2-3 A schematic diagram of EDS

2.2.3 シリコンドリフト検出器

本研究ではEDS分析にシリコンドリフト検出器（silicon drift detector : SDD）を用いた。SDDの基本構造をFig.2-4に示す。SDDはSi/PIN photodiode素子（電圧印加によって空乏層を広げるp-i-n型検出器）の表面上にリング状の電極を刻み、素子の中心に陽極を配置してその近傍の素子上に直接初段FETを製作した検出器である。素子中心の陽極に向かって電位勾配が形成されるようリング状電極にフィールド電圧を印加すると、すり鉢状の内部電界のため、X線の入射により発生した電子が陽極に向かってドリフトして収集される。陽極を小さくすることで検出器容量が小さくなり、検出する信号のS/N比が向上する。また、得られるパルス波高（信号電圧）が大きくなり、パルス幅（減衰時間）は短く

なる。さらに、初段 FET が素子に一体化されているため、浮遊容量や熱的雑音に起因する検出器—FET 間ノイズが少なく、音や振動によるノイズにも強い。

SDD は検出器の漏れ電流が小さいためペルチェ素子による電子冷却レベル ($\sim -20^{\circ}\text{C}$) で動作する。ペルチェ素子は半導体を用いた冷却素子で、p 型と n 型半導体を組み合わせて直流電流を流すと熱が移動するペルチェ効果を利用して冷却を行う。可動部がなく振動や騒音が発生しないので半導体検出器の冷却に適している。

Fig.2-5 に SDD 検出器システムの構成を示す。検出器、初段 FET、ペルチェ素子で構成される SDD 検出器システムは、冷却を電子冷却で行うため Si(Li) 検出器システムに比べて非常にコンパクトになる。また、液体窒素による冷却が不要な利点を活かして可搬型蛍光 X 線装置などにも使用されている。

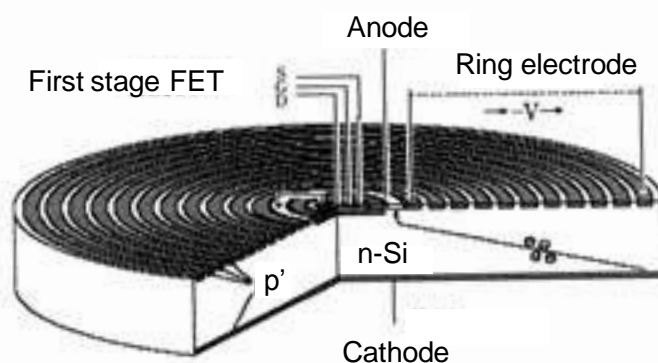


Fig.2-4 A schematic diagram of SDD

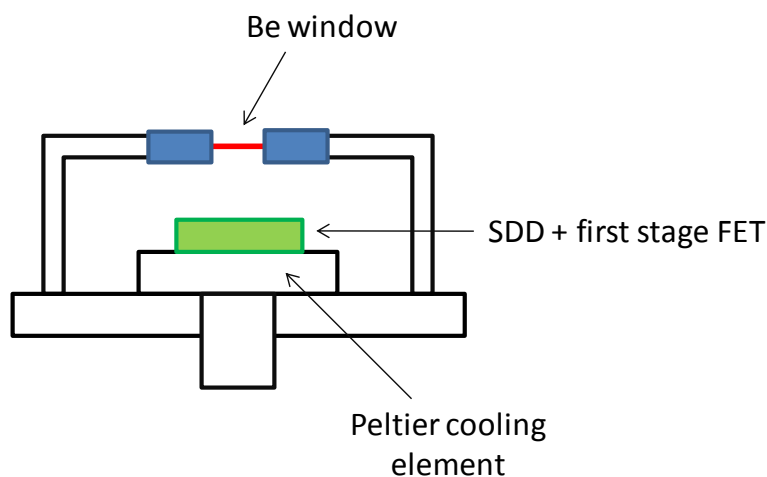


Fig.2-5 A schematic diagram of SDD system

2.2.4 波長分散型 X 線分光分析法とエネルギー分散型 X 線分光分析法の比較[5]

EDS、WDS の性能の比較を Table2-1 に示す。EDS のエネルギー分解能は約 130eV で、WDS の 10eV に比べて劣る。従って EDS の X 線スペクトル (X 線強度とエネルギーの対応関係を示すグラフ) においては近いエネルギーを持つ特性 X 線同士が WDS に比べて重畳しやすくなる。従って EDS 分析による定性分析では X 線の重畳による定性分析の誤りに十分注意しなければならない。重畳しやすい X 線の組み合わせとして Mo-L と S-K、Na-K と Zn-L などが挙げられる。EDS は多元素同時分析が可能であるが、WDS の場合は X 線の分光に用いる分光結晶は 1 つの装置当たり多くても 5 個なので、この場合、同時に分析できるのは 5 元素までとなる。分析時間は一般に WDS よりも EDS の方が短い。検出限界に関しては EDS のピーク/バックグラウンド (P/B) 比は、WDS の P/B 比よりもかなり低いため、WDS の検出限界は 10~100ppm であるのに対して EDS では 1500~2000ppm となり EDS の検出限界は WDS に比べて格段に劣る。定量精度に関しては EDS と WDS では同程度であると言われる。このように EDS と WDS ではそれぞれに長所、短所があり、それぞれの長所をうまく活かすようにして使い分ける必要がある。EDS 分析は 0.1wt% 以下の微量元素の分析や 0.1% と 0.2% の微小な濃度差をマップ上で表示することは不向きであるが、低強度の一次 X 線、あるいは低照射電流で迅速、簡単に多元素の同時分析を行うことができる。本研究においては分光方式として EDS を採用した。

Table2-1 Comparison between WDS and EDS

	EDS	WDS
Range of measured elements	Be ~ U	Be ~ U
Energy resolution	≒140eV	≒10eV
Number of elements analyzed simultaneously	Simultaneous multielement analysis	4~5 (depending on numbers of dispersive crystals)
Analysis time	Quick (1~2min)	Slow (5~10min)
Detection limit	≒1wt%	≒0.05wt%
Intensity of excitation beam	Low	High

2.3 エネルギー分散型 X 線分光分析装置を搭載した走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)

2.3.1 走査型電子顕微鏡

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) とは、Fig.2-6 に示すように内部を真空にした鏡筒内で、電子銃から発生した電子線をレンズ (電磁コイル) で直径数 nm~数十 nm にまで細く絞り、試料上で走査しながら照射し、発生した二次電子や反射電子を検出器で検出し、画像として表示する装置である。走査とは、Fig.2-7 に示すように、電子線を左右に振って一線上の電子を発生させた後、下段に移動してその線上の電子を発生させる、ということを繰り返して、複数の線を重ねて表示することで二次元の画像を得る仕組みである。SEM は光学顕微鏡と比較すると格段に高い分解能と深い焦点深度を有しているため、数十ミリオーダーの比較的大きな構造からナノオーダーの微細構造に至る、様々な形態の材料の構造観察に欠かせない装置として様々な分野で多用されている。

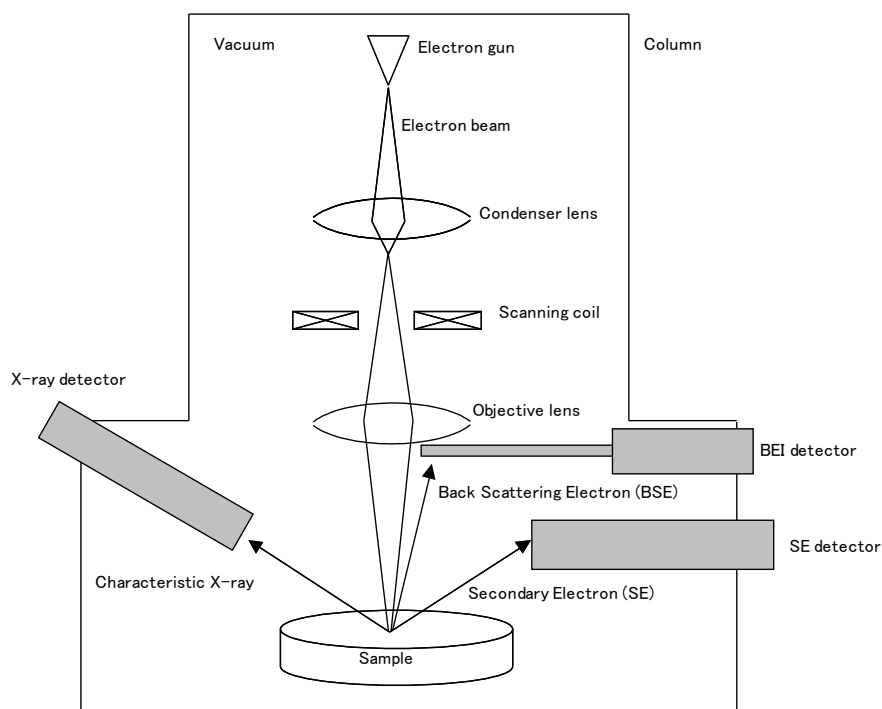


Fig.2-6 A schematic diagram of a scanning electron microscope

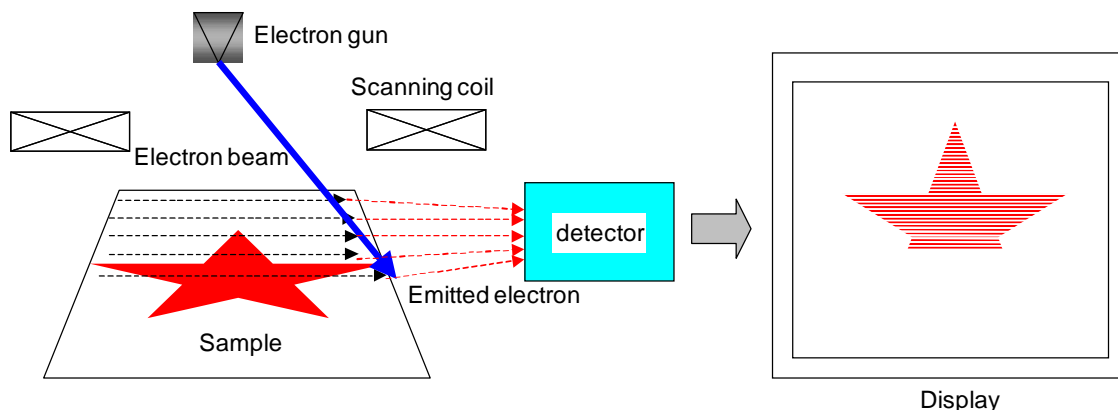


Fig.2-7 Image gained by scanning electron

2.3.2 走査型電子顕微鏡観察に用いる電子と像のコントラストの発生要因

前節で述べたように、試料に電子線を照射すると二次電子と反射電子が発生する。以下に二次電子と反射電子の概要と像コントラストの主要な発生要因について述べる。

(1) 二次電子

入射電子によって試料内部の電子が励起され、試料外部に放出されたものである。二次電子のもつエネルギーは小さいため、試料内部で発生したものは試料に吸収され、試料表面近傍（試料表面から数 nm～10 数 nm）の二次電子のみが検出される。そのため、二次電子像は表面の形状に敏感な像になる。

Fig.2-8 (a)に示したように、平坦部に比べて突起部や傾斜部は二次電子が多く放出されるため、これらの部分の像は平坦部に比べて明るく観察される。

(2) 反射電子

試料に入射した電子が試料内部で散乱を受けて、試料外部に放出されたものである。反射電子の発生量は試料の平均原子番号が大きくなる程、多くなる。そのため、Fig.2-8 (b) に示したように C 中の Si を反射電子（組成）像で観察すると、原子番号 14 番の Si は、6 番の C に比べて明るく観察される。

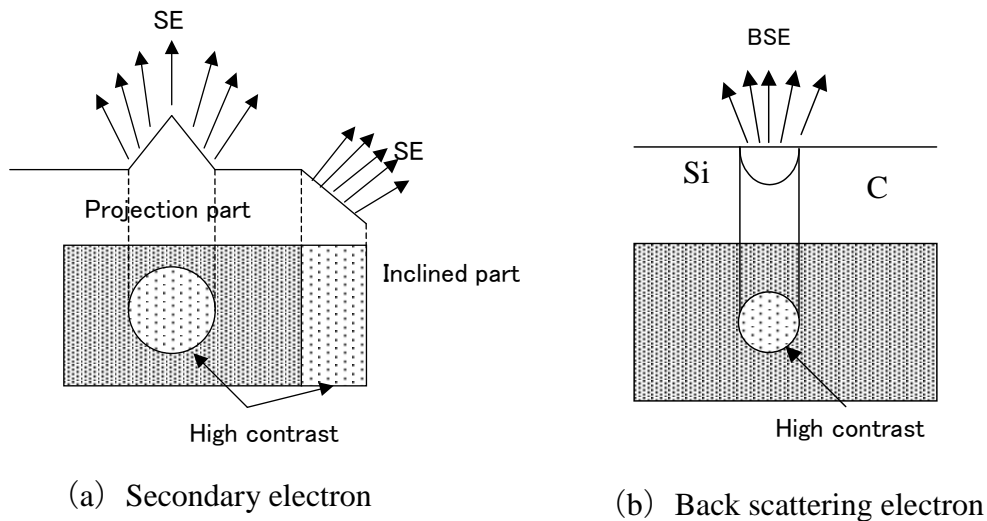


Fig.2-8 Occurrence of contrast of SEM image

2.3.3 走査型電子顕微鏡の特徴

走査型電子顕微鏡（SEM）の長所と短所を以下に示す。

(1)長所

①分解能が高い→通常の光学顕微鏡では困難な、5,000 倍以上の倍率での観察が可能になる。一例として、Fig.2-9 に多孔質 γ - Al_2O_3 の SEM 像を示す。直径約 280nm の微小な空孔が観察されている他、空孔を形成している γ - Al_2O_3 粒子（平均粒径 34nm）も観察されている。[8]

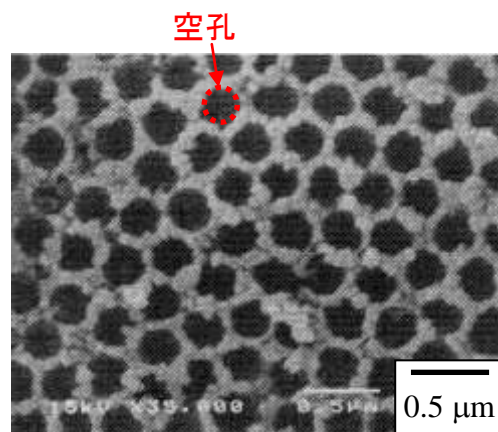


Fig.2-9 A SEM image of porous γ - Al_2O_3 . [8]

(2)短所

①電子線を直進させるため、電子銃室、試料室を真空にする必要がある。そのため液体の観察や、水分を多く含んだ試料や揮発性の高い有機物を含んだ試料の観察には不適である。

② 観察試料に電子線を照射するので試料が絶縁体の場合、電子が試料に蓄積される。蓄積された電子線は入射電子や発生した二次電子、反射電子を歪めるのでSEM像が歪む。また、本来の試料の様相を反映していない異常なコントラストを生じさせるため、SEM像の観察が難しくなる。この異常コントラストが生じる現象はチャージアップと呼ばれる。チャージアップが生じる場合、絶縁体試料にAu、Pt、Cなどの導体で試料表面を薄くコーティングすると、試料表面を電子が移動できるようになるのでチャージアップを防ぐことができる。

2.3.4 エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した走査型電子顕微鏡(SEM-EDS)による分析

Fig.2-6 に示したように試料に電子線を照射すると試料から特性 X 線が発生する。SEM にエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を取り付けると、特性 X 線を検出し、これを調べることによって、試料に含まれる元素の種類と量を知ることができる。試料に照射される電子線の径は数 nm から 10 数 nm であり、電子線を試料上の 1 点に照射すると X 線は試料の表面から深さ 1~4 μm の領域から発生する。ナノオーダーの SEM 像の観察と数ミクロンの微小領域の元素分析を並行して行えることが SEM-EDS の特長であり、金属材料の微細組織評価など様々な分野で多用されている。[6-11] Fig.2-10 に SEM-EDS によって得られた X 線スペクトルの例を示す。横軸は X 線のエネルギー、縦軸は X 線強度である。スペクトルには C, O, Pt, K, Ca などの特性 X 線のピークが見られる。赤の点線より下の部分はバックグラウンドと呼ばれる。バックグラウンドは主として制動放射により生じた連続 X 線により構成されている。a の強度はバックグラウンド強度、0 からピークの頂点までの強度である b はピーク強度 (グロス強度)、ピーク強度からバックグラウンド強度を差し引いた差分である c はネット強度と呼ばれる。b/a はピーク/バックグラウンド比 (Peak / Background ratio: P / B ratio) と呼ばれる。バックグラウンド強度が大きいと特性 X 線のピーク強度が小さい

場合、見かけ上観測されなくなる。この場合、何らかの方法によりバックグラウンド強度を低下させることができれば、ピーク強度の小さい特性 X 線のピークが観測されるようになる。それゆえ、バックグラウンドの低減は X 線分析においては極めて重要である。

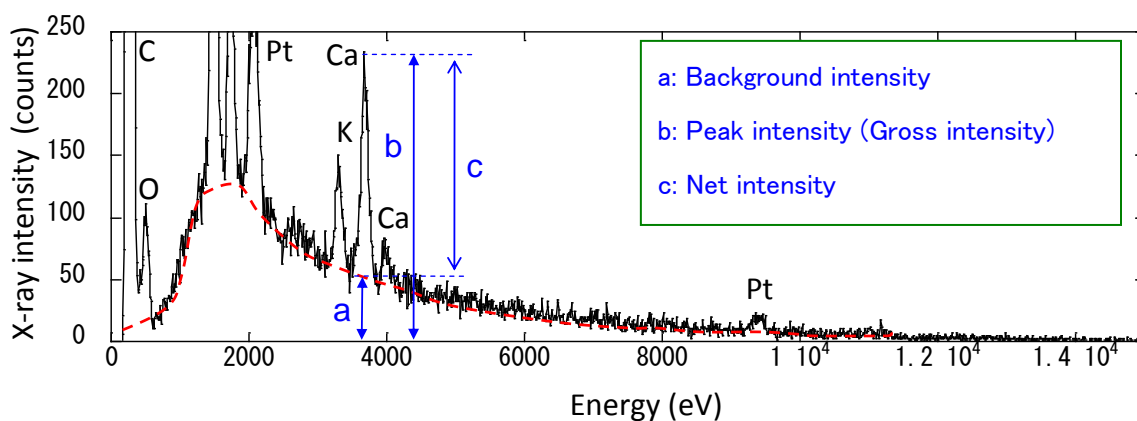


Fig.2-10 Example of an X-ray spectrum with an SEM-EDS .

以下に、電子線の制御方式に対応する EDS 分析の方式について論述する。

(1) 面分析

観察視野全面に電子線を走査し、発生した X 線を検出する方式を面分析という。

(2) エリア分析

観察視野のうち、制限された領域内で電子線を走査し、発生した X 線を検出する方式をエリア分析という。

(3) 点分析

電子線を観察視野中の 1 点に照射し、発生した X 線を検出する方式を点分析という。電子線の照射範囲は電子線の直径 (数 nm から十数 nm) となるので、点分析が SEM-EDS を含む EPMA 法の中で最も微小な領域の分析ができる方法である。

Fig.2-11 に(1)~(3)の方式における電子線の制御の状況を示す。

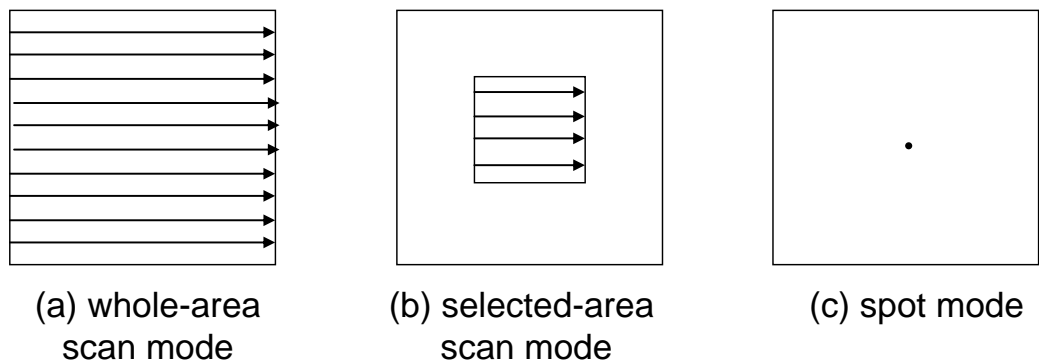


Fig.2-11 Modes of Controls of an electron beam in SEM-EDS

(4) 線分析

観察視野中の任意の一線上に沿って電子線を照射し、発生した X 線のうち、注目する元素の X 線強度の変化を観察視野の SEM 像上に示したものを線分析と呼ぶ。Fig.2-12 に線分析の概念図を示す。

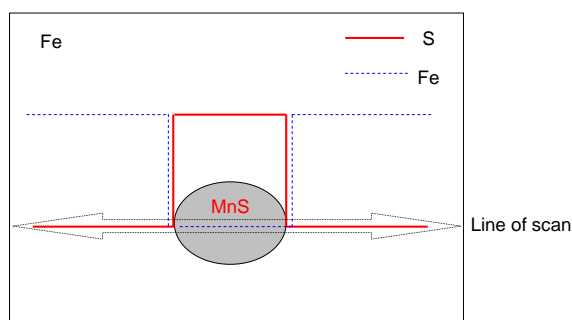


Fig.2-12 A schematic diagram of line analysis. (In case of an MnS inclusion in a Fe based alloy).

(5) X線元素マッピング

観察視野全面に電子線を走査し、発生したX線のうち、注目する元素のX線強度の強弱を色分けした画像データをX線元素マッピングという。観察視野における元素の分布状況を一目で把握できるデータを得ることができる。Fig.2-13にカンツバキの葉の二次電子像と葉の表面部に偏在するCaリッチ層の元素から放出されたCa-K線のX線元素マッピングを示す。

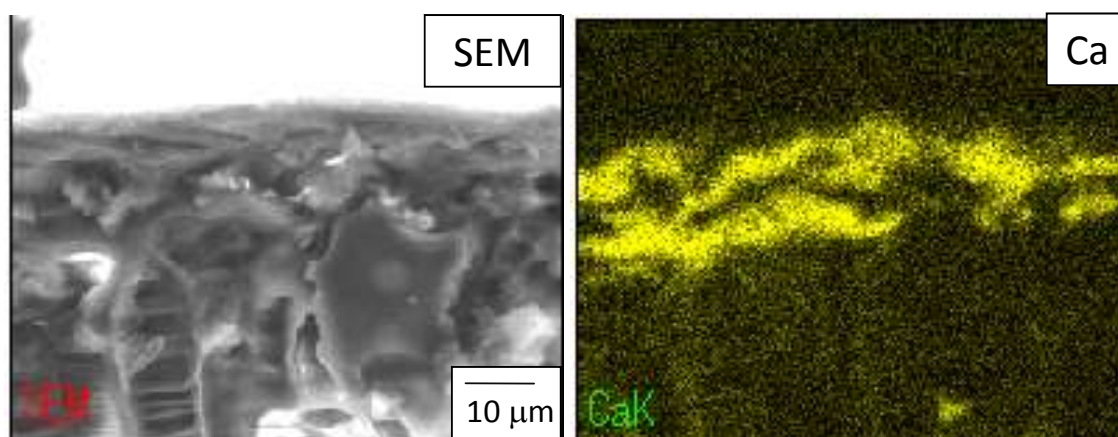


Fig.2-13 A schematic diagram of X-ray element mapping. (In case of a Ca-rich layer in a surface region of a leaf of *Camellia hiemalis*.)

2.3.5 電子線により励起されるX線の発生領域[3]

試料に入射する電子線の径は数 nm から数十 nm 程度であるが、試料に入射した電子は試料内部で拡散する。拡散の際の電子の侵入深さは $1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ となる。それに伴って、電子線により励起されるX線の発生領域も $1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ となる。従って、バルク試料上の直径 $1\mu\text{m}$ 以下（サブマイクロメートル）の領域から発生するX線を限定的に検出し、分析することは極めて難しい。電子が拡散する範囲は電子ビームのエネルギーが高くなる程、物質の密度が低くなる程、すなわち原子番号が小さくなる程、大きくなる。物質の内部に侵入した電子の拡散は Fig.2-14 に示すようにモンテカルロ法によってコンピューターシミュレーションすることができる。[12]

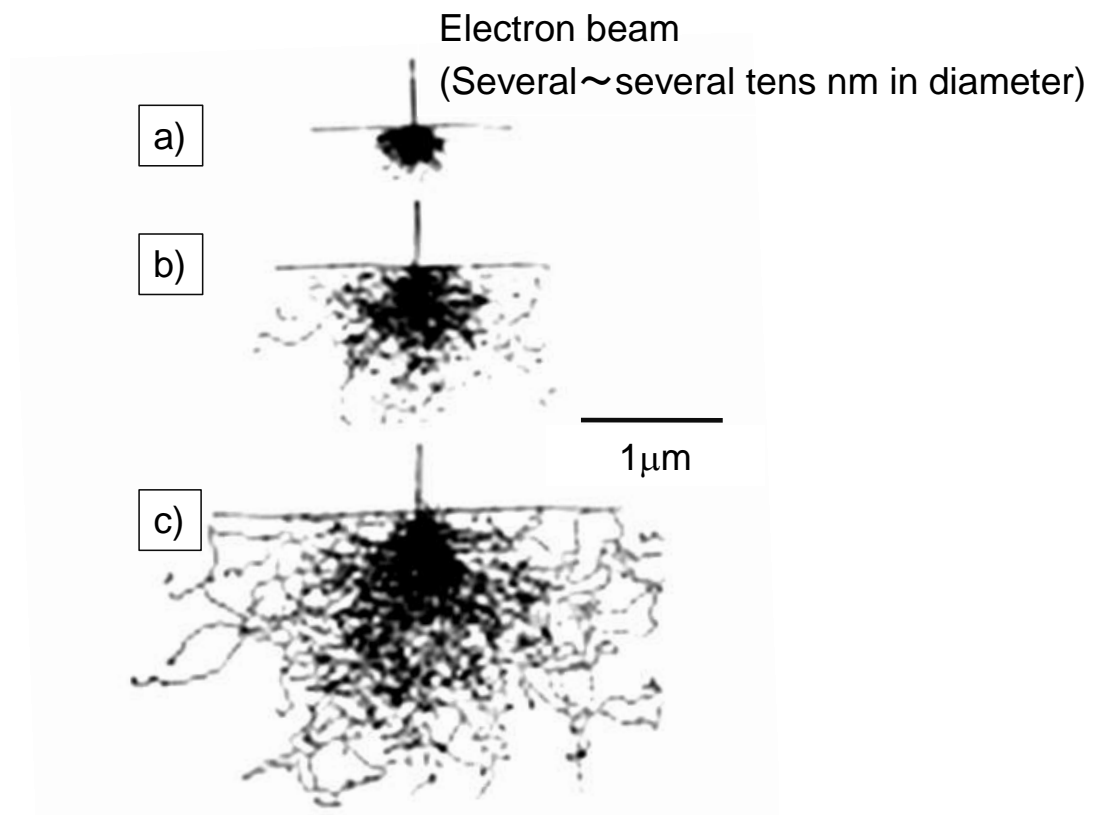


Fig. 2-14 Monte Carlo calculation of electron scattering in Fe. (a)10keV. (b)20keV. (c)30keV.

2.4 微小部蛍光 X 線分析法 (Micro X-ray Fluorescence analysis: μ -XRF)

2.4.1 蛍光 X 線分析法 (X-ray Fluorescence analysis: XRF) [4]

(1) 基本構成

XRF は試料に X 線を照射し、発生した蛍光 X 線を分光・検出し、計数する分析手法である。発生する蛍光 X 線のエネルギーは元素に固有であり、その強度は試料中の元素濃度に比例する。これにより定性分析と定量分析が可能となる。XRF の基本構成を Fig2-15 に示す。基本構成は大きく分けて試料に照射する X 線を発生させる部分 (X 線発生部)、試料から発生した蛍光 X 線を分光・検出する部分 (分光・検出部)、信号処理部からなる。Fig2-16 に本研究で用いた μ -XRF 装置の X 線発生部、試料、X 線検出器の配置の実体写真を示す。

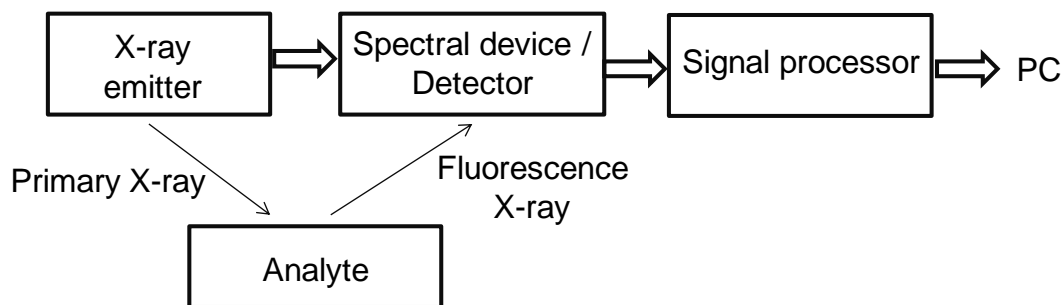


Fig. 2-15 XRF System

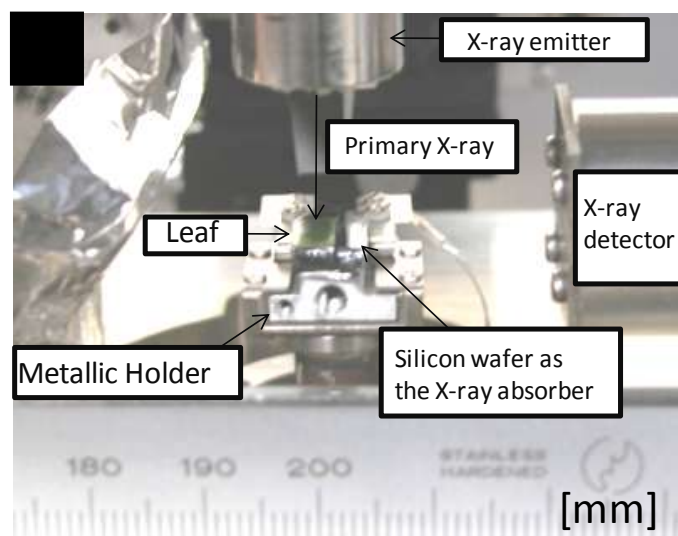


Fig. 2-16 A picture of an XRF developed by Osaka city univ..

(2) X線発生部

X線は、真空中で加速した熱電子をターゲットの金属に衝突させることで発生させる。蛍光X線分析装置で一般的に用いられるX線管（管球）は内部を真空中で封じ切った封入管と呼ばれるタイプである。基本的には電子を発生させるフィラメント（陰極）とX線を発生させるターゲットを取り付けた陽極（対陰極、アノード）からなる2極真空管であり、これらをガラスやセラミック製の容器内で高真空に密封し、X線をよく透過するベリリウムの薄膜を張ったX線の取り出し口（窓）を設けた構造をしている。（Fig.2-17）本研究ではターゲットにMoを用いたX線管を用いた。ターゲットから放射されるX線の全エネルギー量（ ϵ ）は、実験式で示される。

$$\epsilon = 1.1 \times 10^{-9} I Z V^2 \quad (2.3)$$

ここで、 I ：管電流、 Z ：ターゲットの原子番号、 V ：管電圧である。なお、ターゲットからは特性 X 線と連続 X 線が発生するが、式(2.3)は特性 X 線に比べて全強度が大きい連続 X 線のエネルギーで代表させている。X 線の発生効率(η)は式(2.3)を電力 $I \times V$ で割った式(2.4)で示される。

$$\eta = 1.1 \times 10^{-9} Z V^2 \quad (2.4)$$

式(2.3)に示すように X 線の発生効率は非常に小さく、Rh ターゲットの場合で(管電圧：50kV) で約 0.25% ($= 1.1 \times 10^{-9} \times 45 \times 50 \times 10^3$) である。このように熱電子の運動エネルギー (=X 線管の消費電力) の大部分は熱に変換されている。したがってターゲットには高融点の素材が用いられるとともに冷却も必要であるため X 線管には必ず冷却機構が備わっている。この冷却効率が X 線管に対する最大負荷電力を左右している。

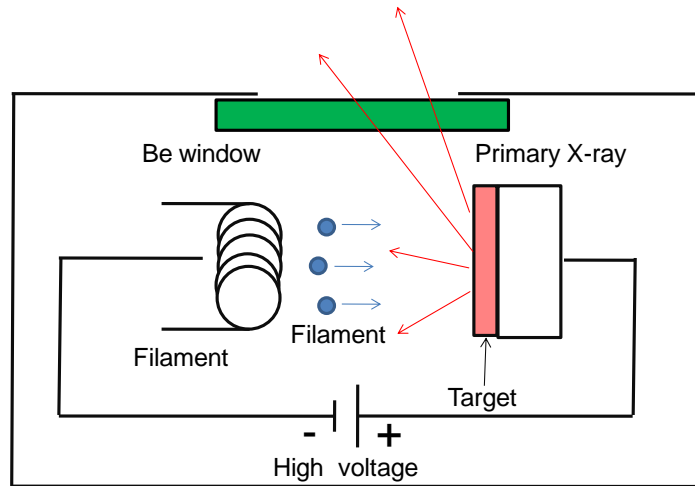


Fig. 2-17 X-ray tube

(3) 分光・検出部

XRF の分光方式は WDS と EDS の 2 種類がある。その概要にはついては 2.2 で述べた通りである。本研究では XRF の分光方式として、迅速に多元素同時分析を行うことができる EDS を採用した。Fig.2-18 に第 5 章の研究に用いた EDS 検出器 (VORTEX-60EX made by SII Nanotechnology USA) の概略図を示す。検出器はシリコンドリフト検出器 (silicon drift detector: SDD) でその有効面積は公称

50mm²であった。検出器の前方には Be ウィンドウが設置されており、その部位は Al 製円筒形コリメータで被覆された。X 線検出器に入射する X 線の角度の範囲を制限するためにコリメータの前面に幅 0.05mm の Ta 製スリットを取り付けた。

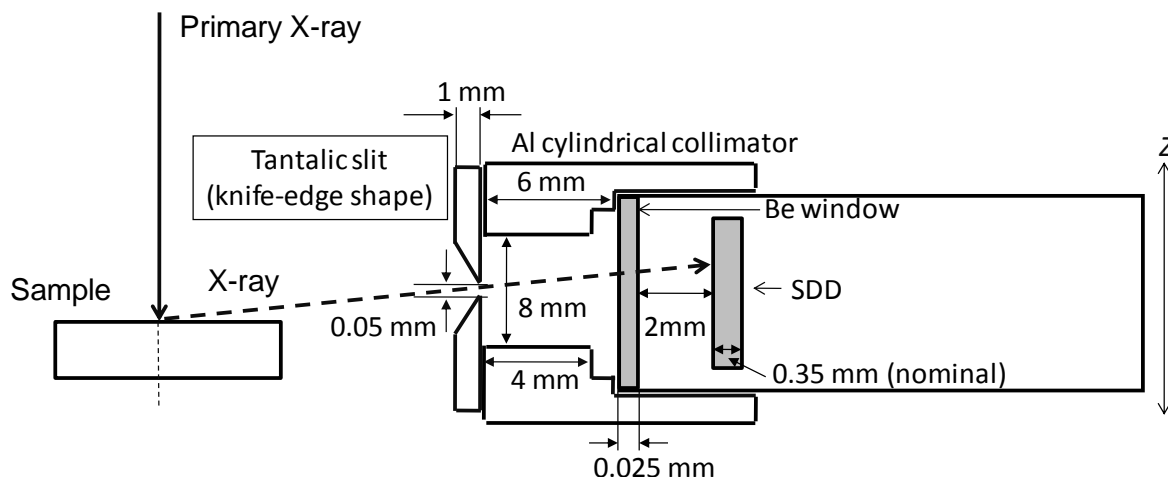


Fig. 2-18 Cross section schematics of a sample and X-ray detector.

2.4.2 X 線集光素子

微細な領域の X 線分析を行うには、試料面上に照射される X 線の径を細く絞る必要がある。しかし、X 線の屈折率は 1 に極めて近く、直入射の反射率が 0 に極めて近いいため、可視光で用いられる光学レンズや光学ミラーのような手法で X 線をしぼることができない。そこで、新しい手法により X 線を集光する技術が開発された。これらの技術における X 線集光の基本原理は、X 線の回折、屈折、全反射を利用して X 線を曲げて 1 点に集めることである。以下にこの原理に基づいて開発された X 線集光素子の代表例について述べる。

(1) コリメータ

① 集光原理

板に開けた穴を用いて穴以外部分に照射された X 線を遮ることにより、X 線を微細化する方法である。

② 特徴

(a) 白色 X 線の微細化が可能

(b) 極めて構造が単純

(c) 機械加工上、微細化には限界があり、微細穴の場合、X 線強度が極めて低い。

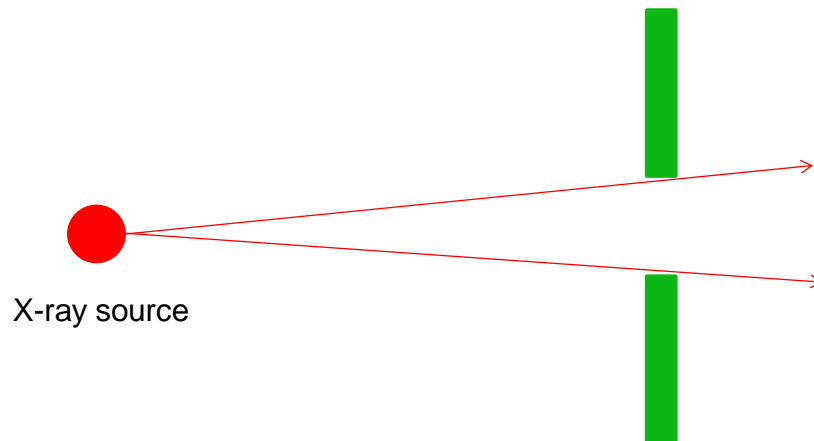


Fig. 2-19 Collimator

(2) モノキャピラリー

① 集光原理

ガラス製 X 線導管内で X 線を全反射させながら導き、導管そのものを細く絞って照射する。

② 特徴

(a) 白色 X 線の集光が可能

(b) 小型化が容易

(c) X 線ビームの拡がりが小さい

(d) 空間分解能 $0.8 \mu\text{m}$ (W L 線)

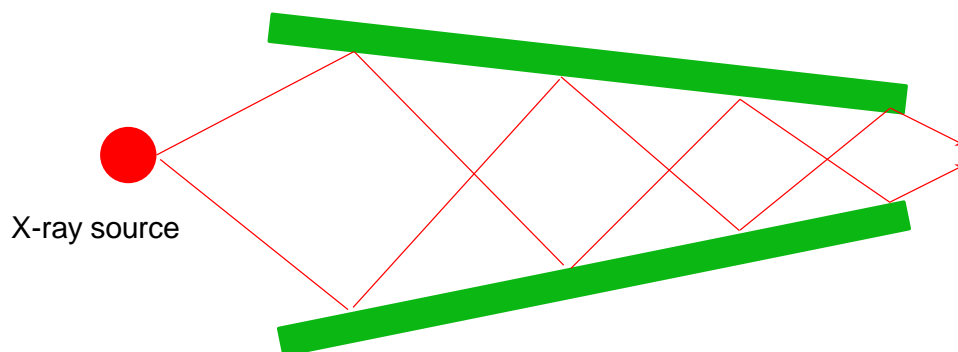


Fig. 2-20 Monocapillary

(3) ポリキャピラリー

① 集光原理

ガラス製導管を多数束ね、より立体角を増して強度を増加させる。

② 特徴

(a) 白色 X 線の集光が可能

(b) 小型化が容易

(c) X 線ビームの拡がり大きい

(d) X 線強度が高い

(e) 焦点距離を 5~10 mm 程度に長くする必要はあるが、その焦点位置に X 線を数十 μm 以下に集光するのは加工上困難

(f) 空間分解能 20 μm (17 keV)

本研究では X 線集光素子としてポリキャピラリーを用いた。ポリキャピラリーについては次項にて詳細に述べる。

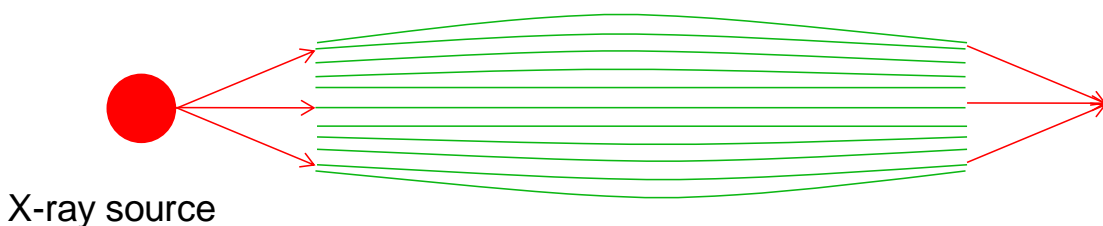


Fig. 2-21 Polycapillary

(4) 斜入射鏡

① 集光原理

凹面鏡で X 線を全反射させて集光する。非点収差を抑えるため、2 枚のミラーを直交配置させたものを K-B (Kirkpatrick-Baez) ミラーと呼ぶ。また、焦点を共通化させた回転双曲面と回転放物面を組み合わせたものをウォルターミラーと呼ぶ。

② 特徴

(a) 白色 X 線の集光が可能

(b) X 線の全反射臨界角が小さいため大型になる (数 m~数十 m)

→多層膜コーティングを付けて臨界角を増すことで小型が可能

(c) 空間分解能 $3.4 \mu\text{m}$ (5.4 keV) Spring-8 のコヒーレントな放射光を用いると 15 keV の X 線を 50nm に絞ることができる。

(5) 直入射鏡 (シュバルツシルト光学系)

① 集光原理

凹面鏡で X 線を反射させて集光する。多層膜を用いて直入射 X 線の反射率を高める。(Fig.2-22)

② 特徴

(a) 多層鏡のための単色で軟 X 線でないと効率が良くない。

→膜厚を可変させたスーパーミラーを使えば広い波長範囲の X 線の集光も可能

(b) 小型化可能

(c) 軟 X 線領域ならば nm オーダーの集光可能

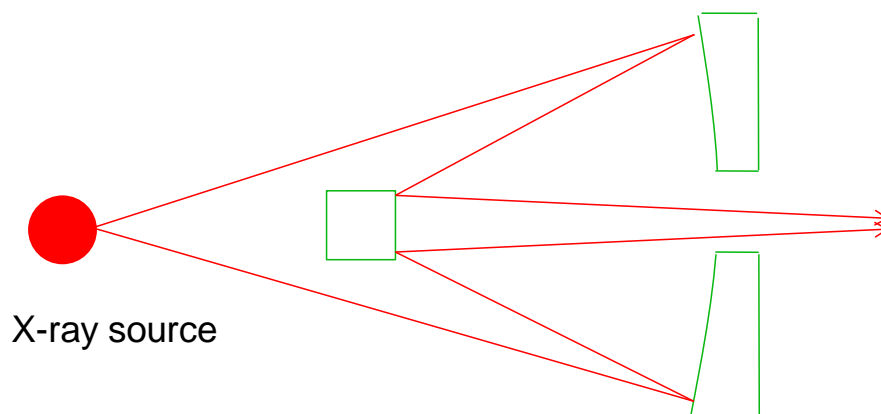


Fig. 2-22 Normal incidence mirror

(6) ゾーンプレート

① 集光原理

回折を利用して集光する。(Fig.2-23)

② 特徴

(a) 色収差があるため単色 X 線でないと集光できない

(b) 軟 X 線領域ならば nm オーダーの集光が可能

(c) 小型化容易 (素子のみ)

- (d) 量産は困難
- (e) X線強度が低い（放射光施設が必要）
- (f) 空間分解能 $2.3 \mu\text{m}$ (8 keV)

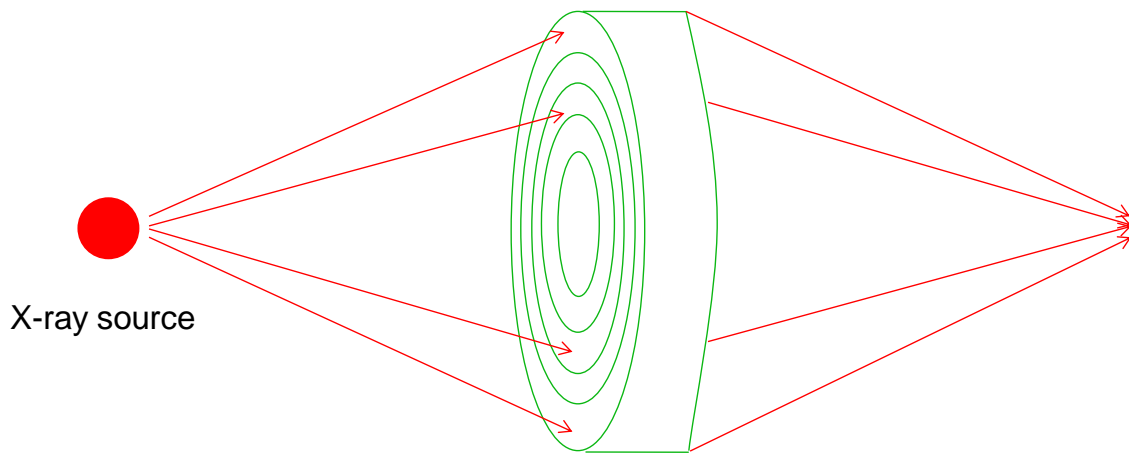


Fig. 2-23 Zone plate.

(7) 屈折レンズ

① 集光原理

X線がわずかに屈折することを利用して集光する。(Fig.2-24)

② 特徴

- (a)色収差があるため単色 X 線でないと集光できない
- (b)軟 X 線は吸収されるため使用できない
- (c)nm オーダーの集光が可能
- (d)小型化容易（素子のみ）
- (e)量産は困難
- (8) X線強度が低い（放射光施設が必要）
- (9) 空間分解能 $0.34 \mu\text{m}$ (23.5 keV)

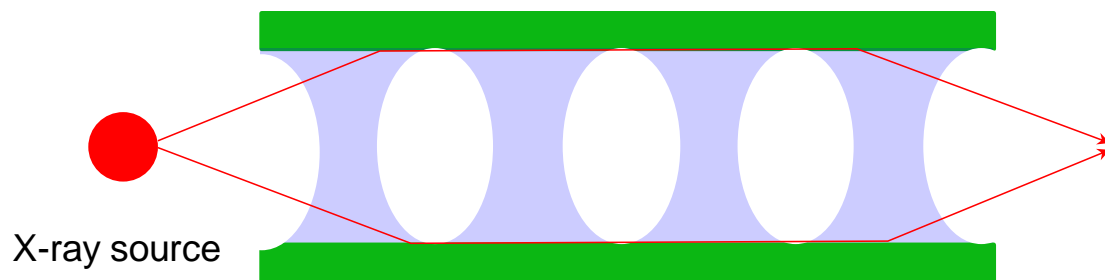


Fig. 2-24 Refractive lens.

2.4.3 ポリキャピラリーX線レンズによるX線の集光[13-15]

この項では、X線を集光し、微小な径のX線を得るためのX線集光素子であるポリキャピラリーX線レンズについて述べる。X線管から発生した一次X線をポリキャピラリーX線レンズで集光し、微小径のX線を試料に照射することにより微小部蛍光X線分析(μ -XRF)を行うことができる。辻研究室の μ -XRF装置に搭載されているポリキャピラリーX線レンズで集光した一次X線の径は試料表面部において約30 μm であった。通常の実験室用XRFのX線(直径数百mm程度)に比べて格段に小さい径のX線を得ることができた。このようにして得られた μ -X線ビームを用いることにより、微小部X線分析が可能になる。

X線は電磁波の一種であるが屈折率が極めて1に近いことから、可視領域の光学素子と比較するとX線集光素子の開発は困難であった。これまでにいくつかのX線集光素子が研究されているが[16]、本論文で取り上げるポリキャピラリーX線レンズは全反射現象を利用したものである。Fig.2-25に示すように、平坦な基板表面にX線が臨界角以下の入射角(ここでは基板表面からの角度で定義する)で入射すると、外部全反射現象が生じる。この臨界角は、スネルの法則から近似的に式(2.5)のように表される:

$$\theta_c = (2\delta)^{0.5} P 1.65 (Z\rho / A)^{0.5} / E \quad (2.5)$$

ここで、 δ は屈折率の実部に現れてくる因子であり、 E はX線エネルギー、 Z は原子番号、 A は原子量、 ρ は基板の密度である。

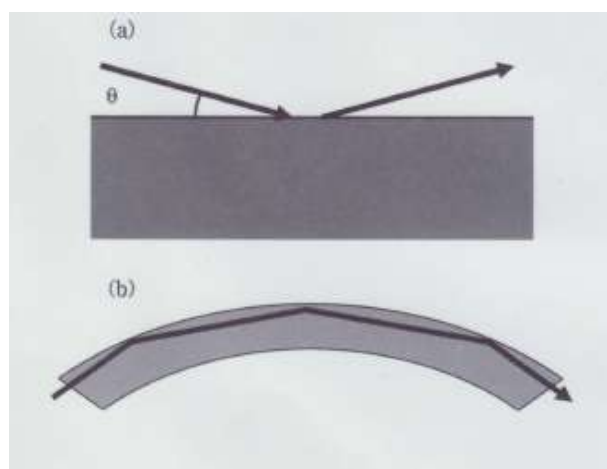


Fig. 2-25 (a) Total reflection phenomenon of X-ray on a flat substrate.

(b) Propagation of X-ray by the total reflection inside a glass tube.

この全反射現象を繰り返し発現させればX線の光路を曲げることが可能となる (Fig.2-25(b))。実際、1976年には、ある曲率を有する中空ガラス管を用いて軟X線を伝播させる “light pipe”のアイデアが提案されている[17]。その後、Kumakhovにより、ガラスキャピラリーを数万本から数十万本束ねて、X線点光源から微小点へ集光する集光素子が提案された[18-19]。よって、ポリキャピラリーX線レンズがクマコフレンズと呼ばれることもある。日本でも島津製作所によって同様のマルチキャピラリーX線レンズに関する特許が取得されている [20-21]。Fig.2-25 (b)に示すように、微焦点から取り込まれたX線は集光素子を形成する一つ一つのキャピラリーの内壁で全反射を繰り返しながら1点に集光される。

ポリキャピラリーX線レンズの断面図と側面図をFig.2-26に示す。開発当初は、ポリキャピラリーX線レンズを構成するガラスキャピラリー単管を1本1本束ねて全体の形状を調整したものであったが、現在は一体型 (monolithic)で小型(直径:約5mm、長さ:約50mm)のものが開発されている。レンズを構成するガラスキャピラリーの内径は10 μm 程度かそれ以下のものが使用される。用途(使用するX線管や必要とする動作距離など)に応じて、Fig.2-26の入射側焦点距離(f_1)や出射側焦点距離(f_2)も20~80 mm、10~50 mm程度と異なるものが設計されている。シングルキャピラリーと比較すると、大きな立体角(5°程度)でX線源からのX線を取り込めるので、その分、集光点における輝度が向上する。ポリキャピラリーX線レンズは、高輝度なマイクロX線ビームを得ることが困難な放射光施設外の実験室での微小部X線分析において特に注目されている。

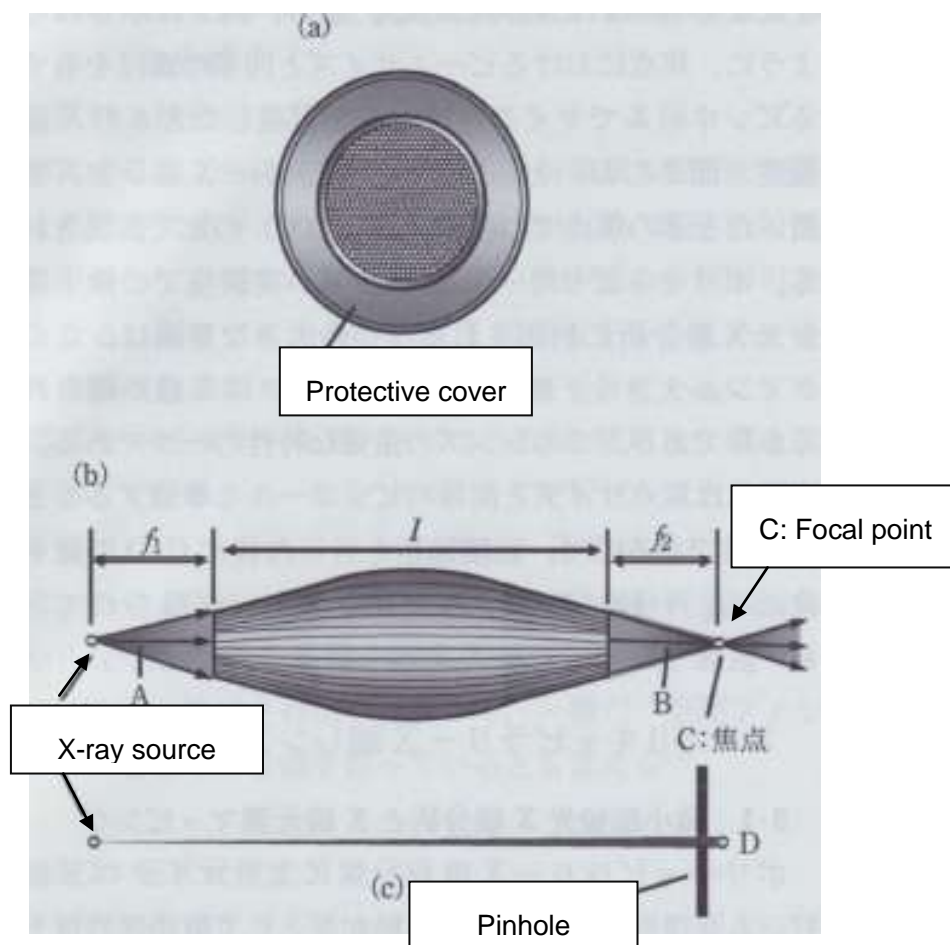


Fig. 2-26 (a) A cross section schematic of a polycapillary X-ray Lens. (b) A side view of the X-ray lens. (c) Micro-X-ray beam gained by a pinhole.

2.4.4 X線分光分析における励起ビームとしての電子線とX線の比較

前述したようにX線分光分析における励起ビームとして電子線とX線が用いられている。いずれの励起ビームも長所、短所を具えており、分析試料や分析目的に応じて使い分ける必要がある。例えば、電子線は電子光学系を用いて数 nm ~ 十数 nm に集束した微小な径のビーム径を得ることができる。更に、電子線が試料中で拡散する範囲は数 μm である。そのため、X線励起の場合に比べて電子線励起の場合の分析領域は非常に小さくなる。更に、電子線の照射に伴って発生する二次電子を検出することにより試料の表面構造の精細な観察が可能となる。しかし、電子線を用いる際は試料室を真空状態にしなければならないので

含水有機物を未処理のまま測定することができない。また、絶縁体に電子線を照射すると、絶縁体が帯電しることにより SEM 像が乱れるために観察が困難になる。一方で、X 線励起の場合は含水有機物を未処理のまま大気中で分析できるという大きな利点を有している。また、試料の損傷が電子線照射の場合に比べて軽微である。Table2-2 に X 線分光分析における励起ビームとしての電子線と X 線の特徴を示す。

Table2-2 Comparison of conventional X-ray analytical techniques with electron and X-ray excitations

Excitation beam	Window	Beam diameter	X-ray production region	Penetration depth	Analyzable element
Electron (EPMA, SEM-EDS)	Ultra thin window	Several ~ several tens nm	A few μm	1 ~ several μm	Be ~ U
X-ray (ED-XRF)	Be	Several tens μm	Several tens μm	Several μm ~ mm	Na ~ U
Excitation beam	Measurement environment	Sample treatment for aqueous organic materials	Damage of sample	Image observation for fine structure	
Electron (EPMA, SEM-EDS)	Vacuum	Drying treatment, Conductor coating	Large	possible	
X-ray (ED-XRF)	Atmosphere	Unnecessary	Small	impossible	

2.5 斜出射 X 線分析法 (Grazing Exit X-ray analysis: GE-XA)

2.5.1 斜出射 X 線分析法の歴史[22]

電子や X 線などで励起した X 線を斜出射角度で検出する分析方法を斜出射 X 線分析法 (Grazing Exit X-ray Analysis: GE-XA) という。斜出射角度とは、およそ 1° 以下の試料表面すれすれの X 線取り出し角度を意味している。斜出射角度での特性 X 線測定の試みは Ino らにより反射高速電子回折 (Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED) 実験装置を用いて行われ、1980 年に論文[23] が出

版されている。この方法では、電子線を斜入射角で試料に照射して電子線回折像（RHEED）パターンを得つつ、電子線励起の特性 X 線を斜出射角で Si(Li)X 線検出器で検出している。この時点では特性 X 線の取り出し角度は厳密に制御されていなかったが、1985 年の論文[24]では特性 X 線強度の出射角依存性が詳しく調べられ、非常に表面敏感な手法であることが報告されている。この手法は RHEED-TRAXS(Total Reflection Angle X-ray Spectroscopy)と呼ばれており、その特徴は表面構造解析と表面組成分析が同時に行える点にある。また、電子線は斜入射、特性 X 線は斜出射で観測されるため、試料表面上の空間が広く取れる。そのため、薄膜の作製チャンバーに導入することが容易となり、実際、半導体表面上の薄膜形成過程の研究に応用された。[25, 26] Fig.2-27 に RHEED-TRAXS の実験配置を示す。なお、TRAXS (全反射角 X 線分光)という呼び名には、全反射角という言葉が用いられているが、これは、この実験配置で X 線の全反射現象が生じているわけではなく、全反射臨界角に相当する角度という意味である。

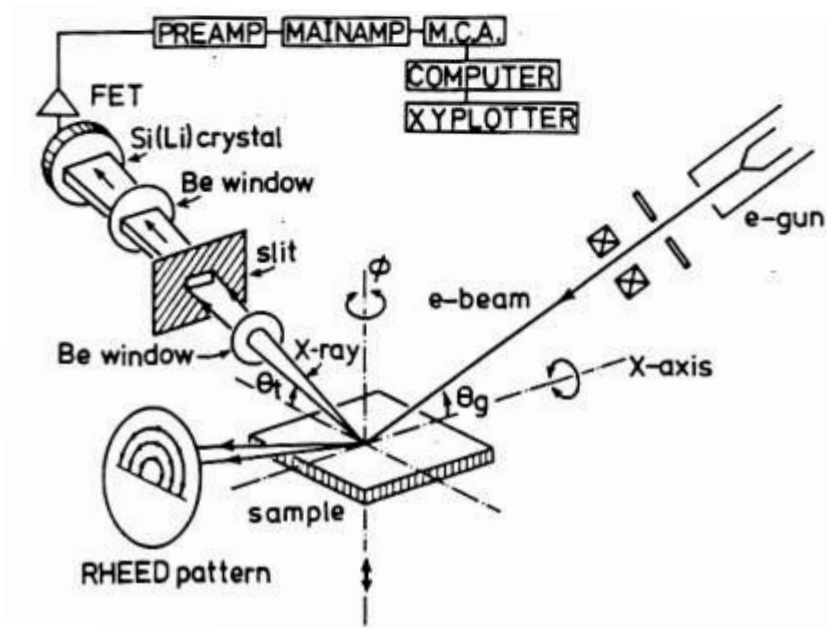


Fig. 2-27 RHEED-TRAXS

TRAXS の手法は RHEED だけではなく、SEM にも応用された。Usui らは SEM-TRAXS 法を提案し、酸化物超電導薄膜の形成過程の研究に適用した。[27,

28] SEM を用いることにより表面観察ができると同時に、表面の元素組成分析が可能となる。SEM-TRAXS では X 線の発生領域を表面近傍に限定するために、電子線の入射角を RHEED-TRAXS 同様に小さくしている。(3~5°)。電子線の斜入射は表面分析を行うという観点からは望ましいが、SEM-X 線分析の特徴である「微小領域の元素」という特徴が損なわれるという側面もある。

このような電子線励起の特性 X 線の斜出射測定の研究と並行して、1970 年代から現在に至るまで、蛍光 X 線分析と X 線の全反射現象を組み合わせた表面分析法である全反射蛍光 X 線分析 (Total X-ray Reflection Fluorescence Analysis: TXRF) の基礎・応用研究がなされた。[29-31] Fig.2-28 に TXRF の実験配置を示す。

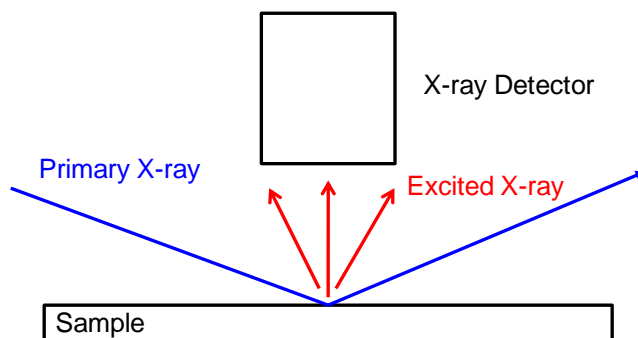


Fig. 2-28 TXRF

平坦な試料に対して、一次 X 線の入射角度を徐々に小さくしていくとある一定の角度 θ_c で屈折した X 線が物質の表面に沿って進行するようになる。 θ_c より低い入射角度では、X 線が屈折して物質内に侵入することはなくなり、全て反射される。この現象を X 線の全反射と呼び、 θ_c を全反射臨界角度と呼ぶ。この状態では X 線はほとんど物質内部に侵入することがないので、励起 X 線はそのほとんどが試料の極表面近傍に由来するものである。 θ_c は極めて小さな角度であり、たとえば W L β 線をシリコンに入射する場合は $\theta_c=0.187^\circ$ 、チタンでは $\theta_c=0.256^\circ$ である。TXRF 法は半導体基板表面の汚染物質の分析など多くの応用例がある。しかしながら、非常に小さな入射角、反射角のもとで生じる X 線の全反射現象を用いているので、極めて平坦性の高い試料にしかこの方法を適用することができない。

一方で、蛍光 X 線の斜出射測定実験も Sasaki らにより行われた。[32] Sasaki らは RHEED-TRAXS の実験配置同様に、一次 X 線を全反射臨界角近傍で斜入射させ、蛍光 X 線の出射角依存性を調べた。[33, 34] Noma らは一次 X 線を試料に

垂直入射する実験配置を採用し、同じく蛍光 X 線強度の出射角依存性を測定した。[35] Noma らの実験配置を Fig2-29 に示す。

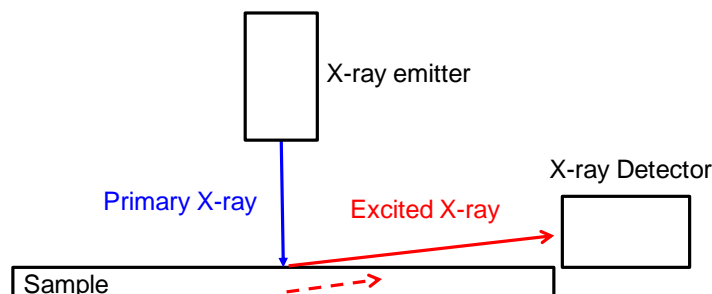


Fig. 2-29 Grazing exit XRF analysis by Noma. et.al..

試料に入射した一次 X 線は試料表面のみならず内部の構成元素に由来する X 線も励起する。従って、X 線取り出し角度が大きい場合、表面から発生した X 線のみならず内部の X 線が同時に検出される。一方、X 線取り出し角度を斜出射角に設定すると表面から X 線は検出器に到達するが、試料の内部で発生した X 線は試料中を通過する距離が長くなるため、試料によって吸収され、検出器に到達できなくなる。この時、試料表面の X 線を限定的に検出することができる。なお、第 5 章の斜出射 XRF 測定に関する研究においては、この Noma らの実験配置を採用している。

Noma らはこの 1992 年の論文で全反射臨界角度に相当する出射角度近傍での蛍光 X 線強度を理論計算し、出射角依存性の理論曲線を得ている。放射光によるマイクロ X 線ビームを使用することにより、局所領域での斜出射蛍光 X 線測定や斜出射角での元素マッピングなども報告された。[36] 同様の実験は 1993 年に Hayakawa らによっても報告されている。[37] また、de Bokx らによっても、垂直入射 X 線励起の蛍光 X 線を WDS で測定する手法が 1995 年に提案されている。[38] Van Grieken, Claes, Spolnik を中心とするアントワープ大のグループは斜出射蛍光 X 線分析法を有機物中の微量元素の定量分析に応用した結果を報告している。[49, 50] また、Claes らは斜出射蛍光 X 線分析法のための試料準備法を最適化する方法を研究し、報告している。[51]

2.5.2 全反射X線測定と斜出射X線測定に関連性[22]

全反射X線測定と斜出射X線測定の実験配置は類似しており、得られるX線強度角度依存性も極めて類似している。1983年にBeckerらにより発表された論文では、Fig. 2-30に示すような全反射X線測定と斜出射X線測定の実験結果が紹介され、これらの同一性が相反定理を用いて解釈されている。[45]

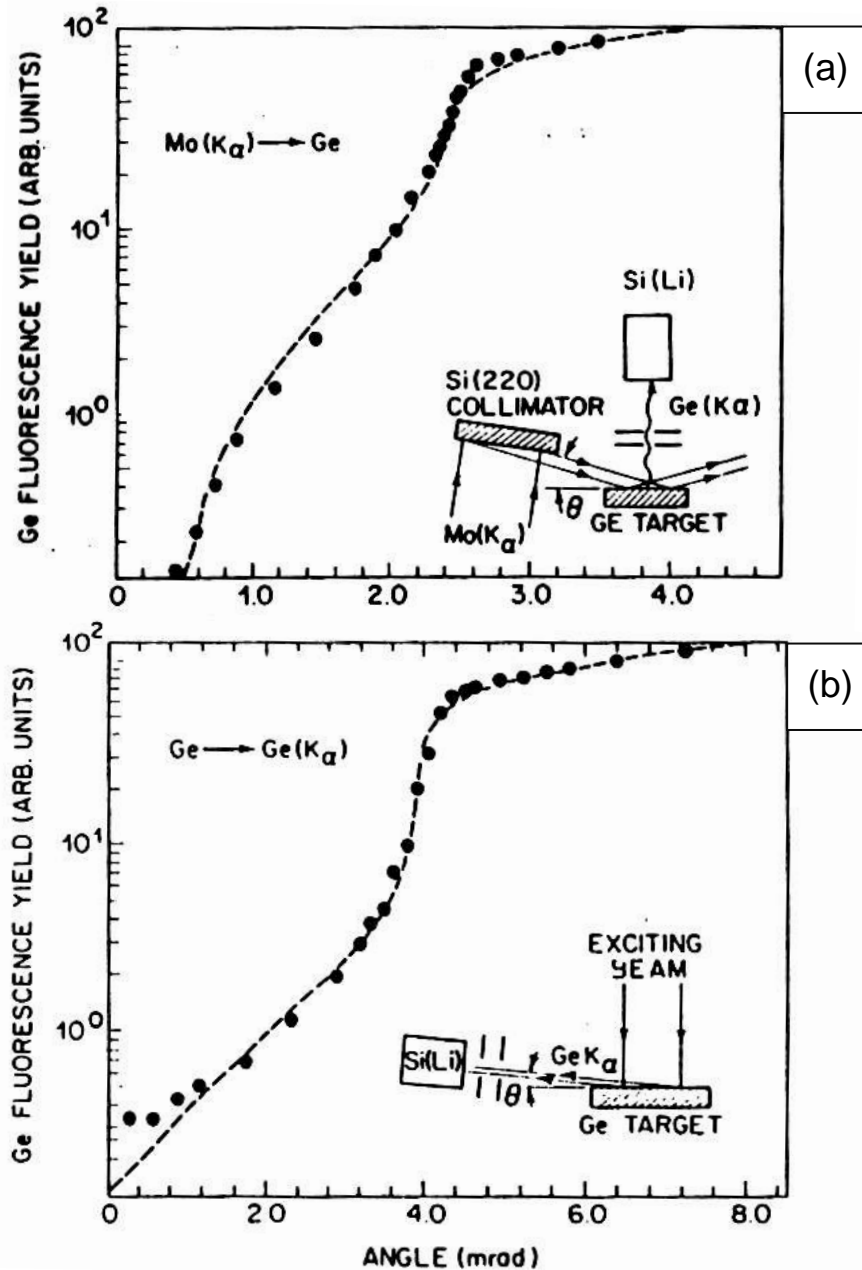


Fig. 2-30 Relationships between Ge fluorescence yield and exit angles (a) Total X-ray reflection fluorescence analysis. (b) Grazing exit X-ray analysis.

相反定理をX線斜入射、斜出射測定に当てはめて考えてみる。斜入射配置ではX線は外部から試料に照射され、試料内部で蛍光X線が発生する。一方、斜出射配置では内部から発生したX線を外部から斜出射角で検出する。つまり、斜出射X線測定の結果を斜入射X線測定に置き換えて解析できる。例えば、全反射臨界角 θ_c は次のような近似式で表される [44]

$$\theta_c(\text{degree})=1.65 / E_i (Z / A * \rho)^{0.5} \quad (2.6)$$

ここで、 E_i (i : incidence)は入射X線のエネルギー(keV)。Zは原子番号、Aは原子量、 ρ は、試料の密度(g/cm^3)である。通常、式(1)は斜入射X線測定の解析に用いられるが、エネルギー E_e (e: exit)の特性X線の出射角依存性を測定した場合、単純に(1)式の E_i を E_e に変えれば良いことになる。

$$\theta_c(\text{degree})=1.65 / E_e (Z / A * \rho)^{0.5} \quad (2.7)$$

もちろん、出射角度を関数とする特性X線強度計算も全反射X線実験での強度計算式[46]を参考にして修正を加えれば可能となる[35, 47]。斜出射測定の解析において「全反射臨界角」などが入ってくると混乱するかも知れないが、上記のような理由により全反射現象の解釈の仕方を利用しているだけである。

RHEED-TRAXS(全反射角X線分光)という呼び名もこのような理由による。

このように斜入射X線測定(例えば、全反射蛍光X線分析(Total Reflection X-Ray Fluorescence: TXRF))と斜出射X線測定の同一性が裏付けられたわけであるが、実用面(分析特性など)では多少違いがある。例えば、斜入射X線測定では試料全面にX線が照射されるため、基本的には微小領域の分析は困難である。(しかし、SakuraiはX線全反射配置で二次元検出器を利用する方法を提案しており、今後の発展が期待される[48])また、全反射X線測定では、試料や基板は全面にわたって平坦である必要がある。これに対し、斜出射X線測定では、微細な励起プローブを用いるので部分的に平坦面があれば、測定が可能である。例えば、表面から深さ10nmから発生した特性X線を出射角度 0.5° で測定する場合、試料表面から脱出するまでの距離はおよそ $1\mu\text{m}$ である。電子線励起の場合、電子ビーム径や試料内での広がりも考慮しても、数 $10\mu\text{m}$ の平坦部があれば、TXRFに準じた測定が可能となる。TXRFによる表面分析や薄膜分析では、通常、蛍光X線強度のX線入射角依存性が解析される。特に、表面近傍の情報は低入射角度で得られる

がX線ビームがある程度の幅を有するために低入射角では試料や基板の側面を照射する。試料がX線検出器と比較して小さい場合には側面から発生した蛍光X線も観測されるため、最表面の解析が困難となる場合がある。これに対し、斜出射測定では試料側面に励起ビームがあたらない限り、このような問題は生じない。

以上のように斜出射測定の利点をTXRF測定と比較しながら述べたが、逆に斜出射測定の問題点としては次の点が挙げられる。まず、基本的には平坦部分があれば斜出射測定ができるが、X線検出器と測定点との間に障害物がある場合、当然のことながら、測定はできなくなる。試料を回転させるなどして障害物の無い状況にする必要がある。TXRFの場合、試料(もしくは基板)上での1次X線の全反射臨界角が重要である。バックグラウンド強度を減らすために、通常、単色X線が1次X線として利用される。よって、この全反射臨界角は1試料に対して1つの角度に定まり、この全反射臨界角を基準に入射角度(例えば、 $\theta_c / \sqrt{2}$)を決定し定量分析を行う。一方、斜出射測定の場合は、全反射臨界角の近似式(2)からも分かるように、全反射臨界角は測定する特性X線エネルギーに依存するため、最適条件で定量分析を行う時は厳密には元素毎に出射角度を変えなければならない[49]

2.5.3 斜出射電子プローブマイクロアナリシス法[22, 39]

1999年、Tsujiらは斜出射電子プローブマイクロアナリシス法(斜出射EPMA法)による研究成果を出版した。[40] Tsujiらはその後も斜出射EPMA法の有効性を示す成果を数多く発表した。[41-43] 斜出射EPMA法とは電子線により励起されたX線を斜出射角度で検出し、分析する方法である。Fig.2-31に通常に取り出し角度のEPMA法と斜出射EPMA法の分析領域を示す。[39] この図中では基板表面上の直径 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子(サブマイクロメートル粒子)に電子線を照射している。2.3.5項で述べたように、試料に入射する電子線の径は数nmから数十nm程度であるが、試料に入射した電子は試料内部で拡散する。拡散の際の電子の侵入深さは $1\mu\text{m}$ ~ $4\mu\text{m}$ となる。それに伴って、電子線により励起されるX線の発生領域も $1\mu\text{m}$ ~ $4\mu\text{m}$ となる。それゆえ、通常に取り出し角度の場合では、サブマイクロメートル粒子のみならず試料の内部の成分元素のX線も検出される。一方、斜出射EPMA法ではFig.2-29の斜出射XRF法の場合と同様の原

理により、試料内部の X 線は検出器に到達せず、微粒子の X 線のみが検出される。

この方法をEPMA法の一種で、元素分析に広く用いられているSEM-EDSに導入する場合、以下に示すような優れた実用上の利点を有する。

- ・ 基板上的サブマイクロメートル粒子のSEM像を観察しながら微粒子の成分元素のみから発生したX線を検出し、分析することができる。

- ・ 市販のSEM-EDSに容易に導入でき、ほとんど費用がかからない、非常に簡単なセットアップで実行可能である。

→X線検出器にはX線の検出角度の範囲を制限するための幅0.3mmの鉛などの重金属製スリットを取付けるだけで良い。斜出射角度探索のためのX線取り出し角度調整は試料を電子線入射方向（Z軸）に沿って移動することで可能である。

- ・ 斜出射 EPMA 法による分析から通常に取り出し角度の EDS 分析への切り替えが簡単にできる。すなわち、斜出射 EPMA 法と通常の EPMA 法のデータの比較が容易にできる。

- ・ 表面分析法としてよく知られているオージェ電子分光分析法（AES）は非常に高い真空度(10^{-8} Pa 以下)を必要とする。従って、試料にカーボンテープや包埋樹脂などガス分子を発生する物質が付着していると分析を行うことができない。一方、SEM-EDS を用いた斜出射 EPMA 法の場合、比較的低い真空度で分析が可能なので、試料にカーボンテープや包埋樹脂が付着していても分析を行うことができる。

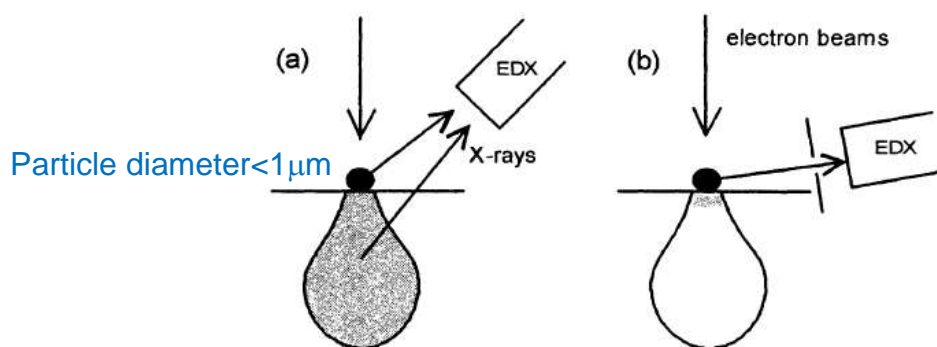


Fig. 2-31 Analytical regions. (a) Conventional EPMA. (b) Grazing - exit EPMA.

2.5.4 斜出射 X 線分析法の応用範囲の拡大の可能性

このように、斜出射 XRF 法と斜出射 EPMA 法はともに優れた利点を多く有する表面分析法であるが、まだ広く知られていない上に、従来、基板上の粒子や薄膜にしか応用されたことがなく、どのような分析対象に応用できるか研究する必要があった。現在、TXRF と AES などが表面分析の主流をなしている。しかしながら、TXRF は極めて平坦性の高い試料にしか適用できないという欠点がある。また、AES は前述したように非常に高い真空度を必要とする上に、AES を用いてサブマイクロメートルサイズの微粒子を分析する場合、散乱電子が周囲の基板の成分元素のオージェ電子を励起するので、粒子の成分のみの分析を行うことができない可能性がある。斜出射 XRF 法と斜出射 EPMA 法の応用範囲の拡大と有効性の進展の状況によっては、これらの方法が TXRF や AES の代わりに表面分析の主流となる可能性が高いと推測している。

2.6 第2章の参考文献

- [1] W. C. RÖNTGEN, *Science*, Vol.3, **1896**, 227-231.
- [2] 科学が輝くとき－発明発見の過去・現在・未来、サイエンティック・アメリカン編、日経サイエンス編集部訳、P108.
- [3] 加藤 誠軌 編著、X線分光分析、**1998**、内田老鶴圃.
- [4] 中井 泉 編集、“蛍光X線分析の実際、**2005**、朝倉書店.
- [5] 電子顕微鏡Q&A 先端材料解析のための手引き：堀内繁雄／〔ほか〕共編、1996、アグネ承風社
- [6] F. Tang, T. Awane, M. Hagiwara, *Scripta Mater.*, Vol.46, **2002**, 143-147.
- [7] Y. J. Su, Y. Sato, S. Arisawa, T. Awane, A. Fukuyo, Y. Takano, A. Ishii, T. Hatano, K. Togano, *Physica C*, Vol.384, **2003**, 81-92.
- [8] F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi, T. Awane, Y. Sakka, *Chem. Lett.*, Vol.32, **2003**, 276-277.
- [9] Y. J. Su, Y. Sato, S. Arisawa, T. Awane, Y. Takano, A. Ishii, T. Hatano, K. Togano, *IEEE T. Appl. Supercon.*, Vol.13, **2003**, 2856-2859.
- [10] T. Kimura, T. Awane, K. W. Gao, L. J. Qiao, K. Hashimoto, *Mater. Trans.*, Vol.46, **2005**, 820-826.
- [11] T. Kimura, T. Awane, K. W. Gao, L. J. Qiao, K. Hashimoto, *J. Jpn. I. Met.*, Vol.70, **2006**, 67-72.
- [12] D. E. Newbury, H. Yakowitz, “Studies of the Distribution of Signals in the SEM/EPMA by Monte Carlo Electron Trajectory Calculations”, NBS 460 op. cit., 14-15.
- [13] 辻 幸一, *ぶんせき*, Vol.8, 2006, 378-382.
- [14] K. Nakano, A. Matsuda, Y. Nodera, K. Tsuji, *X-Ray Spectrom.*, Vol.37, **2008**, 642-645.
- [15] K. Tsuji, K. Nakano, *X-Ray Spectrom.*, Vol.36, **2007**, 145-149.
- [16] 波岡 武, 山下 広順, X線結像光学, **1999**, 倍風館.
- [17] D. Mosher, S. J. Stephanakie, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.29, **1976**, 105.
- [18] M. A. Kumakhov, *USSR Certificate of Authorship*, **1984**, No.1322888.
- [19] M. A. Kumakhov, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, Vol.B48, **1990**, 283.
- [20] M. A. Kumakhov, *X-ray Spectrom.*, Vol.29, **2000**, 343.

- [21] 副島 啓義, 特許, 特公平 7-40080 (1986), 特公平 7-11600(1988).
- [22] 辻 幸一, X線分析の進歩, Vol.32, **2001**, 25-44.
- [23] S. Ino, T. Ichikawa, S. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.19, **1980**, L1451.
- [24] S. Hasegawa, S. Ino, Y. Yamamoto, H. Daimon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.19, **1980**, L387.
- [25] S. Ino, *Adv. X-ray Chem. Anal. Japan*, Vol.26S, **1995**, 187.
- [26] S. Hasegawa, H. Daimon, S. Ino, *Surf. Sci.*, Vol.186, **1987**, 138.
- [27] T. Usui, Y. Aoki, M. Kamei, H. Takahasi, T. Morishita, S. Tanaka, *J. Appl. Phys.*, Vol.30, **1991**, L2302.
- [28] 森下 忠隆, 亀井 雅之, 臼井 俊雄, 青木 裕治, 理学電機ジャーナル, Vol.24(1), **1993**, 3.
- [29] Y. Yoneda, T. Horiuchi, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol.42, **1971**, 1069.
- [30] P. Wobrauschek, H. Aiginger, *Anal. Chem.*, Vol.47, **1975**, 852.
- [31] R. Klockenkamper, "Total-reflection X-ray Fluorescence Analysis", (1997), John Wiley and Sons, New York.
- [32] Y. Sasaki, K. Hirokawa, *Appl. Phys.*, Vol.50, **1990**, 397.
- [33] Y. C. Sasaki, Y. Suzuki, T. Ishibashi, *Science*, Vol.263, **1994**, 62.
- [34] Y. C. Sasaki, Y. Suzuki, Y. Tomioka, T. Ishibashi, *Phys. Rev.*, Vol.50, **1994**, 15516.
- [35] T. Noma, H. Miyata, S. Ino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.31, **1992**, L900.
- [36] T. Noma, A. Iida, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol.65, **1994**, 837.
- [37] S. Hayakawa, S. Sasaki, Y. Goshi, *Adv. X-ray Chem. Anal.*, Vol.36, **1993**, 257.
- [38] P. K. de Bokx, H. P. Urbach, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol.66, **1995**, 15.
- [39] 辻 幸一, まてりあ, Vol.39, **2000**, 586-593.
- [40] K. Tsuji, K. Wagatsuma, R. Nullens, R. Van Grieken, *Anal. Chem.*, Vol.71, **1999**, 2497.
- [41] K. Tsuji, Z. Spolnik, K. Wagatsuma, R. Nullens, R. Van Grieken, *Microchim. Acta*, 132, **2000**, 357.
- [42] K. Tsuji, K. Wagatsuma, R. Nullens, R. Van Grieken, *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol.14, **1999**, 1711.
- [43] K. Tsuji, Z. Spolnik, K. Wagatsuma, J. Zhang, R. Van Grieken, *Spectrochim. Acta B*, Vol.54, **1999**, 1243.

- [44] R. Klockenkamper: "Total-reflection X-ray Fluorescence Analysis", **1997**, John Wiley and Sons, New York.
- [45] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, *Phys.Rev.Lett*, Vol.50, **1983**, 153.
- [46] D. K. G. de Boer, *Phys.Rev.*, Vol.B44, **1991**, 498.
- [47] K. Tsuji, K. Hirokawa, *Spectrochim. Acta B*, Vol.48, **1993**, 1471.
- [48] K. Sakurai, *Spectrochim. Acta B*, Vol.54, **1999**, 1497.
- [49] Z. Spolnik, M. Claes, R. Van Grieken, *Anal.Chim. Acta*, Vol.401, **1999**, 293.
- [50] M. Claes, K. Van Dyck, H. Deelstra, R. Van Grieken, *Spectrochim. Acta B*, Vol.54, **1999**, 1517-1524.
- [51] M. Claes, P. de Bokx, N. Willard, P. Veny, R. Van Grieken, *Spectrochim. Acta B*, Vol.52, **1997**, 1063-1070.

第3章 材料中の微小介在物の斜出射電子プローブマイクロアナリシス法による分析のための測定技術の開発

斜出射電子プローブマイクロアナリシス (GE-EPMA) 法は、0 度近傍の極めて小さい X 線取り出し角度で試料表面から放出される X 線を選択的に検出する新方式の EPMA 法である。この方法を用いるためには、分析対象物が平坦な面上に存在する必要がある。そのため、GE-EPMA 法は粒子や平坦な基板上の薄膜の分析にのみに用いられ、実用上の応用例が少なかった。筆者らは GE-EPMA 法をステンレス鋼の化学腐食面上に凸状に現れた直径約 0.2 μm の介在物の分析に初めて応用した。その結果、ステンレス鋼母相の成分元素の X 線の影響を除去し、介在物の成分元素のみの X 線を検出することに成功した。また、GE-EPMA 法により得られた介在物の定量分析結果は、ステンレス鋼母相から抽出した介在物の定量分析結果と非常に良い一致を示した。これらの結果を考慮すると、介在物を含む金属材料のうち、化学的な腐食により介在物が凸状に現れるような場合に、GE-EPMA 法を応用できるものと推定された。このような金属材料は非常に多いので、応用範囲も広大であると考えられる。

3.1 序論

斜出射 EPMA 法は試料の表面近傍の X 線のみを、斜出射角度条件 (0° 近傍の極めて小さな取り出し角度) で検出する EPMA の新方法である。[1] この方法を用いるためには、分析対象物が平坦な面上に存在する必要がある。Tsuji らにより、斜出射 EPMA 法が平坦な基板上の微粒子や薄膜の分析に有効であることが報告されている。[1-3] 本研究において、筆者らはステンレス鋼 (主成分: Fe, Ni, Cr) 腐食面上のサブマイクロメートルサイズの介在物の分析に斜出射 EPMA 法を初めて応用した。

金属材料中の介在物は、材料の特性に影響を及ぼす。例えば、Fe-Ni 溶融合金中の介在物の延性は合金の加工性に影響を及ぼす。[4] 快削鋼中の介在物の形状は鋼の被削性に影響を及ぼす。このような介在物の特性は介在物の組成に依存している。[4-5] それゆえ、介在物の組成を知ることができれば、介在物の特性を正確に知ることができる。介在物は従来、以下のような方法で分析されてきた。介在物を含む材料の母相を化学的に溶解し、採集した介在物が原子吸光分

析法や燃焼-赤外線吸収法で分析された。[6] また、抽出レプリカ法によってステンレス鋼から採集された介在物が TEM-EDS によって分析された。[7]

しかしながら、上述の方法でサブマイクロメートルサイズの介在物を分析する際、以下のような問題があった。介在物を原子吸光分析法や燃焼-赤外線吸収法で分析する際、介在物の形状や大きさを観察することは難しかった。抽出レプリカ法によって採集した介在物を TEM-EDS で分析することにより、母相の影響を除去した状態での分析が可能であるが、分析領域が狭かった（約 2mm^2 ）。一方、EPMA 法を用いることにより、試料上の比較的広い領域における介在物を分析することができる（約 20mm^2 ）。しかしながら、直径 $1\mu\text{m}$ 以下の介在物を EPMA 法で分析する際、介在物を透過し、母相に到達した電子線が母相の元素の X 線を励起する。この時、介在物から発生した X 線のみならず、母相から発生した X 線が検出される。母相から発生した X 線は介在物の構成元素の正確な同定や定量分析を妨げる。そこで、筆者らはサブマイクロメートルサイズの介在物から発生する X 線のみを検出できるよう期待し、以下に述べるような方法によって、このような介在物の分析に斜出射 EPMA 法を応用した。

介在物は酸化物、硫化物などの非金属の物質であり、一般に金属と比較して耐食性が高い。それゆえ、ステンレス鋼の表面を化学的に腐食すると、金属成分から構成される母相のみが溶解され、介在物は腐食面上に凸状に現出する。腐食面とその上の介在物の関係は、平坦な基板とその上の粒子の關係に類似していると見なせるので、筆者らは斜出射 EPMA 法によってこのような介在物を分析できると予測した。しかしながら、斜出射 EPMA 法を用いるためには分析対象物が平坦な表面上に存在する必要があるが、腐食されたステンレス鋼の母相の表面はその組織に依存する凹凸が現れるので平坦ではないと推測された。この研究では、ステンレス鋼腐食面上のサブマイクロメートルサイズの介在物の斜出射 EPMA 法による分析結果と従来の EPMA 法（取り出し角度：30 度）による結果を比較した。これらの比較から斜出射 EPMA 法により得られた介在物の元素の同定と定量分析の結果の有効性を検討した。

3.2.2 特性 X 線の取り出し角度の調整

筆者らは通常の SEM-EDS を用いて、斜出射 EPMA 法特有の表面分析の効果をもたらす X 線取り出し角度（斜出射角度条件）を得るために新しい、そして簡便な X 線取り出し角度の調整方法を用いた。[12] この方法においては、X 線の取り出し角度の調整は、試料の位置を電子線入射方向（Z 軸）に沿って移動させることによって行った。本研究では試料の Z 軸上の移動量を ΔZ と呼称した。そして、作動距離が 20mm の時、 ΔZ を 0mm と定義した。試料は水平面（Fig.3-1 中の線分 AC）に対して 28° の傾斜角を持つ真鍮製のホルダーの上に設置した。[1] このホルダーを用いることにより、Z 軸上の試料移動を少し行うだけで 0 度近傍の X 線取り出し角度を得ることができる。Fig.3-1 に示すように試料が上方に移動すると(+ ΔZ)、取り出し角度 $\theta_{\Delta Z}$ は減少する。

3.2.3 平坦なステンレス鋼表面上の ZnO 粒子の集合体の分析

本研究において用いたステンレス鋼はオーステナイト系ステンレス鋼（主成分：Fe-18%Cr-8%Ni）である。筆者らは以下に示す方法で平坦なステンレス鋼の斜出射角度条件を求めた。ステンレス鋼を $0.05\mu\text{m}$ のアルミナ粒子を用いて鏡面に至るまで研磨した。次に、大気中で研磨面上に直径 $0.2\mu\text{m}$ の ZnO 粒子を散布した。エアブローによって散布した粒子の大部分を吹き飛ばすと、数個の ZnO 粒子から構成される集合体が研磨面上に点在した。そして、研磨面上の ZnO 粒子の集合体に対して、EPMA 法の点分析を行った時、集合体から発生した O K-L₃ と Zn L₃-M₅、ステンレス鋼から発生した Cr K-L₃、Fe K-L₃、Ni K-L₃ を ΔZ の関数として計測した。この結果から、斜出射角度条件を満たす、すなわち ZnO 集合体から発生する X 線のみが検出される ΔZ が求められるものと推測した。

3.2.4 ステンレス腐食面上のサブマイクロメートルサイズの介在物の分析

ステンレス鋼を $0.05\mu\text{m}$ のアルミナ粒子を用いて研磨した後、研磨面を 3.5wt% のシュウ酸水溶液中で、印加電圧 5V で 30s、陽極電解を施した。腐食面に対して凸状に現出した介在物を、取り出し角度 30° と前述の平坦なステンレス鋼表面上の ZnO 粒子の集合体の分析から求めた斜出射角度条件を用いて SEM-EDS

の点分析で分析した。斜出射角度条件を用いた分析では、9個のサブマイクロメーターサイズの介在物を分析した。

ステンレス鋼を化学的に腐食すると、腐食面上にはステンレス鋼の組織に依存する凹凸が現れる。検出器、スリット、母相の平坦な部分上の介在物、母相の凸部の概略図を Fig.3-2 に示す。介在物から発生した X 線が母相の凸部に遮られることなく検出器に到達できるような凸部の高さを以下のように考察した。

Fig.3-2 におけるスリットの幅は 0.3mm、分析する介在物の直径は 1 μ m 以下である。介在物とスリットとの距離は介在物の直径に比べて遥かに長い。それゆえ、Fig.3-2 注の θ_i は θ_c に等しいと見なせるのでこのとき、

$$H < d \tan \theta_c + D \quad (3.1)$$

式(1)が成立するとき、GE-EPMA 法による分析を行うことができる。

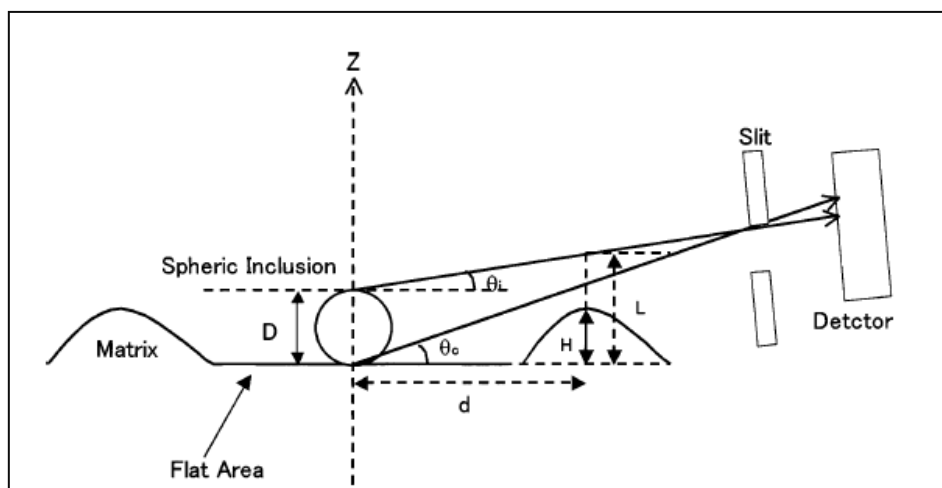


Fig.3-2 Schematic drawings of the detector, the slit, the inclusion on the flat part of the matrix, and the projection part of the matrix.

3.2.5 ステンレス鋼から抽出した介在物の分析

筆者らは斜出射 EPMA 法によって得られた X 線スペクトルにおける介在物の構成元素の特性 X 線の強度は、ステンレス鋼母相から発生した X 線により励起された介在物の蛍光 X 線により増加している可能性があるかと予測した。そこで、この影響の有無を確認するために、母相から抽出した介在物を取り出し角度 30° で分析した。そして、この分析結果と斜出射 EPMA 法による分析結果を比

較した。6個の抽出介在物を SEM-EDS の点分析で分析した。

ステンレス鋼から介在物を抽出するために、筆者らが独自に開発した抽出レプリカ法を用いた。[12] この抽出レプリカ法の工程を Fig.3-3 に示す。この研究では、Fig.3-3b, d の腐食は 3.5wt% のシュウ酸水溶液中、印加電圧 5V での陽極電解により行った。抽出した介在物が付着した炭素膜を、炭素、酸素を主成分とするカーボン粘着シート上に固定し、SEM-EDS による分析を行った。

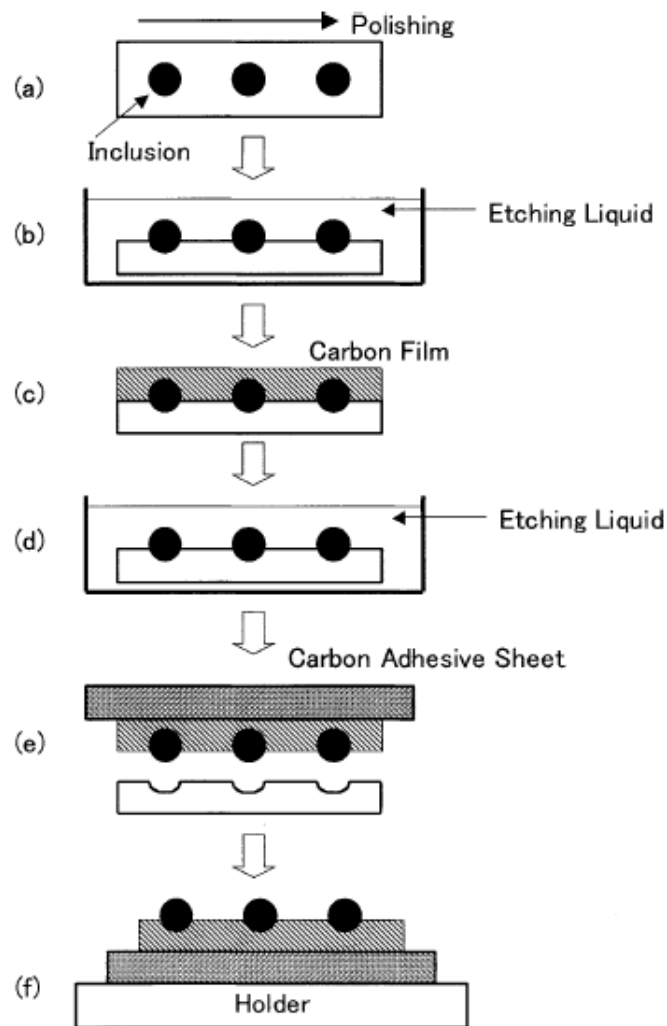


Fig.3-3 Fabrication process of extraction replica: (a) polishing the specimen, (b) etching the specimen to make the inclusions appear on the surface, (c) covering the etched surface with carbon, (d) etching the specimen so as not to peel the carbon film off the specimen, (e) peeling the carbon film with the adhesive carbon sheet, and (f) setting the adhesive carbon sheet with the carbon film on a sample holder.

3.2.6 X線取り出し角度の計算

ΔZ は取り出し角度 $\theta_{\Delta Z}$ と関連があるので、Fig.3-1 に示した幾何学的関係から導出した次式(2)から取り出し角度を計算した。

$$\theta_{\Delta Z} = \tan^{-1} \frac{18.3 - \Delta Z}{28.9} - 28 \quad (2)$$

この計算の詳細は他の論文において解説した。[13]

3.2.7 分析条件

平坦なステンレス鋼表面上の ZnO 粒子集合体の分析条件は加速電圧：15kV、照射電流：1nA、分析時間：100s（有効時間）であった。通常に取り出し角度の EPMA 法を用いたステンレス腐食面上の介在物の分析条件は加速電圧：15kV、照射電流：0.35nA、分析時間：100s（有効時間）であった。斜出射 EPMA 法を用いたステンレス腐食面上の介在物の分析条件は加速電圧：15kV、照射電流：1nA、分析時間：600s（有効時間）であった。ステンレス鋼から抽出した介在物の分析条件は加速電圧：15kV、照射電流：0.35nA、分析時間：200s（有効時間）であった。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 平坦なステンレス鋼表面上の ZnO 粒子集合体の斜出射電子プローブマイクロアナリシス法による分析

平坦なステンレス鋼表面上の ZnO 粒子集合体の SEM 像を Fig.3-4 に示す。集合体の直径は約 1 μ m である。この集合体は他の粒子や集合体からは孤立していた。Fig.3-5 に ZnO 粒子集合体から発生した O K-L₃ と Zn L₃-M₅ の強度とステンレス鋼から発生した Cr K-L₃、Fe K-L₃、Ni K-L₃ の強度を ΔZ の関数として示す。 ΔZ が 2.6mm（X線取り出し角度=0.5°）以上でステンレス鋼の構成元素の X線が検出されなくなり、ZnO 粒子集合体から発生する X線のみが検出されるようになった。 ΔZ が 3mm（X線取り出し角度=0°）の時、ZnO 粒子集合体から発生

する X 線は検出されなくなった。以上の結果から、 ΔZ が 2.6mm から 3.0mm ($0^\circ \sim 0.5^\circ$) の時、斜出射条件が成立することが分かった。

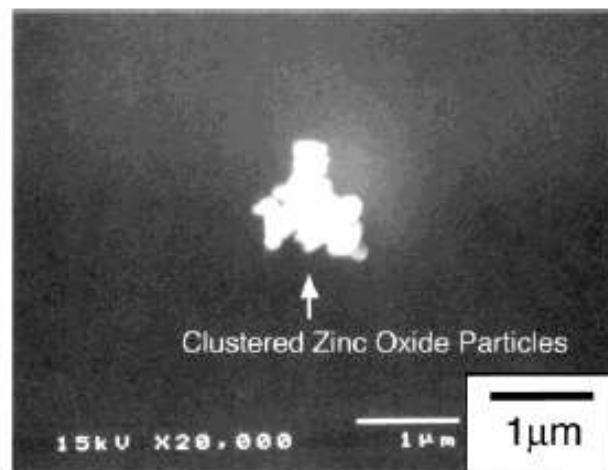


Fig.3-4 SEM image of a cluster of ZnO particles on the polished stainless steel.

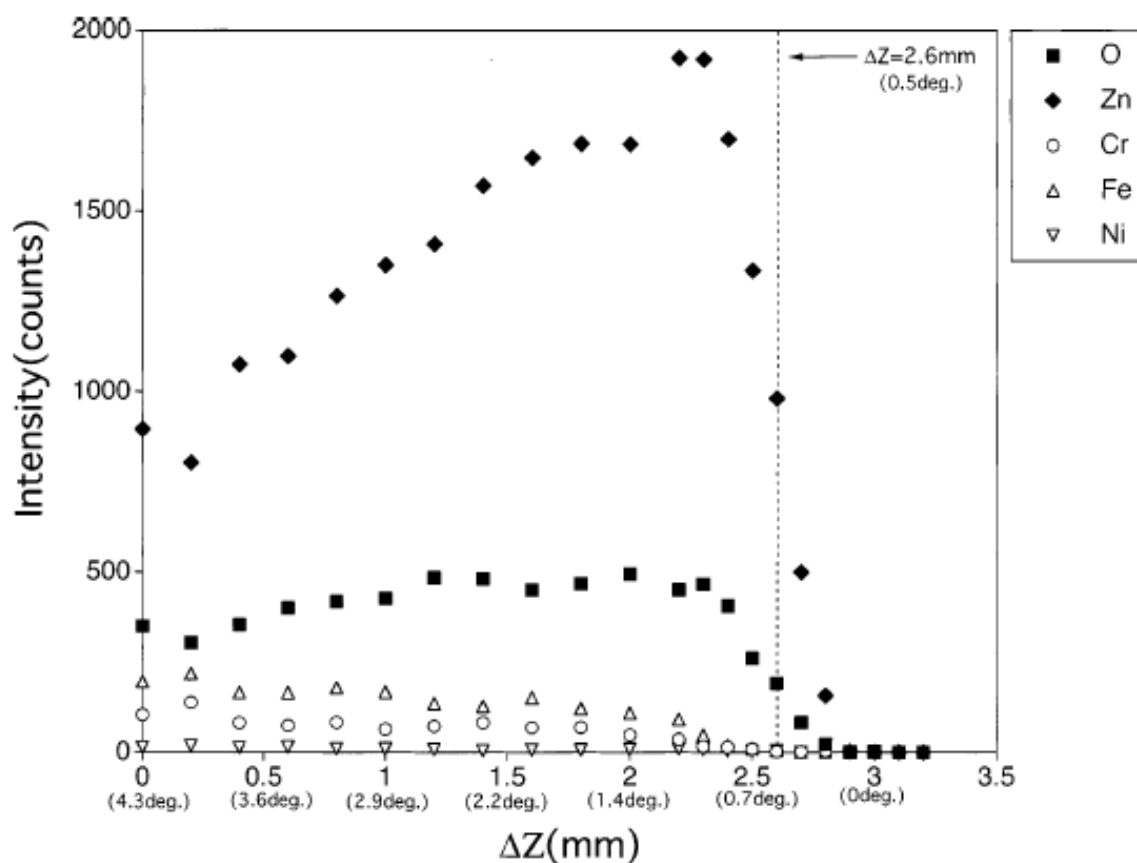


Fig.3-5 X-ray intensities of O K-L3, Zn L3-M5, Cr K-L3, Fe K-L3, and Ni K-L3 as functions of ΔZ .

3.3.2 ステンレス鋼腐食面上のサブマイクロメートルの介在物と抽出した介在物の走査型電子顕微鏡像

Fig.3-6a, b にステンレス鋼の組織と直径約 $0.2\mu\text{m}$ の球状介在物の SEM 像を示す。組織はデンドライトであり、デンドライト粒界に囲まれた部分は比較的平坦である。化学的な腐食の結果現出した介在物とデンドライト境界は母相の平坦部に対して凸状であった。Fig.3-6 で示した介在物は 3.1 序論で述べたように非金属であると推定され、またこの図で示したデンドライト境界には Cr と Ni の偏析があると推定される。[14] そのため、介在物とデンドライト境界は平坦な母相の部分に比べて化学的に腐食され難いものと推定された。Fig.3-3 に示した抽出方法によりステンレス鋼から抽出した直径約 $0.2\mu\text{m}$ の球状介在物の SEM 像を Fig.3-6c に示す。

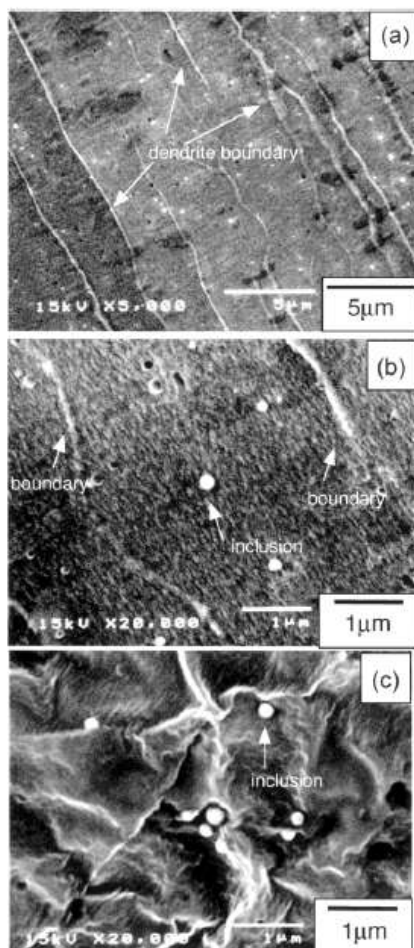


Fig.3-6 SEM images of the microstructure of the stainless steel and the submicrometer inclusions: (a) the microstructure, (b) the submicrometer inclusions, and (c) the inclusions extracted from the matrix.

3.3.3 ステンレス鋼腐食面上の介在物の斜出射電子プローブマイクロアナリシス法による分析

従来の X 線取り出し角度条件 (X 線取り出し角度=30°) で取得した直径約 0.2 μ m のサブマイクロメートルサイズの介在物と母相の元素の X 線スペクトルを Fig.3-7a, b に示す。Fig.3-7a に示した介在物のスペクトルにおいては、介在物の元素から発生した X 線のみならず母相の元素から発生した X 線が観測された。それゆえ、このスペクトルからは正確な元素同定や定量分析の結果は得られないものと推測された。斜出射 X 線取り出し角度条件 ($\Delta Z=2.65\text{mm}$, $\theta_{\Delta Z}=0.4^\circ$) で取得した直径約 0.2 μ m のサブマイクロメートルサイズの介在物とその近傍の母相の元素の X 線スペクトルを Fig.3-7c, d に示す。Fig.3-7c のスペクトルにおいて O K-L₃, Al K-L₃, Si K-L₃, S K-L₃, Cr K-L₃, Mn K-L₃, Fe K-L₃ のピークが観測された。このスペクトルにおける C の X 線は主として電子線により誘起されたコンタミネーションから発生したものである。一方、Fig.3-7d に示したように母相の主成分である Fe, Cr, Ni から発生した X 線はほとんど検出されなかった。この結果から、斜出射 EPMA 法で介在物を分析することにより、介在物の構成元素は O, Al, K, Si, S, Cr, Mn, Fe であることが分かった。この結果は Fig.3-7e のスペクトルに示した母相から抽出した介在物の定性分析結果と非常に良い一致を示した。Fig.3-7e における C と O の X 線のピークは主として Fig.3-3 に示した抽出法に用いたカーボン粘着シートから発生したものである。

Fig.3-7c に示した斜出射 EPMA 法のスペクトルにおける Si K-L₃ のピークのピーク/バックグラウンド比 (P/B 比) は 22 で、この比の値は従来の EPMA 法により得られた Fig.3-7a 中の P/B 比 (=2.5) や Fig.3-7e 中の P/B 比 (=4.8) と比較すると遥かに高かった。これは斜出射 X 線取り出し角度条件で取得した X 線のスペクトルのバックグラウンドの強度が極めて低いことに起因している。Fig.3-7a, 7e に示した従来の EPMA 法により取得したスペクトルにおいて観測されるバックグラウンドは、主として試料内部から発生した連続 X 線により形成されたものであった。一方、斜出射 X 線取り出し角度条件下では、試料内部から発生した連続 X 線はほとんど検出されないため、Fig.3-7c のスペクトルにおけるバックグラウンド強度は Fig.3-7a, 7e と比較して低いものになった。

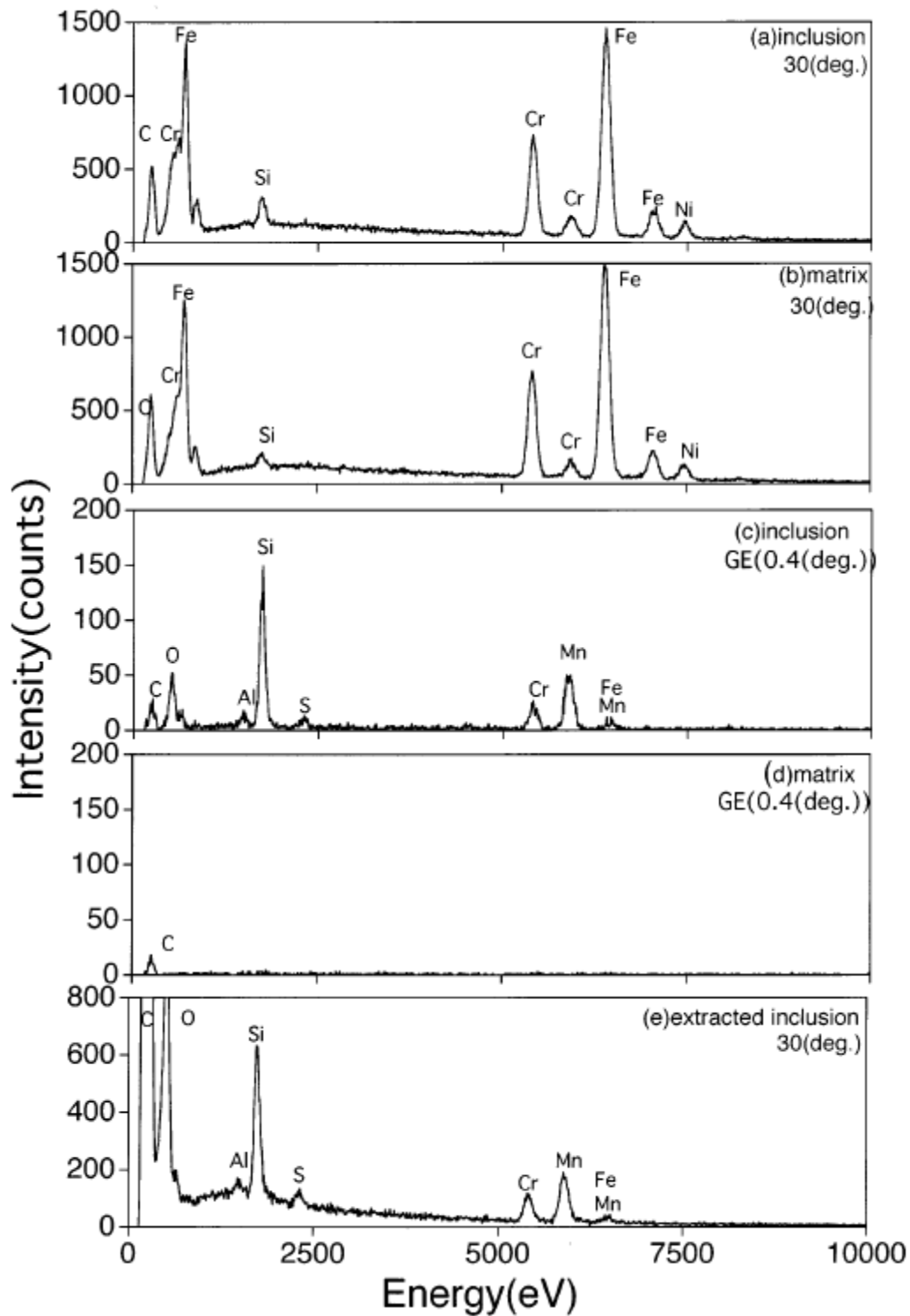


Fig.3-7 X-ray spectra of the inclusion and the matrix: (a) the inclusion under the conventional exit condition (30 deg.), (b) the matrix under the conventional exit condition, (c) the inclusion under the grazing exit condition ($\Delta Z = 2.65$ mm, $\theta_{AZ} = 0.4$ deg.), (d) the matrix under the grazing exit condition, (e) the extracted inclusion under the conventional exit condition.

筆者らは Fig.3-7c の斜出射 EPMA 法と Fig.3-7e の抽出した介在物のスペクトルを用いて介在物の元素のスタンダードレス定量分析（メーカーにて JED-2140 中に記録した各元素の X 線スペクトルのデータを用いて定量分析を行う）を行った。この分析においては、介在物中の酸素量は化学量論法を用いて金属成分量から決定した。定量分析に用いた ZAF 補正法（3.2.1 装置を参照）は、平坦で厚みのあるバルク試料を想定して開発された方法である。そのため、ZAF 補正法を用いてステンレス鋼から抽出したサブマイクロメートルサイズの球状介在物の定量分析を行っても、正確な介在物の濃度を知ることはできないものと推測した。しかしながら、斜出射 EPMA 法の定量結果と母相から抽出し、母相の影響を除いた介在物の定量結果を比較することでできると考えた。その結果から、これらの定量分析間の差異、更にステンレス鋼の母相から放出された X 線により励起された介在物元素の蛍光 X 線の影響による斜出射 EPMA 法の定量結果の変動の度合を考察できるものと推測した。

Table3-1 にステンレス鋼腐食面上の介在物の斜出射 EPMA 法による分析と、ステンレス鋼から抽出した介在物を従来の取り出し角度条件（ 30° ）で分析することにより得られた定量分析結果と分析値間の標準偏差を示す。斜出射 EPMA 法により得られた介在物中のアルミニウム酸化物(Al_2O_3)、珪素酸化物(SiO_2)、硫酸化物 (SO_3)、クロム酸化物 (Cr_2O_3)、マンガン酸化物 (MnO) の定量値は抽出された介在物の定量値と非常によい一致を示している。この時、斜出射 EPMA 法と抽出した介在物の定量値の間の相対誤差は 6.9%以下であった。更に、Table3-1 に示したように各定量値間の統計変動は小さかった。前述の定量値の一致から、斜出射 EPMA 法の X 線スペクトル中の介在物元素の特性 X 線の強度は、ステンレス鋼の母相から放出された X 線により励起された介在物元素の蛍光 X 線の影響を受けていないことが分かった。これらの結果は、金属材料中の介在物の分析に斜出射 EPMA 法が有効であることを示している。斜出射 EPMA 分析と抽出した介在物の分析の双方において Fe が検出される介在物と検出されない介在物が認められた。Fe の分析に用いた X 線ピークである Fe K-L₃ は、介在物に多く含まれる Mn の X 線ピークである Mn K-L₃ と近接している上に、Fe の濃度が比較的低いので Fe (Fe_2O_3) の定量値は信頼性に乏しい。

Table 3-1 Results of the determination of the concentrations of the inclusions.

inclusion no.	concn (wt %)					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
(A) GE-EPMA						
1	2.2	37.4	4.2	14.1	40.3	2
2	2.2	35.4	2.9	15.2	40.0	4
3	2.0	39.6	3.1	17.0	38.3	nd
4	3.2	41.9	2.2	15.0	37.6	nd
5	3.1	39.2	3.5	14.9	30.1	9
6	2.2	40.5	3.2	13.2	41.0	nd
7	1.6	41.0	3.6	16.7	37.2	nd
8	2.6	37.4	1.3	15.7	43.1	nd
9	2.4	39.0	3.9	16.0	31.9	7
av	2.4	39.0	3.1	15.3	37.7	(2.4)
SD	0.5	2.0	0.9	1.2	4.2	-
(B) Extracted Inclusions						
1	2.0	45.0	1.5	17.4	34.2	nd
2	4.2	38.6	3.3	14.0	39.9	nd
3	2.4	39.7	5.6	15.6	36.8	nd
4	3.2	40.2	4.3	19.0	33.3	nd
5	1.7	38.0	4.4	17.9	37.1	1
6	nd	48.7	nd	12.5	37.7	1
av	2.3	41.7	3.2	16.1	36.5	(0.3)
SD	1.3	4.2	1.9	2.5	2.4	-

3.3.4 斜出射電子プローブマイクロアナリシス分析により分析可能な最小径の介在物

この項では斜出射 EPMA 法により分析可能な介在物の最小径について考察する。斜出射 EPMA 法により得られる X 線スペクトルにおけるバックグラウンド強度は極めて低い。それゆえ、現状よりも高い照射電流と長い X 線取得時間を用いることができれば検出限界を下げるができる。電界放射電子銃型走査型電子顕微鏡 (FEG-SEM) を用いれば、照射電流値を現状の値の 20 倍 (20nA)、X 線取得時間を 3000s まで増加させることができる。この場合、検出できる X 線の強度を現状の 100 倍まで増加できるものと推測される。

この度の斜出射 EPMA 分析により分析された直径 $0.2\mu\text{m}$ の介在物の Si 成分から放出された Si K-L₃ の強度の 50% を、斜出射 EPMA 分析における Si K-L₃ の検出限界と定義した。介在物から放出される X 線の強度は、介在物の体積に比例するので直径 $0.2\mu\text{m}$ の介在物の 200 分の 1 の体積の介在物の X 線を検出できるものと推測された。この場合、斜出射 EPMA 法により分析可能な介在物の最小径は $0.03\mu\text{m}$ と見積もることができる。

3.4 結言

市販の SEM-EDS を用いて斜出射 EPMA 分析を行うに際して、斜出射条件を満たす X 線取り出し角度を得るために、新しくかつ簡便な取り出し角度調整方法を用いた。この方法においては、Fig.3-1 に示したように X 線取り出し角度は電子線の入射方向 (Z 軸) に沿って試料の位置を変化させることによって行った。次に平坦なステンレス鋼の斜出射 X 線取り出し角度条件を求めるために、ステンレス鋼の鏡面研磨面上に ZnO 粒子を散布した結果生じた ZnO 粒子集合体を SEM-EDS の点分析で分析した。そして、Fig.3-5 に示すように、集合体から発生した O K-L₃ と Zn L₃-M₅、ステンレス鋼から発生した Cr K-L₃、Fe K-L₃、Ni K-L₃ の強度を ΔZ の関数として計測した。そして、Fig.3-5 から、 ΔZ が 2.6mm から 3.0mm ($0^\circ \sim 0.5^\circ$) の時、斜出射 X 線取り出し角度条件が成立することが分かった。次に腐食によってステンレス鋼表面上に凸状に現出したサブマイクロメートルの介在物 (約 $0.2\mu\text{m}$) の斜出射 EPMA 分析を実施した。その結果、介在物のみから放出された O, Al, K, Si, S, Cr, Mn, Fe の X 線を検出した。斜出射 EPMA 法により得られた介在物中のアルミニウム酸化物 (Al_2O_3)、珪素酸化物 (SiO_2)、硫黄酸化物 (SO_3)、クロム酸化物 (Cr_2O_3)、マンガン酸化物 (MnO) の定量値は抽出された介在物の定量値と非常によい一致を示していた。この時、斜出射 EPMA 法と抽出した介在物の定量値の間の相対誤差は 6.9% 以下であった。更に、Table1 に示したように各定量値間の統計変動は小さかった。FEG-SEM により、現状よりも高い照射電流と長い X 線取得時間を用いることができれば、斜出射 EPMA 法により分析可能な介在物の最小径は $0.03\mu\text{m}$ と見積もることができる。以上の結果は金属材料中の介在物の分析に斜出射 EPMA 法が実用上有効であることを示している。

3.5 第3章の参考文献

- [1] K. Tsuji, K. Wagatsuma, R. Nullens, R. E. Van Grieken, *Anal. Chem.* Vol.71, **1999**, 2497-2501.
- [2] K. Tsuji, Y. Murakami, K. Wagastuma, G Love, *X-ray Spectrom.*, Vol.30, **2001**, 123-126.
- [3] Z. Spolnik, J. Zhang, K. Wagatsuma, K. Tsuji, *Anal. Chim. Acta*, Vol.455, **2002**, 245-252.
- [4] T. Nishi, K. Shinme, *Tetsu to Hagane*, Vol.84, **1998**, 97-102.
- [5] D. Bhattacharya, *Met. Trans. A*, Vol.12A, **1991**, 973-985.
- [6] K. Narita, *Tetsu to Hagane*, Vol.73, **1987**, 67-83.
- [7] Z. Zhang, R. A. Farrar, *Mat. Sci. Technol.*, Vol.12, **1996**, 237-260.
- [8] Y. Miki, H. Kitaoka, T. Sakuraya, T. Fujii, *ISIJ Int.*, Vol.32, **1992**, 142-149.
- [9] J. Philibert, R. Tixier, *Brit. J. Appl. Phys.*, Vol.1, **1968**, 695.
- [10] K. F. J. Heinrich, H. Yakowitz, *Microchim. Acta*, Vol.5, **1968**, 905.
- [11] S. J. B. Reed, *Brit. J. Appl. Phys.*, Vol.16, **1965**, 913.
- [12] T. Awane, T. Kimura, J. Suzuki, K. Nishida, N. Ishikawa, S. Tanuma, *J. Surf. Anal.*, Vol.9, **2002**, 171-177.
- [13] T. Awane, T. Kimura, K. Nishida, S. Tanuma, *J. Surf. Anal.*, Vol.10, **2003**, pp.212-217.
- [14] H. Inoue, T. Koseki, S. Ohkita, M. Fuji, *J. Jpn. Welding Soc.*, Vol.15, **1997**, 77-87.

第4章 斜出射電子プローブマイクロアナリシス分析における取り出し角度が X 線強度に及ぼす影響に関する研究

銅合金に含まれる Si と Ni を主成分とするサブマイクロメートルサイズの析出物の分析に、斜出射電子プローブマイクロアナリシス法 (GE-EPMA 法) を応用した。銅合金の腐食面上に凸状に現出した析出物の周囲 $1\mu\text{m}$ の領域に電子線を走査しながら照射し、放出された X 線を従来の EPMA 法 (SEM-EDS を使用) における取り出し角度 (30 度) と斜出射取り出し角度 (0 度近傍の非常に小さい取り出し角度) で測定した。一方で、銅合金母相から抽出した析出物から放出された X 線を取り出し角度 : 30 度での EPMA 法で測定し、前述の測定における結果と比較した。GE-EPMA 法により得られた X 線スペクトルでは、試料内部から発生した Cu の特性 X 線のピークと連続 X 線を主体とするバックグラウンドが、従来の EPMA 法により得られた X 線スペクトルと比較して大幅に減衰した。その結果、GE-EPMA 法の X 線スペクトルでは非常に低いバックグラウンドで放出された Si と Ni の X 線のみを測定できることが分かった。しかしながら、GE-EPMA 法のスペクトルにおける Si $K\alpha$ と Ni $K\alpha$ のネット強度比は、従来の EPMA 法のスペクトルや抽出した析出物の X 線スペクトルのネット強度比とは大きく異なっていた。この結果は、GE-EPMA 法の非常に小さな X 線取り出し角度条件における X 線が、試料表面に凸状に現われた他の析出物や、母相の凸部による吸収の影響を受けていることを示している。

4.1 序論

材料中の析出物は材料の特性に影響を及ぼす。例えば、時効処理された Cu-Ni-Si 合金中のニッケルシリサイドの析出物は合金の強度に影響を及ぼす。[1] 9%Cr-マルテンサイト鋼中に分散したナノメートルスケールの窒化炭素の析出物は鋼の耐クリープ特性を改善する。[2] このような析出物の諸特性は析出物の組成に依存している。そのため、析出物の組成を知ることができれば、析出物の特性を正確に知ることができる。金属試料の表面に存在する析出物のサイズが十分に大きい場合、電子線マイクロプローブアナリシス法 (EPMA 法) によってその析出物の組成を分析することができる。しかし、直径 $1\mu\text{m}$ 以下の析出物 (サブマイクロメートルの析出物) を EPMA 法で分析する場合、電子線は析出物を

透過し、その下部の母相の元素の X 線を励起する。この時、X 線検出器には析出物から放出された X 線のみならず母相から放出された X 線が検出される。母相から放出された X 線は析出物の元素の同定や組成の定量分析を妨げる。そこで、我々は斜出射 EPMA 法を用いて、サブマイクロメートルサイズの析出物から放出された X 線を限定的に検出できることを期待した。斜出射 EPMA 法は、SEM-EDS 法などの EPMA 法において、斜出射条件（0 度近傍の極めて小さな取り出し角度）で X 線を検出することによって、表面近傍から発生する X 線を限定的に検出する分析方法である。[3-15] 筆者らは斜出射 EPMA 法による分析がステンレス鋼腐食面上のサブマイクロメートルサイズの介在物に含まれる元素の正確な同定に有効であり、その定量分析結果は、母相から抽出された介在物の SEM-EDS による定量分析結果と良い一致を示すことを報告した。[18, 19] しかしながら、実用材料中の介在物や析出物の斜出射 EPMA 法による分析の応用例はまだ非常に少ない。この研究では、銅合金腐食面上のサブマイクロメートルサイズの析出物から放出される X 線を斜出射 EPMA 法と従来の取り出し角度を用いた SEM-EDS 法で測定した。また、母相から抽出した析出物の X 線を SEM-EDS 法で測定した結果を、前述の測定結果と比較した。さらに、斜出射条件近傍において、取り出し角度に対応して変化する析出物と母相から放出される X 線の強度を測定し、その変化の状況を考察した。

4.2 実験方法

4.2.1 試料

薄板上の銅合金(Cu-2.5%Ni-0.5%Si)を試料として用いた。試料を腐食し、母相表面に凸状に現われた析出物を分析した。その理由は、Fig.4-1 に示したように凸状に現われた析出物から放出された X 線は、母相により吸収されることなく X 線検出器に到達できるからである。85%のリン酸中で、印加電圧 2V で陽極電解を施すことにより、試料表面を腐食した。

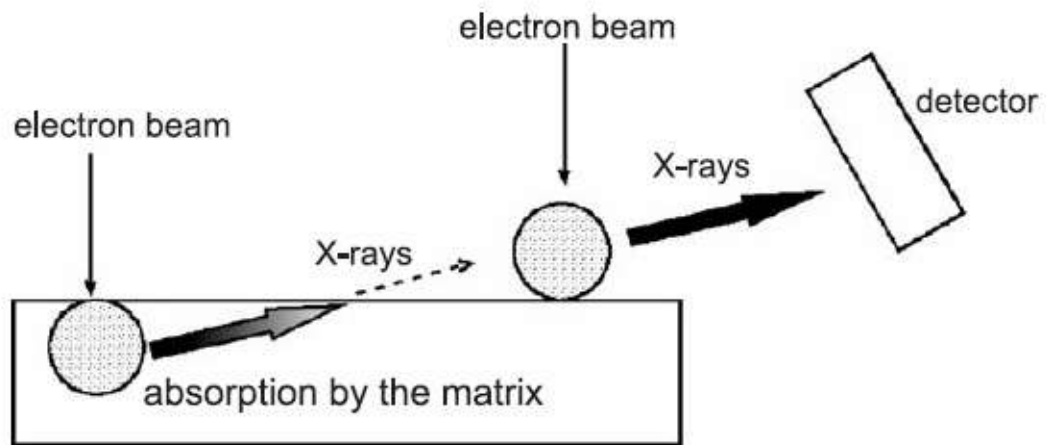


Fig.4-1 Absorption of the X-rays emitted from the precipitate inside the matrix when the X-rays pass through the matrix.

4.2.2 実験装置

試料の分析は走査型電子顕微鏡 (SEM) : JSM-5400 (JEOL) とそれに取り付けられたエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (EDS) システム : JED-2140 (JEOL) を用いて行った。Fig.4-2 に X 線検出器と試料の間の幾何学的関係を示す。検出器の前面に直径 3.6mm のコリメータが配置された。斜出射 EPMA 法に分析において、X 線検出器に入射する X 線の角度の範囲を制限するため、幅 1mm 以下の鉛製スリット (Fig.4-2 中の線分 EF) をコリメータの前面に取り付けた。スリット前面と検出器の間の距離 (Fig.4-2 中の線分 AD) は 12.8mm であった。Fig.4-2 中の点 G は作動距離 20mm (この EDS システムにおける標準作動距離) の時の分析点である。その場合、検出器と試料の間の距離 (Fig.4-2 中の線分 AG) は 48mm であった。線分 AG と水平面 (Fig.4-2 中の線分 BG) がなす角度は 30° であった。

4.2.3 特性 X 線の取り出し角度の調整

X 線の取り出し角度の調整は、試料の位置を電子線入射方向 (Z 軸) に沿って移動させることによって行った。試料は水平面 (Fig.4-2 中の線分 BG) に対して

28° の傾斜角を持つ真鍮製のホルダーの上に設置した。[3] このホルダーを用いることにより、Z 軸上の試料移動を少し行うだけで 0 度近傍の X 線取り出し角度を得ることができる。Fig.4-2 に示すように試料が上方に移動すると、取り出し角度 θ は減少する。本論文では Z 軸上の試料の移動量を ΔZ とした。斜出射 EPMA 法による分析においては、取り出し角度の値は重要であるが、取り出し角度を実測することは困難であった。そこで、取り出し角度を以下のように求めた。SEM-EDS を用いて、シリコンウェハから発生した Si K α の強度を ΔZ の関数として計測した。一方、取り出し角度に対応する Si K α の強度の関数曲線を理論計算によって求めた。[3, 16, 17] 次に Si K α - ΔZ 曲線を Si K α - 取り出し角度曲線と対応させることによって、 ΔZ と対応する取り出し角度を求めた。

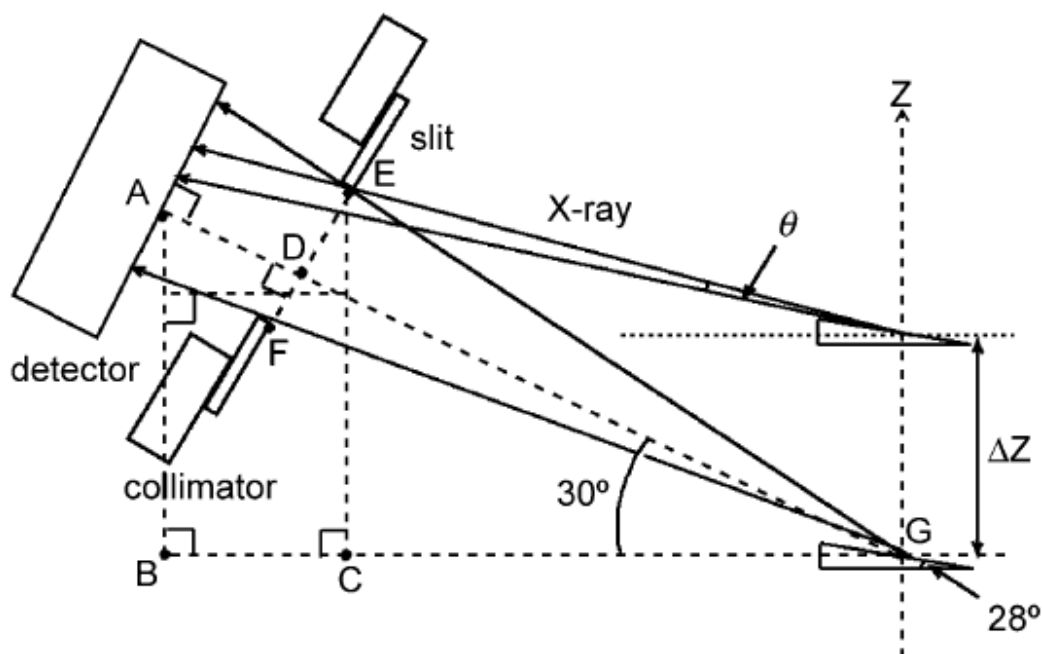


Fig. 4-2 Adjustment of the exit angle by shifting the position of a specimen along the z-axis.

4.2.4 通常の X 線取り出し角度 (30°) による試料腐食面上の析出物、母相の分析と母相から抽出された析出物の分析

サブマイクロメートルサイズの析出物と析出物が観察されない母相から発生した X 線を、従来の X 線取り出し角度 (30°) で計測した。点分析と析出物の周囲 $1\mu\text{m}^2$ のエリア分析の両方を用いて析出物を分析した。点分析に際しては析出物よりも小さい径の電子プローブを用いた。しかしながら、析出物に点分析モードで電子線を照射したとき、析出物を透過し、母相に達した X 線が母相の成分元素の X 線を励起するので、たとえ点分析を用いても、析出物のみならず母相から発生した X 線も検出されると推測した。そこで、母相から抽出した析出物の X 線を SEM-EDS 法により計測した。12 個の抽出析出物を点分析により計測した。これらの結果を斜出射 EPMA 法により得られた結果と比較した。

銅合金の母相から析出物を抽出するために独自に改良した抽出レプリカ法を用いた。[18, 19] 抽出における腐食処理は、85%のリン酸中で、印加電圧 2V で試料に陽極電解を施すことにより行った。炭素膜上に析出物を抽出し、その炭素膜を主として C, H, O から構成されるカーボン粘着シートの上に固定した。

4.2.5 斜出射電子プローブマイクロアナリシス法による銅合金腐食面上の析出物の分析

斜出射 EPMA 法により、サブマイクロメートルサイズの析出物から発生した X 線を計測した。そのために、析出物の周囲 $1\mu\text{m}^2$ のエリア分析を行った。この条件では、電子線は析出物のみならず母相をも照射する。析出物と母相から発生する X 線強度の変化を、X 線取り出し角度の関数として計測した。

4.2.6 測定条件

通常に取り出し角度を用いた場合の測定条件は加速電圧 15kV、照射電流 0.35nA であった。この時、電子線の径は $0.1\mu\text{m}$ であった。分析時間は、点分析の時は 200s、エリア分析の時は 60s であった。斜出射取り出し角度を用いた場合の測定条件は加速電圧 15kV、照射電流 10nA であった。この時、電子線の径は $0.4\mu\text{m}$ であった。分析時間は、60s であった。

4.3 結果と考察

4.3.1 銅合金腐食面上の析出物の走査型電子顕微鏡像

銅合金腐食面上における分析対象の析出物の SEM 像とその周囲のエリア分析の領域を Fig.4-3 に示す。析出物は楕円形上の粒子で、長径は $0.6\mu\text{m}$ 、短径は $0.4\mu\text{m}$ であった。腐食の結果、これらの析出物は凸状に現出した。析出物の周囲の母相内部には他の析出物が存在する可能性があると推定された。それゆえ、Fig.4-3 のエリア分析の領域内で電子線を走査すると、析出物の構成元素の X 線のみならず、母相内部の析出物の構成元素の X 線も励起される可能性があると考えた。

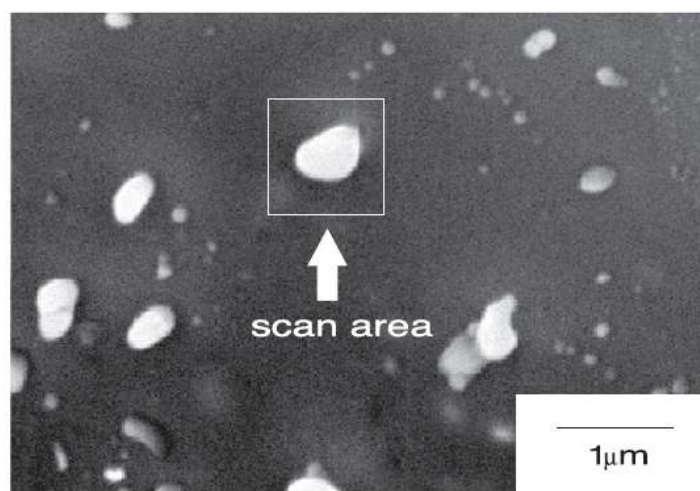


Fig.4-3 The SEM image of the analyzed precipitate and the beam scan area.

4.3.2 従来の X 線取り出し角度 (30°) での銅合金腐食面上の析出物の分析と母相から抽出した析出物の分析

従来の X 線取り出し角度 (30°) で銅合金腐食面上の析出物を点分析したときに得られる X 線スペクトルを Fig.4-4a に示す。Fig.4-4a 中のスペクトルには C, Si, Ni, Cu の X 線のピークが見られる。C の X 線は主として電子線の照射により試料に付着した炭化水素 (電子線コンタミネーション) から発生したものである。従来の X 線取り出し角度 (30°) で銅合金の母相を点分析したときに得られる X 線スペクトルを Fig.4-4b に示す。Fig.4-4b 中のスペクトルには C, Si, Ni, Cu の

X線のピークが見られる。このスペクトルでは試料の主成分であるCuのX線強度が、Si、Niに比べて大きかった。母相から抽出した析出物のX線スペクトルをFig.4-4cに示す。Fig.4-4c中のスペクトルにはC、O、Si、NiのX線のピークが見られる。一方、いずれの母相から抽出した析出物のX線スペクトルにおいてもCuのX線は検出されなかった。Fig.4-4c中のスペクトルにおけるC、OのX線は、主として析出物の抽出に用いたカーボン粘着シートから発生したものであった。これらの結果から、析出物はSiとNiから構成されており、Cuを含んでいないことが分かった。Fig.4-4b中のスペクトルにおけるSiとNiのX線は母相内部の析出物から発生したものであると推定された。銅合金腐食面上の析出物を点分析した時、Si K α / Ni K α ネット強度比は3.0であった。一方、エリア分析の場合、ネット強度比は2.5であった。エリア分析におけるX線強度は点分析に比べて、母相内部の析出物から発生したX線の強度を強く受けているものと推定された。Table4-1に抽出した析出物のX線スペクトルにおけるSi K α / Ni K α ネット強度比を示す。Table4-1が示すように、各析出物のSi K α / Ni K α は一定ではなかった。このように、個々の析出物のSiとNiの元素比を知るためには、析出物のSi K α / Ni K α を計測する必要があるが、母相内部から発生するX線の影響により正確な計測が困難であった。

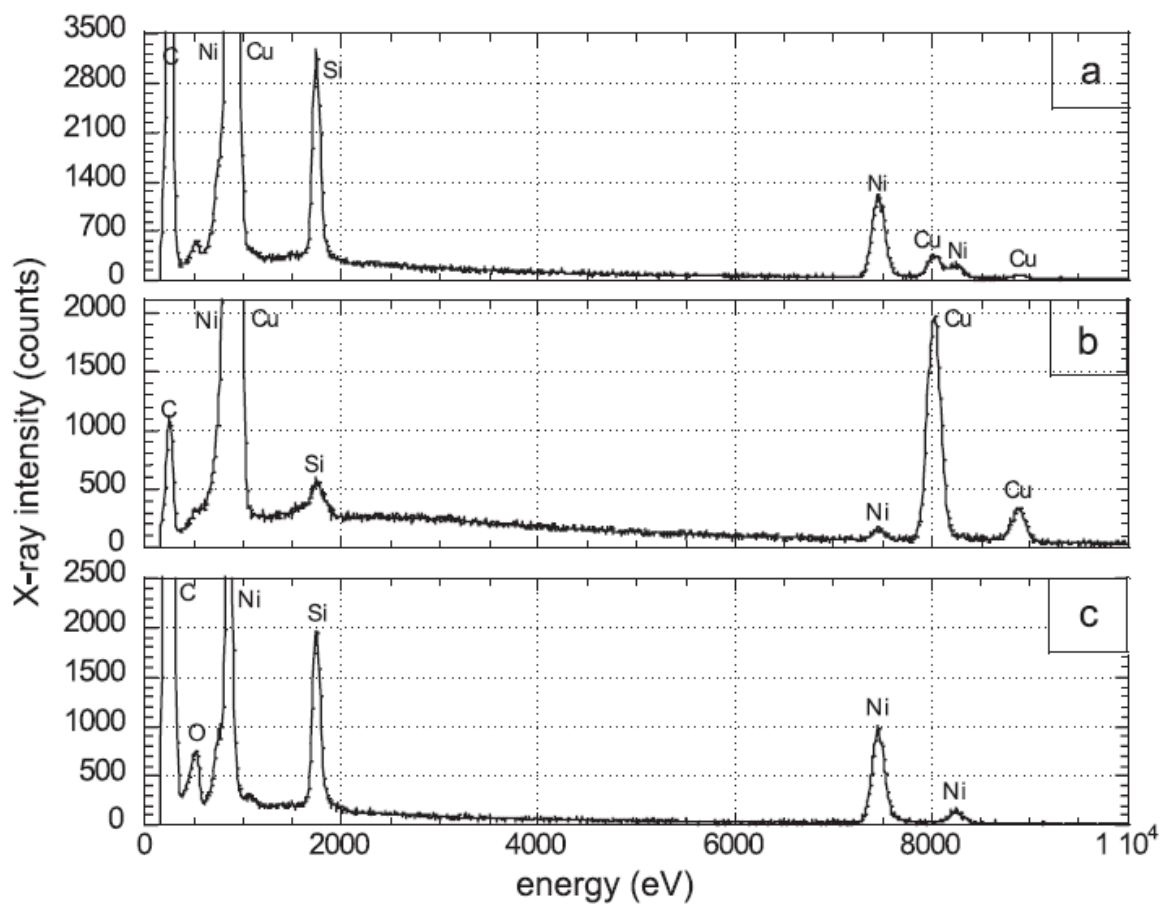


Fig.4-4 X-ray spectra of the precipitates measured with point analysis of the conventional exit condition (30 deg.). (a) The precipitate on the etched copper base alloy surface. (b) The matrix. (c) The precipitate extracted from the matrix.

Table 4-1 Si $K\alpha$ /Ni $K\alpha$ net intensity ratios in the spectra of the extracted precipitates.

Precipitate no.	ISi/INi
e1	2.3
e2	2.2
e3	2.5
e4	2.2
e5	2.4
e6	2.4
e7	2.4
e8	2.1
e9	2.6
e10	2.2
e11	2.1
e12	2.2
Average	2.3
Standard deviation	0.2

4.3.3 斜出射電子プローブマイクロアナリシス法による銅合金腐食面上の析出物の分析

析出物 (No.m1) から発生した Si K α 、Ni K α 、Cu K α のネット強度と取り出し角度の関係を Fig.4-5 に示す。Cu K α は試料内部を通過する際、試料による吸収の影響を受けるので、その減衰率は Si K α 、Ni K α に比べて大きかった。[8] 0.2° において、Cu K α はほとんど検出されなくなった。一方、Si K α 、Ni K α の強度は 1.53° から 0.5° までほぼ一定であった。これらの強度は 0.45° から 0.05° まで減衰し、その際の Si K α の減衰率は Ni K α に比べて大きかった。Si K α と Ni K α の間の減衰率の差異は、Fig.4-6 に示すように、これらの X 線が極めて小さな取り出し角度において、他の表面に対して凸状に現出した析出物や、母相の凸部を通過する際の吸収量の差異に依存している。Table4-2 に Si K α と Ni K α に対する Si、Ni (析出物の主成分) と Cu (母相の主成分) の質量吸収係数を示す。Table4-2 に示すように、Si K α と Ni K α が Si、Ni、Cu を通過する際の吸収量は、Si K α の方が大きい。斜出射取り出し角度条件近傍における Si K α / Ni K α ネット強度比と取り出し角度の関係を Fig.4-7 に示す。銅合金腐食面上の析出物を通常に取り出し角度 (30°) で点分析した時、Si K α / Ni K α ネット強度比は 3.0 であったので、この比を Fig.4-7 中に実線で示した。ネット強度比は 1.53° から 0.5° までほぼ一定であった。ネット強度比は Fig.4-5 において示した Si K α と Ni K α の間の減衰率の差異に依存し、0.45° から 0.05° まで減少した。

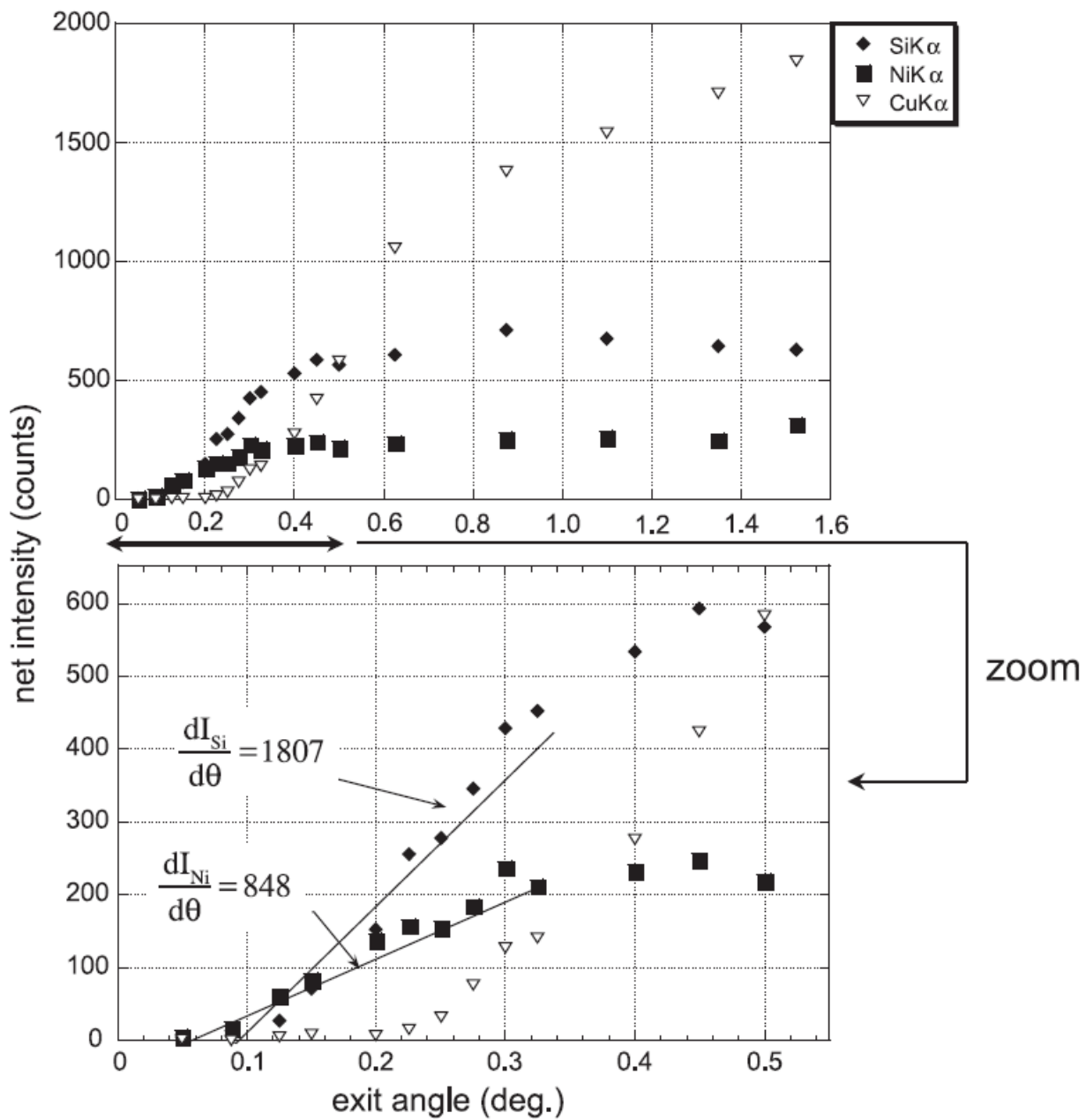


Fig.4-5 Net intensities of Si K α , Ni K α , and Cu K α as functions of exit angles at the grazing exit condition.

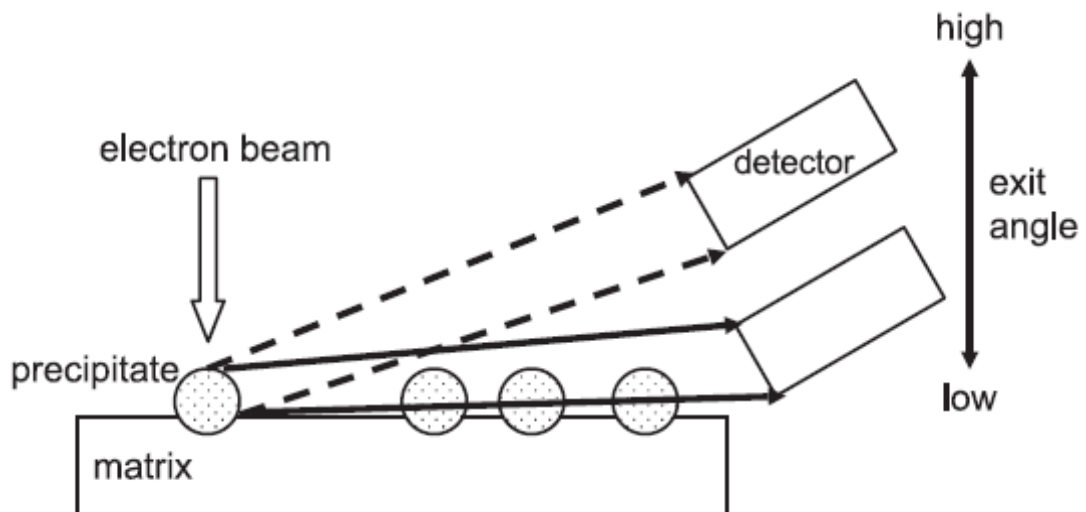


Fig.4-6 Absorption of the X-rays emitted from the analyzed precipitate by the other precipitate projected on to the surface at the grazing exit condition.

Table 4-2 Mass absorption coefficients ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) of Si, Ni (the main components of the precipitate), and Cu (the main components of the matrix) for Si $K\alpha$ and Ni $K\alpha$.

Absorber	Si $K\alpha$ (1.74 keV)	Ni $K\alpha$ (7.48 keV)
Si	336.73	79.75
Ni	2993.31	57.67
Cu	3401.39	60.98

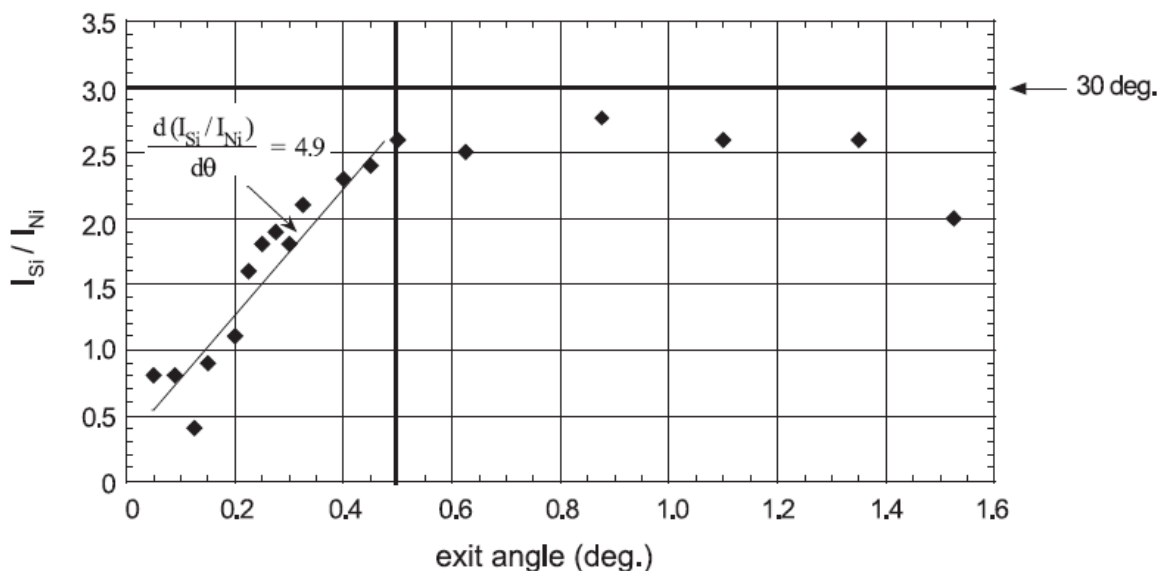


Fig.4-7 Si K α /Ni K α net intensity ratio as functions of exit angles at the grazing exit condition.

銅合金腐食面上の析出物から発生する X 線を $1\mu\text{m}$ のエリア分析で、X 線取り出し角度： 30° 、 0.5° 、 0.2° で計測した結果得られた X 線スペクトルを Fig.4-8 に示す。Fig.4-8c における Ni K α / Cu K α ネット強度比は 19.6 で、Fig.4-8a (Ni K α / Cu K α = 0.2) や Fig.4-8b (Ni K α / Cu K α = 0.4) と比較して大幅に高かった。Fig.4-8c における Si K α の S/B 比 (Signal / Background 比) は 13.9、Ni K α の S/B 比は 34.3 で、これらの値は Fig.4-8a (Si K α の S/B 比=2.3、Ni K α の S/B 比=4.5) の場合に比べて大幅に高かった。これは斜出射条件下 (0.2°) では、 30° 、 0.5° の場合に比べて X 線スペクトルのバックグラウンドが大幅に減少したことに起因していた。Fig.4-8a の従来の取り出し角度条件下で得られた X 線スペクトルにおけるバックグラウンドは主として試料の内部から放出された連続 X 線に依存するものである。一方で、斜出射条件下では連続 X 線は試料内部を通過する際に吸収されてほとんど検出されなくなるので、Fig.4-8c におけるバックグラウンド強度は Fig.4-8a に比べて低くなった。

このように Fig.4-8c に示した斜出射条件下での X 線スペクトルにおいては析

出物の構成元素 (Si、Ni) のみを非常に低いバックグラウンドで観測することができた。しかし、Fig.4-8c における Si K α / Ni K α ネット強度比 (=1.1) は、従来の取り出し角度条件下で、点分析によって得られた X 線スペクトルである Fig.4-8a の比 (=3.0) や抽出した析出物の比 (比の平均値=2.3) とは大きく異なっていた。この結果は、斜出射 EPMA 法における X 線の強度は、極めて低い X 線取り出し角度において他の表面に対して凸状に現出した析出物や母相の凸部による吸収の影響を受けていることを示していた。

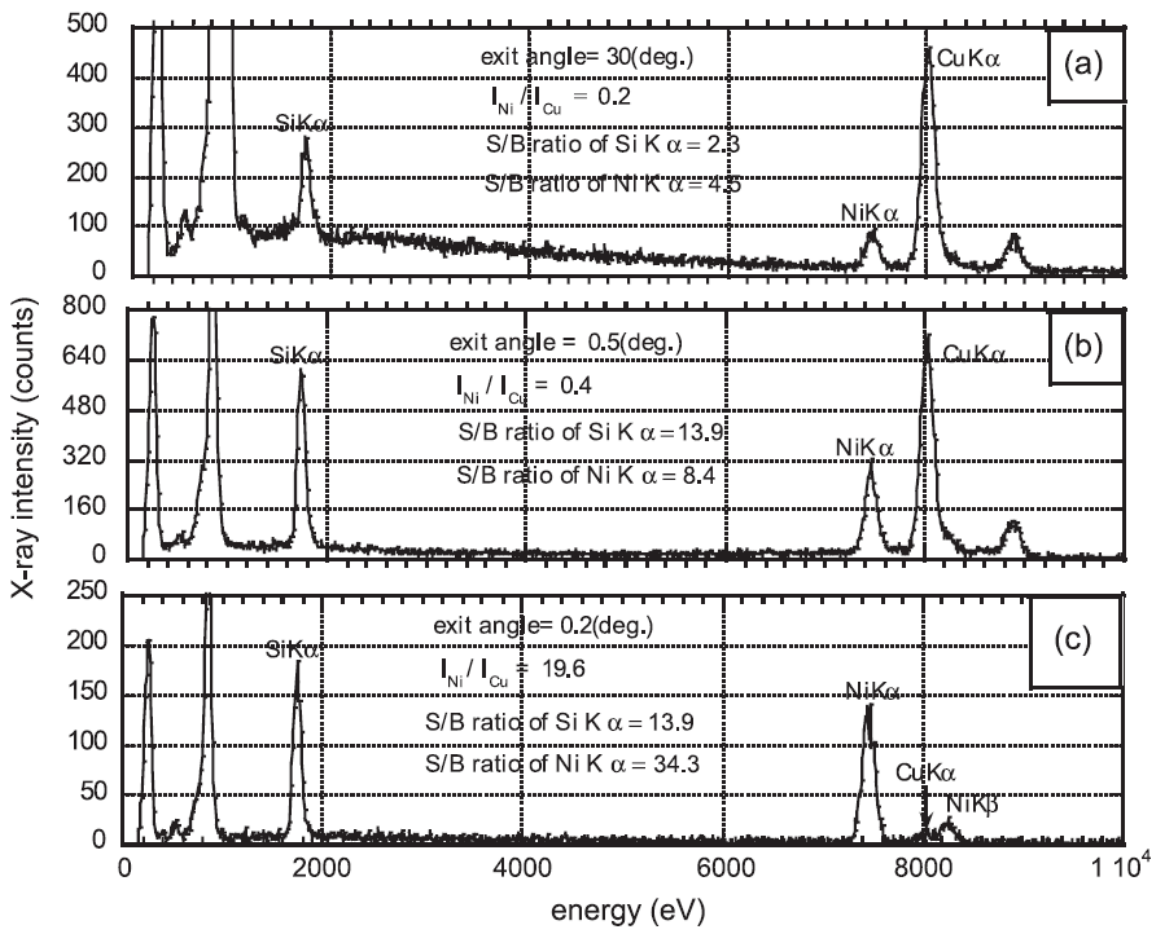


Fig.4-8 X-ray spectra of the precipitate analyzed with scan analysis of 1 μm^2 . (a) The conventional exit angle condition (30deg.), (b) 0.5deg., (c) 0.2deg..

4.4 結言

市販の SEM-EDS を用いた斜出射 EPMA 法により、銅合金腐食面上に現出したサブマイクロメートルサイズの析出物の分析を行った。Fig.4-2 に示すように X 線取り出し角度の調整は電子線入射方向 (Z 軸) に沿って試料の位置を変化させることにより行った。Fig.4-4a と 4c に示すように、従来の取り出し角度条件 (= 30°) を用いた EPMA 分析による腐食面上の析出物と母相から抽出した析出物の定性分析の結果から、析出物の構成元素が Si と Ni であることが分かった。Fig.4-5 に示すように、銅合金腐食面上の析出物から発生する X 線の強度を、斜出射取り出し角度条件下 (0.2°) で取り出し角度の関数として計測した。母相の主な元素である Cu の X 線である Cu K α は、この角度条件下ではほとんど検出されなかった。一方、Ni K α に比べて Si K α の減衰率が大きかった。Fig.4-6 に示すように、これらの X 線の減衰率の差異は、X 線が極めて小さな取り出し角度において、他の表面に対して凸状に現出した析出物や、母相の凸部を通過する際の吸収量の差異に依存していた。Fig.4-8c における Si K α の S/B 比は 13.9、Ni K α の S/B 比は 34.3 で、これらの値は Fig.4-8a (Si K α の S/B 比=2.3、Ni K α の S/B 比=4.5) の場合に比べて大幅に高かった。これは斜出射条件下 (0.2°) では、 30° 、 0.5° の場合に比べて X 線スペクトルのバックグラウンドが大幅に減少したことに起因していた。Fig.4-8c に示すように、斜出射条件下での X 線スペクトルにおいては析出物の構成元素 (Si、Ni) のみを非常に低いバックグラウンドで観測することができた。しかし、Fig.4-8c における Si K α / Ni K α ネット強度比 (=1.1) は、従来の取り出し角度条件下で、点分析によって得られた X 線スペクトルである Fig.4-8a の比 (=3.0) や抽出した析出物の比 (比の平均値=2.3) とは大きく異なっていた。この結果は、斜出射 EPMA 法における X 線の強度は、極めて低い X 線取り出し角度において他の表面に対して凸状に現出した析出物や母相の凸部による吸収の影響を受けていることを示していた。それゆえ、我々は斜出射 EPMA 法による正確な定量分析のために、この吸収による問題を解決する必要がある。そこで、母相の凸部による吸収の影響を低減するために、集束イオンビーム (FIB) 法を用いて X 線の吸収体となっている母相の凸部を除去する方法を検討した。その結果、この方法が斜出射角度における、母相の凸部による吸収の影響を低減するのに効果的であることを確認している。[20]

4.5 第4章の参考文献

- [1] H. Fujiwara, T. Satao, A. Kamio, *J. Jpn. Inst. Metal.*, Vol.62, **1998**, 301–309.
- [2] M. Taneike, F. Abe, K. Sawada, *Nature*, Vol.424, **2003**, pp.294– 296.
- [3] K. Tsuji, K. Wagatsuma, R. Nullens, R. Van Grieken, *Anal.Chem.*, Vol.71, **1999**, 2497– 2501.
- [4] K. Tsuji, Z. Spolnik, K. Wagatsuma, J. Zhang, R. Van Grieken, *Spectrochim. Acta Part B*, Vol.54, **1999**, 1243–1251.
- [5] K. Tsuji, Z. Spolnik, K. Wagatsuma, R.E. Van Grieken, R.D. Vis, *Anal. Chem.*, Vol.71, **1999**, 5033– 5036.
- [6] K. Tsuji, K. Wagatsuma, R. Nullens, R. Van Grieken, *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol.14, **1999**, 711– 1713.
- [7] K. Tsuji, M. Huisman, Z. Spolnik, K. Wagatsuma, Y. Mori, R.E. Van Grieken, R.D. Vis, *Spectrochim. Acta Part B*, Vol.55, **2000**, 1009–1016.
- [8] K. Tsuji, Y. Murakami, K. Wagatsuma, G. Love, *X-ray Spectrom.*, Vol.30, **2001**, 123– 126.
- [9] K. Tsuji, Z. Spolnik, K. Wagatsuma, S. Nagata, I. Satoh, *Anal. Sci.*, Vol.17, **2001**, 145–148.
- [10] K. Tsuji, Z. Spolnik, T. Ashino, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol.72, **2001**, 3933– 3936.
- [11] K. Tsuji, Z. Spolnik, K. Wagatsuma, *Spectrochim. Acta Part B*, Vol.56, **2001**, 2497– 2504.
- [12] Z. Spolnik, K. Tsuji, K. Saito, K. Asami, K. Wagatsuma, *X-ray Spectrom.*, Vol.31, **2002**, 178– 183.
- [13] Z. Spolnik, J. Zhang, K. Wagatsuma, K. Tsuji, *Anal. Chim. Acta*, Vol.455, **2002**, 245– 252.
- [14] K. Tsuji, K. Saito, K. Asami, K. Wagatsuma, F. Delalieux, Z. Spolnik, *Spectrochim. Acta Part B*, Vol.57, **2002**, 897–906.
- [15] Z. Spolnik, K. Tsuji, R. Van Grieken, *X-ray Spectrom.*, Vol.33, **2004**, pp.16– 20.
- [16] K. Tsuji, K. Hirokawa, *J. Appl. Phys.*, Vol.75, **1994**, 7189– 7194.
- [17] D.K.G. de Boer, W.W. van den Hoogenhof, *Spectrochim. Acta Part B*, Vol.46, **1991**, 1323– 1331.
- [18] T. Awane, T. Kimura, J. Suzuki, K. Nishida, N. Ishikawa, S. Tanuma, *J. Surf.*

Anal., Vol.9, **2002**, 171–177.

[19] T. Awane, T. Kimura, K. Nishida, N. Ishikawa, S. Tanuma, M. Nakamura, *Anal. Chem.*, Vol.75, **2003**, 3831–3836.

[20] Tohru Awane, Takashi Kimura, Kenji Nishida, Takeshi Aoyagi, and Shigeo Tanuma, “Removal of X-ray Absorbers on an Etched Surface of Metallic Materials with Focused Ion Beam for Grazing Exit Electron Probe Microanalysis”, Book of abstracts, 3rd International Symposium on Practical Surface Analysis, October4-6, 2004, Jeju island, Korea.

第5章 X線吸収体法を導入した斜出射微小部蛍光X線分析法による植物の葉の表面部に付着した有害金属の分析

植物の葉の表面には有害元素を含む大気浮遊粒子や工業排水が付着する場合があります。人間や動物がこのような有害金属で汚染された植物の葉を繰り返し摂取すると、それらの金属は次第に体内に蓄積される。体内の金属の量が中毒量に達したとき、それらの金属は人間や動物に深刻な中毒症状を引き起こす可能性があります。それゆえに、植物の葉に付着した微量な有害金属の分析は疫学、疾病予防、及び環境汚染監視の観点から非常に重要である。葉に付着した有害金属を評価するためには葉の表面を分析する必要がある。

我々はごく簡便な試料処理で葉の表面分析を行えるものと期待される斜出射微小部蛍光X線分析（Grazing Exit Micro X-ray Fluorescence Analysis: GE- μ -XRF）法をカンツバキの葉に付着した鉛の検出に初めて応用し、その効果を調べた。GE- μ -XRF法は試料に一次X線を照射し、発生した蛍光X線を非常に小さな取り出し角度（斜出射角度）で検出する斜出射X線分析法の一種である。斜出射X線分析においては、試料内部で発生したX線が試料を通過する際に吸収され、検出できないようにする必要がある。しかしながら、植物の葉のような含水有機物のX線吸収率は、これまでに斜出射X線分析法で分析されてきた金属材料や半導体材料に比べてかなり低い。そのため、試料内部から発生したX線は試料にほとんど吸収されず、検出器に到達するものと推測した。そこで、我々は分析する葉とX線検出器の間に、葉の内部から発生したX線の吸収体としてシリコンチップを設置する新方法「X線吸収体法」を開発した。そして、Pb粒子が付着した水分を含む葉を、X線吸収体法を導入したGE- μ -XRF分析で調べた結果、葉の表面近傍領域から発生したX線を限定的に検出し、従来のXRF法に比べて高いピーク/バックグラウンド（P/B）比で鉛を検出することができた。また、この分析の結果、葉の表面と内部の間に元素分布の差異があることを見出した。そこで、この結果の真偽を検証するため、エネルギー分散型X線分光分析（EDS）法を導入した走査型電子顕微鏡（SEM-EDS）法を用いて葉の断面の観察・分析を行った。断面の分析の結果は、XRF法により得られた結果と非常に良い一致を示した。

5.1 序文

食物や動物の飼料に用いられる植物の葉が、工場排水、鉱山廃水、大気浮遊粒子に含まれる微量の有害金属（Pb、As、Hg、Cd など）によって汚染されることがある。[1-3] 人間や動物がこのような植物の葉を繰り返し経口摂取した場合、有害金属は次第にそれらの体内に蓄積される。そして、体内の有害金属の量が中毒量に達した時、人間や動物に深刻な中毒症状が現れる可能性がある。例えば、有害金属としてよく知られる鉛が、ヒト、動物、鳥類の鉛中毒を引き起こすことが報告されている。[4-10] それゆえ、疫学や疾病予防の観点から、植物の葉に付着した有害金属を検出し、分析することは重要である。

従来、このような植物の葉に付着した有害金属の分析のために以下のような方法が用いられてきた。Kos らは、植物試料 (*Plantago lanceolata* ; ヘラオオバコと *Cichorium endivia* ; キクヂシャ) の表面上に付着した金属成分を含む大気浮遊粒子を、密閉電磁波システムの中で硝酸を用いて分解処理した後、誘導結合プラズマ原子発光分析 (inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry; ICP-AES) 法で分析した。[11] Seyama は、主として土壌や自動車から排出した粒子により構成される大気浮遊粒子により汚染された成葉に、真空デシケータ中で 323K の温度条件で乾燥処理を施した後、高速原子衝撃二次イオン質量分析法 (fast atom bombardment –secondary ion mass spectrometry; FAB-SIMS) で分析した。[12] Freer-Smith らは、樗の葉の表面上の金属を含む粒子を、水中で分散させ、濾過法で採集した後、電子プローブマイクロアナリシス (EPMA) 法で分析した。[13] しかしながら、このような方法で分析を行うためには複雑で時間を要する試料処理を行う必要があり、迅速性と簡便性に乏しかった。

一方、蛍光 X 線分析 (X-ray fluorescence analysis: XRF) 法により、含水有機物試料をほとんど試料処理を施すことなく、大気中で分析することができる。それゆえ、この方法は植物の葉に付着した金属を迅速に、簡便に分析するのに有効な方法である。

しかしながら、XRF 法で植物の葉を分析する際、以下に述べるような問題があった。仮に XRF 法で葉の表面領域から発生する X 線のみを検出することができれば、バックグラウンドノイズが低下するため、葉に付着した微量の有害金属を検出できるものと期待される。しかし、一次 X 線は透過力が非常に強いため、葉の表面のみならず試料内部の含有元素の蛍光 X 線を励起し、これらの X 線が

検出器に同時に到達する。そのため、従来の XRF 法では試料表面近傍の X 線を限定的に分析することは不可能であった。また、試料内部から発生した X 線のピークは試料表面近傍から発生した X 線のピークと重畳する可能性があり、内部から発生する連続 X 線は X 線スペクトルのバックグラウンドを増加させるため、内部から発生する X 線は表面の微量元素の検出を妨げる可能性がある。

入射 X 線の全反射現象を利用して試料の表面近傍から放出される蛍光 X 線を限定的に検出する全反射蛍光 X 線分析法は表面分析法としての有効性が広く知られており、この方法を用いた応用例が数多く報告されている。[15-17] 全反射現象が発現するためには、1 度以下の極めて小さな角度で一次 X 線が試料表面に照射され、反射する必要がある。それゆえ、TXRF (Total X-ray Reflection Fluorescence Analysis) 法を用いて分析するためには試料の表面が極めて高い平坦性を具えている必要がある。しかしながら、葉の表面には葉脈や気孔などの凹凸が多数存在する。また、葉は比較的薄く、軟質な物体であるので、試料ホルダーの上に設置した時に容易に変形する可能性があった。以上の理由により、葉の表面分析に TXRF 法を応用することは難しいと予測した。共焦点 3 次元 XRF 法により、試料中の元素の 3 次元分布を観測することができる。しかしながら、水分を含む植物の葉を共焦点 3 次元 XRF 法で測定する場合、深さ方向の分解能が十分ではないと推測された。例えば、Tsuji らは Ti と Au の薄膜を自作の共焦点 3 次元 XRF 装置で測定した時、Au L α (9.71 KeV) の深さ分解能は約 80 μ m、Ti K α (4.51 KeV) では 110 μ m であると報告している。[18] そのため、共焦点 3 次元 XRF 法では数十 μ m 以下の試料の表面領域のみから発生する X 線を限定的に検出することは難しいと推測された。

そこで、本研究では Pb が付着した *Camellia hiemalis* の葉の表面を分析するために斜出射蛍光 X 線分析 (Grazing exit X-ray fluorescence analysis: GE-XRF) 法を応用し、その効果を検証した。GE-XRF 法は、0 度近傍の非常に小さな X 線取り出し角度 (斜出射取り出し角度) で表面領域近傍のみから放出される X 線を限定的に検出する斜出射 X 線分析 (grazing exit X-ray analysis : GE-XA) 法の一つである。[19] Emoto らはポリキャピラリー X 線レンズを導入した GE-XRF 法を Si 基板上の Ni 薄膜の測定に応用し、この方法が薄膜の厚さの測定に有効であることを報告した。[20] 一方、その他の GE-XA 法として、真空中で電子線により励起された X 線を斜出射角度で検出する斜出射電子プローブ微小部分分析 (grazing exit electron probe microanalysis: GE-EPMA) 法が知られている。Awane

らは金属材料中のサブマイクロメートルサイズの介在物や析出物の分析に GE-EPMA 法を応用し、その有効性を報告した。[22-23] いずれの方法でも表面近傍領域の X 線を限定的に検出することができる。しかし、GE-EPMA 法では試料を真空状態下に置く必要があるため、植物の葉のような含水有機物にこの方法を用いることはできない。そこで、GE-XRF 法により、複雑な試料処理を行うことなく、大気中で迅速に水分を含む植物の葉の表面分析ができることを期待した。しかしながら、これまでに斜出射 X 線分析法で分析された試料は金属や半導体であり、この方法は含水有機物の分析に用いられたことがなかった。GE-XRF 法において表面分析を可能にするには、試料内部で発生した X 線が試料内部を通過する際に完全に吸収され、X 線検出器で検出しない工夫が必要である。しかし、含水有機物の X 線吸収率はほとんどの金属材料や半導体材料に比べて遥かに低いので、含水有機物の内部で発生した X 線は、試料によりほとんど吸収されないと推測した。それゆえ、GE-XRF 法により含水有機物の分析を行う上で、含水有機物の内部から発生した X 線を除去するための新方法を開発し、その効果を調査した。試料内部から発生した X 線を除去することができれば、水分を含む植物の葉に付着した Pb の X 線を、従来の XRF 法と比較して低バックグラウンドノイズで検出できるものと期待した。さらに、本研究の GE-XRF 分析においては、ポリキャピラリー X 線レンズで集光した微小ビーム径の X 線を一次 X 線として用いた。それゆえ、斜出射微小部蛍光 X 線分析 (GE- μ -XRF)法により、微小領域の表面敏感な分析が可能になるものと期待された。このような新方法を導入した GE-XRF 法により得られた結果と、従来の XRF 法による結果を比較し、その相違点を考察した。さらに、XRF 法による分析結果を検証するため、エネルギー分散型 X 線分析装置 (energy dispersive X-ray spectrometer: EDS) を搭載した走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope: SEM) による SEM-EDS 法により葉の断面を観察、分析した。

5.2 実験方法

5.2.1 試料

Fig. 5-1 に本研究で用いられた *Camellia hiemalis* の葉の実体写真を示す。この葉は大阪市立大学工学部の中庭で採取した。*Camellia hiemalis* の近縁種として

Camellia japonica や *Camellia sinensis* が知られている。*Camellia japonica* の葉は漢方薬の原料として用いられる他、和菓子の装飾に用いられる。*Camellia sinensis* の葉は茶の原料として有名である。採取された葉のうちの2つを実験に用いた。葉の表面に付着した塵芥を除去するため、葉の両面を純水で洗浄した。Fig.5-1に示すように1つの葉あたり、2つの切片を切り出し、そのうちの1つを測定に用いた。2つの測定用切片のうち、1つをPb標準液 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in 0.1 mol/l, ID No. 124-04291, Wako Pure Chemical Industries, Ltd)に数秒間浸漬し、他の1つは浸漬することなく測定した。前者を葉 (Pb)、後者を葉 (未処理) と呼ぶことにする。

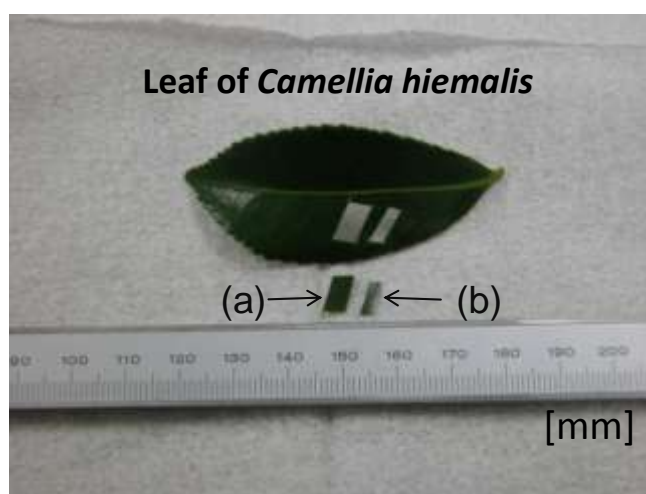


Fig.5-1 Leaf of *Camellia hiemalis* and sections cut from it.

- (a) Analyzed section. (b) Section used for a height adjustment spacer for a chip of a silicon wafer as an X-ray absorber.

5.2.2 蛍光 X 線分析装置

本研究では大阪市立大学で開発した XRF 装置を用いて XRF 分析を行った。その装置の主要な構成は以下の通りである。

X 線管のターゲット : Mo

EDS 検出器 : SII NanoTechnology (アメリカ合衆国) 製造、Vortex-60EX

X 線管の X 線集光素子 : ポリキャピラリー X 線レンズ[24-26]

検出器と試料の間の幾何学的関係を Fig.5-2 に示す。検出器はシリコンドリフト検出器 (silicon drift detector: SDD) でその公称有効面積は 50mm^2 であった。検出器の前方には Be ウィンドウが設置されており、その部位は Al 製円筒形コリメータで被覆された。X 線検出器に入射する X 線の角度の範囲を制限するためにコリメータの前面に幅 0.05mm の Ta 製スリットを取り付けた。Fig.5-2 に示されている値 c は、一次 X 線に照射される試料表面上の点とスリットとの間の距離である。この値は以降の実験方法の項で示す。X 線管から放出される X 線はポリキャピラリー X 線レンズにより集光された。集光された X 線は試料表面に照射された。集光された X 線ビームの直径は試料表面において約 $30\mu\text{m}$ であった。XRF 装置の試料ステージの X-Y 平面上 (水平方向) の位置と X 線検出器の Z 方向 (鉛直方向) 上の位置は電気モータによって制御した。X 線の取り出し角度は X 線検出器を Z 軸に沿って移動させることにより調整した。X 線検出器が下方に移動した場合、X 線取り出し角度は減少した。X 線の取り出し角度の値は、検出器と試料の間の幾何学的関係を考慮することにより計算した。

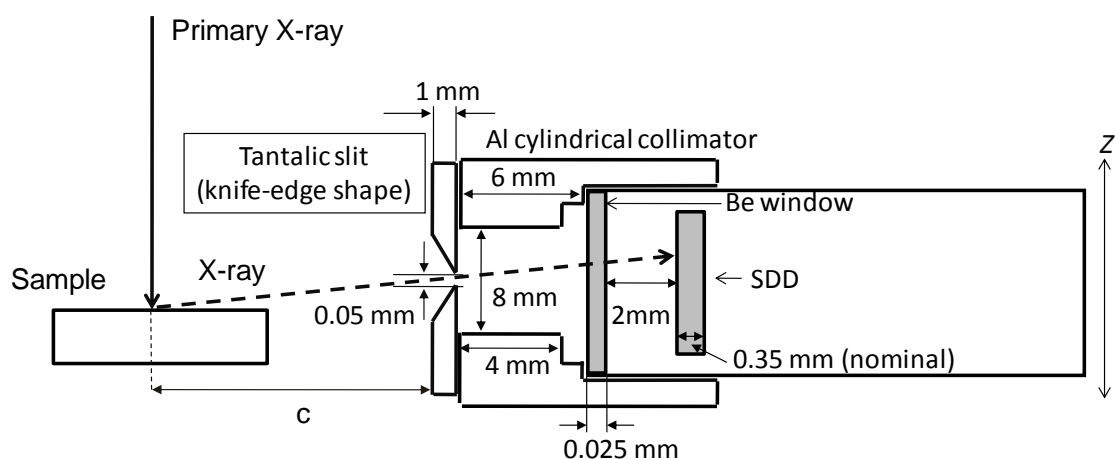


Fig.5- 2 Cross section drawings of sample and X-ray detector in GE-micro-XRF setup.

5.2.3 エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した走査型電子顕微鏡による葉 (Pb) の表面と断面の分析

エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) により、葉 (Pb) の表面と断面の観察と分析を行った。次に SEM を用いて葉 (Pb) と X 線吸収体の上のいくつかの点で作動距離 (working distances : WD) を測定した。WD は試料と SEM の対物レンズの間の距離である。WD の値は試料上の各点に焦点を合わせた時、SEM の画面上に表示された。葉と X 線吸収体の平坦性を評価するために、各点の間の WD の差異を考察した。葉の断面の分析は、葉 (Pb) の表面部と内部の元素分布の差異を調べるために行った。分析に用いた SEM と EDS は以下の通りである。

冷陰極電界放射電子銃型走査型電子顕微鏡: S-4300 (Hitachi)

EDS: Phoenix (EDAX)

SEM 像観察、EDS 分析ともに加速電圧 : 15kV で行った。

5.2.4 エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した走査型電子顕微鏡による分析のための試料調整

植物の葉は有機物から構成されており、絶縁体であるから電子線を照射すると電子が帯電し、それによって SEM 像が乱れる可能性がある。そこで、イオンスパッタ装置 : JFC-100 (日本電子) を用いて、分析する葉の表面に Pt をコーティングした。コーティングの際のイオン電流は 5mA、スパッタ時間は 90sec であった。SEM-EDS による表面の観察・分析の後、葉 (Pb) を切断し、断面試料を作製した。断面部を表面と同じ条件で Pt コーティングを施した。

5.2.5 蛍光 X 線分析のための試料の配置

Fig.5-3(a)は試料ホルダー上に設置された葉の切片の実体写真である。XRF 測定のための試料の配置の断面の概念図を Fig.5-3(b)に示す。Fig.5-3(a)に示すように、葉の切片の近傍にシリコンウェハの小片を設置した。XRF 装置内に設置し

た試料の実体写真を Fig.5-3 (c)に示す。前述したように、葉の X 線吸収率は低い
ため、葉の内部で発生した X 線が斜出射 X 線取り出し角度条件下で葉の内部を
通過する際、X 線の大部分は吸収されずに検出器に到達すると推測した。そこ
で、幅約 2.2mm のシリコンウェハの小片を分析する葉と X 線検出器の間に設置
し、これを葉の内部から発生した X 線の吸収体とした。 Fig.5-4 に斜出射取り出
し角度条件下における X 線吸収体の効果の予測図を示す。この取り出し角度条
件で、試料内部から発生した X 線は X 線吸収体に吸収、除去されると推測した。
Fig.5-3 (b)に示したように、シリコン片の下部には分析試料と同じ葉から切り出
した切片を設置した。 Fig.5-3 (b) に示した A 部と B 部のシリコン片、カーボン
粘着シート、葉の厚さの合計は等しいため、分析する葉の表面とシリコン片表
面の高さ方向の位置は一致する。そして、この高さ方向の位置をより精密に一
致させるために、これらを清浄な紙で覆い、覆った紙の上から Si ウェハを用い
て軽く加圧した。(平坦化処理)

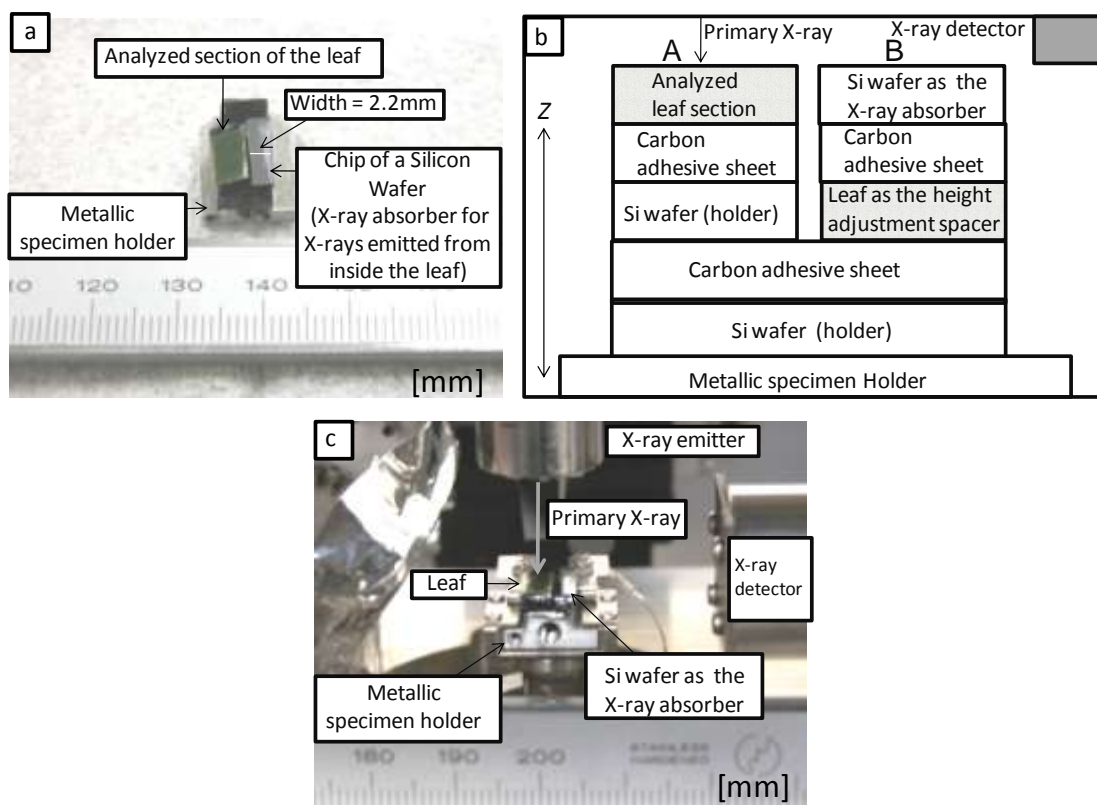


Fig.5- 3 Arrangement for XRF analysis. (a) Photograph of the leaf section set on a sample holder. (b) Schematic drawing of the cross section of the arrangement. (c) Photograph of the sample in an XRF apparatus.

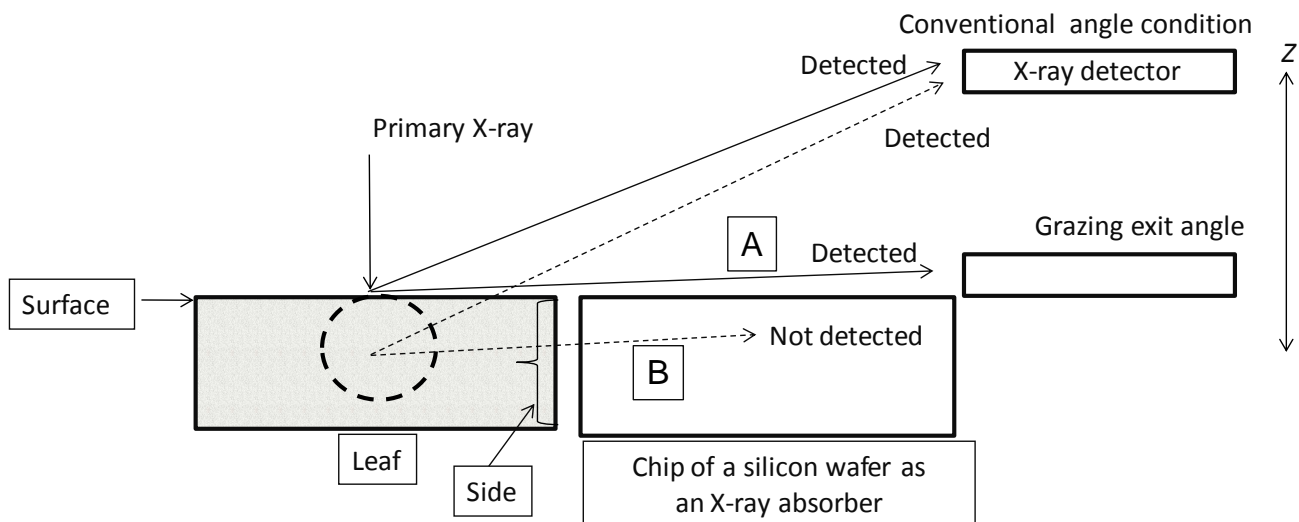


Fig.5-4 Difference of detections of X-rays between the conventional angle condition and the grazing exit angle condition when a chip of a silicon wafer is used as an X-ray absorber. (In XRF analysis, we defined the angle at which X-ray beam “A” emitted from the surface becomes undetectable as zero degree when the X-ray absorber is used. If X-ray beam “B” is detected through the side part of the leaf when the X-ray absorber is not used, the angle would have a negative value.)

5.2.6 微小部蛍光 X 線分析法による葉（未処理）の表面分析に及ぼす X 線吸収体の効果

本項の測定においては、葉（未処理）を用いた。まず、X 線吸収体を導入した微小部蛍光 X 線分析（ μ -XRF）法で X 線スペクトルを取得した。測定中、いずれの取り出し角度においても葉の表面上の同一位置に一次 X 線を照射した。次に、試料ホルダーから X 線吸収体を除去し、X 線吸収体を用いた場合と同じ条件で X 線スペクトルを取得した。これらの測定において、X 線の管電流は約 0.42mA、管電圧は 43kV であった。X 線取得時間は有効時間で 300sec であった。Fig.5-2 における c の値は 12mm であった。

5.2.7 葉 (Pb) の微小部蛍光 X 線分析

X 線吸収体を導入した XRF 法を用いて、葉 (Pb) から発生した X 線を、X 線取り出し角度を変えながら測定し、X 線スペクトルが取り出し角度に対応して変化する状況を調べた。これらの測定において、X 線の管電流は約 0.4mA、管電圧は 42kV であった。X 線取得時間は有効時間で 800sec であった。Fig.5-2 における c の値は 15mm であった。

5.2.8 曲面を有する試料に対する斜出射微小部蛍光 X 線分析法の有効性の検討

前述したように植物の葉は比較的薄く、軟らかいので形状が変化しやすい。それゆえ、試料ホルダー上に固定された葉の表面は平坦化処理を行った後も全体的に緩やかな曲面を形成していると予測した。従来、曲面を有する試料に斜出射 X 線分析法が応用されたことはなかった。そこで、試料の曲面が GE-XRF 分析に及ぼす影響について調べた。この調査を行うために平坦なガラス基板と曲率(k) 40 m^{-1} , 20 m^{-1} , 4 m^{-1} のガラス製凸レンズを準備した。真空蒸着装置を用いて基板とレンズの表面を厚さ 20nm の Au 薄膜で被覆した。これらの試料にポリキャピラリー X 線レンズで集束した一次 X 線を照射する時、試料表面から発生する蛍光 X 線(Au $L\alpha$)の強度と X 線取り出し角度の関係を、角度0度近傍 (斜出射角度条件) で測定した。さらに、平坦な基板を想定し、Au $L\alpha$ の強度と X 線取り出し角度の関係をコンピューターで計算し、計算結果と測定結果を比較した。[27-29] なお、GE-XRF 分析の蛍光 X 線強度の計算用フリーソフトウェアは大阪市大、辻研究室のウェブサイトで購入可能である[30]

5.3 結果と考察

5.3.1 エネルギー分散型 X 線分析装置を搭載した走査型電子顕微鏡による葉 (Pb) の表面と断面の分析

葉 (Pb) の表面の SEM 像を Fig.5-5a と 5b に示す。葉の表面上に直径 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子が点在していた。点分析で取得した点位置 1 の粒子の X 線スペクトルを Fig.5-5c に示す。スペクトル中に Pb L α のピークが観測された。一方、エリア分析により取得した領域 2 の X 線スペクトルを Fig.5-5d に示す。このスペクトル中に Pb L α のピークは観測されなかった。この結果から、葉の表面に Pb を含む粒子が点在し、粒子がない領域からは Pb が検出されないことが分かった。葉の断面の SEM 像と Ca と Mn の X 線元素マップを Fig.5-6 に示す。さらに、SEM 像中の点分析位置 1 と 2 で取得した X 線スペクトルを Fig.5-7 に示す。この図から分かるように、位置 1,2 ともに Pb の X 線は検出されなかった。表面と断面の分析結果から、葉を Pb 標準液に浸漬した結果、Pb は表面のみに存在する一方、葉の内部には浸透してないことが分かった。Fig.5-6 に示すように葉の表面近傍に厚さ $3.1\sim 19.9\mu\text{m}$ の Ca リッチ層が観察された。一方、Mn はこの層から検出されず、層よりも内部の領域から検出された。この結果に基づき、以下に続く XRF 測定において、X 線吸収体を用いた場合に表面層から発生する Ca K α が検出されなくなる検出器の Z 軸上の位置を X 線取り出し角度が 0 度と定義した。(Fig.5-4 参照)

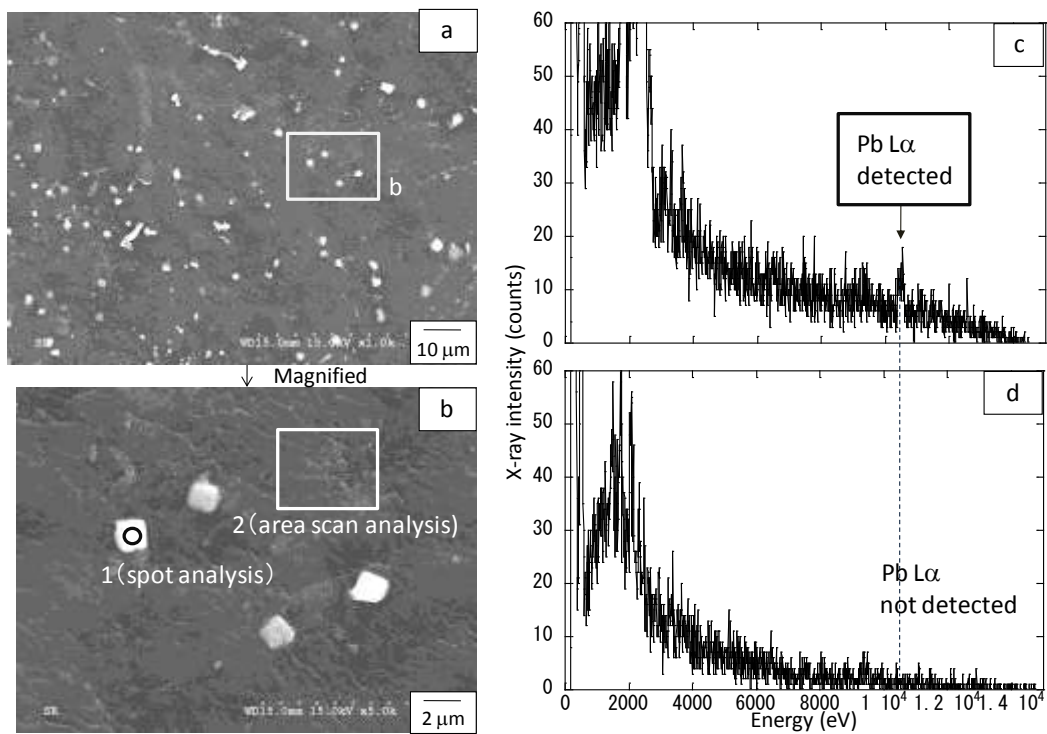


Fig.5-5 Typical SEM micrographs of the surface of leaf (Pb) and X-ray spectra of X-rays emitted from the surface with SEM-EDS. (a) Typical SEM micrographs of the surface of leaf (Pb). (b) Magnified picture of Figure 6 (a). (c) X-ray spectrum of position 1 (spot). (d) X-ray spectrum of area 2 (area scan).

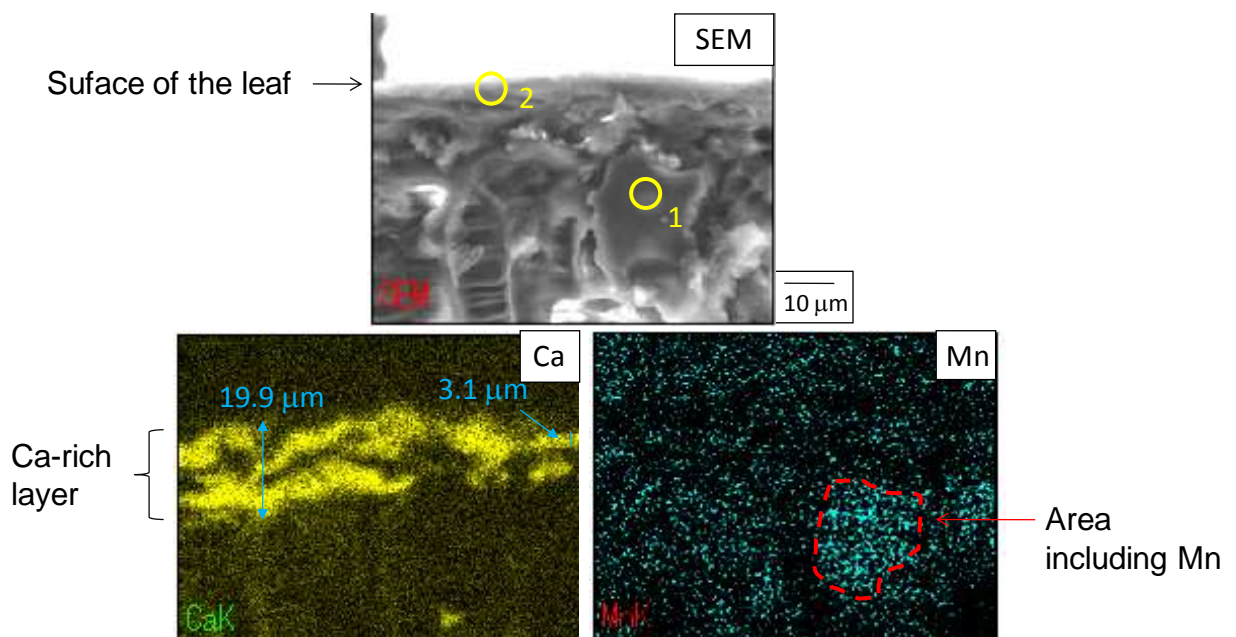


Fig.5- 6 SEM micrograph and X-ray maps of the cross section of the leaf.

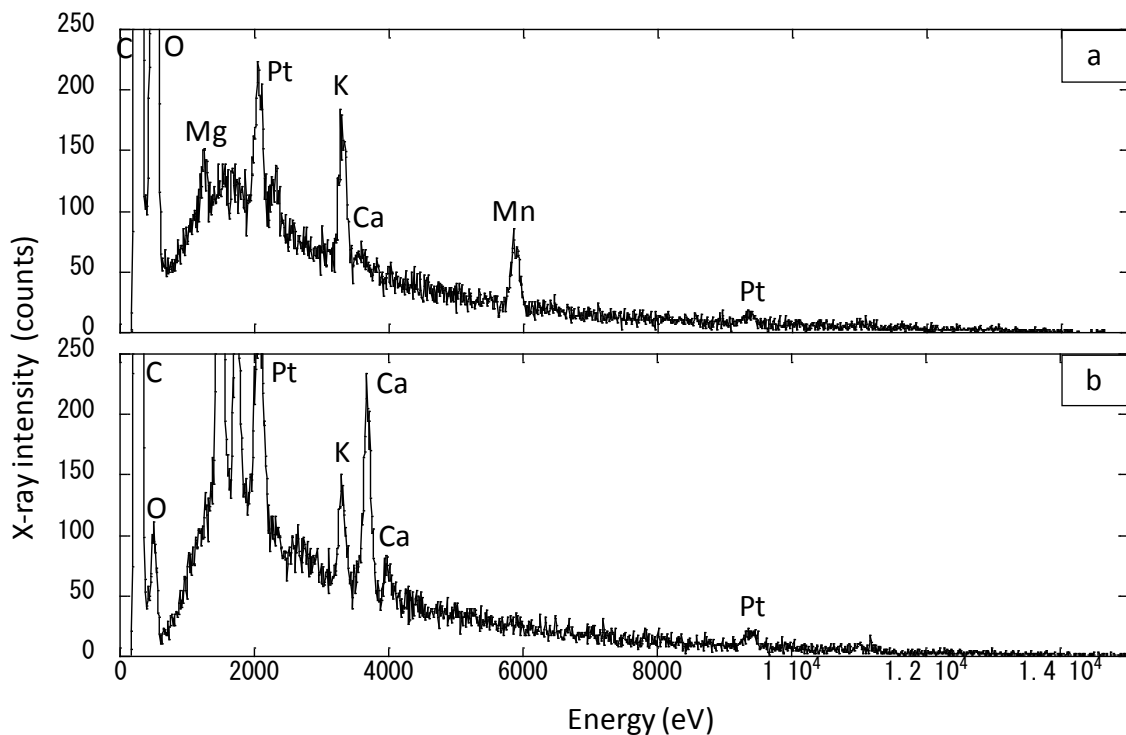


Fig.5-7 X-ray spectra of X-rays emitted from the cross section of leaf with SEM-EDS. (a) X-ray spectrum of position 1 (inside). (b) X-ray spectrum of position 2 (surface).

5.3.2 走査型電子顕微鏡による葉(Pb)と X 線吸収体の作動距離の測定

SEM を用いて葉(Pb)と X 線吸収体の作動距離 (working distances: WD)の測定をいくつかの異なる位置で行った。測定位置を Fig.5-8 に示し、測定した WD の値を Table5-1 に示す。Table5-1 から分かるように、葉の測定位置間の WD の差異は非常に小さく、多くても 0.2mm であった。このように、葉の曲率が非常に小さくなっていることが分かった。さらに、X 線吸収体の測定位置間の WD の差異は非常に小さく、多くても 0.1mm であった。これらの結果から、平坦化処理により試料と X 線吸収体の平坦性を厳密に制御できることが分かった。

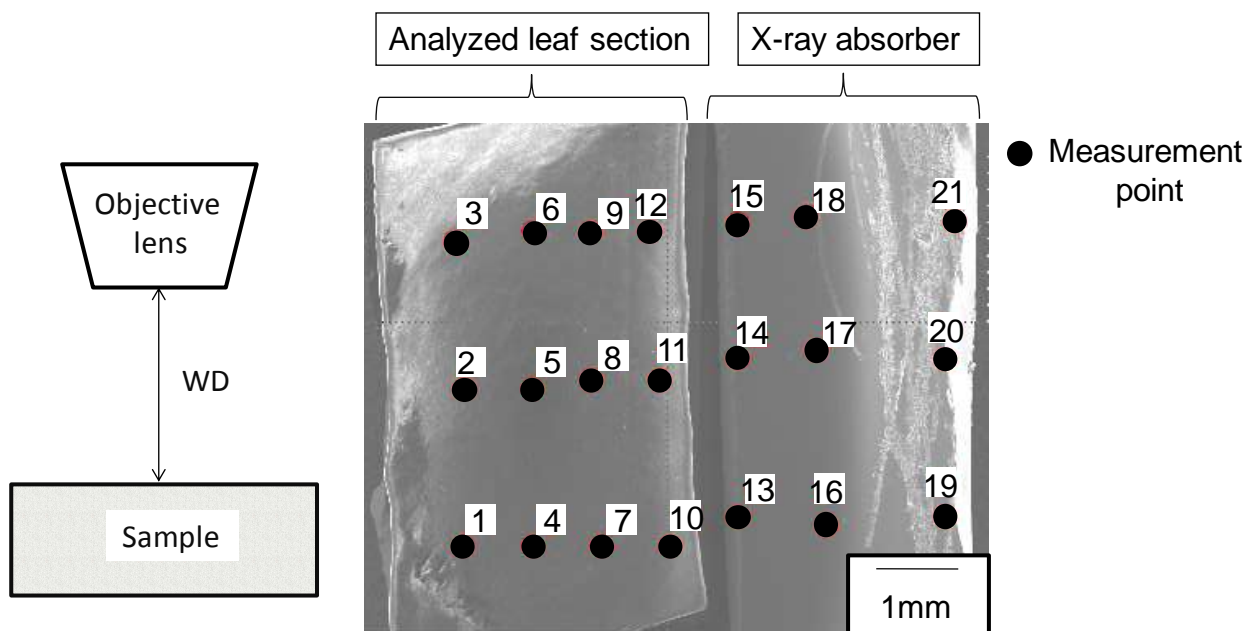


Fig.5- 8 SEM micrograph of leaf (Pb), X-ray absorber, and measurement points of working distances (WDs).

Table 5-1 Working distances for analyzed leaf section and X-ray absorber.

Analyzed leaf		X-ray absorber	
Point No.	WD (mm)	Point No.	WD (mm)
1	8.3	13	8.2
2	8.2	14	8.1
3	8.2	15	8.1
4	8.2	16	8.1
5	8.2	17	8.1
6	8.2	18	8.1
7	8.1	19	8.1
8	8.2		
9	8.2		
10	8.2		
11	8.2		
12	8.2		
Ave.	8.2		8.1

5.3.3 曲面を有する試料における斜出射微小部蛍光 X 線分析の有効性の検討

平坦なガラス基板と曲率の異なる 3 枚のガラス製凸レンズの上の Au 薄膜から発生した蛍光 X 線(Au L α)の測定強度及び平坦なガラス基板の場合のコンピューター計算強度と、0度近傍の X 線強度の関係を Fig.5- 9 に示す。レンズの Au L α の測定強度－取り出し角度曲線は、平坦な基板の測定曲線のみならず、コンピューター計算曲線とも良い一致を示した。それゆえ、GE-XRF 測定が平坦な試料と同様に曲面を有する試料にも有効である可能性があることが分かった。比較的曲率が小さく、一様なレンズに微小径の X 線ビームを照射したので、レンズの Au L α の測定強度－取り出し角度曲線が平坦な基板の曲線と同様になったものと推定された。なお、斜出射角度条件下では蛍光 X 線強度は微弱なので、大きな統計誤差を含んでいる。Fig.5- 9 の曲線間に有意な差異はないものと考えられる。その理由は、レンズの曲面上の微小部はほとんど平坦であると見なせることによる。しかしながら、この結果が直ちに凸レンズとは構成元素が異なり、曲率が異なると推測される植物の葉の場合にあてはまるとは考えていない。それゆえ、将来、植物の葉の GE-XRF 分析のための正確なシミュレーションモデルを構築するために、異なる曲率を有する曲面上の様々な元素を GE-XRF 測定し、データを蓄積する予定である。Au 薄膜で被覆したレンズのような曲面を有する単純化された試料の測定はこのような開発の端緒を切り拓くものと期待される。

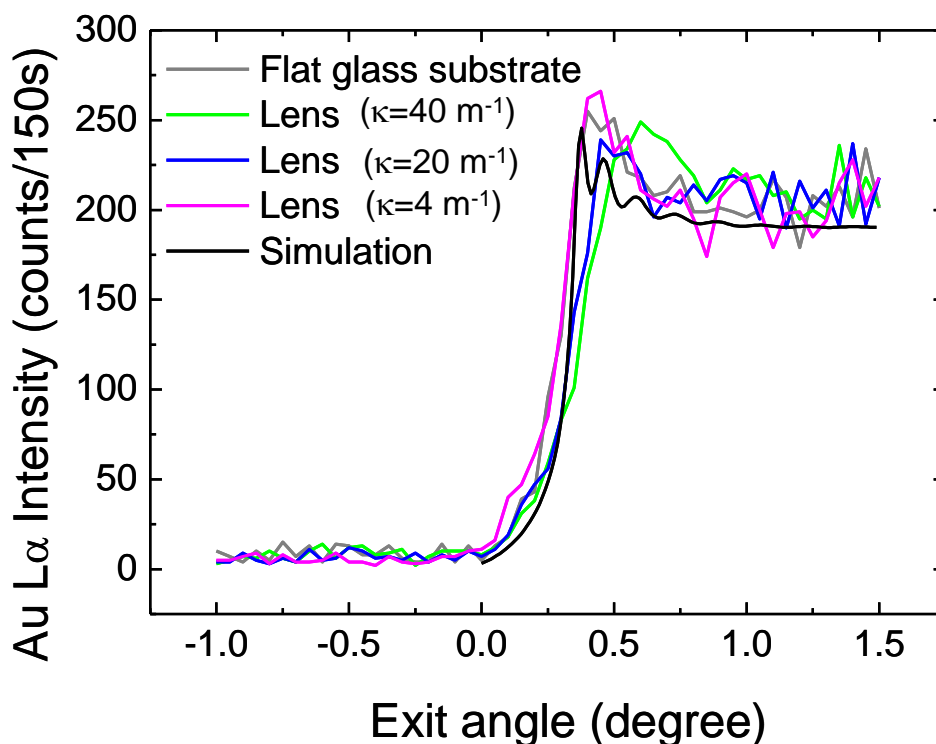


Fig.5-9 Intensities of fluorescence X-rays, Au L α , emitted from Au thin films on a flat glass substrate and lenses having different curvatures, and a computer-simulated intensity in the case of a flat glass substrate as functions of exit angles around zero degree (the grazing exit angles).

5.3.4 斜出射微小部蛍光 X 線分析法による葉（未処理）の表面分析に及ぼす X 線吸収体の効果

X 線吸収体を用いずに取得した葉（未処理）の X 線スペクトルを Fig.5- 10a と 10b に示す。Fig.5- 10a に示すように、取り出し角度 2.86 度で取得した X 線スペクトルにおいて Ar, Ca, Mn のピークが観測された。10.67keV に現われたピークは試料ホルダとして用いた Si 板から発生した Si の回折ピークと推測された。また、このスペクトルにおいては大気中の Ar ガスに由来する Ar のピークが観測された。X 線取り出し角度-15.82 度で取得した Fig.5- 10b のスペクトル中では Ar と Mn のピークは観測されたが、Ca のピークは観測されなかった。ここで負の角度が用いられている。これは、前述したように X 線吸収体を用いた場合に

葉の表面層の Ca から発生した X 線が検出されなくなった時の検出器の Z 軸上の位置を取り出し角度 : 0 度と定義したが、X 線吸収体を用いない場合は葉の表面から発生した X 線が検出されなくなった後も、葉の内部から発生し、側面部から放出された X 線が X 線検出器に到達することに依る。(Fig.5- 4 参照) X 線吸収体を用いて取得した葉 (未処理) の X 線スペクトルを Fig.5- 10c と 10d に示す。Fig.5- 10c に示すように、取り出し角度 2.86 度で取得した X 線スペクトルにおいて Ar, Ca, Mn のピークが観測された。この結果は Fig.5- 10a の場合と同様であった。一方、取り出し角度 1.86 度で取得した Fig.5- 10d に示すスペクトルにおいては Ar と Ca のピークは観測されたが、Mn のピークは観測されなかった。X 線吸収体を用いた場合、用いなかった場合の両方で取得した Ca K α と Mn K α の強度と取り出し角度の関係を Fig.5- 11 に示す。

SEM-EDS の結果 (Fig. 5-5, 5-6, 5-7 参照) と XRF の結果 (Fig.5- 10, 5-11 参照) を考慮した結果、Fig.5-10b と 5- 11a から X 線吸収体を用いない場合は葉の表面のみの分析は不可能であることが分かった。一方、Fig.5-10d と 5-11b に示した X 線吸収体を用いた場合の XRF の結果は、SEM-EDS の結果と非常に良い一致を示した。

このように、X 線吸収体を用いた GE-XRF 法により水分を含む葉の表面部から発生した X 線を初めて限定的に検出することができた。Fig.5- 11b から葉の表面層から発生した Ca の X 線のみが検出される取り出し角度と検出されなくなる取り出し角度を知ることができた。この結果に基づいて、SEM-EDS の結果と考察の項と Fig.5-4 の図説で述べたように、取り出し角度が 0 度となる X 線検出器の Z 軸上の位置を決定し、取り出し角度の計算を行った。X 線吸収体を用いた場合と用いなかった場合の XRF 分析結果の差異の理由について、以下のように推測した。角度が大きい場合、葉の表面層から発生した Ca の X 線と内部から発生した Mn の X 線の両方が X 線検出器に到達した。Mn の X 線は葉の内部を通過するが、葉にはほとんど吸収されないと考えられた。X 線吸収体を用いた場合、小さな取り出し角度では Mn の X 線は X 線吸収体により完全に吸収され、X 線検出器に到達できないと推測した。一方、Fig.5- 4 に示すように、葉の表面層から発生した Ca の X 線の一部は X 線吸収体に遮られることなく、X 線検出器に到達できると考えられた。GE-XRF 法の目的は表面から発生する X 線を限定的に検出することである。前述の実験の結果は、小さな取り出し角度において XRF 法による表面分析が可能であることを示していた。従って、このような

取り出し角度は斜出射角度である言うことができる。X線吸収体を用いなかった場合、CaとMnのX線は斜出射角度でも葉の内部を透過し、葉の側面部から脱出し、検出器に到達できたと推測した。取り出し角度が減少するにつれて、検出されるX線の総量は、X線が検出器のスリットや試料ホルダに遮蔽されることにより減少すると考えられた。このとき、葉の表面が初めに検出器から見えなくなるため、Mn K α より先にCa K α が検出されなくなった。そのため、斜出射角度よりも小さな取り出し角度において、MnのX線が検出される一方で、葉の表面層から発生したCaのX線が検出されなくなったものと推測した。

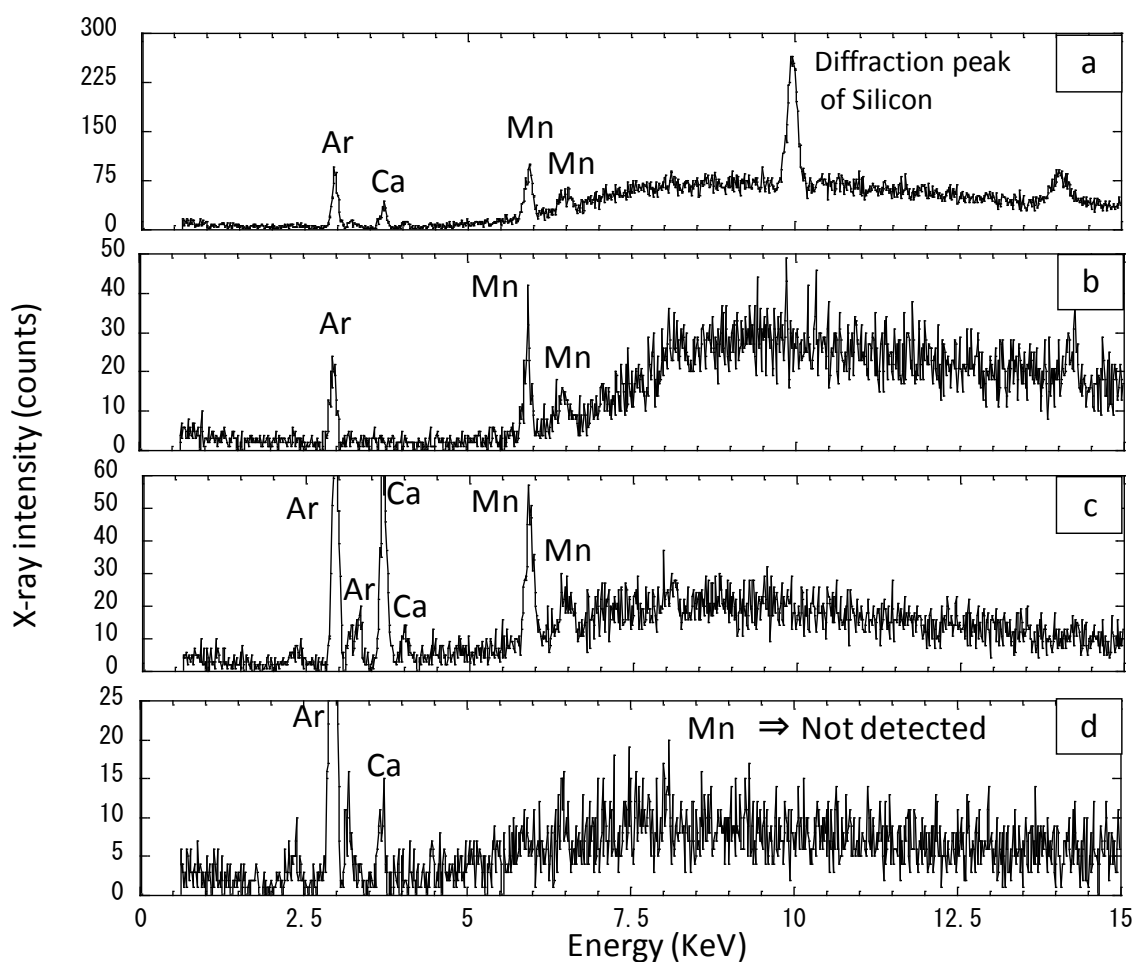


Fig.5-10 X-ray spectra of X-rays emitted from leaf (as-is) using the XRF method. (a) Exit angle = 2.86 degrees; the X-ray absorber was not used. (b) Exit angle = -15.82 degrees; the X-ray absorber was not used. (c) Exit angle = 2.86 degrees; the X-ray absorber was used. (d) Exit angle = 1.86 degrees (grazing exit angle); the X-ray absorber was used.

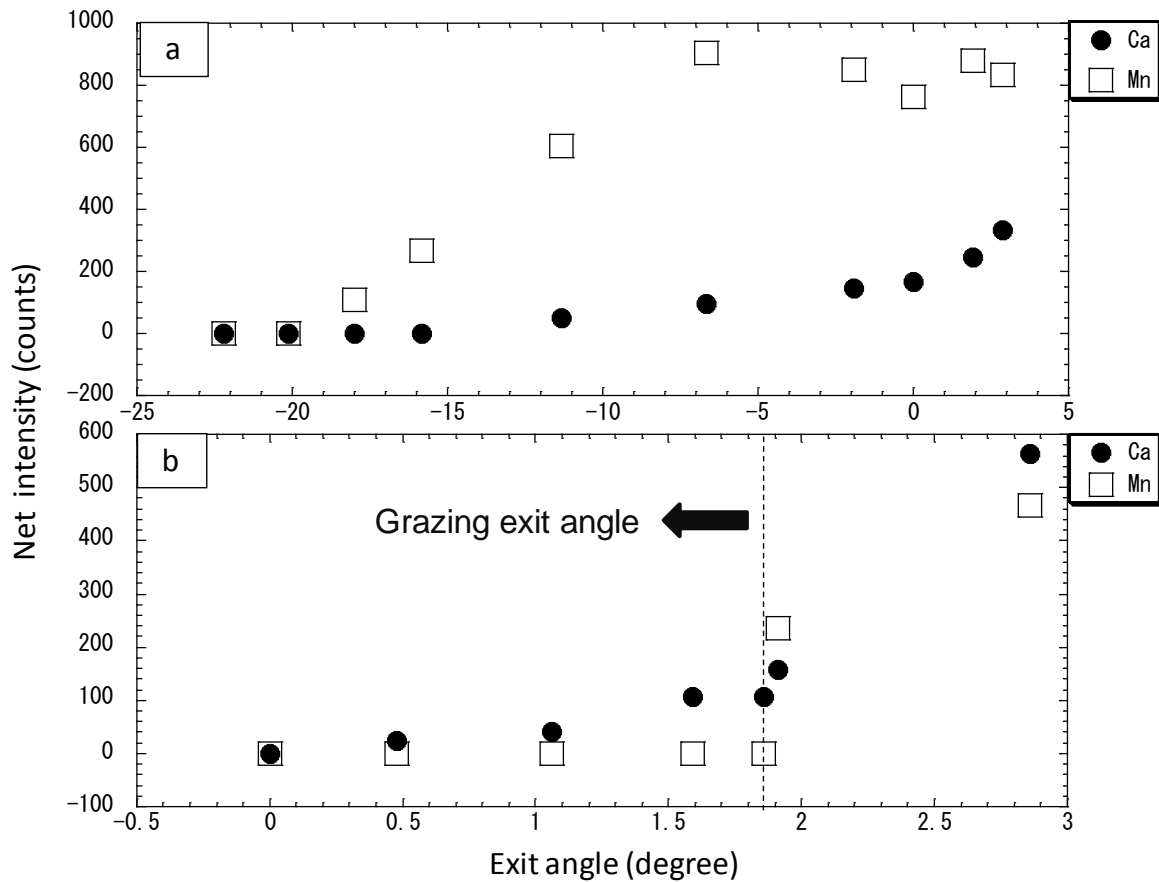


Fig.5-11 Net intensities of Ca K α and Mn K α emitted from leaf (as-is) using the XRF method as functions of X-ray exit angles.

(a) The X-ray absorber was not used. (b) The X-ray absorber was used.

5.3.5 葉 (Pb) の微小部蛍光 X 線分析

XRF 法により、X 線取り出し角度 7.97 度で取得した葉 (Pb) の X 線スペクトルを Fig.5- 12a に示す。このスペクトルにおいて Pb の X 線ピークは観測されなかった。X 線取り出し角度 0.76 度で取得した葉 (Pb) の X 線スペクトルを Fig.5- 12b に示す。このスペクトルにおいて Pb L α と L β のピークが観測された。葉とその下部の試料ホルダから発生した連続 X 線が斜出射角度において X 線吸収体により吸収された結果、X 線スペクトル中のバックグラウンド強度が減少し、Pb L α と L β のピーク/バックグラウンド (P/B) 比が向上したために、葉の表

面に付着した Pb の X 線が検出できるようになったと推測された。

Fig.5- 13 に Pb L α の P/B 比と取り出し角度の関係を示す。この図から分かるように、P/B 比は取り出し角度の減少とともに増加し、0.76度で最大値に達した。

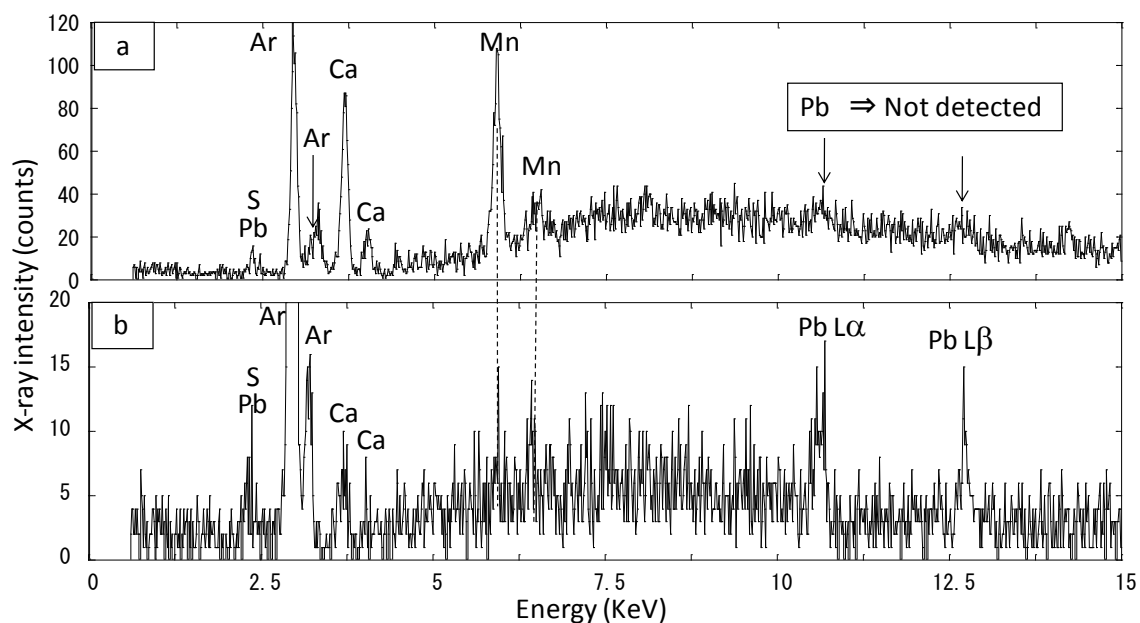


Fig.5-12 X-ray spectra of X-rays emitted from leaf (Pb) using the XRF method. (a) 7.97 degrees (conventional angle condition). (b) 0.76 degree (grazing exit angle).

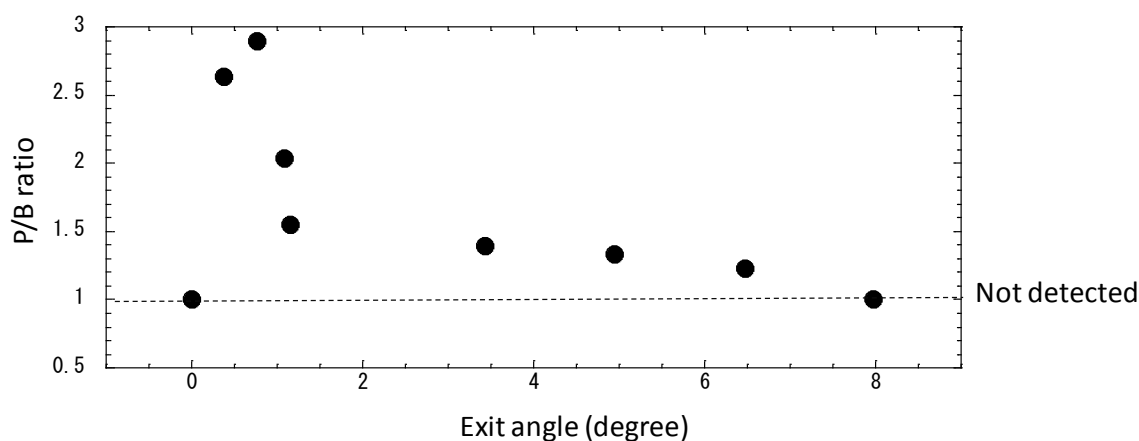


Fig.5- 13 P/B ratios of Pb L α as functions of X-ray exit angles.

5.4 結言

Cammelia hiemalis の葉の表面近傍と内部の元素分布の差異を知るために、葉の断面を SEM-EDS 法で分析した。その結果、葉の表面近傍に Ca リッチ層が観測された。一方、Mn はこの層中には検出されず、層よりも内部の領域で検出された。(Fig.5-6, 5-7 参照)

Fig.5- 3a に示すように、GE- μ -XRF 法による測定の際の葉の内部から発生した X 線の吸収体として、分析する葉と X 線検出器の間に幅約 2.2mm の Si ウェハの小片を設置した。Fig.5-10d に示すように、取り出し角度 1.86 度で X 線吸収体を用いた XRF 法により水分を含む葉を分析した結果、X 線スペクトル中に葉の表面から発生した Ca の X 線のピークが観測された。その一方で、葉の内部から発生した Mn のピークは観測されなかった。このように、X 線吸収体を導入した GE- μ -XRF 法により葉の表面から発生した X 線を限定的に検出できることを確認した。

Pb 標準液に浸漬した葉の切片から放出された X 線を、X 線吸収体を導入した XRF 法を用いて様々な X 線取り出し角度で測定した。Fig.5-12a に示すように、取り出し角度が大きい時 (7.97 度)、スペクトル中に Pb の X 線ピークは観測されなかった。Fig.5- 12b に示すように取り出し角度を 7.97 度から 0.76 度まで減少させた時、Pb $L\alpha$ と $L\beta$ のピークが観測された。斜出射取り出し角度において、試料内部方向から発生した連続 X 線が X 線吸収体により吸収され、X 線スペクトル中のバックグラウンド強度が減少し、Pb $L\alpha$ と $L\beta$ の P/B 比が向上したことにより、葉の表面に付着した Pb の X 線が検出できるようになったと推測した。Fig.5- 13 に示すように、P/B 比は取り出し角度の減少とともに増加し、0.76 度で最大値に達した。

5.5 第5章の参考文献

- [1] N. D. Kim, J. E. Fergusson, *Environ. Pollut.*, Vol.86, **1994**, 89-97.
- [2] N. F. Y. Tam, Y. S. Wong, M. H. Wong, *Environ. Int.*, Vol.14, **1988**, 485-494.
- [3] N. F. Y. Tam, W. K. Liu, M. H. Wong, Y. S. Wong, *Sci.Total. Environ.*, Vol.59, **1987**, 325-328.
- [4] I. J. Fisher, D. J. Pain, V. G. Thomas, *Biol. Conser.*, Vol.131, **2006**, 421-432.
- [5] J. Samour, J. L. Naldo, *Semin. Avian. Exot. Pet.*, Vol.14, **2005**, 143-148.
- [6] T. E. Knight, M. S. A.Kumar, *J. Feline. Med. Surg.* Vol.5, **2003**, 249-255.
- [7] P. J. Whitehead, K. Tschirner, *Biol Conserv*, Vol.58, **1991**, 99-118.
- [8] J. S. Schneider, E. Decamp, *NeuroToxicology*, Vol.28, **2007**, 1153-1157.
- [9] H. Gurer-Orhan, H. U. Sabır, H. Özgüne, *Toxicology*, Vol.195, **2004**, 147-154.
- [10] R. B. Kaufmann, C.J.Staes, T.D.Matte, *Environ. Res.*, Vol.91, **2003**, 78-84.
- [11] V. Kos, B. Budic, V. Hudnik, F.Lobnik, M. Zupan, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Vol.354, **1996**, 648-652
- [12] H. Seyama, *Appl Surf Sci*, Vol.203-204, **2003**, 745-750.
- [13] P. H. Freer-Smith, S. Holloway, A. Goodman, *Environ. Pollut.*, Vol.95, **1997**, 27-35.
- [14] Y. Yoneda, T. Horiuchi, *Rev. Sci. Instr.*, Vol.42, **1971**, 1069 .
- [15] K. Nakano, K. Tanaka, X. Ding, et al., *Spectrochimi. Acta B*, Vol.61, **2006**, 1105-1109.
- [16] K. Tsuji, M. Kawamata, Y. Nishida, et al. *X-ray Spectrom.*, Vol.35, **2006**, 375-378.
- [17] K. Tsuji, Y. Hanaoka, A. Hibara, et al., *Spectrochimi. Acta B*, Vol.61, **2006**, 389-392.
- [18] K. Tsuji, T. Yonehara, K. Nakano, *Anal. Sci.*, Vol.24, **2008**, 99-103.
- [19] K. Tsuji, J. Injuk, R. E. Van Grieken, “X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances” John Wiley & Sons, Ltd, **2004**, 293-305.
- [20] T. Emoto, Y. Sato, Y. Konishi, X. Ding, K. Tsuji, *Spectrochimi. Acta B*, Vol.59, **2004**, 1291–1294.
- [21] K. Tsuji, K. Wagatsuma, R. Nullens, R. E. Van Grieken, *Anal.Chem.*, Vol.71, **1999**, 2497– 2501.
- [22] T. Awane, T. Kimura, K. Nishida, N. Ishikawa, S. Tanuma, M. Nakamura, *Anal.*

Chem., **2003**, Vol.75, 3831-3836

[23] T. Awane, T. Kimura, K. Nishida, N. Ishikawa, S. Tanuma, *Spectrochim. Acta B*, Vol.59, **2004**, 1234-1241.

[24] K.Nakano, A. Matsuda, Y. Nodera, K. Tsuji, *X-Ray Spectrom.*, Vol.37, **2008**, 642-645.

[25] K. Tsuji, K.Nakano, *X-Ray Spectrom.*, Vol.36, **2007**, 145-149.

[26] T. Sun, Z.Liu, X.Ding, *X-Ray Spectrom.*, Vol.36, **2007**, 377-380.

[27] K. Tsuji, K. Hirokawa, *J. Appl. Phys.*, Vol.75, **1994**, 7189-7194.

[28] A. Okhrimovskyy, K. Tsuji, *X-Ray Spectrom.*, Vol.35, **2006**, 305-311.

[29] J. Yang, K. Tsuji, D. Han, X. Ding, *X-Ray Spectrom.*, Vol.37, **2008**, 625-628.

[30] <http://www.a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp/tsujilab/>

第 6 章 総括

電子線およびマイクロ X 線ビームを励起源とする斜出射 X 線分析法に関する研究の意義と主要な研究成果を本章で総括する。

第 1 章では、従来の SEM-EDS 法、XRF 法などの X 線分析法では、電子線や X 線が試料内部に侵入するため表面分析が難しい点について述べた。次いで、この懸案を解消するために開発された新表面分析法「斜出射 X 線分析法」の応用研究の重要性について述べた。

第 2 章では、先ず筆者の研究の基盤を構成している以下の事柄、すなわち X 線、X 線分光分析法、SEM-EDS、XRF の原理、特徴、応用方法、X 線ポリキャピラリーレンズによる X 線の集光について論述した。そして本論文の主題である斜出射 X 線分析法の原理とこれまでの成果について論述した。

第 3 章では筆者が金属材料（オーステナイト系ステンレス鋼）腐食面上のサブマイクロメートルサイズの介在物の分析に斜出射 EPMA 法を応用した結果、母相成分の影響を除去し、介在物の成分のみの X 線を検出することに初めて成功した研究成果について論述した。斜出射 EPMA 法により得られたステンレス鋼腐食面上の直径 $0.2\mu\text{m}$ の介在物の X 線スペクトルと母相から抽出した介在物の X 線スペクトルの各々で定量分析を行い、その結果を比較した結果、これらの定量結果は非常に良い一致を示した。このことから、この試料上の直径 $0.2\mu\text{m}$ の介在物を取り出し角度 0.4° で分析した場合、検出した X 線が、母相の X 線による蛍光励起の影響や、第 4 章で指摘しているような他の介在物や母相の凸部による吸収の影響を受けていないことを見出した。斜出射 EPMA 分析のための X 線取り出し角度調整は、通常の SEM-EDS に容易に導入できるよう考案した非常に簡便な方法を用いた。介在物の抽出には博士論文提出者が SEM-EDS 用に独自に改良した抽出レプリカ法を用いた。

第 4 章では、銅合金腐食面上のサブマイクロメートルサイズのニッケルシリサイド析出物の分析に斜出射 EPMA 法を応用した研究結果について論述した。母相成分の影響を除去し、析出物の成分のみの X 線を検出した点については第

3章で論述したステンレス鋼腐食面上の介在物の分析と同様であり、異なる材料で斜出射 EPMA 法の有効性を再現することができたので有意義な研究結果である。この章ではニッケルシリサイド析出物と母相から発生する X 線強度と X 線取り出し角度の関係を調べ、斜出射取り出し角度が X 線強度にどのような影響を及ぼすかについて検討した。その結果、ニッケルシリサイド析出物から発生した Si と Ni の X 線が斜出射 X 線取り出し角度条件において銅合金腐食面上の他の析出物や母相の凸部による吸収の影響を受けていることを指摘した。

第 5 章では、大阪市立大学で開発した μ -XRF 装置を用いて、斜出射- μ -XRF 法に「X 線吸収体法」を導入した新分析方法を、水分を含むカンツバキの葉の表面に付着した微量の鉛の分析に応用した研究について論述した。研究の結果、カンツバキの葉の表面部の X 線を限定的に検出し、表面に付着した鉛の X 線を低バックグラウンドノイズで測定することに初めて成功した。

謝辞

本研究を行うにあたり、長年に亘る懇切丁寧な御指導と数多くの貴重な資料を賜りました、大阪市立大学大学院工学研究科 教授 辻幸一先生に深く感謝申し上げます。また博士論文執筆にあたり、有益なご助言を賜りました大阪市立大学大学院工学研究科 教授 松本章一先生、並びに 教授 橋本敏先生に深く感謝申し上げます。

斜出射 EPMA 法に関する研究を遂行した研究機関、独立行政法人 物質材料研究機構における勤務辞令を賜りました株式会社神戸工業試験場 社長 鶴井孝文氏に厚く御礼申し上げます。

斜出射 EPMA 法に関する研究の遂行および発表論文の作成にあたり、数々の御教示と有益な討論を頂いた独立行政法人 物質・材料研究機構 田沼繁夫分析支援ステーション長、木村 隆博士、中村 森彦博士に厚く御礼申し上げます。

斜出射- μ -XRF 法に関する研究の遂行および発表論文の作成にあたり、多大なご協力を賜った大阪市立大学辻研究室諸兄に御礼申し上げます。特に中野和彦博士と現・シャープ株式会社の福岡慎太郎氏には特にお世話になりました。ここに厚く御礼申し上げます。

業績目録

1. 2 章 Fengqiu Tang, Hiroshi Fudouzi, Tetsuo Uchikoshi, Tohru Awane, Yoshio Sakka, “Fabrication of ordered macroporous structures based on hetero-coagulation process using nanoparticle as building blocks”, *Chemistry Letters*, Vol.32, **2003**, 276-277.
2. 3 章 Tohru Awane, Takashi Kimura, Kenji Nishida, Nobuhiro Ishikawa, Shigeo Tanuma, and Morihiko Nakamura, “Grazing Exit Electron Probe Microanalysis of Submicrometer Inclusions in Metallic Materials”, *Analytical Chemistry*, Vol.75, **2003**, 3831-3836.
3. 4 章 Tohru Awane, Takashi Kimura, Kenji Nishida, Nobuhiro Ishikawa, Shigeo Tanuma, “Grazing Exit Electron Probe Microanalysis of Submicrometer Precipitates in a Copper Base Alloy”, *Spectrochimica Acta PartB*, Vol.59, **2004**, 1235-1241,
4. 5 章 Tohru Awane, Shintaro Fukuoka, Kazuo Nakamachi, and Kouichi Tsuji, “Grazing Exit Micro X-ray Fluorescence Analysis of a Hazardous Metal Attached to a Plant Leaf Surface Using an X-ray Absorber Method”, *Analytical Chemistry*, Vol.81, **2009**, 3356–3364,.
5. 5 章 Tohru Awane, Kazuo Nakamachi, Kouichi Tsuji, "Effects of an X-ray absorber in Grazing Exit Micro X-ray Fluorescence Analysis of Arsenic Attached to an aqueous leaf of *Cammelia hiemalis*", *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* (accepted).