

FE-EPMA を用いたサブミクロン領域分析技術の高度化

牛木龍二・石田一成・徳田敬二・矢澤歩・黒崎紘史

Advancement of submicron area analysis using FE-EPMA

USHIKI Ryuji, ISHIDA Kazushige, TOKUDA Keiji, YAZAWA Ayumu, KUROSAKI Hirofumi

2020年に導入の電界放射型電子線マイクロアナライザー (FE-EPMA) の性能を把握するため、その空間分解能を評価した。通常の元素分析条件においては、FE-EPMA は、熱電子銃の従来機器よりも30～40%優れる空間分解能を有することが分かった。FE-EPMA を用いて、割れが発生したオーステナイト系ステンレス鋼の面分析を実施したところ、従来機器では観察が困難であった鋭敏化 (結晶粒界に沿ったクロムの欠乏層とクロム化合物の析出) が確認できた。

キーワード : FE-EPMA、空間分解能、照射電流

Spatial resolution tests were conducted in order to understand the performances of the field-emission electron probe micro analyzer (FE-EPMA), which was introduced to our laboratory in 2020. The FE-EPMA was found to have 30 - 40 % higher spatial resolution compared to the conventional EPMA with thermal electron gun under normal elemental analysis conditions. A FE-EPMA mapping analysis for the cracks in an austenite stainless steel plate showed a sensitization (i.e. chromium deficiency as precipitation of chromium compounds along crystal grain boundaries), which was difficult to observe by the conventional EPMA.

Keywords : FE-EPMA, spatial resolution, beam current

1 まえがき

電子線マイクロアナライザー (EPMA : Electron Probe Microanalyzer) は、固体試料に細く絞った電子線を照射し、試料から発生する二次電子や反射電子を検出することで表面微小部の形態を観察し、特性 X 線を検出することで組成や元素の分析をする装置である¹⁾。特に電界放射型 (FE : Field Emission) 電子銃を搭載した EPMA (FE-EPMA) は、高空間分解能であることが特徴であり、従来の熱電子銃を搭載した EPMA では困難であったより微小な領域の分析が可能である。群馬産業技術センターでは、2019年度に FE-EPMA (島津製作所製、EPMA 8050G) を導入し、県内企業への更なる技術支援を進めているところである。そこで本研究では、FE-EPMA の有効性と限界を確認するため、まず FE-EPMA において元

素分析条件での空間分解能を把握した。さらに従来機種では困難であった数百 nm レベルの微小領域を分析した事例を紹介する。

2 実験方法

2.1 装置

FE-EPMA には島津製作所製 EPMA8050G (Schottky エミッター電子銃) を使用し、従来機器には島津製作所製 EPMA1610 (CeB₆ 電子銃) を使用した。

2.2 空間分解能の測定

2.2.1 Ni-Cr 界面の線分析

鉄上に銅(Cu)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)をメッキした調整用試料の Ni-Cr 界面で線分析を行い、得られた Ni の最大強度の 84%と 16%の距離を測定 (図1)、これを空間分解能とした。この時加速電圧は 15kV 一定とし、照射電流 10nA、50nA 及び 100nA での空間分解能を測定した。

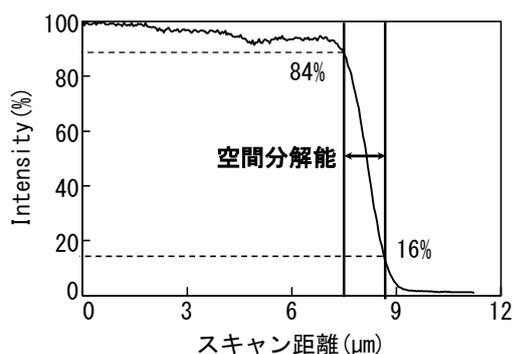


図1 空間分解能の定義

2. 2. 2 金微粒子の面分析

シリコンウエハに金(Au)蒸着を施したものを測定試料とした。測定は、電子線加速電圧 15 kV、照射電流 10 nA、積分時間 5 msec/point でビームスキャン法による反射電子及び Au のマッピングを行った。

2. 3 微小領域の分析事例

2. 3. 1 ステンレス鋼の面分析

図2のように割れが発生したオーステナイト系ステンレス鋼を導電性フェノール樹脂で樹脂包埋し、鏡面研磨したものを測定試料とした。測定は FE-EPMA を用いて、電子線加速電圧 15 kV、照射電流 50 nA、積分時間 100 msec/point でビームスキャン法による二次電子及び Cr のマッピングを行った。

2. 3. 2 微小領域の元素状態分析

アルミニウム(Al)製品の正常部及び黒色変色部を測定箇所とした。測定は FE-EPMA を用いて、電子線加速電圧 15 kV、照射電流 50 nA とし、状態分析法により Al K α 線のサテライト (Al-sK α) を測定した。

3 結果

3. 1 空間分解能の比較

§2.2.1 の方法により測定した FE-EPMA 及び従来機器の加速電圧 15kV での空間分解能を表1に示す。FE-EPMA の空間分解能は、10nA の時には 44%、50nA の時は 36%、

表1 各照射電流での空間分解能

	10nA	50nA	100nA
FE-EPMA	0.50 μm	0.62 μm	0.71 μm
従来機器	0.88 μm	0.97 μm	1.01 μm

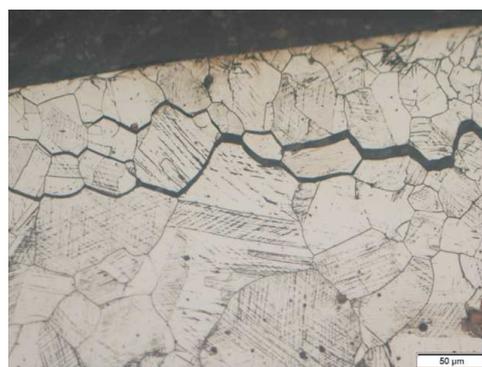


図2 割れが発生したオーステナイト系ステンレス鋼の金属顕微鏡像

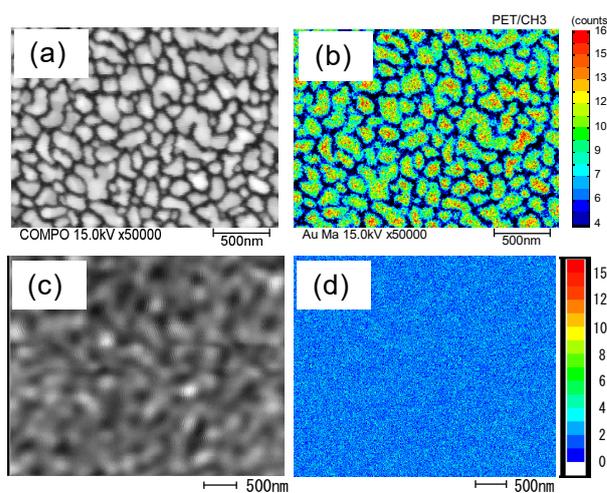


図3 FE-EPMA における(a)反射電子像、(b)Au マッピング及び従来機器における(c) 反射電子像、(d) Au マッピング

100nA の時には 30%向上した。なお、この空間分解能は、試料内における X 線発生領域(電子線のビーム径と試料内における電子線の拡散)を反映したものである。元素分析において、ピーク強度の比較等の定量的な議論を行う際の目安となる。また、§2.2.2 の方法で測定した反射電子及び Au のマッピング結果を図3に示す。従来機器の反射電子像及び Au マッピングでは、Au 微粒子を確認できないのに対し、FE-EPMA の反射電子像及び Au マッピングでは、Au 微粒子をはっきり確認できた。この Au 微粒子のような小さな試料のマッピング分析においては、FE 電子銃の小さなビーム径により¹⁾、数十 nm の形状をとらえることが出来ることが分かった。

3. 2 ステンレス鋼の面分析

§2.3.1 の方法で測定したステンレス鋼の二次電子像及び Cr マッピング像の結果を図4に示

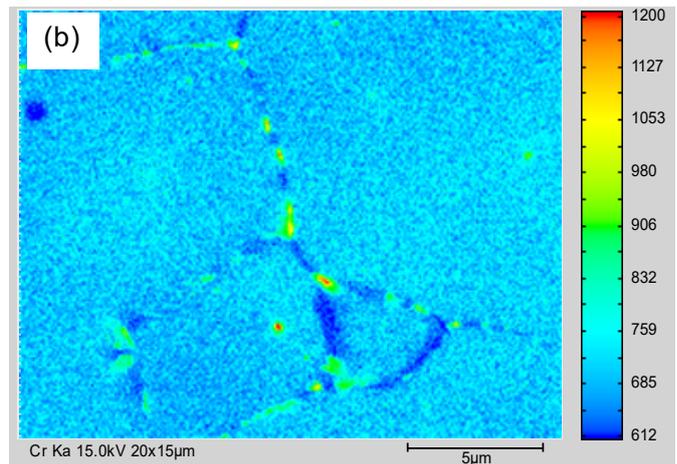
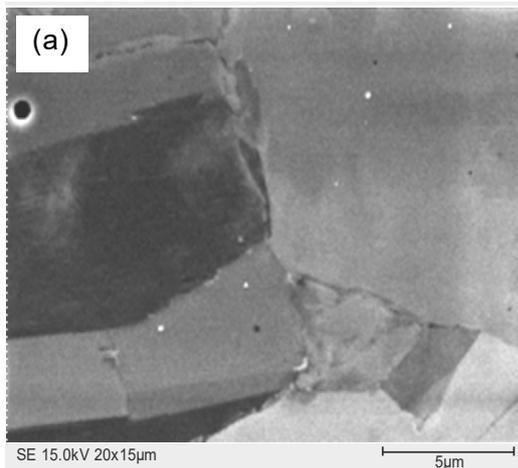


図4 割れが発生したオーステナイト系ステンレス鋼の面分析
((a)二次電子像、(b)Cr マッピング像)

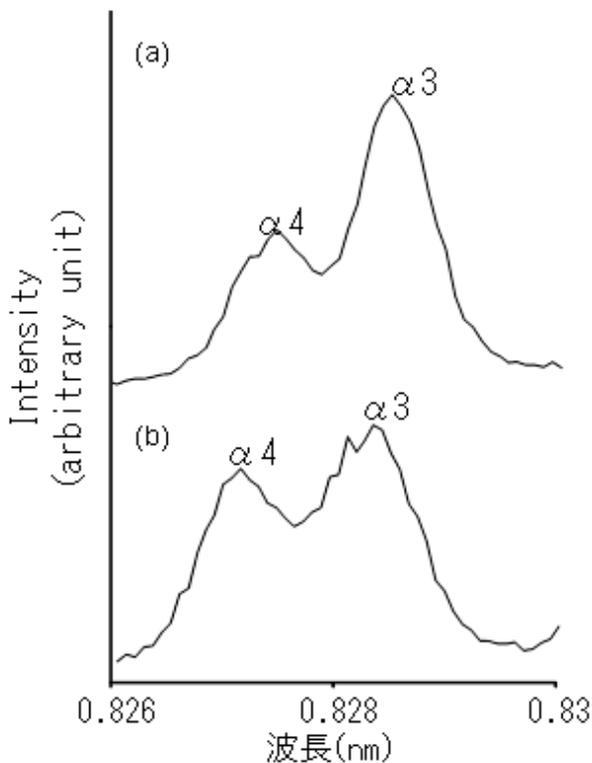


図5 Alの化学状態分析
((a)正常部の Al-sKa、(b) 黒色変色部の Al-sKa)

す。Cr マッピング像において、結晶粒界に 1 μm から数百 nm 程度の大きさの Cr 濃度が高い部分が存在する一方で、その周辺では Cr 濃度が減少している領域が見られた。

ステンレス鋼では、結晶粒界に Cr 炭化物が析出することにより、結晶粒界周辺の Cr 濃度が減少し、結晶粒界周辺の耐食性が落ちる（鋭敏化）ことが知られている²⁾。今回の FE-EPMA を用いた観察結果から、

本試料の割れの原因は鋭敏化による応力腐食割れであると考えられた。

3.3 Alの化学状態分析

§2.3.2の方法で測定した Al 製品の正常部及び変色部の Al-sKa スペクトルを図5に示す。正常部では Al-sKa₃ と Al-sKa₄ の比 (α_4/α_3) が 0.53、黒色変色部では 0.88 だった。

Al の Al-sKa において、 α_4/α_3 が 0.7 程度より小さい場合には金属、ほぼ 1 であれば酸化物であることが報告されている³⁾ことから、今回測定した Al 製品の黒色変色部は酸化物であることが考えられた。この手法を用いると数 μm ~ 数百 nm レベルの微小領域において金属か酸化物であるかの情報を取得することが可能となる。

4 まとめ

FE-EPMA の各照射電流での空間分解能が把握でき、元素分析条件における FE-EPMA の空間分解能は、従来機器と比較して 30 ~ 40% 向上したことが分かった。また、従来機器では分析が困難だった数百 nm レベルの微小領域の分析ができた。今後はさらに微小領域の分析データを蓄積する予定である。

文献

- 1) 坂前浩ほか：顕微鏡 Vol. 50, No.1(2015)
- 2) 内田仁ほか：材料 36(405), 610-616(1987)
- 3) 副島啓義：電子線マイクロアナリシス、日刊工業新聞社