

(380) エネルギー分散型 EPMA の定量性について

(株)神戸製鋼所 浅田研究所 ○井上勝彦 中塚敏郎

1. 緒言 Si(Li) 半導体検出器を用いたエネルギー分散型 X 線スペクトロメータ (EDS) は近年 SEM, TEM に広く装備され、迅速定性分析に威力を発揮している。その定量分析への応用については Reed and Ware, Statham らの先駆的な研究があり、その定量性はすでに実証されている。ここでは市販の SEM+EDS 定量システムにおいて、電子、X 線光学系および EDS データ処理 (Background 補正、Peak-overlap の deconvolution, low energy tailing 補正など) に改良を加え、波長分散型 (WDS) に比肩しうる高精度の定量システムを確立した結果について報告する。

2. 装置構成、分析手順 SEM は日立 S-550 で normal incidence, 38° 取出角、60 Å 分解能を有し、微量元素、軽元素検出用に 1ch WDS を装備している。EDS システムは Kevex 社 7000 Q であり、148eV at 5.9 keV, 30 mm² の Si(Li) 検出器、4096ch アナライザ及びデータ処理用 PDP11/03 コンピュータ (28k) からなる。EDS スペクトルのとりこみは 20keV, 300~500pA (dead time ~ 50%), 100live sec で total ~ 5 × 10⁵ カウントの積算を行う。分析領域以外からくる X 線 (システムピーク) は検出器、電子ビームのコリメーション強化による散乱 X 線、電子の低減、背面散乱電子の吸収などの措置により、検出限界 (0.1%) 以下にできる。定量ソフトは Kevex 社 QANTX を修正したもので、escape peak 除去、Background 除去、overlapping の最小 2 乗法による分離及び ZAF 補正 (Z: Philibert and Tixier, A: modified Philibert, F: Reed) を non-interactive に自動的に行うことができる。Background は検出器の Be 窓、Si dead layer, Au 電極の吸収を考慮した純理論的なモデル

$$B(E) = \text{const} \frac{(E_0 - E)}{E^{1+a+b}} \left(1 + \frac{\chi}{\sigma}\right)^{-1} \cdot \left(1 + \frac{h}{1+h} \cdot \frac{\chi}{\sigma}\right) \cdot \exp\left(-\sum_i \mu_i \rho_i \chi_i\right)$$

では > 2 keV の領域ではよくあうが、electronic noise などが優勢になる < 1.2 keV では経験的な補正項を導入しなければならなかつた。データ処理に要する時間は 3~5 分であり、スペクトルとりこみと同時処理するので 10~20 点/時のマイクロアナリシスが可能である。

3. 標準試料による定量精度の検定 珪酸塩鉱物 (スミソニアン博物館、USNM microprobe std) Stainless steel (NBS) により定量精度を確認した。珪酸塩鉱物の一例を表に示す (C: 化学分析、E: EDS)。加速電圧を filament-anode 間にかけること及び energy drift, 加速電圧 drift を管理することにより、同一標準試料により長期間安定して absolute accuracy < 0.5% の定量が可能となつた。

		SiO2	Al2O3	FeO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	MnO	TOTAL
AUGITE	C	50.73	7.86	6.77	16.65	15.82	1.27	0.0	0.74	0.13	99.97
USNM 122142	E	50.64	8.32	6.03	16.44	16.26	1.38	0.0	0.70	0.11	99.88
DIOPSIDE	C	54.87	0.11	0.24	18.30	25.63	0.34	0.0	0.0	0.0	99.49
USNM 117733	E	55.35	0.24	0.20	17.87	26.60	0.53	0.0	0.0	0.0	100.79
BASALT	C	50.81	14.06	11.84	6.71	11.12	2.62	0.19	1.85	0.22	99.42
USNM 111240	E	50.10	14.26	11.42	6.92	11.14	2.61	0.31	1.71	0.13	98.60
TEKTITE	C	75.75	11.34	4.90	1.51	2.66	1.06	1.88	0.50	0.11	99.71
USNM 2213	E	75.52	11.73	4.70	1.68	2.65	1.47	2.21	0.41	0.05	100.42
HYPERSTHENE	C	54.09	1.23	15.22	26.79	1.52	0.05	0.05	0.16	0.49	99.60
USNM 746	E	54.20	0.77	14.80	26.71	1.22	0.0	0.0	0.04	0.55	98.29
OMPHACITE	C	55.42	8.89	4.62	11.57	13.75	5.00	0.15	0.37	0.10	99.87
USNM 110607	E	55.21	8.70	4.27	11.13	13.97	4.68	0.31	0.25	0.05	98.57
PLAGIOCLASE	C	51.25	30.91	0.46	0.14	13.64	3.45	0.18	0.05	0.01	100.09
USNM 115900	E	51.62	30.96	0.40	0.25	13.60	4.01	0.35	0.0	0.0	101.19