

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 医用計測システム

April 1998 ■ No.16

---

## 材料の課題解決に役立つ 無機分析技術

A Review of Analytical Methods for Inorganic Materials

玉置 省三

Shozo TAMAKI

(Pages 30-36)

---

株式会社 堀場製作所



## 材料の課題解決に役立つ無機分析技術

### A Review of Analytical Methods for Inorganic Materials

玉置省三\*

( \*大阪府立産業技術総合研究所 )

#### 要旨

無機材料に関する問題の解決や新技術の開発では、その表面や内部にどんな元素がどんな結合状態で存在するかを知っていることが前提になる。不要な元素を除去したり、必要な結合状態にしたりしなければならないからである。それを調べる方法は数多くあって、それぞれが得失をもつので、目的に合った方法を選ぶことが重要である。本稿では各分析法がどんな特徴を持ち、どんな場合に有用かを、分析サービスを利用する側の視点で述べた。

#### Abstract

When problems occur on inorganic materials in processing development or practical use, the solution begins with analyses of the materials. To make good use analytical results for these purposes, it is important to know the characteristics of many analytical methods. This paper divides them into three parts ; those for the top-surface, surface layer, and bulk analyses, and reviews them from the standpoint of a user who is not well-acquainted with analyses.

#### 1. はじめに

材料の開発やトラブルの解決に当たり、露払いを演じるのは分析である。材料の該当箇所に不審な元素があれば、製造・処理工程のどこで入ったかを検討しなければならない。またその箇所にあってはならない化学結合状態が見つければ、工程をたどって、それがなぜ生じたかを考えればよい。

本稿では、分析技術の概要を利用者の視点で述べた。多くの分析法<sup>1)</sup>の中から最適の方法を選ぶとき、各方法の特徴が一見してわかる表が役立つ。また分析により何を知らたいかに関して、必要な項目を選んでいけば最適の分析法が決まるフロー図があれば重宝する。これらが本稿の主な内容である。各方法の詳細は別稿に譲り、どんな場合に有用かの例を示すにとどめた。

#### 2. 分析法の分類

無機材料の分析法は、励起源と信号源で分類されるのが常であるが、筆者は材料からどんな情報を取り出すか(何を測定するか)の観点から、表1のように分類している。こうすれば、一見するだけで、各々の分析法で材料について何がわかるのかが明らかになる。

は全て質量分析法である。材料中の原子をイオンとして取り出し、その重さを測定して構成元素を決定する。は原子内の電子準位(エネルギー)またはその差を測定して、構成元素や、原子の状態または位置を決定する。は照射した電子またはイオンが、材料原子を励起したり、散乱されたりしたときに失うエネルギーが、原子の電子準位や重さで決まることを利用する。は照射した電子線やX線が材料により反射されて起こる回折が、材料の結晶性に敏感であることを利用する。は表面観察法である。

(以下各分析法を表1のアルファベットによる略称で表す。)

#### 3. 最表面分析法

##### 3.1 AES

【原理】材料に高いエネルギーのイオンや電子、X線を当てると、そのエネルギーをもらって、図1のように材料原子から電子やX線が放出される。その中にオージェ電子がある。そのエネルギーと個数から材料の元素分析を行うのがAESである。

【特徴】AESはC, N, Oに対して感度が高く、最も広く使われている。AESは材料の最表面層の分析に適しており、微小部の分析や元素の2次元分布を得る

表1 無機材料の主要分析法(材料から取り出す情報による分類)〔は、同一または、ほぼ同一の分析法であることを示す。〕

Classification of analytical methods for inorganic materials based on informations used for analysis [ shows the same kind of methods

①材料中の原子の重さを測定する方法
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ SIMS (2次イオン質量分析法)</li> <li>┌</li> <li>・ IMA (イオンマイクロアナリシス)</li> <li>・ SNMS (スパッタ中性粒子質量分析法)</li> <li>・ SSMS (スパーク型質量分析法)</li> <li>・ ESD-MS (電子衝撃脱離質量分析法)</li> <li>・ TD-MS (熱衝撃脱離質量分析法)</li> <li>・ GD-MS (グロー放電質量分析法)</li> <li>・ ICP-MS (誘導結合高周波プラズマ質量分析法)</li> <li>・ AP-FIM(原子プローブ電界イオン顕微鏡法)</li> </ul>
②材料原子の電子の結合エネルギーを測定する方法
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ AES (オージェ電子分光法)</li> <li>・ SAM (走査型オージェ電子分光法)</li> <li>┌</li> <li>・ XPS (X線光電子分光法)</li> <li>└ ESCA (エスカ)</li> <li>・ UPS (紫外光電子分光法)</li> <li>┌</li> <li>・ XFS (蛍光X線分光法)</li> <li>└ TXRF (全反射蛍光X線分光法)</li> <li>・ PIXE (粒子励起X線分光法)</li> <li>┌</li> <li>・ EPMA (電子線マイクロアナリシス)</li> <li>└ XMA (X線マイクロアナリシス)</li> <li>・ ICP-AES (誘導結合高周波プラズマ発光分光法)</li> <li>・ OES (光電測光式発光分光法)</li> <li>・ GD-AES (グロー放電発光分光法)</li> <li>・ AA (原子吸光分析法)</li> <li>・ EXAFS (X線吸収端微細構造解析法)</li> <li>・ DAFS (回折吸収スペクトル微細構造解析法)</li> </ul>
③励起子(プローブ)のエネルギー損失を測定する方法
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ EELS (電子エネルギー損失分光法)</li> <li>┌</li> <li>・ IBS (イオン後方散乱法)</li> <li>└ RBS (ラザフォード後方散乱法)</li> <li>・ ISS (低速イオン散乱法)</li> </ul>
④材料からの反射波を検出する方法
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ LEED(低速電子回折法)</li> <li>・ XRD (X線回折法)</li> </ul>
⑤材料表面の観察
<ul style="list-style-type: none"> <li>・ SEM (走査型電子顕微鏡法)</li> <li>・ TEM (透過型電子顕微鏡法)</li> </ul>

(SAM)にも威力を発揮する。AESの検出感度は表面分析法の中では低く、多くの元素で0.1~1%である。補正計算により、通例数%の誤差で定量することができる<sup>2)</sup>。深さ分析は、表面からサブミクロン程度までの浅い領域に限られる。

【用途】AESは次のような場合に有用である

- ・高温の合金を低圧の酸素ガス中に置いたとき、表面組成が時間と共にどう変わるかを知りたい。
- ・合金の破断面に微小な析出物があり、その組成が均一かどうか確認したい。

・金属材料の破断の原因を解析するため、断面や介在物の組成を知りたい。

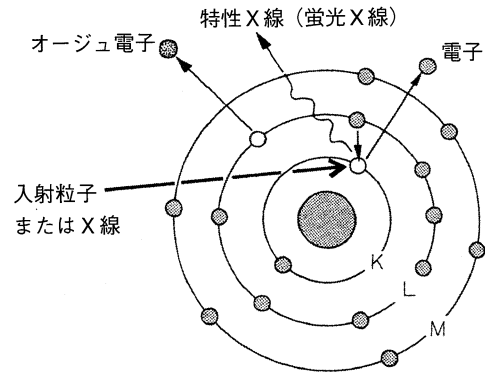


図1 原子構造モデルと粒子またはX線照射による電子およびX線の放出  
Model of electron or X-ray emission from atom irradiated with charged particle or X-ray

### 3.2 SIMS(IMA)

【原理】数100V~20kVに加速したイオン(通常はAr<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ga<sup>+</sup>, In<sup>+</sup>)で材料表面のスパッタリングを行い、とび出す正または負のイオンの質量を測定して材料の組成を求めるのがSIMSである。1次イオンを細く絞って微小部分分析をする方法を特にIMAという。

【特徴】SIMSの最大の特長は、微量成分の深さ分析ができる点である。またイオン像を利用すれば、成分元素の2次元分布を容易に知ることができる。現在では液体金属イオン源の採用で、サブミクロンの直径の1次イオンビームが得られるようになり、イオン像の画質が著しく向上した。定量では、複数の標準試料があれば、検量線法で誤差10%程度、相対感度係数法で誤差100%程度になる。標準試料がない場合、局所熱平衡プラズマモデルに基づく計算法が試みられており、低合金鋼、ステンレスやNi-Cr合金、Al合金等で誤差数10%の定量に成功している<sup>3,4,5)</sup>。

【用途】SIMSは次のような場合に有用である

- ・ステンレスを酸洗いすると、メッキやスポット溶接の歩留まりが悪い。どうすればよいか。
- ・合金の表面から深さ数μmまで、元素の濃度分布を正確に測定したい。
- ・Feの構造材が破断したので、破断面の最表面に、どんな微量元素がどのように分布しているか知りたい。小さい結晶粒から成る合金の粒界面にある元素を知りたい。

### 3.3 Static SIMS

大きい有機分子や生体分子に電流密度が十分低い1次イオンを照射する方式の静的(Static)SIMSが発展してきており、生物・医学方面や材料の表面反応の解析等に盛んに用いられるようになってきた。

### 3.4 SNMS

SIMSと同じ原理による材料表面のスパッタリングでとび出した材料の構成原子を、レーザー光や磁場で閉じ込めた電子ビームでイオン化する方法をSIMS、またはポストイオン化SIMSという。定量に関してかなり良い結果が得られており、SNMSは定量では有望と思われる<sup>6)</sup>。

### 3.5 XPS(ESCA)

【原理】X線照射を受けた材料の構成原子からとび出す光電子(図1)のエネルギーは、その光電子を原子に束縛していたエネルギー(結合エネルギー)を反映している。これは元素固有の量であるので、これにより元素分析ができる。この方法をXPSまたはESCA(エスカ)と呼ぶ。

【特徴】XPSで分析できるのは厚さ数nmの最表面層である。感度は0.1%程度で、あまり高いとはいえない。Ar<sup>+</sup>によるスパッタリングを続けながら測定すれば、深さ方向分析もできるが、せいぜい0.1μm程度の深さまでである。

固体材料や分子中の原子の電子状態は、化学結合により、孤立原子のものと異なる(化学シフト)。シフトの大きさから化学結合状態の解析ができる。図2は、trans-[Co(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>分子中のNから放出された1s電子のエネルギースペクトル<sup>7)</sup>である。同一分子中に3種類あるNの結合状態の違いが明瞭に区別できている。

【用途】通常の最表面分析の他、XPSは次のような場合に有用である：

- ・Feの酸化物がFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>なのか、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>なのか、或いはFeOなのかを知りたい。
- ・鋼の表面にわずかに残っている付着物が塗料なのか、油性の汚れなのかを知りたい。
- ・各種表面処理をしたメッキ鋼板の表面層中の酸化状態の変化を知りたい。

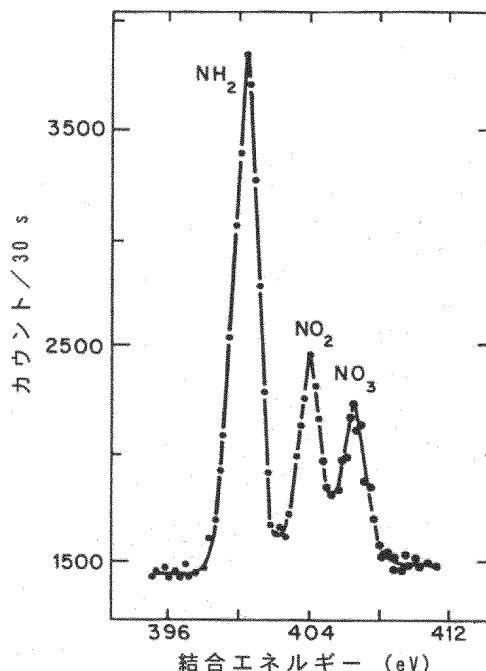


図2 trans-[Co(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>分子のN1s光電子スペクトル<sup>7)</sup>  
(N1s準位の化学シフトを表わす。)  
Nitrogen 1s photoelectron spectrum from trans-[Co(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>, indicating chemical shift

## 4. 表面層分析法

### 4.1 XFS, TXRF

XFSでは材料表面にほぼ垂直にX線を照射し、厚さ数10μmの表面層から放出された蛍光X線の強度と波長から組成分析を行う。

一方、表面にほぼ平行にX線を照射し、表面に垂直な方向で蛍光X線を測定すれば、内部に侵入したX線による蛍光X線を十分少なくすることができるので、最表面層の微量元素分析が可能になる。これはTXRFと呼ばれ、手軽さ、感度の高さ、高い定量性に加えて、付着物や表面層の分析ができること、装置が比較的安いこと等の特長をもつため、近年特によく使われるようになってきた。

### 4.2 EPMA(XMA)

【原理】TEMに特性X線による分析機能を付加したものが分析機能付透過型電子顕微鏡(分析電顕)である。他方SEMにX線検出器を取り付けて、電子ビーム照射による特性X線を利用する分析法がEPMA(XMA)である。これはSEMと共に発展普及し、現在最も広く使われる分析法の一つになっている。

【特徴】EPMAで検出される特性X線は、厚さ1μm

程度の表面層中で発生したもので、分析結果はこの層の平均値である。それゆえ最表面やバルクの分析はできない。またサブミクロンオーダーの微小領域の分析も困難である。

EPMAの最大の特長は高精度の定量分析が容易にできる点である。各種の補正<sup>8)</sup>を組み込んだ定量計算プログラムにより、誤差1%オーダーの高い精度で元素濃度を求めることができる。この方法による鉄鋼(ステンレス)試料SRM 348の定量分析結果を表2<sup>9)</sup>に示す。多くの元素で化学分析値(真の値)に十分近い濃度が得られており、誤差がやや大きい元素でも実用に耐える値になっている。また同系統の標準試料が複数あれば、検量線法でも同程度の高精度定量分析ができることはいうまでもない。

この他に特性X線像による元素の2次元分布の確認や、波長分散型X線検出器を用いた化学結合状態の

表2 鉄鋼試料SRM 348のEPMAによる  
定量分析結果(ZAF補正)<sup>9)</sup>  
Result of quantitative analysis using  
EPMA for Ni-Cr-steel SRM 348

元素	化学分析値	EPMA値
Al	0.23	0.25
Si	0.54	0.55
Ti	2.24	2.12
V	0.25	0.23
Cr	14.54	14.66
Mn	1.48	1.39
Fe	53.3	53.21
Ni	25.8	25.98
Cu	0.22	0.33
Mo	1.3	1.29
合計	99.90	100.00

(各元素濃度: wt %)

分析もEPMAの有効な使い方である。

【用途】EPMAは次のような場合に有用である：

- ・合金の組成を正確に知りたい。
- ・合金表面の元素分布が欲しい。
- ・厚さ1  $\mu\text{m}$ 程度の表面層と内部の組成が違うかどうかを知りたい。
- ・小さい試料しかないが、金属の主な組成を非破壊で知りたい。

#### 4.3 EXAFS, DAFS

X線照射で材料中の原子から放出された電子の波は隣接原子で散乱され、次にとび出した電子波と干渉する。そのため原子周辺の電場が変化し、X線吸収端近傍の吸収確率がX線の波長に対して図3のように振動する。この振動をフーリエ変換すると、当該原子

からみた最近接原子の種類、個数および距離が得られる<sup>10)</sup>。これがEXAFS(エグザフス)で、原子間距離、すなわち材料中の局所構造が、きわめて正確に求められる点が高い特長である。同様にX線の回折強度スペクトルの解析からは、EXAFSに加えて材料の長周期構造もわかるので、微量元素の空間的配置、ならびにその周辺の局所構造が解析できる。これがDAFSで、材料中の原子配置を調べる究極の方法といえる。

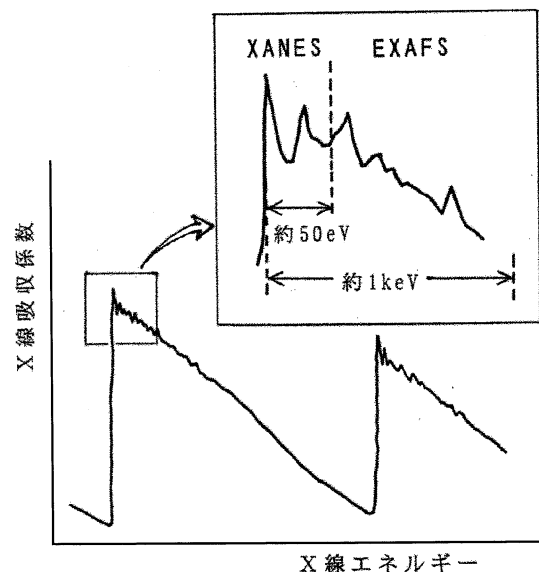


図3 材料中の原子によるX線吸収スペクトル  
(概念図)

Schematic diagram of X-ray absorption  
spectrum for atom in solid

#### 4.4 ERDA, RBS, PIXE

材料表面にはほぼ平行に、 $10^6\text{eV}$ (MeV)オーダーの高エネルギーイオン( $\text{He}^{2+}$ )を照射し、表面層から叩き出された軽元素のイオンのエネルギーからその深さ方向分布を求めるのがERDA(エルダ)である。他方表面にはほぼ垂直に高エネルギーイオンを当て、かなり深い所にある重原子に後方散乱されたときのエネルギーから、材料に含まれる元素の種類と分布を求めるのがIBS(RBS)である。IBSによれば、かなりの精度で微量元素の定量分析ができるほか、材料表面層の結晶性がどの程度乱れているか、不純物原子が格子の位置にあるのか、または格子間にあるのか等を調べることができる。これはIBSの独壇場である。

またIBSと同様に、高エネルギーイオン照射により材料から放出される特性X線を検出して元素分析を行う方法がPIXE(ピクシー)である。これはXFSやEPMAより1桁程度感度が高い。

#### 4.5 GD-AES

【原理】Arガス中で試料と電極の間でグロー放電を起こし、Ar<sup>+</sup>衝撃でとび出した試料原子から放出される光を分光する方法がGD-AESである。

【特徴】試料を削りながら分析するので、多元素について、深さ10～20 μmまでの深さ方向分析が数10秒～数10分でできる点が最大の特長である。定量精度も割合高い。窒素の分析ができる点も特長の一つである。

【用途】GD-AESは次のような場合に有効である：

- ・多層メッキ鋼板の元素の深さ分布を知りたい。
  - ・浸炭や窒化等で表面加工した金属の、表面層組成と耐食性、耐磨耗性の関係を調べたい。
- (なおこれと類似の方法にSSMSがある。これはスパークによってとび出した試料原子を質量分析する。これは深さ分析には不向きであるが、バルクの超微量元素分析に威力を発揮する。)

### 5. バルク分析法

#### 5.1 ICP-AES, ICP-MS

【原理】材料を溶かした溶液を高周波プラズマ中に噴射して材料を原子化し、励起された原子が放出する光を分光するのがICP-AES、イオンを取り出して質量分析するのがICP-MSである。

【特徴】いずれも感度が大変高く、前者でppmオーダー、後者ではppb～pptオーダーに達する。標準試

料による検量線を使って、かなり高精度の定量もできる。

【用途】金属や半導体中のpptオーダーの超微量元素を知りたいとき、ICP-MSが最適である。

#### 5.2 AA

【原理】材料を溶媒に溶かして、アセチレン等の炎(フレイム)の中に噴射することにより、原子の励起を起こさぬように材料を原子化し、光を当てて、その吸収の度合いから溶液中の原子数(元素濃度)を求める分析法がAAである。

【特徴】定量性が高く、装置が小型安価で使いやすいので、オンライン分析によく用いられており、感度も0.01～0.1ppmと大変高い。ただH, C, N, O, P, Cl等が分析できないのが欠点である。

(フレイムを用いず、材料を溶かした溶液の直接加熱により、原子蒸気を作って分析する方法をフレイムレスAAと呼ぶ。上記のAAより1～2桁感度が高いので、これもよく用いられている。)

### 6. 分析法の比較

上述のように無機材料分析法はそれぞれに長短をもつので、材料に関する課題解決に分析結果を役立てるには、分析法を十分考えて選ぶ必要がある。その選定に当たり、感度、定量精度、分析領域の大きさ等に関して分析法を比較する際に表3が役立つ。表中の

表3 主な無機材料分析法とその特徴  
Characteristics of main analytical methods

	分析法	検出下限	定量の誤差	最小分析領域	情報の深さ	深さ分析	備考
最 表 面 層	AES	0.01～1%	数% <	10nm	< 1nm	可	元素による感度差小
	SAM	1%		30nm	< 1nm		像による分布
	s-SIMS	ppb～ppm (10 <sup>-4</sup> 原子層)		1mm	表面1～2原子層		生体分子
	d-SIMS	ppb～ppm (10 <sup>-4</sup> 原子層)	10% <	50nm～0.5 μm	< 3nm	可	微量元素分析, 分布
	XPS	0.1～1%	5～20%	30 μm～1mm	< 数nm	可	結合状態分析, 有機物
	ESD-MS	0.01原子層		1mm	< 表面1～2原子層		吸着物分析, 吸着状態
	ISS	0.1～1%		100 μm	最表面原子層		
	AP-FIM	1原子		1原子	最表面原子層	可	針状金属尖端の分析
表 面 層	EPMA	波長分散型 50～100ppm エネルギー分散型 0.15～0.2%	1%	軽元素 > 1 μm 重元素 > 数 μm	表面～1 μm	否	短時間で高精度の定量
	IBS(RBS)	10ppm (10 <sup>-4</sup> 原子層)	5～20%	数10 μm	数nm～数 μm	可	定量, 表面層の結晶性
	TXRF	ppb～ppm	数%	10 μm	表面～数nm	否	高感度, 表面層の定量
	OES	1ppm	数%	数mm	表面～10 μm	否	短時間多元素定量
	GD-AES	0.01～0.1%	数%	数mm		可	深さ分布, 定量
	SSMS	数10ppb	5～30%	数10 μm	10 μm	否	微量元素分析
バ ル ク	XFS	10ppm	0.1～2%	数 μm	20nm～100 μm	否	重元素、高精度の定量
	ICP-AES	1ppm	< 数%				試料を酸等に溶かす
	AA	1ppm	< 数%				試料を酸等に溶かす

\* 表面から深さ方向に濃度傾斜がない場合、および試料の前処理により濃度傾斜のある表面層を除去できる場合は、上記の最表面層および表面層の分析法すべてが利用できる。

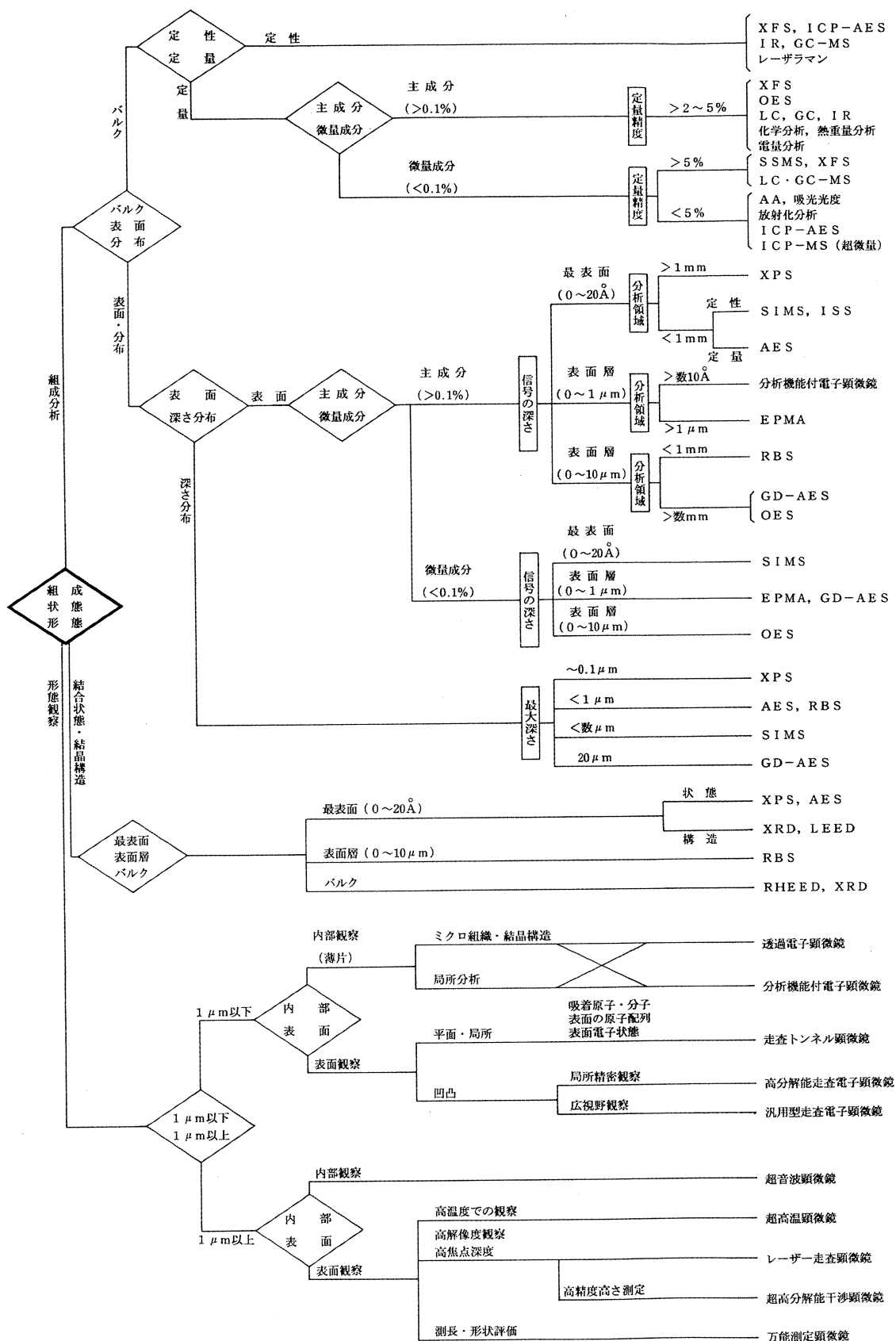


図4 無機材料の分析・評価法を選ぶためのフローチャート  
Proposed flow-chart to determine analytical method for inorganic materials



数値は現時点でのほぼ最高値であり、いくつかの項目について、最高値を同時に実現することは一般に難しいので注意を要する。

## 7. 分析法の選定

分析法を決める多くの要件を順次選択していけば、自動的に分析法が決まるようなフローチャートがあれば、分析に携わっていない人にも便利であると思って作ったのが図4である。図の左端から始めて、必要な項目を選びながらたどっていけば、要求にかなう分析法に行き着く。数値を選択しなければならぬ場合も多いが、図に記載した数値は現時点での目安である。

なお材料の形態観察は、分析ではないので、本文では説明を割愛したが、必要性が高いので図に加えた。

## 8. おわりに

材料に関する課題の解決は分析からスタートする。いいかえれば、分析は材料技術者の必須技術である。分析の対象は広いので、本稿では無機物に絞って、その主な分析法を比較しながら概説したが、ごく皮相にとどまった。分析に当たっては、材料に関してどんな情報を得たいかを明確にし、それに合った最適の方法を選ぶことと、1つの材料に複数の方法を適用して、結果を総合的に判断することが大切である。

なお材料の表面や表面層の微小部分分析法の詳細については、定評あるハンドブック<sup>1)</sup>を、また分析の基礎となる諸現象も含めて、手軽に調べるのには拙著<sup>11)</sup>を参照されたい。

## 参考文献

- 1) マイクロビームアナリシス, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会編(朝倉書店, 1985)
- 2) オージェ電子分光法の定量化, VAMAS-表面化学分析作業部会報告書(1989)
- 3) Tamaki, S., Yoshitake, M., Kuroda, T., J. Trace & Microprobe Techn., 7, 17 (1989)
- 4) Tamaki, S., Yamauchi, N., Kuroda, T., Yagi, H., Japan. J. Appl. Phys., 34, 1968 (1995)
- 5) Yamauchi, N., Tamaki, S., J. Mater. Sci. Lett., 12, 739 (1993)
- 6) 一村信吾, 清水肇, ふんせき, 1990年4月号, P62
- 7) Briggs, D., Seah, M.P., Practical Surface Analysis, Vol.1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, (Wiley, Chichester, 1990) Chap.3
- 8) 村山順一郎, 「X線マイクロアナリシス」, (財)大阪高等技術研修所, 地場産業振興高等技術者研修・機器分析応用コーステキスト(1991)
- 9) 坂東 篤, Readout, No.1, 66 (堀場製作所, 1990)
- 10) 水木純一郎, 放射光学会誌, 6, 21 (1993)
- 11) 玉置省三, 機器分析の基礎と応用, ((財)大阪高等技術研修所, 1991)

## 玉置省三

Shozo TAMAKI, Dr. Eng.

大阪府立産業技術総合研究所  
主任研究員, 工学博士





