九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

分析電子顕微鏡によるX線微小部分析法とその応用に関する研究

堀田，善治

https://doi.org/10.11501/3059383

出版情報：九州大学，1991，博士（工学），論文博士
バージョン：
権利関係：

第５章　Ｘ線吸収差（ＤＸＡ）法の原理

５．１　序言

Morrisら[68]によって提案されたＸ線吸収差法（ＤＸＡ法: Differential X-ray Absorption Method)によれば、透過電顕用薄膜試料の膜厚測定が可能となる。この方法は、同一元素から同時に発生したエネルギーの異なる特性Ｘ線たとえば K線と L線、 L線と M線の吸収量の違いより膜厚を決定するもので、組成既知の領域ばかりでなく組成未知の領域でも膜厚が測定できる。特に組成がわからない場合は、得られた膜厚を吸収補正に用いることによって吸収補正された組成が求められる。すなわち、ＤＸＡ法の重要性は、微小領域の膜厚決定ばかりでなく組成決定も同時に行なえることである。両者の決定に必要な情報は、外挿法と同様に特性Ｘ線強度のみであり、分析の迅速化が期待できる。

本章では、ＤＸＡ法による膜厚決定と組成決定の原理を中心に述べる。膜厚決定に必要な特性Ｘ線の組み合わせは、 Morris ら[68]のＤＸＡ法と異なって必ずしも同一元素から発生する特性Ｘ線である必要はなく、異なった元素の特性Ｘ線でも利用できることを示し、ＤＸＡ法をより一般的な形に発展させる。また、ＤＸＡ法を有効に利用するための因子について詳細な検討を行なう。

５．２　膜厚決定

膜厚t は次式を解いて求められる。

$$(I_{Z(j)}/I_{X(i)})_m=(I_{Z(j)}/I_{X(i)})_o\cdot\{(\mu/\rho)_{sp}^{X(i)}/(\mu/\rho)_{sp}^{Z(j)}\}\cdot[\{1-\exp(-(\mu/\rho)_{sp}^{Z(j)}\rho t\operatorname{cosec}\theta)\}/\{1-\exp(-(\mu/\rho)_{sp}^{X(i)}\rho t\operatorname{cosec}\theta)\}] \quad (5.1)$$

ここで、$X_{X(i)}$、$I_{Z(j)}$はそれぞれ元素 X、元素 Zの i線、j 線のエネルギー、$(I_{Z(j)}/I_{X(i)})_m$、$(I_{Z(j)}/I_{X(i)})_o$はそれぞれ測定強度比および吸収の影響のな

い強度比、$(\mu/\rho)_{sp}^{X(i)}$、$(\mu/\rho)_{sp}^{Z(j)}$ はそれぞれ電子線照射領域における特性X線 X(i)、Z(j) の質量吸収係数、ρ、t はそれぞれ同領域の密度および膜厚、θはX線のとり出し角である。この式はX線の吸収補正式と同形であるが、吸収補正では$(I_{Z(j)}/I_{X(i)})_0$を求めるのに対し、膜厚決定ではこの項はあらかじめ次のように与えられる。

$$(I_{Z(j)}/I_{X(i)})_0=(C_Z/C_X)\cdot k_{X(i)Z(j)} \qquad (5.2)$$

ここで、C_X、C_Zは電子線照射領域の X、Z 元素の重量濃度、$k_{X(i)Z(j)}$はZ(j)線に対する X(i) 線のk因子である。

X線のとり出し角θは分析電顕に固有な既知の値であり、質量吸収係数 $(\mu/\rho)_{sp}^{X(i)}$、$(\mu/\rho)_{sp}^{Z(j)}$ および密度ρは次式により求められる。

$$(\mu/\rho)_{sp}^{X(i)}=\Sigma C_J(\mu/\rho)_J^{X(i)} \qquad (5.3)$$

$$(\mu/\rho)_{sp}^{Z(j)}=\Sigma C_J(\mu/\rho)_J^{Z(j)} \qquad (5.4)$$

$$1/\rho=\Sigma C_J/\rho_J \qquad (5.5)$$

ここで、 C_J は電子線照射領域中の J (J=A、B、・・・) 元素の重量濃度、$(\mu/\rho)_J^{X(i)}$、$(\mu/\rho)_J^{Z(j)}$は J元素中での X(i)、Z(j) 特性X線の質量吸収係数、ρ_J は J元素の密度である。

電子線照射領域の組成が既知の場合、膜厚は容易に決定できる。組成を (5.3) ～(5.5) 式に代入して $(\mu/\rho)_{sp}^{X(i)}$、$(\mu/\rho)_{sp}^{Z(j)}$、 ρを求めれば (5.1)式中の t以外の量はすべて知ることができるため tが求められる。(5.1) 式で X(i) を Z(i) とし、 $i\neq j$ であるなら、(5.1) 式はMorrisら[68]の式と同形となる。この場合、(5.2) 式中の強度比$(I_{Z(j)}/I_{X(i)})_0$は $C_Z/C_X=C_Z/C_Z=1$ となるため濃度に依存しないことになる。

5．3　組成決定

電子線照射領域の組成が未知の場合、特性X線の試料中への吸収が無視でき

れば、(1.1) 式の比例法により組成が決定できるが、測定した特性X線に吸収量の大きいものがある時は (1.4)、(1.5) 式によって測定強度比 $(I_J/I_B)_m$ の吸収補正を行なわなければならない。

この吸収補正に必要な膜厚は、(5.1) 式で求めた値を利用する。ただし、(5.1) 式で膜厚を求める際に、濃度に依存する質量吸収係数や密度を用いるため、図5.1 のフローチャートに示すように、膜厚と濃度がある一定値に収束するまで膜厚決定、吸収補正、組成決定を繰り返し行なう。この時、膜厚決定用の特性X線 X(i)、Z(j) のいずれか一方は組成決定に使用できない。これは、膜厚という濃度以外の未知数が一つ増えるためである。

5．4　精度

ＤＸＡ法により精度の高い組成決定を行なうには、吸収補正に必要な膜厚を正確に求めることが重要となる。いま、Δt を膜厚決定時の誤差とすると、(5.1) 式よりΔt は次式で与えられることになる。

$$\Delta t \leqq \left| CF_{x(i)z(j)}/\{d(CF_{x(i)z(j)})/dt\} \right| \cdot \{ \left| \Delta(I_{x(i)}/I_{z(j)})_o/(I_{x(i)}/I_{z(j)})_o \right| + \left| \Delta(I_{x(i)}/I_{z(j)})_m/(I_{x(i)}/I_{z(j)})_m \right| \} \quad (5.6)$$

ここで、$CF_{x(i)z(j)}$は (1.5)式と同形をとる。

膜厚が薄くX線が膜厚の半分の深さですべて発生すると考えることができれば、$CF_{x(i)z(j)}$は (1.6)式と同様、次のような近似式で表わせる。

$$CF_{x(i)z(j)} \fallingdotseq \exp\{[(\mu/\rho)_{sp}{}^{x(i)} - (\mu/\rho)_{sp}{}^{z(j)}]\rho(t/2)\mathrm{cosec}\,\theta\} \quad (5.7)$$

従って、

$$d(CF_{x(i)z(j)})/dt \fallingdotseq \tfrac{1}{2} CF_{x(i)z(j)}[(\mu/\rho)_{sp}{}^{x(i)} - (\mu/\rho)_{sp}{}^{z(j)}]\rho\,\mathrm{cosec}\,\theta \quad (5.8)$$

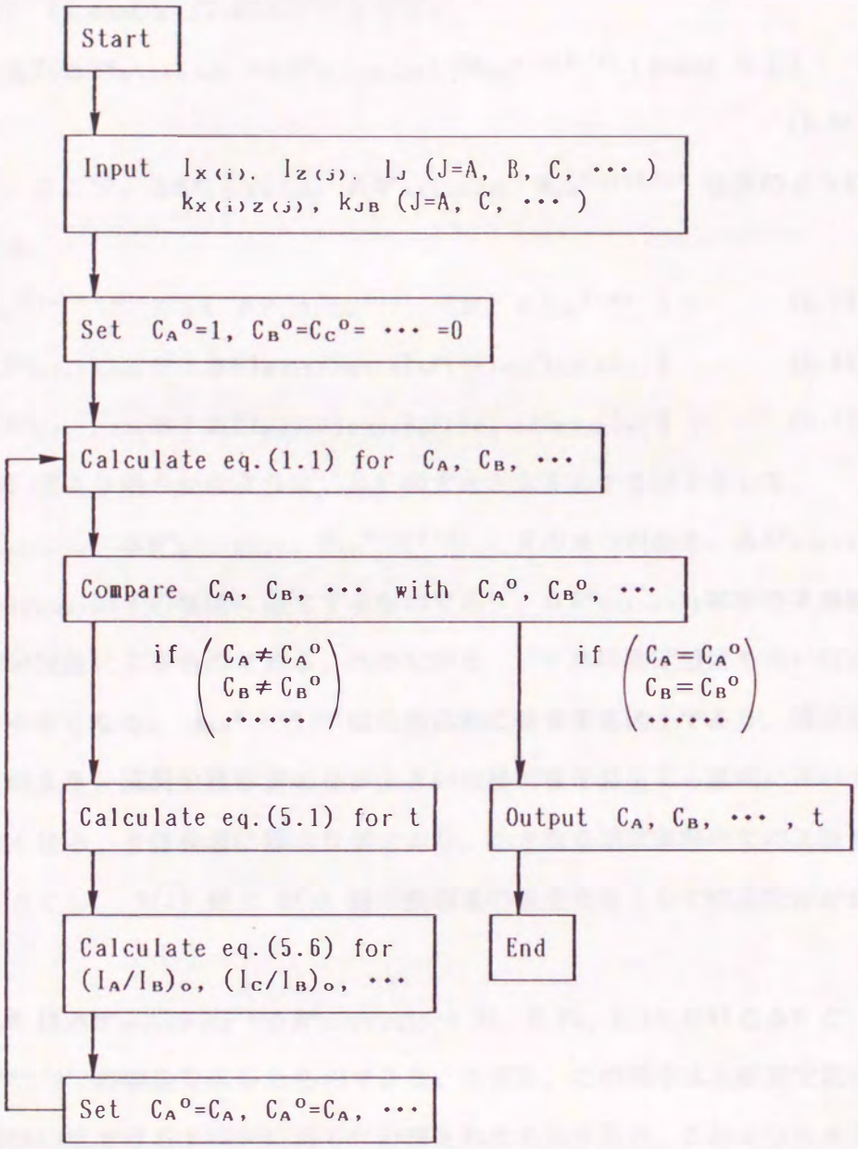


図５．１　ＤＸＡ法による膜厚と組成決定のためのフローチャート。

(5.7)、(5.8)式を (5.6)式に代入すると、

$$\Delta t \leqq 2(\Delta R^{o}{}_{x(i)z(j)} + \Delta R^{m}{}_{x(i)z(j)})/(M_{sp}{}^{x(i)z(j)} \mid \mathrm{cosec}\ \theta \mid) \tag{5.9}$$

を得る。ここで、$\Delta R^{o}{}_{x(i)z(j)}$、$\Delta R^{m}{}_{x(i)z(j)}$、$M_{sp}{}^{x(i)z(j)}$ は次のように定義される。

$$M_{sp}{}^{x(i)z(j)} \equiv \mid (\mu/\rho)_{sp}{}^{x(i)} - (\mu/\rho)_{sp}{}^{z(j)} \mid \rho \tag{5.10}$$

$$\Delta R^{o}{}_{x(i)z(j)} \equiv \mid \Delta(I_{x(i)}/I_{z(j)})_{o}/(I_{x(i)}/I_{z(j)})_{o} \mid \tag{5.11}$$

$$\Delta R^{m}{}_{x(i)z(j)} \equiv \mid \Delta(I_{x(i)}/I_{z(j)})_{m}/(I_{x(i)}/I_{z(j)})_{m} \mid \tag{5.12}$$

(5.9) 式より明らかなように、Δt の大きさを左右する因子として、$\Delta R^{o}{}_{x(i)z(j)}$、$\Delta R^{m}{}_{x(i)z(j)}$、$M_{sp}{}^{x(i)z(j)}$ 、θの4つがある。$\Delta R^{o}{}_{x(i)z(j)}$ は$k_{x(i)z(j)}$因子の精度に由来するものであり、$\Delta R^{m}{}_{x(i)z(j)}$は特性X線強度比の測定精度によるものである。当然ながら、いずれの測定精度も高いほど Δt は小さくなる。 $M_{sp}{}^{x(i)z(j)}$は分析試料に依存する因子であり、膜厚決定は密度の大きい試料や吸収量の差が大きい特性X線を発生する試料において精度が高くなる。θは装置に固有な値であり、小さなθ値は試料中でのX線光路長を大きくし、 X(i) 線と Z(j) 線の吸収量の差を大きくして膜厚精度が良くなる。

図5.2 は$\Delta R^{o}{}_{x(i)z(j)} + \Delta R^{m}{}_{x(i)z(j)}$=0.01、0.05、0.1における$\Delta t$ と $M_{sp}{}^{x(i)z(j)}$ の関係を示したものである。ただし、この関係は本研究で用いたJEM-2000FXにおけるθ=70°に対して計算されたものである。これよりも小さいθの分析電顕では、Δt は図5.2 に描かれた曲線より小さい値をとる。

図5.2 より、たとえば $M_{sp}{}^{x(i)z(j)}=10^{-3}$ nm^{-1}の場合、$\Delta R^{o}{}_{x(i)z(j)} + \Delta R^{m}{}_{x(i)z(j)}$=0.01 に対して$\Delta t \leqq 20$ nm となる。言い換えれば、Δt が 20 nm以下であるためには、$M_{sp}{}^{x(i)z(j)}$ は$\Delta R^{o}{}_{x(i)z(j)} + \Delta R^{m}{}_{x(i)z(j)}$=0.01 に対して少なくとも 10^{-3} nm^{-1}より大きくなければならない。

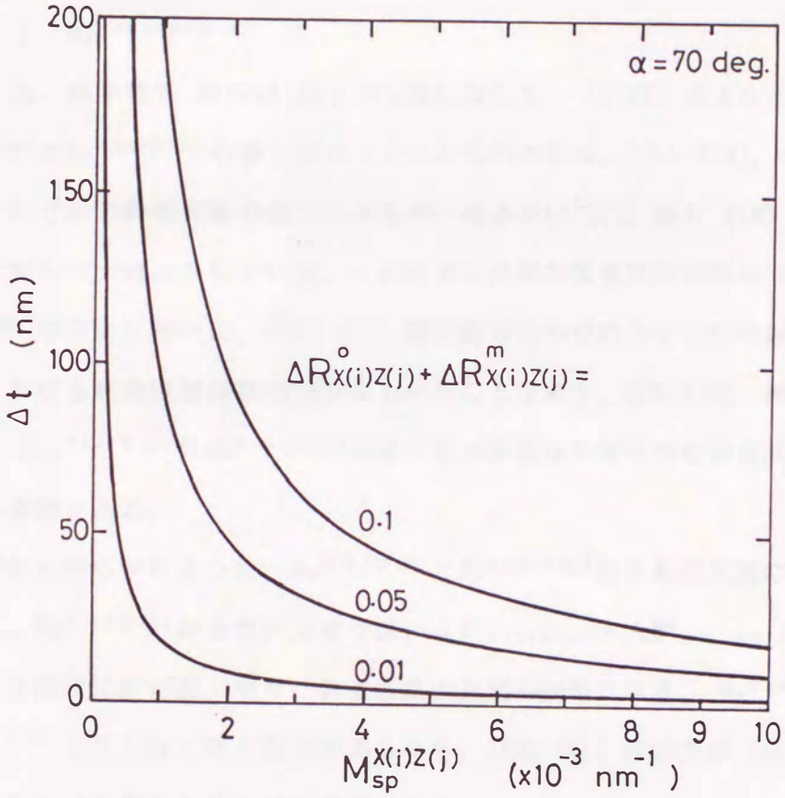


図５．２　$\Delta R^{o}_{x(i)z(j)} + \Delta R^{m}_{x(i)z(j)}$=0.01、0.05、0.1に対するΔt と $M_{sp}{}^{x(i)z(j)}$ との関係。

5．5　精度に及ぼす諸因子の検討

本節では、ＤＸＡ法の精度に及ぼす因子$\Delta R^{o}_{X(i)Z(j)}$、$\Delta R^{m}_{X(i)Z(j)}$、$M_{sp}^{X(i)Z(j)}$ についてさらに検討を加える。

5．5．1　$M_{sp}^{X(i)Z(j)}$

図5.3 は、原子番号 20(Ca) 以上の元素に対して、(5.12) 式より計算した$M_Z^{Z(L)Z(K)}$と$M_Z^{Z(M)Z(L)}$の値をプロットしたものである。Z(L)-Z(K)、Z(M)-Z(L)のそれぞれの特性Ｘ線の組でエネルギーの小さい Z(L) 線と Z(M) 線エネルギーに対してプロットしている。この計算に必要な質量吸収係数は Birksと Criss[69] の表より用いた。Z(M)-Z(L) 線の組み合わせの中で示した破線はその範囲における質量吸収係数の値がなっかたことを示す。図5.3 は、純元素の試料か、$M_{sp}^{X(i)Z(j)} \fallingdotseq M_Z^{Z(i)Z(j)}$の成り立つ微量な元素を含む合金試料に対してのみ有効である。

この図から明らかなように、$M_Z^{Z(L)Z(K)}$と$M_Z^{Z(M)Z(L)}$はともに元素に大きく依存する。$M_Z^{Z(i)Z(j)}$が小さい元素では、$\Delta R^{o}_{X(i)Z(j)} + \Delta R^{m}_{X(i)Z(j)}$が小さくない限り膜厚精度が悪くなり、ＤＸＡ法の適用が困難になる。$M_Z^{Z(M)Z(L)}$は$M_Z^{Z(L)Z(K)}$より大きくなる傾向があるため、Z(M)-Z(L) 線の方が Z(L)-Z(K) 線の組み合わせよりもＤＸＡ法には適することになる。

図5.4 は、$M_{sp}^{X(i)Z(j)}$ を合金元素濃度の関数として計算し、$M_{sp}^{X(i)Z(j)}$に及ぼす合金化の影響を調べたものである。例として、Ni-T (T=Al、Fe および周期律表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa 族の元素) 系よりとった。図5.4(a)には$M_{sp}^{Ni(L)Ni(K)}$ を、図5.4(b)には$M_{sp}^{T(L)T(K)}$ (T=Zr、Nb、Mo)と$M_{sp}^{T(M)T(L)}$ (T=Hf、Ta、W) を示す。図5.4(a)の$M_{sp}^{Ni(L)Ni(K)}$ は、Al以外の添加元素の増加とともに大きくなることがわかる。これは、Ni L線の吸収が Ni 自身でよりも Fe やⅣa、Ⅴa、Ⅵa 族元素での方が大きく、一方、Ni K 線の吸収はどの元

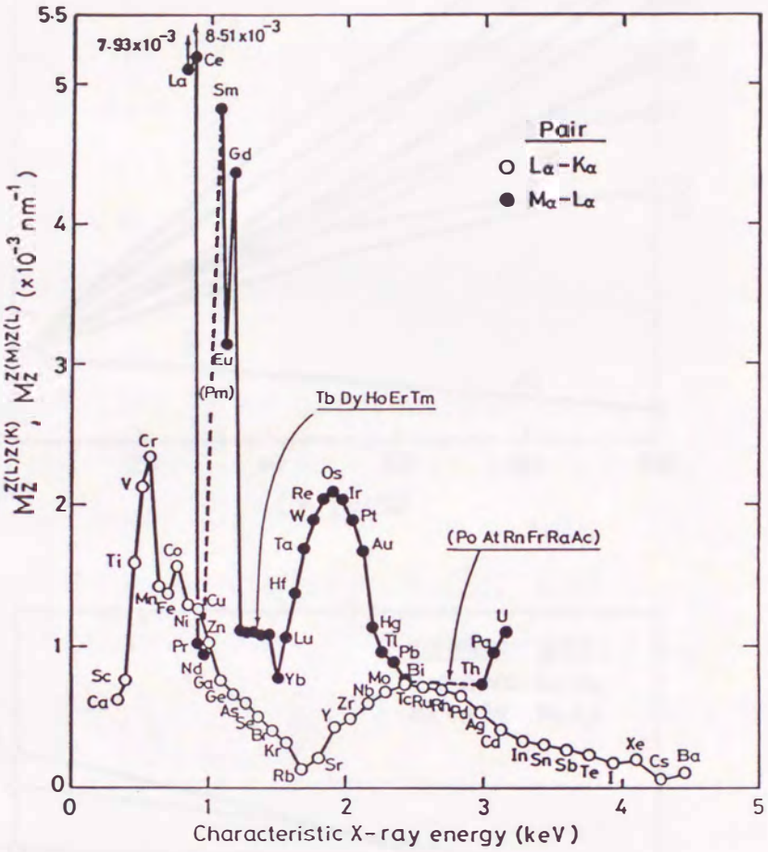


図５．３　Z(L)、Z(M)線のエネルギーに対してそれぞれプロットした $M_Z^{Z(L)Z(K)}$、$M_Z^{Z(M)Z(L)}$。

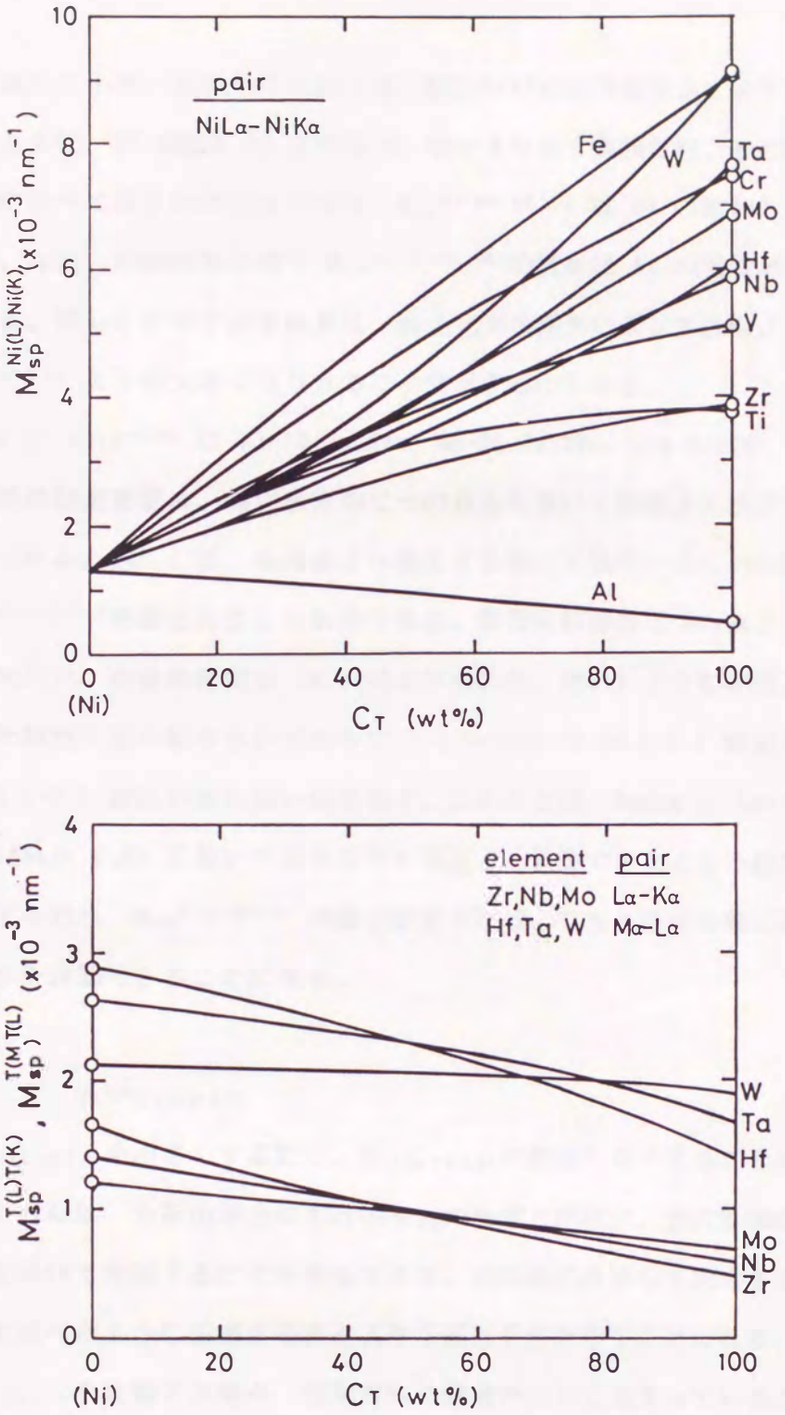


図５．４　合金元素の濃度の関数として計算した $M_{sp}^{X(i)Z(j)}$。
（ａ）$M_{sp}^{Ni(L)Ni(K)}$ と合金元素濃度の関係。
（ｂ）$M_{sp}^{T(L)T(K)}$ 及び $M_{sp}^{T(M)T(L)}$ と合金元素濃度の関係。

素でも極めて小さいということによる。図5.4(b)も同様な理由により説明される。たとえば、Hf M線は Hf よりも Ni 中でより多く吸収され、その吸収量は Hf L線に比べてはるかに大きくなり、$M_{sp}^{Hf(M)Hf(L)}$ は Ni の添加とともに増大する。なお、Alの添加に伴う $M_{sp}^{Ni(L)Ni(K)}$の減少は Al の密度が小さいことによる。図5.4 に示す計算結果は、合金元素の添加によっては$M_{sp}^{X(i)Z(j)}$は$M_Z^{Z(i)Z(j)}$よりも大きくなりうることを示すものである。

Romig と Carr[70] は Ni-10.5wt%Mo、Mo-26.7wt%Re、U-6.0wt%Nb、U_2Mo において膜厚決定を試み、特に後者の二つの合金において精度よく決定できたと報告している。図5.5 は、各合金より発生する特性X線のいくつかの組に対して $M_{sp}^{X(i)Z(j)}$の値を計算したものである。質量吸収係数は Birksと Crissの値[69]を用い、合金の密度は (5.5)式より求めた。図5.5 よりわかるように、計算した特性X線の組み合わせの中で U-6.0wt%Nb の Nb L-U L 線組と、U_2Mo 中の Mo L-U L 線組が最も高い値を示す。このことは、Romig と Carr[70] が U-6.0wt%Nbと U_2Mo においてのみ膜厚が精度よく決定できたとする結果と一致する。すなわち、$M_{sp}^{X(i)Z(j)}$ の値を計算すれば、ＤＸＡ法が有効に適用できるかどうか評価できることになる。

５．５．２　$\Delta R^o_{X(i)Z(j)}$

$\Delta R^o_{X(i)Z(j)}$を小さくするには、$k_{X(i)Z(j)}$の精度を良くすることが重要である。これには、分析の場合におけるk_{JB}の決定と同様に、濃度既知の薄膜標準試料を用いて実測することが最善である。理論的に計算して求める方法は、第３章で述べたように正確さを欠き大きな誤差をもたらすことになる。

$k_{X(i)Z(j)}$を実測する場合、標準試料の濃度が正しく求まっていることが必要である。ただし、同一元素から発生した特性X線の組み合わせを膜厚決定に使用する場合には、濃度に付随した誤差は除かれることになる。これは、

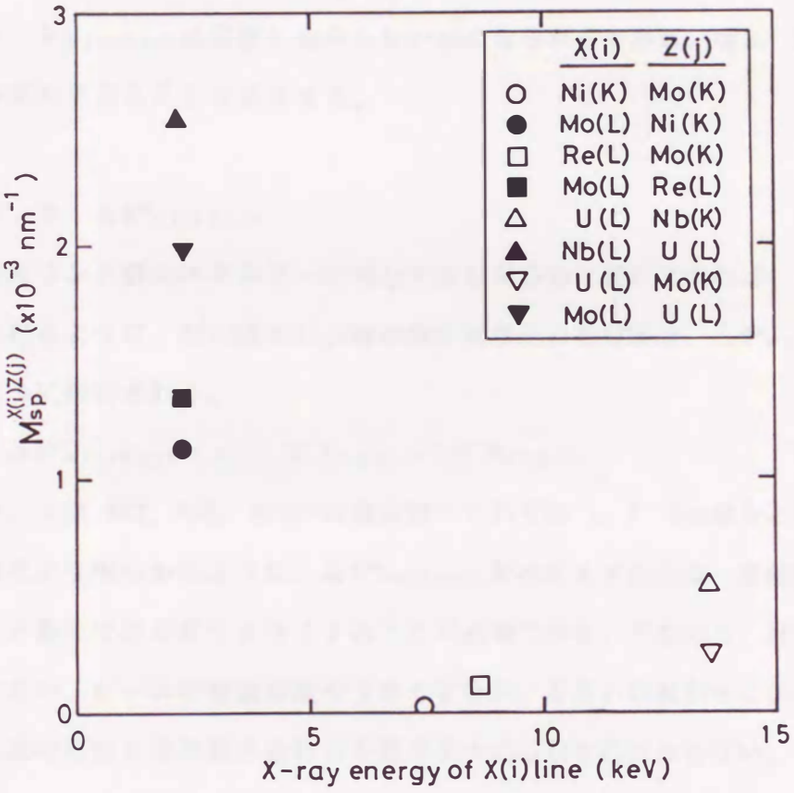


図5．5　Romig と Carr[70] が用いた合金の幾つかの X(i)-Z(j)組に対して計算した $M_{sp}^{X(i)Z(j)}$。

$$k_{x(i)z(j)}=(C_x/C_z)_{std}\cdot(I_{z(j)}/I_{x(i)})_{std} \qquad (5.13)$$

という関係が X=Zの場合、

$$k_{z(i)z(j)}=I_{z(j)}/I_{z(i)} \qquad (5.14)$$

となり、$k_{z(i)z(j)}$は濃度に依存しない形になるからである。なお、添字 std は標準試料であることを意味する。

5．5．3　$\Delta R^m{}_{x(i)z(j)}$

X線カウント数がエネルギーに対してガウス分布に従うとすれば、(1.9) 式に示されるように、X(i)線とZ(j)線の測定強度比の相対誤差、$\Delta R^m{}_{x(i)z(j)}$は次のように表わされる。

$$\Delta R^m{}_{x(i)z(j)} = \nu(1/\sqrt{N_{x(i)}} + 1/\sqrt{N_{z(j)}}) \qquad (5.15)$$

ここで、νは 68%、95%、99%の信頼区間でそれぞれ 1、2、3の値をとる。

この式より明らかなように、$\Delta R^m{}_{x(i)z(j)}$を小さくするには、各特性X線のカウント数をできる限り大きくすることが必要である。すなわち、計測時間を長くするか、ビームの電流密度を大きくするか、あるいは試料中に多量に含まれる元素の特性X線の組み合わせを選ぶようにしなければならない。

5．6　DXA法の有効性の評価

Ni-Al-Ta三元合金を用いてDXA法の有効性を調べる。表5.1 には、この合金の組成、膜厚および各元素からの特性X線強度を示す。ただし、これらの値は単にDXA法の有効性を評価するために仮想的に設けたものである。表5.1 中の吸収の影響を含む特性X線の強度は、次式を用いて吸収の影響を含まない強度から算出したものである。

$$(I_{J(i)})_m=(I_{J(i)})_0\{1-\exp[-(\mu/\rho)_{sp}{}^{J(i)}\ \rho t\mathrm{cosec}\,\theta]\}$$
$$/[(\mu/\rho)_{sp}{}^{J(i)}\ \rho t\mathrm{cosec}\,\theta] \qquad (5.16)$$

表５．１　ＤＸＡ法の有効性を調べるために用いた Ni-Al-Ta 仮想合金の組成膜厚、特性Ｘ線強度。

Composition C (wt%)	Thickness (nm)	X-ray intensity I (counts)	
		Absorption free	Absorbed
75 Ni	500	$I_{Ni(K)}=60000$	59073
10 Al		$I_{Al(K)}=10000$	5355
15 Ta		$I_{Ta(L)}=4000$	3951
		$I_{Ta(M)}=12000$	7208

ここで、$(I_{J(i)})_m$、$(I_{J(i)})_o$はそれぞれ吸収の影響を含む場合と含まない場合の J(i) 線強度である。なお、J(i)=Al K、Ni K、Ta L、Ta M である。図5.1のフローチャートをもとに作成したプログラムに、$(I_{J(i)})_m$と、(5.13)式より求めた$k_{Al(K)Ni(K)}$、$k_{Ta(L)Ni(K)}$、$k_{Ta(M)Ni(K)}$を入力し、新しい濃度値と前の濃度値との差が 0.01 wt% 以下になるまで繰り返し計算を行なった。組成決定には Ni K、Al K、Ta L 線を、膜厚決定には Ta M-Ni K線の組み合わせを用いた。

図5.6 は繰り返し計算の回数毎に Ni、Al、Ta の濃度と膜厚をプロットしたものである。最初の２回の繰り返し計算で濃度と膜厚はほぼ真の値に近づき、その後の数回の繰り返し計算でわずかに調整され真の値となっている。この計算結果より、ＤＸＡ法は正しく活用できることが知られる。

５．７　考察

ＤＸＡ法の特長は、微小領域の膜厚と組成を同時に決定できることである。ただし、この決定を可能にするには、試料中に原子番号 20 の Ca かそれ以上の元素が少なくとも一つ含まれていることが必要である。これは、Ca以下の元素は K線の特性Ｘ線しか発生せずにすべては組成決定用に使われ、膜厚決定用の特性Ｘ線が不足することによる。なお、試料の組成がわかっている場合は、$M_{sp}^{X(i)Z(j)}$ が十分に大きいという条件を満たす限りどの特性Ｘ線の組み合わせも膜厚決定に利用できる。

通常の Be 窓型Ｘ線検出器を用いる場合、ＤＸＡ法の適用性は制限を受けることになる。これは、低ネルギー側の特性Ｘ線は検出器のBe窓でかなり吸収されてしまうことによる。一般に、特性Ｘ線のエネルギーが 1 keVより低い、L 線の場合では原子番号 30 の Zn 以下、 M線の場合では原子番号 60 のNd以下の元素を含む試料での適用は困難となる。最近開発されてきている超薄窓型

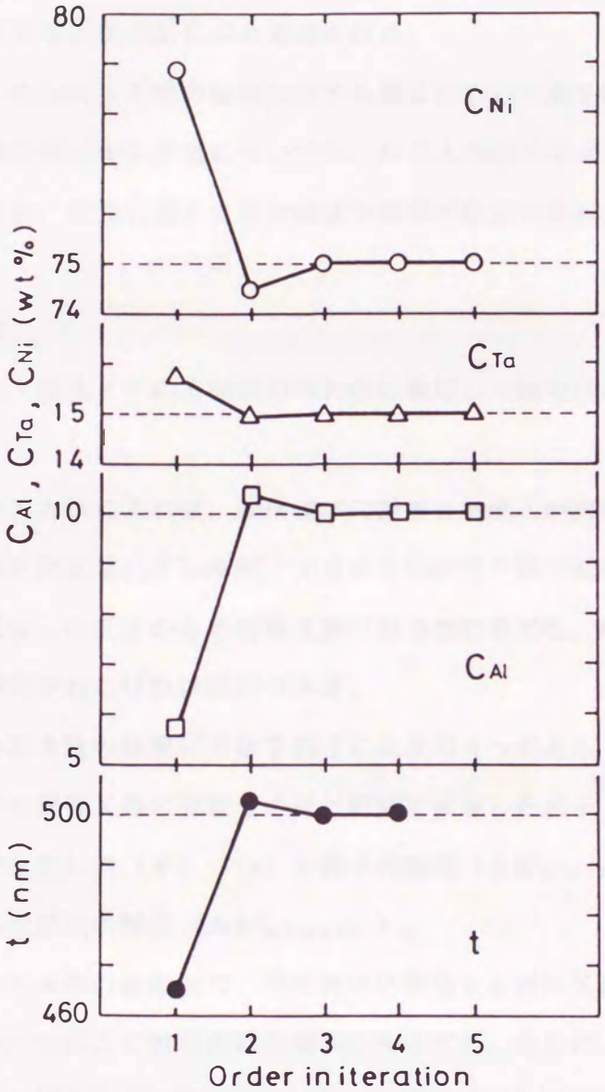


図５．６　繰り返し計算の回数毎にプロットした Ni、Al、Ta 濃度と膜厚。

検出器（UTW)や窓なし型検出器（WL）によれば、 0.2 keVのエネルギーを持つ特性Ｘ線も十分検出可能となっているため、これらの検出器を用いればＤＸＡ法の適用性はさらに拡がるものと期待される。

本章では、もっぱらＸ線の吸収に対する補正について取り扱ってきたが、蛍光に対する補正が必要な場合についても、ＤＸＡ法のプログラムに容易に組み込むことができ、蛍光も補正された組成や膜厚が決定できる。

５．８　結言

ＤＸＡ法の一般化とその有効利用のために検討した結果は以下のとおりである。

（１）　ＤＸＡ法によれば、局所領域の膜厚と組成とが同時に決定できる。

（２）　膜厚決定は必ずしも同一元素からの特性Ｘ線の組み合わせに限る必要はなく、異なった元素からの特性Ｘ線の組み合わせでも、両方の特性Ｘ線が組成決定に使用されなければ利用できる。

（３）　ＤＸＡ法の精度に及ぼす因子には次の４つがある：(a) 膜厚決定に使用する一組の特性Ｘ線の吸収量の差と密度に依存した因子（$M^{x(i)z(j)}{}_{sp}$)、(b) Ｘ線の取り出し角（θ）、(c) k因子の精度（$\Delta R^{o}{}_{x(i)z(j)}$)、(d) 測定した特性Ｘ線強度比の精度（$\Delta R^{m}{}_{x(i)z(j)}$）。

（４）　ＤＸＡ法の適用性は、膜厚決定に使用する特性Ｘ線の組み合わせの中でいずれか一方がよく吸収される場合に向上する。さらに、低エネルギー特性Ｘ線が検出可能な超薄窓型Ｘ線検出器（UTW)や窓なし型Ｘ線検出器(WL)を用いることによって適用範囲が拡大する。

（５）　ＤＸＡ法による組成決定と膜厚決定に必要な情報は特性Ｘ線の強度だけであり、コンピュータ処理による分析の迅速化が期待できる。

第６章　ＤＸＡ法による膜厚決定

６．１　序言

分析電顕による膜厚測定法には、第５章で述べたＤＸＡ法以外にもLorimerら[40]や Knox[41] の提案によるコンタミネーションスポット間隔法（ＣＳＳ法）、Kelly ら[44]の収束電子線回折法（ＣＢＥＤ法）、電子線エネルギー損失分光器を利用した方法（ＥＥＬＳ法）[71]などがある。このような膜厚測定が、試料の内部観察をはじめ微小領域の定量分析や結晶構造解析と同時にできるため、分析電顕は転位密度の測定や微細析出粒子の体積分率測定などの組織の定量化に有効に利用できるものと期待される。本章では、ＤＸＡ法で求めた膜厚をＣＳＳ法やＣＢＥＤ法によるそれと比較し、簡便性と信頼性の両面から膜厚決定に対するＤＸＡ法の有用性について検討する。また、微細な析出粒子を含む試料での膜厚決定にＤＸＡ法を適用し、微細粒子の体積分率測定にＤＸＡ法が有効に利用できることを示す。

６．２　実験方法

６．２．１　試料

膜厚測定用には、冷間圧延後十分焼きなました純 Ni、第３章で使ったｋ因子決定用のNi-12.11Al-6.90W (mass%)薄膜標準試料、さらに、田ら[72]が作製した Ni-9.24Al-3.65Ti (mass%) 微細析出合金の薄膜試料を用いた。Ni-Al-Ti合金は、1473 Kで 7日間溶体化処理後 1073 K で 3時間時効処理し、$L1_2$ 型規則構造を持つ $Ni_3(AlTi)\gamma'$ マトリックスに不規則γ相を微細に析出させたものである。いずれの試料についても透過電顕用薄膜はツインジェット電解研磨法で作製した。

６．２．２　膜厚測定

分析電顕として、Tracor Northern 社のSi(Li)検出器を備えた JEM-2000FX を加速電圧 200 kV のもとで用いた。

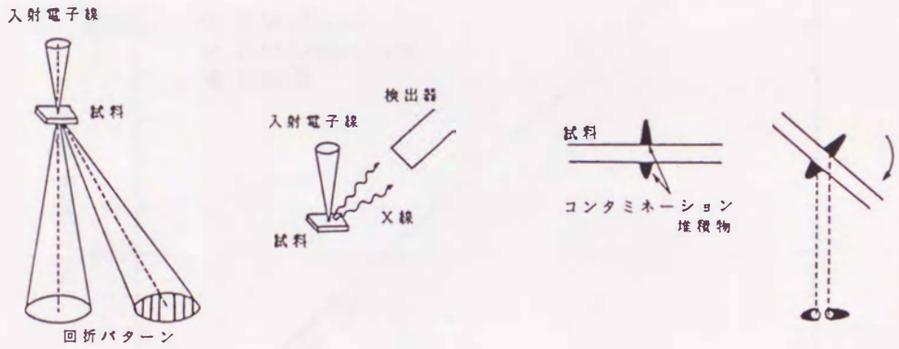
開き角の大きい直径約 50 nmの収束電子線を２ビーム条件下で試料にほぼ垂直に入射し、回折モードにしてＣＢＥＤパターンを撮影すると同時にＸ線強度を測定した。所定の時間（通常 200秒）Ｘ線強度を測定したのち、電子線照射箇所の入射側と出射側の表面に円錐状にできたコンタミネーション堆積物の間隔を試料を約 25°傾けて撮影した。これら一連の測定手順については図6.1 に図解した。なお、試料表面にコンタミネーション堆積物が形成されない場合には、ＣＳＳ法による膜厚測定は行なえなっかた。膜厚は、ＣＢＥＤ法の場合 Kelly ら[44]の方法によって求め、ＣＳＳ法の場合 Lorimerら[40]やKnox[41]が行ったようにコンタミネーション堆積物の間隔と試料傾斜角度から求めた。ＤＸＡ法による膜厚決定は第５章で述べた手順に従った。このような３種類の方法による膜厚測定はいろいろな異なった膜厚下で繰り返した。

６．３　結果および考察

６．３．１　純Ｎｉ

図6.2 はＤＸＡ法とＣＢＥＤ法で決定した膜厚を Ni K 線強度に対してプロットしたものである。ＤＸＡ法ではNi K線とNi L線の吸収差より、ＣＢＥＤ法では図6.3 に示すような(220) ２ビーム条件下の回折パターンより膜厚を求めた。純 Ni 中での Ni K 線の吸収は無視できるほど小さいため、Ni K線強度と膜厚との間には比例関係が成り立つことになる。図6.2 から明らかなように、ＤＸＡ、ＣＢＥＤ両法とも原点を通るよい直線関係が得られている。しかし、ＤＸＡ法で求めた膜厚はＣＢＥＤ法のそれよりも４倍ほど高い。これはＤＸＡ法で膜厚決定に必要な質量吸収係数、特に Ni 中での Ni L 線の質量吸収係数

測定手順



（１）収束電子線回折パターンの撮影　（２）特性X線強度測定　（３）コンタミネーション堆積物間距離測定

図6．1　DXA法、CBED法、CSS法で同一箇所の膜厚を同時に測定するための測定手順。

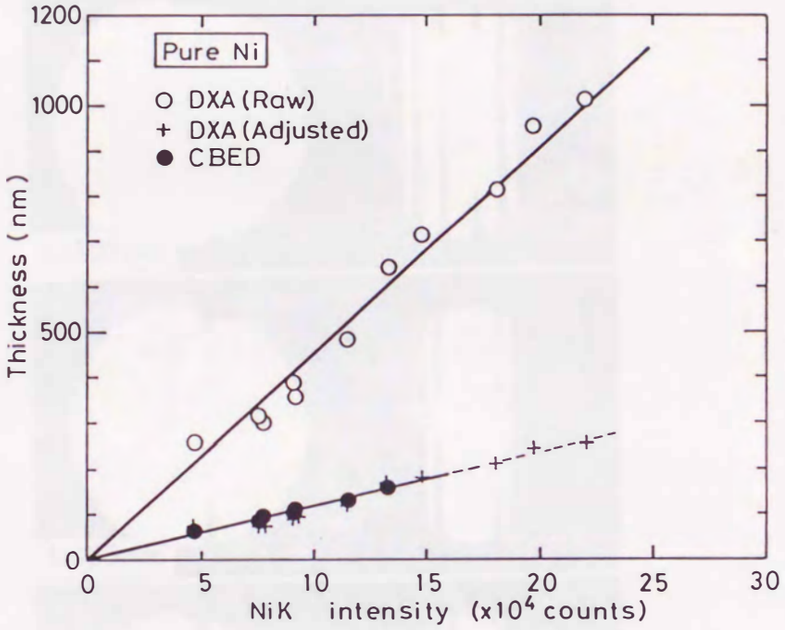


図６．２　純 Ni 試料においてＤＸＡ法及びＣＢＥＤ法で求めた膜厚と $(I_{Ni(K)})_m$ との関係。

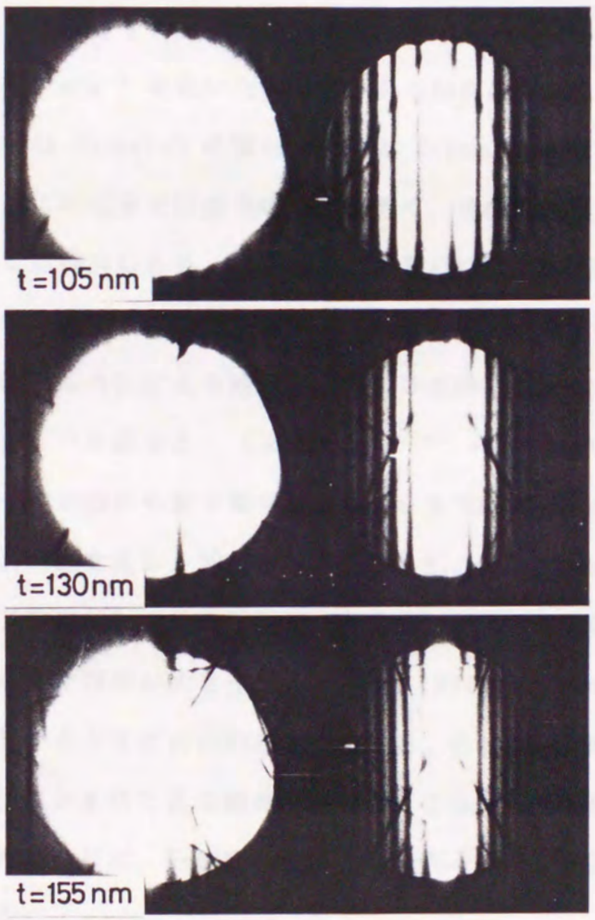


図６．３　(220) ２ビーム条件下で得た３つの異なった膜厚下での収束電子線回折パターン。

$(\mu/\rho)_{Ni}^{Ni(L)}$が正確でなかったためと考えられる。

図6.4 は Z元素中での Z L 線の質量吸収係数 $(\mu/\rho)_Z^{Z(L)}$ を Z元素の原子番号に対してプロットしたものである。各点は Heinrich[60] 及び Birks と Criss[69]の表よりとった。 Heinrich は原子番号 33 の As 以下の元素に対しては示しておらず、従って本実験では Birksと Crissによる値 $(\mu/\rho)_{Ni}^{Ni(L)}$= 1520cm^{2}g^{-1} を用いた。図6.4 から知れるように、原子番号 44 のRu 以上の元素では Heinrich の値も Birksと Crissの値も両者にほとんど差はないが、 Ru 以下の元素では前者の方が大きく、その差は原子番号が小さくなるほど大きくなる傾向にある。一般に、ＣＢＥＤ法による膜厚決定は、条件設定や解析手順が複雑であるが膜厚精度は高いとされている。いま、図6.2 の＋印で示すようにＤＸＡ法による膜厚がＣＢＥＤ法のそれと等しくなるように $(\mu/\rho)_{Ni}^{Ni(L)}$を選ぶと、 $(\mu/\rho)_{Ni}^{Ni(L)}$ =5700±400cm^{2}g^{-1} となった。Heinrichの一連の値から原子番号 28 の Ni まで精度よく外挿することは難しくこの値の有効性を正しく評価できないが、Birks と Crissの値は特に原子番号が小さい元素に対してはかなり低く与えられている可能性が強い。すなわちＤＸＡ法で求めた膜厚が大きくなったのは、 Birksと Crissによる $(\mu/\rho)_{Ni}^{Ni(L)}$ の値が小さすぎたためと考えられる。もし信頼性の高い質量吸収係数が得られればＤＸＡ法による膜厚精度は高くなると考えられる。また逆に、厚さが既知の膜があれば、分析電顕により質量吸収係数を容易に評価できることを示している。

６．３．２ Ni-Al-W 標準試料

図6.5 はＤＸＡ法、ＣＢＥＤ法およびＣＳＳ法で決定した膜厚を Ni K 線強度に対してプロットしたものである。純 Ni の場合と同様、 Ni K 線の試料中での吸収は無視できるほど小さいため、 Ni K 線強度と膜厚との間には比例関

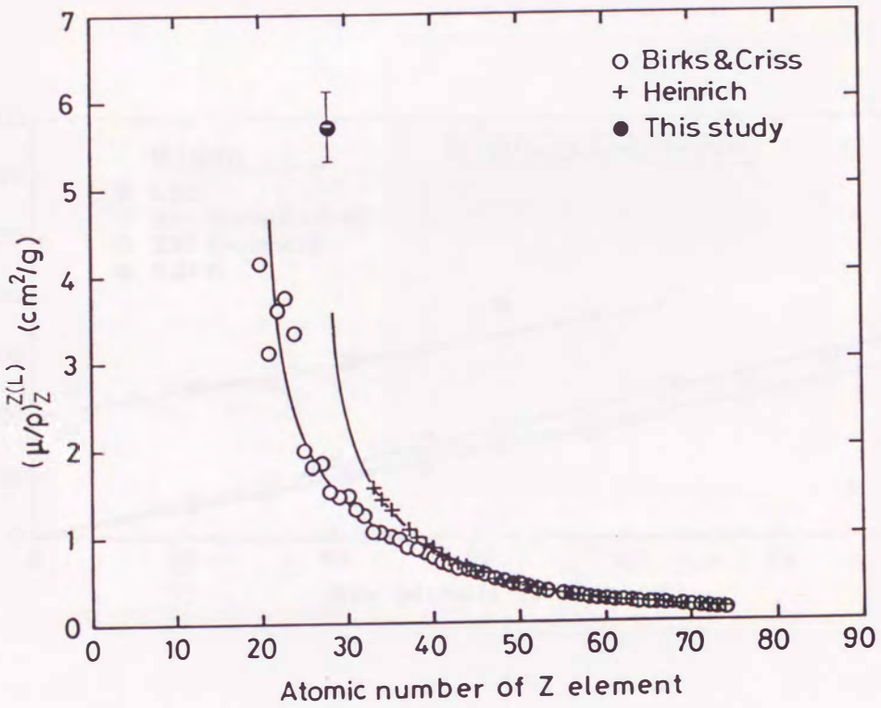


図6．4　Z 元素中での ZL線の質量吸収係数と Z元素の原子番号との関係。

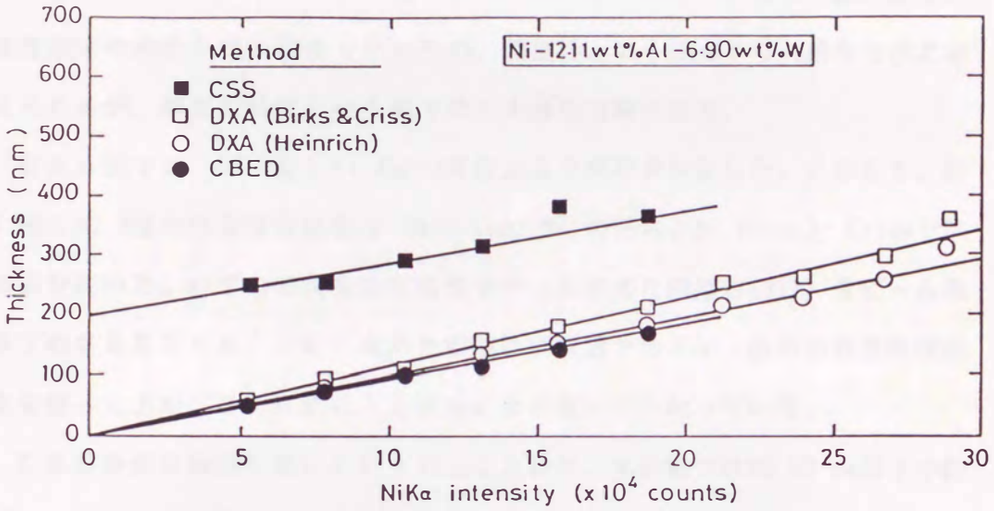


図６．５　Ni-12.11Al-6.90W (mass%)合金標準試料においてＤＸＡ法、ＣＢＥＤ法、ＣＳＳ法で求めた膜厚と$(I_{Ni(K)})_m$ との関係。

係が成り立ち、原点を通る直線となる。図6.5 を見ると、ＤＸＡ、ＣＢＥＤ、ＣＳＳいずれの方法で求めた結果も、膜厚と Ni K 線強度との間にはよい直線関係が成り立っている。しかし、ＣＳＳ法の直線は原点を通らず膜厚200 nmを横切っている。また、ＣＳＳ法での膜厚は他の方法での膜厚より常に高い値となっている。これらのことは、ＣＳＳ法による膜厚は一般に過大評価されるという従来の報告[61]-[63] と一致する。ＣＳＳ法はＣＢＥＤ法ほど膜厚決定の条件設定や解析手順が複雑でないため、簡便性という観点から有効な方法と考えられるが、膜厚の精度という面では不十分な方法となる。

ＤＸＡ法では、Ni K線とAl K線の吸収差より膜厚を決定した。このとき、Ni K 線とAl K線の質量吸収係数は Heinrich[60] の値および Birksと Criss[69] の値を用いた。いずれの質量吸収係数を使って求めた膜厚も(311) ２ビーム条件下のＣＢＥＤパターンから求めた膜厚と同程度であるが、前者の質量吸収係数を使った方がＣＢＥＤ法による膜厚により近い値となっている。

ＣＢＥＤ法は精度が高いという利点はあるが、本実験では約 50 nm以下や約 180 nm以上の膜厚測定は不可能であった。前者の場合、回折ディスク中に見られる Kossel-Mollenstedt フリンジ数が少なすぎて解析できなっかたことによる。また後者の場合、逆にフリンジ数が多すぎてフリンジの間隔が識別できなくなり解析不能になったことによる。一方、ＤＸＡ法は特性Ｘ線の強度が測定できさえすればよいため、膜厚測定可能な範囲に制限を受けず、薄いところでも厚いところでも膜厚測定が行える。さらに、ＤＸＡ法はＣＢＥＤ法のように電子線の入射方向を２ビーム条件に設定する必要がないため、膜厚測定が容易になる。

６．３．３　Ni-Al-Ti 析出合金

図6.6 は、 $Ni_3(Al,Ti)$ $L1_2$ 型規則相中に不規則γ相が微細に析出した田ら

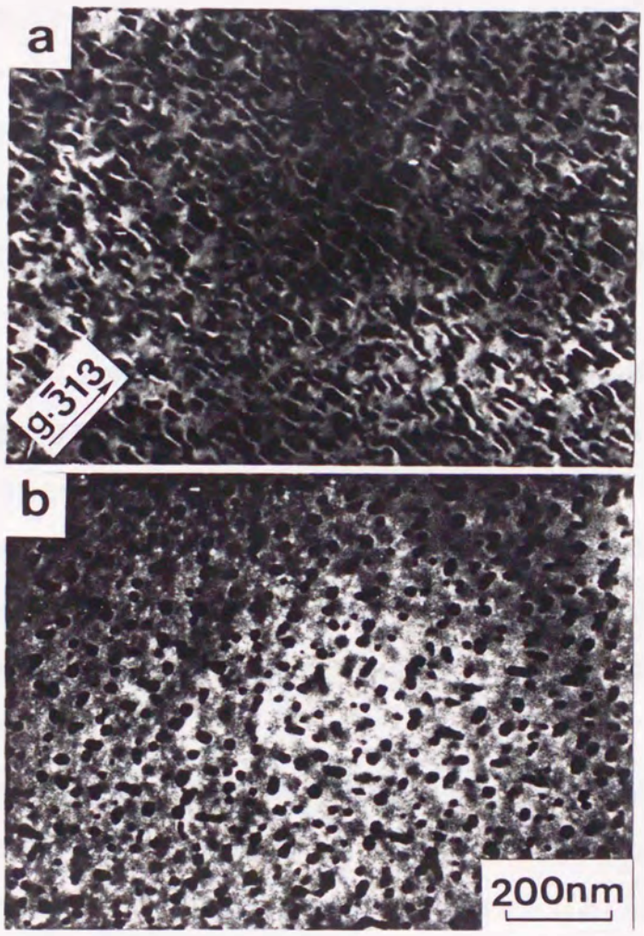


図６．６　Ni-9.24Al-3.65Ti (mass%)合金を 1423 K で溶体化処理後 1073 K で 3時間時効処理した透過電顕写真[83]。（ａ）明視野像、（ｂ）暗視野像。

[72]による透過電顕写真である。図6.6(a)は明視野像、図6.6(b)は暗視野像である。前者の明視野像写真から析出粒子のまわりには整合ひずみが存在することがわかる。

このような試料からＣＢＥＤ法による膜厚決定用のＣＢＥＤパターンを撮ると、粒子のまわりのひずみ場のために図6.7 のようになる。図6.7(a)(b) では回折ディスク中の Kossel-Mollenstedt フリンジの間隔が一様でなく、図6.7 (c) ではフリンジの一部が消失している。このような回折パターンでは、純Niで得た図6.3 に示す正常なＣＢＥＤパターンと違って解析が不能となり膜厚が決定できない。

図6.8 はＤＸＡ法で求めた膜厚とNi K線強度との関係を示す。膜厚決定にはNi K線とAl K線の吸収差を利用した。質量吸収係数は Birksと Criss[69]の値よりも信頼性の高い Heinrich[60] の値を用いた。試料中でのNi K線の吸収は無視できるほど小さいため、純 Ni や Ni-Al-W標準試料の結果と同様、膜厚とNi K線強度との間には比例関係が成り立つことになる。Ｘ線強度測定中はビームの径を約100 nmほどに拡げ、粒子とマトリックスの組成の違いによる影響がないようにした。

図6.8 からわかるように、薄い領域では膜厚は小さく測定される傾向にあるが、このような薄い領域を除けば膜厚とNi K線強度との間には原点を通るよい直線関係が得られている。薄い領域で膜厚が小さく測定されたのは、図6.9 に図解するように、膜厚が薄いために膜厚方向における粒子数が少なくなり、電子線照射箇所の組成がγ相のそれに偏ったためと考えられる。

ＤＸＡ法は粒子のまわりにひずみ場があっても、粒子のサイズが小さく微細に分散している限り、膜厚決定に有効に利用できる。

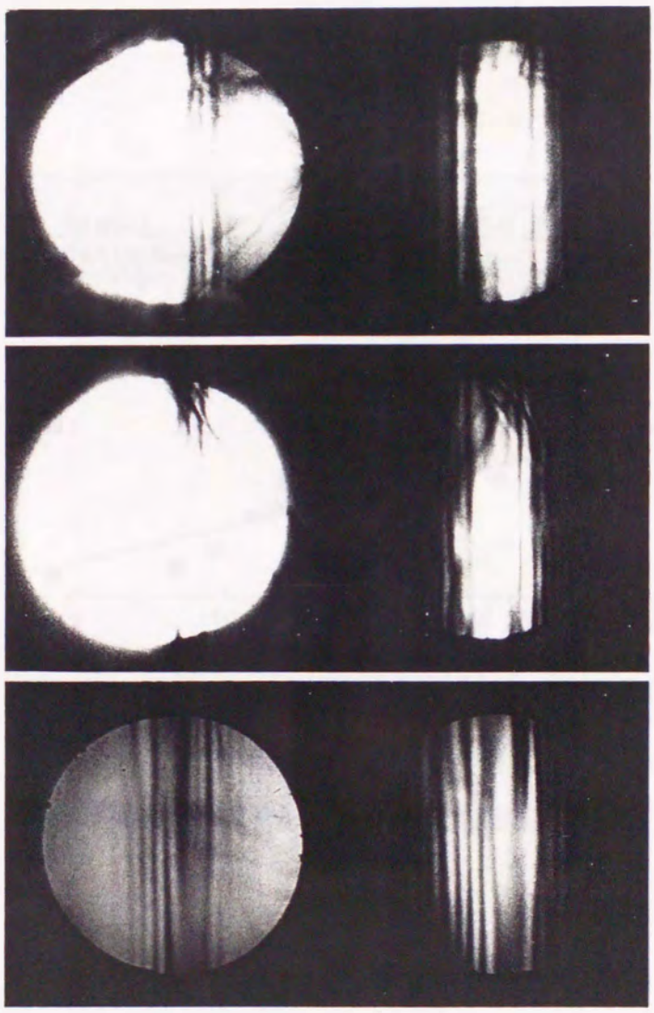


図６．７　図6.6 の組織状態で得た（311）２ビーム条件の収束電子線回折パターン。（ａ）回折ディスク中のフリンジの間隔が不均一。（ｂ）回折ディスク中のフリンジのゆがみ。（ｃ）回折ディスク中のフリンジが一部消失。

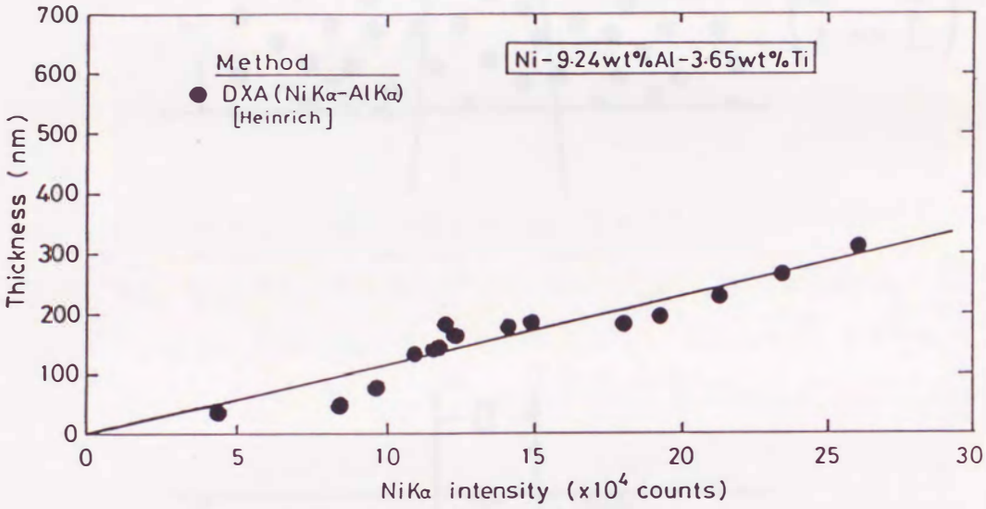


図６．８　図6.6 の組織状態で得たＤＸＡ法による膜厚と（$I_{Ni(K)}$）$_m$との関係

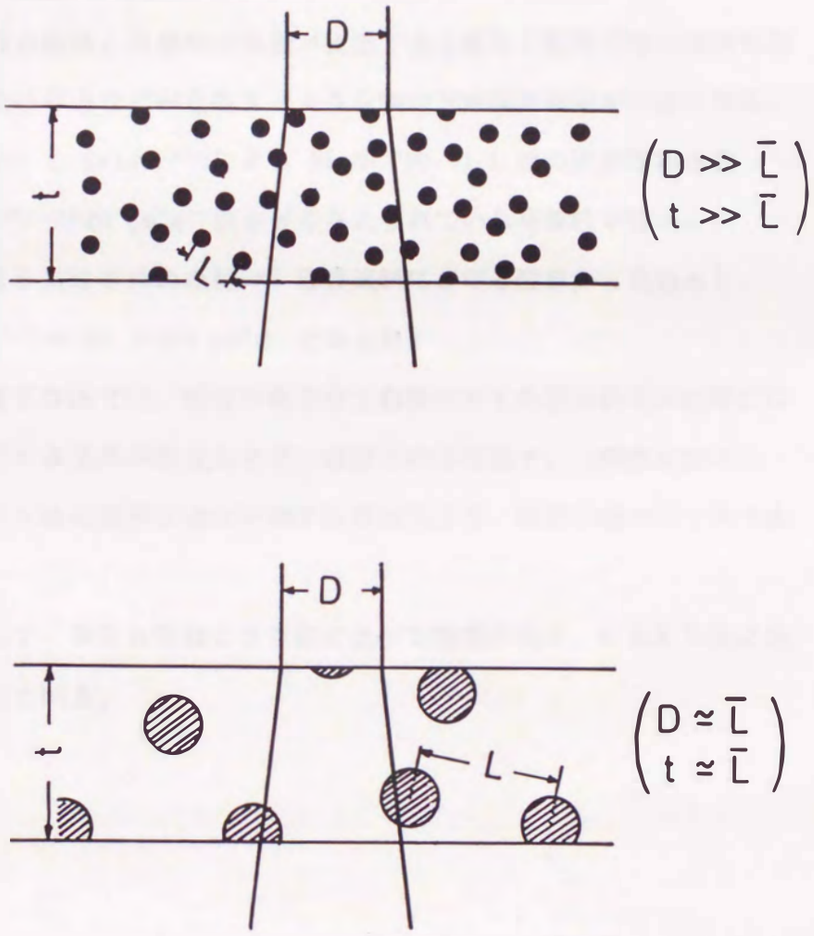


図６．９　膜厚(t)、ビーム径(D)、粒子間距離(L; L 平均) の相対的関係。

６．４　結言

ＤＸＡ法を膜厚測定に適用し、従来のＣＳＳ法やＣＢＥＤ法と比較した結果次のような結論が得られた。

（１）　ＤＸＡ法は、質量吸収係数が正確である限り、膜厚が薄い場合も厚い場合も、またひずみなどが存在するような領域でも膜厚測定が可能になる。

（２）　Birks と Criss[69]による Ni 中での Ni L 線の質量吸収係数 $(\mu/\rho)_{Ni}^{Ni(L)}=1520\ cm^2g^{-1}$は小さく与えられている可能性が強い。ＤＸＡ、ＣＢＥＤ両法で求めた純 Ni 薄膜試料における膜厚から見積ると、$(\mu/\rho)_{Ni}^{Ni(L)}=5700\ \pm 400\ cm^2g^{-1}$となった。

（３）　ＣＢＥＤ法では、膜厚が薄すぎても厚すぎても膜厚決定が困難になり、さらに２ビーム条件が設定しやすい領域でのみ有効で、一般性に劣る。

（４）　ＣＳＳ法は膜厚を過大評価する傾向にあり、精度の面で不十分である。

（５）　従って、ＤＸＡ法はＣＳＳ法に比べて精度が高く、ＣＢＥＤ法に比べ適応性に優れている。

第７章　ＤＸＡ法の拡散係数測定への応用

７．１　序言

分析電顕ＥＤＳ法を拡散係数測定に用いる場合、空間分解能が従来のセクショニング法やＥＰＭＡ法に比べて２桁ほど高いため、より低温域の拡散係数が比較的短時間で求まることになる。しかも、分析電顕は透過電顕の機能を有するため分析と並行して拡散接合面近傍の内部組織が観察ができ、低温側で支配的な粒界拡散や転位芯拡散の影響を避けることができる。

これまでの分析電顕ＥＤＳ法による拡散係数の測定は、Goldstein らのグループによるFe-Ni 系[73]-[75] や RomigとCieslak による Ta-W 系[76]のような吸収補正を要しない測定容易な合金系に限られていた。本章では、吸収の影響が無視できない合金系においても、前章で述べたＤＸＡ法を適用することにより拡散係数の測定が可能になることを示す。

７．２　実験方法

７．２．１　試料作製

高純度の Ni(>99.9%)、Al(99.99%)、W(99.8%) を原料として、組成が Ni-4.9Al(mass%)と Ni-2.3Al-8.1W(mass%) の２種類の合金をアルゴン雰囲気中でアーク溶解し、約 30 g のインゴットを得た。各インゴットはアルゴン雰囲気下で石英ガラス管に封入し、1523 Kで 605 ks (7日間) 均質化処理を施した。これより約 3x6x7 mm^3の角片を切り出し、接合面をエメリー紙で平面に仕上げた後、組成の異なる角片同士を合せて拡散対試料を作製した。接合性を良くするため接合面に垂直方向からわずかに圧縮応力を加え、Mo製のフレームに固定した。フレームを Mo 製にしたのは、 Mo と試料との熱膨張の違いから拡散熱処理温度で接合面に圧縮力が負荷されるようにするためである。拡散対試料は

フレームに固定したまま再度アルゴン雰囲気下で石英ガラス管に封入した。各試料を1073 Kと 1273 K でそれぞれ 86.4 ks (1 日間) 拡散熱処理後、氷水中に急冷した。熱処理した拡散対試料より Goldsteinら[77]と同様の手順で薄膜試料を作製した。ただし、イオンシニングによらなくてもツインジェット法のみによる電解研磨で接合面近傍の薄膜化に成功した。電解液には、硫酸(10%)、ﾒﾁﾙｱﾙｺｰﾙ(20%)、ｴﾁﾙｱﾙｺｰﾙ(70%)の混合液を用いた。

７．２．２　Ｘ線強度測定

分析と組織観察には、Tracor Northern 社Si(Li)Ｘ線検出器を備えた分析電顕 JEM-2000FX を用いた。試料は低バックグラウンドの Be ホルダーにとりつけ、入射エネルギー 200 keVの電子線を TEMモードで試料に照射し、発生する Ni K、Ni L、Al K、W L 線強度を測定した。分析時のビーム径は約 20 nm、ビーム照射時間は 200秒とした。TN-2000 マルチチャンネルアナライザー(MCA)により特性Ｘ線の積分強度とバックグラウンドの削除を行なった。Hole count はどの特性Ｘ線でも無視できた。

７．２．３　組成および膜厚決定

組成決定には比例法を用い、(1.1) 式より Ni K、Al K、W L線強度をそれぞれ Ni、Al、Wの濃度に変換した。この変換に必要なｋ因子は、標準試料に接合界面より十分離れた拡散の影響のない薄膜領域を利用して決定した。ｋ因子決定時の吸収補正は第２章で提案した外挿法を適用した。一方、接合界面近傍の濃度勾配測定時における吸収補正は前章のＤＸＡ法によった。ＤＸＡ法では膜厚決定に Ni K 線と Ni L 線の組み合わせを用い、計算に必要な質量吸収係数は BirksとCriss[69] の値を用いた。

ところで、第６章で示したように、純Ni中の同一箇所をＤＸＡ法とＣＢＥＤ

法[44]で膜厚決定した結果によれば、BirksとCriss[69]によるNi中のNi L線の質量吸収係数 $(\mu/\rho)_{Ni}^{Ni(L)}$= 1520 cm^2g^{-1} を用いた場合、ＣＢＥＤ法で求めた膜厚より４倍ほど高い値となった。一般にＣＢＥＤ法は精度が高いとされているため、ＤＸＡ法で求めた膜厚がＣＢＥＤ法での膜厚と等しくなるように $(\mu/\rho)_{Ni}^{Ni(L)}$を調整して、$(\mu/\rho)_{Ni}^{Ni(L)}$=5700 cm^2g^{-1}を得た。従って、本実験ではこの値を用いることにした（詳細は 6.3.1節参照 ）。

７．３　結果および考察

図7.1 と図7.2 は、それぞれ 1073 K と 1273 K で熱処理した拡散対薄膜試料の光顕写真(a) とその接合界面近傍の透過電顕写真(b) である。光顕写真に示されるように、各試料とも接合界面を横切って搾孔されている。図7.1(b)の1073 Kで熱処理した試料の透過電顕写真にはビーム照射箇所にコンタミネーションの跡が見え、どの程度の間隔で分析が行なわれたか知ることができる。

図7.3(a)は 1073 K で拡散熱処理した接合界面近傍の Ni 濃度の変化を距離の関数として示したものである。ここで、界面より最も離れた高 Ni 側での分析箇所を距離の原点とした。また、拡散熱処理前の Ni 濃度レベルを破線で示した。図中の○は吸収補正を行なわずに Ni 濃度を求めた結果、●はＤＸＡ法にて吸収補正を行なった結果である。図7.3(b)はＤＸＡ法で吸収補正と同時に求まった膜厚を示す。

吸収補正をしない場合、膜厚が厚いところではAl K線の吸収が著しいことから、約1 μm あたりで見かけのNi濃度は拡散熱処理前の濃度レベルを越えている。そして、距離とともにNi濃度は減少しているが、低 Ni 側の濃度レベルよりも高い値に収束している。しかし、ＤＸＡ法による吸収補正後には拡散係数決定可能な正常の濃度勾配となっている。ここで重要なことは、図7.3(a)からわかるように主な濃度変化が約3 μm の距離内でおこっており、空間分解能が

図７．１　1073 Kで拡散熱処理した拡散対薄膜試料の（ａ）光学顕微鏡写真と（ｂ）接合界面近傍の透過電顕写真。

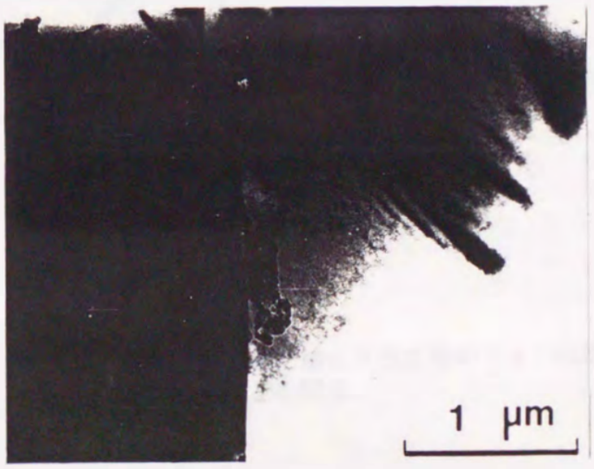


図７．２　1273 Kで拡散熱処理した拡散対薄膜試料の（ａ）光学顕微鏡写真と（ｂ）接合界面近傍の透過電顕写真。

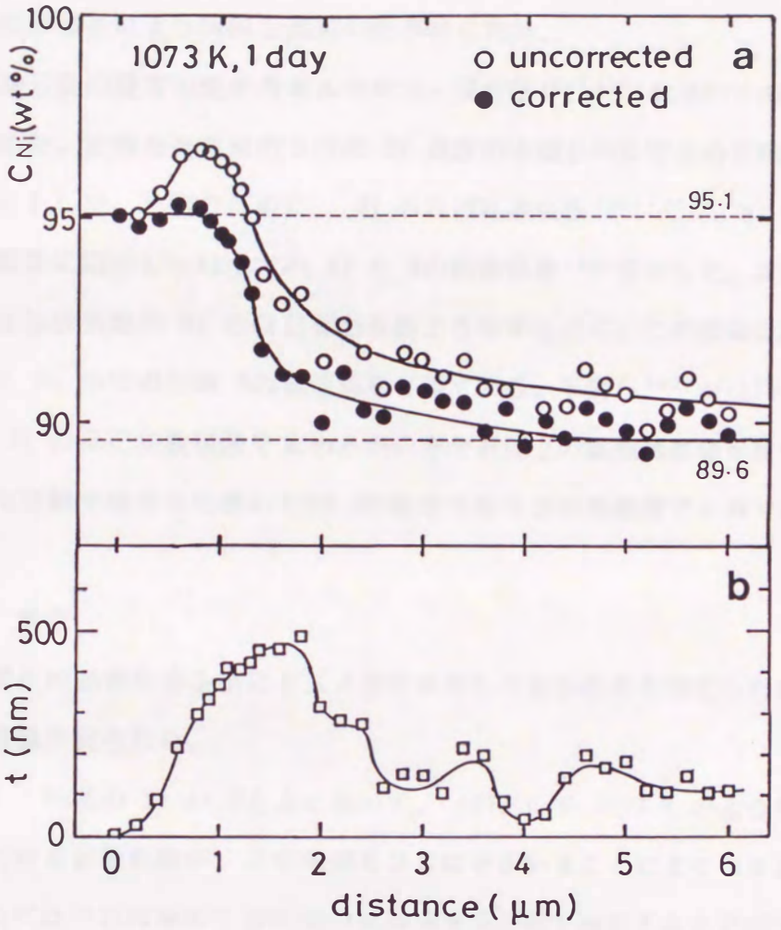


図7．3　1073 Kで拡散熱処理した接合界面近傍の（a）Ni濃度と距離との関係（b）膜厚と距離との関係。

約1 μm のバルク試料を用いたＥＰＭＡ法では検出できないことである。

熱処理温度が 1273 K の場合も、主な拡散距離が約 12 μm と長くなった以外は、吸収補正により同様な濃度勾配が得られた。

吸収補正後の濃度勾配からボルツマン－俣野法[78][79]を用いて相互拡散係数を求めた。拡散熱処理前の２対の Ni 濃度の中間レベルで求めた値を図7.4にプロットした。比較のために、 Ni の自己拡散係数[80]-[84]、Al や Wをそれぞれ微量に固溶したNi中での Al と Wの拡散係数[85]を示した。本実験で求めた相互拡散係数は Ni の自己拡散係数よりやや小さく、この傾向は高温側で得られた Ni 中での固溶 Wの拡散係数と似ている。平野ら[83]が1173 K以下の温度で Ni の自己拡散係数を求めるのに３ケ月以上の拡散熱処理を要したのに対し、本実験ではさらに低い1073 Kの温度でも１日の熱処理で十分であった。

７．４　結言

吸収補正の必要な合金系にＤＸＡ法を適用して拡散係数を測定した結果次のような結論が得られた。

（１）　Ni基の Ni-Al-W合金において、 1073 K や 1273 K のような比較的低温側の相互拡散係数が、分析電顕ＥＤＳ法を用いることにより 1日という従来の方法に比べれば極めて短時間の拡散熱処理時間で決定することができた。このような拡散係数の決定を通して、数ミクロンにわたる濃度勾配が分析電顕ＥＤＳ法によって測定できることが示された。

（２）　ＤＸＡ法は濃度勾配測定時における吸収補正に有効であり、特性Ｘ線強度のみで吸収補正を含めた組成決定と膜厚決定が可能となる。

（３）　Ni基の Ni-Al-W合金において測定した低温側の相互拡散係数は Ni の自己拡散係数よりもやや小さくなったが、高温側で報告されている Ni 中の微量 Wの拡散係数と同様の傾向を示した。

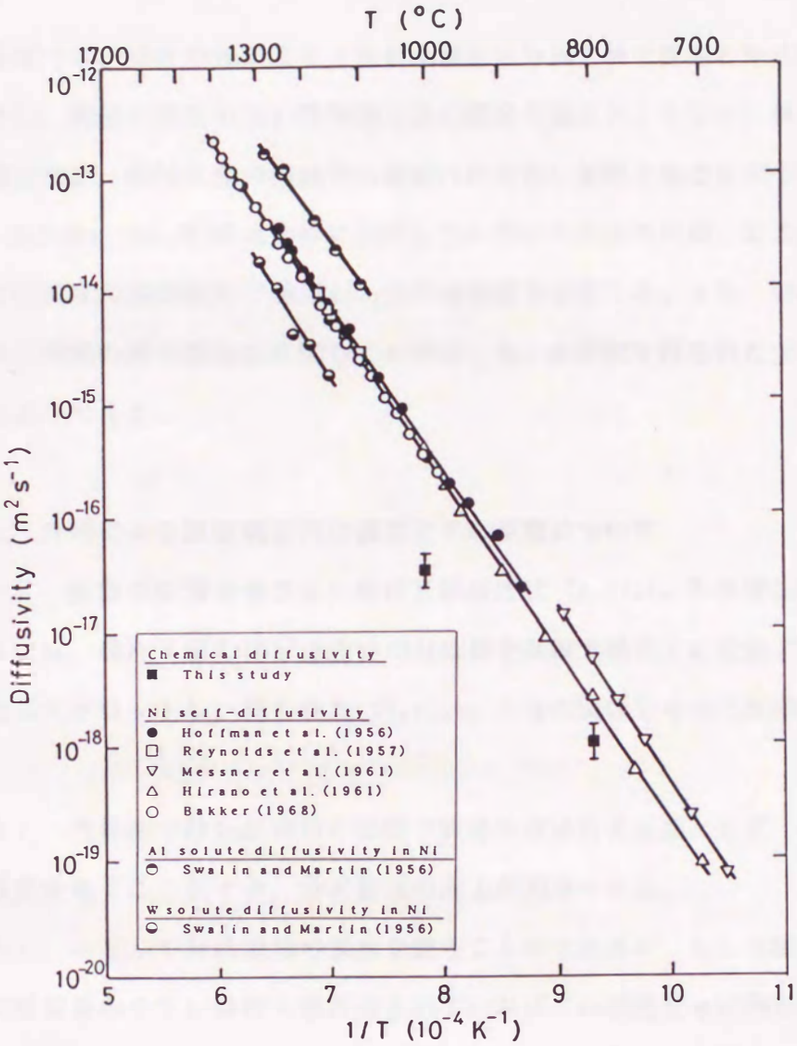


図7．4　拡散係数のアレニウスプロット。1073 K と 1273 K で求めた相互拡散係数、Niの自己拡散係数、及び Al、Wをそれぞれ微量に固溶した Ni 中での Al、Wの拡散係数との比較。

第８章　結論

本研究では、分析電顕によるＸ線微小部定量分析で特に問題となる吸収の影響に対し、簡便で精度の高い吸収補正法の開発を試みた。そして、新しく開発した補正法を、特性Ｘ線の強度から濃度への変換に重要となるｋ因子の決定、Ni-Al-X(X=Mo、Ta、W)系合金中に出現したいろいろな相の分析、および数μm域内での濃度勾配の測定に適用し、その有用性を確認した。また、分析電顕による微小領域の膜厚測定法に関しても検討した。本研究で得られた主な結果は以下の通りである。

８．１　外挿による吸収補正法の提案とその原理について

（１）　吸収の影響を含まない特性Ｘ線強度比 $(I_J/I_B)_0$ を外挿法によって求めるには、特性Ｘ線の測定強度比の対数値をＸ線光路長ℓと比例する物理量ｑに対してプロットし、得られた $(I_J/I_B)_m$ とｑの関係をｑ=0に外挿すればよい。

（２）　外挿法では分析箇所の密度や質量吸収係数を必要とせず、これらの測定誤差を省くことができ、分析精度の向上が期待できる。

（３）　ｑとして分析箇所の膜厚を使うことができるが、もしＸ線スペクトル中に吸収量の小さい特性Ｘ線が含まれていればこの強度をｑに利用でき、膜厚測定の不便さと測定誤差の影響をなくすことができる。すなわち、分析の迅速化と高精度化が期待できる。

（４）　分析領域がビーム径ほどの広さに限られていたり、試料膜厚が均一であったりする場合でも、試料をいろいろな角度に傾斜することにより実効膜厚を変化させ外挿法を利用して吸収補正ができる。

（５）　膜厚が極端に厚くなると $(I_J/I_B)_m$ の対数値とｑとの間に直接関係

が成り立たなくなり直線による外挿は困難になるが、従来利用されている薄膜近似法に比べれば、広範囲の膜厚下で分析が可能となる。

８．２　外挿法のｋ因子決定への応用について

（１）　測定した$k_{JNi(K)}$因子の対数値 $\log(k_{JNi(K)})_m$はＣＳＳ法で求めた膜厚 t_M や吸収の影響の無視できる Ni K 線の測定強度$(I_{Ni(K)})_m$ とよい直線関係が成り立ち外挿法の有効性が確認された。

（２）　分析領域が限られたり膜厚変化の小さい試料であっても、試料傾斜外挿法によりｋ因子を決定できる。その際、試料傾斜を行なわずに異なった膜厚のところで得た結果も含めることができるので、試料傾斜外挿法はより一般的である。

（３）　$\log(k_{JNi(K)})_m$ と $(I_{Ni(K)})_m$、あるいは、$\log(k_{JNi(K)})_m$ と $\eta\cdot(I_{Ni(K)})_m$の関係を使った外挿法では特性Ｘ線強度のみで吸収補正ができるために、コンピュータプログラム化が可能になり$k_{JNi(K)}$の吸収補正をも含めたｋ因子決定が計算機処理にて迅速に行なえる。

（４）　実測値と理論値の比較によれば、$k_{Ti(K)Ni(K)}$、$k_{Ta(L)NI(K)}$、$k_{W(L)Ni(K)}$ を除いて満足いく一致は得られなかった。この原因として、Ｘ線検出感度の変化を正確に予測できないことが考えられた。

８．３　外挿法の相分析への応用について

（１）　特性Ｘ線の測定強度比の対数値と吸収の影響が無視できる特性Ｘ線の測定強度との間にはよい直線関係が成り立ち、第２章で提案した外挿法により吸収の影響のない特性Ｘ線強度比が容易に求められた。

（２）　分析領域が限られ、異なった膜厚下で特性Ｘ線の強度が測定できない場合でも、試料をいろいろな角度に傾斜することにより外挿法が適用でき、

吸収が補正できた。

（３）　吸収補正を行った Ni-Al-Mo 一方向凝固共晶合金の分析結果によれば、 Nash と West[64] の平衡状態図よりも Miracleら[65]の平衡状態図に近い結果が得られた。なお、吸収補正を行わない場合、分析結果に重大な誤差が生じることが示された。

（４）　最小質量分率 MMFを求めることによって微量元素の上限値が推定でき、 Ni-Al-Mo 一方向凝固共晶合金中のα相の Al 量は 1.5 wt%以下であることがわかった。

（５）　Ni-Al-Ta　２相合金の分析結果によれば、 Willemin ら[67]の平衡状態図によく一致し、 Nash と West[64] の平衡状態図から大きくずれることがわかった。

（６）　Ni-Al-W 多相合金中に観察された $L1_2$型構造のγ’相は、形態が異なっても同一組成をもっていることが傾斜外挿法を適用することによって明らかとなった。

８．４　Ｘ線吸収差（ＤＸＡ）法の原理と一般化について

（１）　ＤＸＡ法によれば、局所領域の膜厚と組成とが同時に決定できる。

（２）　膜厚決定は必ずしも同一元素からの特性Ｘ線の組み合わせに限る必要はなく、異なった元素からの特性Ｘ線の組み合わせでも、両方の特性Ｘ線が組成決定に使用されなければ利用できる。

（３）　ＤＸＡ法の精度に及ぼす因子には次の４つがある：(a) 膜厚決定に使用する一組の特性Ｘ線の吸収量の差と密度に依存した因子（$M^{X(i)Z(j)}{}_{sp}$）、(b) Ｘ線の取り出し角（θ）、(c) k因子の精度（$\Delta R^{o}{}_{X(i)Z(j)}$）、(d) 測定した特性Ｘ線強度比の精度（$\Delta R^{m}{}_{X(i)Z(j)}$）。

（４）　ＤＸＡ法の適用性は、膜厚決定に使用する特性Ｘ線の組み合わせの

中でいずれか一方がよく吸収される場合に向上する。さらに、低エネルギー特性X線が検出可能な超薄窓型X線検出器 (UTW)や窓なし型X線検出器(WL)を用いることによって適用範囲が拡大する。

（５） ＤＸＡ法による組成決定と膜厚決定に必要な情報は特性X線の強度だけであり、コンピュータ処理による分析の迅速化が期待できる。

８．５ ＤＸＡ法による膜厚決定について

（１） ＤＸＡ法は、質量吸収係数が正確である限り、膜厚が薄い場合も厚い場合も、またひずみなどが存在するような領域でも膜厚測定が可能になる。

（２） Birks と Criss[69]による Ni 中での Ni L 線の質量吸収係数 $(\mu/\rho)_{Ni}^{Ni(L)}=1520\ cm^2g^{-1}$は小さく与えられている可能性が強い。
ＤＸＡ、ＣＢＥＤ両法で求めた純 Ni 薄膜試料における膜厚から見積ると、$(\mu/\rho)_{Ni}^{Ni(L)}=5700\ \pm 400\ cm^2g^{-1}$となった。

（３） ＣＢＥＤ法では、膜厚が薄すぎても厚すぎても膜厚決定が困難になり、さらに２ビーム条件が設定しやすい領域でのみ有効で、一般性に劣る。

（４） ＣＳＳ法は膜厚を過大評価する傾向にあり、精度の面で不十分である。

（５） 従って、ＤＸＡ法はＣＳＳ法に比べて精度が高く、ＣＢＥＤ法に比べ適応性に優れている。

８．６ ＤＸＡ法の拡散係数測定への応用について

（１） Ni基の Ni-Al-W合金において、 1073 K や 1273 K のような比較的低温側の相互拡散係数が、分析電顕ＥＤＳ法を用いることにより 1日という従来の方法に比べれば極めて短時間の拡散熱処理時間で決定することができた。このような拡散係数の決定を通して、数μm内の濃度勾配が分析電顕ＥＤＳ法

によって測定できることが示された。

（２）　ＤＸＡ法は濃度勾配測定時における吸収補正に有効であり、特性Ｘ線強度のみで吸収補正を含めた組成決定と膜厚決定が可能となる。

（３）　Ni基の Ni-Al-W合金において測定した低温側の相互拡散係数は Ni の自己拡散係数よりもやや小さくなったが、高温側で報告されている Ni 中の微量 Wの拡散係数と同様の傾向を示した。

８．７　今後の展望

分析電顕Ｘ線分析法は極微小領域のキャラクタリゼーションにとって極めて有力であり、材料開発上不可欠な設備となりつつある。従って、いろいろな分野の研究者や技術者が、通常の透過電顕操作に必要な技術程度で手軽に利用できるように分析技法の簡略化や汎用化をはかることが望まれている。

わが国は分析電子顕微鏡の主要生産国の一つでありながら、分析電顕エネルギー分散型Ｘ線分析の歴史は浅く、基礎及び応用両面における知識や情報は欧米諸国のこれまでの研究成果に強く依存した形になっている。本研究で開発した外挿法やＤＸＡ法は、分析に不可欠な特性Ｘ線強度のみで吸収補正ができ、分析技法の簡略化という観点から貢献できるものと考えられる。本研究では、専ら Be 窓（BW）型のＸ線検出器を用いてこれ等の方法の有効性を確かめた。BW　型検出器は Na 以下の特性Ｘ線は検出不能なため、現在では、セラミックス、半導体、超伝導体などに含まれる C、N、O　の低エネルギー特性Ｘ線の検出が可能な超薄窓（UTW)型や窓なし（WL）型検出器が盛んに使用されるようになっている。これら低エネルギー特性Ｘ線は試料による吸収が著しく、本研究で開発した外挿法やＤＸＡ法はさらに重要性を増してくるものと考えられる。

特性Ｘ線強度比を濃度比へ変換する際に必要なｋ因子はＸ線検出器の感度に敏感に依存するため、分析毎にｋ因子の変動を確認することが望ましく、分析

を迅速に行うという観点からみると分析効率を著しく低下させるものである。Goldstein ら[8] がｋ因子の理論的計算法を提案したのは、標準試料作製の煩わしさや標準試料から特性Ｘ線強度を測定する手間を省き分析を簡略化することであった。ある元素の相対的な増減を議論する限り理論ｋ因子を使っても問題ないが、分析値そのものが重要になるときは分析の迅速性が失われてもやむを得ないというのが現状である。この問題を解決するには、Ｘ線検出器の検出感度の変化をいろいろの特性Ｘ線に対して正確に予測できるようにすること、あるいは検出感度の変化がおこらないような装置を開発することで、これからの重要な課題であると考えられる。現在、Ｘ線検出器の半導体部を常時液体窒素中で冷却しなくてもよい新しい型の検出器が開発されつつある。冷却によってもたらされる半導体結晶部への氷や残留油分子の付着を防ぐことができ今後有望な検出器として期待できる。

これまでの透過電顕による組織観察や構造解析に加え、分析電顕では新たに微小領域の組成に関する情報が得られることで、材料の研究開発にとって分析電顕の利用価値は今後ますます高まっていくものと考えられる。しかし、新たな情報が高精度で得られるようになるにつれ、これまで問題にならなかった試料作製上のアーティファクトも同時に検出されるようになり、試料本来の特性を反映せずに誤った結果をもたらすことになってしまう恐れが出てくる。たとえば、電解研磨で作製した試料表面には試料とは異質の層が形成されていることが Al-Cu系、 Al-Ag系合金等で指摘されているし[35]-[38]、 イオンシニングによる試料作製の場合も選択スッパタリングで試料表面層の化学組成が大きく異なっていることがある。分析機器の性能向上が急速に高まっている中、アーティファクトの入らない試料作製技術の開発も今後重要な課題の一つとしてあげておかなければならない。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、九州大学工学部の根本実教授には終始一貫して御指導、御鞭撻を賜った。ここに深甚なる謝意を表します。また、論文の取りまとめに際し多くの御教示を頂いた九州大学工学部の林安徳教授、大城桂作教授、木下智見教授に対し心より感謝致します。さらに、終始有益な御助言と寛大な御協力を頂いた福岡教育大学の古川稔助教授及び九州大学工学部の佐野毅助手と田文懐助手に心から感謝の意を表します。九州大学工学部の藤波隆善技官には実験装置や試料作製に多大の御協力を頂いた。また、九州大学超高圧電子顕微鏡室の真鍋武志技官と田中鋏士技官には電顕操作にあたり惜しみない御助力を頂いた。各技官に対し心より感謝の意を表します。最後に、本研究は九州大学工学部材料工学科（旧冶金学科）根本研究室で行われたものである。同研究室を卒業していった院生や学生諸氏及び在籍中の院生や学生諸氏から貴重な協力を受けたことを記して感謝の意とします。

参考文献

(1) T.Mulvey: Quantitative Electron-Probe Microanalysis, Ed.by V.D.Scott and G.Love, Ellis-Horwood Ltd., Chichester, (1983),15.

(2) G.Cliff and G.W.Lorimer: Proc. of the 5th European Congress on Electron Microscopy, Inst. Physics, London, (1972),141.

(3) G.Cliff and G.W.Lorimer: J. Microscopy, 103(1975),203.

(4) J.Philibert and R.Tixier: J. Phys. D: Appl. Phys., 1(1968),685.

(5) J.Philibert and R.Tixier: Physical Aspects of Electron Microscopy and Microbeam Analysis, Ed.by B.Siegel and D.R.Beaman Wiley, New York, (1975),33.

(6) J.Philibert, J.Rivory, D.Bryckaert and R.Tixier: J. Phys. D: Appl. Phys., 3(1968),L70.

(7) N.J.Zaluzec: Analytical Electron Microscopy, Ed.by R.H.Geiss, San Francisco Press, San Francisco, (1981),47.

(8) J.I.Goldstein, J.L.Costley, G.W.Lorimer and S.J.B.Reed: Scanning Electron Microscopy (1977) vol.1, Ed.by O.Johari, IIT Research Institute, Chicago, (1977),315.

(9) D.B.Williams, J.I.Goldstein and C.E.Fiori: Principles of Analytical Electron Microscopy, Ed.by D.C.Joy, A.D.Romig,Jr. and J.I.Goldstein, Plenum Press, New York, (1986),123.

(10) S.Mehta, J.I.Goldstein, D.B.Williams and A.D.Romig,Jr.: Microbeam Analysis, Ed.by D.E.Newbury, San Francisco Press, San Francisco, (1979),119.

(11) L.E.Thomas: Proc. 38th Ann. Meeting of the Electron Microscopy

Society of America, Ed.by G.W.Bailey, Claitor's Pub. Div., Baton Rouge, (1980),90.

(12) G.Wirmark, T.Thorvaldsson and H.Norden: Electron Microscopy and Analysis 1983, Inst. Phys. Conf. Ser. No.68, Inst. Physics, (1983),71.

(13) E.Metcalfe and J.P.Broomfield: ibid.,75.

(14) G.Cliff, D.M.Maher and D.C.Joy: J. Microscopy, 136(1984),219.

(15) A.D.Romig,Jr.: J. Microscopy, 135(1984),191.

(16) L.E.Thomas: Ultramicroscopy, 18(1985),173.

(17) J.E.Wood, D.B.Williams and J.I.Goldstein: J. Microscopy, 133 (1984),255.

(18) 堀田善治、佐野毅、根本実：日本金属学会会報, 28(1989),742.

(19) P.Doig and P.E.J.Flewitt: Electron Microscopy and Analysis 1985, Inst. Phys. Conf. Ser. No.78, Ed.by G.J.Tatlock, Adam Hilger Ltd., Bristol, (1986),213.

(20) J.I.Goldstein, D.E.Newbury, P.Echlin, D.C.Joy, C.E.Fiori and E.Lifshin: Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Plenum Press, New York, (1981),246.

(21) C.E.Fiori and D.E.Newbury: Analytical Electron Microscopy, Ed.by R.H.Geiss, San Francisco Press, San Francisco, (1981),17.

(22) 坂東義雄：金属学会セミナー、最近の電子顕微鏡技術と材料開発、日本金属学会、(1988),81.

(23) C.Nockolds, M.J.Nasir, G.Cliff and G.W.Lorimer: Electron Microscopy and Analysis 1979, Inst. Phys. Conf. Ser. No.52, Ed. by T. Mulvey, Inst. Physics, London, (1980),413.

(24) M.E.Twigg and H.L.Fraser: J. Microscopy, 133(1984),61.

(25) C.Cherns, A.Howie and M.H.Jacobs: Z.Naturforsch., 28a(1973),565.

(26) K.M.Krishnan, P.Rez and G.Thomas: Acta Cryst., B41(1985),396.

(27) J.C.H.Spence and J.Tafto: J. Microscopy, 130(1983),147.

(28) 進藤大輔：日本結晶学会誌、29(1987),301.

(29) T.Tanji and K.Yada: Proc. 42nd Ann. Meeting of the Electron Microscopy Society of America, Ed.by G.W.Bailey, San Francisco Press, San Francisco, (1984),580.

(30) T.Tanji, K.Yada and Y.Kawamata: J. Electron Microscopy Technique 4(1986),163.

(31) 丹司敬義：第２回分析電子顕微鏡討論会、日本電子顕微鏡学会分科会、(1986),7.

(32) J.C.H.Spence, G.M.Reese, N.Yamamoto and G.Kurizki: Phil. Mag. B, 48(1983),L39.

(33) G.M.Reese, J.C.H.Spence and N.Yamamoto: Phil. Mag. A, 49(1984), 697.

(34) J.C.H.Spence and G.M.Reese: Acta Cryst., A42(1986),577.

(35) M.N.Thompson, P.Doig, J.W.Edington and P.E.J.Flewitt: Phil. Mag. 35(1977),1537.

(36) P.Doig and P.E.J.Flewitt: J. Microscopy, 110(1977),107.

(37) K.J.Sawley, G.Cliff and C.W.Haworth: J. Phys. D, 10(1977),1883.

(38) J.R.Michael and D.B.Williams: Analytical Electron Microscopy, Ed.by D.B.Williams and D.C.Joy, San Francisco Press, San Francisco, (1984),61.

(39) 矢田慶治：電子顕微鏡、16(1981),2.

(40) G.W.Lorimer, G.Cliff and J.N.Clark: Developments in Electron Microscopy and Analysis, Ed.by J.A.Venables, Academic Press, London, (1976),153.

(41) W.A.Knox: Ultramicroscopy, 1(1976),175.

(42) Z.Horita, T.Sano and M.Nemoto: Phil. Mag. (in Press).

(43) D.B.Williams: Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science (Chapter4), Philips Electron Optics Publishing Group, Mahwah, New Jersey, (1984),55.

(44) P.M.Kelly, A.Jostsons, R.G.Blake and J.P.Napier: Phys. Stat. Sol.(a), 31(1975),771.

(45) N.J.Zaluzec: Introduction to Analytical Electron Microscopy, Ed. by J.J.Hren, J.I.Goldstein and D.C.Joy, Plenum Press, New York, (1979),121.

(46) D.M.Maher, M.B.Ellington, D.C.Joy, P.H.Schmidt, N.J.Zaluzec and P.E.Mochel: Analytical Electron Microscopy, Ed.by R.H.Geiss, San Francisco Press, San Francisco, (1981),29.

(47) H.A.Bethe: Ann. Physik, 5(1930),325.

(48) T.P.Schreiber and A.M.Wims: Ultramicroscopy, 6(1981),323.

(49) N.F.Mott and H.S.W.Massey: The Theory of Atomic Collisions, 2nd ed., Oxford University Press, London, (1949),243.

(50) M.Green and V.E.Cosslett: Proc. Phys. Soc., 78(1961),1206.

(51) D.B.Brown: Handbook of Spectroscopy, Vol.1, Ed.by J.W.Robinson, CRC Press, Florida, (1974),248.

(52) C.J.Powell: Rev. Mod. Phys. A, 48(1976),33.

(53) C.C.Gray, J.N.Chapman, W.A.P.Nickolson, B.W.Robertson and

R.P.Ferrier: X-ray Spectrometry, 12(1982),163.

(54) J.A.Bearden: Rev. Mod. Phys., 39(1967),78.

(55) A.G.S.Janossy, K.Kovacs and I.Toth: Annalyt. Chem.,51(1979),491.

(56) E.H.S.Burhop: J. Phys. Rad., 16(1955),625.

(57) J.W.Colby: Advances in X-ray Analysis, Ed.by J.Newkirk, J.Mallet and H.Pfeiffer, Vol.11, Plenum Press, New York, (1968),287.

(58) R.W.Fink, R.C.Jopson, H.Mark and C.D.Swift: Rev. Mod. Phys., 38 (1966),513.

(59) T.P.Schreiber and A.M.Wims: X-ray Spectrometry, 11(1982),42.

(60) K.F.J.Heinrich: The Electron Microprobe, Ed.by T.D.Mckinley, K.F.J.Heinrich and D.B.Wittry, John Willey & Sons, New York, (1966),351.

(61) G.Love, M.G.C.Cox and V.D.Scott: Developments in Electron Microscopy and Analysis, Ed.by D.L.Misell, Institute of Physics, Bristol, (1977),347.

(62) N.Stenton, M.R.Notis, J.I.Goldstein and D.B.Williams: Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution, Ed.by G.W.Lorimer, M.H.Jacobs and P.Doig, The Metal Society, London, (1981),35.

(63) D.A.Rae, V.D.Scott and G.Love: ibid., 57.

(64) P.Nash and D.R.F.West: Met. Sci., 17(1983),192.

(65) D.B.Miracle, K.A.Lark, V.Srinivasan and H.A.Lipsitt: Metall. Trans. A, 15A(1984),481.

(66) J.I.Goldstein: Introduction to Analytical Electron Microscopy, Ed.by J.J.Hren, J.I.Goldstein and D.C.Joy, Plenum Press, New

York, (1979),83.

(67) P.Willemin, O.Dugue, M.Durand-Charre and J.H.Davidson: Mater. Sci. Technol., 2(1986),344.

(68) P.L.Morris, M.D.Ball and P.J.Statham: Electron Microscopy and Analysis 1979, Inst. Phys. Conf. Ser. No.52, Ed.by T.Mulvey, Inst. Physics, London, (1980),413.

(69) L.S.Birks and J.Criss: Handbook of Spectroscopy, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1981),1.

(70) A.D.Romig,Jr. and M.J.Carr: Analytical Electron Microscopy, Ed. by D.B.Williams and D.C.Joy, San Francisco Press, San Francisco, (1984),111.

(71) R.F.Egerton: Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum Press, New York, (1986),291.

(72) 田　文懐、佐野　毅、根本　実：日本金属学会会誌、53(1989),1013.

(73) C.Narayan and J.I.Goldstein: Metall. Trans. A, 14A(1983),2437.

(74) D.C.Dean and J.I.Goldstein: Analytical Electron Microscopy, Ed. by D.B.Williams and D.C.Joy, San Francisco Press, San Francisco, (1984),304.

(75) D.C.Dean and J.I.Goldstein: Metall. Trans. A, 17A(1986),1131.

(76) A.D.Romig,Jr. and J.Cieslak: J. Appl. Phys., 58(1985),3425.

(77) J.I.Goldstein, M.R.Notis and A.D.Romig,Jr.: Diffusion in Solids; Recent Developments, Ed.by M.A.Dayananda and G.E.Murch, The Metallurgical Society, Warrendale, (1985),167.

(78) L.Boltzmann: Ann. Phys., 53(1894),960.

(79) C.Matano: Jap. J. Phys., 8(1933),109.

(80) R.E.Hoffman, F.W.Pikus and R.A.Ward: Trans. AIME, 206(1956),483.

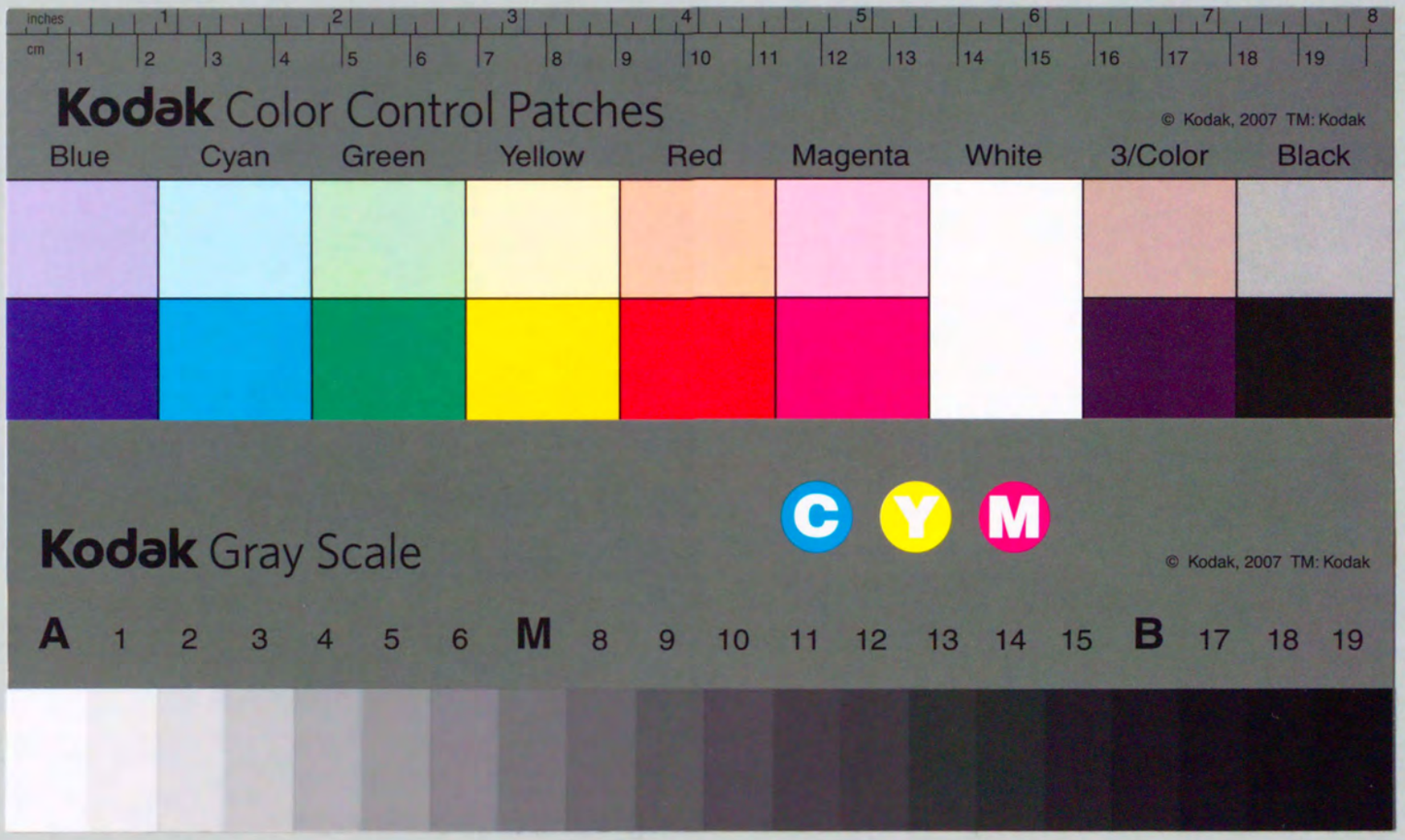
(81) J.E.Reynolds, B.L.Averbach and M.Cohen: Acta Metall.,5(1957),29.

(82) A.Messner, R.Benson and J.E.Dorn: Trans. ASM, 53(1961),227.

(83) K.Hirano, M.Cohen and B.L.Averbach: Trans. ASM, 53(1961),910.

(84) H.Bakker: Phys. Stat. Sol., 28(1968),569.

(85) R.A.Swalin and A.Martin: Trans. AIME, 206(1956),567.


inches
1 2 3 4 5 6 7 8
cm
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19
Kodak Color Control Patches
© Kodak, 2007 TM: Kodak
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
Kodak Gray Scale
C
Y
M
© Kodak, 2007 TM: Kodak
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19