

博士論文要録

電子線マイクロアナライザー定量分析におけるモンテカルロ・シミュレーションの応用に関する研究

長 田 義 男

学位授与：京都大学（2005 年 5 月 23 日）

本論文は、電子線マイクロアナライザー（EPMA）によって不均質な材料の定量分析を行うに際して、モンテカルロ（MC）法を応用して、酸化物、窒化物、炭化物の定量分析法の開発、 α -AlFeSi と β -AlFeSi のような同一でも異なる組成比の化合物を識別してマッピングする方法の開発、金属上の酸化皮膜の定量分析法の開発、非導電性化合物の定量分析法の開発に関するものである。

第 1 章 “緒言” では、研究の背景を述べながら、EPMA は、波長分散型とエネルギー分散型の二つのタイプが知られているが、波長分散型を対象とし、EPMA の定量分析への MC 法の新しい応用の提案を行い、また、開発した MC 法の検証を行ったことを述べた。すなわち、EPMA の定量分析は、バルク試料と呼ばれている X 線発生領域より大きな試料に対しては、ZAF 補正法（ZAF 法）が確立されている。ZAF 法は X 線吸収補正、原子番号補正、蛍光励起補正を行う方法である。しかしながら、ZAF 法は X 線発生領域より小さい試料の定量分析には適用できない。そこで、1970 年代に村田らによって研究されてきた、単体元素中に入射された電子の振る舞いを電子軌跡として表現し、また、特性 X 線発生量の計算に応用されてきた MC 法に、X 線減衰効果を考慮した物理モデルを追加し、更に EPMA の定量分析に適用可能な計算機プログラムを BASIC で作成、パーソナルコンピュータ上での計算を実現し、その検証を行った。

第 2 章 “モンテカルロ・シミュレーション” では、MC 法の電子線分析装置への応用を目指して、これまで研究されてきた多くのモンテカルロ・シミュレーションモデルの中から、本論文では、弾性散乱には screened Rutherford の公式、非弾性散乱には Bethe の阻止能（ストッピングパワー）の式を用いて、試料に入射した電子の軌跡を多くのステップに分割してモデル化した単一散乱モデルについて述べた。

第 3 章 “EPMA-8705 装置及び X 線減衰モデル” では、測定に用いた EPMA-8705 装置（島津製）及び X 線減衰モデル（化合物が置かれている状況及び化合物モデル）について説明した。すなわち、X 線減衰モデルとして、マトリックス（1 元系）中に存在する化合物（3 元系）を想定し

た。化合物の形状は直方体モデルを想定し、直方体を XY 軸（試料表面）及び Z 軸（深さ方向）にとり、X, Y, Z を変えることで、バルク試料、薄膜試料及び微小物（板状、針状）が表現できるようにした。このような設定の下で、MC 計算により求めた直方体モデル内からの発生 X 線強度を、X 線取り出し角度（EPMA-8705 装置は 52.5° ）及び EPMA-8705 装置に検出されるまでに受ける X 線減衰過程（入射された電子の散乱後の位置により異なる）を考慮した X 線減衰計算手順及び計算式について述べた。

第 4 章 “入射電子数と誤差及び X 線発生領域” では、バルク状酸化物として Al_2O_3 、窒化物として TiN、炭化物として Al_4C_3 、軽元素-軽元素化合物として BN、重元素-軽元素化合物として PbS を想定して、計算結果から得られた各化合物の組成と理論組成とを比較しながら入射電子数と誤差の関係を明らかにした。また、化合物に対する X 線発生領域を計算し、構成元素によって X 線発生領域は異なることを示した。更に、バルク状標準試料 Al_4C_3 、PbS からの Al, C, Pb, S の相対 X 線強度を測定し、MC 計算から求めた相対 X 線強度とよく一致することを示した。

第 5 章 “同一元素で構成される異なる組成比の化合物の分離判別” では、産業界で実際の分析が要求されている Al 中に存在する同一元素で構成された異なる組成比の微小な金属間化合物、 Al_3Fe 、 Al_6Fe 、 α -AlFeSi、 β -AlFeSi の分離判別を、Fe/Al の相対 X 線強度比、Fe/Si の相対 X 線強度比で分離可能か否かを MC 計算で試み、Al 材料の一つである 1050-H18 材中のそれら化合物マッピング及び 6063 ビレット中に存在する α -AlFeSi、 β -AlFeSi の化合物マッピングができることを示した。更に、6063 ビレット中の α -AlFeSi と β -AlFeSi に対して、X 線回折によって従来法によって求められてきた α 化率と今回の EPMA による化合物マッピング方法で求めた α 化率とがよく一致することを示した。

第 6 章 “自然 Al 酸化皮膜厚み測定” では、酸化 Al 皮膜厚み測定用検量線（酸素の相対 X 線強度-酸化 Al 皮膜厚み）を MC 計算により作成し、作成した検量線による EPMA 測定結果と電子顕微鏡観察結果を比較した。すなわち、EPMA では X 線発生領域における平均の皮膜厚さ（5 箇所）、電子顕微鏡観察では最小皮膜厚さ及び最大皮膜厚さと比較した。その結果、各測定試料に対して、EPMA に

よる測定結果, 5.6~6.1 nm, 7.6~8.4 nm, 22.3~36.3 nm に対して, 電子顕微鏡観察結果, 6~7 nm, 8~10 nm, 22.3~36.3 nm と, 実測及び MC 法によって求めた酸化皮膜厚みと, 透過電子顕微鏡による測定結果とを比較して十分な一致を得た。

第 7 章 “非導電性化合物の ZAF 法による定量分析” では, 非導電性試料の EPMA による定量分析法について提案した。すなわち, カーボン及び金蒸着を対象にして, それら蒸着層で生じる, 入射された電子のエネルギーの減衰や試料から発生された特性 X 線強度の減衰を MC 計算から求め, それらの減衰を補正することで ZAF 法による定量計算法を検討し, 標準試料の Al_4C_3 で検証した。すなわち, 100 Å 厚みの Au 蒸着された Al_4C_3 標準試料及び Al, C の標準試料を用意し, 各試料からの Al, C の X 線強度を測定した。その後, 提案した補正法を用いて, Au 蒸着された Al_4C_3 標準試料から検出された Al, C の X 線強度の換算値を求めた。更に, 相対 X 線強度に変換後, ZAF 法で mass% を求め, Al_4C_3 化合物の理論組成と比較した。

その結果, 相対誤差は Al, C とも 5% 以下であった。このようなことから, 非導電性試料が導電性薄膜を蒸着後, EPMA の定量分析へ供される場合, 導電膜の効果による電子の運動エネルギーの減衰と, 発生した X 線の減衰効果を取り入れることにより定量誤差を MC 計算によって正しく評価し定量性を向上させることができた。

第 8 章 “結論” では, 得られた成果について要約し, 今後の展望を述べた。

補足章では付録として, モンテカルロ計算プログラムの主なパラメーターを説明した後に, 開発したプログラムの全文を掲載した。

公表論文

- 1) Y. Osada: *Journal of materials science*, **38**, 1457 (2003).
- 2) Y. Osada: *X-ray Spectrometry*, **33**, 321 (2004).
- 3) Y. Osada: *X-ray Spectrometry*, **33**, 334 (2004).
- 4) Y. Osada: *Journal of materials science*, **39**, 1227 (2004).
- 5) Y. Osada: *X-ray Spectrometry*, **34**, 96 (2005).
- 6) Y. Osada: *X-ray Spectrometry*, **34**, 92 (2005).

☆

Digest of Doctoral Dissertation

Applications of Monte-Carlo Simulation to Electron Probe Microanalyzer Analysis

Yoshio OSADA

Osada Techno Labo, 2416-6, Ooka, Numazu-shi, Shizuoka 410-0022

(Awarded by Kyoto University dated May 23, 2005)

In order to apply the Monte-Carlo simulation method (MC) to Electron Probe Microanalyzer (EPMA) analysis, it is very important to establish an appropriate x-ray attenuation model. Here, the x-ray attenuation model was assumed to be a rectangular parallelepiped. In the case of small particles, the lengths X, Y, Z of the rectangular parallelepiped were varied from 1 to 10 μm (bulk), respectively. In the case of bulk samples, the lengths X, Y, Z of the rectangular parallelepiped were used as $X = Y = Z = 10 \mu\text{m}$. In the case of thin films, the lengths X, Y, Z of the rectangular parallel piped were used as $X = Y = 10 \mu\text{m}$ and $Z = 100 \sim 500 \text{ nm}$. Using this x-ray attenuation model, we developed the MC program for the personal computers (PC). This program can trace electron trajectories and calculate the characteristic x-ray intensities following absorption. After that, using this developed program we studied: ① the relation between the incident electron number and the relative error, ② the discrimination between $\alpha\text{-AlFeSi}$ and $\beta\text{-AlFeSi}$, Al_6Fe and Al_3Fe in an aluminum matrix, ③ the thickness determination of natural aluminum oxide films and ④ the quantitative analysis method of samples coated with evaporated layers.

(Received July 19, 2005)

Keywords : Monte-Carlo simulation ; EPMA ; mapping ; oxide film ; non-conducting sample.