

【ノート】

【令和4年度 先端技術等調査研究事業】

イメージング分析の高度化

鈴木 鋭二^{*1}、遠藤 崇正

材料開発・分析技術部(*1現 新産業振興課)

地域企業から寄せられる多種多様な分析に対応するため、微小部蛍光X線分析装置(μ -XRF)を用いて測定対象となる物質を想定した試料を用意し、分析を行った。 μ -XRFは炭素から測定が可能であるため、腐食性生物や酸化物に含まれる酸素を検出することができ、またFやNa、Kなどの軽元素についても測定ができるため、鉱物の分析に適応できる。また100 μ mの微小物についても測定が可能である。さらに、 μ -XRFの撮影画像と元素マッピングを重ねるイメージング分析により、画像内の元素分布状況を視覚的に把握できることを確認した。

キーワード: イメージング、腐食、変色、マッピング

1 緒言

当センターではこれまで、製品中に混入・付着した異物の分析、製品表面の変色、腐食分析に関する相談に対応してきた。こうした不具合調査で、まず行うのは、マイクロスコープによる拡大観察、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDXRF)による無機定性分析、フーリエ変換赤外分光分析装置(FT-IR)による有機化合物分析である。特に不具合部分が無機物と想定される場合に大気圧で分析可能なEDXRFを利用することが多い。さらにEDXRFは定性分析の他にRoHS対応元素のスクリーニング分析にも用いられている。しかし低濃度の軽元素の感度が低く、最小領域0.2mmの点分析において検出されるX線強度も下がるため、微小物の分析には不向きであった。そこで軽元素に感度があり、微小物が測定可能な微小部蛍光X線分析装置(μ -XRF)を検討し、導入に至った。

本稿では、様々な分析を想定した試料について μ -XRFによるマッピング分析及び画像と元素マッピング結果を重ね、分布状況が視覚的に把握できるイメージング分析の取り組みについて報告する。

2 分析条件

2.1 分析装置

測定には、令和3年度に導入された微小部蛍光X線分析装置(ブルカージャパン(株)、M4-TORNADO)を用

いた。仕様としては、スポットサイズ20 μ m以下、測定元素はC~Amである。アパーチャーマネジメントシステムを搭載しており、凹凸のある試料を測定する際の深度焦点に対応している。

2.2 分析条件

マッピング表示には各元素の濃淡を単色の強度で表す単色マップと、濃淡を赤・緑・青といった色分けで表すヒートマップがあり、比較のため両方掲載している。また、測定対象物に合わせてイメージング分析における測定条件(観察倍率、管電圧、管電流、1点あたりの測定時間、送り幅、測定時間)も記した。

3 測定事例

3.1 金属腐食

3.1.1 10円玉表面のさび(緑青)

金属腐食特に、銅系材料の分析として、10円玉表面のさび(緑青)のマッピングを行った。

測定条件は観察倍率 \times 100、管電圧50kV、管電流300 μ A、1点当たりの測定時間が10ms、マッピング領域は1.06mm \times 0.796mm、送り幅4 μ m、全測定時間15min、であった。画像と元素マッピングを重ねて表示した結果を図1に示す。緑青は塩基性塩化銅の他、塩基性炭酸銅や塩基性硫酸銅も考えられるが、この緑青部では塩素(Cl)が検出されており、塩基性塩化銅の可能性がある。一方、酸素(O)については明瞭な分布は得ら

れなかった。

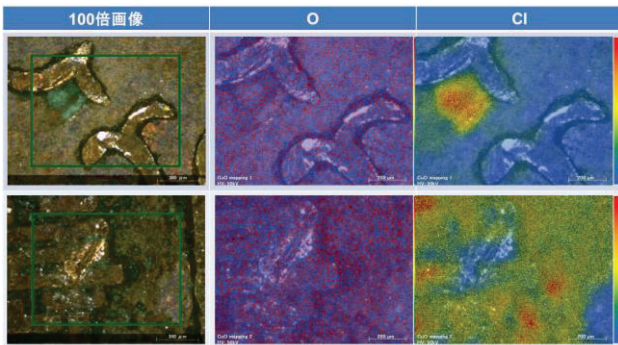


図1 緑青部分のイメージング分析結果
(上: ×10、下: ×100)

3.1.2 加圧酸分解容器の底部均衡板表面のさび

SUS系材料の腐食の分析として、難分解試料等に用いられる加圧酸分解容器(HU-25、三愛科学)に付属している底部均衡板表面(材質:SUS316)を分析した。

測定条件は全体像、管電圧20 kV、管電流400 μ A、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 36.08 mm×36.07 mm、送り幅150 μ m、全測定時間19 minであった。対象元素はAl、Oである。また、画像と元素マッピングを重ねて表示している。

Al₂O₃分解後の底部均衡板のイメージング分析結果を示す(図2)。均衡板全体像の右側が銀白色であるのは、腐食性生物を研磨紙で除去したためである。

均衡板中央にAlが集中している領域は、均衡板の上に乗せるSUS製分解容器の直径サイズと合致しており、腐食性生物全体にAlが含まれていることが分かる。

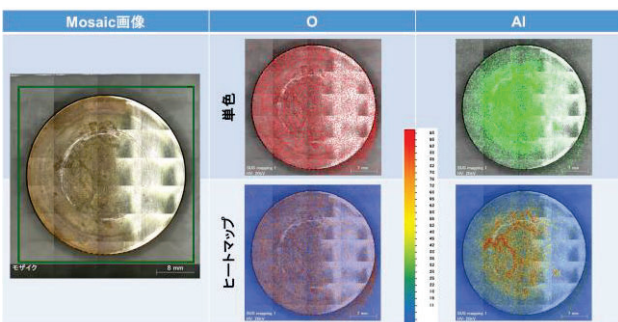


図2 SUS製均衡板のイメージング分析結果

3.2 金属

3.2.1 熱分析容器

同種金属で構造が異なる試料の分析を想定し、熱重

量測定(TG/DTA)に用いられる容器(純Al、Al₂O₃、アルマイト処理されたFe容器)についてイメージング分析を行った。各容器の形状及び材質を図3に示す。

測定条件は全体像、管電圧50 kV、管電流300 μ A、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 18.5 mm×8.27 mm、送り幅150 μ m、全測定時間19 minであった。マッピング対象元素はO、Al、Cr、Feである。また、ヒートマップでは画像と元素マッピングを重ねて表示している。

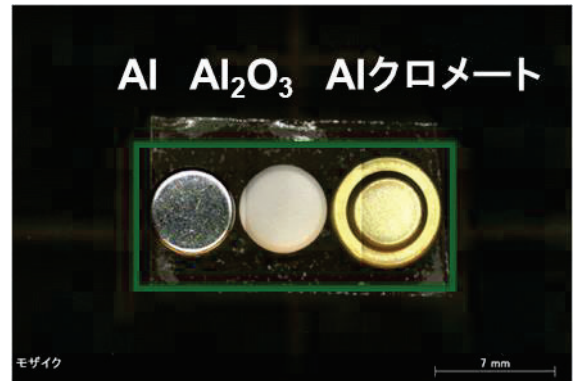


図3 容器の形状及び材質

その結果を図4に示す。単色マップでは、Oの濃度は明瞭に差が出るが、ヒートマップでは区別が難しい。Alについては、単色マップでAl濃度の違いが見られる一方、ヒートマップではOと同様に差が見えにくい。この結果から、同種金属で構造が異なる材料の比較マッピングについては単色マップの方が明瞭な結果を得やすいと言える。

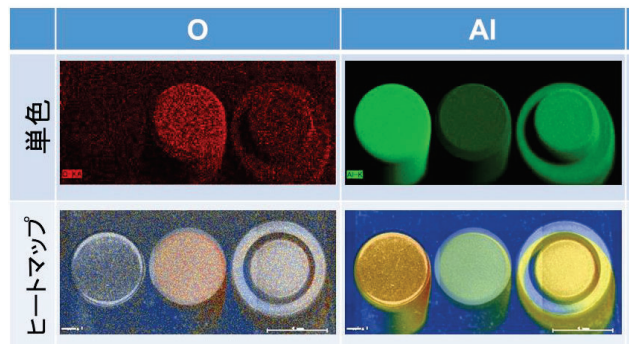


図4 各Al材料に対するO、Alの単色マッピング及びヒートマップによるイメージング分析結果

この傾向は主要元素以外でも同様であり、AlやAl₂O₃にほとんど含まれていないCrやFeにおいても顕著である(図5)。濃度分布に変化がない場合は、ヒートマップより単色マップの方が分かりやすい。

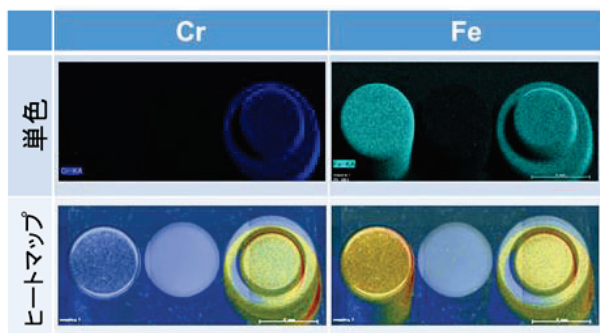


図5 各AI材料に対するCr、Feの単色マッピング及びヒートマップによるイメージング分析結果

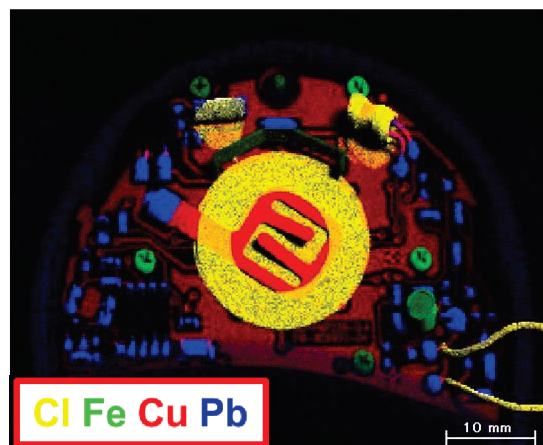


図7 基板のマッピング結果

3.2.2 基板

凹凸のある回路基板を想定し、部品によって高低差のある基板についてマッピングを行った。測定対象となる基板の全体図を図6に示す。

測定条件は全体像、管電圧50 kV、管電流300 μ A、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 61.184 mm \times 49.689 mm、送り幅200 μ m、全測定時間は23 minであった。マッピング対象元素はCl、Fe、Cu、Pbである。

その結果を図7に示す。 μ -XRFに搭載されているアパーチャーマネジメントシステムにより、凹凸のある試料でも測定することができる。

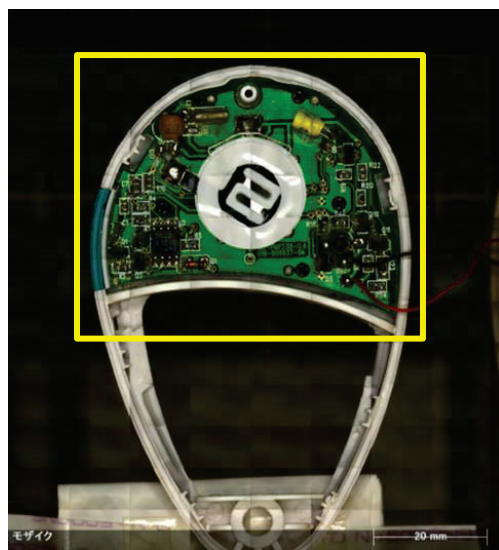


図6 測定対象となる基板
(枠内がマッピング領域)

3.2.3 チタン合金

微小試料を想定し、 Φ 100 μ mのチタン合金についてマッピングを行った。

測定条件は観察倍率 \times 100、管電圧50 kV、管電流300 μ A、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 0.868 mm \times 0.629 mm、送り幅4 μ m、全測定時間は10 minであった。対象元素はTi、Oである。

その結果を図8に示す。100 μ mの粒子を明確に確認することができた。

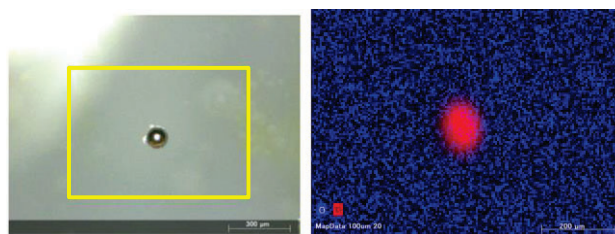


図8 Ti粉末の単色マッピング結果

3.3 ケイ素化合物

3.3.1 SiC耐水研磨紙

軽元素のSiのマッピングが可能かどうか確認するため、粒度の異なるSiC耐水研磨紙についてマッピングを行った。

測定条件は観察倍率 \times 100、管電圧20 kV、管電流400 μ A、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 1.07 mm \times 0.799 mm、送り幅4 μ m、全測定時間は15 minであった。対象元素はSiである。

その結果を図9に示す。40 μ mまでの粒子を確認することができた。

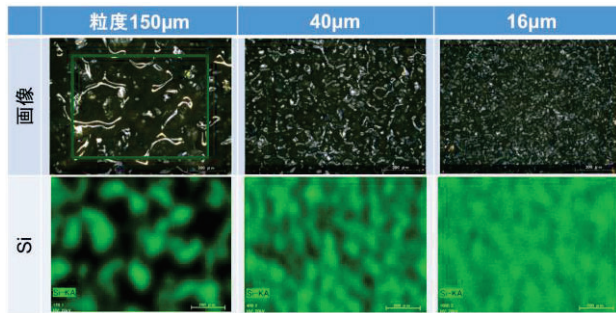


図9 耐水研磨紙のマッピング結果(×100)

3.3.2 SiC、Si₃N₄、SiO₂粉末

Siの割合が異なる粉末についてマッピングを行い、その違いを確認した。

SiC、Si₃N₄、SiO₂の粉末の設置状況を図10に示す。左側からSiC、Si₃N₄、SiO₂である。枠内がマッピング領域である。この領域における単色マップの結果を図11に示す。SiとOについては濃度の違いが確認されるが、Nはほとんど区別がつかない。

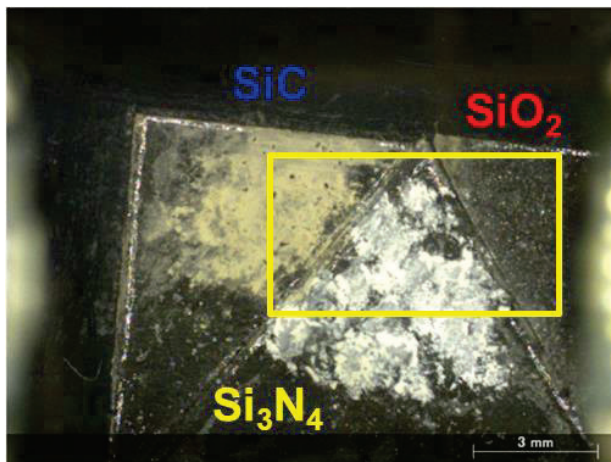


図10 SiC、Si₃N₄、SiO₂のマッピング領域(×10)

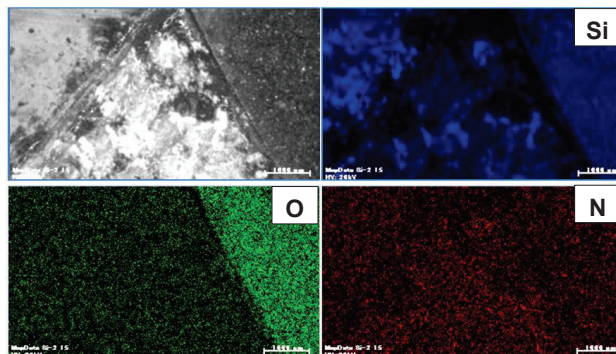


図11 基板の単色マッピング結果

さらに、SiとOについてヒートマップによるマッピング結

果を図12に示す。マッピングの上に観察画像も重ねている。測定条件は観察倍率×10、管電圧20 kV、管電流400 μA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 3.78 mm×6.88 mm、送り幅20 μm、全測定時間16 minであった。単色マップに比べ、ヒートマップによるイメージング分析ではSiの濃度差が明瞭に現れている。

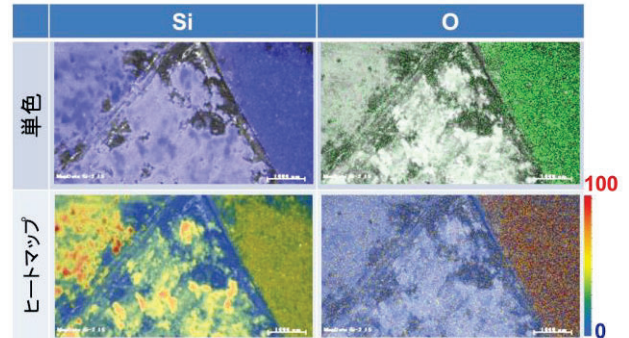


図12 SiC、Si₃N₄、SiO₂のイメージング分析結果

3.4 有機物

3.4.1 透明テープ

有機化合物の例として、透明の両面テープを用いた。観察領域を図13に示す。定性分析の結果、C、O、Caが確認されたので、上記3元素でマッピングを行った。

測定条件は観察倍率×100、管電圧20kV、管電流400 μA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 1.07 mm×0.867 mm、送り幅4 μm、全測定時間16 minであった。また、画像と元素マッピングを重ねて表示している。

その結果を図14に示す。PP+粘着剤と、再生紙からなる巻芯の違いについて、単色によるイメージングではO、Caにおいて明瞭に差が見られる。また、ヒートマップによるイメージングではCaにおいて差が見られる。

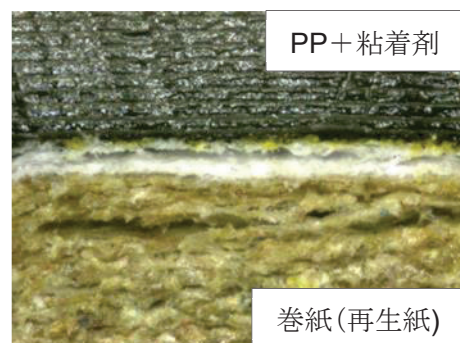


図13 透明テープの分析領域(×100)

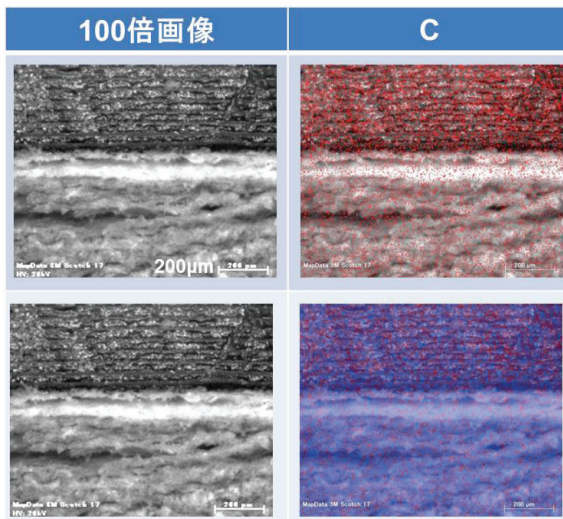


図14 透明テープのイメージング分析結果(C)
上:単色マップによるイメージング
下:ヒートマップによるイメージング

度分布を明瞭に確認することができる。ほかにもC、N、Oについても測定することが可能である。

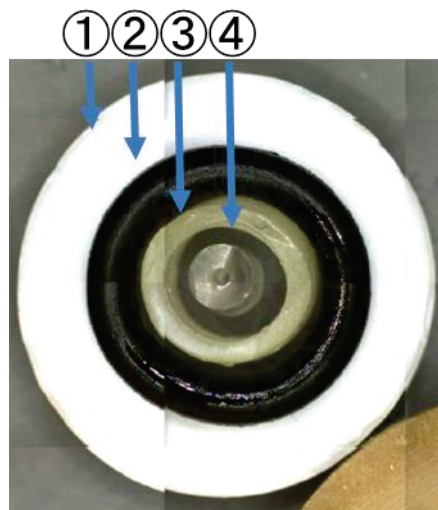


図16 ICP-OES用コルクの分析領域

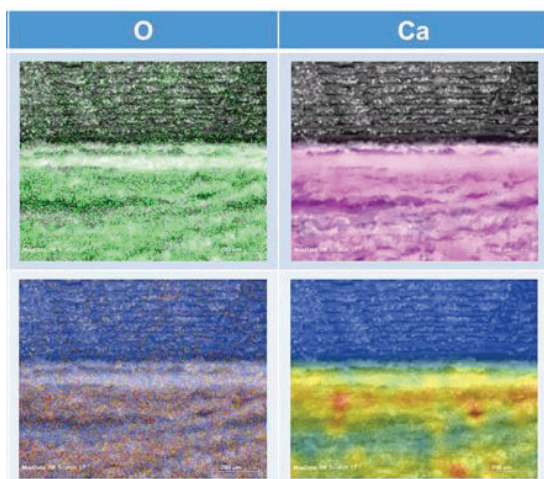


図15 透明テープのイメージング分析結果(O, Ca)
上:単色マップによるイメージング
下:ヒートマップによるイメージング

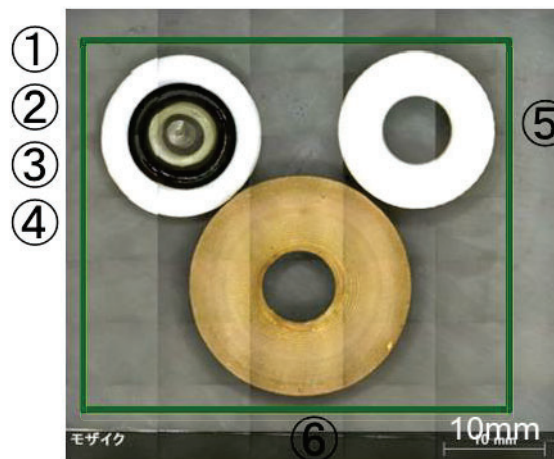


図17 コルク、ゴムの分析領域

3.4.2 筒状化合物

測定対象物質を図16、17に示す。図16はICP-OES用栓であり、①はテフロン、②はOリング、③はナイロン、④はPVCである。また図17の⑤はテフロン製、⑥はゴム製のチューブの断面出した試料である。これらの試料についてマッピングを行った。測定条件は全体像、管電圧 20kV、管電流400 µA、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は 41.8 mm×36.3 mm、送り幅150 µm、全測定時間は20 minであった。対象元素はC、N、O、F、S、Cl、Cr、Znである。その単色マッピング結果を図18、19に示す。X線の検出が困難なFについて、濃

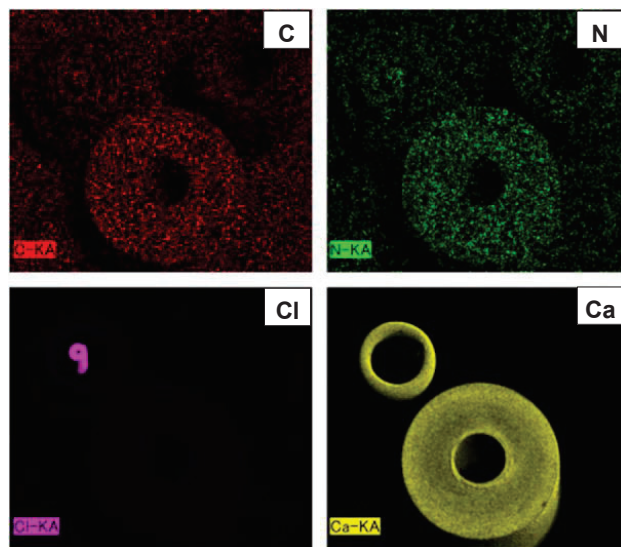


図18 筒状化合物の単色マッピング結果(1)

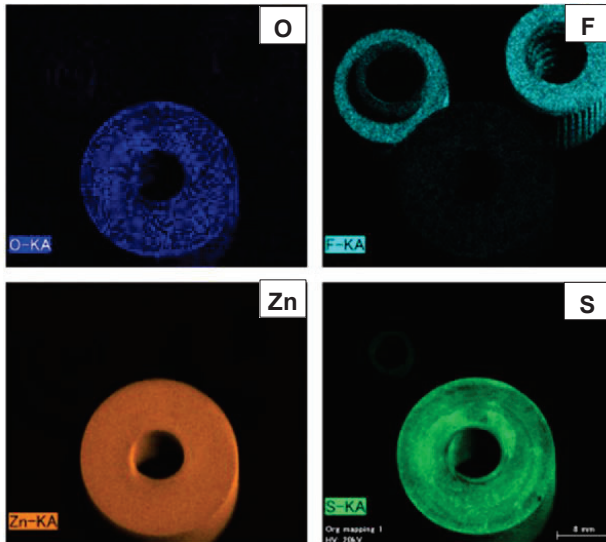


図19 筒状化合物の単色マッピング結果(2)

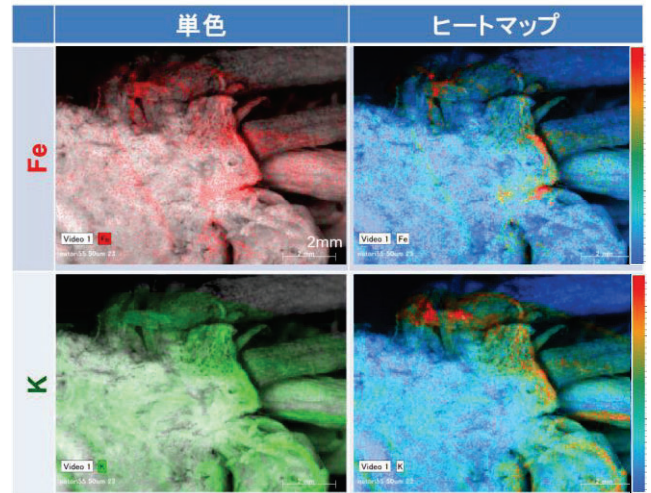


図21 セリのイメージング分析結果

3.5 天然物

3.5.1 セリ

天然物に含まれる無機元素の分布状況を想定し、宮城県産セリに栄養素として含まれるKとFeについてイメージング分析を行った。セリの分析領域を図20に示す。

測定条件は観察倍率×10、管電圧50 kV、管電流300 μ A、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は11 mm×8.23 mm、送り幅50 μ m、全測定時間は10 minであった。また、画像と元素マッピングを重ねて表示している。その結果を図21に示す。単色マップ、ヒートマップのいずれにおいても、KとFeの分布状況を確認することができる。

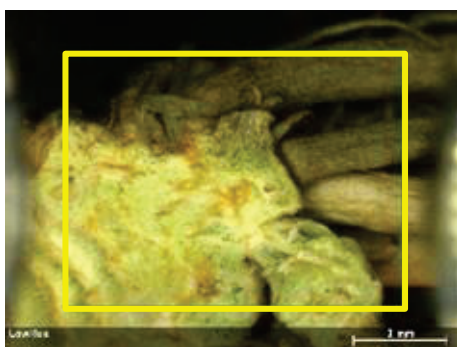


図20 セリの分析領域

3.5.2 鉱石

異物として混入することが多い石や砂の分析を想定し、鉱石に含まれる軽元素を中心とした元素についてマッピングを行った。鉱石の分析領域を図22に示す。

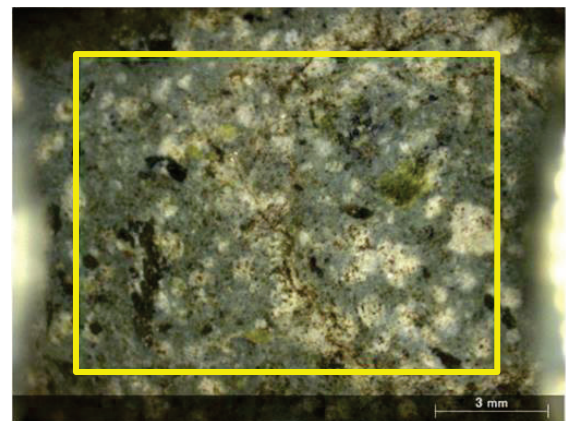


図22 鉱石の分析領域

測定条件は観察倍率×10、管電圧50 kV、管電流300 μ A、1点当たりの測定時間が10 ms、マッピング領域は11 mm×8.23 mm、送り幅50 μ m、全測定時間は10 minであった。また、画像と元素マッピングを重ねて表示している。その結果を図23に示す。軽元素であるMg、AlからFeの分布まで明瞭に確認することができる。

4 結言

新規導入した μ -XRFを用いて、地域企業から寄せられる分析を想定し、単色マップ・ヒートマップの両方を用い、及び画像と元素マッピング結果を重ね、分布状況が視覚的に把握できるイメージング分析を行った。

その結果、様々な試料において短時間でイメージング分析が可能となり、異物を分布(面)で確認、視覚的にわかりやすい結果を取得する条件を得ることができた。

その他、 μ -XRFの特長として、

- ①高精細な100倍拡大画像が取得可能、数十 μ mの微小物でも確認・分析が可能

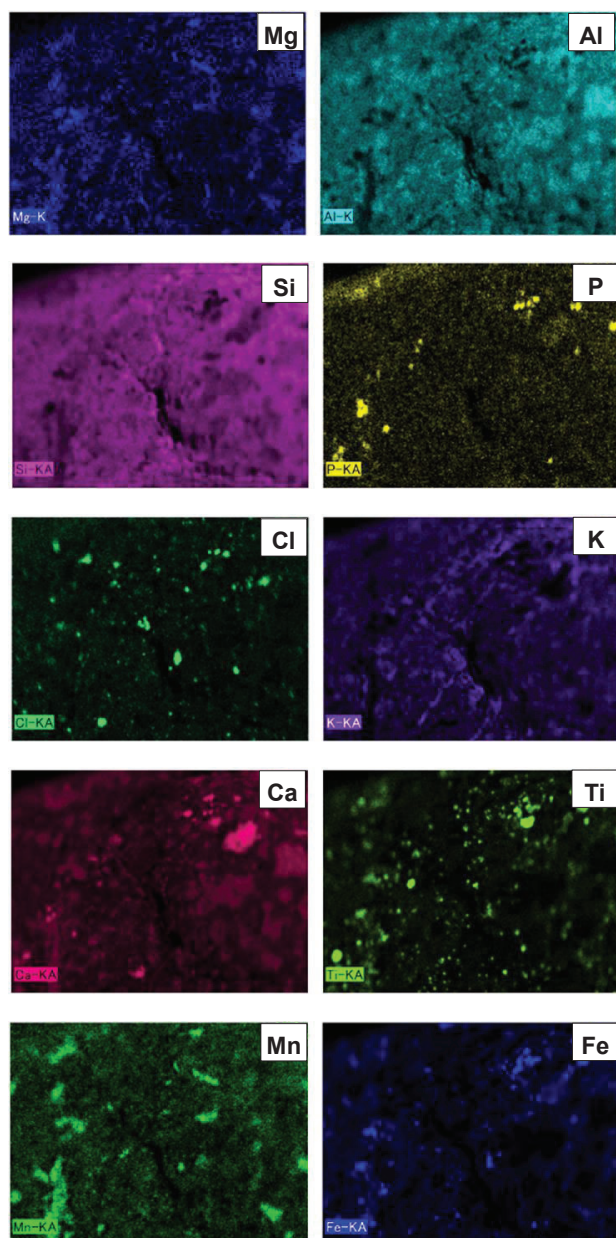


図23 鉱石のマッピング結果

②原子番号8番の酸素ぐらいから分布を確認可能、F、Na、Mgに対して感度があり、鉱物の分析に適する。

③導電性がなく、また大きいサンプルも未処理で測定可能であるため、食品などの天然素材の細かいマッピングが可能

など、これまで以上により広範な試料の分析に対応できる。

今後も地域企業の分析ニーズに応じて測定データを積み重ねていく予定である。