

分析電子顕微鏡でのホウ素化合物の EDS 元素分析

塩見 正樹* 中山 享**

EDS elemental analysis of boron compounds by analytical electron microscopy

Masaki SHIOMI* Susumu NAKAYAMA**

A scanning electron microscope (SEM-EDS) equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer irradiates a minute region on the surface of sample with an electron beam, and performs precise elemental analysis using characteristic X-rays generated from the irradiated volume. However, boron, an ultralight element with a particularly large X-ray absorption coefficient, is affected by coexisting elements. Therefore, the quantitiveness of the elemental analysis of the boron-containing compound is lowered. We investigated the difference in boron element information obtained by SEM-EDS using commercially available boron compounds. In order to improve the quantification, it is necessary to adjust the acceleration voltage depending on whether the coexisting element is a light element or a heavy element.

1. 緒言

ホウ素 (B) を含むホウ酸ガラス ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系) やホウケイ酸ガラス ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系) の組織観察および組成決定にはエネルギー分散型 X 線分析装置が付属した走査電子顕微鏡 (SEM-EDS : Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) がよく用いられる。電子線を固体試料表面の微小領域 ($\sim 2 \mu\text{m}$) に照射し、照射体積から生ずる特性 X 線を測定することで、精密な化学分析を行う装置である。しかしながら、X 線吸収係数が特に大きな B は共存元素によって左右される。B を含む C、N、O などの超軽元素は X 線吸収係数が大きいと、加速電圧を上げていくと X 線の発生部が深くなるため X 線の吸収による影響が大きくなる。したがって、加速電圧を上げると検出強度が下がることがあり、10 kV またはそれ以下の条件で最大検出強度となることが多い。超軽元素の X 線吸収係数は、重元素との化合物中よりも軽元素との化合物中で大きい場合が多く、軽元素を含む化合物中で検出し難い傾向にある。B については、軽元素中で重元素中より X 線吸収係数が 10 倍以上大きい場合がある。そのため、重金属合金化合物中よりもケイ酸塩ガラス中で吸収

が大きくなり、加速電圧を高くすると検出強度が低下し測定強度のパラつきが大きくなることが知られている^[1]。そこで、本報告では市販のいくつかの B 含有物質について SEM-EDS 測定・解析を行い、得られた元素分析情報の違いを調べた。

2. 実験

2-1 試薬

炭化四ホウ素 (B_4C 、純度 : 2N)、窒化ホウ素 (BN、純度 : 2N)、三酸化二ほう素 (B_2O_3 、純度 : 3N)、ヘプタオキソ四ホウ酸カルシウム六水和物 ($\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、純度 : 2N)、ヘプタオキソ四ホウ酸銅 ($\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ 、純度 : 2N)、ニメタほう酸バリウム ($\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ 、純度 : 98%) は、三津和化学薬品株式会社のものを用いた。ホウ酸 (H_3BO_3 、試薬特級)、四ほう酸ナトリウム十水和物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、試薬特級) は、富士フィルム和光純薬株式会社のものを用いた。

2-2 分析方法

元素分析は、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM、日本電子株式会社、JSM-JSM-7500F) に取り付けられているエネ

令和5年8月24日受付 (Received Aug. 24, 2023)

*新居浜工業高等専門学校エンジニアリングデザイン教育センター (Center for Engineering Design Education, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

**新居浜工業高等専門学校生物応用化学科 (Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

ルギー分散型 X 線解析装置 (EDS、日本電子株式会社 JED-2300) を用いて、倍率 2500 にて面分析を行った。加速電圧は、3.1、4、5、7、10、15、20 kV の 7 種類を用いた。

3. 結果及び考察

3-1 ホウ素元素の加速電圧と特性 X 線ピーク強度の関係

ホウ素 (B) と同じ超軽元素 (C、N、O) とのホウ素化合物として、炭化四ホウ素 B₄C、窒化ホウ素 BN、酸化ホウ素 B₂O₃、ホウ酸 H₃BO₃ の 4 種類を選び、7 種類の加速電圧と B ピーク強度の関係を調べた。Fig.1 に、加速電圧 10 kV で観察・測定した BN の SEM 像および EDS チャートを示す。EDS チャートには、0.18 kV に B の K α 線ピークが、0.39 kV に N の K α 線ピークが観測される。同様に観察・測定した結果を、Table 1 にまとめた。X 線吸収係数が大きい B など超軽元素は加速電圧を上げると特性 X 線の発生領域が深くなり、吸収による影響が非常に大きくなることが知られている。このため、加速電圧を上げると検出強度が下がることが予想される。本報告では、B₄C、BN、B₂O₃、H₃BO₃ 共に加速電圧 10 kV で最大の B ピーク強度が得られた。

Table 1 炭素、窒素、酸素とのホウ素化合物の加速電圧と B ピーク強度の関係

| | B ₄ C | BN | B ₂ O ₃ | H ₃ BO ₃ |
|--------|------------------|------|-------------------------------|--------------------------------|
| 3.1 kV | 1112 | 1805 | 312 | 844 |
| 4 kV | 1634 | 2898 | 522 | 1186 |
| 5 kV | 2891 | 3673 | 674 | 1422 |
| 7 kV | 5035 | 4869 | 833 | 2028 |
| 10 kV | 6934 | 5403 | 897 | 2769 |
| 15 kV | 3940 | 2259 | 542 | 1472 |
| 20 kV | 2963 | 1517 | 431 | 1147 |

次に、超軽元素より原子量の大きな Na、Ca、Cu、Ba と B とのホウ素化合物として、四ほう酸ナトリウム十水和物 Na₂B₄O₇·10H₂O、ヘプタオキソ四ホウ酸カルシウム六水和物 CaB₄O₇·6H₂O、ヘプタオキソ四ホウ酸銅 CuB₄O₇、二メタほう酸バリウム Ba(BO₂)₂ の 4 種類を選び、加速電圧と B ピーク強度の関係を調べた。Fig.2 および Fig.3、加速電圧 10 kV で観察・測定した CaB₄O₇·6H₂O および Ba(BO₂)₂ の SEM 像と EDS チャートを示す。EDS チャートには、0.18 kV に B の K α 線ピークが、3.69 kV に Ca の K α 線ピークが観測される。同様に観察・測定した結果を、Table 2 にまとめた。超軽元素 (C、N、O) より原子量の大きな Na、Ca、Cu、Ba と B からなるホウ素化合物の場合でも B₄C、BN、B₂O₃、H₃BO₃ と同じく、Na₂B₄O₇·10H₂O、CaB₄O₇·6H₂O、CuB₄O₇、Ba(BO₂)₂ 共に加速電

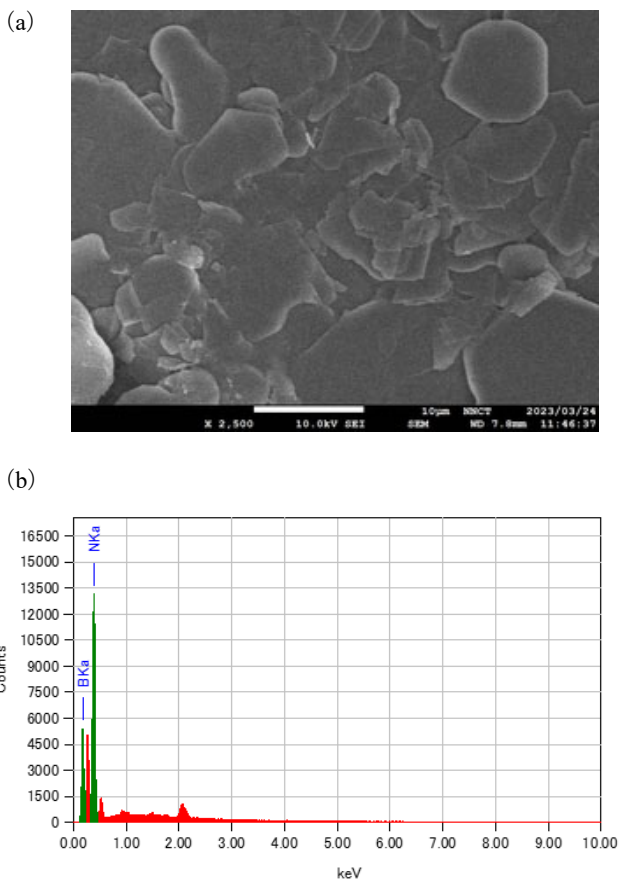


Fig.1 加速電圧 10 kV にて観察・測定した BN の (a) SEM 像および (b) EDS チャート。

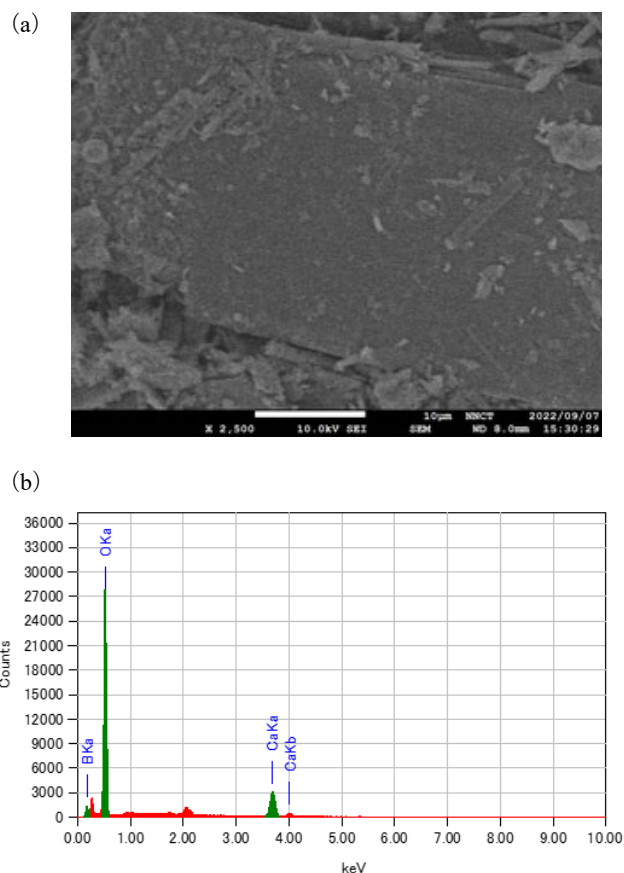


Fig.2 加速電圧 10 kV にて観察・測定した CaB₄O₇·6H₂O の (a) SEM 像および (b) EDS チャート。

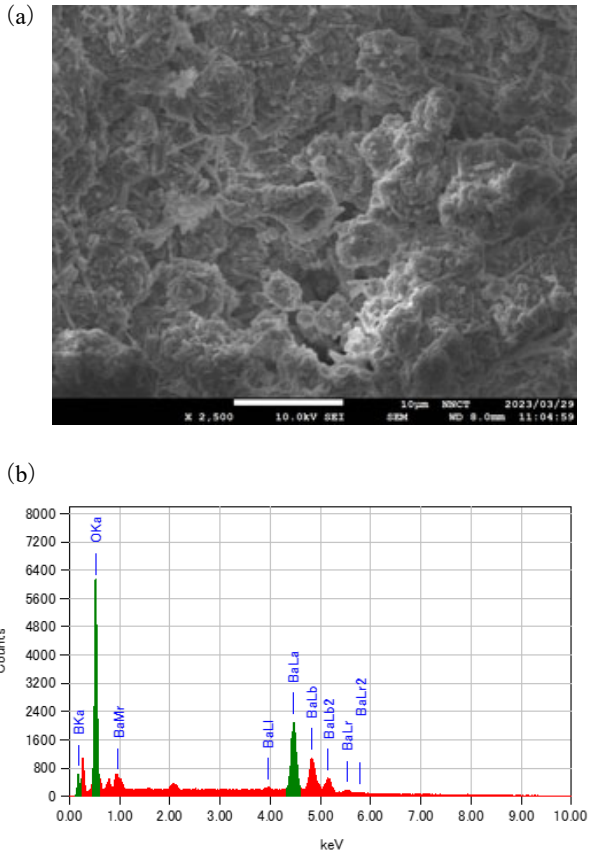


Fig.3 加速電圧 10 kV にて観察・測定した Ba(BO₂)₂ の (a) SEM 像および (b) EDS チャート。

Table 2 ナトリウム、カルシウム、銅、バリウムとのホウ素化合物の加速電圧と B ピーク強度の関係

| | Na ₂ B ₄ O ₇ | CaB ₄ O ₇ | CuB ₄ O ₇ | Ba(BO ₂) ₂ |
|--------|-----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| 3.1 kV | 533 | 563 | 258 | 198 |
| 4 kV | 741 | 835 | 374 | 205 |
| 5 kV | 945 | 1000 | 423 | 310 |
| 7 kV | 935 | 1392 | 560 | 460 |
| 10 kV | 948 | 1394 | 685 | 622 |
| 15 kV | 360 | 640 | 347 | 331 |
| 20 kV | 227 | 518 | 231 | 293 |

圧 10kV で最大の B ピーク強度が得られた。ホウ素化合物中の B の特性 X 線ピーク強度は、ホウ素化合物を形成する他の元素の違い（原子量の違い）に関係なく、加速電圧 10 kV で最も強い強度が得られることがわかった。

3-2 ホウ素以外元素の加速電圧と特性 X 線ピーク強度の関係

B₄C、BN、B₂O₃、H₃BO₃ について、加速電圧と B 以外の元素 (Na、Ca、Cu、Ba) ピーク強度の関係を調べた。その結果を、Table 4 にまとめた。C、N、O も B と同じ超軽元素のため、X 線吸収係数が大きく、加速電圧を上げると特性 X 線の発生領域が深くなり、吸収による影響が非常に大きくなる。3-1 で述べた B ピーク強度の結果と同様に、B₄C、BN、B₂O₃、

H₃BO₃ で測定される C、N、O ピーク強度もすべて加速電圧 10 kV で最大のピーク強度が得られた。

Table 3 炭素、窒素、酸素とのホウ素化合物の加速電圧と B 以外の C、N、O ピーク強度の関係

| | B ₄ C | BN | B ₂ O ₃ | H ₃ BO ₃ |
|--------|------------------|-------|-------------------------------|--------------------------------|
| | C | N | O | O |
| 3.1 kV | 497 | 3691 | 3705 | 7933 |
| 4 kV | 693 | 5913 | 6504 | 10955 |
| 5 kV | 922 | 8275 | 9637 | 14537 |
| 7 kV | 1052 | 11201 | 15669 | 26357 |
| 10 kV | 1052 | 13171 | 24875 | 49856 |
| 15 kV | 502 | 5806 | 16641 | 38174 |
| 20 kV | 341 | 3883 | 15540 | 42657 |

次に、Na₂B₄O₇·10H₂O、CaB₄O₇·6H₂O、CuB₄O₇、Ba(BO₂)₂ について、加速電圧と B 以外の元素 (Na、Ca、Cu、Ba) ピーク強度の関係を調べた。その結果を、Table 4 にまとめた。特性 X 線の十分なピーク強度が得られる加速電圧の目安として、過電圧比（加速電圧／最小励起エネルギー）を約 2 以上になるようにすることがよいとされている。Na、Ca は、超軽元素 (B、C、N、O) と同じく、加速電圧 3.1~20 kV で K α 線ピークを観測できる。しかしながら、原子量が大きな Cu は、K α 線ピークは加速電圧 15 kV 以上にしないと観測できない。さらに原子量が大きな Ba は、K α 線ピークは加速電圧 20 kV 以下では観測できない。Table 4 に示す Cu ピーク強度は、3.1、4、5、7、10 kV の加速電圧では L α 線、15、20 kV の加速電圧では K α 線の値である。また、Ba ピーク強度は、すべて L α 線の値である。Na (原子量 23) ピーク強度は、B₄C、BN、B₂O₃、H₃BO₃ で測定される B (原子量 11)、C (原子量 12)、N (原子量 14)、O (原子量 16) ピーク強度と同様に加速電圧 10 kV で最大のピーク強度が得られた。一方、Ca (原子量 40) ピーク強度は、加速電圧を上げるに従い高くなった。測定する特性 X 線が K α 線のみではないが、Cu (原子量 64) および Ba (原子量 137) ピーク強度も加速電圧を上げるに従い高くなった。しかしながら、Ca、Cu、Ba でも加速電圧 10 kV で十分なピーク強度が観測できている。

Table 4 ナトリウム、カルシウム、銅、バリウムとのホウ素化合物の加速電圧と B 以外の Na、Ca、Cu、Ba ピーク強度の関係

| | Na ₂ B ₄ O ₇ | CaB ₄ O ₇ | CuB ₄ O ₇ | Ba(BO ₂) ₂ |
|--------|-----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| | Na | Ca | Cu ^{*1} | Ba ^{*2} |
| 3.1 kV | 358 | - | 635 | - |
| 4 kV | 775 | - | 1240 | - |
| 5 kV | 1670 | 127 | 1764 | - |
| 7 kV | 4248 | 932 | 3523 | 379 |
| 10 kV | 9894 | 3120 | 5864 | 2084 |
| 15 kV | 7627 | 4760 | 4101 | 3514 |
| 20 kV | 6587 | 7660 | 3602 | 5313 |

*1 Cu ピーク強度 (CuB₄O₇) :

3.1~10 kV/L α 線、15~20 kV/K α 線

*2 Ba ピーク強度 (Ba(BO₂)₂) : 3.1~20 kV/L α 線

上述の結果から、加速電圧を変更して各元素のピーク強度を確認することは重要であることがわかった。本報告で扱った8種類のホウ素化合物については、加速電圧10 kVで測定することがよいと考えられる。この測定条件で、元素分析試料について既知組成物をいくつか用意することで定量分析が可能になると考えられる。

4. 結 言

エネルギー分散型 X 線分析装置が付属した走査電子顕微鏡 (SEM-EDS) は、試料表面の微小領域に電子線照射することで照射体積から生ずる特性 X 線によって精密な元素分析を行うことができる。しかしながら、X 線吸収係数が特に大きな超軽元素のホウ素は共存元素によって左右される。そのため、ホウ素含有化合物の元素分析の定量性が低くなる。そこで、市販試薬のホウ素化合物を用いて SEM-EDS から得られるホウ素元素の情報の違いを調べた。定量性を上げるためには、共存元素が軽元素の場合と重元素の場合で加速電圧の調整する必要があることがわかった。

参考文献

- [1] 「セラミックスのキャラクタリゼーション技術」、窯業協会編集委員会講座小委員会 編 (窯業協会) pp.177-188 (1987).