総説と解説

エネルギー分散型X線分析の実際

黒 崎 和 夫

富士写真フイルム (株)足柄研究所
神奈川県南足柄市中沼 210 (〒 250-01)

(1980年5月9日受理)

Practical Approach to Energy-dispersive X-ray Analysis

Kazuo KUROSAKI

Research Laboratories, Ashigara, Fuji Photo Film Co., Ltd.
210 Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-01

(Received May 9, 1980)

1. は じ め に

X線分析は、電子ビーム、イオンビーム、X線などのエネルギーを試料に与えることにより、放出される特性X線を検出する元素分析と、結晶性試料の場合に単色X線を照射して回折されたX線を検出する結晶解析の二つに分けて考えることができる。いずれの場合にもX線に感ずる検出器が必要である。X線の検出に通常用いられている方法として、工業用X線フィルムや原子核乾板による写真法及び各種の計数管による計数管法の二種がある。写真法では、X線強度の場所による分布を調べて回折の研究が行われるのに対し、計数管法では時々刻々に入射してくるX線光子が検出され、パルス信号として電気的に増幅され、スペクトルとして定量的にCRT管上またはレコーダ上に表示することができる。実際にX線分析を行う場合に、現在では殆どといっていい位、計数管法が用いられている。計数管としては、X線のけい光作用を利用したシンチレーション計数管が広範囲の元素の特性X線検出に、X線の電離作用を利用したガス封入またはガスフロー型比例計数管が比較的低い原子番号の元素の特性X線検出に汎用されている。(同じ電離作用を利用したガイガー・ミュラー管は現在ではX線分析用には殆ど用いられていない。)

1966年頃から、これらの検出器より格段にエネルギー

分解能の良い半導体検出器 (semiconductor detector, solid state detector, SSD) が特性X線の検出に使われるようになり¹⁾、最近ではX線回折にも実用化されはじめて²⁾いる。このSSDと増幅回路と多重波高分析器 (multichannel pulse height analyzer, MCA) を組合せることにより、特性X線検出の場合に分光結晶及びゴニオメーターを必要としないで、X線光子のエネルギー分布を示すスペクトルが得られるようになった。そこで、分光結晶を用いてX線を単色化する波長分散型X線分光 (wavelength dispersive X-ray spectrometry, WDX, 場合によってはWDSとも略記される) に対してSSDを用いるX線分光のことをエネルギー分散型X線分光 (energy dispersive X-ray spectrometry, EDX, EDSと略記されることもある) といっている。また、X線回折にSSDを使うと、単色X線源及びゴニオメーターを必要とせず、連続X線のうちBragg条件に合致したエネルギーのX線のみを回折したパターンが得られる*。

本稿ではどのような場合にEDXを適用することができるか、またEDXの泣きどころはどこにあるのか、といった点について、EDXの利用者の立場から、原理的なことも含めて考察した上で、いくつかの応用例を紹介

* 通常のゴニオメーターを用いるX線回折の方法は角度分散型といわれている。

Fig. 1. Si(Li) 半導体検出器の作用

することによって EDX が有効に使える範囲を考えてみたい。

2. X 線の検出

比例計数管では、X線が入射することにより、中に入っているガスが電離し、X線光子のエネルギーに比例した数の電子が生ずる。(この現象を一次電離といっている。) これらの電子は陽極芯線の電場によって加速され、陽極に到達するまでさらにガスを電離する。この二次的な電離によって電子の数は一定の割合 ($\sim 10^4$) で増加する。(この増加率をガス増幅率といっている。) そこで、結局、X線光子のエネルギーに比例した出力パルスが得られるのである。これと類似の現象が SSD の中でも起る。すなわち、Fig. 1 に示すように、X線光子が半導体の真性領域に入ると光電効果により高速の電子が発生し、この電子がさらに電子と正孔の対をつくりながらエネルギーを失っていく。この過程で生じた電子と正孔の対の数は入射したX線光子のエネルギーに比例している。これらの電子と正孔は -500 ないし -1000 V に印加された電圧により、それぞれ陽極 (n 層) 及び陰極 (p 層) に集められる。従って、入射したX線光子のエネルギーに比例した大きさの電流パルスが得られる。これが FET (電界効果型トランジスタ) 前置増幅器で増幅され電圧パルスに変換され、主増幅器でパルス整形されたのち MCA により波高分析されるのである。このような過程で元素 A, B 及び C の特性X線のスペクトルが得られる概念図を Fig. 2 に示す。

SSD としてよく使われる Si(Li) 又は Ge(Li) 型のものは、それぞれ、Si 又は Ge に Li をドリフトした p-

Fig. 2. MCA によりスペクトルの得られる概念図

i-n 型素子からなり、X線の検出効率を高めるために、とくに真性領域 (i 層) の厚さを数 mm にしてある。X線分析においては、現在殆どの場合、Si(Li) が用いられている。Li ドリフト型の SSD は常温では Li イオンが拡散したり析出したりして劣化するので、常時液体窒素で冷却しなければならない。このとき同時に FET 前置増幅器も冷却されるようにして、出来るだけノイズの低い状態に保つ。Fig. 3 に、検出器にX線が入射してから、MCA で分析されるまでの X線分光システムの概念図を示す。

Fig. 3. EDX における X線分光システムの概念図

3. エネルギー分解能

Si(Li) の SSD において、1 個の電子-正孔対をつくるのに要する平均エネルギーは 3.7 eV 程度である。この

Fig. 4. シンチレーションカウンター, 比例計数管及び Si(Li)SSD の分解能の比較

値は, 比例計数管において1個の気体原子を電離するのに要するエネルギー(約 30 eV)にくらべて小さいため SSD 自身のエネルギー分解能 $\Delta E/E$ はすぐれている。さらに発生する電子-正孔対の分布がガスの場合ほど変動しない。そのため, たとえば, FeK α 線の場合, $\Delta E/E$ は比例計数管の場合 18% 程度であるが, Si(Li) の SSD では 2.3% 程度である³⁾。Fig. 4 は, FeK α 線及び K β 線に対するエネルギー分布の比較を, Si(Li) の SSD, NaI シンチレーションカウンター及び比例計数管について行なったものである。そして Si(Li) の SSD では Fe K α 及び K β が非常に良く分離されていることが示されている。従って SSD を組みこんだX線分析システムでは特に分光結晶を必要としないことが理解できる。一方, 比例計数管はこのままでも場合によってはX線分析に使うこともできる* が, 一般にはもっと高分解能を必要とするので, 分光結晶によって回折され, 単色化された各波長のX線を比例計数管にいれるようにする。これが WDX である。WDX において, Fig. 5 に示すように, 分光結晶の原子の並んだ面の面間隔を d とし, 波長 λ のX線が原子面と角 θ をなして入射するとき,

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

(λ はX線の波長, n は正の整数で反射の次数を示す)

* 以前は軽元素及び超軽元素の分析を行う場合, 適当な分光結晶が得られなかったので試料から放出された特性X線を直接比例計数管にいれて検出したことがあった⁴⁾。勿論, 結晶分光を行う必要がない位, 目的元素の特性X線が他の種々のX線と離れたエネルギーをもっている場合にはこの方法が適用されることもある⁵⁾。

Fig. 5. Bragg 条件

なる Bragg 条件を満足する λ 及び θ の組合せの場合にX線は回折する。すなわち, きまった d を持つ分光結晶を回転することによって, 特定の θ になったとき, Bragg 条件を満足する単色X線を取り出すことができる。このようにしてとり出された単色X線をシンチレーションカウンターや比例計数管で検出する。この場合のエネルギー分解能は, たとえば FeK α 線に対しては, 0.4% より良くすることができる。そこで, トータルシステムとしては, WDX の方が EDX より分解能が良くなっているのである*。

4. 検出効率

比例計数管では, 高エネルギー(短波長)のX線に対する気体の阻止能が小さいため, 10 KeV 程度のX線になると検出効率がかなり低下する。また, 低エネルギー(長波長)のX線では検出器の窓(通常, 窓材料は Be が用いられる)による吸収が強くなる。この場合, 窓の厚みを薄くしなければならないので, 気密にはできない。そこで計数管の中の気体を常時流しながら圧力を一定に保つようにした, いわゆるガスフロー比例計数管(FPC)が使われる。

これに対して, Si(Li) の SSD では高エネルギーのX線に対する阻止能が高いため, 比例計数管よりも高エネルギー側のX線検出能を有し, 30 keV 位のX線光子も効率良く捕捉されるが, 低エネルギーのX線光子は検出器の Be 窓 (10 μ m 前後の厚み) に吸収されるので, 従来は Na より原子番号の高い元素の特性X線の検出にしか利用されていなかった。ところが最近になってウィンドレス型の SSD が実用化され, 0.2 keV 位のX線光子も検出されるようになったので, C, N, O, F などの超軽元素の特性X線の検出も可能になった⁶⁾。Fig. 6 は, X線光子のいろいろなエネルギーに対する FPC 及び Si(Li) の SSD の検出効率を示すものである。

* 通常, 絶対値で比較する場合には, MnK α 線に対する半値幅で表示される。この値は EDX では 150 eV, WDX では 10 eV 程度である。

Fig. 6. FPC 及び Si(Li)SSD の検出効率

5. 分析感度

EDX では、検出器を試料に近づけることができ、試料上の一点から検出器を見た時の立体角を大きくとれることから、WDX の場合にくらべて一般に X 線検出感度は高くなっている。ここでいう高い検出感度とは、電子線励起の場合であれば、同じ試料を分析する時の試料電流が EDX の場合、2~3 桁下げることができ、X 線励起の場合であれば、X 線管球の管電流を 3 桁程度下げることができるという意味である*。これは EDX が WDX より分析感度が高いことを意味しているわけではない。このことを理解するために、X 線が Si(Li) の SSD に入射してから、MCA でスペクトル表示されるまでの過程を考えてみよう。

SSD に入射した X 線光子によって生成した電子と正孔の対は電極に集められるが、これらの荷電粒子が移動している間にとびこんだ別の X 線光子は検出器に感じない。すなわち、この間は検出器の不感時間になる。これは高カウント数の X 線を検出する場合には問題になる。

* 電子線励起の場合、分析時の試料電流は EDX で $10^{-10} \sim 10^{-12}$ A, WDX で $10^{-7} \sim 10^{-8}$ A である。X 線励起の場合、X 線管球の管電流は通常 EDX で $10 \mu\text{A}$, WDX で 10 mA のオーダーである。

次に、このようにして生じた電流パルスは Fig. 3 に示すように前置増幅器によって電圧パルスになる。この電圧パルスをさらに増幅するとともに、ノイズを少くして MCA で A-D 変換しやすくするために、主増幅器でパルスの形を整形してガウス型になるようにする。このためには検出器の不感時間よりはるかに長い時間を要する。この時間はパルス整形時定数といわれ通常 $2 \sim 10 \mu\text{s}$ でありオペレーターが任意に設定することができる。パルス整形時定数を長くすればする程ノイズは少くなり従って SN 比が向上するけれども、高カウント数の X 線を検出する場合にわずらわしい現象が起こる。すなわち、一つのパルスを整形している間に次のパルスがとび込んで来て、パルス高やパルス幅が変化する、いわゆるパイルアップ (pile up) の現象が起るのである⁷⁾。Fig. 7 (a) は最初のパルスが最高値に達するまでに次のパルスがとび込んで来て、両パルスが合成されてパルス高が高くなり、パルス幅が広がるありさまを示す。この場合は leading edge pile up といわれている。Fig. 7 (b) は tailing edge pile up といわれているもので、最初のパルスが最高値に達してから次のパルスがとび込んで来て、合成されたものではパルス高は変わらずパルス幅だけが広がることを示している。何れの場合でもパルス幅は広がってしまう。主増幅器の中では、ベースライン

Fig. 7. パイルアップの原理図⁷⁾

- 1: 最初のパルスの入りはじめ
- 2: 2番目のパルスの入りはじめ
- t: 最初のパルスのピークが最高値になるまでの時間

Fig. 8. パイルアップ除去回路をとりつけたときの入力と出力との関係⁷⁾

からパルスが出はじめてから最高値に達し再びベースラインにもどるまでの時間によってパルス電圧が示されるので、パルス幅が広くなることは入射したX線光子のエネルギーより高い値のエネルギーをあらわすことになり、結局高エネルギー側にカウントされる割合が増加する。このようになるとスペクトル幅は広がり、バックグラウンドは上りエネルギー分解能も低下してしまう。そこで最近の多くの装置では、Fig. 7 (a) の leading edge pile up の場合には両方のパルスを取除き、Fig. 7 (b) の tailing edge pile up の場合には2番目のパルスを取除くようにした、パイルアップ除去回路をとりつけてSN比が良くなるようにしてある。このようなパイルアップ除去回路をとりつけた主増幅器を用いたときの入力のカウント数と出力のカウント数との関係をいろいろなパルス整形時定数に対してあらわしたのが Fig. 8 である。Fig. 8 で明らかなように、入力のX線カウント数が

10,000 cps を超えると出力のカウント数が入力のカウント数より低下するのが目立ちはじめ、数万 cps になると入力のカウント数の増加によって逆に出力のカウント数が低下していく。つまり、入力のカウント数をいくら上げても、結果的には不感時間がどんどん増加するだけになってしまう*。最後に、このようにして整形されたパルスは MCA でまず A-D 変換されるが、この A-D 変換の間に次のパルスが入って来ても MCA にとりこむことはできない。すなわち、A-D 変換している時間は不感時間になる。この不感時間は比較的長く通常 10 μ s のオーダーであるので、1000 cps 程度の低カウント数の入力でも数%程度は数え落される。

以上の各種の不感時間によるすべての数え落しを補正するため、カウントされるライブタイム (live time) が予め設定された時間になるように、実際の測定時間を自動的に延ばすシステムをとり入れた装置が最近では多くなっている。

ここで再び分析感度のことを考えてみよう。試料中の微量成分元素を検出するには、WDX では試料電流あるいは管電流を上げて、微量成分元素の特性X線強度を上

* この効果はパイルアップ除去回路のない場合でも、パイルアップしたパルスの大部分のものは、分析すべきエネルギーのX線光子としてはカウントされないから、Fig. 8 にあらわされた傾向に近くなる。最近ではこのような除去回路をとりつけなくても低出力X線管から放出されるX線をパルス状に出し、パルス間隔をコントロールすることによって、パイルアップを起さないようにする試みが成功しつつある。

Fig. 9. WDX と EDX の検出感度の比較概念図⁸⁾

げなければならない。ところが、このようにすると主成分元素の特性X線強度も上ってしまう。WDXの場合には分光結晶によってこの主成分元素の影響を取除くことができるので、それ程問題にならないが、EDXの場合には微量成分元素を分析しようと思っても検出器には一般に主成分元素をふくむすべての元素の特性X線が入りこみ、従って検出器への入力カウント数は著しく増大する。そうすると、Fig. 8 に示したようにパイルアップのために入力を増しても出力カウント数が減少していくことになる。すなわち、EDX では微弱な試料電流又は管電流に対しては電流値を増せばそれだけ感度が上がるが、ある値以上の感度を得ようとして電流値を増しても、エネルギー分解能が悪くなり感度は向上しない。このことを概念的に示したのが Fig. 9 である⁸⁾。そこで EDX は一般に本質的には微量成分に対する分析感度は良くない。ただ、主成分元素の特性X線が SSD の真性領域に入りこめないような場合、たとえば、C, H, O, N などから成る有機化又は高分子化合物中にある微量成分元素又は微小部偏析元素としての重金属のような場合には、パイルアップの問題も考えなくて良いので、EDX を利用することにより WDX よりも高感度で分析できる場合もある。従って EDX は生体試料などの分析には有効に利用されているのである。EDX では、試料電流又は管電流を非常に小さくして、短時間に多元素を同時分析することができることが最大のメリットであり、試料損傷も WDX に比べて少ない。

6. EDX において X 線スペクトル中にあらわれる各種のピークの特徴

以上のことをすべて理解し、EDX の弱点に対して適切な対策をとり、実際にX線分析を行ってみると、特性

X線のピーク以外にもいろいろなピークがあらわれる。勿論の中には WDX でもあらわれるコンプトン散乱によるピークなどもある。一例として Fig. 10 および Fig. 11 に鉄合金試料に対するけい光X線スペクトルを示すが⁹⁾、この中にあらわれる種々のピークについて説明することにする。

まず試料中の各元素の特性X線のピークの帰属は図中に書入れられてある通りであるが、その他のピークをまとめてみると次のようになる。

(i) 陽極構成元素の特性X線のピーク

Fig. 10 では Mo 管球を使用したために、試料によって弾性散乱された Mo の $K\alpha$ 及び $K\beta$ 線がそれぞれ、17.48 及び 19.61 keV にあらわれている。又 Fig. 11 では Rh 管球を使用したために $RhL\alpha$ が 2.70 keV にあらわれている。

(ii) コンプトン散乱ピーク

Mo の $K\alpha$ 及び $K\beta$ が試料によってコンプトン散乱されたピークがそれぞれ、16.75 及び 18.75 keV にあらわれる。(Fig. 10)

(iii) サムピーク

次の二種のものが認められる。(Fig. 10)

13.46 keV: $FeK\alpha$ (6.40 keV) + $FeK\beta$ (7.06 keV)

12.80 keV: $FeK\alpha$ (6.40 keV) + $FeK\alpha$ (6.40 keV)

(iv) エスケープピーク

Fig. 10 および Fig. 11 の両方に 4.66 keV のところに、SSD 真性領域構成元素である Si の $K\alpha$ (1.74 keV) による Fe (6.40 keV) のエスケープピークが見られる。(6.40 keV - 1.74 = 4.66),

(v) 回折ピーク

EDX の場合は WDX のときのようにビームの平行化が行われているわけではないが、X線管球と検出器の位置がきまっているので、ある結晶面に入射したX線のうち $2d \sin \theta = n\lambda$ の Bragg 条件を満足するものがあれば、回折ピークとなってあらわれる。Fig. 11 の 4.03 keV のピークはこのような回折ピークをあらわしている。

以上の諸ピークは、スペクトル線の帰属を行う場合に妨害になる。試料構成元素の特性X線を明らかにするには、最も強いピークから検討するのが通則になっている。強くあらわれるピークはX線管球の陽極構成元素による特性X線が試料によって散乱されたものか、主成分元素の $K\alpha$ 線などである。 $K\alpha$ 線を帰属する場合には、ややエネルギーの高いところに、 $K\alpha$ 線より弱い強度で $K\beta$ 線があらわれる。しかし軽い元素では通常 $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線は分れない。このようにして考えられる元素の

Fig. 10. 鉄合金試料のけい光X線スペクトル (その 1)⁹⁾
(0~20 keV)

特性X線のピークを帰属していってどうしても解釈できないピークがあったら、上記5種のピークの何れかを考えてみるのである。このうち、サムピークについては、2個のX線光子が検出器にほとんど同時にとびこんだり*、非常に短い間隔でとびこんだりして、前置増幅器の作用時間 (~1 μs) で2個を判別することができないとき、両方の光子のエネルギーの和に相当する電圧パルスが生ずるのである。そこでサムピークは入力カウンタ数の大きい場合にあらわれる。今の場合主成分元素であるFeのKα線の関係する2本のサムピークがあらわれている。これらのサムピークはX線管球の管電流を下げたり、サムピークに寄与する低エネルギーのピークを選択的に吸収するフィルターを用いたりして、検出器に入る入力を下げることによって、取除いたり減少させたりすることができる。Fig. 10に示した試料の場合、検出器に入る前にTiフィルターを使用することによって、

* 電子と正孔の対が次々に出来ている間に、次の光子がとびこんで、この光子によって生成した電子と正孔の対も一緒に電極に引かれていくような場合が考えられる。

TiのK吸収端の4.96 keVより少し高エネルギー側にあるFeKα (6.40 keV) および FeKβ (7.06 keV) がかなり吸収されるため、13.46 keV および 12.80 keVのサムピークが消失する。

コンプトン散乱によるピークは、試料に入射するX線管球からの特性X線 (Fig. 10の場合は MoKα 及び Kβ) より長波長側 (低エネルギー側) にブロードなピークとなってあらわれる。コンプトン散乱におけるX線の波長の増加分を $\delta\lambda$ 、散乱角を θ とすると、

$$\delta\lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos \theta) = 0.024(1 - \cos \theta) (\text{\AA}) \quad (1)$$

ここに、 h は Planck の定数、 m は電子の質量、 c は光速をあらわす。

WDX では横軸が波長目盛であらわされるので、 $d\lambda$ は θ だけの関数であり、試料が何であるかには関係しない。ところが EDX ではエネルギー目盛であらわされるので、式(1)をエネルギー単位に書き直す必要がある。X線光子のエネルギー E と波長 λ との間には、 $E = h(c/\lambda)$ の関係がある。この式から、

Fig. 11. 鉄合金試料の蛍光X線スペクトル (その 2)⁹⁾
(0~10 keV)

$$\delta\lambda = -hc \frac{\delta E}{E^2} \quad (2)$$

式 (2) を式 (1) に代入すると

$$\delta E = -\frac{E^2}{mc^2} (1 - \cos \theta) \quad (3)$$

式 (3) から明らかなように、X線光子のエネルギーが高いほど δE の絶対値が大きくなる。Fig. 10 にあらわれているコンプトン散乱では、 $\text{MoK}\beta$ によるものの方が $\text{MoK}\alpha$ によるものよりも δE の絶対値が大きい。コンプトン散乱における $\delta\lambda$ 又は δE は試料物質にはよらないが、その強度は試料構成元素の平均原子番号の高いほど弱くなる。Fig. 10 の Mo の $\text{K}\alpha$ 及び $\text{K}\beta$ によるコンプトン散乱のピーク強度は比較的低いが、試料がカーボンとか有機化合物のようなものであると、コンプトン散乱ピークの方が弾性散乱ピークより強くなる、また入射X線光子のエネルギーが大きい場合にも、電子の反跳する割合が多くなるので、コンプトン散乱ピークが強くなる。

エスケープピークは WDX にも見られるが、EDX の場合には Si による特有のエスケープピークがあらわれることがある。SSDに入射するX線光子のエネルギー E は、検出器の真性領域において Si のイオン化に消費される。この過程で $\text{SiK}\alpha$ が発生するが、このX線も通常は真性領域内で Si のイオン化に消費される。ところが、X線光子のエネルギーが十分に低くなり、10 keV よりも小さくなってくると、 $\text{SiK}\alpha$ は検出器の入射面近くで発生するので、このX線は真性領域から逃げ出す確率が高くなる。この場合には、 E から $\text{SiK}\alpha$ (1.74 keV) のエネルギーが差引かれた分のエネルギー ($E - 1.74$) keV がエスケープピークとして検出されることになる。Fig. 10 では $\text{FeK}\alpha$ (6.40 keV) のエスケープピークが $6.40 - 1.74 = 4.66$ keV に弱くあらわれている。

回折ピークは、X線スペクトル中に、ブロードな不規則な形をしたピークとなってあらわれる。回折ピーク的位置は試料がX線管と検出器に対して張る角度に依存する。そこで、試料を少しうごかしてやると、回折ピーク的位置が変化することを利用して、回折ピークの判定を

Fig. 12. 標準ガラスに対する EDX 及び WDX スペクトルの比較¹⁰⁾

行う。

EDX では分解能が WDX 程良くないので、ピークの重なりにも注意する必要がある。たとえば Fig. 10 および Fig. 11 では $MnK\alpha$ (5.898 keV) と $CrK\beta$ (5.946 keV) が分離されていない。Fig. 12 は標準ガラス試料の電子線マイクロプローブにおいて、EDX によるスペクトルと WDX によるスペクトルを比較したものである¹⁰⁾。横軸の目盛は異ってはいるが、WDX の方がはるかに良い分解能のスペクトルを示している。

7. EDX の応用

EDX は WDX にくらべてバックグラウンドが高く、分解能や定量精度や微量成分元素分析時のマトリックス効果において不利な点があるとはいえ、分析時の試料電流または X 線管球の管電流を著しく小さくすることができるので試料の損傷や汚染を受けにくいという有利な点は見逃せない。そこで、生体試料や高分子材料など X 線や電子線に対して不安定な試料を分析する場合には非常に都合がよい。また、多元素同時分析を容易に行うことができるので、定性分析結果を迅速に得ることができる。このメリットは、とくに企業内分析において、分析結果を新製品の試作プロセスにフィードバックしたり、現製品の日常的な品質管理を行う場合に生かされる。また、EDX は非常にコンパクトにまとめられるので、電子顕微鏡、走査電子顕微鏡、X 線マイクロアナライザなどの汎用機器や特殊な物性測定装置のごく一部のスペースに付属装置として取付けられたりしている。

EDX の応用としては、まずけい光 X 線又はエレクトロンマイクロプローブによる元素分析があげられるが、最近ではさきに述べたように、X 線回折による結晶解析にも適用されるようになった。

7.1 けい光 X 線分析

X 線源としては、X 線管球のほかに放射性同位元素から放出される γ 線を利用する方法もかなり普及している。この方法は、線源としての単色性は良く、X 線発生のために行う電氣的なコントロールの必要もない上、手軽に操作でき、携帯用にも使われる利点がある。そして分析対象元素によって、いろいろな放射性同位元素を選ぶことができる。ただ、放射性同位元素から放出される放射線を測定者が直接浴びることのないよう、市販の装置には完全な安全対策が施されている。けい光 X 線分析によく用いられる放射性同位元素は、 ^{55}Fe 、 ^{109}Cd 及び ^{241}Am の 3 種で、大まかにいってそれぞれ軽元素、中程度の元素及び重元素分析用に利用されているが、半減期の著しく長い ^{241}Am が使われる場合が多い。Table I にこれら 3 種の元素の、けい光 X 線分析に利用される特徴を示しておく。

Table I. けい光 X 線分析に使われる放射性同位元素

放 射 性 同 位 素	半 減 期 (年)	放射される γ 線光子のエネルギー (keV)	K 線が励起できる 元素の範囲
^{55}Fe	1.6	5.9	Na-V
^{109}Cd	1.29	22	Ti-Ru
^{241}Am	458	60	Fe-Tm

これらの放射性同位元素の放射能強度として ^{55}Fe 及び ^{241}Am で数 10 mCi、 ^{109}Cd で数 mCi のものを用いれば励起された試料構成元素からの特性 X 線を SSD で検出するのにパイルアップを考えるほど光子数が多くないので都合がよい。一方において、この程度の励起源の強さだと、主成分元素ないし少量成分元素の定量には向いているが、%以下の微量成分定量は困難である*。このような場合にはやはり X 線管球を用いなければならない。しかし、EDX の場合は前に述べたように試料から

* この場合の判定基準としては最小検出限界濃度 $CMDL$ (%) を用いる。 $CMDL$ は純元素より成る単体に対する特性 X 線強度の 100 分の 1 のカウント数を N_p とし、信号量が N_p のときのバックグラウンドの平均カウント数を N_B としたとき、 $CMDL = 3\sqrt{N_B}/N_p$ であらわされる。

Fig. 13. 二次ターゲット励起法の概念図

放出される、あらゆる X 線光子が検出器に入るので、WDX の時とは異なり管電流をほぼ 3 桁低くした低出力の X 線管球が用いられる。この種の X 線管球は通常、電圧は 5-50 kV、電流は 1-200 μ A の値を選ぶことができ、水冷の必要はなく、空冷で充分である。最近ではこのような低出力の X 線管球の出力を放射性同位元素の放射能強度と同じ位に安定に保つことができるようになった。この種の低出力 W 管球を使ったときの Fe の最小検出限界濃度 C_{MDL} はほぼ 50 ppm 程度であるが、実際の分析においては前述のごとくマトリックスの影響を受け、主成分がマンガンである場合には、 $MnK\beta$ (6.49 keV) と $FeK\alpha$ (6.40 keV) が近接しているので、50 ppm の Fe は検出されない。又、水中や有機高分子材料中などの鉄を定量する場合などでは 10 ppm 程度まで検出できる。Mo 管球を使えば水中の 10 ppm 程度の Hg ($HgLa$) や Cr ($CrK\alpha$) を検出することができる。

X 線管球を用いるもう一つのやりかたは、WDX で使われている高出力の X 線管球から放出される連続及び特性 X 線を Fig. 13 のように一旦ターゲット物質にあて、ターゲット物質から放出される特性 X 線を試料に照射する方法である。ここに使われたターゲットを二次ターゲットといい、この方法を二次ターゲット励起法といっている。この場合、通常二次ターゲットと試料の間に不要な特性 X 線をカットするフィルターをいれる。二次ターゲット励起法の場合の C_{MDL} は低出力 X 線管球を用いる場合に比べて、P 位までの低原子番号の元素ではほぼ 2 倍位になっているが、Cl より原子番号の高い元素では逆に小さくなっている。それでも、最適条件で測定された WDX によって求められた C_{MDL} と比較するとかなり大きい。Table II は、R. Jenkins によって発表された上記 EDX の二つの方法と WDX によって各種の元素に対して、200 秒におけるカウント数から求めた検出限界 (C_{MDL}) を示すものである¹²⁾。

Table II. EDX 及び WDX における検出限界の比較¹²⁾

元 素	原子 番号	検 出 限 界 (ppm)		
		E D X		W D X
		低出力 X 線管球法	二次ターゲ ット励起法	
F	9	—	—	1000
Na	11	1000	2000	500
Mg	12	500	700	200
Al	13	100	200	50
Si	14	80	170	20
P	15	100	250	5
Cl	17	180	100	4
K	19	20	15	1
Ca	20	90	5	2
Ge	32	50	10	4
Br	35	50	10	5
Zr	40	60	25	5
Nb	41	50	10	4

環境試料においてたとえば、排水中の 1 ppm 以下の微量成分元素はそのままでは WDX でも EDX でも定量はできない。このような場合には適当な化学的な分離濃縮を行うことにより、けい光 X 線分析を行うことができる。貴家ら¹³⁾は、河川水や水道水中に含まれる Co, Ni, Cu, Zn, Cd 及び Pb を pH 4.2 でジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (DDTC) で沈澱させたのち、30 秒間超音波分散させ、この液をメンブランフィルターで吸引濾過し、沈澱をメンブランフィルターに集めて EDX (低出力 X 線管球法) 及び WDX の測定を行った、いずれの方法でも数 ppb ないし数十 ppb 程度含まれる金属成分を精度よく定量することができた。EDX は WDX に比べて分解能が低いので、Co と Ni とか Cu と Zn のように隣接元素の影響のあるものに対しては補正計算を行ったところ、EDX の方が WDX より繰返しの再現性は高かった。また、5 個のブランク試料に対する計数値の標準偏差の 3 倍 (3σ) に相当する元素濃度を算出しこれを検出限界としたところ、EDX の方が WDX より検出限界においても優れており、むしろ原子吸光法 (AAS) に匹敵するものであった。Table III にこの場合の WDX, EDX 及び AAS の検出限界を比較して示しておく。

EDX による分析では通常は上記のような化学的前処理を行わず、直接試料を測定する例が多い。また EDX では試料表面の凹凸はカウント数に大きな影響を与えないので、美術工芸品、機械部品、地質学的試料、考古学

Table III. 濃縮法を併用したときの検出限界の比較 (ppb)¹³

測定システム \ 元素	Co	Ni	Cu	Zu	Cd	Pb
WDX	2	3	6	9	40	9
EDX	1	5	3	5	5	4
AAS	1	2	3	12	1	7

的試料の鑑定にも利用されている。試料採取のできない美術工芸品に対しては、放射性同位元素の励起源と液体窒素で冷却した SSD のセットを手で支えて検体に接触させることによって分析を行うことができる¹⁴⁾。又、三辻ら¹⁵⁾は短時間に多数の試料を処理できる EDX の利点を生かして、日本各地に散在する窯跡から出土する須恵器片を EDX で分析し、5 元素のけい光 X 線強度比 (Si/K, K/Ca, Rb/Sr) 及び Fe の標準試料に対する強度比が産地によって特徴づけられることを明らかにしている。この場合、Si, K 及び Ca の測定には Ti 管球-Ti ターゲット、Fe, Rb 及び Sr の測定には Mo 管球-Mo ターゲットを使用する二次ターゲット励起法を用いている。

最近の EDX 装置には精度のよい定量分析が容易に行えるように、バックグラウンドの除去、重なったピークの消去、スペクトルの平滑化などの波形処理プログラムを具えたものが多くなった。そして、迅速に多元素同時分析のできる EDX 本来のメリットの評価も加わって、化学、石油、金属、電子、機械、印刷、塗料、ガラス、セメントなど各種の工業において、材料研究用のほかに管理分析、故障解析など以前 WDX でカバーされていた領域のかなりの部分に EDX が使われるようになった。たとえば、燃料オイル中の S、エンジンオイル中の Fe、写真フィルム中のハロゲン化銀、板ガラス中の Si, Ca 及び Fe、セメント構成成分、鉄鋼腐食成分などの分析に威力を発揮している。その他、犯罪捜査における鑑識、生体試料研究、土壌や農作物などの農業研究など元素分析の必要な広汎な領域に EDX が普及して来ている。

7.2 微小部分の元素分析

けい光 X 線分析の場合の試料照射面積は通常 1 cm^2 のオーダーである。ところが金属、鉱物、ガラス、生体組織などの微小部とか公害試料における各種の個々の粒子などを分析対象にする場合にはもっと照射面積を小さくする必要がある。この目的のために、X 線管球から放射される X 線を彎曲結晶で反射させてから集束させたり、コリメーターを通したりして試料に照射できる

EDX 装置が市販されている。このようにすれば、 $0.5\text{ mm}\phi$ 程度の微小部分のけい光 X 線分析を行うことができる^{16,17)}。このシステムを用いることにより微小部分の分析要求を満足する場合もあるが、要求される大部分の分析はもっと小さい $1\text{ }\mu\text{m}$ オーダーあるいはそれ以下の領域が対象になる。X 線をここまで絞ることはできないが、電子ビームを励起源とすれば、電磁レンズ作用により $100\text{ }\text{\AA}$ 程度には集束することができる。そこで微小部分に対しては殆どの場合、電子線励起の X 線分析、すなわちエレクトロンマイクロプローブが用いられる。専用装置としては、WDX が組みこまれた X 線マイクロアナライザー (EPMA) が現在においても微小部元素分析に対して確固たる地位を保っている。しかし、EPMA は電子ビームを絞って試料に照射する点においては、走査電子顕微鏡 (SEM) と原理的には全く同じである。また透過電子顕微鏡 (TEM) でも強励磁対物レンズをとりつけて、走査像観察が行えるようにすれば SEM の機能も保持させることができる¹⁸⁾。そこで SEM や TEM に X 線検出装置としての WDX を付加することによって EPMA の機能の大部分を果させることができるようになった。

このような意味で EPMA 及び WDX 付の SEM や TEM によって μm オーダーの微小部分の元素分析が広く行われるようになった。そして応用範囲も金属や鉱物のような比較的硬い試料を対象とするものの研究から発展して、諸工業における日常的な仕事に活用されるようになった。WDX システムでは、たとえば、介在物にどんな元素が含まれているか分からないときには、考えられるすべての元素について、場合によっては分光結晶を交換したりして波長走査を行わなければならない、この操作のために 30 分から 1 時間位の時間はどうしても必要であった。企業内においては数多くの分析依頼が次々とびこんで来て、その度毎に WDX で解析するには時間的に無理な状態になった。そこで EDX をとりつけて迅速な定性ないし半定量分析を行うことが考えられるようになった。さらに SEM や TEM のように観察が本来の機能と考えられている装置に WDX を取付けて X 線分析を期待するにはスペース的にかなりの無理をしなければならなかった。それよりも狭い空間に WDX よりは幾何学的にラフに取付けられる EDX が歓迎されたのは事実である。一方で、生体細胞膜やその他の薄膜を観察するのに欠かせない TEM に、試料電流を低くして試料を損傷することなしに分析できる EDX をとりつける必要性が高まった。こういうわけで TEM に走査像観察装置や EDX をとりつけた、いわゆる分析電子

顕微鏡* が各方面で利用されるようになった¹⁹⁾。このようにして EDX は現在においては微小部分の元素分析においては少くとも WDX よりは多く利用されるようになって来た。しかし、一方では EDX を過信すると危険な場合もある。これらのことをふまえた上で以下の具体例の内容を把握していただきたい。

7.2.1 EDX では判定困難な分析

EDX を SEM にとりつけたシステムではバルク又はそれに近い領域を分析するので、けい光X線のところで述べたように、微量あるいは少量成分元素が分析できるかどうかということはマトリックスに左右されることが多い。たとえば、田中らは鋼表面腐食生成物に対して SEM-EDX システムによる分析結果を 発光分光分析の結果とくらべた。発光分光分析において、それぞれ、0.50, 0.74 及び 0.25 wt% と定量された Mn, Mo, 及び Cu が EDX では存在の有無の判定が困難であり、0.25 wt% と定量された Si に至っては検出不能という結果が提出されている²⁰⁾。とくに Si ではマトリックス効果に低原子番号元素の検出感度の悪さも加わっていると考えられる。このような場合には WDX の併用が有効である。すなわち、主成分元素は EDX で迅速に見当をつけておいて、軽元素や EDX で判定困難な微量成分は WDX で解析するのである。

7.2.2 EDX が有効な分析

迅速分析以外で EDX が真価を発揮する試料対象は、電子線によって試料損傷を受けやすい場合とか、薄膜作成が比較的容易にできる場合とか微粒子を含む場合などである。

電子ビームが固体表面に照射されると、一部の電子は表面で反射し、残りの電子は固体内部へもぐりこみ、軌道電子などと衝突を繰り返しながら広がっていく。この広がり程度は電子ビームの加速電圧とともに増してゆく。この過程で固体内の原子は励起され、特性X線やオージェ電子の放出を行う。固体内における電子の広がりのために、入射電子ビーム径をかりに $0.01\ \mu\text{m}$ のオーダーにしぼっても特性X線は $1\ \mu\text{m}$ 程度に広がった範囲から発生する。この様子を Fig. 14 に示す。Fig. 14 において、表面のごく近傍ではX線発生範囲がそれほど広がっていない。そこで高い空間分解能を必要とする場合には分析部分を含む切片試料 (通常 $0.1\ \mu\text{m}$ ぐらいの厚み)

* 本来の電子顕微鏡の機能 (電子回路を含む) のほか、二次電子、反射電子及び走査透過電子像の観察が出来るとともに、EDX によるX線分析を行うことができる。最近ではさらに透過電子のエネルギーを分析することのできるアタッチメントまで開発されている。

Fig. 14. 表面付近のX線発生領域

を作成し、走査透過電子モードでX線分析を行う。このときは EDX 付の分析電子顕微鏡が有用である。この方法は比較的やさしい試料の局所の元素分析に適用される。以下に、EDX の利用によって特に技術の進歩のあった、生物、薄膜および繊維の各試料の分析例について述べることにする。

7.2.3 生物試料への応用

生物体は一般に非常に高い比率で水を含有しているのが特徴である。そして、水素、炭素、窒素、酸素、ナトリウム、リン、イオウ、塩素、カリウム、カルシウムのような軽元素から構成されている。そのほかに、マグネシウム、ヨウ素、鉄、銅、亜鉛などの元素も存在する。また異常状態においてはさらにいろいろな元素が局所的に存在する。これらの元素は生体内では生命活動にともなって速い移動を示すとともに生体膜を隔てて不均質な分布を示すことが多い。生体内で起る物質の取りこみ、代謝や排出といった日常的なプロセスの解析や異常環境における生体の反応追跡を行う場合に、局所的な元素分析が必要になる。

生物試料は出来るだけ in vivo の状態で分析されることが望ましく、そのための試料調製法として通常電子顕微鏡で用いられる超薄切片法や化学的固定法も使われるが、このような操作によって局所の元素が移動したり、抽出されたりあるいは使用された薬品によって試料が汚染されることに注意しなければならない。最近では、瞬間的に物質の移動を防止する凍結法や凍結乾燥法* や凍結置換包埋法**などが実用化されている²¹⁾。た

* 生物試料片を液体窒素で急速に凍結する。凍結された試料片を $-80\sim-100^\circ\text{C}$ で乾式に薄切し、支持膜を張ったメッシュ上で真空乾燥する。

** 2-メチルブタンに 8% のメチルシクロヘキサンを加えた混合溶媒を冷却する。この混合溶媒中に試料片をいれ、急速に凍結したのち、低温でアセトンまたはエーテルで置換し、室温に戻してから低粘度樹脂に包埋し、乾式に薄切する。なお走査透過電子像のコントラストを増す必要がある場合には、混合溶媒を加える前に試料を 3 分間 アクロレイン蒸気中に放置する。

Fig. 15. (a) 感材乳剤層切片中の微粒子の走査透過電子像及び AgL α による線分析結果²⁶⁾

Fig. 15. (b) 粒子Aの点分析結果²⁶⁾

たとえば, Moreton らは青バエの幼虫の生きたままの試料を直接 -150°C に冷却されている液体フルオロカーボン中に浸し凍結したのち, -85°C の冷凍室で凍結ミクロトームで $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の厚さに切った. そしてこの薄片を -160°C 以下に冷却された試料台にのせて走査透過電子モードでX線分析を行い, 核の部分から Al, P, S 及び Fe を検出している²²⁾. 水平はマウス心筋細胞に対し冷アセトンによる凍結置換法を用いて, 筋細胞膜に沿った数多くの微小顆粒のすべてから主成分元素としての Ca を検出している²¹⁾. このような物理的あるいは化学的固定処理を行なうことなしに, 試料を直接分析することが出来る場合もある. たとえば, Takaya はマウスのすい臓小片をコロジオン膜を張った銅メッシュの上で乾燥するだけで, 走査透過電子像を観察するとともに, すい臓のチモージェン顆粒から Mg, S, Cl, K 及び Ca を検出している²³⁾. このように簡単な試料調製で分析できることはむしろ珍しく, 特別な固定処理を行わなくても変形しない検体に限られている.

EDX を用いる分析電子顕微鏡では, 生物試料中の不溶性化合物に含まれる元素については, 検出限界量以上の量さえあれば検出可能である. しかし, 生物に含有されている元素の多くは水溶性化合物の中に含まれていたり, イオンになっていたりして, 微量成分元素として溶けこんでいる. このような場合には分析電子顕微鏡では分析困難な場合が多い*. つまり少なくとも $0.01\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 位の大きさの局所にある程度濃縮されている元素については, EDX のメリットが生かされるというのが真実の

姿ではないかと思われる. 微量成分元素が広い範囲に分布していて EDX の検出限界に達しない量であっても, WDX の最適条件で分析を行えば検出できる場合もあるが, この条件では試料電流が EDX にくらべて3桁も上っているため試料損傷は免れないことを心得ておかなければならない.

7.2.4 薄層中の微粒子への応用

写真感光材料を例にとりて説明することにする. ゼラチンを媒体としてその中にハロゲン化銀の微結晶粒子を分散させたものは写真乳剤といわれているが, この写真乳剤が適当な支持体 (三酢酸セルロース, ポリエチレンテレフタレート, 紙あるいはガラス板など) 上に薄く塗布されて感光材料がでる. 一般の写真フィルムや印刷紙などの感光材料では乳剤が何層にも塗布されている. 各層の厚みは数 μm であり, ハロゲン化銀粒子の大きさは通常直径 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ 程度で $0.1\ \mu\text{m}$ のオーダーのものが多く, そこで個々のハロゲン化銀粒子について, 通常の2次電子モードでX線分析を行おうとしても空間分解能の点で制約を受ける. さらに, 化学的に安定なハロゲン化銀粒子も高密度電子ビーム照射に対しては非常に不安定である²⁵⁾*. そこで, 薄層状の試料を調製するか, 粒子を乳剤層から酵素分析法などによって分離するかして, 走査透過電子モードで試料電流を低くして EDX によって分析しなければならない. Fig. 15 (a) は, あるカラー感光材料乳剤層のほぼ $0.1\ \mu\text{m}$ の厚さの切片の中に存在する $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の粒子の走査透過電子像および

* たとえばカルシウムイオンでは選択的に沈澱させるシュウ酸イオンなどの試薬を加えてイオンの動きをとめてから分析を行うことも発表されている²⁴⁾.

* 著者らの実験によると, 加速電圧 100 kV, 試料電流 10^{-7} A の条件で AgBr 粒子を観察していたところ, ビーム照射後 120 秒以内でかなりの分解が認められた.

Fig. 16. PET 表面形状と EDX スペクトルのアルカリ処理時間による変化²⁷⁾

白線部の $\text{AgL}\alpha$ による線分析結果を示している²⁶⁾。ピークの出る位置と粒子の位置がよく対応しているのが認められる。また Fig. 15 (b) には Fig. (a) の中の粒子 A の点分析結果が示されており、この粒子の主成分が AgBr であることが証明されている。この場合の測定は、加速電圧: 40 kV, 試料電流: 2×10^{-11} A の条件で行われた。粒子 A の重さはほぼ 5×10^{-15} g である。

7.2.5 単繊維中の填料の分布

ここでは尾野らの研究内容を紹介しておく²⁷⁾。ポリエチレンテレフタレート (PET) 繊維中には通常つや消し剤として二酸化チタンが混入されている。ところが1本の繊維 (直径 30 μm 位) をとり出して、SEM-EDX システムで分析しても、 $\text{TiK}\alpha$ (4.51 keV) は検出されなかった。そこで繊維の外側と内部とで Ti の濃度が異なっていることが考えられ、20%水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ処理をすることによって少しずつ皮むきを行ない、皮がむかれるに従い、Ti の濃度が変化するかどうか検討した。Fig. 16 の左側の SEM 像はアルカリ処理時間が増すにつれて PET 繊維がその表面から加水分解を受けて、だんだん細くなっていくありさまを示す。また、対応する右側の EDX スペクトルでは処理が進むに

つれて $\text{TiK}\alpha$ のピークがだんだん強くなっている。このことは、繊維の表面から中心部に向うにつれて二酸化チタンの濃度が増加することを示している。なお測定条件は、加速電圧 20 kV, 試料電流 1×10^{-10} A, 計数時間 200 秒である。この試料を WDX で分析しようとするとき、試料電流を2桁上げなければならず、その条件では試料損傷をおこす。この場合は EDX によってはじめて非破壊分析を行なうことができたのである。

7.3 X 線 回 折

これまでの解説のほとんど大部分は、試料にX線または電子線を照射して試料構成元素の特性X線を検出することに関連していた。試料がもし結晶体 (単結晶または多結晶) である場合には周知のようにX線の回折現象が生じる。この場合には、

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

の Bragg の法則に従ってX線が回折する。

通常、X線回折の測定においては、波長 λ が一定な特性X線を用い、回折角 θ を媒介として面間隔 d を測定する、いわゆる 角度分散方式がとられていた。1968 年に、Geissen と Gordon²⁸⁾ が EDX を用いた粉末X線回折の測定を発表して以来、この方面の研究が進み、現在では EDX を用いてけい光X線と線回折の両方が測定できる装置まで実用化されている。

いま、回折X線のエネルギーを E , 振動数を ν , 波長を λ であらわすと、

$$E = h\nu \quad (5)$$

$$\nu = c/\lambda \quad (6)$$

但し、 h は Planck の定数、 c は光速である。

式 (4), (5), (6) より、

$$\begin{aligned} n=1 \text{ の場合 } E &= hc/2d \sin \theta \\ &= 6.199/d \sin \theta \text{ (keV)} \end{aligned} \quad (7)$$

ここに d の単位は $\text{\AA}$ で示されている。

Fig. 17 のように連続X線を用い、SSD を一定の θ に

Fig. 17. 連続X線を用いたエネルギー分散型回折計

配置すると、式(7)を満足する E の値のX線は試料によって回折される。すなわち、エネルギー分散によって回折パターンを得ることができる。このEDX方式のX線回折では、回折角 θ が一定であること、すなわち、X線管球、試料及び検出器の位置が固定されている。

7.3.1 回折線の分解能

SSDの分解能は、3.において述べたように比例計数管やシンチレーションカウンタに比較すると非常に良い。SSDの分解能としてピーク高の半分の値におけるエネルギーの広がり (full width at half maximum, FWHM) をとり、これを ΔE_{FWHM} であらわすと、

$$\begin{aligned} (\Delta E_{FWHM})^2 &= (\Delta E_{amp})^2 + (\Delta E_{coll})^2 \\ &= \{2.355(F\epsilon E)^{1/2}\}^2 \end{aligned} \quad (8)$$

となる²⁹⁾。

ここに、 ΔE_{amp} は前置増幅器初段 FET の相互コンダクタンス、冷却温度、SSD 自身のもれ電流、静電容量などによるゆらぎであり、 ΔE_{coll} は真性領域内で集めきれずに残った電荷が次のパルスに重なるためのゆらぎで、印加電圧の低いほど大きい値をとる。第3項で E は入射X線のエネルギー、 ϵ は1対の電子と正孔を作るのに要する平均エネルギーで、Si(Li)の場合ほぼ 3.7 eV である。 F は Fano 因子といわれ、真性領域における光電子のエネルギー損失の過程が完全独立事象ではないことをあらわす統計的な量で、完全独立事象なら $F=1$ である³⁰⁾。 F が小さいほど ΔE_{FWHM} は小さくなり SSD の分解能は上がるが、理論的下限は 0.05 と計算されている³¹⁾。市販の Si(Li) 型 SSD では $F=0.13$ 程度であるといわれている。式(5)における ΔE_{coll} は印加電圧が十分に高ければ無視できる。たとえば、MnK α (5.90 keV) 0.13 のとき式(8)において $2.355(F\epsilon E)^{1/2} \approx 125$ eV である。 ΔE_{amp} は Si(Li) のくみこまれた市販の装置では 75~100 eV 程度になっていると考えられている。 $\Delta E_{amp}=80$ eV としたとき、MnK α の場合は $\Delta E_{FWHM} \approx 148$ eV となる。ところが、 E がもっと、高エネルギーになると ΔE_{amp} は ΔE_{FWHM} にそれほど大きくは影響しない。この場合は

$$\Delta E_{FWHM} \approx 2.355\sqrt{\epsilon FE} \quad (9)$$

と考えることができる。

2本の回折線が分離してパターン上にあらわれるかどうかは $\Delta E/\Delta E_{FWHM}$ の値を目安にすることができる。

式(7)から、2本の近接した回折線のエネルギー差 ΔE は $(\sin\theta)^{-1}$ に比例する。また回折線の広がりとは式(9)の ΔE_{FWHM} であらわされる。

ΔE_{FWHM} は式(9)及び(7)により $(\sin\theta)^{-1/2}$ に比例するので結局 $\Delta E/\Delta E_{FWHM}$ は $(\sin\theta)^{-1/2}$ に比例することになり、回折線の分離は θ が小さいほど良くなる。

一方、式(7)から θ の広がり $\Delta\theta$ によるエネルギーの広がり ΔE_θ は

$$\Delta E_\theta = -E \cot\theta \cdot \Delta\theta \quad (10)$$

となる。(10)式から、 θ が小さいと ΔE_θ の値は非常に大きくなり、 θ を小さくして回折線の分離を良くしようと思うと回折線が拡がってしまう。そして $\Delta\theta$ の値が大きいと、 θ が小さい場合には ΔE_θ の方が ΔE_{FWHM} より大きくなってしまふ。そこで、まず、 $\Delta\theta$ を出来るだけ小さくするように、ソーラースリットを用いる。現在では $\Delta\theta \approx 0.05^\circ$ 位におさえられるソーラースリットが開発されている。以上の要因を十分に考慮してピークの分離を良くし、ピークの広がりを小さくする最適の条件を選ばなければならない。深町らは、SSDを用いた回折計を作成する場合には、散乱角 (2θ) を 15° 以下として $\Delta\theta \approx 0.05^\circ$ に選び、100 kV の加速電圧を発生できる装置を推奨している³²⁾。このようにしても通常角度分散型のX線回折パターンにくらべると、EDXによるものは分解能が著しく悪い。Fig. 18は、 α -SiO₂について $\theta=30^\circ$ の場合のEDXによる回折パターンと通常角度分散型の回折パターンを比較したものである³³⁾。Fig. 18のように回折線の広がりには著しいが、この広がり程度の度はデバイカメラの回折線の広がりと同じ程度であるとの考えから、深町らは Al の粉末試料を用い、散乱角 (2θ) を 20.06° にして格子定数の測定を行なった。回折線のうち、(220)、(311)、(222) および (400) 反射の四つのピーク位置から格子定数として平均値 4.0492 ± 0.0017 Å の値を得ており、標準値 4.0493 Å と非常に良い一致が示された³¹⁾。

7.3.2 応用

SSDをX線回折に適用することのメリットとして、多くの回折線を短時間に測定できること、ゴニオメーターを測定中動かす必要のないこと、けい光X線の同時測定の可能性などをあげることができよう。そこで、他の測定と平行してX線回折データを必要とする場合のようにスペースの制限を受けるときとか、試料が変化していく過程を次々に追いかけていく場合のように短時間測定を必要とするときなどには特にEDXの強みが発揮できる。しかし、その実際の応用は現在のところ、ほとんど物性物理学の分野に限られている。たとえば、EDXにおける回折線のエネルギーはそれぞれ異なっているので、それぞれの回折線に対する試料の吸収率が異なり、従ってX線

Fig. 18. α -SiO₂ の回折パターンに対する WDX と EDX の比較⁽³⁸⁾

の侵入深さが変化してくる、高間らは、この変化を利用することによって、試料表面から内部に至るまでの残留歪の分布を求めている⁸⁰⁾。角度分散型のX線回折では、試料表面を化学研摩しなければ内部歪を求めることが出来なかった、これはEDXを上手に利用した例といえよう。また佐藤らは幾何学的制約の多い高圧装置内の試料に対して、エネルギー分散型X線回折の測定を行った⁸⁴⁾。たとえば、25 kbにおけるKCl回折パターンから高圧相の構造解析を行なっている。その他、290 K、85.3 K及び4.31 Kにおける⁹²Mo回折パターンから格子定数の変化を求めた中島の研究などがある⁸⁵⁾。一方、エネルギー分散型X線回折のシステムでは分解能が高くないこととエネルギー単位表示のため、標準データ(すべて角度分散型のX線回折パターン)との比較が難しく、同定のためのX線分析に使える状態にはなっていない²⁾。しかし、今後は結晶の関与する系における化学変化や温度あるいは圧力変化による転移などの追跡にはもっと利用されていくことであろう。

9. おわりに

最近各分野で汎用されるようになったEDXについてユーザーとして理解しておかなければならないことについて応用例をまじえて解説した。EDXは実用化につながったいろいろな長所を持っている反面今後の改良を期待するところも少くない。とくに、液体窒素による冷却の問題に対しては、測定するときだけに冷却すればよいゲルマニウムのSSDの開発に期待するところ大である。さらにバックグラウンド、分解能、全カウント数の制約などの問題点が少しづつでも改良されていくことを望みたい。そのようになれば定量的取扱もずっと容易になり、X線分析の適用されるあらゆる分野における地位を不動のものにしていくであろう。

本稿をまとめるにあたり、山梨大学工学部 深沢力教授、東京大学工学部 合志陽一助教授、金属材料技術研究所 大野勝美氏、第二精工舎 佐藤光義氏、日立製作所 永谷 隆氏、島津製作所 田中康信氏の諸氏に御教示いただいたり、討論を御願ひしたりした。紙上をかりて厚く御礼申し上げる。

文 献

- 1) 渡部忠雄, 永谷 隆: 化学と工業, **27**, 71 (1974).
- 2) 大野勝美: X線分析の進歩10 (科学技術社) p. 109 (1979).
- 3) J. Walinga: Bull. Electron Optics (Philips), EM 108-1977/1, p. 2 (1977).
- 4) 白岩俊男, 藤野允克: 住友金属誌, **18**, 211 (1966).
- 5) 黒崎和夫: X線分析の進歩10 (科学技術社) p. 81 (1979).
- 6) 谷野 満, 船木秀一: 学振マイクロビームアナリシス第141委員会 第22回研究会資料 p. 53 (1979).
- 7) R. Woldseth: X-ray Energy Spectrometry (Kevex), p. 881 (1973).
- 8) 副島啓義: 分析とその応用開発講習会テキスト (日刊工業新聞社) (1979, 8. 20~21) p. 1-4
- 9) J. A. Cooper: International Laboratory, May/June, 51 (1977).
- 10) K. F. J. Heinrich, H. Yakowitz: X-Ray Spectrometry (edited by H. K. Herglotz, L. S. Birks) p. 177 (1978), Marcel Dekker, Inc.
- 11) J. M. Jaklevic, F. S. Goulding: X-Ray Spectrometry (edited by H. K. Herglotz, L. S. Birks) p. 31 (1978), Marcel Dekker, Inc.
- 12) R. Jenkins: the EDAX EDITOR, **8**, No. 2, 6 (1978).
- 13) 貴家恕夫, 阿部彰宏, 中村利廣, 浅田栄一, 青田利裕: X線分析の進歩 8 (科学技術社), p. 79 (1976).
- 14) V. F. Hanson: X-Ray Spectrometry (edited by H. K. Herglotz, L. S. Birks) p. 413 (1978), Marcel Dekker, Inc.
- 15) 三辻利一, 圓尾好宏: X線分析の進歩10 (科学技術社) p. 61 (1979).
- 16) 日本フィリップス株式会社よりの私信 (微小部蛍光X線分析装置 EXAM MAX のカタログ)
- 17) 理学電気工業株式会社よりの私信 (理学/微小試料蛍光X線分析装置のカタログ)
- 18) 小久保靖, 原田嘉晏: 学振マイクロビームアナリシス第141委員会第22回研究会資料, p. 31 (1979).
- 19) 長谷川与一: ぶんせき, **1977**, 368.
- 20) 田中 勇, 浜田広樹, 佐藤康隆: X線分析の進歩11 (科学技術社) p. 183 (1980).
- 21) 水平敏知: 電子顕微鏡, **12**, 107 (1977).
- 22) R. B. Moreton, P. Echlin, B. L. Gupta, T. A. Hall, T. Weis-Fogh: Nature, **247**, 113 (1974).
- 23) K. Takaya: Cell Tiss. Res., **166**, 117 (1976).
- 24) L. M. Popescu, I. Diclescu, U. Zelck, N. Inoescu: Cell Tiss. Res., **154**, 357 (1974).
- 25) J. P. Ballantyne, H. Yokowitz, W. C. Nixon: Proc. 6th International Conf. on X-ray Optics and Microanalysis (University of Tokyo Press), p. 219 (1972).
- 26) 香川興勝, 黒崎和夫: The Hitachi Scientific Instrument News, **16**, No. 6, 33 (1973).
- 27) 尾野凱生, 岡本和吉, 和田正夫, 鈴木 叶: The Hitachi Instrument News, **19**, No. 2, 1 (1976).
- 28) B. C. Giessen, G. E. Gordon: Science, **159**, 973 (1968).
- 29) H. R. Zulliger, D. W. Aitken: IEEE Trans. Nuclear Sci., **NS-17**, 187 (1970).
- 30) U. Fano: Phys. Rev., **72**, 26 (1947).
- 31) 永谷 隆: 本誌, **28**, 275 (1979).
- 32) 深町共栄, 細谷資明: 日本物理学会誌, **28**, 389 (1973).
- 33) R. Jenkins: The EDAX EDITOR, **5**, No. 1, 2 (1975).
- 34) 佐藤良子, 井上勝彦: 固体物理, **9**, 557 (1974).
- 35) 中島哲夫: 固体物理, **9**, 618 (1974).