総 説

X 線 マイクロアナライザー

伊 藤 醇 一・阪 本 博

昭和電工株式会社総合技術研究所（東京都大田区多摩川2-24-25）

X-Ray Microanalyzer

Jun'ichi ITO and Hiromu SAKAMOTO

General Technical Research Laboratory, Showa Denko K.K.
(2-24-25, Tamagawa, Ohta-ku, Tokyo)

1 はじめに

金属材料，プラスチックなど私達の身の周りの多くの材料は，従来，それぞれほとんど均一であることを利用してきた。しかし，エレクトロニクスや複合材料のように，局所，微小領域の特性，あるいは異相間の境界部分など特殊な部位の特性を利用する材料をはじめとし，従来マクロにしかとらえられていなかった多くの工業材料でもつねに組成変動や分布がそれらの性質に大きく影響している。これらの材料を有効に利用したり，さらに改良・開発するためには，平均的な組成・組織を知ることが必要であるが，局所の，とくにミクロンオーダーの微小部分の組成または組成変化をとらえること（マイクロアナリシス）がさらに重要である。工業材料のみならずマイクロアナリシスは新鉱物の発見や，生体機構の解明などにも適用され，電子，X線，荷電粒子，光（レーザー）などを用いた多種のマイクロアナライザーが次々と開発されて広く利用されている。

さて，細く絞られた電子線を試料表面に照射し，その照射領域から発生する特性X線を用いて微小部分の分析を行う装置は「X線マイクロアナライザー」と呼ばれるほか，「EPMA (Electron Probe Microanalyzer)」とも言われる。この方法は 1949 年，フランスの Castaing によって開発され，その後多くの改善が加えられ，微小領域の元素分析にとって不可欠な技術となった。今日では細く絞った電子線を照射する機構を用いて試料表面から出る種々の情報が利用されるようになっており，X線マイクロアナライザーは最も発展した技術と考えることができるし，この方法を基本的なモデルとして多種類のマイクロアナライザー（イオンマイクロアナライザー，走査型オージェ電子分光装置，走査電子顕微鏡など）が発展したと言ってよい。さらに，これらのマイクロアナライザーを 2 種以上組み合わせた複合機は，この種の分析法の特殊性からいっても有効なことと考えられ，事実

現在のほとんどのX線マイクロアナライザーは走査電子顕微鏡との兼用装置（複合機）となっている。

現在用いられている代表的なマイクロアナライザー技術の，分析領域（面積）の広さと，検出限界を 図-1 に示す。また，各種のマイクロアナライザーについて，最近種々の総説・解説記事¹⁾があり，各手法間の関連も大きい，ここでは典型的なX線マイクロアナライザーについて述べる。

EPMA: Electron probe microanalyzer, AES: Auger electron spectroscopy, IMA: Ion microanalyzer, ESCA: Electron spectroscopy for chemical analysis

図-1 各種分析法の分析範囲と分析対象面積²⁾

2 原 理

2.1 装置の構成

X線マイクロアナライザーは構成上大きく分けて，電子光学系，試料室及び微駆動系，観察光学系，X線分光系，記録系，排気系，その他これらを制御する電気回路や高電圧発生回路，あるいは最近ではオペレーションや条件設定の自動化及びデータ処理用のコンピューターなどから構成される。主要部の構造を 図-2 に示す。

図-2 X線マイクロアナライザー主要部の構造

まず、電子銃のフィラメントから発射された電子線は通常 20~25 kV に加速され、集束レンズ、対物レンズによって試料上で約 $1\mu\text{m}\phi$ に絞られる。光学顕微鏡を用いて電子線照射領域、すなわち分析領域の決定と、電子線の焦点合わせが行われる。

次に、試料に電子線が当たると、特性X線が発生するほか、種々の現象が起こる（図-3）。これらの現象は前述のようにX線マイクロアナライザー内で検知され、微小領域の元素組成決定のための補助手段として、あるいは構造や物性を知るために利用されることも多い。しかし本稿では、特性X線を用いる元素組成分析あるいはそれらの分布の測定について述べるにとどめる。

試料表面微小部より発生した特性X線は、通常2通りの方式で分光・検出される。その第1は、最もしばしば

図-3 電子線と試料との間に生ずる諸現象⁹⁾

用いられる波長分散方式、すなわち、図-6 に示すX線分光結晶を用いて分光し、比例計数管により測光するものであり、第2は、エネルギー分散方式、すなわち半導体検出器を用いて分光するものである。エネルギー分散については、最近広く利用されるようになって来ており、章を改めてやや詳しく述べる。

2.2 X線の発生と分析領域

細く絞った電子線を試料に照射すると、図-3 に示すように試料から特性X線、連続X線などが発生する。これらのX線は、入射した高速の電子がエネルギーを減じながら試料中を拡散する際発生するもので、X線発生に必要な最低のエネルギーに至るまでに拡散する全域がX線発生領域、すなわち分析領域となる。この大きさは通常 $1\sim 2\mu\text{m}\phi$ 程度であるが、試料密度の大きい金属試料などでは小さく、密度の小さいプラスチックや多孔質試料では大きくなる。また、この分析領域は、平面的な広がりだけでなく、試料の厚み方向（深さ）についても同様の大きさの広がりを持つ。モデル的に計算された電子の拡散領域の例を 図-4 に示す。

図-4 モンテカルロ法によって計算された入射電子の拡散領域⁹⁾

X線発生深さの程度を知ることが、表面に見えない部分の影響や、表層の厚みを推定する上で重要である。X線発生深さの計算図表を 図-5 に示す。試料の奥深くで発生したX線は、試料表面に達するまでに、試料自身によって吸収されるため、必要以上に加速電圧を上げることは、分析の感度、精度の点からも分解能の点からも好ましくない。

2.3 X線の分光と検出

X線マイクロアナライザーでは通常 $1\sim 130\text{\AA}$ の波長範囲のX線が用いられ、Be~U のすべての元素が分析の対象となりうる。これらのX線は、図-6 に示すX線分光結晶により分光される。また、X線マイクロアナライザーでは、X線発生領域が極めて小さい点であること、従ってX線強度が小さいことなどから、ヨハンソン型あるいはヨハン型の湾曲結晶を用いた完全集中型・結

図-5 X線発生深さの読み取り図表⁹⁾

晶直進波長比例方式の分光器が採用されている。ローランド円半径の小さい強度重視型のもの、半径の大きい

要である。

点分析はX線マイクロアナライザーにおいて、最も基

分解能重視型のものがある。

検出には比例計数管が使われるが、測定波長範囲が広いので、種々の波長特性をもつものを組み合わせて用いられる。

X線マイクロアナライザーでは、通常 2~3 (特殊な例では 7 とか 12 も) の X 線分光器が装備されており、その数の元素の同時測定ができる。これは、測定のスピード化もあるが、マイクロアナリシスにとって元素間の位置対応が重要な意味があり、その上からとくに有効なものである。

3 測 定

3.1 点分析

X線マイクロアナライザーに限らず、マイクロアナライザーでは一般に、点分析、線分析 (1 次元分布測定)、面分析 (2 次元分布測定) が行える。目的に応じて使い分けすること、あるいは 2~3 種の測定法を組み合わせる用いることが必

図-6 X線マイクロアナライザーに用いられるX線分光結晶⁹⁾

本的な測定法である。1~2 $\mu\text{m}\phi$ の微小部分の定性・定量には感度や精度が高く不可欠である。

3.2 線分析

試料を一定方向にゆっくりと動かすか、電子線を一次的に掃引することにより、試料表面上の直線に沿った元素分布を調べることができる。2~3 種の情報を同時に測定すると有効である。

3.3 面分析

X線マイクロアナライザーにおいて、特徴的な方法と言えよう。電子線を試料上2次的に掃引し、発生する信号を同期して作動するブラウン管に輝度変調して表示するもので、二次電子像または反射電子像と対比して表示(撮影)でき、試料各部位の元素分布や元素間の位置関係を調べるのに役立つ。同一場所に共存する元素の組み合わせから、存在状態(化合、固溶など)が推定できる。

4 エネルギー分散方式によるX線分光

Si(Li) 半導体検出器を用いるX線分光技術は、X線マイクロアナライザーだけでなく、蛍光X線分析や分析電子顕微鏡などにも利用されており、迅速さや簡易さのために急速に進歩した。検出器の構造と分散方式のブロックダイアグラムを図-7に示す。検出器に入ったX線はそのエネルギーに比例した電離を引き起こし、パルスを発生させる。このパルス波高は入射X線エネルギーに

図-7 半導体検出器の構造とエネルギー分散方式のブロックダイアグラム

比例しており、マルチチャンネル波高分析器によって分光される。多くの場合、この方式では1~20 keV 前後のX線を分光することができ、Na 以上の元素について同時多元素分析が行える。図-8に、ビスマス-モリブデン酸系触媒のエネルギー分散スペクトル例を示す。近年、1 keV 以下のエネルギーを持つC・N・Oなどの軽元素の分析に対して、Be窓を使用しないWindowless型検出器の開発も進んできた。

ところで、検出器内での電離に要するエネルギーは、波長分散方式における比例計数管でのエネルギーと比較して非常に小さいので、試料電流は二次電子像観察の条件と同じ 10^{-10} ~ 10^{-12} Aですむ。このため、試料の損傷

図-8 ビスマス-モリブデン酸系触媒のエネルギー分散スペクトル

やコンタミネーションが少なくなり、かつ1 $\mu\text{m}\phi$ 以下の局所領域での分析も可能である。しかも、半導体検出器は試料に近づけ、立体角が大きくとられているので、検出効率が極めて高い。その結果、測定時間も大幅に短縮され2~3 minでスペクトルが得られる。そして、試料と検出器との光学系は、分光結晶におけるほど厳密でないため、破断面、粉末及び成型体などの凹凸のある試料の分析にも適用できるほか、広範囲の領域(低倍率域)を対象とする分析も比較的容易である。図-8のように得られたスペクトル中には高次線が現れないので、解析は波長分散方式の困難さは伴わない。しかし、分解能が従来より少なくとも1けた劣るので、原子番号の近い元素の分析や重量スペクトルの解析には充分な注意を払う必要がある。また半導体検出器の持つ計数能力も総X線量子数で制約されるために、微量成分元素の分析を行う際は、試料の組成とその構成元素の励起電圧なども考えなければならない。

半導体素子中のLiの拡散を防止するため検出器を液体窒素により常時冷却を行う必要があるものの、以上のようなエネルギー分散方式における特徴の多くは、高分子材料や油脂関係材料のマイクロアナリシスを行う上で有力な手段となっている。

5 定性分析及定量分析

5.1 定性分析

蛍光X線分析と同様、特性X線波長から定性分析が行われる。前述のように原子番号4(Be)から92(U)のすべての元素が測定しうる。K系列のX線が用いられる範囲では、スペクトル線が少なく(K α 線とK β 線)、定性分析には特に都合がよい。高次線が重なる場合に

は、波高分析器を利用して区別しうる。

特性X線波長は元素が決まれば物理的または化学的狀態によらず一義的に決定することが知られている。しかしとくに軽元素では化学結合の影響が現れ、ピーク位置やピーク形状がわずかに変化する(ケミカルシフト)。このため、純粋の金属を標準として波長を正確に決めても、試料中での存在状態が異なるためにピーク位置が異なることもある。 $K\alpha$ 線より $K\beta$ 線の方がケミカルシフトが大きく、化学結合状態を知るため、積極的にシフトを利用することもある。

5.2 標準試料

化学組成は、標準試料と未知試料からのX線強度比を基にして決定されるが、これには、(a) 通常の機器分析と同様に検量線を用いるものと、(b) 純物質標準及びそれらの物理定数を利用し計算によって求めるもの(定量補正)とがある。いずれにおいても、X線マイクロアナライザーでは μm オーダーの領域の分析のため、微視的にも均質であることが必要である。このため定量には(b)の方法が使われることが多い。

標準試料の条件として

- 1) 分析値が(できれば化学状態も)既知であること
- 2) μm オーダーまで均一であること
- 3) 物理的、化学的に安定であること

などが挙げられる。検量線用に濃度既知として市販されている標準試料はごく限られたものしかない。

5.3 定量補正

標準試量(通常純元素試料)と未知試料とからの分析元素についてのX線強度の比 $k = I'_{\text{unk}}/I'_{\text{std}}$ と試料中の真の重量濃度 C とは異なる。これには次の諸因子が影響していると考えられており、これらを補正することにより定量分析することができる。

- a) 原子番号効果(Z)——試料間の入射電子線の振舞いの差異による効果
- b) 吸収効果(A)——試料間の発生X線の吸収の差異による効果
- c) 蛍光励起効果(F)——試料中共存元素の特性X線または連続X線の影響の差異による効果

これらの大きさは未知試料を構成する元素の組み合わせや装置によって異なる。定量範囲は1%以上、精度は約3%と言われている。各効果の補正法(計算法の選択や物理定数など)の詳細は前述の文献^{1), 5)}などを参照されたい。

6 試料調製法と測定上二、三のコメント

X線マイクロアナライザーを充分活用するためには、まず適切な試料調製方法が行われなければならないことは言うまでもない。前述のように、この装置は試料表面付近の厚さ数 μm の層からの特性X線を測定する。この

X線が有効な意味を持ちうるには、分析対象が析出物であるかバルクマトリックスであるかを問わず、この層がこの分析領域を代表するものでなければならない。X線マイクロアナライザーにとって、表面に関する種々の要因(平滑さ、電気伝導性や熱伝導性、X線吸収や二次励起など)は金属顕微鏡や蛍光X線分析法の場合よりずっと重要である。

まず、試料の平滑さの問題に関して、凹凸があると本来の組成と異なるX線強度が現れる。金属のように研磨しやすいものはよいが、一般には平滑化はきわめて困難な条件であり、あるいは研磨によって目的とする微小部分が脱落したり、研磨材が試料表面を汚染することもある。このように平滑化が困難な場合には、発生するX線強度あるいは観測される強度に及ぼす凹凸の影響または試料表面傾斜の影響をあらかじめ確かめておくべきであろう。

次に、試料の電導性。試料の帯電もまた大きい誤差の原因となる。絶縁体などの試料では、表面に金属か炭素を薄く蒸着(真空蒸着、イオンプレーティングなど)したり、あるいは試料と試料ホルダーとの間の電気的な接触を充分にとっておく必要がある。この場合も分析元素への影響を考慮することは言うまでもない。

また、電子照射の際どのくらい試料温度上昇があるかしばしば問題となるが、試料熱伝導度、測定条件と上昇温度の間に図-9の関係がある⁶⁾。すなわち、銀のよう

図-9 加速電圧 20 kV, 電子線径 $1\mu\text{m}$ の場合の電子線照射部分の温度上昇⁶⁾

な熱良導体については 20 kV, ビーム電流 5×10^{-9} A の場合の照射点の中心の温度上昇はわずか 0.1°C であるがプラスチックのような不良導体試料については、入射エネルギーは容易に放散されず、温度上昇は 100°C 以上になり、プラスチックを融解することもありうることを示される。このような場合には、電流密度を小さくするか、試料の放熱をよくするようにつとめなければならない。

7 応 用

7.1 点分析と定量分析

X線マイクロアナライザーはきわめて幅広い分野で利用されている。

アルミニウム合金中の非金属介在物、いわゆるハードスポットは、大きさが数 μm から数 mm にわたる範囲

を持ち見掛けの形も色も多様で、成因も多岐に及んでおり、従来種々の方法で発生原因の究明が研究された。X線マイクロアナライザーによる方法が最も直接的であり、最近では最も多く用いられている。図-10 に示したものは多くの元素が存在する複雑な形状のもので、図示した以外にも約 10 種の元素もわずかであるが共存し、金属性の部分と酸化物の部分とから成る。各部の定量分析の結果を表示した。溶湯中に存在した微小不溶物の周りに合金元素が析出、複合的に生成したものであることが明らかとなった。

7.2 線分析による拡散の測定

拡散帯の測定にはしばしば線分析が利用される。アルミニウム板/

図-11 アルミニウム/アルミニウム-亜鉛合金界面付近の亜鉛の熱拡散の線分析

アルミニウム-1.7% 亜鉛合金板接合界面付近の亜鉛の熱拡散の例を 図-11 に示す。試料駆動(速度 $1 \mu\text{m}/\text{min}$) 方向に対し垂直に電子線を掃引(幅約 $300 \mu\text{m}$) した。これは拡散方向に直角な方向の拡散のばらつきを平均化するためである。その掃引-駆動方式の線分析は拡散測定の外、表面酸化層や表面処理層の断面、異種材料の接着界面の測定などに有効である。

7.3 面分析による鉱石分析

鉱石への応用は、新種有用鉱物の探索やその成因研究が興味の対象となっているが、産地の異なる鉱石のマイクロ構造と組成の関連の研究や熱・薬品などの処理による鉱物組成やその分布状態の変化を調べるためにも広く用いられている。

図-12 クロム鉱石試料の元素分布写真

図-12 はクロム鉱石試料の元素分布写真である。スピネル型のクロマイト相に固溶する元素と、脈石相に溶存する元素が明瞭にわかる。さらに詳細な検討がX線回折分析や熱分析を併用して行われた。

8 おわりに

今まであまり油脂製品関係の試料について触れなかった。油脂関連試料への最近の応用についてはまだ多くない⁸⁾。この分野の試料は、いわゆる軟質のものが多く、また電氣的にも熱的にも伝導性が低いものがほとんどであろう。最近では低加速電圧やエネルギー分散方式の利用など装置面の進歩や、切片や冷凍乾燥、包埋固定技術など試料調製技術の改善により、広く利用されるようになってきている。これらの技術の適用については個々の試料の特性により大きく異なるので、詳細については引用さ

れている各文献を参照していただきたい。

(昭和 58 年 5 月 16 日受理)

文 献

- 1) L.S. Birks, "Electron Probe Microanalysis", 2nd Ed., John Wiley (1971); 藤野允克, ぶんせき, **1977**, 466
- 2) 染野 檀, 安盛岩雄, "表面分析", 講談社(1976) p. 18
- 3) R. Woldseth, "X-Ray Energy Spectrometry", Kevex Corp., Burlingame, Calif. (1973)
- 4) 副島啓義, "物理分析法講座—物理分析法総覧—" 日刊工業新聞社 (1972), p. 41
- 5) 副島啓義, 島津評論, **32**, 14 (1975); **29**, 11 (1972)
- 6) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄, "X線マイクロアナライザ", 日刊工業新聞社 (1972), p. 58
- 7) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄, "X線マイクロアナライザ", 日刊工業新聞社 (1972) p. 36
- 8) D.G. Anderson, J.T. Vanderg, *Anal. Chem.*, **54**, 13 R (1982)