X線マイクロアナライザの問題点と将来の展望*

萱 島 敬 一**

(昭和45年10月31日受理)

Present Status and Future of X-Ray Microanalyzer

Keiichi KAYASHIMA

(Shimazu Seisakusho Ltd., Nishioji, Sanjo, Nakakyoku, Kyoto, Japan)

(Received Oct. 31, 1970)

1. はじめに

X線マイクロアナライザは1949年、フランスのGuinierの指導の下に Castaing が基礎的なデータを発表したのがその発端で、極めて新しい分析装置ということができた。過去10年あまりの間に、装置の改良、C, O, N などのいわゆる超軽元素の分析、分解能の向上、分析法の研究など進歩が著しい。他方、用途は金属、鉱物、セラミックスから合成樹脂や生物の硬軟組織の研究にまで拡大されている。

また2次電子線検出器が取り付けられると凹凸のある固体表面の観察が容易になり、破面や粒子表面の元素分析が要望されることとなった。2次電子線の分解能では特殊な電子銃と透過電子を用いてはいるが、Crewe が5 Åを達成したということが報告されている。

このように、装置の改良と利用範囲の拡大とが急激であったので、この装置と分析法にはいろいろな問題が生じてきた。これらの問題の中、(1)分解能の向上に関する問題 (2)超軟X線を用いる時に生じる問題、および(3)操作の自動化に関する問題について説明する。

2. 分解能の向上に関する問題

固体表面の微小部分を分析する装置としては、レーザーマイクロプローブやイオンマイクロプローブもあるが、X線マイクロアナライザが最も小さい部分を分析できる装置と考えられている。ことに走査型電子顕微鏡の発達

に刺激されて、2次電子検出器がX線マイクロアナライザに取り付けられるようになってから、500 Å あるいはそれ以下の分解能で試料表面が観察されるようになった。図1は硅藻土を観察したものであり、図2は硫化鉄の破面を撮影したものである。数年前のX線マイクロアナライザでは数千倍までで分析するのが常識であったから、著しい進歩と言えよう。しかし、2次電子線像の分解能が数百 Åに達したからといって、直ちに同じ分解能で元素分析ができるわけではなく、多くの問題が存在する。

分解能を上げるために、照射する電子線径を縮小すると電子線電流が減少する。収差のない理想的なレンズで電子線径を d_0 に縮小したとすれば電子線電流は次式で与えられる。

$$i = \frac{\pi^2}{4} \beta \alpha^2 d_0^2$$

β は電子銃の輝度であり、 α は対物レンズの開き角である。

最も一般的に用いられているヘアピン型のタングステンフィラメントを採用した電子銃で、電子線径と電子線電流の関係を実測した1例を図3に示した。電子線径の測定は回折格子のエッジを走査した時に得られる2次電子のプロファイルから測定されている¹⁾。電子線径の小さいところでは球面収差による電子線の広がりを無視することができない。この対物レンズの球面収差係数は2.2cm程度、 $\alpha = 8 \times 10^{-3}$ radian程度と計算されている。

球面収差を考慮した電子線径 d に対して、最大の電子線電流を与える対物レンズの開き角 α と電子線電流は、

* 昭和45年6月13日 昭和45年度第2回研究例会で講演

** 株式会社島津製作所(京都市中京区西京桑原町1)

図 1 (a) 珪藻土の 2 次電子像

図 1 (b) 珪藻土の 2 次電子像

次式で与えられる²⁾。

$$\alpha = \left(\frac{d}{2C_s} \right)^{\frac{1}{3}} i_{opt} = 0.87 \beta C_s^{-\frac{2}{3}} d^{\frac{8}{3}}$$

“ i_{opt} ” は最適、最大電流である。

$C_s = 2.2 \text{ cm}$, $\beta = 1 \times 10^5 \text{ A/cm}^2/\text{steradian}$ と仮定し、対物レンズのしぼりが $200 \mu\text{f}$ の場合の電子線電流と、 i_{opt} を計算した結果を図 3 に示した。

以上の説明から明らかなように、分解能を上げると電子線電流が減少することはさけられない。クォードラポール電磁レンズを採用することも提実されてはいるが、実用的には問題がある。

従来の電子銃を用いる限り、数百 A の電子線径を得るためには電子線電流は 10^{-10} A のオーダーであり、このよ

うな条件で高分解能の 2 次電子像を撮影することができる。2 次電子の発生効率、1 次電子のエネルギーや試料によっても異なるが図 4 に示すように数 10% とみてよい³⁾。2 次電子線のエネルギーは 50 eV 程度と低いので静電界によって集めることができるから、発生した 2 次電子のほとんどすべてを利用することができる。特性 X 線の発生効率は数% といわれている。また曲率半径 10 cm の分光結晶の大きさを $12 \text{ mm} \times 38 \text{ mm}$ とすると、分光に利用できる特性 X 線の立体角は 0.08 steradian である。この意味でも 2 次電子線の場合に比し条件が悪くなる。

電子線プローブで試料を照射した場合に、特性 X 線の発生する領域すなわち X 線径は電子線径よりかなり大きくなる。X 線径は電子線の加速電圧、試料および使用する特性 X 線の励起電圧によって異なる。X 線の発生領域の深さを加速電圧の関数として示せば、図 5 のようである⁴⁾。加速電圧を励起電圧に近づけると X 線径は小さくなるが、特性 X 線の強度は図 6 に示すように減少し、この減少をプローブ電流でおぎなおうとするとプローブ径そのものが大きくなり、X 線径もかえって大きくなる。従って分析対象元素の濃度、およびその元素の検出感度によって、分析可能な最小の領域が定まり、適当な加速電圧が存在する。X 線信号強度が充分な場合、X 線径を 0.5μ 程度にすることは可能で図 7 に実測例を示す。

X 線径の広がりをお小さくするために薄い試料を用いる方法は有効な方法である。特に金属中の析出物のように、マトリックス中にも

同じ元素が存在する場合には最も適当な分析法である。

図 8 は不銹鋼の析出物 TiN を抽出レプリカ法で取り出して分析したものである。

より微小な試料の元素分析を行うためには、電子銃の輝度の向上が必要でいくつかの研究が行なわれている。

ポイントフィラメントはかなり古くから知られているが、Crewe⁵⁾ その他の報告では 1000 倍の明るさと、電子銃のみで、 $250 \text{ \AA}$ のフォーカスが得られると報告している。この電子銃はフィールドエミッションを利用しているので 10^{-9} Torr の高真空が必要である。Broers⁶⁾ が開発した LaB_6 を用いた陰極はこのような高真空を要しないので現在の X 線マイクロアナライザに使いやすいと思われる。これらの電子銃の構造を図 9 に、電子銃の特性

図 2 硫化鉄破面の2次電子像

図 3 電子線径と電子線電流の関係

図 4 2次電子の発生効率

図 5 X線の発生領域の深さと加速電圧の関係

図 6 特性X線の強度と加速電圧の関係

表 1 各種電子銃の輝度

形式	輝度 (A/cm ² /sr)	真空度 (Torr)	寿命 (hr)	温度 (°K)
Field Emission Source	7×10 ¹¹	10 ⁻⁹	70	—
Pointed Filament	2×10 ⁶	10 ⁻⁵	—	2860
Hairpin Filament	5~12×10 ⁴	10 ⁻⁴ ~10 ⁻⁵	90	2800
LaB ₆	3~4×10 ⁵	10 ⁻⁶	100	1973

表 2 X 線分析用半導体検出器

メーカ名	材質	分解能	有効面積	検出器窓	分析対象
PRINCETON GAMMA-TECH	Si(Li)	—	30mm ²	—	Z ₂ 9
KEVEX	Si(Li)	250 eV (500cps) 300 eV (20,000cps) For 6.4KeV	5mm ϕ	50 μ Be	—
NUCLEAR EQUIPMENT CORPORATION	Si(Li)	9KeV (室温) 50eV (冷却)	<1000mm ²	—	Z ₂ 8
ORTEC	Si(Li)	$\leq$ 600eV (20KCps) For 14.4KeV	4mm ϕ <8mm ϕ	130 μ Be 50 μ Be	—

図 7 X線径の測定例

Åの比較を表1に示した。

小さい電子線電流のままで元素分析を行うために、分光結晶を用いない非分散形検出器の改良開発も行なわれている。比例計数管を非分散形検出器として用いる方法は、大きい立体角で直接X線を受けることができるという利点をもっていた。しかしエネルギー分解能がFeK α 特性X線で11.5%⁸⁾程度と低いために分析に利用された例は少ない。この数年の間にリンウムを拡散させたシリコン半導体検出器が使用されるようになった。表2はこれらの特性を示す。彎曲結晶で分光した場合に比べてX線スペクトルの分離という面ではかなり劣るが、数分間で全⁹⁾元素の定性分析を行なうことができるという長所がある。熱雑音

図 8 抽出レプリカ法による不銹鋼中の析出物の分析

を減じるために液体窒素で冷却することが不可欠であり従って高真空中に半導体を封じてある。現在製作されている検出器の窓は50 μ 程度のベリリウムであるために超軽元素の分析は不可能であるが将来真空技術の発達によって改善されるかもしれない。

小さい電子線電流で元素分析を行うために、最も現実

図9 (a)

図9 輝度の高い電子銃の構造

(a) NiKα

(b) Secondary Electron

(c) NiKα Aero View

(d) Secondary Electron Aero View

10μ

図10 Ni-W系合金の分析例

図11 新しい電子線走査装置のブロックダイアグラム

図12 試料位置のX線分析におよぼす影響

図13 試料表面の傾きによるX線強度の変化

的な解決法は、分析に必要な場所を限定し、充分な測定時間を与えることである。例えば 図10の (a)に示されているような通常のX線像より、(c)のようにX線信号強度を透視図的に書かせる方が、充分な情報が得られる。このような分析を容易に行なうために、我々は電子走査装置に改良を加えた。図11はこの装置のブロックダイアグラムを示しており、この装置は次のような特長をもっている。

垂直方向には瞬間的に定められた距離だけ送られるので、常に完全に水平に走査される。表3に示すように走査線数を広範囲に独立してえらぶことができ、水平走査速度は走査線数と無関係に自由に選ぶことができる。

2次電子線検出器がX線マイクロアナライザに取りつ

けられてから、粒子、表面付着物および破面の分析のように、平滑でない試料の元素分析を希望されることが多くなった。凹凸の多い試料の元素分析を行なう場合、次のような問題があることに注意しなければならない。

第1の問題は試料の分析位置を正確に試料の収斂円上にもってくるということである。図12に示すように彎曲結晶分光器では線源が収斂円の上からずれると回折条件を満足しなくなる。従って試料を上下するとX線強度の変化が表われ、極端な場合にはX線信号強度がなくなってしまう。従ってX線マイクロアナライザでは反射対物顕微鏡を用いて試料の分析位置を正しく設定することが必要である。また凹凸のある試料では1000倍以上の高い倍率で分析することが好ましい。

第2の問題は試料表面の凹凸によるX線強度の変化である。図13に示すように試料表面が δ だけ傾くと発生した特性X線が試料中を通過する距離が変わり、そのためにX線強度 I が変化し、その変化の割合は次式で与えられる。

$$\frac{dI}{I} = \rho \cdot \frac{\mu}{\rho} \cdot d \cdot \cos \theta \cdot \operatorname{cosec}^2 \theta \cdot \delta$$

θ はX線の取り出し角であり、装置によって異なるが高い程X線強度の変化が少ないことがわかる。 $\rho\mu/\rho$ は分析に使用する特性X線の試料による吸収により定まる項であり、短波長の特性X線に比べて長波長の特性X線で増加することを示している。 d はX線の発生する深さであるから、なるべく低い加速電圧を用いるのがよい。

以上の問題の外に高分解能で分析する場合には、浮遊磁界および振動によって、電子線プローブの位置がふれることがあるので注意を要する。

3. 超軟X線を用いての分析

C, O, N, B, Be のような超軽元素の分析が、X線マイクロアナライザを用いて実施されるようになったことは、最も大きな進歩の一つである。この方面における問題は $10\text{\AA} \sim 200\text{\AA}$ の超軟X線では、表4¹⁰⁾ に示すようにそのエネルギーが小さく物質中での吸収が極めて大きいことに基因している。このような超軟X線の分析には

図 15 不銹鋼中の炭素の検量考

表 4 超軽元素の特性X線波長とエネルギー

元 素	原子番号	K列特性X線波長 (Å)	エネルギー (eV)	自然巾 (eV)
リ シ ウ ム	3	230	52	4.2
ベ リ リ ウ ム	4	113	110	14.7
ボ ロ ン	5	67	185	31
炭 素	6	44	282	33
窒 素	7	31.603	392	—
酸 素	8	23.707	523	—

(1)比例増幅波高選別器によるもの(2)格子間隔の大きい結晶または累積膜によるもの (3)回折格子によるものに分類される。

ガスフロー比例計数等を非分散形の検出器として用い

る方法は、最も早くX線マイクロアナライザに応用された。この方法の欠点はエネルギー分解能が悪く、定性分析が困難なことが多いということである。

Dolby¹¹⁾は、電気回路が重複したピークを分離する方法を発表しているが、分析に実用化された例をあまり聞いていない。前に述べた半導体検出器はエネルギーの分解能がすぐれているために、マルチチャンネルアナライザーと組合せあ重・軽元素の定性分析に実用され始めている。しかし既に説明したように超軽元素

図 14 CKα, CrLα および FeLα 特性X線の波高分布曲線

表 5 超軽元素用分光結晶

分 光 結 晶	化 学 式	格子間隔 (2d, Å)
KAP(Potassium acid phthalate)	$C_8H_5O_4K$	(1010)26.6
RAP (Rubidium acid phthalate)	$C_8H_5O_4Rb$	(1010)26.4
Myristate	$M(C_4H_{27}O_2)_2$	79
Stearate	$M(C_{18}H_{35}O_2)_2$	98
Lignocerate	$M(C_{24}H_{47}O_2)_2$	125
Cellotate	$M(C_{26}H_5O_2)_2$	137
Merisate	$M(C_{30}H_{50}O_2)_2$	1.56

Mは Pb, Ba などの金属元素を表わす。

の分析は困難なようである。

Be-Cu などを用いた窓のない光電子増倍管は極端紫外の領域ではかなり古くから用いられ、超軟X線の領域でも検討されなかった¹²⁾。最近極めて小形のチャンネルエレクトロンマルチプライヤが商品化された。構造は極めて簡単でガラス管の内面に半導体を被せたものである。この半導体は2次電子増倍管の電極として働くと共に分圧器としても動作する。感度が20%程度でガスフロー計数管より劣っているが¹³⁾、ガスフロー比例計数管と異なり、窓から気体の拡散がないので、X線マイクロアナライザ本体を高真空にできるという利点がある。しかし電子に対する感度が高いので、この方面の研究には採用されている。

以上のような理由で、分光結晶とガスフロー比例計数管の組合せが最も一般に採用されている。超軟X線におけるガスフロー比例計数管の感度は殆んど膜の吸収によって決定される。窓材料としてはニトロセルローズや、ポリカーボネイトが用いられ60%以上の透過率が得られる。窓の厚さはニトロセルローズの場合2000Å程度であるが、薄いと本体の真空度が悪くなり破れやすい。最近ポリプロピレンの膜が使用されるようになり、特性X線BKα(67Å)で感度が約2倍向上した。ポリプロピレンの膜は機械的に強いので、広い窓には特に有利であると考えられる。

超軟X線の分析では分光器の分解能を上げることが困難であり、また特性X線の自然幅も表に表4すように大きい。従って微量の分析では軽元素や重元素の高次線の影響に注意を払う必要がある。たとえば不銹鋼中の炭素の分析ではCrLα特性X線の2次線の影響がある。図14に波高分布曲線を示し、図15に比例増幅波高選別器を用いた場合の検量線を示した。

超軟X線の分光には格子間隔の長い分光結晶や脂肪酸

図 16 KAP に対する RAP の感度の比 (実測の1例)

図 17 Al_2O_3 の酸素のピークプロファイル

図 18 リグノセレートによる Be, B, C 特性X線のピークプロファイル

の金属塩で作られた多重膜が一般に使用されている。

表5にこれらの代表的なものを示した。この表のRAPは¹⁴⁾最近開発された分光結晶で、分光範囲はKAPと殆

表6 回折格子分光器の特性

元 素	試 料	測 定 条 件 10KV, 1.0 μ A					
		回折格子 ¹⁾			彎 曲 結 晶 ²⁾		
		C/S	L/B	$W_{\frac{1}{2}}$ (Å)	C/S	L/B	$W_{\frac{1}{2}}$ (Å)
OK α	Al ₂ O ₃	52,000 30,000 ²⁾	60 225	1.50 0.47	4,200 (RAP) 16,000 (PbSD)	250 40	0.120 0.530
CK α	C(Gr)	101,000	110	1.60	130,000 (PbSD)	100	1.80
BK α	B	42,500	35	2.50	40,000 (PbSD)	100	2.00
BeK α	Be	3,200	27	5.30	4,200(LIGNOC)	200	5.3
SiL α	Si	430	14	9.90	(Not Attainable)		
AlL α	Al	40	9		(" ")		

検出器スリット巾 (1) 0.067" (2) 0.002" (3) 0.020"

図19 結晶と回折格子の回折

図20 SiL II, III X線スペクトル

んど同じであるが図16に示すように感度が高い。KAP RAPおよびRAPを用いてAl₂O₃中の酸素のピークプロファイル測定してみると図17に示すようにピークプロファイルの形に僅かな違いが見られる。この相違が何故表われるのかは未だ不明である。

脂肪酸の金属塩の中最も多く使用されているのが、ステアリン酸鉛であり、ボロンまでの分析に使用されベリ

図21 コンタミネーション防止装置とその効果

リウムを分析するためにはリグノセレートが必要である。図18にリグノセレート分光結晶によるC, B, Beの特性X線のピークプロファイル¹⁴⁾を示した。ベリリウムの信号強度はボロンのそれに比し、約1桁弱い。ベリリウムの検出限界は10KV, 1 μ A, 100秒の測定条件で0.03%, 銅中のベリリウムでは0.09%である。ベリリウムの分析を実用化するという意味では、さらに感度の向上が希望される。

回折格子は特に長い波長のX線スペクトルを研究する

図22 コンタミネーションによる Ck の特性X線の増加と時間の関係

図23 鉄の酸化物と金属鉄 FeLα の特性 X線のピークプロフィール

ために古くから用いられており、Prins¹⁵⁾が酸素からベリリウムまでのX線スペクトルの撮影を行ったのは1931年であった。Holliday¹⁶⁾は曲率1mのアルミレプリカ回折格子とガスフロー比例計数管で、酸素、窒素、炭素などのX線スペクトルを記録している。図19に示したように結晶による回折は3次元的であり、内部の吸収によって波長が長くなると回折線強度が小さくなるが、回折格子には本質的にこのような問題がない。最近、X線マイクロアナライザ用としての回折格子分光器が開発された。この分光器は収斂円曲率半径0.5m、1200本/mmの金レプリカ凹面回折格子を用いている¹⁷⁾。この分光器は分光波長範囲が8~200Åであり、その性能を分光結晶を用いたものと比較した1例が表6である。この表から見るかぎり、予想に反してBeKα特性X線の信号強度が低く、今後の収良発展が期待される。尚同分光器で行なわれたSiL II, IIIのX線スペクトルを図20に示した。

超軽元素の分析では、電子線照射によっておこる試料のコンタミネーションが問題となる。試料付近に残存する有機ガスが分解して試料に付着するもので、その主成分はカーボンである。微量の炭素の分析や、表面層の分析では測定を妨害することがある。コールドトラップを用いるとコンタミネーションを軽減できる。図21(a)は同図(b)の装置を用いた場合のコンタミネーション軽減率である¹⁸⁾。コンタミネーションは図22に示すように時間に比例して増加するので、定量分析の場合には未知試料と標準試料の測定時間を同一に保つという注意が必要である。

以上超軟X線を測定する装置に関連して述べたが、装置の使用法つまりソフトウェアの面でも注意すべきことが多い。歴史の浅い分野では常に起きる問題であるが、

X線マイクロアナライザでは研究開発や生産上のトラブル解決に使用され、分析結果が公表されないために特に著しい。次に極く簡単にのべる。

長波長の特性X線は試料による吸収が大きいので、試料表面の凹凸の影響を受けやすい。定量的な結果を求めるときはなるべく平滑に研磨するか、分析結果を評価するときに凹凸の影響を考慮する必要がある。また試料表面は清潔であることが必要で、特に炭素の微量分析では溶剤に溶けこんだ僅かな油脂が分析結果に影響する。非電導性の物質の分析では炭素、アルミニウムまたは金の蒸着を行なう。蒸着の厚さは数10Å~100Åぐらいが適当であり、定量分析では標準試料と同時に蒸着する。

分析条件の設定の中で最も注意を要するのが電子線加速電圧である。超軟X線の測定では図6に示されているように加速電圧を上げすぎると逆にX線強度が減少する。また既に述べたようにX線の発生する領域が増大する。吸収補正の量も低い加速電圧の方が少ない。しかし重元素を同時に分析する場合もあるので、5~20KVの間で分析の目的に応じた電圧をえらぶ必要がある。

重軽元素が多種多量にある場合には、これらS元素の高次線が存在し、誤った定性結果を出したり、分析の精度が悪くなることがある。また長波長の特性X線では、その元素の化合状態によって波長がShiftしあるいは波形も変化する。従って標準試料で合せたピークの位置が未知試料のそれと一致しないことが、しばしばあり、不正確な分析結果を与える。以上の理由で超軽元素の分析では特性X線のピークプロフィールを省略することができない。しかし波形の変化を調べることによって元素の化合状態を推察することもある程度可能である。例えば鉄中の非金属介在物において鉄が検出された場合、Fe-

図 24 Mg, Al, Siの酸化物と金属のピークプロファイルの比較

図 25 Si_3N_4 および SiO_2 の $\text{SiK}\beta$ 特性X線のピークプロファイル

$\text{L}\alpha$ 線の波形を調べると酸化物かどうか判定できる。
 図23に $\text{FeL}\alpha$ 線のピークプロファイルを示した。また図24は、Mg, Al, Siの酸化物と金属とのピークプロファイルと比較した。

以上の外にも吸収係数, Spatial Resolution, 検出感度, 分析精度など今後の研究を要する問題もあり, 測定結果の評価解析には特に注意を払う必要がある。

4. 装置の自動化と電子計算機の利用

X線マイクロアナライザを用いて良い分析結果を得ようとするれば, 性能の良い装置の外に優秀なオペレータが必要であるといわれている。またX線マイクロアナライザによる分析結果を解析し結論を求める作業は, 他の装置に比較してはるかに複雑である。したがって装置を自動化したり, 電子計算機を利用することが考えられる。

図 26 X線分光波長の自動設定

X線マイクロアナライザを用いた分析や研究において最も早く電子計算機が利用されたのは, 定量計算の分野であった。X線マイクロアナライザの定量分析では, 適当な濃度の標準試料を用いて検量線を引き定量する方法もあるが, 一律な標準試料を入手することは困難であるので常に採用できるとは限らない。標準試料として純元素を用い, 特性X線の相対強度を求め, 補正計算を行なって濃度を求める方法が一般に採用される。

微弱な X 線スペクトルの測定に電子計算機を用いて、信号とバックグラウンドや妨害スペクトルの影響を分離することが考えられる。Colby²⁰⁾ は SiO₂, Si₃N₄ およびその混合物の SiK α 特性 X 線のピークプロファイルをこ

X線波長の設定は多忙なオペレータにとって大きな負担である。特にX線マイクロナライザでは全ての元素を定性分析することは時間的にも無理であり、予想される元素について定性的な分析あるいは定量分析を行なう

のが普通である。例えば彎曲結晶 LiF によって $1\text{\AA}$ から $3.7\text{\AA}$ まで $0.1\text{\AA}/\text{min}$ で波長走査すれば 27 分を必要とする。しかも元来濃度が少ない場合には X 線信号の統計変動を防ぐために時定数を大きくする必要がある、その場合には走査速度がおそくなる。

以上の理由でX線分光器の波長設定をプログラムに従って自動的に行なう方法が試みられた²¹⁾。図26はこのような装置の1例を説明したものである。この装置は円形のカードに波長位置をパンチし、必要な波長を設定することができる。必要な波長

分析位置の設定には試料位置を動かす方法と電子線を移動させる方法とがある。試料を一定距離だけ移動させる方法は、直線にそっての濃度分布を正確に測場する場合に用いられる。電子線を直角二方向にステップワイズに移動させる方法は点分析の集合として面分析ができるので、僅かな濃度変化を記録したり、X線信号強度を定量的に表示するのに用いられる。

The block diagram illustrates the digital control system for the electron beam column. At the center is the **ELECTRON BEAM COLUMN**, which contains four internal components: **[XTAL SPECTROMETER]**, **[GRATING SPECTROMETER]**, **[XTAL SPECTROMETER]**, and **[XTAL MONOCHROMATOR]**. The system is controlled by a **STORED PROGRAM DIGITAL CONTROLLER** at the bottom, which is connected to a **TIMER SCALER SYSTEM** on the right. The digital controller sends signals to a **DIGITAL DRIVE CONT.** on the left and a **DIGITAL TO ANALOG** converter at the top left. The digital drive controller also manages a **TTY & TAPE I/O** unit. The digital-to-analog converter outputs signals **X** and **Y** to a **BEAM DEFLECTION** unit and a **SAMPLE STAGE**. A **REMOTE COMPUTER (OPT.)** is connected to the digital-to-analog converter and the digital drive controller. The **BEAM DEFLECTION** unit outputs **X** and **Y** signals to the electron beam column. The **SAMPLE STAGE** outputs **X** and **Y** signals to the electron beam column and a **MULTIPLEXER**. The electron beam column outputs signals **i_s** and **i_m** to the multiplexer. The multiplexer outputs a signal to a **VFC** (Voltage-to-Frequency Converter). The **VFC** output is connected to the timer scaler system. The timer scaler system also outputs signals to the digital drive controller and the digital-to-analog converter. The digital drive controller outputs signals λ , ϕ , and λ to the electron beam column. The electron beam column outputs signals to four **PHA** (Pulse Height Analyzer) units, which are connected to the timer scaler system. A **WINDOW BASE LINE** signal is also connected to the timer scaler system.

404

て複雑で定性的に述べることもできても、数量的に判断することは大へん困難である。未知試料については、分析する微小部の組成が未知であることも多く、分析した結果から分析条件を変更する必要がある場合もある。

以上の理由で加速電圧の設定、波長の設定や波高選別器のレベルおよびウィンドウの設定、分析位置の設定などを自動化し、さらに分析条件の全てを電子計算機に記憶させ、電子計算機を介して操作すれば、オペレータの負担を軽減できるであろう。図27にこのような装置のブロックダイアグラムを示す¹⁷⁾。X線マイクロアナライザで分析する試料と分析内容は多種多様であり、全てを電子計算機で制御することは困難であるが、比較的簡単に繰り返しの多い作業から適用されるであろう。

他の方面における電子計算機の利用は粒子計測のように、分析結果を統計的に処理しようとするものである。元来、X線マイクロアナライザは微小部の分析を行なう装置であるが、鉄鋼中の非金属介在物と強度などを関連づけて考える場合、統計的な処理が必要である。たとえば鋼材中の介在物や金属組織、あるいは鉱石中の鉱物などの数量的な解析には電子計算機によるデータ処理が考えられている。

5. おわりに

X線マイクロアナライザは、固体表面の微小部分を分析する装置として発達した。固体表面を観察する装置として走査形電子顕微鏡が少々おくれて出現したが、両者の性能を兼ねそなえた装置が作られるようになった。

今後、この装置に基本的な変化は起らないと思われるが、装置の性能や分析法は尚改良され発展するであろう。最近は広く一般に使用される傾向にあるので今後の発展が期待される次第である。

〔文 献〕

- (1) 副島啓義：島津評論 26 333 (1960).
- (2) P. Duncumb : J. Inst. of metals 90 154 (1962)
- (3) D. B. Wittry : ARL paper # 2026
- (4) C. A. Andersen : ARL paper #2020.
- (5) L. S. Birks : "Electron Probe Microanalysis" (Interscience Publishers, 1963) p67.
- (6) A. V. Crewe : R. S. I. 39 576 (1968).
- (7) A. N. Broers : J. A. P. 38 1991 (1967)
- (8) R. S. Vogel et al : RST 37 934 (1966).
- (9) Fitzgerald et al : Science 159 528 (1968).
- (10) S. Fine and C. F. Hendee : Nucleonics 13 36 (1955).
- (11) R. M. Dolby : JSI 40 345 (1963).
- (12) J. S. Allen : RSI 12 484 (1941).
- (13) E. F. Priestley and H. K. Phelan : 5th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (Springer-Verlag, 1969) p361.
- (14) T. A. Whatley : ARL paper #2040.
- (15) J. A. Prins : Zeitschrift für Physik 69 618 (1931).
- (16) J. E. Holliday : RSI 31 891 (1960)
J. E. Holliday : JAP 33 3259 (1962).
- (17) E. Davidson et al : "Expanded Wavelength Coverage with Digitally Controlled X-ray Spectrometers" USA 1970 Electron Microprobe Conference で発表された。
- (18) J. B. Nicholson and H. Neuhaus : 5th International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis (Springer-Verlag 1969) p 269.
- (19) D. R. Beaman and J. A. Tsasi : Proc 4th National Conference on Electron Microprobe Analysis (1969) p16.
- (20) J. W. Colby et al : Proc 4th National Conference on Electron Microprobe Analysis p26 (1969).
- (21) E. Davidson et al : ARL paper #2015.