

電子線マイクロアナライザ (EPMA) の最近の進歩

Development of Electron Probe Microanalyzer

島津製作所 副島 啓 義

Shimadzu Corp. Hiroyoshi Soezima

1. はじめに

Electron Probe (Xray) Micro Analyzer, 略してEPMAは、創始者のフランスのCastaingの命名によるものであり、直訳的な日本語では電子探針微小部分析装置となる。日本ではX線マイクロアナライザという呼び方がされてきた。しかしEPMAは、SEM (Scanning Electron Microscope: 走査電子顕微鏡) としての観察機能をはじめとして、電子線を照射して微小部の種々の情報を得る総合的な分析装置としての機能を有するようになり、信号がX線とは限らないことから、電子線マイクロアナライザといういい方がされるようになってきている。この意味では、probe—探針とはいいい得て妙なる訳ともいえる。また、いろいろなマイクロアナライザの中でも代表的な装置なので、単にマイクロアナ

ライザといえばこのEPMAのことをさすことが多い。英語でもmicroprobeという呼び方をすることがある。

本装置は細く絞った電子線を試料に照射し、その部分から発生してくる特性X線を検出して、何が(${}^4\text{Be}\sim {}^{92}\text{U}$), 何処に(μm オーダー), 何量だけ(0.001w%~100%)あるかを明らかにしていくという微小部の元素の定性・定量分析を行うのをはじめとして、同時に発生する電子や光の信号も利用して幾何学的形状や電気的特性・結晶状態などを解明していくものである。図1はこれらの機能と用途を示したものである。太字で書かれた項目が基本的な機能である。

2. 主な性能・機能の進歩の跡と現状

実用機の出現(1960年代の初め)以来の進歩と近い将来の発展の方向を見てみる。

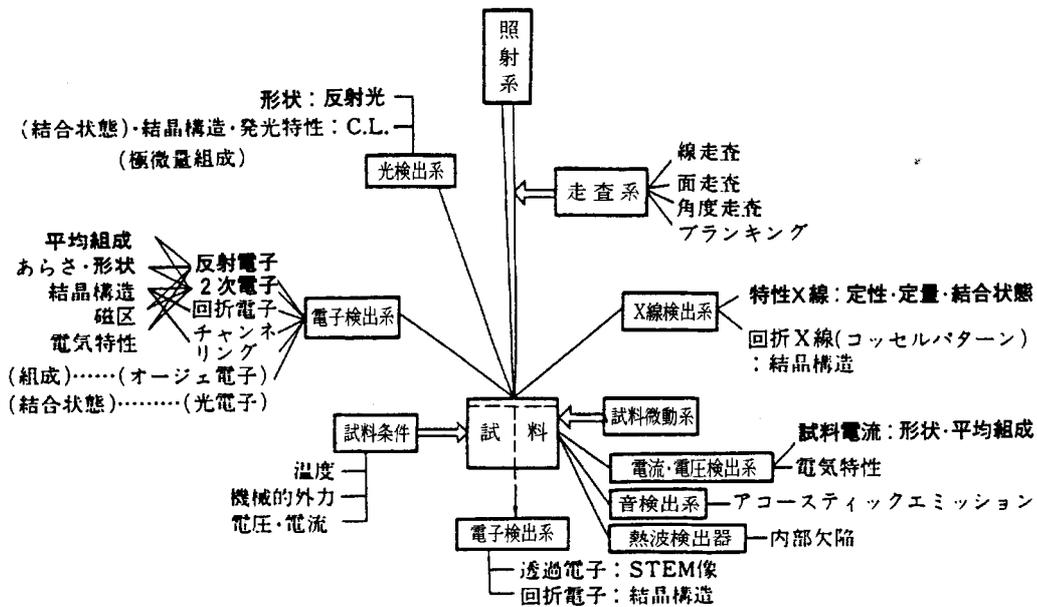


図1 EPMAの機能と用途 (副島1979)

[X線分析の感度]

EPMAの最重要の用途は特性X線による微小部の元素分析であるが、その能力に大きな影響をもっているのはX線分光器の感度である。感度というのは正しくは S/\sqrt{N} で判断しなければならないが、簡単のために信号強度についてのみFe, Si, O, Cの例を図2に示す。Fe(K線)は昔も今もLiFである。SiはADP→PETとしたが現在もADPは用いられて

いる。ADPはMgとAlのKスペクトルを最も安定的に高い波長分解能で分光できるからである。OはS/Nと波長分解能の良いRAP(TAP)と強度の大きいPbST(ステアリン酸鉛)が並用されてきたが、LSA(Layered Structure Analyzer, LSM Layered Syntheteci Microstructere, LDE Layered Dispersion Elementともいう)の出現により強度は飛躍的に向上した。ただし、LSAは1コの子素子の良好な波長カバー範囲が狭いことや波長分解能が良くないなどの問題点もあり、分光強度が強く高次線の影響が小さいといった利点のみでPbSTにとって変わる

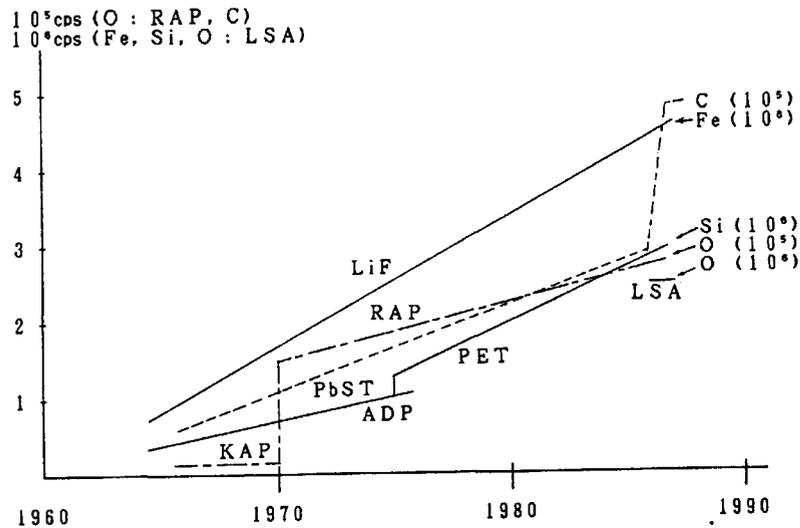


図2 X線分光強度の進歩

ものではない。Cは引き続きPbSTが主であるが製作技術の向上によりより理想に近いものが最近得られるように一段と向上した。なおLSAはNにも良好な特性を示しPbSTの数倍の強度が得られている。

[空間分解能]

マイクロアナライザとしてどのくらい微小部が分析可能かというのは大変重要であるが、入射ビームを細く絞ることや2次電子像の分解能向上のための努力ほどは、X線による微小部分析の分解能の検討はあまり多方面では行なわれなかった。

空間分解能 (Spatial ResolertionあるいはSpatial Resolving Power)つまり平面上の2点間ではなく3次元的分解能は筆者が使い始めた言葉で次のように定義した。「微小部の観察あるいは分析を行うときの、試料微小部の本来の形状を正しく表示する能力と、目的とする分析対象物あるいは領域を、近傍の他の対象物あるいは領域から正確に

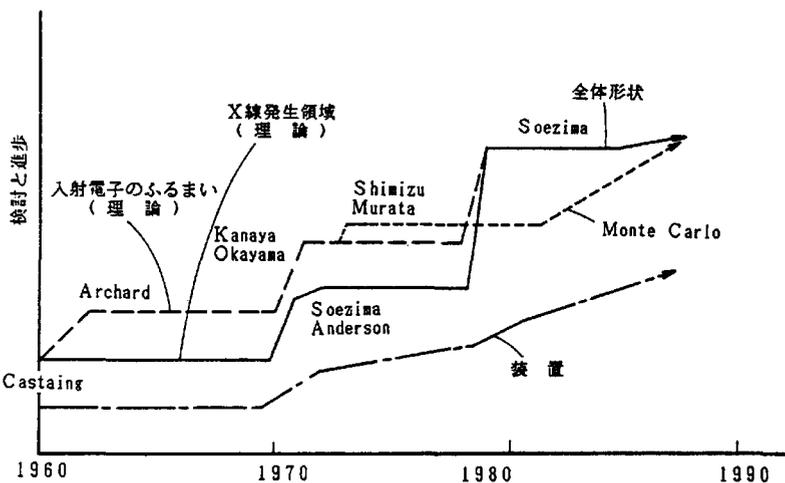


図3 空間分解能の進歩

区別して定性、定量、その他の分析を行うときの精度を保証する能力」現在ではバルク試料と単純薄膜・単純微粒子に対してはほぼ確立している。多層膜や $1\mu\text{m}\sim 500\text{\AA}$ 程度の組織で構成される複合材料での検討はまだ不十分である。図3は入射電子の試料内での散乱拡張領域とX線発生領域を定量的に論じた成果であり、最近利用されているモデルは3項で紹介する。

[機能]

Castaingが試作した時は2次元像というのはなく今でいう点分析モードと線分析モードであった。その後Cosslett,DuncumbらがEBS (Electron Beam Scanning) 法を取り入れ今日スタイルのEPMAの基本形が出来上がった。その後多くの人の努力により図4のように次々と機能が加わり、図1と図4に

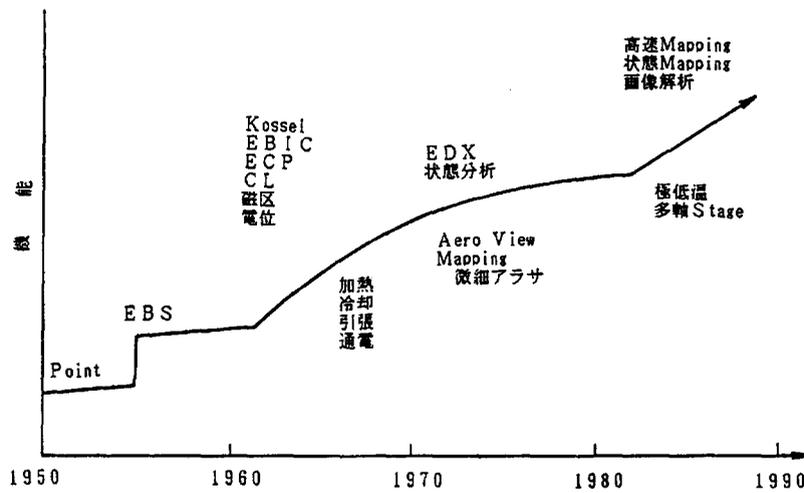


図4 機能の進歩

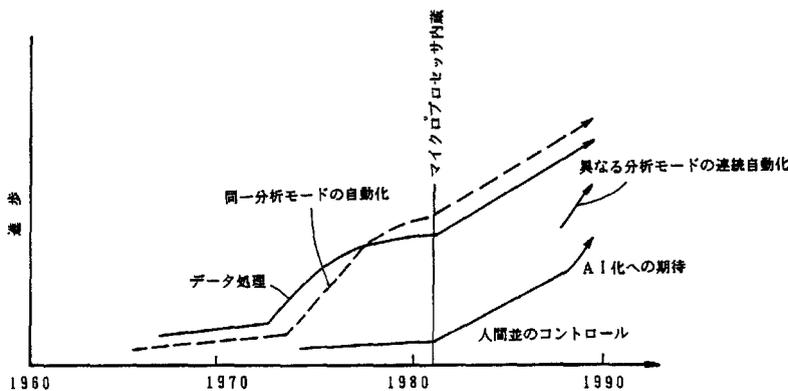


図5 自動化の進歩

示すような多機能装置となっていった。最近の大きな進歩は、いわゆるマッピングと呼ばれるもので、点分析における様々な情報を高速に多数点から収集し2次元化あるいは3次元化の情報とするものである。成分その他の情報の分布状態の画像処理を行ったり、マクロプローブによる平均情報ではなくマイクロ情報の集積としてのマクロ情報を得たりして、マイクロアナライザの新たな用途を開いている。

[自動化]

EPMAは自動化が難しいと云われてきた。それは、どこを分析するかという顕微鏡的視野の決定には人間の判断力が不可欠であることと、ひとつの分析結果を見てからでないと次にどんな手法でどんな条件の分析を行うかが分からないといったマイク

ロアナリシスの特質による。したがって図5に示したように、まずデータの計算処理にコンピュータが利用され、あらかじめプログラムできる同一分析モードの繰り返し分析が自動化された。1980年代の初めにマイクロプロセッサが発達してEPMAに組み込まれ、そのマイクロプロセッサにEPMA操作・調整のための様々な手順がソフト化されて組み込まれ、外部コンピュータと内蔵マイクロプロセッサが標準的インターフェース(たとえばRS 232C)で接続されてから本格的にEPMAらしい自動化が進んだといえる。最近では異なる分析モードの連続自動分析も行なわれ始めた。人間並みの(ここでいう人間とは装置・

材料をよく知りオペレーション技術もすぐれた人間)のコントロールもAI技術の発展とともに進んでいくであろう。

3. 最新のEPMA

2項のように進歩してきた最新のEPMAの姿を幾つか紹介する。

[シリーズ化]

各種機能や自動化の各レベルがシリーズ化され

度の高速化が実施され、信号処理の高速化が進み(たとえば不感時間が従来1~2 μ secであったのが0.2 μ sec程度になった)全波長領域を定性する時間が高速化されている。たとえば図7はフロッピーディスクの50~全元素を100秒で定性している。さらに高速自動定性も図8図9のように可能で全く未知な試料に対しても自動判定が行なわれる(佐藤ら1987)。

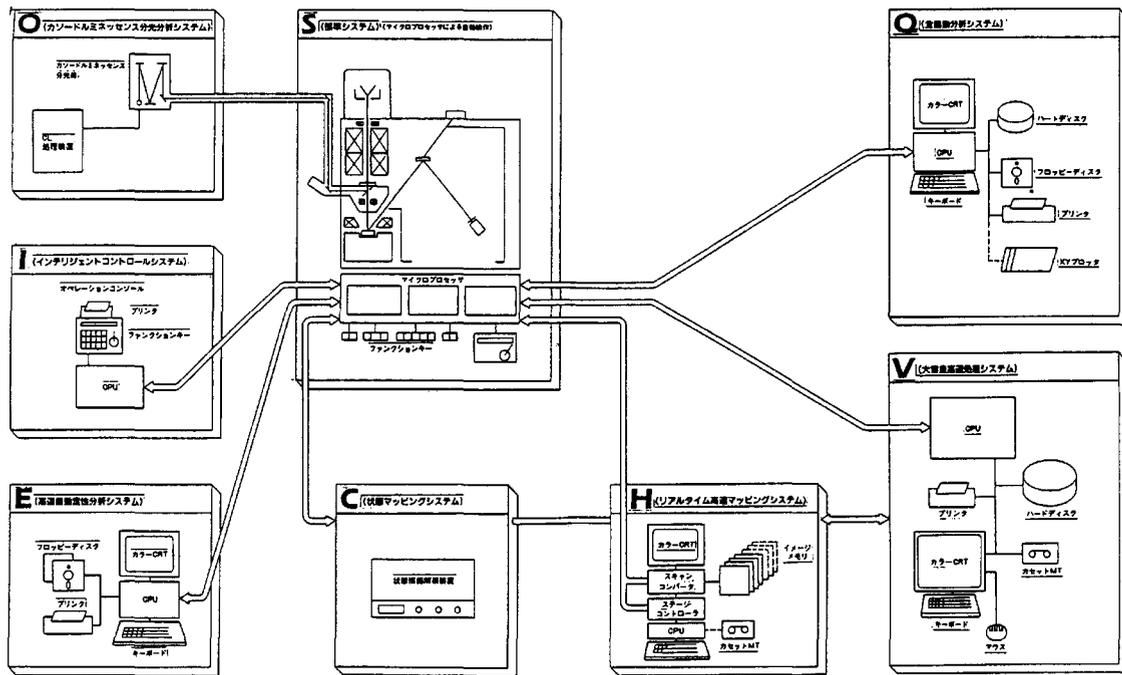


図6 EPMAシステム構成(島津EPMAカタログより)

図6のように構成されている。この図の各システムは任意に組み合わせられ、たとえばEHQがドッキングしたりする。表1の機能は図6ではSシステムの本体に組み込まれることになる。

[高速定性]

X線分光器の分光強度、波長分解能、S/N値がいずれも向上し、分光器の機械的走査精度の向上・速

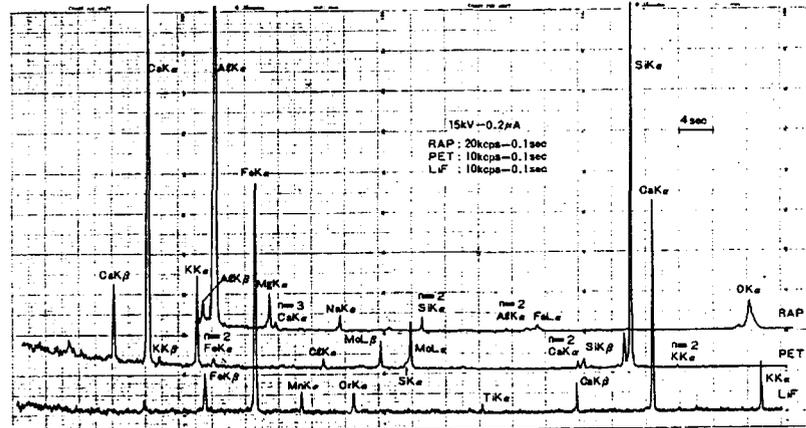
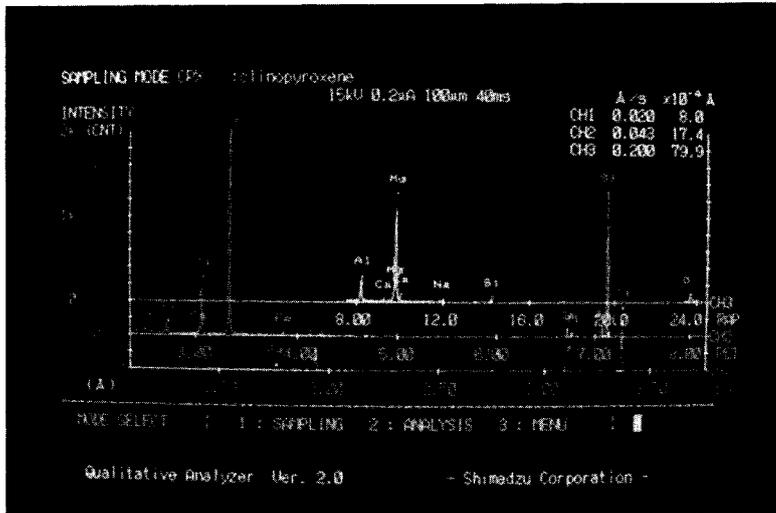
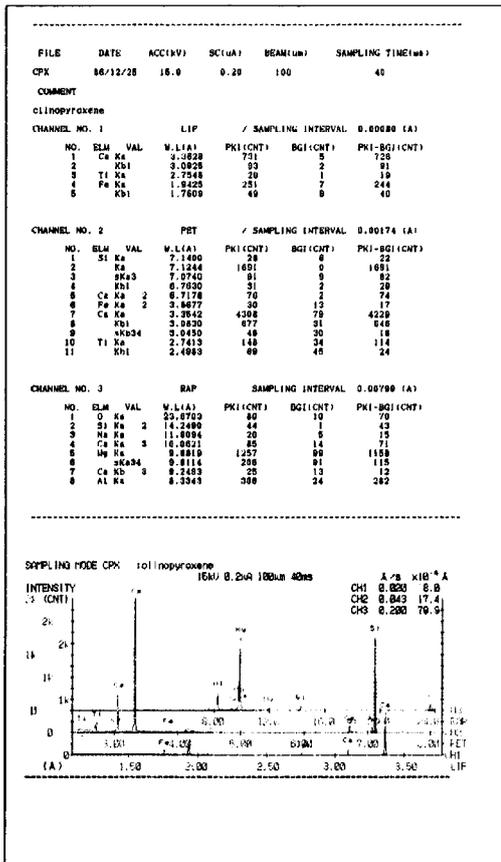


図7 複合酸化物の高速定性(100秒)(島津EPMAアプリケーションニュースNo.54)



安山岩中の普通輝石

図8 高速自動定性分析のCRT表示



安山岩中の普通輝石

図9 高速自動定性分析のプリントアウト

[定量分析]

様々な材料の様々な定量目的にあった高精度なあるいは簡便な定量法が生まれているが、酸化物用ZAF補正計算プログラムもその1つである。

ケイ酸塩鉱物試料の定量分析は、従来よりBence-Albee法と呼ばれる経験的ファクターを用いた補正計算法によって、精度よく行われてきた。しかし、ケイ酸塩鉱物以外の酸化物鉱物、ファインセラミックス、特殊ガラス、

触媒など多種多様な酸化物全てへの適用には、ファクターの面などで問題がある。新たに開発された酸化物ZAF定量補正法は、あらゆる酸化物の定量分析を、従来より容易に、しかも精度よく行える方法であり、次のような特徴を有している。

- (1) Be以上の全元素の酸化物の定量分析が可能である。
- (2) 加速電圧を任意に選べる。
- (3) 標準試料として、酸化物以外にも、金属(純元素、合金)、硫化物、窒化物など、あらゆるものが使用できる。
- (4) Bence-Albee法と同様、酸素の測定は行う必要がない。
- (5) 結晶水を含む試料については、水素による効果も補正できる。

実例を表1に示す。

[X線発生領域の近似評価]

入射電子の固体試料内への侵入拡散領域の計算方法と形状表示のモデルが出来ており図10に示す。簡略のためには図10のR_sのみを用いればよい。またX線発生領域についても図10を用いたモデル図11が得られている。この場合にも簡略のためにはR_{sx}のみを用いればよい。これらのモデルはパソコンレベルの計算表示プログラムもあり(正木1985)出

表1 酸化物のZAF定量分析

* STANDARD *		W-STD	GZ	GA	GF	NAME
ELEM	VAL.					
SI	KA	0.24178	0.98178	1.15822	0.99822	CA,SI,0-3
TI	KA	0.59951	1.08619	0.99667	1.00000	TI,0-2
AL	KA	0.52924	1.01374	1.15847	1.00000	AL-2,0-3
FE	KA	0.49943	1.07832	0.99757	1.00000	FE-2,0-3
MN	KA	0.77444	1.06243	0.99816	1.00000	MN,0
MG	KA	0.48384	0.99792	1.23383	1.00000	MG,0
CA	KA	0.34583	1.05287	1.02355	1.00000	CA,SI,0-3
NA	KA	0.88767	1.01573	1.57838	0.99712	NA,AL,SI-3,0-8
K	KA	0.14847	1.07987	1.06832	1.00000	K,AL,SI-3,0-8
V	KA	0.56817	1.11855	0.99637	1.00000	V-2,0-5
CR	KA	0.68428	1.07594	0.99716	1.00000	CR-2,0-3
NI	KA	0.78582	1.05638	0.99868	1.00000	NI,0

OXYGEN = 6		K-VALUE	GZ	GA	GF	WT(%)	MOL(%)	CATION
OXIDE	I-RATIO							
SiO2	1.00150	0.24214	0.98989	1.28985	0.99927	54.577	50.826	1.9946
TI02	0.00000	0.00000	1.17858	1.04643	0.99874	0.000	0.000	0.0000
AL2O3	0.00239	0.00124	1.01237	1.34984	0.99132	0.275	0.148	0.0118
FeO	0.02768	0.01938	1.21281	1.00862	0.99994	2.824	2.164	0.0863
MNO	0.00061	0.00047	1.22758	1.01376	0.99996	0.071	0.055	0.0022
MGO	0.14415	0.08692	0.97961	1.42729	0.99624	16.388	22.285	0.8894
CAO	0.52273	0.18835	1.06155	1.03169	0.99954	25.634	25.175	1.0047
NA2O	0.00956	0.00083	1.00617	1.73795	0.99668	0.123	0.110	0.0087
K2O	0.00023	0.00003	1.07779	1.05311	0.97741	0.003	0.002	0.0001
V2O3	0.00016	0.00008	1.21146	1.03117	0.99779	0.014	0.005	0.0004
CR2O3	0.00008	0.00000	1.19748	1.02185	0.99614	0.000	0.000	0.0000
NIO	0.00038	0.00023	1.21898	1.00398	1.00000	0.034	0.025	0.0018
TOTAL		0.53166				99.868		

大理石中の透輝石

(島津EPMAアプリケーションニュースNo.78)

力例を図12に示す。

[リアルタイム高速マッピング]

電子線走査によるX線像は数多くの長所をもった分析法であるが、弱点として広領域(mm~cm)の像を1枚の写真としては得られないことと、定量

的処理が難しいことがあげられる。これに対して自動化されたEPMAでは大形ステージのXY(Z)位置をコンピュータ制御し、XYの各番地(これが画素となる)に対応したX線信号をメモリし、一定の処理を行ってXYプロッタやグラフィックディスプレイ

$$R = \frac{2.76 \times 10^{-11} A V^{3/2}}{\rho Z^{1/2}}$$

(Vはボルト)

$$R_1 = \frac{1+2\gamma-0.21\gamma^2}{2(1+\gamma)^2} R$$

$$\gamma = 0.187 Z^{1/2}$$

$$R_2 = R - R_1$$

$$R_3 = \frac{1}{1+\gamma} R$$

$$R_w = \frac{1.1\gamma}{1+\gamma} R$$

$$R_s = \frac{1}{40} \frac{A V^{1.7}}{\rho Z}$$

(Vはキロボルト)

$$R_{s1} = \frac{1+2\gamma-0.21\gamma^2}{2(1+\gamma)^2} R_s$$

$$R_{s2} = R_s - R_{s1}$$

$$R_{sw} = \frac{1.1\gamma}{1+\gamma} R_s$$

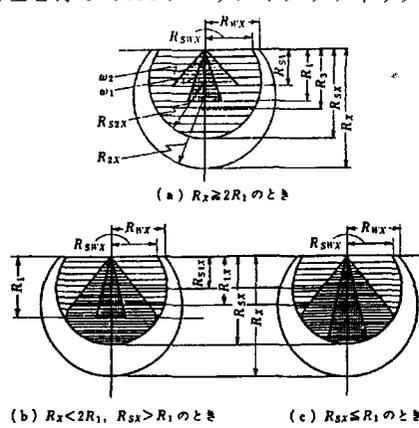
$$\cos \omega_1 = 1 - \frac{2\beta \times 0.90}{1+\beta-0.90}$$

$$\cos \omega_2 = 1 - \frac{2\beta \times 0.99}{1+\beta-0.99}$$

$$\beta = \frac{5.44}{V} Z^{1/2} \quad (V \text{はボルト})$$

Nigam et al. (1959)
 R: 最大深さ, R₁: 最大エネルギー損失深さ (depth of most probable energy loss),
 R₂: 完全拡散深さ (depth of complete diffusion), R₃: R₁を中心とする拡散半径, R_w:
 表面での横の拡がり, R_s: 有効深さ, ω₁: 入射電子の90%は入射面後この角度以内に散
 乱される, ω₂: 入射電子の99%は入射面後この角度以内に散乱される。

図10 入射電子の侵入拡散領域 (副島1979)



$$R_x = \frac{2.76 \times 10^{-11} A (V^{3/2} - V_k^{3/2})}{\rho Z^{1/2}} \quad (\text{cm}) \quad V_k: \text{特性X線の最小励起電圧ボルト}$$

$$R_{sx} = \frac{1}{40} \frac{A}{\rho Z} (V^{1.7} - V_k^{1.7}) (\mu\text{m}), \quad R_{wx} = \frac{1.1\gamma}{1+\gamma} R_x, \quad R_{swx} = \frac{1.1\gamma}{1+\gamma} R_{sx} = \frac{R_{sx}}{R_x} R_{wx}$$

(V_kはキロボルト)

図11 X線発生領域 (副島1979)

レイに表示することが行われており、「マッピング」と呼ばれている。しかしこのマッピングには、測定時間と画像処理時間と画像処理能力に問題がないわけではない。画素ごとに計数回路、ステージ、コンピュータの間でのやり取りのための時間が必要で、これは正味計数している時間以外のロスタイムということになり、画素数が増えてくるとたいへんな長時間となってくる。

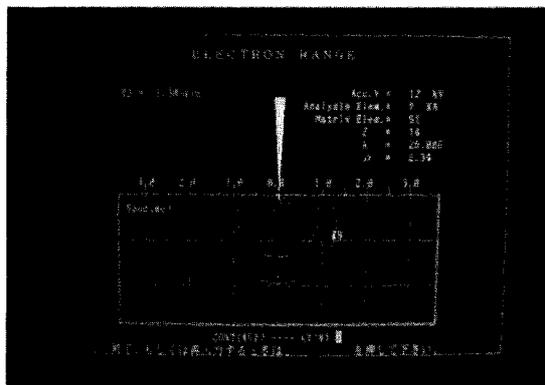


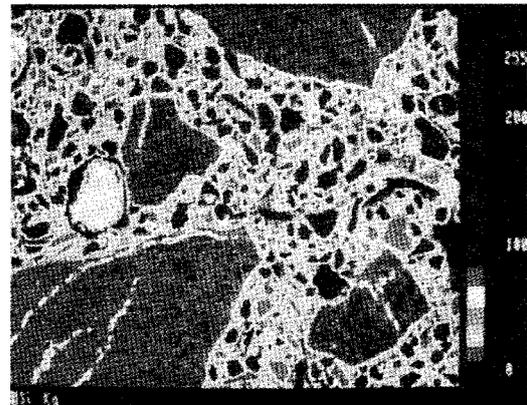
図12 パンコンによる電子線侵入領域および特性X線発生領域の表示

これに対して図6のHシステムに示されたスキャンコンバータとイメージメモリ(フレームメモリ)を組み合わせた方式が開発されている(銭谷ら1983)。このシステムでは

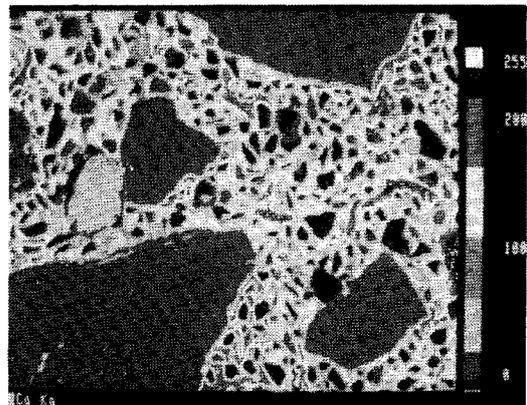
- (1) 電子線信号でもX線信号で同時に6chまでの同時データ収集ができる。
- (2) 電子線走査でもステージ駆動でも可。
- (3) 512×512の1画面のデータ収集から表示までの時間は電子線走査では最短で10秒、広域のステージ駆動でも5分～1時間程度である。
- (4) データ収集をしながら収集した分の表示条件の変更もできるリアルタイムである。などの特徴がありマッピングが日常的な手法となった。図13に例を示す。

[状態マッピング]

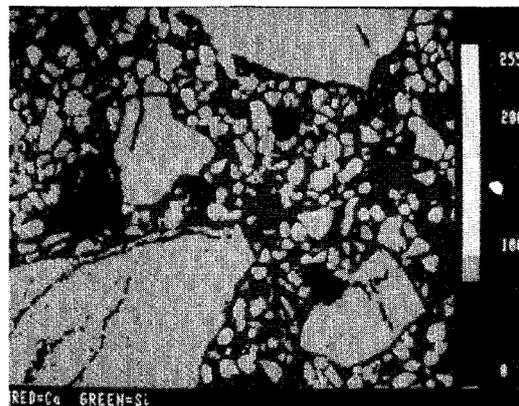
特性X線のスペクトル変化を利用した状態分析は実用レベルで用いられているが、通常はいわゆる点分析であり、もし面に対して1画素ずつスペク



シリコン



カルシウム



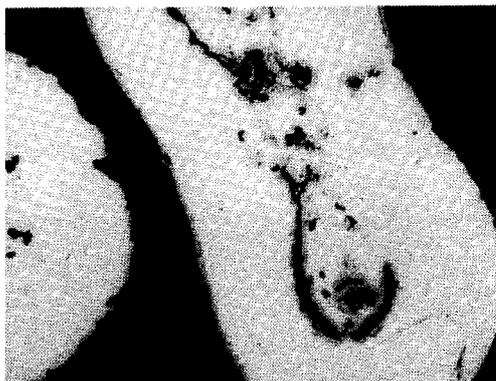
シリコンとカルシウムの同時表示
(RED:Ca, GREEN:Si)

図13 セラミックスのリアルタイム高速マッピング

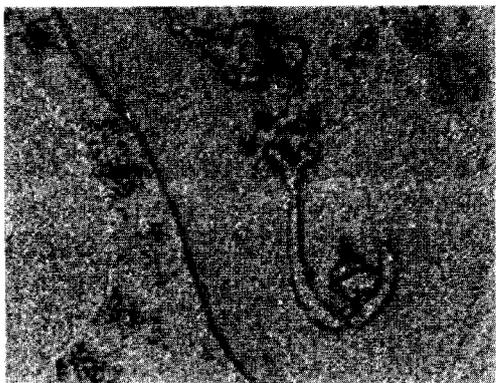
トル記録を行なって波形解析を行なうとすると大変な時間がかかってしまう。2台の分光器で1つのピーク波形を同時に観測して、波形の特徴を抽

出して状態解析を行ない高速にマッピングする方法が開発された(副島1983)。図14に例を示す。

酸化銅粒子における酸化第一銅と酸化第二銅の分布を酸素のKバンドスペクトルにより判別表示したものである。画素数は500×400でデータ収集開始から表示終了までの時間は60分である。



(a) 反射電子



(b) 酸化第一銅



(c) 酸化第二銅

図14 酸化銅粒子の状態マッピング

4. おわりに

EPMAが実用化された当初の主なる用途は金属分野であった。光学顕微鏡で観察したほとんどすべての金属組織は非金属介在物も含めてEPMAの恰好の分析対象となり、たちまちのうちに金属材料研究には不可欠な存在としての地位を獲得し、装置普及の主舞台となる。他方、岩石・鉱物、ガラス、セラミックス、高分子、生体といった分野への利用はスタートこそ金属とほぼ同じ時期であったが、試料の導電性・耐真空性・耐熱性などの点で金属に比べて取り扱いにくいいため普及はあとを追う形となった。しかしその後の分析技術の進歩により問題はほとんど解決しており、現在の利用度は金属以外の分野が金属に匹敵するところまでできている。かくしてEPMAの用途はすべての固体に及んでおり、おそらく最も扱う材料の種類が多い分析装置となっている。この背景にははじめて出現した実用的な微小部分分析装置であること、その後出現した各種のマイクロアナライザ、たとえばイオンマイクロアナライザやオージェ電子マイクロアナライザに比べて必ずしも検出感度や空間分解能が優れているわけではないが、見方を変えると適度な感度、分解能を有しており、試料の取扱いの容易さとデータの定量性、信頼度の高さや解析の確実さの点で群を抜いていること、そして何よりも用途の広さとどんな試料がきても一応こなしてしまう付加価値の高さがある。

EPMAは今後も更に発展し、より広くより深く利用されていくであろう。関係者の一人として発展と普及につくしていきたいと考えている。なお筆者著のEPMAのハードソフトの総合的成書「電子線マイクロアナリシス——走査電子顕微鏡、X線マイクロアナライザ分析法——」日刊工業新聞社(B5, 600頁)が出版されたので宣伝で恐縮であるが紹介しておく。