

元素分析の基礎

X線の発生

物質に電子が入射すると種々の電子のほか、光、X線などの電磁波が放出されることは前に述べたとおりです。図49に示すように、入射電子によって内殻の電子が放出され、空位となった軌道を外殻の電子が埋めると、差のエネルギーを持ったX線が放出されます。これが特性X線で、元素特有のエネルギー（波長）を持つことから、このX線を検出することにより元素分析を行うことができます。K殻の電子が励起されて放出された特性X線をK線と呼び、L殻、M殻の場合をそれぞれL線、M線と呼びます。特性X線のエネルギーは重元素ほど大きくなり、励起するには高いエネルギーを持つ入射電子が必要となります。一方、入射電子が原子核により減速される時に放出されるX線を連続X線または白色X線と呼びます。

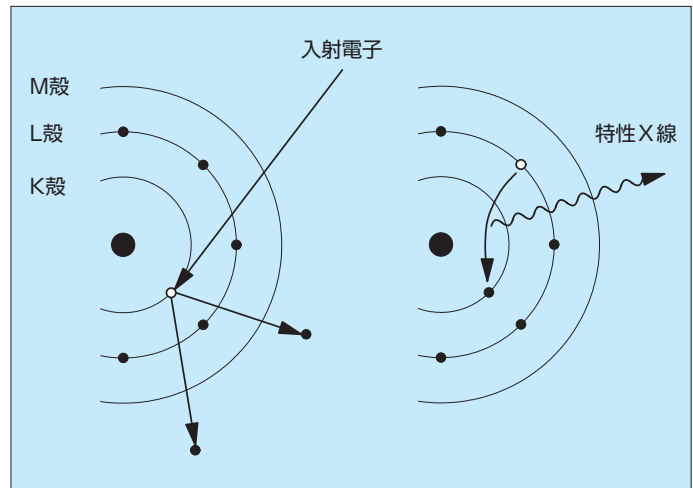


図49 特性X線の発生原理

X線分光器

● EDSの分光原理

エネルギー分散形X線分光器（Energy Dispersive X-ray Spectrometer：EDS）は特性X線のエネルギーを測定することによりスペクトルを得る装置です。図50のように半導体検出器にX線が入射すると、X線のエネルギーに相当する数の電子-正孔対が生成されるので、この数（電流）を測定することでX線のエネルギーを知ることができます。検出器は電気的な雑音を減らすために、液体窒素などで冷やされており、B～UまでのX線を同時に測定できるのが特徴です。図51は実際に得られたスペクトルの例ですが、横軸はX線のエネルギー、縦軸はX線のカウントです。

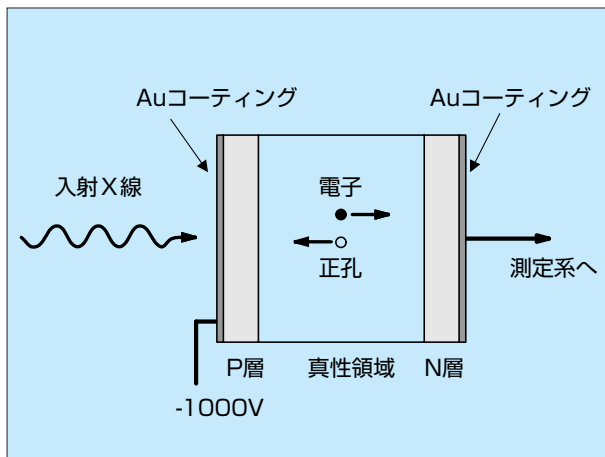


図50 EDS検出器の構造

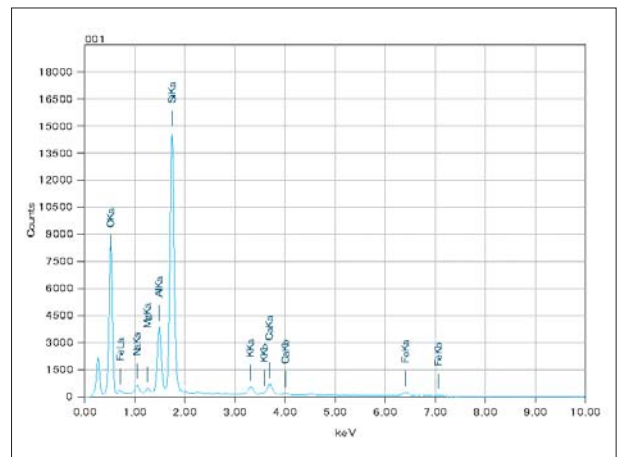


図51 EDSスペクトルの例

● WDSの分光原理

波長分散形 X 線分光器（Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer : WDS）は、特性 X 線の波長を測定することでスペクトルを得る装置です。図 52 のように、分光結晶での X 線の回折現象を利用して波長を測定するもので、分光結晶と検出器はローランド円と呼ばれる一定半径の円の上を移動します。全波長範囲をカバーするには複数の分光結晶とそれを駆動する機構が必要になり、スペクトルを得るには時間が掛かります。

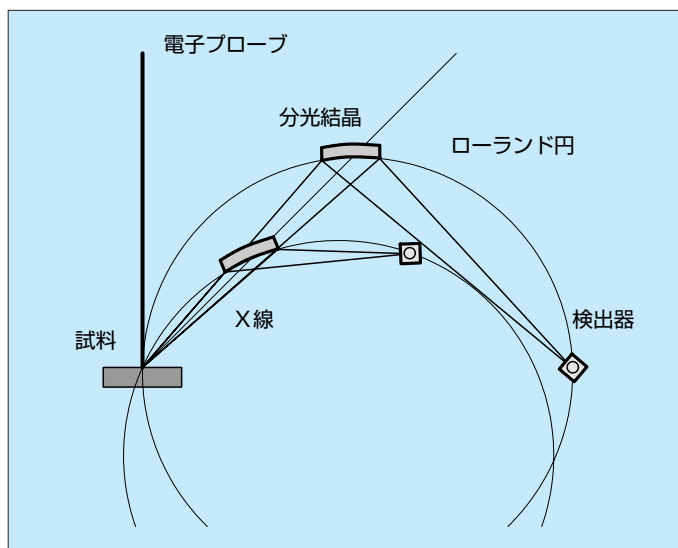


図 52 WDSの分光原理

● EDSとWDSの違い

EDSとWDSの違いを表 2 に示します。EDSの特長は、少ないプローブ電流での測定が可能なこと、比較的短時間でスペクトルが得られることなどです。一方、WDSはエネルギー分解能（波長分解能）が良いこと、微量濃度の元素が検出できることなどの特長を持っています。SEMにはEDSが取り付けられることが多く、WDSは元素分析を主な目的にした電子プローブマイクロアナライザ（Electron Probe Microanalyzer : EPMA）の分光器として使われるのが普通です。

表 2 EDSとWDSの特徴

	EDS	WDS
測定元素範囲	B～U	B～U
測定方式	Si (Li) 半導体検出器による エネルギー分散方式	分光結晶による 波長分散方式
分解能	$E \approx 130 \sim 140\text{eV}$	$E \approx 20\text{eV}$ (エネルギー換算)
測定速度	速い	遅い
多元素同時測定	可	不可
試料の損傷・汚染	少ない	多い
検出限界	1500～2000ppm	10～100ppm
単位電流当たりの X線検出量	多い	少ない

定性分析

X線のスペクトルから、電子線が照射されている領域にどんな元素が存在するかという定性分析を行うことができます。分析モードとしては、電子線が照射されている領域のスペクトルを得る点分析、注目した元素が指定した線上にどのように分布しているかを表示する線分析、同じく注目した元素が2次的にどのように分布しているかを表示するマッピングの3種類が使われます。マッピングは面分析と呼ばれることもあります。点分析は試料上の1点（分析領域参照）の定性分析を行うものですが、ある大きさを持った領域の分析を行う場合は、電子プローブの走査をしながら（像を観察しながら）行います。検出限界（どの位微量な元素が検出できるか）は元素によって異なりますが、EDSでは数千ppmです。

X線マッピング

特定のエネルギーの特性X線だけに注目して、電子プローブを走査することをX線マッピングといい、試料中での元素の分布を知ることができます。注意することは、P-B比が極端に悪い場合（バックグラウンドに比べてピークが小さい場合）は、知りたい元素の分布ではなく連続X線の分布となってしまうことや、分光器のエネルギー分解能と同じ程度にエネルギーの近接した特性X線の場合は、別な元素の分布が表示されてしまうことがあることなどです。図53はX線マッピングの例ですが、特性X線の強度は、二次電子、反射電子に比べて弱いので1画面の像を得るには長時間掛かります。

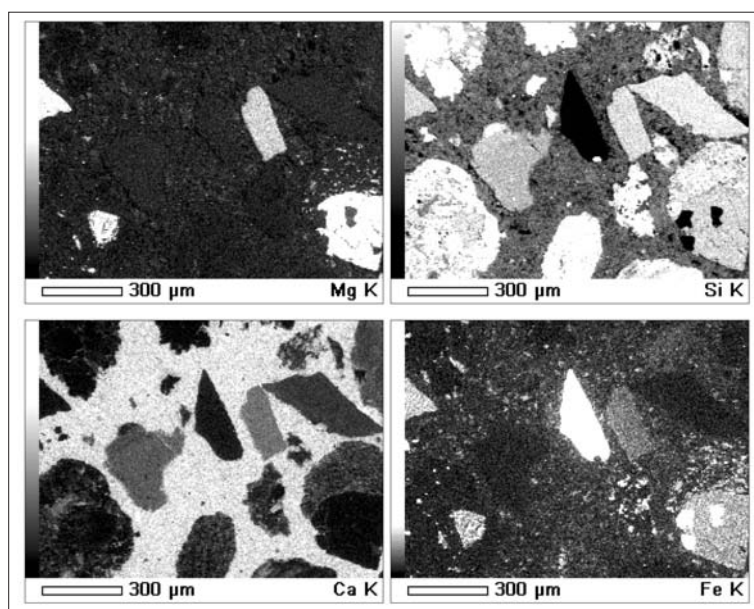


図53 X線マッピングの例
試料：コンクリート片

X線マッピングの解像力は、後で述べる分析領域で決まりますが、試料表面付近に特定の元素が局在しているような場合、分析領域より小さな異物であってもその異物を認識することが可能です。

一方、試料上の1点1点を定量分析しながら電子プローブを走査する方法が定量マッピングです。この方法では、単純なX線マッピングとは違ってP-B比が悪い場合でも正しい元素の分布を知ることができます。

分析領域

試料に入射した電子はエネルギーを失いながら試料中で拡散しますが、その過程でX線を励起します。したがって、X線の発生領域はある大きさを持ち、通常の使用条件では μm オーダーになります。SEM像で観察される数nm～数十nmの異物を分析しているつもりでも、実際の分析領域ははるかに大きくなるので、注意が必要です。X線の発生領域を小さくするには加速電圧を下げればよいのですが、特性X線を励起するには、励起しようとする特性X線のエネルギーよりも大きな加速電圧が必要なので限界があります。さらに分析領域を小さくするには薄膜状の試料を作って分析する方法が使われます。例えば、厚さ100nm程度の試料を30kVで分析すれば多くの元素で100nm以下の分析領域が得られます。

定量分析

特性X線の強度は対応する元素の濃度に比例するので、定量分析を行うことができます。実際には予め濃度がわかっている標準試料のX線強度と未知試料のX線強度を比較することで未知試料の元素濃度を知ることができます。ただし、試料内部で発生したX線は真空中に放出される前に試料中で吸収を受けたり、混在する元素を励起することがあるので、これに対する補正を行う必要があります。現在使われているEDSあるいはWDSではこの補正計算が簡単にできるようになっていますが、この補正を行う時の前提は、発生領域の中で元素の分布が均一であること、試料表面が平坦で、電子プローブが垂直に入射していることなどです。実際にSEMで扱う試料の多くはこの前提条件を満たしていないことが多いので、かなりの誤差を持つ可能性があることを念頭に置く必要があります。

非導電性試料の分析

非導電性試料の場合、通常のSEM観察と同様に金属コーティングを行う必要があります。SEM観察と違う注意は、試料中に含まれている可能性のある元素と同じ金属をコーティングしてはならないことです。また、軽元素の検出を目的とするときは、重金属の厚いコーティングによって試料から放出された軽元素のX線が遮られる可能性があるため、コーティングはできるだけ薄くしなければなりません。

非導電性試料をそのまま分析をしようとする、帯電の影響で見かけ上低い加速電圧で分析したことになりますから、励起エネルギーの高い特性X線が検出されなかったり、定量分析の精度が落ちるといった現象が起きてしまいます。また線分析、X線マッピングを行ったときに位置ずれを生じることがあります。

低真空SEMを使うと非導電性試料をコーティング無しで分析することができます。ただし、電子線の通路に存在する空気分子のため入射電子線が散乱され、分析領域がかなり大きくなってしまいますので注意が必要です。