

# Readout

HORIBA Technical Reports

創刊記念号 地球環境をはかる

July 1990 ■ No.1

---

エネルギー分散形X線マイクロアナライザ  
(EMAX-2700シリーズ)

Horiba new EMAX-2700 Series :  
An Energy Dispersive Type X-ray  
Microanalyzer

坂東 篤  
Atsushi BANDO

(Pages66-74)

---

株式会社 堀場製作所



エネルギー分散形 X 線マイクロアナライザ  
(EMAX-2700 シリーズ)Horiba new EMAX-2700 Series :  
An Energy-Dispersive Type X-ray Microanalyzers坂 東 篤  
Atsushi Bando

## 要 旨

最近、広い分野に普及してきたエネルギー分散形X線マイクロアナライザーは、電子顕微鏡でサンプルの形態を観察しながら、2～3 μmの微小領域の元素分析を比較的容易に行うことができる。このたび開発した EMAX-2700 シリーズは、操作性の向上を計るために、「日本語によるメニュー選択機能」と、「マウス操作機能」を採用した。本稿では、最初にEMAXの基本原理の概要を解説した後、EMAX-2700 シリーズのシステム構成を述べ、さらにいくつかの分析例を紹介する。また、ホウ素・炭素・窒素・酸素などの軽元素の検出が可能な軽元素検出器と、保管の際に液体窒素の供給が不要な Si 半導体X線検出器 (XEROPHY) 検出器についても紹介する。

## Abstract

Recently, the use of energy-dispersive-type X-ray microanalyzers has become common in many fields. These can easily perform elementary analysis in very small range (i.e. 2～3 μm) while observing the state of the sample with an electron microscope. For ease of operation, the newly developed EMAX-2700 uses menu-driven software and may be used with a mouse as a pointing devices. This paper first outlines the basic theory of the EMAX and then describes the system construction of the EMAX-2700 Series, introducing several examples of analysis. This paper also introduces (1) a light element detector, which makes it possible to detect very light elements such as boron, carbon, nitrogen, or oxygen; and (2) XEROPHY™, a high purity Si semiconductor X-ray detector that does not require liquid nitrogen when it is stored.

## 1. はじめに

EMAX は、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) に Si (シリコン) 半導体X線検出器を取り付け、電子顕微鏡で観察している微小領域の元素分析を行う装置であり、一般にはX線マイクロアナライザ (Electron Probe Microanalyzer : EPMA) と呼ばれている装置の一つである。EPMA には、X線の検出に分光結晶とゴニオメータを用いる波長分散型X線分光法 (Wavelength

dispersive X-ray spectroscopy: WDX) と、Si 半導体X線検出器を用いるエネルギー分散形X線分光法 (Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDX) があるが、EMAX はエネルギー分散形のX線マイクロアナライザである。

この装置の特徴は、電子顕微鏡での像観察と同時に観察している部分の「定性分析」、「定量分析」、「X線像による元素分布の分析」などができる点である。これまでは鉱物や金属などさまざまな材料の研究に利用されてきたが、近年は製品のトラブル解析など品質管理にも数多く利用されている。

Si 半導体X線検出器を用いる EDX は、WDX に比べてエネルギー分解能が劣るという欠点はあるものの、多元素同時測定が可能かつ検出感度がすぐれている。また設置の自由度が高く、取扱・操作も容易であるなどの利点があり、研究開発だけではなくさまざまな分野に幅広く普及しつつある。

このように装置が普及するにしたがいその利用方法も変化してきた。例えば、専任のオペレータが操作するだけではなく、複数の人間が必要に応じて利用するケースが増えてきている。このような場合、誰でも短時間で目的とする分析が行える操作性が重要となる。しかし、EMAX は汎用的な元素分析装置であるため従来の装置では多様な分析手法が選択できる長所がある反面、操作が複雑で分かりにくい欠点もあった。そこで、EMAX-2700 シリーズは、組み合わせる電子顕微鏡を SEM のみに絞り、誰でも簡単に操作ができ、上位機種と変わらない分析時間で同等の分析精度が得られることを目標に開発された。図 1 に、EMAX-2700 と走査型電子顕微鏡 S-2300 (日立製作所製) を組み合わせたシステムの外観を示す。

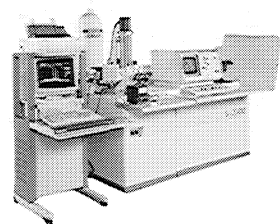


図 1 エネルギー分散形X線マイクロアナライザ EMAX-2700 (日立製作所製 電子顕微鏡 S-2300 と組み合わせたもの) EMAX-2700 installed with SEM (Hitachi S-2300)

## 2. EMAX の測定原理

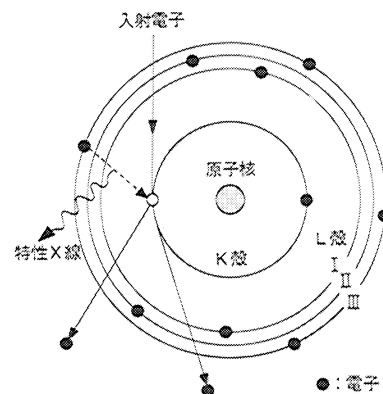
### (1) X線の発生

SEM は、数 nm ~ 数十 nm に絞った電子線を試料上に掃引させ、そこから発生する二次電子による像を観察する。この時、同時に試料からX線が発生する。図 2 (A) は、入射電子により原子から特性X線が放出される過程を示している。特性X線には、電子の遷移に応じて名前が付けられている。例えば、L<sub>m</sub> 殻から K 殻への遷移の場合には、K<sub>α</sub> と呼び、M<sub>v</sub> 殻から L 殻への遷移の場合には L<sub>α</sub> と呼ぶ。それぞれの特性X線は、元素に固有のエネルギーを持ち、図 2 (B) に示すように原子番号に対して単調増加となる。したがって、特性X線のエネルギーを知ることにより元素同定が容易にできる。また、それぞれの元素の特性X線強度は、特性X線が発生した領域の元素濃度にほぼ比例する。したがって、特性X線強度を求めることにより定量分析を行うことが可能となる。

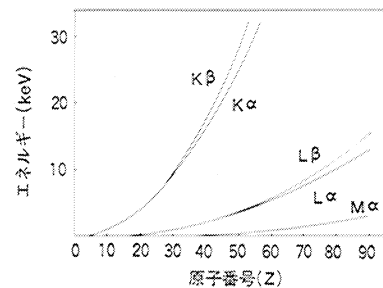
### (2) X線の検出

X線を検出する Si 半導体検出素子は、図 3 (A) に示すように pin 型ダイオードである。この素子に逆バイアスを加えた状態において、真性領域 (i 層) にX線が入射すると、X線のエネルギーに比例した電荷 (電子・正孔対) が発生し両端の電極に集められる。この電荷信号は初段に FET (電界効果トランジスタ) を使用したプリアンプによって電圧の信号に変換される。検出素子と初段部プリアンプは、熱雑音の低減のために液体窒素で冷却され真空中に保持されている。X線の入射窓としては、通常X線の吸収が少ない Be の薄膜が使用される。(図 3 (B) および(C)参照)

通常の検出器は、真性領域を形成するために、Si の p 型単結晶に Li イオンをドリフトさせて空間電荷を補償する。このために一般的には、リチウムドリフト

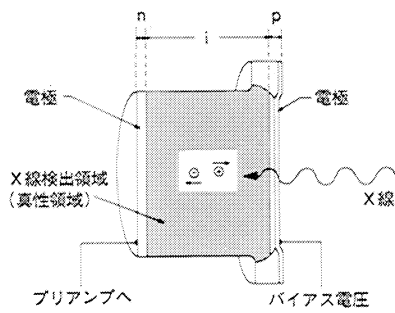


(A) 特性X線発生概念図  
Diagram of X-ray generation

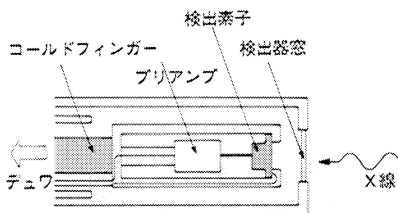


(B) 特性X線エネルギーの原子番号依存性  
X-ray energy as a factor of the atomic number

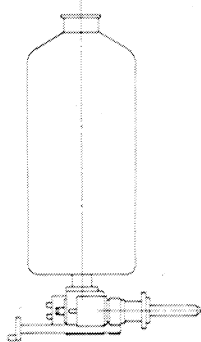
図 2 特性X線  
Characteristic X-ray



(A) X線検出模式図  
Figure showing X-ray detection type



(B) 先端部断面  
Figure showing X-ray detection type



(C) 外観  
External View

図3 Si X線検出器  
Si X-ray detector

型シリコン検出器と呼び、Si (Li) 検出器と書かれることが多い。この型の検出器の場合、Liを固定しておくために使用しない時も冷却しておく必要がある。

(3) 検出限界

EMAXの検出下限は、試料や測定時間に左右されるが、測定時間100秒~200秒において0.1~1 wt%程度が目安となる。検出下限は、特性X線によるピークの強度が、連続X線によるバックグラウンドの強度より充分大きいことという要件によって決まる。連続X線とは、入射電子と原子核との散乱により放出されるX線で、特性X線スペクトルのバックグラウンドとなる。

(4) 分析領域

試料に入射した電子線は試料内部での散乱により広がるため、X線の発生する領域は入射電子の径よりも大きくなる。電子線の広がり、電子の加速電圧や試料の平均原子番号に依存する。図4は、モンテカルロ法により試料内部での電子軌跡をシミュレーションしたものである。加速電圧が20kVと10kVにおいて、試料の原子番号が14 (Si) と79 (Au) の場合、図4に示すように分析領域が変化する。このため通常SEMと組み合わせたEMAXの分析領域は、横方向、深さ方向ともに数 $\mu\text{m}$ であると考えてよい。

また、TEMと組み合わせることにより厚さ0.1 $\mu\text{m}$ 以下の薄膜試料の場合1000nm程度の範囲を分析することが可能となる。

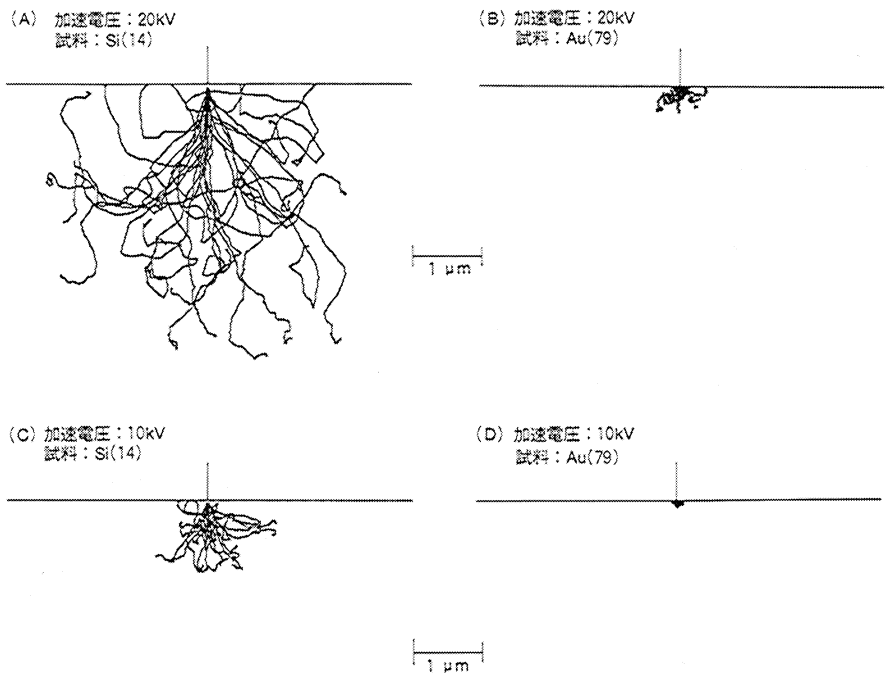


図4 試料中の電子の軌跡シミュレーション  
Trajectory simulation of electrons in sample

3. システム構成

図5に電子顕微鏡とEMAX-2700を組み合わせたときのシステム構成図を示す。

発生したX線は、電子顕微鏡の試料室に取り付けられたSi半導体X線検出器で検出する。検出された信号はプリアンプ、リニアアンプで増幅された後、ADCでデジタル信号に変換される。さらに、マルチチャンネルアナライザで各エネルギー

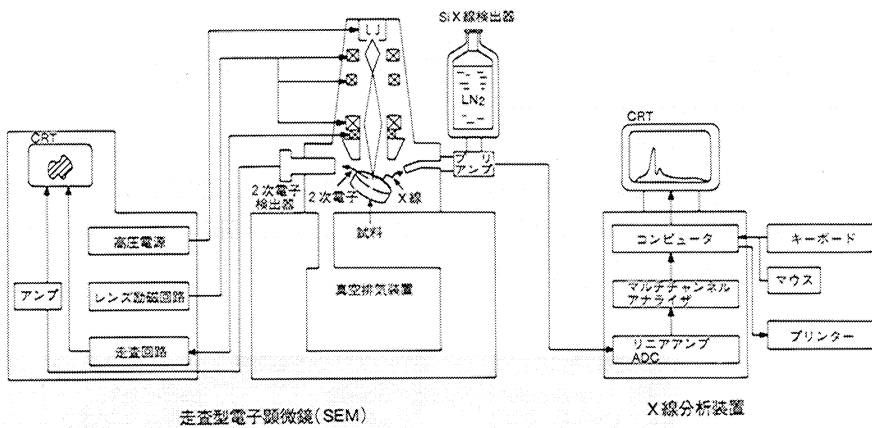


図5 X線マイクロアナライザ システム構成図  
Configuration of X-ray microanalyzer system

ギーごとに弁別された後、X線スペクトルやX線像としてメモリに蓄積される。

EMAX-2700 シリーズでは、スペクトルやX線画像データを処理するメインコンピュータに、記憶容量20 MBのハードディスク1台と、3.5インチフロッピーディスクドライブ2台を標準装備したパーソナルコンピュータを採用している。また、スペクトルやX線画像の表示、定量計算などの処理を高速で行うために、図6に示すような「高速応答スペクトル表示機能」を採用している。これは、スペクトルや画像の表示を専用のハードウェアで行い、コンピュータで表示する文字やグラフと合成して表示する機能である。この機能によりパーソナルコンピュータを使用しているにもかかわらず上位機種と変わらない速度（10元素で約20秒）で定量分析を行い、スペクトル測定とデータの並列処理などを行うことができる。

また、選択メニューは日本語で表示され、操作は総てマウスで行うようにしたため誰にでも簡単に操作ができ、保存するデータにつけるファイル名やラベルも日本語で入力することができる。

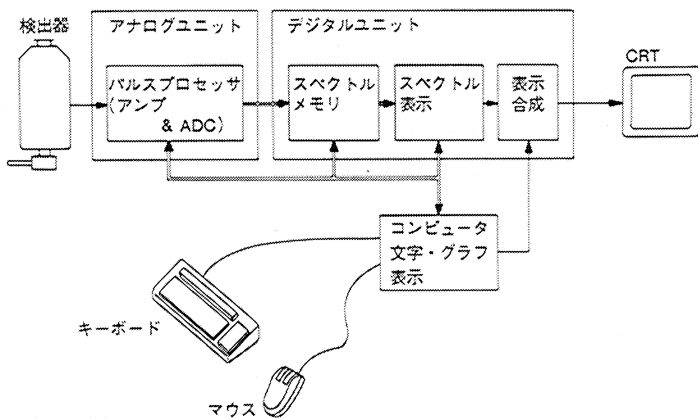


図6 EMAX-2700の表示ブロック図  
Block diagram of EMAX-2700 readouts

#### 4. 定性分析

EMAX-2700 シリーズでは、従来のようにスペクトルのピーク位置にKLM マーカを合わせて元素同定する方法の他に、自動定性機能や、形状の似ているスペクトルをディスクの中から探して簡易定性分析を行うマッチ機能などがある。

### (1) 自動定性

自動定性機能は、スペクトル中の特性X線ピークを検出し、ピークに対応する元素を一覧表で表示する機能である。

各ピークに対する候補元素の中で最も可能性の高い元素については、図7のようにピークラベル(元素記号の表示)がつけられる。また、含有されている可能性の無い元素は、あらかじめ設定しておくことができる。図7のスペクトルを自動定性機能で分析した結果を、表1に示す。

【自動定性判定結果】					
耐高熱鋼標準試料					
11:25 90/04/06					
測定日付: 89/07/06					
測定時間: 200 s					
○ 可能性高い					
? 同定不能					
番号	エネルギー値 (keV)	カウント数 (カウント)	元素	線種	存在
1	0.87	166	Ni	L $\alpha$ 1	○
2	1.49	273	Al	K $\alpha$ 1	○
3	1.76	484	Br	L $\alpha$ 1	○
4	2.31	584	Si	K $\alpha$ 1	○
			W	M $\alpha$	○
			S	K $\alpha$ 1	○
			Mo	L $\alpha$ 1	○
			Pb	M $\alpha$	○
5	4.50	807	Ti	K $\alpha$ 1	○
			Ba	L $\alpha$ 1	○
6	4.93	392	Ti	K $\beta$ 1	○
			V	K $\alpha$ 1	○
7	5.41	3485	Cr	K $\alpha$ 1	○
8	5.93	825	Cr	K $\beta$ 1	○
9	6.40	7725	Fe	K $\alpha$ 1	○
10	7.06	1133	Fe	K $\beta$ 1	○
11	7.47	2322	Ni	K $\alpha$ 1	○
12	8.25	419	Ni	K $\beta$ 1	○

表1 SRM 348(鉄鋼試料)の自動定性結果  
Automatic qualitative effect of SRM 348 (steel)

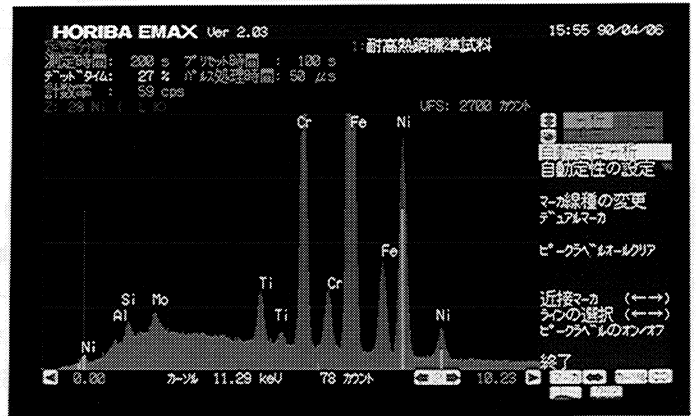


図7 SRM 348(鉄鋼試料)のスペクトル  
SRM 348 (steel) spectra

加速電圧: 20kV  
電子線入射角: 90度  
X線取り出し角: 38度

### (2) スペクトルのマッチ機能

マッチ機能は、 $\chi^2$ (カイ二乗)検定により測定スペクトルと似た形状のスペクトルを、あらかじめディスクに保存されているスペクトルの中から探す機能である。基準となるスペクトルをディスクの中に登録しておくことにより、スペクトルの形状比較による簡易定性が行える。

## 5. 定量分析

### (1) 定量分析の原理

元素Aの濃度を求めるためには、まず、未知試料からの特性X線の強度 $I_A$ を測る。つぎに、あらかじめ濃度の判っている標準試料からの特性X線強度 $I_A^{STD}$ を、同一の条件で測る。そして、両者の比 $k_A$ (kレシオ)を計算し、目的とする元素の濃度を求める。

$$k_A = \frac{I_A}{I_A^{STD}} \dots \dots kレシオ$$

一般的に、標準試料と未知試料の組成の違いにより、kレシオは単純には濃度に比例しない。このためにZAF補正と呼ばれる3種の補正計算を行い濃度を求める。すなわち、原子番号補正(atomic number correction: Z), 吸収補正(absorption correction: A), 蛍光励起補正(fluorescence correction: F)の三つである。

このように標準試料を用いる方法をスタンダード法による定量分析という。

一方、標準試料からの特性X線強度 $I_A^{STD}$ は、分析条件や検出器に依存するため絶対強度は求めることができないが、相対値は計算で求めることができる。図8に原子番号と、各元素の濃度を100%とした時の特性X線強度の関係を示す。図中の(O)印は同一の条件において測定した実験値である。また、実線はSi(シリコン)で規格化した計算値である。

このように、標準試料を使用せずに、計算値を用いる方法をスタンダードレス法による定量分析という。

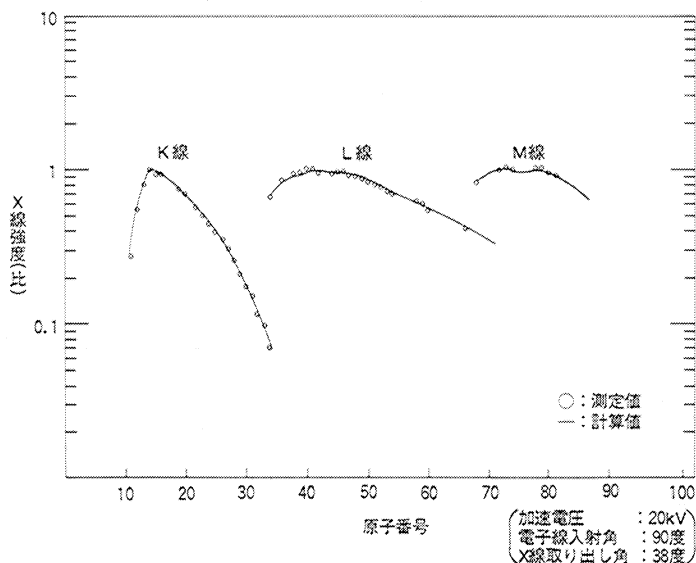


図8 特性X線強度の原子番号依存性  
X-ray intensity as a factor of the atomic number

### (2) 定量分析例

図9に、一例として鉄鋼試料のスペクトルと定量分析結果を示す。EMAX-2700では、特性X線の重なりが大きい場合でも精度良く分離することができる。図10(A)は硫化鉛(PbS)を測定した場合の1.8~3.07 keVのエネルギー範囲のスペクトルである。一見一つのピークに見えるが実際には、SのK $\alpha$ 線とPbのM $\alpha$ 線が重なっている。このようなスペクトルも同図(B)に示すようにリファレンスペクトルを用いたピーク分離を採用することにより、(C)のように精度よく分離できる。

### (3) 自動分析

EMAX-2700では、測定、定性分析、定量分析の一連の操作を自動分析機能により一回の操作で行うことができる。

(A) SRMのスペクトル  
SRM 348 (steel) spectra

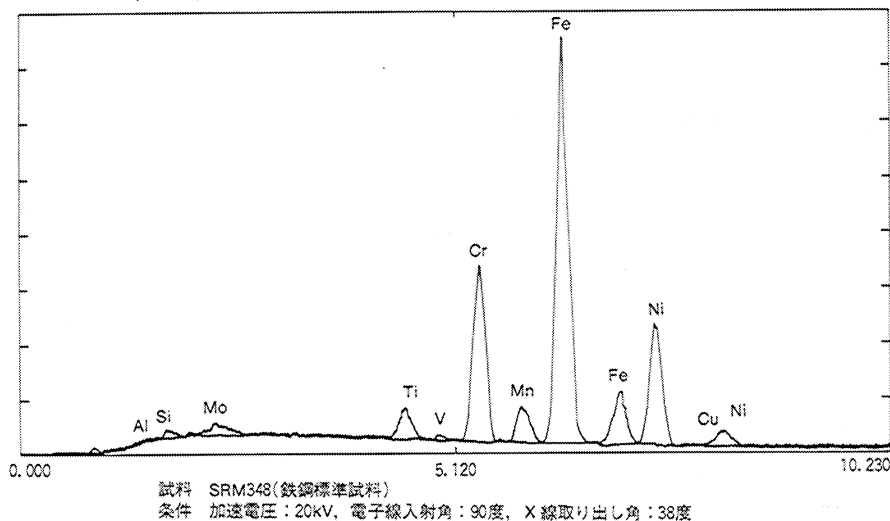


図9 SRM 348の定量分析例  
Example of quantitative analysis of SRM 348 (steel)

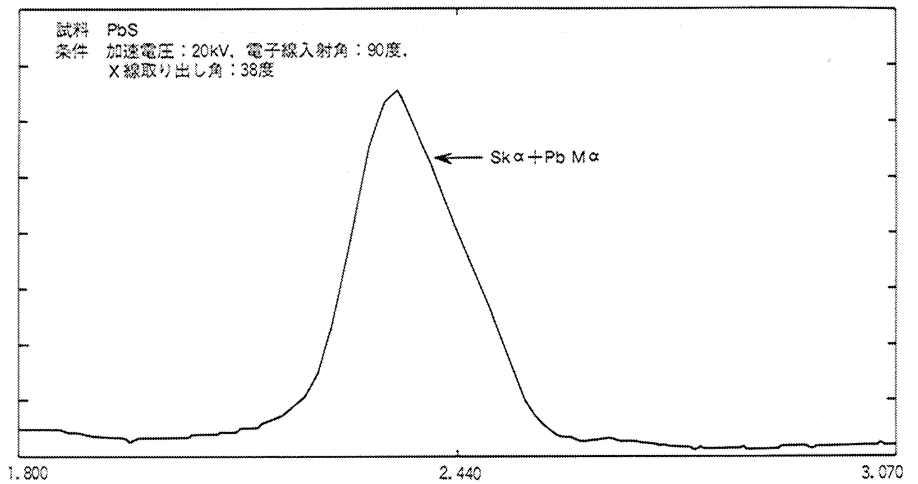
ZAF補正法: スタンダードレス法  
ピーク分離法: オーバーラップファクタ法

単位: WT %

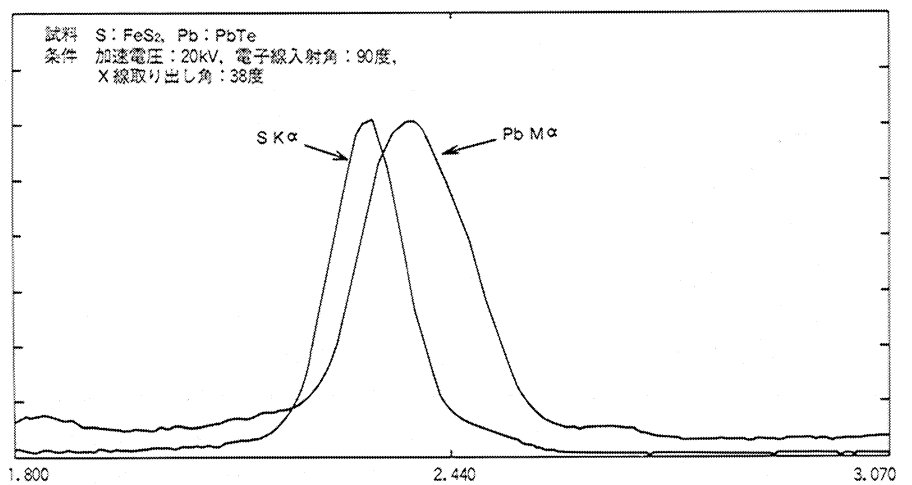
	化学分析値	定量計算結果
Al	0.23	0.25
Si	0.54	0.55
Ti	2.24	2.12
V	0.25	0.23
Cr	14.54	14.66
Mn	1.48	1.39
Fe	53.3	53.21
Ni	25.8	25.98
Cu	0.22	0.33
Mo	1.3	1.29
合計	99.90	100.00

(B) 定量分析結果  
Results of quantitative analysis





(A) PbSのスペクトル  
PbS X-ray spectra



(B) PbSおよびSのリファレンスペクトル  
Pb and S reference spectra

図10 PbSの定量分析例  
Example of quantitative analysis of PbS

単位：AT%

	理論値	定量計算結果
S	50.000	49.877
Pb	50.000	50.123
合計	100.000	100.000

(C) 定量分析結果  
Results of quantitative analysis

## 6. DBCによる面分析・線分析

DBCとは、デジタルビームコントロールの略で、電子顕微鏡の電子ビームの掃引をEMAXがデジタル的に制御し、X線強度を輝度とするデジタル画像(X線像)や、線分析データを取り込む機能である。この方式は、従来行われていた電子顕微鏡の掃引に同期させて電子顕微鏡にX線信号をフィードバックする方法にくらべて、次のような利点を持っている。

- 画像の分析能がよい。
- 多元素が同時に分析できる。
- 画像を保存できる
- 画像処理を施すことにより、試料の特徴を抽出することができる。

図11にドロマイト鉱石をP、Ca、Mg、Fe、Si、Alの6元素について同時に面分析を行った例を示す。また、図12に同じ試料の線分析の例を示す。



図11 ドロマイト鉱石の面分析例  
Example of face analysis of dolomite ore

倍率 600倍

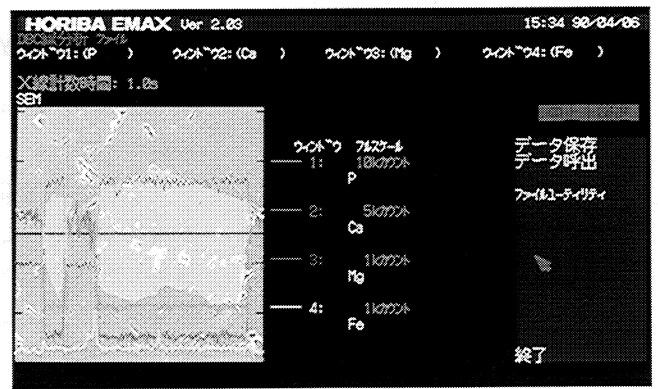


図12 ドロマイト鉱石の線分析例  
Example of line analysis of dolomite ore

倍率 600倍

## 7. 軽元素検出器

通常、Si (Li) 検出器は、2 (2)でも触れたように、X線透過窓としてBe薄膜を使用している。このため、Be窓自体によるX線の吸収により1 keV以下の特性X線は検出できず、分析対象は原子番号11 (Na)以上の元素に限られる。この問題を解決するための軽元素検出器は、検出器窓をオープン、パリレン (特殊な有機膜) に切り換える機能を持っており、分析対象は原子番号5 (B)以上の元素となる。図13には、Be窓、パリレン窓、オープンでの検出効率を示す。図14に軽元素検出器によるスペクトルの一例を示す。

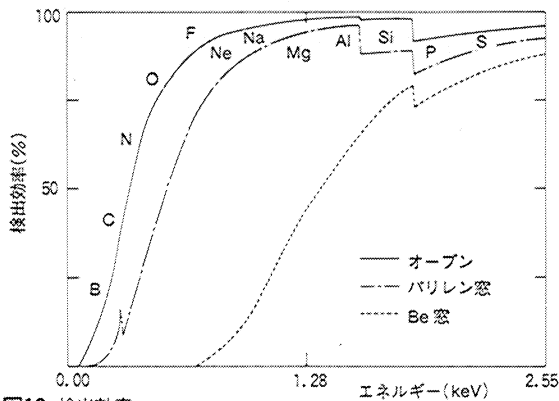


図13 検出効率  
Detection efficiency

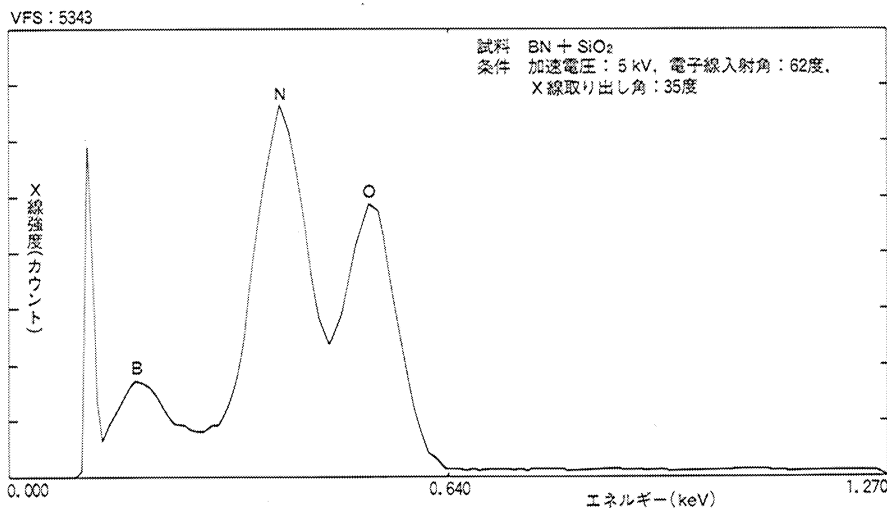


図14 軽元素検出器によるBN+SiO<sub>2</sub>のスペクトル  
BN + SiO<sub>2</sub> spectra using light element detector

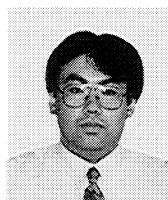
## 8. XEROPHY (ゼロフィー) 検出器

XEROPHY 検出器は、当社が世界で初めて開発に成功した保管時液体窒素の補給が不要となったSi半導体検出器である。従来の検出器の場合は、SiにドリフトしたLiを安定化させるために使用時だけではなく保管時も液体窒素を補給する必要があった。XEROPHY 検出器の場合は、検出素子に超高純度Si素子を採用しているためLiのドリフトによる補償が不要になり、使用時以外の液体窒素補給は不要となった。液体窒素の補給は、Si半導体検出器の保守において最も煩雑な点であったが、XEROPHY 検出器により解決された。分解能などの基本性能は従来のSi(Li)検出器と変わらず、液体窒素温度と常温との間での耐温度サイクル回数・時間も無制限であるため、今後EMAXのSi半導体X線検出器の主流はXEROPHYタイプの検出器になると考えられる。

## 9. まとめ

EMAX-2700シリーズの開発により定性分析・定量分析などの操作は非常に容易になった。また、保守の上での欠点であった液体窒素の補給の問題もXEROPHY 検出器の開発により解決された。このようにEMAXは、ますます身近なものとなり、誰にでも手軽に元素分析が行えるようになってきている。更に分析がますます重要となる将来は、電子顕微鏡と一体化した形のEMAXシステムの開発が必要となってくるであろう。

また、微小部の元素分析は、半導体・新素材・品質管理などのさまざまな分野で益々重要となり、今後EMAXは一層普及してゆくものと考えている。



坂東 篤

開発本部開発3部  
昭和36年2月13日生  
京都工芸繊維大学工学部  
無機材料工学科



