

SEM の EDX 装置による定性・定量分析の技術向上と

分析精度の検証

高井 章治，高田 昇治，永田 陽子，日影 達夫，
鳥居 実恵，山本 悠太，荒井 重勇
工学系技術支援室 分析・物質技術系

はじめに

近年，走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）等の装置には，その付帯装置としてエネルギー分散型 X 線（EDX）分析装置が簡便かつ定性・定量がある程度の精度で得られることから数多く取り入れられている。特に最近では，液体窒素による冷却を必要としない検出器もあり維持管理が簡略化されてきており，今後もますます利用機会が増えると予想される。そこで，EDX 装置の操作技術の習得やその原理および分析技術・精度を把握しておくことは，我々分析物質技術系職員にとって有益なことである。

そこで本研修では，日立および日本電子製の SEM-EDX に関して，EDX 装置についての操作・原理等を学ぶこと，写真 1，2，3 に示す SEM-EDX 装置 3 機種を利用して操作トレーニング・分析技術を習得すること，EDX 装置による定性・定量分析を行い分析技術の向上と分析精度の検証を行うことを目的とした。また，前年度の研修で行った SEM 用特殊ホルダーを利用しての EDX 分析も再度定性分析を行い，結果を比較検討した。



写真-1：日立 FE-SEM (S-4800) 型 写真-2：日本電子 6610A 型 写真-3：日立 SEMEDX-TypeH

1. 特性 X 線検出装置と分析原理

1-1. 特性 X 線の発生

入射電子が非弾性散乱する過程で試料構成原子の軌道原子をはじき飛ばして励起状態になると（原子がイオン化される），空いた電子殻に他の電子軌道から直ちに電子が補われて定常状態になる。この遷移現象の際に生じた過剰なエネルギーが X 線として放出される。ここで，励起状態における二つの軌道エネルギーの差は元素に特有の値を持つため，放射される X 線のエネルギーも元素特有のものである。これを特性 X 線と呼び元素分析に用いる。また，特性 X 線のエネルギー E (keV) と波長 λ (nm) の関係は，

$$E=123.96/\lambda \text{ で表される。}$$

1-2. 特性 X 線の種類

特性X線は電子が遷移したときの軌道間エネルギーの違いによって数多く存在する。その主なものを図-1に示す。

LII軌道から、MIII軌道からK軌道に遷移したときに発生した特性X線を $K\alpha_1$ 線、 $K\beta_1$ 線と呼ぶ。また、各 α_1 線と α_2 線、 β_1 線と β_2 線を合わせて $K\alpha$ 線、 $K\beta$ 線等と呼ぶ。各元素の特性X線エネルギーは、 $K\alpha$ 線 $>$ $K\beta$ 線 $>$ $L\alpha$ 線 $>$ $L\beta$ 線 $>$ M線の順となる。

1-3. 元素特有の特性X線

図-2は、SRM66-Fe標準試料からエネルギー分散型X線分析装置(S-4800-EMAX)を用いて取得

したデータである。特性X線は幅の狭いピークとして表示され、その中心のエネルギーを知ることによって元素を知ることが出来る。少し盛り上がった部分がバックグラウンドで連続X線によって表示されるものである。連続X線は、試料に入射した電子が原子核の静電場によって曲げられ減速するときのエネルギーがX線として放射されたもので元素特有のものではない。定量分析ではこのバックグラウンドを取り除いたX線強度を用いる。

1-4. 特性X線が発生する領域

X線分析は、X線発生領域内の情報を得る微小部分分析であるため、その領域(広さ、深さ)を把握しておくことはきわめて重要である。X線発生領域は、図-3に示すように入射電子エネルギーが特性X線を励起できる臨界励起エネルギーに達するまでの領域(一次励起X線発生領域)と考えられる。したがって、K線の発生領域はL線のそれよりも小さくなる。この様子は、モンテカルロ法によるシミュレーション手法によって推定される。ただしこれは、無限小の電子線径を想定しており実際には電子線径による広がりや重畳されX線発生領域はそれよりも大きくなると考えられている。さらに二つ以上の元素が混在する場合は、エネルギーの高い特性X線によって他の元素の特性X線が励起される蛍光励起領域

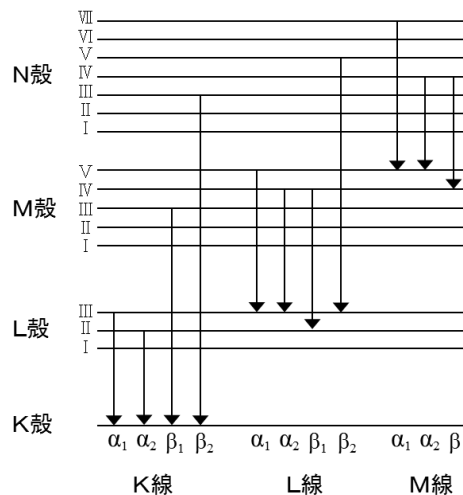


図-1 おもな特性X線の種類と呼称

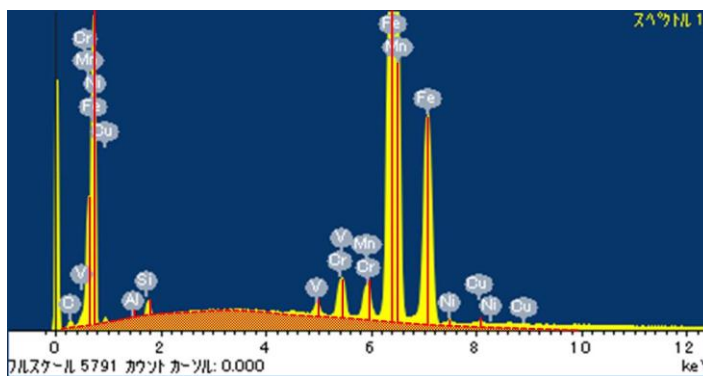


図-2 エネルギー分散型X線分析装置によるFe標準試料のX線スペクトル

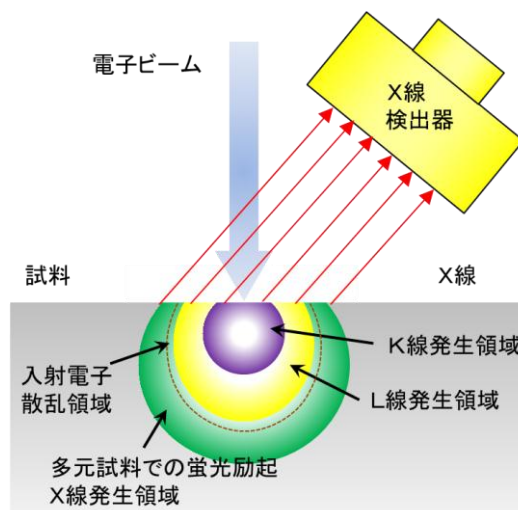


図-3 試料内部でのX線発生領域

さらに二つ以上の元素が混在する場合は、エネルギーの高い特性X線によって他の元素の特性X線が励起される蛍光励起領域

域が重畳される。主な元素のX線発生領域を加速電圧毎に表-1に示す。

表-1 加速電圧に対する主な元素のX線発生領域

元素名	原子番号	密度 g/cm ³	概略のX線発生領域（半径μm, ただし はnm）								
			加速電圧 25eV			加速電圧 15eV			加速電圧 5eV		
			K線	L線	M線	K線	L線	M線	K線	L線	M線
C(黒鉛)	6	2.22	5.99			2.52			423		
Mg	12	1.74	7.62	7.62		3.29	3.29		475	533	
Al	13	2.70	4.90	4.90		2.11	2.11		287	288	
Si	14	2.33	5.63	5.63		2.31	2.43		352	458	
S	16	2.07	6.73	6.89		2.57	2.93		326	453	
Ca	20	1.55	8.01	8.33		3.23	3.45		205	545	
Ti	22	4.54	2.52	2.73		1.07	1.16		23.0	180	
Cr	24	7.19	1.56	1.71		635	717			110	
Fe	26	7.87	1.41	1.51		532	638			98.2	
Cu	29	8.96	1.18	1.26		406	547			77.9	
Ge	32	5.36	2.00	2.11		575	883			133	
Mo	42	10.2	548	884	1.02		413	433		56.6	70.2
Pd	46	12.0	138	748	854		182	364		45.6	56.7
Sn	50	7.30		1.19	1.41		540	580		46.2	93.3
Ta	73	16.6		458	529		182	236			36.5
W	74	19.3		443	529		160	197			32.7
Pt	78	21.4		352	454		122	175			27.6

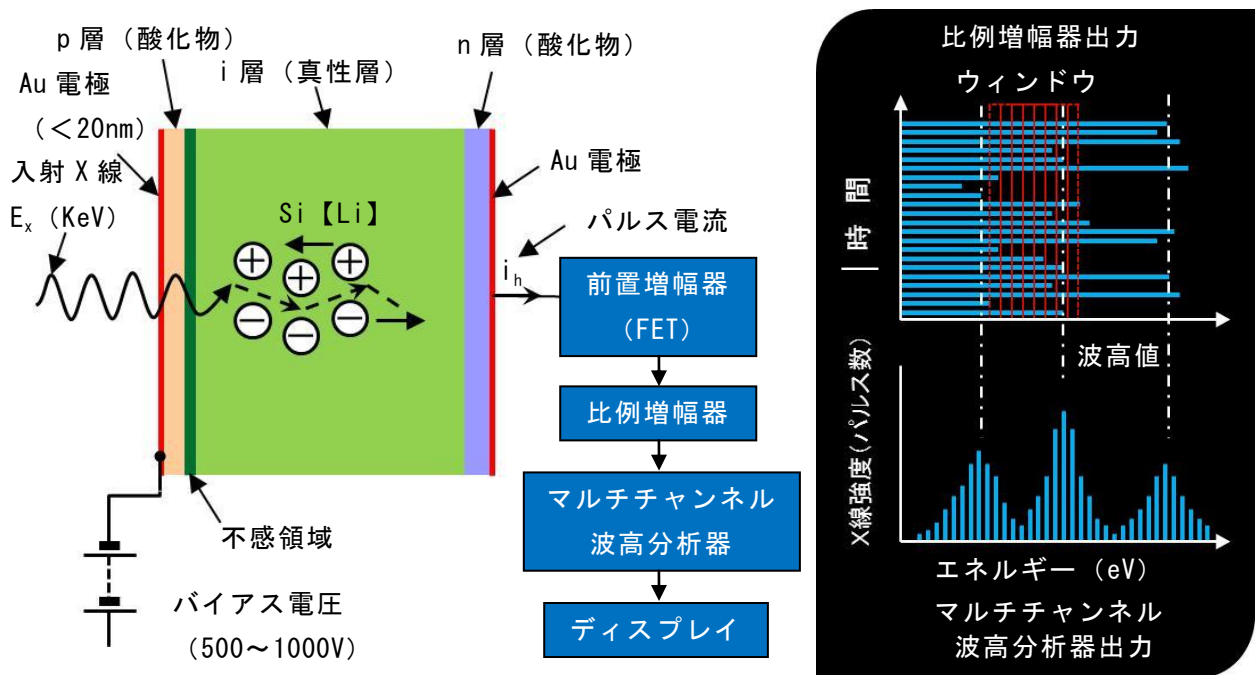


図-4 EDX用Si【Li】検出器とマルチチャンネル波高分析器の原理

1-5. SEM に用いられる X 線検出器と分析装置

一般的には、エネルギー分散型 X 線分析装置 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDX または EDS) と波長分散型 X 線分析装置 (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer, WDX または WDS) の 2 種類が大半である。EDX は、半導体検出器 (Solid State Detector, SSD) と多チャンネル波高分析器の組み合わせで構成される。一方 WDX は、分光結晶による波長分散機構と比例計数管の組み合わせで構成されている。

図-4 に EDX の半導体 (Si【Li】) 検出器とマルチチャンネル波高分析器の原理を示す。EDX 装置と WDX 装置の特性の違いを表-2 に示す。

表-2 EDX 装置と WDX 装置の特性の比較

項目	EDX 法	WDX 法
分析方式	多元素同時分析	逐次分析方法 (多 CH 同時分析可)
分析対象元素	^{5}B ^{6}C ~ ^{92}U	^{5}Be ~ ^{92}U
エネルギー分解能	130~150eV	10~20eV
分析時間	速い (30~400 秒)	遅い (20 分~)
プローブ電流	10^{-9} ~ 10^{-10}A	10^{-7} ~ 10^{-9}A
検出感度	高い (WDX の約 100 倍)	低い
検出限界	低い (0.3%)	高い (0.001%)
試料損傷	小さい	大きい
取り付けスペース	小さい	大きい

この比較表から EDX の特長は検出感度が高く、少ないプローブ電流で分析が可能なこと、短時間で多元素の同時分析が可能なこと。一方 WDX は EDX よりエネルギー分解能が 1 桁優れ、検出限界も高く微量濃度元素の検出が可能であることがわかる。よって、EDX の分析精度は、濃度 1 桁%で±0.3%程度であろうと推察した。

2. 分析精度の検討

2-1. 定量分析における補正

未知試料中の A 元素の濃度は、その X 線強度 I_{AU} と標準試料 (100%濃度) の X 線強度 I_{AS} の比 $I_{\text{AU}}/I_{\text{AS}}$ から単純には求められない。通常は、以下に示す補正が必要とされる。試料の平均原子番号 (Z) によって特性 X 線発生状況が異なる Z 効果、試料内で発生した特性 X 線が真空中に出るまでに試料によって自己吸収 (Absorption) を受ける A 効果、ある特性 X 線が他の X 線によって蛍光励起 (Fluorescent Excitation) される F 効果を考慮して、それぞれの効果に対する補正が次のような式で表される。

$$C_A = I_{\text{AU}}/I_{\text{AS}} \cdot Z \cdot A \cdot F$$

一般的には、ZAF 補正と呼ばれ、多元素試料ではその計算は非常に複雑となるためコンピュータに委ねられている。また、ZAF 補正に比べて、X 発生量の深さ方向分布を、より実際のなものにし、原子番号効果、吸収効果をまとめて扱うことで誤差を小さくしているファイローゼット ($\phi(\rho Z)$ 補正) 法による補正は、軽元素領域での定量分析で精度の

高い結果を得ている。

また、X線分析用の標準試料については、そのX線強度に関するデータベースを利用しており、標準試料を用いないスタンダードレスの定量分析が実用化されている。

2-2. 分析精度を向上させるためのポイント

- ① 特性X線を効率よく発生させるには、特性X線強度 I_{cha} とバックグラウンド I_{con} の比は、入射電子エネルギー E_p / E_{ex} 臨海励起エネルギーの比が 2~3 に選ぶのが効果的とされる。実際には検出を対象とする全ての特性X線を励起でき、特に注目すべき特性X線が効率よく励起できる加速電圧を選択することが必要である。図-5 に関係を示す。

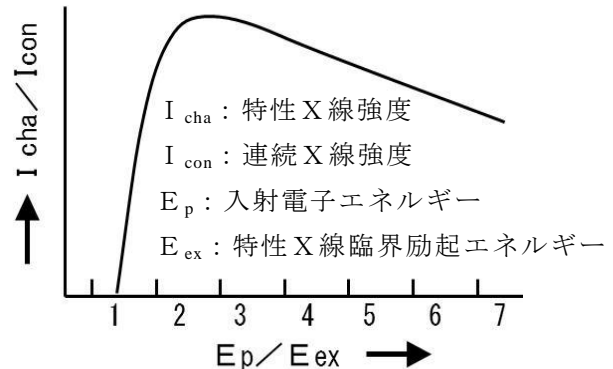


図-5 特性X線強度と入射エネルギー（加速電圧）関係

- ② 試料（目的部位）以外で発生したX線を検出しないようにする。図-6 に試料（目的部位以外）で発生したX線が検出される概略を示す。6-a) は、WD（電子照射位置）が検出器、コリメータに正しく設定されている場合で、照射部以外で発生したX線はほとんど検出されない。6-b) は、WD が少しずれている場合で、散乱電子によって試料台表面で励起されたX線を検出する可能性がある。6-c) は、さらにずれた場合で、試料表面からはX線が検出されず試料室壁などから励起されたX線を検出する可能性がある。

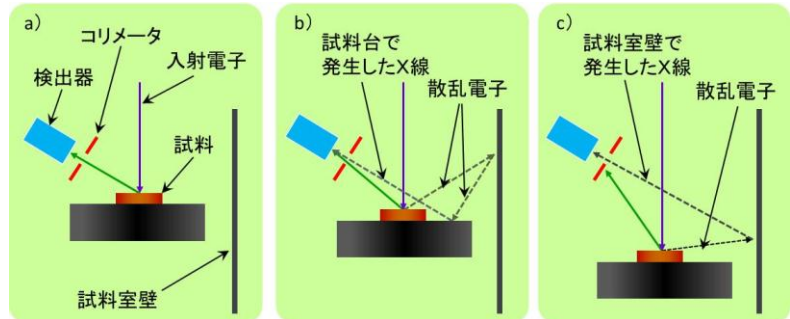


図-6 試料（目的部位）以外で発生したX線の検出

- ③ 試料の形状が分析精度に及ぼす影響としては、凸凹した面の試料では、検出器へのX線の進行が妨げられたり、他のX線を拾ったりする可能性がある。

また、ZAF効果に変化し補正計算が複雑になり計算誤差を生じやすくなる。図-7 では、試料中の着目元素領域が及ぼす影響を示す。a) は、表面から見た着目元素が過小定量される。b) は、表面から見た着目元素が広い領域で過大定量される。c) は、表面から見た着目元素無いにもかかわらず検出される。

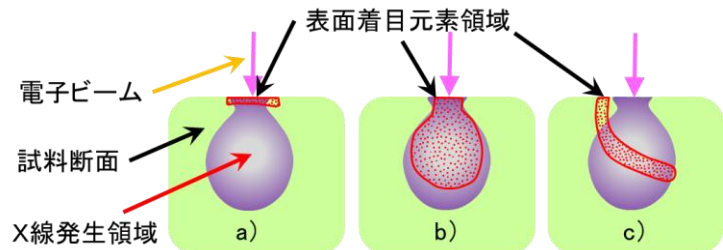


図-7 試料内部の構造とX発生領域との関係

- ④ EDX における疑似ピーク（妨害ピーク）の存在
a) 特性X線が Si 半導体検出器に入射した際

に Si-K 線を励起し、その結果入射特性 X 線の一部エネルギーが失われて疑似ピークを発生する。特性 X 線のエネルギーから Si-K 線のエネルギー (1.74eV) を引いた位置に現れる。現在は、ほとんどの EDX に除去機能が付いている。

- b) 検出器の分解時間内に 2 つの特性 X 線が入射すると、検出器内では、それぞれの X 線から発生する電荷量を分離できないため加算されたエネルギー位置に疑似ピークが現れる。プローブ電流大で不感時間 (Dead time) が 35% の場合は、SiO₂ の試料を分析した場合 O-K 線+Si-K 線, Si-K 線+Si-K 線のサムピークが現れる。
- c) SEM 試料近傍では、いたるところで含有元素以外の不要な X 線が飛び交い検出器がそれらの発生を検出するとシステムピークとなって分析精度を低下させる。
- ⑤ 低真空では、入射電子が残留ガスに衝突して散乱するためかなり広がった領域で特性 X 線を発生させる可能性がある。20Pa では 10%, 200 Pa では 60% ほどである。

3. 研修準備と観察条件

3-1. 標準試料は、Fe ベースの SRM66 (写真-4) と耐火物 HB 管 $Ai_2O_3(56\%)-SiO_2(40\%)$, Z-11 管 $ZrO_2(93.0\%)-CaO(5.5\%)$ (写真-5) の 2 種類を使用した。また、昨年度課題とした超薄切片試料についても特殊試料ホルダーを用いて定量を行った。



写真-4 SRM-66, 写真-5 Zr-11, HB 系絶縁管

3-2. SEM-EDX 装置は、日立 FE-SEM (S4800) (写真-1), 日本電子 6610-A (写真-2), 日立 SEMEDX-TypeH 形 (写真-3) の 3 機種を使用した。

3-3. 分析条件として、観察位置は同じ試料の同じ位置に調整した。加速電圧は 15kV, 30kV の 2 種類とした。作動距離 (WD) は、15mm±0.1mm とした。電子プローブ径は、装置依存とした。また、各 SEM-EDX 装置での標準試料による定量分析値の比較と耐火物試料について日立 S4800 と日本電子 6610-A で定量分析を行った。

4. 研修成果

- ① 加速電圧の比較を表-3 に示す。

どの機種でもこの条件では、30kV の方が 15 kV の場合より分析値のばらつきが少なく、標準値に近い値で検出感度も良好であった。Dead Time は、30kV が 35%, 15 kV が 3% と 30kV の方が高いがエミッション電流を低くすることで抑えることが出来た。精度には大きな違いはなかった。

表-3 各加速電圧における装置別定量比較表 (SRM663)

表-3a S4800 と 6610A

S-4800	標準値%	30kV(%)	σ	15kV(%)	σ	6610	30kV(%)	σ	15kV(%)	σ
C	0.57	4.01	0.03	3.71	0.21	C	0.91	0.03	4.20	0.29
Si	0.74	0.83	0.03	0.74	0.10	Si	0.33	0.03	1.14	0.05
P	0.029	0.01	0.01	0.06	0.22	P	0.02	0.05	0.05	0.10
Mn	1.50	1.53	0.02	1.56	0.06	Mn	※	※	0.22	0.12
Fe	95.62	91.0	0.12	90.23	0.37	Fe	98.70	0.05	94.35	0.27

Mo	0.03	0.00	0.01	0.06	0.10	Mo	※	※	※	※
----	------	------	------	------	------	----	---	---	---	---

表-3b : TypeH 形 EMAX

ZAF	標準値%	30kV(%)	σ	15kV(%)	σ	$\phi(\rho Z)$	30kV(%)	σ	15kV(%)	σ
C	0.57	40.43	3.01	22.17	3.58	C	0.87	0.71	2.53	0.81
Si	0.74	0.00	0.00	0.57	0.22	Si	0.25	0.24	1.01	0.23
P	0.029	0.00	0.00	0.42	0.36	P	0.00	0.05	0.24	0.36
Mn	1.50	0.93	0.07	1.54	0.36	Mn	1.49	0.08	1.90	0.46
Fe	95.62	57.62	3.30	71.67	3.61	Fe	95.51	0.66	89.17	1.27
Mo	0.03	0.00	0.00	0.29	0.44	Mo	0.00	0.00	0.27	0.44

また、標準試料 (SRM665) についても定量分析を行った。前表-3 の結果から装置の検出感度も含めて比較判断すると、どの装置においても P, S, Mn, Mo は加速電圧 30kV でほぼ 0.00% に近い値であった。残りの C, Fe, Si について表-4 のように比較した。

表-4 標準試料 (SRM665) の装置別定量分析の比較 (30kV)

SRM665 標準値%		S-4800	σ	6610-A	σ	TypeH	σ
C	0.008	3.99	0.03	0.91	0.03	0.53	0.33
Si	0.008	0.03	0.04	0.33	0.03	0.00	0.03
Fe	99.95	95.81	0.10	98.70	0.10	99.46	0.50

S-4800 と 6610-A では、分析値のばらつきが小さい。

ただし、前節の Mn の検量や Si の検量を見ると疑問符が付く。最終的には、他の化学分析なども踏まえて濃度を検討することが最善の方法と考えられる。

- ② SEMEDX-TypeH 形による ZAF 補正值と $\phi(\rho Z)$ 法の補正值の比較を表-3b に示したが、 $\phi(\rho Z)$ 法の補正值 30kV 側が妥当な値であった。S-4800 では、 $\phi(\rho Z)$ 法の補正に $+\alpha$ の補正がされており、切り替は無い。6610A は、切り替は出来るが、今回は違いをチェックしていない。Mn については、切り替を行ったが、検出無しと判定された。
- ③ WD については、2-2-② で説明した違いを検証した。結果を図-8 に示す。作動距離は 8mm (図 8-b) では、通常 WD15mm (図 8-a) の場合の 1/20 程度のピーク強度しか得られなかった。WD25mm (図 8-c) では、1/5 程度のピーク強度が得られた。目的の元素外の元素ピークが現れた。(加速電圧 20kV)
- ④ 電子プローブ径の影響に関しては 2-4 の表-1 に示したように FE-SEM 等は、もともと電子線径は絞れて電子ビーム径は数十 nm 程度でも、その広がり方 (散乱等) の違いで X 線発生領域が電子プローブ径のように取り扱われることがあるため、試料の状態・形

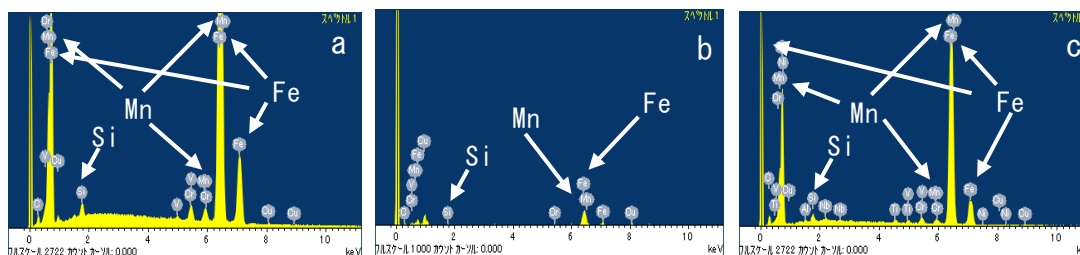


図-8 WD とピーク強度の関係

状・原子・分子構造・組成で変化することを考慮しなければならない。

- ⑤ 耐火物の分析は、FE-SEM (S4800) -EDX 装置を用いた耐火物 (写真-5) の定量分析結果を表-5 に示す。

表-5 FE-SEM (S4800) -EDX 装置を用いた定量分析

Zr-11 管 標準値%		S-4800	σ	HB 管 標準値%		S-4800	σ
CaO	5.5	4.48	0.28	SiO ₂	40	36.60	1.33
ZrO ₂	93.0	94.36	0.28	Al ₂ O ₃	56	57.10	1.33
その他	1.5	1.16	0.28	その他	4	6.30	1.33

- ⑥ 耐火物の成分表示が小数点 1 桁であり、酸化形態が違っていると更に分析値が大きくなる。これらのことから今回の分析としては、妥当な分析値のものであったと考える。昨年度の系研修では、生物系超薄切片試料について SEMEDX-TypeH (写真-2) 装置で EDX 分析を行ったが、明確なピークを得ることが出来なかったが、今回再度日立 S4800 の EDX 装置で分析したところ Pb, U についてはそれらしいピークが得られた。これは、昨年の条件によるものとは違い装置の能力の違いによるところが多いと考えられる。

5. まとめ

- ・ 今回の研修で、FE-SEM 装置等に付帯している EDX 分析装置についてその原理・分析技術を習得し、装置の操作をはじめ EDX 装置について分析技術の向上も図れた。
- ・ 分析精度の検討に関しては、各装置の特性を把握しつつ他の分析法とも併合しながら分析精度を求めることが最終手段となる。定性的には、信頼が置けるが、定量分析に関しては、試料の測定元素や形状、装置による分析条件の選択など不確実な要素が多い。しかしながら今回の検証でも明らかなように 0.1%以上の検出濃度であればある程度信頼の置ける精度で濃度が求められると考察した。
- ・ 装置の性能と分析技術の向上により昨年度検出できなかった超薄切片試料についても定性的に Pb 元素、U 元素等確認することが出来た。
- ・ 今後は、EDX 分析に各種試料に対してデータを保存・整理し、EDX 装置の分析条件の項目を精査して EDX 分析装置で効果的に利用できるような分析精度を目指したい。

6. 謝辞

本研修の報告にあたり、平成 23 年 6 月の情報交換会において多大なるご協力と丁寧なご指導をいただきました浜松医科大学の村中祥悟氏はじめ、同様にご協力頂いたスタッフの皆様、に心より感謝の意を表します。

7. 参考文献

- ・ 日立ハイテクノロジーズ編集 SEM 解説集「SEMと友だちになろう」、31-75 (2010)
- ・ 村中祥悟：走査電子顕微鏡による透過二次電子像観察のための試料ホルダー開発と改良、京都大学総合技術研究会報告集第 II 分冊、30-31、2009.3