

実学講座

金属材料実験の手引き



1. 組織観察

1-3 走査型電子顕微鏡を用いた分析手法

1-3-1 エネルギー分散形 X 線分光法 (EDS) による元素分析

横江 大作*



1-3-1 エネルギー分散形 X 線分光法 (EDS) による元素分析

1-3-1-1 はじめに

一般に EDS や EDX と呼称されるエネルギー分散型 X 線分光法 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, 以下, EDS) は, 試料に電子線を照射したときに生じる特性 X 線のエネルギー値を半導体検出器を用いて検出することで, 試料を構成する元素の定性および定量解析を行う手法です。点分析や線分析, マッピングを行うことで, どの領域にどのような元素が存在しているかを簡便に知ることが可能です。本稿では, EDS の原理や測定条件の考え方, 解析時の注意点などについて解説します。なお, 本稿では SEM を用いた EDS 分析を前提とします†。

1-3-1-2 元素分析の仕組み

① 特性 X 線とは (1)-(5)

十分なエネルギーを有する電子が原子に入射すると, 非弾性散乱する過程において, 内殻電子が弾き飛ばされ, その準位に空位が生じた励起状態となります。励起した原子は, その後直ちに, より高いエネルギー位置にある電子がその空位へ落ち込むことで定常状態に戻ります。この現象を遷移と呼び, 電子が空位に落ち込むことで放出されるエネルギーは, 電磁波 (X 線) として放射されます (図 1)。この X 線を特性 X 線と呼びます。遷移間のエネルギー差は元素固有の値となるため, 特性 X 線のエネルギーを知ることによって元素の種類を知ることができます。特性 X 線を発生させるためには, 内殻電子の励起エネルギー (内殻電子を弾き出すためのエネ

ルギー)が必要であるため, 電子線の加速電圧は少なくとも目的のエネルギー値以上に設定しなければなりません。

このような特性 X 線には, 電子が遷移するときの軌道間の違いに依存して数多くの種類が存在します (図 2)。特性 X 線の名称は, 電子が遷移する先の軌道名称を用いて, K 線, L 線などと呼称され, さらに, 遷移前の軌道によって, α_1 , α_2 , β_1 などのように呼称されます。例えば, L_{III} 軌道から K 軌道, M_{III} 軌道から K 軌道に遷移したときに発生する特性 X 線は, それぞれ $K\alpha_1$ 線, $K\beta_1$ 線と呼ばれます。また, 各 α_1 線および α_2 線, β_1 線および β_2 線をまとめて $K\alpha$ 線, $K\beta$ 線, または, 各 α 線と β 線をまとめて K, L, M 線と呼ぶ

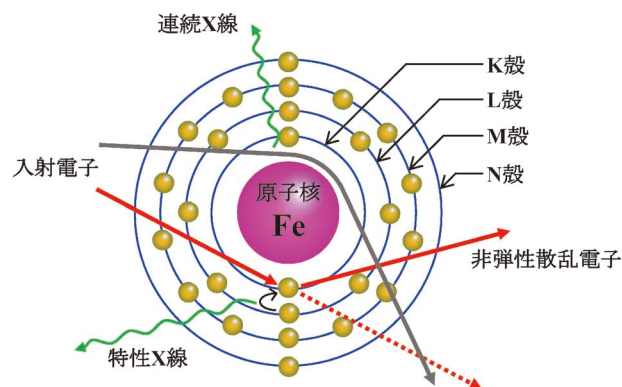


図 1 鉄 (Fe) 原子モデルにおける X 線の発生。

十分なエネルギーを有する電子が原子に入射すると, 内殻電子が弾き飛ばされ (図中赤点線), その空位へより高いエネルギー位置にある電子が落ち込みます。この時に放出される電磁波が特性 X 線です。また, 照射電子が原子内を通過する際 (図中灰色線) に原子核の静電場によって曲げられて減速するときに発生するエネルギーは連続 X 線として放射されます。連続 X 線は測定時にバックグラウンドとして検出されます。

* 非営利・一般財団法人ファインセラミックスセンター (JFCC) ナノ構造研究所 電子顕微鏡基盤 G ; 上級技師兼) 材料技術研究所材料評価・試作 G ; 1 級技能技師 (〒456-8587 名古屋市熱田区六野 2-4-1)

Keywords: scanning electron microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy, characteristic X-ray (走査型電子顕微鏡, エネルギー分散形 X 線分光法, 特性 X 線)

† 特性 X 線を用いる分析手法としては, 特性 X 線の波長を用いる波長分散形 X 線分析 (Wavelength dispersive spectrometry : WDS) 法も知られています。EDS は, この WDS に対して, (1) 検出感度が高い, (2) 小さいプローブ電流で分析が可能のため試料損傷が少ない, (3) 短時間で多元素の同時分析が可能, 等の利点があります。逆に, WDS は EDS に比べて, (1) エネルギー分解能が高い (10~20 eV), (2) 検出限界が高い (~0.01% 程度), といった利点があります。

2021 年 5 月 14 日受理 [doi:10.2320/materia.60.498]

こともあります。特性X線のエネルギーは、 $K\beta$ 線が最も大きく、 $K\alpha$ 線、 $L\beta$ 線、 $L\alpha$ 線、 M 線の順に小さくなります。一方、電子が散乱する過程では、特性X線のほかに連続X線も発生します。これは、図1で示すように入射した電子が原子内を通過する時に原子核の静電場によって曲げられて減速する際に発生するエネルギーがX線として放射されることに起因しています。連続的に変化するエネルギーを有しているので元素固有の値にはなりません。この連続X線は、図3に示すようなバックグラウンドとして検出されます。そのため、定量解析を行う際にはこのバックグラウンドを除いたX線強度を用いる必要があります。

② 特性X線の測定原理と検出素子の種類⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽¹¹⁾

特性X線のエネルギー値と強度の検出には、半導体検出器(Solid State Detector: SSD)が用いられています。近年では、より入射強度の高いX線にも対応できるシリコンドリフト検出器(Silicon Drift Detector: SDD)も普及しつつあります(計数率が高いと表現します。計数率は、検出器が一秒間に処理できるX線数です)。図4に示すように、SSDは、

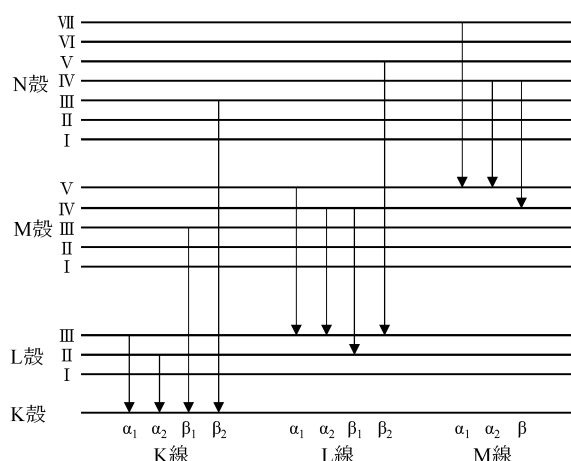


図2 主な特性X線の種類とその名称。

特性X線の名称は、電子の遷移先の軌道名称と遷移前の軌道をもとに呼称されます。例えば、 L_{III} 軌道から K 軌道、 M_{III} 軌道から K 軌道に遷移したときに発生した特性X線は、それぞれ $K\alpha_1$ 線、 $K\beta_1$ 線と呼ばれます。

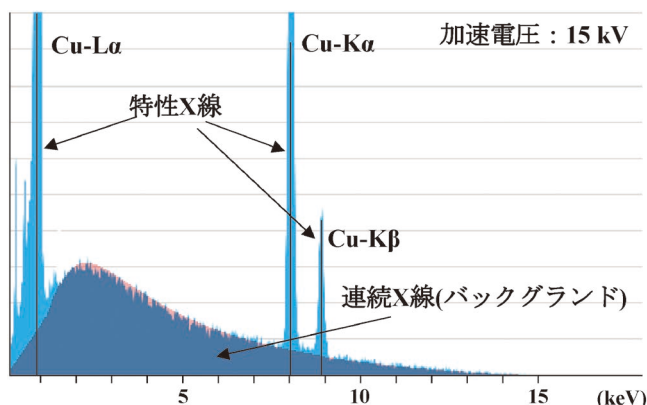


図3 EDS分析時に得られるX線スペクトルの例(Cu試料)。線幅の小さい鋭いピークはCuに由来する特性X線のピークです。バックグラウンドは、主に連続X線で構成されています。

p形単結晶Siに、ドナーとなる Li^+ イオンを拡散させることで、アクセプタ(p形不純物、 B^- など)が中和された電荷の存在しないi層(真性層)が形成されたSi検出素子を用いています。このi層にX線が入射すると、そのエネルギーに比例した一定数の電子・正孔対が発生します。逆バイアス電界[†]を用いて、この電子・正孔対をそれぞれの電極に移動させることで、X線を検出するための信号電流を作り出します。i層は、数mm程度の十分な厚さに調整されていますので、数100 eV～数10 keVの幅広いエネルギー範囲のX線を検出できます。検出素子で発生した信号電流は、電界効果型トランジスタ(field effect transistor, FET)で電圧に変換され、比例増幅器で信号が増幅されたのちに、マルチチャンネル波高分析器(多重波高分析器; pulse height analyzer, PHA)に送られます。マルチチャンネル波高分析器は、信号パルスの波高をエネルギーごとに検出(マルチチャンネルウィンドウ)することで入射したX線のエネルギー値と個数のふり分けを行います。一方、SDD(前出のSSDと混同しないようにして下さい)は、X線検出に関する基本的な原理はSSDと同様です。ただし、図5で示すように、検出素子の形状が異なっています。同心円状に電極が設置され、それぞれに電位勾配を付けています。この特殊な電極構造によって、素子の静電容量を小さくできるために、X線検出時の高速応答が実現できます。SSDとエネルギー分解能自体は同程度ですが、計数率は1桁以上も高く($>1 \times 10^5$ cps)なります。そのため、より強度の高いX線を用いた分析が可能

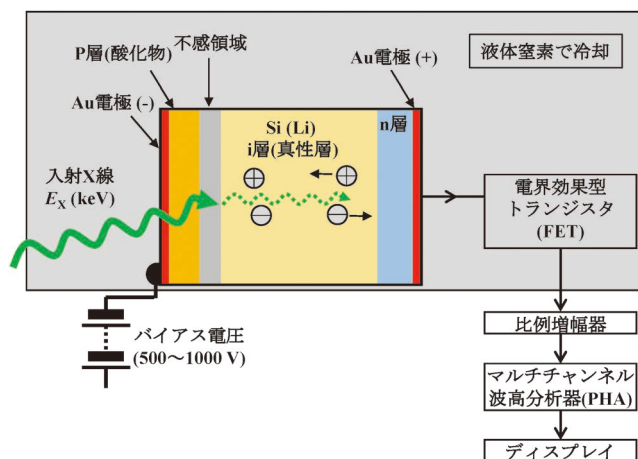


図4 Si(Li)半導体検出器(SSD)の動作原理。

Si検出素子に特性X線が入射すると、そのエネルギーに比例した一定数の電子と正孔の対が発生します。逆バイアス電界[†]を用い、この電子と正孔の対をそれぞれの電極に移動させることで、X線を検出するための信号電流が得られます。検出素子で発生した信号電流は、電圧に変換後、増幅されてマルチチャンネル波高分析器に送られ、エネルギーごとの個数(強度)を振り分けられ、図3のようなスペクトルとして出力されます。

[†] 逆バイアスとは、半導体検出器にX線が入射された際に発生する電子と正孔をそれぞれn層、p層に移動させるためにアノード(陽極)側に負の電圧を印加することです。実際には逆バイアスを印加することでn層には正孔が、p層には電子が注入され、それぞれの領域でキャリアが不足します。不足されたキャリアを補うために新たに発生した電子がn層に、正孔がp層に移動します。

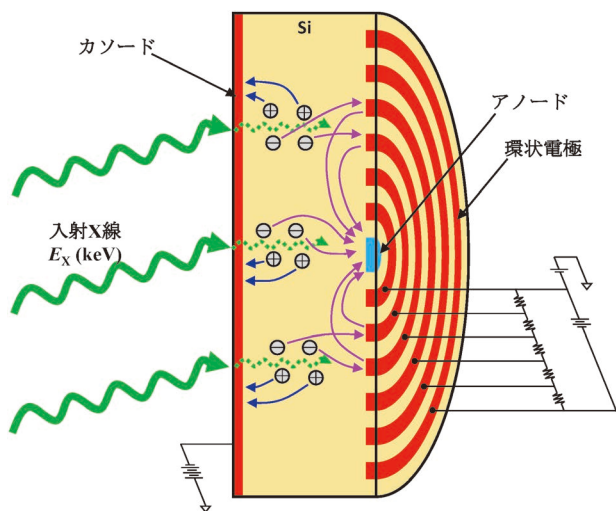


図5 シリコンドリフト検出器(SDD)の動作原理。
同心円状に電極が設置され、それぞれに電位勾配が付けられています。この特殊な電極構造によって、素子の静電容量を小さくできるために、X線検出時の高速応答が実現できます。より強度の高いX線(電子線の電流量が高い場合など)を用いた分析が可能となります。

となります。一般的なSSDではSi半導体にドーブしたLiの拡散やFETの熱ノイズを抑えるために液体窒素冷却が必要です。対して、SDDでは、静電容量が小さいため熱ノイズが小さいことや電極間の電界も小さいため、Liの拡散も低減できることから、ペルチェ素子冷却(−15℃程度)で十分であり、検出器自体を小型軽量化できます。

1-3-1-3 分析時に配慮すべきこと

① 加速電圧の選択とその影響⁽¹⁾

特性X線は、その励起に必要な最小のエネルギー値(臨界励起エネルギー、 $E_{\min}$)が決まっています。例えば、Fe-K α 線(6.398 keV)を取得するためには、6.398 keV以上の加速電圧(E)が必要となります。また、加速電圧は、特性X線強度とバックグラウンド強度との比(S/N比)にも影響します。S/N比は、 $E/E_{\min}$ の値に対して図6のような関係となることが知られています。図6から、Fe-K α 線を効率的に取得するための加速電圧は、10~15 kVの範囲が適していることがわかります。実際の分析では、構成元素は必ずしも1種類ではないため、予想される複数の特性X線に対して、できるだけ図6の条件を満たせるような、もしくは、注目する特性X線が最も効率よく検出できるような加速電圧範囲を選択することが重要です。

② 分析時の空間分解能

分析時の空間分解能は、観察時の分解能よりも低くなります。これは、X線の発生領域が電子線の侵入散乱領域よりも広くなることに起因しています。このような電子が侵入散乱する時の様子は、モンテカルロ法というシミュレーション計算によって容易に推定することが可能です(フリーソフト等で可能⁽¹³⁾)。一例を図7に示します。加速電圧が高い場合には侵入散乱領域は拡大し、分析時の空間分解能が低下することがわかります。このような電子の侵入散乱領域からの特

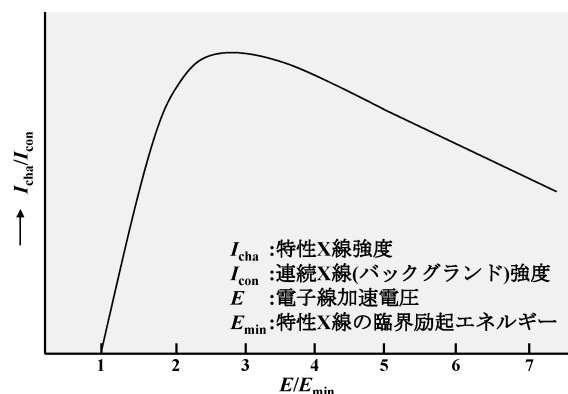


図6 特性X線強度と電子線加速電圧の関係。
特性X線を取得するためには、取得したい特性X線の励起エネルギー以上の加速電圧が必要となります。また、この加速電圧は特性X線とバックグラウンドとの強度比にも影響します。ここに示した関係から、S/N比の良い特性X線を取得するためには、2~3程度となる $E/E_{\min}$ が適していることがわかります。

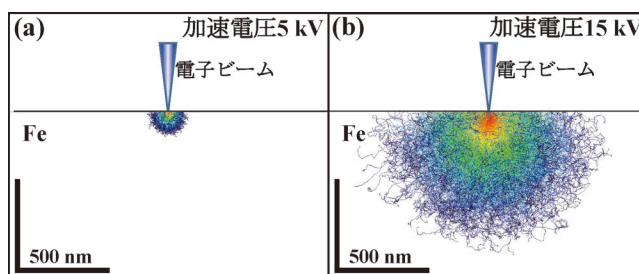


図7 Feに対する電子線侵入散乱領域のモンテカルロシミュレーション。(a)加速電圧5 kV、(b)加速電圧15 kV。
加速電圧が高いほど、より深く、より広く侵入散乱することがわかります。このようなシミュレーションは、フリーソフト⁽¹³⁾等で実施可能です。

性X線の発生をより詳しく述べると、その領域は特性X線の種類にも依存します(図8)。表面から侵入した電子は、エネルギーを失いながら内部へと侵入していきますので、特性X線が発生する範囲は、その臨界励起エネルギーに電子が達するまでの領域(一次励起X線発生領域)となります。例えば、K線(L線)の発生領域は、L線(M線)の発生領域よりも小さくなります。ところで、前述したように、Fe-K α 線の場合には、臨界励起エネルギーが約7 kVであり、効率的に取得するためには10~15 kVの加速電圧が適していることを述べました。空間分解能を向上させたい時には、この加速電圧を低く設定すればいいので、Fe-K α 線ではなく、Fe-L α 線(0.705 keV)を用いることも考えられます。ただし、この時にも、図6で述べたように、Fe-L α 線を効率的に取得するために加速電圧を1~3 kVの範囲で選定しましょう。ここまで述べたように分析時の空間分解能には種々の要因が関与しますが、空間分解能を検討する際の特性X線発生領域は一般に次式で近似的に求めることが可能です⁽⁶⁾。

$$R_{sx} = \frac{1}{40} \frac{AV^{1.7}}{\rho Z}$$

R_{sx} : X線有効発生深さおよび径(μm) A : 平均原子量
 ρ : 平均密度 Z : 平均原子番号 V : 加速電圧(kV)

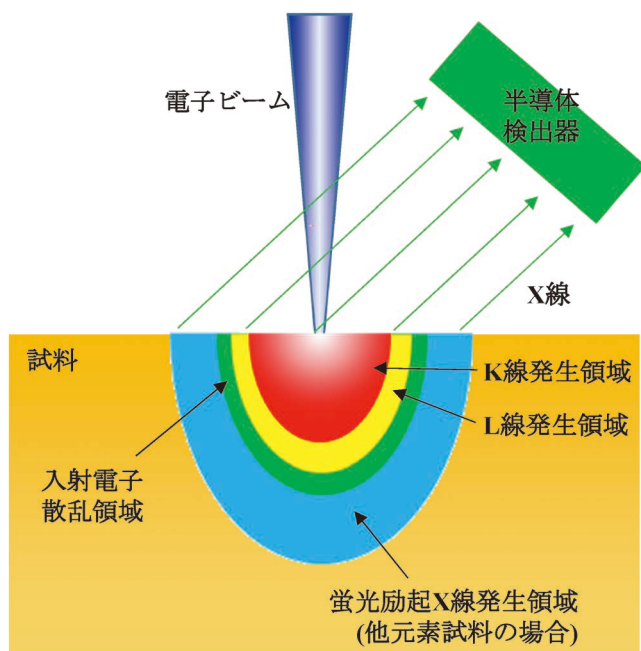


図8 試料内部でのX線発生領域。

SEMの場合、入射した電子線は試料表面から内部へと侵入散乱します。その深さや範囲は加速電圧に依存します。この侵入領域やその周囲からX線が発生しますので、分析時の空間分解能に配慮することが必要となります。電子線はエネルギーを失いながら内部へと侵入していきます。従って、特性X線の発生領域は、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、K線(L線)の発生領域は、L線(M線)の発生領域よりも小さくなります。

試料の構成元素にもよりますが、空間分解能は数10～数100 nm程度が限界と考えましょう。また、軽元素(B, C, N, O等)を対象に加速電圧10 kV程度以上で分析を行う場合は、試料を薄膜(~500 nm程度)にすることで、試料内での電子線の広がりや抑えられて空間分解能を向上できます。

③ Dead Time(不感時間)

X線の波高分析には、エネルギー値や個数を演算するための僅かな時間が必要です。多量のX線が検出器に入射すると、この演算が追い付かなくなり、入射したX線の数え落としが生じます。Dead Timeはこの数え落としの割合を示しています。検出器に入射したX線全てを計測できている時にはDead Timeが0%と表示されます。Dead Timeが高すぎると、定量解析に誤差が生じ、後述するサムピークが発生しやすくなります。電子線の加速電圧やプローブ電流、分析ソフトにて時定数[†]を調整し、Dead Timeは20%程度を超えない範囲となるようにしましょう。

④ 試料形状と半導体検出器の相対位置の影響

分析時には、試料と半導体検出器との位置関係にも配慮する必要があります。分析を行う面が平坦であれば特に問題はありませんが、分析面が凹凸である場合には、半導体検出器の位置によっては図9(a)に示すように凸部が邪魔となり、

[†] 時定数は一つのX線光子が検出素子に入射したときのエネルギー計測時間を示します。一般に時定数が大きいとエネルギー分解能が向上しますが計数率が低くなります。逆に、時定数が小さいと計数率は高くなりますがエネルギー分解能は落ちます。

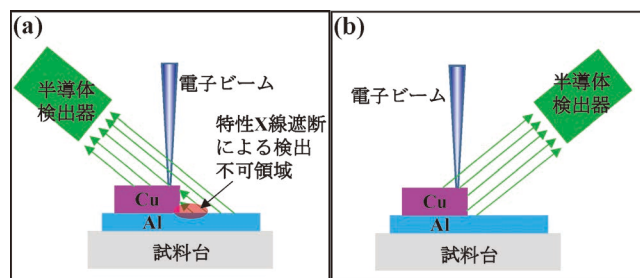


図9 X線検出に及ぼす試料表面の凹凸形状と半導体検出器の位置関係の影響。試料凹凸と検出器の位置関係が、(a)不適切および(b)適切。

(a)では、凸部が邪魔となり半導体検出器に特性X線が届かない領域が存在しています。分析時には、分析面の凹凸具合と半導体検出器との位置関係を十分に検討して、可能であれば図(b)で示すような、どの領域からも特性X線が取得可能な位置関係で分析を行う必要があります。

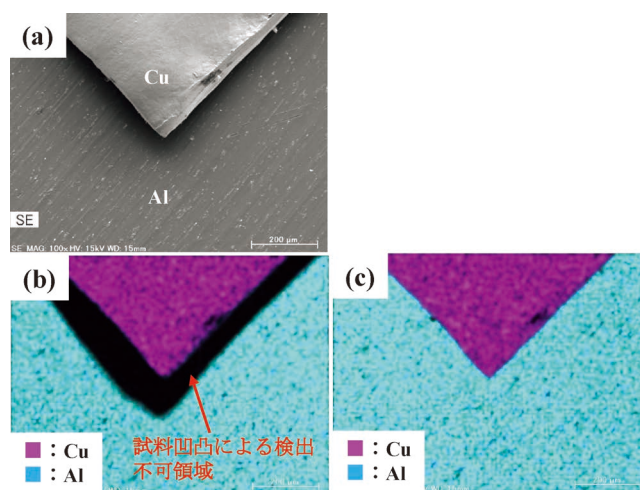


図10 Alの上にCuを置いた状態(凸凹に対応)でのEDSマッピング結果。(a) EDS分析領域のSEM像、(b)試料の凹凸と検出器位置が不適切なときおよび(c)試料凹凸と検出器位置が適切なときのEDSマッピング像。

(b)では、試料凹凸と検出器位置が不適切な配置であるため、検出不可の領域がEDSマッピング像中に黒く現れています。適切な位置関係である(c)ではそのような領域は存在していません。

特性X線が検出できない領域が現れてしまいます。そのため、予め分析面の凹凸具合と、半導体検出器との位置関係を十分に検討して、可能であれば図9(b)で示すような、どの領域からも特性X線の取得が可能な位置関係で分析を行う必要があります。一例を図10に示します。試料には、図10(a)に示すように、Al上にCu板を置いたものを用いました。まず、図9(a)のような不適切な位置関係の場合、図10(b)のように、発生した特性X線の一部がCu板の凸部により遮断されてしまい検出不可能となる領域が暗い影として存在しています。それに対し、図9(b)のような適切な位置関係であれば、図10(c)のように、凹凸の影響を大きく低減できます。対物レンズ直下に挿入する円環状の半導体検出器の場合には、ここで述べたような影響を軽減できます。

⑤ Working distance (WD)との関係

WDは、ピントが合っている時の対物レンズ下面から試料表面までの距離となります。組織観察時の分解能向上のために小さいWDを設定すると、試料面と対物レンズ下端の距離が短くなるため、特性X線の検出効率(試料より発生した全X線量に対する検出されたX線量の割合)が低下してしまいます。分析時に用いる推奨WD値が指定されている場合がありますので、一度、この値を確認しておきましょう。この設定は、定量解析時の精度にも関係してきます。

⑥ 疑似X線ピーク⁽¹⁾⁽⁸⁾

試料を構成する元素由来の特性X線や連続X線以外に、分析の障害となる以下のような疑似X線ピークが検出されることがあります。

エスケープピーク：入射X線が検出素子のSiを励起してしまい、自身はそのエネルギーを失った位置にピークを形成してしまう疑似ピークです。例えば、Fe-K α (6.398 keV)が、Si-K α (1.739 keV)を励起してしまうと、その励起エネルギーが失われたエネルギー値である4.66 keVにFe-K α が疑似ピークとして現れます。ただし、多くのEDS分析ソフトには、このようなエスケープピークを除去する機能が付属されているため、近年ではそれほど気にする必要はありません。

サムピーク：マルチチャンネル波高分析器での演算時間内に、偶然、二種類のX線が入射してしまうと、それぞれが加算されたエネルギー位置に疑似ピークが現れます。これをサムピークと呼びます。例えば、Al₂O₃を例にすると、O-K α (0.525 keV) + O-K α のサムピークが1.05 keV程度の位置に、O-K α + Al-K α (1.486 keV)のサムピークが2.00 keV程度の位置に、Al-K α + Al-K α のサムピークが2.97 keV程度の位置にそれぞれ発生してしまいます(図11)。サムピークは、分析時のプローブ電流が過大で、検出器に多量のX線が入射するときに生じます。プローブ電流を減少させて、X線量を低減させることで抑制できます。EDS分析ソフト上に表示されるDead timeを20%程度までに抑えることでサムピークの抑制を低減できます。

システムピーク：反射電子やX線が試料台表面や試料室壁面などを励起してしまうことで生じる不要なX線をシステムピークと呼びます。Al試料台に固定したCuの分析例を図12に示します。Cuの他に、試料台由来のAlのX線ピークも確認できます。試料測定位置、表面形状、検出器との位置関係で改善できる場合もあります。いずれにせよ、データの解析時には十分な配慮が必要です。

⑦ 試料の帯電(チャージアップ)⁽¹⁾⁽⁸⁾

入射電子によって、試料表面が帯電する現象がしばしば生じます。チャージアップが発生すると、●画像が局所的に非常に明るい、もしくは暗いコントラストとなる、●電子線の走査方向に非常に明るい、もしくは、暗い線状のコントラストが現れる、●画像に歪みが生じる、●凹凸感の欠落した画像となる、●試料がドリフトする、などの現象が発生します。帯電の防止策としては、加速電圧やプローブ電流等を低下させるか、試料表面にC、Au、Pt、Os等の導電膜を蒸着します。ただし、導電膜を形成した場合には、分析時にその

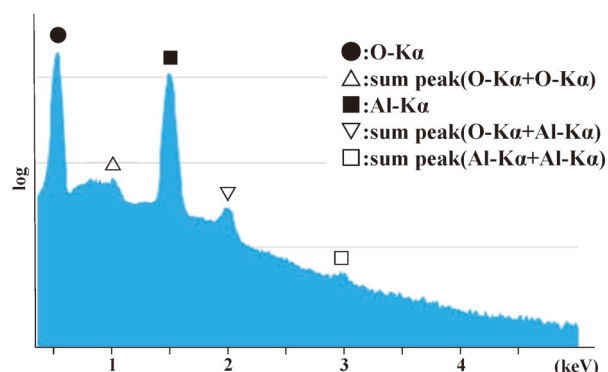


図11 Al₂O₃ 試料における疑似X線ピーク(サムピーク)の例。マルチチャンネル波高分析器でのX線ふるい分けのタイミング内に、偶然、二種類のX線が入射してしまうと、それぞれのX線から発生する電荷量(電子-正孔対)を正しく分離できなくなります。その結果、それぞれが加算されたエネルギー位置に疑似ピークが現れます。これをサムピークと呼びます。図中黒で示したAl-K α 、O-K α 以外に、白で示したO-K α (0.525 keV) + O-K α のサムピークが1.05 keV程度に、O-K α + Al-K α (1.486 keV)のサムピークが2.00 keV程度に、Al-K α + Al-K α のサムピークが2.97 keV程度に発生しています。

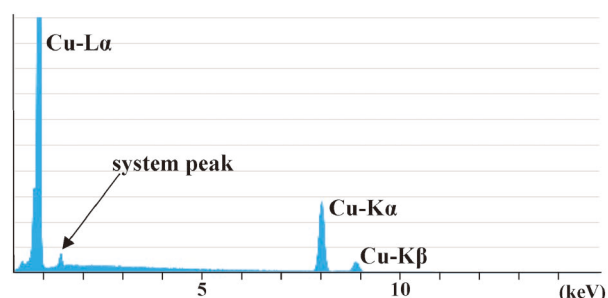


図12 Al試料台に固定したCu試料のX線スペクトル。Cu由来の特性X線以外に、図中矢印で示す位置に試料台由来のAlの特性X線が確認されています。試料での分析位置や試料形状を適切に調整すると、システムピークを減少させることができます。

成分も検出されますので、目的とする特性X線との分離が可能か否かについて十分検討してから導電膜を選択して蒸着する必要があります。また、試料ドリフトについては、EDS分析ソフトに付属しているドリフト補正機能を利用することもできます。一例として、図13にドリフト補正未使用時と使用時のCu粉末のEDS元素マッピング結果を示します。図13(a)のSEM像に対し、ドリフト補正未使用時の元素マップ(図13(b))では、測定中のチャージアップによる試料ドリフトの影響でCu粉末のマッピング像がぼけていることが分かります。ドリフト補正を使用している図13(c)では、Cu粉末の輪郭と元素マップが対応しています。

⑧ 試料汚染(コンタミネーション)の影響

コンタミネーション(コンタミ)は、試料周辺の炭化水素系のガス分子が電子線照射によって重合、架橋して、Cを主成分とする膜が試料表面に固着する現象です。分析後に、分析箇所を確認すると、他の領域とは異なるコントラストで観察されることがあります。これは、分析中に生じたコンタミに

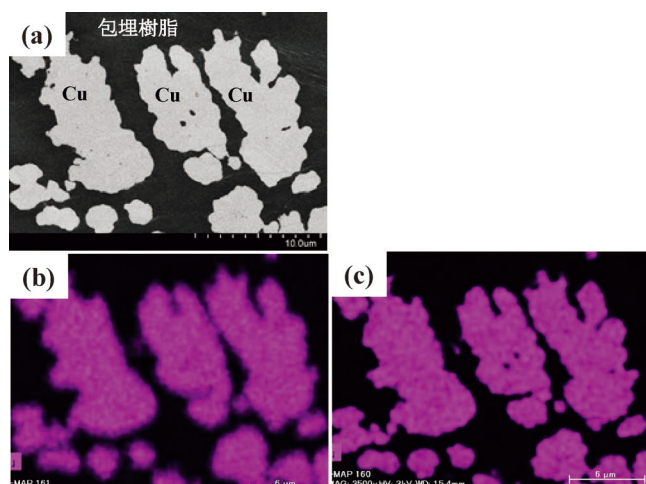


図13 Cu粉末のEDSマッピング像に及ぼすドリフト補正機能の効果。(a) EDS分析領域のSEM像, (b)ドリフト補正未使用時, (c)ドリフト補正使用時。

測定中に生じた試料のチャージアップによるドリフトの影響で, (b)ではぼけた像となっています。(c)では, ドリフト補正を使用しているため, SEM像で確認できるCu粉末の輪郭とEDSマッピング像の輪郭が対応できています。

起因しています。コンタミを構成するCの特性X線が検出されたり, コンタミで表面がカバーされたりすることにもなりますので, 試料由来のX線信号量も低下します。コンタミを低減させる方法として, ・試料室内の残留ガス分子を減らす(真空度を良くする), ・導電性ペーストや導電性テープの使用量をできるだけ少なくする, ・試料台に試料固定後, 60℃程度で数時間加熱して試料および固定剤の脱ガスを行う, ・コールドトラップを用いて試料近傍を冷却する, ・樹脂埋め試料等の場合には, 樹脂部分に電子線を照射しない, などが挙げられます。また, コンタミが堆積すると, 表面状態が経過時間ごとに変化するため, 前述したドリフト補正機能がうまく動作しなくなることも起きます。これは, ドリフト補正のための基準画像と, コンタミが堆積していくリアルタイム画像とに大きな違いが生じるためです。

1-3-1-4 定性解析

付属の分析ソフトで対応できます。ただし, ピークを検出するための条件設定がありますので, 必ず確認しておくことを勧めます。条件設定に依存して定性解析結果は大きく変化します。少なくとも, 何も考えずに定性解析結果を鵜呑みにすることは禁物です。また, EDSのエネルギー分解能(Mn-K α 線で定義)は125~140 eV程度であるため近接するピークの分離性は高くありません。原子番号が隣り合う元素のK α 線とK β 線のピークが重なる場合(Ti-K β とV-K α , Fe-K β とCo-K α , V-K β とCr-K α , Co-K β とNi-K α , Cr-K β とMn-K α 等)や, 軽元素のK線と重元素のL線またはM線とが重なる場合(Na-K α とZn-L α , Si-K α とSr-L α , S-K α とMo-L α およびPb-M α , Ti-K α とBa-L α 等)など多数生じます。互いに近接しない特性X線を選択する必要があります。例えば, FeとCo両方を含む試料の分析時には,

Fe-K β とCo-K α を用いるのではなく, Fe-K α とCo-K β を用いることが適しています。比較のための標準試料を用意して, そのピーク強度比(ピーク形状)を把握しておき, 測定試料からのデータと比較する方法も考えられます。

1-3-1-5 定量解析⁽¹⁾⁽⁸⁾

SEMを用いたEDS分析の定量解析では, 未知試料中の元素Aの濃度 C_A は, そのX線強度 I_{AU} と標準試料のX線強度 I_{AS} の比 I_{AU}/I_{AS} から単純に求める(Ratio法)ことはできません。その理由は, ・試料の平均原子番号(Z)に依存して, 特性X線の発生状況が変化してしまうZ効果, ・試料内で発生した特性X線が試料外に脱出するまでに自己吸収(Absorption)を受けるA効果, ・ある特性X線が他のX線によって励起(蛍光励起, Fluorescent Excitation)されるF効果, を考慮しなければならないためです。未知試料中の元素Aの濃度 C_A は, それぞれの効果に対する補正(ZAF補正)を考慮し, 次式を用いて求めます。

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

分析ソフトには, この計算プログラムが内蔵されていますので, 測定者は, I_{AU}/I_{AS} の測定精度の向上に努めるだけで構いません。また, ZAF補正を基本として, さらに, X線発生深さ分布関数(ϕ)(吸収補正と原子番号補正で重要となるX線発生関数), 密度(ρ), 平均原子番号(Z)を, 実験値に対してさらに最適化させたPhi-Rho-Z法(ファイローゼット法)が利用できる分析ソフトもあります。軽元素を含む定量解析において特に効果があるとされています。その他, 標準試料による特性X線強度データベースを利用することも可能です。

定量解析をより高い精度で行うには, ・図6の関係を考慮, ・試料(または目的領域)以外で発生したX線への配慮, ・X線発生領域が目的の分析領域(広さ, 深さ)以内である, ・できるだけX線発生領域を小さくする, ・試料表面をできるだけ平坦にする, ・疑似X線などが含まれていない, などの要件を満たす必要があります。また, 軽元素はX線吸収係数が大きいので, X線発生領域が深くなってしまいう高い加速電圧は適していません。軽元素と他元素を含む試料では, 特性X線の発生領域に大きな違いが生じて定量精度を低下させる原因となるために注意が必要です。なお, 試料を構成する元素やその元素の分散状態, 測定時の電子線加速電圧等条件によっても異なりますが, 定量分析精度は数%程度, 検出限界は0.1~1 mass%とされています。分析ソフトにもよりますが, 定量計算を実行すると, 定量値に対する誤差も算出されます。これは特性X線ピークをガウス分布と仮定して解析を行う際に, 得られたX線スペクトルからバックグラウンドの除去やピーク分離を行います。この時に発生するフィッティング時の誤差です。通常数%程度に抑えられていると良好な解析が行えていると言えるでしょう。

1-3-1-6 分析手順

はじめに

試料測定面形状は可能な限り平坦であることが望まれま

す。次に、できるだけ測定面に対して垂直に電子線が照射されるような条件を考慮しましょう。これは、分析時のアライメント設計がこの条件を前提としていることが多いからです。次に、分析箇所など周辺も含めて一度組織を観察しておきましょう。チャージアップ、ドリフト、SEM 像に時間経過による変化がないことを確認します。準備ができれば、どのような分析を行うかを検討します。分析元素が未知の場合には、加速電圧を15～20 kV に設定し、低倍率(～数百倍)にて試料の広い領域から特性 X 線を取得し、元素の特定を行うと良いでしょう。次に分析方法を決めます。電子線の位置を固定して(一点の分析箇所)分析を行う点分析、線状で分析する線分析、面状で分析する面分析と呼称します。面状での分析では、一点、一点電子線を移動、停止させて分析を行い、元素の分布状況を調べるのがマッピングですが、停止させることなく連続的に移動させて指定した領域全体に含まれる元素を分析することもできます。この場合には、像を観察するスキャンモードで X 線を収集していきます。分析方法の検討が終了したら加速電圧の検討を行い、プローブ電流と時定数を調整し、Dead Time を20%程度(最大でも40%程度)に設定し、分析を開始します。以下、図14に示すシート状の Cu, Ni, Cu-Ni 合金を樹脂で張り合わせた試料を例として説明していきます。

① 分析領域の確認

分析領域の確認を行います。SEM 観察に適した条件(電子線加速電圧やプローブ電流値、さらには WD 等の試料位置)と分析に適した条件は必ずしも一致しないため、分析を行う領域の鮮明な像を事前に取得しておくことをお勧めします。分析後ではコンタミが顕著となることもあります。

② 分析最適位置への試料移動

試料を分析に最適な位置に移動させます。・最も特性 X 線の検出効率が良い WD (もしくは試料分析面) の設定、
・WD を小さくしなければならい時には、半導体検出器を分析のための規定位置まで挿入したときの試料ステージや試

料との接触の確認、
・試料に凹凸がある場合には、半導体検出器との位置関係を確認し、特性 X 線検出不可領域が生じるか否かの確認、これらを把握して、試料を最適な位置に移動させます。

③ 点分析、広領域分析および定性解析

試料を最適位置へ移動させたら、いよいよ EDS 分析を行います。まず、分析を行う領域全体からの X 線を取得し、分析領域に存在する元素の確認を行います。図15に示すように、金属シートを構成する元素である Cu, Ni および樹脂の主な構成元素である C, O の特性 X 線ピークが確認されました。次にそれぞれの金属シート領域において点分析を行います。図16にそれぞれの領域から取得された X 線スペクトルを示します。それぞれの金属シートが Cu, Cu-Ni, Ni で構成されていることがわかります。このように適宜点分析や広領域分析を行い、定性解析結果を参考に、対象とする分析元素の情報を収集します。

④ 定量解析

1-3-1-5の定量解析に記述した内容に注意しながら、点もしくは広領域から X 線を取得し、分析ソフトに搭載されて

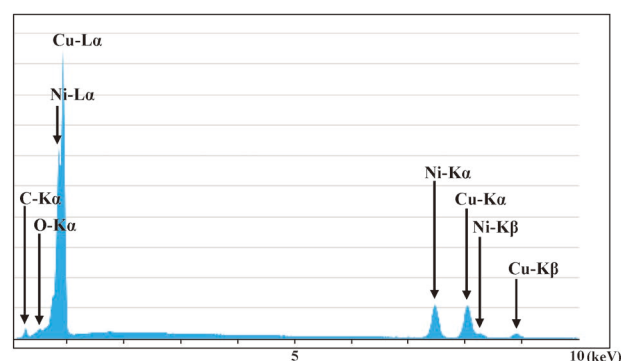


図15 Cu, Ni, Cu-Ni 合金シート張り合わせ試料の広領域から取得した X 線スペクトル。
金属シートを構成する元素である Cu, Ni および樹脂の主な構成元素である C, O の特性 X 線ピークが確認されます。

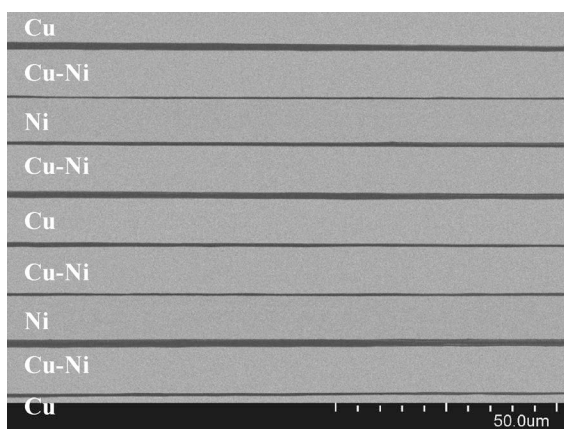


図14 Cu, Ni, Cu-Ni 合金シート張り合わせ試料の断面 SEM 像。

モデルサンプルとして、Cu, Ni, Cu-Ni 合金のシートを樹脂で張り合わせたものを作製しました。各シートの暗いコントラスト領域には、接着に用いた樹脂が存在しています。

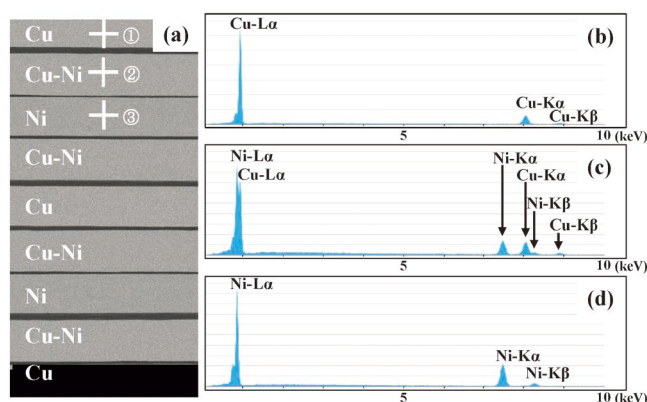


図16 (a) Cu, Ni, Cu-Ni 合金シート張り合わせ試料の断面 SEM 像と点分析領域①～③, (b), (c), (d)は(a)に示した①, ②, ③の箇所から取得した X 線スペクトル。
各領域より取得した X 線スペクトルにより、それぞれの金属シートが Cu, Cu-Ni, Ni により構成されていることがわかります。

いる定量解析機能を使用してZAF補正を用いた手法で解析を行います。今回は、加速電圧の違いによる定量解析結果への影響も検討してみます。電子線加速電圧を5 kVと15 kVの条件で実施した定量解析結果を表1に示します。今回分析に使用したCu-Ni合金のカatalog値「Ni:42~48%, Cu:balance, その他微量元素有り」と比較すると、加速電圧15 kVでの定量結果は精度が高く、誤差の値も1桁に抑えられた分析です。これに対して、加速電圧5 kVでは、定量結果に大きなずれが現れています。この原因として、加速電圧5 kVでは、X線の強度が低いCu-L α 線、Ni-L α 線しか検出できないため、連続X線によるバックグラウンドの影響や、CuとNiのL α 線の分離が不十分であったことが要因と考えられます。バックグラウンドの除去については、連続X線の影響が強くなるエネルギー範囲の特性X線を使用しないことや、十分な計測時間を確保することが重要な条件となります。

⑤ 線分析

図17に線分析の一例を示します。Cu, Niの分布が認められ、かつ、各金属シート間に樹脂成分であるCが確認されています。このように直線状での特性X線強度変化を確認することで、今回のような層構造を有する試料や、例えば、複合材料における元素分布などを確認することができます。ここで注意点として、線分析ではバックグラウンド除去やピーク分離が行われずに分析結果が表示される分析ソフトが多いため、S/N比が十分でない場合や、ピークの重なりがあるときには正しい元素分布が得られない可能性があることに注意しましょう。精度を向上させるためには計測時間を増加させることが最も手取り早い方法です。

⑥ 面分析

面分析(マッピング)は、試料の組織と元素の分布とを対応づけられる有効な分析手法です。図18はその一例です。指定した元素ごとに特性X線が高い領域は明るく、弱い領域は暗く表示されます。これをマッピング像と呼びます。図18に示したマッピング像は特性X線の強度で表示していますが、各測定点に対して定量解析を実施し組成として表示することもできます。定量解析表示の場合には、定量解析時の誤

表1 分析時の加速電圧を変えた時に得られるCu-Ni合金シートのEDS定量解析結果。

	対象元素	特性X線	mass%	Error
加速電圧 5 kV	Cu	L α	72.426	23.072
	Ni	L α	27.574	8.969
	対象元素	特性X線	mass%	Error
加速電圧 15 kV	Cu	K α	56.814	6.425
	Ni	K α	43.186	4.719

加速電圧15 kVでは、Cu-Ni合金はカatalog値(Ni: 42~48%, Cu: balance, その他微量元素有り)に近いですが、加速電圧5 kVでは大きく異なっています。5 kVでは、連続X線によるバックグラウンドの影響を大きく受ける領域に現れる特性X線しか解析に使用できなかったことや、Ni-L α とCu-L α のピーク分離が不十分であったことが大きな要因と考えられます。

差を小さくするために、十分な計測時間を確保する必要がありますが、より正確な組成の違いを反映することが可能となります。マッピング像が得られたら、予め取得しておいた鮮明なSEM像と対応させて、元素分布に関する情報を確認しましょう。十分な強度の蓄積はより正確な情報のための基本的な指針です。ところで、前述した線分析と同様に、分析ソフトの基本的な処理方法を確認しておきましょう。

⑦ 微小領域分析(点分析)

数 μm 以下の組織から定性解析を行う微小領域分析の注意点を説明します。図19は、金属シート張り合わせ試料の樹脂領域の点分析結果です。樹脂層の厚みは厚いところで1.5 μm 程度の厚みになります。加速電圧5 kVでは樹脂由来のCおよびOの特性X線ピークが確認されていますが、加速電圧15 kVでは、CとOに加えて、Ni-L α , Cu-L α の特性

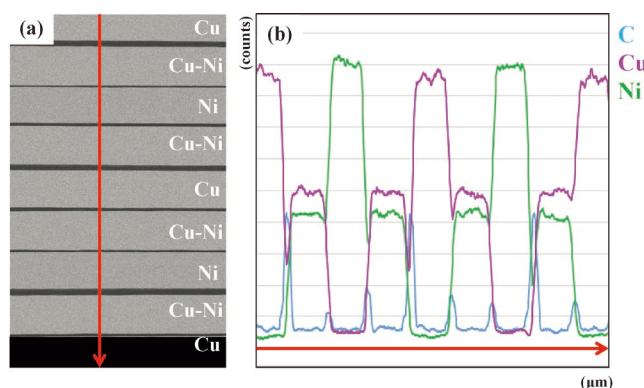


図17 Cu, Ni, Cu-Ni合金シート張り合わせ試料の(a) SEM像および線分析領域(矢印で示した領域)および(b)線分析結果。

Cu金属シート領域ではCuの特性X線強度が強く、合金シート領域ではCuおよびNiの特性X線強度が中間程度の強度、Ni金属シート領域ではNiの特性X線強度が強く確認できます。また、各金属シートの間の領域にて樹脂成分であるCの特性X線が確認されています。

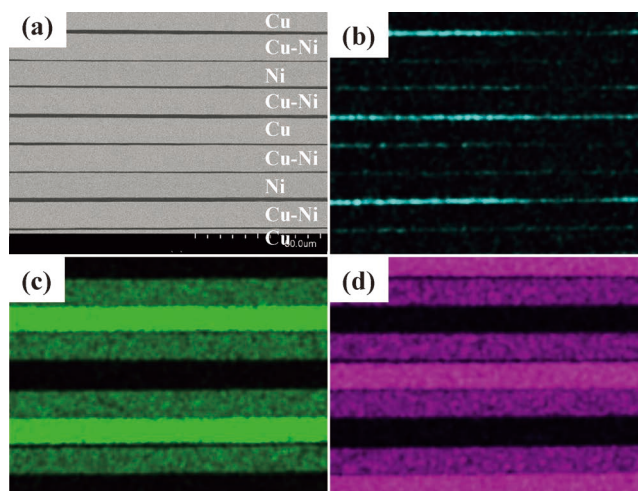


図18 Cu, Ni, Cu-Ni合金シート張り合わせ試料の(a)断面SEM像, (b) C, (c) Ni, (d) Cuのマッピング像。

強度表示の場合には、特性X線強度の高い領域が明るく、強度の弱い領域は暗く表示されます。樹脂領域ではCが検出されています。

