

講議

EPMAでできること

大塚芳郎

日本真空技術株式会社 筑波超材料研究所

〒300-2635 つくば市東光台5-9-7

E-mail : ohtsuka@ulvac.trc-net.co.jp

(2001年5月14日受付)

EPMAは、微小領域分析手法として固体物質一般の組成分析に幅広く利用され、装置的にはほぼ完成された分析手法である。パーソナルコンピュータの発展に伴い、分析の自動化が進み、定性、定量はもとより、線分析や面分析（濃度分布）も容易に行えるようになった。また、化学状態分析や、薄膜の厚さ測定への応用もある。

The Analysis which is possible by using EPMA

Yoshiro OHTSUKA

Tsukuba Institute for Super Materials, ULVAC Japan, Ltd

5-9-7, Tokodai Tsukuba, 300-2635, Japan

E-mail : ohtsuka@ulvac.trc-net.co.jp

(Received: May 14, 2001)

EPMA is the mature technique widely used for the composition analysis of the minute area on solid materials. Recently, developments in the automatization of this technique by the progress of personal computers lead to the easy line or area analyses (the concentration distribution measurement), in addition to the conventional qualitative and quantitative analyses. Also, this technique can be applied for the chemical state analysis and the thickness measurement of thin films.

1. はじめに

電子線マイクロアナライザーEPMA (Electron Probe X-ray Micro Analyzer) は、試料表面に細く絞られた電子線を照射し、発生する特性X線を検出することで組成分析を行う装置であり、固体表面分析手法のうちで最も定量性にすぐれていることで知られている。

EPMAの基礎的な原理は、1949年、フランスのCastaingによって発表されている。

1960年代には実用的な分析手法として利用され始め、まず、金属材料関係で威力を發揮した。その後、材料関係だけではなく、地球科学関係でも岩石、鉱物の組成分析に応用されるようになり、現在では、固体物質一般の分析に幅広く利用されている。装置的には、ほぼ完成された分析手法といえる。

EPMAなどの機器分析が開発されるまでは、分析といえば湿式による化学分析であり、対象となる分析領域は、mmからcmオーダ

一のサイズで、試料中の偏析、析出物などを特定して分析することは不可能であった。EPMAが開発されたことで、 μm オーダーの部分の分析が可能となり、場所を特定して組成分析が行えるようになった。裏を返せば、EPMAを用いて cm オーダーの平均組成を求めるには手間がかかることになる。このようにEPMAは、微小領域の分析手法であるが、AES、XPS (ESCA) の分析領域と比較すると、バルク組成を求める分析手法といえる。

2. 装置構成

装置の基本的な構成としては、大きく次の7つの部分に分けられる。

電子銃

電子レンズと走査コイル

試料ステージ

光学顕微鏡

信号検出器

真空ポンプ

コンピュータ制御系

電子銃は、カソード、ウェーネルト、アノードで構成されている。カソードには、通常、ヘアピン型と呼ばれるタングステン線のフィラメントが用いられている。フィラメントから放出された電子はフィラメントとアノードの間にかけてられた高電圧により加速される。通常、 $10\sim 30\text{ kV}$ の範囲で使用されている。ウェーネルトはフィラメントから放出された電子を一点に集めてアノードに進ませる一種の静電レンズの働きをしている。電子が一点に集まる場所をクロスオーバーポイントと呼び、この大きさが小さいほど空間分解能を上げることができる。

電子レンズは、電子線を絞ることと試料に照射される電流を調整している。この電子線を走査コイルで二次元的または直線的に走査

したり、目的の場所に止めたりする。二次元的な電子線走査と試料より発生した特性X線、反射電子、二次電子の信号変化を同期させてCRTに映せば、それぞれの画像を得ることができる。

試料ステージは、試料をセットし目的の分析位置に移動させる役目をもつ。試料ステージに要求されることは、移動精度と移動位置の再現性である。

光学顕微鏡の役割は、分析場所の選定(X、Y)と試料面の高さ(Z)調整である。光学顕微鏡は焦点深度が浅いので精度よく高さ調整を行うことができる。

信号検出器としては、X線検出器と電子信号検出器がある。二次電子を検出してCRTに映せば、通常のSEM画像であり、反射電子を検出すれば、試料の凹凸情報や平均原子番号に対応した組成像を得ることができる。

真空ポンプは、一般的に油回転ポンプと油拡散ポンプが用いられ、装置内部を $10^{-3}\sim 10^{-4}\text{ Pa}$ の高真空に保っている。

コンピュータ制御系は、分析の自動化を担っており、最近の分析機器では必須のものである。初期の装置では困難であった定量補正計算が、簡単にできるようになり、また、精度の高い試料ステージとの組み合わせで面分析(濃度分布)も可能となった。また、詳細なピーク形状の測定により状態分析も可能である。

3. X線の検出

EPMAの分析の基本は特性X線を検出して組成分析(定性、定量)行うことであるが、現在の装置では、X線のほかに二次電子、反射電子、吸収電子、カソードルミネッセンスなどの測定ができるようになっている。

EPMAで利用されるX線の範囲は、 $0.1\sim 10\text{ nm}$ であり、検出方法は、二通りある。一つ

は、波長分散型X線分光器WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)、もう一つはエネルギー分散型X線分光器EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)である。通常、EPMAという場合にはWDSを用いたものが一般的である。EDSは、迅速な定性分析が可能であるので、走査型電子顕微鏡SEM (Scanning Electron Microscopy)に付属させることも多い。

WDSはブラッグの回折条件を利用した分光器であり、分光結晶と検出器から構成される。試料面、分光結晶、検出器が幾何学的集光条件としてローランド円と呼ばれる一つの円周上に位置している。通常、WDSの構造は、X線発生源(試料面)に対してX線取り出し角度一定の一直線上を、分光結晶が移動する構造となっている(結晶直進型集光X線分光法)。X線取り出し角度を一定にすることで、同一方向からの特性X線を検出することになり定量補正が可能となる。

分光結晶は、発生したX線を有効に集光するために湾曲した結晶が用いられている。また、広範囲な波長領域を分光するために面間隔 d の異なる数種類の分光結晶が用意されており、目的の元素に対応した分光結晶を選んで分析する。このため、通常の装置では、複数台の分光器を備えており、複数元素の同時分析を可能にしている。

4. 分析手法

試料を構成する元素を特定するのが定性分析であり、その構成元素の量を知るのが定量分析である。この定性分析、定量分析をどの場所で行うかにより点分析、線分析、面分析と呼ばれている。試料上の特定の場所を分析すれば点分析であり、ある線上で構成元素の強度分布(または濃度分布)を知るのは線分析、特定領域で強度分布(または濃度分布)

を知るのであれば面分析となる。

EPMAは微小領域の元素分析ができることを大きな特徴としているが、その分析領域は、入射電子線の条件と分析試料により変わってくる。通常、 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 程度となる。簡便的に特性X線の発生領域を読みとるノモグラムも作成されている。

分析の基本的な流れとしては、未知試料に対して、構成元素を知ることから始まる(点分析で定性分析)。次に構成元素がどのくらいの量で存在しているか定量分析を行うことになる(点分析で定量分析)。均一な試料ではない場合、または、偏析や介在物がある場合、どのような分布をしているかを調べるため、線分析あるいは面分析を行う(必要に応じて定性あるいは定量分析)。

5. 分析条件の設定

5.1 加速電圧

加速電圧は、試料内で発生するX線強度と分析領域に大きく関係する。一定電流のもとでは、加速電圧の増加に対応して全X線強度も増加する。しかし、電圧が高くなると電子の侵入深さも大きくなり、より深いところでX線が発生する。深いところで発生したX線は試料から脱出するまでにより多くの吸収を受けるので、実際に検出されるX線強度は単調増加せず極大値を持つ。X線取り出し角度が小さい装置ほど、吸収効果は大きくなり、より低加速電圧で極大値を示すことになる。また、加速電圧が高くなるほど連続X線や背面散乱電子などによるバックグラウンドが増えるため、P/B比(特性X線のピーク値とバックグラウンドの比)が低下することもある。これらのことを勘案して、軽元素主体の分析の場合、 $10\sim 15\text{kV}$ 、重元素からなる試料の場合、 $15\sim 25\text{kV}$ が使用されることが多い。

5. 2 照射電流

試料から発生する特性 X 線の強度は、試料に照射される電流に比例して変化する。したがって、試料電流を増やせば検出感度は向上する。しかし、電流を増やせば、ビーム径が大きくなり空間分解能は悪くなる。また、電流が多くなるに従い試料の受けるダメージも大きくなる場合が多い。分析試料および分析目的によって試料電流を決める必要がある。よく使われる電流値は、 10^{-8} ~ 10^{-7} A 程度が多いが、微量元素の検出や軽元素の分析が主目的の場合は多めに、ダメージを受けやすい試料では少なめにするなどの工夫が必要である。また、測定中の電流変動は X 線強度の変動につながるの、電流が安定してから測定を始めることも重要である。

5. 3 分光結晶の選択

標準的な装置は複数の分光結晶を組み合わせ、B~Uまでの元素を分析できるようになっている。一義的に決まる元素の場合は、問題ないが、複数の分光結晶で分光できる元素の分析の場合、どちらの分光結晶を選ぶかは、分析意図に応じて決定する必要がある。X線強度を重視する場合は、検出位置の短い分光結晶を選び、波長分解能を重視する場合は検出位置の長い分光結晶を選ぶことになる。

5. 4 妨害 X 線の除去

EPMAでもスペクトルの重なりが存在し、データ解析の誤りにつながる場合がある。妨害 X 線のケースとしては次のような例がある。

(i)低い原子番号の元素の K 線または L 線に、高い原子番号の元素の L 線または M 線の波長が近接する。

(ii)原子番号が互いに近い元素間において、 $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線、 $L\alpha$ 線と $L\beta$ 線の波長が近接する。

(iii)低い原子番号の元素の K 線または L 線に、高い原子番号の元素の K 線または L 線

の高出反射線が近接する。

(i)、(ii)の場合には、干渉し合わない他の X 線を使用するか、分光器のスペクトル分解能を利用して分離することが考えられる。(iii)の場合には、特性 X 線のエネルギーが異なるので PHA (Pulse Height Analyzer) を利用して分離することができる。これらの方法で分離できない場合は、数学的処理による波形分離を適用する。

6. 定量分析

EPMA による定量分析は、定性分析をして構成元素が確定した後、標準試料との X 線強度の比較を行い、それぞれの元素の量を求めることになる。したがって、濃度既知の標準試料がなければ定量分析はできない。現在、一般的に行われている定量法は、検量線法と補正計算法である。

試料から発生する特性 X 線の強度は、基本的には含有量に比例している。したがって、分析試料 (未知試料) から発生した元素 A の特性 X 線強度と、元素 A 100%からなる標準試料の特性 X 線強度の比をとれば重量濃度になるはずである。しかし、実際に得られる特性 X 線強度は、分析試料と標準試料の違いにより比例性がくずれて真の重量濃度を示さない。比例性がくずれる原因となる現象が、Z: 原子番号効果 (atomic number effect)、A: 吸収効果 (absorption effect)、F: 蛍光励起効果 (fluorescence effect) である。Z は、入射電子の X 線発生寄与率、A は試料自身による X 線吸収の度合い、F は試料内で発生した他の X 線による励起の度合いを表している。これらが、分析試料と標準試料とで異なるため補正が必要となる (一番補正を必要とする効果は、A の吸収効果)。これら 3 つの効果は補正することから ZAF 補正計算法と呼んでいる。

現在では、コンピュータの発達に伴い、ZAF

法が一般的になりつつあるが、簡便な補正法として酸化物試料に使われてきたものが Bence and Albee 法である。これは、酸素の直接定量が難しいことから、鉱物、セラミックス、ガラスなどのケイ酸塩や酸化物の分析に関して、実験的な α -ファクターと呼ばれる補正係数を用いて定量分析を行うものである。この場合、標準試料には酸化物が用いられる。

検量線法は、分析試料の構成元素と類似した標準試料を数種類準備し、あらかじめ X 線強度と濃度の関係をグラフ化（検量線の作成）しておき、原則として内挿法により分析試料の成分濃度を求めるものである。

7. 状態分析

EPMA で利用する特性 X 線のエネルギーや波長は基本的には元素に固有なので、元素の同定ができる。これは、電子のエネルギー準位が基本的には固有であるからであるが、実際には、化学結合や原子のおかれている状態によって変位する。特に、最外殻電子のエネルギー準位は、かなり顕著に変化する。したがって、最外殻電子が関与した X 線スペクトルには状態情報が含まれている。これを利用することで状態分析が可能となる。実際に生じるスペクトルの変化（ケミカルシフト）は、ピーク位置、ピーク強度、半値幅、対称性などに現れる。

分析例としては、Fe、Mn、Cu などの L 線を測定して価数決定、Si の K β 線を測定して結合状態決定などがある。

なお、定量分析で、B、C、N などの軽元素も測定して定量計算を行う場合、スペクトルの変化が影響するので注意する必要がある。このような場合、ピーク強度ではなく面積強度を利用するとよい結果が得られることがある。

8. 膜厚測定

特性 X 線の強度は、含有量に応じて決まるので、これを応用すれば薄膜の膜厚測定に利用できる。

膜厚が薄く、下地を構成する元素が、薄膜の構成元素の特性 X 線に影響を与えないものであれば、薄膜の膜厚と励起された特性 X 線の強度が相互の 0 点を結ぶ直線関係が成り立つ。したがって、膜厚既知の 1 個の標準試料があれば未知試料の膜厚を求めることができる。この方法を用いると、元素によっては、1 nm 程度の膜厚も測定可能である。

9. おわりに

EPMA の紹介ということで、特性 X 線の測定で分析できることに絞ってまとめてみた。現在では、分析の自動化が進み、測定者による個人差は少なくなっているが、測定データが真の姿を表しているかどうかには注意を払うことが重要となる。そのためには、装置の原理を正しく理解しておくことが大切である。また、ここでは述べなかったが、試料によっては前処理に苦勞する場合もある。

ここで触れなかった部分も含めて EPMA の詳細については参考文献を参照していただきたい。

参考文献

- [1]日本表面科学会編：電子プローブマイクロアナライザー、丸善株式会社（1998）。
 - [2]副島啓義：電子線マイクロアナリシス、日刊工業新聞社（1987）。
 - [3]内山郁、渡辺融、紀本静雄：X線マイクロアナライザ、日刊工業新聞社（1972）。
- 他に装置メーカー主催の講習会資料やユーザーミーティング資料など。