

◇最新導入機器◇

電子プローブマイクロ アナライザー (EPMA)

理学部 飯石一明

1. はじめに

昨年、美保関の民家の天井を破り隕石が落下して話題を呼びましたが、1969年2月、メキシコチワワ州に、大気圏に突入後上空で熱に耐えられなくなった巨大な隕石が爆発し、何万もの破片となってシャワーのように降り注ぎました。アエンデ隕石と名付けられたこ

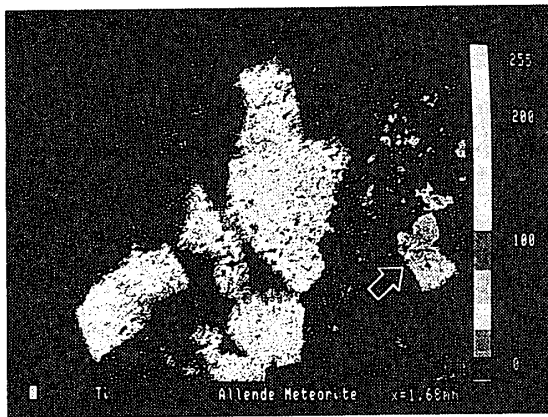


図1 Allende 隕石の分析

の隕石は、有機炭素が含まれる炭素質コンドライト隕石で、有機炭素は宇宙から飛来した地球外生物の痕跡であるとか地球に生命をもたらした根源的物質であるとか、大きな話題を撒きました。地球外生物はともかくとして、この隕石は太陽系創成期の歴史を秘めているとされ、鉱物学的見地からも大変興味深いものです。

図1はアレンデ隕石の中に見つかった輝石(Pyroxene・→部) 図2はこの部分の定量分析データです。AlやTiの含有量が非常に高く、地球や月面また他の隕石には見られない組成比を示しています。

地球、太陽系、宇宙、そして生命、その成り立ちを解き明す学問としての科学の世界で、また人類の暮らしを支えるテクノロジーとしての科学の分野で、微小部分分析の必要性が大変高まっています。科学技術の高度化とともに、調べようとする物質についての分析・評価技術もますます高度化しているからです。従来(なにが・どれだけあるか)を調べる成分分析でこと足りていた多くの研究テーマが、(どこにあるのか)を調べる微小部分分析・局所分析・表面分析を要求しています。そして、成分分析では、物質を構成している主成分は

```

*** ZAF3 ***
* ACCU = 15 [KV]

* STANDARD *
ELEM VAL. W-STD GZ GA GF NAME
SI KA 0.24178 0.98170 1.15822 0.99822 CA,Si,0-3
TI KA 0.59951 1.08619 0.99667 1.00000 TI,0-2
AL KA 0.10289 1.02227 1.25338 0.98880 NA,AL,Si-3,0-8
FE KA 0.69943 1.07832 0.99757 1.00000 FE-2,0-3
MG KA 0.60304 0.99792 1.23383 1.00000 MG,0
CA KA 0.34503 1.05287 1.02355 1.00000 CA,Si,0-3

OXYGEN = 6

OXIDE I-RATIO K-VALUE GZ GA GF WT(%) MOL(%) CATION
SI02 0.65370 0.15805 0.98106 1.26567 0.99926 36.964 39.098 1.3645
TI02 0.09710 0.05821 1.16872 1.04184 0.99997 10.921 8.687 0.3031
AL2O3 0.97210 0.10002 1.00417 1.29906 0.99469 19.356 12.064 0.8421
FE0 0.00062 0.00043 1.20256 1.01173 1.00000 0.063 0.055 0.0019
MG0 0.07310 0.04408 0.97169 1.43556 0.99509 8.241 12.995 0.4535
CA0 0.49600 0.17113 1.05280 1.02765 0.99466 23.911 27.098 0.9457
-----
TOTAL 0.53194 99.457
    
```

図2 Al-Ti rich部の定量分析結果

もとより、ますます微量の成分までが問題と成りつつあります。局所分析では光学顕微鏡レベル・電子顕微鏡レベルから原子レベルへと進んできています。さらに(どんなかたちであるのか)を問う構造解析・状態分析まで行わないとキャラクタリゼーションが完了せず、研究や開発が先に進まないという所まで私たちの科学はある意味では高度化していると言えるでしょう。微量化、微小化、構造解析の必要性の三つを私たちは最新の分析技術に求めています。しかし、それら三つの要素を両立させることは、残念ながら分析装置の側からは現状では技術的になかなか難しいことのようにです。例えば、汎用的に良く用いられている代表的な局所・表面分析にオージェ電子分光装置(SAM)、X線光電子分析装置(ESCA・XPS)、二次イオン質量分析装置(SIMS)がありますが、SAMは微小領域の分析では高性能ですが微量分析、状態分析を苦手としています。ESCAは状態分析について優れた能力を持っていますが微量分析、微小部分析は不得手としています。一方、SIMSは微量分析では高い能力を発揮しますが状態分析はほとんどできません。そんな中で、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)は、微量分析、微小分析、状態分析・構造解析のすべてをあるレベルですべてこなすとともに、微小部での微量分析、微小部での状態分析などを両立させることのできる数少ない装置です。

さて、前置きが長くなりましたが、このたび当機器分析センターでは、最新鋭・最高級の電子プローブマイクロアナライザー(株式会社島津製作所製EPMA-V6型)を設置いたしました。EPMA-V6型は、他のEPMAと異なり、特に微量分析、状態分析に優れた性能を持っているため、さまざまな物質について従来行っていた成分分析(定性・定量)だけに止まらない多角的なキャラクタ

リゼーションが行えるものと期待しています。

以下、EPMA-V6について簡単に紹介します。

電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)は、細く絞った電子線を試料に照射し、そこから発生する特性X線を波長分散分光器(WDS)で分離検出して微小部の元素分析を行う装置として、およそ30年前に誕生しました。この後装置は飛躍的な進歩を見て、現在ではあらゆるマイクロ分析・表面分析の基調をなす装置として、金属、半導体、鉱物、セラミックス、樹脂・高分子、触媒、生物組織に至るまで、幅広く利用されるに至っています。

一方、走査型電子顕微鏡(SEM)は、やはり細く絞った電子線で試料上を走査し、発生する二次電子を利用して表面の観察を行う装置で、電子プローブマイクロアナライザーと共に応用分野は極めて広範囲に及んでいます。EPMAとSEMは構造的に非常に似ているため当然一体化が計られ、現在ではすべてのEPMAはSEMの機能を有しています。

ここでは、この数年間で大きくそのイメージを変えた最新の電子プローブマイクロアナライザーEPMA-V6について、概要とその性能を紹介します。

2. 利用される信号とその役割

試料に電子線を照射すると、そのエネルギーの大部分は熱に変換されますが、他は図3に示すように多くの信号を発生させます。EPMAはこれらの信号のすべてを適切に利用することによって、微小部についての

- 1) 表面観察
- 2) 元素分析
- 3) 結合状態分析

4) 内部特性・結晶構造解明
 を行うものです。以下それぞれの信号につ
 いて簡単に紹介します。

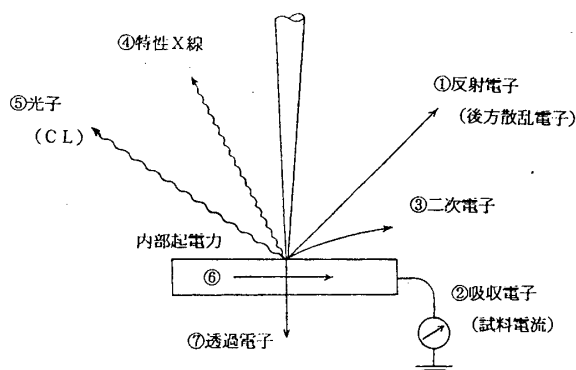


図3 EPMAに利用される信号

①反射電子

入射電子の一部は試料表面近くで弾性、非弾性に後方に散乱します。これは反射電子(BSE)と呼ばれ、試料表面の凹凸の影響を受けてその強度が変化すると共に、試料の原子番号が大きくなるにつれて増加します。凹凸による信号変化と原子番号の違いによる信号変化は分離して捕えることができますので、BSE像を撮影し、試料表面の凹凸の様子を調べたり組成のちがいを推定するのに用いられています。

BSEは、入射電子とほとんど同軸で検出(90°近い方向に反射する物を検出)することによって、非常に高感度になり、平均原子番号で0.1程度の差があれば写真上に明確なコントラストで描くことができるようになります。

②吸収電子(試料電流)

試料中に拡散した入射電子は、試料の原子と衝突を繰り返し、二次電子やX線その他様々なエネルギーの電磁波を励起させてそのエネルギーを失い、電流としてアースに流れます。これは吸収電子または試料電流(SC)と呼ばれ、主として入射電子の

密度のモニターとして用いられています。

③二次電子

入射電子が試料原子と衝突したために原子内の電子軌道から叩き出された電子を二次電子(SE)と呼んでいます。二次電子は、試料表面の凹凸に応じて変化しますが、50eV程度以下の弱いエネルギーしか持たないため、発生領域が極めて浅く空間分解能が高いこと、収集効率が良く微小電流値で分析が可能なこと、などから表面観察に用いられる重要な信号と成っています。EPMAでは、およそ6nmの分解能が得られますので、数万倍の拡大像の観察が可能です。二次電子像は焦点深度が深いので凹凸の激しい複雑な形状のものでも観察できるのも特長の一つです。

④特性X線

入射電子と試料構成原子との衝突によって励起される電磁波のうち分析に利用される最も重要なものはいうまでもなく特性X線です。特性X線の波長と試料の原子番号の間には一定の関係(Moseleyの法則)があり、その波長を調べることで元素の定性分析が、さらにその強度を測定することによって定量分析を行うことができます。

さらに、X線の波長や波形が化学結合の違いによってわずかに変化することを利用して元素同志の結合状態や価数をミクロ領域で測定することができ、重要な応用分野として注目されています。

X線の波長を調べるX線分光器には、X線が波の性質を持つことを利用して分離する波長分散分光器(WDS)とX線がエネルギーの粒子の性質を持つことを利用して分離するエネルギー分散分光(EDS)があります。

EPMA-V6には双方を装備していま

すが、本格的な分析には前者を用い、大雑把に試料の概要を掴むだけの場合は後者が便利です。

⑤カソードルミネッセンス

X線に比べより長い波長の光(近紫外・可視・近赤外)であるカソードルミネッセンス(CL)は、成分や結晶状態特有のスペクトルを持ち、状態変化や内部特性を知るために用いられています。X線を用いても状態分析を行うことができますが、波長の長いCL光は状態変化に対しさらに大きく変化しますので、より精密に状態分析・構造解析を行うことができます。また、蛍光体や発光ダイオードでは、発光特性を直接的に測定することができとくに有効です。

その他、半導体のP/N結合部などでは電子線照射によって⑥内部起電力が生じたり、試料が薄い場合には入射電子は試料を突き抜けるため⑦透過電子として検出し、組織の様子を観察することができます。

3. 装置の構成

EPMA-V6の原理的構成図を図4に示します。

◆フィラメントから放出された熱電子は、ウェーネルトで輝点を作り、ウェーネルト/アノード間の電位(加速電圧)によって加速された後、収束レンズと対物レンズで最小6nm程度に絞られて試料上に照射されます。ビーム径は分析の目的に応じて $200\mu\text{m}\phi$ 程度まで自由に制御が可能です。

◆途中、数段の絞りが設けられ、収差の多い不必要な電子線はカットされます。

一般のEPMAはすべて、観察モードから分析モードへと分析条件を変更する際に絞りを切り替える必要がありますが、操作性や自動化への障害となっており、EPMA-V6ではその必要はありません。

非点収差コイルは、試料上に照射される電子線を真円に整えるためのものです。

◆電子線は、偏光コイルによって試料面上で $1\mu\text{m}$ 角 $\sim 5\text{mm}$ 角程度の範囲を操作することができます。二次電子やX線の信号は

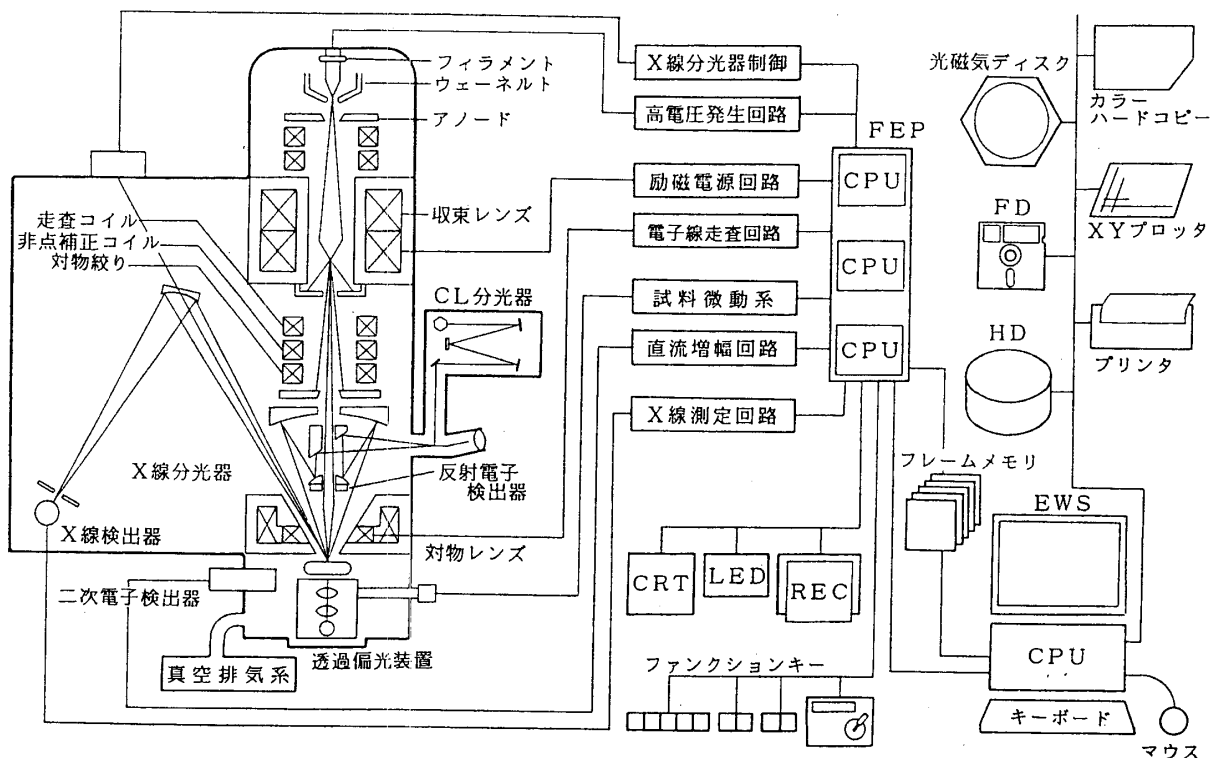


図4 EPMAブロック図

電子線走査と同期して走査されるCRT上に二次元分布像として表示することができます。CRTの走査幅は一定ですので、表示される像の倍率は試料上の電子線走査範囲とCRT面積の比で自由に、簡単に決めることができます。

- ◆観察光学系は、分析したい場所を確認するために必要であるとともに、分析位置をX線分光の焦点上に正確に合わせるために不可欠です。
- ◆また、カソードルミネッセンス信号は光学顕微鏡を通して分光器に導かれます。300 nm~900nmの光を分光し電子信号やX線信号を用いる分析と同視野で同時分析を行うことができます。
- ◆試料微動系は分析試料をXYZ方向に駆動します。分析位置を設定後、多点の自動分析、線分析、面分析などを行うことができます。電子線走査による面分析はあまり広い範囲はできないため、数100 μ m~cmオーダーの広域については、試料ステージを二次元的に走査して元素の分布を得ることのできるカラーマッピングが可能となっています。
- ◆鉱物の薄片試料を分析する場合は、試料下部から偏光を照射して観察する透過偏光観察装置を用います。
- ◆WDSを用いる分析では、通常X線分光焦点内に試料をセットする必要があり、試料面は平面でなければなりません。しかし、EPMA-V6にはフォーカスフィードバックステージ(FFS)が装備され、試料が分光焦点から外れないよう装置が絶えず補正しています。分析位置探しが楽なばかりでなく、曲面率を持つ試料でも自動分析やマッピング分析が可能です。
- ◆分光器は全部で7チャンネルを装備しています。結晶分光器4台、グレーティング分光器1

台、エネルギー分散分光器1台カソードルミネッセンス分光器1台となっています。これで短波長はおよそ1 \AA 、長波長側ではおよそ9000 \AA までの広い波長範囲の分析を行うことになります。EDSは検出感度や元素分離能力はWDSに比べ劣りますが、二次電子を観察する時とほとんど同じ条件で同時多元素の分析ができるのが利点です。

- ◆7台の分光器のうちWDS X線分光器は5台ということになり、これで、Be~₉₂Uのすべての元素の検出が可能であるとともに、数元素の同時分析が行えるようになっています。
- ◆X線の検出感度、信頼性、精度などはX線の波長を分離する分光結晶のタイプや良否にも依存しますが、ことにX線の取り出し角度に大きく左右されます。電子の入射によって励起され発生したX線は試料自身によって吸収され減衰します。したがって、X線取り出し角度はできるだけ大きく設計しなければなりません。また、試料面の凹凸の影響やX線分析の空間分解能の点からもX線は高い角度で取り出すほうが有利となります。EPMA-V6は、X線取り出し角度が52.5°という高角度をもっているのが特長です。
- ◆分析に用いられるX線スペクトルの波長は通常およそ1 \AA ~90 \AA 程度で、LiF、PET、RAP、PbSTなど4種の分光結晶を用いて分光され、検出器に入ります。分光結晶で回折される角度と特性X線の波長の間には一定の法則(Braggの法則)が成立しますので、分光結晶を回転駆動することによって、測定元素のスペクトルを選択することができます。分析可能元素は一般に、B~₉₂Uです。
- ◆EPMA-V6は分光素子にグレーティングを用いたX線分光器を持ち、さらに長波

長の170Åまで検出が可能となっているのが特長です。長波長の分光は状態分析の能力をさらに高いものとしします。また、⁴Beの分析を可能としています。

- ◆試料に近いところにシンチレーターとフォトマルチプライヤーによる検出器が取り付けられ、二次電子を選択検出しています。
- ◆入射電子の多くは入射角度とほとんど同軸に反射していくため、反射電子検出器は高い角度で検出するよう観察光学系の下部に取り付けられ、飛躍的な高感度を実現しています。
- ◆全体の系は、ロータリーポンプとディフュージョンポンプを用いて 10^{-3} Pa オーダーの真空が保たれ、ピニラおよびベニング真空計によって高真空まで制御、表示されています。
- ◆電子光学系、試料微動系、X線分光系、走査・信号処理系のすべては本体内臓のFEP（フロントエンドプロセッサ）によって自動制御されています。

E PMAによる分析は他の分析装置に比べ、加速電圧、試料電流、分光器駆動、試料駆動、ビーム径・走査制御など分析条件に関わるパラメーターが多いため操作が大変難しいとされていますが、それらをコンピューター制御により自動化することで、E PMAのオペレーションはむしろ易しいものとなっています。個々の操作を自動化するばかりでなく、それらを組み合わせた一連の操作の自動化や、昼夜の無人運転も可能となっています。

- ◆また、28.5Mipsという超高速ワークステーションがユーザーインターフェースに用いられており、FEPを統合し指令を与えるとともにデータの解析や処理を行います。19インチのマルチウィンドウ大型CRTとマウスを用いてオペレートを行い、E PMAの持つ基本性能をフルに引き出すことが

できます。

4. 基本性能

E PMAは、固体であればほとんど全て分析が可能であることと、表面分析装置の入り口にあって、歴史が長く、ハード・ソフトともに完成度が高いのが特長です。E PMA-V6のもつ基本性能をまとめます。

①表面観察能力

二次電子像では、画面上で6 nmの分解能を有しています。

実用倍率で、 $\times 20 \sim \times 100000$ 程度の観察が可能です。

反射電子像の分解能は二次電子像とほとんど変わりません。反射電子による組成像では平均原子番号0.1以下の違いをコントラスト差として現すことができます。

②元素分析の検出感度

⁴Be \sim ⁹²Uの全元素の検出が可能です。

WDSを用いて、1 \sim 10ppmの検出能力を持っています。

しかし、検出限界は、検出元素、マトリックスの元素、分析条件などによって極端に変わるので注意を要します。

EDSでは検出限界は1000ppm程度になり、軽元素、微量元素の検出は困難です。

③空間分解能

0.1 μ m \sim 1 μ m程度の微小物を分離識別することができます。

空間分解能も、元素やマトリックスによって大きく異なります。

薄膜の分析の場合は、数Åの膜厚に対しても感度を持つ場合が多く、十分な分析が可能です。

④分析所要時間

定性分析 : およそ0.1%以上の含有量

の全元素を検出する条件で、90秒～180秒で定性分析を完了します。

EDXでは主成分の分析では数10秒と多くの時間は要しませんが、0.1%検出の条件では、400秒を要します。

定量分析 : コンピューターを用いた分析では、定性分析で存在元素を判断すると同時におよそその定量分析値が打ち出されてきます。

およそ180秒で定性・定量分析を完了することになります。

標準試料を用いた精密定量分析は、元素数によりますが、ルーチン分析では10元素1試料3～4分前後を要します。

高い定量性をもつのもEPMAの特長です。

X線像撮影 : 500 μ m角以下の視野の場合、電子線走査でおよそ3分程度で撮影します。

視野が500 μ m角を越える場合は、ステージを走査します。最大速度では約5分で分光器の数だけの元素のマッピングを同時に取り込むことができます。

マッピング可能な最大面積は鉱物の薄片を観察する透過偏光装置を用いる場合50mm \times 65mmです。

⑤状態分析

様々な元素について、その化学結合の

状態を知ることができます。

結合状態の分析法としては、XPSをはじめ、FTIR、XRDなどがありますが、EPMAによる状態分析は、1 μ mの微小部で可能であることが特長です。酸化、窒化、炭化の形態の違い、酸化物の価数のちがい、硫黄化合物の形態の違いなどをミクロの領域で明らかにすることができます。

波長の長いX線やさらに長波長の可視・近赤外の光は状態変化に大変敏感です。で、軟X線やカソードルミネッセンスを用いる状態分析はこれから取り組むべき大きなテーマとして期待しています。

5. 分析応用例

応用データの例を示します。

図5は、いばえを観察した二次電子像の例です。

通常の光学顕微鏡では得ることのできない深い焦点深度で観察できるのが特長です。

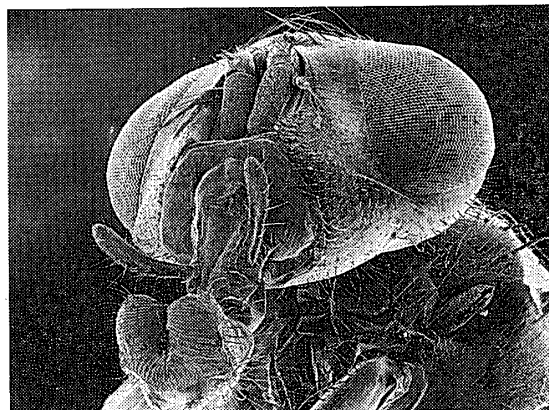


図5 いばえを観察した二次電子像

図6は、けい酸塩鉱物の定性分析例です。
Andesite (安山岩) 中の Augite (輝石の一種) の分析を行いました。

4つの分光結晶を用いて全元素の定性を行い、検出ピークについてコンピューターが自動検索をおこなって元素を判断しています。存在を確認した元素に付いては、存在量に応じてクラス分けを行うと共に、スタンダードレス定量分析を行い、含有量を打ち出しています。分析に要した時間は、およそ3分です。

存在するわずか100nmの誘電体膜がはっきりと確認されています。オリジナルデータはカラーマッピングでそれぞれの元素について、

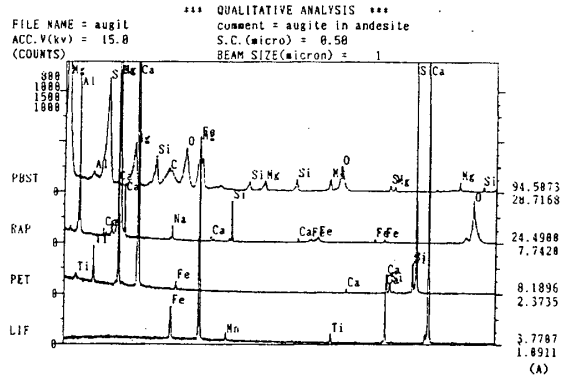


図6-(1) けい酸塩鉱物の定性分析例

図7は、高炭素鋼を用いた鉄道のレールの破壊の原因を調べた例です。SEM像観察と同じ視野での特性X線の撮影は最も一般的に行われる分析の一つです。

破壊の起点に、Ti, Mnの酸化物の存在が確認されています。これは、製鉄の過程で鉄に溶け込む酸素を除去するため添加する脱酸材で、本来完全に除去されなければならないものが介在物として残り破断の原因になったことが分かりました。

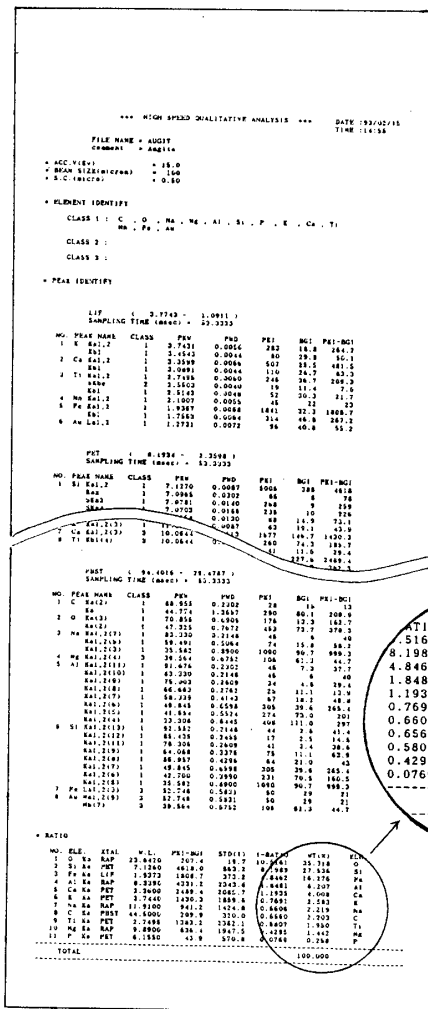
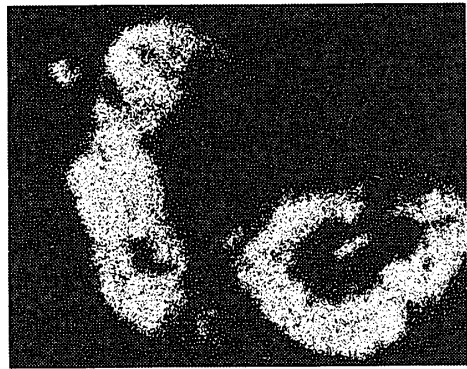
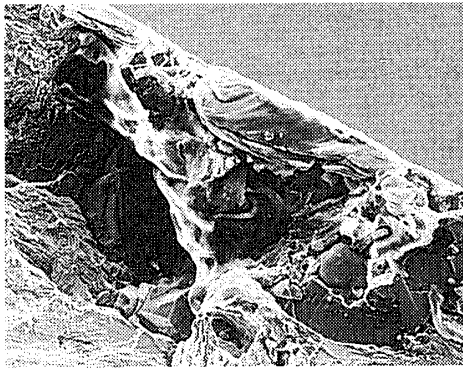


図6-(2) けい酸塩鉱物の定性分析例

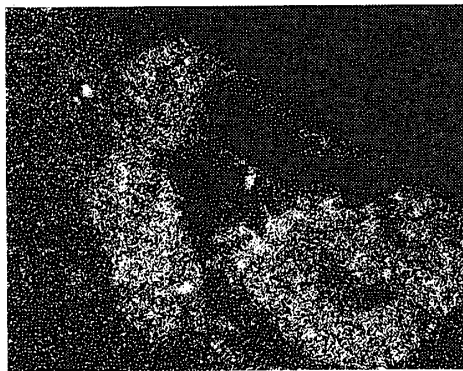
図8は、1Mbit DRAMの断面を×20000で分析したものです。

集積回路は高密度化が進み、このような複雑な構造を持つ素子を数mm角のチップ上に数100万個形成させなければなりません。わずかな回路に取っては致命的な欠陥となるため、高い分解能での分析・評価が必要とされています。このデータでは、Al電極の下に

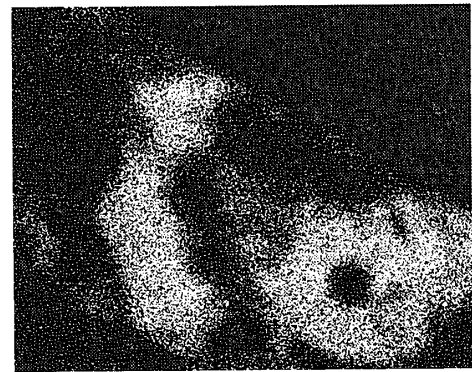
ATIO	WT(%)	ELE.
0.5161	35.318	O
0.1989	27.536	Si
4.8452	16.276	Fe
1.8481	6.207	Al
1.1935	4.008	Ca
0.7691	2.583	K
0.6606	2.219	Na
0.6560	2.203	C
0.5807	1.950	Ti
0.4295	1.442	Mg
0.0769	0.258	P
100.000		



Ti

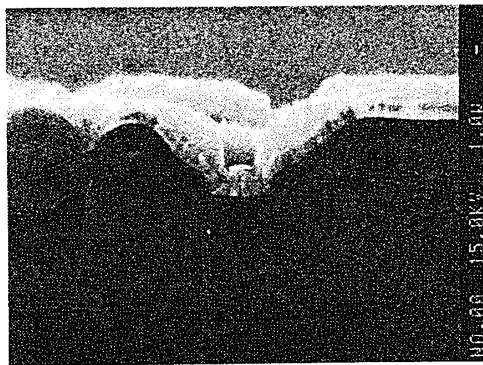


Mn

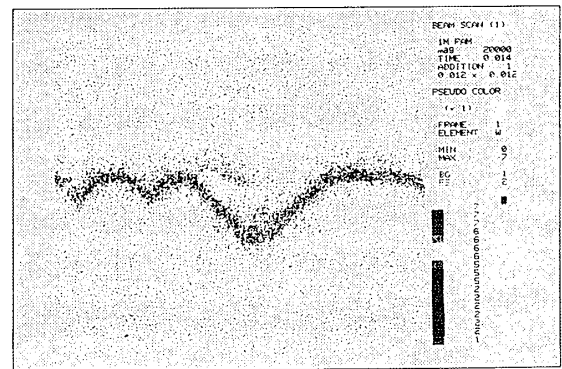


O

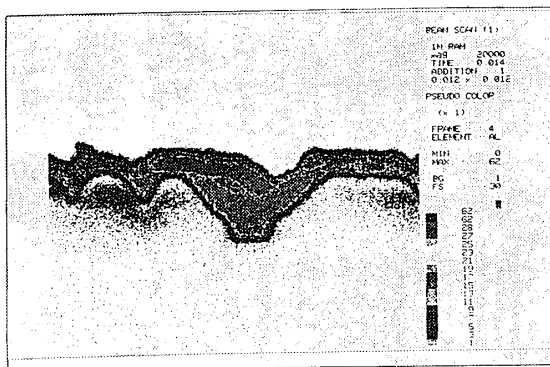
図7 高炭素鋼を用いた鉄道のレールの破壊の原因



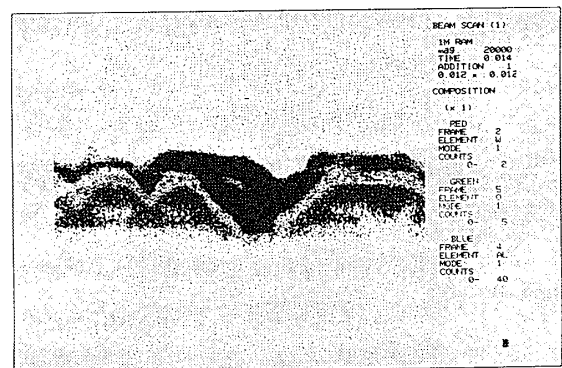
SEM



W



Al



W, O, Al 同時表示

図8 1MビットDRAM断面

濃度の高低を色分けして表示しています。

合成図は、Alを青、Wを赤、Oを緑で表示しています。この様に、E PMAは微細な構造のものでも高い分解能で分析し、分かりやすい表示を行うことができます。

図9は、植物性プランクトンに含まれるわずかな量のPをWDSで分析したものです。Pは、プランクトンの成長の初期過程において特に重要な働きを持つ元素だと考えられています。

しかし、家庭用洗剤などの生活汚染で水が汚れると、プランクトン

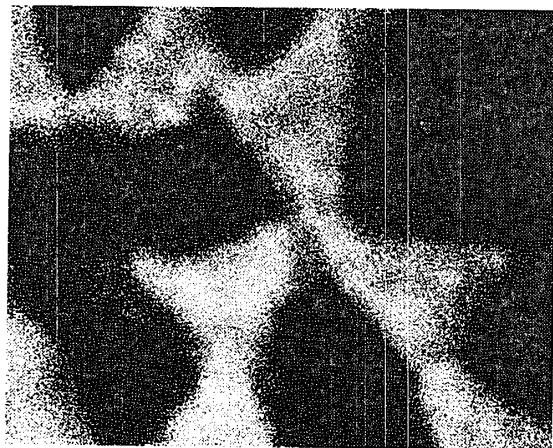
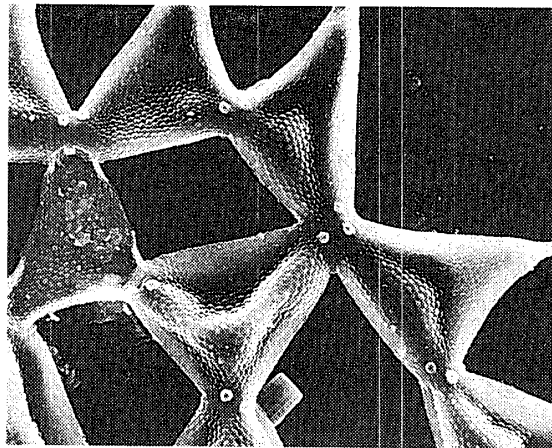


図9 植物性プランクトンに含まれる微量のPをWDSで分析

のPの含有量に以上が生じます。したがって、プランクトン中に含まれるPの量を測定することによって、逆に水の汚染の度合いが分かることになります。

感度の高いE PMA-V6は、この様に熱に弱い生物試料の高感度分析もできるのが特長です。

図10は、様々な炭素について、Cのスペクトルをプロファイルした状態分析の例です。グラファイトとダイヤモンド、また種々のカーバイトでスペクトルが異なりますので、そのスペクトルの形から化合形態を知ることができます。

状態分析は、表面改質、セラミック焼成、介在物分析、腐食過程の究明、汚染や付着物の履歴解明、各種反応の分析など、元素分析だけでは解明できない困難なテーマに対しても答えてくれる有効な手段です。

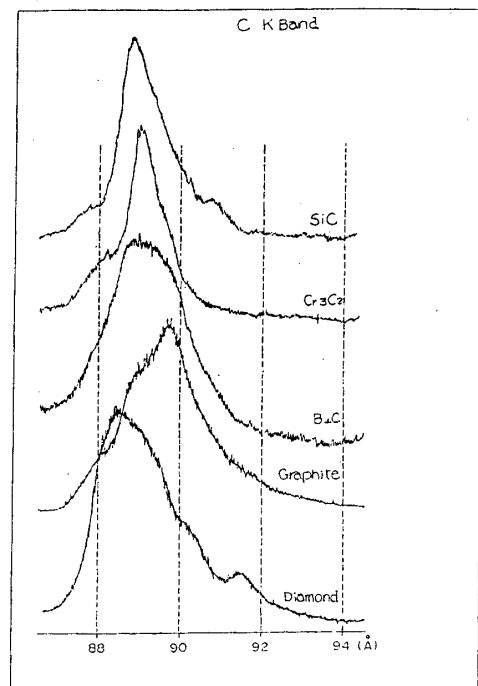


図10 様々な炭素についてのCスペクトル

図11は、グレーティング分光器を用いて得た SiLBand のスペクトルを示すものです。波長はおよそ140Å ですが、Metal Si, Si₃N₄, SiNi₂などの結合形態の違いを他のX線領域では決して明らかにできない大きなスペクトル変化として表すことができることを示しています。

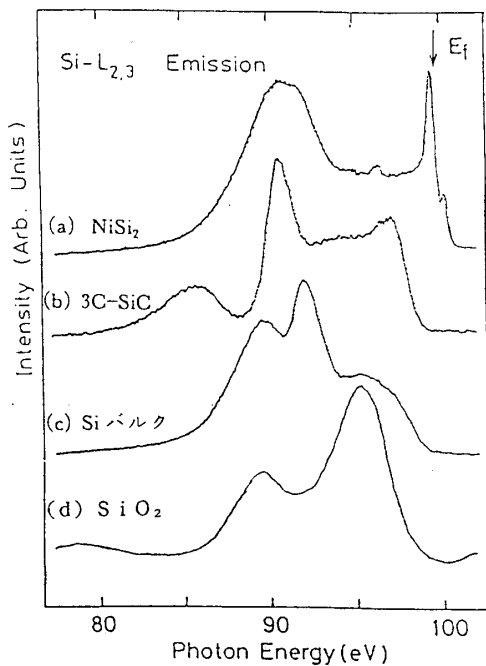


図11 グレーティング分光器を用いて得た SiLBand

図12は、カソードルミネッセンス分光器を用いた SiC のスペクトルです。シリコンカーバイド (SiC) には、3C, 4H, 6H, 15Rなど、結晶形態の異なる幾つかのタイプがありますが、X線スペクトルではその違いを表すことはできません。しかし、数100nmの光のスペクトルを用いればその結晶形態の違いをこのようにはっきりと分離認識することができます。

図13は、GaAs 中の極微量 Si をピークとして検出した例です。

10^{-17} atoms/cm³ オーダーの極微量で、重量パーセントでは ppm オーダーです。従来の EPMA では考えられない高感度を実現しています。

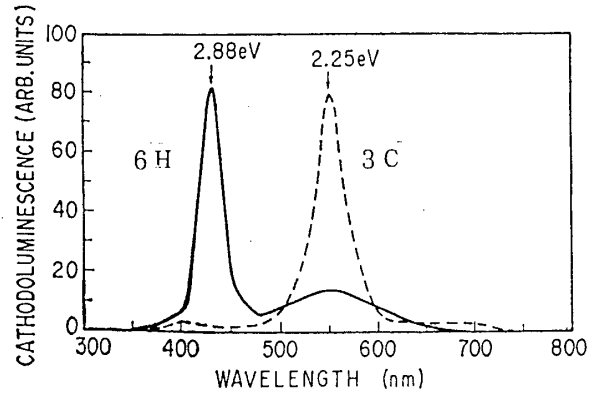
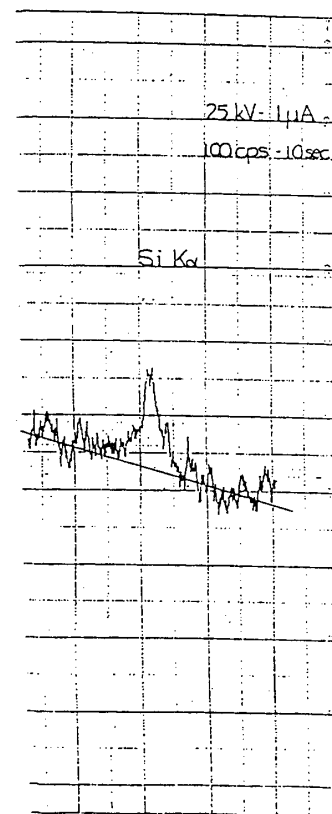


図12 カソードルミネッセンス分光器を用いた SiC のスペクトル



3×10^{17} Atoms/cm³

図13 GaAs 中の微量 Si の検出

6. む す び

以上、最新の電子プローブマイクロアナライザーの概略を説明しました。一読しておわかりのことと思いますが、この装置は超高速マルチアナライザーです。学内の多くの方が使用されて、当機器分析センターから多方面にわたる研究成果が発表されることを期待しています。

参考文献

- ・電子線マイクロアナリシス 副島哲義
日刊工業新聞社
- ・表面分析基礎コーステキスト
島津分析センター
- ・E PMA 状態分析テキスト
島津分析センター
- ・表面分析の動向 篠山哲明
島津第二分析事業部
- ・E PMA アプリケーションニュース
島津分析センター
- ・島津評論 Vol. 47 1990 No.1

- ・SiC 耐環境光素子の研究 三沢俊司
電子技術総合研究所彙報
第48巻第5. 6号