

# X線マイクロアナライザーとその応用

①

地質調査所に 日本電子製JXA-3A型 X線マイクロアナライザーを設置したので 本装置について紹介してみよう

## はじめに

本装置の名称は 詳しくは Electron probe X-ray microanalyzer といわれるが 通常 略して EPMA または XMA と呼んでいる。日本語では X線マイクロアナライザー または 電子線マイクロアナライザーと いうている。

その原理については後述するが 1口でいえば 蛍光 X線分析装置に類似する元素分析機器の 1種である。

しかしながら 蛍光 X線分析装置と比べて根本的に異なる点がいくつかある。まず第1は 蛍光分析では X線を試料に照射するのであるが 本装置は 電子線を照射する点である。第2は この電子線は焦点の大きさが直径約 1 $\mu$  程度に小さく絞ることができる点である。

第3は 試料に電子ビームを照射する場合 その場所を光学顕微鏡によって 正確に直接観察することができる点である。第4は この照射電子ビームは 2次的に走査することができ これによって試料上の元素の分布状態をブラウン管上で観察することができる点などである。

本装置は 1949年に R. Castaing によって その原理が発表され 1955年にフランスの Cameca 社で 初めて製品第1号機が展示された。その後 約10年の間主としてフランス イギリス アメリカ 日本で 本装置の試作改良が進められ 今日では約20社以上のメーカーによって製作されている。一方 その応用面においても めざましい発展をとげ とくに冶金 金属 金属化学 窯業方面の一般工業はもちろん 生物学 医学方

広 渡 文 利

面にも利用されている。近年では 地質学 鉱物学の研究にも利用され 興味ある事実が発表され 新しい研究分野が開拓されつつある。さて 本装置についてはすでに国内でも物理学者 化学者によって多くの解説書が報告されているが この際 地質学 鉱物学を研究するものの立場から 本装置の原理 構造 および利用面について解説を試みることにする。

## (I) 本装置の開発の歴史

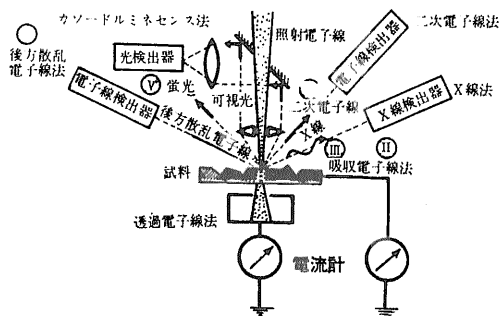
本装置を最初に考案したのは アメリカの J. Hillier で1943年のことである。彼は1947年にアメリカの特許を得たが実用化に至らなかった。その後1949年に A. Guinier の指導で 現在パリ大学の教授である R. Castaing によって 電子顕微鏡と蛍光 X線分析装置を組み合わせた装置が提案され 実用化されるようになった。

Castaing によって開発された装置は 径1 $\mu$ 以下に絞られた電子ビームを試料にあて それから発生する特性 X線を X線分光器で測定して定量分析を行なうものでいわゆる「静止型」X線マイクロアナライザーと呼ばれるものである。本装置を初めて製品化したのは フランスの Cameca 社で1956年である。

一方 1955~1956年頃から イギリスの Cavendish Laboratory の V. E. Casslett, P. Duncumb らは この装置に新しい工夫を加えた。すなわち 彼等は 1 $\mu$ 以下に絞られた電子ビームを試料面上を走査させ 試料面から発生する特性 X線の強度を利用し ブラウン管の輝度変調を行ない 試料面における各元素の分布状態を直接ブラウン管上で観察することに成功したのである。この装置は 前述の静止型に対して 「走査型」X線マイクロアナライザーと呼んでいる。現在 製作されているものは ほとんどこの走査型である。また この装置は特性 X線像ばかりでなく 試料から得られる吸収電子像 および後方散乱電子線像もブラウン管上で観察することができるのである。この走査型 X線マイクロアナライザーが開発されるようになって 金属 冶金 窯業 一般工業方面に 一段と利用が活発になり 各国競って本装置の製作を開始し 現在までに知られているおもなメーカーは 第1表に示すように 10数社が知られている。おもな開発国は アメリカ イギリス 日本である。さて わが国では 1960年頃から製作が初

第1表 おもな製作会社

フランス	Cameca 社
イギリス	Cambridge Instruments. Co., Ltd. Metropolitan Vickers Associated Electrical Industries Ltd
アメリカ	Aplyied Research Laboratory U.S. Steel Corporation Elion Instruments Inc. Philips Electronic Instruments Co., Ltd Materials Analysis Co.,
日 本	日本電子(株) 日立製作所 明石製作所 島津製作所



第1図 照射電子線による種々の情報

められ 現在では 日本電子(株) 日立製作所 明石製作所 島津製作所の4社によって製作されている。

## II) 原理および構造

X線マイクロアナライザーの原理を簡単に説明すると直径1 $\mu$ 以下に絞った電子線を 固体試料の表面に照射し 試料中に含まれる元素の特性X線を励起させ その特性X線の強度と波長を X線分光器で測定することによって 試料の定性 または定量分析を行なう1種の元素分析装置といえることができる。

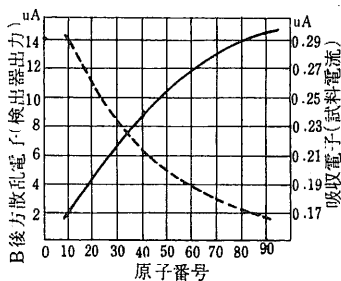
すなわち 電子銃で加速された(5~50kV)電子線は対物レンズによって直径1 $\mu$ 以下に絞られ 試料に対して垂直に照射される。この際 どのような現象が起こるかという 照射された電子線は 試料中にあらゆる方向に浸入 拡散して行き 最後にその運動のエネルギーを失う。この時照射電子線は 試料からつぎのような情報を得ることになる(第1図):

- (i) 後方散乱電子線
- (ii) 吸収電子線
- (iii) X線(連続X線 特性X線を含む)
- (iv) 2次電子線
- (v) 蛍光

などである。すなわち 照射電子線の1部は 試料表面から空間中へ後方散乱電子線として放射され 残りが

第2表 おもな元素の臨界励起電圧

原子番号	元素	K 線	L 線	M 線
13	Al	1.6 k.e.V.	0.09 k.e.V.	
20	Ca	4.0	0.40	
26	Fe	7.1	0.85	
32	Ge	11.1	1.4	0.19 k.e.V.
38	Sr	16.1	2.2	0.36
42	Mo	20.0	2.9	0.57
47	Ag	25.5	3.8	0.74
58	Ce		6.6	1.4
74	W		12.1	2.8
79	Au		14.4	3.4
92	U		21.8	5.5



第2図 平均原子番号に対する吸収電流強度と反射電流強度

試料中へ吸収され 吸収電子線となってアースへ流れて行くのである。また 一方電子線の照射点からは X線 蛍光 2次電子線が放射される。現在のX線マイクロアナライザーでは これらの情報の内 主として後方散乱電子線 吸収電子線 およびX線(特性X線)をとらえ 定性 または定量分析を行なっている。

これらの関係を今少し詳しく説明すると

### i) 後方散乱電子線による情報

試料に加速された電子線を照射した時 空間中へ後方散乱電子線を放射するが この強度は 試料の化学成分と 試料表面の凹凸によって定まってくる。第2図に示すように 原子番号が増すにつれて 後方散乱電子線(反射電流)強度は増大する。つまり 後方散乱電子線は 試料表面における元素の分布状態と 試料表面の凹凸とを同時に表すのである。そこで この装置では後述するように Silicon P-N Junction という1種の立体観察装置をとりつけ これによって元素の分布状態と表面の凹凸状態とを別々に観察することに成功している。つまり この装置では元素の分布状態のみを観察する場合は 化学成分像 (composition image)として観察することができ 試料の表面の凹凸状態のみを観察する場合は 凹凸像(Topography image)として観察することができるのである。

### ii) 吸収電子線による情報

試料に電子線が照射される時 電子線は試料に吸収され 吸収電子線(または試料電子電流)として表示され アースへ流れ去る。この吸収電子線は 加速電圧に関係なく 試料の平均原子番号と試料表面の形状によって定まる。ただ 吸収電子線は 後方散乱電子線に比べて情報が豊富であるので これによって得られる吸収電子線像(Absorbed electron image)は 鮮明で 光学顕微鏡の役目を十分に果たすことができる。

### iii) 特性X線による情報

加速された電子線で照射された試料から 連続X線と特性X線が放射される。特性X線は 照射された電子

線の加速電圧が ある値(Vk)に達しないと発生しない。この電圧(Vk)を励起電圧と呼ぶ。第2表に おもな元素の励起電圧を示す。このようにして 試料から得られた特性X線は X線取出窓から外部に取り出され 分光結晶によって波長的に分離され X線検出器によってパルスの形で取り出される。このパルスは 一般にパルス高が低いので前置増幅器 比例増幅器によって増幅され さらに波高分析器を通して ブラウン管上に1つのパルスが 1つの輝点となって表われる。そこで照射した電子線を2次的に試料上を走査するのと同期して ブラウン管上の電子ビームを走査すれば 試料面上の元素の分布状態を ブラウン管上に輝点の密度の差として表すことができる。この方法を 特性X線像(X-ray image)と呼び 元素の分布状態を2次的に観察することができる。

以上の各種の情報は 対物レンズ中に組みこまれた光学顕微鏡によって 試料面上の位置と 元素の分布状態および 凹凸の状態を対照しながら観察することができるのである。したがって これらの方法は いわば定性分析ということができる。

X線マイクロアナライザーの特徴は このような2次的な元素の分布を定性的に知るばかりでなく さらに半定量 定量分析を行なうことができるのである。たとえば 試料上のある方向に ある元素がどのような分布をしているかを調べる場合は 電子線をその方向に移動させ X線分光器をその元素の波長に合わせ 線走査(Line-scanning)を行なえば 1次的な濃度分布を知ることができる。この結果は 直ちにブラウン管上に画くこともできるし 記録計に画かせることもできる。この方法を線分析(Line analysis)と呼んでいる。

また 試料上の微小領域に どのような元素がどれ位含まれているかを知りたい時は 電子線を目的の場所に移動させ その点に固定し X線分光器を自動的に送っ

てそれぞれの特性X線の波長と 強度を記録計に記録させれば その点に含まれる元素の種類と濃度を知ることができる。この方法を点分析(Spot analysis)と呼んでいる。しかしながら これらの線分析 および点分析の場合は いずれもX線の強度が元素の濃度とは 1義的に正確に比例しないから 半定量分析ということになる。つぎに 定量分析を行なう場合は 点分析の操作と同様に 試料上の分析すべき場所に 電子線を止め X線分光器を分析すべき元素の波長に正確に合わせ 未知試料からのX線強度をX線計数計によって 正確に測定する。一方 その元素を含む標準試料について測定を行ない これらの結果から未知試料の濃度を近似的に求める。いま 未知試料のある元素AのX線強度を $I_s$  A元素を100%含む標準試料の強度を $I_p$  とすれば 未知試料の元素の濃度 $C_A$ は 近似的に次の式で表わされる。

$$C_A = I_s / I_p$$

しかしながら 正確な濃度を求めるには 後述するように 試料による吸収効果 試料の平均原子番号効果 および特性X線 連続X線による蛍光励起効果などの複雑な補正計算を行わねばならない。

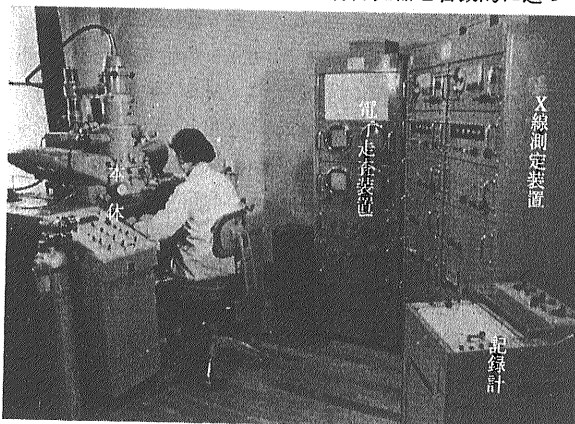
ところで 当所に設置されたX線マイクロアナライザーによる分析可能な範囲は Na(12)からU(92)までであるが さらに結晶格子の大きい分光結晶(Pb-st, Ba-st)増幅器 検出器を位置すれば C O N Bまで分析可能である。

### III) 装置の構成

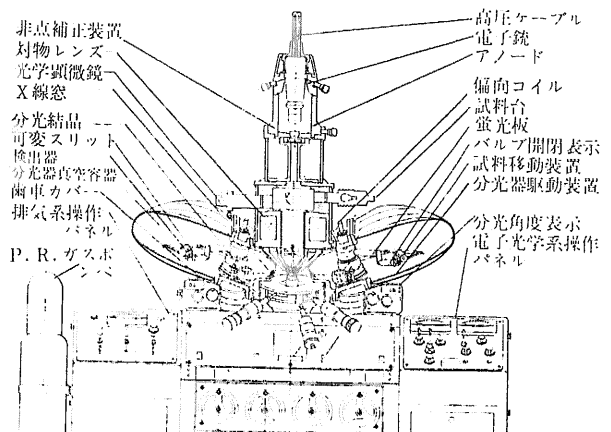
本装置は 第3図に示すように 本体 X線測定装置(第3図) 電子走査装置 および記録計からなる。以下 それぞれについて説明する。

#### 1) 本体

第4図に示すように 本体はつぎのようなものからな



第3図 X線マイクロアナライザー (JXA-3A型)



第4図 X線マイクロアナライザーの本体

る。電子線を細く絞る電子光学系 試料を観察す光学観察系 試料を装入移動させる試料室 左右2組のX線分光系 および排気系などである。

まり大きく取れない欠点がある。また 対物レンズのポールピースの口径が 対称のものと同非対称のものがあるが 本装置では 対称のポールピースである。

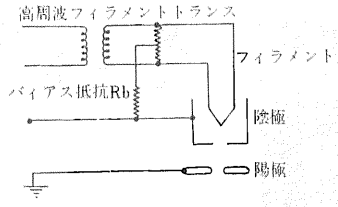
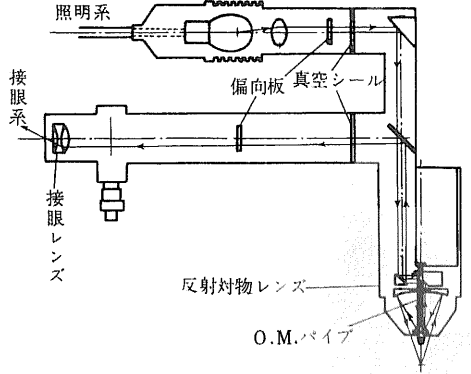
また通常 対物レンズは 回転対称な分布をもつ磁界型レンズを用いるために 球面収差を小さくするために短焦点にする以外に方法はない。長焦点で 球面収差の小さいレンズが作られればもつとも都合がよい。

i) 電子光学系 (第5図)

1 $\mu$ の電子ビームを作る装置で 電子銃 非点補正装置 対物レンズ 絞りがおもな部分である。

c) 非点補正装置・絞り

非点補正装置は 電子銃の陽極(アノード)の下部に取り付けられており しばりは 対物レンズ中に組み込まれた有孔光学顕微鏡の先端に取り付けられている。し



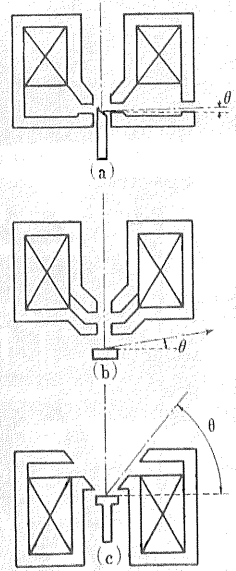
↑ 第9図 反射対物レンズの光学系

← 第7図 電子銃の電気回路

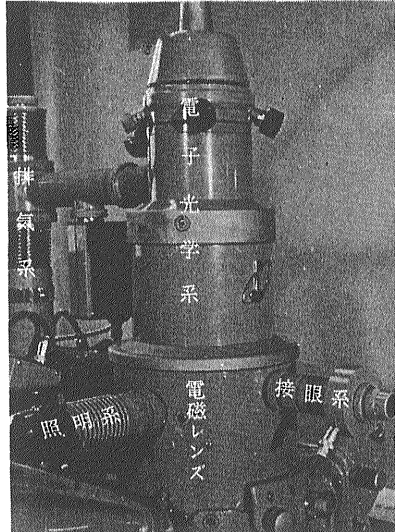
b) 対物レンズ(電磁レンズ)

加熱ファイラメントの像は 対物レンズによつて絞られる。対物レンズの構造は 光学顕微鏡が組み込まれたり X線分光器の影響をうけて かなり特異な構造となる。第8図に いろいろな対物レンズの構造を示すが 本装置は (b)の型である。これは Castaing によつて採用された方式で フランスの Cameca 型といわれる。この対物レンズの特徴は 光学顕微鏡を組み込むことができ 試料室が広くとれることである。ただし X線の取り角があまり大きく取れない(15~20°)のが欠点である。

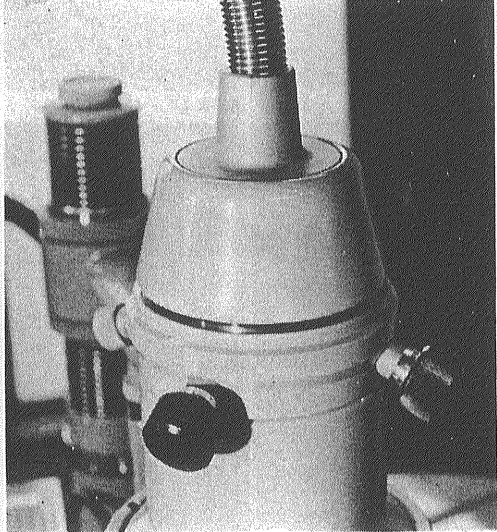
本装置と対称的なのは (c)で 対物レンズがまったく逆の構造をしている。本装置は X線取り出角が 大きくとれる(52~57°)利点はあるが 試料室の広さはあ



第8図 対物レンズの種類



第5図 電子光学系と光学顕微鏡



第6図 電子銃の部分

ぼりは タンタル金属で作られており 径0.2mmのものである。電子ビームによって汚れるので 2~3 週間に1回位の割合いで清掃しなければならない。

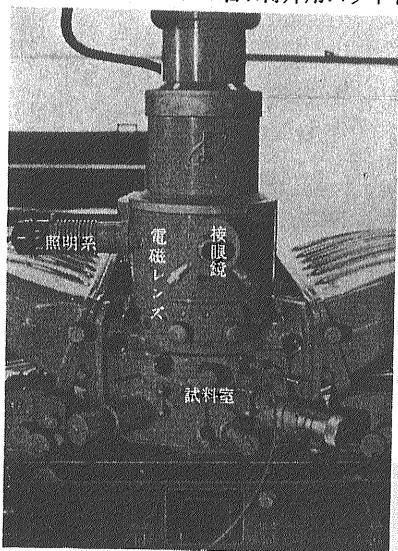
ii) 光学顕微鏡系

試料に電子ビームが当たる場所を観察する部分で 反射装置と透過装置からなる。第9図に反射対物レンズの光学系を示す。反射対物レンズは電子ビームを通すために中央部に穴があけてあり 中心に O.M パイプが取り付けられている。照射系の光源から送られた光はプリズムと反射鏡を通して 試料に照射され 再び反射を繰り返して接眼レンズに入る。反射対物レンズの倍率は約30倍で 接眼レンズの倍率は10倍である。したがって 総合倍率は 大体 300 倍でやや高倍率すぎるので 試料面上で目的の場所を探すことは容易でない。このために あらかじめ試料に印をつけておくと便利である。また 透過試料に対しては 透過照明装置がとりつけられており 岩石薄片用スライドをそのまま装入

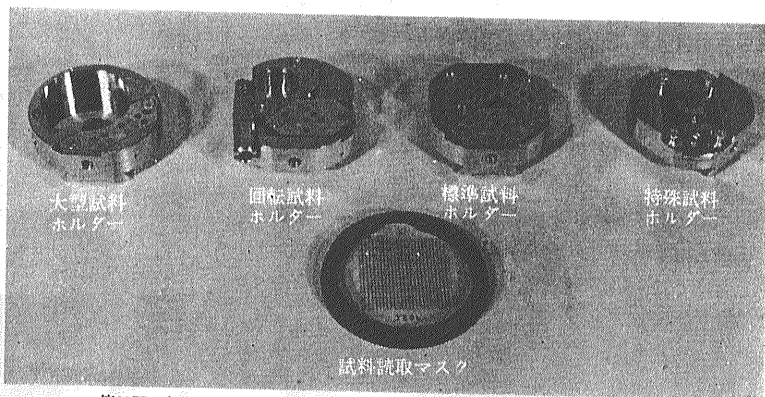
して観察することができる。なお 反射 透過ともに偏光装置がとりつけられている。これらの光学顕微鏡の分解能は 電子ビームの直径が1 $\mu$ であるので その程度であればよい。

iii) 試料室(第10 11図)

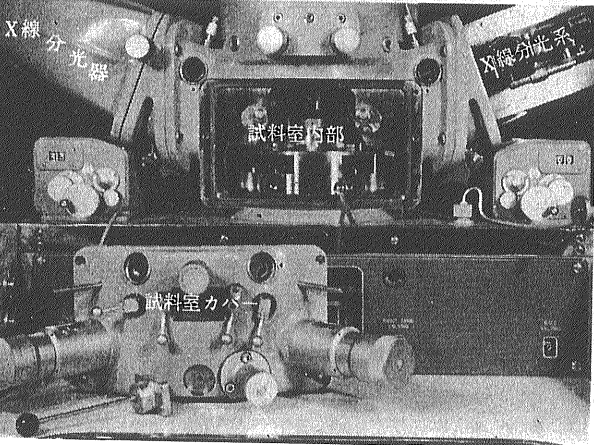
試料室は 試料のとり出し 挿入のために エアロック方式が採用されている。試料交換時には高真空の本体と隔離することができるが 排気時間は1分である。試料は 試料ホルダーに装てんされて試料室に装入する。試料ホルダーの種類は いろいろあるが(第12図) これによって試料の大きさが制約される。標準試料ホルダーでは 直径 12mm $\phi$  厚さ8mm 大型試料ホルダーでは 直径25.5mm $\phi$  厚さ 8mmの試料が装入できる。また 薄片用試料ホルダーは スライドガラスのまま装入できる。試料は 試料室内で XY 方向にそれぞれ直角に25mm 移動することができる。また上下方向の移動も可能である。さらに回転試料ホルダーを使用すれば 試料を360°回転できる。また 試料はXまたはY方向に自動駆動ができる。駆動速度は 10 $\mu$ ~20 $\mu$ /minで その再現性は 1 $\mu$  以下である。これらの試料ホルダーには 定量分析のときに使用する標準試料 (17



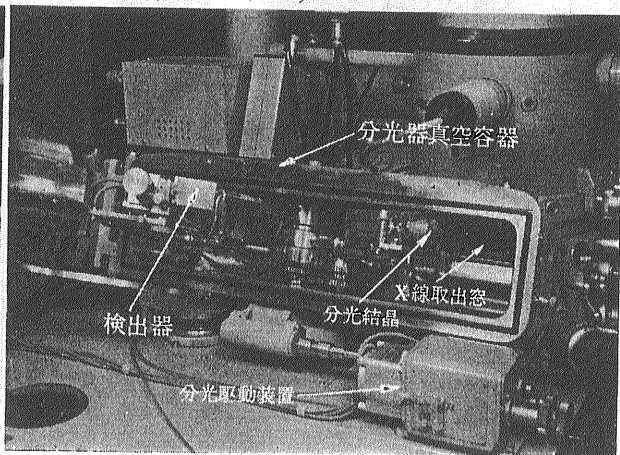
第10図 光学顕微鏡と試料室



第12図 各種試料ホルダー



第11図 試料室の内部



第13図 X線分光系

第3表 分光結晶の種類と格子面間隔

結晶	格子面	2d	結晶	格子面	2d
LiF	(200)	4.02	KBr	(200)	6.58
石英	(10T1)	6.70	EDDT*	(020)	8.76
雲母	(002)	19.8	ADP**	(101)	10.62
方解石	(211)	6.1	Gypsum	(020)	15.2
NaCl	(200)	5.62	KAP	(-)	26.6
KCl	(200)	6.28	Pb-st	(-)	100.0

\*\*=水素酸リン酸アンモニウム  
\* d-酒石酸エチレンジアミン

種類) をとりつけることができる。

iv) X線分光系(第13図)

試料から発生する特性X線を分光結晶によりうけて検出する部分である。試料に対してX線を取り出す角度は20°である。これをX線取出角(X-ray take-off angle)といい 前述のように装置によつて 10~57° が採用されている。この取出角は 対物レンズと試料室の関係で決るもので 試料に凹凸 試料の吸収など 定量分析の精度に影響があり 構造上の問題を除けば大きい方がよいといわれる。

a) 分光結晶

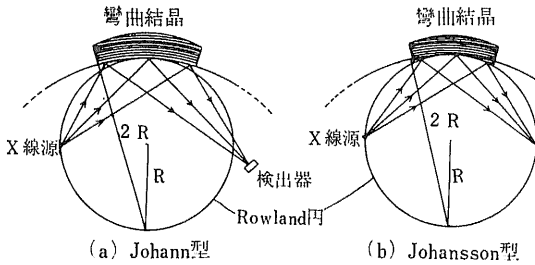
X線マイクロアナライザーの場合は X線源が非常に小さいので得られるX線強度は弱い。そこで分光結晶は彎曲結晶を用いる集中分光方式を採用して X線を分光検出する。すなわち 第14図に示すように X線源彎曲結晶 検出器のスリットを円周上(この円をRowland円という)におくことによつてX線を集束させる。この場合2つの形式がある。第14図aのように 結晶表

第4表 分光結晶と元素の適用範囲

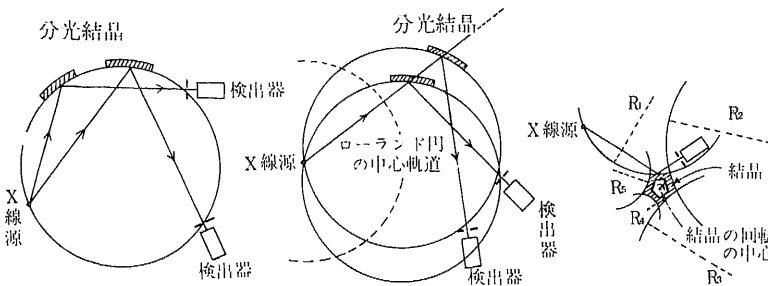
結晶	K線	L線
KAP	11Na~16	28 ~42
Mica	11Na~17Cl	30Zn~48Cd
Quartz	19K~ Ga	47Ag~78Pt
LiF	23V~39Y	58Ce~92U

面と反射格子面を同一曲率 2R (R: Rowland 円の半径) にした場合 結晶の表面のすべての点での法線は曲率の中心に集中する。その結果 反射X線もほぼ1点に集中するが 収束は完全ではない。この形式を Johann 型の呼ぶ。一方 結晶表面の曲率をRとし 反射格子面の曲率を 2Rにした場合は(第14図b) 完全に集中する。これを Johansson 型と呼ぶ。本装置では このJohann型を採用している。理想的には Johansson 型がよいが これは製作上むずかしい問題がある。

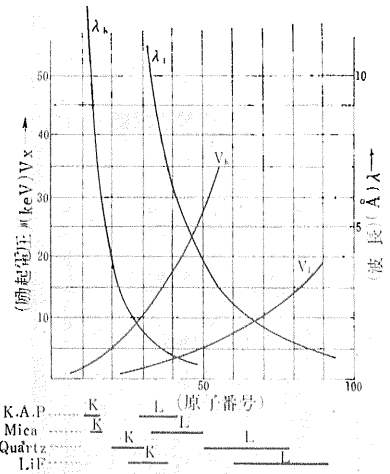
つぎに X線源 彎曲分光結晶 検出器の関係に 第15図に示す3つの方式がある。第15図(a)は Rowland 円の中心を固定して 湾曲結晶と検出器とを 1:2 の割合で回転させる方式で 単純集中方式と呼ばれる。第15図(b)は Rowland 円の中心を X線源を中心として 回転させ 湾曲結晶を直線運動させる方式で 波長比例方式と呼ばれる。第15図(c)は 不完全集中方式というべきもので 曲率の異なる湾曲結晶を数個用いる方式で Cambridge Instrument. Co., で採用されている。(a)は 機構的に簡単であるが X線の取り出角が波長によつて異なる欠点がある。(b)は X線取り出角が一定で 検出器を多数備える場合には便利であるが 設計は複雑である。(c)は 機構的に簡単で小型にできるが 波長によつて分解能や強度が悪くなる欠点がある。本装置



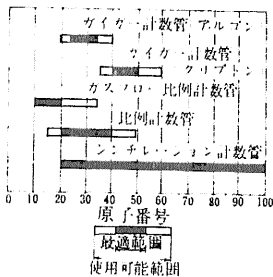
第14図 彎曲分光結晶の型



第15図 集中分光方式の機構



第16図 分光結晶と元素の適用範囲



第17図 各種計数管の有効使用範囲 (AA. Sterk)

では (a)方式を採用している。

分光結晶の種類は 多数あるが 本装置に備えられたものは 石英 LiF 雲母 KAPの4種類である。第3表に 分光結晶の種類と格子面間隔を示す。

また 分光結晶については 適当な面間隔を有していることと 分解能がよいこと 真空中で使用し得ることも重要である。いま 結晶の面間隔を  $d$  とすれば 入射したX線  $\lambda$  は  $2d \sin \theta = n\lambda$  にしたがって反射されるので 回折角  $\theta$  を求めれば 逆に波長が求められる。一方 波長  $\lambda$  の分解能は  $d\theta/d\lambda = n/2d \cos \theta$  で与えられるので 分解能をよくするためには  $d$  の小さい結晶を用いばよいことになる。しかも これらの分光結晶は真空外から容易に交換できる。第4表 第16図に 分光結晶と元素の適用範囲を示す。

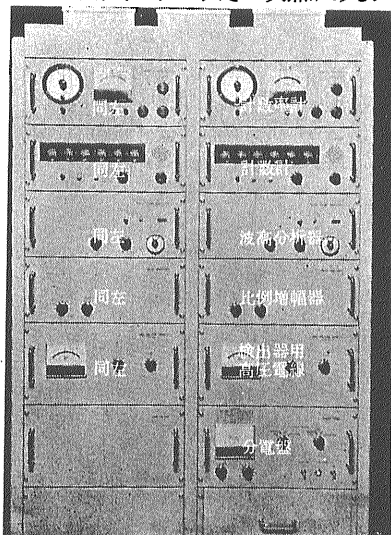
b) 検出器

X線の検出には ふつうガイガー計数管 比例計数管 シンチレーション計数管が使用される。本装置では ガスフロー式比例計数管と クセノン比例計数管を使用している。

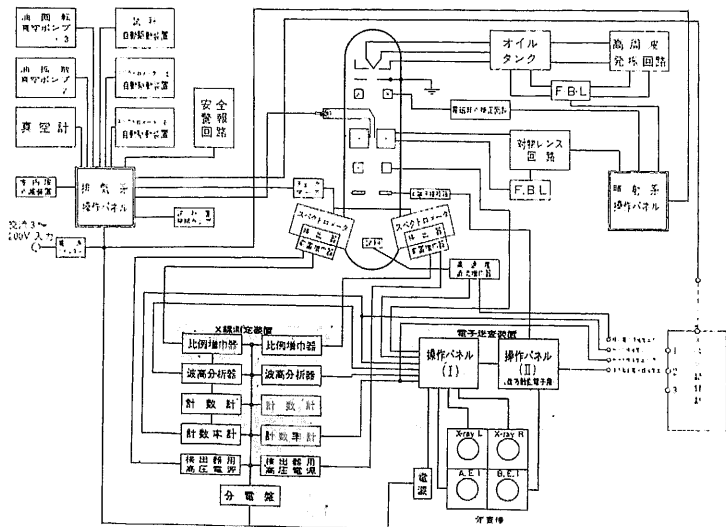
ガイガー計数管は もつとも早くからX線計測に用いられた計数管であるが 不感時間が大きく 波長による量子計数効率の差が大きい欠点がある。一方 比例計

数管は ガイガー計数管に比べてけた違いに不感時間は短い。また 計数管からの各パルスの振幅は 吸収されたX線量子のエネルギーに比例するが 計数効率は短波長側で低下する。しかし計数管自体の雑音はほとんどない利点がある。したがって 高利得の増幅器と組み合わせて Ti(22)以下の長波長X線の検出に使用される。ふつう 計数管の窓は 雲母 マイラーの薄膜を用いるが 長波長側での吸収をできるだけ少なくするために ガスフロー式にしなければならない。この場合 計数管のガス圧の変化は 直接パルス波高に影響するので 圧力を一定に保つ必要がある。ガスは アルゴン90% メタン10%の PR ガスが用いられる。

シンチレーション計数管は シンチレーションを発生する結晶(NaIに少量の Tl を入れ活性化したもの)に X線をあて そのシンチレーションの光を増幅型光電管で電気的信号に変え X線強度を測定する方法である。比例計数管と同様 不感時間は短かく 大きい計数率で使うことができる。計数効率はX線マイクロアナライザーで扱うX線波長範囲で ほぼ100%に近く かつ一様である。しかし 雑音の点では 比例計数管より劣る。とくに出力パルス波高が低くなる長波長側 (Ti(22)以下) では 光電子増幅器の雑音が無視できず これがシンチレーション計数管の長波長側での使用限界となる。また 取扱上むずかしい点がある。したがって 長波長側の測定には ガスフロー式比例計数管が用いられ 短波長側の測定には クセノン比例計数管が使用される。第17図に 計数管と波長測定範囲の関係を示す。



第18図 X線測定装置



第19図 電気回路図



v) 排気系

排気系は電子光学系とX線分光系とを別々に排気することができる。排気には油回転ポンプ(75l/min)3台油拡散ポンプ(200l/sec)2台によって真空度は $5 \times 10^{-5}$ mmHgに保たれる。真空系は電子光学系左右2組のX線分光系に組み込まれている。排気に要する時間は約30分である。

2) X線測定系装置

第18図に示すように左右2組の比例増幅器波高分析器計数計および計数率計からなる。その電気回路は第19図に示すとおりである。本装置は試料の定性または定量分析を行なう部分である。詳細については省略するが2~3の特徴をいえば

- a) 波高分析器(Pulse Height Analyser)を比例計数管と組み合わせて軽元素のP/B比を良くしている  
また波長の特性X線の高次反射線が長波長の特性X線に近接して分光結晶による分離が困難な場合は波高分析器によって両者のパルスを分離することができる
- b) 計数計は10進表示方式でタイマーにより自動的に計測することができる  
また計数率は直線および対数目盛で表示できる
- c) 本系にはチックマーカーペンのついた自動記録系によってチャート上に記録することができる

3) 電子走査装置

第20図に示すように左右2組の特性X線像を表示するブラウン管後方散乱電子線像吸収電子線像を表示するブラウン管およびこれらを制御する操作パネルからなる。

i) 走査の方法

試料に照射された電子ビームをX-Y方向に走査させる方法としてつぎの2つの方法がある。電気的走査法および機械的走査法である。

a) 電気的走査法

これは電子ビームを偏光させて試料面上を走査させる方法である。この方法はイギリスのV.E. Casslett, P. Duncumbらによって開発された方法で初めて走査型X線マイクロアナライザーと呼ばれたものである。本装置にはこの方法が採用され本体の対物レンズの真下に取りつけられている。その原理は偏光コイルによってノコギリ波電流を流せば電子線はテレビジョンと同様に試料面上を走査する。この時発生するX線あるいは電子線は計数管によって電気的パルスに

変えられX線強度に比例した輝度信号となる。表示ブラウン管の電子ビームを電子線の試料の試料走査と同期すればX線強度の変化にしたがってブラウン管上に濃淡のパターンを得ることになる。

この方法は比較的に設計および操作が簡単であるが前述のRowland円周上においてX線源湾曲結晶検出器の位置がずれることは止むを得ないことである。しかしながらこの方法の利点は像の倍率の増減が可能であり像のコントラスト走査速度の調節などが観察しながら可能であることである。

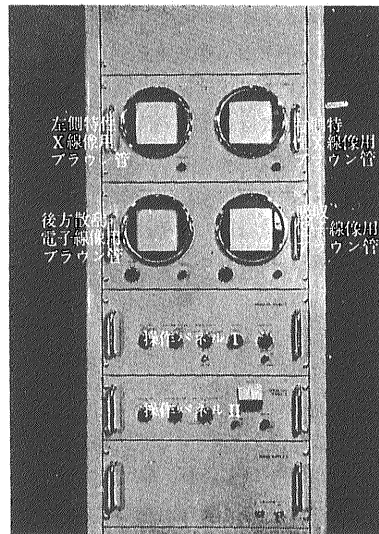
(b) 機械的走査法

これは電子線を1点に静止して試料を自動的に移動させる方法であるが試料台として特別に設計したものをを用い電磁的に試料を移動させるのである。この方法は電気的方法のようにRowland円からはずれることはないがX-Y面での移動の精度がむずかしい。また像の良否はカメラで撮影した後でないこと分らないという欠点がある。

ii) 走査像の倍率 走査速度

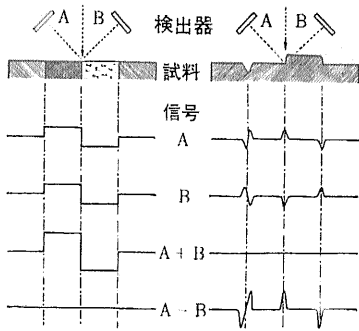
走査像の倍率は試料上の走査幅とブラウン管の走査幅との比で決る。たとえば試料上で0.33mm×0.33mmの面積を走査するとしてブラウン管で100mm×100mmのパターンを出せば倍率は約300倍となる。加速電圧によって変化するがふつう25kVでは×300×600×1200×2400の4段に切換えることができる。10kVで最小190倍50kVで最大3400倍である。

走査速度は使用する計数管の分解時間とX線強度(カウント数)に応じて決るが実際は計数管からのパルス群は波高分析器を通り特定元素のX線を選択し



第20図  
電子走査装置





第21図  
Si-P-N ジャンクションによる立体観察装置の説明図

て輝度信号とするので 最終的にはカウント数を左右される。この装置では 垂直方向へは1回の走査は8secで 水平方向には 20msec. である。観察用ブラウン管は 10×10cm で 残光性があるものである。分解能は 電子線像では 1 $\mu$  以下 X線像では 1 $\mu$  前後である。分解能をよくするためには なるべくブラウン管の輝点が小さく ブラウン管が大きいことが望ましい。

iii) 走査像の種類

走査像には 前述したように つぎの3つの種類が得られる。後方散乱電子線像 吸収電子線像 特性X線像である。

a) 後方散乱電子線像(反射電子線像)

原理はすでに説明したので省略するが 試料表面からの後方散乱電子線の強度によって ブラウン管内の輝度変調を行なった像である。試料表面の凹凸 平均原子番号によって 濃淡が生ずる。この装置では Silicon P-N, ジャンクションという立体観察装置を用いて 試料表面の幾何学的凹凸による情報と 試料表面の化学成分による情報とを別々にとらえる事を行なっている。前者が凹凸像であり 後者は化学成分像である。その原理は 第21図に示すとおりである。いま A Bの検出器による信号をA Bとすれば 試料の凹凸のみを観察すれば A+Bの時 凹凸は見られず 化学成分の情報のみが顕著に観察される(これが化学成分像である) 一方 A-Bの時 化学成分の情報は現われないが 凹凸の情報に顕著に現われるのである(これが凹凸像である)。このようにして 2つの異なる情報を分離して表示記録することを行なっている。

b) 吸収電子線像

試料が電子線を吸収し アースへ流れ去る電子線の強度によって ブラウン管の輝度変調を行なう像である。主として 試料表面の化学成分および凹凸に対応する像

が得られる。吸収電子線像のほうが 後方散乱電子線像より はるかに信号の強度が強く すぐれた質の像を得られる場合がある。

c) 特性 X 線像

X線分光系により 試料に含まれるある元素の特性X線をとらえ その信号によりブラウン管の輝点密度変調を行ない この像によって試料面上に分布する元素の2次元的分布を知るものである。また ある元素の1次元的分布を知ることもできる。これはラインプロファイルと呼び ブラウン管上で観察することができる。また 試料面における任意の場所を スポットとしてブラウン管上で X-Y 方向に追跡することもできる。

4) 記録計(第22図)

3入力型ペン書記録計である。ふつう左右2組のX線分光系よりの情報と 吸収電子線 または後方散乱電子線による情報が記録される。

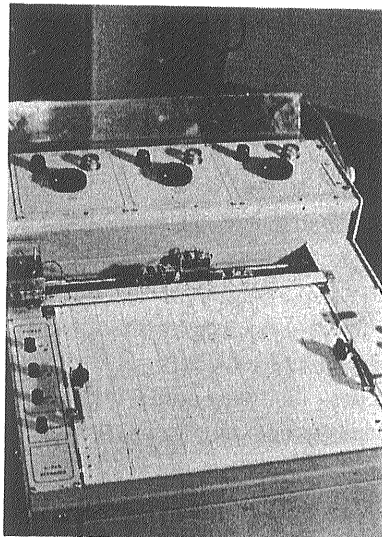
(IV) 装置の操作および測定上の問題点

装置の構造については すでに述べたが 実際に装置を操作して測定する場合における問題点について説明する。

1) 電子光学系における問題点

a) 電子電流密度 および安定性

電子銃から発射される電子ビームは 対物レンズによって細く絞られて試料に照射される。試料から発生する特性X線の強度を上げるためには 電子電流密度をできるだけ大きくする必要がある。ところで R. Casting によれば 試料面上での電子電流密度Jと電子ビームの直径dとの間には つぎのような関係がある。



第22図  
3ペン記録計

$$J \leq \frac{9 \cdot eV}{4 \cdot kT} \cdot J_0 \frac{d^{2/3}}{(2Cs)^{2/3}} \dots\dots\dots(1)$$

(e: 電子の電荷 V: 加速電圧 k: ボルツマンの常数  
T: 陰極の絶対温度 J<sub>0</sub>: 陰極の表面の飽和電子電流密度  
Cs: 球面収差係数)

したがって J を大きくするためには 球面収差係数 C<sub>s</sub> を小さくし 電子ビームの径 d および加速電圧 V を大きくすることである。 元来 X線マイクロアナライザーの特徴は 電子ビームの径をできるだけ小さく(径 1μ 以下)絞ることが重要であるが 電子電流密度を大きくするためには 電子ビームの径を逆に大きくしなければならず この点は互に相反する結果になるのである。

つぎに 電子電流密度の安定性 電子ビームの投射位置の安定性は いずれも定量分析の際に重要なことであるので 操作にあたっては注意を要する。 この装置では 電子電流安定度は 1~5×10<sup>-3</sup>/hr とされている。 なお 電子銃と試料との間に 電子電流安定装置を入れたものがある。 また 操作中 電子ビームの位置が試料上で変動する場合は 電子線発生部に原因があるのか 電子ビーム投射の軸調整の不備のためか 試料が不導体のために charge up したのか あるいは強磁性体試料のためなのか 十分検討しなければならない。

ii) 加速電圧の選定

加速電圧をどのように選ぶかということは 理論的には仲々厄介である。 というのは 加速電圧は次のようなものとの関係があるからである。 すなわち 電子電流密度 試料中へ浸入する電子プローブの深さ 検出感度 および定量分析の際の補正の問題などである。

まず 電子電流密度を高めるためには 前式(1)より加速電圧を増せばよいことが分る。 しかし電子プローブが試料中へ浸入する深さを考慮すれば あまり加速電圧

を大きくすることは好ましくない。 なぜならば いまある元素のK励起電圧をV<sub>k</sub>とすると 電圧V<sub>0</sub>で加速された電子が 試料中でV<sub>0</sub>からV<sub>k</sub>に相当するエネルギーまで弱まるまでに浸入する深さZ<sub>m</sub>は Dolby, R.M によって 次のように与えられている。

$$Z_m(\mu) = 0.033(V_0^{1/2} - V_k^{1/2})A/\rho Z \dots\dots\dots(2)$$

[A: 原子量 Z: 原子番号 ρ: 密度 (g/cm<sup>3</sup>)

そこで Z<sub>m</sub> を小さくするためには V<sub>0</sub>はV<sub>k</sub>よりあまり大きくすることはできない。 電子が試料中で特性X線の発生に寄与する領域は 電子プローブの径をdとすれば 入射方向にはZ<sub>m</sub> それと直負方向には径(d+Z<sub>m</sub>)の領域で 体積としては (π/4)(d+Z<sub>m</sub>)<sup>2</sup>Z<sub>m</sub> と一応の目安にされている。 そこで 電子プローブの径dを小さくしても それと同時に 加速電圧V<sub>0</sub>を低くしてZ<sub>m</sub>を小さくしなければ 分析領域は小さくならないのである。

そこで D.B. Wittry は 試料中の元素の濃度に応じて V<sub>0</sub>/V<sub>k</sub>=1.6~1.9(高濃度の場合は1.6 低濃度の場合は1.9)の範囲に V<sub>0</sub>を変えて選ぶのが望ましいと述べている。

しかし一方 特性X線の強度の問題がある。 いま特性X線の強度をI<sub>k</sub>とすれば 加速電圧V<sub>0</sub>と 電子電流強度Iとの間に次の関係がある。

$$I_k = AI(V_0 - V_k)^n \dots\dots\dots(3)$$

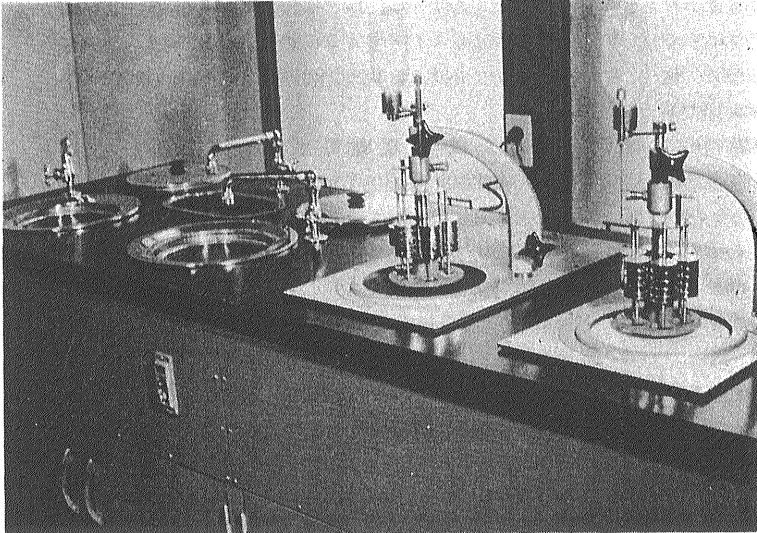
(A: 比例常数 n: 1.67)

上式より 特性X線の強度を増すには 電流強度と加速電圧を大きくすればよいが 試料の熱による影響を考えると V<sub>0</sub>I の値は制限される。 そこでV<sub>0</sub>Iの値を一定におさえて 特性X線の強度を大きくするためには V<sub>0</sub>をできる限り大きくすればよいことになる。

つぎに 定量分析を行なう場合には 試料中でのX線の吸収の補正の問題がある。 後述するが吸収補正は

一般に加速電圧が低いほど補正量が少なくてよいのである。 したがって 加速電圧はあまり高いのは好ましくない。 さらに考慮を要することは 特性X線と連続X線(バックグラウンド)との強度比との問題である。 この強度比を大きくし 連続X線の混入による誤差を少なくするためには できるだけ加速電圧を高くすることが要求されるのである。

以上 加速電圧とこれに関係するいろいろの要素を述べたが この装置では 加速電圧はつぎのように選ばれている。 すなわち 原子番号が35番までの元素に対しては Kα



第23図 X線マイクロアナライザー用研磨装置 左側2台はエメリーペーパー使用の粗研磨器(丸本製) 右側2台はダイヤモンドペースト使用の仕上げ研磨器(デンマーク製) 上部のアームは自動研磨装置で1度に6個磨くことができる

線を それ以上の元素に対しては  $L\alpha$  線を利用するようにし 加速電圧は その特性X線の励起電圧の1.5~3.0倍にするのがよい。ただし 3倍以上の方がよい場合もあり得るといふことである。

### iii) 電子プローブを絞る方法

径  $1\mu$  以下のビームを作るには 2つの制限条件がある。1つは非点収差であり いま1つは 球面収差である。非点は非点補正装置により補正するが 球面収差は 対物レンズにつきものである。通常の対物レンズは 回転対称な分布をもった磁界レンズを用いるので 球面収差係数を小さくするために 短焦点とする以外に方法はない。ふつう 電子プローブの要求する焦点距離は  $1\sim 1.5\text{cm}$  で 球面収差係数(Ca)は  $3\sim 5\text{cm}$  である。いま 試料上でのビームの収斂角の半分を  $\alpha$  とすると 球面収差によるビームの開きの極小値  $\delta$  は

$$\delta = \frac{1}{2} C\alpha^3 \quad \text{である} \quad (\delta \text{ と } C\alpha \text{ の単位は cm} \quad \alpha \text{ はラジアンである})$$

角  $\alpha$  は 対物レンズの極間または上部に制限しぼりをおいて加減できる。Castaing によれば ビームを  $1\mu$  するには  $\delta$  は  $0.25\mu$  以下にしなければならないといっている。本装置では 対物レンズはもちろん光学顕微鏡用パイプと紋りが ビームを絞る場合 重要な役をもつ。このパイプと紋りは 電子ビームの作用で 次第に汚れるので 清掃しなければならない。この2つが汚れば ビームは紋りがたくなる。

### IV) 電子プローブによる試料の温度上昇

試料に電子プローブを照射した時のX線の放射効率  $\eta$  は  $\eta = CZV$  で表わされる (Cは常数で  $1 \times 10^{-6}$  Zは原子番号 Vは加速電圧である)。通常X線マイクロアナライザーの使用条件では X線に変換されるエネルギーは 電子プローブの全エネルギーの0.5%以下で 電子プローブのエネルギーのほとんど99%は 試料面で熱エネルギーに変換されてしまう。実際に照射領域は非常に小さいので 熱伝導によって熱は逃げ 熱伝導のよい試料では温度上昇は ほとんど起こらないが 熱伝導性が悪く 熱に弱い試料では 電子プローブの照射によって容易に損傷されてしまう。Castaing が計算した近似計算によると ビームの中心での温度上昇  $\theta_m$  は

$$\theta_m = \frac{3IV}{4\pi Jcd} \quad \text{で与えられる} \quad (V \text{ I は電子プローブの加速電圧} \quad \text{電子線強度} \quad J \text{ は熱の仕事当量} \quad C \text{ は試料の熱伝導度である})$$

ふつうの使用条件では 金属試料のような熱伝導度のよいものは 熱による影響はほとんどない。たとえば銅の試料に対して  $d=1\mu$   $V=30\text{kV}$   $I=0.47\mu\text{A}$  の電子プローブを照射した場合の温度上昇は  $18^\circ\text{C}$  以下である。ただし 熱に弱い試料 熱によって変化しやすい試料 または熱の不良導体 (大部分の岩石 鉱物 鉱石) などでは 試料を炭素または金属で蒸着する必要がある。また 分析の際に電子プローブの電子電流強度 加速電圧などを差しさわりのない限り小さくしたりしなければならぬ。

## 2) 試料に対する問題点

### i) 測定試料の準備

試料の形状 大きさは 試料ホルダーに装てんされるので 制限される。ふつうの大きさは 径  $12\text{mm}\phi$   $8\text{mm}\phi$  厚さであるが 大型のものは径  $25.5\text{mm}\phi \times 8\text{mm}$  まで装てんすることができる。試料の形状はどんなものでもよいが 大きい試料は 小型カッターを用いて任意の大きさに成型すればよい。小型カッターは 鋸の厚さ  $0.2\text{mm}$  径  $10\text{cm}$  のものが市販されている。X線マイクロアナライザーでは 試料の研磨と研磨材については注意を要する。とくに定量分析の際は 試料表面の凹凸の状態 研磨材の種類が重要である。試料表面の凹凸は 電子プローブの吸収 X線取り出角に関係があり 定量分析の結果に影響する。また 研磨材は化学成分に影響する。したがって 優秀な研磨材と研磨技術が要求される。当所では 粗研磨としては エミリーペーパーを使用している。ペーパーの種類は 150メッシュから1200メッシュまで各種備えている。仕上げには D.P. 7型研磨機(デンマーク製)を使用 研磨材として D.P. ダイヤモンドペーストを用いている。ペーストは  $3\mu$   $1\mu$   $1/4\mu$  の粒度のものを使用しているが X線マイクロアナライザーの試料には  $1\mu$  のペーストで十分である 第23図はその研磨装置である。

### ii) 試料の導電性

試料が良導体のものであれば問題はないが 鉱物試料は ほとんど不良導体である。したがって 試料表面を導電性のもので蒸着する必要がある。ふつう用いられるのは 炭素 アルミニウム クロム ベリリウムなどである。蒸着は 真空蒸着装置で行なわれるが 試料表面に一樣な厚さで薄膜を蒸着することが重要である。

粉末試料の場合は 樹脂などにうめこんで研磨するのが最近導電性樹脂が市販されているので これを使用すれば便利である。この様にして作製された試料を 試料ホルダーに装てんする際 ホルダーとの導通をとらねば

ならない。そのために導電性塗料を使用するが当所では銀ペースト(藤倉製D550 D500ドータイト)を使用している。

### iii) 測定位置のチェック

試料を試料ホルダーに装着して試料室に装入して測定しようとする場所を光学顕微鏡で観察するのであるがこの位置を見つけることが意外にむずかしい。なぜならば顕微鏡の倍率は大体300倍の高倍率で制限視野が狭いからである。そのために本装置に準備されている読取マスクが用いられるが割合に熟練を要する。

そこで試料を装入する前にあらかじめ印をつけておけば便利である。ライツ製のobject markerはこの目的のためにはきわめて有効である。さらに光学顕微鏡の写真を撮影しておけば一層よい。ポラロイドカメラはぜひたくであるが用意すれば便利である。

### iv) 電子プローブによる試料面の汚染

試料面の1点または走査領域に電子プローブが照射されるが照射時間が長くなれば試料面から発生する特性X線の強度は低下することが実験から知られている。これは試料表面にContamination(汚染)が生ずるためといわれる。したがって定量分析にあたっては注意を要する。その対策としては短時間に測定を完了する事が望ましい。

### v) 標準試料について

定量分析の際には標準試料を使用する。標準試料は試料ホルダーに取付けられている。標準試料は通常純粋試料を用いる。たとえばFeの場合は純鉄Niの場合は純Niである。正確な定量分析を行なうためには測定試料と標準試料とは同じ測定条件で測定されるべきである。たとえば蒸着膜の厚さX線取出角も等しくなければならない。そのためには測定の際両試料を同一平面に置くことが必要である。また標準試料の測定にあたっては測定場所を少しずつずらして数回測定を繰り返すことが望ましい。

## 3) X線分光系

### i) X線分光器と波長範囲

X線分光器は彎曲結晶を用いることは前述したが面間隔 $d$ の分光結晶に入射したX線はBraggの法則 $n\lambda = 2d \sin \theta$ にしたがって反射される。したがってX線の波長 $\lambda$ は $0 < \lambda < 2d$ の波長を分光し得るわけであるが装置の機械的制約として $2\theta$ を $0^\circ \sim 90^\circ$ にとることができない。分光結晶はLiF 石英 雲母 KAP

でNa-ttの間の全元素をK-系列のX線で検出するためには $12 \sim 0.1 \text{ \AA}$ の波長を分光せねばならずその励起電圧は $1 \sim 120 \text{ kV}$ となる。このため重元素(原子番号の大きい)についてK-系列の特性X線を用いて分析を行なうことは不適當である。したがってL-系列を使用する。このように軽元素にK-系列重元素にL-系列を用うればNa-U間の全元素を分析するに要する波長の範囲は $12 \sim 0.7 \text{ \AA}$ で励起電圧は $1 \sim 18 \text{ kV}$ 間に入る。

### ii) 軽元素の吸収

X線マイクロアナライザにおいて軽元素(Na Mg Alなど)の検出にはX線源から検出器にいたる間の吸収によるX線強度の損失を少なくすることが大切である。このため分光器を入れたタンクは真空にするがさらに照射系と分光系との間に隔壁を用いないことが望ましい。通常マイラー膜が用いられるが軽元素測定の際にはマイラー膜は真空外から開けることができる。

A.E. Sandström & B. Nordforsによればマイラー膜のX線透過率は計数管隔壁に $5 \mu$ の厚さのマイラー膜を用いるときMgの例ではMg特性X線の90%が2枚のマイラー膜によって吸収されるという。

### iii) X線の吸収と取り出し

照射電子線は試料に対して垂直に投射され試料面から発生するX線は斜めに取り出される。この試料面に対する角度をX線取り出角という。照射された電子プローブは試料内にある深さ $x$ だけ浸入しこの部分からX線を発生する。発生X線は空間に出るまでに $x \operatorname{cosec} \theta$ なる距離を通るがこの間で吸収されてX線強度は弱くなる。いま発生X線の強度を $i_{x_0}$ 空間に出てきたX線強度を $i_x$ とし試料の吸収係数を $\mu$ 密度を $\rho$ とすれば発生X線と空間にでて行くX線の強度比は

$$\frac{i_x}{i_{x_0}} = e^{-\mu \rho x \operatorname{cosec} \theta}$$

で与えられる。この $\mu \rho$ が測定試料と標準試料とで異なることが定量分析の際に補正が必要となる理由である。しかしこの $x \operatorname{cosec} \theta$ の値が小さければ $\mu$ や $\rho$ が異なっても補正量は小さくてすむ。このためにX線の吸収に関してのみ考えればX線取出角 $\theta$ は大きい方がよいのである。本装置では前述のように対物レンズの機構上 $\theta$ は $20^\circ$ である。(続)

(筆者は元所員 現九州大学理学部)