

EPMA の基礎技術と最新の FE-EPMA の紹介

Basic Technologies of EPMA and Latest FE-EPMA

坂前 浩, 林 広司

Hiroshi Sakamae and Hiroshi Hayashi

株式会社島津製作所 分析計測事業部

要旨 近年, SEM-EDS はその技術革新により大変身近で便利な表面分析装置となったが, 検出下限値が低く定量精度に優れる EPMA (ここでは SEM-EDS と対比される, WDS を搭載した電子プローブマイクロアナライザーを指す) は引き続き様々な分野で問題解決に不可欠な表面分析装置として活用されていくものと考えられる. 特に近年 FE 電子銃を搭載した EPMA (FE-EPMA) が登場したことにより, 元素マッピング像の空間分解能が格段に向上し, その応用範囲はむしろ広がりつつある. 本講座では EPMA に関する理解をより深めていただくことを目的として, SEM-EDS との違いについて簡単に触れた後, EPMA の特徴的な性能や機能について述べ, その後に最新の FE-EPMA によるアプリケーション例を紹介する.

キーワード: EDS, WDS, EPMA, SEM-EDS, FE-EPMA

1. はじめに

細く絞った電子線を試料に照射することにより発生した特性 X 線のエネルギーと強度を分析することで微小領域の元素分析を行う分析手法を電子プローブマイクロアナリシス (Electron Probe Microanalysis) と称する. 特性 X 線を検出するための分光器としてエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometer) または波長分散型 X 線分光器 (WDS: Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer) が用いられる. 電子プローブマイクロアナリシスの手法を用いる装置はいずれも電子プローブマイクロアナライザー (Electron probe microanalyzer) であるが, 通常は複数の分光器を搭載し試料の高さを分析点に合わせるための光学顕微鏡を備える装置を指す¹⁾. その中でも WDS を備えた装置を Electron probe microanalyzer を略した EPMA の名称で呼び, SEM に EDS を搭載した SEM-EDS と区別する場合がある. 本講座では, この意味で EPMA の名称を用いることとするので, 分析手法である電子プローブマイクロアナリシス, あるいは電子プローブマイクロアナリシスの手法を用いる装置全般を指すものではないことに注意していただきたい.

近年, SEM-EDS はその性能や利便性の向上により広く普及し, 微小部の元素分析は SEM-EDS を用いれば十分であると考えられる研究者が増えてきたように思われる. しかしながら, 世の中のある種の製品がより高品質, 高付加価値になるのに伴い, 製品の開発, 品質管理, トラブル解析を目的とした分析においては, 元素含有量の微妙な違いや微量元素の量, 分布状態についてより厳密に評価する必要性が高まっている.

このため, EPMA は今後も様々な分野で問題解決に不可欠な表面分析装置として活用されていくものと考えられる. 特に近年 FE 電子銃を搭載した EPMA (FE-EPMA) が登場した²⁾ ことにより, 元素マッピング像の空間分解能が格段に向上し, その応用範囲はむしろ広がりつつある.

本講座では, 読者に EPMA に関する理解をより深めていただくことを目的として, SEM-EDS との違いについて簡単に触れた後, EPMA の特徴的な性能や機能について述べ, その後に最新の FE-EPMA によるアプリケーション例を紹介する.

2. SEM-EDS の概要

EDS は, 半導体に X 線が入射したときに内部光電効果によりそのエネルギーに比例した数の電子-正孔対が発生する現象を利用する X 線分光器である³⁾. 入射した 1 つの X 線光子に対して, そのエネルギーに比例した高さのパルス信号を発生させる. X 線の入射により発生した全てのパルス信号を計測し, パルスの高さに応じた出現頻度を求めると X 線のエネルギースペクトルとなる. 複数の特性 X 線 (広範囲のエネルギー領域) を同時に計測することができるため, 定性分析結果が短時間に得られるほか, 全元素の同時マッピングも可能である. 近年主流となったシリコンドリフト検出器 (SDD) は, 従来の Si (Li) 半導体検出器に比べて, 特に軽元素の領域でエネルギー分解能の改善と低ノイズ化が図られており, 冷却に液体窒素を必要とせず取り扱いが大変容易である. また, 分析ソフトウェアの解析手法が発達し, 熟練者でなくても, ピーク分離, 元素同定, 定量計算が適切に行われた分析結果を得ることが可能になっている⁴⁾. このため, SEM-EDS は身近で便利な表面分析装置として広く普及している.

〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
2015年2月12日受付

EDS の課題としては、①エネルギー分解能が低いため隣接するピーク同士がオーバーラップするケースが数多く存在し判別を難しくしていること、②バックグラウンドが高いため S/N 比が低く検出下限値が高いこと、③軽元素の感度が低いこと、などが挙げられる。検出下限は数千 ppm オーダーであり、エネルギー分解能は 130 eV 前後である^{4,5)}。

3. WDS の概要

EPMA に搭載される WDS は、X 線の回折現象を利用する X 線分光器である³⁾。WDS は、結晶のように面間隔が揃った多層構造を持つ物質を分光素子として使用する。簡略化のため、以降は分光素子が結晶であるものとして説明する。

結晶の表面に対してある角度で斜入射した X 線のうち、入射角 θ と結晶の格子面間隔 d に応じて、いわゆる Bragg の回折条件を満たす波長 λ を持つものだけが、弱められることなく反射方向に放出される。

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (n \text{ は整数}) \quad (1)$$

X 線の入射角度を変えれば分光される波長が変わるので、その変化に応じて X 線の強度を測定すれば X 線の波長スペクトルを得ることができる。

図 1 に示すように WDS は X 線検出の効率を高めるため結晶の表面を湾曲させることにより、どの場所でも入射角が同じになるようにして分光結晶の全面で同じ波長を分光できるようにしている。分光結晶と X 線発生源（以降、分析点と言ひ換える）、X 線検出器のそれぞれは、分光結晶と同じ曲率を持つ円（Rowland 円）の上に存在し、分析点と X 線検出器は分光結晶を挟んで対称的な位置に配置される。

X 線の入射角 θ と Rowland 円の半径 R を用いて分析点と分光結晶との間の距離 L を式で表すと次のようになる。

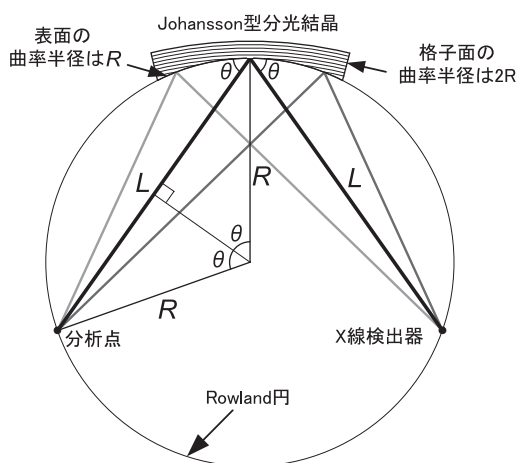


図 1 WDS の各部の位置関係

Rowland 円上で分析点と X 線検出器は分光結晶を挟んで対称的な位置に配置される。分析点と分光結晶の間の距離 L は X 線の入射角 θ と Rowland 円半径 R を用いて表すことができる。Johansson 型分光結晶は表面の曲率半径が R で格子面の曲率半径が $2R$ となるよう形成されている。

$$L = 2R \sin\theta \quad (2)$$

この式と先程の Bragg の回折条件の (1) 式を見比べれば、 L の値を制御することでこれに比例した波長の X 線を分光できることが容易に理解できる。

分光結晶の表面の曲率半径を Rowland 円半径と同じ R とし、なおかつ結晶格子面の曲率半径を $2R$ とした場合に分光結晶の全面で分光条件がそろふことになる。このように形成された分光結晶は Johansson 型分光結晶と呼ばれる。製造には非常に高い技術を要するが、理想的な分光条件を実現している。

4. WDS の特長

上述のように、WDS は Bragg の回折条件を満たす X 線だけを分光することができるので、ピークが鋭く S/N 比の高いスペクトルが得られ、このことが信頼性の高い定性分析と高精度の定量分析を可能にしている。図 2 に PbS の分析で得られるスペクトルを EDS と比較した結果を示す。

EDS のスペクトルでは完全にオーバーラップしている S $K\alpha$ 線と Pb $M\alpha$ 線のピークが WDS のスペクトルでは明確に分かれていることが分かる。ここで、比較した EDS のスペクトルは少し古いデータであることを断っておくが、S $K\alpha$ 線と Pb $M\alpha$ 線のエネルギー差は約 35 eV なので、エネルギー分解能が 130 eV 前後まで改善された最新の EDS でも区別することは不可能である。

WDS の高いスペクトル分解能は、ベースライン補正を精度良く行えるという効果も生んでいる。電子線励起では制動放射による連続 X 線がバックグラウンドレベルを押し上げているが、WDS のスペクトルにはこのバックグラウンドレベルが明確に表れるため、的確にバックグラウンド除去を行

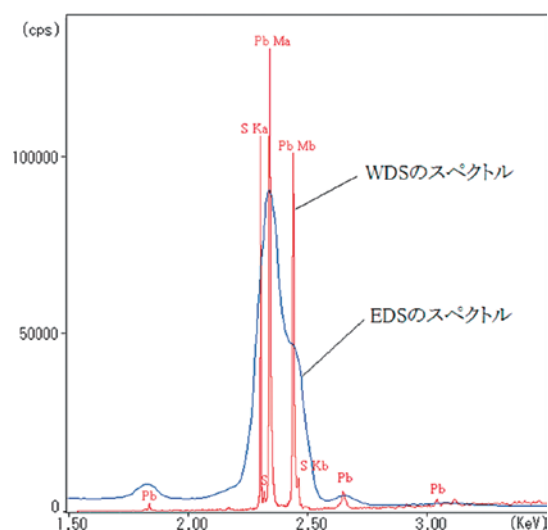


図 2 WDS と EDS のスペクトル比較

WDS のスペクトル（赤線）では S $K\alpha$ と Pb $M\alpha$ のピークが明確に分かれているのに対し、EDS のスペクトル（青線）では完全にオーバーラップしている。

い、精度よく定量計算することができる。

また、X線信号のカウンtrateが高くなり過ぎると信号の数え落としの影響が出てくるのはEDSの場合と同様であるが、EDSではスペクトル全体のカウンtrateによって照射ビーム電流が制約されるのに対し、WDSでは測定するX線のカウンtrateが高くなり過ぎなければ良いので、より大きなビーム電流を照射することで高感度な分析を行うことができる。分光結晶と測定するX線の組み合わせによっては、ビーム電流と測定時間を実用的な範囲内で大きくするだけで、検出下限が10 ppm オーダーとなる条件で定量分析を行うことも可能である⁶⁾。

以上のように、WDSは特に「微量分析」と「定量分析」において威力を発揮する。

5. EPMA に特徴的な機能・性能

EPMAは、WDSの優れた性能を最大限に活かす表面分析装置として発展してきたため、単にSEMにWDSを搭載した装置とは異なる特徴的な機能・性能を備えている。以下、その一例を紹介する。

(a) 複数のWDSを備える

WDSはEDSのように同時に複数の特性X線を分析することはできず、また、複数の分光結晶を組み合わせることでBe～Uの分析が可能である。このため、EPMAは、分光器をできるだけ多く（一般的には最大5台まで）搭載し、各分光器で複数（通常2個）の分光素子を切り替えて使用できるよう設計されている。

(b) X線の取り出し角度が高い

試料に入射した電子は、弾性散乱あるいは非弾性散乱など試料中の原子との相互作用を繰り返しながら、そのエネルギーを失いつつ試料中に拡散する。入射した電子のうち、あるものはその拡散の過程で試料中の原子を励起し、特性X線を発生させる。このような過程をたどるため、特性X線は表面よりやや深い位置を中心として発生する³⁾。発生したX線は試料への吸収によりその通過距離に応じて指数関数的に減衰するため、脱出角度が浅く脱出距離が長いX線ほど減衰が大きい。また、組成の異なる物質同士の境界では、X線が境界を跨がって脱出する際に減衰条件の違いによりX線強度が変化する現象が生じ、このことが空間分解能の低下をもたらす要因の一つとなっているが、この現象もまた、脱出角度の浅いX線で顕著に表れる。以上から、高感度で空間分解能の高い分析を行うためには、試料面からできるだけ高い角度で放出したX線を検出することが望ましい。このため、図3に示すようにEPMAのX線分光器は、他の構造物との干渉を避けながら、取り出し角度ができるだけ高くなるよう設計されている。

(c) 電子線と同軸上に光学顕微鏡を備える

EPMAを用いる分析では、分析したい場所を分光器の分析点に配置した上でその場所に電子ビームを照射してX線を発生させる必要がある。このため、EPMAは光学顕微鏡

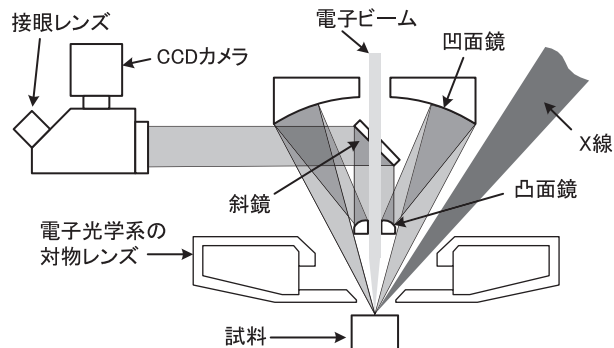


図3 EPMAの光学顕微鏡

凸面鏡と凹面鏡の組み合わせで構成され、その光軸上に電子ビームの経路を設けた独特の構造を持つ。

を内蔵しその観察点と分光器の分析点が一致するように配置されている。光学顕微鏡は、凸面鏡と凹面鏡の組み合わせで構成される対物レンズ(Schwarzschild型対物レンズ)を用い、その光軸上に電子ビームの経路を設けている(図3)。このように構成することで、光学顕微鏡で観察して焦点を合わせるだけで、目的の位置をEPMAの分析点に配置することができる。また、SEM像で見ると同じ場所を真上から光学観察することができるので、可視光による表面情報を同時に得ることができる。

(d) 幅広い照射ビーム電流条件に対応する

4節でも述べたように、WDSは測定するX線のカウンtrateが高くなり過ぎない範囲で大きなビーム電流を照射することで高感度な分析を行うことができる。このためEPMAの電子光学系はできるだけ大きなビーム電流が得られるよう設計されている。また、長時間のマッピング分析でも感度が変化しないよう大電流条件でも高いビーム電流安定度が求められる。

6. SEM-EDSとEPMAの使い分け

SEM-EDSとEPMAの違いから、主成分元素の含有量や分布が重要で微量元素が関係しないケースではSEM-EDSによる分析が効率的であり、微量元素を含めてより厳密に含有量や分布を求めたいというケースではEPMAを用いることが適している。また、EPMAにEDSを搭載すれば双方の長所を活かした分析を一台の装置で行うことができる。実際にSEM-EDSとEPMAの両方を利用している分析現場では、このような使い分けをしているようである⁷⁾が、その一方で、SEM-EDSのみを用いる分析現場も数多く存在する。SEM-EDSのみを用いる場合には、その分析結果を見る限りではその精度の限界に気がつきにくく、結果を鵜呑みにしてしまう恐れがあることに注意すべきである。SEM-EDSのみの分析で限界を感じる場合には、受託分析会社に依頼するなどしてEPMAで分析することも是非検討していただきたい。

7. FE-EPMA の登場

これまでに述べたように SEM-EDS に対する EPMA の特長は「微量分析」「定量分析」にある。エネルギー分解能が高く低ノイズの WDS を複数台搭載し、また 100 nA を超えるビーム電流を高安定度で提供できる電子光学系を持つことで達成されたものである。一方で SEM-EDS システムに対して見劣りしていたのが「空間分解能」であった。EPMA では桁違いに大きなビーム電流を必要とすることが電子ビームの絞り込みを困難にしていた。空間分解能の向上が EPMA を使ったマッピング分析の課題であったと言える。

試料内における X 線発生領域は電子線の拡散にも影響を受けるため、マッピング分析で高い空間分解能を実現するためには低加速電圧条件 ($V_{acc} < 10$ kV) で大電流 ($I_b > 100$ nA) のビームを絞り込むという矛盾した要求を満たす電子光学系の実現が必要となる。Schottky エミッター電子銃を搭載した FE-EPMA はこのような背景で開発されたものである。ここで少し EPMA 用電子光学設計の技術的側面に触れたい。

SEM でそうであったようにエミッターを熱電子放出陰極から高輝度タイプの Schottky エミッターに変更することで原理的にはプローブ特性 (ビーム電流 I_b と電子プローブ径 d の関係) を改善することができる。図 4 にタングステン陰極 (黒色点線) と Schottky エミッター (青色一点鎖線) 電子銃を搭載した際に期待されるプローブ特性を比較した。Schottky エミッターから得られる輝度はタングステン陰極の約 1000 倍あるので低ビーム電流領域 ($I_b < 10$ nA) でのプローブ特性は劇的に改善される。同一のプローブ径であれば 1000 倍のビーム電流が得られる。ところが EPMA を使ったマッピング分析で重要な $I_b > 100$ nA の領域ではプローブ径はビーム電流とともに急速に増大する。

これは Schottky エミッターを含むポイント型陰極の角電流密度 (単位立体角あたりの電流量) が低い ($J_{\Omega} < 1$ mA)

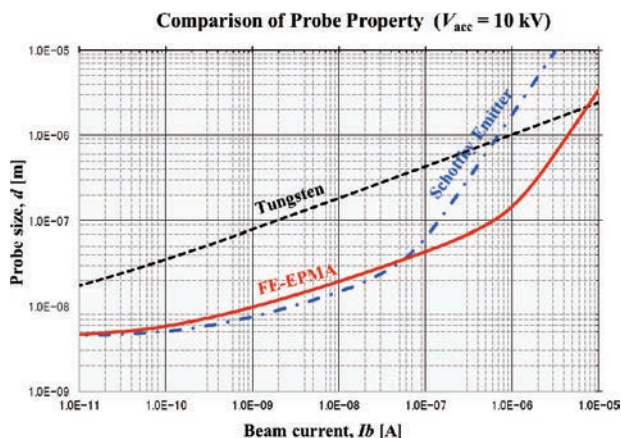


図 4 各種電子銃によるプローブ特性の比較
タングステン陰極 (黒色点線), Schottky エミッター (青色一点鎖線), および FE-EPMA 電子光学系 (赤色実線) のビーム電流と電子プローブ径の関係を示す。

ためである。大きなビーム電流を確保する際にはビーム受け入れ角がひろがり集束レンズ収差の影響を受けてしまうのである。このため Schottky エミッター電子銃を搭載した FE-EPMA の電子光学設計においては対物レンズ収差に加えて集束レンズ収差を抑えること、ビーム電流に応じた最適ビーム開き角制御を精確に行うこと⁸⁾などが重要となる。また Schottky エミッターの角電流密度そのものを改善することも望まれる⁹⁾。

上記のような電子光学的課題を解決する目的で設計した FE-EPMA 用電子銃筒の模式図を図 5 に示す^{10,11)}。左図が 3 段レンズの構成を右図は電子ビーム制御モードをそれぞれ表す。Schottky エミッターから放出された電子ビームは直下に置かれた集束レンズですぐさま集束され、中間レンズで最適ビーム開き角にコントロールされて対物レンズに入射、試料上にフォーカスされる。Schottky エミッターを含むポイント型陰極に特徴的な最適ビーム開き角制御⁸⁾を実現するため中間レンズ内にビーム定義絞りを設置し、その配置 (集束/中間/対物レンズの位置関係) について考察した¹²⁾。その結果、SEM 像観察に必要な高分解能モード ($I_b < 100$ pA) からマッピング分析で重要な大電流モード ($I_b > 100$ nA) まで絞り交換なしに対応することが可能となった。

FE-EPMA 電子光学系のプローブ特性を図 4 に赤色実線で示した。大ビーム電流領域での空間分解能が Schottky エミッター搭載の従来型電子光学系と比べて大幅に改善されており、実用的な最大ビーム電流も 1 μ A を超えることが分かる。

FE-EPMA によって実現されるプローブ特性向上のようすを島津製作所製 EPMA-8050G を用いて実測した結果を図 6 に示す。熱電子放出陰極 (タングステン/CeB₆) 電子銃を

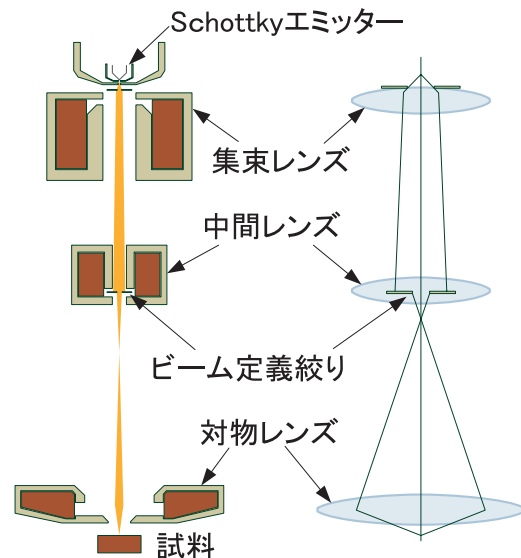


図 5 FE-EPMA 用電子銃筒の模式図

左図が 3 段レンズの構成を表し、右図が電子ビーム制御モードを表す。集束レンズをエミッターの直下に配置し、ビーム定義絞りを中間レンズ内に設置することで EPMA に最適な電子光学系を実現した。

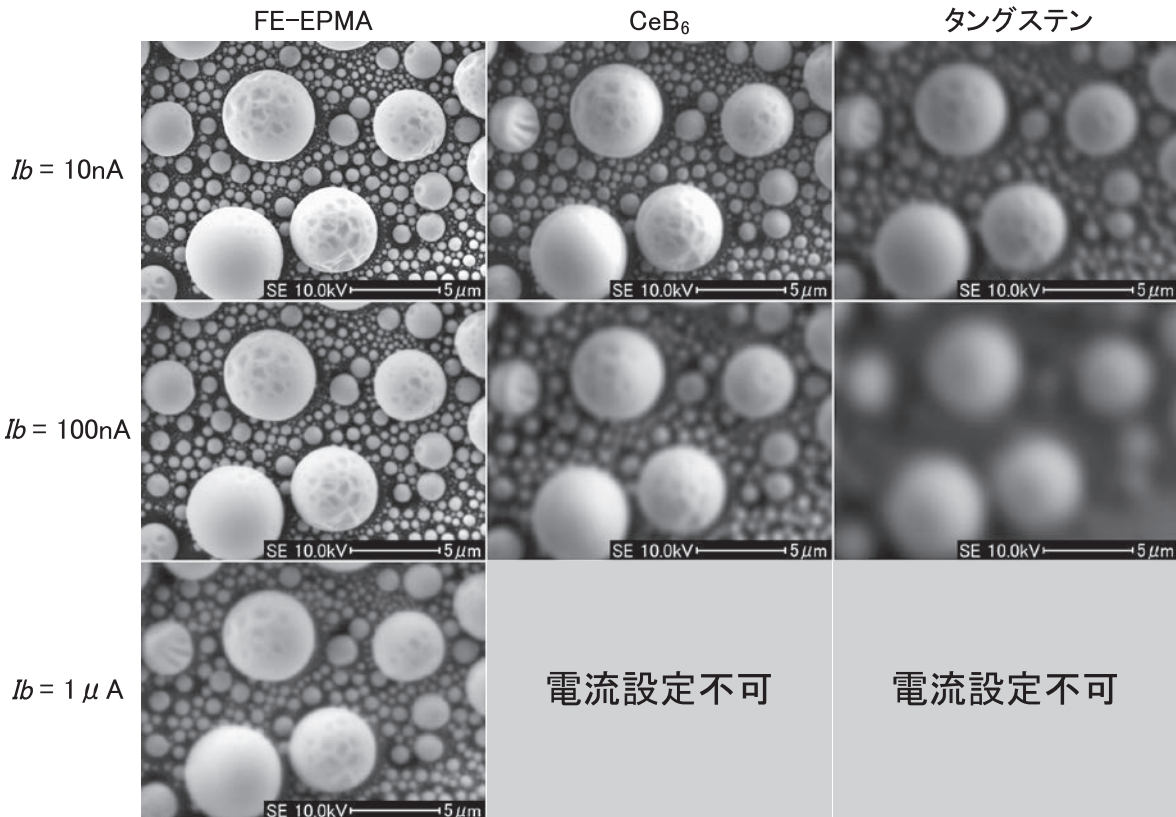


図6 FE-EPMAによって実現されるプローブ特性向上のようす
熱電子放出陰極（タングステン／CeB₆）電子銃を搭載した従来機とFE-EPMAによるSEM像をビーム電流 $I_b = 10, 100\text{ nA}$ で比較した（加速電圧 10 kV ）。FE-EPMAで空間分解能が格段に向上していることが分かる。FE-EPMAでは $I_b = 1\mu\text{A}$ でも実用的な観察が可能である。

搭載した従来機とFE-EPMAによるSEM像をビーム電流 $I_b = 10, 100\text{ nA}$ で比較したものである（加速電圧 10 kV ）。FE-EPMAで空間分解能が格段に向上していることが分かる。また、FE-EPMAにおいては $I_b = 1\mu\text{A}$ でも実用的な観察が可能であることも確認できる。

プローブ特性の改善を目指した電子光学設計においては、EPMAにおける分析の観点から以下のポイントにも注意を払った。すなわち、対物レンズも含めて3段レンズのシンプルな構成とすることにより、対物レンズやそのまわりに配置される最大5台のWDS・光学顕微鏡などはEPMA装置用に最適化された系をそのまま継承できるようにした。FE-EPMAシステムでも高い定量分析精度実現にキーとなる高いX線取り出し角は損われていない。

またEPMAでのマッピング分析では12時間を超える測定を行うこともまれではなく測定期間中のビーム電流安定度が定量分析精度に影響する。各種電源の安定化をはかるとともに、電子銃室に用いる部材の脱ガス処理を丁寧に行うことで $P = 10^{-8}\text{ Pa}$ 台の超高真空環境下でのエミッター動作を可能とし、ビーム電流安定度 $< 0.3\%/hr$ ($I_b = 50\text{ nA}$ @ $V_{acc} = 10\text{ kV}$) を実現した。

図7はEPMA-8050Gで取得したステンレス中に約1%含まれるSiのマッピング分析結果である。各画像とも加速電

圧 10 kV でビーム電流条件を変えながら約1時間で取得した。ビーム電流が大きくなるほどざらつきが減り、Siを含む領域がより明確になることが分かる。

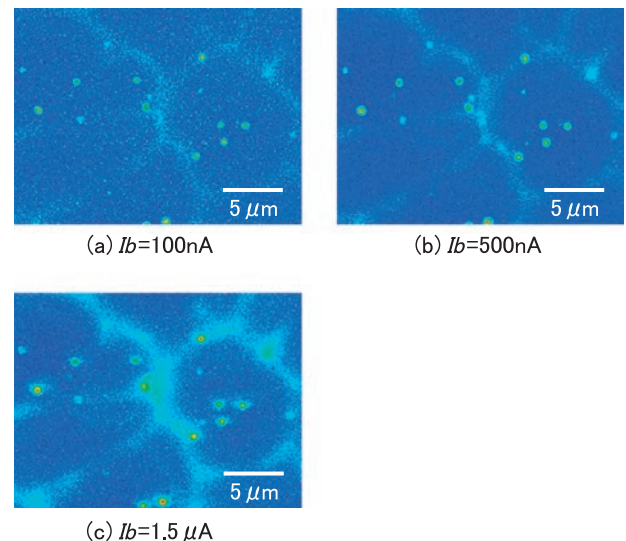


図7 ステンレス中に約1%含まれるSiの分布
各画像とも加速電圧 10 kV でビーム電流条件を変えながら約1時間で取得した。ビーム電流が大きくなるほどざらつきが減り、Siを含む領域がより明確になることが分かる。

EPMA の分析条件に最適化された電子光学系を搭載した FE-EPMA の登場によりこれまで見ることができなかった微細な構造まで「微量分析」「定量分析」することが可能となったと言えよう。

8. 最新の FE-EPMA によるアプリケーション例

FE-EPMA の性能がよく活かされたアプリケーションの例として、鉛フリーはんだに含まれる Ag と Cu の粒子の分布を高倍率のマッピング分析で求めた結果を紹介する。

加速電圧は 10 kV, ビーム電流は 20 nA, 分析時間は約 30 分である。図 8 (a) は反射電子像, 図 8 (b) は Ag, 図 8 (c) は Cu の X 線像である。図 8 (b) を図 8 (a) と見比べると赤色の丸で示した直径 0.1 μm 程度と見られる粒子も Ag の

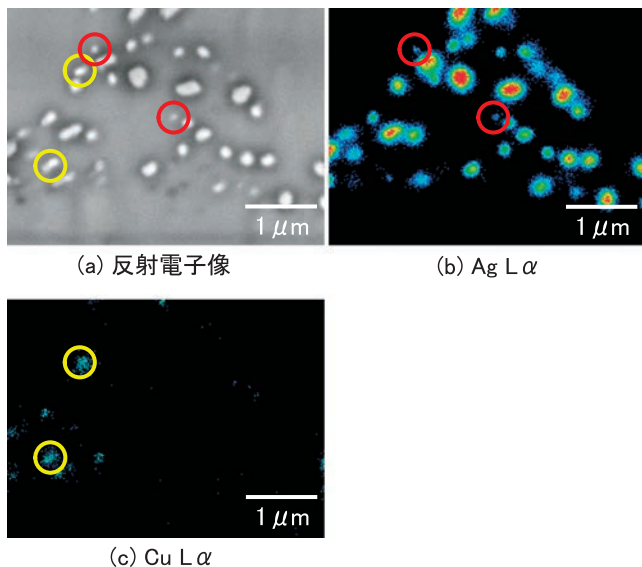


図 8 鉛フリーはんだ中の Ag と Cu の分布
加速電圧 10 kV, ビーム電流 20 nA で分析時間は約 30 分である。赤色の丸で示した直径 0.1 μm 程度と見られる粒子も Ag の粒子であることが分かる。また、黄色の丸で示したように Cu を含む粒子の存在も確認できる。

粒子であることが分かる。また、図 8 (c) を図 8 (a) と見比べることにより、黄色の丸で示したように Cu を含む粒子の存在も確認できる。

(島津製作所製 EPMA-8050G による測定)

9. まとめ

EPMA に関する理解をより深めていただくため、SEM-EDS との違いや、その特徴的な性能・機能について述べ、最新の EPMA によるアプリケーションを紹介した。SEM-EDS が広く普及している現在でも、優れた分析能力を持つ EPMA は様々な分野の問題解決に役立っており、FE-EPMA の登場でその活躍の場はむしろ広がりつつある。これまで EPMA に馴染みがなかった読者には、EPMA について少しでも興味をもっていただければ幸いである。

文 献

- 1) British Standard Institution: ISO 23833:2013 Microbeam analysis. Electron probe microanalysis (EPMA). Vocabulary (2013)
- 2) 木村 隆, 西田健二, 田沼繁夫: *Journal of Surface Analysis*, 10(3), 203-211 (2003)
- 3) 副島啓義: 電子線マイクロアナリシス, 日刊工業新聞社, 東京 (1987)
- 4) <http://www.oxford-instruments.jp/products/nanoanalysis/eds/eds-for-sem> (2015 年 1 月アクセス)
- 5) <http://www.edax.co.jp/> (2015 年 1 月アクセス)
- 6) 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, 東京, 11 (1998)
- 7) 橋本 哲, 永富隆清, 木村 隆: *Journal of Surface Analysis*, 12(4), 405-412 (2005)
- 8) Fujita, S. and Shimoyama, H: *J. Electron Microsc.*, 54, 413-427 (2005)
- 9) Fujita, S., Takebe, M., Wells, T., El-Gomati, M. and Shimoyama, H.: Proc. 18th Int. Microscopy Congress, Prague, IT-1-IN-2597 (2014)
- 10) 藤田 真: 特許第 4595778 号 (2010)
- 11) 藤田 真: 特許第 4487859 号 (2010)
- 12) 藤田 真: 特開 2013-214402 (2013)