

# 走査電子顕微鏡・エネルギー分散型 X線分析装置

## 1. はじめに

従来より当社では、走査電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) とエネルギー分散型 X線分析装置 (EDX: Energy Dispersive X-ray microanalyzer) を材料調査や製品の故障原因調査に役立てている。

このたび、新装置への設備更新を行った。新装置の導入により、多くの機能・性能が改善され、分析能力と操作性が向上した。新装置の外観を図1に示す。

以下に、導入した SEM と EDX について、それらの原理、新装置導入による改善事項、追加機能を説明する。また、向上した観察と分析の例を紹介する。

## 2. 走査電子顕微鏡 (SEM)

### 2.1 SEMの原理

光学顕微鏡は、試料に光をあてて、その反射光により試料の形状を観察する。一方、電子顕微鏡は、光ではなく、細い電子線 (電子ビーム) を試料にあてた時に発生する電子を利用して形状を観察する。ただし、試料の一点だけに電子線を照射しても試料形状を捉えることができないので、電子線の照射位置を走査させながら、二次電子または反射電子を検出器で捉え、表面形状をモニター上に表示する。モニター上に表示される像を SEM 像という。SEM の構造を図2に示す<sup>(1)</sup>。

### 2.2 新装置導入による改善事項

新装置導入による主な改善事項を次に示す。また、従来装置と新装置の仕様を表1に示す。



図1 SEM・EDX新装置外観

### (1) 低真空モードの追加

真空中に保たれた装置内で非導電性試料に電子ビームを照射すると、電子ビームの電荷が試料表面に滞留する。この現象は、チャージアップといわれ、SEM像を不鮮明にする原因となる。

従来装置で非導電性試料を観察するときは、チャージアップが起きないように、導電性元素を試料に蒸着する必要があった。

新装置には、試料室内の真空度を設定する機能が設けられたため、チャージアップを軽減する低真空モードでの観察ができるようになった。低真空モードでは、電子ビームと残留ガス分子の衝突により発生するプラスイオンが試料表面の電荷を中和するため、チャージアップが発生しにくくなる。

低真空モードを使用することで、試料に導電性元素を蒸着しなくても、鮮明な SEM 像を得やすくなった。

### (2) 観察倍率範囲の拡大

従来装置は、最大20万倍、最小20倍の観察が可能であった。しかし、最小倍率が比較的高いため、試料の全体像が把握しにくい場合があった。

新装置は、最大30万倍、最小5倍と観察倍率範囲が拡大され、とくに従来装置より低倍率で観察できるため、試料の全体像を把握しやすくなった。

### (3) 試料室の拡大

従来装置は、直径130mm、高さ30mmまでの試料が測定

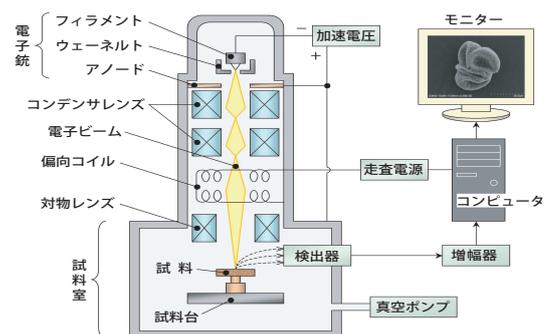


図2 SEMの構造

表1 SEM従来装置と新装置の仕様

| 項目        | 従来装置         | 新装置        |
|-----------|--------------|------------|
| 電子銃       | タングステンフィラメント |            |
| 加速電圧      | 0.5 ~ 25kV   | 0.3 ~ 30kV |
| 分解能       | 4.5nm        | 3.0nm      |
| 観察倍率      | 20倍 ~ 20万倍   | 5倍 ~ 30万倍  |
| 低真空度設定    | なし           | 6 ~ 270Pa  |
| 試料寸法 (最大) | 直径           | 130mm      |
|           | 高さ           | 30mm       |
|           |              | 200mm      |
|           |              | 80mm       |

できた。しかし、高さの制約で、試料から観察対象を切り出す場合が多かった。

新装置は直径200mm、高さ80mmまでの試料に対応できるため、この大きさの試料までは非破壊で観察・分析できる。

#### (4) 分析の省力化

従来装置では、SEM像のピント調節を手動で行う必要があった。ピント調節時に使用する画面の解像度が低いため、専任者以外の観察者がピントを合わせることは困難であった。

新装置では、SEM像のピント調整が自動で行われる。このため、ピント調節作業が不要となり、専任者以外の観察者でも鮮明なSEM像を得ることができる。

### 3. エネルギー分散型X線分析装置(EDX)

#### 3.1 EDXの原理

EDXは、X線マイクロアナライザの一種で、試料の分析対象領域に電子ビームを照射した際に発生する特性X線から、試料表面に含まれる元素を特定する装置である。

EDXは、電子ビームの照射で発生した多種類の特性X線を、検出素子でパルス信号に変換し、特性X線のエネルギーと発生回数を測定する。あるエネルギーのパルス信号の発生回数は、それぞれ特定の元素の含有量と相関関係にある。パルスから求められる特性X線のエネルギーとその単位時間あたりの発生回数(計数率という)から試料表面に含まれる元素とその含有量を知ることができる。EDXの構造を図3に示す<sup>(2)(3)</sup>。

#### 3.2 特性X線の発生原理

試料に電子ビームが照射されると、試料を形成している元素の電子が原子内からはじき出される。原子内の電子は、それぞれ固有の電子軌道(エネルギー準位)を持つが、空となった電子軌道には、他の軌道の電子が遷移する。このとき、遷移前後の差に相当するエネルギーがX線として放出される。

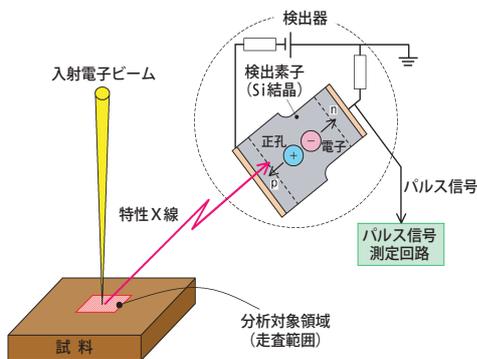


図3 EDXの構造

原子内での電子の遷移パターンは複数あるため、1種類の原子から、それぞれ異なったエネルギーの複数のX線が放出される。これを特性X線という。この様相を図4に示す<sup>(4)</sup>。

#### 3.3 EDXスペクトル

特性X線が検出素子に入射されると、電荷(正孔と電子)が生成する。生成した電荷は増幅されて、パルス信号として測定される。測定されたパルス信号の電圧波高値から、特性X線のエネルギーを求めることができる。

どのエネルギーの特性X線が発生するか、また、複数のエネルギーの特性X線がどのようなパターンで発生するかは、原子内での電子の遷移パターンと関連している。電子の遷移パターンは原子の種類(元素)に固有であるため、試料に含まれる元素を知ることができる。

試料に複数の元素が含まれる場合、それぞれの元素で発生する特性X線の計数率を相対的に比較することで、それぞれの元素の概略の含有量を知ることができる。

特性X線のエネルギーを横軸、そのエネルギーの特性X線の計数率を縦軸として表したグラフをEDXスペクトルという。検出器からのパルス信号とEDXスペクトルの関係を図5に示す。

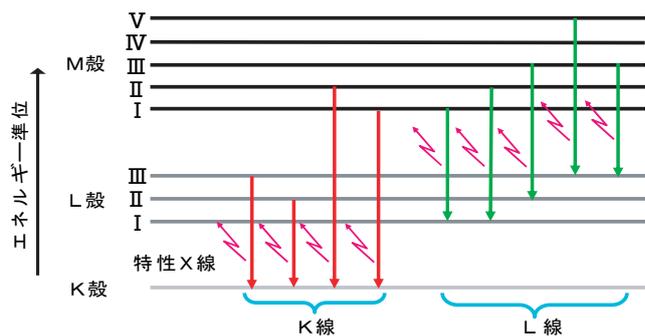


図4 特性X線発生原理

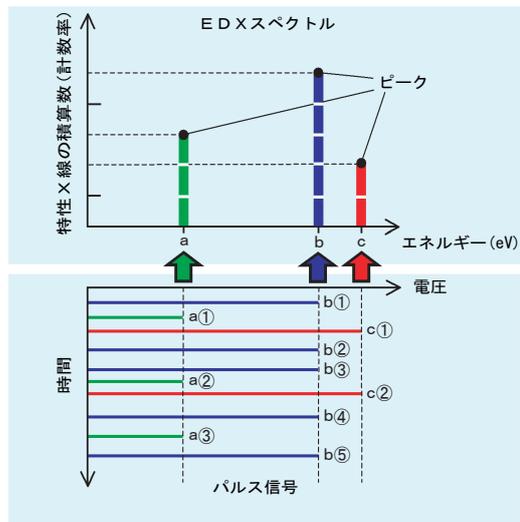


図5 検出器のパルス信号とEDXスペクトルの関係

一般的に、1種類の元素はEDXスペクトル上に複数のピークを発生させるが、そのピークの発生位置は元素ごとに固有である。そのため、EDXスペクトル上のピークのパターンから、試料の構成元素を分析することができる。また、ピークの高さから、各元素のおおよその含有量が判明する。

### 3.4 マッピング

EDXで使用する電子ビームは、試料の分析対象領域を走査する。このとき、電子ビームが照射した位置と、その位置で検出されたある元素から発生した特性X線の強度を図として表示すると、元素の分布状況を図の濃淡で見ることができる。この分析手法をマッピングという。

マッピングは、微小領域における元素の偏在を確認したり、それぞれ異なる元素を主成分とする多数の試料粒を分類するために行う。

新装置は2~3分でマッピングを行うことができ、分析時間が短縮された。

### 3.5 新装置で追加された機能

新装置には次の機能が追加されており、分析が迅速化された。従来装置と新装置の仕様を表2に示す。

#### (1) 元素判定支援機能

従来装置では、エネルギーが類似している特性X線から元素を判定することが難しく、分析者の力量に頼っていた。

新装置は、測定結果の分析スペクトルと想定した理論スペクトルを重ね合わせることで、測定結果の妥当性の判別を支援する機能が追加された。この機能により、正確な定性結果を得やすくなった。

#### (2) スマートマップ機能

従来装置によるマッピングでは、同時に測定できる元素数は最大8元素までであった。そのため、ある測定点における元素構成を知るには、再度試料を準備して元素分析を行なう必要があった。

新装置には、スマートマップ機能が追加された。この機能を使うと、B(ホウ素)からU(ウラン)までの88元素を一括してマッピングし、データとして保存することができる。

表2 EDX従来装置と新装置の仕様

| 項目      |              | 従来装置         | 新装置               |
|---------|--------------|--------------|-------------------|
| 検出器     | 検出素子         | 超高純度Si       | 10mm <sup>2</sup> |
|         | エネルギー分解能     | 138 eV       |                   |
|         | 検出元素範囲       | B(5) ~ U(92) |                   |
|         | 冷却方式         | 液体窒素         |                   |
| 元素分析    | 1分析の所要時間     | 100秒         |                   |
|         | 元素判定支援機能     | なし           | あり                |
| マッピング   | 1分析で測定可能な元素数 | 8            | 88                |
|         |              | 測定前に対象元素を選択  | B~U全てを一括測定        |
|         | 1分析の所要時間     | 30~60分       | 2~3分              |
|         | スマートマップ機能    | なし           | あり                |
| ナビゲータ機能 | なし           | あり           |                   |

マッピングデータには個々の測定点における全元素のデータが含まれているので、特定の元素の組合せのみをマッピング表示できる。このため、試料廃棄後でも別の元素でのマッピングデータが得られるようになった。

この機能により、試料廃棄後に分析箇所や分析元素を変更する要望があった場合でも、再解析で対応できるようになった。

#### (2) ナビゲータ機能

新装置には、条件設定から結果出力までの分析手順をモニター上にフローチャート形式で表示するナビゲータ機能が追加された。フローチャートに沿って確認しながら作業を行えるため、分析者を短期間で育成できるようになり、分析者の複数化が容易となった。

## 4. 観察・分析例

### 4.1 アスベストの観察・分析例

当社は、変圧器を製造しており、変圧器のコイル製作のため多くの巻線機を保有している。この巻線機には、軸の回転を停止させるためのブレーキが取り付けられている。ブレーキには摩擦材としてブレーキライニングが使われている。

ブレーキライニングには、アスベスト(石綿)が含まれている場合が多い。そのため、ブレーキライニングを適切に廃棄するためには、アスベストを含んでいるかを確認する必要がある。ここでは、アスベストのSEM観察およびEDX分析例を示す。

ブレーキライニングをるつぽに入れ、電気炉を使って600℃、3時間の条件で処理した灰化物を低真空モード(20Pa)で観察した。

観察の結果、灰化物にはアスベスト特有の、直径1μm以下の非常に細長い針状繊維が含まれていた。そして、この繊維が寄り集まって2~10μm程度の束を形成していた。このことから、アスベストが含まれていることがわかる。アスベストのSEM像を図6に示す。



図6 アスベストのSEM像(1000倍)

この観察では、低真空モードを使用することで、無蒸着でもチャージアップを起こすことなく、鮮明なSEM像が得られた。

また、アスベストのEDXスペクトルを図7に示す。マグネシウム(Mg)、珪素(Si)、酸素(O)が検出され、その比率から、アスベストの種類はクリソタイル(白石綿： $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ )と判定された。

このように、アスベストの観察および分析が改善された。

## 4.2 鉛フリー塗料の分析

近年、環境に配慮した材料の採用が進んでいる。当社で製品に使用している塗料においても、有害成分(鉛、クロム等)を含まない塗料へ移行しつつある。ここでは、EDXの元素判定機能を利用した鉛(Pb)の簡易識別例を示す。

鉛フリー塗料のEDXスペクトルを図8に示す。この塗料の主成分はチタン(Ti)、カルシウム(Ca)で、鉄(Fe)や硫黄(S)等も検出されている。

塗料に鉛が含まれている場合、硫黄と同じ2.3keV付近にピークが検出される。従来装置では、2.3keV付近のピークが硫黄によるものか、鉛によるものかの判定が困難であった。

新装置の元素判定支援機能を判定に活用した例を図9に示す。硫黄のみが含まれていると想定すると、測定結果と一致する。一方、硫黄と鉛が含まれていると想定すると、測定結果と一致しない。以上から、この塗料には鉛が含まれていないと判定できた。

このように、従来は判定できなかった鉛と硫黄の区別が明確にできるようになった。

## 5. あとがき

新装置の導入により、試料の前処理の簡素化、大きな試料への対応、正確な定性分析が可能となった。また、準備・分析時間短縮のメリットも得られ、短納期での分析要求に応えやすくなった。さらに、操作性の向上により、分析者を短期間で育成できるようになり、分析者の複数化が容易になった。

今後は、これらの機能を十分に活用して、分析技術の向上を図り、製品・技術開発を支えるように努めたい。

## 参考文献

- (1) 日本電子顕微鏡学会関東支部 編：『走査型電子顕微鏡の基礎と応用』共立出版(1983)
  - (2) 新井重俊、河村隆文：「エネルギー分散形軽元素X線検出器」Readout HORIBA Technical Reports No.5 (1992)
  - (3) 新井重俊：「超高純度シリコンX線検出器(ゼロフイー)」Readout HORIBA Technical Reports No.2 (1991)
- 日本化学会 編：『化学便覧 基礎編Ⅱ 改訂5版』丸善(2004) 784

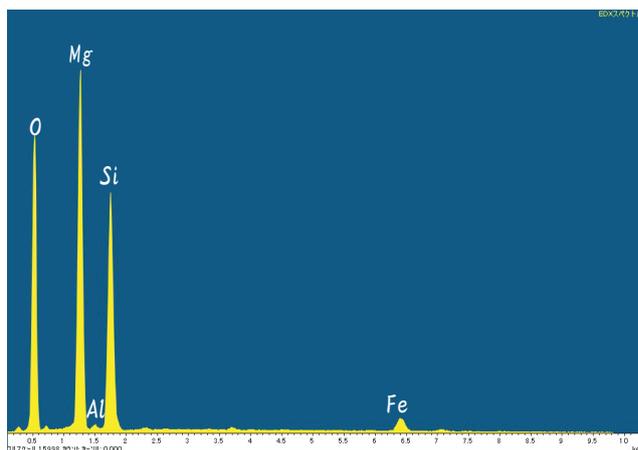


図7 アスベストのEDXスペクトル

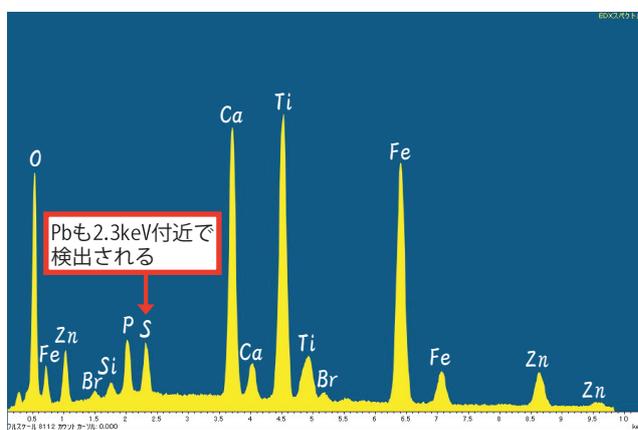


図8 鉛フリー塗料のEDXスペクトル

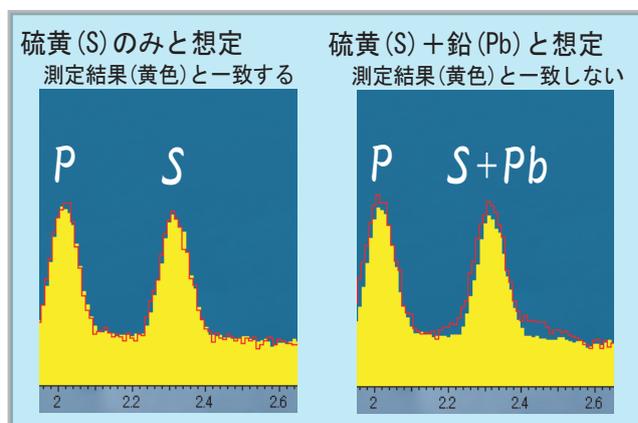


図9 元素判定支援機能の活用例