

微小試料の元素分析 (X線分析顕微鏡と低真空走査電子顕微鏡)

キーワード：蛍光 X 線分析、X 線分析顕微鏡、低真空走査電子顕微鏡、SEM-EDX

蛍光 X 線分析について

製品中への微小異物混入に係るトラブルについては、多くの技術相談が寄せられています。多くの場合、その原因究明のために、蛍光 X 線分析装置による元素分析が行われています。

分析試料に X 線や電子線などを照射すると、含まれる元素ごとに固有のエネルギーを持つ X 線(特性 X 線)が放射されます。この特性 X 線を利用する分析手法は蛍光 X 線分析と呼ばれ、試料調製や分析操作の簡便さから広く普及しています。

μXRF と SEM-EDX について

微小試料について蛍光 X 線分析を行う装置には、集光 X 線を励起源とする X 線分析顕微鏡(μXRF)や電子線を走査し、照射部から放出される特性 X 線を分析することで、表面観察と元素分析を同時に行う走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置(SEM-EDX)などがあります。μXRF と SEM-EDX について、当所で保有している装置を例に、それぞれの特徴を表 1 にまとめました。

μXRF では、X 線導管により集光した X 線を試料に照射することで、直径 10 μm の微小部分の元素分析を行うことができます。測定は大気雰囲気下で減圧することなく行われるため、固体試料だけでなく、液体、含水試料や、飛散しやすい粉末などの分析も可能です。また、X 線は透過性が高く、試料が有機物の場合には、数 mm の深さまで元素分析ができるため、有機物に包埋された金属異物についても分析できます。しかし、試料形状や測定箇所の際は、CCDカメラを用いた光学像で観察されるため、最小分析径に近いサイズの試料の場合、測定箇所を探すことが困難な場合があります。

当所保有の SEM-EDX は、低真空下で試料を観察、元素分析することが可能です。低真空下では試料のチャージアップ(試料が帯電して正常に観

察できなくなる現象)が発生しにくいいため、一般的な SEM-EDX では必要となる導電処理を行わずに試料を観察分析することができます。とくに、SEM-EDX では、試料の任意箇所を、実用上 1 万倍程度の拡大率で観察と同時に元素分析も行うことができます。このため、μXRF では観察が難しい微細な試料にも対応可能です。

表 1 μXRF と SEM-EDX の比較

	X 線分析顕微鏡(μXRF)	低真空走査電子顕微鏡(SEM-EDX)
装置名	XGT-5200WR	TM-3030plus
メーカー	(株)堀場製作所	日立ハイテク(株)
励起源	X 線	電子線
前処理	不要	不要
最小分析径	10 μm	< 1 μm
測定雰囲気	大気	低真空
試料の確認方法	光学顕微鏡(CCDカメラ)	走査型電子顕微鏡の観察像
測定可能元素	Na~U	B~Am
分析深さ(有機物)	数 mm 程度	数 100 nm 程度
マッピング分析最大視野	10 cm×10 cm	10 mm×6 mm

測定例 1：有機物に包埋した微小金属片

表 1 に示した 2 つの装置の大きな違いとして、励起源を挙げることができます。励起源としての X 線と電子線は、有機物に対する透過性が大きく異なります。そこで、微小金属片を有機物に埋めさせたモデル試料を作製し、両装置から得られる測定結果について比較しました。比較用試料として、カーボンテープ表面に金属片を張り付け、さらにシリコン系真空グリースを薄く塗布したものを利用しました。

試料中の金属片が埋もれている領域の測定結果を図1に示します。μXRFの測定結果(a)では、グリースに覆われている金属異物由来の鉄(Fe)と亜鉛(Zn)ならびにグリース由来のケイ素(Si)を確認できました。一方、SEM-EDX(b)では金属異物はグリースで覆われているため、FeとZnについては認められませんでした。しかし、μXRFでは測定対象外であったグリースの構成成分である炭素(C)および酸素(O)について確認できました。

品質管理などで、製品の内部に包埋した異物をSEM-EDXで分析するためには、電子線の透過性が低く、そのままでは異物は分析できません。そのため、製品中から包埋した異物を取り出すサンプリングが必要になります。また、この測定例のように油分などで著しく汚染されてしまった試料の場合には、表面に付着した油分を洗浄する必要があります。とくに、検体数が限られる場合など、サンプリング時に異物が失われてしまうリスクを回避するためには、μXRFの使用が有効です。

それに対し、金属上に付着した厚さ数μmの異物の分析には、SEM-EDXの使用により、下地金属の影響を受けずに、異物のみを分析することが可能です。

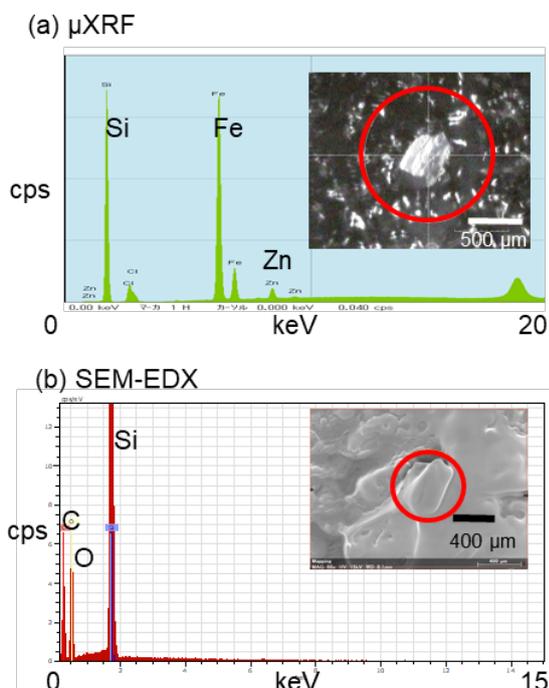


図1 有機物に包埋した微小金属片のμXRF(a)およびSEM-EDX(b)での測定結果

測定例2：鉄化合物のマッピング分析(面分析)

一般的に、μXRFのようにX線を励起源とする蛍光X線分析では炭素、酸素などの軽元素の検出は困難です。一方、電子線を励起源とするSEM-EDXでは軽元素の検出が可能です。ここでは、カーボンテープ上に付着させた塩化鉄(FeCl_2)と酸化鉄(Fe_3O_4)の粒子混合物について、表面観察と試料表面の元素分布測定(面分析)を行いました(図2)。

SEM-EDXでは軽元素の酸素(O)も測定対象元素であるため、面分析の結果から試料粒子内に酸化鉄が含まれていることがわかります。この測定例以外にも、試料が有機物であるか否かを確認する必要がある場合などには、炭素、酸素が測定対象であるSEM-EDXは有用です。

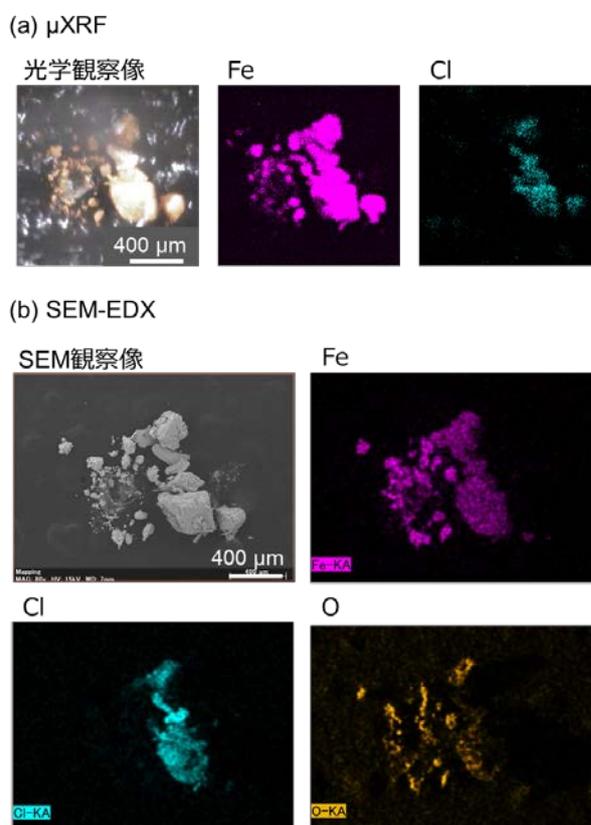


図2 塩化鉄と酸化鉄粒子混合物のμXRF(a)およびSEM-EDX(b)での測定結果

まとめ

μXRFとSEM-EDXは、微小異物の元素分析に対し、有用な装置ですが、測定原理の違いから、それぞれ得意とする元素が異なります。目的に応じて適切な装置を選択することで、異物混入トラブルの原因究明などに繋げることができます。