The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	電子線マイクロアナライザの空間分解能に関する研究
Author(s)	副島, 啓義
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/405
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

電子線マイクロアナライザの空間分解能に関する研究

昭和54年5月

副島啓義

電子線マイクロアナライザの空間分解能に関する研究

Spatial Resolving Power of Electron Probe X-ray Microanalyzer

副 島 啓 義

by

Hiroyoshi SOEZIMA

—— May 1979 ——

目　　次

緒　論…… 1
第1章　電子線マイクロアナライザ（X線マイクロアナライザ）…… 4
1-1　入射電子と物質の相互作用 …… 4
1-2　電子線マイクロアナライザ（X線マイクロアナライザ）の概要 …… 6
1-2-1　装置発展の概略の歴史 …… 6
1-2-2　基本原理・構造・分析手法 …… 6
1-2-3　最近の応用と機能 …… 9
第2章　入射電子の侵入と拡散領域……10
2-1　緒　言 ……10
2-2　平均自由行程 ……11
2-3　散乱角 ……13
2-4　エネルギー損失 ……15
2-5　拡散領域の全体形状 ……17
2-6　結　言 ……21
第3章　信号の発生と平面均一試料における発生領域……24
3-1　緒　言 ……24
3-2　背面散乱電子 ……25
3-2-1　発生と発生量 ……25
3-2-2　発生領域 ……28
3-3　2次電子 ……31
3-3-1　発生と発生量 ……32
3-3-2　発生領域 ……36
3-4　吸収電子 ……39
3-5　特性X線 ……40
3-5-1　発生と発生量 ……41
3-5-2　発生領域 ……43
3-5-3　統計変動 ……48
3-6　入射電子線径と信号発生領域の関係 ……50
3-7　結　言 ……51
第4章　空間に保持された薄膜あるいは微粒子における信号強度と発生領域……53
4-1　緒　言 ……53
4-2　薄膜における信号強度と発生領域 ……53

4-2-1　TiO_2 含有ナイロン切片における透過電子の測定 ……54
4-2-2　TiO_2 含有ナイロン切片における TiKα の測定 ……55
4-2-3　Al 蒸着膜における AlKα の測定……56
4-2-4　ラット歯切片中の Ca, P の分析 ……57
4-3　微粒子における信号発生領域 ……59
4-3-1　タングステンエッヂにおける WLα 立上りの測定……60
4-3-2　Al 鋳物表面の酸化鉄析出物の分析……61
4-3-3　カラーフィルム中の銀粒子の分析 ……62
4-3-4　薄膜状ステンレス鋼中の Al_2O_3 の分析……63
4-4　結　言 ……64
第5章　平面不均一試料における信号発生領域……66
5-1　緒　言 ……66
5-2　横方向に不均一な場合 ……66
5-2-1　Cu-Cr, Cu-Fe, Cu-Ni 対における CuKα プロファイル ……67
5-2-2　Au-Sn 対における AuLα, AuMα プロファイルおよび Au-Ag 対における AuMα, AgLα プロファイル……68
5-2-3　Zn メッキ鉄板断面における FeKα, ZnKα プロファイル ……68
5-2-4　ステンレス鋼—Al 対接合部における AlKα, CrKα, FeKα プロファイル……70
5-3　深さ方向に不均一な場合 ……71
5-3-1　超低加速電圧（200V～1KV）SEM 像撮影のための装置……71
5-3-2　Cu-Ni メッシュの2次電子像……73
5-3-3　ステンレス鋼上カーボン薄層の2次電子像 ……74
5-3-4　純銅上カーボンおよび金の薄層の2次電子像 ……75
5-3-5　カーボン蒸着したアルミニュウムにおける AlKα 強度……76
5-3-6　ガラス上窒化物薄膜の分析 ……77
5-4　マトリックス中微粒子からの特性X線 ……78
5-4-1　TiO_2 含有ナイロンにおける TiKα の測定……79
5-4-2　シルミン共晶部における Si の分析 ……80
5-4-3　Al_2O_3 上の酸化鉄粒子の状態分析 ……83
5-5　結　言 ……85
第6章　表面形状による信号変化……86
6-1　緒　言 ……86
6-2　表面形状による電子信号の変化 ……86
6-2-1　傾斜角と信号量，アルミニュウムにおける測定 ……86

6-2-2　傾斜角と信号発生領域，ターゲット法によるラテックス粒の low loss image…88
6-2-3　エッヂ・凹凸による影響 ……90
6-2-4　回折格子による測定 ……91
6-2-5　エメリーペーパー面，およびエメリーペーパーで研磨した純銅面による測定 …93
6-3　表面形状による特性X線信号の変化 ……97
6-3-1　傾斜角と信号量，アルミニュウムによる測定 ……97
6-3-2　傾斜面における信号発生領域 ……99
6-3-3　研磨度合の異なる Al, Si, Al_2O_3 および SiO_2 における
AlKα, SiKα および OKα の測定…… 100
6-3-4　アルミニュウム合金破面におけるカーボンの分析 …… 102
6-4　結　言 …… 103
第7章　試料周辺の空間形状による検出信号の変化…… 104
7-1　緒　言 …… 104
7-2　2次電子と反射電子 …… 104
7-2-1　試料と検出器の位置関係による信号変化 …… 104
7-2-2　2次電子と反射電子の混合 …… 106
7-3　検出器位置と特性X線信号 …… 107
7-3-1　平面均一試料における空間分解能と検出器位置の関係 …… 108
7-3-2　X線分光器の焦点ずれの影響 …… 109
7-3-3　検出器位置とエッヂ効果 …… 111
7-4　結　言 …… 113
第8章　走査像の分解能…… 114
8-1　緒　言 …… 114
8-2　画素による分解能・コントラストの模式的表示 …… 115
8-3　一般に行なわれている分解能測定法・定義に対する考察 …… 117
8-3-1「試料中の微細組織を任意にプロファイルにして立上りのもっとも良い値
を分解能とする」方法に対する考察 …… 117
8-3-2「データ上において分離し，かつ，もっとも接近している2点間の距離を
分解能とする」方法に対する考察。その1
相接する薄い円板組織をモデルにした考察 …… 118
8-3-3「データ上において分離し，かつ，もっとも接近している2点間の距離を
分解能とする」方法に対する考察。その2
相接する2球組織をモデルにした考察 …… 120
8-3-4「既知の値dの間隔で周期的に並ぶ組織を走査分離することにより，分解

能をｄとする」方法に対する考察 …… 121
8-4　分解能測定の他の方法 …… 121
8-4-1　グレイティングを用いたナイフエッヂ法 …… 122
8-4-2　グレイティングとグレイティング上の微粒子を用いたシフト法 …… 123
8-5　X線像のコントラストと分解能 …… 124
8-6　結　言 …… 127
総　括…… 128
謝　辞…… 130
参考文献…… 131

緒　　論

本論文は電子線マイクロアナライザ（Electron Probe Xray Microanalyzer 略して EPMA, X線マイクロアナライザともいう。以下 EPMA という）の空間分解能を実用的な分析の立場で明らかにすることを目的としている。ここでいう空間分解能（Spatial Resolving Power）とは，微小部の観察あるいは分析を行なうときの，試料微小部の本来の形状を正しく表示する能力と，目的とする分析対象物あるいは領域を近傍の他の対象物あるいは領域から正確に区別して定性・定量その他の分析を行なうときの精度を保証する能力をいう。微小部の分析を目的とするが故に EPMA は常に精度上の曖昧さを有している。というのは，他の多くの全体分析法においては，同一の試料を別の分析手法でも分析して両者の結果を比較することにより，夫々の分析精度をクロスチェックすることが一般に可能であるが，μm オーダあるいはそれ以下の微小部を対象とする EPMA は，多くの場合分析結果の精度を自身で論じなければならない。試料全体の平均的性質が微小部にも適用できるとは限らないので（だからこそ EPMA の存在価値があるわけだが），如何なる結果が得られようとも，そのようなことがあるかもしれないしないかもしれないのである。単に定性・定量分析ということならば，正解値の判っている試料（少なくとも EPMA の立場からみて充分大きな領域においては均一）を用いて実験的に確認することができる。すでにこれまで多くの人の多くの検討により，実用的に充分良い精度を有していることが確認されており，装置・分析法の進歩もそれを保証してきた。しかし，局所からの分析結果が，はたして近傍の他の組織・領域の影響を全く受けていないかあるいはどのような影響を受けたのかということになると，直接的な確認は非常に困難だといわざるを得ない。

EPMA の用途がありとあらゆる固体分野へ広がり，また，より微小部の解析の必要性が増すなかで，空間分解能をできるだけ実用レベルで——理想的な検出特性を有していない市販装置を用いて理想的な前処理のできない実用試料を分析するレベル——検討することは重要である。

本論文の内容を以下各章毎に要約して述べる。

第1章：入射電子と固体の相互作用について定性的に述べ EPMA の背景となる現象を把握した後，EPMA の原理と基本構造および基本分析手法について簡単に解説する。また最近の装置の多機能性と用途についてもふれる。なお，SEM（Scanning Electron Microscope）については最近の高解像度（50Å より良い解像度）のものを除けば EPMA の機能に含まれるものとして考える。この意味で第2章以下においては EPMA の SEM 機能は「主」ではなく「従」ではあっても重要な機能として空間分解能検討の対象となる。

第2章：EPMA の各種信号は全て入射電子が固体内で拡散していく過程で発生する。したがって空間分解能を論じるには入射電子の拡散領域を知ることが基本である。これまでの先人

達の検討結果を整理・利用しながら，平面均一試料における拡散領域の全体形状および寸法のモデルを考える。そして分析現場でいわゆる関数電卓で簡単に計算でき作図できるモデルの提案を行う。

第3章：入射電子の散乱・拡散の帰着としての信号（ここで対象とする信号は背面散乱電子——分析現場では反射電子といっている——，2次電子，吸収電子——試料電流ともいう——および特性X線である）の発生について，平面均一試料に対して発生量と発生領域について述べる。発生領域については，その全体形状のモデル化を行ない，第2章と同様に分析現場で求められるモデルの提案を行なう。

第4章：実用試料は平面均一という条件を満足していない場合が多い。この章では空間に保持された薄膜や微粒子の場合におけるふるまいについて述べる。このような試料では発生信号量の減少と空間分解能の向上が予測される。

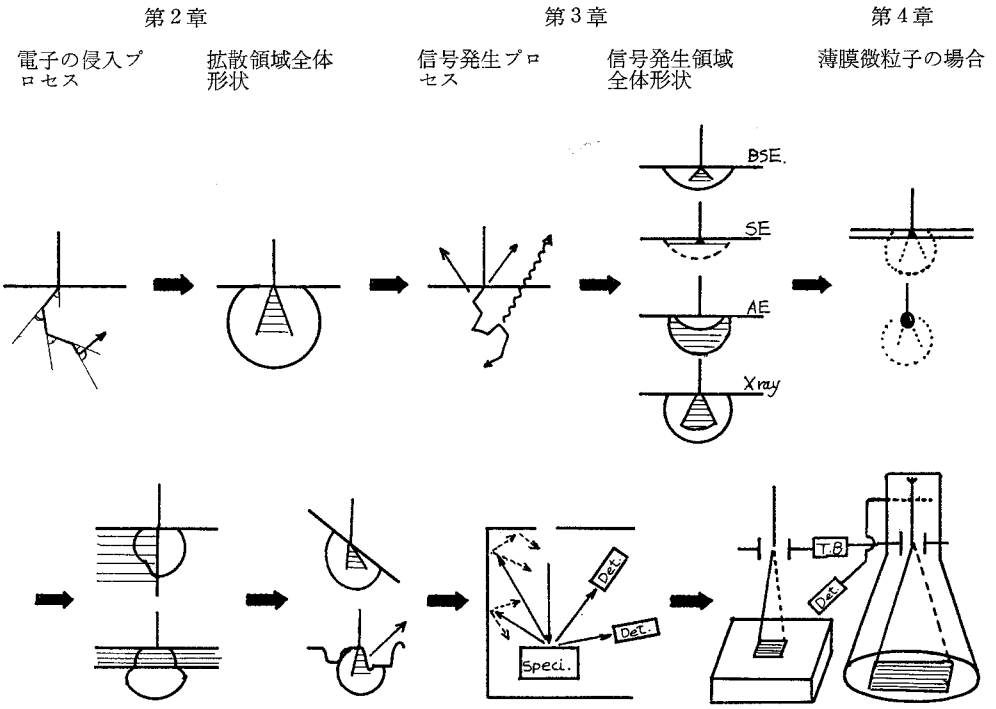
第5章：EPMA が対象とする試料の大半は横方向あるいは深さ方向に不均一であり，またこのような試料こそが重要な分析対象である。横方向の境界層における信号発生分布について述べ，また深さ方向の分解能について考える。表面超薄層（10Å 程度）のコントラストを得るための非常に低加速電圧（1KV あるいはそれ以下 200V まで）での SEM 像撮影を試みた。また表面薄層（100Å～1000Å）の定量的分析のための計算図表を用いる手法についても述べる。

第6章：試料表面に傾斜や凹凸がある場合は信号発生量も発生領域も変化する。この変化は凹凸が不定形であると定量的に把握するのは困難であるので，定性的検討の上に立って幾つかの実測を行なう。未知試料の場合は凹凸形状を知るための観察手段である電子線像自体が凹凸形状をどのように反映しているかを知らなければならない。検討の結果は2次電子信号が微細アラサ計として使える可能性を示唆するものである。

第7章：発生した信号が検出される段階での試料周辺の空間形状の影響は空間分解能を支配する要因の中では間接的なものであるが，無視するわけにはいかない。理想的な装置構造・検出特性を有しているとは限らない市販の実用装置ではなおさらである。これらの問題は個々の装置により特性が異なるので一概にはいえないが，もっとも影響の大きい試料と検出器の相対的位置関係にもとづくものについて主に実験的に検討する。

第8章：EPMA（SEM を含む）の多種のデータ表示法の中で走査像の占める重要度は大きい。しかし，この走査像は「走査」という過程の中で情報が変化する。作成された像上の見かけの「形」や「コントラスト」には試料本来の姿とは異なったものが現われる。系のもつ真の分解能と同等あるいはより小さい大きさを持つ対象物の走査像に現われる疑似の「形」や「コントラスト」について述べる。また，X線像はX線量子数が多くないため，コントラスト不足に常にさらされており視覚的分解能が不足する。写真上の必要なコントラストと分解能を得るためのカウント数と濃度差の条件についても述べる。

以上のような検討の手順を図示すると次のようになる



本研究における空間分解能の検討手順

第1章　電子線マイクロアナライザ
（X線マイクロアナライザ）

1-1　入射電子と物質の相互作用

物質に電子・イオン・X線・紫外線などを照射し，物質との相互作用の結果生じた電子・イオン・X線・光子などを利用して物質を解明していく分析手法は70余を数えるに至っている。これらの中で入射が電子の場合を取り上げても10数種が知られており，発生する電子を利用する SEM (Scanning Electron Microscope) や TEM (Transmitted Electron Microscope), LEED (Low Energy Electron Diffraction) や HEES (High Energy Electron Scattering), AES (Auger Electron Spectroscopy) など，X線を利用する EPMA (Electron Probe Xray Microanalyzer)，光を利用する CL (Cathode Luminescence) など実用面で有用なものも多い。

入射電子のエネルギーが 1KeV～50KeV 程度の場合に生ずる現象を模式的に見てみると Fig. 1-1 のようになる。入射電子は大別すると3種の作用をする。第1は入射電子自身が散乱し，反射電子（背面散乱電子 Back Scattered Electron 以下 BSE と記す），2次電子 (Secondary Electron 以下 SE と記す）あるいは透過電子（Transmitted Electron 以下 TE と記す）になる場合である。ここで SE を含めるのは不適当のようであるが，一般に検出された電子の中でエネルギーが数10ボルト以下（場合によると数100ボルト以下）のものを SE と称しており，必ずしもその由来を問わないので，入射電子がエネルギーを失なって低エネルギーになったものも含まれると考えられるからである。第2は試料内の格子電子や自由電子が入射電子により散乱されて BSE・SE・TE となる場合である。第1の場合も第2の場合も空間には出ずに吸収電子（Absorbed Electron あるいは試料電流 Specimen Current 以下 AE あるいは SC と記す）となって試料から電流として取り出される電子もある。そして第3は入射電子が原子を励起し，電子・X線・光子（狭義の光）を発生せしめる場合である。この第3の励起現象は3つのステップとして考えられる。第1ステップは軌道電子の放出である。最外殻軌道 (Valence Shell) 電子の放出と内殻軌道 (Inner Shell) 電子の放出がある。正孔が生ずるのもこの時である。第2ステップでは軌道電子の空白を，より外殻の電子が満たす。この時，軌道電子のエネルギー差が特性X線の発生や新たな軌道電子の放出すなわちオージェ電子の放出になる。また正孔と電子の再結合による陰極発光も起きる。第2ステップではまだ原子の励起が続く場合，すなわち内殻軌道同志で電子をやりとりしたため軌道電子の空白が残る場合は，第3ステップとしてさらに外殻電子がその空白を満たすことになり，この時もX線やオージェ電子の発生がある。なお，これら第2ステップと第3ステップで発生するオージェ電子は，通常の SEM・EPMA では SE あるいは BSE として取り扱われる。

●固体表面分析法

《入射粒子と固体表面の相互作用とその利用》

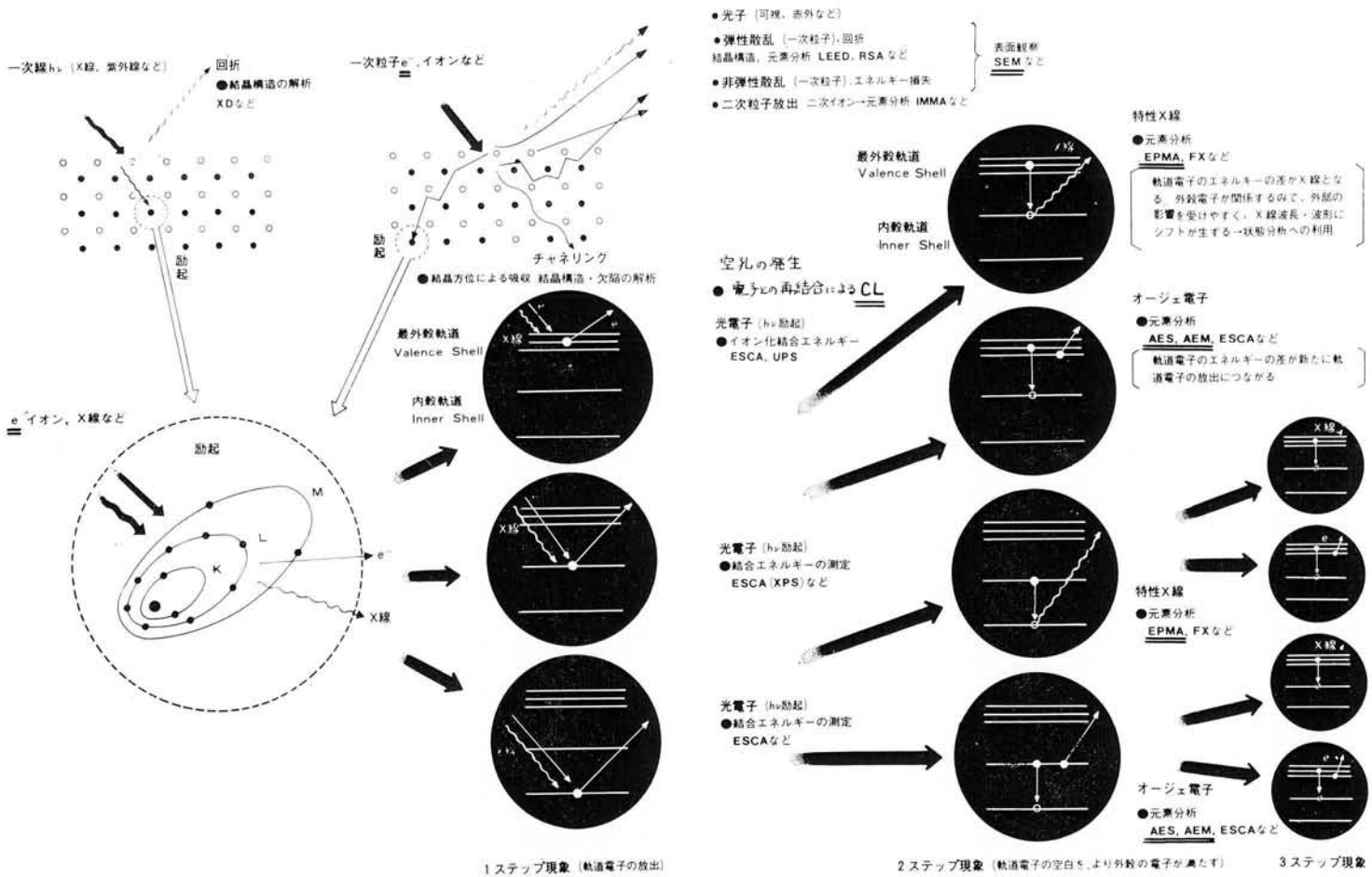


Fig. 1-1 入射電子と固体の相互作用

1-2 電子線マイクロアナライザ（X線マイクロアナライザ）の概要

本装置の名称は Castaing が EPMA (Electron Probe X-ray Microanalyzer) と命名したのが起りであり，以後公式にはこの EPMA が用いられてきた。日本ではX線マイクロアナライザという呼び方が一般的にされてきたが，関連する他の分析装置たとえば IMA (Ion Microanalyzer) や AEM (Auger Electron Microanalyzer) などの名称と統一する方向で，最近電子線マイクロアナライザ (Electron Microalyzer EMA) という表現が使われはじめた。本論文では EPMA というオーソドックスな言い方を用いることとする。

1-2-1 装置発展の概略の歴史

1913年 Moseley が電子線照射によって発生する特性X線を検出することにより化学分析が可能であることを示唆したが，マイクロアナライザの提案ではなかった。1943年 Hillier が基本原理を考案したが実現には至らなかった。1949年 Castaing が始めて総合的な検討を加え実用装置として発表し，フランスの CAMECA 社からの商品開発へとつながった。

1956年には Cosslett と Duncumb らが走査像の原理を開発し今日の EPMA の基本形が完成した。一方，1955年 Oatley や McMullan らが SEM の開発に成功し，1965年にイギリスの Cambridge 社から商品が発売されたのに刺激されて，1968年にはアメリカの ARL 社のグループが EPMA の分野で 800Å より良い分解能の電子線像を得，続いて1970年島津製作所のグループが 200Å の 2 次電子像分解能を有する EPMA を発表して，EPMA と SEM の一体化へと進んだ。

以後，基本的分解能・感度の向上はもとより，多機能化（1-2-3 で述べるように，利用する信号も単なる形状観察のための電子線や元素分析のためのX線のみならず，回折電子・チャンネリング電子・回折X線・光子などに拡がり，状態分析・結晶解析なども行なわれる）や自動化が進んで，頭初誰も予想し得なかった応用面が開けている。

1-2-2 基本原理・構造・分析手法

試料に電子線を照射すると Fig. 1-2 に示すような①～⑧の信号が発生する（③⑤⑧は通常，試料の厚みが数 μm 以下のときである)。多くの試料に対しては①BSE・②AE・④SE を用いて表面観察を行ない，⑦X-ray を用いて元素分析を行なう。これらの信号を検出し利用する装置構造の一例を Fig. 1-3 に示す。構造で特に重要なことは，高輝度で長時間（時間単位）安定な電子光学系とX線分光検出系および観察光学系の光軸を試料面上で一致させることである。

基本的分析手法としては次のものがある。(Fig. 1-4 参照).

a．表面観察 (Fig. 1-4 (a))

Electron Beam Scanning (EBS 電子線走査) 法により，電子線で試料上を 2 次元的に走査

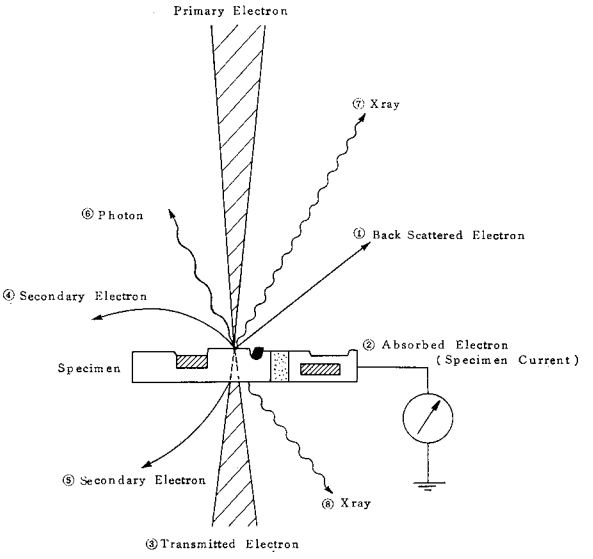


Fig. 1-2 EPMA に用いられる信号

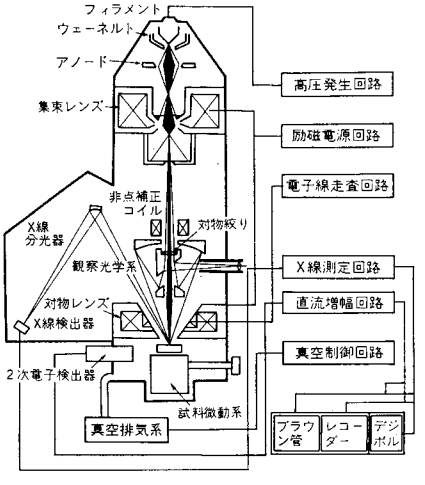


Fig. 1-3 EPMA 装置構成

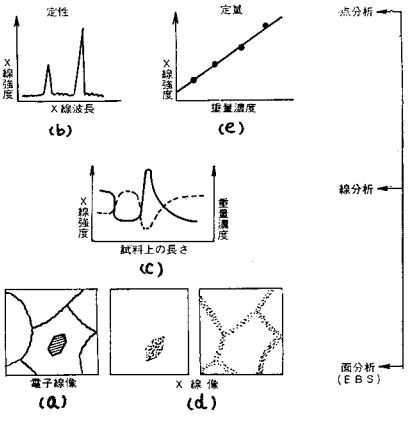


Fig. 1-4 基本的分析手法

し，電子線のあたる夫々の位置での信号——BSE・SE・AE——の強さを CRT 上の明るさにかえて作像する。これらは SEM と全く同じである。

b．点分析 (Fig. 1-4 (b))

電子線を試料上のある点にあてて分析する。発生したX線はその場所に存在する元素に固有なエネルギー・波長を有しているので（特性X線あるいは示性X線という），どのエネルギー・波長のX線を検出するかという装置条件を変化させ，そのエネルギー・波長を読み取り定性分析を行なう。電子線を照射する位置決めの方法には，光学顕微鏡で観察しながら行なう方法と

CRT 上の EBS 像を見ながら行なう方法があり，前者は平滑な試料や比較的大きな組織（300倍程度の光学顕微鏡で見えるもの）の場合に適し，後者は凹凸のはげしい試料や微細組織の場合に適する。また，このピークの高さを濃度既知の標準試料と比べることにより定量分析ができる。定量分析については別項で述べる。

c．線分析（Fig. 1-4 (c)）

検出するX線の波長をある元素の値にセットして電子線が試料にあたる位置を変えると，その場所の元素の含有量に応じてピーク強度が変化するので試料面の場所による濃度変化が記録できる。照射位置の移動には試料をモータで駆動する方法と電子線を EBS 法で掃引する方法があり，前者は比較的長い距離（200 μm 程度以上）にわたる分析に適し，距離寸法や濃度表示の精度が良い。後者は微細構造の分析に適し再現性もよい。なお，X線検出機構を2台・3台同時に働かすことにより，2元素・3元素の変化を同時記録し相間関係を知ることもできる。

d．面分析（Fig. 1-4 (d)）

aと同様の EBS 法によりX線強度を CRT 上に表示することにより，元素の2次元的分布状態を写真に撮ることができる。この方法は，元素の分布状態を比較的短時間に一目で判定するのには非常に優れているが，濃度を CRT の明るさ（すなわち写真上の白黒）で表示するので，わずかな濃度変化の判定は困難である。通常は濃度が相対的に20%程度以上変化しているときに判別可能である。

e．定量分析

X線強度は基本的には元素の重量濃度に正比例しているので，同一条件でX線強度を標準試料と比較すれば定量できるのであるが，検量線法（Fig. 1-4 (e)）が採用できない場合（ミクロ領域まで均一な標準試料の入手が困難なことが多い）や，次のような種々の問題があり，かならずしも容易ではない。

i．試料状態（凹凸・傾斜・導電性・汚れ）によるX線強度異常。

ii．標準試料と未知試料において元素の結合状態が異なる場合，X線波長にわずかな変化（Chemical Shift）が生じ，これにより同一波長にセットしたままでは強度誤差が生じる。

iii．吸収効果——試料自体によるX線の吸収が標準試料と未知試料で異なる。

iv．螢光励起効果——同時に発生する他の波長のX線により励起される.

v．原子番号効果——平均原子番号が標準試料と未知試料とで異なると，入射電子と試料の相互作用が変化しX線発生量が変化する。

vi．密度効果——密度が大きく変ると，電子やX線のふるまいが乱れる。

vii．析出効果——元素が固溶しているときと析出しているときとでは，平均含有量が同じでもX線強度は異なる。

viii．装置の安定性・再現性・不感時間等。

ix．電子線照射による試料の破損・劣化等。

f．状態分析

EPMA は本来元素が単独の形であろうと，他の元素と結合（化合）していようと同じ扱いで，単に量的な違いとして検出する元素分析装置であって，いわゆる結合状態を直接判別するものではないが，結合状態の変化により特性X線の波形やピーク位置がわずかに変化するのを精密に測定して状態分析を行なうことができるようになってきた。

g．その他，結晶解析や発光特性・電気特性などを局所領域で行なう種々の手法があるが，次項で一覧するにとどめる。

以上のように，EPMA は何が（4Be～92U）何処に（μm オーダ）何量だけ（0.001W%～100%）あるかを明らかにしていくものであり，付加的にどんな状態で，どんな特性を有しているかを解明しようとするものである。

1-2-3 最近の応用と機能

最近の EPM は装置のハード面にしろ分析技術・応用面にしろ非常な発展をとげ，いわゆる総合的な解説書が間に合わないといった面もでている。Fig. 1-5 に信号群と応用をまとめてみた。

なお，本論文はこのような多機能に関するものではない。一番基本的な利用目的である局所のX線分析とそれを助ける電子線信号（X線分析に先立って形状を観察し分析位置を確認するための電子線像）の空間分解能――対象物を他と正確に区別して分離同定する能力――について検討し，マイクロアナライザの分析精度の向上を計るものである。

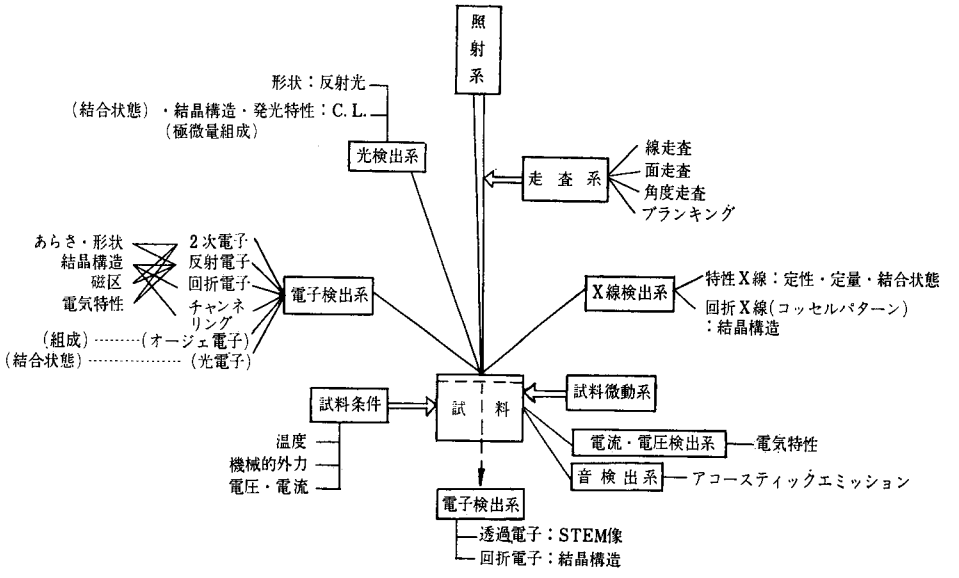


Fig. 1-5 EPMA の機能と用途

第2章　入射電子の侵入と拡散領域

2-1 緒　言

空間分解能を考えるには，入射電子が固体内へ侵入後どのように拡散していくかについてまず検討するのが基本である。本章は第3章以後で論じられる信号発生領域や実用面での空間分解能についての検討の基盤を与えるものである。

入射電子が固体内でどのようにふるまうかを理論的に取り扱う手段としては，Boltzman の輸送方程式を基本として幾つかの提案がある。大別すると2通りあり，どちらも電算機の利用に負うところが大きいが，一つは Transport Equation Program Method（すなわち輸送方程式プログラム法，TEP 法という）であり，他は Monte Carlo Method（いわゆるモンテカルロ法）である。これはどちらも輸送方程式を実用レベルで解を求めようとするものである。実用レベルと表現したのは輸送方程式を境界条件の下で解くことはほとんど不可能であり，数学式の上では電子のふるまいを表現できても，実際面において具体的数字として SEM・EPMA における分解能や定量を論じられなかったからである。2つの方法の中で，モンテカルロ法は電子軌道をシミュレートするので実用試料との対比で理解し易く，また取扱いの自由度，とりわけ境界値問題における自由度があり，現在では主流になっている。

特に Murata, Matsukawa and Shimizu[1971] によって提案された Single Scattering Model によるモンテカルロ法は，物理的意味・精度およびプログラムの容易さにおいてすぐれており種々の問題に対処できるようになった。

本論文は電子のふるまいを追跡することについての新しい理論的手法を提案しようとするものではないので，以上のような各手法についての詳細な記述は行なわないが，電子の拡散プロセスを追跡するにあたっては，モンテカルロ法と同様のモデルを考えると定性的に理解しやすい上，必要に応じて先人の理論計算値と対応させて考えることも可能なので利用することにする。

Fig. 2-1 にモデルを示す。試料表面 P_0 点に法線と α_0 の角度でエネルギー E_0 の電子が入射したとする。この電子は θ_1 の角度で散乱して ℓ_1 進み P_1 に達しエネルギー E_1 になる。P_1 点で θ_2 散乱し ℓ_2 進み P_2 に達しエネルギー E_2 になる。以下同様なふるまいをくり返しながら再び試料面から空間にでていく場合と，試料内でエネルギーを失ない止ってしまう場合とになる。このモデルはつまるところ次の考えにもとづいている

1. 電子の軌跡を折れ線とみなす
2. 折れ線の1つの線分は Mean free path として考える
3. 1つの線分と次の線分の成す角度は乱数に対応した確率で求められる
4. 1つの線分ごとに電子のエネルギーは失なわれていく

これら θ_i, l_i, E_i を数学的に表わせば計算プログラムが成立する。なお θ は実際は3次元

における散乱角なので2つの変数（進行方向からの離散角と回転角）で表わされる。

ところで膨大な数の入射電子が夫々拡散していった結果，全体としてどのような「拡がり」・「形」ができ上るかを考えるにあたっては次のことを考慮しながら行なう必要がある。

a．最大はどこまで侵入するか

b．拡散領域の中心はどこか

c．大半の入射電子はどこまで侵入するか

d．電子の通路はどこが多いか

e．寸法の単位を何で表すか

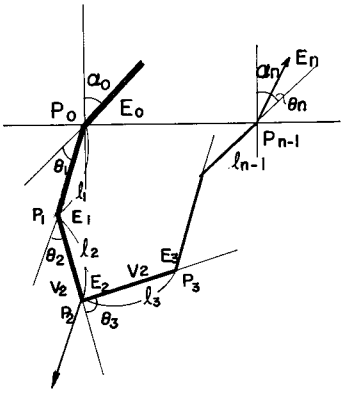


Fig. 2-1　入射電子の拡散モデル

これらについてもう少し意味を考える。

a．入射電子の散乱は確率的に論じられるものであって，無数の電子を考えた場合，試料内部に極端に深く入り込む電子も確率的に零ではない。すると単純に最大侵入深さをいうと実際上は無意味な大きな値になってしまう。そこで，たとえば入射電子の99%は「これ以内」という領域を考えるとか，透過電子流が入射電流の1%以下になる深さとかを定義づける必要がある。あるいは平均自由行程に平均散乱回数を乗じたものを真直ぐ延ばした長さといった考え方もできる。

b．当然のことながら，電子が等密度に散乱するわけではないが，均一試料では対称的に散乱すると考えられるのでどこかに拡散領域の核のようなものがあるであろう。

c．各距離ごとの到達電子の個数を求めて度数分布を作成し，ある度数以上の領域に注目する。これは検出信号が試料のどの領域の情報を多く有しているかを考えるとき重要である。

d．入射電子が止ってしまう場所あるいはある値以下にエネルギーが下ってしまう場所というのではなしに，もっとも多くの電子が通過する場所を考えると，cと同様の度数分布により検出信号の有する情報源を示唆する。

e．電子の侵入や通過を論ずるとき，しばしば mass thickness ρX (mg/cm^2) が用いられる。しかし，SEM・EPMA の空間分解能を考えることの目的は「どのくらい小さいものまでが正確に観察・分析できるか」にあるので，組織の大きさを表わしたりするときの単位と同様に Å や μm を用いる方が良い。

2-2　平均自由行程

電子が一回の散乱を受けるまでの進む距離の平均 (mean free path) λ は次式で表わされる

$$\lambda=\frac{1}{n\Sigma}=\frac{A}{N_A\rho\Sigma} \qquad (2\text{-}1)$$

n：単位体積あたりの原子数

Σ：散乱全断面積

N_A：アヴォガドロ数 6.02×10^{23}

ρ：密度

A：原子量

ここで散乱全断面積 Σ は次式で与えられる。Wentzel[1927] により導びかれた式を Murata et al[1971] が改良したものである。非弾性散乱の効果が考慮されている。

$$\Sigma=\frac{\pi Z(Z+1)e^4}{4\beta(\beta+1)E^2} \tag{2-2}$$

Z：原子番号

e：電子の電荷 -4.8029×10^{-10}esu

E：電子の運動エネルギー $\frac{eV}{300}$（V：加速電圧）

β：スクリーニングパラメータで次のようないくつかの評価がされている。

Nigam et al[1959] $$\beta_N=\frac{5.44}{V}Z^{2/3} \tag{2-3}$$

Wentzel[1927] $$\beta_W=\frac{3.4}{V}Z^{2/3} \tag{2-4}$$

Cosslett and Thomas[1964] $$\beta_C=\frac{3.4}{V}Z^{2/3}\ (1.13+3.76\alpha^2)^{1/2} \tag{2-5}$$

但し $\alpha=3.69\frac{Z}{\sqrt{V}}$

(2-1) (2-2) 式より

$$\lambda=\frac{\beta(\beta+1)4E^2A}{\pi N_A\rho Z(Z+1)e^4} \tag{2-6}$$

ところで，加速電圧V（ボルト）が数千ボルト～数万ボルトのときは，(2-3) (2-4) (2-5) 式から判るように β は 10^{-2}～10^{-4} なので

$$\beta+1\fallingdotseq1 \tag{2-7}$$

である。そこで (2-6) 式に (2-3) (2-7) 式および常数を入れると

$$\lambda_N=5.54\times10^{-2}\frac{VA}{\rho Z^{1/3}(Z+1)}(\text{Å}) \tag{2-8}$$

β として (2-4) 式を用いると

$$\lambda_W=3.46\times10^{-2}\frac{VA}{\rho Z^{1/3}(Z+1)}(\text{Å}) \tag{2-9}$$

また，β として (2-5) 式を用いると

$$\lambda_C=3.46\times10^{-2}\frac{VA}{\rho Z^{1/3}(Z+1)}(1.13+51.2\frac{Z^2}{V})^{1/2} \tag{2-10}$$

(2-8) (2-9) (2-10) 式より求めた λ の値を Table 2-1 に示す。Table 2-1 における λ_N' は Matsukawa[1973] により (2-3) (2-6) 式から求められた値であるが，カーボンの値が筆者の値

とは差が大きすぎるようである。単なる有効数字計算の違いとも思われず原因は判らない。なお，カーボンのときは（2-7）式の誤差は全く無視できる。

ところで，Table 2-1において，λ_N と λ_W の値の違いは（2-8）（2-9）式からも判るように一定の比率になっているが，λ_C の値は原子番号の増加ほどは λ が小さくならず，Cu と Ag の間では逆転している。Cu と Ag が周期的に見ても同族であり，原子量・密度とも Ag が大きいのにこのような逆転は感覚的になじめない。（2-5）式の α の常数が大きすぎること，およびVよりZがききすぎるためだと思われる。以後の記述では，特にことわらなければ λ_N の値を用いることとする。なお，これらの λ はあくまである電圧（エネルギー）のときの値（Table 2-1 では 30KV）であって，散乱をくり返してエネルギーを失なっていけばその値も小さくなっていく。丁度水面に平たい石を投げて何回バウンドするかを競う遊びの石の動きに似ている。したがって試料内部での λ 値を単純に求めるわけにはいかないが，入射電子がとび込んだ試料最表面での距離や薄膜での値を考えるときは，Table 2-1 の値はかなり直接的に利用できる。ただし，3-3-2 で述べるが，エネルギーが数 10eV 以下になるとふるまいは変ってくる。

Table 2-1 平均自由行程（30KV）

	λ_N	λ_N'	λ_W	λ_C
C	692	791	432	471 Å
Al	505	528	315	375
Ti	275	—	172	241
Cu	128	131	80	128
Ag	99	98	62	137
Au	49	50	31	106

λ_N'：Matsukawa[1973] の計算値

2-3 散乱角

散乱角は Fig. 2-2 に示すように散乱前の進行方向を軸とし，これからの離散角 ω と回転角 φ とで考えられる。φ は全ての角度が同じ確率で出現する。そこで実計算に際しては，立体角 Ω と断面積 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ によって表現されることになる。$\frac{d\sigma}{d\Omega}$ は Wentzel[1927] によって次のように与えられている。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=\frac{Z^2e^4}{4E^2}\ \frac{1}{(1-\cos\omega+2\beta)^2} \qquad (2\text{-}11)$$

（記号は（2-2）式と同じ）

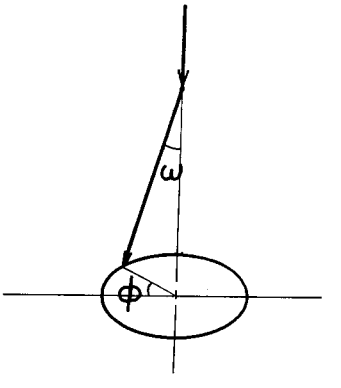


Fig. 2-2 散乱角

(2-11) 式は Murata et al[1971] に従って非弾性散乱の効果を考慮して，Z^2 を $Z(Z+1)$ とすると

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}=\frac{Z(Z+1)e^4}{4E^2}\ \frac{1}{(1-\cos\omega+2\beta)^2} \qquad (2\text{-}12)$$

(2-12) 式を全立体角（すなわち ω は $0\sim\pi$，φ は $0\sim2\pi$）にわたって積分すると（2-2）式の散乱全断面積 Σ が求められる。

今知りたいのはある電子がどれだけの角度散乱されたか，すなわち立体角 Ω と $\Omega+d\Omega$ の間に散乱される確率である。この確率 $P(\omega)d\Omega$ は次式である。

$$P(\omega)d\Omega=\left(\frac{d\sigma(\omega)}{d\Omega}\Big/\Sigma\right)d\Omega \tag{2-13}$$

(2-2) (2-12) 式を (2-13) 式に入れて

$$P(\omega)d\Omega=\frac{\beta(\beta+1)}{\pi(1-\cos\omega+\beta)^2} \tag{2-14}$$

しかし，(2-14) 式のままでは ω の計算はできない。モンテカルロ法では最終的に電子がどこにくるか，すなわち確率 $P(\omega)$ の累積関数 $F(\omega)$ に一様乱数〔0, 1〕を対応させている。これは φ の度数分布が一様であることを意味する。$F(\omega)$ は，ω が $0\sim\omega$，φ が $0\sim2\pi$ なので

$$F(\omega)=\int_0^{2\pi}\int_0^{\omega}P(\omega)\sin\omega\cdot d\omega\cdot d\varphi \tag{2-15}$$

と表わされ，(2-14) 式を入れて

$$F(\omega)=2\beta(\beta+1)\left(\frac{1}{2\beta}-\frac{1}{1-\cos\omega+2\beta}\right) \tag{2-16}$$

よって

$$\cos\omega=1-\frac{2\beta F(\omega)}{1+\beta-F(\omega)} \tag{2-17}$$

(2-17) 式の $F(\omega)$ に〔0, 1〕の乱数を入れると ω が計算される。β として (2-3) 式を用いて 30KV て 10KV のときの ω を求めてみる。$F(\omega)$ に 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1 をあてはめてみると Table 2-2 になる。この場合，ω はラジアンではなく「度」表示にしてある。

Table 2-2 散 乱 角 (度)

30KV		C	Al	Ti	Cu	Ag	Au
	$F(\omega)=0$	0	0	0	0	0	0
	〃 0.3	1.81	2.43	2.81	3.14	3.72	4.29
ω	〃 0.5	2.81	3.62	4.29	4.73	5.62	6.59
	〃 0.7	4.29	5.56	6.54	7.21	8.54	10.00
	〃 1.0	180	180	180	180	180	180
10KV							
	$F(\omega)=0$	0	0	0	0	0	0
	〃 0.3	3.18	4.10	4.91	5.34	6.29	7.51
ω	〃 0.5	4.85	6.26	7.49	8.15	9.60	11.36
	〃 0.7	7.41	9.55	11.42	12.42	14.62	17.29
	〃 1.0	180	180	180	180	180	180

Table 2-2 の値は電子が試料に入射した直後どのくらいの角度に拡がるかを示す値でもある。たとえば，30KV のときカーボンで $F(\omega)$ が 0.7 で ω が 4.29°ということは，入射電子の70%は 4.29°×2=8.58° 以内の拡がりであることを意味する。同様に，10KV カーボンで $F(\omega)=0.7$ すなわち70%の電子は 7.41°×2=14.82° 以内の散乱範囲，Au の場合は 30KV で70%の電子は20.0°以内，10KV で34.6°以内の拡がりとなる。

これらの値から判るように，加速電圧が高く，原子番号が小さいと進行方向から離散するような散乱は少ない。

2-4 エネルギー損失

電子が試料中を距離 $d\ell$ 進むときのエネルギー損失を dE とすると，損失率 $dE/d\ell$ は

$$\frac{dE}{d\ell}=S \tag{2-18}$$

によって表わし，S（しばしば −S とも表わす）は阻止能（Stopping power）と呼ばれる。このSは EPMA における定量補正計算のときの原子番号補正の Stopping power と同じものである。

Sは次のいくつかの式によって与えられる

Williams[1932] は $S=k_1\frac{1}{E^{0.7}}$ (2-19)

Webster[1933] は $S=k_2\frac{Z}{A}\frac{1}{E^{0.7}}$ (2-20)

Bethe[1930] は $S=2\pi e^4\rho N_A\frac{Z}{A}\frac{1}{E}\ln\left(\frac{\gamma E}{J}\right)$ (2-21)

k：定数

γ：定数

Mott and Massey[1947] によると $\gamma=2$

Bloch によると $\gamma=1.166$

J：平均イオン化エネルギー mean excitation potential

Wilson[1941] によると $J=11.5Z$

Duncumb[1967] によると

$$\frac{J}{Z}=14\left\{1-\exp(-0.1Z)\right\}+\frac{75.5}{Z^{2/7.5}}-\frac{Z}{100+Z} \tag{2-22}$$

(2-21) 式に数値を入れ，Eを KV に直すと

$$S=7.86\times10^4\frac{\rho Z}{AV}\ln\frac{1166V}{J}(\mathrm{KeV/cm}) \tag{2-23}$$

(2-23) 式で $\gamma=1.166$ を用いたのは EPMA における原子番号補正における Duncumb-Reed 法[1968]に従った。なお，(2-22) 式によるJの値は Duncumb and Reed[1968] によって求められており，Table 2-3 に示す。

少し乱暴な考え方であるが，Sと λ と散乱回数T（ステップ数）の積はほぼ入射エネルギーになるはずである。λ とTの積は電子の全飛行距離であり，また，Sと λ がVの変数として電子がエネルギーを失なってゆけば変化していくものの，(2-8) (2-23) 式から判るようにSと λ がVに対して逆の変化をするからである。試みに (2-23) 式と Table 2-3 からSを求めて，Matsukawa[1973] の求めた λ（すなわち Table 2-1 の λ_N'）とステップ数との積を，入射電子の加速電圧 30KV で計算して Table 2-4 に示す。

計算結果は 30KV から大きくはずれていない。これはこれまでの計算式の妥当性を意味して

Table 2-3 平均イオン化エネルギー

Mean Ionisation Potential (F) determined Empirically as a Function of Atomic Number (Z)

Element	Z	J (eV)	Element	Z	J (eV)	Element	Z	J (eV)	Element	Z	J (eV)
C	6	146	Cu	29	377	Te	52	706	Re	75	1017
N	7	135	Zn	30	392	I	53	720	Os	76	1031
O	8	127	Ga	31	407	Xe	54	734	Ir	77	1044
F	9	123	Ge	32	422	Cs	55	747	Pt	78	1057
Ne	10	123	As	33	437	Ba	56	761	Au	79	1071
Na	11	126	Sc	34	451	La	57	775	Hg	80	1084
Mg	12	133	Br	35	466	Ce	58	788	Tl	81	1097
Al	13	142	Kr	36	481	Pr	59	802	Pb	82	1111
Si	14	154	Rb	37	495	Nd	60	815	Bi	83	1124
P	15	166	Sr	38	510	Pm	61	829	Po	84	1137
S	16	180	Y	39	524	Sm	62	843	At	85	1151
Cl	17	194	Zr	40	538	Eu	63	856	Rn	86	1164
A	18	209	Nb	41	553	Gd	64	870	Fr	87	1177
K	19	224	Mo	42	567	Tb	65	883	Ra	88	1191
Ca	20	239	Tc	43	581	Dy	66	897	Ac	89	1204
Sc	21	255	Ru	44	595	Ho	67	910	Th	90	1217
Ti	22	270	Rh	45	609	Er	68	923	Pa	91	1231
V	23	286	Pd	46	623	Tm	69	937	U	92	1244
Cr	24	301	Ag	47	637	Yd	70	950	Np	93	1257
Mn	25	316	Cd	48	651	Lu	71	964	Pu	94	1270
Fe	26	332	In	49	665	Hf	72	977			
Co	27	347	Sn	50	679	Ta	73	991			
Ni	28	362	Sb	51	692	W	74	1004			

Reproduced by kind permision of Duncumb and Reed 1968

Table 2-4

30KV	C	Al	Cu	Ag	Au
① $S \cdot 10^{-4}$ KeV/Å	1.62	1.88	4.84	4.81	7.07
*② λ_N' Å	791	528	131	98	50
*③ ステップ数	241	332	527	718	1000
①×②×③ KeV	30.9	32.9	33.4	33.8	35.3

(* Matsukawa[1973])

いるともいえる。ただ，Table 2-4 において，原子番号が大きくなるにつれて段々30KVからのずれが大きくなっている。Sあるいは λ を大きく見過ぎているのかもしれない（TはSの反映であるから別問題）。Sの計算式の中で $\ln\frac{\gamma E}{J}\left(=\ln\frac{1166V}{J}\right)$ を少し実験的に変えてみて，$\ln\left(\frac{1166\cdot V/2}{J}\right)$ として計算してみると，Table 2-5 に示すようにほぼ積が一定になることが判る。ただしこれは物理的に意味のある訂正というわけではなく，一つの試みである。

Table 2-5

30KV	C	Al	Cu	Ag	Au
① $S' \cdot 10^{-4}$KeV/Å	1.42	1.64	4.10	3.97	5.65
*② λ_N' Å	791	528	131	98	50
*③ ステップ数	241	332	527	718	1000
①×②×③ KeV	27.1	28.7	28.3	27.9	28.2

$$S'=7.86\times10^{-4}\rho Z/AV\cdot\ln\frac{1166\cdot V/2}{J}\quad \text{KeV/Å}$$

(* Matsukawa)[1973]

2-5 拡散領域の全体形状

以上述べてきた，$\lambda \cdot \omega \cdot S$ から拡散領域を求めるわけであるが，まず視覚的に判断できる点において，Murata et al[1971] が行なったモンテカルロ法によって得られる電子の軌跡の XY-PLOTTER による図示が役立つ。彼らの示した幾つかの例を Fig. 2-3 に示す。C, Al, Cu, Au に 30KV で直角入射したときを想定して計算した軌跡である。これらの図はもとは距離が mass thickness (mg/cm^2) で表示されていたが，本章の最初に述べた理由に従って μm 単位に直して表示してある。この方が実用分析のときの空間分解能を把握しやすい。なお，Cu と Au は C, Al に比べて領域が小さいので2倍に拡大して表示してある。夫々の軌跡は入射電子の個数が100で，電子のエネルギーが 1KeV になるまで，または背面散乱により試料面から脱出するまでのものである。

これらの図から入射電子の試料内での拡散の様子がよく判る。原子番号による大きさの違い

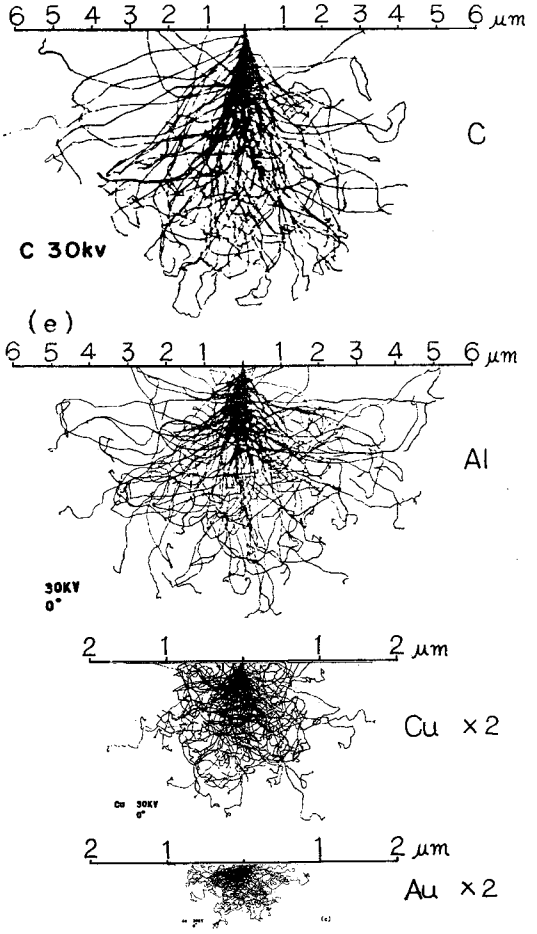


Fig. 2-3 入射電子の拡散軌跡 (Murata et al[1971])

も明瞭であるが，入射直後の形状が特に興味深い。すなわち，たとえばCの場合鋭角で直線的な逆くさび形に侵入している。これはTable 2-1に示されたCのλが長いこと，およびTable 2-2に示されたCの散乱角ωが小さいことに対応している。Al, Cu, Auの場合もλとωによく対応している。このことは薄膜試料の空間分解能を考えるときに重要である。何故なら薄膜試料の場合，信号発生領域はほとんど全て入射直後の電子軌跡の形状によって決まるからである。さて，これらの拡散領域の形状をモデル化し数値表現するわけであるが，モデルとしてはArchard[1961]が提案しKanaya and Okayama[1971]が修正したものがある。これはFig. 2-4に示したように，入射電子は深さR_1まで直線的に進み，そこから半径R_2の球状に等方散乱を行なうとするものである。そして$R=R_1+R_2$なるRは最大深さを意味する。R_1はDepth of most probable energy lossといわれるものであり，これとは別にDepth of complete diffusionといわれる深さR_3がある。Archardは$R_1=\frac{40}{7Z}R$なる関係を与えたのであるが，これだと$Z\leqq 11$では$R_2=R-R_1$がR_1より小さくなってしまい，背面散乱電子がないことになってしまう。Kanaya and Okayamaはこれらを修正して数KV～1000KVの領域におけるR値を与えた。

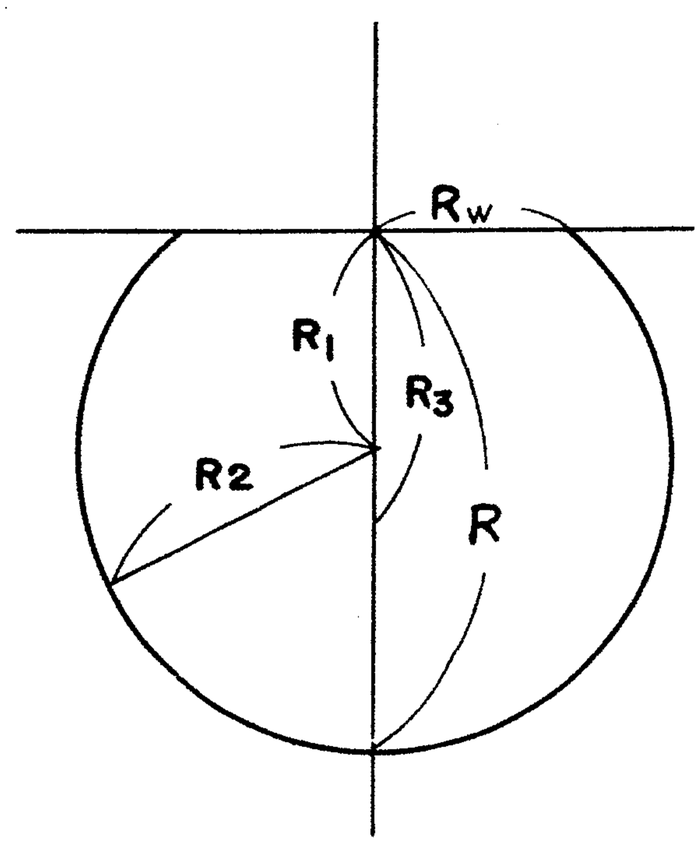


Fig. 2-4 入射電子の拡散領域モデル Archard[1961] と Kanaya and Okayama[1972]

$$R=\int_0^{E_0}dx=\int_0^{E_0}\frac{dE}{dE/dx}=\frac{2.76\times10^{-11}AV^{5/3}}{\rho Z^{8/9}}\frac{(1+0.978\times10^{-6}V)^{5/3}}{(1+1.957\times10^{-6}V)^{4/3}}(\mathrm{cm}) \qquad (2\text{-}24)$$

（Vはボルトである）

$$R_1=\frac{1+2\gamma-0.21\gamma^2}{2(1+\gamma)^2}R \qquad (2\text{-}25)$$

$$\gamma=0.187Z^{2/3}$$

$$R_2=R-R_1 \qquad (2\text{-}26)$$

$$R_3=\frac{1}{1+\gamma}R \qquad (2\text{-}27)$$

$$R_W=\frac{1.1\gamma}{1+\gamma}R \qquad (2\text{-}28)$$

(2-24)式の$\frac{(1+0.978\times10^{-6}V)^{5/3}}{(1+1.957\times10^{-6}V)^{4/3}}$は10KVのとき0.9904，30KVのとき0.9725であるので通常のEPMA条件では省略しても誤差は小さい。

他方，このモデルとは別にCastaing[1960]が与えた最大深さR_cがあり，次式のように表わされている。

$$R_c=0.033\frac{AV^{1.7}}{\rho Z}(\mu\mathrm{m}) \qquad (2\text{-}29)$$

（VはKVである）

(2-29) 式はあまり低加速電圧では使えないとされているが，通常 EPMA の条件ではかまわない。ただし，著者は経験的に常数を次のようにして，実効的な深さ R_s として利用している。

$$R_s=\frac{1}{40}\frac{AV^{1.7}}{\rho Z} \tag{2-30}$$

ここで各Rについてもう少し実用的意味を考えてみる。本章の緒言で述べたa～d項と対応させながら述べる。まずRはaの最大深さを意味し，一応ここまでの試料状態が電子のふるまいに反映する。R_1 はb項の拡散領域の中心に相当し，この付近でのエネルギー損失がもっとも大きい，ということはX線信号がもっとも発生しやすい。R_2 は横方向の最大の拡がりを意味し（したがってa項）$2R_2$ が横方向の最大径を表わす。R_3 は大半の電子がここまで侵入するわけで，信号の持つ情報の多くは R_3 までであり，c項を考えるときに一番関係深い。また R_s はa項とc項をかねそなえたようなものあり，検出信号の発生源を考えるときとりあえずこの値を利用すれば，データ解析上実用性が高い。

ところで，Fig. 2-4 には散乱角が反映しておらず，入射直後のふるまいが不明である。そこで，理論値Rと経験的実効値 R_s に密度（電子密度）とでもいうような要素を加味して Fig. 2-5 のモデルを設定する。

まず，Rに対する R_1，R_2，R_w の関係に従って R_s に対する R_{s1}，R_{s2}，R_{sw} を設定する。すなわち

$$R_{s1}=\frac{1+2\gamma-0.21\gamma^2}{2(1+\gamma)^2}R_s \tag{2-31}$$

$$R_{s2}=R_s-R_{s1} \tag{2-32}$$

$$R_{sw}=\frac{1.1\gamma}{1+\gamma}R_s \tag{2-33}$$

R_{s1} を中心とした半径 R_{s2} の円によってできる領域が実効的拡散領域である。次に散乱角 ω を導入する。入射点から ω_1 と ω_2 なる角度を与える。ω_1 は (2-17) 式の $F(\omega)$ に $F(\omega)=0.90$ を代入したときの値であり，ω_2 は $F(\omega)=0.99$ としたときの値である。

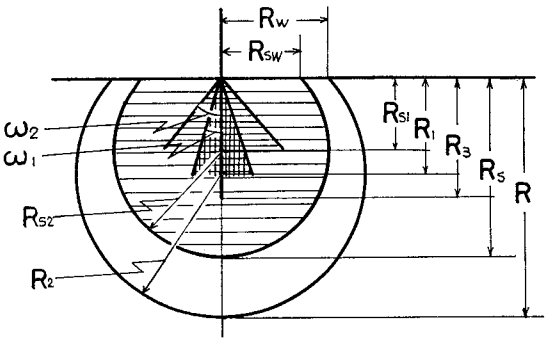


Fig. 2-5 入射電子の拡散領域モデル

すなわち

$$\cos\omega_1 = 1 - \frac{2\beta \times 0.90}{1+\beta-0.90} \tag{2-34}$$

$$\cos\omega_2 = 1 - \frac{2\beta \times 0.99}{1+\beta-0.99} \tag{2-35}$$

F(ω) は散乱確率の累積関数であり，0.00～1.00の乱数が対応する。そして F(ω) が大きくなると ω が大きくなることから，入射電子が ω_1 以内に散乱される確率が90%である。いいかえるなら入射電子の90%は± ω_1 の間に侵入してくる。同様に入射電子の99%は± ω_2 以内に侵入してくる。したがってこのような ω_1 と ω_2 を導入することにより電子密度を表示することができる。

この ω_1 と ω_2 は入射直後の散乱角を与えるものなので，散乱をくり返すうちに ω_1 や ω_2 からはずれる電子が増加してくる。そこで深さに対して ω_1 は R_1，ω_2 は R_{s1} で打切ることにする。

以上のモデルに従って C，Al，Cu，Au について 30KV と 10KV の場合の領域を作図し

Table 2-6 拡散領域の各R値（μm）

30KV		C	Al	Cu	Ag	Au	
	R	8.40	7.95	2.77	2.61	1.63	μm
	R_s	6.98	6.26	1.93	1.72	1.02	
	R_1	3.46	2.73	0.70	0.51	0.22	
	R_{s1}	2.83	2.09	0.49	0.34	0.14	
	R_2	4.94	5.22	2.28	2.27	1.49	
	R_{s2}	4.15	3.98	1.44	1.38	0.88	
	R_3	5.20	3.91	1.00	0.76	0.37	
	R_w	3.53	4.45	1.95	2.03	1.39	
	R_{sw}	2.93	3.40	1.36	1.34	0.87	

10KV		C	Al	Cu	Ag	Au	
	R	1.37	1.30	0.46	0.43	0.27	μm
	R_s	1.11	0.96	0.31	0.27	0.16	
	R_1	0.57	0.45	0.12	0.08	0.04	
	R_{s1}	0.46	0.33	0.08	0.05	0.02	
	R_2	0.81	0.86	0.34	0.35	0.23	
	R_{s2}	0.66	0.64	0.23	0.22	0.14	
	R_3	0.85	0.64	0.16	0.12	0.06	
	R_w	0.58	0.36	0.32	0.33	0.23	
	R_{sw}	0.47	0.27	0.22	0.21	0.14	

Table 2-7 拡散領域モデルに用いられる散乱角（度）

		C	Al	Cu	Au
30KV	ω_1 (F(ω)=0.9)	8.40	10.83	14.09	19.52
	ω_2 (F(ω)=0.99)	27.39	34.92	44.57	59.42
10KV	ω_1 (F(ω)=0.9)	14.49	18.64	24.13	45.13
	ω_2 (F(ω)=0.99)	45.74	57.11	70.65	89.43

てみる。各R値は Table 2-6, ω 値は Table 2-7, 結果は Fig. 2-6 である。

Fig. 2-6 から原子番号・加速電圧の違いによる拡散領域の違いが明瞭であり，また大半の電子がどこへ侵入していくかが判る。なお Cu と Au の 10KV については領域が小さいので5倍に拡大したものも表示してある。

ところで，このモデルの妥当性を見るために，Fig. 2-3 に示されたモンテカルロ法による軌跡と Fig. 2-6 を重ねて見ると Fig. 2-7 のようになる。CやAlは良い一致を示している。入射直後の散乱角ωや実効深さR_sが適切であることも判る。Cu や Au の場合は全体的に Fig. 2-5 のモデルにおけるRが大きくなりすぎているように見える。これはCやAlのように散乱角が小さい場合は，直線的軌跡が多くなり遠くへ拡散する確率が高いのに対して，Cu や Au では散乱角が大きく軌跡が曲りやすく，遠くへの拡散の確率が小さいためであろう。実際の観察・分析条件では入射電子は毎秒10^7～10^{12}個もあるわけだから（Fig. 2-3 は100個の電子の軌跡），最大拡散領域に達する電子もあり得るだろう。いづれにしろ実際的にはR_sの寸法を目安にすることの妥当性が認められる。

2-6 結　言

電子線照射によって発生する特性X線を始めとする電子や光子信号を用いて局所観察・分析を行なう EPMA の空間分解能——対象物を他と正確に区別して分離同定する能力——を論ずるには，まず入射電子の固体内での拡散の様子を充分知っておかなければならない。

本章ではまず先人達の検討結果を整理して，拡散を説明するのに必要な電子の平均自由行程・散乱角・エネルギー損失の計算式を得た。次に拡散領域の全体形状を視覚的に把握でき，しかも数値的精度もあるモデルを提案した。拡散領域の全体形状のモデルはすでに提案されているものもあるが，実用的な面での不充分さ（外形の一致性が良くない，散乱角のモデル化がされていない，領域内での電子密度分布が不明など）が多かった。他方モンテカルロ法による計算プログラムを用いて，高速コンピュータによるシミュレーションを行ない．実際に軌跡を画かせる方法があり非常に良い結果が得られているが，その手法上，種々の試料・種々の分析条件に対して分析現場でただちに結果を得るというわけにはいかない。しかも結局プロットされた軌跡から定性的に諸寸法を読み取ることになり，電子のふるまいを1個々々追跡するのには適しているが，「この試料・この分析条件では何 μm の領域が分析されているか」といった日常

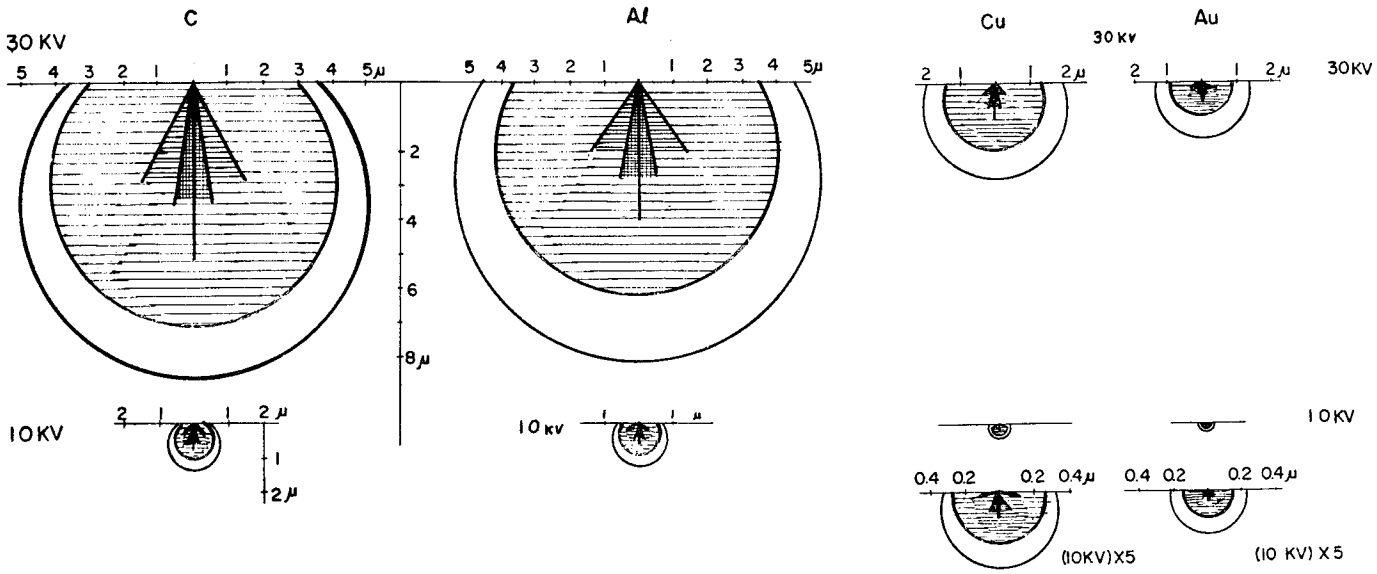


Fig. 2-6 拡散モデルによる計算・表示例

的な質問にはすぐ答えられない。そこで，いわゆる関数電卓程度で簡単に計算でき，コンパスと定規でただちに作図でき，かつ，精度の高いモデルの必要性が生ずる。このモデルにより C, Al, Cu, Au の拡散領域を 30KV と 10KV に対して求めモンテカルロシミュレーションによる Murata et al[1971] の結果と比べてみると良い一致を示し充分な実用性が認められた。

これらの整理・検討結果と提案は第3章以後で常に基盤として利用され，正確な理論計算がほとんど不可能なような実試料の場合でも目安としてしばしば用いられる。

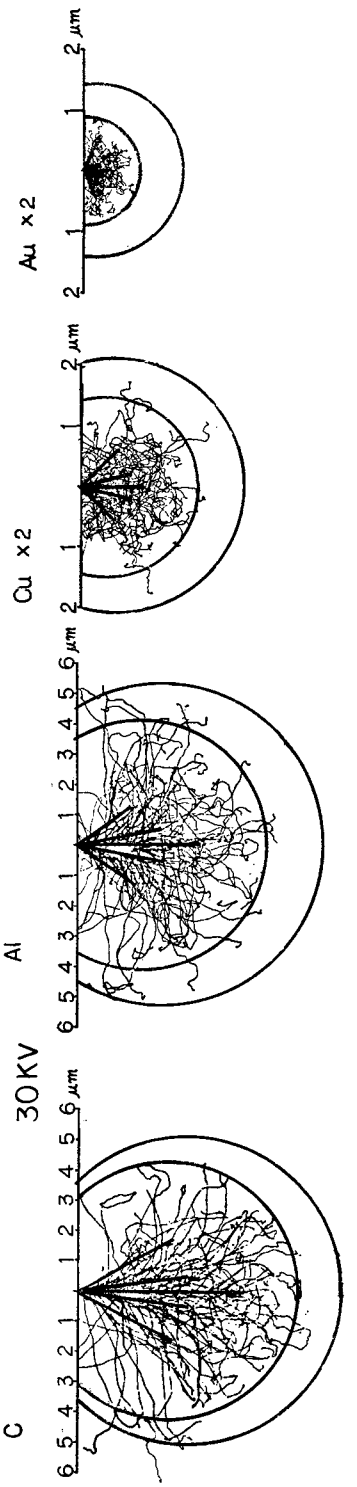


Fig. 2-7 Murata et al[1971] の結果 (Fig. 2-3) と Soezima の結果 (Fig. 2-6) の重ね合せ

第3章　信号の発生と平面均一試料における発生領域

3-1　緒　言

前章で述べた入射電子の固体内での拡散状態にもとづいて，本章では EPMA に用いられる主なる信号の発生（発生量）と発生領域について検討する。信号としては勿論X線がもっとも重要であるが，それに先立って試料の形状・組織観察・分析位置の確認に用いられる背面散乱電子 BSE・2 次電子 SE あるいは吸収電子 AE（または試料電流 SC）についても検討を加えておく。

Fig. 2-1 のような電子軌跡のモデルをもとにして，信号発生モデルを示すと Fig. 3-1 になる。この図において軌跡の線の太さが変化しているのは電子のエネルギーの変化を示しており，入射電子のエネルギーがだんだん失なわれていく様子を線がだんだん細くなっていくことで表わしている。

一般に拡散領域といわれているものが，そのままでは信号発生領域にならないのはいうまでもない。夫々の信号には発生し脱出するために必要なエネルギーの下限があるので，試料内のある位置における入射電子の持つエネルギーが重要な意味を持つ。X線信号の場合は発生した

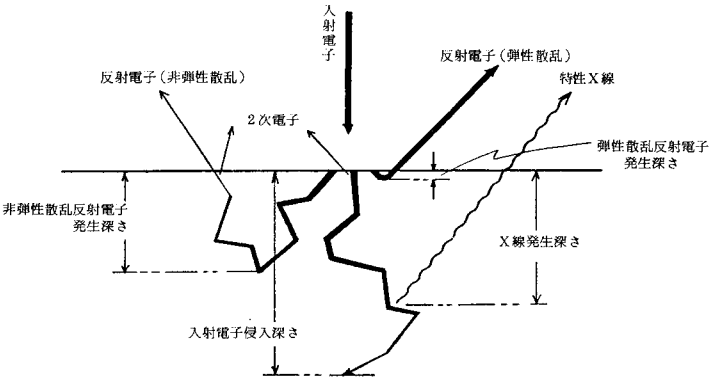


Fig. 3-1　電子の侵入と信号発生

後の脱出にはあまり問題がないので，最小励起電圧と入射電子エネルギーの関係が主になるのに対して，電子信号（BSE と SE）では脱出距離の方がむしろ支配的になるであろう。

ところで電子信号の分類についてであるが，必ずしも全て明確なわけではない。一般に発生電子のエネルギー分布は Fig. 3-2 のようになっている。すなわち横軸に電子のエネルギー

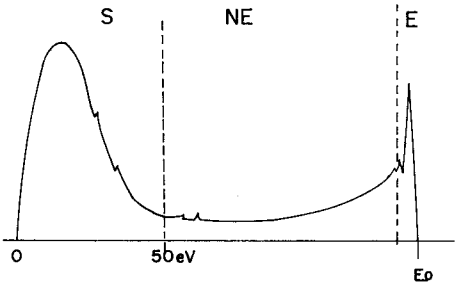


Fig. 3-2　発生電子のエネルギー分布

(eV)，縦軸に各エネルギーにおける発生電子数をとると，入射電子のエネルギー E_0 の近くに鋭いピークがあり（E領域と称することにする），低エネルギー側にブロードなすそをひいている（NE 領域とする）。そして0～数 10eV 領域に再びピークが生ずる（S領域とする）。E と NE を合せたのが BSE であり，Eは弾性散乱反射電子（Elastically scattered electron），NE が非弾性散乱反射電子（Non elastically scattered electron）である。S領域は2次電子 SE である。しかるに，このEと NE の境界はともかくとして，NE とSの境界ははなはだ不明確であって厳密な区別はつけられていない。Sが0～数 10eV ということから，たとえば 50eV を境界とすることもあるが，入射電子がエネルギーを失なってS領域になることもあるうえ，通常の SEM・EPMA ではむしろ検出器特性によって区別しているからである。すなわち BSE とは自力で検出器まで到達してシンチレータをたたいて光子を発生させたり（この光子が光電子増倍管で再び電子数として増幅され電気信号として取り出される），半導体検出器の P-N junction に到達するものをいうので，どうしても KeV オーダのエネルギーが必要となる。また，SE は数百ボルトのコレクタ電界によって集められた後，10KV 程度で加速されてたとえばシンチレータにぶつけられるので，数 10eV より大きなエネルギーのものでも検出される。こういったことを考えると，日常的なSと NE の境界はもっとエネルギーの高い側として取り扱われる場合が多い。なお，Sや NE の小さなピークはオージェ電子によるものである。

3-2 背面散乱電子

3-2-1 発生と発生量

Fig. 2-1 や Fig. 3-1 に示されたように，入射電子の中で，散乱をくり返しエネルギーを失ないながら再び試料面から空間に出ていく電子が BSE である。

したがってこの BSE のエネルギーは入射電子よりは小さいということはいえても，ある値より大きいということはいえない。しかし，先に述べたように通常の SEM・EPMA における BSE 検出器の性質からみて，3KeV 程度以下のエネルギーの電子の検出効率は非常に悪いので，モデル的に見た BSE と日常的に利用されている BSE とは対象範囲が異なることになる。

発生量は一般に背面散乱係数 η によって表わされる。試料が平面均一の場合 η は加速電圧と原子番号依存性を示す。一次電子の入射角（あるいは試料傾斜角）依存性もあるが，これについては第六章において述べられる。原子番号が大きくなると η の値は大きくなる。この関係は何人かの実験値からほぼ判っている。Kanter[1957], Wittry[1966], Heinrich[1966], Bishop[1966] および Colby et al[1967] の値をまとめて，Fig. 3-3 に示す。Fig. 3-3 の値は BSE の全数に対するものであるが，商品レベルで利用する BSE は比較的高エネルギーのもののみなので，BSE のエ

ネルギー分布が，原子番号によって異なっていれば，検出された BSE の見かけの原子番号依存性は異なってくる。一般に BSE のエネルギー分布は，Fig. 3-4 に示すように原子番号が大きいものほど高エネルギー電子が多くなる傾向を示すので，観察される見かけの η の値は，原子番号が大きいものほど小さいものに比べて相対的に大きなる。BSE のエネルギー分布に対する Kulenkampff and Spyra[1954] と Matsukawa et al[1974] の実験値から，BSE の中でエネルギーが入射電子のエネルギーの60%以上のものの数を読み取り，この BSE の η（η_{60} とする）と原子番号の関係を求めると，Fig. 3-5 になる。Fig. 3-5 の実線は η_{60} の値であるが，実線に（　）で示した値は BSE 全数に対する η（η_{100} とする）との比 η_{60}/η_{100} である。Au ではこの比が0.756であるのに対してCでは0.441であり η_{60} の方が η_{100} より原子番号による変化が大きくなることが判る。

ところで合金の場合には η の値がどうなるかというと，報告は少ないが，Bishop[1966] の実験や Matsukawa[1973] の計算によると，Cu-Au 合金において組成比に対して直線的に変化していることが確められており，組成比から計算された平均原子番号に対して Fig. 3-3 から読みとられた値にはなっていない。すなわち，Fig. 3-3 において Cu と Au の間は明らかに上に凸になっているのに，Cu-Au 合金においては直線的に結ばれる。

η の加速電圧依存性であるが，加速電圧の変化に対して η の値はわずかしか変化しない。たとえば Cu と Au に対して 10KV と 30KV において求められた Bishop[1966] の実験値と Matsukawa[1973] の計算値を Table 3-1

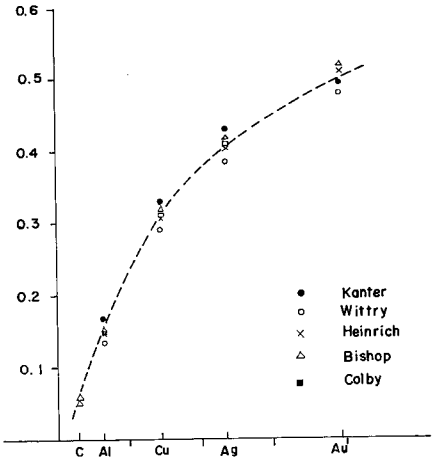


Fig. 3-3　背面散乱係数

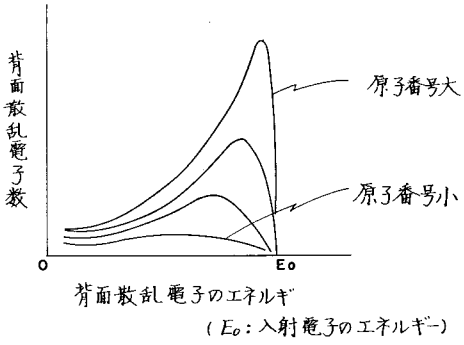


Fig. 3-4　背面散乱電子のエネルギー分布

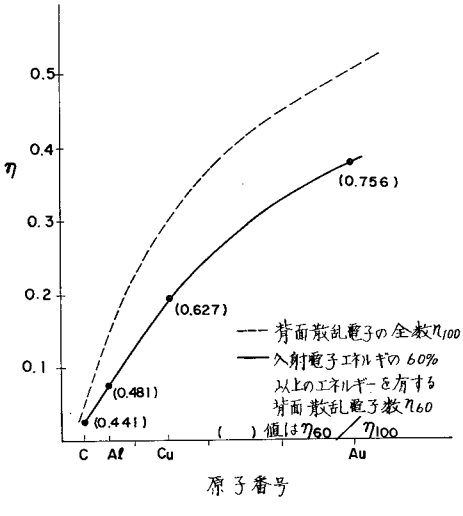


Fig. 3-5　背面散乱係数

Table 3-1 背面散乱係数の加速電圧依存性

	Cu		Au	
	Bishop	Matsukawa	Bishop	Matsukawa
10KV	0.339	0.307	0.50	0.530
30KV	0.319	0.286	0.52	0.521

Bishop[1966] Matsukawa[1473]

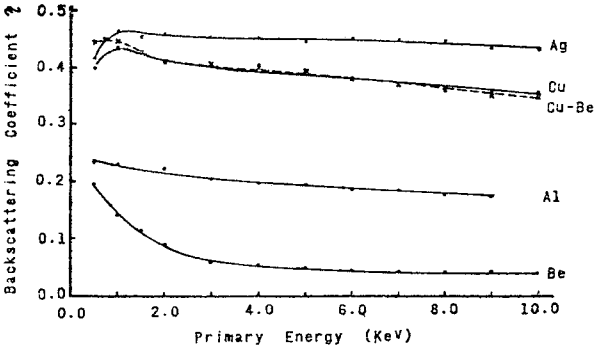


Fig. 3-6 背面散乱係数の加速電圧依存性 Koshikawa[1973]

に示す。また，10KV 以下の場合における Koshikawa et al[1974] の実験値を Fig. 3-6 に示す。ただし，低加速電圧での Be の値には表面酸化の影響がでているようである。

加速電圧依存性が小さいといっても BSE 全数の場合である。BSE の中で高エネルギーのものについて考えてみる。商品レベルの BSE 検出器では 3KeV 程度以下の BSE 検出効率が悪いので，低加速電圧のときほどエネルギー分布における相対的に高エネルギー電子が選択的に検出されることになるはずである。この結果として，Fig. 3-4 と Fig. 3-5 を考え合わせると，低加速電圧のときの方が原子番号の増加に共なう η の値の増加の度合が大きくなる，いいかえると原子番号コントラストが大きくなるのではないかと考えられる。しかし，これは経験則（10KV 程度より 30KV 程度の加速電圧のときの方が原子番号コントラストが良い）に反する。Fig. 3-7 に示すような BSE 検出器および試料と検出器との位置関係において実測してみた。この実測の目的は理論上・定義上の η と商品レベルでの実用値との相異を調べることにある。試料は Aℓ, Cu および Au で，バフ

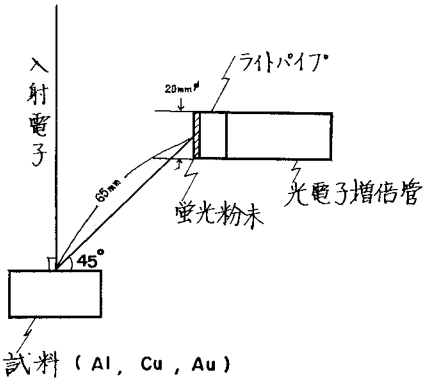


Fig. 3-7 背面散乱係数測定のための試料と検出器位置関係

研磨仕上後，軽くアルゴンイオンエッチしてある。加速電圧5VK～40KVに対して測定した。この場合はBSEの一部しか検出できないので，ηの絶対値は得られない。そこで5KV Aℓの値を1として他を相対値で表示するとFig. 3-8が得られた。明らかに30KVの方が10KVのときより原子番号コントラストが大きくなっている。この理由は検出器の特性から理解される。これまでのηの論議は当然のことながら全て背面散乱電子数で述べられてきた。すなわち高エネルギーであろうと低エネルギーであろうと電子は1個は1個である。しかしシンチレーター光電子増倍管形検出器では高エネルギー電子が入ると低エネルギー電子の場合より多数の光子が発生するので，結果的に検出器出力がより大きくなる。加速電圧が高くなるとBSEのエネルギーも高くなるので必然的に検出器出力も大きくなる。原子番号が大きい方が高エネルギー電子が含まれる割合が大きいので，この検出器特性が一層顕著になる。このような検出器が用いられる限り，実用的な背面散乱係数の加速電圧依存性は大きいといえる。

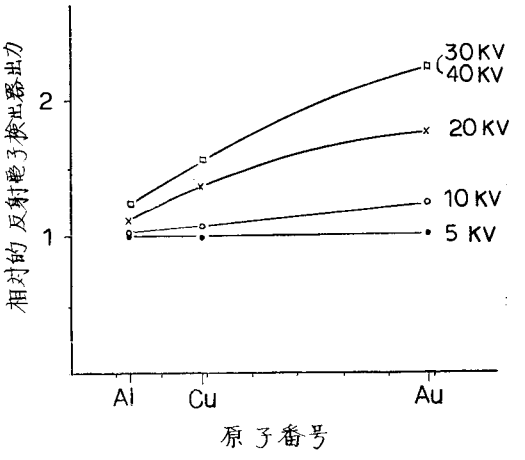


Fig. 3-8 反射電子の検出特性（Fig. 3-7による）

3-2-2 発生領域

入射電子が散乱をくり返しながら拡散していき，再び試料面から空間に出てBSEとなるためには，BSEのエネルギーが充分小さい場合でも，電子の侵入深さは，入射電子の最大侵入深さR（(2-24)式およびFig. 2-4, Fig. 2-5によって示されたR）の1/2以下である必要がある。そこでBSEの発生領域のモデルとしては，単純に考えれば，入射点から半径R/2の円弧で囲まれた領域ということになるが，より的確なモデルとしては次の配慮が必要である。

a．電子が試料に入射後ただちに横に—すなわち，試料面に平行に—進んだ場合は，横方向の拡がりはR/2ではなくRになるはずであるがはたしてどうか。

b．Fig. 2-5のモデルにおいて，表面付近の横方向の拡がりは明らかに，R/2でもなければRでもないが，はたしてBSEとの関係はどうか。

c．Depth of most probable energy loss range R_1 や Depth of complete diffusion range R_3（夫々(2-25)式と(2-27)式によって与えられる）をどう反映させるか。

d．散乱角ωを考慮した領域—Fig. 2-5—をどうするか。

e．BSEとなる入射電子の試料内での軌跡の密度分布といったものと，a項の電子密度との関係はどうか。

f．実用的な BSE 検出器の立場から—すなわち 3-2-1 で調べたような特性や立体角が大きくないといったこと—BSE のエネルギー分布と角度分布をどうするか。

まず，a・b 項については

入射電子が試料に侵入後すぐにほぼ 90° 散乱を受けるような確率は非常に小さい。30KV，カーボンの場合でこの確率を求めてみる。Fig. 3-9 のようにRより充分小さい距離 ds 侵入した電子が 90°±1° の範囲に散乱される確率は，(2-16) 式に $\omega=91°$ と $\omega=89°$ を代入して $F(\omega)=0.99878$ と 0.99874 を得て $|0.99878-0.99874|/1=0.00004$，すなわち 4/100000 である。一方 30KV カーボンの場合の η は Fig. 3-3 より $0.06=6000/100000$ であるので，BSE の中で横方向にRまで拡がり得るものは $0.00004/0.06=1/1500$ 以下しかないことになり無視できる。実は Fig. 2-5 のモデルが考えられた背景にはすでにこのようなことも必然的に考慮されていたのであって，この意味からも横の拡がりは R とか R/2 といったものではなく，Fig. 2-5 により決定される R_W が BSE に対しても妥当である。

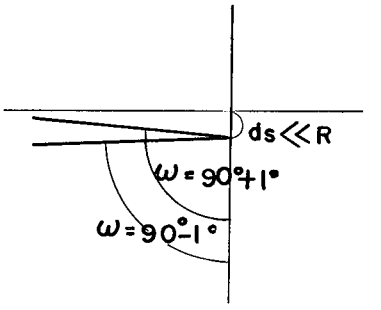


Fig. 3-9 入射直後の真横への散乱

そこでひとまず発生領域は Fig. 3-10 の斜線部となる。つぎにc項・d項・e項については，R_1，R_3 および ω は入射電子の侵入の状態を表わしているので，BSE の場合も当然関係する。ただし，深さに関しては R_1，R_3 が如何なる値になっても R/2 で打切るべきである。また ω は次のように考えられる。入射時の散乱角が大きくなる確率が小さくても，ω が大きい時の方が，すなわち，表面に近づく方向に散乱される時の方が BSE となる確率が高いので，Fig. 2-5 に示された $F(\omega)=0.90$ なる ω_1 と $F(\omega)=0.99$ なる ω_2 の区別の意味は薄れる。

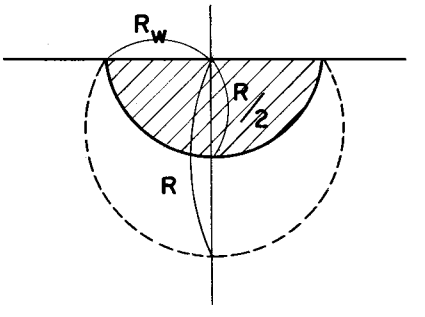


Fig. 3-10 背面散乱電子の発生領域の仮のモデル

そして，最後にエネルギー分布と角度分布については垂直入射の場合は試料内での電子軌道の方向分布が一様であるので，エネルギー分布は Fig. 3-2 や Fig. 3-4 の分布がそのまま表われ，また角度分布は Kanter[1957] なども明らかにしているように cosine 分布に従うので，BSE として検出され得る最低エネルギー（V_{BE} とする）のみ考慮しておけばよい。斜入射の場合は角度分布と発生領域は大きく変るが，これについては第6章と第7章で述べられる。

V_{BE} なる BSE が発生する領域の深さ R_{BE} は (2-24) 式より導かれる次式によって求められる。

$$R_{BE}=\frac{2.76\times10^{-11}A(V^{5/3}-V_{BE}^{5/3})}{\rho Z^{8/9}}\cdot\frac{1}{2}(\mathrm{cm}) \tag{3-1}$$

あるいは

$$R'_{BE}=\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{40}\ \frac{A(V^{1.7}-V^{1.7})}{\rho Z}(\mu\mathrm{m}) \tag{3-1$'$}$$

但しこのときは V_{BE} は KeV

そして，この時の $R_{W(BE)}$ は次式で表わされると考えられる。

$$R_{W(BE)}=\frac{2\cdot R_{BE}}{R}R_W \tag{3-2}$$

なお，Rが R_{BE} となったからといって，R_1 や R_2，R_3 に対して (2-25) (2-26) (2-27) 式にRの代りに R_{BE} を入れて求めるのは無意味である。何故なら，R_1，R_2，R_3 は入射電子のエネルギーによって決まるものであって，入射電子が BSE になるならないには無関係であるからである。

以上をまとめると，V_{BE}(eV) 以上のエネルギーを有する BSE の発生領域のモデルとして，Fig. 3-11 が成立する。V_{BE} を 5KV，8KV，20KV，25KV として，入射電子の加速電圧が 10KV と 30KV のときのRと R_{BE} の比，および R_W と $R_{W(BE)}$ の比を求めると Table 3-2 になる。

Table 3-2 から，V_{BE} が Vに近づくと発生領域が小さくなることが判る。これは BSE の発生領域が入射電子の拡散領域より小さいこと，更に，エネルギーをあまり失なっていないまま

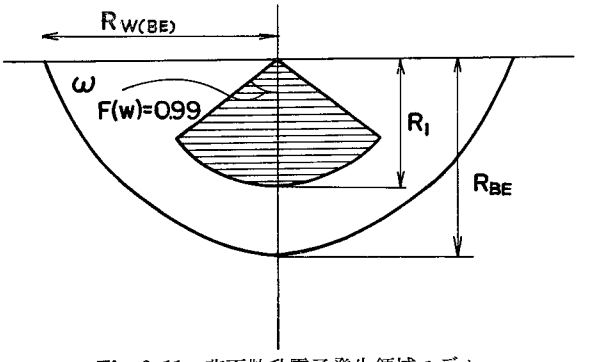


Fig. 3-11 背面散乱電子発生領域モデル

Table 3-2 背面散乱電子のエネルギーと発生領域

		V_{BE}			
		5KV	8KV	20KV	25KV
$\frac{R_{BE}}{R}$	10KV	0.35	0.16	—	—
	30KV	0.48	0.45	0.25	0.14
$\frac{R_{W(BE)}}{R_W}$	10KV	0.69	0.31	—	—
	30KV	0.95	0.89	0.50	0.27

に BSE となった場合（low loss electron いわれる）は非常に分解能が良いことを示している。

3-3　2次電子

一口に2次電子といっても，その定義上あるいはその由来からみて種々の性質があり，また，通常の SEM・EPMA 装置で2次電子と称せられているものの中には，いわゆる2次電子とは異なるものも含まれていることはすでに述べた。ここでは日常性もかんがみて，0～50 eV の電子を中心に数百 eV 以下の電子も含めて考えるものとする。なお市販装置で俗に2次電子像といわれているものにおける，KeV 電子の混入の影響や，試料からの背面散乱電子によって試料以外の部分で発生した2次電子の混入については第7章で述べる。なお以後2次電子を SE と記す。

検討課題を整理すると次のようになる。

a．入射電子が試料へ侵入直後に発生せしめた SE

b．入射電子が散乱をくり返しながら試料内部に侵入していき発生せしめた SE

c．BSE が試料から脱出する直前に発生せしめた SE

d．BSE 自身でエネルギーが 0～50eV～数 100eV のもの

e．SE が SE を発生せしめるか.

f．オージェ電子の位置付け

定性的に考えるなら SE のようにエネルギーが小さく，平均自由行程も長くない場合は，試料内部で発生した場合試料外部へ出てくることはできない。

したがってa・b・cの中ではbは対象外になる。しかしa・cについても入射直後とか脱出直前というのが，表面からどれだけの深さの範囲をいうのかを明らかにしなければa・cとbの区別はつけられない。dについては，BSE のエネルギー分布が入射電子のエネルギー～OeV に及んでいるわけであるから，当然 SE 領域のものも含まれる。ただし真の SE に対してどれだけの比率で含まれるかを調べておく必要があるであろう。SE と定義されるものも種々のエネルギー値を有しているので，エネルギーの高い側の SE がより低い側の SE を励起することは当然あると考えられる。なお，この現象は SE 同志だけでなく，入射電子が順次エネルギーを失なっていく過程での散乱電子が散乱電子を生む，いわば cascade 過程の一種ととして理解される。通常の SE 検出器のようにエネルギーアナライザを備えていない場合は，オージェ電子の中で比較的エネルギーの低いものは区別されずに含まれる。ただし，エネルギー固有値を持ったオージェ電子は発生領域などで，一般の SE とはふるまいが異なる可能性がある。また，オージェ電子も SE を励起する。

3-3-1 発生量

通常の SEM・EPMA の条件下では，SE 発生量は入射電子量に正比例するので，発生量は次式で定義される収率 σ によって考えることができる。

$$\sigma = I_S / I_P \tag{3-3}$$

I_S：2 次電子電流

I_P：入射電流

さらに，この σ を SE の夫々の由来に分けるとすると

$$\sigma = \sigma_P + \sigma_B + \sigma_B' + \sigma_S + \sigma_A \tag{3-4}$$

σ_P ：入射電子により励起された SE の収率

σ_B ：BSE により励起された SE の収率

σ_B'：0～50 eV（～数 100 eV）の BSE の収率

σ_S ：SE により励起された SE の収率

σ_A ：オージェ電子およびオージェ電子により励起された SE の収率

SE の発生量を考えるとき，実用的には全量が判れば，すなわち全収率 σ が判れば良いわけで（3-4）式の各 σ の値を持に必要とはしないが，発生の背景を定量的に考えるためには必要である。SE の励起に関する検討は数多く行なわれているが，その過程が複雑なために全てが解決しているわけではない。いくつかの仮定も必要である。たとえば σ_P を考えるときは，入射電子のエネルギーロスに比例した数の SE が発生するとするが，他方，発生深さ分布を考えるときは，SE の脱出深さまでは入射電子はエネルギーロスをせずに直進しながら一様に SE を励起するものとしている。σ_B と σ_S については cascade 過程としてとらえている。すなわち，1 つの電子が 1 つの SE を生み自らも散乱を受けて計 2 つの電子となり，夫々が更に 1 つづつの SE を生み計 4 つとなるとするものである。

SE 励起を数学的に表現する，すなわち励起関係については種々の議論があるが，Streitwolf [1959] の理論がもっとも妥当性があり，現在一般に用いられている。彼は摂動論を用いて次式のエネルギー分布—励起関数— $S_{(E)}$ を導いた

$$S_{(E)} = \frac{e^4 K_F^3}{3\pi E_P (E - E_F)^2} \tag{3-5}$$

e ：電子の電荷

E_P：入射電子の加速電圧

E_F：Fermi エネルギー

K_F：Fermi エネルギーに対する波数ベクトル

更に，角度分布をも同時に表わすと

$$S_{(E,\theta)} = \frac{e^4 K_F^3}{3\pi E_P (E - E_P)^2} \frac{a + b\cos\theta - \cos^2\theta}{\frac{1}{6}(b^2 + 4a)^{1/2}} \tag{3-6}$$

a ：$K_F^2/K^2-(K^2-K_F^2)/P^2$

b ：$2(K^2-K_F^2)/PK$

K ：SE の運動量

P ：入射電子の散乱後の運動量

(3-5) (3-6) 式を用いて SE の散乱を考えるとき，cascade 過程を設定するとともに，①100 eV 程度以下では電子—電子の等方散乱　②プラズモンエネルギーより大きいときは電子—プラズモン相互作用　③100eV 程度以上では Rutherford 散乱として論じられる。

以上により $\sigma_P, \sigma_B, \sigma_S$ といった σ の主なる成分が把握されるわけだが，σ_B' と σ_A についてもう少し考える。σ_B' は実は σ_B を考えるとき cascade 過程としてとらえるかぎりすでに含まれているといってよいわけであるが，BSE のエネルギー分布と η から推定することもできる。BSE のエネルギー分布は一般に Fig. 3-4 に示したように低エネルギーの電子が少ない。例えば Fig. 3-12 は 20KV, Au, Cu, Al に対する Matsukawa et al[1974] の計算値と測定値である。Fig. 3-12 で低エネルギー領域で計算値より測定値が大きいのは，真の BSE ではなく，SE の混入や測定系による散乱のためと思われる。いづれにしろ $E/E_0 \approx 0$ 付近の収率は全量に比して非常に小さく，たとえば Cu における $E \leqq 0.5$KV の電子の収率は全量の η_{CU} の 1/100 以下である。Fig. 3-3 から $\eta_{CU} \fallingdotseq 0.31$ であるので，結局入射電子の 1/300 以下しか関係しないことになる。したがって入射電子が 1 個に対して SE が 1 個すなわち $\sigma=1$ のとき $\sigma_B'=1/300$であり無視できる。

σ_A についてはやや定性的な表現ではあるが，Fig. 3-2 に示されたように全 SE 数（S領域

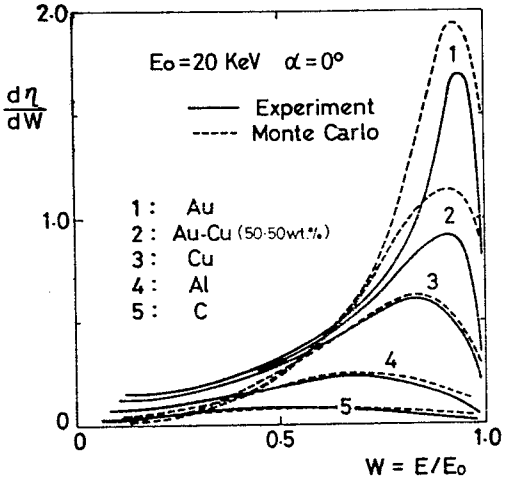


Fig. 3-12 Experimental and theoretical energy spectra of backscattered electrons for C, Al, Cu, Au and Cu-Au alloy (50-50 wt. %) at 20KeV. Matsukawa et al[1974]

と場合によっては NE 領域の一部を含めた面積）に占める割合はかなり小さいので，σ の中での割合が小さいということになる。なおオージェ電子による SE の励起は SE による SE の励起と同様に考えられる。

ところで，代表的な σ_P と σ_B についてであるが，両者の間に次の関係がある。

$$\sigma_B=\beta_S\sigma_P\eta \tag{3-7}$$

ここで β_S は，1個の入射電子が1個の SE を発生させたとき，1個の BSE が β_S 個の SE を発生させることを表わし，η は背面散乱係数である。β_S は加速電圧や原子番号依存性があることはあるが，およそ4になることが Bronshtein and Segal[1960], Thomas and Pattinson[1970], Kanter[1961], Koshikawa and Shimizu[1974] らによって確められている。何故4になるかは Shimizu[1974] の検討があるが，概略は次の通りである。

i．SE の発生個数は励起電子（入射電子あるいは BSE）の飛程とエネルギーロスに比例すると仮定する。

ii. BSE の角度分布は cosine 分布であると仮定する。

iii. エネルギーロスは Bethe の法則に従うと仮定する。

iv. ii の結果，SE の脱出深さを通過する BSE の平均距離は直角入射の通過距離の2倍になる。

v. iii の結果，エネルギーの低い BSE ほどエネルギーロスが大きく，入射電子の約2倍になる（加速電圧と原子番号依存性がある）。

vi. i と iv と v の結果 β_S は約4である。

さて，実用的な立場から必要である SE 全量の収率 σ は当然のことながら加速電圧と原子番号依存性がある。加速電圧依存性については Kollath[1956], Dekker[1958], Hachenberg and Brauer[1959] らによりまとめられており，Fig. 3-13 に示されているようにある加速電圧 E_m で最高値 σ_{max} を示す。

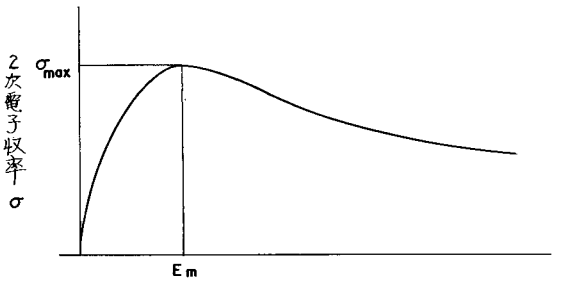


Fig. 3-13 2次電子収率の加速電圧依存性

この σ と E_P の関係は Lye and Dekker[1957] によって次式で表わされている。

$$\frac{\sigma}{\sigma_{max}}=\frac{1}{g_n(Z_n)}\cdot g_n\left(\frac{Z_nE_P}{E_m}\right) \qquad g_n(Z)=\frac{1-e^{-Z^{n+1}}}{Z_n} \tag{3-8}$$

$$n=0.35$$

この σ_{max} を与える加速電圧 E_m は一般に数百Vなので，通常の SEM・EPMA では観測されず，5KV～30KV といった条件のもとでは加速電圧を下げる方が σ は大きくなる。Cu の場合の測定例を Fig. 3-14 に示す。試料は99.99%多結晶 Cu で，バフ研磨後アルゴンイオンボンバード（2×10^{-2} torr 1KV，3mA，1min）を行なった。装置は市販の EPMA（島津製 EMX-SM）を用い，1×10^{-5}torr のもとで，シンチレーター光電子増倍管により測定された。すなわち，日常的な SEM・EPMA 観察・分析条件のもとで測定された。したがって σ の絶対値は不明なので，本測定の 1KV の値が Koshikawa[1973] の測定における 1KV の値と一致するように換算して示されている。加速電圧の高い領域で Koshikawa の値より幾分大きいのは次のように考えられる。Koshikawa の測定値はこの種の実験のために作られたエネルギーアナライザ付装置により正しく2次電子のみを検出しているが，本測定では市販の EPMA で，先にも述べたように，SE 検出モードにおいても高エネルギー BSE が混入しているため見かけ上の検出量が増加したのであろう。また，低加速領域では表面状態の影響が少しあると考えられる。

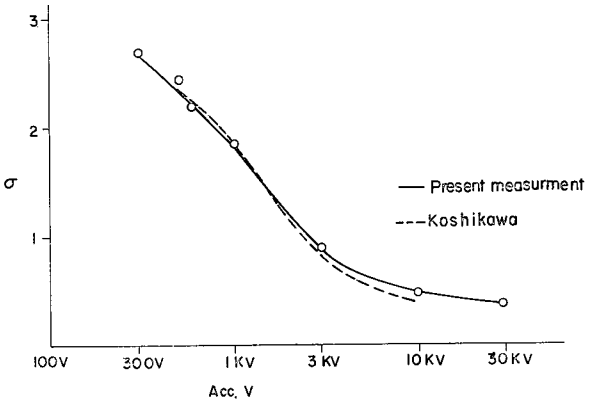


Fig. 3-14　2次電子収率の加速電圧依存性（Cu 試料）

つぎに σ の原子番号依存性について考える。3-3-2 で述べるように，SE の脱出深さは原子番号によってはほとんど変化せずほぼ一定であるのに対し，入射電子のエネルギーロスは（2-23）式と Table 2-4 から判るように原子番号依存性があり，原子番号が大きくなるとエネルギーロスが大きくなる。ということは SE 効率が大きいことを意味する。すなわち σ_P は原子番号が大きい程大きい，また，（3-7）式において $\beta_S\approx4$ であり，σ_P と η の原子番号依存性を考えると σ_B も原子番号が大きい程大きい。したがって σ も原子番号とともに増加する。10 KV における σ の原子番号の依存性を Fig. 3-15 に示す。まとまった報告がないので，Koshikawa[1974]，Kollath[1956]，Dekker[1958]，Hanchenberg and Brauer[1959]，Bronshtein and Segal[1960]

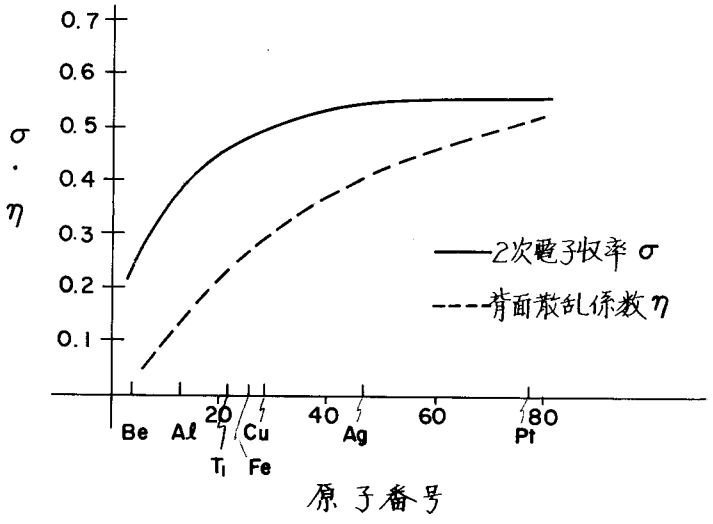


Fig. 3-15　2次電子収率の原子番号依存性

らの測定値（概してもっと低加速電圧における値）と（3-8）式をもとに求めた値である。参考としてηの値を併記してある。ηに比してσは低原子番号での立上りが大きく，原子番号の大きなところでは変化は小さい。ところでσの原子番号依存性は単純に Fig. 3-15 だけでは論じられない。Fig. 3-15 の特性は試料が金属すなわち電気の良導体としたときのものであるが，半導体・絶縁体では大きく変ってくる。化合物の場合，もしその化合物が絶縁体なら，平均原子番号から予測される値よりずっと大きくなる。一般に金属ではσの値は0.5程度であっても，半導体では2倍程度，絶縁体では10倍程度になり得る。これはエネルギー帯構造において禁止帯の幅に関係する。禁止帯の幅は金属・半導体・絶縁体の順で大きくなる。金属では SE は容易に禁止帯を越えて格子電子との相互作用でエネルギーを失なってしまうのに対して，絶縁体では禁止帯の幅が広いために相互作用が起きにくく，したがってエネルギーロスも少ない。一方固体表面のポテンシャルバリヤも金属・半導体・絶縁体によって異なり，Dekker[1958] の計算によると Pt で 160eV, Ge で 143eV, MgO で 20.5eV というように絶縁体の方が小さい。ということは絶縁体の方がポテンシャルバリヤを越えて脱出しやすい。この両者の相乗効果により絶縁体ではσが大きくなる。実際に SEM 観察する場合は，絶縁体の時には表面に Au コーティングなどをほどこすので様子は変ってくるが，やはり絶縁体の時の方が信号量が多いことはよく経験されていることである。

3-3-2　発生領域

SE の発生領域は固体内のどこで発生するか，発生した後脱出できるかどうかによって決まる。SE が発生する場所は入射電子の拡散領域全域であるといって良い。厳密には入射電子のエネルギーが SE を励起し得るだけの値を有していなければならないので，少し領域は小さく

なるが，加速電圧が KV なら全体の大きさからみて無視できる。発生する場所は全拡散領域であるが，後で述べるように SE の脱出深さは表面の浅い領域なので，入射電子が SE を励起するためには固体内に侵入後再びこの表面層まで到達しなければならない。すなわち SE の発生領域は直接的には脱出深さにより決まり，間接的には BSE の発生領域で決まる。

SE の平均自由行程 λ は Kanter[1970] や Palmberg[1973] によると次のとおりである。

$$\left.\begin{array}{ll}\lambda=10^{(-2.6\log E+4.3)} & E\leqq 25\,\mathrm{eV}\\ \lambda=5\,\text{Å} & E\geqq 25\,\mathrm{eV}\end{array}\right\} \qquad (3\text{-}9)$$

(3-9) 式より λ を求めて Table 3-3 に示す。

Table 3-3 2次電子の平均自由行程

E(eV)	5	10	15	20	25～
λ(Å)	304	50.1	17.5	8.3	5

SE のエネルギーが小さくなると λ が大きくなるということは，比較的エネルギーの大きな SE が散乱してエネルギーロスを受けるとその後の λ が大きくなることを意味する。すなわち脱出深さはそれだけ深くなる。入射電子の加速電圧が 1KV のときの，30eV 以下の SE の脱出深さは Koshikawa[1974] が行なった計算結果 Fig. 3-16 によると約 75Å である。

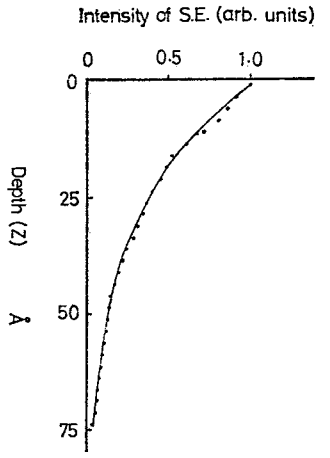


Fig. 3-16 Depth distribution of secondary electrons. Koshikaw[1974]

オージェ電子について Palmberg[1973] がまとめた脱出深さは Fig. 3-17 である。オージェ電子の結果を，同等のエネルギーを有した SE に適用してもほとんどかまわないと考えられるが，この場合は SE が初期のエネルギーを失なわずに脱出する深さであり平均自由行程の意味に近い。

SE の場合は SE が SE を生む cascade 過程が含まれるので，統計的に見て脱出する個数が増えるので，その分だけ深いところからの脱出確率が増すことになる。

以上のことをまとめて，SE の発生領域は Fig. 3-18 に示すように BSE の発生領域と脱出深さを組み合せて表示することができる。Fig. 3-18 において領域 I は入射電子により励起される SE の発生領域で，領域 II は

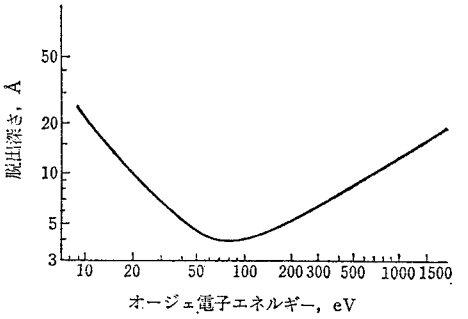


Fig. 3-17 オージェ電子のエネルギーと脱出深さとの関係 Palmberg[1973]

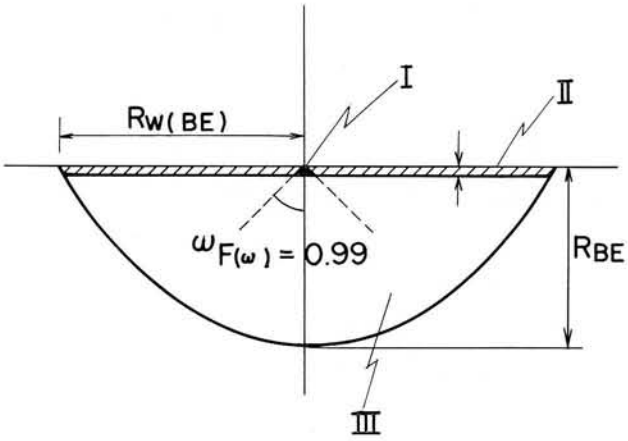


Fig. 3-18　2次電子発生領域モデル

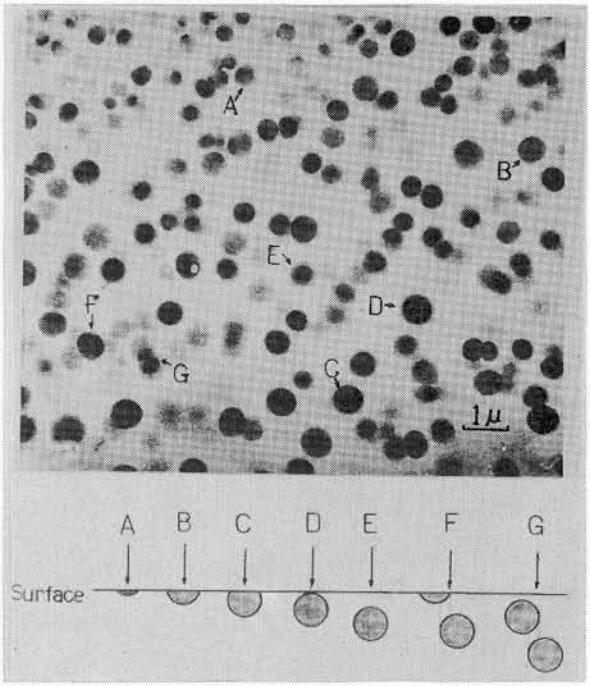


Fig. 3-19　B-Si-Pb 系ガラスの研磨面の2次電子像

BSE によって励起される領域である。領域III（BSE の通路）が含まれているのは，この領域で試料の影響を受け，その結果IIにおける SE の発生量が変化するからである。

実例を Fig. 3-19 に示す。試料は名古屋工業試験所より提供を受けた B-Si-Pb 系分相ガラスで，バフ研磨仕上げ後カーボンを約 50 Å 真空蒸着し水平セットすなわち直角入射で観察した。加速電圧は 25 KV である。像中，丸くて黒い部分は Si 濃度が高く，Pb 濃度は逆にマト

リックスに相当する部分が高い。B濃度は両相でほぼ同じである。すなわち平均原子番号は黒い部分が小さい。これらのことはX線マイクロアナリシスで明らかになっている。黒くて丸い部分の像には，あまり黒くなくエッヂのシャープなもの（AやB），黒くエッヂがシャープでないもの（C・D），あまり黒くなくボケているもの（E），さらに2重に見えるもの(F，G)などがあることが判る。これらは Fig. 3-19 の下方に記した断面の模式図に示したように，A・Bは半球以下の大きさのものが表面に露出している，C・Dはごく一部しか露出していない，Eは内部にある，F・Gは深さ方向に複数個が重ねっていると考えることにより説明がつく。この例では，2～3μm の深さまでのコントラストが表われている。

3-4 吸収電子

吸収電子は入射電子の中で BSE になり得なかった電子で，Fig. 3-20 に示したように吸収電流として測定される。電流として測定される関係上，BSE だけではなく SE による電子の持出しも起るので，吸収電流 I_A は入射電流 I_P と BSE 電流 I_B および SE 電流 I_S により次のように近似表示される。

$$I_A \fallingdotseq I_P - I_B - I_S \qquad (3\text{-}10)$$

近似的であるのは，SE の一部が再び試料にもどったり，試料の導電率によっては帯電したりするからである。吸収電子 AE の発生量を表わすファクター α は BSE の η と SE の σ を用いて

$$\alpha = 1 - \eta - \sigma \qquad (3\text{-}11)$$

と表わすことができる。

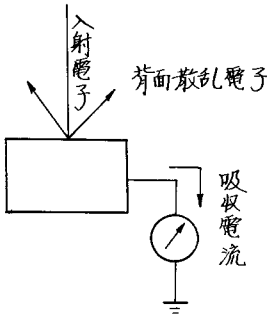


Fig. 3-20 吸収電流の検出

(3-11)式と（3-10）式はほとんど同じ意味である。ところが，Fig. 3-15 から η と σ を調べると原子番号が60程度から以上だと，$\eta+\sigma$ が1より大きくなってしまう。ということは AE がないということになってしまう。これは明らかに事実に反する。現実に経験することは，加速電圧が非常に低いときや，試料面が大きく傾斜しているときには I_A がない(というよりは極性が逆になる)といったことがあるが，金属試料で水平の場合は必ず I_A が存在し，多くの場合 I_P の 1/2 程度である。したがって実感としては，むしろ（3-10）（3-11）式を $I_A \fallingdotseq I_P - I_B$，$\alpha \fallingdotseq 1-\eta$ とした方が良いくらいである。入射電子数と背面散乱電子数，2次電子数，吸収電子数そして試料に本来存在している電子数の総量は入射電子数による増加分しか変動しないはずだから，試料が一時的にしろ電子の欠損状態（自由電子ではなく格子電子の欠損なら充分考えられる）にあるとして理解すべきかもしれない。なお，これと似たようなことで Matsukawa[1973] が薄膜に対して計算した透過電子・背面散乱電子・吸収電子の収率の和が 250Å 程度より厚い試料では Au のとき1を越している。これも単純に考えれば不自然である。いづれにしろ，今後の検討課題であろう。

ここでは，とり合えず現実の現象に従って

$$I_A \fallingdotseq I_P - I_B \qquad (3\text{-}10)'$$

$$\alpha \fallingdotseq 1 - \eta \qquad (3\text{-}11)'$$

を利用することにする。これらの式が，真の吸収電子を定義づけるものと考えることもできる。何故なら，入ったものから出ていったものを差し引いた残りが吸収されたものを意味しているからである。

さてαが原子番号依存性を持つことは (3-11)′ 式から明らかである。((3-11) 式だとしても明らかである)。加速電圧依存性についてもηからほとんど判る。

AE の発生領域は 2-5 節で述べた入射電子の拡散領域をそのまま用いてかまわないだろう。ただ，AE が入射電子から BSE を除いたものということから考えれば，AE の発生領域の中での電子密度を考えるときは，Fig. 3-21 に示すように BSE の発生領域では AE の発生密度が小さくなることを付加しておくのが妥当である。(Fig. 2-5, Fig. 3-11 参照)

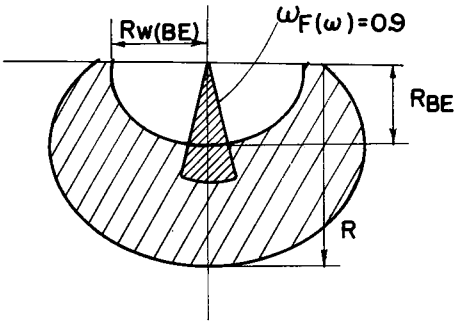


Fig. 3-21 吸収電子発生領域モデル

3-5 特性X線

第1章で述べたように，入射電子が試料内へ侵入していき，軌道電子に作用し，軌道電子が放出されて空孔が生じ，その空孔により外殻の軌道電子が落込むとき，両軌道電子のエネルギー差が特性X線の発生あるいは他の軌道電子の放出（オージェ電子）となる。X線の発生に至る過程は入射電子の拡散や散乱過程としてとらえられ，発生したX線が試料外へ脱出する際には試料による吸収を受ける。また，発生したX線が他のX線を励起することもある。これらの現象は定量分析の補正法としてすでに充分な検討が加えられ，原子番号効果，吸収効果，螢光励起効果に対する補正法として実用化されており，均一試料に対しては非常に精度も良い。したがってここでは改めて検討するまでもなく，まとめを行なっておくにとどめる。本研究の目的は定量法にあるのではないので，記述についても「どこで，どれだけのX線が発生したか」の立場で必要な範囲にとどめる。

発生領域は当然のことながら入射電子の拡散領域に手を加えていけば良いので，すでに 2-5 節などで述べた結果が利用できる。

X線量子数は通常の EPMA 条件では，毎秒数カウント～数万カウントであり，電子のときにはあまり問題にならなかった統計変動が大きく，場合によっては発生量や発生領域にかなり

の影響を与えるので，これについても検討を加える必要がある。

なお，入射電子が試料原子の原子核に直接作用して発生した連続X線は一般に EPMA では利用していないので，ここではふれない。

3-5-1 発生と発生量

エネルギーEの電子が試料内の距離 dx において原子をイオン化するとき，イオン化数 dN は次式で表わされる。

$$dN_I=\frac{N_A\rho}{A}Q(E)dx \tag{3-12}$$

N_A ：アヴォガドロ数

ρ ：密度

A ：原子量

Q(E)：イオン化断面積

イオン化した後，特性X線の発生となるかオージェ電子の放出となるかの相対的確率をX線の立場からみて（螢光収率と呼ばれている）ω で表わし，試料中のある元素の重量濃度をCで表わすと，X線量子数nは

$$dn=\omega\cdot C\cdot\frac{N_A\rho}{A}Q(E)dx \tag{3-13}$$

となる。K殻の場合で表示すると

$$dn_K=\omega_K\cdot C\cdot\frac{N_A\rho}{A}Q_K(E)dx \tag{3-14}$$

$Q_K(E)$ について，Mott and Massey[1947] が Bethe 理論から求め，Worthington and Tomlin[1956] が修正して次式を与えた.

$$Q_K(E)\cdot E_K^2=0.7\pi e^2\frac{1}{U}\ln\frac{4U}{1.65+2.35\exp(1-U)} \tag{3-15}$$

E_K：K殻励起エネルギー

U ：E_0/E_K　E_0：入射電子エネルギー

e ：電子の電気量

また，Green and Cosslett[1961] は次式を与えた.

$$Q_K(E)\cdot E_K^2=7.92\times10^{-20}\frac{1}{U}\ln U \tag{3-16}$$

ω_K については Laberrigue-Frolow and Radvanyi[1956] が次式を与えた。

$$\omega_K=\frac{\alpha^4}{1+\alpha^4} \tag{3-17}$$

$$\alpha=-0.0217+0.0332z-1.14\times10^{-6}Z^3$$

Z ：原子番号

(3-17) 式が与える ω_K とZの関係がFig. 3-22に示されている。この図から判るように低原子番号では螢光収率が小さい（ということはオージェ電子収率が大きい）。

ところで上記 n_K は入射電子が直接K殻をイオン化（このときのイオン化数を N_{IE} とする）したことによって生じたX線量子数であるが，実際に発生するX線には連続X線によってK殻がイオン化（このときのイオン化数を N_{IX} とする）されることによるものも含まれる。N_{IX} と N_{IE} の比率について Sawatani et al[1965] がまとめた値を Fig. 3-23 に示す。Fig. 3-23 によるとK殻の N_{IX} は N_{IE} に比べて同等の数をとり得ることが判る。しかし通常の EPMA の分光結晶の特性と分析条件（加速電圧）のもとでは，K殻のX線が用いられるのは Z=30(Zn) 以下か高々 Z=35(Br) 以下なので N_{IX} は N_{IE} の 1/10 程度以下である。高精度の定量分析の場合は，この N_{IX} の影響が無視できないが（試料によっては定量精度に 2～3 %の誤差が生じ得る）。本論文の主題の空間分解能の立場からは一応無視する。

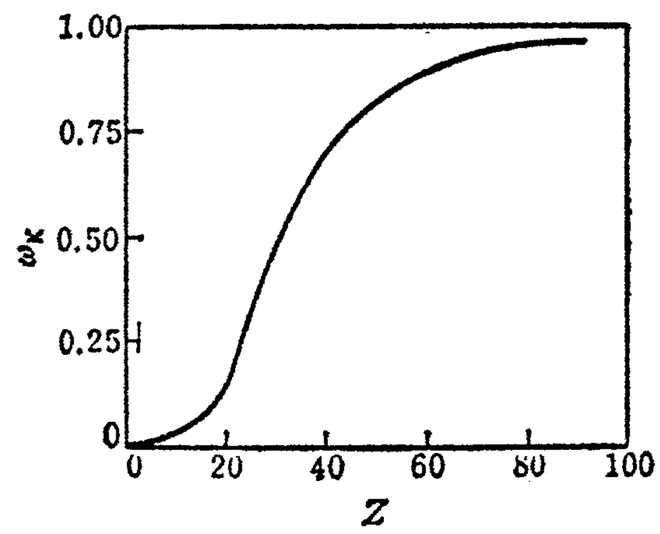


Fig. 3-22 K線のけい光収率（収量）ω の原子番号Zによる変化 Laberrigue-Frolow and Radvanyi[1956]

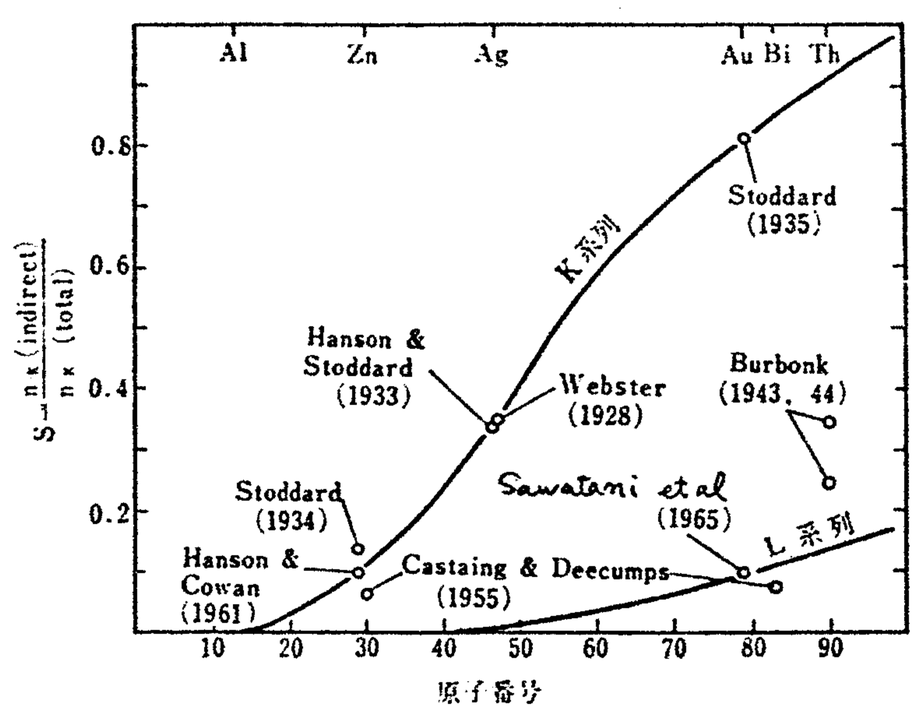


Fig. 3-23 全イオン化の中の間接イオン化の割合Sの原子番号による変化 Sawatani et al[1965]

さて，(3-14) 式を距離xについて積分するとX線量子数の総数がでるわけであるが，右項の ρdx をエネルギーの変数にえて $\frac{dE}{dE/d\rho x}$ とすると

$$n_K=\int_{E_K}^{E_0}\omega_K\cdot C\cdot\frac{N_A}{A}\ \frac{Q(E)}{dE/d\rho x}dE \qquad (3\text{-}18)$$

となる。この $dE/d\rho x$ は (2-18) 式の Stopping power S に他ならない。他方，入射電子はその何割かは背面散乱電子 BSE になるわけだが，この BSE にはイオン化するエネルギーを有しているものも含まれているので，逆にその分だけ n_K が減少することになる。この因子は背面散乱因子Rで表わされ，結局 n_K は次式となる

$$n_K=\omega_K\cdot C\cdot\frac{N_A}{A}\cdot R\int_{E_K}^{E_0}\frac{Q(E)}{S}dE \qquad (3\text{-}19)$$

(3-19) 式に例えば (3-16) 式を入れると

$$n_K=\text{const}\cdot\omega_K\cdot\frac{R}{A}(U-1)^{1.67} \qquad (3\text{-}20)$$

となる。ここで U-1 は $(E_0-E_K)/E_K$ のことであり，元素が決まれば E_K は決まるので，加速電圧が大きくなっていくと，加速電圧と最小励起電圧の差の1.67乗の割合でX線の発生量が増加することを示しているが，後述するRの意味も加味すると $(E_0^{1.67}-E_K^{1.67})$ の割合で増加すると考えられる。Rは次のように定義され計算される。

イオン化の可能性を有したまま BSE になってしまう割合，すなわちイオン化の損失割合 1-R は

$$1\text{-}R=\frac{E_K\text{ 以上の BSE がイオン化したであろう数}}{\text{BSE がないとした時のイオン化数}} \tag{3-21}$$

この式の分子（n_K' とする）は次のように書ける。

$$n_K'=\omega_K\cdot C\cdot\frac{N_A}{A}\int_{W_K}^{1}\left(\frac{dn_K}{dW}\right)dW\int_{E_K}^{E_0}\frac{Q(E)}{S}dE \tag{3-22}$$

$$W=E/E_0$$

ここで $\int_{W_K}^{1}\left(\frac{dn_K}{dW}\right)dW$ の意味はこうである。dn/dW は単位エネルギー（この場合入射電子エネルギー E_0 で規格されている）あたりの BSE の数であり，K殻励起エネルギー E_K 以上のもの（規格することにより W_K から1まで）の総数として積分形をとっている。

そこで

$$1-R=\frac{\int_{E_K}^{E_0}\left(\frac{dn}{dW}\right)\frac{Q(E)}{S}dE}{\int_{E_K}^{E_0}\frac{Q(E)}{S}dE} \tag{3-23}$$

このRについて Bishop[1966] のデータから Duncumb and Reed[1968] が算出した値を Fig. 3-24 に示す。

以上により発生量が求まるのであるが，実際に検出されるX線強度は試料による吸収を考慮しなければならず，発生関数 $\varphi(\rho)$ によって表現されるが，発生領域の項と第7章で一部触れることにして，ここではこれ以上言及しない。

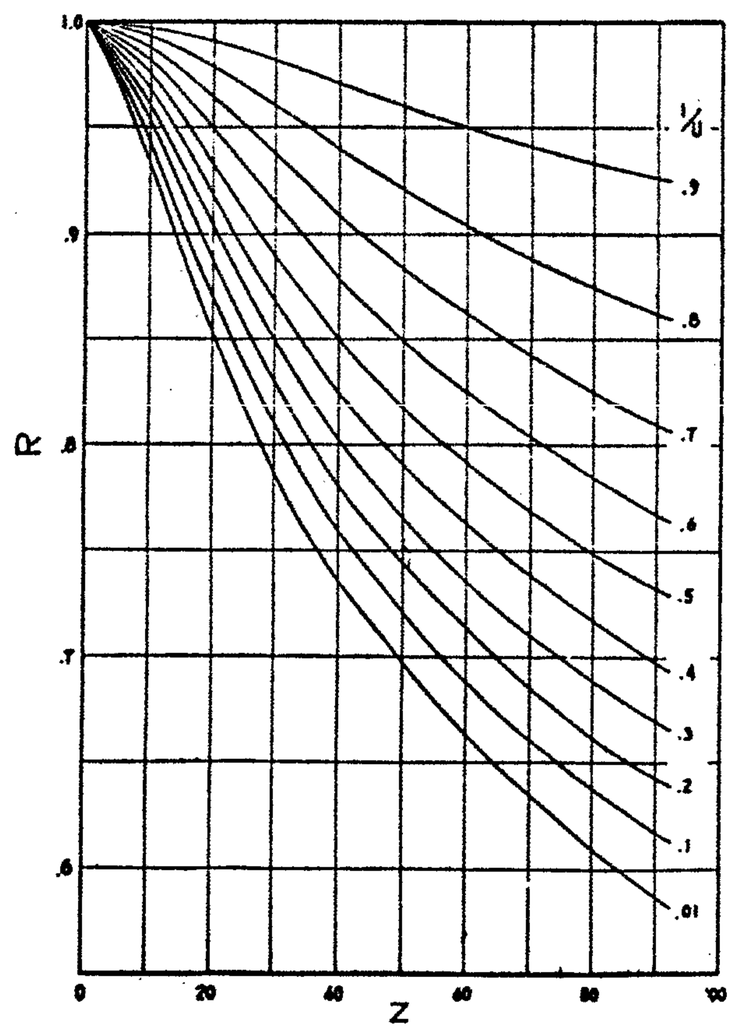


Fig. 3-24 背面散乱因子Rの原子番号依存性
(Bishop[1966], Duncumb and Reed[1968])

3-5-2 発生領域

特性X線の発生領域は入射電子の拡散領域の全体形状 Fig. 2-5 から導かれる。Fig. 2-5 をもう一度 Fig. 3-25 に示して整理しておく

R：最大深さ

R_1：最大エネルギーロス深さ (Depth of

most probable enagy loss)

R_3 ：完全拡散深さ (Depth of complete diffusion)

R_2 ：R_1 を中心とする拡散半径

R_W ：表面での横の拡がり

R_S ：有効深さ

ω_1 ：入射電子の90%は入射直後この角度以内に散乱される。

ω_2 ：入射電子の99%は入射直後この角度以内に散乱される。

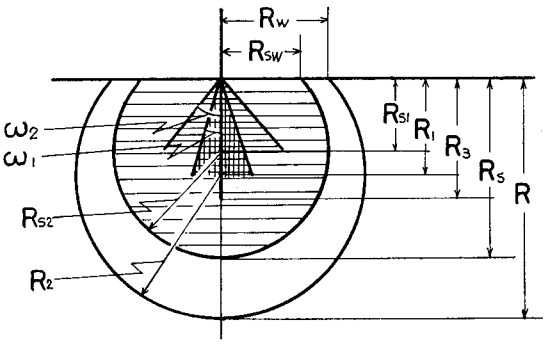


Fig. 3-25 入射電子の拡散領域モデル

ここでRの算出式 (2-24) 式の (Vボルト)$^{5/3}$ を ($V^{5/3}-V_K^{5/3}$) におきなおすと，X線発生の最大深さ R_X が得られる。

$$R_X=\frac{2.76\times10^{-11}A(V^{5/3}-V_K^{5/3})}{\rho Z^{8/9}}(\mathrm{cm}) \tag{3-24}$$

V_K ：特性X線の最小励起電圧

また (2-30) 式からは

$$R_{BX}=\frac{1}{40}\ \frac{A}{\rho Z}(V^{1.7}-V_K^{1.7})(\mu\mathrm{m}) \tag{3-25}$$

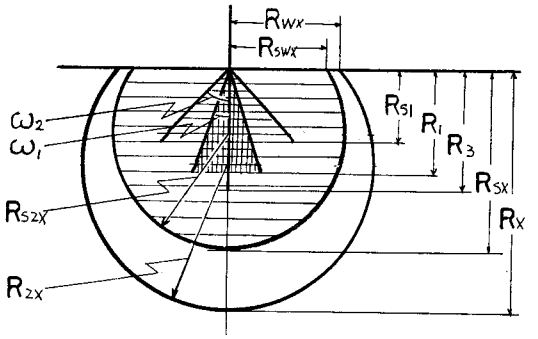
但しこのVはキロボルト

これにともない，R_1・R_3 がどうなるかというと，R_1 と R_3 の算出は R_X からではなく，Rから行なわなければならない。R_1 と R_3 の意味はX線が発生するしないには関係ないからである。但し，発生領域の全体形状を作図するときは R_X あるいは R_{SX} で打切っておかねばならない。

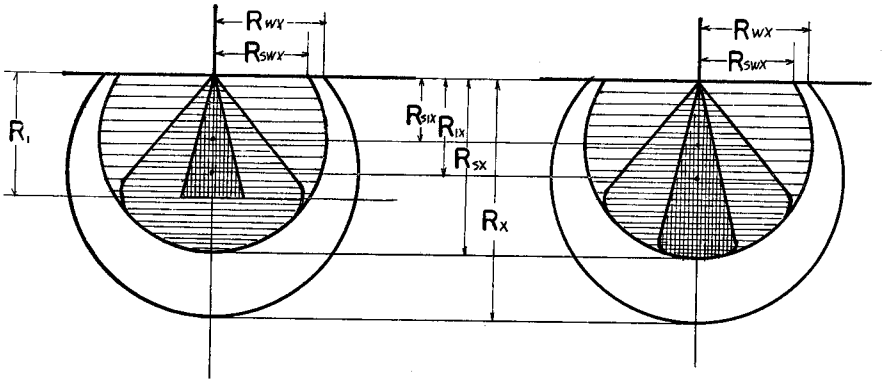
次に，R_{WX}，R_{SWX} は (2-33) 式に従って

$$R_{WX}=\frac{1.1\gamma}{1+\gamma}R_X \tag{3-26}$$

$$R_{SWX}=\frac{1.1\gamma}{1+\gamma}R_{SX}=\frac{R_{SX}}{R_X}R_{WX} \tag{3-27}$$



(a)$R_x \geqq 2R_1$ のとき



(b)$R_x < 2R_1$, $R_{sx} > R_1$ のとき　　(c)$R_{sx} \leqq R_1$ のとき

Fig. 3-26　X線発生領域モデル

そこで Fig. 3-26(a) のモデルが成立する。ここで，R_{2x}，R_{s2x} は R_x と R_{wx}，R_{sx} と R_{swx} から作図上決まるのであって，R_x-R_1 や R_{sx}-R_{s1} ではない。

ところで，R_1 がRから決まり R_x や R_{sx} に関係しないので，R_1 と R_x，R_{sx} の大きさの関係により，Fig. 3-26(a) だけでは作図できない場合が生ずるので，Fig. 3-26(b), (c) をも併用する。

具体例を計算してみる。

Al 中の微量 Cu を 30KV，20KV，15KV，10KV で CuKα 線を用いて測定する場合の値を求める。このとき $V^{5/3}$-$V_K^{5/3}$ の V_K は CuKα の値を用いるが ρ，A，Z は Al の値を用いる。結果を Table 3-4 に示す。30KV，20KV では Fig. 3-26 の(a)の場合，15KV では(b)，10KVでは(c)になることが判る。

さて，以上によりX線発生領域の全体形状が得られたが，試料内部で発生したX線は試料による吸収を受けて脱出するので，発生深さにより吸収の度合が異なり，検出されるX線の発生

Table 3-4 Al 中の微量 Cu の CuKα 発生領域モデルの各R値

	30KV	20KV	15KV	10KV	
R_x	7.11	3.08	1.49	0.22	μm
R_{wx}	3.98	1.72	0.83	0.12	
R_{sx}	5.46	2.34	1.12	0.16	
R_{swx}	3.05	1.31	0.63	0.09	
R_1	2.82	1.44	0.89	0.45	
R_3	4.03	2.06	1.27	0.65	
	$R_x>2R_1$	$R_x>2R_1$	$R_x<2R_1$ $R_{sx}>R_1$	$R_{sx}<R_1$	

源は試料面に近い方に片寄る。この様子は発生関数 $\varphi(\rho Z)$，吸収補正曲線関数 $f(\chi)$ によって表現される。試料内部の深さ ρZ における厚さ $d(\rho Z)$ の薄層で発生するX線強度 dI_0 は

$$dI_0=C\cdot\varphi(\rho Z)d(\rho Z) \tag{3-28}$$

C：重量濃度

と表わされる。したがって全X線強度は

$$I_0=C\int_0^\infty\varphi(\rho Z)d(\rho Z) \tag{3-29}$$

一方，dI_0 に対して検出されるX線強度 dI は，X線取り出し角度 θ と質量吸収係数 μ を用いると

$$dI=C\cdot\varphi(\rho Z)\exp(-\mu\ \rho Z\,\mathrm{cosec}\,\theta)d(\rho Z) \tag{3-30}$$

ここで $\rho Z\,\mathrm{cosec}\,\theta$ はX線の通過距離であり，$\chi=\mu\,\mathrm{cosec}\,\theta$とおくと，(3-29) 式より検出全X線強度Iは

$$I=C\int_0^\infty\varphi(\rho Z)\exp(-\chi\rho Z)d(\rho Z) \tag{3-31}$$

この右辺を

$$I=C\cdot F(\chi) \tag{3-32}$$

とおくと，$\chi=0$ で $\exp(-\chi\rho Z)=1$ なので

$$C\cdot F_{(0)}=I_0 \tag{3-33}$$

そこで

$$\frac{I}{I_0}=\frac{F(\chi)}{F_{(0)}}=f(\chi) \tag{3-34}$$

なる $f(\chi)$ は吸収の度合を示す関数である。発生関数 $\varphi(\rho Z)$ は一般に Fig. 3-27 に示すように表面より少し内部で最大値を示す。そして検出されるX線強度は表面方向に片寄ったようになり，Fig. 3-27 におけるこの両者の面積比が $f(\chi)$ ということになる。$f(\chi)$ は ρ, Z, A, μ, θ, V などにより変化し，定量補正の分野で詳しく検討されている

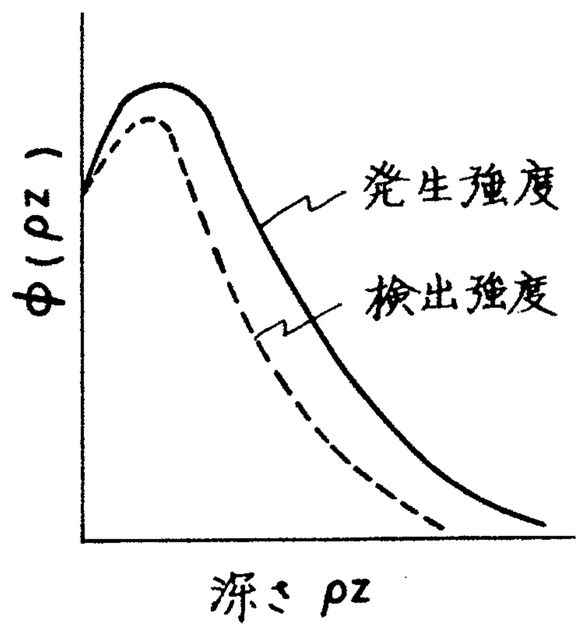


Fig. 3-27 X線強度の深さ依存性

が，ここではこれ以上触れない。

$\varphi(\rho Z)$ についてこれまでに数多くの実験・計算がなされている。夫々の実験・計算の条件と結果は少しづつ異なるが，やや大胆にまとめてみた。

もとになったのは Castaing and Henoc[1966], Castaing and Descamps[1955] と Shimizu, Murata and Shinoda[1966] の実験，および Bishop[1965], Brown, Wittry and Kyser[1960], Shinoda, Murata and Shimizu[1963] と Murata, Matsukawa and Shimizu[1972] の計算である。

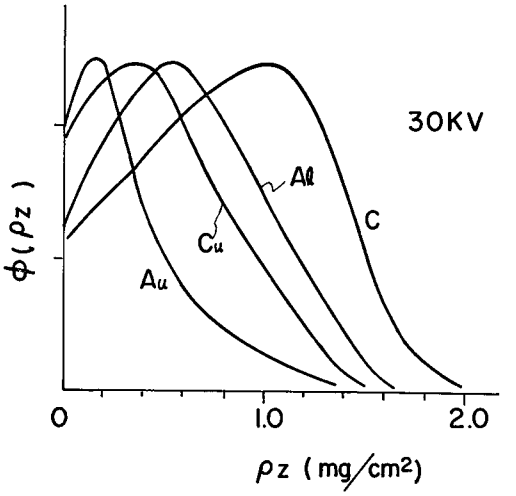


Fig. 3-28 X線発生関数
X線強度と発生深さ

結果を Fig. 3-28 に示す。各元素は最大値が同じになるようにノーマライズしてある。また横軸の深さは mass thickness (mg/cm²) で表示してある。発生領域を考えるとき，もう一つ検討しておくことがある。X線の透過能が電子よりはるかに大きいために，Fig. 3-29 に示したように入射電子の拡散領域内で発生したX線がこの電子の拡散領域より遠くはなれたところで他の特性X線を励起することもあり得る。したがってこの場合X線発生領域が非常に大きくなる可能性がある。Fig. 3-28 の $\varphi(\rho Z)$ は Fig. 3-26 のX線発生領域内における発生強度分布を与えるものであるのに対し，Fig. 3-29 は発生領域の最大寸法を変えてしまう可能性がある。具体例を考える。Fe 80%－Ni 20%の合金において，FeKα 線の測定に際する NiKα による励起を考える。このために，NiKα の発生源からの距離と吸収の度合を調べる。

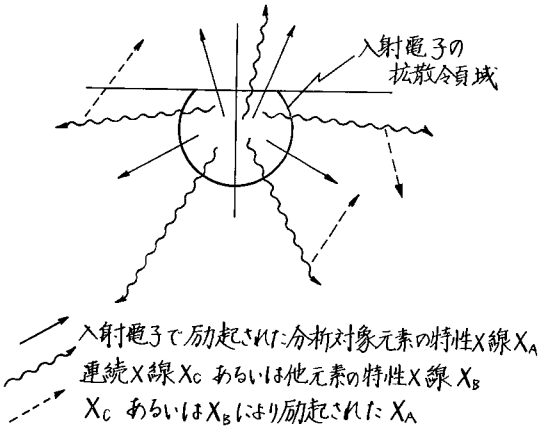


Fig. 3-29 螢光励起によるX線発生モデル

X線の吸収は次式で表わされる。

$$I=I_0\exp\left\{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho Z\right\} \tag{3-35}$$

I：吸収された後のX線強度（透過X線強度）

I_0：吸収を受ける前のX線強度

$\frac{\mu}{\rho}$：質量吸収係数

ρ：密度（g/cm^3）

Z：距離（cm）

本試料では $\mu/\rho=315.5$　$\rho=8.06$ であり距離を μm で表わすと I/I_0 と距離の関係は Table 3-5 となる。

Table 3-5　〔Fe 80−Ni 20〕中の NiKα の吸収度合

距離 μm	0	1	3	5	7	10	15	20	30
I/I_0	1	0.775	0.466	0.280	0.169	0.079	0.022	0.0062	0.00049

Table 3-5 の意味は NiKα による FeKα の全螢光励起の内，1μm の球の中では 100−77.5=22.5%が生じ，内径 1μm 外径 3μm の球殻内では 77.5−46.6=30.9%，3μm〜5μm の球殻では 46.6−28.0=18.6%……10μm より外側での割合は 7.9% ということである。一方，この試料では NiKα による FeKα の励起効果は約 3 %である（螢光補正計算により求まるが計算過程は省略する）。結局，たとえば 3μm より外側で螢光励起された FeKα は全発生強度に対して 3×0.466=1.4% となる。

3-5-3　統計変動

一般にある一つのX線源をきわめて長い時間計数した場合，その計数率の分布はポアッソン分布に従う。すなわち平均 N_0 であるX線量子数がN個と観測される確率 P(N) は

$$P(N)=\frac{N_0}{N!}\exp(-N_0) \tag{3-36}$$

で表わされる。

そこで，N_0（これは真の値と意味は同じである）

$$\left.\begin{array}{ll} N-\sqrt{N}<N_0<N+\sqrt{N} & (68.3\%) \\ N-2\sqrt{N}<N_0<N+2\sqrt{N} & (95.4\%) \\ N-3\sqrt{N}<N_0<N+3\sqrt{N} & (99.7\%) \end{array}\right\} \tag{3-37}$$

これらの不等式の後の（　）の%は，それぞれの不等式の中に N_0 が存在する「確率」を表わしている。この式から次のこともいえる。

$$\left.\begin{array}{lll} \text{測定値Nが} & N_0 \pm \sqrt{N_0} \text{ の範囲に測定される割合は} & 68.3\% \\ \text{〃} & N_0 \pm \sqrt{N_0} \text{ をこえて } N_0 \pm 2\sqrt{N_0} \text{ までの範囲に測定される割合は} & 27.1\% \\ \text{〃} & N_0 \pm 2\sqrt{N_0} \text{ をこえて } N_0 \pm 3\sqrt{N_0} \text{ までの範囲に測定される割合は} & 4.3\% \\ \text{〃} & N_0 \pm 3\sqrt{N_0} \text{ の範囲からはずれて測定される割合は} & 0.3\% \end{array}\right\} \tag{3-38}$$

(3-37) 式から次の (3-39) 式が導かれる。

測定値 N_A と N_B において，N_A に対する真値が N_B に対する真値より大きい確率は

$$\left.\begin{array}{ll} N_A - \sqrt{N_A} > N_B + \sqrt{N_B} & \text{のとき}68.3\% \\ N_A - 2\sqrt{N_A} > N_B + 2\sqrt{N_B} & \text{のとき}95.4\% \\ N_A - 3\sqrt{N_A} > N_B + 3\sqrt{N_B} & \text{のとき}99.7\% \end{array}\right\} \tag{3-39}$$

さらに，$N_A \cdot N_B$ に対するバックグラウンド $B_A \cdot B_B$ を考慮すると

$$\left.\begin{array}{ll} (N_A - B_A) - (\sqrt{N_A} + \sqrt{B_A}) > (N_B - B_B) + (\sqrt{N_B} + \sqrt{B_B}) & \text{のとき}68.3\% \\ (N_A - B_A) - 2(\sqrt{N_A} + \sqrt{B_A}) > (N_B - B_B) + 2(\sqrt{N_B} + \sqrt{B_B}) & \text{のとき}95.4\% \\ (N_A - B_A) - 3(\sqrt{N_A} + \sqrt{B_A}) > (N_B - B_B) + 3(\sqrt{N_B} + \sqrt{B_B}) & \text{のとき}99.7\% \end{array}\right\} \tag{3-40}$$

さて，このような変動はX線の発生段階においてすでに生じているのであって，検出系・計数系の変動を全く無いものにしてもなくなるものではない。したがって発生領域を考えるとき各発生点における発生量もまたこのような変動を有していると考えられる。この結果，最大発生領域は Fig. 3-30 のように，また発生関数（すなわち発生深さと発生量の関係）は Fig. 3-31 のように変動することになる。

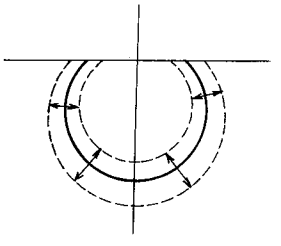


Fig. 3-30 統計変動による発生領域の変動

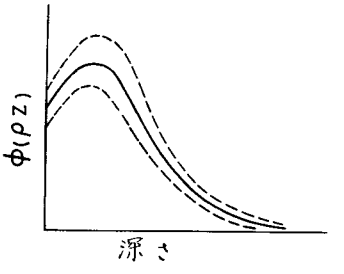


Fig. 3-31 統計変動による発生関数の変動

具体例を考える。

30KV で純 Cu における CuKα を測定し，強度 10000cps 及び 1000cps を得たときの発生量の深さ分布の変動を調べる。手順は次のごとく行なった。

i. CuKα の発生関線の曲線として Fig. 3-28 を用い，横軸（深さ）を μm 単位で表示する。

ii. この曲線と縦軸・横軸で囲まれた面積を 10000cps および 1000cps とする。

iii. 横軸を 0.1μm 毎，すなわち表面から 0.1μm 毎の層に区切る。

iv. iii の各層の発生量（すなわち縦軸）の総和が ii の面積になることから，縦軸に cps 単位

の目盛を入れる。(矩形面積に直せば可能である)

v. 各層の縦軸の目盛 (cps) を読み取る。

vi. 各層の cps に対して変動幅を計算し, i に書き加える。

このようにして Fig. 3-32(a) 10000 cps (b) 1000 cps を得た。

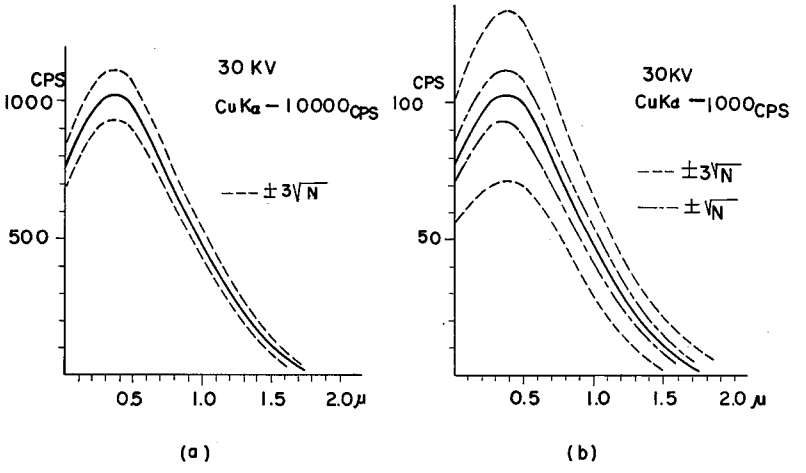


Fig. 3-32 統計変動によるX線発生関数変動例

全発生量の最大変動は 10000 cps に対しては $\pm 3\sqrt{10000}/10000=\pm 3\%$, 1000 cps では $\pm 3\sqrt{1000}/1000=\pm 9.5\%$ であるが, 各 0.1 μm の層毎の発生量の変動は 10000 cps の場合 9～30%, 1000 cps の場合は30～90%になる。この結果, 最大発生深さの変動は 10000 cps の場合は約 ±5% で 1000 cps の場合は約±15%である。

なお, 検出された強度が 10000 cps とか 1000 cps の場合でも, 試料での発生量は, 検出器の立体角などから考えても一般に 100 倍以上あるので, 発生領域の変動はもっと小さく1/10程度ではないかという疑問がでるかもしれないが, 知り得る情報はあくまで検出量だけなので, この情報にはやはり上記の変動があると考えられる。

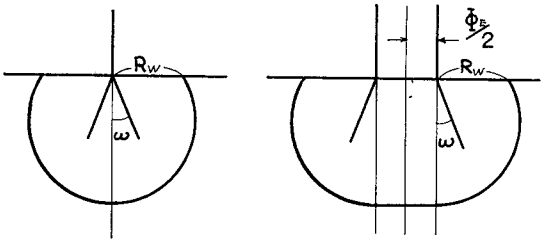
3-6 入射電子線径と信号発生領域の関係

これまでは信号発生領域について, 入射電子線径 (Φ_E) を零として表示したが, 実際は $\Phi_E \neq 0$ なので, このときの領域について考える。入射電子の侵入深さは入射電子のエネルギーによって決まるので Φ_E には関係しない。すなわち信号発生深さも Φ_E には関係しない。

他方, 発生領域の幅についてはどうかというと, 入射電子の拡散領域モデルが Fig. 3-33(b) のように, 径 Φ_E の円柱が挿入されたようになると考えられるので, これにともない信号発生領域の幅も Φ_E だけ大きくなる。Φ_E と信号発生領域の幅 Φ_X との関係は積ではなく和である。すなわち $\Phi_E=0$ のとき Φ_{X0}, Φ_{E1} のとき Φ_{X1}, Φ_{E2} のとき Φ_{X2} とすると

$$\Phi_{X1}=\Phi_{X0}+\Phi_{E1} \tag{3-41}$$

$$\Phi_{X2}=\Phi_{X0}+\Phi_{E2}=\Phi_{X1}+(\Phi_{E2}-\Phi_{E1}) \tag{3-42}$$



(a)　　(b)

Fig. 3-33　入射電子線径と拡散領域

3-7　結言

本章では，EPMA で用いられる主なる信号，すなわち背面散乱電子 BSE，2次電子 SE，吸収電子 AE，そしてもっとも重要な特性X線について，その発生過程と発生量および発生領域について論じた。

発生量の記述にあたっては過去の多くの人の理論と実験を整理・参考にしながら，できるだけ定量的な把握を行なった。また，発生領域については簡単な関数電卓での計算とコンパス・定規で作図できるモデルの提案を行なった。なお，本章では平面均一試料という前提で行なっており，不均一試料については第四章以後で検討される。夫々の信号について特徴的なことを概略述べると

a．背面散乱電子

市販装置の検出器（たとえばシンチレーター—光電子増倍管）の特性上の理由で，日常的なデータの上では理論的な発生量とは少し異なる加速電圧依存性や原子番号依存性を示す。BSE のエネルギーをほぼ零まで考えると発生領域については，深さは入射電子の侵入の約 1/2 になり，横方向の拡がりの中で表面付近のものは入射電子の拡がりと同様であるが，エネルギーの高い BSE については発生領域はもっと小さくなり，いいかえれば高分解能となる。入射電子のエネルギーと BSE のエネルギーの比から発生領域の大きさの変化を求めることもできる。

b．2次電子

発生領域について，SE の脱出深さ以外に，BSE の発生領域をも加味しておいた方が良い.

c．吸収電子

発生量に SE ファクタを入れると現実の経験と合わなくなり今後の検討の余地がある。しかし，BSE や SE と違って市販の装置でも簡単に全量が測定できるので，実用上の不便さはない。

d．X線

電子の場合と違って脱出深さを考慮する要因が小さいので，発生領域モデルとしては入射電子の拡散領域をX線の励起エネルギーで打切ったものが基本となる。ただし，励起効果の大きい試料の場合は，電子の拡散領域だけではなく，螢光励起領域をも配慮する必要性が生じる。なお，X線の場合は統計変動の検討も行なったが，測定強度が小さい場合，発生領域の変動が無視できない可能性がある。

第4章　空間に保持された薄膜あるいは微粒子における信号強度と発生領域

4-1　緒　言

第2章では固体に電子が直角入射した場合の入射電子の拡散状態を調べ，拡散領域の全体形状のモデル化を行なった。そして第3章では信号（背面散乱電子，2次電子，吸収電子そして特性X線）の発生過程・発生量を定量的に追跡し，発生領域の全体形状のモデル化を行なった。しかし，第2章と第3章で行なった作業は，試料が信号発生領域より充分大きな領域において完全均一組成で完全平面な場合であった。

実際にマイクロアナリシスを必要とする試料ではこのような完全均一性が保証されていないのが普通である。そこで，本章以後では，信号発生領域の大きさからみて不均一な試料や，表面が完全平面でない試料について，発生量や発生領域がどのように変化するかについて検討し，局所分析の精度向上を計る。

まず本章では，入射電子の散乱もなければ信号発生もない空間あるいは空間に近い状態に保持された薄膜や微粒子について述べる。

4-2節は薄膜についてであり，一般的な現象について述べた後，しばしば白色顔料として用いられる酸化チタン TiO_2 の微粒子を含有しているナイロン膜を用いて，透過電子量や TiKα X線強度の実測と，Al 蒸着膜での AlKα X線強度の実測をし，バルク状試料と比較する。その後，実試料としてラットの歯の分析を行なう。

4-3節は微粒子の場合である。微粒子のエッヂで信号の立上りがどのようになるかを調べ，Al 鋳物表面の酸化鉄析出，カラーフィルム中の銀粒子，ステンレス鋼中の Al_2O_3 といった実試料の分析例を示す。

4-2　薄膜における信号強度と発生領域

膜状試料の厚さが入射電子の平均自由行程に比べてそれほど大きくない場合は，試料内部からの背面散乱が無視できる。そこで薄膜での入射電子の拡散領域（信号発生領域）は一般に Fig. 4-1 に示すように入射電子線径と散乱角 ω によって決まる。この ω は (2-17) 式により決まる。入射電子の90%が含まれる角度は $F(\omega)=0.90$，99%に対しては $F(\omega)=0.99$ とおけばよい。例えば，30KV，カーボンの場合，90%領域の ω は 8.4° である。

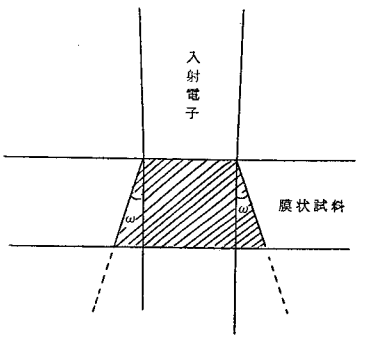


Fig. 4-1　膜状試料の分析領域

薄膜の場合は，信号発生領域が膜厚で制限されるので，特性X線強度は重量に比例しなくなり，密度と発生

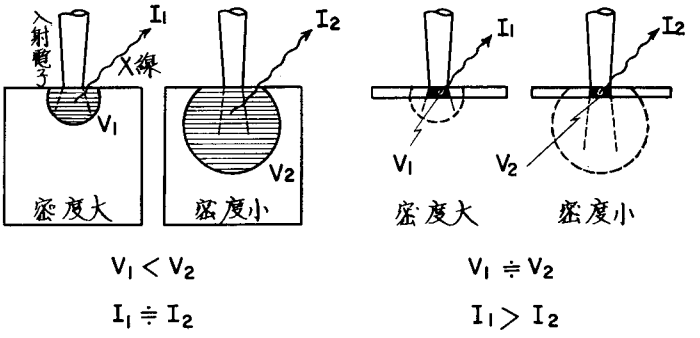


Fig. 4-2 密度と発生領域と強度の関係

領域の体積（電子線径と膜厚とωによって決まる）に主に関係する。勿論，密度と体積が同じなら重量濃度に比例することになる。今，重量濃度が等しく，密度が異なる2試料について考えてみる。Fig. 4-2 に示すように，バルク試料の場合は重量濃度が等しければ密度が小さくなっても発生領域の体積が逆に増えて，単位体積あたりのX線発生量が減少するので，結局全X線強度はあまり変化しない。薄膜試料では発生領域の体積の違いは散乱角ωの違いだけなので，密度の大きな試料ほどX線強度が大きくなる。しかも，ωは密度の大きい試料ほど大きいので体積もむしろ少し大きくなる。電子線径が膜厚に比べて大きい場合や，密度が小さいあるいは加速電圧が高い場合はこの傾向が強い。これらのことは密度変化をデータにする必要のある試料では利用出来る性質でもある。

4-2-1 TiO_2 含有ナイロン切片における透過電子の測定

白色顔料である TiO_2 の約 0.1μm^{ϕ}～0.2μm^{ϕ} 粒子を重量濃度で6％含むナイロン（密度 1.12gr/cm^3）を用いて，膜厚・加速電圧と透過電子量の関係を測定した。試料は1mm厚のシートからミクロトームで1μm，2μm……12μm厚に切り，電顕メッシュ（Cu製）で補強し，カーボンを約50Å蒸着した。膜厚の誤差は1μmのもので約30％，2～4μmで約20％，5μm以上では約10％であり，測定結果の誤差を減らすために，1μmのものは5枚，他は3枚ずつ測定し平均化した。Cu メッシュで補強した試料は Fig. 4-3 に示した試料ホルダにセットした。この試料ホルダは図から判るように吸収電流と透過電流が独立して検出できるようになっている。ただし，透過電流はカーボン導電塗料（藤倉化成製カーボンドータイト）で検出しているので，背面散乱電子が生じ，それが上面の Al プレートや Cuメッ

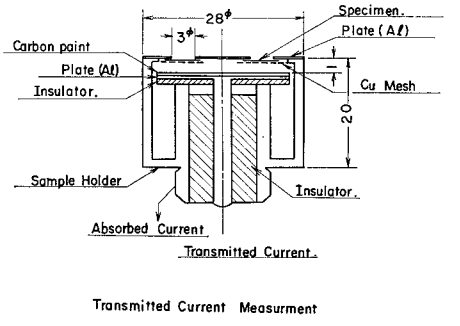


Fig. 4-3 透過電流測定用ホルダー

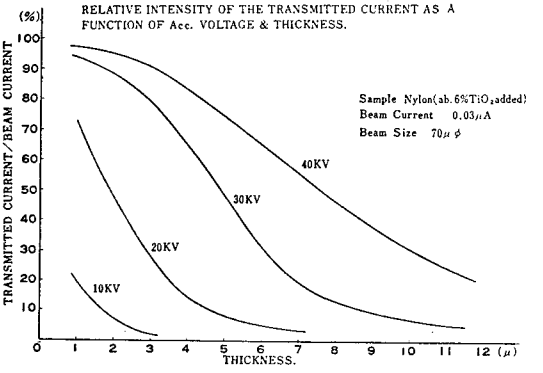


Fig. 4-4 TiO_2 入りナイロン膜における透過電流

シュあるいは試料に当り，そこで発生した背面散乱電子が再びカーボン塗料にもどるといった誤差がある。この誤差は，ファラディカップで測定したビーム電流と，ナイロン試料を取付けていない本ホルダで検出した電流との差から判断して約2％であった。

測定はビーム電流 0.03 μA，ビーム径 70 $\mu\phi$，10KV，20KV，30KV，40KV の条件下で行ない，膜厚と透過電流の関係を求めた。結果を Fig. 4-4 に示す。10KV では 3 μm 厚で大半の電子が試料内にとどまってしまうが，40KV では90％以上が通過しているのが判る。

4-2-2 TiO_2 含有ナイロン切片における TiKα の測定

4-2-1 と同じ試料を用いて TiKα 強度と膜厚・加速電圧の関係を測定した。試料ホルダーは Fig. 4-5 に示すように試料を通過した電子が再び反射して試料を励起することのないよう配慮してある。装置は島津製 EMX 形で，分光結晶は 4 インチ LiF 検出器は Kr Exatron (Kr ガス密封の比例計数管) である。結果を Fig. 4-6 に示す。縦軸の TiKα 強度は純 Ti との比で表示してある。

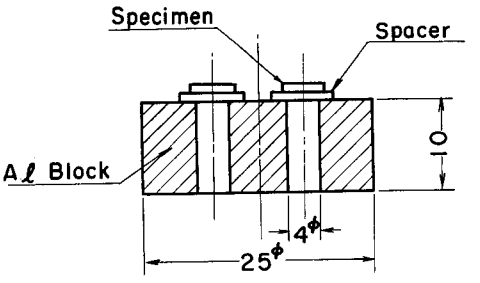


Fig. 4-5 空間保持用試料ホルダー（透過形）

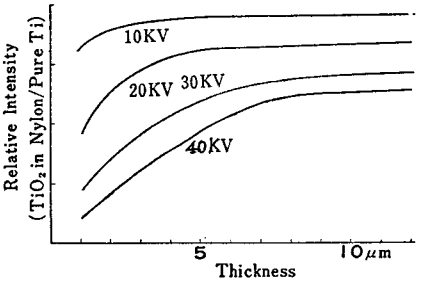


Fig. 4-6 TiO_2 入りナイロン膜における TiKα 強度

強度比の減少の度合が大きくなる膜厚が，Fig. 4-4 の透過電流が大きくなりはじめるときとほぼ同じなのは当然のことであろう。40KV のとき 1 μm～数 μm 間でかなり直線的に変化しているのは次のように考えられる。この条件下では入射電子のエネルギーと電子数が充分ありほぼ一定（第

2章で述べた入射電子の最大エネルギー損失深さ R_1——Fig. 2-5 参照——より厚さがずっと小さい）で，表面から内部への単位深さ毎のX線発生量がほぼ一定になり，全発生量が膜厚に比例に近い状態にある。この現象は Fig. 3-28 に示された発生関数において，表面から発生量が最大値を示す深さ以内の膜厚では顕著である。厳密にはバルク状試料に対して求められた発生関数の場合より背面散乱電子の寄与が少ない薄膜を判断するのはゆるされないが，膜厚比例性を説明する根拠にはなる。背面散乱電子の影響を調べるために，試料を Fig. 4-7 に示すようなホルダーにエピコート樹脂で接着（エピコートの厚さは約 1 μm）したものを用いて同様の測定を行なった。結果を Fig. 4-8 に示す。図中実線が接着した場合で，破線は Fig. 4-6 と同じである。膜厚の小さいところでは，試料を通過した電子が接着剤および Al ブロックにより背面散乱し，再びナイロン中 Ti を励起したために若干強度が増えている。

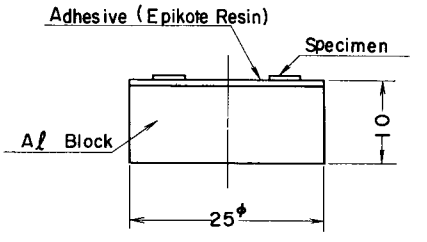


Fig. 4-7 薄膜接着用試料ホルダー（反射形）

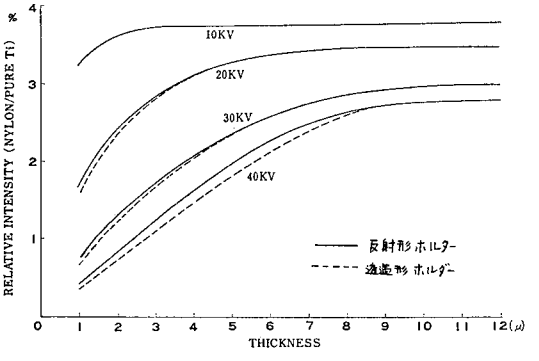


Fig. 4-8 TiO_2 入りナイロン膜における TiKα 強度

Fig. 4-6 とほぼ同じ内容を横軸に加速電圧をとって表示すると Fig. 4-9 になる。縦軸は純 Ti との強度比ではなく直接測定値で表示してある。この図から，1 μm 切片では約 25KV で最大値を示すことが判り，このことは切片試料の分析のときの検出感度にとって重要である。

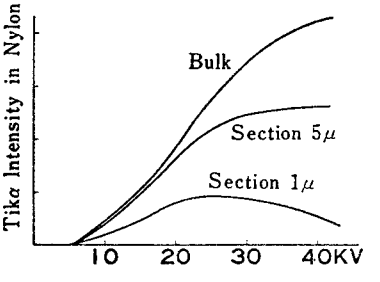


Fig. 4-9 TiO_2 入りナイロンにおける TiKα 強度

4-2-3 Al 蒸着膜における AlKα の測定

Fig. 4-9 に示されたナイロン中の Ti の例より更に薄い（mass thickness として薄い）場

合の発生量を調べるために，Al 蒸着膜を用いて測定した。電顕 Cu メッシュに保持されたホルムバールフィルム（厚さ 0.2 μm）に Al（99.98%）を 1000 Å 真空蒸着し（厚さの誤差は約10%），Fig. 4-5 のホルダーにセットした。入射電子線径 70 μmφ，ビーム電流 0.01 μA で 3 KV～40 KV に対して AlKα 強度を求めた。分光結晶は 4 インチ RAP，検出器は P-R ガスフロー比例計数管である。結果を Fig. 4-10 に示す。対比のためにバルク試料も測定した。バルク試料では 40 KV まで単調に増加している。電圧の高いところで強度増加の勾配がややゆるやかになっているのは，発生領域が深くなり吸収効果が大きくなるからである。蒸着膜では低加速電圧の方が強度が増加し，10 KV 以下で特に増加し，5 KV 弱で最大値を示している。5 KV 以下で急激に減少するのは AlKα の最小励起電圧に近づくからである。このような超薄切片では，X線の吸収効果や励起効果はほとんど無視できる。したがって加速電圧と発生量の関係はほとんどイオン化断面積だけで決定する。イオン化断面積は (3-15)（3-16）式から判るように $U=E_0/E_K$（E_0：入射電子エネルギー，E_K：励起エネルギー）依存性がある。AlKα の励起エネルギーは 1.56 KeV であり，特に（3-16）式は U=3 で最大値をとることを予測させる形なので，Fig. 4-10 の結果が 5 KV 弱で最大値を示しているのは良い一致といえるだろう。

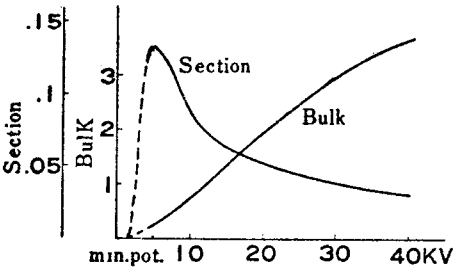


Fig. 4-10 薄膜 Al，バルク Al における AlKα 強度の加速電圧依存性

4-2-4 ラットの歯切片中の Ca，P の分析

動物の硬組織としての歯の多くは Ca，P が主成分のアパタイト結晶である。この歯の形成過程は石灰化過程として研究されている。石灰化という言葉が使われるのは，Ca や P が最初から外界からアパタイトとし取り込まれそのまま歯となるのではなく，元素状態（イオン状態）や他の結合状態の Ca，P からアパタイトに変化していくからである。一般に歯は小さな（1～3 μm）アパタイト結晶の集合体である。歯の形成初期ではこの微細アパタイトは互いに疎であり，間は軟組織で満されている。すなわち歯の形成段階の違い――石灰化度の違い――は Ca，P の重量濃度というより，単位体積あたりのアパタイト密度といったものでとらえられている。軟組織はアパタイトに比べて電子やX線に対してかなり透明であるうえ，実際分析にあたっては軟組織が取り除かれて空間になった状態に試料作成される場合が多く，マイクロアナリシスの結果はアパタイト内での Ca，P の重量には関係しても全体の石灰化度にはあまり依存しなくなる。ということは歯の形成過程の研究の立場からは通常のX線マイクロアナリシスの結果はそのままでは利用しにくいということになる。そこで Fig. 4-2 に示した密度変化に敏感な手法の適用を考える。分析試料はラットの臼歯の歯胚（いわば歯の芽）である。試料は軟組

織を除いて固定された後，パラフィンにモールドして，4μm 厚の切片として，Fig. 4-5 のホルダーに取り付けてカーボンを 100Å 蒸着した。組織の光学顕微鏡像を Fig. 4-11 に示す。矢印部が分析場所である。10KV，20KV，40KV で撮影した CaKα X線像を Fig. 4-12 に，10KV，20KV，30KV，40KV での CaKα 線分析の結果を Fig. 4-13 に示す。装置は島津製 EMX 形，X線取り出し角度 52.5°，分光結晶 4 インチ LiF，検出器は Kr Exatron である。Fig. 4-12において加速電圧が高いほど象牙質とエナメル質のコントラストが大きくなっている。また，Fig. 4-13 においても，高電圧ほど CaKα の強度変化が顕著である。これらは象牙質の石灰化が先に進み，この段階ではエナメル質の石灰化が未だ進ん

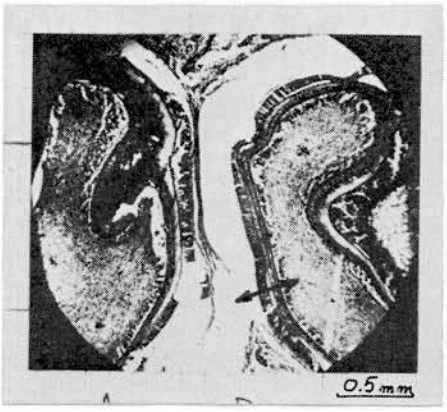


Fig. 4-11 ラット臼歯の歯胚薄片の光学顕微鏡像

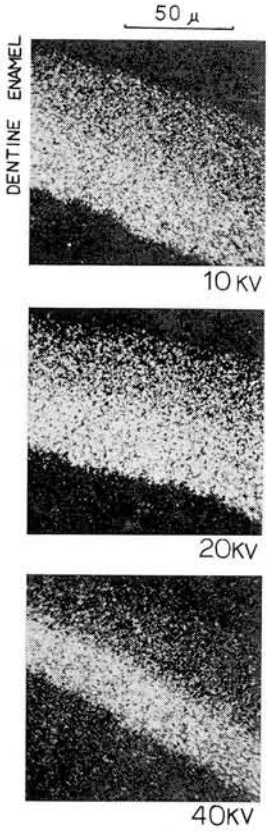


Fig. 4-12 ラット臼歯歯胚薄片における CaKα 像

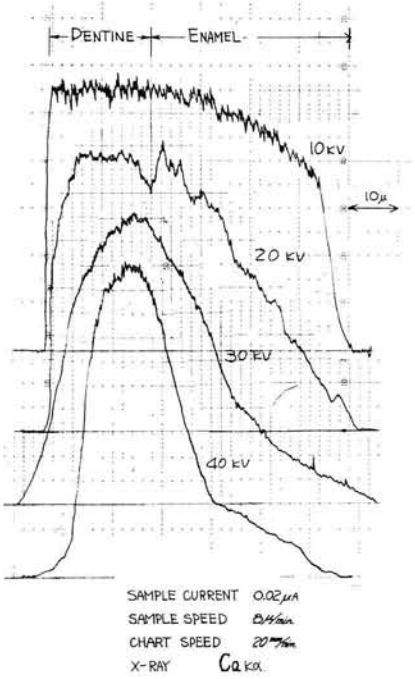


Fig. 4-13 ラット臼歯歯胚薄片における CaKα 線分析

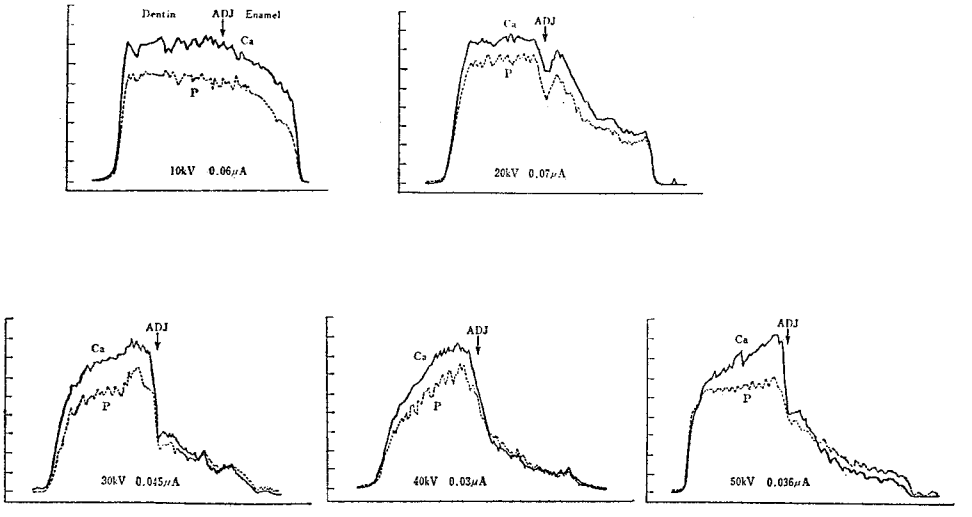


Fig. 4-14 ラット臼歯歯胚の非脱灰パラフィン切片（4μ）について，さまざまな加速電圧（10～50KV）で行なったCaとPの線分析成績の比較

でいないことを示している。もし，バルク状の試料で分析したら，10KVのデータに類似したものとなり，X線マイクロアナリシスの結果（重量濃度の変化として表示される）としては正しくても，試料の研究目的（石灰化度すなわち密度変化）としては不本意な結果となってしまう。

同様の試料で同様の分析を CaKα と PKα で行なったものを Fig. 4-14 に示す。各電圧で分析位置を少しずつずらして測定しているので，5通りの電圧について完全に対応させるのは少し問題であるが，やはり電圧が変ると象牙質（Dentin）とエナメル質との強度比が変り，エナメル質の石灰化が後から進むことが判る。また，CaとPの強度比がほとんど同じなのは，単位体積あたりのアパタイト微細結晶の密度（個数と表現してもよい）が形成過程で変化しても，一つのアパタイト結晶でのCa，P組成がほとんど同じであることを意味している。

なお，30KV～50KVで象牙質とエナメル質の境界（ADJと記されているAmeloblasts——エナメル芽細胞——Dentin Junction）が最大値を示しているのは，この部位が石灰化の基点であることと一致する。

4-3 微粒子における信号発生領域

空間に保持された微粒子と入射電子の相互作用としての空間分解能は次のように考えられる。

a．微粒子の厚さが充分小さいときは立上りは電子線径と微粒子径の小さい方で決まる。

b．微粒子内での電子の拡散があるときは，電子線径を Φ_E，X線発生領域の横方向の径を Φ_x とすると，Fig. 4-15 に示すように，電子線がエッヂに $\Phi_E/2$ 近づくとX線が発生しはじめ，電

子線が試料内に $\Phi_X/2$ 入ったところで発生領域が定常に達する。したがって見かけの立上りは，

$$\Phi_X' \fallingdotseq (\Phi_E+\Phi_X)/2 \qquad (4\text{-}1)$$

となる。Φ_E は Φ_X より小さいので，エッヂでは Φ_X より小さい立上りとなる。さらに，電子密度とX線発生量が中心付近ほど大きいことを考慮すると，実効的立上りはもっと小さくなる。

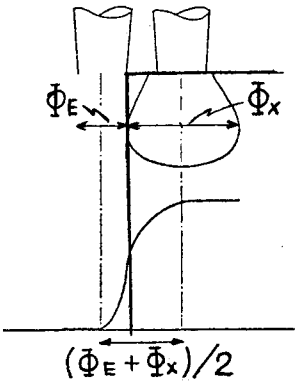


Fig. 4-15 エッヂにおけるX線信号の立上り

4-3-1 タングステンエッヂにおける WLα 立上りの測定

上記b項を実際に測定してみる。試料として純W(99.9%)を用い，Fig. 4-16 に示すように 70° の角度を有したエッヂを作成した。この種の実験・測定には充分鋭いエッヂ

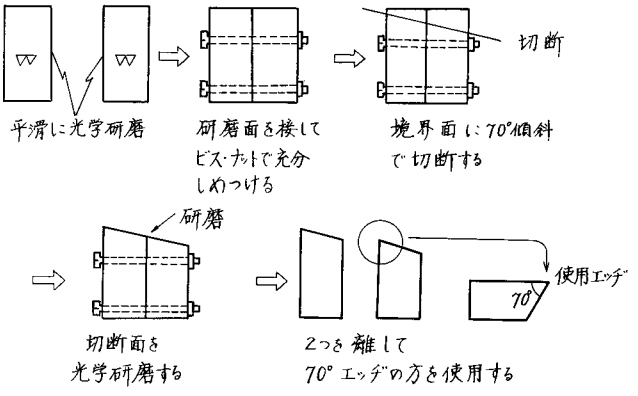


Fig. 4-16 タングステンナイフエッヂの作成

が必要なのはいうまでもないが，鋭いエッヂの作成のために薄いエッヂになってしまうと電子の通過がおこり様子が変ってしまうのでよくない。

20KV，2nA で WLα を測定し，Fig. 4-17 を得た。分光結晶4インチ LiF，検出器 Kr Exatron，取り出し角度 52.5° である。検出水平方向は，第7章で述べられるエッヂ効果の影響がでないように，試料側になるようにした。この電圧・電流では装置の性能として電子線径 Φ_E は約 0.06μm である。バルク状W試料におけるX線発生領域の幅 Φ_X は 3-5-2 に従って計算すると最大値として 0.72μm 実効値として 0.30μm である。したがって Φ_X' の最大値 0.39μm，実効値 0.18μm となる。Fig. 4-17 からは最大値 0.42μm，実効値 0.14μm が読み取れるので良い一致を示している。

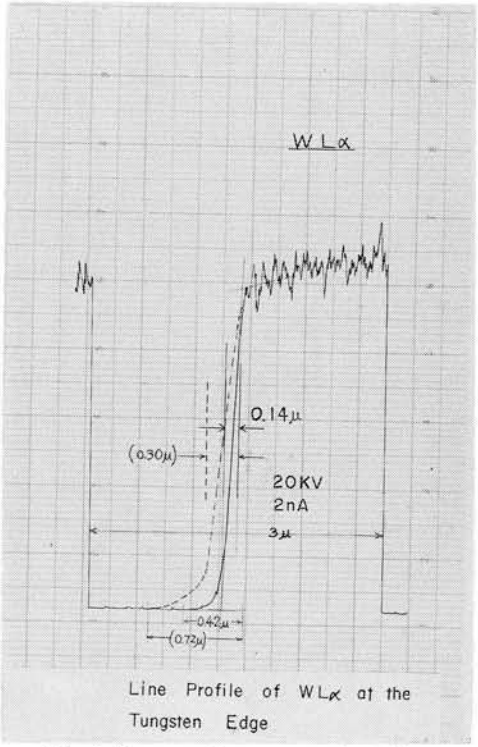


Fig. 4-17 タングステンエッヂにおける WLα の立上りの測定例

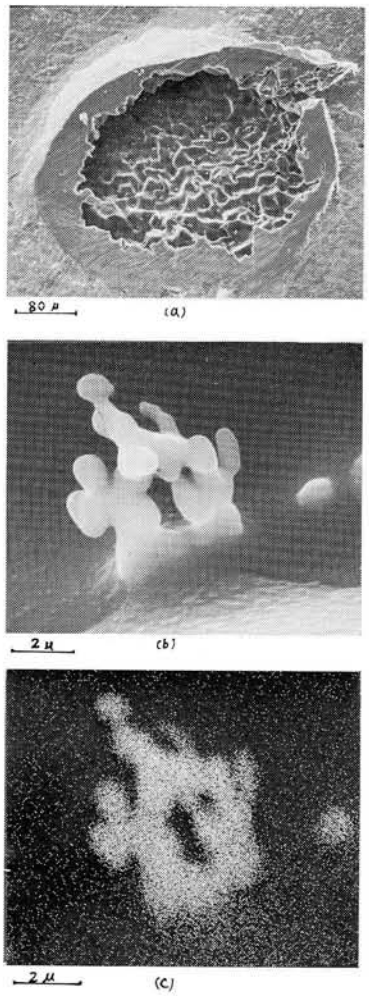


Fig. 4-18 Al 鋳物表面の析出物
Precipitation at the surface of cast aluminum

4-3-2 Al 鋳物表面の酸化鉄析出物の分析

Al 鋳物の表面に生じた気泡（日本軽金属（株）より提供を受けた）をナイフで切り開いてみると，Fig. 4-18 (a)(b)の２次電子像に示したような析出物があり，定性分析の結果，酸化鉄であることが判明した。1μm 程度の粒子の集合体の形状をしている酸化鉄の FeKα X線像を 20KV(分光結晶 LiF 検出器 Kr Exatron, 0.005μA）で撮影して(c)の像を得た。粒子エッヂの分解能は大変良く，２次電子像の外形寸法とほとんど変らない。これは析出物が空間に突出しているので，電子線が析出物にふれるまでは，FeKα 線は発生せず，信号の立上りはじめは電子線径で決まるからである。もし，Al の中にこの析出物が埋っていたとして，研磨面で分析したとすると，3-5-2 に従って（および第５章参照）計算すると，析出物のエッヂから約 1.6μm 離れたところから立上ることになる。ということは，×10000 の写真上では，1μm の酸化鉄粒子の FeKα X線像が 1cm に映るはずのところが約 4cm のボケた像になってしまうことを意味する。

4-3-3　カラーフィルム中の銀粒子の分析

写真フィルムの感光剤はゼラチンにハロゲン銀粒子が浮いている状態が主である。このゼラチンは電子線に対してかなり透明なので，ハロゲン銀粒子をX線マイクロアナリシスするとき深さ方向の粒子が重なってしまい，分解能がよくないことが予測される。Fig. 4-19 の(a)はカラーフィルム(富士写真フィルム(株)から提供を受けた)の断面に Al を約 100Å 蒸着した試料に対して，15KV で AgLα 線で線分析を行なったものである。(4インチADP，Ar Exatron)。バックの写真は2次電子像で，原子番号コントラストにより銀粒子部分が白く写っている。0.5～1μm の粒子に対して一応 AgLα の対応があり，空間に保持された粒子の場合とほぼ同じの分解能が得られてはいる。しかし，15KV というあまり高くない加速電圧でも，入射電子が深くゼラチン内に侵入し，表面に露出していない銀粒子を励起し(5μm 程度内部でも，入射電子は励起エネルギーを有している)，内部から発生した AgLα 線が共に検出されている。このため，2次電子像では存在が認められないところでも信号強度と変化を示しており，全体として不明瞭なデータとなっている。(b)と(c)は同じ試料を 1000Å 厚の切片にしたものである。電顕 Cu メッシュに保持して，Al を 100Å 蒸着して，Fig. 4-5 形ホルダに取付けた。(b)と(c)のバック写真は透過電子像 (STEM) で，電子の透過率の小さい銀粒子部分が黒くなっている。40KV で AgLα の線分析を行なっている。信号強度は(a)より小さいが，分解能とコントラストは非常に良くなっており，(c)では 0.1μm 程度の粒子も検出されている。なおこの場合も検出は4インチ ADP と Ar Exatron を用いた。いわゆる波長分散形 WDX であってエネルギー分散形 EDX ではない。

Fig. 4-20 は同様の試料であるが，厚さが 2μm のものである。この程度の厚さで

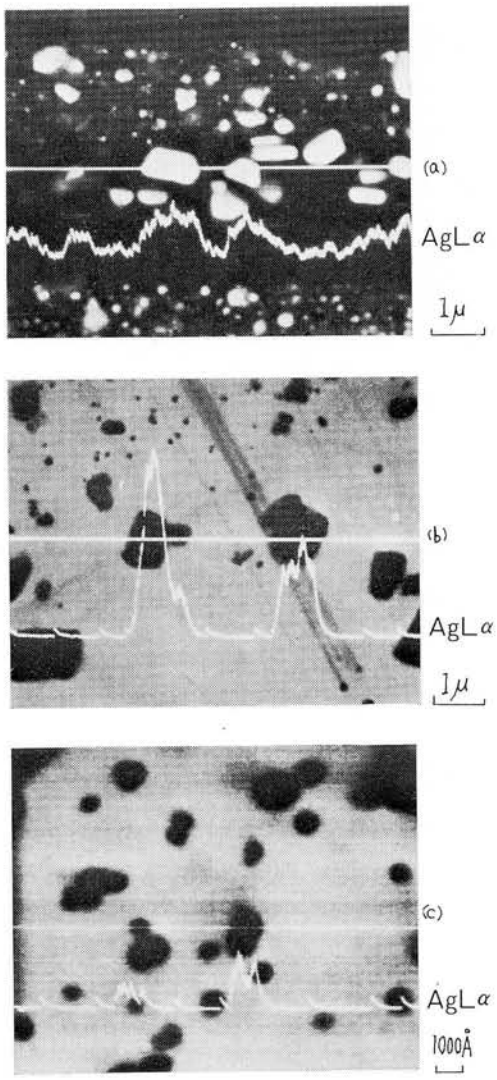


Fig. 4-19　カラーフィルム中の銀粒子
Silver grains in the color film

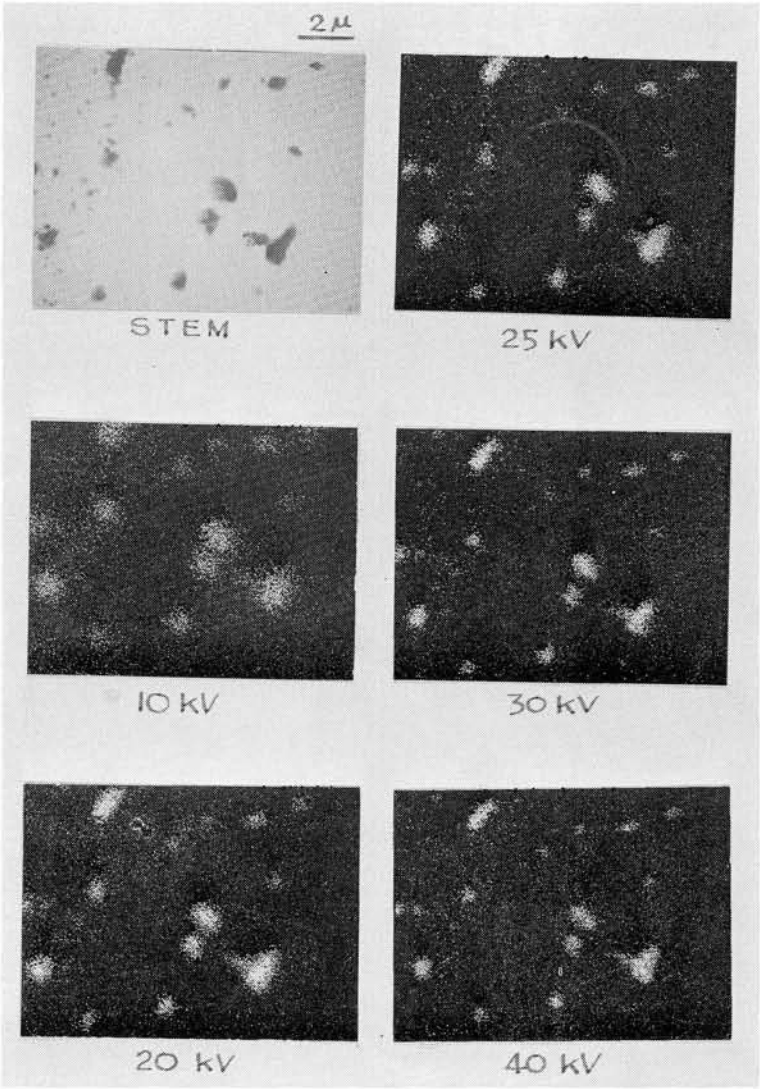


Fig. 4-20 2μm 厚カラーフィルム切片における AgLα 像

あると，低加速電圧ではバルク的性質が加味され，試料内での横方向への電子の拡散が無視できなくなる。各電圧とも入射電子線径は 0.1μm 以下であるが，10KV ではゼラチン内での拡散のため 0.5μm 程度のボケが生じている。

4-3-4 薄膜状ステンレス鋼中の Al_2O_3 の分析

ステンレス鋼中に微細な非金属介在物として 0.1μm～0.3μm$^{\phi}$ の Al_2O_3 が存在している場

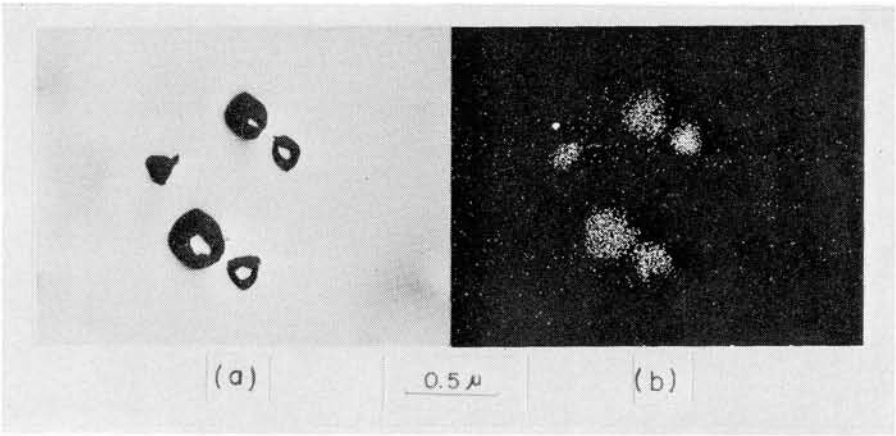


Fig. 4-21 薄膜ステンレススチル中 Al_2O_3 の分析 (a) SE (b) AlKα

合がある。Fe 中の Al を AlKα で分析すると，電子線径を無視しても最大値で1μm，実効値で0.5μm 程度のボケは避けられない。10KV では実効値として0.3μm が計算され予測分解能は向上するが，加速電圧が下るにつれ電子線径やX線感度が段々と問題になってくる。また，Al 中の Fe を FeKα で分析すると，15KV で最大値2μm 実効値で1.5μm の深さまでは検出される。これらのために，先の非金属介在物 Al_2O_3 の分析を行なっても分解能・S/N・コントラストが非常に悪くなるであろう。そこで，マトリックスを化学エッチして介在物と同程度の厚さ約0.3μm に薄くした試料を用意した（川崎製鉄技術研究所から提供を受けた）。試料は Fig. 4-5 形ホルダーに取付けて，30KV で分析した。この条件ではステンレス鋼中で入射電子がほぼ直線的に侵入する深さ——Fig. 2-5 の R_1——は約1.3μm であり入射直後の散乱角——Fig. 2-5 の ω_1——は約12°なので横の拡がりは小さい。Fig. 4-21 に結果を示す。

(a)は2次電子像で(b)は AlKα X線像（4インチ RAP，P-R ガスフロー比例計数管）である。0.2μm くらいの粒子で0.1μm 以下しか離れていないものが良く分離しており，X線像の外形寸法は2次電子像のそれとほぼ同じである。また，コントラスト・S/N 比とも良好である。なお，2次電子像において，Al_2O_3 粒子部が黒と白の2重コントラストになっているが，薄膜状態で反射像を撮っており，原子番号コントラスト（Al_2O_3 部分が黒くなる）と凹凸コントラスト（Al_2O_3 部分が白くなる）と透過の影響が混合したため生じたものと思われ，組成的に特別な意味があるわけではない。

4-4 結　言

本章では特性X線信号の発生領域より薄い膜状試料あるいは小さい粒子状試料が，空間あるいは入射電子に透明なマトリックス中に存在している場合について，発生強度や発生領域がどのようになるかについて調べた。夫々の記述においては第2章と第3章の完全均一平面試料での検討結果と対比させながら行なった。

まず，4-2 節は薄膜の場合についてであり，

TiO_2 含有のナイロンと Al 蒸着膜により膜厚・加速電圧とX線強度の関係を実測し，薄膜（入射電子の最大エネルギー損失深さ R_1——2-5 参照——より薄い）で高電圧では膜厚と比例性があることが確認された。これは入射電子の拡散とX線発生過程に関する第2章と第3章の結果から予測されたことである。

薄膜試料が持つ実用的なもう一つの重要な意味は密度の影響である。一般にX線マイクロアナリシスはバルク試料では，重量濃度に比例したX線強度を提供する。そして密度変化に対してはあまり情報を提供しない。しかし，膜厚の一定な薄膜では密度変化に敏感になる。これはややもすれば通常のマイクロアナリシスのデータ解釈に混乱を与える要因でもあるが，積極的に利用することも可能である。そこでラット（いわば，ねずみ，生物・医学分野ではラットとマウスは必ず区別する）の歯の形成過程（石灰化過程）の研究に利用し，主成分であるアパタイト結晶での Ca と P の比は形成過程を通じてあまり変化せず（従って重量濃度はほぼ一定），結晶密度が変化していく様子をとらえることができた。

次に，4-3 では微粒子の場合について調べた。

空間に保持された粒子ではそのエッヂでのX線信号の立上りが，電子線径とX線径（完全均一平面の場合の発生領域）の和の 1/2 になることを示し，タングステンエッヂを用いた実測確認を行なった。このことは通常のバルク試料ではX線発生領域が対象物に比して大きく，このため良い空間分解能が期待できないときでも，何らかの方法で微粒対象物を空間に取り出すことができたら，良い分解能で分析できることを意味する。Al 鋳物表面に突出した酸化鉄粒子やカラーフィルム中のハロゲン銀粒子の分析からそれを実際に確認し，むしろ高電圧のときの方が分解能が良いことを知り（バルク状試料では低加速電圧の方が空間分解能が良い），ステンレス鋼中の $0.1\mu m \sim 0.3\mu m$ の Al_2O_3 析出物に適用した。すなわちこの試料の場合，バルク状試料のままでは析出物とマトリックスの正確な分離は不可能に近い。そこで，マトリックスを化学エッチして薄片にすることにより，分解能・S/N・コントラスト共に良好な結果を得た。

これらの結果は日常的なマイクロアナリシスにただちに利用できる分析手法を示唆するものである。

第5章　平面不均一試料における信号発生領域

5-1　緒　言

第4章では空間に保持された薄膜や微粒子について検討した。この場合は当然のことながら空間側からの拡散はないのでバルク状試料の場合より分解能が良くなり，たとえ信号強度が小さくなっても局所分析能力は向上する。

本章では不均一試料すなわち空間分解能が異なる層の境界部でどのような現象になるかについて述べる。夫々の層での発生領域が判っている場合であっても，境界部においては勿論単純に和の1/2というわけにはいかず，定性的にも定量的にも種々の問題が生じる。しかし不均一試料での状態というのは，実用試料ではもっとも普通に起きている現象であり，日常的な分析対象は多かれ少なかれこの種の問題に直面している。

5-2節では横方向すなわち入射電子側から見て直角方向に不均一な時の現象を，種々の異種元素の境界層でのX線信号の立上りを測定して調べる。これは元素の濃度拡散状態を調べる分析には特に関係が深い。もっとも，横方向に不均一な場合というのは，多くの場合，光学顕微鏡像や電子線像で予め判っているので，分析上大きな間違いを犯すことはまれであり，拡散距離を定量把握するときに特に注意すれば良いともいえる。

5-3節では深さ方向に不均一な場合について述べるが，深さ方向の場合は光学顕微鏡像や電子線像では不均一かどうかあるいは夫々の層の厚さがどれほどなのか判らない場合が多く，誤ったデータ解釈をする恐れが多分にある。応用として，1KV以下の加速電圧での試料最表層の電子線像（2次電子像と背面散乱電子像）を示し，また，蒸着薄層の実験的定量法について述べる。

5-4節は5-2と5-3の両者の性質を兼ているマトリックス中の微粒子（この場合のマトリックスは電子線に対して透明でない）について考え，加速電圧によって空間分解能が大きく変ることを指摘する。

5-2　横方向に不均一な場合

A・B2層の境界における発生領域はFig. 5-1に示すように，AとB各層における発生領域を単に割ってくっつけた形でなく，どちらかの層にあたかもゆがんだようになる。今，A層に比べてB層の方がCなる元素のX線発生領域が深いとする。境界部でAにとび込んだ電子はある深さに達するとC元素のX線を発生するエネルギーを失なうが，B層にとび込んだ電子は同じ深さに達してもまだ余力のエネルギーがあり，B層からA層に入り込む電子があれば，C元素のX線を発生することができる。

一般に，境界層での特性X線の線分析では，両層の夫々での平均原子番号・原子量・密度に大きな差がなければ，Fig. 5-2(a)のように両層でほぼ同じ「ダレ」を有するプロファイルにな

り，大きな差があれば(b)のように，もともとの拡散領域の大きい側のダレが大きくなる。と同時に，本来小さい側（Fig. 5-1 でいうならA側）のダレも少し大きくなる。ただしこの場合でも，発生領域の巾まで大きくなるわけではなく深さのみである。それならば，ダレが大きくならないのではないかと考えられるが，X線取り出し角度が 90° でない限り測定値は拡がる。なお，これらのプロファイルにおいて，中央部の傾きの巾がX線発生領域の実効値であり，両層で夫々水平になるまでの巾が最大値である。

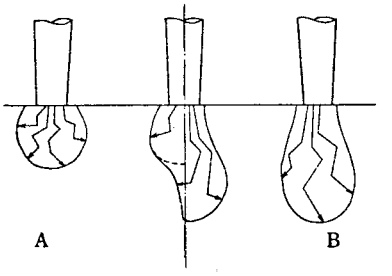


Fig. 5-1 境界におけるX線発生領域

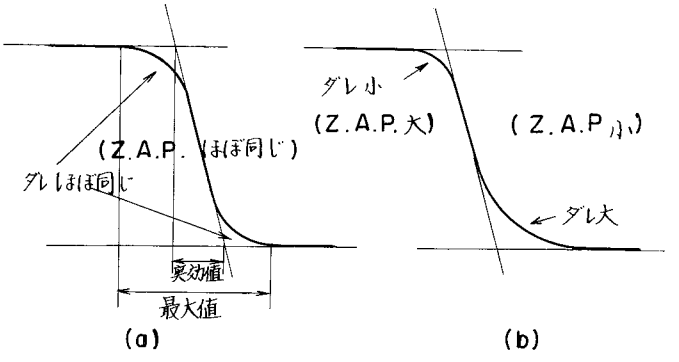
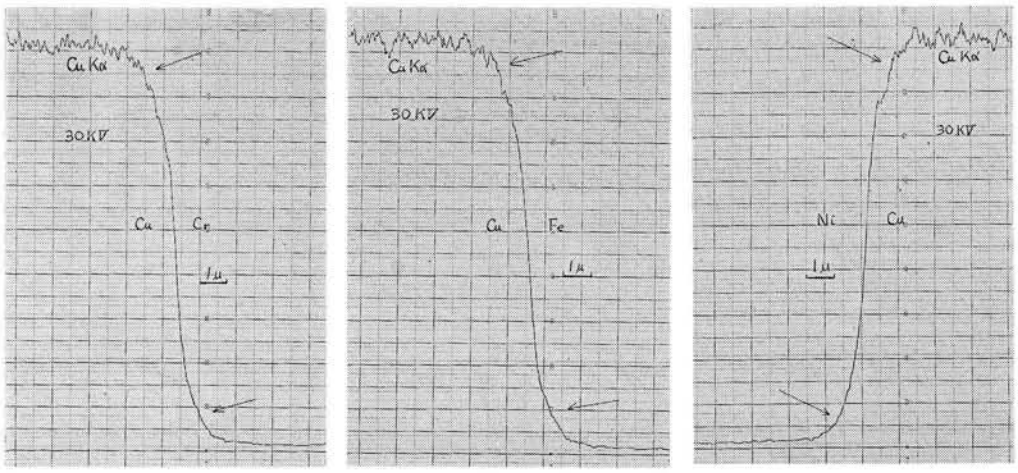


Fig. 5-2 境界におけるX線信号の立上り
両層の原子番号Z，原子量A，密度ρが，(a)ほぼ同じとき，(b)大きく異なるとき

5-2-1 Cu-Cr, Cu-Fe, Cu-Ni 対における CuKα プロファイル

メッキで作成した Cu-Cr, Cu-Fe, Cu-Ni 対において，CuKα の線分析を行ないプロファイル形状を調べた。試料面は，研磨による表層移動による誤差を防ぐため境界に平行にバフ研磨仕上げ後，軽くイオンエッチングしている（Ar, 10^{-2}torr, 1KV, 3mA, 30sec)。条件は 30 KV, 1nA で，このとき，装置の性能として入射電子線径は 0.04μm$^{\phi}$ である。4 インチ LiF, Kr Exatron, X線取り出し角度 52.5°, 検出水平方向は境界に平行である。第7章で述べるが境界に平行でないと，X線吸収の違いのため，プロファイルが変化する可能性がある。結果が Fig. 5-3(a)(b)(c)に示されている。これらの場合は下記に示すように，原子番号Z，原子量A，密度 ρ，そして質量吸収係数 μ に大差はないので，夫々の層でほぼ対称的な形を示している。

Z :	Cr 24	Fe 26	Ni 28	Cu 29
A :	52.0	55.8	58.7	63.5
ρ :	7.20	7.86	8.85	8.93
CuKα に対する μ :	Cr 254.4	Fe 311.1	Ni 48.3	Cu 53.7



(a) (b) (c)

Fig. 5-3 CuKα プロファイル

5-2-2 Au-Sn における AuLα, AuMα プロファイルおよび Au-Ag 対における AuMα, AgLα プロファイル

Sn あるいは Ag に Au を埋込んで作成した Au-Sn, Au-Ag 対において AuLα, AuMα, AgLα の線分析を 30KV で行ないプロファイル形状を調べた。分光結晶・検出器は AuLα：4 インチ LiF, Kr Exatron, AuMα と AgLα：4 インチ PET, Ar Exatron である。他の諸条件は 5-2-1 と同じである。結果を Fig. 5-4 (a)(b)(c)(d) に示す。下記に示すように Au に対して Sn と Ag はZ・A・ρ 共に小さいので，AuLα・AuMα は(a)(b)(c)いづれの場合も Au 相でのダレ（破線矢印）より Sn あるいは Ag 相でのダレ（実線矢印）が大きくなっている。AgLα の場合，データ上は両相のダレの差はあまり認められないが，(d)の Ag 側（実線矢印）の様子を(c)の AuMα の Au 側（破線矢印）と比較すると，Ag 側でダレが大きいことが判る。

Z：Ag 47	Sn 50	Au 79	
A： 107.9	118.7	197.0	
ρ： 10.5	5.76	19.3	
AuLα に対する μ：	——	154.1	127.5
AuMα に対する μ：	1265.5	1538.8	1161.6
AgLα に対する μ：	521.9	——	1958.7

5-2-3 Zn メッキ鉄板断面における FeKα, ZnKαプロファイル

いわゆるトタン（亜鉛鉄板）は鉄板に Zn メッキしたものであるが，境界に 1μm 程度の中

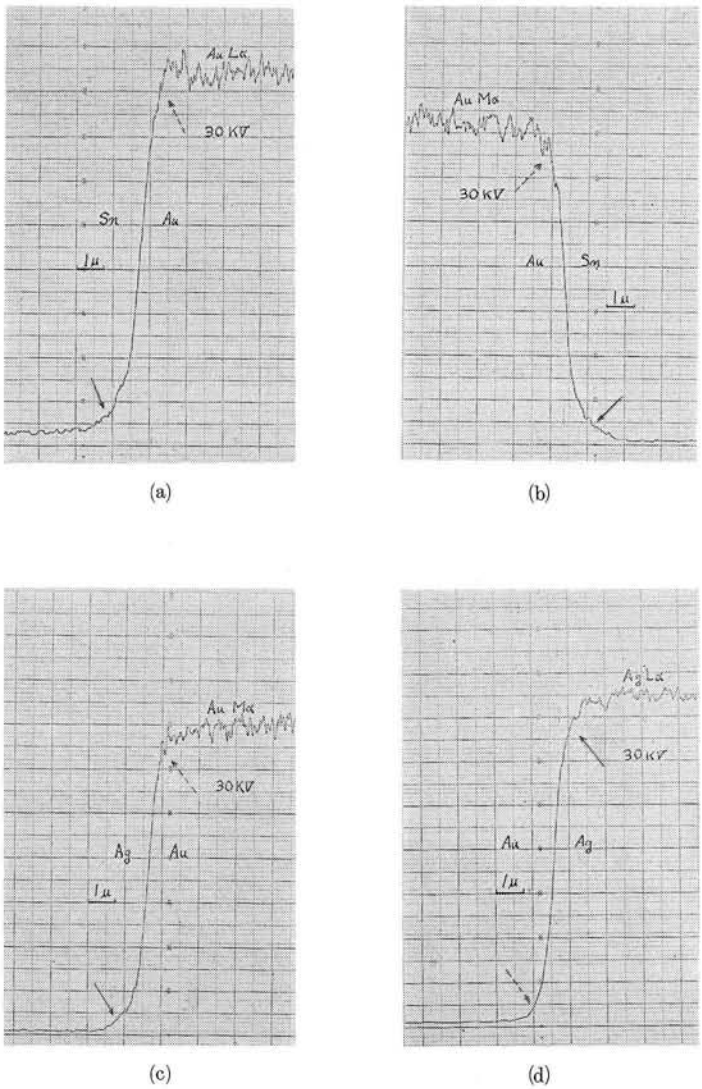


Fig. 5-4 AuLα, AuMα, AgLα プロファイル

間層が形成されている場合がある。この中間層をX線マイクロアナリシスで検出するためには，FeKα・ZnKα の発生領域を少なくとも 0. 数 μm 以下にする必要がある。Fe と Zn の Z・A・ρ は比較的近いのでほぼ対称的なプロファイルが得られるはずである。15KV，0.007 μA（このとき電子線径は約 0.16 μm である）で測定して Fig. 5-5 を得た（試料は新日鉄(株)名古屋より提供を受けた)。分光結晶・検出器は FeKα・ZnKα いずれも 4 インチ LiF・Kr Exatron である。この測定では 2 元素同時分析なので，両元素に対して同時に検出方向を境界層に平行にするわけにはいかず，境界に向いあった位置で，FeKα は Fe 側から，ZnKα は Zn 側から夫々境界層とは 60° の水平角度で検出している。取り出し角度はどちらも 52.5° である。Fig.

5-5に示したように FeKα と ZnKα の発生領域として夫々実効値 0.5μm と 0.4μm を得て，巾約 1.5μm の中間層（Fe 約 15%－Zn 約 85%）が検出されている。

Z：	Fe 26	Zn 30
A：	55.8	65.4
ρ：	7.86	7.12
FeKα に対する質量吸収係数：	Fe 71.4	Zn 110.9
ZnKα に対する質量吸収係数：	256.3	49.3

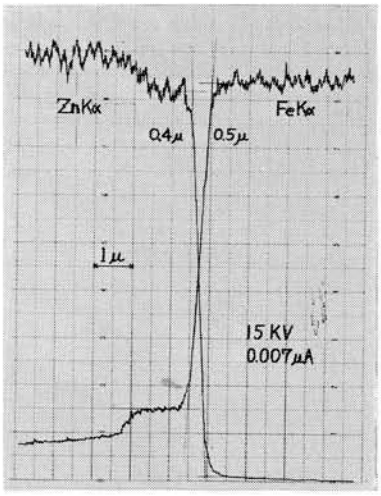
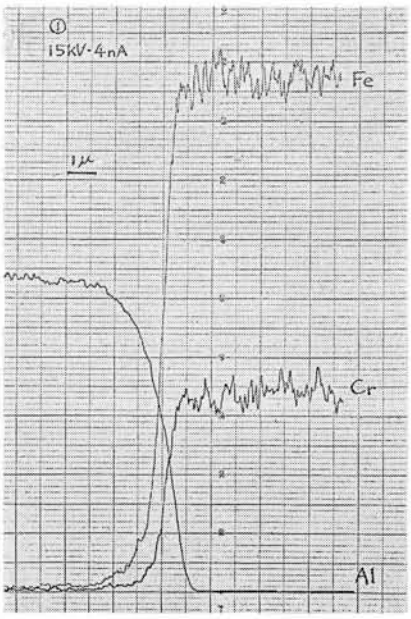


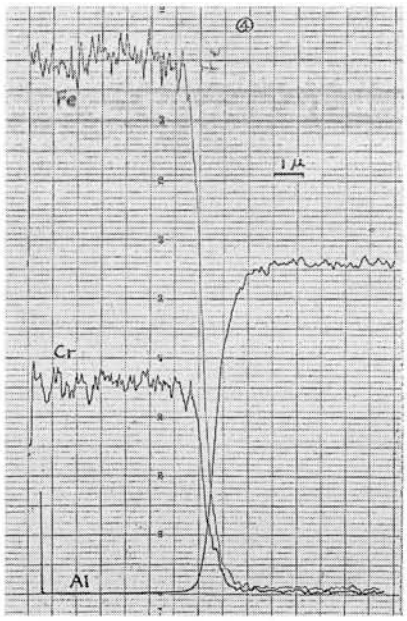
Fig. 5-5 Line Profiles of FeKα and ZeKα at the Interface of Iron-Zinc Plating

5-2-4 ステンレス鋼-Al 材接合部における AlKα・CrKα・FeKα プロファイル

市販のステンレス鋼（SUS 304）と Al 材（A3003）の無拡散接合部（試料は日本酸素(株)から提供を受けた）において AlKα・CrKα・FeKα の線分析を行なった。15KV-4nA（この時，電子線径は約 0.14μm）の条件で，分光結晶は AlKα が 4 インチ RAP，CrKα と FeKα が 4 インチ LiF，検出器は AlKα がFPC（P-R ガスフロー比例計数管），CrKα



(a)



(b)

Fig. 5-6 ステンレススチール——Al 接合部における AlKα，CrKα，FeKα プロファイル

は Ar Exatron, FeKα は Kr Exatron である。X線取り出し角度はいずれも 52.5° であるが，3元素同時分析なので水平方向は境界に対して同時に平行にできない。AlKα が境界に平行で，FeKα と CrKα は 60° 左右である。結果を Fig. 5-6 (a)(b)に示す。(a)と(b)はステンレス鋼と Al 材に対する FeKα と CrKα の水平検出方向を逆にするために 180° 回転して測定したものである。(a)は Al 材側から CrKα 検出。(b)は Al 材側から FeKα 検出を行なっている。境界付近での3元素のプロファイルの交り方が(a)と(b)で異なるのは，3ペンレコーダで記録しているためのペンのずれである。(a)と(b)では走査位置が少し違うので，試料の場所による影響が少しあるかとは思われるが，いずれも Al 側のダレの方が大きく，Z・A・ρ の関係によくあっている。

5-3 深さ方向に不均一な場合

深さ方向に不均一な試料での入射電子拡散状態をモデル的に見れば，Fig. 5-7 (a)(b)(c)になる。(a)は表層の厚さが侵入深さ（あるいは信号発生深さ）より厚い場合で，(b)と(c)は薄い場合である。(b)は表層より下層の方が拡散領域が小さい場合で(c)はその逆である。

表面の薄層の厚さが(a)のような状態を期待できなくなるほど薄い場合（数1000Å 以下）は，装置あるいは分析条件に特殊な工夫をほどこすか，データ解釈に特別な手法を与えるかの必要がでてくる。電子線信号を利用する場合は入射電子のエネルギーを非常に小さくして，侵入深さ自体を浅くするのも一方法である。X線の場合は，信号強度の点から極端な低加速電圧は非現実的であり，データ解析手法に依存せざるを得ない。

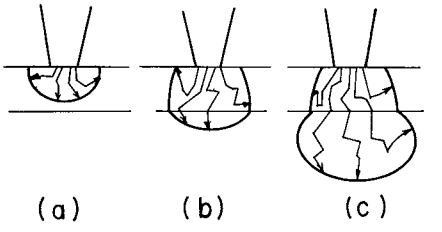


Fig. 5-7 深さ方向に異層のあるときの拡散領域

5-3-1 超低加速電圧（200V～1KV）SEM 像撮影のための装置

先にも述べたが，深さ方向に不均一な場合，分析に先立って不均一かどうかが予測できると有利である。また，不均一であることが判っているときでも，その層の厚さを知ってから分析する必要性がかなりある。このためにも，X線分析に先立って電子線像で観察する段階で薄層の様子が判ると良い。電子線像の場合は比較的深さ方向の分解能が良く，また制御もしやすい。

入射電子の加速電圧が1KV 以下のときの侵入深さについては不明確な点が少なくないが，目安をつけるために Kanaya and Ono[1978] がまとめた値を Fig. 5-8 に示す。また（2-6）（2-3）式を用いて平均自由行程を求めてみると Table 5-1 が得られる。Table 5-1 の 1Å 程度以下の値は仮の計算値であって物理的意味はない。これらの結果と（3-9）式，Table 3-3 およ

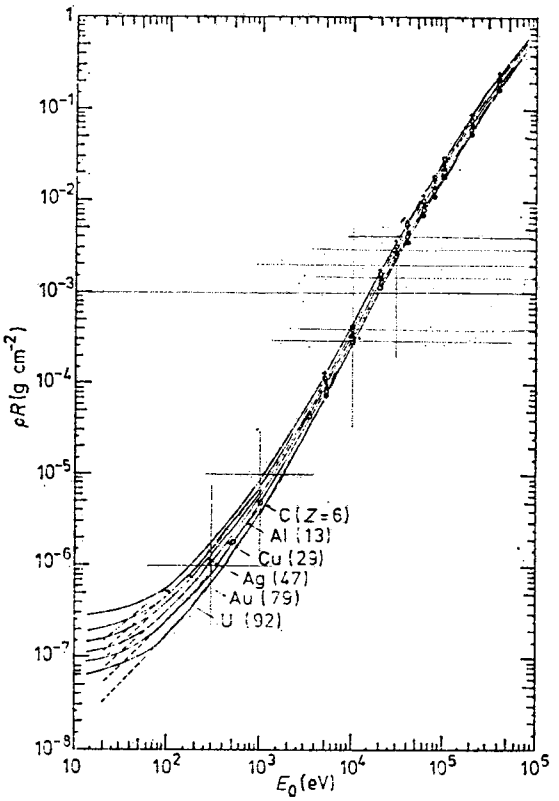


Fig. 5-8 Energy dependence of mass-range ρR for several targets. Experimental points : Berger and Seltzer; (1964); Cosslett and Thomas (1964a); Glendenin (1948); Katz and Penfold (1952); Young (1956); Holliday and Sternglass(1959) for U(+), Au(○), Ag(×), Cu (△), Al (○) and C (●). (Kanaya and Ono[1978])

Table 5-1 Mean free path of carbon, aluminium, copper and gold at the acclerating voltage of 100V-3000V

		C	Al	Cu	Au
λ 10^{-8}cm	100V	2.74	2.19	0.649	0.330
	300V	7.37	5.54	1.50	0.662
	1000V	23.6	17.4	4.51	1.82
	3000V	70.0	50.9	13.1	5.13

び Fig. 3-16 などを総合的に判断すると，加速電圧が 300V ならば 2 次電子像（この場合背面散乱電子を含んだ信号でもかまわない）のコントラストのほとんどは表面 10Å の層で決定されると考えられる。

通常の EPMA+SEM（島津製 EMX-SM 形，タングステン Hairpin filament gun，0～50 KV）に若干手を加えて，1KV 以下の加速電圧でも像がとれるようにした。すなわち，Fig. 5-9

に破線で示すような形状のウエネルトを用い，陽極の位置を高くしてウエネルト——陽極間距離を短くし，低加速電圧のときの実質輝度を上げた。但し，この時10KV以上にすると放電の恐れがあるので電圧によって使い分けなければならない。2次電子検出器は通常のシンチレーター光電子増倍管タイプである。Fig. 3-14の2次電子収率はこの装置で測定されたものである。

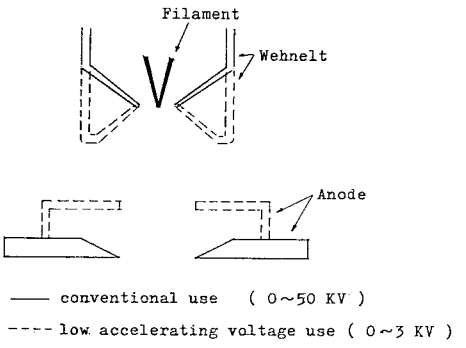


Fig. 5-9 低加速電圧のためのウエネルトと陽極

本装置の入射電子線径がどこまで小さく絞れるかを実測したのがFig. 5-10である。測定法は第8章で述べるグレイティグエッヂ法で測定誤差は20%である。但し，この特性は2次電子検出器の出力電流が40nAになるように，入射電流を調整したときのもので，Fig. 3-14からも判るように低加速電圧のときは2次電子収率が良いので，その分だけ入射電流は少なくてよい。300Vのときの入射電流は10^{-12}A以下であるが測定誤差が大きく定かではない。動作真空度は1×10^{-5} torr～8×10^{-6} torr でこの種の実験には充分ではないが，一応測定中に特別異常現象は認められず，後で示す種々のデータの撮影が可能であった。300Vで0.3μmの分解能が得られている。

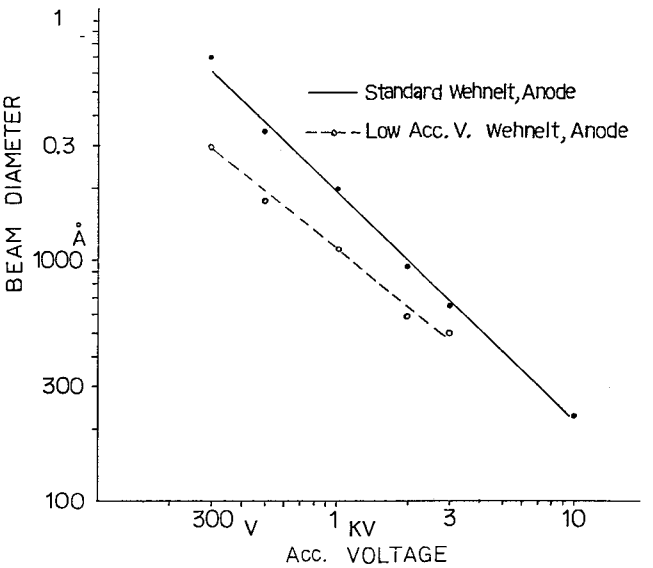


Fig. 5-10 入射電子線径と加速電圧の関係

5-3-2 Cu-Niメッシュの2次電子像

真鍮の上にCuメッシュをのせ，さらにNiメッシュをのせ，約1μm厚のポリエチレンチップを少量のせた試料を用意した。加速電圧30KV，10KV，3KV，1KVおよび300Vで同一

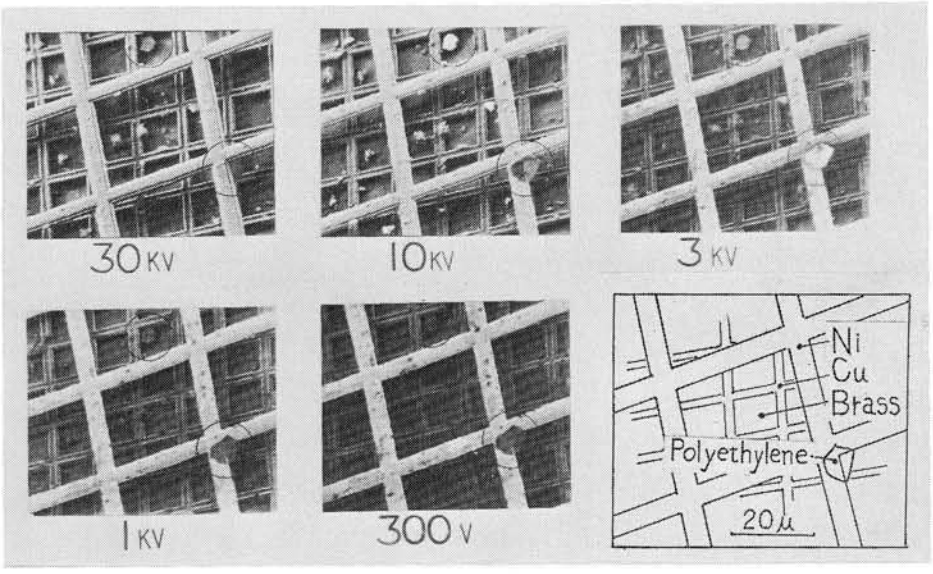


Fig. 5-11 Cu-Ni メッシュの2次電子像の加速電圧による変化

視野を撮影し, Fig. 5-11 を得た。信号中には低エネルギー背面散乱電子も含まれている。300V の場合も一応実用的に使える像が得られている。丸で囲んだポリエチレンチップに注目すると，30KV では透明になっておりコントラストはわずかである。3KV ではチャージアップによるコントラスト異常が支配的であるが，このコントラスト異常は1次電子の加速電圧以外に，1次電子——試料——検出器の空間形状や信号のエネルギーによって変化するので，3KV で異常が生じているのは必ずしも一般的特徴ではない。300V では表面原子番号コントラストがもっとも大きく，Ni メッシュ上の斑点状の汚れが明瞭に観察される。

5-3-3 ステンレス鋼上カーボン薄層の2次電子像

電解研磨したステンレス鋼に電子線照射によりコンタミネーションとしてのカーボンを約10Å と約30Å つけた試料を用意した。この厚さは電流密度・真空度・走査面積・照射時間・CKα 強度から割り出したもので誤差は25%である。CKα 強度の標準としては同じ試料にカーボンを真空蒸着したものを用いた。

加速電圧30KV, 10KV, 3KV, 1KV および300V で撮影して Fig. 5-12 を得た。場所Aが30Å, Bが10Å 厚のコンタミネーションである。B (10Å) では30KV ではほとんど透明である。A(30Å) に対しては1KV, 300V のとき，B(10Å) に対しては300V のときコンタミネーション領域内には下地のコントラストはほとんど認められず，信号発生深さがコンタミネーション層内であると考えられる。他方，電子チャンネリング現象による結晶方位コントラストは，1KV・300V ではほとんど認められない。これは，このような低加速電圧では本質的にチ

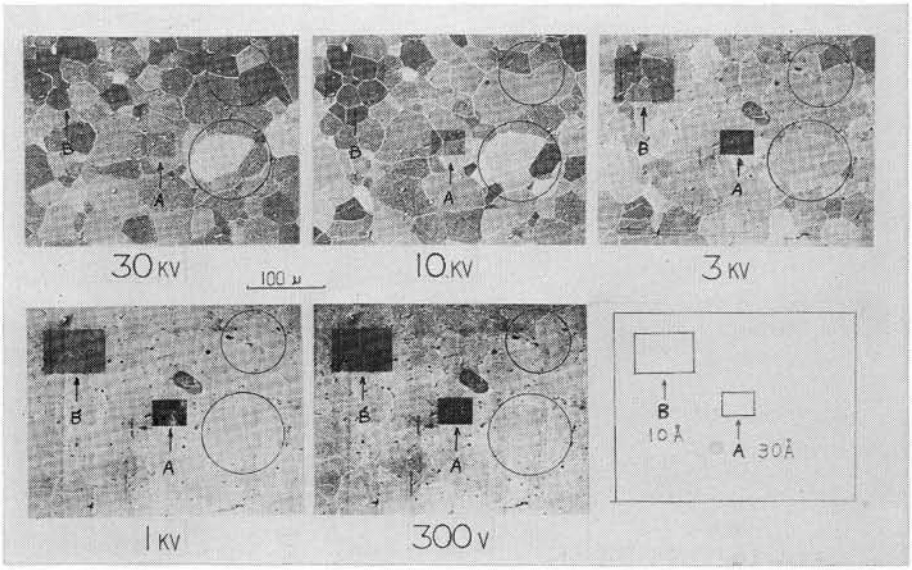


Fig. 5-12 ステンレススチール上カーボン薄層の2次電子像の加速電圧による変化

ャンネリングが生じにくいのか表面状態が不完全なためか（多分後者の要因が大きいであろうが）よく判らない。本題には直接関係しないが，30KV・10KV・3KV間で同じ結晶粒に対するチャンネリングコントラスト（たとえば丸で囲んだ部分）が変化しているのは興味深い。

5-3-4 純銅上カーボンおよび金の薄層の2次電子像

バフ研磨仕上げした純Cuに，真空蒸着によりカーボンを，イオンスパッタリングによりAuを夫々10Åコーティングした。このコーティングの厚さはコーティング源の重量と試料までの距離からの算出と1000Åコーティング層（これは干渉顕微鏡で測定）とのX線強度比から求めたもので誤差は20%である。なお，Auはその性質上完全均一膜になっていないと思われるが，本実験の目的が横方向には高々0.数μmの分解能のときでの測定なので一応平均化されていると考えられる。

この試料に対して3KV，1KV，500Vおよび200Vの加速電圧で2次電子像（やはり背面散乱電子が含まれる）を撮影し，Fig. 5-13を得た。Fig. 5-13において場所Aは純Cu面，Bはカーボン蒸着面，CはAuイオンスパッタ面である。A・B・Cのコントラストは低加速電圧ほど大きくなっている。特にAとC間のコントラストは500V以下ではじめて明瞭になっている。原子番号はC：6，Cu：29，Au：79であり，CとCu間の原子番号差の方が，Cu-Au間より小さいにもかかわらず，C-Cu間の方がコントラストが大きいのは，Fig. 3-15に示されたように2次電子収率の比率がC-Cu間の方が大きいためと思われる。なお，A・B・Cの夫々の境界部でコントラストが乱れているのはコーティングの乱れだと考えられる。というのはB

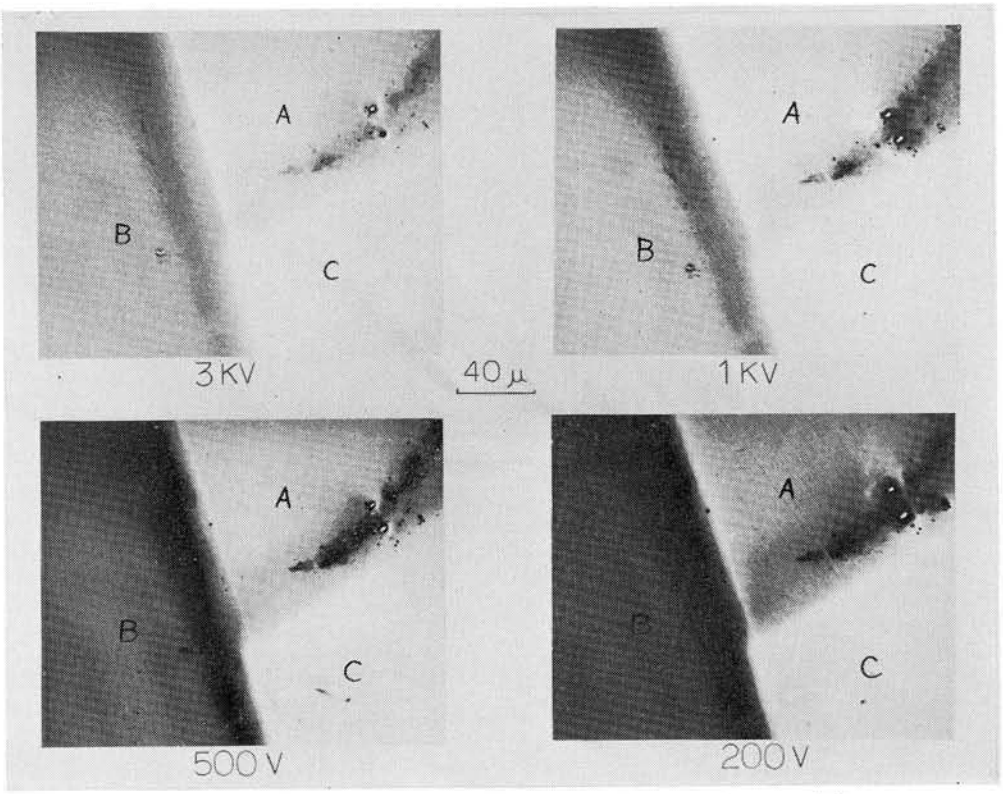


Fig. 5-13 Cu(A)上のC(B)と Au(C)薄層の2次電子像の加速電圧による変化

面にカーボンを蒸着するときはAとC，C面に Au をスパッタするときはAとBを夫々 Al 箔で覆ったので，ガス圧・電界などに乱れが生じてコーティング厚が乱れたのであろう。

5-3-2，5-3-3 およびこの例から，加速電圧が1KV 以下のとき固体表面の 10Å 程度の薄層のコントラストが良好である。また，これらの像が市販の EPMA・SEM に若干の手を加えただけで得られるのは意味深い。

5-3-5 カーボン蒸着したアルミニュウムにおける AlKα 強度

0.05μm のアルミナを用いて Al および Al_2O_3 を研磨し，45Å・75Å・120Å・180Å・275Å の5段階のカーボン蒸着を行ない，蒸着層の厚みによる AlKα の強度変化を調べた。カーボン蒸着層の厚みは，同時にガラス板にも蒸着を行なって反射形縞返し干渉計を用いて測定した。測定精度は ±20Å である。Fig. 5-14 は 10KV, 20KV および 30KV の加速電圧において，蒸着をほどこした Al と Al_2O_3 を蒸着していない Al および蒸着した Al と比較した AlKα 強度である。蒸着した試料同志の比較では電圧，膜厚による強度比変化はあまりないが，蒸着していない Al と比較した場合，10KV のときは膜厚の影響が顕著であり，10KV, 275Å では約5％

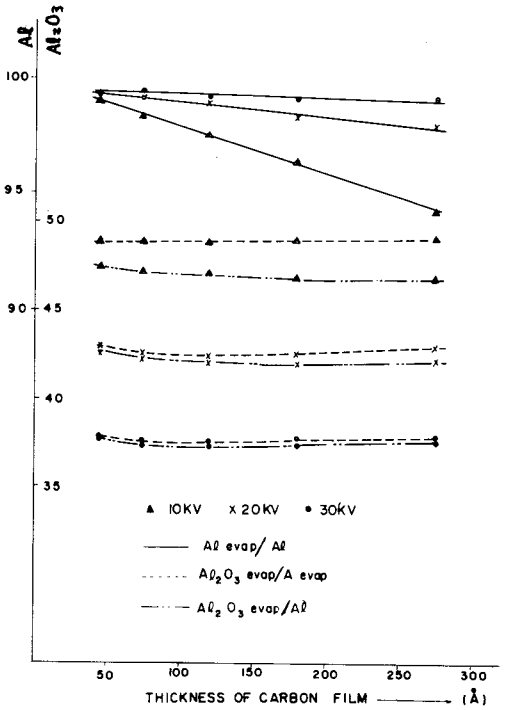


Fig. 5-14 RELATIVE INTENSITY OF Al Kα VS. THICKNESS OF CARBON EVAPORATED FILM

の強度減少が認められる。Smith et al[1965] の報告で500Åのカーボン蒸着層が MgKα 1%, FeKα で0.01%の強度減少を与えるという報告があるが，詳細な測定条件が不明であるので直接比較はできない。

5-3-6 ガラス上窒化物薄膜の分析

試料はソーダガラス基板に，室温～350°C で蒸着およびスパッタ法により作成した膜厚 200～1500 Å の TiN 系および ZrN 系の薄膜である。この程度の膜厚ではX線発生領域を膜内にとどめることは不可能なので，発生量の減少と基板からの影響がでる。一般にこの種の試料では各組成を直接求めるのではなく，元素比率（ここでは Zr/N, Ti/N）から処理するのであるが，本節の目的は比率から濃度を求める一般手法を解説することにあるのではない。比率を求めるまでの段階で薄膜特有の誤差あるいはデータ処理の一手法について述べるものである。NKα 強度測定にあたって次のような誤差がある。すなわち，NKα の波長位置には

a．NKα そのもの

b．薄膜中に共存する他元素によるもの。特に Ti は TiLℓ線の波長 31.42 Å が，NKα 31.60 Å に非常に近い．

c．基板中に含まれる他元素によるもの

が表われ，これらが合成された強度を示す．cは薄膜特有のものである。aからbとcを差引いた値が真の NKα 強度である。

bによる総合的な寄与 ΔN_M は共存元素濃度，換言すればMの特性X線強度 I_{XM} に直接関係するから I_{XM} の関係として次式で表わすことができる。

$$\Delta N_M = f_M(I_{XM}) \tag{5-1}$$

cによる寄与を ΔN_S とすると

$$\Delta N_S = \sum_j f_{Sj}(I_{XSj}) \tag{5-2}$$

ここで I_{XSj} は基板材料に含まれる元素jの特性X線の強度である。基板からの全寄与を一つの特性X線の指示であらわすことができれば取扱いは簡単になり，(5-2) 式は次のように書き換えることができる。

$$\Delta N_S = F_S(I_{XS}) \tag{5-3}$$

試料膜の厚さが比較的薄い所では（～1000Å）f_{Sj} は定数として取扱ってよく，またガラスの組成は一定であるから上のような仮定も妥当である。ここではガラス基板の寄与を表わす量として SiKα 強度を用いることにする。Fig. 5-15 に示すような三元チャートを作り，縦軸に ZrLα（あるいは TiKα）および SiKα を，横軸に NKα を目盛る。ZrLα（TiKα）の指示がフルスケールを示す時には SiKα は指示が零になるから，ZrLα（TiKα）と座標軸と SiKα の座標軸では原点を上下逆にとってある。測定に先立ち検出器の感度を設定する標準試料について，夫々 ZrLα(TiKα) および NKα，SiKα の指示が100になるように検出器の利得を調整する。基板ガラス上に一連の 100～2000Å の厚さの Zr (Ti) 蒸着膜 ($M_1, M_2, \cdots\cdots M_n$) を作り（Nは含有していない），それぞれについて ZrLα (TiKα) SiKα の強度と NKα の波長位置でのX線強度を測定する。加速電圧は 7KV である。

各試料について，まず $I_{ZrL\alpha}$ ($I_{TiK\alpha}$) $I_{SiK\alpha}$ を各座標軸上にとり，これを結んだ直線と NKα 軸上の $I_{(\lambda=NK\alpha)}$ の位置にたてた垂線との交点をプロットする。このような一連の点 $N_1, N_2 \cdots\cdots N_n$ を結ぶと Zr-N 系（Ti-N 系）における $I_{NK\alpha}$ の補正曲線が得られる。Fig. 5-15(a) は Table 5-2 にもとづく Zr-N の場合，(b)は Ti-N の場合である。例えばある試料について $I_{ZrN\alpha}$ $I_{SiK\alpha}$ が得られたとすると，これを結ぶ直線と補正曲線との交点の指示 N_x はこの試料のN含量に関係なく $\lambda = N_{K\alpha}$ の位置に現われる雑音信号であり，この試料について得られた $I_{NK\alpha}$ から差引くことにより真の強度が得られる。

5-4 マトリックス中微粒子からの特性X線

マトリックス中の微粒子を分析する場合は，マトリックスおよび粒子のZ・A・ρや入射電子のエネルギー，X線のエネルギー，質量吸収係数などによって様々な現象が重なり合って生じる。たとえば，マトリックスのZ・A・ρが非常に小さいと第4章に準ずるであろうし，粒子とマトリックスの境界では5-2節が適用される。また，粒子が薄い場合は粒子でのふるまいに

Table 5-2 Intensities of ZrLα, SiKα, and $I_{31\cdot60}$Å observed on zirconium films of various thickness.

Sample	$I_{SiK\alpha}$	$I_{ZrL\alpha}$	$I_{31\cdot60}$Å
Glass	380	0	80
Zr 1	304	91	73
Zr 2	302	71	76
Zr 3	284	104	80
Zr 4	282	119	90
Zr 5	278	131	90
Zr 6	268	124	90
Zr 7	262	158	102
Zr 8	234	164	108
Zr 9	232	172	104
Zr 10	228	153	106
Zr 11	200	232	116
Zr 12	183	252	110
Zr 13	181	254	112
Zr 14	168	240	120
Zr 15	146	366	142
Zr 16	143	356	144
Zr 17	96	306	146
Zr 18	42	408	176

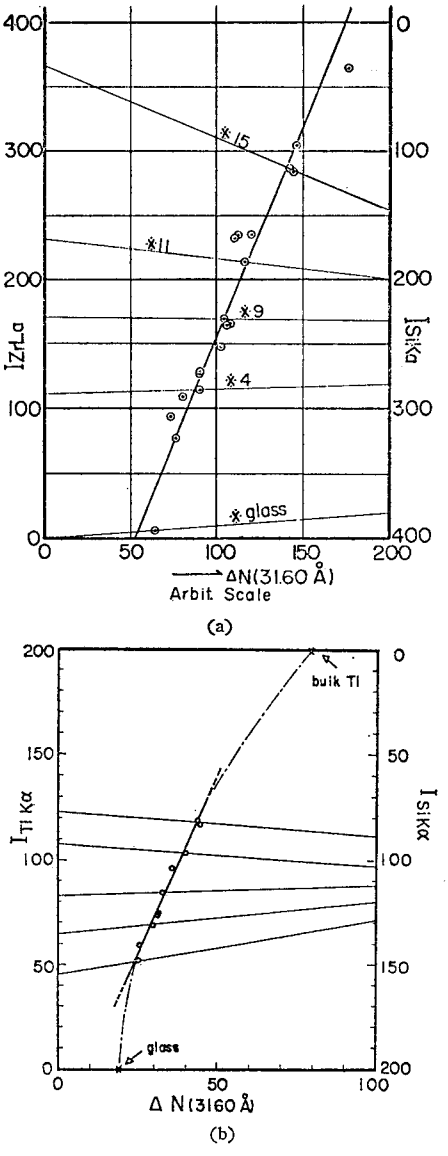


Fig. 5-15 Background lebel in the region of the wave length of NKα (31.60Å) owing to the existence of metal (Zr, Ti) and other elements of glassconstituents
a : In case of Zr films. Marks (※) represent the sample numbers cited in Table 5-2
b : In case of Ti films.

5-3 節が加味される。これらについて，いくつかの具体例での検討を行なってみる。

5-4-1 TiO_2 を含有するナイロンにおける TiKα の測定

4-2-1, 4-2-2 で使用したものと同種であるが，TiO_2 粒子が 0.3 μm とやや大きいナイロンを用いて，加速電圧と分解能の関係を測定した。試料はカミソリの刃で切断したバルク状で，Al ブロックにカーボン導電性塗料で接着し，Al を約 100Å 蒸着したものである。測定は 10KV と 40KV で行ない，入射電子線径は 0.1 μm 以下，

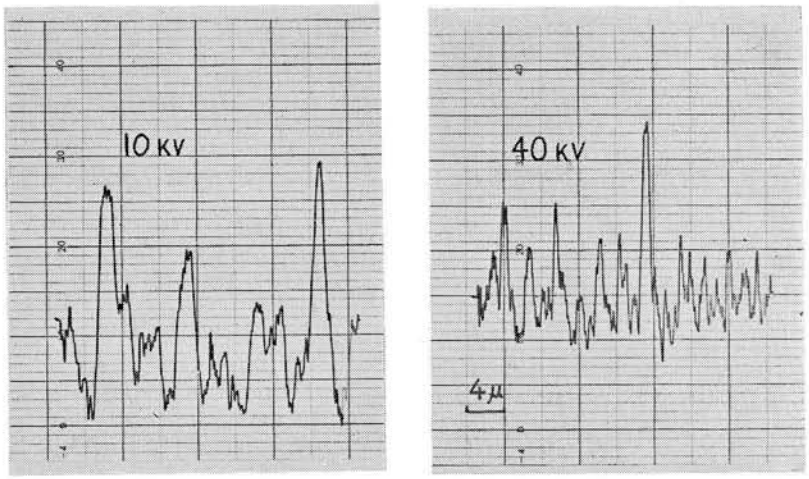


Fig. 5-16 ナイロン中の TiO_2 微粒子の線分析
TiKα 強度分布の加速電圧による違い

X線取り出し角度 52.5°，TiKα の検出は 4 インチ LiF と Kr Exatron で行なった。結果を Fig. 5-16 に示す。表面に露出している粒子（強度の大きなピークがこれに相当する）に対応する信号立上りは 40 KV の方がシャープである。これは次のように考えられる。マトリックスであるナイロンは電子に対して比較的透明ではあるが，入射直後の散乱が低加速電圧では無視できなく（この点は Fig. 4-20 の 10 KV の場合に類似），他方内部に侵入してからの背面散乱電子による表面粒子の励起が高電圧でもそれほど大きくない（ナイロン自体の背面散乱係数は Fig. 3-5 から推定して多分 0.02 以下であろう）からである。しかし，一方 10 KV ではピークの数（すなわち TiO_2 粒子の数）が相対的に 40 KV より少なく，信号がほぼ零になるところもあるのにたいして，40 KV では小さいピークが沢山あり，零信号個所はない。これは高電圧のときは入射電子が内部深く侵入し，直接内部の TiO_2 粒子に当たり TiKα 線を発生させるからである。

これらのことを総合すると，この種の試料の分析を表面局所分析の立場から見れば一応低加速電圧の方が無難であるが，最表面の特定粒子のエッヂでの立上りだけを問題にする場合や，粒子の数が非常に少ない場合，すなわち内部で励起される頻度が充分小さい場合には高電圧を利用するのも意味がある。

5-4-2 シルミン共晶部における Si の分析

Al-13% Si 合金はシルミンと呼ばれる実用合金である。Si が13%入っているが，Al への Si の固溶は常温では0.1%で，577°C でも1.6%であるので大半の Si は共晶を作り，また初晶となって析出する。この結果，Si 結晶をX線マイクロアナリシスした場合，金属学的には99%程度の Si 濃度を示すことが予測される。ところがこの Si 結晶を露出させた研磨試料において，Si

結晶自体が薄かったり研磨により薄くなったりすることにより，面積的にはX線発生領域の横の拡がりに対して充分であっても深さ方向に対しては薄すぎることが考えられる。この場合 Fig. 5-17 に示したような現象が生じることになる。そして当然のことながら，この現象は加速電圧依存性がある。そこで，実際の試料について加速電圧を変えて分析を行なった。Fig. 5-18 は 30 KV, 20 KV, 5 KV で Si Kα と Al Kα の同時線分析を行なったものである。30KVではシリコン結晶部での Si と Al の強度が50%程度のところで相関的に変化しており，あたかも Al-Si が自由に固溶し合った組織が存在しているかのようである。これと同じ場所を20 KV で線分析すると傾向としては同様で

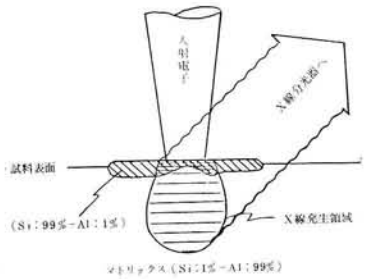


Fig. 5-17 シルミン共晶部のシリコン板状結晶におけるX線発生領域

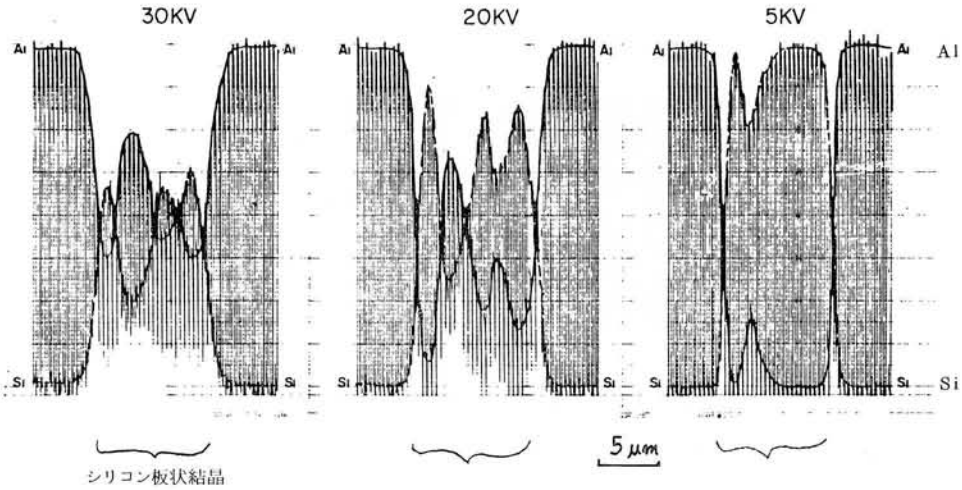


Fig. 5-18 シルミン共晶部の Al, Si の線分析

AccV	Al	Si	Total
30 KV	39 %	60%	99 %
25 KV	15 %	84%	99 %
20 KV	6. 3%	94%	100. 3%
15 KV	2. 5%	97%	99. 5%
10 KV	1. 3%	99%	100. 3%
5 KV	1. 2%	99%	100. 2%

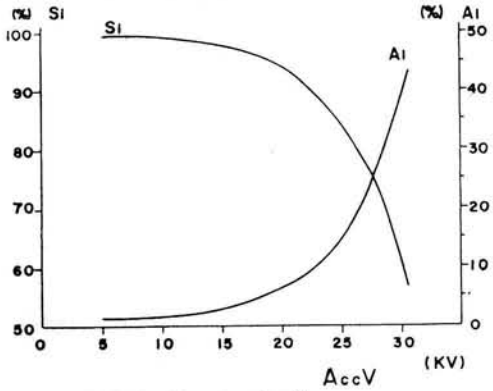


Fig. 5-19 シルミン共晶部シリコン板状結晶の見かけの定量値

あるが，全体的に Si が高濃度になっているかのように見える。これらは金属学的にはあり得ない組織であって Fig. 5-17 の現象として説明される。5KV の場合は一部を除いて（恐らくこの部分は 5KV でもつき抜ける程度——0.4 μm 以下——に薄くなっているのであろう）Al はほとんど零を示している。次に見かけの定量分析を行なってみた。結果を Fig. 5-19 に示す。各電圧とも Si と Al の和がほぼ100% でいかにももっともらしい値を示している。勿論，15KV

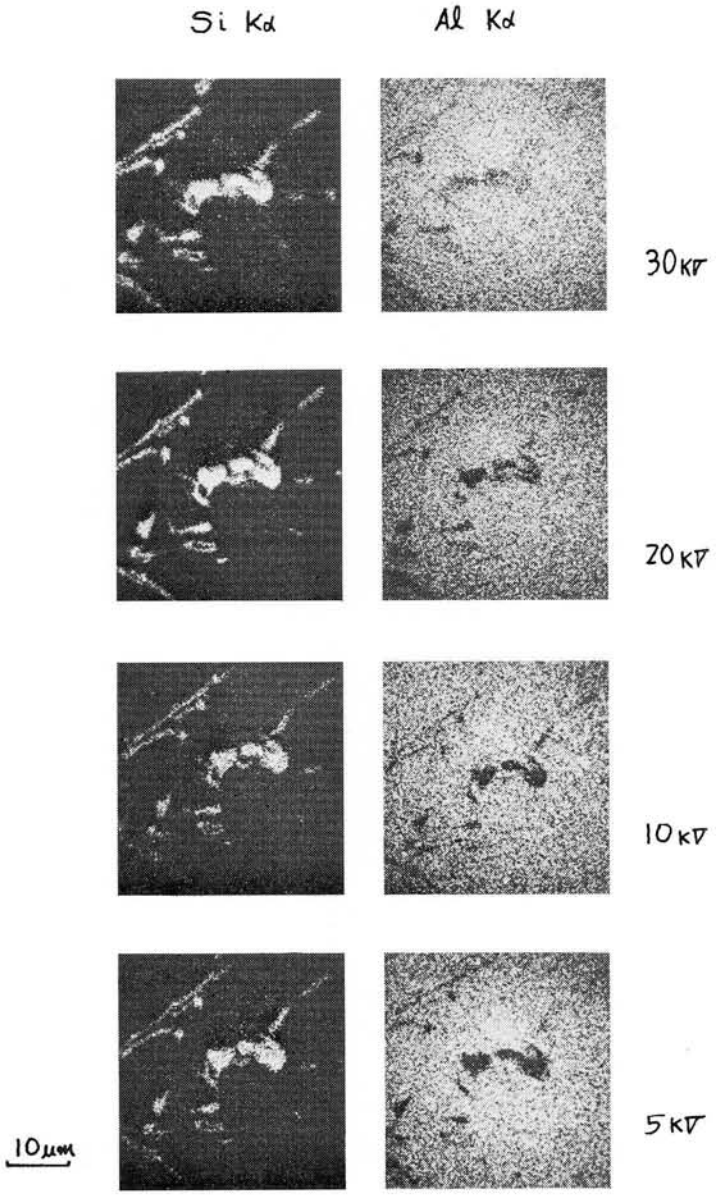


Fig. 5-20　シルミン共晶部のX線像

以上の値は間違いで Fig. 5-17 の現象のためである。

X線像についてはどうかというと，Fig. 5-20 に示すように，SiKα 像は加速電圧の変化に対して，それほど顕著な変化を示していない。これは表面露出粒子であるので高電圧では入射直後の散乱角が主に影響し，低加速電圧では全領域が影響するが，この場合の対象物の大きさに対してはあまり問題にならないからである。他方 AlKα 像は明らかに 30 KV での像は異常で，Si 結晶部に Al がかぶってしまっている。Si 結晶をつき抜けた電子が下の Al を励起しているからである。

5-4-3 Al_2O_3 上の酸化鉄粒子の状態分析

5-4-1，5-4-2 の例は通常の元素分析の場合であるが，特性X線の波形の Chemical shift を利用した局所状態分析では少し様子が変ってくる。Fig. 5-21 は検出X線の由来を示す図である。(a)は分析対象物よりX線発生領域が小さく，発生X線は対象物内を通って検出器に達する場合であり正しい情報を有している。(b)は発生X線の一部が対象物以外の組織を通っており，吸収の違いにより若干のスペクトル変化が生じ得る。(c)(d)は対象物よりX線発生領域が大きい場合であり，(c)ははみだした発生領域内には測定X線と同元素が含まれていない場合で，ピーク強度は小さくなるがスペクトル変化はあっても小さい。(d)ははみだした領域に同じ元素が含まれている場合で両者からのスペクトルが混合されて状態解析に大きな誤差が生じる。

具体例で考える。Al_2O_3（ホワイトサファイヤ）の平面上に Fe_2O_3 と Fe_3O_4 2種の粉末を置き（蒸溜水で約 0.02% のコロジオン状にし，滴下した後自然乾燥），カーボンを約 200 Å 回転蒸着した。それぞれの酸化鉄に対して約 1 μm^{ϕ} と 2 μm^{ϕ} の粒子を選び，OK 線と FeL 線を測定した（10 KV，0.07 μA，4 インチ RAP，P-R ガス FPC，検出器スリット 0.6 mm）。プロファイルは夫々の粒子について類似のもの 5 つずつに対して波長送り速度 0.2 Å/min でチャート記録した。スペクトルの解析では OK 線では Fig. 5-22 に示す中点法による解析線を，FeL 線では FeLβ 線の FeLα 線に対する強度比を利用した。結果を Fig. 5-23 と Table 5-3 に示す。

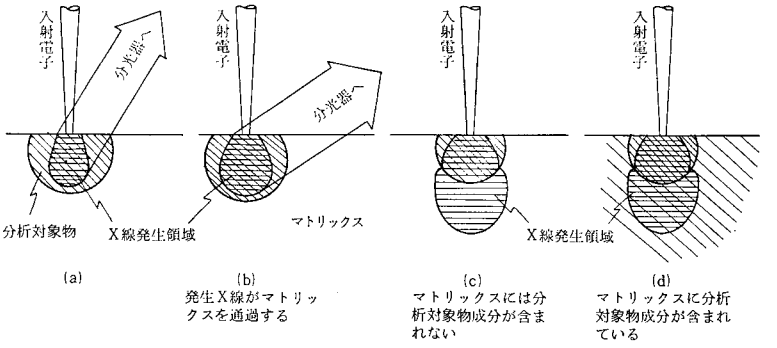


Fig. 5-21 分析対象物とX線発生領域の大きさの関係

なお標準スペクトルとしては，これら2種類の酸化鉄粉末を約200 kg/cm² の圧力で固めたものにカーボンを約200 Å回転蒸着して同条件で測定した。Fig. 5-23 において(a)粉末を固めたものの OK 線の解析線では Fe_2O_3 と Fe_3O_4 が明瞭に区別され，(b)約2 μm の粒子では(a)に比べて解析線が接近しているものの両者の区別はまだ十分できる。しかし(c)約1 μm の粒子では測定のばらつきの中に入ってしまい判別は困難である。これは Fig. 5-24 に示すように，粒子をとおり抜けた電子線が下地の Al_2O_3 を励起し，その OK 線が発生し，酸化鉄からの OK 線とともに検出されるため両者を混合したような波形になってしまうからである。

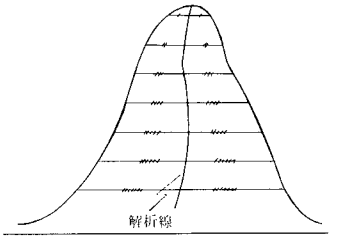


Fig. 5-22 中点法による解析線

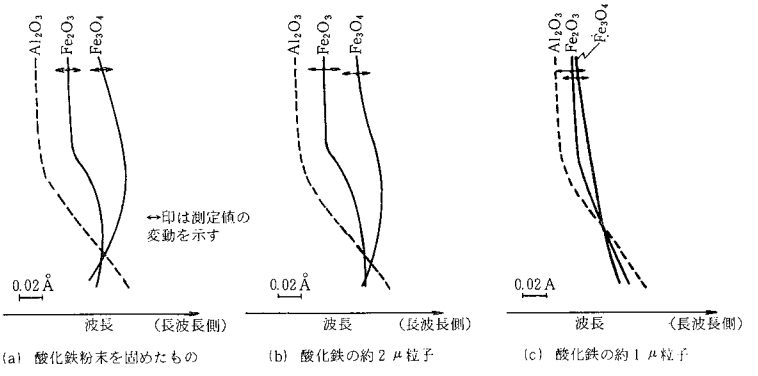


Fig. 5-23 酸化アルミニウムおよび酸化鉄の OK 線の解析線

Table 5-3 鉄酸化物 FeLβ線の FeLα線に対する強度比

	粉末を固めたもの	約2μ粒子	約1μ粒子
Fe_2O_3	0.382±0.009	0.384±0.015	0.379±0.020
Fe_3O_4	0.453±0.009	0.450±0.016	0.452±0.020

一方 FeL 線では FeLβ線の FeLα 線に対する強度比は試料の大きさによる変化はほとんどなく，単なる測定誤差の範囲である。これは Fig. 5-24 からも判るように電子が酸化鉄粒子をつき抜けても下地からは FeL 線は発生しないからである。ただし粒子が小さいと，測定X線強度が小さくなり統計変動が大きくなったり，粒子径の違いにより通過の割合の相違によるばらつき，粒子形状の違いによる表面効果な

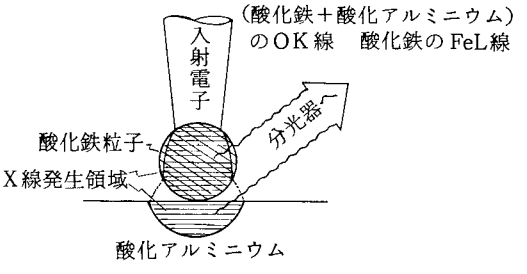


Fig. 5-24 測定されるX線の発生源

どによる一般誤差は大きくなるので無制限に小さくてもよいというわけにはいかない。

5-5 結　言

本章では入射電子の拡散領域や信号発生領域の大きさからみて不均一な試料の分析における現象について述べた。マイクロアナライザが対象とする試料の多くはこのような条件下にあるのがむしろ普通であり，実用的な立場からは不均一試料での信号のふるまいを検討することは重要である。

まず，5-2 節では横方向に不均一な場合すなわち境界層でのふるまいについて調べた。夫々の層での拡散領域・信号発生領域が判っている場合は比較的容易に予測することができ，また実測によって確認することも可能である。境界での信号の立上りは夫々の層での発生領域が合成されて非対称な形を示し，片側の層にのみ含まれる元素を分析している場合でも相手側層の Z・A・ρ によって立上りの形状は変化する。すなわち相手側の Z・A・ρ が小さいときは幅が広くなり，Z・A・ρ が大きいと狭くなる。これらの様子を，Cu-Cr，Cu-Fe，Cu-Ni 対や Au-Sn，Au-Ag 対およびステンレス鋼と Al 材の接合部を用いた実測例で示した。

5-3 節では深さ方向に不均一な場合について調べた。200 V～1 KV の加速電圧での 2 次電子像により，表面 10 Å の薄層のコントラストを有した像が得られることを示した。また数 100 Å 薄層の組成決定のための測定法の一例について，実験的計算図表の作成法を述べ，これにより薄層内の他成分の影響と，下地の影響が除かれることを示した。

5-4 節は微粒子の場合で，これは 5-2 と 5-3 の両者の要因をそなえている。ナイロン中の TiO_2 微粒子の分析例から，一般的には低加速電圧の方が高分解能ではあるが，最表層の微粒子についていうならば，マトリックスのZ・A・ρ が小さいときは逆に高電圧の方が良いこともあることが判った。また，微粒子の定性・定量の精度に対する加速電圧依存性は非常に大きく，シルミン（Al-13% Si）の分析では，高加速電圧においては，あたかも Al と Si が自由な濃度で固溶しているかのような金属学的にあり得ない測定結果がでてしまうことがあることを示した。空間分解能に影響する要因の中で Z・A・ρ は試料によって決定してしまい，X線取り出し角度（この影響については第 7 章で述べる）は装置によって決定しているので，分析上は加速電圧のみが自由度を有しているので加速電圧依存性はなおさら重要である。なお，これら空間分解能も通常の元素分析ではなくX線の波形シフトを利用した状態分析の場合，少し意味あいが変ってくることを Al_2O_3 上の Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の分析を例に上げて検討した。すなわち，分析対象物の周囲に同じ元素が存在していなければ，発生領域が少々はみだしていても状態分析の精度は落ちない。これは直接的な状態分析の精度のみでなく，定性・定量分析の精度が期待できない微小物の同定に，状態分析が側面的に情報を与えることができることをも意味する。

第6章　表面形状による信号変化

6-1　緒　言

これまでに完全均一平面試料における入射電子拡散領域（第2章），信号発生領域（第3章）について論じ，これらと対比させて空間に保持された薄膜や微粒子について調べた（第4章）後，実用試料である不均一な試料へアプローチした（第5章）。本章では，さらに平面・水平でない試料へと検討を進める。

マイクロアナライザ用分析試料は可能なかぎり鏡面研磨して分析するのが一応基本にはなっている。しかし，たとえ研磨しても組織の境界などには大なり小なり硬度の違いなどによる凹凸が残り，この凹凸は信号発生領域に比べて無視できない大きさになり得る。他方，最近のようにマイクロアナライザの用途が多様化する中で，鏡面研磨にならない試料（たとえば，焼結体・触媒・生体など）や研磨が許されない試料（たとえば破断面や腐食面）などの分析精度の向上が重要さを増している。

試料面の凹凸は微視的に見れば斜面とエッヂの集合体である。したがって斜面とエッヂにおける電子の拡散や信号発生を調べれば，凹凸でのふるまいをかなり把握することができる。もっとも，信号発生領域より小さい凹凸がある場合は，単純に斜面効果とエッヂ効果の和としてとらえることはできないであろうし，また逆に比較的大きな凹凸の近傍では凹凸による信号吸収と2次的散乱もあるであろう。

6-2節では電子信号の場合について，斜面，エッヂでの基本的なふるまいをのべたあと，表面形状の判っているグレイティングを用いた実測を行なう。さらに，不定形凹凸の連続であるいわゆる表面アラサと2次電子信号量の関係を調べる。

6-3節ではX線信号について同様に斜面でのふるまいを調べ，また，不完全研磨面での信号量の変化を実測したあと，Al合金破面におけるカーボン分析への凹凸影響を調べる。

なお，エッヂ効果は入射電子と試料との関係だけではなく，試料と検出器との関係によっても変化するので主に第7章で取扱う。

6-2　表面形状による電子信号の変化

6-2-1　傾斜角と信号量，アルミニュウムにおける測定

試料面が傾斜していると（すなわち電子の入射角が90°でないと）背面散乱電子BSEや2次電子SE信号が増加することはよく知られており，定性的には次のように考えられる。Fig. 2-4, Fig. 3-10 および Fig. 6-1 に示すように，領域Ⅰは水平の場合なら脱出したであろう電子群であり領域Ⅲは水平の場合なら脱出しなかったであろう電子群であり，領域Ⅱは斜面の場合に脱出が容易な電子群である。明らかにⅠ＜Ⅱ＋Ⅲであるので斜面の方が脱出量が多い。ま

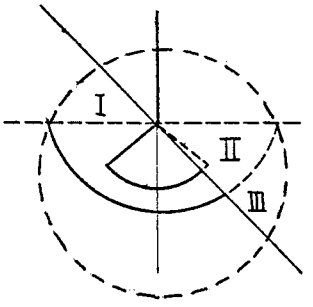


Fig. 6-1 斜面における仮の拡散領域

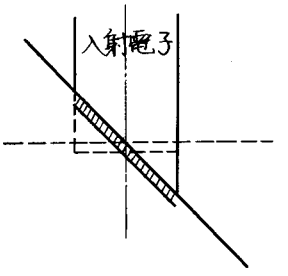


Fig. 6-2 斜面における脱出面積

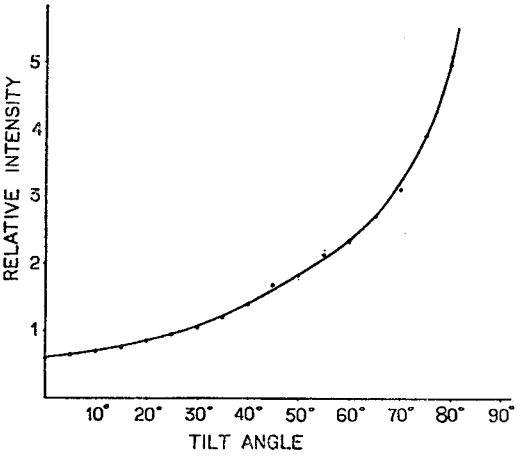


Fig. 6-3 Al における2次電子収率の傾斜角依存性

た，入射電子線径が大きさを持っている限り，斜面では Fig. 6-2 に示したように実質的照射面積が増加するので，SE のように脱出深さが浅い場合は，特にこれによっても信号量が増す。

Fig. 6-3 は Al における SE の傾斜角依存性を示す実験値である。試料は硅酸ガラスに Al を3000Å 蒸着したもので，25KV・0.1nA・ビーム径約 20μm である。SE の場合は BSE の場合と違って市販装置の検出機構であっても，発生した SE の大半を検出可能ではあるが，光電子増倍管の増幅度の精度の点などから，測定値からただちに収率 σ を表示してはならないので縦軸は相対強度で表示してある。Fig. 6-4 は背面散乱係数 η の角度依存性につい

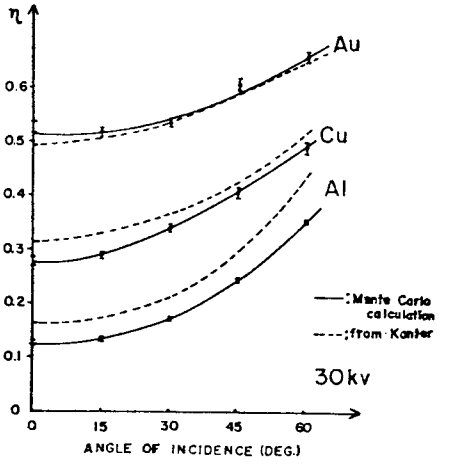


Fig. 6-4 η の傾斜角依存性
Murata et al[1971], Kanter[1957]

ての Kanter[1957] の実験値と Murata et al[1971] の計算値である。

6-2-2 傾斜角と信号発生領域，ターゲット法によるラテックス粒の low loss image

一般に BSE 像は SE 像より分解能が悪いという経験があり，理論的にも納得できることである。それに対して Wells[1970] は傾斜試料において試料表面に近い脱出角の BSE を選んで作像すると高分解能 BSE 像が得られることを示した（low loss image といわれている)。このことは脱出角度と脱出深さとエネルギー分布から説明がつけられるが（Matsukawa et al[1974] が詳細に報告している)，定性的には入射電子の入射直後の散乱角から判る。Fig. 2-5 で述べたように入射電子は入射直後 ω なる角度で散乱するが，大半の電子の進行方向に対する離散角は 90° より小さいので，水平試料の場合は（すなわち直角入射）一たん試料内部に入ってしまい入射電子線径以上の大きさに拡散してしまう。しかし試料が傾斜しているときは，Fig. 6-5 に示すように一回の散乱，あるいは非常に少数回の散乱で試料外に出ることができるので，この BSE すなわち low loss electron の発生領域は入射電子線径と大差ない巾で深さは非常に浅い。なお，この Fig. 6-5 から次のこともいえる。low loss electron を検出するためには，単に傾斜していたら良いのではなく，たとえば入射電子の90%はこの角度以内に散乱されるという ω（(2-17) 式に $F(\omega)=0.9$ とおくことにより求まる）に対して $90°-\omega$ 以上の傾斜面であって，入射電子の進行方向から ω 以内に BSE 検出器があることが必要である。応用例を Fig. 6-6 に示す。試料は回折格子（ガラス上の Al にレプリカされている）にポリスチレンラテックス粒をのせ Au 蒸着したものである。この像を得るにあたっては Fig. 6-7 のようなターゲット法を用いた。通常の SEM・EPMA の BSE 検出器の位置は先の条件を満足していないので（Fig. 6-5 の low loss electron 発生方向にはないので)，ターゲット（Au メッキした Cu）で一たん 2 次的に BSE や SE に変換し（ターゲットから発生する BSE や SE の電子数はもとの low loss electron 数に比例している)，BSE+SE モードで検出した。なお，試料からの直接の BSE・SE が検出器に入らないようにシールドされている。25 KV，0.1 nAで撮

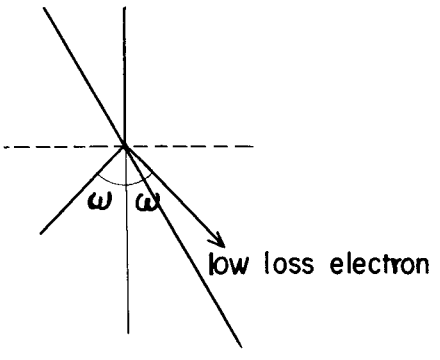


Fig. 6-5 low loss electronの発生

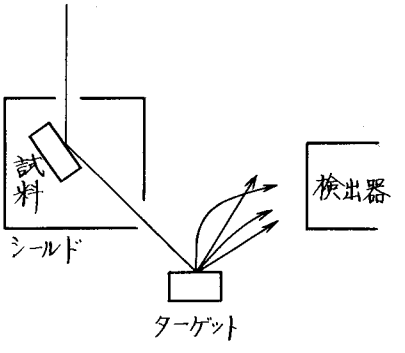


Fig. 6-7 ターゲット法による low loss electron の検出

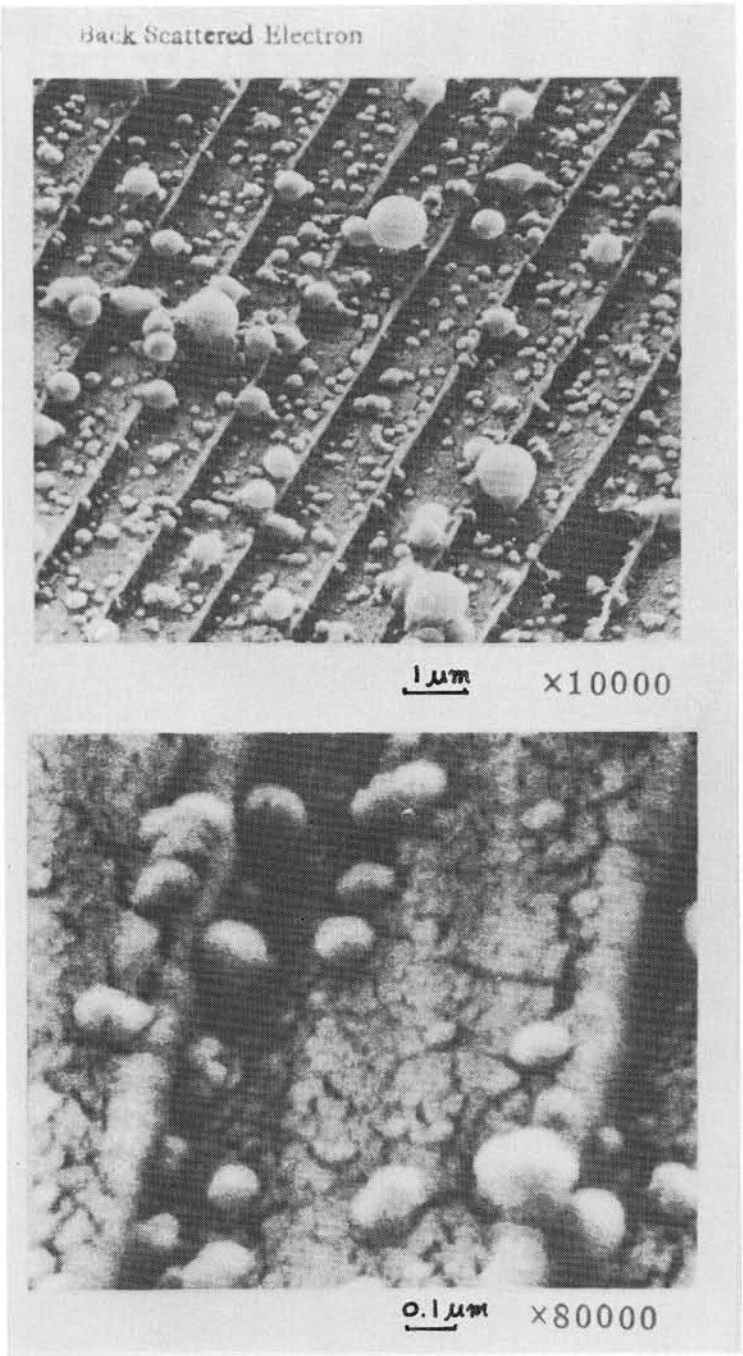


Fig. 6-6 グレイティング上ポリスチレンラテックス（Au 蒸着）の low loss 反射電子像（ターゲット法による）

影した。傾斜は 70° である。結果は充分なものではないが，通常の反射電子像よりはずっと良く ×10000 なら信号量，S/N に問題はない。

6-2-3 エッヂ・凹凸による影響

エッヂにおいて信号量が増加することは（増加するのは BSE と SE であって吸収電子 AE は減少する）よく知られており，エッヂ効果と呼ばれている。これは入射電子が側面から脱出する（すなわち BSE になる）ことにより平面の場合より脱出量が増加することと，側面から脱出するとき SE を励起することにより説明される。これらのことは Matsukawa and Shimizu[1974] によって詳細が報告されており，彼らの計算例を Fig. 6-8 に示す。ただし，この計算は入射電子線径が零としてなされたものであるので，実際は電子線径の 1/2 以下にエッヂに近づくと，入射量そのものが減少し，観測されるエッヂ効果はもっとゆるやかである。

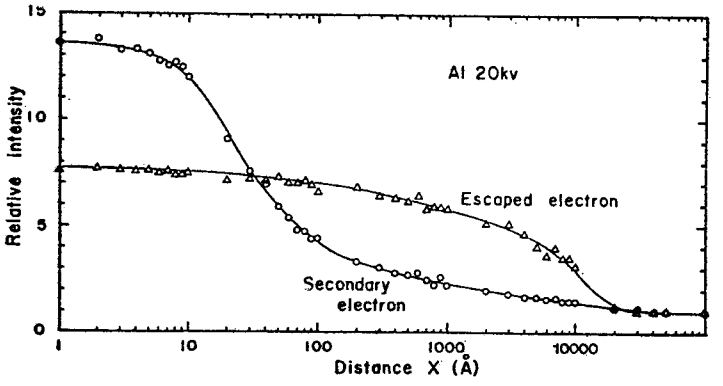


Fig. 6-8 Calculated variation of escaped and secondary electron signals with incident position of the probe at Al-edge　　Matsukawa[1973]

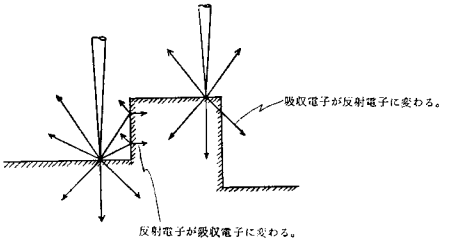


Fig. 6-9 凹凸部における電子信号

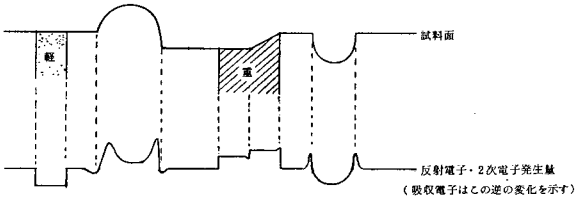


Fig. 6-10 試料面の変化と反射電子・2次電子発生量

次に凹凸の近傍でのふるまいについて考える。Fig. 6-9 に示すように凹凸部やその近傍では，一たん反射・吸収された電子の一部が再度吸収・反射を起し，総量としての成分率に変化が生ずる。そこで原子番号依存性も含めて試料面での信号変化を考えると，例えば Fig. 6-10 のようになる。Fig. 6-10 において BSE・SE「発生量」と記してあるのは，検出量と区別するためである。第7章で述べるように検出量は必ずしもこの図のとおりにはならない。特に BSE は検出器位置によって変わる。AE はこの図の信号変化の丁度逆の増減をするとみてよい。

6-2-4 回折格子による測定

Fig. 6-11 に示された断面形状をもつ5種のグレイティングA・BおよびC・D・Eにおける SE 信号の変化を調べた。A・B はガラスに接着した Al 箔にプレスコピーにより作成されたものであり，C・D・E はガラス上の樹脂をフォトエッチして Al を蒸着したもので断面は sine カーブである。Fig. 6-12, および Fig. 6-13 は夫々A・BおよびC・D・Eを加速電圧 25KV，電子線径 100Å でグレイティングの溝を直角に横切るようにプロファイルしたときの強度変化である。6ヶ所平行にプロファイルしたものが記録されている。プロファイルの周期的ピークがグレイティングのエッヂに対応する。Fig. 6-12 のAとBの違いはグレイティングの面の傾斜角 (blaze angle) によるものと，groove の境界の急斜面およびエッヂ効果によるものがあるが，blaze angle による違いは Fig. 6-3 の結果からみてこの場合わずかである。groove の境界の急斜面は信号変化に寄与しているが，A・B の違いは角度の違いというより上からみた巾すなわち高さの違いが大きい。Al に対する 25KV のときの入射電子侵入深さは約 7 μm で，エッヂの高さより大きいのでエッヂ効果の違い（側面からの SE 発生）が大きい。エッヂ効果の違いも高さの違いとしてとらえられる。Fig. 6-14 にAとBの信号強度の比較を示す。Fig. 6-13 の C・D・E の違いは，傾斜角（この場合はC・D・Eの角度の差は大きい）と頂点付近のエッヂ効果の差によるものである。このため，Fig. 6-12 の A (600l/mm) B (1200l/mm) の場合と違って，Fig. 6-13 ではC (600l/mm) の方がD (1200l/mm) E (2400l/min) より信号変化がわずかである。

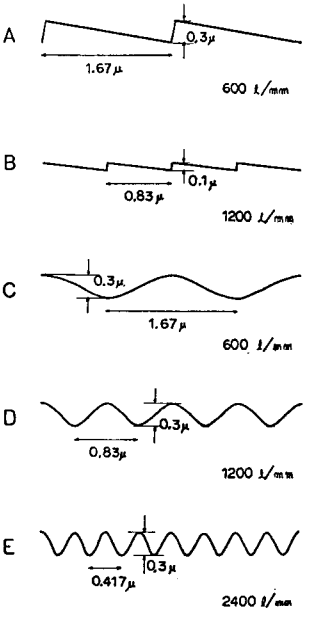


Fig. 6-11 実験に用いた各種グレイティングの断面形状

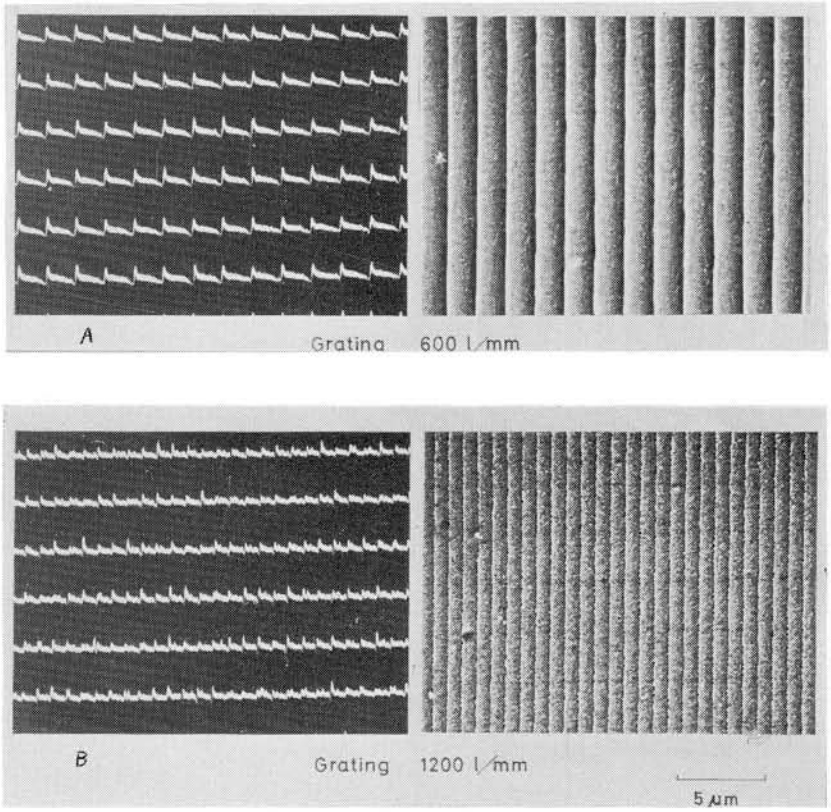


Fig. 6-12 グレイティングにおける2次電子プロファイル（A, B）

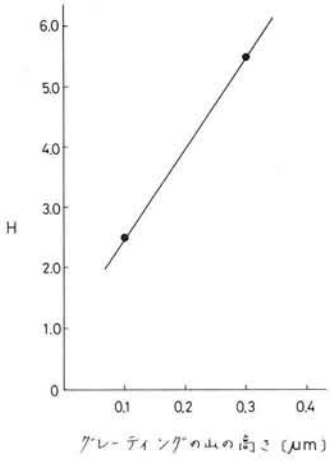


Fig. 6-14 グレイティングの山の高さと2次電子量

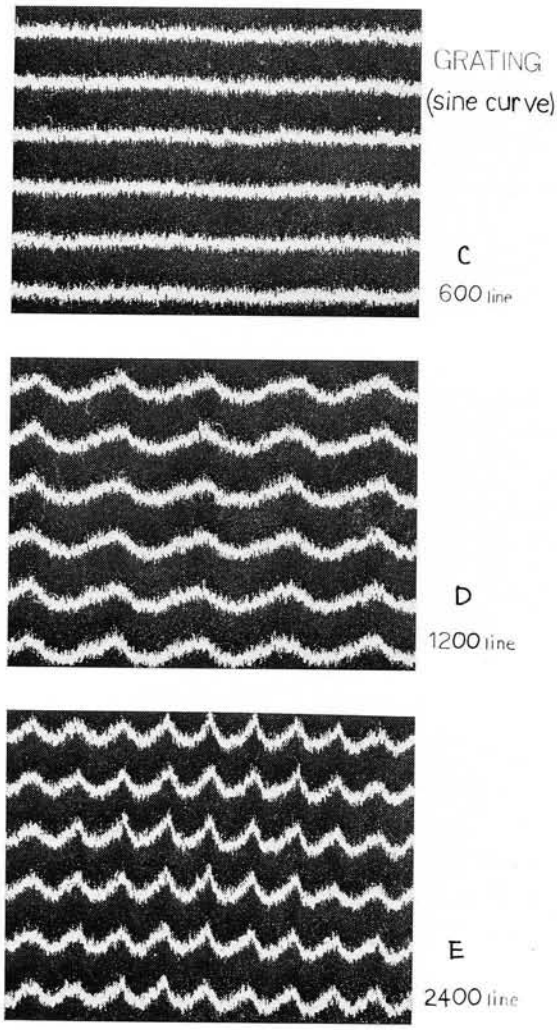


Fig. 6-13 グレイティングにおける2次電子プロファイル（C, D, E）

6-2-5 エメリーペーパー面およびエメリーペーパーで研磨した純 Cu 面による測定

Fig. 6-15 はエメリーペーパー #4000（粒径 4 μm），#8000（粒径 2 μm），および #10000（粒径 1.6 μm）の表面に，Au を約50Åイオンプレイティング法によりコーティングした試料における SE 強度分布である。25KV で入射電子は試料のマクロ平面に直角入射し，6 ケ所平行にプロファイルした。つぎにこれらのエメリーペーパーで同一方向に研磨された純 Cu の表面についても同様に測定した。結果が Fig. 6-16 に示されている。Fig. 6-15 の 3 種は同一記録感度，Fig. 6-16 の 3 種も同一感度であるが，Fig. 6-15 と Fig. 6-16 間の記録感度は異なる。エメリーペーパーで研磨した場合，エメリーの粒径のほぼ 1/10 のアラサで仕上ることが経験的に

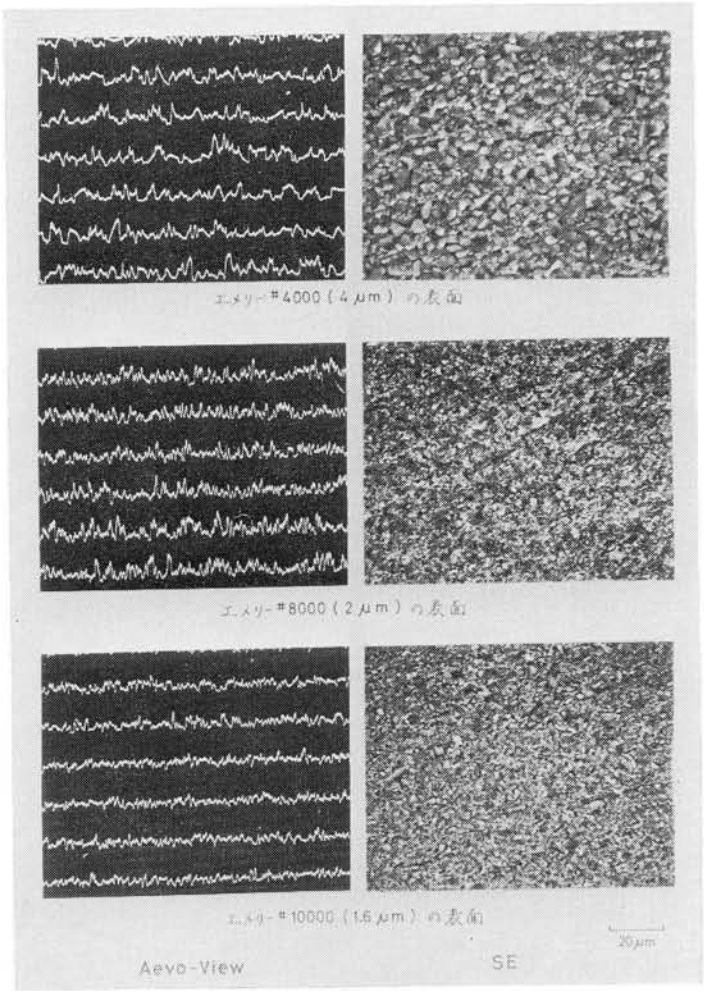


Fig. 6-15　エメリーペーパー表面の2次電子像と2次電子プロファイル

知られているので，これらの Cu 表面は#4000 で研磨されたものは 0.4 μm 程度，#8000 で研磨されたものは 0.2 μm 程度，#10000 で研磨されたものは約 0.16 μm の凹凸を有すると思われる。

これらの SE 信号量変化は，試料面ミクロ領域での傾斜とエッヂが複雑に相乗したものが主因ではあるが，一つ一つの変化を分離判別することは困難である。しかし，Fig. 6-15 にしろ Fig. 6-16 にしろ，視覚的にみるかぎりはアラサの度合と信号量変化の度合には相関関係があるように見える。そこで次の方法により平均的信号変化量を求めた。プロファイル個所を 6 本から1000本（すなわちほぼ試料全面）に増やし，得られる信号強度プロファイルを CRT 上の同一線上に重ねて表示する。こうして得られたのが Fig. 6-17 と Fig. 6-18 である。さらに，

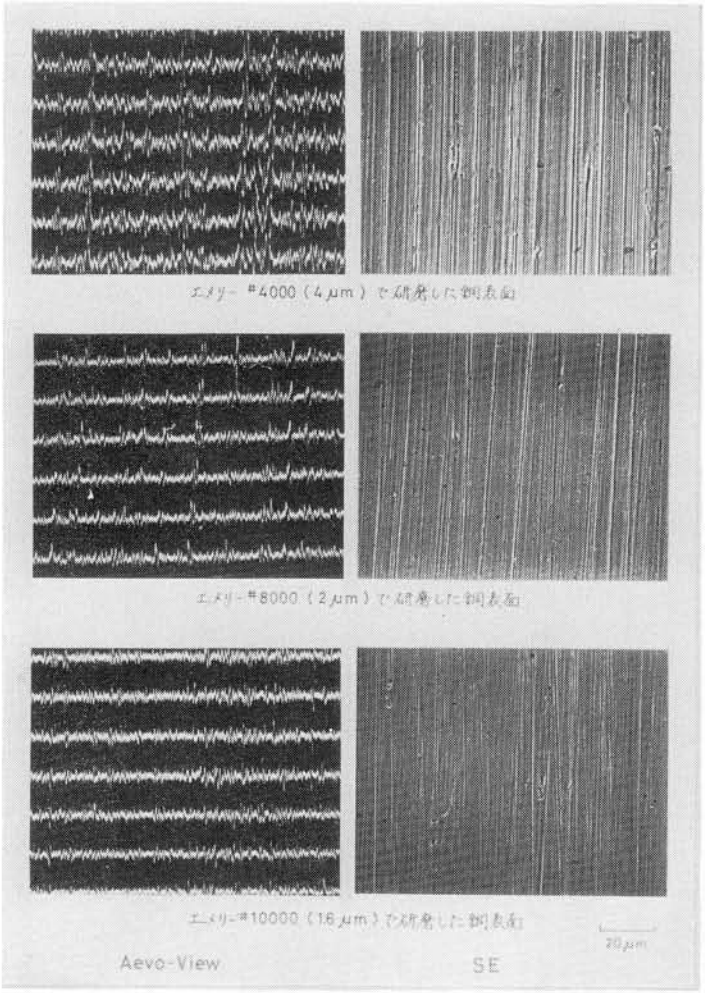
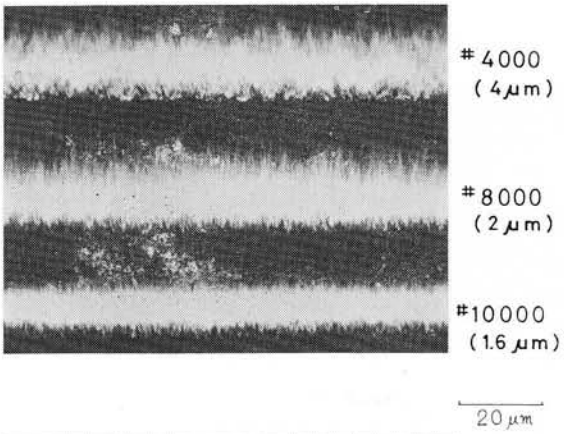


Fig. 6-16 エメリーペーパーで研磨した Cu 表面の 2 次電子像と 2 次電子プロファイル

これらの Fig. 6-17 と Fig. 6-18 から信号変化の巾—CRT 上あるいは写真上で何 cm かという相対値—を99%の変化が含まれる最大値と80%の変化が含まれる平均値の 2 種に対して読み取り，凹凸の大きさ—エメリーペーパーでは粒径，Cu 面では推定値（エメリーの粒径の 1/10)—との関係で表示する。これらが Fig. 6-19 と Fig. 6-20 である。総じて凹凸の大きさと正の相関がある。Fig. 6-19 の 4 μm に対する変化量があまり大きくないことの理由として，凹凸の高さが電子の侵入深さ程度以上になることによりエッヂ効果の増加がとまることを考えれば納得できる結果である。すなわち，凹凸は不定形のとき，その大小にかかわらず傾斜面の度合は同程度の頻度で出現するが，エッヂの高さは凹凸の大きさにほぼ比例するということから考え



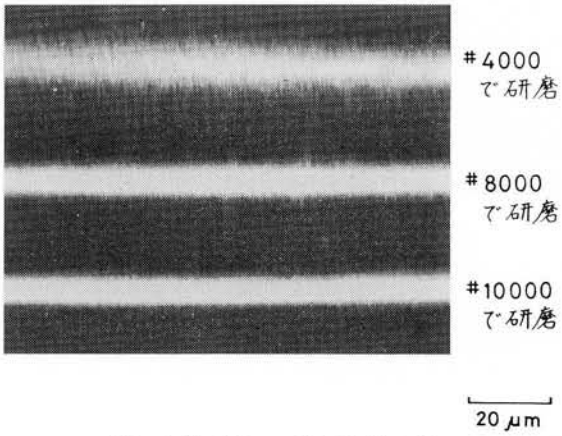


Fig. 6-17（上）　**Fig. 6-18**（下）
2次電子変化量の読み取りのためのプロファイル重ね合せ表示

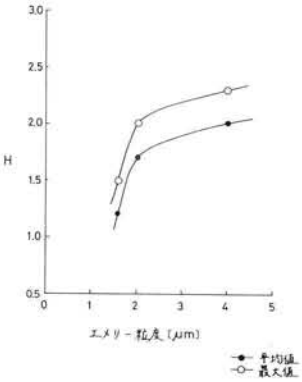


Fig. 6-19　凹凸の大きさと2次電子信号量エメリー表面

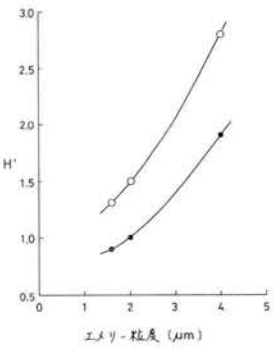


Fig. 6-20　凹凸の大きさと2次電子信号量
エメリーで研磨した銅表面

て，凹凸の大きさが入射電子の侵入深さの1/2程度より小さければSE信号の変化量は凹凸の高さ—すなわち一般にアラサとして呼ばれているもの—にかなり比例的な関係を持つといえる。これは，SEが微細アラサ（0.01 μm～1 μm程度）の測定に使えることを示唆しており興味深い。

6-3 表面形状による特性X線信号の変化

X線の発生領域は一般に電子線信号の場合より大きく，また透過力が大であるので，試料表面の微細な形状（1 μm程度以下）の影響を受けにくい。またX線信号には常に無視できない大きさの統計変動があるので，表面微細形状による信号変化とこの統計変動が混りあって測定データ上見分けがつかない場合が多い。日常的に比較的よく経験するのはエッヂ効果である。斜面による影響も起きているはずだが，多くの場合濃度変化によるものと斜面効果の区別がないままに見過されてしまっている。

6-3-1 傾斜角と信号量，アルミニュウムによる測定

傾斜面におけるX線信号の変化には大別して2つの要因がある。1つは背面散乱因子Rの変化によるもの，他は試料自身による吸収度合の変化によるものである。

まず，背面散乱因子Rについて考える。背面散乱係数ηが増加することはすでに述べた。しかしηが増加したのに対して反比例してRが減少するわけではない。何故ならηというのはBSE個々のエネルギーは問題とせず，総電子数が入射電子数に対してどのような比率になっているかの係数であるのに対して，Rは入射電子の中でX線を発生し得るエネルギーを有したままでBSEとなって脱出した電子を配慮する係数だからである。したがってRに対してはBSEのエネルギー分布が問題になる。斜面の場合のエネルギー分布を水平の場合と比べるなら，Fig. 6-1から高エネルギー電子がより多く含まれることは明らかである。Fig. 6-1において領域Iの電子数より領域II＋IIIの電子数が多いことはすでに述べた（これが斜面でηが大き

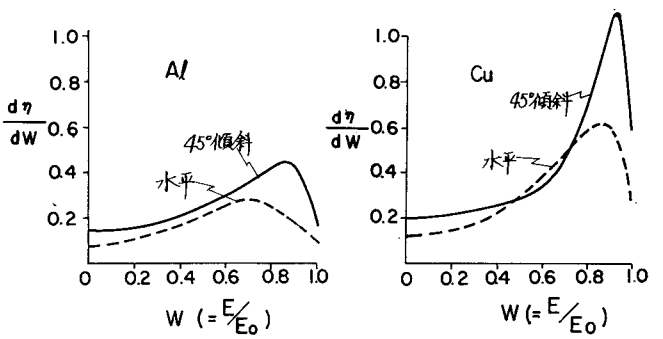


Fig. 6-21 背面散乱電子のエネルギー分布
Kulenkampff and Spyra[1954]

くなる原因である）が，同時にⅠの電子よりⅡの電子の方が散乱経路において入射点により近いので高エネルギーである。すなわち，斜面なるが故にⅠの電子が励起し得たX線量子数より，Ⅱの電子が励起し得えなかったX線量子数の方が大きい。以上によりRの変化はX線発生量の減少へと作用する。なお，斜面の場合の BSE のエネルギー分布についての Kulenkampff and Spyra[1954] の実験値（45° 傾斜のときの Cu と Al の値）を Fig. 6-21 に示す。明らかに水平（破線）より45°（実線）のときの方が高エネルギー成分が多い。

次に吸収効果について考える

斜面（水平に対して θ 傾斜）の場合は，表面より少し内部（深さ ρZ）で発生したX線が表面に脱出するまでの距離が少し変化する。そしてこの距離の変化はX線取り出し角度（Ψ）と傾斜の向き（検出器側への傾斜か否か）によって異なる。Fig. 6-22 のように各記号をとると（ここで①は斜面のために余分に吸収を受ける距離，④は逆に吸収を受けずにすむ距離）

$$\left.\begin{aligned} ② &= \rho Z \operatorname{cosec}\Psi \\ ①+② &= (\rho Z+\Delta\rho Z)\operatorname{cosec}\Psi \\ ③ &= (①+②)\cos\Psi = (\rho Z+\Delta\rho Z)\operatorname{cosec}\Psi\cdot\cos\Psi \\ ③ &= \Delta\rho Z\cdot\operatorname{cosec}\theta\cdot\cos\theta \end{aligned}\right\} \quad (6\text{-}1)$$

$$\left.\begin{aligned} ⑤ &= \rho Z \operatorname{cosec}\Psi \\ ⑤-④ &= (\rho Z-\Delta\rho Z')\operatorname{cosec}\Psi \\ ⑥ &= (⑤-④)\cos\Psi = (\rho Z-\Delta\rho Z')\operatorname{cosec}\Psi\cdot\cos\Psi \\ ⑥ &= \Delta\rho Z'\operatorname{cosec}\theta\cdot\cos\theta \end{aligned}\right\} \quad (6\text{-}2)$$

(6-1) より　$① = \rho Z \dfrac{\operatorname{cosec}^2\Psi\cdot\cos\Psi}{\operatorname{cosec}\theta\cdot\cos\theta-\operatorname{cosec}\Psi\cdot\cos\Psi}$　(6-3)

(6-2) より　$④ = \rho Z \dfrac{\operatorname{cosec}^2\Psi\cdot\cos\Psi}{\operatorname{cosec}\theta\cdot\cos\theta+\operatorname{cosec}\Psi\cdot\cos\Psi}$　(6-4)

(6-3) (6-4) 式において Ψ は装置により固有である。今 $\Psi=30°$ と $\Psi=60°$ の場合に $\theta=10°$ の時の①と④の値を求めてみると

① : 0.878 ρZ ($\Psi=30°$)

① : 0.131 ρZ ($\Psi=60°$)

④ : 0.468 ρZ ($\Psi=30°$)

④ : 0.107 ρZ ($\Psi=60°$)

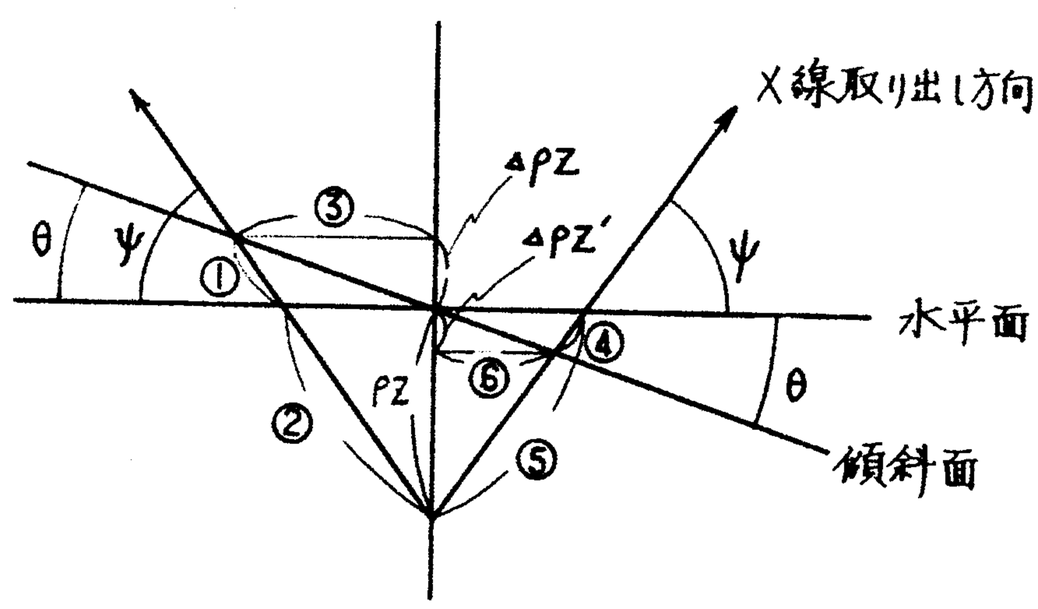


Fig. 6-22　傾斜面におけるX線吸収距離

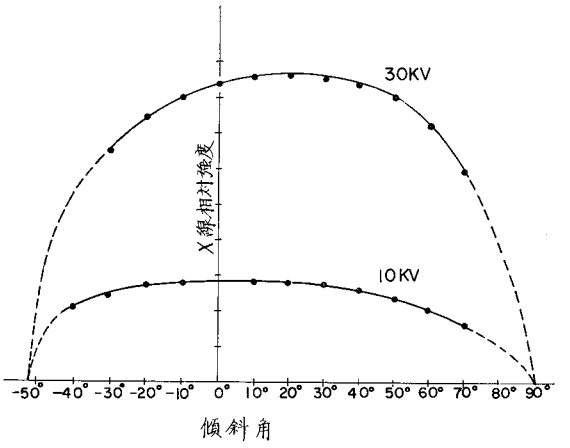


Fig. 6-23 傾斜面からのX線検出強度
（試料 Al, X線取り出し角度 52.5°）

すなわち，試料面が検出器側に傾斜しているとき（正確にはX線取り出し角度以内の傾斜）は吸収が減り，X線強度が増加する。また，検出器方向とは逆に傾斜しているときは吸収が増え強度は減少する。そしていずれの場合もその変化はX線取り出し角度の低い方が大きい。

これら2つの要因（背面散乱因子と吸収効果）が同時に生ずるので，検出器側に傾斜しているときは変化の度合は小さくなり，逆の場合は大きくなる。Fig. 6-23 に 10KV と 30KV における Al の実測例を示す。測定に用いた装置の X線取り出し角度は 52.5° である。＋傾斜（検出器側への傾斜）で 0°～52.5° の範囲は吸収の減少による検出強度の増加が背面散乱因子の減少による発生強度の減少をおぎなうことになり 20° 前後のところで最大値を示している。マイナス傾斜と 52.5° より大きなプラス傾斜ではどちらの要因もマイナスに作用するので単調減少になる。30KV のときの方が入射電子の侵入が深くなり，X線発生領域も深くなり，吸収効果が大きくなるのでこの傾向が強い。これらの結果から，実際の定量分析のとき低加速電圧なら少々のプラス傾斜では大きな誤差にはならないことが判る。

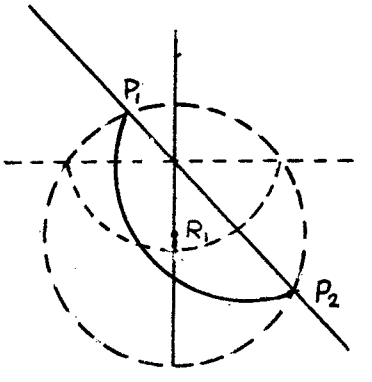


Fig. 6-24 斜面における
背面散乱電子発生領域

6-3-2 傾斜面における信号発生領域

電子線信号の場合（BSE と SE の場合）は，脱出深さが大きく影響するので，斜面の場合の発生領域は，水平の場合の領域を単に斜めに切った形とはならず，たとえば BSE の例で表わせば一般に Fig. 6-24 のよ

うに斜面下方に歪んだようになる。これはすでに3-4-2で述べたようにBSEが脱出するためには，最大拡散距離の1/2が表面からの深さとして許されるのが原則であり，しかもR_1（Fig. 2-4参照）は斜面の場合であっても入射電子の侵入方向にとらなければならないからである。

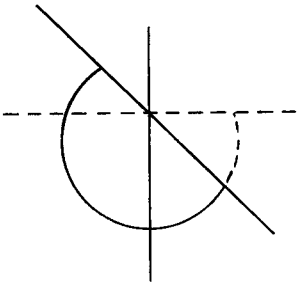


Fig. 6-25 斜面におけるX線発生領域の基本形

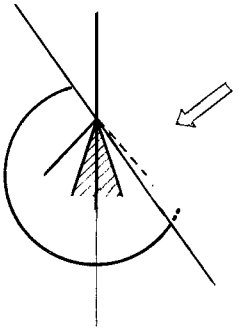


Fig. 6-26 斜面におけるX線発生領域

他方X線の場合は，吸収効果はあるとしても発生したX線はその大半が脱出可能である。したがって発生領域の形状は水平・平面試料の場合の形状を表面形状で切った形が原則となり（Fig. 6-25），入射電子の入射方向からみた形状は基本的にはほとんど変化しない。ところが，発生領域内での電子密度（発生密度に影響する）分布を考慮すると，試料面に直角方向（Fig. 6-26の矢印方向）から見た形状は，斜面下方に歪んだようになる。そこで，実際の試料での境界層を想定すると，Fig. 6-27に示すように，入射電子線が斜面上方から近づく場合の立上り始めの距離D_1と下方から近づく場合の立上り始めの距離D_2とでは，D_1の方が大きくなってしまうので，組織に対して非対称なデータとなる。Fig. 6-27では最大発生領域で示してあるが，散乱角を考慮した信号密度で考えると非対称性はもっと大きくなる。

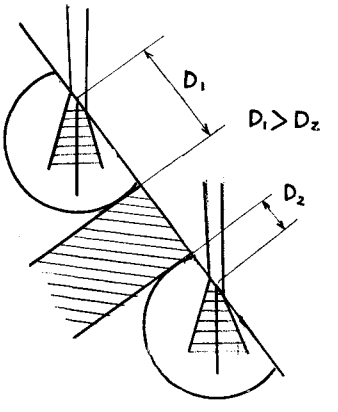


Fig. 6-27 斜面における境界とX線発生領域の位置関係

6-3-3 研磨度合の異なる Al・Si・Al_2O_3 および SiO_2 における AlKα・SiKα および OKα の測定

実際の試料面は微細な斜面とエッヂの組み合せと考えられるが，この微細な凹凸の形状がX線発生領域より小さい場合は，個々には区別されず平均化されたX線変動として計測される。Fig. 6-28は Uchiyama[1964] が FeKα について各種研磨面に対して行なった測定である。バフ研磨面での変動のほとんどは凹凸の影響ではなく統計変動と思われる。本研究では次の実測を

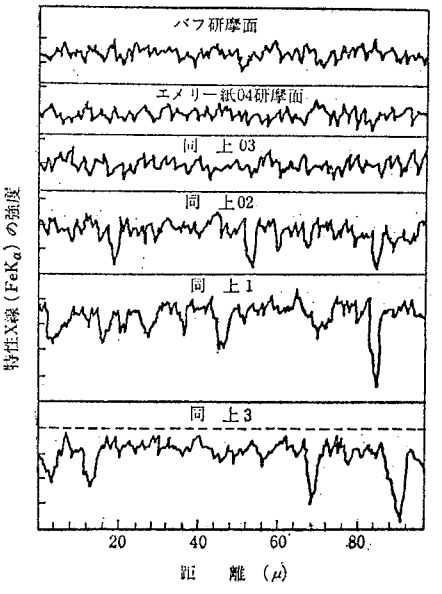


Fig. 6-28 研磨状況によって異なる特性X線の強度変動
Uchiyama[1964]

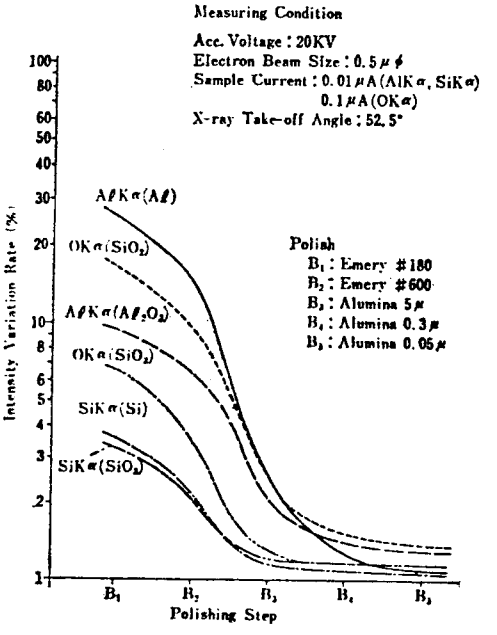


Fig. 6-29 Al, Al_2O_3, Si および SiO_2 の各研磨段階における AlKα, SiKα および OKα の強度変動率

行なった。

試料として純度99.9%以上の Al, Si, Al_2O_3（ホワイトサファイヤ）および SiO_2（水晶）を用い，AlKα・SiKα および OKα の強度が試料の表面凹凸によってどのように影響されるかを調べた。試料はすべて3～5 mm 角の細片で，直径 25.4 mm の黒色ベークライト樹脂に同時に埋没したのち，粒度#180, #320, #400, #600 のエメリーペーパーおよび 5 μm, 0.3 μm, 0.05 μm のアルミナでのバフ研磨を各段階別に行ない，その後 120Å±20Å のカーボン蒸着を行なっている。Fig. 6-29 は研磨の各段階における夫々の試料に対する AlKα・SiKα および OKα の強度変動率（各特性X線の平均強度で強度変動分を除したもの）を示す。これらの測定は試料を 8 μm/min で送りながら行なっており，結晶は AlKα と SiKα が 4 インチ ADP, OKα が 4 インチ KAP であり，検出器は AlKα と SiKα が Ne Exatron, OKα が P-R FPC である。また，X線取り出し角度はいずれも 52.5° である。各試料とも研磨の段階が進むにつれ特性X線の強度の変動率は減少していくが，0.3 μm のアルミナで研磨した段階以後では変動率はほぼ一定になっている。この段階における変動は統計変動がほとんどであると考えられる。なお，Al における AlKα の変動率が Al_2O_3 における変動率に比べ，研磨の初期段階では大きく後期の段階では逆に小さくなっているのは，Al は Al_2O_3 に比べて軟かく，研磨の初期段階では傷がつき易いが，後期においては逆に Al_2O_3 が硬いので研磨の進行速度がおそくなるためと考えられる。この傾向は Si と SiO_2 における SiKα の強度変動率にも若干見られ

る。

6-3-4 アルミニュウム合金破面におけるカーボンの分析

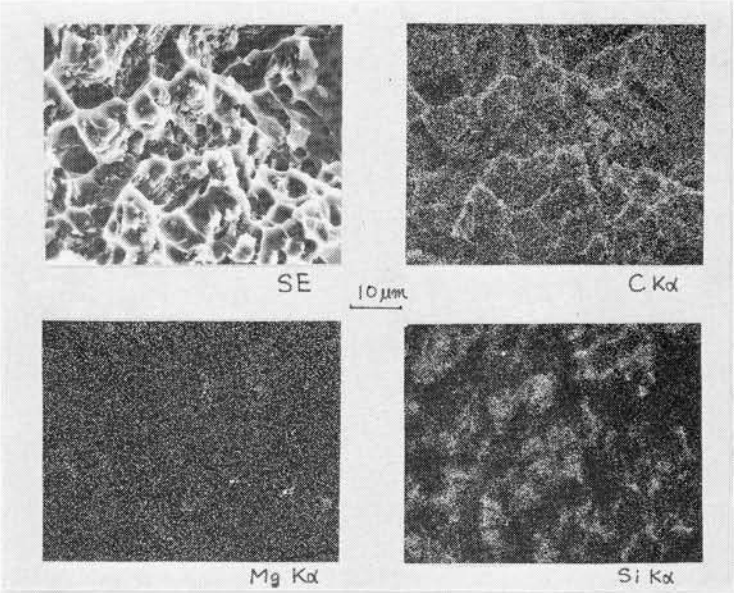


Fig. 6-30 アルミニュウム合金破面におけるX線像

ジュラルミン系のアルミニュウム合金の破断試験片の破面において各構成元素のX線像を撮影した。これらのX線像のうち，MgKα，SiKα，CKα 像と SE 像を Fig. 6-30 に示す。このとき，CKα 像は図から判るように延性破面凸部によく対応した像が得られた。すなわち凸部でC濃度が高いことを示す像が得られた。試料の各場所毎の定性分析により若干この傾向があることは確認されたが，この写真のように明確な像が得られるほどの濃度および濃度差とは思われない。これは Fig. 6-31 に示すように試料面の凹凸形状とX線発生領域の形状，とくに散乱角から決定される信号密度の大きい領域の吸収効果の違いによる可能性が大きい。CKα のように吸収を受けやすいX線では特に影響が出やすい。凸部では発生領域が小さくなることによる信号強度減少も起きるが，発生領域内での信号密度と吸収効果を加味すると逆に信号強度が増すことも充分考えられる。

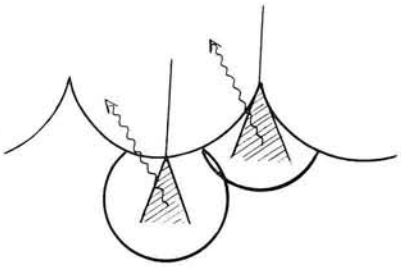


Fig. 6-31 凹凸面における X線発生領域と吸収度合

6-4 結　言

本章では試料表面が完全平面でない場合，すなわち傾斜していたり，凹凸がある場合についての信号量や発生領域について検討した。

まず，6-2 節で BSE や SE について斜面で発生量が増加する定性的原理を示し，Al における SE 実験値を示した。次に，斜面における BSE のエネルギー分布と角度分布の関連性を利用し，低角度入射（いいかえれば，高角度傾斜）低角度散乱の BSE を利用した高分解能像を示した。これは，すでに Wells[1970] が示した手法の追試であるが，市販の SEM・EPMA でも可能なターゲット法を用いた点に意味がある。エッヂ・凹凸での電子線信号の一般的ふるまいについて述べた後，形状既知のグレイティングでの測定を通じて，実用試料表面にアプローチし，不定形形状のアラサと SE 信号の関係を求めたところ，入射電子の侵入深さ以下の凹凸高さ（すなわちアラサ）と SE 量がほぼ比例することを見い出した。これは SE が微細アラサ計（1 μm～0.01 μm 領域のアラサ計）として使えることの可能性を示しており興味深い。

6-3 節ではX線について検討した。斜面においては背面散乱因子Rの変化（X線発生量の減少へと作用する）と吸収効果の変化により検出強度が変化するが，この変化は加速電圧や取り出し角度依存性がある。計算と Al についての実測値から，比較的低加速電圧（たとえば10 KV）のもとでは検出器側への傾斜によるX線強度変化は少ないことを見い出した。傾斜面では斜面法線から見た発生領域形状が非対称になることをモデル的に示した。さらに，不完全研磨面（すなわち不定形凹凸面）での強度変化を測定し，最後に典型的な例として Al 合金破面の凸部で CKα の見かけの強度が増加し，あたかもC濃度に変化があるかのような実例を示した。

なお，本章で述べた凹凸の影響は検出器の位置が関係するので，第 7 章での検討と関連が深い。

第7章　試料周辺の空間形状による検出信号の変化

7-1　緒　言

これまでの章では入射電子が試料に衝突あるいは侵入する過程と，それにともなう信号の発生について述べてきたが，実際の装置で検出される信号は2次的な種々の要因で変化したり，本来の試料からの信号とは異なるものの混入などがあり，データ解析上問題が生じたり見かけの空間分解能が変化する。

要因を大別すると

第1は，1次電子の中で迷走したものや途中の電子光学系通路で散乱したものが，対象組織以外の組織，あるいは試料以外の装置系を励起することによって生じた信号の混入

第2は，試料から発生した信号により対象組織以外の組織あるいは試料以外の装置系を励起することにより生じた信号の混入

第3は，通常の SEM・EPMA のいわゆる2次電子像は，実際は2次電子だけではなく，2次電子＋反射電子であるので，このことを含んだ解析が必要であること

第4は，試料と検出器の位置関係や立体角の変化によるエッヂ効果や検出効率の変化

といったことが考えられる。ただし，これらのことは装置個々によって異なるので（特に第1項と第2項）一般的に論ずることが無理なことが多々ある。

7-2　2次電子と反射電子

7-2-1　試料と検出器の位置関係による信号変化

Fig. 6-9 に示された試料面の変化と BSE・SE 発生量の関係は検出器方向を指定することに

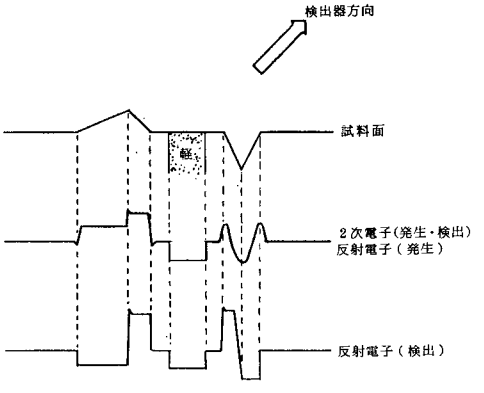


Fig. 7-1　検出器の位置と反射電子信号

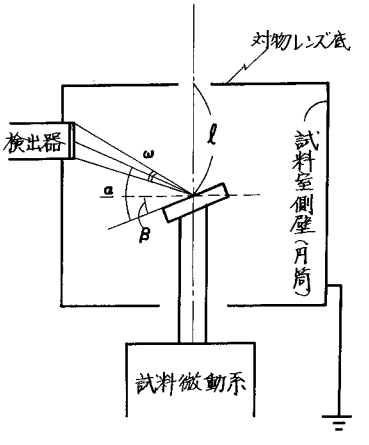


Fig. 7-2　BSE. SE 測定実験に用いた試料室形状

より，一般的には Fig. 7-1 のように変る。SE は発生量と検出量がほぼ比例するが，BSE は検出器側を向いた斜面やエッヂの相対的検出量が増加する。試料と検出器を含む空間形状の変化による検出信号の変化は先にも述べたように装置個々によっても異なるので，一般的に論ずることはできないが，Fig. 7-2 に示すような比較的シンプルな試料室形状を有する装置での実測値をもとに考えてみる。対物レンズ下面から試料までの距離 ℓ，試料から検出器を見る立体角 ω（但し以下の測定結果表示では単なる開き角である），試料面が検出器となす角 α，試料の傾斜角 β をを変えて，SE と BSE の検出強度の相対変化を求めた。結果を Fig. 7-3（SE BSE）と Fig. 7-4（BSE）に示す。Fig. 7-3 は β を零（すなわち試料水平）にしたままで ℓ を変化させたもので，$\alpha \cdot \omega$ は ℓ の変化によって生じた変化として表示してある。また，Fig. 7-4 は β を変えた（すなわち試料傾斜）ときの変化で，$\alpha-\beta$ が $-10°$，$0°$，$30°$ になるような 3 通りの ℓ に対して測定したものである。

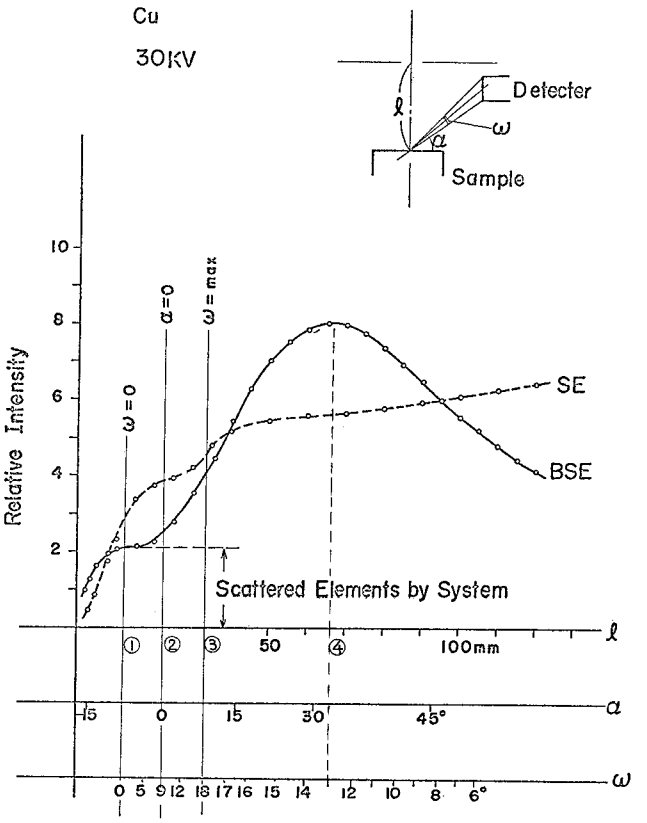


Fig. 7-3 試料—検出器位置関係による BSE，SE 変化の測定例

Fig. 7-3 において，BSE は $\ell=0$ から $\ell=$①の間では試料からの直接の電子が検出されないはずにもかかわらず，信号強度が零でないのは対物レンズ底面や試料室側壁での散乱によるものであり，ω の最大値の位置③ではなく，ℓ がもっと大きい位置④で信号強度が最大値を示して

いるのもこの散乱の影響である。他方，SEについてはωの変化にはあまり関係がなく(SEの立場からは実質的にはωはほとんど変らない)，$\ell=0$ から $\ell=$②にかけて増加しているのは対物レンズ底面（アースレベル）から試料（アースレベル）までの空間が広くなることにより，SE 収集電界の分布が SE 収集に有利になるからであると考えられる。その後も増加を続けているのは，やはり系全体の散乱（特に，BSE が試料室内の各部に当って発生せしめた SE）のためである。

Fig. 7-4 の BSE と傾斜角の関係において，Fig. 6-3 の SE の測定と同様に傾斜角の増加にともない信号量が増加しているが，やはり系全体の散乱によるものが存在している。図に Scattered by system と記してあるレベルがこれである。

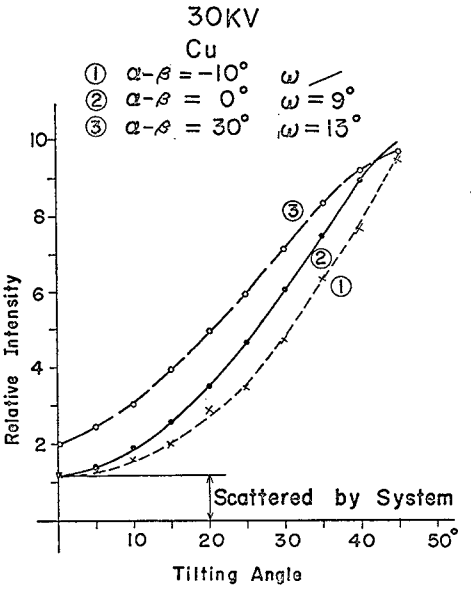


Fig. 7-4 試料—検出器位置関係による BSE 変化の測定例

7-2-2 2次電子 SE と背面散乱電子(反射電子) BSE の混合

すでに何度か述べたように，通常の SEM・EPMA の SE 検出器では機構上多かれ少なかれ BSE も共に検出する。一般に BSE は SE に比べて空間分解能が良くないので，この BSE の混入は分解能上好ましいことではない。しかし，BSE は検出器位置による方向性があるので，凹凸のある試料面像に対して適当な影を与えて立体観を表現することに重要な役割をはたしている。Fig. 7-5 に球に対する信号変化を模式的に示してあるが，もし試料面が半球状にへこんでいる場合でも SE 信号は球と同じ変化を示すことになる（厳密にいうと，SE の場合でもエッヂ効果のすその引き方が球面と凹面では少し違うが，×10000 程度以下ではこの違いには気付かない)。BSE が入ることにより凸部凹部の区別が明瞭になる。

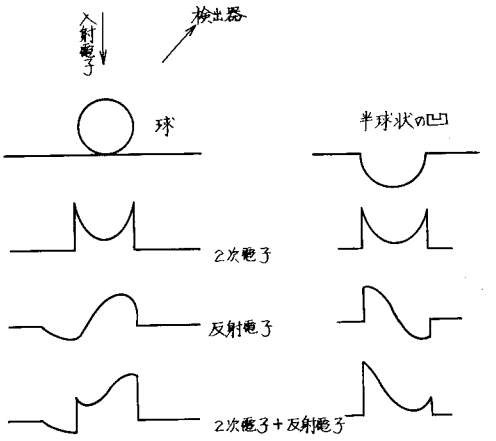


Fig. 7-5 球面における BSE, SE 信号強度分布

銅線を編んでつくった網を用いて各種電子像を撮影して比較した。Fig. 7-6 (a)(b)に結果を示

す。(a)は水平セット，(b)は45°傾斜である。また，(a)の BSE はほぼ試料面から 0°～90° の方向の検出器側の電子の大半を検出するように，また(b)では 45° ± 5° の範囲だけを検出するようにした。加速電圧は 20 KV である。なお，SE と BSE の混合の割合は約 5/1 である。

これらの像からいくつかの特徴を見つけると，

i．水平セットで BSE のない SE だけの像は立体観が乏しい

ii．狭立体角 BSE 像は影が多く明暗コントラストがきつい

iii．吸収電子 AE の反転像は SE によく似ている

iv．傾斜セットで SE+BSE の信号を用いると一番立体感がある

反射電子 BSE は立体感に効果的に作用はするが，空間分解能，とくにエッヂのシャープさには SE のエッヂ効果が主にきくので，高倍率像における BSE の混入は low loss electron を除いて好ましいことではない。

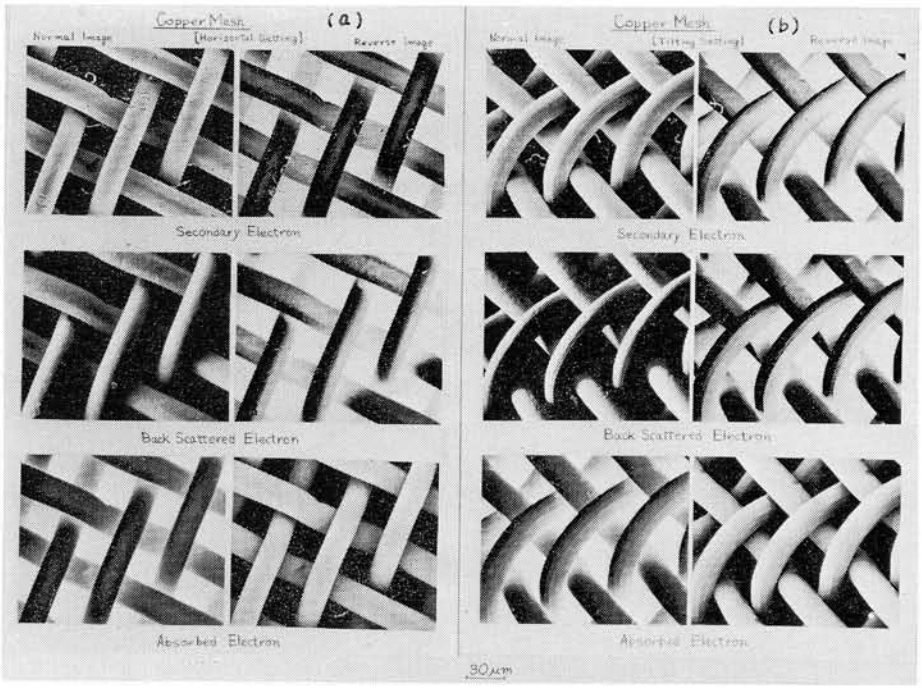


Fig. 7-6 Cu メッシュの電子線像

7-3 検出器位置と特性X線信号

X線信号の場合は電子の場合と違って，検出器の焦点深度が浅く，またエネルギー（あるいは波長）を区別して検出しているわけだから，迷走あるいは散乱電子あるいは試料からのX線によって分析位置以外から励起されたX線は本来定性的に分離されている。したがって EDX

(エネルギー分散形X線検出器) のように焦点深点が比較的深く，且つ定性的分解能があまり良くない検出系の場合は少し注意を要するが，いずれにしろ Fig. 7-3 や Fig. 7-4 のような極端なことは生じない。むしろ逆に分析位置が焦点からずれた場合の検出効率の低下が問題になる。

7-3-1 平面均一試料における空間分解能と検出器位置の関係

電子の場合は試料中の平均自由行程が数Å～数百Åと短いので脱出深さが常に問題となり，入射電子の拡散領域と脱出深さが対等に発生領域に影響する。これに対してX線は脱出深さが非常に深いので発生領域はほぼ入射電子の拡散領域で決まることはすでに述べた。しかし，局所分析という立場から空間分解能を考えるとき，計測されたX線がどこで発生したということ以外にどこを通ってきたかが直接分析精度に影響を与えることからすれば，透過力が大きいことが別の問題点を引き起こす。たとえば Fig. 7-7 に示すように検出されるX線はもとの発生領

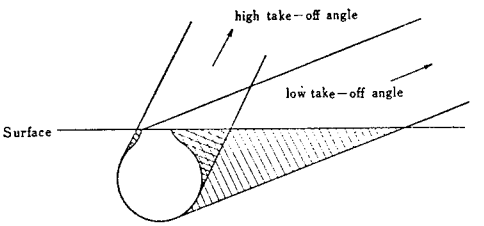


Fig. 7-7 検出されるX線の通過領域

域以外の領域を通過してくるので，この図で斜線を引いた領域での試料の性質が若干混入したものとなる。たとえばこの斜線部がX線を吸収しやすい物質である場合や，逆に吸収しにくい物質ではX線強度が変化してくる。もともと元素によって必要な励起エネルギーが異なるのに対応して発生領域が異なるわけであるが，同じ斜線部を通っても元素によってその特性X線の吸収度合が異なるので，これによっても検出されるX線には変化がでる。また，斜線部が発生領域とは異なる組成を有している場合は螢光励起されて定性的にも間違いが生ずることも考えられる。これらはX線取り出し角度が小さいほど大きな影響がでる。螢光励起は Fig. 3-29 のように拡散領域に対称的であるが，X線分光器の焦点位置を考えると Fig. 7-7 の斜線部での励起の影響が大きいすなわち表面における横方向の分解能は取り出し角度の小さい方が悪くなる。他方，表面から同じ深さで発生したX線は取り出し角度の低い方が試料通過距離が長くなるので，より多くの吸収を受けて検出強度が小さくなる。この結果として Fig. 7-8 に示すように，表面に近い層からの強度が相対的に高くなるような深さ分布となる。このことは取り出し角度が低い方が深さ分解能が良いことを意味する。そこで Fig. 7-7 と Fig. 7-8 の両者をまとめて，実効的な分解能を考えると，Fig. 7-9 になる。すなわち，表面付近の横方向の分解能

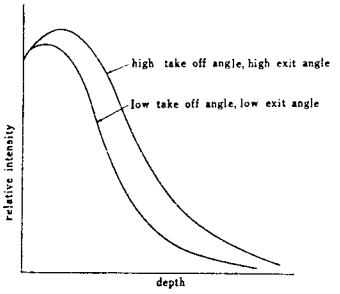


Fig. 7-8 発生関数の取り出し角度依存性

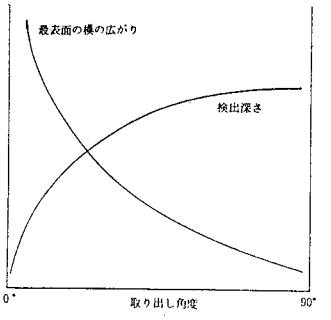


Fig. 7-9 実質的分解能と取り出し角度

と深さ方向の分解能が取り出し角度に対して逆の変化を示すことになる。取り出し角度0°のとき検出深さは零になり最表面の横方向分離能もなくなる（見かけの横の広がりが無限大になる)。90°のときは，検出深さ・横方向分解能ともに本来の発生領域そのものになる。

ところで，入射電子の加速電圧をも考慮すると，加速電圧は特に深さ分解能に大きく影響するので（5-4-2 参照)，これらをまとめると Fig. 7-10 になる。さらに，第6章で述べた斜面効果や，7-3-3 で述べるエッヂ効果を総合的に考えると，空間分解能は低加速電圧・高X線取り出し角度のもとで向上するといえる。

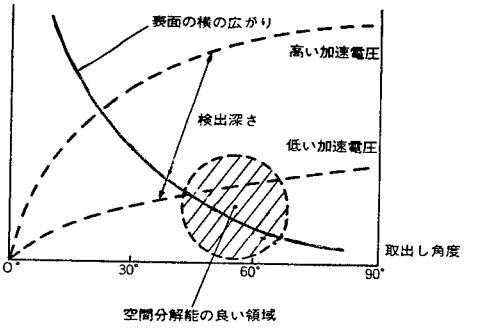


Fig. 7-10 取り出し角度・加速電圧と空間分解能

7-3-2 X線分光器の焦点ずれの影響

X線源と結晶・検出器は通常ローランド円（焦点円）というひとつの円周上にある。X線源の位置すなわち電子線照射位置がずれるとローランド円がくずれ，X線スペクトルの変化がおきる。EPMA に使用されている分光器では分光結晶が試料を見る方向が結晶の駆動によって変化することのないように，Fig. 7-11のような結晶直進波長比例方式が一般に用いられているが，この分光器においては次の関係式が成り立つ。

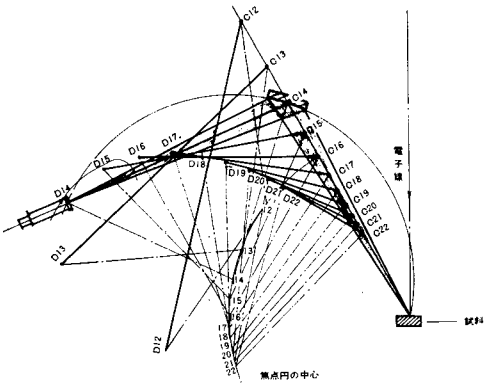
$$\lambda=\frac{d}{R}L \qquad (7\text{-}1)$$

λ：X線波長

d：分光結晶の面間隔

R：ローランド円半径

L：X線源と結晶間の距離（結晶と検出器スリット間の距離に等しい）



D_{12}, D_{13}……：検出器の位置　C_{12}, C_{13}……：結晶の位置　12, 13……：ローランド円の中心を示す。
λ：X線波長　R：わん曲単結晶の曲率半径　l：試料と結晶との距離

Fig. 7-11　結晶直進形分光器

今，水平におかれた試料上で，ビーム照射位置を結晶より遠くなる方向へ r だけ移動させたとすると，Lは

$$\Delta L = r \cdot \cos\phi \tag{7-2}$$

ϕ：X線取り出し角度

だけ遠くになり，このときの分光波長は

$$\Delta\lambda = \frac{d}{R} r \cdot \cos\phi \tag{7-3}$$

だけ短くなる。この結果，このずれ $\Delta\lambda$ 分だけ分光器が長波長に移動したときに試料からの λ なるX線が近似的に分光されることになる。Fig. 7-12ののように座標軸をとったときのOK線の波長シフトの実測例を Fig. 7-13 に示す。分光結晶は4インチ RAP（ヨハンソン形）でX線取り出し角度は 52.5° である。ローランド円を含む平面内である Y・Z 方向の移動に対しては，ほぼ上に述べたようなシフトを示している。ローランド円に直角な方向Xへのずれに対

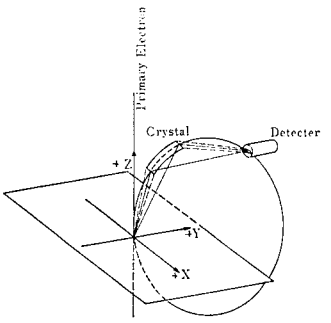


Fig. 7-12　Relative Position of X-ray and Electron Optics

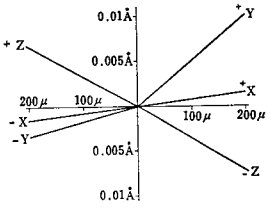


Fig. 7-13　電子線照射位置のずれによる波長ずれ

しては，波長シフトは非常に小さい。これは分光結晶はX方向にはわん曲していないからである。

波長 λ が $\Delta\lambda$ ずれたときの強度 I のずれ ΔI は，もしスペクトル形状を三角波だとすると

$$\Delta I/I=\Delta\lambda/HW \qquad (7\text{-}4)$$

HW：半価巾

となり，先の RAP による OK 線の場合は HW が 0.15Å 程度なので 10 μm の照射位置ずれに対して高々1％程度以下の強度低下である。実際の波形は頂点付近の形が三角というものではないが，いずれにしろこの程度の変化は空間分解能が問題となるような微小領域では大した誤差ではない。すなわちある分析位置の発生領域内での差は生じない。ただ，電子線照射位置を電気的に（電子線を偏向して）変えた場合は夫々の照射位置間の強度にはかなりの差が生じ得る。WDX（波長分散形検出器）を用いた場合は，経験則として定量的には数 10 μm 以下のずれしか許されず，定性的にも 300 μm 程度が限度である。

7-3-3 検出器位置とエッヂ効果

試料のエッヂでは発生領域がカットされてしまうことによるX線強度減少と，吸収の減少によるX線強度増加（すなわちエッヂ効果）が生ずる。この様子を Fig. 7-14 に示す。X線のエッヂ効果が電子の場合と大きく異なる点は，発生領域が完全に試料内に入っている場合であっても，エッヂ側から検出する限りエッヂ効果が観測されることである。いうまでもなくX線の透過力のためである。また，当然のことながらエッヂの試料側方向から計側している場合はエッヂ効果は観測されず，X線取り出し角度が高いと観測されるエッヂ効果は小さく，もし90°の取り出し角度なら観測されない。このエッヂ効果はかならずしも片側が空間でなくても，吸収

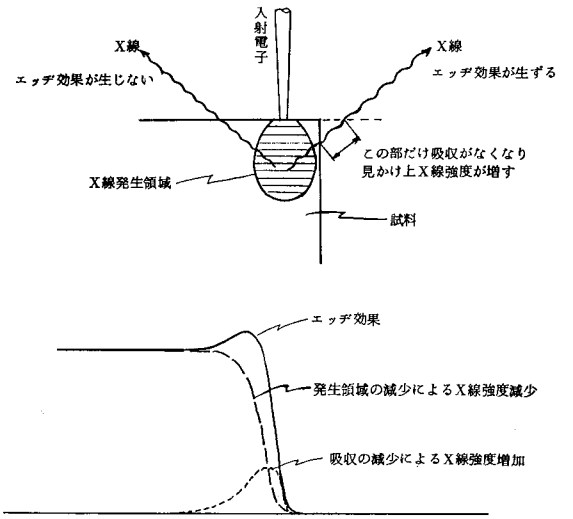


Fig. 7-14 エッヂ効果

効果の大きく異なる2層の境界でも生じる。

Fig. 7-15のようにエッヂにおける座標軸をとり，検出器位置とエッヂにおけるX線信号立上りの様子を調べたのが Fig. 7-16である。Ⓑ（検出器がエッヂに平行なY方向）とⒸ(検出器がエッヂより試料側－X方向)の場合はエッヂ効果はなく，単に発生領域がエッヂでカットされるためのX線発生強度減少だけが影響する。このときの立上りの巾は，4-3 で述べたようにX線発生領域の巾と電子線径を加えたものの 1/2 である。Ⓐ（検出器がエッヂより空間側＋X方向）ではエッヂ効果が生じ，常にⒷ・Ⓒより大きな強度が観測される。この場合，発生領域が完全に試料内にあるときでも，発生領域と検出器を結ぶ直線がエッヂにかかっている間（これは取り出し角度によって決まる）はエッヂ効果が観測

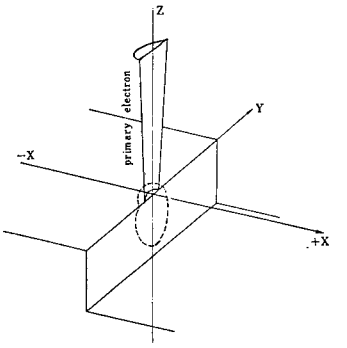


Fig. 7-15 Relative Position of Sample Edge and Detector

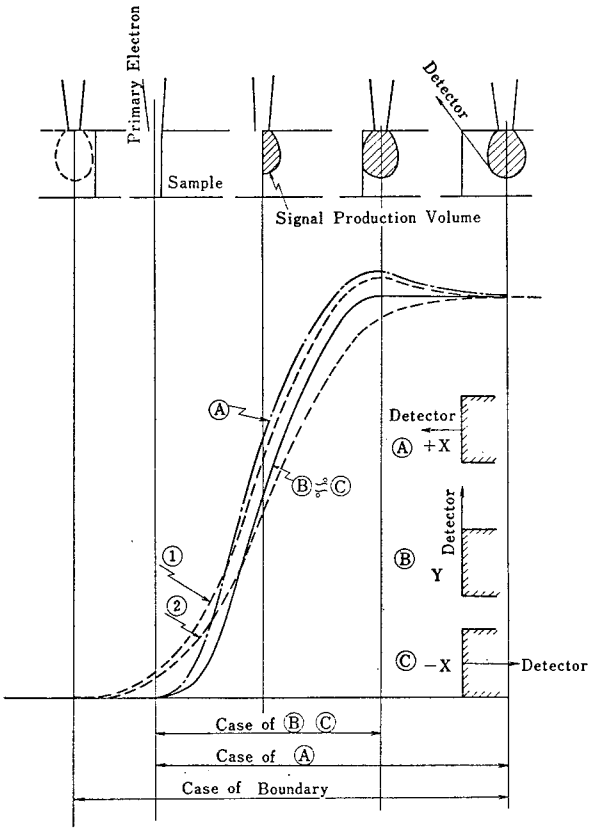


Fig. 7-16 エッヂ境界におけるX線信号分布

される。このため発生領域の端が丁度エッヂに接している位置の近くで最大強度を示すような凸の変化を示す。近くでと表現したのは，発生領域のカットによる強度減少とエッヂ効果（吸収効果の減少)による強度増加がどこで打消しあうかが試料とX線によって異なるからである。エッヂでなくても，吸収効果の異なる2層が接している場合（①と②）でも，検出器が＋X方向なら同様のことが生じるが，2層のどちら側がより吸収効果が大きいかによって形状が変る。検出器側の層の吸収効果が小さい場合（①）は凸となり，大きい場合（②）は凸にならず，逆により減少した強度分布を示す。

7-4 結言

EPMA・SEM の空間分解能について，空間分解能とは何か，何によって決まるかについて種々の角度から検討してきたが，その最後の要因として本章では「系」全体の立場から試料とそれを取りまく周辺空間形状がどのように作用するかについて述べた。SE 信号の場合は BSE の直接間接の混入により変化し，それが実用的立場からはメリット（適当な陰影を加味して立体感を出す）とデメリット（バックグランドの増加，分解能の低下）のあること，BSE やX線に対しては検出器位置によるエッヂ効果の変化があり，特にX線による組成分析では直接の誤差が生じることを示した。

しかし，これら系全体からの要因はあまりにも個々の装置構造によって異なるので，公式的にあるいは数式的に表現するのは困難であり，定量的把握ができない場合がほとんどである。したがって記述は実測例を通じた考察と定性的模式的表現にとどまっている。

多方面・多種の試料に対する空間分解能――たんに観察するだけではなく定性的・定量的分析を微小領域で行なう能力――を日常分析の立場で論ずるには，夫々の装置を扱う者の個々の検討・考察に負うところが大きいといわざるを得ない。したがって本章で示した幾つかの要因の数値化は今後の課題であろう。

第8章　走査像の分解能

8-1　緒　言

第2章から第6章にわたって，入射電子の侵入とそれにともなう信号発生領域をもとにした空間分解能について論じ，さらに第7章では検出器に到達する信号は「系」にもとづく2次的な要因で変化することを述べた。これらの結果により EPMA・SEM の空間分解能の全容が明らかになってきたわけであるが，検出された信号を表示する段階での要因が残されている。信号の表示・記録のための信号処理回路やレコーダ・スケーラ・CRT などには夫々の特性があり，ノイズやレスポンスなども当然問題になってくるし，カメラやフィルムをはじめとする写真処理なども広い意味で関係してくる。しかし，これらのこと全てを論じるのは本研究課題の中心からはかけ離れすぎているのでふれない。

EPMA の信号表示・記録法には種々あり，代表的なものについては第1章で述べたが，主要な位置を占るものに走査像がある。SEM は勿論走査像がほとんど唯一の表示法であり，EPMA においても観察のための電子線像のみならず，分析のためのX線信号においても走査像の重要性は大きい。像の分解能は光学カメラ・光学顕微鏡・透過電子顕微鏡などに対して詳細な検討がすでになされており，今さら持ち出す必要もないと思われる。他方，走査像という時間的な流れのなかで一画素一画素像を形成していく手法は，画像処理の立場からは大変有利であり，最近のコンピュータの発展にも助けられて色々な分野で画像表示が行なわれるようになって，その検討も非常に進んでいる。

ところが EPMA・SEM の走査像に関して，特にその分解能に関してみるならばけっして確立されたというわけではない。電子線像に対しては，Oatley, Nixon and Pease[1965] の取扱いが基本になって一応の把握はされているが，検討の多くは作像に至る過程での考察であり，撮影された像からもとの分解能を導き出すものではない。このため，いわゆる SEM 像の分解能表示は光学顕微鏡像や透過電子顕微鏡像にならって，2点間の距離をもって分解能とするということが一般的慣習となっている。静的作像法である場合と同様の判定法を走査像に適用するのは疑問がある。X線像のようにパルス性の強い信号についてはそのコントラスト制御の問題も相まって像解釈上不充分さがある。視覚による判断が中心になる写真の場合は，人の目にとっての美しさの問題が加味されて一層定量的把握を困難にしているともいえる。

本章では，走査像の分解能にかかわる種々の要因の中で EPMA・SEM に関係の深い次の2点について検討を加える。

第1は電子線径や信号発生領域が対象組織に比べて充分小さくないときの見かけの分解能——作像された写真上での分離点ともとの組織形状の関係。

第2はX線像の見かけの分解能に及ぼすコントラストの影響

についてである。

8-2　画素による分解能・コントラストの模式的表示

走査像の分解能・コントラストは一般に画素の考え方で説明される。対象物の大きさに比べて充分小さいビーム径（実際は信号発生領域で考えなければならないが，簡単のためにビーム径で表現する）で作像する場合は，ビーム径を一画素と考えれば比較的単純にコントラストを評価することができる。しかし対象物の大きさに比べて無視できない大きさ以上のビーム径の場合は，ビーム径やビーム形と対象物の大きさ・形により中間的なコントラストが生ずる。この中間的コントラストの出現が一般に画像のボケとなり，また適当な方法（たとえば，DC 信号の場合は映像増幅器でのバイアスカット）で中間コントラストの一部あるいは全部を落すことにより作像された対象物の見かけの大きさ・外形が変化する。

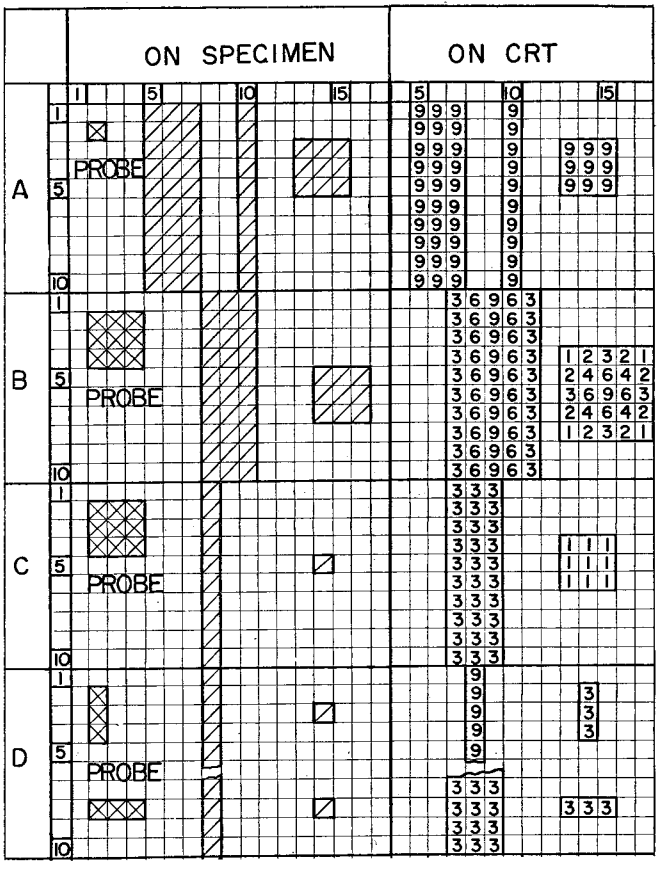


Fig. 8-1　ビーム形と試料形による信号強度分布（画素による模式表示）1

模式的に幾つかの例を考えてみる。Fig. 8-1 と Fig. 8-2 において「ON SPECIMEN」は対象物の形とビーム（PROBE）の形を表わしてあり，「ON CRT」は夫々における走査像の形と信号強度分布（1～9の数字で表示）を表わしている。Fig. 8-1 は対象物が単独あるいは充分離れて存在している場合で，Fig. 8-2 は複数の対象物が接近して存在している場合である。まず，Fig. 8-1 について，Aはビーム径が充分小さいときで，当然のことながら走査像は対象物形状を再現し，信号強度分布は一様に最大強度を示す。Bは対象物とビーム径が同等の大きさの場合で，中間的信号強度が生ずる。しかしこのとき「3」以下の強度をカットすれば外形は元の対象物と同じになることや，あるいは「6」以下でカットすれば対象物より小さい形になることは意味深い。Cはビーム径の方が対象物よりずっと大きい場合で，走査像にはビームの大きさが反映する。信号強度は中間値であるが一様である。したがって走査像から対象物形

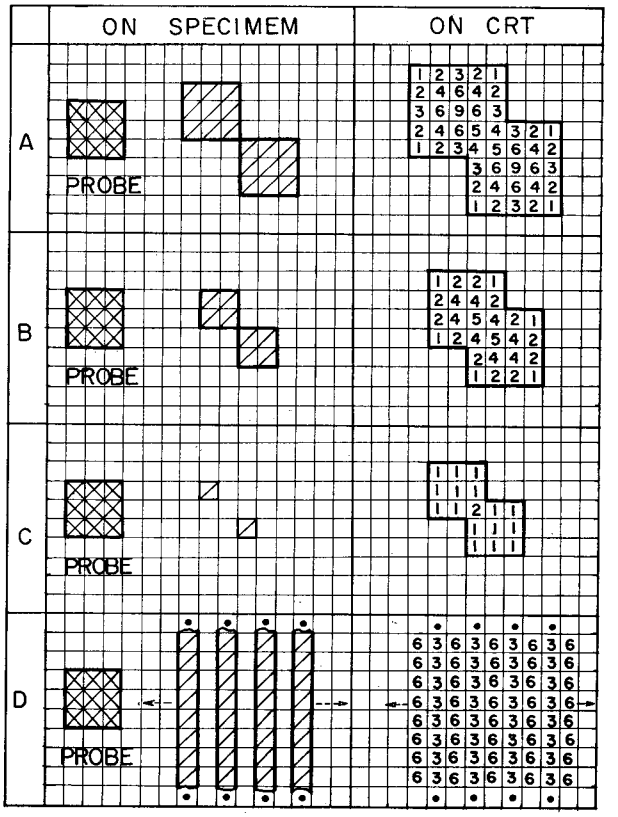


Fig. 8-2　ビーム形と試料形による信号強度分布（画素による模式表示）2

状を知ることは困難である。Dはビーム形状が変形している例である。対象物が充分小さいときはビーム形が像になる。次に Fig. 8-2 では，Aはビーム径と同等の大きさの2つの対象物が接している場合で中間コントラストの拡がり（すなわちボケ）は生じているが，最大強度を示す中心位置は変っていない。Bはビーム径より少し小さい対象物が接している場合である。信号強度「2」以下のカットでは分離していないが，「4」以下をカットすると，元の大きさより小さく且つ接近した2点として作像され得ることが示されており興味深い。Cはさらに小さい対象物が少し離れて存在しているときで，2個が1個の像になり得ることが判る。すなわち，この図では強度「1」をカットすれば1個の「強度2」が残る。Dはビーム径より小さく間隔も狭い対象物が周期的に並んでいる場合である。分離が可能であり，強度3以下をカットすると元と同じ間隔で作像されるが，位置がずれることが注目される（図に・印で位置を示してある）。

8-3 一般に行なわれている分解能測定法・定義に対する考察

前節で述べた画素によるコントラスト変化の模式的考察を参考にしながら，いわゆる SEM 像の分解能定義や測定法についての一般的手法について考察を加える。論義を煩雑にしないために，検出器の方向や取り出し角度については考えないことにする。また，電子線密度や発生領域における信号密度は一定とし，信号発生領域をビーム径で表現する。

8-3-1 「試料中の微細組織を任意にプロファイルして立上りのもっとも良い値を分解能とする」方法に対する考察

試料内の組織を径 ϕ_S の円とし，ビーム径を ϕ_E とすると，Fig. 8-3 に示すように，

i．$\phi_E \leqq \phi_S$ のとき

ϕ_E と ϕ_S が接した位置 O_1 から信号が立ち上り始め，ϕ_E が ϕ_S に入りこんだ位置 O_2 まで増加する。すなわち，立上りの幅は ϕ_E となる。

ii. $\phi_E \geqq \phi_S$ のとき

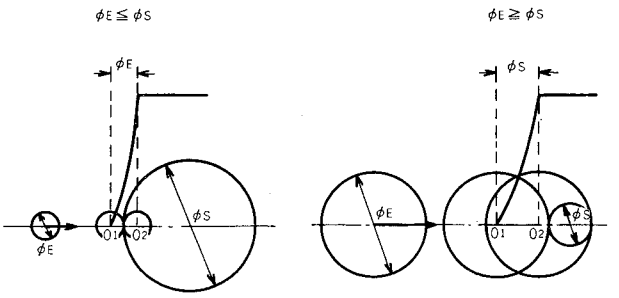


Fig. 8-3 Measurement of beam size

図から明らかなように，立ち上りは ϕ_E が ϕ_S に接する位置 O_1 から ϕ_S が ϕ_E に入りこんだ位置 O_2 にかけてであり，幅は ϕ_E でなく ϕ_S である。すなわち，この場合はビーム径の測定にはならず，実際の ϕ_E より小さい値 ϕ_S を ϕ_E だとする誤りを犯す。したがって，試料中の組織の大きさがビーム径より大きいという保証がないかぎり，この方法は正しくない。

8-3-2 「データ上において分離し，かつ，もっとも接近している2点間の距離を分解能とする」方法に対する考察，その1

相接する薄い円板組織をモデルにした考察

Fig. 8-4 に示すように，径 ϕ_S の接した2円を径 ϕ_E のビームでプロファイルするとする。

i．$\phi_E < \phi_S$ のとき

Fig. 8-5(a)のように立ち上り ϕ_E の2つのピークの合成されたものになり，もし図に示したよりも高い位置でバイアスカットして作像された場合には，径が ϕ_S より小さい2点として映るが，中心間の距離はほぼ ϕ_S である。したがって，このときは測定された R（$=\phi_S$）を分解能とするのは間違いではない。

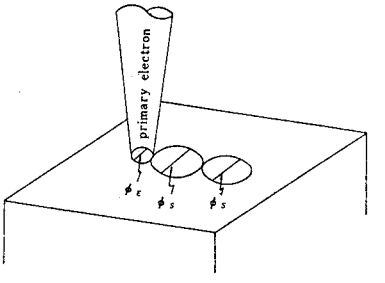


Fig. 8-4　2つの円板状組織の走査

ii．$\phi_E = \phi_S$ のとき

やはり立ち上り ϕ_E の2つのピークの合成になり，Fig. 8-5(b)に示したよりも高い位置でバイアスカットされたときは，径が ϕ_S より小さい（バイアスカット位置が高いと非常に小さい）2点として映り，中心間距離 R は $\phi_S(=\phi_E)$ より小さい。

iii．$\phi_E > \phi_S$ のとき

ϕ_E が ϕ_S より大きいときにおいても2つの接した ϕ_S を分離し得るかを調べるのであるが，こ

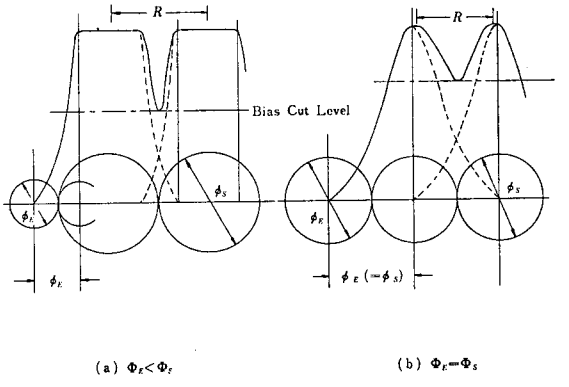


Fig. 8-5　2つの円板状組織における信号分布

のためには2つのピークの合成された信号強度分布の中心に極小値があるかどうか，すなわちFig. 8-6においてϕ_Eの中心が2つのϕ_Sの接した点O_4にあるとき，ϕ_Eと2つのϕ_Sが交わってできる面積 $LMFO_4GHIJKO_4$ よりも，ϕ_Sの中心がO_4から少しずれたO_5にあるときの面積$LCDEFO_4GNKO_4$の方が大であるかどうかを調べればよい。いま，この両者において面積$LMFO_4GNKO_4$は共通であるから，CDEFML で囲まれた面積AとKNGHIJ で囲まれた面積Bを比べると，

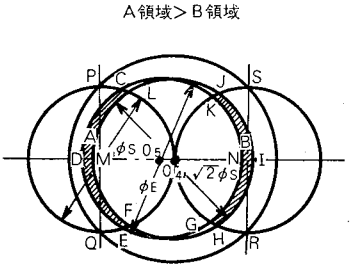


Fig. 8-6 ビームの大きさの測定
Measurement of beam size

$$\widehat{LMF}=\widehat{JIH} \tag{8-1}$$

$$DM=IN \tag{8-2}$$

であり，CL，EF，GH，JK がそれぞれ PO_4，QO_4，RO_4，SO_4 内にあるとき，すなわち

$$\phi_E<\sqrt{2}\phi_S \tag{8-3}$$

のときは

$$\widehat{CDE}>\widehat{KNG} \tag{8-4}$$

である。(8-1) (8-2) (8-4) から A>B となる。

ということは，(8-3) 式が成立するときは2つのϕ_Sをϕ_Eで分離することができる。このときのRの近似値をϕ_Eとϕ_Sを用いて単純な式で表わすことを試みる。

$$R=a\phi_E+b\phi_S \tag{8-5}$$

とする。ただし，a・bはなるべく整数の常数とする。

$\phi_E=\phi_S$ のとき，Rはϕ_Sより少し小さいので，

$$\phi_S\geqq a\phi_S+b\phi_S \tag{8-6}$$

すなわち

$$1\geqq a+b \tag{8-7}$$

また，$\phi_E=\sqrt{2}\phi_S$ のとき，R=0 であるから

$$0=a+\sqrt{2}b \tag{8-8}$$

さらに，Fig. 8-7 から

$$R<2\phi_S-\phi_E \tag{8-9}$$

いま，Rより少し大きいR′を考えると，(8-3)～(8-7) 式から

$$R'=3\phi_S-2\phi_E \tag{8-10}$$

以上をまとめると，ϕ_Eがϕ_Sより大きくても，$\sqrt{2}\phi_S$より小さければ，2つの接したϕ_Sをϕ_Eで分離することができ，

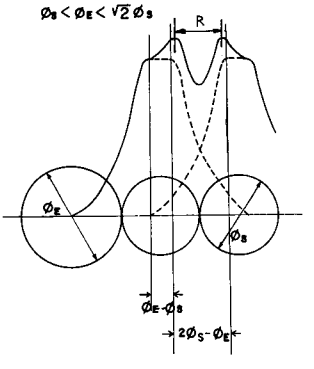


Fig. 8-7 Measurement of beam size

データ上は ϕ_s より大きさが小さく，かつ，間隔が $3\phi_s-2\phi_s$ より接近した2点となり得る。たとえば，$\phi_s=1\mu m$ とし，$\phi_E=1.2\mu m$ で走査すると $R'=0.6\mu m$ なる間隔で観測されることになる。これらの様子を Fig. 8-8 に示す。信号強度の全体分布は2枚貝を開いたようになり，接近した2つの輝点が出現し，バイアスカットによりこの2点のみが像になり得る。(Fig. 8-2 B参照)

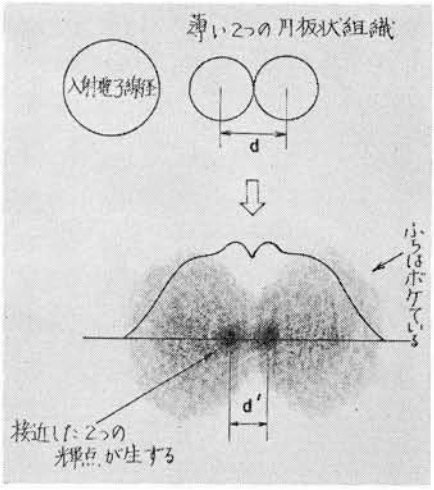


Fig. 8-8 ビーム径が大きいときの信号強度分布

8-3-3 「データ上において分離し，かつ，もっとも接近している2点間の距離を分解能とする」方法に対する考察，その2

相接する2球組織をモデルにした考察

2つの球状組織が接しているとき，充分細いビームで走査したときの信号分布を求める。このときは円板のときとは違って信号発生密度が均一という仮定は無理なので，検出器の方向性の影響を受けにくい SE 信号について実測して考えることにする。

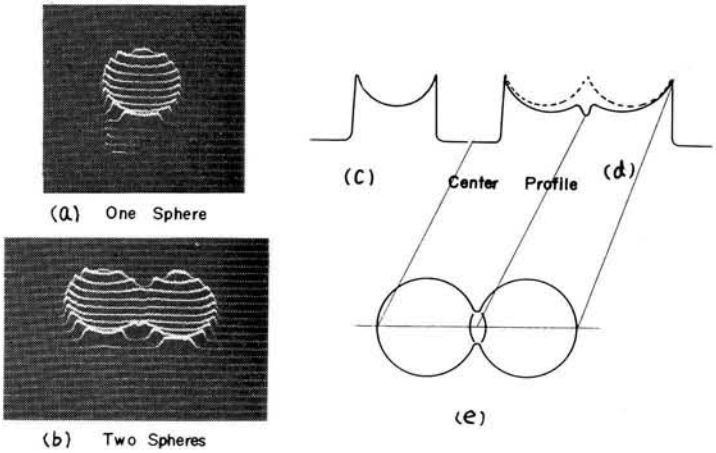


Fig. 8-9 Signal Distribution of Profiling on Two Spheres

Fig. 8-9 の(a)は1つの球を走査したときの信号分布で，中心を走査したときの信号分布は(c)のようになる。(b)は2つの接した球の場合で，中心走査は(d)である。(d)で注目したいのは破線のようにならず実線になることである。これは球状組織の一番端で信号が最大になる部分がとなりの球に接しているので，この部分の近傍で発生した信号が相手側の球に吸収されたり谷間なので検出効率が悪いためである。(b)(d)の極大値を示す場所を表わしたのが(e)である。この結

果，Fig. 8-10 に示すように，充分小さな電子線径で走査されても2つの球が接しているのではなく，つながっているように見える。しかもこの場合は全体形状としてはシャープな像なので，あたかも像が忠実に対象物形状を表わしているかのように見えてしまう。

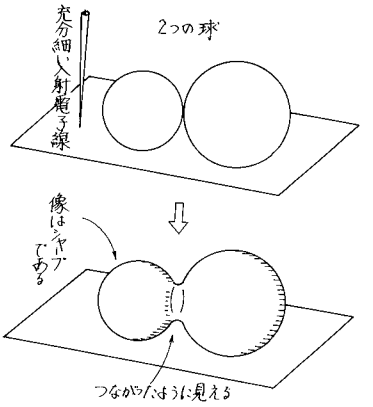


Fig. 8-10 接した2つの球における SE 信号分布

8-3-4 「既知の値dの間隔で周期的に並ぶ組織を走査分離することにより，分解能をdとする」方法に対する考察

理論的にはビーム径がどんなに大きくても対象物の間隔dと同じ周期で信号が変化する。ビーム径が大きいと信号変化量が小さいだけである（Fig. 8-2 D参照）。

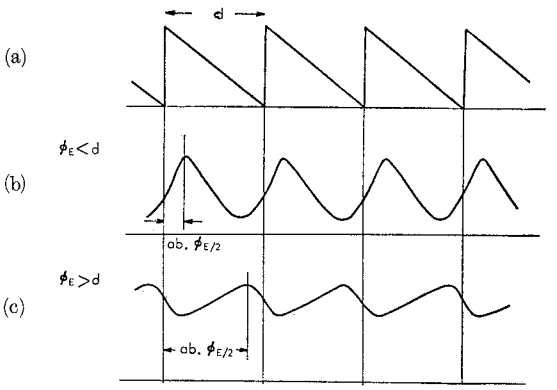


Fig. 8-11 Signal distribution of profiling on periodical structure.

信号が変化しないのは，幅がdの整数倍の矩形ビームであるような特殊なときだけである。たとえば，Fig. 8-11 の(a)のような信号分布を持つべきはずのものを（Fig. 6-11 のグレイティングはこれに近い）走査した場合，ϕ_E の大きさにかかわらず，約 $\phi_E/2$ だけ最大信号強度位置がずれたような形となる。これは矩形ビームのときは Fig. 8-12 の(a)から明らかである。また，円形ビームのときは Fig. 8-12 (b)において定性的にAの部分の信号強度がBより大きく，Cの部分での信号強度がDより大きいことから判る。

8-4 分解能測定の他の方法

8-3-1～8-3-4 で考察された方法は 8-3-1 の $\phi_E \leqq \phi_S$ のとき（ナイフエッヂ法はこれに相当す

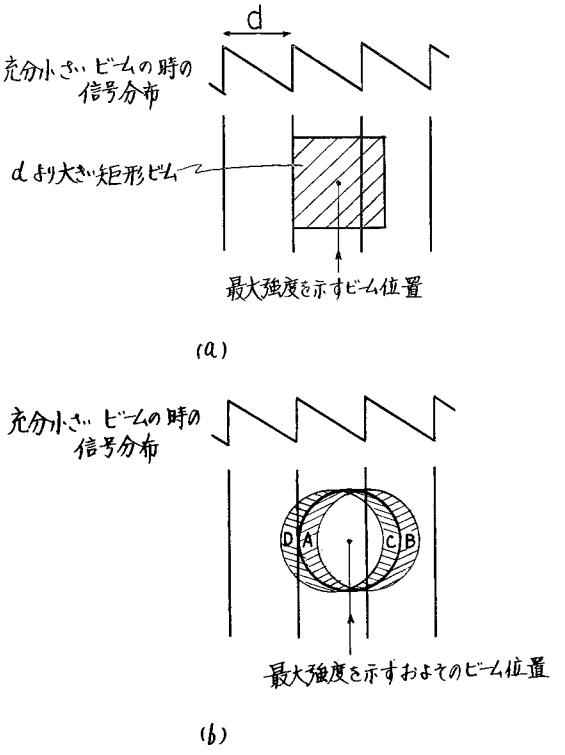


Fig. 8-12 大きなビームで周期的組織を走査したときの最大信号強度位置のずれ

る）を除くと，いずれも分解能を良く見すぎる可能性があり，定義・測定法としてあまり適切でない。また，ナイフエッヂ法もエッヂがビーム径に比べて充分鋭くないと，エッヂのダレが測定値に誤差を与える。このときは他と違って逆にビーム径を実際より大きく測定してしまう場合が多い。もし，ビーム径を μm 以下 Å 単位で測定する必要があるときは，これに耐えるエッヂの作成は困難である。

8-4-1 グレイティングを用いたナイフエッヂ法

エシェレット形グレイティング（断面がいわゆる鋸歯状のもの）で，みぞ間隔 d がビーム径より大きいものを用意する。ビーム径より d が充分大きいかどうかは，普通のナイフエッヂ法などで測定すれば良い。グレイティングに直角にラインプロファイルして立ち上りを測定する。何個所かの測定を行ないもっとも良い値を利用する。もっとも良い値を利用する理由はグレイティングのエッヂにダレがあれば測定値が見かけ上大きくなるからである。グレイティング断面形状とプロファイル例を Fig. 8-13 に示す。

この方法の長所は

i．エッヂが鋭いので，かなり小さなビームまで測定可能である。グレイティングの製法から

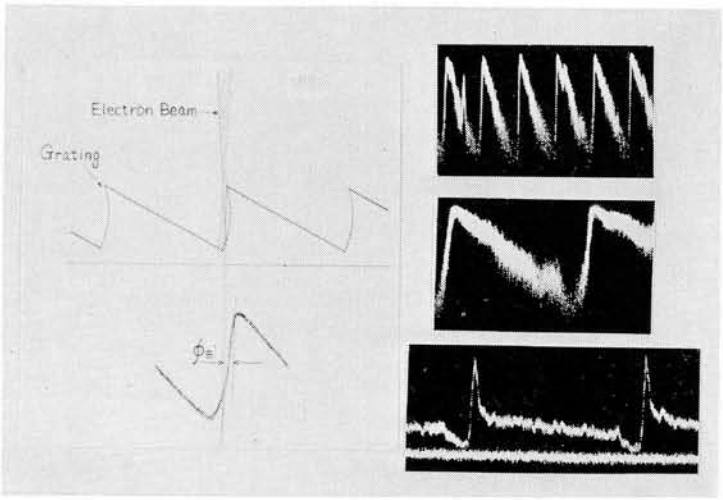


Fig. 8-13 グレイティングエッヂにおける信号分布

考えると，エッヂは小さな劈開面あるいはガラス破面エッヂの並んだようなもので非常に鋭い。使用経験からすればビーム径が100Å程度まで小さくても，不可能ではない。

ii. 走査速度・記録方式にかかわらず，自動的にスケールが入る。グレイティングのdは充分正確であり，また，ビーム径にかかわらず測定データ上でもくるわないので，2つ以上のとなり合ったピークを連続して記録すれば，自動的に正確なスケールが入ったことになる。

iii. 一回の走査でいくつものエッヂを横切ることができるので，比較的容易に多数の測定例が得られ，それだけ正確な測定値が求められる。

一方，この方法の短所は（これはナイフエッヂ法の短所とも共通するが），ビームが真円でないときは走査方向の径のみが測定されることになることである。したがって複数方向の走査が必要であり，あるいは，あらかじめ2次元走査像により非点状態を調べておくことが必要である。

8-4-2 グレイティングとグレイティング上の微粒子を用いたシフト法

鋸歯状断面をもつグレイティングを走査すると，緩斜面と急斜面（あるいはエッヂ）での信号発生強度が異なるため，ビーム径が充分小さくないときは，Fig. 8-11 に示したように，測定信号強度の極大・極小はビームの中心（すなわち，試料での対応位置）での極大・極小とずれが生じ，このずれの距離はビーム径の1/2である。また，このずれの方向は信号発生強度の弱い側である。この現象を利用すると，もし同一視野で充分小さいビーム径での作像が可能ならば（他の方法・装置で作像してもかまわない），未知のビーム径での像とのずれを求めれば，このずれを2倍することによりビーム径が得られる。Fig. 8-14 はこの有様を示したものであ

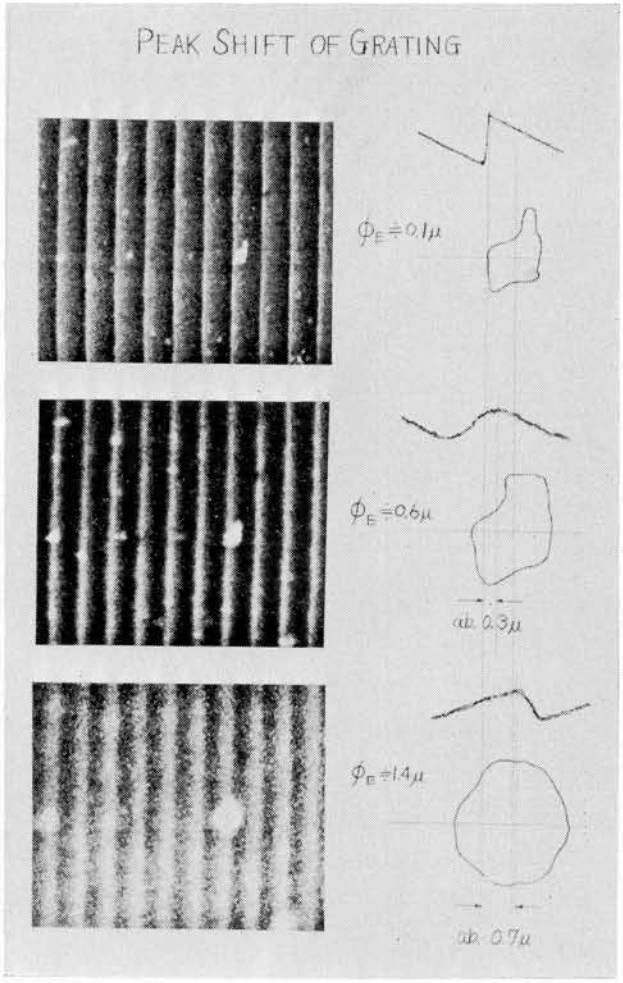


Fig. 8-14 大きなビームでグレイティングを走査したときの最大強度位置のずれ

る。ずれを求めるときの座標基準としては付着しているゴミや前もって意識的に付着させた微粒子を用いる。これは1点だけ独立して存在しているものは，ビーム径が大きい場合でもボケることはあっても，位置がずれることはないからである。Fig. 8-14 の写真上中央部右寄りの白い点はこの場合の基準点である。この図で上から順にビーム径が大きくなっているが，白い点の中心位置と縦縞の白線（グレイティングからの信号）の位置が相対的に変化しているのがこの現象である。

8-5 X線像のコントラストと分解能

人間の目から見た分解能はコントラストによって大きく左右される。したがって試料での発

生信号量（あるいは検出信号量）をそのままの比率で増幅作像した場合，コントラストが小さすぎて組織を識別できない場合が多い。一般に電子線像では映像増幅器によりバイアスカットした上で増幅し，入力の変化率が数%以下であっても数10%以上の変化に高めて作像することが行なわれており，また技術的にも容易である。しかし，X線像の場合はX線量子数が電子数に比べて非常に少ないので（理想的なX線検出系を利用したとしても，目安として1/1000以下），常識的な露出時間での DC 化（バイアスカットのための前処理）はできない。数百秒以下の露出時間なら msec 以下の時定数で DC 化が必要であるが，EPMA でのX線強度は数万 cps 以下なので100msec 以上の時定数が必要である。しかも統計変動のため CRT 上の所定の位置に輝点がでるかどうかも大きく変化する。所定の位置に輝点がでないということは，本来濃度の異なる2層の境界が不明瞭になることに直接つながる。すなわち分解能の低下になる。

今，Nなるカウント数の領域と $N+\Delta N$ なる領域を識別するためには，NとNの変動の比率がNと ΔN の比率の10倍必要であるとすると（10は経験ファクター）

$$\frac{N}{\sqrt{N}} \geqq 10\frac{N}{\Delta N} \qquad \text{すなわち} \quad \sqrt{N} \geqq 10\frac{N}{\Delta N} \tag{8-11}$$

他方，仮に変動がなくてNがそのまま CRT 上の明るさだとして，相対的に明るさが20%変化すれば識別できるとすると（20%は経験ファクター）

$$N+\Delta N \geqq 1.2N \qquad \text{すなわち} \quad \Delta N \geqq 0.2N \tag{8-12}$$

したがって（8-11）式と（8-12）式を同時に満足する必要がある。

次に，画面上のある境界層の識別能（分解能）を考える。

X線像の場合，10cm×10cm の画面において，幅1mm・長さ10mm の境界層が識別できれば良いとすると，Fig. 8-15 のように100画素×100画素に分けて考えられ，境界層は幅1画素長さ10画素である。全画面を Tsec で露出すると，この境界層にビームが滞在する時間は T/1000sec である。したがって，Ncps の強度のときの境界層のカウント数は $N \cdot T/1000$ カウントである。そこで（8-11）式より

$$\sqrt{N \cdot T/1000} \geqq 10N/\Delta N \tag{8-13}$$

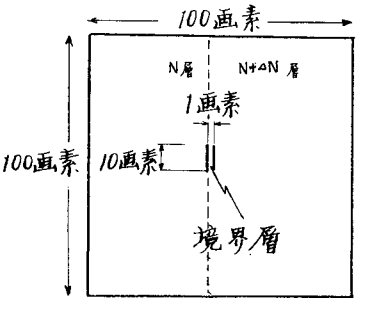


Fig. 8-15 画素による境界層の表示

たとえば，N=10000，T=100 とおくと $\Delta N \geqq 3162$（すなわち，約32%以上の濃度変化）であることが必要となる。このときは（8-12）式も同時に満足している。また N=1000 で $\Delta N=200$ のとき $T \geqq 2500$ であることが必要となる。2500sec というのはあまり実用的でないので，1000cps 程度では20%程度の濃度変化をシャープな像にすることは困難であることを意味する。

以上のことから，X線発生領域の大きさと像倍率の立場からは充分良い分解能が期待できる場合であっても，通常のX線像表示法では，実際に作像されたものからは識別困難なことといいかえれば分解能が悪いことがしばしばあり得ることが判る。

著者らはX線像のコントラストを向上させるための装置を商品レベルですでに開発しているが*，この装置を用いて，コントラストを向上させたときの視覚上の分解能向上の例を Fig. 8-16 に示す。試料は真鍮で，α 相(Zn=34.8%) と β' 相 (Zn=40.6%) における ZnKα X線像を撮影した。20KV，0.01μA の条件で，このとき電子線径 0.2μm 以下，X線発生領域 0.7μm である。したがって，×1000 の像の上では 1mm の分解能が本来あるはずである。Fig. 8-16 の(b)は通常の作像法である。X線強度は α 相で約 5000cps，β 相で約 5800cps である。また露出時間は 160sec である。(8-13) 式に N=5000，ΔN=800，T=160 を代入すると左辺 $\sqrt{N \cdot T/1000}=28.3$ で右辺 $10N/\Delta N=62.5$ となり，α 相と β' 相の境界層を識別できないことが判る。(8-12) 式の左辺 $\Delta N=800$ は右辺 $0.2N=1000$ よりやはり少し小さいので，α 相と β' 相の明るさ比較もはっきりしないことが判る。事実，Fig. 8-16 (b)の像では α 相と β' 相の明るさの違いがかろうじて判る程度で境界は判らない。Tを長くして (8-13) 式が成立するようにすると，T≒780 必要である。勿論

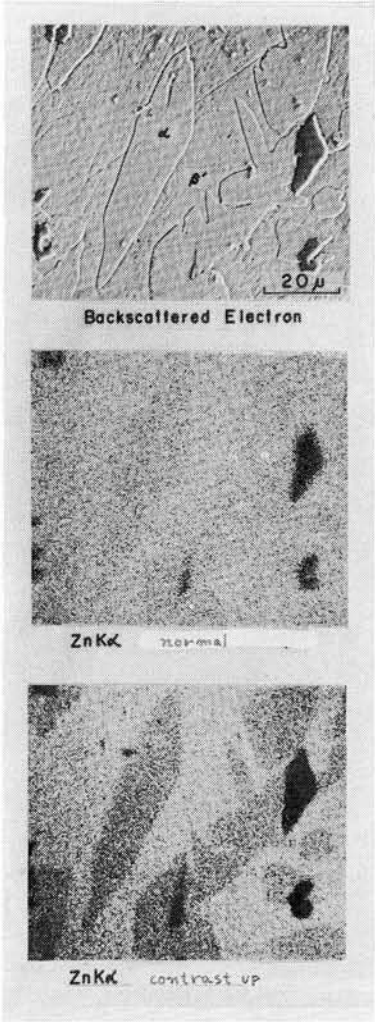


Fig. 8-16 真鍮における ZnKα X線像

---

* 装置の詳細についての記述は省略するが，概略次のとおりである。

装置は(1)スケールダウン回路，(2)ゲート制御回路，(3)ゲート，(4)タイマの4つの主要な回路から構成される。タイマはユニジャンクション・トランジスタ・マルチバイブレータでそれ自身 t_0 の時間間隔で周期的にスタートするばかりでなく，スケールダウンされた入力信号 n_s/m によっても常にスタートされるようになっている。そして，もしゲートが閉じている状態であれば，入力信号はゲートを開く作用しかしないが，もしゲートが先に入った入力信号によってすでに開けられている状態であれば，出力信号がゲートを通って外に出る。なお，この場合，入力信号の時間間隔 t がタイマの時間間隔 t_0 より短かければ出力信号を外部に取り出すことができるが，t が t_0 より長ければ出力信号を外部に取り出すことはできない。

このようにして希望されるある一定レベル以下のX線信号が引算され，結局X線像のコントラストが強調されることになる。

このときも（8-12）式は成立しないので，それほど明瞭になるわけではない。(c)の写真はX線像のコントラストを増幅する装置を用いて N≒1500, ΔN≒1500 になるようにセットし，T＝400 で撮影したものである。このとき（8-13）式の左辺は 24.5，右辺は10となる。α 相と β' 相のコントラストおよび境界は明瞭である。

8-6 結　言

走査像の分解能は装置の基本性能と試料の性質から最終的写真処理に至る多様な要因に左右される。本研究でも第２章から第７章までの内容は当然走査像の分解能にも直接関係したものであった。本章では EPMA・SEM の像に関係が深く，走査なるが故に生ずる次の２点について検討を加えた。その第一は主に電子線像に関するもので，現在慣習として行なわれている分解能評価法に対する考察である。この結果として次のように結論される。

分解能の定義を「本来分離している２点を，分離された２点として測定し得る能力」とするのは一理あるが，ビーム径（というより信号発生領域）が対象物より大きくても分離が可能であり，しかも，測定された２点間の距離がビーム径が大きい方がかえって接近し，あたかも分解能が良いように見えることが起り得るので，この定義では不十分である。「本来間隔ｄで分離している２点を，間隔ｄで分離された２点として測定し得る能力」と定義するべきである。そして，さらに「周期的組織に対する分離能は一般の分解能の定義とは区別する」ということを付加すべきである。

第二はX線像の場合である。X線信号は量子数が比較的少なく，コントラスト制御が困難であることや統計変動が大きいことのために，像の上での視覚的分解能が良くない。経験ファクターを取り入れながら「カウント数，露出時間，２層間の濃度差」と「２層間のコントラストと境界の明瞭さ」の関係式を提示した。実際のX線像に適用してみたが視覚との良い一致をみている。

総　　括

各種の固体表面あるいは表面局所分析法がますますその重要性と用途を拡げている中で，電子線マイクロアナライザ（EPMA）は装置の完成度・分析技術の充実度・応用面の広さと深さなどから中心的役割を有している。しかし，局所の解析精度というのは単なる検出感度や定量性だけでは論じられない問題，すなわち，得られた情報がどれだけの局所領域から発せられたものであるか，あるいは局所の形状・状態によりどのように変化したのかという問題により大きく左右される。この意味においては，分析装置としての完成度の高い EPMA といえども不充分さや未知なる点が多い。このような認識の上に立って EPMA の空間分解能に関する研究を行なった。

以下，各章毎に主なる内容をまとめる。

第1章は電子と固体の相互作用と EPMA についての簡単な解説である。

第2章では入射電子の固体内での散乱・拡散過程を追跡し，その全体形状と大きさのモデル化を行なった。このモデルは原子番号・原子量・密度および加速電圧から分析現場で簡単に計算と作図ができるもので，最大拡散領域を与えるだけではなく実効距離や電子密度・入射直後の散乱角（この散乱角の表示により微粒子や薄膜においてもこのモデルが利用できる）をも与えるものである。このモデルの精度は大形高速コンピュータを用いたモンテカルロ法により得られた電子軌跡（Murata et al[1971] の結果）との対応により確認された。従来からの理論値では拡散最大距離を散乱角の大きな重元素に対して大きく見積りすぎるきらいがあるが，本研究で提案されたモデルでは，経験ファクターを入れた実効値を併用することにより実用的精度の高いものとなった。

次に第3章では，EPMA の主なる信号である背面散乱電子，2次電子・吸収電子および特性X線の発生過程を追跡し，発生量を求め，空間分解能にとって最重要な発生領域の全体形状と大きさのモデル化を行なった。このモデルは第2章と同様に分析現場で簡単に計算・作図でき，信号の最大発生領域と大半の信号の発生する実効領域とを同時に与えるものなので，局所分析にとって非常に有用である。なお，このモデルでは，背面散乱電子に対しては検出電子のエネルギーによる発生領域の変化が求められるように考慮してあり，2次電子に対しては背面散乱電子の影響が判別できるようになっている。

第4章と第5章では第3章の結果をもとにして，局所が不均一な場合すなわち大半の実用試料の状態において空間分解能がどのように変化するかを調べた。内容としては，a．薄膜・微粒子でのふるまい。b．境界でのふるまい。c．表面薄層の電子線像コントラスト。d．薄層の量的把握について考え，局所分析において留意すべきこと，および，より高分解能を得るための加速電圧条件を求めた。試料密度，平均原子番号，分析元素なども空間分解能に関係するがこれらは分析者に設定の自由がなく自由度のある分析条件は加速電圧である。

第6章では，表面の傾斜や凹凸の反映を検討した。傾斜面や凹凸（斜面とエッヂの組み合せと考えられる）面では発生領域も変化するが—発生領域が小さくなる例として Wells[1970] が行なった low loss electron を用いた高分解能の反射電子像の追試を市販装置で行ない良好な結果を得た—，強度変化が大きく，真の組成変化とは異なる変化を示すので間接的に空間分解能が変化する。2次電子の場合は逆に凹凸による発生量の変化を利用してアラサ（一般に凹凸の高さで定義されている）測定が行なえることを示した。これは2次電子の凹凸依存性の原因としてエッヂ効果の占める割合が大きいため，エッヂの高さが入射電子の侵入深さ以下（厳密には最大エネルギー損失深さ以下）ではエッヂ効果による2次電子増加量とエッヂの高さとがほぼ比例することによるものである。斜面の場合，X線信号は背面散乱因子と吸収効果がともに変化することの影響を受けて変化するが，加速電圧が低くなると分析結果への影響が小さくなることが判った。

第7章では空間分解能に間接的な影響を与える装置系について，特に試料周辺形状について実験的に考察した。電子線に対しては，いわゆる一般に2次電子像といわれるものにおける反射電子の役割—陰影をつけるメリットとエッヂ分解能の低下のデメリット—について述べ，X線に対しては主に斜面とエッヂ効果とX線検出器位置（取り出し角度と水平方向）の関係を求めた。総合的にはX線分析の空間分解能は，高いX線取り出し角度と低い加速電圧のもとで向上する。そして最後に

第8章では，EPMA・SEM の主要なデータ表示法である走査像の分解能を論じた。画素を用いた模式的表示により，信号発生領域と同程度かやや小さい組織の走査像では，組織が変形したり大きさがかなり変化すること（たとえば，接した2点がより接近した小さな2点となったり，離れた2点が1点となったりする）を示した。電子像の場合，一般に行なわれている分解能定義・測定法（たとえば2点間距離）が見かけ上の分解能を良く見すぎることを指摘した。X線像に対しては，コントラストが視覚上の分解能を大きく左右することを述べ，2層の濃度差が明瞭に判り，且つその境界を判別するために必要なX線信号条件を与えた。

謝　　辞

本研究を結ぶにあって，終始懇切な御指導と御鞭達をいただいた大阪大学工学部精密工学科・山田朝治教授に心から御礼申し上げます。

また，研究内容に関して大阪大学工学部応用物理学科・橋本初次郎教授ならびに鈴本達朗教授から多くの有益な御助言・御指導をいただきましたことを深く感謝いたします。

大阪大学プロセス工学・庄野利之教授，大阪大学工学部精密工学科，築添正教授・川辺秀昭教授をはじめ精密工学科の諸先生には論文の検討をしていただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

本論文作成にあたり，神戸大学工学部・米持政忠教授からは暖かい御指導と激励をいただきました。また，神戸大学理学部・神田貞之助名誉教授ならびに関西学院大学理学部・新谷隆一教授には色々とお世話になりました。ここに心から御礼申し上げます。

本研究をまとめるにあたり，島津製作所取締役科学計測副事業本部長・遠山健次郎博士ならびに分析センター部長・築山宏博士には種々御便宜を計っていただき，終始励ましと御助言をいただきましたことに心から感謝の意を表わします。

本研究の遂行にあたり，島津製作所分析センター・荒木武氏，正木俊行氏には実験の協力をしていただいたことを深く感謝いたします。また，島津製作所の固体表面分析装置グループの諸氏には色々有益なディスカッションをしていただいたことに深く謝意を表わします。

参 考 文 献

Archard GD (1961) J. Appl. Phys. **32** 1505

Bethe HA (1930) Ann Physik Lpz. **5** 325

Birks LS (1963) Electron Probe Microanalysis, John Wiley and Sons Inc, New York

Bishop HE (1965) Proc. Phys. Soc. **85** 855

Bishop HE (1966) X-ray Optics and Microanalysis (R. Castaing, P. Deschamps and J. Philibert eds.) Hermann, Paris p. 153

Bishop HE (1968) Brit. Appl. Phys. J. Phys. D, Ser. **2** **1** 695

Bronshtein IM and Segal RB (1960) Sov. Phys. Solid State **1** 1365

Brown DB, Wittry DB and Kyser DF (1960) J. Appl. Phys. **40** 1627

Castaing R and Descamps P (1955) J. Phys. Radium **16** 304

Castaing R (1960) Advance in Electronics and Electron Physics, **13** 317 Academic Press, New York

Castaing R and Henoc J (1966) X-ray Optics and Microanalysis (R. Castaing, P. Deschamps and J. Philibert eds.) Hermann Paris p. 120

Colby JW, WiseW N and Conley DK (1967) Advan, X-ray Anal. **10** 447

Cosslett VE and Thomas RN (1964) Brit. J. Appl. Phys. **15** 883

Dekker AJ (1958) Solid State Phys. **6** 251

Duncumb P and da Casa C (1967) Conf. Electron Probe Microanalysis, Inst. Phys. and Physical Soc. London

Duncumb P and Reed SBJ (1968) Quantitative Electron Probe Microanalysis

Green M and Cosslett VE (1961) Proc. Phys. Soc., **78** 1206

Hachenberg O and Brauer W (1959) Adv. Electronics Electron Phys. **11** 413

Heinrich KFJ (1966) X-ray Optics and Microanalysis (R. Castaing, P. Deschamps and J. Philibert eds.) Hermann, Paris p. 159

Kanaya K and Okayama S (1972) J. Phys. D : Appl. Phys. **5** 43

Kanaya K and Ono S (1978) J. Phys. D : Appl. Phys. **11** 1495

Kanter H (1957) Ann. Phys. **20** 144

Kanter H (1961) Phys. Rev. **121** 681

Kanter H (1970) Phy. Rev. **1** 522

Kollath R (1956) Handb. Phys. **21** 232 (Berlin : springer-Verlag)

Koshikawa T (1973) 博士論文

Koshikawa T and Shimizu R (1974) J. Phys. D : Appl. Phys.

Kulenkampff Hand Spyra W (1954) Z. Physik **137** 416

Laberrigue-Frolow J and Radvanyi P (1956) J. Phys. Radium **17** 944

Lye R G and Dekker A J (1957) Phys. Rev. **107** 977

Matsukawa T (1973) 博士論文

Matsukawa T, Murata K and Shimizu R (1973) Phys. Stat. Sol. (b) **55** 371-383

Matsukawa T and Shimizu R (1974) Jap. Appl. Phys.

Matsukawa T, Shimizu R, Harada K and Kato T (1974) J. Appl. Phys. **45**. No. 2

Matsukawa T, Shimizu R and Hashimoto H (1974) J. Phys. D : Appl. Phys., **7** No. 2

Mott NFand Massey HSW (1947) The Theory of Atomic Collision, Clarendon Press, Oxford.

Murata K, Matsukawa T and Shimizu R (1971) Jap. J. Appl. Phys, **10** 678-686

Murata K, Matsukawa T and Shimizu R (1972) Proc. 6 th Int. Conf. on X-ray Optics and Microanalysis (Shinoda G, Kohra K and Ichinokawa T eds.) pp. 105-112 Univ of Tokyo Pross, Tokyo.

Nigam BP, Sunderesen MK and Wu Ta-You (1959) Phys. Rev. **115** 491

Oatley CW, Nixon WC and PeaseRFW (1965) Advan. Electron. Electron Phys. **21** 181

Palmberg PW (1973) Anal. Chem. **45** 549A

Pockmann LT, Webster PL, Kirkpatrik P and Harworth K (1947) Phys. Rev. **71** 330

Sawatani T, Murota S and Sakata S (1965) 26回応物学会（北海道）

Shimizu R, Murata K and Shinoda G (1966) X-ray Optics and Microanalysis (R. Castaing, P. Deschamps and J. Philibert eds.) Hermann. Paris. p. 127

Smith J V and Stenstrom R C (1965) Mineralog. Mag. **34** 436

Streitwolf HW (1959) Ann. Phys. **3** 183

Thomas Sand Pattinson EB (1970) J. Phys. D : Appl. Phys. **3** 349

Uchiyama I (1964) 鉄と鋼 **50 5** 794

Webster PL, Hansen WW and Duvenek FB (1933) Phys. Rev. **43** 839

Wells OC (1970) Appl. Phys. Letters **16** 151

Wentzel G (1927) Z. Physik **40** 590

Williams EJ (1932) Proc. Roy. Soc. **A130** 310

Wilson R (1941) Phys. Rev. **60** 749

Wittry DB (1966) X-ray Optics and Microanalysis (R. Castaing P. Deschamps and J. Philibert eds.) Hermann, Paris p. 168

Worthington CR and Tomlin SG (1956) Proc. Phys. Soc. **69** 401

本研究に関連して著者が発表した論文は次のとおりである。

1. X線マイクロアナライザによる化合物薄膜の組成決定・窒化物薄膜の分析
   伊藤昭夫，三沢俊司，副島啓義：真空 Vol. 13 No. 12 p. 413 (1970)
2. High Resolution Electron Probe X-ray Microanalyzer
   H. Soezima, G. Date, Y. Katayama and M. Iwanaga : X-ray Optics and Microanalysis (G. Shinoda, K. Kohra and T. Ichinokawa eds.) Univ of Tokyo Press. Tokyo p. 311 (1972)
3. Improvements in Electron Beam Scanning Display Method
   T. Wakabayashi, T. Miyake, G. Date and H. Soezima : X-ray Optics and Microanalysis (G. Shinoda, K. Kohra and T. Ichinokawa eds.) Univ of Tokyo Press. Tokyo. p. 287 (1972)
4. Spatial Resolution of SEM Signals
   H. Soezima : Electron Microscopy (C. J. Arceneaux ed) Claitor's Pub. Div. Los Augels p. 436 (1972)
5. 電子線マイクロマナライザによる表面分析の深さ
   副島啓義：X線分析の進歩Ⅶ（分析化学会編）p. 71 (1975)
6. 電子線励起によるX線を用いた表面局所の状態分析
   副島啓義：X線分析の進歩Ⅶ（分析化学会編）p. 77 (1975)
7. Influence of the Small Topography of the Specimen Surface on Electron Surface Analysis
   H. Soezima : Solid Surfaces (R. Dobrozemsky, F. Rudenauer, F. P. Viehböck and A. Breth eds.) Vienna p. 2293 (1977)
8. Solid Surface Observation at Very Low Accelerating Voltage (200 V～1 KV) by Scanning Electron Microscope
   H. Soezima : Surface Science (H. C. Gatos ed.) North-Holland and Publishing Company. Amsterdam. (1979) (in press)

また，本研究に関連して著者が行なった口頭発表と解説は次のとおりである。

1. EPMA における分析値におよぼす加速電圧の影響
   若林忠男，副島啓義：金属学会14 (1965)
2. 低加速電圧における分析
   若林忠男，副島啓義：応用物理学会 10p-F-1 (1965春期)
3. X線マイクロアナライザの軟組織への応用
   副島啓義，萱島敬一，伊達玄：応用物理学会 8a-K-4 (1967秋期)
4. X線マイクロアナライザによる酸化物の分析

若林忠男，副島啓義：分析機器 Vol. 6　No. 12　p. 800 (1968)

5. 走査像における分解能

副島啓義：島津評論 Vol. 26　No. 3　p. 129 (1969)

6. X線マイクロアナライザにおける分解能向上

副島啓義：応用スペクトロメトリー A2 (1970)

7. SEM における低加速電圧（数百ボルト）の利用

副島啓義：電子顕微鏡学会 A-Ⅱ-19 (1973)

8. SEM 像の分解能と画質の考察

片山幸昭，副島啓義，正木俊行：電子顕微鏡学会 (1973)

9. 薄膜分析の量的把握

副島啓義，正木俊行：電子顕微鏡学会 D-Ⅲ-03 (1974)

10. 局所分析の空間分解能と解析精度

副島啓義：島津評論 Vol. 32　No. 1　p. 3 (1975)

11. EPMA による表面分析の空間分解能

副島啓義：表面 Vol. 13　No. 7　p. 422 (1975)

12. SEM 信号による微細表面アラサの測定

副島啓義，平居暉士：電子顕微鏡学会 (1977)