

九州大学中央分析センター

19

# センター ニュース

昭和62年12月

## 目 次

分析機器解説シリーズ (19) . . . . .	1
走査型電子顕微鏡	
トピックス . . . . .	4
流れ系を利用した迅速滴定分析法	
お知らせ . . . . .	7
・高周波2極スパッタ装置の修理について	
・熱分析装置の修理について	
・集中法粉末X線回折計の修理について	
・利用料金について	

分析機器解説シリーズ(19)  
走査型電子顕微鏡

工学部 片田江 由紀子

1. 装置の原理

走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope = SEM)は固体物質の表面の直接観察を目的として考えられたもので、いまや固体を扱う研究に不可欠な必需品となっている。

装置の原理図を図1に示す。電子銃でつくられた約50 $\mu$ 電子線束は2つまたは3つの縮小レンズによって約100の電子線束に縮小され、試料面に照射される。このプローブを走査用コイルによって2次的に試料表面上を走査させ、このとき試料面から発生する二次電子をシンチレータ-光パイプ-光電子増倍管の検出系を用いて電気信号に変換する。この信号を増幅して電子線束と同期して走査する陰極線チューブ(cathode ray tube = CRT)のグリッドに送り、CRTのビームを輝度変調し、テレビと同様な方式により2次的な走査線を得る。走査像の倍率は、偏向コイルの電流値によって決まる試料表面上の走査幅とCRTの走査幅との比で決定され、通常数10倍から10万倍程度の範囲で可変である。

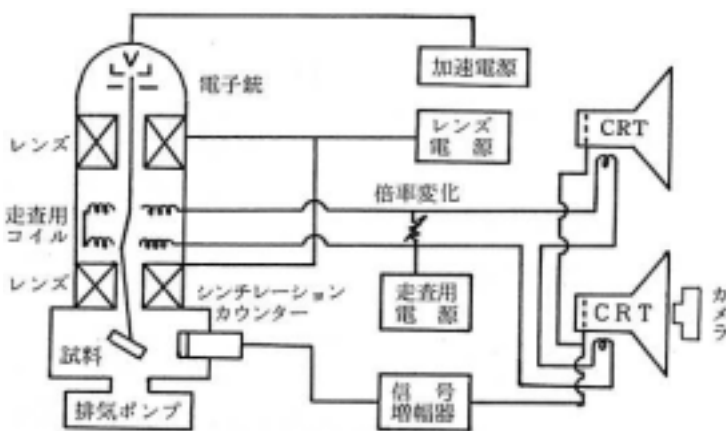


図1 SEMの原理図

電子線を試料に照射した場合、その入射点からは図2に示す種々の信号が放出される。その強度は入射点の形態、化学組成、結晶の配向などに関する情報を含んでいる。このうちSEMで最も多く使われているのは、入射電子が衝突して試料原子をイオン化させる結果、誘発される二次電子(Secondary electron)である。二次電子の放出量は入射線の試料面に対する入射角(図3)に大きく依存し、近似的に $1/\cos$ に比例する。二次電子のもつエネルギーは30eV程度までで、平均約5eVとされており、検出器の前に10kV程度を印加することにより、すべての方向に飛び出した二次

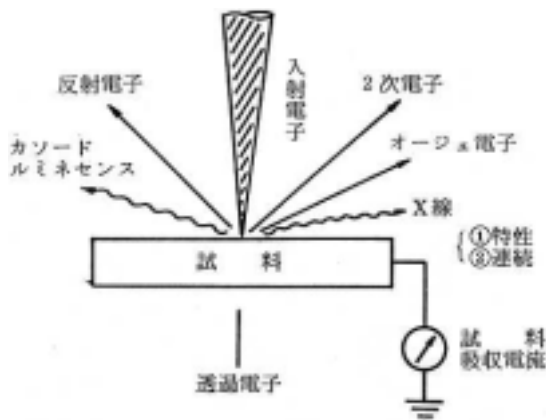


図2 試料から発生する信号

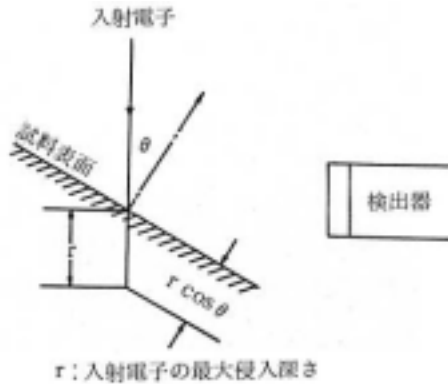


図3 二次電子効率の入射角依存性

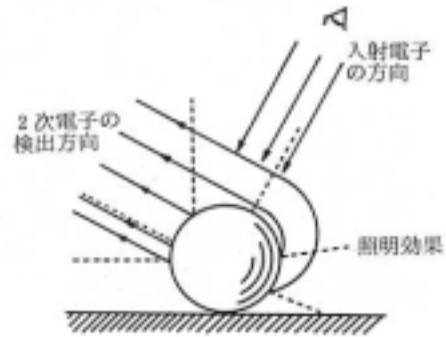


図4 二次電子の検出

電子を一つの方向に容易に集めることができるので照明効果が優れている（図4）

一方、反射電子は入射電子が試料の表面層の原子と衝突し、あまり大きなエネルギー損失を受けずに反射して飛び出したもので、直線的な軌道を取り検出器に捕集されるので陰影の激しい像となる。

これらの像をまとめると以下の様になる。

二次電子線 試料から放射される低エネルギーの二次電子を集めて作られる像で、高分解能像が得られる。

反射電子像... ・エネルギーの高い反射電子から得られる像で、発生量が試料の形状や組成によって大きく変わるので、凹凸像や組成像を観察するのに適している。

透過電子像 薄い試料を透過した電子で作る像で、走査透過電子顕微鏡（scanning transmission electron microscope = STEM）の分野で扱われる。

その他、X線像、オージェ電子線などがある。

## 2. SEMの特徴

表面を直接観察できる。

透過型電子顕微鏡(transmission electron microscope = TEM)では、電子線が透過しない試料の場合、レプリカ法などの間接的方法によらねばならないが、SEMでは直接観察できる。したがって、試料作りが簡単で、試料の形状に対する制約が少ない。特にレプリカがとれない微小試料や粉体の観察に有利である（図5）

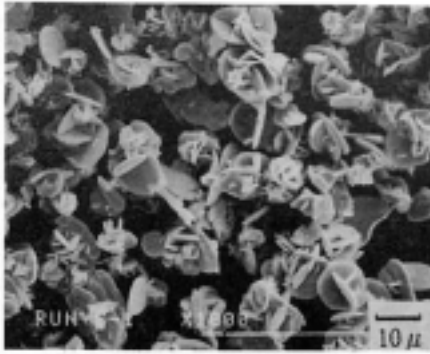
焦点深度が大きい。

電子プローブの開きの角が小さいので光学顕微鏡に比べて焦点深度が大きい。よって凹凸のはげしい試料や粉体の奥部まで観察できる。

低倍率から高倍率まで可変である。

極めて低倍率（数10倍）から高倍率（数万倍以上）まで連続的に観察することができる。

大きな試料でも取り扱える。



酸化スズ粉体



NbN ウィスカー

図5 SEM写真

TEM に比べて非常に大きな試料でも観察することができる。

現在、工学分室に設置している SEM (明石製作所製 MSM6 型) の場合、通常は倍率 30 倍から約 2 万倍で、試料の大きさは 15mm × 5mm 程度のもので観察できる。

### 3. 試料の調製

#### 1) 試料の条件

1. 固体であること
2. 導電性であること
3. 蒸発または昇華が少ないこと

このうち、2 は非導電性であっても後に述べるように電導性物質の蒸着によって観察可能となる。

#### 2) 試料の作製方法

試料は、表面観察では TEM のように薄くする必要はない。塊状、フィルム状、繊維状などのものは導電性接着剤で試料台に固定すればよい。粉状のものは、揮発性溶媒(例えばエタノール)に分散して試料台上に落として乾燥させたものを使うか、両面テープに付着させる方法がある。また、試料の断面あるいは内部を観察したいときは、劈開したり、樹脂に埋めこんで、ダイヤモンドペーパなどで研磨すればよい。

#### 3) 蒸着

試料のうち導電性がないものについては、そのまま観察するとチャージアップ(試料上に電荷が蓄積されて異常なコントラストを示す現象)の原因となるので、試料表面に導電性の物質(Au、Ag、Au-Pd、C、etc)をコーティングしなければならない。簡便さのため、金がよく使用されるが、2 万倍以上では蒸着膜の島状組織が観察されるので注意を要する。炭素は二次電子の放出効率が悪いので高倍率の写実をきれいに撮影するにはあまり適さないが、試料の組成によるコントラストを観測することが可能であるので、反射電子線を撮るのに適している。蒸着膜の厚さは観察する倍率が高い程薄くする必要があるが、試料の状態に応じて 100~500 程度で行う。

### 参考文献

日本電子顕微鏡学会関東支部編、“走査型電子顕微鏡の基礎と応用”、共立出版、東京(1976)

## 流れ系を利用した迅速滴定分析法

工学部 今 任 稔 彦

滴定分析法は、常量ではあるが、精度の高い分析法として今日もなお各種産業の工程管理、品質管理などの分野で広く用いられている。しかし従来の滴定分析法は個別分析であるため、多検体の試料の分析にはやや迅速性に欠ける。自動滴定装置の開発によって、ある程度迅速になってきたが、近年流れ系を利用した、さらに迅速な滴定分析法が報告されている。ここでは、その方法と実例を紹介したい。

図 1(a)は HCl を NaOH で滴定する中和滴定法の例である<sup>1)</sup>。指示薬のプロモチモールブルーを

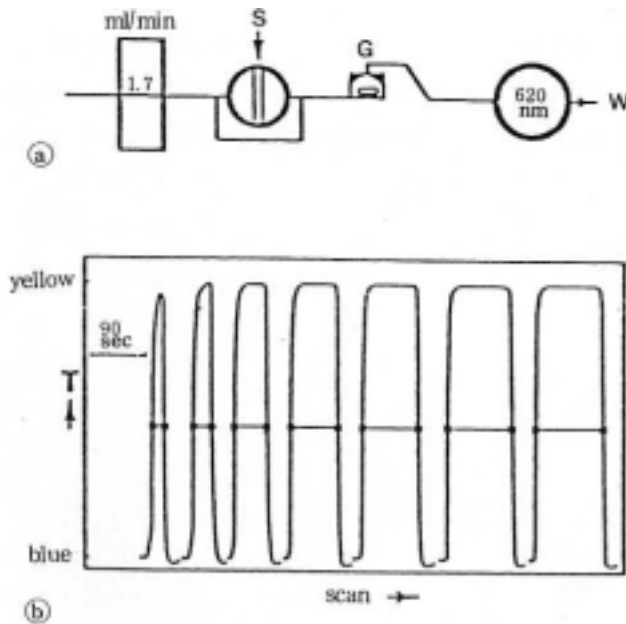


図 1 ピーク巾に基づく中和滴定法

(a)フロー系 キャリア液： $1.0 \times 10^{-3}$  M NaOH+プロモチモールブルー

試料：左から 0.7、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、 $10.0 \times 10^{-2}$  M HCl

S：試料注入器、G：滴定室、W：廃液

(b)検量線ピーク

含む滴定剤の NaOH 溶液を内径約 0.5mm のテフロン細管の中をポンプで約 1ml/min の流量で送液する。S の注入器より一定容積 (200  $\mu$ l) の HCl 試料が流れの中に導入されると、試料ゾーンは細管の中を流れ、500  $\mu$ l 程度の容積をもつ滴定室(G)に導かれる。滴定室ではマグネティックスターラーで攪拌され、滴定剤と試料が混合される。滴定にともない、プロモチモールブルーは青色から黄色に変色するが、さらに流入してくる NaOH 溶液のため、HCl が中和され、再び黄色から青色にも

どる。これを下流に設置した吸光光度検出器でモニターする。この2つの変色の間の“ピーク巾”が当量点までに要した滴定剤の容積となる。図1(b)に得られた検量線のピークを示す。検量線は理論的に試料濃度の対数がピーク巾に比例した直線となる。Ca<sup>2+</sup> イオンなどの金属イオンを分析するキレート滴定についても同様に行える。滴定剤のEDTA溶液をポンプで送液し、これに試料のCa<sup>2+</sup> 溶液を注入する。Ca<sup>2+</sup> はEDTA溶液と結合するとともに遊離のCa<sup>2+</sup> イオン濃度が増加する。これをCa<sup>2+</sup>イオン電極で検出し、得られた矩形状の電位変化の巾を基準に定量する。これらの方法の分析速度は1時間当たり約60試料である。

上記の方法に対して“ピーク高さ”を測定して中和滴定する方法が考案され、「Single point titration」と命名されている<sup>2)</sup>。種々の酸解離定数をもつ酸や塩基を巧みに混合して調製したユニバーサルpH緩衝液をキャリア液として用いている。このキャリア中に酸や塩基の試料を注入するとその濃度に比例してpHが変化するので、これを下流に設置したpHガラス電極で検出し、得られたピークの高さから定量することができる。この方法ではキャリア液の流量を増加することにより分析速度が増加し、1時間当り720試料もの分析が可能であることが示されている。著者らはこの方法がユニバーサルpH緩衝液の代わりに単純な酸-塩基緩衝液を用いても可能なことを報告している<sup>3)</sup>。図2は酢酸-酢酸ナトリウムからなるpH緩衝液をキャリア液とするNaOHやH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>など

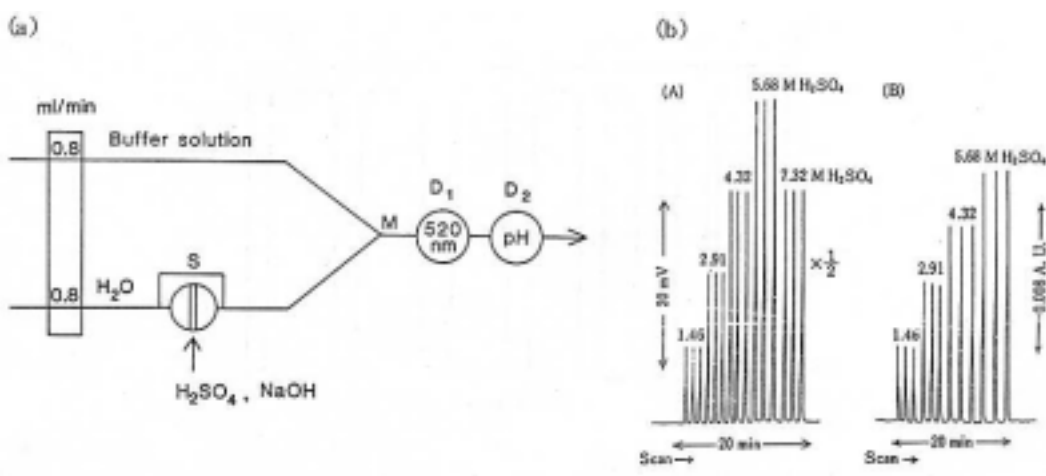


図2 ピーク高さに基づく中和滴定法

(a)フロー系 緩衝液：3.0 M CH<sub>3</sub>COOH-3.0 M CH<sub>3</sub>COONa  
+ 2.0 × 10<sup>-5</sup> Mメチルレッド

S：試料注入器、D<sub>1</sub>：吸光度検出器、D<sub>2</sub>：ガラス電極検出器

(b)検量線ピーク (A) pHガラス電極による検出

(B) 吸光度検出器による検出

の分析例である。緩衝液に加えられたメチルレッドは酢酸と同程度の酸解離定数を持つ指示薬で、注入された酸や塩基と反応して変化した緩衝液組成に対応して変色をするので、酸や塩基濃度をガラス電極の電位変化と共にメチルレッドの吸光度変化のピーク状信号として検出し、その高さから定量することができる。この方法の検出感度は用いる緩衝液濃度に依存するので、この例のような

濃度の緩衝液を用いれば濃厚な酸や塩基の分析も可能である<sup>4)</sup>。この方法は金属イオン濃度緩衝液と重金属イオン電極を用いるキレート滴定や酸化還元系電位緩衝液と酸化還元電極を用いる酸化還元滴定への応用も可能である。

以上“ピーク巾”と“ピーク高さ”を定量の基準とする流れ系滴定分析法について述べたが、“ピーク高さ”法の方がより迅速であるのみならず、試料を連続的にキャリア液と合流すれば連続分析も可能で、各種産業の工程管理の連続モニタリングへの応用が期待される。

## 文 献

- 1) J. Ruzicka, E. H. Hansen and H. Mosbaek, *Anal. Chim. Acta*, 92, 235 (1977).
- 2) O. Astrom, *Anal. Chim. Acta*, 105, 67 (1979).
- 3) N. Ishibashi and T. Imato, *Fresenius's Z. Anal. Chem.*, 323, 244 (1986).
- 4) T. Imato and N. Ishibashi, *Anal. Sci.*, 1, 481 (1985).

\*\*\* お 知 ら せ \*\*\*

高周波 2 極スパッタ (日電アネルバ SPF - 210HRF) 装置の基板ホルダー、水冷配管、水冷コイルの交換修理を行いました。不良の原因は冷却水の中に含まれている Ca、Fe、Zn、Sr 等の析出による水冷系統の閉塞でした。

熱分析装置 (セイコー電子工業 DSC20) の修理を行いました。不良の原因は熱電対の腐食でした。

#### 集中法粉末 X 線回折計の修理について

本年 10 月に、標記装置の湾曲型 PSD (Position Sensitive Detector) の検査をメーカー (STOE 社) に依頼しました。その結果、芯線金メッキに損傷がありましたので、芯線の交換・調整を行っていただきました。その際、この種の損傷を避けるには、次の 2 点を守るように注意を受けました。

1) PSD に Direct Beam を入射させないこと。

2) ガス圧が減少したら、高圧 (電気) を若干下げること。

1) は各利用者で充分注意して下さい。小角あるいは低角での測定の場合は、特に注意が必要です。

2) はセンタースタッフが行いますが、各利用者はラックの CFD の LED の点滅が、線 off の状態で 1~5Hz であることを随時注意して下さい。(詳細はスタッフにお尋ね下さい。)

#### 利用料金について (工学分室)

下記の装置について利用料金が決定しましたので、お知らせ致します。どうぞ御利用下さい。

##### ・新規登録装置

ガスクロマトグラフ質量分析計 (島津製 GCMS-7000 型)

A : 3000 円 / 件 (チャート 2m 以上 1000 円 / m 加算)

B : 1000 円 / 件 (チャート 2m 以上 500 円 / m 加算)

##### ・所管装置

インピーダンス測定装置 (サーボアナライザー ソーラトロン社 1250A 型)

B : 100 円 / 時間

電気炉 シリコニット高熱工業製 BSH - 1020)

B : 150 円 / 時間

金属顕微鏡 (オリンパス BHMJ)

B : 100 円 / 時間 フィルムは測定者が持参する。

A : 担当オペレーターに依頼測定

B : 依頼者が装置を利用