

## 分析機器解説シリーズ(86)

◆EPMAを用いた異種接合材の元素分析例 .....P1

応用力学研究所 基礎力学部門 複合連続体力学分野 松原 蓼壯  
高雄 善裕

◆装置利用経費表 .....P5

◆新設装置の紹介 .....P6

◆お知らせ .....P6

## 分析機器解説シリーズ(86)

## EPMAを用いた異種接合材の元素分析例

応用力学研究所 基礎力学部門 複合連続体力学分野 松原 蓼壯  
高雄 善裕

## 1 はじめに

EPMAはElectron Probe (X-ray) Micro Analyzerの略称であり、日本名では電子線マイクロアナライザーと呼ばれている。1951年にフランスのCastaing<sup>1)</sup>によってEPMAの実用化を目指した最初の発表が行われたとされているが、その後、走査電子顕微鏡(SEM)としての観察機能や、コンピュータによる情報処理機能などが付与され、現在のような総合的な分析機器へと発展してきた。分析方法としては既に完成の域にあり、近年は従来の組成分析から構造解析の分野へ発展しつつある<sup>2)3)</sup>。また、EPMAの標準化の試みも世界規模で進行しつつある。

今回は、EPMAとはどのような分析装置なのかを理解してもらうために、EPMAの原理と分析例

について述べてみる。

## 2 EPMAの原理

EPMAは電子線を試料に照射し、発生する特性X線を面間隔の異なる数種類の分光結晶によって分光し、元素組成を調べる分析装置である。その原理については詳しい解説書<sup>3)</sup>があるので、ここでは簡単に述べる。

図1に示すように、電子線を試料に照射した場合、

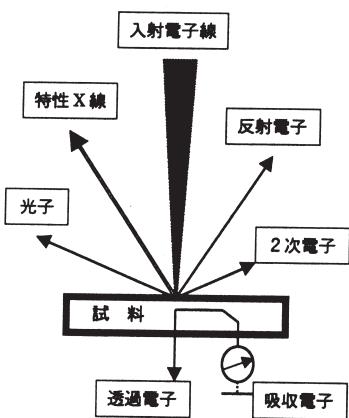


図1 電子線を照射したときに得られる信号

試料からは様々な種類の電磁波、つまりX線、電子、光子などが放射される。EPMAにおける組成分析では主に特性X線を用いる。その

X線検出器には波長分散型(WDS: Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)とエネルギー分散型(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectrometer)の2種類が存在する。

WDSはプラグの回折条件を利用しておおり、試料の測定面、分光結晶、検出器がローランド円と呼ばれる円の円周上に位置している。分光結晶の選択によってBeからUまでの全ての元素についての分析が可能である。また、波長分解能がよいので微量成分に対する検出感度もEDSに比べて1桁程度優れているのが特長である。ただし、その機構から装置は大型で高価なものになる。図2に装置の構成例を示す。

EDSは試料から発生した特性X線を直接半導体検出器で検出し、それを電気信号に変えて分光分析する手法である。検出できる信号の総量に限度があるため微量成分に対しての相対的な感度は悪い。しかし、小さな分析電流でも検出ができるのでダメージを受けやすい試料には有利とされている。

分野が管理・運転しているEPMAには先に述べたWDSのほうが搭載されている。

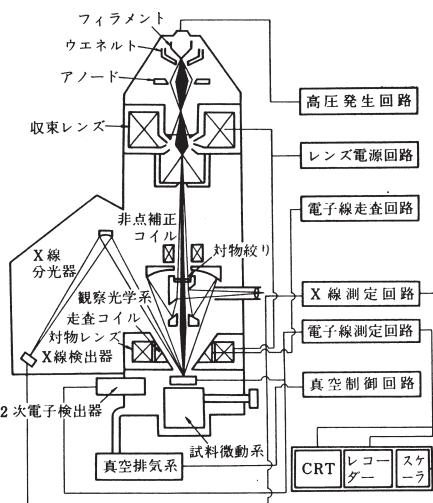


図2 EPMAの構成図

番号、平均密度などによっても、分析の有効深さが異なることは既に知られている<sup>1)2)3)</sup>。Casting<sup>1)</sup>はX線の発生領域深さRに関して(1)の式を示している。

$$R = 0.033(V_0^{1.7} - V_k^{1.7})A / \rho Z \quad \dots \dots \dots (1)$$

また、発生領域の最大径dは、(2)の式で示される。

$$d = d_0 + R \quad \dots \dots \dots (2)$$

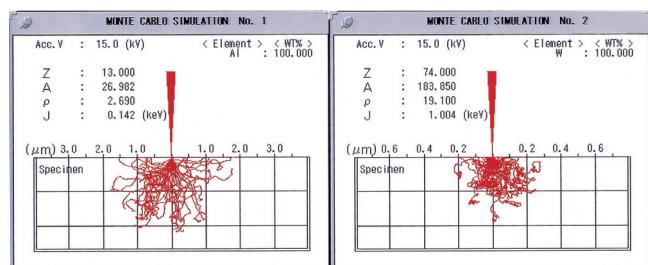


図3 電子線進入深さのモンテカルロシミュレーション(左がAl、右がW)

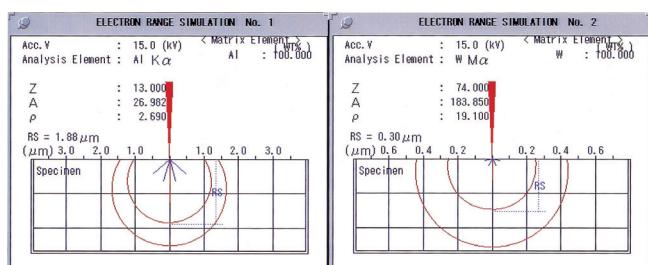


図4 電子線照射によってX線が発生する領域(左がAl、右がW)

$V_0$ は加速電圧(kV)、 $V_k$ は臨界励起電圧(kV)、Aは分析部位の平均原子量、Zは平均原子番号、 $\rho$ は平均密度、 $d_0$ は照射電子線の直径である。

近年、コンピュータの高性能化・低価格化により簡単な電子状態計算や分子軌道計算がユーザーレベルでも可能になってきている。EPMAのワークステーションにおいてもモンテカルロ法を利用して、X線の拡散領域の深さをシミュレーションすることができる。

今回は、AlとFeおよびWについて計算を試みた。入射する電子線の加速電圧の値は5.0kVから30.0kVまでの間で5.0kVづつ変化させている。使用したZ、A、 $\rho$ 、Jの数値は全て理論値とし、組成は簡便のため純度100%にしている。図3は、AlとWの試料の表面に加速電圧15kVの電子線が照射された際に、電子線の侵入深さが試料内でのようになるのかを示したものである。図4は、そのときにX線が発生する領域を円で示したものである。外側の円は電子の最大拡散領域で、

### 3

## X線発生の有効深さ

分析の際によく尋ねられるのが、表面からどのくらいの深さの情報が得られているのかということである。EPMAの場合は加速電圧だけではなく、試料の分析部位の平均原子量、平均原子

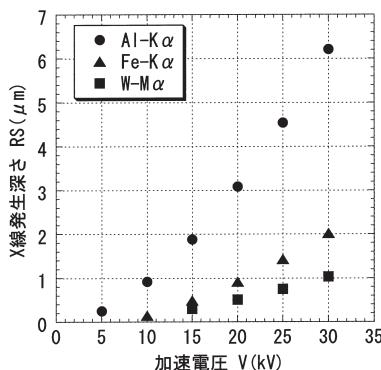


図5 加速電圧とX線発生深さの関係

加速電圧とX線発生の深さRSの関係である。計算からは加速電圧を大きくするとX線発生深さもやや加速的に大きくなっているのが分かる。WやFeに比べてAIの値が大きいが、これは、対象元素が軽くなるほど電子線が深く侵入するためである。

EPMAで厚さ数μm程度の薄膜を分析するときは、シミュレーションによってどの程度の深さと径の情報が得られるのかを予め確認し、そして、母材の影響を受けないように分析の条件を選択しなければならない。

## 4 EPMAの分析

### 1 点分析

点分析は定性分析や定量分析を行う場合に用いる手法である。例えば歯科用ガラスセラミックのように軽い元素や重い元素が多数混在しているときは、照射する電子線の線径を大きくして分析部位を広くとらなければならない。

対象が化合物の場合は、得られた各々の元素の分析データから化学成分の等価計算を行う。元素数が多い場合は結構面倒な計算になる。

### 2 線分析

近年はワークステーションに記憶させたマッピングデータから線分析例を作図する場合が多い。X線検出器がWDSなので精度のよい線分析例を得ることができる。

### 3 マッピング分析の実例

マッピング分析はある面積における組成成分

内側の円RSが実効的なX線の発生領域(≒分析領域)である。RS部位で発生したX線が試料の表面から放射してEPMAに検出される。図5は、元素の分布を調べるものである。対象領域が狭いときは電子ビームスキャナであるが、広い場合には電子ビームの方向と対象面方向のずれの影響が顕在化するので、ステージスキャナで分析を行う。

超軽元素の酸素O、軽元素のシリコンSi、重金属のルネウムReについての各々の分析例を以下に示す。図6はO元素の分析例である。分析した試料は次世代の航空機用として開発中のCFRP/AI積層板である。炭素繊維とAI金属が直接接触するとガルバニック腐食が起きるが、その直接接触が電気的絶縁性をもつアルマイト膜Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によって防がれているのが分かる。図7は、Si元素の分析例である。分析した試料は歯科セラミック/貴金属の接合材である。セラミックと貴金属が多孔質層を介して機械的に接合されているのが分かる。図8は、Re元素の分析例である。分析した試料は核融合装置用の耐熱材料として開発されたW/Re/CCの積層材である。各層の定量分析からW/Re積層構造のC拡散バリアシステムが明らかにされた。

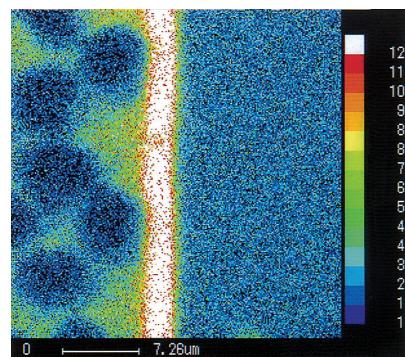


図6 O元素のマッピング分析の例（航空機用 CFRP/AI積層板）

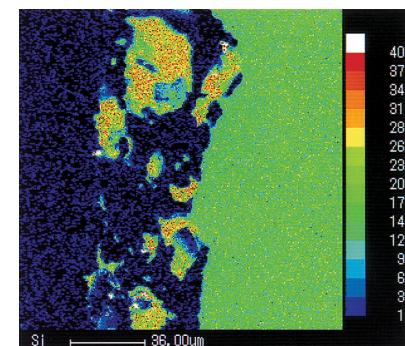
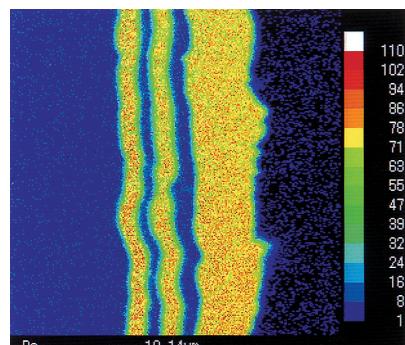


図7 Si元素のマッピング分析の例（歯科セラミック/貴金属）

図8 Re元素のマッピング分析の例  
(核融合装置用のW/Re/CC積層型耐熱材料)

#### 4 状態分析の実例

先に述べたとおり、EPMAでは試料から発生した特性X線を用いて分析を行っている。したがって、同じ元素から発生した特性X線であれば、同じ波長に現れる。しかし、化合物では化学結合することによって、外殻・内殻エネルギーは単体のものとは少しずつ異なる。この違いはピークのシフトやピーク形状の変化としてあらわれることが知られている<sup>3)</sup>。このことを利用すれば、EPMAを構造解析に利用することも可能である。このような分析方法を状態分析といい、かなりの元素と化合物について研究が進められている<sup>3)</sup>。分析の際は対象元素に対する最適な分光結晶や特性X線の種類などを選ぶ必要がある。

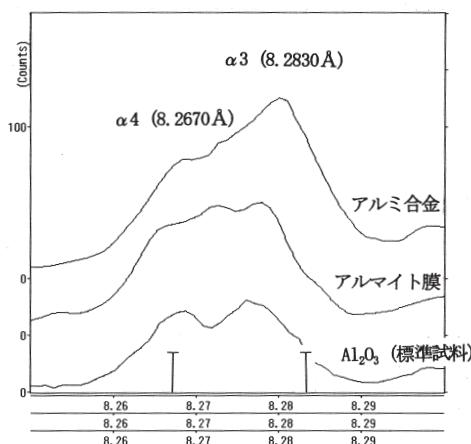


図9 アルマイト膜の状態分析の例 (CFRP/Al接合部)

接合部に施しているものである。分光結晶にADP(二水素リン酸アンモニウム)を用いた。比較のために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の標準試料とアルミ合金(A2024)のピークも示している。EPMAによる100件以上のプロファイルの集計からは、Alと $\text{Al}_2\text{O}_3$ では $\alpha 4$ と $\alpha 3$ の強度の比に明瞭な差があることが確かめられている。そして、 $\alpha 4/\alpha 3$ の強度が0.7程度より小さければ金属アルミであり、ほぼ1であれば酸化物の $\text{Al}_2\text{O}_3$ とされている<sup>3)</sup>。アルマイト膜は理論値からのピークのシフトや $\alpha 4/\alpha 3$ の強度の比が $\text{Al}_2\text{O}_3$ のそれとよく似ていることから、酸化物であると思われる。同時に行った定量分析からもAl:Oの組成比が2:3であるという結果が得られている。以上から、アルマイト膜は酸化物の $\text{Al}_2\text{O}_3$ であると同定することができる。

#### 5

#### 構造解析の問題点

通常、化学結合状態の分析にはESCAが用いられることが多い。ESCAはX線を試料に照射して得られた光子を測定している。したがって、試料を構成する物質の結合エネルギーを得ることになる。これに対して、EPMAの場合は、たとえば最外殻から1つ内側の殻へ移動した電子のエネルギー差を測定していることになる。EPMAの状態分析の特長は数 $\mu\text{m}$ の微小部の情報が得られることであるが、実際には幾つかの不便が伴う。それは、遷移金属のL線が対象の場合には自己吸収効果を考慮に入れなければならないことや、他の元素の影響により対象金属の価数とピーク位置や形状の変化との相関が得られない場合もあることである。また、電子線の照射熱によって試料の本来の状態を変えてしまう場合もある。したがって、EPMAの状態分析を完全にESCAの代わりに使用することはできない。残念ながらまだその段階には至っていないといえる。

#### 6

#### 最後に

以上、EPMAの原理と分析例について述べてみたが、EPMAがどのような分析装置であるのかを理解してもらえば有難い。使用した分析例や計算例はいずれも当該分野が管理するEPMAによって得られたものである。

#### 文 献

- 1) R. Castaing: Ph. D. Dissertation ( Univ. Paris, 1951)
- 2) 志田あづさ : EPMAによるAZ91D化成処理皮膜の表面分析と構造状態解析への応用、表面技術, Vol.51, No.5, P.500, (2000)
- 3) 副島啓義 : 電子線マイクロアナリシス、日刊工業新聞社、(1987)

## 中央分析センター(筑紫地区)装置利用経費表

No.	装置名	利用経費(円)				備考	
		A		B			
		1件当り	1時間当り	1件当り	1時間当り		
1	超高感度示差走査熱量計(DSC6100)☆			3,000		試料容器持参(予備あり)	
2	高感度示差走査熱量計(DSC6220)☆			2,000	800	試料容器持参(予備あり)	
3	オージェ電子分光分析装置(JAMP-7800F)☆			8,000		教官が付き添って操作	
4	X線光電子分光分析装置(AXIS-165)☆	12,000		8,000		教官が付き添って操作	
5	蛍光X線分析装置(PV9500)☆			1,000		液体窒素で検出器冷却	
6	*4軸型自動X線回折計(CAD-4)☆	100,000				試料の結晶性重要	
7	Weissenbergカメラ☆	2,000		1,000			
8	光交流法比熱測定装置☆	10,000		4,000		厚さ100μmの薄膜	
9	*超伝導核磁気共鳴装置(JNM-GSX500)☆	3,000	6,000				
10	レーザー粒径解析装置(LPA-3000/3100)☆			3,000		90度透過光。温度可変	
11	顕微赤外分光分析装置(MFT-2000)☆				500	付属装置使用の場合は	
12	赤外分光分析装置(FT/IR-550)☆				500	500円追加。顕微は温度可変。	
13	原子間力顕微鏡(NanoScopeⅢa)☆			1,000		カンチレバーは利用者で用意	
14	超高压物性測定装置☆			10,000	1,000	1件は2週間以内	
15	光散乱光度計(SLS-600)☆			3,000		角度依存性。温度可変	
16	霧囲気中液体急冷装置☆			5,000		ノズル持参	
17	ラウエカメラ☆			200		透過、背面ラウエ	
18	高周波2極スパッタ装置(SPF-210HRF)☆	2,000		1,000		屋上クーリングタワーの掃除時々必要	
19	ラバープレス☆	1,000		500		1回	
20	二次イオン質量分析装置(SIMS4000)			10,000			
21	ICP発光分析装置(SPS1700HVR)			2,500			
22	表面形状測定装置(DEKTAK 3)			2,000			
23	X線吸収スペクトル測定装置(R-EXAFS2000T/F)	10,000					
24	レーザーラマン分光光度計(NRS-2000)			2,000		1時間超過するごとに千円追加	
25	高性能走査顕微鏡(JSM-6340F/-5310)			3,000	1,000	ビデオプリンター用紙、ポラロイドカメラフィルム持参	
26	走査型オージェ電子分光分析器	15,000		8,000		教官が操作	
27	蛍光寿命測定装置				1,500		
28	FTラマンシステム				1,500		
29	偏光変調高感度反射フーリエ赤外分光システム				1,500		
30	*EPMA(電子線マイクロアナライザー)	4,000				①オペレート技術料:4,000円/試料・日～ ②面分析、点分析:2,000円/視野・成分、点 ③電子像:600円/視野・枚 ④カラープリント:800円/枚	
31	*超伝導核磁気共鳴装置(JNM-ECA600)	5,000				表中は最低料金。	
32	*固体高分解能核磁気共鳴装置(JNM-ECA400)	15,000				測定法による細かい料金は要問い合わせ。	
33	*超伝導核磁気共鳴装置(JNM-LA400)	3,000					

(1) 上記経費欄中、A欄は担当オペレーターに依頼、B欄は依頼者が装置を利用した場合の経費を示します。

(2) 上記経費表中の\*印は、担当オペレーターが操作する装置で依頼者は操作できません。

(3) ☆印はセンター所管装置を示します。

(4) 利用時間は1時間単位で計算します。

## 新設装置の紹介

### 示差走査熱量計(筑紫地区)

セイコー電子(株)製 DSC6220

仕 様: 測定温度範囲	-150~725°C
測定方式・範囲	熱流束型・+/-100mW
ノイズ/感度	0.8 μW / 1.6 μW
昇降温速度	0.01~100°C/分
試料容器	密封型・オープン型・簡易密封型
ソフトウェア	MUSE(各種熱分析モード、データ変換)

設置場所: 分析センター(筑紫地区)307室(熱分析室)

利用料金: 1時間当たり 800円(依頼者自身による測定の時)



## お知らせ

- (1) 2極スパッタ装置の冷却系統が詰まり、装置使用が一時不可能になりました。原因は屋上のクーリングタワー内に生えた大量の藻でした。クーリングタワーの藻の除去と屋上から1階までの循環パイプの清掃、圧力スイッチの清掃を行いました(筑紫地区)。
- (2) 先日の猛烈な台風(8月30日(月))で、屋上2階の実験水用水タンクの蓋が飛ばされました。分析センター内の各装置は、停電に備え、前もって電源を切っておりましたので被害はありませんでした(筑紫地区)。
- (3) NMR装置のシム電源を交換修理しました(GSX500 筑紫地区)。
- (4) 最近、筑紫地区では土曜・日曜日に何の届け(時間外届け)もなしに、しかも入室記録の記載もなく、守衛さんを呼んでセンター玄関のカギを開け、かつてに装置を利用している学生(しかも1人で)がいます。これはセンター所管の装置をかつてに使っていることになりますし、安全上問題がありますので、規則にのつとった利用をお願いします。

## 編 集 後 記

統計物理学国際会議に出席のためインドのバンガロールに7月の初め1週間ほど滞在した。格安航空券を使ったのでソウル、ニューデリー経由となつたが、ニューデリーでは深夜到着後、飛行機から降りて税関を通過するのに(立ちっぱなしで)3時間かかった。翌日は、気温42°Cの熱風の中で、大変なところに来たと思ったが、室外でネクタイをしているインド人を何人か見て驚いた。バンガロールは南インドのデカン高原の中にあり、緯度は約13度でフィリッピンのマニラより南に相当する。太陽がぎらぎらか、と思っていたら、意外に雲が多く、気温もせいぜい30°C程度で過ごしやすかつた(帰ってきた福岡の方がよほど暑く、日差しを強く感じた)。バンガロールはインドのIT産業の中心らしく(タタ研究所やラーマン研究所などもあった)、他の都市に比べ町や乗り物、人々の服装がきれいで経済的に急発展を遂げている様子であった。それでも町は混雑し、交通道徳はなく、野良犬はうろうろし、牛は道端に横たわり、貧富の差は激しく、我々外国人と現地の人々とでは、料金体系が数十倍違っていた。知り合いの仲間は次々といろんな場面で力モにされた。食べ物、飲み物で腹具合が悪くならない日本人はまずいなかつたので、何を食べるのにもおつかなびっくりであった(それでも、牛乳、くだもの、ジュース、真っ黒にハエの集つたチャイなど何にでも挑戦した)。この近辺では物理学者のラーマンが生まれ、ずうーと南では天才数学者ラマヌジャンが生まれている。バンガロールから東へ数百km行った海岸都市チェンナイ(マドラス)近くのカンチープラムやマハバリープラムはヒンズー教のセンターらしく、多くの美しいヒンズー寺院が新旧取り混ぜてあつた。7世紀には三藏法師(玄奘)が訪れており、当時は仏教寺院もたくさんあつたらしい。ともあれ、インドには仙人みたいな人のいる国として、深い尊敬の念を持っていたが、行ってみるとその壯絶な現実に、現代インドの深い病根を見たような気がした。

## 九州大学中央分析センターニュース

第86号 平成16年10月1日発行

九州大学中央分析センター(筑紫地区)  
〒816-8580 福岡県春日市春日公園6丁目1番地  
TEL 092-583-7870/FAX 092-593-8421

九州大学中央分析センター工学分室(箱崎地区)  
〒812-8581 福岡市東区箱崎6の10の1  
TEL 092-642-3832/FAX 092-642-3832

ホームページアドレス <http://www.bunseki.cstm.kyushu-u.ac.jp>