

EPMAの定性分析標準の講習会に参加して

材料・化学系（材料物性工学科）湯口 実

1. 研修期間・場所

期 間 2000年6月6日～9日

場 所 日本電子（株）

2. 研修目的

金属材料などを研究する上で、構成元素の含有量や分布状態の同定、析出物や介在物の組成決定は重要な要素である。今日これらの分析方法としてEPMAは一般的に用いられている。

本講習会は、EPMA分析の基本である定性分析標準コースであり、その操作法および分析方法を習得することを目的とする。

3. 研修内容

本学の機器分析センターに設置されているX線マイクロアナライザ JXA-8900R（日本電子（株）製）と同じ型のEPMAで定性分析の講習会を4日間行った。初日の午前中にEPMAの基本原理、構造を習い、そのあとは、実際に装置を操作しながらの実習があった。以下にEPMAはどのような分析装置なのかを説明して研修報告とする。

3.1 EPMAとは

電子プローブマイクロアナライザEPMA(Electron Probe Micro Analyzer)とは、細く絞った高エネルギーの電子線を試料に照射して、試料から発生する各種信号を検出し分析する機器である。試料に電子線を照射すると図1に示すように多くの信号が試料から発生する。

EPMAはこれらの信号のうち、二次電子、反射電子の信号を利用して試料の形態、組成の差を観察しながら、あるいは光学顕微鏡を通して分析視野を決めて、特性X線の信号を利用してその場所の組織や元素の分布を知る装置である。それらをまとめたものを表1に示し、図2に各種信号から得られる走査象を示す。

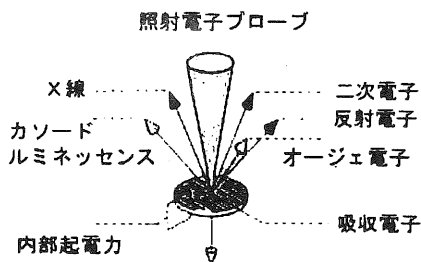


図1. 試料から得られる各種情報

表1. 主な信号と利用目的

	信号	目的
1	二次電子	形態観察
2	反射電子	組成観察 凸凹観察
3	特性X線	元素分析

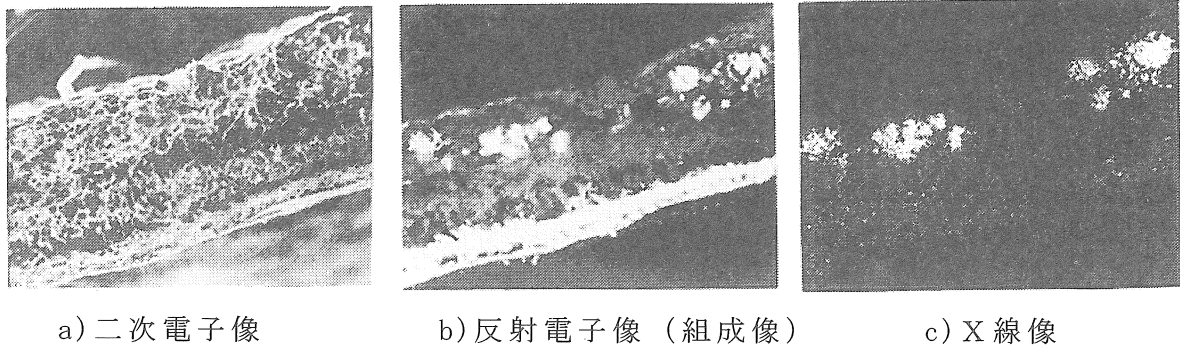
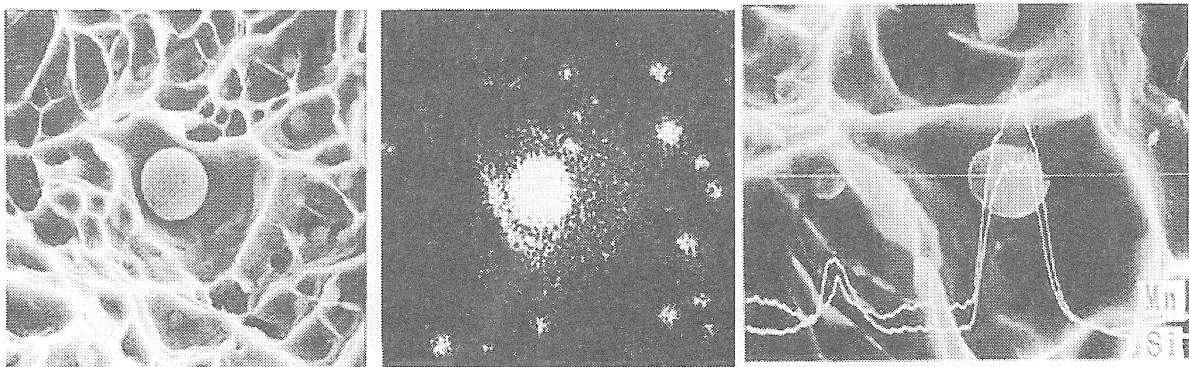


図2. 各種信号から得られる走査象

3.2 分析手法

EPMAには面分析、線分析、点分析の三つの分析手法がある。図3に各種分析手法の分析結果例を示す。

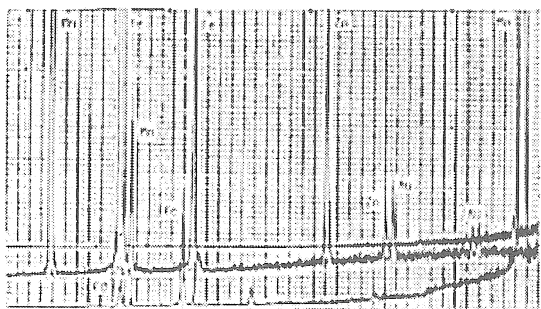
- ①面分析・・・試料の表面形態、組成、元素の二次元分布の観察
- ②線分析・・・試料上の一方向、一次元の元素分析の測定
- ③点分析・・・試料上の一点の定性分析、定量分析



a) 面分析 1

b) 面分析 2

c) 線分析



d) 定性分析

	重量 濃度	原子 濃度	相対 強度	ZAF
S	16.20%	37.83%	16.96%	0.955
Cu	10.32	12.16	10.12	1.019
Ag	62.03	43.06	55.46	1.118
Sb	11.30	6.95	7.69	1.469
合計				

e) 定量分析

図3. 各種分析手法

3.3 二次電子、反射電子、特性X線

加速された電子が試料に照射されると、その一部はエネルギーをあまり失わ

ず後方に散乱され反射電子となる。残りの電子は試料中の原子と衝突、散乱をくり返しながらか、試料に拡散、浸透していく。この電子の散乱の過程で試料中の電子がたたき出され二次電子が発生する(図4)。また、試料中の原子との衝突過程でX線が発生する。このX線は図5のように元素固有の波長(エネルギー)を持った特性X線と、波長が連続的に分布する連続X線に分けることができる。特性X線の波長を測定することにより試料の元素を知ることができ(定性分析)、その強度を測定することにより元素量を知ることができる(定量分析)。

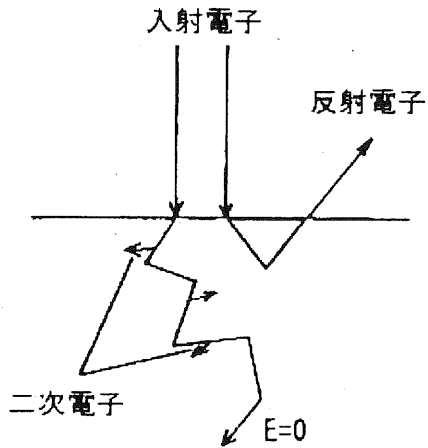


図4. 試料中の電子のふるまい

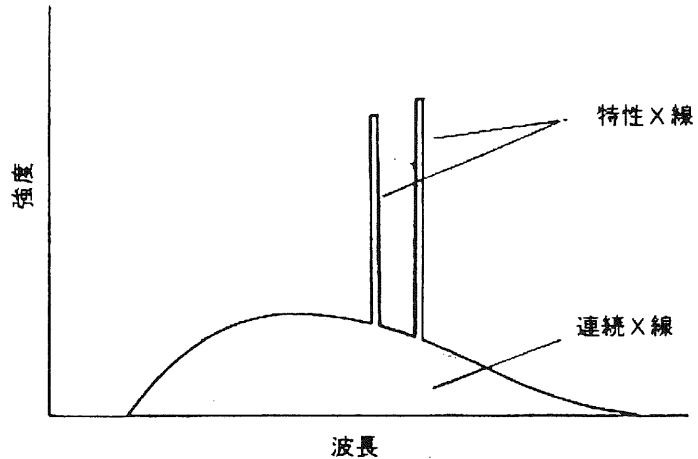


図5. 特性X線と連続X線

3.4 EPMAの基本構成

- ①電子銃・・・高エネルギーの電子線を発生させる。
- ②レンズ・・・電子線を細く絞ったり、試料への電子線量を調整する。
- ③偏向コイル・・・走査像を得る。また、面分析、線分析、点分析の各分析手法に合わせて電子線を制御する。
- ④試料ステージ・・・試料を移動する。
- ⑤検出器・・・二次電子、反射電子、X線等の各種信号を捕らえ、電子信号に変換する。

二次電子検出器は、シンチレータ(蛍光体)と光電子増倍管を組み合わせたもので、試料から発生した二次電子はエネルギーが低いためシンチレータの表面に印加した10kVの高圧で加速され、光に変換される。この光は、ライトパイプを通して光電子増倍管(PMT)で電流として増幅され電流信号として取り出される。電子線を試料上で走査することにより二次電子像が観察できる。

反射電子検出器には、半導体検出器などが使われる。試料の真上に位置しており、反射電子を電流信号として取り出す方式で、演算による信号処理で、平均原子番号に対応したコントラストが現れる組成像や、表面形状に対応した凹凸像を得ることができる。

X線分光器には二種類あり、一つは波長分散型分光器(WDS)、もう一つはエネルギー分散型分光器(EDS)である。WDSはブラッグの回折条件を利用した分光器で、分光結晶には単結晶を使用するが、最近では軽元素X線用に多層分光素

子(LDE)も使用される。EDSは検出器にSi半導体を使い、これにマルチチャンネルの波高分析器を組み合わせている。表2にWDSとEDSの比較を示す。

表2. WDSとEDSの比較

	WDS	EDS
分解能	~10eV	~150eV
P/B比	300~1000	~100
検出限界	~0.01%	~0.2%
検出効率	EDSの約1/100	良い
多元素同時分析	分光器の数	全元素
試料と検出器の幾何学設定精度	~10 μm	2~3mm
面分析(X線像)	×500~	×10~

3.5 試料条件

EPMA分析において試料が備えるべき条件としては、

- ① 固体であること
- ② 真空中で収縮、変形をしないこと
- ③ 電子線の照射に物理的、化学的に安定であること
- ④ 導電性があること
- ⑤ マウント可能な大きさであること

⑥ 試料表面はできるだけ平面で水平であること(特に定量分析時)等が挙げられる。図6に一般的な処理法を示す。

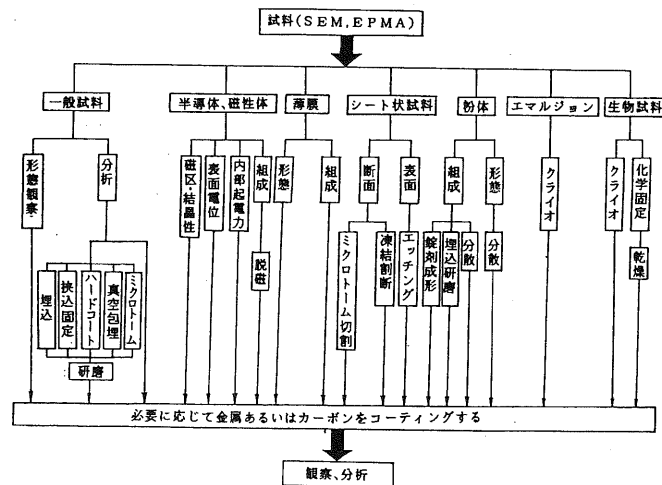


図6. 主な試料とその処理法

4. 所感

今回の講習会は私を含め3人の少人数で行われ、EPMAの全くの初心者である私でもなんとか理解することが出来る程度の内容でありよい講習会であった。実際、機器に触れて操作しながらの講習は非常に理解し易く、今回は定性分析だけの講習会であったが、定量分析やカラーマップなどのさらに高度な分析技術を習得できるように努めたい。