

解説

ISO/TC202 における EPMA 分析に関する標準化の現状

村山 順一郎

住友金属テクノロジー (株)
〒660-0891 兵庫県尼崎市扶桑町1-8

(2005年8月11日受理 ; 2005年10月11日掲載決定)

各種製品の研究開発やその評価技術としての物理分析手法の重要性が世界的に重要視され、1991年に北京で第1回国際標準化委員会が開催され、表面化学分析技術に関する国際標準化委員会(ISO/TC201)とマイクロビーム分析に関わる国際標準化委員会(ISO/TC202)が同時に設立された。ここでは、ISO/TC202における国際規格作成の動向をEPMA分析の規格作成を中心に紹介する。

Direction of international standardization on EPMA analysis in ISO / TC202

Jun'ichiro Murayama

Sumitomo Metal Technology, INC. 1-8, Fusu-cho, Amagasaki, Hyogo 660-0891

(Received: August 11, 2005 ; Accepted: October 11, 2005)

ISO/TC202 has been established in order to make the international standard concerning the micro-beam analysis, in 1991. Four sub-committees and two working groups are included in this technical committee. China is in charge of the chairperson and the secretary for this technical committee. The scope of ISO/TC202 is the analyses being lower than 10 μm for depth and 100 μm^2 for area, based on electron irradiation and also electron and photon detection.

The objective instruments are Electron Probe Micro-analyzer (EPMA), Analytical Electron Microscope (AEM) and Secondary Electron Microscope (SEM).

The guidance of these standardizations is introduced in this paper.

1. はじめに

近年、エレクトロニクス分野で代表されるように、産業界における製品開発の主流が金属のみならず各種セラミックスや有機材料の表面や局部に様々な高付加価値機能を付加したものへと移行している。すなわち、重厚長大の時代から軽薄短小のそれへと明らかな変遷の時を迎えている。

したがって、これら製品の評価には、従来多用されてきたマクロな手法は、当然のことながら、ほとんど適用でき得ないことが多く、各種物理分析法

による高精度かつ高感度な表面分析や微小部分分析に頼るところが大きい。このような観点から、世界的に統一された物理分析による評価技術の確立の必要性が要望されてきたが、これまでこれに応える国際統一規格が存在せず、これが原因で国内のみならず国際貿易において種々のトラブルを誘発してきた。

そこで、これら問題を解決すべく各種物理分析法による評価技術に関する国際標準規格(ISO)構築の国際世論が高まり、1991年の北京会議で表面化学

分析技術に関する国際標準化委員会(ISO/TC201)とマイクロビーム分析に関する国際標準化委員会(ISO/TC202)の設立が決定された。我が国では、これら国際委員会設立当初から経済産業省と(財)日本規格協会が中心となってこれら国際標準規格作成のためのリーダーシップをとるべく積極展開を図ってきている。

ここでは、ISO/TC202 における国際標準化の動向を EPMA 分析の規格作成を中心に紹介する。

2. ISO/TC202 の規格作成対象範囲(Scope)

TC201 との規格作成範囲を区分するために、TC202 での規格作成対象範囲は Table 1 のように定義されている。

3. ISO 規格作成の審議期間規定

規格提案から発行に至るまでの各ステージ毎の進捗移行期間(最長)は、ISO 中央事務局の指令により原則 Table 2 のように規定されている。すなわち、規格提案の承認から最長 3 年間で発行まで完成させることが義務付けられている。

Table 1 The scope of standardization in ISO/TC202

電子ビームで固体試料を照射し、発生する電子と光子を検出する技術を扱う。
分析体積は、面積が100 μm^2 以下で検出深さが10 μm 以下を対象とする。
イオンビーム技術など他の技術は将来必要に応じて組み込み採用することとする。

Table 2 The time limits associated with the development of International Standards

Stage	0.5	1y	2y	2.75	3y
NWIP (New Work Item Proposal)					
WD (Working draft)	draft 提出				
CD (Committee Draft)					
DIS (Draft International Standard)					
Publish					

4. 国際組織

まず、ISO/TC202の国際組織をTable 3に示すが、現在の技術委員会は、4つのSub-committee(SC)と2つのWorking Group(WG)から構成されている。設立当初からTCの議長ならびに幹事国を中国がはじめての経験として担当してきている。2005年8月現在のTC202への加盟国は以下の通りである。

Pメンバー国(計12カ国): オーストリア, ベルギー, フィンランド, フランス, イタリア, 韓国, ロシア, 南アフリカ, 日本, 米国, 英国, 中国

Oメンバー国(計11カ国): カナダ, キューバ, エジプト, ドイツ, インド, アイルランド, ポーランド, ノルウェー, ルーマニア, シンガポール, トルコ

5. 国内対応組織

国際技術委員会の活動に対応するための国内対

応組織をTable 4に示す。すなわち、装置メーカーをはじめとする各企業および独立法人研究所の人達で構成されている。

6. ISO/TC202 規格項目

これまでの活動でマイクロビームアナリシスに関する幾つかの国際規格が成立し発行されている。

Table 5とTable 6は、それぞれ、TC202で成立した国際規格および審議中の規格題目を示す。成立した国際規格の内、ISO 14594-2003, ISO 16700-2004およびISO 17470-2004は日本から提案しコンビナーを担当したものである。また、審議中のものについても、ISO 22489とISO 16592は日本から提案、コンビナーを担当しているものである。このように、TC202の活動は、日本からの提案がほとんどで牽引役を務めていると言っても過言ではない。

Table 3 International structure for ISO/TC202

ISO/TC201 議長国：中国 幹事国：中国

技術委員会	規格内容	議長国	事務局		コンビナー	エキスパート輩出国(人数)
SC1	Terminology	米国	米国	WG1	米国&中国 中国&日本	France, UK, China, Japan, Russian China, Japan, UK, Korea, USA, France(5)
SC2	EPMA	中国	中国	WG5 WG6	日本 日本	UK(2), Japan(2), Korea, China, Italy(2), France, Russian, USA, Finland France(3), Japan(2), Russia, Korea, China(2) Italy, Finland, UK, USA
SC3	AEM	日本	日本	WG1	日本	USA, UK, China(2), Japan, Italy, Finland Austria
SC4	SEM	日本	日本		日本	USA, UK, Korea, Japan, China, South Africa, Italy
WG5	EDX	—	—		英国	UK, France, Japan, Finland, USA, China Germany
WG6	EBDA	—	—		中国	UK, France(2), Japan, China(2), Russian South Africa

Table 4 Domestic structure for ISO/TC202

ISO/TC202	対応者	所属	国内委員会	国際委員会
SC1 (Terminology)	田中 幸基 小林 尚 石谷 亨	新日本製鉄(株)先端技術研究所 アルバック・ファイ(株) (株)日立ハイテクノロジーズ	Terminology WG 主査 " 委員 " 委員	SC1/WG2 エキスパート, /WG3 co主査 TC202 Advisory Group member
SC2 (EPMA)	村山 順一郎 高橋 秀之 河合 政夫 木村 隆 源内 規夫 小林 尚	住友金属テクノロジー(株) 日本電子(株) (株)島津製作所 (独)産業技術総合研究所 学識経験者 アルバック・ファイ(株)	EPMA WG 主査 " 幹事 " 委員 " 委員 " 委員 " 委員	SC2/WG5コンビーナ SC2/WG6エキスパート SC2/WG6エキスパート SC2/WG6コンビーナ SC2/WG5エキスパート TC202 Advisory Group member
SC3 (AEM)	日野谷 重晴 鍛冶 和利 砂子沢 成人 木本 浩司 坪川 純之 福島 球珠男 藤本 俊幸 小林 尚	住友金属テクノロジー(株) (株)日立ハイテクノロジーズ (株)日立ハイテクノロジーズ (独)物質・材料研究機構 (株)コベルコ科研 日本電子(株) (独)産業技術総合研究所 アルバック・ファイ(株)	AEM WG 主査 " 幹事 " 委員 " 委員 " 委員 " 委員 " 委員	TC202/SC3 議長 " 幹事 TC202 Advisory Group member
SC4 (SEM)	斉藤 昌樹 神田 公生	日本電子(株) 学識経験者		TC202/SC3 議長 " 幹事
WG5 (EDS)	新井 重俊	(株)堀場製作所		TC202/WG5 エキスパート
WG6 (EBSP)	源内 規夫	学識経験者		TC202/WG6 エキスパート

Table 5 International Standards published in ISO/TC202 (dated July 2005)

国際規格番号	規格題目
ISO 15632-2002	Microbeam analysis - Instrumental specification for energy dispersive X-ray spectrometers with semiconductor detector
ISO 14595-2003	Microbeam analysis - Electron probe microanalysis - Guidelines for the specification of certified reference materials (CRMs)
ISO 14594-2003	Microbeam analysis - Electron probe microanalysis - Guidelines for the determination of experimental parameters for wavelength dispersive spectroscopy
ISO 22029-2003	Standard file format for spectral data exchange
ISO 16700-2004	Microbeam analysis - Scanning electron microscopy - Guidelines for calibrating image magnification
ISO 17470-2004	Microbeam analysis - Electron probe microbeam analysis - Guidelines for qualitative point analysis by wavelength dispersive X-ray spectrometry

Table 6 Standard titles during deliberations in ISO / TC202 (dated July 2005)

規格番号	対応技術委員会	規格ステージ	規格題目
ISO 22309	TC202 / WG5	DIS	Microbeam analysis - Quantitative analysis using energy dispersive spectroscopy
ISO 24173	TC202 / WG6	WD	Microbeam analysis - Guidelines for Electron Backscatter Diffraction Analysis
ISO 23833	TC202 / SC1 / WG1	FDIS	Microbeam analysis - Electron probe microanalysis - Vocabulary
ISO 22493	TC202 / SC1 / WG2	CD	Microbeam analysis - Scanning electron microscopy - Vocabulary
ISO 22489	TC202 / SC2 / WG6	CD	Microbeam analysis - Guidelines for quantitative point analysis by wavelength dispersive X-ray spectrometry
ISO 16592	TC202 / SC2 / WG5	DIS	Microbeam analysis - Guidelines for the determining carbon content in steels using a calibration curve method
ISO 17270	TC202 / SC3 / WG1	NWIP	Microbeam analysis - Test method to determine the experimental parameters for EELS

7. EPMA 分析に関する国際規格

EPMA 分析に関する ISO 国際規格作成の審議は SC2 で行われおり、その実活動は中国広州で開催された第 3 回総会から始まった。規格作成にあたり EPMA の定義について協議された。すなわち、SEM にエネルギー分散型 X 線検出器 (EDX) を装着したものを含めるか否かについてである。

このタイプの装置はヨーロッパで多く普及しているため欧州各国からは EPMA の範疇に含めるよう強い意見が出たが、日本からは次の理由で波長分散型(WDX)とは別個に取り扱うべきことを主張し、結果的に EDX による X 線検出法は SC2 では取り扱わないこととなった。

① EDX は、WDX と比較して、エネルギー分解能が劣り、とりわけ、酸素、窒素、炭素などの軽元素に対する検出感度が一般的に低い。

② WDX では、定量分析のための補正法が理論原則に従っており、その詳細を議論し易いが、EDX での補正法は装置メーカー毎のブラックボックス的要素が大きいため中身を展開した議論がし難い。

SC2 の規格提案を検討する初期段階で、中国から EPMA による隕石の組成分析と場所間の組成均一性評価に関するもの、さらには鋼中炭素量の定量分析といった正に自国益を優先した実用分析の規格

提案がなされたが、日本の意見として、これら実用分析に至るまでに測定パラメータに関する規格作成や定性分析法、さらには定量分析法に関する規格作成など基本的な規格を順次構築した上で実用分析に移るものの必要性を強調し、他国も賛成したため中国からの提案は取り下げられた。このような背景のもと、広州会議で日本から最初の規格として“波長分散分光法のための実験パラメータ決定に対する指針”を提案し、各国賛成のもと実活動が開始した。同時に、中国から“EPMA における認証標準物質(CRMs)の特性付けの指針”に関する規格提案がなされ承認、登録された。

以下に Table 5 と Table 6 の EPMA 分析に関する成立規格および審議中規格の内容を順次紹介する。

7.1 実験パラメータ決定法に関する国際規格(ISO 14594-2003)

“Guidelines for the determination of experimental parameters for wavelength dispersive spectroscopy”

日本から提案した本規格題目は、1994 年 10 月に登録されて以来 2003 年 6 月に ISO 規格となる迄の間、日本を含めた各国代表の ISO 規格作成への不慣れのため、実に 9 年に及ぶ歳月を費やした。この国際規格の適用範囲、記載項目および概要は、以下の通り

である。

〔適用範囲〕 電子線照射による特性X線波長分光分析を行う場合に考慮すべき、照射電子ビーム、波長分光器および分析試料に関連した実験パラメータ決定に関する指針を与えるものである。

併せて、ビーム電流、電流密度、特性X線検出の不感時間、波長分解能、バックグラウンド、分析面積、分析深さおよび分析体積の決定のための手順も定義している。さらに、この規格の適用を限定する目的で、垂直電子ビーム照射のもとで十分に表面研磨した試料の分析に有効で、他の実験条件ではこれらパラメータは単なる参考指標でしかないことを明記している。加えて、この規格がエネルギー分散分光法に対しての用途に設計されたものでないことも記載されている。

〔記載項目〕 記載の概要は、以下の9項目から構成されている。

① 用語とその定義 ② 略語の説明 ③ 実験パラメータとその決定法 ④ 分析結果報告書 ⑤ 付属書A(分析面積決定法) ⑥ 付属書B(分析深さ決定法) ⑦ 付属書C(分析体積決定法) ⑧ 参考文献

〔規格概要〕 この規格は、電子線照射による特性X線波長分光分析に必要な実験パラメータとその決定のための分析者(実際に分析を行う人)を手助けする情報を与えるものである。規定の実験パラメータは、照射電子ビームに関するものとして、加速電圧、ビーム電流、ビーム径およびビーム電流密度が、また、特性X線波長分光器に関するものとしては、X線取出し角、X線検出器、X線強度計数系およびピーク位置の各事項を対象としている。さらに、X線スペクトルに関するものとして、不感時間、波長分解能、ピーク位置およびバックグラウンドの決定法を、分析試料に関しては、試料ステージ、表面粗度および分析体積が扱われている。これらは、電子線照射による特性X線波長分光による定性分析や定量分析をはじめとするEPMA分析に必要なパラメータであり、その定義と共にそれぞれのパラメータの持つ意味を解説している。

7.2 認証標準物質(CRMs)の特性付けに関する国際規格(ISO 14595-2003)

“Guidelines for the specification of certified reference materials(CRMs)”

中国からの規格提案で、上述のISO 14594-2003と同時期に登録されたが、これと同じ理由から発行

は2003年9月まで遅延した。この国際規格の適用範囲、記載項目および概要は、以下の通りである。

〔適用範囲〕 この国際規格は、EPMA分析で使用される認証標準物質に関する勧告と使用に対する指針を与えている。有機および生体材料は適用範囲から除外されている。

〔記載項目〕 記載の概要は、以下の12項目から構成されている。

① 引用規格 ② 用語及び定義 ③ 材料の調整法 ④ 材料の不均質性評価法 ⑤ 標準物質としての安定性評価法 ⑥ 認証標準物質の化学組成決定法 ⑦ 標準物質の取り扱い法(前処理、梱包、輸送、保管) ⑧ 標準物質の認証書 ⑨ 付属書A(不均質性の統計的評価のための手順書) ⑩ 付属書B(EPMA用認証標準物質の分類) ⑪ 付属書C(標準物質の認証書例) ⑫ 引用文献

〔規格概要〕 この国際規格は、EPMA分析で使用する認証標準物質に対する要求特性および標準物質を正しく使用するための指針を与えている。標準物質の不均質性評価に関しては、試料の前処理法、EPMAの分析条件および試験手順がについて記述されており、取得データの統計処理についても詳細に記述されている。さらに、標準物質の電子ビーム照射に対する安定性評価法や化学組成決定法および標準物質の取り扱い方法についても詳細が記述されている。付属書には認証標準物質の分類や認証書についての記述とこれらの例が示されている。

7.3 定性分析法に関する国際規格(ISO 17470-2004) “Guidelines for qualitative point analysis by wavelength dispersive X-ray spectroscopy”

この規格も日本から提案したもので、1998年5月に登録され2004年10月にISO規格となり発行されているものである。この国際規格の適用範囲、記載項目および概要は、以下の通りである。

〔適用範囲〕 この国際規格は、EPMAあるいは波長分散型X線分光器を備えた走査型電子顕微鏡(SEM)で検出したX線スペクトルを解析することにより、試料中の微小特定領域に存在する元素を同定するためおよび特定元素の存在有無を判定するための指針を与えるものである。

〔記載項目〕 記載の概要は、以下の10項目から構成されている。

① 引用規格 ② 用語及び定義と略語 ③ 装

置 ④ 同定の手順 ⑤ 分析条件の設定 ⑥ X線スペクトルの解析法 ⑦ 検出下限 ⑧ 分析結果報告書 ⑨ 付属書A (定性分析結果報告書の例 ⑩ 引用文献

〔規格概要〕 この規格は、EPMAによる微小部の定性分析を正しく行うための指針を与えるものである。定性分析は、X線スペクトルを測定しそれを解析することにより実行される。X線スペクトル測定における注意事項として、照射電子線の加速電圧と電流、X線分光器の分光結晶とその走査速度および高次回折X線の分離のための波高分析器などの測定条件の設定について記述されている。スペクトル解析においては、特性X線のピークを認識するための基準が示されており、検出されたピークの同定を信頼できるX線波長表との対比で行う手順が記述されている。さらに、検出下限の項では、検出されなかった場合の上限の濃度を統計的手法により算出する方法が記述されている。

7.4 定量分析法に関する国際規格(ISO 22489)

“Guidelines for quantitative point analysis by wavelength dispersive X-ray spectroscopy”

この定量分析に関する規格は、2001年3月に日本から提案し一端正式に登録され審議されてきたが長期間 Working draft の段階にあったため、Table 3のISOの新しい進捗管理ルール、すなわち、登録から3年以内に発行まで進めるルール、に反することとなり2003年10月に自動的にキャンセルされた。しかしながら、本規格はEPMA分析で不可欠なことから再度フランスと日本から同じ題目で、ほぼ、同時に再提案された。協議の結果、2004年4月から再度日本がコンビーナを担当しCD(Committee draft)段階から審議が再開された。したがって、現在は2nd Committee draftとして審議中である。この審議中規格項目の適用範囲、記載項目および概要は、以下の通りである。

〔適用範囲〕 この規格は、波長分散型分光器によるX線スペクトル分析で試料中の特定領域に存在する元素の定量を行うための指針を与えるものである。

〔記載項目〕 記載の概要は、以下の13項目から構成されている。

① 引用規格 ② 用語、定義と略語 ③ 定量分析の手順 ④ 定量分析の一般的手順 ⑤ 試料の前処理法 ⑥ 装置の校正 ⑦ 分析条件 ⑧ 標準試料の選択 ⑨ 理論的定量補正法 ⑩

検量線法 ⑪ 分析結果報告書 ⑫ 付属書A(物理的効果と補正) ⑬ 各種定量補正法の概要

〔規格概要〕 この規格は、EPMAの定量分析を正しく行うための指針を与えるものである。先ず、EPMAの定量分析の原理が紹介されており、EPMAで定量分析が可能な元素と濃度範囲さらには試料に対する必要条件が記述されている。これにより、利用者の課題に対してEPMAによる定量分析が有効であるかの判断情報を与えている。次に、正しい試料の前処理法や装置の正常動作確認事項、適切な分析条件の設定法、標準試料選択の基準および定量分析における基本手順と注意事項が記述されている。

7.5 検量線を用いた鋼中炭素量決定法に関する国際規格(ISO 16592)

“Guidelines for the determining carbon content in steels using a calibration curve method”

この規格は、EPMAの実用分析に関するはじめてのもので日本から提案された。2003年3月に登録され現在DIS(Draft International Standard)投票中であり、2005年度中には国際規格として成立し発行される予定にある。鋼中の炭素は強度特性や硬度特性を支配する極めて重要な元素である。鋼の製造工程における炭素量は、化学分析法で決定されることが一般的であるが、例えば、歯車製品の表面部には耐摩耗性向上の目的から浸炭処理が施される。このような局所での炭素の分布および量の測定にはEPMAが多用されてきている。本規格では、炭素量を精確に制御した均質な標準物質を用いて検量線を作成し、これに基づいて鋼中の炭素量を正しく測定するための指針を与えるものである。

この規格の適用範囲、記載事項および概要は、以下の通りである。

〔適用範囲〕 この国際規格は、EPMAにより検量線を用いて鋼中の炭素量を求めるための指針を与えている。適用できる炭素濃度は1重量パーセント未満で、対象鋼も鉄と炭素以外の合金元素の含有量の総和が数パーセント以下の低合金鋼に限定している。さらに、分析体積内に分析精度に影響を及ぼすような大型の炭化物が存在する場合は適用外と規定している。また、この規格はエネルギー分散分光法に利用するために作られたものでないことが明記されている。

〔記載項目〕 記載の概要は、以下の13項目から構成されている。

- ① 引用規格
- ② 標準物質
- ③ 試料調整法
- ④ 電子線加速電圧
- ⑤ 波高分析器の設定
- ⑥ X線分光結晶
- ⑦ バックグラウンド差引き法
- ⑧ 検量線の作成法
- ⑨ 不確かさの評価法
- ⑩ 分析結果報告書
- ⑪ 付属書A(不確かさ評価法)
- ⑫ 付属書B(実分析結果からの不確かさ評価の例)
- ⑬ 引用文献

〔規格概要〕 この規格は、EPMA 分析により標準試料から作成した検量線を用いて鋼中の炭素量を精確に分析するための指針を与えるものである。とりわけ、EPMA による炭素分析においては、試料調整での表面汚染や電子ビーム照射での炭素汚染が分析精度に大きな影響を与えるため、これらを極力低減させるための試料調整法やX線検出法が詳細に示されている。また、高感度で炭素特性X線を検出するための電子線加速電圧、ビーム電流および分光結晶についても記述されている。検出された特性X線強度から真の試料中からの特性X線強度を求めるためのバックグラウンド差引き法についても詳細が記述されている。さらに、標準物質を用いた検量線の作成法についても示されている。付属書では得られた分析結果の不確かさの評価法とその例が示されている。

ら化合物状態を判定するための状態分析としての活用も増しつつある。この判定法に関しては現在我が国でも精力的にデータ収集が進められておりやがて国際標準規格提案をしたい項目の一つである。さらに、今後はEU各国、米国およびアジアからも実用分析に関する規格提案が数多くなされることが予想されるが、国益のためにも我が国の意見が十分反映されるよう努力する所存である。

8. おわりに

ISO/TC202 における国際標準規格作成の動向をEPMA 分析の規格作成を中心に紹介したが、国際委員会が設立された1991年からの数年間は、各国の意見を反映すべくTC202全体の枠組み構築に相当の期間を費やしてきたことは事実である。最近になって日本も含めた各国共にISOの規格作成にも手慣れ、国際標準規格作成の専門的技術審議が本格的に推進されるようになった。

EPMA 分析に関する規格作成は、TC202 設立の当初からいち早くスタートしてきたため、上述のように、基礎的なところは、ほぼ、完成されつつあり、今後はより一層工業界で求められる実用分析に関する規格作成に拍車がかかるものと思われる。国益の観点からも重要な実用分析に関しては日本から積極的提案を行っていく所存である。現在、国内委員会では当面の実用分析に関する規格提案として各種めっき層の組成分析法や多相組織の高精度分離定量法などの規格提案を検討している。一方、EPMA を定性分析や定量分析以外の目的で使用するケースもある。すなわち、炭素、窒素および酸素などの軟X線領域での特性X線ピーク形状の違いか