

解説

## EPMA 装置開発の動向と展望

高橋 秀之

日本電子株式会社 電子光学機器本部  
〒196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

(2005年10月14日受理 ; 2005年12月13日掲載決定)

電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)は機器分析装置の中でも最も確立した分析機器の一つであると言える。米国の J. Hillier が 1947 年に特許を申請し、フランスの R. Castaing が 1951 年に EPMA を開発してから半世紀以上の歳月を経た。この間、EPMA を信頼性の置ける、広い応用範囲を持った分析装置とするために多くの努力が払われてきた。定量化のための研究はほとんど全て欧米の研究者によって進められてきた。一方、日本ではこの分析法を広い範囲に応用するために EPMA そのものの装置を中心に開発が進められてきた。ステージスキャンによるマッピングは、その一つの特筆すべき成果である。これは、微小領域のみならず、大きな試料の元素分布を観察することを可能にした画期的な技術である。この手法は、日本において、基幹産業における鉄鋼製品、自動車部品などの品質評価・管理に多用され、製品開発・品質向上に大きな役割を果たしてきた。この報告では、近年のコンピュータの急速な進歩に促されて、様々な手法に分化、発展し、産業界での利用も増加してきているマッピングを中心に現状を紹介し、今後の展望にも触れる。

## EPMA; Past, present and future: A personal view of an engineer for an instrument manufacturer

Hideyuki Takahashi

JEOL Ltd. Electron Optics Division Application & Research Center Group  
1-2 Musashino, 3-chome, Akishima, Tokyo 196-8558, Japan

(Received: October 14, 2005 ; Accepted: December 13, 2005)

An electron probe microanalyzer (EPMA) is now one of the most established analytical instruments. More than half a century has passed since EPMA was proposed as a patent in 1947 by J. Hillier and developed by R. Castaing in 1951. During these years considerable efforts have been made to improve EPMA as reliable analytical instruments. Most quantification methods in EPMA analyses have been developed by European (Western) scientists. On the other hand, in Japan, developments of EPMA hardware have been mainly advanced to widen the applicability of this analytical technique. Mapping analysis with stage-scanning is one of the break-through technologies in WDS type-EPMA developed in Japan. This analytical method has dramatically extended sizes of analyzed areas from micrometer scale to centimeter scale. The WDS type-EPMA have been, therefore, utilized for various industrial applications and successfully applied as a research tool for high quality products and as a production technology for quality control of parts and products in many industrial fields, such as steel and automobile industries. In this review recent progress in the mapping analysis with the aid of modern powerful computers with reasonable price is mainly reviewed and future directions is briefly discussed.

## 1. はじめに

電子プローブマイクロアナライザー (Electron Probe MicroAnalyzer: EPMA)は、物質に細く絞った電子線 (電子プローブ)を照射し、二次電子像や反射電子像を観察しながら、励起された特性 X 線の波長(エネルギー)を測定することによって定性分析、X 線強度を測定することによって定量分析を行うことができる分析装置である。EPMA 法には、分光結晶を用いて必要な特性 X 線のみを結晶面上で回折させて検出し、その回折条件から特性 X 線の波長を知る波長分散型分光器(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer:WDS)を用いる方式と、Li を拡散させた Si 半導体検出器に X 線を入射させ、X 線の固体電離作用を利用して X 線のエネルギーを知るエネルギー分散型分光器(Energy Dispersive X-ray Spectrometer:EDS)を用いる方式がある。通常、EPMA と呼称される装置には WDS と EDS が両方備えられる。この解説記事では特に断りがない限り EPMA とは WDS 方式の EPMA 法を指すものとする。

EPMA は、Castaing[1]により開発されて以来半世紀を経過し、機器分析装置の中でも成熟した装置であり、多くの分野で利用されてきた。開発当初は、Castaing の指導教官の Guinier の研究が金属組織学であったことから、まずは金属組織の解析用に利用されたようである。しかしながら特性 X 線を利用してミクロンレベルの微小領域での分析ができることが認識されると、地質・鉱物学への分野へも急速に利用されるようになり、微小領域の定量分析の解析能力が優れていることから、岩石・鉱物の組成解析には必須の装置となっていった。アポロ計画で持ち帰られた月の石の分析に Heinrich によって EPMA が利用され、その組成解析は多方面から注目を集め話題となった[2]。定量補正精度の向上のためには、この話題も大きな契機になった。また地質鉱物組織の解析も盛んに行われるようになり、各種補正方法が提案されていった。欧米では、今でも各分野の中でも地質関連で応用される割合は、他の分野での利用される割合を凌駕している。

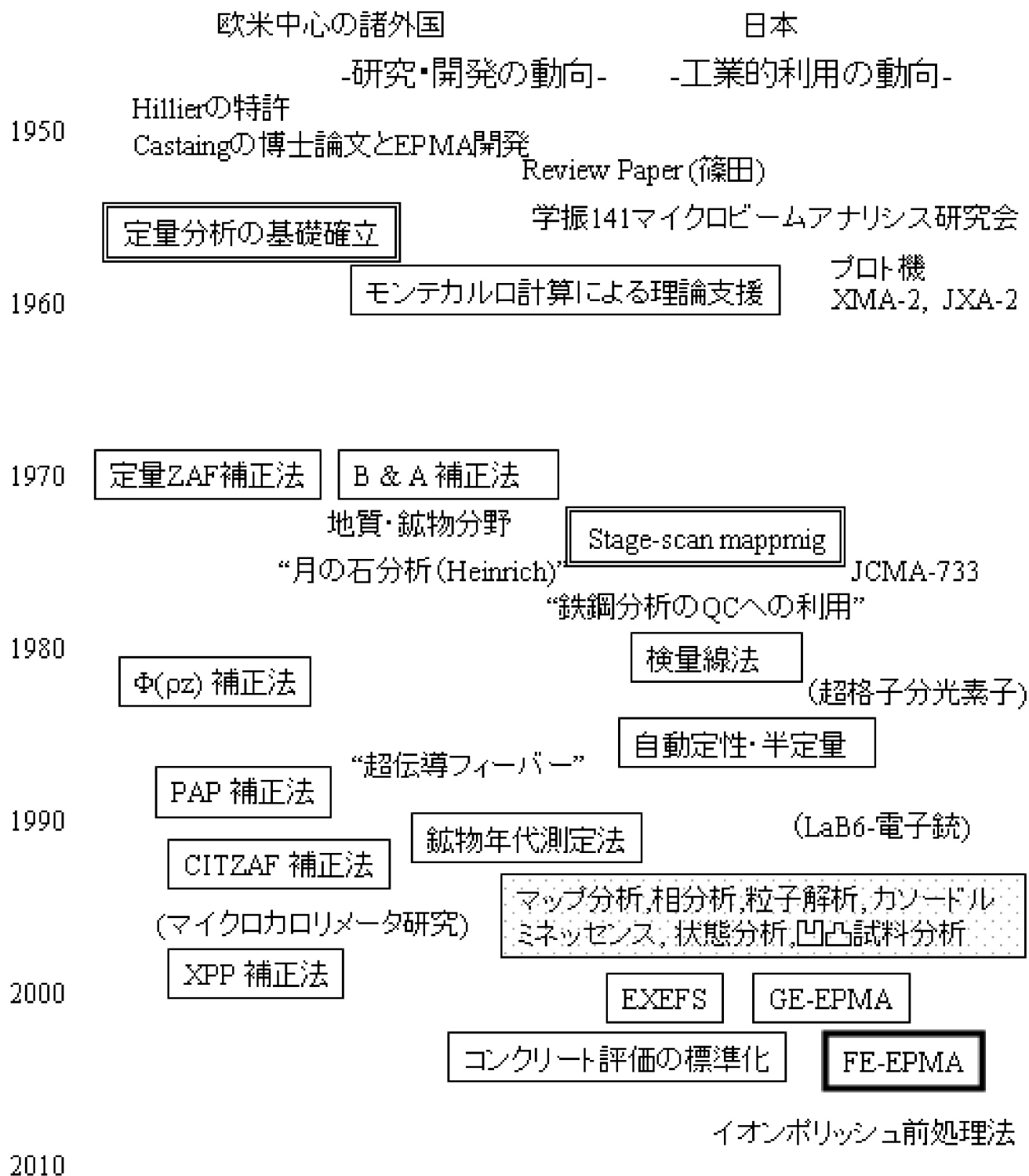
一方、日本国内では産業分野で利用される頻度が高い。これは EPMA の日本における創成期において、産官学連携の国家プロジェクトが数年にわたって展開されたが、この体制に基づいて産業界での EPMA に対する理解も高く、絶えることなく EPMA が利用され続けてきたことに依っている。特に 1970 年代後半には鉄鋼関連企業との共同研究によってステージスキャンによるマッピング手法が

確立された結果、微小領域のみならず工業製品の大きさに対応した大きな領域においても元素分布観察が可能となり、視覚的な元素分布の観察手法が産業界に飛躍的に浸透していった。このような産業界での利用は日本とドイツ以外にはあまり見られなかった現象であったが、最近韓国、中国などにおいても製造業の品質管理に利用されるようになり、日本の品質向上の手法が取り入れられているように感じられる。

## 2. EPMA の開発の歴史

EPMA の創成期より現在までの発展の要点を中心に Table 1 にまとめてみた。まず米国の Hillier が EPMA の特許を 1947 年に得たところから始まる[3]。しかし、上述のように 1951 年に Castaing によって金属組織観察を目的として、光学顕微鏡もいち早く内蔵し、微小領域まで観察、分析できる装置の原型が開発された。彼は微小部での電子の拡散領域のモデル構築、熱による温度上昇モデルに関しても研究し、定量補正の提言も行った。こうした多くの功績によって、彼は EPMA の創始者としての榮譽を担っている。さらに彼の弟子の Philibert らによって材料全般に汎用的に利用できる定量分析のための ZAF 補正が構築され[4]、その後を引き継いだ Pouchou らがさらに ZAF 補正を発展させた  $\phi(\rho z)$ 法を考案しており[5]、このグループはこれらの理論の構築で長い間主導権を取り続けている。物理的なモデルの構築にあたってモンテカルロシミュレーションが早くから利用され、発生関数の構築に有効な手法として活用されてきた。日本でも早くからこの手法の研究がなされ、篠田、志水、村田らの研究は今でも内外から多くの研究者に引用されている。一方、米国を中心とした鉱物・岩石への解析利用は月の石の解析手法として利用され、精度よく迅速に定量することを目的として Bence と Albee[6]が考案した実験則に基づく B&A 法は、コンピュータが高速化、安価となるまでは便利な方法として利用されてきた。しかし最近ではコンピュータが汎用的に利用されるに伴い、B&A 法は地質・鉱物学の分野でも珪酸塩鉱物以外では利用が避けられ、ZAF 補正や  $\phi(\rho z)$ 法が一般的に利用されるようになった。また米国では SEM に EDS を搭載した装置も多く利用されており、これらにも ZAF 法や  $\phi(\rho z)$ 法がよく利用されている。半導体検出器が用いられる EDS 検出器は半導体技術の成果であり、Shockley らのトランジスタの発明や Kilby による集積回路の開発など

Table 1 History of EPMA.



半導体技術の分野で隆盛を誇っていた米国で発明・開発されていったのは当然の成り行きであろう。現行のEDSのエネルギー分解能(～130 eV)はWDS(～10 eV)に比べて低く、定性分析時にピークの重畳に注意しなければならない。また、EDSではX線スペクトルのピーク/バックグラウンド比がWDSに比べて低いために、EDSの検出濃度限界がWDSに比べて高いなど、WDSと比較すると不利な点がある。その一方で、EDSはWDSに比べて少ない照射電流で分析に十分な量のX線を検出でき、分析時間が短い、多元素同時分析が可能であるなど有利な点もある。最近ではさらにWDSなみのエネルギー分解能を持つEDS、すなわちマイクロカロリメータを検出器に用いたEDSがやはり米国NISTで開発されている[7]。

さて、日本においてはすでに1955年には、篠田によってEPMAが主要な研究開発題目として取り上げられ、産官学共同の開発テーマとして国を挙げて研究が始められた。日立、日本電子によって数年の間にプロトタイプEPMAが次々に考案され、その成果として結実されていった。さらに1965年頃から商品機も導入され、日本の各大学および国の研究機関に広がっていった。また機器分析手法として、大学での利用から産業界への利用まで盛んに取り上げられるようになった。田口らの鉄鋼関連および隕石、隕鉄への利用や稲荷山古墳から出土した鉄剣の解析は、画期的な利用方法であった[8]。

今年に入って岩手県博物館の赤沼による最古の鉄剣の解析は、一躍話題となった。これもEPMAの解析能力の高さを表している。海外でも古い遺跡の調査にEPMAがよく利用されている。この日本における利用の中で一つの大きな成果は、鉄鋼業との共同開発によるステージスキャン法によるマップの開発であろう。従来法のビームスキャン法は、低倍率になるほどWDSのX線の集光条件から外れる領域が広くなり、外れた分だけX線強度の低下をもたらす。すなわち低倍率におけるWDS-EPMAでのビームスキャン法によるマップデータはあたかも分布があるように観察される。したがって、それまでマイクロメートルサイズの領域専用と考えられていたEPMAで、従来に比べて格段に広いセンチメートルサイズの領域でも元素分布の観察ができるようになり、その利用範囲が大幅に拡大した。これは日本が誇れるEPMAにおける大きな成果である。本手法によってEPMAが日本の鋼材の

品質管理に有効に利用され、その材質評価への寄与は大きかったと思われる。また超軽元素の検出素子としてLDEが開発されるに及んで、微量炭素鋼に対する定量への利用は一段と活発化し、この方面の研究開発において必須の方法となった。これらの利用に遅れた欧米の鉄鋼業が、高級鋼材の開発競争に遅れをとったとも言われている。最近韓国、中国の鉄鋼製造業でもEPMAがよく利用されるようになったのは注目すべきであろう。また日本の自動車産業においては古くから研究会などが設立されており、早くからEPMAが各工場、関連企業でも利用され、品質管理、材料評価に徹底的に利用されてきた。自動車関連でのEPMAの利用台数も他国を圧倒している。これは品質管理実務者でも高度に教育が行き届き、EPMA程度の分析機器は誰でも利用できる環境が備わっていた状況との関連も強いのであろう。また、セラミックス業界でもいち早く利用され、昨今のチップコンデンサ素子などが微細化されるに及んで、EPMAによる評価手法は必須となっている。さらに半導体、電気電子業界でも同様に利用が盛んである。最近では鉛フリーはんだ、液晶パネルの品質管理でも盛んに利用されている。

工業部品の研究開発、品質管理以外では、警察の鑑識でもその威力は遺憾なく発揮されている。また、医科歯科分野においては硬質な生体組織のみならず、軟質な組織の場合でもサンプリング技術を駆使して利用されている。これらには高度な工夫が凝らされており、電子顕微鏡での利用技術の高さと共通する側面が強く、このような高度な利用技術は日本のお家芸といっても過言ではないであろう。

以上のように、EPMAの長い歴史の中で多くの人、研究機関および企業が関わってEPMAの今日が作り上げられてきたが、日本の貢献、特に利用技術の面での貢献では、面分析さらにはその発展としてのカラーマップの開発とSpectroscopyにおける展開が大きい。そこで以下では、面分析の開発の動向と展望を中心に解説する。

### 3. 面分析への応用

従来、面分析すなわち元素の分布観察は、X線像によって行われてきた。これは、ある一定の強度以上のX線信号パルスを輝点で表し、その集合密度の程度を観察する方法である。二次電子像や反射電子像で形態や組成分布を推定しながら、X線像と比

較することによって、どこの箇所にもどのような元素が濃集しているかをマイクロメートルサイズの領域で調べることができる方法である。やがて1970年代になってコンピュータ支援システムが登場し始めて様相は一変した。単に定量補正を高速で演算するだけでなく、面分析への応用に力を注いだのが日本の研究者達である。まずある二次元領域における電子ビームの走査する区画を細かく分割し(ピクセル)、ある一定の時間ごとに各ピクセルでのX線カウントを収集し、順次コンピュータに格納していく。その後X線強度はほぼ濃度に比例すると仮定して、色尺度(カラーレベル)に基づいて色分けして二次元的な分布像を得る。これがカラーマップというコンピュータ支援によるX線分布像である。前記の初期に利用された点ボチのX線像はアナログ的であるのに対し、後者はデジタル方式のX線像という場合もある。ビジュアルに元素の分布が観測できるので、日本では急速に普及していった。この方式は鉄鋼メーカーとの共同開発により、ステージを駆動させて広い領域でも分布像が得られるよう拡張され、ステージスキャン方式によるカラーマップが登場した。これによって特に製造業においてはビジュアルな元素の分布観察が非常に大きい領域から、微小領域までカバーできる装置として、研究所だけでなく、ルーチンの流れ品検査の品質管理用として生産現場でも利用されるようになった。この技術革新は、EPMAにとって大きな転換点になった。ビジュアルに評価できることから、EPMAを知らない依頼者側にも説明しやすいため、広い範囲の受託研究機関で利用されるようになった。

カラーマップの色の付け方にはいろいろあるが、X線強度の強い、すなわち高濃度側から例えば7段階の階調に分け白、ピンク、赤、黄、黄緑、緑、青、黒の順番にすればある元素を定量的に分布観察できる。これが従来のX線像と決定的に異なる利点であり、標準試料と比較すればカラーレベルを濃度に置き換えることも可能となり、試料の定量的評価をミクロンレベルでしかも微量元素まで分布観察できるようになったのである。しかし、この色付けの仕方は分析者の意図によって様々な切り分け方が可能であるため、目的をもって行なうべきである。場合によっては分布があるにも関わらず、ある一定の強度以下を表示しなければ分布が無いように見られることも可能なため、注意が必要である。また、微弱な強度の違いも色で明瞭に分けられ

るので、わずかな濃度勾配の観察にも優れている。すなわちこうした擬似カラー表示では色づけをうまく目的に沿って使うか、使わないかは分析者の意図によるところが多い。また色の段数は自由に変えられ、一番単純な場合が二値化であり、分布の有無などについて容易に確認しやすい。段数が多いほど濃度分布を詳細に切り分けることができるため、例えば亜鉛メッキのようにFe:Znが1:7や1:13など複数にわたる場合には、ヒストグラムなどを利用しながらいくつかの色にわけると複数の濃度に濃化している様子が理解しやすい。また濃度の拡散している場合も色の変化が観察されて理解しやすいため階調数を増やした方が、濃度勾配をより緻密に観察するのに都合良いが、階調数が多いと、データ解釈にも時間が掛かったりする。また合金層の境界領域においては、色で区別するため、X線の拡散による影響もあたかも濃度勾配があるように見られる場合もあるため注意が必要である。さらに多元素分布との位置関係をするため、単元素ごとの分布を二値化して単色ごとに表示して重ね合わせる複合マップ(合成マップあるいは重ね合わせマップなどともいう)によって観察する手法も開発されていった。これによって粒界にどのような元素が分布しているかなど1枚のマップで多元素の分布観察をおこなえるようになった。またより複数化合物を比較するため、単色ごとにグラデーションをつければ複数相の理解も可能となる。このため色のオペレーションパネルがグラデーションをボリュームで調整する専用の作成されたこともあったが、最近ではほとんどマウス操作かマニュアル操作で色分けするようになった。

Fig. 1は、コンピュータ支援高速ステージスキャンが可能になった初期のJCMS-733である。このマッピング技術は、地質・鉱物の元素分布観察など他の分野にも急速にひろまった。鉱物でも隕石、隕鉄などの広い領域にわたる元素分布をカラーマップで表示でき、これらの組織の観察には必須の装置となった。Fig. 2には約500mm四方の隕鉄における元素分布像のカラーマップの一例を示す。これはNi, CoおよびPの3元素の濃度分布を表しており、濃度勾配をそれぞれ濃度の高いほうから赤、青、緑、灰色4色の擬似カラーによって表示している。Niのマップ上に示した10箇所について定量した結果をTable 2に示した。ステージスキャンによるカラーマップができたころのデータのため詳細は不明であるが、定量結果と比較しながら、各組織の元

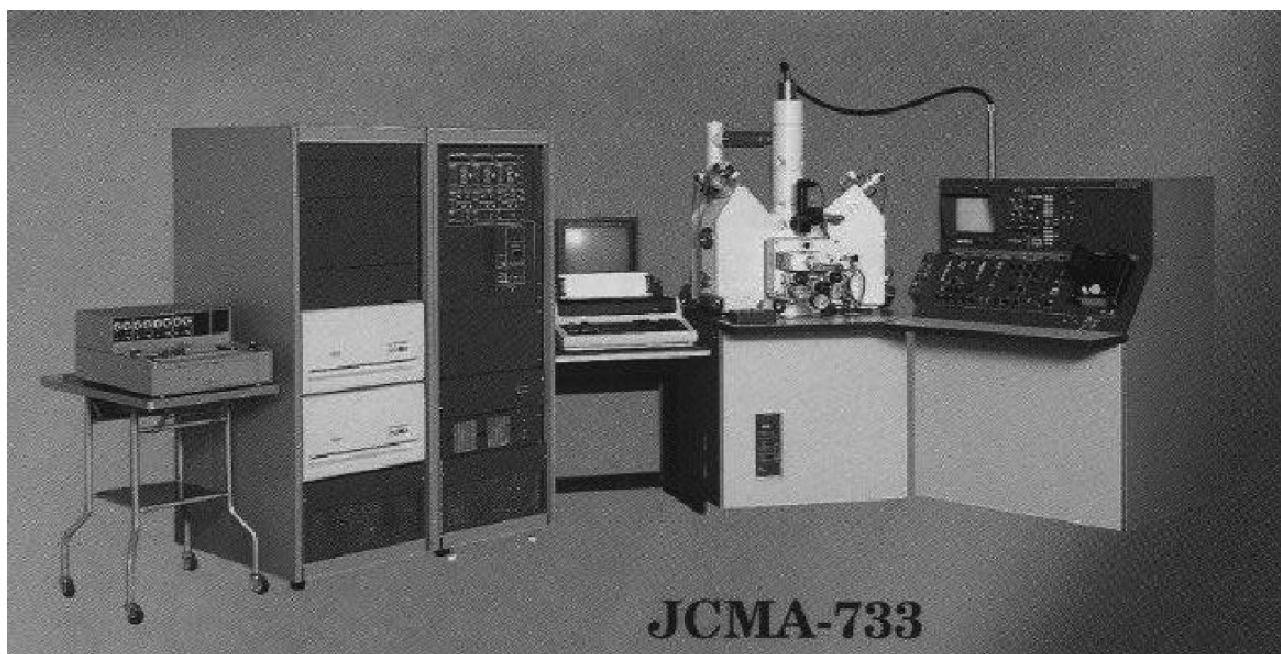


Fig. 1 JCMA-733 equipped with a stage-scan mapping mode

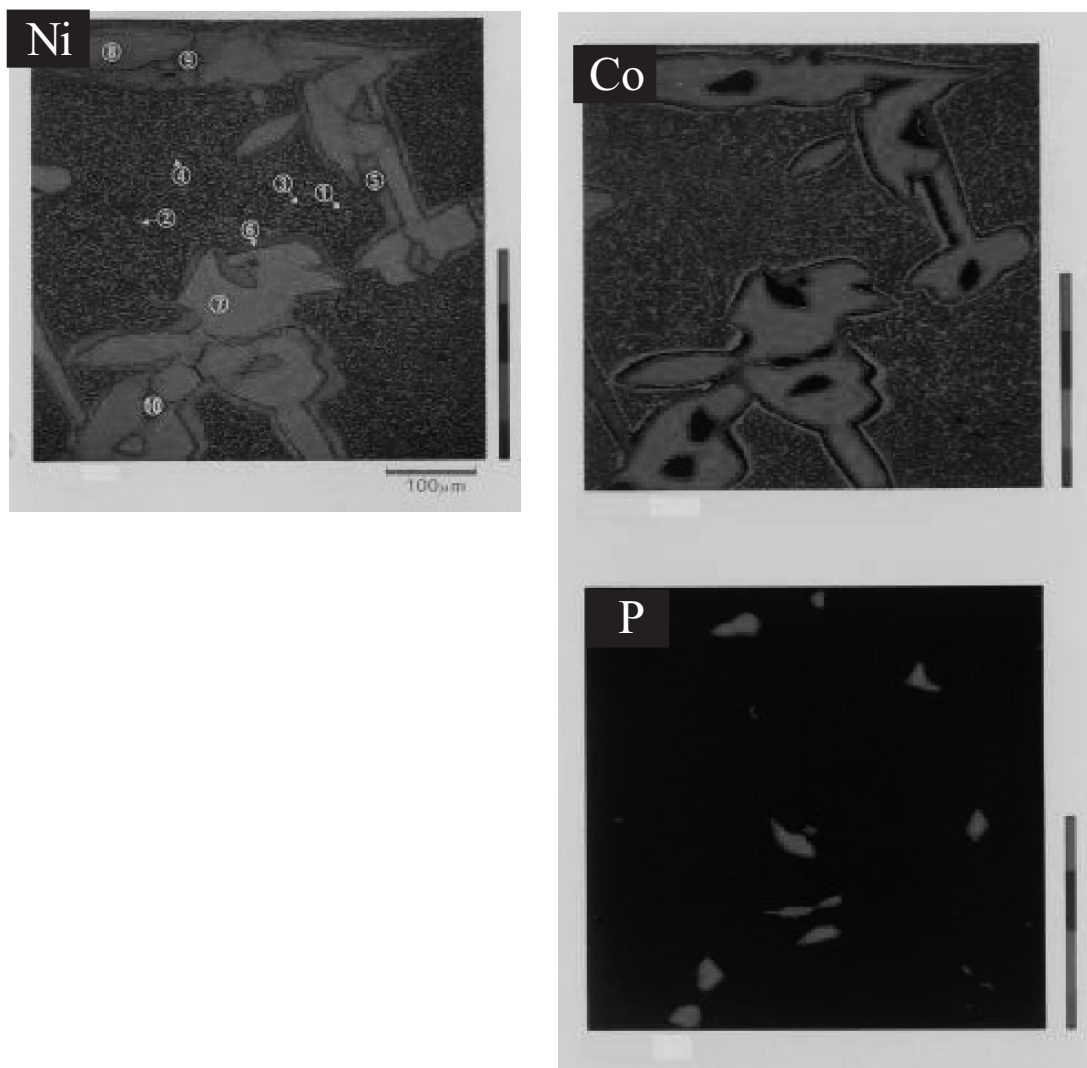


Fig. 2 Elemental distribution of Ni, Co and P in a meteoritic iron obtained by color mapping method

Table 2 Quantitative results of a meteoritic iron

No	Ni	Co	P	Fe
1	5.22	0.68	0.02	94.06
2	4.99	0.69	0.02	94.26
3	36.47	0.29	0.01	63.19
4	31.40	0.33	0.01	68.19
5	21.51	0.41	0.01	78.00
6	29.50	0.26	0.01	70.19
7	6.97	0.71	0.03	92.26
8	7.02	0.69	0.05	92.19
9	40.56	0.11	15.62	43.70
10	42.36	0.11	15.56	41.96

素分布が観察され、隕鉄の発生起源の考察に重要な情報を与えたようである。

さらに稲荷山古墳で出土した鉄剣のカラーマップによる元素分布観察は、テレビで放映されるなど、その成果もいろいろな機会に発表され話題となった。この鉄剣のマップと鉄剣の概観写真を Fig. 3 に示す。カラーマップはまず Fe, Ca, Cu の 3 元素を赤, 緑, 青に対応させて濃度に応じてグラデーショ

ンをかけているが、ほぼ二値化に近い状態で高濃度部分を強調して表示している。これは初期の装置で、元素ごとにボリューム調整によってレベル合わせを行っていた。(まだコンピュータもパソコンが普及しておらず、ミニコンを用いていた関係で、レベル変更して表示しなおすのに大変時間が掛かり、上述の色変更のためのチューニング用オペレーションパネルがアタッチメントとして設置されていた。) これらを合成したマップであり、Cu が濃集している様子がわかる。Fe と Cu が共存するところが紫色で表示されている。(当時は現在のようにデータの保存も容易ではなく、表示ごとに暗幕を締めてカメラで接写するなどして苦労して撮影していた。このため少々色の調子もその接写の仕方でも微妙に変化した。その後ビデオプリンター、初期のころのインクジェット(インクつまりが多かった)、XYプロッター、カラーハードコピーやデジタルプリンターが現れ、急速にカラー印刷が容易になっていったのは言うまでもない。) また剣を鍛錬する際に何度も叩き伸ばして重ねるわけだが、この方向に Cu 濃化層が分布している様子もわかる。この鉄剣には中国山東省から揚子江下流

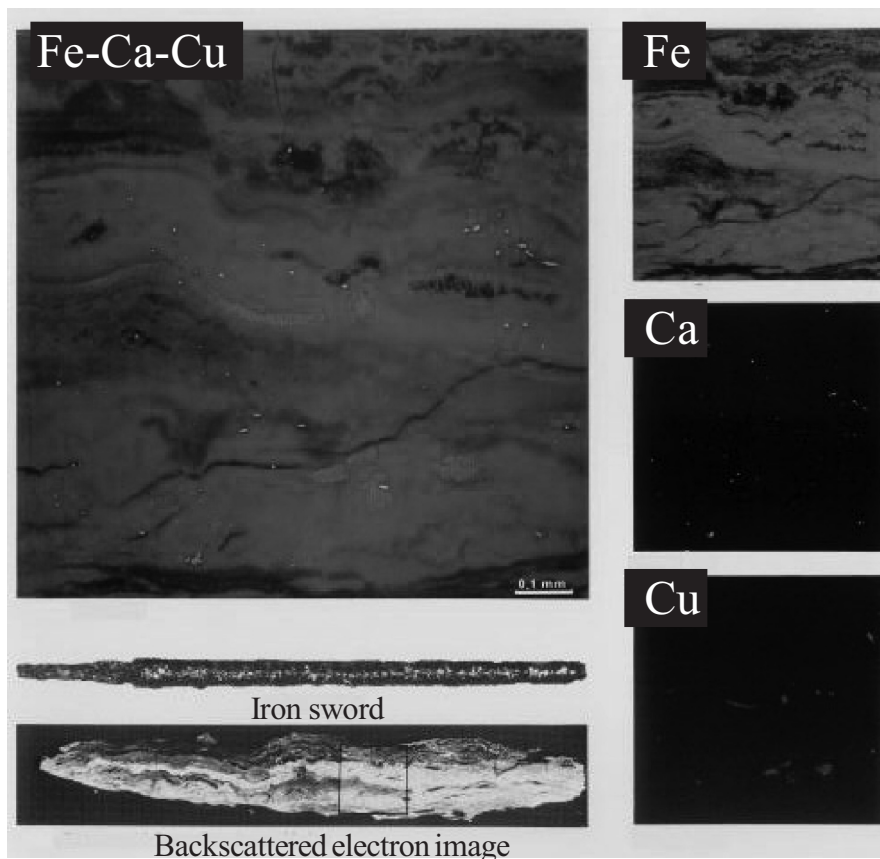


Fig. 3 Elemental analysis for a ancient sword discovered in Inariyama tomb mound

域の産出の含銅鉄鉱石が用いられたものと推定され、当時の交流を裏付ける証拠として話題となった。また EPMA は微量濃度の検出に優れているため、鉄鋼中の微量 C, O, Cl などの分布観察に利用され、製造のプロセスの評価にも有効に利用されている。鉄鋼での利用例についてカラーマップと X 線像との比較を Fig. 4 に示す。カラーマップでは鉄鋼中の微量の P や Si の分布が明瞭に観察されるが、X 線像では微量元素の分布の存在はほとんど判別できない。このようにカラーマップを用いれば、微妙な濃度差も着色することにより識別が可能である。これはグレースケールにしてもデータが定量的に求められていれば、有意差の表示は可能である。これに対し X 線像はある一定以上の X 線が飛び込むと自動的に輝度変調して点ポチで表すため同一箇所にはならず表示を再現するのも難しい。これに対し、デジタル方式のマッピングでは、再現も可能

であり、微量元素の観測に効果があり、定量的に観察が可能である。

以下に、これらがさらにどのように展開されてきたか、いくつかの具体例：X 線強度比マップによる状態分析マップ、相分析、薄膜マップ、粒子解析などについて述べる。

### 3.1 X 線強度比を用いた状態分析マップへの展開

本手法は、同じ試料上の測定位置における X 線強度マップをスペクトル分光条件以外は同じ条件で測定して、X 線強度間で演算処理した結果をマップ化するものである。同じ位置情報を持つ演算結果はマップとして意味を持つ表示となる。後述の相分析は、さらにその関係を散布図によって観察できるように進化させた方法であるが、強度比は単純な演算処理を施した結果をマップ化したものである。我々は状態分析の分布観察、すなわち状態

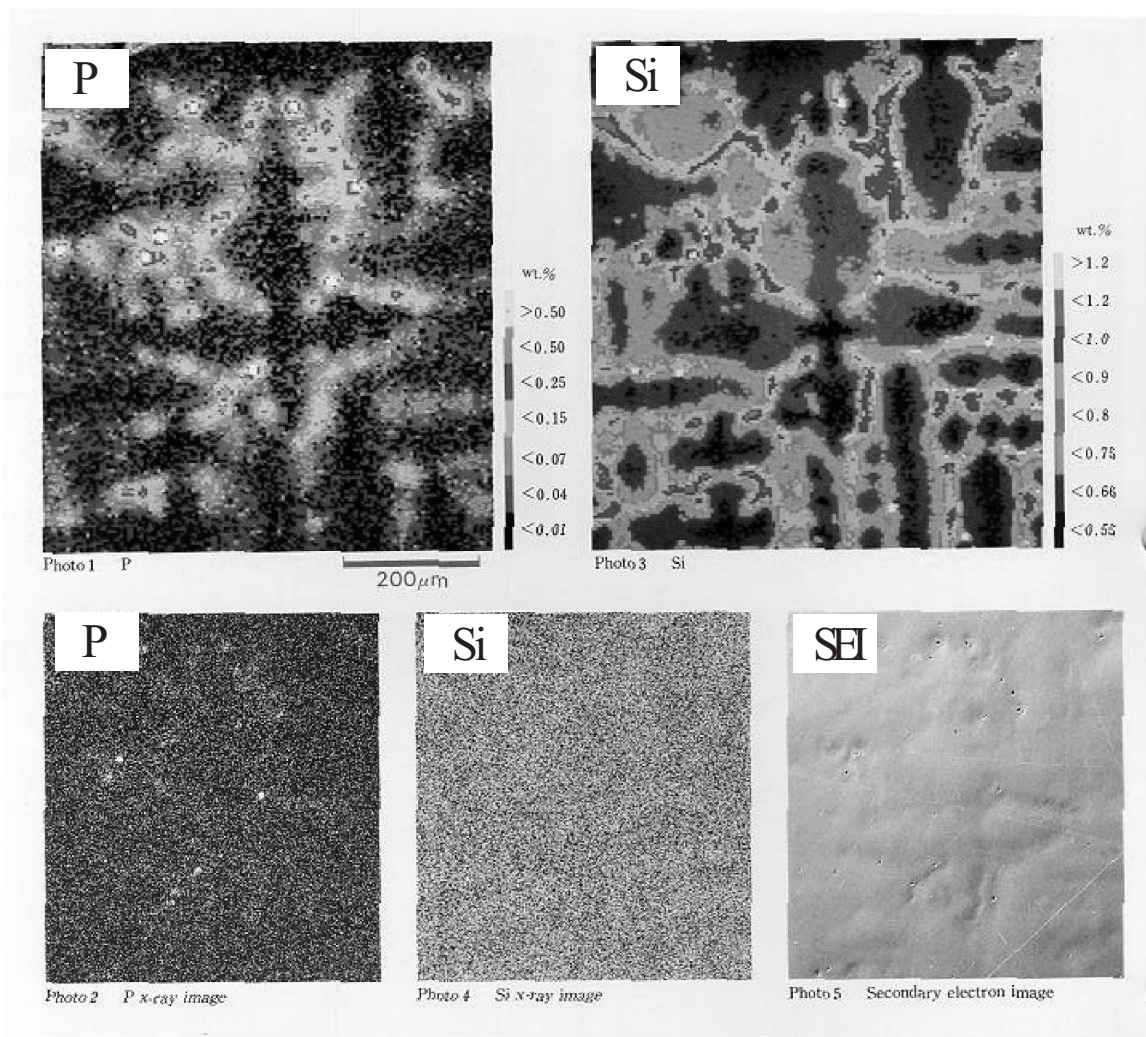


Fig. 4 Comparison of color mapping results and X-ray dot images for a steel (Upper : color mapping for P and Si, Lower: P, Si and a secondary electron image)



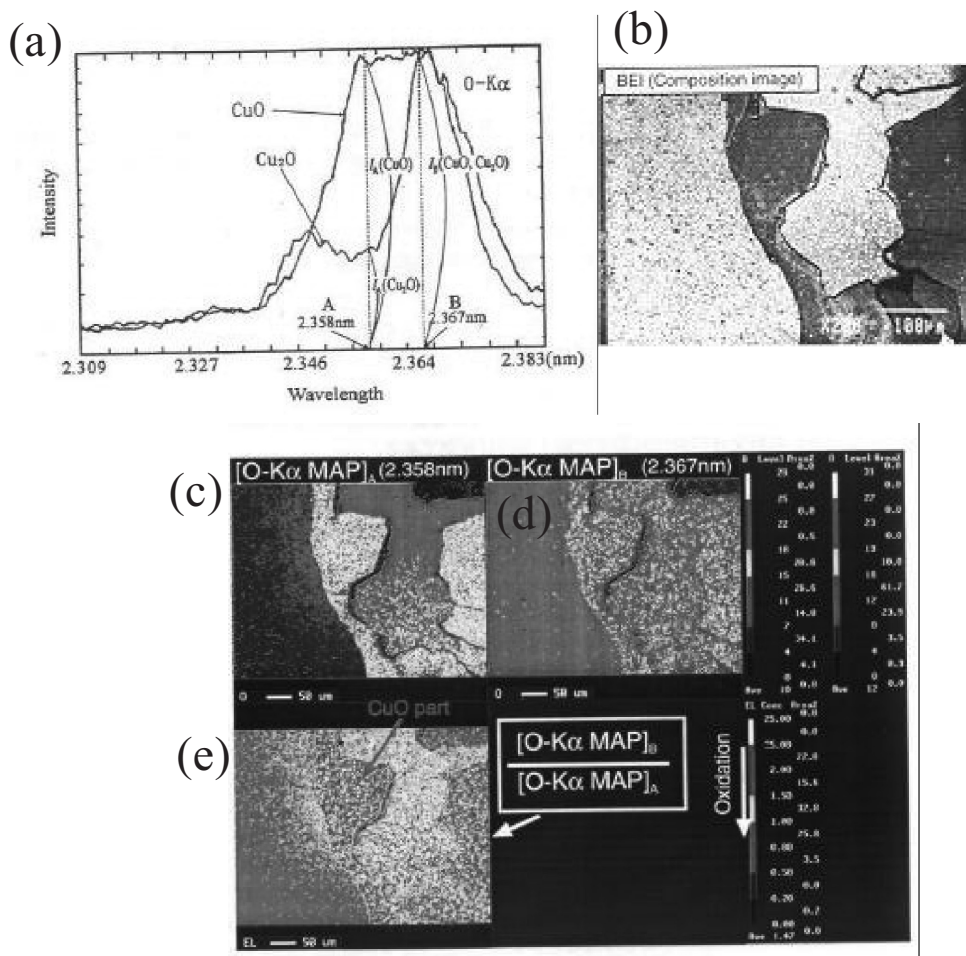


Fig. 5 State analysis by a mapping method for CuO and Cu<sub>2</sub>O

分析マップとしてこの方法を応用した。例えば、O-K $\alpha$ 線は、分解能の良い分光結晶 TAP で分光すると、酸化物の構造によって波形が異なり、構造に対応していることが知られている[9]。そこで、波形の変化しないスペクトル分光位置と変化の著しい位置における X 線強度比を求めれば、その数値は化合物にほぼ対応していることを見出し、これをマップに応用した。Fig. 5 に古くなった銅配管内部の酸化状態をマップによって観察した結果を示す。図のように CuO の O-K $\alpha$  線は、ピーク波形が台形状である。一方 Cu<sub>2</sub>O のそれは長波長側の強度が強く、短波長側は強度がやや弱い。したがって、この強度比が約 1 に近い箇所は CuO に近い状態の化合物で、比が約 3 程度のやや高い値は Cu<sub>2</sub>O に近い構造であることがわかる。このようにして得られた状態分析結果をマップで表現することにより、どこまで反応が進んでいるかの情報が得られる。さらに面積率のデータにより酸化状態を定量的に把握できる

効果もある。状態分析マップを得るには、微弱で変化量が小さい中での違いを観測する機会が多いため、分光結晶の分解能が高いこと、電子ビームの照射電流が安定していること、ステージやビーム位置再現性が良いことなどが求められ、ソフトのみならず、こうしたハード面でもより高い安定性が要求され、これらの要求が満たされるように EPMA も進化してきている。

### 3.2 相分析機能の材料評価への展開

3.1 の X 線強度比マップをさらに高度化したものが、相分析マップである。同じ視野で同時に測定した場合の各種の元素の X 線強度には相関関係がある。例えば、同じ位置座標での異種元素の X 線強度情報をそれぞれ異なる座標で表示した散布図としてプロットする。最近の高速になったコンピュータであれば、500 点×500 点のピクセル点における X 線強度データも数秒で散布し終わる。こうしてブ

ロットすると、ある組成比の化合物と別の組成比の化合物では、異なる位置に点集合となって現れる。この集合の位置分布を観察すると何種類か存在する化合物が個別に識別され、その頻度・割合なども観察される。また集合が隣の集合とつながっていれば、それらは隣接する化合物同士であるなど、反応過程を推定する場合の観察にも利用できるなど、種々の成果が得られている。Be 用の新しい分光素子とこの相分析手法などを用いて Be 合金の相図の研究にも貢献している。(相図などとの照合をより正確に行なうためには、もちろん X 線強度はバックグラウンドも差し引いた正味の強度により、一点ごとに定量補正も施す方が理想的である。しかし、計測時間・計算時間がその分余計に掛かる。これらを省略しても化合物の組成比は検討がつく場合が多い。一般に軽元素を含む場合は、定量補正した方が、誤差の割合が少なくなる。)

次に 3 種類の YBaCuO 酸化物超電導材料における相分析の比較例を示す。製造プロセスの異なる 3 試料について相分析を行い、組成分布を比較した例を Fig. 6 に示す。Fig. 6(a1~c1)は、それぞれの反射

電子組成像を示す。製法により粒子の大きさが異なること、コントラストからいくつかの化合物が含まれていることがわかる。試料 A は共沈法で沈澱させた後焼成したもの、試料 B, C は固相反応法で焼成したもので焼成条件が異なる。試料 A では反射電子組成像で白い高輝度の粒子が点在していることが観察される。これは Fig. 6(a2)(c2)と相図との比較により  $\text{BaCuO}_{2+x}$  の組成であることがわかり、散布図分析マップ Fig. 6(a3)(c3)では青い小さい粒子に対応している。試料 B では組成像の黒い相は、散布図分析マップ Fig. 6(b3)では  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  の赤色の分布に対応しており、超電導相であることがわかる。また、この図の緑色相は非超電導性の  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  相である。さらに、3 次元散布図で 1 番右下に位置する出発原料の CuO 相は黄色で表わし、Fig. 6(c3)の様に散布図分析の観察により試料 C ではかなり CuO が残っていることがわかる。Fig. 6(b2)でも CuO の残存が若干観察される。これも従来の分析だけでは見逃される可能性もある。ここに示す結果は試料評価に EPMA による解析が重要であり、散布図分析が有効であることを示している。こうして 3 試

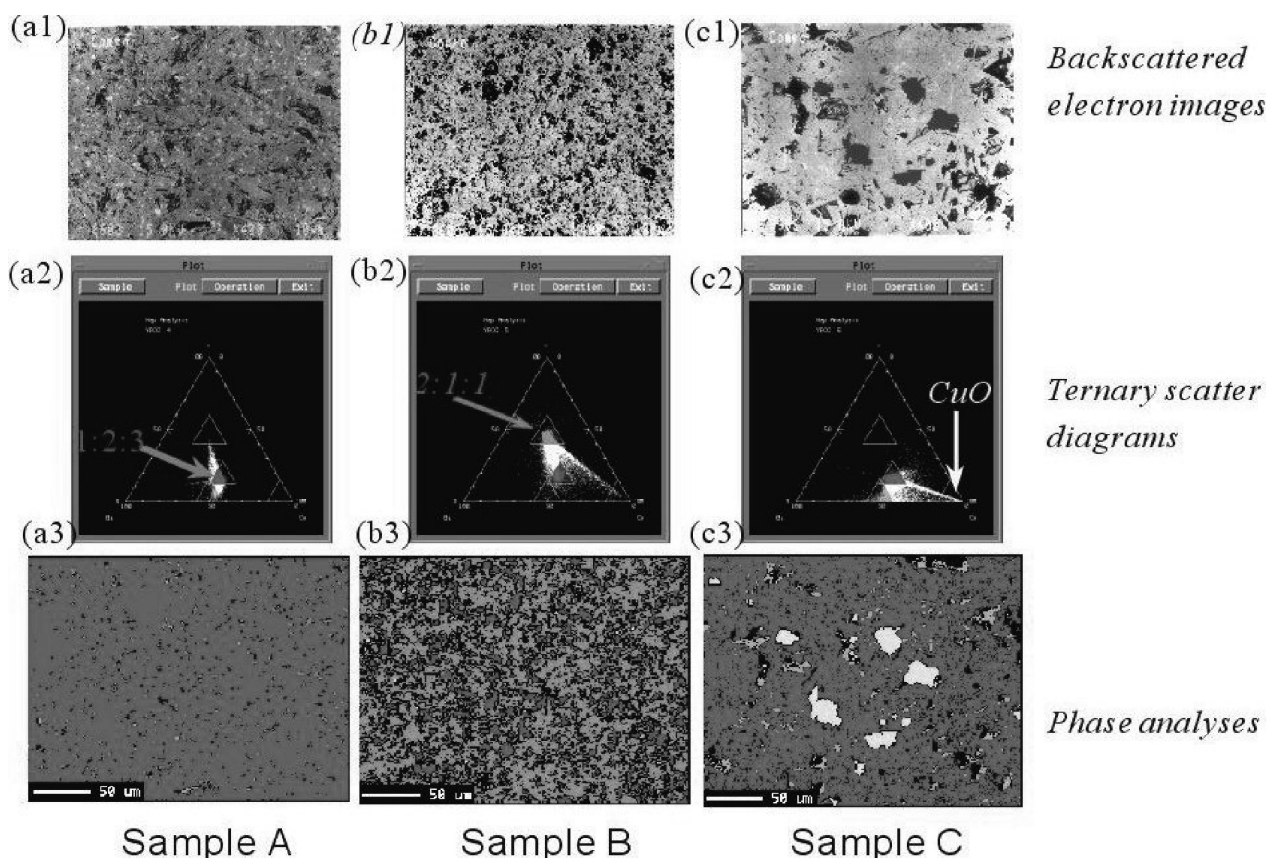


Fig. 6 Comparison of BEI, scatter diagrams and phase map for three kinds of YBaCuO system superconducting material

料を、散布図を用いて、比較すると、試料Aが超電導性の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  が一番多く、優れていることがわかる。なお非超電導性の  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  相はピン止め効果の目的で微細に混在させた方が実用的に有効であるため、そのサイズをEPMAで評価しながら作り込みを行っているといわれている。

### 3.3 薄膜マップへの展開

筆者らは、薄膜分析の新たな手法について本誌に報告した[10]。定量の新たな手法である  $\phi(\rho z)$  法を応用し、反射電子信号による表面電離  $\phi(0)$  の補正を行うことによってさらに薄膜定量精度の向上を図りながら、非破壊で表面からの膜厚をマップで表示する方法を開発した。実際には標準試料とのX線強度比較すなわち相対強度は、バルクでの発生関数と薄膜での発生関数の強度比として表される。この際に試料の密度も正確に入力することが必要である。実際の密度は化学量論的に近くないことも多く、この場合は密度として表す方法もあり、この分布が実試料には有用な情報をもた

らすこともある。加速電圧や試料の条件にもよるが、約500 nm程度までであれば良好な結果が得られる。この手法は蛍光X線のファンダメンタルパラメータ法による膜厚測定よりは薄い領域の測定になるが、微小領域までのマップを観察しながら薄膜厚が測定できる利点がある。Fig. 7はCrめっきした鋼材の薄膜マップの例で、カラーレベルは膜厚の表示であり、色で膜厚を表している。

### 3.4 自動粒子解析への展開

古くは鉄鋼各社によって1980年代半ばに大型コンピュータを用いて介在物や偏析を解析したのが、始まりである。ステージスキャンから引き続き画期的な解析手法として期待されたが、システムが大きく高価なためかすべての事業部門に行き渡るにはいたらなかった。しかしこの技術の蓄積が最近開発されたオンライン粒子解析に引き継がれていった。これは自動的に粒子を反射電子像で二値化し、その中心位置にビームを固定して定性、定量を行って自動的に粒子形状だけでなく化合物の判

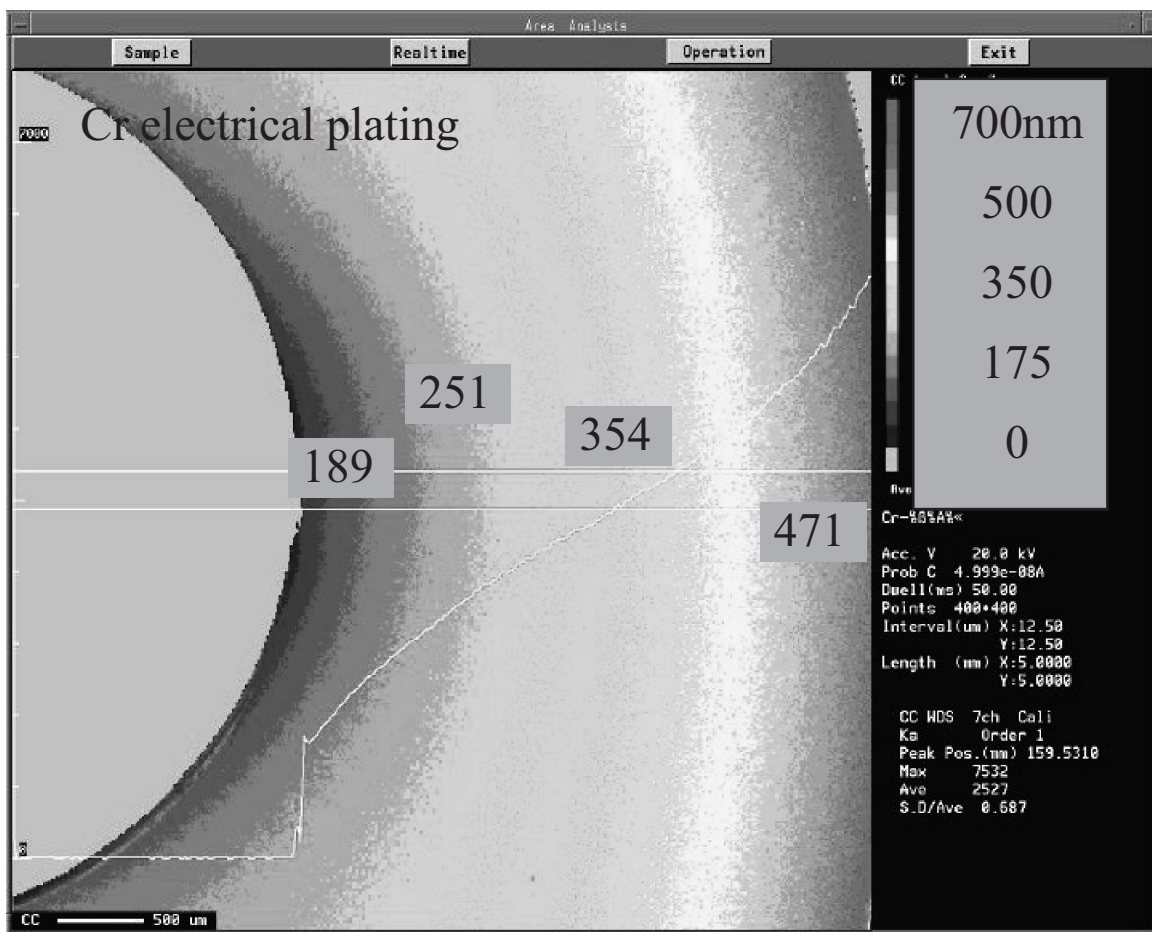


Fig.7 Thin film mapping for Cr electric plating (Thickness distribution was obtained without cutting)

定まで行い、これらの情報を集計するハードの制御を含むソフトである。いわばEPMAの多機能をフルに利用して自動化した最先端の統合システムといってよい。最近コンピュータの低価格化と処理速度の高速化によって産業界で評価の高い商品となった。用途も鉄鋼に限らず、アルミなど非鉄金属関連やピストル残渣分析などの鑑識分野さらには大気粉塵計測など環境分野でも利用され、製造中の異物の自動解析などへも応用され、まさに20年を経てやっと花開いた技術である。Fig. 8はハードディスクなどに利用される鋼中の $Cr_xC_y$ とMnS介在物の計測に応用した例である。この $Cr_xC_y$ の形状や大きさ、個数が素材の特性に重要な要因となるとされている。

### 3.5 コンクリート評価への展開(塩害の経年変化の定量的評価のために)

ステージスキャンのマップ機能を用いれば、大きな塊のコンクリートブロックも板状にサンプリ

ングして元素分布をマップとして表示することも容易である。例えばClのマップはコンクリートの腐食状況の観測にも応用され構造物の維持管理にも重要な役目を担いつつある。そこで最近土木学会でもEPMAによる標準化が検討されており、塩素の拡散係数を正確に求める手段としてEPMAのマッピングが腐食解析の要素技術となっている。参考手法として相分析の活用もあり、EPMAの有効利用が公定法に近い形で認められるようになりつつある。ClだけでなくSやアルカリ元素なども腐食性因子である。Fig. 9はマップの応用例である。Kが実験でモルタル中を移動していることを示しており、Mgが反対の分布を示している。

### 3.6 サンプルングの新たな展開

EPMA分析にとってサンプリングは重要な要素技術である。例えば、鉄鋼材料では、大きな鋼材を鏡面まで研磨するが、その精度は熟練者によって異なる。ZAF補正や $\phi(\rho z)$ 法などのEPMAに於ける定

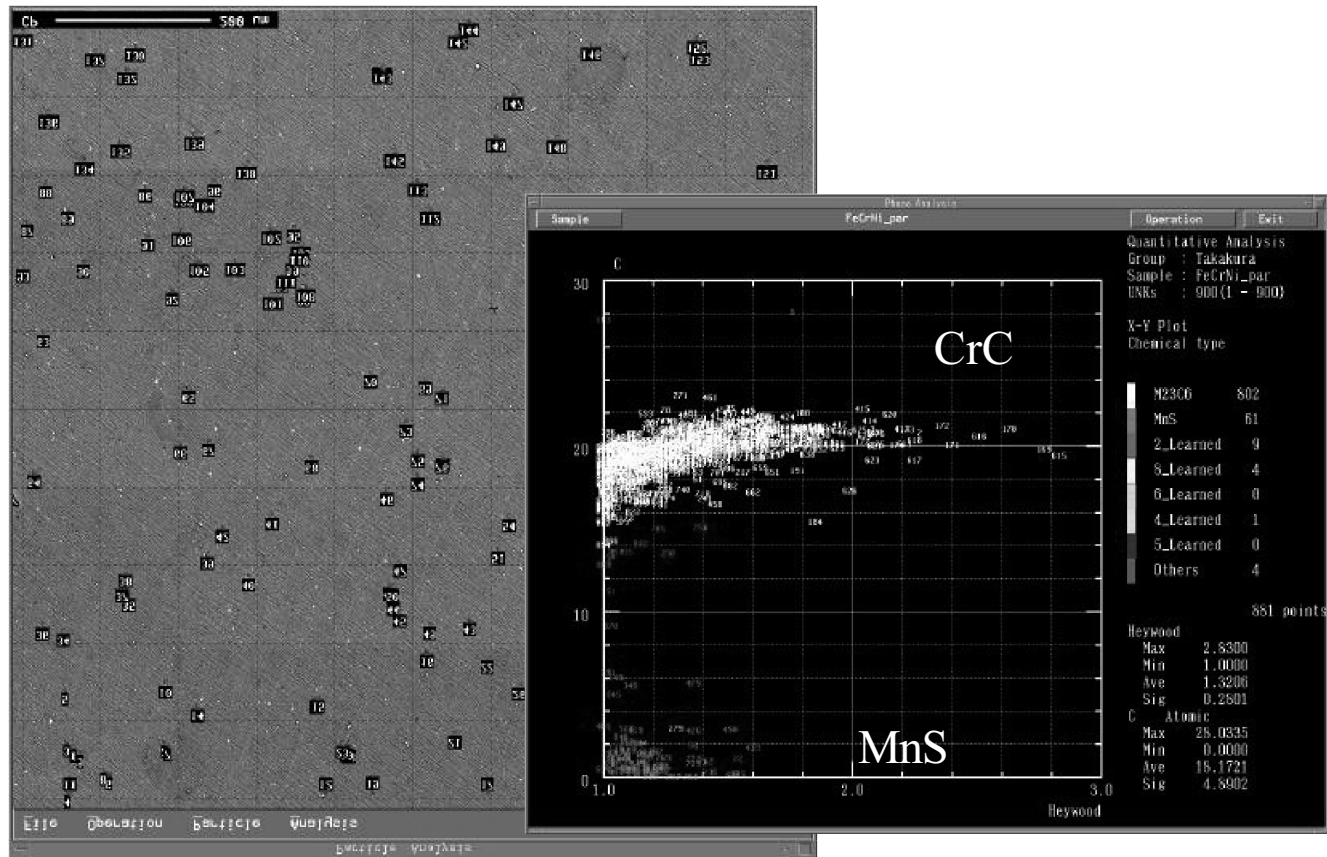


Fig. 8 Automatic particle analysis (881 particles has been found)

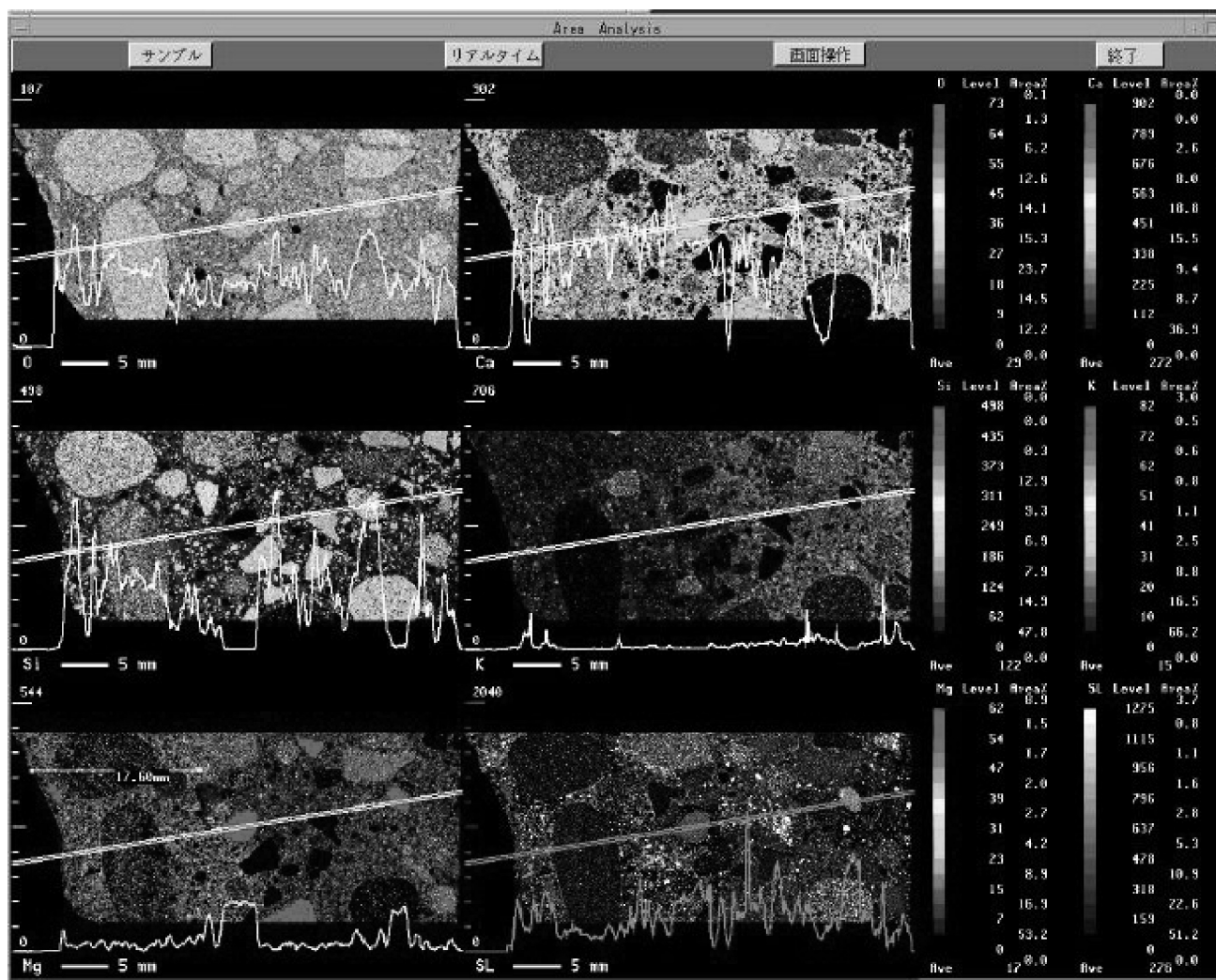


Fig.9 Elemental distribution (color map and line profiles) for a concrete

量補正法は平坦な試料に於ける電子線の入射と X 線の発生を想定して構築された方法であり、また波長分散分光法では幾何学的な分光位置精度は厳格であるため、特にその研磨によって形成される平坦性の精度によっても定量に対する誤差が異なってくる。また地質鉱物においては、まず透過型の光学顕微鏡で鉱物組織の偏向特性を観察した後、あるいは観察しながら分析するため、鉱物を薄片化することも多い。このため薄片化と鏡面研磨が要求される。最近凹凸試料でも凹凸による試料高さを一定に保ちながら測定できるように進歩はしたが、このような試料に対しては鏡面研磨された試料ほどの高い定量精度は期待できない。

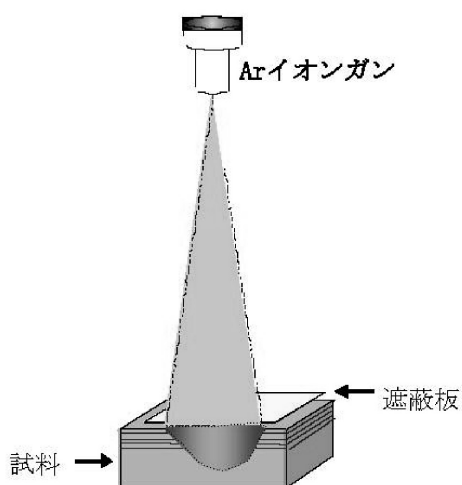
さて、電界放射型電子銃(Field Emission: FE)搭載の EPMA も開発された。この特徴の比較を Table 3 に示した。ショットキータイプの電界放射型電子

銃では、長時間安定して測定できることがわかる。さて、このようにして分析箇所はさらに微小領域まで正確に測定できるようになったが、複合材料の断面や微細組織の平滑断面の調整には、熟練が必要であり、もろい試料や柔軟材と硬い組織の複合材料の場合など、研磨は困難であった。そこで最近 Ar のブロードビームと遮蔽板を利用して断面に平行なビームによってミリングを行い、極めてアーティファクトの少ない研磨ができる装置が実用化された。試料処理サイズも約 500 マイクロメートルサイズで、FIB のそれより広い。これにより実装品もそのまま平滑断面が調整でき、精度の高い分析が可能となっている。また、腐食部位も研磨材の混入がないため、腐食過程を残して観察でき、その有効性が報告されている[11]。Fig. 10 に新しく開発された Ar イオンビームを用いた装置の概念図、

Table 3 Comparison of specification of electron guns

	熱電子銃		電界放射(FE)電子銃	
	Wヘアピン	LaB <sub>6</sub>	ショットキー	コールドFE
輝度(A/cm <sup>2</sup> /str at200 kV)	5×10 <sup>5</sup>	5×10 <sup>6</sup>	<b>5×10<sup>8</sup></b>	5×10 <sup>8</sup>
光源サイズ	クロスオーバー 20~50μm	クロスオーバー 5~10μm	仮想光源 <b>50nm以下</b>	仮想光源 30nm以下
フィラメント温度	2500K以上	1800K	<b>1800K</b>	300K
エミッション安定度	1%以下	1%以下	<b>1%以下</b>	10%以上

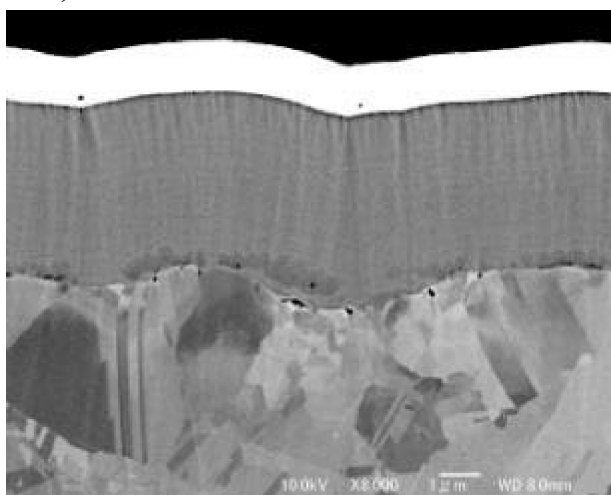
a)



b)



c)



d)

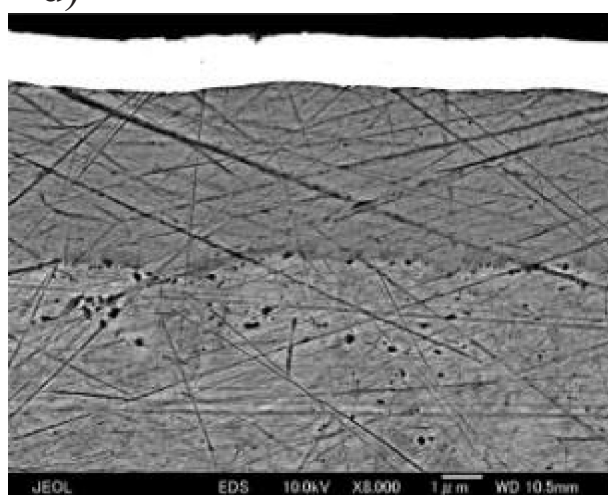


Fig. 10 Newly developed sampling method: Illustration a), overview b), comparison of results obtained by CP c) and a mechanical polishing d).

概観図と銅板上 Au めっきをこの方法で調整した断面と従来の機械研磨法の結果の比較を示す。本方法では研磨による傷も無く、めっき界面における空隙まで観察されている。こうしたサンプリング技術も EPMA の利用技術の向上には重要な要素技術であり、ここで紹介した技術は今後ますます利用され、これまで困難であった試料の研究に利用されることになるであろう。

#### 4. 今後の課題と展望

EPMA は、機器分析装置として、これまで目覚ましい発展の歴史をたどってきた。世界中で利用されている装置で、研究用のみならず産業用としても広く利用されており、この意味では特異な装置といえよう。今後、全般的には X 線検出エネルギーの高分解能化、高感度化および高空間分解能化が進められるであろう。さらに個別的問題解決のための分析方法の開発およびそれらに伴うサンプリング技法の開発・応用などが進展するものと考えられる。X 線検出方法に関しては、WDS が長らく EPMA の主流であったが、マイクロカロリメータを検出器に用いた高エネルギー分解能 EDS が米国を発端に開発されている。この方法はまだまだ感度不足や検出器が大きく、ハンドリングが難しいなど問題点も多いが、各国が国を挙げて取り組みはじめている。電子光学系統も画像の高空間分解能を目指して様々な取り組みがなされているし、電子像の検出も特性も多岐にわたっている。いずれにしてもその時代における必要性に対応できる EPMA になるように装置製作者と装置利用者と製造側とが、その目的と装置の現状と可能性を理解しあい、限界に挑戦しつづけることによって、さらなる技術突破が実現するものとする。

#### 参考文献

- [1] R. Castaing, Ph. D. Dissertation, Univ. Paris (1951).
- [2] Kurt F.J. Heinrich, Microsc. Microanal., **7**, 108 (2001).
- [3] J. Hillier, US PAT. 2419029 (1947).
- [4] J. Philibert and R. Tixier : J. Phys. D **1**, 685 (1968).
- [5] J. L. Pouchou and F. Pichoir : ICXOM **11**, 249 (1987).
- [6] A. E. Bence and A. L. Albee, J. Geology **76**, 382 (1968).
- [7] D. Newbury, D. Wollman, K. Irwin, G. Hilton, and J. Martinez, Ultramicroscopy, **28**, 73 (1999).
- [8] 田口勇, 浜田広樹, 日本電子 EPMA ユーザーズミーティング, XM12 (1984).
- [9] 高橋秀之, 奥村豊彦, 瀬尾芳弘 : 金属学会誌, **53**,

349 (1989).

[10] 高橋秀之, 高倉優, J. Surf. Anal., **9**, 192 (2002).

[11] A. Sato, H. Takahashi, and M. Yoshida, Proc. 8<sup>th</sup> APAM (Kanazawa, JAPAN), 750 (2004).