

目 次

[I] 基礎編

1. 装置と分析法の概要	3
1.1 利用される信号とその役割.....	3
1.2 装置の構成.....	5
1.3 基本的分析モードとデータ表示法.....	7
2. 電子とX線	11
2.1 原子と電子	12
2.2 X 線	15
2.2.1 連続X線	15
2.2.2 特性X線	17
2.2.3 X線の吸収	19
2.3 電子線入射による表面・微小部分析	20
2.3.1 電子をぶつけると	21
2.3.2 X線を照射すると	22
2.3.3 イオンをぶつけると	23
2.3.4 SEM・AES, EPMA, XPS, SIMSについての簡単な記述.....	24
2.3.5 電子, イオン, X線を用いた分析法の簡単なまとめ	25
3. 装置各部の構造と役割	29
3.1 電子銃	29
3.1.1 タングステンヘアピン電子銃	30
3.1.2 単結晶 LaB ₆ 電子銃	32
3.2 電子レンズ	33
3.2.1 磁界レンズ	33
3.2.2 レンズ径とプローブ径	36
3.3 非点（収差）補正装置	40
3.4 偏向および走査装置	44
3.4.1 偏向装置	45

3.4.2 走査装置	46
3.5 試料ステージ	48
3.6 光学顕微鏡	51
3.7 電子信号検出器	54
3.7.1 2次電子検出器	54
3.7.2 反射電子検出器	55
3.7.3 透過電子検出器	56
3.8 X線分光器	57
3.8.1 波長分散型X線分光器	58
3.8.2 回折格子分光器	70
3.8.3 エネルギー分散型X線分光器	72
 4. EPMA の空間分解能	81
4.1 入射電子の侵入と拡散領域	81
4.1.1 平均自由行程	83
4.1.2 散乱角	84
4.1.3 エネルギー損失	85
4.1.4 拡散領域の全体形状	87
4.2 信号の発生と平面均一試料における発生領域	91
4.2.1 背面散乱電子	93
4.2.2 2次電子	97
4.2.3 吸収電子	104
4.2.4 特性X線	104
4.2.5 入射電子線径と信号発生領域の関係	113
4.3 空間に保持された薄膜あるいは微粒子における信号強度と発生領域	113
4.3.1 薄膜における信号強度と発生領域	114
4.3.2 微粒子における信号発生領域	119
4.4 平面不均一試料における信号発生領域	124
4.4.1 横方向に不均一な場合	124
4.4.2 深さ方向に不均一な場合	128
4.4.3 マトリックス中微粒子からの特性X線	136
4.5 表面形状による信号変化	141
4.5.1 表面形状による電子信号の変化	141
4.5.2 表面形状による特性X線信号の変化	150
4.6 試料周辺の空間形状による検出信号の変化	155

4.6.1	2次電子と反射電子	155
4.6.2	検出器位置と特性X線信号	158
4.7	走査像の分解能	162
4.7.1	画素による分解能・コントラストの模式的表示	163
4.7.2	一般に行われている分解能測定法・定義に対する考察	165
4.7.3	分解能測定の他の方法	169
4.7.4	X線像のコントラストと分解能	171
4.7.5	走査像の分解能の定義について	173

[II] 応用編

1.	試料作成の基本	179
1.1	切断・保存	181
1.2	乾燥	182
1.3	凍結法	187
1.4	コーティング・イオンエッティング	187
1.4.1	各種コーティング法およびイオンエッティングの原理と特徴	187
1.4.2	主なコーティング装置の取扱いとコーティング手順	193
1.4.3	Au, Al, C以外のコーティング	201
1.5	分析面の露出——割る・切る・磨く・エッティング——	202
1.5.1	割る	202
1.5.2	切る	204
1.5.3	磨く	205
1.5.4	電解研磨	209
1.5.5	化学エッティング	215
1.6	試料セット——保持, ホルダへの取付け——	222
1.6.1	不定形試料, 水平性	222
1.6.2	粉末試料	223
1.6.3	薄膜試料	225
1.6.4	耐熱性	226
1.6.5	感度を上げるセット	231
2.	分析条件の設定	233
2.1	電子光学系の条件設定	234
2.1.1	加速電圧	234

2.1.2 試料電流	236
2.1.3 ピーク径, ピーム形	241
2.2 X線信号の記録	242
2.2.1 分光器走査・線走査と時定数	242
2.2.2 積分時間	243
2.2.3 X線像	244
2.3 基本的な分析条件	245
2.3.1 表面観察	245
2.3.2 点分析（定性分析）	246
2.3.3 線分析	246
2.3.4 面分析	246
2.3.5 点分析（定量分析）	247
2.3.6 点分析（状態分析）	248
 3. データの解析と解釈	249
3.1 電子線像の成り立ち	249
3.1.1 凹凸と組成による信号変化	250
3.1.2 反射電子と2次電子の検出	251
3.1.3 SEM像の成り立ち	251
3.2 X線信号の量的把握	253
3.2.1 小さな定性ピークの判定	253
3.2.2 線分析データの判定	255
 4. 表面観察（電子線像）の実際	258
OB-1 アルミニウム破面	258
OB-2 ステンレス鋼エッチングピット	259
OB-3 ステンレス鋼中の非金属介在物	260
OB-4 真鍮の研磨組織	262
OB-5 アルマイトの表面	263
OB-6 アクリル不織布	263
OB-7 イエバエ	265
OB-8 ケイソウ	267
OB-9 髪の毛	267
OB-10 口腔細菌	269
OB-11 心筋	270

OB-12 キャベツの葉脈	271
OB-13 ゆば	272
OB-14 フェライトヘッド	273
OB-15 フェロクロム	273
OB-16 シルミン (Al-Si 13%)	274
OB-17 Au-Cu メッシュ	276
 5. 定性分析の実際	277
QL-1 純MoのL線	278
QL-2 ステンレス鋼 (全ピーク高速探査法および高速走査法)	279
QL-3 ステンレス鋼, K線の高次線 (全ピーク高速探査法)	280
QL-4 紬薬 (2ch 同時走査)	281
QL-5 耐熱鋼中のカーボン検出	282
QL-6 ホウケイ酸ガラス中のボロンの検出	285
QL-7 TiNにおけるNの検出	286
QL-8 植物プランクトンにおけるPの検出	288
QL-9 雲核におけるCl, Sの検出	291
QL-10 Ga-As中のTeの検出	291
QL-11 EDX (エネルギー分散型X線分光器) を用いた定性分析	295
 6. 線分析の実際	298
L-1 Cu-Be-Co合金のCu-Pろう付部におけるBe, Pの分布	299
L-2 陶磁器 (有田焼湯のみ茶碗) の釉薬・素地部破面	301
L-3 Ni-Cr鋼の浸硫窒化層	303
L-4 ポリアクリロニトリル焼成によるカーボン纖維	304
L-5 LSIにおけるAl, Siラインプロファイル	306
L-6 エアロゾルのSTEM分析	307
L-7 触媒断面の元素分析	308
L-8 スチールタイヤのコードとゴムの境界層断面分析	311
L-9 軟鋼とタンクステンの接着層の分析	313
L-10 玄米断面におけるマンガンの分布	314
L-11 こんぶ断面における成分 (Na, Mg, K, Ca) 分布	314
 7. 面分析 (X線像) の実際	318
X-1 快削ステンレス鋼の破断面	319

X-2 高炭素鋼の介在物割れ	320
X-3 ポリアミド繊維中の Na, Cl	323
X-4 即席めん表面の食塩分布	325
X-5 塗装鉄板の腐食(1) 塩素の華	325
X-6 塗装鉄板の腐食(2) 糸さびのブルーヘッド	326
X-7 タイヤゴム中添加剤の分布	327
X-8 微粉炭と重油の煤煙	329
X-9 粉末中性洗剤	332
X-10 V-P触媒の断面分析	334
X-11 コガネ虫甲殻断面の分析	334
 8. 定量分析の実際	338
8.1 EPMAによる定量分析の基礎的背景	338
8.2 定量法の種類と特徴	340
8.3 定量分析にててくる記号	343
8.4 1次測定値の測定	344
8.4.1 試料作成	345
8.4.2 測定条件の設定	345
8.4.3 測定法	346
8.4.4 その他の問題	348
8.5 検量線法の実際	350
8.5.1 測定	350
8.5.2 結果の評価	351
8.5.3 実例	351
QT 1-1 SUS 24 のマトリックスと γ 相の Cr 定量	351
QT 1-2 鉄鋼中の Mn 定量	352
QT 1-3 鉄鋼中の S 定量	355
QT 1-4 工具鋼のカーボン定量	355
QT 1-5 ステンレス鋼中の微量カーボン定量	357
QT 1-6 ソーダガラスの K_2O の定量	358
QT 1-7 ホウケイガラスの B_2O_3 定量	359
8.6 ZAF 法の実際	360
8.6.1 吸収補正	361
8.6.2 原子番号補正	363
8.6.3 螢光励起補正	365

8.6.4 1次測定値が不足しているときの ZAF 法	368
8.6.5 補正計算例.....	369
QT 2-1 Fe-Cr 2元合金 (Fe-Cr) の定量補正計算	370
QT 2-2 Pb-Sb-S 系合成試料の ZAF 補正計算	373
8.7 Bence-Albee 法の実際	381
8.7.1 Bence-Albee 法とは	381
8.7.2 オリジナル α ファクタの精度.....	384
8.7.3 未知の α ファクタの算出.....	386
8.7.4 実 例.....	387
QT 3-1 Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaO 系合成鉱物 (Grossular) の定量.....	387
QT 3-2 FeO-TiO ₂ -MnO-Al ₂ O ₃ 系試料の定量	388
8.8 収斂法 (Soezima 法 I) の実際	390
8.8.1 測 定.....	391
8.8.2 実 例.....	392
Q T4-1(1) 輝石中の SiO ₂ の定量	392
Q T4-1(2) 輝石中の MgO の定量	393
Q T4-1(3) 輝石中の Fe の定量.....	393
Q T4-2 ほたる石中の F の定量	394
Q T4-3 Al 暴露片表面層の同定	394
8.9 標準感度法——SEF 法 (Soezima 法 II) の実際	395
8.9.1 f_T 値	396
8.9.2 I'_{std} 値	397
8.9.3 実 例.....	397
QT 5-1 ゆばなどの定量	397
QT 5-2 複合酸化物の定量	398
8.10 トヨタ定量補正図表を用いた多元系試料の定量補正	399
 9. 状態分析の実際	403
9.1 スペクトル変化.....	405
9.2 解析手法.....	410
9.3 測定誤差と測定技術.....	415
9.3.1 電子線による試料表面状態の変化.....	416
9.3.2 X線分光器に関するピーク変化の要因.....	418
9.3.3 分析対象物の大きさと波形変化.....	420
9.3.4 個人差・装置差.....	422

9.4 応用	426
9.4.1 簡単な状態分析と判定法	428
9.4.2 実例	429
SA 1 熱交換用銅パイプ内壁表面生成物	430
SA 2 酸化鉄触媒の異常斑点	430
SA 3 酸化銅試薬の CuO 分布像	431
SA 4 ホウ酸処理された鋼板表面のボロン析出物	432
SA 5 触媒中 Ni L α のピーク波長の試料温度にともなう変化	433
SA 6 シリカ充てんゴムにおけるカーボンの状態	434
SA 7 シリカ・酸化亜鉛充てんゴムにおける亜鉛の状態	436
10. EPMA のさまざまな付属機能および自動化	439
10.1 さまざまな信号	439
10.1.1 電子信号の利用	439
10.1.2 X線信号の利用——コッセルパターン	443
10.1.3 光信号の利用——カソードルミネッセンス	444
10.1.4 热波・音波の利用	446
10.2 さまざまな試料環境下での観察分析	447
10.3 自動化	449
10.3.1 人間とコンピュータ	449
10.3.2 高速マッピングと画像解析	453
11. オペレータが行う装置の診断と調整	455
11.1 電子光学系の異常の診断と調整	456
11.2 波長分散型X線分光系の異常の診断と調整	460
[III] 付表, 付図	463

