

TOPICS

- ① EPMAとSEMの違い
- ② 夏の惑星たちと
国際宇宙ステーション

- ③ お悩み解決 ユニケミー事例簿
- ④ 法令紹介・NEWS・編集後記

特集

EPMAとSEMの違い

当社は表面分析などに用いるEPMA(電子プローブマイクロアナライザー)とFE-EPMA (FE:電界放出型/フィールドエミッション)を既に備えており、更に今年度FE-SEM (SEM:走査電子顕微鏡)及びFE-EPMAを導入した。

それらの装置の性能や違いを説明したい。本稿が表面分析に興味をもたれる方の参考になれば幸いである。

(注) 本稿中のFE電子銃は、特に記す場合を除き「ショットキー電子銃」をいい、SEMは「SEM-EDX」をいう。

> 1. はじめに

愛知県は自動車や航空機他の製造業者が多く「ものづくり王国」と言われる。愛知県のホームページによると製造業の従業員数が82万人で全都道府県の第一位、製造品出荷額等が46兆円で39年連続第一位、事業所数も凡そ1万8千社あり第2位となって、偽りなく愛知県は日本一の実力を持つ。

その愛知県を事業拠点とする分析機関である当社も、微力ながらこの実力を支えたいと願っており、理化学分析を通して支援し、お役に立てればと願っている。

> 2. 表面分析に用いる装置

ものづくりは、製品開発研究における、製品の性能や品質、原資材の品質、環境などの問題があり、その原因究明や対策対応の相談をいただくことが多い。ものづくりの原因究明や対策対応の相談のうち、多くを占めるのは製品や原材料の品質に関連する課題であろう。その分析や調査に用いる手法の一

つが表面分析である。表面分析の機器にEPMAとSEMそしてX線光電子分光法(XPS)やオージェ電子分光法(AES)などがある。なかでもEPMAとSEMは、使いやすさに優れるため近年多くの分野で広く活躍するようになった。



FE-EPMA



FE-SEM

図.1 今回導入したFE-EPMA(JXA-8530FPlus:写真左)とFE-SEM(JSM-7200F:写真右)の装置外観

3. 仕組み

3.1. 特性X線検出器

(1) 波長分散分光法(WDX)

EPMAの元素分析は、波長分散分光法(WDX)を用いる。WDXは、試料表面から発する特性X線を分光結晶で回折し、検出器へ導入する仕組みである(図.2)。特性X線の波長と原子番号の関係から、試料中に存在する元素を確認し元素分析を行う。

WDXの核となる原理は、1910年代に相次いで発見された。しかしEPMAが現在とほぼ変わらない構成となったのは1950年頃である。

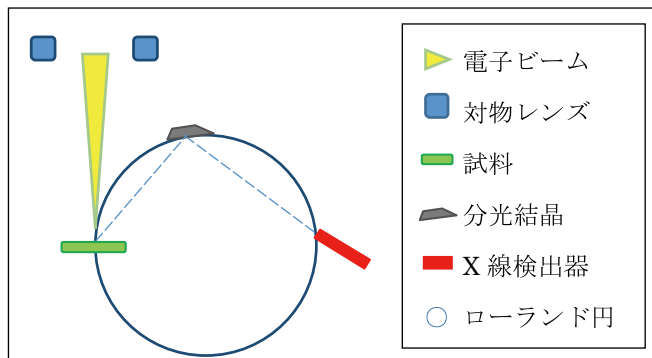


図.2 波長分散分光法(WDX)のイメージ

(2) エネルギー分散分光法(EDX)

SEMの元素分析は、エネルギー分散分光法(EDX)を用いる。EDXは、試料表面から発する特性X線を素子でパルス信号に変換し、信号のエネルギーと回数を測定することで元素分析を行う。従来、素子の冷却には液体窒素を用いていたが、近年、ペルチェ素子を用いた構造に置き換わり、利便性が向上した。

1969年に初めて装置に組み込まれたEDXのエネルギー分解能は約300eVであったが、現在約130eVまで向上している。

3.2. FE電子銃

いずれの装置も、試料表面に電子ビームを照射し、得られた信号から像を形成している。この電子ビームの発生源を電子銃と呼ぶ。電子銃の中でもFE電子銃は、従来のタングステンヘアピン型より1000倍以上高い輝度の電子ビームが得られるため、FE電子銃を搭載したEPMAやSEMIは、極表面分析及び微小領域分析に広く用いられている。

代表的なFE電子銃として、低加速領域において高分解能の像が得られるCFE(冷陰極電界放出: コールドフィールドエ

ミッション)電子銃と、より電流安定度に優れたSE(ショットキー: ショットキーエミッション)電子銃があるが、いずれの電子銃も一般的な総称として「FE電子銃」の表記が用いられる。

1970年代後半に開発されたSE電子銃は、タングステン単結晶に酸化ジルコニウムを塗布したものを電子源としており、約1800Kまで加熱する必要があるが、CFE電子銃ほどの真空度を必要としないため、装置が比較的安価である。

4. 特徴

4.1. 検出限界とエネルギー分解能

SEM(EDX)の元素分析は、「全元素を一度に分析できるため、EPMA(WDX)より分析時間が短い(EPMA: ~10分、SEM: ~約1分)」のをご存知の方も少なくないと思われる。

では、微量元素の検出限界やエネルギー分解能について、どの程度の違いがあるかをご存知だろうか。

(1) 検出限界

実は、EPMAの定性分析条件(100nA、5分)に対し、SEMの分析条件(電流は検出限界が最良になるように設定、5分)を合わせた場合、検出限界はどちらも約0.1%となる。

しかし一般的には、SEMに比べEPMAは概ね2桁低い濃度を検出できると言われている。(表.1)その理由の一つは、分析時間の差であり、もう一つは電子ビームの電流量の差にある。

定性分析に要する測定時間は、通常、SEMは測定時間が約1分

であるのに対し、EPMAは5分程度とされる。いずれの装置も分析時間を延ばすことで、更に検出限界を下げられる。

また、特性X線の強度は電子ビームの電流量に比例するため、その電流が大きければ微量成分を感度良く検出できる。

EPMAは、電子ビームの電流量を1000nA以上とし、更に分析時間を延ばした場合に限り、EDXの通常の測定条件に比べ、2桁低い検出限界を実現できる。

表.1 EDXとWDXの比較(定性分析時)

対象元素	EDX	WDX
5B~9F	1~10wt%	0.01~0.05wt%
11Na~92U	0.1~0.5wt%	0.001~0.01wt%

※1 試料種類・状態等により異なる。

(2) エネルギー分解能

図.3は、エネルギー分解能の視点から比較した両装置のスペクトルを示す。

いずれも二硫化モリブデンのスペクトルであるが、EDXはMo(モリブデン)とS(硫黄)のピークが分離できていない。

一方、特性X線の「波長」により信号を分光するWDXは、それぞれのシャープなピークが得られ明瞭に識別できるため、定量分析も十分に可能である。但しWDXもピークが重畳し、分離しきれない場合もある。状況に応じて特定範囲のパルスのみを検出するフィルター(PHA)を併用し妨害成分を除去する。

エネルギー分解能は、現状WDXに軍配が上がるが、近い将来この構図が大きく変わるかもしれない。というのも従来のシリコンドリフト型(SSD)に変わるマイクロカロリメータ型のEDXが報告されており、そのエネルギー分解能はWDXと同等かそれ以上の約5.0eVである。但し、センサ素子を0.06Kにまで冷却しなければならず、一般の分析装置に普及

するまで時間がかかるとされる。なお装置はX線天文衛星「すざく」に搭載された。

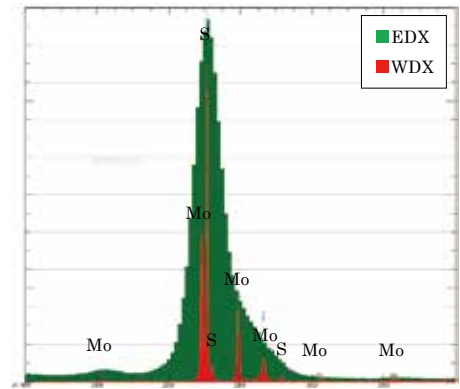
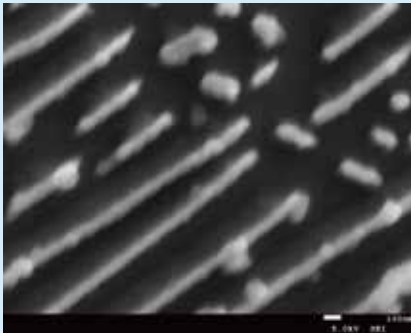


図.3 二硫化モリブデンのEDXとWDXでのスペクトル

4.2. 表面構造観察

同じFE電子銃を備えたFE-EPMAとFE-SEMで観察したパーライト組織を図.4に示す。

FE-EPMA



FE-SEM

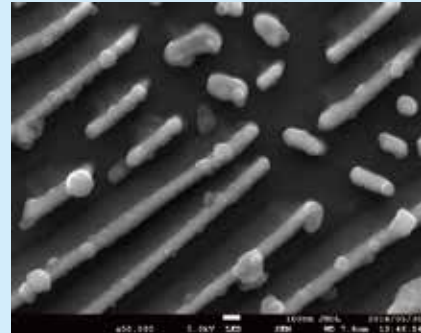


図.4 FE-EPMA と FE-SEM の二次電子像 (5kv、50,000 倍) 比較

FE-SEMIは、高空間分解能を目的としたレンズ構成となっており、低加速電圧領域かつ高倍率では、FE-EPMAで得られる電子像と比べ高精細な像となる。

加えて、試料表面の微細構造を捉えるため、リターディング

機能やジェントルビーム(GB)モードと称する方法を用い、高エネルギーを持った電子線を試料直前の電界で減速させることにより、1kV以下の極低加速電圧でも高解像度の像を得られる。

5. まとめ

EPMAは、検出器のエネルギー分解能が10倍以上優れるため、現状のSEM-EDXが難しい0.1wt%程度の偏在する微量成分の定量分析などに用いられる。微構造観察でもFEタイプであれば、数万倍の像観察も可能である。

一方、FE-SEMIは、本来微細構造観察に特化した装置であるため、FE-EPMAが難しい10万倍を超える高倍率の高精細な電子像を得られる。従ってサブミクロンオーダーの極微粒子

の形態観察や極表面の微細構造観察などに有用である。

EPMAとSEMは系譜が異なり、別々の装置として発展してきた。しかし機能が高度化するにつれて装置の機能や得られる結果に大きな差がなくなってきたと言える。しかしながら、それぞれの装置の特徴を理解し、目的に応じた装置を選択すればより精度の高いデータが得られる。

参考文献

- 木内剛郎. EPMA電子プローブ・マイクロアナライザー. 技術書院. 2001, 346p.
- 原田嘉晏, 富田正弘. 日本の電子顕微鏡技術の発展. 顕微鏡. 2011, 46(3), p.3-47.
- 日本表面科学会編. 電子プローブマイクロアナライザー. 丸善. 1998, 221p. (表面分析技術選書)
- 真下 正夫, 小島 勇夫, 土井 清三. 表面分析図鑑. 共立出版. 184p.
- 副島 啓義. 電子線マイクロアナリシス—走査電子顕微鏡, X線マイクロアナライザ分析法—. 日刊工業新聞社. 1987, 597p.
- 高橋 昌弘, 国田 肇. 高分解能SEMの有効利用. CREATIVE. 2007, (8), p.41-49.
- 佐藤亜弥子ほか. EPMA(WDS)の検出限界に基づく微量元素分析条件の検討. 日本電子ニュース. 2017, 39, p.24-29.
- 藤本 龍一. “読むISAS:X線天文衛星「すざく」”. X線マイクロカロリメータ X線天文学の未来を切り開く分光技術の最前線. 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所. <http://www.isas.jaxa.jp/j/special/2008/suzaku/21.shtml>, (参照 2018-05-31).



ものづくり支援技術部
試験二課

大森 邦弘

はじめに

都会の夜空は明るくて星が見えないなんて言いますが、ひとつも見えないわけではありません。夏の大三角といった明るい星たちなら街明かりの中でも十分に探せます。そしてこの夏は、そんな1等星よりもさらに明るい四惑星(金星、火星、木星、土星)が宵の空に勢ぞろいします。それぞれの周期で星空の中を移動する惑星たちがたまたま揃う、この夏限りの天体ショーです。特別な道具はいりません。方角と時刻を目印にすれば、簡単に見つけることができます。

「宵の明星」金星

まずは日の入り後の西の空です。夕焼け空の中に明るい星が一つだけ見えています。これは金星で、マイナス4等という群を抜いた明るさ(普通の一等星の100倍)なので「宵の明星」とも呼ばれます。

右下の図は太陽と地球を基準とした金星の動きと、その満ち欠けのしくみを表したものです。金星は地球のひとつ内側を回る惑星で、今年の1月に地球から見て太陽と同じ方向に並びました(外合)。その後、図の矢印の方向に移動し、地球に近づきながら太陽の方向からずれて来ています。太陽を正面にして左手側(東側)にずれると、太陽の後に沈むこととなります。つまり太陽が沈んだあとの西の空に「宵の明星」として見えるわけです。10月25日に太陽と地球の間を通過して(内合)いきますので、10月上旬まで一番星として宵の空に見え続けます。(その後は太陽の右手側(西側)に移動するので、明け方東の空で「明けの明星」として見られます。)

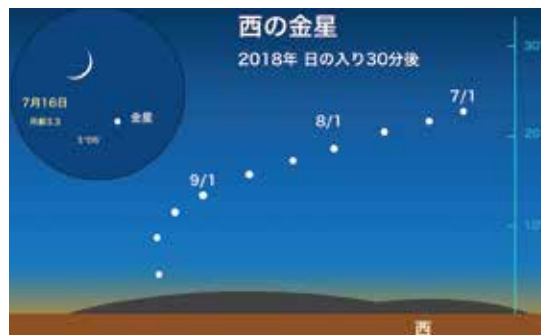
金星は月と同じように太陽に照らされて光っています。月よりもずっと遠いので肉眼では鋭い点に



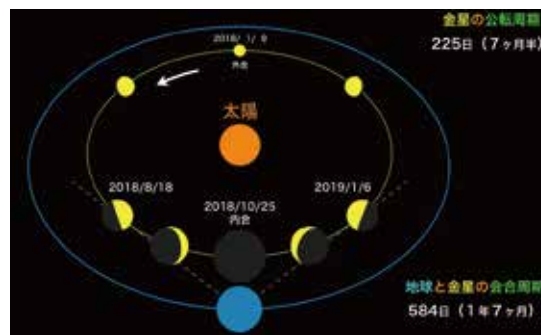
名古屋市科学館 天文主幹
野田 学

プロフィール

1962年、名古屋市生まれ。
京都大学理学部物理学科卒。
名古屋大学大学院にて宇宙物理学を専攻し、飛翔体を使った近赤外宇宙背景放射の観測により1992年博士(理学)取得。
名古屋市工業研究所に4年間勤務した後、名古屋市科学館の学芸員となり、2005年より天文係長、2015年より現職。
主な研究分野は天文教育、赤外線天文学。
名古屋市科学館は2011年にリニューアルオープンし、プラネタリウムは内径35mの世界最大になったが、その新プラネタリウムの建設計画で中心的な役割を果たした。



西の空での10日毎の金星の見え方。
7月16日には細い月と並びます。
9月を過ぎると見つづらくなります。



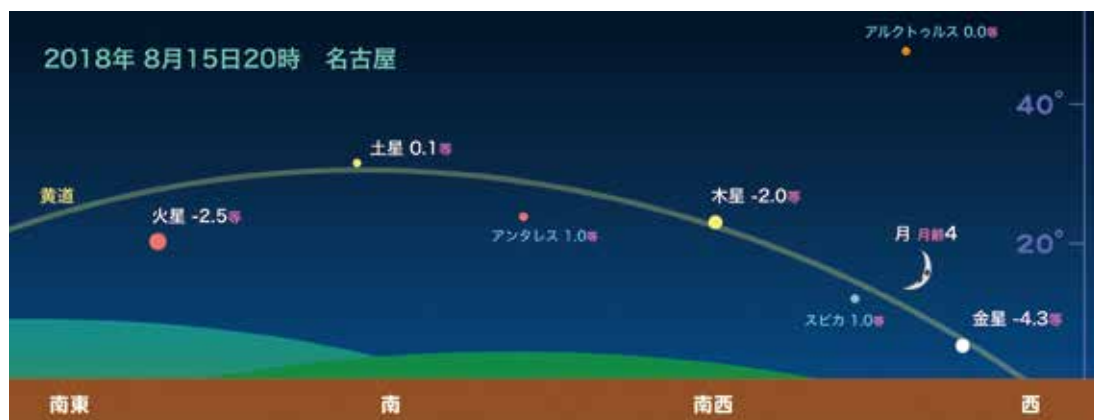
金星の動きと、その満ち欠けの様子。
太陽からの光を受けているので向こう側では丸く、手前側に来るに連れて欠けて見えることが分かります。

しか見えませんが、望遠鏡を使うと光の当たり具合によって、満ち欠けをしていることが分かります。しかも金星はとても明るいので、大きな望遠鏡を使えば青空の中でもその姿を見ることが出来ます。名古屋市科学館の屋上には口径80cmの大望遠鏡があり、この望遠鏡を使った「昼間の星をみる会」を日を決めて行っています。10月をはさんで前後数ヶ月間の形の変化が楽しいです。下記観望会のホームページで開催日を確認の上、晴れた日に是非おいで下さい。

木星と土星

木星は太陽系最大の惑星で、マイナス2等の明るさ(普通の一等星の16倍)を誇っています。5月の8時頃には東の空に見えていましたが、7月上旬ではあたりが暗くなる頃に南の空で見え始めるようになります。8月に向かって徐々に西に傾いていき、その後を追うように0等級の土星と15年ぶりに大接近する火星が東から次々に見えてきます。金星と木星の間にはおとめ座の一等星スピカが、木星と土星の間にはさそり座のアンタレスも見えています。おとめ座とさそり座は星占いの12星座に含まれていますが、この12星座は太陽や惑星の通り道の「黄道」に位置しています。西から順に「金星ースピカー木星ーアンタレスー土星ー火星」とつなぐとほぼ一直線に並んでおり、この黄道を南の空にイメージすることが出来ます。

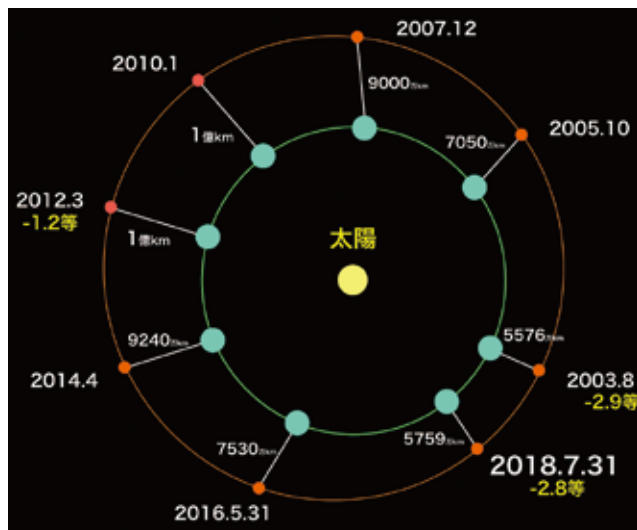
また、木星はおよそ12年で、土星はおよそ30年で星空をひと巡りします。来年には木星はアンタレスのほぼ真上で輝き、再来年(2020年)には土星に追いついていきます。



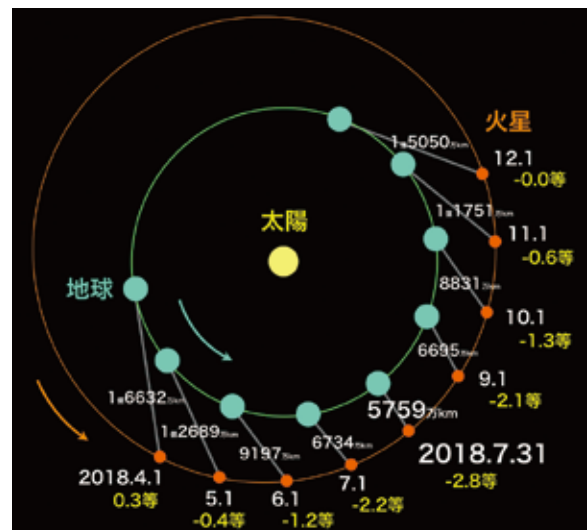
火星の「大接近」

火星は地球のひとつ外側を回る惑星です。地球は太陽のまわりを1年(365日)でひと回り(公転)していますが、火星は地球よりもゆっくり回っていて、1年と11か月かかります。この互いの周期の関係で一周多く回った地球が約2年2か月ごとに火星に追いつきます。地球から見ていると火星が近づいてくるように見えるので、「火星接近」と呼んでいます。さらに火星の公転軌道は少しつぶれた楕円形をしているため、地球の軌道とのあいだの幅が広いところと狭いところがあります。狭いところで横並びになるとより近いので「大接近」、広いところだとちょっと遠くて「小接近」です。今年は7月31日に狭い側で並ぶので、2003年8月以来15年ぶりの「大接近」です。

「大接近」と聞くと、その日や時刻ばかりを気にしてしまいがちです。しかし、火星の明るさは6月下旬から9月上旬頃までマイナス2等を超え、少し不気味なぐらい明るく赤く目立つ時期が続きます。

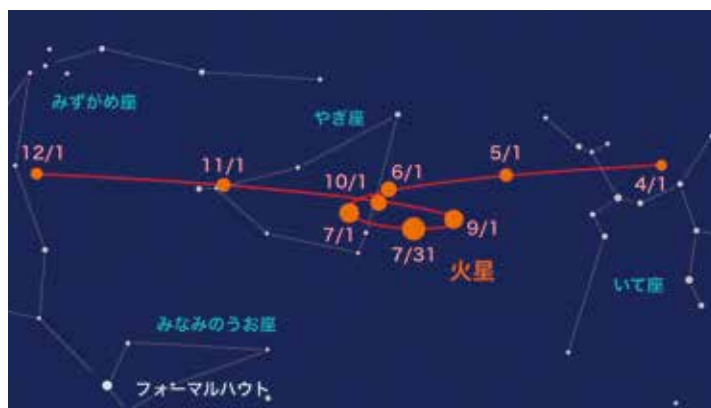


2年2ヶ月ごとの接近時での地球と火星の位置関係。
火星の公転軌道は少しつぶれた楕円形なので、幅が狭い側(右下)
では大接近、広い側(左上)では小接近になります。
今年は2003年以来15年ぶりの大接近です。



今年の4月から12月までの月初めでの地球と火星の位置関係。
足の速い地球が火星に追いつき、7月31日に横並び(最接近)
となり、追い越していきます。
その前後1ヶ月ほどはマイナス2等級を越えます。

しかも接近の前後1ヶ月ほどは、星空での火星の動きがいつもと逆になります。これは高速道路などで
速い車が遅い車を追い抜くときの見かけの動きに似ています。公転している火星の動きは、地球から見る
と黄道上を西から東(右から左:順行)に動いているように見えますが、地球(速い車)が火星(遅い車)を追



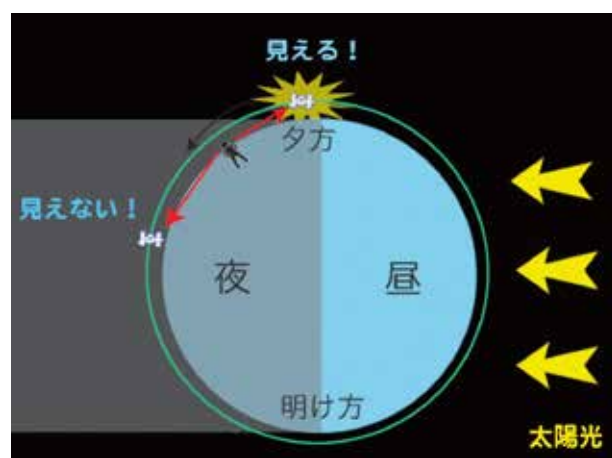
い抜くときには、黄道上を東から西に後
ずさり(左から右:逆行)するように見え
ます。火星は6月28日に順行の動きを止め
(留)、最接近を挟んで、8月28日まで逆行
を続けます。地球が外惑星を追い越す時
ならではの面白い動きです。

今年の4月から12月までの南の空での火星の動き。
6月28日から8月28日が逆行の期間。

さらに、国際宇宙ステーションも...

こうして夜空を見上げていると、時折数分かけ
てゆっくり星空を横切っていく光点を目にするこ
とがあります。流れ星なら1秒以下でスッと消えま
すし、高空の飛行機であれば点滅を繰り返します。
こうした点滅することのない動く光点は人工衛星
です。その中でも国際宇宙ステーション(ISS)は1
等星より明るいので、街中でも十分に楽しめます。
ただし、ISSは自分では光っているわけではなく、太
陽の光を反射して見えています。

約90分で地球を周回しているISSは、昼間にも日
本上空を通過していますが、明るい青空が背景だ
と見られません。深夜ですと空は暗くなりますが、
ISSにも日が当たらないので見られません。

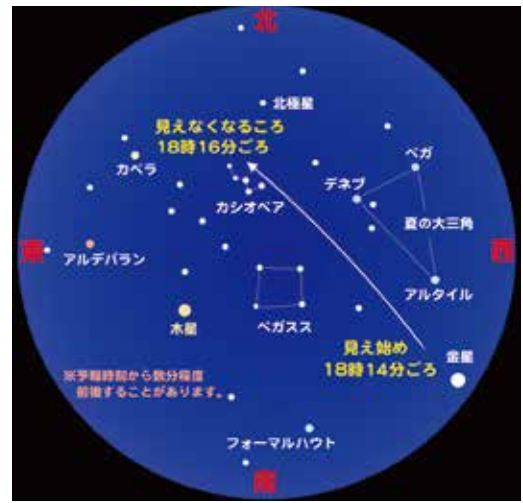


ISSは太陽の光を反射して光って見えます。
従って、上空には日が当たっていて地上は夜になっている、
夕方や明け方の時間帯にしか見られません。

図のように、ISSに日が当たっていて、地上は夜(地球の影の側)になっている夕方や明け方の時間帯に限り、光って見えるのです。ただし雲よりもずっと上空です(雲の高さはせいぜい10kmですが、ISSは400km上空です)、晴れていないと見えません。

さらに、ISSはけっこう頻繁に軌道の修正を行っています。これにより、地上から見上げた際の通過時間帯や方位高度が変化します。名古屋市科学館では、1ヶ月ほど前には名古屋で見られる方角や高さなどの目安を、軌道確定のめどがつく一週間ほど前には図による詳細予報をホームページなどで出しています(<http://www.ncsm.city.nagoya.jp/study/astro/iss/>)。

別の地域でのISSの見え方は、宇宙航空研究開発機構(JAXA)のホームページ(<http://kibo.tksc.jaxa.jp/>)を参考にして下さい。



左:名古屋市科学館上空を西から北へ通過するISS(魚眼レンズ F5 ISO800 4秒露出を28枚合成)。
正面(球体の方向)が北、左手が西。右はその日(2011年12月16日)の予報図で、
予報通りアルタイル(西寄りの生命館の上)とデネブ(北西の理工館の上)の上方を通過しています。

望遠鏡を使ってさらに楽しく

以上、何も道具を使わない肉眼での楽しみを中心にご紹介してきましたが、望遠鏡があれば更に惑星を楽しめます。例えば、木星の表面の縞模様や4つの衛星(イオ、エウロパ、ガニメデ、カリスト、発見者の名前からガリレオ衛星とも呼ばれます)、土星の有名な環などは小型の望遠鏡でも確認することができます。

名古屋市科学館では屋上の80cm大望遠鏡を使った夜間の観望会も行っています。往復はがきでの事前の申込みが必要で、抽選になる場合もありますが、詳しくは観望会のページ(<http://www.ncsm.city.nagoya.jp/visit/attraction/starparty/index.html>)をのぞいてみて下さい。大迫力の木星や土星、大接近時ならではの火星の黒っぽい模様や極冠など、子供はもとより大人もトリコになる面白さです。この夏はまず夜空を見上げることから始めてみませんか。

名古屋市科学館のミュージアムショップでは、当社製品「宇宙の種水」を販売しております。
夏の天体ショー観測のお供に是非どうぞ。

ユニケミー営業部



お悩み ユニケミー事例簿

当社は、社名の由来である「ユニーク&ユニバーサルなケミストリー」をモットーとする分析会社として、お客様から日々寄せられる種々様々な悩みに対して、独自の発想と技術により問題解決の提案に取り組み続けています。本コーナーではお客様からのご相談や調査事例を紹介いたします。

お悩み No.21 こんなところに原因が・・・

浄水器の開発・販売をしているお客様から、水道用器具の浸出性能試験(JIS S 3200-7:2004 7.1.1)のご依頼を頂きました。浸出性能試験とは、浄水器内に一定期間封入した試験水を分析し、材質由来の成分がどの程度溶け出たかにより、器具の安全性を判定する試験です。しかし、試験の結果は六価クロム(全クロム)が基準を超過し不合格。このままでは販売出来ません。浄水器内部の使用材を丹念に調べましたが、クロムの発生源は見つからず、最後に残ったのは浄水器に関係の無いある一つの治具・・・それは試験水を封入する際の目張りとして使用した治具で、お客様が外部で購入した物でした。材質を調べるとクロムを含む金属 SUS304 である事が分かり、原因が判明しました。

再試験では治具を使用せず、当社が選定した材料で目張りをした結果、基準を全て満たして合格。安全な浄水器として販売する事が出来ました。

当社は試験結果を報告するだけでなく、基準を超過した場合に原因究明と解決策をご提案して、お客様のモノづくりを支援いたします。



“お悩みごと”
お気軽にご相談ください。

ユニケミー営業部

TEL 052-682-5619 FAX 052-679-6281
E-mail eigyobu@unichemy.co.jp



法令紹介 法令紹介第70号以降の主な関係法令を紹介します。

687 H29.8.3 政令第160号「労働安全衛生法施行令の一部を改正する政令」

・別表第九「名称等を表示し、又は通知すべき危険物及び有害物」にアスファルト等11物質を追加し『312号シリカ』を削除

700 H30.3.28 環境省告示第28号「河川及び湖沼が該当する水質汚濁に係る環境基準の水域類型の指定に関する件(平成21年3月環境省告示第14号)の一部改正」

・一部の水系においてCOD、T-N、T-Pの暫定目標が下げられた

704 H30.4.10 環境省令第9号「排水基準を定める省令の一部を改正する省令の一部を改正する省令」

・特定事業場における1,4-ジオキサンの許容限度等を改正

NEWS
2018.2.28

株式会社ユニケミーと株式会社分析センターの「災害時における相互支援協定」締結について

当社は株式会社分析センター(東京都)と、災害発生時の迅速な復旧と事業継続を図るため、「災害時における相互支援協定」を締結しました。相互連携体制を強化し、災害発生時の迅速な事業復旧でお客様や被災地の復旧・復興を支援してまいります。

編集
後記

◇今号では、名古屋市科学館天文主幹の野田学さんに、都会での夏の夜空の楽しみをご紹介いただきました。

間もなく梅雨明け、夏の星空が広がる季節、夜空を見上げてみませんか。

◇今年も4月に新入社員が入社しました。3ヶ月の研修を終え、7月から本配属となります。若い技術者への指導が、より深い洞察と探求を呼び覚まします。より独創的でより総合力のある理化学技術で、お客様に喜ばれ社会に貢献できるよう努めてまいります。

◇弊社では、この春新たにFE-SEMとFE-EPMAを導入いたしました。ものづくりに携わるお客様に幅広くご活用いただけたらと考えております。どうぞ、よろしくお願いいたします。(編集子)

■認定特定計量証明事業者(認定番号 N-0041-01)

■計量証明事業所(登録番号 濃度 第261号、音圧レベル 第382号、振動加速度レベル 第554号)

■土壤汚染対策法 指定調査機関(指定番号 2003-4-1013)

■ISO/IEC17025 認定試験所(認定番号 ASNITE/0085T/認定分野 環境水・飲料水のVOC)

■水道法第20条第3項登録水質検査機関(登録番号第91号)

■エコアクション21認証・登録事業所(認証・登録番号 0011893)

ユニケミー技報 第71号

発行日/平成30年7月1日

編集/「ユニケミー技報」編集委員会

発行所/濱地 清市

発行所/(株)ユニケミー TEL (052)682-5069(代) FAX (052)682-5574