

分析現場における EPMA の最近の動向に関する アンケート調査から

橋本 哲^{a,*}, 永富 隆清^b, 木村 隆^c

^aJFE テクノリサーチ (株) 分析・評価事業部 〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町 1 - 1

^b大阪大学大学院工学研究科 生命先端工学専攻 〒565-0871 吹田市山田丘 2 - 1

^c物質・材料研究機構 分析ステーション 〒305-0047 つくば市千現 1 - 2 - 1

*s-hashimoto@jfe-etc.co.jp

(2005年11月2日受理; 2005年11月28日掲載決定)

電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)やエネルギー分散型分光器(EDS)を搭載した走査電子顕微鏡(SEM)は分析現場で広く用いられているものの、分析現場での最新の動向について論文などの形で公表される例が少なくなっています。そこでJSA(Journal of Surface Analysis)編集委員会では、EPMAやSEM-EDSを用いた分析の現状を調査することを目的として、表面分析研究会会員に対してEPMAの現状に関するアンケートを実施しました。本稿ではアンケートに対する回答のまとめを中心に報告します。

Questionnaire survey for EPMA and EDS analyses at actual laboratories

S. Hashimoto^{a,*}, T. Nagatomi^b and T. Kimura^c

^aJFE-Techno-Research Corporation, Kawasaki, Kanagawa 210-0855, Japan

^bOsaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan

^cNIMS, 1-2-1 Sengen, Tukuba 305-0047, Japan

*s-hashimoto@jfe-etc.co.jp

(Received: November 2, 2005 ; Accepted: November 28, 2005)

Electron probe microanalyzer (EPMA) and scanning electron microscopy equipped with an energy dispersive spectrometer (SEM-EDS) have been widely used as tools for practical analysis at laboratories in various fields of manufacture, research and development, academic research, etc. Unfortunately, a present status of those techniques in actual analytical works has been rarely reported, because, probably, those techniques have been too established to be reported in scientific journals. For clarifying the present status of those techniques, the editorial board of JSA (Journal of Surface Analysis) has performed questionnaires for members of the Surface Analysis Society of Japan. In the present report, the questionnaire survey is summarized.

1. はじめに

電子マイクロプローブアナライザー(EPMA)やエネルギー分散型分光器を搭載した走査電子顕微鏡(SEM-EDS)は、ミクロン程度の微小領域分析のために色々な場面で広く用いられているものの、特に分析現場における最近の動向に関しては論文などの形で表に出ることが少なくなっています。実際、多くの研究者・技術者との懇談からは、EPMAやEDSの方がAESやXPSより頻繁に使っている機関も多いことがわかります。“実用表面分析”が重要なキーワードの一つとなっている表面分析研究会(SASJ)においてもこれらEPMAやEDSも話題として取り上げられていますが、分析技術として普及していることや装置性能が向上したことだけでなく、ソフトウェアを中心にブラックボックス化が進んでいることから、分析技術として完成したものなのか？解決すべき問題点があるのか？など技術としての現状がわかりにくくなっています。

そこで2005年7月から“分析現場におけるEPMAの最近の動向に関する情報提供のお願い”として、SASJ会員の皆様にアンケートを実施しました。このアンケートは、それぞれの現場で発生する問題を解決するために役立つ使われ方をしているのか？普及した分析方法として何も問題は無いのか？など、EPMAやEDSがどのような使われ方をしているかを示したいと考えて行ったものです。“実用表面分析”と並んで“標準化”がSASJにおいて重要なキーワードです。SASJではX線光電子分光法やオージェ電子分光法などが中心ですが、今回のアンケートで得られた現場の声をもとに、今後の“標準化”への展開を含めEPMAをどのように扱っていくかなどの方針を探っていくことも目的としています。ここでは、これまでにいただいたアンケートに対する回答をまとめた結果を報告します。

2. EPMA, EDSに関するアンケート内容

以下に示す内容のアンケートを、SASJのメーリングリストに電子メールで送付して会員からの回答を得ました。メーリング番号は[sasj 944]です。

本アンケートでは、EPMAとは波長分散型分光器(WDS)を有するものとし、EDSとは、SEMに装着したEDSを指します。

(1)あなたにとって現場の分析とは何ですか？

(複数回答可)

a. 材料・製品の製造工程における分析

- b. トラブルシューティング(製造や顧客対応)のための材料・製品の分析
- c. 開発・研究のための分析
- d. 受託分析
- e. その他

(2)現場の分析でEPMAやEDSを使っていますか？

- a. EPMAのみ使う
- b. EDSのみ使う
- c. 両方使う
- d. どちらも使わない

(2.1)EPMAとEDSのどちらかのみを使っている方へ。その手法を選択した理由は何ですか？

(2.2)EPMAとEDSの両方を使っている方へ。EPMAとEDSの使い分けはありますか？もしあれば、使い分けをお書きください。

(2.3)EDS分析でよく使うモード(定性分析、定量分析、線分析、マッピング、その他)は何ですか？多い順に書いて下さい。

(2.4)EPMA分析でよく使うモード(定性分析、定量分析、線分析、マッピング、状態分析、その他)は何ですか？多い順に書いて下さい。

(3)EPMAあるいはEDSを現場の分析に用いている目的は何ですか？(複数回答可の選択)

- a. 材料・製品の製造工程管理
- b. 製造ライン・プロセスにおけるトラブルシューティング
- c. 製品・プロセス改善
- d. 顧客クレーム
- e. 開発・研究のための分析
- f. その他

(3.1)あなたのところに持ち込まれる試料のサイズは、どの程度のものが多いですか？

(3.2)分析部分の大きさは、どの程度ですか？

(3.3)分析元素は決まっていますか？

(3.4)現場を示す例を示してください。(なぜEPMAやEDSかの観点ですから、材料、プロセス名など秘密に関わる部分は書く必要はありません。

例えば、「鉄鋼材料製造の際に発生した鋼板表面の5 mm程度の変色が発生した工程を見つけるため、変色部の元素の定性分析を行う」.)

(4)現場の分析例を学会発表など社外に公表している例がありますか？

3. アンケートのまとめ

2章で示したアンケートに対する回答を以下にまとめます。ここで記述回答は、基本的に回答のまま

の文を示しますが、材料名、部品名など機関の詳細に関わるような内容を推定できる言葉のみ変更あるいは削除しました。また読みやすくするため、文章を少し変更した場合があります。また明らかな誤植は訂正しました。公開に適さないと判断した幾つかの質問・コメントも削除しました。

(0)有効回答数：19で、内訳は、大学：1，国研：1，民間企業：17(材料メーカー：8，受託分析：4，電気・電子部品，重工：5)でした。

(1)あなたにとって現場の分析とは何ですか？
(複数回答可)

表1 あなたにとって現場の分析とは何ですか？

現場の分析とは？	回答数
工程分析	10
トラブルシューティング	14
研究開発	15
受託分析	7
その他	0
無回答	1

(2)現場の分析でEPMA やEDS のどちらを使うか？

表2 EPMA やEDS のどちらを使うかに対する回答数。

どちらを使う	回答数
EPMAのみ	0
EDSのみ	4
両方	15
使わない	0

(2.1)EDSのみ使う理由(EPMAのみ使う回答者はいなかった)。

- ・ 操作が簡易で分析に要する時間が短い。
- ・ 電子線によるダメージを少なくしたい為。
- ・ EPMA が旧式で使い勝手が悪い為。

(2.2)EPMA と EDS の両方を使う機関での、EPMA と EDS の使い分け。

- ・ EPMA は時間がかかりますので、EDS では不十分な分析にEPMA を使います。

- ・ 多試料の元素情報を簡便に調べたいような場合にEDSを使用する。それ以外はWDS(EPMA)を使う。特に、軽元素や微量元素に注目したい場合や、量的な議論が必要な場合など。
 - ・ ほとんどEDSをつかう。軽元素や微量成分の場合と広範囲マッピングはEPMA。
 - ・ まずSEM-EDSにて測定し、EDSのみで解釈できるならばそこまで。しかし、元素分布やEDSで検出下限の成分、また、スペクトルの重なりからEDSでは判断できない元素についてEPMA定性分析を実施している。
 - ・ 分析対象(試料)とその時の目的によって適宜使い分けているので決まりはありません。頻度からすると、EPMAを用いる方が多く、EDSを使用するのは以下のような場合です。ざっと概要を知りたいとき。SEM観察にプラスして使うとき(定性分析)。電子線ダメージを軽減したいとき。X線の取り出し角を変えて分析したいとき。
 - ・ EDSは定性分析主体のとき、試料形状が異形のとき、試料が小さいとき。EPMAは、マッピングおよび線分析(特にmm～cmの時)、定量分析、状態分析。
 - ・ EDSでは、表面形態を観察しながら、表面形態と対応させながら局所的な定性or半定量分析を行う。EPMAでは、比較的広い領域の平均的情報(定量もしくは大まかな元素の分布状況)を得るため使う。
 - ・ 定量性や、マトリックス中微量元素の分析を要求される場合はEPMA。
 - ・ EDSのピークが重なる元素の定量はEPMA。
 - ・ ピークの重なりがあることから、検出感度からEPMAを用いることが多いです。凹凸のあるもので研磨等の前処理のできないもの、また試料サイズによってはEDSを使います。
 - ・ 軽元素分析、エネルギー分解能が必要な分析、状態分析の場合、EPMAを使う。
 - ・ 凹凸のある試料で全体(低倍)のマッピング。試料ダメージを受けやすい試料はEDS。
 - ・ EDSは保有するが、EPMAは借用であり、EDSで十分な場合はEDSを利用する。
- (2.3)EDS分析、EPMA分析でよく使うモードは(定性分析、定量分析、線分析、マッピング、状態分析、その他)は何か？
- ここでは使用頻度の高い順番に、EDSでは状態分析を含めないため5点、4点・・・1点(未記載0点)、EPMAでは6点、5点・・・1点(未記載0点)として

回答を数値化して合計しました。

表3 EPMAとEDSにおける分析モードの利用順番に関する回答結果。

分析モード	EDS		EPMA	
	得点	順位	得点	順位
定性分析	88	1	62	2
定量分析	60	2	61	3
線分析	33	4	55	4
マッピング	57	3	76	1
状態分析	—	—	39	5
その他	0	—	2	6

EPMAのその他；カソードルミネッセンス

(3)EPMAあるいはEDSを現場の分析に用いる目的は何ですか？

表4 EPMAあるいはEDSを現場の分析に用いる目的に関する回答結果。

現場の分析に用いる目的	回答数
工程管理	6
トラブルシューティング	14
プロセス改善	12
クレーム	13
研究開発	15
その他（受託分析）	3

(3.1)試料のサイズはどの程度のものが多いですか？
回答は様々であり、最小0.2 mm程度から最大2 mでした。

(3.2)分析部分の大きさは、どの程度ですか？
回答は様々であり、最小0.01 mm程度から最大50 mmでした。

(3.3)分析元素は決まっていますか？

表5 分析元素が決まっているかに対する回答数。

分析元素は？	回答数
だいたい決まっている	4
決まっていない	14
無回答	1

(3.4)現場を示す例を示してください。

- ・ 部品の腐食原因を探る。
- ・ 微小異物の分析。
- ・ 試作した材料の元素分布確認。材料の劣化原因の調査(変質、異物存在の有無確認)。
- ・ 製品中に混入した異物の同定。
- ・ 製品中の100 μm程度の異物の混入経路特定のため。
- ・ 製品内部の変色部分について変色の原因の特定のための元素分析を行う。製品表面に存在する異物の元素分析。洗浄後に発生するシミの部分の元素分析で、洗浄剤由来か工程由来かを確認する。
- ・ 金属箔中の異物、めっき面の異物付着、有価金属の分布など。
- ・ 延性破面のディンプル中の介在物分布状況の観測(点分析による定性と元素マップ)。セラミック結晶粒の元素マップ。腐食試験片の表面並びに断面の点分析による定量、元素マップ。電子デバイス上の細線のEPMA法による定性分析。金属中析出相の点分析による定量、金属酸化物層の定量、線分析、元素マップ。異物、付着物の定性分析。
- ・ 粒子断面での元素分布を調べる、触媒の元素分布を調べる、積層薄膜の膜厚・膜厚分布を評価する、各種微小異物の元素情報を得る、プラント配管の腐食を調べる。
- ・ 微粉体材料の表面状況の把握、メッキにおける存在状態把握。
- ・ 材料表面や内部のμm以下の析出物・濃化物を観察し同定(組成分析)を行い、諸特性に与える影響を調査。材料中の添加元素の数mmオーダーの濃度不均一性を調査する。
- ・ セラミックス焼結助剤の分布評価のためにマッピングを実施。材料の着色・変色要因を把握するために定性分析及び元素マッピング。粒子の結晶相分布を判断するために、マッピングを行い、

- 検出強度から粒子の結晶相を判断する。
- ・ 製造ラインにおける欠陥対策(表面色調, キズなど). 顧客からのクレーム対策(性能劣化, 性能不足, 腐食, 色調不良など). 工程管理用の定常的分析(化学分析主体). 開発した材料を特定顧客向けに最適化する. 開発した材料をライン向けスケールアップする.
 - ・ 組成が不明な試料では, 無機物 or 有機物の判別が可能なツールとして最適である. 測定対象試料が多く, 無機物に関して得られる情報が多い.
 - ・ 受託分析として依頼対応の分析.

(4)現場の分析例を学会発表など社外に公表している例がありますか?

表6 現場の分析例の公開の有無.

現場の分析例の公開	回答数
公表したことがある	10
公表したことがない	8
無回答	1

4. アンケート結果のまとめ

回答数が19とあまり多くないことから, 今回の結果からだけで現場でのEPMA分析, EDS分析の総括することは難しいですが, ある程度その使われ方を垣間みることは可能であるものと思われます.

4.1 選択肢による回答の設問

“あなたにとって現場とは?”の質問は, 基礎研究, 応用・開発研究, 生産における開発, 生産ライン, 品質保証など, それぞれの立場によって, “現場”の捉え方が異なっているため, その違いを明確にするための質問でした. “トラブルシューティング”や“研究開発”が現場の分析との回答数がやや多かった. これは, 回答者が研究・開発に近い人が多いためであり, 必ずしも生産ラインでEPMAやEDS技術が使われていないことを示している訳ではないと思われます. むしろ, 工程分析の状況を, 研究・開発担当者が理解していることを反映しているように思います.

“現場の分析でEPMAやEDSを使っていますか?”は, 同じ原理に基づくEPMAとSEM-EDSとの使わ

れ方の違いを明らかにするための質問でした. 使用頻度のまとめから, 以下の傾向が見られます.

EDS: 定性分析<<定量分析<マッピング<<線分析

EPMA: マッピング<定性分析<定量分析<線分析<<状態分析

EDSは短い時間で分析できるため, SEMで観察しながら多くの部分を定性分析することによく用いられており, EPMAはEDSではできない広域マッピングなどに多く用いられているものと考えられます. 回答者のコメントにもあるように, EPMAは機関毎で異なりますが, 状態分析やカソードルミネッセンスなどの分析にも活用されています. 一方, 定量分析の回答がやや少ないことは意外でした.

試料サイズは, 機関毎, すなわち扱う材料ごとで, サブmmからmサイズと様々な大きさでした. 今回は試料調製に関する設問はしていませんでしたが, 現場分析の立場に立つと, 試料調製・試料採取に関する悩みもかなりあるのではないかと思います.

“分析元素は決まっているか?”の質問は, 持ち込まれた試料を分析するとき, 問題解決のため, 実験条件をどう決めるかが重要であることに対する設問です. この質問に対しても, 70%の方が色々だとの回答をされていることから, 試料調製と同様, 条件設定に頭を悩ませていることが伺えます.

“現場におけるEPMA分析, EDS分析とは?”に関して, 選択肢の設問をした上で, 実際の例を書いていたのは, EPMAやEDSが何のために現場で使われているかを調べるためでした. 回答を大別すると, 製造工程で見つめられた, あるいは顧客からクレームのあった製品の欠陥調査, プロセスのトラブルシューティングあるいは改善のための調査に多く利用されています. ついで, 基礎的物性から生産ラインの開発までの様々なフェイズの研究・開発に用いられています. なお受託分析機関も, 依頼者のこれらニーズに対応したものと考えられます.

4.2 現場におけるEPMA, EDS分析に関する記述回答のまとめ

(1)製品のトラブルシューティング(製造工程で見つけたもの, 顧客クレーム): 製品上異物分析, 製品の欠陥原因調査(腐食原因調査, 変色, 表面色調やキズ調査)

- (2)プロセスのトラブルシューティングあるいは改善：プラント中異物調査，欠陥・異物発生工程の特定，製造ラインにおける欠陥対策
- (3)製品管理，工程管理：成分チェック
- (4)基礎的研究：依頼分析，微細構造の材料特性に与える影響調査
- (5)開発研究：開発目標性能の確認，開発した製品の特定顧客向け最適化．材料の生産ライン向けスケールアップ
- (6)受託分析

4.3 回答者からの自由質問・コメントの紹介と筆者の意見

上記設問以外に，回答者から自由質問・コメントをいただいています．これらを紹介するとともに，筆者からのコメントを示します．

4.3.1 標準化に関して

(回答者からの質問・コメント)

- ・ ISO で EPMA が標準化されると聞いています．できればその情報について知りたいと思います．
- ・ 定量分析における標準化，一般化がなされると良い．

(筆者の意見)

実際，多くの機関で，マッピングが頻繁に使われています．強度表示のマッピングが通常用いられています．短い期間で測定した強度データ同士の比較はできますが，時間が長く経過した後に測定した強度データ同士は，検出の劣化や1次電子条件などが全く同じではないため，必ずしも比較できるものではありません．トラブルシューティングにかけられる時間は短いため，その時には，問題とはならないかもしれませんが，将来に発生す

るかもしれない同じ原因のトラブルや，全く違う原因の一見似たトラブルを，早期に解決するには，過去のデータといつでも比較ができるようになっていくことが望ましいですし，機関毎でこのようなデータを持ってらっしゃると思います．過去のデータと現在のデータを比較できる標準的な手法があることは重要です．さらに，回答からは読み取れませんが，定量分析，特に補正計算や分析条件による定量値の信頼性などに関しても，標準的な方法が必要と思います．

現在，ISO の TC202 委員会で，WDS 型 EPMA による定性分析や定量分析の手順からその適用範囲，分析電子顕微鏡(AEM)によるエネルギーロス(EELS)分析器のエネルギー校正や分解能，SEM の倍率校正および画像分解能，EDS の装置仕様から分析方法に関する規格が作られています．すでに成立した ISO 規格は以下のとおりです(規格の詳細については JSA 本号の村山氏(住友金属テクノロジー)による解説[1]を参照して下さい)．

4.3.2 分析手法の選択に関して

(回答者からのコメント)

- ・ オージェなどの表面分析装置を所有していない機関の場合，デバイス上の異物をやたらに多く EDS 分析するケースが多々見られます．その後，同じ部分をオージェ分析するように要求されるケースがしばしばあります．その場合，分析対象は電子ビームによるカーボン堆積の下に埋もれる事になります．まず，はじめに SEM/EDS 分析ありきという風土を改める必要を感じます．

(筆者の意見)

確かに，EPMA でマッピングした後は，カーボンの汚染が激しく，EPMA でも定量分析は困難になり

表7 TC 202 で成立した ISO 規格

規格番号	規格名
ISO14595: 2003	電子プローブマイクロアナリシスに用いる認証物質(CRMs)の仕様に関する規格[2]
ISO14594: 2003	波長分散型EPMAにおける実験パラメータの決定法に関する規格[3]
ISO17470: 2004	波長分散型EPMAにおける定性分析のガイドに関する規格[4]
ISO22029: 2003	スペクトルデータ互換のためのEMS/MAS標準データ形式[5]
ISO15632: 2002	マイクロビームアナリシス—半導体件手記を用いたエネルギー分散型X線分光器の装置仕様に関する規格[6]

ます。一方、EDSやEPMAの分析時間は、表面分析法より短時間にできるため、材料によっては比較的広い部分の分析ができることは、トラブルシューティングの強直なツールです。ご指摘のように、何が何でもEDSやEPMAを使うのは、表面分析で何でも分かると考えるのと同様、誤った方法だと思います。分析をする前に、トラブルの想定原因から予想される結果を得るためにどの手法が最適であるかを、分析前に熟考することが最重要です。この場合、最適とは、問題解決をするまでにかける時間と費用などの限定された条件の中での最適を意味します。さらに、望ましくは、最適と思った手法で答えが出ないときや想定原因が誤っているとき、次に何をするかを考えて、分析することも大切と思います。

4.3.3 EPMA分析, EDS分析に関する新たな展開への期待

(回答者からのコメント)

- ・社内ではXPS, AES等の表面分析装置よりもEPMA, EDSでの解析例が圧倒的に多いです。求められる特性が表面特性ではなく、微構造や強度等のバルク特性が求められる製品群が多いからです。そのため、FE-EPMAに大変興味を持っています。
- ・分析部分の大きさへの要求がnmになってきており、SEM観察およびEPMAもFEでなければ対応できないケースが多くなってきております。
- ・EPMAにより状態分析がどの程度までできるのか調査したいと考えています。

(筆者の意見)

微小化が進む材料の分析のため、EPMA, EDSもより微小部分の分析が求められているようです。その答えとして、FE-EPMA[7]や低加速FESEM-EDS[8]などが期待できるものと思います(最新の装置の現状についてはJSA本号の高橋氏(JEOL)による解説[9]を参照してください)。EPMAにおいても、状態分析を実施している機関や興味を持っている機関があります。また、EDSについても、これまでのエネルギー分解能をはるかに上回り、かつ軟X線に対しても高感度なマイクロカロリメータを用いたEDSシステムの開発が進められています。これまでマイクロカロリメータ-EDSシステム開発は米国を中心に進められてきましたが、現在では日本国内の開発者によって米国に勝るとも劣らぬ成果が報告されていること[10]は特筆に値します。これまで

教科書に書かれていた通常の分析技術を越え、普及したEPMAやEDSも、新たな技術革新や観点の変更によるブレークスルーを生み出す可能性を秘めているものと考えられます。

5. まとめにかえて

EPMAやEDSは広く普及した分析で、生産の“現場”でも使われるようになってきました。今回、EPMAやEDSがどのような使われ方をしているかを明らかにし、現場で役に立つ実用的な技術になっているのか、足りないものがあるのかを示したいと考えてアンケートを行いました。その結果、当然のことではありますが、機関毎で“現場”の意味も異なるし、様々な材料を色々な観点で分析していることがわかります。すなわち、今回表で示した回答の平均値が、それぞれが悩んでいること、あるいは分析技術としての動向を示しているではありません。むしろ、この中の平均から外れている部分に個々が抱えている問題解決の答えがあり、あるいは回答されなかった部分に当然と思って見過ごしている問題点があるものと思われる。今回は、回答いただいた現場の分析の公開した例を示すまでには至りませんでした。また、今回のアンケートには取り込んでいなかった研究・開発、材料・プロセスのトラブルシューティング、工程管理、受託分析など、装置の利用目的毎で異なる利用実態に関しても、今後、検討したいと思います。

謝辞

本アンケートに対して回答いただいた多くの皆様、ご協力いただきどうもありがとうございました。

参考文献

- [1] J. Murayama, J. Surf. Anal. **12**, 369 (2005).
- [2] ISO14595, 電子プローブマイクロアナリシスに用いる認証物質 (CRMs) の仕様に関する規格 (2003).
- [3] ISO14594, 波長分散型EPMAにおける実験パラメータの決定法に関する規格 (2003).
- [4] ISO17470, 波長分散型EPMAにおける定性分析のガイドに関する規格 (2004).
- [5] ISO22029, スペクトルデータ互換のためのEMS/MAS標準データ形式 (2003).
- [6] ISO15632, マイクロビームアナリシス-半導体件手記を用いたエネルギー分散型X線分光器の装

置仕様に関する規格 (2002).

- [7] T. Kimura, K. Nishida, S. Tanuma and H. Yamamoto, J. Surf. Anal. 10, 203 (2003).
- [8] T. Sakurada, S. Hashimoto, Y. Tsuchiya, S. Tachibana, M. Suzuki and K. Shimizu, J. Surf. Anal. **12**, 118 (2005).
- [9] H. Takahashi, J. Surf. Anal. **12**, 390 (2005).
- [10] K. Tanaka, A. Nagata, N. Sasayama, M. Ikeda, A. Odawara, S. Nakayama and K. Chinone, J. Surf. Anal. **12**, 122(2005).