

EPMA Line Analysis の体系化

-測定・濃度変換・Binary/ASCII 変換から Spread sheet まで-

Systematic of EPMA Line Analysis

-To spread sheet from measuring・conversion of concentration・conversion of Binary/ASCII-

工学部第一技術系

中村 昇二

Shoji NAKAMURA (Department of Technique)

Electron probe micro-analyzer (EPMA) has many software of analyze which is very available to our research. So, Line analysis program is so typical of EPMA analyzing software. However, when we measured a sample by Line analysis program, we got a data of Intensity (cps) data fast. Actually, we want a concentration (wt%) data better than Intensity (cps) data to compare with plural samples. But, its so confuse to get an Intensity (cps) data with the beginners of EPMA analysis. Beside, EPMA has more typical system, which is connection of LAN (local area network). Also, its system is difficult to treat some data for EPMA user. In this paper, I will show the systematic for EPMA Line Analysis and Connecting of LAN.

Key words: epma, line analysis, ASCII, binary, LAN,

1. はじめに

電子プローブマイクロアナライザー（以下 EPMA という）には、数多くのアプリケーションプログラムが存在する。その中でも代表的な分析方法の一つに Line Analysis（以下線分析という）が挙げられる。この分析方法は、測定試料の任意に指定した線上での元素濃度変化を測定する方法である。

線分析で得られる一次データは、X 線強度のみを示す生データであり単位は cps として出力される。一般的に、研究者にとって重要なのは wt% 単位になったものの方が都合はよく、生データでの単純な比較ではなにかと問題が生じることもある。しかし、この X 線強度から濃度への変換方法は単純な説明程度のものがあるものの、初心者にとって少々理解し難いものであり、それらを解りやすく体系させマニュアル化したものは存在しない。

そこで、本技術報告では X 線生データを wt% に変換し、本 EPMA（日本電子製 JXA8900R）の特徴である Local Area Network(以下 LAN とい

う)接続を利用した一般ユーザーの利用しているパソコン・表計算ソフトで使用可能な Binary/ASCII 変換までを体系化した。

2. 供試体

本実験に用いた供試体は、報告者が共同研究として携わっている供試体を用いた。

組成は $TiB_2-Ta_{20.5Vol\%}$ であり、ある高温・高圧下で焼結したものである。その後、グラインダー加工・樹脂包埋し、マイクロカッター切断・研磨を施し鏡面仕上げを行い EPMA 試料として供した。供試体の寸法は、直径 9mm、高さ 16mm の円柱体である。グラインダー加工直後の供試体を写真 1 に示す。

3. EPMA の構成と原理

本報告に用いた EPMA 装置は、三重大学地域共同研究センターに設置されている。本装置の特徴は、波長分散形 X 線分光器(WDS)とエネルギー分散形 X 線分光器(EDS)をコンバインしたことによ

り、面分析時に同時収集元素も 13 元素と WDS のみの場合に比べ一気に 2 倍以上になっている。また、映像信号(反射電子像、二次電子像)の 2 信号が追加でき、合計 15 信号の同時収集が可能である。EDS のリアルタイム性の利用により、効率の良い、簡単な分析能力も強化されている。また、本体ワークステーションと LAN との接続により遠隔操作及びデータ送信が可能なネットワーク関連ソフトも付加されている¹⁾。

一方、EPMA 分析原理は電子銃から発生した電子線マイクロプローブが加速されて、収束レンズ・対物レンズを通過し微小な大きさに絞られる。絞られたビームを試料表面に照射することによりビームと試料との相互作用から、透過電子・反射電子・吸収電子・二次電子・オージェ電子と X 線(特性 X 線)を用いて微小分析をおこない各種元素における定性・定量分析、線・面分析等をおこなうものである²⁾。本装置の構成を写真 2 に示す。

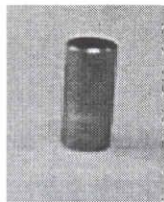


Photo.1 Typical Sample

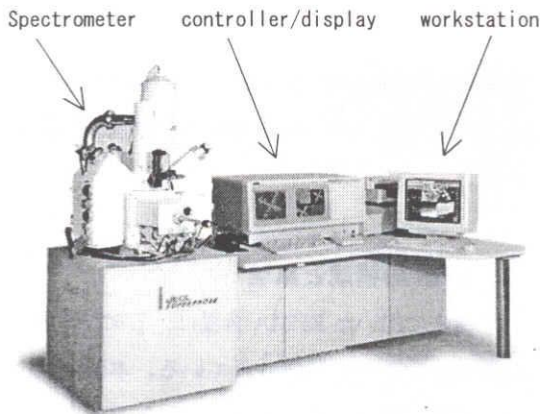


Photo.2 Construction of EPMA

4. Line Analysis (線分析) とは

線分析とは、試料面上のある任意の直線上において構成元素の濃度分布を知るものであり点分析の連続系でもある。

精度的には、最小数 μm から最大数 cm オーダーの線上で線幅 $1\sim 200\mu\text{m}$ 、深さ $1\mu\text{m}$ の各元素の知見を得ることができる。

5. Line Analysis (線分析) の実際

写真 3 に供試体 $\text{TiB}_2\text{-Ta}20.5\text{Vol}\%$ の表面 SEM 像を示す。この表面上で任意の線を選択し各元素の濃度変化を調べることができる。実際に行った Ti、Ta、B の線分析結果(測定条件: 15kV , $3.061\text{e-}08\text{A}$, B-LDE2, Ti-PETJ, Ta-LIF)を図 1 に示す。

図 1 の結果から、線上中央部に存在する元素が Ta であることが想像できる。また SEM 像からも比較的黒く観られるマトリックスが Ti、B であり、

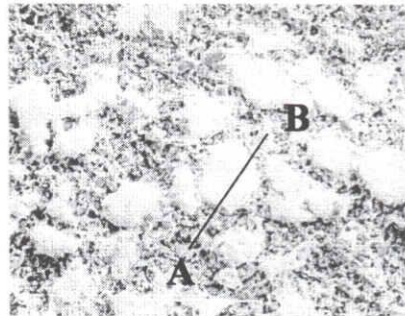


Photo.3 SEM photo. of $\text{TiB}_2\text{-Ta}20.5\text{Vol}\%$ ($\times 350$)

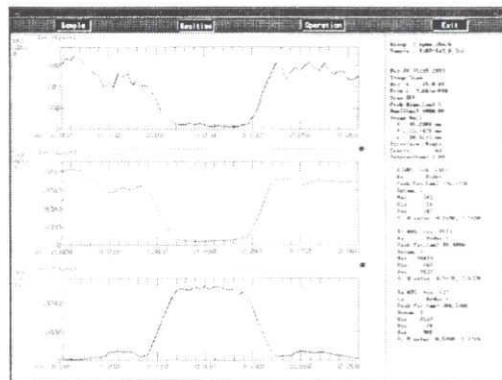


Fig.1 Line Analysis result of $\text{TiB}_2\text{-Ta}20.5\text{vol}\%$

白く点在してみられるものが Ta の粒であることが両者から確認できる。

線分析結果のグラフをみてみると、線分析プログラム終了後直ちに図 1 のような Y 軸・X 線強度 (cps)、X 軸・距離 (mm) で各元素のグラフを出力してくる。

6. 濃度変換

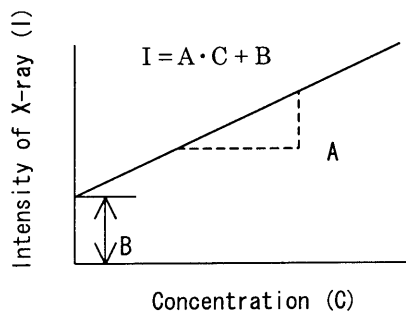
X 線強度 (cps) と濃度 (wt%) の関係を図 2 に示す。両者の間には、 $I = A \cdot C + B$ の関係が成立する³⁾。ここで、I は X 線強度 (Counts/ $(\mu A \cdot msec)$)、C は濃度 (wt%)、A は濃度 1% 当たり X 線強度 (Counts/ $\mu A \cdot msec$)、B はバックグラウンド ($\mu A \cdot msec$) とする。

これらから解るように、JXA8900R では両者を単純に直線近似させて濃度変換させている。

7. X 線濃度変換

実際の濃度計算を具体的に紹介する。線分析終了後、図 3 のフォーマットで分析条件・結果等が出力される。これらの数値を用いて Ti を例にあげて計算してみる。まず A、B 値を求めると A 値 Counts は Ti での Net (cps)、 μA は照射電流値、msec は測定時間、% は wt (%) であり、B 値の Counts は $Bg-(cps)Bg+(cps)$ 絶対値の和の平均である。

その後、前項の X 線強度 (cps) と濃度 wt% の関係



A: Slope of calibration curve (count/(msec · % · μA))
B: Back ground (count/(msec · μA))

Fig. 2 Relationship between Intensity of X-ray and Concentration

$$A \text{ value (Ti)} = \text{counts} / (\mu A \cdot \text{msec} \cdot \%)$$

$$= 14562.1 / (0.03025 \cdot 1000 \cdot 56.519) = 8.5173 \dots$$

$$B \text{ value (Ti)} = \text{counts} / (\mu A \cdot \text{msec})$$

$$= (75.2 + 40.0172.6 + 100.8 + 80.2 + 45.0) / (0.03025 \cdot 1000) = 42.8308 \dots$$

Element	Peak (mm)	Net (cps)	Bg- (cps)	Bg+ (cps)	S. D.	D. L.
1 Ti	88.555	14562.1	75.2	40.0	0.26	127
2 B	196.401	160.6	77.2	130.0	3.78	2573
3 Ta	106.163	54.2	23.6	16.2	5.66	731

Element	Wt (%)	Atom (%)	K (%)	K-row (%)	ZAF	Z	A	...
Ti	56.519	39.0738	54.532	54.532	1.0364	1.0354	1.0012	
B	19.723	60.4182	9.074	28.676	2.1736	1.0995	1.9769	
Ta	2.775	0.5079	1.986	1.986	1.3978	1.3953	1.0018	
Total	79.017	100.0000	65.592	85.194	Iteration=5			

Measurement result...

Fig. 3 Concentrate conversion process

式に A 値・B 値を代入して濃度 (C) を求める。結果のグラフは図 1 と全く同じグラフになり Y 軸が cps から wt% に変換されて表示される。

8. X 線濃度変換の問題点

前項の様に、とりあえず濃度換算はされるがバックグラウンド (B) の測定場所によっては、結果に大きな差が現れる。また、安易に測定元素濃度のトータルを 100wt% にノーマライズすることにより同様の問題が発生する。表 1 に具体例を示す。

表から、バックグラウンドの測定個所を Ta 付近、 TiB_2 付近、それと TiB_2 付近複数箇所・100wt% ノーマライズにして各々の濃度結果の最大・最小値を表す。Ta に集中してみると Ta 付近でバックグラウンドを測定したものは問題ないが、他の個所で測定したもの、また 100wt% ノーマライズしたものは特に Ta の組成濃度が 100 を超えるという異常な結果となった。

Table 1 Concentrate conversion result
By various condition

A, B measure point and condition	Nearby Ta single point	Nearby TiB2 single point	Nearby TiB2 plural point
B max conc. %	30.899	33.452	42.246
B min conc. %	-7.047	-7.597	-9.595
Ti max conc. %	57.652	62.954	79.670
Ti min conc. %	2.386	2.606	3.298
Ta max conc. %	96.352	126.188	159.526
Ta min conc. %	-0.535	-0.695	-0.879

9. Binary/ASCII 変換

JXA8900R は LAN を介したネットワーク機能が付加されている。それを利用して前項の要領で出力された線分析の結果等を PC へ転送可能となる。そこで注意することは本体側と PC 側でのフォーマット形式の違いである。表 2 に JXA8900R において作られる各ファイルのフォーマット形式を示す⁴⁾。

表から、各分析における分析条件は ASCII であり数値データは Binary の形でフォーマットされる。PC に転送する場合、Binary 形式であるデータを ASCII 形式に変換する必要がある。それは、本体 Utility ソフト内の ASCII Conversion プログラムを用いることにより可能となる。図 5 に Binary/ASCII 変換プログラムの入力ウィンドウを示す。そして、ASCII 変換されたファイルを PC 側から FTP(ファイル転送ソフト)を開き LAN 経由で JXA8900R へアクセスすることにより取り込むことになる。図 6 に本ネットワークシステムの構成等を示す。

10. おわりに

以上のように、EPMA 線分析における生データである X 線強度(cps)から wt% 濃度変換し、さらにネットワークを経由して PC での表計算ソフトでのデータ取り込みまでの体系化を試みた。これらを進めていく中で、以下に示すいくつかの注意すべき問題点があったように思う。

Table 2 Housing of measurement data

Software	File name	Data format	Contents
Qualitative Analysis	1. spc, 2spc, ...	Binary	Measurement data for Spectrometer condition No.1, 2, ...
	0. cnd	ASCII	Measurement condition for Qualitative analysis
Map Analysis	1. map, 2map, ...	Binary	Measurement data for Element No. 1, 2, ...
	0. cnd	ASCII	Measurement condition for Map analysis
Line Analysis	1. line, 2. line, ...	Binary	Measurement data for Element No. 1, 2, ...
	0. cnd	ASCII	Measurement condition for Line analysis
Quantitative Analysis	1. cor, 2. wt	ASCII	Result file for Quantitative analysis
	0. cnd, 1qnt	ASCII	Measurement condition and data for Quantitative
EDS	1. dat	Binary	Measurement data for EDS analysis
	0. cnd	ASCII	Measurement condition for EDS Analysis

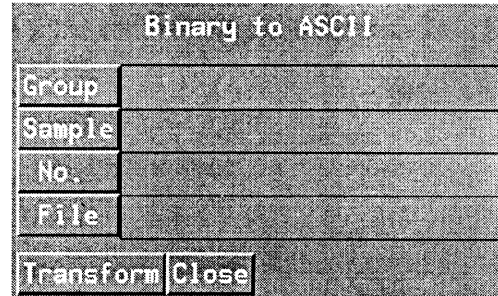


Fig. 5 ASCII conversion window

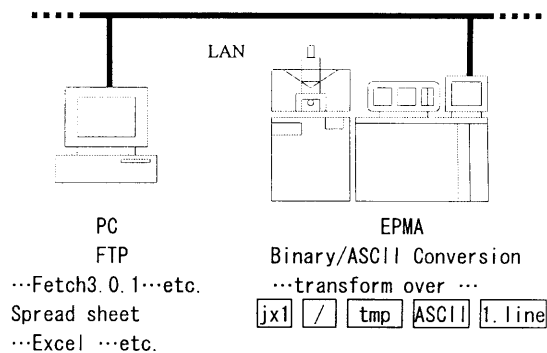


Fig. 6 Construction of network system

①濃度変換する場合のバックグラウンド測定点が大いに wt%濃度変換に効いてくること。②分析線の近傍付近のデータを数多く取り込むことにより精度は向上すること。特に、ある均一なマトリックス上に点在する試料を測定する場合は結果に注意を払わなければならないこと。③この関係式を用いた場合の信用度は、基本的に単純な直線近似であるため目安的なものであることを理解した上で使用しなければならないこと。④wt%のノーマライズ化は安易に用いると重大な誤解が生じてくることがあるので注意すること。

また、濃度変換の作業を本体側プログラム上でおこなわずに測定終了後直ちに X 線強度の値を ASCII 変換させ PC に転送し、PC の Spread sheet 上で濃度変換をおこなう方がハンドリングはいいのではないかと考える。

今後、これらの問題点を参考にして学内ユーザー向けの線分析マニュアルを作成し、これが EPMA 分析をおこなうユーザーの方々に少しでも参考にして頂けるものになれば報告者にとって幸甚である。

11. 謝辞

本技術報告を執筆するにあたって専門的な立場からご教授下さった日本電子(株)システム技術本部の大槻正行氏に厚く御礼申し上げます。

また、本測定に用いました試料を提供して頂いたスターシップ(株)の荒木正任氏に深く感謝いたします。

12. 参考文献

- 1) 電子プローブマイクロアナライザー型録、日本電子(株)、1994
- 2) よくわかる電子顕微鏡技術、平野 寛ほか、朝倉書店、1993
- 3) 電子プローブマイクロアナライザー、日本表

面科学会編、丸善書店、1998

- 4) INSTRUCTIONS バイナリ/アスキー変換プログラム、日本電子(株)、1993