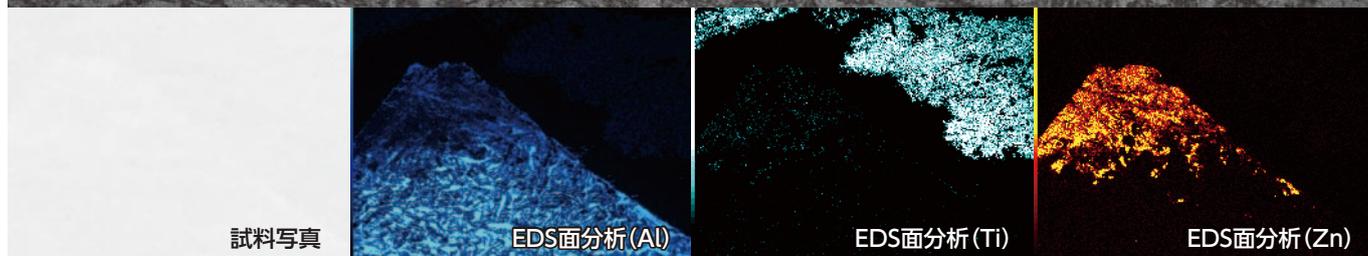
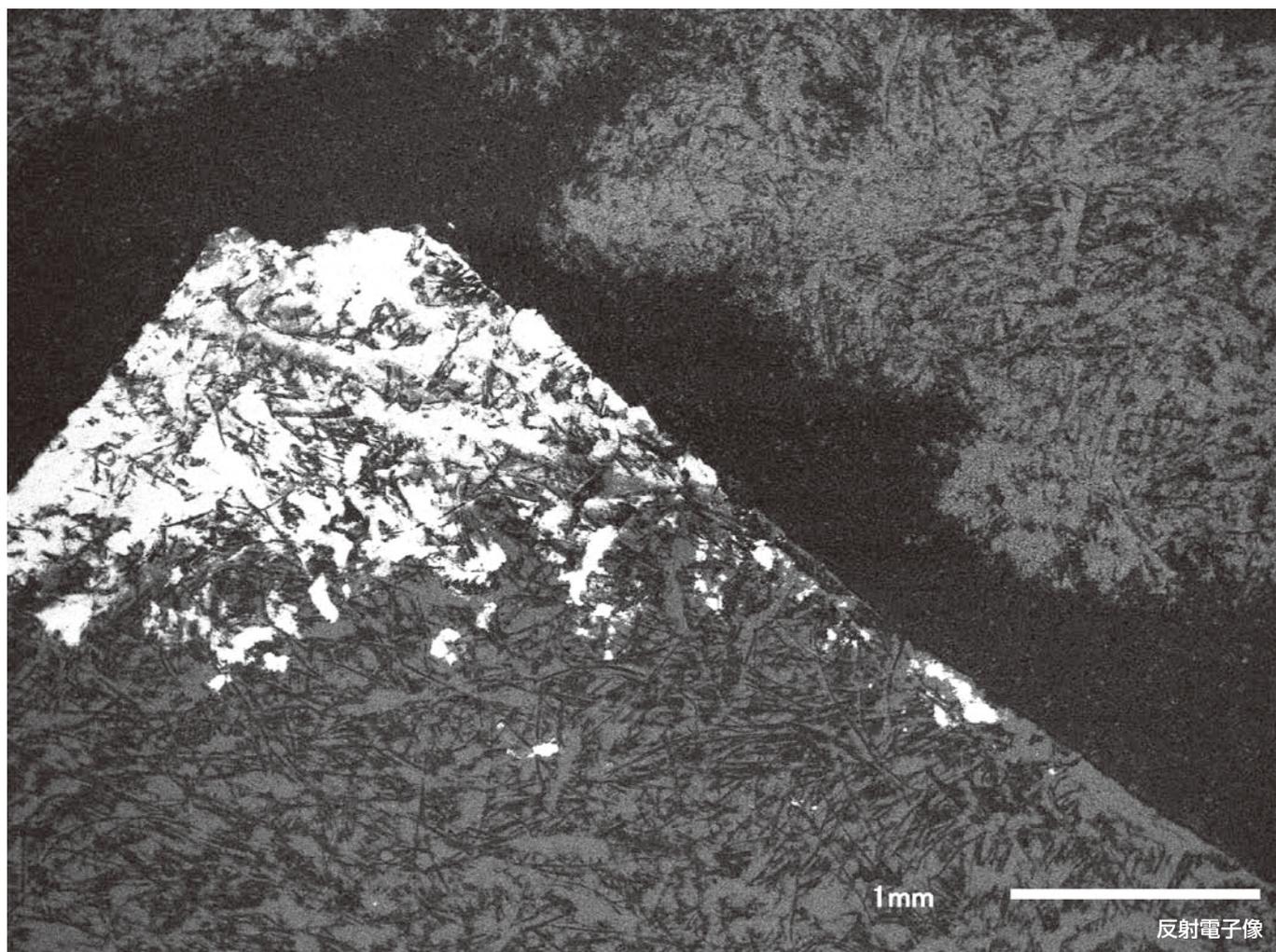


SOLUTIONS NEWS

No. 102

- トピックス ■ JEOL INFORMATION ■ インタビュー 放射光施設がデスクに載った?
- 技術情報 ・レーザー脱離イオン化による有機薄膜の深さ方向分析の検討 ・EPMA分析の留意点
- ・ESIスペクトル解析 ■ 講習会スケジュール



「SEMICON Japan 2014」 出展のご報告



世界最大の半導体製造装置・材料の総合展示会「SEMICON Japan 2014」が東京ビッグサイト(東京国際展示場)の東1ホールから東5ホールで、2014年12月3日(水)～5日(金)まで開催されました。

今回で、38回目の開催を迎え、多くの来場者を集めて盛大に開催されました。

出展社数725社、出展小間数1,638小間の規模で、来場者数を60,211人と昨年を上回る開催となりました。

JEOLは「JEOL's Total Solution for Semiconductor」を半導体市場へのメッセージとし、豊富な製品ラインナップとソリューションの展示を行いました。特に、先端デバイスにおける基礎研究～試作～生産までのソリューションについて提案させていただき、ナノテクノロジー研究や次世代デバイス開発で高い評価を受けている電子ビーム描画装置をはじめ、分析性能が向上したハイスループットTEM(透過電子顕微鏡)による3次元観察と分析、世界最高の極低加速超高空間分解能FE-SEM(走査電子顕微鏡)のアプリケーション情報を中心に展示を行いました。

ブース内で卓上走査電子顕微鏡 JCM-6000

NeoScope™によるデモを行い、分かりやすい操作画面と直感的な操作を実際に体感していただきました。走査電子顕微鏡に「初めて触る」という方は鮮やかな高倍率画面に驚かれていました。

また、JEOLが推進する「YOKOGUSHI戦略」の一環として、ブース内にコーナーを設け、原子レベルでデバイス評価ができる加速電圧300kV 原子分解能電子顕微鏡 JEM-ARM300F、最新のデジタル技術と高周波技術を駆使して開発されたFT NMRシステム JNM-ECZR シリーズリチウムイオンバッテリーに関する分析、評価のJEOL製品ソリューションや食品分析ソリューションについても紹介させていただきました。

JEOLブースに多くのお客様にご来場をいただき、厚くお礼申し上げます。

次回の「SEMICON Japan 2015」は2015年12月16日(水)～18日(金)、東京ビッグサイトにて開催される予定です。JEOLでは最新技術、アプリケーションをはじめ、さらに豊富で幅広いソリューションを提供できる展示を行います。

またのご来場を心よりお待ちしております。

表紙: 白富士

白い紙に白い顔料で富士を描き、SEMで「あぶりだし」をしました。使用した顔料は3種類であり、それぞれAl, Ti, Znを含んでいます。反射電子像は重い元素ほど明るく映ります。肉眼では見分けられないさまざまな白の違いも、SEMを使えば一目瞭然です。

撮影条件

試料: 紙、顔料 撮影装置: JSM-6510LA
加速電圧: 反射電子像25 kV EDS面分析15 kV

キャンペーンのお知らせ

【NMR測定用溶媒】特別価格キャンペーン

NMR 製品ご使用のお客様を対象にISOTEC製NMR測定用溶媒を特別価格にてご提供するキャンペーン。
 期間:2014年12月1日(月)~2015年2月27日(金)
 内容:ISOTEC製NMR測定用溶媒 **30%OFF & 35%OFF**
 お申込み:専用注文書にご記入の上、総合コールセンターまでFAXでお申し込みください。

【NMR試料管】特別価格キャンペーン

NMR装置をご使用のお客様対象にNMR試料管を特別価格にてご提供させていただくキャンペーン。
 期間:2014年12月1日(月)~2015年2月27日(金)
 内容:Wilmad製 NMR試料管 専用注文書掲載品 **20%OFF**
 Norell製/シグマ社製 NMR試料管 専用注文書掲載品 **18%OFF**
 お申込み:専用注文書にご記入の上、総合コールセンターまでFAXでお申し込みください。

【Zebron GCキャピラリーカラム】特別価格キャンペーン

Phenomenex社製 Zebron GCキャピラリーカラムを購入しやすい価格でご提供いたします。
 期間:2014年12月1日(月)~2015年2月27日(金)
 内容:・1本購入で**25%OFF**、2本以上同時購入で**35%OFF**
 ・半揮発性有機化合物分析用GCカラム(ZB-SemiVolatiles) 1本購入で**35%OFF**
 お申込み:Zebron GCキャピラリーカラム キャンペーン申し込みフォームで総合コールセンターまでFAXでお申し込みください。

【パーツカタログ掲載消耗部品】特別価格キャンペーン

日本電子製品ご使用のお客様に日ごろのご愛顧に感謝をこめて各種電子顕微鏡・質量分析計・核磁気共鳴装置・蛍光X線分析装置の消耗品カタログ掲載品を特別価格にてご提供するキャンペーン
 期間:2014年12月1日(月)~2015年2月27日(金)
 内容:【パーツカタログ掲載消耗部品】全商品
 ご注文総額が定価で20万円以上 **15%引き**
 ご注文総額が定価で20万円未満 **10%引き**
 お申込み:専用注文書にご記入の上、総合コールセンターまでFAXでお申し込みください。
 *【パーツカタログ掲載消耗部品】特別価格キャンペーンとほかのキャンペーンとの併用はできません。

お問合せ:

日本電子株式会社 フィールドソリューション事業部
 フィールドソリューションサービス本部 ソリューションビジネス部
 〒190-0012 東京都立川市曙町2-8-3 新鈴春ビル
 TEL(042)526-5098 FAX(042)526-5099

*ホームページ <http://www.jeol.co.jp/products/campaign/> でご覧いただけます。

「理研CLST-JEOL連携センター」開設

日本電子株式会社(JEOL、栗原権右衛門代表取締役社長)は、昨年2014年11月1日に理化学研究所(野依良治理事長)と共同で、理研ライフサイエンス技術基盤研究センター(CLST、渡辺恭良センター長)内に、「理研CLST-JEOL連携センター」を開設しました。

本連携センター設立の目的は、分析・診断機器分野でグローバル競争に打ち勝つ日本独自技術の創出です。現在、核磁気共鳴装置(NMR)や電子顕微鏡などの先端分析機器は、基礎研究や材料・デバイス開発、品質管理分野での利用が主流となっています。基礎研究の分野では、創薬や医療診断技術開発などのライフサイエンス分野への応用が広がりつつありますが、精度、感度、操作性、分析速度、小型化、自動化などに課題があり、先端分析機器市場の拡大にはこれらの要請に応えることが重要です。連携センターでは、高感度・高分解能を有する固体NMR解析法の確立と世界最高磁場NMRの研究開発、およびPET(陽電子放射断層画像法)やMRI(磁気共鳴画像法)などによる分子イメージングと光学/電子顕微鏡観察を組み合わせる4Dスーパーマルチモダル・イメージング技術の開発に取り組みます。

ご参照:理化学研究所 ホームページ「理研CLST-JEOL連携センター」を開設
http://www.riken.jp/pr/topics/2014/20141031_1/



左から栗原社長、野依理事長、渡辺センター長
 理化学研究所 東京連絡事務所にて

2014年分析機器(NMR/MS) ユーザーズミーティング』開催のご報告

昨年の12月に分析機器ユーザーズミーティングを開催しました。約850名のユーザーの方々にご参加いただき、本当にありがとうございました。昨年東京開催でNMR 2日間、MS 1日、そして、大阪開催でNMRとMSでそれぞれ1日開催いたしました。例年通り、特別講演では各界でご活躍の講師の方から貴重なご講演をいただきました。また、弊社技術、応用研究のスタッフより日ごろの成果を発表させていただきました。さらに、講演会場に併設して、ポスターおよび展示コーナーを設け、最新の技術や情報を聴講できる場として、ご利用いただきました。東京開催のNMRが第40回、MSが第36回の開催になりました。大阪開催ではNMRが第37回、MSが第35回目の開催となりました。NMRは40年にわたり開催を続けてこられたことにユーザーの皆様のご支援とご協力に深く感謝申し上げます。

【NMR】

講演題名

- ・NMR基礎講座 ～メンテナンス編～
- ・多核対応型クライオコイルMAS-NMRプローブの活用
- ・始めよう固体NMR ～緩和時間測定～
- ・1次元NMRによるタンパク質-リガンド相互作用の観測 ～導入編～

関連技術・製品紹介

- ・早水紀久子先生によるCH-NMR-NPの公開について
- ・新型NMR装置 NMR Spectrometer ZETAの紹介

【MS】

講演題名

- ・JMS-Q1500GCの各種アタッチメントのご紹介
- ・やさしい質量分析2014 ～ヘッドスペースGC/MS法の基礎講座～
- ・DARTの基礎と新しい活用法

YOKOGUSHI企画

- ・微小領域を観察する走査電子顕微鏡の基礎
- ・「ナノ粒子をMSで見る」山形大学 理学部 石崎学様



その他、各分野でご活躍のユーザー様のご講演をいただきました。参加された方々に高い関心を与えた講演となりました。このように回を重ねることができましたのもユーザー皆様、そして周辺機器等のメーカー様のご支援の賜物と感謝申し上げます。今後、さらに充実した内容をご提供できるように努力してまいります。次回もよろしくお願いいたします。

インタビュー



デスクの上に放射光施設が!?

目の前にあるモノが何なのか、それを見極めるうえで、化学結合状態の観測は欠かせない過程だ。電子顕微鏡一台でそこまで見たい。一人の研究者の思いから始まった装置の開発は、モノづくりの現場に激変をもたらそうとしている。

東北大学多元物質科学研究所 先端計測開発センター
電子回折・分光計測研究分野
寺内正己 教授

放射光施設がデスクに載った？

「デスクの上に放射光施設を載せたようなモノかもしれません」東北大学多元物質科学研究所の寺内正己教授は、そう目を輝かせる。放射光施設とは軟X線から硬X線、ガンマ線や赤外線まで幅広いエネルギー範囲で光を発生させて、試料の元素配列や化学結合状態（電子状態）を測定する装置。代表的な高輝度放射光施設であるSpring-8（兵庫県）は、電子を加速させる蓄積リング（円形加速器）の直径が450メートルを超える、一つの丘を丸ごと取り囲むようにして建設された巨大施設である。

それほどの施設を使わなければできなかった大掛かりな観測が、デスク上のマシンでできる。画期的な成果をもたらしたのは、(独)科学技術振興機構の産学協同シーズイノベーション化事業（育成ステージ）により、日本電子、東北大学、株式会社島津製作所、日本原子力研究開発機構が開発した「電子顕微鏡用高エネルギー分解能軟X線分光器」。電子顕微鏡と組み合わせて、モノの化学結合状態を明らかにする装置だ。



タングステンSEMに装着された軟X線分光器。研究室で日常的に利用される。

モノの性質を決定する3つの要素

新素材の開発などの現場では、できあがったモノが何なのか、当然、確かめる必要がある。それが「何なのか」判別するにあたっては、「結晶構造」「組成」「化学結合状態」の3つが特定されなければいけない。結晶構造は、近年急速に分解能を上げた透過型電子顕微鏡（TEM）や走査透過型電子顕微鏡（STEM）で、サブナノ単位まで容易に観察できる。組成、すなわち見えているモノの元素が何であるかは、X線発光分光法（X-ray Emission Spectroscopy: XES）で定性・定量分析ができるだけでなく、電子顕微鏡と組み合わせれば元素の分布像も捉えられる。

最後の「化学結合状態」とは、電子の状態で決まる。たとえば同じ炭素（C）でできたモノでも、電子が原子核の周囲のどの軌道にどれくらいの密度で存在しているかの違いで、炭になったり、ダイヤモンドになったり、フラーレンやグラフェンとなる。それぞれの物性はまったくといってよいほど違うので、電子状態を見ることができて、ようやくモノの正体にたどり着いたということができる。従来、放射光施設の独壇場とされていたのは、主にこの部分だ。

電子顕微鏡で化学結合状態を見たい

電子顕微鏡の開発に長く取り組んできた寺内教授は、いつの日からか「物足りない」と感じるようになったという。

「電子顕微鏡が進歩して、結晶構造は容易に見ることができるようになりましたが、そこから先は、X線分光器にかけたり、放射光施設で測定しなければ、データのセットは揃えられなかったのです。電子顕微鏡だけで3種のデータを揃えるようにできないか、そういう思いが強くなっていきました」

こうした思いから教授は独自に研究開発をスタートした。

化学結合に深く関わっているのは、原子内の最外殻の電子軌道を回っている電子、すなわち価電子である。したがって、価電子のエネルギー分布を測定することが物性を見極めには重要となる。

価電子の状態密度の分布を見るためによく用いられているのは光電子分光法（Photoemission Electron Spectroscopy: PES）だ。試料に光（紫外線やX線）を照射したときに試料の表面から放出される光電子を計測する手法で、精度に優れているが、試料の表面を極めてきれいに清浄にして、超高真空中で測定しなければならない。

もうひとつの手法として知られるのが、組成分析にも用いられるXESだ。測定に超高真空環境は必要なく、絶縁体も苦にしない。その簡便さに可能性を見た教授は、顕微鏡に搭載できる高分解能XES装置の試作を繰り返していった。

試料に電子ビームを当てると、電子は、殻を飛び越えて遷移するが、その際にX線を放出する。これを捉えて、そのエネルギーと強度を測定すれば、最外殻にどれくらいの密度で電子があるかがわかる。もっとも、価電子のエネルギー分布幅は、5~10 eVに過ぎない。そうすると、最低でも1 eV程度のエネルギー分解能を実現する必要がある。

「研究を始めた2000年当時、研究会でこの構想を発表したら、そんな高分解能は不可能だと言われたのをいまでも覚えています」と寺内教授は振り返る。だが、寺内教授は、ひるむことなく研究を続けた。

鍵となる構成部品は、集光ミラー、回折格子、検出器の3つだ。

一台ですべてが“見える”電子顕微鏡

そのままでは分散してしまうX線を効率よく集めるために、集光ミラーを自ら設計。また、結像収差を補正するために溝間隔を系統的に変化させた日本独自の回折格子を採用、さらに、X線のごくわずかな信号をキャッチするために、反射防止膜をもたず、センサーの前に広がっていた配線をすべて裏側に作り込んだ特殊な背面照射型CCDを入手し、それぞれの調整を繰り返した。

2006年からは、日本電子もチームに加わり、市販化を目指した開発がスタート。その過程で、エネルギー量の小さいリチウムなども検出できる仕様が考案され、さらに改良が重ねられた。

圧倒的な手軽さがモノづくりを変える



「老眼でも簡単ですよ」。

ヘッドルーベをかけてサンプルを手早くセットする。

かくして、まずTEMに搭載でき、金属AlのAl-Lスペクトル観察において、0.2 eVの高いエネルギー分解能で観測できる軟X線分光器を開発、さらに、2013年には、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) やSEM(走査型電子顕微鏡)に搭載可能なタイプを発表した。検出感度は、鉄鋼の改質に有用な添加物であるボロンで、従来のEPMAと比べて2桁も向上。分解能も従来のWDSに比べて1桁以上向上している。「リチウム、マグネシウム、ボロン、窒素、カーボンなど、新素材開発で鍵となる元素の多くが、電子ビームを当てると軟X線の信号を出します。その観測が素材開発の現場レベルでできるようになる。高付加価値新素材開発の流れを加速化させることが期待できます」

「最大のポイントは、これが“顕微鏡”であることです。試料を目で見て、結晶構造を確認し、“ここは”と感じた領域をズームして、化学結合状態を分析できる。放射光施設ではまねできないことです」

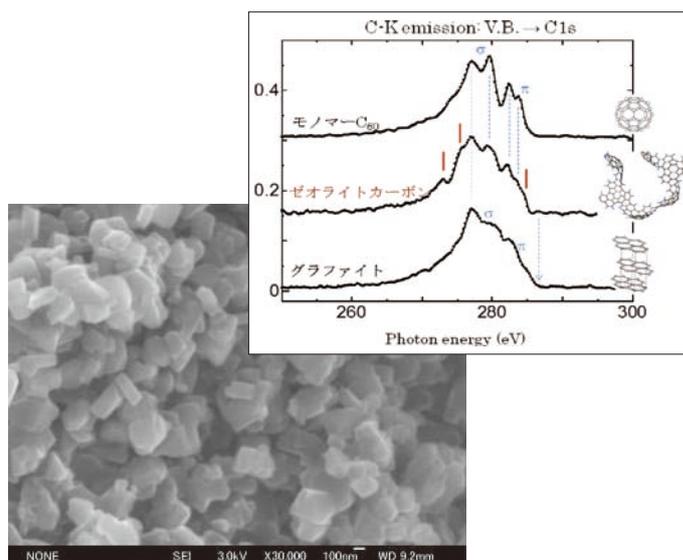
によりSEMの操作でデータが取得できることを、自身も高く評価している。

「前処理がまったく必要ないですから、ピンセットでサンプルをつまんで、3分もあれば、試料をセットできます。それから5分もすればデータが出てくる。この手軽さは、モノづくりの現場に大きな変革をもたらすに違いありません」

現在、日本電子では、EBSD(電子線後方散乱方位解析装置)を装着したタイプも供給している。SEMで「結晶構造」「組成」「化学結合状態」のデータ3点セットを一度に得られる装置となる。また、得られた

データが何を示しているかを照合すデータベースづくりも急いでいる。モノづくりが新たなパラダイムに入る日が、近づいている。

燃料電池用新素材への応用



東北大学の多元物質科学研究所が研究中のカーボンの新素材、例えばゼオライトカーボンは、フラーレン(C60)のように球状を描いているが、丸まりきらさず、ネットワークを構築させている。軟X線分光してみると、部分によって、ダイヤモンド様であったり、グラファイト様だったり、ランダムでもなく周期的でもない特殊結合状態を有していることが高エネルギー分解能軟X線分光器によって確認された。この新素材は水素を大量に吸蔵する燃料電池素材として活用が期待されている。

寺内正己(てらうちまさみ)

東北大学多元物質科学研究所 先端計測開発センター
電子回折・分光計測研究分野 教授

東北大学大学院理学研究科 博士後期課程修了。理学博士。1990年東北大学科学計測研究所助手。講師、助教、を経て2002年より現職。1995年「収束電子回折法の展開とその4次元結晶学への応用」で日本結晶学会賞、2000年「高分解能電子エネルギー損失分光電子顕微鏡の開発と応用」で日本電子顕微鏡学会賞(瀬籐賞)、2004年「A High Energy-resolution Wavelength-dispersive Soft-X-ray Spectrometer for a Transmission Electron Microscope to Investigate Valence Electrons」でMicrobeam Analysis SocietyのMacres Awardを受賞。



Introduction

有機材料と無機材料を組み合わせた電子デバイスは近年活躍の場を増やしており、今後より身近な電子素材としての利用が期待される(ex. 有機ELディスプレイ、有機薄膜太陽電池)。有機材料の劣化機構は、無機材料に比べて知見が少ないため、今後様々な分析手段(Table 1)を用いてその解明が進むと思われる。しかし従来の手法は、元素レベルの分析が多く、有機物の構造解析に有効な手法は存在しない。

レーザー脱離イオン化(LDI)は、近年イメージング質量分析法の発展により、有機化合物のマッピングも可能となった。そこで我々は従来手法を補完する情報を得ることができないか検討を行っている。その結果、有機ELパネルの劣化解析では、分子構造情報を得ながら、劣化部位の解析に利用できることが分かった(Fig. 1)。また、第61回質量分析総合討論会では、LDIと様々な手法から得られるデータとの比較やLDIの試料表面に与える影響について検討を行った。

Table 1 既存表面分析手法とレーザー脱離イオン化の比較

	プローブ	検出	空間分解能	深さ方向	化学情報
エネルギー分散型X分析(EDS)	電子	X線	1 μm	< 1 μm	元素
オージェ電子分光法(AES)	電子	オージェ電子	10 nm	< 10 nm	元素、結合状態
X線光電子分光法(XPS)	X線	電子	10 μm	< 10 nm	元素、結合状態、官能基
飛行時間型・2次イオン質量分析法(TOF-SIMS)	イオン	イオン	100 nm	< 10 nm	元素、部分分子構造
レーザー脱離イオン化・飛行時間質量分析法(LDI-TOFMS)	紫外光	イオン	10-100 μm	数100 nm	分子構造

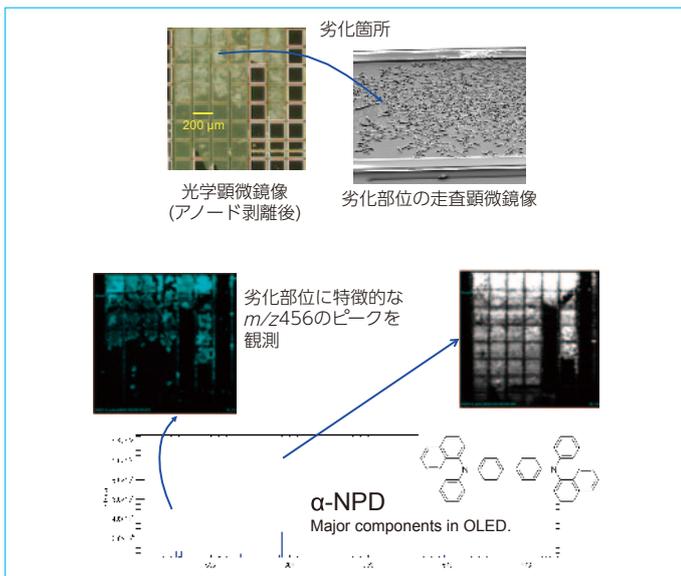


Fig. 1 有機ELの劣化部位解析

材料分野では、有機薄膜が層状の構造をとっている場合も多く、平面的なマッピングだけでなく、深さ方向の分析も重要である。

- Dynamic SIMS: イオンビームによる深さ分析が可能。ただし元素分析となる。
- TOF-SIMS, XPS, AES: 最表面分析のできる手法とイオンエッチングとの組み合わせ

本発表では、レーザー脱離イオン化を用いた有機薄膜の深さ方向分析の可能性について探る。

Instrumentations

JEOL JMS-S3000 "SpiralTOF"

イオン化法

レーザー脱離イオン化法(LDI)

レーザー: Explore (Newport) Nd:YLF 349 nm (パルス幅 < 5 ns)
レーザー照射径はおおよそ20 μm. レーザー強度は100%の時 60 μJ

らせん軌道をもつ多重周回型イオン光学系

飛行距離 17 m (= 2.093 m × 8周回)

一般的なりフレクトロンTOFMSの5倍の飛行距離をもち、高質量分解能測定が可能。

扇形電場によるPost Source Decay イオンの排除による低ノイズ



Fig. 2 SpiralTOFの外観図とらせん軌道

サンプル導入

通常金属プレートを、0.5, 1mm 掘り下げたものに、導電性の両面テープで基板を固定してSpiralTOF内に導入。

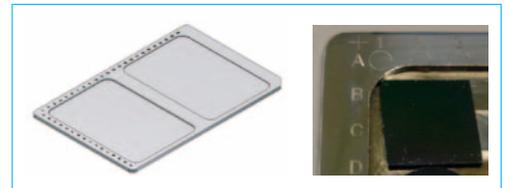


Fig. 3 SpiralTOFへのサンプル導入

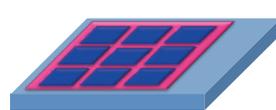
Methods

1. 薄膜サンプル(実験1,2用)

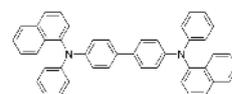


- 2-TNATA を700 nm Si ウェハ上に蒸着
- α -NPD 1300 nm を2-TNATAの左半分に蒸着

2. メッシュ状サンプル(実験3用)

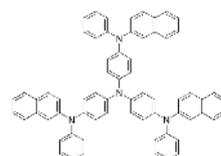


- Si基板上に2-TNATAを440 nm蒸着
- 2-TNATA上に55 line / inchのメッシュを張り、その上に α -NPDを880 nm蒸着 (メッシュDATA:ワイヤー径 95 μm ワイヤー間隔 462 μm)
- メッシュを取り除く



α -NPD

N,N'-Di(1-naphthyl)-*N,N'*-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine



2-TNATA

4,4',4''-Tris[2-naphthyl(phenyl)amino] triphenylamine

機薄膜の深さ方向分析の検討

実験1: サンプル1の2層膜部に固定位置で深さ方向分析

レーザー強度 40%, レーザー周波数 50 Hz, レーザー照射25回で1マススペクトル作成

イオン強度算出に利用した同位体ピーク

α -NPD: [M+1], [M+2] (モノアイソトピックイオンがサチレーションしているため)
2-TNATA: [M], [M+1], [M+2]

これを5ヶ所について行い、各照射回数でのイオン強度の平均値を算出。

実験2: サンプル1の2層膜部でエッジ効果を低減した深さ方向分析

レーザー強度 40%, レーザー周波数 20 Hz

10 μm 間隔の11 \times 11ピクセルのマスイメージング測定を同領域で30回繰り返す各ピクセルのレーザー照射回数は10回

イオン強度算出に利用した同位体ピークは実験1と同じ

測定領域の外周1ピクセルを除いた9 \times 9 pixelでイオン強度を算出

実験3: サンプル2 についてマスイメージング測定

レーザー強度を40%と45%, レーザー周波数 250Hz

20 μm 間隔、各ピクセルでのレーザー照射125回

イオン強度算出に利用した同位体ピークは実験1と同じ

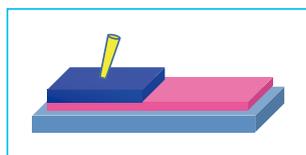


Fig. 4 実験1概念図

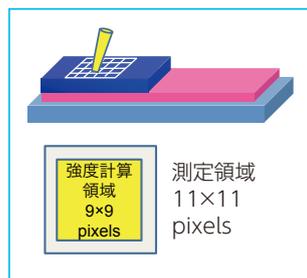


Fig. 5 実験2概念図

Results & Discussion

実験 1

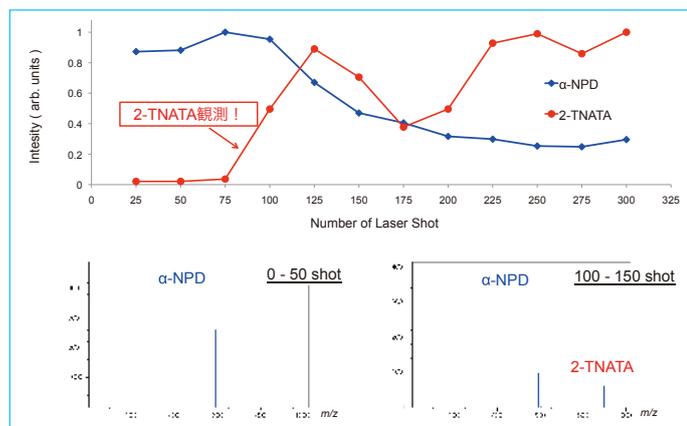


Fig. 6 α -NPD, 2-TNATAのイオン強度推移

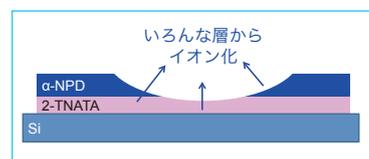


Fig. 7 レーザー照射とイオン化領域

下層の2-TNATAの観測から層の界面への到達はわかる。しかし、下層の2-TNATAのイオンが観測されたのちも、上層の α -NPDのイオンも引き続き観測された。これはレーザー照射を繰り返すことで面方向へイオン化領域が広がるためである。

実験 2

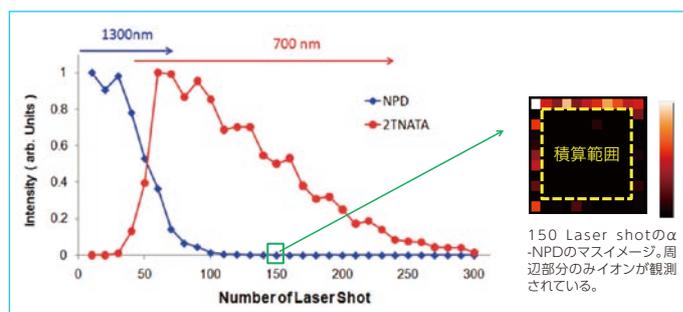


Fig. 8 マスイメージングを利用した手法による α -NPD, 2-TNATAのイオン強度推移

レーザー径(20 μm 程度)が、ピクセル10 μm より大きいので重なりが生じ、実験1の固定点照射より下層の2-TNATAが出現するレーザー照射回数は早い。周辺部を積算しないことでエッジの影響を低減し、層の切り替わりは明確である。層の切り替わりが明確になることで、同じレーザー強度でも、 α -NPD と 2-TNATAに対する影響はかなり違うことも分かった。

実験 3

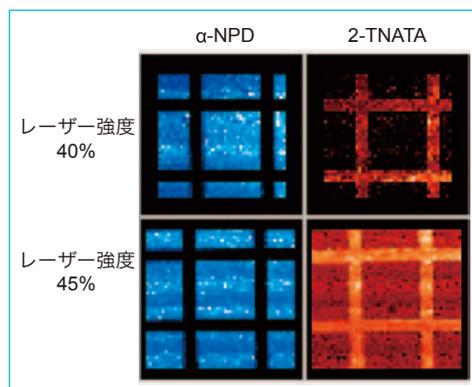


Fig. 9 レーザー強度によるメッシュ状サンプルのマスイメージング結果の違い

深さ方向に層構造をもつサンプルの分析では、レーザー強度の違いによる上層の化合物(α -NPD)の消失度合いにより、下層の化合物(2-TNATA)のマスイメージが異なる。左図では、レーザー強度 45%の場合、上層を貫通するため下層の化合物も見えている。

Conclusions

レーザー脱離イオン化(LDI)による電子デバイス材料の有機薄膜について深さ方向分析を行った。LDIによりイオン化できる化合物(ex. 有機電子部材、顔料・染料)については、イオンエッチングとの併用がなくても、100 nm~1 μm の厚さの深さ方向分析が可能である。特に、フラグメントイオンが少ない状況での解析はLDIの特長であり、特定の層に含まれるマイナーな有機物(劣化生成物)などの分析に期待がもてる。

- レーザー照射位置固定の手法(実験1)は、複数の層の情報が総合されてしまうものの、非常に簡便で迅速な手法である。イオン強度推移から同一層に含まれる化合物の分類への可能性がある。(ex. 特定の層の劣化生成物など)
- エッジ効果低減を目指した方法(実験2)では、エッジ効果の低減と、面方向でのイオン強度の積算により、より明確な層の分離が可能である。
- 深さ方向に情報をもつ構造物へのマスイメージングへの適用は、その深さ方向の影響がどの程度含まれるかも含め解釈を行う必要がある。(実験3)

緒言

電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) とは、電子線を照射したとき試料から放出される特性X線の波長を分光して、照射領域に存在する元素の同定および濃度の分析を行う装置である。

EPMAによる定量分析は微小領域 (μmオーダー) の定量精度に優れ、分析試料を適切に研磨して、適切な標準試料を準備する事ができれば、化学分析手法に近い精度を得ることも可能だと云われている [1]。現在のEPMAの定量分析プログラムは、標準試料の取り込み、分析試料の測定、定量補正計算から結果の出力までが簡便に行えるようになっているため、少し慣れば誰でも結果を得ることができる。

しかし、他の分析手法同様、分析手法に対して知っておくべき事柄や分析上の留意点が存在する。本解説では、定量分析の概要および基本的な留意点を紹介する。

EPMAの定量分析の概要

1) 相対強度とマトリクス効果

EPMAの定量分析は、標準試料のX線強度を測定し、これと分析試料のX線強度比を取って元素濃度を求める。これらの強度比を相対強度 (またはKレシオ) と呼び、A元素の相対強度 (KA) は以下の式で示される [1]。

$$K_A = \frac{I_{\text{unk}}^A}{I_{\text{std}}^A} \times C_{\text{std}}^A$$

I_{std}^A : 標準試料のA元素の特性 X線強度 (cps/μA)
 I_{unk}^A : 分析試料のA元素の特性 X線強度 (cps/μA)
 C_{std}^A : 標準試料に含まれる A元素の濃度 (mass%)

この相対強度 (KA) は分析試料中のA元素の質量濃度CAと比較的ほぼ近い値であるが、標準試料と分析試料では組成が異なるため、以下に述べるような物理的現象によって、CA=KAとはならない。この標準試料と分析試料の組成の差によって、相対強度と分析試料の真の濃度が異なる現象をマトリクス効果 (ZAF効果) と呼ぶ。マトリクス効果の原因となる物理的現象としては、大きく以下の3つが挙げられる [1]。

①原子番号効果 (Z:atomic number effect) 標準試料と分析試料の平均原子番号が異なると、反射電子の発生率および試料中での電子のエネルギー損失率 (阻止能) が異なる。入射電子が特性X線の発生に寄与する割合が変わるため、標準試料と分析試料の組成が異なると、相対強度が分析試料の濃度とは異なってくる (阻止能が異なることで、電子が試料内部で広がる大きさも変わり、吸収効果にも影響を与える)。

②吸収効果 (A:Absorption effect) 発生した特性X線は、試料の外に出るまでに、試料自身により吸収されてX線強度が減衰する。この減衰率は試料の組成 (元素の種類、濃度) によって変わるため、標準試料と分析試料の組成が異なると、相対強度が分析試料の濃度とは異なってくる。

③蛍光励起効果 (F:Fluorescence effect) 試料中で発生した特性X線の中には、入射電子に直接励起されたX線以外に他の元素のX線や連続X線によって励起されたX線 (蛍光励起) が含まれる。蛍光励起量は、試料の組成 (元素の種類、濃度) によって変わるため、標準試料と分析試料の組成が異なると、相対強度が分析試料の濃度とは異なってくる。

2) 定量分析法の種類

EPMAの定量分析法には、検量線法と補正計算法の2種類がある。

(1) 検量線法

検量線法とは、分析試料と組成が近く、分析対象元素の濃度が異なる複数個の標準試料のX線強度を測定し、標準試料中の濃度とこれらのX線強度の

関係から検量線を作成して、分析試料のX線強度から濃度を求める方法である (図 1)。

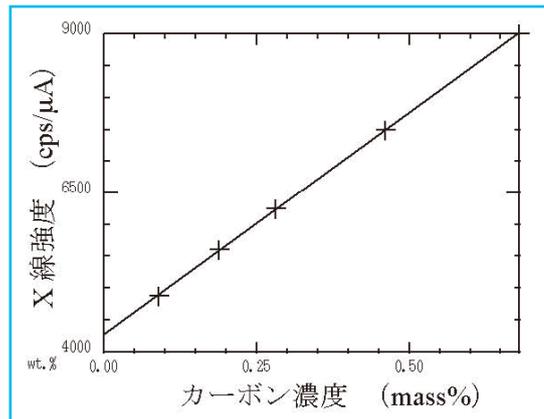


図 1 検量線の例 (鉄鋼中のC)

特徴として、分析試料に組成に近い試料を標準試料として使用するため、マトリクス効果の影響が無視できるので、目的元素のみのX線を測定する事により定量することができる。また、検量線はバックグラウンドを含んだもので、分析元素のバックグラウンドを測定する必要が無いので、微量元素の定量分析でも高い精度が期待できる。しかしながら、標準試料の入手や準備が比較的困難であるため、汎用性は乏しい。このため主に鉄鋼中の微量Cの測定など、限られた場合に使用されている。

(2) 補正計算法

標準試料と分析試料の X線強度より相対強度を求め、理論的・半理論的に計算した補正係数を掛けて、マトリクス効果を補正する方法。標準試料として純物質または単純組成の化合物を 1種類用意すれば良く、入手が比較的容易なため、汎用性に優れている。補正係数 Gは、標準試料と分析試料の組成 (試料に含まれる元素の濃度) をもとに算出される。

$$C_{\text{unk}}^A = K_A \times G$$

C_{unk}^A : 分析試料の A 元素の濃度 (mass%)
 G : 補正係数

$$G = \frac{G_{\text{std}}}{G_{\text{unk}}} = \frac{G_{\text{std}} (C_{\text{std}}^A \cdot C_{\text{std}}^B \cdot \dots)}{G_{\text{unk}} (C_{\text{unk}}^A \cdot C_{\text{unk}}^B \cdot C_{\text{unk}}^C \cdot \dots)}$$

特徴としては、

- ①補正計算のため、原則として分析箇所に含まれる全ての元素を測定する必要がある (場合によっては、あらかじめ元素の濃度や化学量論的な関係が分かっている元素は、測定せずに計算元素に指定して、補正計算に組み込むことも可能)。
- ②補正計算法には、正味X線強度を使用するので、X線のピーク強度からバックグラウンド強度を差し引く必要がある。このバックグラウンドのX線強度は、分光器位置をピーク位置から指定距離離れた位置で測定され、直線近似により求められる (図 2)。
- ③標準試料には純物質または単純組成の化合物で均一なものを使用する。
- ④標準試料の入手が比較的容易なため、汎用性に優れている。

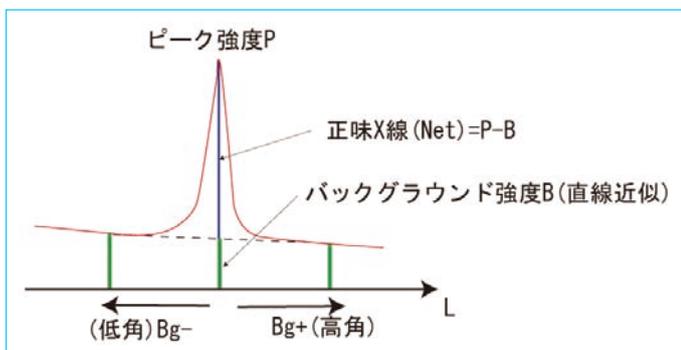


図2 正味X線とバックグラウンド測定例

EPMAの定量分析の手順と留意点

前で述べたように、EPMAでの定量分析には検量線法と補正計算法の2種類あるが、ここでは補正計算法の手順と留意点について述べる。

1) 電子光学条件の決定

定量分析時の加速電圧は分析したい元素によって決定される。図3に加速電圧と各元素のX線強度を示す。また、各元素の励起電圧と分光結晶の種類を示す。原子番号10未満の軽元素では、加速電圧10 kVにてそれぞれ最大X線強度を示し、加速電圧を上げるとX線強度は低下する。原子番号10番以上の元素では、高い加速電圧ほどX線強度は大きくなる。特に、Fe K α やZn K α など高い励起電圧のX線でその現象は顕著である。よって、効率よく定量分析を行うには、原子番号10未満の軽元素のみの定量時は加速電圧10 kV、軽元素から重元素までの定量時は15 kV、注目する元素が重金属である場合は加速電圧20~25 kVで分析する事が良いと考えられる。

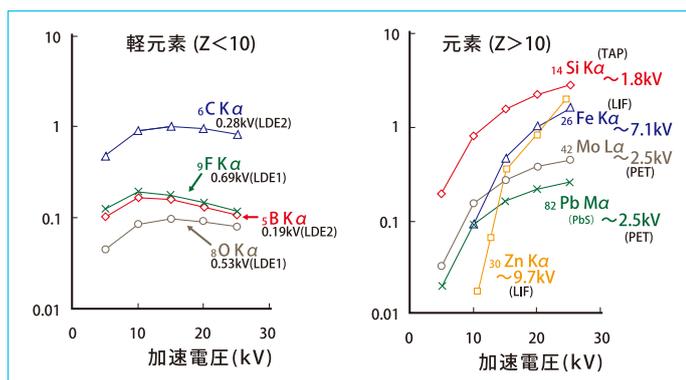


図3 加速電圧とX線強度

定量分析時のX線強度は計数精度の問題、すなわち、数え落とし補正の影響があるため、80,000 cps以下に抑えるのが望ましい。よって、照射電流は、通常、5~50nAを使用するケースが多いが、微量元素定量の際には大電流を使用する場合もある。

2) 測定元素の決定

EPMAでの定量分析では、補正の関係上、分析箇所に含まれる全ての元素を測定、または考慮しなくてはならないため、定量分析前には全元素定性分析を行うことが望ましい。事前に十分な定性分析を行っていないと、構成元素を見落として、定量結果が悪くなる場合もある。

ガラス試料の定性分析結果を図4に示す。定性分析は、加速電圧15 kV、照

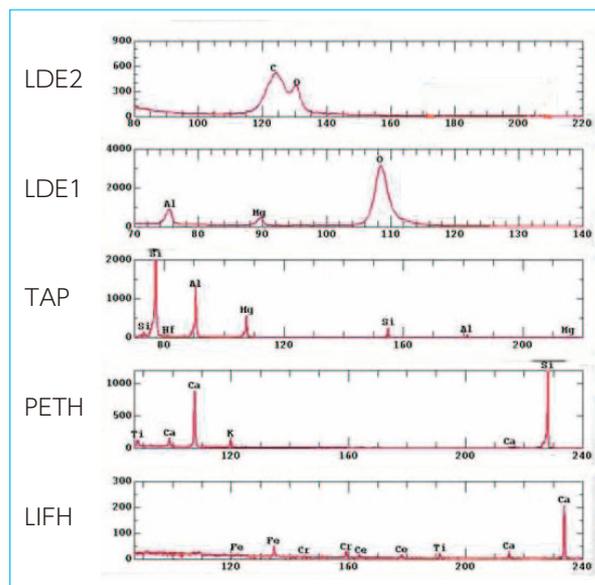


図4 ガラス試料の定性分析結果

射電流200 nA、測定時間 dwell time 50 msにて行った。分析箇所からMg、Al、Si、K、Ca、Ti、Cr、Fe、Ce、HfとOの11元素が検出され、これらの

元素について定量分析(加速電圧15 kV、照射電流50 nA)を行なった結果、質量濃度の合計が95.51%と、100%を5%ほど下回った(表1 a)。

そこで、定性分析で見落としやすい軽元素を含んでいる可能性を考え、ガラスに含まれることの多いBについて、再測定を行った。検出限界を上げるためにB K α の波長範囲のみを測定時間を長くして(dwell time 2000 ms)分析した結果、図5の示すように、Bが明瞭に検出された。

Bを測定元素に加えた定量分析結果を表1 b)に示す。質量濃度の合計値が100%に近く、より妥当な結果が得られた。

良い定量分析結果を得るためには、事前に正確な定性分析を行う事が基本となる。特に軽元素は重元素に比べて見落とす場合があるので、注意深く定性分析を行う事が重要である。

<次号に続く>

表1 ガラス試料の定量分析結果

a) B ₂ O ₃ 未測定		b) B ₂ O ₃ 測定	
	Mass%		Mass%
MgO	8.81	MgO	8.86
Al ₂ O ₃	17.88	Al ₂ O ₃	17.79
SiO ₂	57.84	SiO ₂	58.01
K ₂ O	0.76	K ₂ O	0.76
CaO	6.52	CaO	6.47
TiO ₂	0.79	TiO ₂	0.79
Cr ₂ O ₃	0.75	Cr ₂ O ₃	0.70
Fe ₂ O ₃	0.68	Fe ₂ O ₃	0.69
Ce ₂ O ₃	0.82	Ce ₂ O ₃	0.78
HfO ₂	0.66	HfO ₂	0.70
Total	95.51	Total	99.91

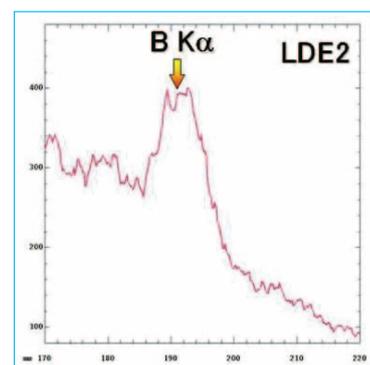


図5 ガラス試料中のBの測定スペクトル

【参考文献】

[1]日本表面科学学会編 1998年 電子プローブマイクロアナライザー

前号までLC/ESIMSについて解説してきたように、ESIは非常にソフトなイオン化である。スペクトルは(M+H)⁺や(M-H)⁻などの試料イオンを与え、分子量決定や元素分析に有用なイオン化法である。そのため、構造既知の合成物や薬物代謝物の定性に広く利用されている。与えられた化学構造式のマスマスペクトルを帰属するために、MSMS測定やイオン化室のオリフィス電圧を上げ故意に分解を起こし、生成した分解イオン(プロダクトイオンあるいはフラグメントイオン)から構造を帰属するが、FABやESIのフラグメンテーションの研究事例は少なく、どの部位が切断しやすいかを判断するのは難しい。その作業は与えられた化学構造に相当するプロダクトイオンをあてはめていく。帰属が難しい時は無理にこじつけて推察していく。経験的にはペプチド解析においてアミド結合部位からa,b,cイオンやx,y,zの分解イオンからアミノ酸残基を予測する手法はあるが、ペプチド解析に限定され、理にかなった解析法が望まれる。

その解析法のひとつとして、中田が提案したマスシフト則がある。多くのFABやESIスペクトルを考察し、そのスペクトルのフラグメンテーションの規則性を見出し、論文としてまとめた[中田尚男 質量分析 Vol.50,173 (2002)]。このマスシフト則を利用するとフラグメンテーションを引き起こす電荷位置を考える必要はなく、単に化学構造から任意に切断場所を計算して、観測されたピークと比較するだけでよい。ここでは、ESIスペクトルに限定し、正イオンスペクトル(M+H)⁺と負イオンの(M-H)⁻から生成するプロダクトイオンについて考察し、マスシフト則の有用性を紹介する。

【測定条件】

装置はJMS-T100LP液体クロマトグラフ飛行時間質量分析計とJMS700 MStation 高性能二重収束質量分析計を用いた。正と負イオン測定のための質量校正物質はYOKUDELNA(日本電子)を用いて、質量50~2000の範囲で質量校正を行った。ニードル電圧は2.5kV、脱溶媒室温度250℃、移動相溶媒はメタノール流量0.2mL/minの条件でフロー注入による測定を行い、正と負イオンESIスペクトルを獲得した。プロダクトイオンは、スキマ電圧を150Vと高く設定して測定した。

1. マスシフト則

正イオンスペクトルの場合、マスシフトは以下のように表せる。実測値と計算値は整数で表している。

$$\text{マスシフト} = [\text{実測値}] - [\text{化学構造からの計算値}]$$

- 化合物の炭素-炭素間の結合(C-C結合)の開裂で生成するイオンのマスシフトは0
- 炭素-ヘテロ原子間の結合(C-Z結合)の開裂で生成するイオンのマスシフトは、正電荷が炭素側にある場合、マスシフトは0
正電荷がヘテロ原子側にある場合、マスシフトは+2
- 2つの結合の開裂により生成するイオンのマスシフトは+1
但し、C₁-Z₁結合とC₂-Z₂結合の開裂で生成するイオンがZ₁側とZ₂側を共に含む場合、マスシフトは+3となる。

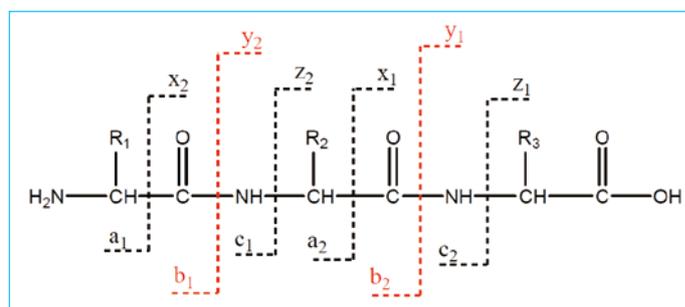
負イオンスペクトルの場合、マスシフトは以下のように表す。

$$\text{マスシフト} = [\text{実測値}] - [\text{化学構造からの計算値}]$$

- 炭素-炭素間の結合(C-C結合)の開裂で生成するイオンのマスシフトは-2
- 炭素-ヘテロ原子間の結合(C-Z結合)の開裂で生成するイオンのマスシフトは、負電荷が炭素側にある場合、マスシフトは-2
負電荷がヘテロ原子側ある場合、マスシフトは0
- 2つの結合の開裂により生成するイオンのマスシフトは-1
但し、C₁-Z₁結合とC₂-Z₂結合の開裂で生成するイオンがZ₁側とZ₂側を共に含む場合、マスシフトは+1となる。

2. ペプチドのマスマスペクトル解析

ペプチドやタンパクはアミノ酸のポリマーである。20種類のアミノ酸配列から構成されている。質量分析による解析法ではFABやESIなどのソフトイオン化法を駆使し、分子量に相当する試料イオンを求める。次に試料イオンをMSMSによりプロダクトイオンを得る。プロダクトイオンと相当するアミノ酸配列を帰属する手法が経験的に知られている。その手法はN-末端からのa,b,cイオンとC末端からのx,y,zイオンを活用する。マスシフト則をあてはめると以下ようになる。



a,bイオンはC側にチャージするのでマスシフトは0、cイオンはN側にチャージするのでシフトは+2となる。同様にx,zイオンはC側にチャージするのでシフトは0、yイオンはシフト+2となる。多くのペプチドでスペクトル解析を行ったところ、このマスシフト則の有効性を確認している。

3. レセルピンの正イオンESIスペクトル

レセルピンのスペクトルを例にとると、609は(M+H)⁺を与え、分子量を示す試料イオンである。フラグメントイオンは全く無い。構造解析に必要なピークを得るために、スキマ電圧を150Vに設定して測定すると、分解が起こり、397、195、174のプロダクトイオンを与える。図-1にそのスペクトルを示す。

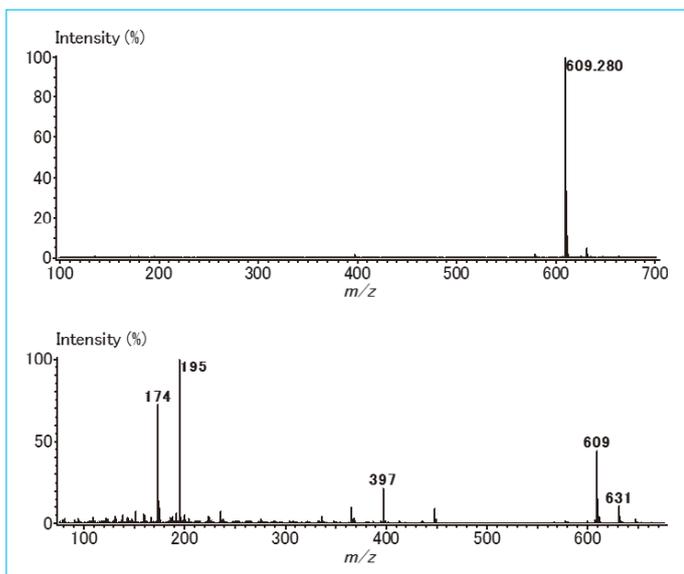
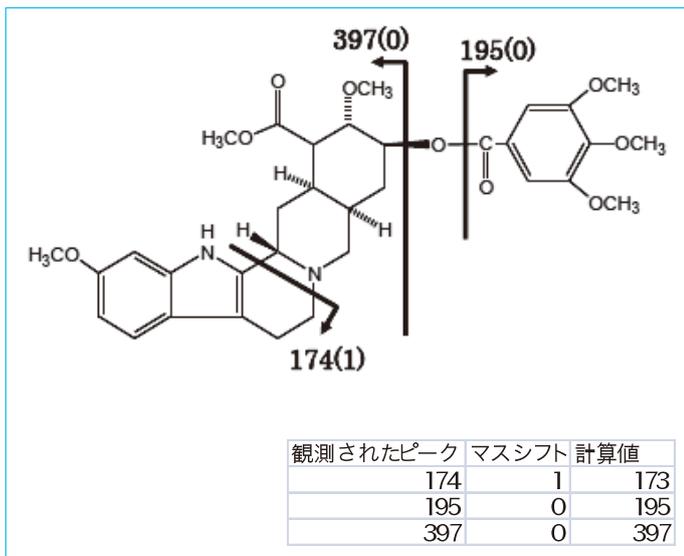


図-1 レセルピンの正イオンESIスペクトル(上:スキマ電圧50V、下:150V)

出現した397、195、174のプロダクトイオンについて化学構造からマスシフト則を適用すると、以下ようになる。
ピーク195、397はC側に電荷を持ち、マスシフト0、174は環の切断でマスシフトは+1となる。マスシフト則に一致した結果を与えた。



4. イノシン酸の負イオンESIスペクトル

負イオンのESIのスペクトル解析例としてイノシン酸を採用した。イノシン酸は鰹節のうまみ成分として知られ、また調味料の中に微量ながら添加されている。市販の鰹節を削り取り、お湯を添加し、その上澄みをLC/MSで測定した。イノシン酸に相当するスペクトルを図-2に示す。リン酸基を含むので結合が弱くフラ

グメントイオンが生成しやすい。スペクトルを帰属すると347は(M-H)の試料イオンである。79、97、135、211はフラグメントイオンであり、マスシフト則から帰属すると以下ようになる。

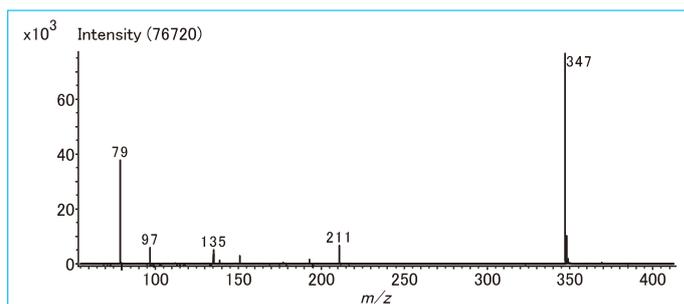
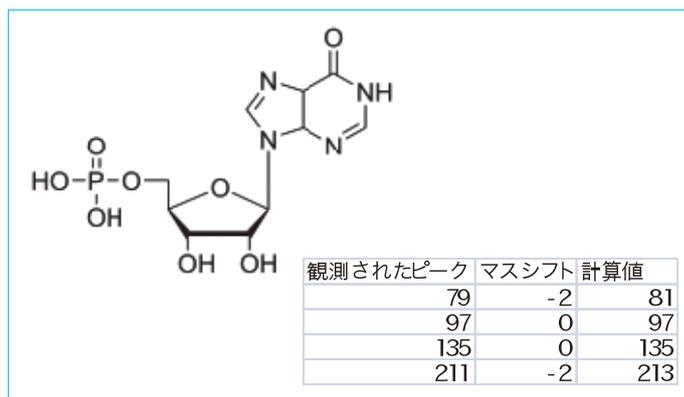


図-2 イノシン酸の負イオンESIスペクトル



79はPO3、97リン酸エステルH2PO4で酸O側に電荷を持つのでシフトはゼロ。135は塩基部を示し、塩基のN側に電荷を持つのでシフトはゼロ。211は塩基部が脱離しC側に電荷を持つのでシフトは-2となる。

まとめ

ESIなどのソフトイオン化のフラグメンテーション解析について研究した事例が少なく、ここで示したマスシフト則を使用すると、解析に有用であることを示した。合成や薬物代謝物のマススペクトルからの構造解析に役立つ。ESIスペクトル解析をスムーズに行うために、マスシフト則が参考になればよい。

INFORMATION

講習会スケジュール

場所 | 日本電子(株)本社・昭島製作所 日本電子(株)フィールドソリューション事業部
 時間 | 9:30~17:00

●電子光学機器 / 計測検査機器

装置	コース	期間	主な内容	2月	3月	4月	5月
TEM	① 透過電子顕微鏡入門	半日	TEMの基礎知識				
	② 1010TEM標準	2日	TEMの基礎知識と操作技術				
	③ 1400標準	2日	基本操作技術の習得			16~17	14~15
	④ 2100F標準	3日	基本操作講習	16~18		20~22	20~22
TEM	① 生物試料固定包埋	1日	生物試料の固定包埋法と実習	16		13	11
	② ウルトラマイクローム	2日	マイクロームの切削技法と実習	17~18		14~15	12~13
SEM	① 走査電子顕微鏡入門	半日	SEMの基本原理・操作実習				
	② FE-SEM標準	3日	FE-SEMの原理と操作技術を習得	18~20	11~13	15~17	20~21
	③ W-SEM標準	3日	SEMの基本知識・基本操作	4~6	3~5	8~10	12~14
	④ LV-SEM標準	1日	LV-SEM基本操作		6		15
	⑤ EDS分析標準	2日	JED-2300EDS基本操作	26~27	26~27	23~24	28~29
	⑥ CP試料作製	2日	CPIによる断面試料作製技法と実習	24~25	21~22	26~27	
EPMA	① EPMA短期	4日	EPMAの原理・基本操作実習			21~24	
	② 定性分析標準	4日	JXA-8000シリーズEPMA基本操作		17~20		26~29
	③ 定量分析標準	2日	JXA-8000シリーズ定量分析基本操作	2~3			
	④ カラーマップ標準	2日	JXA-8000シリーズ広域マップ基本操作	4~5			

・定期講習にない機種におきましては、出張講習を行いません。
 ・上記コース以外にも特別コースを設定することは可能です。

〈西日本ソリューションセンター開催の定期講習会〉

装置	コース	期間	主な内容	2月	3月	4月	5月
SEM	① W-SEM標準	2日	SEMの基本知識・基本操作	24~25			
	② EDS分析標準	1日	JED-2300EDS基本操作	26~27			

場所 | 日本電子(株)西日本ソリューションセンター
 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番5号
 ニッセイ新大阪南口ビル1階
 TEL:06-6305-0121 FAX:06-6305-0105

●分析機器

装置	コース	期間	主な内容	2月	3月	4月	5月
初級	NMRビギナーズ	1日	NMRの基礎知識の整理				7
	構造解析初級	1日	1D/2D解析の基礎知識と演習				8
	定量NMRビギナーズ	半日	定量NMRの基礎知識の整理	19			
基本	溶液NMR基本 1st	2日	1D/2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)	4~5		21~22	
	溶液NMR基本 2nd	1日	位相検出2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)	6		23	
	固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作		12~13		
	拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点			17	
メンテナンス	メンテナンス	1日	日常の装置管理についての解説と実習				
	メンテナンス	1日	日常の装置管理についての解説と実習				
NOESY	NOESY (1D&2D)	1日	NOE測定の実操作と注意点	13			
	TOCSY (1D&2D)	1日	TOCSY測定の実操作と注意点	27			
	多核NMR	2日	多核測定のための知識と基本操作				14~15
qNMR	1日	qNMRの概要・測定操作	20				
溶液NMR基本 1st	溶液NMR基本 1st	2日	1D/2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)	4~5		20~21	
	溶液NMR基本 2nd	1日	位相検出2Dの基本操作(¹ H, ¹³ C)	6		22	
固体NMR基本	固体NMR基本	2日	固体NMR測定の基本操作		18~19		
	拡散係数&DOSY	1日	拡散係数、DOSY測定操作と注意点			15	
固体緩和&ROSY	固体緩和&ROSY	1日	固体緩和時間・ROSY測定操作と注意点		20		
	メンテナンス	1日	日常の装置管理についての解説と実習				

ご要望に応じた講習会を随時実施いたします。出張講習も可能です。
 測定相談もお受けしております。お問い合わせください。

装置	コース	期間	主な内容	2月	3月	4月	5月
基本	Q1050GC基本	2日	QMSの概要理解と基本操作				20~21
	Q1500GC基本	2日	QMSの概要理解とJMS-Q1500GCの基本操作		12~13		
	T100GCV基本	2日	GCTOFMSの基礎解説と定性測定				
S3000基本	S3000基本	2日	MALDI-TOFMSの概要理解とJMS-S3000の基本操作(Spiralモード、Linearモード)の修得				
	HS Strap(Q1050GC)	1日	ヘッドスペースStrapの基本操作とQ1050GCを用いた測定法の習得				22
	HS Strap(Q1500GC)	1日	ヘッドスペースStrapの基本操作とQ1500GCを用いた測定法の習得	20			
T100GCV応用(FD/FI)	T100GCV応用(FD/FI)	1日	GCTOFMSの基礎解説と定性測定				
	S3000応用(TOF-TOF測定)	1日	JMS-S3000のTOF-TOF測定操作の修得				

- 初級各コースは座学のための講習で操作実習は行いません。装置に依存しないので、どなたでもご参加いただけます。
- 初級以外のNMRコースは、ECA(Ⅱ)/ECX(Ⅱ)/ECSシリーズ(Delta)対象です。その他の装置の基本と応用コースについては別途お問い合わせください。
- 各コースの詳細については、ホームページをご参照ください。
- 西日本ソリューションセンターでの開催は、日程にWSCと記載してあります。

NMR/ESR講習会のお申し込み、お問い合わせは
**JEOL RESONANCEホームページ/サポート/
 NMR講習会をご利用ください。**

TEL 03-6262-3575

ホームページ | <https://www.j-resonance.com/support/nmr/schedule/>

開催場所:日本電子(株)本社・昭島製作所

講習会のお申し込みは
日本電子ホームページ/イベント/講習をご利用ください。
 ホームページ | <https://m.jeol.co.jp/training>

電子光学機器・計測検査機器・分析機器講習会のお問い合わせは
日本電子(株)フィールドソリューション事業部 講習受付まで
 TEL 042-544-8565 / FAX 042-544-8461
 開催場所:日本電子(株)昭島製作所

PRINTED WITH SOY INK このパンフレットは、大豆油インキを使用しています。

SOLUTIONS NEWS

2015年1月発行 No. 102

編集発行/日本電子(株)フィールドソリューション事業部

ご意見・ご質問・お問い合わせ

日本電子(株)営業戦略本部 営業企画室
 e-mail: sales@jeol.co.jp
 FAX: 03-6262-3577

JEOL 日本電子株式会社

営業戦略本部

〒100-0004 東京都千代田区大手町2-1-1 大手町野村ビル13F TEL (03)6262-3560 FAX (03)6262-3577

支店:東京(03)6262-3580・札幌(011)726-9680・仙台(022)222-3324・筑波(029)856-3220・名古屋(052)581-1406
 大阪(06)6304-3941・広島(082)221-2500・高松(087)821-0053・福岡(092)411-2381

フィールドソリューション事業部

サービスサポート

東京(042)526-5098・札幌(011)736-0604・仙台(022)265-5071・筑波(029)856-2000・横浜(045)474-2191
 名古屋(052)586-0591・大阪(06)6304-3951・広島(082)221-2510・高松(087)821-0053・福岡(092)441-5829

www.jeol.co.jp
 ISO 9001・ISO 14001認証取得

本社・昭島製作所
 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2

〒196-0022 東京都昭島市中神町1156
 TEL (042)542-1111 FAX (042)546-3352