

ANALYTICAL NEWS

JEOL

No.075

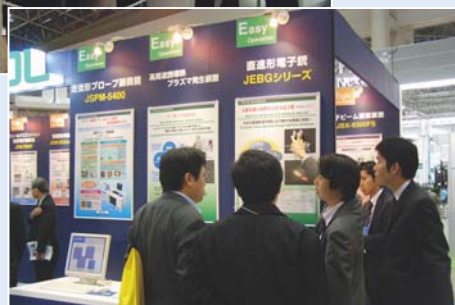
日本電子株式会社



- トピックス
- JEOL DATUM INFORMATION
- 新製品紹介
3D-Sight
ステージナビゲーションシステム
チャンバースコープ
- 製品紹介
AccuTOFシリーズ
- 技術情報
カシュー塗装膜の分析(1)
EPMA分析の留意点
その2：X線の重なり(WDS)
- 講習会スケジュール

nano tech 2008

国際ナノテクノロジー総合展



【nano tech2008】国際ナノテクノロジー総合展・技術会議が2月13日(水)～15日(金)の3日間、東京ビッグサイトにて開催されました。今年で7回目を迎える本展示会は、日本のみならず海外におけるナノテクノロジーの研究・開発の急激な進展により、出展社数は484社から525社に増え、その内198の企業・団体が海外からの出展でした。特にドイツは大きなスペースを確保して、国単位でのPRを行い、反響を集めているようでした。ロシア、イタリア、スペイン、イランが初出展を行い、国境を越えた国際展示会へと発展して来ている模様です。総入場者数も昨年度の48,565名を超える49,365名となり盛況のうち幕を閉じました。

弊社は、Nanoを極める << イージーオペレーションからハイパフォーマンスまで >> をテーマに、「SM-09020CP クロスセクションポリシャ(CPマークⅡ)」「EM-09100IS 薄膜試料作製装置 / イオンスライサ」の実機展示を始め、「JEM-2100F フィールドエミッション電子顕微鏡」「JSM-7500F フィールドエミッション走査電子顕微鏡」「JCM-5700 高性能コンパクト走査電子顕微鏡」「JIB-

4500 複合ビーム加工観察装置」「JSPM-5400 走査形プローブ顕微鏡」「JNM-ECS400 & ECA920 FT NMR 装置シリーズ」「JBX-5500FS & 3050MV 電子ビーム描画装置」「JFAS-7000BT 半導体故障解析装置 Beam Tracer」「JEBG-1000UB 直進形電子銃」「熱プラズマ関連機器」などのパネル展示を行い、多くのナノテクソリューションを紹介しました。

今回の展示にあたり、ナノテクノロジーはこれからも産業が発展していくうえで重要なキーワードとなっていることを改めて実感し、JEOLのシーズをユーザーのニーズに合わせるにより製品群に益々磨きをかけ、世界の先端技術の発展に貢献していかなばならないと新たな決意をする良い機会となりました。

新製品のご紹介 凍結試料作製装置 EM-1950NFSD



試料は急速冷却方式を採用



高精度ナイフ機構の採用で、1目盛り0.5 μ m精度の上下可動を可能にしました。



温度はデジタル表示、温度制御機能を利用して試料温度設定は任意に行なえます。



二極切替、送り出し機構



蒸着材料、試料、ナイフ交換は全てロードロック方式



LED照明、大きな観察窓、双眼ルーペにより、切削、蒸着、試料交換などの作業を観察しながら容易に行なえます。

凍結試料作製装置は、凍結生物試料の細胞や組織の微細構造を、冷却したまま高真空中でフリーズフラクチャあるいはフリーズエッチング法などによって『生体に近い状態』『形の変わりやすい試料』を保持し、電子ビーム蒸着により超微粒子の金属レプリカ膜を得て、電子顕微鏡観察に適した試料を作るためのものです。当社が開発した電子ビーム蒸着や試料回転傾斜機構は、低角度回転蒸着が容易にできるため、タンパク質分子生物学研究者にとっても極めて効果的な試料作製装置です。また、多くの分野のニーズにマッチした数々の機能を搭載し、生物分野から工業分野までの幅広い試料作製を実現した装置です。

- ・新設計の高速自動排気系の搭載で、高真空・コンタミネーションフリー・イージーオペレーションを実現。
- ・試料台の温度は常時デジタル表示され、温度制御機能により試料温度は任意に設定できます。
- ・試料交換、ナイフ交換、蒸着材料交換はすべてロードロック方式で、作業はきわめて短時間で効率的に行えます。
- ・試料室の覗き窓は大きく、試料の挿入・割断・乾燥・蒸着など全ての操作を観察しながら確実に行えます。
- ・試料とナイフの冷却に貫流方式を採用、液体窒素消費量の少ない経済設計。
- ・ターボ分子ポンプ(TMP)、AC100V採用により簡単に移動が可能。

なお、上記凍結試料作製装置EM-1950NFSDは「医学生物学電子顕微鏡技術学会第24回学術講演会」〈神奈川県立大学、5/16～18〉、「日本顕微鏡学会第64回学術講演会」〈国立京都国際会館、5/21～23〉併設の展示会に製品を展示予定いたしております。

【主な仕様】

排気系	完全自動排気、ターボ分子ポンプ仕様
到達真空度	5 $\times 10^{-5}$ Pa以下
試料台温度	-175 $^{\circ}$ C以下
試料温度コントロール	+40 $^{\circ}$ C～-170 $^{\circ}$ C 自動制御、デジタル表示
試料回転	モータ駆動
試料傾斜	0～90 $^{\circ}$
ナイフ移動	マイクロメータ二段方式
観察ルーペ	$\times 10$ 、 $\times 7.5$ 切換方式
蒸着	マテリアル送出方式、2極切換方式
マテリアル	Pt-C、C
試料交換	ロードロック方式
ナイフ交換	ロードロック方式
マテリアル交換	ロードロック方式
安全装置	排気系異常時の自動停止、高圧感電防止真空度低下、停電時の装置保護

岩谷瓦斯製

液体窒素自動供給装置(NSシリーズ)、 液体窒素自動充填装置(NSEシリーズ)を ご使用のお客様

本装置をより安全にお使いいただくため、日常点検・定期点検をお勧めいたします。

詳しくは日本電子データム(株)ホームページ(<http://www.datum.jeol.co.jp/main.asp>)『岩谷瓦斯製NSシリーズ・NSEシリーズの日常点検・定期点検のご案内』をご覧ください。



サポート終了品のお知らせ

電子プローブマイクロアナライザJXA-8100/JXA-8200/JXA-8500FおよびオージェマイクロプローブJAMP-7810/JAMP-7830F/JAMP-9500Fにて採用されております富士ゼロックス製Phaserプリンターが下記の通りの期日にてサポート終了される予定です(既にサポート期日を終了している機種もございます)。代替品に関しては最寄りのサービスセンターまでご連絡下さい。

■ サポート終了品

Phaser 850 2006年12月
Phaser 860 2008年12月31日予定
Phaser 8200 2009年12月31日予定

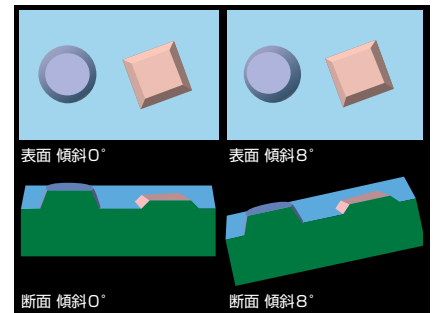
3D-Sight

試料の三次元観察と計測

走査電子顕微鏡 (SEM) は、焦点深度が深いので、凹凸のある構造の観察に適しています。この特長をさらに発展させるのが、三次元観察と三次元計測です。SEM像を観て感じる立体感を、定量的に現すことができます。

三次元観察の原理

私たちは、両眼で物を見た時の左右の目に映る若干の差 (視差) を元に、脳で画像処理を行い立体像を作っています。SEMで立体観察を行う場合も同様の方法を使います。試料ステージの傾斜を 4° から 10° 程度かえて、同じ視野の二次電子像を2枚撮ります。この画像から、3D-Sightで鳥瞰図をつくり、表面の凹凸の計測をおこないます。この方式は、試料表面の形状が垂直な段差やオーバーハングを含むような複雑な形状でも計測可能です。また、組成の差により明るさが異なるような試料でも正確に測定できます。



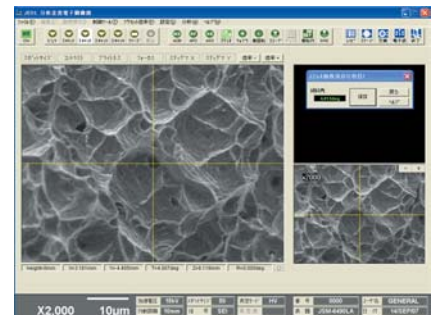
試料の傾斜角度を変えた場合の見方の変化

ユーセントリックステージ

日本電子のSEMには、ユーセントリックステージが装着されているので、容易に試料を傾斜して画像を収録することができます。

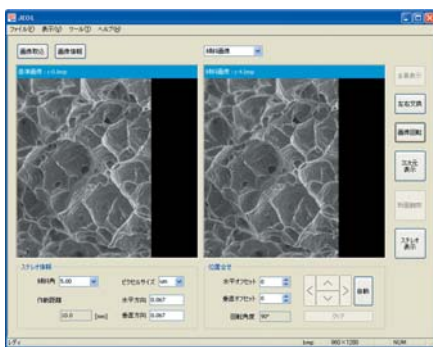
三次元観察画像収録モード

JSM-6390、JSM-6490、JCM-5700シリーズSEMには、三次元観察用に2枚の画像を収録するモードが標準装備されています。立体像撮影モードのアイコンをクリックします。1枚目のSEM像を収録すると、比較画像領域に貼りつきます。試料を傾斜して、同じ視野の2枚目の画像を収録します。



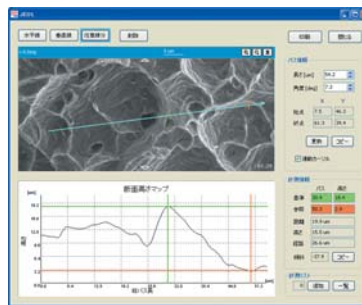
三次元画像の作成

SEMで収録した2枚の画像を、三次元画像作成ソフト 3D-Sightに読み込みます。三次元表示ボタンをクリックすると、鳥瞰図が作成されます。



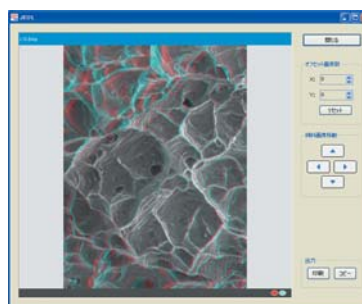
断面計測

任意の断面の断面計測ができます。側面の形状を明確に知ることができます。



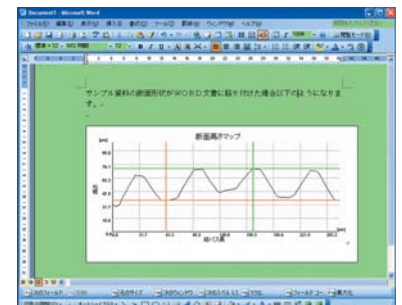
立体画像の観察

2枚のSEM像を赤と青の重ね画像にし、立体画像観察用の赤青めがねを使って、リアルな三次元画像として直接見ることができます。



Word文書

三次元計測の結果を、Word文書に出力することができます。



Excel文書

測定結果をExcel文書に出力することができます。



・ Word、Microsoft Word、Excel、Microsoft Excelは米国Microsoft Corporationの米国およびその他の国における登録商標です。

をフルに引き出す新機能

ゲーションシステム/チャンバースコープ

ステージナビゲーションシステム

苦勞していた視野探しがこんなに簡単

試料をSEMに装着してSEM像を観察した時に、観察したい場所がなかなか見つからないという経験はありませんか？
大きい試料を観察する場合、SEMの最低倍率でも全体像が見えないので、どの部分を見ているか良く分からない。
試料表面の変色した部分を観察する場合、SEM像では色が見えないので変色部分が見つけない。
ステージナビゲーションは、広い視野のカラー画像で観察場所を特定することができます。

試料装着時にカラー画像を収録

ステージナビゲーション (SNS) アイコンをクリックすると、試料がCCDカメラの下に移動し、試料の画像を収録します。



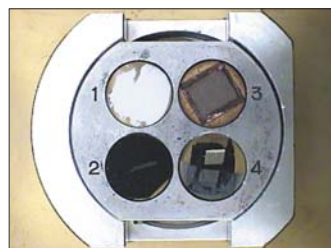
JSM-6390、JCM-5700用
ステージナビゲーションシステム
(XYモータ駆動が必要)



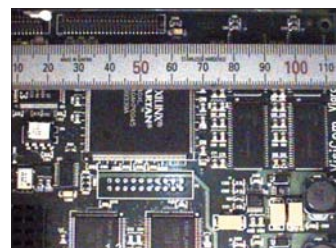
JSM-6490用
ステージナビゲーションシステム

広い視野のカラー画像

CCDで収録したカラー画像は、SEMの最低倍率5倍より広い視野を見ることができます。
JSM-6390、JCM-5700では、幅57mm、JSM-6490では、幅105mmの広い視野を見ることができます。



JSM-6390、JCM-5700のCCD画像



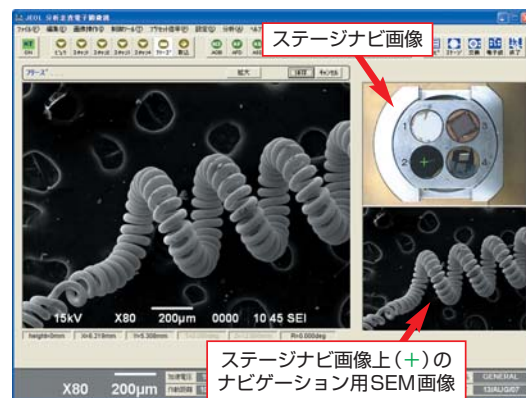
JSM-6490のCCD画像

カラー画像でナビゲーション

CCDで収録したカラー画像をナビゲーション領域に表示して、その上で観察視野を選びます。
広い領域がカラーで見えるので、視野探しが快適です。

SEM画像によるナビゲーション

CCDによるカラー画像に加えて、SEM像でもナビゲーションができます。
広い領域はCCDカラー画像、中高倍率画像はSEM像で、迅速なナビゲーションができます。

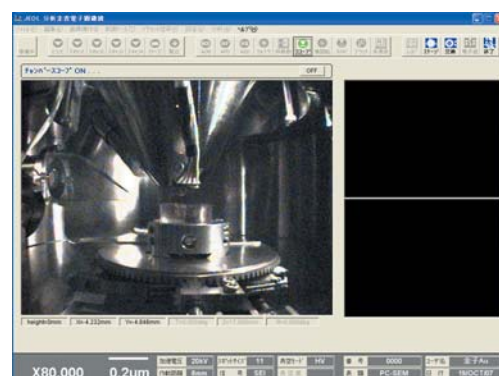


チャンバースコープ

試料室内を観察するカメラです。大きい試料や複雑な形状の試料を傾斜して観察する時に、試料と対物レンズとの位置を確認することができます。



複雑な形状の試料



ホルダより高い試料

IC-TOFMSパッケージ

イオンクロマトグラフ (IC) と質量分析計を接続したIC-MSはイオン性成分の分析に有効です。AccuTOFをIC-MSとして用いることで、精密質量測定が容易に行えることから未知成分の同定などの定性分析に威力を発揮します。また、定量分析も高分解能状態で行うため、不純物が多い試料の場合でも精密質量により目的成分を分離し検出することが可能です。このようにIC-TOFMSは、無機イオンのみならずICだけでは分離・同定が困難な有機酸、アミン類などの有機イオンの分析に特に有効です。

- ・無機イオン、有機イオンを精密質量で高感度に検出します。
- ・組成推定により未知ピークの化合物が推定できます。
- ・夾雑成分の多いサンプルも各成分を精密質量のマスクロマトグラムで分離できるため、定量分析に有効です。
- ・イオン導入部のパラメータ設定により、ICで分析対象となる低質量イオンを高感度に検出します。
- ・サブレッサを使用することで、イオン源の汚染やイオン化阻害もなく長時間安定した測定が可能です。
- ・ICが用いられる幅広い分野のアプリケーションに対応できます。

応用例

- 化学 : めっき液、半導体処理液、洗浄液の微量定性など
- 食品 : 食品、飲料中の有機酸類、添加物や有害物質の検出など
- 薬学・生化学 : 生体試料中の代謝物など



※写真のイオンクロマトグラフはDionex®社、ICS-3000systemです。

有機酸標準品の分析(陰イオン)

有機酸標準品17成分を分析した結果を以下に示します。IC側で分離しきれない成分(ピーク1と2、ピーク9と10)についてもマスクロマトグラムで分離することができます。検出下限値はppt-ppbレベルで、高感度な分析が可能です。

1. Gluconate	グルコン酸	10. Malate	リンゴ酸
2. Lactate	乳酸	11. Malonate	マロン酸
3. Glycolate	グリコール酸	12. Tartarate	酒石酸
4. Propionate	プロピオン酸	13. Maleate	マレイン酸
5. Butyrate	酪酸	14. Oxalate	シュウ酸
6. Acrylate	アクリル酸	15. Fumarate	フマル酸
7. Pyruvate	ピルビン酸	16. Phthalate	フタル酸
8. Benzoate	安息香酸	17. Citrate	クエン酸
9. Succinate	コハク酸		

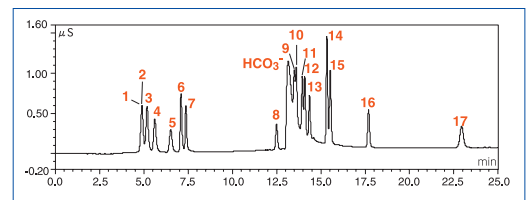


Fig.1 有機酸標準品のイオンクロマトグラム

[測定条件]			
MS条件	イオン化法	ESI-	ニードル電圧 2,000 V
	測定範囲	m/z 100~300	オリフィス1電圧 30 V
IC条件	カラム	Ion Pac AS17/AG17	2.0 mm I.D.(ダイオネクス)
	溶離液	KOH 0.25 mL/min	
	グラジエント	1 mM (0-3min) -20mM (10min) -35mM (14min)	
	サブレッサ	ASRS-ULTRA II	エクスターナルモード、30mA
	添加溶媒	アセトニトリル	0.2mL/min
	検出器	電気伝導度検出器	

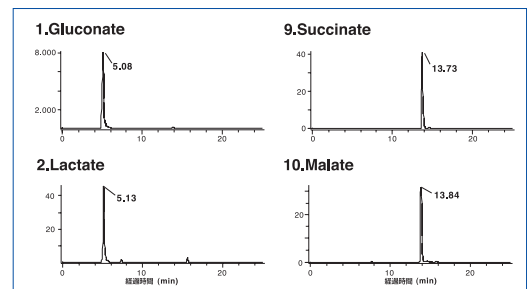


Fig.2 有機酸4成分のマスクロマトグラム

グラフと接続して精密質量を分析

AccuTOFシリーズ

精密質量による高い選択性

[M-H]⁻の整数質量が共に87のButyrate (87.0446)とPyruvate (87.0082)について精密質量で分離が可能です。それぞれの精密質量の理論値に対してウインドウ幅±0.1uでマスクロマトグラムを作成した場合は、同じマスクロマトグラムとなりどちらのピークかを同定することは困難です (Fig.3 a)。これに対して±0.001uで作成すると選択性が高まり、目的成分がどのピークかを同定することが可能になります (Fig.3 b)。それぞれのマススペクトルにおいて、各成分の精密質量は理論値と1×10⁻³u以下の誤差で検出できています。このように高分解能のTOFMSを用いると、多成分分析や夾雑成分の多いサンプル測定において、目的成分を効率よく検出することができます。

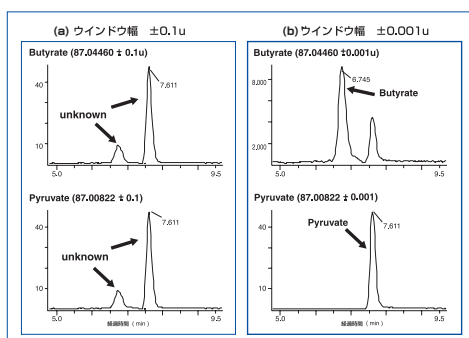


Fig.3 ButyrateとPyruvateのマスクロマトグラム

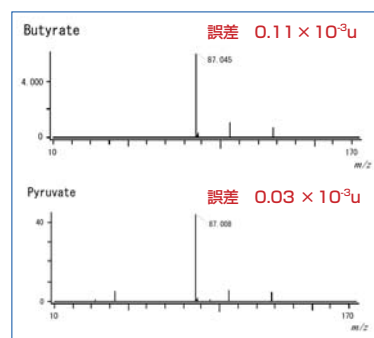


Fig.4 ButyrateとPyruvateのマススペクトル

半導体現像液の分析

半導体製造プロセスでは複数の処理工程が行われますが、それぞれの工程で用いられる処理液に含まれるイオン成分などが製品中に微量不純物として残存し、不具合を生じる場合があります。そのため、問題となる微量成分を高感度に検出し、同定するための分析法が求められています。IC-TOFMSは、微量なイオン成分の同定に大きな威力を発揮することから、これらの分析に有効です。化学増幅型レジスト用現像液中の陽イオン成分の分析を行った結果をFig.5に示します。主成分のテトラメチルアンモニウム以外に無機イオンやアミン類などが検出されました。Fig.6は主なピーク1,2のマススペクトルです。ピーク2で検出された未知成分について組成推定を行った結果、アミン類であることが推測されました。

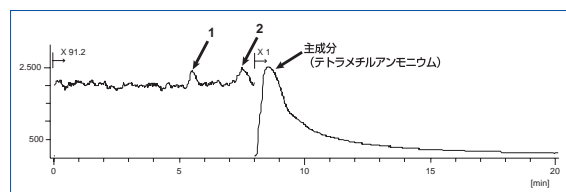


Fig.5 現像液中の陽イオン成分のマスクロマトグラム (加算)

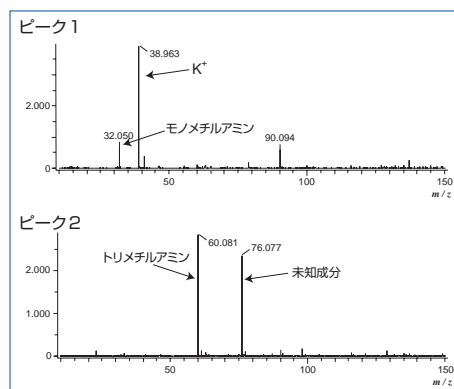


Fig.6 現像液中の陽イオン成分のマススペクトル

[測定条件]			
MS条件	イオン化法	ESI+	ニードル電圧 2,000 V
	測定範囲	m/z 100~300	オリフィス1電圧 30 V
IC条件	カラム	Ion Pac CS17/CG17	4.0mm I.D.(ダイオネクス)
	溶離液	6mM メタンサルホン酸溶液	1.0 mL/min (1/5にスプリット)
	サブレッサ	CSRS-ULTRA II	2mm エクスターナルモード、50mA
	試料導入量	50 μL (MSへの導入量は10 μL)	
	添加溶媒	メタノール	0.2mL/min
	検出器	電気伝導度検出器	

未知成分の組成推定結果

実測値	推定組成式
76.07725	C ₃ H ₁₀ NO

メッキ液の分析

無電解ニッケルメッキ液中の陰イオン成分の分析を行った結果を以下に示します。有機酸、無機イオンなどが多数検出されました。また、検出された有機酸3成分について、全て理論値と1×10⁻³u以下の誤差で精密質量が得られました。

[測定条件]			
MS条件	イオン化法	ESI-	ニードル電圧 2,000 V
	測定範囲	m/z 100~300	オリフィス1電圧 30 V
IC条件	カラム	Ion Pac AS17/AG17	2.0mm I.D.(ダイオネクス)
	溶離液	KOH	0.25 mL/min
	グラジエント	1mM-45mM	(25min)
	サブレッサ	ASRS-MS	エクスターナルモード、32mA
	試料導入量	10 μL	
	添加溶媒	メタノール	0.2mL/min
	検出器	電気伝導度検出器	

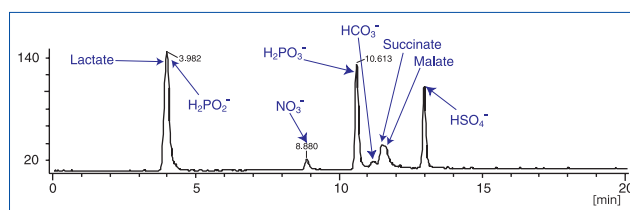


Fig.7 メッキ液中の陰イオン成分のマスクロマトグラム (加算)

メッキ液に含まれる有機酸の精密質量測定結果

	組成式	理論値	実測値	誤差(10 ⁻³ u)
Lactate	C ₃ H ₅ O ₃	89.02387	89.02308	0.79
Succinate	C ₄ H ₅ O ₄	117.01878	117.01855	0.23
Malate	C ₄ H ₅ O ₅	133.01370	133.01340	0.30

1. はじめに

カシウの木 (*Anacardium occidentale* L.) は赤道付近の南北15°の範囲に広くに生育しているが、原産地は北東ブラジルであると言われ、16世紀の初期にポルトガル人によって、東西アフリカ及びインドのゴア地区海岸に防風林として植林されたものである。その後、土壌条件はあまり選ばず、弱酸性の赤土でも生育するため、現在のように広く世界に分布するようになった¹⁾。カシウ樹の実から得られる工業用カシウ殻油は、産出量が多く安価な天然資源である。これを種々の方法によって重合するとカシウ樹脂になる²⁾。カシウ樹脂の主成分は、漆の主成分と類似しているため、漆のようなしっとりとした深みのある光沢と、肉持感を持った塗料である³⁾。従って、漆と同じ技法で工芸品を制作することができ、幅広く利用されている⁴⁾。また、各種の下塗り塗料に対する付着性が良く、加飾等の二次加工がしやすい特徴を持ち、更に、漆の上塗り適性が良く、塗装作業のインターバルが長い等の理由で、漆の中塗りや下塗り塗料として利用され、仕上がりの良さを引き立てている³⁾。一方、最近では各種合成樹脂との混合による新機能性高分子の開発が検討され、速乾性付与による工業塗装、天然物としての健康住宅建材用等、広範囲の利用研究が進められている³⁾。

このようにカシウ樹脂の実用的研究は活発に行われているが、塗装膜の微細構造解析など基礎的な研究はあまり行われていないのが現状である。そこで我々は熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析法(Py-GC/MS)を用いて分析を行った。前号(69号)で記述したように、Py-GC/MSは塗装膜に含まれている添加剤の組成や、塗膜の分子構造を微量の試料で分析することが可能な手法である。また、特別な前処理を必要とせず試料の形状も問わないため短時間での分析が可能である。たいへん手軽な分析手法であるため塗装化学のみならず高分子化学、石油化学、材料化学など様々な分野で応用されている。今回この手法を用いてカシウ塗装膜の分析を行い、熱分解生成物の生成機構を解析した。更にこれらのデータからカシウ塗装膜の微細部における分子構造を推定した^{5,6)}。これらの結果を本号と次号の2回に分けて報告する。

2. 実験方法

2-1 測定試料

今回測定に用いたカシウ塗装膜は、工業用カシウ殻油をメチレン重合させて得られたものである。カシウの木には、カシウアップルとカシウナットが結実する。カシウアップルは多汁でリングのような芳香を漂わせる果実であるが、これは発酵させて果実酒や、蒸留酒の製造に用いられ、また、アイスクリームのフレーバーやジャムの原料としても利用されている。一方、カシウナット(実、カーネル)は、白色で高蛋白、高脂肪と栄養価が高い。その上、消化が良いため幼児や老人の食物として利用されている。また、これから搾油することによりカシウカーネルオイルが得られる¹⁾。一般に工業用カシウ殻油と呼ばれている油は、このカシウカーネルオイルではなく、カシウナットの殻中に含まれている油成分を言う。正式には、カシウナットシェル液(Cashew Nut Shell Liquid, CNSL)と呼ばれる赤褐色粘液で、飽和または不飽和な炭化水素側鎖を有するフェノール誘導体が主成分である。この組成はアナカルド酸(71.7%)、カルダノール(4.7%)、カルドール(18.7%)、2-メチルカルドール(2.7%)、少量成

分(2.2%)であることが報告されている⁷⁾。これらの成分の構造式を図1に示した。

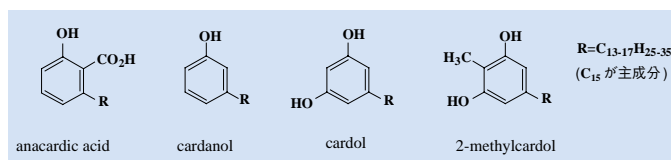


図1 カシウナットシェル液成分

工業用のカシウ殻油をカシウナットの殻から採取する場合、一般には熱処理を施す方法が採られている。この処理により、主成分であるアナカルド酸が脱炭酸され、カルダノールが生成する。従って、工業用カシウ殻油(未蒸留)の主成分はカルダノールとなり、カルダノール(67.82%)、カルドール(18.20%)、2-メチルカルドール(3.32%)のような組成になる。これらは熱処理によるRaw CNSLと呼ばれ、蒸留することにより、カルダノールを95%以上含む精製品が得られる。本実験では、この精製品にヘキサメチレンテトラミンを加え、ベンジルアミン誘導体を生成させた。その後、高温で脱アンモニアし、メチレン結合体を生成させることによって高分子化し²⁾、触媒によって乾燥した。ヘキサメチレンテトラミンとの反応機構を図2に示した。

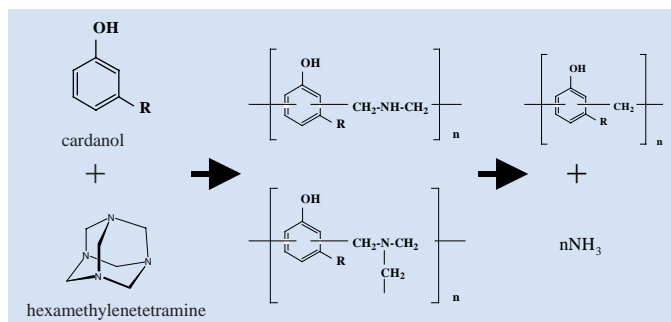


図2 カルダノールとヘキサミンの反応

2-2 測定方法

測定には二段熱分解が可能な加熱炉型の熱分解装置を用い、熱分解温度400、500℃の二段法によって熱分解した。その後、熱分解成分をキャリアーガス(He)と共にガスクロマトグラフに導入した。ガスクロマトグラフの分離カラムにはUA-1(30m×0.25mm I.D. 膜厚0.25μm)を用いた。熱分解成分をカラムの内壁に塗布された固定相液体(液相)とキャリアーガスとの間にそれぞれ異なる割合で分配させ、カラム内を移動させることにより分離した。その後、インターフェースを介して質量分析装置に導入し、電子イオン化法(イオン化電圧70V)によって分析した。

3. 結果と考察

3-1 加熱炉温度400℃における分析

400℃での熱分解によって得られたTIC(Total Ion Chromatogram: 全イオンクロマトグラム)とマスプロット(m/z 108, 320)を図3に示した。

ロマトグラフィー/質量分析法の応用

a) TIC
b) マスクロマトグラム
(m/z 108)

- 1: 3-methylphenol
 - 2: 3-ethenylphenol, 3-ethylphenol
 - 3: 3-propenylphenol, 3-propylphenol
 - 4: 3-butenylphenol, 3-butylphenol
 - 5: 3-pentenylphenol, 3-pentylphenol
 - 6: 3-hexenylphenol, 3-hexylphenol
 - 7: 3-heptenylphenol, 3-heptylphenol
 - 8: 3-octenylphenol, 3-octylphenol
 - 9: 3-nonenylphenol, 3-nonylphenol
 - 10: 3-decenylphenol, 3-decylphenol
 - 11: 3-undecenylphenol, 3-undecylphenol
 - 12: 3-dodecenylphenol, 3-dodecylphenol
 - 13: 3-tridecenylphenol, 3-tridecylphenol
 - 14: 3-tetradecenylphenol, 3-tetradecylphenol
 - 15: 3-pentadecenylphenol, 3-pentadecylphenol
 - 16: 3-hexadecenylphenol, 3-hexadecylphenol
 - 17: 3-heptadecenylphenol, 3-heptadecylphenol
- c) マスクロマトグラム(m/z 320)
C-1: 5-pentadecylresorcinol (MW 320)

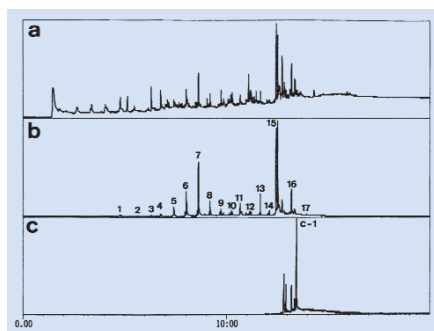


図3 400°Cの熱分解で得られた分析結果

tadecenylphenolとpentadecylphenolが、図4に示したように熱分解して生成したものと思われる。

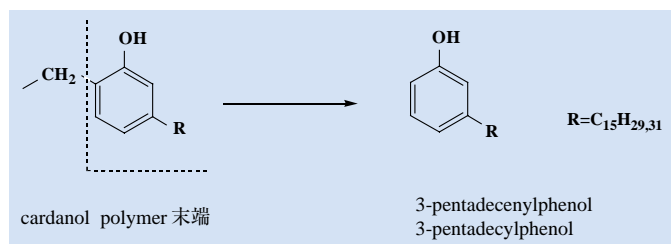


図4 3-pentadecenylphenolと3-pentadecylphenolの熱分解生成機構

一方、 m/z 320のマスクロマトグラム上にピークC-1が検出された。これはマススペクトルより5-pentadecylresorcinol (MW 320)と同定された。ピークC-1のマススペクトルを図5に示した。アルキルレゾルシノールに特徴的なフラグメントイオンピークである m/z 124

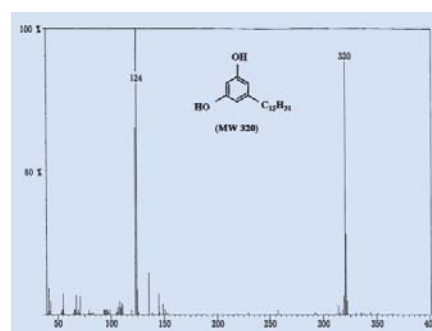


図5 ピークC-1のマススペクトル
C-1: 5-pentadecylresorcinol

がベースイオンピークとして検出され、分子イオンピークの m/z 320も検出された。また、このマススペクトルは、別途合成した標品のマススペクトルともよい一致を示した。5-pentadecylresorcinolは側鎖が飽和のカルドール成分である⁷⁾。飽和のカルドール成分もカシュー樹脂の末端に結合していると思われる。従って、今回検出された5-pentadecylresorcinolは、カシュー樹脂の末端に結合した成分が、熱分解によってメチレン結合部で開裂して生成したものと思われる。このように400°Cの熱分解によって、カシュー樹脂に特徴的な成分であるカルドール成分が検出され、カシュー樹脂の末端構造を明らかにすることができた。

次号では引き続き加熱炉温度500°Cにおける分析結果を紹介する。

4. 参考文献

- 1) 水野信彦、塗装と塗料、447, 63(1989).
- 2) 山本修一、塗装と塗料、449, 61(1989).
- 3) 小松山国雄、塗装と塗料、452, 67(1989).
- 4) 船山允、塗装と塗料、450, 51(1989).
- 5) N.Niimura and T.Miyakoshi, Int. J. Polym. Anal. Charact., 8, 47(2003).
- 6) N.Niimura and T.Miyakoshi, J. Mass Spectrom Soc. Jpn., 51, 439(2003).
- 7) 荒井政義、三原一幸、塗装と塗料、448, 65(1989).
- 8) M. W. Urban, Prog. Org. Coat., 16, 321(1989).

マスクロマトグラム(m/z 108)にピーク1~17が検出された。これらはマススペクトルにより側鎖の炭素数が1~17のアルケニルフェノールおよび、アルキルフェノールと同定された。これらは、カルダノール成分のメチレン重合物が、メチレン結合部で開裂すると同時に、側鎖部でランダム開裂して得られたものである。つまり、側鎖部のランダム開裂による α オレフィンの生成とn-パラフィンの生成により一連のアルケニルフェノールとアルキルフェノールが生成されたと思われる。また、これら一連のアルケニルフェノールおよび、アルキルフェノールのピークの内、ピーク15の相対ピーク強度が最も高く検出されている。これは次のように推定される。前号において、漆膜ではウルシオールの空気酸化反応によって過酸化物を生成し、alkoxy radicalを経て、側鎖間のC-O-C結合による重合物や、C-O-O-C結合による重合物の他、側鎖間のC-C結合による架橋反応によって、C18以上のアルキル基が生成されることを述べた。カルダノールはウルシオールと同様に側鎖に二重結合を有している。従って、カシュー樹脂の硬化過程では、メチレン結合による重合の他に空気による自動酸化重合が考えられる⁸⁾。このような自動酸化の反応速度はカルダノールのトリエン成分が最も速く、ジエン成分がこれらに次ぐ。一方これらに比べて、モノエン成分や飽和成分の反応速度はより遅くなる。従って、モノエン成分や飽和成分はカルダノール重合物の末端に結合すると考えられる。すなわち、カルダノール側鎖の炭素数がC15の成分中、pentadecenylphenolとpentadecylphenolは末端に結合する可能性が高いと推定される。つまりマスクロマトグラム上に、これらの成分の相対ピーク強度が最も高く検出されたのは、カルダノールポリマーの末端に結合したpen-

EPMA (WDS) で分析する元素のX線に他元素のX線が重なってしまう場合、一般的には以下の対処方法に分かれる。

1次線同士の重なり	1次線に高次線が重なる場合
1. 分光結晶の選択による回避 2. X線の選択による回避 3. 数学的処理による分離	4. 波高分析器による分離 (1次線同士の対処法も使用可)

1. 分光結晶の選択による回避

WDSでは分光結晶の分光範囲が重複しているため、特定波長範囲のX線は複数の分光結晶で分光可能である。この場合、一般的には検出位置が高角側(L値大きい)の結晶で分光した方が波長分解能に優れるため(表1参照)、結晶の選択によってX線の重なりを回避できる場合が多い。

検出位置(L値)	低角	高角
X線強度	大 ← → 小	
波長分解能	低 ← → 高	
P/B比	小 ← → 大	

表1 分光器の検出位置とX線分光特性

図1は、Ti、V系合金のV K α スペクトルおよび定量結果である。V K α は原子番号が1つ前のTi K α と波長が近いので、検出位置が低角側であるPETでは、両者は重なりあって区別がつかない。したがって、V K α をPETを使用して定量分析した場合、Vの濃度が増加し質量濃度の合計が107%と異常な値が得られている。一方、V K α 線はLIFでも測定可能であり、LIFでは両者はほぼ分離されている。したがって、この試料では、V K α 線の分析にはLIFを使用すべきである。LIFを使用することで、定量結果の質量濃度の合計も99.6%と妥当な結果が得られている。

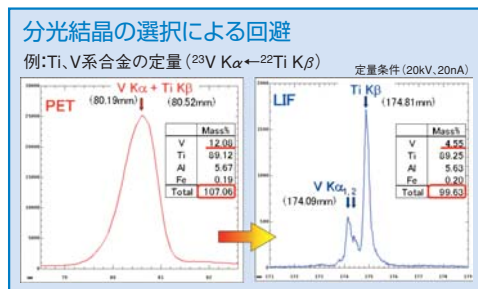


図1 Ti、V系合金の定性スペクトル、定量分析結果
(定量条件: 加速電圧20kV、照射電流20nA)

2. X線の選択による回避

EPMAで分析する多くの元素は、複数の種類の特性X線を発生する。したがって、通常使用するX線に他元素のX線が重なってしまうと、(重なっていない)別の種類のX線を分析に使用することでX線の重なりを回避できる。

図2 a)は自動車の排気ガス浄化触媒の定性分析結果である。触媒元素であるPtの有無を調べるためにビーム径を200 μ mに広げ、通常よく使用する15kVで、Pt M α 、 β の範囲のスペクトルを測定した。しかし試料中に含まれるZrO $_2$ のZr L α 、 β の線がPt M α 、 β と共に重なるため、微量なPtの有無の判断ができないことが分析試料および標準試料のスペクトルから分かる。

この場合、Pt M線ではなく、他元素のX線が重なっていないPt L α を使用して判断すればよい。ただし、Pt L α の臨界励起電圧は、~11.6kVと高いため、15kVでは検出効率が低いことに注意する必要がある。

図2 b)はPt L α の範囲を定性分析した結果である。加速電圧15kVでは、Ptが僅かに検出されているが、もう少し微量だと検出されないとと思われる。一方、加速電圧25kVでは、Pt L α が明瞭に検出されており、X線の選択と適切な加速電圧の設定でPtの存在を確認できている。

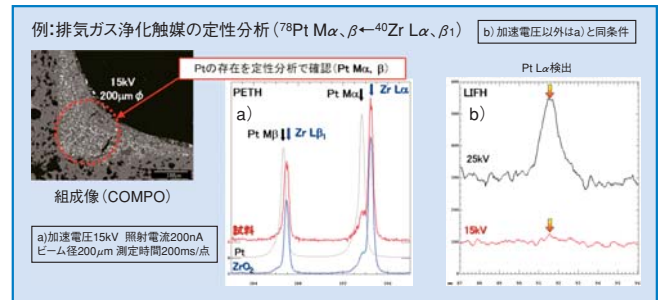


図2 排気ガス浄化触媒の定性分析結果

3. 数学的処理による分離

1次線同士のX線の重なるの多くは、これまで見てきた2つの方法で対処できるが、対処できない場合、数学的処理によって他元素のX線の影響を除去し、必要なX線の強度を得る必要がある。

図3は、窒化チタン(TiN)のN K α スペクトルと定量結果である。定量結果では、質量濃度の合計は105%となり誤差が大きい。また、このTiNはNが欠損しているにも関わらず、原子比ではNがTiより多いという結果になっている。これはN K α 線にTi L α 、L η 線が重なるためである。

しかし、Nは軽元素のため、ピーク幅がブロードであり両者を分離する分光結晶が存在せず、またK α 線以外のX線も存在しない。以上の理由で、結晶の選択やX線の選択によってX線の重なりを回避できない。このような場合、次に述べるような数学的処理によって必要なX線の強度を得る必要がある。

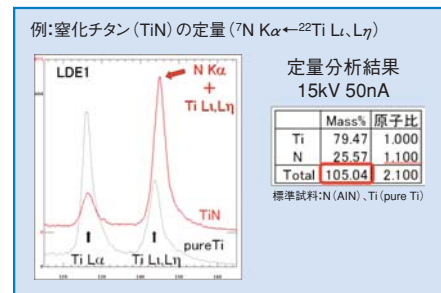


図3 窒化チタンの定性スペクトルおよび定量結果

X線の分離に使用される数学的処理には、干渉補正法(Overlapping Correction)と波形分離法(Deconvolution Correction)の2つがある。以下にその概要について、TiNを例として説明する。

<干渉補正法(Overlapping Correction)> (図4参照)

TiNでは、N K α 線にTi L α 、L η 線が重なっている。一方Ti K α 線には他元素のX線は重なっていない。したがって、標準試料等でTi K α と(N K α のピーク位置での)Ti L α 、L η のX線強度比を測定しておけば、分析試料TiNのTi K α 線にこの強度比を掛けることで、N K α 線に重なるTi L α 、L η 線の強度が算出できる。あとはこの重なり分を測定スペクトルの強度から差し引けば、N K α 線のX線強度が求められるという方法である。

<波形分離法(Deconvolution Correction)> (図5参照)

標準試料でのN K α 線とTi L α 、L η 線のスペクトル(波形)をリファレンスとして準備し、それにある係数を掛けて得られる合成波形が、分析試料の波形に最も近くなるよう最小二乗法で計算する方法。この計算よりTiの影響のないN K α 線の相対強度が求められる。(なお、バックグラウンドはデジタルフィルター法にて処理される)

X線の重なり (WDS)

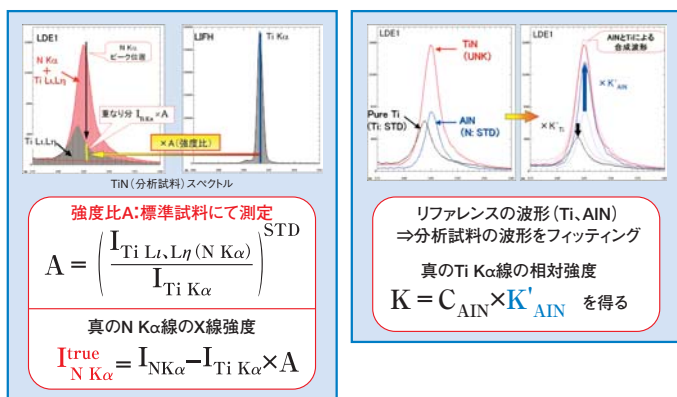


図4 干渉補正法の考え方

図5 波形分離法の考え方

以上、2つの方法でTiNを定量分析した結果を以下に示す。干渉補正法、波形分離法ともに質量濃度の合計が101%、原子比も納得できる結果が得られている。

表2 TiNの定量分析結果(数学的処理による分離)

Mass%	原子比	補正なし	干渉補正法	波形分離法
Ti	79.47	1.000	79.47	79.47
N	25.57	1.100	21.63	21.88
Total	105.04	2.100	101.10	101.35
			1.931	1.942

a) 補正なし b) 干渉補正法 c) 波形分離法
(pure Tiより強度比算)

4. 波高分析器(PHA)による分離

WDSでは、分光結晶によって特定の波長(またはエネルギー)のX線をBragg回折によって分光し、X線検出器にて計数する。このとき、回折されるX線の波長 λ は、以下のBraggの式にて表される。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (n=1, 2, 3\cdots \quad d: \text{結晶面間隔} \quad \theta: \text{入射角})$$

このとき、 $2d\sin\theta = \lambda$ であれば、波長 λ のX線のみが回折・検出されて都合が良いのであるが、整数 n があるため、波長 λ/n (エネルギー n 倍)のX線も同時に回折・検出される。これらは n の値に応じて1次線、2次線、3次線・・・と呼ばれ、2次線以上を総称して高次線と呼ぶ。

これらの高次線は分光結晶を使用するWDSに特有で、測定元素のX線に近接・重畳する場合がある。高次線に関しては、1次線とのエネルギーが異なることにより、以下の波高分析器(PHA: Pulse Height Analyser / 別名 SCA: Single Channel Analyser)を用いて除去することができる。

以下、代表的な例で波高分析器について説明する。図6は、リン青銅のP K α 線スペクトルとその定量結果である。リン青銅はCu、Snの合金に微量のPが添加されたものであるが、P K α にCu K α の4次線が重なっていることが、図6 a)のスペクトルより分かる。したがってこのまま定量分析した結果は、質量濃度の合計こそ良い値を示すが、微量のPの定量値はCu K α の4次線成分が重畳した誤った結果である。

ここで重要なのは、この例では、Cu K α が偶然P K α の4倍のエネルギーであったため、4次線として回折され、検出器に入ってきてしまうことである。(図6中の表参照)

図7は波高分析器の原理について説明した図である。まず、X線検出器は比例計数管であるので、X線量子が検出器に入ると、X線のエネルギーに比例した波高のパルスを生じる。これらがアンプで増幅されて波高分析器に入ってくるが、波高分析器である範囲の波高のパルスのみを選択し、計数計や計数率計で計数させることができる。

ここでの例では、Cu K α (4次線)はP K α の4倍のエネルギーであるため、そのパルス

ス波高は4倍違う。このため、P K α に対応する波高が分かれば、その範囲の波高のみを計数させる—言い換えればCu K α (4次線)をカットする—ことができる。図6 b)は波高分析器を使用した結果であるが、スペクトルからCu K α の4次線がなくなっていることが分かる。この条件で定量分析すると、Pの質量濃度は0.44mass%減少し、0.16mass%という結果が得られている。

なお、波高分析器を設定するには、フィルターをかける波高の範囲を調べる必要があり、具体的には波高分布曲線を測定することで調べることができる。図8はリン青銅の波高分布曲線であるが、横軸は波高(V)、縦軸にその波高のパルスの計数(カウント数)で表示される。P K α に対してCu K α (4次線)が4倍の波高あたりに分布していることが分かる。そこで、P K α の範囲に図9のようにBase、Windowを設定しDiffモードにすることでP K α のみを計数することができる。(なお、今回は説明用に分析試料の波高分布曲線を測定しているが、分析試料ではX線強度が弱すぎる場合が多い。通常は、標準試料(例 GaP)の波高分布曲線を測定し波高分布を調べるのが一般的である。)

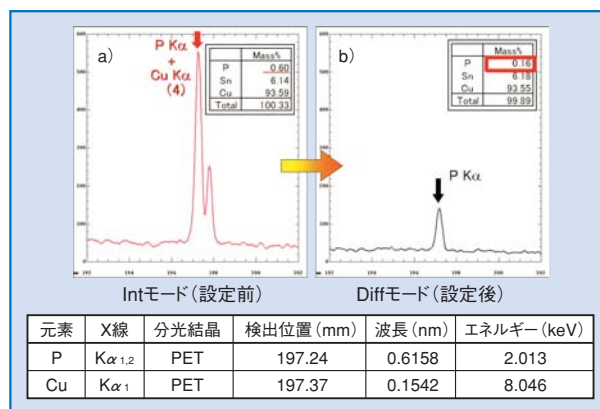


図6 リン青銅のP K α スペクトルと定量分析結果
(定量分析条件: 加速電圧15kV、照射電流40nA)

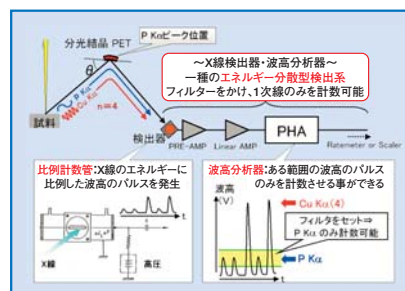


図7 波高分析器の原理

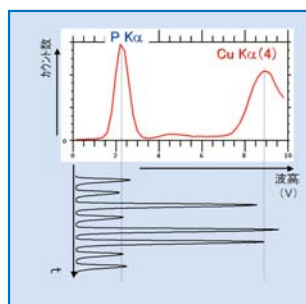


図8 リン青銅の波高分布曲線

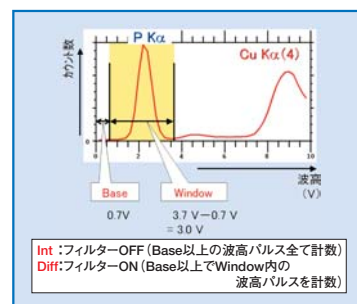


図9 波高分析器の設定

INFORMATION

講習会スケジュール

■ 場所：日本電子(株)本社・昭島製作所 日本電子データム(株)
 ■ 時間：9:30～17:00

● 電子光学機器 ● 計測検査機器

装置	コース名	期間	主な内容	5月	6月	7月	8月
TEM	基本コース	(1)TEM共通コース 1日	TEMの基礎知識				
		(2)1010TEM標準コース 3日	1010の基本操作	14~16	11~13	16~18	20~22
	応用コース	(1)生物試料固定包埋コース 1日	生物試料の固定包埋法と実習	21	18	23	27
		(2)ウルトラミクロトムコース 2日	ミクロトムの切削技法と実習	22~23	19~20	24~25	28~29
		(3)IS試料作製コース 2日	ISによる各種薄膜試料作製				
SEM	基本コース	(1)6700F FE-SEM標準コース 3日	FE-SEMの基本操作		4~6		13~15
		(2)7000F TFE-SEM標準コース 3日	TFE-SEMの基本操作	14~16		2~4	
		(3)6000シリーズSEM標準コース 3日	6000シリーズSEM基本操作	21~23	10~12	9~11	19~21
		(4)LV-SEM標準コース 1日	LV-SEM基本操作		13		22
		(5)EDS分析標準コース 2日	JED-2100EDS基本操作	29~30	19~20	23~24	28~29
		(6)SEM一般試料作製コース 1日	SEM一般試料作製技法と実習				
		(7)CP試料作製コース* 2日	CPによる断面試料作製技法と実習	27~28 29~30	24~25	15~16 17~18	26~27 28~29
EPMA	基本コース	(1)定性分析標準コース 4日	8000シリーズEPMA基本操作	20~23	17~20	8~11	26~29
		(2)定量分析標準コース 2日	8000シリーズ 定量分析基本操作	26~27		14~15	
		(3)カラーマップ標準コース 2日	8000シリーズ広域マップ基本操作	28~29		16~17	
		(4)EPMA試料作製コース 2日	EPMA試料作製技法と実習				

*全く新しい断面試料作製法で従来までのFIB法、機械研磨法よりも精度の高い断面が簡単に得られます。
 ・定期講習にない機種におきましては、出張講習を行ないます。
 ・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。

● 分析機器

装置	コース名	期間	主な内容	5月	6月	7月	8月
NMR	基本コース	(1)NMRビギナーズコース 2日	NMR装置の基礎知識の整理				
		(2)ECA/ECX/ECSシリーズ 3日	1D/2Dの ¹ H, ¹³ Cの基本操作	14~16	3~5	1~3	19~21
		(3)差NOE & NOESY 1日	NOE測定 知識の整理と確認			15	
	応用コース	(4)緩和時間測定 1日	緩和時間測定と注意点				
		(5)多核NMR (Delta) 2日	測定とデータの意味				
		(6)固体NMR (Delta) 2日	固体NMR測定基本操作				28~29
		(7)DOSY (Delta) 1日	DOSY測定と注意点	30			
MS	基本コース	(1)MStation基礎コース 3日	MSの基礎解説と低分解能測定	14~16			
		(2)T100LC/CS/LPコース 2日	MSの基礎解説と基本操作	22~23		17~18	
		(3)T100GC基本コース 2日	T100GCの基礎解説と基本操作		18~19		20~21
		(4)Q1000GC K9基本コース 2日	MSの基礎解説と定性・定量測定	22~23	12~13	16~17	28~29
	応用コース	(5)MS700/800 定量コース 2日	定量分析の概要理解と JMS-700/800の基本操作			10~11	
		(6)T100GC (FD) コース 1日	T100GC (FD)の基礎解説と基本操作		20		22
		(7)精密質量測定 1日	EI/FABの精密質量測定	30			
		(8)CI/OIコース 1日	化学イオン化法および直接導入による測定			18	
		(9)Q1000GC 水分分析 (P&T) 2日	P&T法によるVOC分析				
		(10)Q1000GC 水分分析 (H.S.) 2日	H.S.法によるVOC分析				
ESR	JES-FAシリーズ 2日	基本操作と応用測定					
蛍光X線	RoHS分析コース 1日	RoHS分析とスペクトル解析			4		

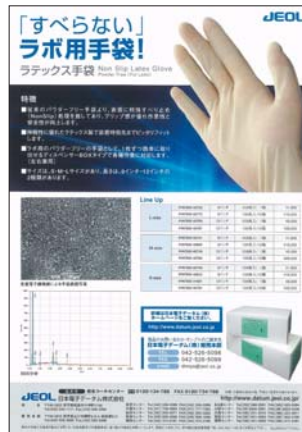
●「NMRビギナーズコース」は、FT-NMR装置の共通コースです。装置の操作講習は行いません。
 ●NMR応用コースは、ECA/ECX/ECSシリーズ対象です。その他の装置の基本と応用コースについては別途お問い合わせください。

講習会のお申し込みは日本電子データム(株)ホームページにての受付をご利用下さい。

ホームページ <http://www.datum.jeol.co.jp>

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
 日本電子データム(株) 講習受付 荻野まで
 TEL 042-544-8565 FAX 042-544-8461

「ラボ用ラテックス手袋」キャンペーンのお知らせ



すべらないラボ用手袋を廉価で購入できます。

キャンペーン期間
4月1日～6月30日

お試しキャンペーン価格(定価より15%OFF)で期間中購入できます。

■商品のお問い合わせ
 日本電子データム(株) 販売本部
 TEL 042-526-5098
 FAX 042-526-5099



日本電子は高い技術で品質と環境に取組んでいます。

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。

JEOL ANALYTICAL NEWS
 2008年4月発行 No. 075

編集発行/日本電子データム(株)

ご意見・ご質問・お問い合わせ
 日本電子(株) 営業統括本部 営業企画室
 e-mail: sales@jeol.co.jp FAX: 042-528-3385

日本電子株式会社 本社・昭島製作所 〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2
 営業統括本部：〒190-0012 東京都立川市曙町2-8-3 新鈴春ビル3F ☎(042)528-3381 FAX(042)528-3385
 支店：東京(042)528-3261・札幌(011)726-9680・仙台(022)222-3324・筑波(029)856-3220・横浜(045)474-2181
 名古屋(052)581-1406・大阪(06)6304-3941・関西応用研究センター(06)6305-0121・広島(082)221-2500
 福岡(092)411-2381

日本電子データム株式会社 本社 〒196-0022 東京都昭島市中神町1156
 ☎(042)542-1111 FAX(042)546-3352

センター：東京(042)526-5020・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

No. 0201D803C (Kp)