

SEM-EDX による珪酸塩鉱物の定量化学分析

川野良信* 管野稔洋* 三浦亜由美*

キーワード：走査型電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分析装置、珪酸塩鉱物

1. はじめに

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope ; 以下 SEM と略) とそれに付属するエネルギー分散型X線分析装置 (Energy Dispersive X-ray Detector ; 以下 EDX と略) は SEM-EDX と呼ばれ、多くの大学や研究機関に普及している教育・研究装置のひとつである。近年、装置の進歩とともに分析精度が向上し、加えて使用方法も容易になったことから大学院生や学部学生の利用も増えている。立正大学地球環境科学部に設置されている SEM-EDX (図1) は、今まで砂粒・鉱物・宇宙塵などの鏡下観察やスタンダードレス定量化学分析に用いられてきたが、珪酸塩鉱物の定量化学分析は行っていなかった。その理由の一つは、SEM-EDX で分析する試料の前処理として用いられるイオンスパッターが金属蒸着専用だったためである。金属蒸着は砂粒や花粉、微化石などの SEM を用いた形態観察には適するものの、特定の金属で表面を覆ってしまうため試料のX線強度に影響を与え、正確な定量化学分析を行うことができない。二つ目の理由は定量化学分析に必要な標準試料が整備されていなかったことである。未知試料のX線強度が得ら

れたとしても、その強度がどれほどの元素含有量に相当しているのかわからなければ化学成分の定量はできない。立正大学ではオープンリサーチセンターの整備機器のひとつとして平成21年度にカーボン蒸着装置 (日立製作所製 E-1010、図2) を導入し、さらに標準試料として鉱物スタンダードも購入し、SEM-EDX による未知試料の定量化学分析が可能となった。他研究機関では珪酸塩鉱物や火山ガラスの定量化学分析に SEM-EDX を使用する場合が増えており (武蔵野, 1986 ; 藤野・板谷, 1992 ; Yokoyama et al.1993 ; 木村, 1994 ; 平山・福岡, 1999 ; 赤坂ほか, 1988 ; 和田ほか, 2003 ; 佐野, 2003)、本学部でも鉱物、火山ガラスおよび宇宙塵の定量化学分析を目的として検討を進めている。

本論では立正大学地球環境科学部環境システム学科に設置されている SEM-EDX (SEM は日立製作所製 S-3500N、EDX は HORIBA 社製 EMAX-7000) を使用した珪酸塩鉱物の定量化学分析方法について報告する。なお、付録として SEM-EDX の利用者を想定した使用マニュアルを示した。

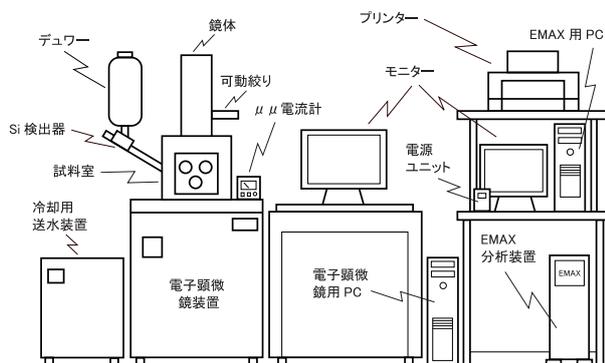


図1 Scanning Electron Microscope (日立製作所製 S-3500N) - Energy Dispersive X-ray Detector (HORIBA 社製 EMAX-7000) 装置の構成

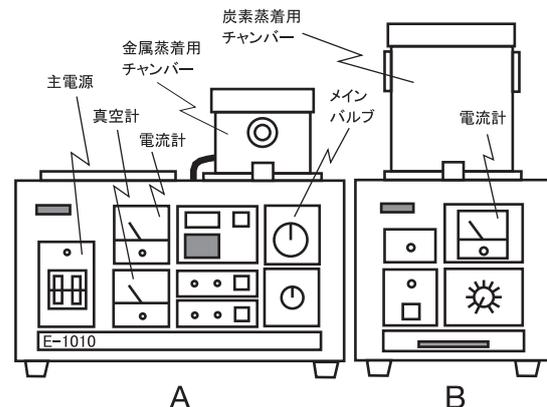


図2 イオンスパッター (日立製作所製 E-1010) の構成 A ; イオンスパッター本体、B ; カーボン蒸着装置

* 立正大学地球環境科学部

2. SEM-EDX および標準試料

2.1 SEM-EDX の概要

環境システム学科に設置されている測定装置は、走査型電子顕微鏡 (SEM 部) とエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX 部) から構成される (図 1)。

SEM については、鏡体最上部にタングステンヘアピンフィラメント用いた電子銃室があり、鏡体には 4 段階の手動切り替え方式の可動絞りを備えている。観察は偏向コイルを用いて電子ビームを試料上に走査しながら行い、SEM 画像として 3 nm の高分解能を有する。電子ビームが照射された試料は二次電子を発生し、それを二次電子検出器 (ロビンソン検出器) で検出したのち電気信号に変換・増幅させる。この信号量の強弱を基にして SEM 像が得られる。試料室は電子の散乱や吸収の影響を軽減するため観察中は高真空が保たれている。しかし、絶縁性試料を観察することがしばしばあるため、本装置には低真空モードも用意されている。なお、高真空で絶縁性試料を観察するには試料面にカーボン蒸着を行うなどの前処理が必要である。試料の絶縁性が大きくなると、照射電子によって試料が帯電し、SEM 像の観察が困難になるので、その際は再蒸着を施すようにしている。SEM 部には本体とそれに付属するデスクトップコンピュータが付属し、Windows95をオペレーションシステムとして操作が行われている。キーボードから明るさやコントラスト、倍率やフォーカスを操作する以外に、付属するロータリーノブユニットによっても作業することができる。

EDX は SEM の試料室に挿入される Si 検出器とコンピュータ部からなる。35 °の X 線の取り出し角を有する Si 検出器は常に低温に保つ必要があり、デュワーに液体窒素を補給して冷却している。通常の SEM 像観察時には検出器は試料室の外に引き上げられており、EDX 使用時にはハンドルを回して試料室内に挿入して測定試料に近づけ、特性 X 線エネルギーを検出する。Si 検出器のプリアンプはパルスド オプティカル フィードバック方式で、B ~ U までの元素が検出可能である。検出された特性 X 線エネルギー強度は EMAX-7000 のデスクトップコンピュータのモニター画面に表示され、目的に応じて処理することができる。分析データは電子ファイルとして保存するとともに解析結果をプリンターから出力することもできる。また、EDX 使用時に試料表面の照射電流を測定するために $\mu\mu$ 電流計 (HORIBA 製作所製 MA-10) が SEM の試料ステージに接続されている。

基本的には SEM 部と EDX 部はそれぞれが独立したオペレーションシステムによって制御されているので、たとえば SEM 像の観察だけを行うのであれば、EDX 部の電源を投入する必要はない。ただし、それぞれの機能を融合させるために互いのコンピュータはイーサネットで接続されており、撮影された SEM 像を共有することができる。

イオンスプッター (日立製作所製 E-1010) は本体とカーボン蒸着ユニット (図 2) およびロータリーポンプから構成される。本体の放電方式はダイオード放電で、金属蒸着用の直径 63mm のリング状電極が取り付けられている。鉱物の定量化学分析ではカーボン蒸着ユニットを用いて、カーボンを蒸着する場合が普通である。カーボンの膜厚 (A nm) はイオン源と試料表面との距離 (X mm) によって変化する。両者の関係は、 $A = (80/X)^2 \times 12$ によって定められており、本研究ではカーボン膜厚を 30nm に調整して測定を行った。なお、カーボン蒸着のイオン源には不純物を取り除くために、事前に焼き出しを行ったシャープペンシルの替芯 (三菱社製 Uni シャープ替芯 0.5 x 60 B) を用いている。

2.2 標準試料

標準試料は Astimex Scientific 社から購入した MINM25-53 および IPALMAS 鉱物スタンダードを用いた。MINM25-53 は直径 25mm の金属ベースに 53 種類の鉱物スタンダードが埋め込まれている仕様になっている。ただし、この MINM25-53 にはファラデーカップが含まれていないため、補足的な鉱物とファラデーカップを個別に選択できる同社製の IPALMAS 鉱物スタンダードを用いている。実際の分析に際しては MINM25-53 にファラデーカップをカーボンテープで固定し、未知試料と同じ試料台に載せて使用している。未知試料測定前には数種類の鉱物スタンダードを定量分析して、機器の安定性を確認している。本論で使用した元素ごとの標準試

表 1 定量化学分析に用いた鉱物スタンダード

Elements	Standard Mineral	Chemical Formula
Na	Jadeite	NaAlSi ₂ O ₆
Mg	Periclase	MgO
Al	Albite	NaAlSi ₃ O ₈
Si	Quartz	SiO ₂
K	Sanidine	KAlSi ₃ O ₈
Ca	Diopside	MgCaSi ₂ O ₆
Ti	Rutile	TiO ₂
Mn	Rhodonite	MnSiO ₃
Fe	Magnetite	Fe ₃ O ₄

表2 鉱物スタンダードの化学分析値

	Quartz wt%	Rutile wt%	Albite wt%	Jadeite wt%	Pericase wt%	Diopside wt%	Sanidine wt%	Rhodonite wt%	Magnetite wt%
O	53.26	40.06	48.76	41.98	39.69	44.30	46.28	37.81	27.67
Si	46.74		32.03	29.33		25.88	30.23	22.09	
Ti		59.94				0.05			
Al			10.34	16.09		0.05	9.93	0.03	
Fe				0.71		0.04	0.14	3.86	72.19
Mn						0.04		31.03	
Mg					60.31	11.23		1.64	
Ca			0.09	1.21		18.39		3.46	
Na			8.60	10.57			2.23		
K			0.18				10.05		
Total	100.00	100.00	100.00	99.89	100.00	99.98	98.86	99.92	99.86

料を表1に、各標準試料の化学成分を表2にそれぞれ示す。

3. 定量条件

定量化学分析を行うには、同じ測定条件で標準試料と未知試料のX線強度を測定しなくてはならない。すなわち、元素濃度が判明しているX線強度と未知試料のそれを比較することによって、未知試料中の元素濃度を求めるのである。標準試料、未知試料共に測定前にはファラデーカップで照射電流を0.2nAに調整する。この標準試料と未知試料の相対強度はそのまま濃度を表してはならず、補正が必要となる。補正方法には古くから Bence and Albee 法や ZAF 法などが使用されてきたが、コンピュータの演算処理能力の向上に伴いより複雑な (z) 法が用いられる場合が増えてきた (中井, 2005)。この (z) 法は試料の密度 (ρ) と深さ (z) による質量厚さ (ρz) に対するX線の発生関数 ($f(\rho z)$) に基づく方法である (Packwood and Brown, 1981)。EMAX-7000には、ZAF 法、スタンダードレス ZAF 法、(z) 法、スタンダードレス (z) 法の4つが用意されているが、今回は相対強度の補正方法として (z) 法を採用した。なお、各元素のピーク分離はオーバーラップファクター法を用いた。

本学部の EDX は SEM 上で観察している視野範囲について定量分析が行われる。今回設定した分析領域は $10 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ の長方形をなしており、X線定量化学分析もこの範囲について行われる。SEM の能力としてはさらに極小部分の分析も可能であるが、得られるX線強度が少なくなり安定した分析ができないと懸念があることから、この領域に定めた。よって、分析に際しては

SEM 像をよく観察し、表面の状態や均質性について注意を払う必要がある。加速電圧はあまり大きくしてしまうと試料表面を損傷してしまうことが知られているため (高橋, 2004)、17kV に固定して使用している。例えば、ガラス中のアルカリ元素である Na^+ イオンや K^+ イオンは、加速電圧が高くなるにつれ、また電流密度が大きくなるにつれ、X線強度が小さくなる (日本表面科学会編, 1998)。一般に SEM は電子プローブマイクロアナライザー (Electron probe X-ray micro analyzer ; EPMA) と比較して、照射電流が一桁小さく試料に与える損傷は少ない。前述の分析領域について一定の照射電流下で加速電圧を 15 ~ 20kV まで変化させて得られるX線強度を検討した結果、17kV が最も安定した値が得られたためこの値を採用した。同様に加速電圧を固定し、照射電流を変化させた結果 0.2nA が最も安定した値が得られた。さらに SEM の可動絞りについて検討すると、3段階や4段階まで絞り込んだ場合、鋭敏な SEM 像が得られるものの試料表面の照射電流は減衰され 0.2nA まであげることができなかった。逆に可動絞りを1段階まで開けた場合は鮮鋭な SEM 像が得られず、分析領域の観察が困

表3 定量化学分析における測定条件

加速電圧	17.0 kV
照射電流	0.2 nA
分析領域	$10 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$
W.D.	15 mm
X線取り出し角度	35.0°
SEM の可動絞り	2
カーボン膜厚	30 nm
ピーク分離	オーバーラップファクター法
定量補正法	(z) 法

W.D. ; ワーキングディスタンス

難であった。そこで、可動絞りを2段階として検討したところ良好なSEM像が得られ、安定した照射電流を確認できたため、照射電流0.2nA、可動絞り2段階と設定とした。本論で決定した測定条件を表3に示す。

4. 測定結果および考察

本装置を使った珪酸塩鉱物の正確度や再現性を検討するために、標準試料として使用しなかったMINM25-53中の鉱物スタンダードについて繰り返し定量化学分析を行った。分析した鉱物は、測定した9元素すべてについて検討できるように、バスタム石 (Bustamite (Mn, Ca) SiO₃)、ケルスート閃石 (Kaersutite Ca₂Na (Mg, Fe)₄TiSi₆Al₂O₂₂ (OH)₂)、ざくろ石 (Garnet Mg₃Al₂Si₃O₁₂)、黒雲母 (Biotite K (Mg, Fe)₃AlSi₃O₁₀(OH)₂) の4つを選んだ。測定結果を表4に示す。バスタム石はSiO₂、MnO、CaO、Fe₂O₃に富んでおり、特にMnOの分析精度を確認するために選択した。この鉱物は

TiO₂やNa₂Oの含有量が少ないため、それらの元素は定量することができなかった。標準偏差はSiO₂で0.94であるが、MnO、CaO、Fe₂O₃はそれぞれ0.40、0.09、0.29といずれも小さい値を示す。しかし、含有量が0.3wt%以下であるMgO、Al₂O₃、K₂Oに関しては相対標準偏差が大きく、特にAl₂O₃では169%に達している。推奨値との差は全ての元素について0.5wt%以下となっているが、前述の含有量が0.3wt%以下の元素では相対的な差が大きくなる傾向にある。ケルスート閃石はSiO₂、MgO、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaOと多数の元素に富む鉱物である。9元素すべてについて標準偏差は0.30以下であった。含有量が1wt%以下の元素はMnOのみであり、標準偏差は0.06と小さいが、相対標準偏差は32%と大きくなっている。推奨値との差はCaOが0.77wt%と最大となるが、他の元素は0.50wt%以下となっている。相対標準偏差が大きいMnOでも差は0.01wt%となっており比較的小さい。ざくろ石はSiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgOに富み、Na₂O、K₂Oに乏しい鉱物であ

表4 鉱物スタンダードの分析結果

	Bustamite (Mn, Ca) SiO ₃					Kaersutite Ca ₂ Na (Mg, Fe) ₄ TiSi ₆ Al ₂ O ₂₂ (OH) ₂				
	Average (N=5)	Stdev. ()	RSD (%)	Recom. value	Diff. (wt%)	Average (N=5)	Stdev. ()	RSD (%)	Recom. value	Diff. (wt%)
SiO ₂ (wt%)	47.81	0.94	1.96	48.05	- 0.24	40.14	0.25	0.62	40.09	0.05
TiO ₂	n.d.	- . -	- . -	- . -	- . -	5.18	0.09	1.74	5.04	0.14
Al ₂ O ₃	0.07	0.12	168.51	0.04	0.03	12.82	0.12	0.95	12.36	0.46
Fe ₂ O ₃	8.36	0.29	3.49	8.13	0.23	11.74	0.10	0.85	12.23	- 0.49
MnO	24.69	0.40	1.61	24.31	0.38	0.17	0.06	31.64	0.18	- 0.01
MgO	0.24	0.09	38.84	0.22	0.02	13.04	0.23	1.75	12.55	0.49
CaO	18.64	0.09	0.48	18.97	- 0.33	10.79	0.13	1.22	11.56	- 0.77
Na ₂ O	n.d.	- . -	- . -	0.05	- . -	2.45	0.14	5.67	2.44	0.01
K ₂ O	0.04	0.03	84.05	0.06	- 0.02	1.04	0.06	5.65	1.17	- 0.13
Total	99.86			99.83		97.37			97.62	

	Garnet Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂					Biotite K (Mg, Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂				
	Average (N=5)	Stdev. ()	RSD (%)	Recom. value	Diff. (wt%)	Average (N=5)	Stdev. ()	RSD (%)	Recom. value	Diff. (wt%)
SiO ₂ (wt%)	41.29	0.08	0.20	41.45	- 0.16	38.52	0.21	0.54	38.72	- 0.20
TiO ₂	1.27	0.02	1.82	1.16	0.11	1.80	0.14	7.87	1.77	0.03
Al ₂ O ₃	21.43	0.16	0.73	21.32	0.11	15.63	0.06	0.40	15.13	0.50
Fe ₂ O ₃	11.70	0.16	1.35	11.15	0.55	9.95	0.16	1.60	10.72	- 0.77
MnO	0.33	0.08	25.27	0.27	0.06	0.07	0.05	76.96	0.04	0.03
MgO	19.44	0.20	1.04	19.33	0.11	19.91	0.15	0.77	19.52	0.39
CaO	4.42	0.06	1.29	4.65	- 0.23	0.22	0.04	19.74	0.1	0.12
Na ₂ O	n.d.	- . -	- . -	- . -	- . -	0.09	0.12	129.4	- . -	- . -
K ₂ O	0.01	0.01	100.00	- . -	- . -	9.85	0.09	0.89	9.91	- 0.06
Total	99.89			99.33		96.05			95.91	

Stdev ; 標準偏差、RSD ; 相対標準偏差、Recom. value ; 推奨値、Diff ; 推奨値との差。

る。Na₂Oは含有量が少なく定量することができなかった。K₂Oは検出できたものの標準偏差が極めて大きくなっている。この2元素を除いた他の元素では標準偏差は0.20未満である。ただし、MnOは含有量が0.33wt%と低いと、相対標準偏差は25%と大きくなっている。推奨値との差はFe₂O₃が0.55wt%と最大を示すが、他の元素では0.30wt%を下回っている。黒雲母はSiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、K₂Oに富む鉱物であり、特にK₂Oの分析精度を確認するために選んだ。標準偏差はいずれの元素においても0.30を下回っている。ただし、含有量の少ないMnOでは標準偏差は0.05と小さいものの相対標準偏差が77%となっている。同様に含有量が0.09wt%と小さいNa₂Oも、標準偏差は0.12と小さいものの相対標準偏差は129%に達している。推奨値との差はFe₂O₃で0.77wt%と最大を示し、次いでAl₂O₃で0.50wt%、MgOで0.39wt%と含有量の多い元素で大きくなる傾向が見られる。黒雲母は合計値が推奨値よりもやや大きくなっているが、推奨値にないNa₂Oが定量されていることと、黒雲母の不均質性が原因と考えられる。

4種類の鉱物スタンダードを通して、定量値と推奨値との差が標準偏差よりも小さい元素はSiO₂とMnOのみであった。Na₂Oもこの傾向はあるが、定量できた鉱物がケルスート閃石だけなので明らかとはいえない。他の元素はいずれも定量値と推奨値との差が、元素の含有量にかかわらず標準偏差を上回っている。この理由としては、1) SEM-EDXの安定性・再現性、2) 標準試料とした鉱物スタンダードの不均質性、3) 定量分析した鉱物スタンダードの不均質性、4) 推奨値の正確性などに問題があると考えられる。SEM-EDXに関して、照射電流は極めて安定しているため、その変動が安定性や再現性に影響しているとは考え難い。むしろ、Na₂OやMgOなどの軽元素（低角側）でのバックグラウンド補正方法や各元素のピーク分離法などを再検討すべきであろう。ただし、含有量が1wt%を上回る元素については相対標準偏差も比較的小さく、再現性も認められることから実用に耐えると判断される。一方、本研究で使用した鉱物スタンダードでは、わずかに分析領域を移動すると定量値が変化するスタンダードも見いだされており、それらについては面分析を行い、その均質性を検証する必要がある。その上で、鉱物スタンダードの定まった一部分や粒子を常に標準物質として登録するなどの工夫が求められている。さらには、他研究機関において本研究で使用した鉱物スタンダードの定量化学分析を実施

し、本学部のSEM-EDXとの比較検討を行う必要がある。

5. おわりに

地球環境科学部環境システム学科に設置されているSEM-EDXを利用して珪酸塩鉱物の定量化学分析を行い、主成分元素の分析精度および再現性を検討した。その結果、含有量が1wt%を上回っている場合ほぼ満足できる結果が得られた。ただし、含有量が1wt%に満たない元素の定量についてはバックグラウンド補正やピーク分離の方法についてはさらに検討する必要があることがわかった。また、鉱物スタンダードの不均質性なども検証する必要がある。今後は、火山ガラスの定量化学分析なども含めた分析精度の向上を目指していく予定である。

謝 辞

本装置は地球環境科学部環境システム学科の教育・研究機器のひとつである。環境システム学科関係各位には日常的に機器の整備にご協力いただき、カーボン蒸着装置の購入についてご許可いただいた。日立ハイテックスシステムの鈴木友浩氏にはSEMの保守・管理から使用方法について日頃よりご助言いただいている。HORIBA製作所の今井正明氏にはEMAX-7000の操作方法についてご教示いただいた。立正大学地球環境科学部の青木かおり氏には、鉱物スタンダードの購入に際してご協力いただき、分析結果について建設的なご助言をいただいた。以上の方々に厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 赤坂正秀・榊原正幸・寺田省一・戸苅賢二・八木健三・石井次郎 (1988) エネルギー分散型 EPMA 法によるケイ酸塩鉱物定量分析の試み. 東海大学札幌教養部彙報, 8, 77 - 82.
- 藤野光裕・板谷徹丸 (1992) : エネルギー分散型 EPMA による珪酸塩鉱物の定量分析 - 岡山理科大学分析センター EMAX-2200 - . 岡山理大蒜山研報, 18, 43 - 58.
- 平山恭之・福岡正人 (1999) エネルギー分散型 X 線分析装置による造岩鉱物の定量分析. 広島大学総合科学部紀要 IV 理系編, 25, 45 - 54.
- 木村純一 (1994) エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザーによる火山ガラスの定量化学分析. 福島大学理科報告, 54, 19 - 31.
- 武蔵野 実 (1986) エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザーにおけるスペクトラム修正と定量分析. 京都教育大学紀要, 29 - 44.
- 中井 泉 (2005) 蛍光 X 線分析の実際. 朝倉書店, 242p.
- 日本表面科学会編 (1998) 電子プローブマイクロアナライザー.

- 丸善, 221p.
- Packwood, R.H. and Brown, J.D. (1981) A gaussian expression to describe (z) curves for quantitative electron probe microanalysis. X-ray Spectrometry, 10, 138-146.
- 佐野貴司 (2003) 走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型分析装置を用いた鉱物および珪酸塩ガラス中の元素の定量 - . 富士常葉大学研究紀要, 3, 251 - 270.
- 高橋秀之 (2004) EPMA/SEM における試料損傷について. 表面科学, 25, 224 - 231.
- 和田恵治・向井正幸・武田 修 (2003) EPMA による黒曜石ガラスの主成分化学組成 - 遺跡出土黒曜石の産地特定: 常呂川河口遺跡の例 - . 北海道教育大学大雪山自然教育研究施設研究報告, 37, 59 - 70.
- Yokoyama, K., Matsubara, S., Saito, Y., Tiba, T. and Kato, A. (1993) Analyses of natural minerals by energy-dispersive spectrometer. Bull. Natn. Sci. Mus., Tokyo, Ser.C, 19, 115-126.

Quantitative Chemical Analyses of Silicate Minerals Using a Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Detector

KAWANO Yoshinobu*, KANNO Toshihiro*, MIURA Ayumi*

*Faculty of Geo-environmental Science, Rissho University

Abstract:

This paper presents analytical procedures to determine major elements of silicate minerals, using HITACHI scanning electron microscope (SEM : S-3500N) with HORIBA energy dispersive X-ray detector (EDX : EMAX-7000) at Department of Environment System, Rissho University. The analytical condition is that 17 keV accelerating voltage and 0.2 nA beam current of exposed electron beam, 35 degree take off angle of X-rays, 140 seconds acquisition live time. In the case of elements which are contained more than 1 wt%, their accuracies are almost acceptable. Hence major element composition of silicate minerals determined by SEM-EDX at Rissho University has sufficient accuracies and precision for the practical analyses.

keywords: Scanning Electron Microscope, Energy Dispersive X-ray Detector, silicate minerals

付 録

SEM-EDX 使用マニュアル

SEM の始動

1. 冷却装置の電源を入れる。
2. SEM 本体下部の EVAC POWER および DISPLAY スイッチを入れる。
3. 排気系コントロールパネルの EVAC/AIR スイッチを EVAC にする (通常は押された状態になっている)。WAIT ランプ (黄色) が消灯した後、LOW ランプ (赤色) から HIGH ランプ (緑色) に切り替わるまで待つ。排気系の状態はコンピュータ画面からも確認できる。
4. コンピュータ画面ではユーザー名が S3500 と表示され、パスワードを尋ねてくるがブランクのまま [OK] をクリックする。自動的に HITACHI S3500 のソフトが立ち上がる。
5. 画面下部に真空度の表示が出て、右下の vaccum バーが赤 (低真空) 緑 青 (高真空) と変化する。これは上記の排気系コントロールパネルと連動している。

試料交換

1. 測定終了後、照射電流を完全に下げる (最初に使うときはこの作業は不要)。
2. 加速電圧が ON になっている場合は、コンピュータ画面上部のツールバーの HV をクリックし、加速電圧を OFF にする (最初に使うときは不要)。
3. 二次電子検出器 (ロビンソン検出器) や X 線検出器が挿入されている場合は、試料室から引き出す (引き上げる)。
4. 排気系コントロールパネルの EVAC/AIR スイッチを AIR にする (1 分ほどで鏡体に空気が入る)。
5. 試料ステージの各つまみを試料交換位置に合わせ、ステージをゆっくりと引き出す。
6. 試料室の中は X 線検出器を保護するために必要以上明るくしてはならない。十分に注意して作業すること。
7. 試料ホルダーを取り扱う際は手袋を着用する。試料ホルダーはステージに完全に収まるよう奥まで押し込む。また、試料ホルダーがステージの金属部に接触していないかよく確認する。
8. 試料交換後、ステージを試料室にゆっくりと挿入する (急激に押し込むと試料室内が加圧され、X 線検

出器の薄膜が破れてしまう)。また、対物レンズを傷つける可能性があるため、試料ホルダーの高さには十分注意する。

9. 片手で軽くステージを押しながら、排気系コントロールパネルの EVAC/AIR スイッチを EVAC にする。
10. 数分後 HIGH ランプ (緑色) が点灯し (コンピュータ画面上では vaccum バーが青になる)、像観察が可能になる。

停 止

1. 真空モードが低真空モードの場合は高真空モードに切り替える。
2. HIGH ランプ (緑色) が点灯するまで待つ (コンピュータ画面上では青)。
3. コンピュータを正常終了させる。
4. DISPLAY、EVAC POWER スイッチをオフにする。
5. 1 時間ほど待って、冷却装置の電源を切る。

SEM 像の観察

1. 排気系コントロールパネルの HIGH ランプ (緑色) が点灯していることを確認する (コンピュータ画面上では高真空モード (青) であることを確認する)。
2. ツールバーの HV をクリックして加速電圧を印加する。強い電圧を印加する時はフィラメントを 0 にして、徐々に上げていく。画面上で、ブライツネスが最大になった数値からマイナス 5 くらい下げる。
3. ツールバーから検出器を選択する。BSE 2 の場合は二次電子検出器 (ロビンソン検出器) を試料室に挿入する。
4. ツールバーから観察モード、ビーム電流を設定する。

定量分析

1. デュワーに液体窒素が入っているか確認する。入っていないまま EMAX の電源を入れると X 線検出器が壊れることがあるので十分に注意する。
2. ハンドルを回して、Si 検出器を下げる (目盛りが 45mm で止まる)。
3. マイクロマイクロアンペア ($\mu\mu$) 計の MODE を [OFF] から [MEAS.] に、POLARITY を [- (マイナス)] に、RANGE を [$\times 10^{-10}$] にする。
4. コンピュータ画面の [設定] から [電子ビーム] を選択する。
5. フィラメント電流を上げて SEM 像を出す。

6. [調整] から [オートスティグマ]、[オートフォーカスコース]、[オートフォーカスファイン] を実行し、SEM 像を調整する。
7. 鉱物スタンダードの標準試料のファラデーカップを SEM の視野中心にもってくる。フォーカッシングを慎重に行う。
8. 視野全体がカップの中に含まれるまで拡大を続ける。
9. マイクロマイクロアンペア ($\mu\mu$) 計で照射電流が 0.2nA になるようにフィラメント電流を調整する。
10. 測定する試料の SEM 像を出し、フォーカッシングを慎重に行う。
11. 視野を $\times 12k$ (縮尺目盛りが $2.5\mu\text{m}$ になる) まで拡大する。

<EMAX7000>

12. EMAX の電源ユニットおよびコンピュータを ON にする。
13. コマンドラインの [測定] [クリア] [測定開始] を選択する。測定時間は140秒である。
14. 元素のスペクトルを観察し、解析したい元素が表示されていない場合はその元素名を打ち込む。例えば、Ti のピークを確認したい場合、[Ti]、[↵ (エンター)]、[↵ (エンター)] とすると表示される。
15. 測定終了後、[ファイル] [保存] を選択し、名前をつけてスペクトルを保存する。必要であればホルダーを作る。
16. [分析] [定量] を選ぶ。
17. [ピーク分離法] は [オーバーラップファクター法] を選択する。
18. [定量補正法] は [スタンダード (z)] を選択する。
19. 化学式は [化学式 1] を選択し、酸化物の形式にする。
20. [BG 点設定] をクリックして、[BG 点計算] をクリックする。その後 [終了] をクリックする。
21. [実行] をクリックすると結果が表示される。ここで [印字] をクリックするとプリンターに出力される。
22. [終了] をクリックして、次の分析を行う。

EMAX7000によるスタンダードの登録

1. 定量分析の方法に基づいて、鉱物スタンダードの標準試料の X 線強度をとる。
2. [分析] [スタンダード登録] を選択する。
3. [単位] は [質量濃度] を選択する。

4. [補正法] は [(z)] を選択する。
5. スタンダードの [濃度] には原子比を入力する。
6. [BG 点設定] で [BG 点計算] をクリックする。
7. [登録] をクリックする。
8. スペクトル処理結果が表示されるので、元素を選んで [スタンダード登録] をクリックする。名前をつけて保存する。上書きをする場合、新しい定量値で古い値が置き換えられるので、必要のない元素は選択せずにおいた方がよい。
9. [リファレンス登録] をクリックする。これはピーク分離に使用することができる。
10. [終了] をクリックする。

イオンパッター (E-1010) の使い方

1. イオンパッター本体の [MAIN VALVE] を [CLOSE] から [OPEN] にまわす。
2. 金属蒸着用チャンパーを外し、カーボン蒸着用チャンパーを取り付ける。
3. カーボン蒸着用チャンパーのフックを解除し、上部を外す。
4. ピンセットを使ってカーボン蒸着用のイオン源を慎重にセットする。その際、試料表面とイオン源の距離は50mm になるよう試料台を調節する。距離50 mm でのカーボンの膜厚はおよそ30nm である。
5. チャンパーの上部を取り付け、フックで固定する。
6. [MAIN VALVE] を [OPEN] から [CLOSE] にまわす。
7. [POWER] を [ON] にする。
8. 真空計が 7 Pa (0.05Torr) よりも低くなるまで待つ。
9. カーボン蒸着ユニットの [SUPPLY] を [ON] にする。
10. [CURRENT ADJUST] のつまみをまわして、20A にする。真空度が低下した場合、しばらく電流を上げるのを止めて、真空度が上がってから徐々に電流を上げていく。
11. 電流を上げると同時にイオン源が発光し、蒸着が始まる。20A でしばらく待つとイオン源が切れ、発光が止まる。
12. [CURRENT ADJUST] をまわして、0 に戻す。
13. カーボン蒸着ユニットの [SUPPLY] を [OFF] にする。
14. チャンパー内が冷却するまで15分ほど待つ。
15. [POWER] を [OFF] にして、真空を破る。

16. チャンバーを外して、試料を取り出す。
17. カーボン蒸着用のチャンバーやチャンバー底面はヘキ酸を用いて洗浄する。エタノールやアセトンでも良いが、発火の危険性があるので使用を避ける。
18. 金属蒸着用のチャンバーを取り付け、[POWER] を [ON] にする。
19. 真空になったら、[MAIN VALVE] を [OPEN] から [CLOSE] にまわす。
20. [POWER] を [OFF] にして、終了する。

イオンスパッター (E-1010) によるカーボンイオン源の焼き出し

イオン源の不純物を取り除くために予め焼き出しを行う必要がある。以下にその方法を説明する。

1. イオンスパッター本体の [MAIN VALVE] を [CLOSE] から [OPEN] にまわす。
2. 金属蒸着用チャンバーを外し、カーボン蒸着用チャンバーを取り付ける。
3. カーボン蒸着用チャンバーのフックを解除し、上部を外す。
4. カーボン蒸着用のイオン源をセットする。一度に3本の焼き出しができる。
5. チャンバーの上部を取り付け、フックで固定する。
6. [MAIN VALVE] を [OPEN] から [CLOSE] にまわす。
7. [POWER] を [ON] にする。
8. 真空計が 7 Pa (0.05Torr) 程度でよい。
9. カーボン蒸着ユニットの [SUPPLY] を [ON] にする。
10. [CURRENT ADJUST] のつまみをまわして、15A にする。電流は3分後に自動で切れる。
11. [CURRENT ADJUST] をまわして、0に戻す。
12. カーボン蒸着ユニットの [SUPPLY] を [OFF] にする。
13. チャンバー内が冷却するまで15分ほど待つ。
14. [POWER] を [OFF] にして、真空を破る。
16. チャンバーを外して、焼き出したイオン源をピンセットを使って慎重に取り出す。
17. 金属蒸着用のチャンバーを取り付け、[POWER] を [ON] にする。
18. 真空になったら、[MAIN VALVE] を [OPEN] から [CLOSE] にまわす。
19. [POWER] を [OFF] にして、終了する。