

京都大学	博士（工学）	氏名	泽 龙
論文題目	絶縁性試料の SEM-EDX 分析		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、希釈イオン液体などを用いて、絶縁性試料を走査型電子顕微鏡で簡便に高倍率二次電子像観察する方法、および電子線励起特性 X 線をエネルギー分散型 X 線分析法によって元素組成分析する方法の開発研究を論じた結果をまとめたものであって、7 章からなっている。</p> <p>第 1 章では、研究の概要を述べている。絶縁性試料を走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分析装置で観察するためには、観察前に金属や炭素などの導電性の薄膜を真空蒸着するか、あるいはイオンスパッタリングをおこなって、帯電を防止する必要がある。このような試料の帯電防止処理には時間がかかり、めんどろな操作と高価な装置が必要となる。イオン液体を用いた帯電防止方法とエレガードを絶縁性試料上にごく少量スプレーする帯電防止方法は、真空蒸着やイオンスパッタリングによる帯電防止法に比べて、格段に簡便な方法であるという本論文の概略を要約している。また、研究の当初、100%イオン液体を滴下して高倍率画像が観察できなかつたり、X 線スペクトルが測定できなかつたりした問題点についても述べられている。</p> <p>第 2 章では、研究に用いた装置の概略が述べられている。メーカー製の装置をそのまま用いたのではなく、走査型電子顕微鏡にシリコンドリフト・エネルギー分散型 X 線検出器（EDX）を追加し、しかも X 線検出器のデジタル・シグナル・プロセッサとして音楽用アナログ・デジタル変換アンプを用いる手作りの装置の概要について説明している。市販のシリコンドリフト検出器を用いた X 線分光回路では、デジタル・シグナル・プロセッサをメーカーから提供されたブラックボックスとして用いるため、信号処理の詳細がわからないまま X 線スペクトルを測定するのが通例である。しかし、オーディオ用の安価なアンプを流用し、自分でプログラミングしたデジタル信号処理ソフトウェアを使うことによって、ブラックボックス化せず、信号処理内容を詳細に理解し、しかも、このような簡単な装置でも、十分に分析に耐えうるスペクトルが得られ、より簡単に測定できることを報告している。</p> <p>第 3 章では、第 2 章の装置の応用として、ブランド革財布の本物と偽造品の違いが、走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分析装置（SEM-EDX）によって判定できることを論じている。走査電子顕微鏡における二次電子像は、本物と偽造品とで差異はなく、真贋の判定はできないが、X 線スペクトルでは、本物と偽造品とで有意な違いが見られた。含まれている元素の種類と濃度を比較すると、偽造品の財布からは強い塩素ピークが観測された。このように絶縁物に希釈イオン液体を塗布して帯電防止を行い、元素分析を行うことによって真贋判定ができることを報告している。</p> <p>第 4 章では、イオン液体をアセトンあるいはエタノールで濃度 0.01 wt.% に希釈した溶液を絶縁性試料に数マイクロリットル滴下し、倍率 5000 倍で像観測しても、白金パラジウム合金をイオンスパッタリングした場合と同程度の鮮明な走査型電子顕微鏡二次電子像を得ることに成功したことが報告されている。希釈濃度としては、1%、0.01%、0.0001% を比較し、最適なイオン液体濃度を求めた。また、成分として硫黄を含まないイオン液体をエタノールで 0.01% に希釈した溶液を用いれば、走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分析によ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	泽 龙
------	--------	----	-----

る硫黄の定性分析も可能であり、ZAF法を用いた定量分析も可能であることを報告している。

第5章では、エタノールで1 wt. % に希釈した1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMI-CH₃COO) を絶縁性試料の走査型電子顕微鏡観察における帯電防止剤として用いて、微小領域における元素分析をエネルギー分散型X線分析で行った例を報告している。粒子径が10 μm以下の火山灰については、電荷が試料台へ逃げるため帯電せず、帯電防止処理を行わなくても鮮明な二次電子像を得られたが、粒子径が20 μm以上の火山灰については、通常の走査型電子顕微鏡測定条件の電子ビーム電流では、試料が帯電するために、帯電防止処理なしでは鮮明な二次電子像が得られなかった。絶縁性試料として火山灰を測定したところ、大きな粒子（20 μm以上）の表面において、試料表面上で数μm以下の近接した局所領域で異なる元素組成を有する試料の元素分布測定が、希釈イオン液体を用いれば、従来の炭素薄膜を蒸着する帯電防止法と同様に可能であることを示した。また、希釈イオン液体による帯電防止法は、光学顕微鏡では観察できない微小な領域での鉱物種推定に有用であることを示している。

第6章では、市販の衣料用静電気防止剤（いわゆるエレガード）を絶縁性試料の「星の砂」の上にごく少量スプレーすると、走査型電子顕微鏡における帯電防止剤として使用可能なことを報告している。1 μmの空間分解能で走査型電子顕微鏡二次電子像観察およびエネルギー分散型X線分析による「星の砂」の組成分析が可能であることも示した。衣料用静電気防止剤（エレガード）スプレーは、1 μmの空間分解能でも、硫黄を含まないイオン液体をエタノールで1 wt. % に希釈した場合と同程度の鮮明な走査電子顕微鏡二次電子像を得ることができ、しかも妨害元素が出現しないため、エネルギー分散型X線分析で組成分析も可能であることを示した。しかしながら、エレガードを鉄材表面にスプレーして1日以内にさびを発生することも示され、走査型電子顕微鏡装置内に衣料用静電気防止剤の化学成分が蓄積した場合には、装置内部の金属部品を腐食させる可能性についても論じている。このような問題は、希釈イオン液体では生じず、この点でイオン液体のほうが優れた帯電防止剤とすることができる。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

氏名	泽龙
----	----

(論文審査の結果の要旨)

材料工学分野・環境化学分野などの分析化学研究においては、走査型電子顕微鏡 (SEM) - エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 装置を用いることが多い。絶縁性試料の SEM-EDX 分析においては、導電性薄膜の真空蒸着など帯電防止処理が必要な場合があり、薄膜形成に当たっては、その操作が煩雑である。本論文は、希釈イオン液体などを用いて、絶縁性試料を走査型電子顕微鏡で簡便に高倍率二次電子像観察する方法、および電子線励起特性 X 線をエネルギー分散型 X 線分析法によって元素組成分析する方法を開発したものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. イオン液体をそのまま塗布する方法は、すでに先行研究が報告されているが、先行研究で報告されている濃いイオン液体では $1\ \mu\text{m}$ の微細構造への浸透が十分ではないため、高倍率での走査電子顕微鏡像の観察に適さなかったが、1%、0.01%、0.0001% などにアセトンやエタノールで希釈したイオン液体を用いることによって、高倍率測定に最適なイオン液体濃度・溶媒を決定した。
2. EDX 分析のためには、通常の硫黄を含むイオン液体は、硫黄の特性 X 線が妨害線となるため、硫黄を含まないイオン液体を用いて EDX 元素分析を行うための最適なイオン液体を探索し、EDX 分析を可能とした。
3. 硫黄を含まない希釈イオン液体による導電処理方法を、火山灰試料の分析へ応用し、火山灰一粒子の中で、数 μm 離れた位置の元素組成の相違を明瞭に分析することに成功した。
4. 帯電防止剤として市販されている、いわゆるエレガードを用いても、像観察、EDX 分析の両方において、希釈イオン液体と同等の効果があることを示した。またエレガードに特有な分析上の問題点について検討した。

以上のように本論文は、絶縁性試料の走査型電子顕微鏡・エネルギー分散型 X 線分析 (SEM-EDX) 法や SEM-EDX 装置を用いた研究において、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 24 年 12 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。