

設備機器技術講習会

【エネルギー分散型X線分析装置】

大阪府立産業技術総合研究所
機械金属部金属表面処理系

西村 崇
中出 卓男
森河 務

本日の予定

①13:30~14:30 「エネルギー分散型X線分析装置について」

②14:30~14:40 休憩

③14:40~15:20 装置見学

1班 エネルギー分散型X線分析装置 見学

2班 他の機器 見学

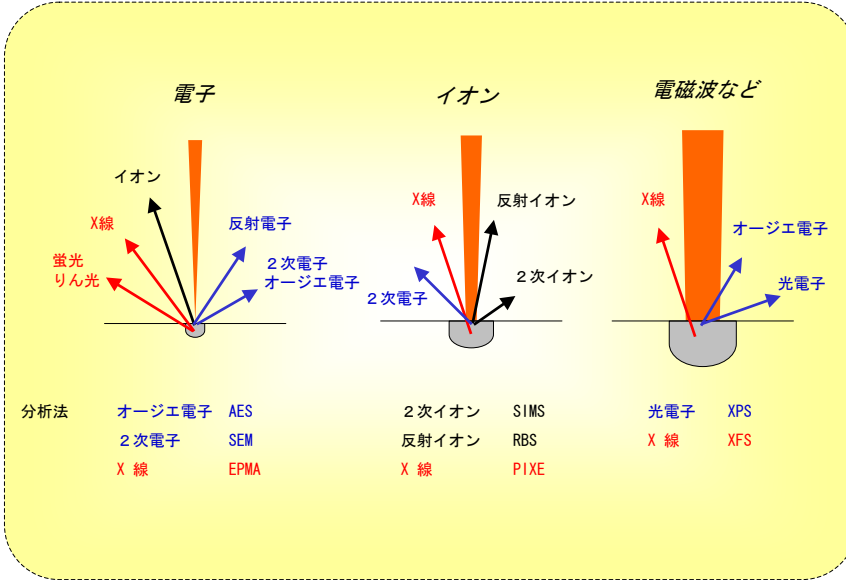
本日の内容

- 表面分析方法の種類
- エネルギー分散型X線分析装置
 1. 検出方式 (EDX, WDX)
 2. 原理
 3. 本装置の特徴・仕様
 3. 結果の見方
 4. 測定上の注意点

表面分析方法の種類

情報	日本語名	略称	英語名	入射系	検出系
元素分析	オージェ電子分光法	AES	Auger Electron Spectroscopy	電子	オージェ電子
	電子プローブマイクロアナライザー	EPMA	Electron Probe Micro Analyzer		特性X線
	2次イオン質量分析法	SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy	イオン	二次イオン
	ラザフォード後方散乱法	RBS	Rutherford Back Scattering		後方散乱イオンエネルギー
	粒子励起X線分光法	PIXE	Particle Induced X-ray Emission		特性X線
	グロー放電発光分析	GDS	Glow Discharge Spectroscopy	グロー放電	発光
	X線光電子分光法	XPS	X-ray Photoemission Spectroscopy	X線	光電子
	蛍光X線分析法	XFS	X-ray Fluorescence Spectroscopy		特性X線
形態	走査型電子顕微鏡	SEM	Scanning Electron Microscopy	電子	二次電子
	原子間力顕微鏡	AFM	Atomic Force Spectroscopy	距離	原子間力
	走査型トンネル顕微鏡	STM	Scanning Tunneling Microscopy	電圧	トンネル電流

電子、イオン、電磁波と固体の相互作用



分析方法による得られる情報・分析感度

	分析機器名	特徴	分析感度
最表面 (nmレベル)	AES	深さ分析	0.1~1%
	SIMS	元素分布、深さ分析	ppb、ppm
	XPS	結合状態、電子状態、深さ分析	0.1~1%
表面層 (0.1 μm~数 μmレベル)	EPMA	元素分布	0.01~1%
	RBS	深さ分析	数10ppm
	PIXE	深さ分析	数10ppm
	GDS	深さ分析	数10ppm
バルクレベル (数十 μmレベル)	XFS		数10ppm

※各表面分析法の比較

エネルギー分散型X線分析装置とは

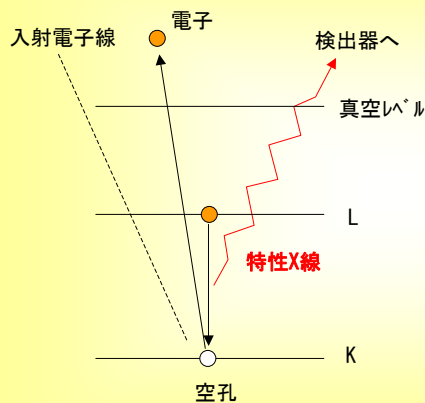
電子プローブ・マイクロアナライザー
 (Electron Probe (X-ray) Micro Analyzer, EPMA)
 (X-ray Micro Analyzer, XMA)
 電子線を試料に照射して、発生する特性X線を検出して
 試料を構成している元素とその量を測定する分析機器。

特性X線の検出方法の違い

エネルギー分散型X線分光法
 (Energy Dispersive X-ray
 Spectroscopy, **EDX** (EDS))

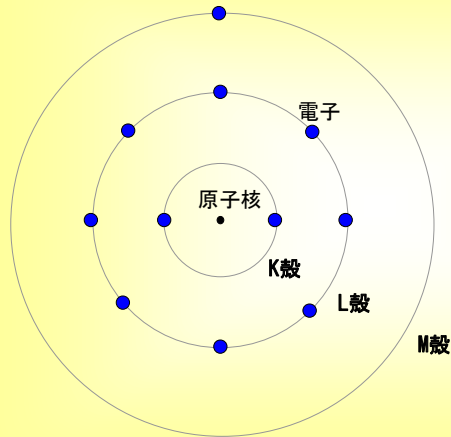
波長分散型X線分光法
 (Wavelength Dispersive X-ray
 Spectroscopy, **WDX** (WDS))

特性X線発生過程



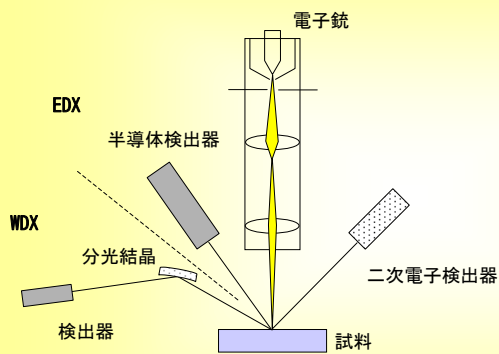
- ①入射電子が軌道電子をはじき飛ばす(空孔ができる)。
- ②空孔に他の軌道の電子が移る(空位となった軌道が他のエネルギー順位の電子で補われる;遷移)。
- ③移動(遷移)前後では、エネルギーが違うので、その差が特性X線となって放出される。

原子核 (参考)



- K殻 : 2個の電子
- L殻 : 8個の電子
- M殻 : 18個の電子
- ・ : ・
- ・ : ・

EPMA構成図



EDX : 試料より発生した特性X線のエネルギーを(直接に)検出する。

WDX : 試料より発生した特性X線の波長を(分光結晶を經由して)検出する。

EDXとWDXの分析比較

	エネルギー分散型 (EDX)	波長分散型 (WDX)
エネルギー分解能	低い	高い
感度	WDXの約100倍	-
定量分析精度	同	同
分析時間	早い	遅い
表面凹凸	可	不可
低倍率の分析	約20倍~	約500倍~
分析元素	B以上	Be以上

注) それぞれEDXとWDXの比較で絶対的なものではない

エネルギー分散型X線分析装置の特徴

- ・入射 : 電子線
- ・検出 : 特性X線(表面観察は二次電子)
- ・分析面積 : 数 μm ~数mm
- ・分析深さ : 横方向 約 $1\mu\text{m}$ 、深さ方向 約 $1\mu\text{m}$ (材種による)
- ・得られる情報
 - 定性分析 : Bより原子番号の大きな元素
 - 定量分析 : Naより原子番号の大きな元素
(標準試料を用いる定量、ZAF法での定量(理論計算)など)
 - その他 : 点分析・線分析・面における元素分布
- ・深さ方向の分析 : 不可 (試料を切断してその断面を分析することは可能)
- ・試料ダメージ : 電子線による熱損傷やカーボンの付着
- ・分析対象 : 金属、半導体などの固体
(絶縁体ではカーボンや金の蒸着が必要となる)

本装置について

分析装置 : 電子線三次元表面形態解析装置
 ((株)エリオニクス製ERAX-3000、EDAX社製GENESIS4000付属)
 分析方法 : エネルギー分散型X線分析法(EDX)
 分析条件 : 加速電圧 20kV

倍率 : 30倍~200,000倍(実質10,000倍)
 真空度 : 10^{-5} ~ 10^{-6} Torr程度
 ※この気圧で気化するものがある場合は測定不可となる
 試料 : 径 約15cm(max.)×高さ 約2cm(max.)
 ※試料室に入らない場合は切断(破壊)する
 ※試料に導電性が無い場合は、カーボン(もしくは金)蒸着を行う
 分析 : 定量分析はZAF法

ZAF法(参考)

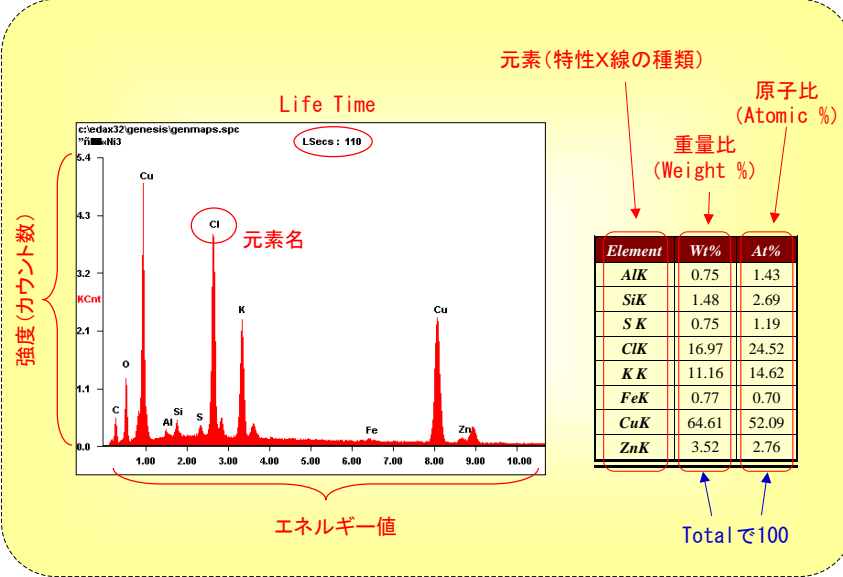
※基本的には試料から発生するX線の強度は重量濃度に比例する。しかし実際には、さまざまな要因により、比例性がずれてくる。

- 要因1 原子番号効果 **Z**
 試料を構成している元素や濃度で電子線の進入度が変化する。
- 要因2 吸収効果 **A**
 発生した特性X線が試料から脱出するときの出やすさが、構成している元素や濃度で変わってくる。
- 要因3 蛍光励起効果 **F**
 発生する特性X線は、照射した電子線によるものだけでなく、他の元素の特性X線や連続X線によるものも含まれているため、試料により特性X線の量が変わってくる。

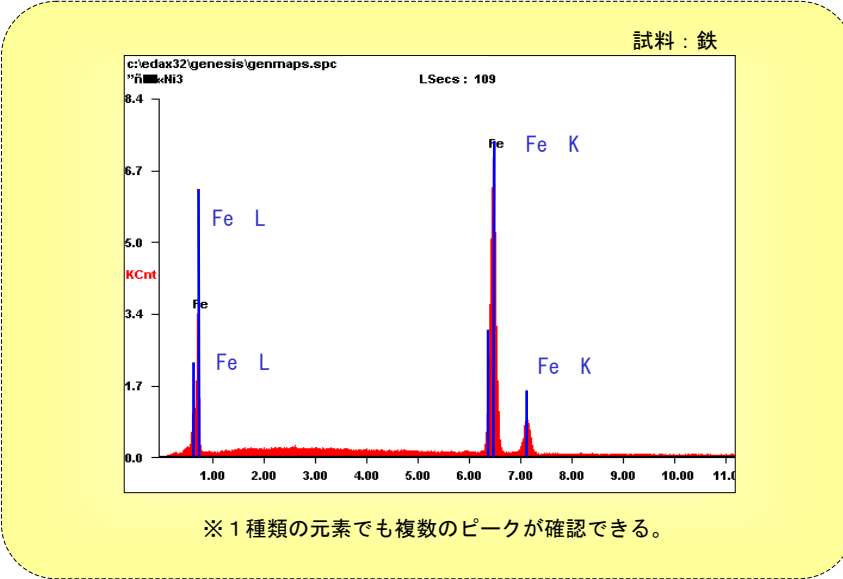


以上の要因(ZAF効果)を補正して定量を行う方法がZAF法。

分析チャートの読み方ー1

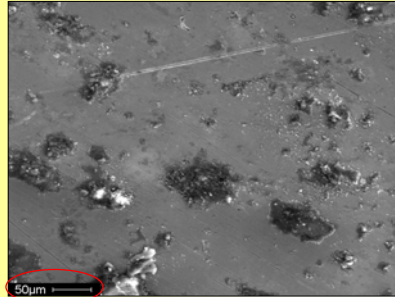


分析チャートの読み方ー2



測定例 1 ~エリア分析①~

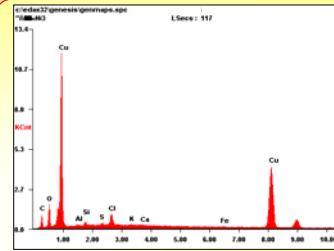
SEM (電子顕微鏡) 像



縮尺

試料: 銅板
(放置していたもの)

SEM像の内部を分析
したもの



Element	Wt%	At%
AlK	0.59	1.31
SiK	1.31	2.79
S K	0.63	1.17
ClK	3.08	5.21
K K	0.32	0.49
CaK	0.19	0.29
FeK	0.41	0.44
CuK	93.47	88.29

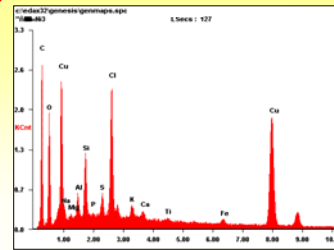
測定例 2 ~エリア分析②~

SEM (電子顕微鏡) 像



試料: 銅板
(放置していたもの)

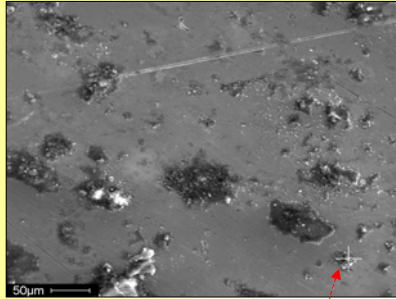
SEM像中の口の内部
を分析したもの



Element	Wt%	At%
NaK	2.66	5.47
MgK	0.70	1.37
AlK	3.21	5.64
SiK	7.42	12.52
P K	0.28	0.43
S K	1.89	2.79
ClK	13.46	17.98
K K	1.41	1.70
CaK	1.04	1.22
TiK	0.52	0.52
FeK	1.25	1.06
CuK	66.16	49.30

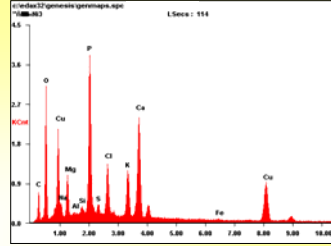
測定例3 ～ポイント分析～

SEM (電子顕微鏡) 像



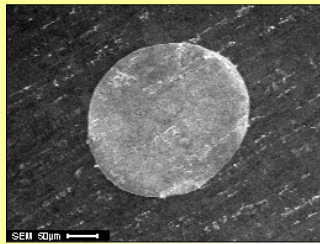
試料：銅板
(放置していたもの)

SEM像中の+部を
分析したもの



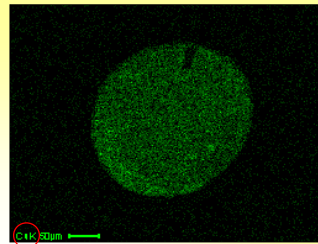
Element	Wt%	At%
NaK	2.98	5.05
MgK	7.49	12.03
AlK	0.35	0.51
SiK	0.93	1.30
PK	20.71	26.09
SK	1.30	1.58
ClK	7.47	8.23
KK	7.02	7.00
CaK	17.80	17.33
FeK	0.55	0.39
CuK	33.39	20.50

測定例4 ～元素分布図 (マッピング)～



SEM像

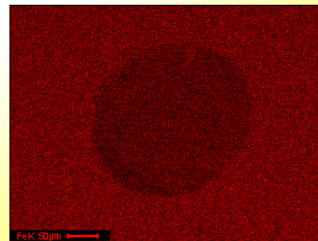
試料：鉄板に硫酸銅をつけて、鉄と銅を置換したもの



Cu (の分布)

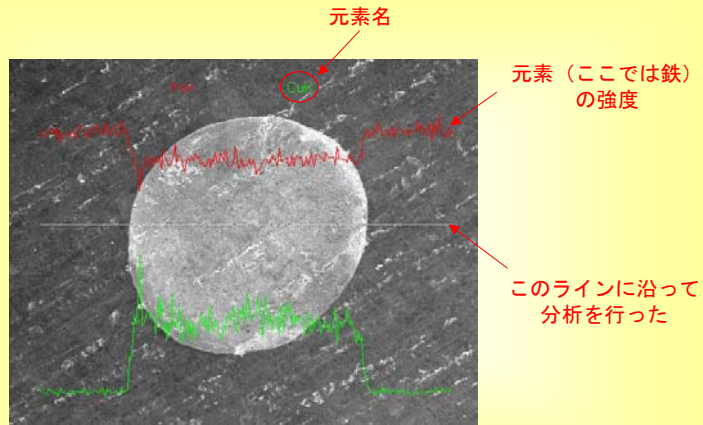
元素名

色の濃い部分で元素が多い



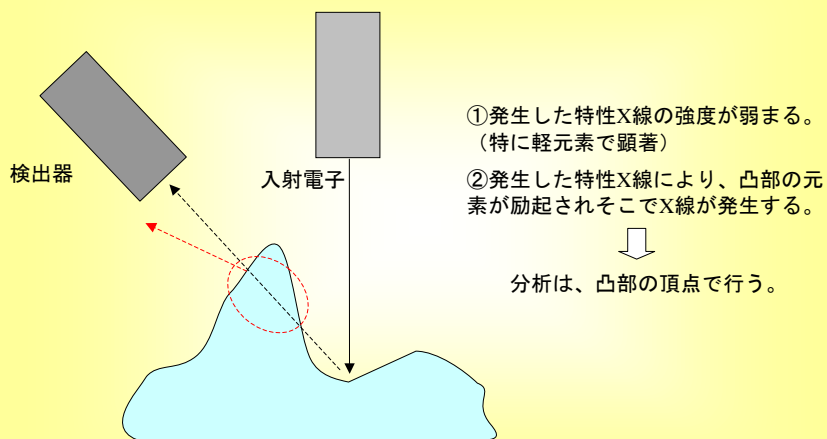
Fe (の分布)

測定例 5 ～線分析～



試料：鉄板に硫酸銅をつけて、鉄と銅を置換したもの

凹凸のある試料における注意点（参考）



隣接するピーク（参考）

例えば・・・

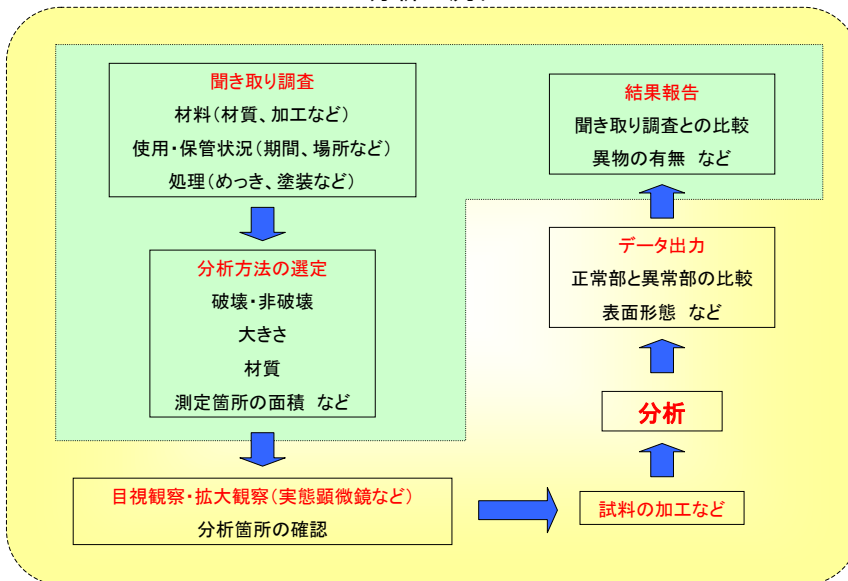
- 1eV付近 Na (Ka) と Zn (La)
- 2.3eV付近 S (Ka) と Mo (La) と Pb (Ma) と Bi (Ma)
- 3eV付近 W (Ma) と P (Ka) など



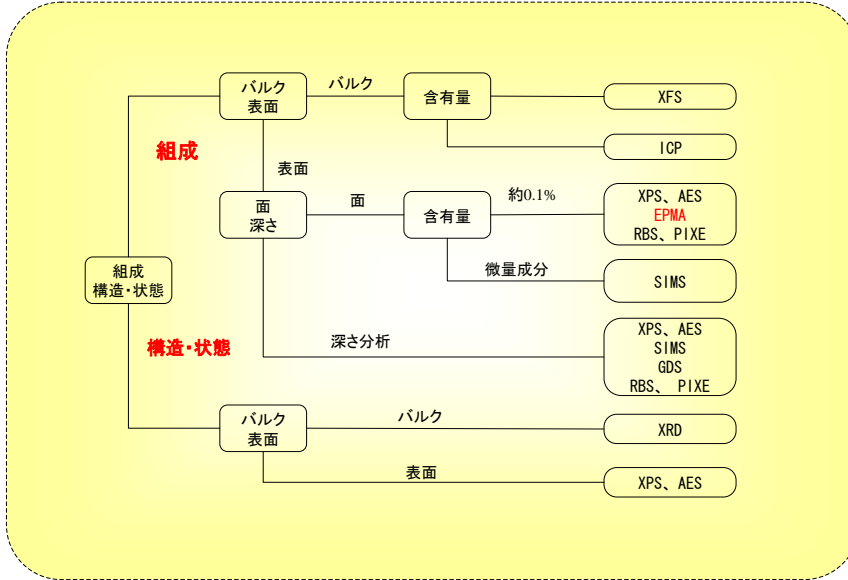
元素のピークは1つだけでないものがほとんどなので、他のピークが存在するか確認する。

- ※Znは8.6eV付近にKa線が、9.5eV付近にKb線が確認できる。
- ※Pbは10.5eV付近にLa線が、12.6eV付近にLb線が確認できる。など

分析の流れ



機器分析の選定



適応事例

	偏析	結晶 粒界	破断面	膨れ	バルク	微量不 純物	薄膜表 面処理	拡散	腐食	変色	塗装	不導 体膜
EPMA	◎	○	◎	○	○		○	○	◎	△	△	○
XFS	△	△			◎	△	○		◎	△	○	○
XPS		○	○		○		◎	◎	○	◎	○	◎

◎特に優れている、○優れている、△分析可能である

注) 但し評価は厳密なものではない。

試料の取り扱い

- ・分析ポイントを手で触ったり、洗浄したりしない。
- ・分析箇所を切り出すときは、出来るだけのこぎり等を使い手で切断する。
- ・保管する場所は、高温・多湿を避ける。

分析前に

- ・複数の試料を用意する。
(異常部と正常部、Lot違い、製造日の違いなど)
- ・どのような元素が含まれるか、予想しておく。
(材料、薬品、製造条件、現場の状況など)

分析後に

- ・いくつかの分析結果を比較する。
- ・予想した元素と同じか異なっているか確認する。