

# 株式会社堀場製作所

**お悩みの方へ！  
SEM-EDXを最大限活用する  
分析テクニックを教えます**

2016年9月8日

# 本日のアウトライン

## ■SEM-EDXの分析ノウハウ

- ・原理
- ・最適条件の選び方
- ・定性分析のポイント
- ・元素マップのポイント

## ■新型SEM用ウィンドウレス検出器(X-Max<sup>N</sup> Extreme)

## ■SEM-EDXの分析をさらに発展させる分析装置

- ・CL
- ・ラマン分光測定装置
- ・GD-OES

# エネルギー分散型X線分析装置(EDX)

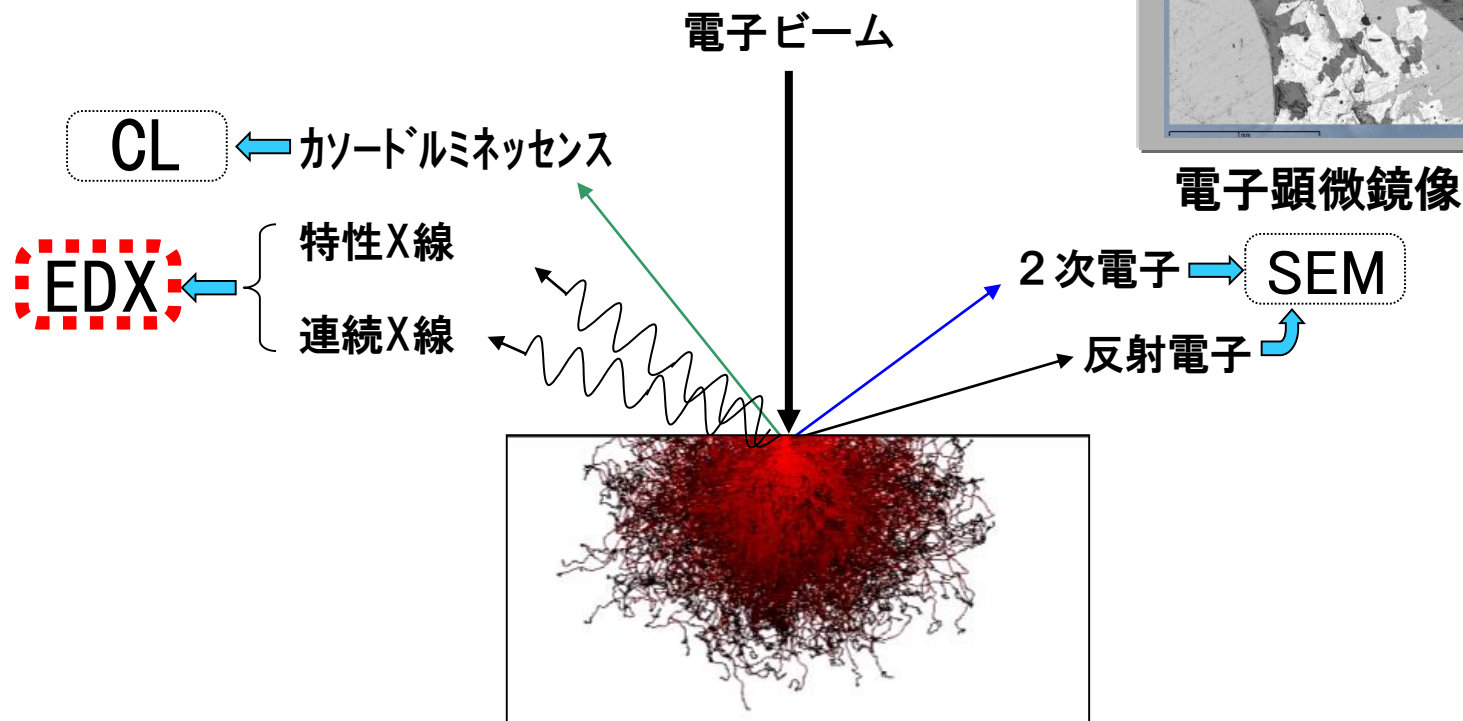
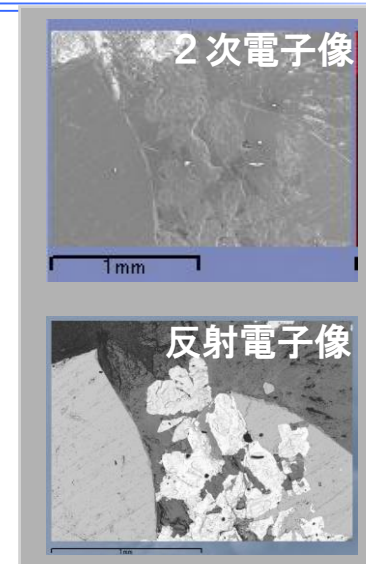
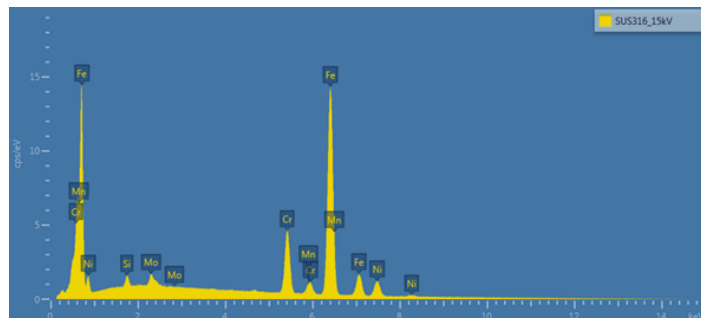
## エネルギー分散型X線分析法 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy



SEM: 日立ハイテクノロジーズ製 SU8220    EDX: X-Max<sup>N</sup>150

# X線の発生

EDXスペクトル

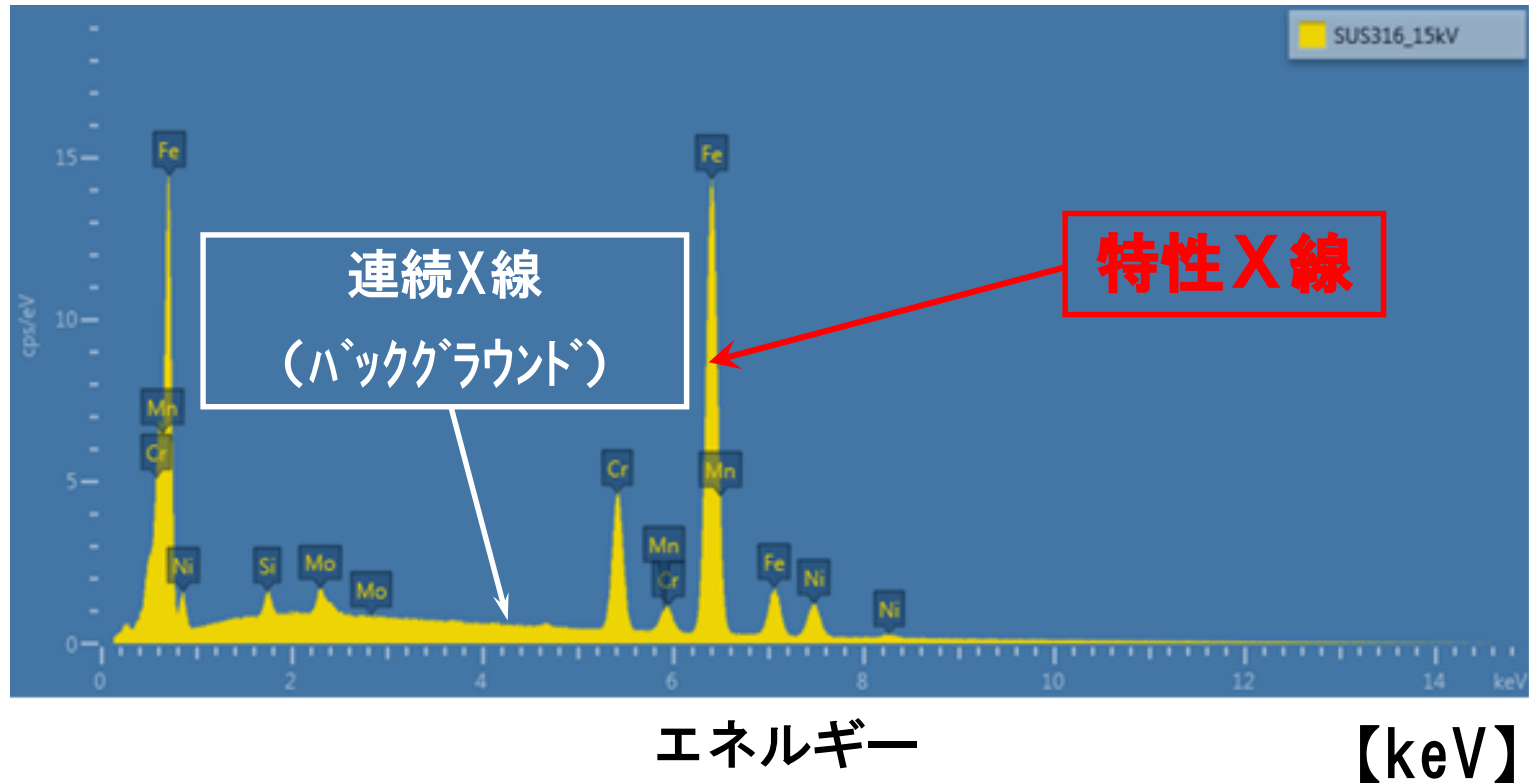




# スペクトル

【カウント】

強度



横軸：X線のエネルギー



定性

縦軸：X線の強度



定量

# 本日のアウトライン

## ■SEM-EDXの分析ノウハウ

- 原理
- **最適条件の選び方**
- 定性分析のポイント
- 元素マップのポイント

## ■新型SEM用ウィンドウレス検出器(X-Max<sup>N</sup> Extreme)

## ■SEM-EDXの分析をさらに発展させる分析装置

- CL
- ラマン分光測定装置
- GD-OES

# EDXの分析条件

1. 加速電圧

2. プロセスタイム（時定数・パルス処理時間）

3. ビーム電流量

4. 測定時間

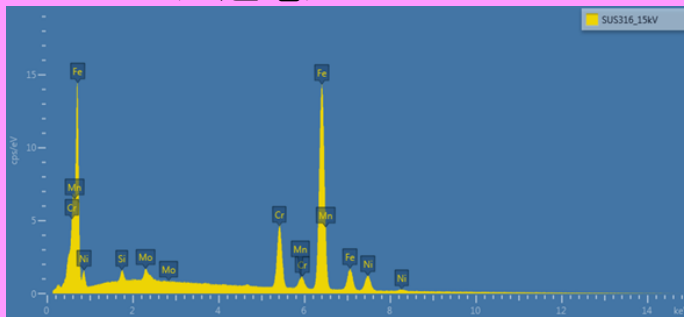
# 定性分析時の条件（加速電圧①）

未知試料の測定：15kV、20kV

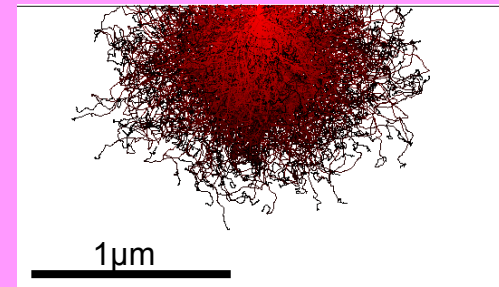
Na以下の元素の測定：10kV以下

試料：SUS316

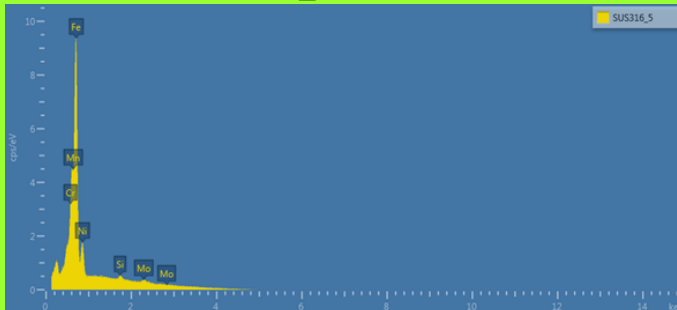
加速電圧：15kV



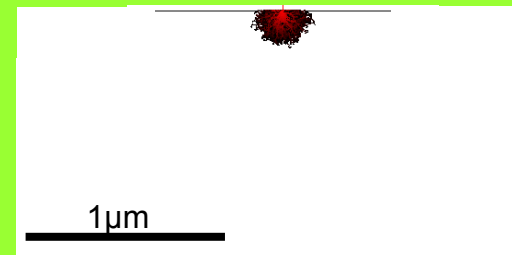
加速電圧：15kV



加速電圧：5kV



加速電圧：5kV

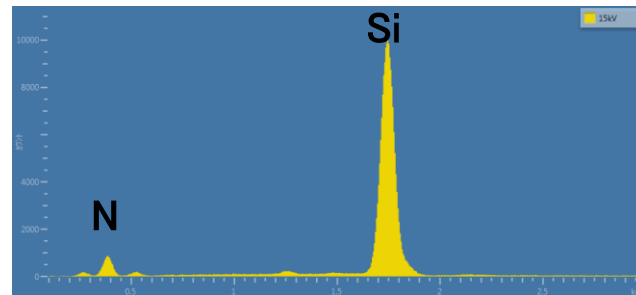
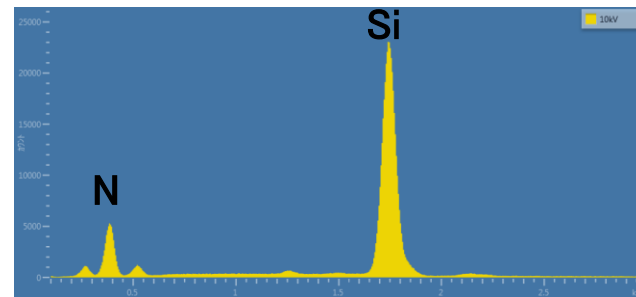
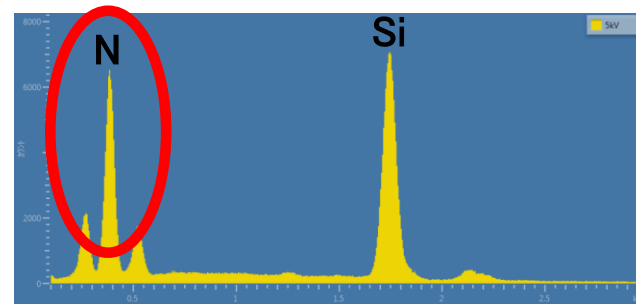
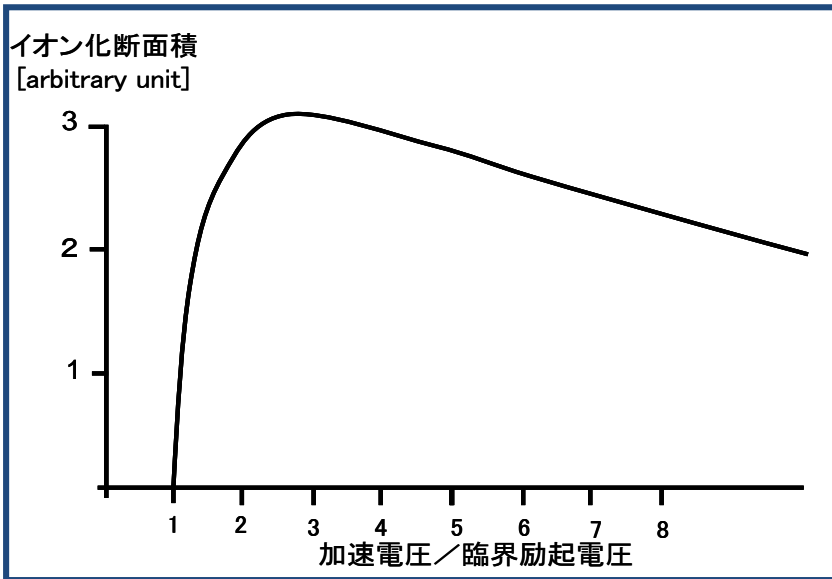


- ・ 未知試料の場合は加速電圧を15kVまたは20kVにします。
- ・ 低加速電圧では空間分解能が向上します。（ピークのオーバーラップに注意）



# 定性分析時の条件（加速電圧②）

未知試料の測定：15kV、20kV  
Na以下の元素の測定：10kV以下



X線が発生しやすいのは、照射エネルギーが臨界励起電圧の2倍から3倍の範囲である。




試料：  
 $\text{Si}_3\text{N}_4$ （窒化珪素）

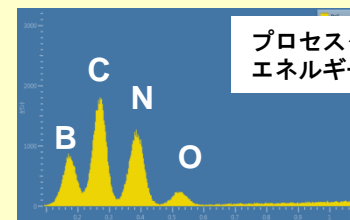
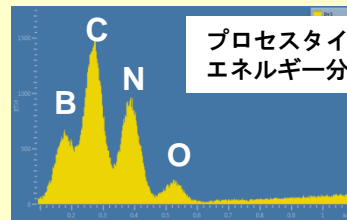


加速電圧を下げることで軽元素の励起効率が上がります。

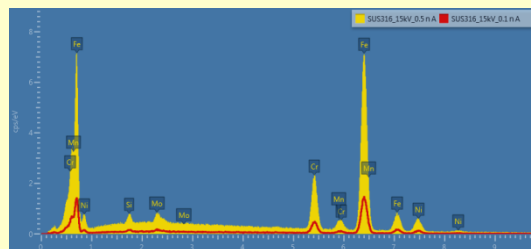
# 定性分析時の条件（プロセスタイム）

通常の定性・定量分析	: 中(P4,P5)
Na以下の軽元素の分析	: 長(P5,P6)
マッピング	: 短(P3,P4)

プロセスタイム	短  長
エネルギー分解能 (eV)	低  高
収集計数率 (cps)	高  低
分析目的	マッピング 定性・定量 軽元素の分析



試料: BN



黄色  
プロセスタイム：短  
収集計数率：高

赤色  
プロセスタイム：長  
収集計数率：低

分析目的に応じて適切なプロセスタイムを選択します。



# 定性分析時の条件（ビーム電流）

デッドタイム	: 20～30%に調整
収集計数率	: 5kcps～8kcps ※（スペクトル）
（スペクトル測定、元素マッピングに適した プロセスタイムを選択した場合）	15kcps～20kcps ※（元素マッピング）

※収集計数率は検出器によって異なります。

ビーム電流とX線発生量、デッドタイム、繰返し再現性、サンプルダメージの関係

ビーム電流	低	→	高
X線発生量	低	→	高
デッドタイム	悪い	→	良い
繰返し再現性	低	→	高
ダメージ コンタミネーション	小	→	大

# 定性分析時の条件（測定時間）

スペクトル測定 (デッドタイム20~30%の場合)	通常	50~100秒
	微量元素	200~400秒
元素マッピング (デッドタイム20~30%の場合)	通常	10~15分
	微量元素	20分以上

繰返し再現性と収集計数率、測定時間の関係

繰返し再現性 悪い → 良い

収集計数率 低 → 高

測定時間 短 → 長

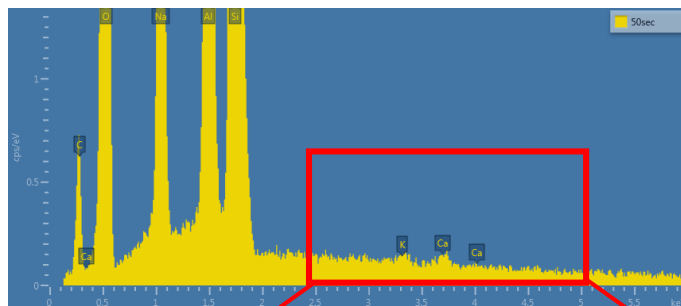
## 測定時間を延ばした時のスペクトルと定量結果

測定試料：鉱物（Albite）

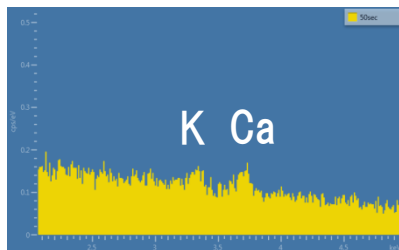
濃度： K 0.1wt%

Ca 0.2wt%

収集計数率：5kcps



測定時間50秒



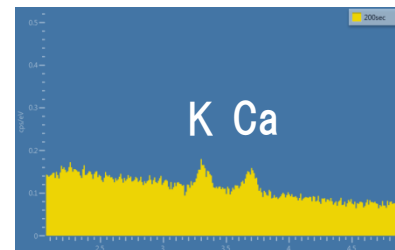
測定時間 50秒

元素	質量濃度 [%]	$\sigma$ [%]
K	0.08	0.04
Ca	0.16	0.04

測定時間 200秒

元素	質量濃度 [%]	$\sigma$ [%]
K	0.12	0.02
Ca	0.17	0.02

測定時間200秒



# 本日のアウトライン

## ■SEM-EDXの分析ノウハウ

- 原理
- 最適条件の選び方
- 定性分析のポイント
- 元素マップのポイント

## ■新型SEM用ウィンドウレス検出器(X-Max<sup>N</sup> Extreme)

## ■SEM-EDXの分析をさらに発展させる分析装置

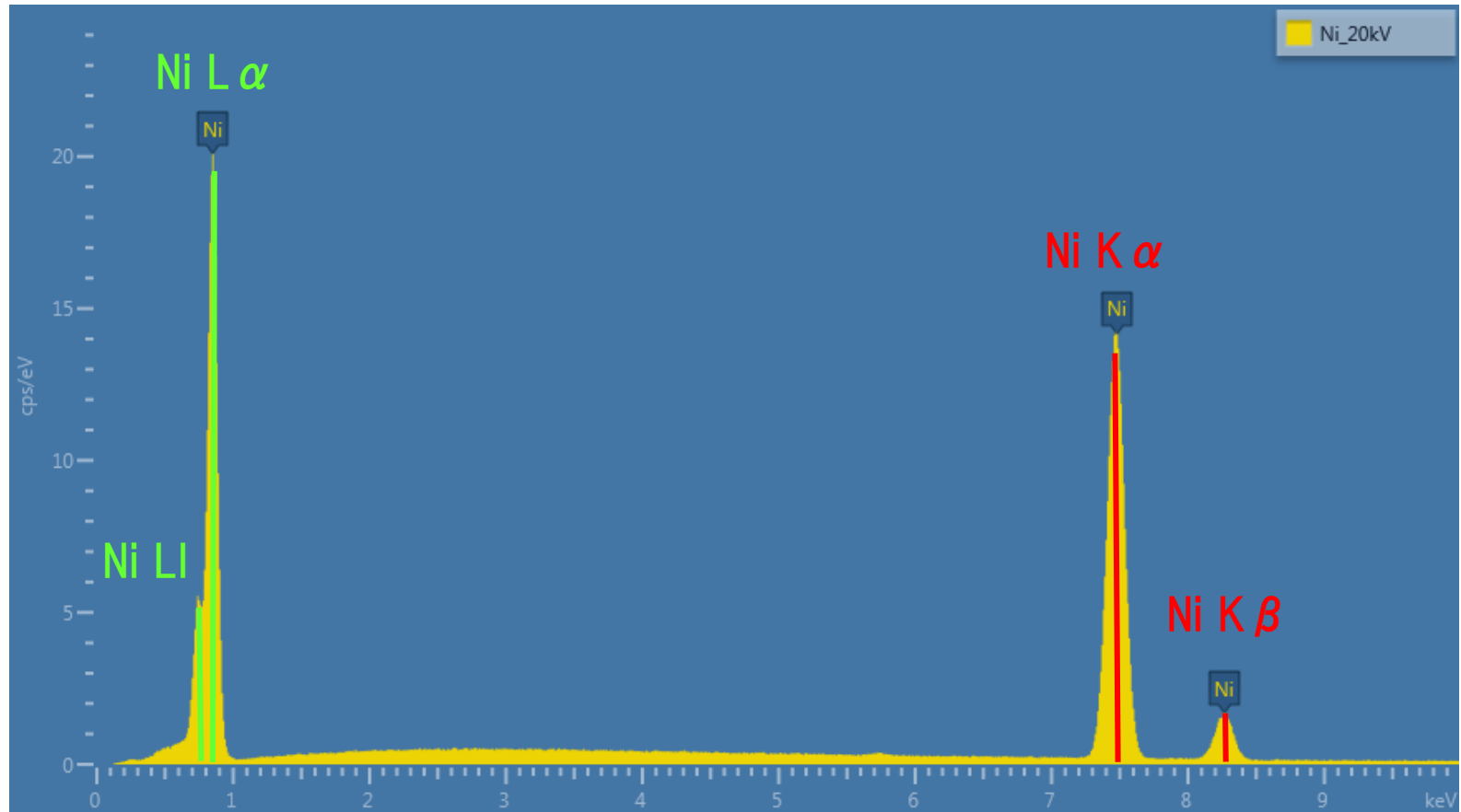
- CL
- ラマン分光測定装置
- GD-OES

# オーバーラップ元素の組み合わせ(例)

	元素	エネルギー値(keV)	元素	エネルギー値(keV)	元素	エネルギー値(keV)
1	O-K $\alpha$	0.526	Cr-L $\alpha$	0.573		
2	N-K $\alpha$	0.392	Ti-L $\alpha$	0.452		
3	F-K $\alpha$	0.677	Fe-L $\alpha$	0.705		
4	Na-K $\alpha$	1.041	Zn-L $\alpha$	1.012		
5	Al-K $\alpha$	1.487	Br-L $\alpha$	1.480		
6	S-K $\alpha$	2.308	Mo-L $\alpha$	2.293	Pb-M $\alpha$	2.345
7	Ti-K $\alpha$	4.511	Ba-L $\alpha$	4.466		
8	Pb-L $\alpha$	10.522	As-K $\alpha$	10.544		
9	Mg-K $\alpha$	1.254	As-L $\alpha$	1.282		
10	Si-K $\alpha$	1.740	W-M $\alpha$	1.775	Ta-M $\alpha$	1.710
11	P-K $\alpha$	2.014	Zr-L $\alpha$	2.042	Pt-M $\alpha$	2.050
12	Au-M $\alpha$	2.123	Nb-L $\alpha$	2.166	Hg-M $\alpha$	2.195



# EDXスペクトルについて



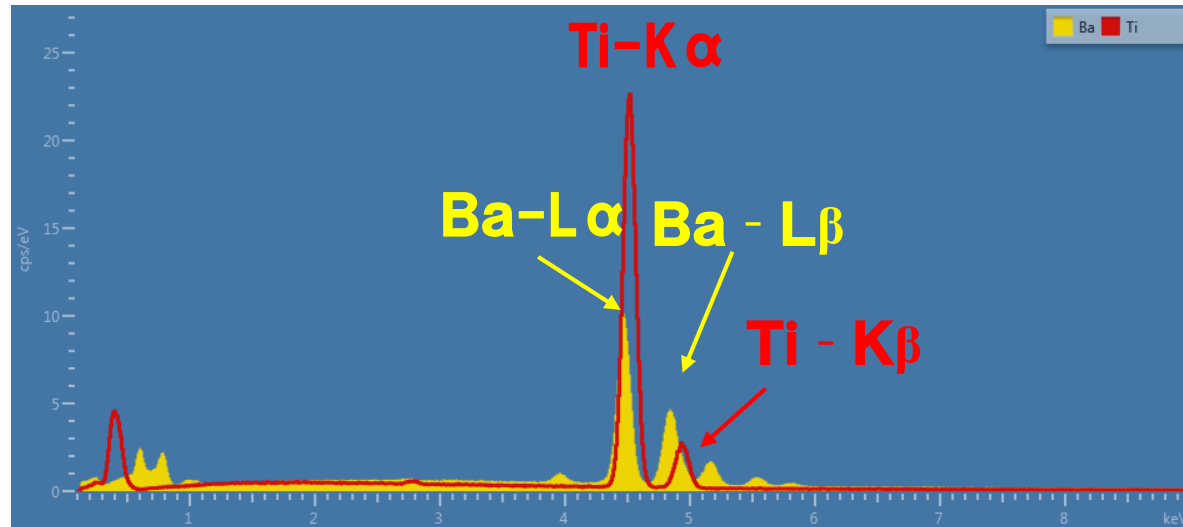
- ◆ 1つの元素から複数のエネルギーの特性X線が発生します。
- ◆  $\alpha$  線、 $\beta$  線の強度比は理論的に決まっています。

# ピークが重なった場合の見分け方

## 方法①

$\alpha$  線、 $\beta$  線のピーク位置  
強度比を確認する方法

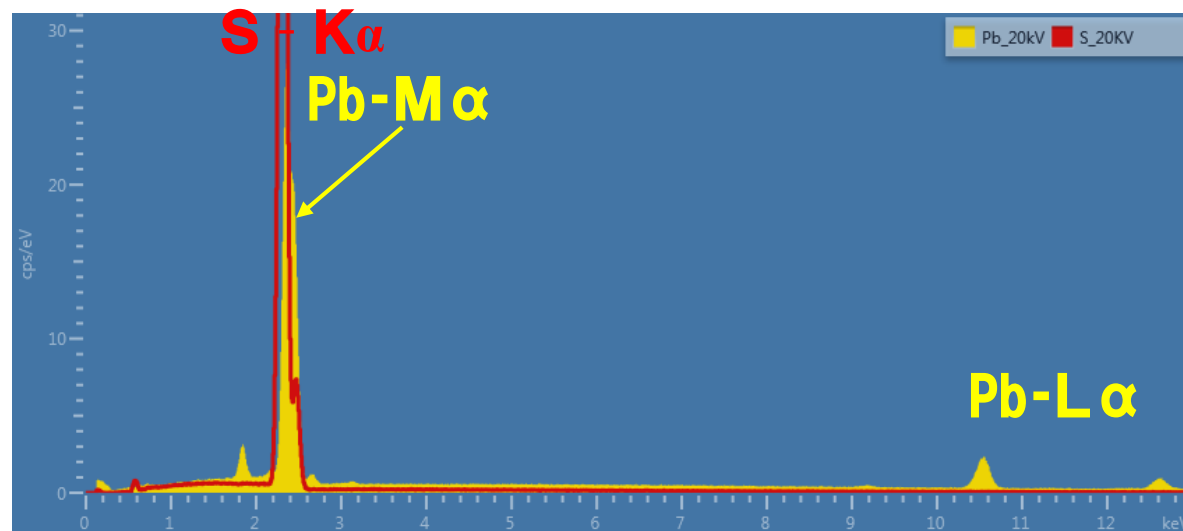
元素組合せ例 Ti、Ba  
Ti-K  $\alpha$  4.511 keV  
Ba-L  $\alpha$  4.466 keV



## 方法②

ピークの重ならない  
線種を確認する方法

元素組合せ例 S、Pb  
S-K  $\alpha$  2.308 keV  
Pb-M  $\alpha$  2.346 keV



# 本日のアウトライン

## ■SEM-EDXの分析ノウハウ

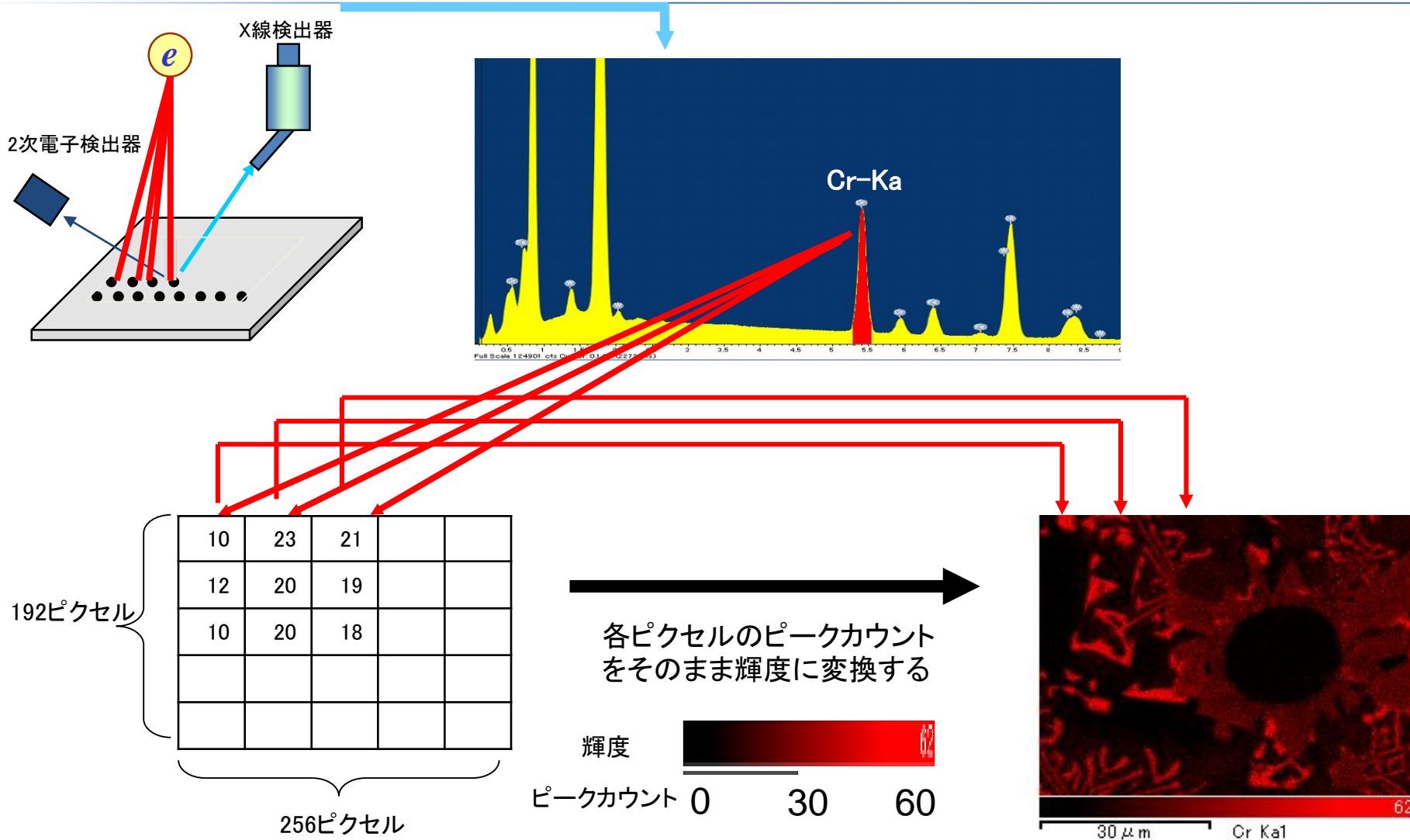
- 原理
- 最適条件の選び方
- 定性分析のポイント
- 元素マップのポイント

## ■新型SEM用ウィンドウレス検出器(X-Max<sup>N</sup> Extreme)

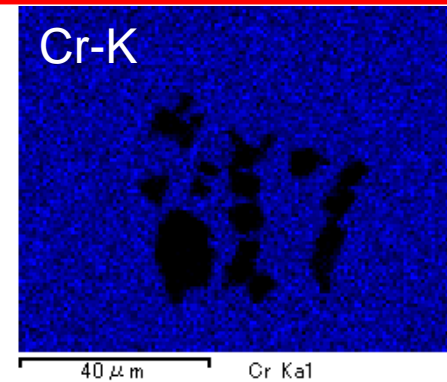
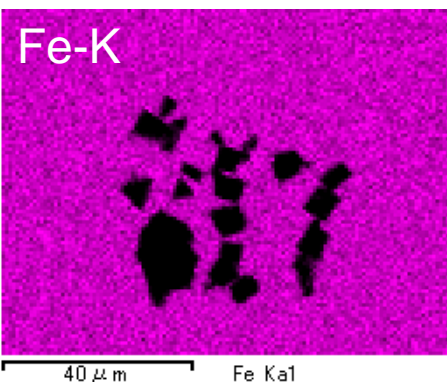
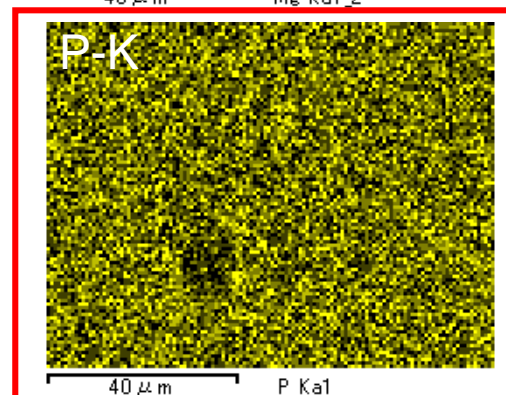
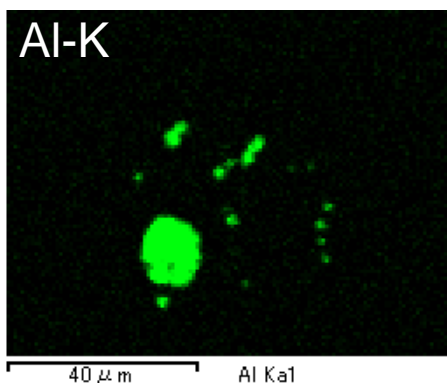
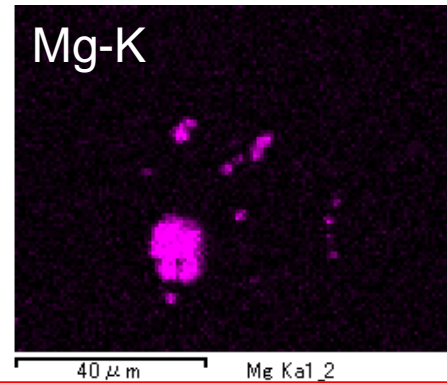
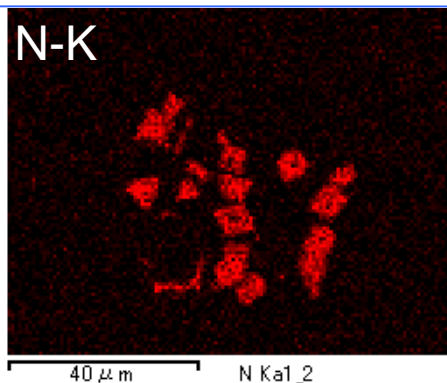
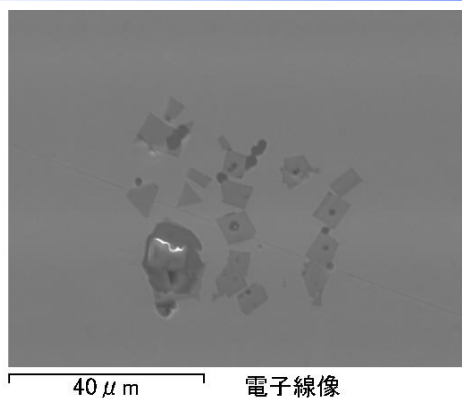
## ■SEM-EDXの分析をさらに発展させる分析装置

- CL
- ラマン分光測定装置
- GD-OES

# 通常の元素マップ描画

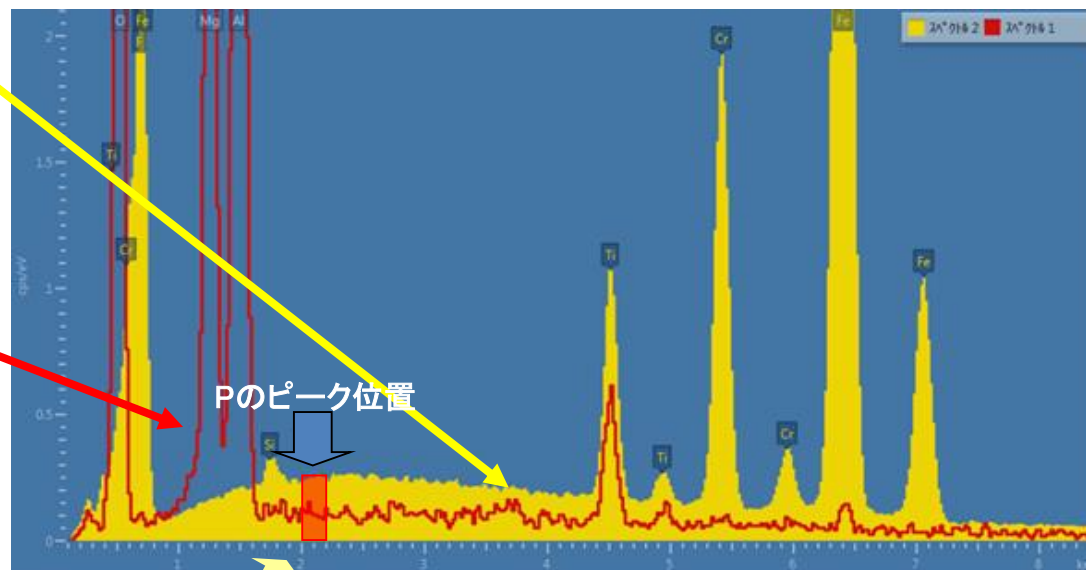
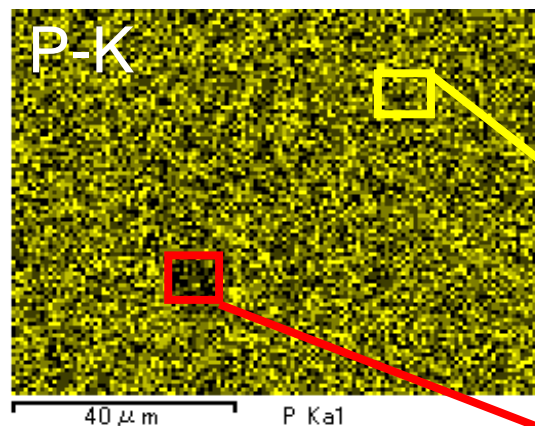


# マッピング結果を見る時の注意点



測定試料：鉄鋼（介在物）  
加速電圧：15kV

# 濃度の低い元素のマッピング結果を見る時の注意点



マッピング像からは、元素のある・なしを判断できません。  
→元素のある・なしはスペクトルから確認する必要があります。



# 本日のアウトライン

## ■SEM-EDXの分析ノウハウ

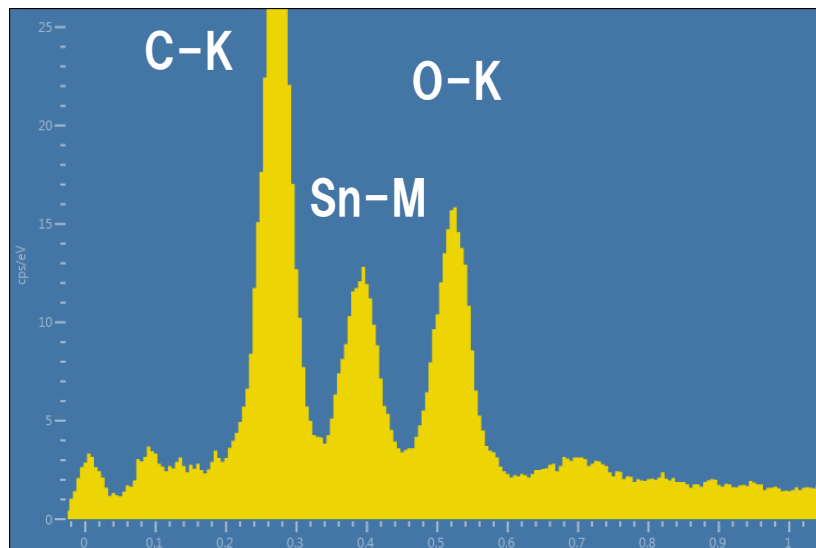
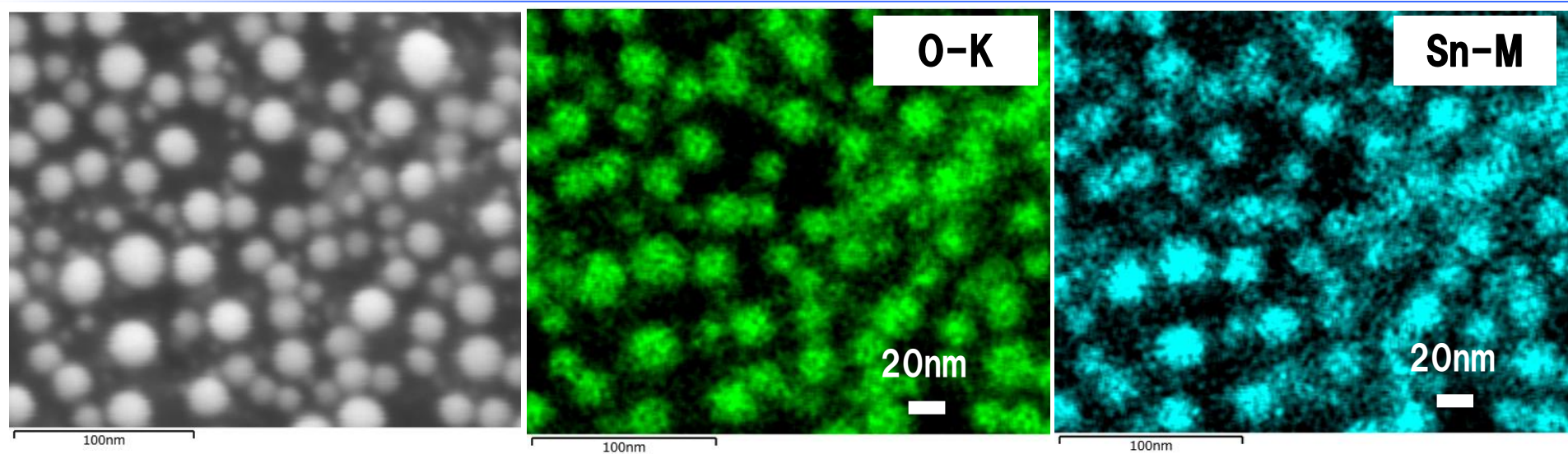
- ・原理
- ・最適条件の選び方
- ・定性分析のポイント
- ・元素マップのポイント

## ■新型SEM用ウィンドウレス検出器(X-Max<sup>N</sup> Extreme)

## ■SEM-EDXの分析をさらに発展させる分析装置

- ・CL
- ・ラマン分光測定装置
- ・GD-OES

# 超高空間分解能分析例（倍率x400k）

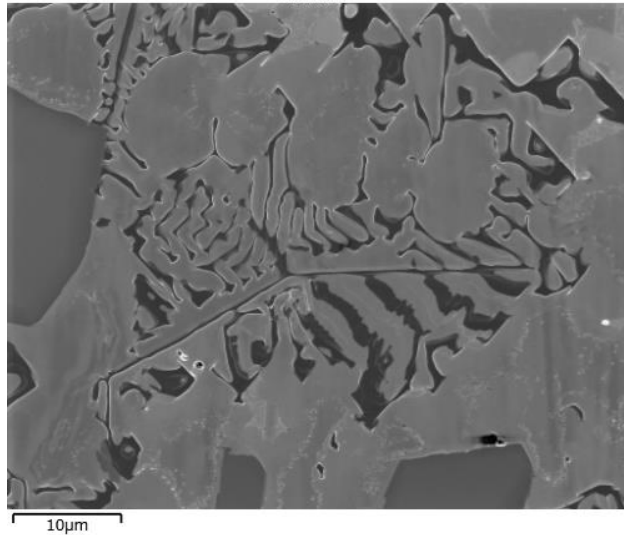


試料: Snボール  
加速電圧: 2kV  
倍率: x400k  
測定時間: 10min

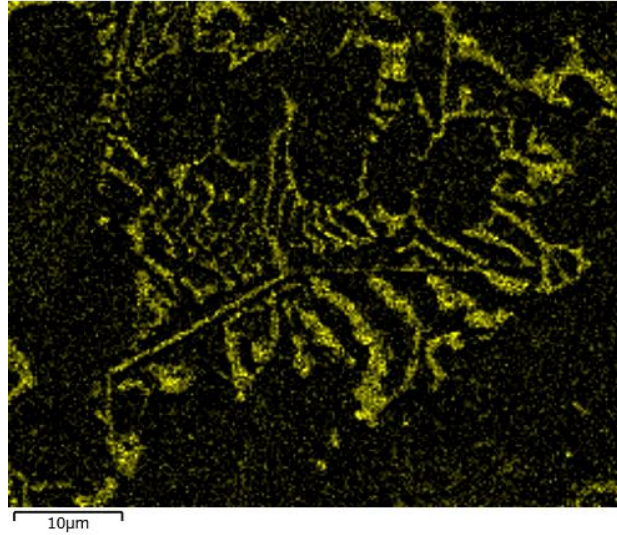
低加速電圧(2kV) による、  
高倍率元素マップが短時間で分析可能

# 軽元素(B)の高速元素マップ(測定時間1分)

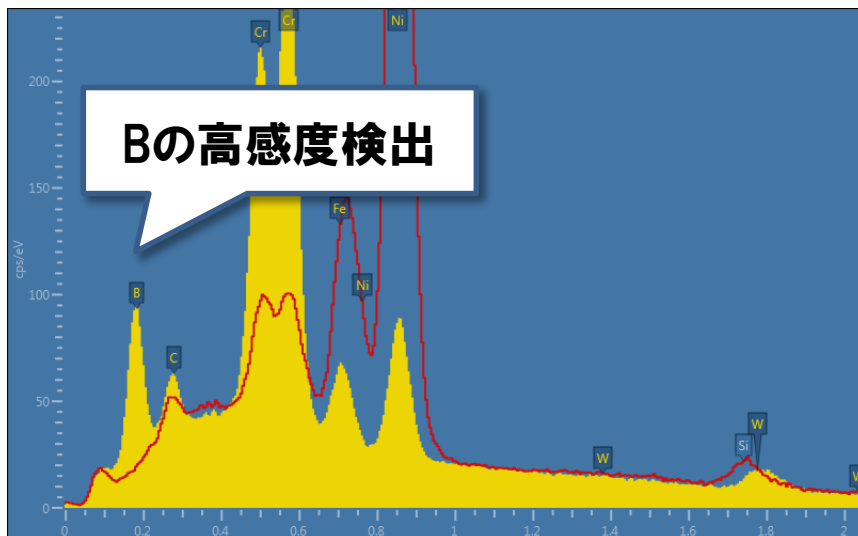
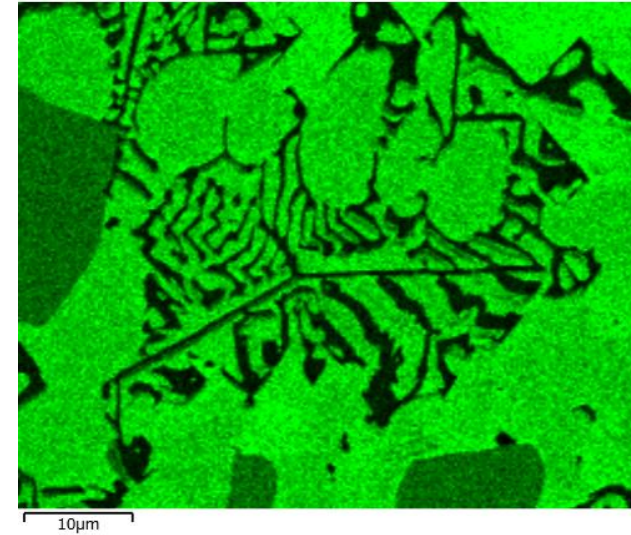
電子線像 19



B Kα1\_2



Ni La1\_2

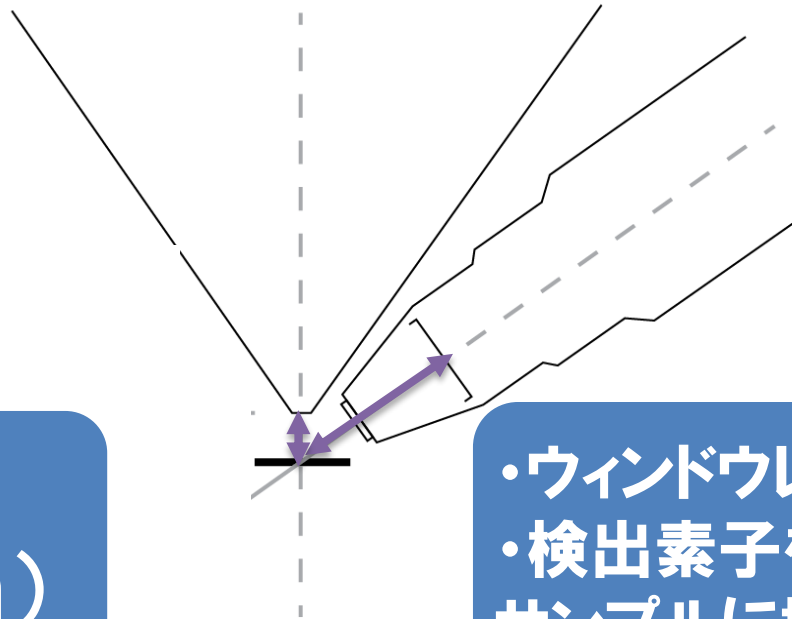


試料: Ni合金  
加速電圧: 3kV  
測定時間: 1min

軽元素(B)の元素マップを**1分**で測定可能

# 新型検出器 X-Max Extremeの特長

**短WD**  
(15mm→4mm)



・ウィンドウレス  
・検出素子を限界まで  
サンプルに接近して配置

- ・SEM分解能、EDX空間分解能の向上
- ・高角度反射電子像等の多彩なSEM画像から分析位置を指定可能

- ・軽元素(Li、B、N)の高感度検出
- ・高立体角化による短時間低ダメージの分析が可能

# 本日のアウトライン

## ■SEM-EDXの分析ノウハウ

- ・原理
- ・最適条件の選び方
- ・定性分析のポイント
- ・元素マップのポイント

## ■新型SEM用ウィンドウレス検出器(X-Max<sup>N</sup> Extreme)

## ■SEM-EDXの分析をさらに発展させる分析装置

- ・CL
- ・ラマン分光測定装置
- ・GD-OES

# SEM+EDXの分析をさらに発展させる分析装置

CL



SEM-EDX



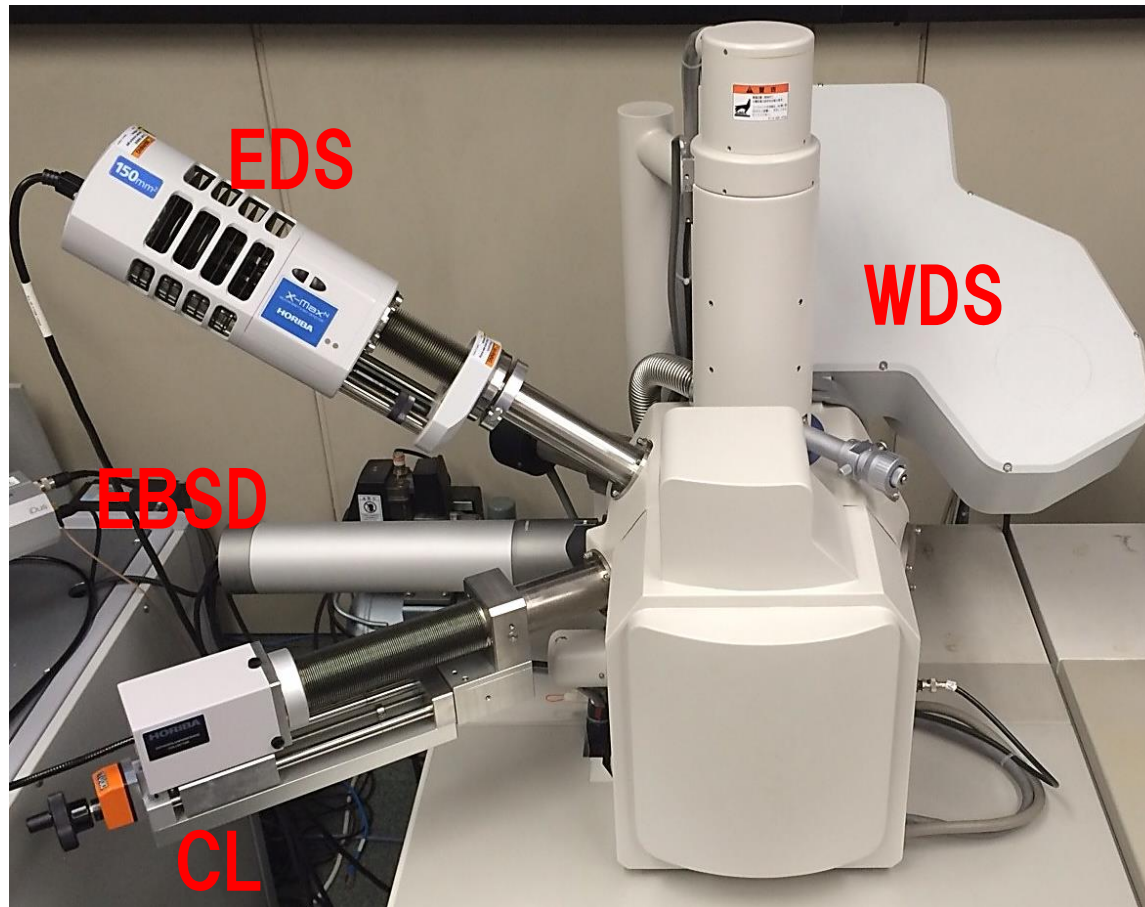
GD-OES

ラマン分光装置





# カソードルミネッセンス(CL) 分析装置とは



EDXと同一箇所の発光特性や結晶情報を分析可能

# CLから得られる情報

材料	代表例	主な応用分野	評価項目
半導体	Si, SiGe, SiC	電子デバイス、太陽電池、 光デバイス(LD, LED)	欠陥、転位、不純物、 組成、キャリア濃度
	GaN, InGaN, AlGaN, AlN, AnSe、GaAs, InP		
蛍光体	BAM, ZnS, 蛍光合成物	光デバイス(LD, LED)、 蛍光体	希土類価数、不純物
酸化物/誘電体	SiO <sub>2</sub> , MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZnO, BaTiO <sub>3</sub> , PZT, ITO, IZO	酸化膜、光ファイバー キャパシタ、電子デバイス、 透明電極	酸素欠損、結晶粒界/ 結晶性、不純物
その他	生体、鉱物、炭素材料	(ダイヤモンド)	

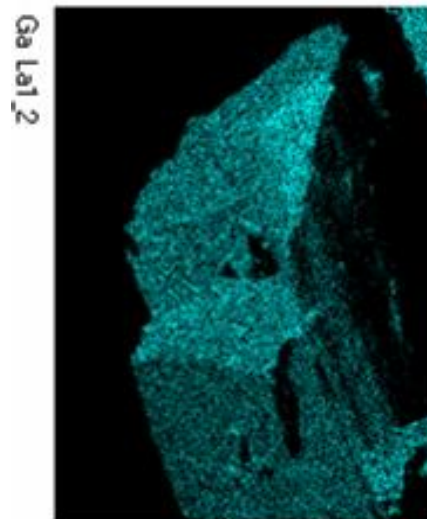
# CLとEDXの同一箇所測定

## EDX元素マップ

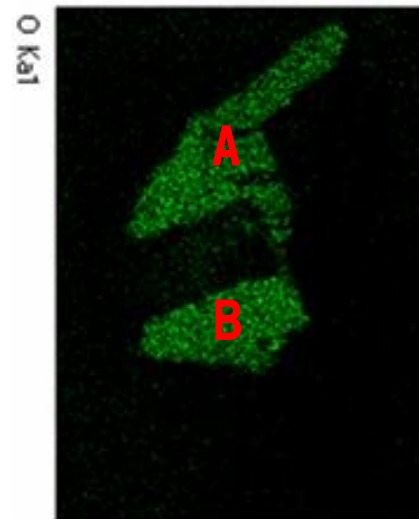
## CL像



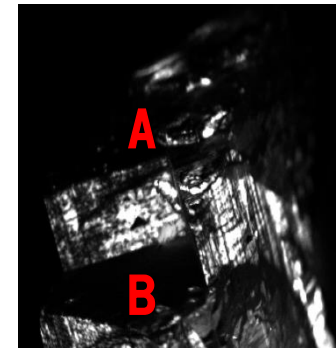
SEM像



Gaの分布図



Oの分布図



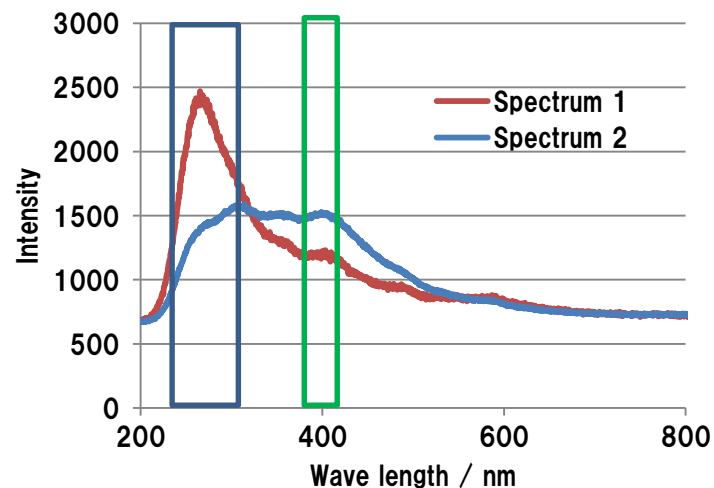
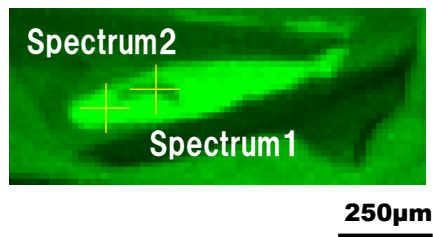
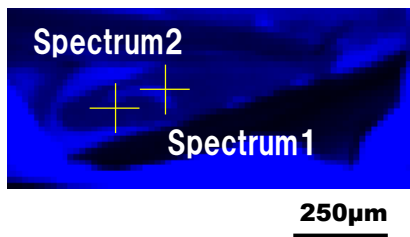
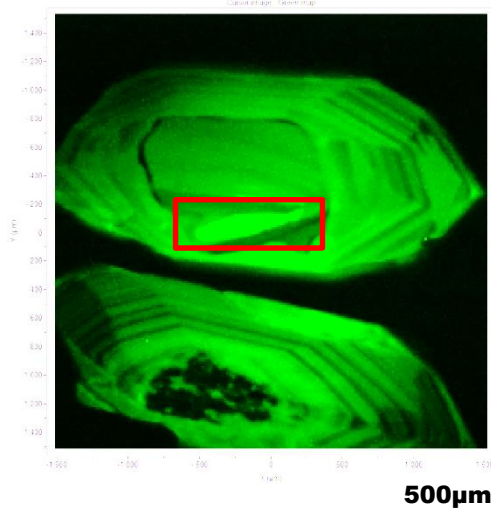
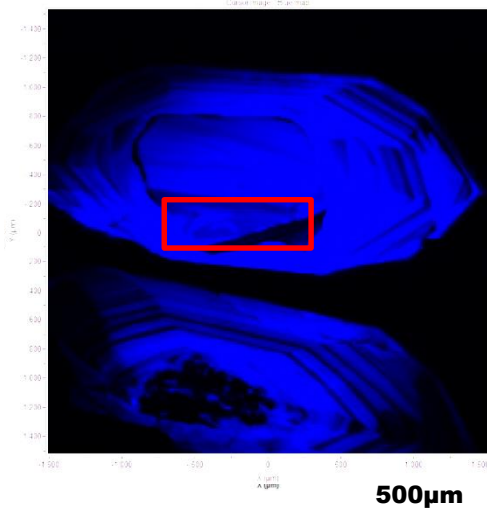
CL像(370nm)

Gaの発光強度が弱いのはGaの酸化が原因と推測される

# CLマッピングによる鉱物の分析

237.34–303.16nm

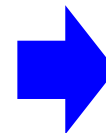
375.63–428.24nm



**CLスペクトルマップでより結晶欠陥や不純物の分布がわかる**

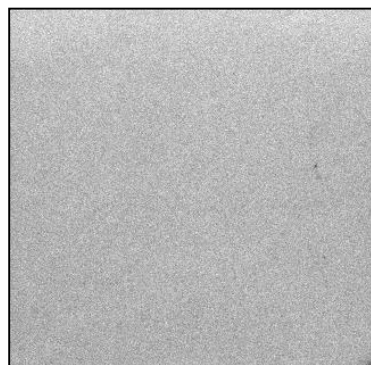
# CLマップによる化合物半導体（GaN）の欠陥評価

貫通転位などの欠陥の密度を評価

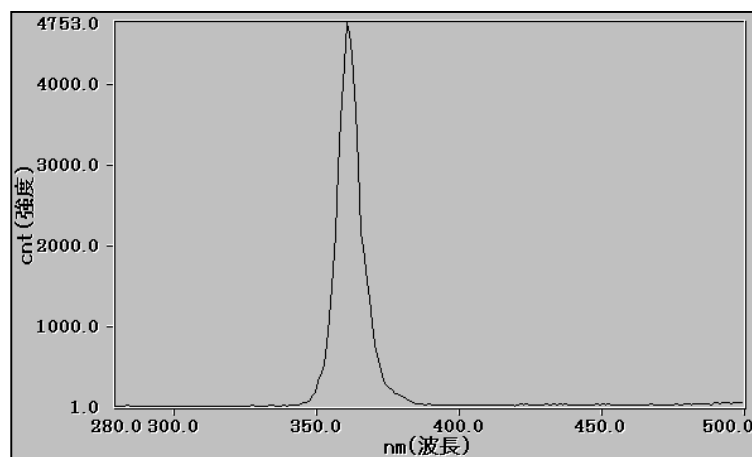


歩留りの向上

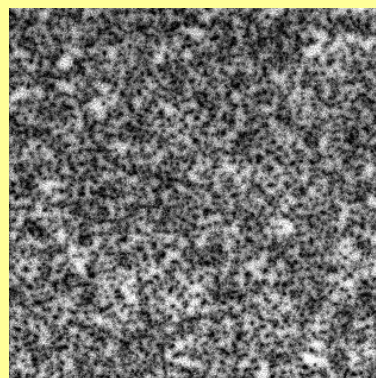
サンプル：GaN  
加速電圧：3KV



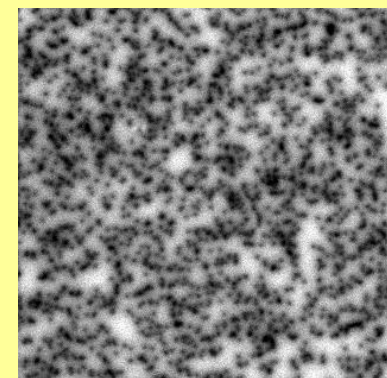
SEM像



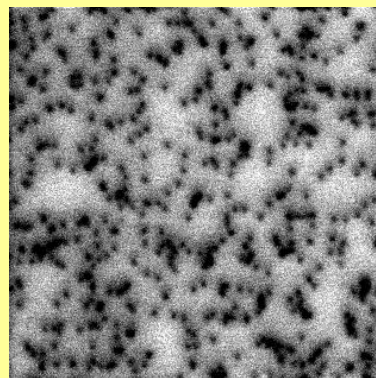
CLスペクトル



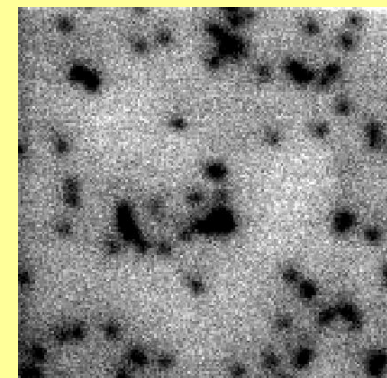
x5000



x10000



x20000



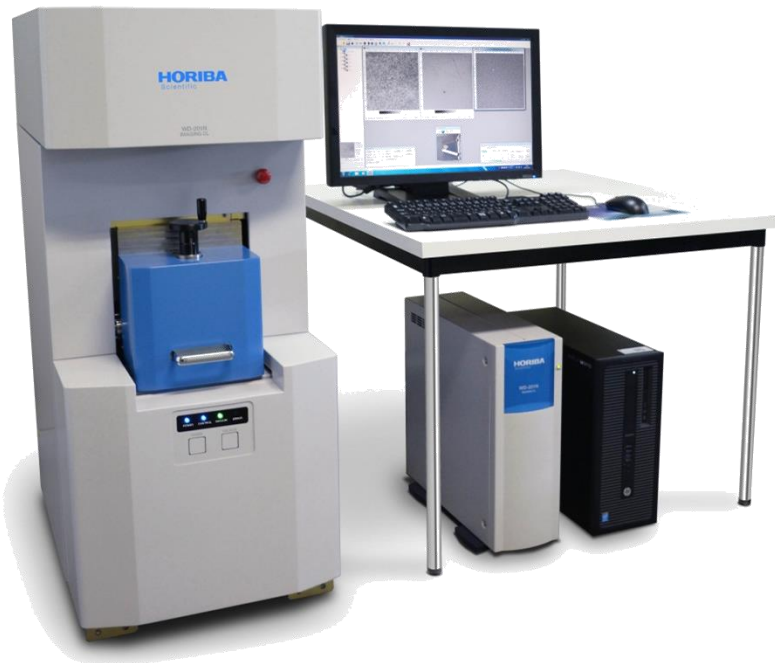
x45000

CL像 (362nm)



# Imaging CL

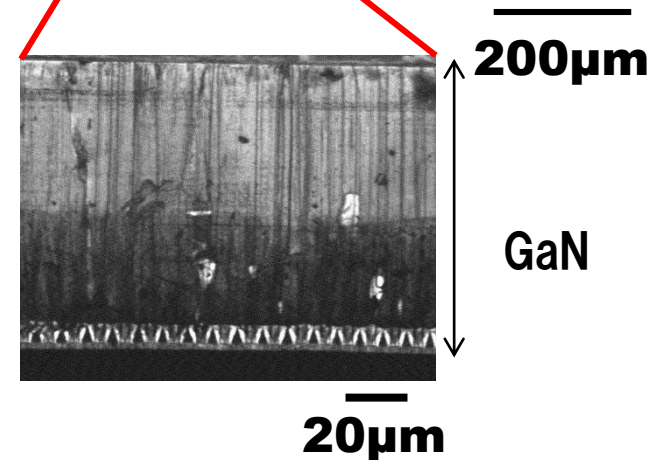
**低倍率(x100倍)で高解像CL像(10k x10k pixel)を収集**



## GaN基板の断面CL像



デジタルズーム



**広範囲CL画像からデジタルズームで  
転位の分布の様子を容易に観察可能**



# 本日のアウトライン

## ■SEM-EDXの分析ノウハウ

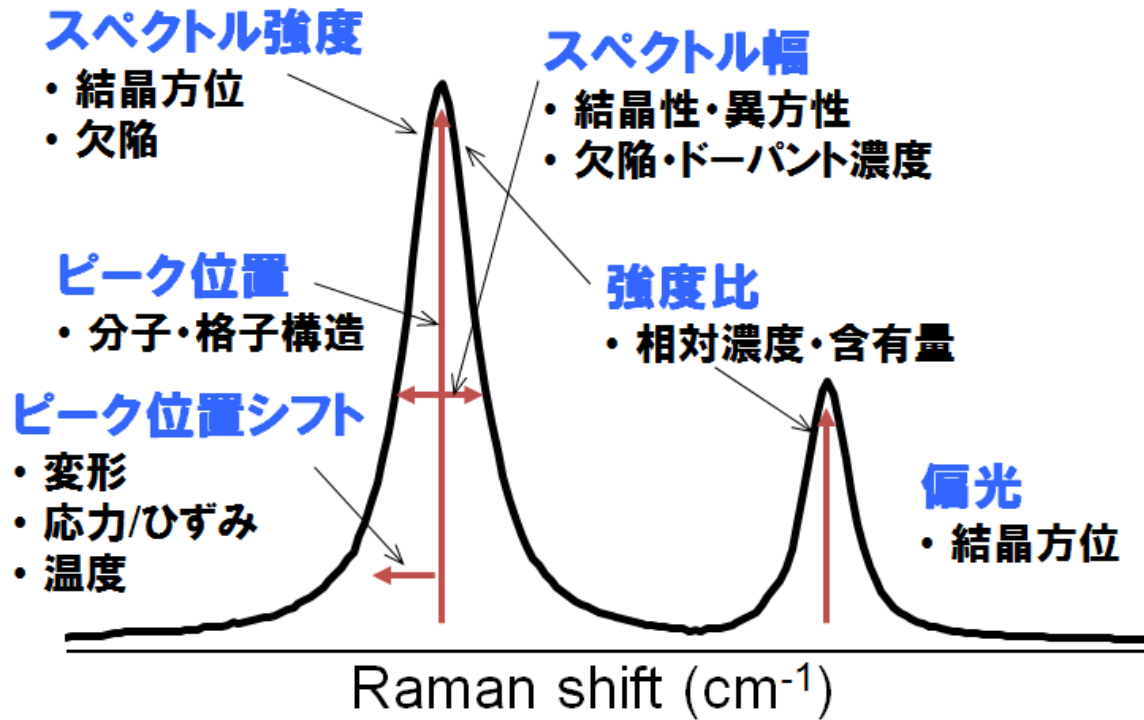
- 原理
- 最適条件の選び方
- 定性分析のポイント
- 元素マップのポイント

## ■新型SEM用ウィンドウレス検出器(X-Max<sup>N</sup> Extreme)

## ■SEM-EDXの分析をさらに発展させる分析装置

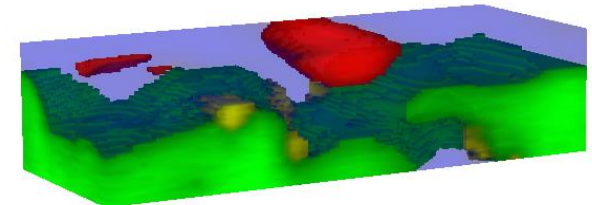
- CL
- ラマン分光測定装置
- GD-OES

# ラマン分光測定装置とは



LabRAM HR Evolution

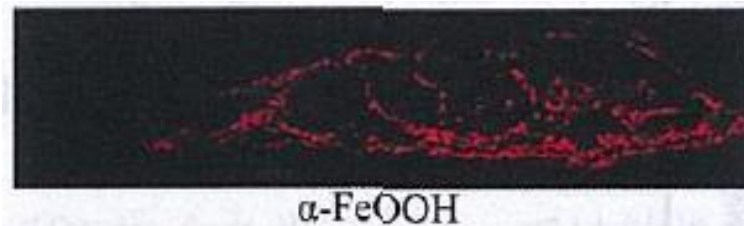
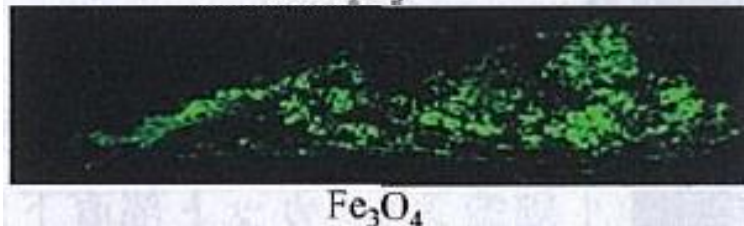
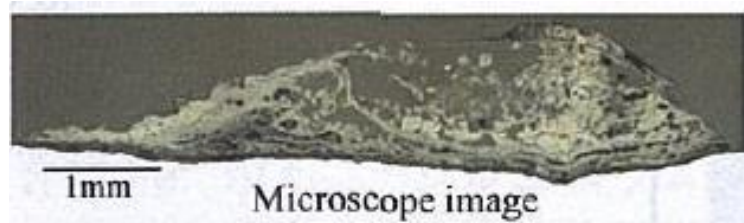
光沢紙のコーティング層  
共焦点光学系による3Dマップ



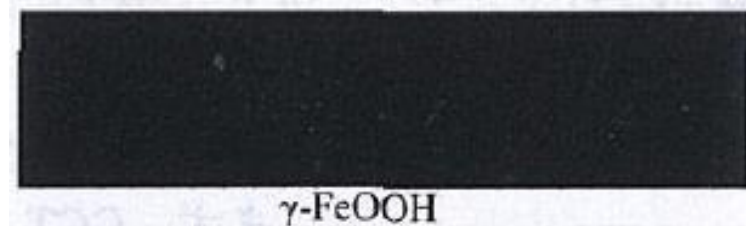
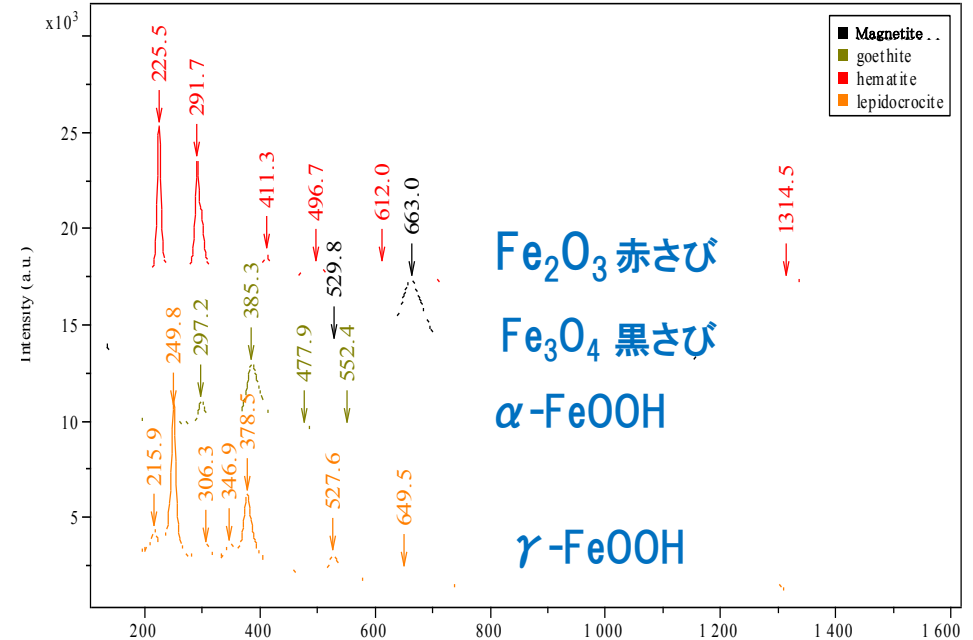
- シリコン
- セルロース (paper)
- スチレン・ブタジエン

EDXによる元素情報に加え化合物、結晶性の情報等が得られる

# ラマンによる化合物マッピング



## 試料: 塗装膜下の腐食生成物



同一組成であっても結晶構造が異なる場合、化合物を判別可能！

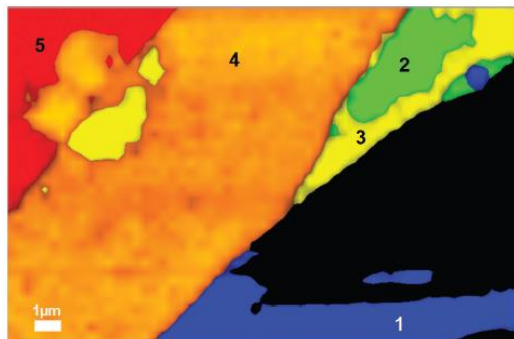
マッピング像引用

吉岡信明, 吉田敦紀. "ラマンイメージングによる塗膜下腐食挙動の解析". 材料と環境 Vol.64, No.6. 腐食防食学会, 2015, p.251-258

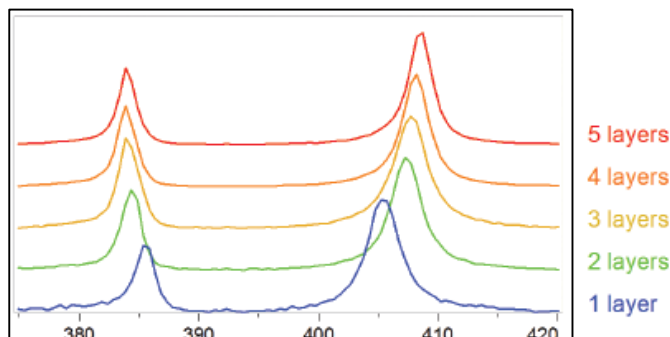
35

# ラマン、SEM-EDXによるMoS<sub>2</sub>の層数測定

ラマンマッピングイメージ



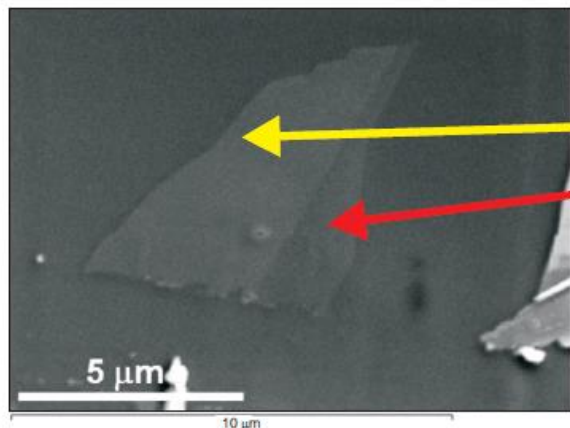
ラマンスペクトル



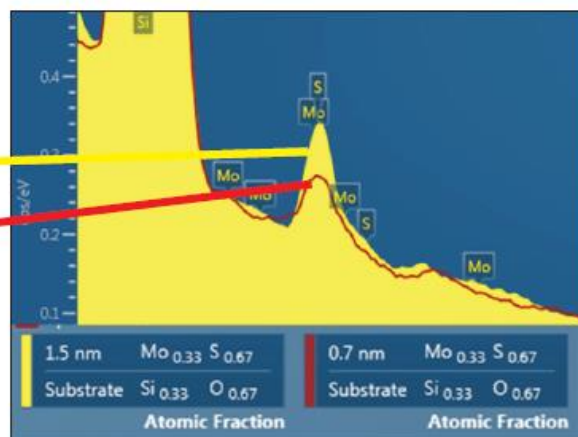
Raman shift ( cm-1 )

ラマンスペクトルのピーク位置からMoS<sub>2</sub>の層数がわかる。  
グラフェン等の層数も計測可能

SEM像



EDXスペクトル



レイヤープローブソフトにより  
MoS<sub>2</sub>の膜厚が計測可能！

MoS<sub>2</sub>1層: 膜厚約0.7nm

1.5 nm	Mo <sub>0.33</sub>	S <sub>0.67</sub>
Substrate	Si <sub>0.33</sub>	O <sub>0.67</sub>

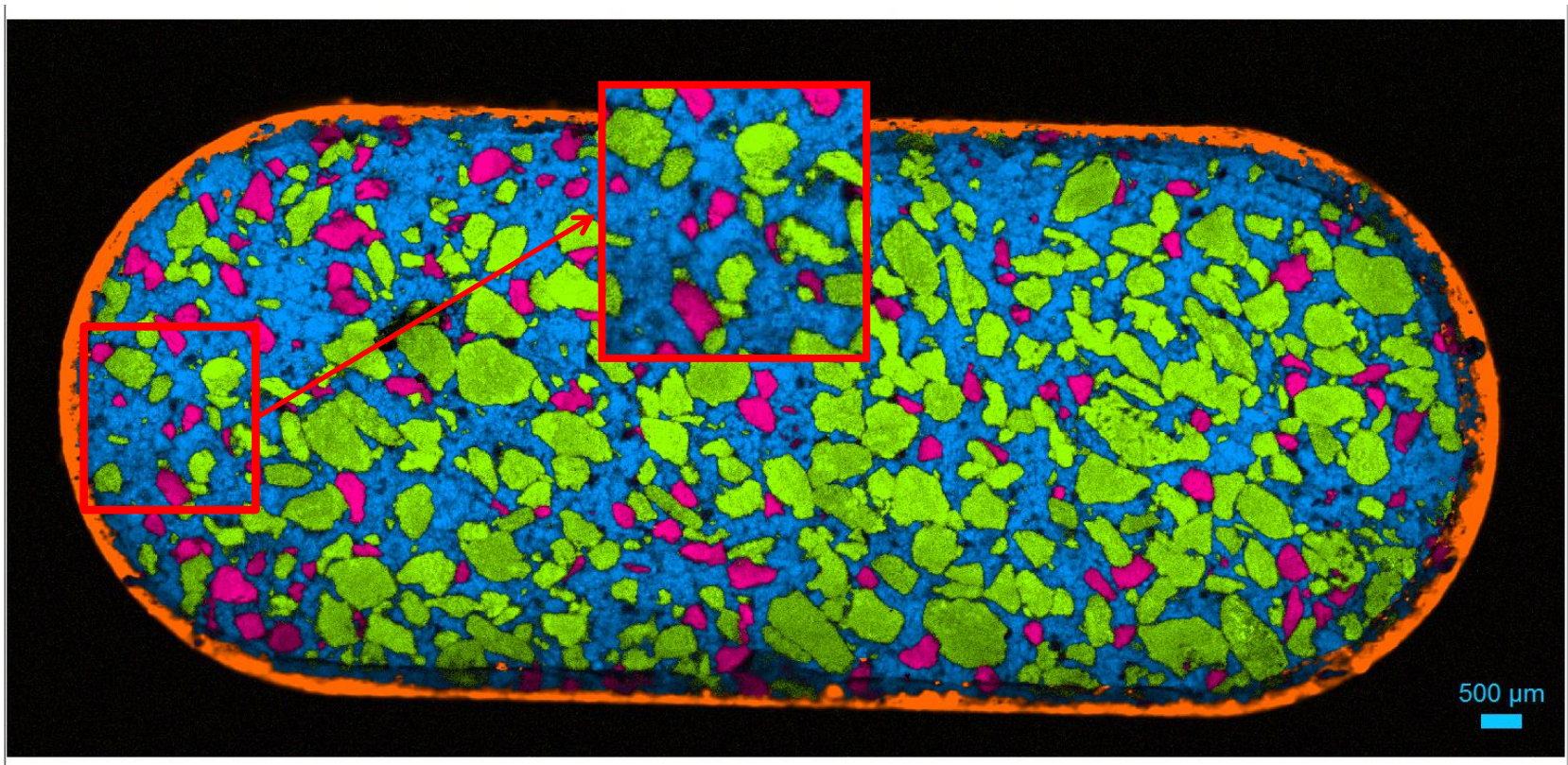
  

0.7 nm	Mo <sub>0.33</sub>	S <sub>0.67</sub>
Substrate	Si <sub>0.33</sub>	O <sub>0.67</sub>



# 高解像度・高速ラマンマッピング

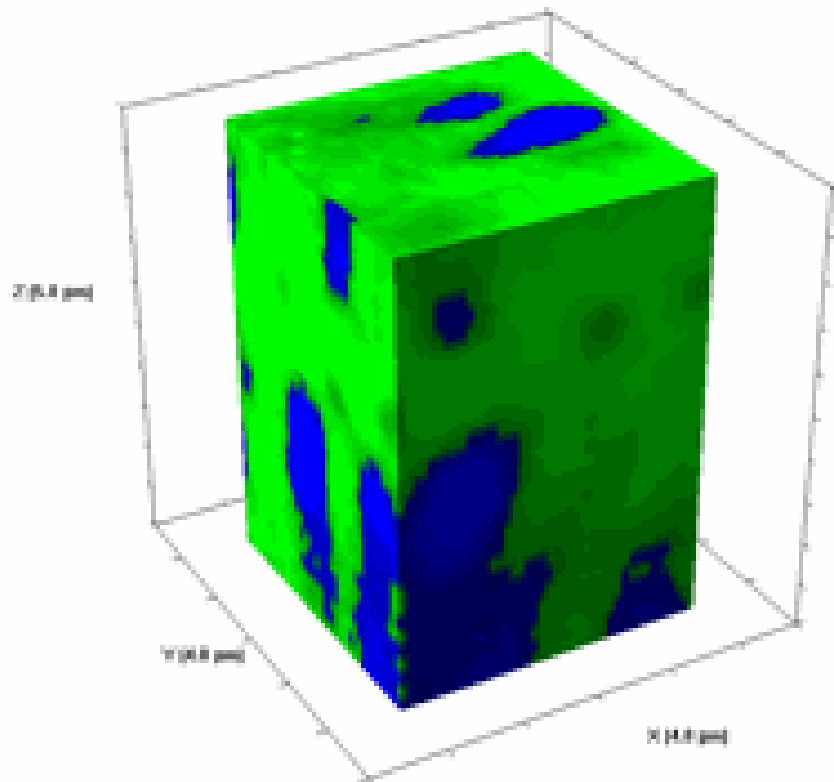
高解像度イメージ: 医薬品錠剤  
( $> 2,600,000$  スペクトル)



解像度: 2600x1000

# ラマン高速3次元イメージング

## HDPE中のBaSO<sub>4</sub>



■ BaSO<sub>4</sub>  
■ HDPE

試料: ポリマー中BaSO<sub>4</sub>ビーズ  
露光時間: 0.05s  
測定間隔: 0.2 μm  
測定ポイント数: 13,320

# 本日のアウトライン

## ■SEM-EDXの分析ノウハウ

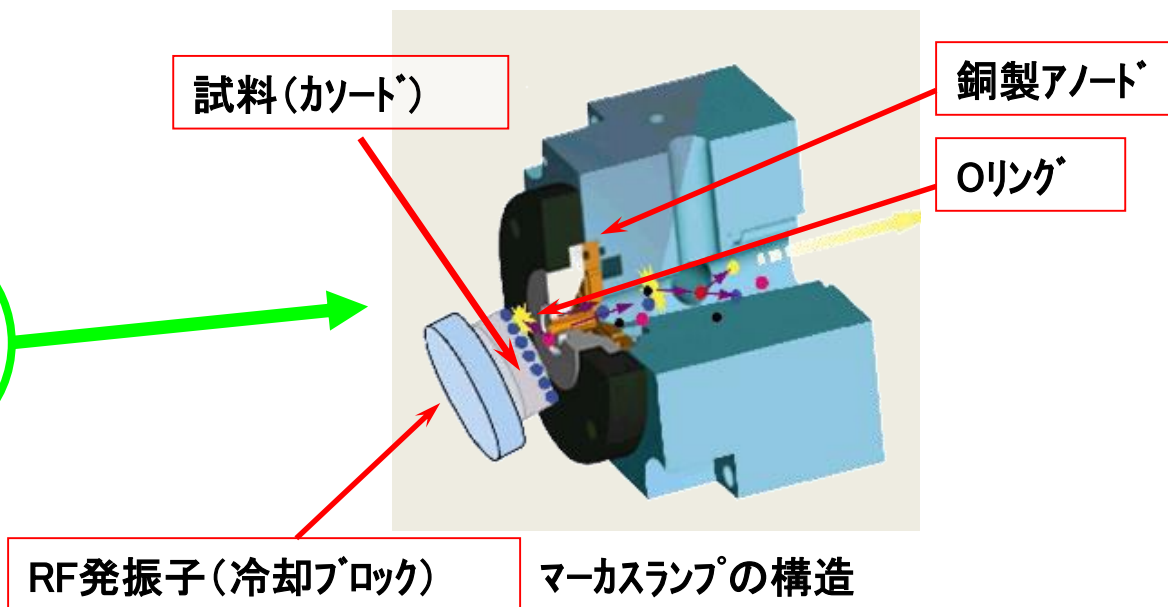
- 原理
- 最適条件の選び方
- 定性分析のポイント
- 元素マップのポイント

## ■新型SEM用ウィンドウレス検出器(X-Max<sup>N</sup> Extreme)

## ■SEM-EDXの分析をさらに発展させる分析装置

- CL
- ラマン分光測定装置
- GD-OES

# GD-OESとは



## 試料の深さ方向における元素の定性・定量分析

- 測定できる元素 → H～U
- 感度(検出下限) → 数 10 ppm ～
- 深さ方向分解能 → 数 nm ～

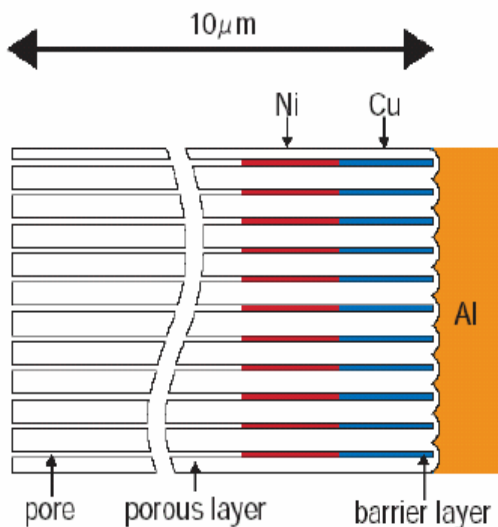
**深さ方向の元素濃度分布が高い深さ分解能で迅速に測定可能**



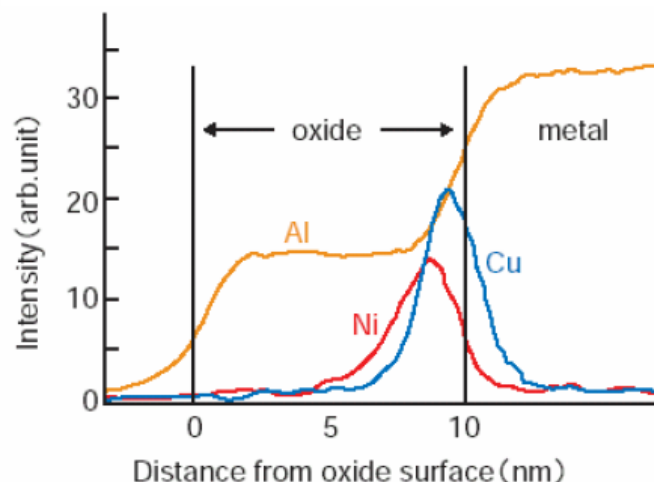
# EDXとの比較例

～アルマイトのポーラス層をCu・Niで封込処理試料～

## 測定試料の断面構造

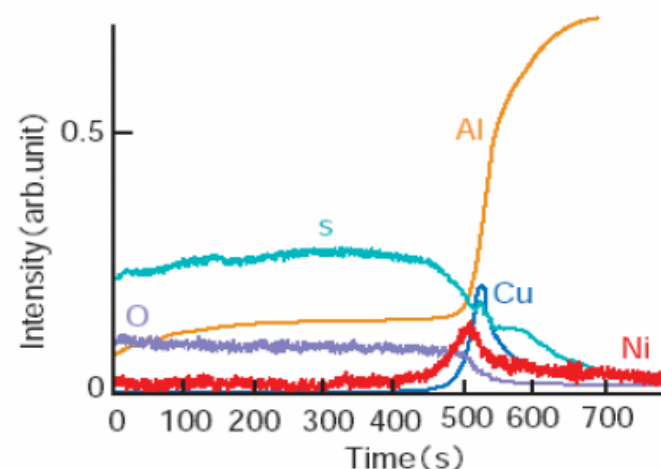


## SEM-EDX、EPMA



✓測定時間 数十分～数時間  
→断面出し、樹脂包埋、  
研磨の前処理が必要

## GD-OES

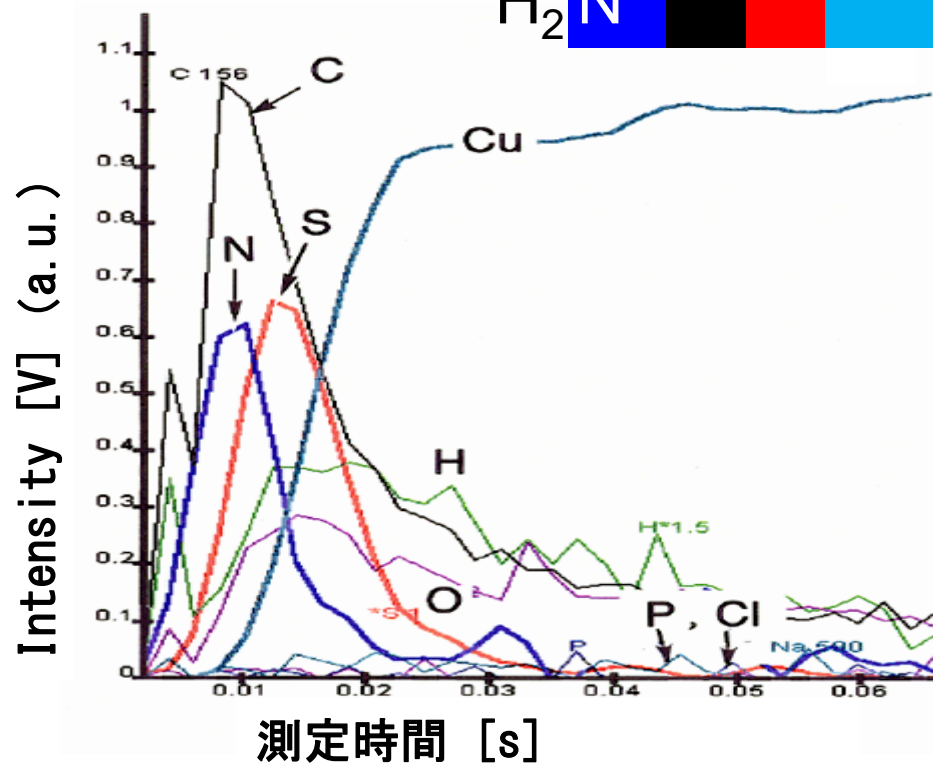
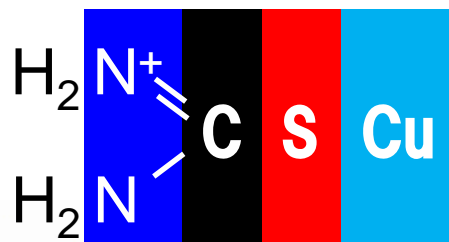


✓測定時間 12分

10 μmの厚い皮膜のデプスプロファイルを前処理なく迅速に測定可能

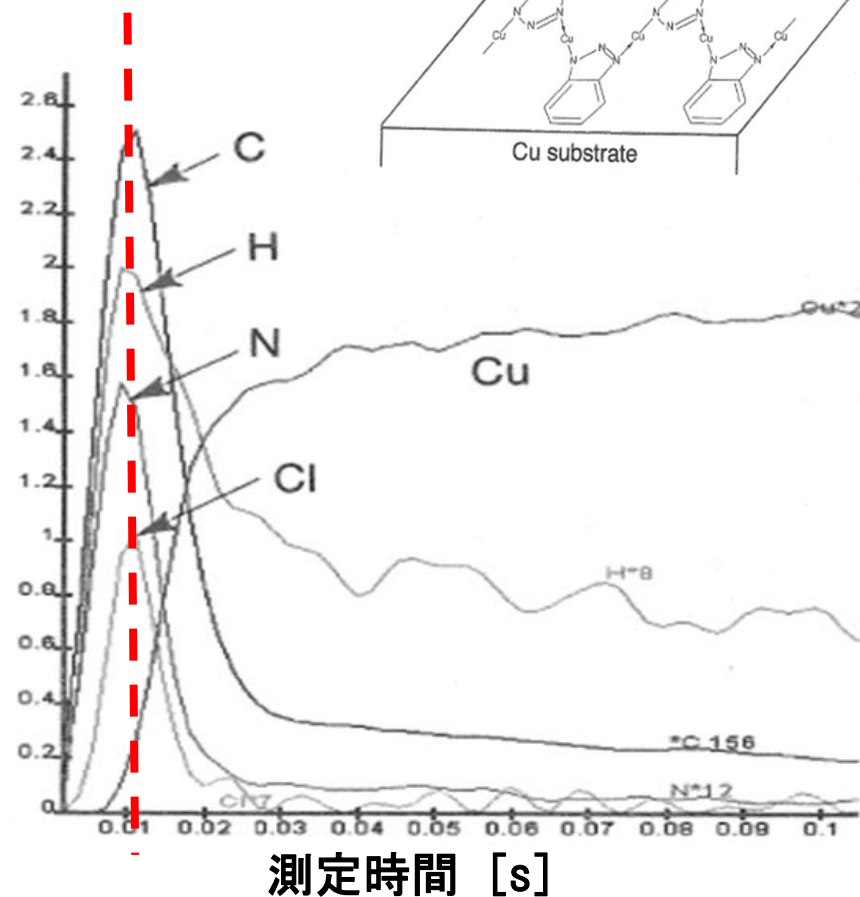
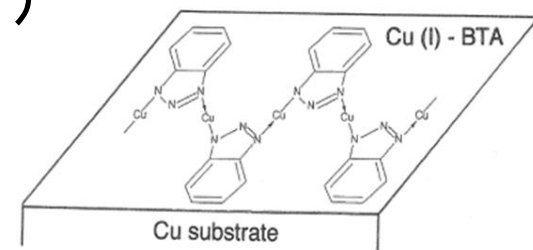
# GD-OES による高精度深さ分解能分析

## チオ尿素 ( 垂直配置 )



## rf-GD-OESの定性分析結果

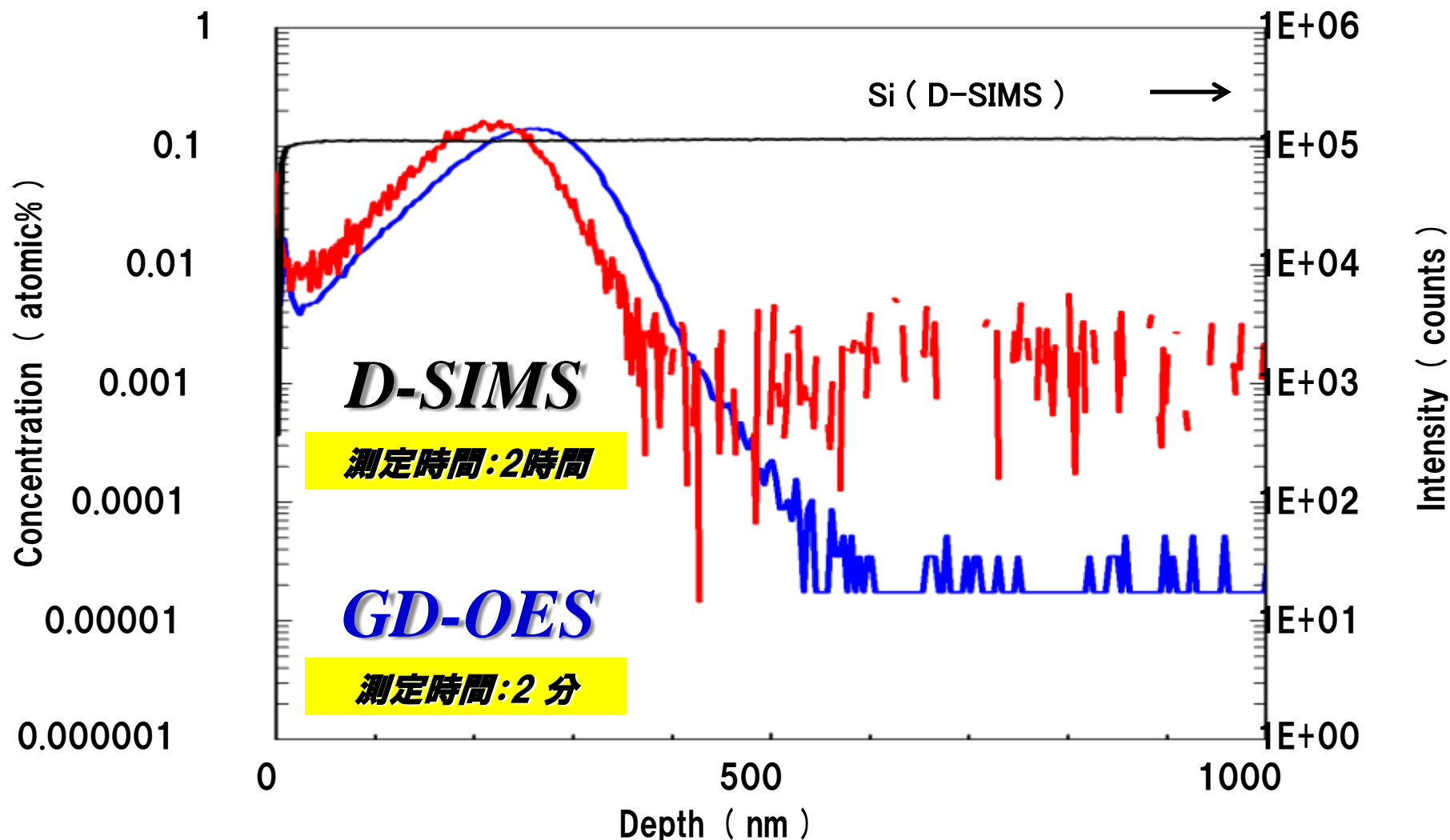
## ベンゾトリアゾール ( 平面配置 )



# GD-OES によるBの分析

## < Bイオン注入Siウェハ:Bの注入深さ評価>

<データご提供:東レリサーチセンター>



# まとめ

## ■ 分析を行う上での注意事項

### 最適条件の設定

加速電圧、プロセスタイム、ビーム電流  
測定時間の設定を適切に

(分析条件が適切でない場合、含有しているはずの元素を見落とす場合がある)

### 定性分析

ピークのオーバーラップに注意

(適合スペクトルで重なるピークを判別可能)

### 定量分析

凹凸・薄膜・偏析試料を定量分析する場合は注意が必要

### マッピング

濃度の低い元素マッピングはBGの影響を受ける可能性あり

## ■ 表面分析装置は発展途上

- ・ 空間分解、検出感度、分析スピードが日進月歩で向上

分析のご相談を承ります。 ぜひブースへお越しください。

© 2016 HORIBA, Ltd. All Right Reserved  
無断転載・複写複製について

本資料の内容の一部あるいは全部を  
当社の許可なく無断で転載したり変更  
したりすることは、固くお断りします。