

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^N 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)

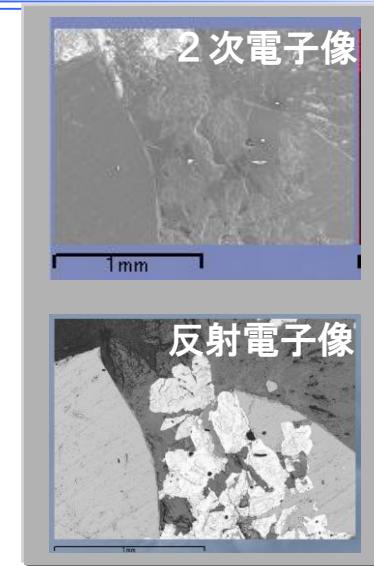
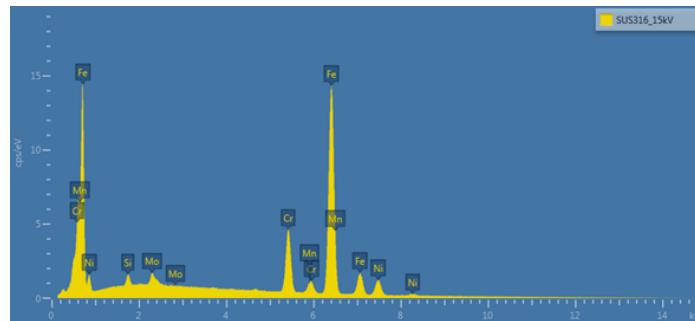
エネルギー分散型X線分析法
Energy Dispersive X-ray Spectroscopy



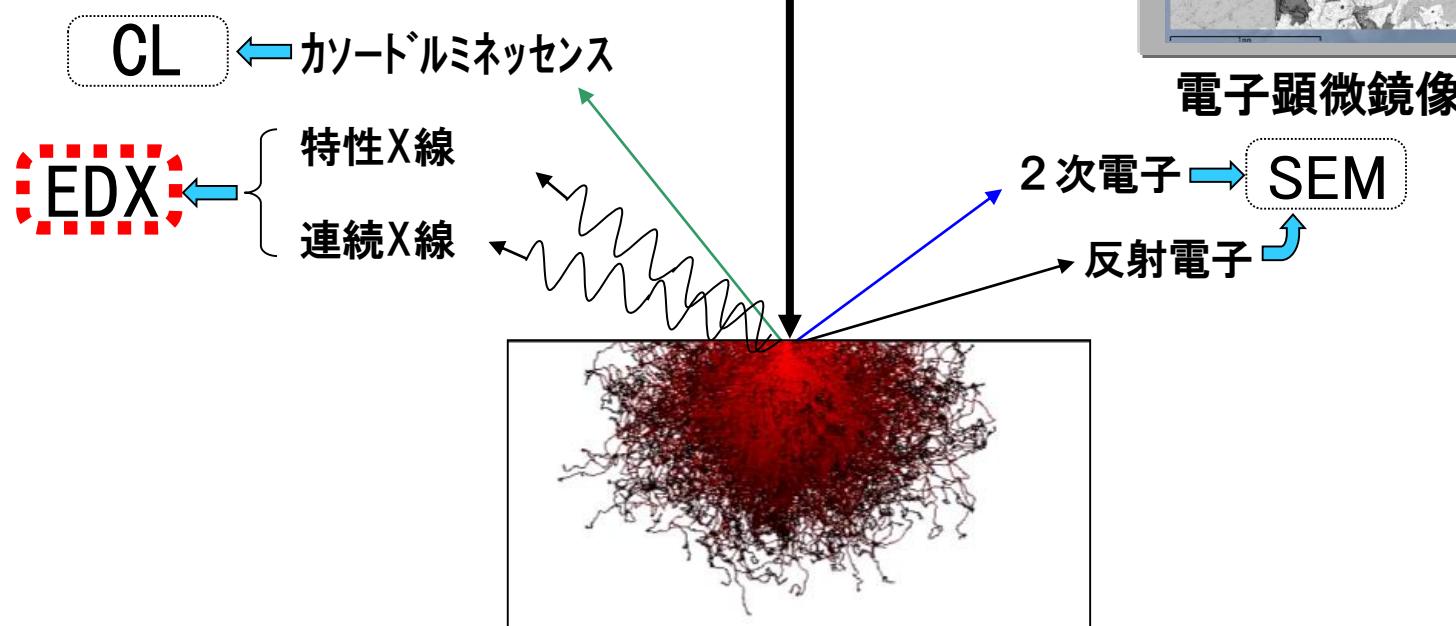
SEM:日立ハイテクノロジーズ製 SU8220 EDX:X-Max^N150

X線の発生

EDXスペクトル



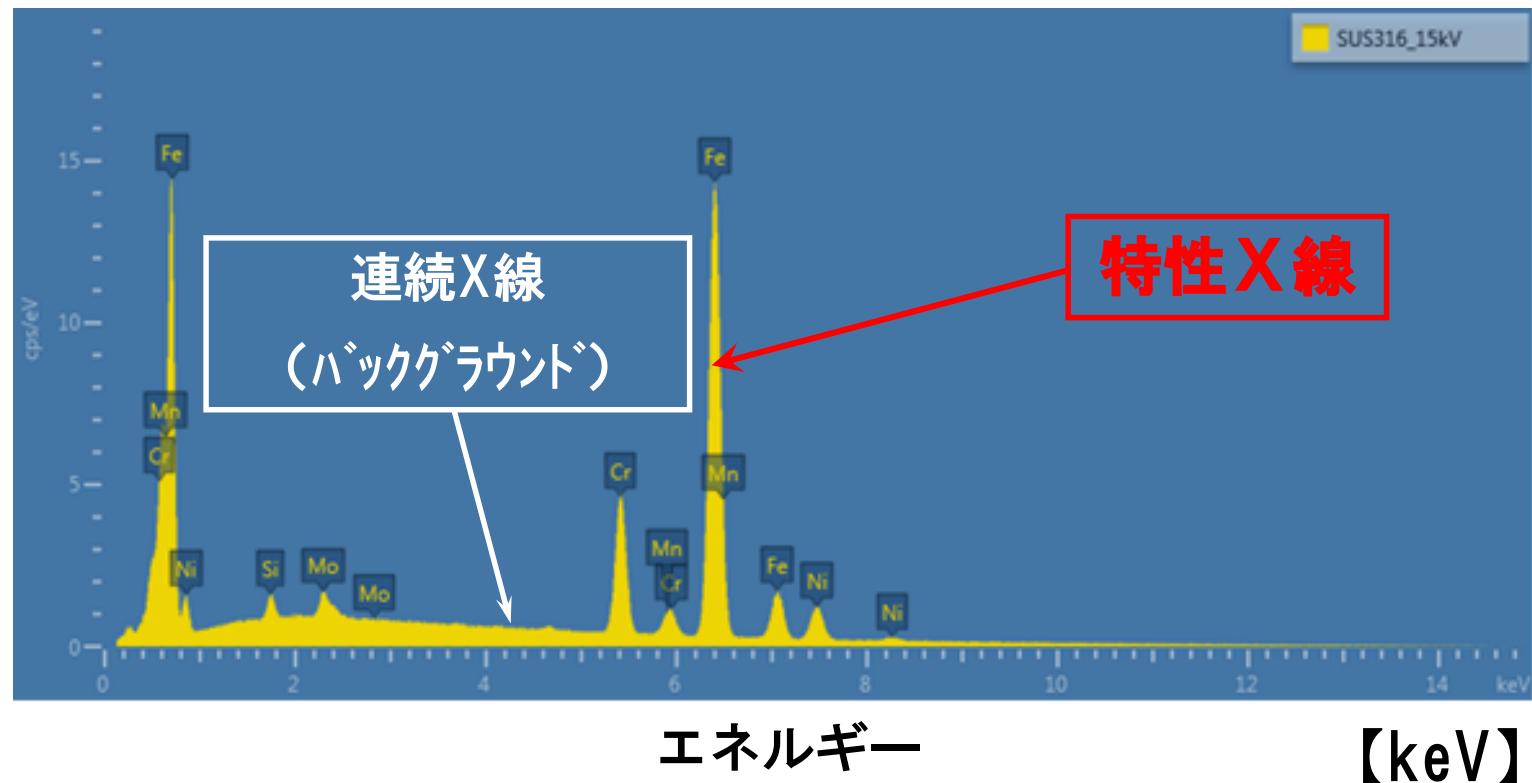
電子ビーム



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^N 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

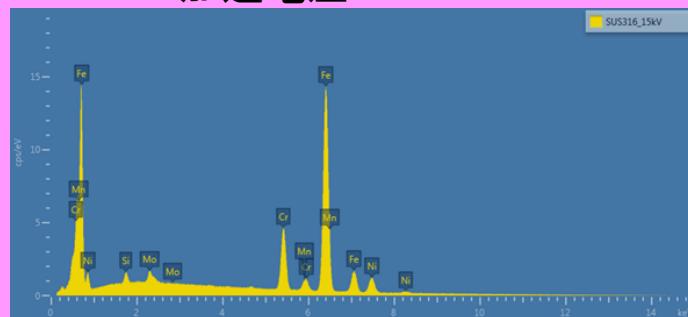
定性分析時の条件（加速電圧①）

未知試料の測定：15kV、20kV

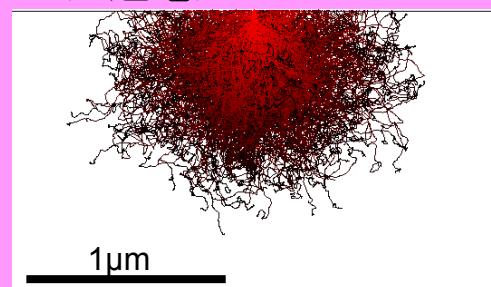
N a 以下の元素の測定： 10 kV以下

試料： SUS316

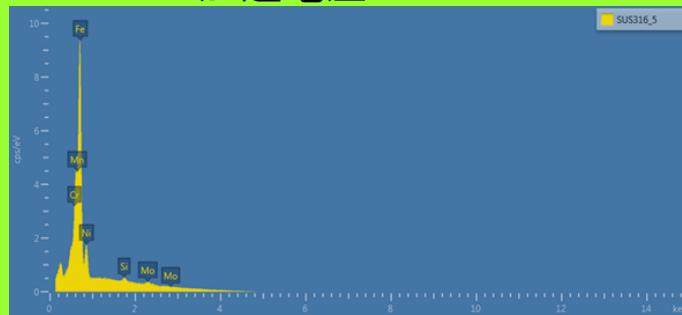
加速電圧： 15 kV



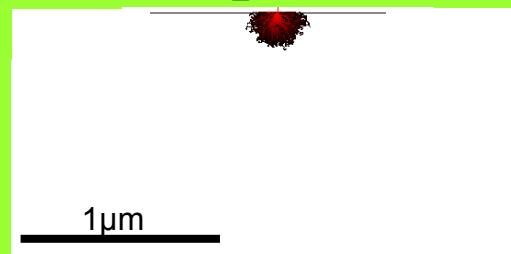
加速電圧： 15 kV



加速電圧： 5 kV



加速電圧： 5 kV



- ・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）

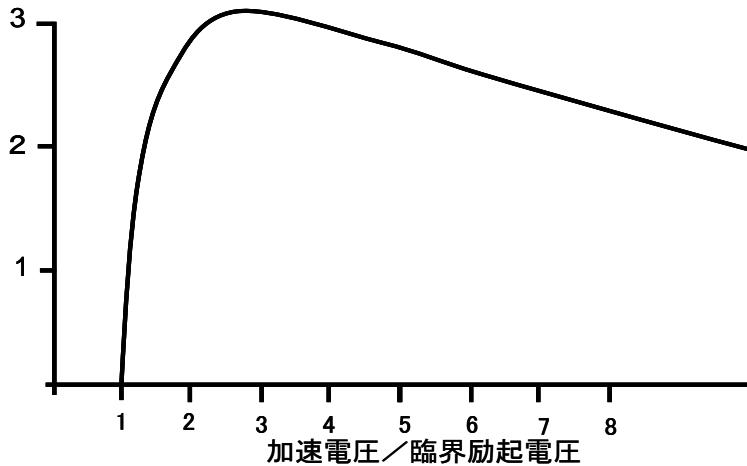


定性分析時の条件（加速電圧②）

未知試料の測定：15kV、20kV

N a以下の元素の測定：10kV以下

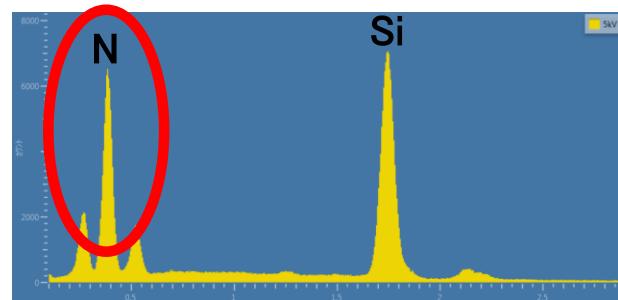
イオン化断面積
[arbitrary unit]



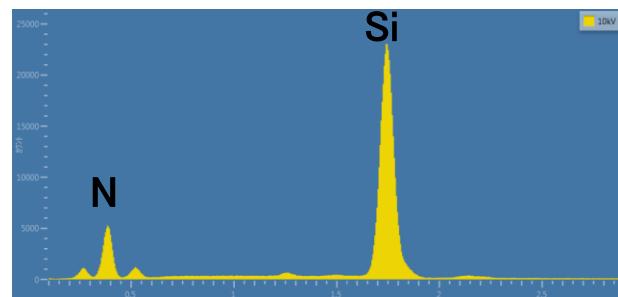
X線が発生しやすいのは、照射エネルギーが臨界励起電圧の2倍から3倍の範囲である。



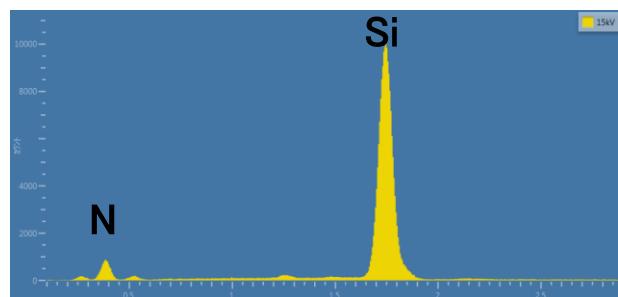
加速電圧を下げることで軽元素の励起効率が上がります。



加速電圧：5 kV



加速電圧：10 kV

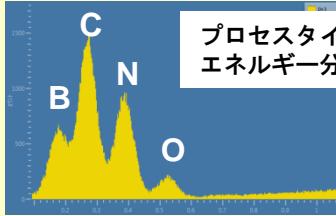
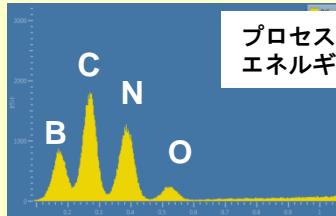
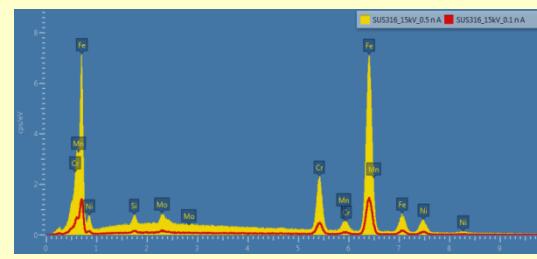


加速電圧：15 kV

試料：
 Si_3N_4 (窒化珪素)

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	
	 <p>プロセスタイム：短 エネルギー分解能：低</p>	 <p>プロセスタイム：長 エネルギー分解能：高</p>	
試料: BN			
収集計数率 (cps)	高	低	
	 <p>黄色 プロセスタイム：短 収集計数率：高</p>	<p>赤色 プロセスタイム：長 収集計数率：低</p>	
分析目的	マッピング	定性・定量	軽元素の分析



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

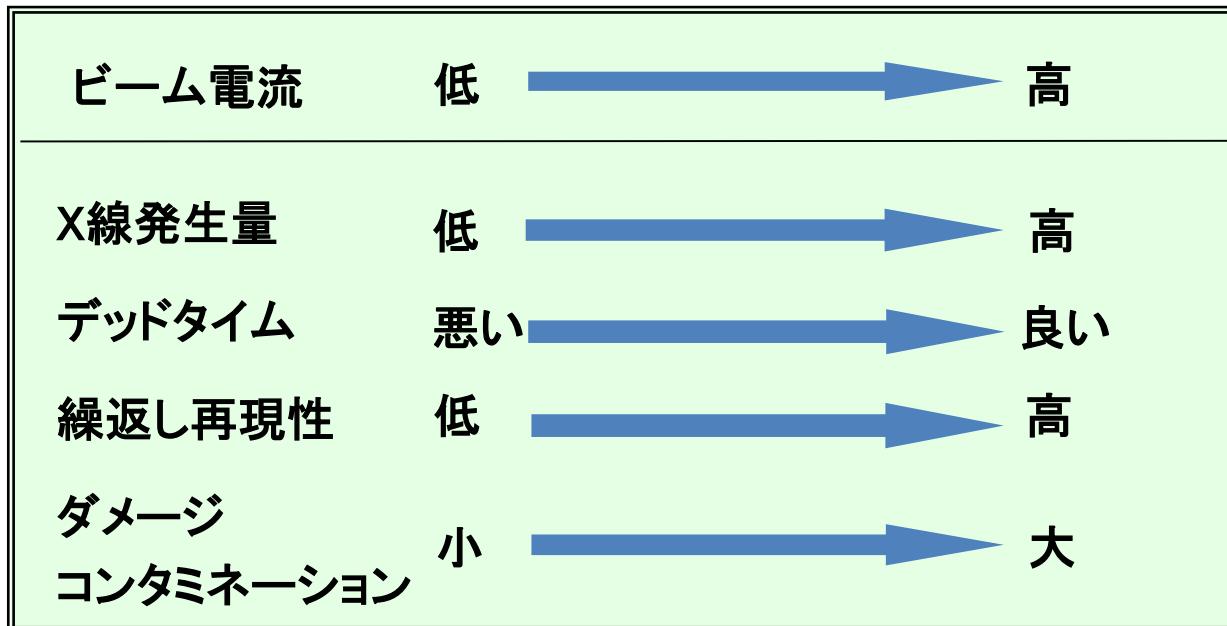
: 5kcps~8kcps ※ (スペクトル)

(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、デットタイム、繰返し再現性、サンプルダメージの関係



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

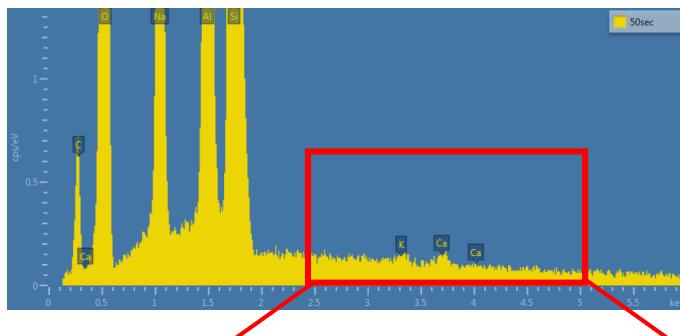
測定時間を延ばした時のスペクトルと定量結果

測定試料：鉱物 (Albite)

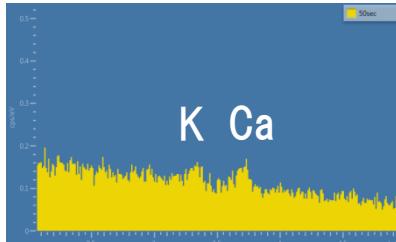
濃度： K 0.1wt%

Ca 0.2wt%

収集計数率：5kcps



測定時間50秒



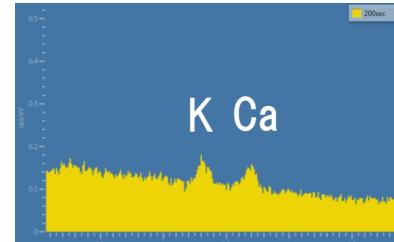
測定時間 50秒

元素	質量濃度 [%]	σ [%]
K	0.08	0.04
Ca	0.16	0.04

測定時間 200秒

元素	質量濃度 [%]	σ [%]
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^N Extreme)

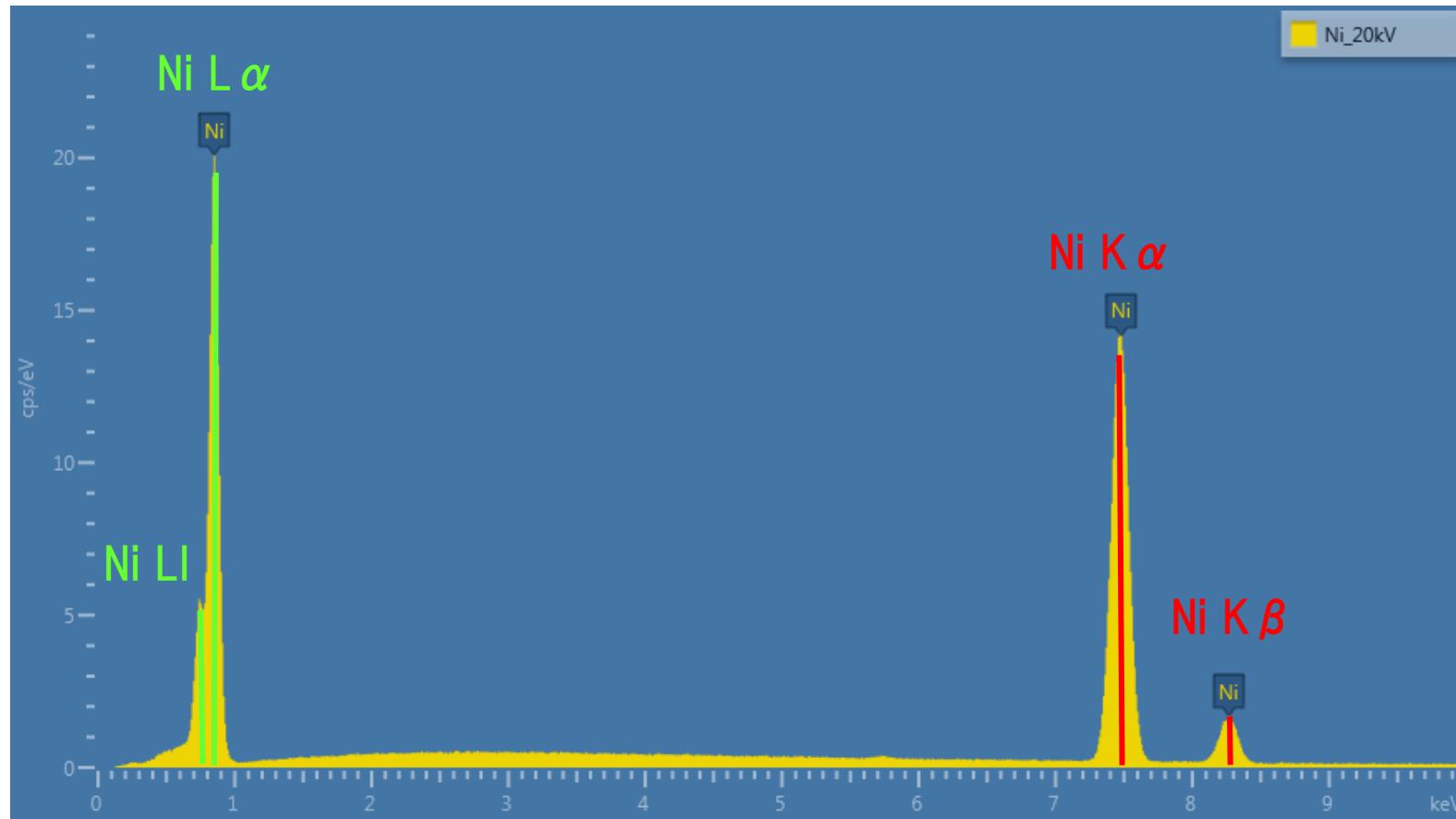
■ SEM-EDXの分析をさらに発展させる分析装置

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

EDXスペクトルについて



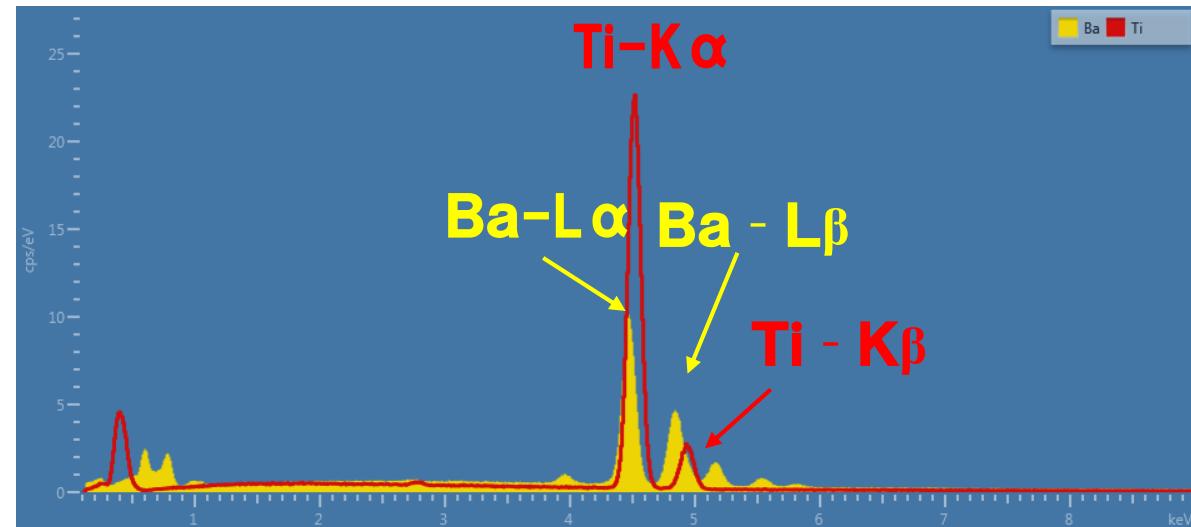
- ◆ 1つの元素から複数のエネルギーの特性X線が発生します。
- ◆ α 線、 β 線の強度比は理論的に決まっています。

ピークが重なった場合の見分け方

方法①

α 線、 β 線のピーク位置
強度比を確認する方法

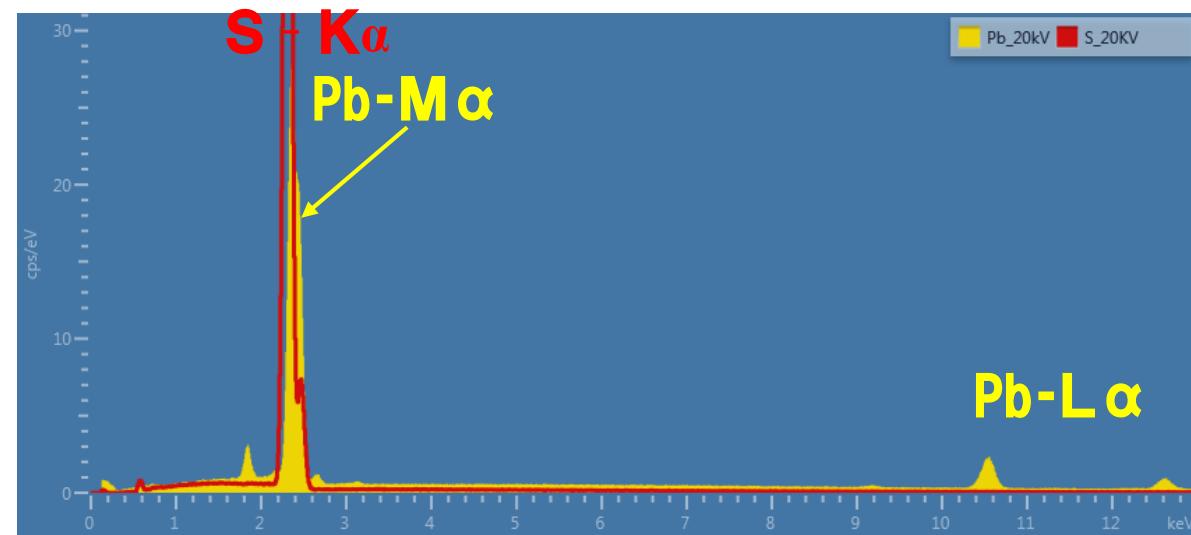
元素組合せ例 Ti、Ba
 Ti-K α 4.511 keV
 Ba-L α 4.466 keV



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 α 2.308 keV
 Pb-M α 2.346 keV



本日のアウトライン

■ SEM-EDXの分析ノウハウ

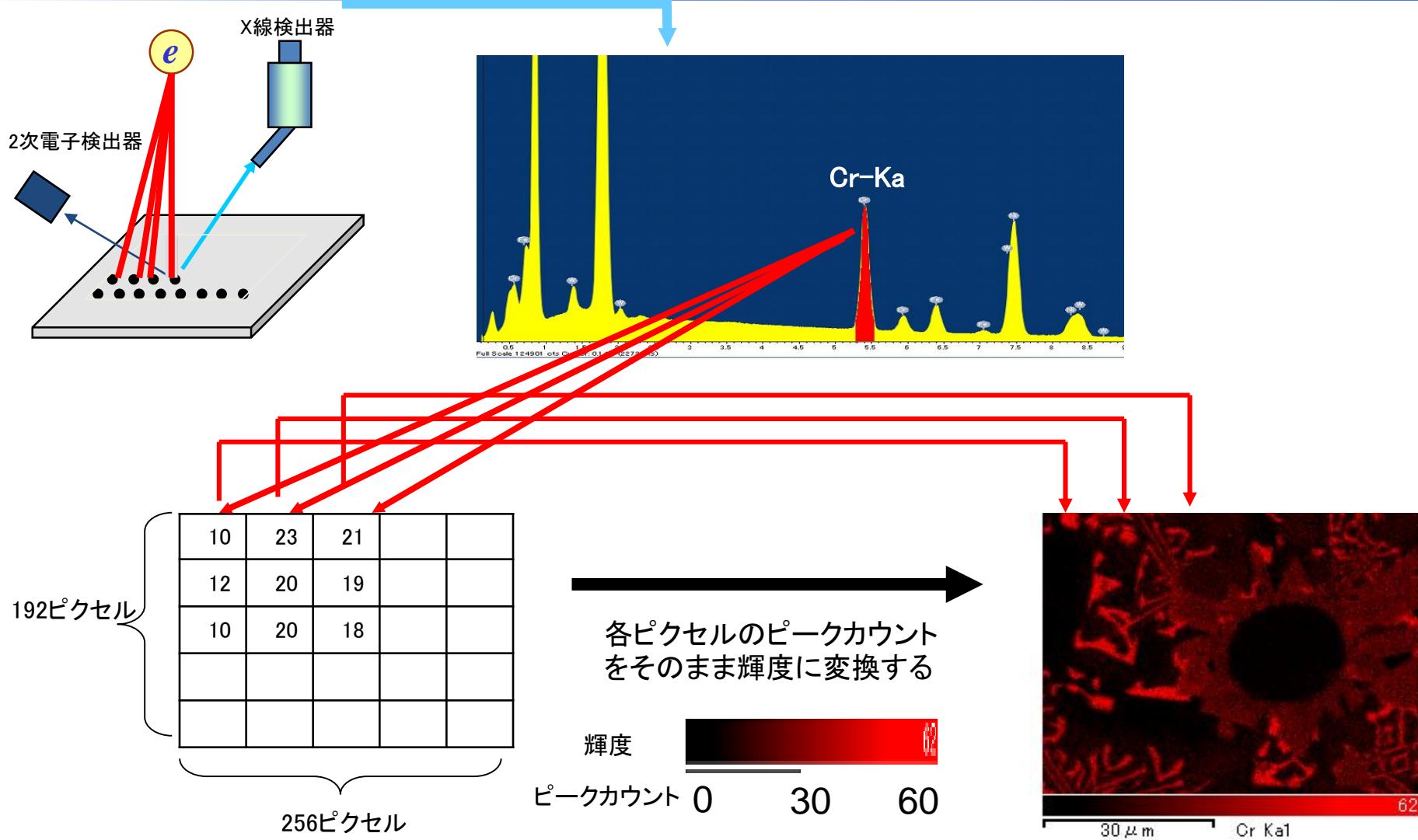
- 原理
- 最適条件の選び方
- 定性分析のポイント
- 元素マップのポイント

■ 新型SEM用ウィンドウレス検出器(X-Max^N Extreme)

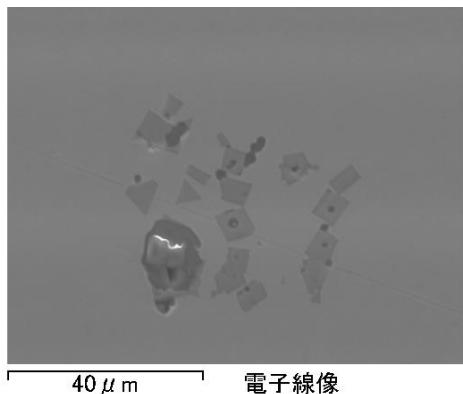
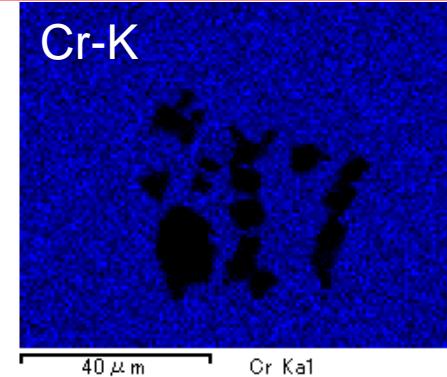
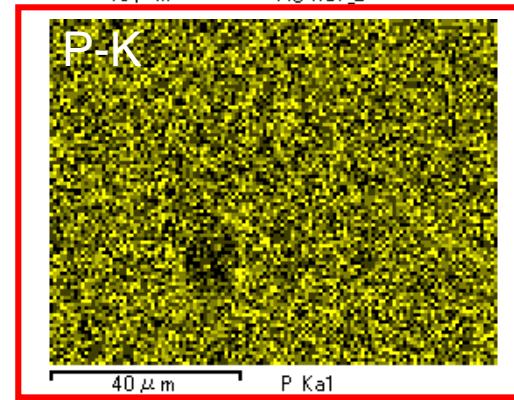
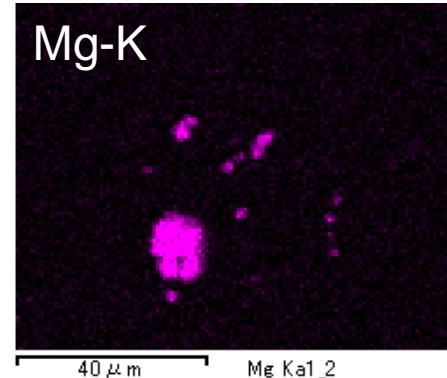
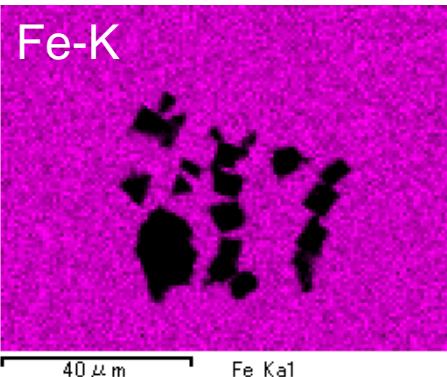
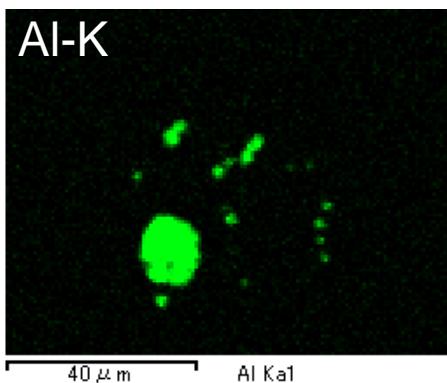
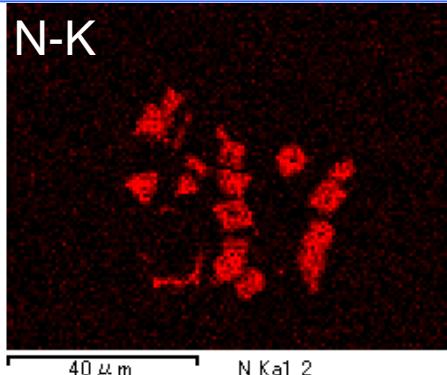
■ SEM-EDXの分析をさらに発展させる分析装置

- CL
- ラマン分光測定装置
- GD-OES

通常の元素マップ描画

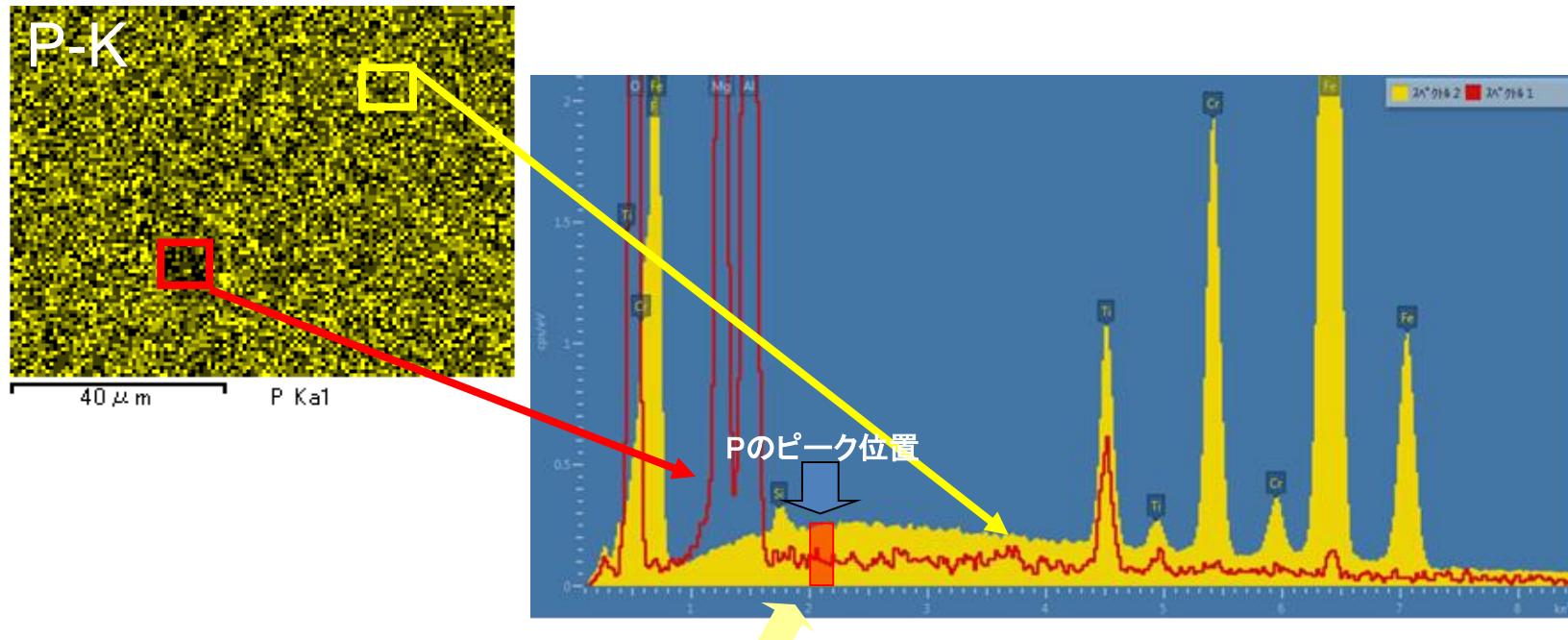


マッピング結果を見る時の注意点

40 μm 電子線像

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



Pのマッピングに使用するエネルギー範囲



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

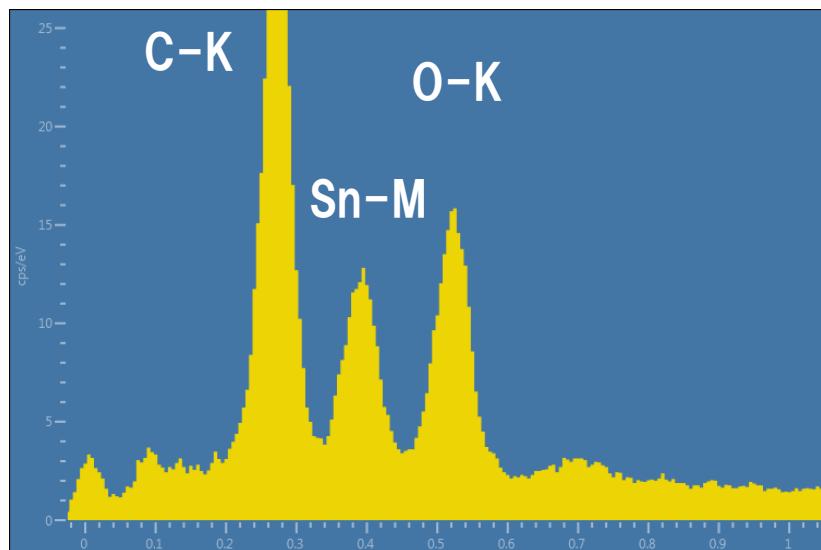
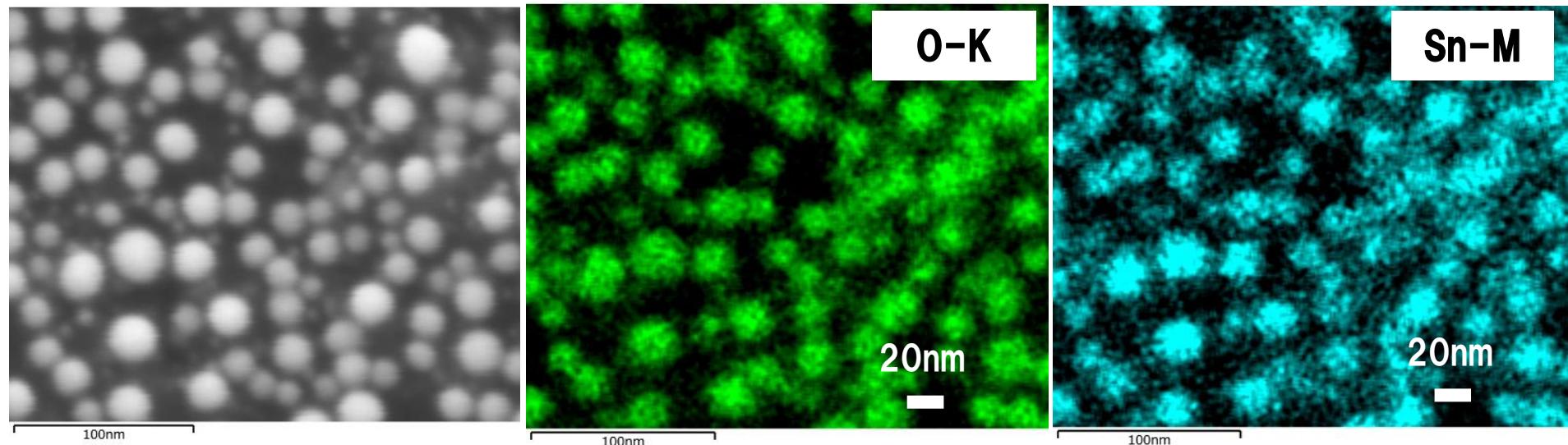
- 原理
- 最適条件の選び方
- 定性分析のポイント
- 元素マップのポイント

■ 新型SEM用ウインドウレス検出器(X-Max^N 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

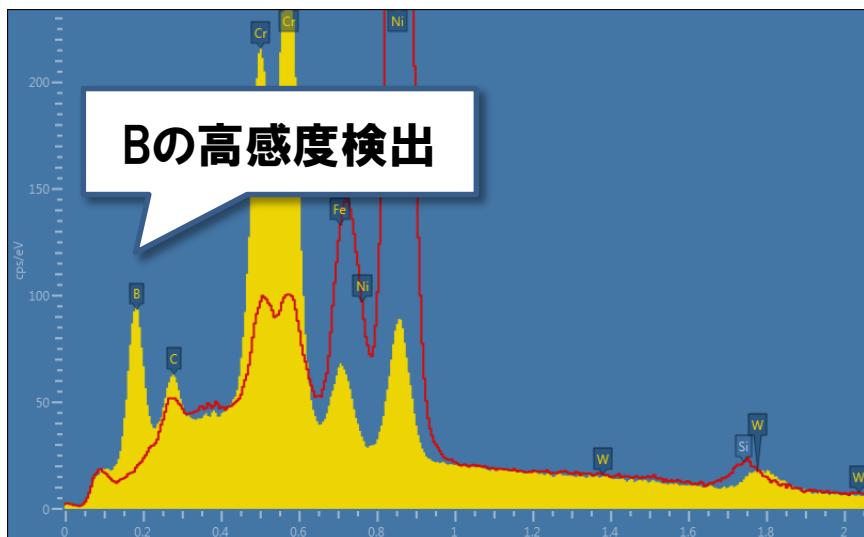
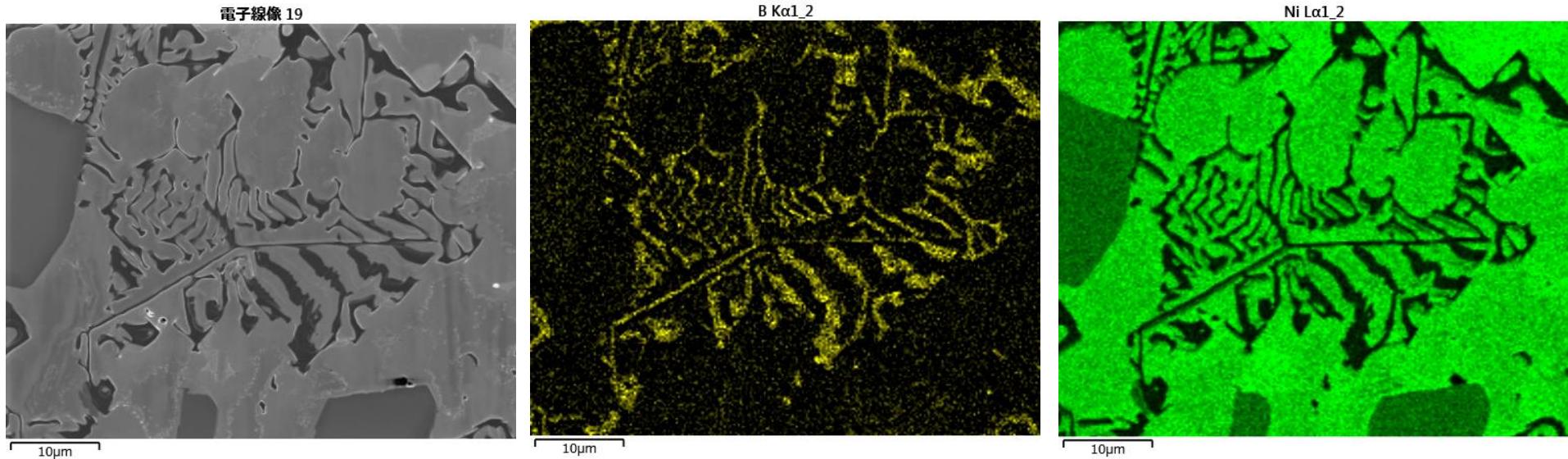
超高空間分解能分析例（倍率x400k）



試料:Snボール
加速電圧:2kV
倍率:x400k
測定時間:10min

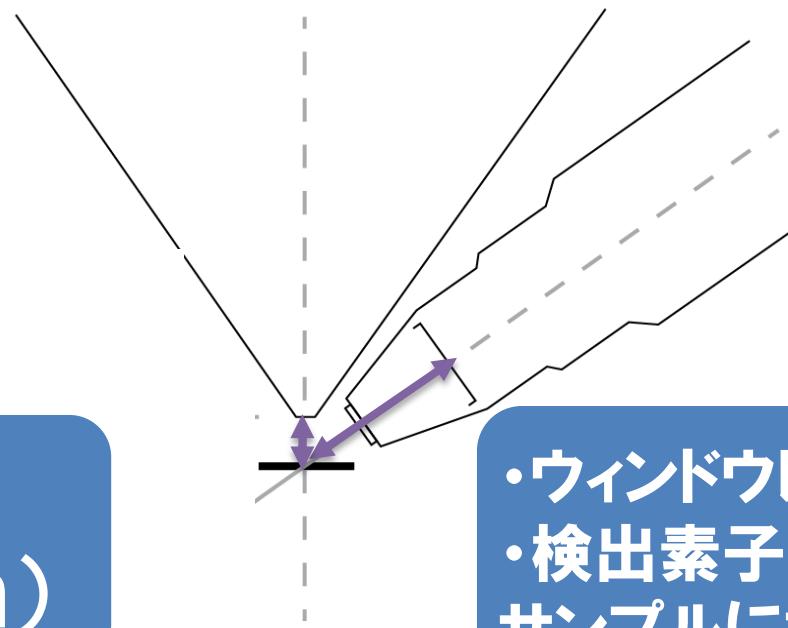
低加速電圧(2kV)による、
高倍率元素マップが短時間で分析可能

軽元素(B)の高速元素マップ(測定時間1分)



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)

・ウインドウレス
・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^N 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

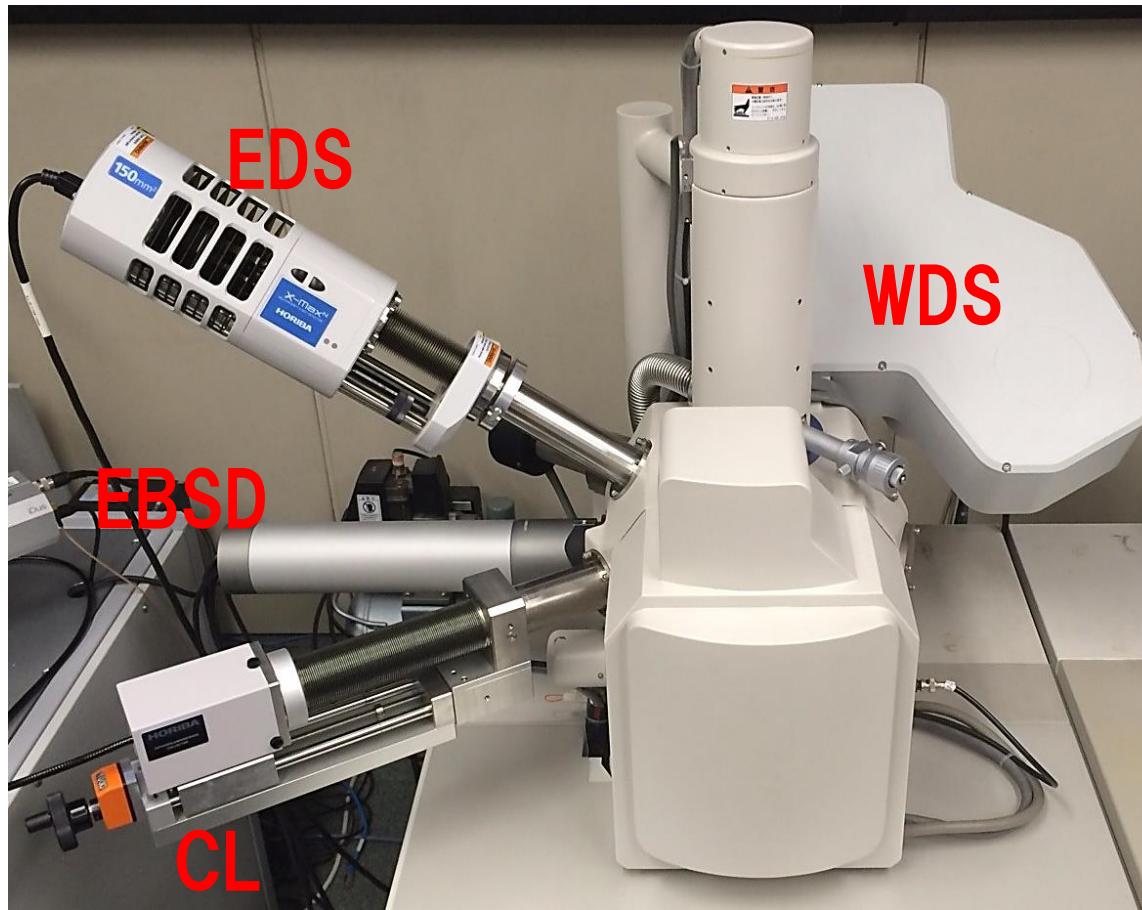


ラマン分光装置



GD-OES

カソードルミネッセンス(CL) 分析装置とは

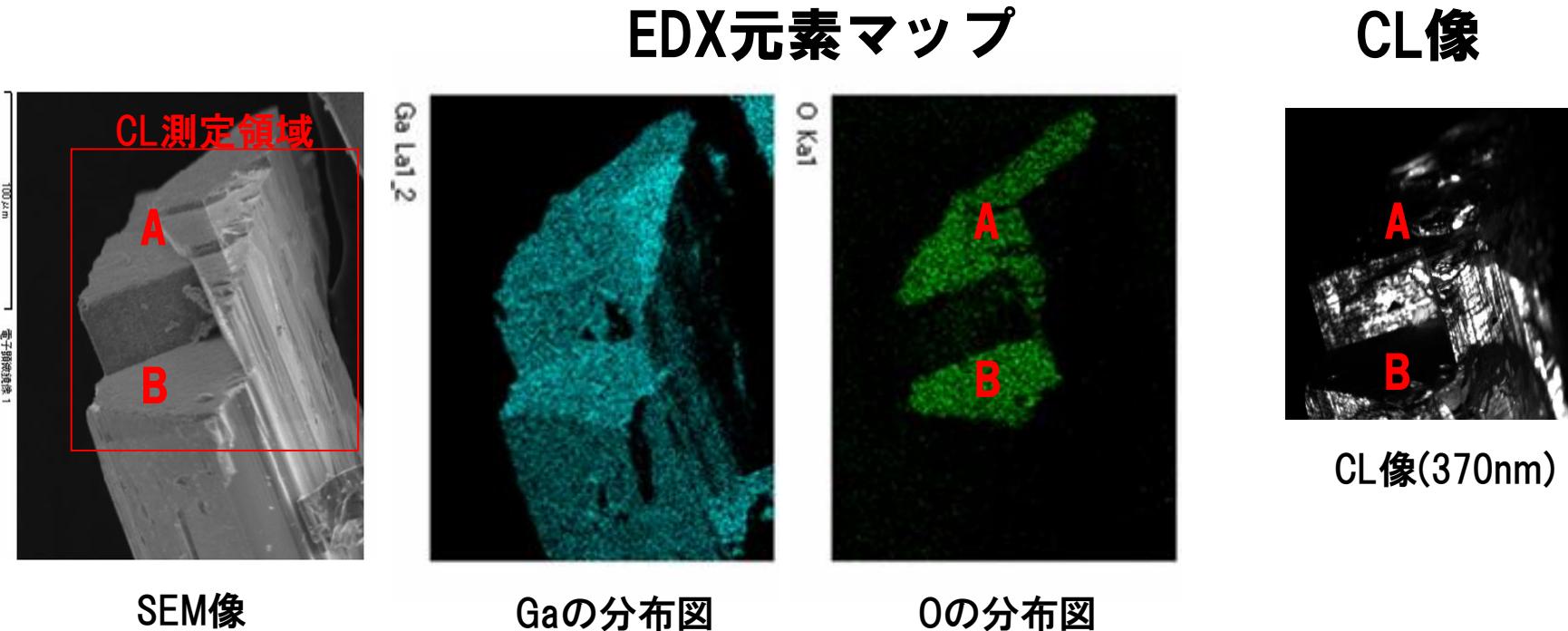


EDXと同一箇所の発光特性や結晶情報を分析可能

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 ₂ ,MgO,Al ₂ O ₃ ZnO,BaTiO ₃ ,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)		

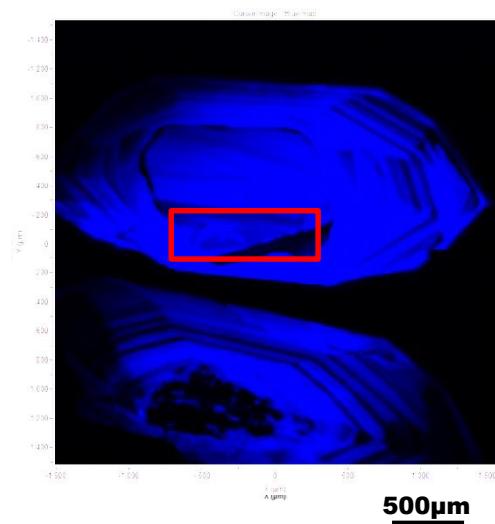
CLとEDXの同一箇所測定



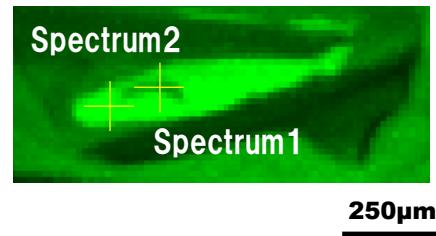
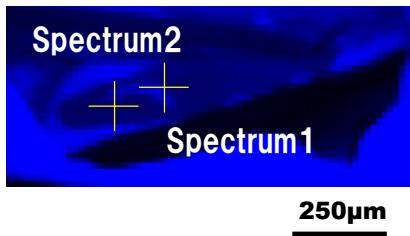
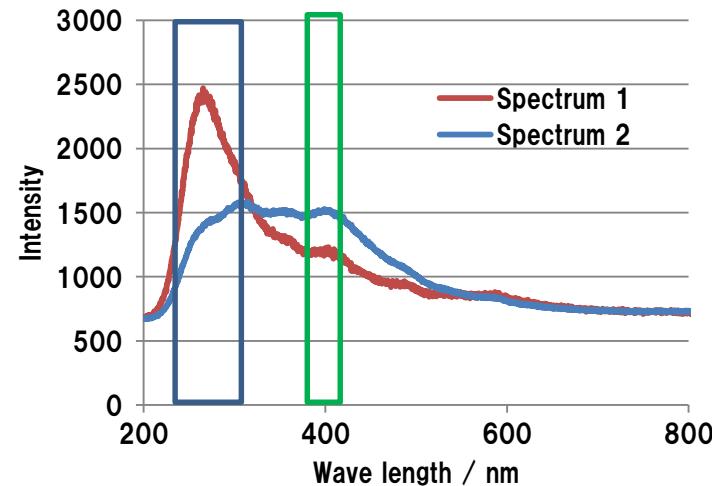
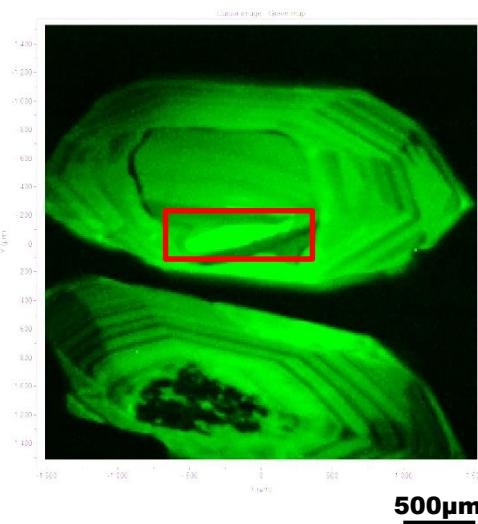
Gaの発光強度が弱いのはGaの酸化が原因と推測される

CLマッピングによる鉱物の分析

237.34-303.16nm



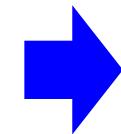
375.63-428.24nm



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

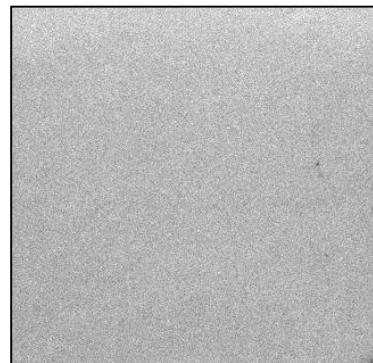
CLマップによる化合物半導体（GaN）の欠陥評価

貫通転位などの欠陥の密度を評価

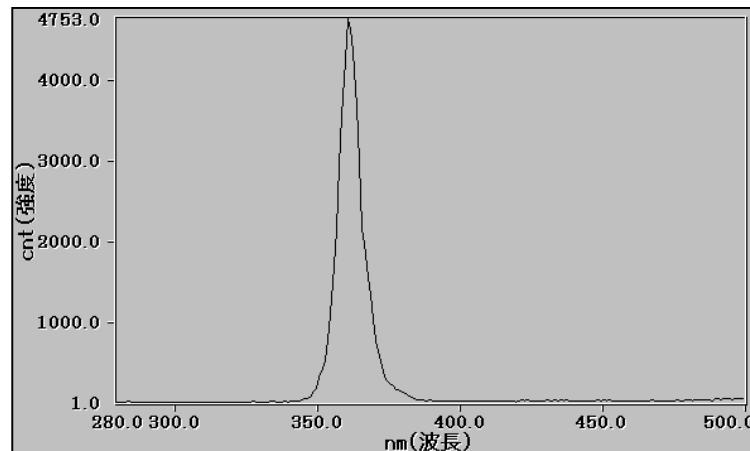


歩留りの向上

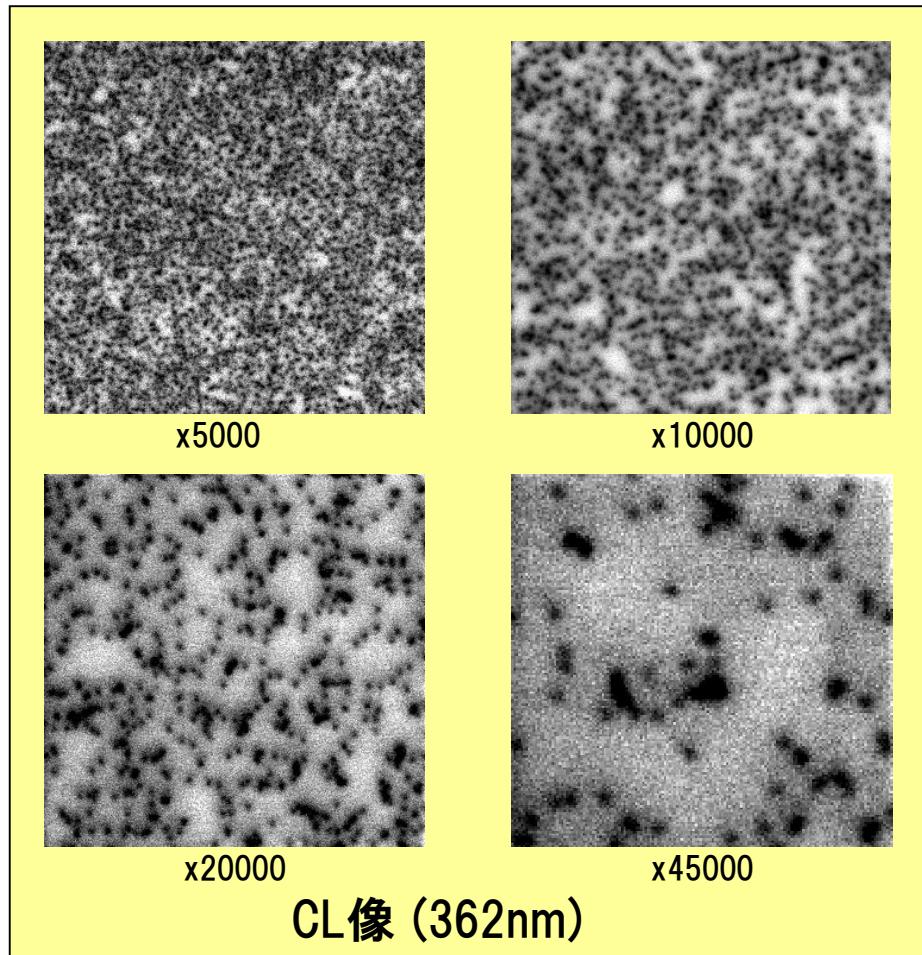
サンプル：GaN
加速電圧：3KV



SEM像

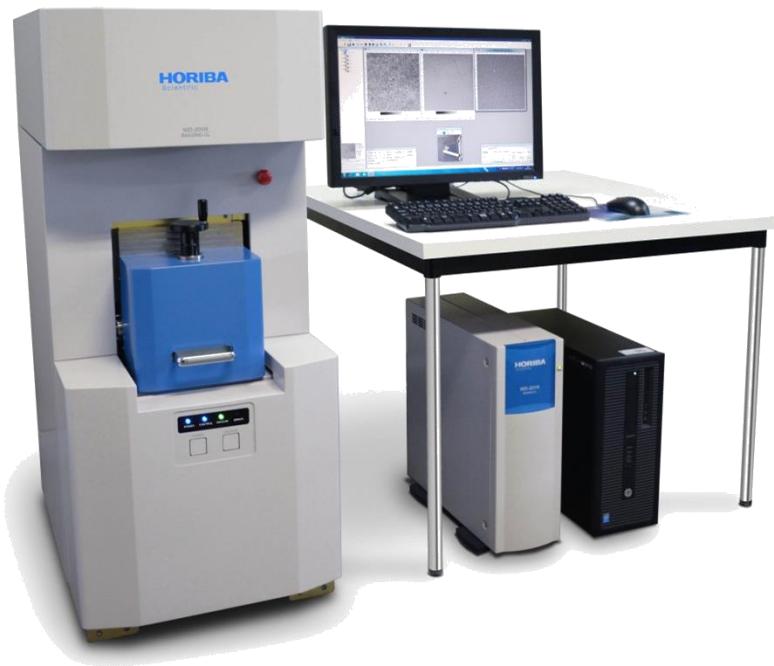


CLスペクトル

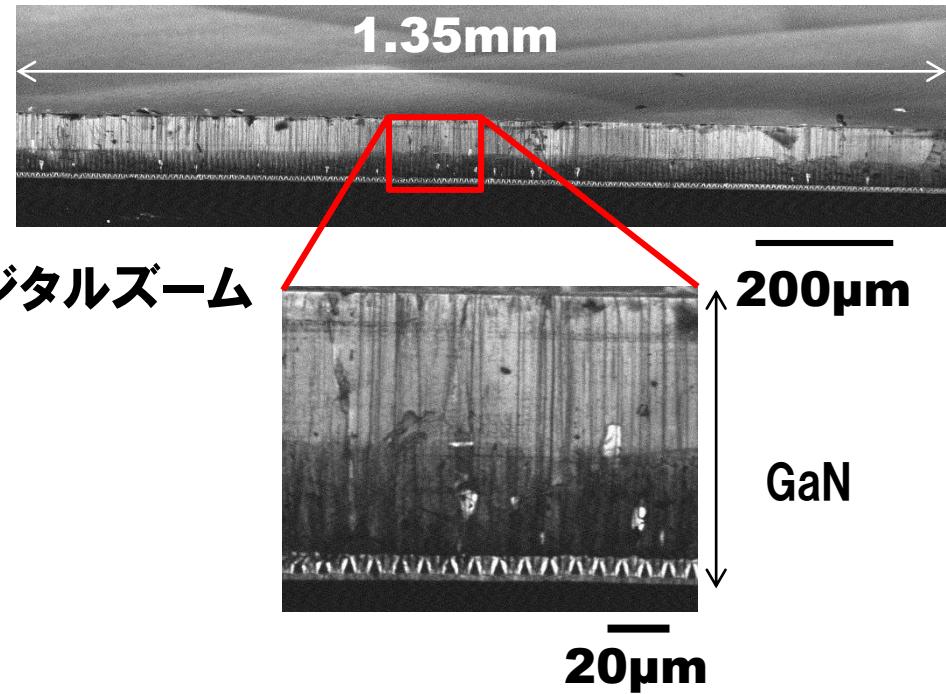


Imaging CL

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



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

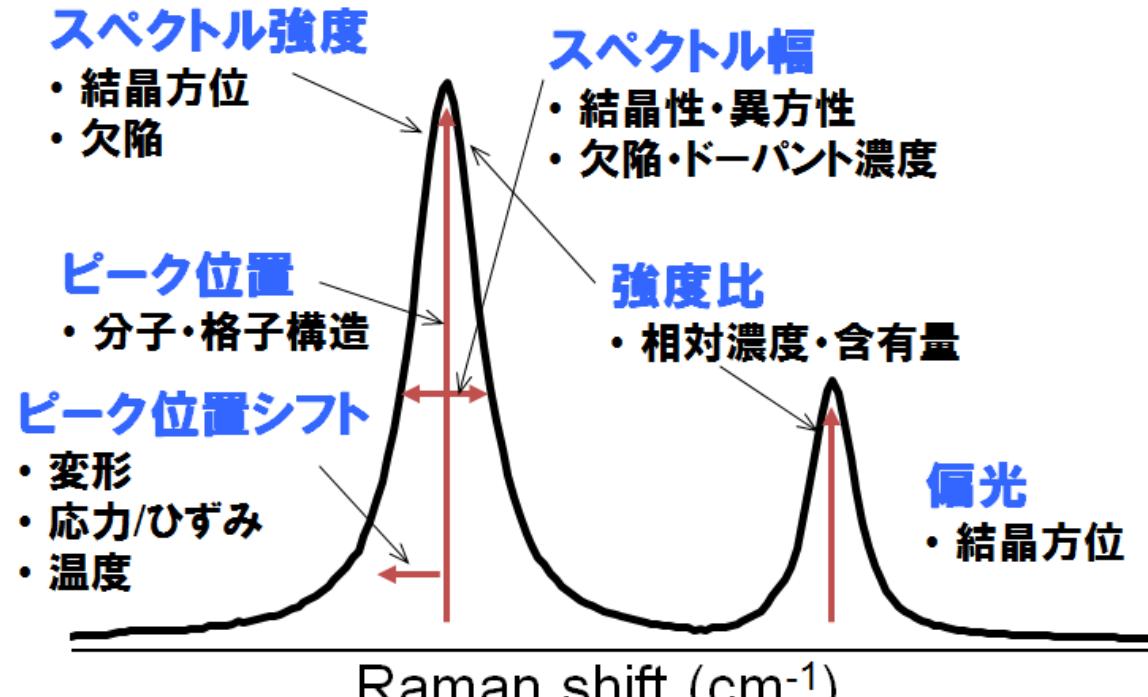
- 原理
- 最適条件の選び方
- 定性分析のポイント
- 元素マップのポイント

■ 新型SEM用ウィンドウレス検出器(X-Max^N Extreme)

■ SEM-EDXの分析をさらに発展させる分析装置

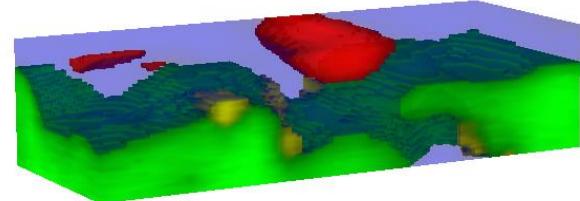
- CL
- ラマン分光測定装置
- GD-OES

ラマン分光測定装置とは



LabRAM HR Evolution

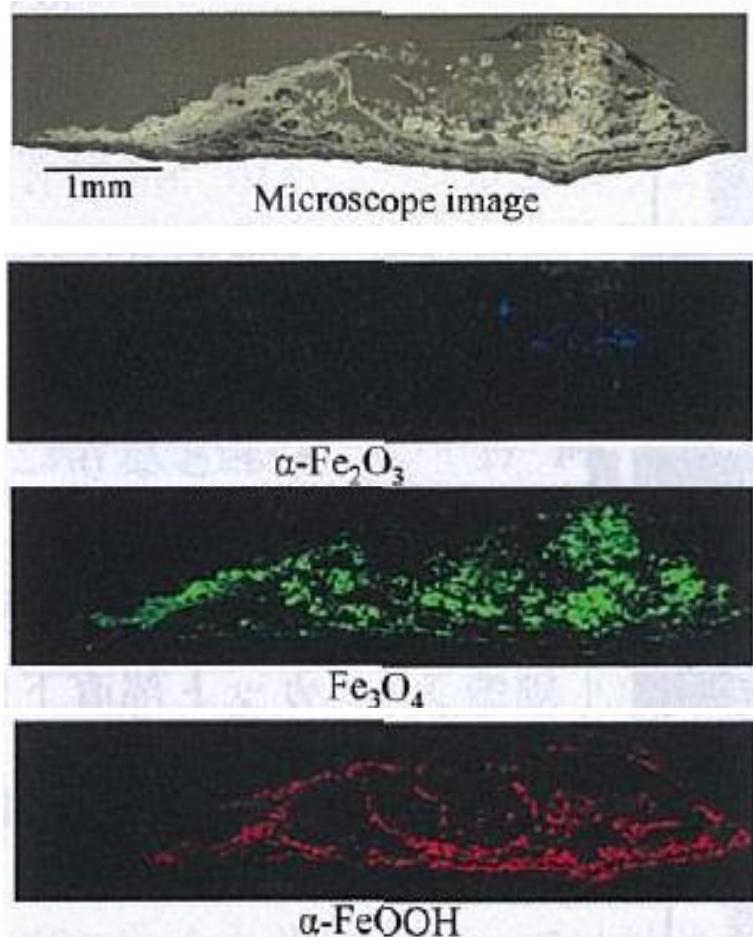
光沢紙のコーティング層
共焦点光学系による3Dマップ



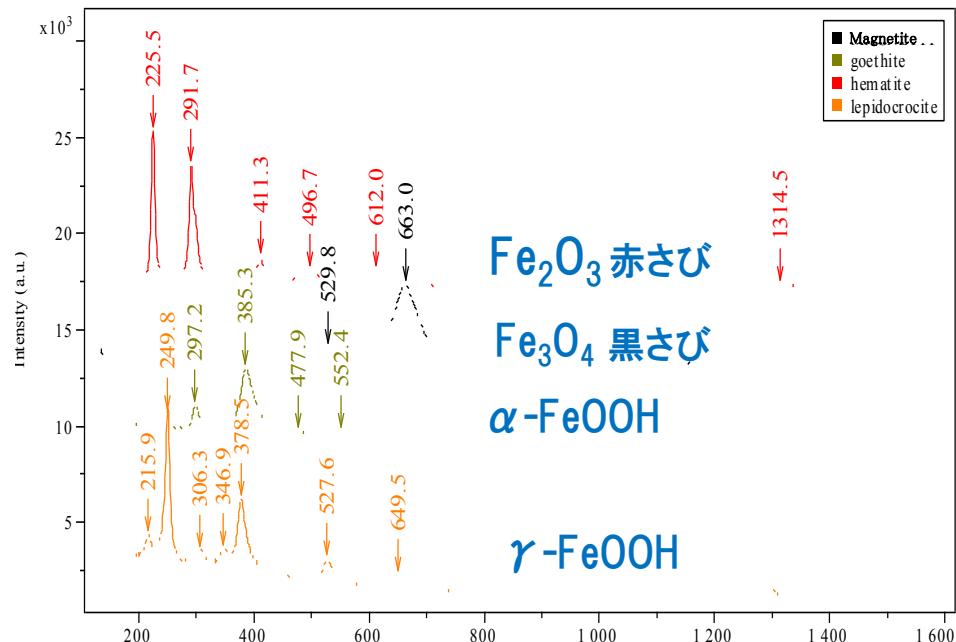
- シリコーン
- セルロース (paper)
- スチレン・ブタジエン

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



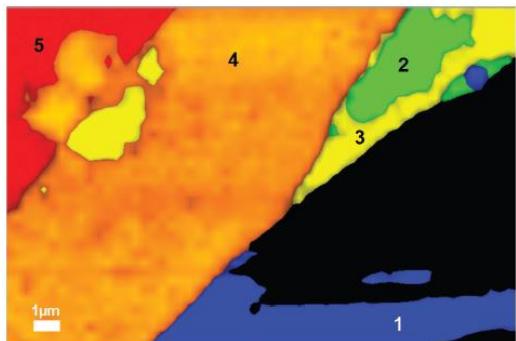
同一組成であっても結晶構造が異なる場合、化合物を判別可能！

マッピング像引用

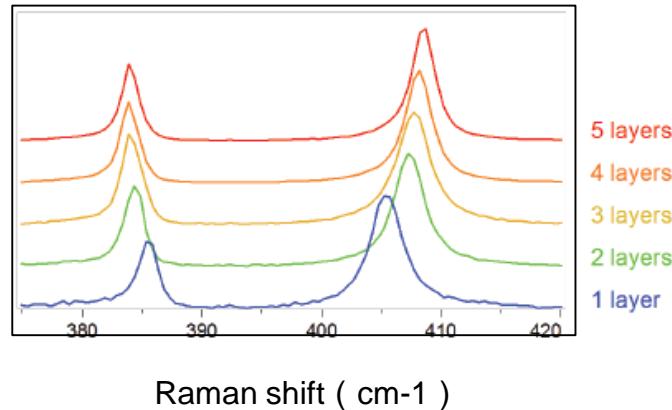
吉岡信明、吉田敦紀.“ラマンイメージングによる塗膜下腐食挙動の解析”. 材料と環境Vol.64, No.6. 腐食防食学会, 2015, p.251-258

ラマン、SEM-EDXによるMoS₂の層数測定

ラマンマッピングイメージ

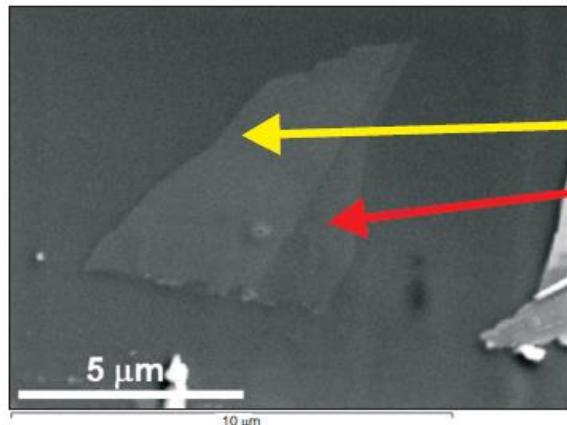


ラマンスペクトル

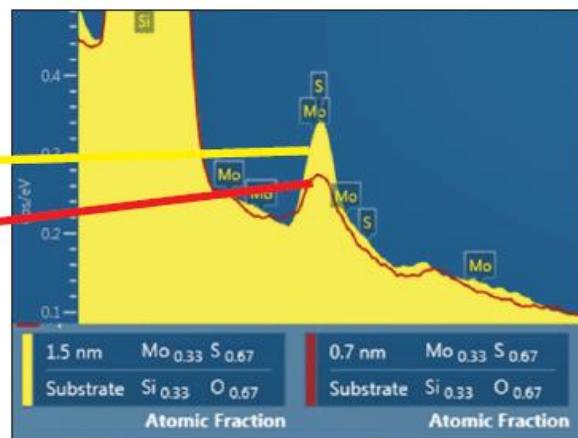


ラマンスペクトルのピーク位置
からMoS₂の層数がわかる。
グラフェン等の層数も計測可能

SEM像

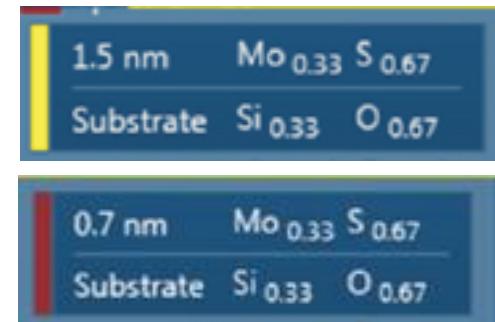


EDXスペクトル



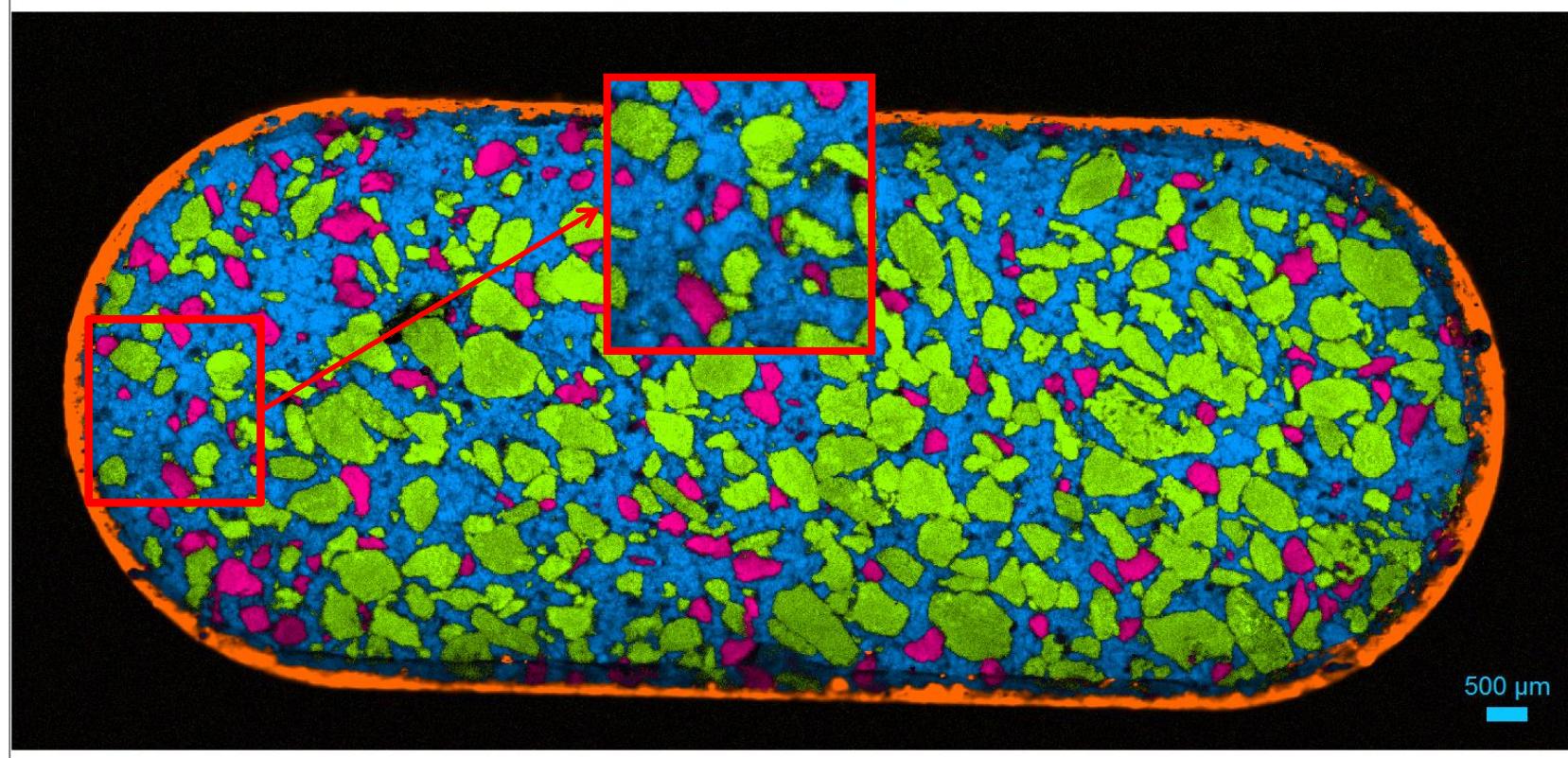
レイヤープローブソフトにより
MoS₂の膜厚が計測可能！

MoS₂ 1層: 膜厚約0.7nm



高解像度・高速ラマンマッピング

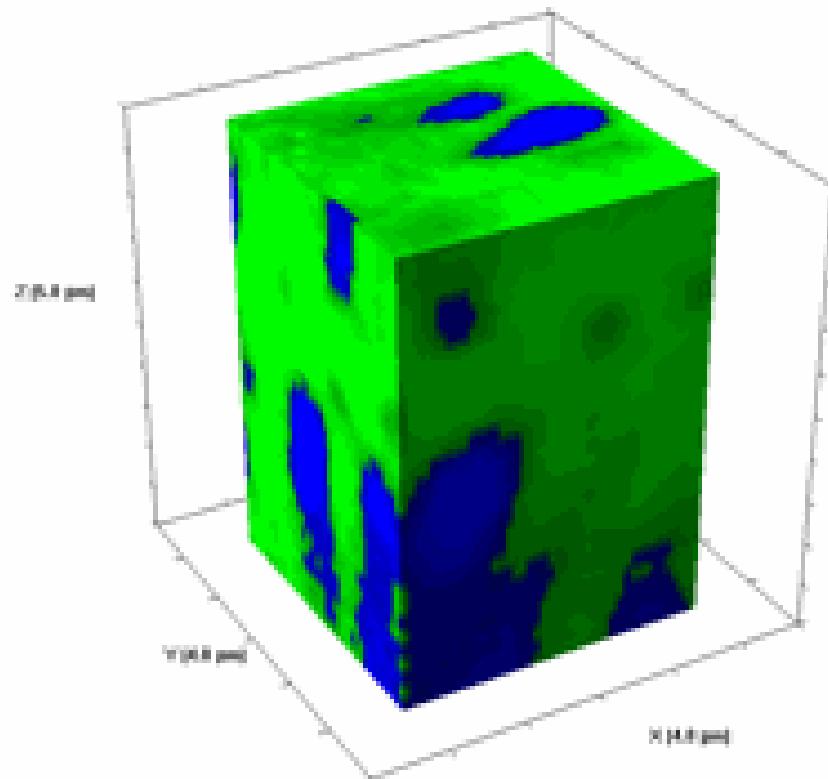
高解像度イメージ: 医薬品錠剤
(> 2,600,000 スペクトル)



解像度: 2600x1000

ラマン高速3次元イメージング

HDPE中のBaSO₄



- BaSO₄
- HDPE

試料:ポリマー中BaSO₄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

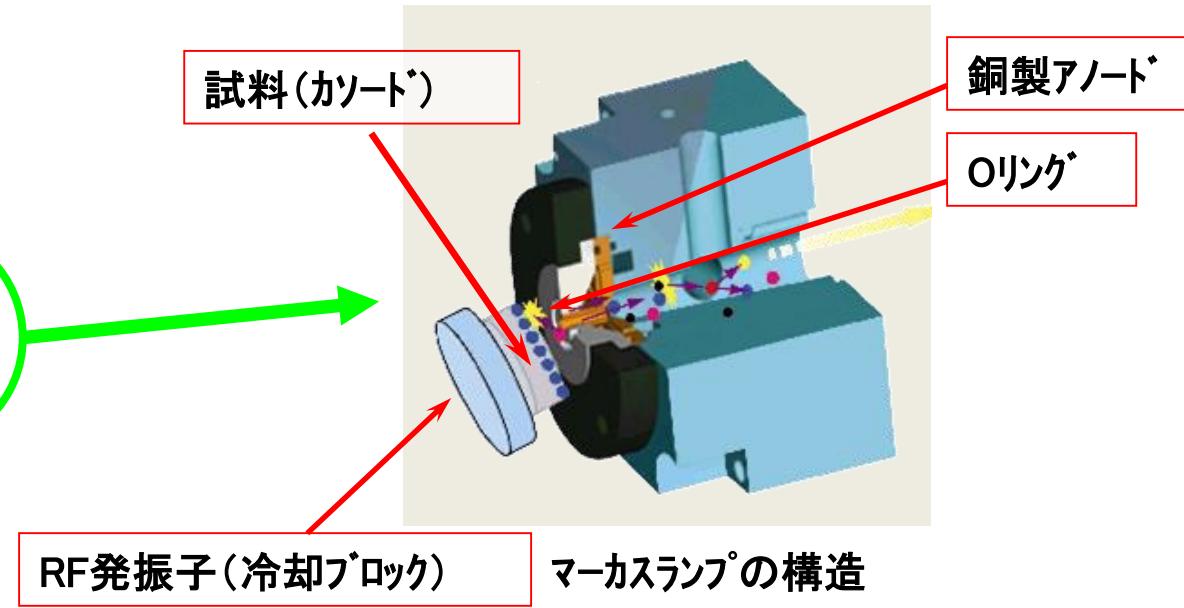
- ・原理
- ・最適条件の選び方
- ・定性分析のポイント
- ・元素マップのポイント

■ 新型SEM用ウィンドウレス検出器(X-Max^N 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

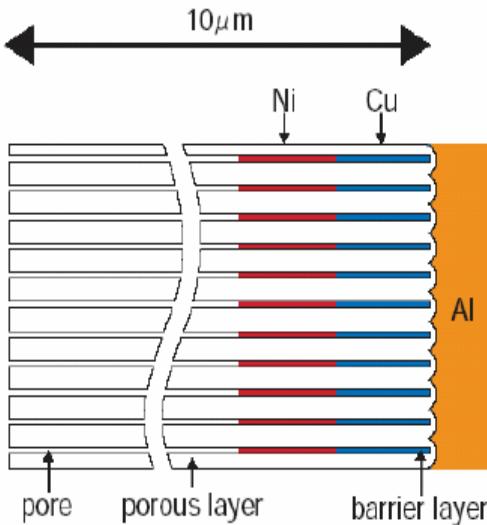
- 測定できる元素 → H~U
- 感度(検出下限) → 数 10 ppm ~
- 深さ方向分解能 → 数 nm ~

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

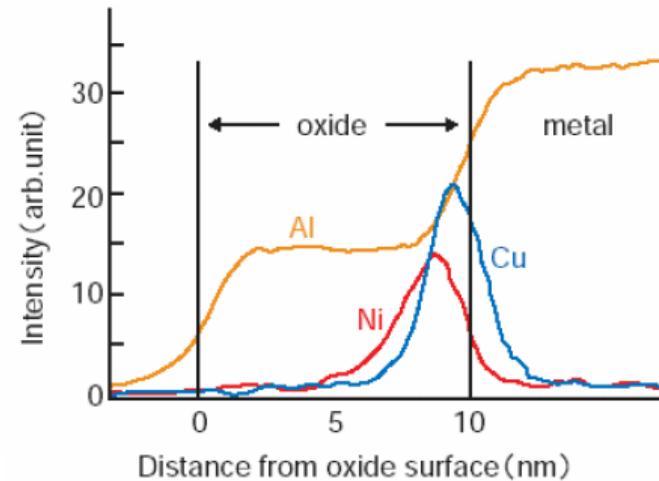
EDXとの比較例

～アルマイトのポーラス層をCu・Niで封込処理試料～

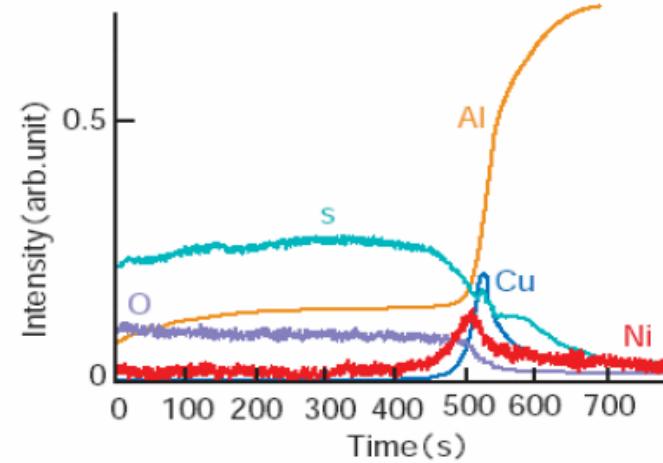
測定試料の断面構造



SEM-EDX、EPMA



GD-OES



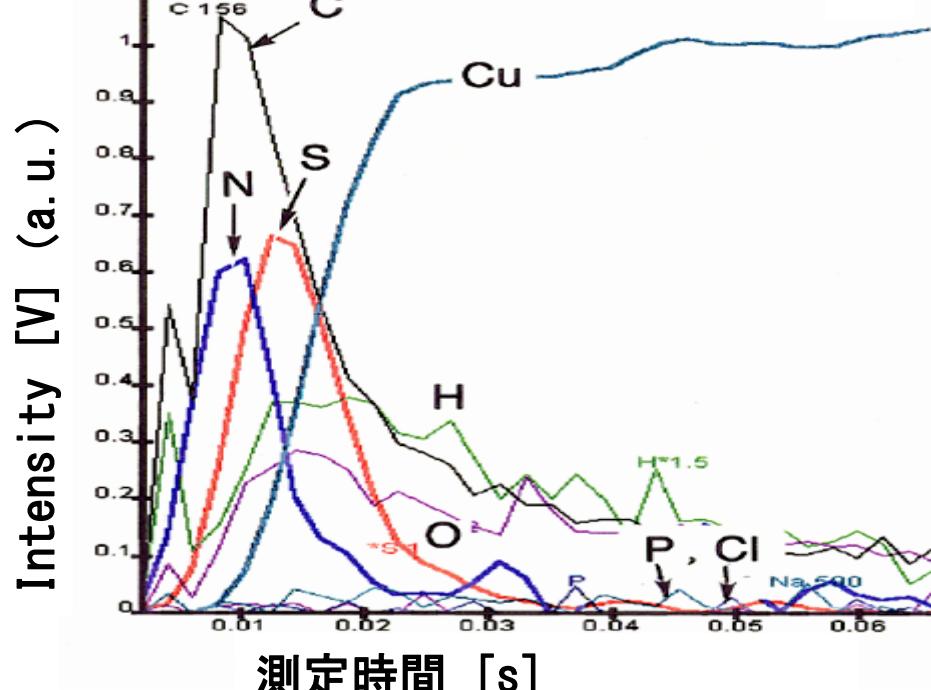
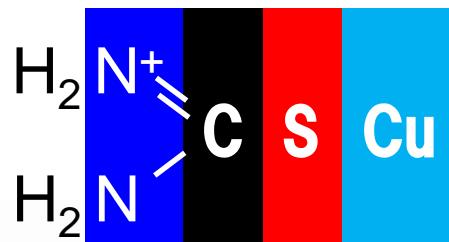
✓ 測定時間 数十分～数時間
→断面出し、樹脂包埋、
研磨の前処理が必要

✓ 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)

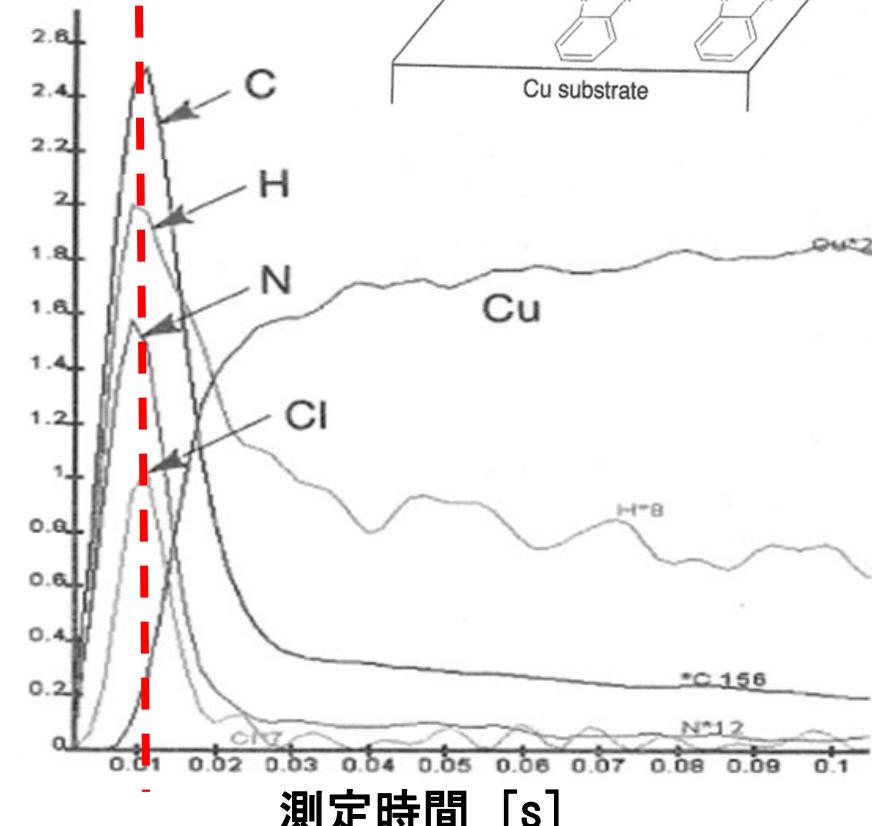
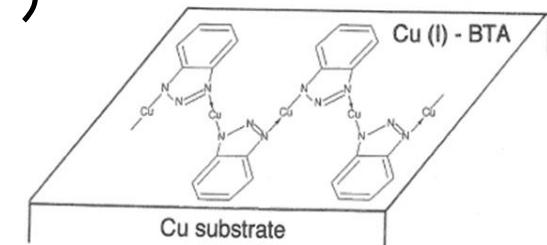


rf-GD-OESの定性分析結果

© 2016 HORIBA, Ltd. All rights reserved.

Explore the future

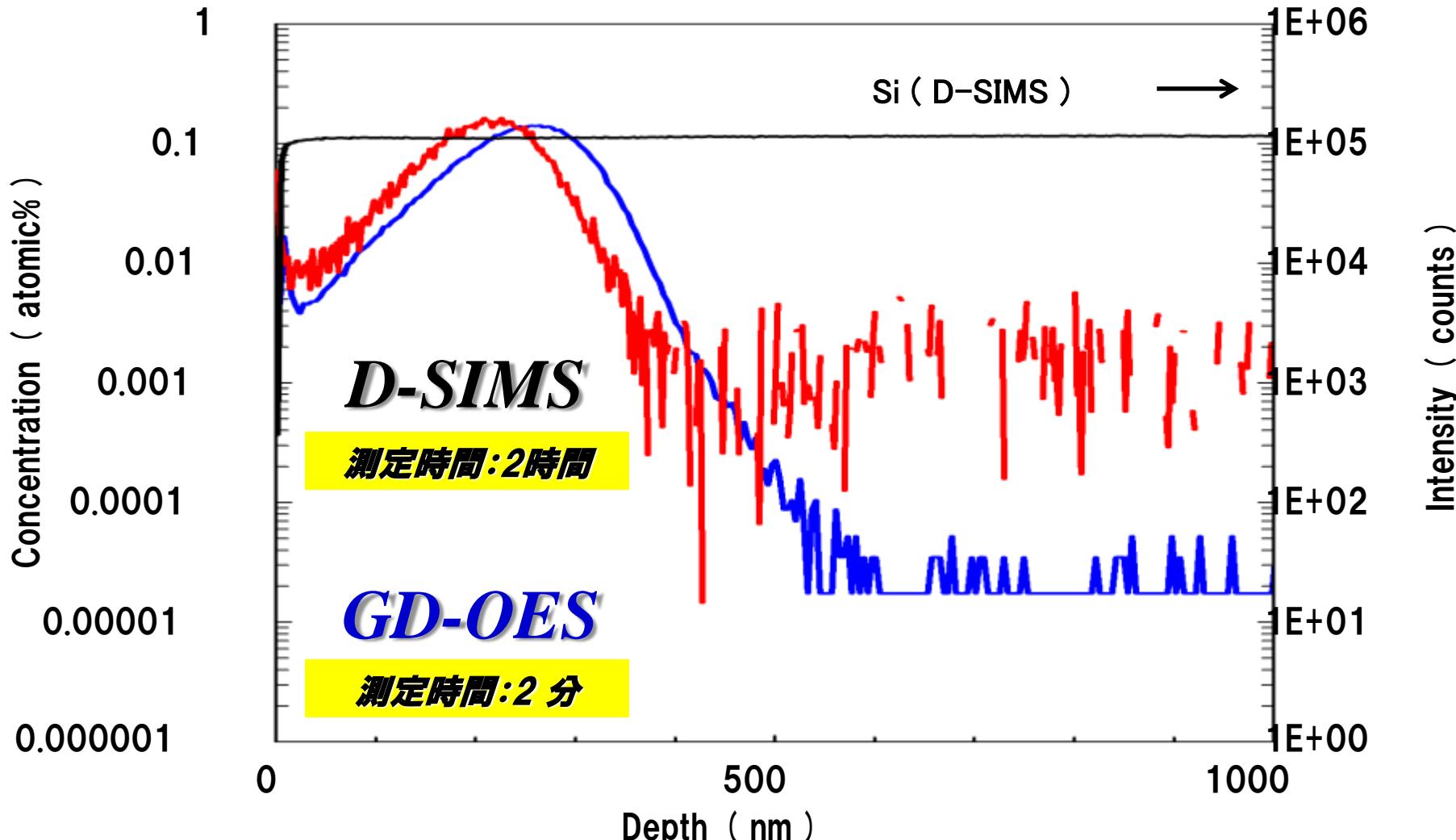
ベンゾトリアゾール
(平面配置)



GD-OES によるBの分析

<データご提供:東レリサーチセンター>

< Bイオン注入Siウェハ:Bの注入深さ評価 >



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。