

# 電子微探儀

## Electron Probe Microanalyzer

杜正恭、王凱正、蔡淑月

Jenq-Gong Duh, Kai-Jheng Wang, Su-Yueh Tsai

電子微探儀係利用聚焦電子束進行微區分析之電子顯微鏡，其分析方式與一般常見的能量散佈光譜儀相似，但其運作原理則截然不同。電子微探儀是藉由分析特徵 X 光的波長以辨別元素，其具有較佳的峰值／背景 (P/B) 比，故可進行較精確的定量分析，其準確度可達 100 ppm。本文將先介紹電子微探儀的發展與原理，再說明其分析方式與應用。

Electron probe microanalyzer (EPMA) is a scanning electron microscope which employs the focused electron beam to analyze the composition in a micro region. The analysis method of EPMA is similar to the commercial energy dispersive spectrometer (EDS). However, the operation principle is entirely different from EDS. The theory of EPMA is to analyze the wavelength of characteristic X-ray to evaluate the element concentration. The quantitative analysis can be carried out by EPMA due to the good P/B ratio of spectrum with the resolution better than 100 ppm. In this article, the development and theory of EPMA are revealed, and then the analysis methods and applications are also described.

### 一、引言

電子微探儀 (electron probe microanalyzer, EPMA) 為一搭載波長散佈光譜儀 (wavelength dispersive spectrometer, WDS) 之電子顯微鏡，亦稱為波長散佈分析儀 (wavelength dispersive analyzer by X-ray, WDX)，係利用電子束對試片中微小分析體積內作 X 光的激發，觀察者能依據被激發的 X 光之收集與進一步的分析，以決定試片中某一部分的組成，其準確性可達 100 ppm。此外，亦可進行 X 光圖像 (X-ray mapping)，分析各元素分布情況。EPMA 為一非破壞性分析且準確性高的精密儀器，因此，在無機材料的成分分析上扮演相當重要的角色。

X 光微分析技術係由法國學者 Castaing 於 1948 年在他的博士論文「Application of Electron Beams to Methods of Local Chemical and Crystallographic Analysis」中所提出，將電子顯微鏡之 1  $\mu\text{m}$  電子束聚焦於試片上，高能量的電子使試片激發出 X 光，藉由分析試片中所激發的 X 光來決定其成分。Castaing 所發展出來的裝置便稱為電子微探儀。當初的裝置並沒有電子成像功能，要分析試片時必須先以光學顯微鏡把要分析的部分移到電子束下。1956 年 Cosslett 及 Duncomb 在裝置中加裝了掃描線圈，成為「掃描式電子微探儀 (scanning electron microprobe)」，使電子束可以移動來偵測試片的不同位置。而後在 Oatley 及其同仁努力之

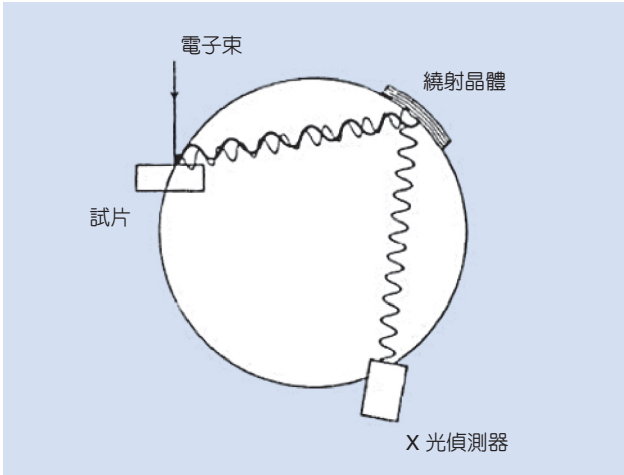


圖 1. Rowland circle 的結構圖。

下，結合掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 的成像功能及電子微探儀的 X 光分析功能，奠定了 EPMA 的基本架構。在 2003 年日本 JEOL 公司將 EPMA 中的電子槍由鎢絲改為熱場發射，使傳統的 EPMA 提升為 FE-EPMA (field-emission electron probe microanalyzer, FE-EPMA)，可得到更高解析的影像與空間解析力，而目前台灣只有國立清華大學與中央研究院擁有 FE-EPMA (JEOL JXA-8500F)。

## 二、電子微探儀分析原理

X 光波長與能量的關係可由普朗克定律 (Planck's law) 得知：

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

其中  $E = X$  光光子的能量

$$h = \text{Planck 常數} = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$\lambda = X \text{ 光波長}$$

$$c = \text{光速} = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$$

X 光波長 (0.1–10.0 nm) 由波長散佈光譜儀測得。在波長散佈光譜儀中，係以晶體繞射來分離波長。當 X 光進入晶體中的晶格時，會被晶格中之電子所散射。晶體中晶面的面間距 ( $d$ ) 以及 X 光入射角度 ( $\theta$ ) 能決定 X 光是否會產生建設性干涉，當

條件符合布拉格定律 (Bragg's law) 時便會產生建設性干涉。

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2)$$

其中  $n$ ：繞射階數， $\lambda$ ：繞射 X 光之波長， $d$ ：晶體面間距， $\theta$ ：入射 X 光與晶面之夾角。

一般而言，在固定面間距 ( $d$ ) 下，必須要有特定波長 ( $\lambda$ ) 與特定入射角度 ( $\theta$ ) 才會有建設性干涉發生，又因為不同元素會有其特定之 X 光波長，故波長的測定有助於元素存在的檢證。試片中所發出的 X 光波長範圍相當大，但只有某些以特定角度入射於晶格的 X 光能被偵測到。在 EPMA 機器的設計中，試片、繞射晶體與 X 光偵測器之間有特定之位置關係，可使所繞射之 X 光準確的進入偵測器。要使 X 光聚焦於偵測器上，試片與晶體之距離必須等於晶體與偵測器之距離，為了滿足這種關係，試片、繞射晶體與偵測器就必須落在一定半徑的圓之圓周上，此圓即稱聚焦圓 (focusing circle) 或 Rowland circle，如圖 1 所示。

電子微探儀中聚焦線性光譜儀的運作要點係分析單晶以其中心旋轉，並沿一直線移動，若 X 光源 (S) 與分析晶體 (C) 距離為  $i$ ，分析晶體與偵測器 (D) 之距離亦為  $i$ ，Rowland circle 半徑為  $R$ ，參見圖 2 所示，則由 Bragg's Law：

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (3)$$

$$i = 2R \sin\theta \quad (4)$$

$$i = \frac{R}{d} \times n\lambda \quad (5)$$

故由 X 光的偵測位置得到  $i$ ，而求得  $\lambda$ ，由此可決定試樣中的元素。

## 三、分析單晶之選擇

電子微探儀可配置多種分析晶體，不同分析晶體具有特定的晶面間距 ( $d$ )，因此各種晶體皆有其分析範圍。其中 STE 與 LDE 分析輕元素，LiF、TAP 與 PET 則可分析中、重型元素。

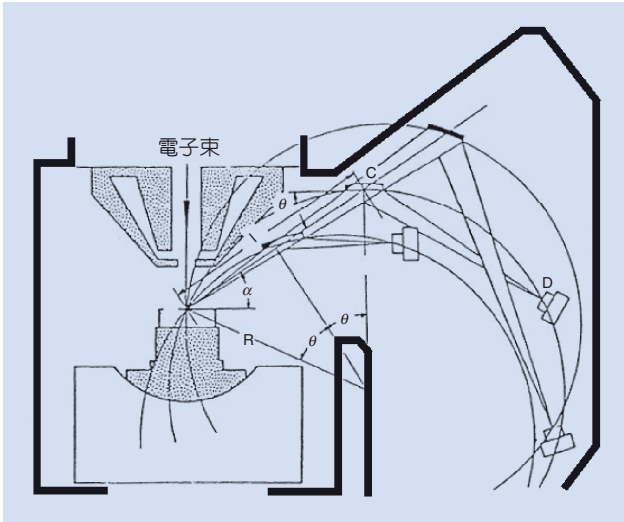


圖2：聚焦線性光譜儀的基本架構。

- STE、LDE 分析元素：Be<sup>4</sup>–F<sup>9</sup>。
  - TAP 分析元素：F<sup>9</sup>–P<sup>15</sup>、Cr<sup>24</sup>–Nb<sup>41</sup> 與 La<sup>57</sup>–Hg<sup>80</sup>。
  - PET 分析元素：Si<sup>14</sup>–Fe<sup>26</sup>、Rb<sup>37</sup>–Dy<sup>66</sup> 與 Hf<sup>72</sup>–U<sup>92</sup>。
  - LiF 分析元素：K<sup>19</sup>–Sr<sup>38</sup> 與 Sb<sup>51</sup>–U<sup>92</sup>。
- 綜合數個分析晶體，即可涵蓋由 Be<sup>4</sup> 至 U<sup>92</sup> 的

所有元素之分析。除了特殊的情況，一般使用  $K_{\alpha}$  分析 Be<sup>4</sup>–Se<sup>34</sup>， $L_{\alpha 1}$  分析 Se<sup>34</sup>–Re<sup>75</sup> 和  $M_{\alpha 1}$  分析 Re<sup>75</sup>–U<sup>92</sup>。

根據公式 (5) 可知，由 Rowland circle 的半徑 ( $R$ ) 及分析晶體的面距 ( $d$ )，即可定出  $l$  值與欲分析元素之特徵 X 光波長  $\lambda$  的關係。表 1 為 LiF 的 L table，依所欲分析的元素之  $l$  值，實驗時係移動分析晶體 / 偵測器，調整  $l$  值至所欲分析元素的相對值。

#### 四、聚焦光譜儀

WDS 的聚焦方式有兩種基本型態：Johann 半聚焦光譜儀及 Johansson 全聚焦光譜儀，參考圖 3。

1. Johann 半聚焦光譜儀 (Johann semifocusing spectrometer)：繞射晶體表面曲率為 Rowland circle 之兩倍，此型之晶體僅能聚焦一部分之特徵 X 光到偵測器上，而偵測器中的計數器也只能計入部分之光。其好處是試片的擺置不必太精確。
2. Johansson 全聚焦光譜儀 (Johansson fully focusing spectrometer)：繞射晶體與聚焦圓貼齊，此型會使繞射之同波長之 X 光聚焦進入偵測器的同一位置。

**L I F**

L-value Table 2d = 4.0267 Å

(First order reflection)

	H 1																	He 2							
$K_{\alpha}$	Li 3	Be 4																	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	$K_{\alpha}$
$K_{\alpha 1}$	Na 11	Mg 12																	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	$K_{\alpha 1}$
$K_{\alpha 2}$																			$K_{\alpha 2}$						
$L_{\alpha 1}$	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	$L_{\alpha 1}$						
$L_{\alpha 2}$	260.16	233.53	210.76	191.12	174.09	159.22	146.15	134.62	124.40	115.28	107.12	99.79	93.18	87.20	81.77	76.82	72.30	68.15	$L_{\alpha 2}$						
$L_{\beta 1}$	240.17	214.84	193.28	174.81	158.85	144.97	132.83	122.15	112.70	104.31	96.81	90.07	83.99	78.50	73.52	68.99	64.86	61.09	$L_{\beta 1}$						
$L_{\beta 2}$																			$L_{\beta 2}$						
$L_{\gamma 1}$	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	$L_{\gamma 1}$						
$L_{\gamma 2}$	64.36	60.86	57.63	54.65	51.89							257.52	259.94	247.22	235.37	224.30	213.95	204.26	209.76	$L_{\gamma 2}$					
$L_{\gamma 3}$																			$L_{\gamma 3}$						
$L_{\gamma 4}$																			$L_{\gamma 4}$						
$M_{\alpha}$	Ca 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	$M_{\alpha}$						
$L_{\alpha 1}$	201.13	193.03	185.36	109.14	105.83	102.66	99.64	96.74	93.96	91.30	88.76	86.31	83.96	81.71	79.54	77.45	75.45	73.52	$L_{\alpha 1}$						
$L_{\alpha 2}$	186.61	178.58	170.98	95.55	92.27	89.13	86.13	83.25	80.51	77.87	75.34	72.92	70.59	68.35	66.20	64.11	62.13	60.22	$L_{\alpha 2}$						
$L_{\beta 1}$	174.66	167.19	160.14	92.23	89.32	86.54	83.90	81.34	78.95	76.63	74.42	72.30	70.25	68.30	66.42	64.62			$L_{\beta 1}$						
$L_{\beta 2}$																			$L_{\beta 2}$						
$L_{\beta 3}$																			$L_{\beta 3}$						
$L_{\beta 4}$																			$L_{\beta 4}$						
$L_{\beta 5}$																			$L_{\beta 5}$						
$L_{\beta 6}$																			$L_{\beta 6}$						
$L_{\beta 7}$																			$L_{\beta 7}$						
$L_{\beta 8}$																			$L_{\beta 8}$						
$L_{\beta 9}$																			$L_{\beta 9}$						
$L_{\beta 10}$																			$L_{\beta 10}$						
$L_{\beta 11}$																			$L_{\beta 11}$						
$L_{\beta 12}$																			$L_{\beta 12}$						
$L_{\beta 13}$																			$L_{\beta 13}$						
$L_{\beta 14}$																			$L_{\beta 14}$						
$L_{\beta 15}$																			$L_{\beta 15}$						
$L_{\beta 16}$																			$L_{\beta 16}$						
$L_{\beta 17}$																			$L_{\beta 17}$						
$L_{\beta 18}$																			$L_{\beta 18}$						
$L_{\beta 19}$																			$L_{\beta 19}$						
$L_{\beta 20}$																			$L_{\beta 20}$						
$L_{\beta 21}$																			$L_{\beta 21}$						
$L_{\beta 22}$																			$L_{\beta 22}$						
$L_{\beta 23}$																			$L_{\beta 23}$						
$L_{\beta 24}$																			$L_{\beta 24}$						
$L_{\beta 25}$																			$L_{\beta 25}$						
$L_{\beta 26}$																			$L_{\beta 26}$						
$L_{\beta 27}$																			$L_{\beta 27}$						
$L_{\beta 28}$																			$L_{\beta 28}$						
$L_{\beta 29}$																			$L_{\beta 29}$						
$L_{\beta 30}$																			$L_{\beta 30}$						
$L_{\beta 31}$																			$L_{\beta 31}$						
$L_{\beta 32}$																			$L_{\beta 32}$						
$L_{\beta 33}$																			$L_{\beta 33}$						
$L_{\beta 34}$																			$L_{\beta 34}$						
$L_{\beta 35}$																			$L_{\beta 35}$						
$L_{\beta 36}$																			$L_{\beta 36}$						
$L_{\beta 37}$																			$L_{\beta 37}$						
$L_{\beta 38}$																			$L_{\beta 38}$						
$L_{\beta 39}$																			$L_{\beta 39}$						
$L_{\beta 40}$																			$L_{\beta 40}$						
$L_{\beta 41}$																			$L_{\beta 41}$						
$L_{\beta 42}$																			$L_{\beta 42}$						
$L_{\beta 43}$																			$L_{\beta 43}$						
$L_{\beta 44}$																			$L_{\beta 44}$						
$L_{\beta 45}$																			$L_{\beta 45}$						
$L_{\beta 46}$																			$L_{\beta 46}$						
$L_{\beta 47}$																			$L_{\beta 47}$						
$L_{\beta 48}$																			$L_{\beta 48}$						
$L_{\beta 49}$																			$L_{\beta 49}$						
$L_{\beta 50}$																			$L_{\beta 50}$						
$L_{\beta 51}$																			$L_{\beta 51}$						
$L_{\beta 52}$																			$L_{\beta 52}$						
$L_{\beta 53}$																			$L_{\beta 53}$						
$L_{\beta 54}$																			$L_{\beta 54}$						
$L_{\beta 55}$																			$L_{\beta 55}$						
$L_{\beta 56}$																			$L_{\beta 56}$						
$L_{\beta 57}$																			$L_{\beta 57}$						
$L_{\beta 58}$																			$L_{\beta 58}$						
$L_{\beta 59}$																			$L_{\beta 59}$						
$L_{\beta 60}$																			$L_{\beta 60}$						
$L_{\beta 61}$																			$L_{\beta 61}$						
$L_{\beta 62}$																			$L_{\beta 62}$						
$L_{\beta 63}$																			$L_{\beta 63}$						
$L_{\beta 64}$																			$L_{\beta 64}$						
$L_{\beta 65}$																			$L_{\beta 65}$						
$L_{\beta 66}$																			$L_{\beta 66}$						
$L_{\beta 67}$																			$L_{\beta 67}$						
$L_{\beta 68}$																			$L_{\beta 68}$						
$L_{\beta 69}$																			$L_{\beta 69}$						
$L_{\beta 70}$																			$L_{\beta 70}$						
$L_{\beta 71}$																			$L_{\beta 71}$						
$L_{\beta 72}$																			$L_{\beta 72}$						
$L_{\beta 73}$																			$L_{\beta 73}$						
$L_{\beta 74}$																			$L_{\beta 74}$						
$L_{\beta 75}$																			$L_{\beta 75}$						
$L_{\beta 76}$																			$L_{\beta 76}$						
$L_{\beta 77}$																			$L_{\beta 77}$						
$L_{\beta 78}$																			$L_{\beta 78}$						
$L_{\beta 79}$																			$L_{\beta 79}$						
$L_{\beta 80}$																			$L_{\beta 80}$						
$L_{\beta 81}$																			$L_{\beta 81}$						
$L_{\beta 82}$																			$L_{\beta 82}$						
$L_{\beta 83}$																			$L_{\beta 83}$						
$L_{\beta 84}$																			$L_{\beta 84}$						
$L_{\beta 85}$																			$L_{\beta 85}$						
$L_{\beta 86}$																			$L_{\beta 86}$						
$L_{\beta 87}$																			$L_{\beta 87}$						
$L_{\beta 88}$																			$L_{\beta 88}$						
$L_{\beta 89}$																			$L_{\beta 89}$						
$L_{\beta 90}$																			$L_{\beta 90}$						
$L_{\beta 91}$																			$L_{\beta 91}$						
$L_{\beta 92}$																			$L_{\beta 92}$						
$L_{\beta 93}$																			$L_{\beta 93}$						
$L_{\beta 94}$																			$L_{\beta 94}$						
$L_{\beta 95}$																			$L_{\beta 95}$						
$L_{\beta 96}$																			$L_{\beta 96}$						
$L_{\beta 97}$																			$L_{\beta 97}$						
$L_{\beta 98}$																			$L_{\beta 98}$						
$L_{\beta 99}$																			$L_{\beta 99}$						
$L_{\beta 100}$																			$L_{\beta 100}$						
$L_{\beta 101}$																			$L_{\beta 101}$						
$L_{\beta 102}$																			$L_{\beta 102}$						
$L_{\beta 103}$																			$L_{\beta 103}$						
$L_{\beta 104}$																			$L_{\beta 104}$						
$L_{\beta 105}$																			$L_{\beta 105}$						
$L_{\beta 106}$																			$L_{\beta 106}$						
$L_{\beta 107}$																			$L_{\beta 107}$						
$L_{\beta 108}$																			$L_{\beta 108}$						
$L_{\beta 109}$																			$L_{\beta 109}$						
$L_{\beta 110}$																			$L_{\beta 110}$						
$L_{\beta 111}$																			$L_{\beta 111}$						
$L_{\beta 112}$																			$L_{\beta 112}$						
$L_{\beta 113}$																			$L_{\beta 113}$						
$L_{\beta 114}$																			$L_{\beta 114}$						
$L_{\beta 115}$																			$L_{\beta 115}$						
$L_{\beta 116}$																			$L_{\beta 116}$						
$L_{\beta 117}$																			$L_{\beta 117}$						
$L_{\beta 118}$																			$L_{\beta 118}$						
$L_{\beta 119}$																			$L_{\beta 119}$						
$L_{\beta 120}$																			$L_{\beta 120}$						
$L_{\beta 121}$																			$L_{\beta 121}$						
$L_{\beta 122}$																			$L_{\beta 122}$						
$L_{\beta 123}$																			$L_{\beta 123}$						
$L_{\beta 124}$																			$L_{\beta 124}$						
$L_{\beta 125}$																			$L_{\beta 125}$						
$L_{\beta 126}$																			$L_{\beta 126}$						
$L_{\beta 127}$																			$L_{\beta 127}$						
$L_{\beta 128}$																			$L_{\beta 128}$						
$L_{\beta 129}$																			$L_{\beta 129}$						
$L_{\beta 130}$																			$L_{\beta 130}$						
$L_{\beta 131}$																			$L_{\beta 131}$						
$L_{\beta 132}$																			$L_{\beta 132}$						
$L_{\beta 133}$																			$L_{\beta 133}$						
$L_{\beta 134}$																			$L_{\beta 134}$						
$L_{\beta 135}$																			$L_{\beta 135}$						
$L_{\beta 136}$																			$L_{\beta 136}$						
$L_{\beta 137}$																			$L_{\beta 137}$						
$L_{\beta 138}$																			$L_{\beta 138}$						
$L_{\beta 139}$																			$L_{\beta 139}$						
$L_{\beta 140}$																			$L_{\beta 140}$						
$L_{\beta 141}$																			$L_{\beta 141}$						
$L_{\beta 142}$																			$L_{\beta 142}$						
$L_{\beta 143}$																			$L_{\beta 143}$						
$L_{\beta 144}$																			$L_{\beta 144}$						
$L_{\beta 145}$																			$L_{\beta 145}$						
$L_{\beta 146}$																			$L_{\beta 146}$						
$L_{\beta 147}$																			$L_{\beta 147}$						
$L_{\beta 148}$																			$L_{\beta 148}$						
$L_{\beta 149}$																			$L_{\beta 149}$						
$L_{\beta 150}$																			$L_{\beta 150}$						
$L_{\beta 151}$																			$L_{\beta 151}$						
$L_{\beta 152}$																			$L_{\beta 152}$						
$L_{\beta 153}$																			$L_{\beta 153}$						
$L_{\beta 154}$																			$L_{\beta 154}$						
$L_{\beta 155}$																			$L_{\beta 155}$						
$L_{\beta 156}$																			$L_{\beta 156}$						
$L_{\beta 157}$																			$L_{\beta 157}$						
$L_{\beta 158}$																			$L_{\beta 158}$						
$L_{\beta 159}$																			$L_{\beta 159}$						
$L_{\beta 160}$																			$L_{\beta 160}$						
$L_{\beta 161}$																			$L_{\beta 161}$						
$L_{\beta 162}$																			$L_{\beta 162}$						
$L_{\beta 163}$																			$L_{\beta 163}$						
$L_{\beta 164}$																			$L_{\beta 164}$						
$L_{\beta 165}$																			$L_{\beta 165}$						
$L_{\beta 166}$																			$L_{\beta 166}$						
$L_{\beta 167}$																			$L_{\beta 167}$						
$L_{\beta 168}$																			$L_{\beta 168}$						
$L_{\beta 169}$																			$L_{\beta 169}$						
$L_{\beta 170}$																			$L_{\beta 170}$						
$L_{\beta 171}$																			$L_{\beta 171}$						
$L_{\beta 172}$																			$L_{\beta 172}$						
$L_{\beta 173}$																			$L_{\beta 173}$						
$L_{\beta 174}$																			$L_{\beta 174}$						
$L_{\beta 175}$																			$L_{\beta 175}$						
$L_{\beta 176}$																			$L_{\beta 176}$						
$L_{\beta 177}$																			$L_{\beta 177}$						
$L_{\beta 178}$																			$L_{\beta 178}$						
$L_{\beta 179}$																			$L_{\beta 179}$						
$L_{\beta 180}$	</																								

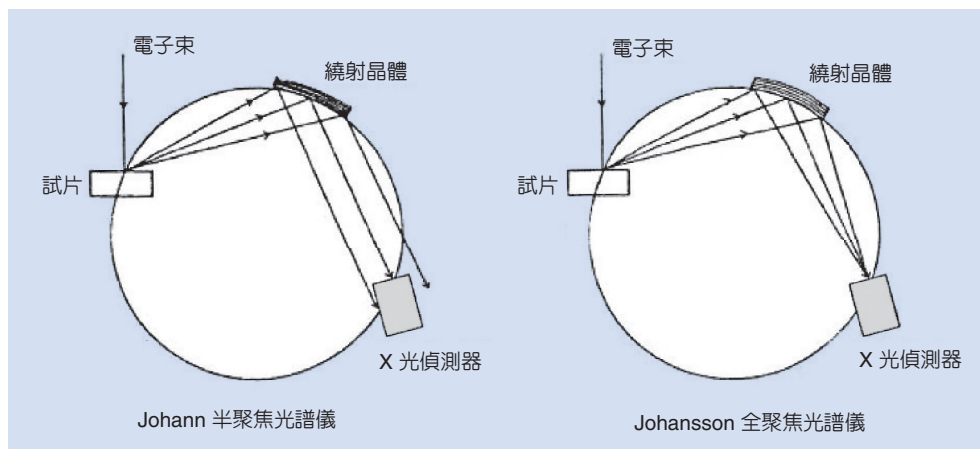


圖 3.  
Johann 半聚焦光譜儀及  
Johansson 全聚焦光譜儀  
的結構圖。

## 五、X 光偵測器

X 光偵測器通常為一氣體正比計數器，參見圖 4 所示。當 X 光射入計數器時，會產生一個與 X 光入射能量成正比之電荷脈衝。偵測器中有一氣體管，管中有一細導線。入射 X 光被管中氣體吸收而產生光電效應，鈍態氣體解離成一自由電子與一離子 (即電子-離子對)，之後伴隨著被激發的電子或 X 光光子，隨後又被其他原子所吸收，而產生另外的光電效應，直到入射 X 光之能量消失殆盡。在 90% Ar-10% CH<sub>4</sub> (P-10) 混合氣體中激發一個電子約需要 28 eV。

入射 X 光能量越高，電子-離子對數目越多。電子受中心導線 (電壓 +1 kV - +3 kV) 吸引，與氣體碰撞而產生二次離子化，這結果使得導線上

之偏壓產生脈衝。脈衝與入射 X 光所產生的電子-離子對數目成正比。

由於計數器之脈衝非常小，必須先以一低溫、低雜訊之前放大器 (pre-amplifier) 處理。前放大器可將脈衝提升至主放大器可處理之程度，而主放大器將訊號整理成高斯分布曲線 (常態分布) 之狀態，如圖 5 所示。

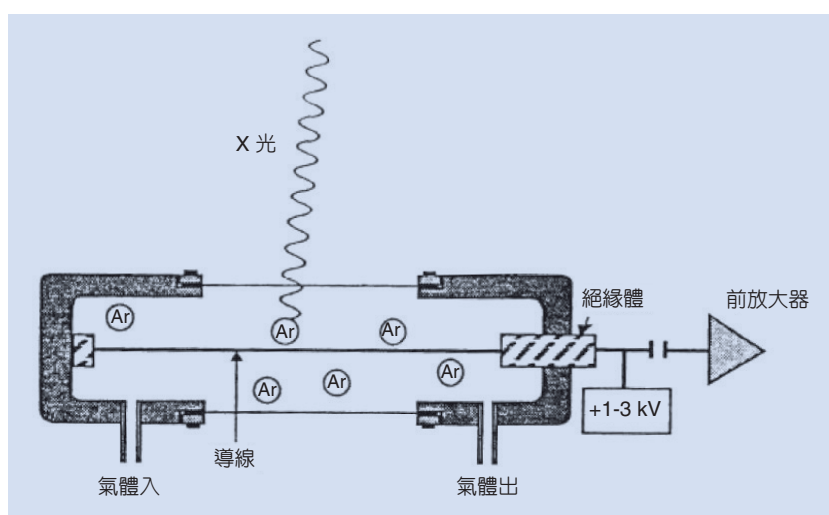
## 六、WDS 量測模式

WDS 量測模式可分為三種運作模式：面掃描 (raster scanning)、線掃描、點計算。

### 1. 面掃描

若所量測的試片表面平坦光滑時，可直接利用

圖 4.  
氣體正比計數器。



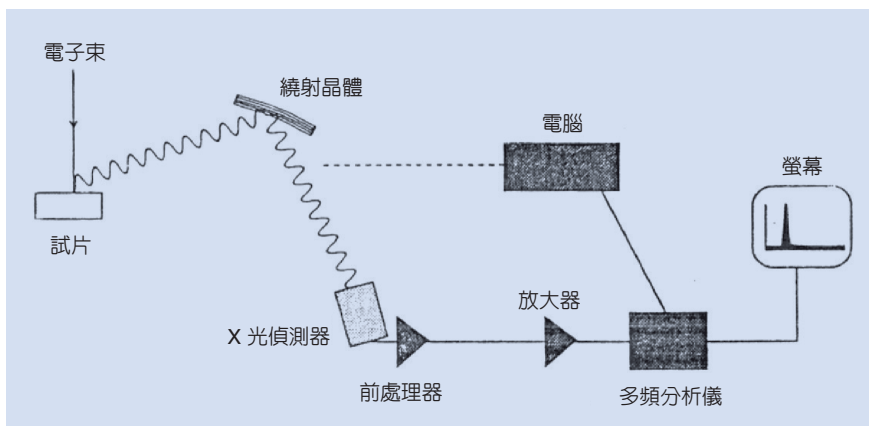


圖 5. 電子微探儀分析示意圖。

X 光影像來判斷元素濃度分布 (圖 6)。但必須注意試片的條件，以免造成如下的誤差：

- 當試片表面不規則時，起伏表面的陰影效果會影響元素濃度梯度的對比。
- 當以微量元素成像時，背景峰值的強度可能會高於元素峰值強度，此時成像的圖是背景造成，而非欲測元素的特性 X 光所成的像。

## 2. 線掃描

線掃描 (line scanning) 可由兩種方式運作：一是以試片運作而掃描，電子束固定不動，而是以試片座的步進馬達帶動，使試片沿一直線移動而完成

線掃描，有一多頻位能記錄器可用來記錄元素分布。另一種線掃描方式是電子束掃描運作，電子束沿特定一軸掃描固定靜止的試片。沿特定方向掃描之後，偵測到的 X 光強度在螢光幕上以 Y 軸表示，故可看出沿此方向之元素濃度變化。再者，為了更容易判讀資料意義，通常將線掃描的濃度變化和電子成像重疊起來觀察。

## 3. 點計算

點計算 (point counting) 運作方式為電子束聚焦於欲分析的區域，將該區域中的各元素特徵 X 光激發，由 X 光偵測器所接收到的訊號轉換成特徵 X

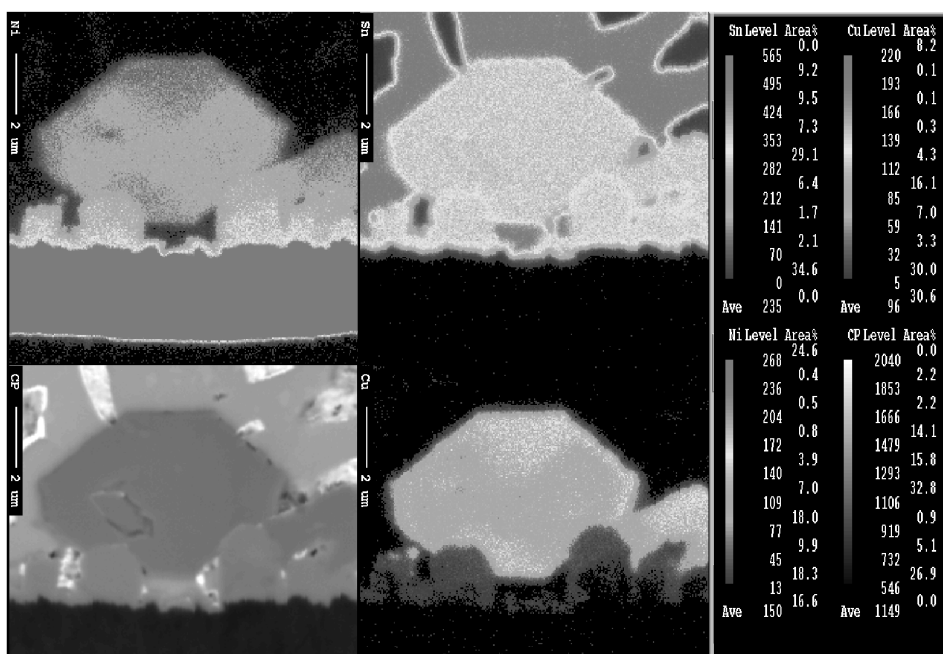


圖 6. X 光圖像顯示試片中之元素分布。

光能譜，根據特徵 X 光峰之波長位置可定性判斷可能存在之元素，亦可進行定量之組成比例計算。

WDS 定性分析之運作係以電腦化程序自動行之，分光儀自該分析晶體之最小  $l$  值開始掃描，一直增加至  $l$  之最大值，以檢驗出  $l$  之最小與最大值間所有可能的峰值。若峰值的強度 (intensity) 高於背景值，即表示有某種元素存在，由峰值所在  $l$  值相對應之波長  $\lambda$  值，即可定出元素的類別。將所有的分析晶體皆掃描一次，即可得到 Be-U 中可能出現之元素。

WDS 定量分析的一般程序如下：

- (1) 先利用定性分析找出欲作定量分析的元素，並準備標準試片作為元素定量分析之參考依據。標準試片可以為純元素、氧化物或包含此元素的化合物。
- (2) 在相同量測條件操作下，測量標準試片與待測元素之特徵 X 光波峰強度與背景強度。
- (3) 波峰強度扣除背景強度則可得到特徵 X 光之淨強度。
- (4) 利用下列公式求得待測試片中該元素之重量比。

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = \frac{I_i}{I_{(i)}} = k_i \quad (6)$$

$C_i$ ：在待測試片中元素  $i$  的重量比

$C_{(i)}$ ：在標準試片中元素  $i$  的重量比

$I_i$ ：在待測試片中元素  $i$  的波峰淨強度

$I_{(i)}$ ：在標準試片中元素  $i$  的波峰淨強度

$k_i$ ：在待測試片中元素  $i$  的波峰相對強度

## 七、ZAF 方法

Castaing 於 1949 年提出在待測試片中元素的波峰強度和標準試片的波峰強度比 (即峰值相對強度)，近似於元素在待測試片中樣品的重量比 (公式 (6))。事實上由量測波峰強度所預期的樣品濃度可能與原本已知濃度有些出入，此係原子序效應、吸收效應及 X 光螢光效應的影響。公式 (6) 可修改為下列式子：

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = [ZAF]_i \frac{I_i}{I_{(i)}} = [ZAF]_i k_i \quad (7)$$

其中  $Z_i$ ：元素  $i$  的原子序效應因子， $A_i$ ：元素  $i$  的吸收效應因子， $F_i$ ：元素  $i$  的螢光效應因子，這些效應的影響皆可利用理論計算而加以修正，稱為 ZAF 修正。

### 1. 原子序修正

由於待測物元素  $i$  和標準試片中元素  $i$  的電子運動行為並不完全相同，故需要作原子序的修正 (atomic number correction (Z))，此因子包括電子對試片的穿透因子 ( $S$ ) 及反射因子 ( $R$ )。由於此兩種因子會相互抵銷，故合併起來之整個改變效應不大。

### 2. 吸收修正

吸收修正 (absorption correction (A)) 乃 ZAF 中重要的因子，吸收效應的修正因子是基於在待測物中的 X 光吸收程度和標準試片中的吸收程度不同而產生的，此修正因子必須考慮試片中元素的質量吸收係數、電子能量及出射角度 (take-off angle)。

### 3. 螢光效應修正

待測試片中另一元素 B 所引致的 X 光，可能也會激發欲分析的元素 A，因此真正量測到的 A 元素量偏高，而相對 B 元素量偏低，故需作螢光效應修正 (fluorescence correction (F))。

ZAF 修正因子的運算是很複雜的，可參考 Goldstein 等人所撰寫的書。易言之，理論上 ZAF 修正因子中每一項皆為濃度的函數，而濃度又是我們欲分析的值，故實際的運作係利用重複運算 (iteration) 的方式由電腦執行。

## 八、EPMA 之特點

### 1. EPMA 之優點

#### (1) 能量解析度佳

X 光波峰的解析度 (FWHM) 隨 X 光能量變化，亦會有所變動。在 EDS 中解析度約 130 – 140 eV；WDS 則為 5 – 10 eV。由於 WDS 的解析度較佳，故會有較理想的能峰 / 背景強度比例 (peak/background ratio)，而能量接近的 X 光能峰重疊的情況減少，可有效地降低偵測元素限制。

## (2) 偵測過程中的偽像少

EDS 會產生一些額外的能峰，如逃逸峰 (escape peaks)、sum peaks、silicon peaks，以及光譜中不連續的金及矽之吸收能峰。而在 WDS 中，除了逃逸峰之外，並無前面所提的各種偽像。

## (3) 非破壞性分析

進行 WDS 分析時是藉由電子束與試片的作用產生特徵 X 光，因此於分析時若試片具有良好的導電性質，電子束並不會造成試片損壞，而此試片在分析後亦可再進行其他不同的實驗或分析。

## 2. EPMA 之缺點為分析速度較慢

EDS 一次可得到完整的 X 光光譜，所以在分析速度上比 WDS 快許多，而 WDS 一次只能就一個光譜儀 (spectrometer) 中的一個分析晶體作掃描，故若要得到完整的光譜或分析多種元素時需要花費一段時間。

## 3. 標準試片之準備

進行定量分析需先分析標準試片的 X 光強度，再與欲分析之試片的 X 光強度進行分析與計算。因此，每一種元素皆需要標準試片，以確保分析之準確性。若標準試片之成分比例越接近欲分析試片成分比時，其分析結果越準確。一般，標準試片可為純元素與化合物。

## 4. 試片導電性

由於 WDS 的分析是藉由電子與試片作用，因此試片必須具備良好的導電性質，故在分析非導體或高分子等材料時必須鍍覆導電層。導電層一般為碳膜，由於碳的原子序較小，當特徵 X 光產生時較不易被導電層吸收，但相對在分析碳的濃度上就會有某種程度的誤差。

## 九、EPMA 之應用

因 EPMA 具有微區分析與高準確度的特性，在成分分析上具有相當不錯的應用性，以下舉例說明。

相圖在材料設計上佔有舉足輕重的角色，當材料由二元改變成三元或四元以上的合金時，各相的組成邊界更為複雜。以電子構裝中的錫料接點為例，錫、銅與鎳為最常使用的金屬材料，其中錫錫中的銅含量會影響介金屬化合物 (intermetallic compound) 生成的種類，而  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  也會因固溶的鎳含量增加，轉而生成  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  (圖 7)。藉助 EPMA 定量分析可準確地將各相的組成邊界定義清楚，以作為工業界錫料設計的依據。

在薄膜成分的分析上，EPMA 可提供一方便且快速的分析管道。依組成不同，所需鍍膜厚度會有所改變，可先行利用 Monte Carlo 法模擬在特定加速電壓下電子與試片間作用之穿透深度，進而推算 EPMA 分析之所需鍍膜厚度，一般約為  $0.5-1.0 \mu\text{m}$ ，以避免電子束與基材發生作用，之後即可利用 EPMA 進行分析。

以 CrN 為例，在加速電壓為 12 kV 時，N K-line 與 Cr K-line 作用深度約  $0.64 \mu\text{m}$ ，因此所需鍍膜厚度超過  $0.64 \mu\text{m}$ ，即可進行 EPMA 分析 (圖 8)。此外，在組成分析上常有能峰重疊的現象，以 TiN 硬質鍍膜為例， $\text{N}_{K\alpha}$  與  $\text{Ti}_{LL}$  的特徵 X 光能量相近，在 EDS 與 WDS 的分析下會有能峰重疊的現象，造成 N 的含量被高估，使分析產生誤差。

在 WDS 的分析中，由於其能量解析力高，可藉由 peak deconvolution 的方式將重疊的能峰扣

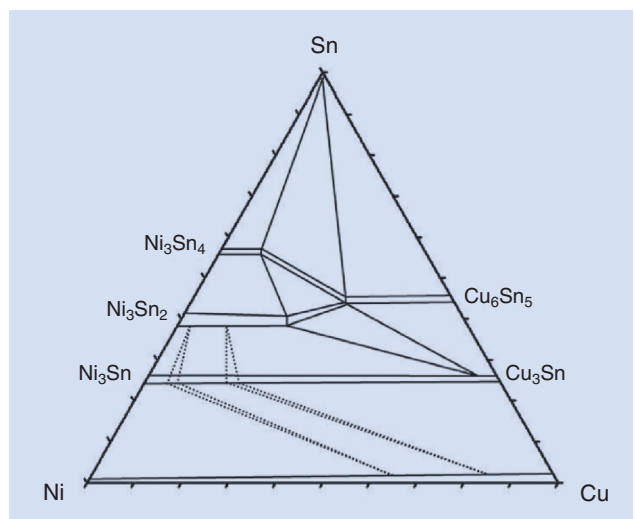


圖 7. 240 °C 下之錫—銅—鎳三元相圖。

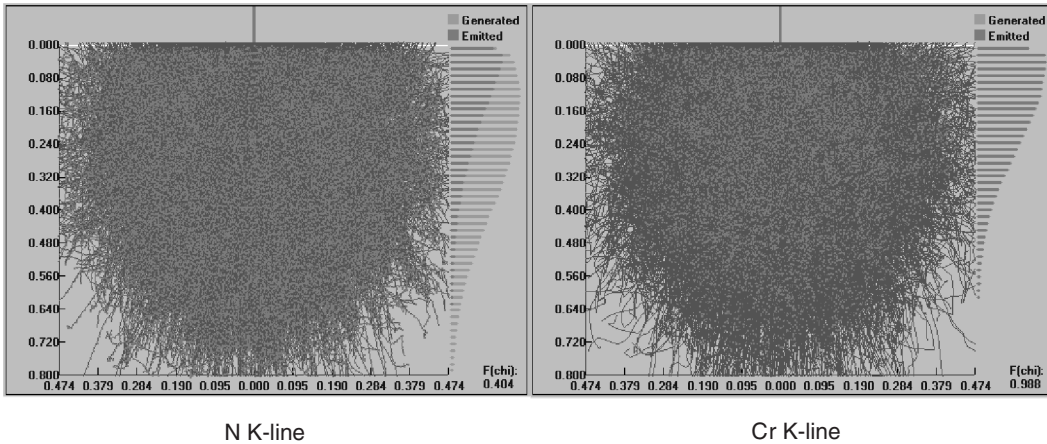


圖 8.  
CrN 之 Monte Carlo  
模擬。

除，其方法為在一定加速電壓與電流下量測  $Ti_{LL}$  與  $Ti_{K\alpha}$  之比例，藉由  $N_{cps} = N_{net} - \text{coefficient} \times Ti_{net}$ ，其中  $\text{coefficient} = (Ti_{LL} - Ti_{LL} \text{ background}) / (Ti_{K\alpha} - Ti_{K\alpha} \text{ background})$ ，來計算真正的  $N_{K\alpha}$  之 cps 值。除 TiN 之外，亦有許多材料有能峰重疊的現象，如：ZnO、(Sr,Ba)TiO<sub>3</sub> 等，可利用 EPMA 進行準確的組成鑑定。

EPMA 係一準確、非破壞性且分析範圍廣泛之儀器，因此在組成鑑定佔有舉足輕重的地位，搭配場發射電子顯微鏡與 Monte Carlo 模擬可將 FE-EPMA 的空間解析度提高至次微米 (sub-micrometer) 的範疇，使其應用性大幅提昇，無論在金屬合金、陶瓷材料或氮化膜等的組成分析上皆可達到特殊的成效。

## 參考文獻

1. R. Casting, *Ph.D. Thesis*, University of Paris (1951).
2. V. E. Cosslett and P. Duncumb, *Nature*, **177**, 1172 (1956).
3. 汪建民, 材料分析, 初版, 151 (1998).
4. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 2nd ed. New York: Plenum (1992).
5. C. Y. Li and J. G. Duh, *J. Mater. Res.*, **20**, 3118 (2005).
6. G. Y. Jang, C. S. Huang, L. Y. Hsiao, J. G. Duh, and H. Takahashi, *J. Electron. Mater.*, **33**, 1118 (2004).

- 杜正恭先生為美國普度大學材料工程博士，現任國立清華大學材料科學工程系特聘教授。
- 王凱正先生為國立清華大學材料科學工程系博士班學生。
- 蔡淑月小姐為國立清華大學貴重儀器中心電子微探儀一級技術員。
- Jenq-Gong Duh received his Ph.D. in material engineering from Purdue University, USA. He is currently a distinguished professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.
- Kai-Jheng Wang is currently a Ph.D. student in the Department of Materials Science and Engineering at National Tsing Hua University.
- Su-Yueh Tsai is currently an EPMA Senior Specialist in the Precision Instrument Center at National Tsing Hua University.