

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 元素をはかる

July 1992 ■ No.5

---

## 元素分析関連製品の現状と技術課題

Equipment for Element Analysis :  
The State of the Art

細川好則

Yoshinori HOSOKAWA

(Pages 36-42)

---

株式会社 堀場製作所



## 元素分析関連製品の現状と技術課題

## Equipment for Elemental Analysis : The State of the Art

細川 好則

Yoshinori Hosokawa

## 要 旨

元素分析は、あらゆる産業分野の原料精製、製品の加工・生産、研究開発における技術が高度化・多様化するとともに、最も基本的な機器分析の要素の一つとして発達してきた。とくに、蛍光X線分析や特定元素専用装置などの検出感度や定量精度の向上にはめざましいものがある。本稿では、掘場製作所のエネルギー分散型X線分析装置や金属・セラミックス中ガス成分元素分析装置など、元素分析関連製品の現状と技術課題について述べる。

## Abstract

Virtually every area of the manufacturing has become affected by significant technological advances in the fields of raw material production, fabrication, and research and development. As a result, elemental analysis has become one of the most important fields of instrumental analysis. In the field of elemental analysis, we have seen dramatic improvements in both sensitivity and precision in various types of analysis technology, particularly in fluorescent X-ray analysis and in exclusive analysis for specific element. Horiba, Ltd. produces a range of equipment designed to be used in elemental analysis, including energy-dispersive-type X-ray analyzers and analyzers for measuring the gas composition in metals and ceramic materials. This paper discusses the latest equipment now available from Horiba and the technological directions Horiba expects to be taking in the future development of elemental analysis.

## 1. はじめに

エネルギーにも資源にも乏しいわが国が、科学技術をベースとして今後とも高度な発展を維持していくためには、新材料の創造、バイオテクノロジーの展開、半導体に代表される微細加工技術などの研究開発がますます重要となっている。科学技術の発展を支える多くの技術の中で、とりわけ分析技術は、華々しさこそ感じさせないが、いわば裏方として、少なからず高度化、多様化する産業の発達に貢献してきたといえよう。

各種の分析技術の中でもいわゆる元素分析は、工場や研究開発の現場において物理量や化学量を把握するさいの最も基本的な分析項目の一つとして様々な

目的で使われている。

元素分析を用途面から分類すると、次のように5つに大別される。

- ①原材料や中間原料の成分分析
- ②加工生産工程における管理分析
- ③製品仕上り検査分析
- ④研究開発における分析
- ⑤事故現場痕跡や美術工芸品などの鑑定のための分析

当社では、様々な用途に対応するために、各種の元素分析装置の開発、製品化に取り組んでおり、分析原理により次の二つに大別される。

- (1) 蛍光X線分析を応用したエネルギー分散形X線元素分析装置
- (2) 高温度の化学反応により置換されたガス成分の物理的分析を行う、金属・セラミックス中ガス成分元素分析装置

本稿ではこれらの分析装置の現状と技術課題を述べる。

## 2. エネルギー分散形X線元素分析装置

走査型電子顕微鏡の電子線やX線管からのX線を試料に照射し、試料から発生する蛍光X線(試料を構成する各元素に固有のエネルギー値を有するX線で、その強さは組成に依存する)を、エネルギー分解能に優れた半導体X線検出器<sup>1)</sup>を用いて入射X線のエネルギーに比例した電気パルス信号に変換を行う。このパルス信号をマルチチャンネルの波高分析器を通して直接に高速で計測し、得られたX線スペクトルの解析を行うことにより元素分析を行う方法がエネルギー分散形蛍光X線分析方法と呼ばれる。最近の装置ではX線スペクトルの解析は内蔵のコンピュータのアルゴリズムの改良などによって、定性や定量分析が自動的かつ迅速に行われるとともに高精度な結果が得られやすい。とくに当社のX線分析装置は、独自に開発した高純度Si検出器<sup>2)</sup>を用いており、使用時にのみ液体窒素を補給すればよいので保守の手間や費用が少なくなることに特長がある。

エネルギー分散形X線分析装置は、いわば高速の電氣的な分光処理をおこなっているために、多元素同時測定が可能で短時間で分析ができるとともに、検出感度が高く、取扱い・保守が容易などの長所がある。このため、X線分析装置として歴史の長い波長分散方式(または角度分散方式とも呼ばれる)に代わり近年広く普及しつつある。なお、蛍光X線分析では、電子顕微鏡に用いられる場合は数 $\mu\text{m}$ 程度の、X線管と共に用いられるときは数十 $\mu\text{m}$ 程度の深さ方向の情報が得られる。

エネルギー分散形X線分析装置を、用途に応じて①微小部X線分析装置、②高精度X線分析装置、③オンラインX線元素分析装置の3種類の製品群に分類し、それぞれの仕様を表1、表2、表3にまとめた。

### 2.1 微小部X線分析装置

エネルギー分散形の特徴である半導体X線検出器を用いているために、多元素の同時測定が可能であり、また検出器を試料に近付けて(検出立体角が大きい)測定できるために、微小部で発生するX線を効率よく検出することができる。このために、微量の試料や特定微小領域の高感度分析が可能となる。

分析装置	分析原理	分析領域	分析元素	濃度範囲	定量下限	特長その他
エネルギー分散形X線マイクロアナライザー (EMAX-5770)	電子線励起 EDX形Si検出器 特性X線法	<1μm	B~U(軽元素用) C~U(軽元素用)	0~100wt%	0.1wt%	走査型電子顕微鏡と組合わせて使用 マッピング機能により結晶の相分析 も可能
マイクロX線分析装置 ULSI用微小部応力 歪・不純物分析装置	X線励起 EDX形Si検出器 蛍光X線法 X線回折法	<数μm	Na~U	0~100wt%  10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>-4</sup> (d/Δd)	1wt ppm<  10 <sup>-4</sup> (d/Δd)	微小部全反射蛍光X線による極微量 元素分析 微小部のX線回折による応力歪測定

表1 微小部X線分析装置  
X-ray microanalyzers

### (1) エネルギー分散形X線マイクロアナライザー (EMAX シリーズ)

この装置は主として走査型電子顕微鏡とともに用いられ、微小部の電子顕微鏡像の観察を行いながら、元素の分析が簡便に行えることが最大の特長である。半導体、新素材、バイオなどの幅広い分野で、無機物、有機物、生体試料など種々の試料の分析に最も広く用いられている。また少し変わった用途の一つとして、科学警察では交通事故現場に残された極微量の塗装膜の破片を分析することにより車種や型式まで迅速に特定し、犯人検挙にも役立っている。

最新の装置では、内蔵されているパーソナルコンピュータによって自動的に定性や定量分析が行われるのみでなく、二次電子像に対応させた元素のマッピング像が、短時間で簡単に得られるようになっている。元素の二次元像はさらに画像処理技術を発展させることにより、例えば化合物の相分析への応用<sup>3)</sup>なども研究されている。この種の研究が進むにつれて、合金相の微小部の迅速な解析やさらに広い用途への応用が期待されている。

当社では、日本語表記式のX線マイクロアナライザ(EMAX-5770)を製品化している。

### (2) マイクロX線分析装置

本装置は、励起源にX線発生機を用いているので、とくに試料室を真空にしたり絶縁性の試料の導電処理などの前処理を必要としないため、いわゆる非破壊・非接触分析ができる。またX線励起の場合は、信号とバックグラウンド比(背景雑音比)が大きく、分析感度が高いことも微小部の分析には有利となる。さらに本装置は、当社が開発した全反射コリメータを用いて数μmにまでX線を絞ることが可能である。このために既述のエネルギー分散形蛍光X線分析法による微小部元素分析に加え、全反射蛍光X線分析によってシリコンウエハーなど表面の極微量元素分析が可能であり、またゴニオメータを使っているため波長分散形X線回折法のほかエネルギー分散形X線回折法による微小部の応力や歪みの測定もできる。本装置の具体的な応用例としては、電子部品の微小部の故障解析や半導体デバイスの薄膜の微小部の応力歪み測定<sup>7)</sup>があり、当社では超LSI用微小部応力歪・不純物元素分析装置(図1)の開発を進めている。

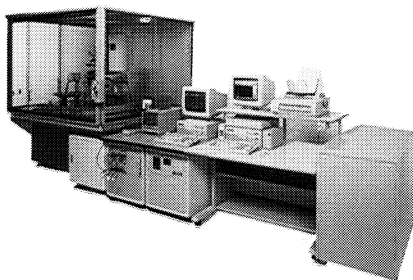


図1 超LSI用微小部応力歪・不純物分析装置  
Micro stress and impurity analyzer on  
the LSI devices

## 2.2 高精度定量X線分析装置 (特定用途元素定量分析装置)

試料の元素組成が比較的単純で、しかも主成分が炭素、酸素、水素などの軽元素で構成されている物質中の重い元素の分析を行う場合には、重い元素に対する蛍光X線励起効率が軽元素のそれに比較して大きいために、X線検出器としては必ずしも優れたエネルギー分解能を必要とせず、小型X線管と比例計数管とを組合わせた比較的簡単な機器構成で、精度の高い測定が可能となる。こ

の種の装置は非分散形蛍光X線分析装置とも呼ばれている。

当社では、特定分野ごとに用途を限定した、次のようなコンパクトで低価格な高精度定量元素分析装置を製品化している。

- ①原油・重油中硫黄分析装置：SLFA-1800/1100
- ②原油・重油中バナジウム／ニッケル分析装置：MESA-710 (図2)
- ③ランス油中塩素分析装置 (PCB 対策用)：MESA-200

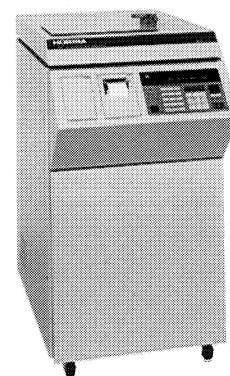


図2 石油中バナジウム/ニッケル分析装置  
Vanadium & Nickel in oil analyzer

分析装置	測定原理	分析元素	濃度範囲 (wt %)	測定時間 (秒)	繰返精度 (wt ppm)	検出下限 (wt ppm)	特長その他
原油・重油中硫黄分析装置 (SLFA-1100, 1800)	蛍光X線法 小型X線管, 比例計数管	S	0~5	100	20	15	1 試料バッチ式 8 試料ターンテーブル式
トランス絶縁油中PCB分析装置 (MESA-200)	蛍光X線法 小型X線管, 比例計数管	S Cl	0~0.1 0~1000	300	15	15	硫黄・塩素同時測定 自動干渉補正機能
原油・重油中V/Ni分析装置 (MESA-700)	蛍光X線法 小型X線管, Si検出器	V Ni	0~1000	300	15	15	8 試料ターンテーブル式

表2 高精度X線元素分析装置  
High precision X-ray elemental analyzers

### 2.3 オンラインX線分析装置

すでに述べたように、エネルギー分散形X線分析装置は、非破壊、非接触、しかも多元素の同時測定が可能である。この特長を生かすと、様々な生産現場においてオンライン元素分析が可能となり、各工程の製造装置に対するフィードバック制御も実現できる。

当社では、次のような分析装置を製品化している。

- ①ステンレス鋼種自動判別装置：MESA-5500 (図3)
- ②鋼線メッキオンライン分析装置：MESA-5200

これらの装置は、現場の耐環境性を考慮した計装設計がなされており、生産工程の管理分析用として利用されている。この他の応用分野としては、食品加工工程や医薬品製造中の異物や毒物混入の監視用としてのオンライン分析が考えられている。

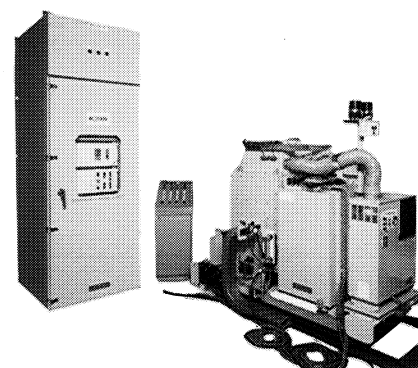


図3 ステンレス鋼種自動判別装置  
Automatic discriminator of stainless steels

分析装置	分析原理	分析元素 (wt %)	濃度範囲 (wt %)	測定精度 ( $\sigma_{n-1}$ )	分析時間 (秒)	特長その他
ステンレス鋼種自動判別装置 (MESA-5200)	X線励起 EDX形Si検出器 蛍光X線法	Ti/Cr/Mn Fe/Co/Ni Cu/Nb/Mo	Ti: 0~2 Cr: 0~30 Ni: 0~60 Cu: 0~5 Mo: 0~20	0.1 1.0 1.0 0.3 0.3	40 (測定, 演算, 判別の総計)	①鋼板寸法(mm): 450*1600*4 ②鋼板平板度(mm): パスライン±4mm ③同時判別鋼種: 20種(登録100種) ④同時測定元素: 9元素
鋼線メッキオンライン分析装置 (MESA-5500)	X線励起 EDX形Si検出器 蛍光X線法	Cu/Zn その他Pbなど	Cu: 0~50 Cu+Zn: 0~80	0.3	500	①ライン速度100m以下 ②鋼線の線径0.5~2mmφ

表3 オンラインX線元素分析装置  
On-line type X-ray elemental analyzers

## 3. 金属・セラミックス中ガス成分元素分析装置

金属やセラミックスなどの固体材料の特性は、主成分元素や不純物元素の量に大きく依存することはよく知られている。とくに、炭素(C)、硫黄(S)、酸素(O)、窒素(N)、水素(H)のような軽元素は、一般になじみが深く我々の生活環境の中にも多く含まれており重要な元素であるが、機器分析の立場からみると、精

度良く測定するためには多少厄介なものとなる。

一般に化学分析は、化学反応条件が整えば、すべての原子や分子が反応に関与するため、極微量でも感度の高い検出が可能である。これに対し物理分析法は、光学機器やエレクトロニクス機器の組み合わせにより構成されるので、繰り返し精度や再現性のよい測定ができるが、反面本質的に確率を伴う相互作用に基づいているため、対象の元素によって検出感度にばらつきが生じることが多い。

そこで、被測定元素ごとに適切な化学反応と物理的分析を組み合わせることにより、主成分から微量不純物までを高い精度で定量分析することが可能となる。その一つが、試料全体を高温に加熱し、化学反応(酸化と還元反応)や熱分解により目的とする元素をガスとして抽出し、それらのガスの濃度を非分散形赤外線検出器や熱伝導度検出器などによって測定し、試料中の元素量を測定する分析方法である。当社では、試料の種類や分析の対象元素によって、加熱・燃焼をヘリウム(He)ガスやアルゴン(Ar)ガスなどの不活性ガス中で行う方式(EMGA シリーズ)と、酸素ガス中で行う方式(EMIA シリーズ)の2種類を製品化している。

### (1) 金属・セラミックス中酸素/窒素分析装置 (EMGAシリーズ)

金属やセラミックスなどの試料を、ヘリウムガスの雰囲気中で高純度のグラファイト製ルツボに投入し、ルツボに直接1000 A程度に通電加熱する。精度よく加熱をおこなうためにコンピュータによって電力制御あるいは電流制御を行いながら通電する。約2000℃以上になると、試料中の酸素は炭素ルツボと高温還元反応( $O_2 + C \rightarrow CO$ )を起こし、一酸化炭素(CO)を生成する。一方、窒素は熱分解して窒素ガス( $N_2$ )として抽出される。COガス濃度は非分散形赤外線検出器(吸収波長:  $4.7 \mu m$ )で、 $N_2$ ガス濃度は熱伝導度検出器でそれぞれ測定し、試料重量に対応して酸素および窒素元素の重量濃度を算出する。とくに、試料をルツボのグラファイトと効率よく反応させるために錫(Sn)や高純度のニッケル(Ni)がフラックス(融剤)として一緒によく用いられる。この装置では試料の加熱温度のプログラム制御を行うことができ、これによって試料の熱分解の状態も測定することができる事も大きな特長である。

### (2) 金属中水素分析装置 (EMGA シリーズ)

前項と同じ方法で抽出された水素ガス濃度を熱伝導度検出器で測定する。抽出ガスには、水素と熱伝導度が大きく異なる高純度アルゴンガスが用いられる。

### (3) 金属・セラミックス中炭素/硫黄分析装置 (EMIA シリーズ)

磁性ルツボに投入した試料を、高純度酸素ガス中で管状抵抗炉または高周波誘導炉で加熱し、高温酸化反応により炭素は二酸化炭素として( $C + O_2 \rightarrow CO_2$ )、また硫黄は二酸化硫黄として( $S + O_2 \rightarrow SO_2$ )抽出する。それぞれのガス濃度を非分散形赤外線検出器( $CO_2$ の吸収波長:  $4.3 \mu m$ ,  $SO_2$ の吸収波長:  $7.3 \mu m$ )で測定し、試料重量に対応して炭素および硫黄元素の重量濃度を算出する。

当社の固体中ガス成分元素分析装置の仕様を表4に示す。

とくに自動化元素分析装置は、試料前処理器や予備燃焼炉などを可能な限り専用のハンドリングロボットと一体化することにより、分析の省力化のみならず、人手で行なわれることによって生じる不確かさや不安定性を排除し、分析誤差を少なくすることができる。表5に自動鉄鋼中酸素/窒素/水素/炭素分析

装置の仕様を示す。

	分析原理	反応式	濃度範囲 (wt %)	分析時間 (秒)	分析精度 ( $\sigma_{n-1}$ ) (wt %)	検出下限 (wt %)
炭素・硫黄分析装置 (EMIA-520)	燃焼化ガス 高周波加熱 NDIR 検出法	$C+O_2 \rightarrow CO_2$ $S+O_2 \rightarrow SO_2$	C: 0~5 S: 0~5	30~60	C: $\leq 0.0002$ または CV $\leq 1\%$ の大きい方 S: $\leq 0.0002$ または CV $\leq 1\%$ の大きい方	0.00001
炭素・硫黄分析装置 (EMIA-510)	燃焼化ガス 抵抗加熱 NDIR 検出法	$C+O_2 \rightarrow CO_2$ $S+O_2 \rightarrow SO_2$	C: 0~5 S: 0~5	30~60	C: $\leq 0.0002$ または CV $\leq 1\%$ の大きい方 S: $\leq 0.0002$ または CV $\leq 1\%$ の大きい方	0.00001
微量炭素分析装置 (EMIA-U510)	燃焼化ガス 抵抗加熱 NDIR 検出法	$C+O_2 \rightarrow CO_2$	C: 0~0.02	30~60	C: $\leq 0.00005$	0.01 (wt ppm)
固体・有機物中 炭素分析装置(EMIA-110)	燃焼化ガス 抵抗加熱 NDIR 検出法	$C+O_2 \rightarrow CO_2$	C: 0~9.999	30~60	C: $\leq 0.001$ または CV $\leq 1.5\%$ の大きい方	0.001
固体・有機物 中硫黄分析装置(EMIA-120)	燃焼化ガス 抵抗加熱 NDIR 検出法	$S+O_2 \rightarrow SO_2$	S: 0~1または 0~20	6	S: $\leq 0.002$ または CV $\leq 2\%$ の大きい方	0.001
鉄鋼・非鉄金属・電子材料 中酸素/窒素分析装置 (EMGA-520/620)	還元化ガス インパルス炉加熱 O: NDIR, N: TCD	$O+C \rightarrow CO$ $2N \rightarrow N_2$	O: 0~0.1 N: 0~0.5	40	O/N: $\leq 0.0001$ ( $x < 0.002$ の場合) または $\leq 0.00015$ ( $x \geq 0.002$ の場合) または CV $\leq 1\%$ の大きい方	0.00001
セラミックス・新素材中 酸素/窒素分析装置 (EMGA-550, 650)	還元化ガス インパルス炉加熱 O: NDIR, N: TCD	$O+C \rightarrow CO$ $2N \rightarrow N_2$	O: 0~60wt% N: 0~60wt%	130	O: $\leq 0.02$ または CV $\leq 1.5\%$ の大きい方 N: $\leq 0.2$ または CV $\leq 0.5\%$ の大きい方	0.00001
金属中水素分析装置 (EMGA-521, 621)	還元化ガス インパルス炉加熱 TCD 法	$2H \rightarrow H_2$	H: 0~0.02	100	H: $\leq 0.04$ または CV $\leq 1\%$ の大きい方	0.000001

表 4 固体中酸素/窒素/水素/炭素分析装置  
High Precision Oxygen/Nitrogen/Hydrogen/Carbon analyzers

分析装置	分析原理	反応式	濃度範囲 (wt ppm)	測定精度 $\sigma_{n-1}$ (wt ppm)	特長その他
自動鋼中極微量炭素分析装置 (EMIA-U721SP)	燃焼化ガス NDIR検出法	$C+O \rightarrow CO$ $2H \rightarrow H_2$	0~200	0.25	①るつぼ自動空焼き ②試料予備燃焼 ③試料自動秤量
自動鋼中水素分析装置 (EMIA-731)	還元化ガス TCD検出法		0~200	0.08	①るつぼ自動空焼き ②電力制御による試料加熱 ③試料自動秤量
自動鋼中酸素・窒素分析装置 (EMGA-730)	還元化ガス O: NDIR, N: TCD	$O_2+C \rightarrow CO_2$ $2N \rightarrow N_2$	O <sub>2</sub> : 0~0.5 N <sub>2</sub> : 0~0.5	0.25	①るつぼ自動空焼き ②試料自動秤量

表 5 自動鉄鋼中酸素/窒素/水素/炭素分析装置  
Automatic Oxygen/Nitrogen/Hydrogen/Carbon analyzers in steels

#### 4. 今後の課題

元素分析機器に対して要求される課題は、やはり一般の分析機器に求められるそれと同様なことが多い。すなわち、微量または大量の試料をできるかぎり前処理などせずに、広い濃度範囲で、高感度、高い繰り返し精度、高い安定性、高い選択性、しかも短時間に測定ができることにある。さらに、コンパクトで



操作性に優れ、しかも低価格でタイムリーに供給できることは他に言をまたない。しかし残念ながら必ずしもこれらの項目すべてを同時に満たすことは、言うは易く実現は困難な場合が少なくない。具体的な技術課題としてつぎのように集約した。

(1) エネルギー分散形X線元素分析装置の課題としては、まず、現在半導体X線検出器を少なくとも使用時には液体窒素温度まで冷却を行っているが、今後は液体窒素の補給を一切しなくても動作可能な無振動冷却機を実現することである。次には、室温でも元素分析ができるようなエネルギー分解能を有する検出器の素材の研究開発である。これらの課題は、先に述べたいろいろな課題を解決するキーテクノロジーとなろう。

(2) 金属・セラミックス中元素分析装置は、化学反応と物理分析のそれぞれの長所が組み合わされているが、今後ともより少ない化学反応で、より多元素の同時分析に対応できるような物理分析方法との組み合わせの実現などが今後の課題である。

## 5. おわりに

以上、当社のX線分析技術およびガス分析技術をベースとする元素分析関連製品を紹介した。今後ともますます多様化・高度化する科学技術にこたえていくためには、我々自身の不断の研鑽はもちろん、ニーズに合った技術・製品をタイムリーに提供していくことこそ我々メーカーの最大の課題だと考えている。ますますのご支援・ご鞭撻を心より願っている。

### 参考文献

- 1) 合志陽一, 佐藤公隆編, “エネルギー分散形X線分析—半導体検出器の使い方—”, 学会出版センター(1989)
- 2) 新井重俊, “超高純度シリコンX線検出器(ゼロフィー)”, READOUT, No. 2, p49-56(1991)
- 3) 大堀謙一, 細川好則, 北村雅夫, 土山明, 他, 第6回分析電子顕微鏡討論会予稿集(1990)
- 4) 細川好則, 大堀謙一, 坂東篤, センサ技術 Vol. 10, No. 3, p77-81(1990)
- 5) K. Furuta, Y. Hosokawa, et al, Rev. Sci. Ins., Vol. 62, No. 3, p828-829(1991)
- 6) N. Yamamoto, Y. Hosokawa, et al, Jap. Jour. Appl. Phys., Vol. 27, No. 11, pL2203-L2206(1988)
- 7) 細川好則・吉良昭道 JETI Vol. 34, No. 8 p61-66(1986)
- 8) 細川好則・吉良昭道 JETI Vol. 34, No. 9 p69-72(1986)
- 9) 細川好則, 計装, Vol. 29, No. 12 p51-56(1986)
- 10) 星野清, 細川好則, 他, 日本学術振興会製鋼第19委員会第一分科会資料(1983年10月)



細川好則

Yoshinori Hosokawa

生産本部開発センター 部長  
1945年7月22日生  
立命館大学大学院修士課程  
理工学研究科物理学修了



