

EDSの新基準宣言 9種類の粉末の面分析

(アルミニウム、シリコン、窒化シリコン、酸化シリコン、チタン、ニッケル、銅、タンタル、酸化タングステン)

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社 モレキュラー営業部
編集発行：事業企画部 プロダクトラインマーケティンググループ

NS09001

Key Words

- EDS
- X線元素分析
- バルク試料
- 定量マップ
- 多変量解析
- 主成分分析
- Si, Ta, W, Ti, N

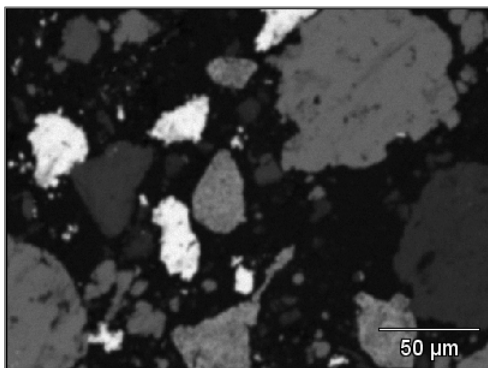
はじめに

コンピュータ性能の飛躍的な向上、ハイスループットのシリコンドリフト検出器(SDD)の登場により、EDSの面分析機能は、20年前と比較すると、全く違う分析装置と思えるほどの進化を遂げた。ところが、EDSの一般的な評価基準は、今も昔と変わりがなく、ピーク分解能だけを重視している傾向がある。以前のEDSの常識では、面分析を行うことが非常に困難とされる試料を入手し、弊社の最新型EDS、NORAN System 7 を使って分析を行った。その結果を基に、現在のEDSの機能、性能に対応した新しい評価基準を提言する。

収集条件

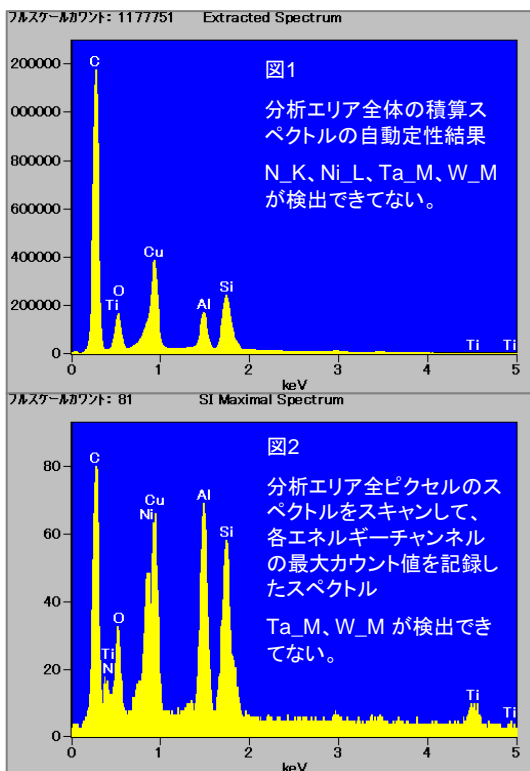
試料： 9種類の粉末(表題参照方)を樹脂包埋したもの
電子顕微鏡 : タングステンSEM
EDSアナライザー : NORAN System 7
EDS検出器 : UltraDry 10mm²
加速電圧 : 7kV (高倍率での分析を想定して)
分析倍率 : 500倍
マッピング分解能 : 256x192
収集時間 : 5分
平均X線検出レート : 116,000cps
平均X線保存レート : 82,500cps
デッドタイム : 29%

分析エリアの反射電子線像

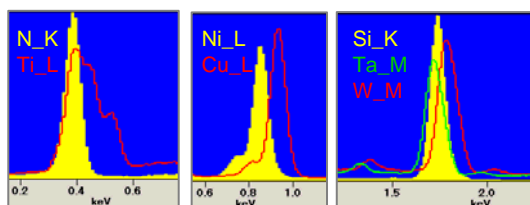


僅か5分で膨大なデータ量を取得

SDDは、液体窒素冷却型と比較して、10倍以上の速度でX線収集を行える。SDDのプロモーションでは、高検出レートを謳っている例が多いが、本当に重要なのは保存レートである。今回の収集は、82,500cpsという高保存レートで行った。高保存レートでデータを収集しても、ピーク分解能が著しく低下して軽元素の検出が難しくなったり、ピーク分離マップの精度が低下してしまったら、本末転倒である。本試料は、軽元素(C、N、O)を含み、ピークが重なり合う元素の組み合わせも多いので、SDDの実用的な性能を評価するには、理想的な試料といえる。また、より高倍率(1万倍程度)での分析にも、今回の結果を参照できるように、加速電圧は7kVを使用した。



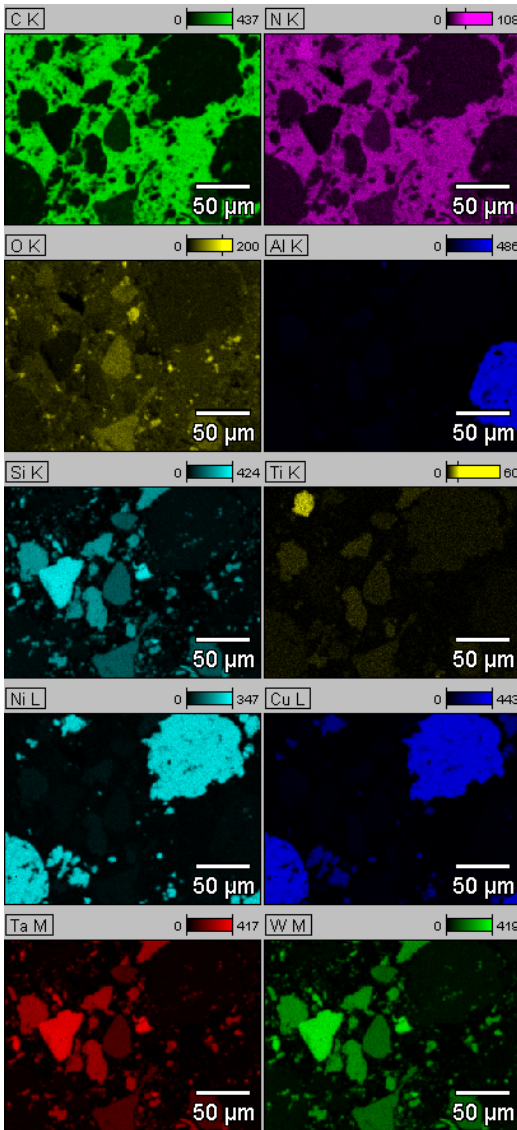
ピークが重なる元素の組み合わせ



この試料の面分析が「難しい」理由

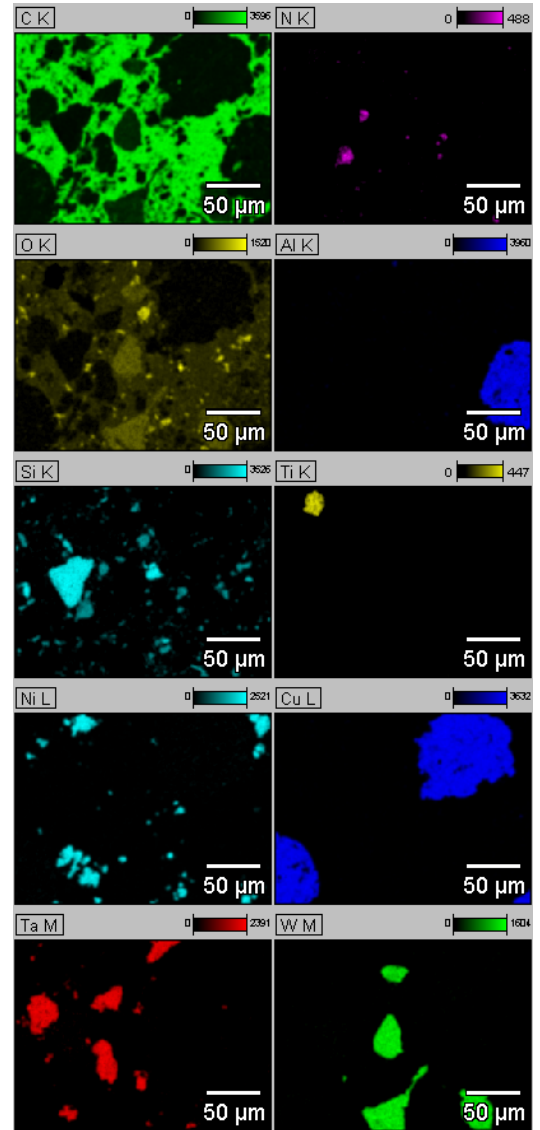
SDDによって、僅か5分で膨大な量のスペクトルイメージングデータが収集できたが、問題となるのはその解析である。元素マッピングを行う場合、存在する元素をもれなく正確に指定することが、必須の条件になる。逆に存在しない元素まで指定してしまうと、ピーク分離マップの抽出精度は低下する。分析エリア全体の積算スペクトルの自動定性結果(図1)を表示したが、N_K、Ni_L、Ta_M、W_Mが検出できていない。膨大な積算スペクトルデータに埋没してしまう元素ピークを発見する手法として、分析エリア全点のスペクトルをスキャンし、各エネルギーチャンネルの最大カウントを記録したスペクトルを抽出する手法があるが、本試料のようにピークが重なる元素の組み合わせがある場合、図2に示したように、見落としてしまう元素が出てくる。この試料が未知試料だと仮定した場合、存在している元素を見落としてしまう可能性は、非常に高い。

従来のピークカウントマップの結果



元素ピークのエネルギー範囲のX線カウントをそのまま抽出して元素マップにする場合、ピークが重なる他元素の影響が強く出てしまう。N_Kのマップ像には、Ti_Lの影響、Ni_LとCu_Lのマップ像にはそれぞれの影響が出ている。Si_K、Ta_M、W_Mのマップ像は、似たようなイメージになっている。

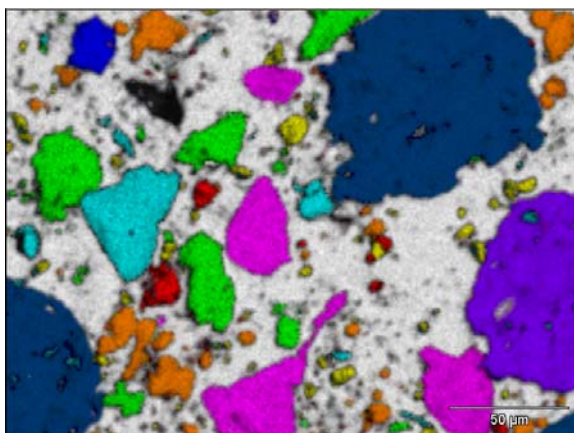
ピーク分離マップの結果



スペクトルイメージングデータの全スペクトルについて、デジタルフィルターでバックグラウンドを除去し、リファレンス波形を使ってピーク分離を行ったマップ像。バックグラウンドの影響とピークが重なる他元素の影響がきれいに消えている。スポット分析も、ピーク分離の精度が基本となる。「ピーク分離マップの精度＝スポット分析の精度」ともいえる。

COMPASSが自動抽出した成分の強度分布マップ

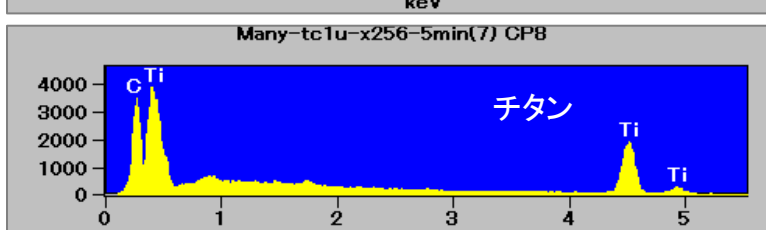
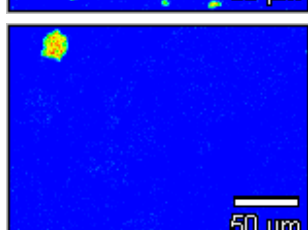
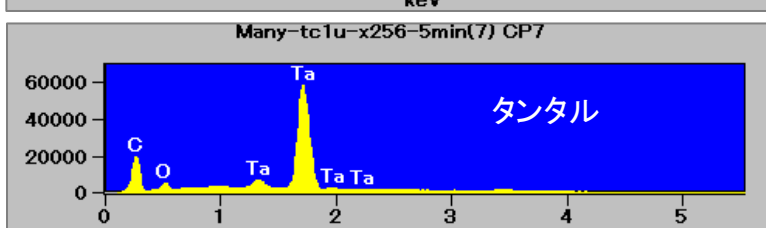
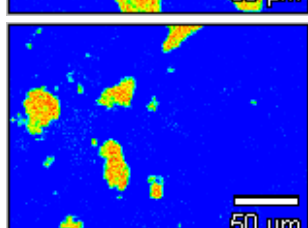
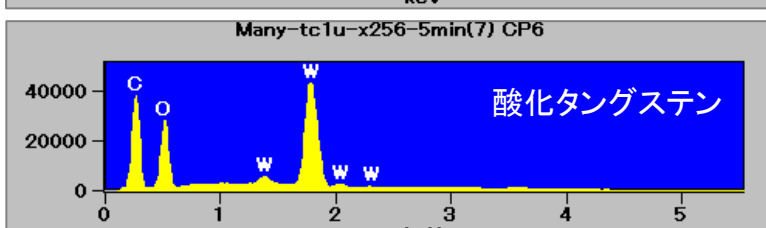
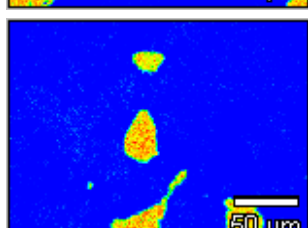
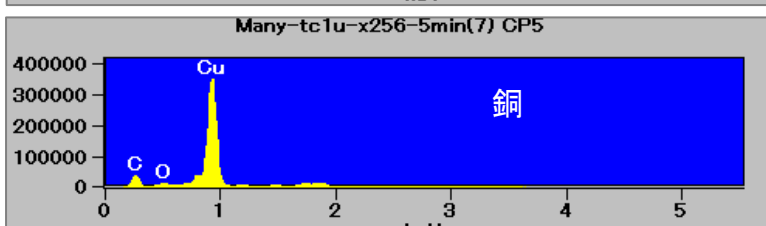
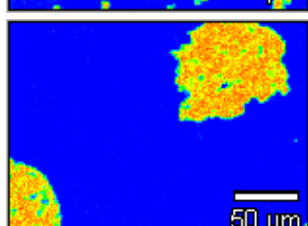
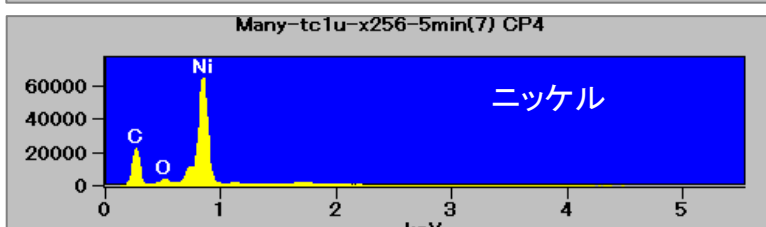
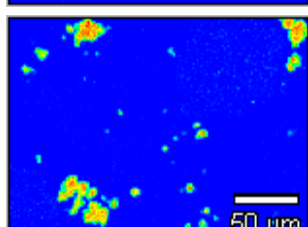
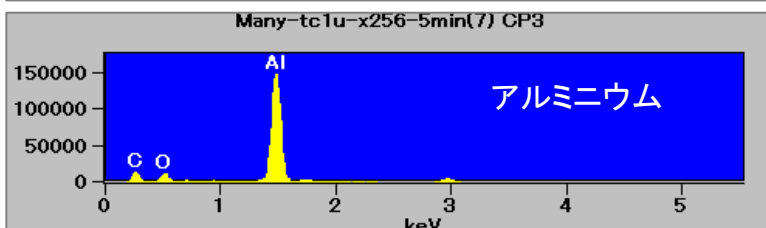
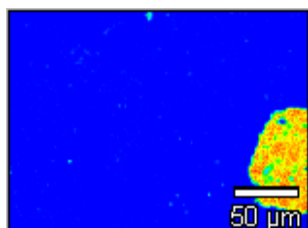
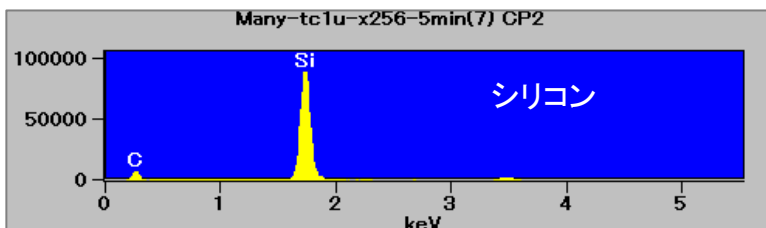
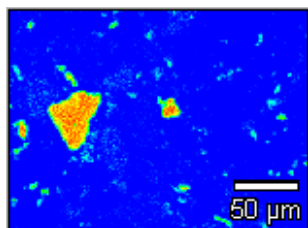
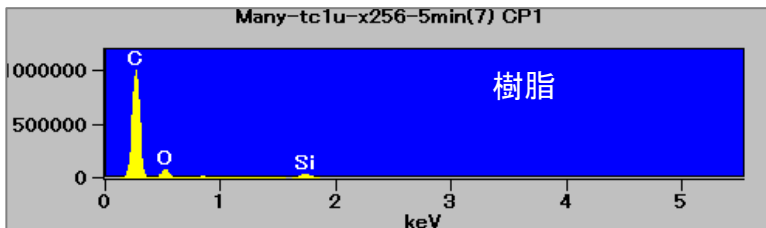
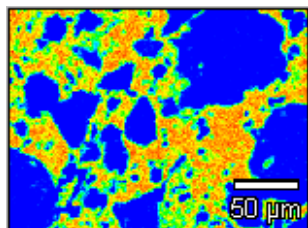
単元素のマップ像を見ただけでは、判りにくかった酸化シリコンと窒化シリコンの分布が一目瞭然！

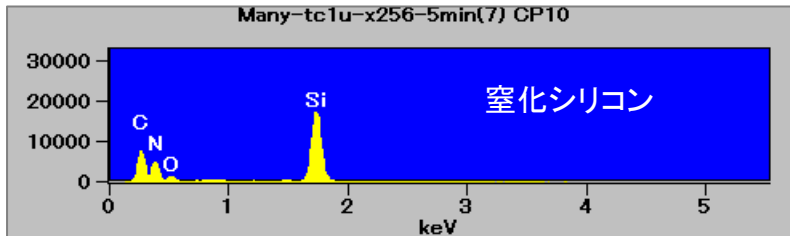
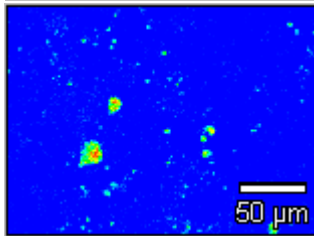
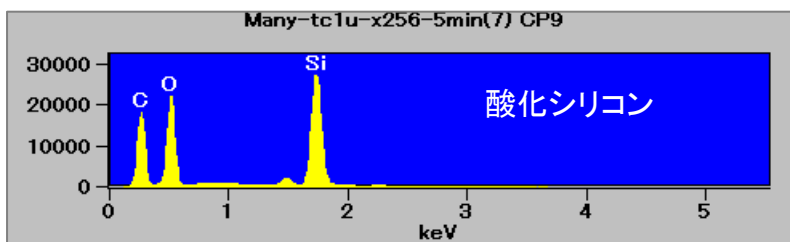
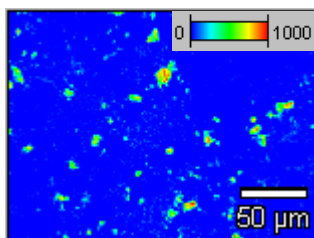


- 樹脂
- シリコン
- アルミニウム
- ニッケル
- 銅
- 酸化タングステン
- タンタル
- チタン
- 酸化シリコン
- 窒化シリコン

COMPASSは、想定外の化合物成分や、分析エリアに占める面積が比較的小さい成分も自動で検出するので、未知試料の分析に、大きな効果を発揮する。元素マップ像の抽出には、存在する元素を正確に指定する必要があるが、最初にCOMPASSで解析を行えば、試料に存在する元素を簡単に確認できる。

COMPASSが自動抽出した各主成分スペクトルとその強度分布マップ





主成分の抽出は、主成分数が増加するにつれて、急激に難しくなるが、COMPASSは10種類もの主成分の完全自動抽出に見事成功した。

まとめ - EDS新評価基準

■ シリコンドリフト検出器 (SDD)

82,500cpsの高保存レートで収集を行い、Ti_L線の影響を除去したN_K線のマップ像を分離抽出することに成功した。SDDの性能評価は、検出レートではなく保存レートで行う方が合理的。実用レベルでは、ピーク分解能のスペックよりも、高保存レートにおけるピーク分離マップの精度の方がより重要である。

■ ピーク分離マップの精度

僅か5分の収集時間で、Si_K、Ta_M、W_Mのピーク分離マップの抽出に成功した。今回のピーク分離マップの抽出精度、そしてその収集時間の短さを考えれば、EDSのピーク分離マップは、十分実用的なレベルに達している。最近では、ショットキーFESEMのユーザーによって、高倍率、低加速電圧の分析がごく一般的に行われているので、ピーク分離マップのニーズは非常に高い。この現状を踏まえれば、ピーク分離マップは、EDSの必要不可欠な機能として、その抽出精度も評価項目に加えられるべきである。因みに、今回の試料は、(株)トプコンテクノハウスから購入した面分析評価用試料である。他にTi_K、Ba_Lの分離精度、S_K、Mo_Lの分離精度をチェックできる試料も入手したが、どちらの試料でも良好な結果を得ることができた。

■ ピーク分離マップの処理時間

今回のピーク分離マップ(256x192)の抽出にPCが要した処理時間は、61秒である(PCのCPU仕様: Intel Core2 Duo E7200 2.53GHz)。SDDの使用によって、データの収集時間がわずか5分だったとしても、処理時間が10分以上もかかってしまえばそのメリットを台無しにしてしまう。ピーク分離マップはその処理に要する時間も必ず評価しておく必要がある。

■ スポット分析

スポット分析の精度も、ピーク分離マップと同様、ピーク分離の精度が基本となる。今回のレポートに、スポット分析は含まれていないが、ピーク分離マップの結果がスポット分析の精度を証明している。ピーク分離マップのサンプル数は、非常に多いので(今回のデータで、約5万個)、統計的な信頼性も十分といえる。スポット分析の精度を要求されるユーザーは、ピーク分離マップの精度をチェックすべきである。

■ COMPASS(多変量イメージ解析)

COMPASSは、単元素のマップ像だけでは、判り難かった窒化シリコン、酸化シリコンの分布を、完全自動抽出することに成功した。解析において、一切の前情報を必要としないため、未知試料の分析には非常に有効である。EDSの最大の特長として、全エネルギー幅のX線を同時収集する点が挙げられる。スペクトル全体における僅かな違いを認識して、各主成分を自動抽出できるCOMPASSは、EDSの特長を最大限に活かしたソフトウェアだといえる。

■ COMPASSの処理時間

今回の各主成分スペクトルとその強度分布マップの抽出に要した処理時間は、わずか「5秒」である。SDDの登場により、短時間で膨大な量のスペクトルイメージングデータ収集が可能になった。今回の生データも、スペクトルの総数は、5万個近く(256 x 192 = 49152)にも上る。もし全スペクトルをマニュアルで調べ上げるとしたら、膨大な時間を浪費してしまうことになる。統計的な手法を使って、非常に小さな面積比率の主成分も、瞬時に抽出できるCOMPASSは、SDDの性能を活かすためにも、必要なツールである。

■ 相分析(Xphase)

COMPASSが抽出した主成分強度マップを基に、2値化像(相)を作成してそのエリアの生データを解析することが出来る。COMPASSの結果を検証することが可能。又、**データ収集中の自動相分析(Direct to Phase)**も可能。同一視野をDirect to Phaseで分析したが、データ収集開始から1分以内で、10個の主成分の抽出に成功した。(今回のレポートには、スペースの都合上、相分析データの記載は、省略した。)

■ まずCOMPASSで解析、そしてピーク分離マップ

ピーク分離マップの抽出には、正確な元素指定が必要不可欠。ところが、未知試料の場合、膨大なスペクトルイメージングデータから、存在する元素をもれなく見つけ出すのは、非常に困難。そういった場合もCOMPASSとXPhaseを最初に実行すれば、微小領域だけに存在する元素を簡単に検出できる。ピーク分離マップの前に、まずCOMPASSで解析することが推奨される。

NS09001

サーモフィッシャー
サイエンティフィック株式会社

モレキュラー営業部

カスタマーケアセンター
0120-753-670

E-mail
info-jp@thermofisher.com

www.thermoscientific.jp
(日本)
www.thermo.com
(グローバル)

©2009 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.