

最新の波長分散型 EPMA の技術の進展

Latest Technology of WDX-EPMA

株式会社島津製作所 表面半導体事業部 技術部応用技術課 丹羽 直昌

Research & Development Department,
Surface Analysis & Semiconductor Equipment Division
SHIMADZU CORPORATION,
Naoaki NIWA

Several kinds of technologies have been developed for Latest Wavelength Dispersive X-ray spectroscopy EPMA.

Especially, new type filament, CeBix is very useful to be used for sub-micron EPMA analysis. This filament is very bright source of electron beam and also is stable for contamination.

Another typical technology is Trace Mapping System. This method adopts curved surface simulation technique. With this system, it became possible to mapping analyze almost all kinds of sample, which surface is curved.

1. はじめに

電子線マイクロアナライザーEPMAとは、1 μm 以下の細く絞った電子ビームを試料に照射し、発生する特性 X 線を検出することによって、微少領域の元素分析・表面構造解析を行なう装置である。一般に、X 線の検出方法によってエネルギー分散型(EDX)と波長分散型(WDX)の二種類があるが、前者は主に走査電子顕微鏡(SEM)に取り付けられて EDX 検出器と呼ばれるのに対し、国内において EPMA という用語は後者の WDX 型を指すケースがほとんどである。

ここでは、この狭義の EPMA について最新の技術を紹介し、特にそのアプリケーションの進展状況について報告する。

2. W, LaB₆に代わる新しい CeBix 電子銃

従来、EPMA で用いられてきた電子銃では主にタングステン(W)フィラメント、もしくはより高い輝度を得る場合として LaB₆ フィラメントが用いられてきた。しかし、コンタミに対する影響や真空度等の扱いやすさの面で必ずしも LaB₆ フィラメントはそれほど高く評価されず、EPMA 用としてはむしろ W フィラメントの方が広く受け入れられてきた。実際、よく調整された装置で分析すると、W フィラメントであっても十分小さい領域の分析も可能であった。Fig.1を見ると、W フィラメントであっても、0.2 μm の Ti 層が Al 介在物周辺に存在することが見て取れる。

一方、EPMA のアプリケーションが拡大されるに伴い、特にサブミクロン領域の分析を一部の特殊なアプリケーションではなく、一般に実用化するニーズが高まり、これを実現する高輝度で安定した電子銃が必要になった。

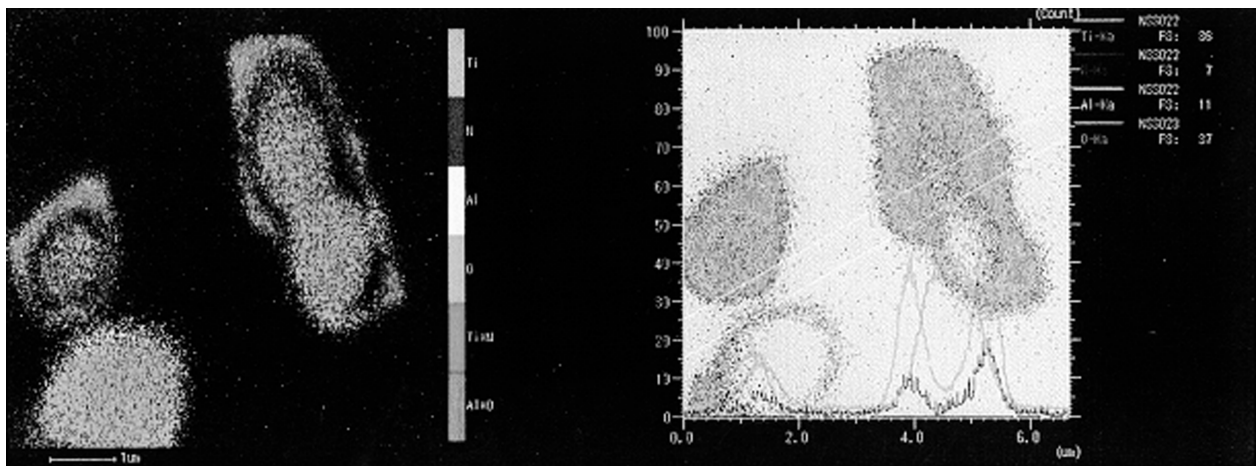


Fig. 1 High Resolution Mapping Data (by W filament)

CeBix フィラメントとは、セリウム(Ce)にホウ素(B)を複数配置した単結晶を用いたフィラメントで、その結合個数が不定数のため ix と添え字されることが多い。このフィラメントは W フィラメントに比べ、およそ 2 桁明るい輝度が得られるため、大電流・低加速電圧でも容易に電子ビームを絞ることができる。島津製作所で設計・開発された装置では、加速電圧 15 kV で 6 nm が保証でき、同じく高速分析で不可欠な大電流、例えばビーム電流 100 nA において約 0.1 μm のビーム径を得ることができた。(Fig.2)

Fig.3 に、W フィラメントと CeBix フィラメントによる BSE 像を示す。

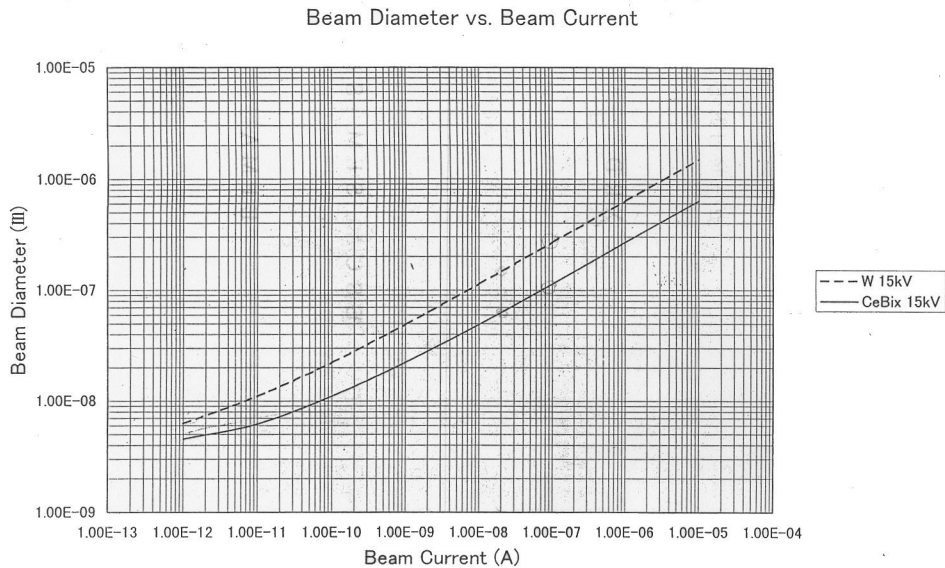
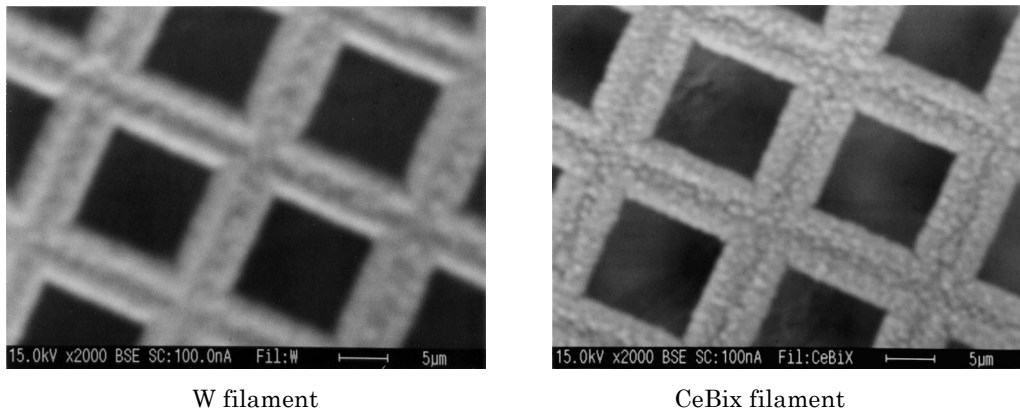


Fig. 2 Beam Diameter Curve (EPMA-1600CeBix)



W filament

CeBix filament

(Acc.V:15 kV, Beam Current:100 nA)

Fig. 3 BSE image at High Beam Current (W filament and CeBix filament)

これら、輝度に関わる基本性能については、原則として従来の LaB_6 フィラメントと変わらないが、次の点で、特に EPMA に応用したときの CeBix フィラメントの優位性が確認されている。¹⁾

- a) 低いフィラメント電流で使用可能
- b) 蒸発量が少なく、長寿命
- c) カーボンコンタミネーションの影響を受けにくい
- d) コンタミネーションが簡単に除去され、すばやく安定する

Fig.4²⁾ は、CeBix フィラメントと LaB_6 フィラメントの蒸発量を示している。CeBix フィラメントが飽和する、加熱温度 1600 度から 1850 度では LaB_6 に比べ蒸発量が少なく、長寿命であることがわかる。

Fig.5³⁾ は、アセトンを曝露したとき、エミッション電流の変化を示している。同じ分圧のとき、CeBix は安定しているが、 LaB_6 は急激にエミッションが下がってきている。

Fig.6⁴⁾ は、一度付着したコンタミが、何分で元に戻るかを示している。

LaB_6 に対する、CeBix の特徴を一言で表現するならば、フィラメントの蒸発量が低く抑えられ長寿命、コンタミがつきにくく除去しやすい、ということになる。EPMA の場合は、SEM と比べて大きなビーム電流を流して分析することが多く、その結果試料からの出ガスが非常に多い。従って、これらの耐コンタミネーション性の特徴は EPMA にとって非常に都合が良い。

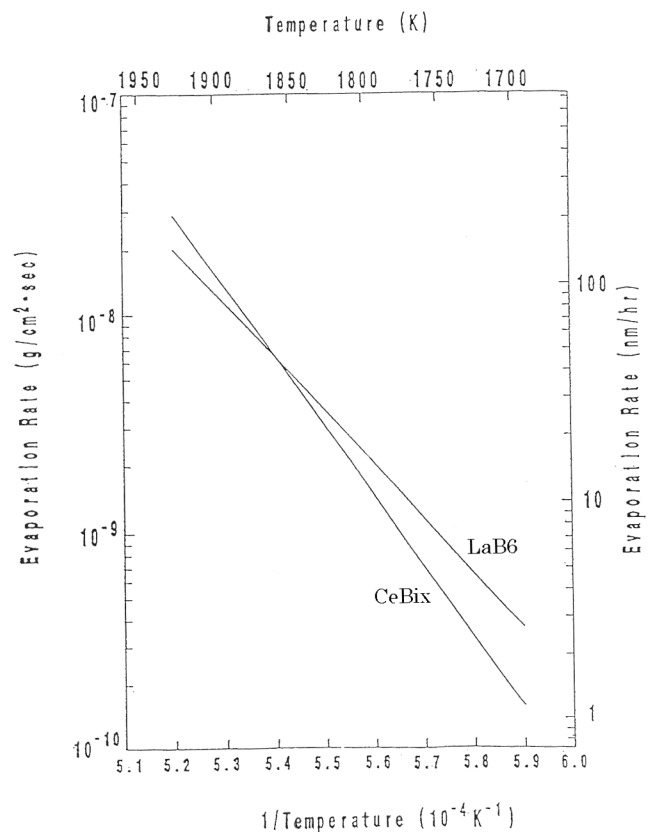


Fig. 4 Evaporation Rate at each filament temperature

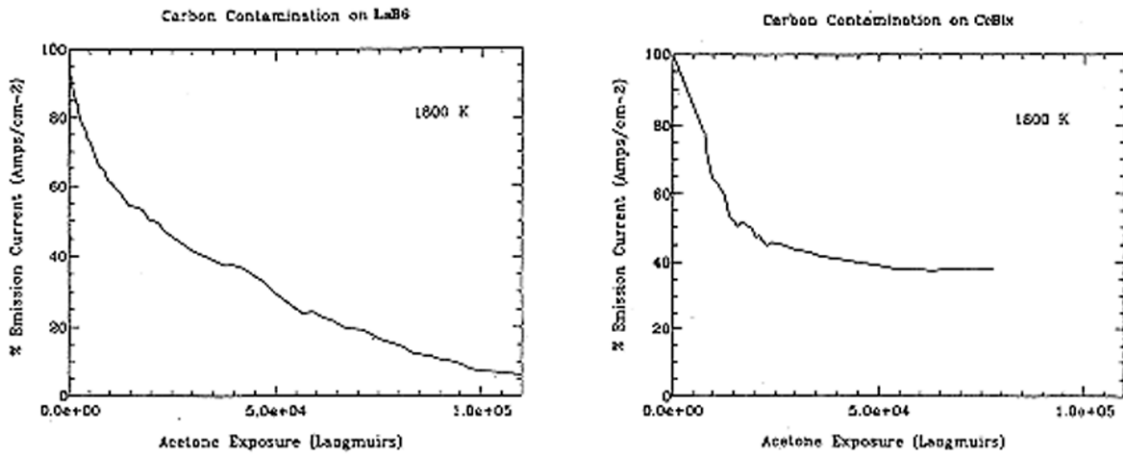


Fig. 5 Emission Current (Acetone Exposure)

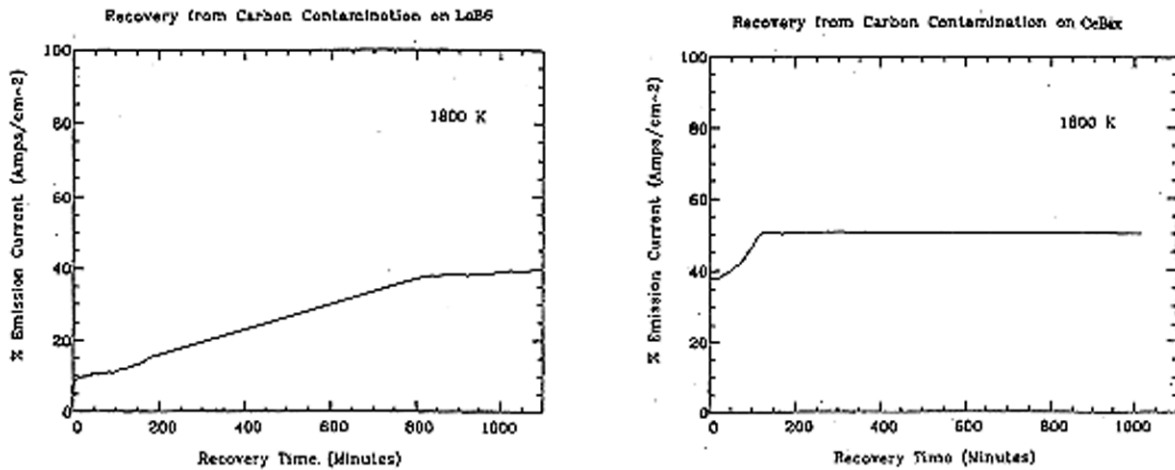


Fig. 6 Recovery Time from contamination

3. 様々な形状をもつ試料面のマッピング分析法

EPMA は、当初微小部領域の定性・定量分析のみをおこなってきた。その後、データ処理システムの進展とともに試料の組成を二次元的な分布として捉えるマッピング分析が盛んになり、現在では EPMA の最も主たる分析手法になっている。

波長分散型 X 線検出器を有する EPMA にとって試料を X 線分光器の分析位置に正しくセットすることは非常に重要な課題である。特に、二次元的に試料を高速駆動する広域高速マッピング分析においては XY 軸にステージを動かしながらかつ、試料面高さ(Z 軸)を高速で正しくセットすることが必要で、そのために様々な方法が工夫されている。

現在では、光学観察系の映像信号に基づいて試料ステージをフィードバック制御する方法と、予め試料面高さを測定しておいて、マッピング分析する際はその高さをリアルタイムでトレースする方法の、原理上大きく 2 つの方法が用いられている。特に、後者については、マッピング分析の極初期に開発され現在ではあまり用いられなくなった複数の平面を組み合わせる補正する方法と、最新のシステムで採用されているコンピューターシミュレーションを用いて連続した近似曲面を作成する方法の 2 つがある。

3-1 光学式 Z 軸フィードバック制御(フォーカスフィードバック法)

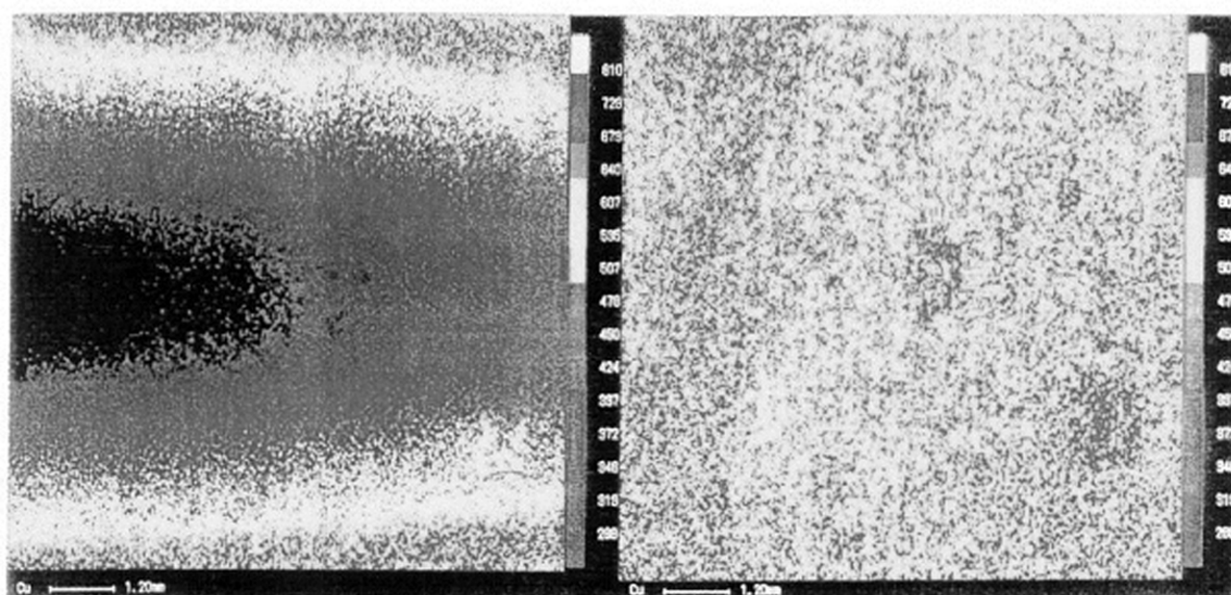
EPMA は、前述したように X 線分光器の分析位置に試料を正しくセットするために光学顕微鏡を装備している。通常、この光学顕微鏡の焦点位置と分光器の焦点位置は、焦点示度を含めて一致させられており、この光学顕微鏡像がフォーカスすれば分析面は正しい位置にあると思っ良い。

フォーカスフィードバック法では、光学顕微鏡像をカラー CCD カメラ経由でデジタル化し、このデジタル画像から Z 軸が正しい焦点位置からどれだけずれているかを瞬時(通常、数 msec)で求め、自動的にステージを常に光学観察系の焦点位置へ移動させることができる。

通常の金属・半導体・セラミックスなどの光沢をもつ試料ではレチクル映像を試料面に照射することで極めて高精度で Z 軸高さを求めることができる。このような試料の広域マッピング分析を行なうような場合には最適な方法である。

また、研磨が困難な大型試料のうねりや平面試料であっても、またラフな試料装填によって試料が傾斜している場合でも自動的に補正されるため、試料前処理や装填に手間をかけなくてすむ。ウェハ上の異物を光学顕微鏡像で捜すような場合も、Z 軸高さを意識する必要がなくなるので非常に便利な手法である。

Fig.7 にこのシステムを用いて実際にパイプ表面の分析を行なって例を示す。試料は、直径約 54 mmφのパイプで、その表面の 10 mm 四方の領域のマッピング分析を行なった。フォーカスフィードバックシステムを OFF にした左のデータでは、分析面の外側から内側に向かって X 線強度が下がってきているが、これが実際の濃度の分布を示すものではないことが右側のフォーカスフィードバックシステム ON にしたときのデータを見ると良く分かる。



Focus Feedback OFF

Focus Feedback ON

Fig. 7 Curved Surface Mapping Analysis

3-2 試料面近似法

フォーカスフィードバックシステムの欠点は、光学顕微鏡像を用いているため、原理的に試料表面からの光の反射がほとんどない場合や、局部的に反射率が極端に異なる場合などは、動作が不安定になる場合がある点である。前述のように、完全鏡面の場合は、レチクル像を照射するため問題ないが、このレチクル像すら観察できないほど試料面が暗い場合は動作が安定しない。

この欠点を補うべく存在する Z 軸高さの補正方法が、試料面近似法である。歴史的には、まず平面近似法が開発され、それでは対応できないような試料に対して、フォーカスフィードバック法が開発され、最終的にこのシステムを補完するシステムとして、曲面近似法ともトレスマッピング法とも呼ばれる試料面高さの補正システムが開発された。

(1) 平面近似法

この方法は、元々は、試料面高さを補正する目的よりも広域マッピングの際、試料面の傾斜を補正する目的で開発された。一つの平面は、数学的に3点を入力すれば一義的に決まるため、一つの試料の高さを最低3点選択して予め測定しておけば、試料の傾斜を補正することができる。これを拡張して、複数の平面を繋げることによって試料面全体の高さを予め数学的に求めることができるようになっている。

この方法の欠点は、試料表面が複雑な形状をしている場合、その近似を上げるためには際限なく近似平面の個数を増やしていく必要がある点である。

Fig.8 に平面近似法の限界を示す。図の中の、A 面については近似面内で試料面の変化が少なく比較的良く平面で近似ができていたが、B 面については近似面内での試料面に凸の個所(図例では、3 ~ 4 個の面が集まっている。)が存在しすぎて近似できていない。従って B 面も A 面なみに近似を上げようと思うと、さらに平面を分割し、一つの平面内で試料の凹凸がないようにする必要がある。一つの試料の中に一個所でも B 面が存在すると、すべての面の大きさ・高さ測定点が影響を受け、その再設定作業が指数関数的に増大するため、実際には B 面は無視して分析を行なわざるを得ない。現在では、この欠点を補うために開発された次項のトレスマッピング法が主流になり、この平面近似法はその信頼性の低さから次第に使われなくなりつつある。

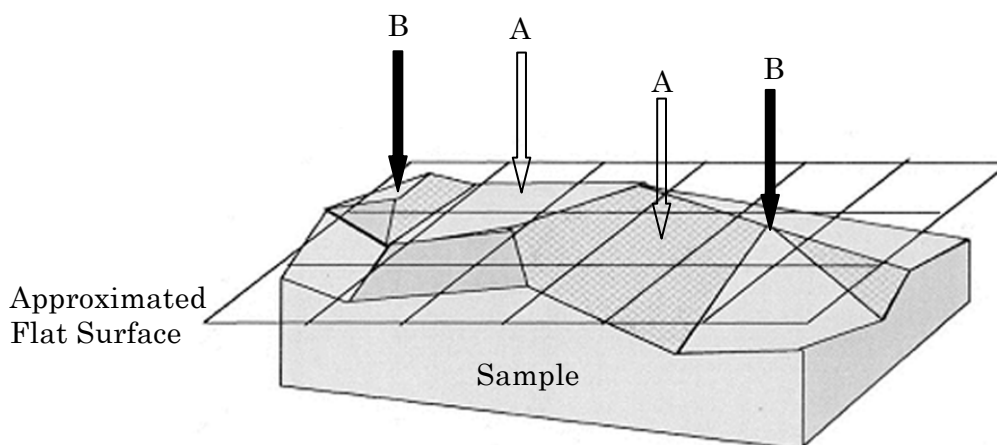


Fig. 8 The Limit of Flat Surface Approximation

(2) 曲面シミュレーション法(トレスマッピング法)

平面近似法やフォーカスフィードバック法の欠点を補うために新しく開発された手法である。

この方法では、分析面の凹凸情報を何点か登録し、そのデータをもとにコンピュータは試料面形状をシミュレートする。実際に分析する場合はこのシミュレート面から Z 軸高さを計算し、その位置へ Z 軸がリアルタイム制御される。

Fig.9 にこの方法の原理模式図を示す。

分析に先立って、まず分析面の主だった個所の Z 軸高さを自動または手動で駆動しながら、登録していく。コンピュータはこのデータによって分析面全体の形状をシミュレートする。この際、なだらかに変化している個所では粗く、形状が急激に変化している個所は細かく測定していく。それでも尚、試料面形状が複雑な場合は、このシミュレートが実際の試料面に一致しない場合が出てくるが、その場合はその一致していない点だけの凹凸情報を追加登録するだけで、シミュレートの精度を容易に上げていくことができ

る。平面近似法と異なり、一個所のシミュレート精度を上げるときその点の登録だけで行なえる点が操作上の大きな違いである。また、このシミュレートされた試料面形状は等高線で CRT 上に表示され、測定個所の追加・削除すべき点を決定するのを容易にしている。

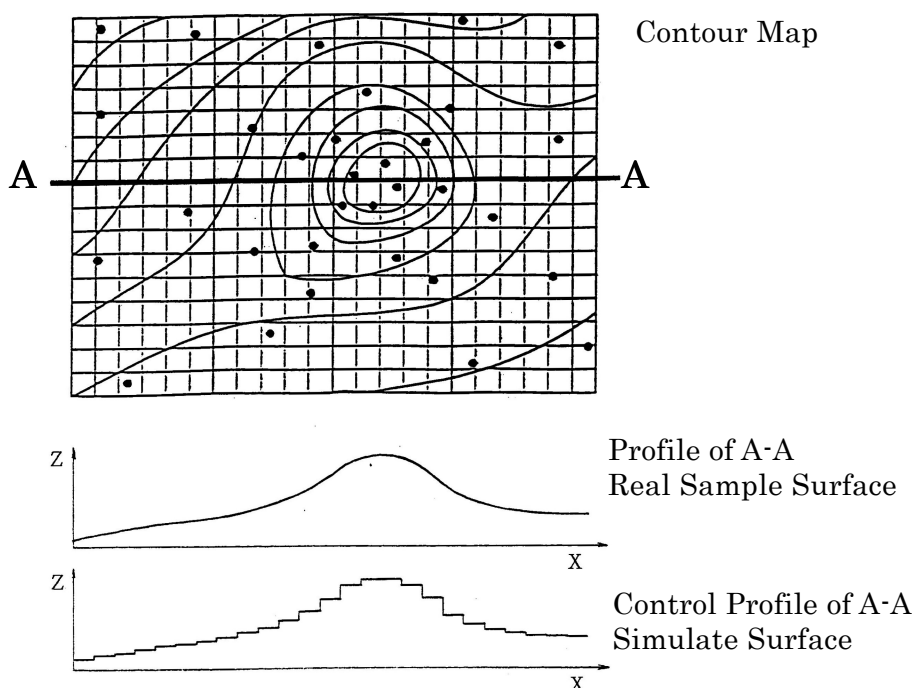


Fig. 9 Principle of Trace Mapping Method

分析面全体で十分に精度良くシミュレートできたことを確認したら、速やかに分析を開始できる。測定時には、シミュレートされた近似試料面データから分析線上(Fig.9 の A-A 間)の Z 軸プロファイルを計算で求め、そのデータに沿ってリアルタイムで Z 軸高さを制御している。

トレースマッピング法は、分析面中にステップなどの不連続面があるような場合を除き、ほとんどの試料に対して万能と言ってよい。この手法によって広域マッピング分析の可能な試料の適応範囲は極端に広がったと云える。

Fig.10 は、ベアリング鋼球の試料表面のシミュレート例である。曲率変化が単純な試料では、5×5 点程度の座標入力で十分正確な等高線地図が得られる。座標入力設定に要する時間はおおよそ 2 分である。この例では座標入力する際の XY ステージ駆動は自動で行われているが、もし鋼球表面に更に複雑な凹凸があった場合などには、マニュアルで座標入力点を追加すれば、その部分には更に複雑に表面形状がシミュレートされる。

Fig.11 にトレースマッピングを用いて分析した例を示す。

4. おわりに

本稿では、EPMA のアプリケーションを本質的に拡大する CeBix 電子銃、今や EPMA の最大のアプリケーションであるマッピング分析の拡大が可能なトレースマッピング法を中心に、最新の EPMA の技術について概観した。ほかに、構造解析の側面から、EPMA の発射スペクトルを用いて X 線吸収スペクトル法である EXAFS に匹敵する原子の動径分布を求める EXEFS 法⁵⁾や、カソードルミネッセンスの応用など、新しい技術によって EPMA のアプリケーションはますます拡大されつつある。

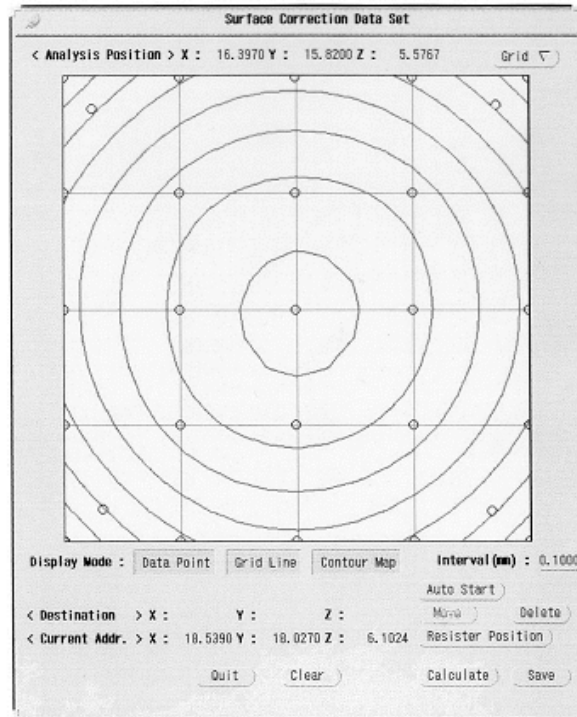
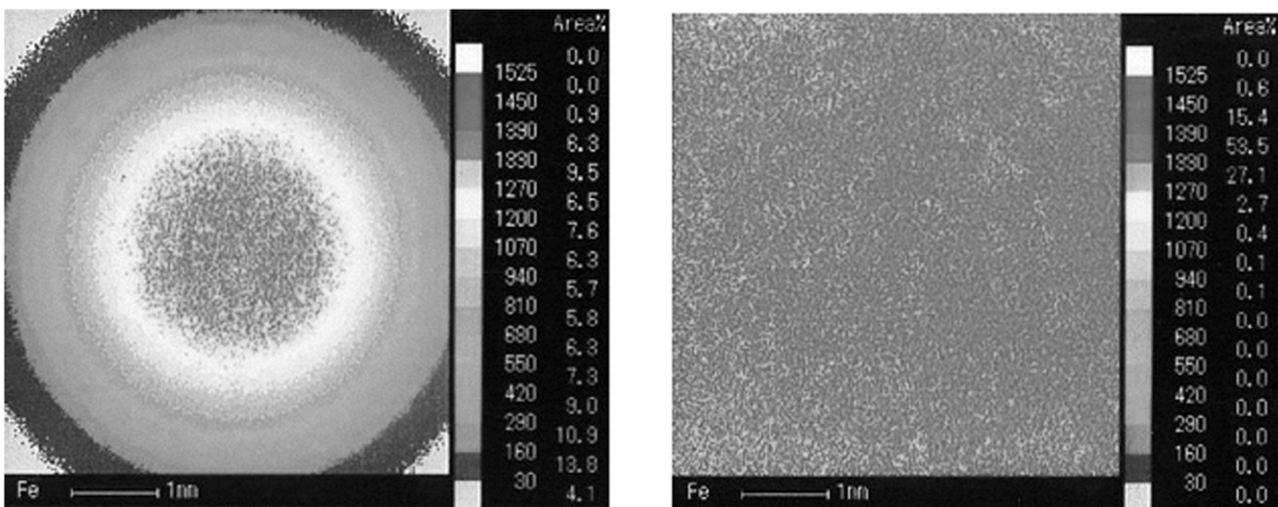


Fig. 10 Contour Map of Bearing



Trace Mapping :OFF

Trace Mapping :ON

Fig. 11 Mapping Analysis of Bearing

参考文献

- 1) ~ 4) 米国 FEI 社 技術資料
- 5) 河合潤 ぶんせき No.5, 387-393, 1999