

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 X線ではかる

August 1994 ■ No.9

エネルギー分散形X線分析装置の相互分析
機能の鉱物と微粒子解析への応用

Application of Phase Analysis Function of
Energy Dispersive X-ray Analyser to Mineral
And Particulate Analysis

吉光克弘

Katsuhiko YOSHIMITSU

(Pages 45-52)

株式会社 堀場製作所

エネルギー分散形X線分析装置の相分析機能の鉱物と微粒子解析への応用

Application of Phase Analysis Function of Energy Dispersive X-Ray Analyzer to Mineral and Particulate Analysis

吉光 克弘
Katsuhiko YOSHIMITSU

【要旨】

物質の組成ごとの元素の分布状態を容易に測定・解析できる「相分析」機能をもったエネルギー分散形X線分析装置(EMAX-5770XRP)を開発した。

本稿では、鉱物試料測定・解析の実例をもって相分析機能を解説する。さらに、相分析をクリーンルーム内部の微粒子の解析・評価法として導入することにより、半導体製造プロセスの歩留まり向上のための管理システム構築へと発展できる事例を紹介する。

Abstract

The energy dispersive X-ray analyzer (EMAX-5770XRP) having the “phase analysis function” has been developed. With this function, the distribution of each elements in the substance can be easily analyzed.

In this paper, the phase analysis function is explained using an actual example of mineral sample analysis. Furthermore, an example of being able to develop into the construction of a control system for improving the semiconductor manufacturing process yield by introducing phase analysis for particulates in the clean room is introduced.

1. はじめに

近年、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope:SEM)に半導体型X線検出器を搭載したエネルギー分散形X線分析装置(Energy Dispersive X-ray spectrometer:EDX)が、物質の研究開発や生産の現場で幅広く使われている。

ところで、複数の元素からなる物質をSEMだけで観察すると、得られる反射電子像は、試料の平均原子番号が大きいものほど輝度が高く示され、試料中の組成(相)の違いをある程度は観察できるが、構成元素の種類や量など詳細を知ることはできない。

一方、SEMにEDXを組み合わせることにより組成の違いを各元素ごとに定性的・定量的に把握することができるうえに、測定結果を二次元画像として表示・解析することにより、より多くの物質情報が得られる。このため、EDXでは元素

分布のマッピングおよび解析機能の充実(特に複雑な組成(相)から構成されている試料の場合)は重要な課題となる。

そこで組成ごとの分布状態を容易に判断できるものとして開発されたのが「相分析」機能を持ったエネルギー分散形X線分析装置(EMAX-5770XRP)で、図1に走査型電子顕微鏡(日立 S-2400)に装着したものを示す。



図1 エネルギー分散形X線マイクロアナライザ EMAX-5770 XRP (日立製作所 走査電子顕微鏡S-2400と組み合わせたもの)
Energy dispersive X-ray micro-analyzer EMAX-5770 XRP
(A combination with scanning electron microscope S-2400 manufactured by Hitachi, Ltd.)

2. 鉱物の相分析

鉱物試料を用い、EMAX-5770XRPによる相分析の測定原理を紹介する。

2.1 X線強度散布図による相分析

図2(A)にセダー(Cedar)隕石の反射電子像を示す。この像で、明るい部分はカマサイト、ターナイト、トロイライトという、Fe、Niなどの比較的重い元素からなる鉱物である。暗い部分はカンラン石、輝石、斜長石などで、SiO₂、MgOなど軽い元素を主成分とする鉱物である。このように反射電子像により、鉱物の分布がわかる。しかし、含まれる元素が異なっても、平均原子番号が同じ場合には、鉱物を見分けることはできない。また、反射電子像だけでは個々の鉱物の組成もわからない。

図2(B)~(H)は同じ試料のNa、Al、Mg、Si、S、Ca、Feの計7元素の特性X線マッピングで、元素ごとの分布がわかる。Feの分布から鉱物の分離を行った結果を図3に示す。図3(A)はFeの特性X線のマッピングで、図3(B)はFeの存在頻度を示すヒストグラムである。後者は横軸にX線強度を、縦軸にX線強度に対応する領域の面積を示している。ヒストグラムに現われる個々のピークは、Feの含有量が異なる鉱物に対応する。それぞれのピークに色を割り当てることにより、Feの濃度が異なる5つの鉱物に分離されている。

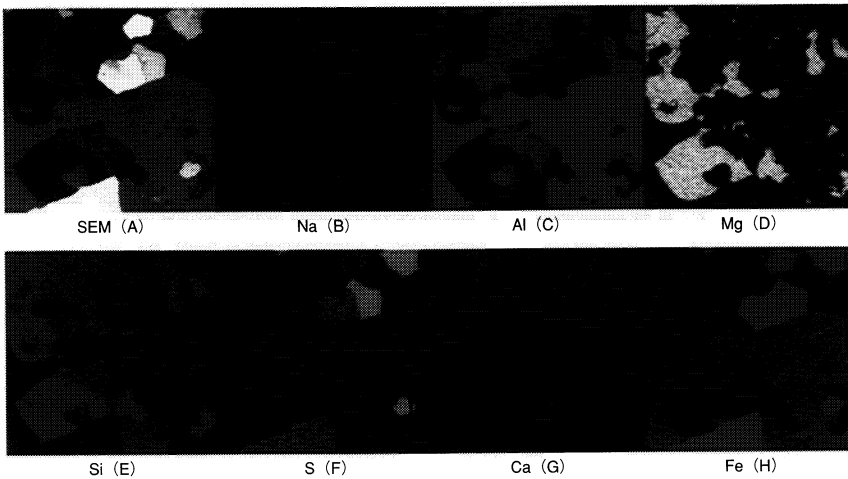


図2 セダー隕石のSEM (反射電子)像と特性X線マッピング像
SEM (reflected electron) image and characteristic X-ray images of cedar meteorite

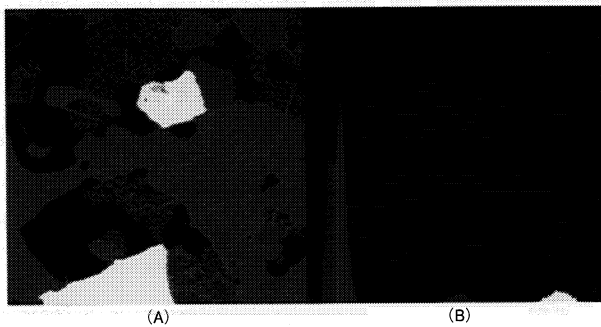


図3 Fe-元素のみの情報による組成分離結果
(A) Feの特性X線像 (B) Feの特性X線強度ヒストグラム
Phase separation results by information of Fe element only
(A) Characteristic X-ray image of Fe (B) Characteristic X-ray intensity of Fe

しかし、単一の元素だけに着目して相を分離することは困難で、複数の元素の分布を用いる必要がある。図4 (A)はSiとFeとの2元素の散布図である。縦軸にSiのX線強度、横軸にFeのX線強度をとり、対応するX線強度になる領域の面積を輝度としたものである。散布図上に現われた、雲状の輝点の集まりをクラスタと呼ぶことにする。個々のクラスタは、それぞれ、SiとFeの含有量が同じ鉱物に対応する。図4 (B)のように散布図上のクラスタに色を割り当てると、図4 (C)のように6種の構成鉱物を分離することができる。FeのX線強度差だけでは分離できなかった斜長石と単斜輝石が、SiのX線強度の差も見ることにより分離されている。

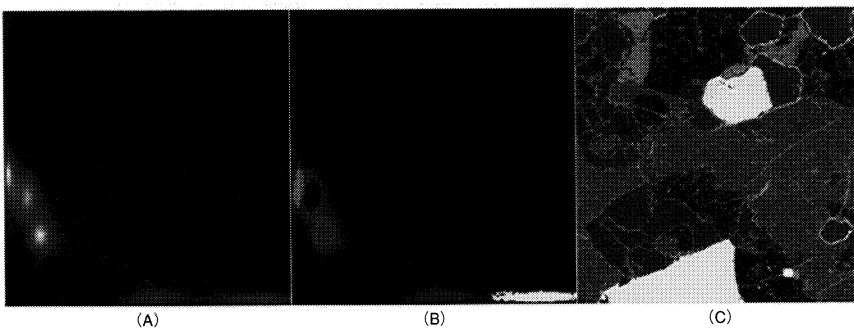


図4 (A) SiとFe 2元素散布図 (B) Si-Fe 元素散布図(クラスタに色づけ) (C) 6種の構成鉱物の相分離
(A) Scatter diagram of 2 elements of Fe and Si (B) Fe-Si elementary scatter diagram (cluster colored)
(C) Phase separation of 6 kinds of component minerals

2.2 主成分分析

さらに、3元素以上の情報を同時に利用することができれば、理論的には、より正確な分離ができるはずである。ところが、3元素、4元素の散布図は3次元、4次元の空間に配置されることになってしまうが、現実には2次元への投影が必要となる。そこで、主成分分析法¹⁾を用いて次元を小さくする。

主成分分析は、失う情報をできるだけ少なくしながら、次元を縮小する手法である。特定の元素の変動だけが大きい場合や元素の変動に相関がある場合に次元の縮小が可能になる。

この試料の7元素の特性X線強度に対して主成分分析を行なうと、第一主成分(P₁)と第二主成分(P₂)はそれぞれ

$$P_1 = 0.85I_{Fe} - 0.45I_{Si}$$

$$P_2 = 0.96I_S$$

という変数が導かれる。ここでI_{Fe}、I_{Si}、I_Sは、それぞれの元素の特性X線である。

この試料では、Feが多い部分ではSiが少ない傾向があるため、I_{Fe}とI_{Si}を独立に扱う必要がなく、P₁という一つの変数にまとめることができる。

図5(A)は縦軸に第一成分を、横軸に第二成分をとった散布図で、図5(B)のようにクラスタに色を割り当てると、7つの鉱物に分類することができる(図5(C))。本図が示すように、Fe-Siの散布図では分離できなかったテーナイト(FeSi)とトロイライト(FeS)とが、Sの情報によって識別できている。

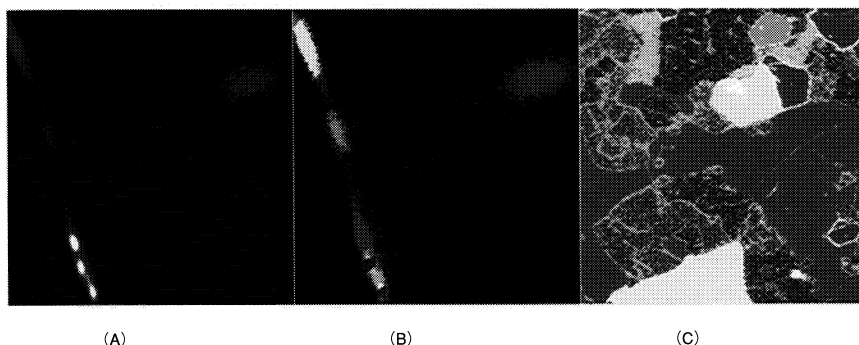


図5 (A) 7元素の情報による主成分散布図 (B) 主成分散布図(クラスタに色づけ)
(C) 7種の鉱物の相分離
(A) Major component scatter diagram results by information of 7 elements
(B) Major component scatter diagram (cluster colored) (C) Phase separation of 7 kinds of minerals

2.3 クラスタリング

EMAX-5770には、散布図上で手操作で分離された領域を判定し再度分離する機能があり、これをクラスタリングと呼んでいる。画像上の1点ずつについて、X線強度の最も近い領域を探し、相方の領域の平均X線強度との差が統計的に許される範囲であれば一つの領域に含める機能である。

クラスタリング機能を使うと、全ての元素をX線強度で判定するため、散布図上でクラスタが重なっていても分離することができる。また、画像の上で任意の場所を指定すると、その場所と同じ組成の領域を探しだし、色を付けることもできる。

図6 (A)は主成分散布図で分離した領域をクラスタリングで再分離したものである。

左の画像で色が抜けている部分は、散布図上では他のクラスタが重なっているため、手操作では正確に分離できなかった領域である。図6 (B)のように画像上で場所を指定し、再度クラスタリングを行うと、この鉱物も分離することができる(図6 (C))。

分離された鉱物の組成は、それぞれの領域での、構成元素の平均X線強度や濃度を表示することによりわかる。図6 (D)は個々の鉱物の主要3元素の特性X線強度の表示したものである。

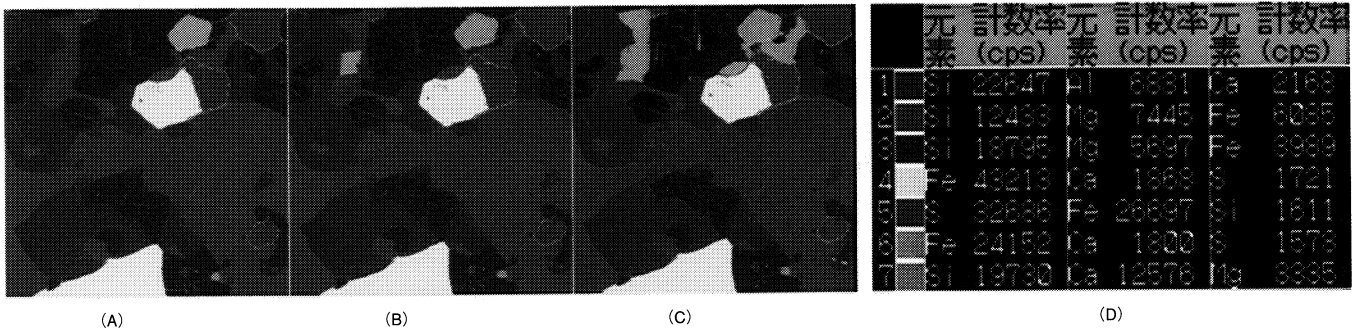


図6 (A)主成分をクラスタリングで再分離 (B)組成分離するためのSEM上での色指定 (C)セダー隕石の相分析結果 (D)個々の鉱物の主要3元素の特性X線強度
 (A) Re-separation of major components by clustering (B) Color designation in SEM for composition separation (C) Phase analysis results for cedar meteorite
 (D) Characteristic X-ray intensities of major 3 elements of each mineral

以上のように、X線マッピングをもとに主成分散布図をつくり、相分析を行なうことによって、組成の異なる領域を正確に分離し、組成を容易に知ることができるのである。

3. 相分析の微粒子の評価・解析への応用

相分析にはさまざまな用途が考えられるが、ここでは半導体プロセスにおける微粒子の評価・解析へ応用した例を紹介する。

3.1 半導体製造プロセスにおけるダスト管理

半導体の製造現場では、プロセスにおけるダストの混入が不良品の発生の第一の原因となっており、ハイクラスのクリーンルームが導入されている。このためクリーン度の維持・管理のために、歩留まり向上のための製造環境の微粒子評価システム(図7)の構築が重要な課題となっている。とくに、最近は不良発生後の事後対策ではなく、不良発生を未然に防止するためのフィード・フォワード型の品質管理が不可欠となっている。

3.2 微粒子評価システム

ダスト管理に用いる微粒子評価システムのフローチャートを図8に示した。以下、それぞれについて概要を述べていく。

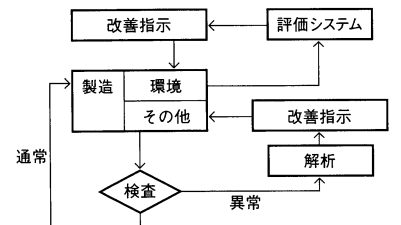


図7 歩留まり向上のための製造環境の微粒子評価システム
 Particulate evaluation system for manufacturing environment for yield improvement

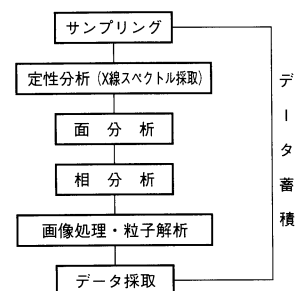


図8 微粒子評価システムフローチャート
 Particulate evaluation system flowchart

(1) サンプルング

クリーンルーム内の各部で発生するダストは、換気扇の羽根や部屋の壁に両面テープなどを用いて直接採取する方法、あるいは、換気口、洗浄機の排水口や循環途中のフィルタで捕集する方法などで定期的に採取する(図9)。

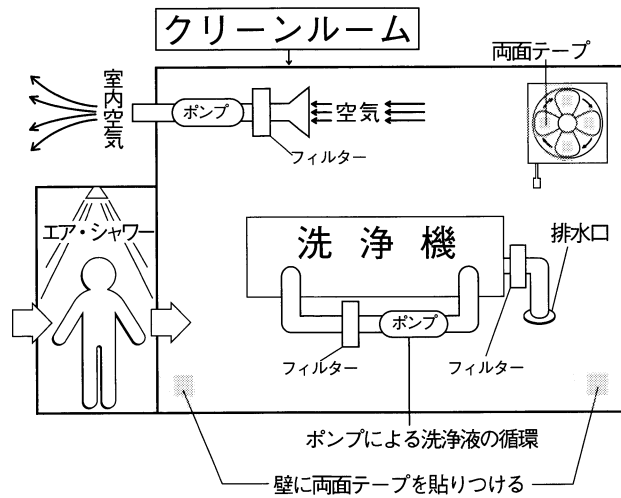


図9 クリーンルームでのダストのサンプルング例
Example of dust sampling method in the clean room

(2) 定性分析

まず採取したダストの分布状態をSEMで確認後(図10), EDXで平均X線スペクトルを測定し、微粒子中の元素の種類を確認する(図11)。

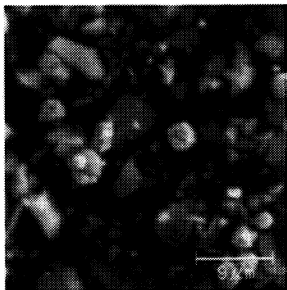


図10 フィルター法で採取したダストのSEM像
SEM image of th dust taken by filtering methoocl

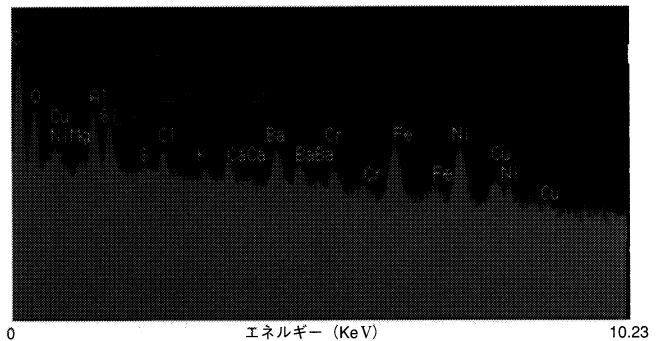


図11 ダストの平均X線スペクトル
Average X-ray spectrum of sampled dust

(3) 面分析

次に検出したすべての元素についての面分析(元素ごとの分布状況)を行なう。本システムはエネルギー分散形で多元素を同時に検出できるため、短時間に測定ができる。なお、ダストの面積が小さく平均X線スペクトル上に検出されなかった場合でも、「その他のMAP」機能を使うことにより、バックグラウンド中の微小の元素も同定することができる。図12にダストのDBC面分析の結果を示す。

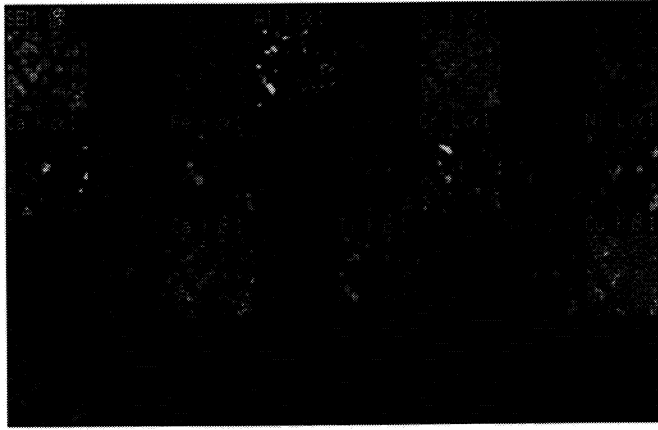


図12 ダストについてのDBC面分析結果
DBC face analysis results for sampled dust

(4)相分析

次に面分析データを基に主成分分析法で組成ごとの分布状態を識別する。これにより測定対象の各ダストを1点ごとに調べることなくダスト全体を組成別に識別できる(図13)。

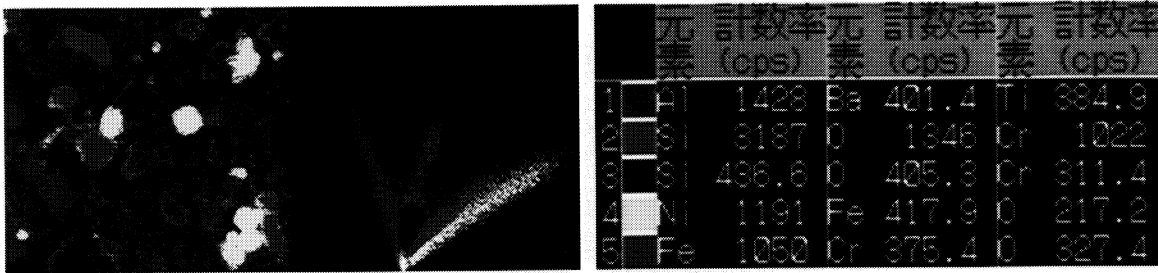


図13 サンプルングしたダストについての相分析結果
Phase analysis results for sampled dust

(5)画像処理・粒子解析

更に相分析により識別できたそれぞれの組成のダストについて画像処理後、粒子解析を行ない、それぞれの組成ごとにダストの個数・粒子径・面積などを計測する(表1)。

(6)データの蓄積・運用

定期的にダストを計測し、データの蓄積を行なうことでクリーン度の平常レベルの認識ができる。たとえば、ある組成をもつダストが異常に増加したり、新たに異種の組成のダストの発生を検出した場合は、不良品発生の可能性が高まっており²⁾、その原因解析を行ない、必要な対策を行なう。このシステムの1測定点あたりのモニタリング能力の一例を表2に示す。

(7)効果

従来のダストを1つずつ分析している方法では、ダストの平常レベルを認識し、異常状態を判断するには、定期的に数百以上の粒子(ダスト)について測定する事が必要になるが、これでは長時間を必要とし実用化は困難である。一方、微粒子評価システムは数百以上もの粒子(ダスト)が容易に短時間で解析でき、ダストの異常を早期に発見し、工程への迅速フィードバックが可能となる。

相	μm	0.1~1	1~2	2~3	3~4	4~	合計
No.1	赤	69	21	11	2	2	105
No.2	緑	26	0	0	1	0	27
No.3	青	21	14	4	2	1	42
No.4	黄	56	8	4	2	2	72
No.5	ピンク	168	6	2	1	0	177
合計		340	49	21	8	5	423

表1 組成ごとの粒子分析結果
Particulate analysis results per composition

ダストサイズ	約0.1~10/1~100 μm
データ処理サイクル	1~2時間
組成数	最大16
最大計測数	500個

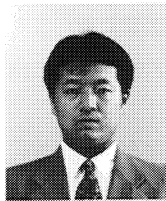
表2 微粒子評価システムにおけるモニタリング能力
(1測定あたり)
Monitoring capacity (per measurement) in
particulate evaluation system

4. おわりに

EMAXに相分析の機能が加わったことにより組成の数およびその分布状況を知ることが容易になった。今後はさらに、相分析における定量マップ、軽元素定量や多点定量などの機能を加え半導体や新素材、品質管理などさまざまな分野での活用を願っている。

参考文献

- 1) 南茂夫編 “科学計測のための波形データ処理” CQ出版社(1986), p212-226.
- 2) 服部毅 “半導体製造における微粒子の影響とその対策” セラミックス, Vol.29, No.2, p97-103 (1994).



吉光 克弘

Katsuhiko YOSHIMITSU

分析センター

1993年入社

XMAの分析業務に従事

