

超高温材料 TiB₂、BN、AlN (バルク試料) を 極低加速電圧 (2.5 kV) でEDS面分析 ～ピーク分離マップ & 多変量イメージ解析～

キーワード

超高温材料、セラミック、TiB₂、BN、AlN、多変量解析、ピーク分離マップ、EDS、FESEM、大口径シリコンドリフト検出器、デュアル検出器

はじめに

超高温セラミック材料の面分析をサブミクロンレベルで行う場合、薄膜試料にしてSTEM & EDSを用いる手法が一般的ですが、FESEMと大口径シリコンドリフト検出器 2 台を使って、バルク試料のままEDS面分析した例を報告します。試料は、TiB₂、BN、AlNが主成分のセラミックを用いました。Ti-K線を励起するためには、7 kV以上の加速電圧が必要とされますが、X線分析の空間分解能を上げるため、2.5 kVを使用しました。

加速電圧を7 kVから2.5 kVに下げることにより、分析の空間分解能は5倍以上向上しますが、Ti-K線が励起できなくなるため、Ti-L線を使って分析することになります。右図に示したように、Ti-L線のピークはN-K線のピークと完全に重なるため、EDSにとっては非常に難しい分析となります。

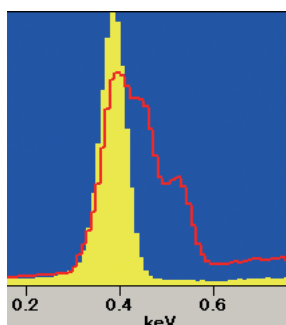


図1: N-K線 (黄色) & Ti-L線 (赤線)

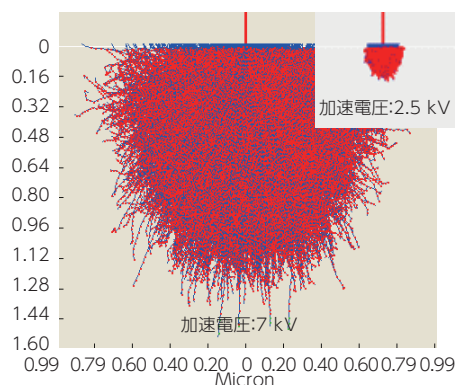


図2: B-K線発生領域のシミュレーション、赤色 (試料: BN) 加速電圧7 kVと2.5 kV (図中右上) の比較

シミュレーションプログラム:

「Electron Flight Simulator」 日本電子株式会社製

装置 & 分析条件

試料	超高温セラミック材料: TiB ₂ , BN, AlN (カーボン蒸着処理)
電子顕微鏡	ショットキー電界放出形 SEM JEOL JSM-7800F
EDSアナライザー	Thermo Scientific™ NORAN™ System 7
EDS検出器	Thermo Scientific UltraDry™ 60 mm ² & 100 mm ² (シリコンドリフト型)
加速電圧	2.5 kV
分析倍率	20,000倍
マッピング分解能	256 x 192
収集時間	3分
X線保存レート	30,000 cps
デッドタイム	24%

分析結果

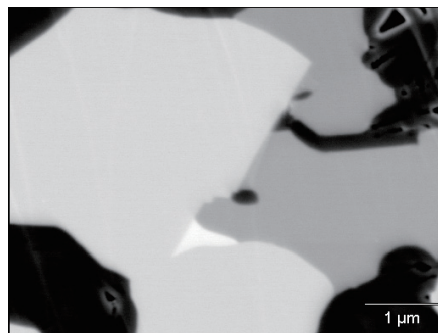


図3: 反射電子線像

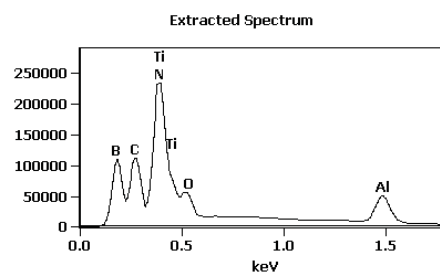


図4: 分析エリア全体の積算スペクトル
N-K線とTi-L線のピークが完全に重なっている

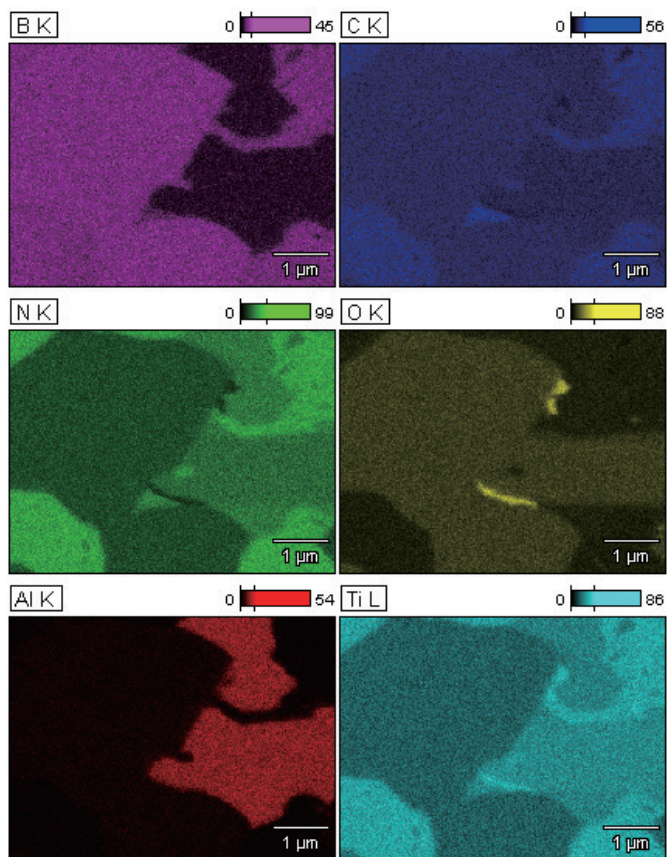


図5:従来のピークカウントマップ

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手法の場合、ピークが重なる他、元素の影響が強く出てしまいます。N-K線とTi-L線は、WDSでも分離が難しい組み合わせのため、ほぼ同一のマップ像になっています (図5)。

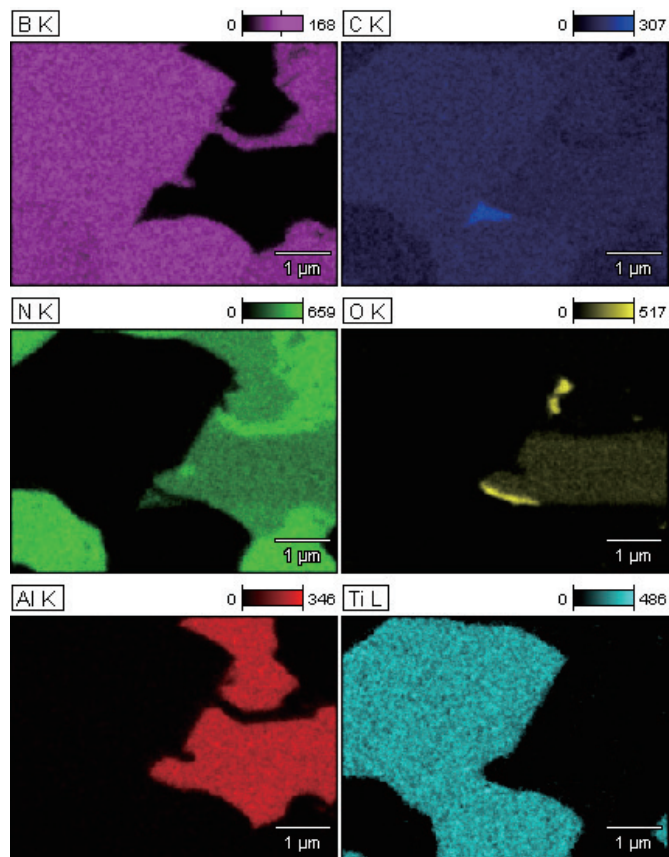


図6:ピーク分離マップ

図6は、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用いてピーク分離を行ってから元素ピークのネットカウントを抽出したマップ像です。N-K線とTi-L線がきれいに分離され、NとTiの領域が重なっていないことがわかります。ただし単元素ごとのマップ像のため、BNの分布が分かりにくく、またCとOの強い領域に存在する化合物を特定することが困難です。

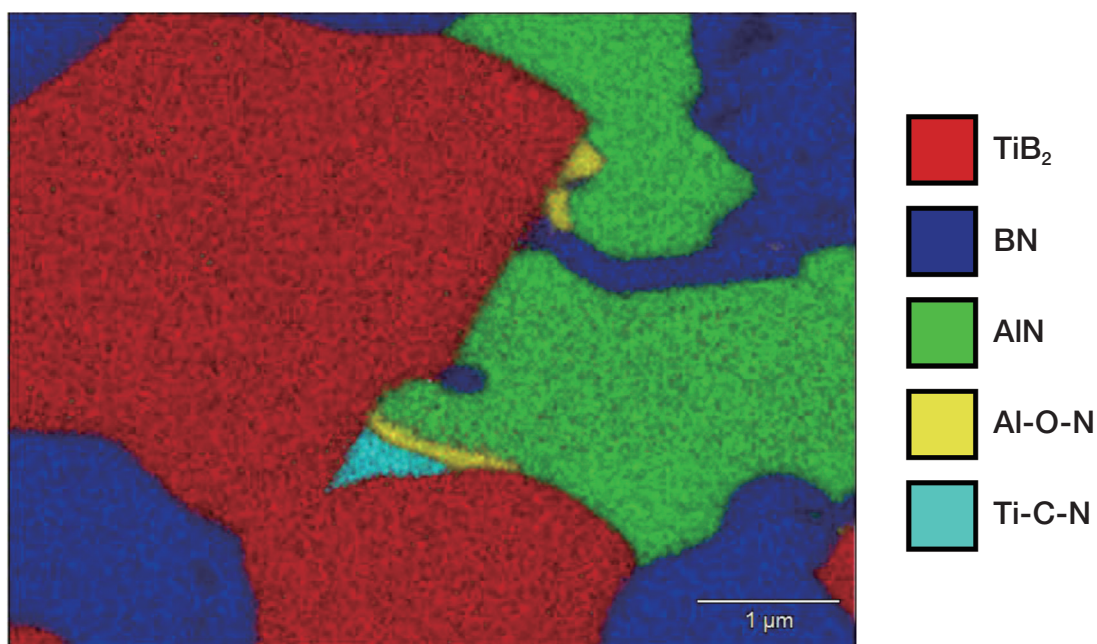


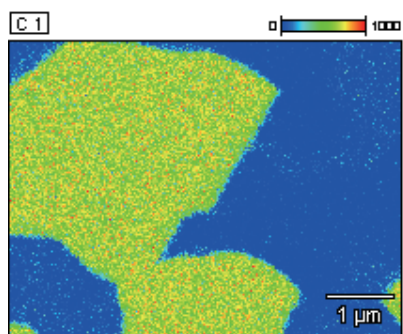
図7:COMPASSが自動抽出した各主成分の強度分布マップを重ね合わせて表示

Thermo Scientific COMPASSは、EDSスペクトルイメージングデータを多変量解析して、各主成分とその強度分布マップを瞬時に自動抽出します。

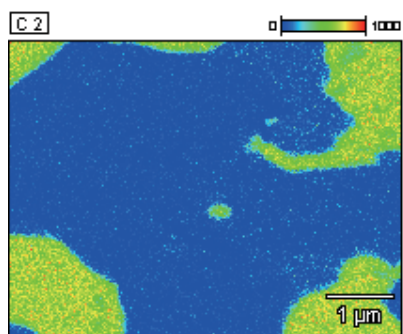
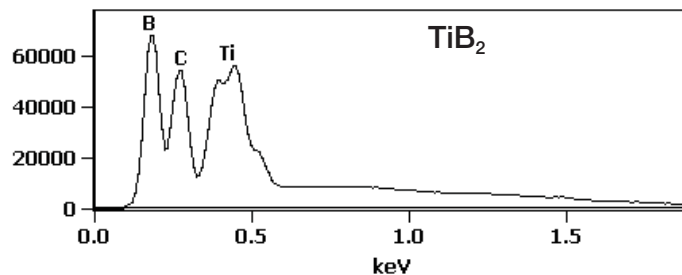
図7は、COMPASSが自動抽出した各主成分の強度分布マップを重ね合わせて表示したものです。

単元素のマップ像だけでは分かりにくかったBNの分布が一目瞭然となり、また最小部の形状の幅が50 nm以下の2種類の反応相 (Al-O-N, Ti-C-N)を自動抽出しています。

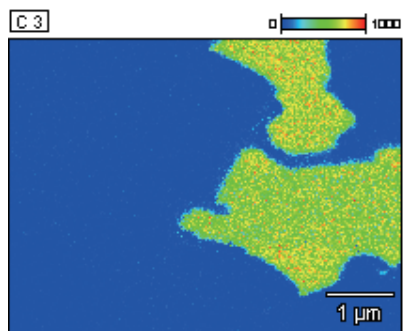
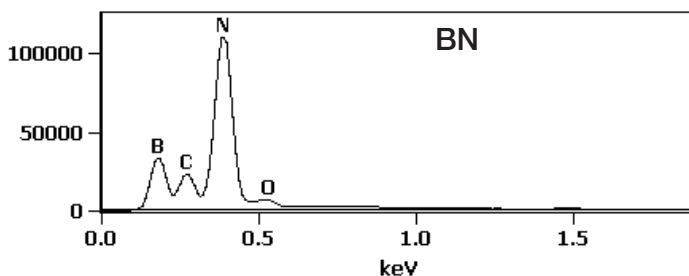
EDSスペクトルイメージングデータから対称行列を作成し、固有値分解して得られた固有ベクトルを使って、その対称行列のデータを再構築します。データの再構築に使う固有ベクトルは、その固有値の大きさによって選別します。対称行列の各固有ベクトルは直交しておりマイナスの値を持つことが許されるため、物理的には不自然な波形となります。またスペクトルデータを各固有ベクトルで再構築した際のスコアマップ成分にもマイナス値が発生します。COMPASSの場合、主成分波形がマイナスピークのない自然なスペクトルになるように、またそのスコアマップにマイナス値が出ないように束縛条件を加えて収束計算を行っているため、より信頼性の高い結果を得ることができます。



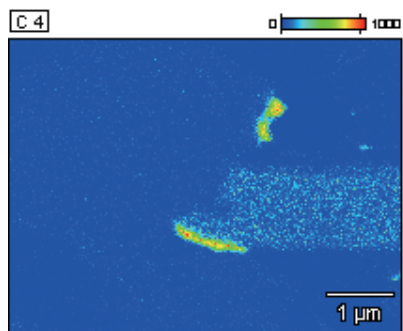
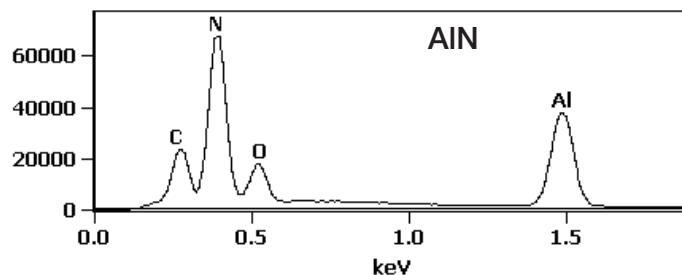
Full scale counts: 67813 Sample1(14) CP1



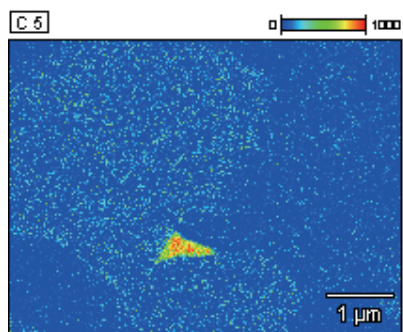
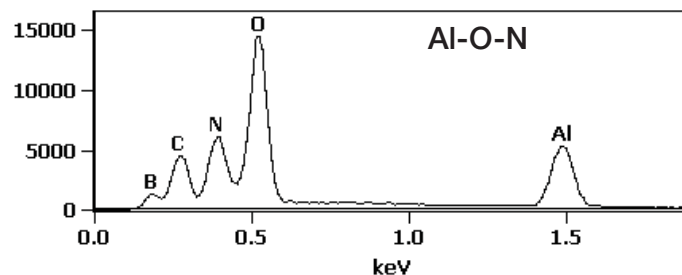
Full scale counts: 109962 Sample1(14) CP2



Full scale counts: 67137 Sample1(14) CP3



Full scale counts: 14456 Sample1(14) CP4



Full scale counts: 12206 Sample1(14) CP5

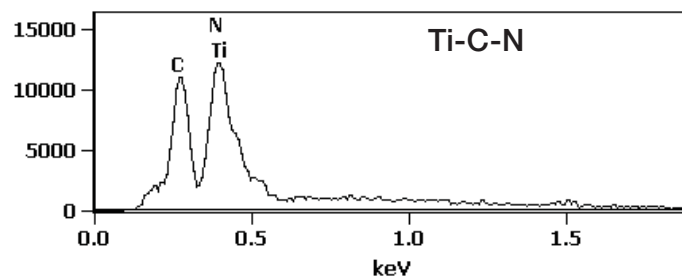


図8: COMPASSが自動抽出した各主成分のスペクトルとその強度分布マップ

COMPASSの主成分波形は計算によって得られたもののため、実際の生データのスペクトルとは若干異なる波形に収束する場合があります。そのため、COMPASSが自動抽出した各主成分マップの強度を基に相を決定し、その相の生データを抽出する機能（XPhase）も用意されています。COMPASSが自動計算した各主成分波形と各相から抽出した生データの波形に、ほとんど違いが無いことを確認できました。

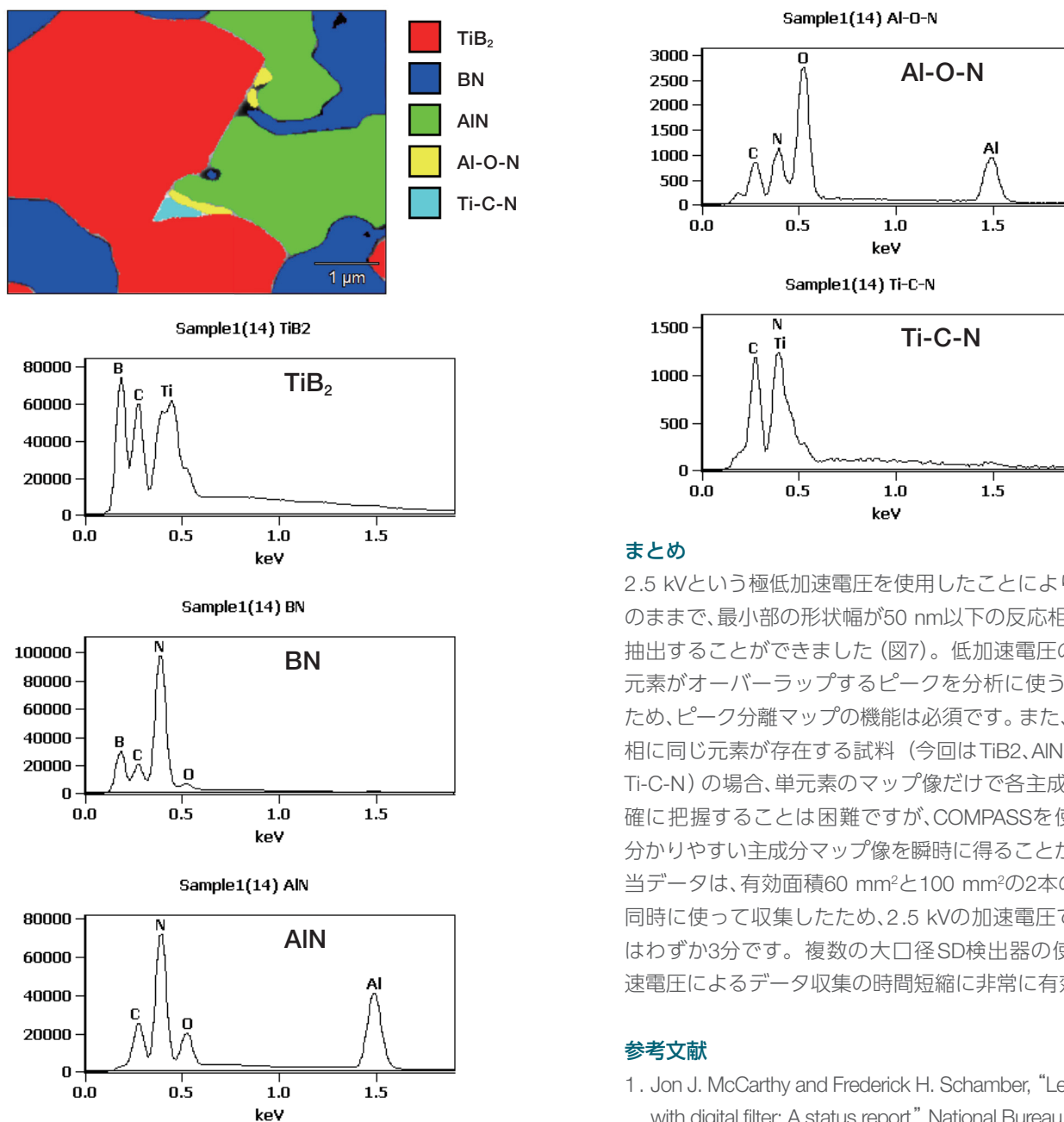


図9：COMPASSの各主成分マップの強度の強いエリア（相）を決定し、その生データを抽出

まとめ

2.5 kVという極低加速電圧を使用したことにより、バルク試料のまま、最小部の形状幅が50 nm以下の反応相を精確に自動抽出することができました（図7）。低加速電圧の場合、異なる元素がオーバーラップするピークを分析に使う可能性が高いため、ピーク分離マップの機能は必須です。また、異なる複数の相に同じ元素が存在する試料（今回はTiB₂、AlN、BN、Al-O-N、Ti-C-N）の場合、単元素のマップ像だけで各主成分の分布を正確に把握することは困難ですが、COMPASSを使えば、非常に分かりやすい主成分マップ像を瞬時に得ることができます。当データは、有効面積60 mm²と100 mm²の2本のSD検出器を同時に使って収集したため、2.5 kVの加速電圧でも、収集時間はわずか3分です。複数の大口径SD検出器の使用は、極低加速電圧によるデータ収集の時間短縮に非常に有効です。

参考文献

1. Jon J. McCarthy and Frederick H. Schamber, "Least-squares fit with digital filter: A status report" National Bureau of Standards Special Publication 604. Proceedings of the Workshop on Energy Dispersive X-Ray Spectrometry held at NBS, Gaithersburg, Maryland, April 23-25, 1979. (Issued March 1981)
2. United States Patent, Patent No.: US6,675,106 B1 Date of Patent: Jan. 6, 2004, "METHOD OF MULTIVARIATE SPECTRAL ANALYSIS" Inventors: Michael R. Keenan, (US); Paul G. Kotula, (US), Assignee: Sandia Corporation (US)

© 2018 Thermo Fisher Scientific Inc. 無断複写・転写を禁じます。 EDS027_A18110B
ここに記載されている会社名、製品名は各社の商標または登録商標です。
ここに記載されている内容は予告なく変更することがあります。
ここに記載されている製品は研究用機器であり、医療機器ではありません。

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

TEL: 0120-753-670 FAX: 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC