低加速 SEM-EDS を用いた表面解析における 超伝導遷移端センサーの優位性

野呂寿人¹・佐藤 馨²・田中啓一³

¹JFE スチール (株) スチール研究所 ☎ 260-0835 千葉県千葉市中央区川崎町 1

²JFE スチール (株) スチール研究所 ☎ 210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1

³エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) ☎ 410-1393 静岡県駿東郡小山町竹の下 36-1

(2010 年 3 月 3 日受理)

Advantages of Transition-Edge Sensor Combined with Low Voltage SEM in Surface Analysis

Hisato NORO¹, Kaoru SATO² and Keiichi TANAKA³

¹Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1 Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba 260-0835

²Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1-1 Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa 210-0855

³SII NanoTechnology Inc., 36-1 Takenoshita, Oyama-cho, Sunto-gun, Shizuoka 410-1393

(Received March 3, 2010)

The capability of an analysis system consisting of a low voltage scanning electron microscope, which is superior in spatial resolution and surface sensitivity, and a superconducting transition edge sensor (TES), which is under development, has been evaluated. The analysis system equipped with the TES, which has a superior energy resolution by about an order of magnitude to a conventional energy dispersive x-ray spectrometer (EDS), is useful for chemical state analysis that makes use of the strength ratio of characteristic x-rays of the same series. Elemental segregation in microstructures, whose size is several tens of nanometers as for simple energy-window maps or around 10 nm as for point analysis, is also detectable. It is expected that precise distribution of minor elements, which overlap with major elements in conventional EDS spectra, and chemical state maps of specific elements can be evaluated if the data processing of spectral imaging is incorporated into the system.

KEYWORDS : energy dispersive x-ray spectroscopy, low voltage microanalysis, scanning electron microscopy, transition edge sensor, microcalorimetry

1. は じ め に

走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : 以下, SEM) で検出される二次電子には, (i) 電子プローブによって直接励起される SE1, (ii) サンプル内で拡散を繰り返した入射電子が反射電子となってサンプル表面から離脱する際に励起される SE2, (iii) 反射電子が対物レンズなどの SEM の構造物に衝突して励起される SE3, などが含まれる¹⁻³⁾。この中で特に重要なのはサンプルの情報を反映する SE1 と SE2 で, 加速電圧を下げて入

射電子のサンプル内での拡散を抑えれば, プローブ径の外で発生する SE2 が減少して SEM の表面感度と空間分解能は向上すると期待される^{3,4)}。しかし, 低加速電圧では電子銃のエミッターの輝度を稼げず, 電子レンズ系の球面収差や色収差を抑えることも難しい, すなわち, プローブ径を絞ると観察に必要なプローブ電流を維持できないという電子プローブ側の制約のため, 低加速電圧のメリットを享受することは長い間困難と考えられてきた^{5,6)}。

近年, この電子プローブ側の制約を打ち破る技術がドイツで開発され⁷⁾, 1 kV 以下の極低加速電圧でも nm オーダーのプローブ径を容易に実現できる SEM が商品化

されて、SEMの低加速電圧での表面感度と空間分解能は飛躍的に向上した⁸⁾。また、インカラム型検出器などの新しい二次電子検出器の登場とも相まって、従来、SEMでは捉えられなかった表面物質固有のコントラストを低加速電圧で捉えられるようになった^{9,10)}。

低加速条件で空間分解能と表面感度の高い像観察が可能になると、その条件で見えている局所形態の元素情報にも興味を持たれるが、数kVの加速電圧ではK線を励起できる元素に限りがある。そのため、このような低加速条件では必ずL線・M線に注目した特性X線分析が重要になる。しかし、エネルギー分解能130 eV前後の通常のエネルギー分散型X線分光器（Energy Dispersive x-ray Spectrometer：以下、EDS）では重元素のL線・M線と近接する軽元素のK線、あるいは、重元素のL線同士が重なって定性的な判断が困難になる場合が多い。

EDSのこの課題は、測定スペクトルにピーク分離等のデータ処理を適用することである程度軽減できる。最近では画素単位で保存したスペクトルをデータ処理できるスペクトルイメージング¹¹⁾を使って、3 kVという低加速電圧で20-30 nmの分析空間分解能を確認した例も報告されている¹²⁾。しかし、このようなデータ処理だけで識別できるのは、重なった双方の特性線の相対強度が極端に変わらない場合であり、例えば、両者の強度比が1:9の場合に相対強度1の特性線の有無を判断するのは現実には困難である。

EDSよりもエネルギー分解能が一桁優れる波長分散型X線分光器（Wavelength Dispersive x-ray Spectrometer：以下、WDS）ならば、EDSで問題になる特性線同士の重なりは解消するため、定性的な判断は容易になる。このWDSの利点を活かしたフィールドエミッション電子線マイクロアナライザ（Field Emission-Electron Probe Micro-Analyzer：以下、FE-EPMA）では、

EPMAにショットキー型FE電子銃を組み込むことでWDSによる元素分析と従来のEPMAを凌ぐ空間分解能を実現している¹³⁾。ただし、現状のWDSはEDSよりも2-3桁高いプローブ電流を必要とし、FE-EPMAの場合、プローブ電流100 nAでのプローブ径は加速電圧10 kVで100 nm前後と算定されている。これらのことから、WDS使用時の低加速条件でのプローブ径はFE-EPMAでもサブミクロンに留まると予想される。すなわち、元素分析条件で低加速SEM並みの高分解能観察をFE-EPMAで実現するのは困難だと思われる。

Si(Li)検出器やシリコンドリフト検出器（Silicon Drift Detector：以下、SDD）のようなシリコンを用いた従来型EDSのエネルギー分解能は、現在、ほぼ理論限界（Mn-K α に対して120 eV程度）に達している。そのため、この限界を突破するには従来と異なる検出原理を利用するしかない¹⁴⁾。そのような新しい検出原理に基づいて開発中の新型EDSの中で特に注目されるのが、従来型EDSよりもエネルギー分解能が約1桁優れている超伝導遷移端センサー（Transition Edge Sensor：以下、TES）¹⁴⁻¹⁸⁾である。Fig. 1にTESの動作原理を示す。従来型EDSでは、検出器であるSi(Li)検出器やSDDに入射したX線がそのエネルギーに比例した数の電子-正孔対を生成することを利用して入射X線のエネルギーを識別している。これに対して、TESを用いた新型EDSでは入射X線を超伝導状態の薄膜物質に吸収させ、X線吸収時の温度変化で生じる同薄膜の急峻な電気抵抗の変化を利用してX線のエネルギーを識別している。TESはX線のエネルギーを熱エネルギーに変換し、温度変化を電気信号として計測するデバイスであるため、“マイクロカロリメータ”とも呼ばれる。

本論文では低加速SEMにこのTESを用いた新型EDS（以下、TES-EDS）を組み込んで鉄鋼材料等に応用した場合の実用性能について報告する。また、低加速SEM

Fig. 1 Superconducting transition-edge sensor (TES). (a) Operating principle, (b) Resistance-temperature characteristic.

に組み込んだ TES-EDS の今後の展望についても述べる。

2. 実験方法

田中らによって開発中の TES-EDS^{16,17)} を Carl Zeiss 社製電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) SUPRA40 に搭載し、鉄鋼材料等の局所分析に適用してその低加速条件での実用性能を評価した。Fig. 2 に装置の外観を示す。半導体検出器の液体窒素デューワーのように見える部分は液体 He を冷媒とする希釈冷凍機で、SEM に挿入された TES のセンサー部は、スナウトを介して希釈冷凍機と接続され、100 mK 以下に保持されている。また、センサー部のサンプル側にはその実効的な立体角を高める目的でキャピラリー集光レンズが設けられている。

なお、一部の比較データの測定には、エネルギー分解能 133 eV の SDD を搭載した Carl Zeiss 社製 FE-SEM SUPRA55VP を用いた。

3. 結果および考察

3.1 エネルギー分解能と元素識別能力

SDD を搭載した SUPRA55VP を用いて 5 kV、プローブ電流約 2 nA、測定時間 120 秒 (Live Time) の条件で測定した MnCr_2O_4 、 MnFe_2O_4 の各標準試薬の特性 X 線スペクトルを Fig. 3 に示す。5 kV では Fe、Mn、Cr のいずれの K 線も励起できないため、それらの有無の判断

Fig. 2 General view of field-emission scanning electron microscope (Carl Zeiss SUPRA40) equipped with TES.

には L 線を使用しなければならないが、 MnCr_2O_4 の酸素の K 線から 48 eV 高エネルギー側に存在する筈の Cr の L 線は酸素の K 線と重なっていて全く識別できない。

これに対して、TES を用いて同じく 5 kV で測定した同じ標準試薬の特性 X 線スペクトルを Fig. 4 に示す (酸素 $K\alpha$ のピークをスケールオーバーさせて小さなピークを見やすく表示している)。なお、これらのスペクトル測定時のプローブ電流は約 6 nA、測定時間は 300 秒 (Live Time) で、カウントレートの実績は MnCr_2O_4 で約 420 cps、 MnFe_2O_4 で約 130 cps であった。

Fig. 4 では酸素 $K\alpha$ と Cr、Mn、Fe の $L\alpha,\beta$ を明瞭に識別できる。また、Fe については L_1 や L_{β_3} などの従来の EDS で識別できなかった特性 X 線系列まで見えている。これらのスペクトルで識別できる最も近接した特性 X 線のエネルギー差は Fe- L_1 と Mn- $L\alpha,\beta$ の間の 21 eV である。このことから TES では 20 eV のエネルギー差を識別できることがわかる。なお、本実験に先立って Si- $K\alpha$ の半値幅から求めた TES のエネルギー分解は 15 eV であった。TES のエネルギー分解能はその保持温度を低くするほど向上し、10 eV 未満まで到達できることを確認済みだが、検出器の冷却にかかる費用と時間を考慮

Fig. 3 Conventional EDS spectra measured by silicon drift detector (SDD) obtained from MnCr_2O_4 and MnFe_2O_4 .

Fig. 4 TES spectra obtained from MnCr_2O_4 and MnFe_2O_4 .

なお、図には各スペクトルを Fe-L α 線強度でノーマライズして表示した。

熱延鋼板の表面に高温で生成するウスタイト (FeO) は、冷却過程で起こる共析反応によって約 570°C 以下でフェライト (α -Fe) とマグネタイト (Fe_3O_4) に分解することが知られており、Fig. 6 (a) には共析反応後のこれらの分布状態が明瞭に捉えられている。スケール中で下地鋼板 (A) と同様の明るさに見えている部分は α -Fe (B) で、最も暗いのは亀裂部分である。亀裂の次に暗い部分は Fe_3O_4 (D) で、 α -Fe と Fe_3O_4 の中間の明るさで見えている部分は、未変態の FeO (C) である。

このようなスケール各部での Fe の状態の違いは、Fig. 6 (b) の L 線に形状の違いとして現れている。このようにピーク形状が異なる理由は、酸化すると酸素 2p 価電子帯を埋めるように Fe 3d バンドの占有状態が変化し、その結果、L α 線を発生させる 3d バンドから $2p_{3/2}$ への電子遷移と L β 線を発生させる 3d バンドから $2p_{1/2}$ への電子遷移の確率が変わるためと考えられる。Fe の L α 線に対する L β 線の相対強度の変化から Fe の酸化状態を識別した例は EPMA で既に報告されている¹⁹⁾。しかし、サブミクロンの空間分解能でそれを実現している点で本システムは画期的である。加速電圧 5 kV での α -Fe と上記鉄酸化物中の入射電子の拡散領域の大きさは約 0.2 $\mu\text{m}\phi$ で、そのほぼ全域から Fe-L 線が発生するため、幾らプローブ径を絞っても 5 kV での分析空間分解能は原理的にサブミクロンに留まる。サブミクロン分析なら FE-EPMA でも対応できる可能性があるが、WDS の検出感度を考慮すると本実験の分析条件である加速電圧 5 kV、プローブ電流約 6 nA での実施は困難だと推定される。

3.4 シングルナノオーダーの分析空間分解能の実現に向けて

Fig. 7 に加速電圧 5 kV で測定した高強度鋼板中の微細析出物の二次電子像と TES スペクトルを示す。まだ、本システムの実力を十分引き出すには至っていないが、電解研磨によって鋼板上に露出した直径 47 nm と 13 nm の炭化物に含有されている Mo が検出されている。このような炭化物が上記の高強度鋼板中に多量に含まれていることはあらかじめ透過電子顕微鏡で確認済である。一方、このような鋼中の微細炭化物が対象の場合、5 kV では入射電子線が母材も含めて 100 nm 以上拡散することを避けられない。そのため、周囲から発生する SE2 のために二次電子像はやや不鮮明になっている。また、厳密に言えば、分析領域が母材に及んでいるため、この検出された Mo を炭化物起因と断定することはできない。臨界励起電圧である約 2.3 kV を僅かに超える 3 kV

Fig. 7 Carbides in high strength steel. (a, b) Secondary electron images, (c) Mo-L TES spectra.

で Mo-L α を検出できれば、Mo に対する分析の空間分解能を 10 nm 程度まで抑制できるため、その起因に関する曖昧さはなくなる。更に Mo の M 線を検出できれば、SEM の加速電圧を 1 kV 未満に設定した分析も可能になり、分析の空間分解能がシングルナノオーダーまで向上することが期待される。

低加速励起での EDS 分析は、このように分析の空間分解能が高く、試料を通過する特性 X 線の経路が短いため、通常の 10–20 kV 加速での定量分析で考慮しなければならない原子番号補正、吸収補正、蛍光補正といったマトリックス補正があまり重要でなくなるという利点がある^{20,21)}。一方、低エネルギー域で利用できる L 線や M 線の励起効率が低い、例えば、Ba などの元素を分析する場合、従来の半導体 EDS のエネルギー分解能では P/B 比が小さく、10 mass% 含有されている程度では数百秒測定しても検出できないことが知られている²⁰⁾。このような低加速励起での得失を考慮すると、低加速励起で TES を利用すれば、薄膜サンプルが測定対象のために吸収補正や蛍光補正の必要が殆どない TEM-EDS のようなシンプルな定量補正のロジックで、従来型 EDS よりも定量下限の低い定量分析を実現できる可能性がある²¹⁾。しかし、カウントレートを稼げないために統計変動が大きいという TES 固有の課題や、低加速励起では表面感度が高いために標準試料の準備が難しいといった制約も無視できない。TES がどの程度、低エネルギー

スペクトルを利用した定量分析に利用できるかという点については、今後、基礎データを積み上げて検証する必要があると思われる。

4. 結 言

空間分解能と表面感度に優れた像観察が可能な低加速 SEM に TES-EDS を組み合わせたシステムの実力について報告した。主な結論は以下の通りである。

(1) 本システムは、TES 本来の高いエネルギー分解能に加えて、空間分解能と表面感度も高い特性 X 線分析をおこなえる点で従来の分析 SEM や EPMA よりも優位である。日常的に期待できるエネルギー分解能は現状 15 eV 前後と考えられる。

(2) 遷移準位の異なる同系列の特性線の強度比を利用した状態分析に利用できる。

(3) 周辺元素のバックグラウンドの影響を受けにくい、単純なエネルギーウィンドウマップでなら数十 nm の、点分析でなら 10 nm 前後の微細構造中の偏在元素を捉えることができる。

今後、

(a) スペクトルイメージング方式のデータ処理機能を組み込むことで、従来型 EDS で主要元素との重なりを無視できない微量元素の正確な分布や特定元素の状態分析マップも評価できるようになると期待される。

(b) TES の実効的な立体角を更に大きくできれば、Si(Li) 検出器並みの処理速度とプローブ電流を抑制した(像および分析の)空間分解能重視の使い方が可能になると期待される。

(c) 低加速電圧での EDS データベースの構築により、低加速条件での定量分析の精度向上が期待される。

謝 辞

サンプル提供に御協力頂いた JFE スチール研究所山下孝子博士、山田克美博士、楨石規子主任研究員にこの場を借りて御礼申し上げます。

文 献

- 1) H. Drescher, L. Reimer and H. Seidel : Z. Angew. Phys. **29**, 331 (1970).
- 2) J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori and E. Lifshin : "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", (PLENUM PRESS, New York, 1981) pp. 88-92.
- 3) L. Reimer : "Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy" (Bellingham, Washington USA, SPIE Optical Engineering Press, 1993) pp. 1-3, pp. 12-13.
- 4) H. Soezima : Surf. Sci. **86**, 610 (1979).
- 5) "走査電子顕微鏡の基礎と応用" 日本電子顕微鏡学会関東支部編 (共立出版, 1983) pp. 58-60, pp. 469-470.
- 6) "走査電子顕微鏡" 日本電子顕微鏡学会関東支部編 (共立出版, 2005) p. 38.
- 7) J. Frosien, E. Plies and K.J. Anger : Vac. Sci. Technol. B7, 1874 (1989).
- 8) H. Jaksch and J.P. Martin : Fresenius J. Anal. Chem. **353**, 378 (1995).
- 9) 佐藤 馨, 名越正泰, 河野崇史, 本間芳和 : 応用物理 **73**, 1328 (2004).
- 10) 名越正泰, 河野崇史, 佐藤 馨 : 表面技術 **54**, 31 (2003).
- 11) See, for example, J.J. Friel : Microsc. Microanal. **10** (Suppl. 2), 1270 (2004).
- 12) T. Sakurada, S. Hashimoto, Y. Tsuchiya, S. Tachibana, M. Suzuki and K. Shimizu : J. Surf. Anal. **12**, 118 (2005).
- 13) T. Kimura, K. Nishida, S. Tanuma and H. Yamamoto : J. Surf. Anal. **10**, 203 (2003).
- 14) 大久保雅隆 : 応用物理 **72**, 1057 (2003).
- 15) D.A. Wollman, K.D. Irwin, G.C. Hilton, L.L. Dulcie, D.E. Newbury and J.M. Martinis : J. Microsc. **188**, 196 (1997).
- 16) K. Tanaka, A. Nagata, N. Sasayama, M. Ikeda, A. Odawara, S. Nakayama and K. Chinone : J. Surf. Anal. **12**, 122 (2005).
- 17) 田中啓一, 馬場由香里, 小田原成計, 永田篤士, 中山哲, 中井 泉, 本間芳和 : 顕微鏡 **42**, 106 (2007).
- 18) 原 徹, 田中啓一, 前畑京介, 満田和久, 山崎典子, 大崎光明, 大田繁正, 渡邊克晃, 于秀珍, 山中良浩, 伊藤琢司 : 顕微鏡 **44**, 289 (2009).
- 19) H. Soezima, T. Araki and T. Masaki : Jpn. J. Appl. Phys. Supplement **17-2**, 408 (1978).
- 20) D.E. Newbury : J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **107**, 605 (2002).
- 21) E.D. Boyes : Mikrochim. Acta **138**, 225 (2002).

1) H. Drescher, L. Reimer and H. Seidel : Z. Angew. Phys.