加速電圧および取込み角を制御した反射電子像による 低炭素鋼酸化スケール組織の物質情報と 結晶方位情報の取分け

青山 朋弘*・名越 正泰*・永野 英樹*・佐藤 馨*・立花 繁明*²

Selective Backscattered Electron Imaging of Material and Channeling Contrasts in Microstructures of Scale on Low Carbon Steel Controlled by Accelerating Voltage and Take-off Angle

Tomohiro AOYAMA, Masayasu NAGOSHI, Hideki NAGANO, Kaoru SATO and Shigeaki TACHIBANA

Synopsis : The behaviors of contrasts in backscattered electron (BSE) images of cross-sectional heat-treated steel are studied under various accelerating voltages and take-off angle conditions. Changes in these conditions resulted in dramatic changes in contrasts. Low accelerating voltages and low take-off angles improve surface information and channeling contrasts, whereas high accelerating voltages and high take-off angles enhance bulk information and reduce channeling contrasts, resulting in improved $\bar{Z}$ contrast. These behaviors can be understood by the ratio of LLE (Low-Loss Electron), which are related to channeling contrasts, to the inelastic BSE components detected. The distribution of these components varies depending on the accelerating voltage and take-off angle, in that the detection ratio of LLE to inelastic BSE increases with decreasing accelerating voltages and take-off angles. The results obtained in this study can be used for obtaining $\bar{Z}$ and crystallographic information separately in BSE images for the material of interest.

Key words: microstructure analysis; scanning electron microscopy; backscattered electron; accelerating voltage; take-off angle; channeling contrast; Z contrast.

1. 緒言

反射電子 (BSE) 像は、組成および結晶方位の違い、試料の凹凸などの情報を含むため、各種材料の組織観察に広く使用されている。これらのコントラストの起源やコントラスト形成メカニズムなどの、BSE像の基本的な振る舞いについてはすでにいくつかの解説や教科書で紹介されている¹⁻⁵⁾。BSE像を用いた組織観察において最もよく用いられている平均原子番号 ($\bar{Z}$) コントラストは、電子の散乱能が入射電子の感じる原子の静電ポテンシャルに依存するため、一般的に原子番号が大きい物質ほど明るいコントラストを呈す⁶⁾ことが知られている。一方、異なる結晶方位をもつ結晶粒間のチャネリングコントラストは、全くエネルギー損失していない電子とほとんど損失していない電子からなる成分 (以下 LLE: Low-Loss Electron と呼ぶ) による回折現象によると理解されており³⁾、その発生領域は、1 次ブロッホ波の吸収長程度で、数 nm オーダーと非常に浅いことが知られている⁴⁾。

一方で、最新の BSE 検出器を搭載した SEM により、1 kV 以下の極低加速電圧においてエネルギー選別した高取込み

角 BSE で最表面の組成情報を強調した観察や、電子侵入深さの深い加速電圧 15 kV でも低取込み角 BSE を用い、数 nm サイズの鋼中析出物を観察した例など^{6,7)}、BSE 像利用の新たな可能性が見えてきた。後者について、Taniyama⁷⁾ はこうした観察結果が得られた理由として、低角度で検出される反射電子は表面近傍で発生するため、加速電圧増加に伴う分解能低下が比較的小さくなることによると説明している。

こうした新しい BSE 像利用法を用いて、BSE 像をさらに高度に活用するためには、コントラストの起源や形成機構の理解をさらに深めることが必要である。しかしながら、実材料を用いて加速電圧や取込み角を変化させた場合のコントラストの変化を系統的に調べられた例はほとんどない。

本稿では、BSE 像コントラストに影響を与える加速電圧および取込み角に着目し、それぞれを独立に変化させたときの BSE 像のコントラスト変化を調査した。解析結果から、観察目的に応じた観察条件の選択方法を提案するとともに、 $\bar{Z}$ コントラストとチャネリングコントラストなどの BSE 像コントラストを選別して測定する手法について議論する。

平成 22 年 5 月 24 日受付 平成 22 年 7 月 23 日受理 (Received May 24, 2010; Accepted July 23, 2010)

* JFE スチール (株) スチール研究所 (Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, 1 Kokan-cho, Fukuyama, Hiroshima 721-8510)

*2 エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) (SII NanoTechnology Inc.)

2. 実験方法

装置はCarl Zeiss製モデルUltra 55およびUltra Plusを用いた。これらの装置は、Fig. 1の模式図に示すように、ポールピース先端と対物レンズ内に二つの反射電子検出器を装着している。ポールピース先端に配置されたAsB (Angle selective BSE) 検出器は、試料と検出器間の距離 (WD) を変えることにより試料と検出器のなす角 (取込み角) を変化させた反射電子を測定することが可能である。また、対物レンズ内に配置したEsB (Energy and angle selective BSE) 検出器は、高角度で散乱された反射電子のエネルギーを検出器手前のグリッド電圧の制御によって選別して測定することが可能である。したがって、エネルギーの低い二次電子を排除して反射電子のみを測定することが可能である。これらの検出器を用いて、加速電圧を2 kV, 5 kV, 15 kV, WDを1.5~15 mmまで変化させBSE像を観察した。このとき、試料と検出器の空間配置から見積もった取込み角は、AsB検出器では27~36°, 39~49°, 50~60°, 69~75° (2 kVのみ), 73~78° (5 kVおよび15 kV) であった。EsB検出器の取込み角はWDによらず約90°となる。EsB検出器では、WDを3 mmとし、低エネルギーの二次電子成分を除去するため、検出器手前のグリッドにいずれの加速電圧においても1.5 kVの電圧を印加して観察した。なお、試料汚染の影響を抑えるため、加速電圧ごとに視野を変えて観察した。

検討に用いた試料は、熱処理により表面にマグネタイト主体のスケール層を形成させた低炭素鋼である。この試料を導電性樹脂に埋込み、断面をコロイダルシリカ含有の有機アルカリ水溶液 (丸本ストルアス製OP-U) で仕上げ研磨した面を測定した。

この試料は平均原子番号 ($\bar{Z}$) が異なる厚さ約10 μm 程度のマグネタイト主体のスケール層と下地鋼板からなってお

Fig. 1. Schematic illustration denoting positions and take-off angles of BSE detectors (EsB and AsB) in the SEM systems used in this study. The take-off angle of the EsB detector was larger than that of the AsB detector.

り、それぞれの相の結晶性が高く、またスケール中に微細な還元鉄が存在するという特徴をもっている。この試料のマグネタイト主体のスケール層と下地鋼板の領域から得られたBSE像を用いて $\bar{Z}$ コントラスト、また、各結晶粒の方位の違いからチャネリングコントラストについて議論する。さらに、スケール中の還元鉄に着目することで情報深さについても議論する。

3. 実験結果

BSE像観察で一般的に用いられている加速電圧15 kVの観察条件で、反射電子像の取込み角依存性について調べた結果をFig. 2に示す。加速電圧15 kVで観察した像のうちFig. 2(c)~(e)は、 $\bar{Z}$ の低いスケールの結晶粒の最大明るさ (結晶粒C) が $\bar{Z}$ の高い下地鋼板の結晶粒や還元鉄の最低明るさ (結晶粒B) よりも暗く、 $\bar{Z}$ コントラストが鮮明な傾向にある。A, Bで示した鋼, C, Dで示したマグネタイトの結晶粒のコントラスト変化に着目すると、取込み角の増加とともに結晶粒間のチャネリングコントラストが徐々に減少し、Fig. 2(c) が示すように取込み角50~60°以上でほぼ $\bar{Z}$ 情報のみの像が取得された。また、矢印で示すように、低取込み角で見えていた断面試料の表面に存在する還元鉄が高取込み角で識別できなくなったり、低取込み角では見えなかったスケールに埋もれた還元鉄が高取込み角で見える挙動がみられる。このように、取込み角の増加とともに試料表面の情報が減少し、試料の深い位置のバルク情報が増加することがわかる。

次に、加速電圧5 kVで、反射電子像の取込み角依存性について調べた結果をFig. 3に示す。図中Dで示した結晶粒

Fig. 2. Cross-sectional BSE images obtained from heat-treated steel by the AsB and EsB detectors at accelerating voltage of 15 kV. Images (a)–(d) were taken by the AsB detector and (e) by the EsB detector. The take-off angles were (a) 27–36°, (b) 39–49°, (c) 50–60°, (d) 73–78° and (e) approximately 90°.

Fig. 3. Cross-sectional BSE images obtained from heat-treated steel by the AsB and EsB detectors at accelerating voltage of 5 kV. Images (a)–(d) were taken by the AsB detector and (e) by the EsB detector. The take-off angles were (a) 27–36°, (b) 39–49°, (c) 50–60°, (d) 73–78° and (e) approximately 90°.

のように、加速電圧 5 kV で観察した像は、低取込み角でスケール相中に下地鋼板や還元鉄の最大明るさ（結晶粒 A）よりも明るい結晶粒が存在する。その度合いは加速電圧 15 kV の場合よりも大きいので、加速電圧 5 kV のほうがチャネリングコントラストが鮮明である。15 kV と同様に A, B で示した鋼、C, D で示したマグネタイトの結晶粒のコントラスト変化に着目すると、取込み角の増加とともに、スケールや下地鋼板のチャネリングコントラスト差が減少していることがわかる。取込み角 73–78° でチャネリングコントラストがほとんど見えなくなり、Z コントラストが強調された像が観察された。また、Fig. 3(a) が示すように、最も低角の取込み角 27–36° では、矢印で示したように結晶粒界やスケール/地鉄の界面の段差が観察された。これは取込み角が表面すれすれになることによって、検出 BSE が表面の凹凸に敏感になったことによると考えられる。

加速電圧 2 kV で、反射電子像の取込み角依存性について調べた結果を Fig. 4 に示す。2 kV では 15 kV および 5 kV に比べ、全ての取込み角においてチャネリングコントラストが鮮明である。2 kV においても取込み角の増加とともにチャネリングコントラストが徐々に減少する様子が観察されたが、取込み角約 90° においても、チャネリングコントラストと Z コントラストが重畳して観察された。

以上の結果をまとめると、加速電圧および取込み角と BSE 像のコントラストの関係は Fig. 5 のように表すことができる。加速電圧とコントラストの関係に着目すると、15 kV では Z コントラストがチャネリングコントラストよりも鮮明な傾向にあり、低加速電圧になるほどチャネリングコントラストが徐々に強くなることが読み取れる。また、

Fig. 4. Cross-sectional BSE images obtained from heat-treated steel by the AsB and EsB detectors at accelerating voltage of 2 kV. Images (a)–(d) were taken by the AsB detector and (e) by the EsB detector. The take-off angles were (a) 27–36°, (b) 39–49°, (c) 50–60°, (d) 69–75° and (e) approximately 90°.

Fig. 5. Schematic diagram showing take-off angle and accelerating voltage dependences of the BSE contrast for specimen used. The areas where Z contrast and channeling contrast are dominant in the BSE images are indicated by shaded and unshaded areas, respectively. Higher voltage and angle tend to be higher contrast and more bulk sensitive, while lower values tend to be higher channeling contrast and more surface sensitive.

取込み角とコントラストの関係に着目すると、加速電圧によってその度合いは異なるものの、高取込み角で Z コントラストが鮮明、低取込み角でチャネリングコントラストが鮮明となることが読み取れる。したがって、各加速電圧での BSE 像コントラストの特徴を、深さ情報もあわせて考

えると、次のようにまとめることができる。

(1) 15kVはバルクの $\bar{Z}$ 情報を主体とした観察に適しており、低取込み角にすることにより結晶方位情報を増加させることも可能である。

(2) 5kVでは取込み角を制御することにより表面近傍における結晶方位ならびに $\bar{Z}$ 情報を分けて観察することが可能である。

(3) 2kVは最表層の結晶方位情報を主体とした観察に適しており、高取込み角にすることにより、 $\bar{Z}$ 情報を増加させることが可能である。

以上のことから、BSE像の観察では、表面組織観察における目的（情報深さ、結晶方位、 $\bar{Z}$ など）に適した加速電圧ならびに取込み角を選択することが重要である。

4. 考察

3章実験結果で述べたBSE像コントラスト変化の要因を明らかにするため、加速電圧および取込み角とBSEコントラストの関係について以下で考察する。

BSEは、入射時のエネルギーを全くあるいはほとんど失っていないLLE成分と、固体内の拡散によりエネルギーを失った非弾性散乱成分とに分けることができる。 $\bar{Z}$ コントラストは、材料によって、電子が後方散乱される度合い、すなわち後方散乱係数が異なるということに起因しており、LLEと非弾性散乱成分の両方が $\bar{Z}$ コントラストに寄与している。一方、チャネリングコントラストは、結晶性の材料においてLLE成分の電子が回折し、結晶方位に対応した異方性を生じることに起因している。実際、Bergerら⁸⁾は、チャンバー内に設置した4軸で稼動可能な小型同心球型分光器を用い、各種単結晶材料の反射電子のエネルギーおよび角度分布を測定し、チャネリングコントラストがLLE成分に起因していることを実験的に明示している。したがって、加速電圧および取込み角による $\bar{Z}$ コントラストとチャネリングコントラストの変化は、LLEと非弾性散乱成分の比で大まかに議論することができると考えられる。

Fig. 6は、LLEと非弾性散乱の発生領域を模式的に示した図である。ここで、全BSE発生領域はArchardのdiffusion model⁹⁾とし、LLE成分発生領域は電子が入射された表面上の点を中心とした非弾性散乱平均自由行程(IMFP)の1/2の半径をもつ半球と仮定した。また、本来は結晶性を考慮した議論が必要だが、試料は結晶性を持たない均質なFeと仮定した。Archardのモデルでは、Fig. 6に示すように、入射された電子は、固体内で表面から深さ x_d の点を中心とした半径 $R-x_d$ の球状に拡散するとしている。検出されるBSEは、球の中心を頂点とし、球と表面の交点で描かれる円を底面とした円錐形の領域を拡散するとしている。ここで、 R は電子飛程で、 $x_d/R=40/7\bar{Z}$ の関係をもつ。観察材料

Fig. 6. Schematic illustration of detectable areas of LLE and inelastic BSEs.

Fig. 7. Volume ratios of LLE to total BSE areas as function of accelerating voltage. A large increase in the ratio is seen below 5 kV.

をFeとしたときの、全BSEにおけるLLE発生領域の体積の割合と加速電圧の関係はそれぞれFig. 7のように表すことができる。IMFPと電子飛程は、それぞれTPP-2M式¹⁰⁾とKoteraら¹¹⁾の経験式から求めた。この図から、高加速電圧から低加速電圧になるにつれ、徐々にLLE成分発生領域の割合が増え、5kVから急激に増加することがわかる。ただし、固体内での電子の拡散によるエネルギーおよび強度の減衰効果のため、BSE発生領域の体積とその発生強度は一致しない。

一方、取込み角とBSEのLLEおよび非弾性散乱の関係については、BSEエネルギースペクトルの取込み角依存性についていくつかの研究がなされている^{4,12)}。これらの結果では、シャープなLLEピークとそれに続くなだらかな形状の非弾性散乱ピークの強度関係が取込み角により大きく変化することが示されている。反射電子の取込み角が低角から高角に変化するに伴って、非弾性散乱ピークに対するLLE成分の積分強度比が減少することを読み取ること

Fig. 8. BSE images focused on (a) channeling contrast and (b) $\bar{Z}$ contrast for heat-treated steel obtained by optimized under conditions. These images were taken simultaneously by the AsB (a) and EsB (b) detectors. Accelerating voltage: 5 kV.

ができる。これは取込み角により検出電子の脱出深さが変化することによって説明できる。すなわち、低取込み角の場合には脱出深さが浅くなり、発生領域が非常に浅いLLE成分の強度比が高くなる。一方、高取込み角の場合には脱出深さが深くなり、より深い領域で発生する非弾性散乱成分の割合が高くなるためと考えられる。

したがって、加速電圧および取込み角によるBSE像コントラストの変化は、検出されるBSE信号に占めるLLE成分の割合の変化により生じることが定性的に理解することができる。さらに定量的な議論をするうえで、①結晶性や物質の違いを組み込んだ入射電子の散乱や反射電子の形成モデル、②検出器の電子エネルギー別感度を考慮した像強度の見積り、などについて考慮する必要がある。

今回得られた加速電圧および取込み角とBSE像における $\bar{Z}$ コントラストとチャネリングコントラストの関係から、観察目的に応じて適切な観察条件を選定することができる。例えば、一般的な条件（例えば、加速電圧15 kV、WD10~15 mm）では結晶情報と $\bar{Z}$ 情報が混合した像となる今回の断面試料で、各相の組織観察と物質（ $\bar{Z}$ ）情報を抽出した観察を行う場合について説明する。まず、結晶情報と情報を最も分離しやすい加速電圧5 kV程度を選択する。そのうえで結晶情報と情報をそれぞれ強調させた像を取得するために、それぞれ低角（39~49°）と高角（約90°）の取込み角を選択する。Fig. 8に示すように、取込み角の異なる2つの検出器を用い観察することにより、チャネリングコントラストと $\bar{Z}$ コントラストをそれぞれ強調した像を同時に観察することが可能となる。

5. 結言

鉄鋼材料において、加速電圧と取込み角それぞれを独立に変化させたときの、BSE像のコントラスト変化を調査した。その結果、高加速電圧ではバルク情報が得られ、 $\bar{Z}$ コ

ントラスト増加が認められた。低加速電圧では表面情報が得られ、チャネリングコントラストが増加することがわかった。高取込み角ではバルク情報が得られ、 $\bar{Z}$ コントラストの増加が認められた。低取込み角では表面情報が得られ、チャネリングコントラストが増加することがわかった。このように、BSE像のコントラストはこれらのパラメータで大きく変化することが明らかになった。

また、上記結果にもとづき、以下のBSE観察条件選定方法を提案した。1) 15 kVではバルクの $\bar{Z}$ を評価する場合の観察に適しており、取込み角の調整により結晶方位に関する情報の増減も可能である。2) 5 kVでは表面近傍の情報を取込み角により $\bar{Z}$ ・結晶方位情報を取り分けて観察が可能である。3) 2 kVでは最表面の方位情報主体での観察に適しており、取込み角で $\bar{Z}$ 情報の増減も可能である。

また、これらのBSE像コントラストの変化を、加速電圧や取込み角に対する反射電子のLLEと非弾性散乱の比率により定性的に説明できた。高加速電圧かつ高取込み角の観察条件では、BSEのうち、チャネリングコントラストの起源であるLLE成分の割合が低いため、 $\bar{Z}$ コントラストが鮮明になる。また、低加速電圧かつ低取込み角の条件では、LLE成分の割合が高くなるため、チャネリングコントラストが鮮明になるとそれぞれ説明できる。

本報により、原子番号情報と結晶方位情報を効果的に取分けた反射電子像の取得が可能となった。本技術と、表面形状や物質情報を取分ける二次電子像観察技術¹³⁻¹⁵⁾を組み合わせることにより、鉄鋼材料表面微細構造の理解にもとづく材料設計・開発が促進するものと期待している。

文 献

- 1) H.Niedrig: *Electron Beam Interaction with Solids for Microscopy, Microanalysis & Microlithography*, ed. by D.F.Kyser *et al.*, SEM Inc., AMF O'Hare, (1982), 51.
- 2) H.Niedrig: *J. Appl. Phys.*, **53** (1982), R15.
- 3) R.Aurata: *Scanning Microsc.*, **3** (1989), 736.
- 4) L.Reimer: *Scanning Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1998).
- 5) ナノテクノロジーのための走査電子顕微鏡, 日本表面科学会編, 丸善, 東京, (2004), 49.
- 6) K.Sato, S.Tachibana and K.Yamada: *Collected Abstracts of the 2008 Autumn Meeting of The Japan Inst. of Metals*, (2008), 245.
- 7) A.Taniyama: *Kenbikyoku*, **44** (2009), 16.
- 8) D.Berger and H.Niedrig: *Scanning*, **24** (2002), 70.
- 9) G.D.Archard: *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 1505.
- 10) S.Tanuma, C.J.Powell and D.R.Penn: *Surf. Interface. Anal.*, **21** (1993), 165.
- 11) M.Kotera, K.Murata and K.Nakagami: *J. Appl. Phys.*, **52** (1981), 7403.
- 12) K.E.Hoffmann and H.Schmoranzler: *Electron Beam Interaction with Solids for Microscopy, Microanalysis & Microlithography*, ed. by D.F.Kyser *et al.*, SEM Inc., AMF O'Hare, (1982), 209.
- 13) M.Nagoshi, K.Kawano and K.Sato: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **54** (2003), 31.
- 14) K.Sato, M.Nagoshi, K.Kawano and Y.Homma: *Oyo-butsuri*, **73** (2004), 1328.
- 15) K.Kawano, M.Nagoshi and K.Sato: *JFE Technol. Rep.*, **13** (2006), 5.