

FE 電子銃を搭載した波長分散型 EPMA を開発

- サブミクロン分析を可能にする FE-EPMA の実用化に成功 -

平成 14 年 10 月 31 日

独立行政法人物質・材料研究機構

【概 要】

独立行政法人物質・材料研究機構（略称 NIMS、理事長：岸 輝雄）分析ステーションの木村 隆（表面分析グループ・主任研究員）らのグループは、日本電子株式会社と共同で、サブミクロン領域での分析に必要不可欠な FE（フィールド・エミッション）電子銃¹）を搭載した波長分散型²）EPMA（電子線マイクロアナライザ³）の実用化に世界で初めて成功した。（写真 1 参照）

この技術の成功により、従来の装置に比べ、空間分解能⁴）を約 1/3 以下に向上させ、かつ分析時間を約 1/4 以下に短縮することが可能となり、サブミクロンサイズの結晶粒や介在物をはじめとして、接合境界や表面層に生成したサブミクロンサイズの化合物の同定が可能となることから、当機構で開発している超鉄鋼材料をはじめとした新材料開発の高効率化が期待できる。

今回開発した技術は、2002 年 11 月 2 日～4 日に大阪大学で開催される第 131 回日本金属学会秋季大会、および 2002 年 11 月 18 日～19 日に広島国際会議場で開催される第 4 回韓国・日本表面分析国際シンポジウム（4th KVS-SASJ）での発表を予定している。

1. 研究の背景

波長分散型 EPMA は材料組織の正確な成分元素濃度を定量分析する装置として広く世界中で使用されている。しかしながら、その空間分解能は数 μm （マイクロメートル）以上と低く、最近の新材料開発で要求されるサブミクロン領域での分析は不可能であった。

EPMA でサブミクロン分析を可能にするためには、低加速電圧で電子ビームを細く絞り、かつ十分なビーム電流（輝度）を得る必要があり、その条件を満たす手段として図 1 に示すように FE 電子銃を搭載しなければならなかった。しかしながら、EPMA は広くて大きな試料室や複雑な移動機構を持った X 線分光器⁵）（5 器）を搭載しているため、排気容積が大きく、また低エネルギーの X 線を検出するためのガスフロー型検出器⁶）からわずかに漏れ出すガス成分（Ar+CH₄）により、電子銃部の真空度を FE が安定して動作する真空領域（約 10^{-8}Pa ）まで上げることが難しく、FE 電子銃は不可能とされてきた。

2. 今回の研究成果

今回開発した技術では、まず、図 2 に示すように電子光学系の真空系に中間室（電子銃と試料室の間に設け、単独で排気できる小空間）を配置し、電子銃と試料室（X線分光器は試料室につながっている）の排気系を分離し、それぞれ単独で排気する構造を採用した。その際、FE 電子銃の真空は2段のイオンポンプで差動排気を行えるよう工夫した。その結果、FE 電子銃が安定して作動する排気速度を確保することができ、同時に真空度を高めることにも成功した。さらに、FE 電子銃をショットキータイプ⁷⁾とすることで、EPMA 分析に必要な電子ビームの電流値と安定度を達成することができ、従来のタングステン・フィラメントの装置に比べ、空間分解能を約 1/3 以下に向上させ、かつ分析時間を約 1/4 以下に短縮することが可能となった。（写真 2、3、4 および図 3 参照）

しかしながら、微小な領域に電流密度の高い電子線を照射すると、真空中や試料表面に存在する有機物が固体として試料表面に堆積（コンタミネーション）するため、チャージアップやX線信号の減衰などが起こり、分析精度を著しく低下させてしまう。一般的に、これら試料表面のコンタミネーションを防止するには液体窒素トラップが用いられるが、必ずしも充分ではない。従って、今回の開発では、さらにコンタミネーション防止を確実なものとするために O₂（酸素）ジェット機構を付加した。この O₂ ジェット機構は、試料表面の酸素分圧を僅かに上げることにより、試料表面に付着するコンタミネーションを CO や CO₂ ガスとして排気する装置である。O₂ ジェット機構の作動は試料室の真空度を僅かに低下させるが、試料室と電子光学系の真空排気を分離したため、FE 電子銃の動作には全く影響しないことが分かった。

これらの改良を加えた結果、低加速電圧で大きなビーム電流を持つサブミクロンサイズの電子ビームを安定して得ることができ、実用レベルでサブミクロン分析が可能な FE-EPMA の構築に成功した。

3. 今後の展開と波及効果

FE 電子銃は SEM（走査型電子顕微鏡）や TEM（透過型電子顕微鏡）では早くから実用化され装置の高分解能化を達成している。今回開発した技術では、EPMA に FE 電子銃を搭載し、かつ安定して動作することにより、EPMA の高分解能化がさらに促進される。EPMA でサブミクロン領域の正確な定量分析が可能となることは、結晶の粒界や粒内に存在するサブミクロンサイズの析出物をはじめとして、接合境界や表面層に生成した微細な化合物などを正確に分析することが可能となり、新しい機能を付加した材料の開発に貢献するものと期待される。

また、低加速電圧分析で用いられる低エネルギーの X 線信号が安定かつ高感度で得られることにより、低エネルギー X 線の発生や吸収に基づく物理常数の決定から微小領域

分析まで幅広い応用が期待できる。特に、低エネルギーX線の積極的な利用は、EXEFS 8)による構造解析ばかりでなく、EPMA が不得意であった状態分析 9)の精度が格段に向上し、極薄表面層や境界層に存在する化合物などの化学結合状態を明らかにすることが可能となる。さらに、XPS 10)、AES 11)のような他の表面分析装置では困難な表面近傍 10~100nm 程度の深さの不純物分析に最適であることから、新たな分析技術の発展に寄与すると期待される。

用語説明

1) FE (フィールド・エミッション) 電子銃

細く尖らせたW (タングステン) のチップに高い電圧をかけて電子を放出させる電子銃で、表1に示すような種類がある。通常の電子銃はWフィラメントや LaB₆ のチップを高温にして電子 (熱電子) を放出させる。

表1 電子銃の性能比較 (20kV)

種類	輝度	寿命	クロスオーバーサイズ	エネルギー幅	安定度
W-hairpin	10 ⁵ (A/cm ² sr)	40-100hr	30-100 μ m	1-3eV	1%
LaB ₆	10 ⁶	200-1000	5-50 μ m	1-2	1
FE Cold	10 ⁸	>1000	<5nm	0.3	5
FE Thermal	10 ⁸	>1000	<5nm	1	5
Schottky	10 ⁸	>1000	15-30nm	0.3-1.0	2

2) 波長分散型

X線を分光する方式の1つで、分光結晶でX線を回折 (ブラッグの回折条件) させ、その回折角度からX線の波長を測定し元素の種類を同定する方法。

3) EPMA (電子線マイクロアナライザ)

細く絞った電子線を試料に照射し、発生した特性X線を検出することによって微小領域に含まれる元素の種類 (定性分析) と濃度 (定量分析) を分析する装置。

4) 空間分解能

近接した二つの物体を区別して分析できる最小のサイズ。このサイズが小さいほど高分解能である。

5) X線分光器

分光結晶とX線検出器を幾何学的条件 (ブラッグの回折条件) を満足するように駆動し、特性X線 (元素固有のX線) の波長と強度を測定する装置。

6) X線検出器

X線が気体を電離して正イオンと電子に分離する現象を応用してX線を電気信号 (パルス) に変換する。Ar (アルゴン) と CH₄ (メタン) の混合ガスを充填した金属の筒で、X線を導入する部分が極めて薄い高分子フィルムでできているため、若干のガス漏れを生ずることがある。常にガスを流しながら (ガスフロー) 使用する。

7) ショットキータイプ

FE フィラメントの一種で、Wチップの表面を ZrO (酸化ジルコニウム) で覆うことによってさらに電子を放出しやすくしたもの (表 1 参照)。

8) EXEFS (発光 X 線微細構造解析法)

新しい原理に基づく X 線吸収スペクトル測定法である。K 殻や L 殻電子イオンの吸収端近傍の X 線スペクトルを詳細に解析し、物質の構造、電子状態および化学状態などに関する物質情報を得ることができる。

9) 状態分析

X 線スペクトルのピーク位置や形状を詳細に測定し、元素の化学状態に関する情報を得るための分析法。

10) XPS (X 線光電子分光法)

ESCA ともいわれる。試料に X 線を照射し、光電効果によって表面から発生する光電子のエネルギーと強度を測定することによって、表面に存在する元素の数と種類を同定する。特にエネルギー分解能に優れることから、元素の結合状態に関する情報を得ることができる。

11) AES (オージェ電子分光法)

試料に細く絞った電子線を照射し、発生するオージェ電子のエネルギーと強度を測定することによって、固体表面に存在する元素の種類と量を同定する装置。特にオージェ電子の脱出深さが浅いことから固体の極表面層 (~ nm) の分析ができる。

(問い合わせ先)

独立行政法人物質・材料研究機構

広報・支援室 (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

TEL:0298-59-2026 FAX:0298-59-2017

(研究内容に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構

分析ステーション 表面分析グループ 主任研究員 木村 隆

TEL:0298-59-2726 FAX:0298-59-2701 E-Mail:KIMURA.Takashi@nims.go.jp



写真1 FE-EPMAの概観

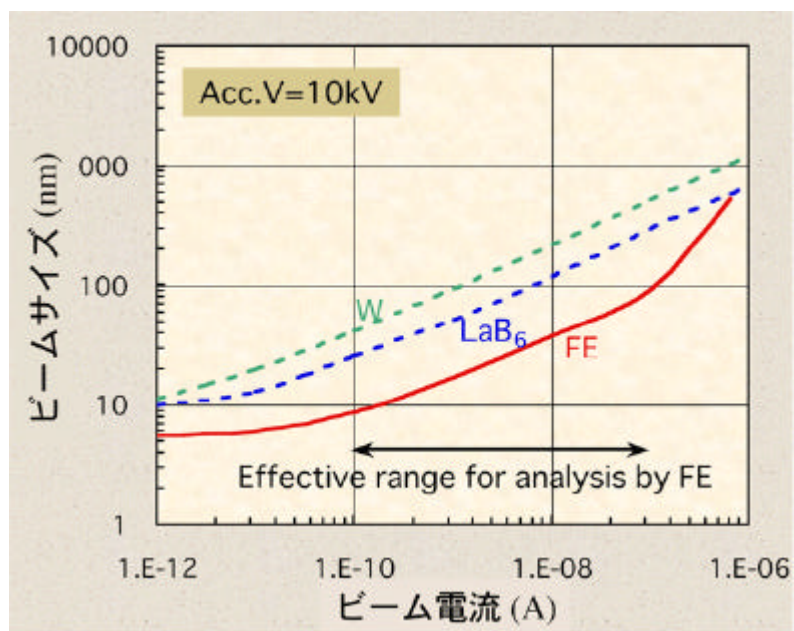


図 1 WとFEによるビームサイズの比較
 ビーム電流とビームサイズの関係 (理論計算による)

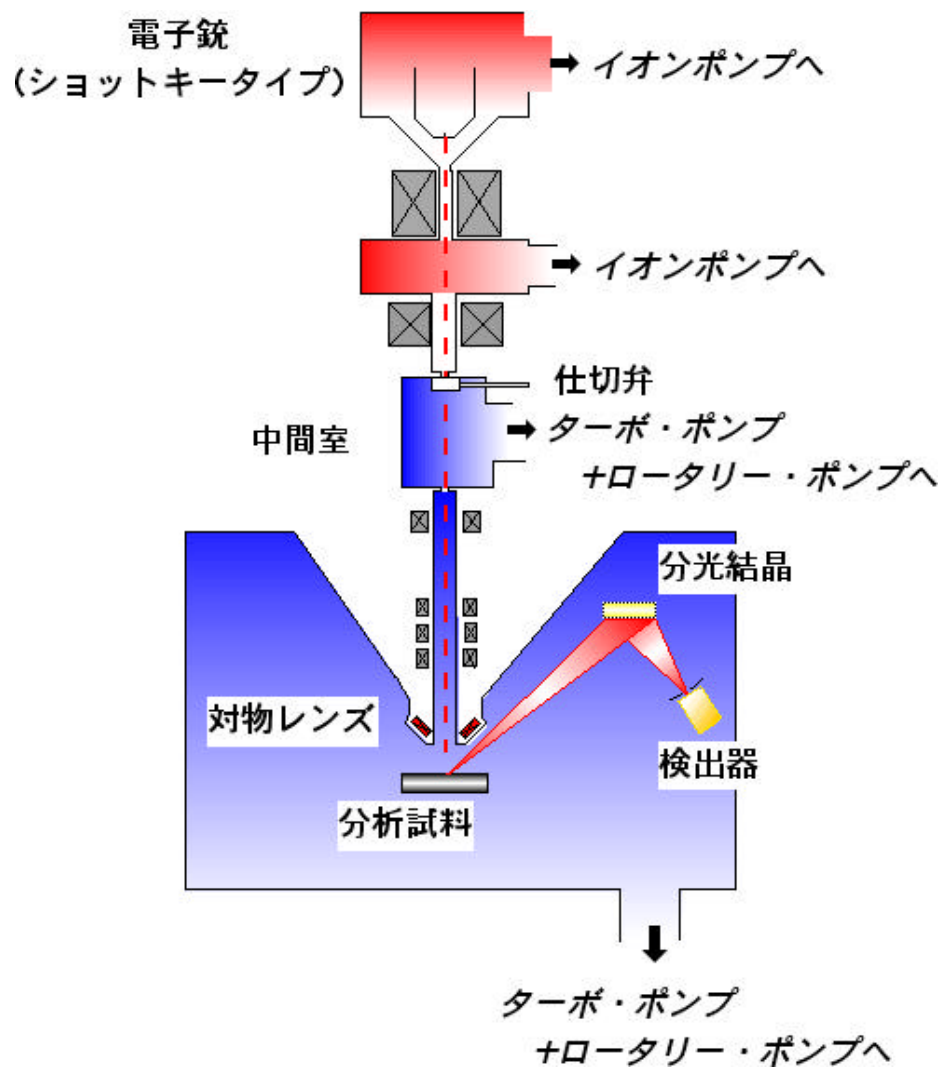


図 2 真空排気系の模式図

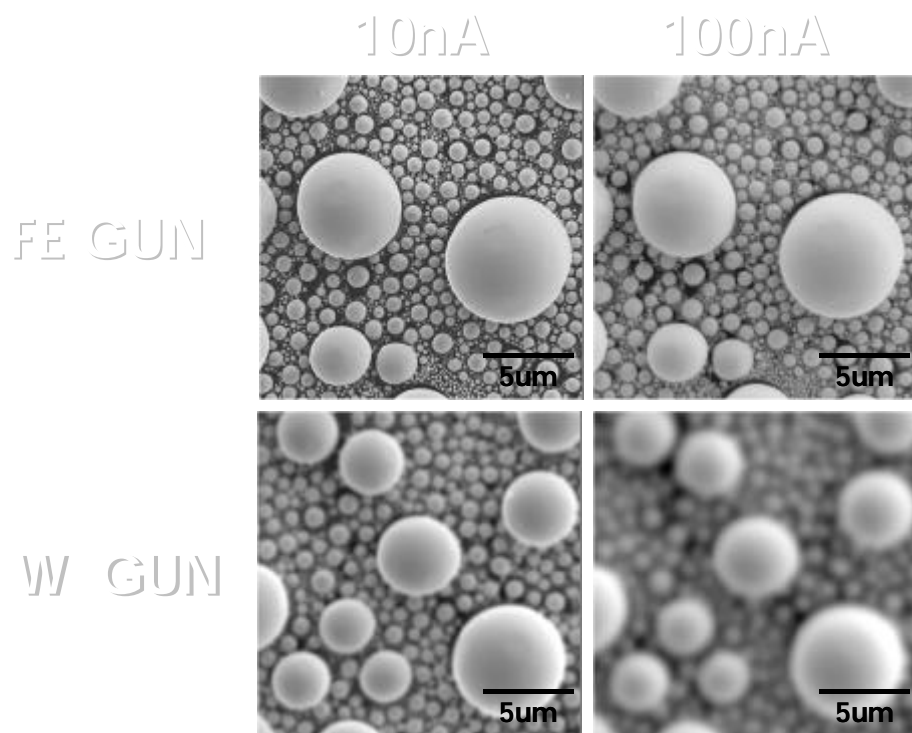


写真 2 W と FE による分解能の比較
ビーム電流と分解能の関係 (加速電圧 :10kV)

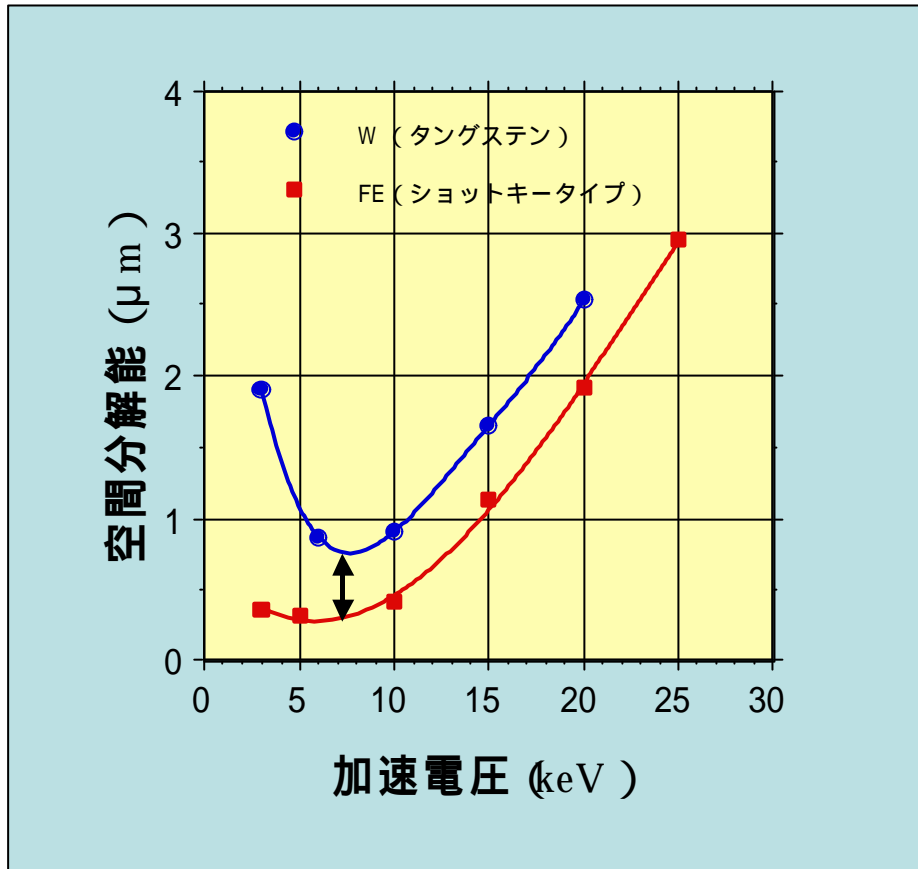


図 3 W とFEによる分解能の比較

AlとSiの境界を分析し, Al-K の立ち上がりを計測したときの加速電圧と空間分解能の関係 (ビーム電流 10nA)

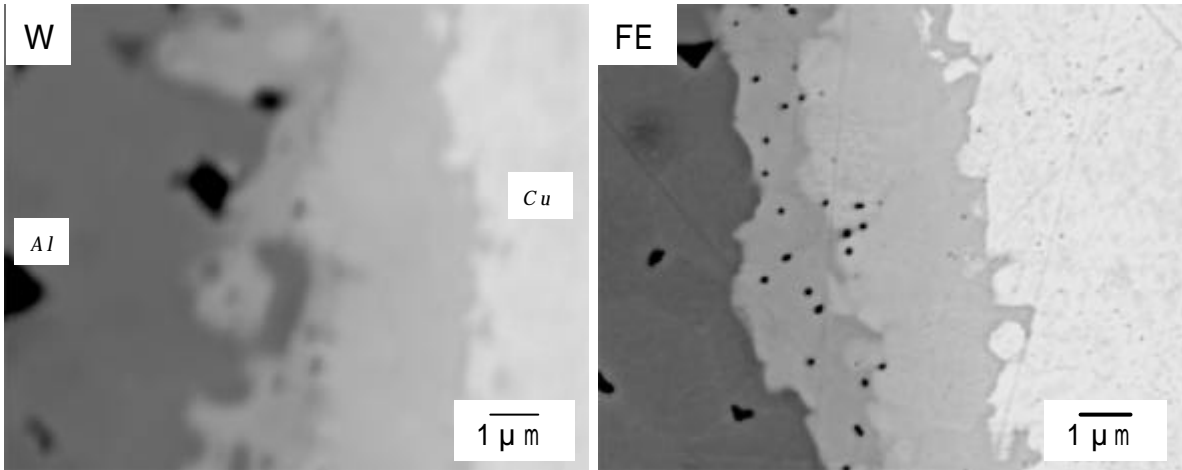


写真 3 W とFEによる分解能の比較
加速電圧 :10kV ,ビーム電流 20nA

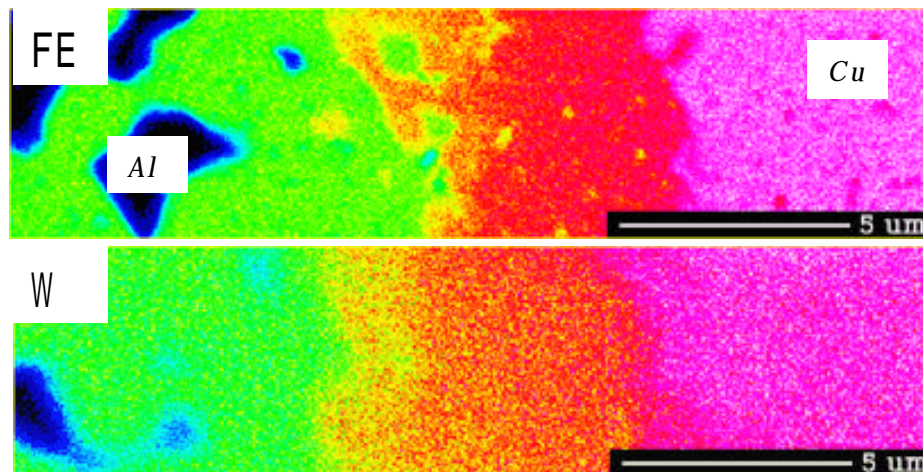


写真 4 W とFEによる分解能の比較
AlとCuの接合境界を面分析した結果
加速電圧 :10kV ,ビーム電流 20nA