

FE-EPMA の紹介

Electron Probe Micro Analyzer with a Field Emission Electron Gun

國田 肇

Hajime KUNITA

1 はじめに

近年，IT に代表される先端工業技術は従来なかった高機能な材料に支えられている。そして精密に制御された粒子サイズ，原子，分子レベルでの混合の(不)均一性，極微量成分までも含めた構成元素の管理などには極めて高度な評価技術が要求されている。走査型電子顕微鏡 (SEM) は外観評価，異物分析，サイズ計測などに広く利用されている。日本化学工業株式会社 (以下当社) では，これら評価技術に対する新しい要求に応える目的で，汎用型 SEM で普通に使われている熱電子銃の代わりに電界放射型電子銃を装備した高分解能 SEM (FE-SEM) および電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) を日常の研究開発における重要なツールとして用いており，本稿ではこれらについて紹介する。

2 SEMの構造と原理

2.1 SEMの動作原理

図1に原理図を示す¹⁾。SEMにおける励起源である電子線は通常 0.5 - 30 kV で加速される。この電子線は，収束レンズ，対物レンズの電磁レンズにより細く絞られ試料の表面に照射されると，図2に示すような様々な相互作用が生じる²⁾。走査コイルにより電子線を試料上で走査し走査情報を信号の強度情報に同期させることにより相互作用の中で二次電子または反射電子などの信号を検出して試料の形態，微細構造の観察や組成元素の分布の測定，および定性，定量分析を行っている。

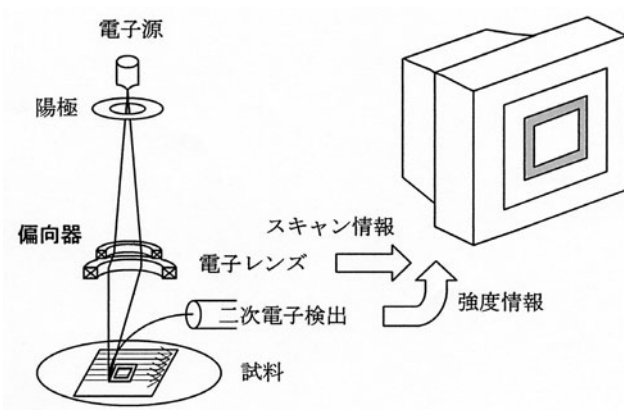


図1 SEMの原理図

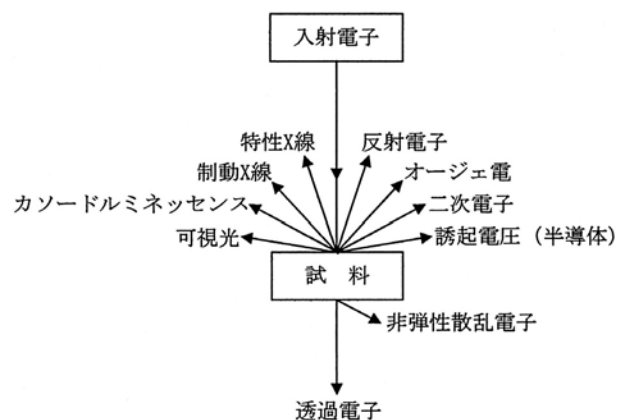


図2 入射電子による相互作用

2.2 電子銃の種類¹⁾³⁾

表1に電子銃の種類と特徴について示す。

表1 各種電子銃の特徴

	熱電子銃		電界放射銃	
	Wヘアピン	LaB6	熱陰極電界放射型	冷陰極電界放射型
輝度 / $\text{Acm}^{-2}\text{sr}^{-1}$	10^4	10^5	10^7	10^8
光源サイズ	20-50 μm	20-50 μm	20-50nm	10nm
エネルギーの広がり (単色性) / eV	2-4	2-3	0.3-1.0	0.2-0.5
エミッション電流 / μA	100-300	100-300	10-100	1-10
光源温度 / K	2800	1900	1800	常温
真空度 / Pa	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-8}
電子発生原理	熱電子放出	熱電子放出	ショットキー効果	トンネル効果
用途	汎用 SEM		低加速高分解能 SEM 測長 SEM	高分解能 SEM

2.2.1 熱電子放出型電子銃

真空中でタングステンフィラメントやホウ化ランタンチップ(LaB6)などの陰極エミッタに電流を流し、そのジュール熱により出てきた熱電子を電極により加速し電子ビームを得るものである。LaB6はタングステンフィラメントに比べて輝度や光源温度、エネルギーの広がり(単色性)の点で改善されてはいるが、空間分解能が要求される場合には後述する電界放射型電子銃に比べて不利である。

2.2.2 電界放射型電子銃

熱電子放出の代わりに、細く尖らせたエミッタの先端に超高真空下で強い電界(高い電圧)をかけることによりトンネル効果や、さらに加熱によるショットキー効果を利用して電子を放出させる電子銃。熱電子放出型電子銃に比べ電流量は小さいが、輝度は $10^7 - 10^8 \text{Acm}^{-2}\text{sr}^{-1}$ と高い。また単色性が極めて高く微小プローブを作ることができ、高いエネルギー分解能と空間分解能を得ることができる。動作原理がトンネル効果である冷陰極タイプとショットキー効果を利用する熱陰極タイプがある。

2.2.3 冷陰極電界放射型電子銃

タングステンチップのエミッタを常温で使用する電界放射型電子銃。エミッタの先端に強電界をかけ、トンネル効果により電子を放出させる。輝度は $10^7 - 10^8 \text{Acm}^{-2}\text{sr}^{-1}$ で熱陰極タイプより高い。放出電子のエネルギー幅が熱陰極タイプより狭く、高いエネルギー分解能が得られる。熱陰極タイプよりも微小なプローブが作れるが、全放出電流量は熱陰極タイプより小さい。エミッタの表面が残

留ガスによって汚染されやすく、放出電流が変動しやすい。通常、8時間程度の運転でエミッタの先端を加熱脱ガス(フラッシング)する必要がある。長い時間にわたって大きな電流量と安定した定電流を必要とするような分析には不向である。当社で使用しているFE-SEM(日立S-4500, 日本電子JSM-6700F)はこのタイプである。

2.2.4 熱陰極電界放射型電子銃

強電界をかけながらさらにエミッタを加熱して電子を放出させる方式の電子銃。最近では単純なタングステンチップではなくタングステンチップに酸化ジルコニウムをコーティングしポテンシャル障壁を下げたエミッタを加熱し、ショットキー効果を利用して電子を放出させるものが使われている⁶⁾。冷陰極タイプより放出電子のエネルギー幅がやや広いが、エミッタを常時加熱しているため、その表面に残留ガスが吸着せず安定な放出電流が得られる(フラッシング不要)。エミッタの寿命は20000時間以上で、寿命に達すると引き出し電圧を上げてもビーム量が十分取れなくなる¹⁾。冷陰極タイプより大電流が得られることと長時間にわたって安定した電流が得られるために、微小領域の分析に威力を発揮する。当社のEPMAは熱陰極電界放射型電子銃を採用している。

3 SEMによる分析

3.1 概要

SEMは光学顕微鏡に比べて、得られる画像の焦点深度が二桁以上深く、かつ分解能は二桁以上高い¹⁾。従ってより高倍率($\times 1000$ 以上)が可能で、しかも立体感の

ある像が得られる。二次電子検出器の他に反射電子や X 線の検出器を装備して、同時に多種類の情報を得ることができる。X 線は組成分析に用いられ、そのエネルギー分布を測定するエネルギー分散型 (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy , EDS , EDX) と波長を結晶格子に

より分光分析する波長分散型 (Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy , WDS , WDX) が一般的である。エネルギー分解能の点では WDS が有利であるが、EDS は元素の種類を一度に知ることができる利点をもつ。表 2 に EDS と WDS の特徴をまとめる。

表 2 EDS, WDS の特徴

分析装置	EDS エネルギー分散法	WDS 波長分散法
原理	試料から発生した種々の X 線をまとめて検出し、あとで、波高分析器で区分けを行う	回折格子を用いて、目的とする X 線を選んでから検出する
長所	1. 分析時間が速い 2. 感度は良い 3. 試料の凹凸の影響を受けない	1. エネルギー分解能が良い 2. 検出限界が高い 3. ケミカルシフトによる状態分析ができる
短所	1. エネルギー分解能が良くない 2. S/N が良くない	1. 分析速度が遅い 2. 感度が悪く、照射電流を多く要する 3. 試料の位置設定がきびしい

3.2 検出器

3.2.1 EDS

試料に照射された電子線によって励起された特性 X 線を直接半導体検出器で検出し、電気信号に変えて分光分析する手法。検出した特性 X 線のエネルギーに比例したパルス電流を生じさせ、これを多チャンネル波高分析器で選別して測定する。波長分散型と比べ検出効率が高い。照射電流量は波長分散型より少なくすむので試料へのダメージは少ない。

3.2.2 WDS

試料から発生する特性 X 線を、分光結晶でのブラッグ反射を利用し特定波長の X 線を分離検出することにより、分光分析する手法。分光結晶によりブラッグ反射した特性 X 線の回折角度から X 線の波長を測定し、元素の種類を同定する。エネルギー分散型に比べ検出効率は悪いが、B 以下の軽元素まで分析できる。検出効率が悪いために照射電流量をエネルギー分散型より多くする必要があり。試料へのダメージに注意しなければならない、通常エネルギー分解能は 10 eV 程度である、定量精度は 0.1 - 0.2% であり EDS より 1 桁程度優れている⁴⁾。

3.2.3 組み込み

EDS はほとんどの SEM に取り付けることができる。一方、WDS がその性能を十分発揮するには光学顕微鏡が常設していることが必要であり、複数の分光器が取り付けられるスペースがあり、さらに試料は水平に保たれて精密に空間位置が制御されていることが望ましい。

EPMA はこのように作られているが、通常の SEM はこのようにはなっていない。従って、汎用の SEM に WDS が搭載されることはまれである。

4 EPMA

4.1 概要

上記の通り汎用の SEM に WDS を搭載するのは制約が多いので、専用に設計された SEM に WDS 機能を付加して、これを SEM-WDS ではなく、特に EPMA と称する。SEM-EDS と同様に粉体やバルク試料の表面を非破壊で定性および定量分析する目的に用いられる。WDS 搭載の効果として、EPMA スペクトルの分解能、検出器の不感時間の点で SEM-EDS よりも優れている¹⁾。一方、短所である空間分解能が劣る点を補う意味で、近年、電子銃に熱電子放出型ではなく電界放射型を採用した FE-EPMA が実用に供されており、当社でも熱陰極電界放射型電子銃を装備した FE-EPMA (日本電子 JXA 8500 F) が設置されている。

4.2 FE-EPMAによる実測

上記したような特徴を持つ FE-EPMA であるが、実際の材料開発の場においてどのように活用されているかについて、誘電体材料であるチタン酸バリウムを試料とした実例を示す。

誘電体材料であるチタン酸バリウムは、種々の改良を加えることにより、従来は小型化できなかったコンデンサを今やケシ粒ほどのサイズにまで小型化し、基板上に

実装することができるようになった。これが、近年のIT産業の目覚ましい進歩における軽薄短小化の影の立役者といっても過言ではない。しかしながら図3に示すように主成分であるTiとBaの特性X線のエネルギーはそれぞれ4.51 keV(K), 4.47 keV(L)と近接しておりEDSではやや分解能が不足で分離が困難な元素である^{2) 6)}。従

って、Ti源とBa源の混合あるいは固溶状態の確認はSEM-EDSでは難しく、EPMAの真価が発揮される場面のひとつである。また、チタン酸バリウムに限らず、不純物など微量成分の検出には、長時間に渡る安定性と広いダイナミックレンジが必要であるが、この目的にもEPMAの方が優れている。

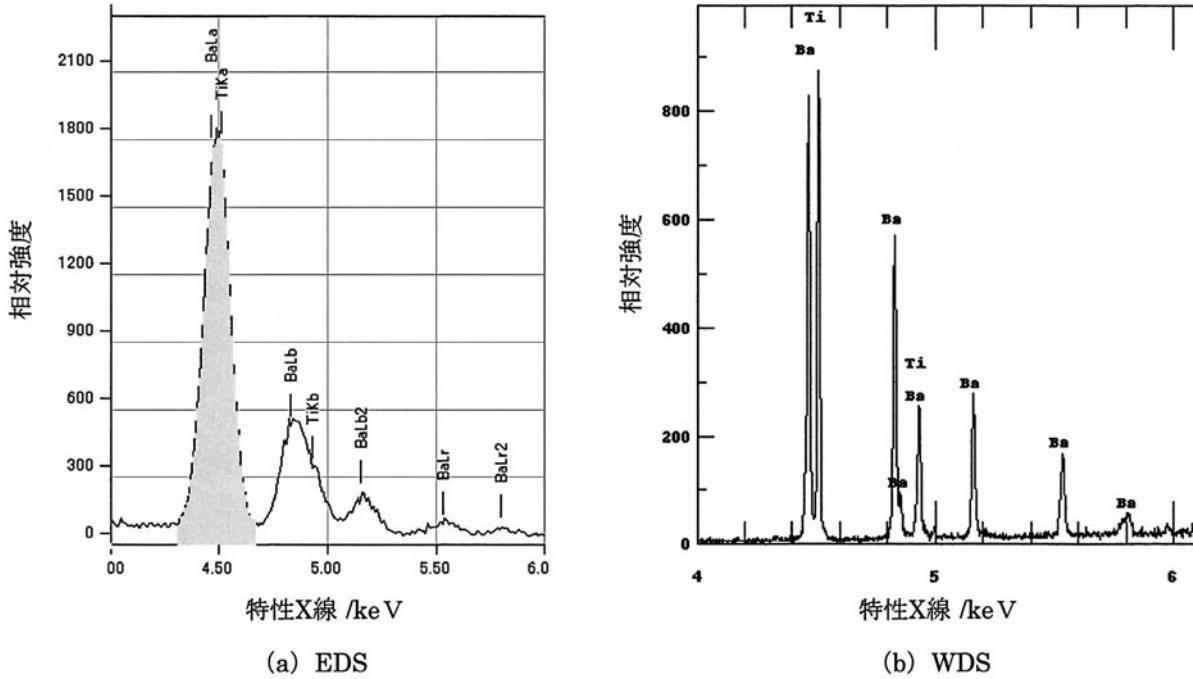


図3 チタン酸バリウムからの特性X線のエネルギー分布

4.2.1 試料

- BT-Low : 合成チタン酸バリウム - 低温焼結品
- BT-High : 合成チタン酸バリウム - 高温焼結品

4.2.2 装置

FE-EPMAとして熱陰極電界放射型電子銃を搭載したJXA-8500 F(日本電子)を用いた。また比較用のSEM-

EDSはSEMとしてJSM-6700 F(日本電子)にEDS検出器JED-2201 F(日本電子)を組み合わせて用いた。上記のように空間分解能は冷陰極電界放射型電子銃を搭載したSEM-EDSの方が熱陰極電界放射型電子銃のFE-EPMAより優れているが、エネルギー分解能と定量精度においてEDSではなくWDSを搭載したFE-EPMAの利点が活かされるものと考えられる。

表3 SEM-EDSとFE-EPMAの比較

装置	SEM-EDS	FE-EPMA
型式	JSM-6300 F(日本電子)	JXA-8500 F(日本電子)
搭載分析装置	JED-2200 F(日本電子)	WDS
電子銃	冷陰極電界放射型電子銃	熱陰極電界放射型電子銃
分析元素範囲	B - U	B - U
スペクトル分解能	× エネルギー分散型のため励起エネルギーが近接していると分離できない	元素固有の波長を分光結晶により分離
数え落とし	× 多い	少ない
空間分解能	放出電子のエネルギー幅が狭い 輝度が高い	× 照射電流を多く要する 試料へのダメージが大きい

4.2.3 Ti と Ba のエネルギー分離による偏析の確認

図4にSEM-EDSによるTiとBaの分布を示す。また、図5にFE-EPMAによるTiとBaの分布を示す。共に(a)はBT-Low、(b)はBT-Highである。なお、以後に示すマッピング像も含めて信号強度の最も高い点が赤、それより信号強度が下がるに従って寒色系に移行し、信号がない場合を黒で表現してある。図4ではTi、Baともに均一に分布しておりBT-LowとBT-Highの差は見られない。これは共に偏析がないようにも見えるが、実はエネルギー的にTiとBaが分離できず、測定結果そのものが無意味であることを示している。一方、図5では明瞭な色分けがなされており、Tiからの信号が多い部分とBaからの信号が多い部分がある。すなわち偏析があることが読みとれる。図5(a)では特に著しく、BT-Lowは混合あるいは固溶不十分であること、これに対し(b)

からBT-Highでは若干の偏析があるものの比較的均一であることが分かる。以上よりBT-HighとBT-Lowの違い、すなわち高温での焼結が均一な固溶に有効であることが明らかにされた。

4.2.4 微量元素の検出と分布の観察

図6にFE-EPMAによるBT-Low中のCaとSiの分布を示す。なお図6は図5と同一視野である。酸分解しICP発光分析により求めたバルクとしてのこれらの含有量は共に約0.3ppmであった。このような微量の不純物でも高濃度に集積した場所があるなど、ある程度の分布を持てば、図5に示すように画像としてとらえることが出来ることが分かった。なお、SEM-EDSではCa、Siとも検出することすらできなかった。

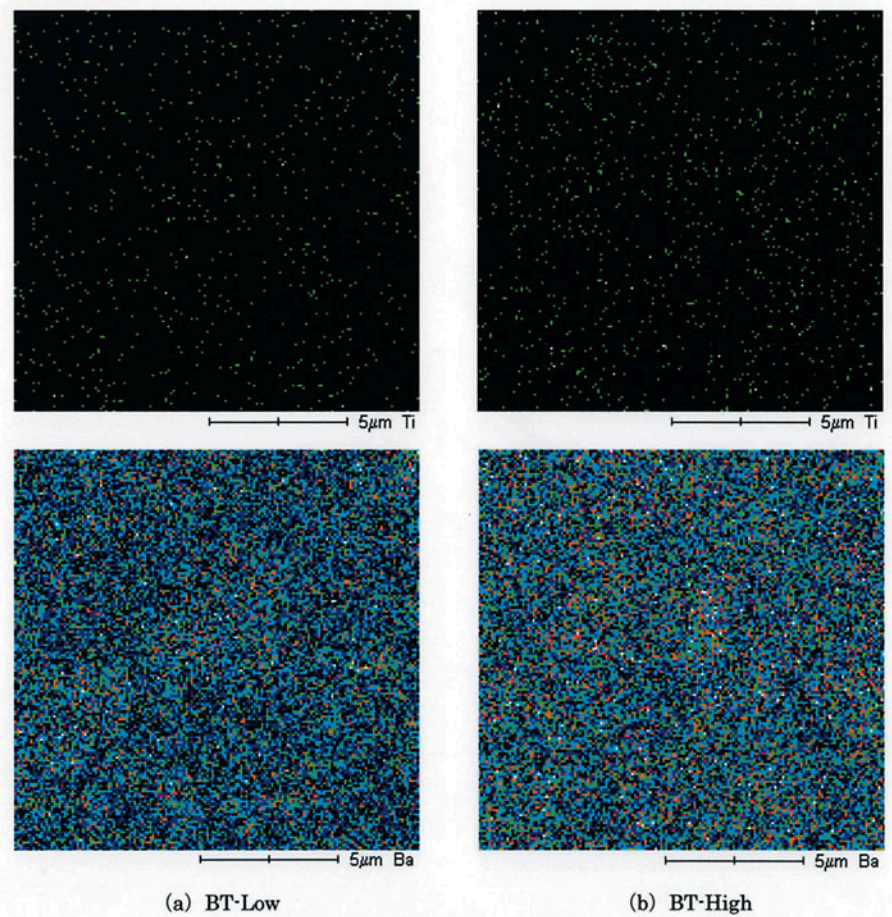


図4 SEM-EDSによるTiとBaの分布

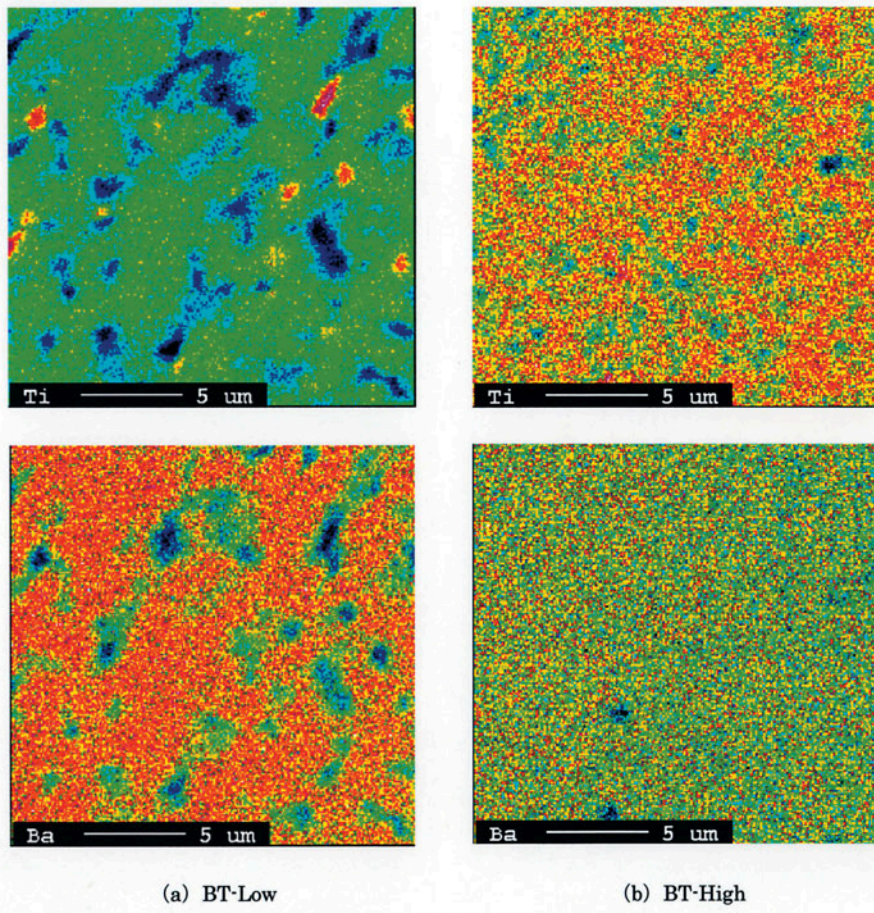


図5 FE-EPMAによるTiとBaの分布

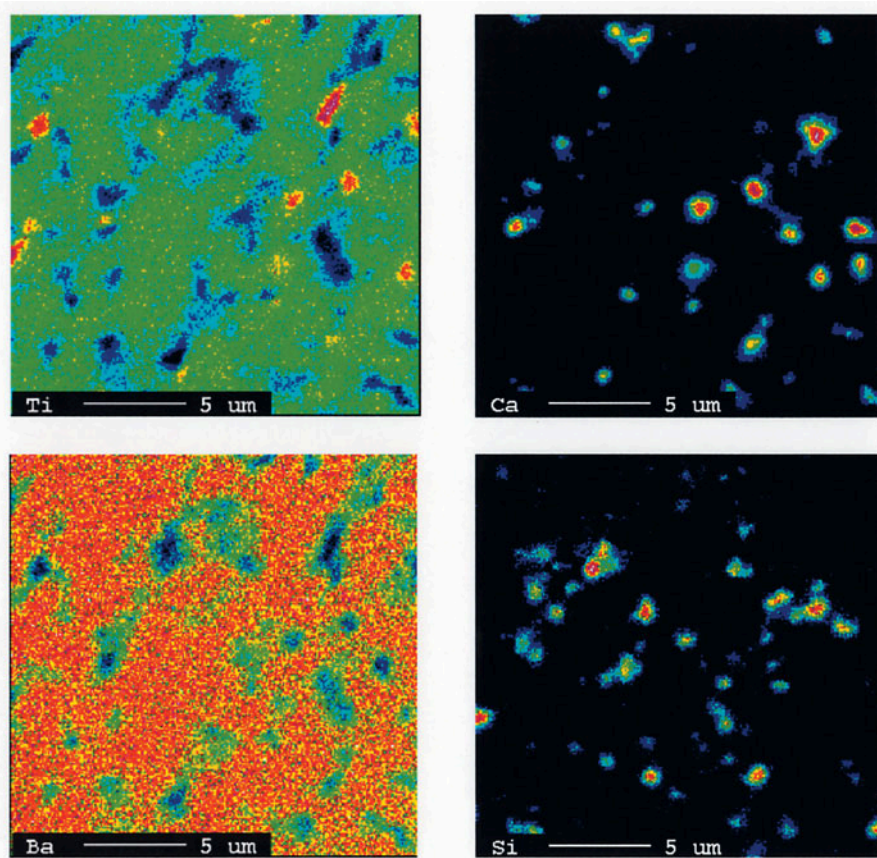


図6 BT-Lowの不純物CaとSiの分布

5 おわりに

本稿でとり上げた FE-EPMA は平成 17 年度に当社研究所に設置されたものである。現状では試運転に近い状態であり、今後多くの有用なデータが得られるものと思われる。ここでは装置の概要と有効性を簡単に紹介した。研究開発の上で本稿が何らかの役に立つことがあれば幸いである。

文 献

1) 日本電子顕微鏡学会関東支部，“走査電子顕微鏡”，共

立出版(2000)。

2) 河村未久，中村義一，“表面測定技術とその応用”，共立出版(1988)。

3) 副島啓義，“電子線マイクロアナリシス”，日刊工業新聞(1987)。

4) 田中敬一，永谷隆，“図説 走査電子顕微鏡”，朝倉書店(1980)。

5) 黒崎和夫，“表面・局所分析の実際”，講談社(1980)。

6) 日本電子顕微鏡学会関東支部，“走査電子顕微鏡 基礎と応用”，共立出版(1988)。



著 者

氏名 國田 肇

Hajime KUNITA

所属 研究推進本部

評価技術部