

マイクロカロリメータ EDS を 搭載した分析電顕の開発 —現状と今後の展開—

Development of Analytical Electron Microscope Attached with a Microcalorimeter-type EDS —Current State and Future Development—

原 徹^a, 田中 啓一^b, 前畑 京介^c, 満田 和久^d,
山崎 典子^d, 大崎 光明^e, 大田 繁正^e, 渡邊 克晃^a,
于 秀珍^a, 山中 良浩^f, 伊藤 琢司^f

Toru Hara, Keiichi Tanaka, Keisuke Maehata, Kazuhisa Mitsuda,
Noriko Yamasaki, Mitsuaki Ohsaki, Shigemasa Ohta,
Katsuaki Watanabe, Xiuzhen Yu, Yoshihiro Yamanaka
and Takuji Ito

^a 独立行政法人 物質・材料研究機構ナノ計測センター

^b エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社

^c 九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門

^d 独立行政法人宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部

^e 日本電子株式会社, ^f 太陽日酸株式会社

要 旨 透過型電子顕微鏡 (TEM) における EDS 分析のエネルギー分解能を大幅に向上させることを目的として, 超伝導遷移端センサ型マイクロカロリメータを TEM に搭載した分析電顕を開発した. 実験機として単素子検出器を無冷媒式冷凍機で駆動する検出器を製作し, 現在, TEM の性能を損なわずにシリコン K α 線の半値幅として 7.6 eV を達成しており, 多くの近接したピークを分離した測定が可能になっている.

キーワード: マイクロカロリメータ, 超伝導遷移端センサ, 透過型電子顕微鏡, 高エネルギー分解能, EDS

1. はじめに

エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) による X 線分析は, 組成分析のツールとして SEM(S)TEM で広く使われている. EDS には, 現在は, リチウムドープシリコン結晶による半導体検出器 (SSD) が主に用いられているが, これはエネルギー分解能 (MnK α のピーク半値幅として定義する) が 130–140 eV 程度と低いことが大きな欠点となっている. このエネルギー分解能では多くの隣接するピークが重なって分離できないため, 微量元素は定量分析を行う以前に検出すら不可能な場合もある. SSD の検出原理ではエネルギー分解

能が現状で限界に近づいているため, 異なる検出原理に基づく検出器の開発以外には高エネルギー分解能 X 線分析は実現できない. 近年, 高いエネルギー分解能を持ち, かつ広いエネルギー範囲 (例えば 10 keV 以上) をカバーできる電子顕微鏡用 EDS として, 超伝導遷移端センサ (TES) 型マイクロカロリメータを用いた検出器が開発されている¹⁾. その X 線検出原理や SEM での実施例についてはすでに論文^{1,2)} および解説^{3,4)} に詳述されている. 我々は TEM で高精度な組成分析を実現することを目的として, TES 型マイクロカロリメータ-EDS を TEM に搭載する研究開発を実施している^{5,6)}. ここではその研究開発の概要, これまでに得られている結果および今後の課題について述べる.

2. マイクロカロリメータの TEM への搭載

我々が実施している TES 型マイクロカロリメータ EDS-TEM の開発において当初設定した性能の目標値は, エネルギー分解能 10 eV 以下, 計数率 5 kcps 以上, 計測エネルギー範囲 0.15–10 keV 以上, であり, その他の重要な目標事項として, 無冷媒式冷凍機を用いて長時間の連続測定を可能にすることを掲げた.

TES 検出素子は, 文献 2) に詳述してあるものと同様のものとした. つまり, X 線光子を吸収して熱に変換する吸収体のサイズは 150 μm 角, 温度計である超伝導体は金とチタンの積層構造のもので転移点を 100 mK 前後に調整したものである. 計数率の確保のために検出素子を並列に並べた多素子検出器の開発を念頭に置いてシステムを設計したが, 本稿で記述する動作実証のための実験機に搭載した検出器は単素子である. なお, 単素子の計数率は当初 300 cps 程度を想定した.

この検出器を TEM に搭載する場合は, SEM への場合とは異なる特有の課題が存在する. 主なものは, (1) TEM に搭載可能な冷凍機の選択, (2) 冷凍機が発生する音や振動などの TEM への影響の抑制, (3) TEM レンズ系と TES デバイスとの相互作用の低減, などである.

2.1 冷凍機について

製作した実験機の模式図を図 1 に, TEM 鏡筒周辺の外観写真を図 2 に示す. 今回の開発では, 長時間安定した TES の動作を可能にするために, 冷凍機は無冷媒式とした. これは, 冷凍機のみで安定した極低温を長時間維持するため, 液体ヘリウムを用いないものである. この目的で 4 K まで冷却する機械式冷凍機 (GM) (図 1 (a)) とそれ以下の温度に冷却する希釈冷凍機 (図 1 (b), 図 2 (b)) の二段構成としている. 通常, このタイプの二段式の冷凍機では, 一つの真空チャンバに両方の冷凍機を直結して用いるが⁷⁾, 全体で 300 kg を超す重量になってしまうことと GM 冷凍機が発生する騒音や振動が直接 TEM に伝わってしまうことから, そのまま TEM に搭載することはできない. そこで, 双方の冷凍機を分離して (図 1 (c)), 検出器を直接冷却する希釈冷凍機のみが TEM (図 1 (d)) と接するものとした⁸⁾. GM 冷凍機と希釈冷凍機は長さ約 1.5 m のフレキシブル配管で接続さ

^a 〒 305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
TEL: 029-860-4599; FAX: 029-860-4700
E-mail: HARA.Toru@nims.go.jp
2009 年 9 月 3 日受付

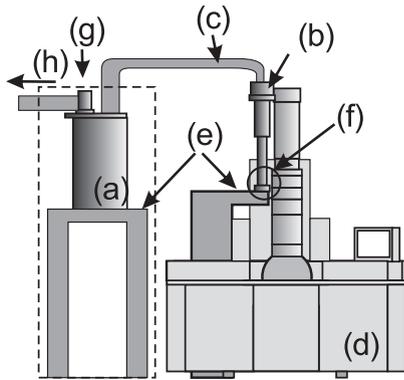


図1 製作した TES-EDS TEM 実験機の構成模式図. (a)GM 冷凍機, (b) 希釈冷凍機, (c) GM 一希釈配管, (d) TEM, (e) 冷凍機架台, (f) 検出器位置, (g) GM 冷凍機防音ボックス, (h) 防音室へ接続

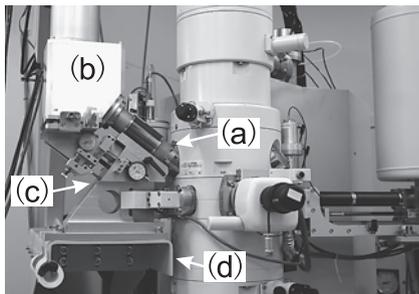


図2 TES 検出器—鏡筒付近の外観写真. TEM 鏡筒と検出素子(a), 希釈冷凍機(b)との配置を示す. (c)は検出器位置調整ステージ, (d)は希釈冷凍機架台.

れており、その中にヘリウムガス循環ラインが2系統配置されている。完成した冷凍機の希釈冷凍機部分は、検出器位置調整のためのステージ(図2(c))を含めて30 kg程度である。

2.2 冷凍機からの振動伝播抑制

製作当初は TEM に希釈冷凍機をリジッドに取付けていたが、GM 冷凍機からの振動により格子像に揺れが認められたため、最終的に希釈冷凍機を独立した架台上に設置し(図1(e), 図2(d))、真空ベローズ以外の部分は希釈冷凍機と TEM 鏡筒が接しない構造として振動の伝播を最小限に抑えている。GM 冷凍機が発生する音については、冷凍機そのものを防音ボックス(図1(g))中に設置することによって低減している。また、冷凍機に付随するコンプレッサやポンプ等は、TEM 用真空ポンプやチラーとともに防音室(図1(h))に設置している。

冷凍機が発生する振動・騒音の像への影響の抑制については、上記のような構成で、現在では、格子像にほぼ影響が見られないレベルになっている。この冷凍機によって、最も低温になる希釈冷凍機のミキサー部で74 mK、検出器の位置で85 mKの極低温を、温度変動 $\pm 50 \mu\text{K/h}$ の範囲内で連続的に保持することに成功しており、現状では1.5ヶ月連続してその最低到達温度を保持していることを確認している。まだ本結果は計測途中であるため、継続日数はこれ以上達成可能と考えている。

2.3 検出器の配置について

検出器の位置も TEM に搭載する場合の問題点の一つである。TEM の場合、試料は強く励磁された対物レンズ中にあるので、超伝導体である検出器は超伝導転移とレンズ磁場の双方に悪影響を与えるため試料に近づけることができない。レンズ周りの磁場の計算などを行って検討した結果、TES 検出器は図2(a)の位置、つまり鏡筒の外側に置くこととした。希釈冷凍機(図2(b))から検出器(図2(a))までは長さ280 mmの無酸素銅製のスノートが伸びており、その先端に検出素子を取り付けてある。測定時に試料傾斜の必要が無いように、TEM 鏡筒の X 線の取り出し角が36 deg.となるポートを利用し、そこから試料を臨む筒状のガイドチューブを挿入した。検出器と試料との距離は170 mmであり、検出器の吸収体の大きさが $150 \mu\text{m}$ 角であるので検出立体角は $0.8 \mu\text{str}$ となる。また、現在検討中の X 線ポリキャピラリレンズの試用時には、設計値ではその100倍になる。鏡筒外に検出器を置くということは、冷凍機と TEM 鏡筒を真空ベローズ以外は物理的に分離して振動伝播を抑制するという前項に記した構造が可能になっている要因でもある。

3. TES-TEM 開発の現状と今後の展開

前項で述べた TEM 特有の問題点のほか、種々の技術開発を経て、単素子の TES 検出器を搭載した動作実証のための実験機を製作した。その結果 TEM でスペクトルを得ることに成功した。その測定例と性能について以下に述べる。

図3は、エネルギー分解能測定のために行った半導体デバイス中のシリコンの測定結果である。+が TES マイクロカロリメータによる測定結果、×が SSD によるものである。図から明らかなように TES マイクロカロリメータでは SSD と比較して圧倒的に高いエネルギー分解能を示しており SSD では $K\alpha$ と $K\beta$ の分離もできないのに対して、TES では $K\alpha$ のピークの他に、 $K\alpha_{3,4}$ のサテライトも測定できている。 $K\alpha$ は $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ とが重なったものとなっており、その強度比とエネルギー差を仮定し両者の半値幅が同一のものとして最小自乗法によるプロファイルフィッティングを施してエネルギー分解能(半値幅)を求めると、7.6 eVであった。SSD のシリコンのピーク半値幅が117 eVなので、一桁以上高い値となっている。図4は、同じ半導体デバイス中のシリコンとタングステンの両方を含む領域から測定したピーク分離能力を示す例である。図中実線が TES マイクロカロリメータで測定したもの、破線が SSD で測定したものである。SSD では分離不可能なシリコンとタングステンのピークがほぼ完全に分離できていることがわかる。

ここで示した高いエネルギー分解能では、これまで SSD で問題となっていた多くのピークオーバーラップが解消できる。ピークオーバーラップが無くなれば、隣接するピークの元素同士の微小な組成変動を測定することが可能になるだけでなく、エネルギー分解能が向上すると、それに伴うピークバックグラウンド比の向上や、検出下限値の向上、分析に必

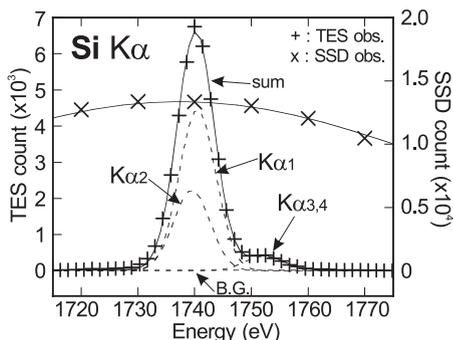


図3 シリコンからのX線スペクトル。+がTESマイクロカロリメータ、xがSSDによる測定値。縦軸比は任意。実線はガウスカーブによるフィッティングの結果で、破線は個々のカーブを示す。

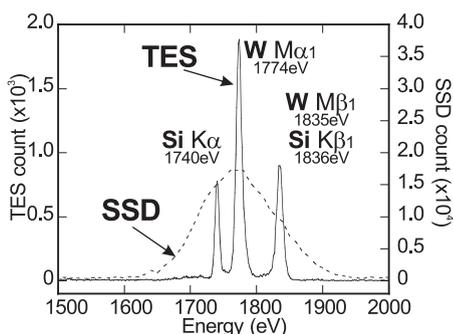


図4 半導体デバイス中の、シリコンとタングステンの両方を含む領域からのX線スペクトル。

要なカウント数の低減または定量分析時の精度向上などが期待できる。

これまで述べてきたように、現在、TEMで単素子のTESマイクロカロリメータEDSでのスペクトルの取得が可能となったが、実際に使用するうえでの問題点や検証課題がいくつか残っている。課題の一つは計数率が低いことである。TES型マイクロカロリメータは上昇した素子温度を素早く元に戻すために素子サイズおよびその熱容量が小さい必要があり、素子の面積化は実質的に困難である。これまで紹介してきたTES型カロリメータはすべて単素子のもので、現在一つの素子での計数率は300から500 cps程度である。長時間の測定は試料ドリフトやコンタミネーションの原因となるので、実用的には5kcps以上の計数率が望ましい。そのために我々は検出器の多素子化による実質的な検出面積の増大に取り組んでいる。多素子化には、配線数の増加に伴う熱侵入に対応する冷凍機性能の確保、超伝導配線の設計、冷凍機への実装、信号同時取り込み・処理等のすべてが新規開発要素であり、多素子TES-EDSが実現できれば世界初の技術となる。これまでに、3×3にエネルギー校正用の1素子を加えた10素子の検出器を試作し、TEMに搭載した状態で複数素子からのX線パルス同時取り込みまで成功している⁶⁾。

計数率を上げる他の方法として、X線ポリキャピラリレンズを利用して検出立体角を大きくし、検出効率を上げることも並行して試行しており、現在基礎データ収集を行っている。

多素子化とポリキャピラリレンズの応用により、実用に足る計数率が確保できると考えている。

4. おわりに

高いエネルギー分解能を持つTES型マイクロカロリメータをX線検出器としてTEMに搭載した分析装置を製作し、シリコンのK線の半値幅が7.6 eV (Si Kαの半値幅として)のスペクトルを取得した。これによって、シリコンとタングステンなどのこれまでSSDで問題となっていたピークオーバーラップの多くが容易に解消できる。TEMに検出器を搭載するにあたって直面したいいくつかのTEM固有の課題とその対処について紹介した。今後はますます局所領域の高精度な組成分析が材料開発や組織解析にとって重要になると考えられる。現段階ではまだ開発途上であり課題も残されているが、十分に実用可能なレベルまで到達できると考えている。

謝 辞

本研究の実施にあたり、木本浩司博士、三留正則博士、板東義雄博士、松井良夫博士（以上物質・材料研究機構）には全体を通して有益な議論をしていただきました。また、小田原成計氏、永田篤士氏、中山哲氏、八坂行人氏（以上エスアイ・ナノテクノロジー株式会社）および、布目浩三氏、高橋秀之博士、石川豊治氏、福田知久氏（以上日本電子株式会社）の諸氏には装置設計、製作だけでなくプロジェクト全体に渡ってご協力いただきました。ここに記して謝意を表します。

本研究は、文部科学省リーディングプロジェクト 次世代電子顕微鏡の要素技術開発 スペクトロスコーピー領域「TEM用マイクロカロリメータ型X線検出システムの開発（平成18年度—20年度）」において実施されたものです。

文 献

- 1) Wollman, D.A., Irwin, K.D., Hilton, G.C., Dulcie, L.L., Newbury, D.E. and Martinis, J.M.: *Journal of Microscopy*, 188-3, 196-223 (1997)
- 2) Tanaka, K., Odawara, A., Nagata, A., Baba, Y., Nakayama, S., Aida, S., Morooka, T., Homma, Y., Nakai, I. and Chinose, K.: *IEICE Trans. Electron.*, E92-C-3, 334-340 (2009)
- 3) 堀田善治：顕微鏡, 39, 53-56 (2004)
- 4) 副島啓義：電子顕微鏡, 38, 131-133 (2003)
- 5) Hara, T., Tanaka, K., Maehata, K., Mitsuda, K., Yamasaki, Y.N., Ohsaki, M., Watanabe, K., Yu, X., Ito, T. and Yamanaka, Y.: *J. Electron Microsc.*, doi:10.1093/jmicro/dfp043 (2009)
- 6) Tanaka, K., Mitsuda, K., Hara, T., Maehata, K., Yamasaki, Y.N., Odawara, A., Nagata, A., Watanabe, K. and Takei, Y.: *Proceedings of the 13th. Int. Workshop on Low Temp. Detectors*, submitted
- 7) Umeno, T., Kamioka, Y., Yoshida, S., Maehata, K., Ishibashi, I., Takasaki, K. and Tanaka, K.: *J. Phys. Conference Series*, 150, 012051 (2009)
- 8) Yamanaka, Y., Ito, T., Umeno, T., Suzuki, Y., Yoshida, S., Kamioka, Y. and Maehata, K.: *J. Phys. Conference Series*, 150, 012055 (2009)