

同時発表：
筑波研究学園都市記者会（資料配布）、文部
科学記者会（資料配布）、科学記者会（資料
配布）、九州大学記者クラブ（資料配布）



透過型電子顕微鏡の EDS 分析のエネルギー分解能を一桁向上

－ 新開発の分光装置により、ナノ組織の超高精度分析を実現 －

平成21年9月25日

独立行政法人物質・材料研究機構

エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社

国立大学法人九州大学

独立行政法人宇宙航空研究開発機構

日本電子株式会社

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝、以下 NIMS）は、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社（代表取締役社長：北野 進）、国立大学法人九州大学（総長：有川 節夫）、独立行政法人宇宙航空研究開発機構（理事長：立川 敬二、以下 JAXA）、日本電子株式会社（代表取締役社長：栗原 権右衛門）と共同で、マイクロカロリメータ¹⁾型 X 線検出器を透過型電子顕微鏡²⁾に搭載した分析装置の開発に成功し、従来のエネルギー分散型 X 線分光より一桁以上高いエネルギー分解能での X 線分光³⁾スペクトルの取得に成功した。今後はナノスケールで高精度組成分析の実現を目指す。
2. 分析機能を付与した透過型電子顕微鏡は、高い空間分解能で極微細組織解析を行えることから、幅広い研究分野で基盤的なツールとなっている。X 線分析はその組成分析に広く用いられているが、従来の半導体検出器⁴⁾はエネルギー分解能が 130-140eV と低い⁵⁾ため、近接する X 線ピークが分離できなかった。材料やデバイスの構造や組織の微細化が進むなか、透過型電子顕微鏡を用いた組成分析精度の向上が強く求められており、その実現にはエネルギー分解能を飛躍的に向上させることが緊要の課題となっていた。
3. 本研究では、従来型とは異なる検出原理に基づく X 線検出器である「超伝導遷移端センサ⁶⁾」を透過型電子顕微鏡に応用することによって、7.8eV という高いエネルギー分解能を達成した。それにより、これまで分離不可能だった多くの多重ピークを分離し、ほぼ全元素からのピークを分離した高精度組成分析を可能にした。同時に、微量元素の検出能力も大幅に向上した。
4. ナノテクノロジー・材料やバイオテクノロジー等の幅広い研究分野で基盤技術として用いられる透過型電子顕微鏡における組成分析精度が大幅に向上することは、それらの研究分野の進展に大きな波及効果をおよぼすことが期待される。
5. 本成果は、文部科学省リーディングプロジェクト「次世代の電子顕微鏡要素技術開発」（主査 志水隆一 国際高等研究所上級研究員）における研究課題「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、研究代表者 原 徹)」によって進められ、今回の成果を達成した。今回の成果は、Journal of Electron Microscopy において近日中に公開されるとともに、9 月 27 日から長崎県佐世保市で開催される国際会議 FEMMS09(The Twelfth Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science <http://www.femms2009.org/>)において発表される。

研究の背景

サブナノメートルスケールの高い空間分解能での直接観察が可能な透過型電子顕微鏡(TEM)は、分析機能を付加した総合的なナノ組織解析ツールとして、ナノテクノロジー・材料やバイオテクノロジーなどの幅広い分野に欠かせない基盤的研究ツールとなっている。組成分析の目的では、一般にエネルギー分散型 X 線分光分析(EDS)の手法が用いられている。しかし、従来の半導体検出器(SSD)を用いた EDS 分析では、検出器のエネルギー分解能が低く(130-140eV)、異なる元素からの近接した X 線ピークが重なってしまうことが高精度分析の最大の阻害要因となっている。特にナノテクノロジー・材料分野では、近年組織や構造の極微細化が進んでいることから、透過型電子顕微鏡での組成分析の重要性が増しており、その精度の向上が強く求められている。そのためには、検出器そのもののエネルギー分解能を飛躍的に向上させることが必須の課題となっている。

本研究では、高いエネルギー分解能を持つ X 線分光器として、マイクロカロリメータを応用した。この検出器は、放射線検出器として研究が進められているものであり、JAXA が開発中の X 線天文衛星「Astro-H」(<http://astro-h.isas.jaxa.jp/>)や将来の X 線宇宙観測に向けて開発中の X 線マイクロカロリメータ検出器技術 (<http://www.astro.isas.jaxa.jp/~tes>) の地上応用という側面もある。マイクロカロリメータの分析装置への応用としては、走査型電子顕微鏡(SEM)に取り付けた例がある。1995年にNIST(米)が初めてSEMに搭載した他、日本ではエスアイアイ・ナノテクノロジーが開発を進めている。

研究成果の内容

本開発研究では、従来の半導体検出器とは異なる原理による X 線検出方法である「超伝導遷移端センサ(TES)」を利用したマイクロカロリメータを TEM に搭載した。TEM に搭載する場合は、試料室近傍の空間的自由度が非常に小さいこと、磁場環境が過酷なこと、音や振動の影響を受けやすいことなど、SEM とは異なる多くの技術開発要素がある。今回は、文部科学省のリーディングプロジェクト「次世代の電子顕微鏡要素技術開発」として、これまでに多くの分析電子顕微鏡の技法の開発を行ってきており、その中で X 線分光の手法についてもバックグラウンドを持っている NIMS が代表機関となり、研究分野が異なる研究者の共同体としてチームを形成した。検出器の開発はエスアイアイ・ナノテクノロジーと JAXA が、TEM に搭載可能な冷凍機を九州大学が、マイクロカロリメータを搭載する TEM および振動対策を日本電子が中心となって開発を実施した。現在、開発した装置により、TEM の EDS 分析としては世界最高である 7.8eV という従来比一桁以上高いエネルギー分解能を達成している。

TES 型検出器は、動作温度が低いほどエネルギー分解能が向上するので、100 ミリケルビン(mK)以下の極低温で動作させることが望ましい。そのため、センサ素子などの検出器系システム開発の他に、TEM に搭載できる冷凍機の開発、検出器や冷凍機と TEM との整合性の確保なども技術開発のポイントである。冷凍機については、大陽日酸株式会社の協力のもとで、液体ヘリウムを用いない無冷媒式で、かつ TEM に搭載可能なものを新たに製作した。

写真 1 に開発した TES マイクロカロリメータ EDS-TEM の外観写真を示す。TEM、冷凍機(希釈冷凍機と機械式冷凍機)とその防音ボックス、補記類を収容する防音室(写真外)から成っている。冷凍機からの音や振動が TEM に伝わりにくい構造に成っており、また、試料と検出器との位置関係や相互作用などについても十分考慮した構造となっている。

図 1 に、新規に開発した装置によって取得したシリコンの特性 X 線のピークプロファイル(実線)を、従来の半導体検出器(SSD)で取得したもの(破線)と比較して示す。エネルギー

分解能を示すピークの半値幅(FWHM)は、それぞれ 7.8eV(TES)、117eV(SSD)である。マイクロカロリメータのデータでは、検出器のエネルギー分解能が高いため、SSD では分離できない $K\beta$ 線のみならず $K\alpha_{3,4}$ サテライトピークも測定できている。

検出器のエネルギー分解能が劇的に向上したことによって、従来型検出器(SSD)では分離不可能だった多重ピークを分離した測定が可能になった。そのことを示す例として、図 2 にチタン酸バリウム($BaTiO_3$)から取得したスペクトルを示す。従来型検出器(図中 SSD : 破線)での測定では、チタン(Ti)とバリウム(Ba)の特性 X 線ピークが重なるので、それらの微小な濃度揺らぎの検出が不可能である。新規開発装置(図中 TES マイクロカロリメータ : 実線)ではそれぞれを独立したピークとして観察でき、より高精度な組成分析が行える。図 3 は、半導体デバイスから取得したスペクトルで、これまで不可能であった Si と W の分離が完全に実現できている。さらに、これらのマイクロカロリメータで取得したスペクトルでは、バックグラウンドに対するピーク高さの比(P/B)が SSD と較べて向上しており、ピーク高さに対する相対的なバックグラウンドの値が減少し、実質的に微量元素の検出能力の大幅な向上が期待できる。

波及効果と今後の展開

今回の成果は、ナノテクノロジー・材料分野やバイオテクノロジーなどの幅広い研究分野で基盤技術として用いられる TEM の分析精度を大幅に向上させ得る技術である。例えば、複雑な組織・組成を持っている鉄鋼などの実用材料においては、微量添加元素の存在位置の特定は機能発現メカニズム解明に繋がる知見を与え、半導体材料においては、シリコン・タンゲステン・タンタルを分離した測定が可能になれば正確な構造評価が可能になる。さらに、未知試料の含有元素の判定の信頼性も大幅に向上することから、バイオテクノロジーなども含む、TEM を利用する全ての研究分野に対して大きな波及効果を及ぼすことが期待される。

今回開発した分析装置は、現在は動作実証が確認された段階であり、今後は実用的に利用できることを念頭に開発を継続する。すなわち、計数率や検出効率などの測定効率に関わることや、信頼性や操作性に関わる部分の開発や改良に重点を置き、分析手法などのソフトウェア開発も含めて高精度分析の実現を目指す。また、本装置は、「文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業ナノテクノロジー・ネットワーク NIMS 国際ナノテクノロジーネットワーク拠点ナノ計測・分析」において公募課題についても利用可能とし、実際の応用研究課題に試験的に供しながら開発を進める予定である。

問い合わせ先：

報道担当：

独立行政法人 物質・材料研究機構 広報室
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
TEL:029-859-2026 FAX:029-859-2017

セイコーインスツル株式会社 総合企画本部 秘書広報部
〒261-8507 千葉県千葉市美浜区中瀬 1-8
TEL:043-211-1185 FAX:043-211-8011

国立大学法人九州大学 広報室
〒812-8581 福岡市東区箱崎 6 丁目 10 番 1 号
TEL:092-642-2106 FAX:092-642-2113

独立行政法人宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部 科学推進部
〒229-8510 神奈川県相模原市由野台 3-1-1
TEL:042-759-8008 FAX:042-759-8440

日本電子株式会社 経営戦略室 広報 IR グループ
〒196-8558 東京都昭島市武蔵野三丁目 1 番 2 号
TEL:042-542-2106 FAX:042-546-9732

研究内容に関すること：

独立行政法人 物質・材料研究機構 ナノ計測センター先端電子顕微鏡グループ
主任研究員 原 徹 (はら とおる)
TEL:029-860-4599 FAX:029-860-4700 e-mail:HARA.Toru@nims.go.jp

エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社
研究開発部 主任 田中 啓一 (たなか けいいち)
TEL:0550-76-5009 FAX:0550-86-1036 e-mail:keiichi.tanaka@siint.co.jp

国立大学法人九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門
准教授 前畑 京介 (まえはた けいすけ)
TEL:092-802-3481 FAX:092-802-3483 e-mail:maehata@nucl.kyushu-u.ac.jp

独立行政法人 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究本部 高エネルギー天文学研究系
研究系主幹・教授 満田 和久 (みつた かずひさ)
TEL:042-759-8132 FAX:042-759-8455 e-mail:mitsuda@astro.isas.jaxa.jp

日本電子株式会社
EM事業ユニット EM2技術グループ 研究員 大田 繁正 (おおた しげまさ)
TEL:042-542-2227 FAX:042-546-8063 e-mail:shohta@jeol.co.jp

【用語解説】

1) マイクロカロリメータ (micro-calorimeter)

入射した X 線フォトンエネルギーを熱量に換算して X 線を検出しエネルギーを測定する検出器をマイクロカロリメータと呼ぶ。検出器の温度計として超伝導体の超伝導遷移端を用いるものを超伝導遷移端センサ型マイクロカロリメータと言う。その他に、半導体温度計を用いるものなどがある。

2) 透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM)

物質に電子線を照射し、透過した電子で結像するタイプの電子顕微鏡。走査型電子顕微鏡 (SEM) は物質表面の情報が得られるのに対して、透過型電子顕微鏡は物質内部の微細構造や原子配列などの直接観察が可能である。

3) エネルギー分散型 X 線分光 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS)

物質から放出された X 線を分光することによって組成などの元素の情報を得る手法。電子顕微鏡の場合は、電子線が試料に照射されることによって X 線が放出する。放出された X 線のエネルギーを分析することによって、電子線照射領域の組成が解析できる。X 線分析の方法には、EDS の他、波長分散型 X 線分光 (WDS) があるが、組成分析には通常 EDS が用いられる。TEM での WDS は、エネルギー分解能は高い (10eV 程度) が、検出エネルギー幅が限られること、検出効率が低いことなどの理由で、組成分析ではなく電子状態分析に使われることがある。

4) 半導体検出器 (Solid-State Detector, SSD)

市販されている EDS 検出器は、ほとんどがリチウムドープシリコン結晶を用いた半導体検出器と呼ばれるタイプのものである。検出器中に入射した X 線によって電子-ホールペアが生成し、その数で X 線のエネルギーを分析する。しかし、生成するペアの数に原理的にばらつきが生じるためエネルギー分解能が向上しない。この検出器によるエネルギー分解能の限界は 100eV 程度と言われている。なお、現在市販されている SSD のエネルギー分解能は 130-140eV (at Mn K α) である。このエネルギー分解能では、補足で前掲したように分離できない元素の組が多く存在する。

5) EDS のエネルギー分解能

EDS のエネルギー分解能の定義は、マンガン (Mn) の K α 線 (5490eV) のピークの半値幅と決められている。しかし、今回開発した装置ではエネルギー分解能が高く、従来問題とはならなかった K α 1 線と K α 2 線の差が現れてきて検出器本来の分解能が直接的に測定できない。そこで本稿では、独立したピークの半値幅から最小自乗法によって構成するピークの半値幅を求めてエネルギー分解能と呼んでいる。例えば図 1 のシリコンのピークでは、K α 1 と K α 2 の差は 1eV であり、分解能はそれを考慮して求めている。

6) 超伝導遷移端センサ (Transition Edge Sensor, TES)

超伝導体をマイクロカロリメータの温度計として用いるもので、センサは転移点 T_c 近傍の温度に保持してある。この検出器に X 線フォトンが入射すると、素子の温度が若干上昇する。センサは微小な温度変化に対して大きな抵抗変化を生じるので、それを検出して増幅する。検出器に入射した X 線のエネルギーは素子の温度変化幅として測定する。動作温度が低いほどエネルギー分解能が向上するので、100mK (ミリケルビン) 程度またはそれ以下の温度で動作させる。

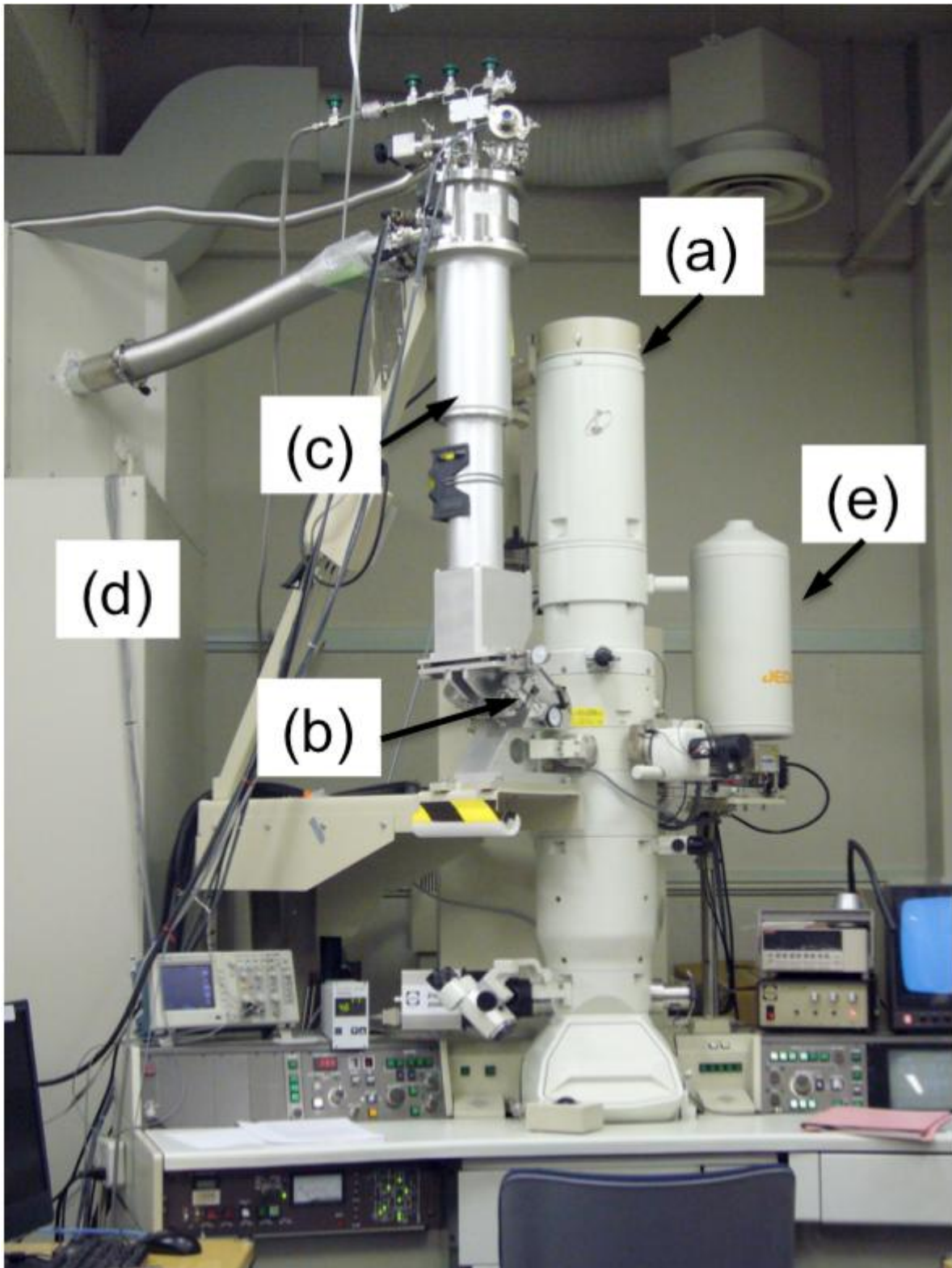


写真1. 透過型電子顕微鏡-マイクロカロリメータ EDS 分析装置の外観

(a) 透過型電子顕微鏡、(b) TES 型マイクロカロリメータ検出器(内部)、(c) 希釈冷凍機、(d) 機械式冷凍機とその防音ボックス、(e) 半導体検出器による EDS 分析装置
検出器(b)は、希釈冷凍機(c)によって70mKまで常時冷却されて動作している。なお、写真外に補機類を収める防音室および制御卓がある。

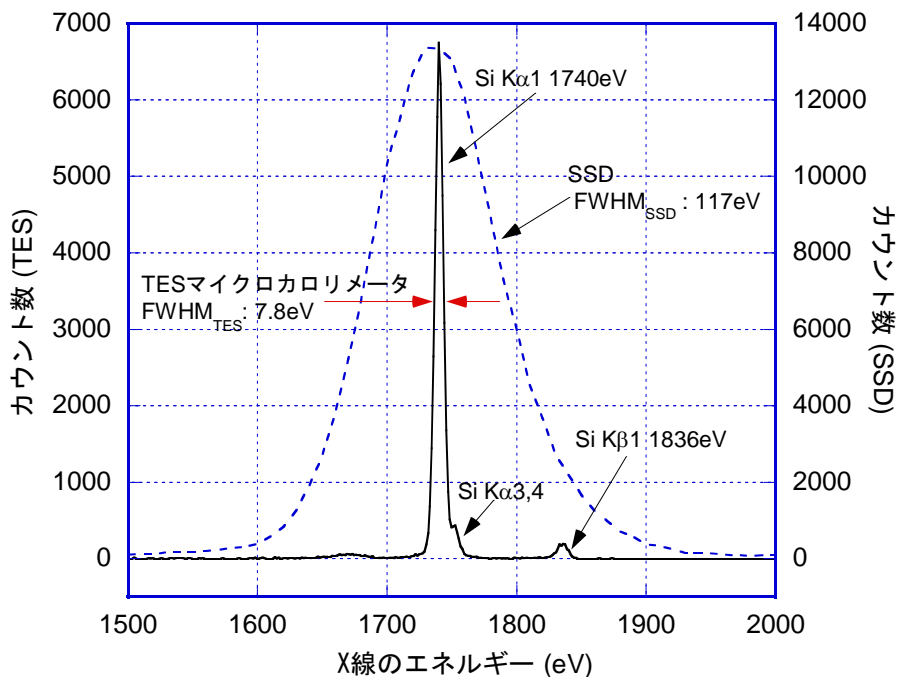


図 1. シリコンからの EDS スペクトル。

実線が新規開発のマイクロカロリメータ-EDS で測定したピークプロファイル。破線は従来型半導体検出器で測定したもので、ピーク半値幅は 117eV。マイクロカロリメータではエネルギー分解能が大幅に向上しており、それに伴いシリコンの Kβ線や、Kα3, 4 線が現れている。縦軸スケールの TES-SSD 比は任意。

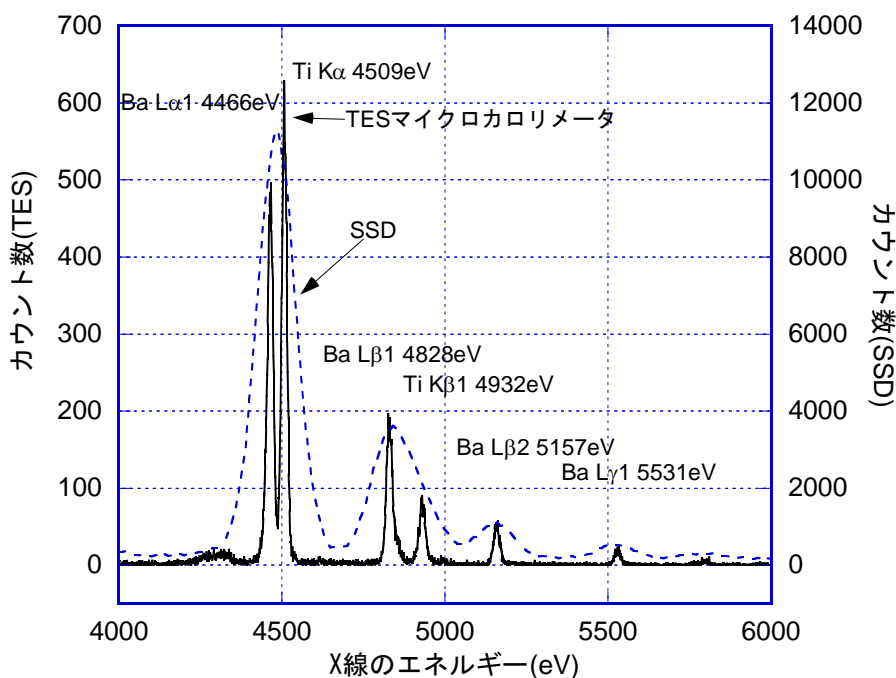


図 2. チタン酸バリウムからの EDS スペクトル

実線が新規開発のマイクロカロリメータ型 EDS で測定したスペクトルであり、破線は従来型の半導体検出器 (SSD) で測定したもの。SSD では重なって分解できなかったチタン (Ti) の K 線とバリウム (Ba) の L 線がマイクロカロリメータでは明瞭に識別できる。縦軸スケールの TES-SSD 比は任意。

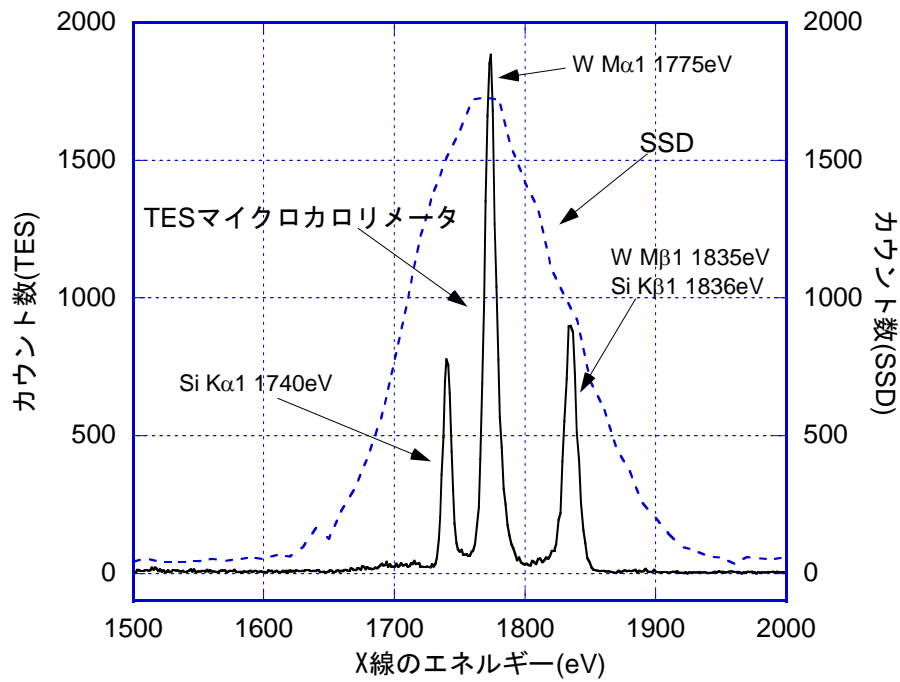


図 3. 半導体材料中のシリコン(Si)とタングステン(W)の EDS スペクトル

実線が新規開発のマイクロカロリメータ型 EDS で測定したスペクトルであり、破線は従来型の半導体検出器(SSD)で測定したもの。SSD では重なって分解できなかったシリコン(Si)のK線とタングステン(W)のM線がマイクロカロリメータでは明瞭に識別できる。縦軸スケールの TES-SSD 比は任意。

【 補足資料 】

[1] 新規に製作した冷凍機

今回開発した冷凍機は、TES を動作させるために十分な極低温が達成できること、TEM に搭載可能な形状・重量であること、TEM の性能に影響を与えないこと、長時間連続測定が可能なことを条件とした。TES を動作させる 100mK (ミリケルビン) 以下まで冷却する方法はいくつかあるが、冷却能力の観点から希釈冷凍機を採用した。さらに、長時間安定した連続測定を可能とするために、液体ヘリウムを用いない無冷媒型冷凍機の使用を試みた。すなわち、希釈冷凍機の前段の冷却装置として、液体ヘリウムの代わりに機械式冷凍機を用いている。通常、機械式冷凍機を前段とする希釈冷凍機では、それらの二つの冷凍機を直結して用いるが、それだと重量が嵩むこと、および機械式冷凍機が発生する音と振動が TEM 像に影響を与えるという問題が生じる。今回は、機械式冷凍機と希釈冷凍機を分離すること、冷凍機の振動が TEM に伝播しないような構成を工夫することなどにより、それらの問題を解決し、TEM に冷凍機を搭載することを実現した。これまで TEM での冷凍機の使用は困難だと考えられていたが、今回開発した冷凍機によって、振動に敏感な分析装置にも冷凍機を応用できることが実証できた。

[2] 半導体検出器(SSD)では分離できないピークの組

例えば次のピークの組は、エネルギー分解能 130eV 程度の SSD では分離できないが、エネルギー分解能が 10eV だと全て分離して観察できる。

| ピーク1(エネルギー, eV) | ピーク2(エネルギー, eV) | X線のエネルギーの差, eV |
|------------------------------|-------------------------------|----------------|
| チタン(Ti) K β 1 (4932) | バナジウム(V) K α 1 (4952) | 20 |
| バナジウム(V) K β 1 (5427) | クロム(Cr) K α 1 (5415) | 12 |
| クロム(Cr) K β 1 (5947) | マンガン(Mn) K α 1 (5899) | 48 |
| マンガン(Mn) K β 1 (6490) | 鉄(Fe) K α 1 (6404) | 86 |
| 鉄(Fe) K β 1 (7058) | コバルト(Co) K α 1 (6930) | 128 |
| 硫黄(S) K α 1 (2308) | モリブデン(Mo) L α 1 (2293) | 15 |
| 硫黄(S) K α 1 (2308) | 鉛(Pb) M α 1 (2346) | 38 |
| シリコン(Si) K α 1 (1740) | タングステン(W) M α 1 (1775) | 35 |
| シリコン(Si) K α 1 (1740) | タンタル(Ta) M α 1 (1710) | 30 |
| 窒素(N) K α 1 (392) | 炭素(C) K α 1 (277) | 115 |
| 窒素(N) K α 1 (392) | チタン(Ti) L α 1 (452) | 60 |
| 酸素(O) K α 1 (525) | クロム(Cr) L α 1 (573) | 48 |
| 酸素(O) K α 1 (525) | バナジウム(V) L α 1 (511) | 14 |

[3] どこまで微小なものまで測定できるか。

分析領域の小ささは、検出器そのものに依存するのではなく、それを設置する電子顕微鏡の性能に依存する。今回の研究では、X線検出システム開発が主眼であり、電子顕微鏡そのものの性能追求は行っていない。そのため、現在のところ分析の空間分解能は 10nm(ナノメートル)程度である。最新の、空間分解能の高い TEM に本分析装置を設置すれば、原子コラムレベルの空間分解能での分析も原理的には可能である。