

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390086

研究課題名(和文) マイクロカロリメータEDSによる透過型電子顕微鏡での組成分析の高度化とその応用

研究課題名(英文) Improvement of compositional analysis on TEM by means of microcalorimeter-EDS

研究代表者

原 徹 (HARA, TORU)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・表界面構造・物性ユニット・主席研究員

研究者番号：70238161

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：透過型電子顕微鏡(S/TEM)での組成分析の高度化を目的として開発している「超伝導遷移端センサ(TES)型マイクロカロリメータ」X線検出器を、十分実用として使える測定手法とするための開発研究である。本研究はハードウェアの開発を行うものではなく、別途開発した装置の各種パラメータの測定、実験手法の最適化やノウハウの蓄積などの手法部分に主眼を置くものである。本研究により、超高エネルギー分解能でのX線分析の検出効率や検出限界の評価を行い、それを元に応用研究を実施するフェーズに到達することができた。

研究成果の概要(英文)：We are developing a transition-edge sensor type X-ray detector for electron microscopes. This detector realizes X-ray analysis with very high energy resolution, less than 10eV. The purpose of this study is to develop a method to perform accurate analysis and apply to practical researches. From the present study, X-ray detecting efficiency and detecting limit etc. with the new detecting system were investigated.

研究分野：金属組織学

キーワード：電子顕微鏡 組成分析 超伝導遷移端センサ マイクロカロリメータ X線分析 組成分析 金属材料

1. 研究開始当初の背景

透過型電子顕微鏡(TEM)による局所組成分析の手法は、近年ますます微細化・複雑化する材料組織の解析手法として、その重要性を増している。TEMでの分析手法のうち、組成分析の目的では特性X線分析が多用される。これまでは、半導体検出器(SSD)によるエネルギー分散型X線分光(EDS)が組成分析の目的で用いられているが、エネルギー分解能(Mn K線の半値幅)が130eV程度と低いという欠点がある。この性能だと、多くのピークが重なってしまうほか、ピークバックグラウンド比(P/B)、さらには検出限界が低いという欠点にも直結しており、分析精度が低い主要因となっている。「現状では分析精度が低い」という例として、図1に耐熱鋼からのX線スペクトルの一部；微量に添加されたシリコンとタングステンのX線ピークを示す。従来型のSSD検出器では図のように両者を区別することができず、ピーク高さ(P/B)も3と低いため、さらに添加量が少ない微量元素では、ピークがバックグラウンドに埋もれて検出すらできないことがある。

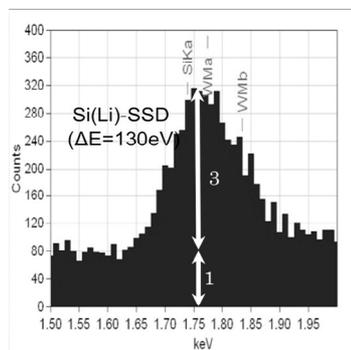


図1 従来のSSDによる耐熱鋼中のシリコンとタングステンのスペクトル。両者が分離できず、かつP/Bが低い。

従来型のSSD検出器は、その検出原理から100eV程度が分解能の限界と言われている。そのため高いエネルギー分解能の実現には、それとは異なる検出原理による検出器の開発が不可欠である。そこで我々は、超伝導遷移端センサ(TES)型マイクロカロリメータを、EDS検出器としてTEMに応用する研究開発を実施し、TEM試料からのX線スペクトルを得ることに成功した。TES型検出器は、超伝導体をその遷移温度(Tc)付近に保持しておき、検出器に入射したX線フォトンエネルギーを吸収することによるわずかな温度変化を検出してX線のエネルギーを測定するものである。

図2に、試作した装置の一部を示す。TES型検出器を100mK以下の極低温で動作させるために、TEMに搭載可能な希釈冷凍機を新たに開発して用いている。TES検出器は写真中[TES]矢印の位置に設置されている。開発したこの検出器により、これまでより一桁以上高い7.6eV(Si K線の半値幅として)

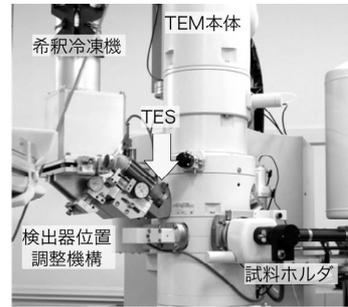


図2 試作したTES型マイクロカロリメータEDS-TEMの外観(一部)

の高いエネルギー分解能を達成している。その例として、開発した検出器で図1と同じ試料を測定したものを図3に示す⁽²⁾。エネルギー分解能(ピーク半値幅)が高いためシリコンとタングステンを明確に区別した測定ができており、両者の組成の定量化が可能になった。さらに、添加量をもっと少なくなりピークが小さくても容易に検出可能である；例えばシリコン量が微小に変化するシリコンの粒界偏析も検出できる。

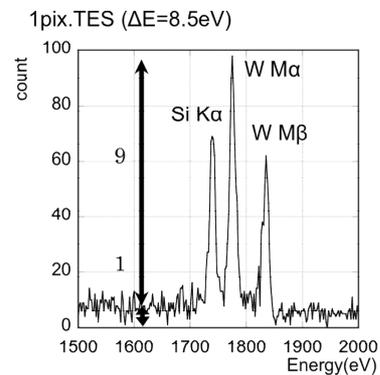


図3 開発したTES型マイクロカロリメータEDSで測定した、図1と同一の耐熱鋼試料からのスペクトル。シリコンとタングステンが明瞭に識別できる。P/BもSSDと比較して向上している。

さらに、図3を図1と比較すると明白なように、バックグラウンドに対するピーク高さの比が上がっている(P/B=9)。このことは、微量元素の定量下限値が向上し、高感度かつ高精度な定量分析が可能になることを意味している。

マイクロカロリメータ検出器を世界で初めてTEMに搭載した上記の分析電子顕微鏡は、TEMでのEDS分析装置としては世界に例のないエネルギー分解能を実現できていたが、東日本大震災により被災し解体した。その後、JST先端計測(要素技術)プロジェクトに採択され、研究開始当初は新しいTES型検出器を製作中であつた。新検出器の組み立てが完了する段階で本研究を開始した。

2. 研究の目的

(1) 研究の目的

本研究開始時に新規に製作していた検出器は、上記した試作機と比較して高い性能を安

定して発揮できるよう種々の新技術を導入したものであったが、ハードウェアの組み立てが終わったのみでは十分な性能を得ることができない。そこで本研究の目的は、新規に開発したマイクロカロリメータ EDS 検出器を、実用に足る TEM 用分析装置とするために改良し、さらにそれを用いて TEM-EDS の高精度組成分析を実現し、実際の組織解析や材料開発等の応用に供するレベルに到達させることである。本研究では、まず TEM に新検出器を搭載して局所領域からの X 線スペクトルを実用的に得るための基礎技術開発を行い、さらにそれらの知見をもとに、微量元素の検出下限値などの論理的根拠や実証、また、実際の応用に耐える定量組成分析手法の構築などを実施する。

(2) 研究期間内の目標

本研究における目標としては、(i) 新たな検出器を稼働させ、正しいスペクトルが得られるようにする「基礎技術検証」の段階、(ii) その特性評価を実施し測定条件を確定する「手法確立」の段階、および、(iii) 実用に供しながら性能を向上させる「応用」の段階の三段階に分けられる。それぞれのステップを一年程度で実施し、最終的には金属材料における微量添加元素の粒界偏析等を、これまでより一桁高い感度で、現実的な時間内に取得できるようにし、応用に供するレベルまで改良することを目標とした。

3. 研究の方法

(1) 開始当初に計画していた「研究の方法」
研究開始当初には、次の三段階の工程で研究を進める計画であった：(i) 新たな検出器を稼働させ、正しいスペクトルが得られるようにする「開発」の段階、(ii) その特性評価を実施し測定条件を確定する「手法確立」の段階、および、(iii) 実用に供しながら性能を向上させる「応用」の段階の三段階に分けて、これまで不可能だったナノ領域の高精度組成分析を実現する。

研究開始当初はそれぞれの段階を一年程度で実施し、最終的には金属材料における微量添加元素の粒界偏析等を、これまでより一桁高い感度で、現実的な時間内に取得できるようにし、応用に供するレベルまで改良する計画であったが、開始後に装置のハードウェア環境を劇的に向上させる機会に恵まれた。その結果、本研究における研究の方法を修正した。主な変更点と修正点を次項に記載する。

(2) 開始以降の装置環境の変化

JST 先端計測(機器開発)プロジェクトの採択

平成 25 年度から 28 年度までの予定で JST 先端計測(機器開発)プロジェクトに採択され、上記した「新型検出器」よりもさらに高性能な検出器の開発に着手した。そのことで、本研究ではハードウェア開発を担う必要がなくなり、より基礎的基盤的な研究に注力す

ることができるようになった。このことで本課題の当初計画を加速する方向に向かうことができた。なお、本研究実施機中は「更に新しい検出器」は完成しないため、検出器そのものは当初想定していた「新しい検出器」をそのまま用いる。(JST 先端計測(機器開発)で製作している検出器は平成 28 年度中の導入を予定している)

新規 STEM の導入

研究開始当初に用いていた電子顕微鏡は、実験機としての動作のみで良かったため、20 年が経過した中古機を用いていた。本研究提案後に新たな走査透過型電子顕微鏡(STEM)の導入が認められ、平成 25 年度中に新 STEM を導入した。このことで実用研究に十分利用可能な電子顕微鏡となった。

装置移設

平成 27 年度上半期に、装置全体の移設を行った。建物だけでなく地区間の移動を伴うもので大掛かりなものであったが、除振や防音に配慮した環境の良い新築の新たな設置室に設置することが可能になった。

上記 3 点はそれぞれ研究期間を圧迫するものではあるが、より性能の高い装置を本研究に用いることができるようになったため、結果的には「装置を実際の研究に応用しながらブラッシュアップする」本研究の加速に繋がるものであった。

(3) 当初計画との対応

開始当初は、平成 25 年度は、「(i) 平成 24 年度に製作が完了する新型検出器を稼働させ、正しいスペクトルが得られるようにする「開発」の段階」として、まずそれを TEM に搭載した状態で稼働させて正しいスペクトルを得るために、TEM と検出器を含めた全体のシステム構築に関する開発を実施する。この段階では、装置のコンフィギュレーションの微調整や、最適なコレクタの製作など、装置設定の修正を行う予定であった。具体的には 1) X 線集光効率の最適化、2) 正しいスペクトルを得るためのアライメント、3) さらに X 線集光効率を上げるためのアイデアの創出と基礎設計、4) 冷凍機の高安定化と振動除去、である。

上の(2) に記したように、新たな STEM 機を導入することになったので、新 STEM 機において最適化した X 線集光の方法を検討した。当初計画では平成 26 年度および 27 年度は、25 年度までに開発および改良した分析電子顕微鏡システムの(ii) 特性評価を実施し測定条件を確定する「手法確立」の段階、および、(iii) 実用に供しながら性能を向上させる「応用」の段階を実施することになっていたが、(ii) は「新たな STEM 機での特性評価および手法確立」となり、(iii) は、新 STEM 機での性能向上と応用とした。

4. 研究成果

以下、年次を追って成果を報告する：

(1) 平成 25 年度

平成 25 年度の当初計画では、TEM に搭載した多ピクセル TES 型 X 線検出器によって正しいスペクトルを得るための開発段階という位置付けであった。しかし、本研究の開始後に i) 開発した検出器を搭載するための新規 STEM の導入、ii) JST 先端計測(機器開発)に採択され更に新しい次世代検出器の開発を開始、という装置環境の変化があった。本研究の基本的な内容に変更はないものの、装置環境変化に伴い、実施スケジュールの変更をより進んだ内容へ修正することとした。装置構成が大幅に変更されて新しくなったが、実施項目自体はほぼ当初計画通りであった。平成 25 年度中盤に新たな STEM (日立ハイテクノロジー製 HD-2700B) を導入し、それま



図 4. JST 先端計測(要素技術)で開発した TES 型 X 線検出器を搭載した、新たに導入した走査透過型電子顕微鏡。

で開発していた TES 検出器を設置した(図 4)。その前段階として、それまで使用していた X 線集光素子を新 STEM に移設し、基礎特性評価を実施した。本研究開始前に設置していた TEM と比較すると入射電子線や試料に対する X 線集光素子の配置は異なるが、新たに STEM 用として設計・製作した X 線集光素子位置調整ステージで正確にアライメントできることを確認した。また、設置する STEM のレンズ周りの機器配置に合わせた集光素子の概念設計を開始した。このように、平成 25 年度には、新たに導入した STEM に検出器を設置した時の基礎特性収集および新たな光学系に対応した X 線集光素子の概念設計を行った。

(2)平成 26 年度

平成 26 年度には、上記した新 STEM に搭載した検出器を正常に稼働させることができていたので、その装置を用いて手法開発を実施した。多素子検出器は別途更に新しい物を開発することとしたので、STEM に検出器を搭載

して特性を測定し手法を構築する目的としては単素子の安定した検出器を用いることとした。以下、本研究で用いた検出器は単素子のものであり、それを利用して実際の材料開発の課題に応用しながら定量化手法の検討などを実施した。また、検出器ステージの高剛性化や検出器の配置に適した試料ホルダの導入などにより、より高い機械的安定性と検出効率の向上を実現した。平成 26 年度には成果の一部はプラハで開催された国際顕微鏡学会議において発表した。

(3)平成 27 年度

平成 27 年度は、新築した実験棟への装置移設を行ったので、新環境での性能評価を軸に実験を進めた。除振や防音に配慮した設計であることから、検出器(の冷凍機)が稼働した状態でどこまで空間分解能が確保できるか、等についての検討を行った。また、一旦解体したので、再組み立ての際にできるだけ簡素化と耐振性能の強化を行った。図 5 は、装置移設後に検出器が稼働した状態で観察した Si [110] の格子像である。冷凍機からの振動が完全に除去できているわけではないが、格子像を観察したまま X 線の測定が行えるレベルまで到達することができた(図 5)。

さらに、装置基礎データ収集と手法構築の実施といった基礎検討を進め、測定条件の最適化や検出下限値の評価を経て、いくつかの実サンプルへの応用を行った。現時点では未発表(投稿中も含む)ではあるが、半導体試料を用いて、ドーブした元素の検出下限値の評価や、未知試料を多く含む鉱物系試料の測定等を行った。前者の場合は高い S/N を活かして、通常(SDD)より一桁低い量の検出下限値を持つことを確認した。また、後者については、通常(SDD)では他元素とピークが重なる微量元素が幾つか含まれていることが明ら

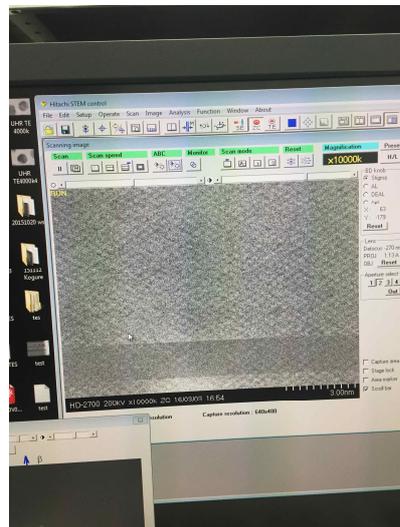


図 5. 冷凍機動作中の格子像観察動画からの抜粋。振動は格子面間隔以下と小さい。

かになった。同様に、粒界偏析の定量化の手法検討も実施中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計2件)

原 徹:「マイクロカロリメータ EDS による STEM での組成分析の高精度化(依頼講演)」日本顕微鏡学会 第39回関東支部講演会 2015年02月28日、工学院大学、新宿

T.Hara, K.Tanaka, K.Maehata, K.Mitsuda, N.Yamasaki, Y.Yamanaka: "Development of an Analytical TEM with a Transition-Edge Sensor type Microcalorimeter EDS detector", 18th. International Microscopy Congress, 2014.09.07-12., International Federation of Society for Microscopy, Prague, Czech Republic

〔図書〕(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

原 徹 (HARA, Toru)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構
表界面構造・物性ユニット電子顕微鏡グループ・主席研究員

研究者番号: 70238161

(2)連携研究者

前畑京介 (MARHATA Keisuke)

国立大学法人 九州大学工学研究院工ネルギー量子工学部門・准教授

研究者番号: 30190317

(3)連携研究者

西田 稔 (NISHIDA Minoru)

国立大学法人 九州大学綜合理工学研究院
融合創造理工学部門・教授

研究者番号: 90183540