

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 31日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560028

研究課題名（和文）TEM-マイクロカロリメータEDSによる高精度分析の実現と金属材料への応用

研究課題名（英文）Development of analytical method with a microcalorimeter-EDS on TEM and its application for metallic materials

研究代表者

原 徹（HARA TORU）

独立行政法人物質・材料研究機構・表面構造・物性ユニット・主幹研究員

研究者番号：70238161

研究成果の概要（和文）：

我々は透過型電子顕微鏡(TEM)でのエネルギー分散型X線分光(EDS)分析の高精度化を目的として、超伝導遷移端型マイクロカロリメータX線検出器を応用したTEM-EDS分析システムを開発してきた。本課題では、本装置を実用的な分析に供するための解析基盤技術の検討を実施するとともに、複雑な組織・組成を持つ金属材料への応用に展開し、偏析や析出などの微小な組成変動を高感度かつ高精度に分析する手法を構築した。

研究成果の概要（英文）：

In order to realize precise compositional analysis, we have developed a new type of X-ray detector for a transmission electron microscope based on a superconductor technology called "Transition-edge sensor". It shows ten-fold higher energy resolution compare to a standard Si(Li)type X-ray detector. In this study, we constructed analytical method suitable for this new detector and applied to some metallic materials. We showed that this detector has very high sensitivity and can detect and analyze very small amount of segregation across the boundary.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：電子顕微鏡、金属組織、X線分光

1. 研究開始当初の背景

我々は透過型電子顕微鏡(TEM)でのエネルギー分散型X線分光(EDS)分析の高精度化を目的として、超伝導遷移端型マイクロカロリメータX線検出器を応用した、TEM-EDS分析システムを開発してきた⁽¹⁾(図1右写真)。本課題の研究開始当初は、マイクロカロリメータ

型検出器のTEMでの動作を実証する最初のステップとして、まずはTEMに検出器を搭載した状態で動作させ、従来型のSi(Li)検出器のエネルギー分解能(130eV)よりも一桁以上高い7.6eVを達成した段階であった。従来型との比較の例を図1(左図)に示す。図1(左図)はシリコンとタングステンの分離の例で、

従来型検出器ではそれらのピークが近く分離できないのに対して、新しく開発した検出器では明瞭に分離できている。しかしその動作検証の段階では、TEMにおいて、ほぼ全元素からのX線ピークを分離した測定が可能であるという、「高精度分析の実現可能性」を示したのみで、超高エネルギー分解能分光器によるスペクトルの解析方法は全く未検討であった。この装置の高いエネルギー分解能により、近接ピークの分離や最小検出限界が向上し、より高精度な組成分析が可能になることが期待されるため、本課題によりその手法を応用した分析の精度等を評価し、実際の材料開発への応用を試みることにした。

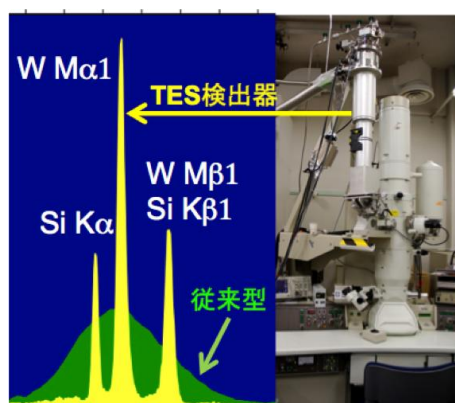


図1. (右写真) 本課題開始時までには開発した、TES型マイクロカロリメータX線検出器を搭載した透過型電子顕微鏡。(左図) シリコン(Si)とタングステン(W)のピーク分離の様子をTES検出器(黄色)と従来型Si(Li)検出器(緑色)とで比較したもの。TES型検出器ではSiとWが明瞭に識別できる。

(1) : 文科省振興費：次世代の電子顕微鏡要素技術の開発、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18-20年度)。成果詳細は次の論文として発表済み：T. Hara, K. Tanaka, K. Maehata, K. Mitsuda, N. Y. Yamasaki, M. Ohsaki, K. Watanabe, X. Yu, T. Ito and Y. Yamanaka : “Microcalorimeter-type energy dispersive X-ray spectrometer for a transmission electron microscope”, *Journal of Electron Microscopy*, 59-1,(2010), 17-26.

2. 研究の目的

本課題では、それまでに開発したマイクロカロリメータ型X線検出器をTEMに搭載した分析装置を実用的な分析に供するための解析基盤技術の検討を実施するとともに、複雑

な組織・組成を持つ金属材料への応用に展開し、偏析や析出などの微小な組成変動の検出と定量化を試み、高感度かつ高精度な微量元素の定量分析手法を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、それまでに構築した装置の基礎特性評価とその試験的応用を主たる目的とし、定量的な分析手法の構築全体を三年間を目処として完成させることを目指した。その初年度である平成22年度は第一段階として装置の基礎特性評価を実施した。平成23年度は第二段階として、標準試料等の組成既知の試料を用いたスペクトルの定量解析手法の構築、さらに実際の材料開発の諸問題に本装置を応用する試みを実施した。特に、平成22年度に得られた装置基礎特性のデータを考慮しながらスペクトルの解析手法を構築した。当初計画ではさらにそれを装置設定等にフィードバックを行い、平成24年度に一般的な応用研究に適用するという計画であった。

4. 研究成果

・平成22年度

平成22年度には、それまでに構築した装置⁽¹⁾の基礎特性評価を実施した。特に、検出効率向上を目的として利用したX線集光素子(ポリキャピラリレンズ)の特性やその調整方法がスペクトル形状に影響することが明確になっていたため、その補正方法を検討する目的で、取得条件を種々変化させたスペクトルを系統的に取得した。それらの測定から、ポリキャピラリレンズに関する実験条件の最適値を求めるとともに、補正項の設定にも目処が立った。

また、TES型マイクロカロリメータX線検出器は、その動作温度や各種の動作パラメータによって、スペクトル形状が変化してしまう。それらの設定値によるスペクトルの変化などのデータを系統的に取得し、検出器動作条件の設定を行った。

しかし、平成22年度末(平成23年3月)に発生した東日本大震災によって、装置が破壊され、使用不能となった。

・平成23年度

上記したように、平成22年度末に、東日本大震災により装置が被災し使用不能になったため、平成23年度は九州大学にある、同種のTES型マイクロカロリメータEDS検出器を装備した走査型電子顕微鏡(SEM-マイクロカロリメータEDS)を利用して実験を継続した(図2)。平成22年度にTEMに搭載した装置で実施した基礎特性評価の結果の数値や条件設定は直接は適用できないが、平成22

年度の結果を考慮した条件設定のもとで、九州大学の協力を仰ぎながら下記の事項を実施した。



図2.九州大学に設置してある、TES型マイクロカロリメータEDSを装備した走査型電子顕微鏡(SEM)の外観。

1. X線ポリキャピラリレンズの特性測定やアライメント方法の改良を実施した。具体的には、X線ポリキャピラリレンズの特性評価の方法や、そのエネルギー依存性を考慮に入れたバックグラウンド除去等について検討した。九州大学にあるSEM-マイクロカロリメータEDS装置は、X線ポリキャピラリレンズは使用しているがそのアライメント調整ができる機構にはなっていないため、実際には応用まではおこなっていないが、顕微鏡外(大気中)で測定を行える治具を製作し、マイクロカロリメータ検出器でなく、一般的なSDD検出器を用いた実験を行った。
2. スペクトル形状の特長を定量的に理解するために、これまで取得したスペクトルを精査し、本検出器の最小検出限界に関する知見を得た。
3. SEM-マイクロカロリメータEDSシステムはSDD型半導体検出器も併設されているため、異なる検出器で同時に測定を行い、それぞれの特性の違いを考察した。

これらの実験より得られた知見をまとめ、平成24年5月の日本顕微鏡学会第68回学術講演会において口頭発表を行った(学会発表の欄に記載済)。

・平成24年度

平成24年度は下記項目を実施した。

1. 平成23年度に一部実施したX線ポリキャピラリレンズの特性測定を詳細にわたって実施した。平成23年度に購入した微動ステージを用い、X線ポリキャピラリレンズを微小量移動させながらレンズの焦点のエネルギー依存性などを自動測定する装置を構築し、スペクトルの定量化に必要な伝送特性を把握するための測定を実施した。

2. これまでに開発してきたTEMに新検出器を搭載した現有装置は震災での損傷から復帰できず引き続き修理中であり、新たなデータを得ることができなかった。そのため、九州大学に設置してあるSEMに新検出器を搭載した装置を活用し、金属材料中の微量添加元素の粒界偏析の測定や検出下限値の評価等を実施した。その装置は、当方の現有機とは異なるデザインのX線ポリキャピラリレンズを用いているため、直接的なスペクトルの定量解析は実施していないが、装置固有のX線ポリキャピラリレンズの伝送特性を測定し直すことによって解析が可能であることを示した。

・研究成果の例：

九州大学に設置してある、TES型マイクロカロリメータX線検出器をSEMに搭載した分析電子顕微鏡(図2)を用いて、定量下限値等を評価した例を次に示す。

図3は、Al-0.1at.%Si合金の分析を行った例である。図3(a)は、従来型のEDS検出器(シリコンドリフト検出器；SDD)で、結晶粒界付近の分析をした例、(b)は同様に結晶粒界付近をTES型X線検出器で分析した例、(c)は、結晶粒内をTES型X線検出器で分析を実施した例である。すべて加速電圧は5kV、プローブ電流は5nAで測定を行った。(a)と(b)、(c)は、測定時間がそれぞれ300秒、600秒である。図はすべてアルミのK α 線のピーク強度を1として規格化して表示してある。

(それぞれの図中のグラフは、シリコンK α 付近の拡大図であり、縦軸はカウント数で表している)

まず、(a)を見ると、シリコンのピークは結晶粒界付近においても明瞭には現れていないことがわかる。それに対して、同じ箇所をTES型検出器で分析した(b)においては、シリコンは明瞭に測定できている。さらに、TES型検出器で結晶粒内を分析した(c)においてもシリコンは検出できており、(b)より少なく、粒界偏析を起こしていることも確認できる。他の特筆すべき特長として、TES型検出器ではピーク-バックグラウンド比(P/B)が高いことが挙げられる。

これらの図をもとに、統計的に解析すると、(b)ではシリコンが0.29%、(c)では0.13%と

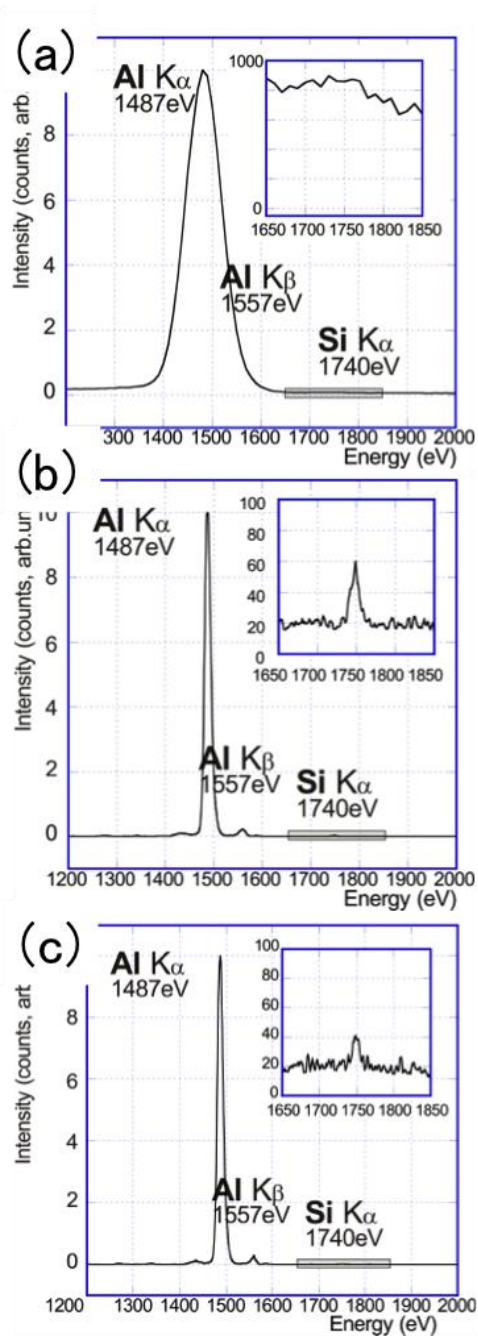


図3. 通常型 Si(Li) 検出器と TES 型 EDS-SEM によって取得したスペクトルの比較。試料は Al-0.1at.%Si。(a)は従来型 (SDD) 検出器を用いて結晶粒界付近から得たスペクトル。(b)は、(a)と同じ場所 (結晶粒界付近) から TES 型検出器を用いて得たスペクトル。(c)は結晶粒内から TES 型検出器で得たスペクトル。それぞれの図中のグラフはシリコンの K α 付近の拡大図。

計算できた (配合組成は 0.1at.%Si である。それとの数字の不整合については、材料作製プロセスも含めて検討中)。

さらに、測定時の 1チャンネル当たりのエネルギー幅やカウント数等を最適化することによって、検出下限値として 0.025at.%Si までは検出可能という結果が得られた。

従来型 Si(Li) 検出器や SDD 検出器では検出できない微量な添加元素の結晶粒界での偏析を測定できることがこれらの測定から明確になった。

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 1 件)

1. 原 徹、田中啓一、前畑京介、満田和久：「透過型電子顕微鏡の組成分析への超伝導遷移端センサの応用」、応用物理、81-2、(2012)、139-142.、(査読有)。

[学会発表] (計 1 件)

1. 原 徹、澤田浩太、井 誠一郎、田中啓一、大柿真毅、松村 晶、椎山謙一、藤 昇一：「マイクロカロリメータ型 EDS による金属材料中の微量添加元素の検出下限値の評価」、日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会 (茨城県つくば市)、平成 24 年 5 月 1 6 日。

[図書] (計 1 件)

1. 原 徹：物質・材料研究機構 監修、環境・エネルギー材料ハンドブック、2012. オーム社、うち、技術編第二章 1、「電子線による EDS 分析」 pp.682-692.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原 徹 (HARA Toru)

独立行政法人物質・材料研究機構、・表界面構造・物性ユニット・主幹研究員

研究者番号：70238161

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし