

# SEM 用標準試料の 作製とその評価



H. Sugiyama

化学工学系技術室

# SEM 用標準試料の作製とその評価

物質化学工学科 杉山 博則

1. 緒言

工学部物質化学工学科化学工学コースは、研究用として電界放出形走査電子顕微鏡(図1) を保有しており、表面観察、構造解析および組成分析の各分野で有効利用されている。また、 工学部物質化学工学科所属の研究室に限らず、他学科の研究室の利用もあり、走査電子顕微 鏡の利用件数は近年増加傾向にある。(図2)

現在、当学科で管理している電子顕微鏡は、導入から12年ほど経過している。そのため、 経年によるパフォーマンスの低下や操作をパソコン制御で行うことができないなど多くの難 点を抱えている。このような状況下で電子顕微鏡のパフォーマンスの維持してく事や、トラ ブル発生時に問題点を把握し対応できる態勢を整えておく事は重要である。また、研究をサ

ポートする上で的確な操作法のアドバ イスを行える状態を準備しておくこと も必要である。

そこで、日々のメンテナンスや機器的 なトラブルを把握するために用いる標 準試料を作製した。作製した標準試料を 用いて二次電子像、反射電子像および EDSによる元素分析を行い、標準試料の メンテナンス用途に対する適合性の評 価と電子顕微鏡の基本性能を再評価し たので報告する。



#### 図1 電界放出形走查電子顕微鏡



図2 予約件数の年推移 (平成 19 年度は 10 月までの集計)

## 2. 電子顕微鏡について

化学工学コースで管理する電界放出形走査電子顕微鏡は、株式会社日立ハイテクノロジー ズ製 S-4500 形電界放出形走査電子顕微鏡である。表1に仕様を示した。本機の特長は冷陰極 電界放出形電子銃にある。図3は電界放出形電子銃の構造を示した図である。細いタングス テン線にタングステン単結晶が取り付けられている。また、その先端は100nm 程度の太さに 形成されている(これをエミッタと呼ぶ)。これに対向した位置に2枚の金属板(電極)が置か れており、一枚目の金属板に数 kV の電圧を印加すると、トンネル効果により、タングステン 単結晶から電子が放出される。金属板の中央に穴をあけると放出された電子が流れ出すので、 2枚目の金属板に電圧を印加することで、

電子を加速し、所定のエネルギーをもつ電 子線を得ることができる。電界放出を起こ すためにはエミッタの先端は清浄でなけれ ばならないので 10<sup>-8</sup>Pa 程度の超高真空中 におく必要がある。放出された電子線はあ たかも、5 - 10nmの大きさの電子源から放 出されたように振舞うので、高分解能像を 得ることができる。また、電子線放出に加 熱を行わないため、電子線のエネルギーの ばらつきが少ないのも特徴である。表 2 に 電界放出形電子銃を含めた各種電子銃の特 徴を示す。



機種		走查電子顕微鏡 S-4500 形		
分解能		1.5nm(加速電圧15kV WD=4mm)		
		4.0nm(加速電圧 1kV WD=3mm)		
倍率		× 50 - × 500,000		
電子工学系	電子銃	冷陰極電界放出形電子銃		
	加速電圧	0.5 - 30kV		
	レンズ系	3段電磁レンズ縮小方式		
	対物レンズ絞り	可動絞り		
	非点補正コイル	電磁方式		
	走査コイル	2 段電磁偏向方式		

# 表1 電子顕微鏡仕様1

	熱電子銃		電田地山電乙統	ショットキー
	タングステン	LaB <sub>6</sub>	电乔放山电丁式	電子銃
光源サイズ	15 - 20µm	10 µ m	5 - 10nm	15 - 20nm
エネルギー幅 ( eV )	3 - 4	2 - 3	0.3	0.7 - 1
寿命	50h	500h	数年	1-2 年
陰極温度(K)	2800	1900	300	1800
電流変動(1時間当たり)	< 1%	< 2 %	> 10%	< 1 %

表2 各種電子銃の特徴<sup>2</sup>

3. 元素分析について 2,3

物質に電子が入射したときに放出される蛍光 X 線を検出することで元素分析を行うことが できる。図4に蛍光 X 線の発生原理を示す。入射電子によって内殻の電子が弾き飛ばされ、 空位となった軌道を外殻の電子が埋めると、差のエネルギーをもった X 線が発生する。この X 線が蛍光 X 線と呼ばれる。蛍光 X 線は元素特有のエネルギー(波長)を持つため、元素分 析に利用される。K 殻の電子が励起されて発生する蛍光 X 線を K 線とよび、L 殻、M 殻の場 合をそれぞれ L 線、M 線と呼ぶ。蛍光 X 線のエネルギーは、重元素(陽子数が多い)ほど大 きくなり、励起するのには高いエネルギーをもつ入射電子が必要になる。

SEM での元素分析法のほとんどは、エネルギー分散形 X 線分光器を使った X 線分光法であ る。エネルギー分散 X 線分光法(Energy Dispersive X-Ray Spectrometry: EDS)はひとつ の分光器で <sup>5</sup>B ~ <sup>92</sup>U までの全元素を分析することができ、容易に多元素を同時分析すること が可能である。しかし、得られるスペクトルはバックグラウンドが高く、検出感度が低い事 やエネルギー幅が広く、ピークの重なりが多くなるなどの弱点もある。よって、EDS は試料 の概観をつかむような分析に用いられる。より、高精度が要求されるような元素分析には、 大きなプロープ電流を必要とするが、波長分散 X 線分光法(Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry: WDS)などが利用される。



# 4.標準試料作製方法

2-1 ポリスチレン微粒子標準試料の作製

良好な二次電子像を得るために必要な非点収差(スティグマ)の調節や日常の整備をする ためにJSR株式会社製STADEXを用いてポリスチレン粒子標準試料を作製した。粒径0.10、 0.50、1.0 および2.0µmのポリスチレン粒子を用いた。ポリスチレン粒子懸濁液を10倍程度 に水で薄めた希釈ポリスチレン懸濁液を作製し試料液とした。板厚1.0mm×幅10mm×長さ 10mmのステンレス鋼板を試料基板として用いた。試料基板上に試料液を1-2滴滴下したの ち、過剰分を取除いた。その後、ステンレス鋼板をドライヤーにて穏やかに加熱し、乾燥さ せた。さらに、導電性を高めるため、日立E-1030イオンスパッタリング装置を用いて、金 をターゲット金属としてスパッタリングを行った。スパッタリングは、チャンバー内真空度 6.0Pa、電流値15mA、スパッタ時間5分の条件で行った。金スパッタリングの特性より、金 の膜厚は約57nmと算出された。

2-2 ペレット状金属試料の作製

反射電子像とエネルギー分散形 X 線分析装置の定性分析マッピング像を得るための標準試料として、粒径 10 - 100 µm の数種類の金属粉末を用いた試料を作製した。金属粉末として、Co、Ni、Cu、Mo、Sn および W を用いた。表 3 に、ペレット状金属試料の各金属粉末の含有量と含有割合を示す。金属粉末を均一になるように混合した。その後、600kg/cm<sup>2</sup>の圧力で15 分間圧縮成型しペレット状にした。図 5 はペレット状金属試料の写真である。圧縮成型後試料の直径は約 10mm、厚さは約 2mm であった。

10		並同日日里C的日
元素	含有量 / mg	含有割合 / wt%
Co	43.3	3.0
Ni	43.2	3.0
Cu	1051.0	72.5
Mo	78.7	5.4
Sn	148.8	10.3
W	84.9	5.9





図5 ペレット状金属試料

## 5. 観察結果および考察

5-1 ポリスチレン微粒子標準試料

二次電子像の撮影を行った。試料に電子が入射し たときに、試料を構成する原子の価電子が放出され たものが二次電子である。二次電子は、エネルギー が極めて小さいため、試料の奥深い場所で生成され たものは試料中に吸収されてしまう。このため、試 料の極表面で生成されたものだけが試料外に放出 される。このため、二次電子像は表面の状態に敏感 な画像となる。図6は粒径2µmのポリスチレン粒 子標準試料である。得られた画像の状態は良好であ った。また、ポリスチレン粒子が大規模に凝集を起 している部分もなく適度に分散しているのを確認 することがで、容易に粒子を探すことが可能であっ た。さらに、二次電子像観察中は、チャージアップ を起すことはなかった。



図6 粒径2µmのポリスチレン粒子

ポリスチレン粒子の形状は球形であり出力画像

に歪みがないことを確認することができた。また、ポリスチレン粒子の大きさと画面右下に 表示されるスケールが一致していることから表示されている画像と実物との間に差がなく、 機器的に良好なパフォーマンスを保っていることを確認した。

図7に倍率15000倍で観察した1µmおよび2µmのポリスチレン粒子を示す。3個の粒子が凝集している様子を確認できた。粒子表面の様子がよく観察でき、金スパッタリングにより表面が荒くなった様子が確認された。図8は倍率35000倍で観察した粒径1µmのポリスチレン粒子の二次電子像である。粒子表面は滑らかではなく、50-80nmの凹凸を確認することができた。また、ポリスチレン粒子の周囲にスパッタされた金と思われる十数ナノサイズの微粒子を確認することができた。



図7 粒径1および2µmの ポリスチレン粒子



図8 粒径1µmのポリスチレン粒子

図9は倍率3万倍で観察した粒径500nmのポリスチレン粒子である。7個の粒子が六角形 を形成している様子を確認することができた。同じサイズの粒子の大半は、3-6個程度にま とまって存在していた。図10は倍率15万倍で観察した粒径500nmのポリスチレン粒子であ る。粒子の輪郭が毛羽立ったような二次電子像が得られた。これは、SEM 鏡体周囲に設置し てあるロータリーポンプ、コンプレッサーや循環水による振動の影響を受けているものと考 えられる。試料室内での試料ホルダーの固定方法や試料微動装置のロック等、振動の影響を 低減させるための対策を講じる必要がある。



図 9 粒径 500nm のポリスチレン粒子



図 10 粒径 500nm のポリスチレン粒子

図 11 は粒径 100nm のポリスチレン粒子である。スパッタリングされた金の量が多いため、 厚い金膜に粒子が覆われている様子が確認された。試料の凹凸に合わせて、金のスパッタ量 を調節する必要がある。今回、スパッタされた金の膜厚は金のスパッタリング特性より、約 57nm と算出されている。100nm のポリスチレン粒子にとって約 57nm の金膜は、非常に厚 く、粒子の観察を困難にするということが分かった。しかし、粒径 500nm のポリスチレン粒

子が良好に観察されていることから、ス パッタ成膜による金属の膜厚を試料サ イズの10分の一程度に調節することで 良好な画像を得られると考えられる。こ れらの結果よりナノオーダーサイズの 粒子を観察する際には、スパッタ成膜す る金属の膜厚に注意して試料を調節す る必要があることを認識できた。さらに、 観察目的物質のサイズの10分の一程度 を成膜量の目安とすることで良好な画 像を得られることが分かった。



図 11 粒径 100nm のポリスチレン粒子

## 5-2 ペレット状金属試料

ペレット状金属試料を用いて反射電子像と 二次電子像を観察し、画像の差について検討し た。反射電子は、入射電子が試料中で散乱して いく過程で後方の散乱し、試料表面から再び放 出されたもので、後方散乱電子とも呼ばれる。 二次電子に比べて高いエネルギーをもってい るので、比較的試料の奥からの情報を持ってい る。図12はペレット状金属試料の同じ位置に おける(a) 二次電子像 (b) 反射電子凹凸像 (c) 反射電子組成像である。反射電子像は二次 電子像と反射電子像とでは、出力される画像に 明らかな差が認められた。二次電子像では、立 体感に乏しい画像が得られたのに対して反射 電子像では、より立体感をもつ画像が得られた。 反射電子は鏡面反射方向に強い強度を持つ性 質があるため、二次電子像では捉えることがで きない試料表面の滑らかな凹凸を感度良く観 察することができる。また、試料の組成に対し ても敏感であるため、同じ反射電子像でも観察 モードを変更することで、凹凸像と組成像の2 種類の画像を得ることができる。図 12(b)およ び(c)は、反射電子凹凸像および反射電子組成 像である。組成像では、滑らかな凹凸は無くな ってしまう代わりに、凹凸像では見られなかっ た、物質ごとのコントラストや明るさの違いが 認められた。反射電子の強度は試料を構成する 物質の元素番号に依存し、原子番号が大きいほ ど、強度は強くなる。すなわち、重い元素で構 成されている部分ほど、明るい画像となる。図 12(c)の反射電子組成像から、最も白い部分が



図 12(a) 二次電子像



図 12(b) 反射電子凹凸像



図 12(c) 反射電子組成像

Sn またはWで構成されていると考えられる。しかし、元素を同定するためには画像の明るさやコントラストの違いだけでは不十分であり、他の分析方法と組み合わせて行う必要がある。

反射電子は二次電子とは異なる情報を持っているため、得られる画像には大きな違いがみ られる。特に、構成している物質の組成や凹凸を観察する目的には二次電子像より適してい ると考えられる。

日立 S-4500 形走査電子顕微鏡に備え 付けてある HORIBA 社製エネルギー分 散形 X 線分析装置(EMAX-5770W)を 用いて元素分析を行った。 図 13 はペレ ット状金属試料の(a)二次電子像および (b)二次電子像と同じ位置の EDS マッピ ング像である。蛍光 X 線を発生させるた めに高いエネルギーを必要とするため、 加速電圧を 25kV に変更して行った。本 来、エネルギー分散形 X 線分析装置の分 析によって得られる画像は、単一元素の 分布のみである。よって、図 13(b)は、画 像処理ソフトにより、各元素のマッピン グ画像を重ね合わせて再構成した画像で ある。なお、図 13(b)を作成するために用 いたソフトは、Excel 2007 である。二次 電子像とマッピング画像との間に良い一 致を確認することができ、元素分析に十 分耐えられる性能があることが確認され た。EDS は検出感度が低く、エネルギー 分解能も高くないため、良好なマッピン グ画像を得るためには、分析を行う元素 については数%含まれている必要がある。 良好なマッピング画像を得られたことか



図 13(b) ペレット状試料 EDS マッピング像

ら、作製した試料の元素割合は EDS を行う上では最適なものであったといえる。

今回は二次電子像とマッピング像の比較を行い、二次電子像とマッピング像との間に良い 一致を確認することができた。今後、定性分析の信頼性を確認するため、反射電子組成像と EDS マッピング像の比較や画像の重ね合わせ方法について検討し、SEM の分析能力を高める 工夫をする必要がある。また、定性分析以外の定量分析や線分析などについて、効果的な分 析方法を検討してその性能を検討していきたいと思う。

今回はペレット状に圧縮成型した金属試料を用いて反射電子像を観察した。その結果、反 射電子像の試料組成や凹凸等に対する有効性を見出すことができた。今後は、より結晶性の 高い試料を用いた反射電子像観察を行い、金属材料等の分野で SEM を活用できる態勢を整え たいと考えている。

# 6.まとめ

今回作製したポリスチレン微粒子標準試料の分散状態は良好であり、これを用いることで、 日常の整備を行うことができることが確認された。特に、粒径1µm-2µmのポリスチレン 粒子の画像状態は良く、以後SEMの整備に役立てたいと思う。また、鏡体周囲に設置してあ るロータリーポンプ、コンプレッサーおよび冷却水循環装置から振動を拾ってしまうため、 倍率を高くするほど解像力が低下してしまう事が分かった。振動を低減させ、15万-30万倍 程度の画像を保証できるように対策を講じる必要がある。また、導電性を得るための前処理 として金属スパッタリングを行い試料表面上に金属膜を形成している。その際に試料サイズ の10分の一程度に膜厚を調節することで、良好な画像を得ることが分かった。これにより、 スパッタする金属の成膜量の目安を知ることができた。

ペレット状試料の観察から反射電子像と二次電子像に明確な違いが明らかとなり、反射電 子像は、二次電子像に比べ滑らかな凹凸や組成の違いを観察する目的に対して有効であると いうことが分かった。利用者に対して、反射電子像と二次電子像の違いについて情報公開し、 観察目的によって使い分けることを勧めていきたいと考えている。

今回作製した試料を分析したことで S-4500 形走査電子顕微鏡に備え付けてある HORIBA 社製エネルギー分散形 X 線分析装置 (EMAX-5770W)の性能を確かめることができた。今後 は、この装置についてさらに応用的な分析方法の性能を検討していきたいと思う。

今後は、新たな試料を作製して反射電子像の金属材料や無機材料の分野での有効性を検討 したいと考えている。

### 7.参考文献

1 株式会社 日立製作所: S-4500 形 走查電子顕微鏡取扱説明書

- 2 JEOL: SEM を使うための基礎知識
- 3 奥 健夫:これならわかる電子顕微鏡