

EDX 真空隔離膜の油汚染による分析値の信頼性低下について

荒井 重勇、吉田 幸秀、(森田 千明)
分析・物質技術系

1. はじめに

電子顕微鏡で試料を観察する場合、入射電子が試料を構成する原子と衝突し入射電子が散乱されることを利用して像観察を行う。また、試料中を通過した電子は試料を構成する原子の内殻電子を励起し、構成原子固有のX線(特性X線)を放出させる。この特性X線の波長やエネルギーの違いを検出することで試料中の元素組成分析ができる。これはエネルギー分散型分光法 EDX あるいは EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) と呼ばれ、他の電子顕微鏡の元素分析手法 WDS(Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy)や EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)と比較して、計測が比較的簡単でしかも信頼性が高いため走査電子顕微鏡(SEM)のみならず透過型電子顕微鏡(TEM)にも多用されている。

2. 研修目的

EDX のX線検出部は液体窒素により低温に保持することで電気雑音の減少が図られている(図1参照)。また、電子顕微鏡内は常に高真空に保持されている。この真空保持と断熱を図るため、EDX 検出部の先端に Window と称される「非常に薄い特殊な真空隔離膜」を使用しているタイプが一般に使われている。しかしながら、液体窒素からの伝導熱で電子顕微鏡本体よりこの Window 自身の温度も低くなり、電子顕微鏡の真空排気装置に使用されている油脂類が、その表面に付着する可能性がある。本来、EDX は軽元素(ホウ素~ナトリウム付近、エネルギー値で 1keV 以下。それより軽い元素は検出不可)から発生する特性X線はエネルギーが弱いため Window に吸収されやすい性質がある。Window に油が付着するとその見かけ上の膜厚が厚くなり、その結果、低エネルギー側の特性X線(1keV 以下)のカウント数が減少するため、定量分析値の信頼性が低下する。本研修では、この EDX に使用されている Window が長期間真空排気に曝された場合、元素分析結果にどのような影響を及ぼすかの調査を目的とした。

3. 実験装置

実験装置には加速電圧 200kV の透過型電子顕微鏡日立 H-800 型に付属した KeveX 社製の EDX を用いた。観察は 200kV、TEM モード、スポットサイズ 0.2 μ の条件で行い、EDX ソフトは KVEX DELTA Quantex Ver.6 を使用した。

本電子顕微鏡は、真空排気に油拡散ポンプ(DP)を使用しているため、Window は DP オイルによる汚染を受ける。前回 Window

の真空油除去を行ってから1年半の間、連続真空排気し、

2003年秋にクリーニング作業を行った。その前後のデータから汚染状況を調査した。

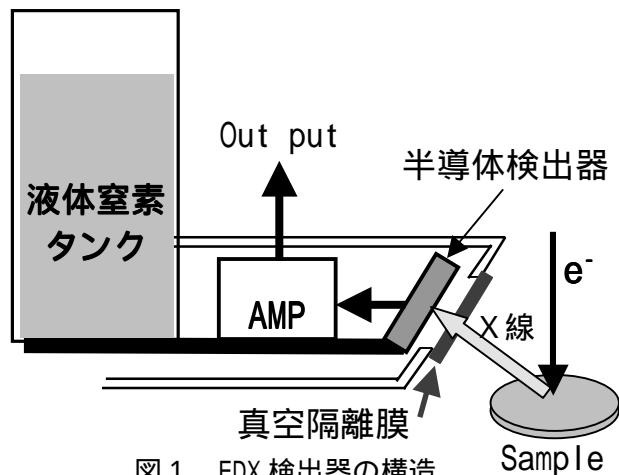


図1 EDX 検出器の構造

3.1 特性X線検出器の構造

特性X線検出部は図1に示したような構造をもつ。検出器先端にはシリコン半導体を用いられていて、真空隔離膜であるWindowを通過した特性X線は、そのエネルギーに対応した電子-正孔対を検出器内部に形成する。その対の数に比例した大きさの電流パルスが検出器両端の電極に発生する。このパルス電流を液体窒素で冷却したアンプにより増幅した後、電気信号として出力させ、多重波高分析器MCA(Multichannel Analyzer)でエネルギー別に選別すると、図2に示したようなスペクトルとして画面に表示される。

検出器先端のWindowの種類には、金属Beを使用したBr型(Ne以上検出可能)より軽元素の検出が可能な非常に薄い有機膜でできたUTW型(Ultra Thin Window)と、窓材がない型がある。窓材がない型やUTW型は、Be型よりX線検出効率が優れ、ホウ素以上の元素分析が可能である。今回の研修にはこのUTW型のEDX装置を用いた。

3.2 Window 汚染状況の計測法

図2はGaAsの特性X線で、今回Windowのクリーニングを行った前後のスペクトルである。図2(a)は、前回クリーニングを行ってから1年半経過したスペクトルであり、(b)はWindowをクリーニング直後に、同じサンプルを計測した結果である。

GaAsは、GaのK線が9.24keV、L線が1.10keV、AsのK線が10.53keV、L線が1.28keVに生じる。図2において、1keV付近のGa L線とAs L線のピーク値は、10keV付近のそれぞれのK線のピーク値と比較すると明らかに、クリーニング直後の方のカウント数が多い。

すなわち、10keV付近のような高エネルギー側の特性X線は影響を受けないが、低エネルギー側のX線はエネルギーが弱くWindow等による吸収を本来受けやすいため、Windowが油汚染されるとその影響をダイレクトに受けてしまう。

このWindowの油汚染による影響を簡単に定量化するため、以下の方法をとった。

(1) Windowの油汚染の影響を受けない高エネルギー側の特性X線スペクトル中の、ピーク半値幅内(FWHM)に含まれるカウント数を合計した値(N_H)と、影響を受ける可能性のある低エネルギー側のカウント数の合計数(N_L)からその強度比(N_L/N_H)を求める。

(2) 次に、Windowのクリーニング前と後でその強度比の変化を求め、Windowが清浄な場合(クリーニング直後)と、汚染を受けている場合(クリーニング前)の比較を行う。

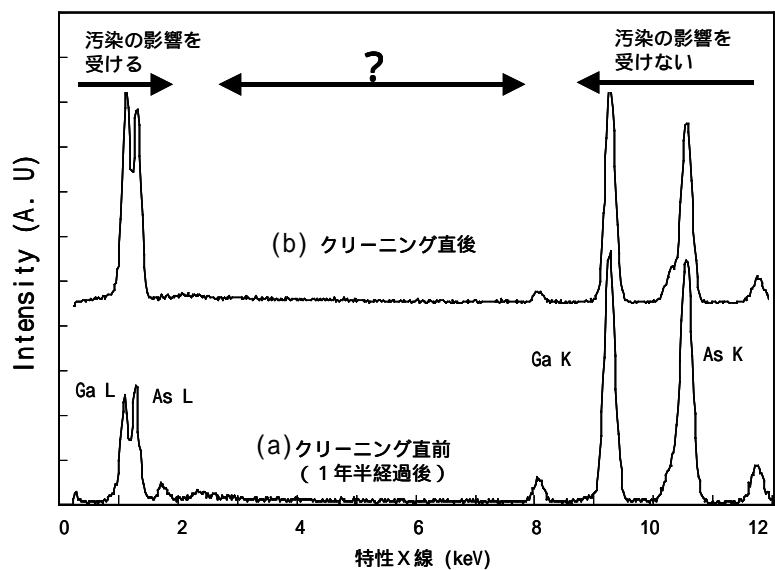


図2 GaAsの特性X線スペクトル

低エネルギー側にGaとAsのL線、高エネルギー側にそれぞれのK線が発生する。(a)はWindowのクリーニング前、(b)はクリーニング後のスペクトル

図3にこの半導体材料 GaAs の特性X線 K 線と L 線の強度比 (I_L/I_K) を、1年半にわたり測定した結果を示す。Ga の L / K の強度比はクリーニング前が 0.91、後が 0.30 であり、感度がおよそ 1/3 に減衰していた。また、As の L / K の強度比は、クリーニング前が 1.10、後が 0.55 で感度が 1/2 に減衰していた。しかしながら、どのエネルギー範囲まで油汚染による影響が及ぶかは、図2と3だけでは不明である。

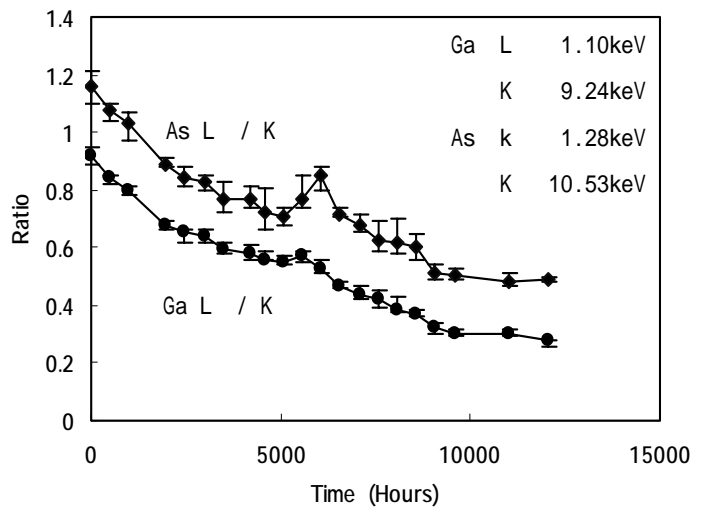


図3 GaAs の特性X線強度比 (L / K) の連続真空排気による時間変化

そこで、EDX の Window が真空排気による油汚染の影響を受けるエネルギー範囲を明らかにするため、このような Window による X 線の吸収を受けない高エネルギー側と、影響を受ける可能性のある低エネルギー側の両方の特性 X 線が発生する何種類かの標準試料を選定し、クリーニング前後の I_L/I_K 値を調査した。標準試料は入手しやすくかつ廃棄も簡単なハロゲン化物の中から選んだ。

4 . 実験結果と考察

4 . 1 臭化カリウムの特性 X 線

図4に示したように、臭化カリウム (KBr) は、Br の K が Window の影響を受けない 11.91keV に、低エネルギー側の 1.48keV には L が生じ、また K の L が 3.31keV にある。この Br K を基準として、Br L /Br K と、K K /Br K のクリーニング前後の強度比を調べた。

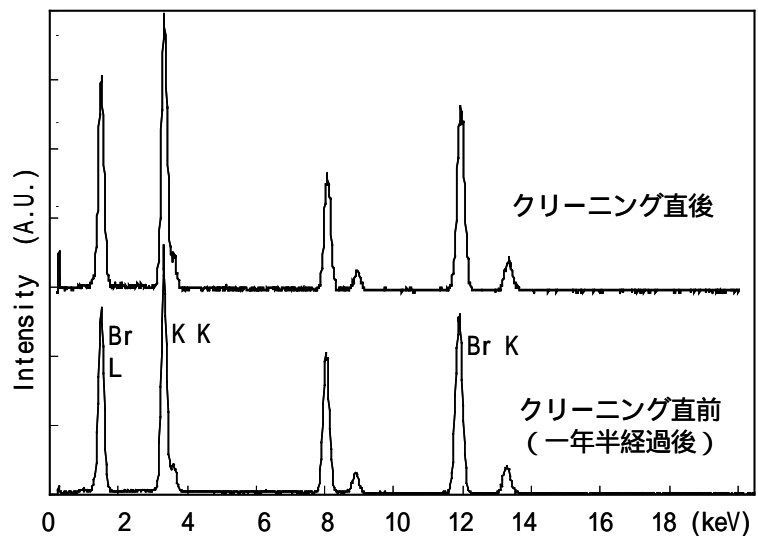


図4 KBr 特性X線スペクトル

K K /Br K の強度比は、クリーニング前が 1.13 ± 0.03 、後が 1.10 ± 0.05 (参考値: 定量元素分析値 K:Br=50:50 atomic%) であった。このことから K の K 線が存在する

3.3keV 付近の特性 X 線は Window の油汚染による影響を受けないことが判明した。それに対し、Br L /Br K の強度比はクリーニング前が 0.76 ± 0.03 、後が 0.89 ± 0.03 であり、Br の L 線が存在する 1.5keV 付近は油の汚染により感度が 85%程度低下していた。

4.2 塩化カルシウムの特性X線

図5は塩化カルシウム(CaCl_2)の特性X線スペクトルであり、Ca K線は3.89keV、ClのK線は2.62keVに生ずる。CaのK線はKのL3.31keVより高エネルギー側にあり、Windowの汚染の影響を受けないことが4.1節で行った結果より判明している。このCaのK線を基準として2.6keVにあるClのK線の減衰率を調べた。その結果、Cl K /Ca K

の強度比は、クリーニング前が 1.88 ± 0.03 、クリーニング後が 1.89 ± 0.02 (参考値: 定量元素分析値 $\text{Ca}:\text{Cl}=33:67$ atomic%)であった。すなわち、ClのK線が存在する2.6keV付近の特性X線は油汚染による影響を受けない。

4.3 塩化アルミニウムの特性X線

図6に塩化アルミニウム(AlCl_3)の特性X線スペクトルを示す。Al K線は1.49keV (Br L とほぼ等しい値)にある。4.2節よりCl K線はWindowの影響を受けない領域にあることが判明したので、このCl K

線を基準としてAl K線の減衰率を調べた。その結果、Al K /Cl Kの強度比は、クリーニング前が 0.29 ± 0.08 、クリーニング後が 0.35 ± 0.07 で83%程度減衰していた。

この試料の定量元素分析結果はクリーニング前が $\text{Al}:\text{Cl}=21:79$ 、クリーニング後 $\text{Al}:\text{Cl}=26:74$ atomic%であった。定量分析値は通常数%の誤差があることを考慮すると、1.5keV付近の特性X線は確かにWindowの油汚染の影響を受けるが、その影響はそれほど大きくない。

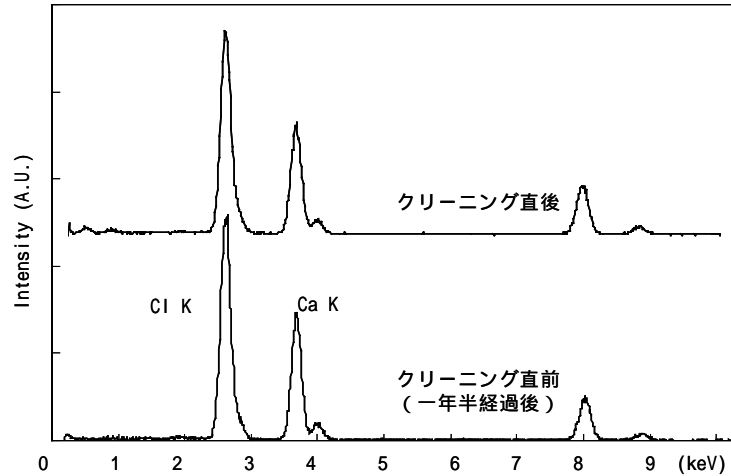


図5 CaCl_2 の特性X線スペクトル

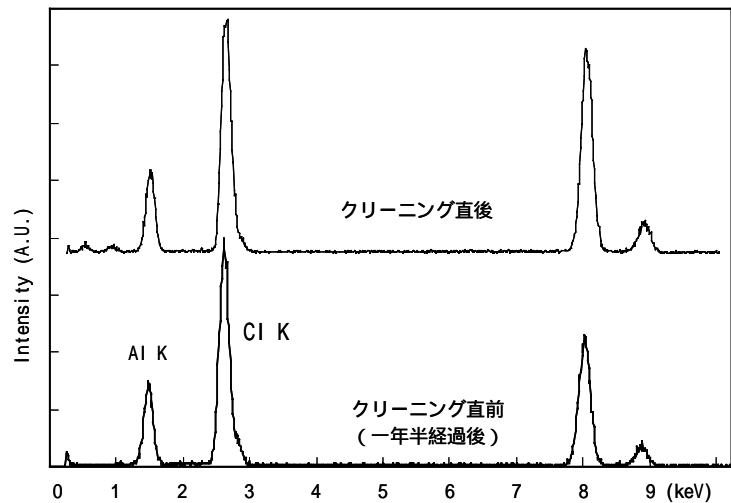


図6 AlCl_3 の特性X線スペクトル

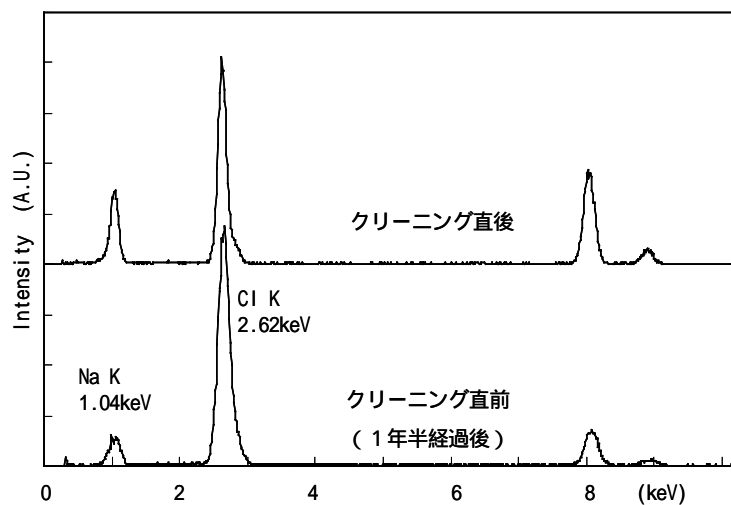


図7 NaCl の特性X線スペクトル

4.4 塩化ナトリウムの特性X線

図7に塩化ナトリウム(NaCl)の特性X線スペクトルを示す。Na K 線は1.04keVにあり、Na K /Cl K の強度比は、クリーニング前が 0.09 ± 0.02 、クリーニング後が 0.36 ± 0.02 で25%程度まで強度比(I_L/I_H)が減衰していた。

また、定量元素分析結果はクリーニング前が Na:Cl=12:82、クリーニング後は 49:51 atomic% という値になった。(Window クリーニング後の強度比が Na:Cl 1:2 であるにもかかわらず、定量分析結果がほぼ 1:1 になるのは、定量分析計算の過程でX線吸収係数(k ファクター)等による補正のため)。

この塩化ナトリウムを試料として、他の電子顕微鏡を用いて同様に分析を行った。

図8に300kV透過型電子顕微鏡(日立H-9000NAR、KEVEX社製EDX使用)で得られたスペクトルを示す。この電子顕微鏡は約7年間 Window のクリーニングを行っていないが、Na K /Cl K の強度比は今回用いたH-800型電子顕微鏡のクリーニング直後の清浄な状態とほぼ等しい値であった。

すなわち、H-9000NARは真空排気に油拡散ポンプではなく、オイルフリーのイオンポンプ(IP)とターボモレキュラポンプ(TMP)を使用しているため、長期間連続真空排気を行っても、EDXのWindowは真空油汚染の影響をほとんど受けないことが判明した。

図9は40kV走査型電子顕微鏡(トプコンJS130C、HORIBA社製EDX使用)を用いて、加速電圧20kVで塩化ナトリウムから得られたスペクトルを示す。この電子顕微鏡は、H-800と同様に真空排気装置に油拡散ポンプを使用しているが、NaとClのピーク強度はほぼ等しい値になっている。透過型電子顕微鏡と走査型電子顕微鏡ではEDX検出器が異なり、走査型電子顕微鏡は低エネルギー側の特性X線の検出感度が透過型電子顕微鏡より優れていると思われる。

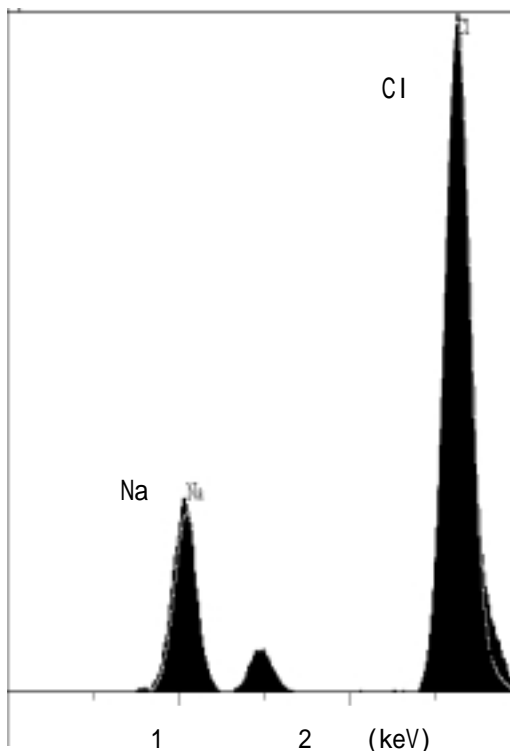


図8 加速電圧300kV H-9000NARによるNaClの特性X線スペクトル

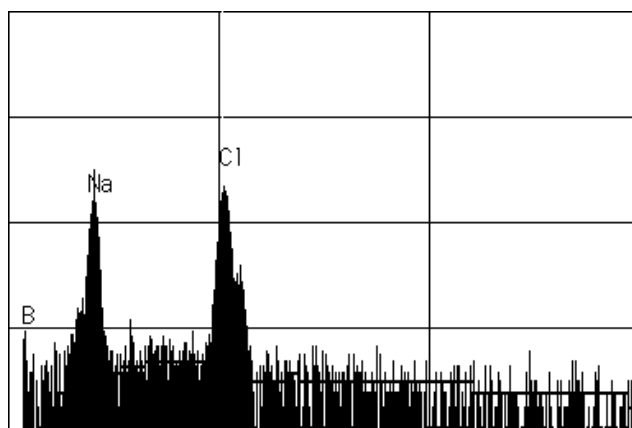


図9 加速電圧20kV トプコンJS130C(走査型電子顕微鏡)によるNaClの特性X線スペクトル

5.まとめ

加速電圧200kV透過型電子顕微鏡H-800に付属するEDX検出器のWindowが真空油脂により汚染

された場合、EDX の特性 X 検出感度がどのような影響を受けるかを研修テーマとした。

EDX の Window が真空排気による油汚染の影響を受けるエネルギー範囲を明らかにするため、特性 X 線が吸収されにくい高エネルギー側と、影響を受ける可能性のある低エネルギー側の両方の特性 X 線が発生する何種類かの標準試料を選定し、クリーニング前後のピーク強度比を求めた。標準試料は、入手しやすくかつ廃棄も簡単なハロゲン化物の中から臭化カリウム、塩化カルシウム、塩化アルミニウム、塩化ナトリウムを選んだ。

図 1 0 に示したように、1 年半の間、電子顕微鏡を連続真空排気した結果、クリーニング前後の特性 X 線スペクトルのピーク強度比は 1.5keV 以下の低エネルギー側が低下していた。

この検出感度の低下により、ホウ素からアルミニウム（原子番号 5 番から 13 番目）までの元素が影響を受けることが判明した。

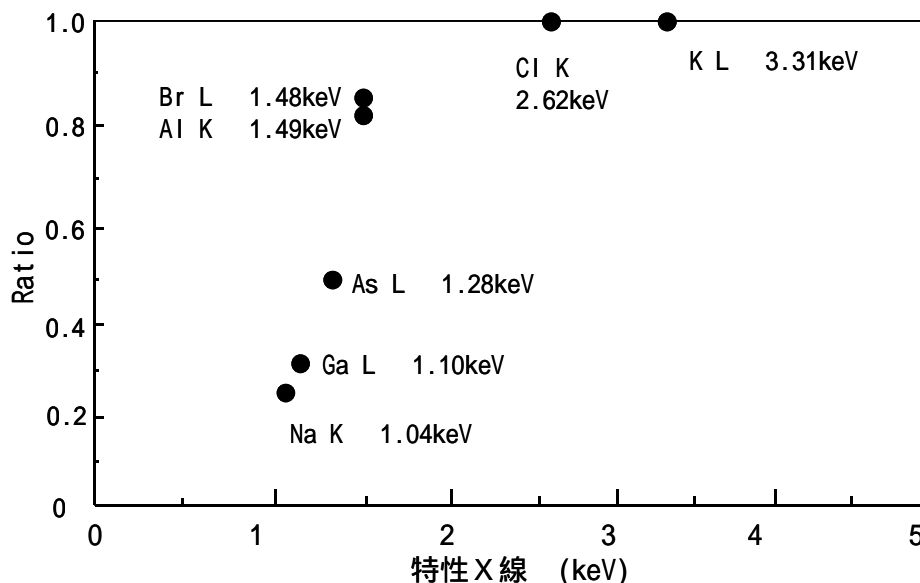


図 1 0 1 年半連続排気後、EDX Window のクリーニング前後の特性 X 線強度比

EDX の Window は非常にもろく壊れやすいため、EDX の Window をクリーニングする場合は細心の注意が必要である。図 1 1 に示した写真が検出器の先端部であり、Window は、ガーゼ等が接触しただけでも破損する（破損した場合の修理は高額な費用が必要）。また、機種によってクリーニング作業ができないものもある。クリーニング作業を初めてされる方は、事前に電子顕微鏡メーカーへご相談されることをお勧めする。

最後に、走査型電子顕微鏡を使用させていただいた、理学研究科技術部の五藤俊明氏に感謝いたします。



図 1 1 EDX 先端部の写真（丸印で囲んだ部分が Window）

参考文献

- KeveX Delta 取り扱い説明書
- 透過型電子顕微鏡 日本表面科学会編