

極低加速走査電子顕微鏡 (SEM) による 鋼板表層の微細構造観察技術

An Observation Technique of Fine Structures on Steel Surfaces by Ultra-Low-Voltage Scanning Electron Microscopy

河野 崇史 KAWANO Takashi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副課長)・博士(工学)
名越 正泰 NAGOSHI Masayasu JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員(副部長)・博士(理学)
佐藤 馨 SATO Kaoru JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部長・Ph.D.

要旨

著者らは、極低加速走査電子顕微鏡 (SEM) による鋼板表面の微細構造評価技術を確立してきた。本報では、極低加速電圧による実材料表面の観察例を示し、極低加速電圧領域での SEM 観察の特長について述べる。極低加速 SEM 観察では、入射電子の試料への侵入深さが浅くなることによる表面感度の向上、入射電子の試料内での広がりの低減による実効的分解能の向上といった利点がある。さらには、異なる二次電子検出器を使い分けることで、表面の物質情報と形状情報を分離して取得することができる。以上の特長を駆使することで、鋼板表面の数 10 nm 以下の物質や構造を評価することができた。

Abstract:

The authors have developed an observation technique of fine structures on steel surfaces by ultra-low-voltage scanning electron microscope (SEM). The ultra-low-voltage improves the surface sensitivity by the reduction of the penetration depth of incident electrons, and the effective spatial resolution by the reduction of spread volume. Chemical and topographic information on material surface are obtained separately by using two kinds of secondary electron detectors. The information on the surface structures of the order of a few tens of nanometers or less is effectively obtained by the ultra-low-voltage SEM observation.

1. はじめに

自動車、家電、缶などに用いられる薄鋼板に求められる特性には、塗装性やめっき性さらには加工時の摺動性など、表面の物質や形状に左右されるものが非常に多い。優れた表面特性を有する鋼板を開発するには、その表面形態を正確に把握することが重要である。近年、より優れた鋼板表面特性が求められるに応じて、表面制御のために把握すべき形状や厚さのスケールは数 10 nm かそれ以下のレベルになってきた。

走査電子顕微鏡 (SEM) は、広い観察倍率レンジ、深い焦点深度、試料調整の容易さに加え、X 線分析や電子後方散乱図形などの充実した付加機能を有するなどの利点から、鋼板表面の評価手法として最も基本的な手法のひとつとなっている。SEM 観察において、高い空間分解能を得るためには入射電子のプローブ径を小さくすること、加えて

入射電子の試料内での広がりを小さくすることが重要である。試料内での電子線の広がりを抑えるためには、加速電圧を低くすることが有効である。低い加速電圧での SEM 観察は、表面感度が向上するという利点が着目され、その試みは古くからなされている^{1,2)}。低加速電圧を実現する方法は Müllerová によるレビューがある³⁾。しかしながら、低い加速電圧で電子線を細く絞ることは技術的なハードルが高く、SEM の高空間分解能化という点ではむしろ、高い加速電圧において電子線を細く絞る方向に指向されてきた。このため、通常、SEM 観察は加速電圧 10 kV 以上で行われることが圧倒的に多い⁴⁾。また、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) などの分析のために 10 kV 以上の加速電圧が好ましいことも、10 kV 以上の加速電圧が多く利用されるもうひとつの大きな理由である。

近年、1 kV 以下でも高い分解能を実現する装置が市販されるようになり、極低加速電圧領域を利用した SEM 観察に期待が持たれるようになった。(本報では、1 kV 以下の

加速電圧を「極低加速電圧」と記述する。) 著者らは、このような SEM にいち早く着目し、極低加速電圧領域における鋼板表面の SEM 観察技術を構築してきた^{4,5)}。本報では、極低加速 SEM の特徴を端的に示す鋼板表面の観察例、さらに検出器の選択により異なる表面情報を取得した例を示し、実用材料極表層の微視的な均一性、不均一性を評価する際の極低加速電圧 SEM 技術の有用性について述べる。

2. 装置

本報の実験には、ドイツ LEO Elektronenmikroskopie GmbH (現 Carl Zeiss NTS GmbH) 製のショットキー型 SEM である LEO1530 を用いた。本装置は、電子線が陰極から試料に達するまでにクロスオーバーを作らない磁場-電場複合型レンズ⁶⁾を有することが特徴で、加速電圧は 0.1 kV から 30 kV の間で容易に変化させることができる。通常の光学系と異なり極低加速電圧領域でも電子線を細く絞ることができ、加速電圧 1 kV で空間分解能は 2 nm 以下に達する。また、いわゆるインレンズ SEM のように試料が対物レンズの磁場中に置かれるタイプではないので、鉄鋼材料のような磁性材料の観察にも適している。本装置は、鏡体内に配置された環状の二次電子検出器 (以下、インレンズ検出器) と、一般的に SEM で用いられる Everhart-Thornley 二次電子検出器 (以下、ET 検出器) を有しており、同一観察領域から異なる情報をもった信号を検出できる。

3. 極低加速電圧の意義

3.1 情報深さ

極低加速電圧観察の最大の特長は、表面敏感になることである。Photo 1 は、Cu メッシュ上のカーボン薄膜 (厚さ

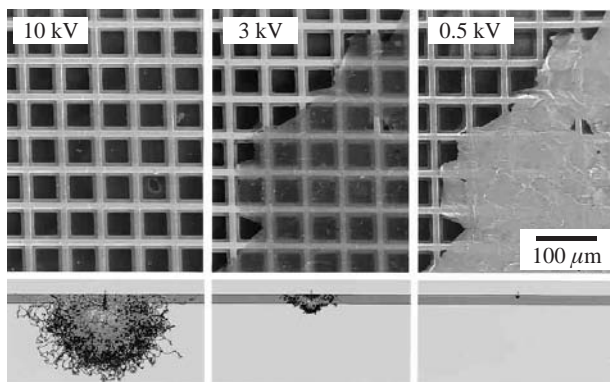


Photo 1 Secondary electron images of carbon thin film on Cu mesh observed with an accelerating voltage of 10 kV, 3 kV, and 0.5 kV (Lower figure: The penetration range of primary electrons (10 kV, 3 kV, and 0.5 kV) calculated for carbon film (thickness 40 nm) on Cu by Monte Carlo simulation)

約 40 nm) を加速電圧 10 kV から 0.5 kV まで変えてインレンズ検出器で観察した結果である。10 kV ではカーボン薄膜はほとんど見えず、基材である Cu メッシュが観察される。これに対し、加速電圧を下げるにつれてカーボン薄膜が見えるようになり、0.5 kV ではカーボン薄膜の存在する部分では Cu メッシュはもはや見えなくなる。

Photo 1 の下段の図は、厚さ 40 nm のカーボン薄膜に覆われた Cu に対して入射電子の軌跡をモンテカルロシミュレーションにより計算した結果である。加速電圧 10 kV の入射電子は表面のカーボン薄膜よりもはるかに深い領域まで達しており、放出される二次電子は Cu の情報を多く含むものになる。これに対し、加速電圧 0.5 kV では、入射電子の広がりには表面のカーボン薄膜内に抑えられており、カーボン薄膜のみ、即ち極表層に限定した情報が得られることが分かる。

Photo 2 は、焼鈍後の冷延鋼板の表面を、加速電圧 0.5 kV と 5 kV で観察した結果である。二次電子の検出にはインレンズ検出器を用いた。加速電圧 0.5 kV での二次電子像では、5 kV の像では見られないコントラストが生じている。このコントラストは、鋼中添加元素が焼鈍時に表面濃化して形成された厚さ数 10 nm の酸化物に起因するものであることが、オージェ電子分光法 (AES) などの他の分析手法と組み合わせることで確認できている。

Photo 2 で示したような薄い酸化物の存在やその分布状況は、これまでは時間のかかる AES の元素マッピングなどを行って初めて認知され得るものであった。本観察例は、従来は表面分析手法に頼らざるを得なかったレベルの極表面の組成不均一性の評価を、極低加速電圧による表面敏感な SEM 観察で一部代替できる可能性を示している。

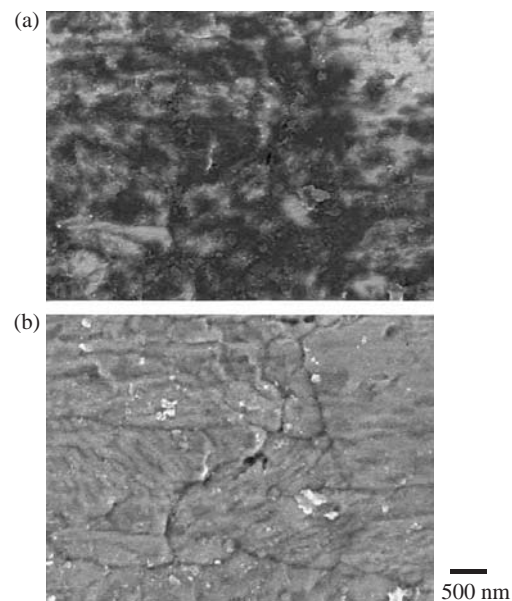


Photo 2 Thin oxide layer on steel surface observed the same area with an accelerating voltage of (a) 0.5 kV and (b) 5 kV

3.2 実効的分解能

Photo 1 のシミュレーションからも分かるように、極低加速電圧では入射電子の表面平行方向の広がりも小さくなる。これは、材料表面を観察する上で、実効的な空間分解能の向上に繋がる。

Photo 3 は、微細な結晶粒を有する鋼板表面の二次電子像である。同一視野を加速電圧 0.5 kV, 5 kV, 15 kV で ET 検出器を用いて観察したものを示している。0.5 kV という低い加速電圧では、粒界に存在する微粒子などの微細構造が明瞭に観察されていることが分かる。これに対し、加速電圧を高くするに従い、入射電子の試料内での広がりが大きくなることにより、微細な形態の認識が困難となる。

通常、SEM の分解能は入射電子のプローブ径が指標として用いられ、実験的には、孤立した蒸着 Au 粒子の観察により評価されることが多い。しかし、実際の材料では、たとえプローブ径が小さくとも、高い加速電圧では入射電子の試料内部での広がりが大きくなるため、材料表面の観察では実効的な空間分解能は Au 粒子の場合と比べて大幅に低下する。したがって、本観察例のように、加速電圧を下げ入射電子の広がりを小さくすることは、実効的な分解能を向上させる点で有効であり、材料表面の実態を正確に

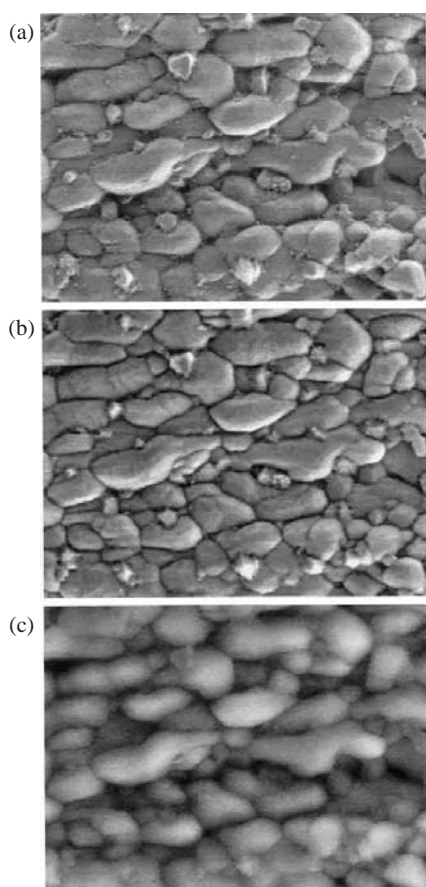


Photo 3 Surface fine structure of the same area of a steel sheet observed with an accelerating voltage of (a) 0.5 kV, (b) 5 kV, and (c) 15 kV

知るためには重要なことである。

3.1, 3.2 項で示した結果は、一般的に用いられる 10 kV 以上の高い加速電圧では、表面の数 10 nm 以下の物質や構造は見落とされる可能性の高いことを意味しており、ナノレベルの極表面の形態に着目する場合には、低い加速電圧での観察が不可欠であることが分かる。

4. 二次電子検出器の選択

Photo 4 に、加速電圧 0.5 kV でインレンズ検出器と ET 検出器の二つの異なる二次電子検出器を用いて、鋼板表面の腐食生成物を観察した例を示す。二つの像は、同一視野の同じ加速電圧の SEM 像であるにもかかわらず、まったく異なるコントラストを示している。インレンズ検出器では、表面の物質の違いを反映しており、紐状の腐食生成物が暗いコントラストで観察されている。一方、ET 検出器は表面の形状を反映した像をもたらしており、帯状の腐食生成物が鋼板上に盛りあがって存在している様子を明瞭に知ることができる。

鏡筒内に配置されたインレンズ検出器は、主として、試料から放出される二次電子の中でも特に低い数エレクトロンボルト程度のエネルギー領域の二次電子が、相対的に高い確率で取り込まれるように設計されている。インレンズ検出器により得られる SEM 像が表面の物質の違いに敏感であるのは、検出される低エネルギーの二次電子の放出特性が、放出面の仕事関数や局所的な電荷蓄積による表面ポテンシャルの変化の影響を受けやすいためであると考えられる。ここで重要なのは、表層の物質が二次電子像におけるコントラストの違いとして明瞭に区別できるのは、極低加速電圧により表面敏感な観察が実現されているからであ

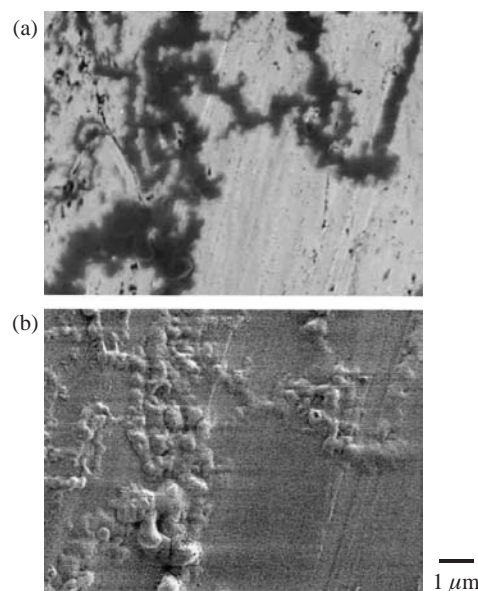


Photo 4 Corrosion products on steel surface observed with an accelerating voltage of 0.5 kV using (a) in-lens detector and (b) ET detector

るという点である (Photo 2)。

これに対し、従来多用されてきた ET 検出器では、検出される二次電子のうち物質の状態に敏感な低エネルギーの二次電子の割合が低いので、表面形状によるコントラストが支配的になる。加えて、ET 検出器では、試料の斜め上方に位置することから生じる投影効果も表面形状を強調する上で有効に働いていると考えられる。

以上のように、検出器の特性により得られる情報は大きく異なる。上記以外にもさまざまなタイプの検出器があるが、その一例として、阻止電場方式のエネルギー選別により反射電子成分を選択的に検出できる検出器があげられる⁷⁾。このような検出器を有する極低加速 SEM では、加速電圧 1 kV 以下での反射電子像観察を行うことができる。反射電子像は、材料表層の原子番号や密度を反映し像解釈が比較的容易であるため、材料極表面観察において本論文で述べたものとは異なる新たな極表面情報を取得できる。

5. 極低加速 SEM の課題と展開

3章で述べたように、極低加速電圧領域の利用により、表面感度および実効的分解能が向上する。一方で、得られる情報が多くなった裏返しとして、得られた像を正しく解釈することの重要性が増している。4章では、異なる検出器を使い分けることで、表面の物質情報と形状情報を分離して取得できることについて紹介したが、像を正しく解釈するには、このように、検出器の特性を考慮し、それによりどのような情報もたらされているかを把握することが重要である。

極低加速電圧による観察では表面感度が向上するため、試料表面汚染の影響が大きい。試料汚染は、試料そのものに起因するものが多いが、SEM チャンバー内壁や試料ステージの汚染による影響も大きい。それらの汚染除去、防止方法を確立することが課題として上げられる。

極低加速電圧領域の利用により入射電子の試料内での広がりが抑えられることは、EDS の分析において特性 X 線の発生領域を小さく抑えられることを意味し、分析の点からも表面感度の向上、空間分解能の向上が期待される⁸⁾。ただし、加速電圧を数 kV まで下げた場合、励起できる特性 X 線に限られてしまうため、現行の X 線検出器では感度やピーク分離性の点で課題があり、用途が限定されているのが現状である。今後、低エネルギー領域で十分な感度とエネルギー分解能を有する X 線検出器の開発が進めば^{9~11)}、極低加速電圧領域での分析がより強力なツールとなることが期待される。

6. おわりに

本報では、極低加速電圧 SEM による実用材料表面の観

察例を示し、極低加速電圧領域での SEM 観察には、以下のような利点があることについて述べた。

- (1) 入射電子の試料への侵入深さが浅くなることで、表面感度が向上する。
- (2) 入射電子の試料内での広がりが低減することで、実効的な空間分解能が向上する。
- (3) 異なる二次電子検出器を使い分けることで、表面の物質情報と形状情報を分離して取得することができる。

以上の特長を駆使することで、従来の SEM 観察条件では不可能であった銅板表面の数 10 nm 以下の物質や構造を評価することができた。ただし、低加速電圧の利点が大いといえども、従来用いられてきた 5 kV 以上の加速電圧領域が不要になったというわけではない。極低加速電圧領域から数 10 kV までの幅広い加速電圧で、目的に応じた加速電圧を選択することが重要である。さらには、検出器の選択性も組み合わせ、高い自由度での観察が今後の SEM の新しい利用方法であると考えている。

極低加速 SEM 技術に関して議論いただいた Carl Zeiss NTS GmbH Dr. H. Jaksh, エスアイアイ・ナノテクノロジー (株) 海老澤正晴氏、立花繁明氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) Soezima, H. Surface Sci. vol.86, 1979, p. 610.
- 2) Reimer, L. Image Formation in Low-Voltage Scanning Electron Microscopy. Bellingham, Washington USA, SPIE Optical Engineering Press, 1993.
- 3) Müllerová, I.; Lenc, M. Ultramicrosc. vol. 41, 1992, p. 399.
- 4) 佐藤馨, 名越正泰, 河野崇史, 本間芳和. 応用物理. vol. 73, 2004, p. 1328.
- 5) 名越正泰, 河野崇史, 佐藤馨. 表面技術. vol. 54, 2003, p. 31.
- 6) Frosien, J.; Plies, E.; Anger, K. J. Vac. Sci. Technol. B7, 1989, p. 1874
- 7) たとえば, 入手先 <<http://www.smt.zeiss.com/>>. (参照 2006-05-18).
- 8) Sakurada, T.; Hashimoto, S.; Tsuchiya, Y.; Tachibana, S.; Suzuki, M.; Shimizu, K. J. Surf. Anal. vol. 12, 2005, p. 118.
- 9) Wollman, D.A.; Irwin, K.D.; Hilton, G.C.; Dulcie, L.L.; Bergren, N.F.; Newbury, D.E.; Martinis, J.M. Electron Microscopy 1998. ICEM14. Cancun, Mexico, vol.III, 1998, p. 573.
- 10) 大久保雅隆. 応用物理. vol. 72, 2003, p. 1057.
- 11) 田中啓一, 永田篤志, 篠山則生, 中山哲, 池田正則, 師岡利光, 茅根一夫, 満田和久, 森田うめ代, 石崎欣尚. TXRF 2003, 2003, p. 189.



河野 崇史



名越 正泰



佐藤 馨