



# 入門講座

表面微小領域分析技術 - 1

## 極低加速電圧走査電子顕微鏡 (ULV-SEM) による極表面・微細組織解析

Imaging and Elemental Analysis of Top Surface and Microstructure Using ULV-SEM

JFEテクノロジー (株)  
知多ソリューション本部  
主査 中村 貴也  
Takaya Nakamura

JFEテクノロジー (株)  
知多ソリューション本部  
部長 名越 正泰  
Masayasu Nagoshi

JFEテクノロジー (株)  
機能材料ソリューション本部  
フェロー 佐藤 馨  
Kaoru Sato

### 1 はじめに

走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) 法は、細く絞った電子線を試料に入射し、試料との相互作用の結果で生じた二次電子や後方に散乱された反射電子などの信号を検出することで、試料表面の形態や組成に関する情報を得る手法である。SEMは、対象物のサイズがミリメートルからナノメートルまでと、幅広いスケール範囲に対応し、かつX線検出による元素分析や電子線後方散乱回折による結晶方位解析などの拡張機能を付加できるため、様々な材料の評価に広く用いられている。入射電子の加速電圧は、これまで、電子線をより細く絞ることのできる高加速電圧条件 (10 kV以上) に設定されることが多かった。しかしながら、SEM像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だけではなく、試料中での電子の拡散領域も考慮する必要がある。SEMの分解能チェックに使用されるカーボン上の金粒子と異なり、ほとんどの実用材料では、試料内での電子の拡散を抑えることがSEMの高分解能観察のために有効である<sup>1)</sup>。ここ四半世紀に、低エネルギー領域での収差を抑える磁場-電場複合対物レンズ<sup>2,5)</sup>や、ステージに負のバイアスを印加する技術<sup>5,7)</sup>等により、1 kV以下の極低加速電圧でも高空間分解能観察が可能な電界放出型走査電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope : FE-SEM) が登場した。このようなFE-SEMの多くは、図1に例示するように、従来のSEMに装着されているチャンバー内のアウトレンズ二次電子検出器 (Everhart-Thonely検出器 : ET検出器)に加えて、インレンズタイプの二次電子検出器や反射電子検出器を備えており、様々な試料表面の情報を取得する

ことが可能になっている。

我々は、このような特徴を有する極低加速電圧走査電子顕微鏡 (Ultra-Low accelerating Voltage Scanning Electron Microscope : ULV-SEM) を実材料の観察に適用し、SEM像の空間分解能や表面感度の向上、および試料表面情報の分離が、材料開発にとって重要な情報を提供することを実証してきた。最近では、ULV-SEMと最新のウィンドウレス型エネルギー分散型X線分光器 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer: EDX) を組み合わせ、これまで難しかった低加速電圧領域での元素分析に取り組んでいる。本報では、ULV-SEMおよびULV-SEM-EDXの特徴を述べ、実材料の観察・分析に適用した事例を紹介する。

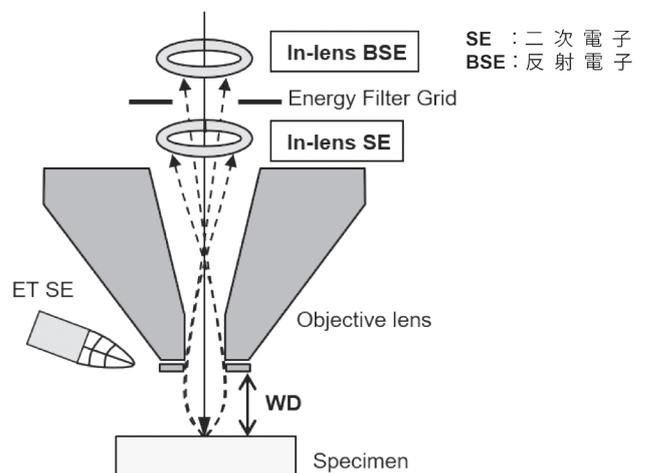


図1 本実験で使用したULV-SEMの各検出器の配置図<sup>8)</sup>

## 2 ULV-SEMの特徴

### 2.1 極低加速電圧観察による電子線の拡散領域の減少

試料中での電子の拡散領域は、SEM観察やEDX分析における情報深さと密接に関係している。図2に、一般的なSEMの観察条件である加速電圧10 kVと、極低加速電圧条件である1 kVのそれぞれに対して、Fe中での電子の拡散をモンテカルロシミュレーションによって求めた結果を示す。この拡散領域内で発生し、試料表面から放出された二次電子や反射電子が検出器に到達し、SEM像を形成する。また、拡散領域内から発生した特性X線がEDX検出器で捉えられ、元素分析が実現する。10 kVで加速された電子はFe中で、横方向に最大500 nm程度、深さ方向に最大400 nm程度広がっている。一方、1 kVで加速された電子の拡散領域は、横方向、深さ方向ともに20 nm程度と、加速電圧10 kVの場合と比較して1桁小さい。このように、極低加速電圧条件では深さ方向の入射電子の拡散が抑制されることから、SEM観察やEDX分析において表面感性が大きく向上する。また、横方向と深さ

方向の入射電子の拡散抑制により、SEM観察やEDX分析の実効的分解能も向上する。図3 (a) と (b) にそれぞれ、加速電圧15 kVと0.5 kVで観察した、冷延鋼板表面の同一視野の二次電子像を示す。0.5 kVの加速電圧条件では、15 kVでわからない鋼板上の数10~数100 nmの微細な酸化物が多数認められる。本事例からもわかるように、試料極表層の微細構造を捉えるためには、極低加速電圧条件でのSEM観察が必要である。

### 2.2 複数の検出器を用いた情報の分離

図3 (a) と (b) は、チャンバー内の二次電子検出器で取得したSEM像である。これらのSEM像では、あたかも特定の方向(この例では上側)から光を当てたような照明効果によって、表面の凹凸がわかりやすい。特に図3 (b) から、冷延鋼板上の酸化物は、ドーム状の凸構造であることがわかる。図3 (c) は、加速電圧0.5 kVで図3 (b) と同時に、インレンズタイプの二次電子検出器で取得した像(以降、インレンズ二次電子像とよぶ)である。インレンズ二次電子像では、鋼板表面の

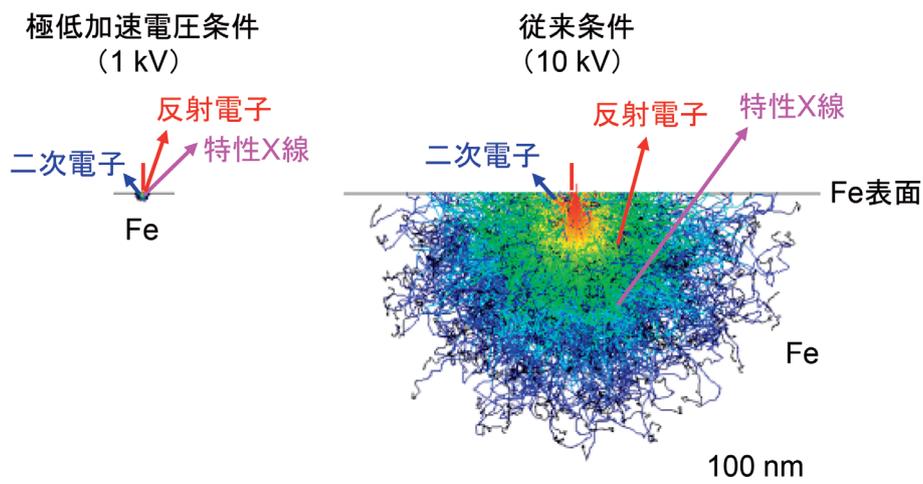


図2 1kV (左) と 10 kV (右) の加速電圧でFeに入射された電子の拡散 (モンテカルロシミュレーションによって求めた結果) (Online version in color.)

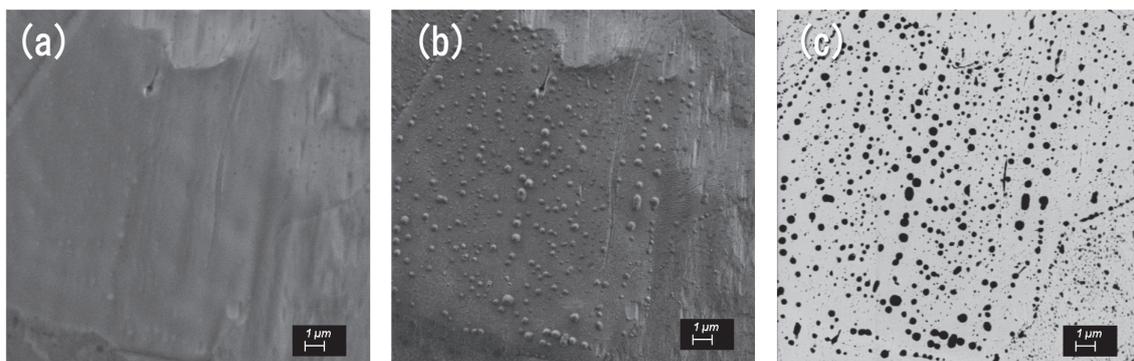


図3 冷延鋼板表面のSEM像 (a) 加速電圧15 kV, アウトレンズ二次電子像 (b) 加速電圧0.5 kV, アウトレンズ二次電子像 (c) 加速電圧0.5 kV, インレンズ二次電子像

酸化物が暗いコントラストとして容易に識別できる。図3 (b) と (c) は、ともに二次電子を検出することで得られたSEM像でありながら、全く異なるコントラストを呈している。これは、試料から放出された二次電子が、二つの検出器で分配された結果である<sup>9,10)</sup>。本研究で用いたULV-SEMでは、低い運動エネルギー（数 eV程度）の二次電子は主にインレンズ二次電子検出器で、それより高い運動エネルギーの二次電子は主にチャンバー二次電子検出器で検出されている<sup>11)</sup>。図3 (c) の例では、正の帯電により低運動エネルギーの二次電子放出が抑制された結果、インレンズ二次電子検出器において酸化物が暗いコントラストで観察されたと考えられる<sup>10)</sup>。

ここで述べた二次電子の分配は、加速電圧やワーキングディスタンス（作動距離：レンズ先端と試料表面との距離、以下WDと記す）などによって変化する。より良い情報分離条件で観察するためには、これらのパラメータを調整した最適な条件（我々はsweet spotと呼んでいる。）を探すことが重要である。この実例を3.1節で紹介する。

### 2.3 低加速電圧でのEDX分析

通常のSEM-EDX分析では、多くの元素の特性X線（例えば3d遷移金属元素のK線）を励起するため、また照射電流を確保してスペクトルのS/N比を高めるために、10 kV以上の加速電圧が用いられる。このような条件でEDX分析をおこなうと、図2からわかるように、2.1、2.2節で述べた極低加速電圧条件でのSEM像観察と比べて、分析領域が1桁程度大きくなる。そのため、ULV-SEMで観察できる物質が通常のEDX分析では認識できない場合があった。

一方、分析領域を小さくするために加速電圧を下げて分析

する場合、数100 eV以下の低エネルギーX線を感度良く検出する必要がある。従来のEDXは、検出器の入口に設置された金属Beや有機薄膜の窓材（ウィンドウ）の存在により、低エネルギー領域のX線に対する検出感度が低く、検出できる元素も限られていた。このため、1 kV前後の極低加速電圧条件でEDX分析が行われる例は少なかった。

近年、極低加速電圧条件でのEDX分析を狙い、窓のないウインドウレスタイプのEDXが開発されている<sup>12)</sup>。これらの検出器は、低エネルギー領域のX線検出感度が高く、検出できるX線の低エネルギー領域が50 eV程度までと拡大している。さらに、検出器の先端形状の工夫や検出素子の大口径化等によって、ULV-SEM観察の最適なWDでの分析が可能な機種もあり、2.2で述べたSEM像観察のsweet spotでの元素分析が期待できる。

図4の上段に、図3と同種の冷延鋼板に対して、加速電圧1.5 kVで、インレンズ反射電子像観察とEDXマッピング分析を実施した結果を示す<sup>13)</sup>。比較として、10 kVで同一視野の観察とマッピング分析を実施した結果を下段に示す。10 kVのインレンズ反射電子像では、酸化物の分布はわからない。元素マッピング像においても、一部でOの分布が認められるものの、何の酸化物であるかの情報は得られていない。一方、1.5 kVの加速電圧を用いた場合は、インレンズ反射電子像で酸化物の分布を暗いコントラストとして明瞭に確認でき、それに対応したB、O、およびMnの分布が、EDXマップに明確にあらわれている。逆に酸化物が存在する領域からはFeの強度はほとんど検出されていない。以上の結果から、鋼板上にはB、Mnを含む薄い酸化物が形成されていることがわかる。また、2.1項で述べた電子の拡散を考慮すると、酸化物

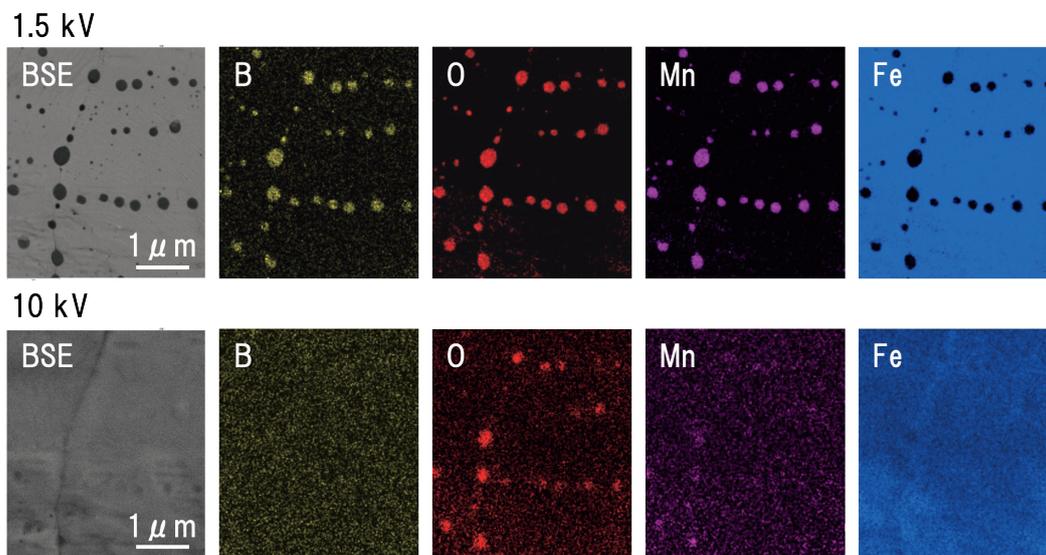


図4 冷延鋼板表面のインレンズ反射電子像とB-K、O-K、Mn-LおよびFe-LのEDXマッピング像 上段：加速電圧1.5 kV、下段：加速電圧10 kV<sup>13)</sup> (Online version in color.)

の厚さは数10 nm程度であると推測される。ULV-SEMと最新のEDX検出器を併用することで、極表面の高空間分解能イメージングと元素分析の両立が実現した。一方で、極低加速電圧条件でのEDX定量分析については、低エネルギーのX線をを用いた定量計算や表面コンタミネーションの取扱いなどの課題があり、さらなる検討が必要である。

### 3 ULV-SEMを利用した極表面、微細組織の観察・分析事例

#### 3.1 CrMo鋼中微細析出物の観察と分析

耐熱鋼の一種である2.25Cr-1Mo鋼中の析出物を分析した事例を紹介する。透過電子顕微鏡 (TEM) による解析結果から、この材料中には、4種類の炭化物 ( $M_2C$ ,  $M_6C$ ,  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$ ) とAlの窒化物が含まれることが明らかとなっている。図5 (a)、(b)、および (c) に、それぞれ加速電圧1 kV-WD5 mm、加速電圧1 kV-WD2 mm、および加速電圧15 kV-WD5 mmで得られたインレンズ二次電子像を示す。図5 (a) の最適条件では、析出物のコントラストが明瞭で、破線内の微細な析出物も確認できている。一方、WDを小さくした図5 (b) では、矢印で示す一部の析出物が母材と識別できない。これは、WD

が最適値 (この場合は約5 mm) から外れることで、物質の違いに敏感な低運動エネルギーの二次電子がインレンズ二次電子検出器で検出されにくくなり、析出物のコントラストが低下したためと考えられる。さらに加速電圧を上げた図5 (c) では、矢印の析出物に加え、破線内の微細な析出物も確認できなくなっている。これは、加速電圧を上げたことで、電子の拡散領域が大きくなり、空間分解能が低下した結果である。このように、加速電圧やWDを最適化しsweet spotで観察すると、各炭化物とAlの窒化物を、SEM像のコントラストのみから識別できる<sup>8)</sup>。さらにSEM像の輝度解析により、各析出物の面積率や粒度分布などを、広範囲で定量的に評価することも可能となる。析出物の大きさや分布を制御した、優れた機械特性を有する材料の開発などにフィードバックすることができる。

CrMo鋼中の微細析出物を構成元素の観点で識別することを目的とし、低加速電圧条件でのEDX分析を試みた<sup>14)</sup>。加速電圧1.5 kV、WD5 mmで、インレンズ反射電子像とEDXマッピングを実施した結果を図6に示す。図6 (a) のインレンズ反射電子像で、コントラストの異なる i ~ iiiの3種類の析出物が認められる。図6 (b) のN、Cr、Moの重ね合わせ図から、iはMoリッチ、iiはCrリッチ、iiiはNリッチであることがわかる。TEMとULV-SEMを用いた研究結果<sup>15)</sup> から、

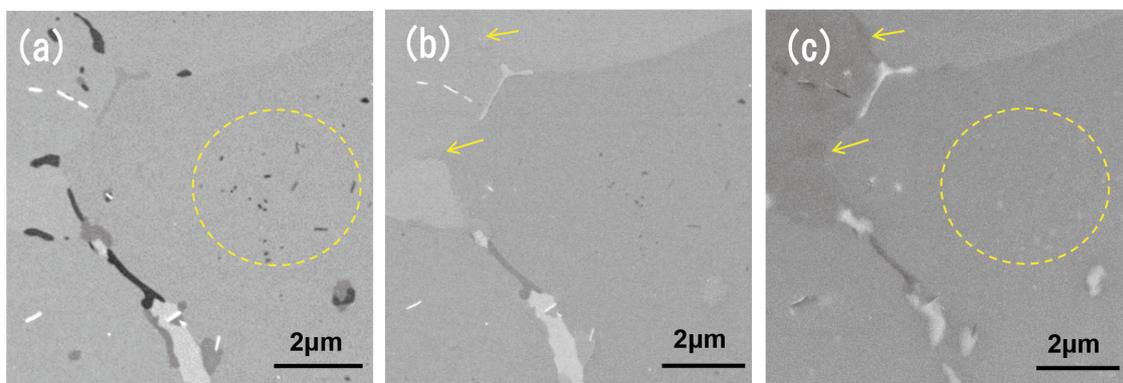


図5 2.25Cr-1Mo鋼の研磨面のインレンズ二次電子像 (a) 加速電圧1 kV、WD 5mm、(b) 加速電圧1 kV、WD 2mm、(c) 加速電圧15 kV、WD 5 mm<sup>8)</sup> (Online version in color.)

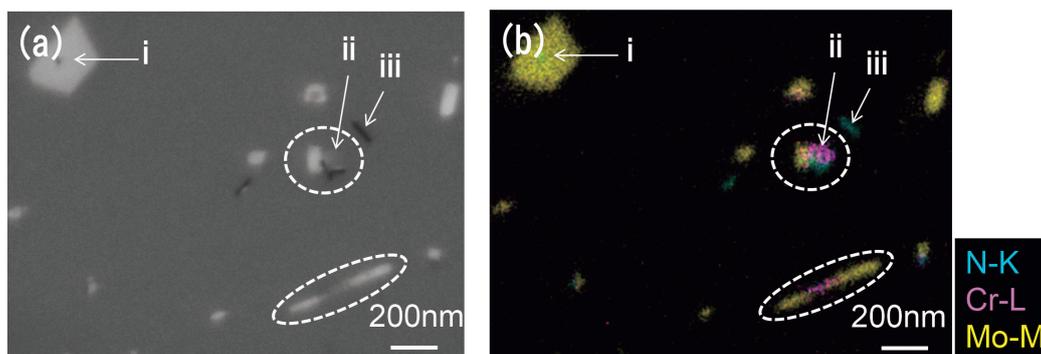


図6 2.25Cr-1Mo鋼の研磨面のインレンズ反射電子像 (a) と同一視野のEDXマッピング結果 (b) (a)、(b)ともに、加速電圧1.5 kV、WD 5 mm (b) ではCr-L、N-KおよびMo-Mのマップを重ね合わせて示した<sup>14)</sup> (Online version in color.)

各析出物の組成情報をもとに、i :  $M_6C$ , ii :  $M_{23}C_6$ , iii : AlNと同等した。すなわち、N, CrおよびMoの分布から、これらの三種類の析出物を識別することができた。図6 (b) に点線で示す領域では、複数の析出物の複合形態を明瞭に捉えられている。また、微細な析出物については、粒子径が20 nmを下回る粒子までを捉えている。図6 (a) と (b) の比較から明らかなように、低加速電圧のEDX分析により、ULV-SEM像と同等の高空間分解能での元素分析が実現した。

### 3.2 酸化グラフェンの観察と分析

近年、次世代材料として様々な分野での応用が検討されている酸化グラフェンを、ULV-SEMで観察した事例を紹介する。本実験で用いた酸化グラフェンは、単層の厚みが約1 nmの極薄膜層である。酸化グラフェンが含まれる溶液を水で希釈後、超音波分散させ、Siウェハ上に適量滴下し、自然乾燥させた。図7に、加速電圧1 kV (a) と15 kV (b) で得られた同一視野のアウトレンズ二次電子像を示す。加速電圧15 kVで撮影した図7 (b) では、酸化グラフェンの分布は全くわからない。これに対して、加速電圧1 kVで撮影した図7 (a) では、酸化グラフェンが暗いコントラストで明瞭に確認でき

る。SEM像観察と同じ1 kVの加速電圧で、酸化グラフェンのEDX分析を試みた。図8 (a) のアウトレンズ二次電子像に示した視野について、ウィンドウレスEDX検出器で取得したCのマッピング結果を図8 (b) に示す。図8 (c) は、従来のウィンドウタイプのEDX検出器を使って、同一視野を分析した結果である。なおWDは、それぞれのEDXシステムでX線の信号強度が最大となる値に設定した。従来のウィンドウタイプのEDX検出器では、極低加速電圧条件で信号がほとんど検出できないために、酸化グラフェンに対応するCの分布は得られなかった。一方、ウィンドウレスEDX検出器を使って測定した結果では、図8 (a) のSEM像で認められる酸化グラフェンに対応して、Cの明瞭な分布が確認できる。注目すべき点は、二次電子像のコントラストが暗いほどC強度が高くなっていることである (図8 (a) と (b) の比較)。二次電子像で暗いコントラストの領域ほど酸化グラフェンが重なって厚くなっており、Cのマッピングでは、その厚みの違いを捉えていると考えられる。低加速電圧と最新のEDX検出器の利用により、最表面層に極めて敏感な分析が実現し、数 nm程度の極薄膜を捉え、厚みのムラまでを可視化できることがわかる。

電子の拡散領域は、元素によっても変化する。グラフェン

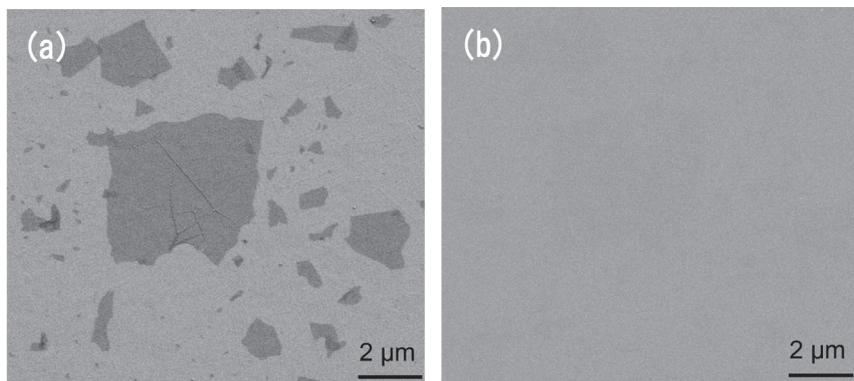


図7 Siウェハ上に分散させた酸化グラフェンのアウトレンズ二次電子像 加速電圧1 kV (a) および加速電圧15 kV (b) (a) と (b) は同一視野

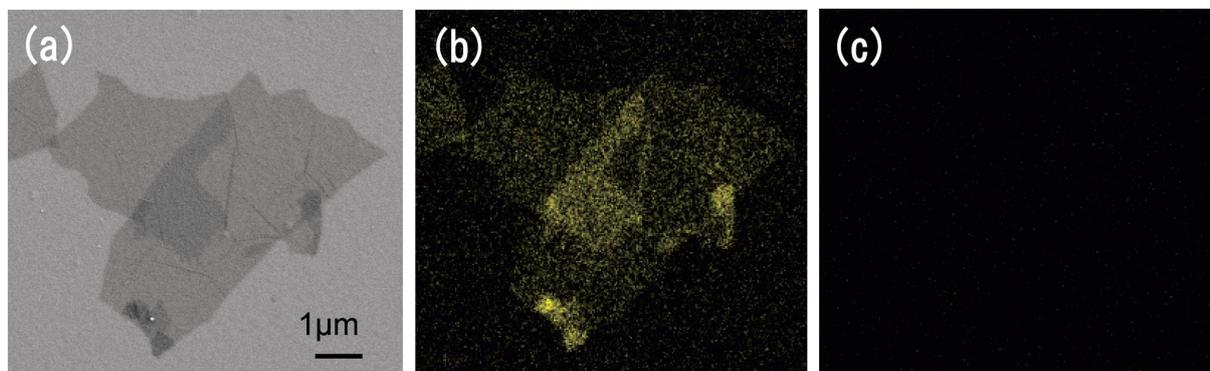


図8 Siウェハ上に分散させた酸化グラフェンのアウトレンズ二次電子像 (a)、ウィンドウレスEDX検出器 (b) および通常のEDX検出器 (c) によるCのマッピング像 すべて、加速電圧：1 kV (a) ~ (c) は同一視野のデータ (b) と (c) のWDは、それぞれの検出器の最適値に設定した (Online version in color.)

のような軽元素の例として、C中の電子の拡散領域の深さを2.1で言及したモンテカルロシミュレーションで評価したところ、加速電圧1 kVで最大30 nm程度であった。図2のFeの例とあわせて考えると、加速電圧1 kVのEDX分析における情報深さは、多くの材料で最大20～30 nm程度と考えられる。低加速電圧のEDX分析は、オージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy : AES) 等の表面分析 (検出深さ：数 nm 程度) よりは表面に敏感でないものの、従来条件のSEM-EDXや電子線マイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer : EPMA) よりはるかに表面敏感な手法であると言える。

### 3.3 リチウムイオン二次電池の正極材料粒子表面の観察と分析

電気自動車などに盛んに研究がなされているリチウムイオン電池の材料の一つである、正極材 (コバルト酸リチウム) の表面を分析した事例を紹介する<sup>15)</sup>。正極材料粒子の表面には、電池寿命の向上を目的としてNb系等のコーティング処理がされており、コーティング層の厚さ分布を把握すること

は、正極材の研究開発を進めるうえで重要である。今回用いたサンプルは、意図的に不均一な厚みのNb系コーティングを施したものである。図9に、加速電圧0.5 kV (a)と10 kV (b)で取得したインレンズ二次電子像を示す。10 kVでは、粒子の形状はわかるものの、表面のコーティングに関する情報は全く得られない。一方、0.5 kVの極低加速電圧条件では、Nb系のコーティングが暗いコントラストとして確認できる。これは、極低加速電圧条件で入射電子の拡散領域が小さくなったことと、物質の違いを反映できるインレンズ二次電子検出器を用いたことによる。

図10に、正極材料粒子の一部を、加速電圧1.5 kVでEDXマッピング分析した結果を示す。0.5 kVのインレンズ二次電子像でみられた暗いコントラストに対応して、Nb-M線の強度が高くなっている。また、粒子の暗いコントラスト以外の部分からはCoが高く検出されている。この結果から、インレンズ二次電子像の暗いコントラストは、コーティングの厚い領域に対応していることが確かめられる。なお、Nb-M線の検出は、高感度なウインドウレス検出器の出現によって可能に

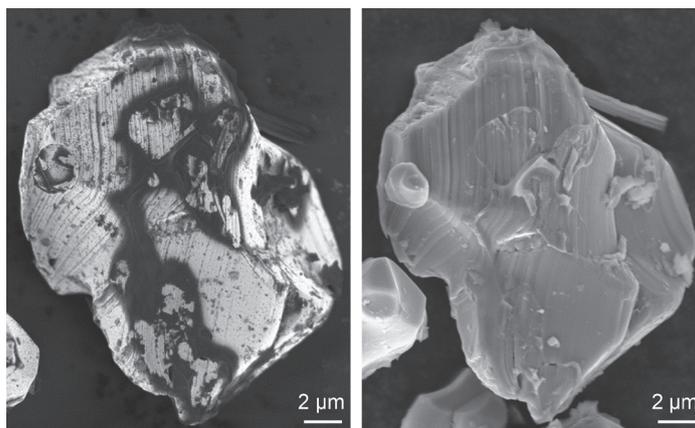


図9 Nb系コーティングを施したコバルト酸リチウム粒子の同一視野のインレンズ二次電子像 (a) 加速電圧0.5 kV、(b) 加速電圧10 kV<sup>15)</sup>

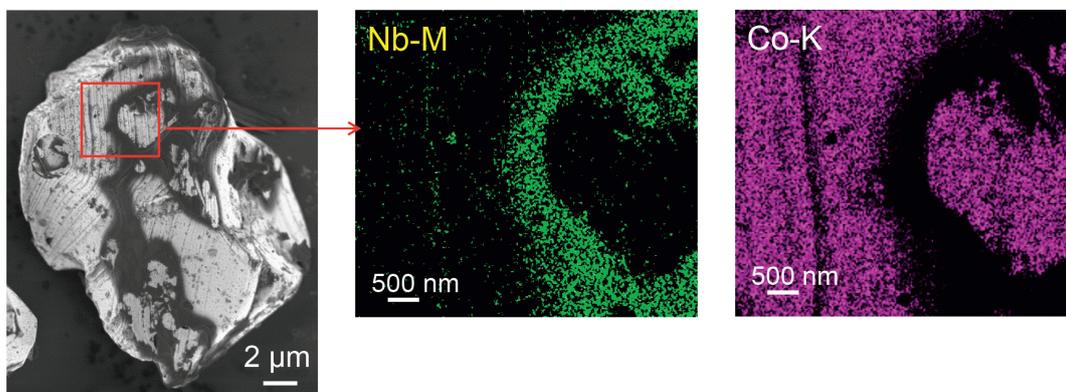


図10 Nb系コーティングを施したコバルト酸リチウム粒子のインレンズ二次電子像 (a)、粒子表面の一部分のNb-Mのマッピング像 (b) および Co-K のマッピング像 (c) (a) 加速電圧:0.5 kV、(b) と (c) 加速電圧:1.5 kV<sup>15)</sup> (Online version in color.)

なったことを付け加えておく。本事例で紹介したような機能性材料におけるコーティングでは、特性向上の観点から、薄く均一なコーティングが求められるケースが多い。コーティングの均一性を評価する上で、本手法は有効である。また、コーティングの付着形態から、より均一なコーティング方法の検討にもフィードバックすることができる。

## 4 おわりに

本報では、ULV-SEMを用いた極低加速電圧での観察・分析の特徴について述べ、実材料の分析に適用した事例を紹介した。SEMの世界においても、ナノオーダーの空間分解能や表面分析に迫る表面感性などが実現している。またULV-SEMを使うと、TEMでは得られない様々なコントラストが得られる場合がある。本解説では紹介していないが、ULV-SEMは絶縁物の観察<sup>16)</sup>や、ネオジム磁石の磁区観察<sup>17)</sup>にも有効である。このようなULV-SEMの利点を最大限に引き出すためには、sweet spotで観察・分析することが重要である。一方で、従来の高加速電圧での観察・分析が望ましいケースも当然存在する。本報で紹介してきたように、同一視野の像であっても、加速電圧や検出器を変えて観察することで、得られる情報は大きく異なってくる。極低加速電圧から高加速電圧まで条件を変えて、目的に応じた観察条件を選択することが重要である。

以下に、本手法のメリットや特徴について要約する。

- (1) ULV-SEMは、従来の加速電圧条件に比べて入射電子の拡散領域が小さくなるため、試料極表面層(表面～数10 nm程度)に関する情報を取得することができる。
- (2) 入射電子の横方向の拡がりが増えらるため、SEM像の実効的な分解能が向上する。
- (3) 観察条件(加速電圧、WD)を最適化した上で、複数の検出器を使い分けることで、試料表面の形状情報や物質情報などを分離して取得することができる。
- (4) 低加速電圧での分析に対応した最新のウィンドウレスEDX検出器をULV-SEMと組み合わせることで、EDX分析においても、表面敏感かつ高空間分解能の分析が実現する。極低加速電圧条件でのEDX定量計算については、今後の課題である。
- (5) 極低加速電圧での分析は、AESなどの表面分析ほどの表面感度ではないが、厚さ1 nm程度の酸化グラフェンの分析も可能であることが示された。従来の加速電圧下でのEDX分析に比べると、はるかに表面敏感な手法といえる。AESのように超高真空を必要とせず、より高空間分解能での観察と分析が可能な本手法は、実材料の表面分析に適しており、表面コーティングの均一性評価等にも

有効であると期待される。

ULV-SEMは材料解析にとって強力なツールであり、今回ご紹介したような分析を通して、これまでわからなかった材料の「真の姿」を解き明かし、産業界の発展に大きく貢献していくものと期待している。

## 謝辞

ULV-SEMおよびEDXを用いた技術検討等で、日ごろからお世話になっているカールツァイス株式会社/Carl Zeiss Microscopy GmbH、およびオックスフォード・インストゥルメンツ株式会社/Oxford Instruments NanoAnalysisの関係者に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 佐藤馨：顕微鏡, 50 (2015) 3, 173.
- 2) H.Jaksch and J.P.Martin : Fresenius J Anal. Chem., 353 (1995), 378.
- 3) 立花繁明：顕微鏡, 43 (2008) 3, 174.
- 4) 清水健一：表面技術, 66 (2015) 12, 568.
- 5) 揚村寿英：ぶんせき, 4 (2020), 119.
- 6) 菊池真樹：顕微鏡, 43 (2008) 3, 166.
- 7) S.Asahina, T.Togashi, O.Terasaki, S.Takami, T.Adschiri, M.Shibata and N.Erdman : Microsc. Anal., 26 (2012), S12.
- 8) 中村貴也, 佐藤馨, 名越正泰, 小形健二, 北原保子, 櫻田委大：日本金属学会誌, 82 (2018) 5, 169.
- 9) K.Kumagai and T.Sekiguchi : Ultramicroscopy, 109 (2009), 368.
- 10) M.Nagoshi, T.Kawano and K.Sato : Surf. Interface Anal., 48 (2016), 470.
- 11) K.Tandokoro, M.Nagoshi, T.Kawano, K.Sato and K.Tsuno : Microscopy, 67 (2018), 274.
- 12) S.Burgess, J.Sagar, J.Holland, X.Li and F.Bauer : Microscopy Today, 25 (2017), 20.
- 13) M.Nagoshi, K.Sato and T.Aoyama : J. Surf. Anal., 24 (2017), 129.
- 14) T.Nakamura, K.Sato and M.Nagoshi : J. Surf. Anal., 26 (2019) 2, 206.
- 15) JFE 技報, No.47 (2021), 62.
- 16) 名越正泰, 河野崇史, 佐藤馨：表面技術, 54 (2003), 1, 31.
- 17) 小田武秀, 佐藤馨, 北原保子, 櫻田委大：日本顕微鏡学会第73回学術講演会, (2017), P\_I-15.

(2022年1月17日受付)