電子ビーム真空蒸発装置における表面元素分析カメラの開発

Development of Molten Metal Analyzing System for Electron Beam Heat Vapor Deposition Equipment

技	術	本	部	若	元	郁	夫*1	手	島	和	範 *2
神	戸造	11 船	所	金	Л	昭	宏*3				

各種材料に高融点金属を蒸着するための真空蒸着装置では,真空中でるつぼ内の処理対象金属を電子ビーム加熱により溶解・ 蒸発させる.通常の加熱対象金属は複数の混合した元素で構成しており,蒸発する元素の組成は蒸発面全体にわたり均一で時間 的にも安定していることが要求される.このような目的に沿って,金属加熱のために照射する電子ビームをプローブとして利用 し,金属表面の元素分布情報を持って発生するX線をピンホールカメラの原理で二次元検出する技術を開発した.これにより, 各原料金属の供給位置や供給量割合を制御するための情報を得ることができ,蒸発装置の性能向上への有力なツールとなった.

In the vacuum evaporating equipments, which is used to deposit high melting point metals on various substrates, the metal in the crucible is usually heated by an electron beam gun. Normally, the materials to be deposited are composed of several elements. The composition of the metal elements in the vapor phase must be uniform over the evaporating space and also be stable over time. It is necessary for this purpose to detect the precise distribution of the elements on the surface of metal heated in the crucible. By detecting X-rays generated from electron beam irradiation onto the metal surface, we have developed the technology to measure the distribution of the elements on the surface. The X-rays detected are composed of not only bremsstrahlung X-rays, but also characteristic X-rays, the energy of which depends on the particular element exited by the electron beam. The principle of the 2-dimensional space measurement is based on the pinhole camera. Using this technology, we can acquire the data necessary to control the feed point and the feed rate of each raw metal, and ensure a perspective which improves the evaporating equipment.

1.まえがき

近年,フィルムや鋼板の表面に高融点金属を蒸着し,機能向上 を図ることが行われている。そこでは金属蒸気を発生させるため の熱源として電子銃が用いられ,長尺るつぼの中の金属は高温に 加熱蒸発される。これらの装置では所定の位置に電子ビームを照 射し,なおかつ所定の入熱を与える必要がある。そのため当社で は,電子線照射部から発生するX線を利用して電子ビームの照射 位置や形状が蒸着膜を介して監視できるX線カメラを開発し た⁽¹⁾.またX線カメラを用いて,金属蒸発に伴って減少するるつ ぼ内金属の表面レベルを計測できる溶融金属レベルモニタを開発 して原料供給システムにフィードバックしている⁽²⁾.

さらに,原料は複数の元素ごとに供給されるため,その原料供 給比率は蒸発面上で要求される組成比に応じて最適化する必要が ある.

これを受けて当社では、電子ビーム照射部分から発生する特性 X線のエネルギー分析が可能な二次元元素分析型X線カメラ(以下,X線カメラと称する)を開発した⁽³⁾.

なお、本装置は従来の EPMA (Electron Probe X-ray Micro Analyzer) と同一の元素分析原理であるが、画像取得方法が異な るため、電子ビーム加熱と両立させた広い領域の面分析が可能と なった.

2. X線カメラの概要⁽³⁾⁽⁴⁾

2.1 適用方法

本研究で開発した X 線カメラは X 線源自身の画像を得るため に、ピンホールによる光学系を用いている.図1(a)にその結像概 念を含めた表面分析の流れを簡単に示す.電子ビームを金属面に

*3 原子燃料・炉心技術部量子システムグループ

照射すると、照射面は電流密度分布に対応した強度分布を持つ X 線光源となる.ここで発生する X 線は制動放射 X 線と呼ばれるエ ネルギー分布を持った成分と特性 X 線と呼ばれる表面元素固有の エネルギーを持った 2 成分からなる.これらの X 線はピンホール によって X 線カメラ内の CCD (Charge Coupled Device) と呼 ばれる二次元 X 線有感面に結像される.CCD から出力される画像 情報は A/D コンパータを介してパーソナルコンピュータに導か れ、様々な画像処理により、X 線のエネルギーが分析される.

2.2 X線エネルギー分析原理

図1(b)に CCD による X 線エネルギー検出の原理を示す. CCD は通常,半導体基板を基板電極と絶縁層で挟込んだ構造をしてお り,絶縁層の上部には,生成する電子を収集・転送などをさせる ための電極が並べられている.可視光や X 線などの光子は,半導 体内部の空乏層と呼ばれる電界が作用している部分に入射する. 空乏層内では光子が電離作用を起して,式(1)に示すように光子の 持つエネルギー E に比例した数 N の電子・正孔対を生成する.

 $N = E/I \tag{1}$

I:シリコン中の平均電離エネルギー 3.65 eV

こうして発生した電子は電界によって絶縁層まで引寄せられ、 転送される.ただし、X線の場合は透過力が大きいために、空乏 層を通過して電界の作用していない中性層で電離する割合が可視 光よりも大きい.したがって、X線を検出するために作られた CCD の空乏層は、可視光用に比べて 10~100 倍もの厚さを要する.こ のような特殊な CCD は X線天文衛星に搭載されたものが最初で、 一般には入手が困難であった.本開発は、現在では可視光用より も空乏層が 10 倍厚い 30 μ m の CCD を使用して、5~6 keV 付 近で 40 %の検出効率を達成している、

三菱重工技報 Vol. 35 No. 4 (1998-7)



図1 X線カメラを用いた表面分析の原理 重子ビーム照射面から発 生する X線をピンホール光学系で X線検出器の有感面に結像する.空 乏層内部では光子のエネルギーに比例した数の電子正孔対が生成する. Schematical view of electron beam analyzing system by X-ray CCD camera

3. X線カメラのシステム構成

3.1 X線カメラ内部構成

図2(a)に試作したX線カメラの内部構成を示す.真空容器内に 水冷配管を設けて電子冷却の一次側冷却作用を促す.ペルチェ冷 却素子は冷却性能を満足するために3段重ね構造を採用し,CCD 冷却ブロックの温度は-80℃に達する.これによりエネルギー分 解能は400 eV となり,1 keV 程度離れた元素であれば分離でき る.

図2(a)中の左側からX線が入射し、ピンホールとベリリウム窓 を通過して CCD 素子表面に結像する. このときの入射X線量を最 適に保つために,鉛板から成るX線シャッタを使用し、電子銃出 力に応じて開放時間を調整している. なお,開放時間は1/1000 s 単位で任意に設定できる.

3.2 システム構成

図2(b)にシステム構成を示す.まず,CCDドライバ内の駆動信 号発生部から発生する基準信号はこれを増幅整形して,シャッタ 制御信号と共にCCD素子に導かれる.CCD素子内の各画素で収 集した電子は転送されて,各画素の輝度情報として外部に電圧出 力し,CCDドライバ内の画像信号増幅部を経て,画像信号整形部 で画素ごとの電子数に比例した電圧パルスに変換される.電圧パ ルスは同期信号と共にパーソナルコンピュータ内部のA/Dコンバ



図2 表面元素分析用 X 線 CCD カメラシステム 真空中で冷却した CCD 素子に直接 X 線を結像させて得られる,各画素の輝度情報を分析 すると X 線のエネルギー分析ができる. X-ray CCD camera built as trial and block diagram

ータに導かれ、位置と輝度情報に変換され、元の CCD 配列に並べ 直される.こうした1画面の情報には、各画素ごとに X 線エネル ギーに比例した輝度情報が含まれる結果となり、輝度のヒストグ ラムを求めると1画面分の平均的なスペクトルが得られる.また、 同じ視野範囲内の一点におけるエネルギースペクトル分析を実行 するためには、多数の画像データを取込むことで可能となる.

4. 性能評価結果

4.1 試験装置

図3にX線カメラを設置した真空蒸発試験の装置構成を示す. 分析性能を評価するために、半径約1mの真空容器内中央に組成 比が既知の分析対象金属を満たしたるつぼを設置し、電子銃は真 空容器天井から、るつぼ中心をねらって電子ビームを照射できる. また、X線カメラは約30°傾斜した角度で分析対象金属をのぞいて



三菱重工技報 Vol. 35 No. 4 (1998-7)

おり、特性 X 線は蒸着防止膜やベリリウム X 線窓を通過して X 線 カメラに導かれる.

4.2 試験条件

(1) 電子銃運転条件

加熱溶融して,分析対象金属が他の金属と合金化しない程度 の下記低出力条件にて試験した.

- 加速電圧:20 kV
- 出力: 1 kW
- 走查長:100 mm
- 走查周波数: 200 Hz
- (2) 分析対象金属

銅,鉄、タングステン、ジルコニウム、タングステンージル コニウム合金

(3) シャッタ開放時間

電子銃の出力や材料の種類に応じて最適な開放時間が決まり, 10 s から 30 s の範囲で調整した.

4.3 スペクトル検出機能

X線スペクトルの検出性能は、画像処理や画像の平均化処理に より、向上させることができる。図4にスペクトル検出性能の改 善結果を示す。図4(a)~(c)はすべて、鉄板を分析対象金属とし



て扱い,電子ビームを一定条件で照射したときに得た画像を基に スペクトル検出処理をしている.図4(a)は1画面の生データ全体 を対象にヒストグラムを求めた結果であり,全域にわたってばら つきが大きい.このばらつきの大部分は各画素ごとに存在するオ フセットによる影響と考えられる.これに対して図4(b)は,あら かじめX線が発生していない条件で1画面分取込みオフセット分 として保存しておき,次に1画面分のX線を検出してオフセット 分を差引いた結果である.これによりばらつきは低減された.さ らに,図4(c)は(b)と同様の処理をした10画面分のスペクトルを 積算した結果である.図4(c)から,6.4 keVの鉄のピークだけが 明りょうに検出できている.

なお、3 keV 以下の低いエネルギー領域での値は、窓材による 減衰で X 線を検出していない画素分を示している。これは一般に ゼロピークと呼ばれており、必要に応じて画像処理により取除く ことが可能である。

4.4 元素分布検出機能

図5に元素分布を検出する機能を確認するために、鉄と銅の2 種類の板を突合わせてるつぼ上に設置して、電子ビームを照射し た面分析結果を示す.図5(b)に示す画像は、図5(a)に示すよう に鉄と銅を並べて電子ビームを照射し、鉄及び銅の特性 X線に相 当するエネルギーを持った画素だけを黒色に着色した結果である. これに対し、図5(c),(d)はそれぞれ鉄や銅の特性 X線に限定して 画素を表示した結果である.図5(c),(d)共に分離して検出できる



Result of area analysis with X-ray CCD camera



ことが確認される.こうして得られる画像は数10回の重ね合せ で、更に明りょうなものとなる.また、前述のとおりピンホール 光学系によって結像しているので、原理的には位置分解能はほぼ ピンホール径で決まり、40 µm 程度である.なお、図5(e)は1画 面全体のスペクトル分析結果を示している.

4.5 元素組成分析(5)

元素の組成を定量的に分析する機能を確認するために、組成が 既知の合金を用いて10画面分の積算スペクトルを計測した. 図6 に組成分析に必要なスペクトルデータを示す. 図6(a)はタングス テン純金属のみのデータで、La(8.4 keV)とL β (9.7 keV)の 両特性 X線ピークが確認できる.また、図6(b)はジルコニウム純 金属の特性 X線Ka(15.7 keV)を検出した結果である.図6(c) は、両元素の合金から発生した X線エネルギースペクトルであ る.これら特性 X線ピークの単位時間当りの正味の面積 Sを求め ることによって、元素分析のための基本データとすることができ る.まず、純金属であるタングステンとジルコニウムのS値をそ れぞれ S_{Pw}, S_{P2}とし、タングステンとジルコニウム合金から発生 する特性 X線の S値を S_{cw}, S_{cz}とする.

以上を基に元素分析を試みた結果を表1に示す. n種の元素から 成る混合体中の内の1つの元素 iより発生する特性 X 線の量は, 電子ビーム照射条件が一定であれば,基本的にはその元素の濃度

表1	組成分析結果							
	Results of quantitative analysis	İs						

	タングステン	ジルコニウム	合 計	
	Տ _{թա} 2 461.9	S _{pz} 88.0	_	
合金の単位時間に発生する X 線強度 I₂	S _{cw} 241.2	S _{cz} 86.9		
I₂の I₁に対する割合 (%)	S _{cw} /S _{pw} 9.80	S _{cz} /S _{pz} 98.75	108.55	
合計を 100 %とした両金属の割合 (%)	9.03	90.97	100 %	
EPMA による従来の分析結果 (10 箇所の平均値)	8.1%	91.9%	100 %	

 C_i に比例する.したがって純金属から発生する特性 X 線量を S_i とし、合金の場合に含まれる元素から発生する特性 X 線量を S_i とすると濃度 C_i は式(3)で表せる.

 $C_i = S_c / S_p$

さらに、るつぼ中の金属は種類が限定されているので、全元素の組成の合計を100%に規格化することとした。ただし、特性 X線減衰吸収などの影響は無視し、特に補正はしていない。

これを従来手法である EPMA による分析を行った結果と比較す ると、1%程度の差が認められるもののほぼ同等の組成であるこ とが確認できる.ただし、EPMA 分析では同一計測範囲を10箇所 に分けて組成を求め、10箇所分の平均組成を示している.

5.まとめ

るつぼ中の鉄一銅,タングステンージルコニウムなどの原料組 成を一定に保つ目的で元素分析型 X 線カメラを開発し,以下の結 果を得た.

- (1) エネルギー分解能は 400 eV であるが、加熱対象金属の分離分 析が可能である。
- (2) 3 keV 以上の X 線が検出でき,最大 15.7 keV までの検出を 確認した.これにより,原子番号 19 であるカリウム以上のすべ ての元素について計測可能である.
- (3) 鉄と銅板を並べ、両者を区別する面分析ができることを確認 した.原理的な分解能はピンホール径で決まり、本装置では 40 μm 程度である.
- (4) 組成分析を実施し、従来法である EPMA と比較してほぼ同等 な結果を得た。

今後電子回路ノイズ低減や CCD 素子の空乏層厚さ向上を図り, 性能向上を図る予定である.

参考文献

- (1) 若元郁夫ほか,超高感度X線カメラの開発,第39回応用物 理学関係連合講演会予稿集 2分冊,30a-SNC-25 (1992) p.563
- (2) 寺田正文ほか、X線ピンホールカメラを用いたるつぼ液レベ ルモニタの開発、日本原子力学会予稿集 II-9 (1995)
- (3)若元郁夫ほか,直接撮像型X線CCDの電子線表面分析への応用,第43回応用物理学関係連合講演会 No.2 (1996) p.618
- (4) 常深 博ほか,X線検出器としてのCCDの応用,日本物理
 学会誌 Vol.48 No.4 (1993) p.264
- (5) 副島啓義, 電子線マイクロアナリシス, 日刊工業新聞社(昭和 62年) p.338~p.343

(3)