Z-コントラストとドリフト補正 EDS マッピングによる アルミニウム合金中の板状析出物の高分解能 極微小領域分析

奥西 栄治¹ 井部 克彦¹ 宝野 和博²

¹日本電子株式会社応用研究センター

²金属材料技術研究所物性解析研究部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 5 (2001), pp. 419-422
Special Issue on Materials Characterization by Analytical Electron Microscopy
© 2001 The Japan Institute of Metals

High-Resolution Nano Area Analysis of Plate like Precipitate in Aluminum Alloy Employed with Z-contrast and Drift Corrected EDS Mapping

Eiji Okunishi¹, Katsuhiko Ibe¹ and Kazuhiro Hono²

¹JEOL Ltd. Application & Research Center, Akishima 196-8558

²National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

The HAADF (High Angle Annular Dark Field) method and EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) analysis by the FE-STEM have been used in various research fields. The observation of the atomic level is possible by the high resolution Z-contrast image in the HAADF method. Recently, in the EDS system, the drift correction EDS mapping system was developed. And long time elemental mapping becomes possible by using this system and high-resolution two-dimensional elemental distribution images has come to be obtained.

In this paper, The Plate like precipitate called Ω phase in Al alloy as analyzed by using those methods. As a result, The distribution of Ag in the interface between matrix and Ω phase were observed is smaller than 1 nm. Two-dimension distribution image of the atomic layer order was obtained by using those method.

(Received November 20, 2000; Accepted January 26, 2001)

Keywords: field emission scanning transmission electron microscope, Z-contrast image, drift corrected energy dispersive X-ray mapping, Ω -phase, high-resolution analysis

1. 緒 言

現在、透過形電子顕微鏡は金属、半導体、セラミクス、医学、生物等幅広い分野で利用されている。特に高性能な電子源として、電界放出形電子銃を搭載した FE-TEM が登場してから、通常の TEM 観察法だけでなく、極微小で高輝度な電子プローブを用いた STEM (走査透過電顕) 法や試料から発生する特性 X 線を検出する EDS (エネルギー分散型 X 線分光法)、試料中でエネルギー損失した電子を分光する EELS (電子エネルギー損失分光法) が使われ、局所領域の観察や分析に威力を発揮している。最近では電子線を原子オーダーまで細く絞り試料上を走査し、試料中で広角に散乱した電子線をその下部に配した環状暗視野検出器で検出し像を得る HAADF (High Angle Annular Dark Field) 法が行われている。この手法を用いて得られる像では、原子番号の違いが直接コントラストの違いとしてとらえることができ Z-コントラスト像と呼ばれ注目を集めている¹⁾。また EDS は一般的に点分析、ライン分析、2 次元マッピングのモードで元素分析に利用されている。特に EDS マッピングは元素の分布を

2 次元的に知ることのできる手法として知られている。しかし、最近、分析領域が小さくなり、含有元素も微量になってきたため、高倍率、長時間のマッピングが必要になってきた。従来の装置では様々な要因による試料のドリフトがあるため高精度のマッピングを行うことが困難であった。最近試料ドリフトを補正し高倍率における長時間マッピングを可能としたドリフト補正機能を付加した EDS システムが開発された。これはマッピング中の試料ドリフト量を、2 枚の STEM 像の像ズレから FFT を利用して計算した相関関数からマッピングと併行して検知し、STEM の走査系にフィードバックし像の位置ズレを補正するものである。そして、この機能を使用することにより微小なプローブによる長時間の元素マッピングが可能になり、ナノレベルでの元素の 2 次元分布像が得られる²⁾。本実験では HAADF 法やドリフト補正 EDS マッピングを用い、アルミニウム合金中に析出した板状析出物と母相との界面をエッジオンに分析し、溶質原子濃度の変化をほぼ原子層レベルの分解能で定性的に分析することに成功した。

2. 実験方法

2.1 Al 合金中の板状析出物(Ω 相)

本実験で使用した試料は Al-1.9Cu-0.3Mg-0.2Ag(at%) 合金である。0.2 mm に圧延した試料を $\phi 3$ mm の円盤状に打ち抜き、それらを 525°C で 15 min 溶体化処理後水焼き入れし、その後 180°C で 10 h 時効した。この熱処理により試料中には {001} 面に晶壁面を持つ θ' 相と {111} 面に晶壁面を持つ Ω 相と呼ばれる 2 種類の板状析出物が析出することが知られている³⁾。 Ω 相の構造に関してはこれまで多くの研究が行われており、基本的には θ 相 (Al_2Cu) の構造を持ち、その格子をひずませたものと考えられている^{4,5)}。分析電子顕微鏡による EDS 分析の結果から、 Ω 相と母相との {111} 晶壁面における界面では格子歪みを緩和するために Ag と Mg が偏析することが知られており^{3,6)}、また最近の 3 次元アトムプローブによる解析では⁷⁾、時効にともなって Ag, Mg 原子を含む溶質クラスターから Ag と Mg をほぼ単原子層で界面に偏析させた Ω 相へ析出物が成長していく様子が明確にとらえられている。本研究では Z コントラスト法ならびにドリフト補正 EDS マッピング法を用いることにより、このような電顕試料薄膜に edge-on に析出した板状析出界面でどの程度の空間分解能で 2 次元マッピングを得ることができるかを検証するために、加速電圧 200 kV の電子顕微鏡 (JEM-2010F / STEM) と EDS システム (NORAN instruments 製 VANTAGE) およびドリフト補正ソフトウェアを用いて、Z-コントラスト像観察およびドリフト補正 EDS マッピングを行った。

2.2 HAADF 法 (Z-コントラスト像)

透過型電子顕微鏡の観察手法として明視野法、暗視野法、高分解能像があるが、STEM においても同様にそれらの観察手法がある。特に暗視野法は、環状検出器を用いて行われ、ADF (Annuar Dark Field) 法と呼ばれる。この環状検出器を用いて広角に散乱したシグナルを用いて像を観察する手法は、特に HAADF (High Angle Annular Dark Field) 法と呼ばれる。この手法を用いると、観察される像に現れるコントラストは、原子番号の 2 乗に比例するコントラストを示し、その高分解能像では、原子オーダーでの材料の評価が行える。またこの手法では、像の分解能は電子線のプローブの大きさに決まるため、現在の FE-STEM では非常に高分解能な像が得られる。そして、この像は位相コントラストによる高分解能像とは違い、ディフォーカスによる像のめまぐるしい変化はなく像解釈が容易とされている。この手法は現在、半導体、金属、セラミクスといった様々な分野で微小領域の原子オーダーでの材料解析に使われている。この手法は原子番号差が像のコントラストとして観察されるため、軽元素中の重元素の分布や粒界の高分解能観察に威力を発揮している。

2.3 ドリフト補正 EDS マッピング

試料中の元素の分布を 2 次元的に調べるために EDS マッピングが使われてきた。しかし対象となる材料の高密度化、

微細化が進み、高倍率、長時間のマッピングが必要とされているが、試料ドリフトの影響のため高空間分解能でのマッピング像を得ることは困難である。そこで試料ドリフトを補正し高倍率、長時間のマッピングを行うために、ドリフト補正ソフトウェアが開発された²⁾。この方法は、ユーザーの設定した任意の時間毎 (数秒～数十秒) に STEM 像を確認し、試料ドリフトによる像の位置ずれを自動で検出し TEM の偏向系にずれの量をフィードバックして補正する。このずれ量の検出には、像中のアーチファクトの影響を低減するよう、独自に工夫された相関関数を用いている。これを使うことにより試料ドリフトによる空間分解能の低下を約 1 nm 以下に抑えることができる。

3. 実験結果と考察

3.1 Z-コントラスト像観察

Fig. 1 は STEM で撮影された Ω 相の形態観察結果である。このときの電子線入射方位は母相 $\langle 110 \rangle$ である。Fig. 1 (a), (a') は明視野像と高分解能像、Fig. 1 (b), (b') は HAADF 法による Z-コントラスト像である。これらを見てみると STEM を用いた HAADF 法を使うことによって、 Ω 相の正確な形状の把握が可能であることがわかる。特に Fig. 1 (b) 中に矢印で記した部分を見てみると Ω 相の終端の構造が高いコントラストで観察されている。さらに Fig. 1 (b') には、母相である Al の格子縞が観察されており、この像が高い分解能を有することがわかる。また通常の TEM による高分解能像と同等の STEM の明視野像による高分解能像では、回折コントラストやディフォーカス量による位相コントラストの変化および界面でのフレネルフリッジの出現が像解釈を複雑にする場合があるが、HAADF 法による Z-コ

Fig. 1 STEM image of Ω phase. (a), (a') STEM bright field image. (b), (b') STEM HAADF image.

ントラスト像ではそのようなことはおこらない．次に原子番号の違いによるコントラストに着目してみた．Fig. 1(b')では， Ω 相には 2 種類のコントラストが現れていることがわかる．一つは Ω 相と母相との界面に一番明るいコントラストが現れ，さらに Ω 相の内部にも縞状にコントラストの明暗がある．Z-コントラストには，ほぼ原子番号の差によるコントラストが像中に観察されるため，コントラストの強い部分が重元素によるもの，コントラストが低下するほど軽い元素と考えられるので，このそれぞれのコントラストの違う部分で元素の種類が違う可能性がある．こうした情報をもとにすると一番コントラストが強い部分が Ag の濃化した部分，2 番目に強いコントラストの部分が Cu の濃化した部分である可能性があることがわかる．このように本方法では，非常に高い分解能で元素の違いと分布を観察することができる．またこのような Ω 相と母相界面で HAADF 像に Ag の偏析による明るいコントラストが現れることは，最近 Hutchinson ら⁸⁾によっても報告されている．

3.2 ドリフト補正 EDS マッピングの測定時間依存性

次に，Z-コントラストで観察された各部分の元素分布を調べるためにドリフト補正 EDS マッピングを行った．Fig. 1(b')からわかるように，母層と Ω 層の界面で観察される Ag が偏析していると考えられる領域は 1 nm 以下で，数原子層オーダーである．この部分の元素分布像を得るためには，微量な元素の検出，空間分解能の点から極微小プローブによる長時間のマッピングを行い EDS シグナルを積算する必要がある．ここでは Ag と Cu について短時間と長時間のマッピングを取得し時間の影響を調べた．Fig. 2 はプローブ

径約 0.2 nm，観察倍率 200 万倍，画素数 256×256 ピクセルで 10 min および 60 min のマッピングをドリフト補正時間約 10 s 間隔で行ったものである．長時間のマッピングを行うことにより分布像が鮮明になっていくのが分かる．これはシグナルが増加し S/N が向上したためである．次に分解能を検討してみた．Ag のマッピングを見ると明らかなように，Ag 層の幅は Z-コントラストで見えている幅よりい．このマッピング条件による 1 ピクセルあたりの大きさは 0.14 nm となる．ドリフト補正の補正時間間隔に 10 ピクセル動いたとすると，その段階で 1.4 nm も動いてしまう，つまりこの条件ではピクセルに対するドリフト量が多いため分解能が低い．分解能をあげるためには，補正時間を短く，より高倍率でマッピングを行う必要がある．

3.3 高分解能ドリフト補正 EDS マッピング

Fig. 3 はプローブ径約 0.2 nm，測定倍率 400 万倍，測定サイズ 256×256 ピクセル，ドリフト補正時間約 7 s 間隔，マッピング時間約 60 min としたときの結果である．母相と Ω 相の界面には Ag 層が明確に現れている．その幅を測定してみると 1 nm 以下で，数原子層オーダーの高い空間分解能で検出されている．しかし Mg に関してはわずかに Ag と同様の位置に分布を持っているが明瞭には現れていない．これは次のことが考えられる．EDS スペクトルにおける Al と Mg のエネルギー差はわずか 0.23 keV である．母相と Ω 相に含まれる Al を検出し，Al のピークが上昇するとともにその周辺のバックグラウンドも上昇していく，そして近接している微量な Mg のピークが Al のバックグラウンドに隠れてしまい Mg の分布像中にそれが含まれ，強度が上がってくるためと

Fig. 2 Comparison of acquisition time for Ag and Cu map.

Fig. 3 High resolution EDS mapping of Ω phase.

考えられる．このため，今回の実験に限らずこれまでの EDS による分析でも Mg の偏析状態は明瞭には同定されていない．本実験では，Al, Cu, Ag の元素については明瞭なマッピング像が得られた．また Z-コントラスト像ともよく一致している．このように適切な条件に設定しドリフト補正 EDS マッピングを行うことにより，原子層オーダーに近い高い空間分解能で 2 次元元素分布像が得られることがわかる．またさらに長時間のマッピングを行うことにより，S/N のよい像を得ることが可能である．

4. 結 論

本実験により，Al 合金中の板状析出物である Ω 相と母相との界面に数原子層の Ag の偏析が 2 次元分布像として観察された．このことから STEM による Z-コントラストとドリフト補正 EDS マッピングは微小領域の元素の情報を得るために非常に有効である．STEM-HAADF 法による高分解能の Z-コントラスト像からは，原子の違いによる分布像がコ

ントラストの違いとして現れ，その分解能の高さから原子オーダーでの判断ができる．そしてさらに EDS マッピングと組み合わせ，ドリフト補正システムを用いた長時間 EDS マッピングを行うことで，元素の 2 次元分布が原子層オーダーの高い空間分解能で得ることができる．

文 献

- 1) S. J. Pennycook and D. E. Jesson: Phys. Rev. Lett. **64**(1990) 938-941.
- 2) M. Kawasaki, F. Hosokawa, G. Fritz and N. Kale: Proceedings of the 56th Annual Meeting of Japanese Society of Electron Microscopy (2000) 22-22.
- 3) B. C. Muddle and I. J. Polmear; Acta Metall. **37**(1989) 777.
- 4) K. M. Knowles and W. M. Stobbs: Acta Crystallogr. **B44**(1988) 207.
- 5) A. Garg and J. M. Howe: Acta Metall. **39**(1991) 1925.
- 6) J. M. Howe, Philos. Mag. Lett. **70**(1994) 111.
- 7) L. Reich, M. Murayama and K. Hono: Acta Mater. **46**(1998) 6053.
- 8) C. R. Hutchinson, X. Fan, S. J. Pennycook and G. J. Shiflet: Mater. Sci. Forum **331-337**(2000) 965.