最近の電子顕微鏡によるナノ観察と分析技術

及川哲夫*・奥西栄治*

はじめに

透過電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscope) は、試料の微細形態を直接観察できるため、材料研究分野で不可欠な装置として広く利用されている。

TEM の分解能は 0.2 nm 前後であり、これは試料の原子や分子を直接観察できるレベルである。これは原理的には TEM が電子線を用いており、その波長が極めて短い (例えば、加速電圧が 100 kV の時で、波長は 0.0037 nm) ためである。一方、電子は試料との相互作用が強く、また、TEM の加速電圧が高い (一般に 100~1000 kV) ことにより、試料からの種々の情報を引き出すことができる。図 1 は、入射電子で励起され試料から放出される信号を示している。これらの情報を収集・解析し試料中の元素組成などを分析する機能をもった TEM を分析電子顕微鏡 (Analytical Electron Microscope: AEM) と総称している。AEM は装置および技法の両面において進歩がめざましく、特に最近普及し始めた電界放出型電子銃 (FEG) を備えた FE-TEM は、1 nm 以下の微小領域での分析も可能な「ナノオーダー・レベルの分析装置」に成長している¹⁾。

本稿では、FE-TEM の形態観察や構造解析機能に加え、分析法として最も広く利用されている EDS と EELS、さらに、最近注目されている走査透過電子顕微鏡法 (STEM) についてもそれらの技法と材料分析の応用例を紹介する。

図1 電子顕微鏡における入射電子と試料との相互作用

1. 透過電子顕微鏡 (TEM) 法

TEM は、50 倍前後の極低倍率から 1,000,000 倍以上の超高倍率まで、拡大倍率を広い範囲で変えることができる。これは、使用している電子レンズがその磁界の強さを変えることによって、焦点距離を自由に変えられるからである。電子レンズの像拡大機能は、光学レンズと同様に幾何光学で考えることができる。図 2 は TEM の拡大像を得る仕組みを模式的に示している。電子線照射によって照明された試料の透過像は、まず、対物レンズで拡大結像される。その後、複数のレンズ (対物ミニレンズ・中間・投影レンズ) で構成された拡大レンズ系でその像が 2~4 段にわたって拡大され、記録用フィルムおよび観察用スクリーンに実像を投影している。なお、TEM の倍率は最終画像記録面 (写真フィルム面) で校正されている。TEM の観察は材料の微細形態観察に広く用いられている。最近では、試料を傾斜しながら多数の TEM 画像を撮影し、このデータシリーズから、試料の三次元情報を再構築する TEM-CT 法が開発された。従来の TEM 法が、試料の二次元情報だけに限られていた限界をブレイクスルーする技術として注目されている。一方、観察時の倍率を数 10 万倍以上の高倍率にして、試料の結晶格子像や原子の配列などを原子オーダーの分解能で観察する方法を、高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 法と総称している。HRTEM は格子像だけでなく、格子欠陥での原子位置の乱れ、界面での原子配置、非晶質の原子配置など、局所的原子配置を観察する最も有力な方法である。図 3 は HRTEM の応用例を示している。試料は半導体素子の CdTe で、結晶格子とそこに存在する格子欠陥が明瞭に観察される。

図2 TEMで拡大像を得る仕組み

* Oikawa, Tetsuo / Okunishi, Eiji
日本電子(株) 応用研究センター
東京都立川市曙町 2-8-3 新鈴館 3F (〒190-0012)
2002.9.12 受理

2. 走査透過電子顕微鏡(STEM)法

電子ビームを小さく絞り、試料上で二次元的に走査しながら試料を透過した電子を検出して透過像を形成する方法は走査透過電子顕微鏡(STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy)法と呼ばれている。試料中で弾性散乱を受けた電子は比較的大きな散乱角に分布する。したがって、環状の検出器を用いて高角度散乱の電子だけを検出すれば、主として弾性散乱電子を選択的に検出することになり、また、中心部の透過電子が含まれないので暗視野像になる。STEMでこの検出方法による観察方法は高角度散乱STEM(HAADF: High-Angle Annular Dark-Field)法と呼ばれている。HAADF像の強度は原子番号Zの二乗に比例するため、別名Zコントラスト法またはZ二乗コントラスト法と呼ばれることもある。最近のFE-TEMでは電子ビームのサイズを0.2~0.3 nm程度まで小さくできるため、原子配列が識別できる高分解能STEM像やHAADF像が得られている²⁾。

3. エネルギー分散型X線分光

(EDS: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)法

試料から発生した特性X線を検出し、試料の元素分析を行う技法はEDS法と呼ばれている。EDSに用いられているX線検出器は、シリコン単結晶に微量のリチウムをドーピングした半導体検出器である。図4はX線検出器のシステム・ブロック図を示している。この検出器は、X線が入射するとそのX線エネルギーに比例した電荷を発生さ

図3 半導体素子(CdTe)単結晶の高分解能TEM像

図4 EDSシステムのブロック図

せる。この電荷は電界効果型トランジスタ(FET)で蓄積され、電荷量に比例した波高値を持つパルス電圧に変換される。これをマルチ・チャンネル・アナライザ(MCA)で波高値ごとのパルス数として計測し、表示する。これにより横軸に、X線エネルギー縦軸にX線フォトン数をとったスペクトルができる。実際の分析操作では、高倍率のTEM像で試料の微小領域を観察しつつ電子線を細く絞ることにより、ナノメートル・オーダーで分析視野を特定した元素分析ができる。図5は、触媒粒子からのX線検出例である。チタニア(TiO_2)基板に分散した微粒子が金(Au)であることが、EDSのスペクトルから明らかになり、高分解能TEM像から粒子サイズや形状と、その格子像から結晶性などが解析できる。電子ビームを1点に止めて、その点でのX線スペクトルを得る方法はEDSの点分析である。これに対し、走査装置を組み合わせ電子ビームを試料上で二次元に走査して、特定の特性X線強度を二次元画像として表示すれば特定元素の二次元分布像が得られる。この方法はEDSの元素マッピング法と呼ばれている。図6は、EDSマッピングの例である³⁾。試料はAl-1.9 Cu-0.3 Mg-0.2 Ag合金で、熱処理により板状の析出物が形成される。分析には200 kVのFE-TEM(JEM-2010 F)を用い、電子ビームの直径が0.2 nmでSTEM(HAADF高角度散乱暗視野像)走査をしながらマッピングを行った。撮影時の倍率は $\times 2,000,000$ 倍、画素数は 256×256 画素で、1画素のサイズは0.14 nmとした。撮影中、10秒間隔でSTEM像を原画像と比較しながら試料ドリフトを測定し、STEMの走査信号を制御してドリフトの補正を行ったもので、60秒間撮影を継続してマッピング画像を積算した。HAADF像(図6a)では、析出物の形状が明瞭に観察でき、また、Alの母相には格子縞も観察できる。析出物(Ω 相: Al_2Cu)からは母相より弱いAl(図6b)とCu(図6c)が検出されている。析出物と母相の界面にはAg(図6d)とMg(図6e)が偏析していることが確認できる。FE-STEMと試料ドリフト補正装置との組み合わせにより、長時間のマッピング撮影ができ、これにより高

図5 触媒(チタニアに分散した金の微粒子)の高分解能観察とEDS分析結果

い検出感度とナノメーター・オーダーでの高い空間分解能の元素マッピングが達成できている。

4. 電子エネルギー損失分光

(EELS: electron energy-loss spectroscopy)法

試料を通過した電子は、図1に示されているようにエネルギー損失を伴わない透過電子・弾性散乱電子および物質との相互作用の結果エネルギーを失った非弾性散乱電子に分類することができる。図7は、酸化鉄 (Fe_2O_3) 粒子で得られた典型的なエネルギー損失スペクトルの例を示している¹⁾。エネルギー損失スペクトルの左端には、ゼロ・ロスと呼ばれるエネルギー損失がゼロの電子のシャープなピークが現れている。この右そばにはプラズモン励起に伴いエネルギーを損失した電子のピークが現れている。さらに、高エネルギー損失側には、酸素 (O) や鉄 (Fe)、また、試料と重なった支持膜の炭素 (C) の内殻電子励起にともなうエネルギー損失ピークが観測されている。このように、プラズモン励起とコア励起のエネルギー損失過程は、スペクトル上に明瞭なピークを形成し、そのエネルギー値や強度分布を用いて、元素の同定や組成・状態分析ができる。また、バンド間遷移は、エネルギー損失スペクトルに明瞭なピークは示さないが、低エネルギー損失側のスペクトルに大きな影響を及ぼし、スペクトルの解析によってその情報が得られる。EELSのスペクトロメーターは、均一な磁界を発生させる電磁石である。さまざまな速度をもつ

電子がこのスペクトロメーターに入射すると、その速度に応じた軌道半径で電子が回転運動をするのでその半径から電子の速度分析ができる。スペクトロメーターの結像点は電子にエネルギーの幅があればエネルギー分散面となり、ここにスペクトルが結像される。この面にフォトダイオード・アレイやCCD素子などを配置してこのスペクトルを記録している。エネルギー分解能は、加速電圧200 kV級のFE-TEMで0.7~1 eV程度である。

スペクトロメーターのエネルギー分散面にエネルギー選択スリットを入れ、特定のエネルギー損失をした電子を選択して電子顕微鏡の像を結像すればエネルギーフィルター像が得られる。最近、汎用の電子顕微鏡に導入されたエネルギーフィルター装置は図8に示されているように2通りに大別されている。1つは顕微鏡本体に組み込む (in-column方式) で、オメガ型⁴⁾、Castaing-Henry型⁵⁾などのエネルギーフィルターがその例である。他の1つは、顕微鏡のカメラ室の下部にとりつけるもの (post-column方式) で、セクター型スペクトロメーターが一般に用いられている⁶⁾。いずれの場合もモニター上にエネルギースペクトルを映し出し、特定のエネルギー損失をした電子をスリットによって選択して顕微鏡像や回折パターンを撮影することができる。インコラム方式では記録媒体にイメージングプレートとスロー・スキャンCCDカメラのどちらでも利用できるのに対し、ポストコラム方式では、現在のところ、スロー・スキャンCCDカメラのみが用いられている。また、ポストコラム方式では、回折パターンを広い散乱角にわたって撮影することは困難であるが、各種の既存の顕微鏡に装着することが可能なことから、特に高分解能電子顕微鏡法への応用が期待されている。図9は、エネルギーフィルターを用いた収束電子回折図形 (CBED) の例である。撮影にはインコラム方式エネルギーフィルターの200 kV FE-TEM (JEM-2100 FEF) を使用した。従来の方法に比べ、ゼロ・ロス電子 (弾性散乱電子) を選択したフィルター図形では、試料内での非弾性散乱電子によるバックグラウンドが除去され、図形内の情報がシャープにしかも定量的に記録できることがわかる。

図6 Al-1.9Cu-0.3Mg-0.2Ag合金の析出物のEDSマッピング³⁾

図7 酸化鉄のエネルギー損失スペクトル

図8 2つの方式のエネルギーフィルター

図 10 SiN/SiC のエネルギーフィルターによる元素マッピング

(a) フィルターをしていない従来の CBED 図形
(b) フィルターでゼロロス (弾性散乱電子) を選択した CBED 図形

図 9 エネルギーフィルターを用いた Si 単結晶の収束電子回折図形 (CBED)

5. エネルギーフィルター法の応用

エネルギーフィルターを用いて、特定の元素の損失エネルギー値にエネルギー選択スリットをセットすれば、その元素の信号によるフィルター像が得られることになる。しかしながら、EELS では元素の信号は比較的高いバックグラウンドの上に重なっており、このフィルター像の信号は、正確にはバックグラウンドと元素の信号が重なったものである。したがって、正味の元素信号だけの分布像を得るためには、画像演算によりバックグラウンド信号を除去しなければならない。エネルギーフィルター像におけるバックグラウンド除去の演算はかなり以前から試みられてきたが、最近ではパソコンなどを用いた画像処理能力が向上し、以下に述べる 2 つの方式が広く用いられている。

・ツーウィンドウ法 (2-window method) (ジャンプ・レーショ法)

元素信号の直前のエネルギー位置 (プリエッジ) でのフィルター像と元素信号位置 (ポストエッジ) でのフィルター像を同一視野で撮影する。この 2 枚のフィルター像について、おのおの対応する画素の間で (ポストエッジ像/プリエッジ像) の演算を行う。この結果、得られる信号分布は、元素信号とバックグラウンドのジャンプ比を表しており、ジャンプ・レーショ法とも呼ばれている。これは元素の定量値ではないが、バックグラウンド強度が高い試料や厚さが不均一な試料では有効である。

・スリーウィンドウ法 (3-window method)

元素信号の手前のエネルギーの異なる位置で 2 枚のフィルター (プリエッジ 1, 2), さらに、ポストエッジの合

計 3 枚のフィルター像を撮影する。バックグラウンドの強度は前述したように式 (1) で外挿できるため、プリエッジ 1, 2 の画素間演算により、おのおの画素でのバックグラウンド・パラメーター C , r を求めて、ポストエッジ位置でのバックグラウンド像を外挿する。次に、ポストエッジ像からこのバックグラウンド像を引き算により元素強度像を求める。得られる信号強度分布は、正味の元素分布を示し、しかも元素濃度を定量的に示している⁷⁾。これらの処理においては、画素間演算でおのおのフィルター像撮影時に生じた試料ドリフトなどによる視野のずれを十分補正しておくことが重要なポイントである。

図 10 は、SiN/SiC 複合材料のエネルギーフィルターによる元素マッピングの例である。撮影に用いたフィルター装置はポストコラム方式エネルギーフィルターを取り付けた 200 kV FE-TEM (JEM-2010 F) で、バックグラウンドの除去にはスリーウィンドウ法を用いた。C マッピングからは SiC, N マッピングからは SiN の分布状態を観察することができる。

おわりに

ここでは、最近急速に発達をしている FE-TEM の分析技法について原理と材料分野での応用例を紹介した。分析電子顕微鏡の分析領域は、現在ナノメートルレベルからさらにサブナノメートルへと進展しつつある。解析手法のソフトウェアなども開発が進んでおり、材料研究での有力な装置として応用が期待される。

参考文献

- 1) 進藤大輔, 及川哲夫: 材料評価のための分析電子顕微鏡法 (1999), 共立出版
- 2) Kawasaki, M. et al. : *J. Electron Microscopy*, **47**, 335 (1998)
- 3) 奥西栄治, 井部克彦, 宝野和博: 日本金属学会誌, **65**, 419 (2001)
- 4) Zanchi, G., Perez, J. Ph. and Sevely, J. : *Microscopie Electronique a Haute Tension* (Proc. 4th Int. Conf. For HVEM, 55 (1975) Toulouse)
- 5) Castaing, R. and Henry, L. : *Comptes Rendus*, **B 255**, 76 (1962)
- 6) Krivanek, O. L., Gubbens, A. J. and Dellby, N. : *Micros. Microanal. Microstruct.*, **2**, 315 (1991)
- 7) 木本浩司: まてりあ, **36**, 344 (1997)