

電子顕微鏡による分析技法の最先端

Current State of Analytical Electron Microscopy in Materials Science

及川哲夫 T. Oikawa

日本電子(株), 応用研究センター Application and Research Center, JEOL Ltd.
東京都昭島市武蔵野 3-1-2 (〒196-8558) 3-1-2 Musashino, Akishima, Tokyo 196-8558, Japan

An elemental analysis in the nanoscale area is an important item in the evaluation of advanced materials, such as nanoparticles, semiconductors, and polymers. Transmission electron microscopy (TEM) has become a powerful tool for local information analysis at high spatial-resolution. Image resolution of the TEM is about 0.1 nm, and spatial resolution for elemental analysis is on the 1 nm order. The analytical capabilities of TEM are called analytical electron microscopy (AEM), which now has become wide spread and popular. This paper introduce the current state of analytical electron microscopy with some applications data obtained by combining TEM with both EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) and EELS (electron energy loss spectroscopy).

Key words: elemental analysis, FE-TEM, EDS, EELS, STEM, HAADF

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 0.1 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 のとき, 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。Fig. 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。現在の分析電子顕微鏡では, これらの信号のうち主に, 透過電子, 弾性散乱電子, 非弾性散乱電子, 2 次電子, 特性 X 線などを用いて試料の分析が行われている。最近では装置および分析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 では, 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⁾。

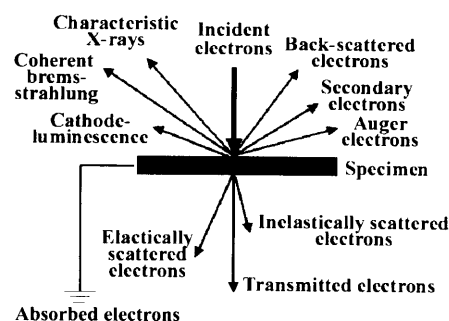


Fig. 1 Interactions between incident electrons and specimen in a transmission electron microscope.

本稿では, FE-TEM の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先端材料の分析例を紹介する。

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, 焦点距離を自由に換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。Fig. 2 は TEM の拡大像 (a, b) と電子回折 (c) 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最初に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蛍光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 3 次元情報を再構築する TEM-トモグラフィー法が開発された。従来の TEM 法が, 試料の 2 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, 観察時の倍率を数十万倍以上の高倍率にして,

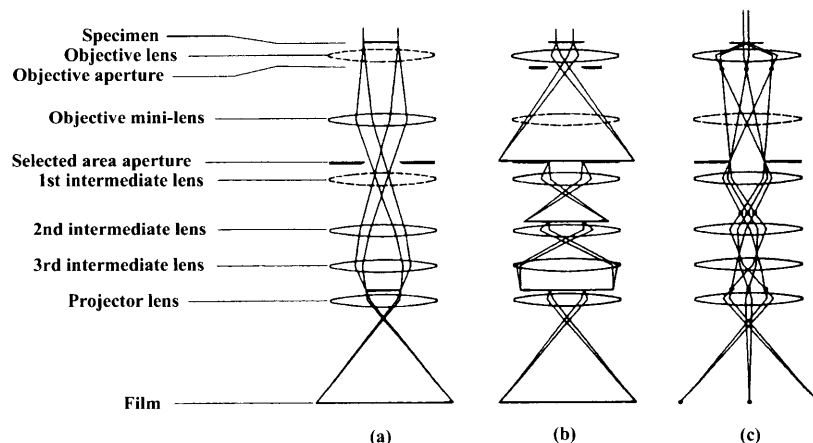


Fig. 2 Image-forming lens system in transmission electron microscopy (TEM). (a) Low-mag mode; (b) Mag-mode; (c) Diff mode.

試料の結晶格子像や原子の配列などを原子オーダの分解能で観察する方法を高分解能電子顕微鏡 (HRTEM) 法²⁾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。Fig. 2(c) は、電子回折を結像するときの光学系で、第一中間レンズの焦点を対物レンズの後焦点面にできた回折パターンに合わせることで、電子回折パターンを拡大結像することができる。このときのカメラ長は、最終結像面での回折パターンのサイズで定義されている。

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 2 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。

Fig. 3 は、STEM の光学系を示している。電子銃で発射された電子は、2 段のコンデンサ・レンズで光源サイズが次々と小さく絞られる。対物レンズではこれを仮想光源として試料面上にさらに小さな収束ビームにして試料に照射する。収束ビームの直径は、FEG を用いた装置で 0.2 nm 程度である。この電子線束は偏向コイル (Fig. 3 では省略) により、試料面上で 2 次元的に走査されている。試料面上での電子の収束角 (α) は、コンデンサ絞りの直径で決まり、大きな絞りをを用いて α を大きくすると、電子線の強度が増大する。試料を透過した電子は電子回折パターンを形成するが、実際の装置では投影レンズ (拡大レンズ系の組み合わせ) で回折パターンの大きさ (実効カメラ長) を制御している³⁾。電子回折パターンは収束角 (α) に対応してディスク状になり、 α が特に大きい場合には回折波どうしの干渉による位相コントラストも現れる。

STEM 法では、電子ビーム走査によって発生する X 線の検出 (X 線元素マッピング) と STEM 像の検出が同時

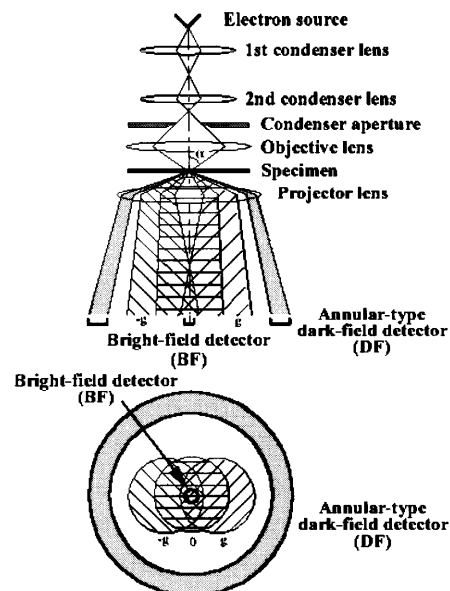


Fig. 3 Image-forming system in scanning transmission electron microscopy (STEM).

に行えるため元素分析において効果的である。

2.1 明視野法 (BFI: bright field imaging)

電子回折パターン面の光軸上に検出器を配置して透過電子を検出しながら、試料面上での走査信号と同期して 2 次元画像を形成させれば明視野像が得られる。Fig. 3 に示されたように、試料の格子面によるブラッグ回折角より大きな収束角 (α) を用いた場合には、回折パターン面では回折波のディスクが重なり、そこでは回折波どうしの干渉による縞が現れる。この状態のとき、明視野検出器をディスクの重なり領域に入れば、干渉による格子縞を観察することができる。このように、STEM-BFI は透過電子顕微鏡 (TEM) の明視野像とよく似た位相コントラストなどの情報を提供する。なお、STEM 検出器にはフォト・マルチプライヤー (PMT) などの 1 次元検出器が用いられ、電子の走査信号と同期させながら時系列的に電子の強度を検出し

ている。

STEM 法では結像レンズの色収差の影響を受けないため、厚い試料でも比較的高い分解能が得られ、また検出画像は電氣的に増幅され、信号処理やデジタル信号変換に便利である。

2.2 暗視野法 (DFI: dark field imaging)

電子回折パターン面で高角度散乱領域に環状形（ドーナツ形）の暗視野検出器を配置して中心ビームを取り込まない像は暗視野像 (DFI) と呼ばれている。投影レンズの倍率を調整してカメラ長を比較的に長く設定すると、検出器には回折波や低角度に散乱した非弾性散乱電子なども取り込むことができる。この方法は低角度暗視野 (LAADF: low-angle annular dark field) 像と呼ばれ、回折コントラストや試料の厚さなどが強く反映された像になる。

一方、カメラ長を非常に短くして、回折波より大きな角度に散乱した電子だけを検出する方法は高角度暗視野 (HAADF: high-angle annular dark field) 像と呼ばれ、これは回折コントラストや試料厚さの違いなどのマクロ構造にはそれほど敏感ではない。この像のコントラストは試料内原子の原子番号の 2 乗に比例することが Pennycook¹⁾ によって示されている。このため別名 Z コントラスト法または Z² 乗コントラスト法と呼ばれることもある。この像は非干渉であり、ビームのサイズで像の分解能が決まる。最近の FE-STEM ではビームの直径を 0.2 nm 以下まで絞ることができ、原子オーダの分解能が得られている⁵⁾。この方法では、原子番号に依存したコントラストが得られるので像の解釈や原子位置の特定が容易に行えることが特長であり、最近応用が急激に拡大している。この方法では、透過電子を EELS（電子エネルギー損失分光器）に通すことにより、EELS スペクトルと暗視野 STEM 像を同時に検出することができる。

2.3 STEM による高分解能観察例

Fig. 4 に示された応用例の試料は、SrTiO₃ 焼結体の表面に Bi, Cu, Pb などの酸化物を塗布し再焼結させたセラミックス材料で、主にコンデンサとして利用されている。SrTiO₃ はペロブスカイト構造をもち、このセラミックスのマクロな構造の特徴として、粒表面に結晶構造の Bi リッチな幅数十 nm の絶縁層が形成されることが挙げられる。Fig. 4(a) は、[001] 入射条件で撮影した粒界の STEM (HAADF) の高分解能像を示している⁶⁾。ビーム径が 0.2 nm 以下の電子線を用い、原子レベルの分解能での HAADF 像の観察ができ、カラム状に並んだ原子位置が忠実に投影再現されている。Fig. 4(b) は、SrTiO₃ の単位格子と原子投影図を示している。この観察により Bi は粒界から粒内に拡散するがその過程が Sr, Ti 原子との置換によって行われることが明らかとなった。

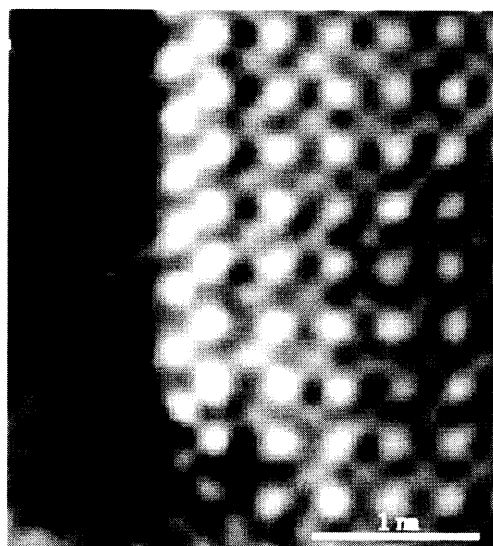


Fig. 4(a) High-resolution STEM (HAADF) image of semiconductor ceramic (SrTiO₃).

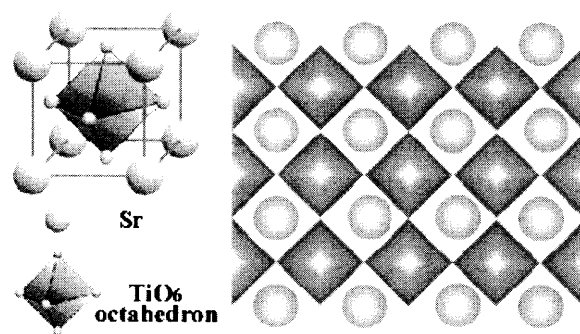


Fig. 4(b) Unit cell of SrTiO₃ and projected potential in [001] plane.

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ブした半導体検出器である。Fig. 5 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せる。この電荷は電界効果型トランジスタで蓄積され、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・アナライザで波高値ごとのパルス数として計測し、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として表示する。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・オーダで分析視野を特定できる。Fig. 6 は、触媒粒子からの X 線検出例である。チタニア (TiO₂) 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

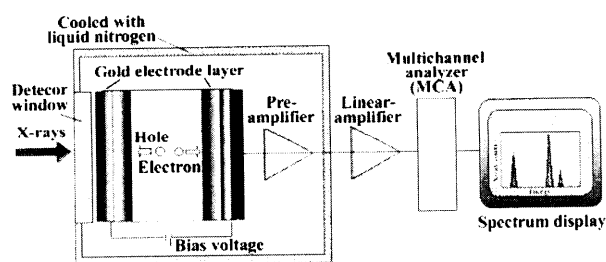
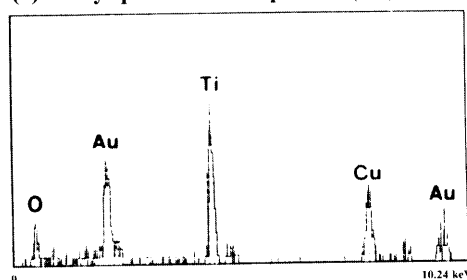


Fig. 5 Block diagram of EDS system.

り、高分解能 TEM 像から粒子サイズや形状と結晶性などが解析できる。このように電子ビームを 1 点に止めて分析する点分析に対し、電子ビームを試料上で 2 次元に走査して、特定の特性 X 線強度を 2 次元画像として表示すれば元素の 2 次元分布像が得られ、EDS 元素マッピング法と呼ばれている。Fig. 7 は EDS マッピングの例である。試料は Al-1.9Cu-0.3Mg-0.2Ag 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 STEM 機能を備えた 200 kV の FE-TEM (JEM-2010F) を用い、電子ビームの直径



(a) X-ray spectrum from point A (Au)



(b) X-ray spectrum from point B (TiO₂)

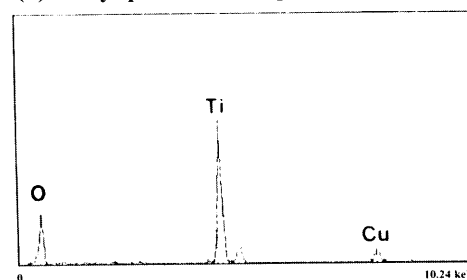


Fig. 6 High-resolution TEM images and X-ray spectra detected with EDS system, from catalyst particles (Au) distributed on TiO₂ substrate.

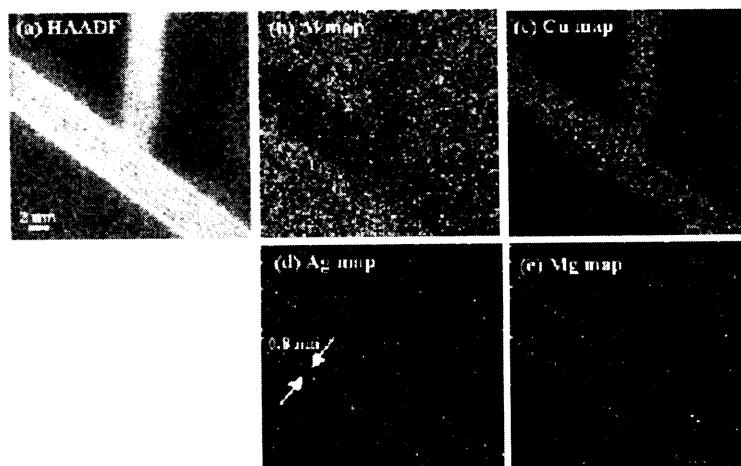


Fig. 7 EDS elemental mapping of precipitates in Al-1.9Cu-0.3Mg-0.2Ag alloy.

が 0.2 nm で STEM (HAADF) 観察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 分間撮影を継続してマッピング画像を積算した。HAADF 像 (Fig. 7(a)) 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 (Fig. 7(b)) と Cu (Fig. 7(c)) が検出されている。析出物と母相の界面には Ag (Fig. 7(d)) と Mg (Fig. 7(e)) 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、これにより高い検出感度とナノメートル・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た。

4. 電子エネルギー損失分光 (EELS: electronenergy-loss spectroscopy) 法

4.1 スペクトロメータの光学系

EELS で用いられている電子の分光器は、扇形をした磁界型スペクトロメータ (Spectrometer) である。このスペクトロメータは、TEM の結像の最終像面、すなわち、カメラ室の下に取り付けられる。Fig. 8 は、スペクトロメータの断面と電子の軌道を示している。試料中でさまざまなエネルギー損失を受けた電子は、スペクトロメータ前方の入射点を点光源 (通常 TEM の投影レンズのクロスオーバーポイント (COP) になるよう設計されている) としてスペクトロメータに入射し、スペクトロメータ内ではその均一な磁界によるローレンツ力で電子の速度、すなわちエネルギーに応じた半径で軌道が曲がり、エネルギー分散をしながらスペクトロメータを出射する。出射点は入射点の COP サイズにスペクトロメータの倍率がかかったサイズのスポットを結ぶが、同時に入射電子のエネルギーに応じてエネルギー分散をするので、この面をエネルギー分散面と呼びスペクトルが形成されている。エネルギー分散面に CCD などの 2 次元検出器を配置して、エネルギー損失スペクトルを撮影し、その強度分布からエネルギー損失ス

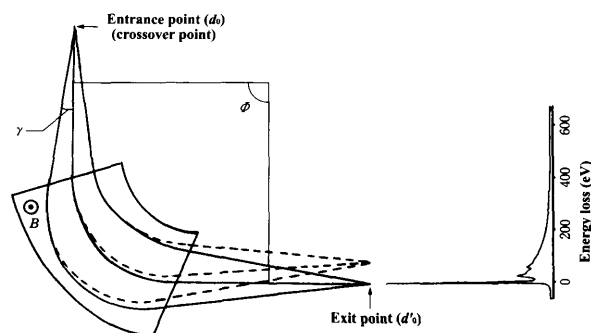


Fig. 8 Spectrometer and electron trajectory.

クトルを測定している。エネルギー分解能は、加速電圧 200 kV 級の通常の FE-TEM で 1 eV 前後である。

4.2 EELS の分析技法

試料を透過した電子は、Fig. 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。Fig. 9 は、酸化鉄 (Fe_2O_3) 粒子のエネルギー損失スペクトルの例を示している¹⁾。スペクトルの左端には、ゼロ・ロスと呼ばれる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)、支持膜の炭素 (C) の内殻電子励起によるエネルギー損失ピークが観測されている。このように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。

Fig. 10(a) は、Si を試料として STEM の高分解能像を観察した例である。STEM と EELS を組み合わせて使用し、STEM 像に示す白線に沿った各画素に対して、EELS のスペクトルを収集したもので、ライン分析法と呼ばれている。この方法では測定が完了してから高い精度でのデータ解析ができる。ここでは、Fig. 10(b) に示すように、これ

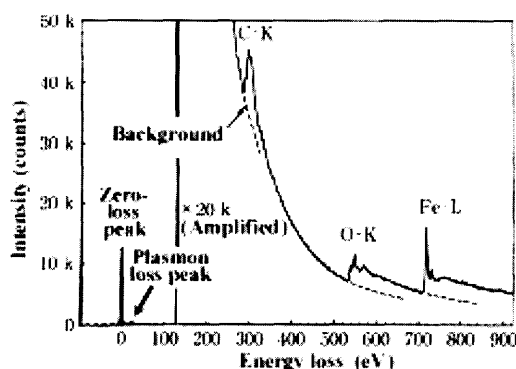


Fig. 9 Energy-loss spectrum obtained from an iron oxide particle.

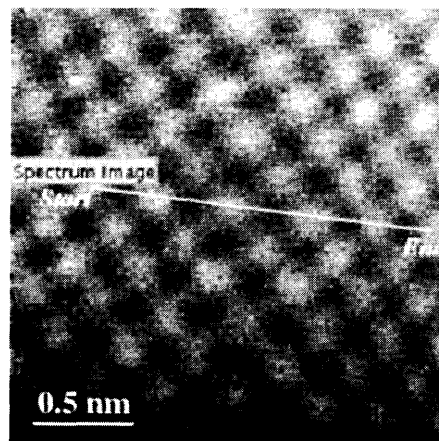


Fig. 10(a) High-resolution STEM (HAADF) image of Si(110).

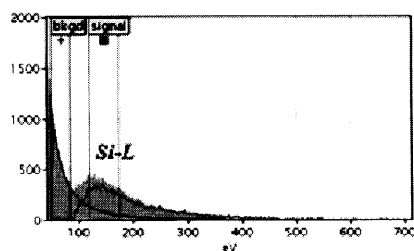


Fig. 10(b) Background subtraction from Si-L signal in EELS spectra.

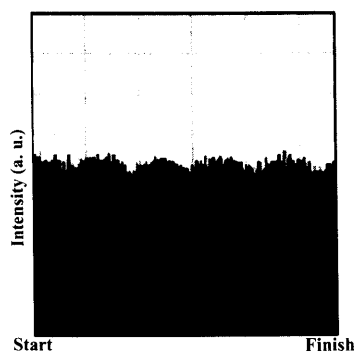


Fig. 10(c) Intensity distribution of Si-L signal (line analysis) along the line (white) in Fig. 10(a).

らのスペクトル・データに対してバックグラウンドの除去処理を行い、Si-Lの元素信号を抽出することで得られたSiの元素信号強度分布 Fig. 10(c)を表示した。STEMの高分解能機能を活かして、原子オーダーの分解能でSiの元素強度分布が測定されている。スペクトロメータ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TEM像や電子回折パターンを結像すればエネルギー・フィルター像やエネルギー・フィルター電子回折が得られる。

4.3 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、その元素のフィルター像が得られる。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。このバックグラウンド除去の演算は、最近ではパソコンなどを用いた画像処理能力が向上し、ツウインドウ法やスリーウインドウ法と呼ばれる方式が広く用いられている。Fig. 11は、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 複合材料のエネルギーフィルターによ

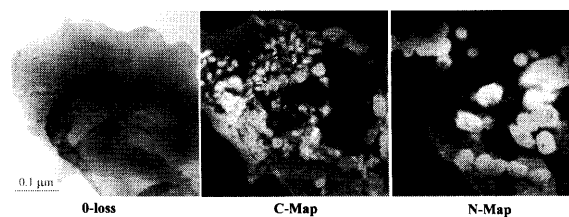


Fig. 11 Elemental mapping observed by energy filtering TEM from $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ compound.

る元素マッピングの例である。撮影にはエネルギーフィルターを取り付けた200 kV FE-TEMを用いた。CマッピングからはSiC、Nマッピングからは Si_3N_4 の分布状態を観察することができる。

おわりに

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。

References

- 1) D. Shindo and T. Oikawa: in *Analytical Electron Microscopy for Materials Science* (Springer-Verlag, Tokyo, 2002).
- 2) D. Shindo and K. Hiraga: in *High-resolution Electron Microscopy for Materials Science* (Springer-Verlag, Tokyo, 1998).
- 3) R. H. Geiss: *Principles of Analytical Electron Microscopy*, ed. by D. C. Joy *et al.* (Plenum Press, New York and London, 1989), p. 29.
- 4) J. Penycook *et al.*: *J. Microscopy*, **144**, 229 (1986).
- 5) M. Shiojiri and T. Yamazaki: *JEOL News*, **38**, 2 (2003).
- 6) M. Kawasaki, T. Yamazaki, S. Sato, K. Watanabe, and M. Shiojiri: *Phil. Mag. A*, **81**, 245 (2001).

(2004年12月20日受理)



及川哲夫 おいかわ てつお

昭55 工学院大学大学院工学研究科博士課程電気工学専攻終了、同年 日本電子(株)入社、平6~8 東北大学 非常勤講師、平15 シドニー大学(電子顕微鏡センター)客員教授、平16 日本電子(株)応用研究センター副本部長、現在に至る。

専門 電子顕微鏡学、電子光学、画像工学(工博)