

電子顕微鏡周辺装置の最新アプリケーションの紹介

Introduction of the New Application of the Peripheral Technology of Electron Microscopy

樋口 誠司

Seiji HIGUCHI

宮坂 真太郎

Shintaro MIYASAKA

廣瀬 潤

Jun HIROSE

近年、測定対象物の微細化が進み、それに応じて高空間分解能での分析計測技術が求められている。電子顕微鏡を使った分析手法の代表例として、元素分析が可能なEDXが挙げられるが、高空間分解能での元素分析の実現が求められており、様々な工夫がされている。また、もう一つの電子顕微鏡を用いた手法として、試料の結晶構造や結晶方位の解析が可能なEBSDがある。この手法についても、近年、注目されてきており、材料の構造解析に広く使われるようになりつつある。本稿では、高空間分解能でのEDX分析事例、および、EBSD技術とEDX技術の複合分析事例に関して報告を行う。

The Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) with electron microscopy is one of standard elemental analysis method. Analytical technology with high special resolution is strongly required, recently, because of the nano/sub-micro scale characterization is very important information for the development of the nano structures/devices. In addition, Electron BackScatter Diffraction (EBSD) with scanning electron microscopy also becomes the one of important analysis method for material structure. This method is a technique for obtaining crystallographic information from samples in the scanning electron microscope. In this paper, we report the EDX result of the ultra-high special resolution using in-lens SEM and STEM and the combined analysis result between EDX and EBSD.

はじめに

近年、EDX分析技術は目覚ましい発展を遂げてきている。X線を検出するための検出素子は、約50年前にSi(Li)を使用した検出器が登場して以来、分解能の向上、大面積化などの検討が行われてきてきた。現在でもSi(Li)素子を適用しているX線検出器は稼働している状況であるが、最近では、ほとんどの検出器は、シリコンドリフト検出素子(SDD)を使用した検出器に変わりつつある。以前のSi(Li)よりも、S/N比が高く、高エネルギー分解能のスペクトルを得ることができるようになった。また、パルス処理の時定数を短くすることができるため高速に取り込むことが可能となってきた。SDDを採用することのメリットとしては、Si(Li)素子では困難であった、エネルギー分解能の低下を押さえながら大面積化を行うということが可能であり、近年では、150 mm²の検出面積を持つ素子も商品化されている。以上のようなSDDのメリットを活用することで、微小領域から発生したX線をより効率よく取り込むことが可能になった。そのことにより、このような大面積X

線検出器をField EmissionタイプのSEMに装着することによって、低加速電圧条件による試料中の電子線の広がりを押さえた、高空間分解能の元素マップの取得を短時間で行うことが可能になった。

このことから、材料表面上に付着させた数nmスケールの厚さの光触媒の様子や、表面上にある付着物、異物といった、母材の情報と切り分けた最表面における材料情報を分析することが可能になって来た。さらに最近では、このような大面積SDDをCSコレクタ付きのSTEM専用機やインレンスタイプのSEMに装着することにより、数nmスケールの元素マップの取得が可能になってきている。加えて、通常、検出器の保護用に装着している有機薄膜の窓を取り除いたウィンドウレスタイプの検出器も準備されつつあり、窓がないことによる、軽元素の高感度検出が可能な測定も実現しつつある。近年では、ウィンドウレスタイプの検出器を使用したLiの検出例も発表されている。また、その他の電子線分析の応用例として、電子線後方散乱回折(Electron BackScatter Diffraction: EBSD)による分析も

注目を浴びつつある。この手法を用いて、結晶性材料の結晶方位や結晶相の分布状態評価が行われており、近年、応用事例が増えつつある。また、EDX分析と組み合わせ、結晶情報と元素情報を同時に取得し、2つの情報をもとに総合的に解析する機能が搭載されるようになり、より多角的な分析が可能となりつつある。

本稿では、EDX分析の原理、および、技術動向について紹介した後、このようなEDX検出器および電子顕微鏡技術の発展によって実現可能になったナノメートルスケールの高空間分解能計測の事例を報告する。加えて、EBSD分析の原理と特徴について紹介した後、最近のEBSD分析と当社EMAX*Evolution*ソフトウェアを使うことによって実現可能なEDXとEBSDの同時分析による高精度分析事例について報告する。

EDX分析における最新分析ニーズと技術動向

EDXとは

電子線を試料に照射することによって、試料表面からX線、電子および光などが発生する。EDXは、このうちのX線(連続X線+特性X線)を検出し、得られたX線スペクトル情報をもとに、その物質の構成元素の同定、分布状態の計測を行う手法である。これにより、測定したい試料表面近傍が、どのような材料、元素で構成されているか、分布状態がどのようなになっているかを分析することが可能である。

近年では、電池関連分野や環境関係の触媒評価や、半導体の構造評価といったナノスケールの分解能での分析の要求が増えてきており、EDXによる元素分析に対してもナノスケールでかつ微量分析が期待されている。高空間分解能計測が可能な、インレンズSEMやTEMなどを使った最新のEDX分析事例を紹介し、EDXを使った高空間分解能、微量元素計測の実際について紹介する。

高空間分解能計測の分析事例

高空間分解能の分析を行う場合、大きくは下記の2つの計測方法がある。

1. 低加速電圧条件での測定
2. 薄膜試料を用いた測定(TEM/STEM)

1.の方法では、低加速電圧により試料内での電子線の拡散を抑えX線の発生領域を微小領域に限る事で、空間分解能を向上させる事ができるというものである。

2.の方法は、試料を薄膜化(厚み: ~100 nm)し、試料に照射された電子線が拡散する前に電子線を試料から透過させる事で、X線の発生領域を微小領域に限り、空間分解能を向上させる事ができる。

どちらの方法も、通常の場合(高加速電圧でバルク試料測定する場合)に比べX線の発生量が非常に少なくなってしまうという問題があるが、高立体角を有する検出器を使用

することで短時間に、高空間分解能の分析を行う事ができる。また、ビーム電流は小さく絞った方が、ビーム径がより小さくなる。大立体角の検出器の場合、ビーム電流を小さく絞る事ができ、より高空間分解能の分析が可能となる。

インレンズSEMを用いた高空間分解能

EDXの分析事例

大面積SDDをインレンズSEMに装着した、高空間分解能(高倍率)の分析例を示す。測定に使用したSEMは、日立ハイテクノロジー社製SU9000、EDXは堀場製作所製X-Max^N100LEである。X-Max^N100LEは、有効素子面積100 mm²、ウィンドウレスの検出器である。インレンズSEM等のカラム形状に検出器先端形状を最適化する事により、X線の取込立体角は0.7 Srと非常に大きな立体角を有する。このため、発生したX線をより多く取り込むことが可能となり、高空間分解能の分析が実現できる。

初めにAl合金中の介在物を低加速電圧(3.5 kV)でマッピング測定を行った分析事例を示す。合金中の介在物は、その材料の機械特性に影響を与えるため、材料開発において、介在物の元素分析や形態分析が重要となることが知られている。合金内の組織も微細化が進んでおり、ナノスケールでの分析が重要視されている。今回、インレンズSEMと大立体角配置実現、ウィンドウレス検出器の採用により、繊維状の微小介在物(介在物の短軸方向:約70 nm)の分布状態を元素マッピングで明瞭に確認する事ができている(Figure 1)。

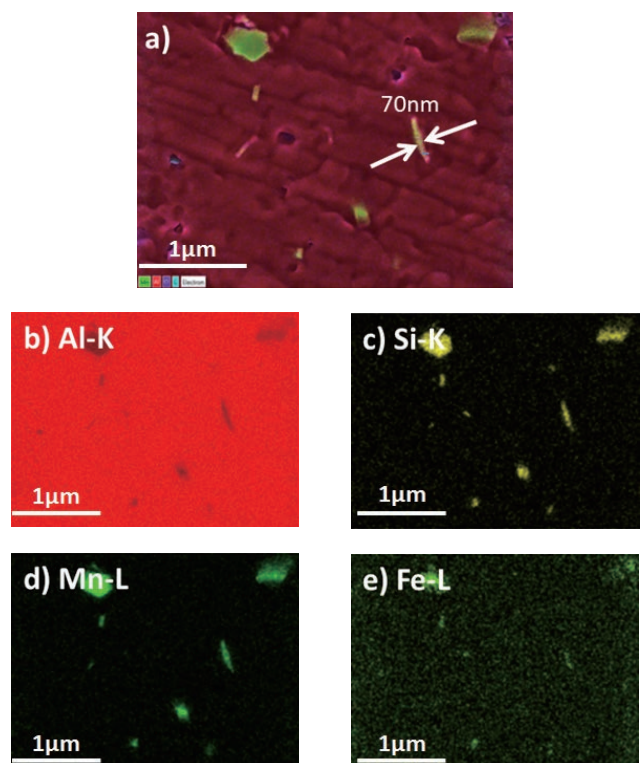


Figure 1 Al合金中介在物の高空間分解能EDX分析結果
a)レイヤーイメージ、b)~e)EDX元素マップ
測定条件: 加速電圧: 3.5 kV, X線計数率: 44 kcps,
測定時間: 25 min

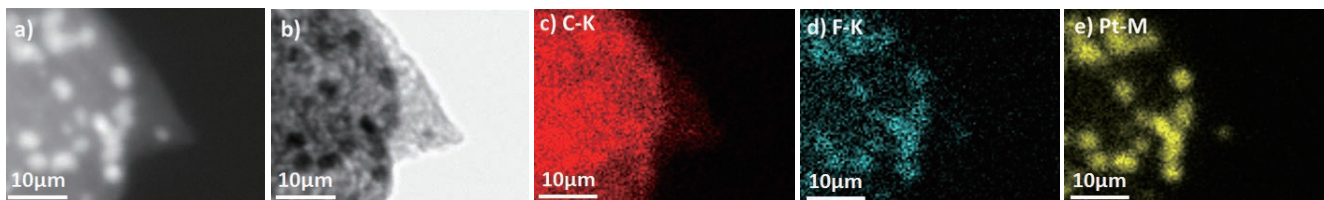


Figure 2 燃料電池触媒層のSTEM-EDX分析結果
a) DF-STEM像, b) BF-STEM像, c)~e) EDX元素マップ
測定条件：加速電圧：30 kV, 測定時間：747 sec

もう一つの分析事例として燃料電池触媒層をSTEMにより分析した例を示す。燃料電池触媒層はPt触媒粒子がカーボンに担持された構造となっているが、水素イオン(プロトン)が移動するために高分子電解質がPt粒子やカーボンを被覆している。高分子電解質の膜厚は数nmが最適で、厚すぎても薄すぎても水素イオンと酸素(O₂)が反応する事ができなくなる。このため、高分子電解質の触媒層内での分布状態が燃料電池の性能に大きく関係し、その状態分析が燃料電池開発に非常に重要となってくる。

試料をTEM用メッシュ上に固定し、試料厚みの薄い部分をSTEMモードにて分析を行った。300万倍でのマッピングにより、直径3 nm程度のPt触媒粒子やPt触媒粒子をとりまく、高分子電解膜の分布を確認する事ができた。特に高分子電解膜はC, F等の軽元素で構成されており、ウィンドウありの検出器の場合これらの軽元素のX線はウィンドウに吸収されるため、高感度で分析する事が難しいという課題があった。今回、ウィンドウレスの検出器により明瞭な高分子電解膜の分布状態を確認する事ができた(Figure 2)。

CSコレクタ付きSTEMを用いた高空間分解能EDXの分析事例

大面積SDDをCSコレクタ付STEMに装着し高空間分解能(高倍率)で分析した例を示す。測定に使用したSTEMは、日立ハイテクノロジーズ社製HD-2700, EDXは堀場製作所

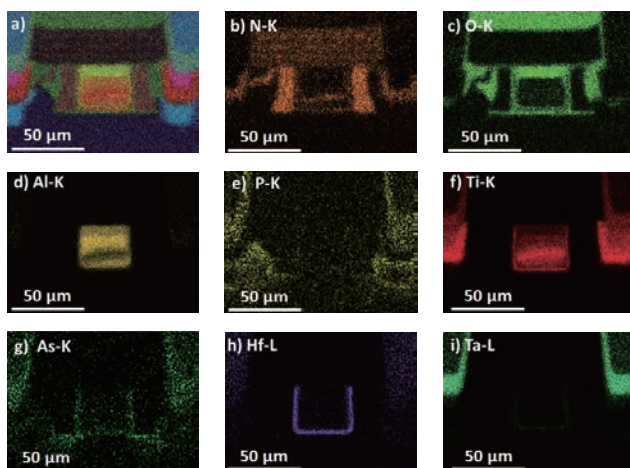


Figure 3 半導体デバイスのSTEM-EDX分析結果
a) レイヤーマップ, b)~i) EDX元素マップ
測定条件：加速電圧：200 kV, 測定時間：120 sec

製X-Max^N100TLEである。X-Max^N100TLEは、有効素子面積100 mm², ウィンドウレスの検出器であり、今回、この検出器を2本HD-2700に装着し測定を行った。そのことにより、本検出器の合計立体角は2.2 Srと通常の検出器の5倍以上の立体角を実現している。そのため、非常に短時間に高空間分解能(高倍率)の元素分析を実現できる事が期待される。また、CSコレクタを搭載した本STEMは、高いビーム電流においてもビーム径を細く保つ事ができ、原子カラムマップの測定が可能となっている。

半導体デバイス断面の元素マッピング結果を示す。微量な濃度のドーパント分布は、半導体デバイスの特性に大きく寄与するため、その分布状態をナノスケールで観察することは一つの評価方法として重要なものとなる。測定結果をFigure 3に示す。倍率200万倍において、測定時間2分という短時間で明瞭な元素マッピングを取得する事ができた。とくに含有濃度の低いドーパント(P, As)元素の分布も確認する事ができた。

EBSDとEDXの組合せ分析事例

EBSDとは

EBSDとは、透過型電子顕微鏡(TEM)においても観察される菊池パターンと同様な回折パターンを走査型電子顕微鏡(SEM)と組み合わせて測定・解析することで、結晶性材料の結晶方位や結晶系の測定を行う手法である。Electron BackScatter Diffraction Pattern (EBSP)とも呼ばれる。EBSDパターンは、交差する複数のバンドによって形成されており、1本のバンドはひとつの結晶面からの回折によって生じ、バンドの幅や強度は格子定数などの結晶構造に依存している。また、バンドが交差する角度やそれらが現れる位置は、結晶方位によって決まっている。従って、このEBSDパターンを解析することにより、結晶相の同定や結晶方位の測定が可能である。

EBSD分析時の試料の状態をFigure 4に示す。走査型電子顕微鏡(SEM)の鏡筒内に70度傾けてセットした試料に電子線を照射するとEBSD検出器のスクリーン上にEBSDパターン(菊池パターン)が投影される。このEBSDパターンをEBSD検出器(CCD)で撮像する。取得した画像をHaugh変換等の手法により、画像解析し、既知の結晶構造データ

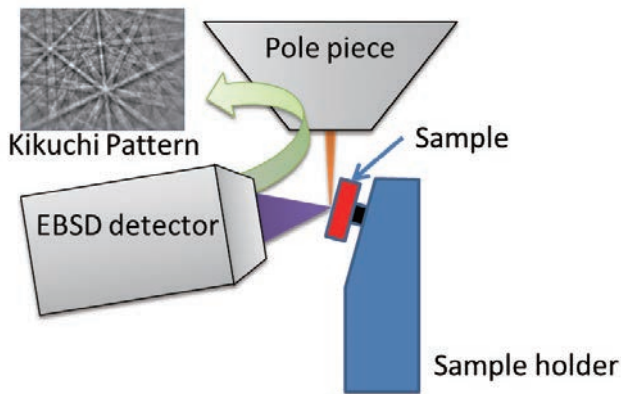


Figure 4 EBSD分析時の配置図

ベースによるシミュレーションパターンと比較することによって、結晶相と結晶方位が決定される。決定された結晶相と結晶方位は、座標とともに記録されるので、これらのデータをもとに結晶相マッピングや結晶方位マッピングなど様々なマップの作成や解析が可能となる。また、EDXによる元素マッピングを同時に行うことにより、元素組成情報と結晶構造情報を統合した総合的な材料解析が行える。

EBSDの分析事例

EBSDの分析事例として、Fe/Niの金属接合部の分析事例をFigure 5に示す。試料はスパークプラグのターミナル部の断面で鉄にニッケルメッキがされた接合界面である。Figure 5cのEDXによる元素マップからFeとNiが接合されていることは容易に分析が可能だが、EDSだけではFeがどのような結晶相であるかまでは分析できない。しかし、EBSDでは、EBSDパターンが結晶構造に対して固有のものであるため、Figure 5a, 5bのように各部のEBSDパターンを取得し、解析することでFeの結晶構造を知ることができる。本分析事例では、Figure 5cの赤色で示されたFe部分の全体がFerrite相であることがわかり、結晶相の情報を読み取ることができた。さらに、EBSDでは、Figure 5dに示すように、結晶方位マップやバンドコントラスト(BC)

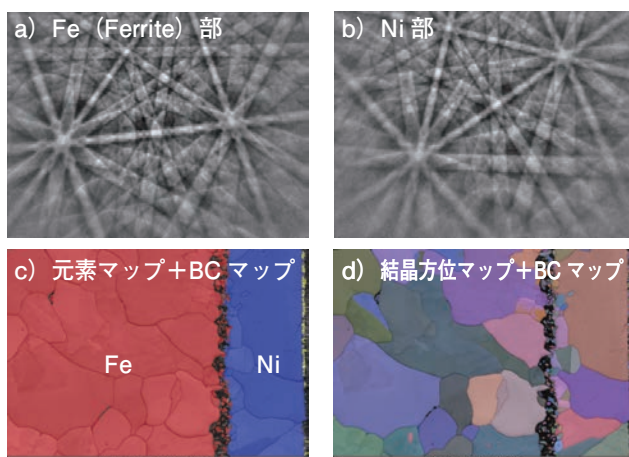


Figure 5 Fe-Ni接合界面のEBSD分析結果とEDX元素マップ
a), b) EBSDパターン, c) 元素マップ+バンドコントラスト(BC)マップ, d) 結晶方位マップ+BCマップ

Table 1 CuとNiの結晶構造

	Cu	Ni
Crystal system	Cubic - High (m3m)	Cubic - High (m3m)
Laue Group	11	11
Space group	225	225
Unit cell	a[Å]=3.61	a[Å]=3.57
	b[Å]=3.61	b[Å]=3.57
	c[Å]=3.61	c[Å]=3.57

マップを作成することにより、各相の結晶方位やグレイン状態を解析することが可能である。Figure 5dから結晶のグレイン分布や大きさを読み取ることができ、Fe/Ni界面でグレインサイズが小さくなっていることも分析できた。グレイン解析は材料の強度や特性に深く関係していることが知られており、EBSDを行うことによってEDXの元素情報だけでは得られない機械特性の評価が可能である。

EDXとの組合せ分析事例

EDXとEBSDの同時分析が有効な事例として、Cu/Ni界面のEDX/EBSD同時マッピングの分析結果を示す(Figure 6)。試料は銅箔とニッケル箔を電磁圧接し研磨加工した断面である。Figure 6a, 6bはCuとNiのEBSDパターン、Figure 6cはCu/Ni界面のFSD image (Forescatter image)である。測定対象のCuとNiは、この場合、Table 1

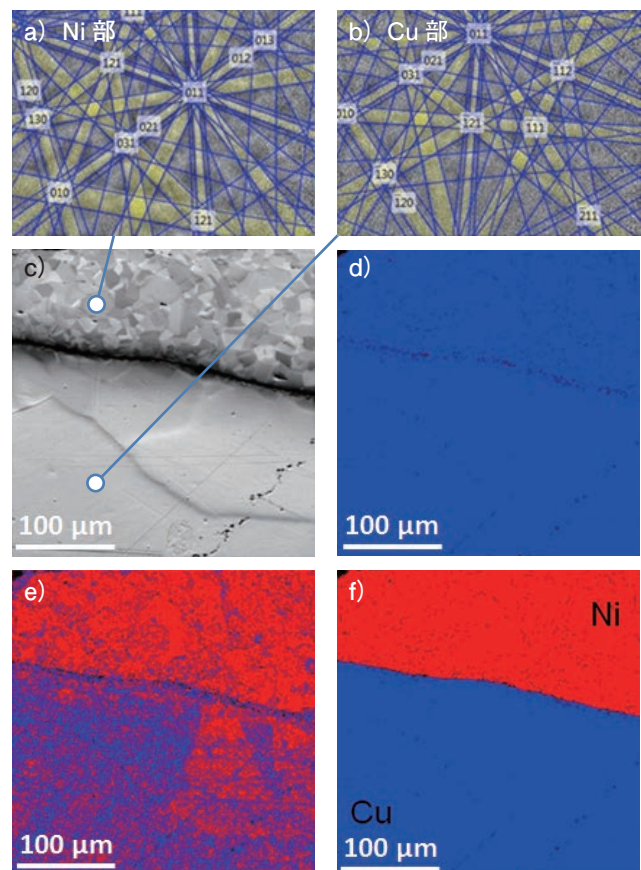


Figure 6 CuおよびNiの接合界面のEDX-EBSD同時計測事例
a), b) EBSDパターン, c) FSD image, d) Phase map(通常), e) Phase map(EBSD grouping), f) Phase map(TruPhase)

に示すように結晶系が同じで、かつ、格子定数も非常に近い
ため、結晶構造情報だけで判断するEBSDマッピングで
は、この2つの領域を区別することが困難である。

通常のEBSDマッピングのみ行った場合、分析結果として
は、**Figure 6d**に示す通り、本来Niである領域も含むすべて
Cuとして同定される。また、**Figure 6e**に示すように、
EBSDパターンの幅を詳細に解析するEBSD Grouping機
能を使用することにより、CuとNiを分離することが可能で
あるが、その機能を使ったとしても全領域を正しく区別す
ることはできない。そこで、EBSDマッピング時にEDXの
元素マップを同時に取り込み、結晶情報だけでなく元素情
報を組み合わせる解析が可能なTruPhase機能を適用する
と、**Figure 6f**に示すように、2つの材料の領域を明瞭に区
別することができた。当社EMAX*Evolution*ソフトウェア
を使用することでEDXとEBSDの同時分析が可能となっ
ており、より高度な材料解析を行うことが可能となっている。

おわりに

本稿では、EDX分析の最新分析ニーズである、高空間分解
EDX分析事例の現状を紹介し、EDX分析の可能性を示し
た。また、EBSDの紹介を行い、進化したEDX分析とEBSD
分析を組み合わせることによって得られる、新しい分析の
可能性について紹介した。今後、EDX分析技術の進歩、電
子顕微鏡技術の進歩がさらに進むことによって、電子線
を利用した分析技術がますます広がりを見せ、進化してい
くことが期待される。



樋口 誠司

Seiji HIGUCHI

株式会社 堀場製作所
開発本部 アプリケーション開発センター
科学・半導体開発部
博士(工学)



宮坂 真太郎

Shintaro MIYASAKA

株式会社 堀場製作所
営業本部 東京セールスオフィス



廣瀬 潤

Jun HIROSE

株式会社 堀場製作所
営業本部 海外営業部
マネージャー
博士(医学)