

紹介 2

走査透過電子顕微鏡 (STEM) の紹介

中央技術研究所 ソリューションセンター
解析・シミュレーショングループ

みやぎ しん
宮城 伸



1. はじめに

光学顕微鏡が観察対象を数百倍に拡大して観察するのに対し、電子顕微鏡の一つである透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) は、数百万倍まで拡大してナノメートルオーダーの微細な構造を観察、把握できる高分解能な分析装置である。本稿で紹介する走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) も、TEM の一種である。TEM や STEM など電子顕微鏡にはさらに、エネルギー分散型蛍光 X 線検出器 (EDX: Energy Dispersive X-ray Spectrometer) や電子エネルギー損失分光検出器 (EELS: Electron Energy Loss Spectrometer) を付属させることで、観察箇所の形状のみならず、元素組成の把握なども可能となる。このように様々な情報を得られる装置であることから、半導体やセラミックなどの無機化学分野から、生物、高分子といった有機化学分野まで、幅広く基礎研究や技術開発に活用されている。

当社でも、石油精製に必要な脱硫触媒などの研究開発に欠かせない分析装置の一つとして EDX を付属した TEM 装置を活用していたが、今後ますます高度化、多様化する研究開発に対応するため、新たに STEM 装置を導入した。(写真 1)

導入装置は、TEM 観察手法の一つである STEM 観察の専用機となっており、細く絞った電子線で試料を走査することで様々な情報を得ることができる。本稿では、電子顕微鏡での観察原理、導入装置の基本性能と特長および分析例について紹介する。



写真 1 走査透過電子顕微鏡の外観
(株) 日立ハイテクノロジーズ製 HD-2700

2. 電子顕微鏡の原理

2.1 電子線を用いた観察

電子顕微鏡が光学顕微鏡と比べ高い倍率で観察できるのは、光学顕微鏡が可視光を用いて測定対象を拡大し観察する装置であるのに対し、電子顕微鏡は波長の非常に短い電子線を用いて観察するためである。可視光を用いて対象を観察する光学顕微鏡では、可視光の波長下限である約 400nm よりも小さな対象物は原理的に観察できない。一方で電子顕微鏡に用いる電子線の波長は、電子を加速する電圧が高いほど短くなり、その波長は 0.1nm 以下と可視光と比較してはるかに短い。そのため、光学顕微鏡では観察できない微細な構造観察が可能となる。

2.2 入射電子と試料の相互作用

電子線を試料に照射した際、入射電子と試料の相互作用により二次電子や反射電子、特性 X 線など様々な信号が発生する。(図 1)

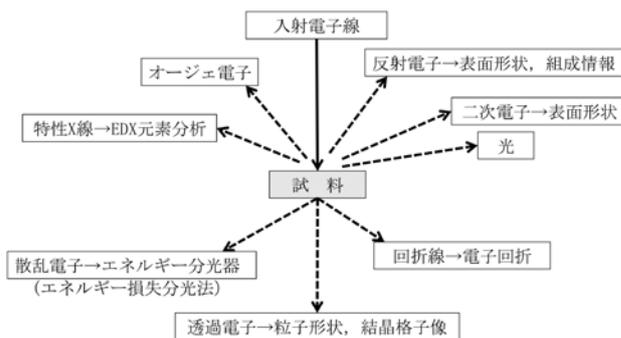


図 1 電子線と試料の相互作用¹⁾

このうち透過電子とは、対象試料に対して照射した入射電子のうち、試料に反射されたり吸収されたりすることなく透過した電子のことである。

二次電子は、入射電子が試料に衝突した場合に、試料から放出される電子のことである。二次電子はエネルギーが 50eV 以下と非常に小さいため、試料内部から発生した二次電子は試料に吸収され、試料の極表面から発生した二次電子のみが試料外へと放出される。すなわち放出された二次電子を検出することで、試料の極表面の形状を

把握することができる。

また、特性 X 線は、入射電子によって試料中原子の内殻電子が原子の外側に放出され、その内殻の空軌道に外殻電子が遷移することにより基底状態に移行する際のエネルギー差に相当する電磁波が放出されたものである。放出された特性 X 線のエネルギーは元素に固有であるため、放出された特性 X 線を検出することで、元素組成を把握することができる。

2.3 TEM、STEM による透過電子観察

入射電子と試料との相互作用によって発生した信号には様々な情報が含まれるが、TEM や STEM は、対象試料からの透過電子を検出して観察を行う電子顕微鏡である。言い換えれば、試料の“影絵”を観察するのが TEM や STEM である。透過電子を観察することで、試料内部の粒子形状や結晶格子、電子回折の情報を把握することができる。

なお、TEM、STEM による観察は、入射電子が対象試料を透過する必要があることから、対象試料の厚さを予め微細加工して 100nm 以下にする必要がある。本稿では観察前の微細加工技術については説明を割愛する。

3. STEM 装置の基本性能と特長

STEM 装置の基本性能および付属機能を表 1 に示す。

微細な構造を把握する STEM では、観察倍率が高くなるほど観察部が暗くなるため、明るい光源が求められる。一般的に冷陰極電界放出型の電子銃は、電子線のエネル

ギー輝度が高くなり、高倍率観察の際も明るさを損なうことなく観察できる。また、電子を加速させるための電圧が高くなればなるほど電子線の波長を短くすることができ、電圧が 200kV の場合、その波長は 0.1nm より短くなる。これにより高輝度で短波長な電子線を照射させることが可能となり、電子顕微鏡の能力を示す像分解能も 0.204nm と非常に高くできる。従来保有装置の観察倍率が最大 150 万倍程度であったのに対し、最大 1,000 万倍での観察が可能となっている。

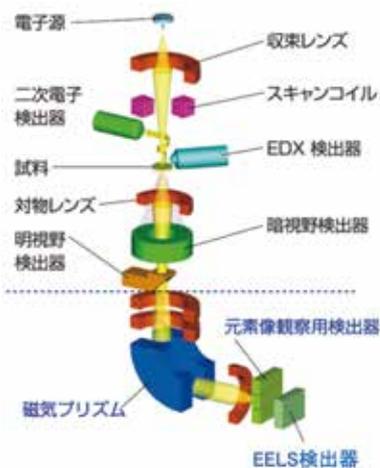
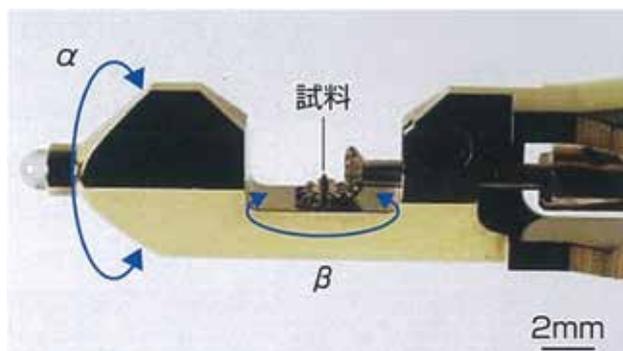
STEM 観察では、TEM と同様に位相コントラストや回折コントラストによる結晶性や構造を把握できる明視野 STEM 像のほか、重い元素や高密度の部分など組成の差がコントラストとして観察が可能な暗視野 STEM 像が取得でき、さらには、各種検出器 (図 2) による二次電子像、電子線回折像、特性 X 線像および EELS 像などがある。これら種々の像から、試料の形状や元素組成などを把握することができる。

導入装置では、試料を装置へ導入するホルダーも拡充されている。電子線の照射によるダメージで形状が変化しやすい試料を観察する場合は、試料を冷却した状態で観察することが有効であるが、液体窒素を用いた冷却が可能な冷却ホルダー (図 3) を用いる事で本来の形状を維持した観察が可能となる。

さらには、三次元解析ホルダー (図 4) を用いることで、試料を傾斜、回転し様々な角度から観察する傾斜観察も可能である。試料を 360° 回転させることで、通常の傾斜観察 (± 30°) では死角となっていた部位の観察や三次元解析なども行える。

表 1 STEM 装置の基本性能および付属機能

項目		仕様	
基本性能	像分解能	0.204nm	
	観察倍率	× 100 ~ × 10,000,000	
	加速電圧	120kV、200kV	
	映像信号	明視野 STEM (位相コントラスト像)	
		暗視野 STEM (Z コントラスト像)	
		二次電子像	
		電子線回折像	
		特性 X 線像	
	EELS 像		
	電子銃	冷陰極電界放出型	
試料移動範囲	X,Y= ± 1mm, Z= ± 0.4mm		
試料傾斜	α 軸 : ± 30°		
画像メモリ	640 × 480、1,280 × 960、2,560 × 1,920		
付属機能	二軸傾斜ホルダー	α 軸 : ± 20° β 軸 : ± 15°	
	三次元解析ホルダー	A 軸 : ± 20° β 軸 : 360°	
	冷却ホルダー	冷却温度 -140°C	
	EDX	エネルギー分解能 127eV, 測定元素範囲 B ~ Pu	
	EELS	エネルギー分解能 1eV	
サンプルクリーナー	オゾンによる汚染物質 (炭化水素等) の除去		

図2 STEM装置の各種検出器構成²⁾図3 冷却ホルダー²⁾図4 三次元解析ホルダー²⁾

4. STEM装置の分析例

4.1 明視野STEM像 / 暗視野STEM像 / 二次電子像による観察

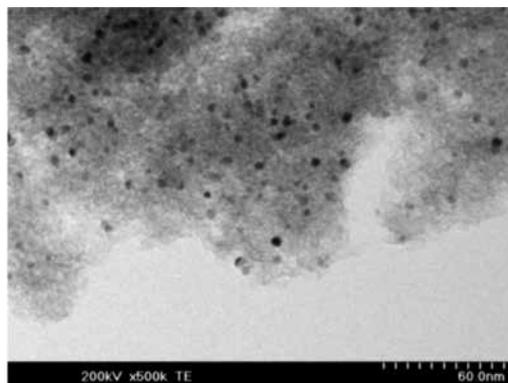
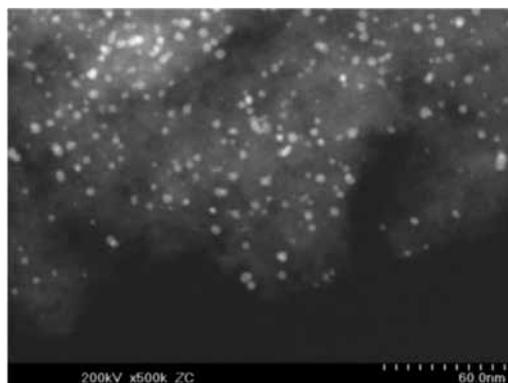
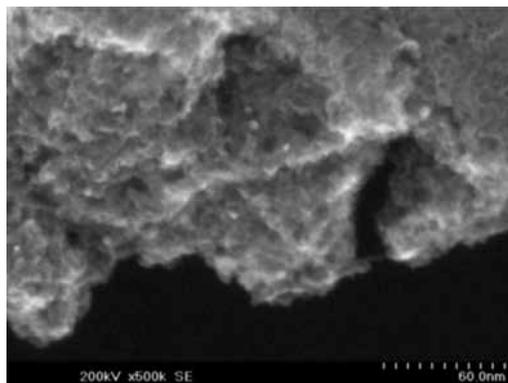
炭素担体にPt粒子を担持した触媒についての明視野STEM像、暗視野STEM像および二次電子像の観察例を紹介する。

図5に示す明視野STEM像では、TEMと同様に、位相コントラストや回折コントラストによる結晶性、構造な

どの把握が可能である。一般に電子線は軽い元素ほど透過しやすいため担体部分は明るくなり、重い元素であるPt粒子は透過されにくいいため暗くなる。

一方、図6に示す暗視野STEM像は、試料中で散乱した電子のみを検出して結像しているものである。軽い元素ほど電子は散乱されにくいいため暗くなる。暗視野STEM像では、明視野STEM像よりも組成の差によるコントラストが大きくなり、明視野STEM像だと判別が難しい微小なPt粒子も明瞭に観察できる。

また、導入装置では、STEM観察と同視野の二次電子像の取得も可能である。図7に示す二次電子像は、図5、6と同視野における試料表面の形状を示している。

図5 Pt担持触媒の明視野STEM像²⁾図6 Pt担持触媒の暗視野STEM像²⁾図7 Pt担持触媒の二次電子像²⁾

4. 2 EDX による元素分析

EDX による元素分析について、微細な構造を有する Si デバイスの観察例を紹介する。

まず、図 8 に示す明視野 STEM 像では、コントラストの差から明るい部分がより軽い元素で構成されていることが予想できるが、元素の種類までは把握ができない。STEM 観察における EDX 分析では細く絞った電子線で走査するため、透過電子と同時に原子固有の特性 X 線も検出でき、微細な元素分布の把握ができる。図 9 に示す酸素の元素分布から、図 8 の明視野 STEM 像で明るい部分には酸素が多く分布していることが把握できる。また、図 10 に示す珪素の元素分布から、明視野 STEM 像の暗い部分については珪素が多く分布していることが把握できる。

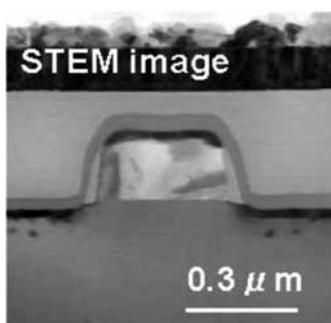


図 8 Si デバイスの明視野 STEM 像²⁾

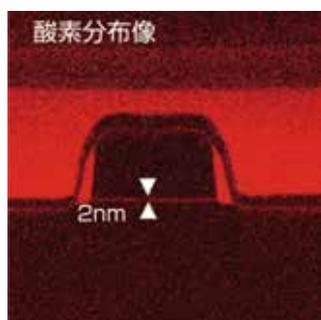


図 9 Si デバイスの酸素元素分布²⁾

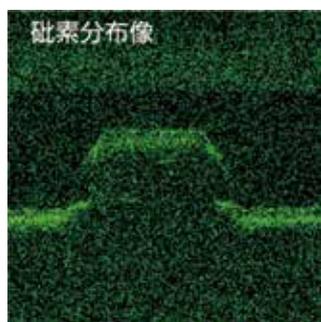


図 10 Si デバイスの珪素元素分布²⁾

4. 3 EELS による元素分析

EELS による元素分析について、グリースから採取した増ちょう剤の観察例を紹介する。EELS による分析では、

入射する電子線が試料と相互作用してエネルギーを損失した非弾性散乱電子を分光し検出する。EELS は特に軽元素の分析に強く、EDX では検出できない Li でも図 11 に示すとおり元素分布を把握することができる。

それ以外にも、EELS 分析を行うことによって、例えばグラファイトとアモルファスカーボンなど異なる化学状態の判別ができる。

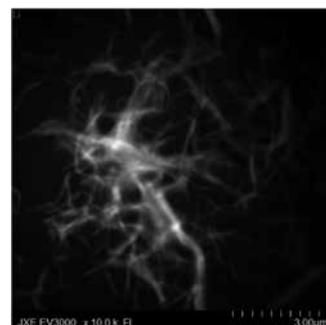


図 11 グリースより採取した増ちょう剤の Li 元素分布

4. 4 サンプルクリーナーによる汚染の低減

一般に電子顕微鏡での観察では、試料表面近傍に炭化水素系ガス分子があると、入射する電子線との相互作用により観察面が汚染 (コンタミネーション) されてしまう。

当社では、観察対象を油中から採取する事も多く、残存する油分由来のコンタミネーションがあると微細な構造観察を阻害する要因となる。サンプルクリーナーでは、生成したオゾンから生じた活性酸素により、試料表面に付着した炭化水素が CO₂ や H₂O などの揮発性分子に分解・除去される。

サンプルクリーナーによるオゾン洗浄の効果について、使用済みエンジン油から採取したススの観察例を紹介する。図 12 はエンジン油より採取したススを、オゾン洗浄せずに観察した際の明視野 STEM 像だが、脱油処理後の試料に残存していた炭化水素によるコンタミネーションにより、ススの周囲の形状が不明瞭となっている。

これに対してサンプルクリーナーでオゾン洗浄してから観察したススでは、未洗浄時には確認できなかったススのサイズや数珠状に連なる形状(図 13)が明瞭に観察できる。

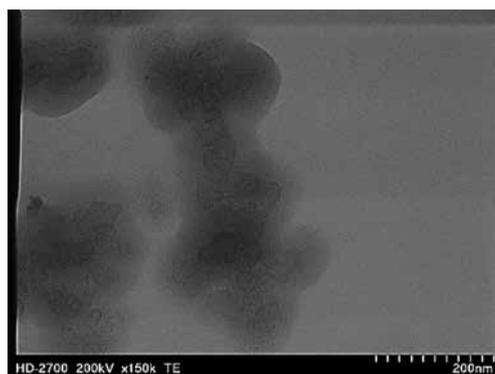


図 12 ススの明視野 STEM 像 (洗浄前)

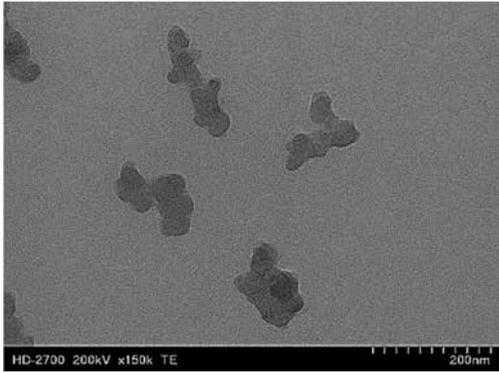


図 13 ススの明視野 STEM 像 (洗浄後)

5. おわりに

STEM 装置を導入したことで、高分解能な観察や高感度な分析が可能となり、ナノメートルオーダーの形状観察や元素組成把握ができるようになった。

さらに、これまでには無かった試料冷却ホルダー、三次元観察ホルダーおよび EELS 検出器を活用することで、より豊富な試料情報が得られるようになった。

また、サンプルクリーナーを活用しオゾン洗浄等の適切な事前処理を行う事で、コンタミネーションの懸念があったサンプルについても正確な観察が行えるようになった。

今後は、本装置の能力を最大限に活用し、的確で迅速な解析で研究開発の加速に貢献したい。

－ 参考文献 －

- 1) 石井光男；日石三菱レビュー，43，1，39 (2001)
- 2) 株式会社日立ハイテクノロジーズからの提供データ