



入門講座

表面微小領域分析技術－4

先端の走査透過電子顕微鏡 (STEM) による ナノレベル観察と分析

Latest Techniques of STEM with Optional Analyses at the Nanometer Scale

JFEテクノロジー(株)
機能材料ソリューション本部
ナノ解析センター 主査 青木大空
Tomoaki Aoki

JFEテクノロジー(株)
機能材料ソリューション本部
ナノ解析センター 小形健二
Kenji Ogata

JFEテクノロジー(株)
機能材料ソリューション本部
ナノ解析センター 主査 澁谷一成
Kazunari Shibuya

JFEテクノロジー(株)
機能材料ソリューション本部
ナノ解析センター 主査 池本 祥
Sachi Ikemoto

JFEテクノロジー(株)
機能材料ソリューション本部
ナノ解析センター センター長 山田克美
Katsumi Yamada

1 はじめに

ナノテクノロジー、ナノマシン、ナノ粒子配合など、マイクロに替わってナノという単語が日常的に使われるようになって久しい。1ナノメートル (1 nm) は1 mの10億分の1であり、直感的に理解するのは難しいが、原子レベルと言えば、そのスケールの小ささが想像できる。走査透過電子顕微鏡法 (Scanning Transmission Electron Microscopy : STEM) は、このような微視的レベルで様々な材料を評価する手法である。金属・鉄鋼分野でも、ナノオーダーの析出物、原子数層の厚さの結晶粒界、あるいは厚さ数ナノメートルの不動態皮膜、などの結晶構造や化学組成がSTEMおよびSTEMに付帯する機能によって明らかにされ、材料開発に大きく寄与してきた¹⁾。

STEMは当初、透過電子顕微鏡法 (Transmission Electron Microscopy : TEM) に付随する機能として用いられてきた。しかし、球面収差 (Cs) 補正を頂点する電子線を細く絞る技術が進歩したこと、あるいはエネルギー分散型X線分光法 (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy : EDXS) や電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy-Loss Spectroscopy : EELS) などの分析手法との相性がよいことから、近年STEMがメインとして使用される先端材料解析事例が増えている。

本稿では、STEMおよびSTEMに付帯する機能について、基本原理と最近の技術動向を整理する。後者については、主に弾性散乱電子の散乱角の違いをコントラストとして反映するSTEM、特性X線のエネルギーより元素を特定する高感度EDXS、非弾性散乱電子のエネルギー損失スペクトルより元素の

特定および電子状態を可視化するEELS、および、特殊ホルダーを用いたその場観察について、取得データを交えて紹介する。

2 入射電子と試料の相互作用

試料に電子ビームを照射すると、入射電子は試料中の原子や試料の有する磁場/電場と相互作用し、多様な信号が発生する。図1に入射電子と試料の相互作用に起因して発生する代表的な信号を示す。相互作用を起こした入射電子のうち、試料とエネルギーのやり取りがない電子を弾性散乱電子と呼ぶ。弾性散乱は、原子核や試料電場によるクーロン力、あるいは

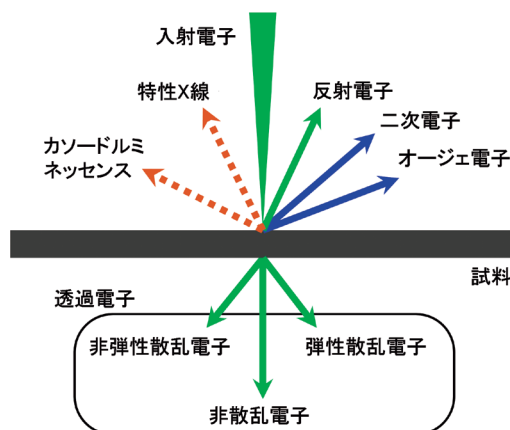


図1 入射電子と試料の相互作用により発生する信号
信号は、一次電子(緑実線)、二次電子(青実線)、電磁波(橙破線)に大別される。この他、試料内電流として消費される電子も存在する (Online version in color.)

は、試料磁場によるローレンツ力により生じる。弾性散乱電子の強度はSTEM像のコントラストを形成する主要因であり、弾性散乱電子の二次元分布は電子回折図形としても確認可能である。入射電子により試料中の電子が弾き出される場合、試料中から弾き出された電子を入射電子 (一次電子) に対して二次電子と呼び、SEMにおける二次電子像形成に用いられる。一方、衝突によりエネルギーの一部を失った入射電子を、非弾性散乱電子と呼ぶ。非弾性散乱電子のうち後方散乱電子は、やはりSEMにおいて反射電子像の結像に用いられる。試料を透過した非弾性散乱電子の損失エネルギーの強度分布はEELSにおける損失スペクトルとして検出される。試料から弾き出された電子のエネルギー準位に、より高いエネルギー準位の電子が遷移すると、余剰分のエネルギーに起因して特性X線やカソードルミネッセンス (CathodoLuminescence : CL)、オージェ電子が発生する。特性X線は、EDXSや、電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer : EPMA) に代表される波長分散型X線分光法 (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy : WDXS) によりX線スペクトルとして検出される。CLおよびオージェ電子は、CL分光法およびオージェ電子分光法 (Auger Electron Spectroscopy : AES) により検出可能である。

3 Cs補正STEMによる高分解能観察

STEMは、細く集束させた電子プローブを用いて観察領域を走査し、試料を透過した電子を用いて結像する手法である。透過した電子の強度および散乱角分布の違いがSTEM像のコントラストを形成する。電子を光源とする電子顕微鏡法全般に共通する利点は、電子ビームを使用することにより得られる高い空間分解能である。可視光線の波長がおよそ400 nmから800 nmの範囲であるのに対し、200 kVの電圧で加速された電子ビームの波長は0.0025 nmである。加速電圧が高いほど電子ビームの波長は短くなる。これは、TEMのように波の干渉原理を用いる場合、光よりも電子の方が小さな物体を認識できることを意味する。STEMは試料を透過させた電子を用いて結像するTEMの付帯機能として搭載されることが多かったが、近年ではSEMに搭載されることも多い。電子の透過能は加速電圧に依存し、一般的には、SEM-STEMの場合30 kV前後、TEM-STEMの場合100 kVから300 kVの加速電圧で使用される。

STEMの空間分解能は電子プローブの径に大きく依存する。電子ビームを集束するために電磁レンズが使用されるが、電磁レンズは光学レンズと異なり凹レンズを作成することができないことから、電子プローブはレンズ収差を含むことになり、究極的な細いプローブを作ることができなかつ

た。細い電子プローブを作成する上での技術革新は、最も大きな収差であるCs補正技術が登場したことである²⁾。Cs補正技術は、球面収差の大部分を取り除き、従来よりも細いビームを使用することが可能となり空間分解能が向上した。

STEMは、0~10 mrad程度の散乱角の小さな透過電子を用いて結像することで明視野 (Bright Field : BF) 像を、数10 mrad程度の散乱角の透過電子を用いて結像することで暗視野 (Dark Field : DF) 像を得る。通常、DF検出器はドーナツ型の環状検出器を用いることから、環状暗視野 (Annular Dark Field : ADF) 像と呼ばれる。特に、数10~200 mrad程度の高角散乱電子を用いて結像した像を高角度環状暗視野 (High-Angle Annular Dark Field : HAADF) 像と呼ぶ。散乱角が大きいほど熱散漫散乱の寄与が大きくなり、平均原子番号に依存したコントラストに近づく。

高分解能STEM観察の一例として、実車モーター材として用いられているネオジム磁石のSTEM像を図2に示す。使用したSTEM装置は、Cs補正器を搭載した日本電子製JEM-ARM200Fである。原子カラムに対応する位置は、BF像およびHAADF像でそれぞれ暗い点および明るい点として認められ、HAADF像の右下に示した[110]方位から見たNd₂Fe₁₄B結晶構造と一致する。Nd原子位置は明瞭に認識できる一方、Fe原子位置の一部は近接しすぎており不明瞭である。使用した装置の空間分解能は、BF像およびHAADF像でそれぞれ136 pmおよび78 pmであるが、近年では50 pm程度の空間分解能を保証した商用機も出ている。後述のEDXSやEELSと組み合わせることで、原子カラムオーダーでの元素分析も可能である^{3,5)}。

近年は複数のADF検出器を搭載した装置も多く、一度のスキャンで取り込み角の異なる複数のSTEM像を取得することもできる。また、一つの検出器が複数領域に分かれた分割検出器や、ピクセル検出器も登場した。分割検出器やピクセル検出器を用いることで、後処理で散乱情報を選択して

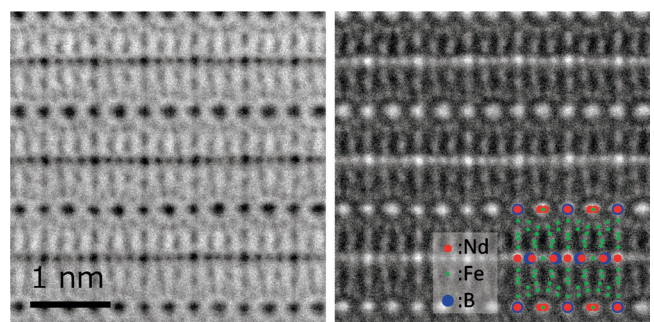


図2 Nd₂Fe₁₄B結晶の[110]方位に沿って取得したBF-STEM像(左)とHAADF-STEM像(右)
BF像における暗い点とHAADF像における明るい点は、原子カラム位置に対応する。HAADF像の右下に、Nd₂Fe₁₄B結晶の構造モデルを示す (Online version in color.)

結像することが可能となる。散乱情報を分割して取得するメリットの一つに、微分位相コントラスト (Differential Phase Contrast : DPC) 法^{6,7)}が挙げられる。DPC法は、入射電子が試料の電場／磁場によりクーロン力／ローレンツ力を受けて偏向する現象を検出する手法であり、試料の電場／磁場に対応したコントラストを得ることができる。その他の有用なSTEM機能として、試料をSTEM装置内で連続的に傾斜して取得したSTEM像から3次元像を構築するSTEMトモグラフィも実施可能である⁸⁾。後述のEDXSやEELSと併用することで、元素マップを用いたトモグラフィも可能となる⁹⁾。

4 高感度EDXSによる局所元素分析

STEMに搭載される分析機器のうち、最も幅広く使用されるのはEDXSだろう。上述の通り、EDXSは元素固有のエネルギー値を有する特性X線を検出する手法の一つである。類似の手法にWDXSがあるが、幅広いエネルギー範囲を一度に測定可能である点がEDXSの利点である。原理上は、L殻に電子を有するLi以降の元素がEDXSの検出対象元素となる。励起状態から基底状態に戻る緩和過程には、特性X線放出による緩和とAuger電子放出による緩和過程があり、軽元素ではもっぱら後者が支配的であることから、一般論としてEDXS分析は微量軽元素検出には不向きである。検出効率を上げるためには、①検出素子を試料に近づける、②検出素子の大面積化もしくは複数個の検出器の設置により検出面積を増やす、③Si (Li) 検出器ではなくSDD検出器などの検出効率の高い検出器を使用する、④検出器のウィンドウレス化により試料と検出素子の間の障害物を取り除く、⑤照射ビームの電流値を高くすることにより特性X線の発生効率を上げる、のいずれかが必要となる。

STEM-EDXS分析の例として、SiC基材とSi酸化膜の界面の元素マップ取得例を図3に示す。使用した装置はFEI製TalosF200Xである。本装置のEDXSシステムは、対物レンズ組み込み型の4つのウィンドウレスSDD検出器 (総検出立体角 : 0.9 strad) で構成され、上記②③④の点で検出効率が高い。元素マップおよびライン抽出プロファイルでは、SiCとSi酸化膜の界面近傍でNの強度が高い傾向がわかる。Si酸化膜は、ドライ酸化後にNO熱処理およびN₂熱処理を加えることにより形成されたもので、界面特性を改善する手法として知られる。スタンダードレス薄膜近似法により簡易定量計算した結果、界面近傍でのN濃度 (at%) は1~2 %であると見積もられた。検出効率が向上したことで、従来EDXSで苦手とされた軽元素や微量元素に対しても、議論可能なデータを取得することができるようになった意義は大きい。また、検出効率が高いことは、従来と同じ時間の分析で、S/Nの高い

データあるいは高解像度のデータの取得が可能であるということでもある。高解像度のEDXS面分析を応用した例として、排ガス浄化触媒中の貴金属粒子の粒度解析例を図4に示す¹⁰⁾。触媒貴金属粒子の粒度解析では、担体と貴金属の元素組み合わせや試料厚みの影響によりSTEM像のコントラストから貴金属粒子を識別することが困難である場合も多いが、EDXS面分析結果を用いて粒度解析することでSTEM像では認識困難な貴金属粒子も解析することが可能となる。また、貴金属粒子が数nmから数100 nmまでの幅広い分布を持つ場合、測定倍率を変化させて分析する必要があるが、今回、貴金属粒径の度数を担体領域の面積を用いて規格化することで、異なる倍率で実施した分析結果を同一のヒストグラムに表示した。図4に示すヒストグラムは、数nmから数100 nmまでの幅広い粒子サイズを網羅できていることがわかる。STEM-EDXSで測定したPd粒子の平均粒子径は約40 nmと算出された。別途、COパルス吸着法で算出したPd粒径換算値は約37 nmと近い値を示した。局所的な情報に偏りがちなSTEM-EDXSで試料の代表性を示す解析結果を得られたことは本手法の有用性を示し、自動車用の排ガス浄化触媒に限らず粒度分布評価手法として広く応用可能であると考えられる。

5 STEM-EELSによる元素状態分析

入射電子と物質間の相互作用によって発生した非弾性散乱電子を用いて元素同定や状態解析を行うEELSは、一般的に130 eV程度のエネルギー分解能しかないEDXSに比べて状態解析まで出来る点が最大の特徴である。得られる損失ス

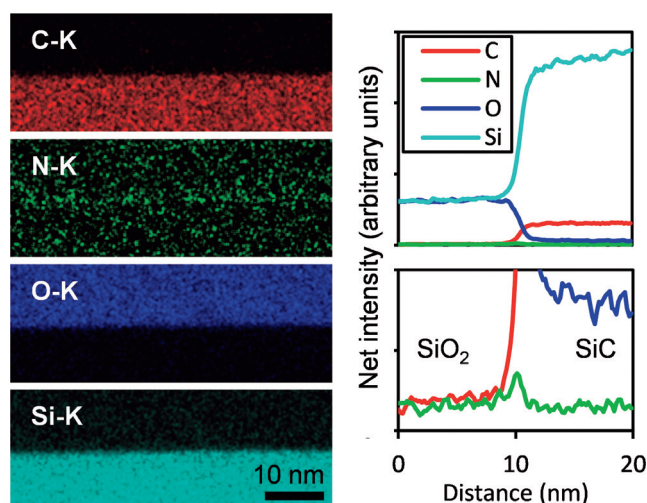


図3 SiCと酸化膜界面のEDX元素マップ
EDXスペクトルマップより計算したネットカウント元素マップ。右図は、SiO₂からSiCにかけて界面方向に全積分して抽出した元素プロファイルで、下段は上段の拡大表示 (Online version in color.)

ペクトルのエネルギー分解能は入射電子の初期のエネルギー分解能に依存し、ゼロロスピークの半値幅として見積もられる。一般的なCold-FEGの加速電圧200 kVでのエネルギー分解能は、数100 meV程度であるが、単色化装置を搭載することで、数10 meV以下のエネルギー分解能を達成可能である¹¹⁾。EELSにおいては、高エネルギー損失領域ほど散乱断面積が急減するため、一般的なCCD検出器を用いる場合2 keV以下程度のスペクトルが対象となるが、近年、電子直接検出型の検出器の登場により5 keV以上の高エネルギー損失領域のスペクトル取得も可能になっている¹²⁾。EELSスペクトルで損失エネルギーが数10 eV以下の領域はLow Lossスペクトルと呼ばれ、バンド間遷移やプラズモンといった価電子励起を反映したスペクトルが現れる。例えば、Low Lossスペクトルから、誘電関数および誘電関数から計算される誘電率を議論することも可能である^{13,14)}。一方、数10 eV以上の領

域はCore Lossスペクトルと呼ばれ、元素固有のエネルギー位置に内核電子励起を反映したスペクトルが現れる。EELSで得られるCore Lossスペクトルは、X線吸収分光法 (X-ray Absorption Spectroscopy : XAS) で得られる、X線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure : XAFS) スペクトルと類似のスペクトルである。XAFSに対するSTEM-EELSの優位性は、空間分解能が高くナノオーダーで分析位置を制御できる点にある。Core Lossスペクトルの吸収端より高エネルギー側のスペクトル形状は非占有電子軌道の状態を反映することから、スペクトルの形状特徴から元素の電子状態を議論することが可能となる。

Core Lossスペクトルの例として、ウスタイト (FeO) とヘマタイト (α -Fe₂O₃) のOのK端スペクトル、および、ウスタイト、ヘマタイトおよびフェライト (α -Fe) のFeのL端スペクトルを図5に示す。EELSスペクトルは、前述のJEM-

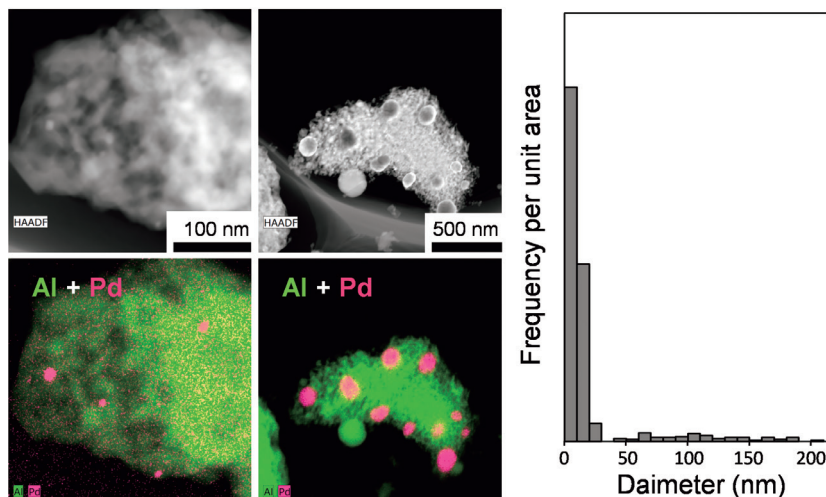


図4 排ガス浄化触媒のSTEM-EDXS元素マップ (左) とPd粒径のヒストグラム (右)
 度数を単位面積で規格化することで、異なる倍率の分析結果を同一ヒストグラムに示した (Online version in color.)

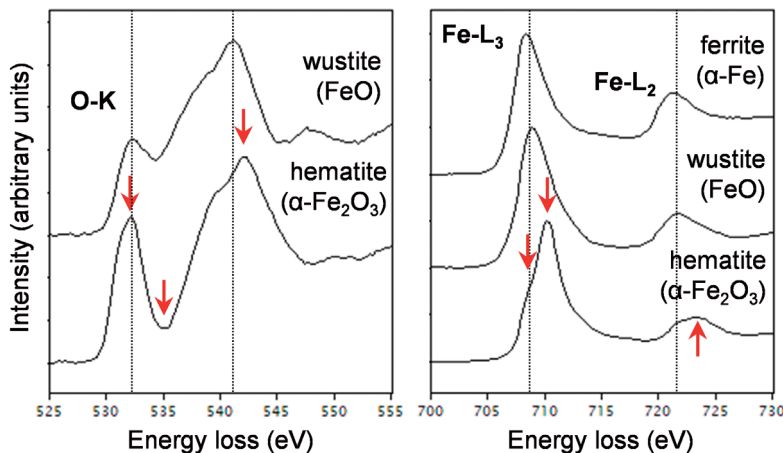


図5 Fe酸化物より取得したOのK端スペクトル (左) とFeのL端スペクトル (右)
 点線はウスタイトのピークトップ位置に引いた補助線。特徴的なピーク形状を示す位置に赤矢印を示す (Online version in color.)

ARM200Fで取得した。OのK端スペクトルでは、532 eV付近にピークが認められる。これは、Oの1sから、Oの2pとFeの4s4pからなる非占有の混成軌道への遷移に相当する¹⁵⁻¹⁷⁾。532 eV付近のピーク強度はウスタイトよりもヘマタイトの方が高く、これはヘマタイトの方が非占有軌道の数が多いことに起因する。また、535 eV近傍の落ち込み形状や542 eV近傍のピークトップ位置もウスタイトとヘマタイトで異なっている。一方、FeのL端スペクトルでは、708 eV付近の L_3 端ピークトップ位置が、フェライト、ウスタイト、ヘマタイトの順に、高エネルギー側にシフトする傾向が認められる。ピークトップ位置の変化は、簡易的にFeの価数評価の指標として利用することも可能である¹⁸⁾。その他、価数評価方法には、 L_3/L_2 強度比を用いた議論などもある¹⁰⁾。加えて、ヘマタイトのFeの L_3 端および L_2 端ピークは、いずれもバイモーダルな形状になっており、ウスタイトの形状と異なることが分かる。EELSスペクトル形状の議論は、結晶構造や価数など電子状態が既知の材料の標準スペクトルとの比較によりなされることが多いが、近年では第一原理計算に基づいたスペクトル計算^{19,20)}も積極的に利用されている。場合によっては単なる指紋照合ではなく、計算スペクトルに基づいた議論も可能である。

6 MEMS技術を用いた加熱その場観察および分析

ここまでSTEMの原理に沿った技術を紹介してきたが、最後に、STEMの原理とは異なる視点での技術を紹介したい。特殊な試料ホルダーを用いることで、通常の高真空・室温条

件とは異なる環境でSTEM観察および各種分析を実施することもできる。例えば、雰囲気遮断／冷却／加熱／電圧印加／液中観察／ガス導入ホルダーなどが利用可能である。特に、加熱ホルダーの分野ではMEMS技術が登場したことにより、コマ数秒以下の瞬時に最高到達温度である1000℃以上に昇温可能となり、極めて精密な温度コントロールが可能となった。その他、高い温度安定性および熱ドリフトの低減もメリットである。上述のEDXS分析やEELS分析を併用することで、特定温度域での微細組織、化学組成および化学状態の変化をナノオーダーでその場観察することも可能となる。

MEMSチップを用いたCuOの加熱観察例を図6に示す。使用したホルダーはFEI製のNanoEx-i/vである。本実験では、昇温前後でのフォーカスのズレに対応し易いことからSTEM像でなくTEM像を取得したが、原理的にはSTEMモードでの実験も可能である。加熱実験は、室温 (RT) を初期温度として、RT→300℃→600℃→800℃→900℃の4段階に分けて実施した。昇温速度は毎秒5℃とし、昇温過程の動画を取得した。動画取得後に各温度域でSTEM-EELSにより粒子部のスペクトルを取得した。300℃および600℃への昇温中は明確な組織の変化は認められなかったが、800℃への昇温中に数10 nmの大きさの粒子が粒成長する様子が認められた。800℃を保持して10分後のTEM像では、EELSスペクトルを取得した粒子が小さくなくなり、担体上に多数の粒子が成長していることが分かる。600℃からの昇温開始前および800℃へ昇温完了直後に取得したEELSスペクトルで、930～960 eV付近に認められるCuの L_3/L_2 端のピーク形状が変化している。Cuの L_3/L_2 端のピーク形状変化は、CuOから金属Cuへの変化を示す。このことから、図6に矢印で示した粒

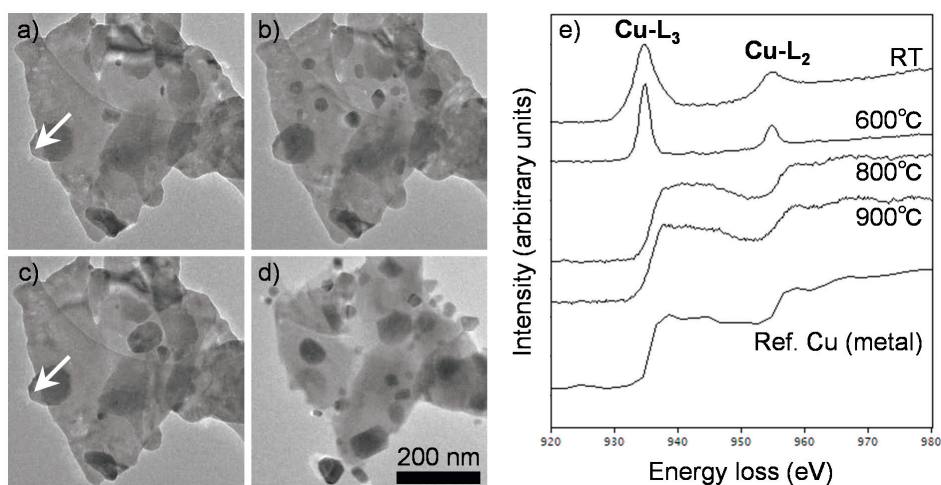


図6 600℃から800℃へ加熱中に取得したCuO試料のTEM像(左)とCuのL端スペクトル(右)
a) 600℃、b) 700℃付近、c) 800℃付近、d) 800℃到達の10分後。CuOもしくは金属CuはTEM像で粒子状の暗いコントラストで認められる。CuのL端スペクトルを取得した位置を矢印で示す (Online version in color.)

子は800℃に到達時には既に金属Cuに還元されており、その後の800℃保持の条件下で元素拡散が進んだものと考えられる。

このように、MEMSチップ搭載の加熱ホルダーを使用することで、従来制約の多かった加熱条件下でのその場観察を比較的容易に実施できるようになった。ここでは真空加熱下での実験となっているが、雰囲気制御可能なホルダーも既に市販されており、より実環境に近い条件下での研究も既に行われている²¹⁾。もちろん、ナノレベルでの組織変化に対する電子照射による影響を十分に考慮する必要はあるが、(S)TEMによる応用研究分野として大きな発展が期待される。

7 おわりに

先端STEMによるナノレベル観察と分析を紹介するにあたり、まず、電子ビームと試料の相互作用により得られる情報を整理した。次に、STEM像の高い空間分解能についてNd₂Fe₁₄B結晶のSTEM像を例として示した。STEM付帯設備による分析については、SiCと酸化膜界面のN濃化および排ガス浄化触媒の粒度解析を例に、近年の高感度EDXSによる分析事例を紹介した。また、Fe酸化物の例を用いてEELSによる状態分析を紹介した。その他、特殊観察事例としてMEMSチップを用いたCuOの還元過程その場観察の例を示した。

STEMおよびSTEM付帯設備を用いて得られる情報は幅広く、ナノレベルでの材料評価に欠かせない手法の一つである。ただし、ナノレベルでの評価であるがゆえに、観察および分析している領域が必ずしも試料を代表するものではない点に注意を要する。本稿では触れなかったが、STEM観察および分析用の試料を調整する技術も非常に重要となる。特に、薄膜加工位置を数10 nmの精度で調整可能であるFIB加工法の登場は、STEM観察の対象試料の幅を大きく広げた。本稿で紹介したSTEMおよび各種分析手法とあわせて、今後のナノレベルでの材料評価に広く応用されることを期待する。

謝辞

筑波大学、数理物質系理工学域の矢野浩司准教授には、SiC熱酸化膜試料をご提供いただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 山田克美, 仲道治郎, 佐藤馨: JFE技報, 37 (2016), 11.
- 2) M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius and K. Urban: Nature, 392 (1998), 768.

- 3) S. Goto, H. Kura, E. Watanabe, Y. Hayashi, H. Yanagihara, Y. Shimada, M. Mizuguchi, K. Takanashi and E. Kita: Scientific Report, 7 (2017), 13216.
- 4) K. Kobayashi, S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, N. Sakuma, M. Yano, T. Shouji, A. Kato and A. Manabe: Journal of Alloys and Compounds, 694 (2017), 914.
- 5) B. Feng, T. Yokoi, A. Kumamoto, M. Yoshiya, Y. Ikuhara and N. Shibata: Nature Communications, 7 (2016), 11079.
- 6) N. Shibata, S. D. Findlay, Y. Kohnno, H. Sawada, Y. Kondo and Y. Ikuhara: Nature Physics, 8 (2012), 611.
- 7) 関岳人, Gabriel Sánchez-Santolino, 石川亮, 幾原雄一, 柴田直哉: 顕微鏡, 52 (2017), 8.
- 8) 波多聰, 趙一方, 井原史郎, 齊藤光, 光原昌寿, 村山光宏: まてりあ, 61 (2022), 84.
- 9) 青山佳敬: まてりあ, 61 (2022), 89.
- 10) 池本祥, 澁谷一成, 橋本哲, 迫田昌史, 小山博史, 廣瀬哲: 第122回触媒討論会, (2018), P012.
- 11) O. L. Krivanek, T. C. Lovejoy, N. Dellby, T. Aoki, R. W. Carpenter, P. Rez, E. Soignard, J. Zhu, P. E. Batson, M. J. Lagos, R. F. Egerton and P. A. Crozier: Nature, 514 (2014), 209.
- 12) I. MacLaren, K. J. Annand, C. Black and A. J. Craven: Microscopy, 67 (2018), i78.
- 13) 阿南義弘, 高口雅成, 朝山匡一郎, 木本浩司, 松井良夫: 顕微鏡, 44 (2009), 227.
- 14) 寺内正己: 日本結晶学会誌, 44 (2002), 347.
- 15) C. Colliex, T. Manoubi and C. Ortiz: Physical Review B, 44 (1991), 11402.
- 16) J. Bischoff and A. T. Motta: Journal of Nuclear Materials, 430 (2012), 171.
- 17) F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky and H. Petersen: Physical Review B, 40 (1989), 5715.
- 18) M. Meledina, S. Turner, V. V. Galvita, H. Poelman, G. B. Marin and G. Van Tendeloo: Nanoscale, 7 (2015), 3196.
- 19) 池野豪一, 溝口照康: 顕微鏡, 50 (2015), 16.
- 20) H. Ikeno and T. Mizoguchi: Microscopy, 66 (2017), 305.
- 21) 松田潤子, 山本知一, 高橋真司, 佐々木一成, 松村晶: 顕微鏡, 56 (2021), 100.

(2022年3月28日受付)