

電子線による分析

九州大学大学院 工学研究院

材料工学部門

助教授 金子賢治

電子顕微鏡

- ◆電子顕微鏡とは、肉眼では見ることのできない小さな物質を拡大して、極微の世界を探求するために作られたものである。
- ◆通常の光学顕微鏡と同一に考えることができる。しかし電子顕微鏡では、より短い波長をもつ電子線を光源に用いて、より高い分解能を得ることができる。

不純物の世界

- ◆1モル=6.0221367 × 10²³ つまり
99%の純度=1%の不純物
=6.0221367 × 10²¹個の不純物が存在
- ◆いくらテン・ナイン(99.99999999)と言っても
100pptの不純物が存在。
- ◆不純物が様々な物性をコントロールする。
- ◆地球上に完全に純粋な材料はあり得ない。

材料の特性

- ◆出発原料素材の特性により大きく変化する。
- ◆原料の特性は原料の構成物質、純度、形、
大きさ、内部構造、及び表面特性により決
定される。
- ◆材料の特性を向上させるにはこれらの因
子の制御が必要。

電子顕微鏡で何がわかる？

- ◆1. 試料の大きさ、形状がわかる。

試料の晶癖、粒度分布、表面構造、凝集の度合などが明らかになる。

- ◆2. 結晶の格子欠陥、転位とそれらの種類、性質、方向などがわかる。

電子顕微鏡で何がわかる？

- ◆3. 電子線回折像が得られる。

非晶質試料ならハローが、単結晶なら二次元点配列のネットパターンが、多結晶からはデバイ-シェラーリングが得られる。結晶性の場合、結晶の単位格子の大きさを決定できる。各面間隔の測定から試料の同定も可能である。

電子顕微鏡で何がわかる？

- ◆4. 結晶の配向方位、反応前後の方位関係などがわかる。

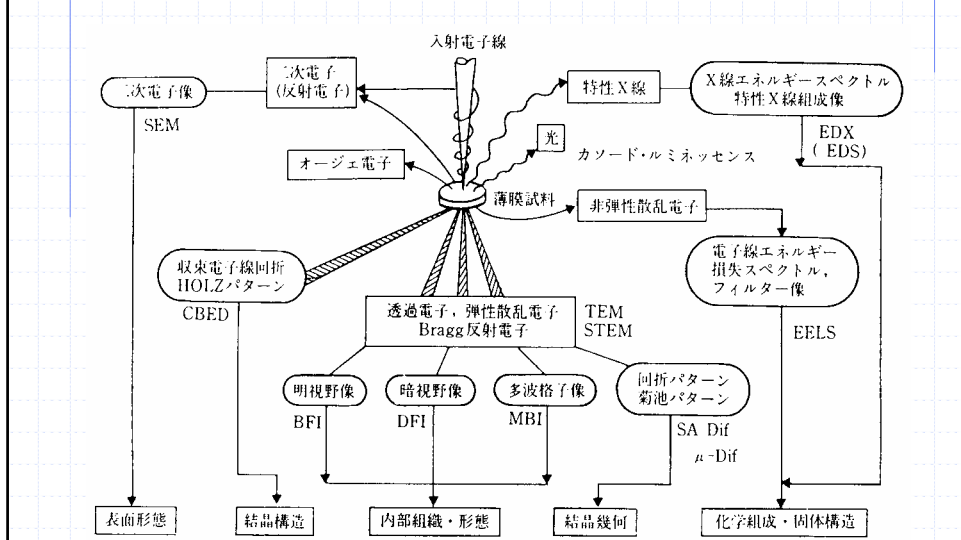
高分解能電子顕微鏡像から結晶内の分子配列、原子配列とその乱れ、分子内の原子配列などが明らかにされる。

電子顕微鏡で何がわかる？

- ◆5. 極微量試料の元素分析ができる。

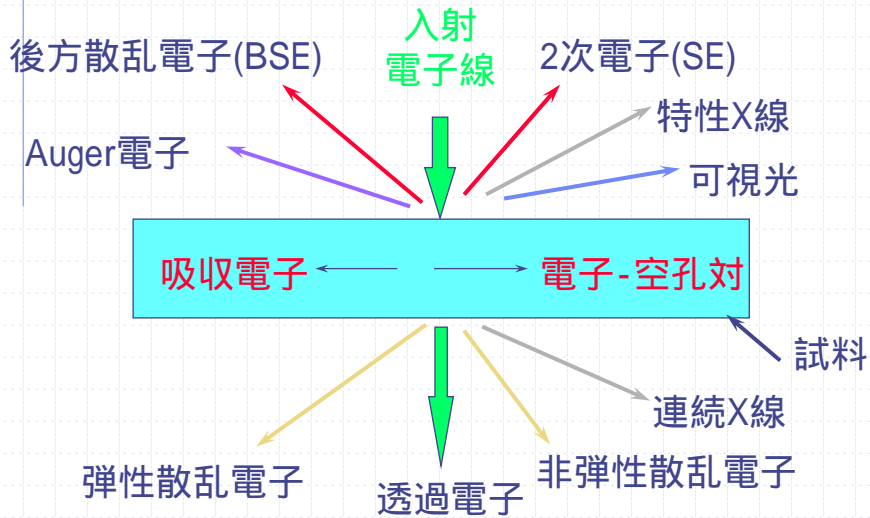
試料から出るX線のエネルギー分析によって、構成元素の定性、定量分析あるいは試料中の位置分布がわかる。また、入射電子が試料内を通過するとき、電子線のエネルギーの一部が試料によって吸収されるので、このエネルギーを分析すれば同様の分析が可能である。

分析電子顕微鏡の機能



◆エネルギー分散型X線分光(EDX)法や電子線エネルギー損失分光(EELS)法を用いると10nm以下の極微少領域からの元素分析が可能である。極微少部分を狙った元素分析の手法としては、TEM(EDX+EELS)の組み合わせによる高分解能分析電子顕微鏡法は最も有効な手段の1つといえる。

電子と物質との相互作用



相互作用

- ◆ 試料に入射した電子は試料を透過する際に図に示すような様々な相互作用を生じる。あるものは試料中の原子核，電子により散乱を受け軌道が変化します。また試料中の原子核や電子とエネルギーの授受を行う(非弾性散乱)。

- ◆ 透過型電子顕微鏡 (TEM) は試料を透過する際にこのような様々な相互作用を受けた電子を用いて試料を「透かし絵」として観察するもので、試料との相互作用 (吸収コントラストや散乱コントラスト) の大小に応じたコントラストが観察されます。

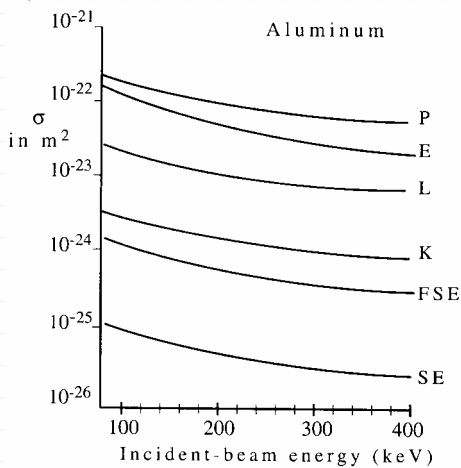
電子線により得られる情報

- ◆ 透過電子
透過電子像 (明視野)
(弾性散乱電子) 透過電子像 (暗視野)
(収束) 電子回折
原子番号コントラスト
(非弾性散乱電子) 元素分布像
エネルギー損失分光法
- ◆ 特性 X 線
X 線分光法
元素分布像
- ◆ CL
CL 像

物質中での電子の散乱過程

散乱の種類	素過程または励起状態	散乱に伴う現象
弾性散乱 (エネルギーを失わない)	Rutherford 散乱 原子核とその周りの原子雲による散乱	結晶の場合 Bragg 反射
被弾性散乱 (入射電子は一部のエネルギーを失う)	内殻電子励起 内殻の電子がたたき出される	特性 X 線の放出 Auger 電子の放出
	外殻電子励起 原子核との結合が弱い伝導電子がたたき出される	2 次電子放出
	フォノン励起 原子の格子振動を励起	試料の温度上昇
	プラズモン励起 伝導電子全体の時間的、空間的振動を励起	紫外線放出
	エキシトン励起 正孔と電子の対をつくる	光放出

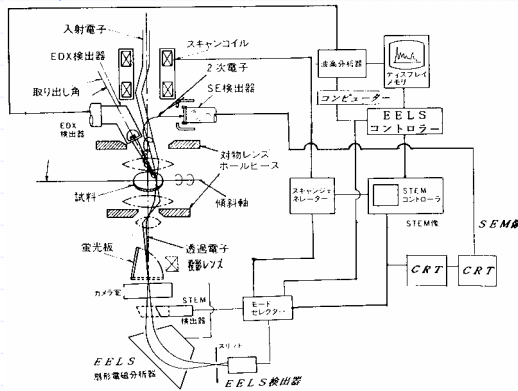
散乱過程の大きさ(散乱断面積)



散乱の種類

- E : 弾性散乱
- K : K殻電子励起
- L : L殻電子励起
- SE : 2次電子励起
- FSE : 高速2次電子励起
- P : プラズモン励起

AEMの機能



- 微小部の元素分析
 - X線エネルギー分散型分光法 (XEDS)
 - 電子線エネルギー損失分光法 (EELS)
- 微小部の構造解析
 - 収束電子線回折法 (CBED)
 - 微小領域回折法 (μ -ED)

EDSとEELS

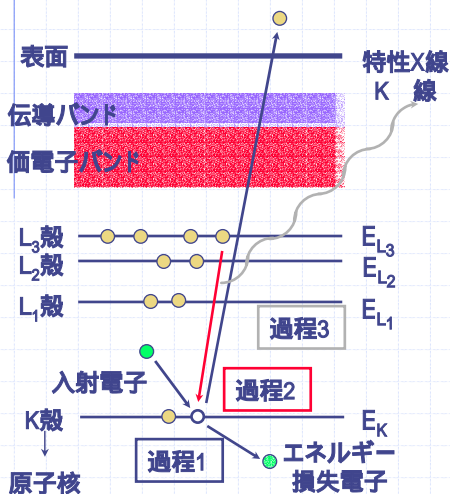
◆ EDS

- ◆ 化学組成などの定量、定性分析に良い。
- ◆ 重元素等の解析に力を発揮する。
- ◆ 少々厚い試料でも観察可能。
- ◆ 軽元素の解析には通常用いない。

◆EELS

- ◆ゼロロスピーク
エネルギーフィルタリング、定量評価
- ◆プラズモンピーク
光学的性質と密接な関係
- ◆ELNES(吸収端近傍の微細構造)
化学結合や電子状態に敏感、重元素に鈍感

特性X線の発生



Kα線の発生過程

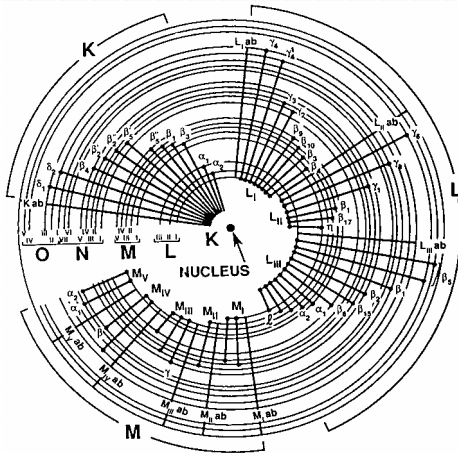
過程1: 入射電子がK殻の電子を弾き飛ばす

過程2: K殻のアキはL殻電子によって埋められる

過程3: L殻レベルとK殻レベルの差のエネルギーは特性X線として放出される

発生したKα線のエネルギー
 $E_K - E_{L3}$

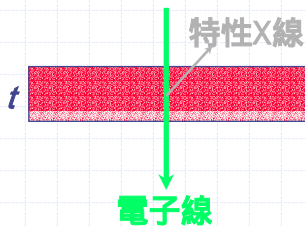
特性X線の種類



特性 X 線 外殻 内殻

$K\alpha$	$L_{2,3}$	K
$K\beta$	M_3	K
$L\alpha$	$M_{4,5}$	L_3
$L\beta$	M_4	L_2
$M\alpha$	$N_{6,7}$	M_5
$M\beta$	N_6	M_4

薄膜における特性X線の発生



I_A : A元素からの特性X線強度

N_0 : Avogadro数

Q : 内殻イオン化断面積

ω : 蛍光収率

a : 相対強度比

A : 原子量

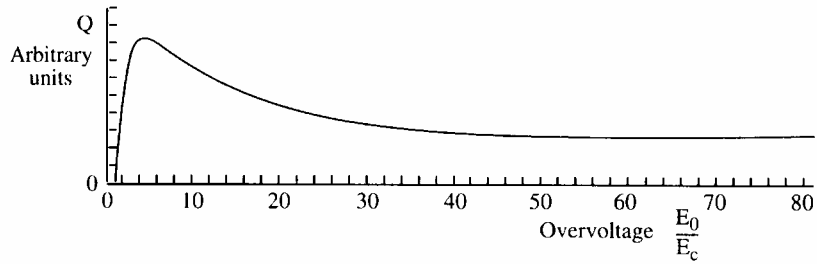
ρ : 密度

t : 膜厚

$$I_A \propto N_0 \left(\frac{Q\omega a}{A} \right)_A \rho t$$

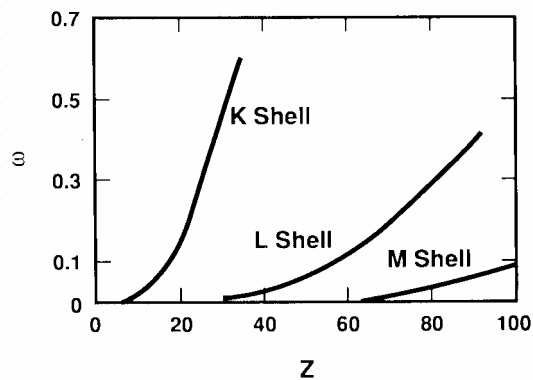
内殻イオン化断面積

Q : 内殻電子が励起される程度を示す
パラメータ



蛍光収率

w : 励起された内殻電子からX線が
発生する割合



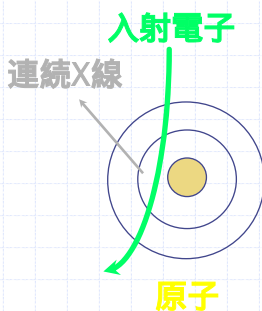
相対強度因子

$$\frac{\text{K}\alpha\text{線の強度}}{\text{全K線の強度}}, \frac{\text{L}\alpha\text{線の強度}}{\text{全L線の強度}}, \frac{\text{M}\alpha\text{線の強度}}{\text{全M線の強度}}$$

相対強度比の目安

K α	1	K β	0.1		
L α	1	L β	0.7	L γ	0.08
M α	1	M β	0.6	M γ	0.05

連続X線の発生



連続X線：
入射電子が原子核の
つくるクーロン場
によって散乱する際
に発生するX線
散乱前後の電子の運
動エネルギーに対応

X線の検出方法

- **波長分散型 (WDS)**

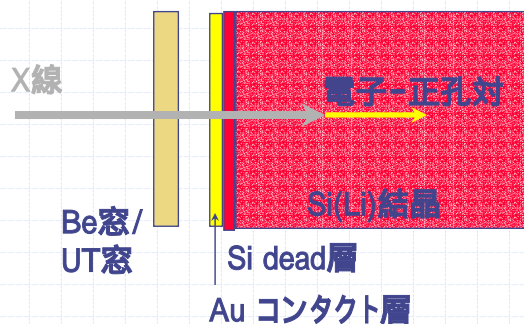
X線を波長によって分光する方法
一度に一つのX線しか検出できない

- **エネルギー分散型(XEDS)**

X線をエネルギーによって分光する方法
通常, 0-20keVの領域のX線を同時に
検出できる

XEDS検出器の構造

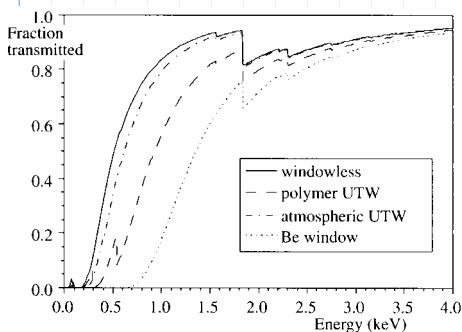
X線エネルギー分散型分光器 (XEDS)
Si(Li)X線検出器



XEDS検出器の特徴

- 多元素の同時分析が可能
分析時間の短縮
- データのコンピュータ処理が容易
作業効率の向上
- 軽元素の分析感度が低い
- エネルギー分解能がよくない
約140eV(Si(Li)), 約130eV(IG)
3-10eV(WDS)

XEDS検出器の種類

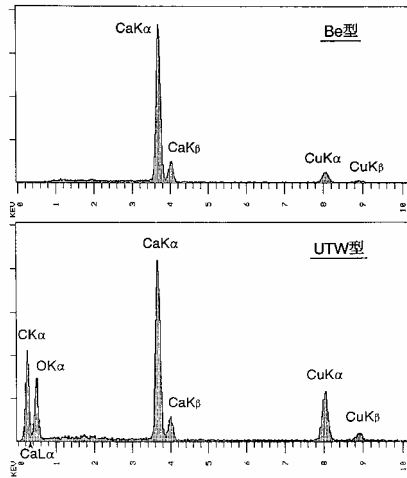


X線の入射窓による分類

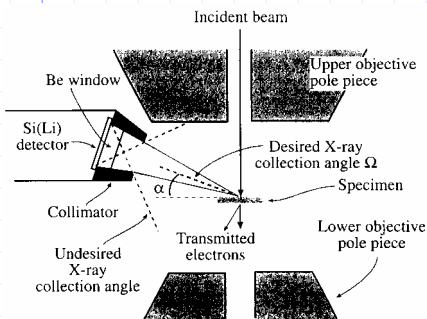
入射窓は検出器を高真空に保持し, Si(Li)結晶の表面汚染を防ぐ

- **BeW型**
Na(Z=11)から検出可能
- **UTW型**
C(Z=6)から検出可能
- **Windowless型**
B(Z=5)から検出可能

XEDSスペクトル(例)



XEDS検出器の取り付け方法



X線取り出し角：

- **水平型 ($\alpha=0^\circ$)**

試料に近い位置に設置できる。(装置から発生する制動輻射を低くすることが出来る)

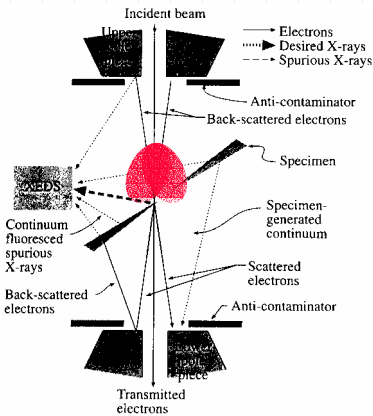
- **低角度型**

もっとも効率がよい

- **高角度型**

X線の吸収の影響が少ない。雑音を拾いやすい。(対物レンズ性能を落とさずに検出器を試料に近づけることが出来る)

AEMのデザイン



- 特性X線の分布は放射状
- 連続X線は試料に対して透過電子側に優先的に分布する

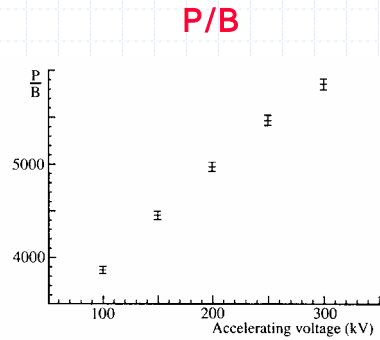
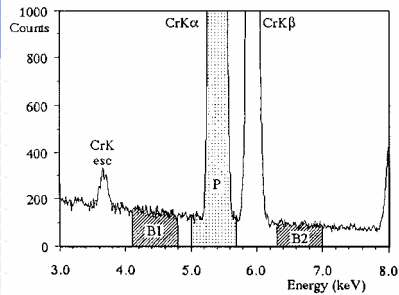


バックグラウンド強度を抑えるために、XEDSは透過電子側に設置

空間分解能

- ◆ 試料中での拡散が空間分解能に影響を及ぼすため、加速電圧、入射ビーム径、資料の厚さ、試料の密度などが空間分解能を決定。

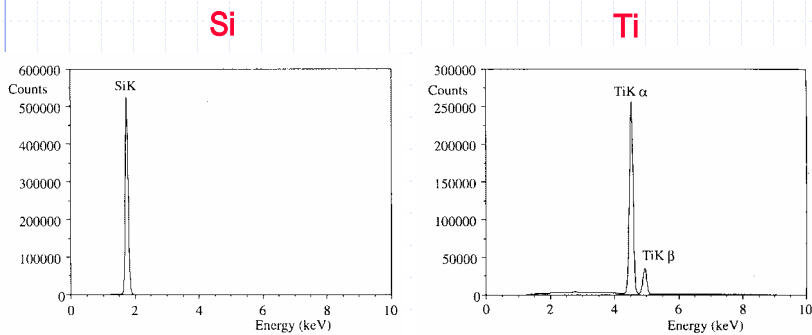
ピークとバックグラウンドの関係



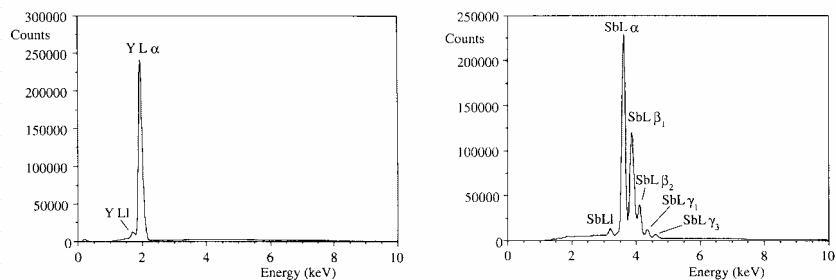
定性分析

- 最も基本的な分析法
- 試料中の未知成分物質の種類を知るための化学分析。
- 微量元素の場合、長時間計測することもある。

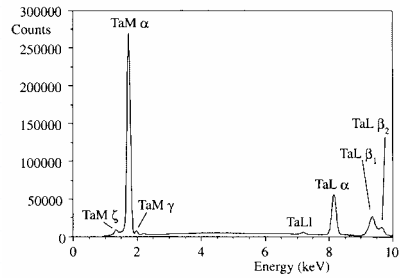
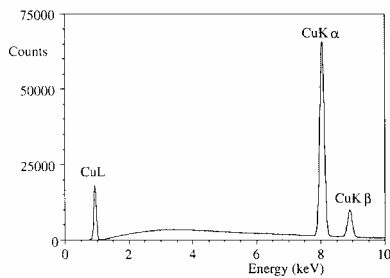
X線スペクトル (K線)



X線スペクトル (L線)



X線スペクトル (混在)

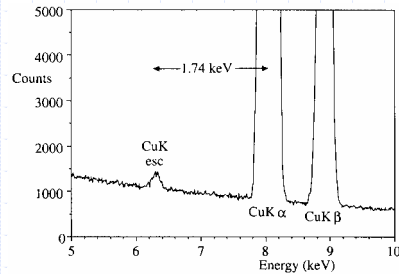
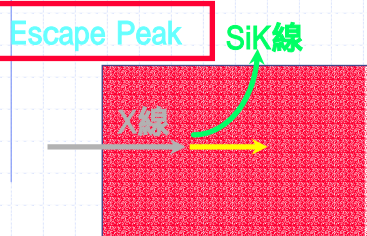


定量分析 アプローチ

定量分析：存在するすべての元素の量を明らかにする

1. ピークの場所(エネルギー)を調べる
エネルギーの修正が必要
2. ピークの相対強度比を検討する
e.g. K 線 / すべてのK線

XEDSのアーティファクト 1



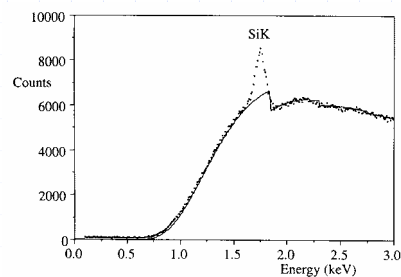
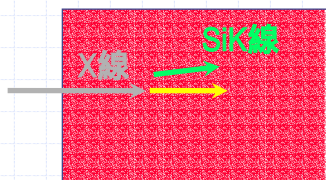
1. 入射X線がSiK線を励起
 2. 励起したSiK線が検出器のSi(Li)結晶の外に放出
- 入射X線はSiK線の励起に必要なエネルギーを失う

SiK線のエネルギー分小さい位置にピークが現れる

見かけ上 $E_{\text{esc}} = E_x - 1.740 \text{ keV}$ となる。

XEDSのアーティファクト 2

Internal-Fluorescence Peak



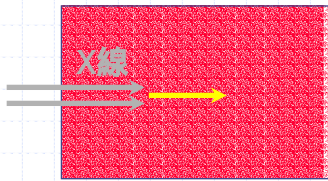
1. 入射X線がSiK線を励起
2. 励起したSiK線がSi(Li)結晶の中で正孔と結びつく

SiK線のピークが増える

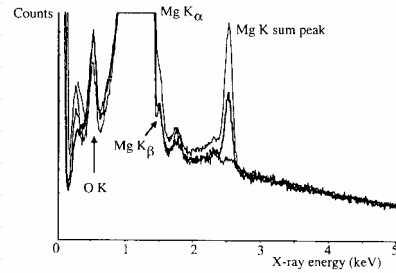
蛍光補正が必要！

XEDSのアーティファクト 3

Sum Peak



1. 2個のX線が同時に入射
2. 検出器は2倍のエネルギーを有するX線とみなす



X線の2倍のエネルギー位置にピークが現れる

XEDSのアーティファクト 4

試料内部で発生したX線は、試料外部に出るまでに試料自身により吸収され一部のエネルギーを失う。

試料が厚くなるとX線の吸収補正が必要となる。

XEDSのアーティファクト 5

- ◆加速電子の試料内部での散乱過程は平均原子番号により異なる。
- ◆加速電子は弾性的に後方散乱されるかといと進入する過程とが試料の密度、原子量、濃度など平均原子番号に対応して異なるため。

XEDSの問題点

- ビーム損傷
通常の分析ではビームを細く絞るこのため、損傷が起きやすい。
- コンタミネーション
チャンバー内の有機ガスが電子線でイオン化され、照射域に堆積する。
- ドリフト(レンズ安定度、偏向系安定度、冷却水温度安定度、空調設備、設置室環境)
- 写真撮影に比べて長時間(約100秒)の定点分析。

定量分析 アプローチ

定量分析：存在するすべての元素の濃度を明らかにする

Cliff-Lorimer比例法

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

C_A, C_B : 元素A, Bの濃度

I_A, I_B : 元素A, Bからの特性X線強度

k_{AB} : k因子

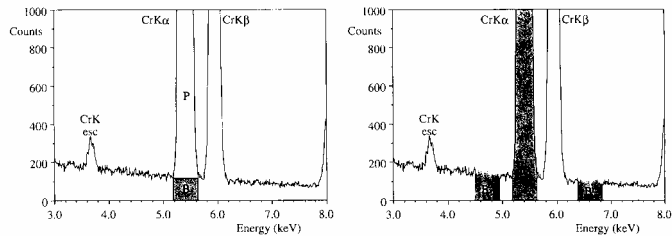
定量分析・方法 2

1. X線スペクトルの測定
2. バックグラウンドの削除
3. ピーク強度の積分
4. k因子の測定
5. 組成決定

ピーク分離

連続X線 → バックグラウンドを形成
削除する必要がある

ピーク分離：
バックグラウンドの削除とピーク
強度の積分を同時に行う



k 因子の決定

1. 計算によって求める

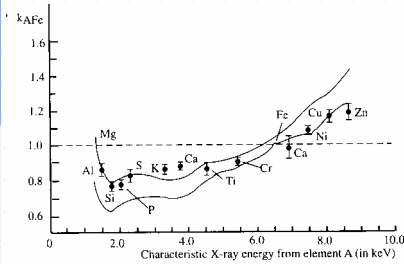
$$k_{AB} = \frac{(Q\omega a)_A A_B \varepsilon_A}{(Q\omega a)_B A_A \varepsilon_B}$$

2. 実験的に決定する
濃度既知の薄膜標準試料を用いて
Cliff-Lorimerの比例法をもとに決
定する

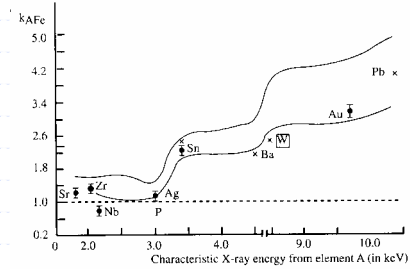
$$k_{AB} = \frac{C_A I_B}{C_B I_A}$$

k因子の値

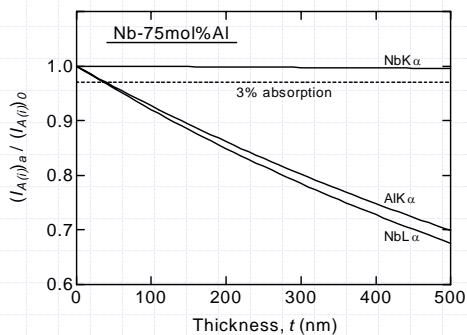
k_{KFe}



k_{LFe}



X線の吸収



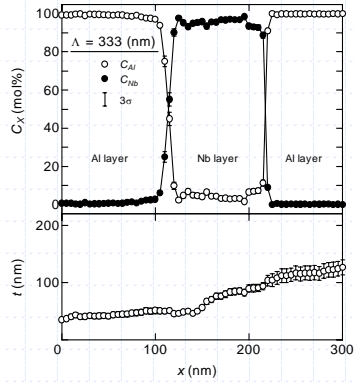
薄膜の場合でも吸収の影響を無視できない場合がある



吸収補正が必要

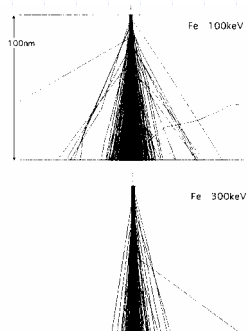
X線微小分析の例

Nb-Al多層膜

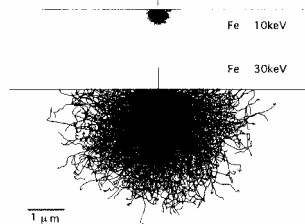


薄膜中でのビームの広がり

薄膜試料



バルク試料



ビーム径と分析領域

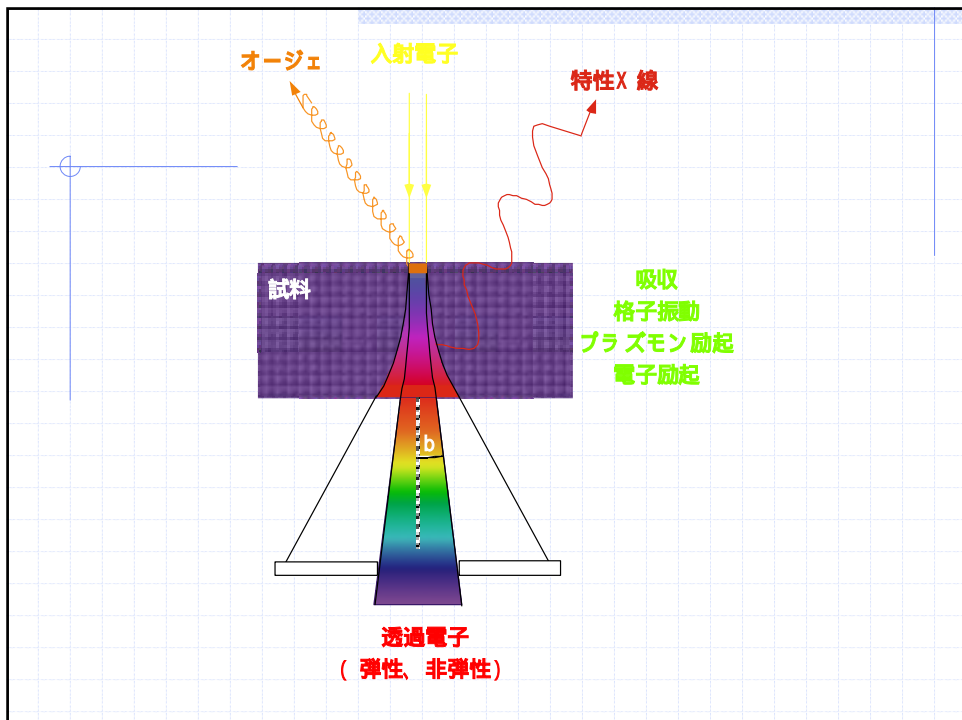
- ◆分析領域の大きさは試料上でのビーム径と試料内部での入射電子の散乱により決まる。

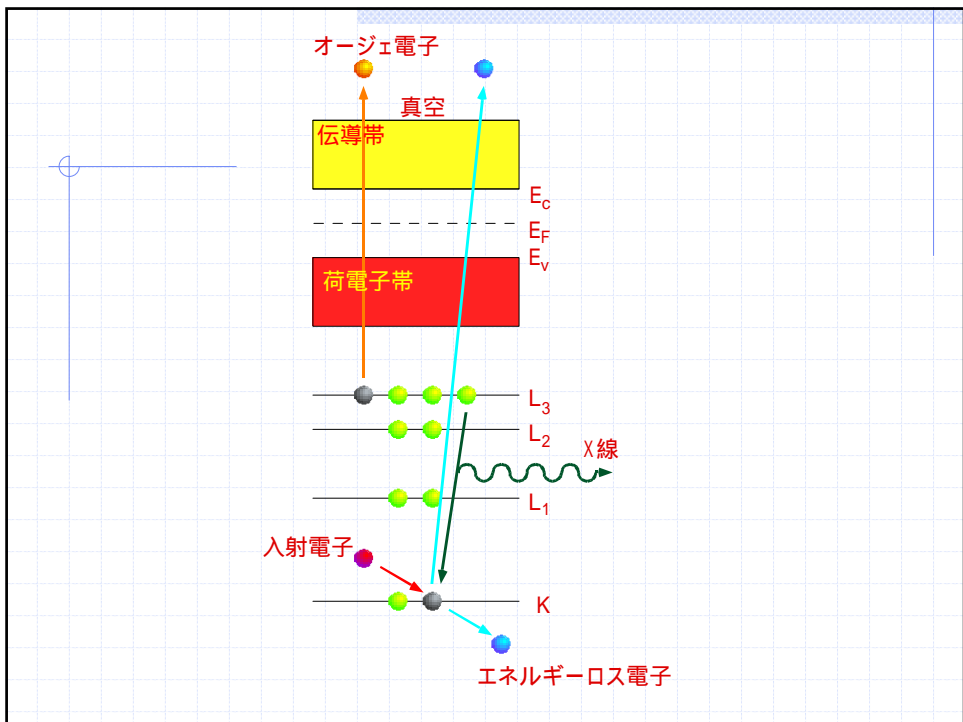
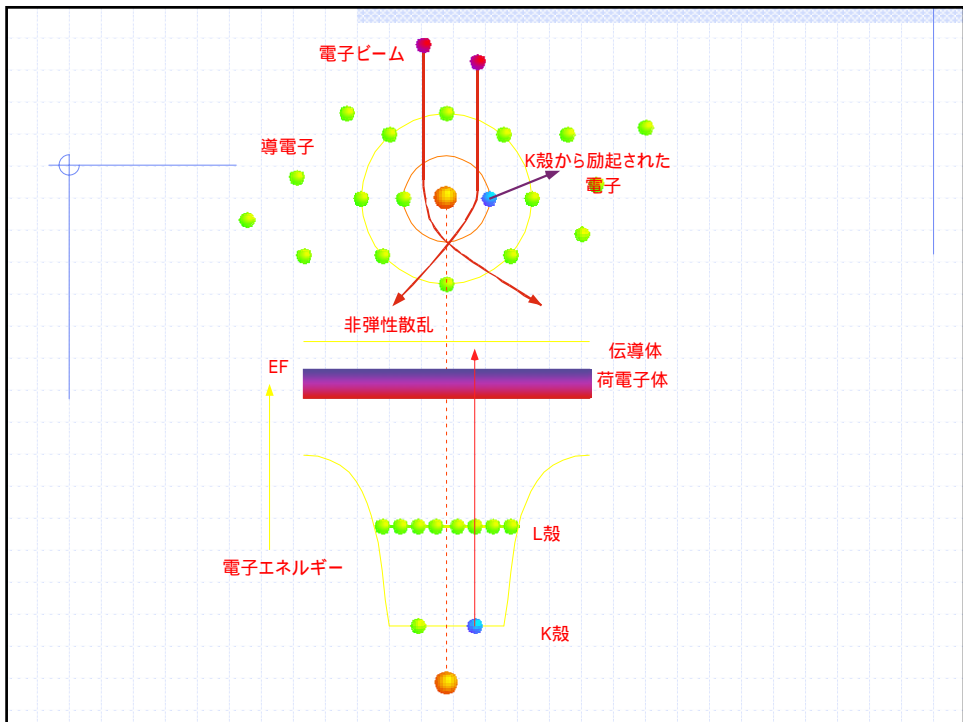
$$b = b_0 + 6.25 \times 10^5 \cdot \frac{Z}{E_0} \cdot \left(\frac{\rho}{M}\right)^{1/2} \cdot t^{3/2}$$

電子エネルギー損失分光

- ◆電子線が試料に入射すると一部の電子は試料内で非弾性的に散乱され、そのエネルギーの一部を失う。このエネルギーを電顕に装着した分光器で分析することにより、試料の組成や原子の結合状態を知ることができる(電子エネルギー損失分光法)。

- ◆分析領域は拡大された像の中からの一部分を選び出せるので極微小領域の分析ができ、特定のエネルギー損失をうけた電子のみをスリットで選択的に取り込み、再度像を形成させれば特定の元素のみの像をつくることができ、試料内の元素分布が視覚的に捉えられる(元素マッピング)。

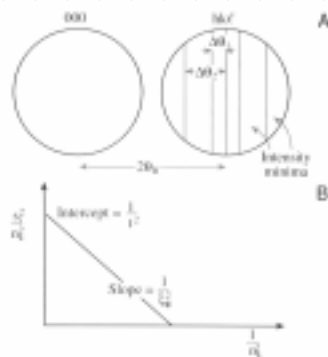
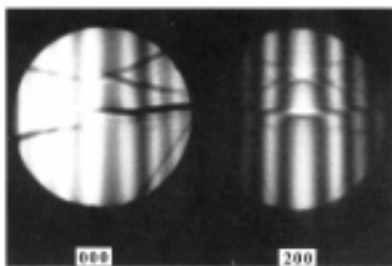




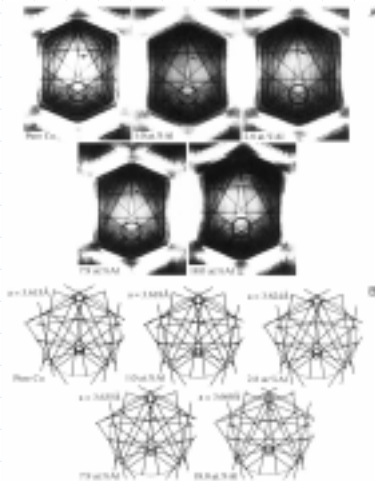
CBEDで可能なこと

1. 膜厚測定
2. 結晶構造因子の精密測定
3. 格子定数の精密測定
4. 局所的格子ひずみの検出

CBEDの応用 1 膜厚測定



応用 2 格子ひずみの測定



さらに勉強するために(日本語)

- 多目的電子顕微鏡 多目的電子顕微鏡編集委員会 共立出版
- 電子回折と初等結晶学 田中・寺内・津田 共立出版
- 結晶電子顕微鏡学 坂 内田老鶴圃
- 材料評価のための分析電子顕微鏡法 進藤・及川 共立出版
- 材料評価のための高分解能電子顕微鏡法 進藤・平賀 共立出版
- 透過型電子顕微鏡 日本表面科学会 丸善
- 電子顕微鏡 上田 共立出版
- 電子回折・電子分光 三宅 共立出版
- 電子顕微鏡技術 外村 丸善
- 電子顕微鏡 基礎技術と応用 電顕サマースクール実行委員会 学際企画

さらに勉強するために(英語版)

- Transmission Electron Microscopy Williams and Carter, Plenum
- Electron Beam Analysis of Materials Loretto, Chapman & Hall
- Principles of Analytical Electron Microscopy Joy, Romig and Goldstein, Plenum
- High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques Buseck, Cowley and Eyring Oxford Science Publications
- Electron Energy Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy Egerton, Plenum
- Elastic and Inelastic Scattering in Electron Diffraction and Imaging Wang, Plenum
- Experimental High resolution Electron Microscopy Spence, Oxford University Press
- Electron Microdiffraction Spence and Zuo, Plenum

九州大学 超高压電子顕微鏡室
金子賢治
TEL/FAX : 092(642)4026
e-mail : kaneko@zaiko.kyushu-u.ac.jp

注意1 電子顕微鏡は真空装置

- 試料ホルダーのOリングより先およびフィルム, カセット, マガジンを**素手**で触らない。必ず**手袋**をする。
- 試料ホルダーを鏡筒に挿入するときは, **予備排気**を繰り返す
- **生フィルム**(予備排気を行っていない新しいフィルム)をそのままカメラ室に挿入しない
- 試料およびフィルム交換時には, **フィラメントの高圧を切る**
- できるだけ次の使用者の為に**午前2時以降の使用**を避ける

注意2 電子顕微鏡は共同利用

- 次の使用者が使用する7 8時間前に終了しておく
- 終了時には電子顕微鏡の状態を最初の状態に戻す
- 写真を撮影したら、フィルムを交換する
- フィルム交換時、確実に50枚のフィルムをセットする
- 顕微鏡室および暗室を汚さない。
- できるだけ電子顕微鏡を壊さない。
- ドアの開け閉め(特にトイレ)など細心の注意を払う。(他に電顕を使っている人には迷惑!!!)

•I 枠 10:00 13:30

•II 枠 14:00 17:30

•III 枠 18:00 02:00(熟練者のみ)

•遅刻や延長は基本的に認めない。

注意3 もし、壊してしまったら

すぐに職員を呼ぶ!

- おかしいと思ったら、できるだけそのままにしておく
- 下手にいじらない
- 直前の状況を把握しておく
- 職員がつかまらない場合には、必ずメモを残しておく

絶対に逃げて帰らない!!