

解説**分析電子顕微鏡による微小部分析.**

渡辺万三志

九州大学 超高压電子顕微鏡室

812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

E-mail: mwatanabe@zaiko.kyushu-u.ac.jp

(2000年5月15日 受理)

分析電子顕微鏡による薄膜試料の分析手法は、従来の EPMA によるバルク試料の分析に比べ、数桁以上高い空間分解能を実現できる。近年、電界放出型電子銃を装備した分析電子顕微鏡が開発・利用されるようになり、1nm オーダーの空間分解能での分析が可能となりつつある。本稿では、まず、分析電子顕微鏡による微小部分析の概要を述べ、空間分解能におよぼす因子とともに分析の空間分解能を解説する。

Microanalysis by an analytical electron microscope.

Masashi Watanabe

Research lab. for high voltage electron microscopy, Kyushu University

6-10-1 Hakozaki, Fukuoka 812-8581, Japan

E-mail: mwatanabe@zaiko.kyushu-u.ac.jp

(Received May 15, 2000)

Microanalysis of thin-film specimens by an analytical electron microscope (AEM) can be performed with few order higher spatial resolution by comparing with conventional bulk-sample analysis by EPMA. Since AEMs equipped with a field-emission electron gun have been developed and applied recently, microanalysis with spatial resolution of the 1-nm order becomes possible. In this paper, microanalysis by an AEM is briefly reviewed at first and spatial resolution for microanalysis will be explained with the contributing factors, which affect spatial resolution.

1. はじめに

1.1 分析電子顕微鏡とは

薄膜試料に入射した電子線は、試料中で弾性散乱や非弾性散乱といった相互作用を引き起こしながら、試料を通過する。非弾性散乱過程によって、入射電子は試料の構成原子の内殻電子を励起し、構成原子に固有の X 線を発生させる。また、非弾性散乱でエネルギーを損失した電子も構成原子の情報を含んでいるため、発生した X 線や試料透過後の電子線を測定することで、構成原子の種類や量を同定することが可

能となる。X 線や電子線の測定装置を付加することで、元素分析が可能な透過電子顕微鏡 (TEM: transmission electron microscope) は、分析電子顕微鏡 (AEM: analytical electron microscope) と呼ばれている。X 線や電子線の測定は、それぞれ、X 線エネルギー分散型分光器 (XEDS: X-ray energy dispersive spectrometer) や電子エネルギー損失分光器 (EELS: electron energy-loss spectrometer) で行なう。XEDS や EELS を用いることで、薄膜試料の構成元素の同定 (定性分析) や構成元素の量 (定量分析) を決定することが

可能となる。さらに、EELS では、原子の結合状態に関する情報も引き出すことができる。

1.2 バルク試料の分析と薄膜試料の分析

Fig.1 は、バルク試料と薄膜試料における試料中でのビームの広がりをも模式的に示したものである [1]。走査電子顕微鏡 (SEM: scanning electron microscope) や電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA: electron probe microanalyzer) においてバルク試料に電子線を入射した場合、入射電子は、そのエネルギーが完全に失われるまで散乱を繰り返し、試料中を拡散する。たとえば、20kV の加速電圧で電子線を入射すると、電子の広がりはいくつかの μm に達する。X線は電子線が拡散した領域から発生すると考えてよいので、分析の空間分解能は $1\mu\text{m}$ のオーダーとなる。また、EPMA での入射ビームサイズは空間分解能に比べて1桁以上小さいので、バルク試料の分析における入射ビームサイズの影響はほとんどない。

一方、薄膜試料の場合には、ほとんどの入射電子は試料を透過する。したがって、薄膜試料中での電子の広がり、バルク試料の場合に比べてはるかに小さい。Fig.1 に示すように、薄膜中を電子が通過する領域は、入射ビームサイズおよび薄膜中での電子の広がり依存する。すなわち、薄膜中での分析の空間分解能を議論するためには、電子の広がりだけでなく、入射ビームサイズも考慮する必要がある。

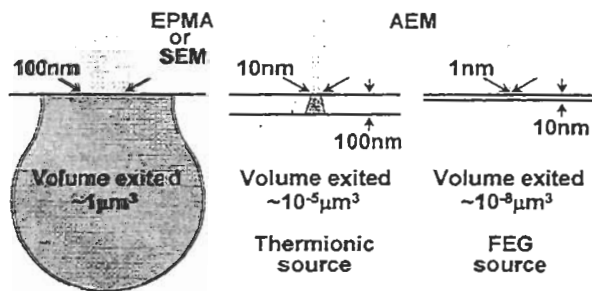


Fig. 1 Comparison of the relative sizes of the beam-specimen interaction volumes in an EPMA, a thermionic source AEM and a field-emission source AEM [1].

2. 入射ビームサイズ

SEM や TEM といった電子顕微鏡における収束ビーム径 d_p は、一般に、次式で与えられる [1]:

$$d_p = (d_g^2 + d_d^2 + d_c^2 + d_s^2)^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 d_g , d_d , d_c および d_s はそれぞれ電子光源像の直径、しぼりでの回折によるビームの広がり、レンズの色収差によるビームの広がり、球面収差によるビームの広がりを表わしている。各項は、電子銃パラメータ (輝度: β , エネルギー幅: ΔE), レンズ系パラメータ (色収差係数: C_c , 球面収差係数: C_s) および操作パラメータ (加速電圧: E_0 , ビーム電流: I_p , 収束半角: α) を用いて表わすことができる:

$$\begin{aligned} d_g &= 2/\pi(I_p/\beta)^{1/2}\alpha^{-1}, & d_d &= 1.22\lambda\alpha^{-1}, \\ d_c &= C_c(\Delta E/E_0)\alpha, & d_s &= 0.5C_s\alpha^3 \end{aligned} \quad (2)$$

ここで、 λ は電子の波長であり、加速電圧に依存する。なお、加速電圧が高い AEM では、通常、色収差の項は無視できる。(1) および (2) 式による入射ビームサイズの計算は簡便であるため、多くの研究で用いられている。しかし、(2) 式で与えられる各項の定義に一貫性がなく、不確定な要素を含んでいるため、上式で与えられるビームサイズは単なる近似値に過ぎない。

より正確なビームサイズは、波動光学理論によって計算することができる [2]。ただし、この計算は複雑であるため、一般的とはいえない。しかし、数 nm オーダーの空間分解能を正確に評価するためには、正確なビームサイズを求める必要がある。著者らは、波動光学理論によって求めたビームサイズにフィットすることで、より正確なビームサイズの表式化を行なった [3]。全入射電子線強度の 90% を含むビームサイズは次式で表わすことができる:

$$\begin{aligned} d_p &= [d_g^2 + (d_d^4 + d_s^4)^{1/2}]^{1/2} \\ d_g &= 0.604(I_p/\beta)\alpha^{-1} + 1.897\alpha\Delta z \\ d_d &= 1.901\lambda\alpha^{-1} \\ d_s &= 1.708C_s\alpha^3 - 1.897\alpha\Delta z \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 Δz はアンダー側のディフォーカス量を

示している。ビームサイズの定義には、全強度の50%を含む半値幅が用いられることが多い。しかし、次節に示すビーム広がり定義式と一貫してリンクするために90%のビームサイズを定義した。

Fig.2は、波動光学理論によって求めたビームサイズを収束半角に対してプロットしたものである。図中で、GIPとはジャストフォーカス位置(通常の試料位置)、MCPとはアンダーフォーカス側でビームが最小となるディフォーカス位置を示している。Fig.2で実線および破線は、それぞれ(3)式から求めたGIPおよびMCP位置でのビームサイズであり、波動光学理論によって求めた正確な値とよく一致している。

Fig.3は、Fig.2における最小ビームが得られる条件での入射ビーム像と強度プロファイル(実線)をシミュレートしたものである。比較のために、Fig.3には入射ビームが収差などの影響を全く受けない(Gauss分布に従う)場合のビーム像と強度プロファイルを示している。実際の入射ビームは、Gauss分布よりも幅が広く、中心部での強度も低い。

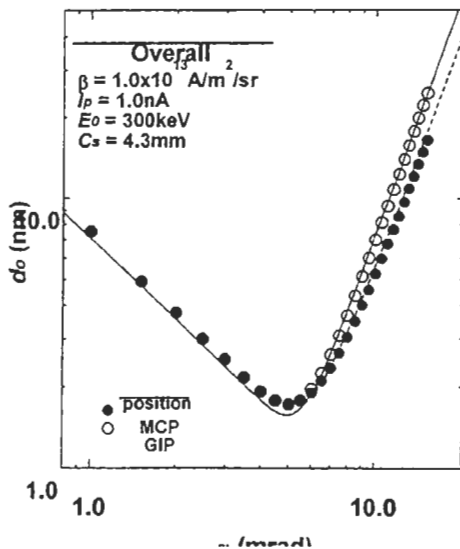


Fig.2 Final probe diameter simulated by the wave-optical treatment, plotted against the convergence semi-angle. GIP and MCP are the Gaussian image plane and the plane of disk of minimum confusion, respectively.

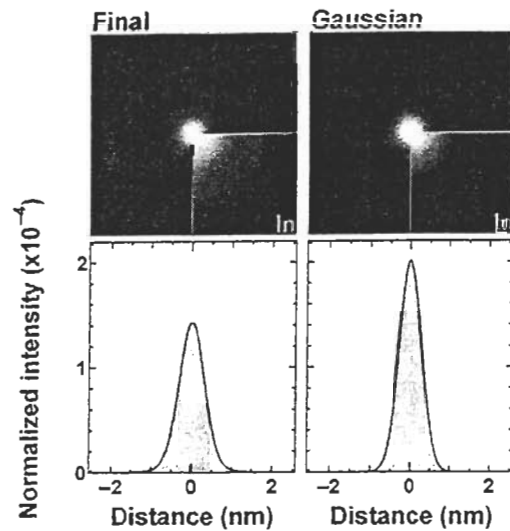


Fig.3 Simulated images of the final and Gaussian probes. The corresponding intensity profiles are extracted from the simulated images. The images and profiles are normalized by the total electron intensity.

3. 試料中でのビームの広がり

3.1 Monte Carlo シミュレーションによるビーム広がり評価

試料中での電子の振る舞いは、Monte Carlo法を用いることによってシミュレートすることができる[4]。Fig.4は、膜厚100nmのFe中でのビーム広がりをMonte Carlo法でシミュレーションした結果を示す。加速電圧の影響を調べるために、入射電子のエネルギーを100および300keVとして計算を行った。加速電圧が高いほど、ビームの広がりが小さいことがわかる。

Fig.5は、膜厚100nmのAlおよびAu中のビームの広がりを入射電子のエネルギーを300keVとしてシミュレーションした結果を示したものである。Fig.4に示したFeの結果も含めると、原子番号が高くなるにつれて、ビームの広がりは大きくなる。また、試料の膜厚が増加するほど、ビームの広がりは大きくなる。なお、バルク試料の場合、薄膜試料の場合とは反対に、加速電圧が高いほど、また構成元素の原子番号が大きいほど、ビームの広がりが小さい[4,5]。したがって、バルク試料の場合、像および分析の空間分解能を改善するためには、低い加速電圧でSEMあるいはEPMAを使用する必要がある。

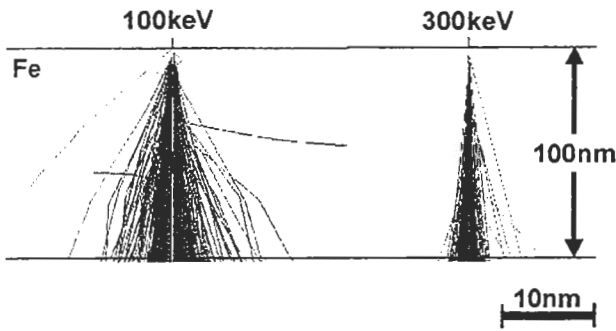


Fig.4 Beam broadening in 100-nm-thick Fe thin film at 100 and 300 keV, simulated by the Monte Carlo method.

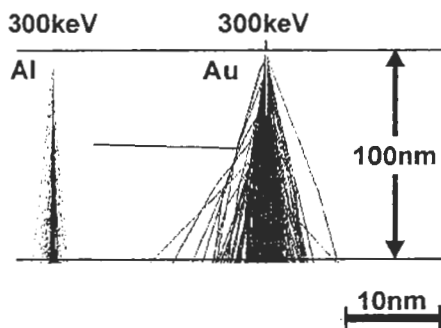


Fig.5 Beam broadening in 100-nm-thick Al and Au thin films at 300 keV, simulated by the Monte Carlo method.

3.2 単一散乱近似によるビーム広がりの評価

薄膜試料中でのビームの広がり、上述のように加速電圧や構成元素の種類に依存する。薄膜試料中では、入射電子は一度しか散乱されないと仮定すると、薄膜試料中でのビーム広がり、は次式で与えられる[6]:

$$b = 7.21 \times 10^5 \frac{Z}{E_0} \left(\frac{\rho}{A} \right)^{1/2} t^{3/2} \quad (4)$$

ここで、 Z は平均の原子番号、 ρ は試料の密度、 A は平均の原子量および t は試料の膜厚である。なお、(4)式で与えられるビーム広がり、は、入射電子の 90% を含む大きさ、を表している。(4)式から分かるように、同一試料であれば、加速電圧が高いほど、試料の膜厚が小さいほどビームの広がり、は小さくなる。

4. 空間分解能の定義

4.1 XEDS 分析の空間分解能

Monte Carlo シミュレーションの結果が示しているように、薄膜では電子線が通過する領域(分析体積)は、Fig.6 に示すように円錐状と近似できる。ここで、試料通過後のビームサイズ R_{max} は、入射ビームサイズ d_p および試料中でのビームの広がり b を用いて表すことができる[7]:

$$R_{max} = (d_p^2 + b^2)^{1/2} \quad (5)$$

X線は、電子線が通過したすべての領域から発生すると考えることができる。しかし、(5)式による値は、実際の X線分析における空間分解能よりも大きいことが知られているため、実質的には、Fig.6 に示すように空間分解能 R は膜厚の中間位置での分析体積の直径と定義される[7]:

$$R = \frac{d_p + R_{max}}{2} \quad (6)$$

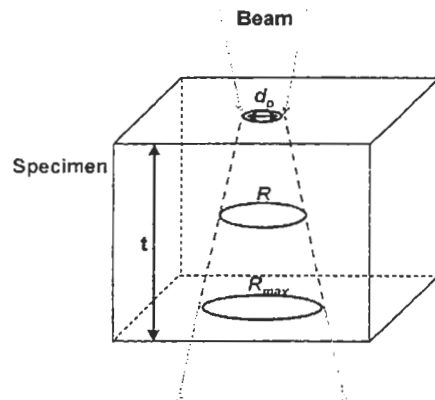


Fig.6 Schematic diagram of analyzed volume in a thin-foil specimen. The spatial resolution of X-ray microanalysis is defined as the diameter of the analyzed volume at the midway through the foil.

4.2 EELS 分析の空間分解能

EELS を使用する場合には、通常、電子顕微鏡の対物しぼりや EELS 検出器の入射しぼりにより高角度の散乱を受けた電子を除去する。このため、XEDS 分析の空間分解能とは対照的に、試料中でのビームの広がり、はあまり重要にならない(Fig.7)。一般的に、EELS 分析の空間分解

能は XEDS 分析の場合と比べて高い[1].

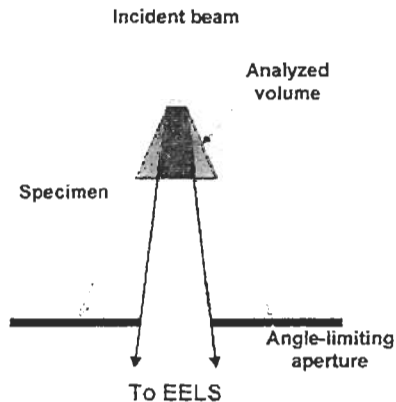


Fig.7 Schematic diagram of spatial resolution for EELS analysis. Since high-angle scattered electrons are cut by the angle-limiting aperture, the spatial resolution for EELS analysis is smaller than the analyzed volume.

5. 空間分解能の測定例

Fig.8 は、一方向凝固 Ni-Al-Mo 合金中において、母相 Ni_3Al (γ' 相)/析出相 Mo 粒子(α 相)界面の明視野 STEM 像を示したものである。XEDS 検出器により、界面を垂直に横切るように X 線スペクトルを 0.5nm 間隔で測定した。なお、測定は、Lehigh 大学の VG HB603 STEM を加速電圧 300kV で行った。Fig.9 は、試料膜厚 30nm の界面から得られた Mo の濃度プロファイルである。測定に用いた入射ビームサイズは 1.6nm であり、プロファイルより得られた分析の空間分解能は約 2.0nm であった。

6. 終わりに -さらなる空間分解能の改善-

分析の空間分解能を決める要因は、入射ビームサイズと試料中でのビームの広がりである。用いる AEM で最大の空間分解能を得るためには、使用できる最大の加速電圧で、極めて薄い試料を分析しなければならない。さらに空間分解能を高めるためには、さらに小さな入射ビームを用いる必要がある。現在開発されている球面収差補正装置が使用できるようになれば、十分なビーム電流で 1~2 Å の入射プローブが得られる。そうなれば、原子像を観察しながら対応する原子位置での定量分析が可能となるかも

しれない。

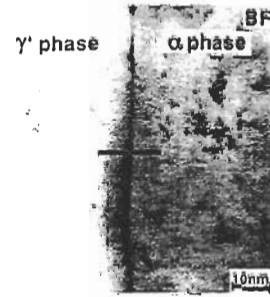


Fig.8 A bright-field STEM image of a γ'/α interface in a unidirectionally solidified Ni-Al-Mo alloy.

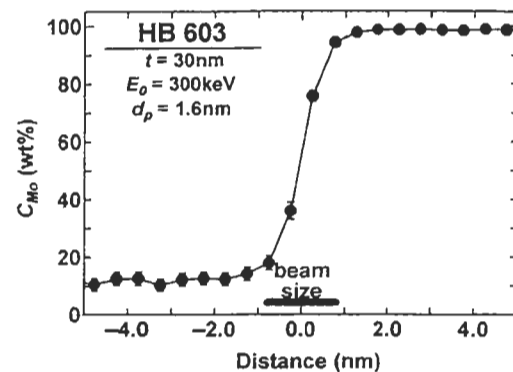


Fig.9 An Mo concentration profile from a γ'/α interface.

文献

- [1] D. B. Williams and C. B. Carter, Transmission Electron Microscopy -A Textbook for Materials Science-, Plenum, New York (1996).
- [2] C. Mory, M. Tence and C. Colliex, J. Microsc. Spectrosc. Electron. **10**, 381 (1986).
- [3] M. Watanabe and D. B. Williams, (in preparing).
- [4] D. C. Joy, Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis, Oxford University Press, New York (1995).
- [5] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, Jr., C. E. Lyman, C. E. Fiori and E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 2nd ed., Plenum, New York (1992).
- [6] S. J. B. Reed, Ultramicroscopy **7**, 405 (1982).
- [7] J. R. Michael, D. B. Williams, C. F. Klein and R. Ayer, J. Microscopy **160**, 41 (1990).