

最新の高空間分解能電子顕微鏡技術

A

近年材料の複雑化やデバイスの微細化が進み、原子レベルで構造や組成を制御する必要性が高まってきている。これら研究開発を推進していくうえで材料やデバイスの正確な構造、組成、物性を高精度で計測する技術もまた不可欠となっており、電子顕微鏡が多くの分野で活用されている。透過型電子顕微鏡(TEM)は高い空間分解能を有する観察装置であり、エネルギー分散型X線分光法(EDX)や電子エネルギー損失分光法(EELS)を組み合わせることによりナノオーダーの微細領域を評価できる。また、磁場レンズに発生する球面収差を補正する装置が近年開発され、照射系レンズに補正器を装備した走査透過型電子顕微鏡(STEM)は電子プローブを0.1nm以下に収束させることができ、極薄膜界面、微細析出物、結晶粒界などをオングストロームオーダーで解析することが可能となっている。

本稿では球面収差補正技術による高空間分解能解析の原理を説明し、二次電池材料や半導体材料を原子レベルで解析した事例を紹介する。



エレクトロニクス事業部
物理解析センター
ナノ組織解析室

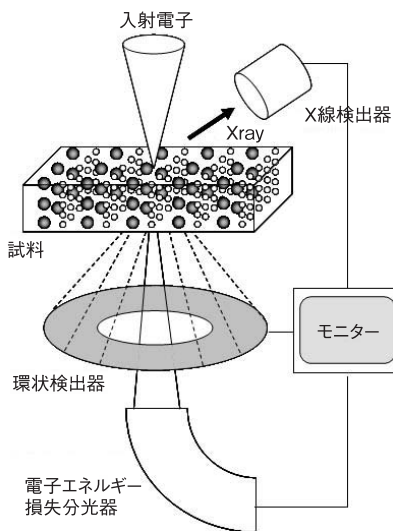
山元 清史

A-1 球面収差補正-STEMの原理と特徴

1-1 STEMの原理

走査透過型電子顕微鏡(STEM)法は、1nm以下の電子ビームを試料上で走査させ、試料各点から透過した電子強度を二次元像として結像する方法である。STEM装置はTEM本体に電子ビームの走査機能と検出器を加えた構成となっており、レンズ励磁を変えることでTEM/STEMいずれのモードも観察可能で、空間分解能が高い観察および分析を実現する方法として広く活用されている。特に第1図に示すように、試料中で高角度(数十mrad以上)に散乱した電子を検出器に取り込む高角度環状暗視野(HAADF: High Angle Annular Dark Field)-STEM法は原子番号に依存したコントラスト(Zコントラスト)が得られ、従来の方法で苦手としていた元素識別能力が向上した。微小電子ビーム走査と同期して特性X線分光(EDX)スペクトルや電子エネルギー損失分光(EELS)スペクトルを取得することで組成分析や電子状態解析を行うことが可能である。

第1図 走査透過型電子顕微鏡(STEM)の模式図

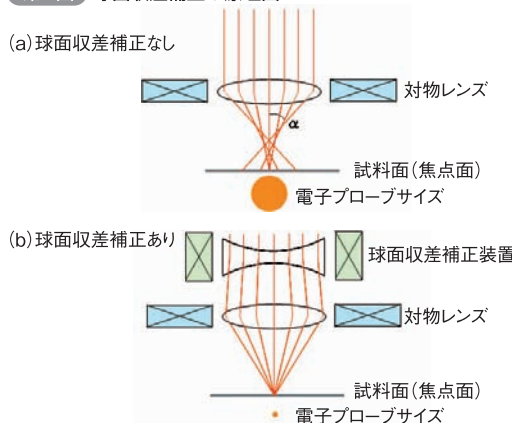


1-2 球面収差補正について

電子顕微鏡に用いられている磁場レンズには様々な収差があり、これらが空間分解能を制限している。もっとも問題となるのが球面収差であるが、電子入射軸に対して回転対象である磁場レンズは基本的に凸レンズ作用しか得られないため、光学顕微鏡のように凹レンズとの組み合わせで収差を補正することができなかった。近年、以前より提案されていた多極子レンズによる球面収差補正理論がCEOS社のHaiderらによって実用化され*1)、加速電圧200kVで0.1nm以下の分解能を達成した。

第2図に照射系レンズの球面収差を補正する原理を示す。通常レンズの外側を通った電子線はより大きく屈折されるため、試料面上で一点に収束せず像のボケの原因となってしまう(第2図(a))。電子ビームの光軸に対する収束角を α 、球面収差係数をCsとすると、像のボケは、 $Cs\alpha^3$ に比例する。第2図(b)に示すように、球面収差補正機能を導入することで凹レンズ作用により屈折量の差を打ち消し、局所領域に収束する電子ビームを形成することが可能となっている。また、球面収差を補正することでレンズ中心から離れた高角度の電子線も用いることができるため、

第2図 球面収差補正の原理図



参考文献

*1)
阿部英司: 電子顕微鏡における収差補正技術開発の世界的動向と日本の現状,
Science & Technology Trends November 2010, p.14~15

参考文献

*2) 幾原雄一: Applied Physics Express, 2010

*3) 坪田隆之ら: 第52回電池討論会要旨集, 2011, p.586

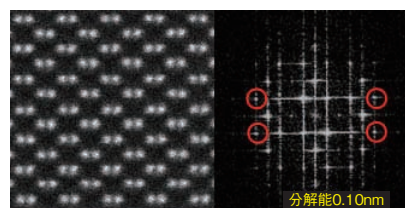
理論上電流量が10倍程度高い微小プローブが得られる。

Si (011) HAADF-STEM像を第3図に示す。Si原子の位置が輝度の高いコントラストで現れ、ダンベル構造に特徴的な2個の原子が分離して識別され、フーリエ変換像から空間分解能が0.1nm以下であることがわかる。

最近の研究では、低角散乱電子で結像する環状明視野(ABF: Annular Bright Field)-STEM法により、軽元素を直視する技術が開発され、水素貯蔵金属として有望視されている水素化バナジウム(VH₂)における水素原子コラムの観察なども行われている*2)。

このように、球面収差補正装置の登場により飛躍的な空間分解能の向上が実現し、EDX分析やEELS分析を組み合わせた原子レベルでの解析が可能となってきている。

第3図 Si (011)のHAADF-STEM像およびフーリエ変換像

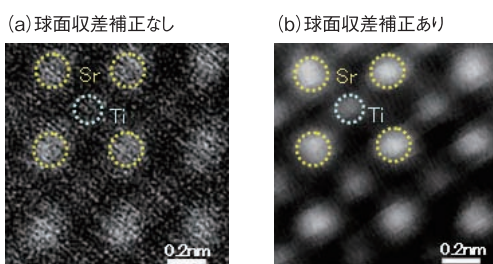


A-2 球面収差補正-STEMの応用事例

2-1 SrTiO₃の高分解能STEM観察

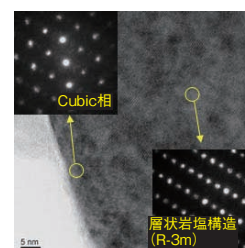
従来のSTEM装置と球面収差補正STEM装置により得られた、SrTiO₃のHAADF-STEM像を第4図に示す。HAADF-STEM観察では前述のようにZコントラストが得られ、Sr原子位置の輝度が高く、Ti原子位置はSrに比較して輝度が低いコントラストで現れる。球面収差を補正していない場合はそれぞれの原子位置でのコントラストが不明瞭なのに対し(第4図(a))、球面収差を補正した場合は各原子位置での輝度差が確認され(第4図(b))、正確な位置を直視的に解析可能であることがわかる。

第4図 SrTiO₃のHAADF-STEM像



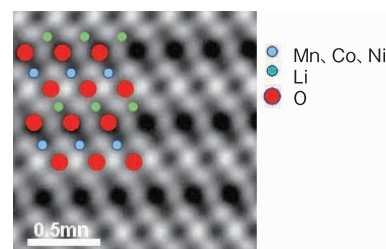
おり、EELS分析の結果とあわせた考察により、遷移金属がLiサイトに移行することでLiイオンの挿入脱離が阻害され内部抵抗が増大したと推定した*3)。

第5図 正極活物質のTEM像および電子回折像



この正極活物質について、さらに球面収差補正STEM装置を用いて解析を進めた。第6図に示すように、ABF-STEM像において遷移金属、リチウム、酸素の原子位置が明瞭に観察されている。また、第7図に示すように、HAADF-STEM像に対応するマンガンおよび酸素のEELSマッピング像を得た。結晶構造が変化している表層付近についてHAADF-STEM観察およびLiサイト(一原子列)を狙って

第6図 正極活物質のABF-STEM像

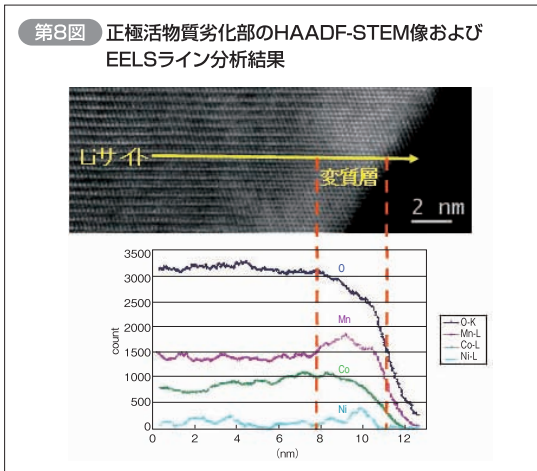
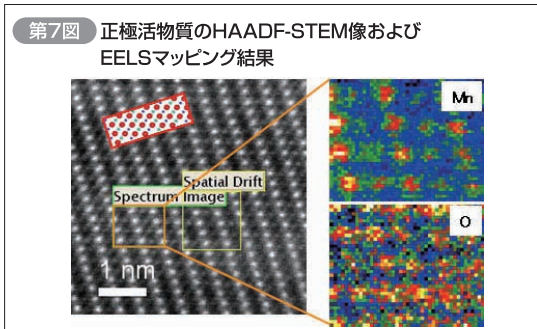


2-2 二次電池正極材料の劣化部解析

リチウムイオン二次電池は、自動車用電源や家庭用蓄電池などへの応用が期待されており、リチウムイオンを貯蔵・放出する電極活物質の材料開発が盛んに進められている。当社では、電池試作から安全性評価を含めた解析まで、電池をトータル評価できる技術力を保有し、様々なニーズに対応している。

正極活物質にLi(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂を用いて社内で試作した電池について、充放電サイクル試験後内部抵抗が増加した原因を究明するため従来のTEM法による構造評価を行った。第5図に示すように、電子回折像の解析により正極活物質表層で結晶構造が層状岩塩構造から立方晶構造に変化して

EELSライン分析を行った結果を第8図に示す。最表面3nm程度の領域でマンガンおよびニッケルの濃化が見られ、遷移金属がLiサイトに移行していることを裏付ける結果となった。これら原子レベルの解析は、球面収差補正STEM法の最大の特徴であり、極微細領域の解析においてその威力を発揮する。



2-3 GaN系LEDチップの解析事例

近年、発光ダイオード(LED)は従来の白熱電球や蛍光灯に替わり照明機器として急速に普及している。白色LEDは青色LEDチップと蛍光体を組み合わせて実現しており、この青色LEDには窒化ガリウム(GaN)系化合物半導体を用いられる。第9図(a)に示すようにGaNはウルツ鉱型の結晶構造を有し、一般的にc面が結晶成長面として用いられるが、成長方向の表裏(Ga極性、N極性)が生じてデバイス特性に大きく影響するといわれており、極性を判定することは重要となっている。極性判定には、化学エッチング法、収束電子回折法、光電子回折法、低エネルギーイオン散乱法が用いられてきた*4)。本稿では、

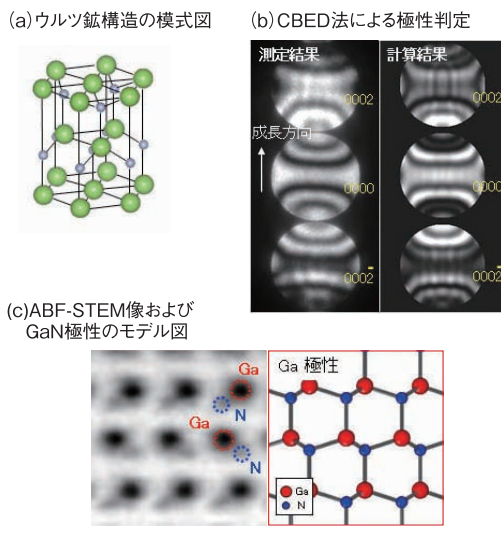
GaNチップを集束イオンビーム(FIB)装置により断面加工し、収束電子線回折(CBED)法と球面収差補正STEM法を用いて解析した例を紹介する。

CBED法は、ナノメートルサイズに収束した電子線を試料に照射して回折強度を解析するTEM解析手法のひとつであり、試料厚さの精密測定、結晶の格子定数の精密測定、結晶の対象性、格子欠陥の同定、極性などの情報を得ることができ*5)、当社でもSi基板の格子歪み解析や金属材料中の転位解析などに対応している。第9図(b)にCBED法で極性を評価した結果を示す。パターン強度分布解析を行うことにより、成長方向がGa極性であることが示された。

同じ試料について球面収差補正STEM装置によりABF-STEM像を取得した結果を第9図(c)に示す。軽元素である窒素原子が明瞭に観察され、構造がCBED法で示された極性に一致する。

CBED法で解析が難しい結晶欠陥近傍での極性評価など、球面収差補正STEM法を用いる必要が今後増えてくると思われる。

第9図 GaN層の極性判定結果



本稿では高分解能電子顕微鏡技術について紹介した。当社保有装置には球面収差補正機能のみならず、Cold-FE電子銃および大口径シリコンドリフト型検出器(SDD)が装備されており、0.3eVのエネルギー分解能でのEELS状態分析、高感度でのEDX分析が可能で、薄膜界面、微細析出物や粒界偏析などの解析において威力を発揮する(第1表)。一方

で試料に与えるダメージ低減などの課題も残されており、高品質な解析をご提供すべく原子レベル評価技術の高度化を進めていく所存である。

従来TEM法、各種表面分析等と高分解能電子顕微鏡技術を組み合わせ、総合的な材料解析評価サービスをご提供していきたい。

第1表 従来装置と新規装置の比較

機能		従来機		当社保有収差補正付き装置
STEM分解能		0.2nm	0.1nm	原子分解能で観察分析可能
EDX分析	感度	—	10倍~	微細領域元素を高感度で検出可能
	空間分解能	数nm	1nm	
EELS分析	エネルギー分解能	0.9eV	0.3eV	高精度で状態変化を捉えることが可能
	空間分解能	数nm	1nm	
観察分析時の電子線損傷		○	△	最適条件の選択が必要
試料調製時のダメージ影響		○	△	

参考文献

- *4) 清水三郎ら:ULVAC TECHNICAL JOURNAL Nb532000,p.16~17
- *5) 西澤善賢:こべるにくす No.33 APR.2008,p.15-18