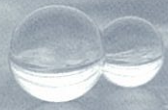


E



EELSによる機能材料の構造解析

透過型電子顕微鏡(TEM)やオージェ電子分光装置(AES)に付属のEELS検出器を用いたEELFS, ELNES 実験・解析技術を紹介する。この技術は対象試料の化学結合状態と局所構造の情報が得られる技術であり、シンクロトロン放射光(SR)を用いたX線吸収分光法(SR-XAFS)の代用となりうる評価技術である。SR-XAFS は極めて有用な構造解析・化学状態分析のツールであるが、設備利用上の制約から産業界においては汎用的なツールにはまだなり難い状況にある。

これに対してここで取り上げる技術はTEM, AESを用いて手軽にデータが得られる手法である。その概要を紹介する。

E-1

TEM-EELSとAES-EELS

近年、透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)に付属の電子エネルギー損失分光(EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy)検出器を用いて内殻励起損失スペクトル(コアロススペクトル)を測定し、広域電子エネルギー損失微細構造解析法(EELFS: Extended electron Energy Loss Fine Structure あるいは EXELFS: Extended Electron Energy Loss Fine Structure)や損失端近傍構造(ELNES: Energy Loss Near Edge Structure)から対象試料の電子状態、局所構造を解析し、材料開発へフィードバックする試みが盛んに行われている¹⁾。

ここでは簡単のために TEM-EELS (EELFS, ELNES) と呼ぶことにする。TEM-EELS ではナノスケールの組織観察を行いながら好みの箇所ですペクトルを得られることが最大の長所である。しかし、この技術では入射電子のエネルギーが100kVという高エネルギーのため、対象試料の電子線損傷の影響が深刻な問題となる場合がある。試料によってはほんの十数秒の間に電子線損傷を

受けてしまうこともある。また、高速電子が透過しうる程度に試料を薄膜化(およそ50nm以下)する必要があり、破壊分析を避けたい試料では実験そのものが困難となる。

これを補う技術として当社が独自に開発した AES-EELS (LEELS, EELFS, ELNES) 解析法がある。

これはオージェ電子分光(AES: Auger Electron Spectroscopy)装置に付属の EELS 検出器を用いて数100eV程度の低速電子を対象試料に入射し、試料表面層との相互作用により非弾性散乱された電子のエネルギー分布を測定する低速電子エネルギー損失分光(LEELS: Low-energy Electron Energy Loss Spectroscopy)である。試料を薄膜化する必要はなく、長時間の電子線照射でも損傷がほとんど問題にならないので、被検試料が再利用可能であるという利点がある。

また、AES と同様に表面10nm程度の極表面層の電子状態、局所構造の解析が可能である。²⁾

しかし、TEM-EELSのようにナノスケールの測定部位選別はできない。せいぜいミクロンスケールの選別による測定となる。EELFSはXAFS(X-

ray Absorption Fine Structure)³⁾と等価な信号を検出していると考えられる。この手法は特に軽元素(Z ≤ 17)のK端と中・重元素のL端のコアロススペクトル測定に有効で、SR(Synchrotron Radiation)施設のような大型施設を使わなくても実験室規模の装置で日常的に実験が可能である。

極端紫外光～軟X線域で軽元素のX線吸収端測定が利用可能なSR施設の実験装置は世界的に見ても限られており、利用目的の制限も考えると、特に企業研究者にとっての本 EELFS測定の有用性は大きいものと言える。

第1表へTEM-EELSとAES-EELSの特徴をまとめた。

- 1) 例えば、V. J. Keast et al., Journal of Microscopy, Vol. 203, Pt 2, August 2001, 135.
- 2) 例えば、志水隆一他: 「実用オージェ電子分光法」, 共立出版(1989).
- 3) 例えば、太田俊明編: 「X線吸収分光法」, アイビーシー(2002)

第1表 TEM-EELSとAES-EELSの性能比較

特徴	TEM-EELS	AES-EELS
測定領域	ナノスケール以上	ミクロンスケール以上
測定深さ	厚さ50nm程度	表面10nm程度
試料前処理 試料前処理	50nm程度まで薄膜化	バルクのままで測定可 (ただし、表面はできるだけ鏡面)
電子線損傷、 物理吸着	100keV程度に加速された電子により、試料の電子線損傷が大	300eV程度のため、入射電子による試料の電子線損傷が小
他分析への 試料流用	破壊	非破壊
スペクトルの エネルギー分解	1~1.5eV程度	1~1.5eV程度 (装置改造予定: 0.1eV程度)
配向性の評価	不可	現状評価不可 (装置改造予定: 評価可能)
対象の結晶性	結晶・非晶質を問わず、測定・解析(状態分析・構造解析)可能	
測定元素範囲	軽元素(Z ≤ 17)のK損失端(吸収端)と中重元素のL端、M端の測定に有効	
局所構造解析	多重散乱理論の応用により、着目元素の周りの構造解析が可能	
化学状態分析	分子軌道計算の応用で化学結合状態の情報を取得可能	
利便性	SR施設を用いなくともX線吸収分光(XAFS)と等価なデータが得られる	

第1図 (a) のようにエネルギー E_i の一次電子が固体中の原子の内殻を励起し、エネルギー E_k にある内殻の電子の放出が起きた場合、 $E_i - E_k$ のエネルギーで散乱される電子のエネルギー分布を測定すると第1図 (b) のように損失ピーク (吸収端) 近傍 $\pm 30\text{eV}$ 程度の領域と高エネルギー損失側数百 eV にわたる領域に微細な振動の変調構造が現れる。

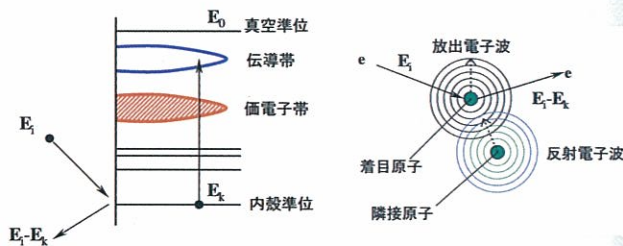
先に述べたように、前者をELNESといい、後者をEELFSという。ELNESはX線吸収でいうXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)と等価と考えてよく、励起された電子が原子の外殻の空位軌道へ遷移することにより現れる。また、この領域は光電子の運動エネルギーが小さいため、周囲の原子から強い散乱を受け (第1図 (c) 参照)、このため多重散乱の効果による電子のエネルギー損失変調の影響が現れる。

損失ピーク (吸収端) における真空順位 E_0 の位置を正確に求めるためには分子軌道計算等を用いて詳細な議論をしなければならないが、大別するとフェルミレベル E_f から E_0 までは原子内の軌道間の遷移に関する情報を含んでいると考えられ、分子軌道計算 (DV-X α 法など) からのアプローチが向いている。

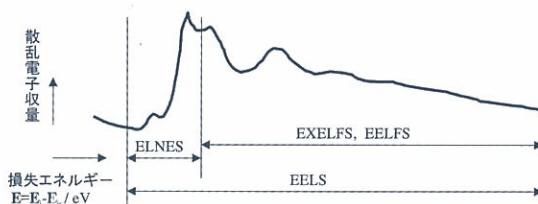
いっぽう、 E_0 より高エネルギー側では散乱理論の応用が向いている。最近では光電子多重散乱理論に基づくXANES, ELNESのスペクトルシミュレーションが高精度で行われるようになった。解析ソフトはワシントン大学が発行しているFEFF

が広く利用されている。しかし、励起状態では軌道がかなり変動しており、 E_0 の位置はある幅をもつため、対象によって各々の適用範囲をよく考える必要がある。

また、EELFS 領域は EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) と等価と考えてよく、散乱電子の運動エネルギーが大きいため、EXAFS解析と同様に単一散乱で近似した取り扱いができる。この領域に EXAFS 解析技術を応用することで、着目原子の周りの動径分布関数を得ることが可能である。4)



(a)内殻励起によるエネルギー損失 (c)電子エネルギー損失の時、同時に生じる光電子の伝搬と散乱



(b)観測されるEELS,ELNES,EXELFSスペクトルの模式図

EELSの機能材料への応用例

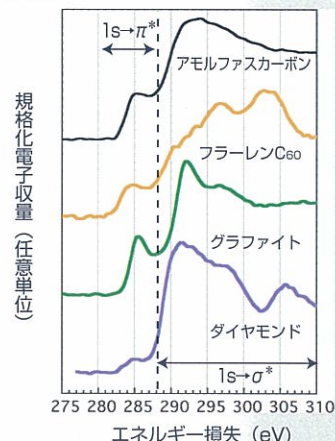
ここでは、当社で現在最もEELSの利用頻度が高い炭素系材料について解析例を紹介する。

AES-ELNESとSR-XANESの比較を行う目的で炭素系材料として代表的なダイヤモンドとグラファイトの板材、フラーレン (C_{60}) 粉末、真空蒸着によりウエハ上に成膜したアモルファスカーボン膜を用いた。AES-EELS 測定は当社所有のパーキン・エルマー社製 PHI4300走査型オージェ電子分光装置付属の同軸型シリンドリカルミラーアナライザーCMA) 検出器を用いて測定した。

いっぽう、炭素のK吸収端XAFSスペクトル測定は米国ローレンスバークレー国立研究所(LBNL: Lawrence Berkeley National Laboratory)の ALS (Advanced Light Source) BL-6.3.2⁵⁾で平面不規則溝回折格子(plane variable line spaced grating)を用いて全電子収量法(TEY: Total Electron Yield)を採用し、測定したものである。解析には先に紹介したFEFF8.1と、WinXAS2.1(XAFS解析ソフト)、ATOMS3.0 (モデル構築・座標計算ソフト)の組合せを採用し、⁶⁾ 炭素のK-XANES/ELNES 解析には特にDV-X α ソフトDVSCAT⁷⁾を採用した。各試料のAES-ELNESを第2図へ示す。構造の違

いに対応して明らかにスペクトル形状が異なることがわかる。280~288 eV に現れるピークはC-C結合の π^* 成分である。また、この領域は試料表面への炭化水素吸着の影響が表れやすいといわれている。288 eV より高エネルギー側に現れるピークはC-C結合の σ^* 成分である。ダイヤモンドは sp^3 結合のみからなり、グラファイトは sp^2 結合のみからなることが知られている。また、 C_{60} およびアモルファスカーボン膜は sp^2/sp^3 の混成からなる。

特にアモルファスカーボン膜では sp^3 結合と sp^2 結合の割合により膜の物性 (特に硬度) が定まるといわれている。真空中に仮想的に孤立原子として存在する場合の損失 (吸収) スペクトルを基準として損失端 (吸収端) のジャンプ量を $\Delta N(E)$ (吸収スペクトルでいう $\Delta \mu t$)を1に規格化して285 eV 付近に現れるC-C結合の π^* 由来のピークの高さからアモルファスカーボン膜がダイヤモ



第2図 炭素系材料のAES-ELNESの例

- 5) 例えば、J. H. Underwood et al., Rev. Sci. Instrum., 67, 1996, 1.
- 6) 例えば右のURLを参照のこと <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>
- 7) 例えば、「はじめての電子状態計算」, 足立裕彦監修, 三協出版 (1998) .

ンド的(sp³結合が多い)かグラファイト的(sp²結合が多い)か判定する試みが行われている。すなわち、この部分のピークが低ければダイヤモンド的(高硬度)であり、ピークが高いほどグラファイト的(低硬度)であると考えられている。⁸⁾

この判断において留意すべき点は、基準とするダイヤモンドとグラファイトのスペクトルが炭化水素による表面汚染の影響で実際よりも若干ピークが大きくなることや、二次元的構造であるグラファイトの異方性によるピーク増減の問題である。前者の問題は試料表面の洗浄や測定前のアルゴンエッチング処理等で対応しなければならない。いっぽう、後者の問題は一次電子の照射系と検出系が非同軸型の場合やSR-XANES測定の場合には一次電子線やSR光の試料への入射角度を敏感に反映したスペクトルとなるが、本法のような同軸型の場合には問題にならない。次に第3図と第4図、第5図にそれぞれダイヤモンドとグラファイト、フラーレンの炭素のK吸収端AES-ELNESとSR-XANES⁹⁾を示す。各図の(a)にはAES-ELNESとSR-XANESを重ねて表示し、DV-X α 分子軌道計

算により得られた基底状態のC2sとC2p非占有軌道のDOSを合成したものを同時に示してある。また各図の(b)には各々のクラスター構造を示す。第3図のダイヤモンドでSR-XANESのスペクトルには289eV付近の小さなピークが確認されたが、AES-ELNESでは現れていない。この小さなピークは0.2eV程度のエネルギー分散値でないと見えないことから、SR-XANESでは0.2eV程度の信頼性でスペクトルが得られていることが分かった。また、炭化水素の影響であると考えられる285eV付近のピークは双方に出現した。基底状態のC2sとC2p非占有軌道のDOSではこの位置にピークは現れない。第4図のグラファイトのSR-XANESスペクトルで、291~294eVに現れる二つのピークがAES-ELNESでは1つになっていることから、AES-ELNESのエネルギー分散値は1~2eV程度と推定される。一見するとAES-ELNESとSR-XANESでかなり形状の変化があるように見えるが、これは指向性の強いSR光とグラファイトの二次元平面構造によって引き起こされる配向の影響(X線の入射角依存性)であることが判っている。第5図のフラーレン(C₆₀)粉末試料のスペクトルはエネルギー分解能の差が顕著に現れている。例えば283~288eVにかけてSR-XANESでははっきり三つのピークが確認できるが、AES-ELNESでは大きな一つのピークしか確認できない。

以上のことから、通常のEELS測定のみでは、SR-XANES程の高エネルギー分解能のスペクトル取得は困難であるが、電子状態シミュレーション技術(DV-X α)などとの併用により、化学結合状態(sp³結合、sp²結合など)や局所構造の解析を行うことは十分可能であることがわかる。また、AES-EELFSを用いてSR-EXAFS解析と同等レベルの局所構造解析を行うためには既存のエネルギー分解能を10倍に改善する必要があり、既存装置の改良を近く行う予定である。

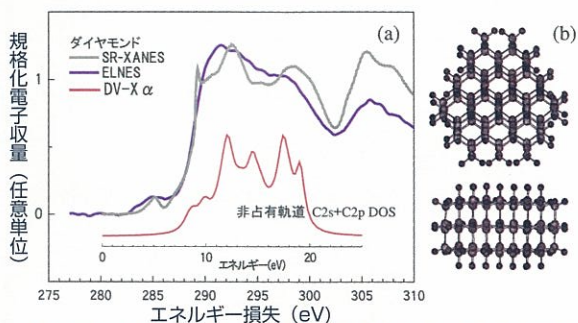
今回報告したEELSによる構造解析は国内の研究機関に数多く設置されているTEMやAES装置を用いて簡便に測定・解析を行うことができることから、SR-XAFSの代用となりうる手法である。EXAFS解析と同等の局所構造解析を行うためにはS/Nの改善等、既存のAES装置に手を加えることも必要になるが、ELNESを用いたXANESと同等の電子状態分析・構造解析は既存のTEMやAES装置で十分可能である。

また、TEMでは1スペクトル数秒~1時間、AES装置では現状3~6時間(装置改造予定:1時間程度)もあれば測定可能である。第1表に示したように、両測定手法ではそれぞれに長所・短所があり、対象に応じて使い分けることになる。今後、金属材料、電子材料等、他分野への適用拡大を図り、本独自技術のさらなる高度化を行っていく所存である。

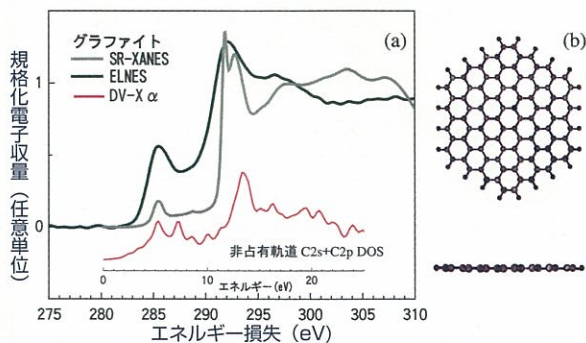
[エレクトロニクス事業部 物理解析部 渡部 孝]

8) 例えば、岩村栄治, 特殊鋼, 49巻, 9号, 2000, 16.

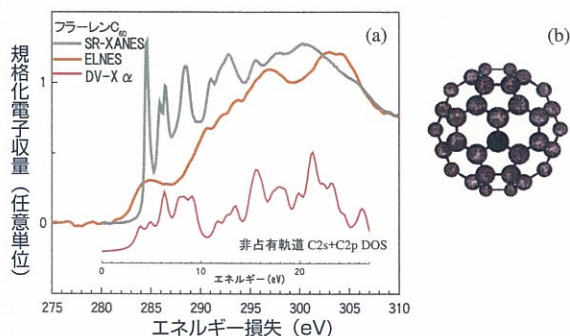
9) 例えば、村松康司他, X線分析の進歩, 第31集, 2000, 99.



第3図 ダイヤモンドにおけるAES-ELNESとSR-XANES, DV-X α 計算から算出したC2s, C2p非占有軌道のDOSの比較(a)。また、(b)は計算に用いたクラスター構造



第4図 グラファイトにおけるAES-ELNESとSR-XANES, DV-X α 計算から算出したC2s, C2p非占有軌道のDOSの比較(a)。また、(b)は計算に用いたクラスター構造



第5図 フラーレンC₆₀におけるAES-ELNESとSR-XANES, DV-X α 計算から算出したC2s, C2p非占有軌道のDOSの比較(a)。また、(b)は計算に用いたクラスター構造