

SEM 観察、EDS 分析と検出器更新の紹介

○沢田 義治 ・ 高寺 絹代

東海国立大学機構岐阜大学高等研究院全学技術センター科学研究基盤技術支援室

東海国立大学機構岐阜大学機器分析分野にて管理・運用する電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM; s-4800) は文部科学省 令和2年度第二次補正予算「先端研究設備整備補助事業 (研究活動再開等のための研究設備の遠隔化・自動化による環境整備)」により遠隔観察画面共有システム (ExTOPE EM) を導入した。また、内閣府「令和2年度国立大学イノベーション創出環境強化事業」が岐阜大学に採択され、本装置に付随するエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を更新し、新機能が付加された。更に、本年度文部科学省「先端研究設備整備補助事業(コアファシリティ構築支援プログラム)」に採択され、本装置で使用できる使用できるイオン液体等を得た。上記3事業により機能強化された中で、EDS の迅速な分析、新機能を紹介するとともに現在、有効活用している遠隔機能等について紹介する。

Key Words : Scanning Electron Microscope (SEM), Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), 遠隔観察画面共有システム (ExTOPE EM), イオン液体 (IL-1000, IL-2000)

1. はじめに

東海国立大学機構岐阜大学高等研究院科学研究基盤センター機器分析分野では走査型電子顕微鏡、計 3 機種を管理・運用している。1 台は熱電子銃を搭載した日立ハイテック製の S-3000N, 残る 2 台が電界放出型電子銃を搭載した日立ハイテック製の S-4300 と S-4800 であるが (図 1), それぞれ対物レンズにアウトレンズ型, セミインレンズ型を搭載している。セミインレンズ型 SEM はステージ駆動にトラックボールを用いたモーター制御により直感的に観察ができかつ高い分解能での観察が簡便にできる。このため、この3機種の中での使用頻度は S-4800 が最も高い。本装置は文部科学省 令和2年度第二次補正予算「先端研究設備整備補助事業(研究活動再開等のための研究設備の遠隔化・自動化による環境整備)」により ExTOPE EM を導入した。また、内閣府「令和2年度国立大学イノベーション創出環境強化事業」が



図1; 機器分析分野運用の走査型電子顕微鏡

a) S-3000N, b) S-4300, c) S-4800

岐阜大学に採択された中で、本装置に付随する老朽化していたエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を更新することができ、新機能が付加された。更に、本年度文部科学省にて採択された、「先端研究設備整備補助事業(コアファシリティ構築支援プログラム)」により走査型電

電子顕微鏡で試料作成に使用するイオン液体等を得た。今回、上記インセンティブにより機能強化した SEM についてその内容を紹介する。

2. 走査電子顕微鏡の特徴

電子顕微鏡は電子線により測定対象の拡大像を得るための分析装置である。電子線の波長は非常に短く、光学顕微鏡より高い倍率での観察が可能である。また、走査電子顕微鏡 (SEM) では①焦点深度が非常に深く立体的な形態観察が可能、②数十倍～数万倍以上の倍率で観察可能などの、特徴があり、幅広い研究分野で使用されている。

測定対象を拡大して見る場合、分解能が重要である。分解能とはどこまで細かく分離して識別できるかという能力のことであるが、我々人間の目はだいたい $100\ \mu\text{m}$ の分解能を持っていると言われている。これよりも小さな測定対象を観察する場合に光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いる。光学顕微鏡においては測定対象に対し光を当てて物理レンズを使用して像を拡大して観察する。一方、電子顕微鏡は測定対象に電子線を当てて磁界レンズにより像を拡大し観察する (図 2)。

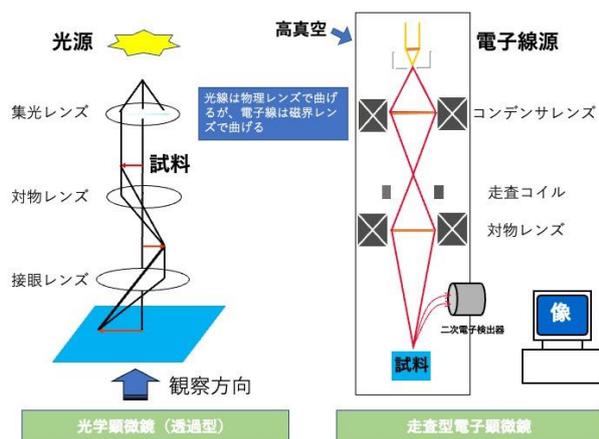


図 2: 光学顕微鏡と電子顕微鏡の構造の違い

電子顕微鏡観察の光学顕微鏡観察に対する優位性は倍率以上に分解能である。これは光学顕微鏡が目に見える可視光線により観察するのに対し、電子顕微鏡では波長が非常に短い電子線を使用しており光の波長よりも短い凹凸情報等を分離して認識することが

できるためである。しかし、電子線を用いるので、測定対象物を入れる試料室などは真空中に保つ必要がある。

現在、電子顕微鏡は目的に応じて何種類も開発されているが、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron microscopy, TEM) と走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) に大別される。この中で走査型電子顕微鏡 (SEM) は、真空中で細く絞った電子線を試料表面上で走査し、この表面上から出る信号を情報として検出し、画面上に表示する顕微鏡である。真空中で試料に電子線を当てると反射電子の他、2次電子や特性 X 線やカソードルミネッセンスなどが放出されるが、通常観察では主に 2 次電子と反射電子を用いて検出し画像を観察する事が多い。

2 次電子は、試料の極表面から発生する電子のことであり、この電子により得られた像を 2 次電子像といい、試料の微細な凹凸情報を有している。一方反射電子は、試料を構成する原子に当たりはね返された電子のことで、反射電子数は原子番号により異なるため、組成分布情報を反映した像が得られるという特徴がある。また、エネルギー分散型 X 線検出器 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) や波長分散型 X 線検出器 (Wavelength dispersive X-ray spectroscopy, WDS) などの検出器を用いることにより元素分析を行うことができる。

3. 試料前処理の重要性

走査電子顕微鏡観察ではアルミニウム試料台等の上にカーボンテープや導電性ペーストを用いて試料を固定する。導電性の高い試料の場合、そのまま観察することができるが、非導電性試料の場合は試料表面に導電性のコートを施す必要がある。

これは、非導電性試料をそのまま観察した場合、チャージアップ現象が起こり、測定ができないためである。チャージアップ現象とは入射電子線の負電荷が非導電性試料表面上に堆積し、この部分の電位が変化するために起こす像障害のことである。

導電性を付与する方法として、これまで機器分析分野ではオスミウム (Os) コーター (メイワフォーシス製 Neoc-ST)、カーボンコーター (メイワフォーシス製

CADE-EHS) やスパッタコーター (白金、日立ハイテク製 E-102) が使われてきた。本年度は新たな導電性付与の方法として、日立ハイテク製の IL-1000 と IL-2000 を購入し、利用している。

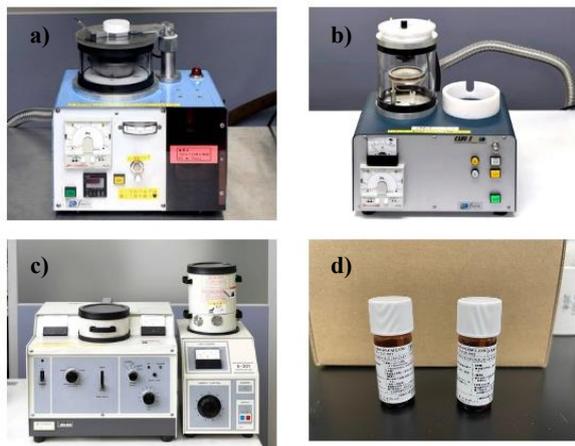


図3; 前処理装置の例 a) Os コーター b) カーボンコーター c) 白金コーター d) イオン液体

実際の SEM 観察では、図4a) 右のようなアルミニウム試料台にカーボンテープ等で固定することが多いが、図4a) 左に示す治具を用いて高さ調整を行い SEM の試料室の中に導入する。非導電性試料を前処理することなく電子顕微鏡観察すると図4b) のようにチャージアップ現象がしばしば生じる。また、酸化金属の微結晶もチャージアップ現象を起こすがオスミウムコートすることでこの現象を抑制し、図4c) のような観察像を得ることができる。一方、生物試料はチャージアップ現象を起こしやすく、処理が雑であると真空にする過程で収縮してしまい、本来の形状のまま観察することがしばしば困難である。このような場合、イオン液体に試料を漬け込むことで試料に導電性をもたせ、植物の花粉を短時間の観察することができ、収縮現象なくチャージアップ現象も抑制し画像を得ることが可能である (図 4d)。

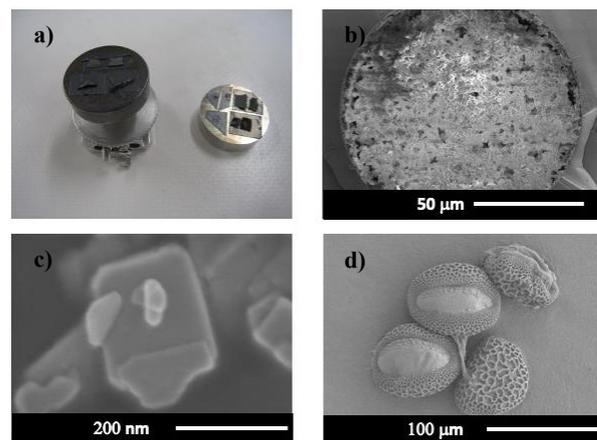


図4; 電子顕微鏡観察の例 a) SEM 導入前の観察準備状況 b) チャージアップした像 c) Os コートして得られた像 d) IL-1000 により導電性を付与しえられた像

4. アルミニウム箔加工面の観察

当分野では、無機酸化物の粉体や形成物、金属の表面や加工面の観察が多い。そこで、今回、SEM 観察のための試料準備スキルを身につけるため普段の生活でよく使用されているアルミニウム箔とラミネートを試料とし、観察用の各種断面試料を作製し SEM 観察を行ったので報告する。

日常生活で、断面を作製する際は、薄いものであればハサミやカッターにより切断し、分厚いものであればのこぎり等を使用することがある。

今回は、アルミ箔を短冊状に切り出し、ラミネートで挟み、①ハサミによる切断面、②カッターによる切断面、③当分野管理運用装置のダイヤモンドワイヤソー(メイワフォーシス製 DWS3242)による切断面を比較した。そのうえで、断面観察に使用される④樹脂包埋法による断面観察像を得たので比較する (図 5)。

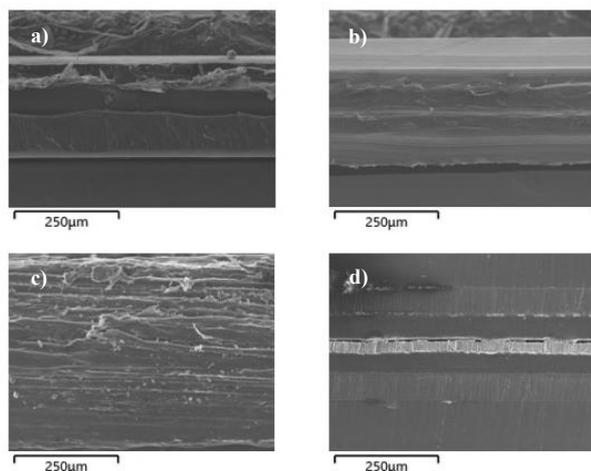


図5； 2次電子像 a) ハサミによる切断面観察像 b) カッターによる切断面観察像 c) ダイヤモンドワイヤソーによる切断面観察像 d) 樹脂包埋法による断面観察像

2次電子観察においてはアルミ箔が中心に配置されるように視野を移動し観察を行った。しかし、①ハサミによる切断では中心部の凹凸が激しく、③ダイヤモンドワイヤソーによる切断では微細なダイヤモンドによるサンプルの砥粒が発生し、アルミニウム箔層は認識できなかった。一方、②カッターによる切断では凹凸の発生が抑制され、ラミネート層とアルミニウム箔らしい層を確認することができた。更に、④樹脂包埋法による断面作成においてはアルミ箔層とラミネート層の違いは明白だが、ラミネート層の硬外面と内側の粘着面の層の違いのみならず包埋樹脂層の境界面を確認することができた。また、アルミ箔層の厚みは、②カッターによる切断面は、④樹脂包埋による断面と比べ極端に薄いように見える事がわかった。

2次電子象観察の考察は以上のとおりであるが、アルミ箔層が確認できなかった①ハサミ切断、③ダイヤモンドワイヤソー切断を含め、すべての断面について、特性X線検出器(EDS)による元素分析を行い、確認することとした。図6に検出されたAl K α 線によるイメージング像を示す。

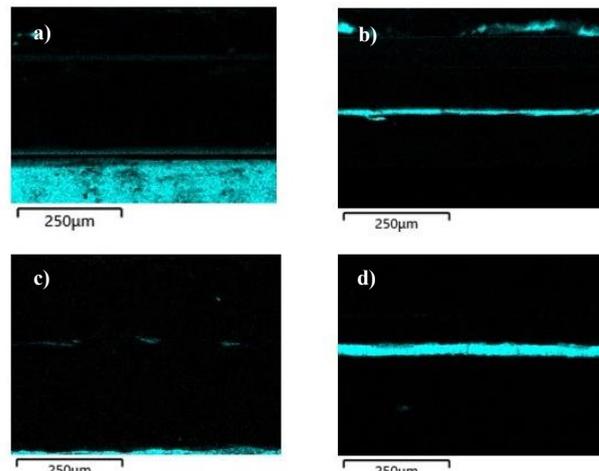


図6； EDS分析でのAl分布イメージング像 a) ハサミによる切断面 b) カッターによる切断面 c) ダイヤモンドワイヤソーによる切断面 d) 樹脂包埋法による断面

①ハサミによる切断では、全くアルミ箔由来のAlを検出することができなかった。②カッターによる切断面では、アルミ箔層は約12 μm 程度の厚みとして観察された。また、アルミ箔自体が剥離していることも確認できた。③ダイヤモンドワイヤソーによる切断では、ダイヤモンドワイヤの切削方向が一定方向ではなく両方向であるため、Alがかすかに検出されることが確認できた。これらに対し、④樹脂包埋法ではアルミ箔層は約23 μm の厚みで観察されたが、そのアルミニウム箔自身の表面は意外に凹凸があることがわかった。

しかし、③のダイヤモンドワイヤによる切断の条件はダイヤモンドワイヤを水につけながらカットする方法ではなくドライな条件でカットを行い、熱によりラミネートを構成する樹脂が変形を受けたため、きれいな切断面を作製することができなかった可能性があり、今後切断速度等を含めて条件を検討をする必要があると考えている。このようにして、2次電子による観察のみならず、特性X線検出器(EDS)を用いて元素情報をイメージング像として確認することにより、試料の組成情報を視覚的に得ることができる。

今回使用した走査電子顕微鏡 S-4800 には、内閣府「令和2年度国立大学イノベーション創出環境強化事業」により、最新型のEDS検出器Ultim MAX 100 (Oxford Instruments 製)を整備することができた。この検出器は

シリンドリフト型により液体窒素冷却を必要としない上、検出素子感度の飛躍的な向上や、素子面積の大幅増大により、以前設置していた旧型検出器よりも格段に感度が向上している。この事によりこれまでの全面検出 (Analyser)、指定1部検出 (point & ID)、マッピング (map) だけでなく、EDS 像によるその場観察が可能となり、SEM 観察と同時に視野移動をしてリアルタイムで、EDS 観察像を得ることが可能となった (ライブケミカルイメージング; AZtec Live)。本機能は書面では詳細を紹介できないので発表では動画再生により紹介する。



図7; ライブケミカルイメージング実行中の1コマ

また、ソフトウェア機能を充実させたことにより、異物等の粒子を解析できる自動粒子解析システムを備えている。さらに、with コロナ、post コロナにおける研究現場で必要とされる自動機能や遠隔機能として、自動かつ大面積での2次電子、反射電子観察し像取得すること (Zig-Zag 観察) が可能だけでなく、EDS 像も自動大面積イメージング (Large Area Mapping) が可能であり、遠隔地との観察画面共有機能 (ExTOPE EM) も付属している。



新規PCをネットワーク接続
ビデオ会議はCisco製「Webex」で開催
Epiphany Capture Tool により新規PCへの画面共有(SEM像、EDX測定)

図8; 観察状況共有機能 (ExTOPE EM) の概要

これらの機能を用いて SEM による学外受託試験を令和2年度、3年度の2年間で計12件実施し活用している。(令和2月1日時点)

以上、新たにS-4800に付加した機能を用い分析を行うことで、本装置学内外の研究・開発に貢献していきたい。

謝辞

本発表をするにあたり熱硬化性樹脂包埋法のご教授、ならびに研磨装置の使用を許可くださった工学部の櫻田修教授、研究マインドを活かした研究支援遂行をご支持いただいた田中香お里 科学研究基盤センター長、当分野の木内一壽 分野長、本稿の作成を支えてくださった岐阜大学高等研究院 科学研究基盤センター機器分析分野のスタッフに、この場をお借りして深謝いたします。

参考文献

- 1) 堀内茂雄, 弘津貞彦, 朝倉健太郎 共著 電子顕微鏡 Q & A
- 2) 株式会社日立ハイテク SEM と友だちになろう