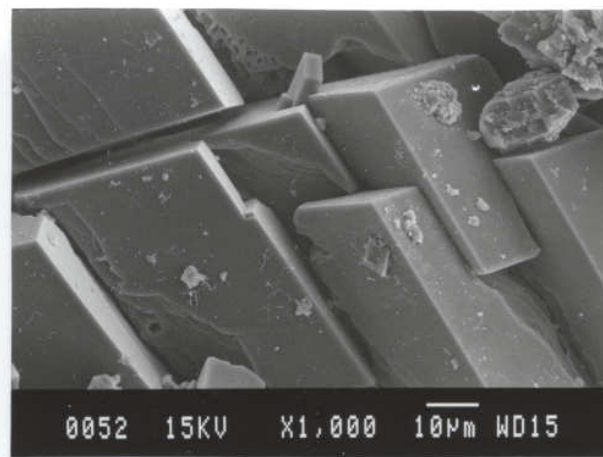


電子顕微鏡と微構造解析

第一回 走査型電子顕微鏡



透過型電顕 日立S3700N
(島根県産業技術センター)



カルサイトのSEM写真
(倍率1000倍)

光学顕微鏡と欠点

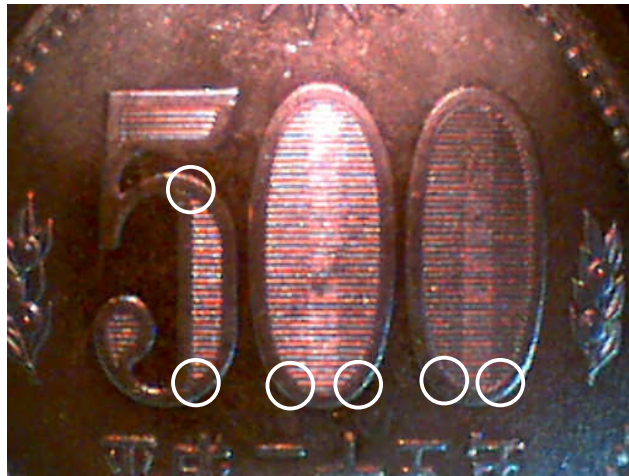
光学顕微鏡：試料に自然光やレーザーなどを照射し、透過光や反射光、その他試料が発する光を光学系で拾って像を拡大し、観察する。観察可能な倍率は一般に数十倍～数百倍、最高で2千倍程度。

光学顕微鏡の分解能 d と、光の波長 λ との間の関係

$$d = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha}$$

n はレンズの屈折率、 α は入射光線の開き角、 $n \sin \alpha$ は通常1.5程度
可視光の波長は短くても400nm程度→光学顕微鏡の分解能は～
0.2 μ m程度が限界

光学顕微鏡による観察 500円玉裏面の表面の文字の観察



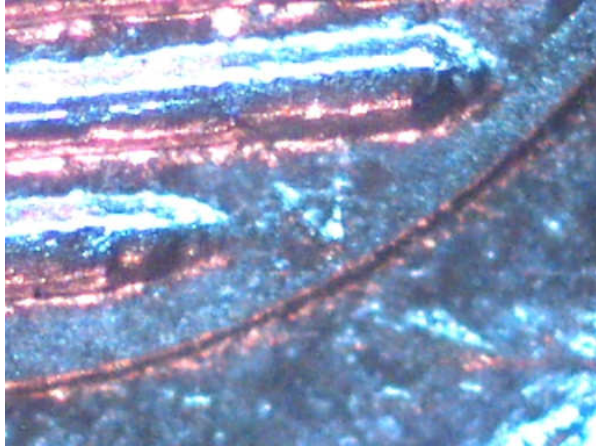
裏面



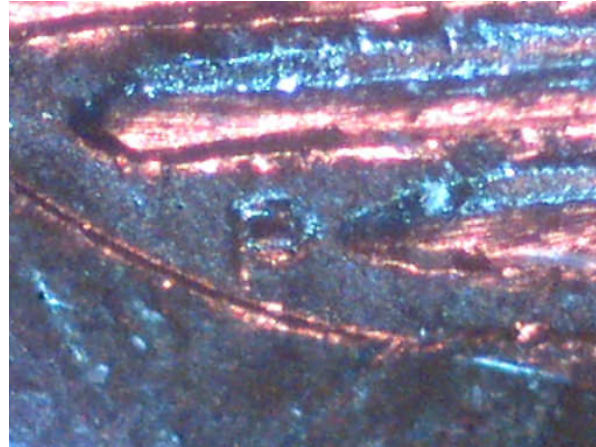
表面

500円玉の表面(ひょうめん)には、様々な文字が鑄造にてかたどられている。表面(おもてめん)については、印を記載していないが、裏面同様に様々な文字がかたどられている。

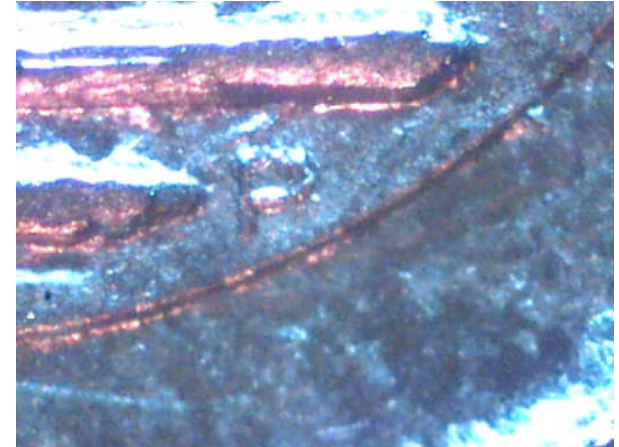
光学顕微鏡による観察 500円玉裏面の表面の文字の観察、200倍



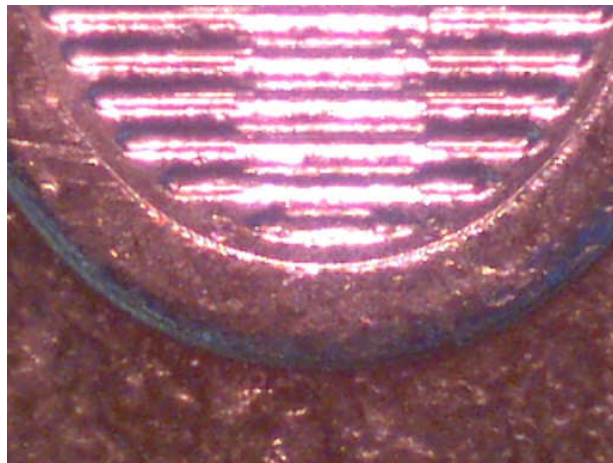
N



P(左)



P(右)



O N

500円玉の裏面にかたどられた文字。「NIPPON」の文字がある。図は200倍にて撮影。

光学顕微鏡では、概ねこの程度が限界さらに高い倍率で観察するためには、電子顕微鏡が必要

種々の高分解能顕微鏡

- 電子プローブ
 - 走査型電子顕微鏡 (SEM)
 - 透過型電子顕微鏡 (TEM)
- 針プローブ
 - 原子間力顕微鏡 (AFM)
 - 走査型トンネル顕微鏡 (STM)

本日の講義では走査型電子顕微鏡を、
次週の講義では他の顕微鏡を紹介する

SEM、TEMで何を観察するか

- SEM(走査型電子顕微鏡)
粒子の大きさや形状など
数 μm ~1mm程度の大きさを扱う

- TEM
粒子の形状、原子の並びなど
数 \AA ~数 μm 、ナノオーダーの観察
羽のSEM写真

SiのTEM写真
原子が並んでいる



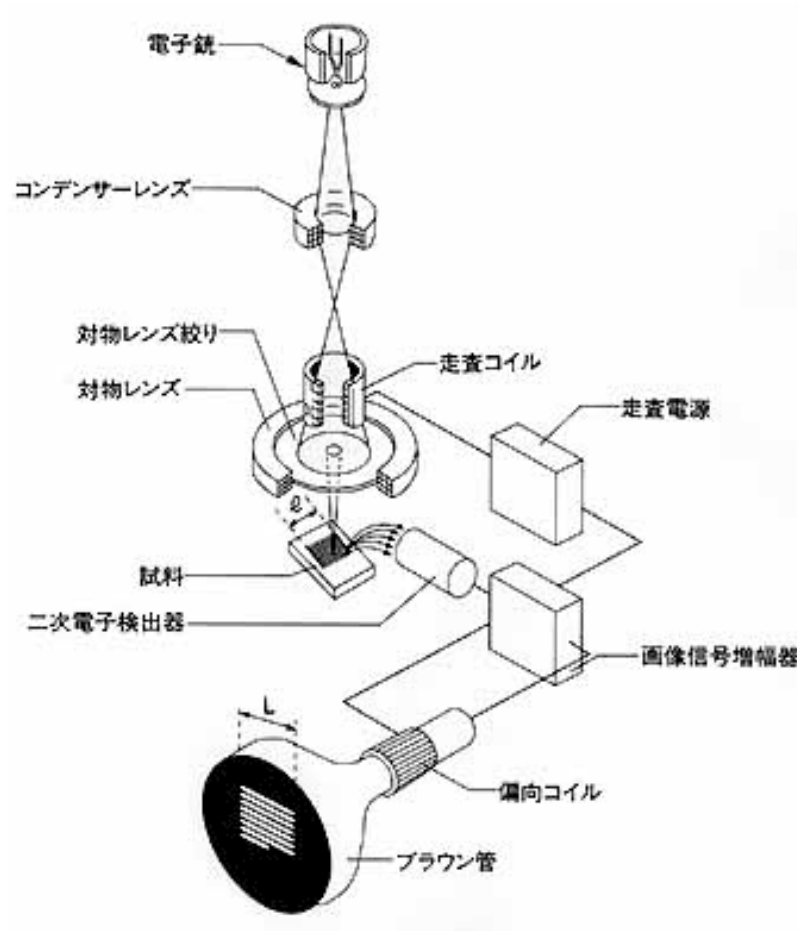
ユスリカ



顔のSEM写真



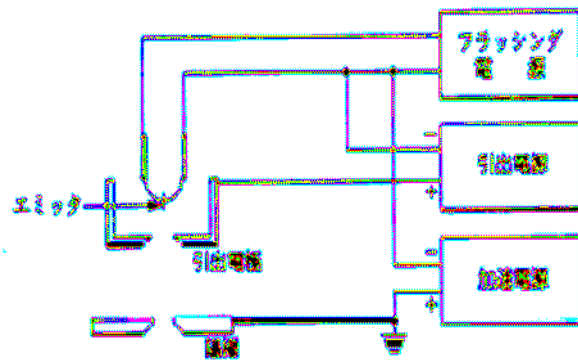
SEM (Scanning Electron Microscopy, 走査型電子顕微鏡)



電子銃より電子を発生
↓
コンデンサーレンズで電子線の絞り
↓
対物レンズにより照射場所の走査
↓
試料に電子を照射→二次電子の放出
↓
ディテクターによる二次電子の捕獲
↓
信号増幅による画像化
↓
ブラウン管もしくはフィルムへの転写

電子銃～熱電子と電界放射電子～

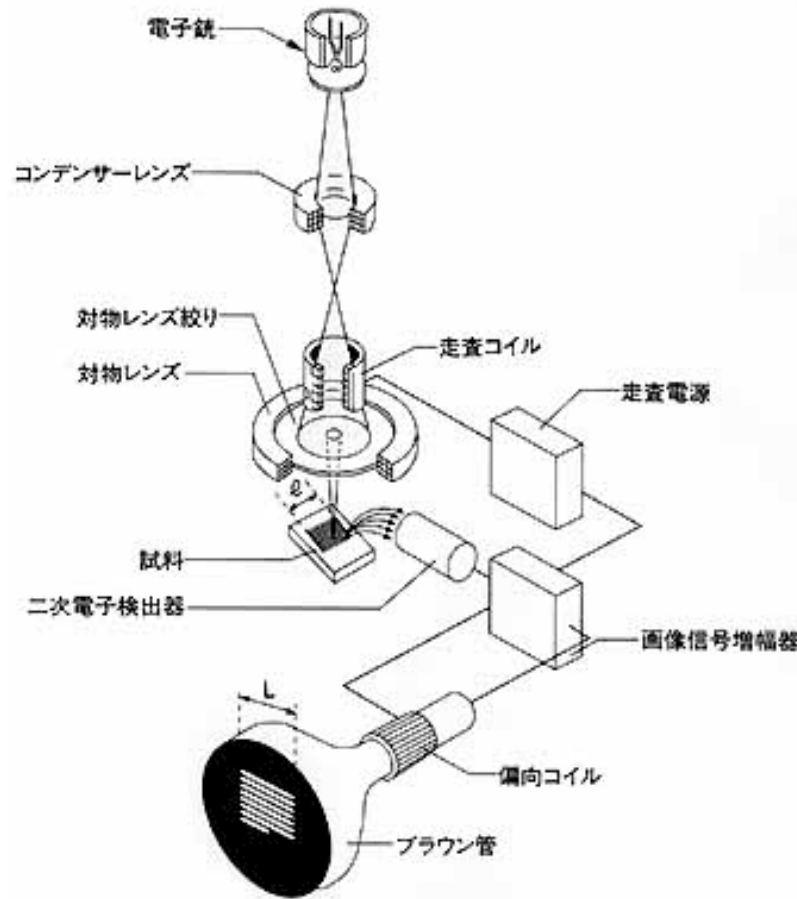
電界放射形電子銃：金属、酸化物、炭化物などで作られた、先端半径100nm程度の鋭いエミッタ(タングステン陰極が多い)の表面に強電界(10^7 V/cm程度)をかけ、その強電界によるトンネル効果で陰極表面から電子の電界放出を利用する。



電界放射型電子銃
陰極表面を高温加熱し、
吸着原子等を取り除く。
(フラッシング)

熱電子放射形電子銃：金属やその酸化物、ホウ化物などを高温にして、表面から放出する熱電子を利用する。タングステン、 LaB_6 などが用いられる。

電子の放出とチャンバーの真

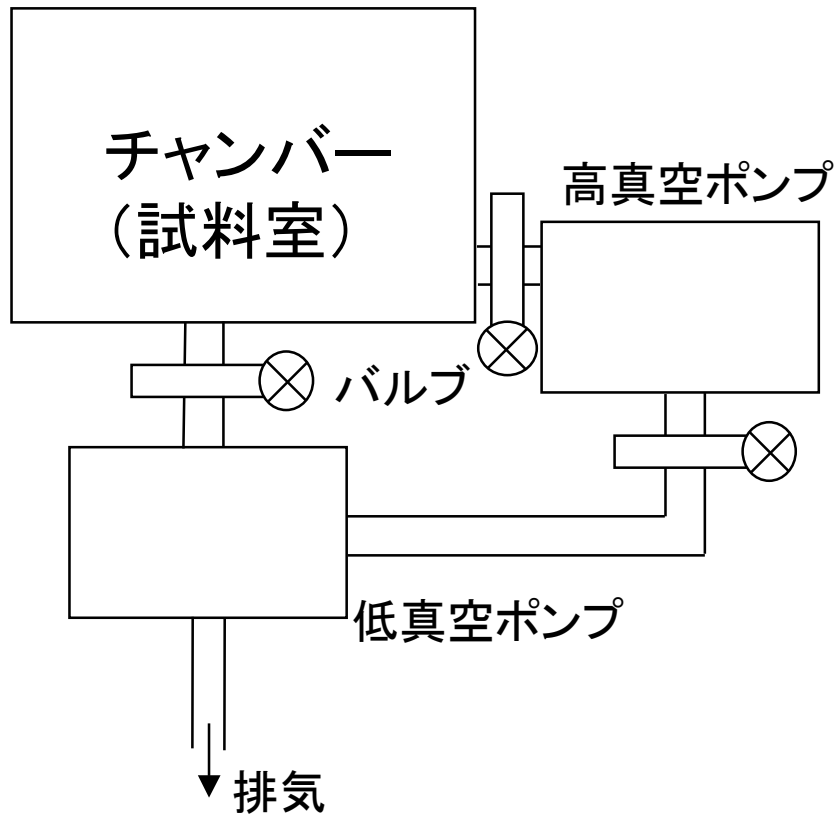


(再)原理図

左図の様に、電子銃から放出された電子は、レンズ等空間を経て試料に到達する。この際、電子が空気などの原子・分子に衝突すると、散乱されてしまう。電子は電子銃を飛び出してから試料に到達するまで、衝突しないことが望ましく、このため、チャンバー内は真空にすることが必要となる。

真空にする～真空ポンプ～

低真空(粗引き)ポンプと高真空ポンプ

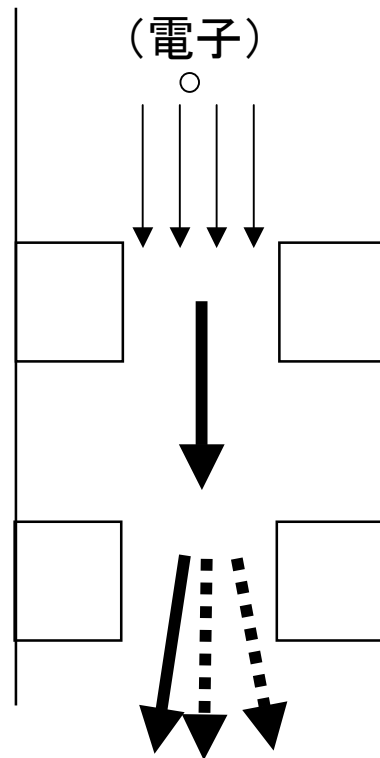


低真空ポンプ
ロータリーポンプ
(油-回転ポンプ)
粗引き

高真空ポンプ
拡散ポンプ
イオンポンプ
ターボポンプ

コンデンサレンズと対物レンズ

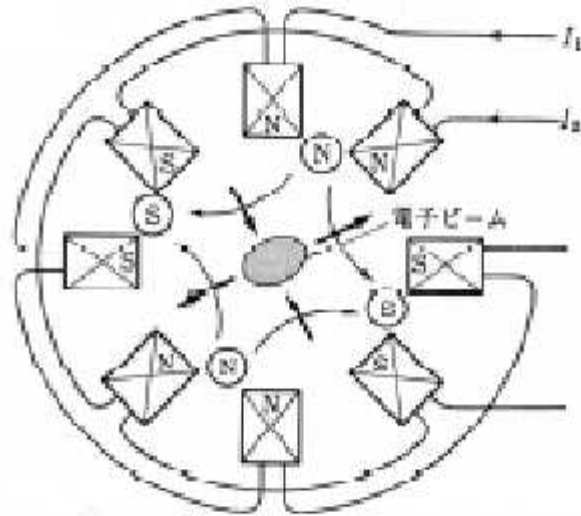
SEMでは、光学レンズと異なり、電界で焦点を絞る



コンデンサ(集束)レンズ
電子線の集束

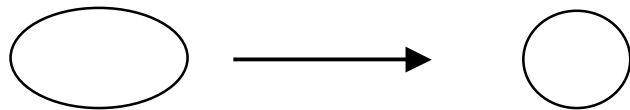
対物レンズ
電子線照射位置の調整

(参考) 非点補正ースティグマ



非点補正コイルは、電子レンズ固有の非点収差(丸くならなければならないものが細長く見えるような現象)や、電子線通路の汚れによる非点収差を補正するもの。45度ずらした8極のコイルで構成している。

このコイルに電流を流して磁界を発生させ、フレミングの左手の法則に則って電子線に力を及ぼし、当初電子光学系が持っていた非点収差と、この電気的な非点収差を直角方向に動くようにすれば、非点収差が補正できる。

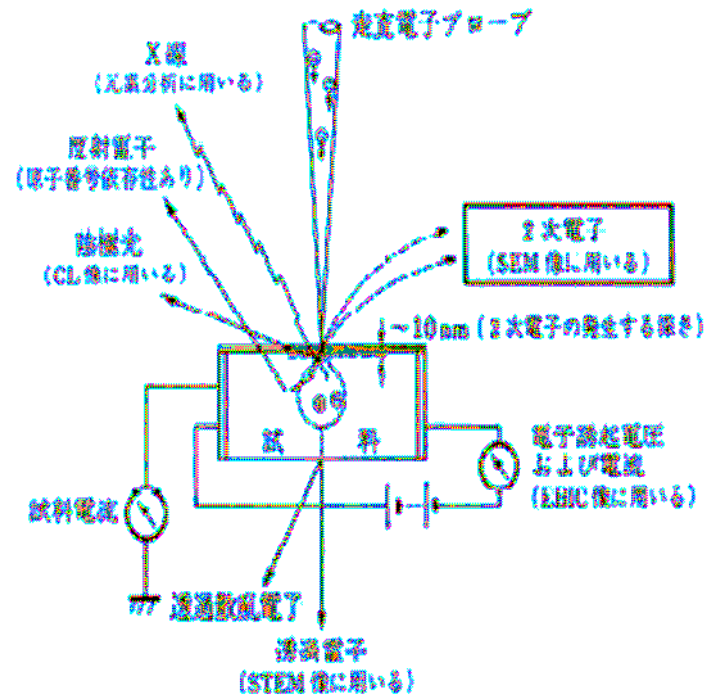
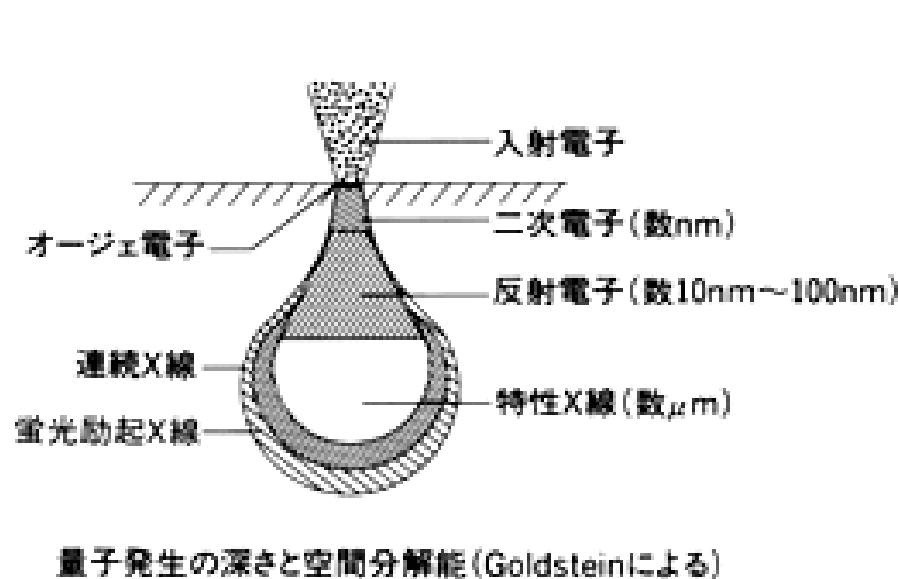


電子線が収束されていない場合
(像が変形して映される)

電子線を円形に収束させる
(像が変形されない)

→焦点を絞った電子線が、円形になっていないと、得られる像はずれた情報となって現れる。

試料への電子線の照射と、試料から放出される電子・電磁波 ～1～

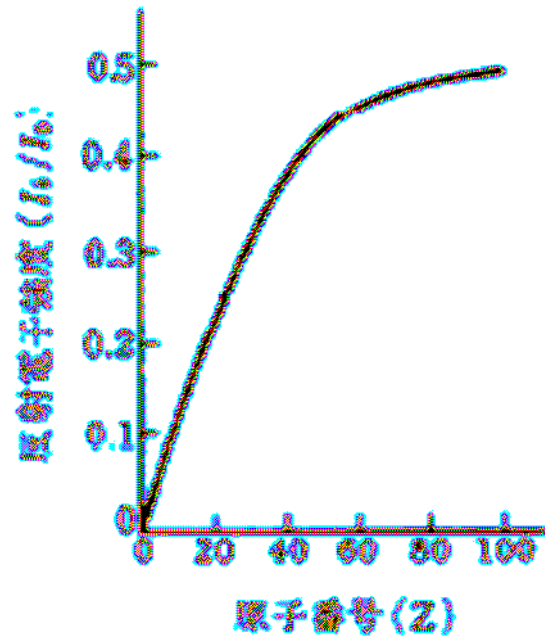


SEMでは、二次電子によって微構造の情報を特定する。二次電子は数nm程度の深さから放出される電子のみが無遠慮に到達する。すなわち、表面から数nmの情報を、SEM像として評価している。

試料への電子線の照射と、試料から放出される 電子・電磁波 ～2～

- 反射電子
 - 入射電子が試料中において散乱する過程で、試料表面から再放出されたもの。そのエネルギーは一般に50eV以上。試料の原子番号が大きい(電子密度が大きい)ものほど電子をよく反射する。
- 二次電子
 - 入射電子の非弾性散乱によって、固体内の電子が励起され、真空中に放出されたもの。そのエネルギーは一般に50eV以下。
- 蛍光X線
 - 入射電子の被弾性散乱によって固体内の電子が励起され、その励起された電子が再び基底状態に遷移する際に放出される特性X線。元素特有のX線が放出されるため、元素分析が出来る。
- オージェ電子
 - 入射電子によって高いエネルギー準位に励起された原子が、低いエネルギー準位に遷移するとき、差のエネルギーを持った電子が放出される。これをオージェ電子と言う。結合に関する情報を得ることが出来る。

(参考) 反射電子像

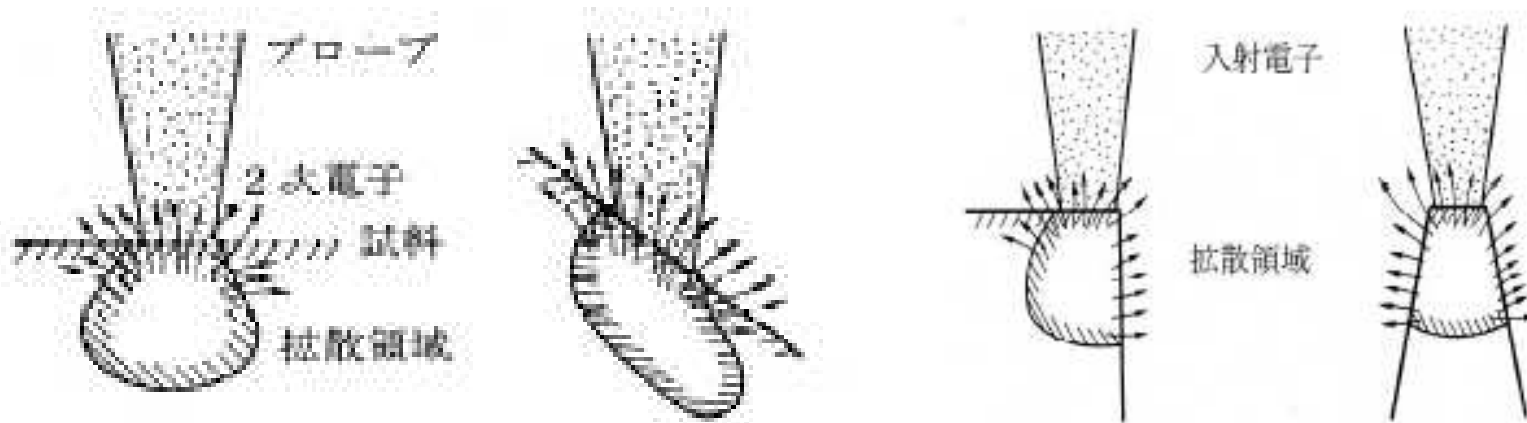


入射電子の反射は、構成元素の原子番号(電子密度)に依存する。原子番号が大きな原子ほど、より電子が反射する。EDXマッピングにある程度対応する様な像が得られる。

(参考) 加速電圧の効果

加速電圧(kV)	1 3 10 30	備考
チャージアップ	————▶ 高い	無蒸着試料
コンタミの影響	少ない ◀————	
試料損傷	————▶ 少ない	生物などで影響
像周辺部のぼけ	————▶ 少ない	
像質	ソフト ◀————▶ ハード	エッジ効果
凹部の信号	————▶ 多い	エッジ効果
X線係数率	————▶ 多い	
試料のX線発生深さ	浅い ◀————▶ 深い	
外乱の影響	大きい ◀————▶ 小さい	
無蒸着観察	容易 ◀————	
X線分析	————▶ EDX, WDX	
2次電子信号	多い ◀————▶ 少ない	
ビーム径	————▶ 細く鋭い	
X線補正係数	小さい ◀————▶ 大きい	

傾斜効果とエッジ効果



傾斜効果

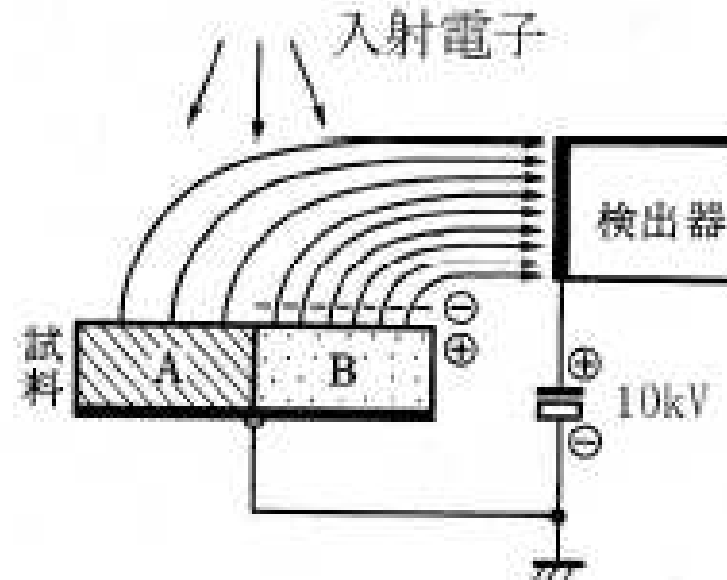
照射電子線が当たっている場所は、傾斜している方が二次電子放出量が多い。

エッジ効果

試料の角に電子線が当たっている方が、二次電子放出量が多い。

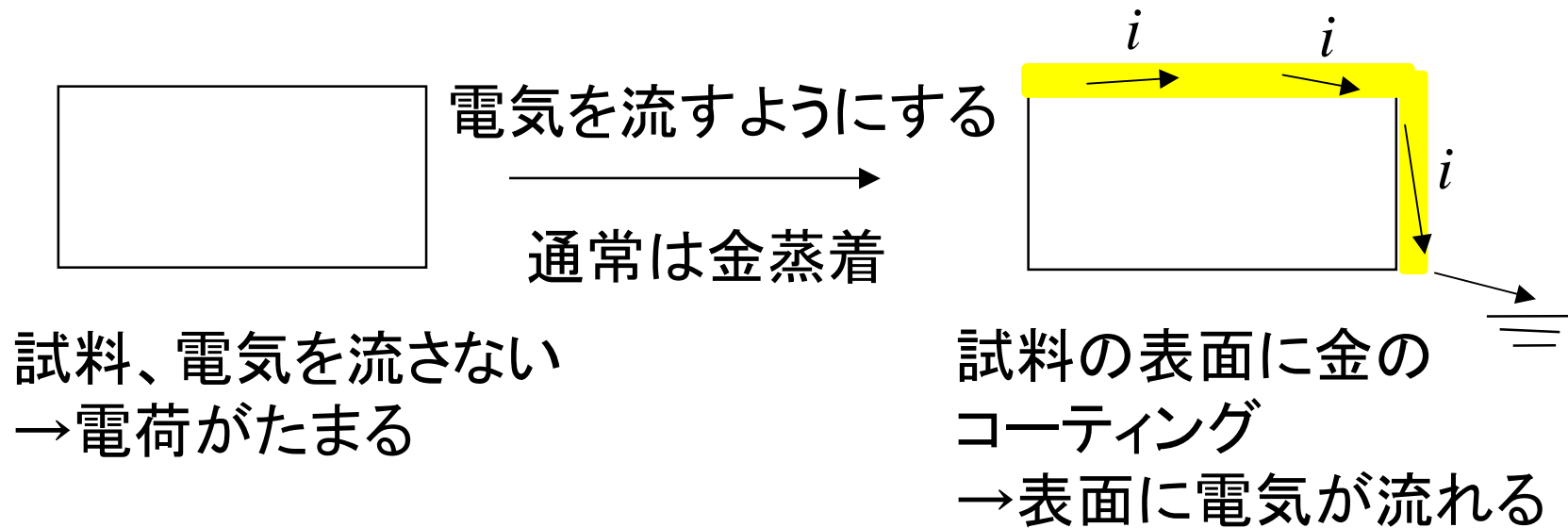
以上のような効果で、試料からの電子像の明暗がつく。

試料の導電性とチャージアップの効果



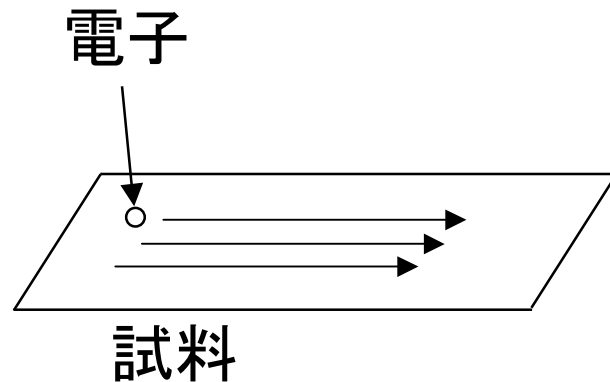
Aが導電性物質、Bが絶縁性物質の場合
Bに電荷が蓄積し、2次電子の放出が促される
→B部が明るく見える

試料のチャージアップ(電荷補足)の解消



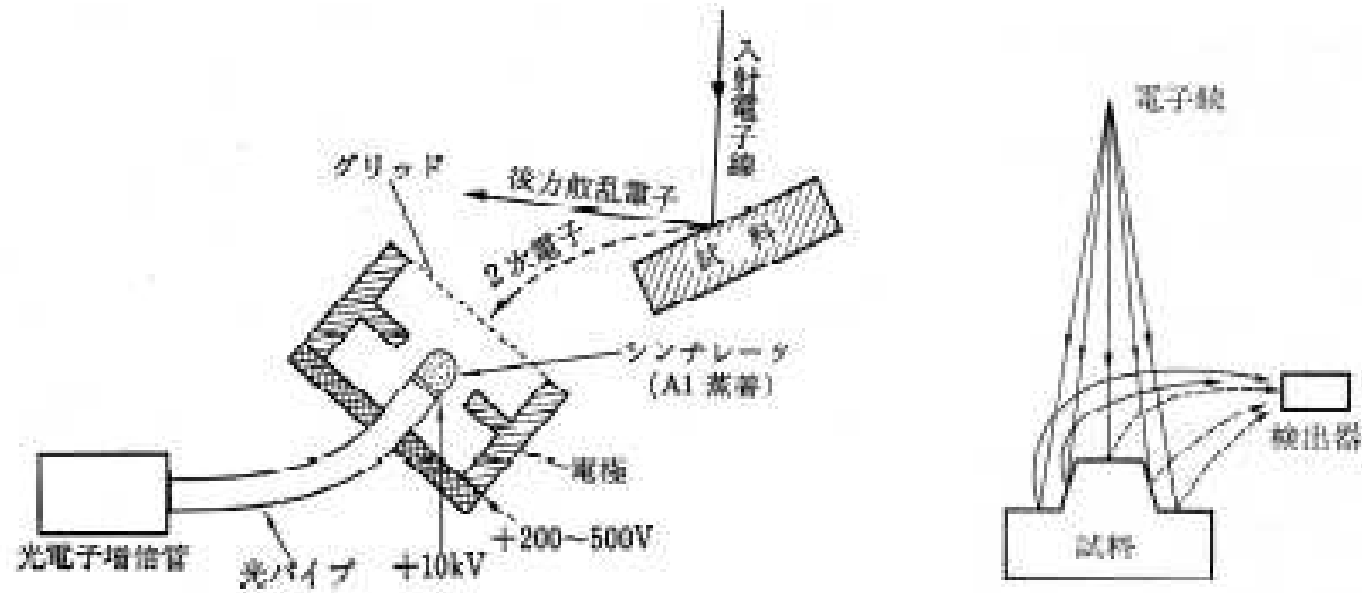
以上のようにすることで、絶縁試料もSEM観察できる。
→ 試料表面の金の情報を評価する形となる。

試料に照射する電子線の走査と 二次電子像



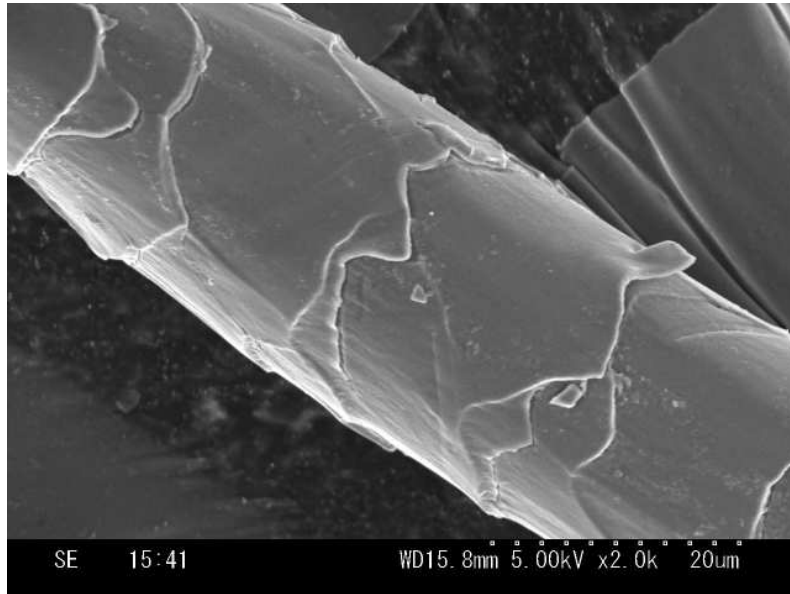
試料に電子線を照射する際に、照射する場所を時々変化させ、それぞれの位置からの二次電子のシグナルを捕獲して、試料表面の凹凸像を再現する。

2次電子線の捕集

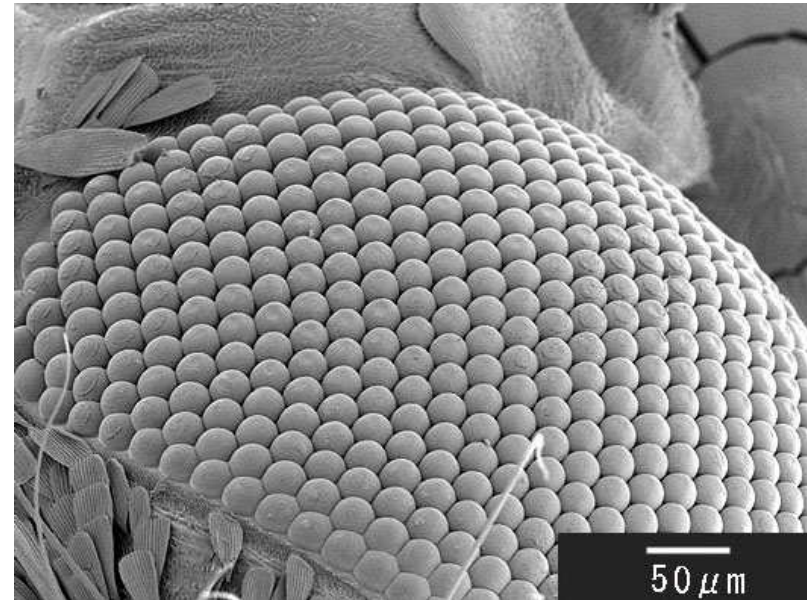


試料表面から放出された二次電子は、光電子倍増管を通して、電気信号に変換される。

実際に得られるSEM像



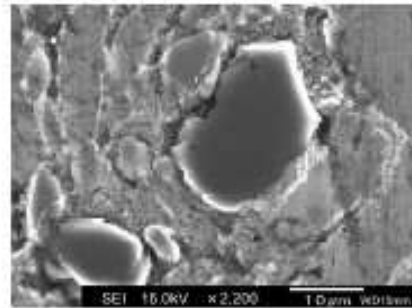
髪の毛



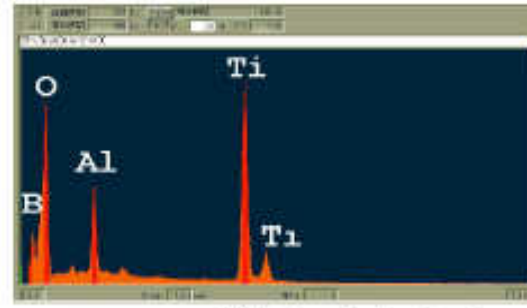
蚊の複眼

研究で合成した材料だけでなく、生物の観察も可能。

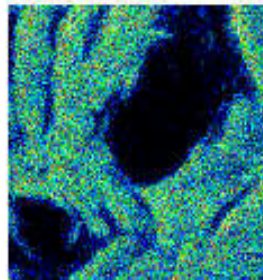
SEM像および蛍光X線と元素マッピング



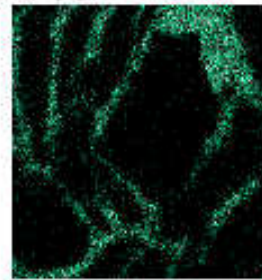
SEM 写真



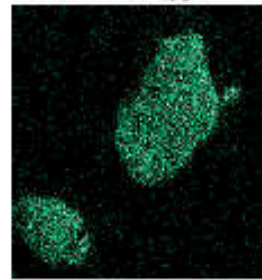
EDS X線スペクトル



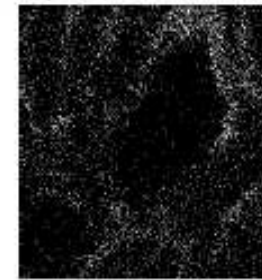
Al(13)



Ti(22)



B(5)



O(8)

TiO₂, Al, Bを混合した試料、左上写真がSEM
電子照射により放出される特性X線により、元素分析
下の4つの図は、左上のSEM写真に対応した元素マップ
粒子や粒界の元素を特定出来る
右上図はEDS(蛍光X線元素分析)

まとめ

- 走査型顕微鏡では、電子を試料に照射し、試料より放出される2次電子により、試料の表面の形状を観察する。
- 倍率は、数十倍～数万倍程度であり、電子銃などの性能によっては、数十万倍まで可能。
- 試料から放出される特性X線を測定することで、試料表面の元素マッピングを行うことも出来る。
- 試料もしくは試料表面が導電性を持つ必要がある。

Break Time

光学顕微鏡では観察出来ない高倍率の観察について、電子顕微鏡では可能となる。

大体は真空下で観察するため、試料の準備には乾燥が必要。真空装置なので使用時には慎重に。また、金蒸着などが必要であったり、あまり長時間で測定すると試料が損傷したりあり、熟練が必要。

次節からは、実際に試料を観察するまでの様子を紹介する。

走査型電子顕微鏡での観察



セラミックス研究室にあるJEOL製JCM-6000 Plusという走査型電子顕微鏡機器

この装置を用いて、実際の電子顕微鏡観察について説明する。

実際の粉末試料の測定



本研究室で合成している蛍光体粉末 ($\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$)
本試料について、実際にSEM画像が得られるまでの
手順を紹介する

参考 粉末試料の蛍光特性



本試料は紫外線照射により黄緑色の発光特性を示す

試料ホルダーおよび試料の準備



試料を両面テープ(可能であれば導電性両面テープ)などを貼り付けたホルダーの上に設置する。粉末試料の場合、ホルダーの上に多く載せたいが、ごく僅かの量で良い。

スパッタリングにより 試料に金蒸着を行う



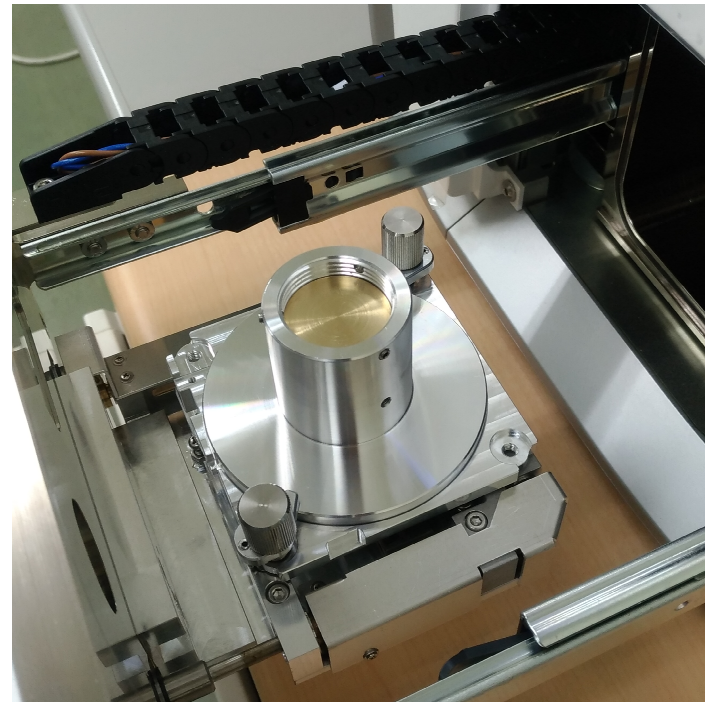
試料に導電性を持たせるため(電気が流れないと、電子が試料表面にたまってしまい測定出来ない)、金蒸着機により試料表面に金を蒸着する。右図は暗所にてプラズマを撮影。

金蒸着後の試料



表面が少し黒っぽくなる。金を蒸着しすぎると、表面は金色になる。

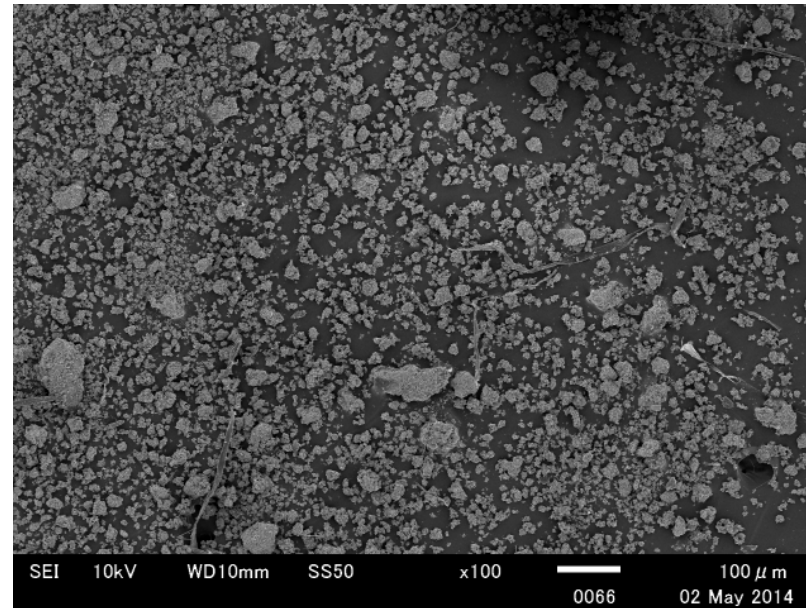
電子顕微鏡装置および試料の挿入



写真左が装置の外観。この装置の真ん中部分から試料を挿入する。概ね数Pa程度まで真空にする。
大気は通常101.3kPa。

低倍率SEM画像

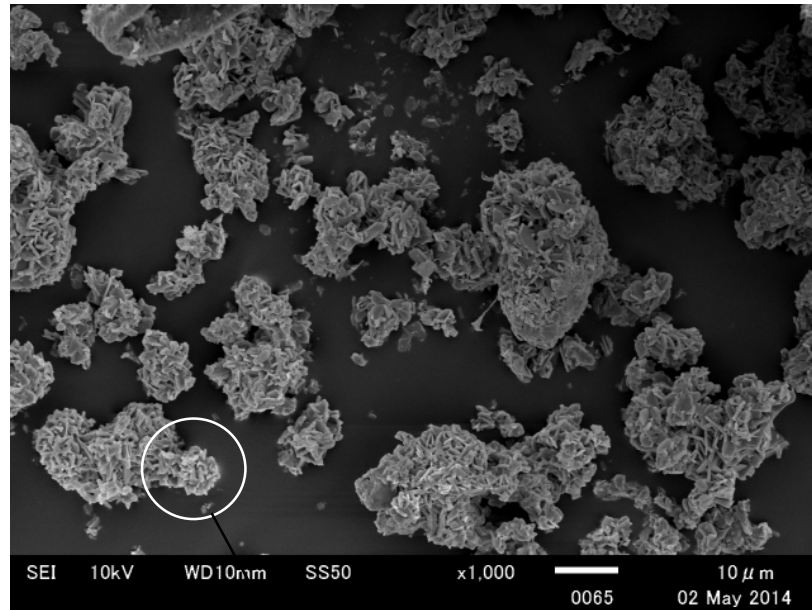
100倍



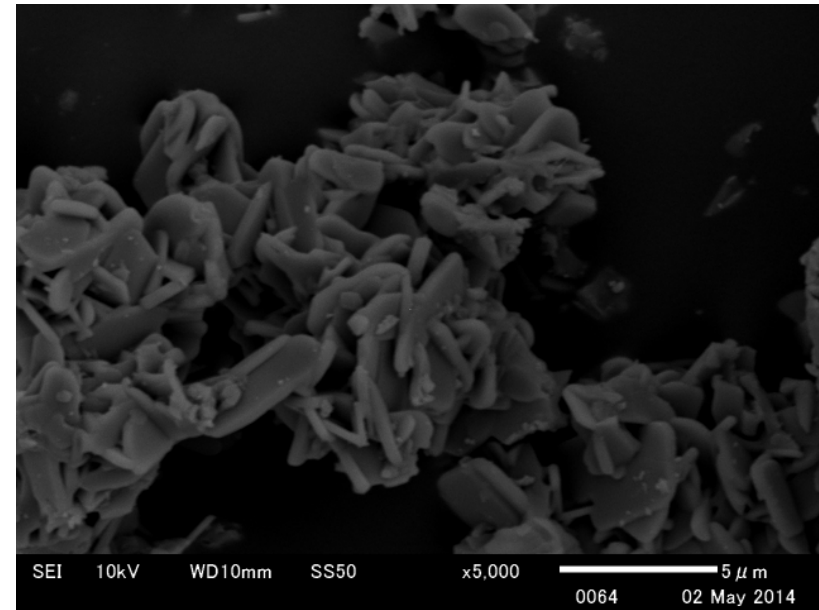
先ほどの粉末試料を100倍程度で観察した際のSEM写真。図中の白線のバーが100 μm 。粉末試料が様々な大きさで存在している事が分かる。大きく見える粉末(100 μm 位のもの)は、そこそこ大きな粒子が凝集したもの。

高倍率SEM画像

1000倍



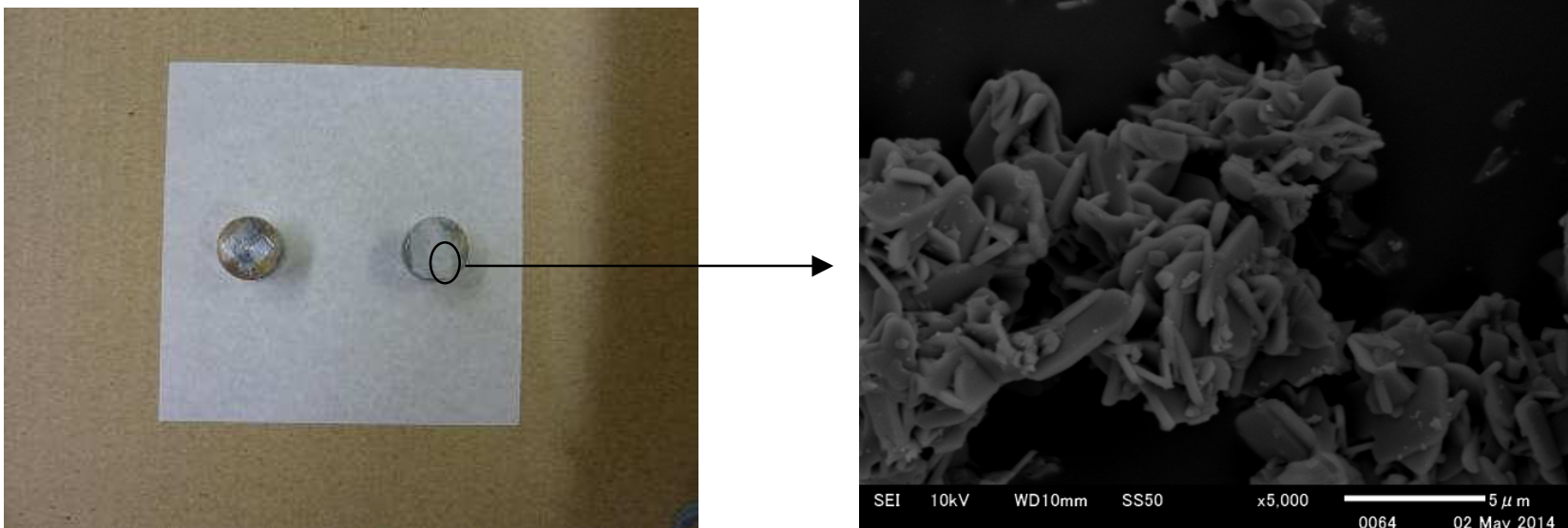
5000倍



チャージアップが見られる→粒子が十分に導電性を持っていない

先ほどばらばらと散っていたように見えた粒子も、それぞれが組織を形成している様子が観察される。高倍率では板状の粒子が花びらのように重なっていることが観察される。粒子径は概ね $\sim 5\mu\text{m}$ であることが分かる。

SEM観察で注意すること

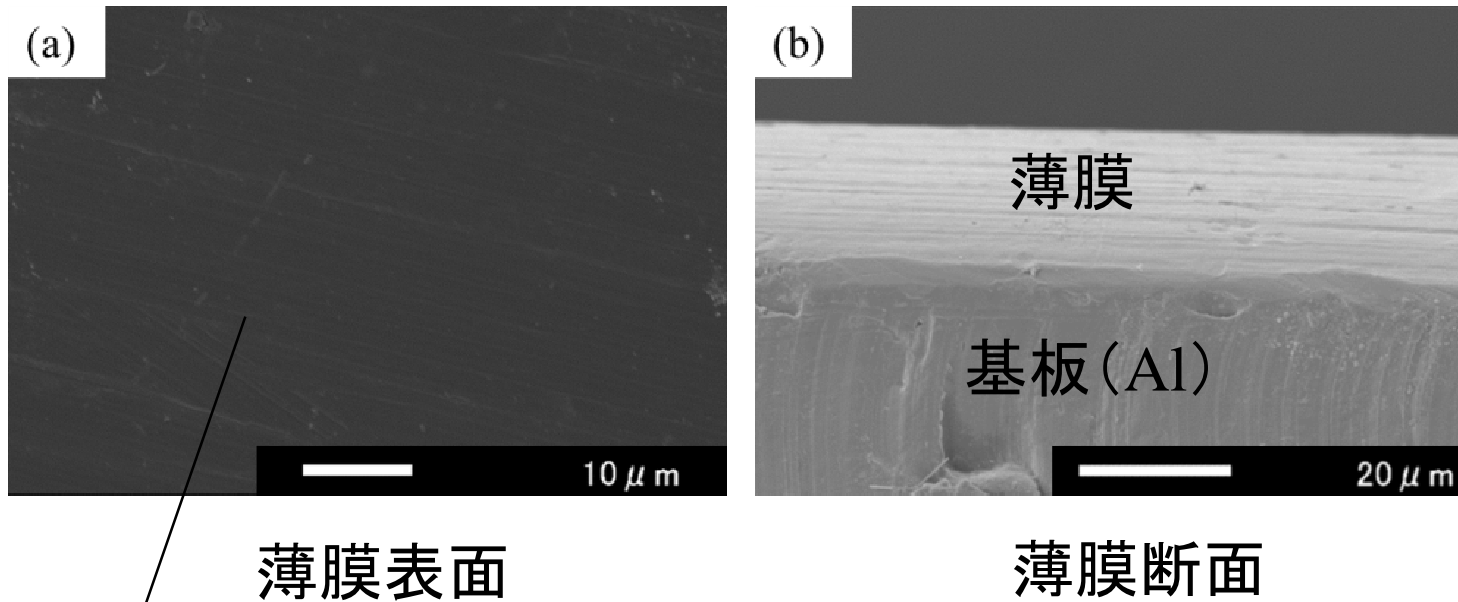


試料のごく一部分しか見られない。
右のSEM像が左の試料全てをあらわしているのではなく、
観察者が評価の一部分を全体の代表としていることに注意！

その他のSEM像を例を挙げて紹介する。

SEM観察例1

～薄膜の表面、断面～

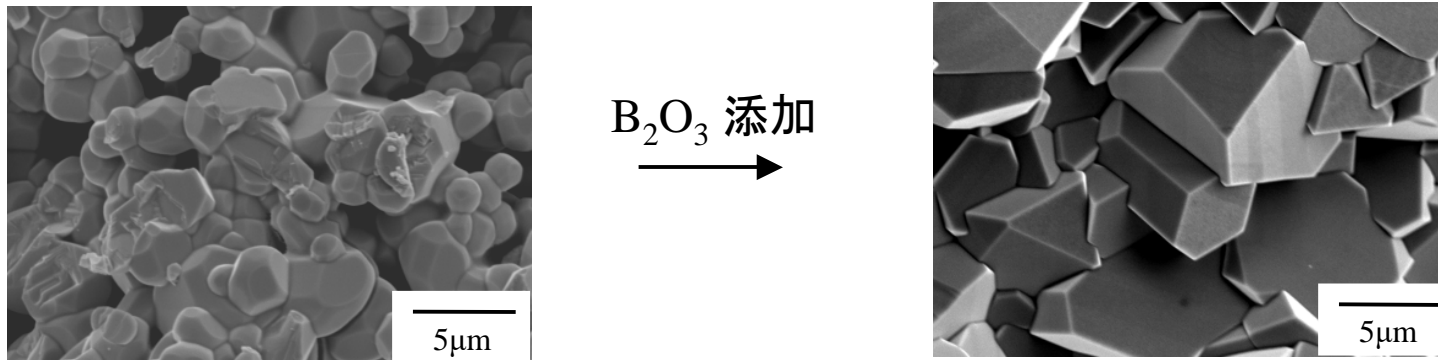


平坦(凹凸が少ない)

Al基板上に作製した $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 薄膜、表面の平坦さや膜厚、膜質を評価できる。

SEM観察例2

～WO₃粒子の粒成長～

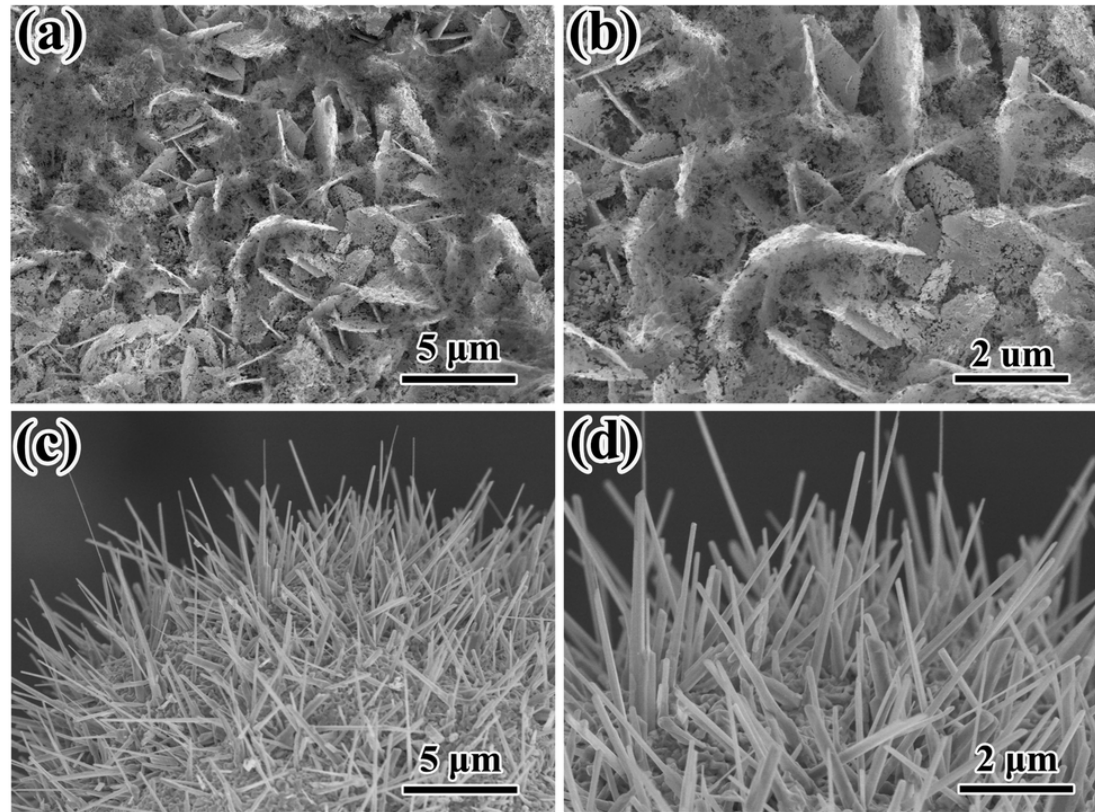


900°Cでの焼成

通常の焼成と比較して、B₂O₃を添加した試料では、粒子の成長が見られる。

SEM観察例3

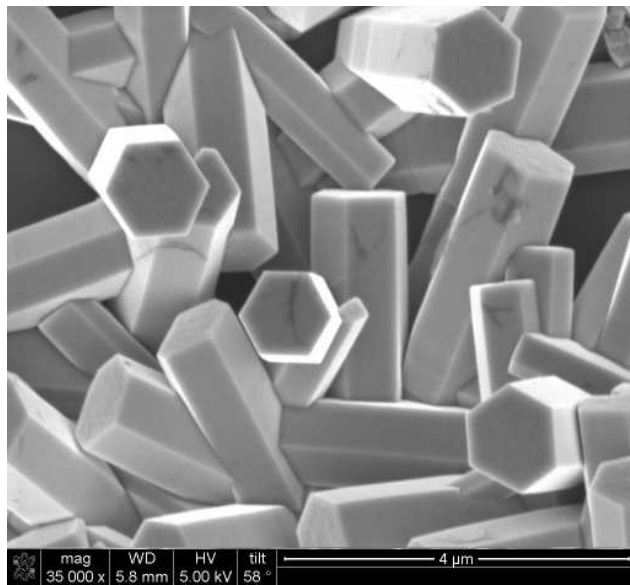
～特殊な形状の粒子1～



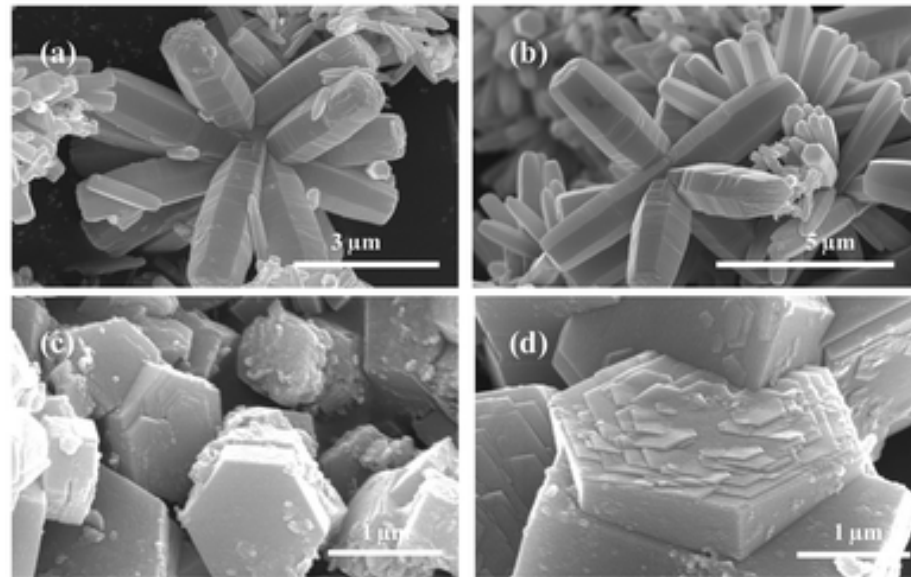
ZnOの針状粒子(cとd)、合成条件で粒子の形状が変化

SEM観察例4

～特殊な形状の粒子2～



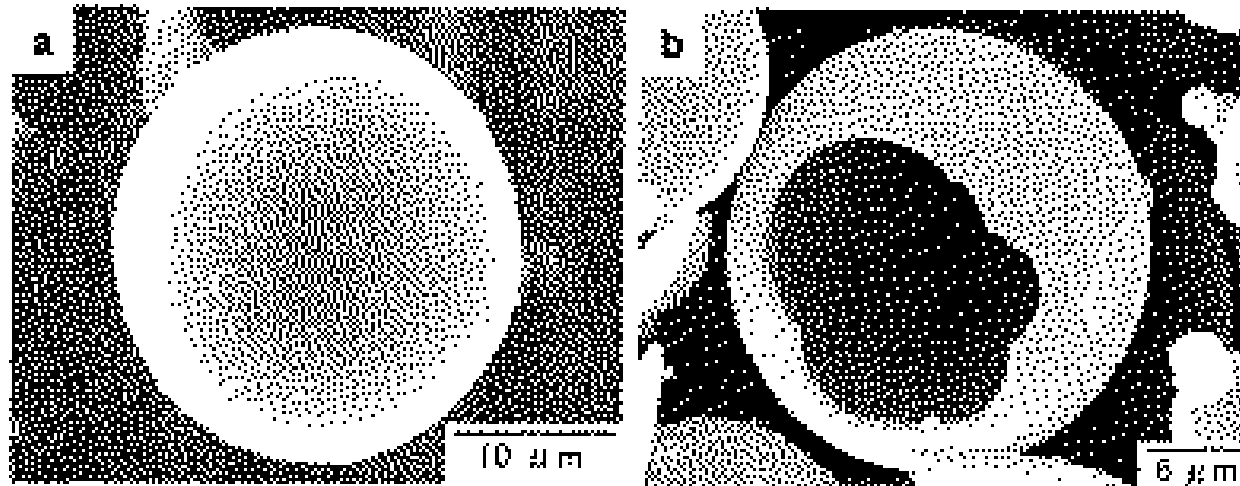
ZnO粒子、六角柱状



ZnO粒子、花びら状、六角板状

SEM観察例5

～特殊な形状の粒子3～



TiO₂(アナターゼ型)中空粒子

走査型電子顕微鏡

まとめ～SEM画像からの解析～

○粒径、膜厚：粉末粒子の場合、粒子の大きさがわかる。薄膜の場合は、膜厚を評価出来る。

○組織：どのような微構造になっているか分かる。針状、板状、四面体など、様々な形態の試料を評価出来る。また、粒子が分散(ばらばらの状態)か凝集(集合している)かを評価する事も出来る。不純物の付着なども可能。

○元素分析：本節では紹介しなかったが、それぞれの箇所での元素からの特性X線を評価する事で、どの箇所にどの元素がいるかを特定する事も出来る。→粒界にはAgが多い、などのように。

