

AEM による薄膜試料の XEDS 分析： 最近の動向と発展

XEDS Analysis of Thin-foil Specimens in AEM: Current Status and Developments

渡 辺 万三志
Masashi Watanabe

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Lehigh
University

要 旨 X線分光法 (XEDS: X-ray energy-dispersive spectrometry) を用いる分析電子顕微鏡法 (AEM: analytical electron microscopy) はナノスケールでの材料評価に不可欠な手法の一つである。近年開発された収差補正技術を組み合わせることで、X線信号を十分に発生させる入射電流量でも 1 nm 未満の入射電子線を形成できるため、本手法の更なる改善が期待される。本稿では、筆者らの X線分析法を中心に、(1) 定量分析法の改善、(2) 多変量統計解析法による微量信号検出技術の確立および (3) 収差補正 AEM による原子レベル材料解析に関して紹介する。さらに、今後の動向について議論する。

キーワード：定量分析、ζファクター法、スペクトル・イメージング法、多変量統計解析法、収差補正

1. はじめに

分析電子顕微鏡 (AEM) を取り巻く環境は、ここ数年、急速に変貌しつつある。電子顕微鏡における最大の制約とされてきた電磁レンズの球面収差も実践的に補正できる収差補正器が開発され、200–300 kV の装置でさえも 1 Å を切る分解能が得られている^{1–3)}。それに伴い、装置自身の安定度も著しく改善され、エネルギー損失電子や特性 X 線などの分析に用いる信号を効率的に取込むスペクトル・イメージング法もより一般的に適用できるようになった。さらに、関連した解析手法の発展もめざましい。数年前には予見でしかなかった AEM 法の将来像⁴⁾ の多くは、現実の装置として具現化しているのである。本稿では、筆者らによる最新の X 線分析法を中心に、(1) 定量分析法の改善、(2) 多変量統計解析法による微量信号検出技術の確立および (3) 収差補正 AEM による原子レベル材料解析について紹介させていただき、AEM による X 線分析法の動向を述べる。

2. ζ-ファクター法の開発とナノ領域定量分析の確立

AEM における薄膜試料の定量分析は、Cliff と Lorimer による比例法が一般的に用いられている⁵⁾。比例法とは、試料中の構成元素から発生する特性 X 線強度から、Cliff-Lorimer k 因子を介して試料の組成に直接変換する方法である。Cliff-Lorimer 比例法は一見単純ではあるが、(1) k 因子の測定およびその評価に手間がかかる、(2) 測定 X 線強度が十分でないため統計的に信頼できる結果が得られない、(3) X 線の吸収等の影響により本来得られるはずの組成から程遠い結果になることがあるといった問題があり、定量分析そのものが最近では敬遠されがちである。

近年、筆者らは、比例法における上記の問題点を解決するため、Cliff-Lorimer k 因子に代わる新たな ζ (ゼータ) ファクターを定義し、それを利用する定量分析法“ζファクター法”を開発した^{6–8)}。薄膜試料では、入射電子のほとんどが試料を透過し、そのエネルギー損失量も十分に少なく、X 線の吸収や蛍光が無視できるとすると、元素 A からの特性 X 線強度 I_A は質量膜厚 ρt に比例すると仮定できる。ζファクターは、質量膜厚と X 線強度の間の比例因子で、次式で表すことができる：

$$\rho t = \zeta_A \frac{I_A}{C_A} \quad (1)$$

ここで、 C_A は元素 A の組成 (重量分率) である。同様の関係は、試料中のすべての元素で成立し、元素 A および B に対する ζ ファクターが既知の場合には、2 元系において $C_A + C_B = 1$ が成り立つとすると、組成 C_A および C_B 、質量膜厚 ρt は次式で表すことができる：

$$C_A = \frac{I_A \zeta_A}{I_A \zeta_A + I_B \zeta_B}, \quad C_B = \frac{I_B \zeta_B}{I_A \zeta_A + I_B \zeta_B}, \quad \rho t = I_A \zeta_A + I_B \zeta_B \quad (2)$$

したがって、X 線強度を測定するだけで組成および質量膜厚を決定することができる。ζファクター法は、比例法と同等に簡潔であり、さらに、質量膜厚の情報が必要な吸収および蛍光補正項も容易に導入することができる。図 1 に、ζファクター法の詳細をフローチャートとしてまとめた。繰り返し計算を導入することで、吸収補正も常時適用できることを示している。さらに、膜厚と組成の情報から、試料中での入射電子線の広がり、分析体積、原子数や検出限界値も算出できる。また、不純物粒界偏析の解析に必要な過剰偏析量も決定可能である⁷⁾。X 線マッピングに適用することで、図 2 に示すように上記の情報の視覚化も可能である⁸⁾。筆者らのグループでは、現在、ζファクターをより効率よく決定するための標準試料を開発している。

3. 多変量統計解析法による微量信号検出技術の確立

X 線やエネルギー損失電子を用いた元素マッピングは、試料中の構成元素の 2 次元分布を高い空間分解能で可視化できるため、特にナノスケールでの材料評価には不可欠な手法である。しかし、図 2 に示したように、薄膜試料を用いる

^a 5. E. Packer Ave. Bethlehem, PA18015, USA.
E-mail: masashi.watanabe@lehigh.edu
2009 年 3 月 4 日受付

Quantification procedure in ζ -factor method

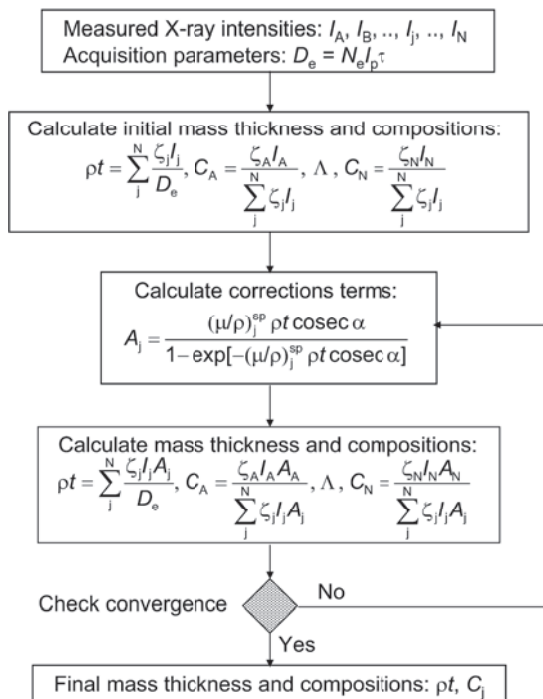


図1 ζ ファクター法による定量分析のフローチャート⁸⁾
(Wiley-Blackwellの再掲載許可を得た)。

AEMでのX線マッピングは、X線の発生率や検出効率が著しく劣っているため、ノイズの寄与が著しい。エネルギー損失電子を用いるEELSマッピングでも、検出効率はX線の場合よりも優れているものの、依然として著しいノイズの寄与は避けられない。したがって、AEMを用いた元素マッピングでは、試料中の微量元素の検出が非常に困難である。

近年のコンピュータの発達によって、元素マッピング時に各測定位置において完全なスペクトル記録できるスペクトル・イメージング(SI: spectrum imaging)法^{9,10)}が、X線、EELSおよびエネルギーフィルター(EF)-TEM法でも一般的に利用できるようになった。SI法には、従来のエネルギー・ウィンドウ法と比べて、(1)測定後の処理が可能となり、ピークの取りこぼしがなくなる、(2)複数の異なるデータ処理を適用でき、その比較も可能である、(3)通常のスเปクトル処理の適用も可能といった利点がある。ただし、原理的にはバックグラウンド削除やピーク分離等の通常のスぺクトル処理が可能であるが、実際には、特に検出効率が劣るX線SIの場合、データ中に含まれるノイズの寄与が著しく、スペクトルの処理は容易ではない。また、SI法によって得られる情報は非常に多く(たとえば、128×128画素で1024チャンネルのSIを測定した場合、1024枚の像あるいは16,384本のスペクトルを含む)、注意深くデータを調べたとしても、著しいノイズの寄与も重なり大事な情報を見逃しかねない。

最近になって、アメリカSandia National Laboratoryの

Kotulaらは、SIデータに多変量統計解析法(MSA: multivariate statistical analysis)を適用することで、SIデータを効率よく扱う方法を開発した¹¹⁾。MSA法適用による利点は、(1)統計的に顕著な特徴を自動的に抽出できるだけでなく、(2)測定時のランダム・ノイズを除去したデータを再構成できることである。筆者らも、SIデータにMSA法を適用するプログラムを開発した¹²⁾。図3は、Fe₂O₃に保持されたPd-Auナノ粒子から測定したX線SIデータ(128×128画素×1024チャンネル)にMSA法を適用し、データ中の顕著な特徴を抽出した例を示している。MSA法では顕著な特徴は成分(component)と呼ばれ、図中のスペクトルは各成分が有する特徴/loadingであり、MSA法により自動的に抽出されたものである。また、像は、各測定箇所における対応したスペクトルの増幅(score)を意味しており、明るい領域ほど、対応するloadingスペクトルの寄与が大きい。図3に示した4種類の成分は、顕著な特徴の一部であり、それぞれ、SIデータの平均、保持Fe₂O₃部、NaCl粒子および粒子中のPd-rich部を示している。この中で、特にPd-rich部を見てみると、粒径が小さい粒子の場合、全体に様に分布しているが、径が大きな粒子では粒子周辺部だけに偏在していることが分かる。すなわち、Pd分布は粒径に依存し、大きな粒子ではコア・シェル構造を成している。また、NaCl粒子は、金属粒子の前駆体に含まれるClとFe₂O₃の前駆体に含まれるNaとが、焼結中に生成したものと考えられる。このNaCl粒子はADF-STEM像にも現れておらず、あらかじめ着目していた元素でもないため、MSA法を適用しなければおそらくは見逃していた情報である。従来の処理では見逃してしまう可能性が高い着目していない情報も、MSA法を用いれば自動的に抽出できるのである。

MSA法を用いて抽出した統計的に顕著な情報以外の情報とは、ほとんどが検出時のランダムノイズであり、測定SIデータから除去することができる。このノイズ軽減処理は、微弱信号の検出に特に有効である。図4は、FIBで作製した半導体デバイス中のWプラグ部で測定したX線SIデータから抽出したAs分布を、(a)通常時および(b)PCAノイズ軽減後と比較したものである¹³⁾。ノイズ軽減後のAsマップでは、ノイズは効果的に除去されており、通常マップでは不明瞭なAs分布がより鮮明に示されている。SIとMSAとの組み合わせによって、1wt%未満の組成変動さえも識別できるようになる。このように、この手法を用いれば、巨大かつノイズの多いデータから、顕著な特徴を効率よく抽出することができ、検出効率の劣るX線分析でさえも、元素マップのトモグラフィ測定が可能となる。図4(c)は、Wプラグ部のAsマップをX線分析でトモグラフィ測定を行い、3次元分布を決定した例である。AsはWプラグ底部に鞍のような形状で分布していることがより明瞭に観察できている¹³⁾。通常の1度のだけのマッピングではこのような複雑な3次元分布を推量するのは困難である。

なお、筆者が開発したMSAプログラムは、Gatan Digital-

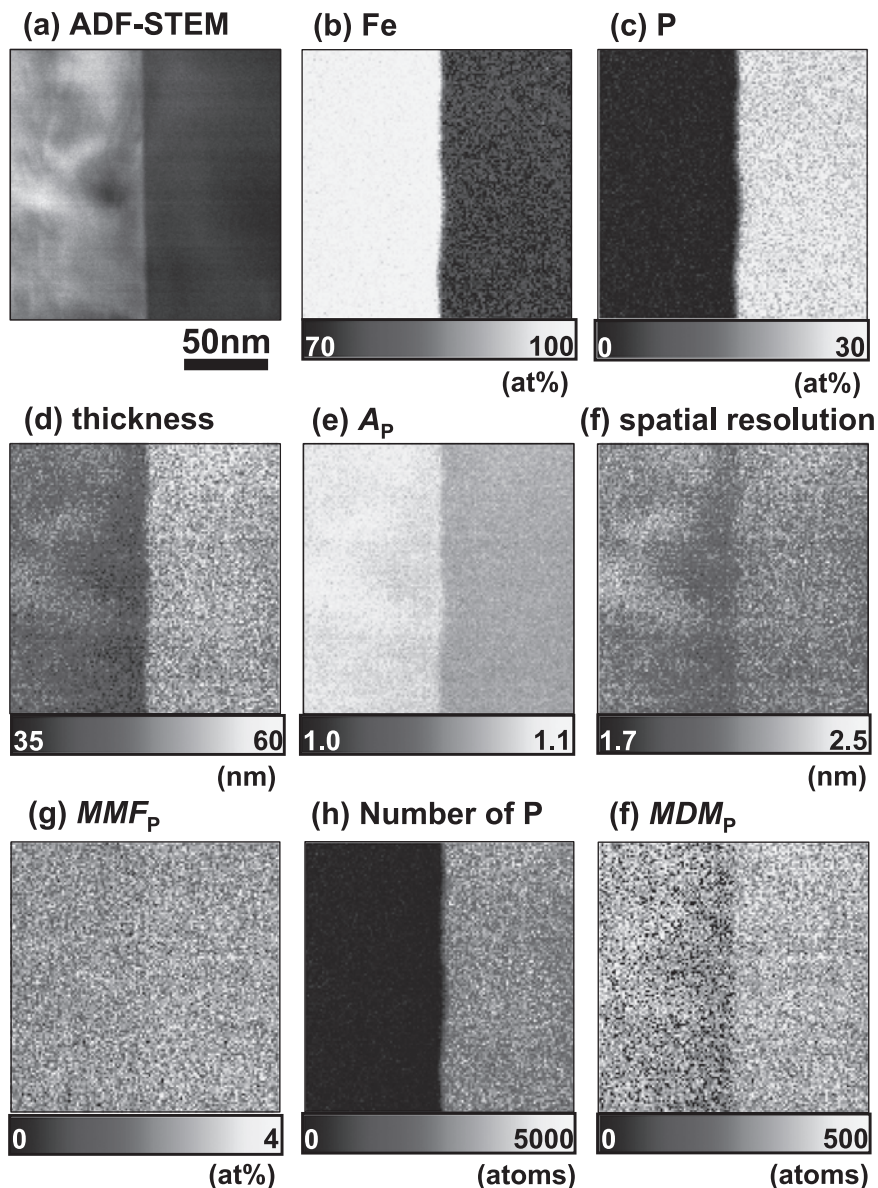


図2 α -Fe/Fe₃P界面近傍のX線マップのまとめ：(a) ADF-STEM像，(b) Fe濃度マップ，(c) P濃度マップ，(d) 膜厚マップ，(e) P Ka線の吸収量マップ，(f) 空間分解能マップ，(g) Pの最小検出濃度 (MMF: minimum mass fraction)，(h) P原子数マップおよび (i) Pの最小検出原子数マップ⁸⁾ (Wiley-Blackwellの再掲載許可を得た)。

Micrograph上のプラグインとして，X線SIだけでなく，EELSあるいはEFTEMのSIデータにも適用できる．本プログラムは，現在，HREM Researchより商品化されている．興味がある方は，HREM Researchのウェブページ¹⁴⁾も参照されたい．

4. 収差補正STEMを用いたX線分析の改善

分析における空間分解能は，入射ビーム径と試料中でのその広がりによって支配される．試料中でのビームの広がり，使用するAEMの加速電圧が決まれば，試料をできる限り薄くすることでしか改善できない．実質的に空間分解能を改善するには，入射ビーム径をさらに小さくする必要がある．Krivanekらは，4極子および8極子レンズを組み合わせ，そ

れらをコンピュータで制御することで，球面収差を補正し，ビーム径をさらにしぼることに成功した¹⁵⁾．収差補正器はC_s-correctorと呼ばれ，現在では，Krivanekらによって設立されたNion¹⁶⁾でSTEM専用機用の，またドイツのHaiderらによるCEOS¹⁷⁾でTEM/STEM用の収差補正器が開発されている．収差補正により，200–300 kVの装置でさえも，像分解能は1 Å未満にまで向上している^{1–3)}．STEMの場合，収差補正により入射電子線ビーム径が3–10分の1程度になり，結像や分析における空間分解能は改善される^{たとえば1,18,19)}．筆者の所属するLehigh Universityでは，Nion製C_s補正器を備えた300 keVのSTEM専用機VG HB 603¹⁹⁾とCEOS製のSTEM用C_s補正器を備えた最新鋭の200 keV TEM/STEM JEM-2200FS²⁰⁾を導入している．

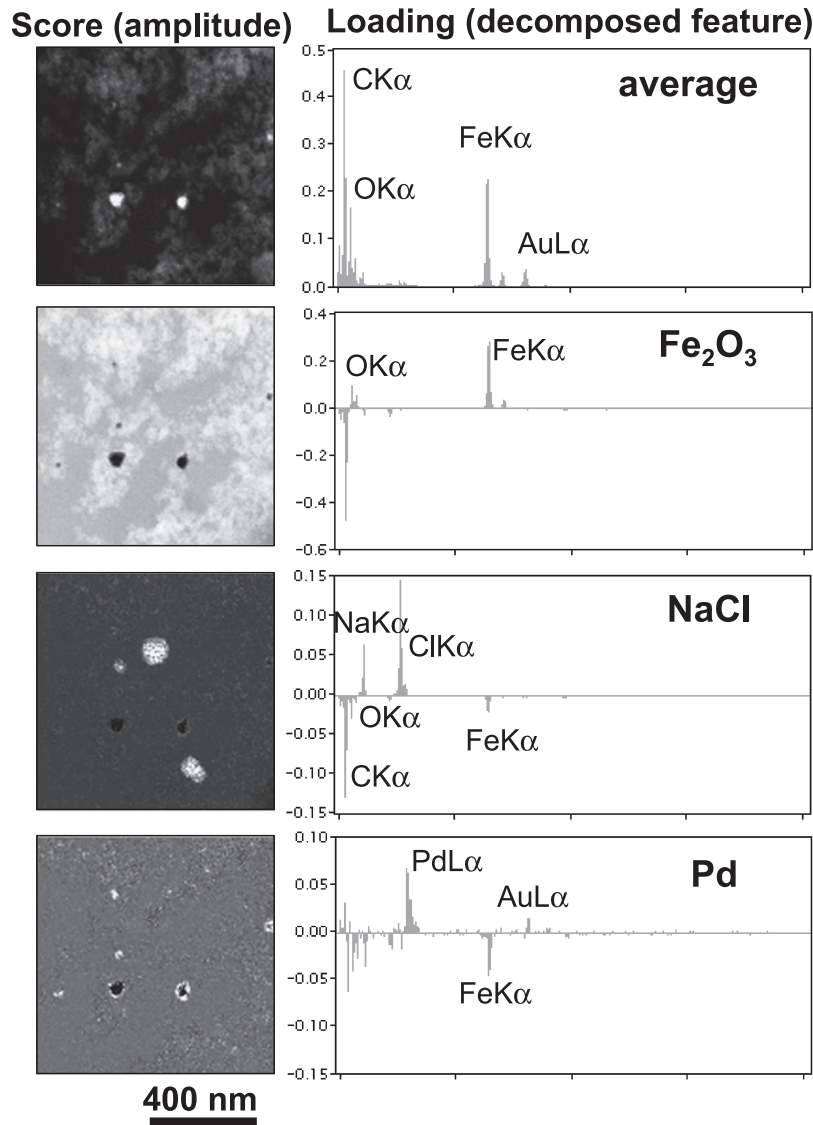


図3 Fe₂O₃ 保持 Pd-Au ナノ粒子の SI から MSA 法により抽出した統計的に顕著な特徴.

図5 (a) は、HB603 における収差補正前後の入射電子線分布の計算結果を比較したものである¹⁹⁾. この電子線分布は、X線分析に必要な 0.5 nA の電流量を含んでおり、その計算は、波動光学理論に基づいて行った. 90% の電流値を含むプローブ径は、収差補正により 1.1 nm から 0.4 nm に改善され、ピーク強度も増大していることが分かる. このように、ビーム電流を犠牲にせずにビームを細くしぼることができるため、同一のビーム径であれば、より多くのビーム電流を照射することになる. 収差補正前後における X 線分析の空間分解能の比較を図5 (b) に示す. この結果は、図5 (a) に示した入射電子分布を元に、銅中でのビーム広がりを Gaussian モデルで計算した. 収差補正による改善は、ビーム広がりが支配的になる前の膜厚 40 nm 未満で特に顕著で、1 nm を切る空間分解能が期待できる.

収差補正器を搭載した HB603 STEM 専用機によって、Ni 基超耐熱合金の X 線マッピングを SI 法で行った. 測定した

データを上述の MSA 法により解析したところ、図6 (a) に示すように結晶粒界への Zr の偏析が確認された¹⁹⁾. Zr の公称組成は、わずかに 0.04wt% であり、通常であれば、定量分析はおろか検出すら試みられない量である. 筆者の知る限り、Ni 基超耐熱合金における Zr 粒界偏析の報告は皆無であるが、収差補正 STEM を用いて SI データを測定し、MSA 法を適用することで、その粒界偏析が明らかになった. さらに、前述のとファクター法で定量解析した結果、Zr の偏析量は約 2-3 atoms/nm² であることが分かった. これは 0.12-0.17 単原子層に相当する量である (図6 (b)). また、図6 (c) は、図6 (a) から抽出した粒界近傍の Zr の濃度プロファイルである. 濃度プロファイルから求めた分析の空間分解能はわずかに 0.4-0.6 nm であり、従来報告されている X 線分析の空間分解能よりも 1 桁高い. Zr 偏析の検出は、収差補正により空間分解能だけでなく、試料中での分析体積の軽減によって検出感度の一つである最小検出質量 (MDM: minimum

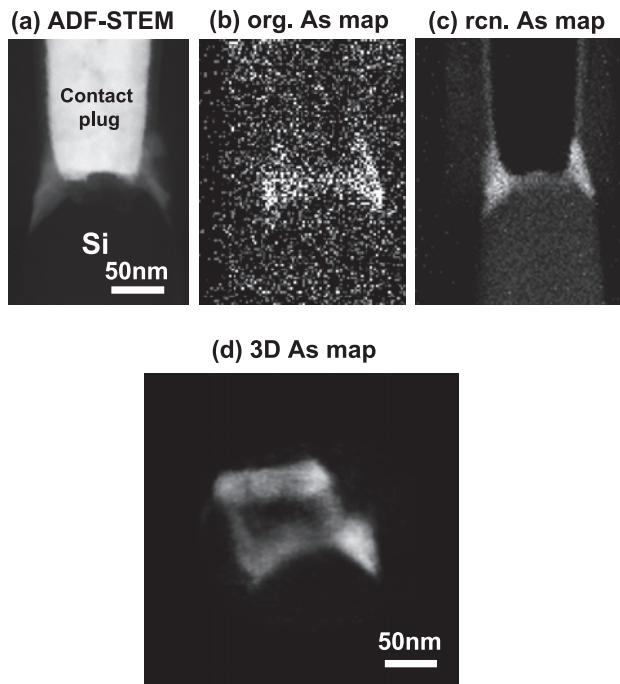


図4 FIBで作製した半導体デバイス中のWプラグ部のADF-STEM像 (a)。測定したX線SIから抽出したAs分布：(b) 通常時、(c) MSAノイズ軽減後および (d) MSAノイズ軽減後のトモグラフィシリーズから再構築した3D分布¹³⁾ (Elsevierの再掲載許可を得た)。

detectable mass) も改善されたことで、初めて可能となった。収差補正器を備えていない従来の装置では、仮にMSA法を併用したとしても、Zrの粒界偏析は検出できなかったに違いない。

Zr偏析の解析から評価した空間分解能および検出感度は、収差補正器を備えた装置を用いればX線分析でも原子カラムマッピングが可能となることを示唆している。図7は、奥西らによって試みられたSrTiO₃のX線原子カラムマッピングの結果を示したものである。原子分解能を得るにはプローブ電流を制限する必要があるため、検出できるX線信号量は極端に限られてしまう。しかし、マップをSI法で測定し、上述のMSAを適用することで、検出感度は改善できる。図7の結果は、MSAノイズ軽減を行っており、特にSrおよびTiマップの強度はそれぞれ対応する原子カラム位置で増加している。RGBカラーでオーバーレイ (d) すれば、各元素の分布はそれぞれの原子カラム位置に対応していることが分かる。ADF-STEM結像法やEELS法などと比べて、検出効率が極端に劣るX線分析でさえも、最新のハードウェアと最適化された解析手法を組み合わせることで、原子分解能のX線マップが測定できるのである。

5. 終わりに

本稿では、筆者の最近の研究を中心に、薄膜試料のX線分析の最前線を紹介させていただいた。X線分析の究極のゴールは、物質中に局在化した数個 (あるいは1個!) の原

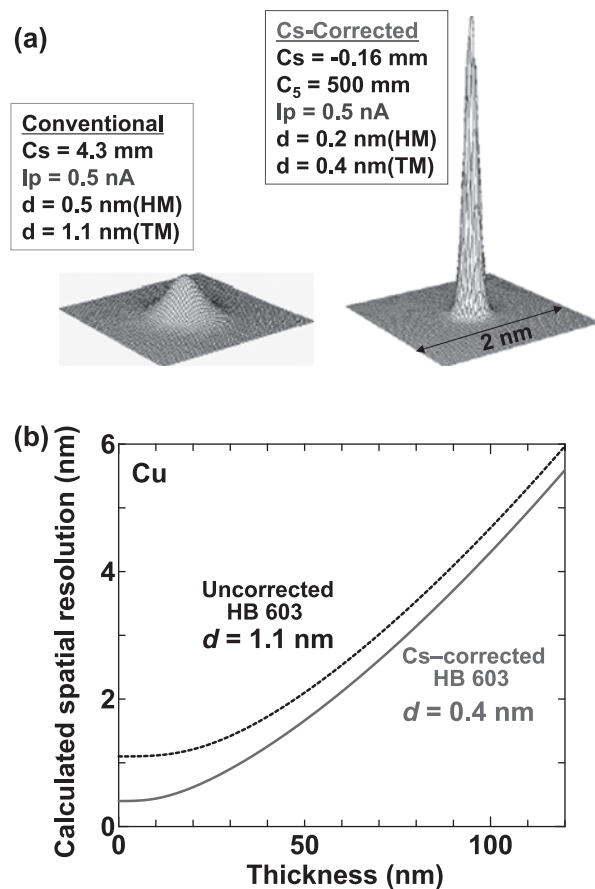


図5 収差補正前後での (a) プローブ径および (b) 空間分解能の比¹⁹⁾ (Cambridge Journalsの再掲載許可を得た)。

子の特定、そしてその数の定量分析を行うことである。図7に示した原子カラムX線マップは、その域に限りなく近づいているといえよう。

本稿で紹介した新しい手法や技術は、依然として開発途上のものである。特に、収差補正技術に関しては、筆者が以前関与していたアメリカのTEAMプロジェクト²¹⁾などのいくつかの大型プロジェクトの元で、更なる開発が進行している。これら大型プロジェクト以外でも、収差補正器装置は、さまざまな大学や研究機関に非常に早い勢いで導入されている。これら装置の発展に呼応して、EELS分析の分野はもとよりX線分析でもより活発な開発や応用が期待される。

謝 辞

本研究の一部は、米国 National Science Foundation (DMR-0804528) および Bechtel Bettis Laboratories の研究補助金を受けて実施したものである。図4に示したX線トモグラフィ分析は矢口紀恵博士 (日立ハイテクノロジーズ) との共同研究によるものである。また、図7に示したSrTiO₃の原子カラムX線マップは、奥西栄治博士 (日本電子) によって提供された。謝意を表す。なお、本稿中の図1と2はWiley-Blackwellの再掲載許可を、図4は (Elsevierの再掲載許可を、および図5と6は Cambridge Journalsの再掲載許可

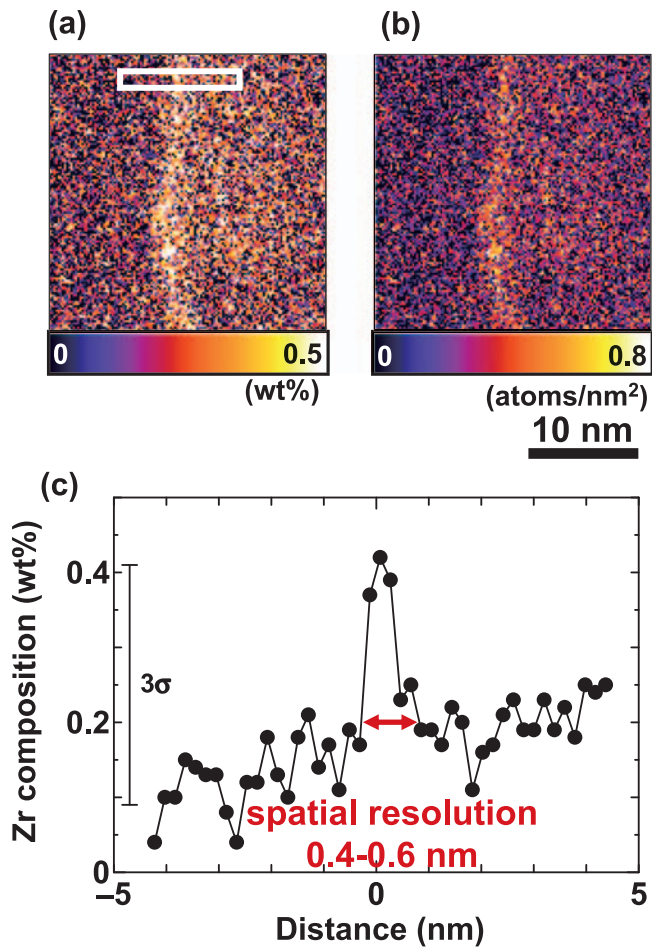


図6 収差補正 HB603 によって測定した Ni 基耐熱合金中の Zr 粒界偏析マップのまとめ: (a) Zr 濃度マップ, (b) Zr 偏析量マップおよび (c) マップから抽出した Zr 濃度プロファイル¹⁹⁾ (Cambridge Journals の再掲載許可を得た)。

を得た。最後に、本研究を遂行するに当たり、David Williams 教授 (現 U. Alabama Huntsville), Christopher Kiely 教授 (Lehigh U.) および David Ackland 氏 (Lehigh U.) の協力を得た。敬意を表する。

文 献

- 1) Nellist, P.D., Chisholm, M.F., Dellby, N., Krivanek, O.L., Murfitt, M.F., Szilagyi, Z.S., Lupini, A.R., Borisevich, A., Sides Jr, W.H. and Pennycook, S.J.: *Science*, **305**, 1741 (2004)
- 2) Sawada, H., Hosokawa, F., Kaneyama, T., Ishizawa, T., Terao, M., Kawazoe, M., Sannomiya, T., Tomita, T., Kondo, Y., Tanaka, T., Oshima, Y., Tanishiro, Y., Yamamoto, N. and Takayanag, K.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L568-L570 (2007)
- 3) Kisielowski, C., Freitag, B., Bischoff, M., Lazar, H.L.S., Knippels, G., Tiemeijer, P., Stam, M., von Harrach, S., Stekelenburg, M., Haider, M., Müller, H., Hartel, P., Kabius, B., Miller, D., Petrov, I., Olson, E., Donchev, T., Kenik, E.A., Lupini, A.R., Bentley, J., Pennycook, S.J. Minor, A.M., Schmid, A.K., Duden, T., Radmilovic, V., Ramasse, Q., Erni, R., Watanabe, M., Stach, E., Denes, P. and Dahmen, U.: *Microsc. Microanal.*, **14**, 454-477 (2008)
- 4) Williams, D.B., Papworth, A.J. and Watanabe, M.: *J. Electron Microsc.*, **51**, Suppl. S113-S126 (2002)

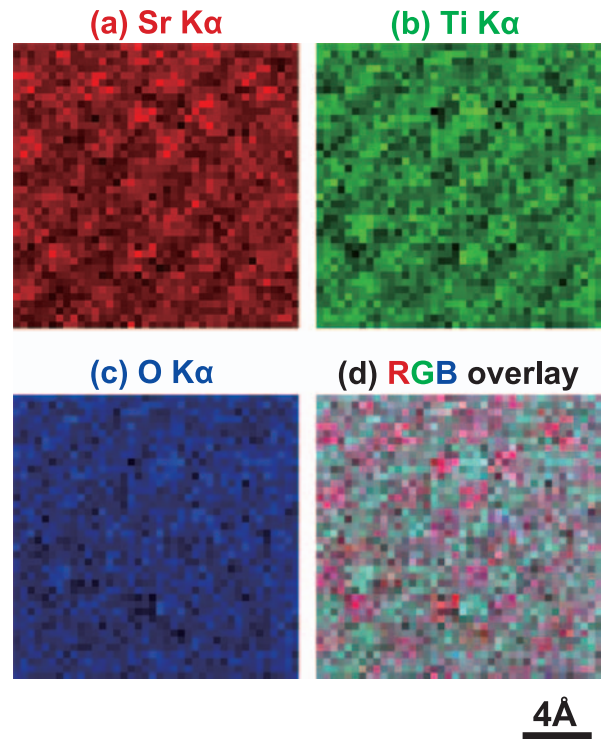


図7 収差補正 JEM-2100F によって測定した SrTiO₃ の原子カラムマップ; (a) Sr, (b) Ti, (c) O および (d) カラーオーバーレイマップ (データは日本電子奥西榮治氏により提供)。

- 5) Cliff, G. and Lorimer, G.W.: *J. Microsc.*, **103**, 203-207 (1975)
- 6) Watanabe, M., Horita, Z. and Nemoto, M.: *Ultramicrosc.*, **65**, 187-198 (1996)
- 7) Watanabe, M. and Williams, D.B.: *Z. Metallk.*, **94**, 307-316 (2003)
- 8) Watanabe, M. and Williams, D.B.: *J. Microsc.*, **221**, 89-109 (2006)
- 9) Jeanguillaume, C. and Colliex, C.: *Ultramicrosc.*, **28**, 252-257 (1989)
- 10) Hunt, J.A. and Williams, D.B.: *Ultramicrosc.*, **38**, 47-73 (1991)
- 11) Kotula, P.G., Keenan, M.R. and Michael, J.R.: *Microsc. Microanal.*, **9**, 1-17 (2003)
- 12) Watanabe, M., Williams, D.B. and Burke, M.G.: *Proc. Inter. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2005—Vol. 2*, The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, pp. 431-442 (2005)
- 13) Yaguchi, T., Konno, M., Kamino, T. and Watanabe, M.: *Ultramicrosc.*, **108**, 1603-1615 (2008)
- 14) <http://www.hremresearch.com/Eng/plugin/MSAEng.html>
- 15) Krivanek, O.L., Dellby, N. and Lupini, A.R.: *Ultramicrosc.*, **78**, 1-11 (1999)
- 16) <http://www.nion.com/news.html>
- 17) <http://www.ceos-gmbh.de/>
- 18) Varela, M., Lupini, A.R., van Benthem, K., Borisevich, A.Y., Chisholm, M.F., Shibata, N., Abe, E. and Pennycook, S.J.: *Annu. Rev. Mater. Res.*, **35**, 539-569 (2005)
- 19) Watanabe, M., Ackland, D.W., Burrows, A., Kiely, C.J., Williams, D.B., Krivanek, O.L., Dellby, N., Murfitt, M.F. and Szilagyi, Z.: *Microsc. Microanal.*, **12**, 515-526 (2003)
- 20) Watanabe, M., Ackland, D.W., Kiely, C.J., Williams, D.B., Kanno, M., Hynes, R. and Sawada, H.: *JEOL News*, **41**, 1-6 (2006)
- 21) <http://ncem.lbl.gov/TEAM-project/index.html>