

エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) を用いた軽元素ナノ材料のイメージング評価技術 —走査型電子顕微鏡 (SEM) 中での元素組成分析を高空間分解能で実現—



中島 秀朗
Nakajima Hideaki



森本 崇宏
Morimoto Takahiro



小橋 和文
Kobashi Kazufumi



岡崎 俊也
Okazaki Toshiya

1 はじめに

元素組成分析は、材料開発におけるあらゆる状況で必要となる基盤技術である。近年は急速な技術発展に伴い、材料開発においてその多様化及び高性能化への需要がますます高まり、原子分子レベルでの構造制御や機能創造といった技術革新が求められている。その実現にはナノスケールの構造や形態、組成等とマクロな機能発現についての関係を詳細に明らかにすることが不可欠である。それらの知見に基づいて材料設計や品質評価、更には製品管理や不良解析に至るまで如何に応用できるかが鍵であり、それら各プロセスで元素組成分析は重要な役割を担う。

エネルギー分散型 X 線分光法 (energy dispersive X-ray spectrometry:EDS もしくは EDX)¹⁾ は、元素組成分析の 1 種である。図 1 に計測原理の概略図を示す。EDS では、①基底状態の原子に電子線を照射することで内殻電子が原子外へと励起され、②生成した空孔へと外殻電子が緩和することによって、③特性 X 線が放出される。特性 X 線は、元素によって固有のエネルギーを持つため、そのスペクトルを解析することで試料に含まれる元素の同定やその組成を定量的に評価することができる。またホウ素 (B) からウラン (U) まで広範囲の元素が同時に分析可能であることから、半導体材料や生物試料、鉱物、食品、医薬に至るまで幅広い用途で用いられている。更に近年では検出器の性能向上に伴い、特定箇所の

分析のみならず、“イメージング”として元素組成の空間分布に関する分析も需要が高まっている。

EDS は、主に走査型電子顕微鏡 (SEM) 中あるいは透過型電子顕微鏡 (TEM) 中での用途の 2 種類がある。両者の違いは本文にて詳しく紹介するが、特に SEM-EDS は大面積視野での分析に適しており、また試料形状等の制約も受けないことも大きな特徴である。しかしながら、SEM 中では電子線散乱の影響を受けるため (図 1)、EDS 分析の空間分解能は通常 $1\mu\text{m}$ 程度と大きな制約を受けてしまう。

筆者らは、SEM-EDS 分析の空間分解能を 10 nm 以下にまで大きく改善させることに成功し、それに

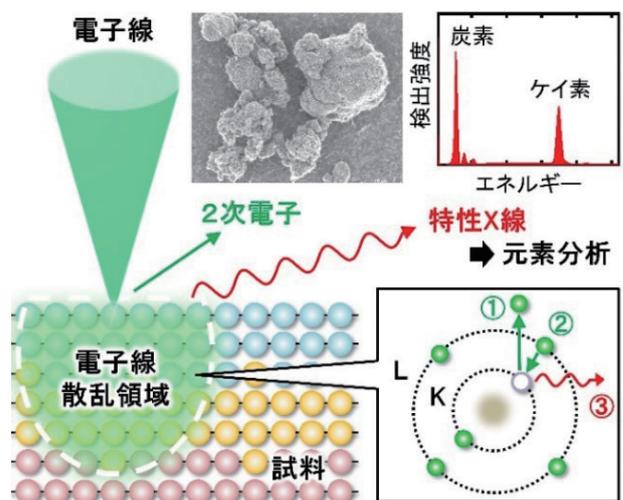


図 1 SEM-EDS での元素組成分析

よりカーボンナノチューブに代表される軽元素ナノ材料の表面状態を高精度にイメージング評価することを可能にした²⁾。本稿では、今回主に扱うカーボンナノチューブ材料について簡単に紹介しながら、その表面化学状態や元素分析手法について言及し、今回開発した高空間分解 SEM-EDS イメージング評価技術について詳しく解説を行う。

2 カーボンナノチューブ (CNT)

カーボンナノチューブ (carbon nanotube: CNT) は、炭素原子のみで構成される筒状の一次元構造であり、単層のものは直径 0.7~数 nm 程度のグラフェンシートを丸めた細長いチューブとして表される (図 2)。CNT は、その優れた電気伝導特性・熱伝導特性・機械的強度及び化学的な安定性から、フレキシブルデバイスや高分子複合材料等様々な分野での活用が大いに期待され、近年では実用例も増えはじめている³⁾。

一般に CNT は、強いファンデルワールス力によってお互いが多数並列に束ねられた形態 (バンドル) を形成している (図 2a)。しかし多くの応用において CNT 本来の特性を引き出すためには、このバンドル構造を水や溶媒中でほどこき (解繊し)、10~数百 nm スケールの細かいネットワークを形成することが求められる。その点で、CNT 表面に官能基を導入する表面修飾が盛んに検討されている。例えば、酸処理によって CNT を酸化させると、CNT 表面に導入されるカルボン酸等の官能基は水への親和性を高め、バンドル構造の解繊を可能にする。図 2 中に示した写真 (CNT 分散液を撮影したもの) から、表面修飾によって CNT が液中で均一に分散していることが分かる。ところがこれらの処理において、CNT 表面の化学構造及び溶媒への可溶性は、官能基の割合によって大きく変化するため、導入される官能基の“空間的”な均一性は CNT 用途開発における高性能化や製品管理への大きな課題となっている。

3 CNT 材料の表面分析

これまで CNT 表面状態に関する均一性は、主に TEM 中での EDS あるいは電子エネルギー損失分光

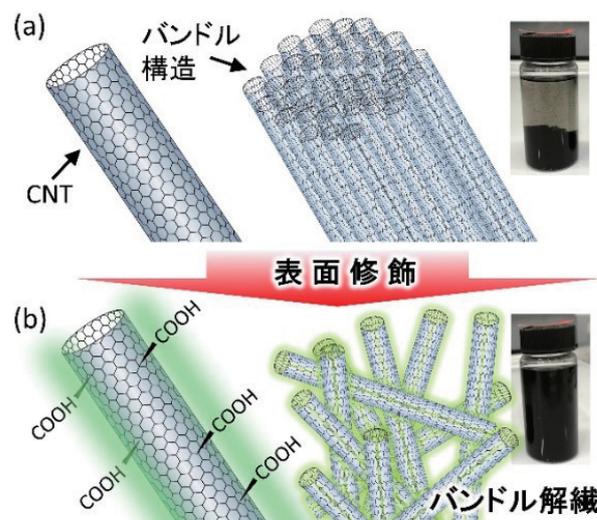


図 2 CNT 材料における (a)バンドル構造の形成と (b)表面修飾によるバンドルの解繊

法 (EELS) を用い、官能基に由来した元素のイメージングによって評価されてきた。TEM 観察では、数百 kV 程度の高い加速電圧を用いて電子線を結像させるため、1 nm 以下の高い空間分解能での元素分析が可能である⁴⁾。しかしながらこれらの手法では、電子線を透過させるために試料を数 nm 程度の厚さまで薄膜化させる必要があり、更に観察視野も数~数十 nm 程度と強く制限してしまう。そのため CNT の表面分析では、孤立した 1 本~数本の CNT にのみフォーカスした観察が必要であり、材料のごく一部しか評価できないことが大きな技術課題であった。

一方 SEM-EDS は、数 μm から数 mm 程度まで大面積視野での評価に適しており、CNT 材料においても触媒残渣や官能基導入量の分析手法として汎用的に用いられている⁵⁾。しかしながら SEM 中での分析では、試料表面へと入射された電子線がエネルギーを失いながら試料内へと侵入するため (非弾性散乱)、その電子散乱によって空間分解能を強く低減してしまう (図 1)。この散乱は一般に軽元素 (C や O) ほど影響が大きい。例えば、入射エネルギー 10 keV における散乱領域は、金 (Au) では約 200 nm であるのに対し、炭素 (C) では 1 μm 程度と 5 倍程度の拡がりになる⁶⁾。非弾性散乱は電子線のエネルギーに比例して生じるため、入射エネルギーを十分下げることによって空間分解能は数 nm 程度にまでに改善する。ところが電子線のエネルギーを下げると、X 線

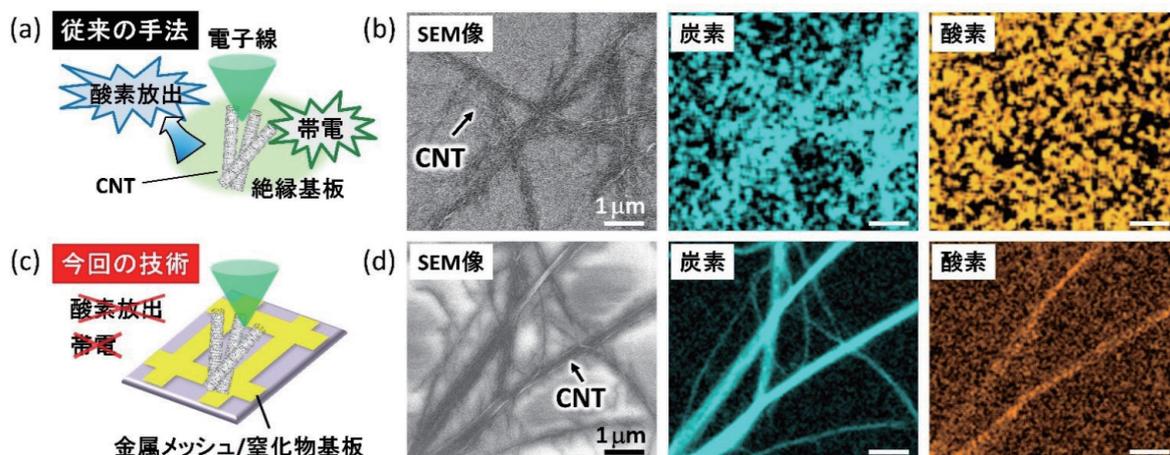


図3 SEM-EDSによる表面修飾CNTの元素イメージング
 (α)・(β) 従来技術でのイメージング、(c)・(d) 今回開発した技術によるイメージング

自体の放出量が低減してしまうため、特に軽元素に対する検出効率の低いEDSではこのトレードオフが技術的な課題であった。以上の理由からSEM-EDS分析における実験的に可能な空間分解能は一般に1 μ m程度であり、CNTのような軽元素ナノ材料の“イメージング”としてはこれまで適切な評価が困難であった。

4 高空間分解SEM-EDS元素イメージング技術の開発²⁾

今回開発したSEM-EDS技術の主なポイントは、軽元素材料から放出されるX線信号を効率良く、かつ安定に計測することである。低加速電圧(3~5kV)での電子線照射時に生成するX線信号を高効率に検出するため、四素子一体型アニュラー型シリコンドリフトEDS検出器を用い、高角度・広範囲でのX線取込みによって検出効率を飛躍的に向上させた。ただし、検出効率のみでは下記の2点の要因から安定したイメージング計測は困難であり、それぞれについての改良を行った。課題となったのは、①帯電現象(チャージアップ)によるイメージングドリフト及び②環境由来の元素放出である(図3(a))。図3(b)に示す実験結果からも帯電現象による画像の乱れ(炭素イメージ)、及び観察に用いる支持基板からの酸素放出(酸素イメージ)の影響が顕著に見られる。今回の技術では、支持基板に対して①メッシュ状の金属パターンを作製することで帯電現象をほぼ完全に抑制し、更に②窒化物基

板を用いることで酸素等の環境元素を十分に抑え込んだ(図3(c))。

図3(d)に今回開発したSEM-EDSによって表面修飾CNTの元素イメージングを行った結果を示す。試料はCNT量産技術の一種であるスーパーグロース法によって合成された単層CNTであり、酸化処理を行うことでCNTの表面にカルボキシル基(-COOH)等の官能基を導入している。表面修飾によってCNT同士の絡み合いがほぐれ、数百nm程度の比較的細かいバンドルがネットワーク状に分散していることが分かる(SEM像)。これらCNTの構造がEDS炭素イメージにて鮮明に再現されている。また酸素元素のイメージにおいてもCNT構造をよく反映しており、表面官能基に由来した元素の空間分布を精度良くイメージングできることが明らかとなった。

今回の技術により、CNT表面の官能基導入量についての均一性を微細なバンドル構造レベルで評価することが可能となった。図4(a)に、EDS分析によって得られた酸素元素の強度(表面官能基)を炭素元素の強度(CNT)で規格化したイメージ(O/C像)を示す。バンドル構造上の特定箇所(1~3)においてO/C比の異なる結果が得られ、表面官能基が不均一に導入されていることが分かる。またこれらO/C比の違いは、SEM像で見られるCNTバンドルの解繊構造(図4(b))と良い相関を示していることが明らかとなった。これは、化学処理が進み官能基導入量の多いCNTほど、溶媒和によって分散が促進され、より解繊したバンドル形状を持つこ

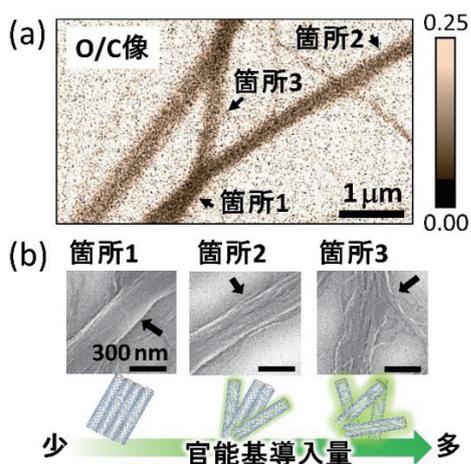


図4 高空間分解SEM-EDSイメージングによるCNT表面官能基の空間分布評価

とを示唆している。これまで経験則に基づいて議論されてきたCNT表面の化学状態と形態的な構造との相関について、実空間にて直接可視化された初めての結果である。

本手法は、EDS分析で頻繁に問題となるイメージドリフトがほぼ完全に抑制されるため、高倍率観察や長時間計測でのイメージ取得に耐性が高く、そのため高い空間分解能での元素分析が可能である。図5(a)に高倍率(100,000倍率)で計測した一例を示す。SEM像で見られる10nm程度の微細なCNTバンドル構造が炭素イメージにて良く現れている。更にEDSはSEM像と遜色ないコントラストで高精度にCNTを再現しており(図5(b)), 10nm以下の高い空間分解能でイメージング評価されていることが明らかとなった。この値は、電子線散乱の理論値¹⁾とも良く一致しており、SEM-EDS分析における理想的な分解能を実現していると言える。以上の結果は、高効率かつ安定性の高いX線信号検出による恩恵であり、従来SEM-EDSでの空間分解能(1 μ m)を大きく改善することに成功した。

5 おわりに：様々な軽元素ナノ材料の新しい評価法として

本稿では、SEM-EDS分析に関する技術解説を行いながら、新たに開発した高空間分解元素イメージング技術について実験結果を踏まえて紹介した。高効率・高安定なX線信号検出により、これまで分析が困難であった軽元素ナノ構造の元素組成がイ

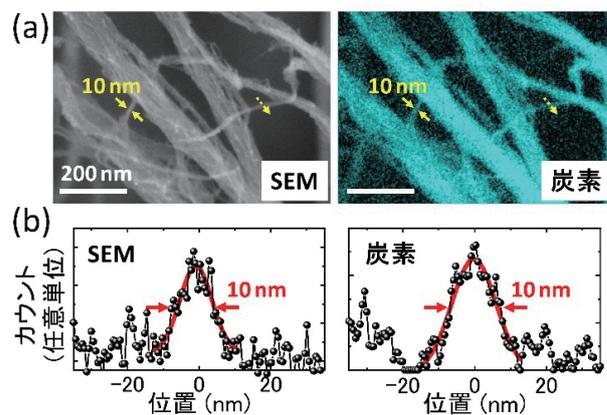


図5 本技術における空間分解能

(a)SEM及び炭素イメージ、(b)ラインプロファイル解析(黄色点線箇所)

メージングとして評価可能である。本技術はCNTのみならず、ナノ粒子やナノワイヤ、あるいはグラフェンのような二次元材料等、様々なナノ材料に対して広く適用が可能な分析手法である。今後は、これら材料の表面状態を可視化する新しい評価ツールとして、研究開発を進めていきたい。

謝辞

本研究は、(国研)産業技術総合研究所ナノチューブ実用化研究センターの周英主任研究員、阿多誠介主任研究員、山田健郎研究チーム長らのご協力を得て共同で実施されたものです。また本研究は、(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)超先端材料超高速開発基盤技術プロジェクト(JPNP16010)、及び文部科学省ナノテクノロジープラットフォームからの助成を受けて実施されたものです。

参考文献

- 1) J.I.Goldstein., *et al.*, "Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis", Springer pp.1-689 (2003)
- 2) H. Nakajima., *et al.*, *Nanoscale*, **11**, 21487-21492 (2019)
- 3) 『2018～2019年版 カーボンナノチューブ市場の現状と将来展望』 矢野経済研究所 1-137 (2018).
- 4) P. Ayala., *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 1843-1885 (2010)
- 5) L. T. M. Hoa., *Diamond Relat. Mater.*, **89**, 43-51 (2008)
- 6) 石谷亮, 『顕微鏡』 **43**, 157-161 (2008)

((国研)産業技術総合研究所 ナノチューブ実用化研究センター)