



展 TENBO 望

キーマテリアルの高分解能顕微状態 分析技術の開発 —電子顕微鏡でのリチウム分析の実現—



寺内 正己

Terauchi Masami

(東北大学 多元物質科学研究所 先端計測開発センター)

1 はじめに

近年の半導体デバイス等の急速な微細化やナノ粒子等を用いた新機能材料の開発段階における評価技術として、顕微鏡技術に基づいた構造・組成評価技術のみならず、デバイス機能に直結する元素の状態分析技術が求められている。物質の機能（物性）は、その物質を構成する原子同士の結合にあずかる結合電子（価電子）のエネルギー状態に強く依存している。したがって、高い空間分解能及びエネルギー分解能での価電子の状態分析技術は、新機能材料開発にとって極めて重要である。価電子状態分析技術としては光電子分光法が汎用技術となっているが、顕微分光技術でないこと及び表面敏感であるために超高真空下での清浄表面を必要とするなどの難点がある。そこで、通常の電子顕微鏡を用いて特定した局所領域の価電子状態分析技術を目指し、十数年前から、バルク敏感（表面敏感でなく）で超高真空を必要としない軟X線発光分光（Soft X-ray Emission Spectroscopy：SXES）を電子顕微鏡に導入する

研究開発を行ってきた¹⁻⁴⁾。

電子顕微鏡での分光分析技術としては、電子エネルギー損失分光法（Electron Energy-Loss Spectroscopy：EELS）が汎用技術となっている。EELSでは、価電子の伝導帯への励起（図1のa）スペクトルから、物質の誘電的性質（バンドギャップエネルギー、バンド間遷移エネルギー、屈折率など）に関する情報を得ることができる。とりわけ、近年のモノクロメーター電子顕微鏡開発の結果、1 nm程度のプローブで0.1 eV程度のエネルギー分解能が実現されており、ナノ粒子の一つひとつから近赤外領域の電子励起の情報が得られるようになってきた^{5,6)}。また、伝導帯の状態密度の情報を与える内殻電子励起（図1のb）スペクトルでは、ナノプローブで得たスペクトルと汎用ソフトでの計算結果との比較から、局所的な電子状態と局所結晶構造の相関に関する研究が広まってきている。このようにEELSでは非常に多くの分光学的情報が得られるが、価電子のエネルギー状態を直接的に測定することはできない。

電子顕微鏡等で元素分析に利用されている蛍

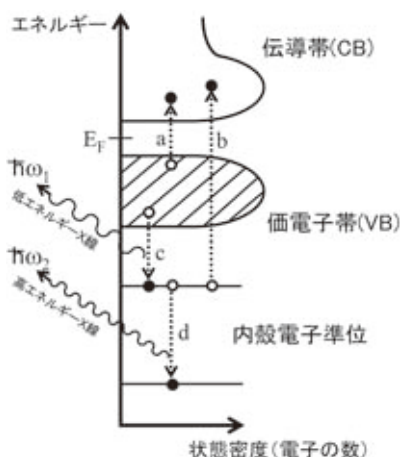


図1 電子状態の模式図と、EELS (a, b) 及び X 線発光 (c, d) にかかわる電子遷移
遷移 c (価電子帯 → 内殻準位) に伴って発生する X 線を高分解能で分光すると、価電子 (結合電子) の電子状態の情報が得られる

光 X 線の内、束縛エネルギーの小さな浅い内殻電子準位へと価電子が遷移する際に放出される X 線 (図 1 の c) を高エネルギー分解能で分光すれば、価電子状態密度に情報が得られる。通常、1 keV 以下のエネルギーであり、軟 X 線領域と呼ばれる。価電子帯のエネルギー広がりが 5~10 eV 程度であることを考えると、1 eV よりも高いエネルギー分解能が必要となる。一方、比較的エネルギーの高い放出 X 線は、ほとんど内殻準位間の電子遷移 (図 1 の d) に起因しており、価電子帯の情報を直接には含んでいない。

価電子の遷移に伴う発光を調べる SXES 技術は、EELS などに比べ検出効率が数桁小さいという欠点はあるものの、物性を支配している価電子のエネルギー状態を直接調べられるというメリットが有る。さらに軟 X 線の平均吸収距離が数十 mm 以上と長いために表面敏感でなく、超高真空を必要としないことや、試料を透過した電子を測定しないために EELS で要求される薄片試料を用意する必要がないなどの、実用面での容易さを有している。実際、H25 年秋より販売が開始された商用機 (日本電子(株)、

SS-94000 SXES) は、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) 用ではなく電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyser : EPMA) 用の分析システムとなっている。また、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) への搭載テストも行われている⁷⁾。

ここでは、電子顕微鏡用 SXES 技術の汎用化を目的とした、(独)科学技術振興機構 (JST) の産学官でのプロジェクト (平成 20~23 年度) で製作した、TEM 用のテスト分光器を使用したデータを中心に紹介する。

2 分析装置の特徴

製作した SXES 装置は、50~3,800 eV の領域を切れ目なくカバーできるように設計されている。このエネルギー領域は、リチウム 2 次電池材料のキーマテリアルであるリチウムの K 発光や遷移金属の L 発光、ソフトマテリアルで重要な炭素や窒素の K 発光、半導体デバイスで鍵となるシリコン K 発光やタングステン等の M 発光、さらには、メモリーデバイス等で重要なカルコゲン元素の L 発光を測定できるように設定されている。すなわち、広い応用ニーズに対応できるように設計されており、それぞれの開発現場においてそれぞれの用目的に応じて利用されることを想定している。現在の商用システムの測定エネルギー範囲は 50~300 eV 程度であるが、高エネルギー側に測定範囲を広げてゆく予定となっている。

装置の分光系は斜入射の平面結像型光学系を採用しており、4つの収差補正型回折格子を用いて上記の 50~3,800 eV をカバーしている。波長分散型分光器であるため、リチウム K 発光 (55 eV) 付近での 0.2 eV からテルルの L 発光 (3.8 keV) での 27 eV まで、エネルギー分解能はおおよそ測定エネルギーに逆比例する。当初の目的としていた 1 eV 以下のエネルギー分解能は、検出器の選択により、X 線エネルギー

500 eV 程度以下であれば実現できる。この分解能は、汎用のエネルギー分散型元素分析装置に比べ1~2桁高いエネルギー分解能となっており、これにより電子顕微鏡での価電子状態分析を可能としている。

この分光装置で採用している斜入射分光系の検出立体角は小さいものの、その反面、わずかな隙間から X 線を取り出すことが可能なため、電子顕微鏡との組み合わせが可能となった。また、検出立体角が小さいために TEM での実験で十分な S/N を得るのに数十分の時間を要するが、プローブ電流の大きな EPMA や SEM などでは、1 分以内にスペクトル取得が可能となる。このことから、EPMA では高エネルギー分解能なスペクトルマップ分析が可能となっている。

図 2 (a) は、今回製作した軟 X 線分光器を装着した汎用透過型電子顕微鏡 JEM2010 の外観写真である。この分光器は、X 線集光ミラー、収差方正型回折格子ユニットと検出器から構成されている。テスト目的の装置であるため、異なる仕様の 2 つの検出器を搭載している。図の上側の検出器は、CsI コート (増感材) したマルチチャンネル検出器 (MCP) と汎用 CCD カメラを光学レンズで組み合わせたものである。下側の検出器は、軟 X 線を直接検出できる背面照射型 CCD である。画素の大きな検出器 (MCP) は、大きなエネルギー分散が得られる 200 eV 程度以下の低エネルギー領域に使用し、画素の細かな検出器 (背面照射型 CCD) は、エネルギー分散の小さな高いエネルギー領域に使用している。図 2 (b) に、リチウム K 発光の測定に用いる回折格子 (JS50XL) の光学セットアップの模式図を示す。同じ分光系を有する装置を EPMA に搭載し、その性能も確認できている⁸⁾。

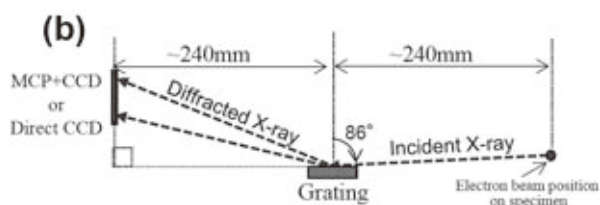
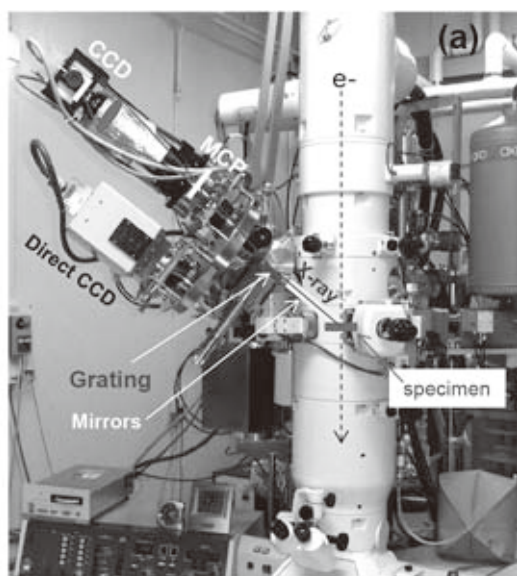


図 2 (a) 汎用透過型電子顕微鏡 JEM2010 に搭載した、試作の広帯域軟 X 線発光分光装置

上側の検出器は MCP と汎用 CCD を組み合わせたもので、低エネルギー領域用である。下側の検出器は、軟 X 線を直接検出できる背面照射型 CCD であり、主に高エネルギー領域の測定に使用

(b) リチウム K 発光測定で使用した回折格子の光学配置 50~200 eV のエネルギー範囲をカバーする

3 リチウム K 発光の測定⁴⁾

図 3 に、金属リチウムから測定したリチウム K 発光 (価電子帯: 2s → K 殻: 1s) スペクトルを示す。下のスペクトルは清浄な金属リチウムからの測定であるが、上のスペクトルは表面が酸化された金属リチウム (装置への導入の際に酸化) からの測定である。リチウムの価電子は 2s 電子なので、価電子帯 → K 殻の遷移は 2s → 1s となる。これは、発光過程の条件である双極子遷移 (s → p, p → s, d は許され

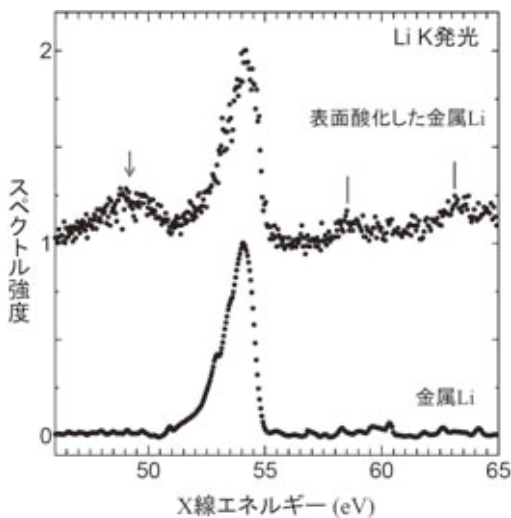


図3 金属LiのLi-K発光(価電子帯→K殻)スペクトル

下のスペクトルは清浄な金属リチウムからの測定であり、上のスペクトルは表面が酸化された金属リチウム(装置への導入の際に酸化)からの測定である

るが $s \rightarrow s$ は禁制遷移)に反しているように見える。確かに、リチウム原子の場合はこの議論が成り立つ。しかし、固体(金属)リチウムでは、価電子がエネルギーバンドを形成して s 対称性ではない p や d などの対称性も混じるためにリチウムK発光が観測できており、固体効果と言える。

金属リチウム(下)のスペクトル強度分布が非対称なのは、固体を形成している価電子のエネルギー分布(バンド構造)の非対称性を反映している。金属リチウムと同じ位置に観測されているスペクトル強度は、酸化膜の下にある金属リチウムからの発光である。表面の酸化リチウムからの発光は、価電子帯からの発光(矢印)と伝導帯へ励起された内殻電子の緩和に伴う発光(縦線)である。一見して、このスペクトルのS/Nが酸化していない金属リチウムのスペクトル(下)のS/Nよりも悪いことが分かる。これは、酸化リチウムでは、リチウムの価電子(2s電子1個)が酸素に取られてほぼ Li^+ となっているため、発光の原因となる遷移すべ

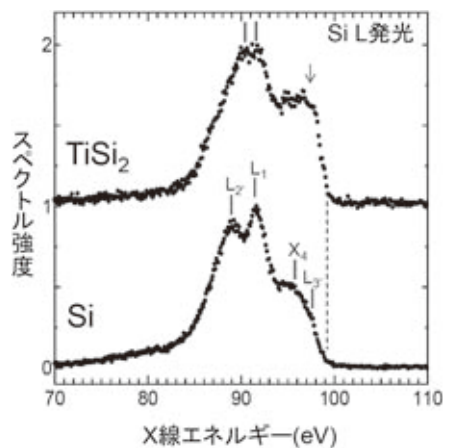


図4 Si(半導体)及びTiSi₂(金属)のSi-L発光(価電子→L殻)スペクトル

価電子帯の $s+d$ 対称性部分状態密度に対応。Siのスペクトル構造のラベル L_2 , L_1 , X_4 , L_3 は、エネルギーバンド図中の特定波数の状態に対応する。TiSi₂では価電子帯上部の状態密度が単結晶Siよりも大きくなっている。これは、Ti-3dとSi-2pの混成にともなう d 対称成分が原因とされている

き価電子がほとんどないことを反映している。

以上のように、スペクトル強度やその強度分布に価電子状態が反映される。このように、 Li^+ となっている状態ではリチウムK発光強度は小さいため測定は簡単ではないが、照射電流量の大きいEPMAを用い、49 eV付近の強度に注目してスペクトルマッピングを行うことでリチウムの状態マッピング分析が可能となる⁹⁾。

4 シリコンL発光の測定¹⁰⁾

図4に、Si及びTiSi₂から測定したSi-L発光(価電子帯: $3s \rightarrow L$ 殻: $2p$)スペクトルを示す。Siは、 sp^3 混成軌道からなる共有結合物質である。したがって、Siからのスペクトルは、価電子帯の s 対称成分の状態密度分布を示していると考えられる。その結果、価電子帯の下部に大きな状態密度が観測される。スペクトル中に縦線で L_2 , L_1 , X_4 , L_3 と特定した構造は、単結晶Siのバンド構造を特徴づける波数空間での特殊点に対応する記号である。

TiSi₂は、半導体デバイス、フィールドエミッター、そして、近年ではメモリーデバイスやエネルギーストレージ分野での利用も注目されている材料である。Si-L発光スペクトルの幅(価電子帯の幅)は、Si単結晶とほぼ同じである。一方、強度分布としては、矢印で示した価電子帯上部の強度がSiに比べて明らかに大きくなっている。金属シリサイドの系統的实验と理論計算との比較より、Tiの3d軌道との相互作用に基づく、Siサイトのd対称性成分と報告されている。

2つのスペクトルの右端に縦の点線で示したのは、価電子帯の上端の位置である。2つの物質でほぼ同じ位置である。半導体であるSiと金属であるTiSi₂では価電子帯上端の位置の相対的位置は、 $\Delta E_B - E_g/2$ で評価できる。ここで、 ΔE_B は、単結晶SiのL殻準位の束縛エネルギーを基準としたときのTiSi₂のSi-Lの束縛エネルギーの変化(化学シフト)であり、0.5 eVと報告されている。 E_g は単結晶シリコンのバンドギャップエネルギー1.2 eVである。よって、 $\Delta E_B - E_g/2$ は-0.1 eVとなる。実験精度の範囲内で、SiとTiSi₂の価電子帯上端位置は同じとみなすことができ、実験結果とも矛盾しない。

5 ボロンK発光の測定¹⁰⁾

図5に、CaB₆(半導体)とLaB₆(金属)のB-K発光(価電子帯:2p → K殻:1s)スペクトルを示す。2つの物質の構造を図中に示す。どちらも、八面体B₆クラスターの中に、CaやLaが挿入された構造である。Ca、Laは価電子をB₆クラスターネットワークに与え、イオン化していると考えられている。価電子帯は、ボロンの2s、2p軌道から形成されている。K発光スペクトル強度分布は価電子帯のp対称性成分を反映するため、価電子帯の上部で強度が大きくなっている。これは、図4に示したs対称性を反映するL発光強度分布と異なる点である。

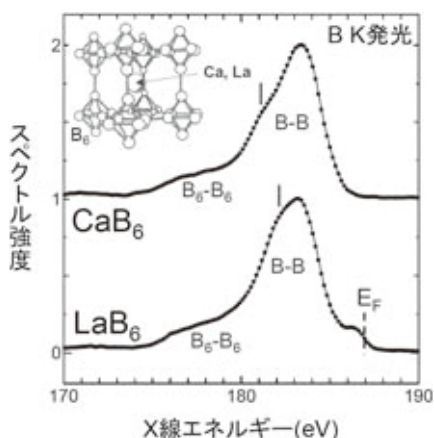


図5 CaB₆(半導体)及びLaB₆(金属)のB-K発光(価電子帯 → K殻)スペクトル
価電子帯のp対称成分に対応。大きなピーク強度は、B₆クラスター内のB原子間の結合軌道に対応する。LaB₆では、価電子帯上端にフェルミ端が観測できている。ここでのエネルギー分解能は0.4 eVである

それぞれのスペクトルのメインのピークは、B₆クラスターを形成するB原子間の結合軌道に由来する。縦線で示した肩状構造の位置が異なるのは、CaB₆とLaB₆におけるB₆クラスター内の原子間距離の違いに起因しているものと思われる。価電子帯の下部は、B₆クラスター間の結合軌道に起因している。

2つのスペクトルでの最も大きな違いは、価電子帯上端にある。CaとLaは、それぞれ2個、3個の価電子をB₆クラスターネットワークへ与える。一方、B₆ネットワークは、その結合軌道を電子で満たすのに2個足りないことが知られている。その結果、CaB₆では価電子帯が満たされた半導体となり、LaB₆では伝導帯に電子が存在する金属となる。LaB₆の価電子帯上端にフェルミエッジが観測されている。このフェルミ準位は、B-2p軌道とLa-5d軌道との混成状態に位置している。フェルミエッジのエネルギー幅から評価したエネルギー分解能は0.4 eVであった。

6 まとめ

これまでの透過型電子顕微鏡用に研究開発してきた軟X線発光分光装置を改良し、TEMだけでなくEPMA/SEMに搭載可能なより広い分光領域を有する軟X線発光分析システムの開発を行った。電子顕微鏡で組成や結晶性を評価した領域から、価電子のエネルギー状態を調べることが可能とするこの分析システムが、新機能材料や新素材開発現場での評価技術として新たな情報を提供し、物質開発に貢献できることを期待している。ここでは紹介しきれなかった測定例等は参考文献11)を参照されたい。

【謝辞】

装置の作製に際し、技術的な支援をいただいた東北大学多元物質科学研究所の技術室スタッフに感謝します。この汎用装置開発は、(独)科学技術振興機構の産学共同シーズイノベーション化事業(育成ステージ:平成20年度-平成23年度)において、「ナノスケール軟X線発光分析システムの開発」として日本電子(株)、東北大学、(株)島津製作所、日本原子力研究開発機構の産学官連携で行われた。また、金属リチ

ウムの測定に関しては、科学研究費補助金の特定領域研究(課題番号19051002)から一部支援をいただいた。

参考文献

- 1) Terauchi, M., *et al.*, *Journal of Electron Microscopy*, **50**, 101-104 (2001)
- 2) Terauchi, M., *et al.*, *Journal of Electron Microscopy*, **59**, 251-261 (2010)
- 3) 寺内正己, 顕微鏡, **46**, 105-110 (2011)
- 4) Terauchi, M., *et al.*, *Journal of Electron Microscopy*, **61**, 1-8 (2012)
- 5) Sato, Y., *et al.*, *Ultramicroscopy*, **111**, 1381-1387 (2011)
- 6) Sato, Y., *et al.*, *Diamond and Related Materials*, **25**, 40-44 (2012)
- 7) Terauchi, M., *et al.*, *Microscopy and Microanalysis*, doi:10.1017/S1431927614000439 (2014)
- 8) Takakashi, H., *et al.*, *Microscopy & Microanalysis*, **16**(supple.2), 34-35 (2010)
- 9) Takakashi, H., *et al.*, *JAEA-Conf*, **2013-001**, 13-15 (2013)
- 10) Terauchi, M., *et al.*, *JEOL News*, **47**, 23-28 (2012)
- 11) Terauchi, M. in "Transmission Electron Microscopy Characterization of Nanomaterials", ed. CSSR Kumar (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg), 287-331 (2014)