

400 kV 高分解能分析電子顕微鏡の材料研究への応用^{*1}下村 順一^{*2} 綿引 純雄^{*3} 清水 真人^{*4}

Application of a 400 kV High-Resolution Analytical Electron Microscope to Materials Research

Jun-ichi Shimomura, Sumio Watahiki, Masato Shimizu

1 緒 言

鉄鋼，セラミックス，半導体，磁性材料の機械的，電磁氣的，光学的性質の向上のためには，材料の組織制御が重要となる。従来から材料の組織の調査には分析電子顕微鏡は有力な武器であり，格子欠陥の観察，微小領域の分析において有用なデータを提供してきた。

しかし材料本来の特性を極限にまで向上させるためには，原子オーダーでの組織制御が必要であり，分解能および軽元素の分析能力の点で，従来の電子顕微鏡では対処不可能となってきた。優れた分解能と分析能力を兼ね備えた装置により材料の原子の配列，格子欠陥を調べ，また同時に元素の種類，濃度を知り，その知見を製造工程へフィードバックすることが今重要となっている。当社では上記の要請に対応できる 400 kV 高分解能分析電子顕微鏡を導入した。

本報では本機の特徴およびこれにより得られた実験結果を紹介する。

2 本機の特徴

本機は優れた分解能と種々の分析機能を具備しており，原子の配列を直接観察し，同時に微小領域の分析を行える。分析電子顕微鏡で高分解能像を得るには，加速電圧を上げ分解能に及ぼす対物レンズの球面収差項を小さくする必要があり，加速電圧は通常の電子顕微鏡よりも高い 400 kV が採用されている。400 kV 電子顕微鏡は，対物レンズのポールピースの設計上の制約から高分解能 (0.19 nm) を指向したタイプと，分析機能を重視したタイプ (分解能: 0.25 nm) に大別される。本機では特別仕様の対物レンズポールピースの採用により，高分解能 (0.22 nm) と分析機能を兼ね備えた装置とした。また 400 kV の加速電圧では，(1) 電子線の透過能が増すため，より厚い試料での観察が可能で，表面の影響が少なくバルクに近い状態での転位等の格子欠陥像を得ることができ，さらに (2) X線分析装置，電子線速度分析装置で元素分析を行う場合，バックグラウンドが低くなり，S-N 比の高いスペクトルが得られる¹⁾。

装置の外観を Photo 1 に，仕様を Table 1 に示す。これにより以下の測定，解析が可能である。

(1) 高い分解能により，金属を含む多くの結晶材料において原子

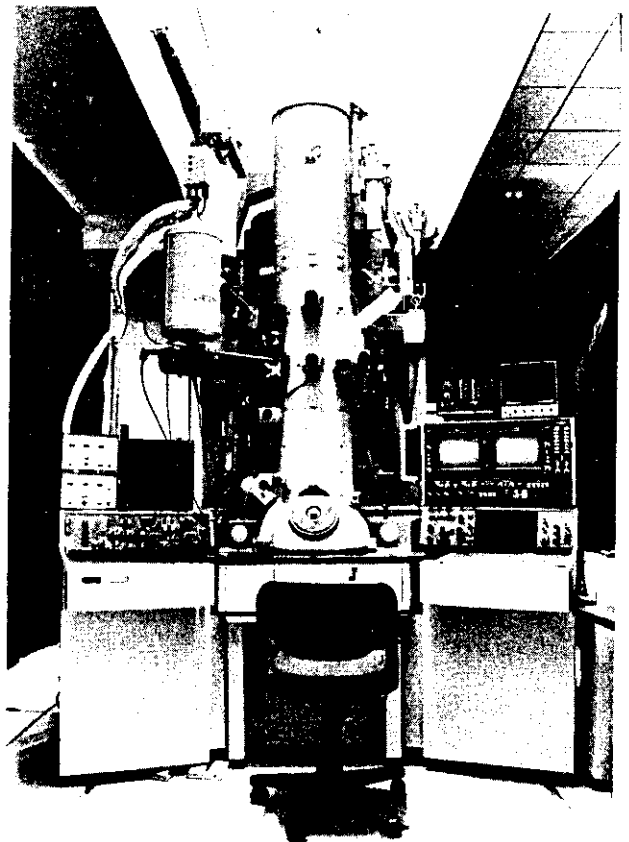


Photo 1 Appearance of 400 kV high resolution analytical electron microscope

像の撮影が可能である。

- (2) 付属の画像解析装置で原子像コントラストを計算でき，撮影した電子顕微鏡像との比較により原子の位置を決定できる。
- (3) 通常型および UTW 型のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX)，電子線速度分析装置 (EELS) の組合わせにより Li~U までの元素を感度よく分析できる。
- (4) 反射電子回折像，反射電子像により，表面の原子配列を決定できる。
- (5) 収速電子線回折により，電子顕微鏡像の解釈に必要な試料厚

*1 平成元年 1 月 13 日原稿受付

*2 技術研究本部 計測・物性研究センター 主任研究員

*3 技術研究本部 計測・物性研究センター 主任研究員

*4 技術研究本部 計測・物性研究センター 主任研究員・工博

Table 1 Specifications of 400 kV high resolution analytical electron microscope

Accelerating voltage (kV)	400
Resolution (nm)	0.14 (TEM lattice image) 0.22 (TEM point resolution) 1.0 (STEM image) 2.0 (SEM image)
Element analysis	Na~U (Conventional EDX) C~U (UTW-type EDX) Li~U (EELS)
Area of electron diffraction (nm)	5
Other faculties	Analysis of atomic image Convergent beam electron diffraction Electron channeling pattern Reflective electron diffraction Reflective electron image

み, 加速電圧, 転位のバーガスベクトルを決定できる。

- (6) 電子チャネルパターンにより結晶の方位, 表面歪みの測定が可能である。

3 測定例

3.1 シリコンウエハーの高分解能像

シリコンウエハー中に析出する SiO_x は, 電気的特性を劣化させ, 熱処理工程で積層欠陥発生核となるため厳密に制御する必要がある。したがって高分解能像による状態解析が不可欠である。Photo 2 に, $[001]$ 方向から撮影したシリコンウエハーの格子像を示す。面間隔 0.192 nm の互いに直交する (220) , $(\bar{2}20)$ 面を示す格子縞が

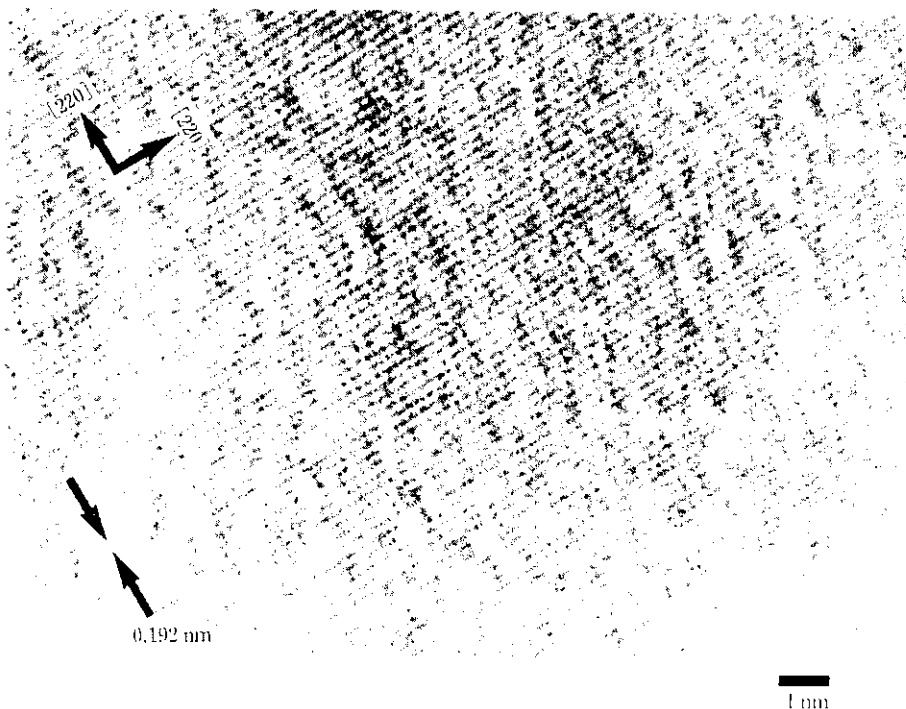


Photo 2 Lattice image of a silicon wafer

明瞭にみとめられる。格子縞の消失, 曲がりがないことから, この視野には析出物は存在しないことがわかる。

Photo 3 に 800°C で 8 h の熱処理により SiO_x を析出させたシリコンウエハーの $[001]$ 方向からの電子顕微鏡像および像中の矢印位置からの X 線の UTW-EDX による元素分析例を示す。1, 2 で示す黒い模様は, このなかにそれぞれ $[100]$ 方向, $[010]$ 方向に長い白い筋が観察される。白い筋は析出物, 周囲の黒い模様は析出物による母相の歪みによると考えられる。軽元素の分析も可能な UTW-EDX による白い筋位置からの X 線スペクトルでは O の K 線が明瞭にみとめられる。 800°C 程度の低温熱処理により発生するシリコン中の酸素析出物は, 面が (100) , 周囲が $[110]$ 方向をなす板状であるといわれている²⁾。この析出物を $[001]$ 方向へ投影すれば, $[100]$, $[010]$ 方向に長い筋に見えるわけで, これは電子顕微鏡像及び EDX 測定結果とよく一致する。したがって, この白い筋は微細な SiO_x 析出物によると判断される。

このような微細析出物の観察, 同定は, 高分解観察と分析装置の組み合わせにより可能となった。

3.2 Nd 磁石の高分解能像

永久磁石材料として Sm-Co 磁石にかわり Nd 磁石 ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) が注目されている。この磁石では, 主相以外にも第 2 相も磁気特性に大きく影響し, また粒界の制御が耐食性を向上させるうえで重要である。Photo 4 に主相(斜方晶)-第 2 相の境界の格子像を示す。電子線は主相の $[\bar{1}10]$ 方向から入射しており (001) , (110) , $(\bar{1}\bar{1}1)$ 格子面に対応する格子縞が認められる。また第 2 相にも格子縞が観察される。電子回折図形から, 第 2 相は Nd-rich phase (面心立方構造, 格子定数 $=0.52 \text{ nm}^3$) であり, 格子縞は (111) 面を表すと同定された。相境界は矢印で示すが, 母相と第 2 相の格子縞が相境界で接続している。この観察結果から母相-第 2 相の境界には第 3 の相が存在していないことを示している。通常の電子顕微鏡像では, 相境界の極く薄い第 3 相の有無を判定することはできないが, 母相, 第 2 相と同時に格子縞が形成される回折条件で高分解能像を撮影することにより, 相境界の微細構造に関する知見がえられる。

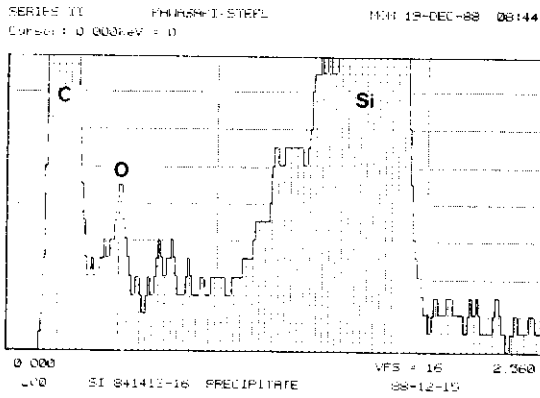
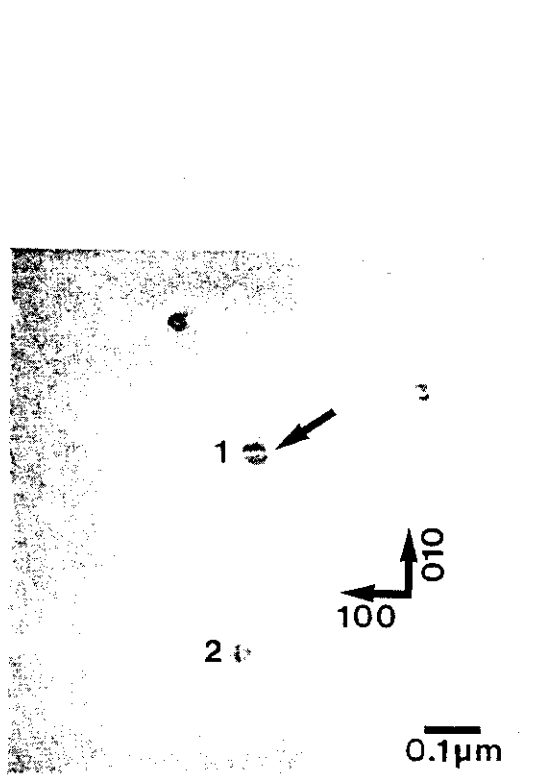


Photo 3 Fine oxygen precipitates (above) and EDX spectrum from the precipitate indicated by the arrow (below) in the silicon wafer after annealing at 800°C for 8 h

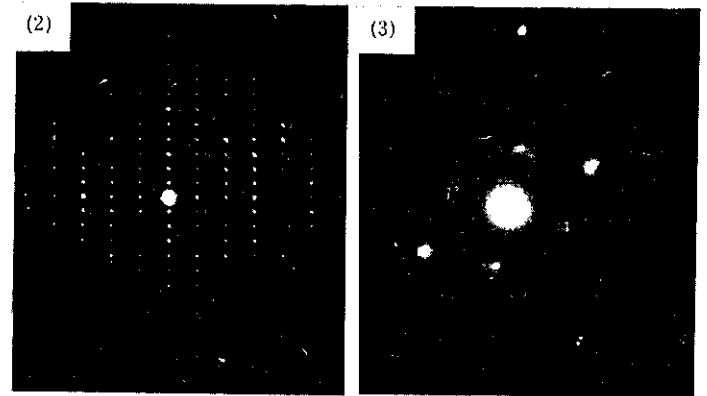
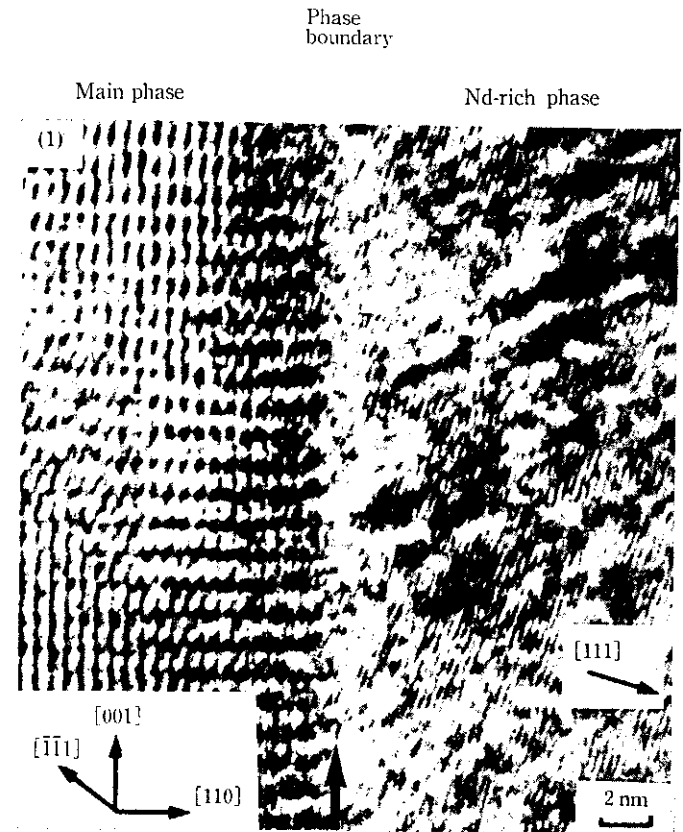


Photo 4 Lattice image of the boundary between the main phase and the Nd-rich phase in the neodymium magnetic material (1) and electron diffraction patterns from the main phase (2) and the Nd-rich phase (3)

参考文献

- 1) Y. Bando, Y. Matsui, Y. Uemura, T. Oikawa, S. Suzuki, T. Honda, and Y. Harada: *Ultramicroscopy*, 18 (1985), 117
- 2) K. Wada, H. Takaoka, N. Inoue, and K. Kohra: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 18 (1979) 8, 1629
- 3) T. Sagawa, S. Fujimura, H. Yamamoto, Y. Matsuura, and K. Hiraga: *IEEE Trans Magnetics, Mag-20* (1984) 5, 1584