

Cs 補正 STEM, ULV-SEM, FE-EPMA を用いた 高機能性材料の界面構造解析

Micro Beam Analysis of Interface in Advanced Material Using Cs-Corrected STEM, ULV-SEM, and FE-EPMA

猪瀬 明 INOSE Akira JEE テクノリサーチ ソリューション本部 (川崎) ナノ材料評価センター主査 (課長)
北原 保子 KITAHARA Yasuko JEE テクノリサーチ ソリューション本部 (川崎) ナノ材料評価センター主査 (副部長)
池本 祥 IKEMOTO Sachi JEE テクノリサーチ ソリューション本部 (川崎) ナノ材料評価センター主査 (係長)
橋本 哲 HASHIMOTO Satoshi JEE テクノリサーチ 営業本部兼ソリューション本部 (川崎) 主査 (部長)・博士 (工学)

要旨

各種高機能材料の物性は表面・界面構造などのナノメートルスケール構造に由来するものの、マクロな平均構造も制御されている。構造解析技術としても、ナノメートルスケールの微細構造からマクロな平均構造を評価することが要求される。JFE テクノリサーチで行なってきたこのような構造解析の例として、球面収差補正走査透過電子顕微鏡 (Cs 補正 STEM)、極低加速電圧走査電子顕微鏡 (ULV-SEM)、電界放出型電子線マイクロアナリシス (FE-EPMA) を用いたネオジム磁石の粒界構造、電子材料の多層薄膜界面、貴金属微粒子触媒の構造解析結果を示す。

Abstract:

Characteristic properties in advance materials originate from interface or surface nanoscopic structures, and macroscopic structures are also controlled for their stable production. Various micro-beam analysis techniques, which cover from the atomic scale to the macroscopic scale, are required for detailed studies. Such analyses using spherical aberration corrected scanning transmission electron microscope (Cs-corrected STEM), ultra-low voltage scanning electron microscope (ULV-SEM), and field emission-electron probe micro-analyser (FE-EPMA) are applied to characterize neodymium magnets, electronic materials such as power devices, and noble metal fine particle catalysts.

1. はじめに

構造材料か機能性材料かを問わず、それぞれの物性を発現させるため、表面・界面などの微細構造を制御することが重要である。電子顕微鏡、表面分析法、X線回折法などの物理解析手法は、このような材料の微細構造を解析できる手法であり^{1,2)}、材料の平均的な組成を精度よく分析できる化学分析と並んで重要な手法である。鉄鋼材料の高強度化などの要請に応え、JFE スチールグループではサブオンゲストロームスケールで解析可能な球面収差 (Cs: Spherical aberration) 補正走査透過電子顕微鏡 (Cs 補正 STEM) や、ナノメートルレベルの極表層を観察可能な極低加速電圧 SEM (ULV-SEM) などの先端的な技術を先駆けて導入し、鉄鋼材料のナノスケールの構造解析を行なってきた³⁻⁷⁾。

JFE テクノリサーチは、この鉄鋼構造解析技術をベースとし、新物性発現のための研究・開発が進んでいるネオジム磁石、リチウムイオン二次電池、貴金属触媒、電子材料などの各種高機能材料向けに、ナノメートルスケールで解析可能な先端技術 (Cs 補正 STEM や ULV-SEM, FE-EPMA (電

界放出型電子線マイクロアナリシス)) を全国で先駆的に導入するとともに、材料に合わせた適切な試料調製と分析条件設定、データ解析を通じた表面・界面の構造解析を提案している⁶⁻⁹⁾。高機能の発現はナノメートルスケールの構造に由来するものの、マクロなスケールでも均質に形成されていることが安定した物性発現につながる。すなわち、ナノメートルスケールの構造解析とともに、マクロな平均情報を正しく評価することも必要となる。

その例として、ナノメートルレベルの粒界構造制御により高保磁力を発現させるネオジム磁石⁸⁾、数ナノメートルレベルの多層構造^{8,9)}や界面構造で電子特性が変化する電子材料⁷⁾、数ナノメートルの貴金属微粒子触媒の構造解析結果を示す。

2. 機能性材料の構造解析

2.1 ネオジム磁石における粒界構造の解析

1983年に発明された永久磁石であるネオジム磁石は、電気自動車やエアコン、風力発電など高効率モータに使用されている。モータの効率アップのために、ネオジム磁石の保持力向上を目指した組織制御が行なわれている^{11,12)}。たと

例えば、単磁区微細粒を磁化容易軸に配向させる開発が進んでいる¹¹⁾。ここでは、市販のネオジム焼結磁石を用いて、金属組織や粒界構造をミリメートルのマクロな領域からナノメートルオーダーで解析した例を紹介する⁸⁾。

まず、広範囲の元素分布、結晶方位分布を調べた例として、**図 1** にネオジム磁石における FE-EPMA (日本電子 (株) 製 JXA-8500F) による反射電子像と元素マッピングを示す。高加速電圧領域における反射電子像のコントラストは平均原子番号の差によって生じることから、この反射電子像における均一でやや暗いコントラストの部分は主相 (Nd₂Fe₁₄B 相) で、最も明るいコントラストの部分が Nd リッチ相、暗いコントラストが B リッチ相であるものと考えられる。マッピング結果からも、このことを確認できた。**図 1 (a)** のマッピング結果を詳細に見ると、主相中において、Dy および Pr の濃度揺らぎがあり、Dy と Pr が相補的な分布をしていることがわかる。また、Nd リッチ相には、Pr と一部で Dy が存在している。**図 1 (b)** の表に代表的な各点の EPMA 定量分析結果を示す。Dy の多くは、主相中に存在しており、その割合は 1 原子%程度である。エネルギー分解能が高い波長分散型 X 線分光器 (WDX) を用いることで、特性 X 線のエネルギーが近い Nd, Dy, Pr と Fe, Mn との分離ができたため、これらの分析が可能となった。

次に、SEM に搭載された後方散乱電子回折 (Electron backscatter diffraction, EBSD) を用いて、ネオジム磁石の保磁力制御のために重要な結晶粒の方位を解析した結果を

図 2 に示す。**図 2 (a)** は、主相 (Nd₂Fe₁₄B: 立方晶) の逆極点方位マップ (Inverse pole figure: IPF マップ) である。主相の結晶粒のほとんどが赤色~ピンク系の色調を呈しており [001] 方向を向いている。さらに、**図 2 (b)** に EBSD の結晶粒マップ (上段) および粒界マップ (下段) と EPMA で得られた Dy の元素分布を重ね合わせたマップを示す。同一視野を測定することで、元素偏析と結晶粒界の関係を、より詳細に確認することが可能となる。Dy は、結晶粒の中心付近と粒界三重点に分布していることが明らかになった。このように、FE-EPMA を用いると、広い範囲における微量元素を定量評価でき、EBSD を併用することで結晶方位を元素に対応付けて評価することも可能である。な

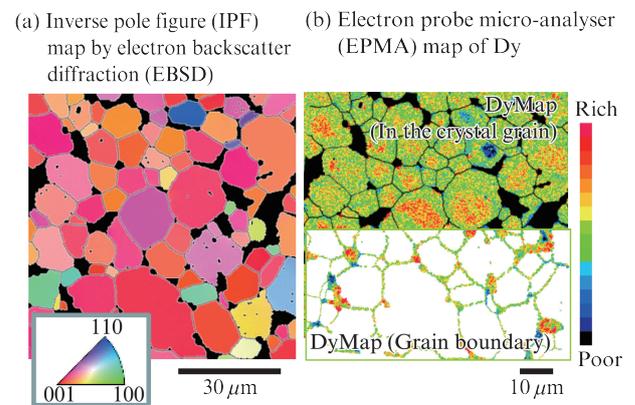


図 2 ネオジム磁石の EBSD による結晶方位解析

Fig. 2 Analysis of crystal orientation for neodymium magnet

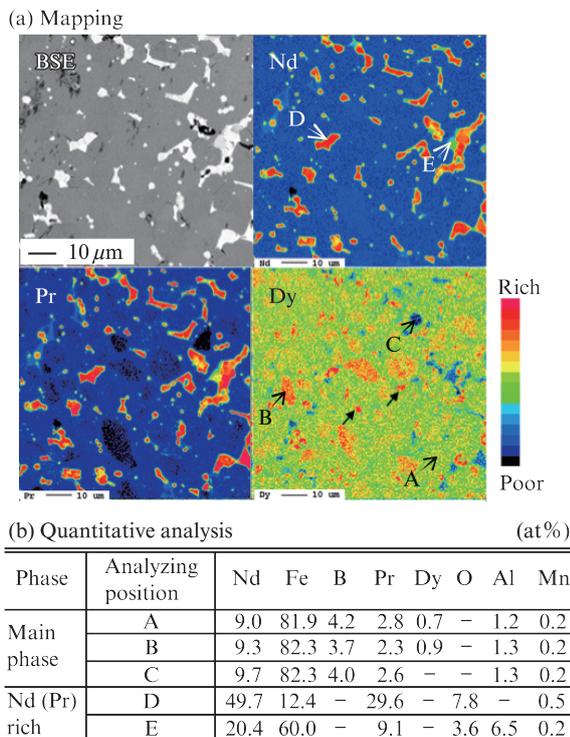


図 1 ネオジム磁石の FE-EPMA (電界放出型電子線マイクロアナリシス) による分析結果

Fig. 1 FE-EPMA analysis of neodymium magnet

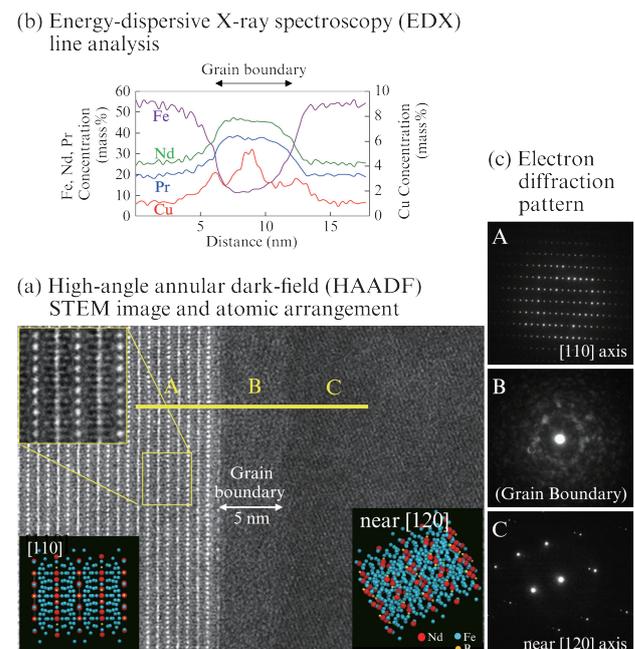


図 3 Cs 補正 STEM により観察したネオジム磁石の結晶粒界⁷⁾

Fig. 3 Grain boundary of neodymium magnet analyzed by spherical aberration corrected scanning transmission electron microscope (Cs corrected STEM)⁷⁾

お、EBSDでは各粒における傾斜角の評価から、磁化方向(試料法線方向)に対する磁化容易方向(C軸)も調べることができる。

次に、原子スケールの空間分解能を有するCs補正STEM(日本電子(株), JEM-ARM200F)を用いて、ネオジウム磁石における結晶粒界の構造を解析した例を図3に示す⁸⁾。図3(a)の高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡像(HAADF-STEM像)における結晶粒Aは[110]方位のものである。構造モデルと比べると白点がNdの原子カラムに対応することがわかる。結晶粒Cは、[120]に近いが、軸入射ではないため、原子カラムは明瞭でない。結晶粒界には約5nm厚のアモルファスまたは微結晶からなる粒界相が存在している。この粒界相を挟んでEDXによる線分析を行なった結果(図3(b)), NdやPrがリッチな粒界相が形成されていることがわかる。さらに、Ndリッチな粒界相と主相の界面に、Cuが濃化していることもわかる。このような粒界相の形成により、保磁力が大きくなることが示されている^{10, 12-14)}。

2.2 電子材料における多層薄膜界面の解析

SEMを用いると、ミリメートル程度のマクロな構造からナノメートル程度の構造まで像観察と元素分析が可能である。ULV-SEM(Carl Zeiss AG, ULTRA55)-EDX(サーモ・エレクトロン(株), NSS300)を用いて半導体デバイスにおけるワイヤボンディングの断面部を加速電圧が4kVの条件で分析した結果を、図4に示す。低倍の反射電子像(a)により接合部の全体構造を確認し、その中から選んだボンディング部の元素マッピングを(b)に示す。Al電極とAuワイヤの界面で、AlとAuの強度がバルクより低く、約200nmの厚さのAuAlの合金相が形成されていることがわかる。また、特性X線のエネルギーの近接するSiとWとを分離することにより、約150nmの厚さを有するW層も分析できた。従来の高加速電圧条件ではSEM-EDXにおける空間分解能

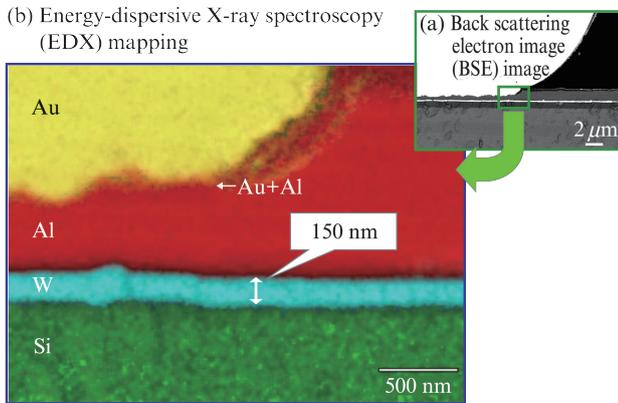


図4 ULV-SEM-EDXを用いて解析した半導体デバイスのワイヤボンディング部

Fig. 4 Wire bonding area for semiconductor device analyzed using ultra-low accelerating voltage-scanning electron microscopy (ULV-SEM)

は数マイクロメートルであったが、JFEテクノロジーでは、低加速電圧励起にすることで空間分解能が30nm程度⁹⁾と2桁以上向上することを明らかにした¹⁵⁾。

次に、原子レベルの配列が制御されているLED発光層の化合物半導体の超格子構造の観察例を示す。図5は、GaAs/AlGaAs超格子断面のCs補正STEMによる観察結果である⁸⁾。高分解能(HR: High resolution)TEM像では、単位胞の並進対称性に対応した像だけが得られているのに対し、HAADF-STEM像ではGa-As, Al(Ga)-Asの原子対に対応した像が得られている。低倍の像ではGaAs層が明るく、平均原子番号の小さいAlGaAs層が暗く観察されている。原子分解能の像では、原子番号に近いGa-As最近接原子対の両原子コラムの強度はほぼ同じであるのに対し、Al(Ga)-Asでは強度の非対称を見ることができる。原子スケールで製造プロセスが制御されていない多くの材料においては、極

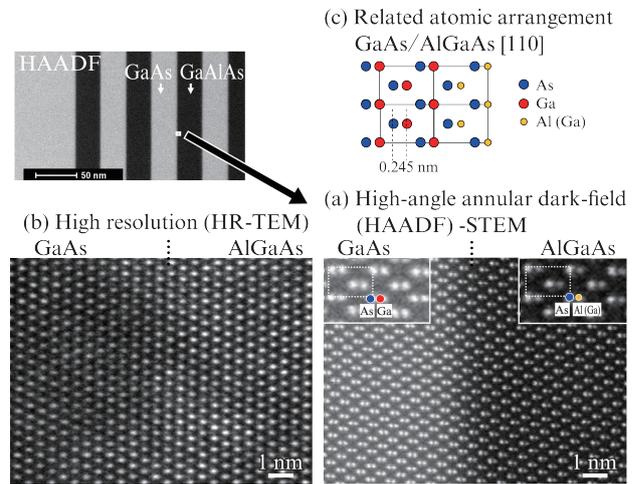


図5 Cs補正STEMを用いたGaAs/AlGaAs超格子断面の観察結果

Fig. 5 GaAs/AlGaAs superlattice observed using spherical aberration corrected scanning transmission electron microscope (Cs corrected STEM)

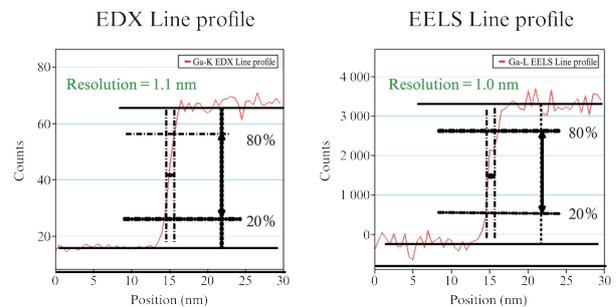


図6 Cs補正STEM-EDX, EELSを用いたGaAs/AlGaAs超格子界面の線分析結果(分解能は20~80%の界面幅)

Fig. 6 Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and electron energy-loss spectroscopy (EELS) line analysis of GaAs/AlGaAs superlattice using spherical aberration corrected scanning transmission electron microscope (Cs-corrected STEM)(Resolution is defined as interface width of 20-80%)

微小部の元素の種類の決定や化学状態の情報の方が、原子像観察よりも重要な場合がある。例として、**図 6** に GaAs/AlGaAs 超格子断面の Cs 補正 STEM による EDX および EELS 線分析結果を示す。EDX においては Ga K 線, EELS においては Ga L エッジの強度を示した。いずれも急峻な界面が得られており空間分解能は、EDX または EELS 強度が 20~80% となる界面幅と定義した。EDX で 1.1 nm EELS で 1.0 nm とほぼ 1 nm であった。

2.3 自動車排ガス浄化触媒の解析

内燃機関を搭載した自動車需要の増加に伴う自動車排出ガス規制に対応して、有害物質を無害化するための排ガス浄化触媒システムの開発が急務となっている¹⁶⁾。排ガス浄化触媒は、主に担体/助触媒/貴金属から構成される。とくに、サブナノメートル~数十ナノメートルオーダーのサイズの貴金属は高分散に設計される。貴金属の粒子径の評価にはガス吸着法を用いる場合が多い¹⁷⁾。しかし、直接的な評価には電子顕微鏡による観察と元素分析を組み合わせた手法が有効である。ここでは、ナノメートルサイズの Rh が含まれるガソリン車用排ガス浄化触媒 (Rh/CeO₂/Y₂O₃-ZrO₂, 名古屋工業大学 羽田政明准教授ご提供) を Cs 補正 STEM にて観察した例を示す。

図 7 に STEM 像および FFT (Fast fourier transform) 処理により得られた FFT パターン, EDX による定性分析結果を示す。**図 7 (a)** は、担体と助触媒のみが識別できる低倍率の明視野 (BF: Bright field) STEM 像である。この視野内の四角で囲まれた領域を拡大し、HAADF-STEM 観察した結果を**図 7 (b)** に示す。半月形の粒子 (任意の位置: point 1) の先端に、1~2 nm 程度の微粒子 (point 2) が数粒認めら

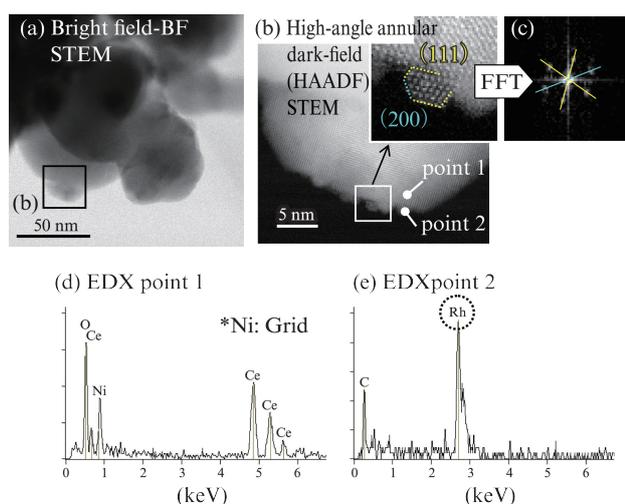


図 7 排ガス浄化触媒の STEM 像, FFT パターンおよび EDX スペクトル

Fig. 7 Scanning transmission electron microscope (STEM) images, fast fourier transform (FFT) pattern, and electron energy-loss spectroscopy (EDX) spectra obtained from automotive catalyst

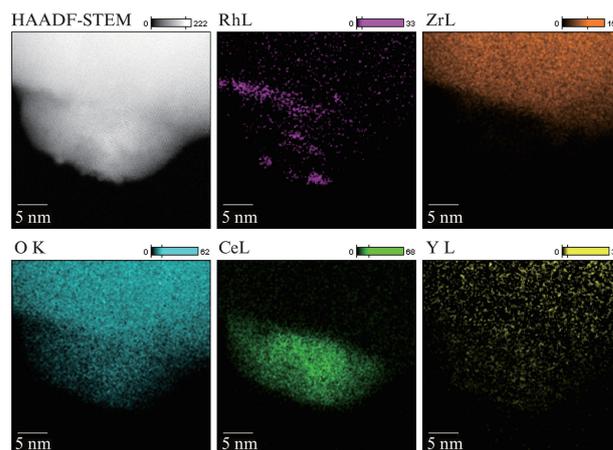


図 8 STEM-EDX による元素マッピングおよび HAADF-STEM 像

Fig. 8 Elemental mapping by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and high-angle annular dark-field-scanning transmission electron microscope (HAADF-STEM) image

れる。これらを EDX で分析すると, point 1 は CeO₂, point 2 は Rh であることがわかり, 拡大図に示すように Rh 部で原子配列がみられることから, Rh は結晶性を有するといえる。また, Rh 粒子部の FFT 解析結果より, Rh の (111) が CeO₂ 表面と接していることが分かった。**図 8** に**図 7 (b)** のエリアにおける STEM-EDX マッピング結果を示す。前述した CeO₂ 表面に担持された Rh 以外にも, STEM 像では判断できない ZrO₂/CeO₂ の界面や CeO₂ 上に分布する Rh を捉えられている。

3. おわりに

高保磁力のネオジム磁石粒界, 化合物半導体超格子構造, 貴金属微粒子触媒のなど高機能材料の界面構造解析例を通じ, Cs 補正 STEM, ULV-SEM, FE-EPMA を用いた, ナノメートルスケールからマクロでの構造解析の重要性を示した。JFE テクノリサーチでは, これら材料ごとに適正化した試料調製技術を始めたとするノウハウを数多く蓄積している。今後も, 構造材料・高機能性材料を展開されるお客様に必要なナノメートルスケールの構造解析技術(試料調製, 装置, データ解析)をタイムリーに導入, また開発し, 「ものづくり」のベストパートナーとして, その結果をご提供していきたい。

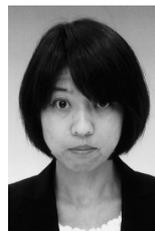
参考文献

- 1) 佐藤馨. 第 219・220 回西山記念講座資料. 2014, p. 1.
- 2) 名越正泰. 第 219・220 回西山記念講座資料. 2014, p. 161.
- 3) Funakawa, Y.; Shiozaki, T.; Tomita, K.; Yamada, K.; Maeda, E. ISIJ Int. 2004, vol. 44, p. 1945.
- 4) Hamada, E.; Yamada, K.; Nagoshi, M.; Makiishi, N.; Sato, K.; Ishii, T.; Fukuda, K.; Ujiro, T. Corr. Sci. 2010, vol. 52, p. 3851.
- 5) 名越正泰, 河野崇史, 佐藤馨. 表面技術. 2003, vol. 54, p. 31.
- 6) 橋本哲. 日本信頼性学会誌. 2006, vol. 28, p. 155.

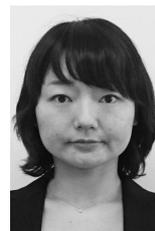
- 7) 橋本哲, 小形健二, 池本祥, 北原保子, 猪瀬明, 前田千寿子. 日本希土類学会第 30 回希土類討論会予稿集. 2013.
- 8) Sakurada, T.; Hashimoto, S.; Tsuchiya, Y.; Tachibana, S.; Suzuki, M.; Shimizu, K. J. Surf. Anal. 2005, vol. 12, p. 118.
- 9) 猪瀬明, 橋本哲, 小形健二, 前田千寿子, 矢野裕司. 応用物理学会先進パワー半導体研究会第 22 回講演会予稿集. 2013.
- 10) 大橋健, 大森賢次, 岡部徹, 小林九理真, 近田滋, 佐川真人, 杉本論, 徳永雅亮, 浜野正昭, 広沢哲. 宝野和博ネオジム磁石のすべて. アグネ技術センター, 2011, p. 101.
- 11) 俵好夫, 大橋建. 希土類永久磁石. 森北出版, 2005, p. 92.
- 12) 宝野和博, 大久保忠勝, Sepehri-Amin, H. 日本金属学会誌. 2012, vol. 76, p. 2.
- 13) 三嶋千里, 野口健児, 山崎理央, 松岡浩, 御手洗浩成, 本蔵義信. 日本金属学会誌. 2012, vol. p. 89.
- 14) 板倉賢, 桑野範. 日本金属学会誌. 2012, p. 76, p. 17.
- 15) Hashimoto, S.; Sakurada, T.; Suzuki, M. J. Surf. Anal. 2008, vol. 14, p. 428.
- 16) たとえば. 情報機構. 自動車触媒の最新技術および劣化対策と貴金属低減～排出ガス低減に向けた開発・設計・評価～. 2010, p. 75
- 17) Kamiuchi, N.; Haneda, M.; Ozawa, M. Catalysis Today. 2013, vol. 201, p. 79.



猪瀬 明



北原 保子



池本 祥



橋本 哲