

# 電子顕微鏡の 最新技術と将来展望

住友化学(株) 筑波研究所  
本多 祥晃

## State of the Art and the Future Technologies of Electron Microscope

Sumitomo Chemical Co., Ltd.  
Tsukuba Research Laboratory  
Yoshiaki HONDA

Development of nanotechnology necessitates the structural, physical and chemical characterization of constituent advanced materials at the nanometer level. For example, compound semiconductors used to optical and electronic devices are composed of many thin layers in nanometer level. Electron microscopy is one of the most effective methods for these kinds of analysis, which gives direct information of the structure and the elements distribution with high spatial resolution. Recently, new imaging techniques in electron microscope have been developed. This review describes state of the art and future technologies of electron microscope.

### はじめに

近年、性質の異なる物質や相をナノメートル (nm) オーダーで組み合わせて、それぞれが持つ機能を複合的に活用することにより先端材料の開発が行われるようになった。当社においても、膜厚や組成を nm オーダーで制御することにより高い性能が実現される化合物半導体系 (GaAs 系等) 電子・発光デバイスや、ミクロ相分離構造の制御により高い性能を得ることができる高分子材料等の先端材料の開発を行っている。

これらの先端材料の構造解析には、サブ nm オーダー (原子オーダー) の空間分解能で形状観察ができる透過型電子顕微鏡 (TEM) は必須の手段となっており、ますますその重要性が増している。さらに最近の技術的な進歩により TEM を用いた元素分析法は nm オーダーの空間分解能を有するに至っており、形状と組成の両面からの構造解析が可能となっている。本稿では TEM を中心とした電子顕微鏡技術の最近の進展とその原理、応用例と将来展望について述べる。

### 主要電子顕微鏡技術の体系

#### 1. TEM、SEM、EPMA、オージェ、CL

電子顕微鏡内の真空下で電子線が薄い試料に入射す

ると、電子は試料に含まれている元素とさまざまな相互作用を行った後に試料を透過する。この相互作用の結果として試料から放出されるものに、2次電子、反射電子、特性X線、オージェ電子、蛍光等がある。一方、試料を透過した電子には、散乱されなかった電子、エネルギー損失を伴わない散乱を受けた弾性散乱電子、散乱によってエネルギーの一部を失った非弾性散乱電子がある (Fig.1)。

電子線を用いて試料の形状を観察する手法としては、2次電子や反射電子を検出する走査型電子顕微

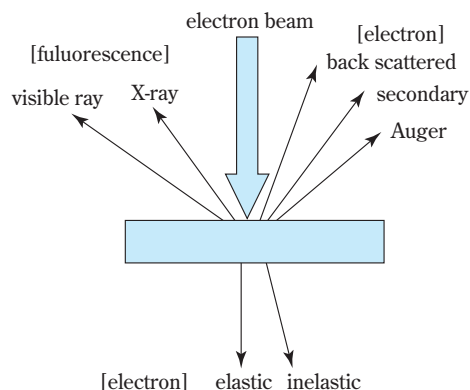


Fig. 1 Interactions of the electron beam and substance

鏡 (SEM) と試料を透過した電子を結像する TEM に大別できる。

SEM では細く絞った電子線を試料表面上で走査させ、この時発生した2次電子または反射電子の強度を走査速度に同期させてモニター上に表示することによって像を得る (Fig.2)。物質の組成によって2次電子の発生効率が異なることと、試料表面の検出器に対する傾きによって2次電子の検出効率が異なることから像のコントラストが得られ、また、入射する電子線の加速電圧によって表面形状によるコントラストが強調されたり組成変化によるコントラストが強調されたりする。電解放出型電子銃を搭載したSEMでは空間分解能は1nmに達しているが、試料内部での電子の散乱により像のぼけが生じる場合があり、実際に得られる像の空間分解能は試料の形態等に依存する部分がある。

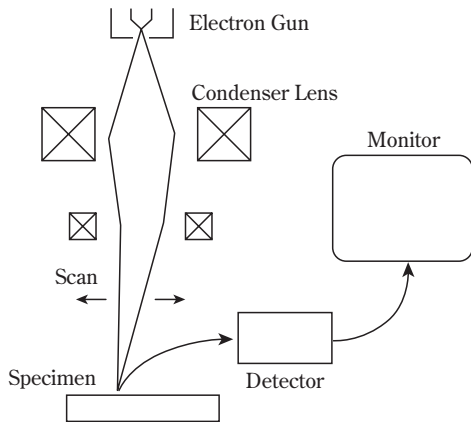


Fig. 2 Schematic of a SEM

TEM では試料に電子線を平行照射し、試料を透過した電子線を磁界レンズを用いて蛍光板上に結像する (Fig.3)。像の記録はネガフィルムを電子線で感光することによって行われるのが一般的であるが、後述の様に最近ではイメージングプレートやCCDカメラによる撮影も行われるようになってきている。像のコントラストは物質の密度や結晶方位により電子線の散乱角度が異なることを利用した回折コントラスト (吸収コントラストとも呼ばれる) と試料中の内部ポテンシャルによって位相が変化した電子線を干渉させることによって得られる位相コントラストがある。TEM 像の空間分解能は主に対物レンズの性能 (球面収差) と入射電子線のエネルギー幅 (色収差) 等によって決まっており、0.1 nm と原子1個を分離して観察可能な空間分解能を有している (Fig.4)。

この他に、細く絞った電子線を試料面上で走査させ、透過した電子を検出する走査透過型電子顕微鏡

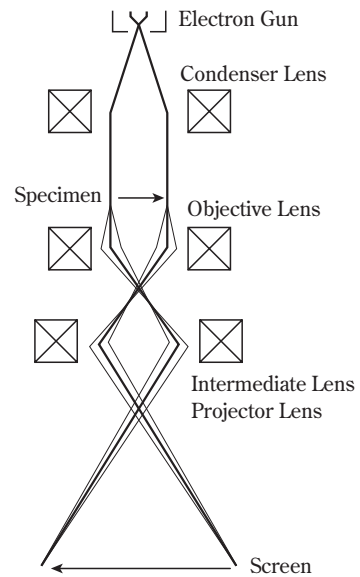


Fig. 3 Schematic of a TEM

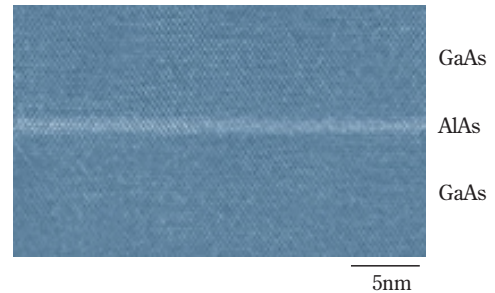


Fig. 4 Example of TEM image. It is seen the arrangement of atoms.

(STEM) がある。STEM 専用機もあるが、多くはTEM またはSEM の付属機能として扱われている。STEM の空間分解能は電子線のプローブ径で決まり、最近の装置では1nm 以下の空間分解能を有するようになっている。

TEM またはSTEM では電子線が透過できる厚さまで観察する試料を薄くする必要があり、また観察時の軸調整等にも熟練を要する。SEM は通常、試料に導電性を持たせるための蒸着処理を行うだけで観察でき、観察時の操作も比較的容易であるためスループットが高い。このため、SEM で可能な観察はSEM で行い、SEM では空間分解能が足りない場合にTEM を用いるのが一般的である。TEM とSTEM では同様の像が得られる場合も多く使い分けが明確で無い部分もあるが、回折現象を利用した解析にはTEM が、組成の違いによるコントラストを強調したい場合にはSTEM が用いられる。

電子顕微鏡による元素分析に広く用いられているのは電子線により励起された特性X線を検出するエネル

ギー分散型X線分光法(EDS)である。SEM、TEM、STEMのどの装置にも付属装置として取り付けられるようになっており、一般的にはLiドープされたSi結晶を用いた半導体検出器でX線のエネルギーに比例したパルス電圧を発生させ、電圧(X線のエネルギー)に対するパルス数(X線強度)をカウントすることによりスペクトルを得ている。特性X線のエネルギーは元素により異なるので、スペクトル上に現れるピークのエネルギー値から電子線照射領域に存在する元素を特定することができる。また、SEMやSTEMで入射電子線を試料上で走査させながら測定することにより、元素がどの位置に存在するかを示す元素マッピング像を得ることができる。バルク試料の場合は試料内部での電子線の拡散により空間分解能は数百nmのオーダーだが、薄膜試料の場合には電子線プローブ径とほぼ同じ数nmの空間分解能が得られている。

同様に特性X線を検出する手法に波長分散型X線分光法(WDS)がある。WDSは結晶によるX線回折を利用して発生したX線をエネルギー(波長)別に分けて検出する。EDSに比べてエネルギー分解能が高いため元素を識別する能力はWDSの方が高いが、EDSより測定に時間がかかり、また分光結晶を機械的に動かす際に振動が生じるため、高空間分解能分析を行うTEMに付けられることはほとんどない。SEMに付けられる場合には像観察の空間分解能よりも元素分析に有利な大電流電子線プローブの安定照射を重視した設計の専用装置(EPMA)として扱われている。

特性X線の代わりにオージェ電子を検出することにより元素分析を行うのがオージェ電子分光法である。分析に用いられるオージェ電子のエネルギーは30~3000eV程度と比較的低いため固体との相互作用が強く、試料内部で発生したオージェ電子のうち、エネルギーを失うことなく真空中まで脱出できる電子は試料表面から数nm以下のごく浅い領域で発生したものに限られる。このため、オージェ電子分光法は電子顕微鏡法というよりも10nmオーダーの空間分解能を有する表面分析法として扱われることが多い。

電子線で励起された可視光領域を中心とした蛍光を検出するのがカソードルミネッセンス(CL)法で、元素分析はできないが、不純物や欠陥のエネルギー準位や濃度、結晶の歪み量等を解析することができる手法である。一般的にはSEMに検出器を付けて測定されるが、TEMに付けられる場合もある。空間分解能は電子線プローブ径の他に発生したキャリアの拡散長が加わるため試料依存性があるが、高いものでは数十nmの空間分解能が得られている。

試料を透過した電子を用いる手法として、電子線をエネルギー別に検出してスペクトルを得る電子エネルギー損失分光法(EELS)により元素分析を行うこ

とができる。原理の詳細はエネルギーフィルターTEMの項で後述する。

以上の様に、電子顕微鏡を用いて電子線を試料に入射した際に生じる相互作用を調べることによって、形態観察のみならず元素組成を中心とした構造情報を得ることができる。

## 2. FIB加工

TEMで構造解析を行うためには上述したように試料を電子線が透過できる膜厚まで薄くする必要があり、その厚さは通常100nm以下で、薄いほど良好な結果を得ることができる。もともと電子線が透過可能な微粒子であればTEM観察用の支持膜上に分散するだけで観察可能であるが、通常のバルク試料の場合には、試料の薄膜化はTEM観察に必須の工程である。このためTEMの開発初期から金属材料に対する電解研磨法、生物材料や高分子材料に対するマイクローム法が開発され、さらに半導体材料を中心にイオンシニング法等、試料の性質に合わせた薄膜化技術が開発、利用されてきた。しかし、近年の材料開発は冒頭にも述べたように異なる性質の材料の組み合わせで行われるようになってきており、例えば高分子とセラミックス等との複合材料を従来の技術で薄膜化することは不可能である。また、半導体デバイスの小型化に代表されるように、欠陥部等の分析対象の微細化に伴って特定の微小部をねらって薄膜化する必要が生じてきた。

このような状況の下、半導体プロセス用に開発が進められていたFIB(Focused Ion Beam)加工法をTEM用の試料作製装置として用いる技術が開発された<sup>1)</sup>。FIBでは液体金属イオン源として通常Gaが用いられ、加速電圧10~40kV程度で加速されたGaイオンビームをサブミクロンまで収束して試料上を走査させながら照射し、走査範囲の試料をスパッタリングにより削り取って加工する(Fig.5)。イオンビームによって励起された2次電子を検出することにより2次電子像による表面形状の観察ができるため、加工したい部位の形状を確認しながら加工をす

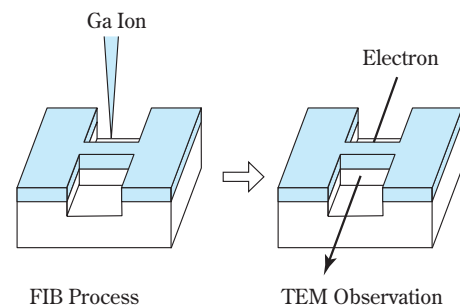
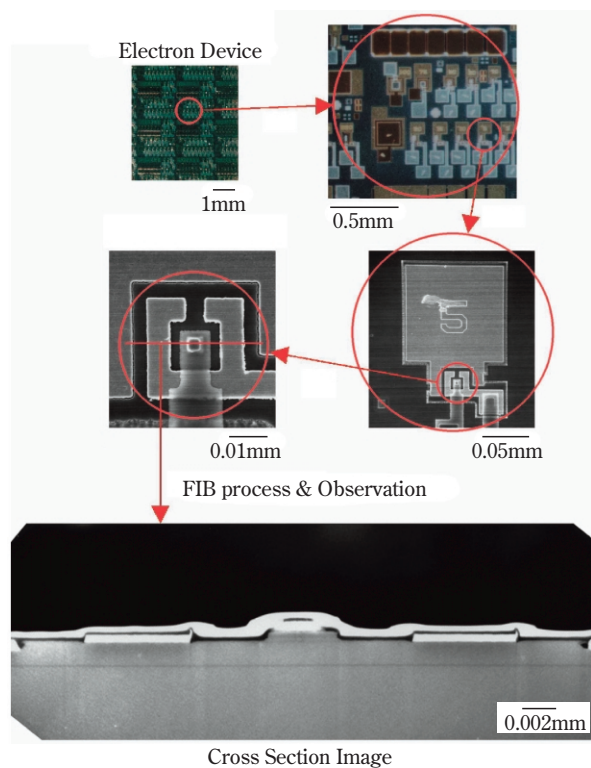


Fig. 5 Schematic of an FIB processing.



**Fig. 6** Example of Observation used the FIB processing

めることができる (Fig.6)。また、性質の異なる材料を同時に均一な厚さに加工することができ、従来の手法では薄膜化できなかった複合材料にも適用することができる。加工速度が速く、通常数時間で $10\mu\text{m}$ 四方の面積を $100\text{nm}$ 程度の厚さまで薄膜化することができるので、サンプリング速度が律速になっていたTEMによる構造解析の速度全体を向上させる効果がある。

FIB加工法の欠点としては、従来のサンプリング法に比べると加工面に入るダメージが大きく、TEM像の質が従来より低下することが挙げられる。良質のTEM像を得るためには、FIB加工の最終段階を低い加速電圧で行う他、FIB加工終了後にイオンシニング法や化学研磨法といった他の手法で加工部表面のダメージ層を取り除く等の工夫が行われている<sup>2)</sup>。

### 3. 他の局所分析法との位置付け

nmオーダーの空間分解能で元素分析を行える実用的な手法は現在のところTEM以外には存在しないと言える。形状観察という意味では走査型トンネル顕微鏡 (STM) や原子間力顕微鏡 (AFM) でも原子の像が得られており、一部では非常に高いレベルのデータも報告されているが、観察対象が原子オーダーで清浄に保たれた表面に限られるといった制約があり、もちろん元素分析は行うことができない。1次元的な分析に限ればオージェ電子分光法による深さ方向分析

で深さ方向分解能 $\text{nm}$ 以下が得られているが、分析対象が平坦な表面を有する試料の表面から $1\mu\text{m}$ 弱の深さまでの元素プロファイル、という比較的狭い範囲に限られている。

分析手法ごとにそれぞれ得意とする分野があるものの、試料の形態を確認しながらnmオーダーの元素分析を材料の性質をほとんど問わずに行うことができるTEMは、nmオーダーの構造解析手法として現在最も有力な手法である。

### 各電子顕微鏡技術の最近のトピックス

SEMの空間分解能は1980年代後半の電解放出型 (FE) 電子銃の実用化によって最高で $1\text{nm}$ 以下と飛躍的に向上したが、初期の装置では対物レンズの内部に試料を挿入する構造であったため、観察できる試料のサイズは数 $\text{mm}$ 以下に限られており、また、試料の極表面の情報を得るために加速電圧を下げると空間分解能が顕著に低下していた。その後、対物レンズの設計が見直される等装置性能が向上し、現在では数 $\text{cm}$ 程度の大型試料をそのまま観察できるSEMでも空間分解能 $1\text{nm}$ が実現されており、また、低加速電圧観察に対応するため、最終加速電圧より高い加速電圧の電子線を、試料に与えられた負電圧によって照射直前に減速させる機能が開発され、この機能により加速電圧を $1\text{kV}$ まで下げても空間分解能 $1.4\text{nm}$ が得られるようになっている。また、形状情報を多く含む2次電子の検出量と組成情報を多く含む反射電子の検出量の割合を任意に変えて検出する手法も開発された。これらの装置の制御から像の撮影までパソコンで行うことができるようになっており、操作性やスループットが向上している。

TEMにおいてもFE電子銃により高倍率観察時の電子線の輝度、干渉性が向上し、対物レンズの改良も加わって空間分解能が飛躍的に向上した。これに伴って、STEMでも理想的な試料では原子像の観察が行えるようになり、TEM像よりコントラストの解釈が容易な手法として原子位置の解析等に一部では用いられ始めている。またSTEMでは広角に散乱された電子を検出することによる暗視野像観察 (HAADF) を用いることにより元素番号に対応したコントラストが得られるのも特長である。撮像系では従来のネガフィルムよりも高感度でかつダイナミックレンジが広いイメージングプレートやCCDカメラの実用化、高性能化が進められた。これにより、露光中の試料ドリフトによる像のボケが問題になる高分解能像や暗視野像を短い露光時間で撮影できるようになり、また、収束電子線回折 (CBED) を含む電子線回折像を定量的に解析できるようになった。さらに、コンピュー

ターによる装置制御やCCDカメラによる観察により明るい部屋で迅速な観察が可能となり、撮像系の進歩と合わせて解析作業全体の速度が大きく向上した。

EDS分析機能も向上しており、測定中の試料ドリフトを自動補正する機能やピークの重なりが多いEDSスペクトルに対する多変量解析法等が実用化されている。一方、EPMAの電子銃にはFE電子銃の一種であるショットキーエミッション(SE)型電子銃が搭載された。SE電子銃は従来のFE電子銃に比べて電子線のプローブ径はやや太いものの、低加速電圧においても高密度の電子線を長時間安定して得ることができるため、元素マッピングにおける空間分解能の大きな向上が実現されている。

このような進歩の中で、電子顕微鏡を用いた微小部の組成分析法としては、現状、エネルギー分散型X線分光法(EDS)が最も普及しているが、さらに高い性能を求めて後述する電子エネルギー損失分光法(EELS)に基づくエネルギーフィルターTEM(EF-TEM)の開発が精力的に進められてきた。

また、高分子材料のTEM観察においてはコントラストを得るために電子染色が必須であるが、染色条件は高分子の種類により異なっており、新規に合成された高分子系について適切な染色条件を見つけるには多大な時間を要する上、nmオーダーでむらのない染色を施すのは困難であるため、高分子を無染色で観察できる技術も求められていた。これについてもEF-TEMによる解決が図られているところである。

さらに、従来のTEM観察では薄片化した試料の投影像による2次元的な形状観察に限られていたが、3次元的な立体形状の解析という、既存技術だけでは不可能な高いレベルの構造解析が求められるようになってきている。このようなニーズに対しては、近年のTEM装置本体とコンピューターの進歩により、トモグラフィー法による立体形状の観察法が実用化されてきた<sup>3)</sup>。

このような状況の下、当社は文部科学省のナノテクノロジー総合支援プロジェクトに参加する等して、EF-TEMに対する技術的な検討を実施し、解析技術の開発、応用検討等を行ってきたところである。次項にてEF-TEMの測定原理と上記プロジェクトへの参加により得られた結果を示すと共に、その発展としてトモグラフィー法への適用の可能性につき紹介する。

## エネルギーフィルターTEM (EF-TEM)

### 1. 原理

EF-TEMは、試料を透過した電子の内、特定のエネルギーを持つ電子を選んでTEM像を結像する手法であり、nmオーダーでの元素組成の解析やTEM像

の像質改善、コントラスト強調等を行うことができる。試料に入射した電子線は、試料中の原子とFig.7に模式的に示したような相互作用を起こし、その結果、試料を透過した電子は次の5種類に大別することができる。

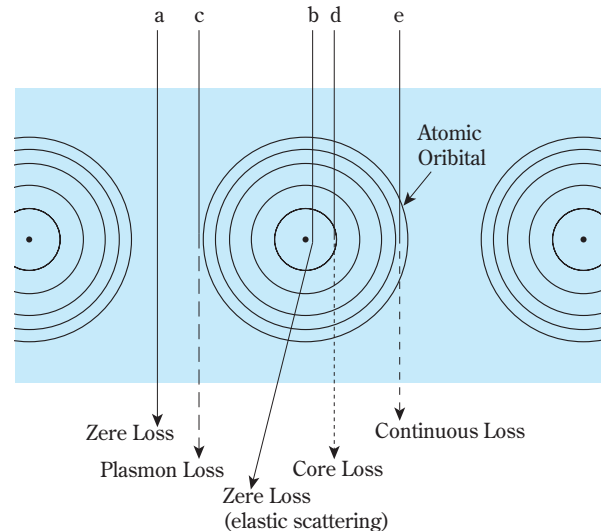


Fig. 7 Classification of the electron that transmitted a specimen

- (a) 原子による散乱を受けずに透過した電子
- (b) 原子による弾性散乱を受けた電子
  - aとbの電子は試料中でエネルギーの損失を受けなかった電子であり、ゼロロス電子と呼ばれる。この電子は試料の化学的な情報(組成等)を含んでいない。
- (c) 試料中の電子雲にプラズモン(電子の集団的振動)を励起した際にエネルギーを損失した電子。プラズモンロス電子と呼ばれる。
- (d) 原子の内殻電子を励起した際にエネルギーを損失した電子。コアロス電子と呼ばれ、エネルギー損失量は元素により異なる。
- (e) 原子の外殻電子を励起することにより連続的なエネルギー損失を受けた電子。この電子は試料の構造に関する情報を含んでいない。

Fig.8は横軸にエネルギー損失量、縦軸に電子線強度をとったEELSスペクトルの実際の例とそれに対応する電子の励起過程を示している。ゼロロス電子のピーク、プラズモンロス電子のピーク、そして連続的なエネルギー損失を受けた電子による大きなバックグラウンドの上にコアロス電子のピークが現れている。

エネルギー損失量が異なる電子を分別するためのEF-TEMの光学系をFig.9に示す。エネルギーフィルターの方式には大別すると、インカラム型とポストカラム型がある。ポストカラム型は電子顕微鏡の下に取り付けられ、電子線を磁場によって90°曲げるタ

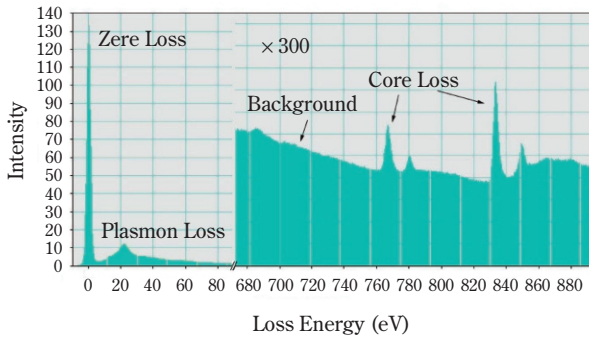


Fig. 8 Example of EELS spectra

タイプの通常のEELS検出器に、結像レンズとCCDカメラを増設したものである。インカラム型では主にオメガ(Ω)型フィルターが使われている。中間レンズと投影レンズの間にフィルターが入れられ、一度曲げた電子線を再び元の光軸上に戻しており、撮像には通常の蛍光板やカメラ室等を用いることができる。インカラム型とポストカラム型では基本原理や性能には大差は無いが、操作性にそれぞれの特徴がある。インカラム型では電子線を電子顕微鏡の光軸上に戻すためにフィルター中で生じる像のぼけ(非点)が消失し、また蛍光板全体を使用することができるので広い面積の撮影や回折像の撮影に有利である他、通常のTEM像との切り替えが容易であり、普通のTEMに近い感覚で操作できる。一方、ポストカラム型では検出器に導ける電子線が蛍光板上の1cm程度の範囲に限られ、フィルター中で生じる非点が残る等、検出器側での光軸調整がTEM本体とは別に必要である。インカラム型に比べて操作が難しいために、最近では自動軸調整機能の向上が図られている

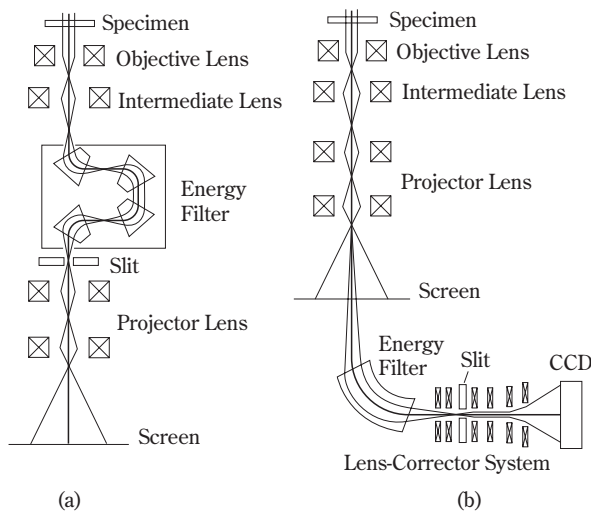


Fig. 9 Schematic of an in-column type EF-TEM(a) and a post-column type EF-TEM(b)

ようである。

型フィルターでは試料を透過した電子は磁場により字状の軌跡を描くが、この時の軌跡の曲率が電子のエネルギーにより異なることを利用してエネルギー分散を生じさせる(Fig.10)。得られたエネルギー分散面にエネルギー選択スリットを挿入することにより、特定のエネルギーを有する電子だけを選別してTEMの結像系に導くことができる。得られた像はネガフィルムではなくCCDカメラにより直接デジタル化されてコンピューターに保存されるのが一般的であり、撮影後に行われる演算処理を実施する際の画像間での正確な位置合わせを容易に行うことができる。

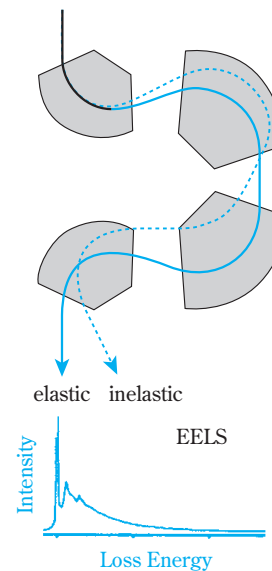


Fig. 10 Ray diagram of an Ω filter

特定元素のマッピング像はエネルギー選択スリットを特定元素のコアロス電子に合わせて撮影し、バックグラウンドを補正することにより得られる。マッピング像の空間分解能にはTEM本来の空間分解能が反映され、nmオーダーでの組成解析が可能である<sup>4)</sup>。また、エネルギー選択スリットをゼロロス電子に合わせることでTEM像に用いる電子のエネルギーを揃えることができるため、色収差による像のぼけを防ぐことができ、通常のTEMに比較して明瞭な像(ゼロロス像)を得ることができる。さらに、エネルギー損失した電子線の強度は試料の組成に敏感であるため、エネルギー選択スリットを適当なエネルギー位置に挿入して結像することにより、通常のTEMよりも強いコントラストを有する像(エネルギーロス像)を得ることもできる。

## 2. 特徴

微小部の組成分析法として最も普及しているEDS

法はこの数年の間に前述したような技術的な進歩はしたものの、S/N比の不足や、散乱電子または発生した1次X線により分析箇所以外で生じる2次的なX線の発生もあるため、数nmの領域中における組成変化を解析することは困難である。EDSの能力はほぼ限界に達しており、性能を現在より大きく向上させるためには根本的な装置改良が必要だが、今のところ数年内に実用化可能と思われるような新技術のめどは立っていない。

これに対してEF-TEMでは単原子レベルでの組成分析例まで報告されており、EDSに比べて高い空間分解能を有する。また、EDSに比べてスペクトルのエネルギー分解能が高いのも特長であり（EDS：130eV、

EELS：0.x eV）異なる元素のピークの重なりを避けられるばかりではなく、化学形態によるエネルギーシフトまで解析が可能である。

現状でのEDSとEELSの性能を同一の顕微鏡を用いて実測により比較した結果をFig.11に示す。Fig.11(a)は高分子に多く含まれる炭素、窒素、酸素のスペクトルを比較した結果で、EDSでは各元素のピークが重なる等解析が困難なデータであるのに対して、EELSでは各元素が明瞭に分離されてS/N比良く検出されている。スペクトル中の着色した部分の電子を用いて結像することにより、各元素の分布を示すマッピング像を得ることができる。Fig.11(b)は誘電体に用いられるチタン酸バリウムの測定例であるが、EDSではチタンとバリウムのピークがほぼ完全に重なっており組成の解析が困難であるのに対して、EELSではやはり明瞭に分離されて検出されており、詳細な解析が可能であることがわかる。

### 3. 適用例

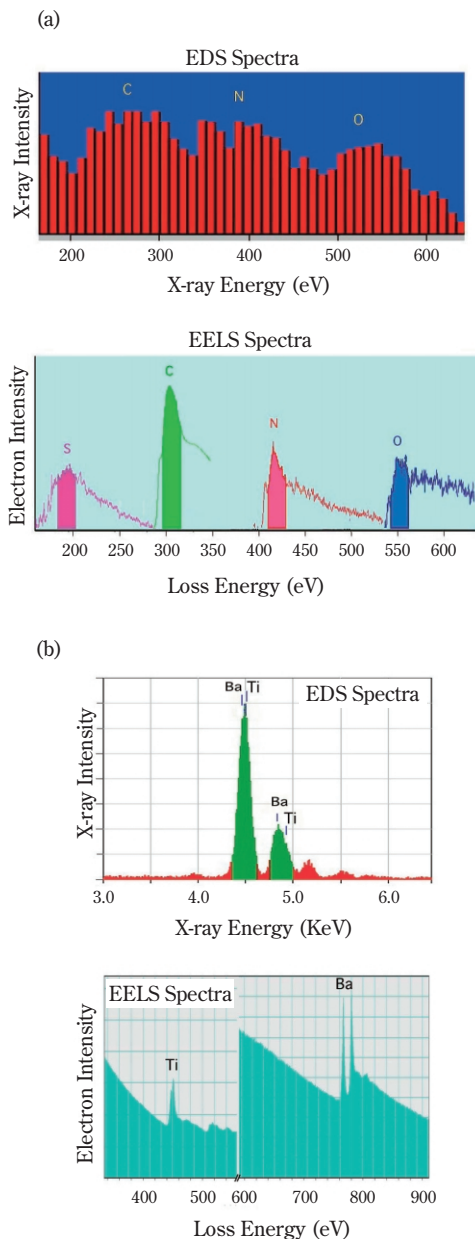
#### 化合物半導体<sup>5,6)</sup>

Fig.12(a)は化合物半導体の元素マッピング像の撮影例である。層の厚さを1nmから4nmまで変えたInGaP層を含むInGaP/GaAs多層膜であり、積層膜断面をFIB加工により電子線を透過させる方向（紙面に垂直な方向）に厚さ約100nmまで薄片化させた。撮影に用いる電子線のエネルギー等の撮影条件を最適化することにより、InGaP層中に存在するPとInの分布を明瞭に検出できるようになった。マッピング像のラインプロファイルから求めたピーク半値幅をInGaP層の実膜厚に対してプロットし、実膜厚ゼロの点に外挿することにより、空間分解能は2nm程度と見積もられた。電子線透過方向の試料の膜厚をより薄くし、さらにFIB加工時に生じたダメージ層を取り除く後処理等を行うことにより、空間分解能はさらに改善するものと期待される。

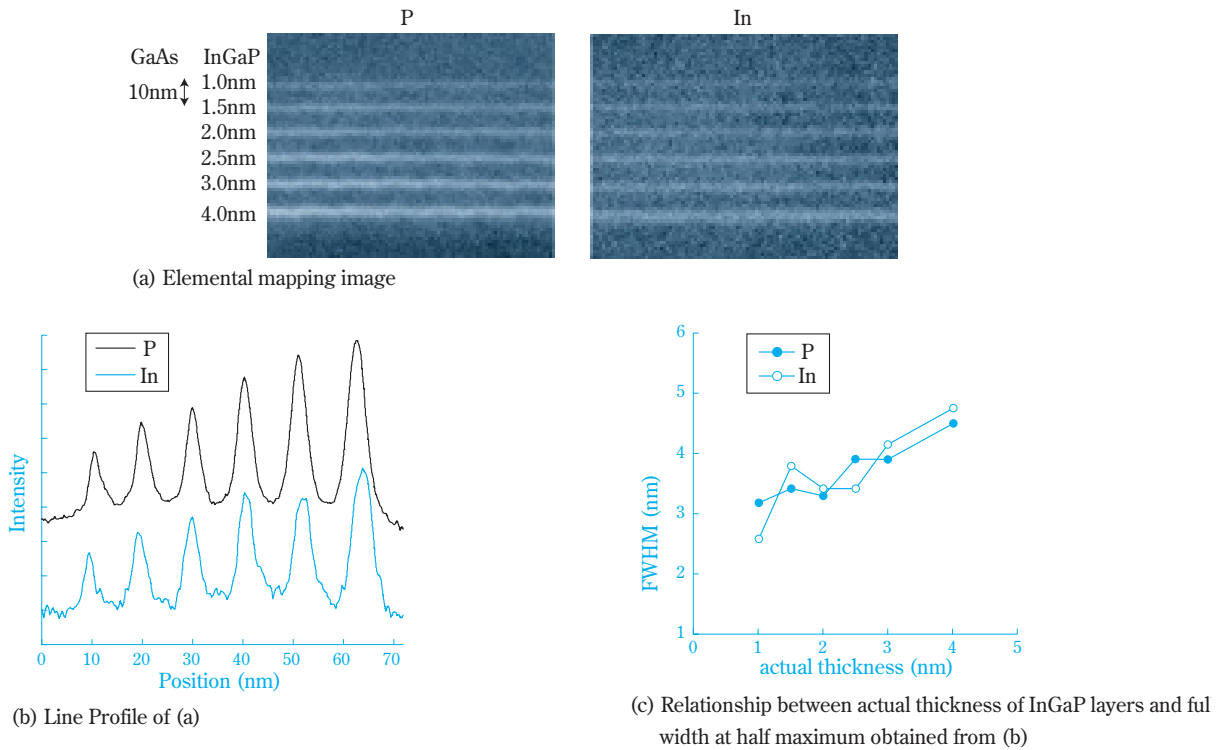
Fig.13は、GaAs基板上に成長された、組成を4段階に変化させたInAlAs層断面の元素マッピング像とそのラインプロファイルである。2atm%程度の組成の変化に対応しても像のコントラストが明瞭に変化しており、EF-TEMが微弱な組成変化に対して敏感な感度を有していることを示している。

#### 高分子材料<sup>7)</sup>

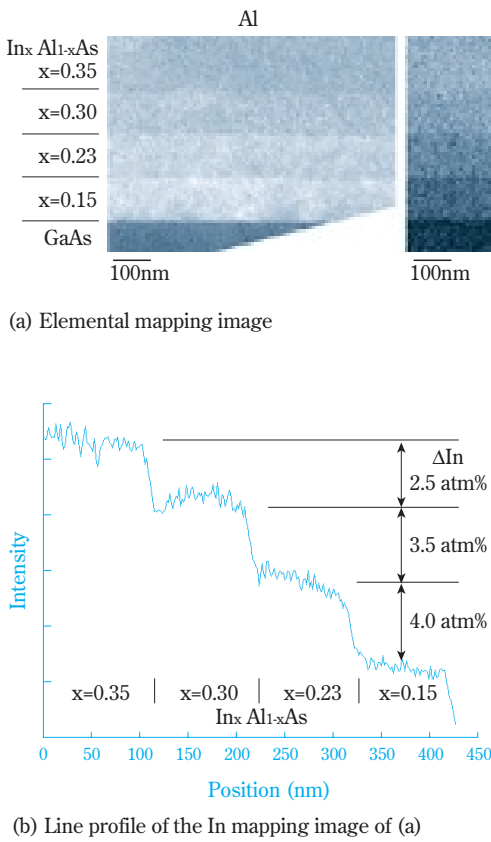
Fig.14にポリエーテルスルホン（PES）とポリカーボネート（PC）のブレンドの元素マッピング像の撮影例を示す。試料はマイクロームによって電子線が透過する方向の膜厚を40～90nmに薄片化したものを用いた。酸素組成の差が2wt%程度しかない2種類の高分子のブレンドに対して、相溶部を含めた3種類のコントラストが得られており、EF-TEMが高分



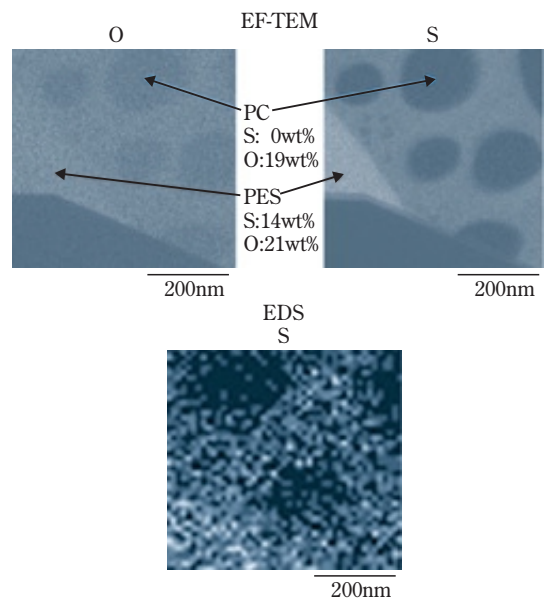
**Fig. 11** Comparison of the EELS spectrum and EDX spectrum (a)Polymers, (b)Bariumtitanate



**Fig. 12** Example of elemental mapping data by EF-TEM (InGaP/GaAs multi layer)



**Fig. 13** Example of elemental mapping data by EF-TEM (InAlAs multi layer grown on GaAs substrate)



**Fig. 14** Elemental mapping images of a polymer blend (PES/PC) by EF-TEM and EDS



子の微弱な組成変化に対しても高い検出感度を有していることが確かめられた。また、マッピング像における相界面のコントラストのダレは10nm以下であり、有機物においても数nmの空間分解能で元素分布の解析が可能であることがわかった。同じ試料をEDSで測定した場合にはノイズの多いマッピング像しか得られず、組成の詳細な解析は困難である。

### トモグラフィーを用いた3次元TEM

#### 1. 原理

トモグラフィーの基本原則をFig.15に示す。TEM像のコントラストは観察する試料の密度分布を電子線透過方向へ投影したものと考える。試料の回転軸を投影した直線に対して垂直な方向に投影像を1次元フーリエ変換した関数は、試料の密度分布を回転軸に垂直な面内で2次元フーリエ変換した関数の投影方向に垂直な部分と等しくなる。このことから、多くの方向から投影を行い、それぞれのフーリエ変換を行った関数を円状に並べ変えれば試料の密度分布を2次元フーリエ変換した関数を求めることができ、この関数を逆フーリエ変換することによって試料の3次元的な密度分布を得ることができる。

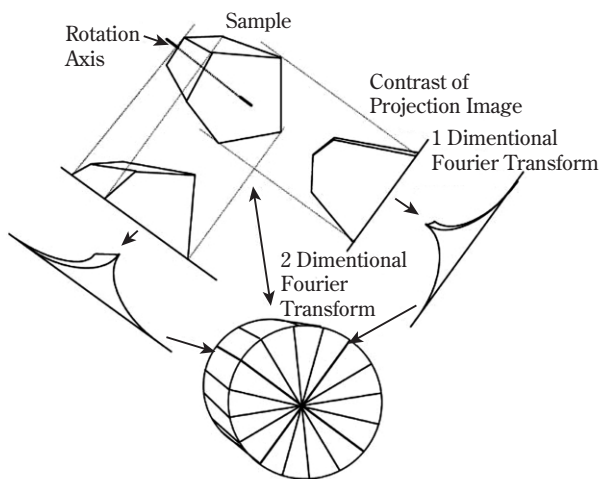


Fig. 15 Principle of tomography method

#### 2. 特徴

1つのトモグラフィー観察を行うためには、試料を傾斜させながら120枚程度のTEM像を条件を揃えて撮影する必要があるが、実際の撮影に際しては傾斜に伴って試料が視野から移動し、また試料の高さも変化してレンズの焦点位置からずれるため、撮影には細心の注意と根気が必要である。また、得られた像はそれぞれの位置が不揃いであるため、そのままではトモグラフィー計算にかけられず、トモグラフィー計算の

前に画像間での位置合わせを正確に行う必要がある。このような技術的な障壁のため、電子顕微鏡によるトモグラフィー観察は1970年頃から研究されていたもの一般には普及せず、近年の試料ステージの精度の向上、CCDカメラやコンピュータの高性能化によってようやく実用化が進んできたところである。

TEM観察においては試料を電子線が透過できる厚さまで薄片化しなければならないため、トモグラフィーの結果得られる3次元形状の厚さも薄片の厚さ以下に制約される。通常用いられる薄片の厚さは数十nm程度であるが、厚くなるほど非弾性散乱電子による像のぼけが大きくなるため、試料の密度分布を正しく反映した投影像が得られなくなる。これを防ぐ手段としてEF-TEMによってエネルギー損失電子をカットしたゼロロス像の利用が検討されている。

#### 3. 適用例<sup>8)</sup>

Fig.16にスチレン-イソプレンブロック共重合体のラメラ構造の解析にトモグラフィー法が適用された例を示す。TEM像は投影像であり、観察方向に内部構造が重なって観察されるため粒界におけるラメラ構造が複雑に見えているが、トモグラフィー法を用いることによって奥行き方向の構造を分離することができ、ラメラ相の連続性が明瞭に識別されている<sup>8)</sup>。このような構造を詳細に解析することにより、材料の持つ性質の発現機構の解明を進めることができると期待される。

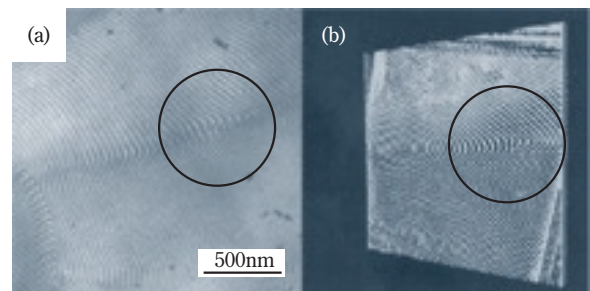


Fig. 16 (a) TEM image of the lamella structure in styrene-isoprene block copolymer  
(b) Three dimension reconstruction image that were obtained by tomography method (ref.8)

#### おわりに

TEMが開発されてから半世紀以上が経過しているが、ナノテクノロジーにおけるTEMを用いた構造解析の必要性が高まる中、現在も日進月歩の技術的な進歩が遂げられている。本稿で記述した技術に関連するところでは、EF-TEMによる元素マッピング像とトモグラフィー法を組み合わせた元素分布の3次元

的な解析例が報告され始めている。

この他に現在進んでいる大きな動きとしては、試料に入射する電子線のエネルギーをモノクロメーターによって均一に揃える技術や、球面収差補正 (Cs コレクター) によりレンズの完全性を高める技術が、欧米諸国が中心となって精力的に開発されている。これらの技術によって、STEM におけるプローブ径や EELS におけるエネルギー分解能、さらに TEM 像の空間分解能も向上させることができ、既に一部では実用化されつつあるところである。

EDS 分析についても抜本的な改良が検討されており、実用には尚数年は要すると思われるものの、超伝導転移を利用したマイクロカロリメトリーを用いた手法では WDS なみのエネルギー分解能を有するスペクトルが報告されており、一方、WDS における検出器をマルチチャンネル型にして TEM に装着する試みも行われている。

このように、電子顕微鏡技術はさらに発展を続けており、先端材料の開発においてその重要性は今後もいっそう増していくものと思われる。

## 引用文献

- 1) T.Ishitani, et.al. : J.Electron Microscopy, 43, 332 (1994)
- 2) T.Matsutani, K.Iwamoto, T.Nagatomi, Y.Kimura and Y.Takai : Jpn.J.Appl.Phys., 40, 481(2001)
- 3) H.Jinnai, T.Kajihara, H.Watashiba, Y.Nishikawa and R.J.Spontak : Phys.Rev.E Rapid Communications, 64, 010803 (R)(2001)
- 4) Y.bando et.al : Jpn.J.Appl.Phys., 40, L1193 (2001)
- 5) M.Mitome, Y.Bando, D.Golberg, K.Kurashima, Y.Okura, T.Kaneyama, M.Naruse and Y.Honda : Microscopy Research and Technique, 63, 140 (2004)
- 6) 本多 祥晃 : 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト平成 14 年度実績報告書, 115 (2003)
- 7) 本多 祥晃 : 文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクト平成 15 年度実績報告書, 304 (2004)
- 8) 陣内 浩司, 西 敏夫 : 顕微鏡, 39 (1), 31 (2004)

## PROFILE



本多 祥晃  
Yoshiaki HONDA  
住友化学株式会社  
筑波研究所  
主任研究員