

# 新しい波長分散形軟 X 線発光分光器を搭載した電子プローブマイクロアナライザによる元素分析および元素の状態分析

高橋 秀之<sup>†</sup>、飯田 信雄<sup>†</sup>、村野 孝訓<sup>†</sup>、寺内 正己<sup>††</sup>、小池 雅人<sup>†††</sup>、  
河内 哲哉<sup>†††</sup>、今園 孝志<sup>†††</sup>、小枝 勝<sup>††††</sup>、長野 哲也<sup>††††</sup>、笹井 浩行<sup>††††</sup>、  
大上 裕紀<sup>††††</sup>、米澤 善央<sup>††††</sup>、倉本 智史<sup>††††</sup>

<sup>†</sup> 日本電子株式会社 周辺機器事業ユニット

<sup>††</sup> 東北大学多元物質科学研究所 先端計測開発センター

<sup>†††</sup> 原子力機構 量子ビーム応用研究部門

<sup>††††</sup> 株式会社島津製作所 デバイス部光学ビジネスユニット

これまで透過電子顕微鏡 (TEM) 用に開発されてきた軟 X 線分光器を電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) に搭載した。低エネルギー領域の 50 ~ 170eV 程度までのエネルギー領域を同時に分光可能な不等間隔溝回折格子 JS50XL を新たに開発し、背面照射型 CCD 検出器と組み合わせて本分光器を開発した。この低エネルギー領域において Al 金属の Al-L 発光では 0.2eV 以下の高いエネルギー分解能が得られ、フェルミ端とその低エネルギーの電子状態密度を観察することができ、微小領域での状態分析が可能となった。検出器は背面照射型 CCD を用いることでパラレル検出も可能となり、試料上のピクセルごとにスペクトルを保存するスペクトルマップの取得も可能とした。この結果、マイクロメートルレベルから 10cm 角程度の実試料に関して、化学結合状態を反映した分布をとらえることも可能となった。新開発軟 X 線分光器を搭載した EPMA は、これら高エネルギー分解能や高感度などの様々な特長を有しており、その新機能の一例を紹介する。

## はじめに

寺内らは透過電子顕微鏡 (TEM) に搭載できる軟 X 線発光分光 (SXES: Soft X-ray Emission Spectroscopy) 用の新しい波長分散形分光器を初めて開発し [1]、これまで多くの成果を挙げてきている [2, 3, 4]。この分光器は波長分散形軟 X 線分光器 (WD-SXES: Wavelength Dispersive Soft X-ray Emission Spectrometer) とも呼ばれるべきもので、高いエネルギー分解能と高い検出感度を有している。この WD-SXES の分光素子である回折格子を 50eV の低いエネルギー領域のみならず、4000eV の高エネルギー領域まで拡張することおよび開発したこの回折格子を装備した WD-SXES を TEM および電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) に搭載することを主要な課題とする研究開発が科学技術振興機構のプロジェクトとして行われてきた [5-8]。TEM に搭載するための研究開発およびその成果については、その一部が、寺内らによって本号にも報告されている [9]。本報告では、主に低エネルギー領域をカバーする WD-SXES を EPMA に搭載するための研究開発およびその成果の一部について述べる。

## 新しい波長分散形軟 X 線分光器

今回開発し、EPMA に搭載した WD-SXES は、寺内

らが TEM に搭載したものと同一種類のものであり、この WD-SXES についても寺内らによる解説が本号に掲載されているので、参照していただきたい [9]。

この WD-SXES は X 線集光ミラー、分光素子および検出器からなっている。分光素子は非球面波を用いたホログラフィック露光技術 [10] と反応性イオンビームエッチング技術により作製された矩形の溝構造 (ラミネー型) を持つ不等間隔溝回折格子 (有効格子定数 1/1200 nm) で、開発された 2 種類の回折格子 JS50XL [6] および JS200N を EPMA に搭載した。JS50XL および JS200N のカバーする公称のエネルギー範囲はそれぞれ 50 ~ 170eV および 70 ~ 210eV である。この 2 種類の回折格子はセットとして、EPMA のチャンネルポートに設置できるので、この場合の WD-SXES は 50-210eV のエネルギー範囲をカバーすることになる。なお、実験的には、JS50XL を用いてエネルギー範囲を 35eV の低エネルギー領域まで拡張することが試みられている [4]。検出器は固定された背面照射型 CCD で、カバーするエネルギー範囲の X 線をパラレルディテクション方式で検出する。高解像度 CCD によるパラレル検出は、エネルギー分解能および検出感度を著しく向上させている。また、分光器は設計上光源と検出器の位置が固定されているため、回折格子の位置精度や再現性で分光器の波長特性が決まる。このことは実用の観点から重要で、一度エネルギー校正を行えば、

その後回折格子を切り替えた場合でも回折格子の位置再現性が高いため、再度校正する必要がなく、分光器は高い波長再現性を実現している。すなわち、得られるスペクトルのピーク位置再現性が極めて高く、化学結合状態の違いによる、スペクトル形状ならびにピークシフトの差異なども正確に検出でき、状態分析に特に有効である。

寺内らがTEMに搭載できるWD-SXESを開発した目的の一つは、ナノメートルからマイクロメートルの微細領域の結合電子のエネルギー分析を実現することであった。これをEPMAに搭載すると分析領域の大きさはマイクロメートルからミリメートルと少なくとも3桁程度大きくなる。EPMAの一つの特長はプローブ電流をTEMに比べて桁違いに大きく取ることができることである。測定条件の尺度としてビーム電流×測定時間をAQ (Acquisition condition parameter) とすると、TEMによるSXESでのAQは $\text{nA} \cdot \text{min}$ の単位で表示されるが、EPMAでは $\mu\text{A} \cdot \text{min}$ の単位で表示され、測定データの統計が著しく改善される。TEMとEPMAによるSXESのもう一つの違いは電子プローブの加速電圧である。TEMではこれまでのところ100kVで測定が行われているが、EPMAでは数kVで行われる。

このWD-SXESは、現在の日本電子製EPMA:JXA-8100およびJXA-8230ならびにフォールドエミッション型EPMA:JXA-8500FおよびJXA-8530Fに搭載することができる。この場合、その設置位置は第1または第2チャンネルポートである。実際にこのWD-SXESを搭載したEPMAの外観をFig. 1に示す。

## Li-K 発光スペクトル

Fig. 2に金属LiとLiFのLi-K発光スペクトルを示した。Fig. 2(a)の金属Li発光スペクトルは、加速電圧15kV、プローブ電流 $0.1\mu\text{A}$ の条件で、異なる5か所について、1か所あたり30s間、総計150s間計測した結果である。すなわち、この場合のAQは $0.25\mu\text{A} \cdot \text{min}$ である。54.5eV付近にピークを持つ非対称なスペクトルが観察される。スペクトルの高エネルギー側で急激に強度が低下する部分はフェルミ端に対応する。WD-SXESによってEPMAではLi-K発光スペクトルが初めて観察できるようになった。Fig. 2(b)のLiFの発光スペクトルは、加速電圧が5kVである以外は、Fig. 2(a)と同じ条件で取得したものである。Fig. 2(a)に示す金属LiによるLi-K発光スペクトルの他に49eV付近にピークを持つサテライトK-発光スペクトルが観察される。ただし、Fig. 2(b)に示したスペクトルは、プローブの照射を開始してから数十秒経過した後を取得したもので、照射直後では、金属Liに対応した54.5eV付近のLi-K発光スペクトルは観察されない。Li-サテライト-K発光スペクトルはLiが他の元素と結合した状態を反映したものであり、その結合状態に応じてそのスペクトルのエネルギー位置およびその波形が変化するものと考えられる。

LiのK発光スペクトルがこのように明確に観察されること、さらに、その化学結合状態に応じて明確なサテライト-K発光スペクトルが観察されることを利用して、リチウムイ

オン2次電池のLiの化学状態についての有益な知見が得られるようになってきている。

## Al-L 発光スペクトル

Fig. 3に金属Al、Al-5%Li合金およびMg-Al合金のAl-L発光スペクトルを示す。これらのスペクトルは、加

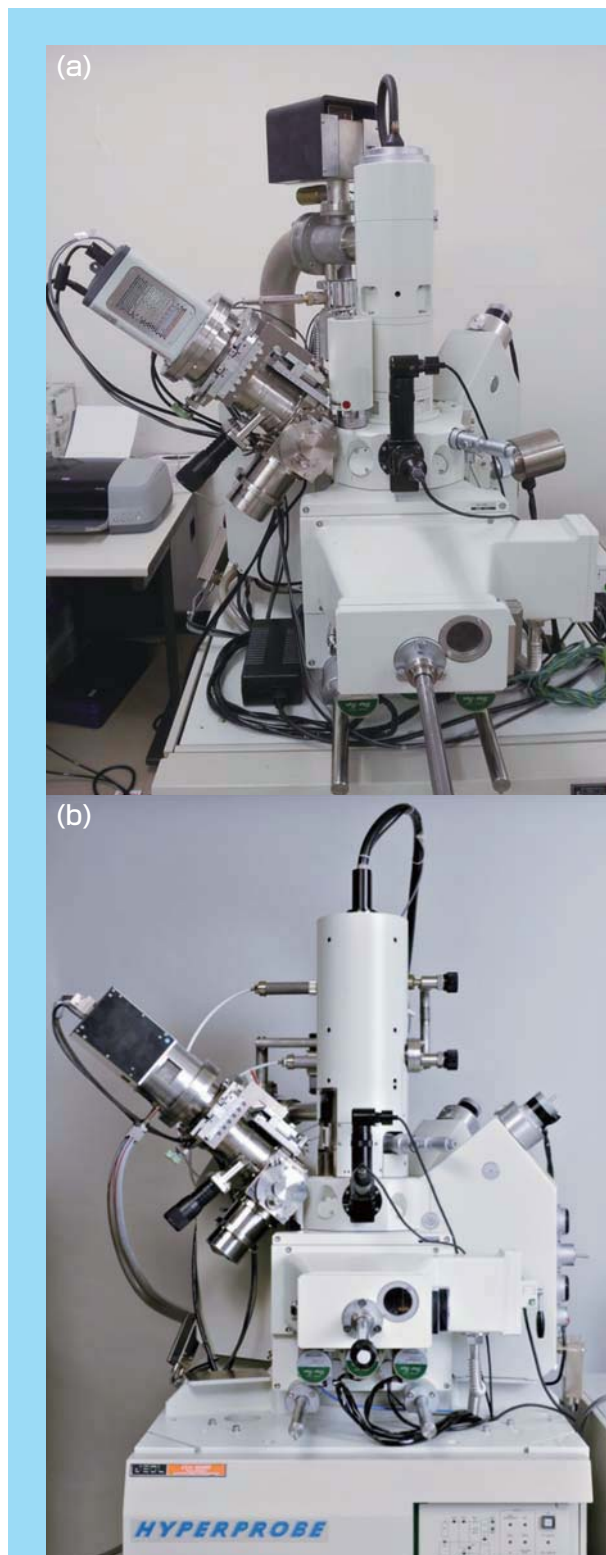


Fig. 1 軟X線分光器を搭載したEPMA外観写真：  
JXA-8100 (a) と JXA-8500F (b)

速電圧 5kV、プローブ電流  $2\mu\text{A}$  の条件で、異なる 5 か所について、1 か所あたり 60s 間、総計 300s 間計測した結果である。すなわち、この場合の AQ は  $10\mu\text{A}\cdot\text{min}$  である。また、Fig. 4 には、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}(\text{OH})_3$  におけるものである。Fig. 3 の金属 Al と Al-5%Li 合金は、ほとんど同じスペクトルを示している。Mg-Al 合金のスペクトルを含めて、3 種類の金属、合金の Al-L フェルミ端は 73eV

の同一の位置にあり、その位置の再現性も極めて高い。なお、このフェルミ端で観測されたエネルギー幅から、エネルギー分解能は 0.2eV より良好であると評価されている。Fig. 4 に示す  $\text{AlN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の Al-L 発光スペクトルはそれぞれ特有なスペクトル形状を示しているが、全てが Fig. 3 に示すものよりも低エネルギーにシフトしている。このように化学結合状態によるスペクトル変化は、微小

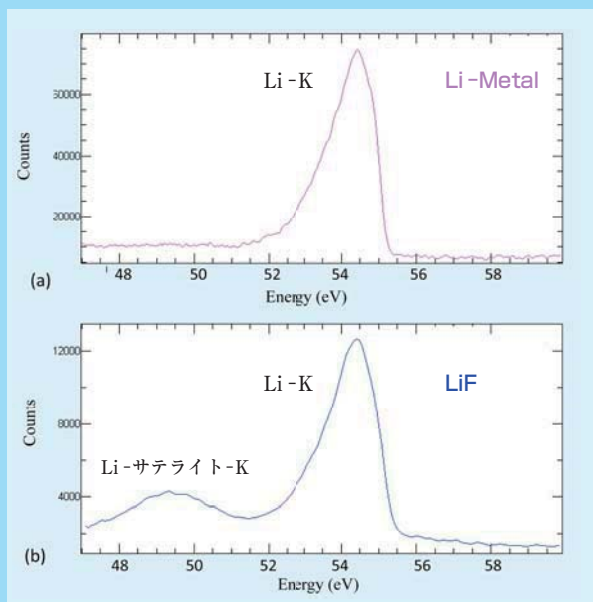


Fig. 2 (a) Li 金属の Li-K 発光スペクトルと (b) LiF の Li-サテライト-K と Li-K 発光スペクトル。

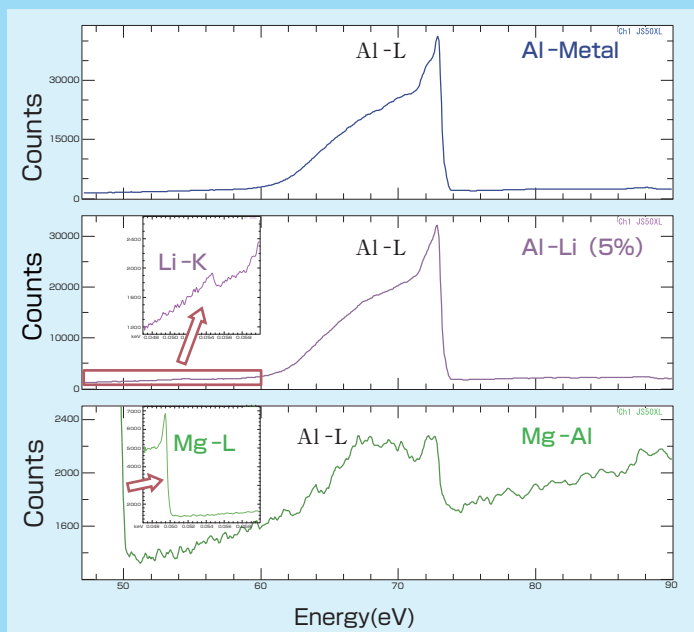


Fig. 3 Al 金属、5mass%Li-Al 合金および MgAl 合金の Al-L 発光スペクトル (いずれも Al-L のフェルミ端が高エネルギー分解能で観察されている)。

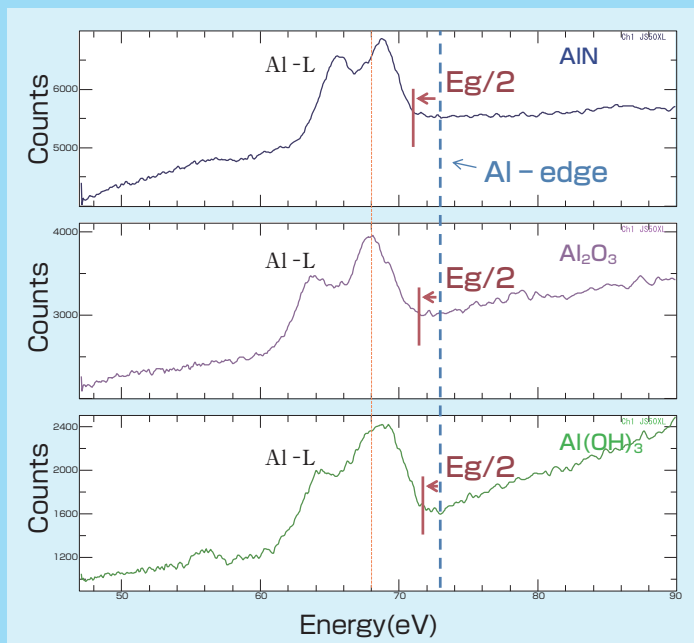


Fig. 4  $\text{AlN}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の Al-L 発光スペクトル (フェルミ端よりエネルギーギャップの半分だけ低エネルギー側にシフト)。

領域における合金や化合物の化学結合状態に関する有用な知見を提供するものであり、Si-L 発光および P-L 発光においても同様な観察結果が得られている。このような知見は先端材料などの製品の開発、評価などに利用されることが期待される。

## C-K 発光スペクトルによるキッシュグラファイト結晶の $\pi$ 結合の配向性依存性の分布観察

Fig. 5 の右側にはピラミッド形状の高配向性グラファイト結晶(キッシュグラファイト)の二次電子像を示す。この像の(a)~(e)の部分から像の下に示すような位置関係にある分光器で取得した3次回折線のC-K発光スペクトルを右図に示す。グラファイトの結晶方位が分光器に対して向きを変えるとスペクトル形状は変化する。特に主ピークの高エネルギーに位置する $\pi$ 結合によるスペクトル強度が変化する。このような $\pi$ 結合のスペクトル強度の方位依存性と強度および強度比マップとして示したものがFig. 6である。すなわちFig. 6のスペクトル①~⑤で示すエネルギー範囲の強度を像中に分布として示したものが①~⑤のマップであり、スペクトルの④と①のエネルギー範囲の強度比を分布として示したのが⑦の強度比マップである。特に⑦の強度比マップでは $\pi$ 結合のX線強度の異方的分布を強調して捉えることができた。WD-SXESは、データ取得がバラレル検出方式であるので、1度取得したデータを格納保存してしまえば、Fig. 6に示したようなデータ処理は、データ取得と

は無関係にいつでも自由に行うことができるという大きな利点を有している。

## まとめ

開発した軟X線回折格子分光器搭載のEPMAにより、高エネルギー分解能、高感度などの特長を有することが実証された。また不等間隔溝回折格子と背面照射型CCD検出器を組み合わせることにより広いエネルギー範囲を同時分光できスペクトルマップも収集できた。今後もさらなるアプリケーション手法と合わせて、様々な分野の実試料の解析に応用していく予定である。特にLiイオン電池材料や電子デバイスの分野においても、有効な評価手法として期待されている。

## 謝辞

この報告で述べた開発は、(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~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」として行われたものである。またキッシュグラファイトは、東京都市大学の吉田明教授より提供された。ここに感謝致します。

## 参考文献

- [1] M.Terauchi, Y.Yamamoto and M.Tanaka, *J. Electron*

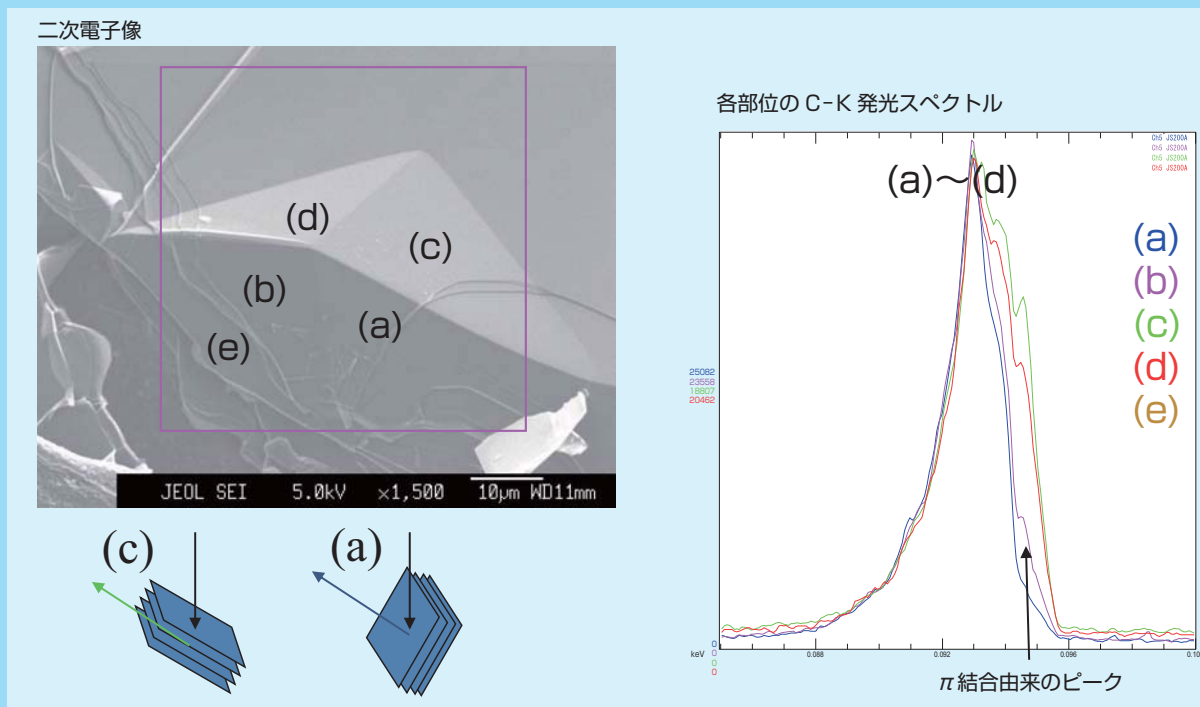


Fig. 5 配向性グラファイト結晶(キッシュグラファイト)の二次電子像と各部位でのC-K発光スペクトル比較(部位Cで $\pi$ 結合由来のピークが強く観察されている)。

*Microsc.*, **50**, 101 (2001).

- [2] M.Terauchi and M.Kawana, *Ultramicroscopy*, **106**, 1069 (2005).
- [3] M.Terauchi, M.Koike, K.Fukushima and J.Kimura : Proc. of 16th Conf. *Microscopy*, 892 (2006).
- [4] M.Terauchi, M.Koike, K.Fukushima and A.Kimura J. *Electron Microscopy*, **59**, 251 (2010).
- [5] M.Terauchi, H.Takahasi, H.Nobuo, T.Murano, M.Koike, T.Kawachi, T.Imazono, M.Koeda, T.Nagano, H.Sasai, Y.Oue, Z.Yonezawa, S.Kuramoto, *J. Electron Microscopy*, **61**, 1 (2012).
- [6] T.Imazono, M.Koike, T.Kawachi, N.Hasegawa, M.Koeda, T.Nagano, H.Sasai, Y.Oue, Z.Yonezawa, S.Kuramoto, M.Terauchi, H.Takahashi, N.Handa, T.Murano and K.Sano, *Appl. Opt.* **51**, 2351 - 2360 (2012).
- [7] 高橋秀之、飯田信雄、村野孝訓、寺内正己、小池 雅人、今園孝志、河内哲哉、小枝 勝、笹井浩行、倉本智史：日本顕微鏡学会第54回シンポジウム（金沢、2010）。
- [8] T.Imazono, M.Koike, M.Koeda, T.Nagano, H.Sasai, Y.Oue, Z.Yonezawa, S.Kuramoto, M.Terauchi, H.Takahashi, N.Handa and T.Murano, AIP. Conf. Proc. 1437, 24 - 28 (2012).
- [9] 寺内正己、高橋秀之、飯田信雄、村野孝訓、小池 雅人、今園孝志、河内哲哉、小枝 勝、笹井浩行、倉本智史： *JEOL News*, **47**, 23-28 (2012)。
- [10] T.Namioka and M.Koike, *Appl. Opt.* **34**, 2180 - 2186 (1995)。

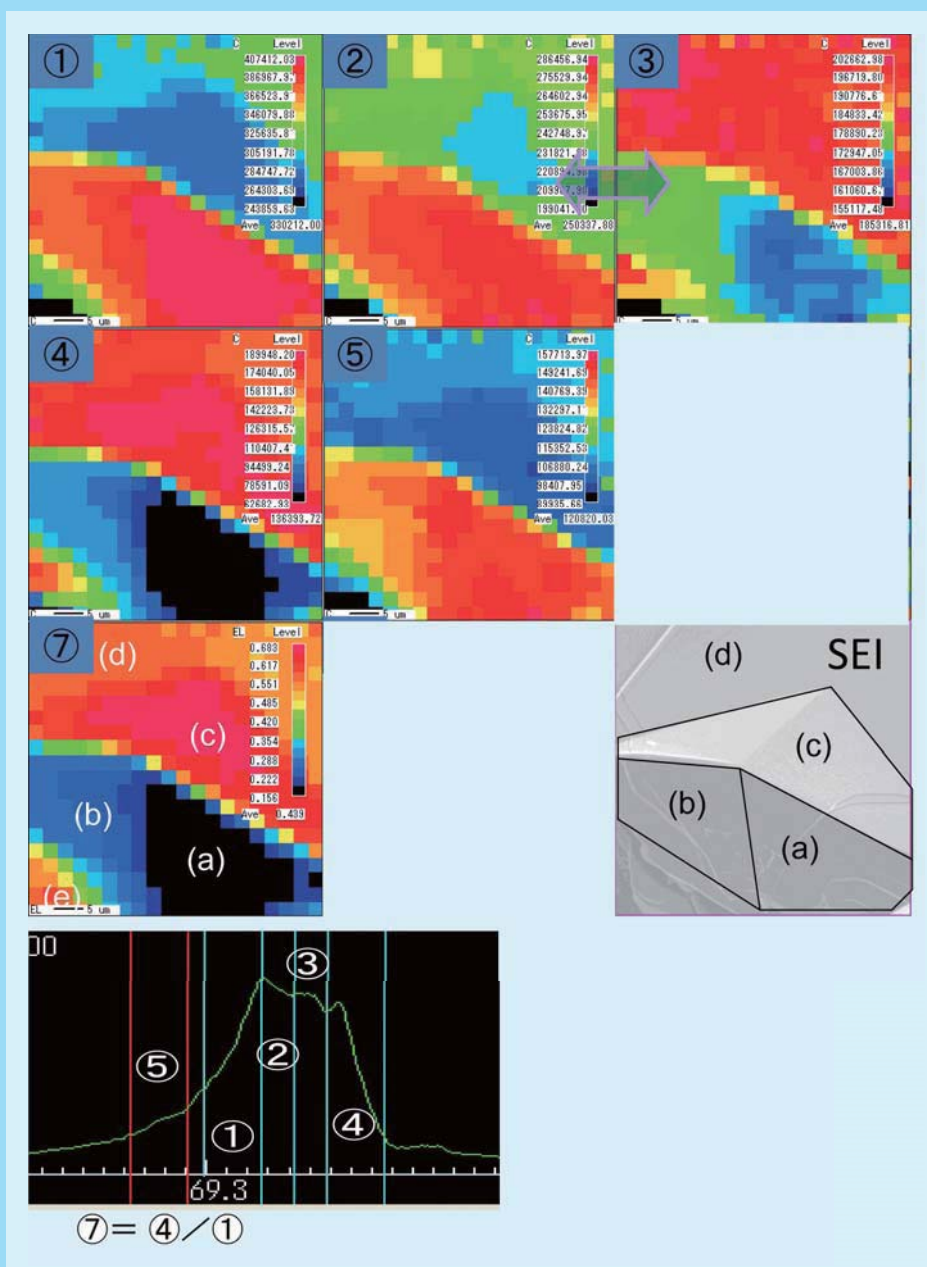


Fig. 6 配向性グラファイト結晶(キッチングラファイト)の各エネルギー(ROI)でのマップ。マップ⑦はマップ④とマップ①の強度比マップで、 $\pi$ 結合の寄与を強く反映した分布となった。