

電子顕微鏡のはなし

今村 直樹 (技術部 試験一課)

1. はじめに

物質表面の物性を知る方法として、その表面構造を拡大観察するのが一つの手段となる。一般的には光学顕微鏡(Optical Microscope)が使用されているがより高倍率な像が必要な場合には電子顕微鏡が用いられる。

光学顕微鏡と電子顕微鏡の違いは、前者が光(可視光線)をあてて拡大するのに対し、後者は電子(電子線)を用いて観察することである。可視光線の波長(400~800nm)よりも電子線の波長が格段に短いため、高い倍率での観察が可能なのである。

表1 加速電圧と電子線の波長

加速電圧(kV)	波長(nm)
100	0.0037
500	0.0014
1000	0.00087
2000	0.0005
3000	0.00035

ここでは、詳細な解説等は専門書に委ねるとして、日頃質問の多い事項を中心に述べる。

1. 電子顕微鏡の種類

電子顕微鏡は大きく二種類に大別できるが、ミジンコ等を観察する顕微鏡に近い電子顕微鏡が透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)と呼ばれる。透過電子顕微鏡は薄片状に加工した試料に電子線を透過させ、透過した電子を拡大して顕微鏡像を得ている。図1のようにガラスに挟んだ試料に上から光をあて、下からレンズを覗く様子に似ている。

一方、ルーペ等で物質を拡大し観察する場合に近いのが、走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)である。SEMは物質に電子線を照射し、物質から発生する二次電子等を検出器で検出し像を得ている。

いずれの顕微鏡も波長が一定の電子線を用いて像を観察しているため、得られる像は白黒になる。最近、新聞などでカラーの電子顕微鏡写真をみることがあるが、実際には画像処理などで着色している。

また、電子顕微鏡の鏡筒内部は真空に保たれているが、これは電子線の透過力が極めて小さいためである。

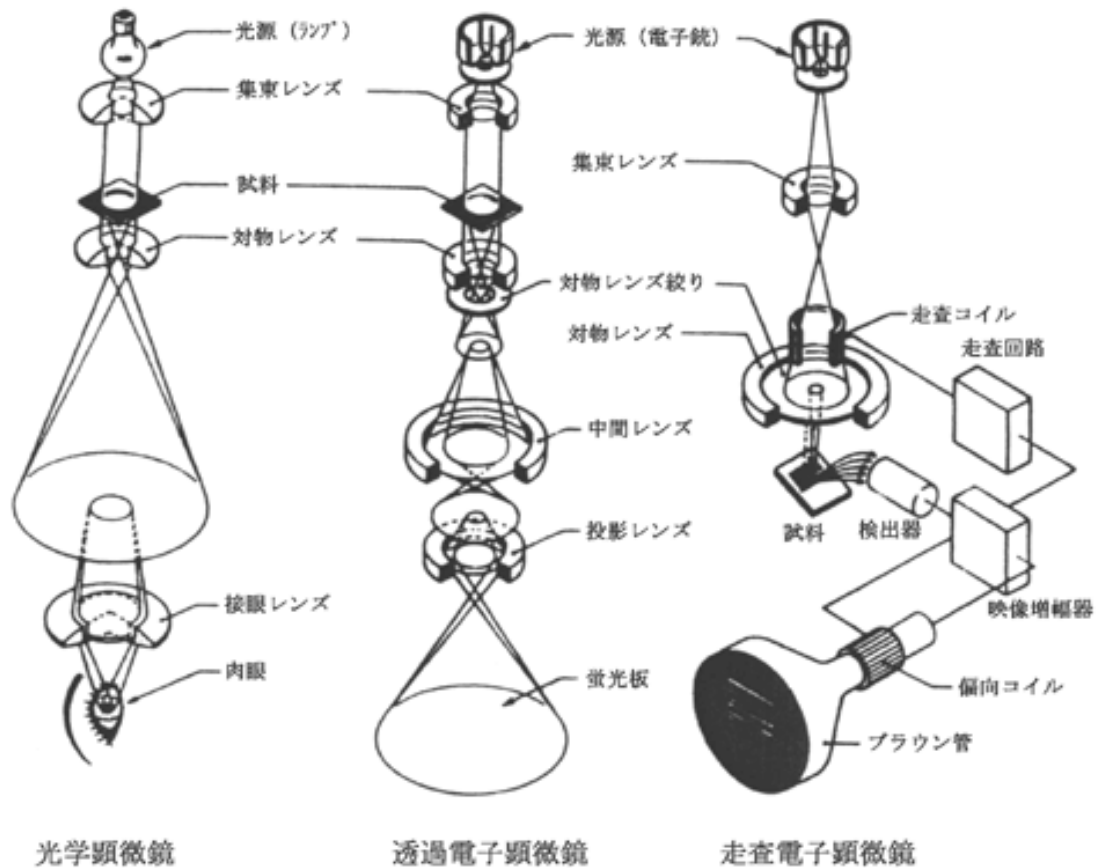


図1 各種顕微鏡の原理図³⁾

2. 走査電子顕微鏡

(1) 観察できる物質

装置の中は真空中に保たれているため、真空中で形状が変化しないものが観察可能となるが、植物など水を含んだ試料でも形状を変化させず乾燥させる処理がいろいろ検討されている。装置内の真空度が低い状態でも観察可能な装置も開発されている。

電子線を照射するため、導電性の物質なら問題ないが、電気を通さない物質の場合、帯電が生じるため(チャージアップ)、金や炭素などの導通処理を施してから観察を実施する。



図2 走査型電子顕微鏡の一例

2) 原理

物質表面に、電子線を照射すると相互作用により、様々な情報が発生する。図3に示すように、物質から上方に放出される情報を利用している。俗にSEM写真と呼ばれているものは、多くの場合二次電子を利用して像にしたものである。その他、発生する信号と、発生原因、利用方法を表2にまとめた。

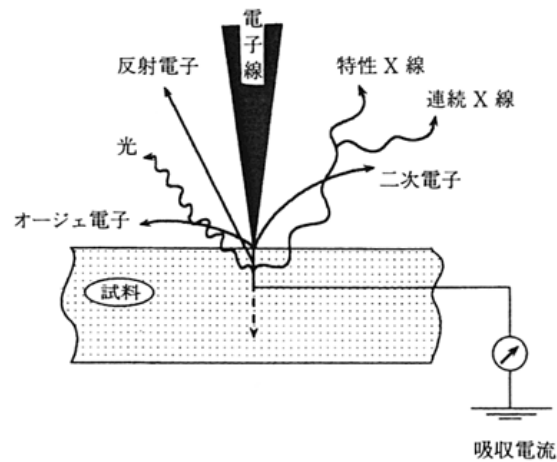


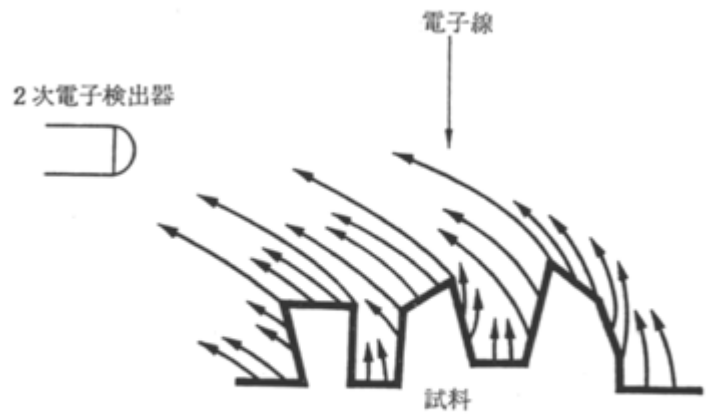
図3 電子線照射による発生信号²⁾

表2 発生信号と利用方法

発生信号	発生原因	利用方法
二次電子	表面構造	SE(二次電子)像
反射電子	組成、凹凸、結晶状態	COMP(反射電子組成)像、TOPO(反射電子凹凸)像
吸収電子・電流	試料に照射される電流	電流のモニター
オージェ電子	表面の元素分布	元素分析、化学状態分析、オージェ像
光(カソードルミネッセンス)	結晶性試料の格子欠陥	カソードルミネッセンス像
特性X線	元素分布	元素分析、定量分析、X線像
連続X線	特性X線のバックグラウンド	利用されない

(3) 像の解釈

①SE像(二次電子像): 二次電子の情報を多く含み表面構造を反映した焦点深度の深い像になる。検出器の位置が斜め上方に取り付けられている装置では、反射電子の信号も一部検出されるため、表面の組成による影響も反映した像になる。



矢印の長さは試料表面の形状による影響を受けた二次電子の発生量を表す。

図4 二次電子の発生図¹⁾

SE像のコントラストは、図4のように二次電子放出量の大小に大きく影響を受ける。凹凸が大きければその放出量も増加しコントラストが強くなる。また、試料の組成の影響も受けるため、走査電子顕微鏡写真の中では一番多くの情報を含んだ像である。

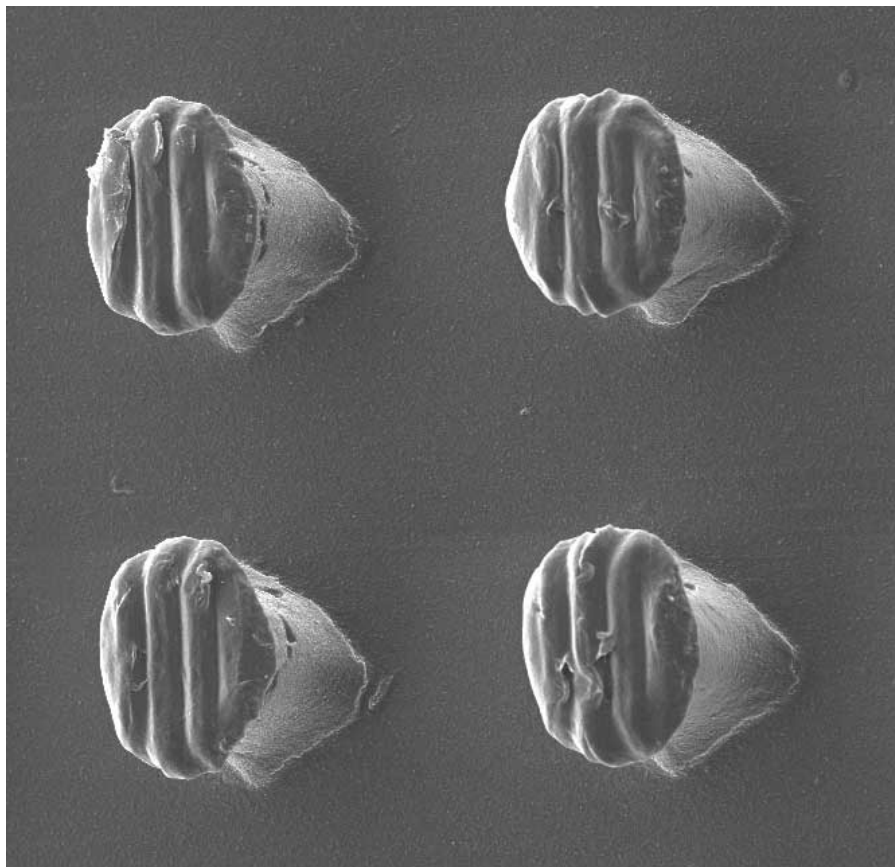


図5 SE像

図5はマジックテープの突起を傾けた状態で観察した写真である。焦点深度の深い像が得られている。この場合の検出器の位置は図4のような試料の左斜め上方にある。

②COMP像(反射電子組成像): 反射電子の情報を含み、原子番号の大きい元素ほど白いコントラストになる。原子番号の大きい元素はより反射電子を多く放出するためである。金属中の介在物などの発見、多層メッキの境界などがよく分かる像である。

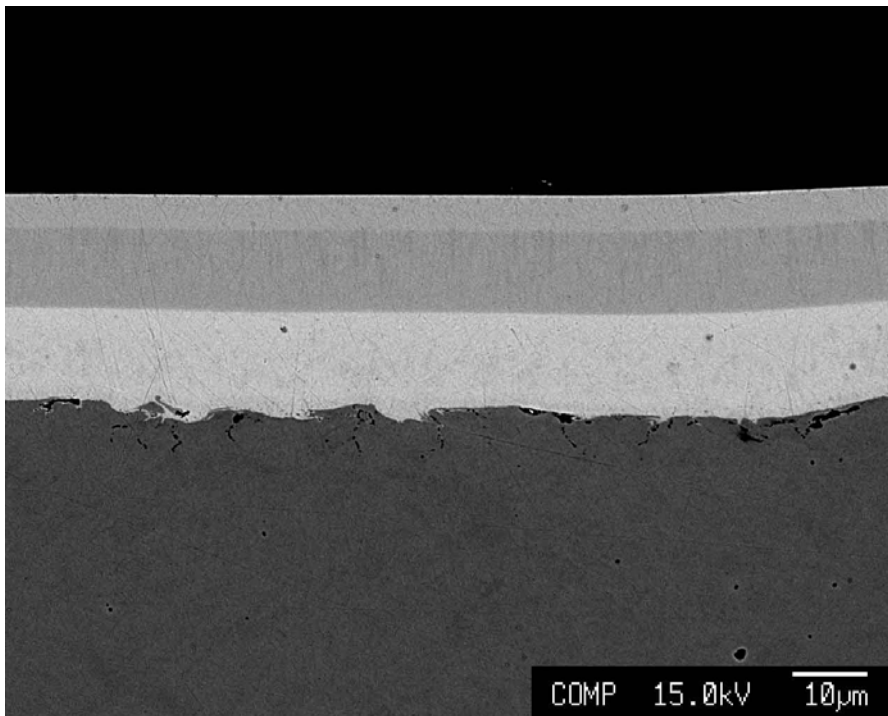


図6 COMP像 反射電子組成像

③TOPO像(反射電子凹凸像):表面の凹凸を強調した像で、原子番号の影響はなくなる。微小な凹凸の判断に利用される。

(4)分析機能

電子線を照射し、発生する信号が様々あるが一般的な走査電子顕微鏡に付属する装置では、特性X線を利用して元素分析を実施している。

元素分析装置には、エネルギー分散型(EDS :Energy Dispersive Spectrometer)、波長分散型(WDS :Wave Dispersive Spectrometer)の二種類が存在する。それぞれの特徴を表3に示す。

表3 EDSとWDSの特徴の比較

	WDS	EDS	コメント
①分析限界濃度 ${}_{5}B \sim {}_{9}F$ ${}_{11}Na \sim {}_{92}U$	0.01~0.05wt% 0.001~0.01wt%	1~10wt% 0.1~0.5wt%	- 厳密な数値ではない。 - 概してWDSの方が優れる。
②エネルギー分解能	~10eV	~150eV	- EDSは定性分析時、重元素に注意、また状態分析不可。
③分析電流	多い	少ない	- EDSは二次電子観察条件で分析、微小領域の定性分析に優れる。
④表面凹凸試料	不可	可	- ただし定性分析に限る
⑤分析元素	${}_{4}Be$ 以上	${}_{5}B$ 以上	- EDSは通常の検出器では ${}_{11}Na$ 以上となる。
⑥定性分析時間	遅い	速い	- ただし、①~⑤に同じ。
⑦低倍率分析(電子線走査)	500倍~	20倍~	- 試料移動の場合は同条件
⑧定量分析精度	同	同	- 定量値に対する精度

走査電子顕微鏡は電子線を走査できるため、電子線を固定した点領域の元素分析、線状に電子線を走査させた線分析、面状に走査させた面分析が実施できる。ステージの制御機能が付いた装置では、広い領域での面分析が可能である。いずれの分析に於いても、電子顕微鏡(SEM)写真と対比して結果の解釈が可能である。特性X線以外に分析に利用できる信号として、オージェ

電子、カソードルミネッセンスがあるが、一般的な走査電子顕微鏡に分析機能が付属するケースが少ないので、ここでは省略する。

3. 透過電子顕微鏡(TEM)

(1) 観察できる物質

走査電子顕微鏡と同じく、真空中で形状が変化しないものが対象となる。材料関係の開発・研究の他、生物や医学の分野でも用いられる事が多く、組織の染色や固定の処理が必要な場合もある。いずれの場合も電子線を物質に透過させるため、試料を薄片状にする加工が必要となる。

(2) 原理

薄片状にした物質中を電子線が透過し、透過した電子を対物レンズ等で拡大し、像を蛍光板上に得て観察する。図7に示すように走査電子顕微鏡と同じく、透過電子の他に二次電子や特性X線も放出されている。

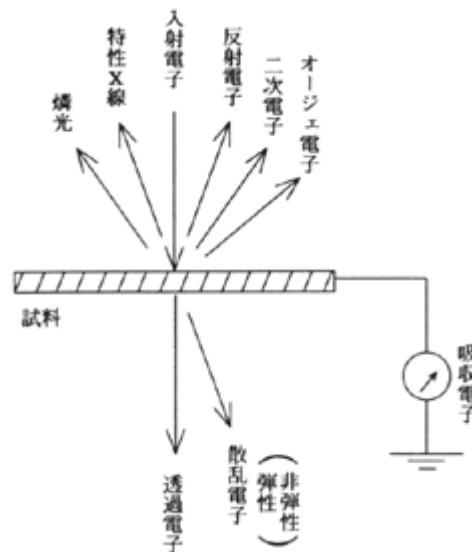


図7 電子線照射による発生信号⁴⁾

(3) 顕微鏡像の解釈

顕微鏡像には明視野像には明視野像と暗視野像があるが、対物絞りの位置を移動させることで像を選択している。明視野像と暗視野像のコントラストは反転の関係にあり、暗視野像は、直接透過する電子線をさえぎり、散乱した電子線のみを利用して像を観察している。暗視野像では、結晶粒界や双晶面など各種の境界線が明瞭になる特徴がある。

明視野像のコントラストは、物質が厚い場合これにあたった電子線は、吸収や散乱により透過してこない。透過してくる電子線のみが蛍光板を光らせて、物質の形が黒く映る。

比較的薄い試料や、生物超切片などでは、次に示すいろいろな原因でコントラストを生じる。

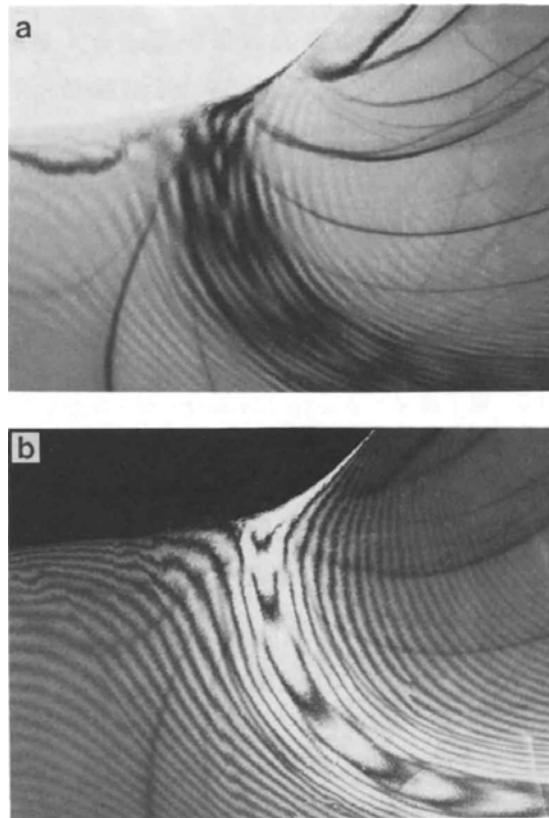


図8 暗視野像(a)と明視野像(b) 5)

①回折コントラスト: 電子線と原子核の間の散乱による影響。結晶性薄片を観察する際に見られる多くの縞模様は回折コントラストにより生じる。

②散乱吸収コントラスト: 試料中の厚さの違い、密度の違いに比例して散乱吸収の度合いが異なる。つまり試料の厚いところ、密度が高いところは電子線の透過度が小さいため暗くなる。また散乱された場合でも、レンズの絞りより大きな角度で散乱された電子線は像形成に関与しないので吸収された場合と同じになり、像に暗い部分を生じる。生物試料を重金属で染色した場合、染色剤が存在する部分が強く散乱されてコントラストが強まり観察しやすくなる。

③位相コントラスト: 試料が非常に薄い場合(数nm以下)、コントラストが消失してしまう。このような場合、焦点をわずかにずらすとコントラストが現れることがある。これは直進した透過波と、絞りを通過した散乱・回折波が干渉しあいコントラストを生じるためである。双方の波の位相が異なるため、位相コントラストと言われている。無構造と思われるカーボン膜なども、焦点をずらして何枚か写真を撮ると、小さい複雑な粒子状構造を示しているのが見られる。

(4) 電子回折

電子回折から、結晶学的な内部構造を知ることができる。

電子回折法には大きく分けて二通りの方法がある。多結晶からデバイシェラー環^{※1}を得て分析する高分解能電子回折(全視野電子回折)と、特定視野から回折像を得る制限視野電子回折がそれにあたる。後者は、顕微鏡像を観察しながら視野を制限できるため、混在物中の成分を別々に同定できる特徴がある。

※1 デバイシェラー環: 多結晶薄膜に平行性のよい電子線を入射させたとき、ブラッグ反射によってできる同心円状の回折環。

(5) 分析機能

元素分析装置として、特性X線を利用するエネルギー分散型(EDS)の装置。透過電子のエネルギーを測定する電子エネルギー損失分析装置(EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy)が存在する。元素分析装置で元素を同定し、電子回折で結晶構造を解析する手法が一連の分析の流れとなっている。

EDSとEELSの違いについて表4にまとめる。EELSは軽元素の分析を行うのに適している、しかし非常に薄い試料を必要とするため適用範囲が限られている。

最近の装置には、透過電子顕微鏡に走査機能をもたせたSTEM: Scanning Transmission Electron Microscopeと呼ばれる装置もある。走査機能があることで、任意の位置で電子線を止めることができるため、より微小な領域での分析が可能となってきた。

表4 EDSとEELSの特徴の比較

	UTW ^{※2} /EDS	EELS
① 分析試料条件	任意	薄膜(～λp)
② 検出元素範囲	₅ C～ ₉₂ U	₅ Li～ ₉₂ U
③ エネルギー分解能	90～100eV(N) 140～155eV (標準試料)	2eV
④ 分析エネルギー範囲	0～40keV	0～10keV
⑤ S/B比	70～80(N)	0.2～0.3
⑥ 元素マッピング [*]	容易	画像処理必要
⑦ 操作性	非常に容易	容易
⑧ 保守性	検出器取扱注意	容易

※2 UTW: Ultra thin window(薄膜タイプ)

4. 終わりに

最近の機器は、走査電子顕微鏡と透過電子顕微鏡の両方の機能をうまく融合させた分析電子顕微鏡が登場している。そんな状況の中、オペレーターもより高度の知識が要求される。

当社では、電子顕微鏡をはじめとする表面分析装置を使った各種の調査・分析を受託している。調査結果の解釈に、少しでもこの記事を役立てて頂ければ幸いです。

参考図書:

- 1) 滝山一善著 電子顕微鏡分析法 共立出版(1985)
- 2) 日本表面科学会編 電子プローブ・マイクロアナライザー 丸善(1998)
- 3) テクノアイ編 固体表面微量分析法 経営開発センター出版部(1986)
- 4) 日本表面科学会編 透過電子顕微鏡 丸善(1999)
- 5) 日本電子顕微鏡学会編 電子顕微鏡技法 朝倉書店(1991)