

個別研修(OJT)報告

透過型電子顕微鏡および電子エネルギー損失イメージングフィルターによる分析技術の習得

工学部 技術部 第一技術系 第一班 伊藤 篤

はじめに

個別研修(OJT)は、平成12年8月に制度化され運用が開始された。本報告では、OJTとして平成12年9月から4ヶ月の期間でテーマ「透

過型電子顕微鏡および電子エネルギー損失イメージングフィルターによる分析技術の習得」を実施したので報告する。

目的

カーボンナノチューブは、高性能電子源やクリーンなエネルギー源として実用化が進められる燃料電池の水素貯蔵材料としての応用を目指す新材料として注目されている。その実用化には、極微細領域の構造評価が不可欠であり、高分解能像と分析を両立する電子エネルギー損失分光装置が組み込まれた透過型電子顕

微鏡による分析技術を習得する意義は大きい。

本研修では、カーボンナノチューブの構造評価に用いられる透過型電子顕微鏡および同顕微鏡付属のエネルギー損失結像フィルター装置の分析技術(操作、試料作成、観察手法、メンテナンス技術)を習得することを目的とする。

計画

1. カーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡用試料作成技術を習得する。
2. 透過型電子顕微鏡の操作、観察手法、メンテナンス技術を習得する。
3. JEOL 日本電子株式会社による講習を受講する。
4. 同顕微鏡付属のエネルギー損失結像フィルター装置の操作を習得する。
5. 1, 2, 4 をマニュアル化しWeb上に置き今後充実を計る。

透過型電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡は薄膜試料に電子線を照射して得られる透過、散乱・回折、位相コントラストから原子配列、結晶構造、組織形態を観察、分析することが出来る。後述する電子エネルギー損失分光(EELS)では主にコア・ロス電子エネルギーから組成分析をすることが出来る。

薄膜試料に電子線が照射された場合の入射電子と試料の間起きる相互作用により発生する

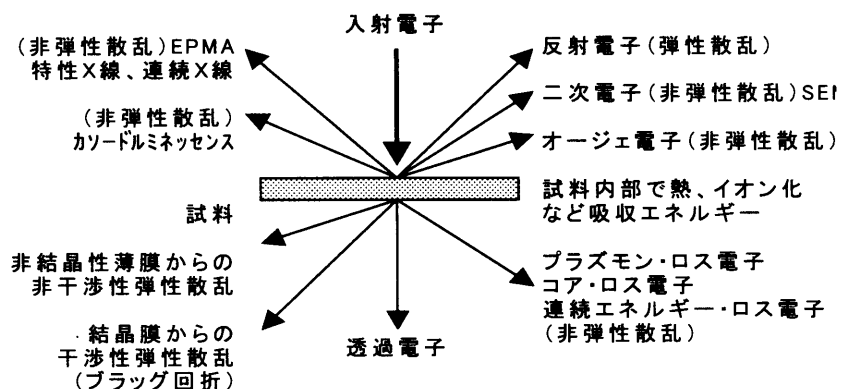


図1 入射電子と試料の相互作用により発生する信号

信号を図1に示す。

本研修には日本電子 JEOL 製 JEM-2010 (超高分解能構成)透過型電子顕微鏡を使用した。主な性能として分解能(粒子像)0.194nm、微小プローブ径 0.5nm、対物レンズ球面収差係数 0.5mm、色収差係数 1.1mm、加速電圧 80~120kV でテンションフリー方式サイドエントリーゴニオメータとアンチコンタミネーション・コールドトラップによる耐震性とクリーンな条件を備えた条件下で原子配列を観察しながら極微小領域電子線回折、収束電子回折が可能である。構成は、電子銃フィラメントにLaB₆、6段加

速方式、集束レンズは、5段、クイックビームセレクト(TEM:広領域照射, EDS:大電流極微小領域照射, NBD:小開き角極微小領域照射, CBD:広範囲開き角可変極微小領域照射)、 α セクタ組み込み、明暗視野瞬時切り換えが可能で対物レンズは2段、中間・投影レンズは4段で構成されている。真空系はスパッタイオン、オイルディフュージョン、ロータリーポンプから構成され、レンズ、偏向コイルのデータとともにコンピュータで集中制御・管理されている。外観を図2、鏡筒断面図を図3、レンズコイル、絞り、試料ホルダの配置イメージ図を図4に示す。

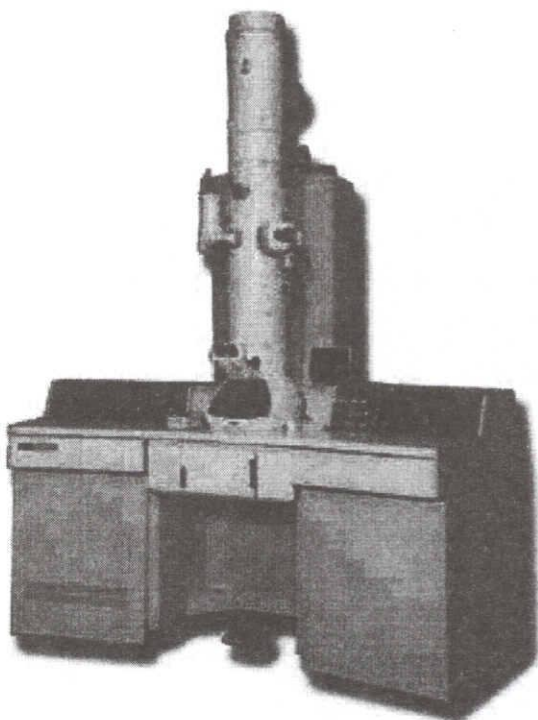


図2 透過型電子顕微鏡
日本電子 JEOL 製 JEM2010 外観図

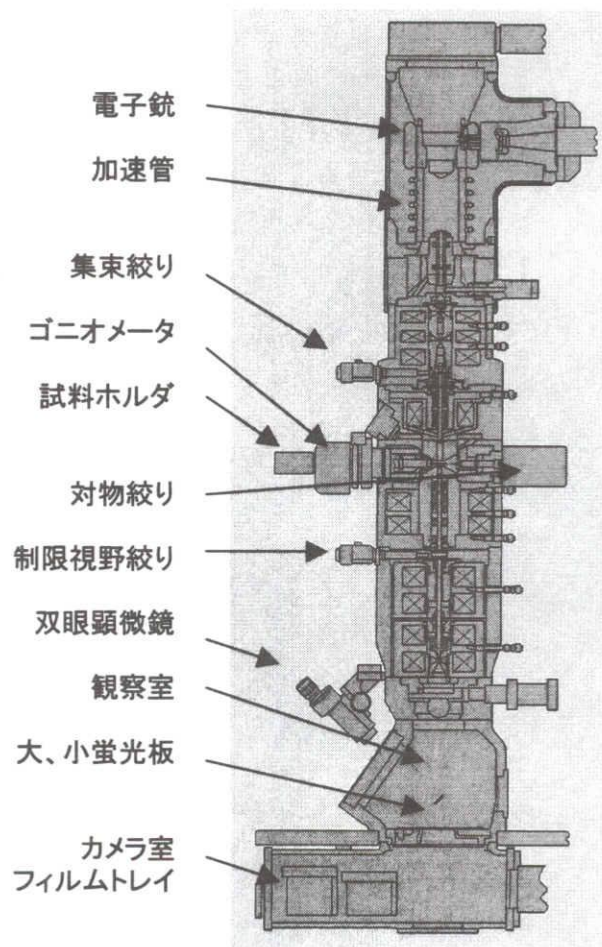


図3 鏡筒断面図

透過型電子顕微鏡 TEM

レンズコイル、絞り、試料ホルダの配置と電流を可変するセレクター、ポリューム

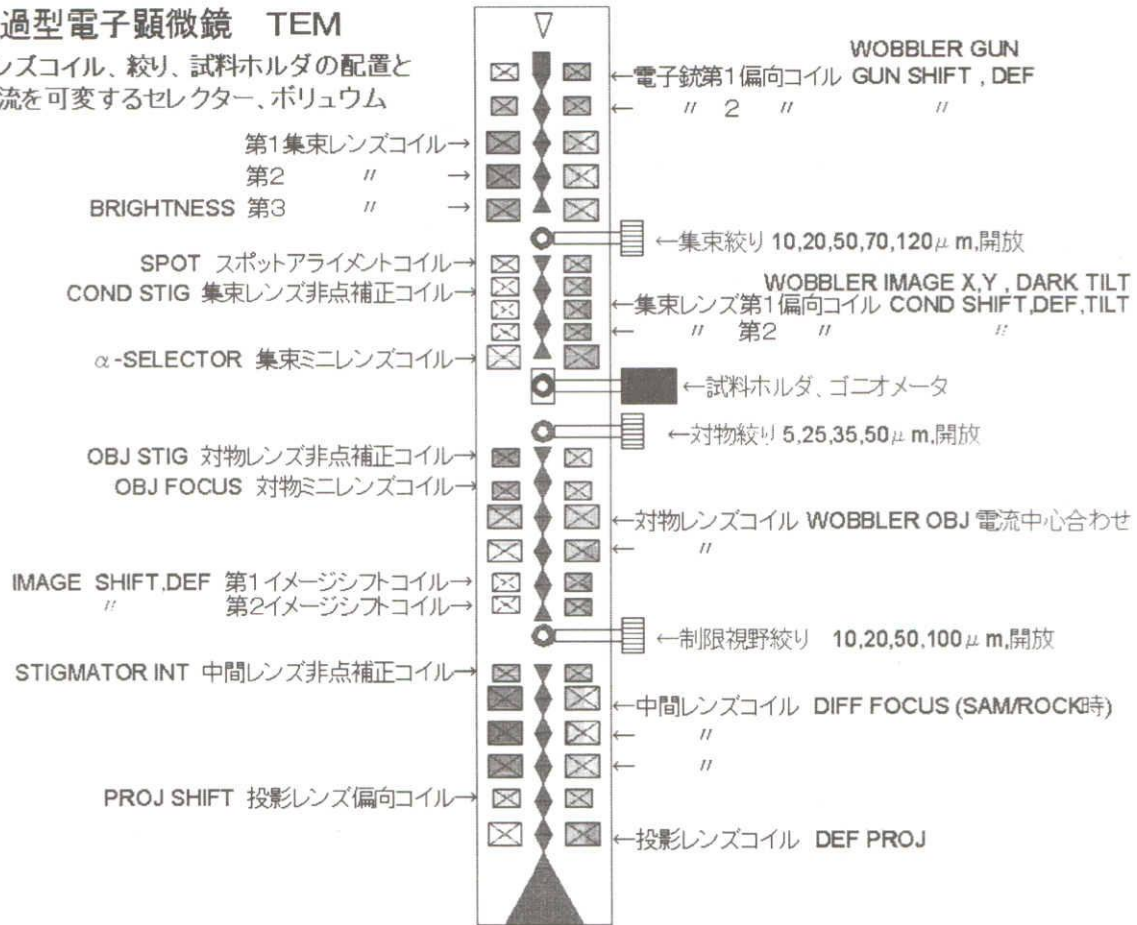


図4 鏡筒、レンズコイル、絞り、試料ホルダのイメージ図

図5に透過型電子顕微鏡によるカーボンナノチューブ像の観察例を示す。観察条件は、200kV、2万5千倍で矢印間にグラファイトの002面、格子縞10層分、層間距離約3.5nmが観察される。

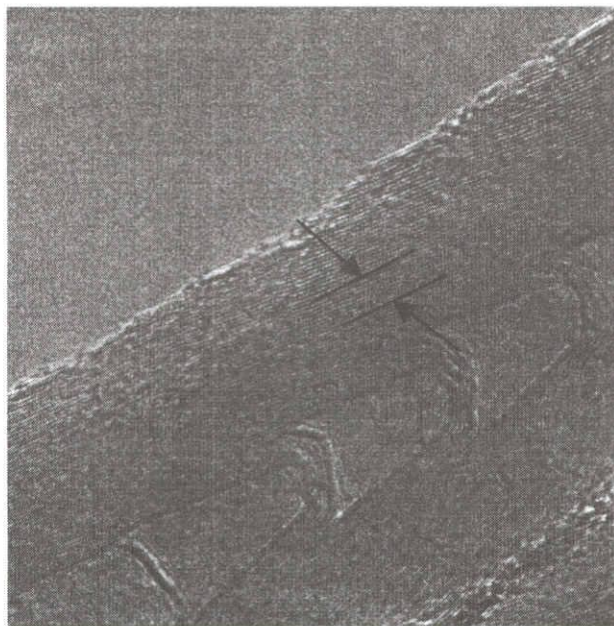


図5に透過型電子顕微鏡によるカーボンナノチューブ像の観察例

透過型電子顕微鏡 JEOL 製 JEM2010 の観察操作手順を示す。

項目	操作、確認事項				
1. 日常チェック	<ol style="list-style-type: none"> 1. 外観、電源、冷却水、真空度(P1=26,P2=25,P3=26,P4=31,P5=92)、エラーメッセージ、全絞り開放などを確認 2. 利用記録(利用者、観察試料、加速電圧、日時、他)を記入 				
2. プレ高圧印可	<ol style="list-style-type: none"> 1. 加速電圧他の条件入力、プログラム実行 2. 高圧印加 HT(L1) ON、フィラメント電流値を確認 3. GIF ユニット使用時は、コントロールユニット電源 ON 				
3. アンチコンタミ・デバイス(ACD)	<ol style="list-style-type: none"> 1. 観察窓、双眼顕微鏡にカバーをセット、ヒータユニットを外す 2. ACD に液体窒素 800cc を投入 3. 約1分、吹き出し後 400cc を追加投入 4. キャップをセット 				
4. 試料セット	<ol style="list-style-type: none"> 1. プレ高圧印可終了を確認後、HT(L1) OFF 2. 試料ホルダを鏡筒から外し試料をセット 3. 試料ホルダをゴニオメータにセットし予備排気、グリーンランプ点灯後、観察位置に挿入 				
5. 高圧印可 電子線の発生	<ol style="list-style-type: none"> 1. モニタ Page3で真空度を確認 2. モニタ Page1で加速電圧を確認 3. 高圧印加 HT(L1) ON、高圧検出電流値を確認=約 104 μ A 4. 設定電圧到達後、FILAMENT(L1) ON、ビーム電流 200kV=約 107 μ A 5. 蛍光板上にビームを確認 				
6. フィラメント電流飽和点 の設定	<ol style="list-style-type: none"> 1. FILAMENT(L1) ダイアル3の位置で予備加熱 2. FILAMENT(L1) ダイアルの回転度とビーム電流値から飽和点に調整 				
7. 照射系軸合わせ 電子銃偏向、 集束レンズコイル (通常5千倍)	<ol style="list-style-type: none"> 1. DEFLECTOR GUN(R2):ON 2. SPOT SIZE SHIFT X,Y <table style="margin-left: 40px;"> <tr> <td>1</td> <td>R2</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>L1,R1</td> </tr> </table> 以上の操作でビームを集束、中心位置調整 3. ビーム明るさを最大に調整 DEF(R2) → Curr Dens 最大 4. 1, 2の調整で SPOT SIZE, BRIGHTNESS を可変してもビームが蛍光板中心からズレないようにを繰り返す。 	1	R2	3	L1,R1
1	R2				
3	L1,R1				
8. 集束絞りの挿入、 中心位置調整 (通常5千倍)	<ol style="list-style-type: none"> 1. SPOT SIZE:3-3 で観察条件に応じた集束絞りを挿入する 2. BRIGHTNESS を可変しビームを蛍光板80%に発散 3. 集束絞りのX, Yダイアルでビームを中心に調整 4. ビームを集束した時のズレは、SHIFT X,Y (L1,R1)で中心位置調整 				
9. 集束レンズ非点補正 (通常5千倍)	<ol style="list-style-type: none"> 1. SPOT SIZE:3-3 でビームを集束 2. COND STIG(L1):ON、DEF X,Y(L1,R1)でビームを真円に調整 3. COND STIG(L1):OFF 4. フィラメント像による方法で確認 <ol style="list-style-type: none"> ① 約4万倍、BRIGHTNESS でビーム集束 ② FILAMENT を絞り COND STIG(L1)でフィラメント像を鮮明に調整 ③ フィラメント像が上下左右対称になるよう GUN DEF X,Y(R2)で調整 ④ フィラメント像の陰がなくなる飽和点まで FILAMENT(L1)で調整 ⑤ DEFLECTOR GUN(R2):OFF 				
10. フォーカス合わせ	<ol style="list-style-type: none"> 1. 200kV、IMAGE WOBLER による調整方法 				

	<ul style="list-style-type: none"> ① OBJ FOCUS で DV 値を0に調整 ② BRIGHTNESS を可変しビームを蛍光板80%に発散 ③ IMAGE WOBBLER X(R1):ON ④ 小蛍光板で像が重なるように Z-CONT(R1)調整 ⑤ IMAGE WOBBLER X(R1):OFF <p>2. 120kV、IMAGE WOBBLER による調整方法</p> <ul style="list-style-type: none"> ① BRIGHTNESS を可変しビームを最小 ② IMAGE WOBBLER X(R1):ON ③ OBJ FOCUS でビームスポットを1つに重ねる ④ IMAGE WOBBLER X(R1):OFF
11. 集束レンズ偏向コイル (通常1万倍)	<p>1. TILT 調整 (ビーム傾斜時のズレ調整)</p> <ul style="list-style-type: none"> ① BRIGHTNESS を可変しビームを最小 ② COND DEF ADJ (R2):ON、TILT X(R2) ③ SHIFT X,DEF X(R2)でビームを1つに重ねる ④ SHIFT X,Y(L1,R1)でビームを中心に調整 ⑤ COND DEF ADJ の TILT Y(R2)でも③、④同様に調整 ⑥ COND DEF ADJ (R2):OFF、TILT 中立 <p>2. SHIFT 調整 (ビーム移動時の傾斜調整)</p> <ul style="list-style-type: none"> ① FUNCTION DIFF(R1):ON ② SELECTOR(R1)で制限視野回折のカメラ長 100cm ③ BRIGHTNESS を最大 ④ DIFF FOCUS(R1)でカウスティック・スポットを作る ⑤ DEFLECTOR-PROJ(R2):ON ⑥ SHIFT X,Y(R2)で中心に調整 ⑦ COND DEF ADJ(R2):ON、SHIFT X ⑧ WOBBLER (R2):ON ⑨ SHIFT X,DEF X(R2) カウスティック・スポットを1つに重ねる ⑩ COND DEF ADJ SHIFT Y にして⑧と同様に調整 ⑪ COND DEF ADJ(R2):OFF、SHIFT OFF
12. 電流軸合わせ (通常2万倍)	<ul style="list-style-type: none"> 1. BRIGHTNESS を可変しビームを蛍光板一杯に広げる 2. DEFLECTOR BRIGHT TILT(L1):ON 3. WOBBLER OBJ(R2):ON 4. DEF X,Y(L1,R1)で像回転中心を合わせる 5. BRIGHTNESS でビームを集束させ、SHIFT X,Y(L1,R1)で中心に調整 6. ④、⑤を繰り返す、焦点を可変しても像が中心から移動せず渦巻き状に像全体が回転するよう調整
13. 投影レンズ軸合わせ	<ul style="list-style-type: none"> 1. BRIGHTNESS を可変しビームを蛍光板一杯に広げる 2. FUNCTION DIFF(R1):ON 3. SELECTOR(R1)でカメラ長を 100cm に設定 4. DIFF FOCUS(R1)でカウスティックスポットを出す 5. DEFLECTOR INT.STIG(R2):ON 6. DEF X,Y(R2)で真円に調整 7. DEFLECTOR PROJ(R2):ON 8. SHIFT X,Y(R2)で中心に調整 9. FUNCTION MAG(R1):ON
14. 電圧軸	<ul style="list-style-type: none"> 1. BRIGHTNESS を可変しビームを蛍光板一杯に広げる

14. 電圧軸 (通常 10 万倍)	2. WOBBLER HT(R1):ON 高圧を脈動させる 3. DEFLECTOR BRIGHT TILT(L1):ON 4. DEF X,Y(L1,R1)で像全体が中心部分で集束・発散するよう調整 5. WOBBLER HT(R1):OFF 6. BRIGHTNESS を可変しビームを最小 7. SHIFT X,Y(L1,R1)でビームを中心に合わせる 8. ①～⑥を繰り返し合わせる 9. DEFLECTOR BRIGHT TILT(L1):OFF,FUNCTION MAG(R1):ON
15. 対物絞りの挿入	1. 物があるところに蛍光板中心を合わせる 2. BRIGHTNESS を可変しビームを最小 3. DIFF(R1):ON 4. SELECTOR(R1)でカメラ長を 50cm に設定 5. DIFF FOCUS(R1)でカウスティック・スポット像を最小にする 6. 対物絞りを挿入し同 X,Y 調整つまみでエッジを中心に合わす 7. DIFF FOCUS(R1)と BRIGHTNESS で対物絞りのエッジに焦点を合わす 8. 対物絞り X,Y 調整つまみで絞り中心を蛍光板中心に合わす 9. FUNCTION MAG(R1):ON
16. 対物レンズ非点補正	1. 1万倍程度でカーボングリッドに視野中心を合わせる。 2. OBJ FOCUS(R1)でカーボングリッド粒子像にフォーカスを合わせる 3. OBJ-STIG:ON 4. DEF X,Y(L1,R1)で非点補正する
17. 観察	1. OBJ FOCUS(R1)で焦点を合わせ、順次倍率を上げ観察する。

電子エネルギー損失分光 EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)

薄膜試料に電子線を照射した場合、入射した電子は試料中を透過または弾性散乱によりエネルギー損失を受けないゼロ・ロス電子、プラズモンを励起させたプラズモン・ロス電子、内殻電子を励起をさせたコア・ロス電子、連続X線を励起させた連続エネルギー・ロス電子に大別される。

このうちエネルギー損失を受けたプラズモン・ロス電子、コア・ロス電子、連続エネルギー・ロス電子を非弾性散乱電子と呼び電子エネルギー

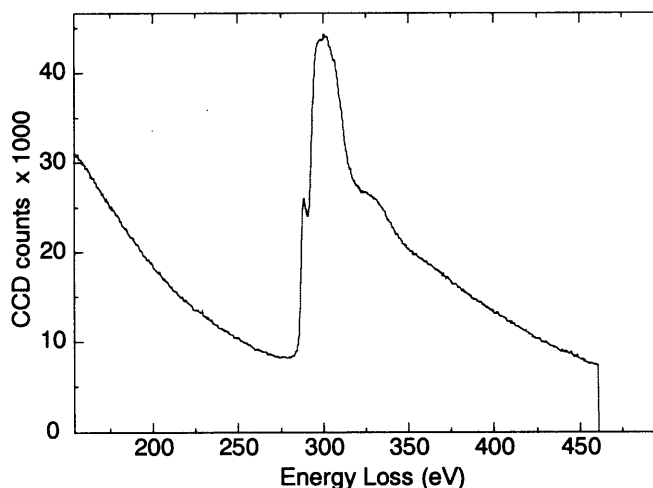


図6 電子エネルギー損失スペクトル観察例

損失分光観察に用いる。実際の観察では信号相互の多重散乱により重複して信号が表れる。スペクトル観察例を図6に示す。電子エネルギー損失分光は、透過型電子顕微鏡カメラ室下に磁界型分光器を設置し試料中を透過・散乱した電子とエネルギー損失を受けた電子を分光し、そのエネルギーに応じた信号と強度を光ファイバーとフォトダイオードアレイで検出する。電子エネルギー損失分光の構成図を図7に示す。定性分析は、コア・ロス電子のエネルギー値から、また定量分析では、検出信号強度とイオン化断面積の理論計算値から求めることができる。

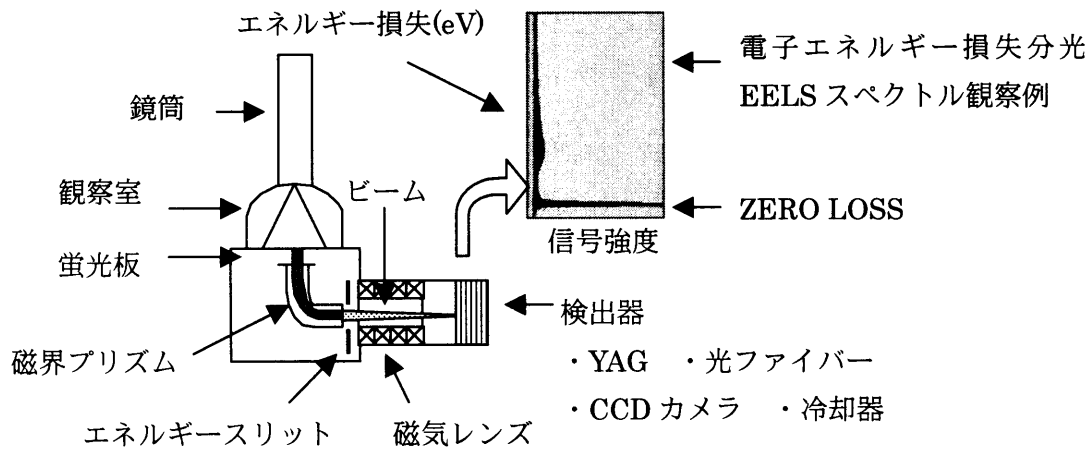


図7 電子エネルギー損失分光 EELS の構成図

電子エネルギー損失分光(EELS)の観察操作手順を以下に示す。

1. 制御用PC起動	1. スロースキャンカメラ、分光器制御用PC、MONITOR POWER ON
2. GIF カメラユニット ソフトウェア起動	1. CCD CAMERA CONTROL UNIT POWER ON 2. GIF POWER SUPPLY ON 3. スロースキャンカメラ制御用PC ソフトウェア Filter Control 起動 4. 分光器制御用PC ソフトウェア Digital Micrograph 起動
3. 観察条件設定	1. 加速電圧(120,200kV)、パスワード入力 2. ×10k 程度に設定
4. 軸合わせ再調整	1. BRIGHTNESS を可変しビームを最小 2. IMAGE WOBBLER X(R1):ON 3. OBJ FOCUS でビームスポットを1つに重ねる 4. SHIFT X,Y(L1,R1)でビームを中心に合わせる 5. IMAGE WOBBLER X(R1):OFF
5. 調整	1. スクリーン上でのビーム径を10mm 程度に合わせる 2. 蛍光板スクリーンを上げる 3. VIEW内のスロースキャンカメラをONにする。アイコンがIDEL(赤色)からACTIVE(緑色)に変わる。 4. スロースキャンカメラ用 CRT に像が表示される 5. COMMANDS内のALIGN ZLPアイコンをクリックしZERO LOSS合わせが始まる(約1分程度) 6. VIEW内のPREVIEWアイコンをクリックしCCDカメラ画像がスロースキャンカメラ制御用PCモニタ上に表示される 7. ポインタをPREVIEW OF EXPOSURE ウィンドウ内におきVALUE 値を200kV=1800,120kV=500 程度になるようBRIGHTNESSで調整する 8. 視野内に観察対象物が入らないように位置を調整する 9. COMMANDS内のTUNE GIFボタンをクリック 10. チューニングが始まりPROGRESSウィンドウに経過が表示される 11. ポインタをPREVIEW OF EXPOSURE ウィンドウ内の任意の場所に置く 12. IMAGE STATUS ウィンドウ内のVALUE 値が約4000になるようBRIGHTNESSを調整する 13. メニュー: CAMERA、PREPARE GAIN REFERENCE、

5. 調整	GAIN REFERENCE で GAIN 調整開始 14.VIEW 内の SEARCH アイコンをクリックしビデオモニタに切り替える
6. 像観察	1. 蛍光板スクリーン上で試料の位置合わせ 2. スロースキャンTVカメラで位置確認 3. スロースキャンカメラ制御用PCディスプレイ上で試料位置を確認 4. COMMAND 内の ACQUIRE アイコンをクリック、カメラマークのアイコンをクリックし観察像の取り込む 5. 試料位置、フォーカス、非点をその都度調整
7. EELS 分析	1. BRIGHTNESS を MAX にしビーム強度を最小にする 2. TECHNIQUE 内の EELS アイコンをクリック 3. ZERO LOSS スペクトルのピーク位置を 100 の位置に合わせる 4. メニュー: CALIBRATE, NULL ENERGY SHIFT を選択、ENERGY SHIFT 値が0になる 5. 分析する試料に応じたエネルギー値を ZERO-LOSS, PLASMON, PRE-CARBON, CUSTOM から選択 6. BRIGHTNESS を MIN 方向に回し、ビーム強度を徐々に上げる 7. ウィンドウ下のインジケータが赤く点灯しないようなビーム強度で観察する
8. 観察終了	1. DIGITAL MICROGRAPH の TECHNIQUE が TEM を確認 2. EL/P アプリケーション、FILES, QUIT 3. DIGITAL MICROGRAPH、アプリケーション、FILES, QUIT 4. FILTER CONTROL アプリケーション、FILES, QUIT 5. POWER SUPPLY, CCD CAMERA CONTROL, GIF MULTISCAN CAMERA の電源 OFF 6. 制御用PC、モニター電源 OFF、スロースキャンカメラ OFF 7. 蛍光板スクリーンを下ろし FILAMENT OFF 8. 像が消えてから HT OFF し絞りを全て抜く 9. アンチコンタミ・デバイス ACD に冷却剤排出器をセットし ACD HEAT ON イオンポンプが OFF になる。

今後の計画

透過電子顕微鏡 (TEMモード) による像観察と電子エネルギー損失分光 (EELS) スペクトル観察の操作マニュアルを作成したが説明不足箇所が多くあるので今後内容の充実を計る。また、特殊観察法 (制限視野回折、暗視野

像観察、極低倍率観察、高分散回折、極微電子回折、電子線損傷低減、収束電子回折、大角度収束電子回折) の習得とマニュアルの作成を行う。これらのマニュアルは、順次WEB上への掲載を行う。

謝辞

今回の個別研修(OJT)実施にあたり3日間の講習を頂きました日本電子ハイテック株式会社 平川恵一氏に深く感謝します。また試料

の提供をはじめ多くのサポートを頂いた電子材料工学講座 佐藤英樹氏に深く感謝します。

参考文献

1. 電子顕微鏡要論 JEOL HIGHTECH CO.,LTD
2. JEM-2010 テキストブック操作編 JEOL DATUM CO.,LTD
3. gatan 社 EELS AND FRTEM SALES BINDER
4. 電子顕微鏡 Q & A アグネ承風社 堀内繁雄ほか