

Li の分析も可能な電子顕微鏡用高エネルギー分解能軟 X 線分光器の 開発に成功

(独) 科学技術振興機構 (JST)
日本電子株式会社
国立大学法人東北大学
株式会社島津製作所
(独) 日本原子力研究開発機構

【ポイント】

- ・ Li-K 発光分析が可能。公称 50 eV から検出可能。
- ・ 高エネルギー分解能。金属 Al の Al-L スペクトルにおけるフェルミ端部で 0.3 eV 分解能を保証。
- ・ 検出感度の向上。微量ホウ素など数 10 ppm が検出可能。
- ・ スペクトルマップが収集可能。不等間隔溝回折格子の分光素子、CCD の検出カメラは固定されているため、素子のカバーする全分光領域のスペクトルを一度に測定可能。
- ・ 化学結合状態マッピングが可能。高エネルギー分解能であるため、従来の電子プローブマイクロアナライザー利用のルーチンで化学結合状態分析が可能。

【要旨】

独立行政法人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）により、日本電子(株)、東北大学、(株)島津製作所および独立行政法人日本原子力研究開発機構は、分光素子として電子顕微鏡用に最適な不等間隔溝回折格子を開発し、Li の分析も可能な高分解能軟 X 線分光器の開発に成功しました。

【背景と経緯】

東北大学寺内正己教授らは、平成 16～18 年度の期間で文部科学省経済活性化のための研究開発プロジェクト（リーディングプロジェクト）によって汎用透過電子顕微鏡（TEM）に搭載できる高いエネルギー分解能を持った軟 X 線分光器を開発し、金属 Al の Al-L スペクトル観察において 0.2 eV の高いエネルギー分解能での観測に成功しました。この成果を受けて平成 20～23 年度の期間において JST の産学共同シーズイノベーション化事業（育成ステージ）により、エネルギー範囲がより低い領域およびより高い領域においても分光可能で、また、TEM のみならず電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）や走査電子顕微鏡（SEM）にも搭載可能な、高エネルギー分解能軟 X 線分光器用の分光素子として、収差も補正した不等間隔溝回折格子を開発しました。さらにこの開発した回折格子を分光素子とした、商用の高エネルギー分解能軟 X 線分光器を搭載した EPMA および SEM を用いて、この分光器の利用範囲の拡大、特に工業的利用を目的としたアプリケーション開発を進めています。

開発した分光器は分光素子として不等間隔溝回折格子を採用しているため検出系に可動部分がなくなり、この素子のカバーする全分光領域のスペクトルを一度に計測できるばかりでなく、選定した走査領域の各点のスペクトルをスペクトルマップとして収集できるという大きな特長を持っています（図 1）。この分光器のエネルギー分解能は、EPMA に用いられている通常の波長分散型分光器（WDS）よりも 1 桁以上良好で、商用機としても Al 金属の Al-L スペクトルにおいてフェルミ端で 0.3eV を保証しています（図 2）。また、この分光器は 50 eV からの分光が可能で、通常使用されている WDS およびエネルギー分散型分光器（EDS）では不可能である Li-K 発光（54 eV）の計測が可能です（図 3）。

この特長を利用すれば、Li イオン電池負極の Li の充・放電に伴う挙動などを追跡することも可能で、Li イオン電池の開発・評価などに資する事が期待されます (図 4)。高いエネルギー分解能を持つため、この分光器で取得した特性 X 線のスペクトルは元素の化学結合状態を反映した形状を示します (図 5)。このスペクトル形状の違いを利用すれば、化学結合状態の異なる同一元素の分布をマップとして表示すること、化学状態マッピングができます (図 6)。さらに、この分光器 **P/B 比** は WDS および EDS よりも良いので、鉄鋼中の数 10 ppm の微量のホウ素や窒素などの検出、定量も可能となっています。

これまで、Li-K、Be-K、B-K、C-K、N-K、O-K、F-K、Mg-L、Al-L、Si-L および P-L 発光スペクトルについて、かなりの観察例を収集してきました。今後、種々の金属、無機および高分子材料、電子材料、電子デバイス、電池などの分野での応用が進展し、これまでの EDS あるいは WDS では得られなかったような有用な知見に基づく物質、材料の特性に関する基礎的理解に資するばかりでなく、特に化学結合状態が EPMA 利用のルーチンで分析できる特性が実用的な材料の開発、評価、検査などへの応用に利用されることが期待されます。

なお、本開発の成果である軟 X 線分光器については、日本電子が製品化し、「国際二次電池展」(平成 26 年 2 月 26 日~28 日、東京ビッグサイト)に出展する予定です。不等間隔溝回折格子については、島津製作所が供給します。

_____は【用語解説】参照

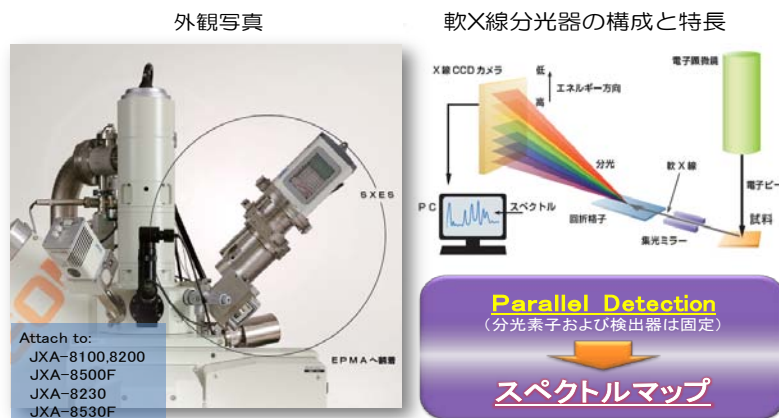


図 1 複数の特性 X 線スペクトルを同時測定可能

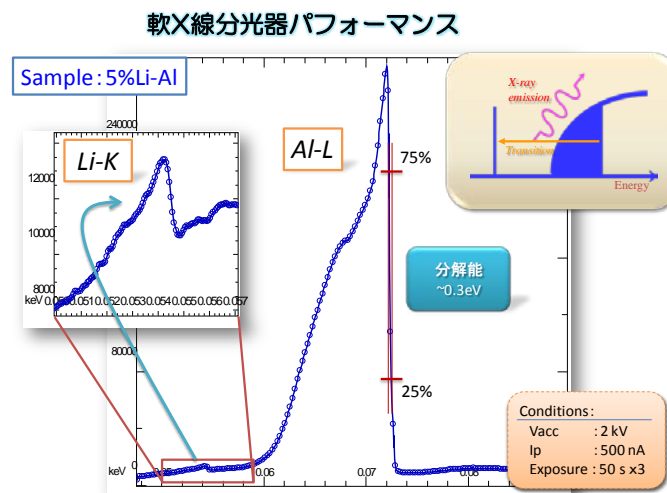


図 2 アルミニウムのフェルミ端部を明瞭に観察
エネルギー分解能 0.3 eV を実現

金属LiおよびLiFのLi-K発光スペクトル

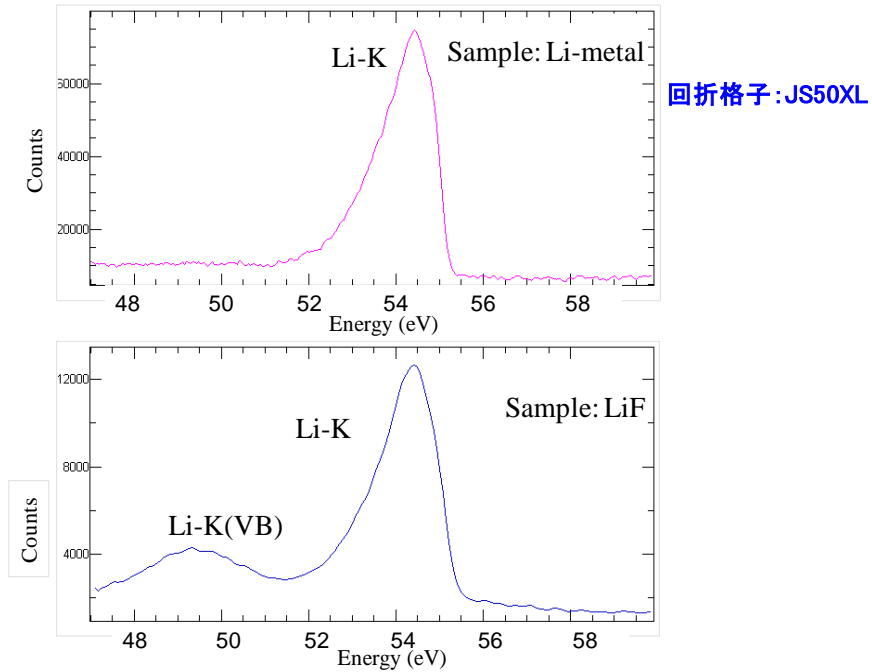
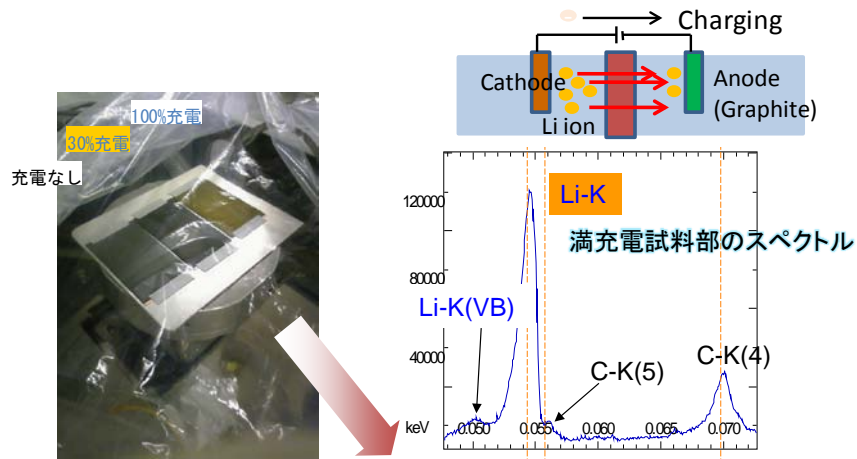
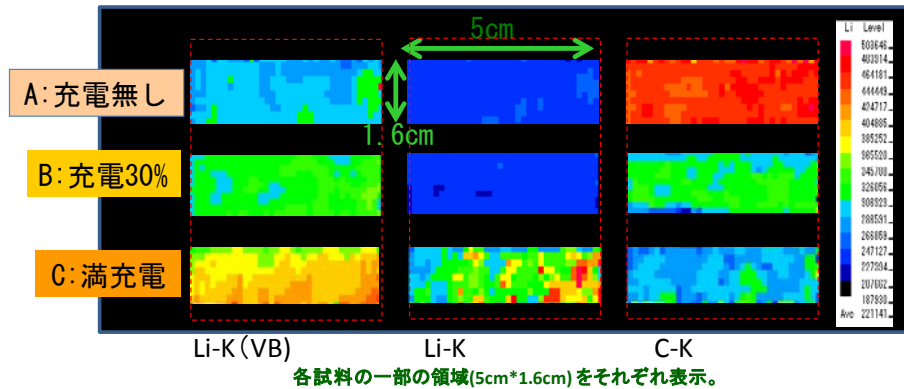


図3 Li-K 発光スペクトル (54 eV) をダイレクト観察

Liイオン2次電池負極のLi-K発光の観察



充電量の可視化



測定条件:
 加速電圧: 2kV, 照射電流: 800nA,
 1点 測定時間: 60sec, 1視野50 x 10ピクセル (1.0mm x 1.6mmインターバル)

図4 充電量の差を識別可能

Si-L 発光スペクトル

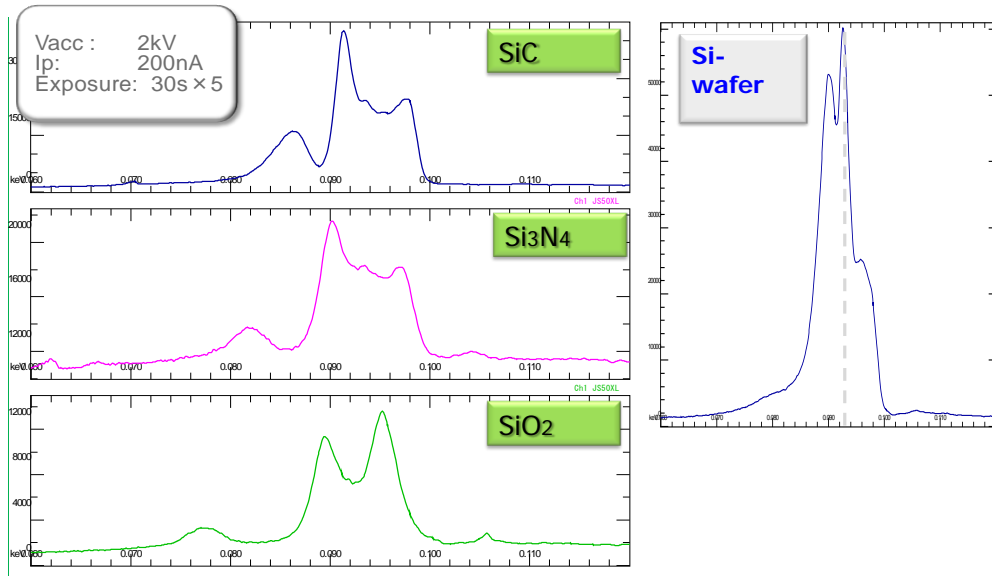


図5 Si化合物ごとのスペクトルの違いを明瞭に観察

Al-L 発光スペクトルを用いた化学状態分析マッピング

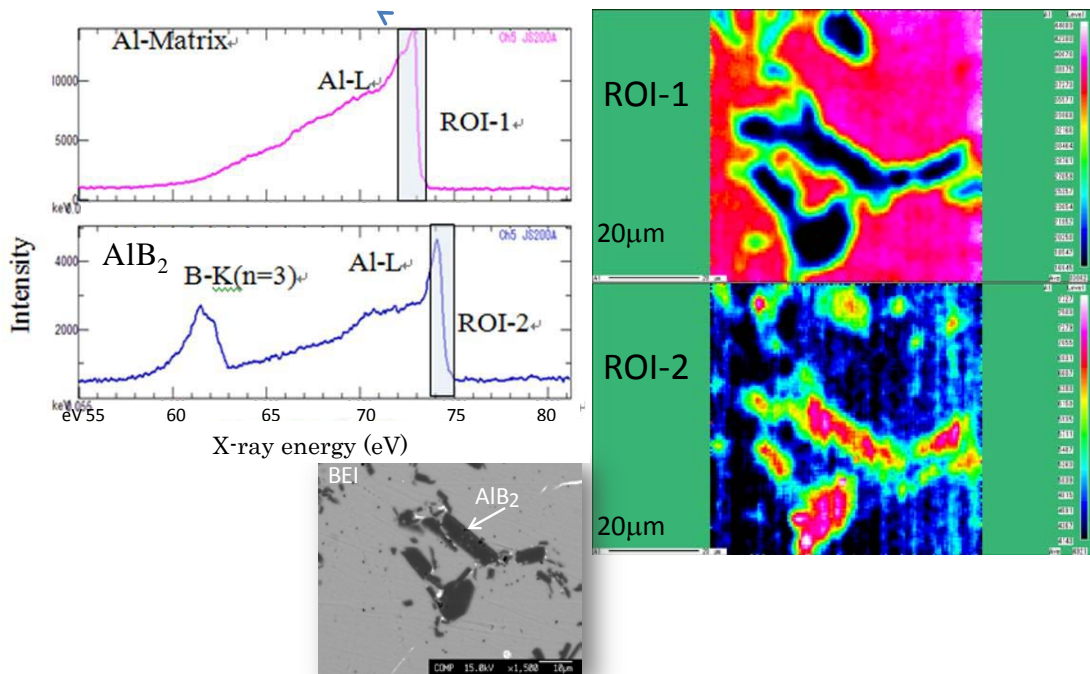


図6 1 eVの違いを可視化し、化学状態マップが得られた。

【用語解説】

◆ フェルミ端部

結晶の基底状態において電子に占有される準位の中で、最もエネルギーが高いものをフェルミ準位という。基底状態ではその準位より上には電子は存在しない。特にその準位をフェルミ端部と云い、光電子分光やエネルギー損失分光でもその端部の電子分布観察により化学結合状態を議論したりする。

◆ 不等間隔溝回折格子

格子溝の間隔を不等間隔かつ曲線溝にすることで、スペクトル像の収差補正を可能にした回折格子。レーザー光の球面波同士による2光束干渉（ホログラフィック）で回折格子溝を形成するが、非球面波露光技術により収差補正に優れたものが製作できるようになっており、放射光ビームラインの回折格子分光器やプラズマ診断等の発光分光器に広く利用されている。

◆ 汎用透過電子顕微鏡

市販されている100 kVから400 kV程度に加速した電子を用いた透過電子顕微鏡。これに対して1000 kV以上の電子を用いたものは、超高圧透過電子顕微鏡と呼ばれ、一般的な装置とは異なる。

◆ 電子プローブマイクロアナライザー

加速したプローブ電子を試料に照射したとき照射領域から放出される特性X線を分光して、その部分に存在する元素の種類および存在量を測定する装置。

◆ 走査電子顕微鏡

一般にSEM(scanning electron microscope)と呼ばれる。細い電子プローブで試料表面を走査し、その電子プローブの照射点から放出される種々の電子、電磁波を検出して画像化する装置。電子プローブを作り走査する電子光学系、信号を検出する検出器、試料を保持する試料ステージ、画像を表示・記録するためのモニター・記録系、鏡筒や試料室を真空にするための真空排気系、これらの操作をするための操作系などから構成される。

◆ P/B 比

スペクトルのバックグラウンド強度（B）に対する、ピーク強度（P）の比。

【本件に関する問い合わせ先】

(研究内容)

日本電子株式会社 周辺機器事業ユニット 高橋秀之 TEL: 042-542-2597

国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 寺内正己 TEL: 022-217-5372

株式会社島津製作所 デバイス部 小枝 勝 TEL: 075-823-1399

独立行政法人 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 小池雅人 TEL: 0774-71-3004

(報道対応)

日本電子株式会社 総務本部 総務部 法務広報グループ主事 浜中 巖 TEL: 042-542-2106

国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 総務課 総務係 TEL: 022-217-5204

株式会社島津製作所 広報室主任 前田 恭子 TEL: 075-823-1110

独立行政法人 日本原子力研究開発機構 広報部報道課長 中野 裕範 TEL: 03-3592-2346