

モバイル SEM でミクロの世界を探る

第2回 走査型電子顕微鏡 (SEM) でどのような像が見えるのか？

— モバイル SEM で見えるもの —

摂南大学 理工学部 電気電子工学科 井上雅彦

ビデオ教材：http://sprite.eng-scl.setsunan.ac.jp/sst_lab/2010/must-sem-2.html

1 はじめに

前回は、電子顕微鏡には透過型 (TEM) と走査型 (SEM) があること、そして現在開発中の教育用モバイル SEM について、その使い方を含めてご紹介しました。走査型電子顕微鏡では同じ試料を観察しても光学顕微鏡とは違った像が得られます。今回は走査型電子顕微鏡でどのような画像が見えるのか解説し、光学顕微鏡の像と比較しながらモバイル SEM の性能について紹介したいと思います。

※このモバイル SEM は、科学技術振興機構 (JST) の援助を受け、新日本電工 (株) が中心となって (株) アプロ、大阪産業大学、摂南大学が共同で開発しているものです。ここで使用しているのは開発中のプロトタイプ (試作機) であることにご留意ください。

使い分けるようになっていきます。

二次電子は一次電子からエネルギーをもらった励起領域で発生しますが、表面から真空中へ脱出できるのは表面から極浅いところ (金属では 0.3 nm くらい、絶縁体でも 10 nm 程度) からだけです。一次電子ビームが試料表面上を走査してゆくと場所によって二次電子の放出量が異なります。二次電子放出量が多い場所では画面は明るく (白く) なり、少ないところは暗く (黒く) なります。つまり SEM 像は基本的にモノクローム (白黒画像) です。

2 走査型電子顕微鏡の画像

まず一般的な SEM について説明します。細く絞った電子ビームを試料に照射すると、試料から電子が放出されます。最初に照射した電子を一次電子と呼び、試料から放出される電子を二次電子と呼びます。この二次電子には二種類有り、ひとつは一次電子が試料で跳ね返されたもので、背面散乱電子あるいは反射電子と呼ばれます。もうひとつは、もともと試料内にあった電子が一次電子によりはじき出されたもので、これを真の二次電子と呼んでいます。走査型電子顕微鏡では二次電子を検出して信号としますが、通常は真の二次電子の信号強度が圧倒的に多く、実質的に真の二次電子による画像となっています。反射電子だけによる画像も観察可能で、真の二次電子とはまた少し違った像が得られます。これらは目的に応じて

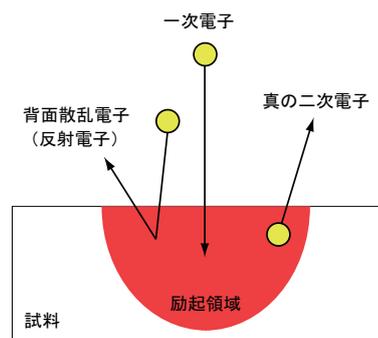


図1 (a) 二次電子の発生

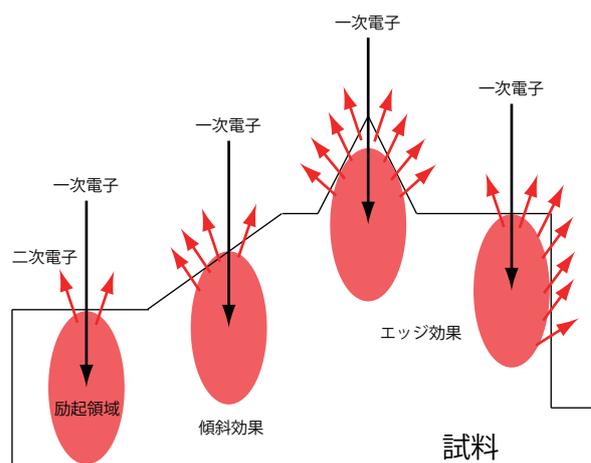


図1 (b) 傾斜効果とエッジ効果

二次電子の放出量は試料の材質の他、試料表面の形状にも依存します。表面に凹凸があった場合、表面が傾斜しているところ、あるいは階段状になっているところのへりの部分、小さな突起物などからは図1 (b) に示すように平坦な場所に比べて多くの二次電子が放出されますのでこのようなところは画面上で白くなります（傾斜効果およびエッジ効果）。このため SEM 像は表面の三次元的形状を反映した立体的なものになります。

また、一次電子ビームのビーム径（スポットサイズ）よりも小さな構造は見ることはできません。SEM 像の分解能（どこまで小さな構造を見られるかという数値）はおおよそビーム径で決まってしまう。

3 SEM 観察における制約

電子顕微鏡ですので電子を試料に照射するわけですが、絶縁性の試料では耐電（チャージアップ）現象が起きてしまい、正常に観察できません。ですので基本的に試料は導電性でなければなりません。生物や鉱物など絶縁性の試料を観察するには、試料表面だけでも導電性を持たせる工夫が必要となります。これについては後で述べます。

また電子源部ではフィラメントを高温に加熱して熱電子を取り出しています。このため真空度が悪いとフィラメントが酸素と反応して焼き切れてしまいます。仮にフィラメントが切れなくても電子は気体分子に衝突するため前に進むことができませんので、そういう意味でも SEM 本体内部は真空にする必要があります。ガスを出す試料、特に水分を多く含む試料ではなかなか真空が引けず、観察できない場合があります。このため試料をよく乾燥させておく必要がありますが、水分を含んだ試料を乾燥させるともとの形から変わってしまうことがあることにご留意ください。

4 モバイル SEM で見えるもの

4.1 分解能と倍率

開発中のモバイル SEM（プロトタイプ）の電子ビーム径は試料表面上で約 $1.7 \mu\text{m}$ で、これより小さな構造は見えません。つまり分解能は 1.7

μm です。倍率は電子ビームを走査する範囲で決まり、20 倍から 1000 倍まで変えられるようになっていますが、ぼやけずに観察できるのは現状では 400 ~ 500 倍くらいまでです。これは通常の一般的な光学顕微鏡と同程度の倍率ですが、光学顕微鏡に比べて焦点深度が深く、広い範囲でフォーカスが合いますので、仮に同じ倍率で観察したとしても立体的で迫力のある画像が得られます。また光学顕微鏡では透過光を利用するため光を通す薄く半透明な試料しか観察できませんが、モバイル SEM では試料の表面を観察するわけですから、試料室に入りさえすれば厚みがあっても問題はありません。プレパラートの作製もむしろ簡単かもしれません。

図2は、モバイル SEM を使って透過型電子顕微鏡の試料ホルダに使われる金属メッシュ（モリブデン製、200 meshes/inch）を観察した結果です。メッシュのピッチが約 $127 \mu\text{m}$ ですから、格子の幅が $17 \mu\text{m}$ くらいで、穴の幅が $110 \mu\text{m}$ くらいになります。少し斜め上から観察しているので、メッシュの厚みも $20 \sim 30 \mu\text{m}$ くらいと見積もることができます。階段状になっているへりのところがいわゆるエッジ効果によって白く縁取ったように見えているのがわかると思います。

メッシュをものさしにして測ると、図2は縦横 $224 \mu\text{m} \times 224 \mu\text{m}$ の領域を観察していることがわかります。モバイル SEM のモニターディスプレイで表示される SEM 像の一边の長さは 10 cm ですので、図2がモニターディスプレイに表示されたとすると、 $10 \times 10^{-2} / 224 \times 10^{-6} \sim 450$ 倍程度に拡大されていることとなります。このテキスト（PDF ファイル）を A4 紙に印刷した場合、図2の一边の長さは 7.5 cm になりますので、テキストの紙面上では $7.5 \times 10^{-2} / 224 \times 10^{-6} \sim 334$ 倍となります。このように最終倍率は撮影した像をどのくらい拡大（あるいは縮小）して見るかによって変わってきますので、倍率を表示するよりも図2のように像にスケールを書き入れる方が便利です。こうしておけば写真のサイズが変更されてもスケールも同じ比率で変化しますので、そのような場合でも画像上の長さを正確に測定することができます。正確なスケールが必要な場合には、このようにサイズのわかっているものを観察して長さの校正を行います。

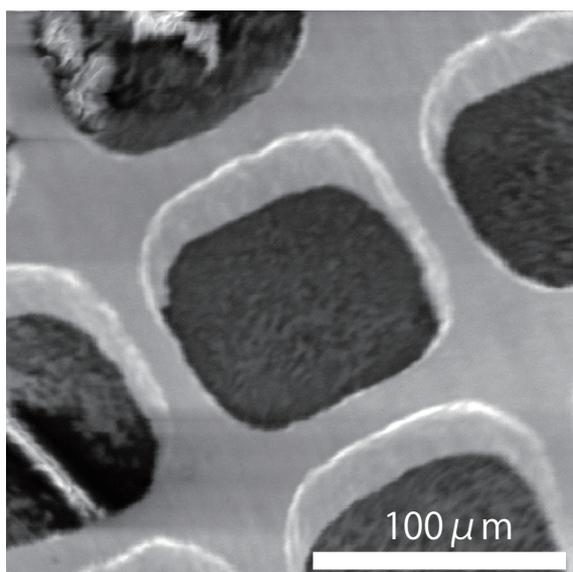


図2 透過型電子顕微鏡用金属メッシュ
(モリブデン製, 200 meshes/inch)

4.2 イオン液体を使った絶縁性試料の観察

生物や鉱物などの絶縁性の試料を観察するための工夫のひとつとして、試料表面に金属やカーボンなどの薄い導電性の膜をコーティングする方法があります。このため真空容器中で金属を加熱して蒸発させ、試料表面に堆積させて薄膜を形成する真空蒸着法がよく用いられてきました。ただ、この方法は電子顕微鏡本体とは別に真空装置を必要とするため、野外でのその場観察を目指すモバイル SEM には適しません。これに対して、2006年に大阪大学の桑畑教授らのグループにより、イオン液体を使うと特殊な装置を用いることなく絶縁性試料表面に簡単に導電性薄膜をコーティングでき、SEM 観察ができるようになることが発見されました [2]。イオン液体というのは常温で液体の塩で、真空中でも蒸発せず液体のまま伝導性を保つというとても不思議な物質です。種類はたくさんありますが、ここではアルコールに溶け、比較的さらさらした(粘性の低い) $C_8H_{11}F_6N_3O_4S_2$ をエタノールで希釈して使用しています。

図3(a)は我が家で採取した小さなハエを CCD カメラ付きの簡易光学顕微鏡で撮影したものです。ハエも絶縁体ですので、帯電効果のためこのままでは SEM 観察できません。そこでこの試料に上記のイオン液体のエタノール溶液を滴下し、ドラ

イヤーで乾燥させてからモバイル SEM で観察しました。図3(b)は図3(a)とほぼ同じ倍率で撮影しています。倍率は非常に低いですが、エッジ部分などが強調され、光学顕微鏡より立体的な像が得られています。図3(b)中央の後足と羽のつけねのあたりを拡大したものが図3(c)で、足にはトゲが生えているのがわかります。羽の部分を拡大したのが図3(d)で、網の目のような構造が見えます。なるべく羽の重さを軽くすべくこのような構造となっているものと思われます。

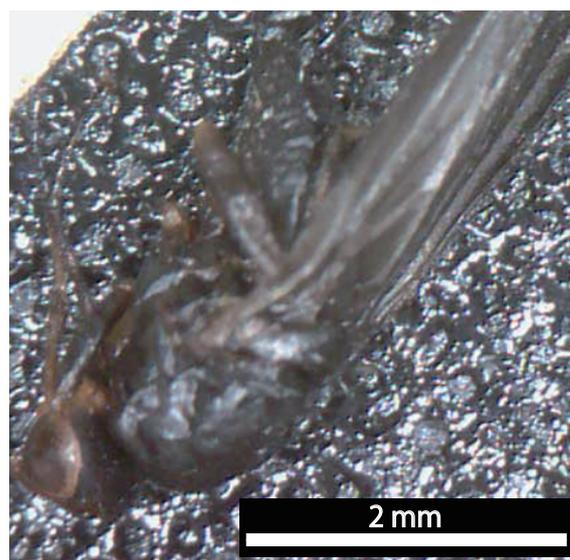


図3(a) 小さいハエの光学顕微鏡像
CCD カメラ付き簡易光学顕微鏡で撮影

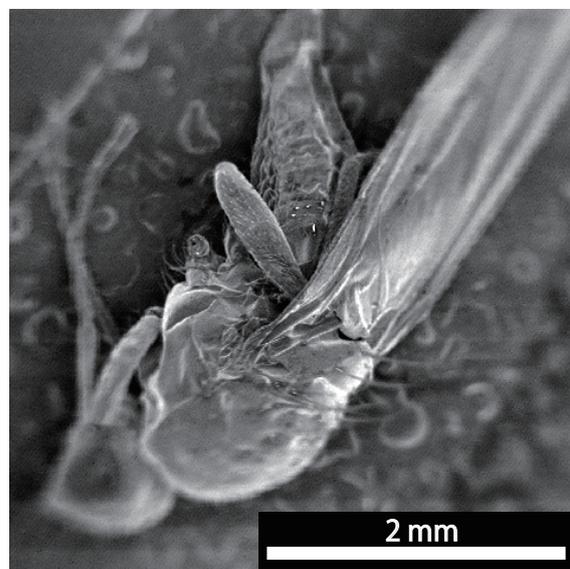


図3(b) 小さいハエの SEM 像
(イオン液体塗布)

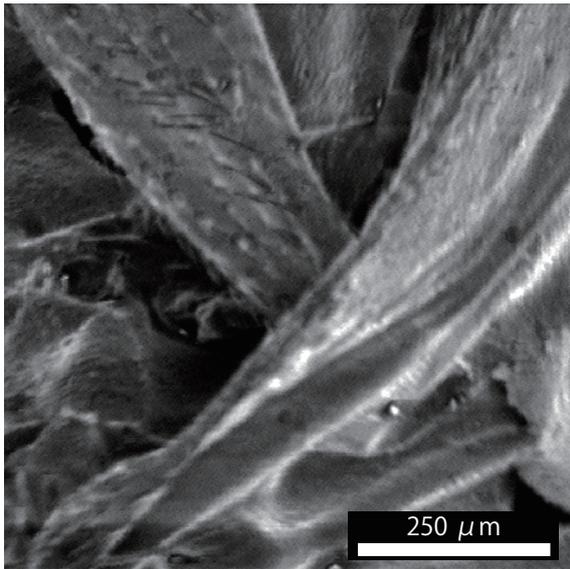


図3 (c) 小さいハエの SEM 像
後足, 羽の付け根あたり (イオン液体塗布)

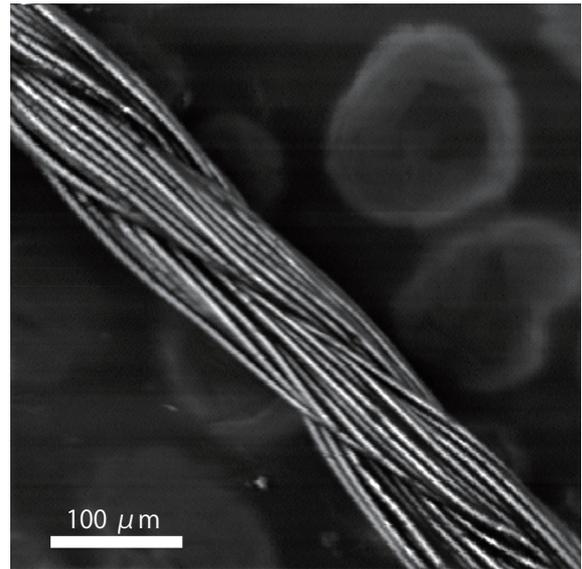


図4 (a) ポリエステル製ミシン糸の SEM 像
(イオン液体含浸)

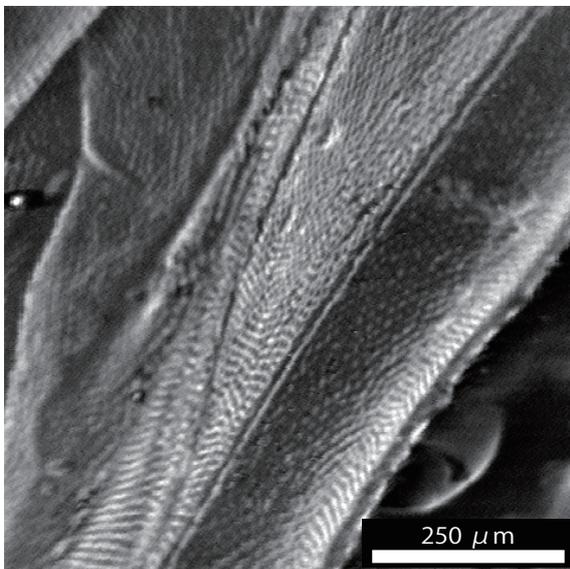


図3 (d) 小さいハエの SEM 像
羽の部分 (イオン液体塗布)

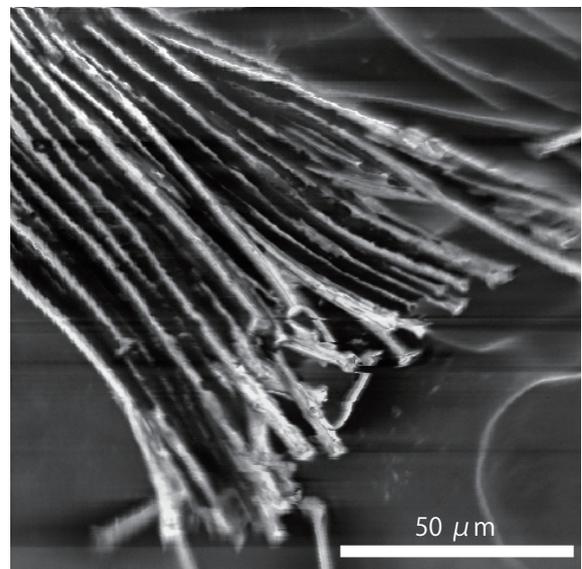


図4 (b) ポリエステル製ミシン糸切れ端部分
の SEM 像 (イオン液体含浸)

図4 (a) はポリエステル製のミシン糸で、これも絶縁体でそのままでは帯電して真っ白になってしまいますが、イオン液体を浸み込ませることによってこのように観察が可能となります。数 μm くらいの細い繊維が縄のようにより合わせられて約 $100\mu\text{m}$ の糸になっている様子がわかります。図4 (b) は糸の切れ端の部分拡大したものです。ハサミを使ったり、引きちぎったりして切り方を変えると糸の端がどのような形状になるのか比較すると面白いかもしれません。

図5 (a) は沖縄県竹富島の太陽の砂です。太陽の砂は、カルカリナという名前の有孔虫 (単細胞動物) の殻が乾燥したものです。材質は炭酸カルシウムを主成分とした石灰質で、殻にあいた無数の細かい孔から網状仮足を伸ばして海草などにくっついたり、食べ物を摂ったりします。これも絶縁物なのでそのままではもちろん SEM 観察できませんが、イオン液体を滴下して乾燥させ、観察しました。図5 (b) は同じく竹富島の星の砂です。こちらはバキュロジプシナという名前の有孔虫の殻で、主成分は同じく炭酸カルシウムです。

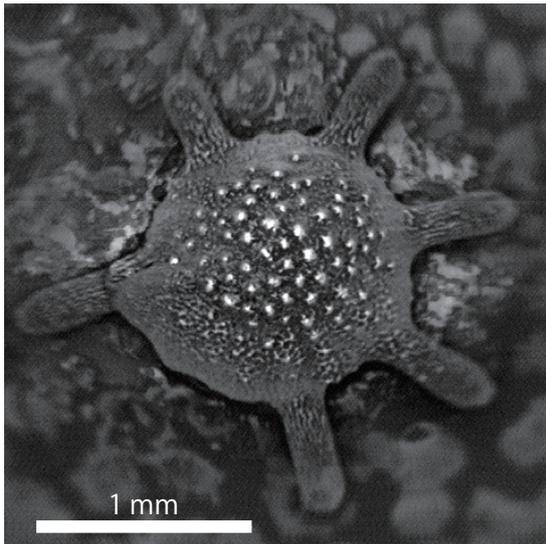


図5 (a) 太陽の砂 (有孔虫 カルカリナの殻)

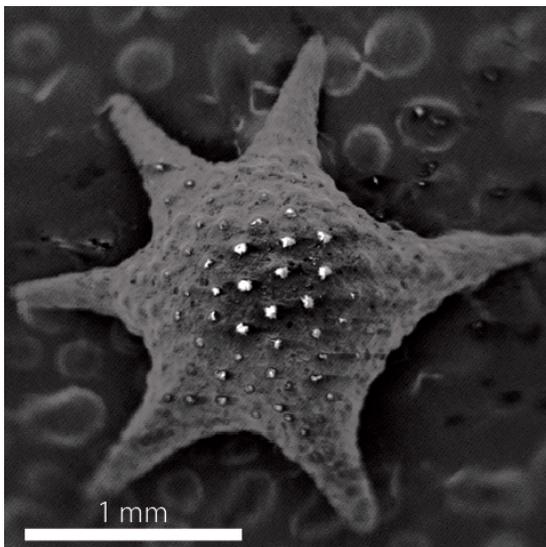


図5 (b) 星の砂 (有孔虫バキュロジプシナの殻)

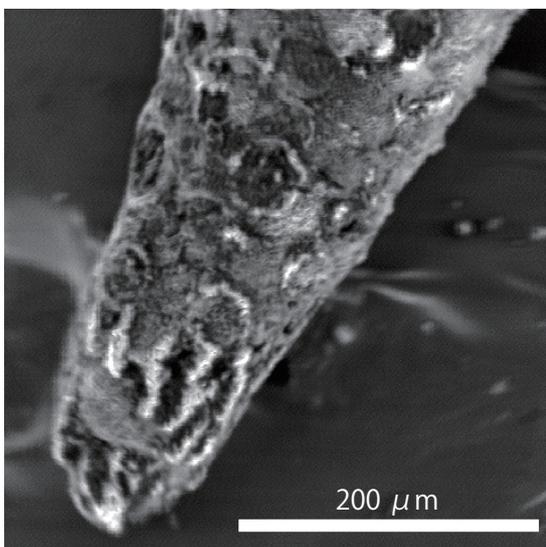


図5 (c) バキュロジプシナの角 (つの) の拡大像

図5 (c) はバキュロジプシナのつの先端部を拡大したものです。図5では、イオン液体が小さな孔に入り込んで細かな構造が見えにくくなっている可能性があり、細かな構造を観察する際にはイオン液体の膜厚をなるべく薄くコントロールする技術が必要になってくるものと思われます。

5 おわりに

今回は、走査型電子顕微鏡 (SEM) でどのような像が見えるのか、なぜ試料表面の凹凸を反映した立体的な像が見えるのか解説し、そして開発中の教育用モバイル SEM でどの程度の像が見えるのか、その性能についてご紹介しました。また、生物、鉱物、高分子などの絶縁性試料を SEM 観察する際には、通常は耐電現象が生じて正常な観察ができませんが、イオン液体を使って試料表面に導電性膜を手軽にコーティングでき、SEM 観察が可能となることをご紹介しました。電磁シールドスプレーや、静電気防止スプレー (半導体膜を形成するタイプ) など同様の目的で使える場合があるようです。ただ、このコーティングにより細かな構造が隠されてしまう場合があることにご留意ください。

ここでご紹介しました教育用モバイル SEM は分解能や倍率などは一般的な光学顕微鏡と同程度ですが、光学顕微鏡とは違った SEM 独特の立体的な像を観察することができます。また、小型で取り扱いが容易という特徴を生かして野外での観察、あるいは教室に持ち込んで教卓で操作しながらスクリーンに像を投影して解説をする、といった使い方ができます。

次回以降は、この教育用モバイル SEM の能力の範囲で観察できる像をご紹介し、それに関連した講義を行って行く予定です。ご期待ください。

参考文献

- [1] 「ミクロにひそむ不思議」
牛木辰男, 甲賀大輔 著 (岩波書店, 2008)
- [2] 「イオン液体の電子顕微鏡観察」
桑畑進, 島本司,
表面科学 **28** (2007) 322-326.

以上