

### 3.4 電子顕微鏡法の高度化と、先端物質科学・材料工学への適用

先端電子顕微鏡グループ 松井 良夫

#### 1. 研究背景

先端電子顕微鏡グループでは、電子顕微鏡の「高分解能化」及び「高精度・高感度化」を主要目的として、先端解析手法の開発とその材料応用に精力的に取り組んでいる。

「高分解能化」研究においては、収差補正やモノクロメータ等、これまでに積み上げて来た、空間分解能向上技術およびエネルギー分解能向上技術をふまえて、

(1) 球面収差補正レンズの最適化および電子ビームの単色化等の高分解能化技術の開発

(2) 粒界に形成される特異な構造や現象の原子レベルでの動的観察

に重点を置いて研究開発を進め、最終的にこれらを融合させるべく研究を行っている。特に球面収差補正技術に関しては、これを走査透過型電子顕微鏡 (STEM、図 1 (a)) に搭載して、超高分解能化に成功した。更にこうして開発された高分解能TEM・STEM技術を駆使して、表面や粒界等の特異領域で発現・励起される様々な諸過程を高分解能で解明する等、先端材料への適用に関する研究を行ってきた。これらを背景に、今後は高分解能3次元観察技術の開発とそのナノ材料や、生体材料への応用技術を開発することが重要と考えられる。

「高精度・高感度化」研究においては、原子識別技術、物質の電子状態や結合状態、磁気構造 (磁区) 等の観測技術を開発し、これを先端的機能材料の「物性発現機構」の解析に適用することを目指して研究開発を進めてきた。具体的には、超高分解能超高压電顕、電子分光型分析電顕、ローレンツ電顕等、先端材料研究のニーズを踏まえた、特徴的な先端電子顕微鏡を開発し、物質の原子配列、電子構造から磁気構造等をナノレベルで解析する技術を開発して成果を挙げてきた。TEMが発明されて半世紀あまりたち、空間分解能については超高压電子顕微鏡や球面収差補正装置で原子オーダーを実現してきている。しかし例えば高分解能像から原子種や原子価、軌道状態等を判別することは、現在の最高性能の高分解能電子顕微鏡像をもってしても容易ではない。「分析手法」としての電子顕微鏡に求められることは空間分解能ばかりではなく、定量精度や検出感度あるいは元素の識別能力であり、それらの「識別能」において必ずしも充分な性能を実現しているとは言えない。このような観点から、我々はSTEM-EELSの有効性に着目して、冷陰極電界放出型電子銃 (cold-FEG) を搭載した、独自の高分解能電子分光型STEMを開発している (図 1 (b))。



図1 先端電子顕微鏡グループで開発された、2台の高分解能走査透過型電子顕微鏡 (STEM)。

(a)は「高分解能化」研究グループが開発した「収差補正型STEM」、(b)は「高精度・高感度化」研究グループが開発した「冷陰極電界放出型STEM」である。

## 2. 研究目的

以上に述べた背景に基づき、(1)高分解能3次元観察手法と(2)高識別能観察手法の2点を中心課題として、手法開発とその材料への応用研究を推進するのが、当グループの研究目的である。

### 2-1. 高分解能共焦点電子顕微鏡技術の開発と応用

透過型電子顕微鏡(TEM)は、試料を透過した電子を用いて結像するため、基本的には投影像である。従って形状や構造、組成などを二次元的には原子レベルの分解能で解析可能であるが、三次元的な情報を得ることは困難である。しかしながら無機材料や生体材料の研究、細胞研究、デバイス研究などの分野においてその研究対象がナノメートルサイズになるにつれて、TEM/STEMの分解能レベルで三次元的な解析や立体形状観察が望まれるようになってきている。TEM/STEMにおけるトモグラフィー技法は既に実用化されているが、高分解能観察は不可能である。光学顕微鏡の分野において確立され実用化されている共焦点顕微鏡法の技術がTEM/STEMにおいて実現されれば、試料の断層像(三次元像)の高分解能観察が可能となる。本研究では、高分解能TEM/STEM技術開発の一環として、共焦点電子顕微鏡法の要素技術開発を行う。

材料応用に関しては、結晶粒界・粒内等への微量添加物質の偏析や照射イオン種の偏析の動的な振る舞いを原子レベルでHRTEM観察し、さらにその原子種を電子線エネルギー損失分光法(EELS)や、元素マッピング法によって調べ、準安定構造の解明を行い、添加物質の母相材料の物理・化学性質に影響するメカニズム解明に寄与する。

### 2-2. 高精度・高感度電子顕微鏡技術の開発と応用

これまでに開発してきた、超高分解能超高压電子顕微鏡、電界放出型分析電子顕微鏡、ローレンツ電子顕微鏡、走査透過型電子顕微鏡(STEM)の像分解能、位置分解能、エネルギー分解能の向上を目指して、材料物性と密接に絡んだ、高識別能観察技術を開発する。具体的には、

- (a) 走査透過型電子顕微鏡(電子分光型STEM)の安定化を図り、特に耐震性、試料ドリフトの低減と補正技術の開発原子種、元素濃度比などの定量解析手法を開発する。
- (b) ローレンツ電子顕微鏡法における、極低温下での磁場印加技術の開発
- (c) 分析電子顕微鏡における、EDX分析の飛躍的な高エネルギー分解能化(文科省プロジェクト)を実現し、こうして開発された先端電子顕微鏡技術をベースとして、強相関係材料等の磁区構造観察、耐熱鋼および非鉄先端金属材料の元素・結晶構造解析等を始めとする、先端物質・材料への適用を図る。

## 3. 研究の計画

### 3-1. 高分解能電子顕微鏡技術の開発

#### (a) 共焦点STEMの開発

レーザー顕微鏡で既に実用化されている「共焦点」法を、電子顕微鏡観察に適用することを試みる。理想的な共焦点条件を維持したまま断層像取得を行うためには、光学の共焦点顕微鏡と同様、ビーム走査による像取得ではなく、ステージ走査による像取得が必要となる。本研究では、そのようなステージ走査による共焦点走査型透過電子顕微鏡(共焦点STEM)を実現するため、XYZの3次元走査が可能な試料ホルダーとその制御系を試作し、動作確認、性能評価を行う。また、共焦点STEM法確立のため、通常の透過型電子顕微鏡において共焦点光学系を実現し、共焦点ステージ走査による共焦点STEM像観察の予備実験を行う。

#### (b) 粒界研究への応用

高性能TEM及びSTEMによる粒界観察を行なう。特に照射による特異構造の生成や、偏析現象の原子レベル解析に重点を置いて研究を行う。具体的には、 $\text{SrTiO}_3$ とSiCに焦点を当て、下記の研究を行う。

$\text{SrTiO}_3$ のバイクリスタルにXeイオン照射・注入し、試料に欠陥集合体の生成条件、粒界近傍の分布を調べ、その欠陥集合体の同定を行う。ペロプスカイト型の一つである $\text{SrTiO}_3$ はactinidesと核分裂廃棄物の非活性化母材の候補として提案され、研究されている。その場合、母材に核分裂による材料の照射損傷が起こる。核分裂物及び母材組成物質の粒内及び粒界での状態の評価はその母材の安定性評価に重要である。

一方、SiCは核融合炉壁用として重要な材料である。実際には実用上多数粒界が存在する材料を使うが

この粒界による照射損傷への効果については解明されていないことが多く、本研究では特に三重点に注目してその近傍のイオン注入による構造変化を解析する。

### 3-2. 高精度・高感度 TEM 技術の開発

#### (a) 高分解能 STEM の安定化技術の開発

強相関電子系や、次世代鉄鋼材料に代表される金属・合金系への応用を念頭に、STEMの高精度化を目指す。特に装置関連基盤技術として、1nm/min以下の試料ステージ安定度を実現するための要素技術を開発するとともに、0.1nm以下のドリフト量を定量計測しうるソフトウェアを開発する。

#### (b) ローレンツ電顕観察法の高度化

フレネル法とフォーコー法にて5nm分解能での磁区観察手法を実現すると共に、磁場印加機構の整備を図る。またこれを、多様な磁性材料、特にマンガン系を始めとする強相関系材料の観察にて移用する。

#### (c) 新しいEDX 分析手法の開発

新しいEDX技術を開発し、エネルギー分解能の飛躍的向上を図る（文科省プロジェクト）

## 4. 平成 18 年度の成果

### 4-1. 高分解能電子顕微鏡技術の開発：平成 18 年度の成果

#### (a) 共焦点型STEMの開発

これまでに開発して来た高分解能STEMの適用範囲を拡大するため、我々は共焦点型STEMによる3次元観察手法の開発を試みた。TEM用試料ホルダーにXYZ-駆動ピエゾ素子を組み込み、共焦点STEM用試料ステージを製作した。また、それらのXYZ駆動を外部からの独立制御システムを開発し、XYZの試料ステージ走査を実現した。さらに、TEMにおいて共焦点STEM光学系を実現するために電子光学結像系の改造および透過電子検出器直上への共焦点用極小絞りの装着を行った。図2は今回実現した共焦点STEMの模式図と試作した走査ステージおよびその構造を示す模式図である。性能評価のためグラファイト試料を用いて観察したところ、グラファイトの格子像が明瞭に観察されており、本システムは首尾よく動作することが確認された[1]。

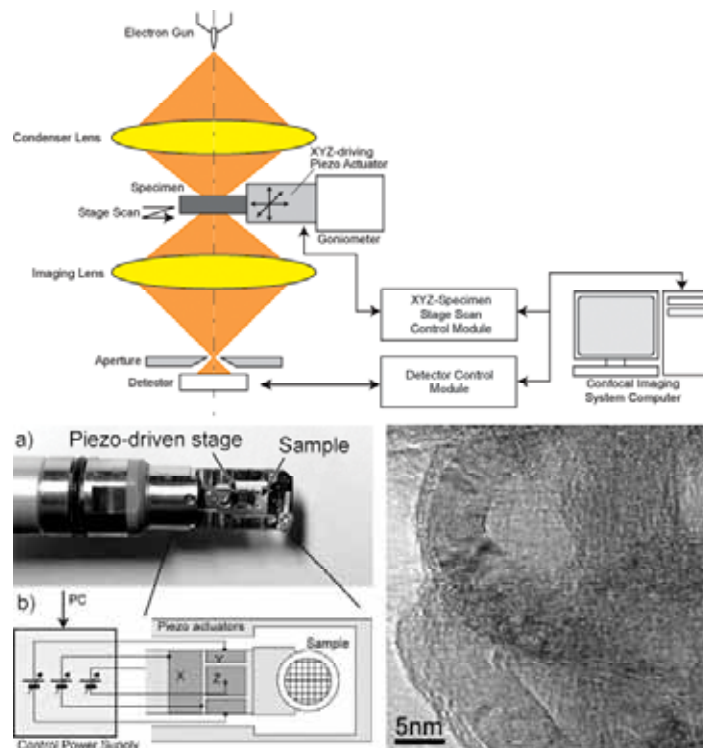


図2 (上) 共焦点STEMの模式図(下左) 試作した走査ステージと構造を示す模式図(下右) ステージ走査共焦点STEM像（試料はグラファイト）。

## (b) 粒界研究への応用

結晶粒界・粒内等への微量添加物質の偏析や照射イオン種の偏析の動的な振る舞いを原子レベルでHRTEMあるいはSTEM観察し、さらにその原子種を電子線エネルギー損失分光法(EELS)や、元素マッピング法によって調べ、準安定構造の解明を行い、添加物質の母相材料の物理・化学性質に影響するメカニズムの解明を試みた。

SrTiO<sub>3</sub>のバイクリスタルにXeイオン照射・注入し、試料に欠陥集合体の生成条件、粒界近傍の分布を調べ、その欠陥集合体の同定を行った。イオン照射後の試料にnmサイズの欠陥集合体が観察された。アニーリングにより、その集合体が成長した。粒界近傍約8 nmの領域には集合体は著しく少ないことが観察された。集合体は数nmのサイズを有し、高分解能電顕観察により、{100}及び{110}にfacetされていることが分かった。エネルギーフィルター元素マッピング法により集合体に主にXeが含まれていることが確認できた(図3)。アニーリングにより、その集合体が成長することが分かった。粒界近傍約8 nmの領域には集合体は著しく少ないことが確認された。集合体は数nmのサイズを有し、高分解能電顕観察により、{100}及び{110}にfacetされていることが分かった。エネルギーフィルター元素マッピング法により集合体に主にXeが含まれていることが確認できた。これらの成果の一部が国内外の学会で発表された[2,3]。イオン照射されたセラミックス・半導体試料の粒界の界面の高分解能TEM/STEM観察を行い、照射元素の凝集が確認された。

一方、SiCは核融合炉壁用として重要な材料である。実際には実用上多数粒界が存在する材料を使うがこの粒界による照射損傷への効果については解明されていないことが多く、本研究では特に三重点に注目してその近傍のイオン注入による構造変化を解析した(図4)。粒界近傍では欠陥のほとんど無い領域が見られたがバブルの分布はほぼ均一であった。

## 4-2. 高精度・高感度電子顕微鏡技術の開発

### (a) 高分解能STEMの高安定化技術の開発

本研究では収差補正機能を有しない、標準的なSTEM装置をベースとして、これに各種の安定化・高機能化を施すことによって、原子カラム分解能の実現を図った。開発のベースとなったのは、200 kVのSTEM専用装置(Hitachi: HD-2300)であるが、これに冷陰極式電界放出型電子銃(Cold-FEG)、高分解能対物ポールピース(Cs=0.6 mm、試料20度傾斜可能)、超高真空排気系を搭載する等の抜本的な改造を実施した。またEELS分析やエネルギーフィルターのため、GIF-Tridiem及びDigiScanを装着した。本装置の試料ドリフト計測結果を図5(左)に示すが、1分間で約0.18 nmと、従来の1/10のドリフト量に抑えられていることが確認できた。本装置により撮影されたシリコンの原子像を図5(右)に示す。また材料への応用として、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の高分解能像を図6に示す[4]。

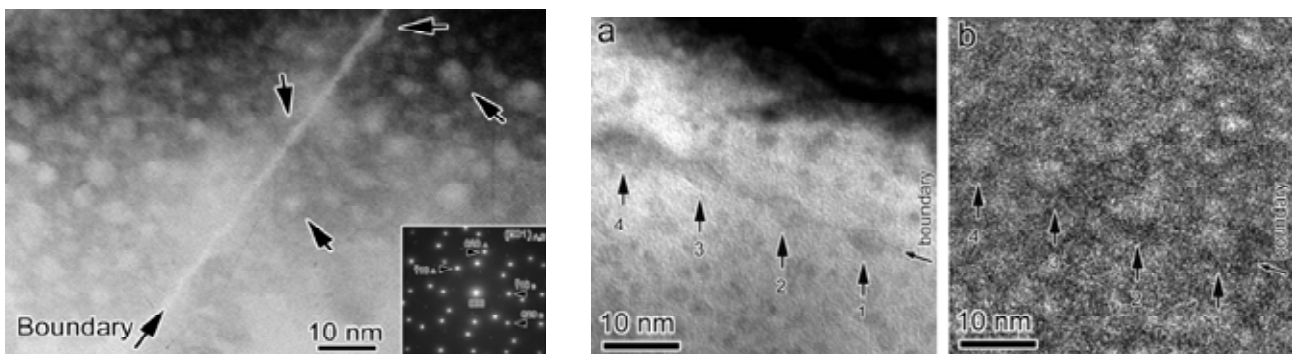


図3 SrTiO<sub>3</sub>バイクリスタルのXe照射による欠陥集合体の観察例。(左)明視野像、(右)エネルギーフィルターによる元素マッピング例。

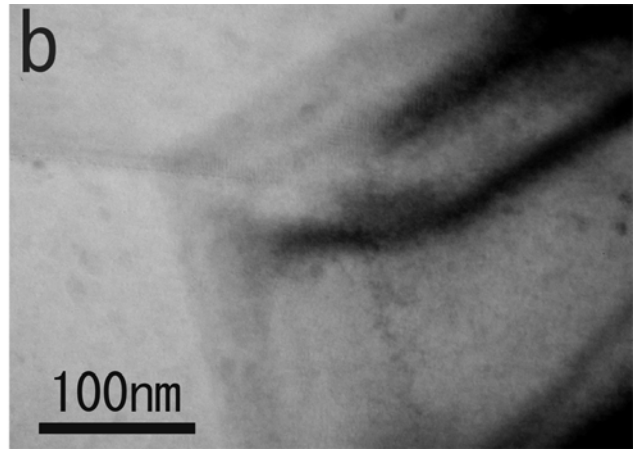
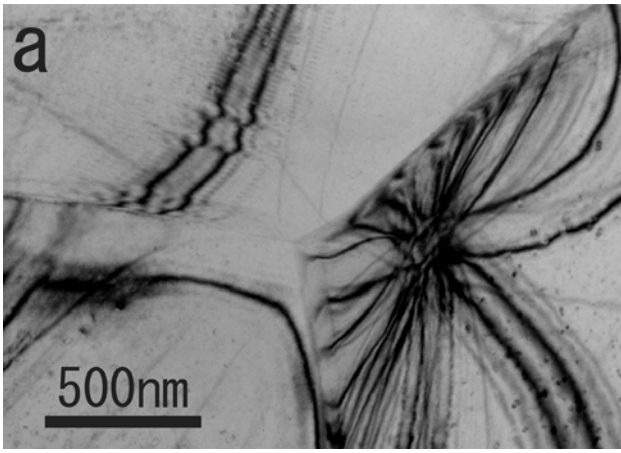


図4 10 keV Heを $3.0 \times 10^{19}$  ions  $\cdot$  m $^{-2}$  (1173 K)照射した後1073 Kで12時間アニールした後のSiCの粒界三重点付近の構造変化。(b)は(a)の粒界三重点の拡大図。

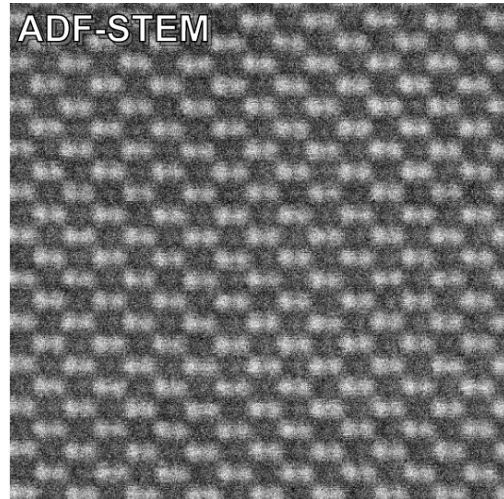
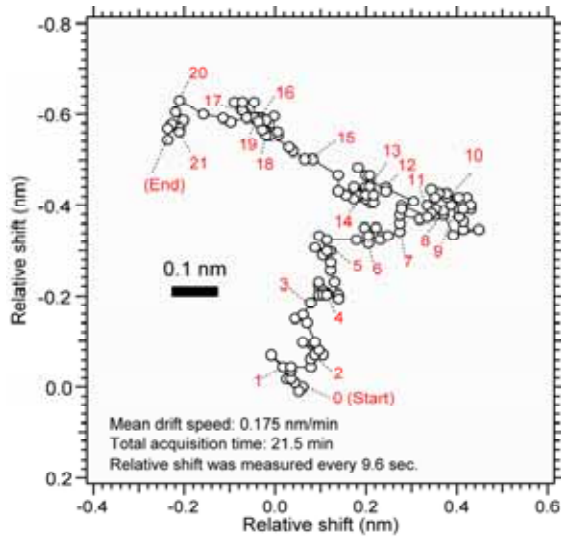


図5 (左) STEMのドリフト量の計測結果、(右)シリコンのZ-コントラスト像。

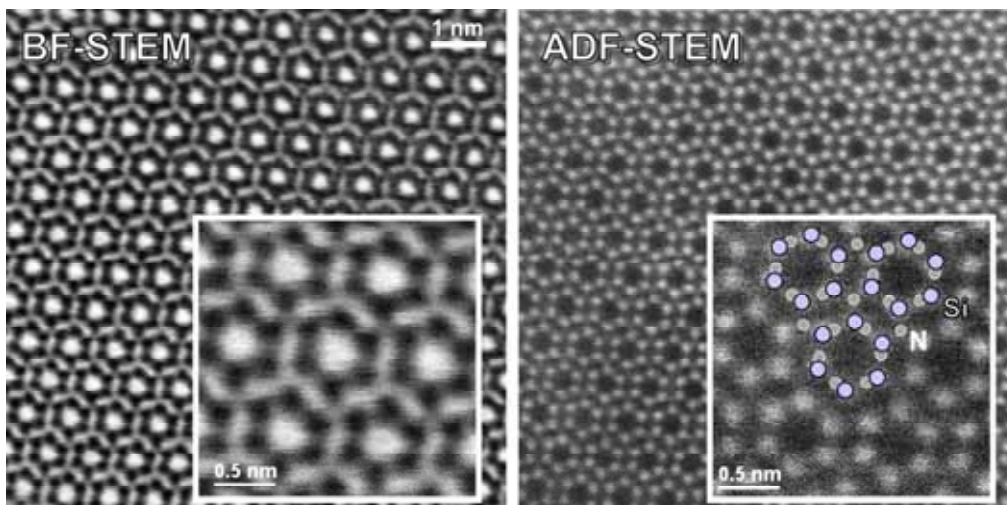


図6 STEMによるSi $_3$ N $_4$ の原子カラム像。左は明視野像で通常のTEM像(原子が黒点)に対応する。右は環状暗視野(ADF)像で、原子は白点で観察される。ADF像では原子番号(Z)に応じたコントラストが観察されている。

## (b) 磁区構造観察技法の高度化と、その応用

本研究ではローレンツ顕微鏡法の改良をはかり、5 nm以下の空間分解能で磁区構造を可視化する技術確立した。特に(1)螺旋磁区構造の直接観察、(2)ホールドープによる層状マンガ氧化物の磁化容易方向変化の解析、の2点で、大きな成果を挙げることが出来た。

図7は $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ の20 Kにおけるローレンツ像で、これに強度輸送方程式 (TIE: Transport of Intensity Equation) 法を適用して、磁化方向をカラー表示したものである。本物質が螺旋型磁区構造を有すること、また磁区構造中に、反位相境界や転位状の「磁氣的欠陥」を見いだす等の成果を挙げることが出来た。本成果はScience誌に発表され[5]、「固体物理」に解説記事が掲載された[6]。

一方図8はRuをドープしたマンガ氧化物、 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y)_2\text{O}_7$  ( $0 < y < 0.2$ )の磁区構造変化をローレンツ法で観察した結果を示す。Ruドープ量 $y$ が、(a) 0.0, (b) 0.05, (c) 0.2と増大するとともに、容易磁化方向がa-b面方向 (横方向) からc軸方向 (縦方向) に変化し、特に(b)の $y=0.05$ ではその中間状態で複雑な磁区構造を持つことが判明した[7]。

## (c) 高感度 EDS 分析技術の開発

### EDSマッピング

新規に導入したEDS分析装置により、従来エネルギーフィルターで行っていたものよりも定量的な元素分布マッピングが可能となった。このことで、複数の種類のナノサイズ析出物の分布状態を個々に測定することを可能とした (右図)。

組織の中での元素の分布状態を正確に把握するためには、広視野で高精度の元素分布マッピングが必要となる。そのため、市販機から種々の改良を施し、測定方法を確立した。

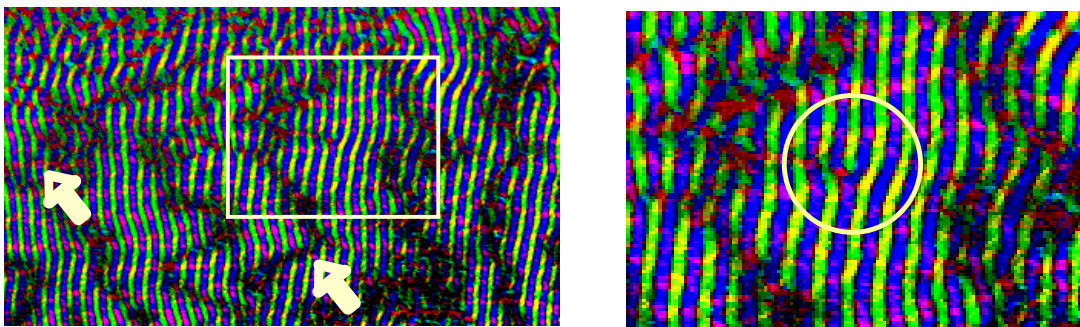


図7 螺旋磁区構造を有する $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ のローレンツ像 (フレネルモード)。(a)の矢印は磁氣的な反位相境界を、また(b)は磁氣的な転位構造を示す[5]。

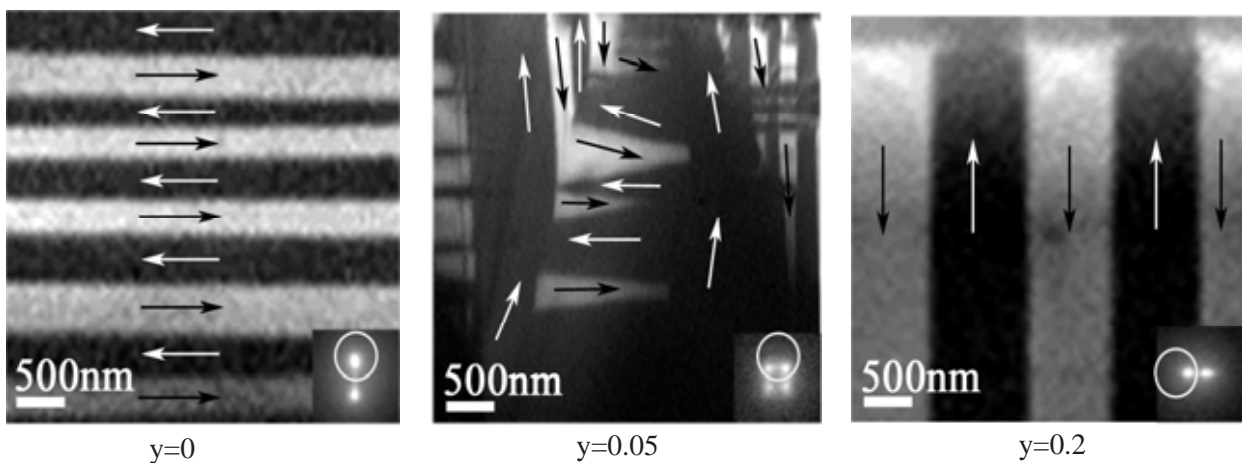


図8  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ru}_y)_2\text{O}_7$  ( $0 < y < 0.2$ )の磁区構造変化を示すローレンツ電顕像 (フォーカ像) Ruの添加に伴って、磁化容易方向が横方向から縦方向 (c軸方向) に変化する。

その結果をもとに、現在は耐熱鋼等の実用材料の組織解析への応用を開始した。

マイクロカロリメータ型EDS分析システムの開発（科学技術振興費）

文科省リーディングプロジェクト「TEM用マイクロカロリメータ型X線分析システムの開発」が採択され、9月より開発を開始した。超伝導体を利用した、全く新しい元素分析方法であるマイクロカロリメータ検出器のTEMへの搭載についての基礎検討を行った。

#### (d) 合金構造の解析

Ti(Pt,Ir)系合金は、高温で動作する形状記憶・超弾性合金として興味を持たれている。変態温度や機械的特性などの変化の組成依存性を理解するために、TEMおよびHAADF-STEMによる組織と構造の解析を行った[8]。Tiを50at.%に固定し、Pt,Irの組成を変化させた4種類の試料を作製して室温で低温相の観察を行った結果、全ての試料でマルテンサイト変態に特徴的な双晶組織が観察された。図9（左）に一連の電子回折図形、図9（右）にTi50Pt37.5Ir12.5のHAADF-STEM像を示す。

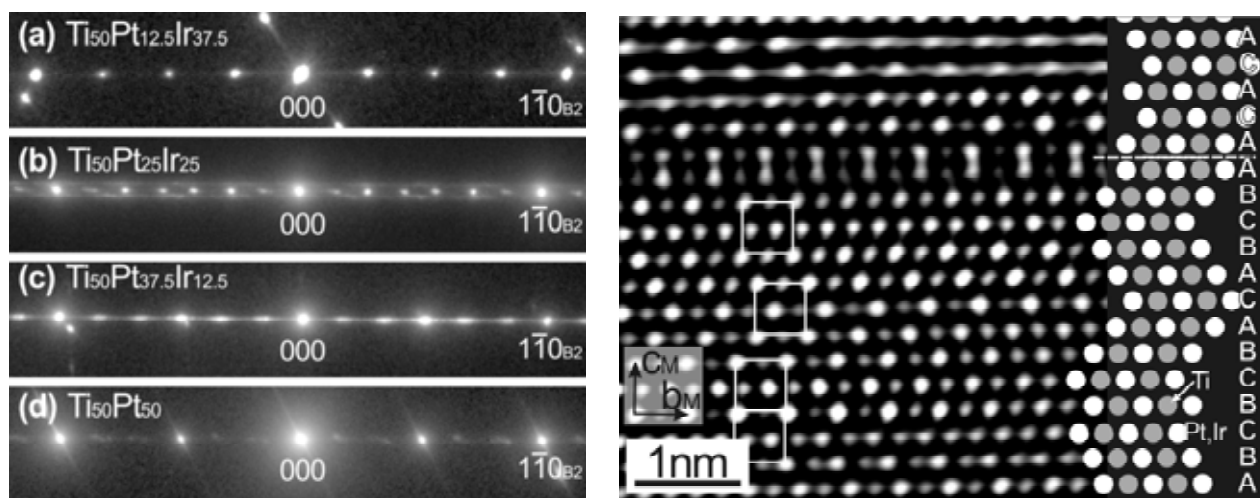


図9 （左）Ti<sub>50</sub>Pt<sub>x</sub>Ir(50-x)の積層構造を示す電子回折図形。組成により積層構造が異なる。（右）Ti<sub>50</sub>Pt<sub>37.5</sub>Ir<sub>12.5</sub>のHAADF-STEM像。

## 5. 今後の方針

### 5-1. 高分解能電子顕微鏡技術の開発

平成19年度は、高分解能化の要素技術および先端物質・材料の応用研究として、断層像取得技術を開発するとともに、厚い半導体デバイス試料の評価や支持膜上触媒ナノ粒子・クラスターの高感度可視化、有機材料・生体材料試料における高コントラスト観察への応用研究を行っていく。

(1) 収差補正電子顕微鏡法を応用した三次元観察のための技術開発を更に推進するとともに、ナノ材料の断層観察を行う。また、軽元素分析検出装置のTEMへの適用、電子源の単色化装置の開発を行う。

(2) TEM及びSTEMを用いて、多様な材料に対してイオン照射された粒界での特異構造や偏析現象の原子レベル解析やEELS等による局所解析を行う。

(3) 電子ビーム等を用いた、ナノ磁気構造の構築と、電子線ホログラフィー等による、磁力線分布等の解析を行ない、ナノ磁性体の開発に寄与することを目指す。

### 5-2. 高精度・高感度電子顕微鏡技術の開発

平成19年度は、強相関電子系セラミックス（特にマルチフェロイックス系）や、次世代高機能金属材料に代表される金属・合金系への応用を念頭に、

(1) 高分解能STEMによる、世界トップレベルの原子コラム分解能のEELS分析のための基本技術の開発と、ペロフスカイト構造を有する強相関係セラミックスへの適用を試みる。

(2) 世界初TEM搭載マイクロカロリメータの基本技術を開発する。（文科省リーディングプロジェクト）

(3) ローレンツ顕微鏡法の改良を図り、従来の磁場印加に加えて、電場による磁気構造変化を観察しうる装置開発に着手する。

## 6. まとめ

平成18年度は主に下記の成果を挙げた

### (1) STEMにおける3次元観察法

収差補正技術のSTEMへの適用を図るとともに、光学顕微鏡(レーザー顕微鏡)における共焦点顕微観察法の原理を適用して、共焦点型STEMの開発を試みた。

### (2) STEMによる原子コラム観察法

収差補正レンズを持たない、標準的なSTEMをベースとして、電界放出型電子銃の搭載、高分解能ポールピースの適用、試料ホルダーへのカバー装着等による試料安定性の向上、等の地道な開発により、収差補正を搭載する上位機種と同等の原子カラム分解能を実現することに成功した。

### (3) 新しいEDXの開発に着手(文科省プロジェクト)

従来行なって来たEDX元素マッピングの制度を大幅に向上させるべく、超伝導体を用いた新しい計測手法である、マクロカロリメーター法を適用する計画をスタートさせた。(文部科学省リーディングプロジェクト)

### (4) ローレンツ電顕の高度化と応用

ローレンツ電顕法は、磁区構造をナノレベルで観察するための重要な手法であり、この手法を有する研究室は世界的にも少ない。我々は強相関電子系に着目して、ローレンツ電顕の高機能化を進めて来た。今年度は磁場印加による磁区構造の変化を捉えることに特に重点をおいて、開発を進めて来たが、今後は「電場」による効果を捉えることが重要な課題である。

### (5) 各種材料への電子顕微鏡技法の適用

粒界構造やその照射効果、強相関電子系酸化物材料、合金等の、多様な材料や物質系について、高性能電子顕微鏡を適用して、いくつかの重要な成果を挙げた[9-11]。

## 参考文献

- [1]竹口雅樹、下条雅幸、高橋淳史、三石和貴、古屋一夫「共焦点走査型透過電子顕微鏡の開発 - I.走査試料ステージの開発 - 」応用物理学会、相模原、03.27-03.30 (2007).
- [2]宋明暉(長谷川明)、X. J. Guo, 石川信博、竹口雅樹、三石和貴、田中美代子、古屋一夫、日本金属学会2007年春大会、習志野、03.27-03.29(2007).
- [3]M. Song, X. Guo, N. Ishikawa, M. Takeguchi, K. Mitsuishi, M. Takana and K. Furuya, TMS2007(136th Annual Meeting & Exhibition), Orland(USA), 02.25-03.01 (2007)
- [4]K. Kimoto, K. Nakamura, S. Aizawa, S. Isakozawa, Y. Matui, J. Electron Microsc. **56**, (2007) 17-20
- [5]M. Uchida, Y. Onose, Y. Matsui & Y. Tokura, Science **311** (2006) 359-361
- [6]内田正哉、小野瀬佳文、松井良夫、十倉好紀「らせんスピン秩序の実空間観察」固体物理 **41,5**, (2006) 345-351
- [7]X.Z. Yu, M. Uchida, Y. Onose, J.P. He, Y. Kaneko, T. Asaka, K. Kimoto, Y. Matsui, T. Arima, and Y. Tokura, J. Magnetism and Magnetic Materilas **302** (2006) 391-396
- [8]Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura and H. Hosoda, *Mat. Trans.* **47**(2006) 650-657.
- [9]M. Takeguchi, M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Tanaka, R. Che and K. Furuya, J. Mater. Sci, **41** (2006) 4532-4536
- [10]N. Ishikawa, T. Kimura, K. Nishida, T. Aoyagi, K. Furuya and T. Sugizaki, J. Electronic Mater. **35** (2006) 1537-1542.
- [11]T. Nagai, K. Sakai, M. Karppinen, T. Asaka, K. Kimoto, A. Yamazaki, H. Yamauchi and Y. Matsui, J. Solid State Chem., **179, 6** (2006) 1898-1903