

### 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

ナノ計測センター先端電子顕微鏡グループでは、電子顕微鏡の「高分解能化」(桜SG)及び「高精度・高感度化(高識別化)」(並木SG)を主要目的として、先端的構造解析手法の開発とその材料応用に取り組んでいる。本稿ではプロジェクト2年目の平成19年度に得られた成果の概要を紹介する。

「高分解能化」研究(桜SG)においては、下記の3点に重点をおいて研究を進めてきた。

- (1) 共焦点走査透過型電顕(STEM)による三次元観察技術の開発
- (2) 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
- (3) 粒界に形成される特異な構造や照射誘起現象の原子レベルでの動的観察

前年度(平成18年度)において(2)球面収差補正技術の走査透過型電子顕微鏡(STEM)への適用で、成果を挙げたのを受けて、平成19年度は(1)共焦点型の三次元STEMの開発に重点を移行して研究を遂行した(図1(a))。更にこれまでに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・励起される様々な動的現象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た。これらを背景に、将来の高分解能三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の開発への展望が開かれたと考える。

一方「高精度・高感度(高識別化)」研究(並木SG)においては、下記の3点に重点を置いて研究を進めてきた。

- (1) STEM-EELSの高性能化と原子識別手法の開発
- (2) 新しいEDX(マイクロカロリメータ)の開発と元素分析技術の向上
- (3) ローレンツTEM等によるナノ磁気構造の解明

前年度(平成18年度)、我々はSTEM専用機の有効性に着目して、冷陰極式電界放出型電子銃(cold-FEG)を搭載した、独自の高分解能電子分光型STEMを開発したが(図1(b), [3])、平成19年度はこれにEELSを組み合わせて元素ごとにイメージングすることに成功した(Nature誌に発表, [4])。また文部科学省プロジェクト「マイクロカロリメータ型EDX技術の開発」研究を展開した。これらにより、先端物質の原子配列はもとより、元素分布、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、応用する展望が開けてきたと考える。

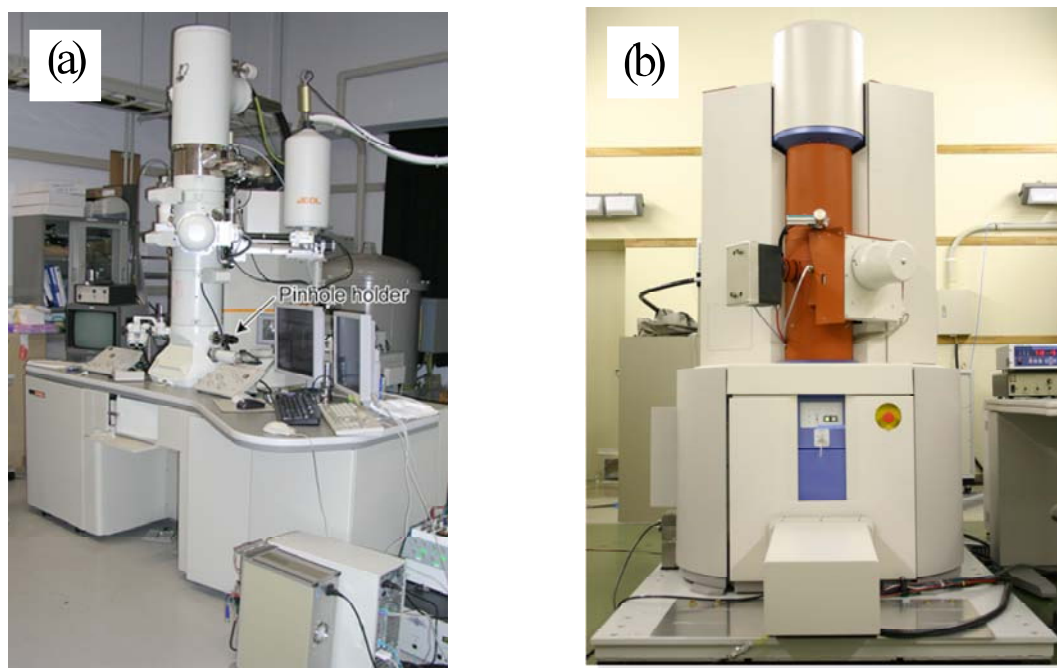


図1. 先端電子顕微鏡グループで開発された、2台の高分解能走査透過型電子顕微鏡(STEM)。(a)は桜SGが開発した「三次元観察用・共焦点STEM」、(b)は並木SGが開発した「元素識別型・高分解能STEM-EELS」

## 2. 研究目的

本プロジェクト研究の基本的な目的は、(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ことである。

### 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)の高性能化を図り、特に電子エネルギー損失分光(EELS)を組み合わせた原子種や元素濃度比などのナノレベルで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、極低温下でのナノ磁気構造解析技術の開発
- (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、開発された先端電子顕微鏡技術をベースとして、強相関系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) 三次元STEM観察手法の開発

前年度に引き続き、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有利となる。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) ナノ材料への電子顕微鏡の応用

高性能TEM及びSTEMによるナノ構造の動的観察を行なう。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、タングステン(W)-ナノウィスカーとCu-Fe合金に焦点を当て、電子やイオンによる、ナノ構造の生成過程に関する研究を行う。

電子線誘起蒸着法(EBID)は位置選択的にナノ構造が作製できるため、注目されている。従来導電性基板を利用し、その上にcompact構造が製作されていたが、絶縁体基板の利用によりナノウィスカー(或いはナノワイヤ)、nanodendrite、ナノ樹木状構造などの製作が成功している。

一方、Cu-Fe合金は一種の分散強化合金として重要な材料である。この材料は鉄の析出により歪場を有

するが、イオン照射によってどのような影響を受けるについては解明されていないことが多い。そこで本研究ではXeイオンによる照射効果について検討を行った。

### 3-2. 高精度・高感度TEM技術の開発

#### (a) 高分解能STEMによる元素識別技術の開発

前年度に引き続き強相関電子系や、超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、電子エネルギー損失分光 (EELS) を組み合わせた、「原子識別」の要素技術を開発する。

#### (b) ローレンツ電顕観察法の高度化と磁性材料への応用

フレネル法とフーコー法にて極低温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、特にマンガン系酸化物の観察に応用する。

#### (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19年度の成果

### 4-1. 高分解能電子顕微鏡技術の開発：平成19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、共焦点型STEMによる3次元観察手法の開発を試みている。前年(平成18年)度は、TEM用試料ホルダーにXYZ-駆動ピエゾ素子を組み込んだ共焦点STEM用試料ステージおよびそれらの制御システムを開発した。今年度は、応用研究や将来の実用化にむけての実験・評価・検討のため、(1)ビームドリフトやピエゾのXYZ移動軸を補正するプログラムの付加等の走査システムの改良、(2)Depth Sectioning評価と生体材料や触媒材料への応用研究、(3)動力学的回折効果を考慮した共焦点STEMシュミレーションプログラムの開発、を行った。図2はカーボン膜に分散したPt微粒子をステージ駆動によってZ位置を変えながら取得した走査共焦点STEM像である。正焦点像(b)に対し、(a)(c)はそれぞれ±260nm高さが異なっている。また、走査駆動に伴う試料ホルダーの振動を極小化する対策を行い、像分解能は0.23nmと装置が持つSTEM分解能とほぼ同等にまで向上させた。通常のBF-STEMとステージ走査STEMで撮影したAu微粒子の像を図3に示す。

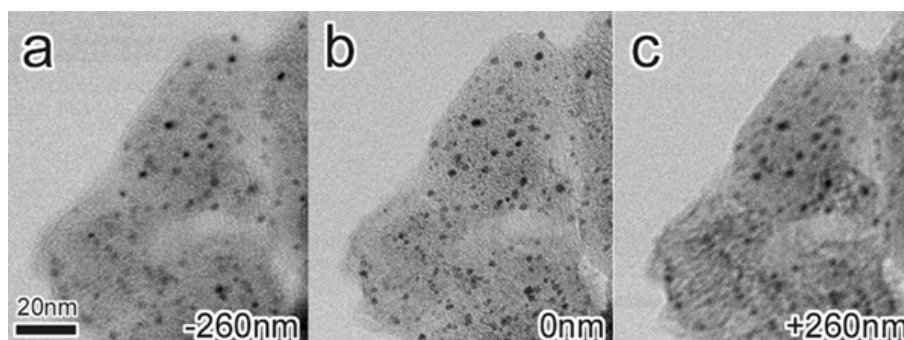


図2. ステージ駆動によってZ位置を変えながら取得した走査共焦点STEM像。正焦点像(b)に対し、(a)(c)はそれぞれ±260nm高さが異なる。試料は非晶質カーボン上のPt微粒子。

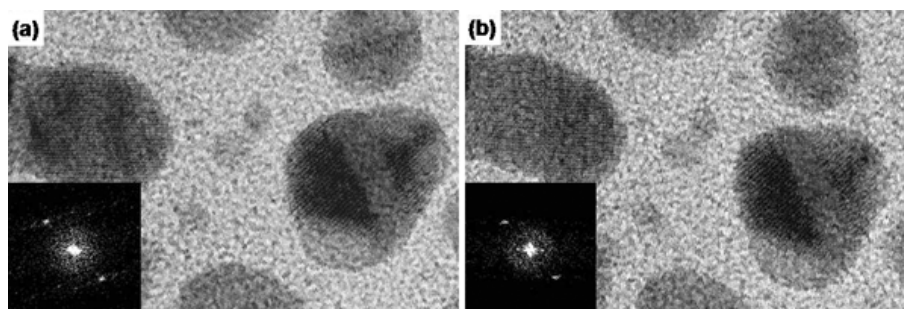


図3. ビーム走査によるBF-STEM像(a)およびステージ走査によるSTEM像(b)。試料はカーボン膜上のAu微粒子。

## (b) ナノ材料研究への応用

### (1) 電子線誘起蒸着によるタングステンナノウィスカーの製作

ナノウィスカーは径3 nm以下の枝を多数有し、表面積が大きいなどの特徴がある。特にナノウィスカーはnano-emitter, 3D構造デバイスの結線などに工業的に応用が期待されているが、詳細な成長機構の解明や、成長の制御といった課題が残されている。そこで今回はその場観察により、タングステンナノウィスカーの成長プロセスを直接観察し、成長過程を解析した。ナノウィスカーを成長させる基板として、SiO<sub>2</sub>の薄膜試料を用いた。試料を電顕試料ホルダーにセットし、電顕に入れ、目的元素(W)を含むガス(W(CO)<sub>6</sub>)をノズルにより、電顕試料の近傍に導入した。電顕内の真空度は6×10<sup>-6</sup>Pa以下であった。電顕観察にはARM1000を用いた。実験は室温で行ったが、その結果を図4に示す。

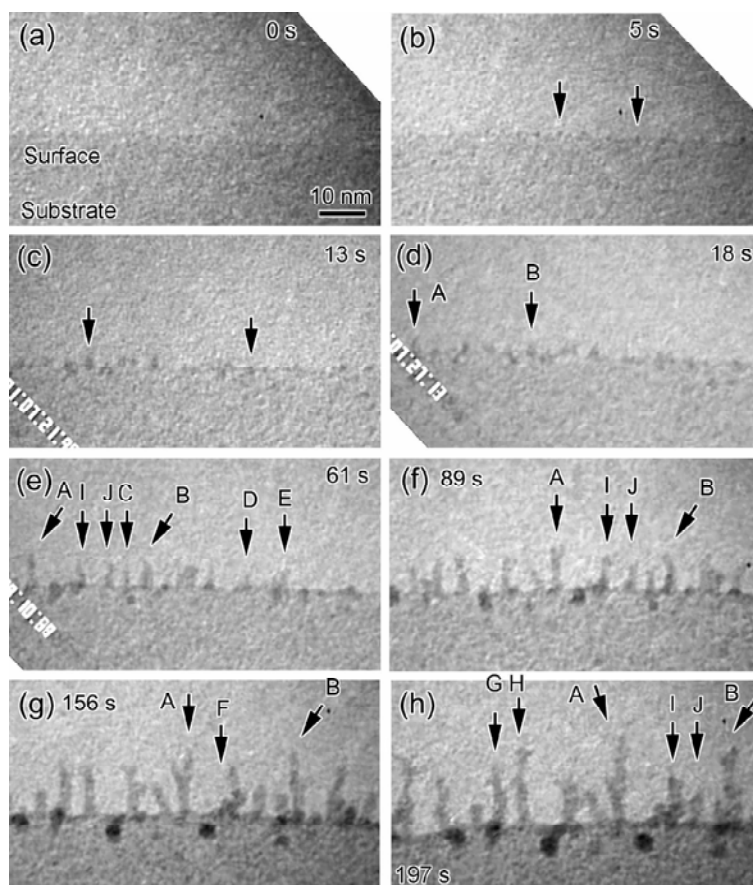


図4. W-ナノウィスカー成長プロセスを示す電子顕微鏡像。ドット状の生成物が照射開始後数秒程度で基板表面に出現し始め(図4(b))、その生成物は2-3 nmのサイズまで成長し、基板表面からナノウィスカー状物が成長した(図4(c-h))。

### (2) $\gamma$ -Feを析出させたCu-Fe合金へのXe照射効果

CuにFeを少量添加した合金中では適当な時間、温度で時効することにより鉄がFCCの $\gamma$ 相で球形に析出し、一種の分散強化合金となる。これは母相の銅と $\gamma$ -鉄の格子常数の差が1%強しかないため整合析出が起こるためである。 $\gamma$ -鉄が析出する際にはその格子常数の差によるわずかな歪を生じるため透過型電子顕微鏡(TEM)でこれを観察すると図5のようにコーヒー豆状のコントラストを呈する。また、 $\gamma$ -鉄は安定相ではないので応力や磁場などの外的要因や粒界など母相による応力効果低い領域では安定な $\alpha$ -鉄に変態することが知られている。本研究ではこの微妙な歪場がXe照射によってどのような影響を受けるか調べた。この試料を照射後に観察すると、コーヒー豆状のコントラストは全く見えず、代わりに図2のような球形の縞模様のコントラストを呈する析出物が多数確認できた。これは応力などで変態した $\alpha$ -鉄特有の双晶構造に酷似している。

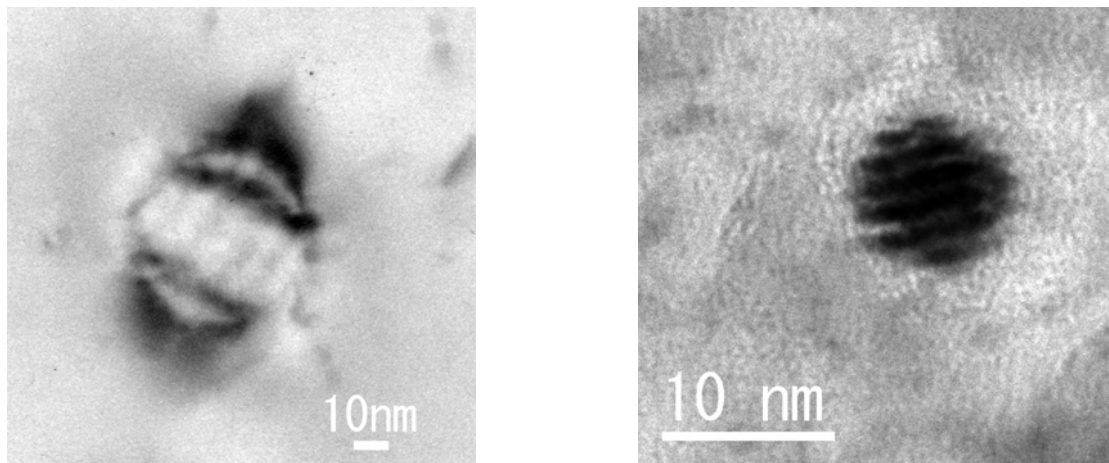


図5. 時効により析出した $\gamma$ -鉄粒子の明視野像（左）及び、Xe照射により変態して $\alpha$ 相となった鉄析出物（右）

## 4-2. 高精度・高感度電子顕微鏡技術の開発

### (a) 高分解能STEMによる元素識別技術の開発と応用

透過電子顕微鏡は、極微小領域の評価に適しており、既に結晶構造を直接観察することは可能であった。しかし従来技術では、原子コラム毎に元素を分析し識別することは困難であった。原子列を識別して分析するためには、原子間距離程度まで収束した電子を試料に照射すると共に、その電子の入射位置が一つの原子の上からずれない極めて高い安定性が必要である。当機構では、走査透過電子顕微鏡(写真を図1(b)、模式図を図6(a)に示す)の機械的電氣的安定度を10倍程度向上させ、1分間に原子1個分程度のずれ(約0.1ナノメートル)しか生じないようにするとともに、外乱の少ない無振動特殊実験棟に装置を設置した[3]。

さらに、得られた実験結果の解釈のためには、電子の波としての性質、言い換えれば結晶内部での電子の進み方や原子との散乱などの量子力学的な効果を検討する必要がある。

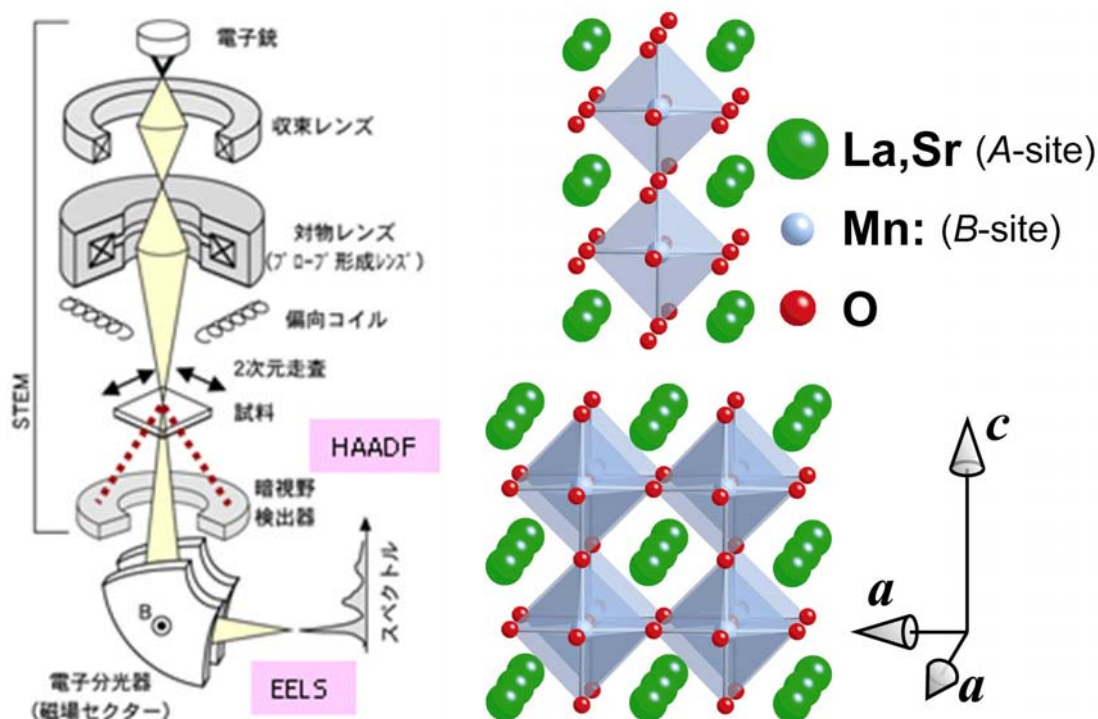


図6. 高分解能TEM-STEMの観察原理の模式図(a)と、原子識別実験に用いた層状マンガン酸化物 $(\text{La,Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ の構造モデル図(b)

今回、シミュレーションを用い入射電子が試料中の原子列に沿って伝搬する条件を検討して観察するとともに、できるだけ内殻の軌道の電子と散乱した透過電子を捕らえるようにした。その結果、セラミックス( $\text{La,Sr})_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ 中の酸素原子やランタンやマンガンなどの金属原子を原子コラム毎に可視化することに成功した(図7)。この成果はNature誌に掲載され[4]、世界的にも注目を集めた。

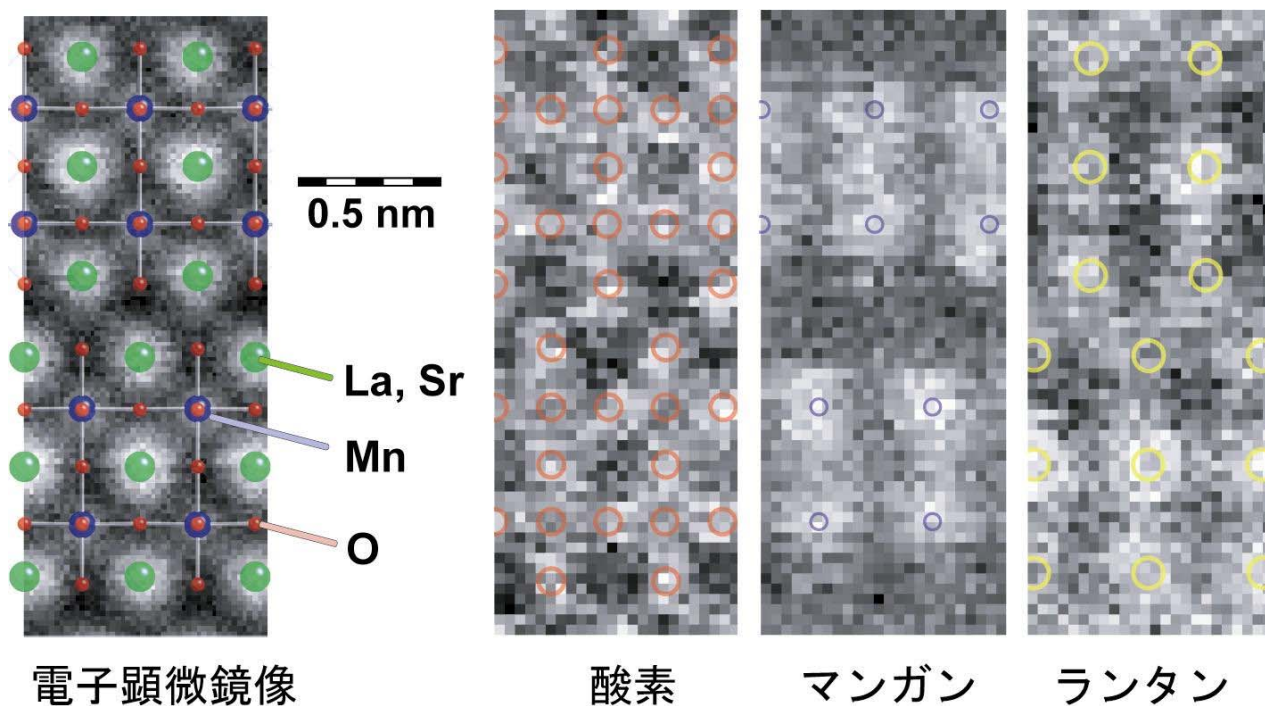


図7. STEMによる層状マンガン酸化物の原子コラム像。左は明視野像で通常のTEM像(原子が黒点)に対応する。右は環状暗視野(ADF)像で、原子は白点で観察される。ADF像では原子番号(Z)に応じたコントラストが観察されている。

### (b) 磁区構造観察技法の高度化とその応用

ダブルペロブスカイト $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ はペロブスカイト型構造におけるBサイトに $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Mo}^{5+}$ の2種類のイオンを含みそれらが岩塩型に秩序化した構造を持ち、磁性的には $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Mo}^{5+}$ は反強磁性的に結合して、結果としてフェリ磁性を生じる。今回我々は多結晶 $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ を対象物質として、結晶構造と磁区構造を調べ、それらの関係を明らかにした。試料は固体反応法により作製された多結晶試料を用いた。電子顕微鏡観察用の試料はFIB法により調製した。結晶構造の評価および磁区観察にはローレンツ電子顕微鏡(Hitachi HF-3000L: 加速電圧300 kV)を用いた。同一試料の同じ領域の磁壁像、磁化分布および111スポットから得た暗視野像を図8に示す。磁壁像(a)、磁化分布(b)、暗視野像(c)を重ねて比較すると、磁化方向が結晶粒界に沿い；磁壁が結晶粒界にピン止めされた事が判明した[5]。

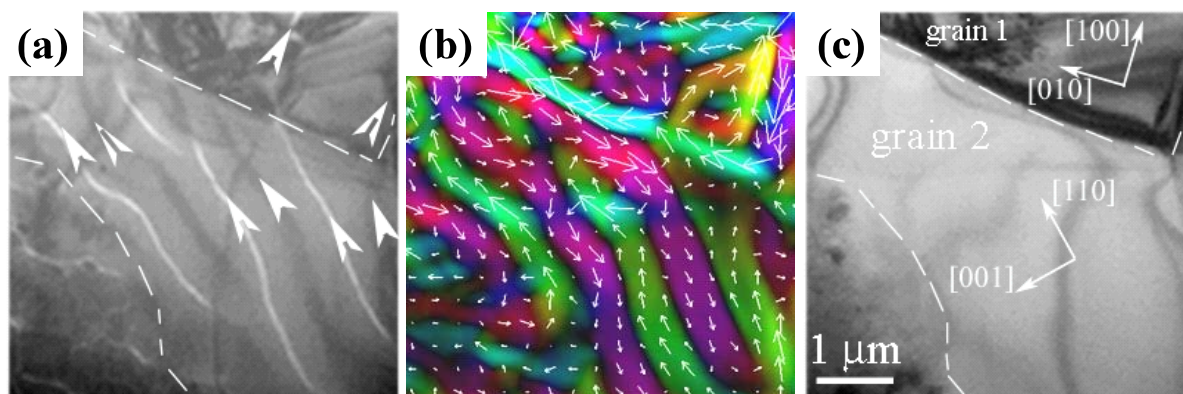


図8: ダブルペロブスカイト $\text{Ca}_2\text{FeMoO}_6$ の、(a) 磁壁像、(b) 磁化分布および(c) 暗視野像。磁壁像において、白と黒の線状コントラスト(白い矢印に示されている)が磁壁を示す。磁化方向が磁化分布の白矢印によって示されている。点線は結晶粒界を明示している。

### (c) 高感度EDS分析技術の開発

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）

前年度に引き続き、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」を遂行した。本プロジェクト研究は、超伝導体を利用した全く新しい元素分析方法「マイクロカロリメータ検出器」のTEMへの搭載を目指すものであるが、平成19年度は新型検出器の極低温冷却に関する基礎的検討を行った。

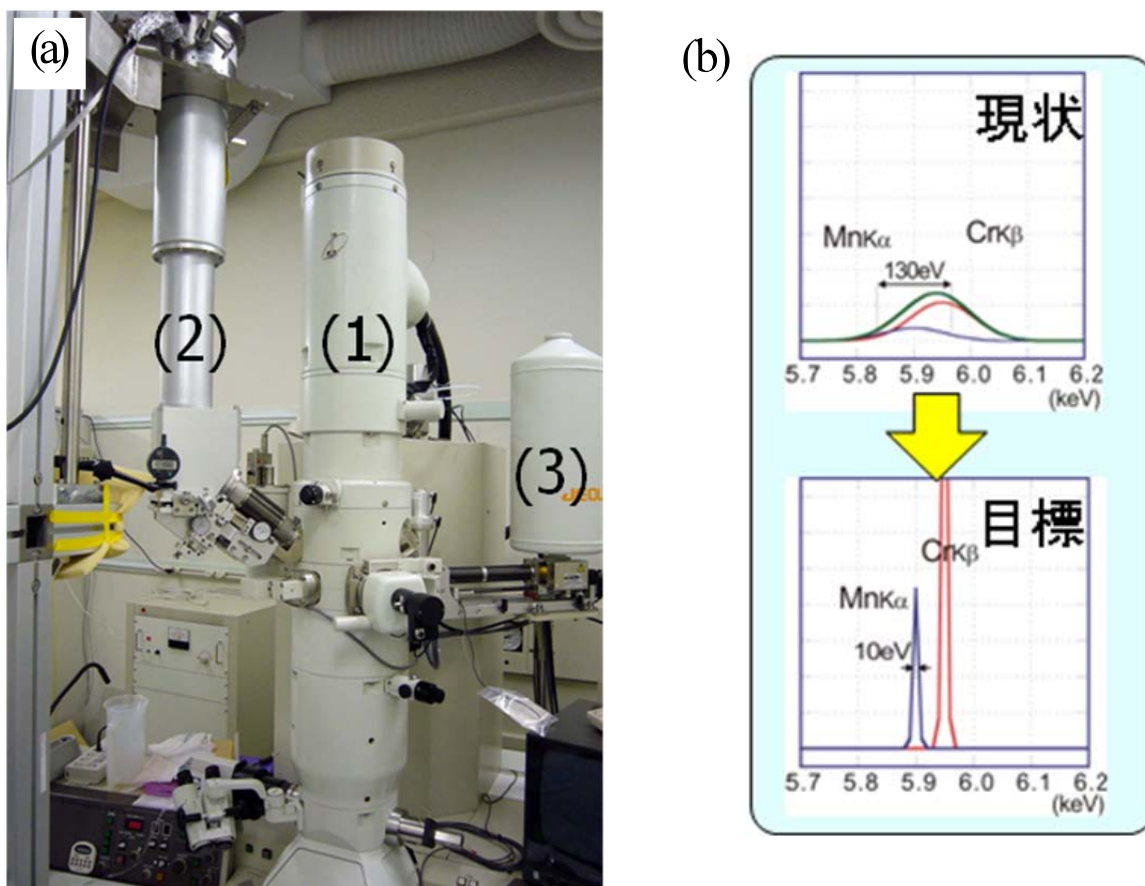


図9 (a) マイクロカロリメータ型EDXを搭載した分析電子顕微鏡の外観写真。(1)は電子顕微鏡本体、(2)はマイクロカロリメータ型検出器、(3)は従来の半導体検出器。(b)エネルギー分解能向上目標の模式図

## 5. 今後の方針

### 5-1. 高分解能電子顕微鏡技術の開発

平成20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、断層像取得技術をより一層発展させるとともに、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・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遂行する予定である。

(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20年度は、強相関電子系酸化物（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下記の研究を遂行する予定である。

- (1)平成19年度に開発した、高分解能STEM-EELSによる、世界トップレベルの原子コラム分解能の元素識別技術をより一層発展させ、広範な先端機能性材料の機能発現機構の解明への適用を試みる。
- (2)世界初TEM搭載マイクロカロリメーターの要素技術をより発展させ、10数eVのエネルギー分解能の実現を図る。(文科省リーディングプロジェクト)
- (3)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。そこで平成20年度も引き続き、ローレンツ法の改良を図り、強磁性ナノワイヤーをはじめとする、ナノレベル磁気構造の変化過程を観察しうる装置開発を推進する。

## 6. まとめ

平成19年度、先端電子顕微鏡グループでは、主に下記の成果を挙げた。

### (1) 共焦点STEMにおける3次元観察法の開発

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) 高分解能STEM-EELSによる原子識別観察法の開発

収差補正レンズを持たない、標準的な電界放出型STEMをベースとして、これに電子エネルギー損失分光法(EELS)を組み合わせ、更に試料ドリフト補正等の各種技法を開発することによって、収差補正を搭載する上位機種をも上回る、原子識別能を実現することに成功した(Nature誌に掲載)。

### (3) 新しいEDX手法の開発(文科省リーディングプロジェクト)

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引き続いて遂行し、検出器の極低温冷却手法に関して多大な進展を見た(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

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た。今年度は試料温度(おもに極低温)やホール濃度の制御による磁区構造の変化を捉えることに成功した。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。

## 参考文献

- [1] A. Hashimoto, M. Takeguchi, M. Shimojo, K. Mitsuishi, M. Tanaka and K. Furuya, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **6** (2008) 111-114
- [2] M. Song, K. Mitsuishi and K. Furuya, *Mater. Trans.* **48**, (2007) 2551
- [3] K. Kimoto, K. Nakamura, S. Aizawa, S. Isakozawa and Y. Matui, *J. Electron Microsc.*, **56** (2007) 17-20
- [4] K. Kimoto, T. Asaka, T. Nagai, M. Saito, Y. Matsui and K. Ishizuka, *Nature* **450**, (2007) 702-704
- [5] X.Z. Yu, T. Asaka, Y. Tomioka, Y. Kaneko, M. Uchida, J.P. He, T. Nagai, K. Kimoto, Y. Matsui and Y. Yokura, *J. Magn. Mater.*, **310**, (2007) 1572