

2007

物質材料研究のための 先端ナノ計測技術の動向

Current Status and Future Trend of
Advanced Nano Characterization Technology



2007 年度版

独立行政法人物質・材料研究機構

ナノ計測センター

目次

- 1 . はじめに 材料研究における先端ナノ計測動向の意義 page 2

ナノ計測センター長
藤田大介

- 2 . 先端走査型プローブ顕微鏡計測技術の動向 page 3

先端プローブ顕微鏡グループリーダー
藤田大介

- 3 . 先端表面化学分析（電子分光）計測技術の動向 page 11

先端表面化学分析グループリーダー
田沼繁夫

- 4 . フェムト秒時間分解計測技術の動向 page 24

超高速現象計測グループリーダー
北島正弘

- 5 . 高分解能透過型電子顕微鏡計測技術の動向 page 32

先端電子顕微鏡グループリーダー
松井良夫

- 6 . 高分解能固体 NMR 計測技術の動向 page 48

強磁場 NMR グループリーダー
清水禎

1. はじめに 材料研究における先端ナノ計測動向の意義

ナノ計測センター長

藤田大介

資源やエネルギーに乏しい我が国の戦略は、高度な科学技術力と強固な産業競争力に基づく科学技術・産業立国である。科学技術戦略は内閣府総合科学技術会議において5カ年計画として策定される科学技術基本計画に基づく。2006年度から開始された第3期科学技術基本計画では第2期に引き続き“ナノテクノロジー・材料”を「重点推進4分野」の一つとして位置付けており、ナノレベルの材料科学に立脚した物質・材料の基礎・基盤的研究の重要性認識は高いといえる。さらに新たな施策として重点推進分野毎に「分野別推進戦略」が策定され、政策目標を実現するために重要な研究開発課題が設定される。ナノテクノロジー・材料分野推進戦略では重要な研究開発課題の一つとして「革新的ナノ計測・加工技術」を挙げている。さらに、重点的に予算配分すべき「戦略重点科学技術」が設定されたが、その選択と集中すべき3つの概念の一つとして“『True Nano』や革新的材料技術によるイノベーションの創出を加速し国際競争の優位を確保する推進基盤”が掲げられている。その具体的な課題の一つとして「ナノ領域最先端計測・加工技術」が選定されている。このようにナノテク・材料分野におけるイノベーション創出の基盤として先端ナノ計測技術推進の優先度は高い。

一方、NIMS ナノ計測センターのミッションのひとつは、新規の先端的な物質材料の基礎研究や基盤的研究開発に資する高度なナノ計測技術を開発し、実際の様々な材料系に応用することである。この基本ミッションを的確に遂行するためには、当センターが扱うナノ計測技術に関しての国内外の現状ならびに今後の動向について調査し、研究開発計画の指針となるべきアウトルックを自ら策定することは重要である。先端ナノ計測技術はさらに極限的な計測を目指しており、その動向は毎年変化する。高分解能化、高機能化、高速化、複合化、極限環境対応など、様々な技術の発展が進展している。これらの技術の発展動向を的確に把握することにより、NIMS ナノ計測センターが戦略的に重点化すべき開発ターゲットを絞り込むことが可能になる。

また、当センターのもう一つのミッションはナノ計測技術の普及や標準化を図ることである。このような技術動向調査（アウトルック）を国内外の関連する研究者・技術者へ提供することにより、先端ナノ計測技術の普及と材料科学への適切な応用に関する理解の拡大に資することを期待している。今回策定した「物質材料研究のための先端ナノ計測技術の動向」2007年度版の発行形態はPDFファイル形式によるオンライン配布を基本としている。専用Webサイトを活用することにより、継続的かつ機動的な情報アップデートを可能とする予定である。さらに、NIMSが進める材料研究の国際的な研究拠点の構築に連動して、先端ナノ計測技術とその材料科学への応用技術の普及を積極的に推進したいと考えている。

2. 先端走査型プローブ顕微鏡計測技術の動向

Current status and future trend of advanced scanning probe microscopy technology

先端プローブ顕微鏡グループリーダー

藤田大介

2.1 計測技術の概要

先端的な物質材料研究、特にナノ領域における材料科学の推進にはナノ構造の創製技術と解析技術の融合と高度化が必要不可欠である。物質材料研究とは実空間における原子レベルでのこのようなナノ物質・材料研究のための次世代ナノ計測手法として、アクティブ操作を融合させたナノ計測技術が提案されている。この概念は、材料の創製環境や機能発現環境に相当する極限場を実現しながらナノ材料の機能発現や創製メカニズムを解析するものである。従来のナノ計測手法は、材料が創製された後にタイムラグをおいて別個の装置へ移してから装置固有の環境で観察をおこなうことが主流であった。材料創製や機能発現のための環境場操作と融合した多機能ナノ計測技術は、今後発展が期待される分野であり、ナノテク・材料研究開発においてキーテクノロジーといえる。

NIMSをはじめ国内外の研究機関ではナノスケールの創製・計測技術を駆使して新規極微構造の創製やナノ機能探索の研究を推進してきた。特に表面におけるナノ構造の創製と機能発現を原子レベルで研究するためには、走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy: SPM) に代表される表面ナノプローブ法が最も有効なナノ計測手法である。SPM は先鋭な突端を有する探針 (プローブ) を表面上にて走査することにより、多様な物性・機能をナノスケールで計測する手法である。SPM のなかで真の原子分解能を有し、幅広い応用が可能な手法は走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) と非接触原子間力顕微鏡 (Non-Contact Atomic Force Microscopy: NC-AFM) である。STM は、先鋭な導電性探針を導電性表面にサブナノメートル程度に近接させることにより生じるトンネル電流を利用して近接距離帰還制御を行いながら、探針を走査することによりイメージングする。NC-AFM はプローブ先端原子と試料表面原子との相互作用を利用して近接距離を制御しながら、探針もしくは試料を走査することによりイメージングする。AFM は STM と異なり絶縁体にも適用できる利点がある。両者ともに原子レベルでの操作・加工・創製・構造制御が可能であり、ナノ創製とナノ計測の融合技術が多く開発されている。

表面ナノ構造体の創製と極微性に起因する新規機能を研究するためには、図 1 に示すように、ナノ創製や機能発現に必要な極限場 (応力場、電場、磁場、高温場、極低温場、極高真空場、照射場等) を計測空間に実現しながら、多元的な機能 (電子状態・力学的状態・光学特性・スピン状態など) をナノスケールで計測する表面多機能ナノプローブ技術を確立することが重要である[1]。応力場、高温場、照射場などは材料創製プロセスと密接な関係がある。また、ナノマテリアルの新規機能は量子力学的な効果であることが多く、それらは極低温・強磁場・超高真空などの複合された極限場において顕著に発現する。極低温

では熱的擾乱が減少することから電子の関与する量子効果が明瞭に観測可能になる。例えば、低次元電子波の干渉、単一電子効果、非弾性トンネル現象、などの計測が可能になる。強磁場は、スピン、超伝導状態やランダウ量子化の制御などに重要な役割を果たす。極高真空環境は清浄表面の創製や単原子操作などに必要である。ナノ構造に起因する効果の発現機構を解明し、新しい機能の探索を行うためには、表面ナノプローブ法の多機能計測化が必要となる。例えば、原子構造、局所状態密度、バンド構造、フェルミ面、スピン状態、トンネル誘起発光、ポテンシャルなどの多元的な機能・物性計測が実現されることが望まれる。

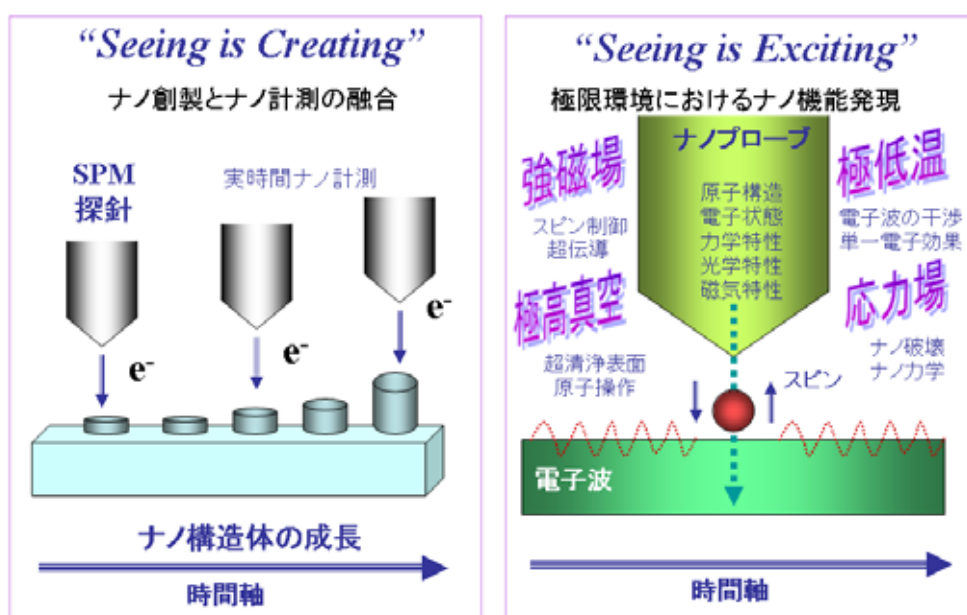


図1 物質材料研究のための表面多機能ナノプローブ計測技術の概念。
(ナノ評価技術とナノ創製技術の融合と極限環境におけるナノ機能の発現)

2.2 世界における研究動向

SPM は計測ヘッド部分の小型化が他の高分解能顕微鏡法に比較的して容易であり、構造のみならず機能・物性の多元的計測が可能であることから多様な極限物理場環境での利用技術に関して 1990 年代後半から SPM 先進各国で研究開発が進められている (図 2 参照)。SPM には数多くの派生計測手法があり、かつ同一手法においても複数の計測モードが存在するが、特に物質材料の構造・電子状態・化学状態などの原子スケールでの多機能物性イメージングが可能な STM と NC-AFM について世界における先端的な研究動向をサーベイする。

極低温・強磁場・超高真空の複合極限場 STM の開発では米国・ドイツ・日本が先進しており、1 K 以下の温度領域における原子分解能像が得られている[2]。コーネル大学 (米国)

の Davis らは 1999 年に ^3He 冷却方式により極低温 ($\sim 250\text{ mK}$) 可変磁場 (7 T) 超高真空環境における高分解能 STM を開発した[3]。引き続き、希釈冷凍方式による超低温 ($\sim 20\text{ mK}$) 強磁場 (9 T) 超高真空 STM (ミリケルビン STM) の開発に成功した。彼らの開発したミリケルビン STM は酸化物超伝導体の物性解明に威力を発揮している。ハンブルグ大学 (独) の Wiesendanger らは ^3He 方式による極低温 ($\sim 300\text{ mK}$) 強磁場 (14 T) 超高真空 STM を完成させ、スピン状態やランダウ量子化の機構解明に応用している[4]。Wiesendanger らの達成した磁場強度は超高真空・1 K 以下の極低温環境・原子分解能という条件下では世界最高と思われる。これらの STM は原子分解能イメージングのみならず、高分解能走査トンネル分光 (電子状態) やスピン偏極計測などの多機能計測が可能である。

複合極限場環境における NC-AFM の開発はスイス・ドイツ・日本が主導しており、液体 He 温度 ($\sim 4.2\text{ K}$) レベルの極低温・強磁場・超高真空 NC-AFM が開発されている。例えば、バーゼル大学 (スイス) の Güntherodt らは極低温 (6 K)・強磁場 (7 T) の UHV NC-AFM を開発し、原子分解能 NC-AFM イメージングと磁気力顕微鏡 (Magnetic Force Microscopy: MFM) 計測を達成している[5]。ハンブルグ大学の Wiesendanger らも極低温 (5.2 K)・強磁場 (5 T) の UHV NC-AFM を開発している[6]。

極低温・超高真空環境におけるトンネル電子誘起によるフォトン的高分解能計測については、日独英などの各国で研究開発が進んでいる。特にこの分野のパイオニアであるキール大 (独) の Berndt らは分光マッピングが可能な高感度フォトン検出技術を開発し、極低温・超高真空環境において、2次元量子井戸などの様々なナノ構造からのトンネル発光メカニズムの解明に応用している[7]。



図2 世界における極限場環境 SPM (STM/NCAFM) 研究拠点。

2.3 国内における研究動向

国内における主要な極限場環境 SPM (STM/NC-AFM) 研究拠点を図3に示す。極限環境を複合させた原子分解能 STM 計測技術の開発は、国内では東京大学、理研、NIMSなどで先導的な研究が行われている。東京大学理学部の福山教授らは希釈冷凍方式による超低温 (20 mK) 強磁場 (6 T) 超高真空 STM の開発に最近成功した[8]。トンネル分光などによるグラファイト 2 次元電子系のランダウ量子化などの低次元物性解明に適用している。東京大学物性研の長谷川教授らは極低温 (4.2 K) 強磁場 (11 T) の UHV-STM を開発し、金属表面状態の 2 次元電子波の干渉効果の可視化などに適用している[9]。さらに原子分解能 NC-AFM や希釈冷凍機型超低温 STM の開発も行っており、SPM 全体の極限環境計測にも積極的である。最近、理研/東大新領域のグループも ^3He クライオスタット方式での極低温強磁場 UHV-STM の開発を進めている。国内における極低温・超高真空環境におけるトンネル電子誘起発光計測は、東北大学、理研、NTT、NIMS、東工大などで研究が先導されている。特に東北大学電気通信研究所の上原教授らは高感度フォトン分光検出技術を開発し、極低温・超高真空環境において分子をはじめとする様々なナノ構造からのトンネル発光の解明に応用している。

複合極限場環境での原子分解能 NC-AFM 計測技術の開発は大阪大学大学院工学研究科の森田教授・菅原教授らにより先駆的な研究開発が進められている。既に極低温 (5 K) における UHV NC-AFM 装置を開発し、原子分解能イメージング計測に成功している[10]。さらに 2001 年より極低温 (5 K)・強磁場 (10 T) の世界最高水準の UHV NC-AFM 装置の開発に着手し、最近、原子分解能イメージングに成功した。大阪大学グループは高分解能 NC-AFM 計測技術を先導しており、複合極限場における原子分解能 NCAFM 技術においても世界最高水準に到達している。



図3 日本における極限場環境 SPM (STM/NCAFM) 研究拠点 .

2.4 NIMS における研究開発

NIMS では 1995 年度から極微構造の創製と量子効果の解明を目的として、様々な極低温・超高真空環境 SPM の整備が開始された。それらは極微ナノ構造における電子波の干渉効果、ナノクラスターの単一電子トンネル効果などの新規ナノ機能や物性探索に適用された。さらに 2001 年度より複合極限場環境における原子分解能 STM、応力場環境 STM、極低温環境におけるトンネル誘起発光計測などの開発が推進された。極低温 (~ 400 mK) 強磁場 (11 T) 極高真空 ($\sim 1 \times 10^{-9}$ Pa) 環境の STM 開発では、清浄表面創製技術と組み合わせることにより、様々な表面の原子分解能計測に成功している。例えば、Si(100)再構成表面の 1 K 以下の極低温における原子分解能 STM 計測に初めて成功し、基底状態の決定に大きな寄与をした[12]。一方、NIMS における表面多機能ナノプローブ開発のもうひとつの特徴としては、探針パルス電場やポイントコンタクト法によるメタルナノ構造の創製技術、トンネル電子エネルギー制御による極低温表面超構造のナノ制御技術、STM 探針による単原子操作と 1 次元量子構造創製技術、STM 探針によるメタルナノクラスター操作技術などの様々なナノ創成とナノ計測の融合技術の開発を推進していることが挙げられる[13]。特に最近の極低温表面多機能ナノプローブによる重要な成果としては、STM 探針から注入するエネルギーを制御することにより Si(100)表面周期構造の可逆操作に世界で初めて成功したことが挙げられる。図 4 に示すように、STM 探針と表面間の電圧を制御することによって基底状態である $c(4 \times 2)$ 構造と準安定状態である $p(2 \times 2)$ 構造間の可逆的な操作に成功した[14]。このような周期構造の操作は、ナノデバイス構造を作り分けるテンプレートを作製する要素技術として役立つ可能性がある。

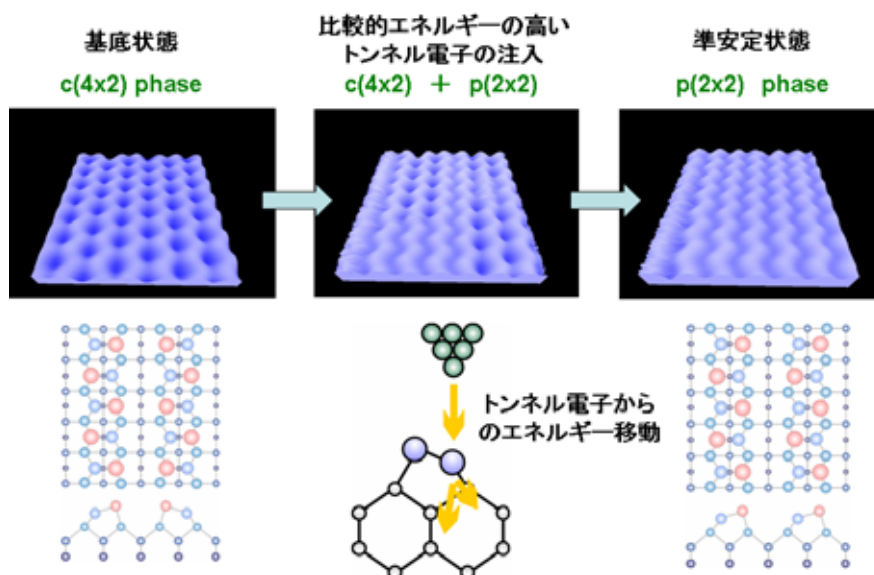


図 4 極低温・超高真空 STM による Si(100)表面の周期構造操作の発見。

2.5 将来展望と NIMS の役割

複合極限場環境における SPM ナノ計測の動向としては、基本的に今後も活発な開発競争が行われるものと考えられる。これはナノテクノロジーとナノサイエンスの進展に伴い、ナノレベルでの新規機能探索や量子効果の解明がますます重要になるからである。

複合極限場 STM 計測では、0.5 K 以下の極低温・10 T 以上の強磁場・ 10^{-8} Pa 以下の超高真空環境における原子分解能計測が世界水準といえる。超低温化に関しては技術的には限界に近づいている一方、磁場強度の向上は開発余地が十分にある。磁場強度は大きいほど新規量子物性やナノ機能の発現が可能になることから、高磁場化に関する開発競争は今後も続くものと思われる。実験室規模の超伝導マグネットは 20 T までは既存の金属系超伝導材料により実現可能であるが、さらに強い磁場に関してはハイブリッドマグネット（超伝導マグネットと水冷銅マグネットの複合）の利用が不可欠になる。NIMS は国内最大の定常強磁場（35 T）を発生するハイブリッドマグネットを保有しており、世界トップの複合極限場 SPM 実現のためには、その活用技術の開発が重要となるであろう。このような強磁場競争と同様に重要な基盤技術は、超清浄環境創成技術や高精度トンネル分光計測技術の開発が挙げられる。

一方、極限場環境 NC-AFM は日本、スイス、ドイツで主に開発が進められているが、現時点では STM において求められるような高度な複合極限場は実現されていない。これはレーザー方式の NCAFM 原子分解能計測は極低温環境において困難な技術であることに起因している。一方、最近、レーザー光を使用しない NC-AFM 計測法で原子分解能が実現されており、今後はこのような新しいセンサープローブを応用した極限環境 NC-AFM 計測技術の開発が活発化するものと思われる。複合極限場 NC-AFM において原子分解能計測が達成されれば、絶縁体を含めた多様な表面ナノ構造の多元的な物性・機能計測が可能となることから研究開発競争は激化するものと考えられる。

さらに現時点での先端 SPM 計測技術を将来的には標準的な計測手法へ進化させることが必要とされる。また、このような実験室レベルで開発される新規ナノプローブ計測技術を実用的な評価試験装置と進化させるためのイノベーションの創出が必要である。このようなナノ計測技術のイノベーションには地道な定量化に関する基礎・基盤的研究開発が必要であり、かつ標準化を進めるにあたっては国際的な協働研究の枠組みで取り組む必要がある。

このような国際的な標準化の活動は SPM の分野においても国際標準化機構（International Standardization Organization, ISO）の 201 技術委員会（TC201, Surface Chemical Analysis）に設置された SC9（Scanning Probe Microscopy）を舞台にして 2004 年より開始されている[15]。また、ナノテクノロジー全体に関する標準化は 2005 年より TC229（Nanotechnologies）において扱われており、計量・計測作業部会（WG2）において、SPM を含む様々な計測法の特定ナノ材料に対する適用方法に関する標準化の検

討が開始されている。このような SPM 計測技術の標準化を推進する上では、中立的な研究開発型独法機関である NIMS や産業技術総合研究所 (AIST) 等に所属する研究者による積極的な主導が期待される。

2.6 まとめ

第 3 期科学技術基本計画においては、新しい原理・現象の発見や解明を目指す基礎研究を中心とした知識の蓄積の上に、原子・分子レベルで急展開する生命科学や材料科学等において探求されているような非連続的な技術革新の源泉となる知識への飛躍が期待されている。また、科学技術の限界へ挑戦することも追求すべき目標とされている。人類が見ることや知ることができずにいる領域の情報を得ること、極限的な環境でのみ出現する現象を発見することにおいて、世界をリードすることが求められる。

このような要請は NIMS がこれまで推進してきた極限物理場環境における原子レベルでの高度ナノ計測技術開発の目指す方向性と良く一致している。NIMS は 1990 年代には極限場研究センターを設置し、強磁場、極低温、極高真空環境などの極限場における極微構造創製と量子機能発現の研究を先導してきた歴史がある。NIMS が保有する“極限的な環境での表面多機能ナノ計測技術”は、ナノテク・材料分野における“飛躍知の発見”や“科学技術の限界突破”を実現するための重要なキーテクノロジーであり、さらに整備充実、重点化の戦略が必要であると考えられる。

また、先端的なナノプローブ計測技術を将来的には普遍的な評価装置として普及させるためには、走査型プローブ顕微鏡の計測手法としての定量化と標準化の基盤的研究を長期的に進める必要がある。NIMS は物質材料の表面計測評価技術の定量化と標準化に 1980 年代から継続的に取り組んできた経験があり、さらに SPM などの先端ナノ計測技術分野においても、国内外の研究機関と協働しつつ、継続的なリーダーシップを発揮することが期待される。

参考文献

- [1] 藤田大介, まてりあ, **41**, 623 (2002).
- [2] 藤田大介, 鷺坂恵介, 顕微鏡, **40**, 14 (2005).
- [3] S.H. Pan, E.W. Hudson and J.C. Davis, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 1459 (1999).
- [4] J. Wiebe, A. Wachowiak, F. Meier, D. Haude, T. Foster, M. Morgenstern and R. Wiesendanger, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 4871 (2004).
- [5] H. J. Hug, B. Stiefel, P.J.A. van Schendel, A. Moser, S. Martin and H.-J. Günterrod, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3625 (1999).
- [6] M. Liebmann, A. Schwartz, S.M. Langkat and R. Wiesendanger, *Rev. Sci. Instrum.* **73**, 3508 (2002)

- [7] G. Hoffmann, J. Kliewer and R. Berndt, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 176803 (2001).
- [8] H. Kambara, T. Matsui, Y. Niimi and H. Fukuyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 1909 (2006).
- [9] E. Ishikawa, R. Shoda, N. Matsuura, M. Ono, T. Eguchi, A. Sakai, M. Kubota and Y. Hasegawa: *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **21**, 151 (2004).
- [10] N. Suehira, Y. Tomiyoshi, Y. Sugawara and S. Morita, *Rev. Sci. Inst.* **72**, 2971 (2001).
- [11] Y. Uehara and S. Ushioda, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 66102 (2004).
- [12] K. Sagisaka, M. Kitahara, D. Fujita, G. Kido and N. Koguchi, *Nanotechnology* **15**, S371 (2004).
- [13] 藤田大介, 鷺坂恵介, 大木泰造, *まてりあ*, **43**, 724 (2004).
- [14] K. Sagisaka, D. Fujita, and G. Kido, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 146103 (2003).
- [15] D. Fujita, H. Itoh, S. Ichimura and T.Kurosawa, *Nanotechnology* **18**, 084002 (2007).

3. 先端表面化学分析（電子分光）技術の動向

A trend of surface chemical analysis by surface electron spectroscopy

先端表面化学分析グループリーダー

田沼繁夫

3.1 表面分析の概況

オージェ電子分光法(AES)や X 線光電子分光法(XPS)に代表される表面電子分光法は、各種材料表面の分析・評価に広く用いられている。一方、材料のキャラクタリゼーションという観点からは、必要な分析情報として以下のような項目があげられる。

- ・物質・材料を構成する主成分元素その種類と組成，およびその 3 次元的な分布
- ・共存する微量・超微量成分の定性・定量分析，およびその存在状態と分布
- ・表面・界面における原子や分子の状態（元素分布，化学状態，電子状態など）

したがって，表面電子分光法は微小領域分析・表面分析が可能なることから，これらの項目の大部分に関連した分析情報を与える。実用的には，電子をプローブとする電子線マイクロアナライザー(EPMA)や SEM と共に用いられることが多く，材料の故障解析に多用されている。

近年，ナノ物質材料である電子材料や複合材料の開発では，ますます構造が複雑化しており，故障解析や評価のために数十 nm の分解能で数ミリメートル四方の高速分析が要求されるようになり，AES, XPS, EPMA 等の高空間分解能化および解析の高度化が進められている。しかし，目的を達成するには個々の手法では限界があり，これらを組み合わせた新たな測定法や解析法の開発が不可欠である。このような計測・解析でキーとなる固体内の電子の輸送現象はナノデバイスの基礎として重要であるのみならず，表面電子分光などのナノ計測技術の基本をなすものである。実用上有用な低エネルギー電子に対して，その固体内の輸送現象を実用に耐えうるレベルで正確に記述できるモデル構築が注目を集めてきている。

実際に AES や XPS ， EPMA など電子を応答信号とする表面分光法では 2 次元分析から 3 次元解析への拡張の試みが盛んになってきている。従来はイオンスパッタリングを併用した深さ方向分析や収束イオンビーム(FIB)で断面を作製した試料解析が主流であったが，観測したスペクトルの微妙な変化（ピークおよびバックグラウンドの形状など）や 2 次元イメージから表面近傍の 3 次元的な組成や構造を推定する方法の研究が盛んになっている。また，材料がナノレベルで複雑に作り込まれることが多い昨今では，材料の構造・特性を明らかにした上でスペクトルやイメージングの 3 次元シミュレーションによって実際の評価を行うことが試みられている。このようにスペクトル測定から 2 次元，3 次元の元素分布，構造を正確に知るためには固体中における電子と材料の相互作用を記述する正確な物理量とその輸送現象に対する精密な知見を基にしたモデリングが必要となる。これにより将来的には，個々の分析装置単体では解析不可能な面積の表層領域を高分解能で高速に解析することが可能になると期待されている。

3.2 装置開発の動向

3.2.1 オージェ電子分光法の装置開発の現状とその動向

AESは、固体試料に電子ビームを入射し、元素の内殻をイオン化し、その緩和過程で発生するオージェ電子を分光分析する手法であり、ピークエネルギーから元素同定が、ピーク強度から定量分析が可能であり、物質表面の組成情報を得ることができる。オージェ電子のエネルギーがおよそ0-2400 eVの範囲であり、電子と固体の相互作用が大きいために0.5~10 nmの深さ領域の分析ができる。また、AESは励起源が電子であるため、ビーム径を絞ることで分析面積の微小領域化が容易であり、金属や半導体材料の分析に広く用いられている。

AES装置は、電子銃の性能の向上と共に発展したと言える。図1に空間分解能の年次推移を示す。図が示すように1990年代には、長時間安定なショットキーフィールドエミッターとマルチチャネル検出器を配したエネルギー分光器の開発により¹⁾、1nAで10nmのビーム径が実現され、10nm程度のAES測定が可能になった。これは感度の高い元素で、後方散乱電子の少ない試料で、かつ装置周りの環境条件が良好な場合にのみ達成できる性能である。

2000年代に入ると、騒音、磁場変動、室温変動の影響を最小にする目的として、AES装置全体を箱で取り囲んだ装置が開発された。ドリフトは5 nm/hrにまで押さえられ、長時間測定に十分耐え得る装置が実現した。グラファイト表面に島状に蒸着された金粒子のAES線分析で、6 nmの空間分解能を示した。また、GaAs(10 nm)/AlAs(10 nm)超格子の元素マップにおいて、200分にも及ぶ測定時間でも、空間分解能を維持した測定が可能になった。一方、フローティングタイプのSEM用電子銃カラムが開発され、100 eVでも4 nmの空間分解能が実現し、SEMのコントラストが著しく改善された。この電子銃をUHV化したAES装置が開発され、グラファイト上に島状に蒸着された銀粒子のAES線分析では、4.6 nmの空間分解能が得られている³⁾。

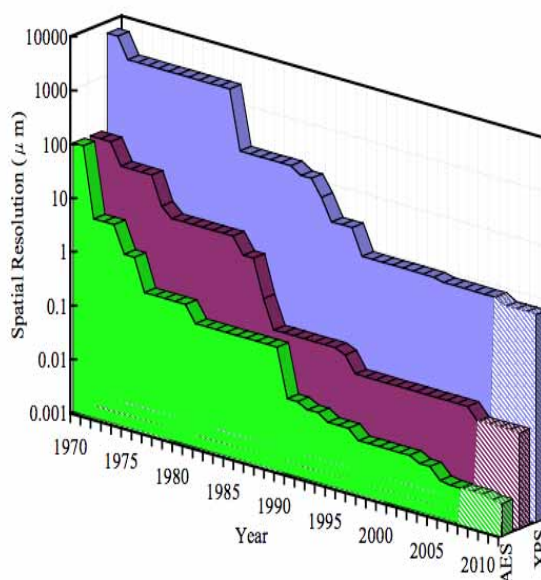


図1. オージェ電子分光(AES)およびX線光電子分光(XPS)装置における空間分解能の年次推移。下段がAES、上段がXPS、中段がTOF-SIMSの空間分解能を表す。

AES 装置開発においては、今後も空間分解能の向上が望まれる。そのためには電子ビームのさらなる微小化やエネルギー分析器の高感度化が重要である。しかし、後方散乱電子は試料表面近傍での電子ビームの広がりとして観測されるので極めて重要である。したがって、電子ビームの入射エネルギーは可能な限り低いほど良い。さらに一般的な物質では 2 kV 以下で二次電子発生効率が 1 以上となるため、加速電圧が 2 kV 程度でビーム径の小さい電子銃の開発が必要となる。

現在の AES が抱えているもっとも大きな問題の一つに試料帯電があげられる。一般的には電子ビームの加速電圧を下げ、電流を小さくし、試料を傾斜させることで、チャージアップを抑えることが行われている⁴⁾。しかし、この方法では空間分解能が低下してしまう。そのため、低加速電圧のアルゴンやヘイリウムイオンを照射して中和する方法^{5, 6)}が試みられているが、完全に実用化しているとは言い難い。最適な方法の構築とその実用化が望まれる。

AES へのアプリケーションサイドからの要求から考えると、DRAM を例に挙げれば、2007 年の製品は 65 nm ハーフピッチサイズだが、2010 年には 45 nm、2015 年には 25 nm へと移行すると言われており⁷⁾、これに対応できる性能が求められる。例えば、次期配線材料としては Cu が注目を浴びており、Cu 配線部の分析は、深さ方向を含めた 3 次元で考慮する必要がある。これは、例えば透過型電子顕微鏡 (TEM) と集束イオンビーム (FIB) の組み合わせによる方法でも可能であるが、イオンビームによる試料汚染を引き起こすことになる。そのため、試料調整の必要のない AES 深さ方向分析が適している。しかし、深さ方向分析は破壊分析であるため、時間と共に試料形状が変わっていく。そのため、高倍率での測定では、試料形状変化を SEM で追いかけてながら電子ビームのドリフト補正ができる機能を開発することが重要となるであろう。

アスペクト比の高いトレンチやビアホール底面の分析等は、AES でも FIB でカットして測定面を出さないとならないが、やはりエッチングによる汚染が無視できない。この問題に関しては、例えば FIB でカットされた表面の凹凸を小さくする目的を兼ねて、エミッターを液体金属ソースからアルゴン等の希ガスに変える開発が進められており⁸⁾、実用化が期待される。また、Gerlach らが行っているように⁹⁾、電子ビームとエネルギー分析器の入射レンズを完全に同軸に配することは¹⁷⁾、高アスペクト比試料の分析では有効であると考えられる。

3.2.2 X 線光電子分光法の装置開発の現状とその動向

XPS は X 線照射により光電効果により試料から発生する光電子を分光分析する手法である。光電子ピークエネルギーから元素分析が、ピーク強度 (面積) から定量分析が可能である。通常は MgK X 線や単色化 AlK X 線を励起源に用いるため、光電子の運動エネルギーがおおむね 0-1500 eV の範囲にあり、表面から 0.5 ~ 10 nm (IMFP の 3 倍程度) の深さの分析ができる。XPS 測定のための電子エネルギー分光器には、CHA を用いるのが一般的であ

る。XPS は高エネルギー分解能で測定できるため、光電子ピークのエネルギーシフトから化学結合状態に関する情報が得られる。また、低損傷でかつ絶縁物の測定が容易に行えるため、無機酸化物、ポリマー等の有機物等、応用性が広い表面分析手法である。しかし、XPS は X 線を励起源とするため、AES と比較すると微小領域化が困難で、比較的広い領域の平均情報を測定するのが得意とする。

今日まで高空間分解能 XPS 装置は 2 つの異なる方向で開発されてきた。図 1 に XPS の空間分解能の向上が既に示されているが、AES と同様に 1990 年代の半ばに大きな分解能向上があった。一つは、視野制限型レンズの性能向上で、シュノーケルレンズと呼ばれる磁場型レンズを採用することにより、30 μm の分析面積が実現された¹⁰⁾。また、入射レンズのフォーカスを制御することでイメージング機能を備えた装置も開発され、イメージングモードでの空間分解能が 2 μm に達した¹¹⁾。もう一つの方向として、集束 X 線源 (FXS, Focused X-ray Source) と呼ばれる単色化 AlK X 線源のビーム径を 10 μm まで絞り、X 線を試料上で走査する方式の装置が開発された¹²⁾。この装置の特徴は、10 μm の空間分解能でスペクトルとイメージング (マッピング) が可能なことである。

XPS の最大の特徴は絶縁物測定の容易さにあるが、磁場型レンズや高輝度の単色化 X 線源の登場で、従来の低加速電圧の電子ビーム照射では帯電中和が困難となり、differential charging と呼ばれる分析面エリアで帯電量の異なる領域が出現し、正しい光電子スペクトルが測定できない問題点がある。ここでも、二つの異なる帯電中和方法が開発された。一つの方法は磁場レンズ内部に帯電中和用電子銃のフィラメントとチャージバランスプレートを配すことにより、フィラメントからの熱電子のみならず、試料自信から放出される二次電子も帯電中和に利用する方法である¹³⁾。もう一つの方法は、低加速電圧の電子とアルゴンイオンの同時照射である¹⁴⁾。これらの方法どちらでも、帯電中和は容易になった。

最近では、CHA と静電球面鏡分析器 (SMA, Spherical Mirror Analyzer) を組み合わせて、スペクトル測定とイメージングの両方が可能な電子分光器が開発され、スペクトルモードで 15 μm 、イメージングモードで 7 μm の空間分解能を実現した装置が登場した¹⁵⁾。単色化 X 線源を細く絞る装置も改良が施され、9 μm の空間分解能を達成されている¹⁶⁾。また、ユニークな装置として、入射レンズのフォーカスを調整して、エネルギー分光器の検出器上に角度分散を投影できるようにした、角度分解 XPS に特化した装置も開発された¹⁷⁾。

次に XPS 装置の今後の動向について考察する。XPS 装置も、AES 装置同様に更なる空間分解能の向上が望まれている。実験室レベルでは、X 線を絞る方式の場合、X 線励起用電子ビームのアノード内での広がりを見ると、そろそろ限界に近いであろう。また、視野制限型レンズの能力を大幅に上げた場合、XPS 測定で最も多い絶縁物の帯電中和が困難であるため、この問題を解決しない限りこの方式もそろそろ限界に近いと思われる。そのため、どちらの方式でも、これら問題点を解決するブレークスルーにより、飛躍的な性能向上が望まれる。

一方、XPS の応用としては有機物の表面クリーニングや深さ方向分析を行うことが長年の

懸案事項であった。従来のアルゴンイオンビームスパッタリングでは試料損傷が起こるため、不可能であった。しかし、 C_{60} イオンビームを代表とするクラスタービームの登場で、多くの有機物に有効であることが解ってきた¹⁸⁾。クラスタービームによるスパッタリングは、単原子イオンによるスパッタリングと異なり、1個あたりの原子のエネルギーと電荷が非常に小さくできるため、TOF-SIMS への応用の他に低損傷スパッタによる深さ方向分析が期待できる。現在はハードウェアの開発がシミュレーションに追いついていない感はあるが、金属クラスタービームや C_{60} イオンビームはほぼ実用化の段階にあり、今後の発展が期待される。ガスクラスタービームに関してはまだ測定データが少なく今後の課題である。

XPS のアプリケーションを考えると、MOS トランジスタのゲート絶縁膜の分析は将来に渡り重要な分野である。これまでシリコン酸化膜がゲート絶縁膜に使用されてきたが、ゲート電極からのボロン拡散を防ぐためシリコン酸窒化膜へと移行してきている。また、さらなるゲート絶縁膜の薄膜化の要求には、電子の波動性によるリーク電流増大の問題から、物理膜厚を増大できる high-k 材、例えばハフニウム酸化膜が検討されている¹⁹⁾。これらの分析では、膜厚だけでなく、各元素の深さ方向濃度分布の知見を得ることが重要で、ARXPS (Angle Resolved XPS) と最大エントロピー法による解析が注目されている。ARXPS の実測データはそのままでは深さ方向濃度分布に変換できないので、考えられる元素濃度分布モデルからシミュレーションする必要があるが、それには物理現象と実測値の間で可逆性の実証が必要である。そのためには、AES 分析と同様に固体中の電子散乱、特に表面近傍で起こる弾性散乱、非弾性散乱を正確に記述できるシミュレータの開発が不可欠である。

高空間分解能の計測ではやはり PEEM が最も優れているであろう。その光学系の分解能は理論的には 5 nm 程度であるので²⁰⁾、エネルギー分解能を上げ、強度の強いビームで測定すれば、今後さらなる高空間分解能データが期待できる。一般的には放射光が使われているが、将来的には実験室でも PEEM 用イメージジョンレンズに CHA を 2 段に組み合わせることにより、高空間分解能が実現可能であろう。実際に、光源に FXS を用いることで、サブミクロンの空間分解能を実現した XPS 装置も開発されている²¹⁾。CdTe 上に 5 nm の厚さの Au を蒸着した表面を FIB によるスパッタリングでパターンを作った試料を、Au 4f ピークでマッピングした結果で、空間分解能が 650 nm 以下であることが示された²²⁾。しかし、PEEM レンズ系は、試料近傍に強い電界のため絶縁物の耐電中和が難しく、その開発が待たれている。

3.3 電子輸送モデリングに関する研究の動向

今まで述べたように、装置の能力を最大限に生かすためにも、表面電子分光では観測したスペクトルの微妙な変化（ピークおよびバックグラウンドの形状など）や微小ビームによる 2 次元計測画像から表面近傍の 3 次元的な組成や構造を高精度で推定する方法の開発に対する要求が強まっている。さらに、材料がナノレベルで複雑に作り込まれることが多い昨今では、材料の構造・特性を明らかにした上でスペクトルやイメージングの 3 次元シミュレーションを行い、この結果を基に材料評価を行うことが要求されている。

このようにスペクトル測定から 2 次元，3 次元の元素分布，構造を正確に知るためには固体中における電子と材料の相互作用を記述する正確な物理量データベースとその輸送現象に対する精密な知見を基にしたモデリングが必要となる．また，実際の応用ではこれらを統合したシミュレータが不可欠であるが，この開発は始まったばかりであり，不確定要素が多いが今後の重要な課題となると予想される．ここでは，この開発の現状と将来展望を記述する．

3.3.1 表面電子分光用物理量データベースの現状とその動向

主に 2000eV 以下の低速電子を検出する表面電子分光法ではモンテカルロ(MC)法により電子の多重散乱過程をトレースし，スペクトルや画像の解析を行うことが一般的である．このためには電子の(1)弾性散乱断面積，(2)非弾性散乱断面積，(3)阻止能等が必要である．また，スペクトル強度を求めるためにはこの他，内殻イオン化断面積，蛍光量子収率，2 次電子収量なども必要とされる．

(1) 電子の弾性散乱

従来は Thomas-Fermi-Dirac(TFD)ポテンシャルから計算したものが広く用いられてきたが，Dirac-Hartree-Fock (DHF)ポテンシャルが最近では推奨されている．たとえば，アルミニウムと金を比較すると，金では散乱角度 100 度近傍での DHF の値が 60%以上も大きい²³⁾．一般的には散乱角度の小さい領域(特に 10 度以下)で，両者の差は大きく，前方散乱効果が用いるポテンシャルにより大きく異なることが多い．また，この散乱角度領域はシミュレーションでは重要なところである．この DHF ポテンシャルを用いて自由原子について計算したものが NIST から公開されている．しかし，1000 eV 以下ではその正確さに疑問が残る．将来的には電子と固体の相互作用をより精密に記述するために吸収効果を加えた Fujikawa-Hedin ポテンシャル²⁴⁾や Salvat ら²⁵⁾が検討している光学ポテンシャルが実用化されることが考えられる．

(2) 電子の非弾性散乱

シミュレーションでは微分非弾性散乱断面積が必要ではあるが，詳しい計算には対象物質の複素誘電関数が必要とされるため，それが知られている限られた物質にしか適用できない．従って，他の元素・化合物では，Tougaard により提案されている一般化式²⁶⁾が用いられることが多い．非弾性平均自由行程(IMFP)では，電子の IMFP については実測した光学定数を用いて Penn のアルゴリズムによって計算した Tanuma らの値²⁷⁾が広く用いられている．このデータベースは 41 元素，14 有機化合物，18 無機化合物およびエネルギー範囲は 2keV 以下に限られている．これ以外の物質における IMFP は一般式 TPP-2M を用いて計算することができる．この式は 50 - 2,000 eV の間の式として提案されたが，このまま 30,000 eV までほぼ同じ精度で用いることができる．一般式 TPP-2M と光学定数から計算した IMFP との差はおよそ元素では 10%，有機化合物では 9%程度である．このように一般式 TPP-2M または光学的な誘電関数から直接計算したデータベースが広く用いられているが，200eV 以下

における計算の正確さや、実測値との比較による検証が不十分である。特に低エネルギー領域では exchange correction の重要性が指摘されているが、これは上記の計算では考慮されていない。

非弾性平均自由行程については弾性散乱分光法による実験的な決定が盛んになってきており²⁸⁾、将来は必要とされる材料について測定することが有望であると考えられる。しかし、実験は弾性散乱電子強度をエネルギーの関数として計測するだけの単純なものであるが測定には精密さが要求され、標準試料の選択や試料前処理など難しい問題が残されている。さらに、実際の解析にはシミュレーションプログラムが不可欠であり、標準的な計測法・解析法が確立されれば広く実用に供される予想される。

(3) 電子阻止能

10keV 以上で Bethe の式²⁹⁾が使われるが、それ以下の領域ではデータベースは未だ確たるものがない。EPMA などでは Rao-Sahiv-Wittry の式³⁰⁾が低エネルギー領域では用いられているが、これには物理的な根拠はない。このほか、Joy, Salvat らの式があるが、パラメータが限られた元素についての値しかなく、実用的であるとは言い難いのが現状である。

そこで、50 - 30 000 eV のエネルギー範囲において、Tanuma らは物質のエネルギー損失関数から Penn のアルゴリズムを用いて元素固体についての計算を行い、データベース化を進めている³¹⁾。さらに、実用化のためには、一般式の開発が不可欠であり、200eV 以上の電子の阻止能が計算できる一般式が Tanuma らの計算値を基にして、Jablonski らによって提案されている³²⁾。精度は劣るが、高速 MC には有効であると考えられる。将来は実測したエネルギー損失関数から電子阻止能が多くの元素、化合物について広いエネルギー範囲で計算され、データベース化されることにより使いやすさ、正確さが格段に向上すると期待される。

このほか、SEM の定量化で重要な 2 次電子収量については、ばらつきが非常に大きく（数百%にもおよぶ）、問題となっている。さらに、AES では蛍光量子収率も重要なファクターであるが、その正確さの検証は不十分である。最近では低エネルギー X 線計測が可能になってきているおり、さらなる精密化が要求されて来ている。その他の物理量についても低エネルギー領域における整備が不十分であり、シミュレーションの正確さを制限している。これらの基本的なデータベースは、別々に検討することが必要で、この分野の充実に関する展望は難しいが徐々にではあるが進むであろう。たとえば光電子やオージェ電子の検出に関する深さ分布関数 EDDF は、従来は MC 法や輸送方程式を解くことにより求められてきたが、篠塚らは量子力学的散乱理論から求めることを試みている³³⁾。また、XPS では定量性の向上にいわゆるプラズモンの intrinsic および extrinsic の区別は大変重要である。この検討についても Tougaard や藤川らにより行われており、伝統的な光電子生成に関する 3 ステップモデルについても疑問が投げかけられている。

3.3.2 シミュレータの開発の現状と展望

AES や XPS のスペクトルを定量的に解釈するためにはオージェ電子や光電子の発生過程とともにその固体中における輸送現象の精密な理解が不可欠である。このためには、先に述べたように精密な物理定数データベースを備えたシミュレータが不可欠であるが、現状ではやっと1本のスペクトルの解析を行うことができるのが現状である。また、2次元分析も点スペクトルのバックグラウンドを含むピーク形状から電子の輸送現象を Tougaard 法²⁶⁾によって解析し、推定しているのが現状であり、2次元・3次元の高速シミュレータの開発は今後の大きな課題である。

たとえば、シミュレーションが最も広く用いられている SEM においては、産業界からも正確な長さ測定が要望され、エッジ効果を低減するために 200eV 以下の電子ビームの使用が望ましいとされている。しかし、現実には MC 法では、このような低エネルギー領域を高精度で計算するのは不可能であり、この領域の有効なモデル化が検討され、2次元電子よりも深さを制御しやすい反射電子の利用の有効性が指摘されている。

一方、最近開発された AES や XPS のスペクトルシミュレータ³⁴⁾では、3次元的な構造を仮定し、スペクトル生成を行い、光電子のメインピークやバックグラウンド形状などは、限定された系や元素ではあるが、うまく再現されている。ただし、AES スペクトルではピーク形状予測に難がある。現実的にはスペクトルに大きな影響を及ぼす表面励起効果や弾性散乱効果の取り込みが電子輸送モデルに不十分であり、系が限定され、定量精度が悪いなど、実際の使用は難しい。現状では元素の深さ方向分析に限定されていると考えて良い。ただし、電子分光で必要とされる輸送断面積等の複合的な高次の物理量の計算も可能であり、データベースとしては現状では有用であろう。

ここで、表面層でナノ領域の分析を高速かつ広い領域を行うことを目的とした現場で必要となる電子分光シミュレータについて考えてみよう。使用するイメージを図2に示す。1つは対象試料の構造を予測して、これから得られるであろうスペクトルや画像をシミュレーションによって求め、最適な分析方法、分析条件を明らかにするものである。これによって、高速な評価が可能になる。もう一つには個々の分析情報の集積から、対象試料の表面近傍広い領域の3次元構造を高分解能で推定することである。すなわち、AES は空間分

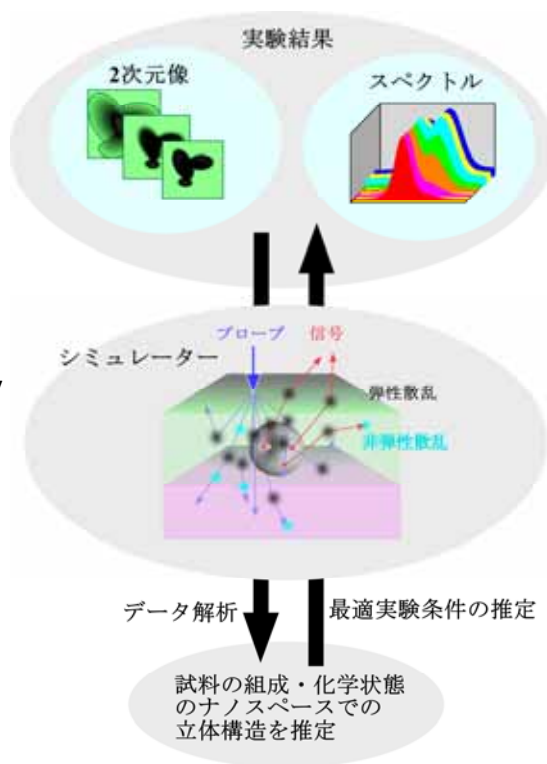


図2. 表面電子分光シミュレータの概念図

解にすぐれ、2次元データの取得は高速で可能であるが、深さ方向の分析には多大な時間を要する。一方、EPMAは高速で2次元分析は可能であるが、情報深さは大きく表面分析は難しい。XPSは状態分析に優れている。このように得意な複数の分析情報をシミュレーションにより統合し、個々の装置単独では得ることのできない高空間分解能で広い領域の分析を可能とするものである。

3.4 NIMSにおける研究開発と将来展望

3.4.1 装置開発

装置開発に関しては、先端表面化学分析グループが関与する範囲に限定すると、AESの導入は2000年であり、高空間分解能の装置として市販されたものであり、装置の開発・改良という観点からは新しい試みはなされていない。XPSはすでに確立された手法としての感が強いが、実用状態分析法としては未だに多くの技術的な問題が存在する。例えば、表面分析法であるが故に表面汚染の影響を受けやすく、またその対処法として広く用いられているスパッタクリーニング法では表面原子を還元してしまうために、金属や単体以外の汚染された表面の確実な状態分析は困難な場合が多い。これに対して、検出する光電子の運動エネルギーを高くすることで、分析領域を深くして、より表面汚染の影響を受け難くすることが出来る。このため、近年高エネルギー励起のXPSが注目されつつあるが、そのほとんどが放射光励起である。放射光は、原理的に任意の波長の高輝度単色化X線を得ることが出来るため高エネルギーXPSの実験に最適であるが、大規模施設が必要でありかつランニングコストが高いなどの点から、利用が限られてしまうのが現実である。

これに対して我々は、共用基盤部門分析支援ステーションとの共同で、封入X線管による高エネルギー励起X線光電子分光装置の実用化研究を研究の一環として進めている。封入X線管はMg, Ag, Zr, Tiの4種類のターゲットを準備し(マルチターゲット)、表1に示すように1.2keV~4.5keVの間での4種類の励起エネルギーを利用可能とした。これにより、分析深さに対しても4条件を実現出来るため、最表面から表面近傍(約20nm以内)の非破壊三次元分析に途を拓くものと期待している。現時点では、そのスペクトル変化を実用的に利用する為に必要な技術開発を行っている。すなわちMg以外のターゲットから得られる励起用X線は、従来のAlやMgのターゲットとからのものとは異なり、スペクトルに主に寄与する特性X線が複数であったり、特性X線スペクトルの形状がスペクトルにたたまみ込まれたりする。また、エネルギーが高くなると深い準位も励起されることから、励起エネルギーの違いによるスペクトルを考慮しなければならない。現在はこの2点に焦点を絞り、特に励起X線スペクトル形状の除去技術開発を重点的に進めている。これを3.2で述べたシミュレータに組み込むことにより、他の計測法

表1 利用可能な励起X線のエネ

特性X線	エネルギー
Ti K α (Tiターゲット)	4510.2 eV
Ag L α (Agターゲット)	2984.7 eV
Zr L α (Zrターゲット)	2042.6 eV
Mg K α (Mgターゲット)	1253.6 eV

と合わせて将来は 100nm くらいまでの高空間分解能非破壊深さ方向分析が可能になると期待される。

広域表面層の分析では電子分光法以外に微小領域の X 線分光法、すなわち EPMA (Electron probe microanalysis) が有効である。この革新に NIMS が果たした役割は非常に大きい。従来型の波長分散型電子線マイクロアナライザ (WD-EPMA) の空間分解能は数 μm 以上であり、最近の新材料開発で要求されるサブミクロン領域の分析は不可能である。このニーズに応えるには、電子ビーム径を小さくする、信号の発生領域を浅くするなどの技術が必要である。すなわち、ビーム径を絞ったり、加速電圧を下げた場合でもビーム電流密度の低下が無い電界放射 (FE) 型電子銃の利用が鍵となる。しかし、FE 銃の確実な動作には超高真空環境が必要であることなどから、その搭載はそれまで非現実的であり不可能と言われてきた。これに対して、FE 銃 ($\sim 10^{-8}\text{Pa}$) と分析室 ($10^{-2}\text{Pa} \sim 10^{-4}\text{Pa}$) の間に中間室による差動排気システムを挿入することで、FE 銃の効果的な動作を保證することに成功した。さらに、FE 銃にショットキータイプを採用することで、EPMA 分析に必要な電流値と安定度を得ることができた。こうした様々な工夫と挑戦により、低加速電圧で十分な輝度をもつ励起ビームを有した EPMA の実用化に世界で初めて成功した。この装置は、従来の装置に比べて空間分解能が約 $1/3$ 以下、分析時間は約 $1/4$ 以下であり³⁵⁾、2002 年に発表されたこの装置の高い汎用能力はすぐに産業界の認めるところとなった。現在、市販モデルが、広く普及しつつある。この装置と散布図分析との組み合わせはたいへん強力な材料解析の手法となっており、定説を覆す分析結果も得られるまでになった。たとえば、重要なステンレス材料の一つである SUS316L の粒界観察から、アニールにより粒界に CrMo 炭化物や MoSi が析出しているばかりでなく、たかだか 650 - 100 時間のアニールでも Cr や Mo の欠乏した粒界が存在することを初めて明確に示した (図 3)。これは、高温下で強度を保てる材料としての SUS316L に対する重要な知見であり、本装置の威力を示す好例である。

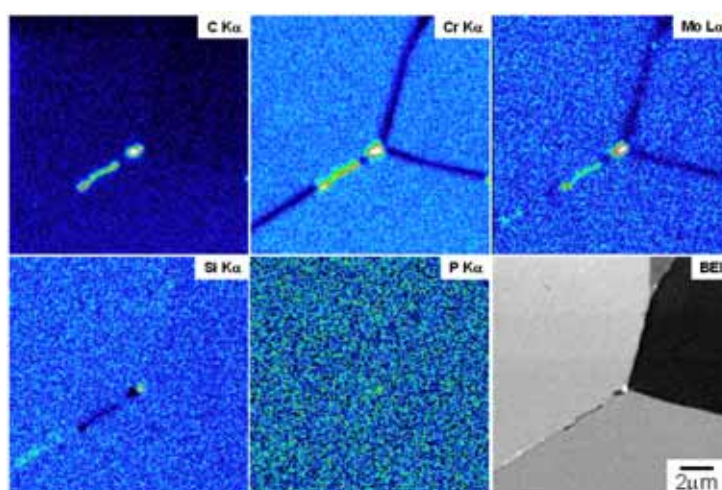


図 3. 650 - 100hr 熱処理材の EPMA 分析結果

3.4.2 物理定数データベースおよび電子輸送モデリング

すでに 3.3 節に詳細は述べられているが、ここでは NIMS の役割に特化して記すこととする。広域表面層の分析のために重要な電子の固体内における輸送を記述する場合に重要な電子の非弾性平均自由行程 (IMFP), 阻止能 (SP) について, NIMS は NIST と並んで重要な位置を占めている。特に電子の IMFP のデータベースについては Tanuma-Powell-Penn により誘電関数から計算した値²⁷⁾およびそれらを基にして開発された一般式 TPP-2M²⁷⁾が普及し、広く使われている。残念なことにデータベース自体は NIST から公開されている。また、このエネルギー領域は 2000eV 以下に限定されているが、高エネルギー領域への拡張が NIMS で進行中である。

電子の SP のデータベース化についても 50-30,000eV のエネルギー範囲で NIMS-NIST で進行中である。現在は 10 元素について公開されている。近い将来、41 元素、12 有機化合物、30 無機化合物に拡張される予定である。一般式についてもポーランド、NIMS、NIST で共同開発を行っており、精度はまだ十分ではないが、Bethe の式に替わり 200eV 以上で使用できるものが開発されている³²⁾。

電子輸送に関するシミュレータでは、現在までに NIMS から公開されているソフトはないが、先に述べた先進的な物理定数データベースを備えた高速モンテカルロシミュレーションプログラムが開発中である。

表面電子分光法の関連する分野では、先に述べたように基礎的な物理定数データベースの開発・整備は大きな比重を占める。すなわち、電子分光に不可欠な非弾性散乱断面積等の基礎物理量の精密化をはかり、広いエネルギー範囲で使用可能な実用的な一般式やデータベースを開発し、これらの物理量のエネルギー依存性や物質依存性を明らかにすることは不可欠である。したがって、NIMS のこの分野における将来の期待には非常に大きいものがあると推測される。

3.5 まとめ

物質・材料開発の高度化が急速に進展する今日では、ますます表面分析技術の高感度化、高精度化、高速化が必要となる。これに伴い分析値の信頼性やトレーサビリティの確保も重要になる。したがって、知的基盤としての表面化学分析法・計測法に関する継続的な研究や標準化は今後ますます重要になろう。ここで NIMS の果たすべき責務は大きい。

参考文献

- [1] D. H. Narum, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 11**(6), 2483 (1993).
- [2] D. Sakai, N. Sanada, J. S. Hammond and H. Iwai, *J. Surf. Anal.*, **12**, 97 (2005).
- [3] NanoSAM Lab, Omicron NanoTechnology GmbH, Germany, Brochure
- [4] J. Cazaux and P. Lehoued, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **59**, 15 (1992).
- [5] 漆原宣昭, 諸橋智彦, 山本公, 岩井秀夫, 大岩烈, *表面科学*, **25**, 217 (2003).

- [6] 高橋和裕, *J. Surf. Anal.*, **13**, 130 (2006).
- [7] ITRS, “INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR SEMICONDUCTORS2006 UPDATE OVERVIEW AND WORKING GROUP SUMMARIES”, (2006) p.3
- [8] 例えば、J. Keller, N. Smith, R. Boswell, L. Scipioni, C. Charles and O. Sutherland, “Magnetically Enhanced, Inductively Coupled Plasma Source for a Focused Ion Beam System”, US Patent Application Publication No. 2005/0183667 A1. (2004)
- [9] Robert L. Gerlach, Karel D. Van der Mast, Michael R. Sheinfein, "Collection of Secondary Electron through the Objective Lens of a Scanning Electron Microscope", US Patent Application Publication No. 2002/0024013 A1 (2002)
- [10] A. R. Walker, “Charged Particle Energy Analyzer”, US Patent No. 4810179 (1987).
- [11] T. Kinoshita, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 124, 175 (2002)
- [12] P. E. Larson and P. W. Palmberg, “Scanning and High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy and Imaging” US Patent No. 5315113 (1992)
- [13] A. R. Walker and S. C. Page, “Charged particle energy analysers”, US Patent, No. 5286974 (1992).
- [14] P. E. Larson and M. A. Kelly, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 16**, 3483 (1998).
- [15] S. C. Page, C. D. Park and C. M. Hopper, “Charged Particle Spectrometer and Detector Therefor”, International Patent No. WO/2004/042775.
- [16] 山本公, 眞田則明, 坂井大輔, 岩井秀夫, *ULVAC Technical Journal*, **60**, 1 (2004).
- [17] Peter Coxon, Bryan Bernard and H. Sebastian Von Harrach, “Spectrometer and Method of Spectroscopy”, US Patent No. 6104029 (2000).
- [18] N. Sanada, A. Yamamoto, R. Oiwa and Y. Ohashi, *Surf. Interface Anal.*, **36**, 280 (2004).
- [19] 「半導体 MIRAI プロジェクトニュース」, Vol.5, No.2 (2007).
- [20] G. F. Rempfer, W. P. Skoczylas, and O. H. Griffith, *Ultramicroscopy*, **36**, 196 (1991).
- [21] M. Escher, N. Weber, M. Merkel, C. Ziethen, P. Bernhard, G. Schönhense, S. Schmidt, F. Forster, F. Reinert, B. Krömker and D Funnemann, *J. Phys., Condens. Matter*, **17**, 1329 (2005)
- [22] J. Westermann, *Pico The Omicron NanoTechnology Newsletter*, **10**, No.2 2 (2006).
- [23] A. Jablonski, F. salvat. C.J. Powell, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **33**, 409 (2004).
- [24] T.Fujikawa, K.Harada, and L.Hedin, *Phys. Rev. B* **62**, 5387 (2000).
- [25] F. Salvat, A. Jablonski, and C.J.Powell, *Computer Physics Commun.* **165**, 157 (2005).
- [26] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.*, **25**, 137 (1997).
- [27] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **17**, 911 (1991); S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **17**, 929 (1991); S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **21**, 165 (1994); S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **37**, 1 (2005).

- [28] S. Tanuma, T. Shiratori, T. Kimura, K. Goto, S. Ichimura, C. J. Powell, *Surf. Interface Anal.*, **37**, 833 (2005).
- [29] H. Bethe, *Ann. Physik (Leipzig)* **5**, 325 (1930).
- [30] T. Rao-Sahib, D. B. Wittry, *J. Appl. Phys.*, **45**, 5060 (1974).
- [31] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **37**, 978 (2005).
- [32] A. Jablonski, S. Tanuma, C. J. Powell, *Surf. Interface Anal.* **38**, 76 (2006).
- [33] 篠塚寛志, 荒井礼子, 藤川高志, 日本物理学会講演概要集, 第 62 卷, 第 1 号 2007 年春季大会, 第 4 分冊, p746
- [34] W. S. M. Werner, W. Smekal, and C. J. Powell, *NIST database for the simulation of electron spectra for surface analysis, SRD 100, Version 1.0*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2005; <http://www.nist.gov/srd/nist100.htm>
- [35] T. Kimura, K. Nishida, S. Tanuma, *Microchim Acta* **155**, 175 (2006).

4. フェムト秒時間分解計測技術の動向

Current status and future trend of Femto-second time-resolved measurement technology

超高速現象計測グループリーダー
北島 正弘

4.1 計測技術の概要

近年のフェムト秒レーザー技術の進歩には目覚ましいものがあり、負分散補償ミラーを用いることにより10 fs以下のパルス幅を持つレーザーを作製することが出来る。固体中を運動する電子・正孔、励起子、プラズモン及びフォノンの状態の超高速現象は、フェムト秒レーザーを用いてポンプ・プローブ法により計測できる。この方法ではポンパルスで試料を瞬間的に励起し、その応答をある遅延時間をおいて照射されるプローブパルスで励起状態を検出するものである。これを利用すれば運動状態をreal-timeに分析（プローブ）することが原理的に可能となる。ピコ秒（ 10^{-12} 秒）、フェムト秒（ 10^{-15} 秒）の時間分解で、気相や液相における化学反応にかかわる分子の過渡的状态を調べる研究が1980年台から米国で始められ、フェムト秒化学と呼ばれる分野が拓かれた。それ以降、過渡的電子状態変化の研究は国内外で広く行われ、この分野を拓いた功績で1999年にはZewailにノーベル化学賞が与えられている。これと比べると固相に関する実験研究が始まったのは比較的遅い。

固相における超高速現象を理解するため、光で物質系を励起したときに起きるおおよその時間系列を追ってみよう。励起された時電子と正孔のなす非平衡プラズマは電子間散乱により生

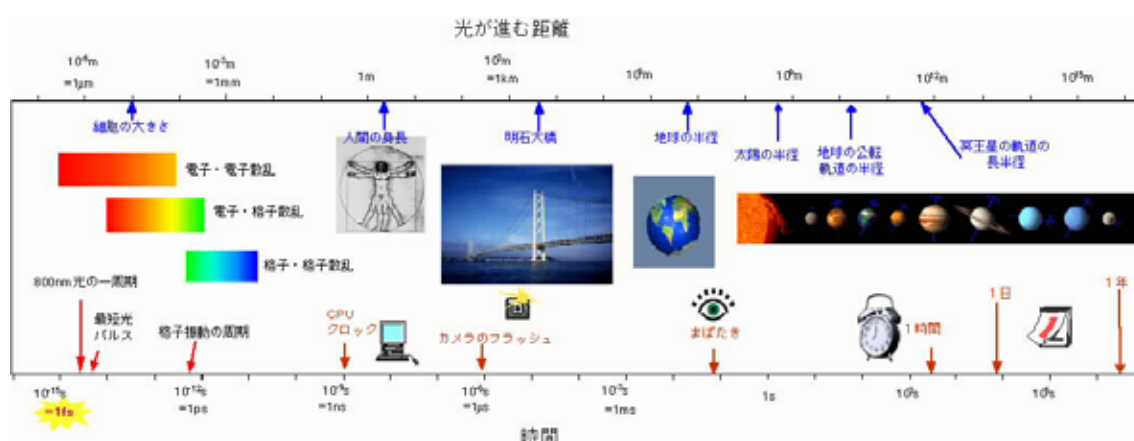


図1 さまざまな「超高速」現象の時間スケール(下軸)と、その時間の中に光が進む距離(上軸)。研究対象である固体中の電子やフォノン、フェムト秒(fs)からピコ秒(ps)の間に生成し、「環境との」相互作用によりやがて消滅する。

成直後から数フェムト～数 10 フェムト秒程度でフェルミディラック分布に達する。さらに、ホットな電子系のエネルギーは格子系へと移り、やがて（ピコ秒～ナノ秒後）系全体は熱平衡となる。言い換えると、励起初期には電子・格子間の非熱的結合が引き金となって格子系の運動が始まり、一方長時間側では熱運動が物質系の構造変化を支配する。このように、励起ダイナミクスは時間領域によって異なる。特にナノスケール物質系では、同時にキャリア拡散、電子やフォノンの閉じこめ、音響フォノンではフォノン伝搬、さらに多電子系を考慮するとプラズモンの励起と伝搬など時間と空間が同時に関わるダイナミクスの理解が重要となる。（対象とする電子系及び格子系の超高速過程の時間スケールを（他の事象とともに）図 1 に示す）。

これらの高速現象を計測するポンプ・プローブ法には観測目的によっていくつか異なる手法がある。最近の研究で使われている有力な手法を以下に列挙・概略する。固体中の光励起キャリア、コヒーレントフォノン及びその非線形感受率の応答についてはプローブ光の反射率や透過率などの光学的性質の時間変化から計測できる。表面・界面での格子系や分子系の応答については第 2 高調波生成（SHG）の検出により検出できる。表面上の吸着分子の振動状態を見るためには、和周波生成(SFG)もより直接的である。金属・半導体表面やナノ構造体における電子系の間状態の計測には 2 光子励起光電子分光の手法（2 PPE）がしばしば使われている。また、広い周波数領域を有する THz パルスを用いたプローブパルスとして使用すれば、励起キャリアによる誘電スペクトルの時間変動が計測可能となる。固体の相変態などでは格子間距離の時間分解計測が必須であるが、これは X 線パルスを用いたプローブパルスとすれば可能である。

以上の手法が実際どのような研究に適用されているかを、これらの研究の国内・外における動向について述べる。時間分解イメージング計測も興味深いところである。その技術の適用は特定の分野に限られているのが現状であるが、それらの動向についても紹介する。（気相における孤立分子系の超高速現象の計測技術については化学反応制御、強光子場科学、量子コンピュータ等に関連して多くの成果が出ているが、ここでは固相における計測技術の動向に限定して説明する）。

4.2 世界における研究動向

固相での超高速現象を計測では、自由キャリア（電子・正孔）その集団運動としてのプラズモンおよび格子の運動状態に加えて、それらの相互作用に関する情報の獲得が要求され、得られるデータは一般に、孤立系である分子系と比べて、複雑なデータである。

電子系の超高速応答の計測については、金属表面の励起状態のフェムト秒時間分解計測が 1990 年代にドイツ及び日本のグループにより始められた。Petek と小川（日立基礎

研)は時間分解2光子光電子分光(2PPE:2 Photon Photoemission Spectroscopy)を用いて、銅表面上の励起電子と光との間の量子干渉や吸着アルカリ金属原子の脱離のダイナミクスの計測技術の開発を行った。PetekはPittsburgh大に移動後、本法をTiO₂表面へ適用しその光触媒反応における電子移動の役割の解明に成功している。Wolfグループ(独ベルリン自由大)は金属表面上の電子状態の計測から始まり、現在では電気化学、太陽電池および有機半導体などで基礎過程として重要な電子移動や溶媒和電子の超高速ダイナミクスの計測へと研究を進めている。Hofer(独Marburg大)は同じ2PPEを、より基礎的研究に適用し、金属表面のイメージポテンシャル状態における電子寿命の決定、更に極最近ではコヒーレント表面電流の計測技術の開発を行っている。

上述したように、超短パルス光で励起されたキャリアによる光学的定数の時間変動は、広い周波数領域を有するTHzパルスを使ってプローブパルスで測定できる。Leitenstorfer(独Konstanz大)は波長範囲3-300 μm のTHzプローブ分光(パルス幅 \sim 10fs)手法を開発し、GaAsで計測されたfs時間分解誘電関数スペクトルから、電子と正孔が時間の経過に伴い次第に絡みながら集団振動であるプラズモンへと20fs程度で成長していく様相を実時間的に捉えた。Leitenstorferはこの方法を拡張し、プラズモンと光学フォノンとの結合のダイナミクスの計測にも成功している。Chelma(米カリフォルニア大バークレー)は波長範囲100-300 μm のTHzプローブ分光を使い、光励起の瞬間に生成した励起子が100ps程度の寿命で消滅する様相を計測した。Wolfグループ(独ベルリン自由大)はこのような時間分解THz分光により、グラファイトの光励起時の生成する非平衡キャリアが約500fsでフォノンを吐き出しながら、熱化していく現象を計測した。この結果は最近のグラファイトのコヒーレント光学フォノンの計測結果(NIMS)に一致することがわかった〔後述〕。電子系の超高速現象の計測については、総じていえば、ドイツが一步リードしていると言える。

フォノンの1周期よりも十分短い時間幅のパルスレーザーを照射すると、その衝撃により位相がバラバラだったフォノンが瞬間的に一斉に励起され、時・空間的に位相の揃った振動となる。このようにパルスレーザー励起による位相の揃ったフォノンをコヒーレントフォノンである。コヒーレントフォノンの最初の報告は誘電体物質についてNelsonらによって1979年になされた。以来これまでに、半導体、半金属・金属、高温超伝導体など多くの系で観測されている。

光学的手法に基づくコヒーレントフォノン(CP)を計測は日本(NIMS、筑波大、北大、大阪府大)、米国、韓国、ドイツを中心に研究が行われている(日本に動向について次節で述べる)。Nelson(米MIT)は最近psイメージング計測技術を開発し、誘電物質における音響フォノンの漣波とそれらの干渉の実測に成功している。また大振幅フォノン生成による強誘電体の構造相転移制御の研究を20年来試みている。ReisとMerlinグループ(米ミシガ

ン大)は半金属 Sb,Bi の光学フォノンの計測により、フォノン電子ソフニングのダイナミクス機構の研究を行っている。(ここで、Bi については、非調和フォノンの役割に関して当グループ(NIMS+筑波大)と現在、理論家も巻き込んだ興味ある議論を行っている最中であることを付け加える)。Misochko (露、固体物理研究所)と Dekorsy(独 Konstanz 大)は超伝導物質などの CP について共同研究を行っている。ソール大(韓国)グループは GaN のト光学 CP の計測や酸化バナジウムの金属 非金属転移ダイナミクスの計測など、活発な研究を行っている。アジアでは台湾に一グループがあり、Chang (台湾大学)は半導体における光学フォノン-プラズモンカップリングモードの検出を行っている。

X線パルスプローブを用いた時間分解X線回折実験技術の開発は米、独、および日本(東工大)等で行われている。Cavalleli (現在、英 Oxford 大)は GaAs のX線回折ピーク画の時間変動を測定し GaAs の非熱的融解過程を世界ではじめて計測した。Cavalleli は最近さらに放射光と fs パルス光とを組み合わせたタイプの時間分解X線回折実験技術を開発し(同様な施設の開発が現在日本でもプロジェクト化していると聞く)フォノンポラリトンにより格子運動の計測にも成功している。Tinten グループ(独 Essen 大)は Bi の光学 CP を時間分解X線回折により計測し、CP 振動の振幅が最大が格子定数の 10%程度と見積もられたことにより、非熱融解のダイナミクスを計測できたと結論した(なお、この成果は当 NIMS グループによる Bi の CP に関する論文に触発されたものであると、Essen 大のメンバーは述べている)。



図2 世界における fs 計測研究拠点 .

表面吸着分子や薄膜中の分子(原子)の運動状態に関する fs 時間分解 SFG および SHG 計測はドイツ、米、オランダ、および日本(分子研など)が主体である。Bonn(オランダ FOM)は fs 時間分解 SFG 計測技術を開発し、触媒反応の典型的系である CO,NO/Pt を対象に、金属表面上の吸着サイトでの分子の運動状態の決定を行った。また Wolf グループ(独ベルリン自由大)は同様の方法で Ru 表面での H₂ や CO 分子の脱離過程などに関する “フェムト化学的” 研究を行っている。

超高速時間分解イメージング計測の報告は世界的に極めて限られている。現在技術開発が進められていると考えられものは時間分解光電子分光(PEEM)、時間分解 SNOM および時間分解 STM である。このうち fs の時間分解能を達成されたのは時間分解 PEEM のみであり(筆者の知る限り)、Petek と久保(米ピッツバーグ大)は表面プラズモン波が銀表面を伝搬・集光されていく様子を動画としてとらえた。また時間分解 SNOM については ps の時間分解のイメージングが日本のグループ(分子研)により達成されている(後述)。

(以上の研究グループのうち、世界各地域における研究拠点を図 2 に示す)

4.3 国内における研究動向

図 3 に国内における主要な fs 計測研究拠点を示す。以下にそれらでの研究動向を紹介する。

時間分解 2 光子光電子分光(2PPE)を用いた表面ダイナミクスの研究については、谷村(阪大産研)がシリコン表面を、また宗像(阪大理)が有機薄膜に関して研究を行っている。時間分解 THz プローブ分光については、末元(東大物性研)、兼松(阪大)、五野神(東大)らによってそれぞれの計測システムの開発が行われており、その成果の一部は物理学会等で既に公表されている。

結晶のコヒーレントフォノン(CP)計測は NIMS、筑波大、北大、大阪府大などを主体に行われている。Wright(北大工)はコヒーレント音響フォノンの実時間イメージング計測技術を開発し、音響フォノンが結晶表面を ps の時間スケールで伝搬する様子を画像化した。溝口(阪府大)は超格子構造物質におけるコヒーレント光学フォノン(光学 CP)の閉じ込めなどの計測を行った。恩田ら(東工大)は電荷移動錯体結晶の時間分解反射率計測から特異な相転移現象の解明を行っている。そのほか、神戸大、上智大および北大(理)も CP の計測を行っている。

中村(東工大)は X 線パルスプローブによる時間分解 X 線回折実験技術を有する国内唯一のグループであり、これまで回折角の時間変動化からシリコンなどの半導体の内部歪み分布の時間分解計測を行った。最近では CdTe について fs 時間分解 X 線回折を行い、光学的時間分解測定(NIMS との共同研究を)から、光学 CP に対応するコヒーレント振動をと

らえた。

表面のコヒーレント振動計測については、松本（分子研、現京大）は時間分解 SHG 計測技術を開発し、Cs 等のアルカリ金属被覆 Pt のコヒーレント表面フォノンの計測に成功した。同グループは時間分解 SFG 計測システムを開発し、白金表面の吸着分子の振動ダイナミクスの研究も行っている。大西（神戸大）は有機薄膜や気液界面でのコヒーレント分子振動を時間分解 SHG 測定を行っている。

超高速時間分解イメージング計測技術の開発については、国内で二つグループがある。重川（筑波大）は超高速時間分解 STM の計測技術の開発に着手している。また岡本（分子研）は開口方近接場顕微鏡(SNOM)と fs 時間分解ポンプ・プローブ測定とを組み合わせた fs 時間分解 SNOM を開発した。これまでに空間分解能 50nm、時間分解能 100fs が既に同時に実現されている。



図3 日本における fs 計測研究拠点

4.4 NIMS における研究開発

fs の超高速計測システムは一般に製品化されていないため NIMS においては専門グループは限られているが、いくつかのグループで高速現象の測定が行われている。量子ビームセンター（岸本）は金属ナノ粒子の発光特性をポンプ・プローブ測定で評価している。量子ドットセンター（迫田）は GaAs 量子構造の光学特性の時間依存性を評価している。また、旧物質研三橋グループでは、数年前まで、100fs 台のパルスレーザーを使用して半導体等の

材料の熱伝導率の評価と音響フォノンの観測が行われた経緯がある。そのほか、有機・生体物質系的高速分光については、バイオナノセンターに1グループがある。

筆者のグループ(超高速現象計測グループ)の最近の「研究動向」を紹介する。本グループでは固体のコヒーレント光学フォノンおよび励起キャリアによる高速応答を fs ポンプ・プローブ反射率測定によって計測している。所有する計測システムはパルス幅 20fs および 100fs のオシレータによるポンプ・プローブ系が各一式、繰り返し周波数 1kHz と 100kHz の再生増幅器(パルス幅>100fs)がそれぞれ一式である。現在<10fs パルスのレーザーによるシステムを構築中である。

以下に最近の成果を概要する。上記再生増幅器系は相転移誘起実験、関連して非調和性フォノン励起および強い電子・格子間相互作用の研究に使用される。これによりフォノンの巨視的占有状態の発生とそのダイナミクスに関する実験を行い、半金属においてフォノンの崩壊・復活現象等フォノンの量子性の観測に成功した(図4)(最近のドイツの理論グループは、観測された崩壊・復活現象がフォノンの量子論的性質に起因するものであることを指示する計算を行った)。電子系や格子系の異方的性質のみを高感度で検出出来る電気光学(E0)サンプリング法の導入により、Si におけるコヒーレント光学フォノンの検出し、フォノン系と電子系との間の量子干渉ダイナミクスを捉えことにはじめて成功した(図5)。同じく E0 サンプリングにより、ダイヤモンドやグラファイト等炭素系材料において周波数 40-50THz のコヒーレント C-C 伸縮振動を始めて観測することに成功し、非平衡キャリアに

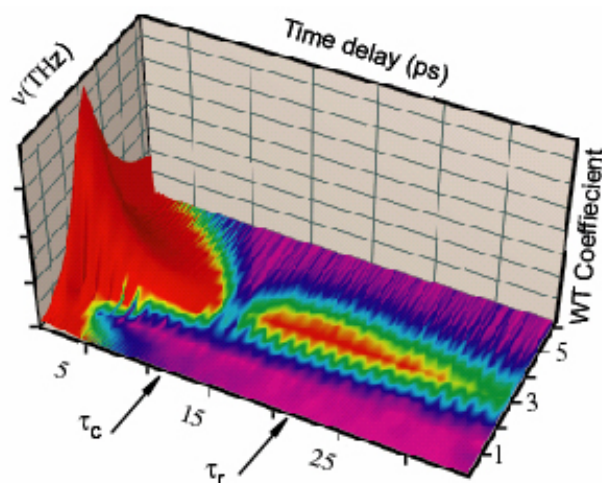


図4 ビスマスのコヒーレントフォノンにおける崩壊・復活現象。図は時間分解反射率変化より得られた振幅 周波数 時間マップを示す。フォノン振幅は一旦消滅し (τ_c), 再び回復する (τ_r)。

によるコーン異常の緩和など炭素材料の電子構造に起因する特異で味ある現象が計測された。現在、CNT について測定を継続中であるが、ナノチューブ構造に深く関わるとされる

奇妙な現象が見いだされつつある。

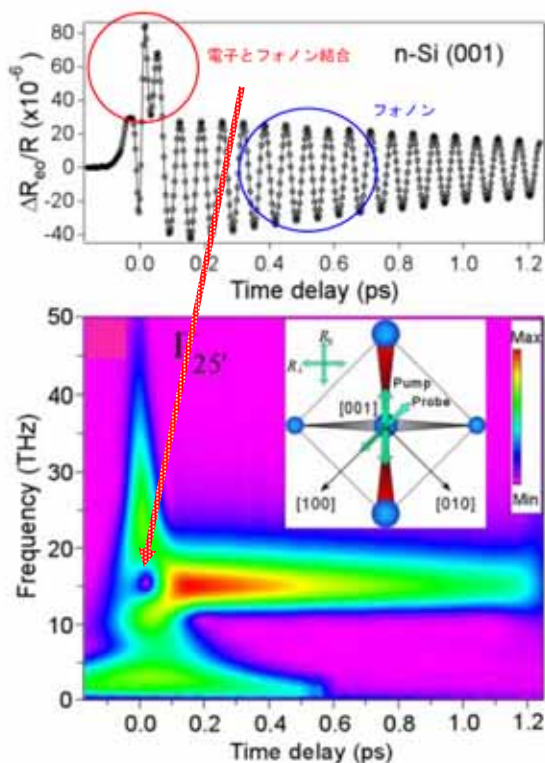


図4 シリコンのコヒーレントフォノン。時間分解反射率(上)およびフォノン周波数 時間マップ。時間0付近の変調は電子・フォノン間の量子干渉を表す。

国内外との主な共同研究について紹介する。超短時間領域におけるフォノンの量子性の発現についてはロシア固体物理学研究所(文科省日本とロシア間の共同研究予算)、半導体・炭素物質のコヒーレントフォノン計測については米ピッツバーグ大と共同実験を密接に行っている。理論グループとの協力については、フォノンダイナミクスにおける量子的性質については独カッセル大との議論が始まった。グラファイトにおける非平衡電子とフォノンとの相互作用の問題についてはスペインバスク大と共同研究を行っている。国内では、時間分解X線回折については東工大と共同研究を行っている。固体におけるコヒーレント制御の可能性を探るために、アト秒時間精度のダブルパルス励起実験を分子および東工大との3者で行っているところである。また強誘電体物質の構造相変態ダイナミクスについては筑波大との共同研究を続行している。NIMS内との協力としては、材料ラボの唐博士とはCNTにおける電子・格子ダイナミクスについて、またナノ量子センター?の長尾博士とは特異な電子構造を有するといわれるビスマス薄膜/シリコン界面におけるフォノン特性についての共同研究を行っている。

4.5 将来展望とNIMSの役割：まとめ

次世代の光・電子デバイスに要求される素子サイズ、周波数特性は、固体中の電子の典型的な散乱長および散乱時間である20 nm、10 fsに迫っており、これを実現するためには、

ナノ構造の電子の集団運動及びこれと相互作用する格子振動に関する動的な超高速過程を実時間観測できる手法を確立が要望される。すなわち、デバイスのサイズが電子の散乱長と同等かそれ以下のバリスティックな領域に入ると、材料におけるコヒーレントな量子過程、特にキャリア輸送やスピンのデコヒーレンス等に強い影響を及ぼす電子とフォノンとの相互作用を理解することが要求される。光が固体に照射されると、固体中では電子・正孔の励起と同時に格子との強い相互作用が始まる。また特にプラズモニクスなどナノサイズの光デバイスの可能性が期待される現状では、プラズモンや励起子等多電子系の存在も考慮しなければならない。しかしながら、このような状況を鑑みて、固体において電子系と格子系との相互作用を直接観察するための有力な手段はこれまでに確立されたとはいえない。そこで、ナノ物質・材料系における超高速の量子現象を計測するためのコヒーレント分光技術の開発を行うことが、NIMSの計測研究の要求されることである。このとき、これらの新規材料・新規デバイスの専門家と協力できることが要求されることであり、また強みである。

参考文献

- [1] Extended Abstracts of 46th IUVSTA Workshop & USD5, 21-25, May 2006, Hokkaido, Japan.
- [2] Technical Digest of Ultrafast Phenomena UP15, July 31-Aug. 4, 2006, Calif. USA.
- [3] O.V. Misochko, K. Ishioka, M. Hase and M. Kitajima, , J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006),10571-10584 (Selected for the JPC 2006 BEST PAPERS).
- [4] 北島、長谷、Petek、日本物理学会誌 59 巻、888(2004)。
- [5] K.Ishioka, M. Kitajima and H. Petek, SPIE (2007).

5. 先端電子顕微鏡技術の動向と将来展望

Current status and future trend of advanced electron microscopy

先端電子顕微鏡グループリーダー

松井 良夫

5.1 はじめに

透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び走査透過型電子顕微鏡 (STEM) は、実空間での原子レベル分解能イメージングの手法としてだけでなく、逆空間での電子回折 (制限視野法や収束電子回折法等) による局所領域の定量解析、更には EDX (エネルギー分散型 x 線分光法) や EELS (電子エネルギー損失分光法) による局所領域での元素分析を同時に行い、
「ナノ物質・材料研究」において必要不可欠な実験手法であり、材料研究やバイオ研究分野で広く用いられているツールの一つである。ナノ物質・材料の大きな特徴の一つはバルクとは異なる構造や物性を持つことであり、高分解能観察法により原子配列を直接観察し、かつ各種の分析 / 分光手法にて高精度な状態分析をすることが、ナノ物質・材料の精密な制御手法を開発する上で重要である。また先端強相関材料では、強磁性領域と反強磁性領域の共存 (電子相分離) 等の電子的ナノ構造が物性を制御している。こうした先端材料研究のニーズに対応して、電子顕微鏡観察技法も飛躍的に進歩して来た。

次世代 TEM/STEM 技術・開発の動向として、(1) 収差補正技術や電子源単色化技術の高度化による電子顕微鏡本体の高分解能化・高精度化、(2) 探針技術の導入、極低温冷却や超高温加熱技術の発展に伴う、その場ナノ物性測定機能の付加、(3) トモグラフィ手法の導入に伴う三次元その場観察技術への展開、(4) 集束イオンビーム加工装置 (FIB) に代表される、高精度な試料作製 (研磨) 技術の発展等を挙げることが出来る。その一方で、TEM は数十年の歴史を誇る成熟した構造解析手法であることから、文部科学省プロジェクトによる解析支援事業 (ナノネット) にも積極的に活用されている。

本稿では TEM/STEM の高分解能化・高精度化の開発動向と将来展望についてまとめた。

5.2 研究開発の動向

5.2.1 超高压電子顕微鏡の動向

加速電圧が 500kV を越える、いわゆる超高压電子顕微鏡 (以下超高压電顕) は、60・70年代には主として厚い試料を見るため、並びに電子線損傷効果を研究する目的で、大阪大学や NIMS の前身の金属材料技術研究所等に導入され成果を挙げた。その後、70年代半ばになると、超高压電顕の短い波長を利用した「高分解能化」に注目が集まり、京都大学化学研究所 (500kV)、NIMS のもう一つの前身である無機材質研究所、名古屋大学、東京工業大学、海外ではアントワープ大、カリフォルニア大 (バークレー) やケンブリッジ大等に、0.2nm 分解能の超高压電顕が導入された。更に 80年代半ばに酸化物超伝導体

が発見され旧無機材質研究所や東北大学金研等が高分解能法による構造解析を精力的に行ったことから、90年代になると、0.1nm 級の分解能を目指す、超高分解能超高压電子顕微鏡の開発が進み、無機材質研究所（現 NIMS）、東北大金研、京都大学、海外ではマックスプランク研（ドイツ）等で 0.1nm 分解能が相次いで実現した。一方、90年代後半に入ると電子顕微鏡をナノ構造の制御に使う目的で、イオン照射機構を備えた超高压電顕が金属材料技術研究所（現 NIMS）や北大等に設置された。また大阪大学では生体試料の3次元観察等を目的とした加速電圧 3000kV という世界最大規模の超高压電顕を導入している。更に 2000 年代に入ると、日立基礎研（外村研究室）では、厚い試料での磁束量子（Magnetic Flux-line）の直接観察を目的として、冷陰極電界放出型電子銃を備えた超高压電顕を導入した。また九州大学はインカラム方式のエネルギーフィルターを備えた超高压電顕を導入している。海外では韓国の KBSI がポストカラム型エネルギーフィルターや高性能 CCD カメラを備えた最新の超高压電顕を導入している。

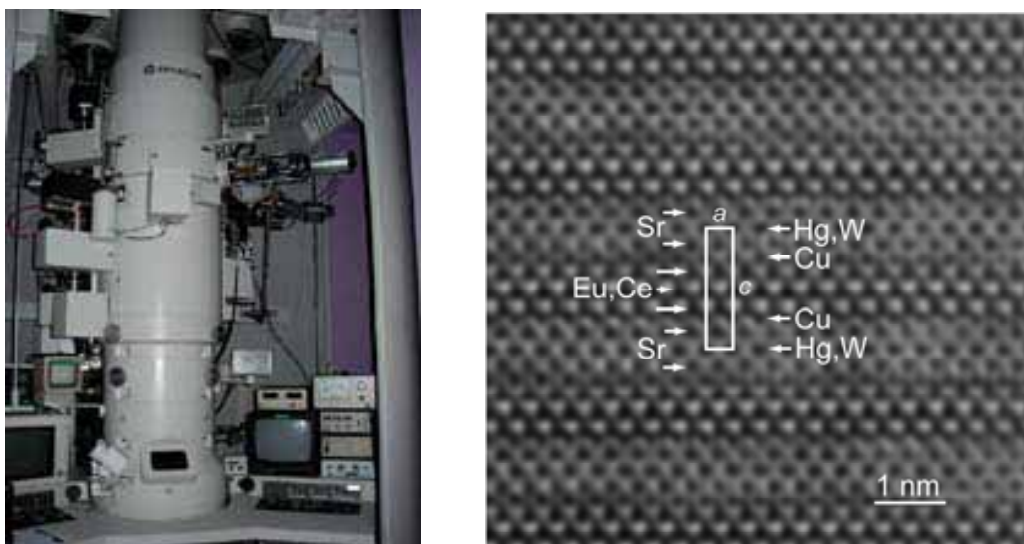


図 1 NIMS（並木地区）の超高分解能超高压電顕と、酸化物超伝導体への応用例

5.2.2 球面収差補正技術の驚異的發展

電子顕微鏡の分解能（点分解能あるいは粒子分解能）は、基本的には入射電子の波長（速度）と対物レンズの収差（球面収差、色収差等）で原理的に決まる。上記の超高压電顕の開発は後者の波長を短くして分解能を上げることが目的の一つであったが、経費が巨大であること、設置場所が限定されること、試料損傷が不可避であること等が問題であった。これに対して対物レンズの収差低減は、光軸周りの円形対称性を保持する限り不可能であるが、その対称性を崩せば凹レンズ作用の発現が可能で、光学レンズと同様に凹凸レンズの組み合わせで球面収差が補正可能であることが、Scherzer により示されていた。このアイデアが現実のものとして結実したのは、ドイツの Rose 教授等の長年の研究の成果であり、またその制御を実際に可能としたのは Haider 等のハード、ソフト両面での技術力によると

ころが大である。Rose-Haider 等は 極子型の補正器を組み合わせることで、収差補正を可能とし、彼らの設立した CEOS 社の収差補正装置は、FEI、日本電子、日立等の透過型電子顕微鏡に搭載され、特に FEI のフラッグシップ装置 (TITAN) は公称 0.05 nm レベルの分解能を 300kV で実現したとしている。一方、これとは別に英国ケンブリッジ大学の Cosslet 教授等の流れを汲む Krivanek 等は 8 極子タイプの収差補正装置を開発し、主に VG 社製の STEM (走査透過型電顕) の照射系に適用した。これを最大限に活用したのは、オークリッジ国立研の Pennycook 等で、後述の Z-コントラスト STEM 法の発展は、Pennycook 等の成功が決定的な引き金となっている。Krivanek 等は NION 社を設立して、独自の STEM を開発すると発表しているが、現時点ではまだ市場には出ていないようである。なお後述のように、NIMS では日本電子の装置をベースとした収差補正 STEM を開発している (図 2)

収差補正に関する日本の取り組みとして重要なのは、阪大の高井、志水等による能動型収差補正で、加速電圧を制御された条件で振りながら画像を取得する方法である。

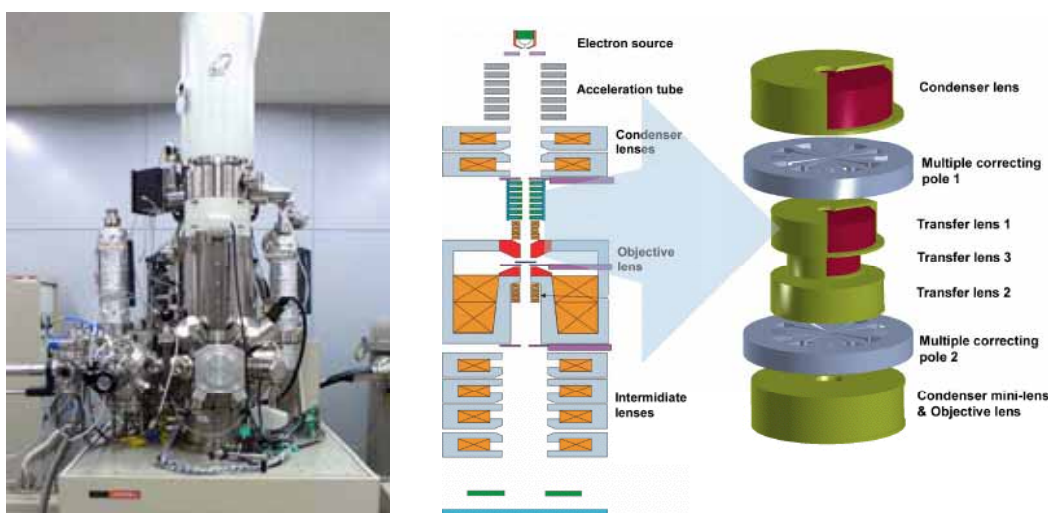


図2 NIMS (桜地区) に導入された収差補正 STEM と収差補正装置の模式図

5.2.3 STEM による原子像観察技法の発展

STEM はナノオーダーに絞った電子ビームを試料上で走査して、透過電子や散乱電子の強度を同期して画像表示する手法である。この手法が初めて注目されたのは 60 年代後半の Crew (シカゴ大) による重原子の観察で、円環状の検出器による暗視野像によるものであった。しかしこの方法は直ちには広がることなく、その後に商用機として登場した VG 社の STEM 装置は、どちらかと言うとナノビームを利用して、EDX や EELS による局所分析装置として活用され、特に MIT の Kingery 等のグループがセラミックス粒界の偏析現象の解明等が有名である。一方環状検出器による ADF (Annular Dark-Field) 像はケンブリッジ大の Howie 等のグループがその原子識別性を利用した研究を展開したが、個々の原子を識別するには至らなかった。しかし Howie 研究室の出身で米国のオークリッジ国立研究

所に移動した Pennycook 等は、検出系ばかりではなく試料の振動やドリフト等、汚染（コンタミ）等の対策を徹底して行なった結果、ADF による原子像の観察に成功、像コントラストが原子番号 Z の 2 乗に比例することから「Z-contrast」法と命名した。一方この手法は、高角度に散乱された電子を検出することから HAADF（High-Angle Annular Dark-Field）法と呼ばれることもある。STEM 像では電子波の干渉効果がほとんど現れないため、特に結晶界面や粒界の原子レベル観察に有効で、例えば東大の柴田、幾原等はセラミックス粒界に偏析した元素を見事に捉えることに成功している。

最近 NIMS では特徴ある 2 台の STEM を開発している。一つはショットキー型電子銃と収差補正器を組み合わせた「収差補正 STEM」（図 2）、もう 1 台は冷陰極型電界放出型電子銃と高エネルギー分解能 EELS を組み合わせた、「高識別性」STEM（図 3）である。特に後者は、収差補正を伴わずに原子分解能像を実現したことで注目されている。

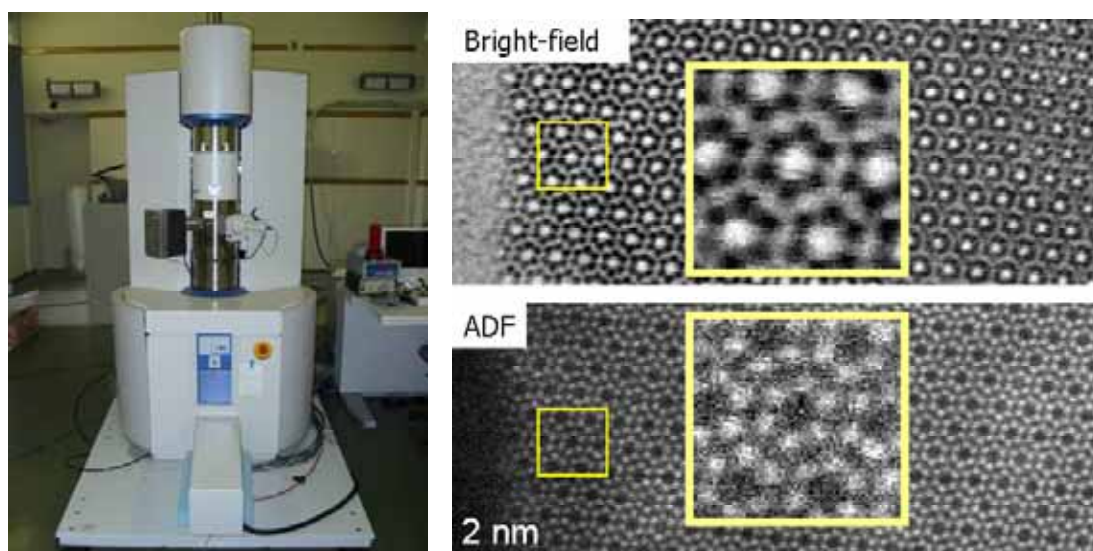


図 3 NIMS（並木地区）に導入された電界放出型 STEM と、 Si_3N_4 への適用例

5.2.4 ローレンツ電顕法

通常の高分解能 TEM や分析 TEM では、試料は磁界型対物レンズの最も強い磁場（2・3 テスラ）位置に置かれるため、磁性体の磁気構造（磁壁や磁気的な相分離状態等）はレンズ磁場の影響で大きく変化してしまう。このため、磁性体を観察するためには、試料を磁場から十分に隔離して、本来の磁気構造を保つような特殊な電顕、即ちローレンツ型の電子顕微鏡が不可欠となる。ローレンツ法は 60 年代から鉄鋼材料や強磁性金属材料の磁区構造を調べる目的で使われてきたが、90 年代に外村等（日立基礎研）が、超伝導材料の磁束量子の観察に適用したことから、改めて注目された。更に酸化物超伝導体と密接に関係する新規磁性材料（マンガン酸化物等）が 90 年代半ばに発見されると、松井等（旧無機材研）は、極低温冷却機能や外部磁場引加機構等を搭載した、高性能のローレンツ顕微鏡を開発し、多くの酸化物系に適用した。一方日立基礎研では、既に述べたように超高電圧の

ローレンツ電顕を開発し、ビスマス系超伝導体の磁束量子の動的観察に成功した。ローレンツ電顕法の最大の弱点は原子レベル分解能が現時点では得られていないことである。今後、収差補正技術等の適用により、試料に磁場がかからない条件での原子レベル分解能に実現が期待される。なお、磁気構造を STEM にて調べる方法として、グラスゴー大学の Chapman 等は特殊な 4 分割型検出器を用いる方法を提案している。

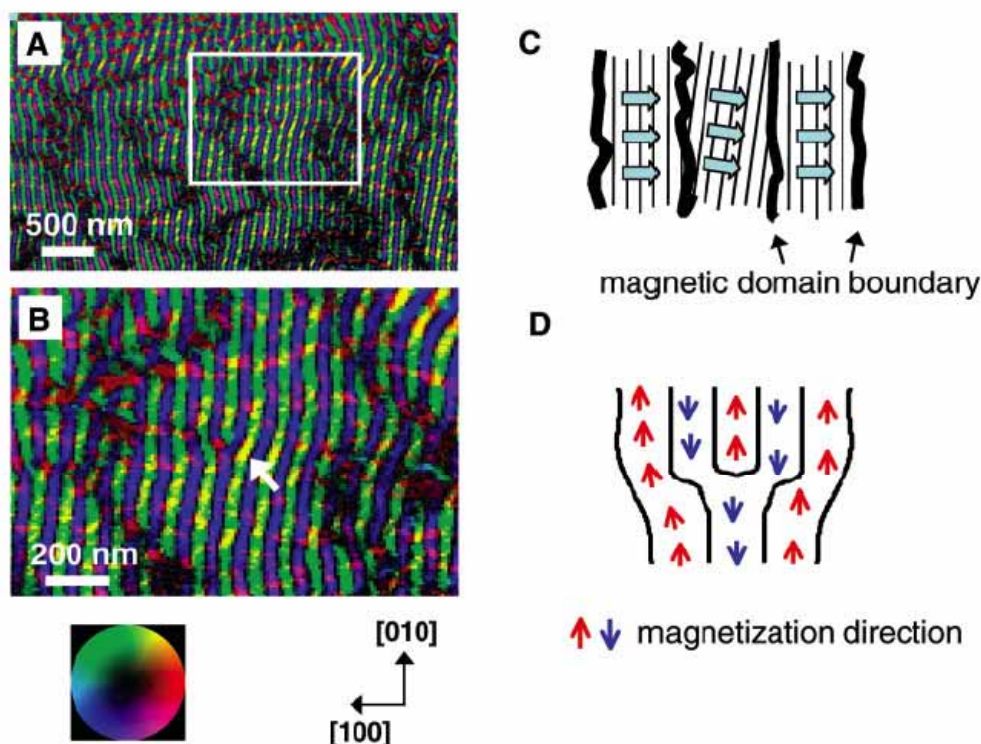


図4 極低温ローレンツ電顕 (NIMS 並木地区) による、 $\text{Pt}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$ の螺旋磁区の観察例 (ERATO-十倉スピソ超構造プロジェクトとの共同研究)

5.2.5 電子線ホログラフィー

電子顕微鏡では電子線の波動としての性質をさまざまな形で活用しているが、最終的な記録段階で、位相情報は失われ強度のみがデータとして残される。これに対して、古くから日立基礎研あるいはチュービンゲン大学 (ドイツ) 等では、電子光学系にパイブリズムを挿入して、参照波と物体波を干渉させてホログラムを得る方法、すなわち電子線ホログラフィーが発展して来た。この手法は AB (Abramov-Bohm) 効果の検証等、どちらかと言うと物理学の基本原理を証明する手段として、限られた分野で用いられて来たが、近年の強相関磁性材料、あるいはナノ磁性体の登場によって、ナノレベルでの磁力線の直視技術として広く用いられるようになった。NIMS では電子顕微鏡内で作製したナノ磁性体について、電子線ホログラフィーによる磁化分布の解析が行なわれている。また最近では電

場の解析にもホログラフィーが適用しうることが、ドレスデンの Lichte 等のグループにより報告されている。この他、国内では JFCC (平山等)、名古屋大学 (丹司等)、東北大 (進藤等) が、海外ではアリゾナ州立大 (Macartney 等)、ブルックヘブン国立研 (Zhu) 等で、ホログラフィーの材料応用が盛んに行なわれている。

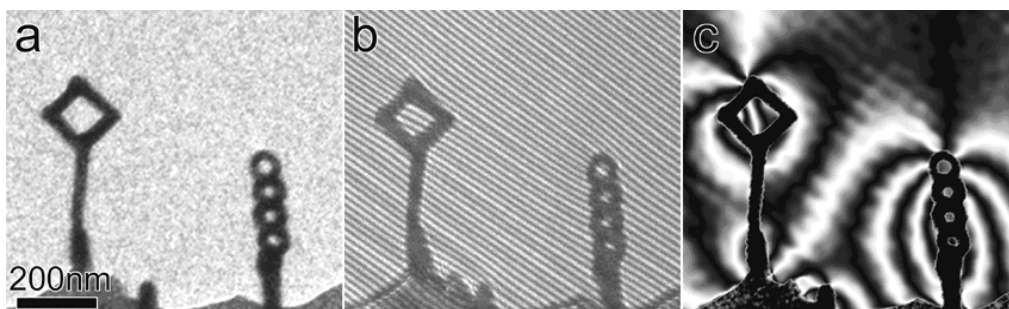


図5 ホログラフィー電子顕微鏡 (NIMS 桜地区) による、ナノ磁性体リングの磁力線解析結果

5.2.6 電子エネルギー損失分光法 (EELS)

EELS は次節の EDX と並ぶ、電子顕微鏡の分析装置として代表的なものである。EDX がほとんど化学組成分析に用いられるのに対して、EELS では元素分析、結合状態分析、イオン価数の分析等、多様な用途に用いられるのが特徴である。EELS のスペクトルは (1) プラズモン領域、(2) 内殻励起吸収端領域に大別され、後者には更に ELNES (吸収端近傍の微細構造、X 線の XANES に相当) と EXELFS (拡張吸収端微細構造、X 線の EXAFS に相当) がある。EELS が最も利用されるのは軽元素 (ホウ素、炭素、酸素、窒素等) の分析で、とりわけ炭素系材料 (ナノチューブ、フラーレン、ダイヤモンド等) の状態分析に欠かせない手法である。EELS を取得するためには、電子顕微鏡本体にエネルギーアナライザーを装着する必要があるが、装置の最終段につける「Post-Column 型」と、中間レンズに挿入する「In-Column 法」に大別される。Post-Column 法に関しては、ほとんど米国 Gatan 社の独占状態にあるが、特に 80 年代にそれまでのシリアル検出型から、パラレル検出型検出器が開発され、記録時間が大幅に短縮したことが大きく寄与している。更に 90 年代にはエネルギーアナライザーに結像システムを付与することにより、任意のエネルギーロス領域を選んで、エネルギーフィルター像を得る装置 (GIF: Gatan Imaging Filter) が出されることにより、軽元素を含む Element Mapping が容易に出来るようになった。一方 In-Column 方式は、ドイツの Zeiss (LEO) 社がいわゆるオメガ・フィルターを装着した電子顕微鏡を開発し、主に生物系や有機系の分野で受け入れられた。また集束電子回折図形 (CBED) 等から非弾性散乱を除去する上でも In-Column フィルターが有効であり、定量的な構造解析を行なう上で、エネルギーフィルターは極めて有効である。最近九州大学に導入された超高压電顕は、In-Column 型のエネルギーフィルターを備えており、今後の

展開が注目される。

EELS を用いた材料研究は国内では NIMS (木本等)、東北大 (寺内等)、京大 (倉田等)、産総研 (末永等) が、海外では Alberta 大 (Egerton)、パリ大 (Colliex) が精力的に展開している。

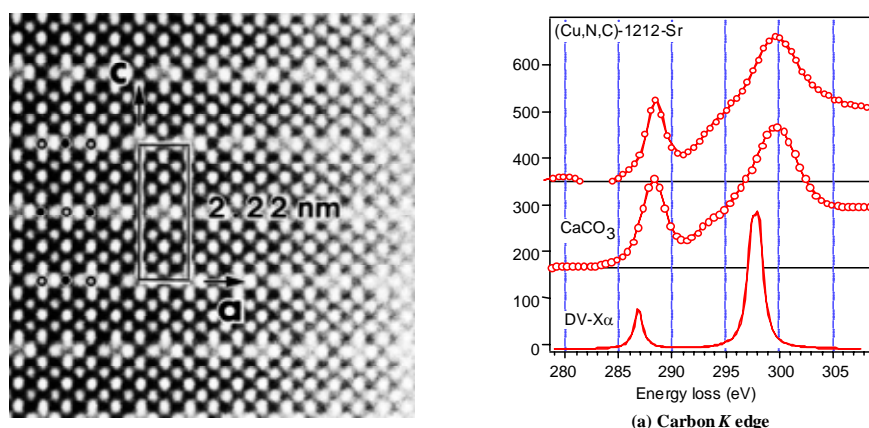


図6 電界放出型分析電子顕微鏡 (NIMS 並木地区) による、炭酸塩超伝導体の炭酸基配列の観察と、電子エネルギー損失分光法 (EELS) による分析例

5.2.7 エネルギー分散型 X 線分光装置 (EDX)

TEM あるいは STE を用いた元素分析手法として、最もポピュラーなのが EDX である。波長分散型 (WDX) に比べて、エネルギー分解能は低いものの、検出感度が高い (測定時間が短い) という利点から、TEM では EDX が主流となっている。また EDX は EELS と比較して、定量性が良いことが利点であるが、一方でエネルギー分解能が 150eV 程度と低いため、元素の組み合わせによっては、ピークが重なって、分析が出来ないケースも多い。こうした現状を打破するための有力な試みとして、超伝導体に X 線フォトンが入った際の僅かな温度上昇を捉える素子 (TES: Transition Edge Sensor) を利用してエネルギー分析する方法、「マイクロカロリメーター法」が注目されている。この手法は元々米国の NIST が開発したが、当時は実用化に至らなかった。その後、宇宙関係の機器に用いられたことから、電顕への応用の可能性が見直されている。国内では SII 社が TES 検出器の開発を行っており、SEM への搭載は東京理科大 (中井等) が試みている。これに対して、NIMS (原等) は、文部科学省のリーディングプロジェクトにて、TES を搭載した透過型電顕 (通称 TES-TEM) の開発を、SII、日本電子、JAXA、九州大学等との共同研究として進めている。

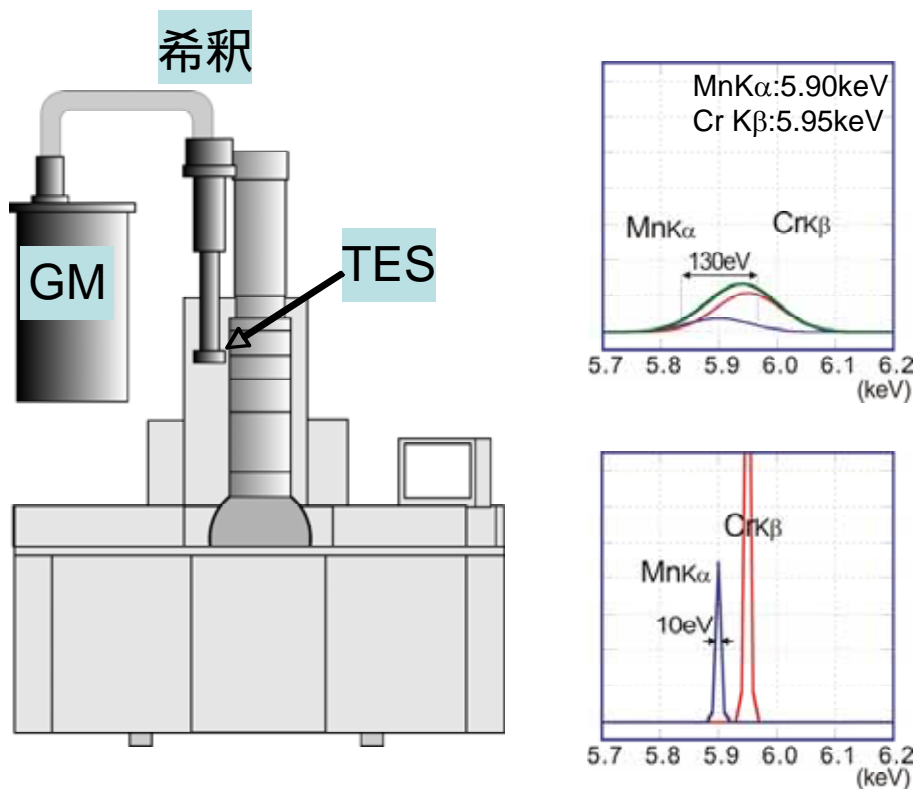


図7 文部科学省のリーディングプロジェクトにて、NIMS（並木地区）に設置が予定されている、マイクロカロリメーター電頭の模式図（左）と、予想されるエネルギー分解能の向上（右）

5.2.8 その場ナノ構造、及び物性測定機能

電子顕微鏡にて像観察や元素分析を行ないつつ、同時に物性（例えば電気伝導度）を測定することは、将来の先端材料の開発において極めて重要である。東工大（高柳、大島等）は、STM等の探針技術を電子顕微鏡に導入して、単原子列からなるナノワイヤの作製に成功するとともに、量子化された伝導特性を捉えることに成功している。また産総研（末永等）は、単層ナノチューブに内包したフラーレンや金属原子の動きを原子レベルでその場観察することを精力的に展開している。NIMS（古屋、竹口等）は、電頭内でガスを導入してこれに電子線を当てることによって、ナノ構造をその場で作製することに成功し、特に鉄系のナノ構造に関して、電子線ホログラフィーを適用して磁場分布を観測している。同じくNIMS（浅香、于、松井等）は、極低温から室温の範囲での、強相関系酸化物の磁区構造を、動的に観察し、物性と原子構造、磁気構造の関係を解明している（図8参照）。

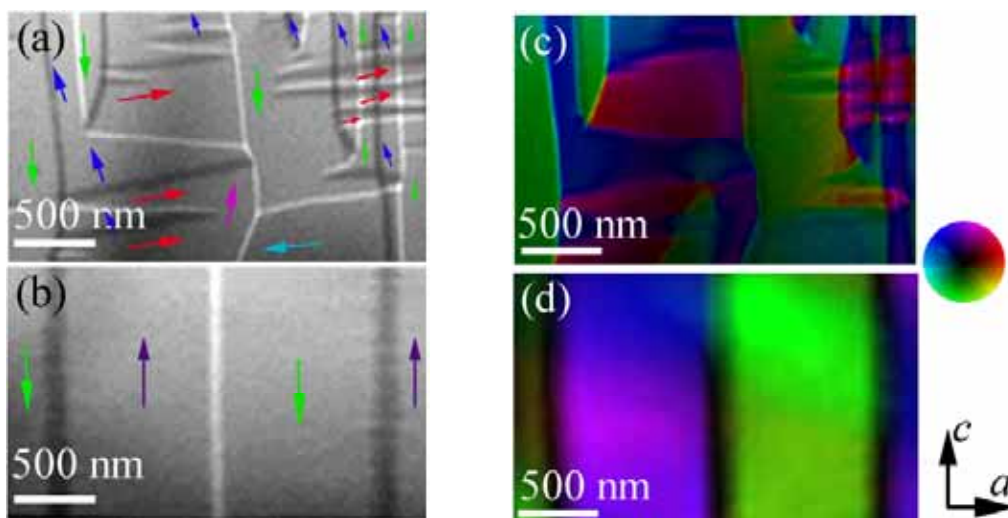


図8 マンガン系磁性酸化物のローレンツ電顕像と磁化方向のカラー表示

5.2.9 3次元解析機能

TEM や STEM で得られるデータは基本的には2次元投影像である。最近の高分解能TEMにて二次元的な原子レベル観察は可能であるが、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研究対象がナノメートルサイズになるにつれて、TEMの分解能レベルで三次元的な解析や立体形状観察、即ちTEM/STEMでのCTの実現が望まれるようになってきている。

CTを行うためには、様々な角度からの像を取得して三次元再構築する必要があるが、そのためにはTEM/STEM内部で試料自身を180度かそれにできるだけ近い角度で回転可能な試料ホルダーと、CT像構築ソフトウェアが必要である。現在は日本電子(株)、日立ハイテクノロジーズ、FEIといったTEMメーカーにおいてCT用試料ホルダーが供給されており、市販型の汎用TEMでCT観察を行うことができるようになりつつある。また、

図8 NIMS(並木地区)におけるマンガン系磁性酸化物の磁気ナノ構造のその場観察例。これ以外にも様々な再構築ソフトウェアが入手可能な状況である。最近では、TEMメーカーが試料ホルダーと再構築ソフトウェアを統合したTEM-CTシステムを開発し、自動でCT像取得も可能になってきている。

一方、超高压電子顕微鏡(HVEM)は、対物レンズのポールピースのギャップが10mm程度あり、試料回転が容易に行えるので180度(実質的に360度)回転が可能となる。また、高エネルギー電子を用いるので、ある程度の厚みを持った立体試料が観察できる(シリコンで2-3 μm 、生物試料では10 μm 程度まで可能)。このような利点から最近ではHVEMによるCT観察が注目されている。大阪大学超高压電子顕微鏡センターでは実用的にCT立体観察技術が行われ、最近では九州大学やNIMSなどでも同様にHVEM-CTによる支援が始まりつつある。

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 (Confocal) 型顕微鏡法の技術が 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。NIMS では、高分解能 TEM 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っている。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。NIMS (桜地区) 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、性能評価を行なった(図 9 参照)。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っているところである。

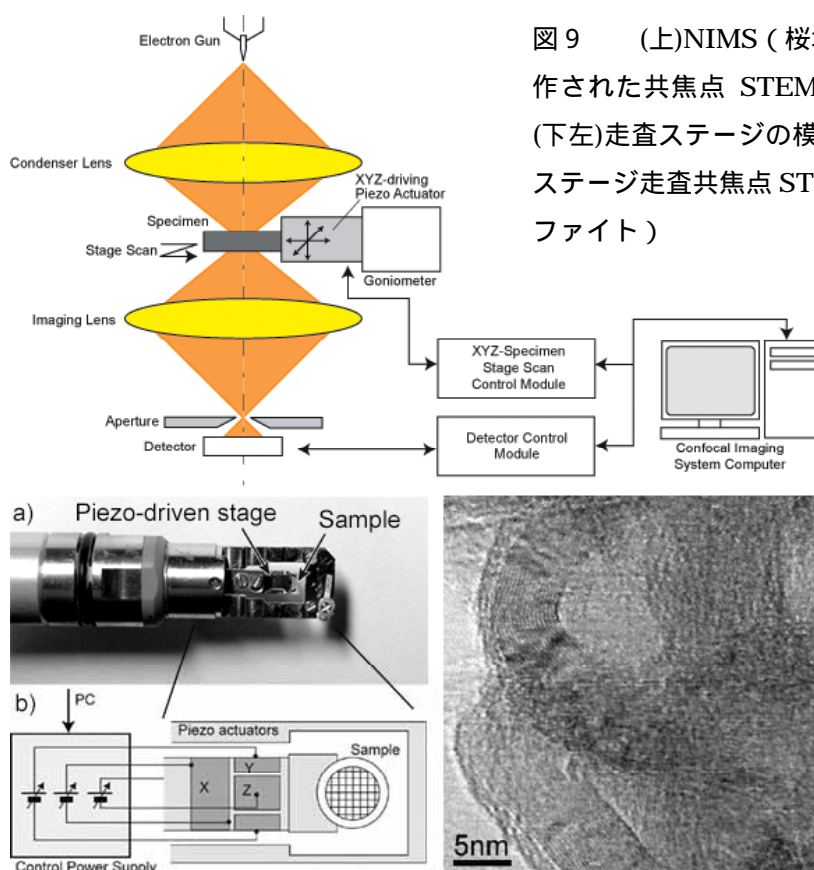


図9 (上)NIMS (桜地区) にて試作された共焦点 STEM の模式図と(下左)走査ステージの模式図。(下右)ステージ走査共焦点 STEM 像(グラフィット)

5.3 世界的な動向と主要プロジェクト

5.3.1 国内の開発プロジェクト

国内では CREST による開発プログラム、文科省リーディングプログラムによるものがある。CREST では高柳チームによる「0.5 分解能物質解析電子顕微鏡基盤技術の研究」(平成 16 年～)と、末永チームによる「ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能とする低加速高感度電子顕微鏡開発」(平成 18 年～)である。両プロジェクトともに

球面収差補正を備えた高性能電子顕微鏡の開発が目的となっているが、高柳チームが 300kV を前提に 0.05nm 分解能を目指しているのに対して、末永チームは 100kV 以下の低加速電圧でカーボンナノチューブやフラレン等の、ソフトマテリアルを観察しうる電子顕微鏡の開発を主たる目標に定めている。

文部科学省のリーディングプロジェクトは、文部科学省のイニシアティブで平成 17 年度に開催された「電子顕微鏡開発・利用推進検討会（主査：志水隆一教授）の検討結果をベースとして立ち上げられたもので、平成 18 年度は、下記の 4 分野 5 課題が採択された。具体的には、

(1) 高輝度電子ビームの実現に関する要素技術の開発

課題名：「電子ビームの高輝度化・単色化に関する要素技術の開発」

外村 彰（理研、日立基礎研）

(2) スペクトロスコーピーの高度化に関する要素技術の開発

課題名：「TEM 用マイクロカロリメータ型 X 線検出システムの開発」

原 徹（NIMS）

(3) 画像検出・記録系の高度化に関する要素技術の開発

課題名：「大面積、高画素 CCD による電子顕微鏡用撮像システムの開発」

木村 吉秀（大阪大学）

(4) 動的な 3 次元観察・その場観察の実現に関する要素技術の開発

課題名：「力覚制御による体感型 3D ナノ解剖バイオ顕微鏡の開発」

牛木 辰男（新潟大学）

課題名：「生体・病理組織の三次元ナノ構造解析国産ソフトウェアの開発」

鷹岡 昭夫（大阪大学）

平成 19 年度は下記の 2 分野で募集が行なわれており、現時点では課題審査中である。

(5) コンピュータ制御による電子顕微鏡の自動化および制振技術に関する開発

(6) 電子光学系の高度化に関する要素技術の開発

5.3.2 海外の開発プロジェクト

一方、海外では、英国を中心とした Super-STEM プロジェクト、米国の TEAM プロジェクト、欧州の ESTEEM 等が挙げられる。Super-STEM プロジェクトは、かつて電子顕微鏡の理論と応用をリードして来た英国が、その威信回復をかけたもので、同国 VG 社の FE-STEM に、ケンブリッジ大学の流れを汲む収差補正技術を組み合わせた装置が、Daresbery に設置され、半導体から生体まで幅広い応用がなされている。

一方 EU ではドイツを中心に、SATEM (Sub-Å-TEM) や SESAM (Sub-eV-Sub-Å-Microscope) といったプログラムが実施され、いずれも TEM をベースに CEOS 社製の収差補正装置や、モノクロメーター、インカラム式エネルギーフィルター（オメガ）等の搭載が図られている。こうしたプロジェクトをベースに、FEI 社のフラッグシ

ップ機 (TITAN) が登場したとも言える。

米国の TEAM (Transmission Electron Aberration-corrected Microscope) プロジェクトは、クリントン政権の「Nanotechnology Initiative」の強力な後ろ盾もあり、2000年に DOE のサポート下で開始された。Argonne National Laboratory, Brookhaven National Laboratory, Lawrence Berkeley National Laboratory, Oak Ridge National Laboratory, 及び Frederick Seitz Materials Research Laboratory の 5 カ所に、収差補正を装備した最新の電子顕微鏡が設置されることになっている。特に TEM の球面収差補正でドイツに先行されたことから、色収差 (Cc) 補正の実現を大きな目標として掲げている。ただし実態としては、欧州や日本の電顕メーカーから最新装置を導入するという色彩が濃厚で、米国自身の電顕技術の向上に寄与しているのか、やや不透明な感があるのは否定できない。

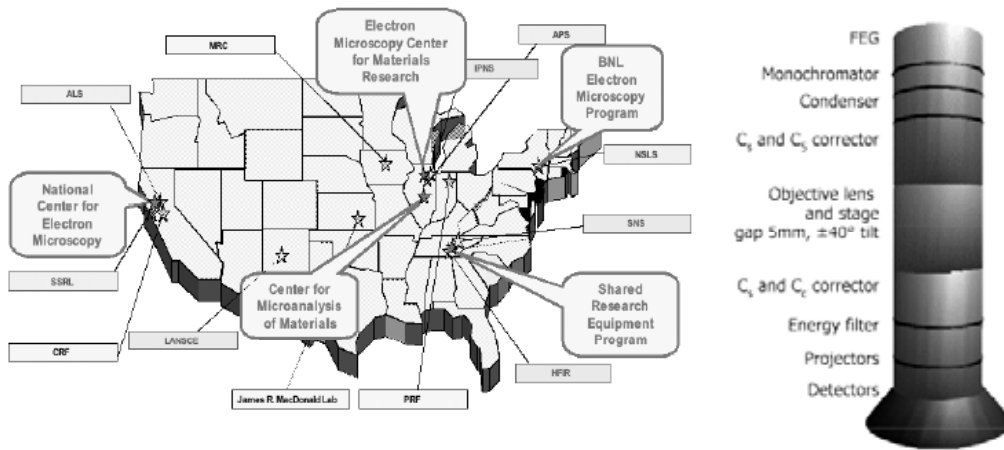


図 10 米国 TEAM プロジェクトの参加機関のマップ (左) 及び開発目標の模式図

ESTEEM (Enabling Science and Technology through European Electron Microscopy) プログラムは、Van Tendeloo (Antwerp) を中心に推進され、図 11 に示す欧州の 11 機関が連合して最先端の電子顕微鏡施設を相互利用することを目的としている。

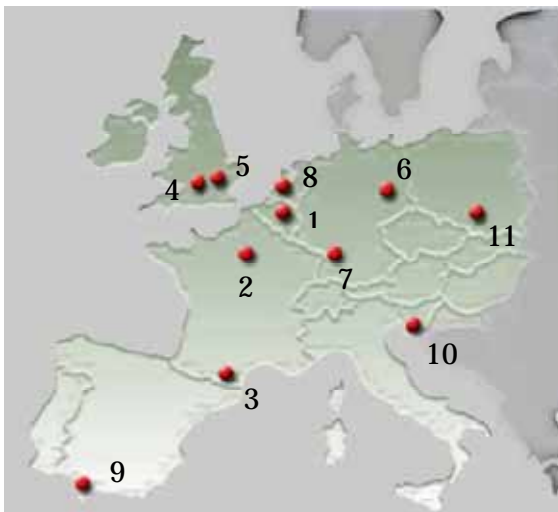


図 11 ESTEEM 参加機関

1. University of Antwerp, Belgium、
2. Université Paris Sud, France、
3. CEMES Toulouse, France、
4. University of Oxford, United Kingdom、
5. University of Cambridge United Kingdom、
6. Technische Universität Dresden, Germany、
7. Max-Planck-Institute Stuttgart, Germany、
8. Technische Universiteit, Delft, The Netherlands、
9. Universidad de Cadiz, Spain、
10. Jozef Stefan Institute, Slovenia、
11. University of S&t Krakow, Poland、

更に、共同プロジェクトとして

JRA1:3D imaging of nanoclusters (Paul Midgley, Cambridge, UK)

JRA2: Electronic structure mapping (Christian Colliex, Paris, France)

JRA3: Mapping (nano)fields (Hannes Lichte, Dresden, Germany)

JRA4: Detectors (Angus Kirkland, Oxford, UK)

JRA5: Lab in the microscope (Henny Zandbergen, Delft, The Netherlands)

の5テーマを推進するとしている。

5.4 装置の共用と支援事業

ESTEEM では装置を共用（共有）することによって研究成果を挙げようとしているが、我が国では平成14年から18年にかけて、「ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」が文部科学省によって実施され、その重要な柱の一つが「超高压電子顕微鏡」であった。ここではNIMSの他、東北大学、大阪大学、九州大学が連合して、超高压電子顕微鏡を中心とする電顕支援事業を展開した。

平成19年度から新たに、ナノテクノロジーネットワーク事業（ナノネット）が開始された。ここでは13の支援グループ（計21機関）が連合して、総合的なナノテクノロジー支援を行なうことになっている。この中で、超高压電子顕微鏡を始めとする、先端電子顕微鏡による解析支援を予定しているのは、2（東北大）、3（NIMS他）、5（東大）、6（東工大）、8（分子研、名大他）、9（京大他）、10（阪大）、13（九大他）である。

表1 ナノテクノロジーネットワークに参加する13の支援グループ
電子顕微鏡による解析支援を含む機関を赤い文字で示している。

1	北海道大学、千歳科学技術大学
2	東北大学
3	物質・材料研究機構、東洋大学
4	産業技術総合研究所
5	東京大学
6	東京工業大学
7	早稲田大学
8	分子科学研究所、名古屋大学、名古屋工業大学、豊田工業大学
9	京都大学、奈良先端科学技術大学院大学、北陸先端科学技術大学院大学
10	大阪大学
11	日本原子力開発機構、物質・材料研究機構（播磨）、立命館大学
12	広島大学、山口大学
13	九州大学、九州シンクロトロン研究センター、北九州産業学術推進機構、佐賀大学

アジア地区では、現在のところ国を越えた協力プロジェクトはないが、中国の国立科学
院物理学研究所、清華大学（共に北京）、KBSI（韓国）を中心に電子顕微鏡のレベル向上
は著しいものがある。2008年には韓国の済州島にて、アジア太平洋地区国際顕微鏡会
議（APEM）の開催が予定されており、こうした機会に、アジア地区の連携が深まること
を期待したい。

5.5 将来展望

TEMの分解能向上は、60年代以降主に高電圧化（短波長化）を中心に、即ち超高压
電顕により牽引されて来た。また原子像の観察原理は、Scherzerによる「位相物体の可視
化」原理、即ち「球面収差」と「デフォーカス」を巧妙に組み合わせて、原子を黒点とし
て結像させるものであった。ただし、超高压電顕には「高いコスト」、「広い設置面積」、「試
料損傷」、「漏洩X線」等の問題が常に伴っていた。またScherzer法による原子像観察も、
厚い試料でのコントラスト逆転やフォーカスによるコントラストの複雑な変動と行った問
題が常に伴っていた。こうした問題に光を投げかけたのが、(1)Rose-Haiderらによる「収
差補正技術」と、(2)Howie-Pennycookらによる「STEMによる原子像観察」であった
と言えよう。収差補正にしてもSTEMにしても、日本ではあまり注目されず、前者はドイ
ツ、後者は英国で、長い間コツコツと積み上げられて来たものが、90年代後半から一気
に表舞台で開花したものである。こうした状況を直視するならば、電子顕微鏡分野におけ
る長年の「日本の一人勝ち状態」に暗雲が漂い始めたことは疑いもない。しかしながら我
が国でもCRESTや文部科学省プロジェクト等により様々の、開発研究が進行しており、早
急にこの分野の主導権を奪回することを期待したい。

材料の分野で、電子顕微鏡に大きな影響を与えたのは、(1)80年代半ばの酸化物超伝
導体（いわゆる強相関電子系材料）と、90年代前半のカーボンナノチューブの発見であ
ろう。酸化物超伝導体分野では、当初は新規に発見された物質の構造と組成の同定が主で
あったため、電子顕微鏡の手法としては伝統的な制限視野回折法や高分解能TEM法が主流
であった。しかしながら、この分野が「強相関電子系」として広がりを持つとともに、電
荷や軌道状態、スピン（磁区）構造等の「電子・スピン」構造を観ることに重要性が急速
に高まった。またこの分野では興味ある物性が極低温で発現することも多いため、極低温
での観察の要求も高まって来た。こうした状況を背景にNIMS（並木）では極低温ローレ
ンツ電顕を開発して、先端磁性材料の解析に供して来たが、その最大の問題点は原子レベ
ル分解能の欠如である。従来の電子レンズの設計原理では、高分解能を得るためには試料
をポールピースの最大磁場位置（2・3テスラ）におく必要があった。ローレンツ電顕では
試料を磁場から隔離する必要があるため、現在の設計原理では必然的に原子レベル分解能
は期待出来ないことになる。今後、収差補正技術やレンズ設計技術の飛躍的な進歩によっ
て、原子レベル分解能を持つ、ローレンツ電顕が実現することを大いに期待したい。

一方、ナノチューブやフラーレンのTEM観察では、電子線照射による構造損傷が大きな

問題となっている。これに対しては、加速電圧 60 kV 以下での高分解能化が、問題克服の鍵とされ、ここでも収差補正の適用が注目されている。

参考資料

- (1) Proceedings of the 16th International Microscopy Congress (IMC16),
3-8 September, 2006 (Sapporo), vol.1 (Biological & Medical Science), Vol.2
(Instrumentation),
Vol.3 (Materials Science)
- (2) 日本顕微鏡学会第 61 回学術講演会発表要旨集 (2005 年 6 月、つくば国際会議場)
及び同 63 回学術講演会発表要旨集 (2007 年 5 月、新潟コンベンションセンター)
- (3) 電子顕微鏡研究開発・利用推進検討会 報告書 (平成 18 年 5 月)
- (4) 文部科学省リーディングプロジェクト (平成 18 年度) について：
http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/18/08/06081005.htm
- (5) EU の ESTEEM プロジェクトについて：<http://esteem.ua.ac.be/>
- (6) 米国の TEAM プロジェクトについて：<http://ncem.lbl.gov/team3.htm>
- (7) ナノテクノロジーネットワークについて：<http://www.nanonet.go.jp/japanese/>

6. 強磁場固体高分解能NMR計測技術の動向

Current status and future trend of high field solid state high resolution NMR technology

強磁場NMRグループリーダー

清水禎

6.1 現状分析

近年わが国では、ライフサイエンスの分野において「タンパク3000プロジェクト」のような大型プロジェクトが実施されるなど、強磁場NMR（核磁気共鳴）の重要性が高まり、800MHz（メガヘルツ）以上の高感度・高分解能NMRの導入・利用が急速に進んできた。現在の高分解能測定用の最高磁場マグネットは、950MHzである。ライフサイエンス関連分野において強磁場NMRが急速に普及した最大の理由は、構造解析における感度・分解能の向上である。例えば、強磁場化によって構造異性体の識別能が高まり、その結果、新薬製造過程においては毒性不純物の検知能が高まって医薬品の安全性を大幅に引き上げている。初期の普及型NMR製品は60MHzであったが、現在、ライフサイエンスの研究施設は例外なく300 - 500MHzのNMR装置を保有しており、600MHz以上の装置についても普及し始めている。

他方、物質・材料の研究開発に用いられる固体NMRはタンパク質研究と比較すると、物質・材料の研究開発へのNMR利用の普及が遅れており、特に国内における合成を専門とする研究者の間ではこの傾向が顕著である。しかしながら、強磁場NMRは物質・材料の研究開発の分野においてこそ大きな利用の拡大が見込まれる。特に期待が持たれている分野のひとつは無機系材料の分野である。無機材料にはゼオライトなどの熱触媒、酸化チタンなどの光触媒、電池材料、などのように環境および省エネルギーにおいて重要な役割を持つ材料が多い。NMRはナノスケール領域やアモルファス状態についてもその構造解析が可能である上に、元素識別能も優れているにも拘わらず、これまで無機材料の構造解析にあまり用いられてこなかった。その理由は、無機材料における主要元素（Li, B, C, N, O, Na, Al, Si, P, Sなど）の多くはスピンIが1/2より大きい四極子核（ ${}^7\text{Li}$, ${}^{11}\text{B}$, ${}^{17}\text{O}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{27}\text{Al}$, ${}^{33}\text{S}$ など）であることが原因で線幅が広く、無機材料の高分解能構造解析を原理的に難しくしていた。この四極子核特有のNMR共鳴線の広がり、NMRの磁場強度を増大させることにより大部分解消することができる。

技術開発の期待されている分野は多岐にわたるが、その一方で大きな問題は、物質・材料の研究開発用の強磁場固体NMR装置を持つ共同利用施設が、大学・研究機関・産業界にとって十分に利用しやすい体制を整備できていないことではないかと考えられる[1]。放射光施設（SPring-8や高エネルギー加速器研究機構）や中性子線施設など、従来から1機関での保有が難しかったものについては、最初から共同利用を前提に設備・人員や法の整備がなされている。それに対し電子顕微鏡と核磁気共鳴（NMR）装置など従来は1機

関での保有・維持が何とか可能であったものについては、現在では状況が変わって単独での保有・維持管理が難しくなっているにもかかわらず設備の共同利用を前提とした予算・法律[2]・人員の集約といったものが未整備であるからである。

6.2 計測技術の概要

NMR（核磁気共鳴）とは、磁場中で原子核が電波を共鳴吸収・放出する現象であり、現存の磁場中においては、全ての観測可能な原子核は、いわゆるラジオ波（数～数百MHz）の領域の電波を共鳴吸収する。このように、NMRの共鳴周波数がラジオ波領域であるために、NMRの測定にはコイルが用いられる。このコイルを磁場の大きさと測定対象の核により決められる周波数に同調させ、試料がラジオ波を吸収・放出する様子を観測する。このような一般的なNMR測定手法は、1946年に米国において、E.M. Purcell, F. Blochらによって開発され、二人には1952年に**ノーベル物理学賞が与えられた**。その後、同じ核でも核の周りの電子分布・状態によりNMR周波数が若干違うこと（化学シフト：1951年）が見出され、急速に、NMRが化学の分野で広く用いられるようになった。その後、R.R. Ernstらによりパルス・フーリエ変換NMR法が開発されるとともに、二次元NMR法などの構造解析手法が開発され、1991年にスイスETHのR.R. Ernstが**ノーベル化学賞を受賞した**。また、2002年には、溶液内の生体高分子の三次元精密構造を決定するための一連のNMR解析手法を開発したETHのK. Wüthrichが**ノーベル化学賞を受賞した**。さらに、2003年には、米国イリノイ大学のP.C. Lauterberと英国ノッティンガム大学のP. Mansfieldが、今日、がんや脳疾患など、病気の診断に欠かせない磁気共鳴断層撮影（MRI）装置の開発で、**ノーベル医学生理学賞を受賞した**ことは記憶に新しい[1]。

NMR装置は、大きく分類すると、a)静磁場発生装置、b)分光計、c)プローブ、の3つの部分に分けることができる。NMR計測技術はこれら3つの技術ならびに、d)NMR利用技術、の4つの技術で構成されると言える[1]。

a) 静磁場発生装置（NMR用マグネット）

NMRには、安定して均一な静磁場が必要である。磁場強度が強いほど、得られる情報の量と精度が上がるため、絶え間ない静磁場強度を向上させるための技術開発が行われてきた。その一方でNMR技術に要請される静磁場の要件として、磁場強度だけではなく、均一性、および長期間の安定性が重要である。そのために、現代ではNMR用の静磁場発生装置は、超伝導マグネットが専ら使用される。強磁場化の鍵を握るのは超伝導線材である。溶液NMR用にも使用可能なNMRマグネットとして数年前までは930MHz（（独）物質・材料研究機構と（株）神戸製鋼所の共同開発）が最高磁場であったが、現在ではOxford社とBruker社がそれぞれ開発した950MHz NMR用マグネットが最高磁場とされており、いずれも金属超伝導線材が用いられている（図1）。



図1 最高磁場クラスのNMRマグネット 左：930MHz NMR（NIMSと神戸製鋼所）中：Oxford社の950MHz NMRマグネット、右：Bruker Biospin社の950MHz NMRマグネット

その一方我が国においては、JSTのプロジェクトにより、酸化物超伝導体を用いた1.05GHz NMRマグネットの開発を目指したプロジェクトが今年度より始められており[3]、また1.3GHz NMRの開発の必要性が米国によって強く訴えられている[4]。

他方、40T級ハイブリッド磁石によって無機固体材料をはじめとする先進有機・無機固体材料のNMRという新しい構造解析分野が実現しようとしている。ハイブリッドマグネット（図2）は、その磁場の質を溶液NMRが可能なまでに上げることは難しいと考えられるが、元素の90%を占める四極子核を含む物質・材料の構造解析への期待は大きい。

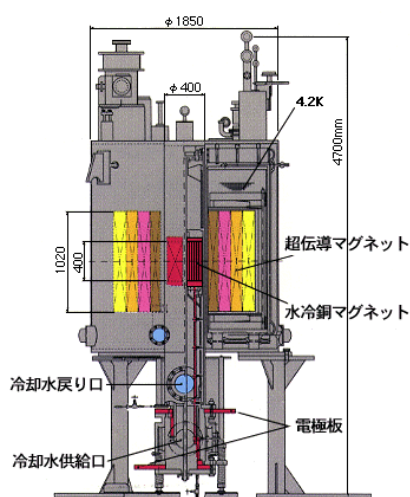


図2 NIMSのハイブリッドマグネット

b)分光計 (図 3)

分光計の主な機能は、試料に印可するRFパルスを制御し、プローブで発生するNMR信号を検出することである。プローブで検出されるNMR信号は熱雑音レベルの微弱信号であるため、検出感度を保つための工夫が施されている。また、近年発達したタンパクNMR法は、複雑なRFパルス制御技術の上に構築されている。

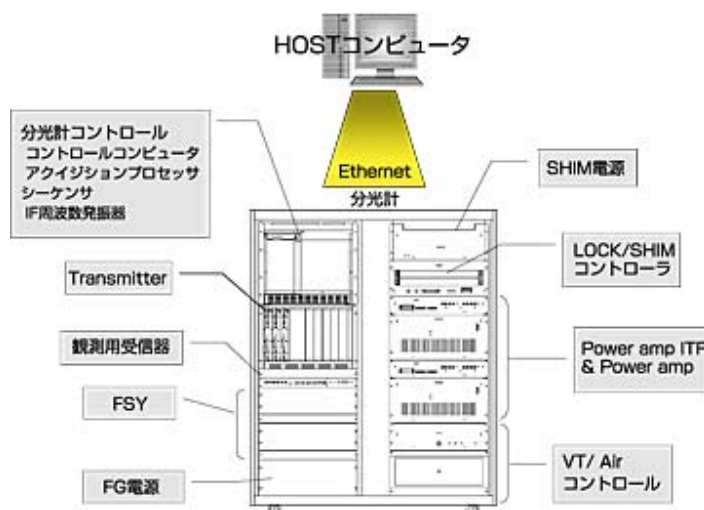


図 3 分光計

c)プローブ (図 4)

プローブは、試料環境の制御、RFパルスの印可とNMR信号の検出、さらに、高速試料回転のような外部摂動を加えることができるように設計された部位である。NMRプローブは、限られた空間領域の強い静止磁場中に置かれるという制約がある。この厳しい制約の中で、様々な機能と性能が要請される。なお、近年のマイクロプローブの開発は注目に値する[1]。



図 4 固体高分解能NMRプローブ

d) NMR 利用技術

NMR 利用技術は、大きく分類すると、i) 試料調製方法、ii) 外部摂動のコントロール方法、iii) データ解析手法の 3 つの部分に分けることができる。これらの要素を如何に組み合わせるかで特定の応用目的を達成するかが、NMR 利用技術である。

i) 試料調製方法

NMR による解析で大きな成果を挙げるには、試料調製方法が大変重要な役割を果たす。例えば、タンパクの構造解析手法が成功した背景には、 ^{13}C 、 ^{15}N のフルラベルサンプルをローコストで大量生産するための試料調製技術の確立が必須要件であった

ii) 外部摂動のコントロール方法

現代の NMR 技術の核心部分は、RF パルスをコントロールすることで、相互作用を選択的に取り出したり、各種相互作用を相関させたりすることで、試料から非常に豊富な情報を取り出しうることにある。この手順のことをパルスシーケンスと呼んでいる。近年、強磁場下での高速 MAS に適したパルスシーケンスの開発が進んでいる。その結果、これまでほとんど利用できなかった四極子核や ^1H 核から豊富な情報が取り出せるようになってきた。

iii) データ解析手法

データ解析手法は、トータル解析戦略の成果を抽出する部分である。NMR 装置によって取り出された試料の情報を如何に解析、整理し、当初の目的を果たしたかが問われる。データ処理アルゴリズムの考案、データベース構築と利用技術が必要とされる。

6.3 NMR の過去の主な成果 [5]

これまでに

- 「移植臓器の再生能力評価と保管条件」の確立、
- 「極限強度材料」「リチウム二次電池材料」「石油精製用触媒材料」「炭酸ガス吸着分離材料」
- 「超伝導材料」「パソコン・携帯電話用燃料電池」などの開発、
- 「次世代コークス炉の開発」に必要な石炭の評価、に貢献してきた。

例として炭酸ガス吸着分離材開発への貢献例を示す。

火力発電においては石油や石炭の燃焼により大量の炭酸ガスが発生する。炭酸ガスは地球の温暖化の原因となることから、火力発電等の大規模産業において、発生した炭酸ガスの吸着・分離を行うことが重要である。

人工ゼオライトのひとつである X 型ゼオライトは炭酸ガスの吸着剤として優れているが、その吸着剤は長時間の繰り返し使用等により、性能が劣化することが知られている。 ^{29}Si i-NMR の測定により、X 型ゼオライトが使用時間と共に分解・劣化していることが明らかになったが、劣化をなるべく起こさず、なおかつ炭酸ガスの除去機能を十分に発揮する条件を調べるのに ^{29}Si i-NMR の測定が利用された。

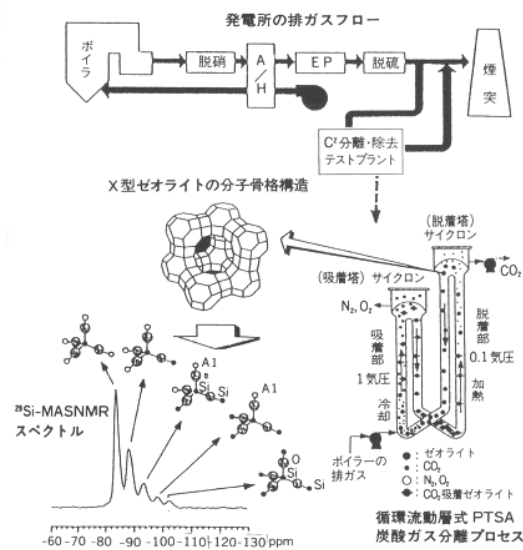


図5 発電所における X 型ゼオライトによる炭酸ガス除去と、X 型ゼオライトの劣化状況の確認に用いられる NMR 信号 (図左下)

6.4 世界における研究動向

無機材料における主要元素 (Li, B, C, N, O, Na, Al, Si, P, S など) の多くはスピニング I が 1/2 より大きい四極子核 (${}^7\text{Li}$, ${}^{11}\text{B}$, ${}^{17}\text{O}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{27}\text{Al}$, ${}^{33}\text{S}$ など) であることが、無機材料の高分解能構造解析を原理的に難しくしていた。この四極子核特有の NMR 共鳴線の広がり、NMR の磁場強度を増大させることにより大部分解消することが理解されていたが⁴⁾、NMR における最高磁場の実験は米国で 40 T (テスラ) ハイブリッドマグネットを用いて行なわれている [6] (図 6)。

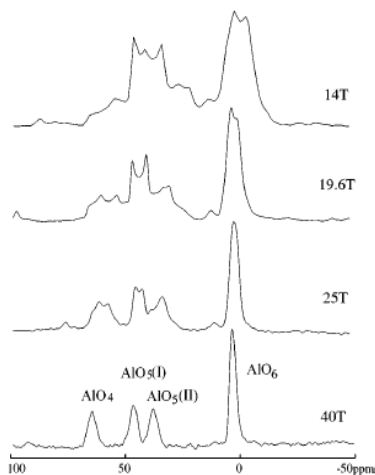


図6 ハイブリッドマグネットを用いて測定したアルミノホウ酸塩ガラスの ${}^{27}\text{Al}$ MAS NMR スペクトル [6]。40 T (1.7 GHz 相当) まで磁場が向上すると、分解能が急速に向上し、この物質中のアルミニウムに 4 種類のサイトが存在することがわかる。

また、1995 年になって開発された MQMAS 法は、低磁場でも分解能の向上する画期的な方法であり、汎用的な固体高分解能測定法としてさかんに利用されはじめているが、MQMAS 法の発見は、米国のグループによってなされている[7]。

有機系材料の分野においても NMR 研究者人口の多い米国を中心に、多くの測定・解析法が開発されており、その普及度も高い。

米国では強磁場 NMR による材料解析は、材料研究者に広く普及しつつある。触媒、粘土系化合物、ガラス、鉱物等々の論文誌に強磁場 NMR 法は当たり前のように登場し、MQMAS 法と組み合わせて、実用材料での化学構造解析が展開されている。

共同利用施設についていえば、米国の EMSL は、十数台の NMR 装置を保有し、900 MHz をはじめとして 700 MHz 以上の NMR 装置だけでも 3 台保有している。開放された装置を利用するユーザーのために、装置の使い方やいくつかの実験の相談に乗る専任の研究者・技術者が 4 - 5 名いることもあり、一般ユーザーに開放しているマシンタイムは 50 % 程度である。採択されたプロポーザルは、共著で論文を書くことが基本的に義務つけられるが、この場合無料である。そのため、日本の企業からも米国の EMSL の利用に訪れている。常勤の支援研究・技術者がいるうえにハードウェア専門の支援者もいるために、ユーザーは自分の試料のみを持参して、実験に集中することが可能であり、オープンユースとして非常に洗練されている[1]。

ヨーロッパにおいては、施設・設備、共同利用のいずれにおいても米国を下回っている感があるが、人材育成を含め、トータルとして我が国を上回っている。その理由のひとつは、産学官の連携が我が国よりも進んでいることにあると考えられる[8]。

6.5 国内および NIMS における研究動向

固体高分解能 NMR の分野において、マイクロプローブ開発、パルスシーケンスなどの測定法開発、低磁場 NMR 技術など、多くの重要な要素技術は、日本においても各所で活発におこなわれている。しかしながら、強磁場を利用した高分解能固体 NMR の国内の研究は、殆ど全て NIMS との関連において行われており、その殆どが昨年度終了した「新機能材料開発に資する強磁場固体 NMR」プロジェクトに関連した成果であると言って過言ではない。

ハイブリッド NMR もいくつかの成果を挙げているが、930 MHz NMR だけでも、主な成果には下記のようなものがある。

- ・スラグの多核固体 NMR による 3 次元構造解析
- ・固体 NMR によるメソポーラス BCN 及び BN の精密構造解析
- ・ポーラス・アルミナの構造解析
- ・Poly(ethylene-ran-methacrylic acid) アイオノマーの構造解析

ここでは例として、固体 NMR によるメソポーラスな BCN 及び BN の精密構造解析の例を示

す(図7)[9]。

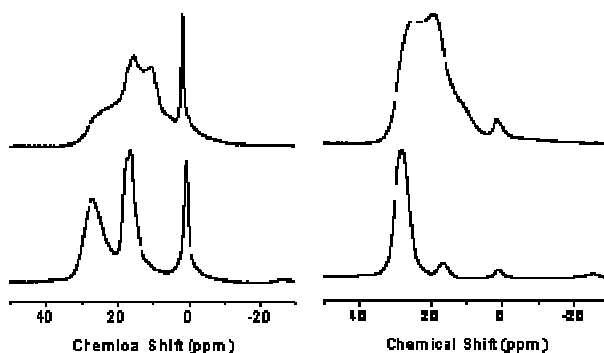


図7 メソポーラス BCN (左側)とメソポーラス BN (右側)の ^{11}B MAS NMR スペクトルの磁場変化。上が11.7テスラで下が21.8テスラ。21.8テスラになると、分解能が劇的に向上することがわかる。

6.6 NMRの将来展望

強磁場固体高分解能NMRが材料開発に今後も貢献すると考えられる分野に「ナノコンポジット複合材料」「燃料電池(図8)」「触媒材料」「高強度材料」「材料のMRI」などがある[1]。

燃料電池の中でも比較的小型の用途に期待されているものとして、フッ素樹脂系アイオノマー等を利用した高分子型燃料電池がよく知られている。フッ素樹脂の構造を解析する上では、 ^{19}F -NMRを適用するのが最も良い。これまで固体 ^{19}F -NMR測定は、双極子間の相互作用が大きく、分解能には限界があったが、強磁場化が実現して強磁場と高速MASを併用すれば、高感度化により微量成分である末端基や異種結合の検出が可能となる。これは、極めて有用な知見となる。また、高分子型燃料電池よりは高温での利用可能な燃料電池として酸化物型燃料電池が知られている。比較的低温で動作する固体電解質型燃料電池用材料として、酸化物型プロトン伝導体が注目されている。NMRを用いて水素由来欠陥が直接観測、定量できるが、強磁場化により、Ti, Zrなど低感度核の測定が行えれば、さまざまな複酸化物中のプロトン由来欠陥の直接観察が可能となり、この種の材料の理解が飛躍的に進むことが期待できる。

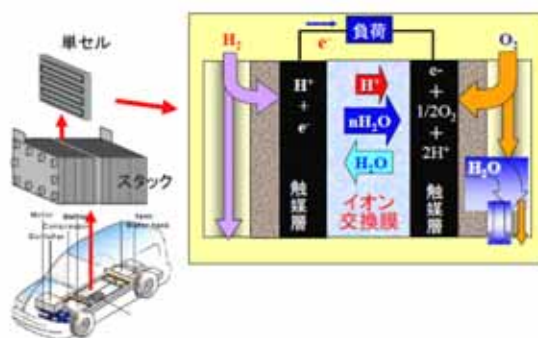


図8 車載用燃料電池システム概要

6.7 まとめ

我が国における強磁場固体高分解能NMRを利用した研究は、質・量ともに欧米に対し、非常に遅れをとってきた。この格差は、強磁場NMR用マグネットの開発および、「新機能材料開発に資する強磁場固体NMR」プロジェクトにより、いくらか縮められた感もあるが、1.05GHz NMRプロジェクト、産学官連携、共同利用、の今後の成功が極めて重要である。

特に我が国においては共同利用施設およびそこにおける人的サポート体制が欧米（特に米国）に比べて貧弱であり[1,8]、この克服が今後の強磁場固体高分解能NMRを利用した材料の研究開発の持続可能な安定的発展に必要であると考えられる。現実的にそのような機能を担うことのできる機関はNIMSしかなく、NIMSの果たすべき役割と責任は大きい。

参考文献

- [1] 「超強磁場 NMR の開発と利用に関する調査報告」、(独)物質・材料研究機構委託調査, 2004.
- [2] Spring 8の場合、「特定放射光施設の共用の促進に関する法律」がある（平成18年7月1日に「特定先端大型研究施設の共用の促進に関する法律」に改称）。
- [3] 超1GHzNMR システムの開発、<http://www.jst.go.jp/pr/info/info329/besshi1.html>
- [4] Committee on Opportunities in High Magnetic Field Science, “Opportunities in High Magnetic Field Science”, the National Academies Press, Washington, D.C., 2005.
- [5] 「革新的な実用材料の開発に決定的な貢献をしたNMRの実績に関する調査報告」、文部科学省科学技術振興調整費, 2007
- [6] Z. Gan, P. Gor'kov, T.A. Cross, A. Samoson, and D. Massiot, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 5634 (2002).
- [7] L. Frydman and J.S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5367 (1995).
- [8] 「アメリカ合衆国およびヨーロッパにおける強磁場NMR施設の共同利用に関する調査報告」、文部科学省科学技術振興調整費, 2007
- [9] M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, A. Vinu, K. Ariga, and K. Takegoshi, *Chem. Lett.*, 35, 986 (2006).

A . 参考資料

A 1 米国における主な調査報告

1) 国立磁気共鳴共同体 (図 9 左)

Committee for High Magnetic Field NMR: A New Millennium Resonance, “ National Magnetic Resonance Collaboratorium ”, 1998. レターサイズ 4 4 ページ

NMR装置はゲノム科学、新物質科学、遺伝子科学、神経科学の4つの分野で常に高分解能化と高感度化が要求され、NMR磁石の強磁場化(高周波数化)が必要とされている。その結果、高額化が急速にすすみ、1研究室または1研究機関での強磁場NMRの整備が不可能になりつつある。そこで放射光施設をモデルとした仮想的なひとつの研究機関としての国立磁気共鳴共同体の設立が提唱された。

2) 強磁場NMR:基本的研究 (図 9 中)

Committee for High Magnetic Field NMR: A New Millennium Resonance, “ High Field NMR: A Baseline Study ”, 2000. レターサイズ 7 2 ページ

1) の追加調査。

3) 強磁場科学のもたらす機会 (図 9 右) [4]

Committee on Opportunities in High Magnetic Field Science, “ Opportunities in High Magnetic Field Science ”, the National Academies Press, Washington, D.C., 2005. B 5 版 1 7 2 ページ

磁場により与えられる、科学的な成果およびその実現に必要な基盤設備を見極めることに焦点を絞った調査。特にNMRについては、大きく取り上げ以下の様に述べている。(1) 30テスラ(1 . 3 GHz)以上の安定した均一磁場を有するNMR分光器が今後利用できるようになるとしたら、生物学および生物学以外のユーザー双方へ相当な影響がある。(2) 溶液NMRにより構造決定されるタンパク質の大きさは、感度および分解能の増強により、たぶん2~5倍になるであろう。(3) 無機材料の固体NMRは、四極子の二次効果の減少により劇的に向上するため、NMR用の30~50テスラの磁石の価値があると考えられる。

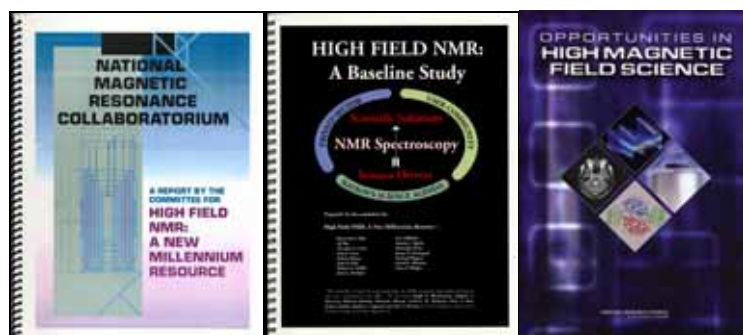


図 9 米国における主な調査報告書 (左から 1) , 2) , 3))

A 2 国内の主な調査報告

1) 「NMR / MRI 技術の開発について」

(社)未踏科学技術協会(2001年3月)計42ページ

ライフサイエンス領域における超伝導応用についておこなわれた調査

2) 「超強磁場固体NMRの開発と利用に関する調査報告」[1]

(独)物質・材料研究機構委託調査(2004年3月) A4版120ページ

実用材料の開発に必要な固体NMRの開発と利用に焦点をしばっておこなった調査。振興調整費プロジェクト「新機能材料開発に資する強磁場固体NMR」(平成16年度~18年度)の呼び水となった。

3) 「革新的な実用材料の開発に決定的な貢献をしたNMRの実績に関する調査報告」[5]

文部科学省科学技術振興調整費(2007年3月) A4版46ページ

振興調整費プロジェクト「新機能材料開発に資する強磁場固体NMR」によりおこなった材料開発分野におけるNMRの実績調査。

4) 「アメリカ合衆国およびヨーロッパにおける強磁場NMR施設の共同利用に関する調査報告」[8]

文部科学省科学技術振興調整費(2007年3月) A4版52ページ

振興調整費プロジェクト「新機能材料開発に資する強磁場固体NMR」によりおこなった欧米における共同利用の現状についての調査。



図10 国内の主な調査報告書(左から1)、2)、3)、4))

表1 世界の主なNMR施設

	EMSL	NHMFL	FBML	Pavillion	NIMS	RIKEN	分子研
国	米国	米国	米国	オランダ	日本	日本	日本
所在地	ワシントン州	フロリダ州	マサチューセッツ州	ナイメヘン	つくば	横浜	岡崎
予算	DOE	NSF	NIH	オランダ政府(一部EU)	文科省	文科省	文科省
内容	市販装置の共同利用	開発と共同利用	生物物理化学のための共同利用	共同利用と開発(開発部署は別組織)	研究開発と共同利用	研究	共同利用
使用台数	13	17	11	8	6	47	2
ハイブリッド		1(固) (4.5T)		建設中	開発中		
水冷銅		1(固液) (2.5T)		1(固) (3.0T)			
930MHz					1(固)		
920					1(液)		1(液固)
900	1(液固)	1(固液イ)	建設中			3(液)	
833		1(固)					
800	1(液固)			1(固)		13(液)	
750	1(液固)	1(液イ)	2(液)				
720		1(液)					
700			1(液)			6(液) 1(固)	
600	1(液) 1(液固)	2(液) 1(固イ)	2(液)	2(固)		18(液)	
500	2(液) 1(固) 1(イ)	2(液)	2(液)		2(固)	2(液) 1(イ)	1(液)
470		1(イ)					
400	1(液固)	1(液) 1(固)		2(固)	1(固)	1(固)	
380			1(液)				
360			1(液)				
317			1(液)				
300	1(液) 1(固) 1(放射性)	1(固)		1(固)		1(液)	
270					1(固)	1(液)	
200		1(イ)	1(液)				
180				1(顕微鏡)			
125		1(イ)					

注)イはイメージング

2007年度版 物質材料研究のための先端ナノ計測技術の動向

Current Status and Future Trend of Advanced Nano Characterization Technology

発行日：2007年7月31日

発行人：独立行政法人 物質・材料研究機構 ナノ計測センター

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2741 FAX: 029-859-2801

E-mail: ancc@nims.go.jp URL: <http://www.nims.go.jp/ancc/>

©2007 National Institute for Materials Science Printed in Japan

