

# 先端ナノ計測プラットフォーム拠点 (東京大学)

熊本明仁<sup>1)</sup> 松畑洋文<sup>2)</sup> 柴田直哉<sup>3)</sup> 幾原雄一<sup>3)</sup>

## 1. はじめに

東京大学微細構造解析プラットフォームは、大学院工学系総合研究機構内に設置されているナノ工学研究センターと先端ナノ計測センターによって運営されている。組織内の共用施設は、TEM/STEM 群(12台), SEM 群(4台), 試料作製装置群(19台), X線回折施設群(8台), SIMS(1台), XPS(1台), FIB-SEM(2台), AFM(1台), 物性および電気特性計測施設群(5台)に分類され、全部で53台の設備が共用化されている。本組織は、総長を実施機関長として工学系が管

理運営し、無機材料原子構造計測部門、電子状態計測部門、微量元素計測部門、有機材料・バイオ材料計測部門、低炭素材料・デバイス物性構造計測部門の5部門から構成されている。図1に本組織図を示す。これより、本プラットフォーム事業は、工学系のみならず、理学系、医学系、農学系が横断的に連携し取り組んでいることが分かる。機構内共用設備53台のうち、本事業で運営し提供している装置は35台であるが、カメラ製のNanoSIMS(SIMS), アルバック・ファイ製のVersaProbe(XPS), 日本電子製のJEM-2800(TEM/STEM), リガク製のSmartLab(X線回折装置), 日本電子製のJEM-ARM200F Cold dual SDD(STEM)等の装置は利

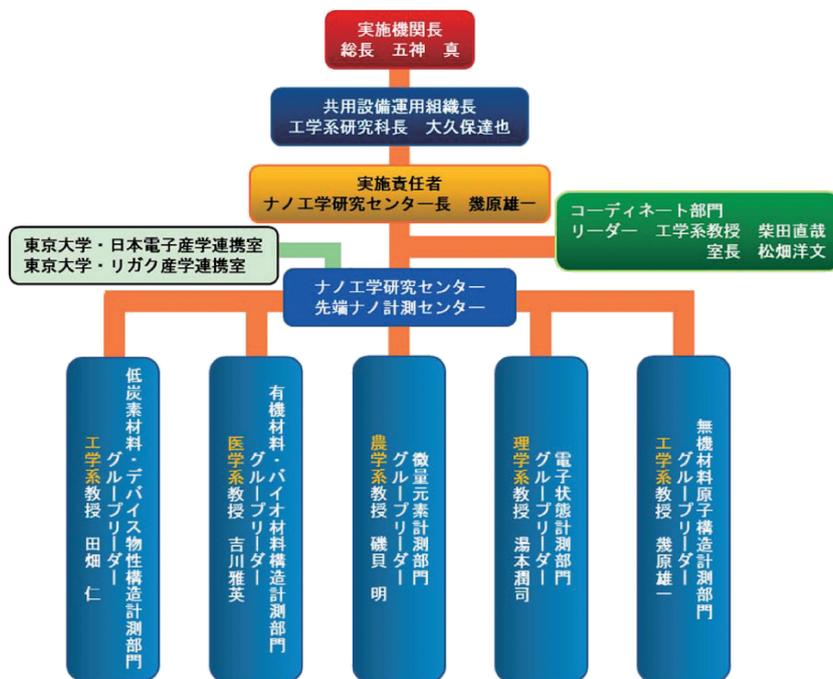


図1 東京大学微細構造解析プラットフォームの組織図。(オンラインカラー)

\* 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構; 1)卓越研究員 2)コーディネーター室長 3)教授(〒113-8656 東京都文京区弥生 2-11-16) Advanced Characterization Nanotechnology Platform, the University of Tokyo; Akihito Kumamoto, Hirofumi Matsuhata, Naoya Shibata and Yuichi Ikuhara (Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: aberration corrector, scanning transmission electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy, nanoparticle, metal/ceramics heterointerface, inorganic/organic hybrid.

2019年8月8日受理[doi:10.2320/materia.58.727]

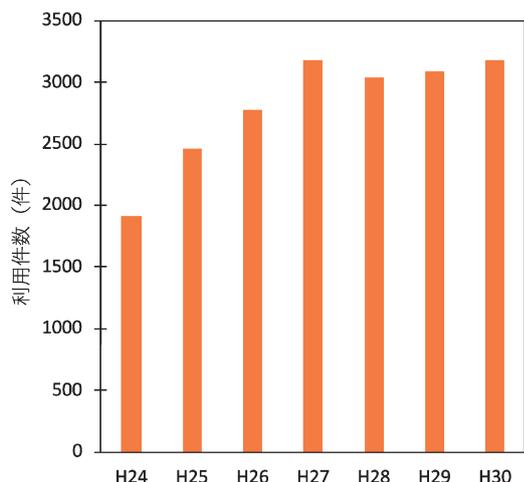


図2 総合研究機構共用設備における利用件数の年度ごとの推移。(オンラインカラー)

用者が多く、稼働率が100%に近い状態である。これら一連の装置は、東京大学、他大学、公的研究機関、大企業、中小企業の研究機関等からの数多くのユーザーが利用している。図2は、共用設備の利用件数を年度ごとに示したグラフであり、年々増加傾向にあることがわかる。2015年度以降は、初年度に比べると増加の割合に変化がみられるが、これは事業活動が国内で浸透し利用者数が飽和に近づいていることによるものと見ている。また当機構内には、日本電子、リガクなど装置メーカーとの産学連携研究を推進するための産学連携室を設置し、共同研究の推進や装置の保守管理・利用技術に関する業務の推進、さらにはセミナー等による情報交換の場を設けている。電子顕微鏡に関しては、2005年6月より東京大学・日本電子産学連携室が設置されており、本プラットフォーム事業の技術の向上面で一翼を担っている。本稿では、このように整備された高性能なTEM/STEMの共用設備を通じて、最近実施された原子分解能構造解析について紹介する。

## 2. 原子分解能STEM共用設備の概要

本機構で共用設備として運用している原子分解能電子顕微鏡は、収差補正機を搭載したSTEM専用機が三台、TEM専用機が一台稼働している。STEMはTEMに比べて像解析や局所元素分析で優位性があることから<sup>(1)(2)</sup>、幅広い用途でかつより多くの利用希望者を受け入れるために三台稼働している。これらの装置では、原子番号Zのおよそ二乗に比例した像コントラストを得るHAADF(High-angle annular dark-field, 高角散乱環状暗視野)法、軽元素原子の可視化に有効なABF(Annular bright field, 環状明視野)法を用いることができ、さらにEELS(Electron energy loss spectroscopy, 電子エネルギー損失分光法)やEDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy, エネルギー分散型X線分光法)を併用した計測も可能である。特にEDSの検出器として検出

面積100 mm<sup>2</sup>の高感度SDD(Silicon drift detector, シリコンドリフト検出器)を搭載しており、高分解能・高効率な分析を行っている。一方、収差補正TEMは、HRTEM(High resolution transmission electron microscopy, 高分解能透過型電子顕微鏡法)による原子分解能観察が実施でき、広範な視野を瞬時に捉える特徴を活かして、その場観察の用途に利用できる。また、電子線照射に敏感な有機分子や有機・無機複合材料界面の非周期構造の解析にも活用されている。本稿ではまず、STEMとSDDにより特性X線を検出・分析するSTEM-EDSマッピングを例に挙げ、イメージングと組み合わせた原子分解能構造解析への応用、およびHRTEMを用いたセラミックス粒界や有機・無機複合材料の構造解析について述べる。

## 3. 複合金属ナノ粒子触媒の原子分解能構造解析

CVD(Chemical vapor deposition, 化学気相蒸着)法によって、石英ガラス基板上の金属ナノ粒子から、垂直に配向したSWCNT(Single-walled carbon nanotubes, 単層カーボンナノチューブ)を成長させることができる<sup>(3)</sup>。SWCNTは、カイラル指数(n, m)で表現される幾何学構造(カイラリティ)の違いによって電気伝導性が変化することから、SWCNTの構造を制御する一次元結晶成長メカニズムに興味を持たれている。ここでは、SWCNTの触媒に着目し、SWCNTのカイラリティの構造制御が可能な触媒ナノ粒子の開発、SWCNTの構造制御のメカニズムに関する解析例について紹介する。

触媒として、Co-W系の合金ナノ粒子を用いると、合成したSWCNTのうち92%のものがカイラルベクトル(12, 6)を持つように選択成長することが報告されている<sup>(4)</sup>。本報告では、CoとW金属を含む触媒ナノ粒子の構造と形成メカニズムを理解するため、TEM/STEM解析に適したCo-W-C系の触媒ナノ粒子の合成と構造解析を実施した<sup>(5)(6)</sup>。Co-W-C系触媒ナノ粒子は、MEMS加工により作製したSiO<sub>2</sub>支持膜上に作製した。次に、CVD反応によって(12, 6)SWCNTを選択成長させ、同時に進行する触媒の構造変化についても調べた。電子回折により、CVD反応前の触媒はW(タングステン)および炭化物Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>Cの二つの結晶相が存在すること、また、反応の進行とともにbcc(体心立方)構造のWが消失していくことが確認された<sup>(6)</sup>。

図3は、SWCNT合成前の触媒ナノ粒子について、STEM-EDSマッピングで得られたCo(a; ピンク色)、W(b; 黄色)の元素分布を示している。図3(c)は、二つのマップを重ね合わせており、Co粒子が分布する位置には必ずWが存在している。したがって、SWCNT合成前の触媒は、図3(c)中の四角で囲ったI型とII型の二種類のナノ粒子を形成していることが明らかとなった。図4(d)にI型とII型の模式図を示した。電子回折図形に現れた結晶相はWとCo<sub>6</sub>W<sub>6</sub>Cであったことから、I型はWナノ粒子であり、II型はWとCo<sub>6</sub>W<sub>6</sub>Cとが共存するナノ粒子であると考えられ

る。

図4は、SWCNTの高温合成中に生成した炭化物 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ と金属Coのヘテロ界面構造を捉えたナノ粒子である。これより、 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}/\text{Co}$ は $[11\bar{2}0]\text{hcp-Co} // [111]\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ および $[0001]\text{hcp-Co} // [1\bar{1}0]\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ のエピタキシャルな方位関係を形成していることがわかった。図4(b)-(d)の同一ナノ粒子から取得したSTEM-EDSマッピングより、単一ナノ粒子内の元素分布が分かる。図4(e)-(f)のHAADF-STEM像の平均像と $[111]$ 方向から見た $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ のシミュレーション像はよく一致しており、Co-W-C触媒ナノ粒子中には、W-Co超硬合金に含まれ $\eta$ 相としてよく知られた $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$

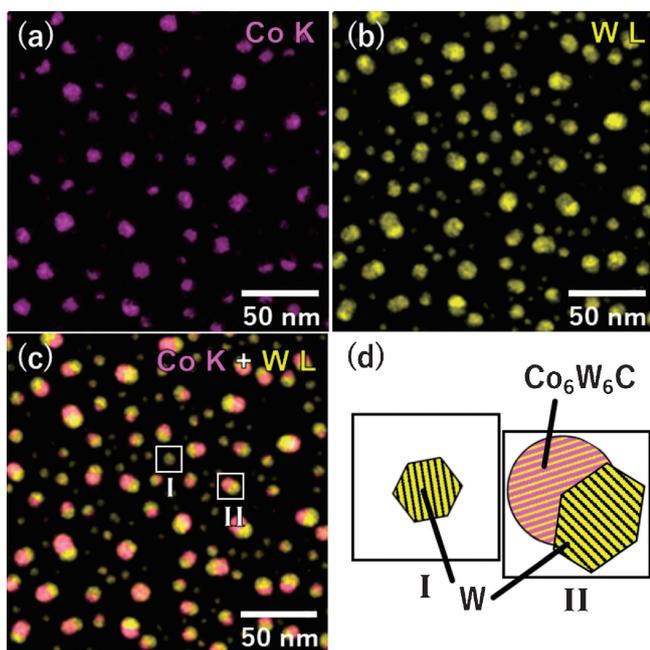


図3 (a) SWCNT成長前のCo-W-C触媒におけるCo元素マップ(ピンク色), (b) W元素マップ(黄色), および(c) aとbの合成像. (d)「W相のみ」からなるI型, および「Wと $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 相が共存」したII型の二つのナノ粒子の模式図.

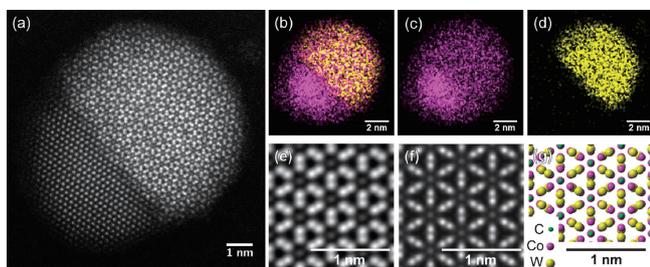


図4 (a) CVD開始から3分後, SWCNT成長開始時のCo-W-C触媒ナノ粒子の原子分解能HAADF-STEM像.  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 相とCo相が格子整合したヘテロ界面を形成している. (b-e) aと同一粒子で実施したCo元素(ピンク色)とW元素(黄色)のSTEM-EDSマップ. (e) HAADF-STEM像の平均像, (f)  $[111]$ 晶帯軸入射の $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 結晶のシミュレーション像および(g)構造モデル.

構造を形成していることが確かめられた。 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 粒子中の析出したCoと母相の $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ との異相界面構造の形成は、特異的なカイラリティを有するSWCNTの核形成の要因と推察され、今度さらなる解析が望まれる。

#### 4. 金属/セラミックスヘテロ界面構造におけるSTEM観察

本節では、パワーモジュール用の絶縁基板における接合メカニズムの研究を紹介する。パワーモジュールは電気自動車のモーター駆動のための電力変換に用いられ、放熱性の高い絶縁基板が組み込まれている。その絶縁基板では、添加元素を含む金属AlとセラミックスAlNを直接接合し、発熱に耐える安定なヘテロ構造を形成している。ヘテロ構造の安定性はこのモジュール材の信頼性と密接に関係しており、接合界面の形成メカニズムの理解が望まれる。実用化されている材料は、接合作業時に添加元素や微量な不純物が含まれている。そこで本研究では、MgやSiが微量添加されているAl合金をAlN上で熔融接合し、Al合金/AlN界面を作製その原子レベルの構造解析を、STEM-EDSマッピング法によって行った<sup>(7)</sup>。

図5はAl合金とAlN結晶との熔融接合界面構造の同時に撮影されたHAADF-STEM像とABF-STEM像である。界面を挟んで下方が $[11\bar{2}0]$ 晶帯軸入射のAlNであり、AlNバルク領域のHAADF-STEM像とABF-STEM像より、コントラストの弱い斑点はN原子カラムに対応しており、図5(b)中の構造モデルのように、上方がAl極性であるとわかる。一方、界面を挟んで上方にはAl合金が存在しているがfcc構造のAl合金は低指数の晶帯軸から外れており、原

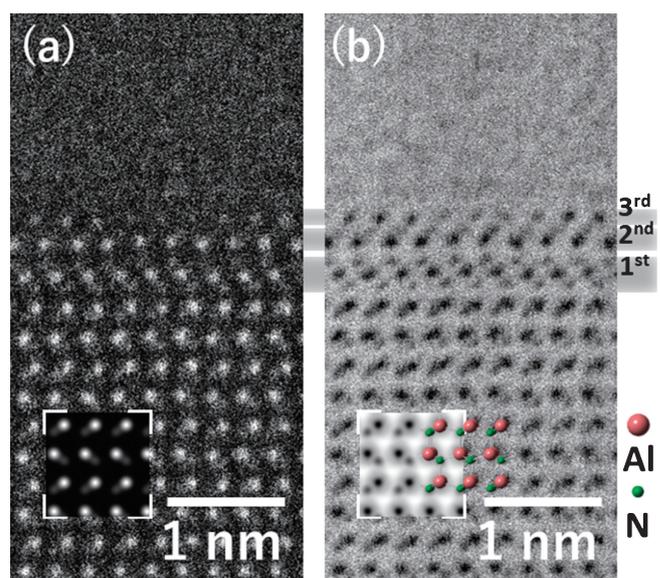


図5 Al合金/AlN単結晶のHAADF-STEM像および、ABF-STEM像. AlN $[11\bar{2}0]$ 軸入射のシミュレーション像をそれぞれ挿入している. AlNの構造モデルはb中に挿入されている.

子カラムが見られない。一方、Al 合金と AlN 単結晶の界面では、AlN バルク結晶とは異なる第一、第二および第三層の遷移構造が認められる。界面構造は STEM 像から金属原子カラムと軽元素の原子カラムの区別はできるが、元素種までは識別が不可能である。

図 6 は原子分解能 STEM-EDS マッピングによる解析結果を示している。マッピングは ABF 像を用いて実施され、像撮影中のドリフト補正や撮影後のスペクトルの重ね合わせにより X 線マップの像強度を向上させた<sup>(7)</sup>。図 6(a)には Al, Si, Mg, N, O の STEM-EDS マップを重ね合わせて表示した。O と Mg は、界面構造第一層で最大強度を示すことがわかった。第一層はバルク結晶構造から推察でき、MgO 岩塩型構造の MgO<sub>6</sub> の八面体に類似していることがわかる。界面第二層については、Al の原子カラムに相当する極大点が金属原子カラム位置に対応するが、軽元素原子カラム位置では、O や N の区別ができていない。この第二層は AlN バルク結晶中の Al-N の極性を反転させた場合のコントラストによく似ている。これら界面構造の検討に対し理論計算を行ったところ、Al 金属は AlN の Al 極性に接合するよりも N 極性に接合した場合の方がエネルギー的に有利であること、MgO<sub>6</sub> が導入されることで AlN の極性反転構造が安定となることが確認された<sup>(7)</sup>。この結果から、熔融接合された Al 金属と AlN セラミックスとの強固な接合では、外来元素種である Mg と O 原子によって、より安定な界面遷移構造をもたらすことが明らかになった。STEM-EDS マッピングは、測定後のデータ解釈が他の分析手法と比較して容易であり、想定していない不純物に対しても解析対象であるこ

とから、材料開発へのフィードバックが迅速に行え、共用設備で解析するユーザーにとっても利用しやすいツールである。

## 5. ジルコニアセラミックス結晶粒界偏析の構造解析

元素分析により明らかにされる界面偏析は、その形成プロセスだけでなく、材料特性そのものにも影響を及ぼす。ここでは、ジルコニアセラミックスの結晶粒界偏析に関する TEM 及び STEM を用いた構造解析を紹介する。ジルコニアセラミックスのうち、Y-TZP (Yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal, イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶)は高強度で強靱なセラミックス材料として産業利用されている。しかし、熱水中に長時間晒されると亀裂が発生・進展し、力学特性が低下するという LTD (Low temperature degradation, 低温劣化)のために、Y-TZP の活用の幅が制限されていた。LTD は、正方晶ジルコニアが水と反応することで単斜晶ジルコニアへと相変態する現象であり、体積膨張と亀裂を伴うことで進行する。LTD を防ぐためには、熱水環境下での正方晶相の安定性を高めることが解決策の一つであると考えられており、その具体的な方法として、3Y-TZP (イットリア濃度が 3 mol% の Y-TZP) にアルミナを添加することで LTD 耐性を向上させた報告がなされている<sup>(8)-(12)</sup>。これらの報告では、アルミナの役割として、偏析自由エネルギーの上昇や焼結における粒成長の抑制<sup>(8)</sup>、粒界における非晶質相の存在<sup>(9)</sup>、アルミナの溶質によって生成した酸素空孔<sup>(10)(11)</sup>、アルミナ結晶粒の水酸化<sup>(12)</sup>に因るなどが検討されている。一方、アルミナ添加量が 1 mol% 以下においても Y-TZP の焼結速度、微細組織、力学特性に影響を及ぼすことが確認されており、これまで多結晶体の微細構造解析に関して 3Y-TZP に対するアルミナ微量添加の効果が系統的に調べられてきた<sup>(13)</sup>。そのような構造解析では、多結晶中のアルミナ析出物、非晶質などの第二相の有無を明らかにするため、HRTEM 観察と STEM-EDS 分析が併用されている<sup>(14)(15)</sup>。

図 7 (a) と (b) は、アルミナが 0.12 mol% 添加され、1500°C、2 時間の焼結により得られた 3Y-TZP の粒界付近の HRTEM 像を示している。像中には、粒界を挟んだ両側の結晶に対応する NBD (Nano-beam electron diffraction, ナノビーム電子回折) 図形を示した。二つの NBD 図形は、左側と右側の結晶でそれぞれ正方晶ジルコニアの [111] と [100] 方位であることがわかった。この条件では、粒界は観察方向に対して傾いている。図 7(b) は、粒界が観察方向と平行 (エッジオン) となるように試料を傾斜させ、かつ、二つの結晶格子像が得られる条件で撮影した HRTEM 像である。対応する NBD 図形は、図 7(a) の一部の回折斑点が残存し、格子像の面方位や面間隔と一致する。また、HRTEM 像は、粒界を挟んで二種類の格子像しか現れていないことから、粒界には非晶質や第二相が存在しないことが明らかになった。これらの HRTEM 像は、図 7(c) の明視野 TEM 像中の矢印で示す粒界から撮影された。この粒界近傍の組成を

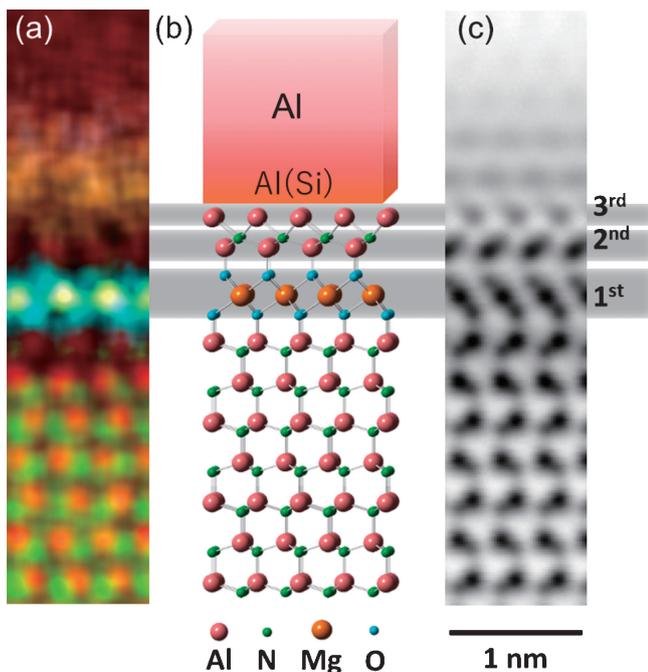


図 6 Al 合金/AlN 単結晶の (a) 原子分解能 STEM-EDS マッピング、(b) 構造モデル、および (c) 同時取得した ABF-STEM の平均像。

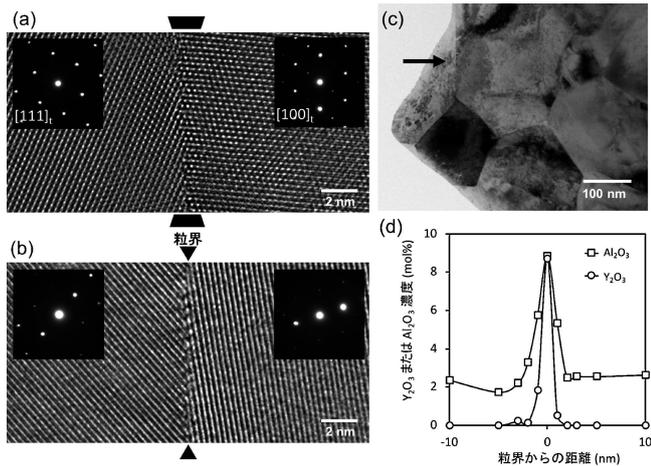


図7 0.12 mol%のアルミナ添加された3Y-TZP 粒界の構造解析. (a) 粒界が傾斜したHRTEM像, (b) エッジオン粒界でのHRTEM像, (c) 明視野TEM像, および(d) (b)と同じ領域・傾斜条件で取得した粒界近傍のイットリアとアルミナの濃度プロファイル.

明らかにするために、EDSが可能なSTEM機に試料を搬送し、同じ粒界をライン分析した。図7(d)には、ライン分析の結果をジルコニア中のアルミナとイットリアの濃度として表した。アルミナとイットリアの濃度は、粒界で急峻に上昇していることが明らかになり、 $Al^{3+}$ は非晶質や第二相を伴わず、正方晶ジルコニア結晶粒界に $Y^{3+}$ と共偏析していることが明らかになった。

1500°C、2時間の焼結で得られた3Y-TZPは、一部で立方晶ジルコニアが生成する<sup>(15)</sup>。同焼結条件でアルミナ添加量を増加させると、焼結体中の立方晶相の割合が増加した<sup>(14)</sup>。立方晶相は、より高い $Y^{3+}$ 濃度で形成するので、立方晶相の増加は、アルミナ添加により $Y^{3+}$ の粒界拡散が促進され、粒内 $Y^{3+}$ の濃度ムラが発達したことを示唆している。Y-TZPにおいては、このような粒界拡散がもたらす相変態はGBSIPT (Gain boundary segregation-induced phase transformation, 粒界偏析誘起相変態)と呼ばれ<sup>(15)</sup>、TEMによる微細構造解析によってはじめて発見された。GBSIPTの現象に基づき、添加元素の粒界拡散促進効果で焼結密度を上げ、かつ粒内Y分布の不均質化が進行しない焼結温度条件も見つかっており、驚異的な水熱劣化耐性を示す新たな材料開発もなされている<sup>(16)</sup>。このようなTEM及びSTEM-EDSによる解析結果が産業材料の開発の重要なヒントに繋がっている。

## 6. 有機無機複合ナノ材料の高分解能観察

たんぱく質などの生体高分子により無機結晶の結晶成長が制御される仕組みは、歯や骨の形成過程に見られ、バイオミネラル化と呼ばれる自己組織的な現象として知られている。バイオミネラル化に学び、環境負荷を低減

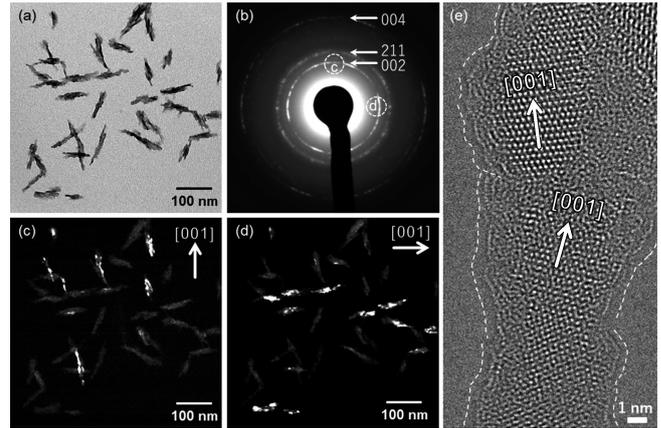


図8 HAp/PAA ナノロッドの(a) 明視野TEM像, (b) 電子回折図形, 破線で囲んだ領域(c) cと(d) dからそれぞれ取得した暗視野TEM像, および(e) HRTEM像.

できる新しい有機無機複合材料の開発が進められている<sup>(17)</sup>。ここでは、たんぱく質によく似た基本構造の酸性高分子PAA (poly (acrylic acid), ポリアクリル酸)を用いてHAp (Hydroxyapatite  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ , ヒドロキシアパタイト)結晶の合成した有機無機複合材料の構造解析について紹介する<sup>(18)</sup>。PAA存在下の水溶液中でカルシウムイオン、リン酸イオン、炭酸イオンを反応させると非晶質のHAp前駆物質を含む分散液が生成する。この分散液の温度や濃度を調整することで、HApの結晶化したコロイドが生成する。このコロイドは液晶のような偏光特性を示し、応力場や磁場に応答してその光学特性を変化させる。図8は、このコロイドをTEM支持膜に滴下し乾燥させた試料であり、観察された棒状のナノ粒子(以下、ナノロッド)のTEM明視野像、電子回折図形および、HAp結晶方向の異なる002反射で結像した暗視野像である。暗視野像はナノロッドの長軸方向がc軸に沿っていることを示している。したがって、コロイドの偏光特性は、c軸配向したHApナノロッド結晶の複屈折性由来と考えられる。このナノロッドが液晶中の有機分子のような流動性を保つ理由については、以下のように考察した。図8(e)は結像系収差補正器を搭載した透過型電子顕微鏡により撮影された、ナノロッドのHRTEM像である。電子線照射による試料損傷等の影響を低減させるため、加速電圧120 kV、液体窒素で冷却されたクライオTEMホルダー(Gatan社製 Model 636)にて観察された。図8(e)のナノロッドは、HApの結晶粒同士が非晶質物質を介してc軸方向に連結しており、有機物を介して結晶化が進行するバイオミネラル化の様相を呈している<sup>(19)</sup>。HAp結晶の周囲には、図8(e)の破線で示す非晶質物質等の結晶とは異なる構造が見られ、多くは単原子ほどの大きさの輝点が数珠状に並んでいる様子が見られる。また、このナノロッドのC-K端に由来するEELSスペクトルは、形状やピーク位置ともに通常非晶質カーボンとは異なっており、合成時に添加されていた酸性高分子PAAを構成する炭素に由

