

「高度微細構造解析に関する観察支援事業」 ~文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム微細構造解析事業体の紹介~

高性能電子顕微鏡による反応科学・ ナノ材料科学研究支援拠点(名古屋大学)

荒井重勇* 山本剛久**

1. はじめに

名古屋大学で実施している微細構造ナノテクノロジープラ ットフォーム(以下,微細構造 PF)は、同大学未来材料・シ ステム研究所の超高圧電子顕微鏡施設に整備されている設備 群,および,技術員の協力のもと微細構造 PF 専任スタッフ とで対応している.同施設には雰囲気遮断型のガス環境観 察・分析が可能な環境型超高圧電子顕微鏡をはじめとして特 徴のある設備が整備されており、これまでに数多くの微細構 造解析支援に取り組んできた.本稿では、微細構造 PF へ提 供しているいくつかの特徴的な先端設備の紹介、ならびに、 これまでの支援内容をご紹介させていただきたい.

2. 設備について

(1) 設備概要

大型設備である反応科学超高圧電子顕微鏡(Reaction Science High - Voltage Electron Microscopy; RS -HVEM)⁽¹⁾⁽²⁾を中心として、プローブコレクター型および TEM/プローブコレクター型走査透過型電子顕微鏡(以下, STEM),汎用型の透過型電子顕微鏡,3台の集束イオンビ ーム(FIB, FIB-SEM),簡易型の走査型電子顕微鏡 (SEM),および,試料加工のための設備群などが整備され ている.また,得られたデータ解析のための各種処理ソフト やその利用スペース,打ち合わせ室なども整備されており, 例えば利用者が数日滞在する場合にも十分な作業環境を提供 することができるのも特徴の一つである.

(2) 主要設備の紹介とその観察支援例

(a) ガス環境下での高分解能観察を実現した RS-HVEM

RS-HVEM は、加速電圧が1MeV、サイドエントリー型の超高圧電子顕微鏡である.図1にその外観を示す.本体は約300 ton のコンクリートの上に設置されており、そのコン



図1 反応科学超高圧電子顕微鏡(Reaction Science High-Voltage Electron Microscopy; RS-HVEM) の外観模式図.

* 名古屋大学未来材料・システム研究所:特任准教授

** 名古屋大学工学研究科;教授 Excellent Support Center for Reaction Nanomaterials and Biological Science by Electron Microscopy; Shigeo Arai* and Takahisa Yamamoto**(Nagoya University, Nagoya) Keywords: *HVEM, STEM, TEM, In-situ, FIB-SEM* 2019年7月30日受理[doi:10.2320/materia.58.733] クリートごとエアダンパーを用いて地面から除振されてい る.本体含め補器類など一式は,約4階建てに相当する専 用の建屋に収められ,試料準備・操作など十分なスペースが 確保された優れた利用環境が用意されている.上述したが, このRS-HVEMには,ガス遮断型の雰囲気制御機構が搭載 されていること,走査観察機構や分析のための電子線エネル ギー損失分光器(EELS)も装備されている.

図2は雰囲気遮断機構の構造模式図である.通常観察時 (ガスを導入しない高真空下での観察)には、図2(a)のよう に試料周囲は高真空状態である. ガスを導入する場合には, 図2(b)のように雰囲気遮断部材がTEMホルダーの上下を 囲うように試料室内に挿入され、試料近傍の空間と鏡筒部分 とを遮断する.ガスはこの遮断された内部の空間(試料近傍 の領域)に充填され、ガス種や圧力が専用の制御システムで 調整される.この遮断部分には電子線を通過させるための微 小径の穴(オリフィス)が上下に設置されている. ガス環境下 での利用時には、このオリフィスから漏れ出すガスを排気す る差動排気機構により、基本的には試料極近傍領域以外の鏡 筒部分は常に高い真空度に保たれるのである.加圧できる最 大圧力は0.1気圧(13,000 Pa)であり、11,000 Pa下において も Au の格子像を観察することが可能である⁽³⁾. ガス環境下 での観察を実現するための手法には様々な方法が考案されて 用いられている.これに対してこの雰囲気遮断方式は,使用 する TEM ホルダー自体への制限がないことが大きな特徴で あり、この利点は実際に観察を行う上で強力な武器となる. 単にガス環境下での観察ができるだけではなく、例えば、針 で試料を押し込むインデントホルダーや冷却ホルダーなど観



 図2 RS-HVEM に装備されている雰囲気遮断機構の 模式図.
(a)通常観察時(退避状態),(b)雰囲気導入時 (挿入状態)

察技法の世界自体を大きく広げることができるのである.図 3 は準備されている各種 TEM ホルダーの予備排気システム を示している.各種目的とする実験に対応できる TEM ホル ダーの選択肢が大きく広がるのである.RS-HVEM のもう 一つの特徴として、走査機能を有していることを挙げること ができる.その観察例の一例を図4に示す.この結果は銅単 結晶における繰り返し変形に伴う変形帯を TEM 観察時と STEM 観察時とで比較して示したものである(東京工業大 学:藤居俊之先生,宮澤知孝先生からの技術支援依頼案件か ら引用). STEM 観察時の方が、より詳細な構造が明瞭に観 察されていることが理解できる⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾.これは,BF-STEM 法の特徴の一つである試料の厚みにより生じる色収差やひず みにより生じる回折コントラストを低減できる効果による. この効果は、生物系試料に対しても有効に作用することが確 認されており、さらには、試料への照射ダメージを低減させ る利点もある.STEMによるトモグラフィー観察も実現さ れている(7)(8).ご興味のある読者の方は是非参考文献をご参 照いただきたい.



図3 RS-HVEM に用いることのできる様々な TEM ホルダー.



 図4 RS-HVEM で撮影を行った,銅単結晶を室温で 繰り返し変形させたときに生じる特定面に沿っ た局所変形帯の明視野像⁽⁵⁾⁽⁶⁾.
(a) TEM 照射明視野像, (b) STEM 照射時の明 視野像
(東京工業大学,藤居俊之先生,宮澤知孝先生からの依

(東京工業大子,藤店俊之尤生,呂陸知孝尤生からの依 頼案件から引用)

(b) Cut & See 観察による立体再構築像が得られる直交型 FIB-SEM

FIBはGaイオンを照射してナノスケールでの微細加工を 行う設備である.FIB-SEMは、この鏡筒にSEM鏡筒が設 置されており(Dual beam)、一般的なSEM観察が可能であ るだけではなく、FIBで切削した面をSEM像で撮影し、さ らに、FIBで加工し撮影するという工程を繰り返すことで 立体像を構築させていくことができるCut & See 機構を有 している.ここで紹介するFIB-SEMは、図5に示すよう にFIBの鏡筒(Gaイオン銃の方向)とSEM鏡筒の光軸とが 直交していることが特徴である.FIB切削面をそのまま上 方から正しく観察できる点において大きな優位性がある. 図6は、このFIB-SEMを用いてイネの葉肉細胞全体の立



図 5 FIB-SEM (Hitachi MI4000L)の Ga イオン照射 軸および SEM 光軸の模式図. (㈱日立ハイテクノロジー HP より引用(引用当時の模 式図))



図6 FIB-SEMのCut&Seeにより構築したイネの葉 肉細胞の立体構築像の一例⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.
(近畿大学:山根浩二先生,名古屋大学:大井崇生先 生,谷口光隆先生からの技術支援依頼案件より引用)

ま て り あ 第58巻 第12号(2019) Materia Japan 体構造構築に成功した例を示している(近畿大学:山根浩二 先生,名古屋大学:大井崇生先生,谷口光隆先生からの技術 支援依頼案件より引用). 植物の葉肉細胞は、細胞内に光合 成を行う葉緑体がある非常に重要な細胞であるにも関わら ず、イネでは約15µmと大きいことや、細胞壁が複雑な突 起構造を有していることなどから, TEM や SEM を用いた 一般的な観察手法では細胞全体の詳細な構造を観察すること が困難であった.そこで、その葉肉細胞に対して Cut & See 観察を実施し、その立体構造を構築させたのが図6であ る⁽¹⁰⁾. その断面組織を順に追っていくことで, 葉肉細胞中 にある葉緑体の構造を確認することができる. その結果, 葉 緑体の数が当初予想されていた個数である80個程度よりも 少なく、僅か15個前後であること、また、その葉緑体は複 雑な突起状構造をした細胞壁の内側から細胞内壁全面を覆う ように分布していることが明らかとなった.特に、細胞内壁 全面を覆う葉緑体の構造に関する知見は非常に重要であり, この構造は、気孔から取り込む二酸化炭素の吸収効率の向上 や、その漏出の抑制に効果的である、ところで、イネは塩害 に脆弱であることが知られている.この塩害を受けたイネの 葉肉細胞についても同様な観察を行うと、上述した葉緑体の 特徴的な構造が壊れている様子が観察されている(11). 塩害 によって葉緑体が細胞内壁から剥がれてしまうのである.こ れらの支援成果は、ナノプラットフォームの2018年度秀で た成果に選出された.

その他観察支援の例

本項では過去実施した構造解析支援案件から以下の二件を 選び,簡潔に紹介させていただきたい.

Ir-doped SrTiO₃ 薄膜中に自律成長したナノピラー 構造の解析

光触媒を用いて水を高い効率で分解できるデバイスは、近 年の環境保全の観点から注目されている. 東京大学のリップ マ先生らは、水を高い効率で分解する特徴的な構造を持つ Ir ナノピラー構造を作り込むことで高い効率を発揮できる 水分解光電極の開発に成功した(12)(13).ここで紹介する支援 例は、その構造解析を実施した例である(東京大学:川崎聖 治先生, 高橋竜太先生, リップマミック先生からの技術支援 依頼案件より引用). Ir が添加された SrTiO3 薄膜を PLD (Pulsed Laser Deposition)法を用いてホモエピタキシャル成 長させると、その薄膜表面にナノスケールのドット状の構造 が現れる.このドット状の構造は、AFM 観察によって確認 されてはいたもののその内部も含めた詳細な構造を解析する には至っていなかった. そこで, その構造解析を依頼された のである.手法として,まず一般的な断面観察法を適用し TEM 薄片を作製したのちにその構造を観察したところ、図 7に示すような特徴的な構造が作り込まれていることが明ら かとなった. 薄膜に対して断面方向から観察を行った図7 (a)に示すように、ホモエピタキシャル成長した SrTiO3 薄



 図7 Ir-doped SrTiO₃ 薄膜中に自律成長した Ir ナノ ピラーの構造⁽¹²⁾⁽¹³⁾.
(a) 薄膜断面方向からの HAADF-STEM 像,
(b) 薄膜平面方向からの低倍 HAADF-STEM 像
(東京大学:川崎聖治先生,高橋竜太先生,リップマミ ック先生からの技術支援依頼案件より引用).

膜中に、基板垂直方向ヘナノピラーが成長していることが確 認される.このナノピラーの先端部に注目すると、僅かに SrTiO3 薄膜から盛り上がって成長していることが分かる. 当初観察されていた AFM では、薄膜上面の構造観察しかで きないため、薄膜内部に存在するこのような特徴的な構造を 予想するには至らなかったのである.そこで、さらに平面方 向からの観察試料についても準備した. これは, 試料を基板 側から研磨加工し、薄膜部分のみを TEM 観察領域に持ち込 む手法である.この種の試料作製の場合には、最終的には基 板側(薄膜下面から)からのミリング処理のみとなるため、片 面ミリングでしばしば問題となる試料上面へのコンタミ堆積 が生じる.そこで、精密研磨機を用いて基板下面側から慎重 に機械研磨を行い,最終仕上げ時間を僅か5分に短縮させ た. この方法により、上述したような Ar ミリング処理で生 じるコンタミ堆積の影響や、ミリングダメージを大きく低減 することが実現できたのである.この方法で作製した TEM 試料を用いた観察結果を図7(b)に示す.図7(a)で確認され たナノピーラー状の構造が、薄膜中に点在していることが分 かる.この構造に対して EELS 分析を実施したところ,成 長したピラーが金属 Ir であることも確認された. この一連 の支援により、この薄膜が有している高い水分解触媒として の機能機構が詳らかにされたのである.この成果は、日経テ クノロジーなど各種メディアで報道されるとともに、ナノプ ラットフォームの2017年度秀でた成果最優秀賞に選出され た.

(2) 鉛フリーはんだ材の構造解析

電子回路などに多用されているハンダは、スズ(Sn)を主 成分にした低融点合金が用いられている.Snは13℃以下の 低温において α -Sn(立方晶)、室温では β -Sn(体心正方晶)、 161℃以上の高温では γ -Sn(斜方晶)と呼ばれる三つの同素体 が存在する.特に低温での β -Sn から α -Sn への構造変化で は大幅な体積膨張(約30%)が生じるため、ハンダ処理した 接合部の破壊の切っ掛けとなる.また α -Sn は比抵抗が非常



 図8 無鉛ハンダ材 (IMCC)粒子の FIB-SEM Cut&See 像(写真の上段6視野)および TEM EDS マッピ ング像(写真の下段カラー像), (有限会社ナプラ:関根重信氏からの技術支援依頼案件 より引用)

に高いことが知られている.これを防ぐため電気配線接合に は Sn に鉛(Pb)を加えた「鉛はんだ」が広く使用されてきた. 近年、環境問題から「無鉛はんだ」普及が進められているが、 その耐久性などに大きな問題が残されてきた.特に半導体の 高性能化や作動温度の増加、また、情報処理量の増加に起因 した定常的もしくは瞬間的な高温状態が原因となり、接合部 が溶融してしまう問題も浮上している. 鉛の代替えとして, 融点の高い金や銀などを用いる方法もあるが、価格面や高温 での安定性などに難点があった.これに対して,有限会社ナ プラは、Sn に一定の割合で銅(Cu)などを混合し、Sn 中に ナノ金属間化合物をコンポジット化した直径 10 µm 程度の 機能性微粒子金属を含む無鉛ハンダ材(IMCC)を開発し た⁽¹⁴⁾. この IMCC は Pb レスにもかかわらず熱的な安定性 に優れており、その機能性は従来の鉛ハンダを凌駕している ことが特徴である.この構造解析支援では、IMCC が有する 熱的安定性の理由を明らかにするために, FIB-SEM による Cut & See などを実施した(有限会社ナプラ: 関根重信氏か らの依頼案件から引用). 図8は直径約10 μmのIMCCを FIB-SEM で1回あたり20nm ずつ切削しながら,250枚の SEM 像を撮影した連続切削断面像の一例である.濃い灰色 の部分がSn,薄い部分がSn-Cu合金であり,Sn-Cu相が IMCC 微粒子内部に均等に分散されていることが分かる. さ らに、切片を FIB 加工し TEM を用いて組成マッピングを 行ったところ,図8に示すように,β-Sn中に存在している Sn-Cu 金属間化合物が, Sn-Sn 結晶の粒界に局在化し, Sn-Sn 粒界間の方位差により生ずる歪みを緩和していることが 明らかになった. すなわち Sn-Cu 金属間化合物は,低温か ら高温までの温度変化に対しβ-Sn から他のスズ同素体への 構造変化を抑制する「アンカー効果」を担っていたのである. これらの支援成果は,日刊工業新聞などで報道されるととも に,ナノプラットフォームの2018年度の秀でた成果に選出 された.

4. おわりに

本稿では名古屋大学の微細構造解析 PF で実施した支援例 のいくつかを含めその活動内容の概略を紹介させて頂いた. この PF では,無機材料から生物系試料まで種々の解析支援 に取り組んでおり⁽¹⁵⁾,また,その観察手法もガス環境下観 察,TEM 試料作製法,超高分解能観察など多岐にわたって いる.微細構造解析 PF では,私たちの有している高度な構 造解析ノウハウを提供できる技術支援相談を随時受け付けて いるので,ご利用をお待ちしています.最後になりました が,支援成果の引用許可を頂きました先生方に心より感謝申 し上げます.

文 献

- (1) 荒井重勇:応用物理,86 (2017),25-30.
- (2)田中信夫,臼倉治郎,楠美智子,斎藤弥八,佐々木勝寛,丹 司敬義,武藤俊介,荒井重勇:顕微鏡,46 (2011) 156-159.
- (3)荒井重勇:日本顕微鏡学会第70回記念学術講演会要旨集, (2014),20.
- (4) T. Fujii, T. Kajita, T. Miyazawa and S. Arai: Materials Characterization, **57** (2018), 206–211.
- (5)首藤洋志,小野寺暁理,荒井重勇,宮澤知孝,藤居俊之:日本金属学会誌,82 (2018),176-181.
- (6) 宮澤知孝, 鍛冶田貴大, 藤居俊之, 荒井重勇: 日本金属学会

会報 まてりあ, 57 (2018), 612.

- (7) T. Imai, K. Higuchi, Y. Yamamoto, S. Arai, T. Nakano and N. Tanaka: Microscopy, 65 (2016), 185–189.
- (8) N. Tanaka, J. Usukura, M. Kusunoki, Y. Saito, K. Sasaki, T. Tanji, S. Muto and S. Arai : J. Phys.: Conference Series, 522 (2014), 012008.
- (9) K. Murata, M. Esaki, T. Ogura, S. Arai, Y. Yamamoto and N. Tanaka: Ultramicroscopy, 146(2014), 39–45.
- (10) T. Oi, S. Enomoto, T. Nakao, S. Arai, K. Yamane and M. Taniguchi: Annal. Botany, **120**(2017), 21–28.
- (11) K. Yamane, T. Oi, S. Enomoto, H. Miyake and M. Taniguchi: Plant Cell and Environment, **41**(2018), 563–575.
- (12) S. Kawasaki, R. Takahashi, T. Yamamoto, M. Kobayashi, H. Kumigashira, J. Yoshinobu, F. Komori, A. Kudo and M. Lippmaa: NATURE COMMUNICATIONS, 7(2016), 11818.
- (13) 川崎聖治,高橋竜太,リップマー ミック:応用物理,87 (2018),366-369.
- (14) 関根重信, 特開2019-25540 (P2019-25640A).
- (15) 中尾知代:まてりあ, 58(2019), 214-215.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★ 荒井重勇

- 1982年 名古屋工業大学卒
- 2005年 名古屋大学 博士(工学)

2013年 名古屋大学 特任准教授(ナノテクノロジープラットフォーム専任) 専門分野:電子顕微鏡および材料学

◎超高圧透過型電子顕微鏡を用いた各種材料のナノ構造評価技術の開発とその応用に従事.特に,ガス環境下などに代表されるその場観察技術の開発 を行ってきた.現在はナノテクノロジープラットフォーム専任教員として 活動.

^{*****}



荒井重勇

山本剛久