

# 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)<sup>(1)(2)</sup>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1 MeV、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

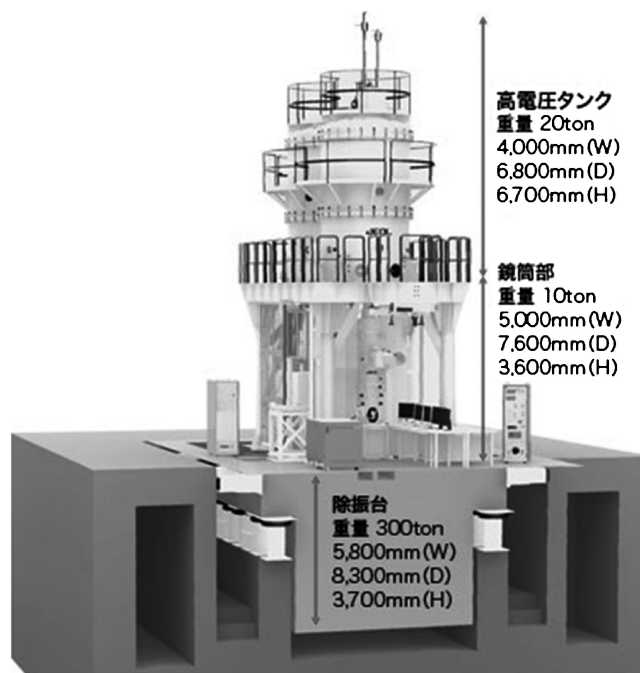


図1 反応科学超高圧電子顕微鏡 (Reaction Science High-Voltage Electron Microscopy; RS-HVEM)の外観模式図。

\* 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]

クリーン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<sup>(3)</sup>。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

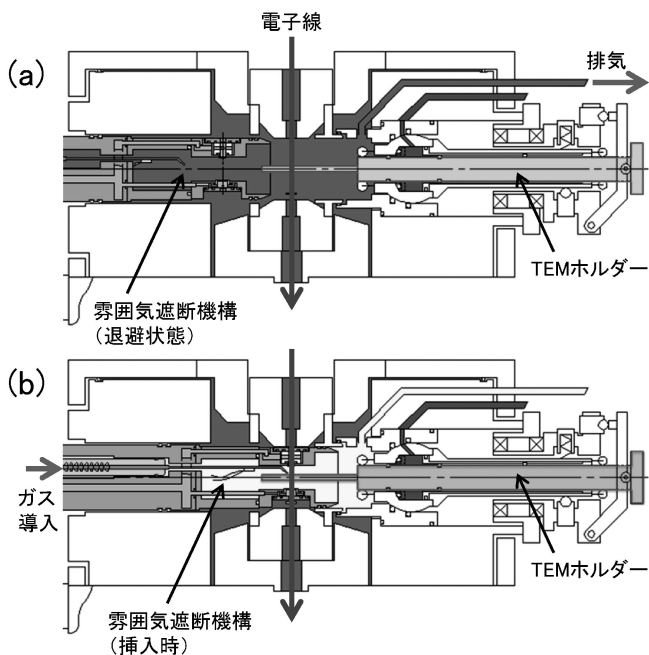


図2 RS-HVEMに装備されている雰囲気遮断機構の模式図。(a)通常観察時(退避状態)、(b)雰囲気導入時(挿入状態)

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<sup>(4)-(6)</sup>。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観察も実現されている<sup>(7)(8)</sup>。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。

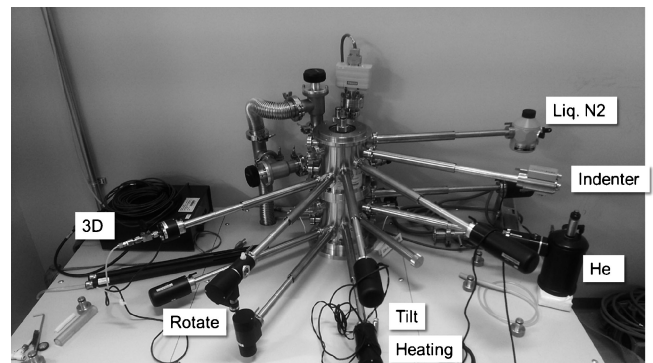


図3 RS-HVEMに用いることのできる様々なTEMホルダー。

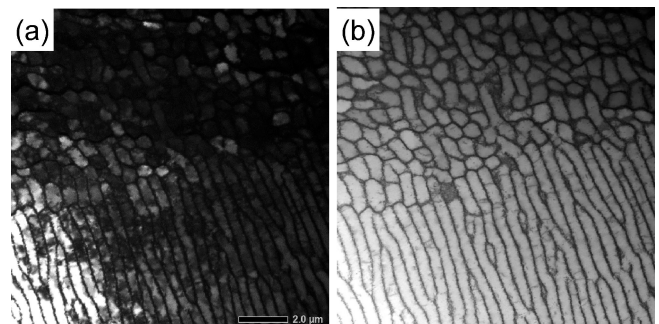


図4 RS-HVEMで撮影を行った、銅単結晶を室温で繰返し変形させたときに生じる特定面に沿った局所変形帯の明視野像<sup>(5)(6)</sup>。(a)TEM照射明視野像、(b)STEM照射時の明視野像(東京工業大学、藤居俊之先生、宮澤知孝先生からの依頼案件から引用)

## (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

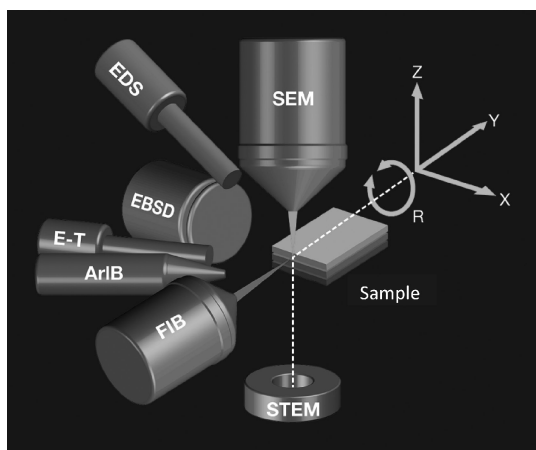


図5 FIB-SEM (Hitachi MI4000L) の Ga イオン照射軸および SEM 光軸の模式図。  
(株式会社日立ハイテクノロジー HP より引用(引用当時の模式図))

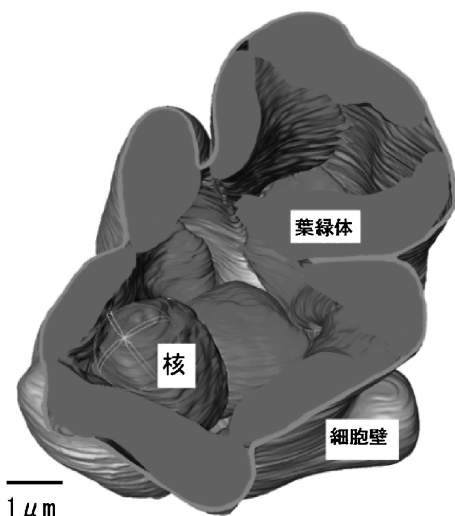


図6 FIB-SEM の Cut&See により構築したイネの葉肉細胞の立体構築像の一例<sup>(10)(11)</sup>。  
(近畿大学：山根浩二先生，名古屋大学：大井崇生先生，谷口光隆先生からの技術支援依頼案件より引用)

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  $15\ \mu\text{m}$  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<sup>(10)</sup>。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<sup>(11)</sup>。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。

## 3. 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。

### (1) Ir-doped SrTiO<sub>3</sub> 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<sup>(12)(13)</sup>。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 SrTiO<sub>3</sub> 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 SrTiO<sub>3</sub> 薄

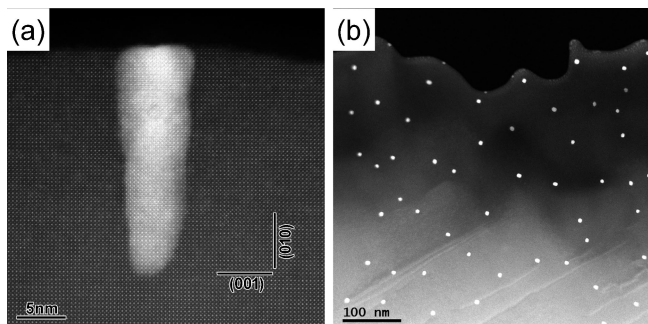


図7 Ir-doped SrTiO<sub>3</sub> 薄膜中に自律成長したIrナノピラーの構造<sup>(12)(13)</sup>.  
 (a) 薄膜断面方向からのHAADF-STEM像,  
 (b) 薄膜平面方向からの低倍HAADF-STEM像  
 (東京大学:川崎聖治先生,高橋竜太先生,リップマミック先生からの技術支援依頼案件より引用).

膜中に、基板垂直方向へ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SrTiO<sub>3</sub> 薄膜から盛り上がり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°C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°C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

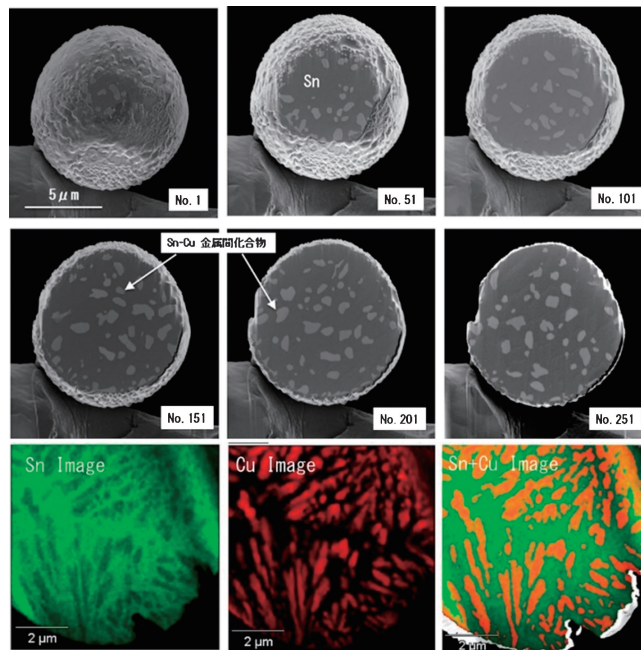


図8 無鉛ハンダ材(IMCC)粒子のFIB-SEM Cut&See像(写真の上段6視野)およびTEM EDS マッピング像(写真の下段カラー像),  
 (有限会社ナプラ:関根重信氏からの技術支援依頼案件より引用)

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、接合部が熔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<sup>(14)</sup>。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20 nmずつ切削しながら、250枚のSEM像を撮影した連続切断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

