

ナノテクノロジー設備供用拠点(大阪大学)

保田 英洋*

1. はじめに

阪大微細構造解析プラットフォームは、超高压電子顕微鏡センターによって実施されている。産業科学研究所によって実施されている微細加工プラットフォームならびに分子・物質合成プラットフォームとともに3つのナノテクノロジープラットフォームにより「大阪大学ナノテクノロジー設備供用拠点」として学内規定に基づいて運営されている。阪大微細構造解析プラットフォームの最大の特徴は、無機・金属材料から生体・高分子にいたるハードからソフトまでの試料の作製と観察に対応している点にある。図1に示すように、3 MV 超高压電子顕微鏡(日立 H-3000)，1 MV クライオ超高压走査透過電子顕微鏡(日本電子 JEM-1000EES)，300 kV クライオ電子顕微鏡(Thermo Fisher Scientific Titan Krios)，200 kV 走査透過分析電子顕微鏡(日本電子 JEM-ARM200F)，集束イオンビーム-走査電子顕微鏡(FIB-SEM)複合ビーム装置(Thermo Fisher Scientific Scios 2)と材料系および生物系の試料作製装置群等を供用に付している。観察に最適な加速電圧や試料温度を変化できる範囲が広い点において、様々なサイズや状態にある観察対象をカバーすることができる。試料作製装置についても、材料系の薄膜作製装置のみならず、生物試料の超薄切片作製から重金属による染色ツール、生物試料を無染色で非晶質水中に包埋する装置等にいたる幅広い機能の装置群を有している。

本稿では、主要設備の概要と超高压電顕およびクライオ電顕によって実施された支援研究の一部を紹介する。

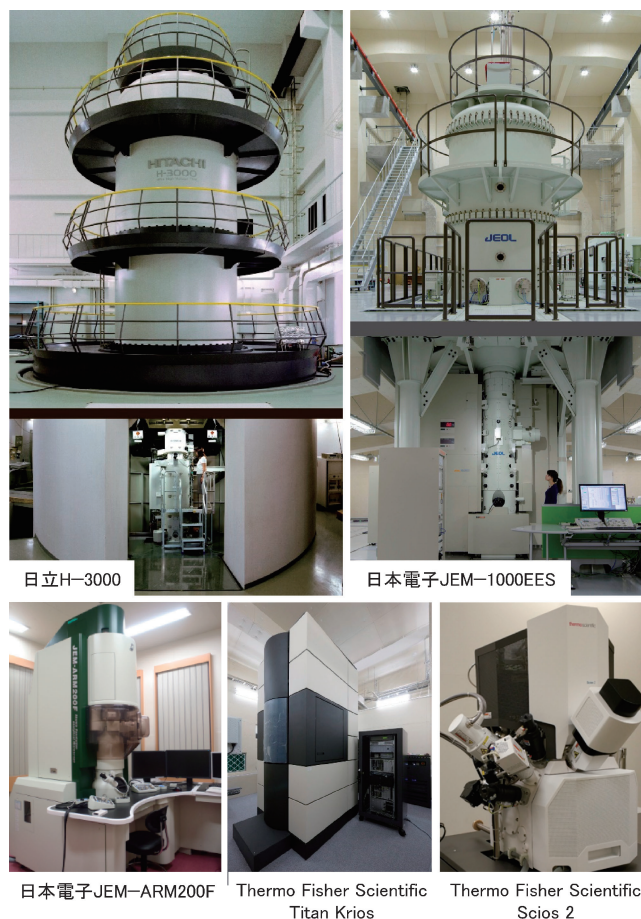


図1 阪大微細構造解析プラットフォームの代表的な設備群。(オンラインカラー)

* 大阪大学超高压電子顕微鏡センター；センター長・教授(〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘7-1)
 Achievements and Future Development by Ultra-High Voltage Electron Microscopes and Cryo-TEM in Nanotechnology Open Facilities of Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University; Hidehiro Yasuda (Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University, Ibaraki, Osaka)
 Keywords: *ultra-high voltage electron microscope, cryo-transmission electron microscope, tomography, in-situ observation, high temporal and spacial resolution*
 2019年7月4日受理[doi:10.2320/materia.58.738]

2. 特徴的な主要設備の概要

(1) 3 MV 超高压電子顕微鏡

3 MV 超高压電子顕微鏡(H-3000)は、試料に対する電子線の高い透過能が最大の特徴である。図2は加速電圧100 kVの透過電顕によって観察できる試料厚さに対して観察可能な試料最大厚さの加速電圧依存性を示している。加速電圧2~3 MVにおいては、加速電圧100 kVのTEMに比べて、10~15倍の厚さの試料を観察することが可能になる⁽¹⁾⁽²⁾。特に挿入図に示されるように、加速電圧2 MVにおける試料の観察可能な最大厚さは、ステンレス鋼やCuのような原子番号の大きな金属において、バルク試料において観察される現象と同等の現象を電顕観察するために必要な臨界試料厚さである1~3 μmよりも十分に厚く、例えばシリコン薄膜の場合、6 μm程度の厚さまで観察が可能であることを示している。これは、バルク材料の様々な現象の観察が、原子番号の大きな金属においても、3 MVクラスの超高压電顕を用いると行えることを意味する。

優れた透過能を活用すると電子線トモグラフィーにより厚い試料を立体観察できる。電子線トモグラフィーは、医療現場で用いられるX線CT(コンピュータ・トモグラフィー)と原理的には類似しているが、電顕を用いるために分解能は極めて高い。図3にその原理を模式的に示す。物体の投影像のコントラストは物体を構成する物質の電子線吸収係数に依存して強度分布をもつ。これをラドン変換といい、物体投影像の方向を180°変化させて得られたラドン変換を逆投影することによって3次元の再構成像が得られる。実際には、試料を±60~70°の範囲において断続的に傾斜して透過像を撮影する。ただし、この撮影法においては、見かけ上、傾斜に

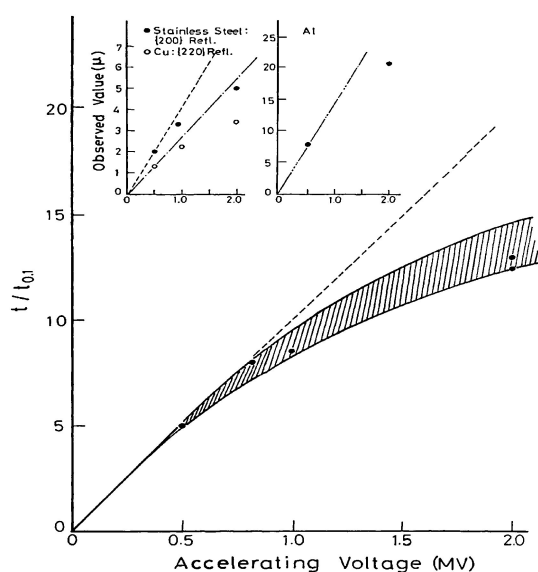


図2 加速電圧100 kVの透過電顕によって観察できる試料厚さに対して観察可能な試料最大厚さの加速電圧依存性⁽¹⁾⁽²⁾。

よる試料厚さの増加により像質が低下するが、超高压電顕のもつ高い透過能は、その像質低下を大幅に抑制し、高傾斜でも高い像質で透過像を撮影できる。取得した投影像は専用の解析ソフトウェアを使うことで、試料内の三次元情報を構築する。

こうした特徴は、ナノからマイクロメートルスケールまでのマルチスケールの階層性をもつ試料、例えば、様々な組織とさらに特殊化した細胞が複雑に重なり合っている生体組織に対して有効である。また、高分子系コンポジット材料に対しても、ナノ素材の分散度を可視化することで構造と機能との関連性を明らかにすることができる。

生体組織である毛髪内部のメラニン電子線トモグラフィーによって観察した結果を図4(a)に示す。メラニンは動物、植物、菌類等に有する黒~褐色の色素であり、動物では毛髪、皮膚、眼球、神経等様々な組織において、タンパクと強固に結合して顆粒(メラノソーム)の形で存在している。メラニン顆粒を構成する微細構造の形状、サイズ、分布等を明らかにするために、日本人黒髪を酵素分解して得たメラニン顆粒を2 μmの厚さをもつ切片にスライスして、高いコントラストを与える重金属染色法により観察を行った。図4(b)および(c)の3次元再構成像は、青色の繊維状タンパクが全域にわたってマトリックスを形成していることや、黄色の微小球状タンパクがメラニン顆粒のごく表層部分にのみ散在していることを示している。

第二の特徴は、相対論的電子の粒子性の特徴にある。電子は波動性をもつがエネルギーが増大するとともに粒子性も現

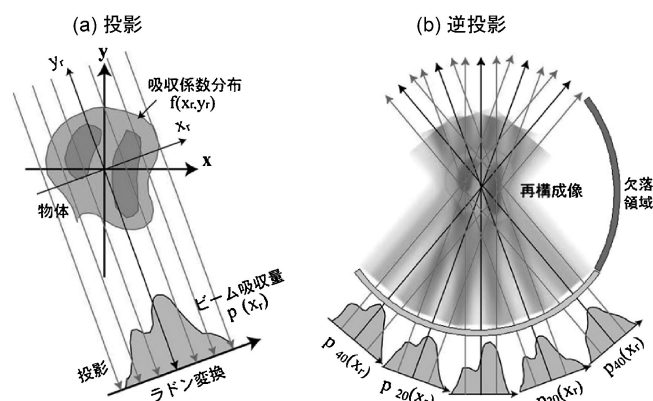


図3 電子線トモグラフィーの原理。

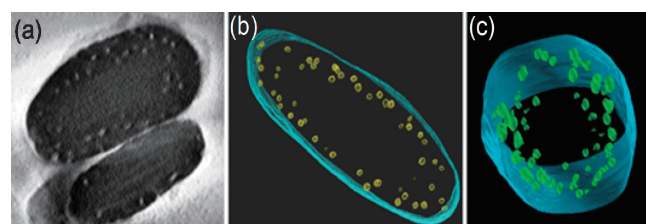


図4 電子線トモグラフィーによって観察した毛髪内部のメラニン⁽³⁾。(オンラインカラー)

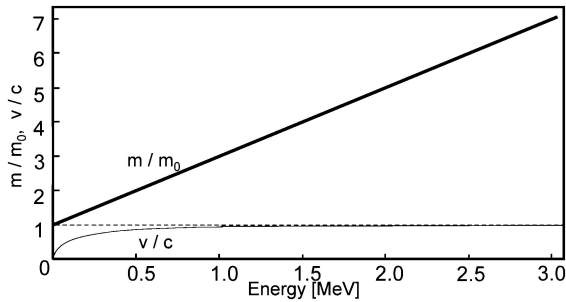


図5 光速 c に対する電子の運動速度 v の比, ならびに, 電子の静止質量 m_0 に対する運動時の質量 m の比の電子エネルギー依存性.

れ, 2 MeV 以上のエネルギーでは粒子性の特徴が顕著となる. 図5は, 光速 c に対する電子の運動速度 v の比, ならびに, 電子の静止質量 m_0 に対する運動時の質量 m の比をエネルギーの関数として示す. これによると, 3 MV クラスの超高压電子顕微鏡においては, 光速に近い電子の質量は相対論効果により静止質量の7倍程度にまで増大する. この性質を利用すると, 電子照射により個々の原子を変位させることができる. 運動エネルギー E_{kin} をもつ電子が質量 M の原子によって角度 θ の方向に散乱されるとき, 原子に与えられるエネルギー E_p は,

$$E_p = 2(m_0/M) \{1/(m_0c^2)\} (E + 2m_0c^2) E_{kin} \sin^2(\theta/2)$$

となる. ここで, 原子に与えられるエネルギーの最大値 E_p, \max は, 弾き出しエネルギー E_d として以下のように与えられる.

$$E_d = 2(m_0/M) \{E_{th}/(m_0c^2)\} (E_{th} + 2m_0c^2)$$

ここで, E_{th} は原子があるエネルギー以上の電子線で格子点から変位するために必要な電子線の最小の(しきい)エネルギーである. 例えば, Al 原子に 25 eV 程度の弾き出しエネルギー (E_d) を受け渡すためには, 最小で 0.25 MeV 程度の電子の運動エネルギーを必要とする.

化学的にクリーンな電子による原子の弾き出し効果によって導入される1次欠陥は, 極めて単純な原子空孔と格子間原子である. 弾き出し効果により物質中に導入される種々の欠陥はエネルギー的に高い非平衡状態にある. こうした状態の多様性により相変態が起り, 高エネルギー電子と物質との相互作用を利用した特異構造の発現に関する研究を行うことが可能である.

(2) 1 MV クライオ超高压走査透過電子顕微鏡

1 MV クライオ超高压走査透過電子顕微鏡(物質・生命科学超高压電子顕微鏡: JEM-1000EES)は, 高さ 14 m, 除振装置を含む総重量330トンであり, 2階に Cockcroft-Walton 回路の高電圧発生装置, 1階に鏡体, 地階に除振装置を配置した構造である. 図6に断面図, および俯瞰図を示す. 電子加速部は2つのタンクからなり, 高電圧発生のための Cockcroft-Walton 回路と電子加速管は, 独立して収納されている. レンズ部は3段の集束レンズ, 集束ミニレンズ, 対物

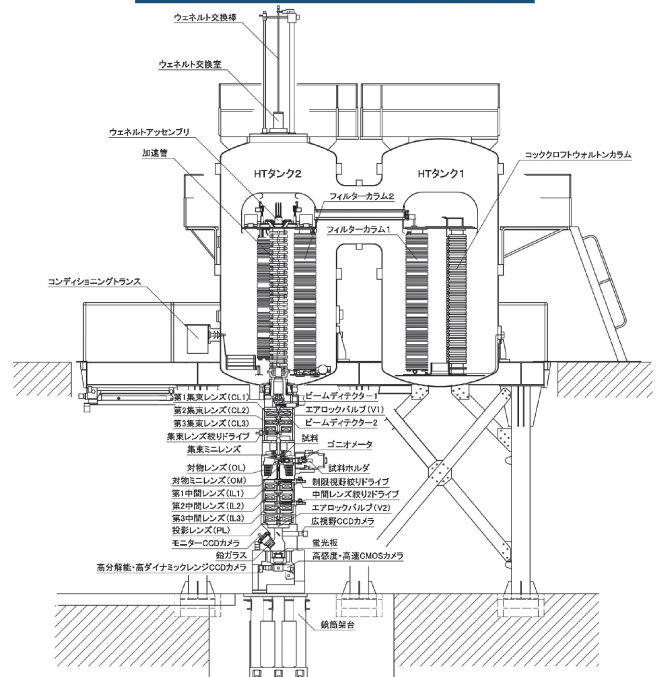


図6 1 MV クライオ超高压走査透過電子顕微鏡の俯瞰図, および断面図. (オンラインカラー)

レンズ, 対物ミニレンズ, 3段の中間レンズ, 投射レンズからなる. 本体は地下に設置された大型除振装置上に設置されている. 除震装置は重量300トンのコンクリートブロックからなり, それらはエアダンパーによって浮上して支持されている. そのため, 外部からの振動が電顕本体に直接伝達することはない.

主要性能としては, 加速電圧は 1 MV, 像分解能は, TEM モードにおいて点分解能 0.16 nm, STEM モードにおいては 1.0 nm である. 像観察装置は 4 台のデジタルカメラからなり, モニター用, 1k×1k CCD, 2k×2k CCD, ならびに 8k×8k 電子直接検出カメラを装備している.

図7(a)は室温において Si 結晶から撮影された高分解能像である. [110]方向から観察された格子像中には原子間隔 0.136 nm の Si 原子が暗いコントラストによって明瞭に分離

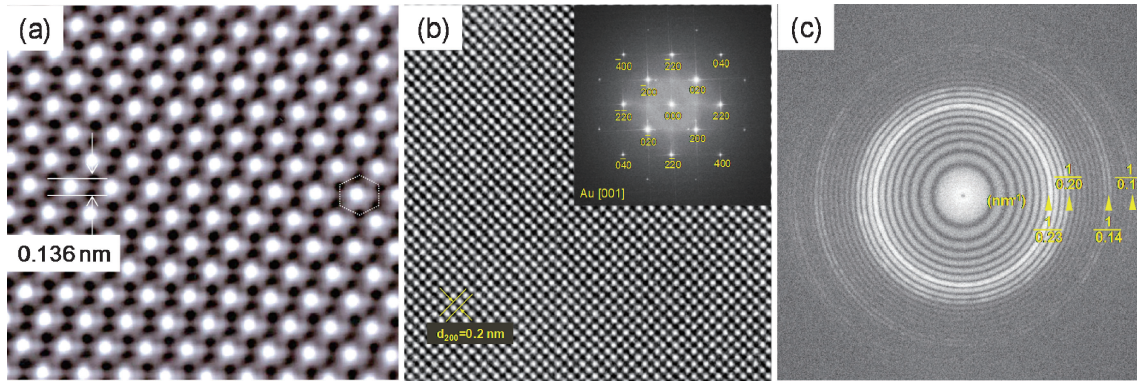


図7 (a) 室温においてSi結晶の[110]方向から撮影された高分解能像, (b) 94 KにおいてAu結晶の[100]方向から撮影された高分解能像, (c) Pt-Ir合金において94 Kで撮影された500 nmアンダーフォーカスのThonリング。(オンラインカラー)

して観察されている。図7(b)中の94 KにおいてAu結晶の[100]方向から撮影された高分解能像には0.2 nm 間隔のAu原子像が明瞭に分解され、そのFFTパターンには0.1 nmの実空間分解能を示す400スポットが現れている。図7(c)のPt-Ir合金において94 Kで撮影された500 nmアンダーフォーカスのThonリングは、情報限界が $1/0.14 \text{ nm}^{-1}$ 以上であることを示している。

この超高压電顕が装備しているマイクロ秒時間スケールのその場観察が可能な像記録装置は高感度の電子直接検出方式のデジタル画像記録が可能であり、 3840×3840 の有効画素数を有し、400から1600フレーム/秒の速度で画像記録が可能である。また、個々の電子を検出器で直接カウントすることにより、 7680×7424 の有効画素数の高精細で像撮影することもできる。12個の試料を100 K以下の低温に保持した状態で予備室に待機させることができ、必要な試料を試料室に導入して、電子線トモグラフィー等により観察が可能である。

(3) 300 kV クライオ電子顕微鏡

300 kV クライオ電子顕微鏡(Titan Krios)は、電顕試料室内および予備排気室において、試料温度は常に80 Kに保持され、空間分解能は0.14 nmである。コンデンサーレンズは電流を一定にするコンスタントパワー方式をとっているため、レンズの温度変化による分解能への影響は皆無である。試料導入はオートグリッド挿入型サイドエントリータイプで、カートリッジ導入方式とし、ロボティックアームにより、凍結試料が汚染されることなく自動で交換する機能を有している。カメラはシンチレータとレンズを介さずに電子を直接検出できるCMOS型電子直接検出方式をとり、 $4 \text{ k} \times 4 \text{ k}$ ピクセルの有効画素数で階調が16ビットである。このカメラを用いてLow Dose技術によって撮影する場合、必要な電子線量は $20 \text{ 電子}/\text{\AA}^2$ 程度であり、撮影中の試料温度の上昇はほぼ皆無であるとともに、電子照射による試料の損傷を極限まで減らすことができる。

本設備は、生物試料を無染色で水包埋して観察することを

可能とし、複数の凍結試料の自動搬送、低温での電子線照射損傷の極めて少ない透過電子顕微鏡像および走査透過電子顕微鏡像を連続的に自動撮影することや、得られた画像データを電子線トモグラフィー法、あるいは単粒子構造解析法によって3次元高分解能構造解析までを連続して高効率で行うことが可能である。また生物試料のみならず、電子線照射に敏感な高分子等のソフトマテリアルの観察にも威力を発揮する。

(4) FIB-SEM 複合ビーム装置

FIB-SEM 複合ビーム装置(Scios 2)における試料加工装置、および3次元画像観察装置としての機能を図8に模式的に示す。この装置は、FIBとSEMの複合機であり、ショットキーサーマル電界放射電子銃を装備し、電子ビーム加速電圧は200 V~30 kVであり、2次電子像分解能は1.0 nmである。EDS分析によって、B~Uの元素分析が可能である。また、試料加工用のGaイオンビームの加速電圧は0.5~30 kVである。3次元解析用加工装置として、局所的な領域から電子顕微鏡用薄膜試料が作製できる。

また、3次元画像観察装置として試料表面をイオンにより加工しながら連続的にSEM像観察や化学組成分析が可能であり、それらの2次元像データから3次元SEM像や元素分析像を再構築できる。

3. 供用による研究実績

(1) 超高压電顕による人工衛星搭載用デバイスの信頼性評価

AlGaN/GaN HEMTは、高い飽和ドリフト速度と絶縁破壊耐圧を有することから、高出力・高効率動作が可能な小型軽量で高い信頼性の高周波増幅器が実現可能なデバイスとして注目され、人工衛星搭載用デバイスとして期待されている。宇宙環境では、宇宙放射線、それが衛星に衝突して発生するX線やγ線に曝されるため、デバイスはこれらに十分な耐性を確保することが要求されている。超高压電顕内MeV電子照射の弾き出し効果によりデバイス中に生成する

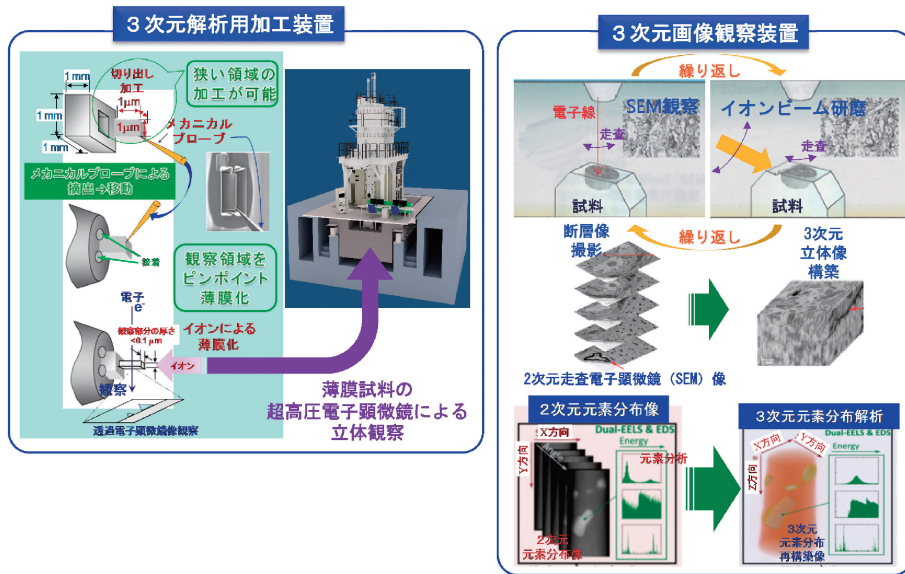


図8 FIB-SEM 複合ビーム装置における試料加工装置, および3次元画像観察装置としての機能. (オンラインカラー)

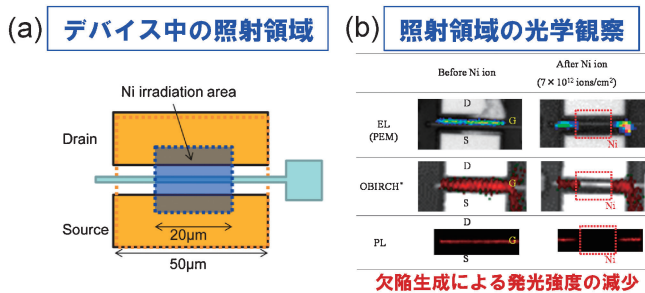


図9 (a) AlGaIn/GaN HEMT 試料における 18 MeV の Ni イオン照射領域, (b) 照射領域の光学測定結果. (オンラインカラー)

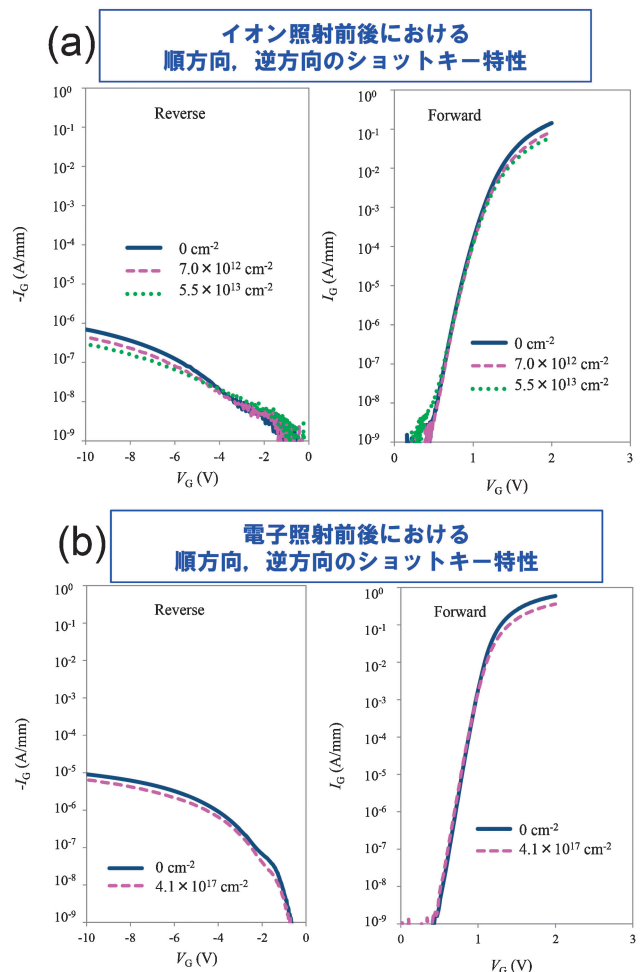
欠陥をその場観察して劣化メカニズムの解明を試みるとともに、宇宙環境で使用するための耐放射線性の評価を行った。

AlGaIn/GaN HEMT 試料において、図9(a)に示すようなデバイス領域に、加速器を用いて 18 MeV の Ni イオン照射と 2 MeV の電子照射を行い、照射効果を光学測定とデバイス特性解析を用いて比較した。

図9(b)は Ni イオン照射前後における EL 発光 (Photo Emission Microscope), OBIRCH (Optical Beam Induced Resistance Change) および PL (Photo Luminescence) 測定の結果である。EL 発光, OBIRCH, ならびに PL 測定のいずれにおいても、照射領域の発光強度や反応が減少している。

図10(a)に Ni イオン照射前後の順方向, 逆方向のショットキー特性を示す。順方向特性の高電流領域では照射とともに電流がわずかに減少している。直線領域の変化はなくショットキー障壁の変化はない。また図10(b)における電子照射前後のショットキー特性の測定結果からも、大きな変化がないことを示している。

以上から、イオン照射および電子照射は、光学測定におい



ショットキー障壁の変化によるリーク電流の変化はない

図10 (a) Ni イオン照射前後, および (b) 電子照射前後の順方向, 逆方向のショットキー特性. (オンラインカラー)

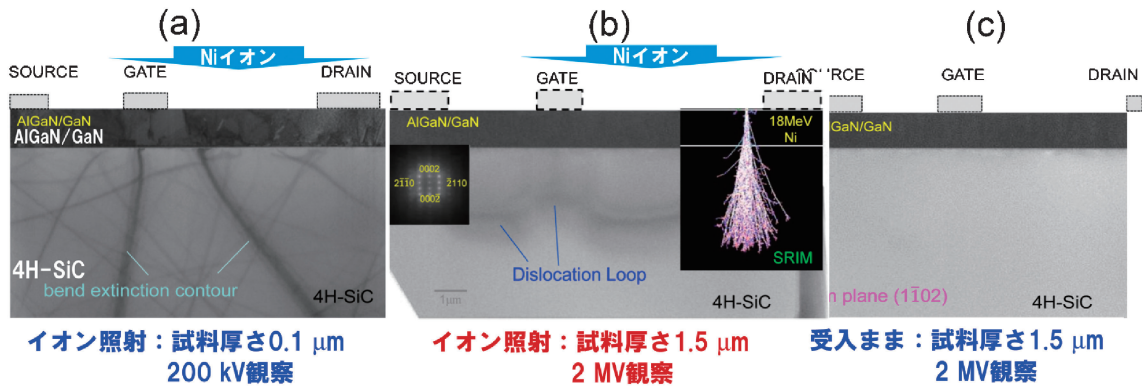


図11 (a) Ni イオン照射後のデバイス断面を試料厚さ 0.1 μm の薄膜を用いて 200 kV 電顕観察した結果, (b) 照射後と (c) 照射前のデバイス断面を試料厚さ 1.5 μm の薄膜を用いて 2 MV 超高压電顕により観察した結果. (オンラインカラー)

ては発光強度等を減少させるが, ショットキー特性においてデバイスの電流をわずかに減少させるだけで, 信頼性に与える影響は小さいことが明らかになった.

図11(a)は, 18 MeV の Ni イオン照射後のデバイス断面を試料厚さ 0.1 μm の薄膜を用いて 200 kV 電顕観察した結果である. SiC 基板中には顕著な変化は認められない. 一方, 図11(c), および(b)は, デバイス断面を試料厚さ 1.5 μm の薄膜を用いて, 2 MV 超高压電顕により, それぞれイオン照射前後において観察した結果である. 図11(b)中には, (a)中にはないイオン照射による転位ループ起因の欠陥のコントラストが認められ, 形成されている欠陥の深さは, 図中に示した SRIM(Stopping and Range of Ions in Matter)によるイオン侵入深さのシミュレーション結果と一致する.

以上のように, 1.5 μm 厚さの試料を用いた 2 MV 超高压電顕観察によってはじめて, 転位ループの形成を確認したが, この欠陥は電界集中やリーク電流に寄与しない良性的欠陥であることがわかった.

一方, デバイスに加速器で照射した電子線と同じエネルギーの電子を超高压電子顕微鏡内で照射して欠陥発生の様子をその場観察した. 図12に電子線照射前後の TEM 像を示す. 点線で示した $1.3 \times 10^{22} \text{e}/\text{cm}^2$ の電子を照射した円内に現れる黒いコントラストは, 点欠陥集合体である. 加速器による照射に比べるとドーズ量は桁違いに大きい, この結果はデバイス特性の変化が弾き出し効果による格子間原子型転位ループの生成によることを示唆している.

以上のように, 宇宙用途のための AlGaIn/GaN HEMT の高い放射線耐性を実証することができた⁽⁴⁾.

(2) クライオ電顕による C_{60} ポリマーの微細構造解析

C_{60} 分子は孤立した状態においては, クラスターとしての性質をもつが, C_{60} が 1 次元ポリマー化した場合, 1 次元金属に起因した特異な物性を示すことが知られている. 例えば, 相転移における電荷密度波に起因するフォノン異常とパイエルス転移を起こすこと, 1 次元ファンホープ特異点をもつこと, 朝永-ラッティンジャー液体状態をとること等があ

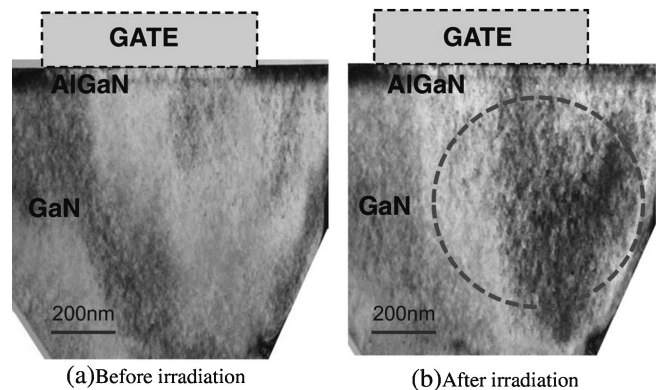


図12 超高压電子顕微鏡内電子照射による欠陥発生のその場観察結果.

げられる.

C_{60} ポリマーは低エネルギーの電子照射によって作製される. ここでは, マイカ上に蒸着した C_{60} 単結晶薄膜を 3 keV のエネルギーの電子線を用いた電子励起により Stone-Wales 転移による重合反応によって作製した. 一方, 電子のエネルギーを 20 keV 以上にすると, 照射損傷によりアモルファス構造に変化することが知られており, 電子顕微鏡観察時には注意が必要となるため, クライオ電子顕微鏡による Low Dose 観察を行った.

図13は C_{60} 分子, ダイマー, 1 次元ポリマーと fcc 構造の分子性結晶の単位格子, ならびに, ダイマー, ポリマーにおける C_{60} 分子間距離を模式的に示している. 分子性結晶における分子間距離に比べてダイマーやポリマーにおいては, 分子間距離が短くなっていることがわかる.

図14は C_{60} 分子性結晶ならびにポリマー結晶の高分解能電子顕微鏡像と対応する電子回折図形を示す. 図14(a)は, fcc 構造の分子性結晶の [111] 晶帯軸の格子像である. 面間隔約 0.5 nm の {220} 面に対応する格子縞が見られるが, 面内には顕著な欠陥は認められない. 図14(a')中の回折図形中には強度の強い基本格子反射に加えて E1, E2 で示す強度の弱い衛星反射が認められる. この衛星反射は fcc 構造においては出

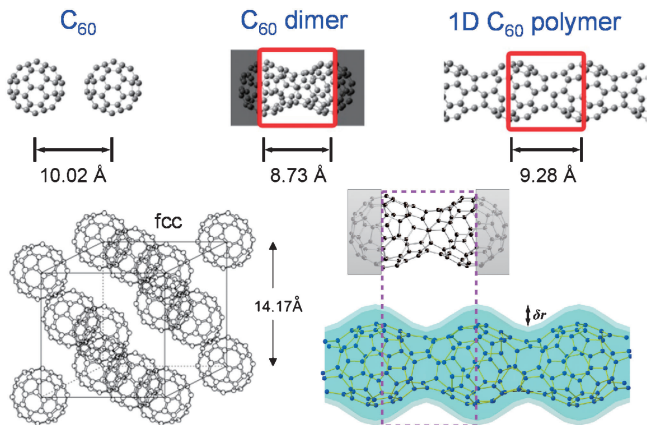


図13 C₆₀ 分子，ダイマー，1次元ポリマーと fcc 構造の分子性結晶の単位格子，ならびに，ダイマー，ポリマーにおける C₆₀ 分子間距離の模式図。(オンラインカラー)

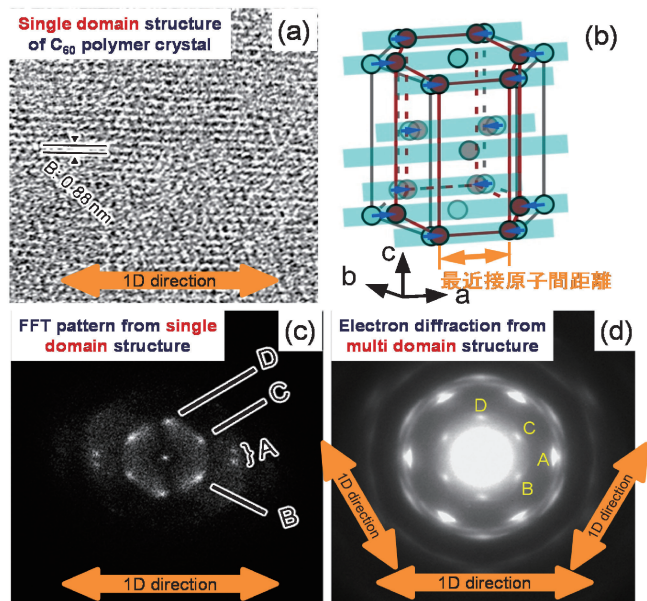


図15 (a) は単一ドメインの C₆₀ ポリマー結晶の高分解能像，(b) は fcc 構造の C₆₀ 結晶の {111} 面において a 軸方向 (最近接原子間距離の <110> 方向) にポリマー化したときの構造モデル，(c) (a) 中の高分解能像の FFT パターン，(c') (c) の模式図，(d) 3つのドメインからなる領域からの制限視野電子回折図形，(d') (d) の模式図。(オンラインカラー)

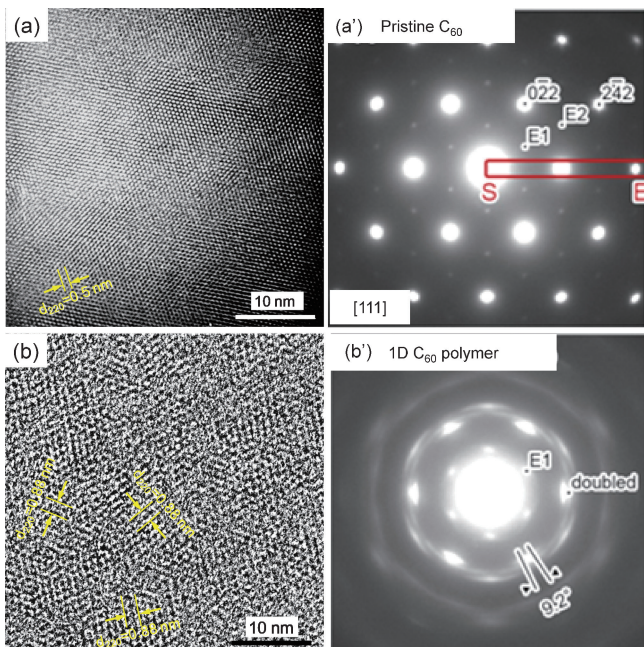


図14 C₆₀ 分子性結晶ならびにポリマー結晶の高分解能電子顕微鏡像と対応する電子回折図形。(オンラインカラー)

現しないが，結晶が hcp 構造をとる場合には現れる反射である。従って，この分子性結晶は fcc 構造，hcp 構造，および，積層欠陥が組み合わさった単結晶薄膜であることを示している。図14(b)は C₆₀ ポリマー結晶の格子像を示す。図中に示すように，約 0.88 nm 間隔の格子縞が3方向に確認される。この各方向からなる格子縞を示す領域が約 10~20 nm のサイズでドメインを形成している。図14(b')に C₆₀ ポリマー結晶からの制限視野電子回折図形を示す。回折図形は格子縞が示す3方向からなるドメインによる回折図形が重畳したものである。

電子回折図形を解析するために，1方向のドメインにおけ

る FFT 解析を行った。図15(a)は単一ドメインの C₆₀ ポリマー結晶の高分解能像であり，図の左右の方向に C₆₀ 分子が1次元に配列した領域を示す。図15(b)は fcc 構造の C₆₀ 結晶の {111} 面において a 軸方向 (最近接原子間距離の <110> 方向) にポリマー化したときの構造モデルである。ポリマー化した a 軸方向の C₆₀ 分子間距離が短くなり，{111} 面内の a 軸方向に結晶が収縮している様子を示している。図15(c)および(c')は，それぞれ図15(a)中の高分解能像の FFT パターンとその模式図である。a 軸方向の結晶の歪みに対応して，C, Dで示す回折斑点の a 軸方向への拡大シフトと，その結果生じる A で示す回折斑点の分裂が観察される。図15(d) (図14(b')と同じ図) および(d')は，それぞれ3つのドメインからなる領域からの制限視野電子回折図形とその模式図である。図中の A, B, C, D で示す回折斑点は，図15(c)中に同様に表した回折斑点に対応する。図15(a)中のドメインとそれぞれ ±60° の方向からなるドメインによる回折斑点を重ね合わせると，図15(d)および(d')の回折図形が得られる。

以上の解析から，C₆₀ ポリマー結晶は，fcc 構造からなる C₆₀ 結晶の {111} 面上の C₆₀ 分子が特定の <110> 方向に1次元

