

最先端構造観察・計測共用拠点(京都大学)

倉田博基*

1. はじめに

文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム(PF)事業は2012年7月にスタートし、京都大学は微細加工PFと微細構造解析PFとして参画している。支援実施体制は京都大学ナノテクノロジーハブ(ナノハブ)拠点をベースとしている。本稿では、京都大学の宇治キャンパスで実施している京大微細構造解析PF—最先端構造観察・計測拠点—の共用設備と支援事例を紹介する。

本拠点では、特色ある三台の透過電子顕微鏡(モノクロメータ搭載低加速原子分解能分析電子顕微鏡, 極低温高分解能透過電子顕微鏡, 球面収差補正透過電子顕微鏡)を中心とした共用設備を提供することにより、無機結晶からソフトマテリアルに渡る広い材料の微細構造解析および計測の研究支援を実施している。特に、モノクロメータを搭載した装置を利用した、高エネルギー分解能の電子エネルギー損失スペクトル(EELS)の計測や、極低温電子顕微鏡(以下ではCryo-TEMと略す)を用いた電子線照射損傷を低減したソフトマテリアルの観察や溶液中の分子集合構造の観察などを特色としている。以下にそれぞれの設備の特徴を説明した後、それぞれの装置を用いた3件の支援事例を紹介する。

2. 共用設備の特徴

(1) モノクロメータ搭載低加速原子分解能分析電子顕微鏡

加速電圧200 kVの(走査)透過電子顕微鏡(日本電子: JEM-ARM200F)に搭載されたモノクロメータは、2段のウィーンフィルターと偏向コイル系で構成されており、ショットキー型電子銃と加速管の間に組み込まれている。1段目のフィルターの下部にはエネルギー分散したフォーカスビーム

が形成され、その位置にエネルギー選択スリットを挿入することで、電子の単色化が行われる。2段目のフィルターは、単色化されたビームをアクロマティックなビームに2次集束する役割を果たしている。そのため、電子源から放射された電子とモノクロメータ出口に集束された電子は1:1の関係になっている。ウィーンフィルターのエネルギー分散は12.3 $\mu\text{m}/\text{eV}$ で、エネルギー選択スリットの幅を変えることで電子のエネルギー幅を選択することができる。本装置では、スリット幅は0.05 μm から4 μm の間で8種類セットされており、スリット挿入時には、EELSのゼロロスピークの半値幅から見積もられたエネルギー分解能を、30 meVから250 meVまで選択することができる。また、鏡体には照射系および結像系の球面収差補正装置(CEOS社製)が組み込まれており、原子分解能の走査透過電子顕微鏡(STEM)やTEM観察を可能にしている。分析装置は、EELSのイメージングフィルター Quantum ESR(Gatan社製)とエネルギー分散型X線分析装置 JED-2300T SDD100GV(日本電子社製)が装備されており、高い検出感度でのマッピングが可能になっている。さらに、加速電圧は200 kVの他に60 kVを選択することができ、低加速での測定も可能となっている。カメラはイメージングフィルターに装備されているカメラ(Gatan: UltraScan)以外に、フィルター上部に2台(Gatan: Orius Camera SC200DとUltraScan)を装備している。図1には、200 kVの加速電圧で、0.1 μm のエネルギー選択スリットを挿入した場合のEELSのゼロロスピークを示す。比較のために、冷陰極電界放射電子銃(Cold-FEG)で測定されたスペクトルも表示している。ピークの半値幅は33 meVで、Cold-FEGと比較して一桁狭く、1 eV以下の近赤外領域のゼロロスピークの裾強度が大幅に低減している。このように、スペクトルの測定可能領域が低エネルギー損失領域に広がっているため、プラズモン材料などの研究に

* 京都大学化学研究所; 教授(〒611-0011 宇治市五ヶ庄)

Advanced Structural Observation/Characterization User-Facility Center (Kyoto University Platform); Hiroki Kurata (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji)

Keywords: STEM (scanning transmission electron microscope), EELS (electron energy-loss spectroscopy), Cryo-TEM (cryogenic transmission electron microscope), spherical aberration corrector, monochromator

2019年10月4日受理[doi:10.2320/materia.58.754]

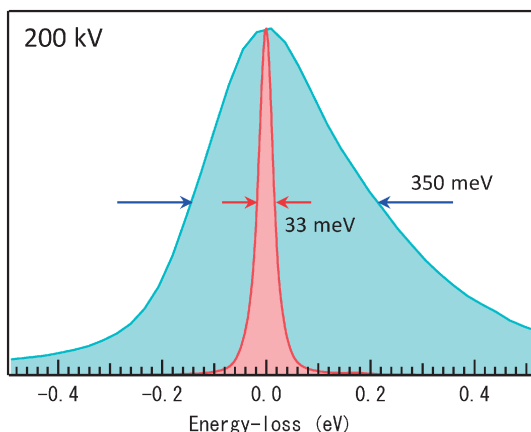


図1 モノクロメータ動作時のゼロロスピーク(赤色)とCold-FEGのゼロロスピーク(青色). エネルギー選択スリットは0.1 μm . 加速電圧はいずれも200 kV.

利用されてる.

(2) 極低温高分解能透過電子顕微鏡 (Cryo-TEM)

本装置(日本電子: JEM-2100F(G5))は, 試料を液体ヘリウムで冷却し, 約4 Kの温度で観察するTEMである. 電子顕微鏡の鏡体内部に液体ヘリウムタンク(および断熱シールドとして液体窒素タンク)が内蔵されているため, 液体ヘリウムの保持時間が4時間と長いうえ, ヘリウムタンクがコールドトラップとして機能するため, 試料周りの真空度が通常より良い状態に保たれるのが特徴である. また, 試料導入する予備排気部はクライオトランスファー機構と呼ばれ, 液体窒素で冷却されており予備排気中も試料を極低温に保ったまま顕微鏡にセットすることが可能である. さらに, 試料はトップエントリー方式で導入されるため, 試料周りの等方向性が確保できかつ機械的安定性に優れている. また, 外部との接触がなく断熱性が高いため, 試料ドリフト等の影響もほとんどなく, 極低温で0.2 nmの高分解能観察が可能である. 電子銃は輝度と干渉性が高いZrO/W(100)のショットキー型である. 像の観察と記録には, CCDカメラ(2k \times 2k; Gatan UltraScan)を用いている. 本装置の特色ある利用としては, 電子線損傷を受けやすい有機結晶をはじめとするソフトマテリアルの観察や, 溶液内のナノ凝集体の構造観察である. 後者では, 液体試料(主に水溶液)を急速凍結することにより, 溶液を非晶質状態に固定し観察する. 溶液試料は, マイクログリッドに滴下し, 余分な液を濾紙で吸い取った後, 急速凍結装置(REIHERT KF80, Leica社製)を利用して, 液体プロパン(-180 $^{\circ}\text{C}$)中に打ち込み急冷することで溶液内の構造を固定する. この場合, 非晶質の水の中の分子集合体のコントラストを得るためにデフォーカス条件で撮影する必要があるためと, 高倍率にしたときの氷の融解を防ぐために観察倍率に制限が生じるため, 実質的なTEM像の分解能は2 nm程度となる.

(3) 球面収差補正透過電子顕微鏡

本装置は, 日本電子社製のJEM-2200FSにCEOS社の結像レンズ系球面収差補正装置CETCORを装備している. 球面収差補正装置により負の球面収差係数での結像も可能で, 200 kVの加速電圧で酸素のような軽元素も含む原子分解能観察が可能である. ただし, そのような観察を行うためには, 試料の厚さを10 nm以下にする必要がある. また, 中間レンズと投影レンズの間に, オメガ型エネルギーフィルターが組み込まれており, 透過電子のエネルギー分析を行うことができる. これを利用して, EELSの測定やエネルギーフィルター像の観察が可能である. データの取り込みにはCCDカメラ(2k \times 2k; Gatan UltraScan)を用いている. また, ショットキー型電子銃を搭載しているため, 通常のSTEM像観察も可能である. 本装置は, 主に微粒子をはじめとする各種ナノ材料や機能性無機材料の高分解能観察に汎用的に利用されている.

上記の電子顕微鏡の他に, 試料作製装置群として, 集束イオンビーム加工装置(JEM-9310FIB), 精密イオンミリング装置(Gatan社製Model691/PIPS), ミクロトーム(Leica社製ULTRA CUT UCT), ディンプリング装置(South Bay Technology社製D500i)も共用装置として提供している.

3. 支援事例紹介

(1) 高エネルギー分解能STEM-EELSによるプラズモニック結晶の解析

本事例は, プラズモニック結晶(PIC)のバンド端モードを高分解能EELSで測定する目的で, 九州大学の齊藤光博士から申請頂いた研究課題である. 光の波長程度の周期構造を有する金属のPIC表面には, 表面電子の集団振動励起である表面プラズモンポラリトン(SPP)がプロホ波として励起される. 周期構造が三角格子型の場合, 逆空間の Γ 点におけるバンド端モードはカソードルミネッセンスにより測定されており, 表面構造依存性が明らかにされてきた⁽¹⁾. しかし, 真空中の光の分散よりも高波数側のM点やK点に現れる第一バンドギャップのバンド端モードは光では検出できないため, EELSによる分析を試みた.

試料は, 電子線リソグラフィーとレプリカ法を用いて, 円柱の周期構造からなる三角格子型PICを作製した. それぞれの円柱構造は直径600 nmのAl(150 nm)/Cr(10 nm)の二層膜からなり, 凹凸の高さを100 nm, 三角格子の周期を330 nmとした. 図2(a)には, 円柱の中央部分から取得したEELSスペクトル(紫)と, 三つの円柱に囲まれた谷の部分から取得されたスペクトル(黄土)を示す. また, Alの体積励起スペクトルの成分を見積もるために, 周期構造のない平坦なAl(150 nm)/Cr(10 nm)二層膜から測定されたスペクトル(緑)も示されている. PICから測定されたスペクトルから, 平坦構造から測定されたスペクトルを除去することにより, PICの表面励起スペクトルを抽出した(図2(a)の下部のスペ

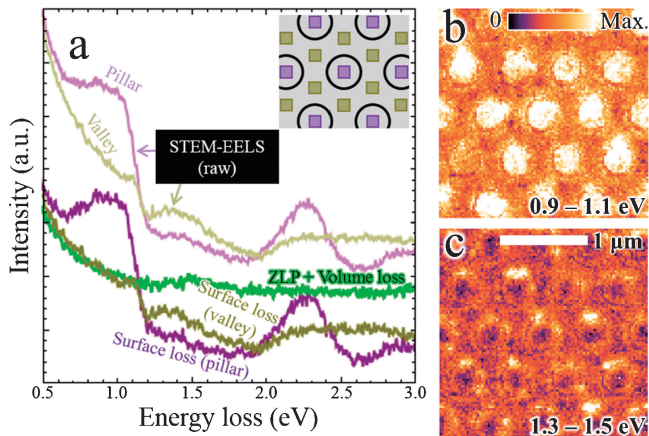


図2 (a)位置分解EELSスペクトル. PIC構造の円柱上(紫色)と円柱間(黄土色)から測定したスペクトル. 平坦構造から測定したスペクトル(緑色)を差し引いたスペクトルが、図の下部に示されており、表面励起スペクトルに対応する。(b)0.9~1.1 eVのスペクトル強度を用いた、下部バンド端モードのEELSマップ (c)1.3~1.5 eVのスペクトル強度を用いた、上部バンド端モードのEELSマップ.

クトル). スペクトルの帰属のために、時間領域差分法(FDTD)を用いた電磁場計算によるシミュレーションを行った結果、EELSに現れている1.2 eVのディップが第一バンドギャップであると同定された. したがって、このディップの両サイドに現れるピークが、三角格子PICのバンド端モードの励起による損失と考えられる.

次に、STEM-EELS法を用いてスペクトラムイメージータを取得し、このバンド端モードのマッピングを行った. 図2(b)と2(c)は、0.9~1.1 eVおよび1.3~1.5 eVのスペクトル強度を用いて、それぞれの2次元強度分布をマップしたものである. バンドギャップの低エネルギー側のマップ図2(b)では、円柱上の強度がその周囲に比べて強度が高いのに対し、高エネルギー側のマップでは円柱上の強度は局所的に最小になっており、円柱の外側に強度が分布していることがわかる. このような特徴的な強度分布は、FDTDのシミュレーション結果ともよく一致しており、それぞれM点とK点の下部バンド端モード $A1_M$ と $A1_K$ および上部バンド端モードB1とEモードに対応していることが明らかになった. さらに、円柱の直径や構造の周期を変化させた種々のPICを作製し、同様のSTEM-EELS実験とシミュレーションを行うことにより、カソードルミネッセンスでは検出することのできないPICのバンド端モードの表面構造依存性を明らかにすることに成功した⁽²⁾.

(2) Cryo-TEMを用いた水溶液中の界面活性剤の会合構造の観察

本事例は、水溶液中の界面活性剤の分子集合構造を観察する目的で、奈良女子大学の吉村倫一教授から申請頂いた研究

課題である. 分子内に親水基と疎水基を有する界面活性剤は、臨界ミセル濃度(cmc)より高い濃度の水溶液中で様々な会合体を形成することが知られている. 従来の界面活性剤は1疎水鎖1親水基の構造であるが、近年、界面活性剤同士を適当な連結基によって親水基付近で繋いだ、2疎水鎖2親水基の構造を有するジェミニ型界面活性剤が注目されている. ジェミニ型界面活性剤は従来型と比べて、高い界面活性や水溶液中で特異な会合挙動を有することが知られている.

本研究では、ジェミニ型界面活性剤のさらなる界面活性の向上を目指して、同一分子内にフッ化炭素と炭化水素の異種の疎水鎖を有するハイブリッドジェミニ型界面活性剤 $C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N^+-(CH_2)_s-N^+(CH_3)_2(CH_2)_3C_mF_{2m+1}2Br^-$ の開発を行い、水溶液中で形成するナノ会合体の構造についてCryo-TEMを用いて調べた. 以下では上記の分子を $C_n-s-C_3C_mF$ と略す. ここでn, m, sはそれぞれ炭化水素、フッ化炭素、連結の鎖長を表し、 $n=8, 10, 12, m=6, 8, s=2, 3, 6$ の分子を合成した. $C_n-s-C_3C_mF$ 水溶液の低濃度(cmcの10~30倍の濃度)では、各鎖長を組み合わせたいずれの系においても10 nm以下の小さなミセルを形成した. 高濃度(cmcの100倍以上の濃度)になると溶液に粘性が現れ、形成する会合体の構造は3つの鎖長(n, m, s)および濃度によって異なった. $C_{12}-3-C_3C_6F$ は水溶液中で紐状ミセルを形成し、動的粘弾性やX線小角散乱の測定からも支持する結果が得られた. また、フッ化炭素鎖が長い $C_{12}-3-C_3C_8F$ では、紐状ミセルとベシクルが共存した会合体が見られ(cmcの100倍)、さらに濃度を増加させる(cmcの400倍)と600~800 nmの非常に大きな多重層ベシクルに転移することが確認された(図3). さらに、炭化水素鎖が短い $C_8-3-C_3C_8F$ および $C_{10}-3-C_3C_8F$ では紐状ミセル、連結鎖が長い $C_{12}-6-C_3C_8F$ ではリボン状の会合体を形成した. このように、フッ化炭素鎖、炭化水素鎖、連結鎖の各鎖長を調節することと水溶液の濃度を変化させることにより、様々な構造のナノスケールの分子集合体を得られ、従来型の界面活性剤とは異なるユニークな会合挙動を示すことが明らかとなった⁽³⁾. さらに、ジェミニ型構造に1分子を繋いだトリメトリック型界面活性剤も合成し、会合体の特性と水溶液中でのミセル構造

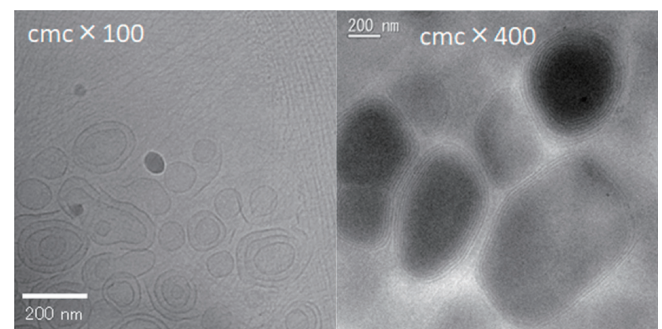


図3 $C_{12}-3-C_3C_8F$ 分子の水溶液中での会合構造の濃度依存性. cmcの100倍(左)と400倍(右)の濃度の水溶液から観察された会合構造.

についても明らかにした⁽⁴⁾.

(3) 球面収差補正 TEM を用いたゼオライト細孔中のポテンシャル解析

本事例は、ゼオライトの微細構造を観察すると共に、カウンターカチオンの吸着サイトの可視化を目的に、ファインセラミックスセンターの吉田要博士から申請頂いた研究課題である。ゼオライトは複雑な構造を有しているうえ、電子線照射により損傷を受けやすい材料であるため、高分解能電子顕微鏡法においても原子カラムを直接観察するまでには至っていなかった。一方で近年、透過型電子顕微鏡の空間分解能は対物レンズの球面収差補正技術の進展により飛躍的に向上していることから、本研究では球面収差補正電子顕微鏡によるゼオライト観察の高分解能化を試み、その有用性について検証を行なうことを目的とした。また、ゼオライトは共有結合骨格内に陰イオン性部位を形成することから、ナノ細孔内にカウンターカチオンを取り込むことが可能である。本研究では、ゼオライト内でのイオン交換・吸着機構の理解を深めるために、Cs 吸着ゼオライトの原子スケール構造解析も行った。

試料は、LTA 構造をもつ A 型ゼオライトをモデル材料として選択した。A 型ゼオライトの Si/Al 比は 1 であり、イオン交換を行う NaA 型ゼオライトはカウンターカチオンとして Na⁺ を含んでいる。これを塩化セシウム水溶液中に保持することでイオン交換を行い、Cs 吸着 NaA 型ゼオライトを得た。球面収差補正 TEM 観察の条件としては、装置の情報限界を 10 nm⁻¹ として Lentzen の球面収差係数の最適値⁽⁵⁾から Cs = -15 μm の負の球面収差 (NCSI) 条件で高分解能観察を行った。加速電圧 200 kV で観察した結果、図 4 に示すように、これまでの観察では得られなかったゼオライト骨格の微細構造が、原子スケールに近いシャープな像として可視化することができた。また、Cs 吸着型では骨格構造に加えて、カウンターカチオンとして吸着した Cs⁺ が 8 員環の中心に局在している様子が明瞭に観察された。それに対して、NaA 型ゼオライトでは 8 員環内の Na⁺ の像コントラストは非局在化していることから、カチオンのサイズによって吸着形態に違いが生じていることも明らかになった。以上の結果から、ゼオライトの精密な構造解析には NCSI 条件での TEM 観察が有効であることが示された⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

4. おわりに

京大微細構造解析 PF では、設備共用による研究支援の他に、設備利用講習会と地域セミナーを年に 2 回ずつ実施

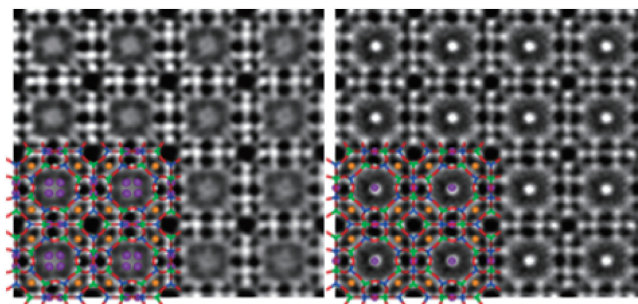


図 4 NaA 型ゼオライト(左)とCs 吸着 NaA 型ゼオライト(右)の球面収差補正 TEM 像。

し、施設利用の促進を図っている。講習会では、透過電子顕微鏡や EELS 法の基礎原理について講義を行ったのち、支援装置を用いた取り扱いの実習を行っている。京大微細構造解析 PF のホームページ (<https://tem.nanoplat.cpieer.kyoto-u.ac.jp/>) には、設備の利用方法の詳細や関連行事などが掲載されている。利用にあたってのご相談や利用申請書の申し込み等は、事務局 (nanoplat@eels.kuicr.kyoto-u.ac.jp) で受け付けている。

本稿で紹介させていただいた支援事例を実施していただいた、九州大学の斉藤光博士、奈良女子大学の吉村倫一教授、ファインセラミックスセンターの吉田要博士に謝意を表する。

文 献

- (1) H. Saito and N. Yamamoto: Opt. Express, **23**(2015), 2524-2540.
- (2) D. Yoshimoto, H. Saito, S. Hata, Y. Fijiyoshi and H. Kurata: ACS Photonics, **5**(2018), 4476-4483.
- (3) 吉村倫一, 小川哲也: 顕微鏡, **49**(2014), 22-25.
- (4) T. Yoshimura, T. Kusano, H. Iwase, M. Shibayama, T. Ogawa and H. Kurata: Langmuir, **28**(2012), 9322-9331.
- (5) M. Lentzen: Microsc. Microanal., **12**(2006), 191-205.
- (6) K. Yoshida, K. Toyoura, K. Matsunaga, A. Nakashima, H. Kurata, Y. H. Ikuhara and Y. Sasaki: Sci. Rep., **3**(2013), 2457 (5 pages).
- (7) K. Yoshida, Y. Sasaki and H. Kurata: AIP Advances, **3**(2013), 042113 (9 pages).



倉田博基

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
1986年 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程
単位取得退学
2000年4月 日本原子力研究所主任研究員
2002年4月 京都大学化学研究所助教授(2004年より
准教授)
2012年4月- 現職
専門分野: 結晶化学
◎STEM-EELS法を用いた局所構造解析と電子状態
分析。
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★