

Title	透過電子顕微鏡関連設備の現状と業務について
Author(s)	東嶺, 孝一
Citation	国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学技術サービス部業務報告集 : 平成22年度: 45-52
Issue Date	2011-08
Type	Presentation
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/10032
Rights	
Description	

透過電子顕微鏡関連設備の現状と業務について

東嶺孝一

ナノマテリアルテクノロジーセンター

概要

北陸先端科学技術大学院大学では、透過電子顕微鏡（TEM）はこれからの材料の研究開発において、無くしてはならない基盤的教育研究設備として位置づけられ、ナノマテリアルテクノロジーセンターで集中管理されている。近年、TEM が更新されるとともに、TEM 観察用試料を作製するための設備もより充実されており、以前の報告書^[1]で報告した設備と異なっているため、はじめに、TEM 関連設備の現状を紹介する。技術サービス部では、主に企業等の試料について有償で依頼観察を行う「技術サービス制度」を実施したり、文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業である「京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク」において他機関による装置利用・依頼観察の支援をしたりしているため、現状の設備を紹介することは学内だけでなく、学外の方で TEM 観察依頼を検討されている方にも参考にして頂けると思う。次に、この一年間に行った業務の中から、公開講座を取り上げる。TEM に関する公開講座として私が担当させて頂いたのは、「公開テクニカル講座」として実施された第 1 回目を含めると、今回で第 3 回目となった。これらは参加人数を比較的少数に抑えて、そのかわり講義に実習を併せて行う講習会であり、TEM 用試料作製装置や TEM の操作を実際に体験して頂き、これから TEM について学びたい、あるいは、TEM で自分の試料の観察を依頼したいという要望をお持ちの方にとって導入的な役割を果たしている。最後に、集束イオンビーム（FIB）法による断面 TEM 観察用試料の作製における失敗例を報告する。最近 W（タングステン）デポジションとマイクロプローブシステムの両機能を有する FIB 装置を用いて、断面 TEM 観察用試料を作製することが主流となってきた。しかしその操作を誤ると、作製した断面試料に微細な W のリデポジションが生ずることが分かった。今回このような失敗を経験したので報告して記録し、今後、TEM 観察用試料を作製したり、それを観察したりする際に参考にしていきたいと思う。

1 透過電子顕微鏡（TEM）関連設備の現状

透過電子顕微鏡は、波長が約 0.002～0.004nm の電子線を用いて、材料の微細な構造の観察や分析を行うために用いられる。北陸先端大では、4 台の TEM（内 1 台は STEM：走査透過電子顕微鏡）を有し、主に触媒材料や溶液プロセスに使用することを目的としたナノメートルサイズの微粒子や、太陽電池、メモリー等として用いられる半導体の多層膜積層構造もつ試料、その他に、カーボンナノチューブや有機 EL デバイス等、さまざまな試料の観察・分析に利用されている。

また、ナノ微粒子やカーボンナノチューブ等、元々の大きさがナノメートルサイズである特殊な試料を除くと、試料を切り出したり研磨したりして、TEM 観察が可能になる薄さ（一般的に 0.1 μm 以下であるが、高分解能観察のためにはより薄くする必要がある）まで試料を薄片化することが必要である。ディンプルグラインダーやイオンポリシング装置、FIB 装置は主にこのために利用される装置であり、これら TEM 観察用試料を作製するための各機器についてもこの章で紹介する。

1.1 H-7650, H-7100

加速電圧が 100 kV クラスの TEM であり、電子銃には W フィラメントが用いられている。主に有機高分

子材料、有機-無機複合材料、ナノ微粒子等の大きさや形状の観察に用いられる。いずれも CCD カメラシステムを搭載しているため、高いコントラストで観察でき、すぐに電子データとして観察像を得ることができる。また、H-7650 はエネルギー分散型 X 線分光装置 (EDS) を装備しており、EDS マッピング等の元素分析を行うことができる。さらに、電子線トモグラフィーによって、試料の立体構造解析を行うことが可能である。図 1 に多層カーボンナノチューブの TEM 像を示す。チューブの中は比較的薄いコントラストで現れる。その両側にはチューブが何層にも重なっている様子が確認でき、それぞれの層の間隔がおおよそ 0.34 nm であった。またこのカーボンナノチューブには白金ナノ微粒子が担持されており、粒径が 1~3 nm の黒いコントラストで現れている。図 2 に装置の概観を示す。

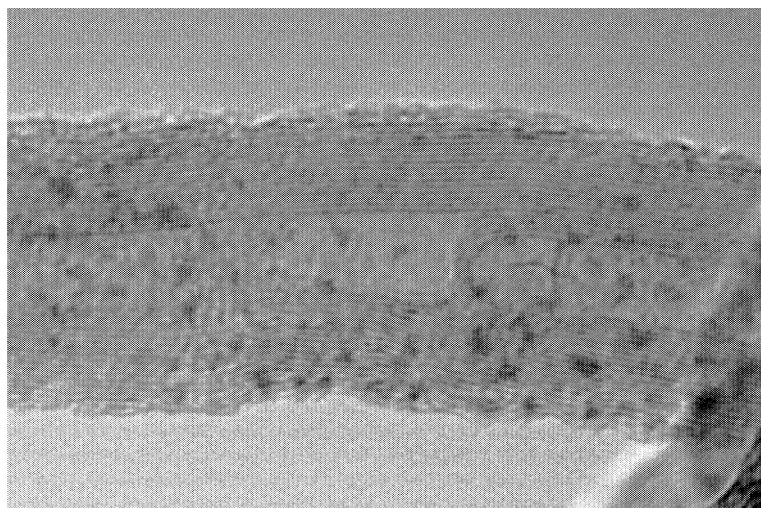


図 2. H-7650 の概観

図 1. H-7650 で撮影した多層カーボンナノチューブ。白金ナノ微粒子を担持している。

1.2 H-9000NAR

最大加速電圧が 300 kV の TEM であり、電子銃には LaB₆ が採用されている。球面収差係数が 0.7 mm の対物レンズを有し、0.18 nm の点分解能が得られるため、主に半導体デバイスやナノ微粒子等の結晶性試料の高分解能観察に用いられている。装置にはエネルギー分散型 X 線分光装置が装備され、局所領域における元素分析を行なうことができる。また、ボトムマウント型 CCD カメラシステム (2k×2k ピクセル) を装備し、パソコンのモニター画面上で高いコントラストで高分解能像を観察し、簡単に電子ファイルとして像を保存することができる。図 3 に H-9000NAR で撮影された半導体積層膜構造 (GaAs/AlAs/GaAs) の高分解能像を示す。GaAs, AlAs はともに閃亜鉛鉱型の結晶構造 (図 4) であり、Ga 原子と As 原子または Al 原子と As 原子のダンベル 1 対が TEM 像のひとつの黒点に相当する。図 5 に装置概観を示す。

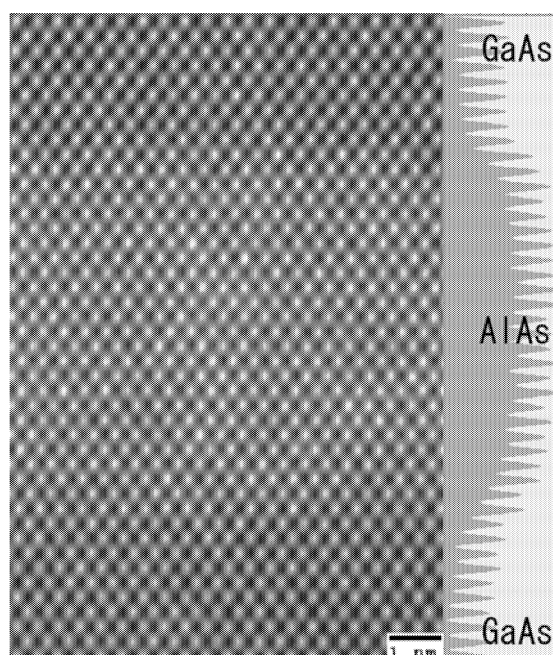


図 3. GaAs/AlAs/GaAs の高分解能像とその平均プロファイル

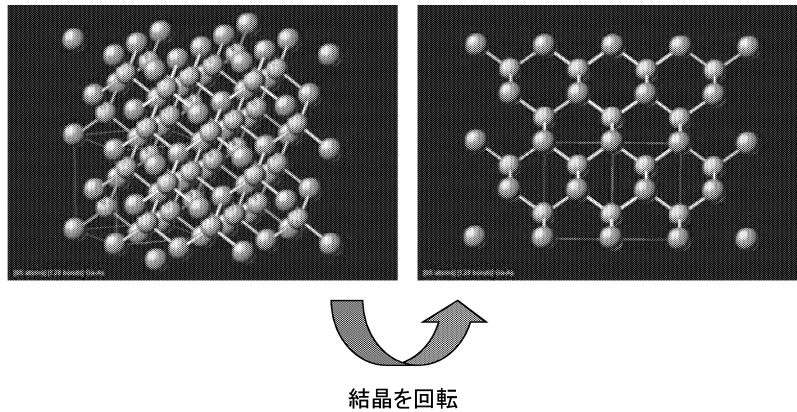


図4. 閃亜鉛鉱型の結晶構造モデル

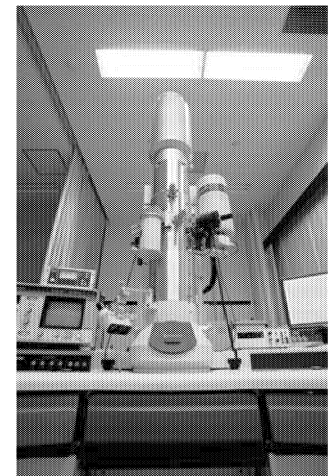


図5. H-9000NAR の概観

1.3 JEM-ARM200F

最大加速電圧が 200 kV で、電子銃がショットキー型電界放出銃の走査透過電子顕微鏡 (STEM) である。CEOS 社の照射系収差補正器を搭載し、また、機械的・電氣的安定度が極限まで高められていることに加え、浮遊磁場対策のアクティブ磁場キャンセラーや室温制御のための輻射冷却パネルが施された環境ブース内に設置されており、STEM(HAADF)分解能 0.08 nm が実現されている。収差補正された電子プローブは、通常の透過電子顕微鏡に比べて、1桁以上高い電流密度を得ることが可能で、この鋭く細い、大電流密度の電子プローブを用いることで原子レベルの分析が可能になり、エネルギー分散型X線分析装置によって極微小領域の元素分析を行うことができる。図6、7にそれぞれ JEM-ARM200F で撮影された金ナノ微粒子の HAADF-STEM 像と装置の概観を示す。HAADF (高角度散乱環状暗視野) 像では白い輝点の位置が原子カラムの存在する位置に相当する。撮影された金ナノ微粒子は2つの(110)を向いた領域と、その間に(111)を向いた領域とがあり、それぞれの結晶粒界では(220)に相当する 0.14 nm の格子が観察できる。それぞれの結晶粒はその(220)を共有する方位関係になっており、上下2つの(110)領域のなす角は 60°になっている。

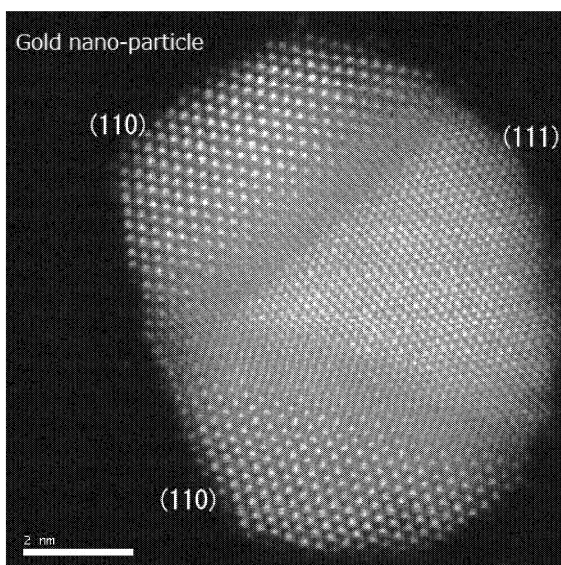


図6. 金ナノ微粒子の HAADF-STEM 像

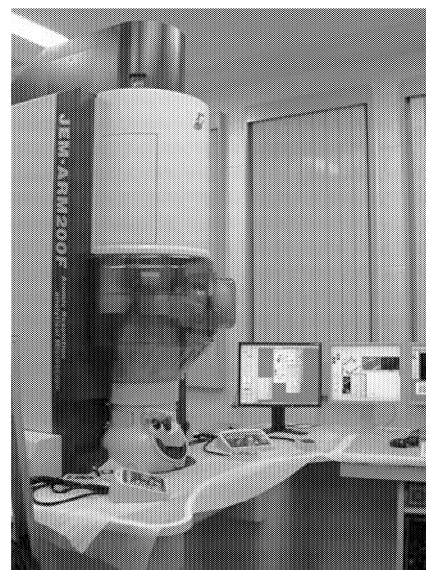


図7. JEM-ARM200F の概観

なお、本装置は環状暗視野検出器の取込角を切り替えることで、LAADF（低角度散乱環状暗視野）像を得ることができる他、BF（明視野）検出器にビームストッパーを併用することで、ABF（環状明視野）像を取得することも可能となっている。いずれの観察時においても、通常の高分解能 TEM に必要な軸調整や、試料である結晶の晶帯軸の方位調整、および、収差補正器の調整等を行うことにより、高い分解能での観察が可能になる。

1.4 TEM 観察用試料作製機器

TEM 観察用の試料を作製するために、現在主に使用されているものについて箇条書きで特徴を述べる。

- (1) **SBT810 ワイヤソー**：SiC 研磨液を用いて、ワイヤブレードを低速回転させることにより、試料切片を切り出す。サファイヤ等の硬い試料には不向きであるが、歪みの少ない試料切片を切り出すことができる。
- (2) **Gatan656 ディンプルグラインダー**：球形の小さなくぼみの形（ディンプル）に試料を研磨する。試料の周囲は厚く残しながら中央を薄く削れるので、試料切片の強度を保ちながら観察領域を薄くすることができる。
- (3) **Gatan691 精密イオンポリシング装置**：回転する試料を Ar ガス流中でイオン研磨する。試料片に対するイオンビームの入射角を $5\sim 10^\circ$ と浅くして研磨することができ、比較的広範囲の観察が可能。通常使用する Ar イオンの加速電圧は $2\text{kV}\sim 5\text{kV}$ である。
- (4) **SMI3050 集束イオンビーム(FIB)装置**：Ga 液体金属イオン源から 30kV で加速された Ga イオンを試料に照射して薄片化する。W デポジションとマイクロプロービングの機能を有しており、二次電子像を観察しながら基板上的の目的の箇所からサンプリングし、チャンバー内で TEM 用グリッドにピックアップすることができる。また、加速電圧を 5kV や 2kV に下げること、高速イオンビームにより生じる試料のダメージ層を低減することができる。（図 8）
- (5) **日本フィジテック IV5 ジェントルミリング装置**：試料を回転、または、振動させて、非常に低い電圧で加速された Ar イオンにより試料を最終仕上げ研磨する。通常使用している加速電圧は、 1kV および 200V である。主に（4）で作製した試料に対する仕上げ研磨で使用する。（図 9）
- (6) **ライカ EM UC7-FC7 ウルトラマイクロトーム**：本学では主に高分子材料の TEM 観察用試料を作製するために用いられる。FC7 は凍結切片作製システムであり、液体窒素を使用して、試料やナイフを低温に保ちながら切片を作製することができる。

この他に、FB-2000 集束イオンビーム装置、ライヘルト日製 FC-S ウルトラマイクロトーム、Allied マルチプレップ精密研磨器、Maruto MC-201 マイクロカッター、ML-150L 平面研磨器、ML-150P 平面ポリシング器等の周辺機器があり、目的や用途に応じて利用される。

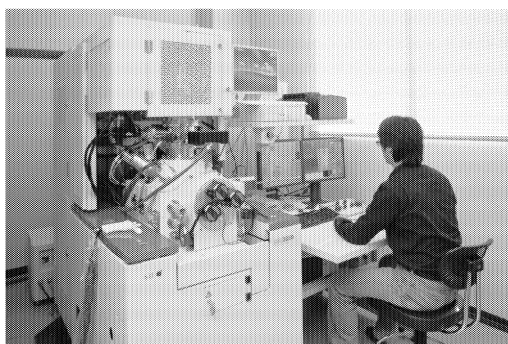


図 8. SMI3050 の概観

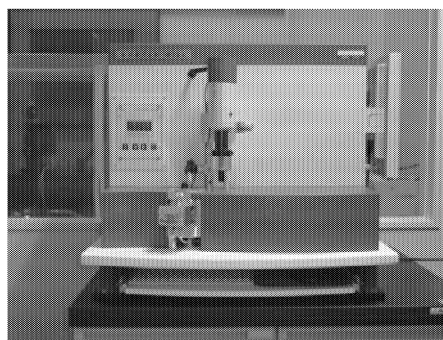


図 9. Gentle Mill IV5 の概観

2 京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク公開講座

京都・先端ナノテク総合支援ネットワークは、大学等の研究機関が有する先端的な研究設備・機器について広範な分野における幅広い利用を促進し、イノベーションにつながる成果を創出するために、平成19年度から文部科学省が新たに開始した事業である「先端研究施設共用イノベーション創出事業」のうち、ナノテクノロジーに関連する事業を実施している全国13拠点（26機関）の1拠点である。北陸先端大は、京都大学、奈良先端科学技術大学院大学と連携し、学内・学外の研究者に対して装置利用や依頼観察の支援を行ってきた。図10に北陸先端大における平成23年6月末現在の装置毎の支援実績（件数）を示す。

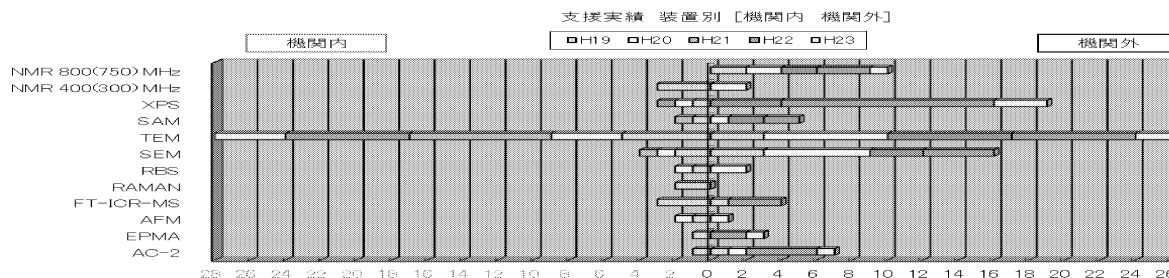


図10. 北陸先端大におけるナノテク総合支援実績（ナノテク総合支援事務局より提供）

TEMの利用件数は多く、まだ利用したことのない方にとっても関心が高いと考えられるので、平成19年に続いて平成23年1月20, 21日に「材料解析のための透過電子顕微鏡の基礎と実習」と題した公開講座が開催されることとなり、私は主に実習の準備を担当した。各コースの参加者数、実習内容等は表1のとおりである。特に中級コースにおいて、今回初めて、参加企業から試料を提供して頂いて、それらを題材として実習を行うことにした。このため正月明けに各企業の参加者より試料を送付して頂き、ウルトラマイクロトームによるTEM観察用試料の作製や、観察、結晶構造データの収集等が主な準備作業であった。

表1 京都・先端ナノテク総合支援ネットワーク公開講座

コース	初級	中級（以前に初級コースを受講している事）
日時	平成23年1月20日 10時～17時	平成23年1月21日 10時～17時
参加者	企業4名、他大学1名、学生1名	企業2名、学生1名
講義	入門編1時間（大塚信雄教授）	応用編1時間（大塚信雄教授）
実習	<ul style="list-style-type: none"> ・設備見学 ・2班に分かれて、それぞれA→B, B→Aの順に観察 A:金属ナノ粒子、カーボンナノチューブ、菌体の観察（H-7650） B:半導体、カーボンナノチューブ、セラミックスの観察（H-9000NAR） ・各装置のデモンストレーション: JEM-ARM200F、ウルトラマイクロトーム、FIB、ワイヤーソー、ディンプルグラインダー、PIPS 	<ul style="list-style-type: none"> ・各企業からの持ち込み試料（鈹石・中空糸膜）について、TEM試料作製・観察・解析

次に、公開講座終了時のアンケートや直接メールで頂いたご意見・ご感想を紹介する。

・TEM について無知だったので、大変ためになりました。今後、薬品の分散不良などがあった場合、利用したいと思います。

・この分野に関する知識はまったく無かったのですが、非常に分かりやすく、面白く感じました。

・今まで漠然と「敷居が高い」と感じていた TEM 観察で、何ができるのかということが、ある程度イメージできるようになったと感じております。

試料を提供頂いた受講者との約束で、講座以外でデータを使用しないことになっており、得られた TEM 像をここに紹介することはできないが、有用なデータが得られたというお話は頂いた。過去の公開講座に参加頂いた方から技術サービス制度を利用した依頼観察の申し込みがあった経緯もあり、この公開講座を受講して頂くことが TEM による研究の入り口となって新たな知見が得られることも期待できている。

最後に受講者が実習に取り組む様子を写真で紹介する（図 1 1、1 2）。



図 1 1. TEM を操作して観察している受講者

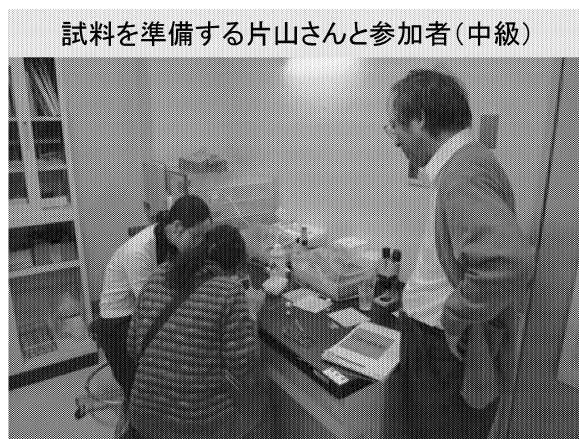


図 1 2. 試料を準備する受講者と指導する大塚教授

3 集束イオンビーム（FIB）法による断面 TEM 観察用試料の作製における失敗例

FIB 法は 30kV で加速された Ga イオンを用いて試料を研磨する方法であり、W デポジションとマイクロプローブシステムの機能を併用することによって、例えば半導体デバイス基板表面を観察しながら、目的の箇所から TEM 用断面試料をグリッド上にピックアップして、TEM 観察可能な薄さまで試料を薄くすることができる。図 1 3 に試料作製の手順の概略を示す。目的箇所の表面に、予め W デポジションをすることで、Ga

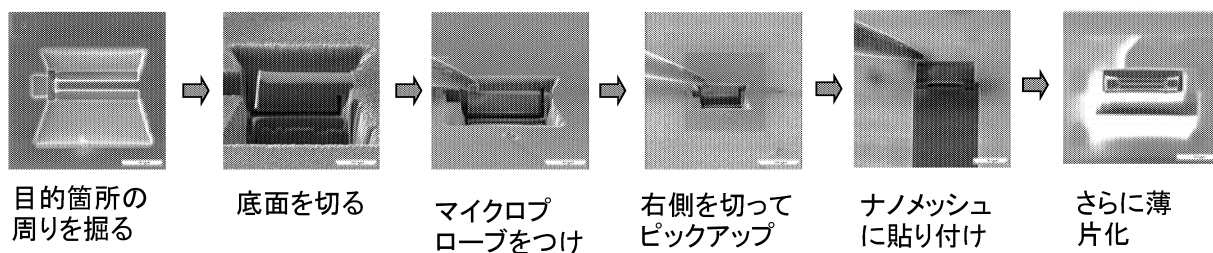


図 1 3. FIB 法による TEM 用断面試料の作製例。W デポジションは目的箇所の表面を保護するための他に、マイクロプローブと試料、試料とグリッドをそれぞれ固定するために使用される。

イオンによる試料表面の損傷を防ぐことができる。実際には、FIB 加工を始める前に、試料基板表面にカーボン・Pt-Pd コーティングをすることによって、導電性を良くすることができるとともに、W デポジション前の試料表面の損傷を防ぐことができる。今回この方法で、2種の TEM 観察用試料を作製した。試料をそれぞれ A, B と表記すると、

A : 標準的な合金試料

B : A に特定の元素が添加された合金試料
である。

3.1 H-9000NAR による電子回折像

それぞれの試料から得られた電子回折像は、試料 A, B いずれの場合についても、主成分である金属の結晶構造である六方最密構造で指数付けできることが分かった。デバイシェラー環の様子から、主に比較的大きな結晶粒から構成されていることが示唆される。図 1 4 に試料 B から得られた電子回折像を示す。ここでは、試料 A の電子回折像と比較して、“2.15A”と表記された回折が現れている点において、明らかに異なっていることが分かった。この回折線は 0.215 nm

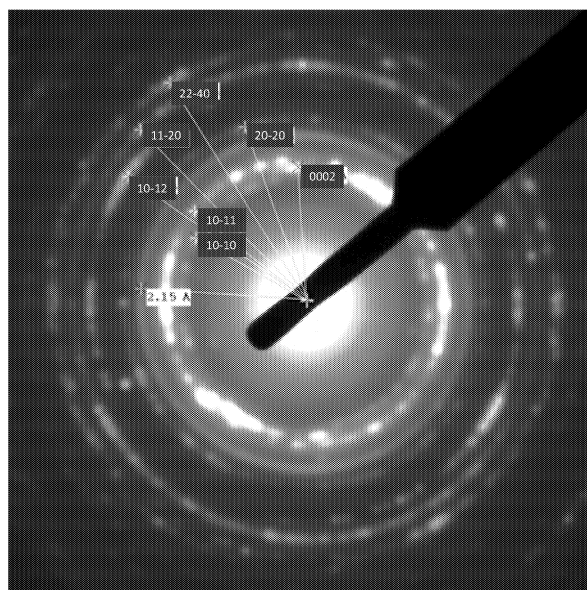


図 1 4. 試料 B の電子回折像

の結晶面間隔が存在することを意味しているが、上述の六方最密構造には無く、また、他の回折像とは様子が異なり、ほぼ連続的なリング状になって現れている。このことから、六方最密構造である母相のほかに、比較的微小な結晶である異相の領域が多数存在しているものと考えられる。TEM 像からも 1nm 以下のサイズで、粒状のやや黒いコントラストの領域が多数観察されたので、標準的な試料 A に特定の元素を添加した影響が観察結果に現れたに違いないと考えた。しかし、その元素を含む各種の結晶構造をデータベースから調べたが、0.215nm に相当する面間隔を有する結晶構造は見つからなかった。

3.2 JEM-ARM200F による高分解能像

試料 B の構造をさらに詳細に観察するため、JEM-ARM200F を使用した。図 1 5 に BF-STEM 像を示す。H-9000NAR での観察と同様に、粒状の黒いコントラストの領域が観察され、特に晶帯軸を向いていた 1nm サイズの粒子では原子カラムが明瞭に確認できた。図中に記したように、この結晶は 0.22 nm の面間隔を有することが分かった。さらに、この領域について EDS 測定を行ったところ、W のピークが比較的強く現れていることが分かった。ここで、W の結晶構造は体心立方構造であり、格子定数は $a = 0.3165\text{nm}$ である。最初の回折指数 110 に相当する面間隔は 0.22 nm であるから、図 1 5 の微結晶が W の 001 軸を向いたものであると考えれば、一連の観察結果はつじつまが合う。

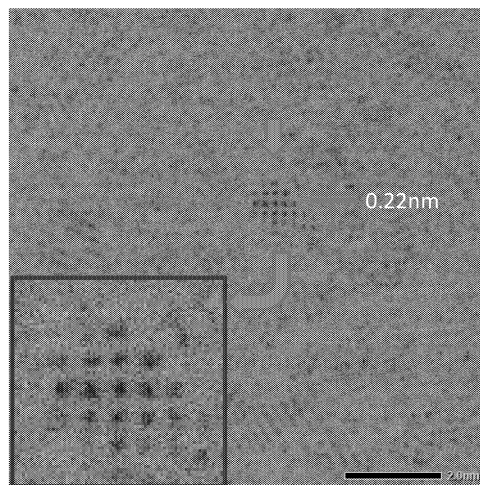


図 1 5. 試料 B の BF-STEM 像

以上のことから、試料 B の TEM 観察用試料に生じていた多数の微結晶領域は W であり、それは FIB による試料研磨の際に、Ga イオンによって削られた W が試料表面に再付着（リデポジション）したものであると考えられる。試料 A ではこのようなことが無く、また、過去に作製した TEM 試料の観察においてもこのようなことが無かったため、試料 B の FIB 研磨の際に条件を誤って設定し、研磨してしまったのではないかと思う。今後はこのようなことに注意することが必要である。

4 まとめ

前回の業務報告会（2010 年 6 月 25 日開催）において報告したように、新しい透過電子顕微鏡の予算申請の準備から仕様の策定（各メーカーの技術者によるプレゼン、各社製 TEM を所有している機関への聞き取り調査、各社デモ機の実地調査、導入説明会等）、導入の計画・遂行（電源・配管・空調設備等の増設・移設・撤去、現有設備の廃棄・移設を含む工事スケジュールの調整、周辺設備の導入等）に至るまで一年以上にわたって関わらせて頂き、収差補正器を備えた非常に高性能な STEM に初めて携わらせて頂くことになった。この STEM の性能を発揮してその特長を活かせるよう、最初の 3 ヶ月の間に、メーカーによる基礎・応用トレーニングを含め、自主訓練を行った。それと同時期に雇用して頂いたナノテク総合支援研究員の方を訓練することで、試料作製や依頼観察、学生の訓練等でサポートして頂ける体制ができ、STEM に取り組む時間を増やすことができた。また、マテリアルサイエンス研究科教員向けに技術説明会を開催したり、同機種を同時期に導入された大阪大学電子顕微鏡センターを訪問して情報交換させて頂いたりして、新装置の活用や維持管理がスムーズにいくよう留意した。新設計のコンデンサーレンズが故障するなどのトラブルはあったものの、メーカーによる迅速な対応もあって、幸い現在まで順調に稼動しており、これまでに 1 章で述べたようなさまざまな種類の試料で観察を行ってきた。今後も TEM を利用する研究は、学外からの依頼も含めて多いと見込まれるので、現在の体制を維持、拡充できるように引き続いてご支援を賜りたいと願う。

また、京都・先端ナノテク総合支援ネットワークについては今年が 5 年目の最終年ということであり、次年度以降については現時点で定まっていないようである。1 月 25 日、26 日に東北大学で開催されたナノテクネットワーク事業の会合に参加させて頂いた際には、各大学の先生方の中には、現在より支援を拡充して事業を継続するべきとお考えの方も多数おられた。今後、事業内容や体制についての課題等が議論されて、来年度から開始する次期計画が立案され、予算要求されるものと思われる。本学においてもこのような仕組みを継続して頂くことで TEM を用いた研究に貢献していけるのではないかと思う。

最後に、3 章で示したように、FIB による断面 TEM 観察用試料を作製する際に、試料汚染が生じる場合があることが明らかになった。この試料は実はインゴットの縁に添加元素を含む領域が偏析していたことが後に分かり、TEM 試料としてピックアップしたインゴットの中央部分には添加した元素が存在していなかったことが分かった。振り返ってみると、過去における TEM 観察においても、至らない点が多々あったのではないかと考えさせられる。試料数を捌くことに気を取られてしまい、個々の試料においてもっと詳細に調べることができたものがあつたのではないかと反省もある。もう一度初心に立ち返って一つ一つ丁寧にこなし、それぞれの TEM の特長を最大限に引き出して新しい知見を得、そこからまた新たな研究への発展が期待できるよう、貢献してゆきたいと考えている。

参考文献

- [1] 東嶺孝一、“新素材センター技術報告書 Vol.1”、pp.20-27、ISSN1345-7454、2000 年 9 月