

高性能電子顕微鏡の開発と 先端機能材料への適用

独立行政法人 物質・材料研究機構
ナノ計測センター 先端電子顕微鏡グループリーダー
松井 良夫



1 はじめに
透過型電子顕微鏡 (TEM) は1930年代にドイツ・シーメンス社のRuskaらのグループにより先駆的な開発がなされて以来、70年以上の歴史を有する、極めて成熟した構造解析手法の一つである。第2次大戦後は日本が急速に技術を伸ばし、現在では日本の2社 (日本電子、日立ハイテク) と欧州の1社 (FEI, 旧フィリップス) が世界市場の大半を制している。材料分野においてTEMは当初、金属材料中の転位 (dislocation) の暗視野法 (Dark-field method) による観察で多大な成果を挙げた。70年代に入り分解能が0.2から0.3nm程度まで向上すると、TEMは結晶格子を原子レベル観察する手段として発展し、複合酸化物の結晶構造や欠陥構造の直接観察が各国で精力的に展開された。こうして発展した原子レベル観察技法は80年代後半の「高温超伝導体」や、90年代始めのカーボンナノチューブ等の先端物質研究で多大な威力を發揮し、その有用性が一般に認知されるに至った。21世紀に入った現在も、球面収差補正の導入による分解能の大幅な向上、電子源の単色化によるエネルギー分解能の向上、三次元データ解析手法の向上など、TEMの進化はとどまる所を知らない様に思われる。

筆者は1973年に (旧) 科学技術庁・無機材質研究所に研究員として採用されて以来、一貫して高性能電子顕微鏡の開発と、その先端材料への応用に従事してきた。80年代前半

までは一アルミナに代表される「超イオン伝導材料」、80年代後半からは「銅系酸化物超伝導体」、そして90年代半ばからは、酸化物超伝導体も内包する、いわゆる「強相関電子系」(Strongly-correlated system) をターゲット物質として研究を進めてきた。2001年に無機材質研究所と金属材料技術研究所が合併して、物質・材料研究機構 (NIMS) が発足してからは「ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」による外部支援業務も精力的に展開している。

2 なぜ透過型電子顕微鏡なのか?

構造解析手法としての透過型電子顕微鏡 (TEM) の特長を挙げると^{1)・3)},

- (1) 一般に電子の波長 (ドブロイ波長) は可視光線やX線に比べて遥かに短く、100kVにて加速した場合0.0037nm, 1000kV加速では0.00087nm等である。
 - (2) 凸レンズ (磁界型) による拡大が可能 (X線では極めて困難) で、しかも光学顕微鏡レベル (数百倍) から原子オーダー (数百万倍) まで、ほぼ連続的に可変である。
 - (3) 実空間 (拡大像) の観察と逆空間 (回折パターン) の観察が平行して行える。しかも制限視野回折法により、サブミクロン領域からでも明瞭な回折図形が取得できる。
 - (4) エネルギー分散型X線分光 (EDX) や電子エネルギー損失分光 (EELS) を始めとする、種々の分析的手法との組み合わせが可能である。
- といった点が挙げられる。もちろん

著者略歴

1973年 東京大学理学部化学科卒業
(無機合成化学・佐佐木研究室)
1973年 科学技術庁無機材質研究所 (第4研究グループ) 研究員
1984年 英国ケンブリッジ大学キャベンディッシュ研究所 (1986年2月帰国)
1988年 超伝導マルチコアプロジェクト
・構造解析コア 局所構造ユニット リーダー
2001年 物質・材料研究機構 (NIMS)
・先端結晶解析グループ・主席研究員
2004年 超高压電子顕微鏡ステーション・副ステーション長
2006年 ナノ計測センター 先端電子顕微鏡グループリーダー
学位
1984年 理学博士 (東京大学, 論文提出による)
「高分解能超高压電子顕微鏡の開発とその応用」

受賞

1990年 科学技術庁長官賞
1995年 日本表面科学会論文賞
1996年 日本電子顕微鏡学会 (現・日本顕微鏡学会) 瀬藤賞
1997年 超伝導科学技術賞
2005年 日本顕微鏡学会特別表彰
学会活動
日本顕微鏡学会 常務理事 (会計担当)
日本顕微鏡学会 関東支部評議員
国際顕微鏡学会議 (IMC-16) 無機材料関係シンポジウム (M9) オーガナイザー
アジア結晶学連合会議 (AsCA06) 実行委員

TEMにも弱点はあり、

- (1) 試料を薄く研磨する必要がある。研磨過程で試料にダメージを与える可能性が大きい。
 - (2) 試料は真空中に置かれる。このため水を含む物質や生体の観察は容易ではない。
 - (3) 電子線照射によるダメージ導入の恐れが常に存在する。
 - (4) 一般的に試料はレンズ磁場(2テスラ前後)にさらされる。磁性体の観察ではこのことが障害になることがある。
- などである。

3 高温超伝導フィーバーと電子顕微鏡の役割

1986年、Bednorz & Mullerは酸化物高温超伝導体(La-Ba-Cu-O系)を発見、世界をあっと言わせた。旧科学技術庁(現文部科学省)では、高温超伝導体の合成、構造解析、物性測定から線材開発にいたる組織的な研究プロジェクト(超伝導マルチコアプロジェクト)を発足させ(正式スタートは1988年)、無機材質研究所(現NIMS並木地区)では、「新物質探索」と「構造解析」を担当することとなった。更に構造解析部門には、(a)透過型電子顕微鏡を主体とする「局所構造ユニット」と(2)粉末回折法(X線及び中性子線)を主体とする「平均構造ユニット」を設置して研究を推進した。従来、構造解析といえば、単結晶を用いてX線回折法にて精密化するというのが「常識」であったが、高温超伝導体の厳しい競争環境においては、単結晶の育成を待つ時間的余裕はなく、粉末試料、焼結体試料、薄膜試料等から直接構造を決める必要があった。し

かも試料は必ずしも純粋ではなく、多量の不純物を含有していることもしばしばであった。このような状況で、旧無機材質研究所は「粉末回折法と電顕法の連合」を選択した訳であるが、結果としてビスマス系超伝導体の変調構の発見⁴⁾等、多大な成果を挙げることとなった。

上記の超伝導プロジェクトを活用して、我々電顕グループは下記の3台のユニークな電子顕微鏡を順次導入する機会を得た。すなわち(a)超高分解能超高压電子顕微鏡(H-1500)、(b)電子分光結像型分析電子顕微鏡(HF-3000S)、(c)極低温ローレンツ電子顕微鏡(HF-3000L)である。また同時にイオン研磨装置、集束イオンビーム加工装置(FIB)等の試料前処理装置、イメージングプレート解析装置やイメージシミュレーションシステム等の画像処理装置等の整備も行なった。銅系酸化物超伝導体やマンガン系磁性材料に代表される「強相関電子系(Strongly correlated systems)」においては、「原子の配列」、「電子状態(価数、結合状態等)」、そしてスピン(磁気)状態を総合的に研究する必要がある

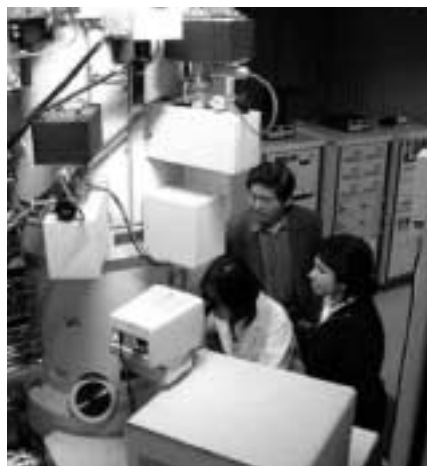
が、我々はこうした総合的なデータを取得して、解析するための実験解析システムを90年代後半までにほぼ完成させることが出来た。

4 TEMによる原子配列の観察(高分解能電顕法)

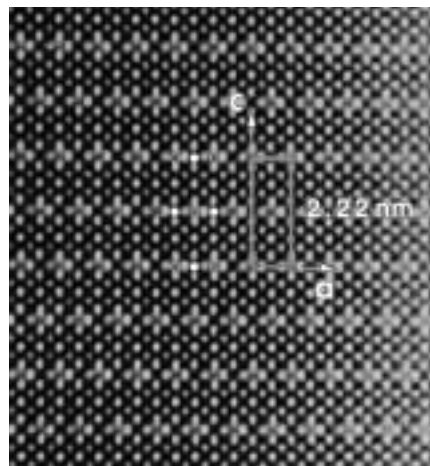
通常のTEMにて原子配列を解析するために、現在最も多用される高分解能観察法は、「シェルツァー法」と呼ばれ、フォーカスをわずかに(数十nm)ずらして撮影する。このフォーカス条件下では、透過波と回折波が絶妙の位相関係を持って干渉する結果、結晶構造(投影構造)をほぼ忠実に再現することができるのである。シェルツァー法による高分解能像の分解能(点分解能)は、

$$= 0.65Cs^{1/4} \quad 3/4$$

であらわれ、分解能向上のためには球面収差係数(Cs)又はドブロイ波長()を低減する必要がある。当時我々は、電子線の速度を上げてドブロイ波長()を短くすることがより現実的であると判断し、1988から1990年にかけて、最高加速電圧1300kVの「超高分解能超高压電顕」を開発した(図1(a))。本



(a)



(b)

図1 1990年に導入された超高分解能超高压電子顕微鏡の(a)実験風景と(b)炭酸塩超伝導体⁵⁾の高分解能電顕像(試料提供: 青山学院大学 秋光純教授)

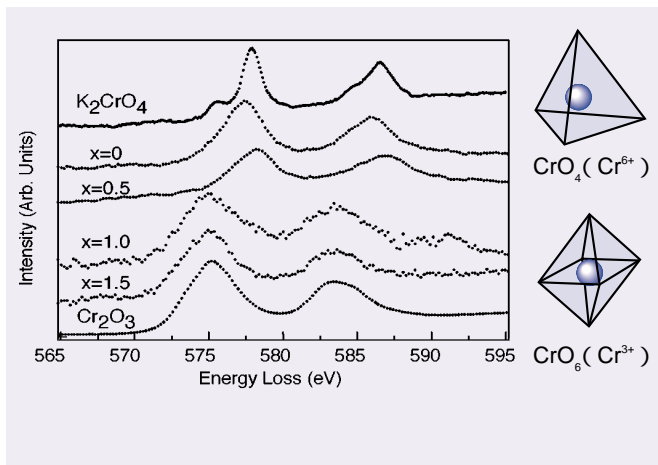


図2 YSr_{2-x}Ba_xCu_{2.8}Cr_{0.2}O_y (x=0 - 1.5)のCr吸収端のEELSデータ⁷⁾

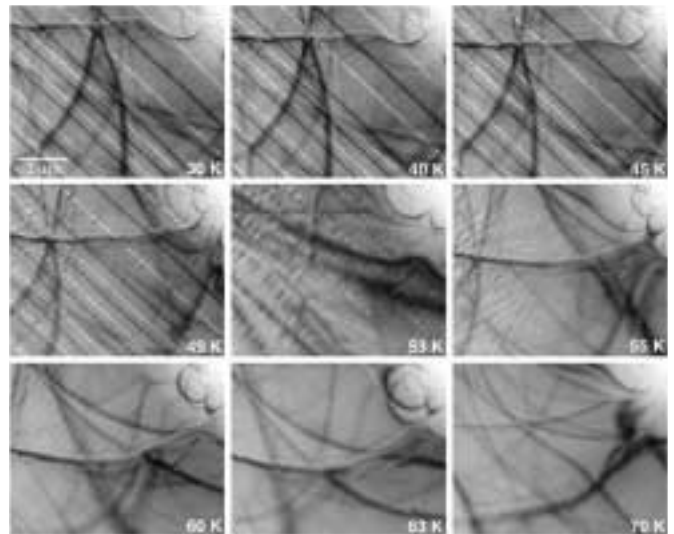


図3 ローレンツ電顕法(フレネル法)による層状マンガン酸化物の磁区構造観察例。53K付近で特徴的な磁気リップル構造が観察される⁹⁾

装置は点分解能0.1 nmを世界に先駆けて実現し、炭酸塩型超伝導体など、軽元素を含む新規化合物の構造解析に多大な貢献をした。一例として、青山学院大学・秋光研究室との共同研究として行った、炭酸塩超伝導体⁵⁾の高分解能電顕像を図1(b)に示す。

5 TEMによる電子状態の解析 (電子エネルギー損失分光法)

物質中に存在する元素の電子状態や価数を正確に評価することは、先端材料の機能特性を理解する為に基本的に重要である。電子顕微鏡の代表的な付属装置である電子エネルギー損失分光法(EELS)⁶⁾は、こうした情報をナノレベル領域から取得することを可能にしたが、EELSで高いエネルギー分解能を得る為には、エネルギーの揃った単色性に優れた電子源が不可欠である。冷陰極式電界放出型電子銃(Cold field-emission gun: Cold FEG)はこうした目的に最適の電子源であり、1998年我々はCold FEGとEELS(後にエネルギーフィルターに置き換え)を装備した分析電子顕微鏡(加速電圧300kV)を導入した。図2は

クロムを少量ドーブした酸化物超伝導体YSr_{2-x}Ba_xCu_{2.8}Cr_{0.2}O_y (x=0 - 1.5)の電子状態解析への応用例⁷⁾である。結晶中のSrとBaの存在比率を変化させると、Ba含有量が多いx=1.0と1.5でのみ超伝導を示す。我々は電子顕微鏡で一連の化合物の構造と電子状態の違いを調べた結果、EELSスペクトルの微細構造(ELNES)に明らかな差を見だし、超伝導相ではクロムは三価で八面体的に酸素で囲まれるのに対して、非超伝導相ではクロムは六価で四面体的に酸素で囲まれていること等が判明した。非超伝導層ではクロムの価数が高い分、銅の価数が低下してホール濃度が減少するために超伝導を発現しないと結論された。

6 TEMによる磁区構造の観察 (ローレンツ電顕法)

一般に使われるTEMでは試料は磁界型対物レンズの中心部に置かれ、およそ2テスラの磁場を必然的に受けている。このため磁性体の磁区構造はレンズ磁場により変化してしまい、本来の磁気構造を見ることは困

難である。また鉄鋼材料等では試料に磁気的な応力がかかって変形したりすることもある。こうした状況を回避する為には、試料に磁場が直接かからないように設計された専用の電子顕微鏡、即ち「ローレンツ電顕」が不可欠となる⁸⁾。ローレンツ電顕法は古くから知られた手法ではあるが、Tomomuraら(日立基礎研)が第2種超伝導体中の磁束(magnetic flux-line)の直接観察に適用したことで、一躍注目された。一方筆者らは、90年代前半から注目を集めはじめた超巨大磁気抵抗(CMR)材料の磁区構造評価にローレンツ電顕法を適用して、多くの成果を挙げてきた。ローレンツ電顕法には2つの典型的な観察モード(a)フレネル法と(b)フォーコー法がある。フレネル法はフォーカスを大きくずらすことによって磁壁(Magnetic domain wall)を白黒のコントラストで捉える手法、一方フォーコー法は磁区によりわずかに偏向された電子を、絞り(対物絞り)で選別して、特定磁区を捉える手法である。図3にはフレネル法の適用例として、層状マンガン酸化物

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0.32 - 0.40$) の低温での磁気転移に伴う、磁区の生成消滅過程の観察例を示すが、注目すべき点は、強磁性から常磁性へ転移する過程で細かい磁気的な構造（磁気リップル）が垂直方向に現れることである⁹⁾。

7 新しい原子識別観察手法 (HAADF-STEM法)

これまでに述べた透過電顕 (TEM) ではできるだけ平行性の高い電子を広い領域に照射して、凸レンズ作用を利用して像拡大が行われた。これに対して、試料上で細くしぼった電子線を走査して、透過電子や散乱電子の強度を捉える手法が走査透過電顕 (STEM) である。特に高角度の散乱電子を用いて結像する「HAADF法」(High-Angle Annular Dark-Field method) は別名「Zコントラスト法」とも呼ばれ、原子識別性に優れた観察手法である。HAADF法は試料の厚みやフォーカスによるコントラストの変化がTEMの高分解能法 (HRTEM) に比べて非常に少ないため、原理的には極めて理想的な構造観察手法であるが、(1) 試料ド

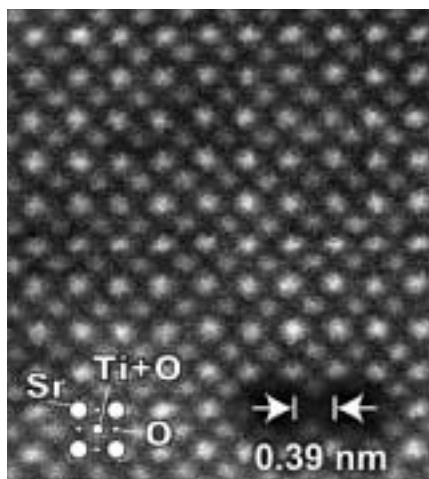


図4 NIMSに導入された高分解能STEMによるSrTiO₃のHAADF像。SrとTiが明瞭に識別されている

リフトの影響を受けやすい、(2) 試料汚染（主にカーボン）が起こり易い、(3) 動的な観察は難しい、(4) 電子回折図形等の結晶学的データの観察には不向き、といった制約もある。最近NIMSでは「ナノテクノロジー総合支援プロジェクト」にて導入したSTEM (HD-2300C, 200kV) の高分解能化に成功した。図4にSrTiO₃のHAADF像を示す¹⁰⁾。通常のTEM観察法ではSrとTiのコントラスト差はほとんどつかないが、HAADF-STEM像では2つの元素を明瞭に識別することが出来る。このように、従来の結晶の電子回折とその干渉効果をベースとする高分解能TEM (HRTEM) と、個々の原子 (列) を直接的に識別観察する高分解能STEM (HAADF) という、2つの高分解能観察技術を手にすることが出来たことで、今後原子像観察のレベルと信頼性が飛躍的に向上することは確実と言える。

8 おわりに

以上、述べてきたように、我々は超伝導プロジェクト (1988-2005) で導入した (a) 超高分解能超高压電顕 (H-1500)、(b) 電界放出型分析電顕 (HF-3000S)、(c) ローレンツ型電顕 (HF-3000L) の3台の電顕と、ナノ的総合支援プロジェクト (2002-) で導入した高分解能走査透過型電子顕微鏡 (HD-2300C) の、計4台の先進的な電顕をベースに、原子の配列から電子やスピンの振る舞いまでを総合的に解析しうるシステムを構築して強相関電子系材料を中心に大きな貢献をしていると自負している。しかしながらこうした先進的な装置群を真に有効に生かすた

めには外部機関特に民間企業とのコラボレーションが重要であり、研究生の受け入れ等を積極的に進めていきたいと考えている。

電子顕微鏡の更なる発展方向に関しては、球面収差補正や電子源の単色化 (モノクロメーター) 等が注目されており、今後も位置分解能とエネルギー分解能の飛躍的向上を期待したい。強相関電子系への寄与という観点からは、(a) 温度と印加磁場が制御でき、かつ原子レベル分解能を有する電子顕微鏡の開発、(b) 電気伝導度等、物性計測を同時に行えるような (極低温) 試料ホルダーの開発、(c) 磁壁などの三次元観察 (トモグラフィ) 等が今後注目される。

2006年度よりNIMSは第2期に入り、我々電顕グループも「ナノ計測センター 先端電子顕微鏡グループ」として再発足した。既設装置による日常レベルでの電顕法の進展を図るとともに、収差補正技術や新しい分析手法の導入による、新規装置の開発も積極的に目指して行くつもりである。

文献

- 1) 松井良夫、日本結晶学会誌 39, 157-167 (1997)
- 2) 松井良夫、日本結晶学会誌 40, 141-152 (1998)
- 3) 松井良夫。実験化学講座 (丸善) 第5版、11巻 (物質の構造、回折) 452-472 (2006)
- 4) 松井良夫、日本結晶学会誌 31, 8-15 (1989)
- 5) J. Akimitsu et al., Physica C. 201, 320-324 (1992)
- 6) 木本浩司、分光研究 52, 118-122 (2003)
- 7) Y. Anan et al., Physica C. 357, 371-375 (2001)
- 8) 浅香透他、顕微鏡, 40, 200-203 (2005)
- 9) T. Asaka et al., Phys. Rev. Lett. 95, 227204 (2005)
- 10) 木本浩司他：未発表データ