

反応科学超高圧電子顕微鏡の開発

Development of a High-Voltage Electron Microscope for Reaction Science

田中 信夫^a, 臼倉 治郎^a, 楠 美智子^a, 斎藤 弥八^b, 佐々木勝寛^b,
丹司 敬義^a, 武藤 俊介^b, 荒井 重勇^a

Nobuo Tanaka, Jiro Usukura, Michiko Kusunoki, Yahachi Saito, Katuhiro Sasaki,
Takayashi Tanji, Shunsuke Muto and Shigeo Arai

^a名古屋大学エコトピア科学研究所

^b名古屋大学工学研究科

要旨 近年、電子顕微鏡の分野では、球面収差補正装置を使ったサブÅの超高分解能の実現とあわせ、ガス雰囲気や各種の機械的・電気的変調を加えながら試料の観察を行う「環境電子顕微鏡 (Environmental TEM/STEM; ETEM/ESTEM)」が話題になっている。今回名古屋大学では世界に先駆けて 10,000 Pa (≒1/10 気圧) までガスを入れたり、光や機械的変調を試料に加えられ、かつ3次元観察もできる 100 万ボルト超高圧電子顕微鏡を開発・設置した。本稿ではその開発の詳細と初期的データを説明する。

キーワード：環境超高圧電子顕微鏡，反応科学研究，その場観察，3次元観察，TEM/STEM

1. はじめに

近年、エネルギー問題や環境問題が我々の技術開発や材料開発にも重要な視点として上がってきている。従来のように「作ってからフォロー」という態度ではなく、材料の設計段階から細やかな配慮が要求される。特にバルク材料の機能をこえたナノ材料開発や微小ナノデバイスを創製する場合には、開発と評価の迅速な繰り返しが欠かせない。また材料やデバイスを実際に働かせている状態や材料が置かれている雰囲気を制御して評価や解析をする必要も増している¹⁾。

ナノ材料やナノデバイス評価のための有効な方法の一つである透過電子顕微鏡 (TEM) には、これまでは、①試料を 0.1 μm 以下にしないと観察できない、②試料は真空中に入れて観察する、③得られる像は一種の投影像で3次元的情報は得られない、という問題点があった²⁾。名古屋大学の電子顕微鏡研究グループはこのような問題点を十分認識し、それを少しでも低減する試みを長年行ってきたが、今回建設した反応科学超高圧電子顕微鏡 (Reaction Science High-Voltage Electron Microscope; RSHVEM) もこれらの問題の克服をめざしたものである。

2. 装置の詳細

この反応科学超高圧走査透過電子顕微鏡 (JEM-1000K RS) は当初よりガス環境でのその場観察を主要な目的として設計

した。主な性能は、最高加速電圧 1000 kV, TEM 点分解能 0.15 nm 以下, STEM 分解能 1 nm 以下, EELS エネルギー分解能 1.5 eV 以下, 差動排気型による環境試料室付近の最高ガス圧力は 13,300 Pa, 片持ち試料ホルダーは3次元像観察のために最大試料傾斜角度を ±70° (ガス環境時は ±10°) とした。また TV カメラは観察室上部に広視野 CCD カメラ, カメラ室下部に高分解能用 CCD TV カメラおよび EELS-Energy Filter 像用の高感度 CCD カメラの合計3台を設置した。

同装置は図1に示すように高圧・加速管部の高さ 6.7 m, 鏡筒部の高さ 3.6 m で、加速管に印加した 100 万ボルトの電圧で電子を加速し、試料を透過した電子による像を観察室に取り付けた蛍光板や CCD カメラで記録し、5 μm 程度の厚さの膜状試料や粒子状試料および断面試料が観察できる。

また電子顕微鏡は投影像しか出ないという欠点は、コンピュータトモグラフィー (CT) 技術²⁾を導入し、無機物からバイオ試料まで形態の3次元観察が可能となっている。この装置は電子線を 1 nm 以下のサイズに絞る機能も持っているため、電子線エネルギー損失分光法 (EELS) および走査透過電子顕微鏡法 (STEM) を駆使して局所元素分析や電子状態マッピング像を出力することもできる²⁾

このような機能をあわせ持った高性能大型電子顕微鏡は世界で初めてである。

3. 基本性能確認のための観察

図2は [110] 入射条件での炭化シリコンの高分解能像であり、0.11 nm 間隔のシリコンと炭素原子のダンベル像が矢印で示したように黒いコントラストで分離撮影されている。

^a 〒464-8603 名古屋市千種区不老町
TEL: 052-789-4457; FAX: 052-789-3724
2011年7月12日受付



図1 反応科学超高压電子顕微鏡の全体図

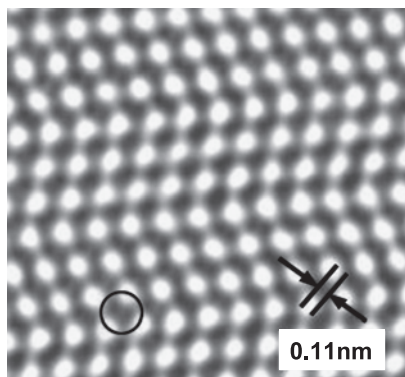


図2 炭化シリコン [110] 結晶の高分解能像. 丸印のコントラストが Si-C 原子のダンベル像

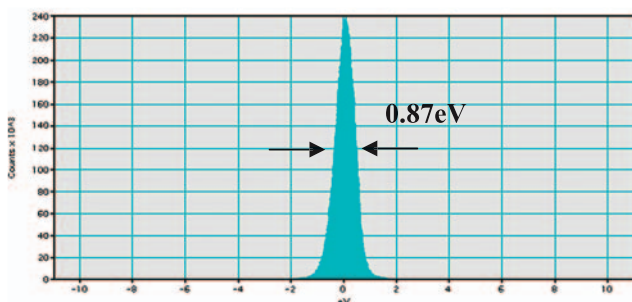


図3 加速電圧 1000 kV でのゼロロスピーク

またシリコン (110) 面のダンベル像や金 (100) 像の FFT 図形からも 0.1 nm 程度の分解能を確認している. 図3に加速電圧 1000 kV 時のゼロロススペクトルを示す. このときの半値幅は 0.87 eV であった. 図4は酸化セリウムの *M*-core-loss image ($\Delta E = 883$ eV) である. これらの画像は $2\text{ k} \times 2\text{ k}$ の GIF/CCD カメラで記録した¹²⁾.

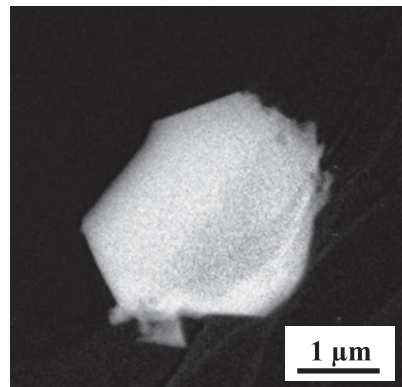


図4 セリア微粒子のエネルギーフィルター像 (Ce : *M*-core loss 883 eV の GIF 像)

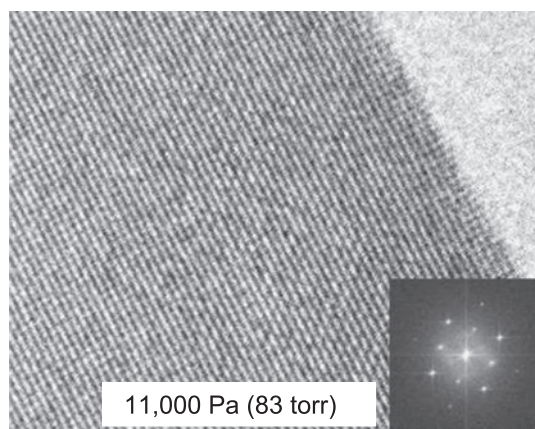


図5 11,000 Pa の窒素ガス中での金の (200) 格子像

図5は試料室に窒素ガスを 11,000 Pa 導入したときの金単結晶の 200 格子像と FFT 図形である. 超高压電子顕微鏡の特徴である高い透過能力を反映して濃いガス中でも高分解能像が得られている.

4. 研究成果の一例

4.1 三次元観察

超高压電子顕微鏡は高い透過能力を有するため, 細胞全体を丸ごと透過観察することができる. 図6にNRK (ラット腎臓由来) 培養細胞の分裂中期において染色体が赤道面に並んだところの立体再構築像を示す. 試料は ± 70 度傾斜し 100 枚以上の像より立体像を構築した. 核膜が消失し, 紡錘体が形成されている. 微小管からなる紡錘体は周りに多くのアクチン線維があるため少し見えにくい, 実際に動画で見るとよくわかる³⁾.

4.2 ガス環境実験

図7にスズ微粒子の酸化過程のその場観察結果を示す. スズを約 250°C まで加熱し液滴状態に保持したあとに酸素ガスを導入した. その直後よりスズは表面から酸化し始めると同時に固体化した (O_2 ガス圧 5×10^{-4} Pa). 酸化反応が一方向から始まったのは, メッシュに接触している部分の温度が



図6 NRK (ラット腎臓由来) 培養細胞において染色体が赤道面に並んだ分裂中期の像³⁾

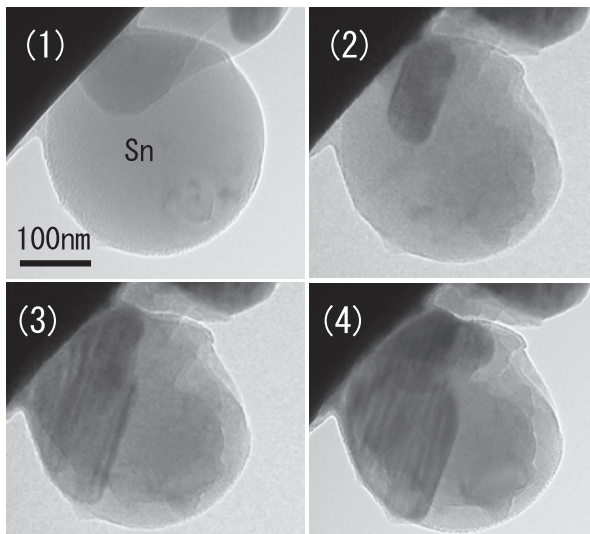


図7 スズの酸化その場観察

- (1) 温度 250°C, 真空度 1×10^{-5} Pa
 (2) ~ (4) O_2 Gas 真空度 5×10^{-4} Pa

高く、より酸化反応が進んだためと思われる⁴⁾。この瞬間固体化は Sn-O の相図の固液界面曲線からも理解できる。

またバルクを薄片化した試料を高温かつガス環境下でその場観察するための試料保護法を新開発し Al の凝固過程や Pd/Nb 合金水素透過膜の高温劣化過程について研究した⁵⁾。

4.3 炭素ナノチューブと白金微粒子酸素雰囲気中観察

白金はその強い触媒作用によって燃料電池電極や光触媒材料への応用でも最近注目を集めている。図8は炭化シリコン上に熱分解反応により作製した炭素ナノチューブ (CNT) 層と白金微粒子との反応を高温酸素雰囲気中でその場観察したものである⁶⁾。1000 度の温度で 1.8×10^{-4} Pa の酸素ガスを吹き付けることにより、室温では CNT 粒子表面に存在した白金ナノ粒子が CNT 膜中に沈み込んでゆく現象が観察され

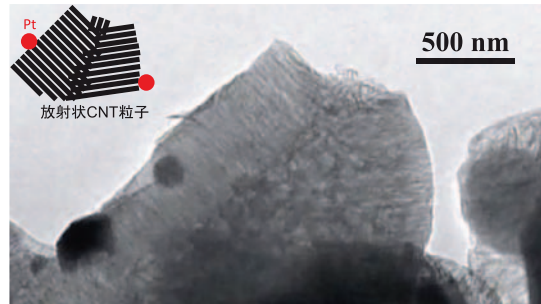


図8 高温酸素雰囲気中での CNT と白金微粒子の反応のその場観察⁶⁾

た。これは白金の触媒作用により、CNT の軸方向に沿って CNT が酸化されてゆく現象を原子レベルで初めて捉えたものである。

4.4 超高压電子顕微鏡における非弾性散乱の非局在化の検証

今回の超高压電子顕微鏡の特徴としてポストコラム型のエネルギーフィルターが搭載されていることである⁷⁾、ここではそれを用いて非弾性散乱像の局在性の実験を行った。

電子は原子核近くで非弾性散乱した電子ほど大きな散乱角で検出される。これはラザフォード散乱における衝突パラメータから定性的に理解できる。また非弾性散乱現象は運動量保存則とエネルギー保存則による制約を受けるので、非弾性散乱によるエネルギー損失の大きさによって散乱角の最大値 (カットオフ角: θ_c) が規定され、大きな損失エネルギーほど θ_c は大きい。更に EELS 検出器の入射絞りの大きさ β によって、検出器に入る散乱角の範囲を定めることができる。以上から、検出される電子が非弾性散乱を起こした原子のどの程度の近くを通過してきたものかを β によって制御できることを示している。また逆に θ_c は非弾性散乱現象の局在化の程度を損失エネルギーの関数として表すこともできる⁸⁾。

したがって加速電圧 100 kV の電子顕微鏡を使う限り、コアロスによるエネルギーフィルター像で得られる空間分解能は、たとえば 100 eV の損失エネルギーを持つ吸収端を使うと 0.4–0.5 nm が限界であることがわかる。一方、加速電圧 1 MV の場合は、超高压電子顕微鏡とエネルギーフィルターの組み合わせによって、強度の強い低エネルギー側のコアロスを使っても原子分解能の像が得られることが期待される。

図9(a)は遷移金属酸化物多層膜が新装置を用いて取得したエネルギーフィルター像である (右側)。多層膜中で SrTiO₃ 層は厚さ 0.7 nm で Ti はこの層にだけ含まれているので、Ti-M_{2,3} 吸収を用いて jump-ratio 法によりフィルター像を取得した。図9(a)では問題の Ti-M_{2,3} エッジ近くに Mn-M_{2,3} 吸収端が存在するため SrTiO₃ 層の上の層も明るくなっているが (観察される格子縞は干渉効果)、およそ 0.5 nm の空間分解能が出ていることがわかる。左側の 200 kV の像と比べると像の局在性が大きく改善されているのが見て取れる。またこの結果は 300 kV での Ω フィルターによる記録 (酸素 K

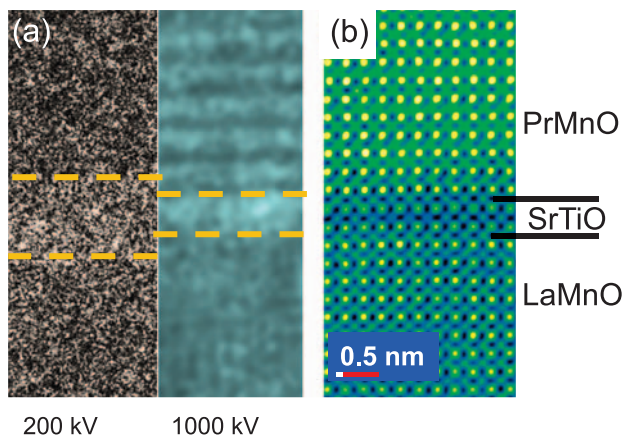


図9 (a) 遷移金属一希土類酸化物多層膜のTi-M_{2,3}吸収端によるエネルギーフィルター像(200 kV(左), 1 MV(右)), (b) 対応する場所のHAADF-STEM像(試料ご提供: 東京大学・大久保勇男博士, 桜井康成氏, 原田尚之氏)

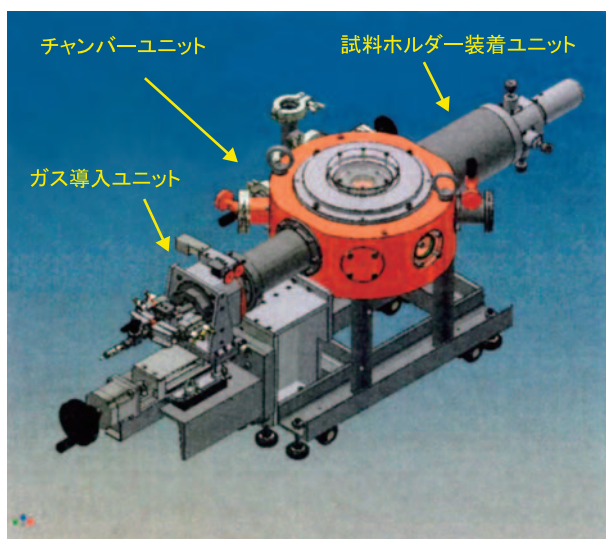


図10 各種の反応科学観察のための予行演習チャンパー

殻吸収端で0.5 nm⁹⁾をも凌駕している。現在EELS検出器のさらなる調整によって理論上の空間分解能を実現するように努力している。

4. まとめ

名古屋大学の反応科学超高压電子顕微鏡は設置から約1年が経ち、今回報告したようにその基本性能データといくつかの応用例が得られ、平成23年度の本学会学術講演会において11件の研究発表をすることができた。本装置の特徴は「ガス中その場観察」以外にも「3次元立体観察」や「EELS元素マッピング」機能があるので、引き続き実験成果の集積に

努力したいと考えている。

今後、大学関係者はもとよりエコトピア研究所の共同利用事業や現在実施中の文部科学省先端研究施設共用促進事業を通して、産業界や国立研究所などにも本装置を公開する予定である。その際、TVカメラなどを充実させることで大型装置にも関わらず比較的短時間でデータが得られ、外来の皆様の便宜にも沿えるよう装置改良の努力を重ねている。また図10に示したように、ガス環境実験がスムーズに行えるよう対物レンズ部を模した“予行演習装置”も設けた。また今後産業界向け利用フォーラムも計画しているので、本装置に興味がおありの方は当超高压電子顕微鏡施設のHPを注視していただきたい。(http://hvem-renkei.esi.nagoya-u.ac.jp/1HV/)

謝辞

反応科学超高压電子顕微鏡の設置・運営は超高压電子顕微鏡施設の多くの方々の協力によって行われている。特に更新作業に関係して、前名古屋大学総長の平野真一先生および前超高压連携ステーション長であられた大阪大学の森博太郎先生のご尽力に改めてお礼申し上げます。また装置の製作と運営は日本電子(株)によって行われた。特に中心担当者として尽力された同社大田繁正氏と大崎光明氏にも深謝したい。

文献

- 1) 田中 信夫, 白倉 治郎, 楠美 智子, 黒田 光太郎, 斎藤 弥八, 丹司 敬義, 武藤 俊介, 荒井 重勇: 「反応科学超高压電子顕微鏡の開発」顕微鏡学会2010, 名古屋, 25p-B05
- 2) Tanaka, N., Usukura, J., Kusunoki, M., Saito, Y., Tanji, T., Muto, S. and Arai, S.: Development of high voltage electron microscope for reaction science, Int. Microscopy Congress-17, Rio de Janeiro, Brazil, 19-2 (2010)
- 3) Usukura, J., Minakata, S., Hirashima, R., Arai, S. and Tanaka, N.: Spatial structure of cytoskeleton in whole mount cell and its changes during cell cycle revealed by high-voltage STEM, Int. Microscopy Congress-17, Rio de Janeiro, Brazil, L5-13 (2010)
- 4) Sasaki, K., Kuroda, K., Tokunaga, T., Arai, S. and Morita, C.: In-situ Heating Experiment of the Micro-Sampled Specimen using Kamino-Saka Heating Holder, Int. Microscopy Congress-17, Rio de Janeiro, Brazil, (2010)
- 5) 佐々木 勝寛, 服部 雅史, 榎本 進, 黒田 光太郎: 「上野ホルダーを用いたFIB断面試料の透過電子顕微鏡内その場加熱実験」, 日本金属学会2010年秋季大会 (2010)
- 6) 乗松 航, 松田 敬太, 浅井 文崇, 荒井 重勇, 楠美 智子: 日本顕微鏡学会要旨集, 117 (2011)
- 7) 武藤 俊介: 名古屋大学・電子光学研究のあゆみ, 22, 67-70 (2010)
- 8) Egerton, R.F.: *Ultramicrosc.*, 107, 575-586 (2007)
- 9) Bando, Y. et al.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, L1193-L1196 (2001)