

## TEM 用二探針ピエゾ駆動ホルダの開発

山崎 和也<sup>a</sup>, 石川 勇<sup>a</sup>, 出口 俊二<sup>a</sup>, 井上 雅夫<sup>a</sup>,  
近藤 行人<sup>a</sup>, 村上 恭和<sup>b</sup>, 進藤 大輔<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 日本電子株式会社電子光学機器本部

<sup>b</sup> 東北大学多元物質科学研究所

キーワード：透過型電子顕微鏡，その場観察，探針，ピエゾ駆動

### 1. はじめに

近年，ますます微小化・高精細化が進行しつつある磁性材料や半導体デバイス等のナノスケール材料に対する解析手法への要求が高まっている．これらナノスケール材料の強力な解析手法である透過電子顕微鏡（TEM）を用いたイメージング手法と共に，試料の対象領域に複数のプローブ（探針）を同時に，直接接触させることで電気的，力学的な測定を行う「その場」測定手法の発展が強く求められている．

今まで，様々な研究者がその場測定手法を実現する装置の開発に取り組んできた．その結果，ピエゾ素子などを用いた一探針駆動型のホルダが開発され，現在はメーカーから市販される段階にまできている．実際に，これら一探針駆動型のホルダを用いた研究により，単原子鎖等の一次元物質における電気伝導<sup>1,2)</sup>や，金属の接合や塑性変形に関する原子レベルでの直接観察<sup>3)</sup>などの興味深い成果が得られている．しかしながら，もし TEM 内で 2 本の探針を独立に操作できれば，薄膜試料中の任意の局所領域（例えば異相界面の近傍など）や，合成した微粒子 1 個 1 個に対する電気抵抗測定や強電場印加を実施できる．この技術を高分解能電顕法や電子線ホログラフイー・ローレンツ顕微鏡法等と組み合わせれば，従来の結晶構造や電磁場分布の評価に加えて，第 3 の因子である伝導性をも一括して評価でき，材料キャラクター化の可能性を大きく広げることができる．今回，我々は自由に駆動させることができる 2 本のプローブを備えた試料ホルダを開発したので<sup>4,5)</sup>，そのホルダの概要，及びこのホルダを用いて得られた応用例について紹介する．

### 2. 二探針ホルダ

本ホルダにおいては，独立に XYZ 方向に移動させることができるプローブを 2 本搭載する．また対象とする試料のスケールが数 100 $\mu\text{m}$  から数 10nm まで多岐にわたることから，広範囲にわたってプローブを移動させる粗動機構と，高分解能の位置調整を行うことで確実かつ安全にプローブを所望位置に接触させるための微動機構の両者を備えておく必要がある．また対象試料における所望の 2 点間の電気的測定を TEM 内でスムーズに行える機能も備える必要がある．よって，これらを実現するため，まずプローブを搭載するアームを 2 本搭載した．これら 2 本のアームを動かすことでアーム先端に装着したプローブを駆動する．アーム 1,2 には「てこ」の支点を挟むよう溝が設けられている．支点は球体状になっており，XYZ 方向の自由度を実現している．アームの一方の端を Y 又は Z 方向に押すと，球体支点を介してアームを動かすことでプローブを動かす．またアームを X 方向に押したときには，球体支点上をアームが滑ることでプローブを X 方向に押し出す．

粗動機構では XYZ の方向に対応したマイクロメータを使ってアーム端を押している（図 1）．この粗動機構の可動範囲は X 方向に  $\pm 1\text{mm}$ ，YZ 方向に  $\pm 0.5\text{mm}$  になっている．さらに，各アーム端にはピエゾ素子を用いた微動機構を備えている（図 1）．これらの素子に印加する電圧をコントロールすることでアームを高い精度で位置制御できる．この機構によってプローブを所望位置に確実かつ安全にコンタクトさせることができる．この微動機構の可動範囲は XYZ 方向に  $\pm 3\mu\text{m}$  である．市販の電源を用いて 10nm 程度の高精度なプローブ操作を実現している．

さらに，試料に対する電気的測定，例えば試料における局所領域電気抵抗測定を行うために，試料及び 2 本のプローブから独立に導出される測定ラインを設けている（図 1）．これらによって，TEM 観察を行いながら，試料の所望の位置にプローブを接触させることで，例えば試料における局所領域の電気抵抗測定，もしくは電圧・電流印加といった様々な電気的測定・実験が可能となる．

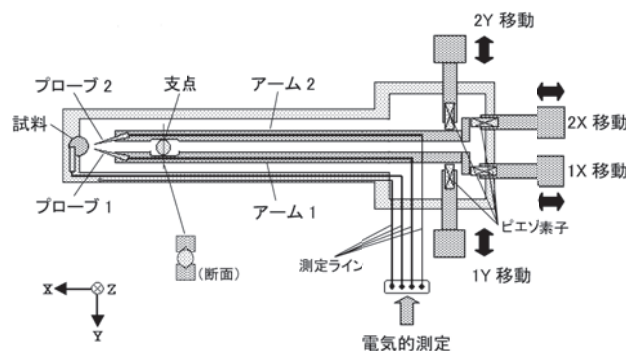


図 1 二探針ピエゾ駆動ホルダの構造模式図（Z 方向の駆動部は省略している）．

Kazuya Yamazaki, Isamu Ishikawa, Shunji Deguchi, Masao Inoue, Yukihiro Kondo, Yasukazu Murakami and Daisuke Shindo: Development of double-probe piezo-driving holder for TEM

<sup>a</sup> 〒 196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2

TEL: 042-542-2227; FAX: 042-546-8063

<sup>b</sup> 〒 980-8557 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

2007 年 10 月 19 日受付

今回開発した二探針ピエゾ駆動ホルダの外観を図2に示す。矢印で示したのが粗動用のマイクロメータであり、XYZそれぞれ、独立に動かすことができる(1-Zの粗動マイクロメータは2-Zの粗動マイクロメータの反対側に装備)。さらに各方向に対応した微動のためのピエゾ素子が内部に組み込まれていて、これらの素子に電圧を印加することで、プローブの微動を行う。

ホルダ先端部の写真を図3に示す。アーム先端のプローブ搭載部は電氣的にホルダ本体から絶縁されている。プローブは板バネの間に挟むことで固定される。試料はホルダと電氣的に絶縁してホルダ先端部に固定し、試料用電極(図3中のElectrodeと示されている)に接続することで、微小領域の電位、試料-プローブ間電流等の電氣的特性について測定を行うことができる。

### 3. 応用例

このホルダの応用例として、以下の二例について紹介する。

#### 3.1 導電性Agペースト中に分散する微粒子抵抗の測定

導電性接着剤(Agペースト)中に分散している微粒子の抵抗を測定した例を示す<sup>4,5)</sup>。導電性接着剤においては、例えば硬化した状態で金属微粒子がどのような形態で分散しているか、もしくは隣接した微粒子間の伝導がどのような機構によるものか、といったことが研究対象になる。今回開発し

たホルダを用いることで、プローブを数 $\mu\text{m}$ ~数10nmの微粒子に接触させ、定常電流を流したときの抵抗値を測定することが可能になり、微粒子の抵抗値、粒子間の接触の有無を判定することができる。

粒子へのプローブ接触を行っている様子をTEM観察した結果を図4に示す。図4中の黒い部分がAg粒子、薄いコントラストの部分がエポキシ樹脂になる。なお、このAg粒子は元々フレーク状(平板状)の形態を有しているが、FIBで薄膜化した試料においては図4に示す通り、細長い形状として観察される。

まずは粒子Aの両端にプローブを接触させた(図4a)。結晶性粒子に対しては、対象試料にプローブが接触して結晶が動くと同程度角干渉縞の変化が生じる。このコントラスト変化に注目して、試料へ探針が接触したことを容易に確認することができる。電気抵抗値は10nAの検査電流を流し、そのときの電圧降下を測定することで評価した。結果として $3\Omega$ 以下の小さな抵抗値が得られた。この結果はこの粒子が良好な伝導体であることを示している。

次に、TEM像中で形態的な欠損が見られる粒子Bにプローブを接触させて、先ほどと同様の電気抵抗の測定を行った(図4b)。ここでも、 $3\Omega$ 以下の抵抗値が得られたことから、粒子に形態的な欠損が見られても、伝導体としての性質を維持していることがわかった。

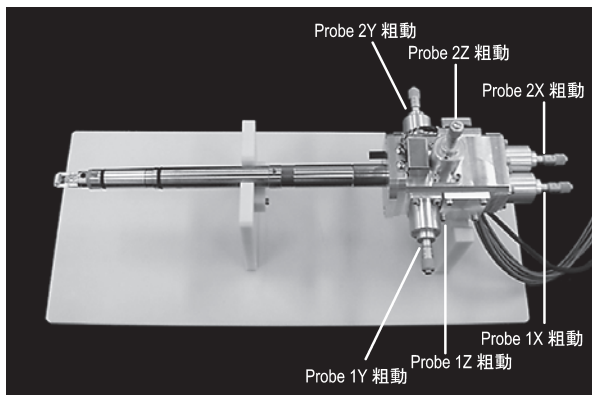


図2 二探針ピエゾ駆動ホルダの外観。

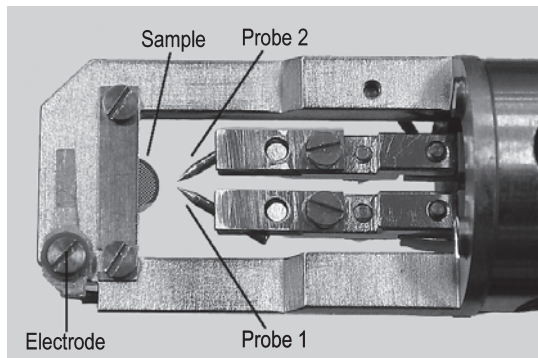


図3 二探針ピエゾ駆動ホルダの先端部。

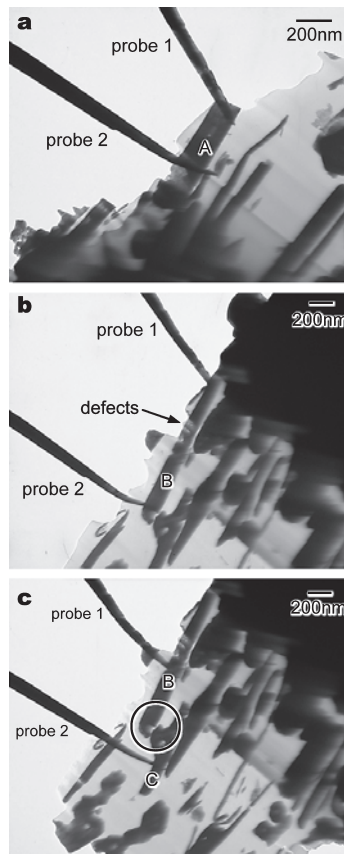


図4 導電性Agペースト中に分散する微粒子抵抗の測定<sup>5)</sup>。

次に、プローブ2を粒子Bに隣接する粒子Cに接触させた(図4c)。このとき、TEM像においては粒子Bと粒子Cは物理的に接触しているように見える。しかしながら、この状態における粒子Bの電気抵抗値を測定すると、測定機器の上限を超える $10^7\Omega$ 以上となり、粒子Bと粒子Cが電氣的に絶縁されていることが判明した。図4cの観察例の通り、TEM像は二次元透過像のため、粒子間に物理的接触が有るか無いかの判定は必ずしも容易でない。また、粒子が接触している場合にも、その接触状態(例えば導通性に影響を及ぼす界面での反応効果など)の考察は難しい。しかしながら、像観察と局所的な抵抗測定を同時に行うことで、粒子間の接触をより詳細に評価できる。なお、これら応用例で示した試料は、大阪大学の菅沼克昭教授にご提供いただいた試料である。

### 3.2 磁性体の磁区観察とI-V特性の同時測定

磁性体に対する磁区観察とI-V特性の同時観測について、ペロブスカイト型Mn酸化物の実験を例に紹介する<sup>6)</sup>。ペロブスカイト型Mn酸化物の物性は、その組成に強く依存する<sup>7)</sup>。例えば、組成を通して制御可能な $Mn^{3+}$ と $Mn^{4+}$ の存在比や、これらのイオンを取り囲む酸素八面体のひずみ具合は、磁性や伝導性を担うMnの3d電子の状態(遍歴性が強い、局在性が強いかなど)に強い影響を及ぼす。その結果、Mn酸化物では「強磁性金属」、「反強磁性絶縁体(もしくは半導体)」など、様々な磁気・電気相が実現する。また一部のMn酸化物では、相転移温度近傍で異なる相が微視的に混在する状態(相分離)<sup>8)</sup>も観察されており、巨大磁気抵抗効果との関わりという観点からも、微小領域に対する磁気的・電氣的計測が重要視されている。

図5に代表的なペロブスカイト型Mn酸化物である $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ に2本のWプローブを接触させた状態で観察したローレンツ顕微鏡像を示す(図5a)。フレネルモード(デフォーカス法)で観察しているので、磁壁は白線、もしくは黒線としてイメージされる(図5a中の三角印)。この試料においては数百nmオーダーの磁区が観察されている。プローブは磁壁が特に鮮明に観察される部分に接触させた。このときに測定される電流-電圧特性(I-V特性)を図5bに示す。電圧印加に伴う検出電流値が直線的に増大しており、観察領域がオームの法則に従う金属的な状態にあることがわかる。このように、磁区観察と電氣的計測の組み合わせにより、図5aの試料が室温で「強磁性金属」の状態にあるという相同定を行うことができた。なお、図5aの状態はMnの3d電子の遍歴性が比較的強い場合に相当する。これに対して、同じペロブスカイト型構造を持つ物質でも、図5cに示す $Sm_{0.55}Sr_{0.20}Ca_{0.25}Mn_3$ は電荷整列、即ち $Mn^{3+}$ と $Mn^{4+}$ が規則的に配列するという、局在性に関わる性質が生じてくる。なお図5cに示す室温の状態では、 $Sm_{0.55}Sr_{0.20}Ca_{0.25}Mn_3$ の電荷整列は長範囲秩序としてではなく、短範囲秩序としてのみ発達していることを付記しておく<sup>6)</sup>。電荷整列の傾向に象徴されるような3d電子の状態変化に呼応して、

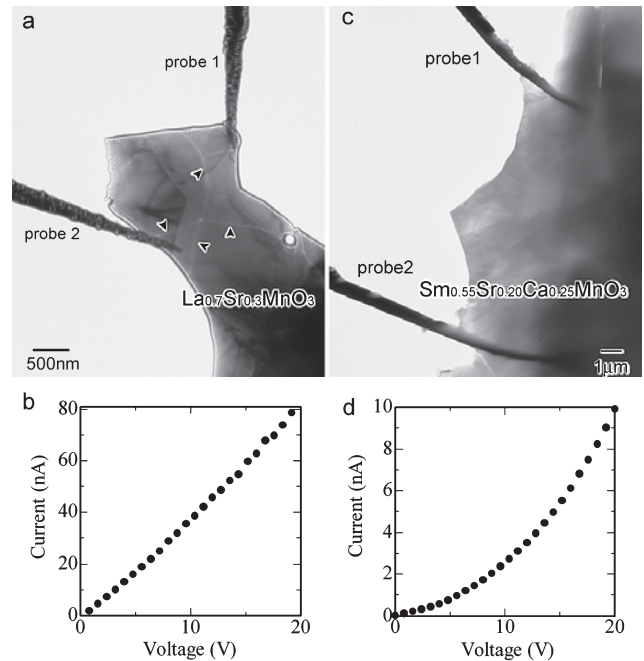


図5 磁性体の磁区とI-V特性の同時観察<sup>6)</sup>(a:  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ のローレンツ顕微鏡像, b: aの状態におけるI-V特性, c:  $Sm_{0.55}Sr_{0.20}Ca_{0.25}Mn_3$ のローレンツ顕微鏡像, d: cの状態におけるI-V特性)。

$Sm_{0.55}Sr_{0.20}Ca_{0.25}Mn_3$ では磁氣的・電氣的性質も $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ と異なってくる。実際に、図5cでは磁壁のコントラストを認識することができず、強磁性が消失していることがわかる。また、同視野で測定したI-V特性においては、電圧印加に伴う検出電流値が指数関数的に増大しており、電氣的には半導体的な状態にあることがわかる(図5d)。このような指数関数的な振る舞いは、金属探針と半導体的な試料との間に生じるショットキー接合がI-V特性に強く関与していることを示唆している。このように、ローレンツ顕微鏡法による磁区観察と、探針を利用した同一部分に対するI-V特性の同時測定により、注目する微小領域の電氣・磁気相の同定を容易に行うことができる。

探針駆動技術は、もちろん電子線ホログラフィーと併用することも可能である。図6に $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO)の実験結果を示す<sup>9)</sup>。図6aの明視野像に示す配置でI-V特性を評価した結果が(b)である。(c)-(e)は、各々(a)の枠線内の領域に対するローレンツ顕微鏡像、ホログラム、及び位相再生像である。位相再生像における等高線状のパターンは面内磁束分布を表す。cのローレンツ顕微鏡像においては図中矢印の位置に磁壁(黒線)が存在し、その対応する部分ではdのホログラムの干渉縞が大きく湾曲している。eの位相再生像では、この部分で磁束線(白-黒の等高線)がほぼ直角に折れ曲がっており、この磁壁が $90^\circ$ 磁壁であることがわかる。またbのI-V特性においては、測定上の揺らぎも見られるが、直線的振る舞いを示しており、当該部が金属相であることを示している。

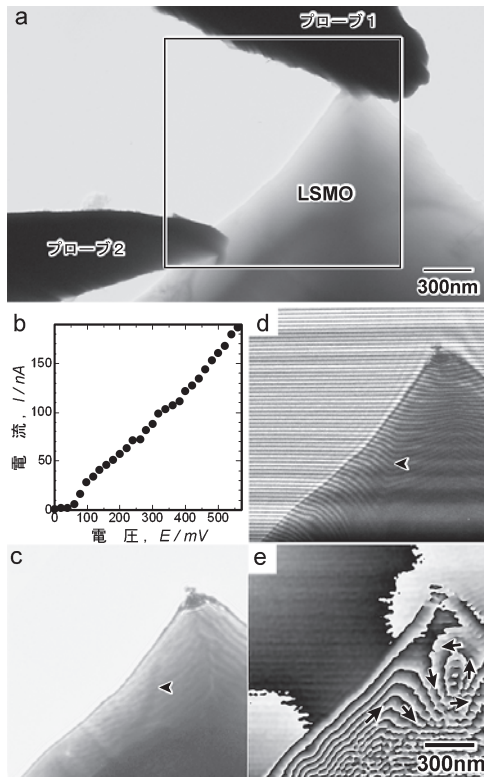


図6 ローレンツ顕微鏡法，電子線ホログラフィー，探針による I-V 特性評価を複合した実験の結果<sup>9)</sup> (a:  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  の明視野像，b: a の状態における I-V 特性，c: a 枠内のローレンツ顕微鏡像，d: a 枠内の電子線ホログラム，e: a 枠内の位相再生像)。

#### 4. おわりに

TEM 用試料ホルダ内の限られたスペースに，2本の探針に対する可動機構を搭載するために，マイクロメータ／ピエゾ素子が発生する変位を，ホルダ先端の探針位置までアームを使って伝達するという独自の装置を開発した。そ

の結果，従来は困難であった，薄膜試料の任意の局所領域に対する電氣的な測定が可能になった。さらに，この技術を，従来の TEM 観察や電子線ホログラフィー・ローレンツ顕微鏡法と有機的に組み合わせることで，構造・磁性・伝導性の一括評価が可能になり，機能の高度化が急速に進む先端材料に対して，多面的な実験を TEM をベースに実施することができる。

現状，本ホルダは数 10nm オーダで使用することができるが，今後の課題としては，さらに高精細なプローブ駆動を実現することによる原子分解能レベルでの使用が考えられる。また電磁気学的な実験に加えて，より詳細な物性評価を行うための試料の加熱・冷却機構の装着も考えられる。これからも，この技術は超微細スケールの試料に対する強力なプロービング技術として，さらなる改良を加えていきたい。

#### 文 献

- 1) Ohnishi, H., Kondo, Y. and Takayanagi, K.: *Nature*, **395**, 780–783 (1998)
- 2) Kondo, Y. and Takayanagi, K.: *Science*, **289**, 606–608 (2000)
- 3) Kizuka, T., Yamada, K., Deguchi, S., Naruse, M. and Tanaka, N.: *Phys. Rev. B*, **55**, R7398–R7401 (1997)
- 4) Murakami, Y., Kawamoto, N., Shindo, D., Ishikawa, I., Deguchi, S., Yamazaki, K., Inoue, M., Kondo Y. and Sugamura K.: *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 223103(1)–223103(3) (2006)
- 5) 川本直幸，村上恭和，進藤大輔，金 権鉄，菅沼克昭：日本金属学会誌，**70**，384–388 (2006)
- 6) Murakami, Y., Yano, T., Shindo, D., Kainuma, R. and Arima, T.: *Metall. Mater. Trans.*, **38A**, 815–820 (2007)
- 7) Tokura, Y.: *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Gordon and Breach Science, London, 2000.
- 8) Dagotto, E.: *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- 9) 村上恭和，川本直幸，進藤大輔：まてりあ，第 46 巻，第 9 号，601–606 (2007)