

3MV 超高压電子顕微鏡内その場観察法とその物質・材料科学への新展開 Next Frontiers in Materials Science by *In-situ* Ultra-High Voltage Electron Microscopy

保田 英 洋

Hidehiro Yasuda

大阪大学超高压電子顕微鏡センター

要 旨 大阪大学の3MV 超高压電子顕微鏡は、電子のもつ波動性と粒子性の両方の特徴を生かした研究に威力を発揮する。優れた透過能、その場観察法および照射効果を活用・利用して、これまでに行われてきた研究例について述べ、現在進めている照射効果とその場観察法を併用した非平衡物質・材料科学研究の意義を示す。最近の研究成果として、Pd ナノ粒子において電子照射により低温で点欠陥を導入・凍結すると、積層欠陥の形成、格子歪みの蓄積によって原子の平均二乗変位の増大による結晶性の乱れをへて、hcp 構造に自己組織化することを示唆する非平衡相転移について紹介する。最後に、これまで未開である動的構造に基盤をおく非平衡物質・材料科学を3MV 超高压電子顕微鏡によって探求していくことの重要性について言及する。

キーワード：超高压電子顕微鏡，その場観察法，非平衡物質・材料科学，電子照射

1. はじめに

電子のもつ波動性はエネルギーが増大するとともに粒子性を帯び、2 MeV 以上のエネルギーでは粒子性の特徴が顕著となる。図1に光速 c に対する電子の運動速度 v の比、ならびに、電子の静止質量 m_0 に対する運動時の質量 m の比をエネルギーの関数として示している。これによると、3MV 級の超高压電子顕微鏡においては、光速に近い電子の質量は相対論効果により静止質量の7倍程度にまで増大する。大阪大学の3MV 超高压電子顕微鏡は、この特徴をいかした電子照射効果の実験に威力を発揮する。さらに、その場観察法を活用することによって種々の物理・化学現象のプロセスを時間領域にまでさかのぼって研究することができる。電子照射による弾き出し効果を利用すると、物質中に種々の欠陥構造を導入することができる。こうした欠陥はエネルギー的にもエントロピー的にも高い非平衡状態にある。温度が高いとエネルギーの効果よりもエントロピーの効果が重要であり、温度が低いとそれが逆になるが、そのとき、状態は温度によって多様性を示すようになり、系全体にわたり特異性が発現するドラマティックな現象が相転移である。これは物質内部の原子・分子レベルの自由度で演じられる組織化であり、非平衡状態の物質は相転移をへてエネルギー的に安定な状態へと遷移する。こうした動的現象の研究が3MV 超高压電子顕微鏡によって可能となる。

本報告では、3MV 超高压電子顕微鏡の特徴について概説し、その特徴を利用してこれまでに行われてきた研究例につ

いて述べる。次に、現在進めている照射効果とその場観察法を併用した非平衡物質・材料科学研究の意義と最近の研究成果について簡単に紹介する。最後に、将来への展開として、これまで未開であった動的構造に基盤をおき、粒子線によるエネルギーフラックス中の物質における動的な非平衡状態を探求していくことの重要性についてふれる。

2. 3MV 超高压電子顕微鏡の特徴とこれまでの応用研究

3MV 超高压電子顕微鏡は1971年に初代の装置が設置された後、1995年に2代目の装置に更新されて、すでに16年を経過するが、現有装置（日立 H-3000）は設置当時に以下の基本構想に基づいて設計されている。一つは、空間分解能を犠牲にせずにその場観察を優先した広い試料室空間を確保していることである。その場観察実験を効果的に行うために導入された技術の一つがイオン除去装置である。電子ビームには真空中の残留ガスによるわずかな負イオンが混入しているため、試料へのイオン照射の影響を完全になくすために、こ

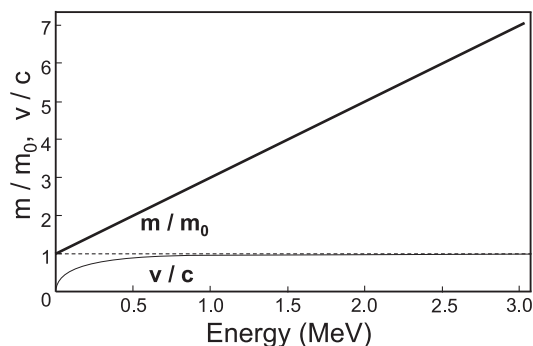


図1 電子のエネルギーを関数とした光速 c に対する電子の運動速度 v の比、ならびに、電子の静止質量 m_0 に対する運動時の質量 m の比

〒567-0047 茨木市美穂ヶ丘7-1

TEL: 06-6879-7941; FAX: 06-6879-7942

E-mail: yasuda@uhvem.osaka-u.ac.jp

2011年6月20日受付

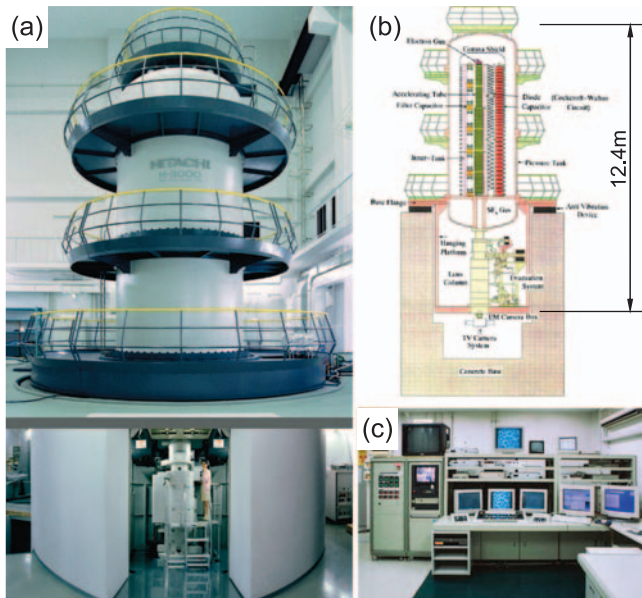


図2 3MV 超高压電子顕微鏡（日立 H-3000 型）(a) 全景，(b) 断面図，(c) 遠隔観察システム

れが装着された。試料ホルダーは対物レンズの側面または上部のいずれからも挿入可能であり、種々のその場観察用試料ホルダーを利用できる。もう一つは、装置全体の一元的なコンピュータ制御である。これによって、世界各地からネットワークを利用して本装置を利用することも可能である。図2に3MV超高压電子顕微鏡日立H-3000型の外観を、また、表1に主要性能を示す。

3MV超高压電子顕微鏡によってこれまでに行われてきた物質・材料科学に関する応用研究例とその代表的な観察例が、それぞれ表2および図3にまとめられる。

第一は、優れた透過能を活用して厚い試料を観察できることである。例えば、シリコン薄膜の場合、6 μm 程度の厚さまで観察が可能であり、バルク敏感な物性の観察に極めて有効である。これを利用して半導体デバイスの厚さ方向および3次元解析（図3(a)）や電子線トモグラフィーにおける像質向上のための試料のトップ・ボトム効果の評価が行われてきた。また、電子のチャネリングによる異常透過現象（図3(b)）が波動性と粒子性の観点から研究されてきた。

第二は、その場観察用の特殊ホルダーにより、極低温冷却（ $\sim 20\text{K}$ ）、高温加熱（傍熱型:1000 $^{\circ}\text{C}$ 、フィラメント加熱型:1500 $^{\circ}\text{C}$ ）、応力印加、電流印加、ガス雰囲気中における観察等が可能なことである。例えば、金属・合金に応力を印加したときの転位の運動と反応（図3(c)）、双晶変形等の力学特性や熱を加えたときの再結晶挙動、マルテンサイト変態の核生成過程、2000 $^{\circ}\text{C}$ を越える超高温におけるセラミックスの焼結（図3(d)）、相変態や応力印加による塑性変形、ガス雰囲気中での金属とガスとの反応、LSI配線に熱や電流を印加して起こるポイド形成やエレクトロマイグレーション等の故障解析に利用されてきている。

表1 3MV 超高压電子顕微鏡の主要性能

高電圧発生源

- 対称型CW回路：35段
- タンク内電力消費：1kW以下
- 加速電圧
 - 標準加速電圧：3.0 MV（300万ボルト）
 - 中間標準電圧：0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 MV
 - 最大加速電圧：3.5 MV
- 高圧安定度： $2 \times 10^{-6}/\text{min}$ 以下

電子銃と加速管

- 陰極：単結晶 LaB_6 熱陰極
- ビーム電流：最大20 μA
- 加速管：22 kV/段 \times 138段（3MV）
- 絶縁ガス： SF_6 （4気圧）

照射レンズ系

- イオントラップ：偏向コイルによる電子ビーム軸の移動
- レンズ構成：ダブルコンデンサレンズ
- ビーム角： 10^{-3} 以下

結像レンズ系

- レンズ構成：6段レンズ系（像無回転）
- 倍率：200–1,000,000（30ステップ切換）
- 電子回折のカメラ長：最大14 m（6ステップ切換）
- 分解能：0.14 nm
- 対物レンズ
 - 起磁力：最大23 A/V^{1/2}（3MV）
 - 焦点距離：11 mm以下
 - 球面収差係数：10 mm以下
 - 色収差係数：10 mm以下
 - 離焦点量：最小5 nm

試料室

- 試料装着：トップ・サイドエントリー試料ホルダー共用
- トップエントリーホルダーでの傾斜角： ± 30 度（2軸）
- サイドエントリーホルダーでの傾斜角： ± 45 度（2軸）
- 試料微動距離： $\pm 1\text{ mm}$ （機械式） $\pm 1.5\mu\text{m}$ （電気式）
- 試料ドリフト：0.02 nm/s以下
- 真空度： $5 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ （オイルフリー排気系）

カメラ室と観察室

- 電顕写真カメラ：イメージングプレート32枚 \times 2カセット
- 蛍光物質：P22, YAG
- 蛍光板寸法：最大60 \times 80 mm
- TVカメラ
 - 高精細：1125-line HARPカメラ
 - 高感度：スロースキャン冷却CCDカメラ
 - ビデオ記録：NTSCモードHARPカメラ

遠隔観察装置

- 操作システム：遠隔観察用操作卓
- 制御システム：主制御ワークステーションと分散処理演算機構
- モニタシステム：X線，酸欠，ビーム位置，試料ホルダー

第三は、試料への単位時間・単位面積当たりの電子照射量が加速器に比べて桁違いに大きいため、高エネルギー電子と物質との相互作用に関する知見を得ることができる点である。これに関しては原子の弾き出し効果によって導入される1次欠陥が極めて単純な原子空孔と格子間原子であることを利用した研究を推進している。例えば、点欠陥集合体の生成・運動・微細構造の解析（図3(e)）、欠陥の凍結をトリガーにしたアモルファスを代表とする非平衡相生成（図3(f)）とその相平衡の評価、照射誘起拡散と偏析、第2相として配置した異種原子の弾き出しによる異種原子強制注入（図3(g)）の研究があげられる。表中に参考文献の一部を示しているので参照されたい。

表2 3MV 超高圧電子顕微鏡による物質・材料科学に関する応用研究例

| 研究の特徴 | 応用研究例 | 参考文献 |
|---------------|----------------------------|--------|
| 優れた透過能を活用した研究 | 半導体デバイスの厚さ方向および3次元解析 | 1-4 |
| | 試料のトッパーボトム効果 | 5, 6 |
| | チャネリング効果 | 7-9 |
| その場観察法を活用した研究 | 金属・合金中の転位の運動と反応, 双晶変形, 再結晶 | 10-13 |
| | マルテンサイト変態の核生成 | 14 |
| | 超高温におけるセラミックスの焼結・相変態・塑性変形 | 15-17 |
| | ガス雰囲気中の金属の反応 | 18-20 |
| | LSI 配線の故障解析 | 21-23 |
| 照射効果を利用した研究 | 点欠陥集合体の生成・運動・構造 | 24-28 |
| | 非平衡相生成と相平衡 | 29-32 |
| | 照射誘起拡散・偏析 | 33, 34 |
| | 異種原子強制注入 | 35-37 |

3. 電子照射効果と非平衡物質・材料科学

前述した応用研究上の大きな特徴である照射効果をその場観察することによって、現在、物質の非平衡状態の解明を進

めている。物質には構造の多重安定性があり、それらの平衡—非平衡状態間の遷移が構造相転移である。種々の物質構造間の配位座標と自由エネルギーの関係を図4に模式的に示すように、最小の自由エネルギーをもつ平衡状態の結晶Aに外部からエネルギーを付与した場合、①あるいは②の反応経路を経て、それぞれ、極小の自由エネルギーをもつ非平衡状態の結晶BやアモルファスBに相転移する。こうした非平衡状態は外部からのエネルギー付与がない場合においても静的に準安定である。一方、③の反応経路に示すように、外部からエネルギーが連続的に付与されている場合においてのみ極小の自由エネルギーをもつ非平衡状態を保持できる動的な準安定状態 (Dynamic local minimum) も存在する。特に、非平衡状態は、その安定性が物質の準安定励起状態、局在電子状態、構造柔軟性等によって支配され、熱的、力学的、電子的なエネルギー付与によって出現する。電子照射はその生成のための一つの有効な手法であり、超高圧電子顕微鏡は物質の静的あるいは動的な非平衡状態の解明に大きく貢献する。

4. Pd ナノ粒子における電子照射誘起非平衡相転移

非平衡物質に関する最近の研究例を紹介する。第2章に例示したように、高エネルギー電子照射によって低温に保持した化合物結晶中に点欠陥を過飽和に導入すると、アモルファ

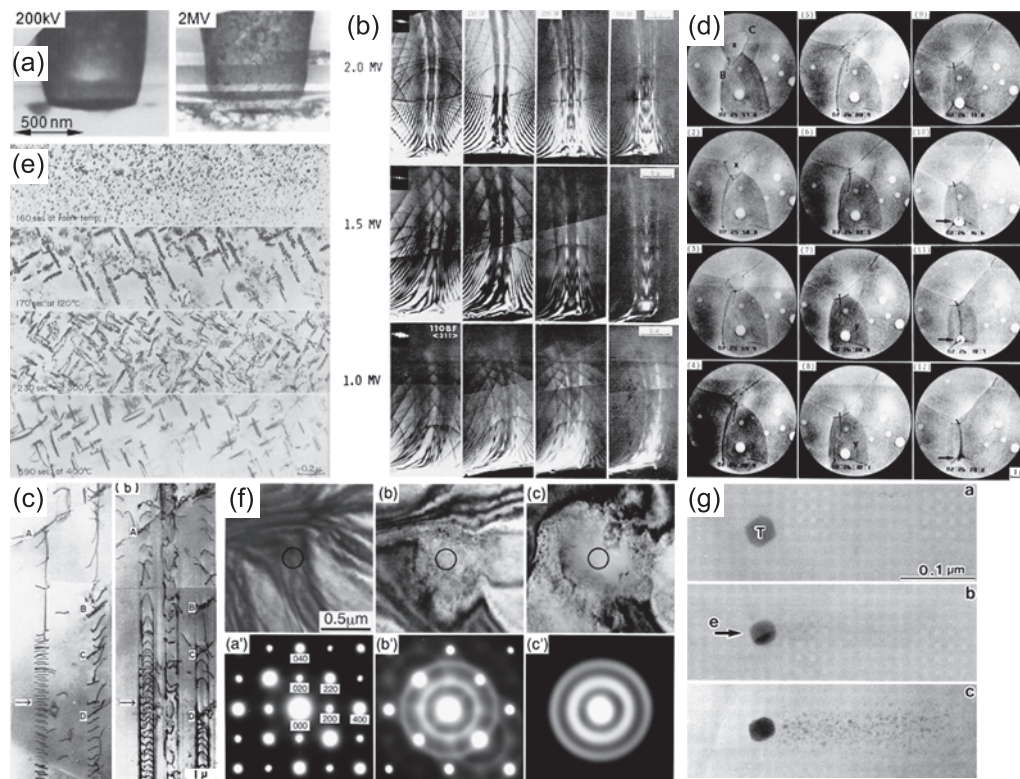


図3 3MV 超高圧電子顕微鏡による応用研究例, (a) LSI コンタクト孔中の TiW 微細構造観察の加速電圧依存性²⁾, (b) W の電子のチャネリングによる異常透過現象⁸⁾, (c) Cu-9at%Al 合金における逆応力印加による転位マルチポールの分解¹⁰⁾, (d) 2000°C における Al₂O₃ の粒成長とボイド消滅¹⁵⁾, (e) 純 Fe 中の電子照射誘起欠陥成長の温度依存性²⁴⁾, (f) GaSb 化合物の電子照射誘起化学的不規則化とアモルファス化³¹⁾, (g) 高エネルギー電子照射による Al 母相中への Pb 原子の強制注入³⁶⁾.

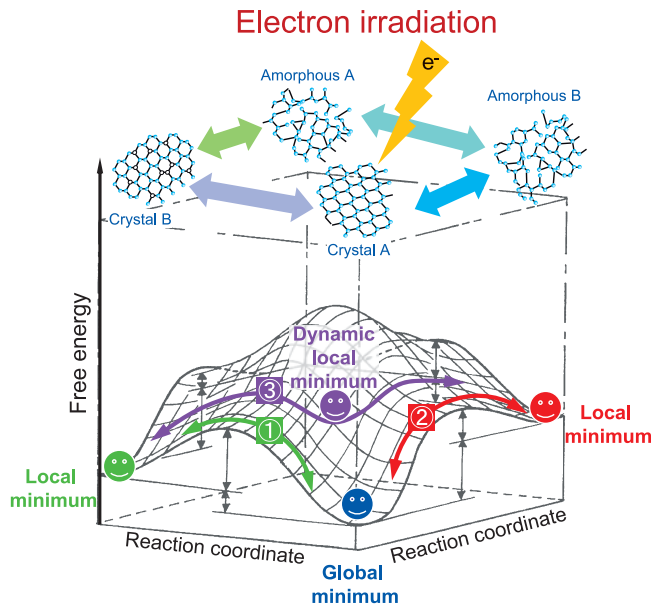


図4 多重安定性をもつ種々の平衡-非平衡状態の物質構造間の配位座標と自由エネルギーの関係を示す模式図

ス化する。こうした結晶の固相アモルファス化は、点欠陥密度の増加とともに原子の静的平均二乗変位が増大し、ある臨界値以上で結晶構造を保持できなくなる結果起こると考えられている³⁸⁾。一方、我々のこれまでの研究によると、ナノ粒子においては格子軟化によって原子の静的平均二乗変位が自発的に増大しているため、化合物は容易にアモルファス化することが示されている^{39,40)}。

以上の背景から、安定な稠密充填構造をもつ純金属においてもナノ粒子にして高密度に点欠陥を導入・凍結すると、非平衡構造が生成されることが期待される。ここでは、Pdナノ粒子における構造変化について述べる。

粒径を変化させたPdナノ粒子を分散したアモルファスカーボン薄膜を作製し、この試料を温度20 K、電子エネルギー2 MeV、フラックス $7.3 \times 10^{24} \text{ e} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で電子照射し、ナノ粒子の形態と構造の変化をその場観察した。

図5は、電子照射による粒径約15 nmのPdナノ粒子の明

視野像と電子回折図形およびそのプロファイルの変化の一例を示す。照射前(a) (a')においては、明視野像中のナノ粒子には双晶のコントラストが観察され、回折図形はfcc構造のデバイ・シェラーリングを示す。 $1.8 \times 10^{27} \text{ e} \cdot \text{m}^{-2}$ のドーズ量の照射後(b)においては、矢印で示すように積層欠陥や格子歪みの導入による細かい縞状のコントラストが出現する。(b')中のデバイ・シェラーリングの200よりも高次の反射の強度が相対的に弱くなり、原子の平均二乗変位の増大にともなう結晶性の低下を示している。 $3.5 \times 10^{27} \text{ e} \cdot \text{m}^{-2}$ のドーズ量の照射後(c)においては、ナノ粒子中の回折コントラストは著しく弱くなり、矢印で示すように一部の粒子中にボイドの形成が観察される。電子回折図形(c')においては、(e)中に指数付けしたようにhcp構造の出現に起因したデバイ・シェラーリングがfcc構造のそれに重畳して現れ、結晶性の乱れがより進行する。室温まで昇温後(d)において、ナノ粒子中の回折コントラストが再び強くなる。回折図形(d')においては、(e)中のプロファイルから明らかのように、10•1および10•2反射の強度が増大し、hcp結晶が増加する。図6は室温に昇温後(d)の高分解能像である。ナノ粒子中にはボイドや積層欠陥による格子歪みが観察され、原子空孔と格子間原子が移動し、集合したことを示唆している。

以上の結果から、Pdナノ粒子において、電子照射を利用して低温で点欠陥を導入・凍結すると、積層欠陥の形成、格子歪みの蓄積によって原子の静的な平均二乗変位の増大による結晶性の乱れをへて、hcp構造に自己組織化する。fcc構造から非平衡hcp構造へ相転移する過程において、両者の自由エネルギー差は極めて小さいにもかかわらず、第2近接原子間の相互作用が異なる2種類の配位構造が純金属中においても共存し、こうした配位の多様性の発現によって結晶性の乱れが誘起されることが考えられる。

5. 超高压電子顕微鏡による超高速その場観察法と動的非平衡状態の研究

Pdナノ粒子のfcc構造から非平衡hcp構造への相転移過程において、図4中の反応経路③に示すように、外部からエ

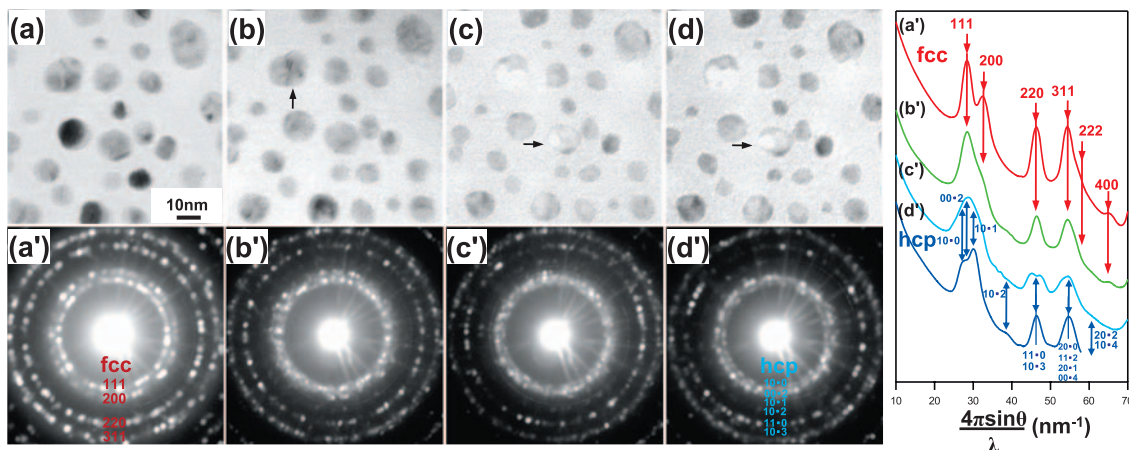


図5 20 Kに保持した粒径約15 nmのPdナノ粒子の電子照射による明視野像と電子回折図形およびそのプロファイルの変化

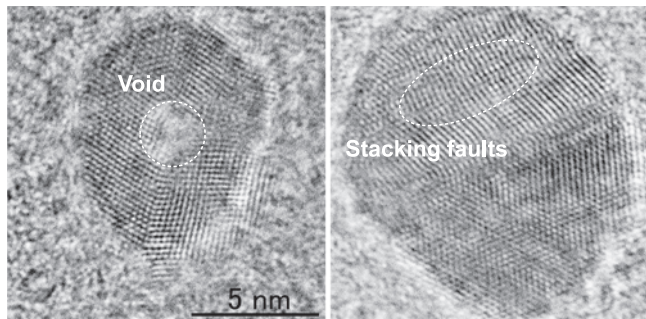


図6 温度 20 K, ドーズ量 $3.5 \times 10^{27} \text{ e} \cdot \text{m}^{-2}$ の照射後に室温まで昇温した Pd ナノ粒子の高分解能像

エネルギーが連続的に付与されている場合においてのみ極小の自由エネルギーをもつ非平衡な不規則構造が、動的な準安定状態として存在する可能性が予想される。これを観察するためには、結晶中に点欠陥が生成し、歪みが伝搬する時間スケールであるピコ秒からナノ秒領域の高い時間分解能をもつ装置開発が不可欠である。近年、こうした装置開発の要素技術としてパルス電子源の開発が進められている。パルス電子源を 2MV 級以上の超高圧電子顕微鏡に適用すると、電子の質量は相対論効果により増大し、200 kV 級の電子顕微鏡では回避することができなかった空間電荷効果によるパルスの時間幅増大の制約を大幅に改善でき、100 fs 以下の超短パルスを生産できる可能性もある。高時間分解の超高圧電子顕微鏡の開発によって超高速ダイナミクスが正確に理解され、今後、動的な非平衡物質・材料科学にブレークスルーを与えると確信する。

6. おわりに

3MV 超高圧電子顕微鏡の特徴と大阪大学で行われてきた物質・材料科学に関する応用研究例について紹介した。グリーンならびにライフサイエンスに寄与するナノサイエンス・テクノロジーの分野において、相転移、変形、化学反応、結晶成長、分子間力、あるいは、タンパク質の折りたたみ等の時間発展が重要となる動的現象を利用する、例えば、メモリ、マイクロマシン、触媒、生体機能材料などの研究開発の推進に、超高圧電子顕微鏡内その場観察法は重要な役割を果たすと考えられる。この手法が読者各々の興味の対象である基礎科学から応用研究までの一翼を担っていくことを期待したい。

文 献

- 1) Takagishi, S., Yao, H. and Mori, H.: *J. Crystal Growth*, **123**, 203–212 (1992)
- 2) 朴 慶浩, 保田英洋: 電子顕微鏡, **32**, 170–172 (1997)
- 3) Ueki, T., Itsumi, M., Takeda, T., Yoshida, K., Takaoka, A. and Nakajima, S.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L771–L773 (1998)
- 4) 朝山匡一郎: 応用物理, **76**, 1041–1044 (2007)
- 5) Zhang, H.-B., Yang, C. and Takaoka, A.: *Rev. Sci. Instr.*, **76**, 056106-1-4 (2005)
- 6) Wang, F., Zhang, H.-B., Cao, M., Nishi, R. and Takaoka, A.: *Ultramicrosc.*, **110**, 259–268 (2010)
- 7) Fujita, H., Sumida, N. and Tabata, T.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **35**, 224–229 (1973)
- 8) Sumida, N., Fujimoto, F., Tabata, T. and Fujita, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 1207–1211 (1976)
- 9) Fujimoto, F., Sumida, N. and Fujita, H.: *J. Phys. Soc. Japan*, **42**, 1274–1281 (1977)
- 10) Mori, H. and Fujita, H.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **38**, 1342–1348 (1975)
- 11) Tabata, T., Mori, H., Fujita, H. and Ishikawa, I.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **40**, 1103–1111 (1976)
- 12) Mori, T., Fujita, H. and Takemori, S.: *Philos. Mag. A*, **44**, 1277–1286 (1981)
- 13) Toyoda, K., Fujita, H., Sawatari, H. and Yoshida, K.: *Trans. Jpn. Inst. Metals*, **25**, 339–347 (1984)
- 14) 片山哲也, 藤田広志: 日本金属学会誌, **52**, 935–944 (1988)
- 15) Komatsu, M., Fujita, H. and Matsui, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 1233–1237 (1982)
- 16) Komatsu, M. and Fujita, H.: *Ultramicrosc.*, **39**, 105–109 (1991)
- 17) Komatsu, M., Mori, H. and Iwasaki, K.: *J. Am. Ceramic Soc.*, **76**, 839–842 (1994)
- 18) Fujita, H., Komatsu, M. and Ishikawa, I.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15**, 2221–2228 (1976)
- 19) Mori, H., Komatsu, M. and Fujita, H.: *Ultramicrosc.*, **51**, 31–40 (1993)
- 20) 小松正雄, 森博太郎: 電子顕微鏡, **33**, 5–9 (1998)
- 21) Okabayashi, H., Tanikawa, A., Mori, H. and Fujita, H.: Extended Abstracts of the 20th Conference on Solid State Devices and Materials, 611–612 (1988)
- 22) Okabayashi, A., Tanikawa, H., Mori, H. and Fujita, H.: *Ultramicrosc.*, **39**, 306–312 (1991)
- 23) Okabayashi, H., Kitamura, H., Komatsu, M. and Mori, H.: *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1066–1068 (1996)
- 24) Kiritani, M., Yoshida, N., Takata, H. and Maehara, Y.: *J. Phys. Soc. Japan*, **38**, 1677–1686 (1975)
- 25) Kiritani, M., Takata, H., Moriyama, K. and Fujita, F.E.: *Philos. Mag. A*, **40**, 779–802 (1979)
- 26) Hirata, M. and Kiritani, M.: *Physica*, **116B**, 616–622 (1983)
- 27) Takeda, S.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L639–L642 (1991)
- 28) Arakawa, K., Ono, K., Isshiki, M., Mimura, K., Uchikoshi, M. and Mori, H.: *Science*, **318**, 956–959 (2007)
- 29) Mori, H. and Fujita, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L494–L496 (1982)
- 30) Inui, H., Mori, H. and Fujita, H.: *Acta Met.*, **37**, 1337–1342 (1989)
- 31) Yasuda, H. and Furuya, K.: *Philos. Mag. A*, **80**, 2355–2363 (2000)
- 32) Nagase, T., Takizawa, K., Wakeda, M., Shibutani, Y. and Umakoshi, Y.: *Intermetallics*, **18**, 441–450 (2010)
- 33) Ezawa, T., Kiritani, M. and Fujita, F.E.: *J. Nucl. Mater.*, **155-157**, 1079–1083 (1988)
- 34) Ezawa, T. and Wakai, E.: *Ultramicrosc.*, **39**, 187–196 (1991)
- 35) Sumida, N., Yamamoto, A. and Fujita, H.: *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **90**, EMAG87, 159–162 (1987)
- 36) Mori, H., Yasuda, H., Koyama, H., Sumida, N. and Fujita, H.: *Nucl. Instr. Meth. B*, **63**, 291–296 (1992)
- 37) Yasuda, H., Mori, H. and Maeda, M.: *Ultramicrosc.*, **56**, 121–126 (1994)
- 38) Liu, P.C., Okamoto, P.R., Zaluzec, N.J. and Meshii, M.: *Phys. Rev. B*, **60**, 800–814 (1999)
- 39) Yasuda, H., Mitsuishi, K. and Mori, H.: *Phys. Rev. B*, **64**, 094101-1-6 (2001)
- 40) Lee, J.-G., Mori, H. and Yasuda, H.: *Phys. Rev. B*, **65**, 132106-1-4 (2002)