

レーザー敷設型超高压電子顕微鏡の開発とその可能性

Development of Laser-HVEM and Its Application

渡辺 精一, 谷津 茂男, 大久保賢二

Seiichi Watanabe, Shigeo Yatsu and Kenji Ohkubo

北海道大学 大学院工学研究院附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター 超高压電子顕微鏡研究室

要 旨 北海道大学超高压電子顕微鏡研究施設において進められてきた、短パルスレーザー照射で材料がどのように組織変化していくかをナノスケールでその場観察することができる、レーザー敷設型超高压電子顕微鏡の開発ならびに、これによる新たなその場観察技法に基づく、照射効果現象と格子欠陥の研究例を紹介する。

キーワード：レーザー超高压電子顕微鏡、その場観察、レーザー誘起現象、照射効果、格子欠陥

1. はじめに

電子線やイオンなどの量子ビームの物質への照射効果は、長い間、材料科学、とりわけ格子欠陥や照射損傷、または表面科学を専門とする基礎研究者によって調べられてきた。近年では、光と物質の相互作用として、レーザービーム照射によるナノドットの自己組織化が研究者たちの興味を引き付けている。このようなエネルギービームの照射により形成されたナノサイズの量子ドットや表面リップルなどのナノ構造物は、その微小さゆえに既存のバルク材料としての特性とは異なり、新機能デバイス化へのアプリケーションとしての可能性を大いに秘めているからである。例えば、イオンスパッタリングにより GaSb バルク上に形成されたナノドットは、量子閉じ込め効果によりフォトルミネッセンススペクトルを青方偏移させ、光電子・量子デバイス化が期待されている¹⁾。また、極短パルスレーザー照射によって形成された Si のコーン状構造物は、その光吸収特性を利用して光検出器としての利用可能性を秘めている²⁾。その他、レーザーアブレーションが拓いた新たな科学分野の例として、フラーレン、カーボンナノチューブ生成なども挙げられる。このように、物質と光（レーザー）の相互作用についての研究は、非平衡材料科学という、新規マテリアル研究としての可能性を存分に秘めながら学問として未だ若く、それゆえ研究開拓の余地は十分にあり、新発見をもたらすことに大きな期待がもてる。

1950年代にレーザー発振装置が発明されてから現在まで、材料への照射効果³⁾についての研究は、多岐に亘った分野で

報告されている。しかし、超高压電子顕微鏡はもとより電子顕微鏡による表面微細組織その場観察や、誘起リップルパターン³⁾をナノスケールでその場観察、報告された例は少ない。これらの背景を踏まえ、固体科学という観点から、フォトンビームによるナノ物質変化のその場観察という未踏畑に先鞭をつける意義が見いだせよう。その際、超高压電子顕微鏡による、電子線やイオン照射との重畳効果のその場観察が可能なマルチビーム電子顕微鏡の新規開発は、重要な位置を占めることが期待される。ハドロン（イオン）ビーム、レプトン（電子）ビームに加え、フォトン（電磁波）ビームであるレーザー光導入により、素粒子系量子ビームの3種が揃うことになるため、量子ビーム研究そのものとしても意義がある。

そこで、本稿では、超高压連携ステーション事業の一環として北海道大学超高压電子顕微鏡研究施設において進められてきた、短パルスレーザー照射で材料がどのように組織変化し、ナノドットが自己組織化していくかをナノスケールでその場観察することができる、レーザー敷設型超高压電子顕微鏡を開発することを第一目的とし、これによる新たなその場観察技法に基づく照射効果現象と格子欠陥研究手法の開拓研究を紹介する。

2. レーザー超高压電子顕微鏡開発⁴⁾

使用したパルスレーザーは直線偏光型の Inlite II-532 (Nd:YAG レーザー、パルス幅：5-7 ns、波長：532 nm、Continuum 社製) で、超高压電子顕微鏡は H-1300 (日立製) である (現在は 1064,266,355 nm レーザー光も利用可)。開発にあたり、レーザー発振により生じる微小な振動が、ナノスケールで試料を観察する超高压電子顕微鏡利用に悪影響を及ぼすのではないかと考えられたため、Inlite II-532 を H-1300 に設置する

〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目
TEL & FAX: 011-706-7886
E-mail: sw004@eng.hokudai.ac.jp
2011年7月4日受付

前に、H-1300の近くでInlite II-532を動作させ、その振動や電磁ノイズがH-1300にどのように影響するか調べた。具体的には、試料を①Inlite II-532の電源を入れる前、②電源のみON、③冷却水ON、④レーザー発振時にそれぞれH-1300によりTEM写真を撮影し、振動による像のブレやゆがみがないか調べた。

また、レーザー光導入口を設けたことによるX線漏洩の懸念もある。そのため、まずH-1300の電源を入れずにX線計測し、バックグラウンド強度を調べた。次にH-1300の電源を入れ、フィラメントを印加した時のX線強度を測定し、その後、放射線遮蔽用鉛カーテンを設置したあとのX線強度を測定し、安全な環境となっているかどうかを判断した。レーザー光導入ポートはH-1300観察部の上部に位置し、試料に対して垂直から30°の角度で照射されるように設置されている(図1, 2)。

開発にあたり、レーザー光をできるだけ減衰なく鏡体内に通すこと、X線を遮蔽すること、鏡内の高真空を保つことの3つの点をクリアさせなければならない。そのため本研究では内側(鏡内側)をITOでコートした石英ガラスの外側に

鉛ガラスを用いることでこの3点をクリアできる導入ポートを作製した。また、ポートからのX線漏洩をできるだけ抑えるために、ポートにφ6mmの鉛スリットを設置した。

また、ポートまでのレーザー光の導入方法であるが、本研究ではH-1300にレーザー光をダイレクトに入射するためとレーザーとH-1300の相対位置を保つために、光ファイバーやレーザー光経路を曲げる鏡などを使用せず、H-1300の鉄骨に直接レーザー発振器を60°の角度で固定する方法を選択した。設置するにあたり、レーザー光を正確に試料へと到達させるために、μm単位で照射位置を移動させることのできるレーザー架台を作製した(図3)。レーザー架台はH-1300の鉄骨に4本のボルトで固定し、そこにレーザーを取り付けた。このレーザー架台(図3)では、レーザーをX軸、Z軸、θ、tiltで微調整可能となっている。X軸は進行方向に向かってレーザーヘッドを左右方向に調整可能、Z軸はレーザーヘッドを上下方向、θはレーザーヘッドの左右の首振り、tiltは上下の首振りの調整が可能となっている。微調整する際、特にθとtiltは動かしすぎると照射位置では大きくずれが生じるので注意する必要がある。

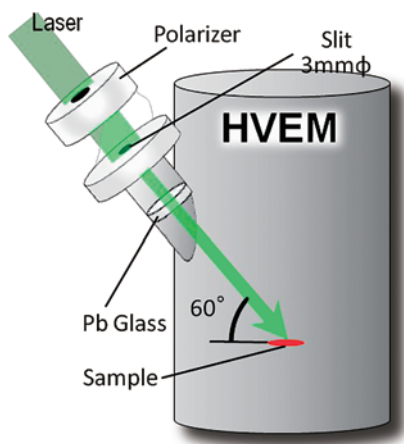


図1 レーザー超高压電子顕微鏡(L-HVEM)の模式図

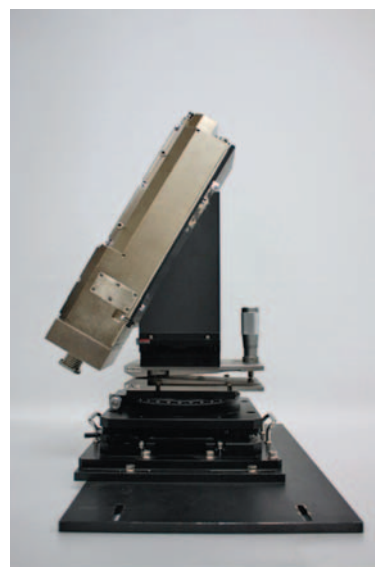


図3 レーザー架台



図2 レーザー超高压電子顕微鏡(L-HVEM)照射部と鉛カーテン壁開時(奥)

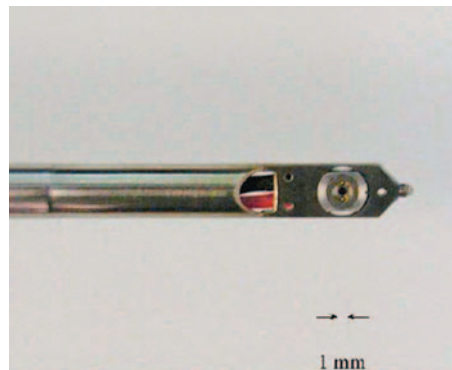


図4 光センサーホルダー

実際に試料にレーザーが照射されているかを目視で確認することができないため、別途、光センサーホルダーを作製(図4)し、試料位置中心にレーザー光が届いているかを判断した。北海道大学で新規開発した実際のレーザー敷設型超高压電子顕微鏡(L-HVEM)を図2に示す。

3. 開発レーザー超高压電子顕微鏡の動作実験結果

Inlite II-532 を H-1300 に設置する前に、H-1300 の近くで Inlite II-532 を発振し、その振動や光照射が H-1300 内の観察にどのような影響を及ぼすか調べた。ステンレス鋼を H-1300 で観察し、30,000 倍にて写真を撮影した結果を図5に示す。これらの TEM 像を見る限りでは、像のブレやゆがみは見られない。従ってレーザー照射による HVEM への直接的な振動などの影響は無く、レーザー光が試料に当たることによるレーザー照射効果をもその場記録可能であることが担保できた。

レーザー導入口を開けたことによる X 線漏洩の問題については、Inlite II-532 導入口のまわりを鉛のカーテンで覆い、地上に降り注ぐ X 線を減衰しようと試みた。なお、鉛カーテンのうち、前面部分は前後に開閉可能となっている。外部放射線の線量限度は 1.3 mSv/3 ヶ月となっており、少なくとも観察者の近くは X 線測定値が十分安全なものと言える。(線量の最も多かった場所でも、フィラメント印加中に 1 日 10 時間 3 ヶ月間毎日立ち続けたとしても限度を超える値ではない。)

実際に H-1300 へ Inlite II-532 を設置するに当たり、レーザー架台を H-1300 鉄骨へ直接固定し、そこへ Inlite II-532 を取り付けるといった方法を選定し、レーザー光が直接試料へと届くようにした。φ0.6 mm の単孔リングを貼り付けた光センサーホルダー(図4)により各場所でのレーザー強度分布を測定した。測定場所はレーザー照射領域の上下の中心横 2 mm の幅で 0.1 mm 間隔に測定した。半値幅 2 mmφ 程度でレーザービームが試料に当たることが確認できている。また、試料へ届いたレーザー光強度を、パワーメーター実測値から光センサーホルダー実測値を換算し求めた。

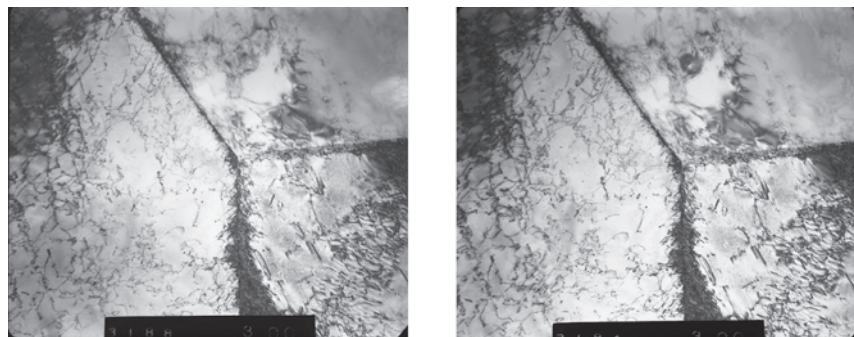


図5 Inlite II-532 の電源を入れる前(左)とレーザー発振時(右)のステンレスの H-1300 像(30,000 倍、像のブレや歪みは観察されない)

4. レーザー超高压電子顕微鏡による材料照射試験

開発したレーザー発振器付加型超高压電子顕微鏡により従来法ではできない典型的な 3 つの実験について紹介する。

4.1 半導体(Si)へのレーザー超高压電子顕微鏡によるその場観察実験^{4~7)}

図6に薄膜化した Si(100) 電子顕微鏡試料への H-1300 内レーザー照射実験の例を示す。実際の実験ではビデオ撮影しているが、その一部を抜粋して画像として載せた。4.3 × 10² J/m²/pulse, 2 Hz, 140 pulses の条件にて、H-1300 内でレーザー光を照射した。レーザー光の偏光方向は水平である。画面上部は、Si 試料でエッジ部分が黒いコントラストになっている。これはレーザー照射によりエッジが溶融し、収縮した分、厚みが増したためである。記録開始の時点には、アンダーフォーカス条件で Si に黒いコントラストの表面上の数ナノ〜数十ナノメートルのドットが既に数個出現しており、照射毎にそのドットが増え、二列に配列する様子がうかがえる。さらにその後二列から一列に規則配列(偏光方向に垂直に整列)する様子が観察できた。それ以降はドットの列は安定し、変化しなかった。このような現象確認の報告例はなく、本研究で初めて明らかにされた⁴⁾。なお本実験では、電子線の影響は、ビームを大きくし、撮影モードにしているため無視できる。Si にレーザーを照射した場合、まず第一段階としてドットが出現し、その後自己組織化に加え第二段階の LIPSS リップル構造³⁾、最終的にはコーン状構造物に成長すると考えられる^{5~7)}。

4.2 Pd/ZnO 粒子材へのレーザー急速加熱実験

内部酸化法で作製した Pd/ZnO (パラジウム中に ZnO 粒子を分散させた) 試料に 4.3 × 10² J/m²/pulse, 2 Hz, 450 pulses で照射を行った。照射前と照射後の H-1300 像を図7に示す。パラジウムの中には ZnO の析出があり、白いコントラストで観察される。ZnO は針状形状をしており、レーザー加熱照射によって丸く変化した。丸くなるのはエッジ付近の ZnO のみであり、エッジから離れるに従い、形状に変化が見られなくなった。変化が起こるのは試料の厚みに関係し薄膜部ではレーザー照射による加熱効果が顕著であることによる。鏡

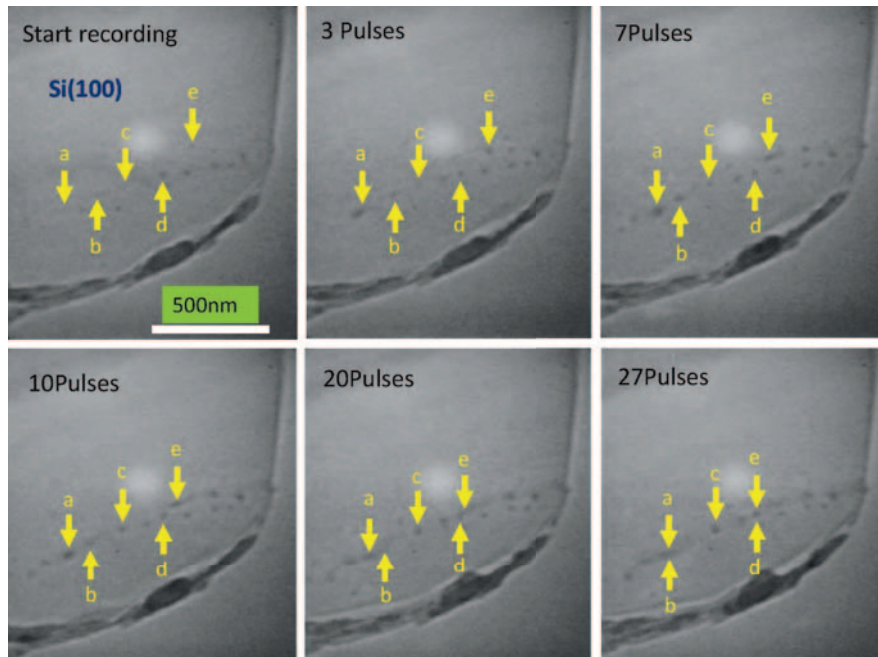


図6 Si(100) レーザー照射規則化ドットその場観察⁴⁾

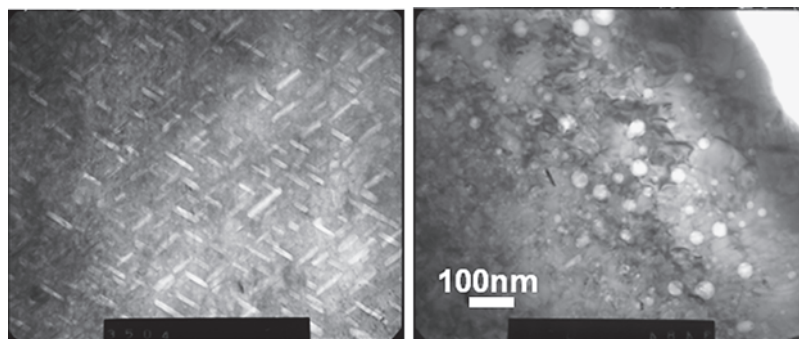


図7 レーザー照射前（左）と照射後（右）のPd中のZnO粒子のH-1300像

外での内部酸化アニール実験との比較から、試料温度は1000°C以上に相当する温度上昇が起きていると考えられる⁸⁾。これは通常のTEM加熱実験では達成できない高温領域である。

4.3 格子欠陥研究：ステンレス鋼への電子線・レーザー照射⁹⁾

SUS-316Lへの照射実験では、まずH-1300にて電子線を1 MeV, 50 min, 5 dpa, R.T.で照射し、試料中に照射効果により格子欠陥を出現させ、その後、 $\sim 100 \text{ J/m}^2/\text{pulse}$, 2 Hz, 20 minでレーザー照射を行った。照射前と照射後では出現した格子欠陥がレーザー照射によってアニールされ、消滅していく様子が観察された。また、レーザー照射を行い試料内部に誘起されるフランク型転位ループの成長過程をその場観察を行った結果（図8）、通常のHVEM電子線照射では、格子間型転位ループ形成が主であるのに対し¹⁰⁾、レーザー照射では空孔型転位ループが生成していることが判明した。このことは、レーザー照射が過剰空孔の形成を誘起することの証明であ

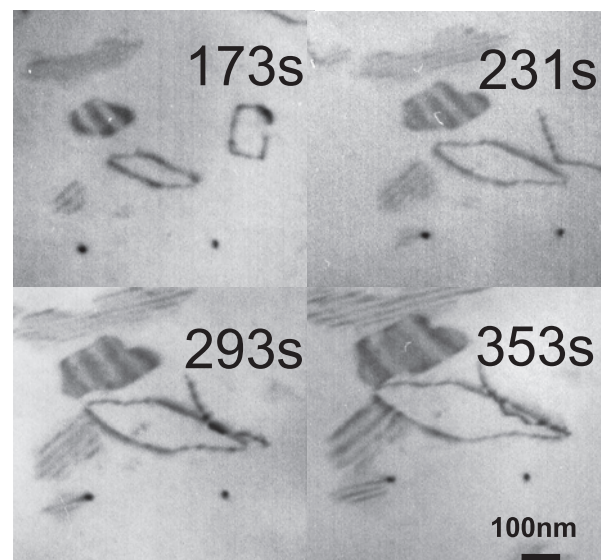


図8 レーザー照射誘起によるSUS-316Lの空孔型転位ループ成長のその場観察（800K）⁸⁾

り、今後、電子線、イオンに加えてパルスレーザー照射効果による新たな格子欠陥研究の展開が期待されよう。また、実験温度を変え、空孔の活性化エネルギーの同定にも成功している⁹⁾。さらに、現在は電子線・レーザー同時照射によるボイド形成のその場観察も成功しており、同時照射特有の効果も見出されている。

5. まとめ

レーザー敷設型超高圧電子顕微鏡 (L-HVEM) を独自開発し、レーザー照射時の各種材料の様子をその場観察することに成功した。その他、レーザーブルーム表面現象のその場観察などの研究についても着手しているが、枚挙にいとまがないので次機会に報告したいと思う。

本 L-HVEM 開発の成功により電子線とレーザービームとのカップリング照射効果など、将来、新たな学域の創生が期待できる。半世紀の北大超高圧電子顕微鏡研究室が進めてきたマルチビーム超高圧電子顕微鏡開発においても、レーザー(フォトン)という新たな量子ビームの導入に成功したことは意義があり、イオン電子の同時照射マルチビーム超高圧電子顕微鏡に加えて、レーザー光を組み込むという新展開へ

の道が拓かれた点においても特筆に値する。

最後に、本装置開発は全国超高圧電子顕微鏡連携ステーションによるサポート、ならびに北海道大学超高圧電子顕微鏡研究室の関連スタッフ、学生諸氏の5年余に亘る多大な協力の賜物であることを付記しておく。

文 献

- 1) Facsco, S. *et al.*: *Science*, **285**, 1551–1553 (1999)
- 2) Wu, C., Crouch, C.H., Zhao, L. and Mazur, E.: *Applied Physics Letters*, **81**, 1999–2001 (2002)
- 3) Birnbaum, M.: *Journal of Applied Physics*, **36**, 3688 (1965)
- 4) Watanabe, S. *et al.*: *J. Appl. Phys.*, **108**, 103510-1-5 (2010)
- 5) Yoshida, Y. *et al.*: *Jpn. Inst. Electron Packag.*, **3**, 57 (2010)
- 6) Yoshida, Y., Sakaguchi, N., Watanabe, S. and Kato, T.: *Appl. Phys. Express*, **4**, 055202-1-3 (2011)
- 7) Yoshida, Y. *et al.*: *Nanotechnology*, **22**, 375607-1-7 (2011)
- 8) Watanabe, K., Sakaguchi, N. and Watanabe, S.: *Journal of Materials Science*, **46**, 4568–4573 (2011)
- 9) Yang, Z.B. *et al.*: to be published
- 10) Kiritani, M., Yoshida, N., Takata, H. and Maehara: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **38**, 1677–1686 (1975)