

原子的構造解析システムの現状と課題 (II) Current Status and Future Agenda in “Atomic Structure Analyzing System”

岩田博之 高木誠 平野正典 山田英介 渡辺藤雄 落合鎮康 澤木宣彦
H. Iwata, M. Takagi, M. Hirano, E. Yamada, F. Watanabe, S. Ochiai and N. Sawaki

Abstract In Research Institute for Industrial Technology, Aichi Institute Technology, a TEM CCD-camera (Orius SC1000) has been installed in the transmission electron microscope (JEOL JEM-2010). This camera mounted at the bottom of the system allows the user to view and record easily high resolution images. And it offers high speed (>14 fps) image viewing mode, and capability of high quality TEM *in-situ* observation.

In addition, two computer-controlled sample-preparation systems have been equipped recently. By the ion slicer system (JEOL EM-9100IS) we can prepare thin-film specimens faster and easier than before, where low-angle Ar ion beam irradiates the specimens using a thin shield belt. The Gentle Mill 3 (IV8) can eliminate surface damage caused by the high-energy ion beam irradiation to represent real crystal structure instead of artifacts in TEM analyses.

1. 諸言

平成7年(1995年)に本所に設置された“原子的構造解析システム”について、すでに本研究報告第5号(平成15年)に記した^[1]。その後集束イオンビーム(FIB)装置の導入、走査プローブ顕微鏡(SPM)の更新などが行われた。

また、平成22年度から開始されたグリーンエネルギー研究拠点において活用すべく、新たに CCD カメラ、薄膜試料作製装置導入など大幅な機能向上が行われた。利用者を除いて、これらの概要は知らされていない。そこで、この場を借り備忘録を兼ねて紹介させていただく。

2. 原子的構造解析システムの現状

“原子的構造解析システム”は、透過型電子顕微鏡、走査型プローブ顕微鏡およびこれらに付帯する装置からなる。当初の諸元および特長の詳細については文献[1]を参照されたい。また現在広く開放利用されている機器の概要をTable1に記す。

2.1 透過型電子顕微鏡 (TEM)

本学唯一の透過型電子顕微鏡である、日本電子(JEOL)製JEM-2010はエネルギー分散型X線分析装置(EDS)を付属する分析電子顕微鏡である。近年広く普及している走査型透過電子顕微鏡(STEM)機

能、電子エネルギー損失分光(EELS)の機能は備えていない。

本学独自の特色は、多数の試料ホルダーを所持し、各種その場実験に適した仕様となっていることである。試料交換が簡便な標準ホルダー以外にベリリウム製2軸傾斜分析用ホルダー、液体窒素を用いる2軸試料冷却ホルダー、1300℃まで加熱可能な加熱ホルダー、加熱しながら引っ張り試験が可能な加熱引張ホルダー、そして電気特性(I-V等)が計測可能なピエゾ探針ホルダーの計6種が利用可能である。その場観察のため、ポールピース-試料間が広めに設定され、大きく試料傾斜が可能な仕様となっている。分解能が若干犠牲となるが、現状でも保証分解能(格子)の0.14nmをクリアしている。

付属のノーラン・インスツルメント社製エネルギー分散型X線分析装置(EDS)は、2008年にアナライザー部をサーモフィッシャーサイエンティフィック社製システムVIに入れ替えを行い、分析速度の高速化とPC-Windows化によるデータ流用性の向上が計られた。現在もMn-K α 分解能は130eV台(FWHM)であり、最新の標準機のスペックを上回る性能を發揮する。

永らく観察像の記録方法は8.2×11.8cmサイズの銀塩写真フィルムであったが、ようやく2010年末にORIOUS SC-1000型CCDカメラを高分解能用にカメラ室下に導入した。圧倒的な実績、使い勝手に定評があるGatan社製の最新上位機種である。高速像観察モードを持ち、リアルタイムにFFT等の高度な画像処理を行うDigital MicrographTMソフトウェアが装備されているのはもちろん、デジタルストリーミングビデオ(DSV)としてライブ画像を出力可能であり、その場実験にも最適な構成となっている。通常のCCDカメラの倍以上の画素数(4K×2K)であり、高分解能型とし

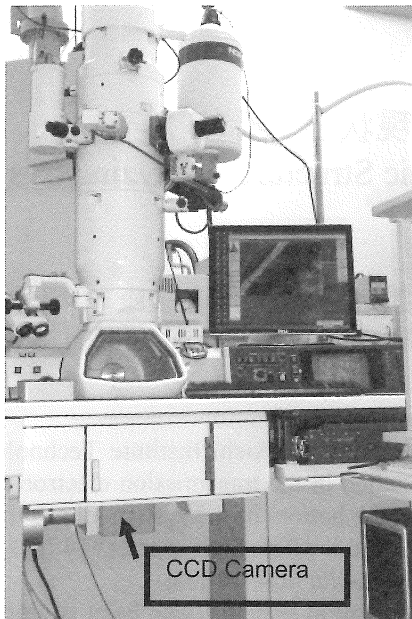


Fig.1 TEM (JEM2011) with Orius CCD Camera

てボトムに配置している。レンズ系の非点補正や高倍率観察では使い勝手が飛躍的に向上した。一方、低倍率観察では十分な視野が得られないこと(撮影エリアは小蛍光板の面積に匹敵する)、回折像撮影では蛍光体の焼損の恐れがあり使用不能であることは従来のままである。この点を改善するにはサイドマウントのカメラの併用が必要である。制御および画像取得はPC-Windows上で動作するGatan Microscopy Suite™ ソフトウェアによる。結果確認の即時性、絶対的感度と線形性など、フィルム現像していた導入前に比べ、利便性のみでなくTEMを用いた作業全体のパフォーマンスは劇的に向上した。

TEM解析には、試料作製から像解釈まで、システムティックかつ豊富な作業量とノウハウが要求される。現状の装置は、大幅に改善したとはいえ、古い本体に最新の機器を継ぎ接ぎした状態である。長い利用経験を持たないグループが、新たに使用開始することは難しいことが最大の課題である。TEM本体のJEM-2010は今も名機として世界中でスタンダード機として利用されている機種ではあるが、設置から17年を経過した1世代前の機種である。近隣の大学に比べ見劣りすること、この数年大きな修理が続いていること、また入手不可能な補修用部品がいくつか発生していることなどを考慮すると数年内に次世代機への更新について具体的なアクションが必要な時期がきている。

2.2 走査型プローブ顕微鏡 (SPM)

当初導入されたオリンパス光学製走査プローブ顕微鏡NV2000は退役し、2009年からSIIナノテクノロジー製SPI4000型が主力機となっている。

従来機と同様、AFM(原子間力顕微鏡)モード、そしてDFMモード(従来のAC-AFMモード[AFM探針の振動モード]に相当する)を備えている。最も汎用(多様な試料に対応可能)なDFMモードの利用実績がほぼ100%を占めている。

探針の形状・取付け手法が業界の標準的手法となり洗練かつ容易となっている。装置の制御および

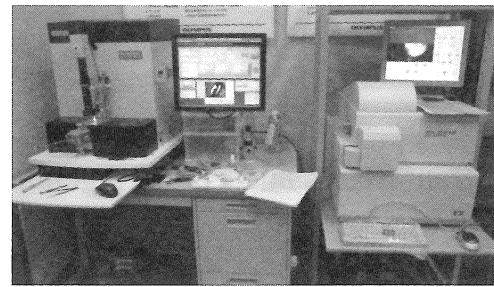


Fig.2 New sample preparation systems for TEM
Ion-Slicer EM-9100IS (right) and Gentle-Mill IV8(left)

画像等の取得データ出力はPC-Windows化され、記録データの流用性が著しく向上している。

稼働率は非常に高く、本学内で最も稼働率が高い科学機器と思われる。

2.3 周辺機器

透過型電子顕微鏡の試料作製などの周辺機材として、従来から超音波カッター、精密グラインダー、ディンプルグラインダー、イオンミリング装置、精密切断機、電解研磨装置、簡易型ドラフターが配備されている。現像・引き延ばし・プリントなど暗室作業用の機材も一式所内に装備している。イメージスキャナ(フィルムスキャナ)の普及で印画紙への引き延ばし・プリント作業はすでに10年以上ほぼ途絶えている。今回TEM用CCDカメラの導入によりフィルム現像作業も年に2~3回程度まで激減した。以前、現像液等は定期的に準備されていたが、現在は必要なときにその都度各自で準備が必要となる。

一般に半導体等バルク材料のTEM用薄片試料の作製行程にはイオンミリング法が用いられる。この加工はディスク加工・鏡面加工・厚さ調整・ディンプルング・イオンミリングの行程からなる。イオンミリング装置としてGatan社 Model 600を用いてきたが、既に部品供給も途絶えており使用限界に達している。これに替わる機材として2010年に新たに薄膜試料作製装置(JEOL製イオンスライサー EM-9100IS)を導入した。これを用いた工程は、いまだ開発の途上であるが、鏡面研磨・ディンプルングなどを省くことができる。その結果、100 μm厚の短冊試料片を準備すれば2時間後に理想に近い試料ができあがるほど試料作製が容易になった。従来に比べ作製に要する時間は1/5程度、試料破損の頻度も激減した。

バルク試料内の任意局所を選択して試料化するためには2008年に設置されたFIB装置(SIIナノテクノロジー社製SMI2050)が有効である。Gaイオンビームは30keVの固定であるが、エッチング加工やデポジション加工により試料を短冊形状に切出し、リフトアウト法を用いてコロジオン膜上に顕微鏡試料を配置することができる。

試料の最終仕上げ、クリーニング用途に精密イオン研磨装置Technoorg Linda社製Gentle Mill IV-8を2011年に導入した。ユニークかつ安定な低エネルギーイオンガンと、再現性高く細かな条件設定が可能な自動システムを持つ。イオン損傷の少ない試料を完成させるほか、GaN半導体ではリフトオフ(研磨屑の再付着)の除去、FIB加工試料のアモルファス層除去などに効果を発揮している。

Table 1 Main Equipments of “Atomic Structure Analyzing System 2012” (Specification)

略称・名称	TEM(透過型電子顕微鏡)	SPM(走査プローブ顕微鏡)	FE-SEM(電界放射型走査電子顕微鏡)	LV-SEM(低真空型走査電子顕微鏡)
近影				
製造者・型式	JEOL(日本電子) JEM-2010	SII ナノテクノロジー SPA-4000	JEOL(日本電子) JSM-6335F	JEOL(日本電子) JSM-5610LVA
プローブ	熱電子(LaB6)	AFM (SiN)	FE 電子(W(310))	熱電子(W ヘアピン)
加速電圧	最小プローブ径: 1nm 80~200kV	DFM (Si) 先端曲率半径 ≤ 10nm	0.5~30kV	0.5~30kV
分解能	0.14nm(格子像)、 0.23nm(粒子像)		1.5nm(15kV) 4.0nm(1kV)	3.5nm 4.5nm(LV)
試料室	≤ 5 × 10 ⁻⁵ Pa	大気	≤ 1 × 10 ⁻⁴ Pa	≤ 270Pa(LV)
最大試料サイズ	Φ 3mm × 300 μm	Φ 50mm × t10mm	Φ 32mm × 20mmh	Φ 152.4mm
倍率	50~1,200,000 倍	最大走査範囲 35 μm ²	10~500,000 倍	18~300,000 倍
主なオプション	エネルギー分散型X線分析装置(B~U)、 加熱・引張・冷却ホルダ	広域スキャナ 120 μm ²	反射電子検出器	反射電子検出器 エネルギー分散型X線分析装置、加熱・摩擦 磨耗・ホルダ
像記録方法(ファイル形式)	DM3, TIFF, AVI, MPEG, JPEG, フィルム(108 × 58mm)	BMP, JPEG	BMP, JPEG (MO 経由)	BMP, JPEG
利用した場合(1日)の負担金額の例(H23年度)	1日(@¥1000)+特殊機能(@¥1000)= ¥2,000	1日(@¥500)+AFM探針1本(@¥3,600)=¥4,100	1日(@¥500)	1日(@¥500)

3. 走査型電子顕微鏡(SEM)及び周辺機器

平成13(2001)年度に導入された2種の走査型電子顕微鏡の諸元をTable1に再掲する。

冷陰極電界放射型電子銃を用いる電界放射型電子顕微鏡JEOL JSM-6335F(FE-SEM)と低真空モード付き分析電子顕微鏡JEOL JSM-5610LVA型(LV-SEM)、ならびに2007年に設置された電界放射型分析電子顕微鏡JEOL JSM-6700FAは、それぞれ高分解能、低真空モードおよびエネルギー分散型X線分析装置(EDS, ⁶B~⁹²U)など特長があり、目的、用途などにより使い分けられている。それにより利用者也適度に分散され装置のコンディションは良好に保たれている。

いずれの装置も製造後10年以上を経過している。鏡筒部など装置本体には劣化は見られないが、制御部であるPCの周辺機器にトラブルが散見するようになった。OSには、いまだマイクロソフトWindowsNT™あるいはWindows2000™ が用いられており、PC本体の故障時に対応すべくメーカーの予備在庫も底をつきかけており、PCの故障が装置の寿命に直結しかねない状況となっている。完全保証の保守契約を締結しているがPCの更新は対象外とされ、慎重な対応が必要となっている。また、OSの古さゆえ、データ保存先に光磁気ディスク(MO)を要すること、セキュリティ

一上の問題で学内LANへの接続を外さざるをえないなどの不都合が生じている。PCおよびOSの更新は喫緊の課題と考え、関係当局と主に金額面で折衝を続けている。

SEM周辺機器として主なものとして、カーボン蒸着専用コーターとしてサンヨー電子製SC-701C、金(Au)および白金(Pt)蒸着用コーターとしてJEOL JFC-1600を配置している。

4. 管理・運営の状況

原子的構造解析システムをはじめこれらの主要設備の導入経過は資料[1]に詳しい。これらは所内で維持管理され、全学共同利用設備として広く開放されている。

当初から利用頻度の高い利用者らと本所関係者らを集め、所内に顕微鏡委員会を組織し、利用方法および運営方法について定期的に協議を行っている。受益者負担を原則とし、利用者には利用頻度に応じ利用負担金なる名目で利用料を負担いただいている。

稼働率から見た利用実績はこの10年ほど横ばいで順調と言える。学内共同利用設備の運用としては数少ない成功例と評価され、研究所共通経費から性能維持に必要な消耗品費相当額(液体窒素など約

50万円)の援助を受けている。そのため、利用負担金は極めて低額となっており、発足当初に比べると約1/4程度となっている。

負担金額は利用時間を基にしたポイント数+消耗品実費の和となっており、学内者が利用した場合にかかる負担額の典型例をTable1に記す(平成23年度実績から)。学外者には、原則これら金額の約4倍を負担いただいている。

コンスタントに利用がある学内研究グループ数は10グループ超で推移している。グループの入れ替わりは、教員の着任・退職によることがほとんどで、ほぼ固定されている状態と言える。学外からの利用実績(共同研究を除く)は年に1、2回程度であり、発足当初に比べると激減している。理由としては、同等以上の装置が近隣大学・企業に設置されたことも理由であるが、学外者の利用のほとんどは名目上共同研究の形態(利用料は学内研究者負担)となっていること、学外の方にとって装置の予約が面倒であることが要因と考えている。

大型装置は大学内共通利用設備という位置づけされ、製造社と名古屋電気学園の間で保守契約が締結されており、故障および経年変化に対し迅速に対処し性能劣化を最小限にとどめている。契約内容は装置の実情を考慮し契約内容を毎年度更改している。

5. 今後の課題

先の報告^[1]で指摘した、利用者を効率よく支援する体制づくりは、今後も最も努力すべき命題である。顕微鏡委員のみならず、コーディネータあるいは客員教授と称される専門家の先生方にも積極的に参画いただける仕組みづくりを模索したい。

本学の名古屋側の至近位置(リニモ“陶磁資料館南”駅)において2012年、あいち産業科学技術総合センターならびに知の拠点が始動した。ここではシンクロトロン光利用施設をはじめ最新の高度計測分析装置^[2]が稼働し、比較的廉価で依頼分析業務を開始した。ここでは関連する装置としては、最新の電界放射タイプTEMが配備されEDS、STEMおよびEELS機能が付属する。さらに専属オペレータと高名な専門家(コーディネー

タ)が常駐しており形態観察・分析に最適な環境であるが、外来者・依頼者の操作は不可である。対照的に本学の装置は、自身での操作が求められることもあり、顕微鏡は単なる観察だけの装置ではなく、その場実験をはじめとする実験装置としての本質を強く発揮する。近隣に上位の装置が導入されてもその目的・用途に応じ共存共栄が可能である。試料作製装置としては、ビーム加速電圧が2kVから実用可能なFIBが配備され、ダメージの少ない試料加工が可能、またマイクロサンプリング機能により、試料室内で切欠メッシュに完成した試料を装荷可能である。その他、従来型イオンミリング装置(Gatan 691PIPS)、SEM用試料断面作製装置が配備され、偶然にも本所の装備と互いに補完する構成となっている。互いに常に最新の機器を保有し続けることは不可能であり、長期にわたって地域からの分析支援等の要望に役立つためには、複数の機関が何らかの形で提携することは有効な手段と考える。

大型装置が導入されても、十分活用されず数年で役目を終える事例はまれではない。本システムが20年近くにわたり利用実績を積み上げることができ、外部資金獲得など学内屈指の研究成果を挙げることができたのは、それぞれ利用者の努力の賜物であるが、所内に本システム設置の場を提供し、初期の装置導入にあたり、装置の本質を見抜き、仕様ならびにオプション群の選択と集中が優れていたことが大きく寄与している。これらの道筋を与えた先人らに深く感謝すると同時に今後も特長を生かし魅力を増すよう努力したい。

謝辞

TEM用CCDカメラ、薄膜試料作製装置ならびに精密イオン研磨装置は、平成22年度文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援経費(プロジェクトS1001033)の援助により導入された。

参考文献

[1]岩田博之、井村徹、原子的構造解析システムの現状と課題、愛知工業大学総合技術研究所報告、第5号、pp. 97-99、(2003.3)

[2]<http://www.astf-kha.jp/measurement/equipment/>