HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	先進ナノ構造・状態解析共通拠点（北海道大学）
Author(s)	柴山, 環樹; 松尾, 保孝; Agus, Aubagyo 他
Citation	まてりあ, 58(12), 758-762 https://doi.org/10.2320/materia.58.758
Issue Date	2019-12-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/88149
Type	journal article
File Information	Materia 58(12)_758.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

特集

「高度微細構造解析に関する観察支援事業」
～文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム微細構造解析事業体の紹介～

先進ナノ構造・状態解析共用拠点(北海道大学)

柴山環樹[*1)] 松尾保孝[**1)] Agus Subagyo[**2)]
坂口紀史[*2)] 渡辺精一[*1)]
(北海道大学微細構造解析プラットフォームチーム)

1. はじめに

北海道大学における透過電子顕微鏡を利用した研究は，1942年まで遡る．第二次世界大戦後，国内における透過電子顕微鏡の研究開発が再開され市販が開始されると昭和23年に本学工学部に日立製作所のHU4型(加速電圧5万ボルト，分解能3 nm)が設置された．当時，この貴重な透過電子顕微鏡を全学で共同利用するために電子顕微鏡管理委員会が直ちに設置されたことが，現在の共用の精神の礎になっていると言えよう．その後，それぞれの用途に応じた性能を有する電子顕微鏡が各学部に導入されて様々な分野で利用されている．例えば，医学部や歯学部では生命科学の研究に臓器や骨，歯などの生体組織の切片やウイルスの微細構造解析が行われている．農学部や理学部などでは生物や植物あるいは鉱物等の微細構造解析の研究に用いられている．本学の研究者らは，国内における電子顕微鏡の研究開発の創成期において，民間企業との共同研究を積極的に進め，現代のカスタマーフィードバックやユーザーフレンドリーのさきがけになったことも特筆すべきである．本学は，立地環境や地理的なことも含め，近隣で分析機器を貸し借りするようなことは容易ではなかったため，当時から研究設備を積極的に共同利用して運用してきた．そのため，学内に設置された電子顕微鏡を始め研究室では単独で購入して維持が難しい分析機器や大型実験装置を共用し維持する文化が育まれていた．そこで大学では，半世紀以上前の1963年には，全学共同利用施設あるいは学部共用施設の円滑な運営のための共同利用施設等管理規程を制定した．それらは，国立大学法人化以降も引き続き学内共同利用施設として運用され，現在では，利用者の所属機関を分類して各種利用料金が制定され，学外の研究者へも広く開放し，産学官連携研究に貢献している．また，当時の国立大学附置研究所が全国大学共同利用施設として年度ごとに利用課題を募集し，採択された申請課題に対して予算を付与し，研究者自身の自己資金も充当して共同利用出来るシステムを構築し現在も継承している．そのシステムを利用したことがある教員や携わっているあるいは携わっていた教員がいることも共用化を進める上で有利となったと考えている．その様な背景の下，文部科学省が進める大学や研究機関が保有する研究設備の共用化を推進して産学官の幅広い利用に供することにより，イノベーションにつながる成果を創出することを目的としたナノテクノロジーに関する共用基盤ネットワークに参画することとなった．北海道大学は，2007年度から始まった第二期の「ナノテクノロジーネットワーク」の実施機関として認定して頂き，第三期の「ナノテクノロジープラットフォーム」に引き続き実施機関として認定され，現在に至っている．本稿では「微細構造解析プラットフォーム」における産業界の利用成果などを織り交ぜながら機器の紹介を行い，今後，読者が北海道大学のナノテクノロジープラットフォーム(以下，ナノプラとする.)で提供する微細構造解析機器の共用利用の一助となれば幸いである．

* 北海道大学大学院工学研究院；1)教授 2)准教授(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)
** 北海道大学電子科学研究所；1)教授 2)特任助教(現：北海道大学大学院情報科学研究院特任准教授)
Advanced Characterization Nanotechnology Platform of Nanotechnology Platform Japan Program in Hokkaido University: Hokkaido University Team of Advanced Characterization Nanotechnology Platform of Nanotechnology Platform Japan Program; Tamaki Shibayama*, Yasutaka Matsuo**, Subagyo Agus**, Norifumi Sakaguchi* and Seiichi Watanabe*(*Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, **Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University, Sapporo)
Keywords: *fe-sem(field-emission scanning electron microscope), spm(scanning probe maicroscope), afm(atomic force microscope), stm(scanning tunnel microscope), hvem(high voltage electron microscope), xps(x-ray photoelectron spectroscope), peem(photo emission electron microscope), fib(focused ion beam), cs-stem/eels(cs corrected-scanning transmission electron microscope/electron energy loss spectroscope)*
2019年8月7日受理[doi:10.2320/materia.58.758]

2. 北大ナノプラの施設と機器の紹介

(1) 支援分野と支援体制について

北海道大学の微細構造解析プラットフォームでは，以下の3つの領域に重点を置き支援を行っている．一つ目の支援領域は，表面構造で，主として走査型電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡による微細構造解析である．二つ目の支援領域は，内部構造・3D構造で，試料を集束イオンビーム加工装置等で薄片化し透過電子顕微鏡による高分解能観察やトモグラフィーによる3D構造の解析である．三つ目の支援領域は，電子状態分析の観点からナノ～マイクロメートルオーダーにわたる材料・デバイスの分析・評価で，最先端の透過電子顕微鏡に附属する分光装置やX線光電子分光装置等の各種分光装置による電子状態分析である．以上三つの分野を単独であるいは各分野を横断した複合領域に対して研究支援を行っている．

本学のナノプラ機器を初めて利用しようと思いたったら，ナノプラのイエローページ[(1)]あるいは本学のナノプラホームページ[(2)]から気軽にお問合せ下さい．利用できる設備などの情報も掲載されているので参照いただきたい．

(2) ナノプラ共用機器の特徴について

先に述べた3つの領域別に共用機器をそれぞれのカテゴリーごとに概説する．

一つ目の表面構造の微細構造解析には，SPMあるいはFE-SEMが適している．本学のSPMは，真空下にて液体Heで4.2 Kまで冷却可能である．また，垂直磁場8 T，水平磁場2 Tでの観察が可能で勾配磁場を印加することも可能な特徴のあるSPMが設置されている．更に，試料表面を清浄にするためのArイオンスパッタ装置を装着し，真空下で1,200 Kまで加熱することが可能なことから半導体や磁性体薄膜の表面の微細構造と機能や物性について評価することが可能である．FE-SEMには，後方散乱電子による菊池図形から方位を決定することが可能なElectron Back Scatter diffraction（電子後方散乱回折，以下EBSDとする．）が装備され，結晶方位のマッピングやOxford大学のA. J. Wilkinson教授が開発した残留弾性歪みの解析コード（Cross Court法）を利用して，結晶粒界近傍の残留弾性歪みの成分が圧縮か引張かについて評価しそれらをSEM像上にマッピングして可視化することも可能である[(3)]．他には無い特徴のある微細構造解析機器として，本学と企業により共同開発したスピン偏極SEM[(4)]（以下Spin-SEM）が共用可能である．Spin-SEMは，一次電子線の照射により放出される二次電子のスピン偏極度を分析することで，通常のSEM像（形状像）と同時にスピン像を取得する装置である．そのため，試料表面の漏洩磁場や磁場勾配を測定する磁気力顕微鏡（MFM）とは異なり，磁区構造を直接反映した画像を測定することができる．ただし，二次電子を分析する必要があるため，試料表面のコンタミネーションに留意しなければならず，超高真空環境や試料表面の清浄化などの前処理が不可欠である．スピン分析には，独自に開発した阻止電極型Mottスピン分析器を用いている．低加速電圧で動作する本分析器は，従来型のものより小型で，既存のSEMなどへの搭載も容易である．ただし，分析器の性能指数は，高加速電圧型のものよりも劣るため，空間分機能などは制限を受けることとなる．

その他に，高い時間分解能を有する光電子顕微鏡（以下，PEEMとする．）並びにオージェ電子分光装置（以下，AESとする．），X線電子分光装置（以下，XPSとする．）を利用することが可能である．

二つ目の支援領域である内部構造や3D構造観察には，照射系と結像系の電子レンズの球面収差（以下，Csとする．）補正装置を備え付けたSTEMや，後述する超高圧電子顕微鏡を用いた支援を実施している．そのためのTEM薄片作製のためのデュアルビームFIBも有している．1,250 kVの高い加速電圧を有するマルチビーム超高圧電子顕微鏡には，2台のイオン加速器やレーザー照射装置と分光装置が備え付けられている，イオン注入による材料の改質や半導体のドーピングによるルミネッセンスの変化を微細構造観察しながら同時にその場分光することが可能である．また，高エネルギーの電子により生じるフレンケル欠陥を積極的に利用して，原子力材料や宇宙線にさらされる人口衛星などの機能材料の基礎研究にも有効である．また，原子炉の中性子照射では放射化により実験が可能になるまで長期間の冷却が必要であるが，マルチビーム超高圧電子顕微鏡では放射化の心配が無く，損傷速度も速いので，照射欠陥のシミュレーションや新しく開発中の原子力材料のスクリーニングには最適である．更に，加速電圧が高いことにより厚い試料の観察が可能なことや，軽元素で構成される生物や植物等の試料の観察にも有用である．これは，透過能が高いため非弾性散乱の影響が低減されて，結果として冷却ホルダーを使用しない場合でも試料の温度上昇が抑制されて汎用TEMと比較して試料の損傷が少なく観察が容易になる．

三つ目の電子状態計測に関しては，高いエネルギー分解能を有したXPSによる支援を実施しており，多くの利用者に用いられている．しかしながら，XPSではX線を照射した領域の平均的な情報であるため，ナノスケールの微細構造と対応した局所領域の化学結合状態を調べる目的には適さない．そこで，Cs補正装置付きのSTEM/EELSが注目されている．Cs補正装置とモノクロメーターによって単原子サイズ以下まで電子ビームを絞ることが可能で，高性能なEELSが備え付けられていることから非常に利用者が多い．

これらの利用に際しては，以下の様に対応している．微細構造解析機器を利用したことが無い研究者に対しては，初回講習を設け機器操作のトレーニングを行っている．一方で，継続的な利用予定が今後なくスポット的に微細構造解析のデータが必要な場合には，研究者と十分な打合せを行い，本学の職員が機器を操作してデータを取得する技術代行という利用料金も設定している．この場合は，人件費等に相当する費

用を加味しているため，通常の利用料金よりも高額である．更に，機器を自身で操作したいがデータを取得するための最適な実験条件を見出すのが難しい場合や，比較的長い期間を設けて徐々に習熟することを計画する場合は，技術補助という通常の利用料金と技術代行の中間の金額の利用料金を設定し，利用者の利便性に配慮している．詳細な各種利用料金については，ホームページを参照されたい[5]．

3. 支援例について

この章では，学外の研究者の方々が本学のナノプラを利用して得られた成果の内，論文として公表されている課題の中から許諾を得られたものを支援例として紹介する．本学では，毎年90件を越える課題を受付け，前述した19台の微細構造解析機器を利用して最先端のナノテクノロジー研究に携わる研究者の要求に応えるべく微細構造解析の支援を行っている．北海道内の大学や公設試からの利用に加えて道内外の民間企業からの利用が有り，2018年度で56機関からの利用を受け付けている．ナノプラでは，利用成果に関して原則公開とし，知財の関係で公開を猶予する場合も期間を設定して後日公開しているため，民間企業からの利用もし易い．その内訳は，素材メーカーなどのBtoB企業と消費者向けの製品を研究開発している総合電機メーカーや自動車会社など多岐に渡っている．直接，企業の研究者が来学されて機器を利用する場合の方が技術代行での利用より多い傾向である．また，ナノプラで最先端の機器を共用したことを契機に，本学と共同研究や受託研究の契約を結び自主事業に移行する場合も最近は見受けられ，ナノプラが大学における産学連携研究のトリガーとしての重要な役割も担っている．例えば産業界では，2018年4月17日に日立金属株式会社と株式会社日立製作所の研究開発グループが共同で開発した金属3Dプリンターに適した金属粉末を用いて，ハイエントロピー合金（HiPEACE®）の3D造形に成功したことがプレスリリースされたが，その研究開発段階においてナノプラの微細構造解析が役立っている[6][7]．また，基礎研究分野では「複合金属酸化物ナノワイヤの合成と構造解析」においてナノプラの利用者らが新奇に合成した結晶性Mo–Te酸化物および結晶性Mo–Se酸化物ナノワイヤの微細構造解析を支援した**図1**に示す結果がトップジャーナルに公表され[8]，2016年の文部科学省ナノテクノロジープラットフォームの秀でた成果として表彰されている．

以下に技術支援の具体例について紹介する．**図2**は，〈100〉シリコン単結晶表面の(a) SEM像，(b)垂直方向(e_{zz})の残留弾性ひずみマッピング像と6.4 MeVのFe^{3+}イオンを1.0×10^{16} ions/cm^{2}まで照射後の(c) SEM像，(d)垂直方向(e_{zz})の残留弾性ひずみマッピング像である[9]．SEM像中央のくぼみは，イオン照射による表面の照射硬化による破壊によるクラックの進展を評価するためビッカース硬さ試験機による圧痕である．残留弾性ひずみは，ひずみの無いあるいは少ない場所を参照点としその場所との比較を逐一行い算出

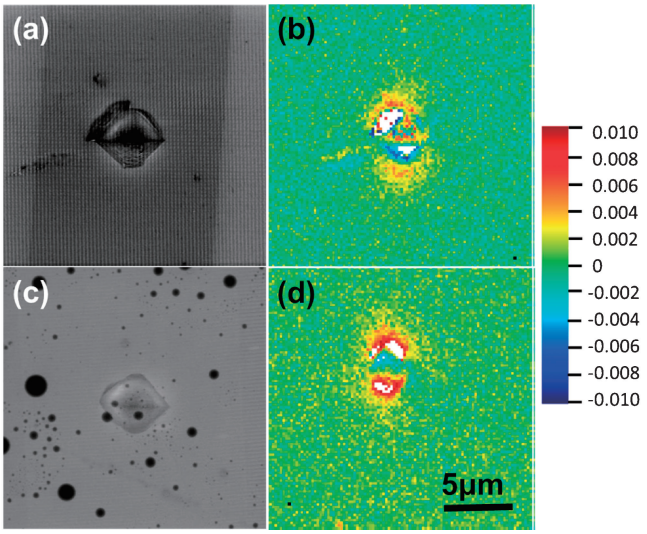

図2　〈100〉シリコン単結晶表面の(a) SEM像，(b)残留弾性ひずみマッピング像と6.4 MeVのFe^{3+}イオンを1.0×10^{16} ions/cm^{2}まで照射後の(c) SEM像，(d)残留弾性ひずみマッピング像[9]（オンラインカラー）

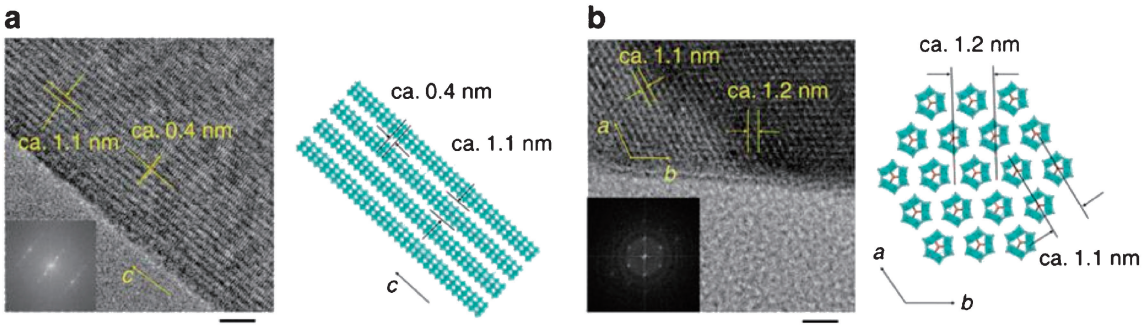

図1　Mo–Te酸化物およびMo–Se酸化物のHR–TEM像，および多面体構造図[8]．
Figure 1 Comparison of polyhedral structural images with HR–TEM images. (a) Mo–Te oxide, scale bar, 5 nm and (b) Mo–Se oxide, scale bar, 5 nm. Insert images: power spectra. ‘‘Z. Zhang, T. Murayama, M. Sadakane, H. Ariga, N. Yasuda, N. Sakaguchi, K. Asakura, W. Ueda, Nature Communications, 6 (2015), 7731; licensed under a Creative Commons Attribution (CC BY) license.’’（オンラインカラー）

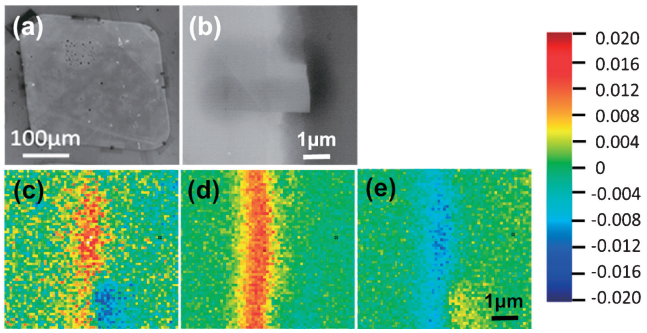

図3　〈100〉シリコン単結晶表面に75メッシュグリッドを被せて He^+ イオンを 1.03×10^{17} ions/cm^2 まで照射した(a) SEM 像(白い矩形の領域が照射領域)，(b)照射領域と非照射領域界面の SEM 像，(c) ε_{xx} 残留弾性ひずみマッピング像，(d) ε_{yy} 残留弾性ひずみマッピング像，(e) ε_{zz} 残留弾性ひずみマッピング像[10]（オンラインカラー）

した値を使用してマッピングした．赤が引張，青が圧縮の残留弾性歪みで色が濃い方が大きい．非照射のシリコン単結晶は，表面を鏡面加工したままのため図1(b)から表面全体が垂直方向(e_{zz})の圧縮の弾性ひずみが残留していることがわかる．一方，イオン照射した試料の場合，Fe^{3+} イオンが格子間に侵入したりシリコン原子と置換したりすることによって格子間が伸長し結果として引張の弾性ひずみが残留していることがわかる．また，照射硬化によって圧痕は小さくなり塑性変形によりくぼんだエッジの周りには tetoragonal distortion により引張の残留弾性ひずみが局所的に大きくなっていることがわかる．**図3**は，〈100〉シリコン単結晶表面に75メッシュグリッドを被せて He^+ イオンを1.03×10^{17} ions/cm^2 まで照射した(a) SEM 像(白い矩形の領域が照射領域)，(b)照射領域と非照射領域界面の SEM 像，(c) ε_{xx} 残留弾性ひずみマッピング像，(d) ε_{yy} 残留弾性ひずみマッピング像，(e) ε_{zz} 残留弾性ひずみマッピング像である[10]．照射欠陥の蓄積やブリスターの形成によりシリコン単結晶表面が盛り上がっている．そこで，照射領域と非照射領域の界面の残留弾性ひずみを解析すると，ε_{xx}(紙面の横方向)と ε_{yy}(紙面の縦方向)では引張の残留弾性ひずみが ε_{zz}(紙面に垂直方向)では圧縮の残留弾性ひずみ存在していることがわかった．これは，照射領域の体積膨張により ε_{xx}(紙面の横方向)と ε_{yy}(紙面の縦方向)では引張となり，界面では非照射領域が照射領域の体積膨張により圧縮されることになったためと考えられる．ε_{zz}(紙面に垂直方向)の照射領域が引張の残留弾性ひずみを示さなかったのは，ブリスターの破裂が所々観察されたことから残留ひずみが開放されたためではないかと考えられる．また，EBSD による Cross Court 法だけでなくラマン分光と組み合わせてイオン照射された表面の局所的な弾性残留ひずみの評価が最近試みられている[11]．

FIB による断面観察と超高圧電子顕微鏡の高い透過能を組み合わせてフレークボール形状タングステン酸ビスマス粒子の複雑な構造の解析支援例について紹介する．**図4**は，FIB 加工したフレークボール形状タングステン酸ビスマス粒子(W/Bi＝0.55)の(a)上部 SEM 像，(b)断面 SEM 像である．FIB 加工によって内部の構造を詳細に観察すると共に超高圧電子顕微鏡による粒子の TEM 像の白黒コントラストから Lambert-Beer の法則を用いて電子ビームの吸収を評価しシミュレーションと比較検討することによって中空構造であることを明らかにした[12]．

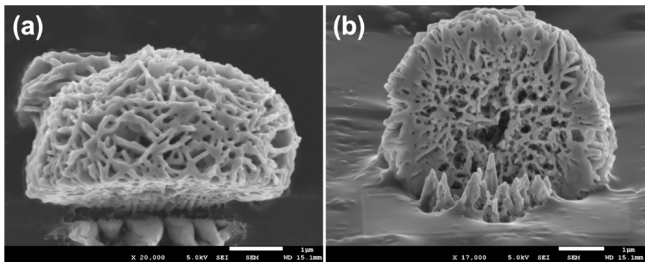

図4　FIB 加工したフレークボール形状タングステン酸ビスマス粒子(W/Bi＝0.55)の(a)上部 SEM 像，(b)断面 SEM 像[12]．

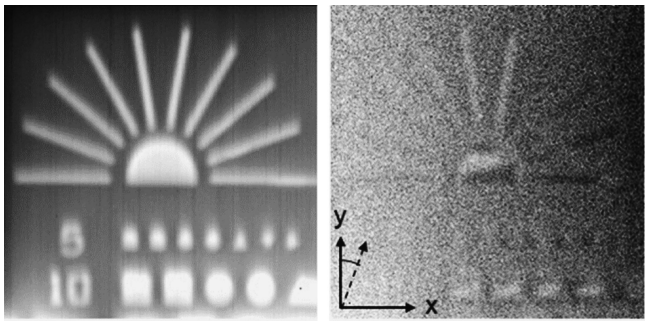

図5　Spin-SEM で取得した形状像(左)とスピン像(右)[13]．

Spin-SEM を用いて観察した様々な形状のパーマロイ($Ni_{80}Fe_{20}$)薄膜パターンの Spin-SEM 像を**図5**に示す[13]．両画像は同時に測定されたもので，左が形状像，右がスピン像である．形状像中央に見える半円の直径が 20 μm．Spin 検出軸は面内で，破線で示す y 軸から20°回転した方向になっている．中央部に放射状に広がる矩形のパターンに注目すると，形状像では一様のコントラストを示しているが，スピン像では中央部のパターンが他の物より明るくイメージされていることがわかる．スピン検出方向が，y 軸から20°回転した面内方向(図中の破線で示す)であることを考慮すると，矩形パターンの長手方向の磁区がイメージに反映していることがわかる．また，半円状パターンの内部にも磁区が存在していることがわかる．

図6は，本学の微細加工プラットフォームの支援を受けてピンホールレス，且つナノレベルの膜厚制御が可能な原子堆積法(Atomic Layer Deposition: ALD)により成膜した Al_2O_3/TiO_2 積層膜の STEM および EDX マッピング像(a)各層 1 nm，(b)各層 2 nm の STEM(JEM ARM-200F)および EDX マッピングである．EELS 測定($O\text{-}K_1$)と共に電気的特性の評価結果と比較検討することによって成膜条件の最適化

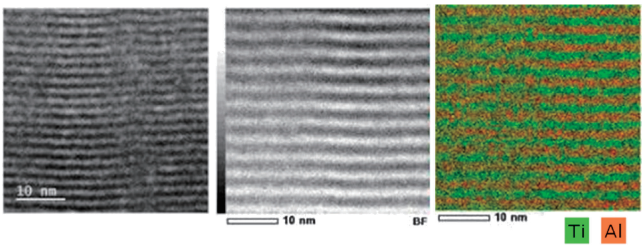

図６　Al_2O_3/TiO_2 積層膜の STEM および EDX マッピング像．(a)各層 1 nm，(b)各層 2 nm の STEM および EDX マッピング[14]．(オンラインカラー)

が出来た．この成果は，文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム2019年度秀でた利用成果に選ばれた[14]．

その他にも多くの優れた成果が得られているが紙面の関係で詳しくはホームページに公開されている成果報告書を参考にされたい．

4．お　わ　り　に

微細構造解析に初めての方にもわかりやすく記述することを心がけたつもりですが，紙面の関係で十分に紹介出来ていないことも多いかと思いますので，近い将来ナノプラを利用してみようと思った方々は，ホームページ[1][2]を是非ご覧頂き，ナノプラ利用に際してご不明な点は，メイル等を通じてお気軽にお問合せ下さい．一方，ナノプラの共用機器と相互補完的に，その他の研究機器についても本学独自の共用プラットフォームであるオープンファシリティや文部科学省の先端研究基盤共用促進事業(新たな共用システム導入支援プログラム)と密接に連携を取っており，利用者の研究の進捗状況に合わせて適切な微細構造解析機器の選択に関する相談も行っています．また，利用者が集中する時期には相互に予約状況を鑑みて利用者を振り分けることによって，研究者の利便性を向上させると共に，稼働率の向上に貢献しております．

文　　献

(1) https://www.nanonet.go.jp/yp/
(2) http://www.cris.hokudai.ac.jp/cris/nanoplat/
(3) T. B. Brittona and A. J. Wilkinson: **111**(2011), 1395–1404.
(4) http://www.cris.hokudai.ac.jp/cris/nanoplat/facility/
(5) http://www.cris.hokudai.ac.jp/cris/nanoplat/charge/
(6) T. Fujieda, H. Shiratori, K. Kuwabara, M. Hirota, T. Kato, K. Yamanaka, Y. Koizumi, A. Chiba and S. Watanabe: Mater. Lett., **189**(2017), 148–151.
(7) T. Fujieda, M. Chen, H. Shiratori, K. Kuwabara, K. Yamanaka, Y. Koizumi, A. Chiba and S. Watanabe: Additive Manufacturing, **25**(2019), 412–420.
(8) Z. Zhang, T. Murayama, M. Sadakane, H. Ariga, N. Yasuda, N. Sakaguchi, K. Asakura and W. Ueda: Nature Communications, **6**(2015), 7731.
(9) R. Sekiguchi: Master's thesis, Graduate School of Engineering, Hokkaido University (2017).
(10) Y. Takeda: Master's thesis, Graduate School of Engineering, Hokkaido University (2018).
(11) S. Yang, S. Tokunaga, M. Kondo, Y. Nakagawa and T. Shibayama: Appl. Surf. Sci., (2019), accepted.
(12) M. Hori, M. Takase, M. Takashima, F. Amano, T. Shibayama and B. Ohtani: Catalysis Today, **300**(2018), 99–111.
(13) H. Hosoi *et al.*,: private communications
(14) Nanotech Japan: Bulletin, **12**(2019), 3.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
柴山環樹
1992年３月　北海道大学大学院工学研究科博士後期課程修了．
1992年４月　東北大学金属材料研究所
2015年４月　北海道大学大学院工学研究院教授–現職
専門分野：超高圧電子顕微鏡を用いたその場観察，量子ビーム照射効果
◎化合物半導体基板と不動態酸化皮膜界面の微細構造と界面準位の相関に関する研究の後，低放射化原子力材料の研究開発に従事．現在は，その場観察とオペランド構造解析技術や分析技術を中心に活動．
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

柴山環樹　松尾保孝　Agus Subagyo　坂口紀史　渡辺精一