

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月24日現在

 機関番号：17102
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22310068

研究課題名（和文） 球面収差補正電子顕微鏡用高傾斜3軸試料ホルダーの開発

研究課題名（英文） Development of high-angle triple-axis specimen holders for spherical aberration-corrected electron microscopes

研究代表者

 波多 聡 (HATA SATOSHI)
 九州大学・総合理工学研究院・准教授
 研究者番号：60264107

研究成果の概要（和文）：本研究では、超高分解能3次元透過電子顕微鏡（TEM）および走査透過電子顕微鏡（STEM）観察に対応できる高傾斜3軸試料ホルダーを開発した。この試料ホルダーは、球面収差（Cs）補正機付のレンズ系調整を試料交換なしに行うことが可能であり、熱ドリフトや磁性体試料の磁性の影響の低減に有効である。

研究成果の概要（英文）：

A high-angle triple-axis specimen holder capable of high-resolution three-dimensional (3D) transmission electron microscopy (TEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM) has been developed. This specimen holder can align a spherical aberration-corrected lens system without exchanging specimens. This function is effective for reducing influences of thermal-drift and magnetism of magnetic samples.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2011年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2012年度	3,000,000	900,000	3,900,000
総計	13,600,000	4,080,000	17,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：3次元観察、トモグラフィー、球面収差補正、試料ホルダー、電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

最近のTEMはコンピューターによる駆動制御や各種機能が充実し、従来は難しかった様々なことが汎用機で行えるようになってきている。例えば、Cs補正による超高分解能像観察、微小電子プローブの高精度走査による高分解能STEM像観察、レンズ系と試料ステージの高精度制御および多量の画像データ取得を要する3次元トモグラフィー（断層撮影法）観察などである。これに伴い、TEM本体の基本設計

や設置環境など、ハード面の改良も課題となってきた。

上記の課題に関連して、申請者はトモグラフィー用試料ホルダーの開発に取り組んできた。トモグラフィー観察では $\pm 60^\circ$ 以上の1軸傾斜が必須であるために、試料室（ポールピース）空間の制約から、既存の2軸傾斜機構が使えなかった。申請者は、国内技術者と協力して、従来とは異なる機構で試料ステージの2軸傾斜と回転を可能にした（図1）。汎用のTEM（例えば、FEI社製Super Twinレンズ型

TECNAI) に用いた場合、1軸 (X軸) 傾斜は最大 $\pm 80^\circ$ で 0.1° 刻み、それに垂直なY軸傾斜は $\pm 7^\circ$ で 0.1° 刻み、および試料ステージの回転は $\pm 5^\circ$ で 0.01° 刻みを実現している。申請者らはこの試料ホルダーを、転位や結晶ドメイン界面など、回折条件を整えて初めて3次元可視化できる結晶内部ナノ構造に適用し、成功を収めた。この成果は、国内外の研究者から評価され、一部は共同研究に発展している。彼らとの議論を通じて、以下に提案する本試料ホルダーの高機能化への着想に至った。

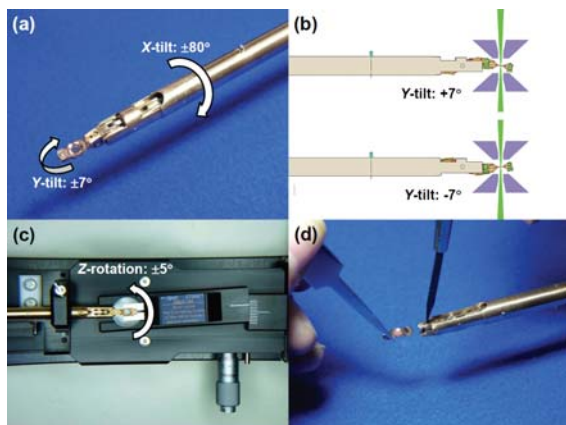


図1. 既存の高傾斜3軸 (HATA: High-Angle Triple-Axis) 試料ホルダー。

2. 研究の目的

本研究では、既存の高傾斜3軸試料ホルダーに改良を加え、これから主流になることが予想されるCs補正機能付きの超高分解能TEM/STEMに対応できる高傾斜3軸試料ホルダーを開発することを目的とした。具体的には、非晶質薄膜を観察試料のすぐ隣に取り付けた試料ステージを作製し、Cs補正レンズ系調整のための試料交換プロセスをなくすとともに、各ホルダー部材の材質や設計を見直して熱膨張や振動などによる試料ドリフトを極限まで抑え込む。Cs補正型TEM/STEMを有する研究拠点の協力を得て、各種観察を実施することにより、開発した高傾斜3軸ホルダーの有効性と課題、ならびにCs補正TEM/STEMによる3次元観察の可能性と今後の方向性を見極めた。

3. 研究の方法

申請者らが開発した高傾斜3軸試料ホルダーは、ホルダー先端部の試料ステージが脱着できるので、この機能を応用する。具体的には、試料ステージのX傾斜軸上に小さい穴を開け、そこに非晶質カーボンや非晶質ゲルマニウムなどの薄膜試料を取り付ける。この非

晶質薄膜は観察試料のすぐ隣に位置しており、TEM試料室内での試料ホルダーの僅かな移動により (2 mm程度。実際には、電動駆動ピンを用いた移動機構をホルダーに付加する)、観察試料から非晶質薄膜へと電子線照射領域を即座に変えられるようにする。こうすることで、Cs補正レンズ系の調整後に非晶質試料と観察試料を入れ替える作業工程がなくなる。TEM試料室内は $30\sim 40^\circ\text{C}$ と室温よりも高温であり、これが試料ホルダー部材の熱膨張を引き起こし、試料ドリフトの原因となるが、上記の非晶質薄膜付き試料ステージを用いればCsレンズ系補正に伴う試料ホルダーの出し入れがなくなるので、熱ドリフトの影響を少なくできる。更に、この試料ステージは、レンズ系に強い影響を与える磁性体試料をCs補正TEM/STEMで観察する場合に特に有効と考えられる。高倍率・高分解能の3次元観察において、試料ドリフトは観察を長時間化させる要因の1つであり、試料への電子線照射時間を伸ばしてダメージ等の悪影響を及ぼす可能性が高まる。本研究では、各ホルダー部材に熱膨張率の小さい合金を用いたり、ドリフトや振動をもたらす可能性の高い3軸傾斜駆動部の設計を見直したりするなど、高倍率・高分解能観察へ支障となり得る要因を洗い出し、TEM/STEMを用いた試行実験を繰り返しつつ改良を施した。

作製した試料ホルダーを、国内外の電子顕微鏡研究拠点の協力の下でテストし、本ホルダーの有効な利用法と課題を明確化した。

4. 研究成果

図2に、本研究で開発した試料ホルダーの最大の特徴というべき、試料ステージ部のDS (Dual Specimens) 機構を示す。試料ステージには、観察したい試料に加えて、レンズ系の調整のための非晶質カーボン支持膜に金を蒸着させた標準試料を装着している。まず、レンズ系の調整を上記の標準試料を光軸に位置させることで行う (図1 (a)の Tableau Mode)。通常の試料ホルダーでは、ここで一旦電子顕微鏡から試料を取り出して、観察したい試料および試料ホルダーと入れ替える作業が必要となる。一方、今回開発した試料ホルダーでは、試料と試料ホルダーの出し入れを必要とせず、ただ試料ステージを試料ホルダーの長手方向に平行移動させるだけで、直ちに試料の高傾斜3軸傾斜観察が行える

(図2 (b)の HATA (High-Angle Triple-Axis Mode))。2つのモードの切り替えは、試料ホルダーのつかみ部に取り付けた切り替えスイッチの操作で行う (図2 (c))。

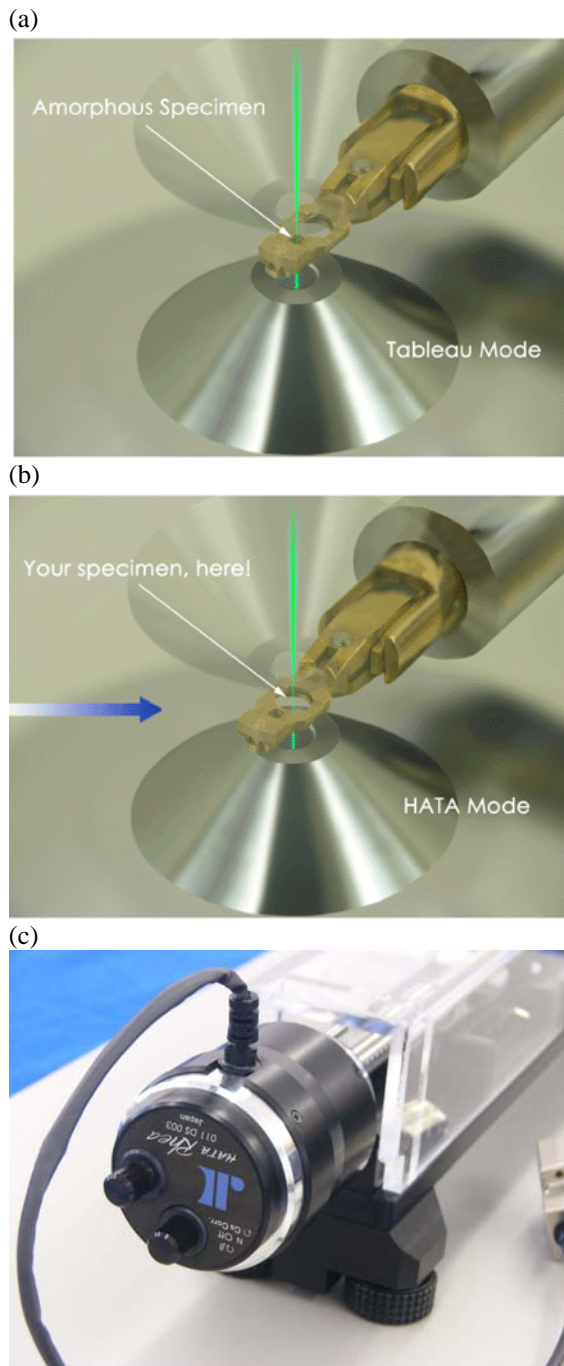


図2. 本研究で開発したDS (Dual Specimens) 機構. (a)非晶質カーボン支持膜に金蒸着した標準試料でのレンズ系調整モード. (b)目的試料の高傾斜3軸試料観察を行うモード. (c)(a)と(b)の切り替えを行うスイッチ.

図3は、従来開発品(上)および本研究で開発したホルダー(下)の試料フレーム部を比較したものである。どちらも、共通の試料ホルダー台に設置されており、試料ステージの $\pm 5^\circ$ までの回転はこのホルダー台で行う。本研究開発ホルダーでは、熱膨張係数の大きい銅合金の代わりに、熱膨張係数の小さい重金属合金を用いる箇所を増やすとともに(図

3下図における試料フレームの銀色部分)、試料フレームにらせん状の窪みを施すことによって表面積を増やした。これにより、電子顕微鏡を設置した部屋と電子顕微鏡の鏡頭内部の温度差(0℃から30℃程度と思われる)による熱ドリフトの低減を図った。



図3. 試料ホルダーフレーム部. 従来開発品(上)と本研究開発品(下). 熱膨張係数の小さい重金属合金部材(ホルダーフレームの銀色部)を用いるとともに、熱伝達性能を高めるためのらせん状くぼみ加工を施した。

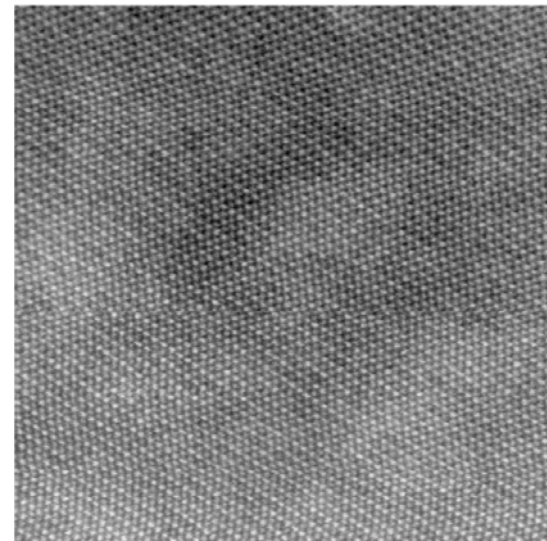


図4. 本研究で開発した高傾斜3軸試料ホルダーと収差補整STEM (FEI Titan 80-300、デンマーク工科大学の協力による) $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ 金属間化合物の原子分解能STEM高角度散乱暗視野(HAADF)像. 図の一边が15 nmに相当。

図4はCs補整STEMに本研究で開発した試料ホルダーを搭載して撮影した $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ 金属間化合物の原子分解能STEM高角度散乱暗視野(HAADF)像である。 L_{12} 規則構造を形成するNi原子コラム(高輝度の輝点)と(Al,Ti)原子コラム(定期度の輝点)の規則配列が確認でき、本開発ホルダーが原子分解能

観察に耐え得る安定度を有していることがわかる。しかし、注意深く見ると、原子コラムの配列が所々で波打っているように見える。これは、試料のドリフトによるもの、あるいはSTEMユニットの電氣的不安定性によるものと考えられる。

そこで、国内でも最も安定した原子分解能STEM観察が行える物質・材料研究機構の協力を得て、本研究室で開発した試料ホルダーの安定度を測定した。実験条件を表1に示す。試料を電子顕微鏡に挿入して2時間後には、使用した電子顕微鏡メーカ（FEI）の銃声ホルダーにおけるドリフト量保証値 0.5 nm/min をクリアする性能を有しており、本研究で開発した高傾斜3軸試料ホルダーが、同社の純正ホルダー（1軸または2軸傾斜）と同等レベルの熱ドリフト性能を有していることが示された。

表1.試料ドリフト試験の条件及び結果.

Cs 補整 TEM : FEI Titan Cubed 80-300
加速電圧 : 80 kV
顕微鏡室気温 : 20℃
鏡筒内温度 : 25℃
試料 : Si(110)単結晶薄膜
観察モード : Cs 補整 TEM (位相コントラスト)
露光条件 : 1 フレーム 2 秒のフルーフォークス像 32 フレーム
ドリフト量計算 : Gatan Digital Micrograph ソフトウェアを使用
試料挿入後の経過時間とドリフト量
1 時間後 : 0.72 nm/min
2 時間後 : 0.32 nm/min
3 時間後 : 0.26 nm/min
6 時間後 : 0.16 nm/min
(FEI 社製試料ホルダーのドリフト量保証値は 0.5 nm/min)

上記の試料ホルダーを、海外の主要な電子線トモグラフィー研究拠点（アントワープ大学（図5）、バーミンガム大学、デンマーク工科大学、バージニア工科大学）に持ち込み、ナノ結晶金属をはじめとする各種材料の3Dナノ構造観察を実施した。いずれの実験においても、良好な高分解能3D画像が得られ、論文発表や共同研究の申請・採択に至っている。

以上のように、将来の原子分解能3Dイメージング期待の持てる高傾斜3軸試料ホルダーの開発に世界で初めて成功した。

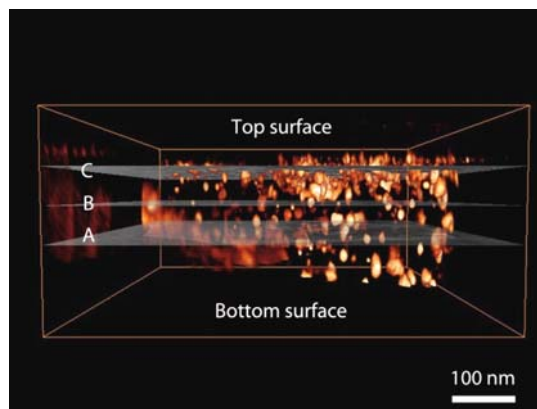


図5.集束イオンビーム加工により導入された Al ナノ結晶薄膜表面の転位ループ群の電子線トモグラフィー観察結果（アントワープ大学との共同研究成果）。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計4件）

- ① 査読あり、H. Idrissi, S. Turner, M. Mitsuahara, B. Wang, S. Hata, M. Coulombier, J.-P. Raskin, T. Pardoen, G. Van Tendeloo, D. Schryvers Point defect clusters and dislocations in FIB irradiated nanocrystalline aluminum films: an electron tomography and aberration-corrected high-resolution ADF-STEM study、Microscopy and Microanalysis, Vol. 17, Issue 9 (2011), 983-990, doi:10.1017/S143192761101213X
- ② 査読あり、S. Hata, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Mitsuahara, M. Tanaka, K. Kaneko, K. Higashida, K. Ikeda, H. Nakashima, S. Matsumura, J. S. Barnard, J. H. Sharp, P. A. Midgley、High-angle triple-axis specimen holder for three-dimensional diffraction contrast imaging in transmission electron microscopy、Ultramicroscopy, Vol. 111 (2011), 1168-1175、DOI: 10.1016/j.ultramic.2011.03.021.
- ③ 査読あり、田中将己、東田賢二、金子賢治、光原昌寿、波多聰、電子線トモグラフィーによる転位の三次元可視化技術、顕微鏡、Vol. 45、No. 2 (2010) 103-108、http://www.microscopy.or.jp/magazine/45_2/pdf/45-2-103.pdf
- ④ 査読あり、波多聰、光原昌寿、田中将己、宮崎裕也、池田賢二、金子賢治、中島英治、東田賢二、松村晶、電子線トモグラフィーによる格子欠陥の3次元可視化、まてりあ、第49巻、第6号 (2010) 274-279.

〔学会発表〕(計20件)

- ① S. Hata, R. Akiyoshi, M. Mitsuahara, K. Ikeda, Y. Miyajima, H. Nakashima, M. Kato, Electron tomography observations of dislocations near a symmetric tilt boundary in a deformed Mo bicrystal, The 5th International Symposium on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials (ISAEM-2012), 5-8 November 2012, Toyohashi, Japan
- ② 波多聰、電子線トモグラフィーによる結晶格子欠陥の3次元観察、精密工学会2012年度秋季大会、2012年9月16日(日)、九州工業大学戸畑キャンパス
- ③ S. Hata, Y. Chihara, R. Akiyoshi, M. Mitsuahara, K. Ikeda, H. Nakashima, Y. Miyajima, M. Kato Electron Tomography Observation of Grain Boundary/Dislocation Interactions: Technical Developments and an Application to a Mo Bicrystal, International Workshop on Bulk Nanostructured Metals, 28 Jun 2012, Kyoto University, Kyoto, Japan
- ④ S. Hata, R. Akiyoshi, K. Ogata, M. Mitsuahara, K. Ikeda, H. Nakashima, S. Matsumura, M. Doi, M. Murayama, Fitting tomography-based transmission electron microscopy (TEM) to structural material problems: toward effective 3D TEM imaging and analysis, NIMS Conference 2012, Structural Materials Science and Strategy for Sustainability –Back to the Basics-, 5 Jun 2012, Epochal Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki, Japan
- ⑤ 波多聰、千原裕基、光原昌寿、池田賢一、中島英治、Mo 双結晶の圧縮変形で生じた粒界近傍の転位の3次元観察、日本金属学会2011年秋期(第149回)大会、2011年11月7~9日、沖縄コンベンションセンター
- ⑥ S. Hata, S. Matsumura, N. Kuwano Quantitative microstructural analysis in metallic materials using electron tomography, 12th KIM/JIM Joint Symposium, Electron Microscopy for Materials Science –The next generation of electron microscopy in the field of materials science-, 6 November 2011, Okinawa Convention Center, Ginowan, Okinawa, Japan
- ⑦ 波多聰、電子顕微鏡による結晶内部ナノ構造の3次元可視化技術、九州大学 総理工セミナー、2011年9月16日、千里阪急ホテル 大阪府豊中市
- ⑧ 波多聰、先端電子顕微鏡解析法の可能性、日本金属学会セミナー「バルクナノメタル 構造用金属材料の新たな可能性」、2011年9月14日、神田エッサム こだまホール 東京都千代田区
- ⑨ S. Hata, H. Miyazaki, S. Miyazaki, M. Mitsuahara, S. Matsumura, K. Kimoto, K. Ikeda, H. Nakashima, High-angle triple-axis specimen holders developed for electron tomography, International Conference on Electron Nanoscopy & XXXII Annual Meeting of EMSI, 6-8 July 2011, Hyderabad, India
- ⑩ S. Hata, Effectiveness of modern conventional electron microscopy for materials research, National Seminar and Workshop, Applied Chemistry Indonesia, “Applied Chemistry Research for Supporting Sciences-based Innovation Development”, 24 May 2011, Serpong, Indonesia
- ⑪ 波多聰、緒方啓丞、大尾岳史、松村晶、池田賢一、中島英治、安田和弘、土井稔、Ni 基合金のHVEM-EELS トモグラフィー観察の試み、日本顕微鏡学会第67回学術講演会、2011年5月16日、福岡国際会議場
- ⑫ 波多聰、TEM による転位の3次元分布観察、PF 研究会「X線トポグラフィーの現状と展望」、2011年1月11日、つくば市
- ⑬ 波多聰、金属材料のTEM トモグラフィー観察における進展、平成22年度日本顕微鏡学会北海道支部学術講演会、2010年12月11日、酪農学園大学、北海道江別市
- ⑭ 波多聰、鉄鋼研究におけるSTEM イメージングと3次元トモグラフィーの応用、日本鉄鋼協会 鉄鋼科学セミナー2010「鉄の強度、塑性と破壊：新しい要求に向けた基礎と新規アプローチ」、2010年12月7日、コープビル、東京
- ⑮ S. Hata, M. Mitsuahara, T. Kawai, K. Ogata, K. Ikeda, H. Nakashima, M. Nishida, S. Matsumura, T. Daio, M. Doi, H. Miyazaki, Three-dimensional microstructural observation in crystalline materials by transmission electron microscopy, MRS Fall Meeting 2010, 2 December 2010, Boston, USA
- ⑯ 波多聰、光原昌寿、緒方啓丞、池田賢一、中島英治、吉永憲人、松村晶、TEM-CTの分解能における課題：材料系の立場から、日本鉄鋼協会第160回秋季講演大会 材料の組織と特性部会 階層的3D/4D解析に基づく材料信頼性向上フォーラム シンポジウム 3D/4D イメージングの現

状と展望：共通基盤技術の形成に向けて、
2010年9月27日、北海道大学

- ⑰ S. Hata, M. Mitsuhashi, M. Tanaka, K. Kaneko, K. Higashida, K. Ikeda, H. Nakashima, T. Daio, S. Matsumura、
Development of 3D TEM imaging techniques using diffraction contrast, The 17th International Microscopy Congress (IMC17)、19-24 September 2010、Rio de Janeiro, Brazil
- ⑱ 波多聰、光原昌寿、池田賢一、中島英治、
松村晶、宮崎裕也、TEM トモグラフィ
ーによる金属材料評価、第71回応用物
理学会学術講演会 シンポジウム「材料
分野における量子ビーム応用の進展」、
2010年9月13日、長崎大学、長崎県
- ⑲ A. Ramar, S. Hata, X. Huang, R. E. Dunin-Borkowski, G. Winther、
Dislocation electron tomography of boundaries in deformed aluminum, 31st Riso International Symposium on Materials Science: Challenges in materials science and possibilities in 3D and 4D characterization techniques、6-10 September 2010、Riso, DTU, Denmark
- ⑳ 波多聰、光原昌寿、緒方啓丞、池田賢一、
中島英治、宮崎裕也、高傾斜3軸試料ホル
ダーとその応用、日本顕微鏡学会第66
回学術講演会、2010年5月24日～26日、
名古屋国際会議場

[その他]

ホームページ

<http://melbuild.com/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

波多 聰 (HATA SATOSHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・准教授

研究者番号：60264107

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

光原 昌寿 (MITSUHARA MASATOSHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教
研究者番号：10514218

池田 賢一 (IKEDA KEN-ICHI)

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教
研究者番号：20335996

中島 英治 (NAKASHIMA HIDA HARU)

九州大学・大学院総合理工学研究院・教授
研究者番号：80180280