



文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ 令和4年度技術スタッフ表彰 技術支援貢献賞 透過型電子顕微鏡による微細構造解析支援

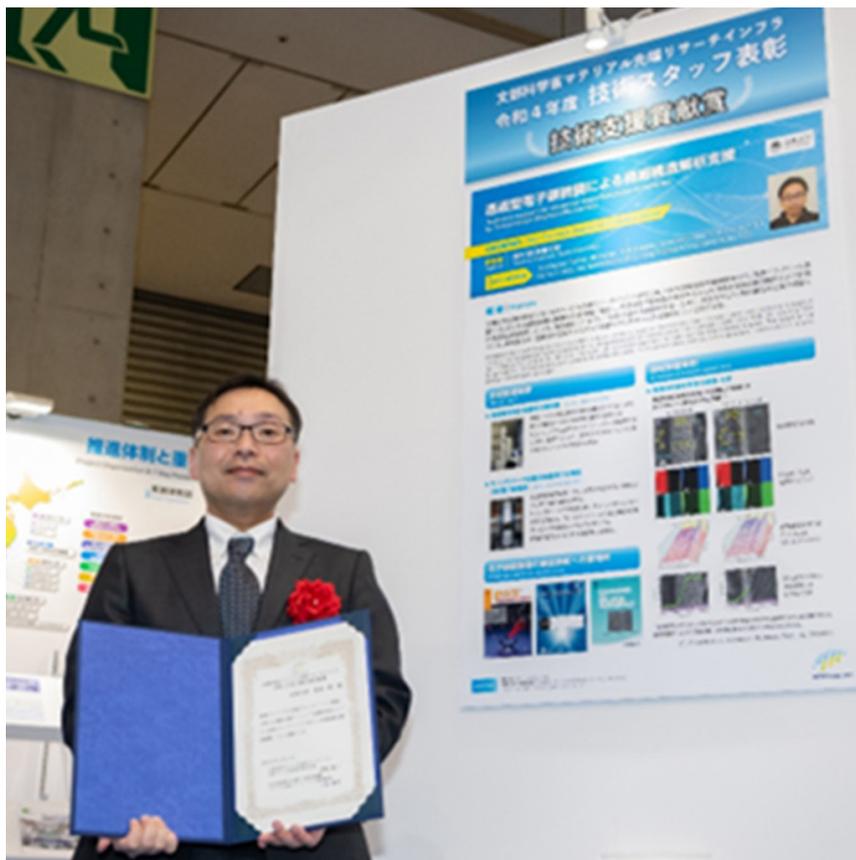
受賞者 京都大学マテリアル先端リサーチインフラ（計測・分析） 清村 勤氏に聞く

文部科学省が2021年度より開始したマテリアル先端リサーチインフラ（ARIM Japan）[1]は、これまでのナノテクノロジープラットフォーム事業（NPJ）（2012~2021年度）で実施してきた最先端装置の共用，高度専門技術者による技術支援を発展的に継承した事業である。新たにリモート・自動化・ハイスループット対応型の先端設備を導入し，材料開発のための高度な先端装置の共用や技術支援の提供を行いつつ，装置利用に伴い創出されるマテリアルデータを活用しやすいよう構造化し，マテリアルズインフォマティクスを支える材料データを大規模に収集・整理して研究者に提供するという新たな視点に加わっている。

ARIM Japan は，7つの重要技術領域として，1. 高度なデバイス機能の発現を可能とするマテリアル，2. 革新的なエネルギー変換を可能とするマテリアル，3. 量子・電子制御により革新的な機能を発現するマテリアル，4. マテリアルの高度循環のための技術，5. 次世代バイオマテリアル，6. 次世代ナノスケールマテリアル，7. マルチマテリアル化技術・次世代高分子マテリアルを挙げている。

それぞれに強みを持つ先端装置群を提供するハブ機関と，特徴的な装置・技術を持つスポーク機関からなるハブ&スポーク体制で，利用者の研究開発を支援する。共用する装置は3つの技術領域（1. 計測・分析，2. 加工・デバイスプロセス，3. 物質・材料合成プロセス）で提供される[1]。ARIM Japanには，本事業全体の運営事務局等を担うセンターハブが設けられている。

最先端共用設備の有効活用には，高度な専門技術を有する技術スタッフの支援が不可欠であり，技術スタッフの貢献に報い，その育成を図ろうと，NPJは2014年度より技術スタッフ表彰を始めた。この表彰はARIM Japanにも引き継がれ，2023年2月1日に東京ビッグサイトで開催された第22回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議（nano tech 2023）の会場会議室で，5件の技術スタッフ表彰が行われた[2]。同表彰式で『透過型電子顕微鏡による微細構造解析支援』と題する京都大学マテリアル先端リサーチインフラ（計測・分析）の清村 勤（きよむら つとむ）氏の支援活動に対して技術支援貢献賞が贈られた。今回Web取材により，どのような支援が実施されたか，またその苦労，成果について清村氏に伺った。



技術スタッフ表彰式で表彰状を手にした清村 勤氏



1. 京都大学における ARIM 事業の概要と活用状況

1.1 京都大学マテリアル先端リサーチインフラの概要

京都大学における ARIM 事業は、ARIM 事業に 7 つある重要技術領域の 1 つである「マルチマテリアル化技術・次世代高分子マテリアル」のハブ機関として、スポーク機関である山形大学、大阪大学及び奈良先端科学技術大学院大学と連携して活動している。京都大学 ARIM 事業には、2 つの技術分野の拠点がある。1 つは加工・デバイスプロセス分野で、ARIM の前身のナノテクノロジープラットフォーム事業の機会に学内のナノテクノロジーハブ拠点として揃えていた共用設備を ARIM 事業に適用しており、ナノリソグラフィ関連装置など約 100 台の共用設備を、吉田キャンパスと桂キャンパスに分かれて擁している [3][4]。もう 1 つは計測・分析分野で、宇治キャンパスにある化学研究所内で、以下に紹介する 3 台の透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) と 4 台の試料作製装置群を共用設備として提供している [5]。化学研究所に属する複合ナノ解析化学研究領域の研究室 (教員 2 名、職員 4 名) が、計測・分析分野の ARIM 事業を担っている。

以下、清村氏が所属する計測・分析分野について紹介する。図 1 は、京大 ARIM (計測・分析) 共用設備の 3 台の透過電子顕微鏡である。左側の極低温高分解能透過電子顕微鏡 (JEM-2100F) は、極低温 TEM として利用される。試料を液体ヘリウムで極低温 (4.2K) に冷却すると電子線損傷を軽減できるので、損傷を受けやすい有機物の観察に適している。また、水分を含んだ試料や溶液中の構造体の観察も、急速凍結して溶液を非晶質状態に固定した上で極低温 TEM で観察可能になる。

図 1 中央の球面収差補正透過電子顕微鏡 (JEM-2200FS) は、対物レンズの球面収差を補正して原子分解能 (0.1nm)

の TEM 観察を 200kV の加速電圧で実現しており、汎用 TEM として利用している。インコラム型の Ω フィルターを搭載しており、電子エネルギー損失分光 (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) 測定することで元素分析や、TEM 画像上での元素マッピング (EFTEM: Energy Filter Transmission Electron Microscope) の支援も行っている。

図 1 右のモノクロメータ搭載低加速原子分解能分析電子顕微鏡 (JEM-ARM200F) は、60kV の低加速電圧で電子線損傷を抑止して観察でき、かつ球面収差補正装置により原子分解能の TEM 像および STEM 像 (Scanning Transmission Electron Microscope: 走査型透過電子顕微鏡) の撮影ができる。3 台の電顕の中では、最も新しく導入された。Double Wien Filter というモノクロメータを搭載しており、EELS 測定の分解能が 30meV と、モノクロメータ無しと比較して約 10 倍向上している。この高エネルギー分解能 EELS を半導体キャリア電子の集団励起であるプラズモン励起の測定に適用した成果が、ARIM の令和 4 年度秀でた利用成果として表彰されている [6]。元素分析・元素マッピングは EELS に加えて、電子線照射に伴う特性 X 線を検出分光する EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: エネルギー分散型 X 線分光) も行うことができる (第 3 章の図 3 参照)。

図 2 は京大 ARIM (計測・分析) 共用設備で、電顕観察する試料を作製するための装置群である。TEM 観察するためには、電子が透過できる程度の薄い試料を作製しなければならない。図 2 左上の集束イオンビーム (FIB: Focused Ion Beam) 装置で、試料に Ga イオンビームを加速照射して削り出し薄片化し、薄片化試料を FIB 装置から外に出してから、ガラスプローブを手動で操作して TEM 観察用のメッシュ上に移した後、TEM 装置に挿入して試料の加工断面を観察してきた。

2023 年 7 月からは、図 2 右上の新規導入したデュアルビーム走査電子顕微鏡 (JIB-4700F) で試料作製支援する。本装置には FIB 加工用の Ga イオン源と SEM (Scanning Electron Microscope: 走査電子顕微鏡) 観察用の電子銃

極低温高分解能透過電子顕微鏡	球面収差補正透過電子顕微鏡	モノクロメータ搭載 低加速原子分解能分析電子顕微鏡
JEM-2100F(G5)	JEM-2200FS + CEOS CETCOR	JEM-ARM200F (2014~)
 <p>分解能 0.2 nm 加速電圧 200 kV ヘリウムステージ He保持時間 4時間 電子銃 ZrO/W(100) ショットキー型 CCD Camera 2048 × 2048 pixels</p>	 <p>空間分解能 0.1 nm (収差補正後) 加速電圧 200 kV 電子線分光器 Ω型フィルター エネルギー分解能 0.8 eV 電子銃 ZrO/W(100) ショットキー型 CCD Camera 2048 × 2048 pixels 収差補正装置 CEOS CETCOR (TEM)</p>	 <p>加速電圧 200 kV, 60 kV モノクロメータ ダブルウィーンフィルター 収差補正装置 CEOS社製 エネルギーフィルター Gatan GIF QuantumERS EDS装置 JEOL JED-2300T SDD100GV</p>

図 1 京大 ARIM 共用設備の 3 台の透過電子顕微鏡



図2 京大 ARIM 共用設備の試料作製装置群；(左上) FIB 装置, (右上) FIB/SEM デュアルビーム装置

の2つのビームが備わっている。FIB 加工状態を SEM 観察できる。FIB 加工で試料を一定深さ間隔で繰り返し削り出し、各深さでの SEM 像を積層することで3次元 SEM 像を構築することもできる。SEM 装置では、EDS による元素分析や EBSD (Electron Back Scattered Diffraction Pattern: 電子線後方散乱回折) による結晶方位測定もできる。試料室内には、薄片に加工した試料をピックアップするマニピュレータを内蔵している点も、使い勝手が良い。

1.2 京都大学 ARIM (計測・分析) 共用設備の利用実績

京大 ARIM 計測・分析分野の共用設備：3 台の TEM と試料作製装置群の支援件数は年々増加傾向にあり、10 年前は 20～30 件/年であったが現在は 50 件余/年になっている。利用者所属の割合は、京大の利用者が約 40%、他大学が 24% で、それらを合わせると大学関係の利用が全体の 2/3 を占めている。民間企業の利用は、全体の 1/4 程である。京大以外の利用者は、京大に近い関西圏の利用者が殆どである。

技術支援形態の割合としては、技術代行が 60% 強と多い。これは利用者の大半は材料関係の研究者で、研究対象である材料の TEM 観察・元素分析をしたいということで共用設備を利用してもらっており、電子顕微鏡の操作を一から覚えて習熟する必要がそれ程ないという理由か

【7月供用開始装置】

デュアルビーム走査電子顕微鏡

JEOL JIB-4700F

SEM観察用電子銃
加速電圧 0.1 - 30 kV
加工用Gaイオン源
1～30 kV
試料ステージ
常温・クライオステージ
試料室内マニピュレータ
最大電流
90 nA
分解能
1.2 nm (SEM)
SEM分析
EDS、EBSD

イオンサイザー

JEOL IB-09060CIS

イオン銃 アルゴン 1-8 kV
ミリングスピード
5 μm / min
試料ステージ
-120°C 8時間



2. 清村氏の京都大学 ARIM における担当業務

清村氏は京都大学化学研究所の特定研究員で、2012 年から ARIM 事業の前身であるナノテクノロジープラットフォーム事業の技術支援員として活躍している。元々、京都大学大学院理学研究科の修士課程を現在の研究室に所属して、有機半導体薄膜の結晶成長に関する研究をしていた。ナノプラ事業が発足するのに伴い、技術支援スタッフとなった。職能としては2016年に高度専門技術者、2021年にエキスパートになっている。

清村氏の担当業務は、TEM 等共用設備の利用者に対する技術支援（技術代行や技術補助）が中心である。担当している共用設備は汎用 TEM と STEM (図1 参照)、および FIB 加工装置 (図2 参照) で、これらの装置での技術支援の他に、日常の装置管理（調整）、利用事例紹介の地域セミナーや設備利用講習会も担当している。

清村氏が技術支援した担当件数は、2012～2022 年の11年間で185件にのぼり、京大 ARIM 計測・分析分野の同期間における支援件数全体のほぼ半数に相当する。数

年にわたって継続して同じ利用者を支援しているケースが増えている。技術支援した成果の事例は第4章で紹介する。支援成果が掲載された論文は、60報以上であった。清村氏が撮影した電子顕微鏡像は、Physica Status Solidi A, Powder Diffraction, Diamond and Related Materials, 等の学術雑誌の表紙に採用された。

3. 走査型透過電子顕微鏡で観察できる像と元素分析

次章で清村氏が技術支援した3件の事例について紹介する前に、走査型透過電子顕微鏡（STEM）で観察できる電顕像と元素分析・元素マッピングについて、図3にて説明しておく。

図3右上に、STEM内での電子ビーム（緑色）を模式的に描いている。モノクロメーター電子銃から下方に加速放射された電子ビームは、磁場による球面収差補正レンズ（黄色）で観察対象試料（赤紫）上に収束される。試料上の電子プローブ直径は、0.1nm以下に絞り込まれる。電子プローブを試料上で2次元的に走査することで、2次元のSTEM像を得る。（走査型ではないTEM観察では、電子ビームは試料上の観察視野全体に照射され、試料を透過した電子ビームは磁場レンズで蛍光板上に結像される。）

試料を透過する際、電子ビームは試料を構成する原子により散乱され、試料下方に設置された2重の円環状検出器に入射する。外側の円環状検出器（水色）には、高角度に散乱された電子が入射・検出され、円環暗

視野像（HAADF: High-Angle Annular Dark Field）を得る。HAADF像では原子番号が大きな重い元素程、高角度に電子ビームを散乱するので明るく見える。図3右下のHAADF像はチタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）を観察した例で、規則的に配列している大きな白丸がSr（原子番号38）、小さな白丸がTi（原子番号22）で、原子番号に依存したコントラストを示す。内側の円環状検出器（橙色）には低角度散乱された電子が入射・検出され、円環明視野像（ABF: Annular Bright Field）を得る。図3中央下のABF像では、 SrTiO_3 中の軽元素である酸素（原子番号8）を小さな点として観察できている。

試料を透過した電子ビームの中央部は、2重の円環状検出器には当たらないでEELSのエネルギー分析に供される。図3左側に描いたエネルギー準位図で、試料の内殻電子が電子プローブの加速電子により伝導バンドに励起され、その励起エネルギー ΔE だけ電子ビームはエネルギー損失する。エネルギー損失スペクトルを高分解能で測定することで、元素の組成や結合状態を分析できる。

電子ビームを照射された試料からは、試料を構成する元素に特有のX線が放出される。図3左のエネルギー準位で、励起された電子が内殻に戻る際に ΔE のエネルギーをもつ特性X線を放出する。試料の横方向にX線分光器を設けてEDS（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: エネルギー分散型X線分光）測定を行うと、図3右上のEDS元素マップが得られる。この SrTiO_3 の例では、Srが黄緑色、Tiが赤紫色で2次元マッピングされている。EDSの元素分析はEELSと比較するとエネルギー分解能は劣るが、重い元素からの特性X線を含む広いエネルギー範囲で組成分析ができる。

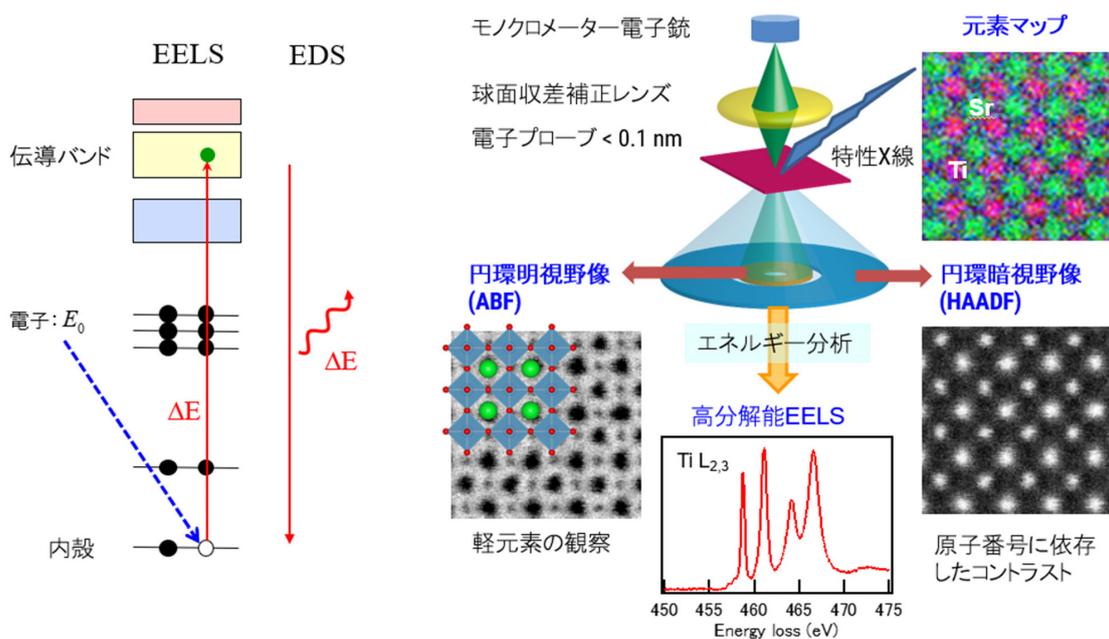


図3 走査型透過電子顕微鏡（STEM）で観測できる各種の像と元素分析（EELSとEDS）



4. 技術支援事例

第2章で述べたように、清村氏はこの11年間で185件の技術支援に携わった。その中から代表的な事例3件について、以下に詳細を紹介する。

4.1 異種材料の接合界面における結晶構造解析 [7] [8]

利用者は大阪公立大学（2022年4月に大阪市立大学と大阪府立大学が統合）大学院工学研究科の梁 劍波 (Liang Jianbo) 准教授で、この数年間継続して支援している。ダイヤモンド (C) と窒化ガリウム (GaN) の接合界面をTEM観察し、STEMで元素分析や結晶構造解析したもので、ARIM事業の重要技術領域である「マルチマテリアル化技術」の典型的事例である。

次世代のパワー半導体としてGaNが期待されているが、効率的に放熱するために熱伝導率が高いダイヤモンドとの直接接合が有望視されている。ダイヤモンド上にGaNを結晶成長させることは、格子定数の違いから困難と考えられるからだ。梁准教授の研究グループは、表面活性化接合法によりダイヤモンドとGaNを常温で直接接合することに成功した。表面活性化とは真空中で試料表面にAr原子ビームを照射し、表面活性化した試料どうしを密着させて荷重をかけて接合する。さらに、1000℃の熱処理により接合部のアモルファス化した炭素がダイヤモンドに再結晶化することを、TEM観察とSTEMによる元素分析・結晶構造解析により確認した。

図4はダイヤモンドとGaN接合界面のTEM観察像とSTEM-EDSによる元素マッピングで、左側が接合直後 (as-bonded)、右側が1000℃の熱処理後 (1000℃ annealed)

の結果である。それぞれ

4つの撮像結果から構成されている；

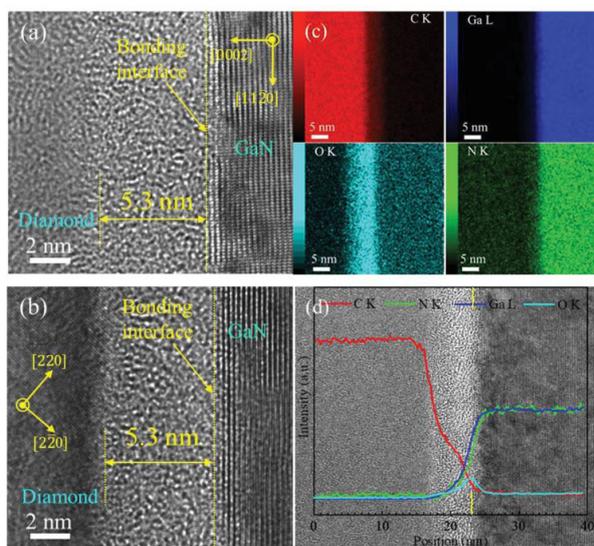
- ・左上 (a)：高分解能TEM像 (GaNの $[1\bar{1}00]$ 入射、左下の白棒スケールは2nm)
- ・左下 (b)：高分解能TEM像 (Diamondの $[001]$ 入射、左下の白棒スケールは2nm)
- ・右上 (c)：STEM-EDS元素マップ (赤色がC、青色がGa、黄緑がN、水色がO、スケールは5nm)
- ・右下 (d)：TEM像にEDS強度を重畳 (赤色C、青色Ga、黄緑N、水色O、横軸は位置nm)

図4左側の高分解能TEM像 (a) (b) では、左側にダイヤモンド結晶、右側にGaN結晶、それらに挟まれた接合界面を含む中間層の3つの領域が見える。中間層の厚さは5.3nmで、原子配列は無秩序な非晶質 (アモルファス) が混在しているように見える。

4つのEDS元素マップ (c) を見ると、赤色のCは左側ダイヤモンド領域に、青色のGaと黄緑のNは右側GaNの領域に、水色のOは接合界面の辺りに局在していることが分かる。なお、各EDS元素マップの左縁部にあるカラーグラデーションは、各元素毎の強度スケールである。

TEM像にEDS強度を重畳した (d) では、EDS元素マップ (c) の縦方向のライン強度を積分したものを縦軸に、接合界面に垂直方向での位置を横軸にとってプロットしている。これらから推定される接合界面の位置を、黄色の縦線でマークしている。赤色のCプロットを見ると、中間領域ではダイヤモンドのCが徐々に減少して接合界面ではほぼ0になっている。青色Gaと黄緑Nのプロットでは、接合界面付近で急激に減少し、中間層部に僅かに拡散しているように見て取れる。

as-bonded



1000℃ annealed

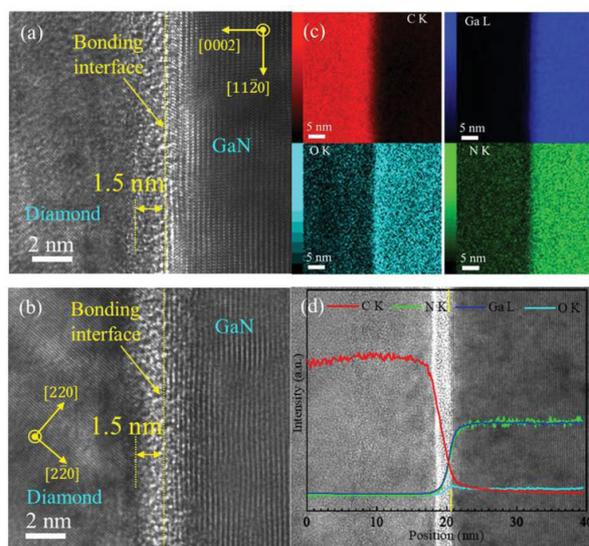


図4 ダイヤモンド/GaN接合界面のTEM観察、EDS元素マッピング；(左) アニール前、(右) アニール後 (参考文献 [7] より改変)

図4 右半分の 1000°C annealed の結果は、中間層の厚さが 1.5nm と熱処理前の約 30%に減少している。接合界面の位置は熱処理前後で変化しないとすると、熱処理前の厚さ 5.3nm の中間層のダイヤモンド側の約 70%がダイヤモンドに再結晶化したと考えられる。その辺りを更に詳しく調べるために、EELS 測定を行った結果を次に示す。

図5 はダイヤモンドと GaN 接合界面の EELS 測定と TEM 像上の結合分析結果で、左側が接合直後(as-bonded)、右側が 1000°C の熱処理後 (1000°C annealed) の結果である。それぞれ 3 つの測定結果から構成されている；

- ・上 (a)：界面垂直方向における位置 (Distance) 毎の EELS (Energy Loss) スペクトル
- ・左下 (b)：TEM 像上に、EELS の σ^* ピーク強度 (赤) と π^* ピーク強度 (青) をプロット
- ・右下 (c)：TEM 像上に、算出した sp^2 混成軌道の割合 (%、緑) をプロット

図5 左側上 (a) の EELS 測定では、炭素 K 殻の電子を σ^* に励起したときに生じる 290eV 付近にエネルギー損失ピーク： σ^* が現れる。ダイヤモンド結晶では炭素 (C) 原子が隣接する 4 つの C 原子と sp^3 混成軌道どうしが重なり合って共有結合し、面心立方格子の結晶構造を形成している。この C 原子間の結合軸方向の結合である σ^* 結合ピークはダイヤモンド領域 (Distance = 0~3nm) で大きく、接合界面に近くなるとピーク強度は減少し、GaN 領域 (Distance = 8~10nm) では消失している。 σ^* のやや低エネルギー側の 285eV 付近に、 π^* のピークが接合界面の中間領域 (Distance = 3~8nm) に出現している。 π^* 結合は C 原子の結合軸に対して垂直方向に分布する 2 つの p 軌道どうしが重なり合って結合しているもので、この場合 C 原子間は、 π^* 結合と sp^2 混成軌道による σ^* 結

合とで結合し、ダイヤモンド結晶とは異なるアモルファス状態になっていると考えられる。

図5 左側の左下 (b) は、TEM 像上に EELS の σ^* ピーク強度 (赤) と π^* ピーク強度 (青) を接合界面垂直方向の位置を横軸にとってプロットしたものである。赤の σ^* ピーク強度はダイヤモンド領域で高く、接合界面の中間領域に入ると減少し始め、GaN 領域ではほぼ 0 になる。TEM 像の下縁部に薄紫色で damage caused by FIB と記した領域は、TEM 観察用試料として FIB 加工しているために、Ga イオン照射によって結晶表面を損傷しているため、アモルファス層に由来する π^* ピーク強度は完全には 0 にはならないことを表している。青の π^* ピーク強度はダイヤモンド領域では 0 に近いが、接合界面の中間領域に入ると増加し始め、中間領域の中央付近 (Distance = 5.5nm) を過ぎると減少し、GaN 領域ではほぼ 0 になっている。

図5 左側の右下 (c) は、EELS 測定した σ と π のピーク強度から、 sp^2 混成軌道の割合を算出し、TEM 像上に緑色の点としてプロットしたものである。ダイヤモンド領域では約 20%となっているが、これは FIB 加工による損傷のためであり、それを除けばダイヤモンドの sp^3 共有結合の完全結晶であると理解される。接合界面の中間領域に入ると sp^2 混成軌道の割合は増加し、接合界面に到達するまではほぼ 100%になっている (Distance = 7~9nm)。このことはダイヤモンド結晶 (sp^3 混成軌道の σ 結合のみ) が、接合界面で徐々にアモルファス化していると理解される。

さて、図5 右半分の 1000°C annealed の結果では、中間層の厚さが 1.5nm と熱処理前の約 30%に減少していることは TEM 像から分かっていた (図4 で既に説明した)。図5 右の右下 (c) を見ると、 sp^2 の割合は接合界面 (黄色で示した Distance = 4.5nm) で 50%までしか増加していない。これにより、接合の際に生じたアモルファス層が、

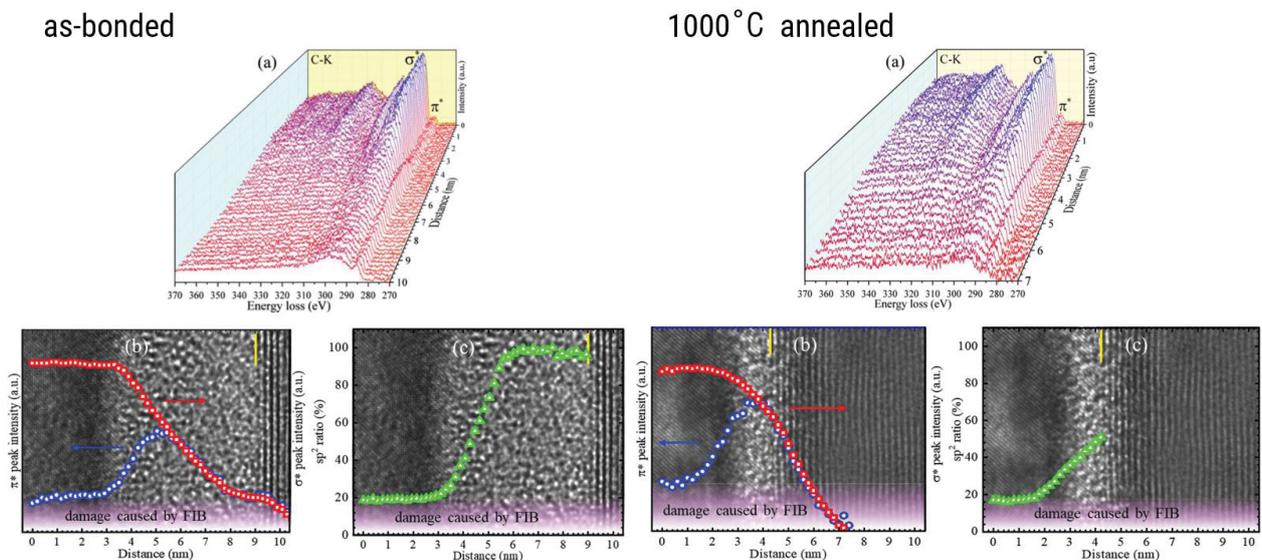


図5 ダイヤモンド/GaN 接合界面の EELS (上) と TEM 像上の結合分析 (下) で赤は σ^* 結合、青は π^* 結合、緑はアモルファス化率 (sp^2 の割合)；(左 3 図) アニール前、(右 3 図) アニール後 (参考文献 [7] より改変)

熱処理によりダイヤモンドに再結晶化していることが明らかになった。すなわち、熱処理により接合界面中間層全体でアモルファスからダイヤモンドへの再結晶化が進み、中間層のダイヤモンド側ではほぼ 100%ダイヤモンドに再結晶し、GaN 側の接合界面でも 100%アモルファスだった状態から 50%アモルファス：50%ダイヤモンド結晶まで戻っている。

ダイヤモンドとの直接接合という上記成果は接合界面で高い熱伝導率を保持することで、GaN パワー素子で発生する温度上昇を従来の 1/4 程度に抑制でき、大幅な省エネルギーにつながると予測される。

4.2 固体内部の光誘起構造欠陥の評価 [9]

利用者は、京都大学大学院工学研究科の下間 靖彦准教授の研究グループで、この数年間継続して支援している。GaP 結晶基板にフェムト秒レーザーを照射して光誘起されたナノスケール筋状構造を TEM 観察評価するに際し、TEM 観察したいナノスケール筋状構造を含む試料片を FIB 加工装置で切り出すことに苦勞した。

GaP 結晶基板（厚さ 0.5mm × 5mm × 4mm）の上方から赤外域のフェムト秒パルスのレーザーを 1 点 1 点照射し、基板表面から深さ 0.25mm 付近にレーザー光をフォーカスして改質する。レーザービームは GaP 基板表面に沿って、1 点 1 点照射しながら 2 次元的に掃引する。TEM による電子線回折像を観察すると、元々の GaP 結晶は立方晶の回折パターンであるのに対し、改質された部分は多結晶化して複雑な回折パターンを示した。また、

改質部の周辺には六方晶の高密度相もあることが分かった。

図6の左上に、GaP 結晶の改質部を模式的に描いた。レーザー照射した改質部は、黒色の細長いコーン状に描かれている。このコーン状改質部の内部を TEM 観察するには、先ず改質部分が露出するまで GaP 結晶基板を手研磨する。次にコーン状改質部の細長い断面を TEM 観察する試料を作製するために、FIB 加工装置で深さ方向に切り出す。図6左上模式図の右隣は GaP 結晶の表面を観察した SEM 像で、レーザー照射による改質部が 4 × 4 配列している中で、例えば右端の列の上から 2 番目の改質部を取り上げて、水色の横線で示した部分を FIB 加工装置で深さ方向に切り出して、コーン状改質部の断面を TEM 観察したい。ところが、SEM 像ではコーン状改質部が表面のどこにあるか分かるが、FIB 装置では Ga イオンビーム照射によってコーン状改質部は見えない。そこで、FIB 装置でも見える目印となる小孔を予めコーン状改質部の周辺にレーザーで加工しておく。図6左上模式図右隣の SEM 像で、下半分の 2 × 4 ケの改質部の左右両脇に小さな点（直径数 10nm の孔）を配置してあるが、これが FIB 加工装置でも見える目印である。この目印を頼りにして FIB 加工して、TEM 観察用の切片を作製した。

図6右側の TEM 像(左下の白横線のスケールは 0.2μm)は、こうして FIB 加工作製されたコーン状改質部の断面を観察したものである。幅 100nm 程の筋状の構造が並行している様子が見える。改質部の中は一樣に改質しているのではなく、レーザー照射によって誘起されたナノスケールの筋状構造となっている。このようなナノスケール

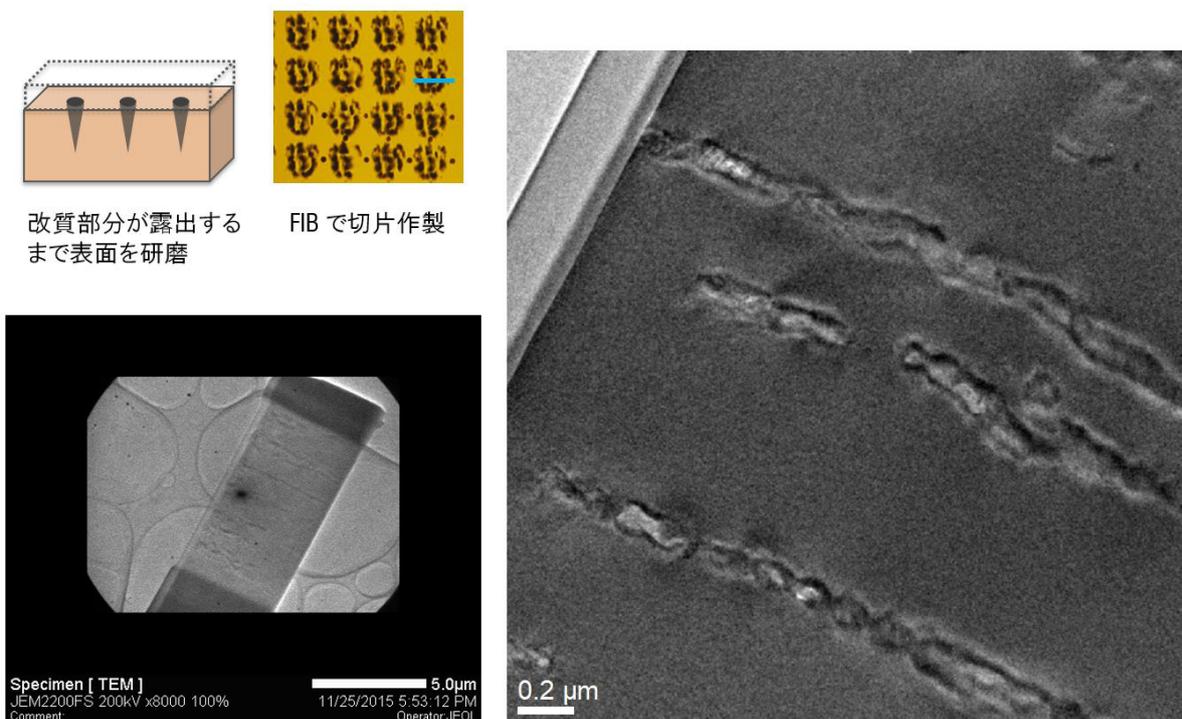


図6 GaP 基板にフェムト秒レーザー照射で光誘起されたナノスケール筋状構造の TEM 観察

ル筋状構造は、コーン状改質部の断面のどこでも観察されるのではなく、部分的にしか観察されない。レーザー照射条件を色々と変化させてTEM観察評価すると、改質部のナノスケール筋状構造は照射レーザーの偏光方向に依存して形成されることが判明した。

本研究については、GaP以外の化合物半導体やガラス材料に対してもフェムト秒レーザーを照射して、光誘起構造欠陥のTEM評価を継続支援している。

4.3 コア-シェルナノ構造粉体を用いた高感度半導体ガスセンサ [10]

利用者は新コスモス電機株式会社 センサ開発センターの上田 剛氏で、半導体ガスセンサに使われるコア-シェルナノ構造粉末をTEM観察、元素分析する支援を行った。ガスセンサでは、特に有機溶剤を高感度に検出できるセンサが求められており、コア-シェルナノ構造粉末の開発はこの要請に応えるものである。コア-シェル粉末は、液相での金属酸化物薄膜成長法を応用して合成した。

図7左上は、TiO₂のコア粒子表面にSnO₂シェル層を成長させたコア-シェル粒子のTEM像である（左下の白線スケールは50nm）。像の下方に突き出ているのが1粒

子（直径は約100nm）で、その上部には複数個のコア-シェル粒子が重なり合って暗く見えている。

図7下はEELSスペクトルで、水色が本試料のコア-シェル粒子で測定したスペクトルに対し、TEM装置のソフトウェアにレファレンスデータとして保存されているTiO₂のEELSを赤色実線、SnのEELSを緑色実線で示している。これらを比較すると、コア-シェル粒子のEELSスペクトルの460~470eVのピークはTi由来、540eV付近のピークはO由来、500~650eVの幅広い山はSn由来と考えられる。

そこで、Ti元素のEELS成分のみを検出した元素マッピングを測定した結果が図7右上である（観察場所と倍率は図7左上と同じ）。Tiはコア-シェル粒子の中心部（直径約50nmのTiO₂コア）に集中していることを確認した。Sn元素の元素マッピングでコア-シェル粒子のシェル部にSnが集中していることを確認したかったが、SnのEELSスペクトルは幅広いのでSn成分のみを検出することは困難であった。

Snがコア-シェル粒子のシェル部に存在していることは、高分解能TEM観察で、コア-シェル粒子のシェル部にSnO₂の結晶格子が観察されたことで確認した。

新コスモス電機では、TiO₂-SnO₂のコア-シェルナノ構

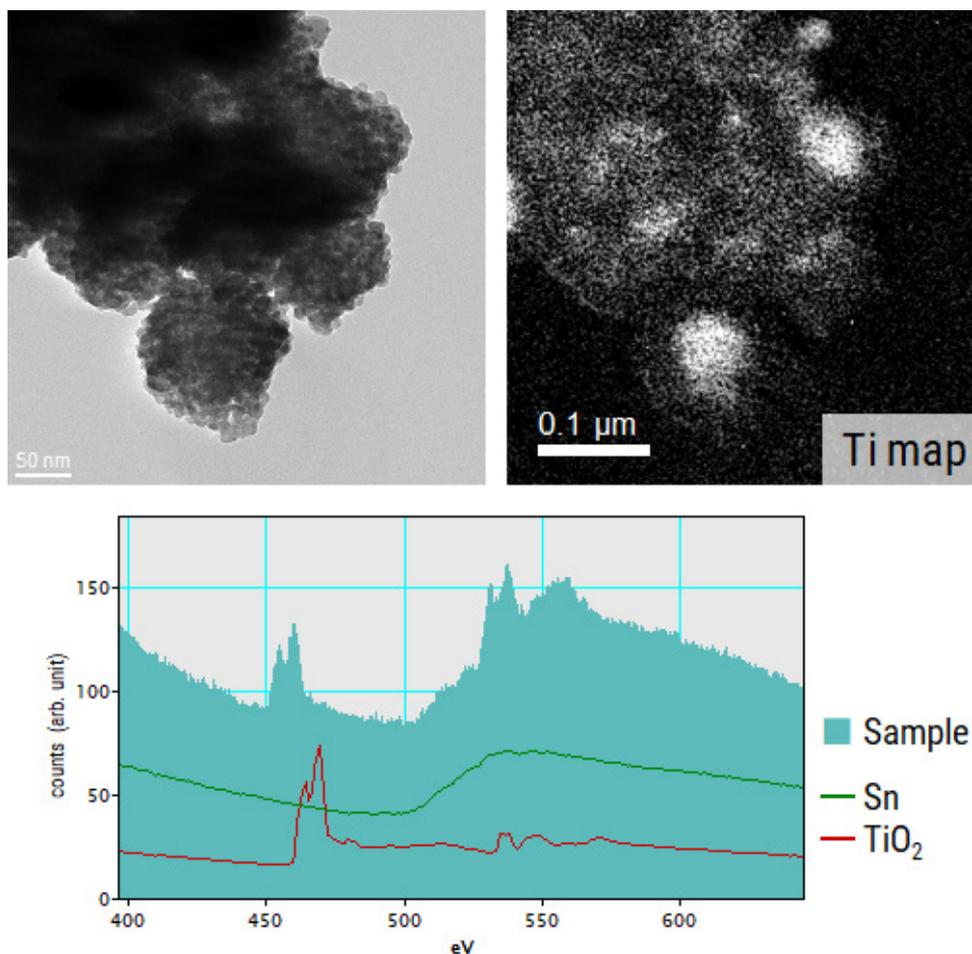


図7 コア(TiO₂)-シェル(SnO₂)ナノ構造体のTEM観察とEELSによるTi元素マッピング

造粉末をガス感知部に適用したガスセンサを製品化している。ガスセンサのさらなる高感度化や耐久性向上、ガスセンサの用途拡大に向けた材料開発が進行中である。



5. おわりに

取材の締め括りとして、清村氏に今後の課題や抱負について伺った。STEM や新規導入したデュアルビーム走査電子顕微鏡のような高性能な共用装置では、装置が有する性能を十分に生かすには技術支援スタッフのスキル向上が必要であり、利用者の要望に応えるスキル向上に努めている。利用者、特に新規に ARIM 計測・分析分野の共用装置を利用してみたいと考えている方には、気軽に相談してほしい。京大の相談窓口では、京大内の共用設備だけでなく全国の ARIM 事業ネットワークで最適な設備や技術スタッフを紹介している。

ARIM 事業の新企画で、材料データの蓄積と利活用の促進を掲げている。利用者が ARIM 事業を通して TEM 観察データを提供及び利活用していただくだけでなく、技術スタッフが共用装置での標準試料データを予め測定してレファレンスデータを蓄積していくことも重要な取り組みと認識している、と清村氏は語った。

清村氏の ARIM 計測・分析分野での技術支援活動が今後益々充実して、日本の先端材料研究の発展に貢献されることを期待したい。



参考文献

- [1] ARIM Japan 文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ；<https://nanonet.mext.go.jp/>
- [2] 令和 4 年度技術スタッフ表彰；https://nanonet.mext.go.jp/page/awards_for_technical_staff_R04.html
- [3] 京都大学ナノテクノロジーハブ拠点；<http://www.nanoplat.cpier.kyoto-u.ac.jp/>

- [4] 令和 3 年度技術スタッフ表彰 優秀技術賞「マルチマテリアルのためのプロセスインテグレーション」受賞者 京都大学ナノテクノロジーハブ拠点 岸村 眞治氏に聞く；https://nanonet.mext.go.jp/data/doc/1652753900_doc_10_0.pdf
- [5] 京都大学 ARIM (計測・分析)；<https://tem.nanoplat.cpier.kyoto-u.ac.jp/>
- [6] 令和 4 年度秀でた利用成果、「高エネルギー分解能 EELS の半導体局所キャリア濃度評価への適用」；https://nanonet.mext.go.jp/data/doc/1675146272_doc_10_0.pdf
- [7] Jianbo Liang, Ayaka Kobayashi, Yasuo Shimizu, Yutaka Ohno, Seong-Woo Kim, Koji Koyama, Makoto Kasu, Yasuyoshi Nagai, Naoteru Shigekawa, "Fabrication of GaN/Diamond Heterointerface and Interfacial Chemical Bonding State for Highly Efficient Device Design", *Advanced Materials*, Volume 33, Issue 43, 2104564 (2021)；<https://doi.org/10.1002/adma.202104564>
- [8] 大阪市立大学 プレスリリース, "LED 照明などで広く活用されている窒化ガリウムとダイヤモンドの直接接合に世界で初めて成功" (2021 年 9 月 8 日)；<https://www.osaka-cu.ac.jp/ja/news/2021/210909>
- [9] Y. Shimotsuma, T. Sei, M. Mori, M. Sakakura & K. Miura, "Self-organization of polarization-dependent periodic nanostructures embedded in III-V semiconductor materials", *Applied Physics A*, 122, Article number 159 (2016)；<https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-016-9686-6>
- [10] 上田 剛, "半導体式ガスセンサの技術動向 (1)", *空気清浄*, 54(1), pp.15~22 (2016)

(図は全て清村氏より提供された)

(尾島 正啓)