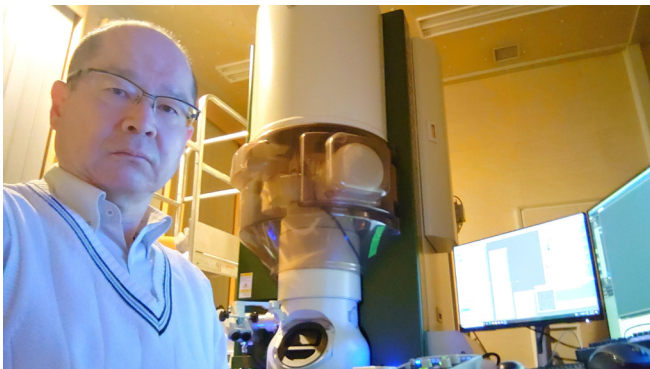




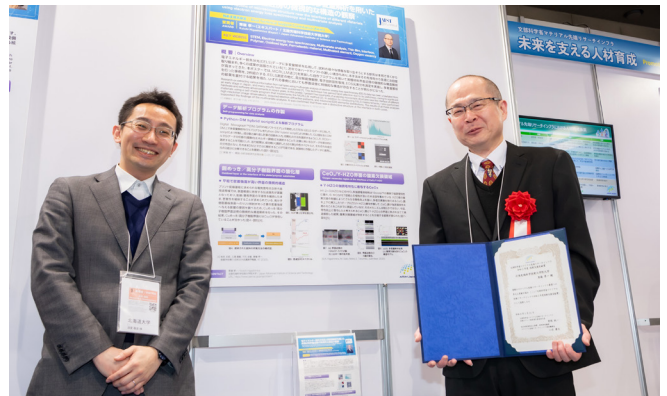
文部科学省 マテリアル先端リサーチインフラ 令和5年度技術スタッフ表彰 技術支援貢献賞

電子エネルギー損失分光法と多変量解析を用いた異種材料界面近傍の微視的な構造の観察

受賞者 北陸先端科学技術大学院大学 エキスパート 東嶺 孝一氏に聞く



原子分解能分析電子顕微鏡と東嶺 孝一氏



授賞の後に展示パネルの前で、
(左) 北海道大学の遠堂 敬史氏 (右) 東嶺氏

文部科学省では、「ナノテクノロジープラットフォーム (NPJ) 事業」(2012年度～2021年度)に続き、2021年度から「マテリアル先端リサーチインフラ (ARIM)」[1]事業に取り組んでいる。これらの事業では進化する共用先端装置を使用する利用者を支援し、装置の価値を利用者の成果に結びつける技術スタッフの活動が極めて重要である。NPJおよびARIMでは、その技術スタッフの活動を評価し表彰する制度を毎年行っている。令和5年度その表彰式は第23回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 nano tech 2024 (2024.1.31~2.2開催、於東京ビッグサイト)の初日に展示場東4ホールシーズ&ニーズセミナーC会場において開催され、技術支援貢献賞4件と、若手技術奨励賞1件の表彰が行われた[2]。

この度、技術支援貢献賞受賞者の一人、北陸先端科学技術大学院大学ナノマテリアルテクノロジーセンターの東嶺 孝一氏をWeb取材し、受賞テーマ「電子エネルギー損失分光法と多変量解析を用いた異種材料界面近傍の微視的な構造の観察」に係る技術支援活動について伺った。



1. 北陸先端科学技術大学院大学における ARIM

1.1 北陸先端科学技術大学院大学の特徴 [3]

北陸先端科学技術大学院大学 (JAIST) は、学部を置くことなく独自のキャンパスと教育研究組織を持つ、わが国で最初の国立大学院大学として平成2年10月に設立された。

大学学部には3年以上在学した者、社会人、留学生な

ど、意欲に溢れた学生を国内外から広く受け入れ、先端科学技術の確かな専門性を持ち「しなやかな強さと共創力」を備えたグローバルリーダとして育成する。また、独自の研究の高度化と先鋭化を進めつつ、国内外の大学や研究機関、産業界との連携に基づく新たな共創により、科学技術の未来を拓き世界の持続的発展に貢献するイノベーション創出拠点として、世界トップの研究大学を目指す、という教育と研究のJAIST未来ビジョンを掲げている。

キャンパスは、図1に示すように、広い自然の郊外に突如最先端の研究設備を備えた近代的ビルが立ち並ぶ景



図1 石川県能美市郊外に広がる大学キャンパス

観を創り出している。建物間は積雪に備えて2階で接続されている。冬はスキー場に近く、夏は海にも近いという、恵まれた環境にある。

1.2 JAISTにおけるARIMの体制

JAISTは、NPJ（分子・物質合成プラットフォーム）における体制をARIMにおいても引き継ぎ、更に発展させる体制を敷いている。ARIMの全国組織では先端共用設備を有する全国25機関を、ハブ機関と、各ハブ機関に繋がるスポーク機関として関係づけるハブ&スポーク体制を作っている。JAISTは名古屋大学をハブ機関とするスポーク機関と位置付けられている。ARIMでは7つの重要技術領域を設定し、各ハブ機関に割り当てている。名古屋大学の担当技術領域は「次世代バイオマテリアル」である[4]。

図2にJAISTにおけるARIMの事業実施体制を示す。

この体制で、ARIMの事業運営母体は図2左上のナノマテリアルテクノロジーセンターである。同センターでは、共用設備の管理・運用、合成・モノづくり・物性解析等で利用者の支援、データ収集・蓄積、専門技術人材の育成、公開講座の提供等を行う。研究員3名、技術職員9名（東嶺氏を含む）、研究補助員1名の体制である[5]（R6.3.31現在）。

図2左下の先端科学技術研究科は、マテリアルサイエンス系研究室35を擁し、マテリアルの研究を行いつつ、ナノマテリアルテクノロジーセンターを支援する。図2左の二つの組織はNPJ時代の体制を引き継いでいる。

ARIMの実施体制では、図2右上の情報社会基盤研究センターおよび遠隔教育研究イノベーションセンターが加わり、データサーバ・ネットワークの管理を担当し、更に、図2右下のマテリアルズインフォマティクス国際研究拠点に加わり、ナノマテリアルテクノロジーセンターで収集・蓄積されたデータの構造化・利活用を推進するなど、

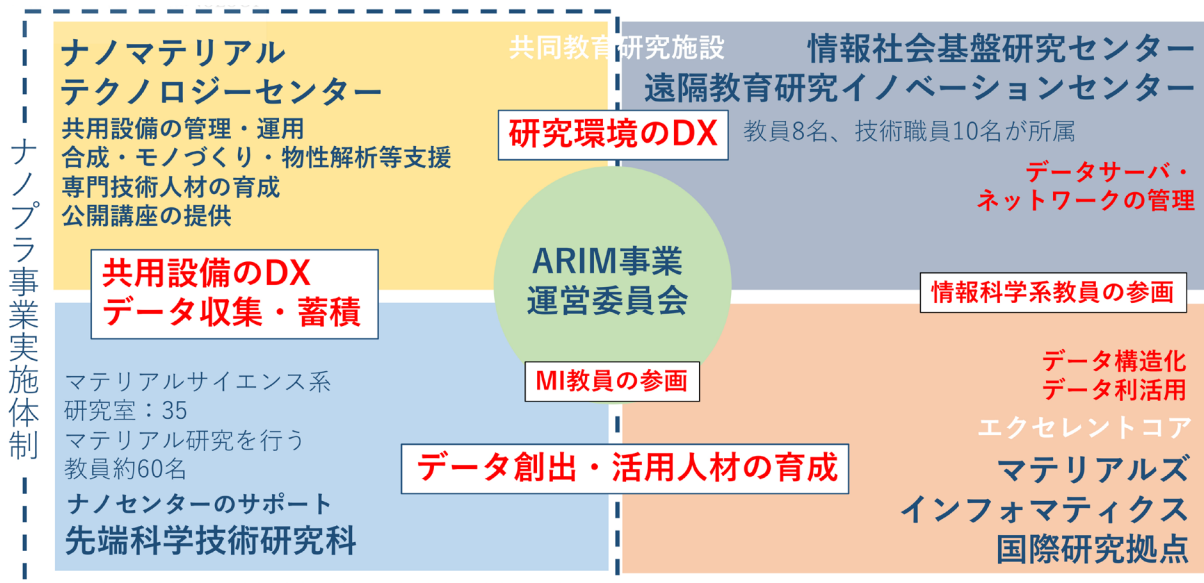


図2 JAISTにおけるARIMの事業実施体制

表 1 共用設備・装置類 [6]

装置種類	装置名	型式
核磁気共鳴装置 (NMR)	核磁気共鳴スペクトル測定装置800MHz	Bruker BioSpin・AVANCE III 800
	核磁気共鳴スペクトル測定装置500MHz	Bruker BioSpin・AVANCE III 500
	核磁気共鳴スペクトル測定装置400MHz	Bruker BioSpin・Avance NEO 400
質量分析装置 (MS)	フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (FT-ICR MS)	Bruker Daltonics・scimaX
	マトリックス支援レーザー脱離イオン化タンデム飛行時 間型質量分析(MALDITOF/TOFMS)	Bruker Daltonics・ultrafleXtreme
	ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS)	日本電子 (JEOL) ・AccuTOF GCX
	液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS)	Waters・ACQUITY UPLC H-Class およ びM-Class (ナノLC) , SYNAPT XS
透過型電子顕微鏡 (TEM)	原子分解能走査透過型電子顕微鏡 (STEM)	日本電子 (JEOL) ・JEM-ARM200F
	透過型電子顕微鏡 (TEM)	日本電子 (JEOL) ・JEM-2100Plus
	透過型電子顕微鏡 (TEM)	日立ハイテクノロジーズ・H-7650
多機能顕微鏡	低加速走査電子顕微鏡(FE-SEM)	日立ハイテク・Regulus8230
	走査型オージェ電子分光顕微鏡 (SAM)	アルバック・ファイ (ULVAC-PHI) ・SAM670Xi
	大気中原子間力顕微鏡 (AFM)	日立ハイテクサイエンス ・AFM5000II SPA-400
分光装置	X線光電子分光装置 (XPS)	島津クレートス・AXIS- ULTRA DLD
	大気中光電子分光装置 (PYS)	理研計器 (RIKEN KEIKI) ・AC-2
	正・逆光電子分光装置 (PYS+IPES)	テックサイエンス・PYS-200+IPES
クリーンルーム 微細加工装置群	リソグラフィー用装置, イオン注入やエッチング装置, スパッタ装置, 分子線エピタキシー装置等	
工作室 加工形成装置群	ワイヤ放電加工機, 旋盤, レーザー加工機, 3Dプリンター等	

情報科学系教員が参画する。

図 2 の 4 組織の代表者が集まって ARIM 事業運営委員会が形成されている。事業の主体であるナノマテリアルテクノロジーセンターのセンター長が委員長を務め、JAIST における ARIM 事業を統括している。

表 1 は、JAIST ARIM における共用設備、装置の一覧である。共用設備、装置は NPJ でも活躍していたもので、材料解析の先端装置類が揃えられている。クリーンルームとしては、クラス 10, 100, 1000 のクリーンルームが合計 6 室あり、リソグラフィー用装置類、イオン注入やエッチング装置、スパッタ装置、分子線エピタキシー装置などの微細加工装置群が並んでいる。その他に、工作室があり、ワイヤ放電加工機、旋盤、レーザー加工機、3D プリンターなどが用意されている。

1.3 JAIST ARIM における支援活動 [7]

1.3.1 JAIST ARIM における利用者受け入れ体制

図 3 は、共用設備・装置の利用者が、利用申請の提出

から、利用可否通知が伝えられるまでの JAIST ARIM 内の作業の流れと、利用終了後の成果報告書の提出の作業を示している。運営委員会で申請された課題の採択審議・検討を行うに当たっては、設備担当者に申請の検討依頼を行い、その検討結果の通知をもとに受諾可否を判断し、申請者に返答する。設備担当者は、事前に申請内容について直接利用者の相談を受けることもあり、また必要に応じて利用者と直接質疑応答をする。

ここで、設備担当者は、共用装置の関係教員、ARIM 研究員、ナノマテリアルテクノロジーセンターの東嶺氏ら技術職員、および研究員である。

1.3.2 JAIST における技術職員の役割の高度化

JAIST では、開学 2 年後の 1992 年に新素材センターが設置され、2002 年にナノマテリアルテクノロジーセンターに改組された。JAIST は前述の通り、独自の研究の高度化を進めつつ、国内外の大学や研究機関、産業界との連携に基づく新たな共創により、科学技術の未来を拓きイノベーション創出拠点となることを目指しており、同

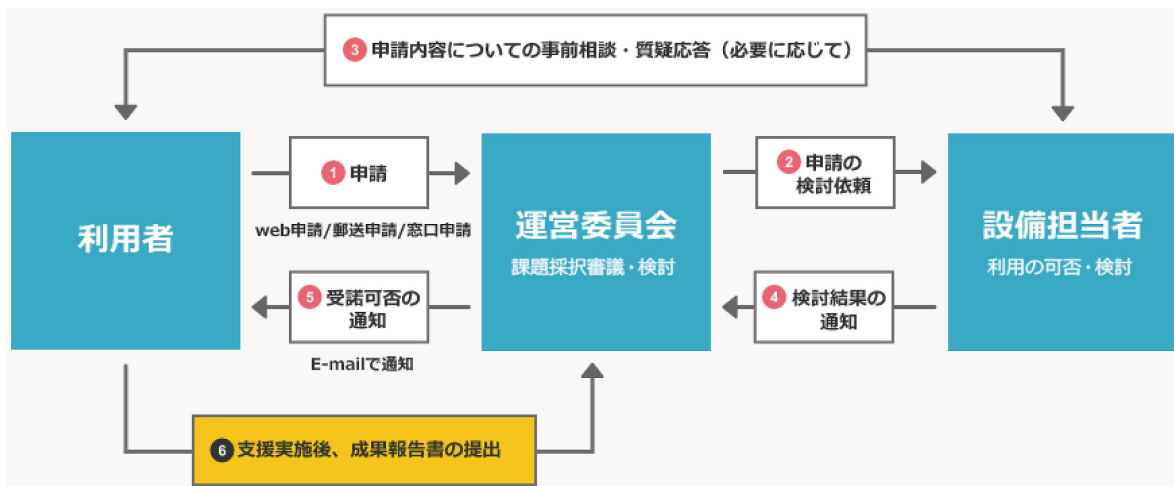


図3 支援フロー図

センターには表1に示した先端設備・装置を揃え、NPJ, ARIMに参画しており、これらを学内外の利用者の共用に提供している。その成否の鍵を握るのは、共用装置が発揮する価値を利用者の研究成果に結びつける有能な技術職員の存在である。

従来、一般の大学や研究機関では、技官という職種が装置使用等の研究技術において研究者を支援しているが、教育や研究の前面に出ることはなく、補助的役割、すなわち裏方であった。しかし、昨今の科学技術の研究においては研究を進めるための技術がますます高度化し多様化しているので、そのような研究技術を使いこなし、さらに発展させる人材の必要性が強く求められる。

ナノマテリアルテクノロジーセンターでは、このような技術進化を見据えて、組織として技術職員の役割を位置づけ、利用者支援活動の高度化を図っている。東嶺氏の活動状況にその成果をみる事ができる。

1.3.3 JAIST ARIMの活動状況 [8]

JAISTはARIM活動として上述のような組織体制、設備・装置により、学内外の研究開発者に設備・装置の共用とその代行等の支援サービスを提供しているが、その他に、

- 年1回の公開講座(1-2日)、セミナーやワークショップ
- 学生研修プログラム ----- 夏休み期間に行う。
2023年は「半導体基板上への金属ナノパターン形成」および「Pythonを用いた透過電子顕微鏡の原子スケール定量解析」
- 展示会「JAISTフェスティバル」にブース出展などを行っている。

共用施設での支援件数について、ナノテクノロジープラットフォーム開始以降の推移を図4に示す。

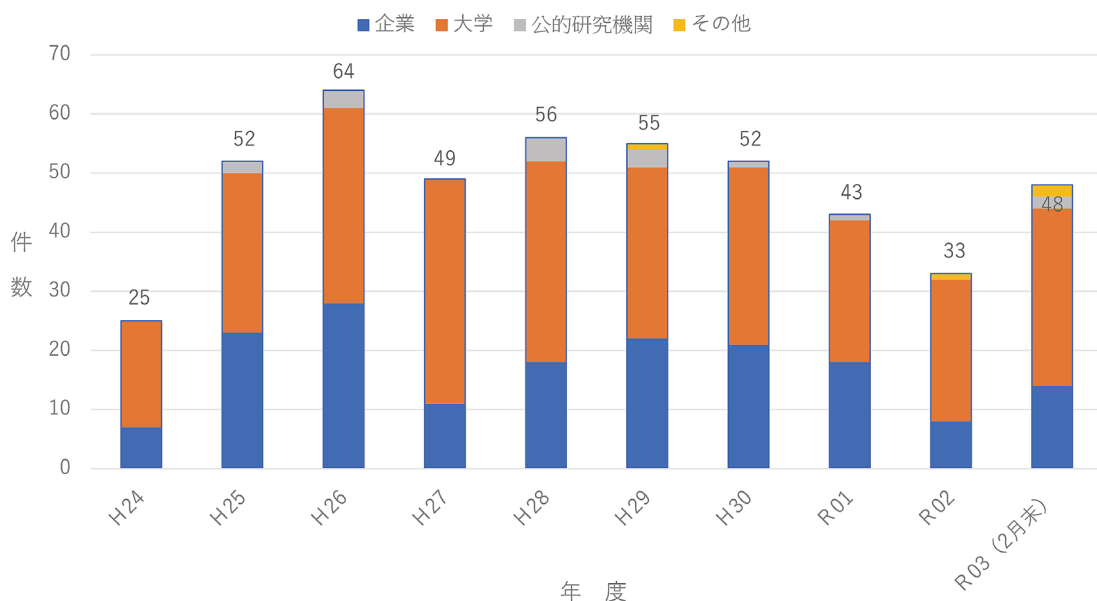


図4 JAISTにおける共用施設の支援件数の推移



2. 東嶺氏の活動状況

2.1 バックグラウンドとなる過去の専門的経験および経歴

学生時代には水素プラズマ溶融金属反応法により作製した超微粒子試料の粉末 X 線回折実験、及び最大エントロピー法を用いた結晶の電子密度分布解析に携わり [9] [10]、結晶の構造・物性に関する専門知識に馴染んだ。

1995 年(平成 7 年)JAIST に入職し、新素材センター(現在のナノマテリアルテクノロジーセンター)で、750MHz NMR の依頼測定や、他の NMR 装置群を含めた寒剤供給等の維持管理業務、クリーンルーム関係設備等の維持管理業務に就いた。

その頃、当時の材料科学研究科教授の大塚 信雄氏(後に新素材センター長になる)からの推薦があり TEM (透過電子顕微鏡) 担当も兼ねることになった。初めは TEM 関係の仕事は少なかったが、徐々に増え、文科省のナノテクノロジー・ネットワーク、ナノテクノロジープラットフォーム事業で急増し、TEM 関係担当研究員が 2 名追加され、東嶺氏の業務でも TEM 関係の仕事がかなりの部分を占めるようになった。

TEM に関する技術の習得は、JAIST 入職後で、大塚氏の指導、学内の研究室の依頼測定に対応する過程での勉強、学外の研修等への参加等で行った。なお、東嶺氏が

筆頭著者の論文が 2 件発表されている [11][12]。また、2020 年 4 月から 2021 年 3 月まで名古屋大学教授 武藤俊介氏の研究室で研修し、勉強する機会を得ている。

2.2 東嶺氏が担当している主な共用装置

図 5 は東嶺氏が担当している主な共用装置で、TEM, STEM と、これで観察するために必須な微細(厚さ 100nm 以下)で高品質な試料を作製することのできる装置群である。図左上に示す集束イオンビーム装置は、Ga イオンビームを用いて半導体、セラミックス等、固い無機材料から試料の薄片を切り出す装置で、イオンの加速電圧を高から低に切り替えつつ加工を繰り返して、イオンビームによる表面ダメージが少ない試料を作製できる。表面ダメージをさらに減らすために Ar イオンビームを用いたジェントルミリング装置により、さらなる低加速電圧で高品質な試料を作り、JEOL JEM-2100Plus (TEM) で観察する。試料の品質不十分でジェントルミリング装置に戻り、仕上げ研磨を繰り返すこともある。より高度な観測をするためには JEOL JEM-ARM200F (STEM) を利用する。

図 5 左下のウルトラマイクロームは、高分子材料など柔らかい材料の超薄切片を作る装置である。この試料は、日立ハイテクノロジーズ H-7650 (TEM) で評価する。さらに詳細な評価のために上記 STEM を利用することもある。

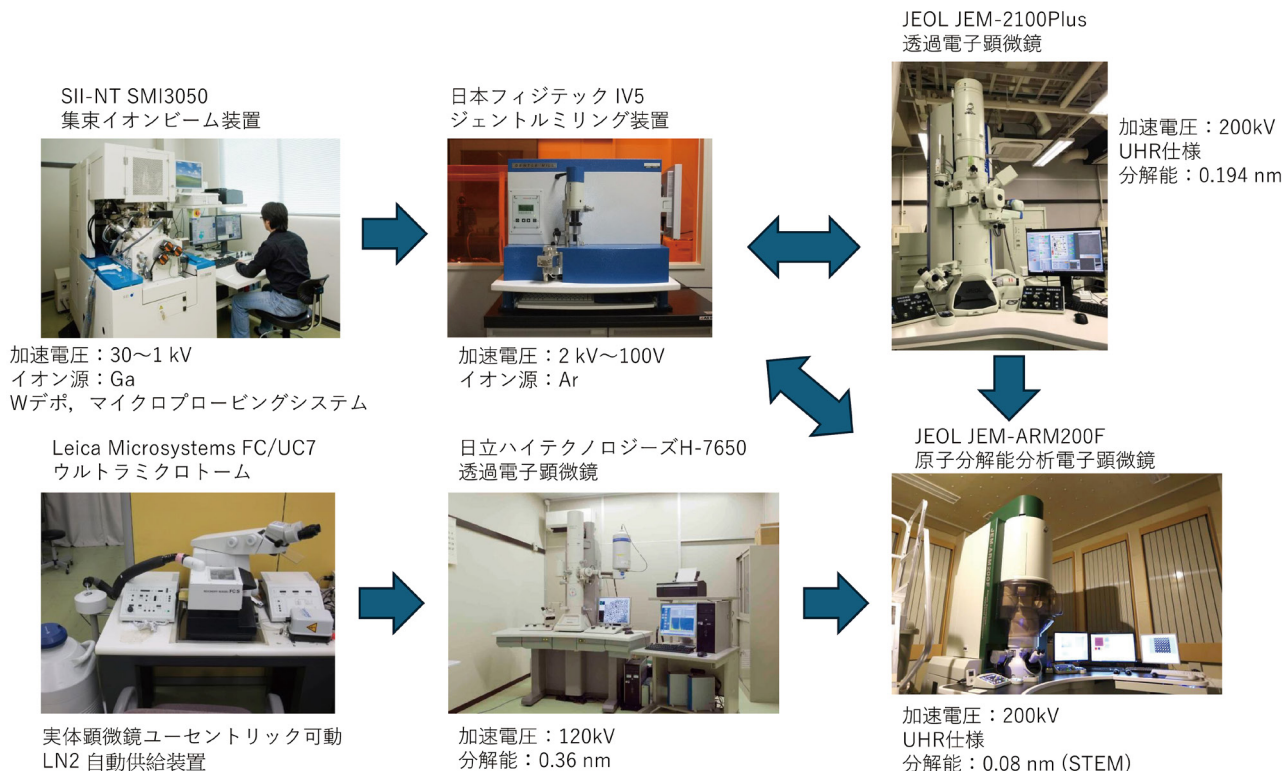


図 5 東嶺氏が担当している TEM, STEM と観察試料作製装置類

表2 令和5年度主な機器ごとの支援件数* (R6.13 現在)

	MS	NMR	TEM	その他	計
企業等	4	0	8	2	14
大学等 (外部)	11	5	17	9	42
公的研究機関	0	0	1	1	2
計	15	5	26	12	58

※申込時の主な利用機器に基づく。

2.3 東嶺氏の支援担当業務と活動状況

表2は、令和5年度の共用装置利用者を支援した件数をMS(質量分析)、NMR、TEM等の主な機器ごとに集計したものである。一番多いTEMの支援について、教員が対応した7件(大学等)を除く19件を東嶺氏がARIM研究員とともに対応した。

その活動内容は次の通りである。

- (1) 事前相談対応：面談、オンライン、メール等による申し込み時の対応である。技術的に受諾可能かどうかを検討し、運営委員会に回答する。図3の流れに沿う対応で、相談にはARIM研究員も同席する。運営委員会への申し込み前に相談する場合もある。
- (2) 観察用薄片試料の作製：今では主にARIM研究員が対応している。
- (3) 観察・測定：一部はARIM研究員も対応。
- (4) 事後相談対応：利用者の希望によって、オンライン、メール等で質疑応答に対応。場合によりデータ解析等実施。

2.4 高分解能透過電子顕微鏡ラボ関連の活動報告

東嶺氏は担当する高分解能透過電子顕微鏡関連の自身の使用技術の向上とともに技術の高度化を図り、利用者支援への展開を行っており、その役割をラボと称している。1.3.1に述べたナノマテリアルテクノロジーセンターの理念に沿った活動である。なおここでは、0.2nmを切る分解能を有し、結晶構造像や原子分解能像が観察可能な透過電子顕微鏡(JEOL JEM-ARM200Fもその例)のことを高分解能透過電子顕微鏡と呼んでいる。2000年発行の新素材センター技術報告書Vol.1に東嶺氏の「高分解能透過電子顕微鏡ラボの創設」の技術報告が掲載された。

その後、全国大学技術系職員が集まる総合技術研究会において活動状況を報告している。

- ・2003.03.06「高分解能透過電子顕微鏡ラボによる研究支援」(連名：大塚 信雄氏)
- ・2005.02.18「Javaプログラミング言語による高分解能透過電子顕微鏡の像計算ソフトウェアの作製」
- ・2005.03.03「オブジェクト指向プログラムによる教育支援—高分解能透過電子顕微鏡のプログラム」

- ・2006.03.02「新たな技術サービスの展開—高分解能透過電子顕微鏡技術を例として」(連名：材料科学研究科長、学長補佐兼技術サービス部長 三谷 忠興氏)
 - ・2007.03.01「高分解能透過電子顕微鏡による技術サービス」
 - ・2017.03.09「北陸先端大の透過電子顕微鏡関連設備と各測定手法を用いた支援事例について」
- また、機器・分析技術研究会2022.09.01において「Python-DM hybrid scriptによる多変量解析プログラムの作製」

なお、JAIST ARIMとしての各種催し(1.3.3に記載)のうち、学生研修プログラムに対応した。



3. STEMを用いたEELSについて

JAISTでは、走査透過型電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope: STEM) JEOL・JEM-ARM200Fが2009年に発売されると、いち早く導入し、東嶺氏がその装置の担当者として、その利用価値を引き出し、利用者の研究を支援することとなった。この装置は透過型電子顕微鏡(TEM)において、微小に集束させた電子ビーム(プローブ)で試料材料の薄片表面を走査し、各点で散乱されて透過した電子を調べることで、試料の結晶構造、元素分布、化学状態等を解析する装置である。型式にある“ARM”は、Atomic Resolution analytical Microscope(原子分解能分析電子顕微鏡)を意味し、0.08nmの高い分解能で分析を行うことが可能である。

この装置の有効性を発揮する二つの使用方法としてHAADF(High-angle annular dark-field: 高角度散乱環状暗視野)法およびEELS(Electron Energy Loss Spectroscopy: 電子エネルギー損失分光法)がよく使われている。図6の左半分に、その二つの検出法の模式図を示す。薄片試料の表面の座標(x, y)で指定されるポイントに入射した電子は試料で散乱を受けて透過する。散乱した電子の一部は、図6にADFと示された環状の検出器で検出される。電子プローブを走査することで、x軸、y軸で決まる2次元面のADF(Annular Dark Field)-STEM像が得られる。ここで、高角度(High-Angle)に散乱した電子を検出するようにして得られる像をHAADF-STEM像と呼び、原子番号に応じたコントラストとなるので、重元素ほど明るい像になる。一方、透過した電子を真下に設けた検出器で検出すればBF(Bright-Field)-STEM像が得られ、TEMの明視野像と等価なコントラストとなる。

EELSは、図6左のSTEM模式図で電子プローブにより試料に当てられて通り抜けた電子をその下に設置した電子分光器(STEM模式図の下部の黒い機器)で分光し、電子が試料を通過するときに非弾性散乱で失ったエネルギーのスペクトルを取り出す手法である。

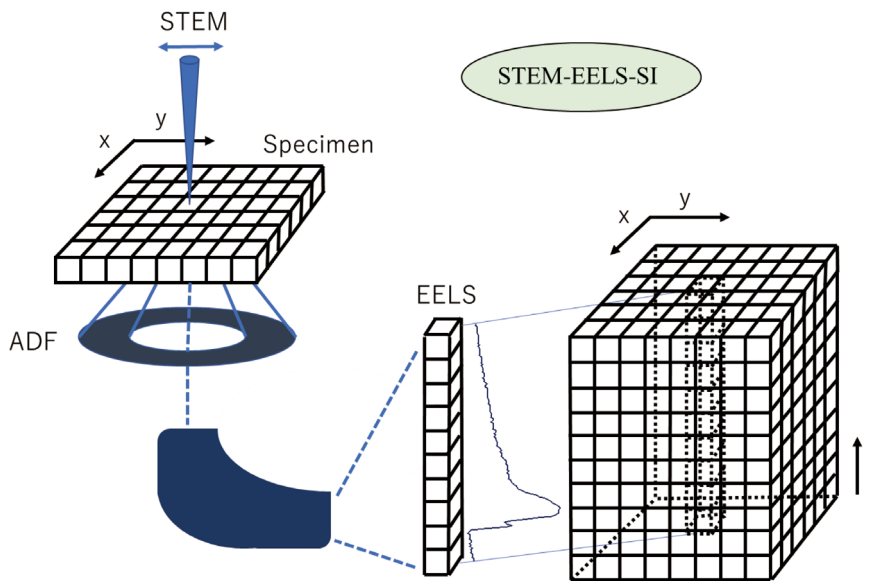


図6 HAADF-STEM像およびSTEM-EELSスペクトルの測定（左）とEELSデータを結合したデータキューブ（右）の模式図

図7に電子が試料を通過する際のエネルギー損失のメカニズムの模式表現(図7の下半分)と損失スペクトル(図7上半分)および両者の関係(赤い矢印)を示す。入射電子は価電子帯の電子を伝導帯に励起する作用により僅かなエネルギー損失が起こる。また、内核電子を励起することにより、より大きなエネルギー損失が起こる。なお、スペクトルのグラフでは、横軸(エネルギー損失)の途中から出力データを拡大し、微小なデータを見られるようにしている。

このSTEMでは上述のHAADFとEELSが同時に測定できるわけで、図6に示す試料表面のxy平面の各ピクセルが損失エネルギーを軸とするスペクトルを持つので、損失エネルギー軸をz軸とすれば、図6の右部に示す3次

元のデータキューブが出来上がる[13]。

このデータキューブは、観察試料の元素種の空間分布のみならず、化学結合状態の空間分布の情報も含まれるなど、膨大な情報を保持しており、その中から有効な情報を取り出すことが課題である。対策として、これまで多変量解析を応用する研究が各種行われてきている[14]。近年は計算を行うためのハードやソフトも揃っており、比較的簡単にプログラムを作製して解析を行うことができる状況にある。東嶺氏は、そうしたハード・ソフトを利用してSTEM-EELSスペクトラムイメージング(SI)の解析手法となるプログラムを作製し、ARIMにおける利用者支援の実績を挙げている。

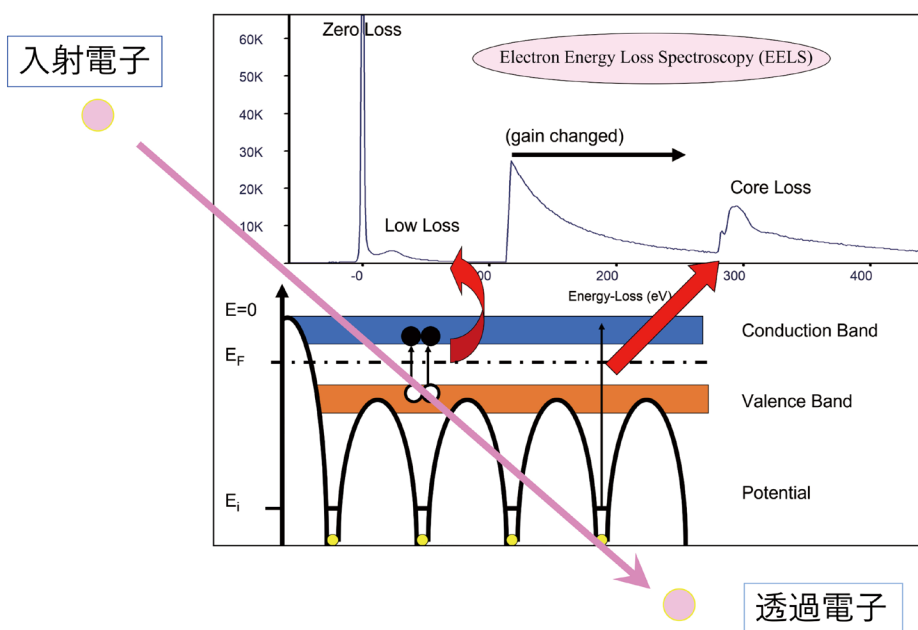


図7 EELS スペクトルにおけるエネルギー損失の発生メカニズム



4. 多変量解析手法の STEM-EELS-SI への適用による解析プログラムの作製 [13]

4.1 多変量解析手法とその適用の目的

多変量解析とは、複数の変数を同時に扱う分析手法の総称であり、因果関係の解明や予測、分類、変数の削減などを行う。東嶺氏は、STEM-EELS-SI の膨大なデータを解析して必要な情報を抽出する手法として多変量解析手法を取り上げ、多変量解析手法として MCRLLM 法 [15] を採用した。この手法は統計学の最尤法を用いて解析を行うものである。尤度とは、ある結果を観察して、その結果から、どのような前提条件があったと推測するのが妥当なのかを教えてくれる指標で、尤度が最大になる前提条件を数値計算で求める手法が MCRLLM 法である。

多変量解析を STEM-EELS-SI へ適用して求めるものは、STEM で走査した 2 次元座標の膨大な測定点を持つスペクトルデータの中から異なる化学状態を反映する成分をより分けて抽出すること、および、その空間分布を可視化することであった。

4.2 STEM-EELS-SI 用多変量解析プログラムの作製

Digital Micrograph™ (DM : GATAN 社の電子顕微鏡

用ソフト) 上で測定した STEM-EELS-SI データに対して、そのまま、DM 上で多変量解析ができるように、Python のライブラリである MCRLLM や数値計算用ソフトの NumPy を Python-DM 複合言語に導入した。DM 言語で作製した GUI (Graphical User Interface) により、簡単な操作で MCRLLM 計算を実行し、所望する数のスペクトル成分とその分布図を表示することができる。得られたスペクトルは DM 上でさらに解析できる。

図 8 (a) は、図左の ADF 像が示す SI データの矩形領域から簡単な操作で図右の EELS スペクトルを抽出し、更に、色の付いた破線で示す 3 か所の例のように、所望のエネルギー値範囲をクリック・ドラッグで選択して結合することで、解析に用いる SI データを簡単に新たにひとつ作成することもできる。図 8 (b) は選択した領域の計算結果で得られたスペクトルである。それぞれの元素の情報が確認される。

4.3 STEM-EELS-SI 測定データの多変量解析の試行

上記の作製したプログラムにより、STEM-EELS-SI のデータキューブに対して多変量解析を試行した。まず 2 種類の成分の分かった試料を用いてそれぞれのデータキューブ (14px, 14px, 900px) をそれぞれ 2 個作り、合計 4 個のデータキューブを、空間平面 (x-y 軸) 上に図 9 (a) (c) の左図 (ADF 像) に示す配置で結合して一つの人工デー

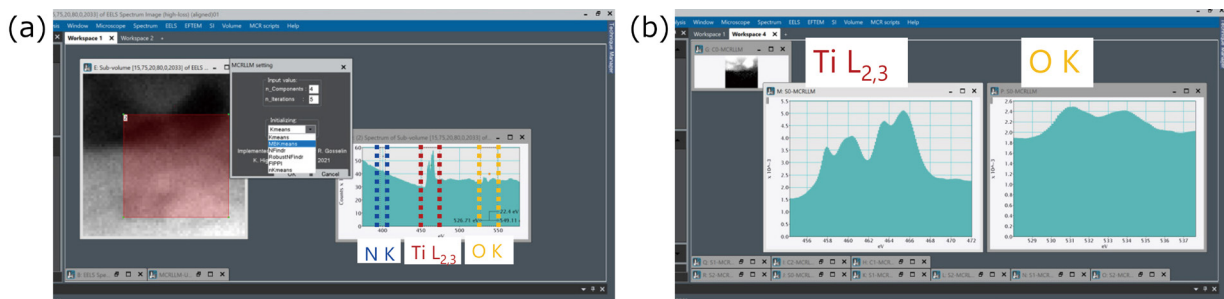


図 8 (a) SI データから複数の領域を指定、(b) 新しく作成した SI から指定領域の計算結果

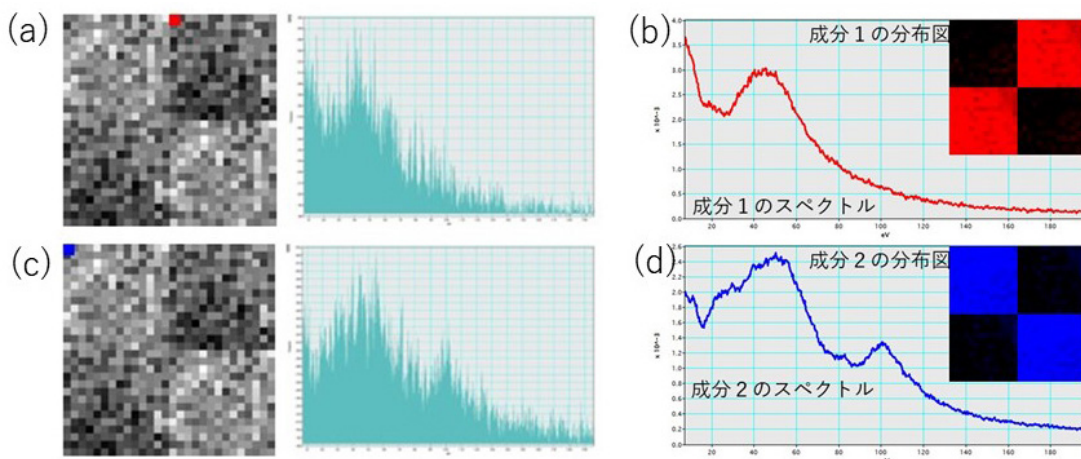


図 9 (a) (c) 成分の異なる 2 種類のデータキューブを組み合わせた人工データキューブ
(b) (d) これに成分の数を 2 として多変量解析を適用した結果

タキューブ (28px, 28px, 900px) を作成した。

図9 (a) (c) 右図はそれぞれの左図の色を付けた (赤, 青) 点のスペクトルデータでノイズが大きくなっている。図9 (b) (d) は MCRLLM 計算の結果で、それぞれの成分のノイズを除去したスペクトルと分布図が得られた。これにより、作製プログラムの機能の正常性が確認された。

5. 作製プログラムを用いた異種材料界面近傍における微視的構造解析の支援例

5.1 プリント基板配線における銅めっき / 高分子樹脂界面の解析 [16][17]

次世代の高周波帯域では、電気信号が導体表面に沿って流れる表皮効果の影響が顕著になるため、導体表面の粗度によって生ずる伝送損失の低減が課題となっている。従来のプリント配線基板では基板と配線の密着は界面の凹凸により保たれていたが、今求められているのは、界面の平滑性を維持しながら密着性を保つことである。今回の共用装置利用者は、この課題に対処するために、図

10 に示す手法で高分子樹脂基板上に銅メッキ膜を作製し、その界面の平坦性確認のために、微細構造解析を依頼してきた。

図10 は左から、基板となる高分子樹脂表面にエキシマランプによる 172nm 真空紫外光 (Vacuum Ultra Violet : 以下 VUV) を照射することで、基板の樹脂表面に対して分子鎖の切断と化学結合手となる官能基の導入による改質処理を行い、さらにパラジウム (Pd) 触媒を付与した後、無電解銅めっき液に浸漬し、めっき被膜を形成している。

STEM-EELS での評価の前に、めっき膜の結合界面の構造評価を行うため、SPring-8 のビームラインを使った硬 X 線光電子分光法 (Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy : HAXPES) により評価を実施し、Pd が樹脂とは結合せず金属のまま樹脂に食い込んで存在し、Cu めっきの触媒の働きをしていることが分かっている。この試料の STEM-EELS-SI に多変量解析を行った結果を図11 に示す。図左は、試料断面の HAADF-STEM 像に解析で得られた成分の空間分布図を重ねて示している。青が Cu、赤が Cu₂O、緑が樹脂である。図右は、その 3 成分のスペクトルである。

この解析結果で、VUV 照射による樹脂表面改質部分に

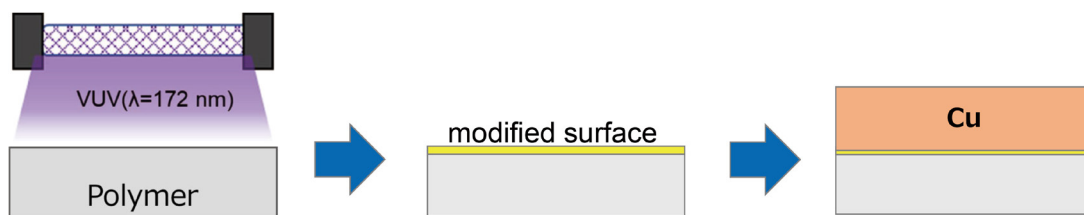


図10 試料となる Cu めっき膜作製工程：VUV 照射による高分子樹脂表面改質後に Cu 無電解めっき

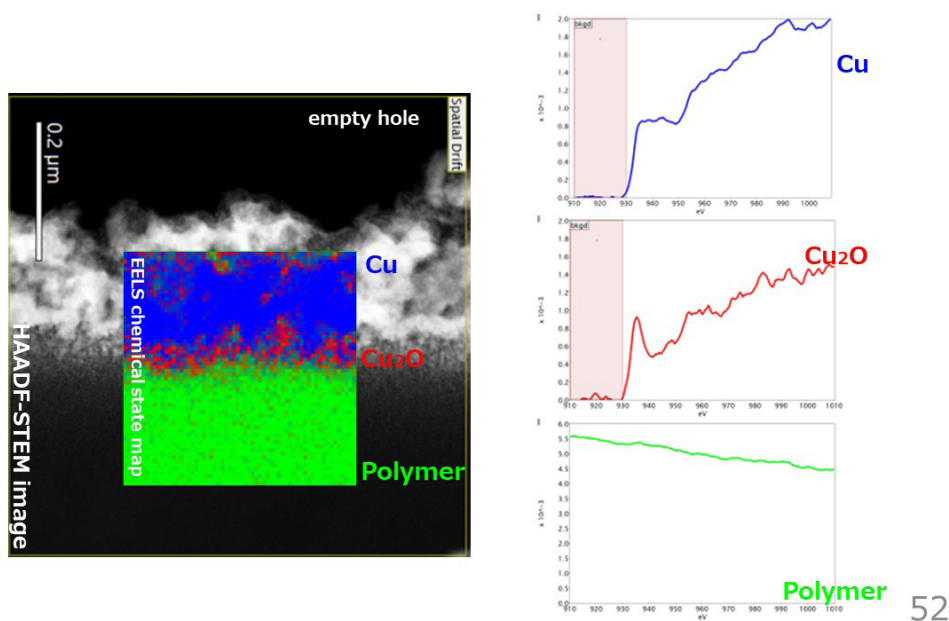


図11 樹脂基板 /Cu めっき膜界面への STEM-EELS-SI 測定と、多変量解析プログラムの適用 [17]

めっき触媒のPdが入り込みCuめっきの起点になると同時に、VUV照射で樹脂内にできた官能基がCuと結合してCu₂Oを形成して、Cu配線と樹脂基板の間の強固な密着ができた、との結論が得られた [17]。

5.2 CeO_x/Y-HZO 界面の酸素欠損領域の解析 [18]

Hf-Zr-O(HZO)などの二酸化ハフニウム(HfO₂)系の誘電体材料は誘電率、光透過率、耐熱性、硬度に優れており、特に微細化が進むMOSFETのゲート絶縁膜としてSiO₂に代わって使われている。その後、HZOの10nm以下の薄膜で強誘電特性を示すことが見つかり、フラッシュメモリに代わる次世代の強誘電体メモリー(FRAM)への応用を目指す研究が注目されている。

今回のSTEM利用者は、HZO膜の酸素欠損の制御によって更なる特性改善を狙う研究を進めている。HZO膜には強誘電体特性を示すOrthorhombic(直方晶系)構造の安定化のためイットリウム(Y)をドープしたY-HZO膜を用い、酸素欠損を増やすために、多価元素酸化物であるCeO_x(酸化セリウム)膜でY-HZO膜を上下から挟む構造とした。CeO_x膜と接することでY-HZO膜の強誘電特性が高まることは実証しており、そのメカニズムを明らかにすることが本観察の目的であった。

図12にCeO_x膜(a)とY-HZO膜(c)および、その界面近傍のCeO_x領域(b)の断面像と、O K端のEELSスペクトラムイメージング(SI)を示す。(a)と(b)のSIを比較すると、一番左の第1ピークの高さが(b)の方が低

くなっている。一方同時に観察されたHAADF-STEM像によれば、CeO₂とY-HZOは界面まで前者はCe⁴⁺のCubic(立方晶系)構造を後者はY-HZOのOrthorhombic構造を保っていることが確認されている。上記SIの第1ピークはCeの4f軌道と混成したOの2p軌道へのK殻からの遷移によるものである。第2および第3ピークは、Ceの5d軌道と混成したOの2p軌道への遷移に対応するものである。ところで、Ce⁴⁺の4f軌道はOの2p軌道と混成するが、Ce³⁺の4f軌道はOの2p軌道と混成しないと言われており、(b)領域においてはCe³⁺とCe⁴⁺が共存することで第1ピークが下がったことが推察される。

さらに、CeのM_{4,5}スペクトル(M₄とM₅準位から伝導帯への電子励起に伴うスペクトル)に関わるEELS-SI測定と多変量解析を実施した。図13は図12と同様の界面近傍のEELS-SIデータに、多変量解析を実施した結果、分けられた3つの領域と、それぞれの領域のスペクトルを示している。図13(a)中の黄色の破線はCe³⁺のピークの位置を、青の破線はCe⁴⁺のピークの位置を表している。図13(b)は、各成分の分布を表している。

図12と図13の結果はいずれも、界面近傍のCeO₂領域にはCe³⁺とCe⁴⁺が共存していることを示している。また、Ce³⁺と酸素欠損を含む結晶がCe⁴⁺と同じCubic結晶構造を形成することは知られている。これらのことから、界面近傍のCeO₂領域にはCe³⁺とともに酸素欠損が存在することが示され、その状況がSTEM-EELSによる解析で確認できることが明らかになった。

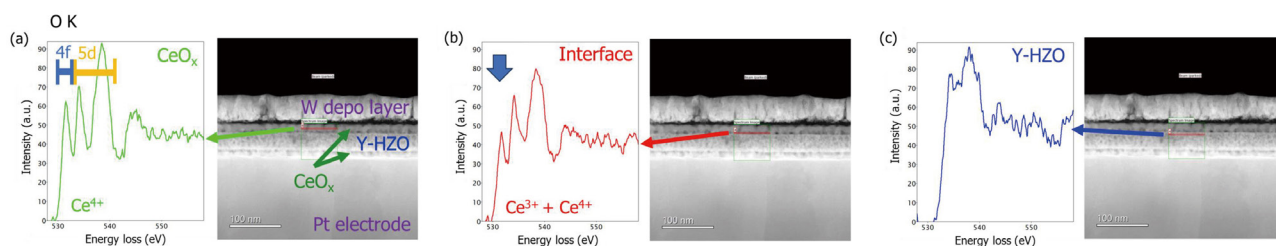


図12 Y-HZO膜(c)とこれに接するCeO₂膜(a)と両者の界面近傍のCeO_x領域(b)の断面像とそれぞれの領域のO K端のEELSスペクトル [18]

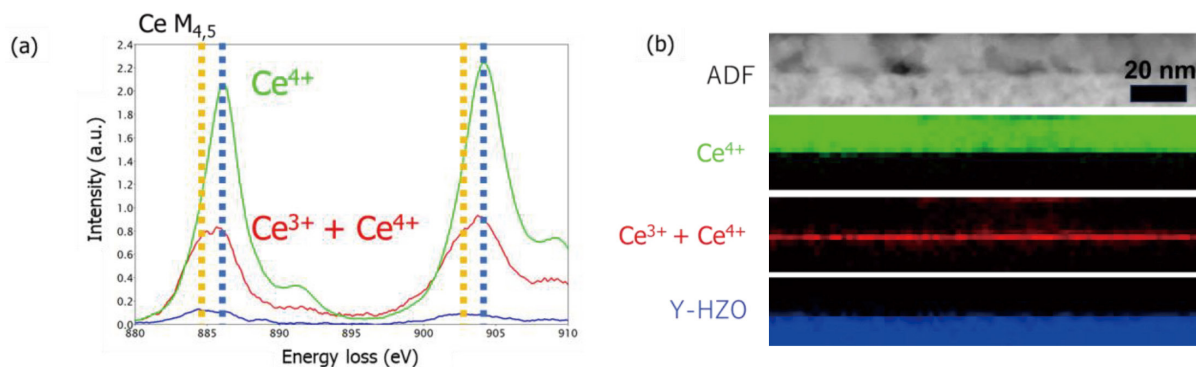


図13 (b)のADF像で示す領域のEELS-SIデータに、多変量解析を適用して得られた3成分のM₄, M₅スペクトル(a)とそれぞれの分布図(b) [18]



6. おわりに

電子顕微鏡等の微細構造解析装置は継続的に進化しており、その進化する機能・性能の価値を有効に引き出し利用者の研究発展に結びつけるためには、利用技術の対応した進化が重要である。JAISTではTEMからSTEMへと進化する装置を素早く導入し、利用者支援を担当する東嶺氏の装置の進化に即した支援活動が成果を上げている。STEMから抽出するHAADF像とEELSスペクトラムイメージングを掛け合わせて得られる試料の組成や化学状態に関する膨大なデータから、利用者の研究に有効な情報を効率的に取り出すプログラム作製による支援活動である。

プログラムを有効活用して効率よく短時間で、より多くの利用者に、より深く利用ニーズに応えた成果をもたらすことが期待される。東嶺氏は、利用者への要望として、「より多くの利用者に、STEMのこうした能力を理解し、活用することで研究成果を高めてほしい。企業の若手研究者が、大学院に籍を置いて研究を進めることもその手段と考えられる。また、これからも、微細構造解析装置の継続的進化に即した支援業務の展開を考えていきたい。」と述べられた。



参考文献

- [1] ARIM Japan 文部科学省 マテリアルリサーチインフラ：
<https://nanonet.mext.go.jp/>
- [2] 令和5年度技術スタッフ表彰：https://nanonet.mext.go.jp/page/awards_for_technical_staff_R05.html
- [3] 国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学 大学案内：
<https://www.jaist.ac.jp/about/>
- [4] ARIM Japan 公式ホームページ：<https://nanonet.mext.go.jp/>
- [5] ナノマテリアルテクノロジーセンター：<https://www.jaist.ac.jp/nmcenter/>
- [6] JAIST ARIM 共用設備・装置一覧：<https://www.jaist.ac.jp/project/arim/equipment/>
- [7] JAIST ARIM 支援の概要：<https://www.jaist.ac.jp/project/arim/support/>
- [8] JAIST ARIM イベント情報：https://www.jaist.ac.jp/project/arim/?news_cat=nc02
- [9] K. Nakahigashi, K. Higashimine, H. Ishibashi, S. Minamigawa, “Electron density distribution in germanium from X-ray powder data by the maximum entropy method”, *J. Phys. Chem. Solids* **54**(11):1543-1548 (1993).
- [10] K. Nakahigashi and K. Higashimine, “The electron density distribution in alpha -tin from powder X-ray data by the maximum-entropy method”, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 6961 (1995).
- [11] K. Higashimine, K. Tajima, T. Mitani, “HRTEM observations on composites of tin and tin dioxide nanoparticles dispersed on carbon nanotubes by single-atoms-to-clusters method”, *Science and Technology of Advanced Materials*, **8**:4, 282-285 (2007).
- [12] K. Higashimine, K. Koyama, K. Ohdaira, H. Matsumura, N. Otsuka, “Scanning transmission electron microscope analysis of amorphous-Si insertion layers prepared by catalytic chemical vapor deposition, causing low surface recombination velocities on crystalline silicon wafers”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **30**, 031208 (2012).
- [13] 東嶺孝一, 「Python-DM hybrid script による多変量解析プログラムの作製」, 機器分析技術研究会報告書 O-06 (2022).
- [14] 武藤俊介, まてりあ **51** (9), 416-423 (2012).
https://www.jstage.jst.go.jp/article/materia/51/9/51_416/_pdf/-char/ja
- [15] Nadi Braidy and Ryan Gosselin, *Scientific Reports* **9**, 18797 (2019).
- [16] 東嶺孝一, 有本太郎, 「真空紫外線照射による樹脂表面改質層のEELS-SI測定と多変量解析」, 日本顕微鏡学会第79回学術講演会 P-M_29 (2023).
- [17] 有本太郎, 三浦真毅, 竹元史敏, 東嶺孝一, 接着学会第61回年次大会講演予稿集, 47 (2023).
- [18] K. Higashimine, M. Saito, Mohit, E. Tokumitsu, “Visualization of oxygen vacancies at CeO_x / Y-HZO interface by spectrum imaging method and multivariate analysis”, *Japanese Journal of Applied Physics, Volume 63, Issue 4, id.O4SP58, 5 pp.* (2024).

(本文の図面のうち図2と図4は、JAIST ARIMの業務主任者・教授 高村 由起子氏と同事務局からそれぞれ提供された。その他の図面は東嶺氏から提供された。)

(向井 久和)