

PRESS RELEASE (2011/09/26)

## 世界最高感度の元素分析X線検出器の開発により原子位置分解能を達成

### 概要

国立大学法人九州大学（総長 有川節夫、以下「九州大学」）と日本電子株式会社（社長 栗原権右衛門、以下「日本電子」）は共同で、透過型電子顕微鏡<sup>注1</sup>に装着する世界最高感度のエネルギー分散型X線検出器を開発し、九州大学超高压電子顕微鏡室に設置されている原子分解能収差補正走査・透過電子顕微鏡<sup>注2</sup> JEM-ARM200F に装着しました。これは松村晶教授（工学研究院、超高压電子顕微鏡室長）と日本電子の技術者との共同研究の成果です。この新しいX線検出器の開発により、原子サイズレベルの高い位置分解能での元素同定や、電子線の照射によって分解しやすい物質の組成解析など、新しい研究の可能性が大きく広がり、ナノテクノロジーや物質・材料科学分野での研究の発展が期待されます。

### 背景

電子線を物質にあててその拡大像を得る電子顕微鏡は、光学顕微鏡では観察できないような、物質の内部や表面の微小な構造や形態を観察する実験装置として、医学・生物学から物理学・化学、工学などの自然科学の幅広い学問分野において研究に用いられています。最新の電子顕微鏡の分解能は、原子の大きさである0.1 nm（ナノメートル<sup>注3</sup>）程度に達しており、物質中の原子配列も容易に観察できます。このように電子顕微鏡が映し出す像では、微小な形態や原子の並び方、あるいは原子配列の乱れなどが明らかにされますが、そこに存在している原子の種類（元素）まではわかりません。原子を人に例えると、多人数の集団を頭上から見たとき、人の位置や並び方は分かりますが、それぞれが誰であるかまでは判断が難しいのと似ています。物質に高速の電子を照射すると、そこに存在する元素に固有なエネルギーをもつX線<sup>注4</sup>がほぼその量に比例して発生します。したがって、観察している物質から発生したX線のエネルギーと強度を測定する検出器を電子顕微鏡に装着すれば、その領域に存在している元素とその量を知ることができるようになります。このようなX線検出器を装着した電子顕微鏡（分析電子顕微鏡）は今日、様々な研究現場で日夜使われています。しかし、電子顕微鏡内部の構造は複雑で、観察している試料のすぐ近くにX線検出器を置くスペースが十分にとれないなどの理由により、試料から発生したX線のわずか1～2%程度しか検出することができていませんでした。そのため、信頼に足るに十分なX線のシグナルを得ようとすると、長い時間にわたって電子線を試料に当て続けなくてはならず、その間に試料物質が分解したり、あるいは試料が動いて手ぶれ写真のようになっていたりして、目的とする解析ができなくなる場合があります。なにしろ原子サイズレベルのことですので、ほんのわずかな微動でも支障が生じます。

### 内容

このような障害を低減しさらには解決するには、測定できるX線の割合を大きく向上させる必要があります。そのためには、X線を取り込む窓（有効面積）の拡大と、それによって増すX線シグナルの処理の高速化が課題になります。九州大学と日本電子では、測定素子が単結晶シリコンで高速なX線シグナル処理が可能なドリフト型（SDD）検出器で、測定有効面積が従来のもものと比べて3倍以上になる100 mm<sup>2</sup>の装置を開発しました。これは原子分解能を有する透過型電子顕微鏡用としては世界最大です。この新しいX線検出器を、本学超高压電子顕微鏡室に設置されている原子分解能収差補正走査・透過電子顕微鏡 JEM-ARM200F に装着して、発生したX線を取り込む立体角<sup>注5</sup>を従来の4倍以上となる0.8 sr（ステラジアン<sup>注5</sup>）に広げ、X線の捕集率を6.4%まで高めました。この値は、原子分解能をもつ収差補正走査・透過電子顕微鏡では世界最高であり、現在求めることができる最高の感度でのX線解析が実現したことになります。この検出器は、機種は限られますが既存の透過型電子顕微鏡に後から装着することができ、装置によってはX線を取り込む立体角がほぼ1 sr（7.8%）までに大きくできます。

## ■効 果

全く同じ条件で従来型（測定有効面積が 30 mm<sup>2</sup>）と今回開発した新型の X 線検出器を使って、半導体素子（DRAM<sup>注6</sup>）中の元素分布を解析してみました（後付の図 1 を参照）。従来の検出器では信号量が少ないために全体にノイズが多く、約 10 nm 以下の細かい構造がそのノイズの中に隠れてしまって明瞭に確認できませんが、新型の検出器を用いるとそのような細かな構造をはっきりと捉えることができました。従来装置では測定時間を延ばしてさらに取り込み信号量を多くしても、このような細かな構造を明らかにすることは難しく、検出器の感度向上が信号の質の改善にも寄与することが示されました。さらに、倍率を上げて原子分解能での元素位置同定を試みたところ、化合物結晶中での構成元素の位置を区別することに成功しました（後付の図 2 を参照）。X 線による元素分析で 0.1 nm 近くの高い位置分解能が得られたのは世界で初めてです。このように、試料から発生した X 線シグナルを取り込む効率が従来装置と比べて大きく向上したため、格段に精密な元素分析が可能になりました。

## ■今後の展開

九州大学超高压電子顕微鏡室は学内共同利用施設であり、様々な部局の専門が異なる多くの研究者によって利用されています。同室はさらに文部科学省のナノテクノロジー・ネットワーク事業を実施している研究拠点でもあり、学外の最先端研究にも利用供与されています。今回開発した X 線検出器が、超高压電子顕微鏡室の最新鋭の原子分解能収差補正走査・透過電子顕微鏡 JEM-ARM200F に装着されたことによって、多くの研究者が利用できる最先端の研究環境がさらに充実しました。汎用性の高い装置であるため、様々な分野の最先端研究の発展に寄与することが期待されます。この X 線検出器は、機種は限られますが既存の透過型電子顕微鏡に後から装着することができますので、今後広く普及し、様々な研究局面でのブレークスルーが引き起こされることが期待されます。

### 【お問い合わせ】

大学院工学研究院教授 超高压電子顕微鏡室長  
松村 晶（まつむら しょう）  
電話：092-802-3486  
FAX：092-802-3486  
Mail：syo@nucl.kyushu-u.ac.jp

日本電子（株）経営戦略室 広報・IR グループ  
電話：042-542-2106  
FAX：042-546-9732  
Mail：jr@jeol.co.jp

九州大学は2011年に100周年を迎えました





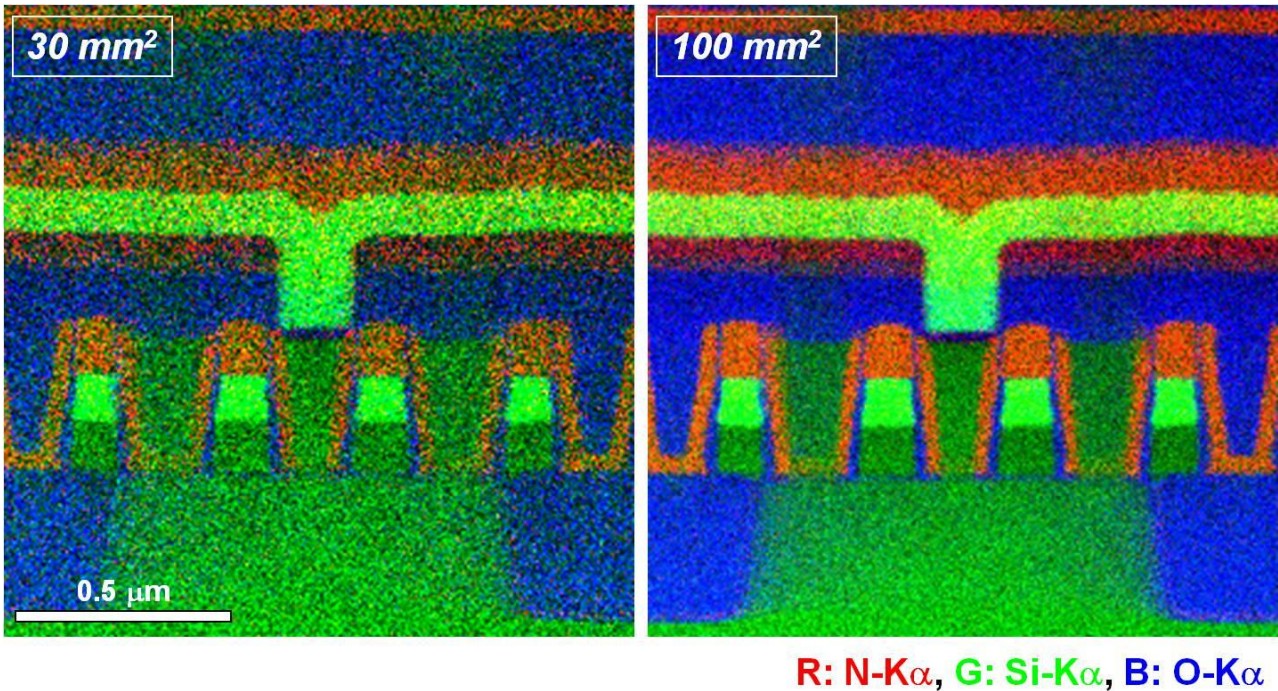


図1： 半導体 DRAM 素子のX線マッピング像. (左) 従来型のX線検出器（測定有効面積が  $30 \text{ mm}^2$ ），(右) 新開発のX線検出器（測定有効面積が  $100 \text{ mm}^2$ ）による. 左下隅の白線の長さが  $0.5 \mu\text{m}$  ( $=1/2000 \text{ mm}$ )に対応する. シリコン，窒素，酸素に特有なエネルギーのX線発生強度分布をそれぞれ緑色，赤色，青色で表示している. すなわち、緑色に表示された領域はシリコン，オレンジ色のそれはシリコンと窒素の両方が存在するシリコン窒化物，青色のそれはシリコン酸化物の部分に対応する. 右側の図では，左側と比べて，ざらざらとしたノイズが少なく微細な元素分布構造が明らかになっている.

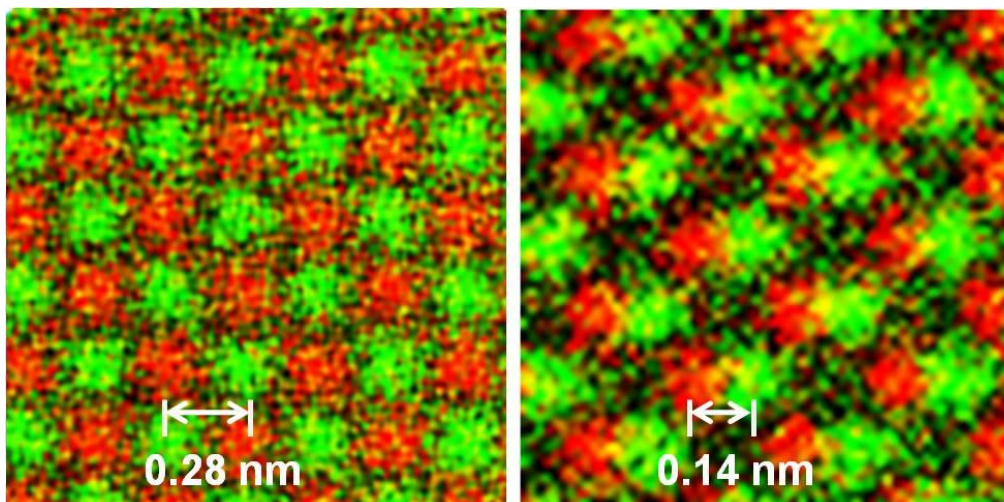


図2： 化合物結晶中の元素配置の解析. (左) チタン酸ストロンチウム結晶. チタン原子を緑色、ストロンチウム原子を赤色で示している. (右) ガリウム砒素結晶. ガリウム原子が緑色，砒素原子が赤色で表示されている. 結晶中で構成元素が交互に整列している様子が直接明らかにされている. 右図のように， $0.2 \text{ nm}$  以下の元素間隔を透過電子顕微鏡のX線解析で直接分離できたのは世界で初めてである.

## <用語解説>

### 注1：透過型電子顕微鏡

電子顕微鏡には大きく分けて走査型と透過型の2種類がある。この中で透過型電子顕微鏡は、観察したい試料に電子線をあてて、そこを透過した電子を電磁石でできたレンズに通して拡大像を得る。そのため、透過型電子顕微鏡では物質の内部の構造や形態が明らかにされる。

### 注2：原子分解能収差補正走査・透過電子顕微鏡

透過型電子顕微鏡の電磁レンズの不完全さ（収差）を補正する機能を有し、位置分解能を原子サイズレベルまで向上させた装置。さらに、走査電子顕微鏡のように電子線を小さく絞って試料上を走査する機能も付加しており、原子サイズ程度の微小な領域の状態分析も可能である。

### 注3：ナノメートル（nm）

10億分の1メートルのこと。すなわち、1メートルの1000分の1である1ミリメートルの、さらに100万分の1の長さ。

### 注4：X線

目で見える光（可視光）や電波と同じ電磁波の一種で、その波長（波の頂点と頂点の間隔）が可視光のそれより $1/1000 \sim 1/10000$ 程度短い。電磁波がもつエネルギーはその波長に反比例する。物質の透過能に優れるので、医療ではレントゲン診断に広く用いられている。

### 注5：立体角、ステラジアン（sr）

通常の場合とは平面上の同一の点から伸びた2本の半直線の開き具合のことを言うのに対して、3次元の立体空間では、同一の点（頂点）から伸びた2本の半直線が回転してつくる錐面によって区切られた部分を立体角と言う。その開き具合は、頂点を中心とする半径1の球から錐面が切り取った面積の大きさを表され、ステラジアン（sr）を単位に用いる。したがって全方位の立体角は、半径1の球の表面積に対応した値、 $4\pi (=12.56)$  ステラジアンである。

### 注6：DRAM

コンピュータなどで用いる半導体記憶素子(RAM)の1種で、記憶保持動作を必要とするダイナミックメモリーのこと。DRAMはコンピュータの主記憶装置などに使われている。