

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20246015

研究課題名（和文） 動的ホローコーン照明による球面収差と色収差の同時補正

研究課題名（英文） Simultaneous correction of spherical and chromatic aberrations by dynamic hollow-cone illumination

研究代表者

高井 義造 (TAKAI YOSHIKO)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：30236179

研究成果の概要（和文）：

本研究では、電子顕微鏡の2種類の照明系偏向コイルをコンピュータ制御することで高精度な動的ホローコーン照明システムを開発し、色消し結像条件を利用した球面収差と色収差の同時補正を実現して、軸上照明法における情報限界を超えた空間分解能で位相像・振幅像の分離再生を行うことに成功した。さらに、3次元フーリエフィルタリング法を傾斜照明下に適用し、球面収差、色収差、コマ収差、3回非点収差の同時補正を行うことで、1.4倍の分解能向上を達成した。

研究成果の概要（英文）：

A novel wave field restoration method under dynamic hollow-cone illumination is demonstrated using a series of 64 azimuthally rotated images in transmission electron microscopy (TEM). The restoration of the exit wave field was performed by utilizing spherical and chromatic aberration-free Fourier components. The images obtained by inverse Fourier transform of the integrated Fourier spectrum for the azimuthally rotated images clearly showed successful separation of real and imaginary components of the exit wave and resolution enhancement beyond the information limit under axial illumination. Another way to achieve higher spatial resolution was also proposed using the three-dimensional Fourier filtering method applied to tilted illumination. In the approach, the degradation of image contrast caused by chromatic aberration was reduced and the image distortion caused by spherical aberration, coma aberration and three-fold astigmatism was corrected, resulting in the achievement of 1.4 times higher resolution beyond the information limit under axial illumination.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2009年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
2010年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
年度			
年度			
総計	16,900,000	5,070,000	21,970,000

研究分野：

工学

科研費の分科・細目：

応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性（4902）

キーワード：

高分解能電子顕微鏡、動的ホローコーン照明、球面収差補正、色収差補正、色消し結像条件、波動場再構成、位相・振幅分離再生

## 1. 研究開始当初の背景

透過型電子顕微鏡は、球面収差の電子光学的補正技術の実用化により、今新しい時代を迎えている。汎用の200kVの電子顕微鏡で単原子レベルの分析が実用材料においても次々と可能になってきた。日本は、電子顕微鏡の開発という分野で長い間世界を先導し続けてきたが、残念ながらこの研究を先導しているのはドイツであり、今日本はそのポールポジションを失いつつある。日本の研究者の多くが、日本の高い生産技術に満足してしまったことが原因の一つにあげられ、我々は大いに反省する必要がある。それと同時に70年近くの間、ドイツの研究者達が球面収差補正電子顕微鏡の実現に向けて営々と努力してきたことに対し、敬意を表する必要があると思われる。

球面収差の補正技術には2つの方法がある。電子光学的補正が実用化される前は、複数枚の映像を用いて波動場を再構成する技術が球面収差補正の本命とみなされていた。両者は、観察時に収差を補正するか、観察後に収差を補正するか、という点において最も大きな違いがあるが、それぞれに相補的な技術を構成しており、今後は両方の技術をうまく使い分けていく必要がある。

我々は、後者の複数枚映像を用いた球面収差補正技術開発に長く取り組み、電子光学的補正の完成時期を遡る6年前の1992年に、球面収差の影響を補正し原子分解能を保持したままで位相像を観察できる画期的な方法（焦点位置変調電子顕微鏡法）を世界に先駆けて開発し、世界から注目されるに至った。

世界が次に目指すターゲットは色収差補正である。電子光学的手法による色収差補正のアイデアは1950年代に提案され、多くの研究者の努力により、色収差の補正も間近と思われる。一方、複数枚映像を用いた方法による色収差補正は、動的ホローコーン照明の採用により解決できることが光学顕微鏡を用いた実験で原理確認された。一刻も早く我々の手で球面収差と色収差の同時補正法を確立する必要がある。

## 2. 研究の目的

色収差の補正は、球面収差の補正以上のインパクトを持っている。球面収差の補正は、光学系の歪みを取り去ることで伝達される情報を修正して分解能の向上を達成するが、色収差の補正は伝達される情報自身を増やすことで高分解能化するためである。本研究では、波動場再構成法による球面収差と色収差の同時補正に取り組む。

電子光学系を用いた色収差の補正は、基本

概念がすでにドイツの研究グループによって提案され、実用化が間近い。アメリカはこの技術を国家プロジェクト（Team Project）の中に組み込み、日本に対する技術供与を一部認めない方向で進めている。この閉鎖的な対応は、色収差補正が如何に大きなインパクトを持っているかを示すものであり、我々は世界の情勢を十分に見極めながら、技術開発を着実に進めていく必要がある。

一方、波動場再構成法における色収差の補正は、我々の試行実験を除いて、まだほとんど手がつけられていないのが現状である。これまでに開発してきた焦点位置変調法や3次元フーリエフィルタリング法は、球面収差だけでなくザイデルの5収差すべてを補正できる点で電子光学的な補正を凌駕しているが、残念ながらこれらの方式のままでは色収差の影響を補正することはできなかった。しかしながら、照明角変調という新しい変調電子顕微鏡法を導入により、色収差の影響を軽減することで、軸上照明下の情報限界を超えた高い分解能が達成できる可能性がある。我々は、2007年に図1のような光学顕微鏡を用いた動的ホローコーンシステムを構築し、その可能性を試行実験により実証した。

本研究課題では、電子顕微鏡でこのアイデアを実現し、色消し結像条件を組み込んだ新しい波動場再構成技術を開発することを目的とした。

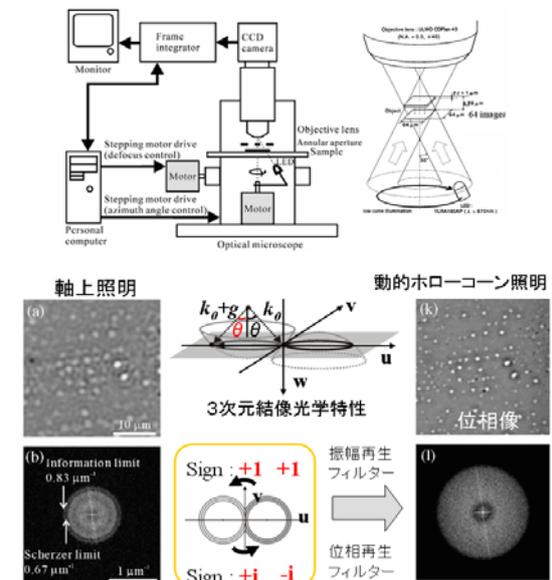


図1 光学顕微鏡による原理確認実験

## 3. 研究の方法

電子顕微鏡で理想的に動的ホローコーン照明を実現するには、様々な問題点を解決する必要がある。まず、電子顕微鏡では、極め

て正確な傾斜照明角の制御が重要である。それとともに、傾斜された電子ビームによって誘起される様々な高次収差の影響を排除しなければならない。本研究課題では、振興調整費で納入された超コヒーレント・バイオ位相差電子顕微鏡を利用して研究を進めた。この顕微鏡は将来の拡張を見越して、あらゆる偏向コイル系、収差補正コイル系、高速度フォーカス変調、試料ステージ、照射系シャッター、CCDビデオカメラなどが自由にコンピュータ制御できる形で設計されている。そこで、2種類の偏向コイル系を高い精度で制御することにより、統合型動的ホローコーン照明制御システムを完成させ実験を開始した。

世界最高分解能となる  $0.5 \text{ \AA}$  を達成するには、電子顕微鏡自体の結像系や照明系をホローコーン照明用に根本的に改善する必要がある。本研究課題では、将来的に本格的なプロジェクト提案「ホローコーン照明電子顕微鏡」を行うにあたっての基礎データを積み上げることを最大の目標とし、現状の電子光学系のどの部分を改良していく必要があるのか、どの部分に問題点があるのかを着実に詰めていく事とした。

#### 4. 研究成果

##### (1) 動的ホローコーン照明システムの試作

図2は本研究課題で開発した統合型制御動的ホローコーン照明システムを搭載した電子顕微鏡の外観図である。図3より傾斜角は、 $15.0 \pm 0.2 \text{ mrad}$  の高い精度で制御できていることが分かる。ホローコーン画像は、

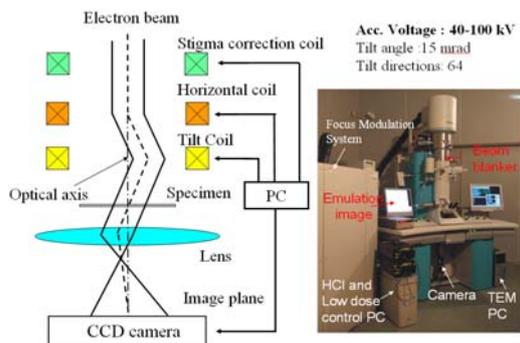


図2 動的ホローコーン照明電子顕微鏡

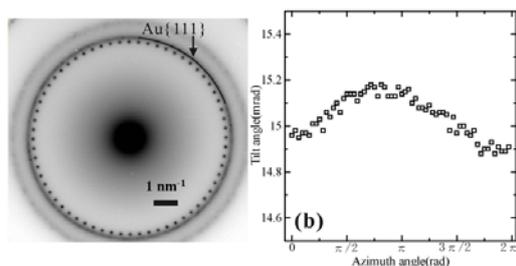


図3 ホローコーン照明の制御

傾斜角  $15 \text{ mrad}$ 、 $5.6$  度毎のアジマス回転角で計  $64$  方位の傾斜画像により構成される。像の取得に約  $20$  秒の時間を要した。画像撮影時に加速電圧揺らぎを与えることで、無収差成分を抽出する。図4は収束イオンビーム加工装置を用いて自作した輪帯対物鏡りを用いて撮影したアモルファス像のパワースペクトルである。無収差成分が8の字状に分布し、 $0.1 \text{ nm}$  の高分解能情報を有していることを実証することができた。

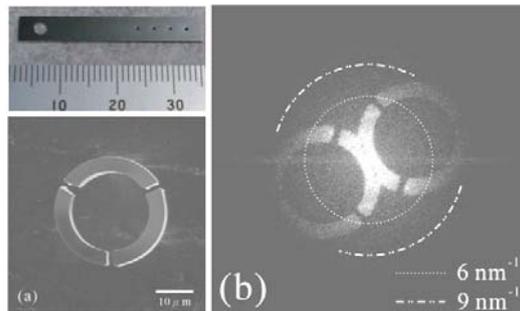


図4 輪帯対物鏡りとパワースペクトル

##### (2) 動的ホローコーン照明システムによる位相・振幅分離再生

図5は動的ホローコーン照明により球面収差と色収差を同時補正した金微粒子の位相・振幅再生像である。位相像では結晶格子が鮮明に観測され、振幅像では結晶粒の形が鮮明に解像されている。軸上照明の場合の球面収差補正前の分解能は  $3.2 \text{ \AA}$ 、球面収差補正後の分解能は、 $1.7 \text{ \AA}$  に達している。傾斜照明を行うと、色収差の軽減効果により、 $1.0 \text{ \AA}$  の情報が含まれていることを実験的に確認しているが(図4)、残念ながら動的ホローコーン照明を実行すると、達成分解能は  $1.5-1.7 \text{ \AA}$  にとどまっている。詳細な実験を繰り返すことで、その主な原因は、1) 電子ビームの照明角度変調の時間的揺らぎ、2) ビーム傾斜によって誘起される高次収差の影響、3) 像の撮影時に加速電圧変調を与えることによる  $S/N$  比の低下、4) 撮影時間中の試料ドリフトであることが明らかになった。また、

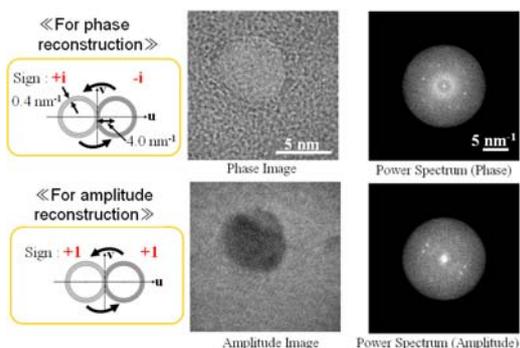


図5 位相・振幅分離再生

動的ホローコーン照明下の色消し結像成分はコマ収差の影響を受け難いことを理論と実験の両面から証明し、本手法により、球面収差、色収差に加えて実質的にコマ収差の影響も補正されていることを証明した。また、試料ドリフトの補正を組み入れた波動場再構成アルゴリズムを完成させ、ホローコーン照明による再構成像の分解能低下を抑えることに成功した。

(3) 球面収差・色収差の同時補正による分解能向上

我々が開発した波動場再構成法である3次元フーリエフィルタリング法はこれまで軸上照明条件で利用されてきた。本研究課題では、傾斜照明条件へ適用する機能拡張を実施し、球面収差だけでなく色収差補正が実現できる波動場再構成法に仕上げた。図6は軸上照明時と傾斜照明時に撮影された画像のYoung法による分解能チェックであるが、色収差補正効果により、分解能が40%以上向上していることが実証できた。

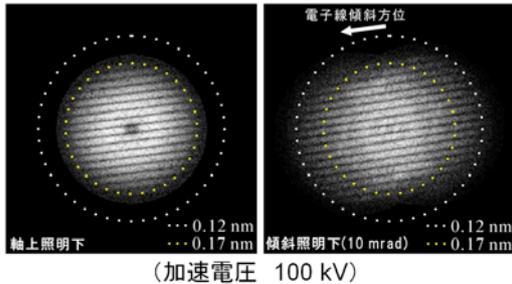


図6 Young法による分解能向上の実証

(4) 球面収差、色収差、コマ収差、3回非点収差の同時補正の実証とその効果

傾斜照明下におけるコマ収差量と高次非点収差量の同時計測アルゴリズムを独自に開発し、球面収差と色収差に加えて、コマ収差と3回対称非点収差の影響を同時に補正した波動場再構成に成功した。図7は傾斜方位を変えた7つのシリーズに対し、(a)球面収差と色収差を補正したディフラクトグラムタブローと、(b)コマ収差と3回対称非点

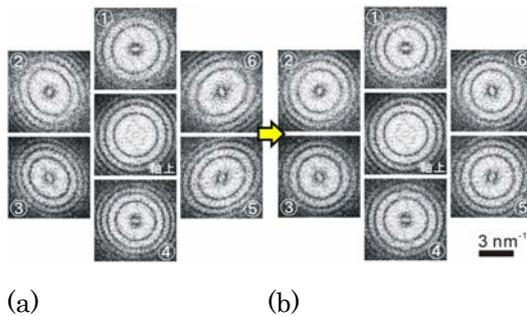


図7 (a)球面収差、色収差の補正のみ実施  
(b)コマ収差と3回非点収差を追加補正

収差を含めて補正したディフラクションタブローを示している。(a)ではコマ収差と3回対称非点収差の影響が残存しているためパワースペクトルが歪んでいるが、(b)ではどの方位においても真円に近いパワースペクトルが得られており、コマ収差と3回対称非点収差が補正されていることが分かる。

図8は、収差補正の範囲を球面収差、色収差、コマ収差、3回対称非点収差に拡張して再生した金結晶中のイントリンシック型積層欠陥の像である。球面収差と色収差の補正だけでは、界面原子構造が正確に再現されていないが、すべてを補正するとより正確に界面原子構造の解析ができていていることが分かる。

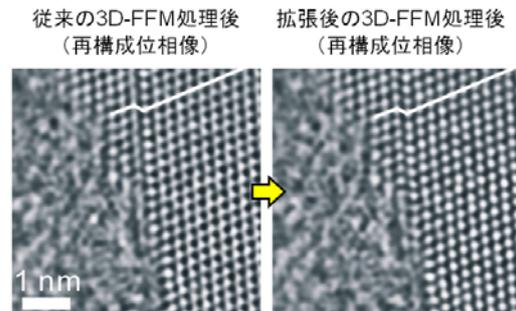


図8 拡張した収差補正法による欠陥観察

図9は、球面収差と色収差に加えてコマ収差と3回非点収差の同時補正を実現して、シリコン結晶のダンベル原子対の配列を解像することに成功した例である。色収差の補正により、分解能が1.4倍に向上し、球面収差やコマ収差や3回非点収差の補正により、正しい原子配列が再現できていることが分かる。また、同システムを用いた応用研究として、コバルト触媒粒子からグラフェンシートが形成される様子を原子分解能で動的にその場観察することに成功した。また、酸化モリブデンのカーボンナノチューブへの内包現象を新たに発見し(特許申請済み)、内包結晶の結晶構造を収差補正された原子分解能像から決定することに挑戦中である。

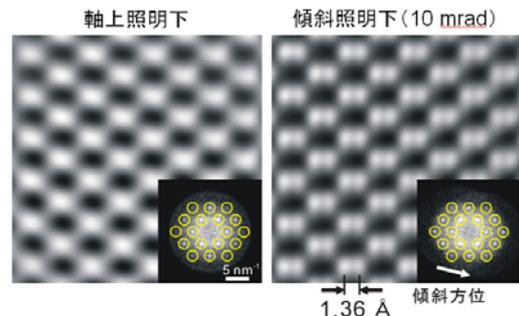


図9 拡張した収差補正による分解能向上

本課題研究により、球面収差と色収差の同時補正技術が確立し、より高分解能化が達成できるようになっただけでなく、当初の目標を超えてコマ収差や3回非点収差の補正を含む波動場再構成技術に仕上げる事ができた。ホローコーン照明による各種収差補正電子顕微鏡の開発に目処が立ったといえる。

#### 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15件)

- 1 T. Yahiro and Y. Takai, In-situ Crystal Structure Analysis of Cobalt Nanocompounds Synthesizing Graphite at High Temperatures, Jpn. J. Appl. Phys. 50(1) (2011)、査読有、15103-1-5
- 2 R. Sagawa, W. Togashi, T. Akita and, Y. Takai, Study on Molybdenum Oxide Encapsulated inside Carbon Nanotubes Using Transmission Electron Microscope, Proceedings of IMC17 (International Microscopy Congress)、査読有、1巻(2010)、M7.21
- 3 T. Yahiro and Y. Takai, TEM observation of surface atomic structure of cobalt nanocatalysts producing graphite, Proceedings of IMC17 (International Microscopy Congress)、査読有、1巻(2010)、M2.29
- 4 F. Nakatani, K. Kitade and Y. Takai, Resolution Improvement Achieved by Three-Dimensional Fourier Filtering Method Applied to Tilted Illumination in TEM, Proceedings of IMC17 (International Microscopy Congress)、査読有、1巻(2010)、I2.27
- 5 T. Yahiro and Y. Takai, In-situ TEM Observation of Graphite Formation using Cobalt Oxide Nanocrystals, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09 (ALC'09)、査読無、1巻(2009)、331-332
- 6 F. Nakatani, K. Kitade and Y. Takai, Three-Dimensional Fourier Filtering Method to Tilted Illumination, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09 (ALC'09)、査読無、1巻(2009)、241-242
- 7 H. Kizawa, W. Togashi, M. Hayashida, Y. Kimura and Y. Takai, Development of Computer Assisted Imaging System for TEM with Direct Electron Detection Type CCD Camera, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09 (ALC'09)、査読無、1巻(2009)、239-240
- 8 T. Yahiro and Y. Takai, In-situ TEM Observation of Graphite Formation Using Cobalt Oxide Nanocrystals, The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9)、査読無、1巻(2008)、206-207
- 9 Y. Takai, M. Taya, Y. Kimura, and T. Ikuta, Aberration-Free STEM Imaging System Incorporating Parallel Detection and Processing Techniques Using a Multidetector Array, The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9)、査読無、1巻(2008)、37-38
- 10 K. Kitade, H. Yoshimori, T. Ikuta, Y. Kimura, and Y. Takai, Aberration-Free Imaging by Dynamic Hollow-cone Illumination in Transmission Electron Microscopy, The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9)、査読無、1巻(2008)、35-36
- 11 Y. Takai, T. Nomaguchi, and Y. Kimura, Wave Field Reconstruction under Critical Low Electron Dose Conditions: Comparison of SWFM and 3D-FFM, The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9)、査読無、1巻(2008)、146-147
- 12 Y. Takai, T. Yahiro, and T. Kida, Dynamic TEM Observation of Graphite Formation using Transition Metal Oxide Nanocatalysts, The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9)、査読無、1巻(2008)、191-192
- 13 T. Ueda, A. Makino, and Y. Takai, Visualization of Nanoscaled Organic Multilayer by Low-Voltage STEM, The 9th Asia-Pacific Microscopy Conference (APMC9)、査読無、1巻(2008)、736-737
- 14 高井義造、木村吉秀、焦点位置変調電子顕微鏡による収差補正技術の開発とその応用、J. Vac. Soc. Jpn.、51(11) (2008)、査読有、707-713
- 15 M. Hayashida, Y. Kimura, Y. Takai, Measurement of Precision for Developing Automatic Transmission Electron Microscope, Surf. Interface Anal.、40(13) (2008)、査読有、1777-1780

[学会発表] (計20件)

- 1 高井義造、電子顕微鏡像の位相コントラストとその回復、日本顕微鏡学会、超分解能電子顕微鏡分科会、2011.2.25、東京都中央区

- 2 高井義造、高分解能電子顕微鏡の現状と今後、第 54 回日本顕微鏡学会シンポジウム、2010. 11. 11-12、石川県金沢市
  - 3 中谷文弥、北出晃平、高井義造、傾斜照明下における 3 次元フーリエフィルタリング法の収差補正機能拡張、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010. 9. 14-17、長崎市
  - 4 佐川隆亮、富樫 渉、秋田知樹、高井義造、透過型電子顕微鏡による酸化モリブデン内包カーボンナノチューブに関する研究、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010. 9. 14-17、長崎市
  - 5 八尋孝典、高井義造、グラファイト生成過程の高温その場 TEM 観察、第 71 回応用物理学会学術講演会、2010. 9. 14-17、長崎市
  - 6 八尋孝典、高井義造、波面再構成法を用いたコバルト触媒微粒子のグラファイト生成海面観察、日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会、2010. 5. 23-26、名古屋市
  - 7 中谷文弥、北出晃平、高井義造、傾斜照明下における 3 次元フーリエフィルタリング法の収差補正機能拡張、日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会、2010. 5. 23-26、名古屋市
  - 8 中谷文弥、北出晃平、高井義造、3 次元フーリエフィルタリング法の傾斜照明下への適用、第 70 回応用物理学会学術講演会、2009. 9. 8-11、富山大学
  - 9 北出晃平、生田 孝、木村吉秀、高井義造、透過型電子顕微鏡における動的ホローコーン照明の高精度化、第 70 回応用物理学会学術講演会、2009. 9. 8-11、富山大学
  - 10 八尋孝典、高井義造、酸化コバルト微粒子を用いたグラファイト生成過程のその場 TEM 観察 II、第 70 回応用物理学会学術講演会、2009. 9. 8-11、富山大学
  - 11 八尋孝典、高井義造、酸化コバルト微粒子を用いたグラファイト生成過程のその場 TEM 観察 2、日本顕微鏡学会 第 65 回学術講演会、2009. 5. 26-29、仙台市
  - 12 中谷文弥、北出晃平、高井義造、3 次元フーリエフィルタリング法の傾斜照明下への適用、日本顕微鏡学会 第 65 回学術講演会、2009. 5. 26-29、仙台市
  - 13 高井義造、動的ホローコーン照明による無収差結像、日本顕微鏡学会第 52 回シンポジウム、2008. 10. 17-18、千葉
  - 14 川崎忠寛、高井義造、収差補正 TEM 位相像による金/酸化チタン界面構造の解析、日本顕微鏡学会 日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会、2008. 5. 21-23、京都市
  - 15 松谷貴臣、田屋昌樹、生田孝、田中武雄、木村吉秀、高井義造、川崎忠寛、走査型透過電子顕微鏡における輪帯照明システムの開発、日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会、2008. 5. 21-23、京都市
  - 16 北出晃平、吉森宏雅、生田孝、田中武雄、高井義造、輪帯対物絞りをを用いた傾斜照明 TEM 像の無収差成分の抽出、日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会、2008. 5. 21-23、京都市
  - 17 八尋孝典、高井義造、酸化コバルト微粒子を用いたグラファイト生成過程のその場 TEM 観察、日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会、2008. 5. 21-23、京都市
  - 18 野間口恒典、高井義造、3 次元フーリエフィルタリング法と Schiske's Wiener filtering 法の比較、日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会、2008. 5. 21-23、京都市
  - 19 林田美咲、木村吉秀、電子顕微鏡自動化におけるコンデンサーレンズのヒステリシス対策、日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会、2008. 5. 21-23、京都市
  - 20 高井義造、吉森宏雅、北出晃平、木村吉秀、動的ホローコーン照明を用いた無収差結像、日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会、2008. 5. 21-23、京都市
- 〔産業財産権〕  
○出願状況 (計 1 件)
- 名称： 遷移金属酸化物内包カーボンナノチューブ及びその製造方法  
発明者： 高井義造  
権利者： 高井義造  
種類： 特許  
番号： 特願 2010-124074  
出願年月日： 2010. 4. 13  
国内外の別： 国内
- 〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www-atom.mls.eng.osaka-u.ac.jp/jp/index.html>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
高井 義造 (TAKAI YOSHIKO)  
大阪大学・工学研究科・教授  
研究者番号：30236179
- (2) 研究分担者  
木村 吉秀 (KIMURA YOSHIHIDE)  
大阪大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：70221215
- 永富 隆清 (NAGATOMI TAKAHARU)  
大阪大学・工学研究科・助教  
研究者番号：90314369