

平成22年6月25日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008年度～2009年度

課題番号：20760027

研究課題名（和文）試料走査タイプ共焦点走査型透過電子顕微鏡の開発と評価

研究課題名（英文）Development of stage-scanning-type scanning confocal electron microscopy

研究代表者

橋本 綾子（HASHIMOTO AYAKO）

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・研究員

研究者番号：30327689

研究成果の概要（和文）：共焦点原理を電子顕微鏡に応用した共焦点走査型透過電子顕微鏡（共焦点STEM）による三次元イメージングに世界で初めて成功した。本研究では、光学系は固定したまま、試料のみを動かす試料走査システムを開発し、共焦点STEM観察を行った。また、ダイレクトビームでなく、散乱電子のみで像を形成させる環状暗視野-共焦点STEM法を採用することにより、深さ分解能を著しく向上させることができた。さらに、この方法を用いて、カーボン構造体の三次元構造や担持ナノ粒子の三次元分布などを観察・解析した。

研究成果の概要（英文）：Scanning confocal electron microscopy (SCEM) is a promising 3D imaging techniques by electron microscopy, which enables to improve the depth resolution by rejecting most of electrons from an out-of-focal plane in an object using a pinhole aperture. We developed a stage-scanning system for SCEM, by which only the specimen moves three-dimensionally while maintaining constant lens configuration. Then, we proposed annular dark-field SCEM that use scattered electrons by using an annular aperture to block direct beams. Finally, we succeeded in the improvement of the depth resolution and 3D imaging of carbon nanostructures and catalytic nanoparticles on support materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

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

キーワード：透過型電子顕微鏡、共焦点顕微鏡、三次元可視化法、ピエゾ駆動試料ホルダー、深さ分解能

1. 研究開始当初の背景

近年の工業技術の発展に伴い、工業製品や

部品の高分解能な三次元計測、三次元イメージングが求められている。電子顕微鏡を用い

た三次元イメージング法として、電子線トモグラフィなどがよく知られているが、それらに加えて、最近、共焦点走査型透過電子顕微鏡法（共焦点STEM）が注目されている。光学顕微鏡の分野では、共焦点の原理は古くから知られ、例えば、走査型共焦点レーザー顕微鏡は実用化され、1990年代から生物分野や工業分野を中心に普及した。共焦点顕微鏡では、検出器直前に配置されたピンホールが焦点位置以外のビームを除去することにより、ある深さ位置の情報だけをえられる。つまり、ダイレクトに深さ分解能が向上する。しかしながら、この共焦点原理を利用した電子顕微鏡については、まだ観察装置・技術の確立がなされていない。

Einspahrらは理論的に、共焦点STEMの有効性を考察し、理想的な装置を使えば、将来的には1nmの深さ分解能をもつ三次元画像の構築も可能であると報告している[1]。一方、実験的には、2000年初め、Zaluzecらのグループが、共焦点STEMを用いた観察を報告した[2]。彼らの共焦点STEMは、細く絞った電子線で試料を走査すると同時に、試料を透過した電子線をピンホールに入れるために、結像系でも走査システムが必要となる。この2つのビーム走査システムの同期精度の問題から、高分解能観察が難しい。また、共焦点レンズ条件を保ったまま、焦点位置を深さ方向に変えることができず、断層像の取得が不可能である。また、Nellistらは、共焦点原理と球面収差補正を合わせることで三次元イメージングを行おうとしているが、走査システムがないため、実際の像観察までは至っていない[3]。このように、共焦点STEM法は高い分解能で三次元イメージングができる可能性があるにもかかわらず、その研究・開発は、実験的にも理論的にも始まったばかりであり、観察技術・観察法の確立が期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、ビームではなく、試料を走査させる試料走査タイプ共焦点STEMシステムを開発し、共焦点STEMによる三次元イメージングを最終目的とする。

初めに、 piezo 駆動機構をもつ透過型電子顕微鏡（TEM）試料ホルダーを利用し、試料走査システムを開発する。開発したシステムとピンホール絞りをTEMに装着し、試料走査システムの評価を行う。

システムの安定性などを確認した後、実際に共焦点STEM像を取得する。ピンホール絞りの大きさなどの観察条件を変えながら観察する。このとき、共焦点STEM像の理論的解釈や像シミュレーション結果などと比較検討しながら、最適条件を検証する。

最後に、試料走査システムで試料位置を

変えながら共焦点STEM画像を連続撮影し、コンピュータを使った画像処理により試料の三次元構造を構築する。共焦点STEMの有用性を示すとともに、材料研究への応用を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、試料走査タイプの共焦点STEMを開発し、その性能評価を行い、その後、実際に三次元観察を行った。

(1) 試料走査タイプ共焦点STEMの開発

共焦点の原理に従えば、検出器の前に焦点と共役な位置にピンホールを設置することで、焦点位置以外からの電子線を排除できる。本研究では、一般的な走査型透過電子顕微鏡法（STEM）同様に、照射系レンズで細く絞った電子線を試料に照射させるが、電子線ではなく、TEM試料ステージを動かすことで、電子線による試料走査を行った。試料走査システムは、piezo 駆動機構をもつ試料ホルダーを利用した。コンピュータプログラミングによりXYZ軸3方向の試料走査を制御し、さらに、検出器に入ってくる画像信号を同期させながら取得した。一方、TEM/STEM本体には、ピンホール絞りを検出器の直前に装着し、試料より下の結像系レンズを調整することで、検出器上にプローブを結像させた。

次に、開発した試料走査システムの性能評価を行った。構造の明らかな材料（ナノ粒子や膜など）を観察し、試料走査の安定性、プログラムの操作性、得られた像の分解能を評価した。

(2) 共焦点STEMによる三次元イメージング

開発したシステムを用いて共焦点STEMによる観察を行い、深さ分解能を測定した。深さ分解能が低い場合、試料は光軸方向に伸びて観察される。試料走査システムを用いると、水平断面だけでなく、垂直断面像が容易に取得できる。この利点を生かし、深さ分解能の評価を行った。ピンホールおよび対物絞りの大きさ、観察条件、観察モードなどを変えながら観察し、それぞれの条件の像への影響を調べた。このことにより、深さ分解能へ影響を与える因子を明らかにし、さらに、深さ分解能向上のための最適条件・観察法を見つけ出した。

共焦点STEM法は、今までにない電子顕微鏡法であるため、像形成メカニズムの解明や、TEMともSTEMとも違う新しい像解釈が必要となる。共焦点STEM像のシミュレーションを通し、これらを明らかにした。また、実験結果と比較することで、像形成メカニズムの妥当性を議論し、また、その議論を共焦点STEM観察にフィードバックすることで、さらなる深さ分解能の向上を目指した。

(3) 材料研究への応用

三次元イメージングをするのに十分な深さ分解能が得られるようになった後、共焦点STEMを実用材料の観察に応用した。例えば、特異な構造をもつカーボンナノコイル、ナノ粒子が担持されたカーボン構造体などを観察した。カーボンナノコイルの観察では、そのコイル構造の三次元構築をするために、試料のZ位置を変えながら、XY断層像を連続取得し、三次元構造構築ソフトウェア (Mercury Computer Systems, Inc., Avizo5.1) を利用して構造を再現した。一方、担持ナノ粒子の例では、粒子の三次元位置を調べるため、XYスライス像の連続撮影とともに、XZ垂直スライス像も取得した。この2種類の断層像から、ナノ粒子がカーボン構造体上にどのように三次元的に分布しているかを明らかにした。

4. 研究成果

(1) 試料走査タイプ共焦点STEMの開発

図1に示すように光学系を保持したまま、試料のみを3方向に走査する試料走査システムを開発した[4, 5]。 piezo素子によるXYZ方向駆動機能をもつ試料ホルダー (JEOL Ltd., STM-TEM specimen holder) を利用した。 piezoに印加する電圧は、独自に製作したソフトウェアと増幅電源 (Mess-tek Co., Ltd., M-2629B) により制御した。また、データ集録デバイス (National Instruments Co., DAQ PCI-6259) を使って、試料走査位置とSTEM検出器で検出した信号を同期させることで、PCディスプレイ上に走査画像を作り出した。この他、制御プログラムには、piezoの移動軸やビームドリフトを補正する機能、位置メモリ機能、フーリエ変換像表示機能などを付加した。この試料走査システムをTEM/STEM装置 (JEOL; JEM-2100F) に搭載した。また、検出器の直上にピンホール絞りを取り付けた。試料走査システムは、試料ホルダーを中心に構成しているため、汎用のTEM/STEM装置を用いることができる。また、XY水平断層像だけでなく、走査軸を変えるだけで、XZやYZ垂直スライス像を容易に取得することができる。電子線トモグラフィーは、試料を傾斜させながら画像を連続撮影し、画像処理により三次元構造を再構築するが、試料走査タイプの共焦点STEMでは観察中、直接的に三次元情報が得られる。

試料走査システムの評価のために、カーボン膜上に分散させた金粒子の観察を行った[4, 5]。図2に試料走査タイプSTEMおよび共焦点STEM像を示す。観察に用いたピンホール絞りは直径100 μm 、結像レンズ系の拡大率は40,000~50,000倍であった。つまり、試料上でのピンホールの大きさは約1 nmと見積もられる。図2(a)の試料走査方式のSTEM像におい

ても、金の0.235 nmの格子像が観察できた。このことから、本システムは高分解能像観察に十分な性能を有していることが確認できた。一方、共焦点STEMによる観察では、ピンホール絞りのために、STEMに比べて信号量が少なく、SN比が低かった。そこで、複数回の検出信号を平均化することで、SN比を向上させた。その結果、図2(b)に示すように、金の格子像を確認でき、STEMと同等な横分解能を得ることができた。しかしながら、深さ分解能や像の鮮明さなどの点において、STEM像と共焦点STEM像には違いが見られなかった。

(2) 共焦点STEMによる三次元イメージング

① 明視野-共焦点STEM法

図3に、カーボン膜上の分散した金粒子の通常の明視野-STEMと共焦点STEM法によるXYおよびXZスライス像を示す。図2と同様に、XY水平スライス像には、約5 nmの粒子が複数

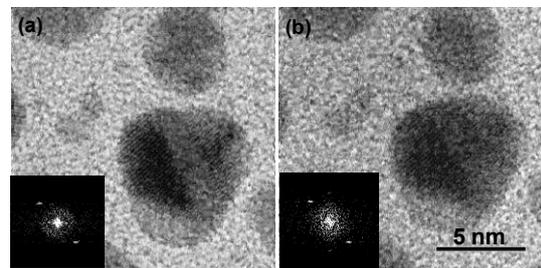


図1 金粒子の試料走査タイプ(a)STEM像と(b)共焦点STEM像。

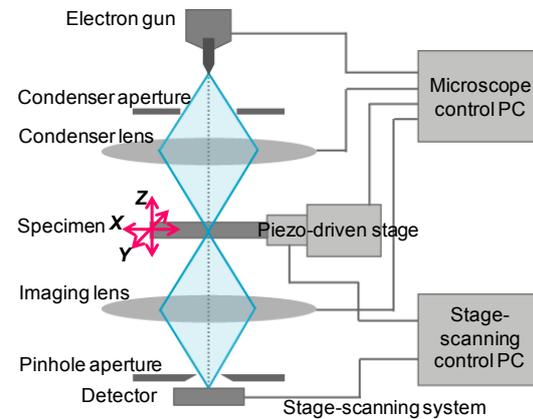


図2 明視野-共焦点STEMの光学系と試料走査システム。

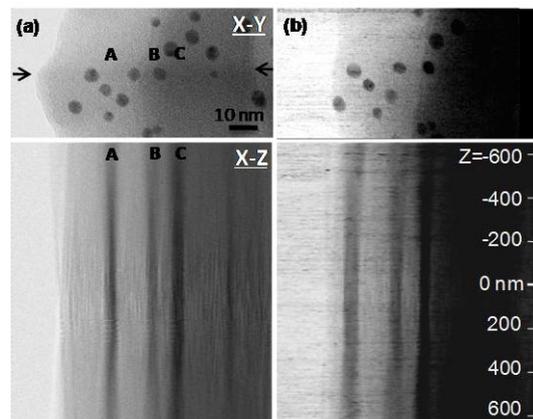


図3 非晶質カーボン上の金粒子の(a)明視野-STEM像と(b)明視野-共焦点STEM像。

確認できる。一方、XZ断層像では、深さ分解能のために、金粒子が光軸方向に像伸びていることが分かった。像の伸びは、共焦点STEM法を用いた場合でも、1 μm 以上あり、通常のSTEMとほとんど変わらない結果となった。ピンホールおよび対物絞りの大きさや結像系レンズ条件などを変えて観察した。試料サイズに依存性することなどが明らかになったが、像の伸びの著しい縮小は見られず、図1に示したようなダイレクトビームを用いた明視野-共焦点STEM法では、三次元イメージングを行うのは難しいことが分かった。

マルチスライス法による共焦点STEM像のシミュレーションでも、同様な像の伸びが得られた。試料の大きさや観察条件を変えながら計算したところ、像の伸びは試料の大きさやプローブの収束角などの幾何学的な影響を強く受けることが判明した。また、Xinらによる三次元コントラスト伝達関数による議論でも、明視野-共焦点STEM法には、伝達関数内に「missing cone」と呼ばれる情報が欠落する領域が存在し、深さ分解能が試料の大きさに比例、プローブ収束角に反比例すると報告している[6]。つまり、共焦点STEMの深さ分解能は、試料サイズに依存する。これらの結果は、マルチスライス法で得られた結果とも一致し、実験的にだけでなく、理論的にも、明視野-共焦点STEM法は、三次元イメージングには適さないということが示された。

②環状暗視野-共焦点STEM法

明視野-共焦点STEMによる三次元イメージングは難しいことが分かった。そこで、一つの解決方法として、ダイレクトビームではなく、散乱した電子のみで結像させる暗視野法を考案した[7,8]。具体的には、図4のように、円環状絞りをを用いて、散乱した電子のみにより結像させる環状暗視野-共焦点STEMである。環状暗視野絞りは、Mo箔を集束イオンビーム法で加工することにより、作製した。図5に、通常の暗視野-STEMと環状暗視野-共焦点STEM法による各種スライス像を示す。試料は、図3で用いた金粒子の分散したカーボン膜である。暗視野像なので、金粒子が明るいコントラストで現れている。通常のSTEM法によるXZ像では、粒子は1 μm 以上伸びている。一方、共焦点STEM像では、像の伸びが著しく小さくなり、カーボン膜や金粒子のZ位置情報を得ることができた。つまり、散乱電子を用いることで、幾何学的な因子を排除することができ、深さ分解能を向上させることに成功した。

シミュレーションから、共焦点STEM光学系のプローブ形状を求めた。プローブの光軸への広がりには約60 nmであった。これに、ピンホールサイズの有限性に起因する像のボケ、光学系の調整精度、試料走査システムのZ移

動量の測定精度などを考慮すると、像の伸びは100 nmくらいと見積もられる。図5の像の伸びは約130 nmであり、同程度であった。よって、環状暗視野-共焦点STEMの分解能は、プローブの光軸の広がり依存することが明らかになった。共焦点STEM像のシミュレーションからも、同様な結果が得られた。

プローブの広がりを抑える手段として、球面収差補正を行う方法がある。収差補正機構を備えるTEM/STEM装置を用いて、環状暗視野-共焦点STEM光学系を作ると、微小なプローブを形成することができ、さらなる深さ分解能の向上が期待できる。現在、この実験は進行中であり、収差補正は、共焦点STEMによる三次元可視化に非常に有効であることが明らかになりつつある。

(3)材料研究への応用

環状暗視野-共焦点STEM法によって、深さ分解能が向上することが分かり、三次元イメージングの可能性が示された。そこで、この方法により、いくつかの材料の観察を行った。その例を以下に示す。

①カーボンナノコイルの三次元構造構築

カーボンナノコイルは、その名が示すようにカーボン繊維がコイル状に丸まった材料である[8]。このコイル構造を三次元的に構築するため、環状暗視野-共焦点STEM法により観察した。図6(a)と(b)は、試料のZ位置を

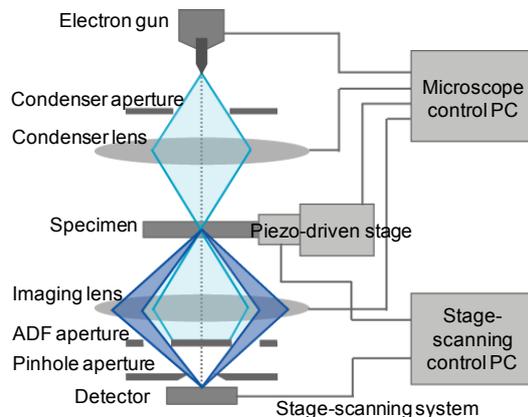


図4 環状暗視野-共焦点STEMの光学系。

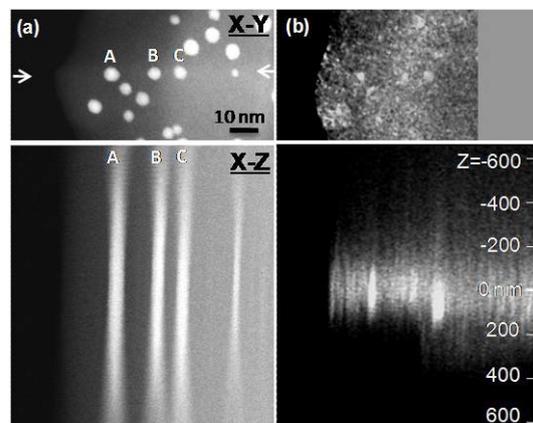


図5 非晶質カーボン上の金粒子の(a)暗視野-STEM像と(b)環状暗視野-共焦点STEM像。

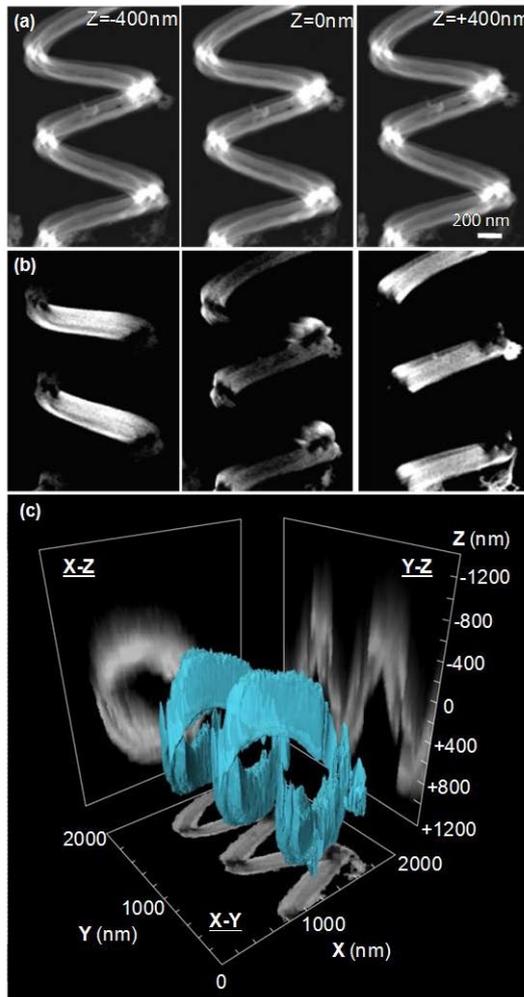


図6 カーボンナノコイルの(a)暗視野-STEM像と(b)環状暗視野-共焦点STEM像。(c)三次元構築構造。

400 nmずつ変えて撮影した通常のSTEMと共焦点STEMのXY像である。STEMの場合は、Z位置を変えても、投影像であるため、像はほとんど変化しない。それに対し、共焦点STEM像では、焦点の合った部分からの電子線だけで結像され、Z位置によって現れる部分が異なる。100 nmおきに撮影したXY像27枚から三次元構築構築ソフトウェアを用いて三元画像を構築した(図6(c))。構築にはサーフェスレンダリング法を用いた。図中央には、カーボンナノコイルのコイル形状がはっきりと再現されている。また、XZ面への投影像には、リング形状が映っている。このように、環状暗視野-共焦点STEMにより、カーボン構造体の三次元構造を観察・解析することに成功した。

②ナノ粒子担持カーボン構造体

カーボンナノチューブの先端が円錐状に閉じたカーボンナノホーンの集合体(大きさ: 100~200 nm)にコロイド法により白金ナノ粒子を担持させた。カーボンナノホーンを用いることにより、白金粒子は数nmの微細粒子として担持させることができる。図7(a)に通常の暗視野-STEM像を示す。本研究で用いたサンプルは、1400°Cで真空加熱し、粒子サイズを約2~20 nmくらいに変化させた。図

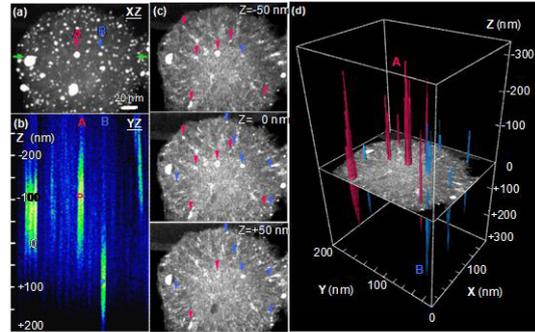


図7 白金ナノ粒子を担持したカーボン構造体の(a)暗視野-STEM像、(b)共焦点-STEMのXZスライス像、(c)Z位置を変えて撮影したXYスライス像。(d)ナノ粒子位置の三次元位置。

7(b)と(c)は共焦点STEMのXZおよびXYスライス像である。XZスライス像には、4つの伸びた白金粒子が確認できる。カーボン構造体中央付近の2つの粒子AとBに注目し、その間隔を測定すると約190 nmで、構造体全体の大きさと一致した。つまり、粒子Aは構造体の上側、粒子Bは下側に担持されていることが示唆される。さらに、Z位置を変化させながら撮影したXYスライス像には、その位置に応じて現れる粒子が異なる。ナノ粒子のコントラストを抜き出し、三次元構築したのが、図7(d)である。カーボン構造体の位置と比較すると、赤で示した粒子は構造体の上側、青が下側にあることが分かった。このように、共焦点STEM法を用いることで、ナノ粒子の分散状態を三次元的に解析することができた。

参考文献

- [1] J.J. Einspahr, and P.M. Voyles, *Ultramicroscopy* **106**, 1041 (2006).
- [2] N.J. Zaluzec, *Microsc. Today* **6**, 8-12 (2003).
- [3] P.D. Nellist et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 124105 (2006).
- [4] M. Takeguchi et al., *J. Electron Microsc.* **57**, 123 (2008).
- [5] A. Hashimoto et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **6**, 111 (2008).
- [6] H.L. Xin and D.A. Muller, *J. Electron Microsc.* **58**, 157 (2008).
- [7] A. Hashimoto et al., *J. Apply. Phys.* **106**, 086101 (2009).
- [8] A. Hashimoto et al., *Microsc. Microanal.* **16** (2010) 233.

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8件)

- ① P. Wang, G. Behan, M. Takeguchi, A. Hashimoto, 他4名, "Nanoscale Energy-Filtered Scanning Confocal Electron Microscopy Using a Double-Aberration-Corrected Transmission Electron Microscope", *Phys. Rev. Lett.*, 104 (2010) 200801, 査読有。

- ② A.Hashimoto, M.Shimojo, K.Mitsuishi, and M.Takeguchi, “Three-Dimensional Optical Sectioning by Confocal Transmission Electron Microscopy with a Stage-Scanning System”, *Microsc. Microanal.*, 16 (2010) 233, 査読有
- ③ A.Hashimoto, M.Takeguchi, K.Mitsuishi, and M.Shimojo, “Three-dimensional Imaging of Carbon Nanostructures by Scanning Confocal Electron Microscopy ” *J. Appl. Phys.*, 106 (2009) 086101, 査読有.
- ④ K.Mitsuishi, K.Iakoubovskii, M.Takeguchi, M.Shimojo, A.Hashimoto, and K.Furuya, “Bloch Wave-based Calculation of Imaging Properties of High-resolution Scanning Confocal Electron Microscopy”, *Ultramicrosc.*, 108 (2008) 981, 査読有.
- ⑤ M.Takeguchi, A.Hashimoto, M.Shimojo, K.Mitsuishi and K.Furuya, “Development of a Stage-scanning System for High-resolution Confocal STEM”, *J. Electron Microsc.*, 57 (2008) 123, 査読有.

[学会発表] (計13件)

- ① M.Takeguchi, A.Hashimoto, K.Mitsuishi and M.Shimojo, “Z-sliced Imaging by Annular Dark Field Confocal Scanning Transmission Electron Microscopy”, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations, December 7-12, 2009, Hawaii, USA.
- ② K.Mitsuishi, M.Takeguchi, A.Hashimoto, M.Shimojo, and K.Ishizuka, “Depth Sectioning Property of Bright-field and Annular-dark-field Scanning Confocal Electron Microscopy”, The 12th Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science 2009, September 27-October 2, 2009, Nagasaki, Japan.
- ③ M.Takeguchi, A.Hashimoto, M.Shimojo and K.Mitsuishi, “Depth-sectioned Imaging by Annular Dark Field Confocal Scanning Transmission Electron Microscopy”, The 12th Frontiers of Electron Microscopy in Materials Science 2009, September 27-October 2, 2009, Nagasaki, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋本 綾子 (HASHIMOTO AYAKO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ計測センター・研究員

研究者番号：30327689

(2) 研究分担者
なし

(3) 連携研究者
なし