

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360321

研究課題名（和文）

多元スペクトラムイメージによるナノ光学材料分析法の開発と応用

研究課題名（英文）

Development and application of nano-analysis of optical materials by multi-dimensional spectrum image technique

研究代表者

武藤 俊介 (MUTO SHUNSUKE)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20209985

研究成果の概要（和文）：本研究の成果として、以下を挙げる：(1) 従来タイプに比して集光効率が二桁向上した TEM 用集光試料ホルダーを開発し、発光材料のサブミクロン領域からカソードルミネッセンス (CL) 取得できることを確認したこと、(2)STEM によるスペクトラムイメージの多変量スペクトル解析プログラムを改良し、希土類金属を用いないユビキタス元素から成る白色発光する炭化メソポーラスシリカの分析に応用してナノ構造及び化学結合の空間分布を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The main achievement of this study is summarized in the following (1) We succeeded in developing a TEM specimen holder with the light-collecting system integrated, whose collection efficiency was increased by two orders of magnitude. We confirmed that it was able to measure cathodoluminescence from nanometer areas of optical materials. (2) We improved a program for multivariate curve resolution and clarified the nano-structure and spatial distributions of the chemical bonding states of the white-luminescent carbonized meso-porous silica nanocomposite, consisting of only ubiquitous elements.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2010年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2011年度	2,600,000	780,000	3,380,000
総計	13,800,000	4,140,000	17,940,000

研究分野：ナノ材料・ナノ計測

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：発光材料，透過電子顕微鏡，カソードルミネッセンス，電子エネルギー損失分光，スペクトラムイメージ，多変量解析，蛍光材料

1. 研究開始当初の背景

近年の技術革新によって、透過電子顕微鏡 (TEM) にはナノプローブのデジタル制御機能が加わり、走査型 TEM (STEM) による結像・分析が急速に擡頭しつつある。特に最近の電磁レンズの収差補正技術の進展によって、電子ビームによる分析の主潮流は「原子コラム毎の定量元素分析」へと一気に進展しつつある。その一方で電子エネルギー損失分

光法 (EELS) に代表される電子分光とこのナノビームの併用による化学結合状態分析においては、電子状態の「非局在化 (delocalization)」効果のために、原子分解能でなくむしろ約 1 ナノメートルがキーサイズとなる。我々はこれらに基づき、これまで「物性画像診断」という概念を提唱してきた。

多変量解析の分光分野への応用は、「ケモメトリックス」と呼ばれ分析化学では既に一

大分野を形成している。しかしながらその数学構造の難解さのために多くの材料科学者・分光の専門家はその有用性と汎用性を認識していない。通常 SI 法で得られるデータ数は数百から数万点にわたり、まさに統計処理による情報抽出には打って付けの系であるが、せいぜい主成分解析 (PCA) と呼ばれる歴史的に確立された解析が散見されるのみである。PCA の大きな欠点はスペクトルデータをベクトル空間上で回転する (主軸変換) ために、物理的 (化学的) 意味を持ったスペクトルプロファイルを処理の段階で歪ませてしまうことである。本研究代表者は、(Modified Alternating Least-Square: MALS) と呼ばれるアルゴリズム適用によって、STEM-EELS データセットを成分スペクトルに直接分解し、各成分の空間濃度分布を表示することで物性可視化が可能であることを示した。

また EELS を補完する電子線誘起発光 (カソードルミネッセンス: CL) を S/TEM によるナノ領域分析法の一つとして組み入れる試みが世界的に進みつつあるが、TEM と検出器の幾何学的配置からこれまで EELS/CL 同時測定は実現していない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高エネルギーナノ電子プローブによって試料各点から得られる二種類以上かつ多数のスペクトルに対して統計学的処理による情報抽出を行い、ヘテロ構造を持つ機能材料の光学物性を 1 ナノメートルの空間分解能で可視化する技術を確立し、実用光学材料解析に応用することである。これまで基盤研究等による助成によって段階的に確立してきた「複合電子分光による画像物性診断」の要素技術開発の最終段階に当たり、ナノ領域発光測定と三 (四) 元解析法の開発がその主眼である。

本研究では、「複合電子分光による画像物性診断」の要素技術として、**(1) ナノ領域からの可視光発光 (カソードルミネッセンス (CL)) を高感度で取得する試料ホルダー一体型分光システムの開発**、**(2) これらの分光スペクトルを同時に取得した上で、多次元データキューブを統計処理する多元解析法の開発**、**(3) 以上で開発されたシステムによるナノ構造発光体の解析**をそれぞれ年次進行で行う。(1)については既にプロトタイプを作製したが、幾何学的な制約のために効果的な集光ができず、ナノメートルサイズまで電子を絞ると S/N 比が極端に低下した。しかし試料上発光位置を焦点とする微小楕円ミラーの製造が最近可能となり、平行化した発光をレンズで集光検出するというシステムが現実味を帯びてきた。トップエントリー型 STEM において、フランスのグループが挿入型集光

システムで 1nm の空間分解能を実現している (2008 年 9 月ヨーロッパ顕微鏡学会発表) が、我々は EELS および特性 X 線と同時に発光測定するために試料ホルダーに集光システムを配する。

最終年度には本システムの応用として、本研究グループを含めた国際共同研究で見いだされた右図のような**白色発光ナノ構造材料**のナノ分解能でのバンド構造-発光波長の空間マッピングに適用する。

3. 研究の方法

本研究計画は、基本柱として(1)機器開発としての「CL 集光ミラー・レンズ一体型試料ホルダーの作製」、(2)解析ソフトウェア開発としての「多変量多元解析法とその空間分布可視化ソフトウェアの開発」、及び(3)応用研究としての「白色発光ナノポーラス構造体の化学結合性と発光メカニズムの解明」の三つから成る。最終的には既に技術開発の済んでいる EELS、現在改良継続中の軟 X 線の波長分散分光 (SXES) をすべて同時にデータ取得し、四元解析を行うことが「複合電子分光による物性画像診断」の目標である。この SXES 分光器と通常のギャップ挿入型 TEM-CL システムが両立しないために、一体型試料ホルダーの創案に至っている。これらは具体的計画として以下のような方法で行われる。

(1) CL 集光ミラー・レンズ一体型試料ホルダーの作製: 従来の CL 集光試料ホルダーの欠点は、(i)平面ミラーを使っているために集光効率が悪いこと、(ii)集光立体角を稼ぐために光ファイバーが近接しているため、試料からの二次電子によってファイバー自体が発光し、試料からの発光を覆い隠す場合があることである。しかし近年の技術革新によって**微小楕円ミラー**を作製することが可能となったので、平面ミラーをこの楕円ミラーで置き換え、さらにこのミラーで平行化した発光信号を離れた位置に置いたレンズで集光し光ファイバーで PMA 分光器まで伝達するシステムを開発する。これによって上記二つの欠点が克服される見込みである。

(2) 多変量多元解析法とその空間分布可視化ソフトウェアの開発: 現在本研究グループで成功している二元解析可視化プログラムは、既述の MALS アルゴリズムを使用している。このアルゴリズムは直接最小二乗フィッティングによってスペクトル分解するため、スペクトルプロファイルを歪ませることなく簡便な行列計算でデータ処理を行うことができる。多元解析においては、基本的に MALS アルゴリズムを多次元行列に拡張するだけでは達成されない。プログラミングについてはこれまで使用してきた大規模行列計算に適したプラットフォームである MATLAB 上で行う。本プログラムは汎用性が高いた

め、サイテーションウェアとしてネット上で公開する。

(3) **テストサンプルによる①, ②動作確認** : 本研究室で行っているシリカ中のゲルマニウムナノクラスター (研究業績欄: 文献 5) を用い、3.1eV の発光とクラスターサイズによって動作確認と分解能の評価を行う。

(4) **白色発光ナノポーラス構造体の化学結合性と発光メカニズムの解明** : これは陽極酸化によって作製したメソポーラスシリコンを更に炭化/酸化処理することによって得られ、希土類を使わない発光座利用として注目されているシリカ (SiO₂) ガラスと非晶質炭素から成る複合ナノ構造である。レーザー励起によって強い白色発光を示し、特にシリカのナノサイズ効果とシリカ/炭素界面の Si-O-C 結合が発光特性を制御していると予測されている。

4. 研究成果

(1) CL 集光ミラー・レンズ一体型試料ホルダーの設計・製作

JEM200CX 透過電子顕微鏡用に開発した CL 集光試料ホルダーの欠点は、(i) 平面ミラーを使っているために集光効率が悪いこと、(ii) 集光立体角を稼ぐために光ファイバーが近接しているため、試料からの二次電子によってファイバー自体が発光し、試料からの発光を覆い隠す場合があることである。平面ミラーをこの楕円ミラーで置き換え、さらにこのミラーで平行化した発光信号を離れた位置に置いたレンズで集光し光ファイバーで PMA 分光器まで伝達するシステムを設計した。またベースとして用いる JEM2100-S/TEM の片持ち型一軸傾斜ホルダーを作製した。

本ホルダーの性能確認のために、発光賦活元素 Eu³⁺ を添加した Ca₂SnO₄ セラミックスの ⁵D₀-⁷F₂ 電気双極子遷移を測定した。統計的 ALCHEMI 法を適用して、まず Eu³⁺ が Ca サイトと Sn サイトを等量置換していることを明らかにした後、電子チャネリング効果を利用したサイト選択的測定を CL に応用し、双極子モーメントの大きい非対称な Ca サイトからの発光が 80% 以上を占めることを示した。

(2) スペクトラムイメージの多変量解析による成分分離と可視化

ターゲットとしている白色発光 Si-O-C ナノ構造材料において収差補正器を搭載した走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 及び電子エネルギー損失分光 (EELS) によるスペクトラムイメージを取得、多変量解析によって、ナノレベルの成分分離を行った。これによってグラフィイト化したクラスター、Si-C 界面構造の分布を画像化し、さらに酸化シリコン部のシリコン原子が還元されていることが確認された。

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 6 件)

- ① Y. Ishikawa, K. Sato, S. Kawasaki, Y. Ishii, A. Matsumura and S. Muto, White light emission from amorphous silicon-oxycarbide materials: Phys. Stat. Sol. A (2012) 1-4, 査読有, DOI:10.1002/pssa.201100816
- ② S. Muto, Y. Fujimichi, K. Tatsumi, H. Yamane and T. Kawano, Site occupancy determination of Eu/Y doped in Ca₂SnO₄ phosphor by electron channeling microanalysis: Optical materials 33 (2011) 1015-1018, 査読有, DOI: 10.1016/j.optmat.2010.09.022
- ③ A. V. Vasin, S. Muto, Y. Ishikawa, J. Salonen, A. N. Nazarov and V. S. Lysenko, Attribution of white-light emitting centers with carbonized surface in nano-structured SiO₂:C layers: Thin Solid Films 519 (2011) 4008-4011, 査読有, DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.199
- ④ A. V. Vasin, S. Muto, Y. Ishikawa, A. V. Rusavsky, T. Kimura, V. S. Lysenko and A. N. Nazarov, Comparative study of annealing and oxidation effects in a-SiC:H and a-SiC thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering: Thin Solid Films 519 (2011) 2218-2224, 査読有, DOI: 10.1016/j.tsf.2010.11.005
- ⑤ Y. Fujimichi, S. Muto, K. Tatsumi, T. Kawano and H. Yamane, Quantitative determination of site occupancy of multi-rare-earth elements doped into Ca₂SnO₄ phosphor by electron channeling microanalysis: Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 2127-2132, 査読有, DOI: 10.1016/j.jssc.2010.07.026.
- ⑥ S. Muto, T. Yoshida and K. Tatsumi, Diagnostic nano-analysis of materials properties by multivariate curve resolution applied to spectrum images by S/TEM-EELS: Materials Transactions 50 (2009) 964-969, 査読有

[学会発表] (計 14 件)

- ① 佐藤功二、石川由加里、石井陽祐、川崎晋司、武藤俊介、反応触媒濃度によるメソポーラスカーボンシリカの発光色制御、京都、公益社団法人日本セラミック協会 2012 年 年会, 2012 年 3 月 19-20 日
- ② 武藤俊介、サブナノ領域分光イメージング—最新 TEM 分析技術、金属学会鉄鋼

- 協会東海支部若手材料研究会第 60 回研究会「最新の分析評価技術」, 名古屋, 2011 年 12 月 13 日
- ③ 吉田朋子、武藤俊介、レニ ユリアティ、吉田寿雄, Ge 添加シリカガラス発光材料の XAFS-S/TEM 局所構造解析, 日本金属学会第 149 回秋期講演大会, 沖縄, 2011 年 11 月 8 日
- ④ ファンウェイ、武藤俊介, Analysis of nanostructure of Mesoporous Carbon-Silica Nanocomposites, 日本金属学会第 149 回秋期講演大会, 沖縄, 2011 年 11 月 7 日
- ⑤ 吉田朋子、武藤俊介、Leny Yulianti、吉田寿雄, Ge 添加シリカガラスの紫外発光サイト局所構造の EXAFS-RMC 解析, 日本金属学会 2010 年秋期 (第 147 回) 講演大会, 北海道, 2010 年 9 月 25 日
- ⑥ Y. Fujimichi, S. Muto, K. Tatsumi, H. Yamane and K. Kawano, Quantitative site Occupancy Determination of Multi-Rare-Earth Elements Doped in Ca_2SnO_4 Phosphor by Electron Channeling Microanalysis, The 2nd International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculation (AMTC2), 名古屋, 2010 年 6 月 25 日
- ⑦ S. Muto, Y. Fujimichi, K. Tatsumi, H. Yamane and T. Kawano, Site occupancy determination of Eu/Y doped in Ca_2SnO_4 phosphor by electron channeling microanalysis, E-MRS 2010 Spring Meeting, Strasbourg, France, 2010 年 6 月 10 日
- ⑧ 武藤俊介、Vasin Andriy、石川由加里、柴田典義, 白色発光を示す Si-O-C ナノ構造体の化学結合イメージング, 日本顕微鏡学会 第 66 回学術講演会, 名古屋, 2010 年 5 月 24 日
- ⑨ 武藤俊介、藤通有希、巽一巖、山根久典、川野哲也, Eu, Y 添加 Ca_2SnO_4 赤色蛍光材料の電子チャネリング TEM-EELS/EDX による状態分析, 日本顕微鏡学会 第 66 回学術講演会, 名古屋, 2010 年 5 月 24 日
- ⑩ 藤通有希、武藤俊介、巽一巖、山根久典、川野哲也, Eu, Y 添加 Ca_2SnO_4 赤色蛍光材料の TEM-EELS/EDX による状態分析, 日本金属学会 2010 年春期大会, 筑波, 2010 年 3 月 29 日
- ⑪ 武藤俊介、A. V. Vasin, 石川由加里, 柴田典義, 白色発光を示す Si-O-C ナノ構造体の化学結合マッピング, 日本金属学会 2010 年春期大会, 筑波, 2010 年 3 月 29 日
- ⑫ 武藤俊介, 多変量スペクトル分解法による STEM-EELS 化学結合マップ, 東京, 2009 年 10 月 31 日
- ⑬ 武藤俊介, 多変量スペクトル分解法の基礎とスペクトラムイメージングへの応用, 第 25 回分析電子顕微鏡討論会, 幕張,

2009 年 9 月 1 日

- ⑭ 武藤俊介, TEM 関連スペクトロスコーピーによる情報抽出法, 金属学会セミナー「機能元素のナノ材料科学」, 京都, 2009 年 7 月 24 日

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 発光体およびその製造方法

発明者: 石川由加里、柴田典義、A. V. Vasin、J. Salonen、武藤俊介

権利者: (財) ファインセラミックスセンター
種類: 特許

番号: 特願 2009-18031

出願年月日: 2009 年 1 月 29 日

国内外の別: 国内

[その他]

○プレスリリース: ユビキタス元素を使用した白色光変換材料の開発:

http://www.jfcc.or.jp/25_press/r10_3.html

○名古屋大学プログラム・データベース・回路配置届出 (計 1 件)

名称: 多変量スペクトル分解法および分離成分可視化プログラム

受理年月日: 2010 年 3 月 5 日

知的財産受付番号: K20090291N

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武藤 俊介 (MUTO SHUNSUKE)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号: 20209985

(2) 研究分担者

吉田 朋子 (YOSHIDA TOMOKO)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・准教授

研究者番号: 90283415

巽 一巖 (TATSUMI KAZUYOSHI)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号: 00372532

(3) 連携研究者なし