

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13688

研究課題名(和文)収差補正電子顕微鏡の焦点位置スキャンによるナノ構造および原子の三次元計測法の開発

研究課題名(英文)Developing three-dimensional measurement method for nano- and atomistic structures using focal series of aberration-corrected transmission electron microscopy images

研究代表者

山崎 順 (Yamasaki, Jun)

大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授

研究者番号：40335071

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：収差補正TEM像における結晶格子縞コントラストが正焦点で極小となる性質を利用して、焦点位置スキャン(フォーカルシリーズ)から金属ナノ粒子の三次元分布を簡便に計測する手法を開発した。またこの過程で結晶格子縞コントラストを定量的に表示できるフィルター処理の開発に成功した。これを利用して半導体の非整合エピタキシャル界面のラフネスを可視化・定量計測する手法開発にも成功した。

研究成果の概要(英文)：One of the imaging features in aberration-corrected transmission electron microscopy (AC-TEM) is that lattice fringe contrast is minimized at the in-focus condition. By utilizing the feature, we developed a new method to observe three-dimensional dispersion of metallic nano particles from a focal series of AC-TEM images. In the process, we developed a filtering procedure to display magnitude of lattice fringe contrast quantitatively. By using the filtering procedure, we also succeeded in developing a method to measure roughness at mismatch epitaxial interfaces between semiconducting materials.

研究分野：電子顕微鏡学

キーワード：収差補正電子顕微鏡 正焦点 格子縞コントラスト 金属ナノ粒子 三次元分布 非整合エピタキシャル界面

1. 研究開始当初の背景

ナノ物質の三次元観察法として、多方向からの電子顕微鏡像(傾斜シリーズ)に基づくトモグラフィーが1980年代より取り組まれてきた。しかし近年、スライス的に情報取得を行う顕微鏡法が広がりつつある。例えば、表面をはぎ取りながら観察を行うアトムプローブ顕微鏡やFIB-SEM、電顕内での走査型透過電子顕微鏡(STEM)像や共焦点電子顕微鏡像の焦点位置を深さ方向にスキャンしていった像シリーズ(フォーカスシリーズ)に基づくトモグラフィーである。しかし対象が固体内部の元素分布や重元素原子検出に特化していたり、1nmレベルのスライス方向分解能が得られない場合が多く、幅広い用途には適用できない。一方で、透過電子顕微鏡(TEM)像の対物レンズ焦点位置のスキャンを用いたナノ三次元計測は、我々の初期的な成功例[1-4]以外に報告が無かった。

一般の高分解能TEM結像における重要要素は、原子分解能、原子位置対応した正しい像、ノイズに埋もれない高コントラスト、の達成である。近年開発された収差補正装置はを改善したが、逆にとの悪化をもたらした。これまで研究代表者と分担者は収差補正TEMの結像法の研究を重ね、に対する解決法を見出した[5,6]。しかしについては、結像原理(位相コントラスト結像)から来る宿命としての両立が本質的に困難であり、極端には正焦点で結晶格子のコントラストがゼロになってしまう(図1)。

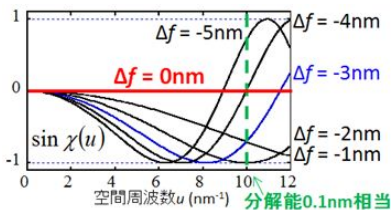


図1 収差補正TEMのコントラスト伝達関数。正焦点(Delta f=0)でコントラストゼロ。

しかし我々は逆転の発想によって、この最大の弱点を逆手に取る二つの活用法を編み出した。一つ目は、ゼロコントラストを示すフォーカス条件を指標に対象物の深さ位置(電子線透過方向)を決める手法であり、多層カーボンナノチューブ(CNT)を用いて初期的な成

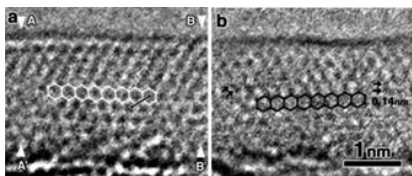


図2: 単層CNTの上下の壁面を別々に結像した深さ選択結像[2]。カイラリティーを反映してaとbで格子面の向きが異なる。

功例を示した[1]。二つ目は透過像において二つの物体が重なる場合、片方のコントラストを消すことで見たい物体のみを選択的に観察する手法(深さ選択結像)である。これを用いて、横に寝た単層CNTの上下壁面を別々に観察しカイラリティー直読に成功した(図2)[2]。

そして課題申請前年、ナノ粒子計測における両手法の有効性を示すことに成功し(図3)[3]、適用範囲が大きく広がる見通しが開けた。しかし実用化や原理検証などには未だ多くの問題が残されており、本課題研究の開始時点においてはまさに手法確立の萌芽期にあった。

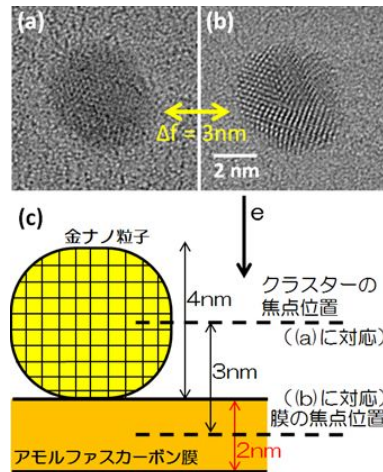


図3: (a)金ナノ粒子および(b)担持膜にそれぞれ焦点を合わせた収差補正TEM像。(c)Delta fの変化量から導かれる三次元構造。

2. 研究の目的

本研究では、高分解能TEM結像の正焦点位置と焦点深度の再定義に基づいた簡便かつ1nm精度の新たな三次元計測法を確立し、ナノ計測科学の新しい方法論の展開を誘起することを目的とした。その達成のため、試料位置ピエゾ駆動機構と動画撮影を組み合わせた高速データ取得手法の開発を行い、適用範囲拡充を目指して各種試料を計測し、手法の有効性と有益性を実証することを目指した。

3. 研究の方法

本研究での開発を目指す三次元観察法の原理の根幹を成すのは、結像系収差補正装置を備えた透過電子顕微鏡(収差補正TEM)である。さらにレンズのフォーカス変更に伴う余分な収差の発生を避けるため、モーター駆動ではなくピエゾ駆動の試料高さ変更機構を有する装置が望ましい。これらを備えた装置として、連携研究者が所有する名古屋大学の収差補正電子顕微鏡を実験に用いた。

4. 研究成果

(1) 計測精度と計測効率を改善するデータ記録方式の開発

従来から取り扱われている一般的なスル

フォーカス撮影、すなわち対物レンズ焦点位置を 1nm ずつ変えた像を 20 枚程度撮影する焦点位置スキャンシリーズではなく、ピエゾ駆動機構を用いた試料位置の連続変化による焦点位置スキャンシリーズを動画として記録する方式の開発に取り組んだ。記録した動画を分割した静止画の解析から、CCD カメラの画像記録ピクセル数と読み出し速度の関係、ピエゾ素子駆動のステップ間隔時間を計測し、その結果と像の S/N 比（ビーム強度）や視野範囲（電子顕微鏡像の倍率）も踏まえた最適観察条件を割り出すことに成功した。これによって電子線照射ダメージを極力抑えるための観察時間の短縮に成功した。

(2) 計測結果を明示的かつ定量的に表示するデータ処理方式の開発

これまででは結晶格子縞の主観的な可視性に基づく計測であったが、像のフーリエ変換にフィルタリング処理を施す方式を開発することにより、客観的かつ定量的な格子像強度の計測を可能とした。このフィルタリング処理を焦点位置スキャンシリーズに適用することにより、深さ方向への格子縞強度変化が定量的に示され、コントラスト極小位置を正確に読み取ることが可能となった(図 4)。

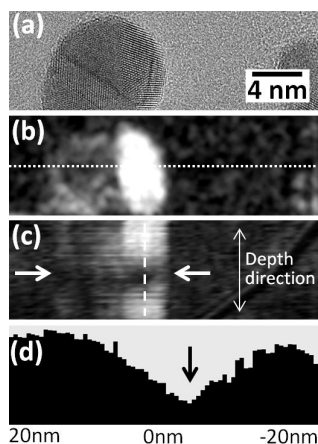


図 4 格子縞強度を定量的に表示するためのフィルタリング処理。(a)金粒子の高分解能 TEM 像。(b)フィルタリング像。(c)焦点位置スキャンシリーズにおける図(b)中の点線部プロファイルと並べたもの。(d)図(c)中の破線部にそってのプロファイル。矢印位置がコントラスト極小位置。

(3) 格子縞コントラスト極小焦点位置に対する動力学回折効果の検証

アモルファス物質または軽元素からなる結晶物質(Si 結晶)について電子顕微鏡像シミュレーションに基づく検証を行った結果、厚さ 10nm 以内では顕著な動力学回折効果が生じず、膜中央付近

に焦点を合わせた場合に最も格子縞コントラストが低減することを確認した。さらに重元素からなる結晶物質の代表として金結晶についてシミュレーションによる検証を進めた。その結果、主要晶帯軸入射の場合には格子縞コントラスト極小をもたらす焦点位置に一貫性が見られなかった。一方、ランダムに方位傾斜した場合、厚さ 3nm 以内では膜中央から系統的に 0.5-1.0nm のズレを示すに留まることが明らかとなった(図 5)。

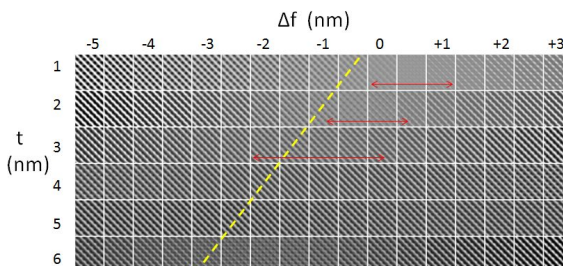


図 5 金の<100>方位から 20 度傾斜した方位からの高分解能 TEM 像シミュレーション。黄色点線は試料中央深さ位置、赤矢印はコントラスト極小位置を示す。

(4) 金属ナノ粒子の三次元分布可視化

(1)から(3)の結果を総合して、燃料電池用の触媒材料として用いられるカーボン担持白金ナノ触媒の三次元分布計測に取り組み、図 6 に示す成果を得ることに成功した。従来の傾斜シリーズトモグラフィーで計測する場合 30 分から 1 時間程度の電子ビーム照射を必要とし、その間の照射ダメージが大きな問題となる。一方今回開発した手法では 30 秒から 1 分での計測が可能であり、画期的な成果であるといえる。

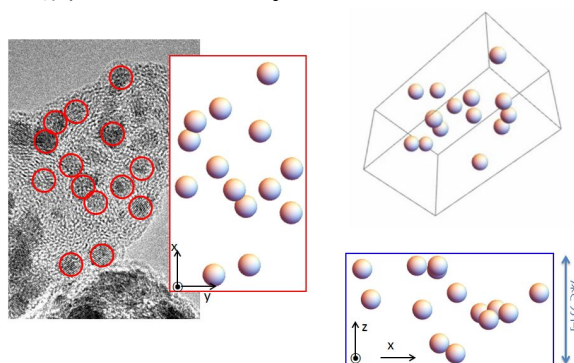


図 6 三次元分散した白金ナノ粒子の三次元分布表示。赤枠内は電顕観察方向から見た粒子位置、青枠内は真横方向から見た粒子位置、右上図は立体分布を示す。

(5) 半導体界面ラフネス計測

(2)で開発したフィルタリング処理をラフネスのある界面モデルのシミュレーション像に適用した結果、収差補正 TEM を用いて非整合エピタキシャル界面を焦点はずれ量 10nm 以下で撮影した場合、高い精度で界面ラフネスを計測可能であることを明らかにし

た。この計測を 3C-SiC/Si 界面の実測像に適用し、界面ラフネスを計測することに成功した(図7)。

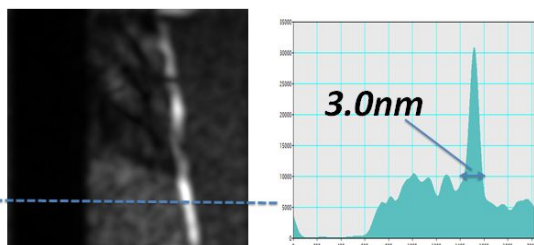


図7 収差補正TEM像へのフィルタリング処理によって浮かび上がった界面ラフネスの像コントラスト(左図)と、そのプロファイル(右図)。

今後の展望

本研究で開発されたナノ粒子分散試料に対する簡便な三次元計測法は、触媒業界を中心に応用計測の広がりが期待される。また従来困難であった界面ラフネスの高精度計測に突破口が開かれ、半導体デバイス産業や材料科学研究に多大な貢献がもたらされると期待される。

<引用文献>

- [1] N. Tanaka, J. Yamasaki, et al., *Nanotechnology*, 15 (2004) 1779.
- [2] K. Hirahara, K. Saitoh, J. Yamasaki, and N. Tanaka, *Nano Lett.*, 6 (2006) 1778.
- [3] J. Yamasaki, M. Mori, A. Hirata, Y. Hirotsu, and N. Tanaka, *Ultramicroscopy*, 151 (2015) 224.
- [4] 山崎 順, *顕微鏡*, 49(3) (2014) 216.
- [5] J. Yamasaki, T. Kawai, and N. Tanaka, *Journal of Electron Microscopy*, 54(3) (2005) 209.
- [6] J. Yamasaki, T. Kawai, Y. Kondo, and N. Tanaka, *Microscopy and Microanalysis*, 14(1) (2008) 27.

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4件)

山崎 順, 「結像系収差補正電子顕微鏡(収差補正TEM)を駆使した微細構造解析手法の進展」*触媒*, 59, 82 (2017). 査読有り <https://www.shokubai.org/jnl/pageview?articlecd=59020006000>

T. Mitsudome, K. Miyagawa, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, J. Yamasaki, Y. Kitagawa, and K. Kaneda, "Mild hydrogenation of amides to amines over

a platinum-vanadium bimetallic catalyst", *Angewandte Chemie*, Vol. 56, No. 32, (2017), pp. 9381-9385. 査読有り DOI: 10.1002/anie.201704199

J. Park, J. Moon, C. Kim, J. Kang, E. Lim, J. Park, K. Lee, S. Yu, J. Seo, J. Lee, J. Heo, N. Tanaka, S. Cho, J. Pyun, J. Cabana, B. Hong and Y. Sung, "Graphene quantum dots: structural integrity and oxygen functional groups for high sulfur/sulfide utilization in lithium sulfur batteries", *Nature Asia Materials*, (2016), doi:10.1038/am.2016.61

S. Nakashima, T. Uchida, K. Doi, K. Saitoh, H. Fujisawa, O. Sakata, Y. Katsuya, N. Tanaka and M. Shimizu, "Strain evolution of epitaxial tetragonal-like BiFeO₃ thin films on LaAlO₃ substrates prepared by sputtering and their bulk photovoltaic effect", *Japanese Journal of Applied Physics*, 55(2016), 101501.

〔学会発表〕(計4件)

Jun Yamasaki, Koh Saitoh, and Nobuo Tanaka, "Precise measure of the depth resolution in aberration-corrected TEM" 日本顕微鏡学会 第73回学術講演会, 2017年5月30日-6月1日, 札幌コンベンションセンター, 指定講演

N. Tanaka, "Future prospects of environmental transmission electron microscopy", *Nature Conference*, July 2017, Hangzhou, China, 招待講演

N. Tanaka, "Past and future prospects of Cs-corrected TEM for nano-materials", *International Workshop of SALVE project*, December 2017, Ulm university, Germany, 招待講演

鹿野正起, 山崎 順, 齋藤 晃, 「収差補正TEMを用いた非整合エピタキシャル界面のラフネス計測」日本顕微鏡学会 第74回学術講演会, 2018年5月29-31日, 久留米シティプラザ

〔図書〕(計3件)

郷原一寿, 山崎 順, 塩谷浩之 「機能構造科学入門 3D 活性サイトと物質デザイン」丸善出版(2016), pp.57-75, 4章1節「回折イメージング」

N. Tanaka "Electron nano-imaging" (330 pages, Springer, 2017).

田中信夫 「走査透過電子顕微鏡の物理」物理学最前線シリーズ(共立出版、2018)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山崎 順 (YAMASAKI JUN)
大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・准教授
研究者番号：40335071

(2) 研究分担者

田中 信夫 (TANAKA NOBUO)
名古屋大学・未来材料・システム研究所・特任教授
研究者番号：40126876

(3) 連携研究者

齋藤 晃 (SAITOH KOH)
名古屋大学・未来材料・システム研究所・教授
研究者番号：50292280

(4) 連携研究者

郷原 一寿 (GOHARA KAZUTOSHI)
北海道大学・工学研究院・教授
研究者番号：40153746

(5) 連携研究者

平田 秋彦 (HIRATA AKIHIKO)
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授
研究者番号：90350488

(6) 連携研究者

小林 慶太 (KOBAYASHI KEITA)
大阪大学・超高压電子顕微鏡センター・助教
研究者番号：40556908