

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286049

研究課題名(和文)原子からミクロンレベルまで観察可能な電子回折顕微法という新規結像分野の確立

研究課題名(英文)Development of electron diffractive imaging for phase observations from the atomic level to micron scale

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) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：物質からの電子回折図形を用いた全く新しい位相イメージング法を開発した。これまで定量的な位相計測の妨げとなっていた様々な要素を洗い出して対処法を考案し、物質を透過した電子波動関数の位相分布を約0.1ラジアン精度で結像する手法の確立に成功した。既存の位相計測手法(電子線ホログラフィー法)と比べての優位性と有効性、汎用性を明確に示す結果を得ることに成功した。また原子分解能での波動場再構成とそのフレネル伝播解析からナノスケールでの新たな三次元観察法の可能性を示すことに成功し、原子レベルからミクロンレベルまでの様々な対象を観察可能な結像法開発を達成した。

研究成果の概要(英文)：We developed a novel electron phase-imaging method based on an electron diffraction pattern. We devised each processing method to cope with various factors preventing quantitative phase measurements, and thus succeeded in establishing the phase-imaging method which enables mapping of phase distributions of electron wave functions after passing through materials to an accuracy of about 0.1 radian. We demonstrated availability and versatility of our method, and showed superiority to the existing phase-imaging method (off-axis electron holography). We also showed possibilities of new kinds of nanometer-scaled three-dimensional observation methods based on analyzing Fresnel propagation phenomenon of the exit wave functions. Thus we achieved developing a new imaging method available for observing atomic-, nanometer-, and micron-sized various materials and showed great capabilities for applications to quantitative measurements of electromagnetic fields in and around materials.

研究分野：電子顕微鏡学

キーワード：電子回折 位相イメージング 回折顕微法

1. 研究開始当初の背景

本課題研究で取り組んだ「回折顕微法」は、フーリエ変換を含むイタレーション演算を通じて回折図形強度から試料構造を再構成する手法である。入射電子波が試料を透過した際の実空間複素波動場が対物レンズの影響を受けずに再構成されるため、これまでは一部の例外を除き、10nm 程度の視野内での原子配列の再構成に研究者の興味は限定されていた。荷電粒子である電子は、試料中の構成原子や試料周辺の電磁場を通過する際に波動関数の位相変調を受ける。回折顕微法では試料下面の複素波動関数を再構成するため、この位相変調が視覚化される。したがって本来 TEM 像では見ることのできない試料透過電子線波動場を原子スケールからミクロンスケールの視野範囲にわたって可視化できるはずである。

この着眼点に基づいた研究開始点として、ナノスケール電磁場の最もシンプルな形態として物質内の原子の集合が形成する静電ポテンシャル(平均内部ポテンシャルと呼ばれる)の可視化に既に成功している(図1)[1]。このように従来よりもかなり広い視野の位相像を得るには小角散乱図形を計測する必要があるが、そのための実験条件や装置構成などについても、基本的な部分については判明していた(次節)。このように見通しが大きく開けたところではあったが、定量性のある計測手法としての実用化までには課

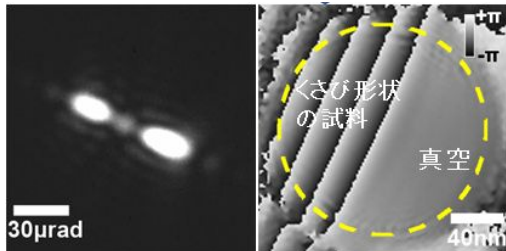


図1 小角散乱図形(左)からくさび形状試料の透過電子位相像を再構成[1]
題山積という状況であった。

2. 研究の目的

電子線小角散乱を用いた全く新しい位相イメージング法を確立することを第一の目的とした。データ定量性の確保、汎用性の増強、データ処理作業の簡素化と自動化、の3つを達成することにより、手法の実用化を成し遂げる。また、同じく電子線位相を観察する手法として定着している電子線ホログラフィーは幾つかの難点を抱えており、本手法の優位性を明らかに示すデータの取得を第二の目的とした。また試料透過した電子線波動場を原子スケールで正確に再構成した波動場の真空中伝播(フレネル伝播)特性を調べ、新たなナノスケール三次元観察法の開発を目指した。これらによって原子レベルからミクロンレベルまで観察可能な新規電子線位相イメージング法の確立を目指した。

3. 研究の方法

広視野の位相イメージングを行うに当たっての本手法の利点の一つは、電子線バイリズムなどの高額な器具を取り付けることなく、現在透過型電子顕微鏡の標準的な装置構成として普及しているエネルギーフィルター装備の電界放出型 200kVTEM で実験が行える点である。本手法の原理が実空間波動場と逆空間波動場のフーリエ変換に立脚しているため、高い電子ビーム干渉性を実現するための電界放出型電子銃が必要である。またこれまでの研究により、物質を透過した電子線から非弾性散乱した成分を除去する重要性が判明しているため、エネルギーフィルターを用いたこれらの除去が必要である。特にポストコラムタイプのフィルターを用いることにより、電子顕微鏡に標準設定されているカメラ長(一般に 2m 程度)では十分には拡大記録できない小角散乱成分を、10-20 倍程度拡大して詳細に記録できることが重要である。

一方、原子レベルの位相像を有限ピクセル数の離散データとして再構成するためには、必然的に視野サイズを限定する必要がある。そのため独自に加工した極小サイズの絞りをを用いて数 nm の領域を選択する必要がある。この場合に問題となるのが対物レンズ収差による視野の回り込み(制限視野回折における領域選択誤差)の現象である。これを抑えるために、原子レベル再構成の実験には対物レンズの収差補正装置を持つ電子顕微鏡を用いた。

4. 研究成果

(1)再構成位相像の定量性の達成

再構成結果の定量性を妨げる要因を徹底的に洗い出し、下記の3つに分類されることを明らかとした後、それぞれの対処法を考案した。

回折図形強度記録の非定量性

CCD カメラで記録する際のリードアウトノイズや、強いビームを記録した際の残光に起因すると思われる不均一なバックグラウンド強度が発生してしまうことが判明した。これらの問題に対し、短時間露光での連続撮影(50枚程度)を行い、事後に位置合わせをして足し合わせる解決法を開発した。またこの手法は、記録時間中の回折図形のドリフトの影響を極小化することにも効果を発揮した。

制限視野領域のズレ

本手法で使用する電子回折図形は透過型電子顕微鏡における「制限視野回折法」を用いて取得し、制限視野絞りの入った拡大像を拘束条件として位相像を求める。このため3節で述べたように、原子分解能再構成の場合は収差補正装置が必須である。一方 100nm 以上の広視野再構成の場合は原理的に問題化しないはずであるが、実験においては別の要因によって、電子回折図形取得時の絞り位置と拡大像記録時の絞り位置にズレが発生していることが判明した。この影響をシミュレ

ーションを用いて具体的に検証した結果、再構成位相像の定量性を確保する上で無視できない影響を及ぼすことが判明した。

このズレの生じる原因として、電子回折図形記録時間中の試料ドリフト、および電子顕微鏡の拡大像モードから電子回折モードへの切り替え時に発生するレンズ漏れ磁場の変化が大きく作用していることを解明した。前者への対策としては、試料移動後に十分ドリフトが止まってから電子回折図形を取得することで回避可能と判明し、後者に関してはエッジを持つ試料を用いた像シフト量の計測方法を編み出した。さらに再構成波動場と電子回折図形実験データとの矛盾量を最小化するようにピクセル単位で位置合わせを達成する方法を確立した。

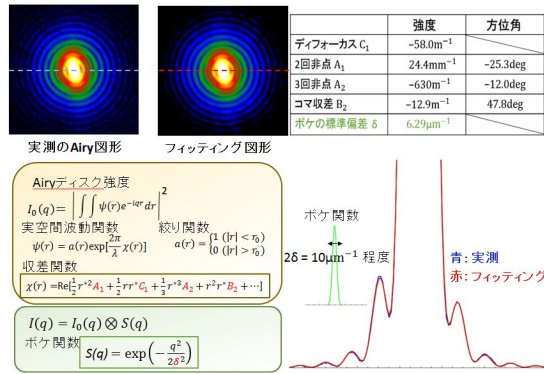


図2 Airy 図形へのフィッティング計算による点拡がり関数とレンズ収差係数の同時決定

記録した回折図形のボケ

電子顕微鏡の制限視野絞り（円形開口）を用いた回折図形（いわゆる Airy 回折図形）を計測したところ、理想的なフーリエ変換図形と比べてボケ（点拡がり関数）を含んでいた。このボケの要因として、電子ビームの不完全な空間干渉性、集束レンズと中間レンズ群の収差、CCD カメラ記録時の「にじみ」、などを特定した。これらの影響を定量的に計測するために、点拡がり関数の標準偏差とレンズ収差係数（2 次収差まで）をパラメータとして、上記の Airy 図形の記録強度にフィッティングする手法を開発した。図2にその一

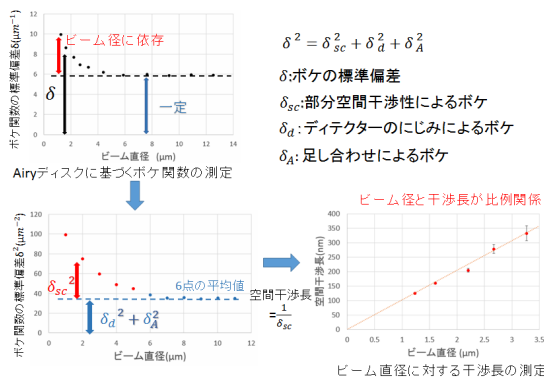


図3 ビーム直径と点拡がり関数標準偏差の関係

例を示す。電子顕微鏡の分野では、ビーム直

渉性を定量的に計測するのは一般に困難とされ、電子線パイプリズムを用いた注意深い実験と解析が必要とされるが、図3に示したようにビーム径の拡大に比例した干渉長の増大を精度良く捉えることに成功しており、本課題研究遂行における副次的成果として新しい電子ビーム干渉性計測の手法を確立することに成功した。

このようにして精密に決定した点拡がり関数を使って、計測した回折図形をデコンボリューション処理（ボケを取り除く処理）し、さらに各収差係数から合成したレンズによる位相変調を差し引くことによって、回折図形のボケの影響をほぼ完全に排除する手法を確立することに成功した。その手順の模式図を図4に示す。

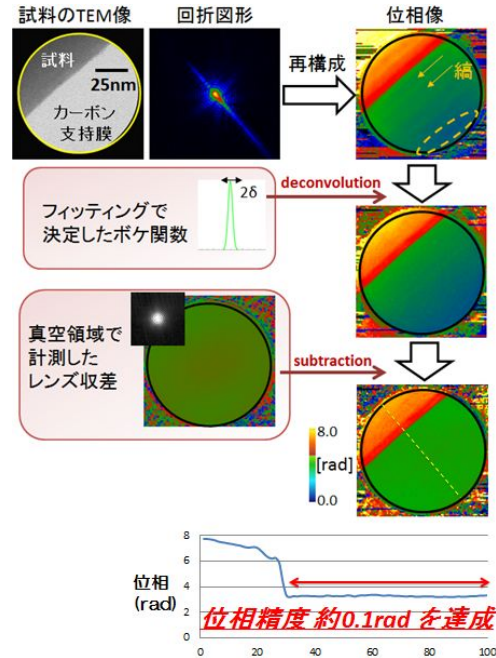


図4 ボケ関数とレンズ収差の影響除去手順

上述の様々な処理手法の開発とその適用の結果、図4下段に示したように、一般的な電子線ホログラフィーでの計測結果と同等以上の約0.1ラジアン位の位相計測精度を達成することに成功した。またこれらの処理手順を確立する過程で、様々なツール開発による作業の簡素化と自動化を増進した。

(2) 電子線ホログラフィー法に対する優位性の検証

既存の位相イメージング手法である電子線ホログラフィーの最大の難点は、観察領域に近接した真空領域が必要とされる点であり、試料形態の自由度の点でしばしば大きな制約となっている。本課題研究で開発した手法の利点は、この隣接真空領域を必要としない点である。このため試料エッジから遙かに遠く離れた試料領域の位相像を問題なく取得することが可能である。この利点を明示するためのデモンストレーションデータを図5に示すように取得することに成功した。

また電子線ホログラフィーではたとえ隣接真空領域があっても、その空間に電磁場が存在すると正しい計測が行えないことも大きな問題点として知られている。この点でも本手法は威力を発揮し、図6に示すように帯電したナノ粒子近傍に広がる電磁場分布を明瞭に可視化することにも成功した。

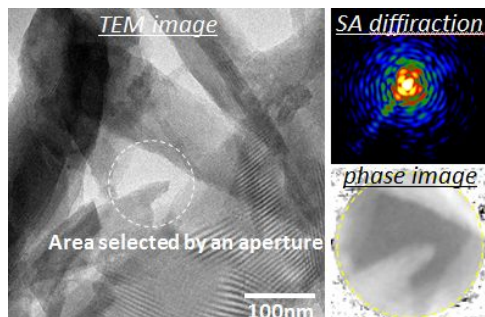


図5 近接真空領域を必要としない位相イメージング

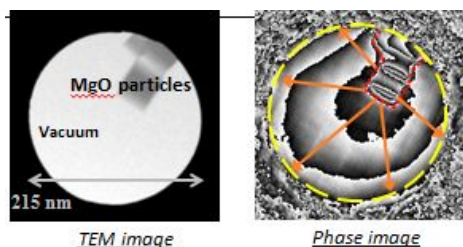


図6 帯電した絶縁体ナノ粒子周囲に広がる電場の計測

(3)位相像連結による視野範囲の拡大

ここまで記述した成果は、単一の制限視野絞り内の位相像再構成に関するものであり、視野範囲は絞り直径（試料位置で 100-200nm 程度）に限定されるものである。手法の実用化に不可欠な視野の拡大を達成するために、複数の隣接領域から順次制限視野回折図形を取得した後に各領域での再構成位相像をモンタージュ的につなぐ手法の確立に取り組んだ。

図7 (a)は制限視野絞り和对物レンズ像面の位置関係を偏向レンズを用いて変化させながら、丸で囲った領域から回折図形を逐次取得したデータである。これを基に再構成した各領域の位相像を結合した結果が図7 (b)である。図4に示した手順でレンズ収差の影響を取り除いたデータを用いたことで始めて、このように矛盾なくつなげる位相像を得ることが可能となった。この初期的な成果を今後拡張することにより、1 ミクロン以上のサイズの視野にわたって位相像を取得することが可能と期待される。

(4)フレネル伝播を用いたナノスケール三次元観察法の開発

試料透過した複素波動場は真空中をフレネル伝播する距離に応じて振幅、位相ともに変化する。したがって試料透過波動場を定量

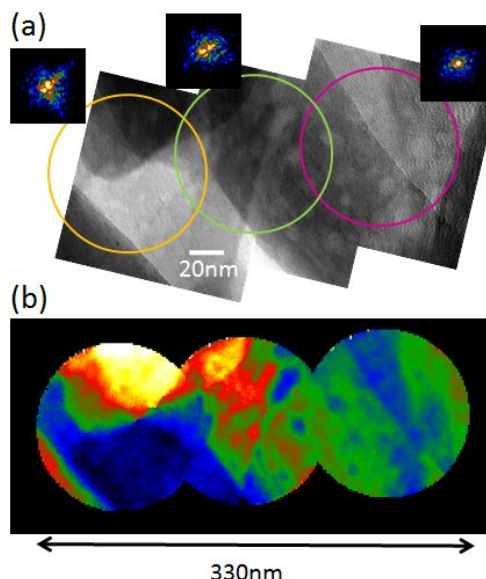


図7 位相像の連結による視野拡大

的に計測することができれば、ナノ構造の三次元情報を読み解くことが可能となる。本課題研究では二通りの方法でこの問題に取り組んだ。一つ目は、収差補正電子顕微鏡(TEM)の対物レンズ焦点位置を順次変更しながら多数枚の像(フォーカスシリーズ)を取得する方法であり、フレネル伝播に伴う振幅変化をトレースすることによってTEM像中のナノ粒子の深さ方向(電子線進行方向)の位置情報を読み取ることに成功した。二つ目は、回折イメージングによって複素波動場を再構成する方法であり、フレネル伝播を逆算することによって試料の三次元情報を得ることが可能となる。この計算を正しく行うためには、試料面位置の振幅・位相分布を単に可視化すればよいのではなく、振幅変化量と位相変化量の定量計測が求められる。Si結晶を透過した波動場の原子レベル再構成結果[2]に基づきフレネル伝播計算を行ったところ、シミュレーション結果とよく一致する三次元伝播特性を再現することに成功し(図8)、ナノスケールレベルでの三次元観察に向けた可能性を示すことに成功した。

(5)今後の展望

ここまで記述した様々な成果を通じて、本手法の優位性と有効性、汎用性を明らかに示すことに成功し、新たな顕微イメージング法を確立できたと言える。今後の応用的観点からは、半導体デバイスのドーパント分布計測、磁性ナノ材料のドメイン構造や漏洩磁場の精密測定、ナノデバイス材料中の結晶歪みマッピング、低エネルギー電子線によるバイオマテリアルの高感度結像やトモグラフィー観察などに可能性が広がり、計測科学の新しい分野としての展開に期待が膨らむ。またレンズ結像を直接用いない点において電子顕微鏡学におけるパラダイム転換を誘起するものであり、学会に与えるインパクトは大きいものと期待される。

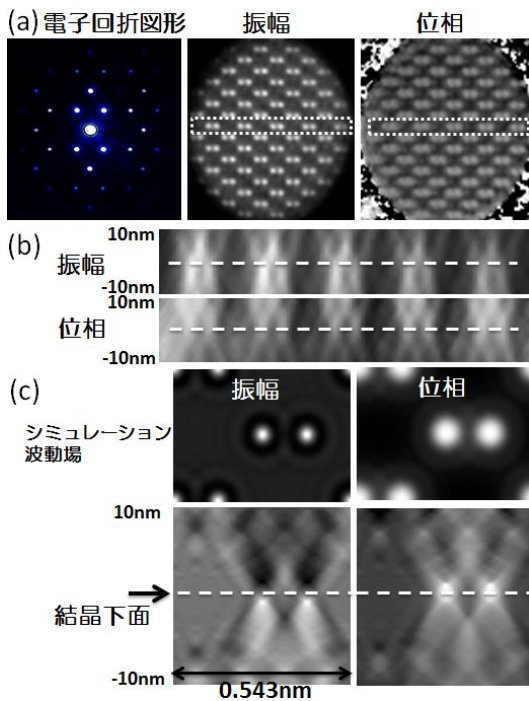


図 8 (a) 電子回折図形から再構成した Si 結晶を透過した波動場 (b) 図(a)中の破線部分のフレネル伝播計算 (c) シミュレーション波動場のフレネル伝播計算

<引用文献>

- [1] J.Yamasaki, K. Ohta, S. Morishita, and N. Tanaka, Applied Physics Letters, 101 (2012) 234105.
- [2] S.Morishita, J. Yamasaki, K.Nakamura, T. Kato, and N.Tanaka, Applied Physics Letters, 93(2008)183103.
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)
1. 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>
2. 山崎 順, 島岡勇記, 佐々木宏和「電子回折位相イメージング法の開発とナノ電場の可視化」までりあ, 55, 595 (2016). 査読有り
DOI: 10.2320/materia.55.581
3. J. Yamasaki, M. Mori, A. Hirata, Y. Hirotsu, and N. Tanaka, "Depth-resolution imaging of crystalline nanoclusters attached on and embedded in amorphous films using aberration-corrected TEM", Ultramicroscopy 151, 224 (2015). 査読有り
DOI: 10.1016/j.ultramic.2014.11.005
4. 山崎 順, 「収差補正TEMにおける高さ分解

能と三次元ナノ構造情報の検出」顕微鏡 49, 216 (2014). 査読有り

〔学会発表〕(計20件)

1. 山崎 順, 「電子回折図形に基づく位相イメージング法」, 日本顕微鏡学会 第59回シンポジウム, 2016年11月18,19日, 帝京平成大学池袋キャンパス(東京都・豊島区) 招待講演
2. H. Sasaki, S. Otomo, R. Minato, J. Yoshida1, K. Yamamoto, T. Hirayama, J. Yamasaki and N. Shibata, "Analysis of GaAs compound semiconductors and the semiconductor laser diode using electron holography, Lorentz microscopy, electron diffraction microscopy and differential phase contrast STEM." The 16th European microscopy congress (EMC2016), August 28-September 2, Lyon (フランス)
3. J. Yamasaki, Y. Shimaoka, and H. Sasaki, "Refined Phase Imaging by Electron Diffractive Imaging", Microscopy and Microanalysis 2016 Meeting (M&M2016), 24-28 July 2016, Columbus (アメリカ)
4. J. Yamasaki, Y. Shimaoka, and H. Sasaki, "Developing Quantitative Phase Imaging by Electron Diffractive Imaging", The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC5), 11-13 May 2016, WINC Aichi (愛知県・名古屋市)
5. 山崎 順, 島岡 勇記, 佐々木 宏和, 「電子線回折を用いた定量的位相イメージング法」日本顕微鏡学会 第72回学術講演会, 2016年6月14-16日, 仙台国際センター(宮城県・仙台市)
6. 島岡 勇記, 山崎 順 「電子線小角散乱を用いた回折位相イメージングの高精度化」日本物理学会 2015年秋季大会, 2015年9月16-19日, 関西大学千里山キャンパス(大阪府・吹田市)
7. H. Sasaki, S. Otomo, R. Minato, K. Yamamoto, T. Hirayama, J. Yamasaki and N. Shibata, "Analysis of GaAs compound semiconductors and the semiconductor laser diode using off-axis electron holography, Lorentz microscopy, electron diffraction microscopy and differential phase contrast", Microscopy and Microanalysis 2015 Meeting, 2-6 Aug. 2015, Portland (アメリカ)
8. Jun Yamasaki, "Reconstruction of Atomic Structures and Electric Fields of Nano

Materials Using Electron Diffractive Imaging", International Conference on Electron Microscopy and XXXVI Annual Meeting of the Electron Microscope Society of India (EMSI-2015), 8-10 July 2015, Mumbai (インド) 基調講演

9. J. Yamasaki, A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Hirahara, and N. Tanaka, "Depth-Resolution Imaging of Crystalline Nano Clusters on/in Amorphous Films Using Aberration-Corrected TEM", Third Conference on Frontiers of Aberration Corrected Electron Microscopy (PIC02015), 19-23 April 2015 Kasteel Vaalsbroek (オランダ)

10. J. Yamasaki, A. Hirata, Y. Hirotsu, K. Hirahara, and N. Tanaka, "Depth-Resolution Imaging of Crystalline Nano Clusters Using Aberration-Corrected TEM", The 2nd East-Asia Microscopy Conference (EAMC2), 24-27 November 2015 姫路商工会議所 (兵庫県・姫路市)

11. 佐々木宏和, 大友晋哉, 山本和生, 平山司, 山崎 順, 柴田直哉 「各種電子顕微鏡法による半導体中の電位分布解析」日本顕微鏡学会第71回学術講演会、2015年5月13-15日、京都国際会館(京都府・京都市)

12. 島岡 勇記, 山崎 順 「Airy ディスクを用いた電子線空間干渉性の計測と回折顕微法」日本顕微鏡学会 第71回学術講演会、2015年5月13-15日、京都国際会館(京都府・京都市)

13. 山崎 順, 平田秋彦, 弘津禎彦, 平原佳織, 田中信夫 「収差補正 TEM による結晶性ナノクラスタの深さ分解能結像」日本顕微鏡学会第71回学術講演会、2015年5月13-15日、京都国際会館(京都府・京都市)

14. 山崎 順 「収差補正 TEM による深さ分解能結像」日本顕微鏡学会 超高分解能顕微法分科会 2014 年度研究会、2015年2月20,21日、マホロバ・マイズ三浦(神奈川県・三浦市)招待講演

15. Jun Yamasaki, "Electron Diffractive Imaging of Crystalline Structures and Electric Fields in/around Nano Materials", the 18th SANKEN International Symposium, 10-11 December, 2014, Knowledge Capital Congress Convention Center (大阪府・大阪市)招待講演

16. J. Yamasaki, K. Ohta, H. Sasaki, and N. Tanaka, "Observation of electric field using electron diffractive imaging", 18th

International Microscopy Congress (IMC 2014) 7-12 September 2014, プラハ(チェコ)

17. Jun Yamasaki, "Electron Diffractive Imaging of Crystalline Structures and Electric Fields of Nano Materials", The 15th International Union of Materials Research Society - International Conference in Asia (IUMRS-ICA), 24-30 August, 2014, Fukuoka University (福岡県・福岡市)招待講演

18. 山崎 順 「電子線の空間コヒーレンス測定と電子線回折イメージング」日本放射光学会第6回若手研究会「コヒーレントX線が拓く構造可視化の新しい世界」、2014年8月21,22日、理研播磨Spring-8(兵庫県・佐用町)招待講演

19. Jun Yamasaki, "Phase Imaging by Electron Diffractive Imaging", Holo Workshop, 10-12 June 2014, Dresden (ドイツ)

20. 佐々木宏和, 大友晋哉, 山本和生, 平山司, 山崎 順, 谷垣俊明, 明石哲也 「位相回復法を用いた半導体解析」日本顕微鏡学会 第70回学術講演会、2014年5月11-13日、幕張メッセ(千葉県・千葉市)

〔図書〕(計1件)

1. 「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」, 郷原一寿, 山崎 順, 塩谷浩之

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.uhvm.osaka-u.ac.jp/ele/custom2.html>

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

佐々木 宏和 (SASAKI HIROKAZU)

古河電気工業株式会社・研究開発本部横浜研究所・その他

研究者番号：70649821

(3) 連携研究者

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