

Title	H-7650透過電子顕微鏡を用いた電子線トモグラフィー
Author(s)	東嶺, 孝一
Citation	国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学技術サービス部業務報告集 : 平成24年度: 63-70
Issue Date	2013-08
Type	Others
Text version	publisher
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/11906">http://hdl.handle.net/10119/11906</a>
Rights	
Description	

# H-7650 透過電子顕微鏡を用いた電子線トモグラフィー

東嶺孝一

ナノマテリアルテクノロジーセンター

## 概要

透過電子顕微鏡法は、高速に加速した電子を試料に透過させることによって、その投影像を観察する手法であり、適切な薄さの試料を観察に用いることで、試料の内部構造を2次元の像として得ることができる。透過電子顕微鏡を用いて試料の3次元の構造の情報を得るための研究は、英国やドイツにおいて1960年代後半より開始され、米国においては1980年代、わが国でも1990年代に入ってから研究が行われてきており、2004年には日本顕微鏡学会誌である「顕微鏡」誌上で電子線トモグラフィーの特集が組まれている<sup>[1]</sup>。電子線トモグラフィーとは、透過電子顕微鏡法において試料の内部構造を3次元的に得ることを可能にする手法である。例えば、医療分野におけるX線コンピュータトモグラフィー(CT)が、患者をあらゆる方向からX線撮影し、得られた投影写真をコンピューター処理することによって、患者の体内の様子を任意の断層面で映像化するなどして、3次元的に把握することを可能にする手法であるのと、基本的な原理は同様である。しかしX線CTと比較して、汎用計測システムとして電子線トモグラフィーを実用化するためには、ハード、ソフトの両面において課題が多く残されていたようである。2009年にJAISTナノマテリアルテクノロジーセンターに導入された日立ハイテック社製透過電子顕微鏡(TEM)H-7650には、電子線トモグラフィーによる3次元解析を可能にするコンピューターシステム(日立ハイテック社製EMIP3D)がLANで接続されており、試料ホルダーをプラス60°からマイナス60°まで傾斜させることによって得られる連続傾斜TEM像を取り込んでコンピューター処理することで、試料の3次元再構成像を得ることができる。TEM本体の制御用パソコンには、試料ホルダーを連続傾斜させてTEM像を自動取得するアプリケーションが組み込まれており、また、EMIP3Dには3次元再構成計算のために必要なアプリケーションの他、可視化および結果出力をするためのアプリケーションが含まれている。近年のコンピューター技術の進展の恩恵もあり、連続傾斜TEM像の取得や3次元再構成像の計算は比較的迅速に行うことが可能となっている。今回は、このシステムを用いて電子線トモグラフィーを行い、炭素材料の3次元構造の観察を行ったのでそれについて報告する。炭素材料は、古くは1960年以前の人造黒鉛電極や活性炭等、また、1960年から1985年頃における種々の炭素繊維やダイヤモンドライクカーボン等、そして、1985年以降のフラーレン類やカーボンナノチューブ等のように、時代を経ても、さまざまな種類の炭素材料が開発されてきた<sup>[2]</sup>。近年においても、燃料電池の触媒等、さまざまな材料について研究が行われており、炭素材料がどのような構造をしているのかについて、ミクロスケール、ナノスケールで調べることは非常に重要である。今回は筆者が初めて電子線トモグラフィーに取り組むということもあり、比較的構造がよく知られているケッチェンブラックという炭素材料を試料として用いた。このような試料を用いて事前に予備実験を行うことで、今後予定されている新しい炭素系材料の電子線トモグラフィーを実施するために、適切なTEM観察条件を調べたり、留意しておくべきことなどを洗い出したりしておくことができる。

## 1 カーボンブラックとケッチェンブラック

1960年以降に開発された炭素材料がニューカーボンと呼ばれるのに対比して、それ以前に開発された

活性炭、人造黒鉛とともに、カーボンブラックを含めた三種はクラシックカーボンと呼ばれ、現在においても大量生産されて広く利用されている。カーボンブラックは結晶性の低い微粒子であり、炭化水素のガスや微細液滴を熱分解することによって生成され、熱分解の方法に応じて異なった名称で分類されている。重質油から2,000°C付近の高温で製造されるものにケッチェンブラックがある。ケッチェンブラックは高い導電性を持つという特徴があり、電池の導電補助材として利用されている他、プラスチック材への導電性付与の目的でも使用されている<sup>[2]</sup>。図1にH-9000NARで撮影したケッチェンブラックのTEM像を示す。撮影倍率は、それぞれ(a)100,000倍、(b)500,000倍である。図1(a)に示すように、ケッチェンブラックは20nmから50nm程度のサイズの粒子が数珠繋ぎになった構造をしていることが分かる。各粒子に着目すると、粒子の縁側に比較的暗いコントラストが現れ、内側では相対的に明るいコントラストになっている。また、図1(b)の高分解能TEM像から、各粒子の縁の5nm程度の領域で格子像を確認することができた。粒子の内部においては、各粒子が重なっていることもあって明瞭ではないが、縁に見られるような格子は確認できない。このことは他の領域でなるべく重なっていない粒子を複数観察しても同様であった。

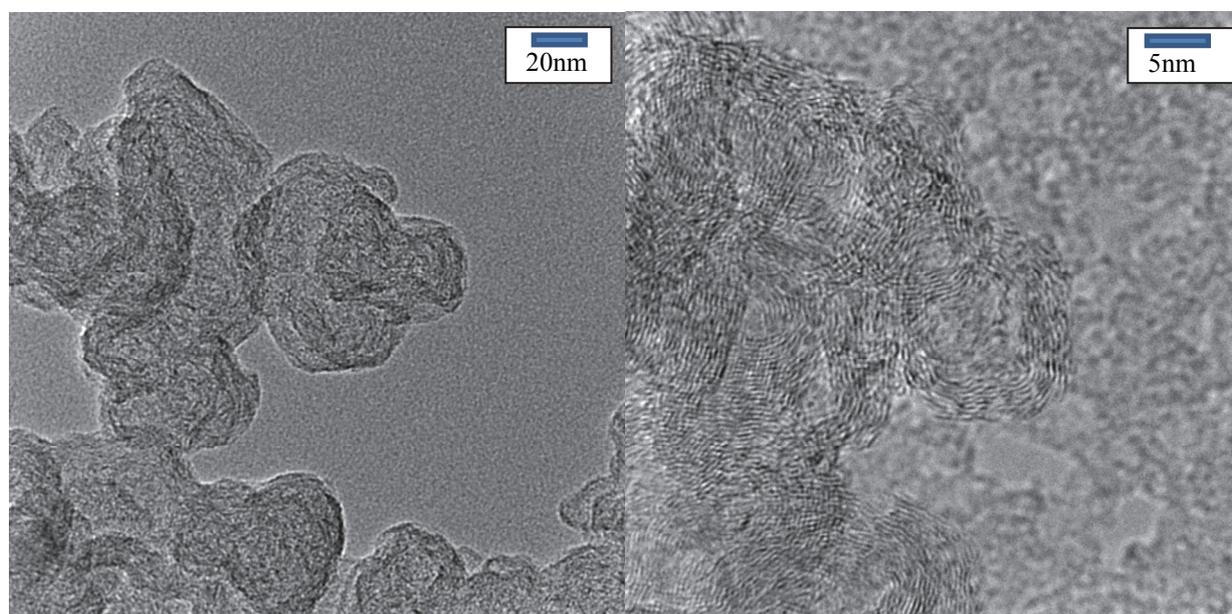


図1 ケッチェンブラックのTEM像 (a) 100,000倍、(b) 500,000倍 (撮影倍率)

## 2 電子線トモグラフィーの基本原則

電子線トモグラフィーのための連続傾斜TEM像を得る際、試料ホルダーをその軸の周りに傾斜させることによって、各傾斜角における試料のTEM像が得られる。これは単一軸周りの回転によるトモグラフィーであり、single-axis tilt tomographyと呼ばれる。この回転軸に垂直な、ある2次元断層面がどのようにして再構成されるかを考えることで、電子線トモグラフィーの基本的な原理を理解することができる。図2(a)に試料のある2次元断層面と、その面の電子線による1次元投影分布の関係を示している。実際には入射電子線の方法は固定であり、試料を回転することによって各傾斜角における投影分布が得られるが、便箋上、試料を固定して入射電子線の方法を変えることで投影分布が得られるように描いている。投影分布は電子線の試料による吸収コントラストであると考えれば、吸収が大きかった領域は暗いコントラスト、吸収が小さかった領域は明るいコントラストとして投影分布が得られる。図2(a)では、試料の形状に応じ、投影方向によって異なった投影分布が得られることを示している。一般に、二次元の関数 $f(x,y)$ の $\theta$ 方向への投影 $g(s,\theta)$ はラドン変換と呼ばれ、今の場合、2次元断層面とその1次元投影分布との関係にあたる。ラドンはあらゆる

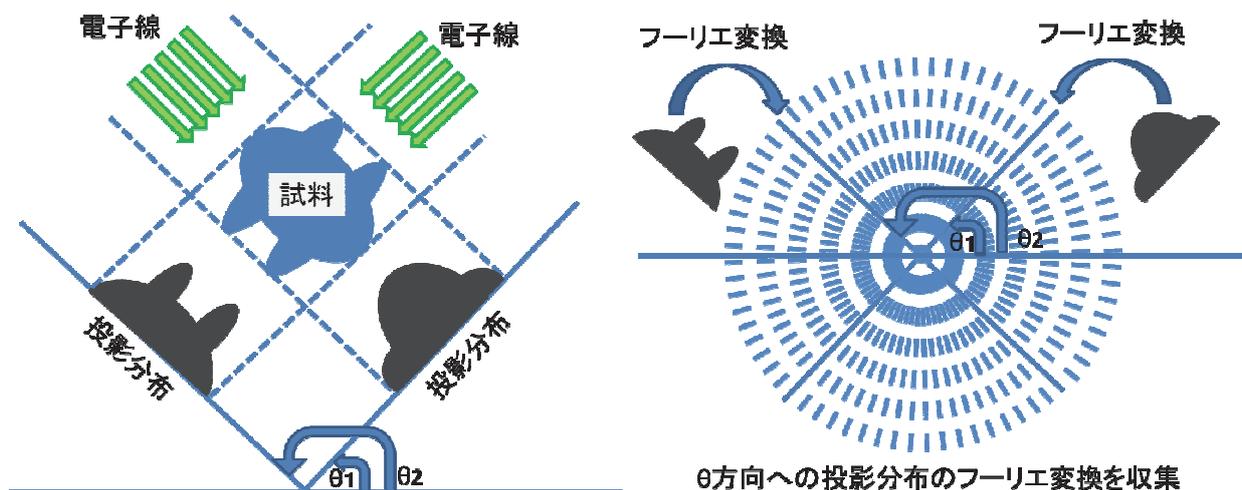


図2 (a) 試料の2次元断層面の1次元投影

(b) 2次元断層面の2次元フーリエ変換

方位から得られる  $g(s, \theta)$  から  $f(x, y)$  が一意に決まることを数学的に証明したことで知られ、この理論がトモグラフィの基礎となっている<sup>[3]</sup>。図2 (b) は2次元断層面の2次元フーリエ変換と、(a) で得られた投影分布との関係を示している。2次元断層面の  $\theta$  方向への投影分布のフーリエ変換は、2次元断層面の2次元フーリエ変換の原点を通り、投影方向に垂直な断面に現れるものと同じである。このことは中央断面定理から導かれる<sup>[1]</sup>。したがって、実験から得られる連続傾斜 TEM 像、すなわち、 $\theta$  方向への投影分布をフーリエ変換して2次元フーリエ変換面に収集し、それを逆フーリエ変換することによって、2次元断層面が再構成されることになる。実際には図2 (b) から分かるように、原点に近い領域のデータは密に収集することができるが、原点から遠い領域ほど疎になってしまう。この影響を避けるため、逆フーリエ変換を行う際にフィルターを通して補正を行う。このようにして再構成を行う方法が **Filtered Back Projection**、略して **FBP** 法であり、我々の EMIP3D システムではこの方法を用いて再構成を行うことができる。FBP 法の利点は比較的短時間に計算結果が得られることである一方、この方法の欠点として次のことがある。近年、特殊な試料ホルダーとピラー状の試料を用いることで、 $360^\circ$  の全方位から連続傾斜 TEM 像を取得することが可能となっている場合もあるが、現状はプラス  $60^\circ$  からマイナス  $60^\circ$  の範囲に限られており、それ以外の範囲のデータは取得できない。このため、FBP 法では情報の欠落した再構成結果が得られることとなる。

### 3 Topography Based Reconstruction (TBR)法による再構成

FBP 法の原理上、測定できない傾斜角における情報が欠落してしまい、再構成結果にはアーティファクトが生じるという問題があることがよく知られている。こうした問題を解決するためにさまざまな再構成の手法が提案されており、そのうちのひとつ、**Topography Based Reconstruction (TBR)**法は、我々の EMIP3D システムで利用できる。TBR 法は連続傾斜 TEM 像の2枚の画像を選んでステレオ計測を行い、試料が存在している領域の情報であるトポグラフィ情報を構築し、それに基づいてトモグラフィ再構成を行う手法である。この手法では、FBP 法では必要ないステレオ計測を行わなければならない、ここで最も計算時間を要することになるものの、得られる再構成結果は FBP 法に比べて非常に改善されるため、例えば、次のように行うことが良いように思われる。すなわち、まず FBP 法による計算で、比較的短時間に得られる再構成結果を見ることによって、連続傾斜 TEM 像の良し悪しの判断を行い、良ければステレオ計測を行って、引き続き TBR 法による再構成計算を行う。なお、ここでは FBP 法による解析結果は割愛する。まず、H-7650 で取得したケッチェンブラック試料の連続傾斜 TEM 像の一部（傾斜角  $0^\circ$ 、 $60^\circ$ ）を図3 (a)、(b) にそれぞれ示す。

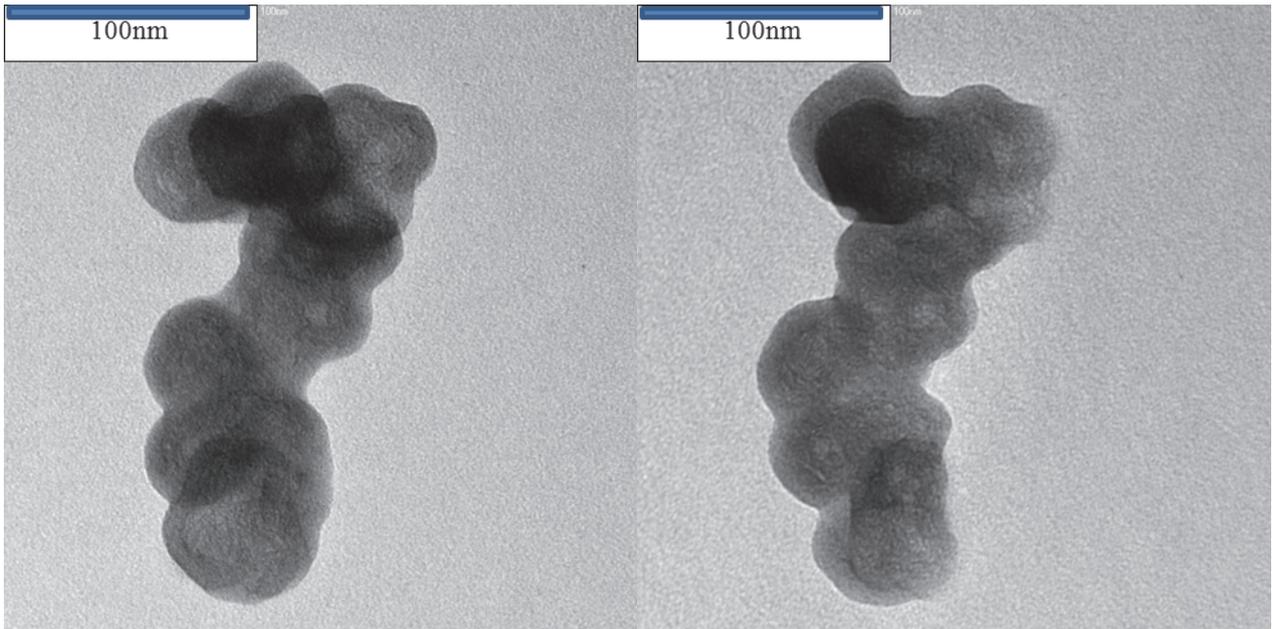


図3 (a) 傾斜角  $0^\circ$  での TEM 像

(b) 傾斜角  $60^\circ$  での TEM 像

傾斜角によって粒子の見え方が異なることがわかる。観察条件は、加速電圧 60kV、ハイコントラストモード、傾斜角  $60^\circ$  から  $-60^\circ$  まで  $2^\circ$  ステップで、計 61 枚の TEM 像を取得した。TEM 像の取得中はコールドフィンガーに液化窒素を充填し、試料周りのガスを吸着することによって、長時間の電子線照射中にコンタミネーションが生じないように留意した。倍率は 5 万倍とした。この倍率では、試料傾斜角を変える際に観察対象の粒子が視野から外れてしまわないようにする視野の自動追従を行うことが困難であったため、試料傾斜角を変える際の試料位置の疎調整のみ手動で行い、その他の操作、すなわち、試料傾斜、試料位置の微調整、焦点合わせ、および、撮影については自動で行った。撮影の準備を完了してからすべての像を取得するまでに要した時間は一時間数十分程度であった。取得した一連の TEM 像は、3 次元解析用 PC に移して EMIP 3D ソフトウェア上で処理を行った。まず、一連の TEM 像のすべてに対し、1024 ピクセル×1024 ピクセル

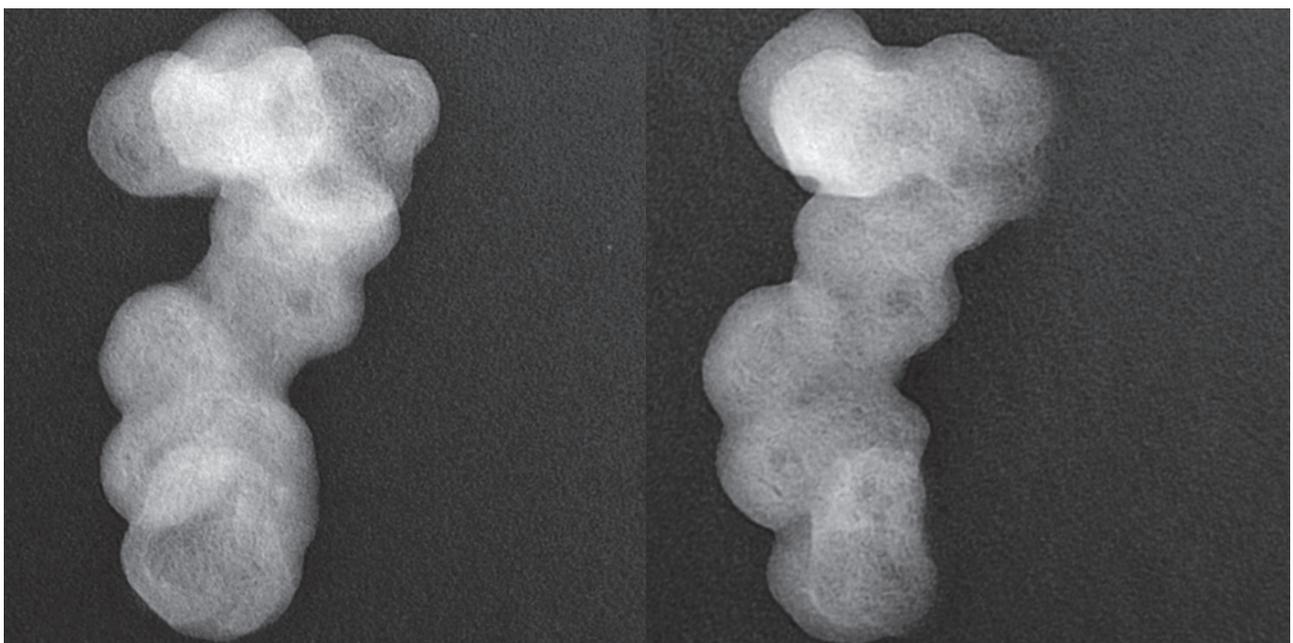


図4 (a) 傾斜角  $0^\circ$  の invert-log 変換像

(b) 傾斜角  $60^\circ$  の invert-log 変換像

で画像をクリップした後、白黒反転、および、log スケール変換 (invert-log 変換) を行った。Invert-log 変換を行った像の例を図 4 (a)、(b) に示す。この操作によって微細な部分の視認性が改善されている。物質による電子線の吸収は、吸収係数を  $\mu$  として、 $e^{-\mu t}$  (ここで  $t$  は透過した物質の厚さ) の形であらわされることから、これの対数をとることによってコントラストの変化と物質の厚さとの関係が線形となり、これらが第 2 章で述べたラドン変換の係数に相当することになる。続いて、各像の image alignment 調整を行った。取得した一連の TEM 像は、それぞれの間で若干位置がずれている場合があり、このずれの補正を行うものである。ここでは coarse alignment で、画像を比較して変移量を測定する相関法による画像位置の疎調整処理が行われ、fine alignment で、2 つの画像から特徴点を抽出して 2 点を対応させる対応点検索法による画像位置の微調整、および、傾斜軸回転補正、傾斜軸位置補正が行われる。この調整が終了した後、TBR 法に必要な試料のトポグラフィー情報を与えるステレオ計測を行った。ステレオ計測では、 $12^\circ$  の視野角となる 2 枚の像の組み合わせのそれぞれから、試料の高さ位置の計算が行われ、トポグラフィー情報が構築される。試料の高さ位置  $z$  は次式のように表される。 $z = \Delta x / 2M \sin \theta$ 、ここで  $\Delta x$  は 2 枚の像の対応する点と点の間の距離、 $M$  は撮影倍率、 $\theta$  は 2 枚の像のなす角である。最終的に、image alignment 調整された 61 枚の像とステレオ計測の結果を入力として TBR 法による再構成計算を行った。図 5 に再構成されたケッチェンブラックの像を示す。再構成された像は、任意の軸の周りに  $1^\circ$  ステップで回転させるなどして、avi 形式のアニメーションとして出力することができる。通常の一枚の TEM 像からだけでは、粒子が薄い板状である可能性も排除できないが、再構成結果からは、立体的な粒子が数珠繋ぎになっていることが分かる。



図 5 ケッチェンブラックの TBR 法による再構成結果

EMIP3D では再構成結果を任意の面でスライスして、断面を出力することも可能である。 $y=-8$ ,  $y=4$ ,  $y=18$  におけるスライス像を図 6 (a) から (c) に示す。これらのスライス像の矢印で示しているような箇所、10nm から 20nm 程度のサイズの空隙があることがわかった。ケッチェンブラックがこうした空隙を有する構造であることは良く知られている。今回の電子線トモグラフィーによる再構成によって実際にその空隙の存在を確認することができ、その形状や大きさについても知見を得ることができた。

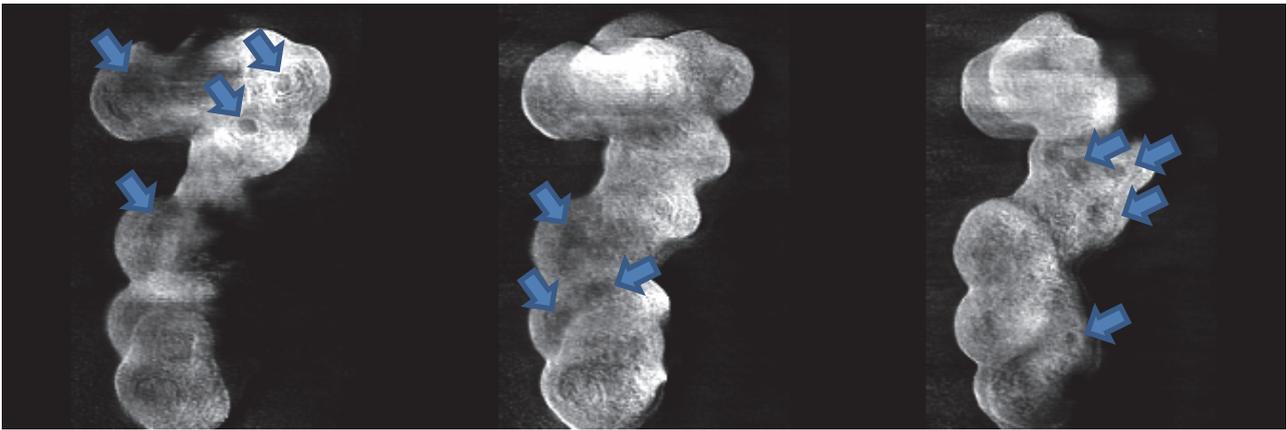


図6 (a)  $y=-8$ でのスライス像 (b)  $y=4$ でのスライス像 (c)  $y=18$ でのスライス像

#### 4 まとめ

H-7650 透過電子顕微鏡を用いてケッチェンブラック微粒子の電子線トモグラフィーを行った。まず TEM 像の取得において、ゲインによる補正をかけずに十分なコントラストを得るとともに、各傾斜角で明るさ等を変えないことが重要であることがわかった。また、通常の観察とは異なり、狭い領域の視野で1時間程度の間、試料に対して電子線が照射されることから、観察中に試料が変質しないか、コンタミネーションが無いか等にも注意を払うことが必要であった。当初、加速電圧 100kV、倍率 8000 倍の条件から観察・再構成計算を開始したが、今回の条件、すなわち加速電圧 60kV、倍率 5 万倍において、ケッチェンブラックの空隙をより明瞭に確認できる結果が得られることが分かった。この倍率では、試料傾斜角を変える際に、手動で試料位置を追従する必要があるが、まだ余裕を持って対応できる倍率である。この倍率においても数 nm 程度の微小な構造を確認することは可能であると考えられ、今後予定されている、より微細な構造を有する炭素材料に対しても有効であると考えられる。EMIP 3D システムを用いた 3 次元再構成計算において、良好な再構成計算結果を得るためには、image alignment における調整がうまく行っていることが重要である。また、ステレオ計測の計算にかかる時間ももっとも長いことが分かったので、ステレオ計測に入力する画像の計算領域をなるべく小さくしたり、ピクセル数を小さくしたりするなどして計算時間を短縮した。なお、ナノテクノロジープラットフォームの小林祥子研究員にも一連の操作を習得して頂くことができたので、本件においても手伝って頂いており、また、今後のシステム利用希望に対する対応も可能になった。

#### 5 謝辞

本件は、JAIST ナノテクノロジープラットフォームを利用された企業からの依頼観察であり、試料を提供して頂いた新日鐵化学株式会社の七條保治様に感謝の意を表します。また、H-7650 透過電子顕微鏡による電子線トモグラフィーを行うにあたって、株式会社日立ハイテクノロジーズの中澤英子様、白井学様には多大なる助言を頂きましたので、ここで感謝の意を表します。

#### 参考文献

- [1] 鷹岡昭夫ら 特集：電子線トモグラフィー 日本顕微鏡学会誌 39 巻 1 号 pp.2-33(2004)
- [2] 伊与田正彦ら 炭素の事典 朝倉書店 pp.154-157, pp.356-365, pp.479-491 (2007)
- [3] Johann Radon, IEEE Transactions on Medical Imaging, Vol. MI-5, No. 4, 170 (1986)

## 6 その他の TEM 観察から

### 有機半導体 P3HT:PCBM 混合層の EDS 元素マッピング

JAIST マテリアルサイエンス研究科村田英幸教授のグループの試料で、薄膜中の相分離の様子を調べたいとのことで TEM 観察の依頼があり、成果を得られたのでここで短く報告する。試料は、太陽光発電素子として用いられる、P3HT:PCBM 混合層を有する有機半導体デバイスである (図 7)。P3HT、PCBM はそれぞれ、Poly(3-hexylthiophene)、および、[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester の略号である。この層は、ITO 電極 / glass 基板上に製膜された PEDOT:PSS 層の上に、P3HT、PCBM の順にスピンドーティング法を用いて作製され、デバイスの表面には Al 電極が形成されている。ここで PEDOT:PSS は、poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) の略号である。この P3HT:PCBM 混合層における相分離を観察することが目的である。

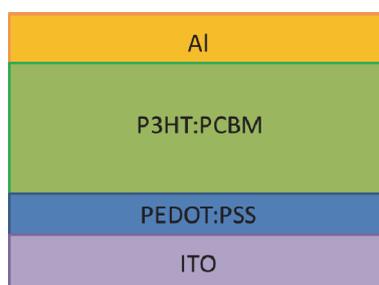


図 7 デバイスの模式図

当初、無染色の有機物質であることもあり、2 種類の有機物質が混合している層の相分離を TEM で観察することは難しいのではないかと考えていたが、デバイスの作製法や観察の目的、物性評価において明らかな差異が認められていること等について丁寧に説明して頂き、さらに、デフォーカス法という手法で TEM 観察したいとのことで文献を紹介して頂いたこともあり、お引き受けして観察に取り組むことにした。断面 TEM 試料の作製には SMI3050 FIB を使用し、観察には JEM-ARM200F STEM を使用した。

ところで、このような有機系材料を用いたデバイス等の観察を行う際に、まず有機物質の構造等に関して調べることにしている。このことは無機系の試料の場合でも格子定数や結晶構造等を調べるので、同様のことはあるが、筆者は特に有機系の物質に関する知識が不足しているため、これを調べることは重要である。P3HT、PCBM、および、PEDOT:PSS の構造をそれぞれ図 8、図 9、図 10 に示す。筆者の場合は、これらの構造を見てはじめて、PCBM にだけ S (硫黄) が無く、他の物質には S が含まれているということに気がついた。このことから、エネルギー分散 X 線分光法 (EDS) による S の測定を行うことで、混合層における P3HT と PCBM の分布に関して何らかの情報が得られるのではないかと考え、EDS 元素マッピング測定を行うことを提案させて頂いて実施した。3 種類の試料についての結果を図 11 (a) から (c) に示す。

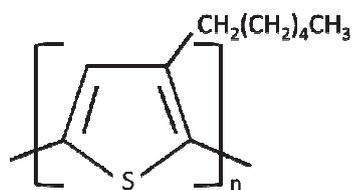


図 8 P3HT の構造

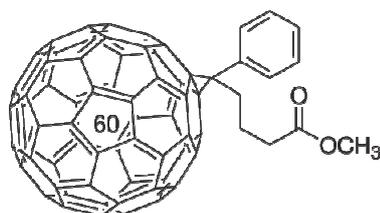


図 9 PCBM の構造

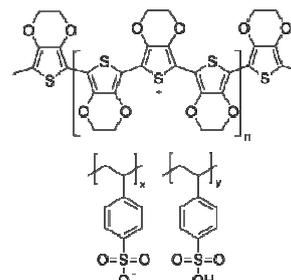


図 10 PEDOT:PSS の構造

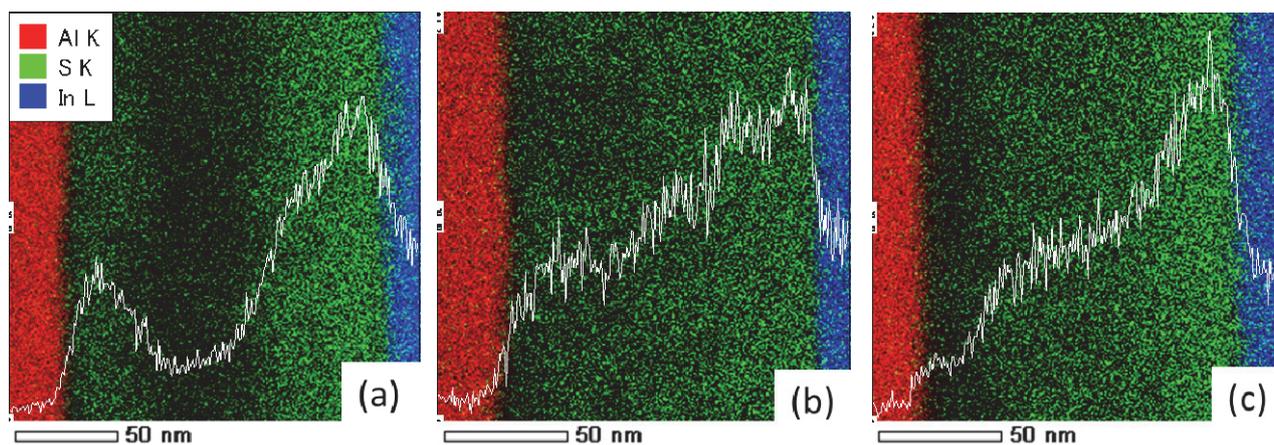


図 1 1 Al/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/ITO 多層膜の EDS 元素マッピング。図中の色は、それぞれ、赤：Al、緑：S、青：In に対応している。図中のグラフは、S の平均プロファイルである。(a) ラビングなし、(b) 5 回ラビング、(c) 10 回ラビングした試料

(a) から (c) の試料は、P3HT の製膜の後、PCBM の製膜を行う前の段階で、何回ラビングしたかが異なっており、順に 0 回、5 回、そして 10 回のラビングを施されたものである。ラビング法は、一般に液晶ディスプレイの配向膜に配向機能を与えるために用いられており、ナイロンなどを巻いたローラーに一定の圧力を加えながら回転させて、膜表面を一定方向に擦る手法である。図からわかるように、緑色で表されている S の分布が (a) から (c) の試料で異なっていることが明らかとなった。(a) では層の中央付近で S の比率が低く、(c) では Al 電極側に S の比率がやや低い領域があり中央へ向かうに従って増加している傾向がみられる。(b) は S の比率が低い領域は明瞭には現れていないものの、S の比率の増加傾向は (c) に近いといえる。このように、相対的に S の少ない領域には、比較的 PCBM が多く存在していると考えられ、EDS によって PCBM の層内の分布に関する情報を得ることができた。P3HT:PCBM を光活性層とした太陽光発電素子においては、その層の混合比率の良好な勾配が、素子の特性を表すひとつの指標である曲線因子 FF (Fill factor) に良い影響を与えると考えられている。ここで FF は最大電力を与える  $V_m \cdot I_m$  を開放電圧  $V_{oc}$  と短絡電流  $I_{sc}$  の積で除したものであり、 $FF = (V_m \cdot I_m) / (V_{oc} \cdot I_{sc})$  である。(a) の FF は (b)、(c) のものより相対的に小さく、EDS により得られた結果から、PCBM のスピコーティング中に一部の P3HT が溶解して表面に析出し、混合層の中程で PCBM が P3HT と相分離した構造になっていることによって、FF に悪い影響を及ぼしていると考えられている。さらに、(b) (c) では相対的に大きい FF が得られていることから、これらの試料の P3HT:PCBM の混合比率が良好な勾配になっていることが予想されていたが、EDS の結果はその様子を示しているものと考えられ、ラビングされたことにより配向性を持った P3HT へ PCBM がうまく拡散されていることを示唆している。これらの結果は *Journal of Physical Chemistry Letters* 誌に掲載された<sup>[4]</sup>。

昨年度と同様に、今回も、予め試料に関して詳細にお話を聞かせて頂いていたことから良い結果に導かれたものと考えている。研究の背景、試料に関する詳細や観察の目的・手法などについて理解を深めることが重要であり、そのためには日々努力を継続することが大切であると考えている。なお、この報告書を執筆している時点において、ナノテクノロジープラットフォームの伊藤真弓研究員に、断面 TEM 観察用試料作製等のため、SMI3050 の操作を習得して頂くことができたので、現在、試料作製の大部分を手伝って頂いている。

## 参考文献

[4] Varun Vohra *et al*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**(13), 1820-1823 (2012)