電子線トモグラフィ法の材料開発への応用 —投影像は三次元情報を正確に反映しているか？—

伊野家 浩 司* 金子 賢 治**
堀 田 善 治***

1. はじめに

材料開発において、巨視的な機械的特性や電気的特性を知るうえで走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)や透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)等を用いた微細構造観察や組成分析が不可欠である。例えばデバイス等の高性能化,あるいは新しい高性能材料,新デバイスの創出は,原子レベルの微細構造を制御することによって達成することが可能となり,結晶粒径や析出物の分布,サイズを評価することにより,材料の高強度化や高靱性化のメカニズムが明らかとなる。無機材料や金属材料では,結晶中の欠陥や添加物等の空間分布,元素の結合状態や種類によって特性が決定される。これらの機能,特性などを含めた微細構造の評価,新現象の解明には,ナノスケールの二次元,三次元観察と高精度な元素分析が必要となる。一般的には特定の部位,方位などを含む目的に応じた試料作製を行い,TEMを用いてナノスケールの微細構造評価を行った上で,マクロスケールの材料特性の評価と組み合わせで検討する。近年,更なる材料特性の向上を図るため,高い空間分解能や高いエネルギー分解能での解析が求められている。

TEMによる組織観察の結果得られる二次元情報は三次元構造の投影であるが,現実には試料が有する大部分の三次元情報が破棄されている。単純な系の合金や半導体デバイスの場合であれば,真の三次元情報が得られる場合もある。しかし,ほとんどの実用材料が複雑な形状や構造を有し,TEMの二次元投影像からだけでは真の三次元情報を得る事は不可能である。特にその複雑な構造や形状により物性が大きく左

右される場合,二次元の投影像からは“もっともらしい”情報も得られるが,誤った解釈をしてしまう可能性が大である。このような事態を避けるべく,一枚の投影像から全てを判断するのではなく,可能な限り多くの投影像から三次元情報を得る必要がある。

三次元情報を得る手法として,三次元アトムプローブ法(Three-Dimensional Atomic Probe: 3DAP)⁽¹⁾やX線コンピュータ断層撮影法(X-ray Computed Tomography: X線-CT)⁽²⁾,陽電子放射断層撮影(Positron Emission Tomography: PET)⁽³⁾などがある。3DAPは分解能が原子レベルに到達しているものの三次元観察の可能な体積が限定され,試料形状に制約がある。またX線-CTは比較的大きな寸法の情報が得られるが,X線を使用するため1 μm 程度の空間分解能しか得られていない等,それぞれの手法においてメリッ

図1 それぞれの手法による視野領域と分解能の関係(文献4より抜粋)。

* 日本エフイー・アイ株式会社アプリケーションラボラトリ主任技術員(〒108-0075 東京都港区港南 2-13-34 NSS-II ビル 1F)

** 九州大学助教授; 大学院工学研究院材料工学部門

*** 九州大学教授; 大学院工学研究院材料工学部門

Application of Electron Tomography for Material Science—Can you Estimate Three-Dimensional Object from Two-Dimensional Projections?—; Koji Inoke*, Kenji Kaneko**, Zenji Horita*** (*FEI Company Japan, Ltd. Application Laboratory, Tokyo. **,***Kyushu University, Department of Material Science and Engineering, Fukuoka)

Keywords: electron tomography, projection, reconstruction, back projection, TEM; Transmission Electron Microscope, HAADF-STEM; High Angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscope

2006年2月6日受理

トやデメリットがある(図1)⁽⁴⁾。

近年, TEM とトモグラフィを組み合わせた電子線トモグラフィ法 (Electron Tomography : ET または Three-Dimensional Electron Tomography : 3D-ET) の結晶性材料への応用が報告され始めてきている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。3D-ET 法は試料の同一視野領域の投影像を傾斜しながら数十枚から百枚程度撮影し, これらの TEM 投影像をコンピュータ処理し, 再構築を行うことにより三次元の情報を得る方法である。最近では再構築像は空間分解能が数 nm 前後に到達し, 実用材料の開発に新たな知見をもたらす重要な手法の一つとして期待されている。

2. トモグラフィ

(1) 背景

トモグラフィとは, 本来様々な方位から X 線を照射し, その透過量を測定し, コンピュータにより横断面像をブラウン管に描き出す方法である。その歴史は古く, 1963年の Cormack⁽⁷⁾ による X 線-CT の理論的考察と数学的解析に関する論文(ノーベル生理学・医学賞を1979年に受賞した)に遡る。この理論的考察と数学的解析は, 1917年に Radon によって既に示されており(ラドン変換)⁽⁸⁾, この原理に基づいたコンピュータ断層撮影器 (Computed Tomography : CT) がイギリス EMI 社の Hounsfield によって1972年に開発されている⁽⁹⁾。当初 CT は体の横断面像の撮影に用いられていたが, 1990年代になると X 線を体の周りに回転させることで三次元情報の取得が可能になり (helical CT)⁽¹⁰⁾, 撮影した領域で任意な断面を得て, 立体画像を表示することが可能となった。最近では, 心臓や腸管の動きの鮮明な画像をも観察できるようになってきている。また, 工業分野においては高出力の X 線を利用した非破壊検査などに利用されている⁽¹¹⁾。

TEM とトモグラフィの組み合わせは1968年の DeRosier と Klug⁽¹²⁾ による T4 フェージ鞭毛の螺旋構造の発表に始まる。当時は電子線による試料損傷の度合いが大きく, またコンピュータの処理速度が遅く, データ処理容量が少ない等の問題があり, 三次元情報を得ることはほぼ不可能であった。最近では, 厚い領域を観察するための高加速電圧化, 非弾性散乱の除去のためのエネルギーフィルタの応用, 液体ヘリウム温度での観察(クライオトモグラフィ)による電子線損傷の軽減⁽¹³⁾等, 様々な工夫が図られている。また 3D-ET 法が普及し始めた理由に, TEM 機能の自動化⁽¹⁴⁾, 周辺機器の一体化, ならびに自動化に伴うレンズ系, 試料ステージ, 焦点, 試料高さ, 非点補正, 試料傾斜等のコンピュータ制御が進んできていることが挙げられる。また, 観察時にデジタル画像が取得可能な電荷結合素子 (Charge Coupled Device : CCD) カメラが普及したことによる。CCD カメラはそれぞれの連続傾斜像の取り込みの際に生じる回転軸のずれの測定に欠かせなく, ずれを補正することで共通視野部の多い画像取得が可能になる。このような技術の進歩の結果, 画像取得や再構築に必要な時間が大幅に短縮可能となった。

(2) 原理

3D-ET 法は三次元物体の一断面(二次元)投影像を“ラド

ン定理”に従って一次元の線にフーリエ変換するという数学的な考えに基づいている⁽⁸⁾。実際には試料を TEM 内で数度ずつ傾斜しながら投影像を得て, それらのフーリエ変換を行い, 多数の位置断面投影像を得る。こうして得られた多数の断面像から, 位相のずれや輪郭を強調し, フーリエ逆変換することで本来の三次元物体の情報を得る。

TEM への応用にあたっては, データを取得する部分と得られたデータを再構築する部分とに分けられる。前者は主に TEM のハードウェアの進歩によってより短時間に, 後者はソフトウェアの開発とコンピュータハードウェアの発達によってより簡便になっている。特に対象領域の3次元再構成を行うソフトウェア(例えば, 米コロラド大の Boulder Laboratory から学術目的で使用可能な IMOD, その他電子顕微鏡メーカーから販売されているソフトウェアなど)と再構成したデータを可視化する市販ソフトウェアを用いることにより3次元可視化が可能となる。

(3) 3D-ET 法

3D-ET 法は基本的に X 線-CT や磁気共鳴画像法 (Magnetic Resonance Imaging : MRI) などによる断層撮影と同じ原理である。X 線-CT 等の場合, 検出器が体を中心に旋回するのに対して, 3D-ET 法では電子線に対して試料が傾斜する手法を用いている。試料を高角度(〜80°)に傾斜し, 連続的に投影像を取得し, 一連の連続傾斜像からその切片の三次元情報を再構築する。試料膜厚は電子線が透過できるように〜数百 nm 程度である。

(a) 連続傾斜像の取得(図2(a))

試料を TEM 内で試料を傾斜しながら連続的に TEM 像(投影像)を撮影する。各投影像には試料厚さ方向の情報が重なるため, 通常正確な三次元の構造の把握は困難である。また TEM の試料ステージの最大傾斜角による制限から通常は試料の全方位の投影像を得ることは出来ない。

(b) 画像のアライメント(図2(b))

コンピュータ上でこれらの投影像の位置補正や明るさ, 倍率の補正を行い, “ラドン定理”に従ってフーリエ変換する。

(c) フーリエ空間での合成(図2(c))

このフーリエ変換された全投影データをその投影のビームに沿って, 傾斜角の情報をもとに空間に当てはめ, その重ね合わせを行い, 三次元化する。

(d) フーリエ空間から実空間への変換(図2(d))

3次元化されたデータの逆フーリエ変換により, 実空間での三次元像を再構成する。三次元表示ソフトウェア等を用いて, 三次元構造の可視化や分布, 寸法など様々な解析を行う。

3. 3D-ET

(1) 使用する信号

TEM による薄片試料の観察では, 傾斜時に試料膜厚が増加するため, 非弾性散乱電子が増加し, 電子レンズの色収差(像のボケ)が発生し, 像質が低下してしまう。これは試料を透過した電子に, エネルギーを失わない弾性散乱電子(ゼロロス)と, プラズモンや内殻電子を励起することによりエネルギーを失う非弾性散乱電子が混在することに起因する。こ

図2 トモグラフィの再構築の流れ。

の像のボケはエネルギーフィルタを使用し、非弾性散乱電子を除去することにより改善することが可能であり、データ取得時や再構築時の位置あわせ精度の向上、また投影像の分解能向上に役立つ。

試料が厚い場合、入射電子の多くは試料に吸収され、透過する電子の数が減少し暗く映る。このようにして生じるコントラストを吸収・厚みコントラストという。再構築を正確に行うためには、この吸収・厚みとコントラストの相関が一義的である必要がある。生物試料や高分子材料の様な非晶質材料の場合、投影像のコントラストは吸収・厚みコントラストの考え方で解釈できる。例えば、透過波の見かけ上の吸収は、 t を厚みとしたとき

$$\frac{N_0 \sigma_{atom}}{M} \rho t \quad (1)$$

ここで、 N_0 はアボガドロ数、 M は分子量、 σ は微分散乱断面積を対物絞りの大きさから高角側へ積分したものであり、 ρ は密度である。このため、試料膜厚が既知であれば、傾斜角と試料厚みの関係から密度や分子量などの三次元情報を得ることが可能となるのである。

しかし 3D-ET は結晶性材料の解析には適さない。その理由は、二次元傾斜像の取得時に、非晶質材料とは異なり、傾斜角度によっては電子回折現象が生じ回折コントラストが発生するからである。この回折コントラストは、吸収・厚みコントラストとは異なり、密度や分子量の変化とは無関係である。この結果、再構築像に偽像が発生してしまう。この回折コントラストの影響を抑えるため、最近では走査型透過電子顕微鏡 (Scanning-TEM : STEM) と環状検出器を用いて高角散乱した電子を用いて結像する高角環状暗視野 (High-Angle Annular Dark-Field : HAADF) 法を 3D-ET と組み合わせる STEM-HAADF トモグラフィ法を用いての三次元観察が試みられている⁽¹⁵⁾。

この STEM-HAADF 法を用いて得られた像のコントラストは原子番号の二乗に比例し、試料厚さやデフォーカス量によって像コントラストが反転しない。また、分解能も TEM の高分解能像と比較しても原理的に優位とされており、原子番号の大小に応じてコントラストが異なるため⁽¹⁶⁾、三次元の組成分布像を得ることも可能である。

(2) 電子線損傷の低減

3D-ET 法を行うためには同一の視野を様々な方位から投影する必要がある。このため、同一領域が長時間にわたり電子線の照射を受ける。特に電子線に対し弱い試料を対象とする場合は、照射の影響を避けるため、様々な対策を講じる必要がある。例えば、試料を液体ヘリウム温度まで冷却するクライオトモグラフィ法⁽¹³⁾⁽¹⁷⁾、意図的に観察する視野とは異なる領域を位置合わせに用いる低電子線照射量モード法⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾などがあげられる。

(3) 再構築手法

3D-ET 法には、二次元の連続傾斜像から三次元情報を再構成する再構築処理の課程が必要である。これまでに、いくつかの再構築処理法が提案されており、ここでは代表的な例を挙げる。

(a) バックプロジェクション法⁽¹⁷⁾⁽²⁰⁾

トモグラフィの再構築法として広く採用されている方法である。基本的には様々な傾斜角度で取得した画像を元の物体に逆に投影する方法である。即ち電子顕微鏡内で起こっている現象、プロジェクション(図3)、とは逆を行うため、バックプロジェクション(図4)と呼ばれる。

実空間の xy 平面における画像を $f(x, y)$ とし、電子線を θ° で照射した時の位置 r における投影データを $p(r, \theta)$ とすると、 $f(x, y)$ は次式で与えられる。

$$f(x, y) = \int_0^\pi p(x \cos \theta + y \sin \theta, \theta) d\theta \quad (2)$$

式(2)をそのまま適用して画像再構成を行う方法は単純逆投影法と呼ばれる(図5)。

しかし、単純逆投影法では周波数に応じた情報の粗密が生じるため、情報量が均一になるように高周波を強調するフィルタをかける。これは、投影データに対し重畳積分(コンボリューション)した後でバックプロジェクションを行うことによってボケを補正する方法であり、フィルター・バック・プロジェクション (Filtered Back Projection : FBP) と呼ばれる(図6)。

(b) ART 法⁽²¹⁾⁽²²⁾

代数的再構成法 (Algebraic Reconstruction Technique : ART) と代数的反復法 (Simultaneous Iterative Reconstruction Technique : SIRT) は共に傾斜像と再構築された三次元情報の投影像を比較しながら再構築を行う方法である。それぞれの違いは再構築する三次元情報の更新の方法にあり、ART は個々の投影後に再構築された三次元情報を補正し、SIRT は初めに全ての投影像を使用して補正するための三次元情報を構築しこれを用いて再構築情報を更新する。どちらの手法も膨大な計算能力を要するため、バックプロジェクション法よりも計算時間は長くなる⁽²³⁾。

図3 物体の投影(プロジェクション).

図4 物体の逆投影(バック・プロジェクション).

図5 物体の再構築.

(4) 試料形状による異なるアプローチ

通常, TEM 観察には試料の薄片化(<100 nm)を必要とする. 特に高分解能観察や電子エネルギー損失分光(Electron Energy-Loss Spectroscopy: EELS)解析を行う場合, 原子の直視や元素の化学結合状態が膜厚に敏感であるため試料の更なる薄片化が必要となる. 逆に 3D-ET の場合は膜厚方向(z 方向)の情報を得るために, ある程度の試料膜厚が必要である. さらに連続傾斜像を取得する際, 試料膜厚が傾斜と共に増加してしまうため 3D-ET 法においては試料膜厚と得られる情報のバランスを考慮する必要がある.

(a) 薄片試料の場合

薄片試料を用いる 3D-ET のメリットとしては, 倍率に応じて比較的大きな視野が取れることが挙げられる. デメリットとしては試料を高傾斜した際に, 視野が制限されてしまうことや試料膜厚が増加してしまうことである. 例えば, 0° 傾斜時に厚さ t_0 の試料は角度 θ° 傾斜した場合には膜厚が $t = t_0 / \cos \theta$ となる. この試料傾斜角度の制約による情報の欠落はフーリエ空間においては楔状であるが, お互いに直交する傾斜軸に試料を傾斜させ連続傾斜像を取得することで情報欠落の領域を角錐状に減少させることが可能となる(図 7)⁽²⁴⁾.

現在, 二軸傾斜 3D-ET 法のための試料ホルダーがメーカーから発表され情報の欠落が少ないデータの取得が可能となってきているが, 再構築に困難さが生じている⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾. 一軸傾斜 3D-ET 法では各連続傾斜像がある一次元の傾斜軸上に観察領域があればよいが, 二軸傾斜 3D-ET 法の場合では, それぞれの傾斜軸の成す角度と傾斜軸のフーリエ空間内での位置を精密に調整する必要がある. それぞれの傾斜軸の再構築像を加えるアプローチや演算を繰り返すアプローチ等⁽²⁷⁾試みられているが, 今後更なる開発が望まれている.

(b) 柱状試料の場合

(a)で述べたように薄片状の TEM 試料を用いる場合, 90° の傾斜を行うことは試料, 電子顕微鏡の双方において物理的に不可能である. この問題を克服するため, 試料に集束イオンビーム(Focused Ion Beam: FIB)加工を施し, 径が 100~200 nm 程度の柱状の試料を作製し 90° の傾斜を行う 3D-ET 法が提案されている. 柱状であれば試料による傾斜の制約を受けず, 360° の回転が可能となり, 情報欠落が低減され, より確かな三次元情報を得る事が可能となる⁽²⁸⁾.

図6 バック・プロジェクションにおけるフィルタの効果. (a)フィルタ無し, (b)フィルタ有り.

図7 一軸傾斜(a)と二軸傾斜(b)によるフーリエ空間での情報範囲⁽²⁴⁾.

(5) その他; 組成分布の三次元観察

組成分布の三次元観察は形態の観察と共に大きな目標となっているが, 試料を傾斜するため, 試料膜厚の変化や検出器に対するジオメトリの変化は避けられない. エネルギーフィルタを用いた例⁽²⁹⁾や EDS を用いた例⁽⁴⁾があるがどちらも組成や試料の形状に大きく依存してしまう.

4. 応 用 例

(1) 金属系 Al-Ag 系析出合金の適用例⁽³⁰⁾

Al-Ag 系の合金には面心立方構造の Al 母相中の {111} 面と平行に面を有するギニエ-プレストン帯(Guinier-Preston zone: GP 帯)が発生する⁽³¹⁾. Kelly と Nicholson⁽³²⁾は通過

する転位によって GP 帯がせん断されるといふモデルを提案している(図 8)。

Al-Ag 系における GP 帯の二次元的な変形, 円から楕円は Nicholson と Nutting ら⁽³¹⁾によって既に報告されているが, これらの変形した GP 帯の三次元の形態やそのひずみについては未だ報告されていない。

3D-ET 法を用いることにより試料中の GP 帯への影響, 特に寸法, 分布, 形態を三次元で観察し, 強ひずみ加工 (ECAP) 前後の Al-Ag 合金中の GP 帯の形状変化の観察を行った。

供試材は高純度 Al と Ag を溶解して鋳造し均質化処理

図 8 通過する転位による GP 帯のせん断モデル⁽³²⁾。

後, ロッド状にスウェージ加工し強ひずみ可能 (Equal-Channel Angular Pressing : ECAP) 法⁽³³⁾を施したものである。図 9 に示すように未変形の材料ではほぼ球形の GP 帯と γ' 相が観察されるが, ECAP 処理を加えた試料では(図10)楕円体の GP 帯から構成されるせん断帯の存在が観察され, 隣接する γ' が転位のせん断運動によって変形している様子が伺える。

Kelly と Nicholson⁽³²⁾らにより指摘されている GP 帯中の転位の存在は試料膜厚のため観察することは困難であった。

しかし, これらの GP 帯が転位によってせん断され変形は数原子層に限られせん断帯が発生する事になる。転位によって GP 帯がせん断され数原子層のずれが生じるとすれば, 歪量に応じてすべり面と楕円形の析出物の長軸との成す角度が変化すると考えられる(図11)。

変形前の GP 帯の体積は $(4/3)\pi r^3$ で与えられ, 変形後の GP 帯の体積が $(4/3)\pi a^2b$ で与えられるとすると, r と a, b の間には単純に $r^3 = a^2b$ が成り立つ。GP 帯の直径の平均は $5.5(\pm 0.5 \text{ nm})$ であり, 変形前後での体積は一定であり, 楕円体の短軸長軸比 $b : a$ が $1 : 1 : 3.0(\pm 0.2)$ であると判明した。楕円体の長軸方向と $\langle 110 \rangle$ とのなす角は平均 $28.6^\circ \pm 3.17^\circ$ であり, このことから平均局所ひずみ量 γ は単純に, $\approx \tan [90.0^\circ - (28.6^\circ \pm 3.18^\circ)]$, つまり $\approx 1.83 \pm 0.272$ であると計算できる。強ひずみ加工を一回施した場合, そのひずみ量は約 1 であることから, 局所領域(せん断帯)では約 2 倍に相当するひずみが発生していることが解った。

図 9 Al-Ag 合金の未変形材料における再構築像。
(a) 再構築像, (b) (a) 枠で指定した部位の拡大。

図 10 ECAP 処理後 Al-Ag 合金の再構築像。
(a) 再構築像, (b) (a) 枠で指定した部位の拡大。

図 11 せん断帯における楕円線の角度と方位の関係。

(2) Al-Si 系析出合金の適用例⁽³⁴⁾

Al-Si 二元系合金における Al と Si との固溶度は小さく、溶体化処理した Al-5 mass%Si 合金を時効すると、板状、ロッド状などいろいろな形状を有する Si が析出する。

Si 相析出物が母相中に分散していることは投影像からも判別可能であるが、形状が針状であるのか板状であるのか、投影像からは容易に判別がつかない。Si 相の形態は塑性加工性に最も大きな影響を及ぼす組織的因子であるため、これらの析出物の分布状態と形状を把握することが重要である。

供試材は高純度 Al と Si を溶解して鋳造し均質化処理の後、850 K で 1 h の溶体化処理を行い 473 K、10 h の時効処理を行った。

Al 母相中の Si 相であるため、STEM-HAADF トモグラフィを用いることによる析出物の三次元可視化は不可能であり、単純に明視野像からの再構築を行った。回折条件を意図的に外す様に、試料をホルダーに乗せたことから、傾斜における回折コントラストを避けることが可能となり、偽像の影響を避けることが可能となった例である。

図12に変形前の試料を $-60^{\circ} \sim +60^{\circ}$ の範囲にわたって、 2° 刻みで撮影したときの連続傾斜像の一部(図中では 10° 刻み)

図12 Al-Si 合金について取得した連続傾斜像。

図13 図12で示した Al-Si 連続傾斜像から得られた三次元再構築像。図中白矢印がロッド状析出物。

を示す。再構築された三次元像からは薄膜中の Si 相の分布が判り、かつ板状とロッド状の Si 相を容易に判別することが可能となった(図13)。

(3) 非金属系、触媒への応用例

TiO₂ + Ag ナノ複合粒子への応用⁽⁶⁾

噴霧熱分解法により TiO₂-Ag ナノ複合粒子を合成し、銀の分散状態やそのサイズについての 3D-ET 解析を行った。フォトリソリズムとは光に応答して物質の色が変化する現象のことであり、Ag 担持 TiO₂ の場合、照射した光と同様の色に着色する事が知られている。着色する色は青から赤まで様々であり、この特性は、藤嶋らにより発見されたものである⁽³⁵⁾。これは Ag 粒子のプラズモン共鳴特性と TiO₂ の半導体特性の組み合わせによるユニークな現象として注目を集めている。

噴霧熱分解法を用いて TiO₂-Ag ナノ複合粒子を生成し、3D-ET を使い、Ag 粒子がどの様に TiO₂ 母相中に分散しているかを観察した。

図14 噴霧熱分解法の概略図⁽³⁶⁾。

	面指数	組成
d ₁	101	アナターゼ
d ₂	103	アナターゼ
	004	アナターゼ
	112	アナターゼ
	111	銀
d ₃	002	銀
d ₄	200	アナターゼ
d ₅	105	アナターゼ
	211	アナターゼ

図15 制限視野回折法により生成された複合粒子の組成は銀とアナターゼからなることが判る。

図16 3D-ET 法による観察結果から複合粒子中に銀が分散している様子が伺える。

通常、TEM用の薄膜試料を作製する場合、機械研磨やマイクロトームによる試料切断等、応力がかかり本来の試料形態を観察していないのではという危惧もあったが、3D-ET法により、非破壊的に複合粒子の三次元ナノ形態観察・解析が可能であることを示した例である。