

| | |
|------|------------|
| 報告番号 | 乙 第 7306 号 |
|------|------------|

主 論 文 の 要 旨

論文題目 材料評価のための最先端電子顕微鏡による計測と取得デジタルデータの解析方法の研究
(Study on digital data processing for materials evaluation using advanced electron microscopes)

氏 名 山本 悠太

論 文 内 容 の 要 旨

電子顕微鏡は、加速させた電子を電磁場によって制御し、透過電子や散乱電子、観察試料との相互作用によって発生する二次電子や電磁波などを付属の検出器により捉えて可視化する装置である。電子顕微鏡は、電磁レンズの励磁条件や用いる検出器・記録機構の組み合わせにより、様々な特徴の像や回折図形、スペクトルなどの情報をデジタルデータとして得ることが可能であるため、目的に応じて装置や計測方法を選定する。しかしながら、特に実材料を対象とした計測の場合、そうして狙いを定めて計測・記録した情報であっても、観察試料中における複数の要素の不均一な分布や空間的な重なりが原因で、解析対象の要素だけではなく、他の要素が重畳したデータとなってしまう。従来はしばしば混然としたデータから狙いの要素の情報のみを取り出す作業を手作業によって実施していたが、対象のデータサイズが大きくなるほど、処理にかかる労力は爆発的に増大する。そのため、大量のデータを対象とする場合には、手作業よりもコンピュータによる高速でのデジタルデータ処理に価値・有効性が高まる。また、別の解析者が同様の手順を踏んだ際に再現がしやすく、解析者依存性がないことも、デジタル演算処理の強みである。しかしながら、目的に対して不適切なデジタル演算処理は、狙いの要素の情報の欠損や、不要な情報の混入を招く。そのため、解析対象がどのような意味を持つ情報であるか、および最終的に得たい情報は何かを理解して、目的に沿った適切な処理を選定する必要がある。そこで、本研究では最先端電子顕微鏡で計測したデジタルデータに、適切なデジタル演算処理を施し

て、材料評価の目的に応じた情報の取捨・分類する方法の実践を試みた。

第1章では、球面収差補正走査透過電子顕微鏡(Cs-corrected STEM)で得た多量のセラミックス担持金微粒子触媒のZコントラスト像に、モフォロジー演算を用いて、粒径分布を得た。

担持した金微粒子触媒は、その粒径が触媒活性に影響を与えることが知られており、粒径分布の評価が求められる。そのため、サブナノクラスターや単原子を含む触媒の評価では、原子分解能での微粒子観察と、画像データから粒径情報を取り出す解析方法が必要である。

本項では観察方法として高角度環状暗視野(HAADF)-STEM法に注目した。モフォロジー演算は、形状選択的に画像中の物体を変形する画像解析法であるため、原子分解能Zコントラスト像における金微粒子が一定の大きさの粒の集合もしくは一定の周期の格子縞を示すことから画像解析法として注目した。サブナノクラスターや単原子を含む担持金微粒子触媒を、Cs-corrected STEMを用いた原子分解能HAADF-STEM法で大域的に観察し、得られた画像群に、原子の大きさを意識した形状のマスクを用いたモフォロジー画像演算処理を適用した。

結果として得られた粒径分布は、単原子を最多とし、構成原子数の増加とともに急激に頻度が減少する分布を示した。その分布は、従来行われてきた一般的な画像解析法で得られた粒径分布と比較すると、精度が著しく改善され、またX線吸収広域微細構造の解析から計算した最頻構造の結果と矛盾しない結果となった。

第2章では、集束イオンビーム/走査電子顕微鏡(FIB/SEM)装置で得た全固体リチウムイオン電池(ASS-LIB)の複合電極の3次元構造データに、和集合演算を用いて、内部のボイド分布を得た。

ASS-LIBの電極材/固体電解質複合電極は、固体内部や固体接触界面をリチウムイオンが伝導するため、複合電極内部のボイドは、伝導パスの欠損となってしまう。そのため、3次元構造解析と、3次元構造データからボイドを取り出す解析方法が必要である。

FIB/SEM装置は、イオンビームで試料を切削するFIB装置と、後方散乱した二次電子や反射電子で結像するSEMの、イオン/電子銃とそれぞれの照射系レンズが1つの鏡筒に取り付けられ、光軸がある点で交差するように設計されている最先端の顕微鏡装置であり、ビームの交差点においてFIBでの試料断面のスライス加工とSEM観察の自動交互運転により、試料の3次元的な構造情報(データキューブ)を得られる。このデータからボイド情報を抽出する際に、ボイドの形状やコントラストが不均一であるために、単純な種類のフィルター演算ではボイドのみを全て取り出すことは難しい。そのため、いくつかのフィルターを併用してボイドを取り出して、それらを1つのデータに統合する和集合演算する画像解析法に着目した。

ASS-LIBの複合電極をFIB/SEM装置で3次元構造観察し、得られたデータキューブに、比較的大きなサイズのボイド抽出にメディアンぼかし演算を、小さなドット状ボイド抽出に

はモフォロジーオープニング演算を、そして凹状コントラストの小さなボイドに対してモフォロジークロージング演算をそれぞれ適用した。得られた 3 つのデータキューブは、和集合演算により、最終的に 1 つのデータキューブとして統合した。それにより、元のデータに含まれる全ボイドを正確に抽出することに成功した。

第 3 章では、Cs-corrected STEM で得た担持金微粒子触媒の Z コントラスト像に、畳み込みニューラルネットワーク (CNN) を用いて、結晶構造中の双晶の有無を分類することを試みた。

担持金微粒子触媒は、その結晶構造中の双晶構造が触媒活性に影響を与えることが知られており、双晶構造の有無の評価が求められる。そのため、原子分解能での微粒子観察を基に、画像データから双晶の有無を迅速に識別する解析方法が必要である。

担持した金微粒子を担体と分離識別しつつ原子分解能で観察するため、Cs-corrected STEM による HAADF-STEM 像を用いた。CNN は、人工知能 (AI) が、画像の識別に有効な特徴を自己学習の繰り返しにより探し出す自動識別方法であるため、画像解析法として注目した。そこで、担持金微粒子触媒を Cs-corrected STEM を用いた原子分解能 HAADF-STEM 法で観察し、得られた画像群を AI に学習させた。

CNN 訓練用および解析用データセットとして、Z コントラスト像と、Z コントラスト像を Hough 変換した画像を用意した。Hough 変換したデータセットを設計したネットワークに学習させることにより、触媒の事前スクリーニングに実用上耐えうるだけの正答率を示すネットワークの構築に成功した。一方で、設計したすべてのネットワークにおいて、Z コントラスト像のみで学習したものについては、実用に耐えうる識別率に達しなかった。また、ネットワークの解析により、元の粒子の格子縞を Hough 変換した際に現れる特徴的なスポットが、主に識別に有効に働いていることが分かった。

第 4 章では、Cs-corrected STEM -電子エネルギー損失分光法 (EELS) で得た ASS-LIB 複合電極の界面の STEM-EELS データキューブに、非負行列因子分解法 (NMF) を用いて、構成する化合物ごとにナノスケールの空間分布で分類した。

エアロゾルデポジッション (AD) は、常温付近で異種材料の界面接合が可能な方法であり、ASS-LIB の複合電極への応用が注目されている。ASS-LIB のリチウムイオン伝導において、固体接触界面の構造が重要であるが、AD による ASS-LIB 複合電極の界面のナノスケールでの構造解析はこれまでに報告がない。

EELS は、入射電子と試料の相互作用によるエネルギー損失を分光する方法であり、元素の有無や化学状態の情報を含む。STEM-EELS は、STEM の電子プローブが当たった空間座標ごとに EELS を格納したデータキューブを取得する方法であり、Cs-corrected STEM-EELS では、ナノスケールでの構造評価が可能であるため、観察装置/方法として注目した。NMF は、スペクトルを含むデータキューブを、参考スペクトルなしで、スペクトルの形状と相対空間強度分布の一次結合としてモデル化する方法であり、STEM-EELS データキューブに応用して化学組成ごとに空間分布としてマッピング可能な方法であるため、解析方法として注目

した。

本章では ASS-LIB の複合電極の界面から、Cs-corrected STEM-EELS によりデータキューブを得て、従来解析における元素分布表示に加え、NMF で異なる化学状態ごとの分離を試みた。複合電極中の電極材/固体電解質界面において、AD の原料粉体表面とは異なる、酸素欠損により結晶構造が乱れている構造が界面沿いに認められた。固体電解質が熱分解しない程度の温度で熱処理した複合電極中の界面においては、乱れた結晶構造は認められなかった。

以上 4 章において、最先端電子顕微鏡により計測して得たデジタルデータを、解析して材料評価の指針を得る方法を実践し、その有効性を示した。