

電子エネルギー損失分光法と多変量解析を用いた異種材料界面近傍の微視的な構造の観察

Observations of microscopic structure near the interface of different materials using electron energy loss spectroscopy and multivariate analysis



技術支援貢献賞 / Best Technical Support Contribution Award

受賞者 東嶺 孝一 (エキスパート / 北陸先端科学技術大学院大学)
AWARD Koichi Higashimine (Expert / Japan Advanced Institute of Science and Technology)

KEY WORDS STEM, Electron energy loss spectroscopy, Multivariate analysis, Thin film, Interface, Polymer, Oxidized layer, Ferroelectric material, Multivalent element, Oxygen vacancy

概要 | Overview

電子エネルギー損失分光(EELS)データに多変量解析を応用して、試料の様々な情報を取り出そうとする研究は本邦で早くから取り組まれ、多くの成果が出版されている[1]。近年ではハードやソフトの著しい進歩もあり、本手法はその有用性から急速に注目度が高まってきた。本ポスターでは、MCRLM法[2]を実装した自作プログラムを用いて異種材料界面近傍の微視的な構造解析を行った事例を、2件紹介する。EELS測定の他に、高分解能像観察、電子回折図形取得、EDS元素分布測定を実施し、多変量解析の結果を裏付ける結果を得た。いずれの事例においても界面近傍に特徴的な構造が存在することが明らかになった。

Research on extracting various information from samples using multivariate analysis of electron energy loss spectroscopy (EELS) data has been undertaken from an early stage in Japan, and many results have been published [1]. This technique has gained rapid attention due to its usefulness, owing to significant hardware and software advancements in recent years. In this poster, I present two examples of analyzing microscopic structures near the interface of different materials using a self-made program that implements the MCRLM method [2]. In addition to conducting EELS measurements, I also performed high-resolution image observations, acquired electron diffraction patterns, and measured EDS elemental distributions. The results of all these analyses supported the findings of the multivariate analysis. It was confirmed that there was a distinctive structure at the interface in both cases.

[1] 武藤俊介. までりあ 51(9), 416 (2012). [2] N. Brady and R. Gosselin. Scientific Reports 9, 18797 (2019).

データ解析プログラムの作製

Self-programming for data analysis

● Python-DM hybrid scriptによる解析プログラム

Digital Micrograph™(DM, GATAN社ソフトウェア)上で測定したSTEM-EELS-SIデータに対して、DM上で多変量解析を行うプログラムをPython-DM hybrid scriptにより作製した。GUI部は主にDM scriptにより作製し、成分数と繰り返し計算の回数を入力、初期化の方法を選択するようにした。ROIツールでSIデータの任意の(複数の)エネルギー領域 ΔE を選択することで、計算に用いるSIデータを部分的に選択することを可能にした。出力結果は、成分数(\times [選択した ΔE の数])の各スペクトルと、それぞれの成分の分布図となり、そのままDM上でさらに解析することが可能である。試験用に作製したデータに適用し、元の2成分に分解できることを確認した(図1~図3)[3]。

[3] 東嶺 孝一. 機器・分析技術研究会報告集 O-06, 97 (2022).

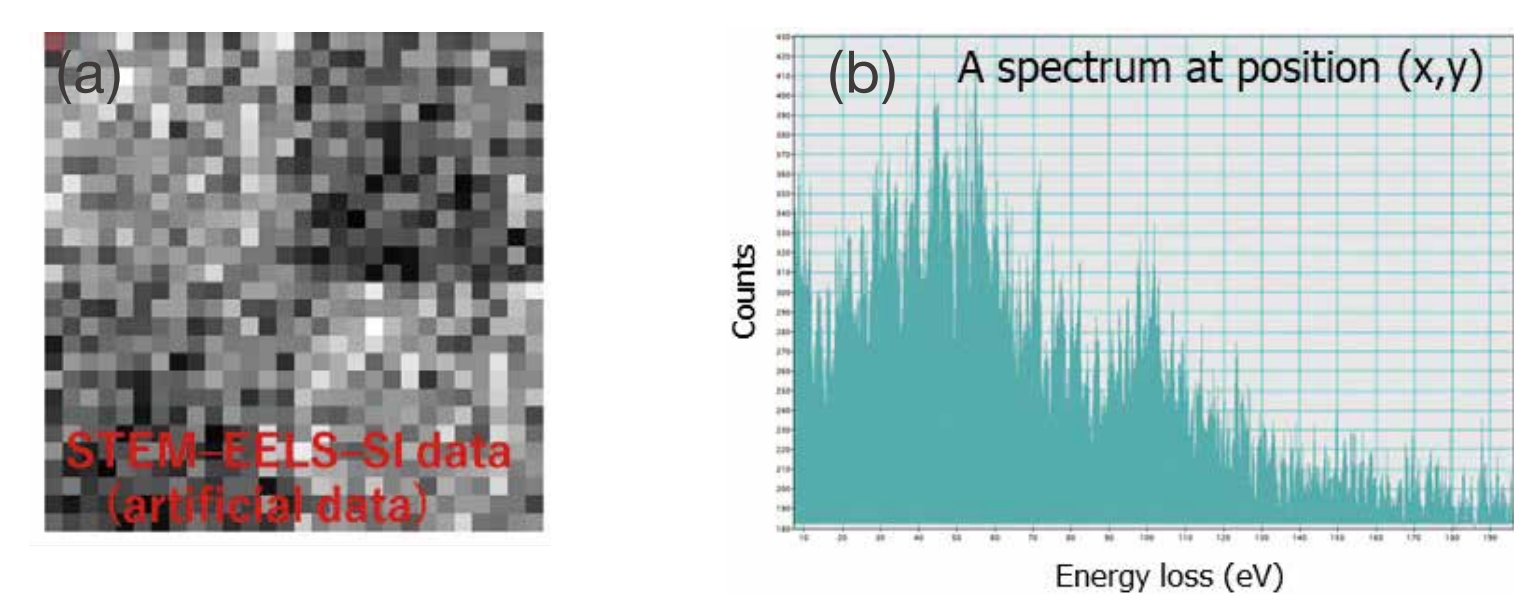


図1. (a) SIデータと(b)1pxあたりのスペクトルの例。

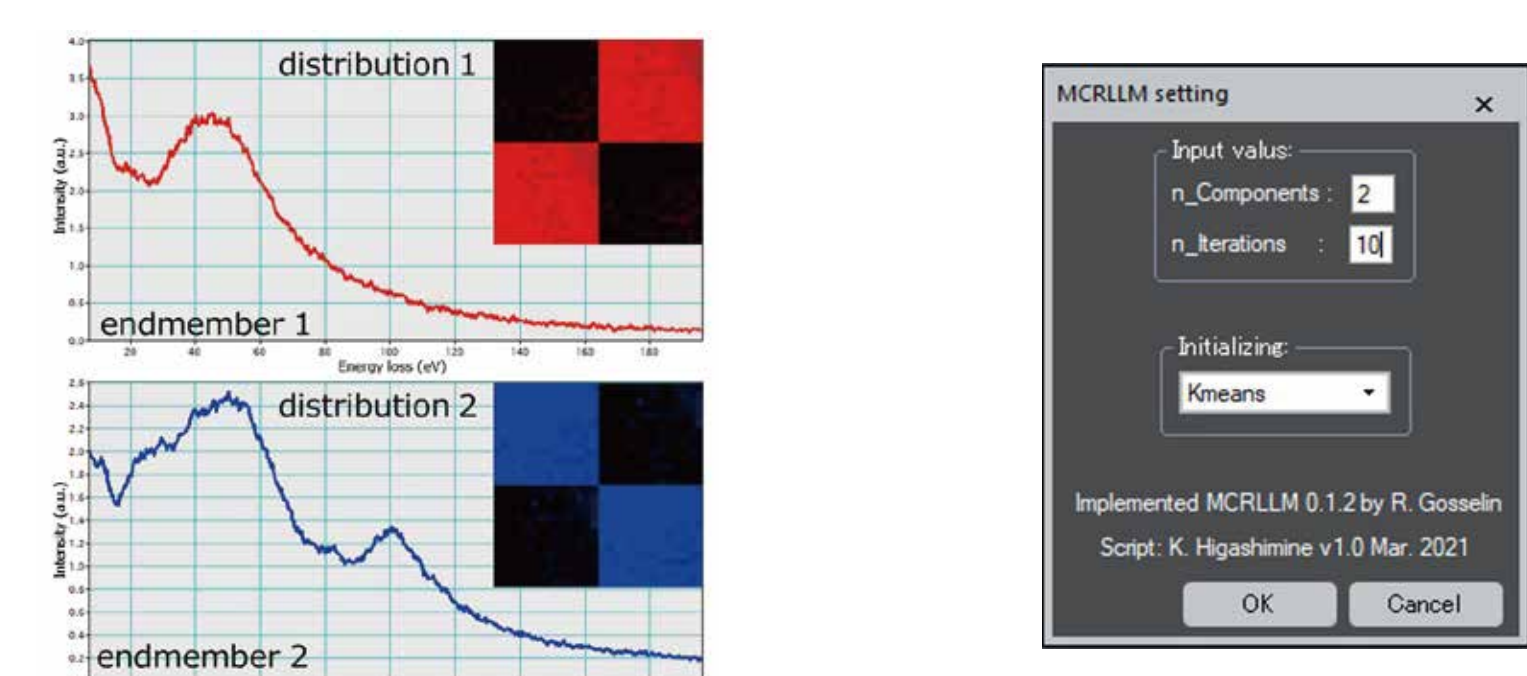


図2. 分解されたスペクトルと分布図。

図3. 作製した設定画面。

銅めっき / 高分子樹脂界面の酸化層

Oxidized layer at the interface of Cu plate/polymer substrates

● 平坦で密着強度が高い界面の微視的構造

プリント配線基板に求められる電気信号の次世代高周波帯域では、表面粗度に依存する伝送損失が課題となっており、配線/基板界面の平滑性を維持したまま、密着性を確保することが求められている。高分子樹脂基板表面へのVUV照射がめっき膜の密着強度へ与える影響の要因を調べるため、Cuめっき/高分子樹脂界面近傍の微視的な構造解析を行った。その結果、Cuめっき/高分子樹脂界面には Cu_2O が存在していることが分かった(図4~図6)[4]。

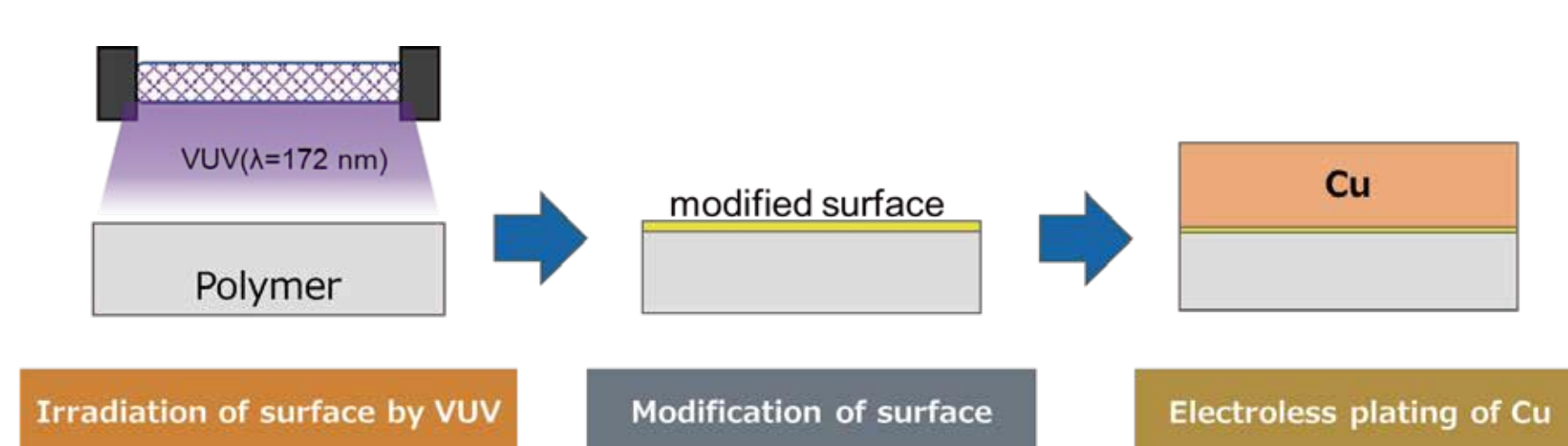


図4. 提供された試料の作製方法の模式図。

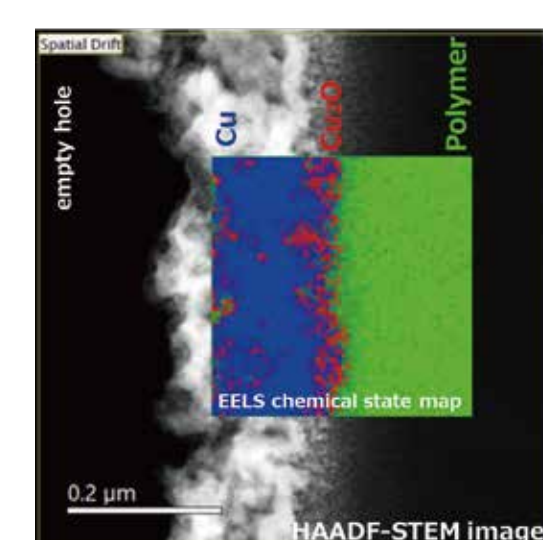


図5. ADF像と化学状態分布。

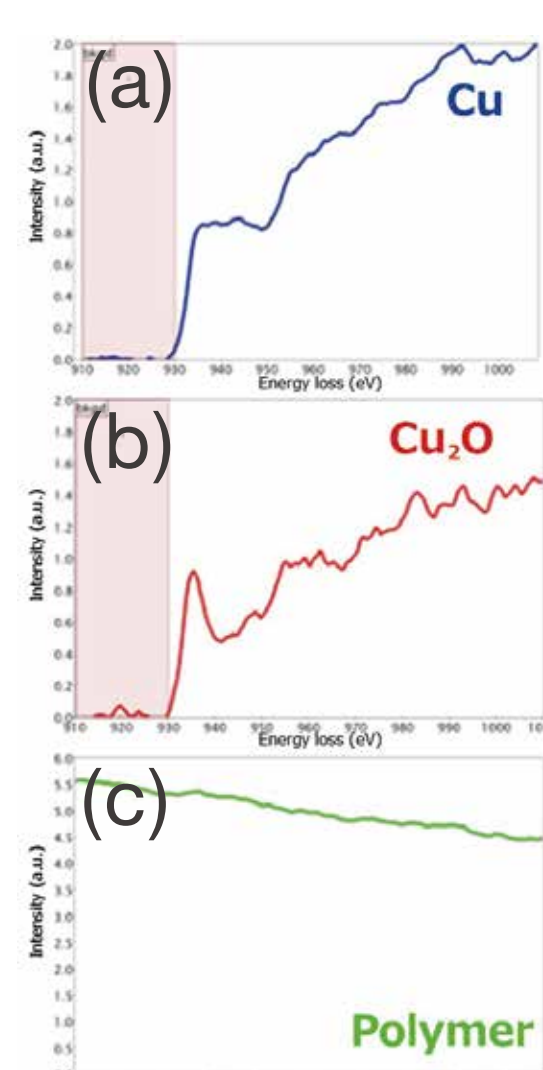


図6. 各成分のスペクトル。

[4] 有本 太郎, 三浦 真毅, 竹元 史敏, 東嶺 孝一. 接着学会第61回年次大会講演予稿集, 47 (2023).

CeO_x/Y-HZO界面の酸素欠損領域

Oxygen vacancies region at the interface of CeO_x/Y-HZO

● Y-HZOの強誘電特性に寄与するCeO_x

Hf-Zr-O(HZO)などのHfO₂系強誘電体材料は10nm以下の膜厚で強誘電特性に優れ、Si MOSFET技術との相性が良いため注目を集めている。HZO膜の酸素欠損の制御によってさらなる特性向上を狙い、多価元素酸化物であるCeO_x膜を上下に挿入したYドーピングHZO(Y-HZO)膜を作製して、CeO_x膜が強誘電特性を高めることをこれまでに実証しているが、そのメカニズムは明らかではない。今回、特性向上に寄与したと考えられるCeO_x層とY-HZOとの界面に焦点を当てて構造解析した結果、酸素欠損領域が存在することを示唆する結果が得られた(図7~図9)[5]。

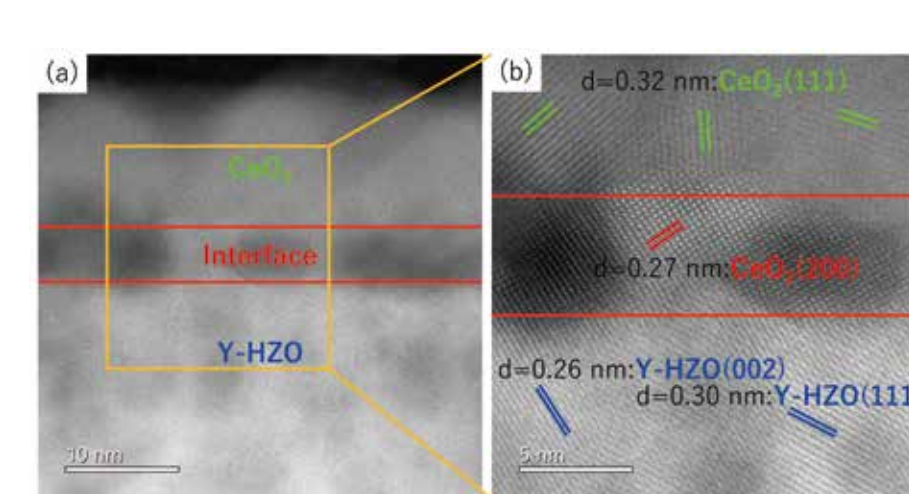


図7. (a) 界面近傍のHAADF-STEM像。(b) (a)の一部の拡大図。

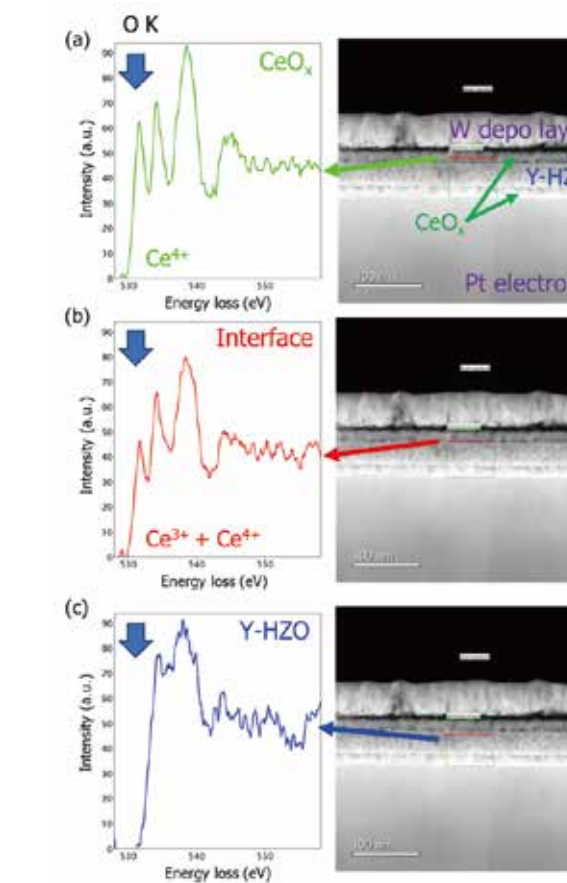


図8. 界面近傍のO K端の変化。

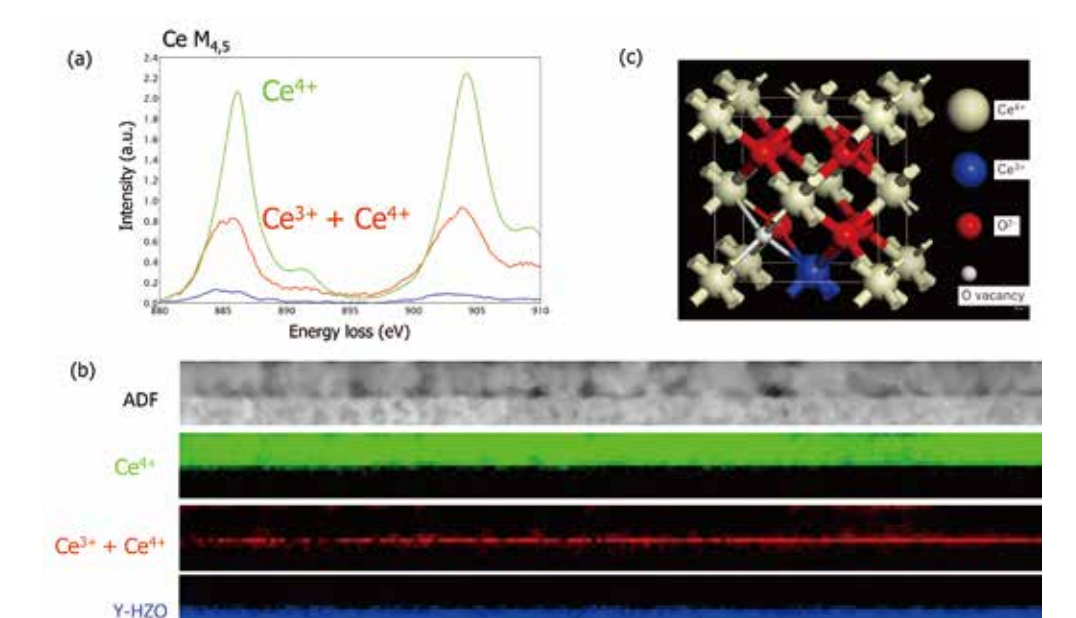


図9. (a)(b) 多変量解析結果。(c) 酸素欠損を含むCeO_xの構造モデル。

[5] K. Higashimine, M. Saito, Mohit, E. Tokumitsu. submitted. (2023).

CONTACT

東嶺 孝一 / Koichi Higashimine
北陸先端科学技術大学院大学 / Japan Advanced Institute of Science and Technology
URL: <https://www.jaist.ac.jp/project/arim/>

