

試料損傷のない高解像度 電子顕微鏡観察法の研究

(研究課題番号 62420021)

平成元年度科学研究費補助金(一般研究(A))
研究成果報告書

平成2年3月

研究代表者 日比野 倫夫
(名古屋大学工学部教授)

KAKFI)

62420021

4

平成元年度科学研究費補助金（一般研究（A））研究成果報告書

研究課題番号 62420021

研究課題 試料損傷のない高解像度電子顕微鏡観察法の研究

1. はしがき

電子銃、電子レンズなどの改良や高加速電圧化により、電子顕微鏡（以下電顕と略記する）の高性能化が進み、原子寸法オーダーの超微細構造の観察が可能となって来た。一方、観察の高解像度化にともない、これまでの観察法では損傷を受けたあとの変形・変質した試料を観察する結果となっていることも分かってきた。高解像度観察を真に意味のある観察にし、物性研究および材料開発において急がれている新たな転回に対応するためには、試料損傷のない状態の試料構造を観察するのが不可欠である。試料損傷は電子と試料原子との相互作用に基づく種々の要因によって起こるため、試料損傷を軽減するためには照射電子線量を減少するのが本質的に重要である。

本研究は、電子線波長の短くできる超高压電顕によって高分解能を得、また高感度電子検出ができ、しかも弾性散乱電子、非弾性散乱電子、非散乱電子の分離・検出によって得られる多くの情報を有効に活用した像コントラストの増強とノイズ除去が容易にできる走査透過電顕モードを採用して、試料への電子線照射量を格段に減少させようとするものである。そのために必要な電子光学系を開発し、また像コントラストの増強およびノイズ除去の方法を確立して、試料損傷のない観察法を実証するとともに、試料損傷に対する基礎データも得ることを目的に、昭和62年度～平成元年度の3ヶ年にわたって遂行した。

電顕の改良をともなった電界放出電子銃の搭載、信号演算システムの開発、各種信号電子の分離・検出法の確立、信号演算によるコントラスト増強法の確立、ノイズ除去、照射電流密度の損傷への影響の検討についての本研究を行った結果、試料損傷のない高解像度観察法を確立することができた。

2. 研究組織

研究代表者：日比野倫夫（名古屋大学・工学部・教授）

研究分担者：丸 勢 進（名古屋大学・工学部・教授）（昭和63年度まで）

” : 下 山 宏（名古屋大学・工学部・助教授）

” : 杉山せつ子（名古屋大学・工学部・助手）

” : 花 井 孝 明（名古屋大学・工学部・講師）

” : 内 川 嘉 樹（名古屋大学・工学部・教授）

3. 研究経費

昭和62年度	14,400千円
昭和63年度	3,000千円
平成元年度	1,900千円
計	19,300千円

4. 研究発表

(1) 学会誌等

発表者	テーマ名	学会誌名等	巻号頁年
丸勢 進, 日比野倫夫	Construction of a high voltage scanning transmission electron microscope	Hawaii Seminar on Electron Microscopy	p.15 (1987)
下山 宏 他	Development of field emission gun for 1MV electron microscope	Hawaii Seminar on Electron Microscopy	p.21 (1987)
丸勢 進, 日比野倫夫	A High Voltage Scanning Transmission Electron Microscope Developed at Nagoya University	Hitachi Instrument News	p.10 (1987)
内川嘉樹 他	Voltage Contrast Mechanism of SEM Images Over Passivated Devices	Microbeam Analysis 1987	p.79 (1987)
日比野倫夫, 花井孝明, 丸勢 進 他	電子レンズの球面収差低減の話	日本電子顕微鏡学会分科会資料	p.5 (1987)
丸勢 進	History of Electron Microscopes in Japan	電子顕微鏡	22, suppl., p.28, (1987)
内川嘉樹 他	低加速SEMによる半導体デバイス二次電子像のコントラストメカニズム	応用物理	56, 1, p.97 (1987)
丸勢 進 他	Point Cathode Electron Gun Using Electron Bombardment for Cathode Tip Heating	J. Electron Microscopy	37, 1, p.1 (1988)
日比野倫夫, 丸勢 進 他	Reduction of Statistical Noise of Electrons in STEM	Electron Microscopy 1988	p.63 (1988)
丸勢 進 他	Point Cathode Electron Gun Using Electron Beam Heating:Numerical Analysis of Bombarding Electron Beam for Cathode Tip Heating	Electron Microscopy 1988	p.69 (1988)
丸勢 進, 下山 宏	New Trend of HV-STEM —Development of Field Emission Gun for HVEM —	Electron Microscopy 1988	p.207 (1988)
下山 宏	磁界重畳型電界放出電子銃の電子光学的特性の理論的解析	豊田研究報告	41, p.57 (1988)
内川嘉樹 他	Fundamental Study for High Accuracy Calculation of 3-D Electromagnetic Field	IEEE Trans. Mag.,	24, 1, p.295 (1988)
内川嘉樹 他	SEM Voltage Contrast Mechanism of Passivated Devices	Scanning	10, 1, P.3 (1988)

発表者	テーマ名	学会誌名等	巻号頁年
下山 宏	超高圧電子顕微鏡用電界放出電子銃の開発	学振 141委員会 第60回研究会資料	No.675 p.32 (1989)
日比野倫夫	入射電子統計ノイズの除去によるSTEMの像質の改善	学振 141委員会 第61回研究会資料	No.690 p.39 (1989)
下山 宏 他	Emitter and Electron Gun	J. Electron Microscopy	38, suppl., p.S1 (1989)
日比野倫夫	検出・記録	日本電子顕微鏡 学会分科会資料	p.20 (1989)
日比野倫夫 他	Detection and Recording	J. Electron Microscopy	38, suppl., p.S23 (1989)
日比野倫夫, 下山 宏, 丸勢 進	A High-Voltage Scanning Transmission Electron Microscope at Nagoya University	J. Electron Microscopy Technique	12, 3, p.296 (1989)
内川嘉樹 他	A Novel Technique for Voltage Measurements of Passivation Layer in SEM	J. Electron Microscopy	38, 1, p.6 (1989)
内川嘉樹 他	A Line Cathode Electron Gun of the Pierce- Type Design	Jpn. J. Applied Physics	28, 2, p.267 (1989)

(2) 口頭発表

発表者	テーマ名	学会等名	発表年月
日比野倫夫 他	STEMにおける各種信号電子像のSN比	日本電子顕微鏡学会 第43回学術講演会	1987. 5
下山 宏 他	Boersch 効果のモンテカルロ計算結果の評価法	日本電子顕微鏡学会 第43回学術講演会	1987. 5
内川嘉樹 他	SEM用高精細度画像処理システムの開発	日本電子顕微鏡学会 第43回学術講演会	1987. 5
内川嘉樹 他	電位コントラストの2次電子エネルギー分析	日本電子顕微鏡学会 第43回学術講演会	1987. 5
日比野倫夫 他	不均一支持膜上のAu原子のSTEM観察に おけるSN比	昭和62年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1987.10
花井孝明, 日比野倫夫 他	超高圧STEMにおける無染色タバコモザイク ウイルス像のSN比	昭和62年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1987.10

発表者	テーマ名	学会等名	発表年月
花井孝明, 日比野倫夫 他	薄膜レンズ特性の形状による変化	昭和62年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1987. 10
花井孝明, 日比野倫夫 他	走査透過電子顕微鏡における像ノイズの測定	昭和62年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1987. 10
下山 宏 他	Boersch 効果に起因する電子ビーム中の密度 分布の変化	昭和62年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1987. 10
下山 宏 他	Remolding によるW Field Emitter の再生	昭和62年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1987. 10
内川嘉樹 他	走査型電顕用画像処理システムの開発	昭和62年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1987. 10
花井孝明	電子レンズの高次軸上収差	日本電子顕微鏡学会 分科会	1987. 12
内川嘉樹 他	表面電荷法の離散化誤差の解析	昭和63年電気学会 全国大会	1988. 3
日比野倫夫, 丸勢 進	STEMにおける電子統計ノイズの低減	日本電子顕微鏡学会 第44回学術講演会	1988. 6
下山 宏, 丸勢 進 他	電界放出型電子銃用加・減速電子レンズの特性	日本電子顕微鏡学会 第44回学術講演会	1988. 6
丸勢 進 他	局所加熱したポイント陰極の温度分布と形状変化	日本電子顕微鏡学会 第44回学術講演会	1988. 6
丸勢 進 他	電子衝撃加熱型電子銃の衝撃電子密度分布	日本電子顕微鏡学会 第44回学術講演会	1988. 6
下山 宏, 丸勢 進 他	電子線プローブ作製装置におけるBoersch Effect	日本電子顕微鏡学会 第44回学術講演会	1988. 6
日比野倫夫, 丸勢 進 他	P46粉末蛍光体およびYAG単結晶の残光・ 感度特性	日本電子顕微鏡学会 第44回学術講演会	1988. 6
内川嘉樹 他	電位コントラストの2次電子分光	日本電子顕微鏡学会 第44回学術講演会	1988. 6

発表者	テーマ名	学会等名	発表年月
日比野倫夫	超高圧STEM	日本電子顕微鏡学会 関西支部特別講演会	1988. 6
日比野倫夫, 丸勢進 他	超高圧電顕における電子エネルギー損失分光法の検出器の検討	昭和63年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1988. 9
花井孝明, 日比野倫夫 他	デジタル表示された像のS/N比と識別限界	昭和63年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1988. 9
花井孝明, 日比野倫夫, 丸勢進 他	STEMとCTEMにおける電子線照射損傷の比較	昭和63年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1988. 9
下山 宏, 丸勢進 他	磁界重畳型電界放出電子銃の電子光学的特性	昭和63年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1988. 9
下山 宏, 丸勢進 他	磁界重畳型低加速 point cathode 熱電子銃の特性	昭和63年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1988. 9
下山 宏, 丸勢進 他	電界放出型電子銃用3電極加・減速電子レンズの特性	昭和63年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1988. 9
丸勢進 他	電子衝撃加熱型電子銃の衝撃電子ビーム密度分布	昭和63年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1988. 9
丸勢進 他	局所加熱したポイント陰極の温度分布と形状変化	昭和63年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1988. 9
内川嘉樹 他	2次電子分光による電位コントラストの定量化	昭和63年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1988. 9
日比野倫夫	薄膜レンズを用いる球面収差補正のはなし	日本電子顕微鏡学会 分科会	1989. 4
内川嘉樹 他	SEMにおける電子計数画像	日本電子顕微鏡学会 第45回学術講演会	1989. 5
内川嘉樹 他	電子計数法によるSEMの2次電子検出	日本電子顕微鏡学会 第45回学術講演会	1989. 5

発 表 者	テ ー マ 名	学 会 等 名	発 表 年 月
丸 勢 進	電子顕微鏡の現状と将来－鏡体関係－	日本電子顕微鏡学会 第45回学術講演会	1989. 6
日比野倫夫, 丸 勢 進 他	STEMシンチレータとしてのYAG単結晶の 特性	日本電子顕微鏡学会 第45回学術講演会	1989. 6
花 井 孝 明, 日比野倫夫, 丸 勢 進 他	雑音のある像のデコンボリューション処理	日本電子顕微鏡学会 第45回学術講演会	1989. 6
丸 勢 進 他	電子衝撃局所加熱型電子銃：衝撃電子ビームの 数値解析	日本電子顕微鏡学会 第45回学術講演会	1989. 6
内 川 嘉 樹, 下 山 宏 他	超高压電子顕微鏡加速管のレンズ特性	日本電子顕微鏡学会 第45回学術講演会	1989. 6
花 井 孝 明, 日比野倫夫 他	サイドエントリー型薄膜レンズによるプローブ フォーミングレンズの球面収差補正	平成元年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1989. 10
花 井 孝 明, 日比野倫夫 他	走査透過電子顕微鏡像のデコンボリューション 処理	平成元年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1989. 10
日比野倫夫, 丸 勢 進 他	入射電子による規格化を用いたSTEMの統計 ノイズの低減	平成元年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1989. 10
花 井 孝 明, 日比野倫夫 他	信号間デジタル演算による入射電子の統計ノ イズの除去	平成元年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1989. 10
下 山 宏 他	磁界重畳型低加速電界放出電子銃の特性	平成元年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1989. 10
下 山 宏 他	電子銃におけるBoersch Effectの計算機シミュ レーション	平成元年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1989. 10
下 山 宏 他	電子間相互作用によるエネルギー分布増大効 果の計算機シミュレーション	平成元年度電気関係 学会東海支部連合 大会	1989. 10
日比野倫夫	STEMシンチレータとしてのYAG単結晶の 特性	総合研究(A) 報告会	1990. 1

5. 研究成果

本研究により得られた主な成果をまとめて、以下に記述する。

(1) 超高圧電界放出電子銃

本研究に使用する、本学に設置されている超高圧走査透過電子顕微鏡（以下電顕と略記する）に必要な改良を行って電界放出電子銃を搭載し、安定な電界放出電流を得ることに成功した。

1) 真空の改良

電界放出電子銃の安定な動作のためには、少なくとも 10^{-8} Pa台前半の超高真空の達成が不可欠である。そのため、図1のように、電界放出電子銃の上部に 10 / sec のイオンポンプ (IP(1)) を6台対称的に配置し、さらにそのすぐ下部に20 / sec のイオンポンプ (IP(2)) を2台、合計 100 / sec の排気速度で電子銃室を直接排気できる構造とした。セラミックス製の加速管部を含め、電子銃部全体は十分な高温でバーク可能であり、特に第1陽極はバーク用ヒーターを内蔵し、超高真空の達成に万全を期した。

その結果、放出電子流を流さない場合、IP(1) (60 /sec) および IP(2) (40 /sec) のイオン電流は、それぞれ40nA, 30nA 程度となった。それぞれの排気速度に対応するイオンポンプのイオン電流-圧力の校正曲線を外挿して真空度を推定すると、上記イオン電流は、それぞれ 8×10^{-9} Pa ($\sim 6 \times 10^{-11}$ Torr) および 1.5×10^{-8} Pa ($\sim 1.1 \times 10^{-10}$ Torr) に対応することとなる。電界放出電子銃の下部にある gate valve を開き、放出電子流を流すと、イオン電流は約20~30%増加する。この場合、加速管下部の真空度は、約 9×10^{-7} Pa ($\sim 7 \times 10^{-9}$ Torr) である。

2) 電界放出電子銃のモニター・コントロールシステム

1000kVの高電圧下にある電子銃の動作を正確にモニター、コントロールするために、光ファイバーを高電圧-アースの間の信号伝送媒体とするシステムの確立を行った。

図2に、電界放出電子銃の動作コントロールおよびモニター回路のブロック図を示す。電界放出電子銃の動作にあたって必要なイオンポンプ用の高圧電源 (High Voltage Power Supply=HVPS), V_1 用HVPS, V_2 用HVPS, 磁界レンズ用電流源、

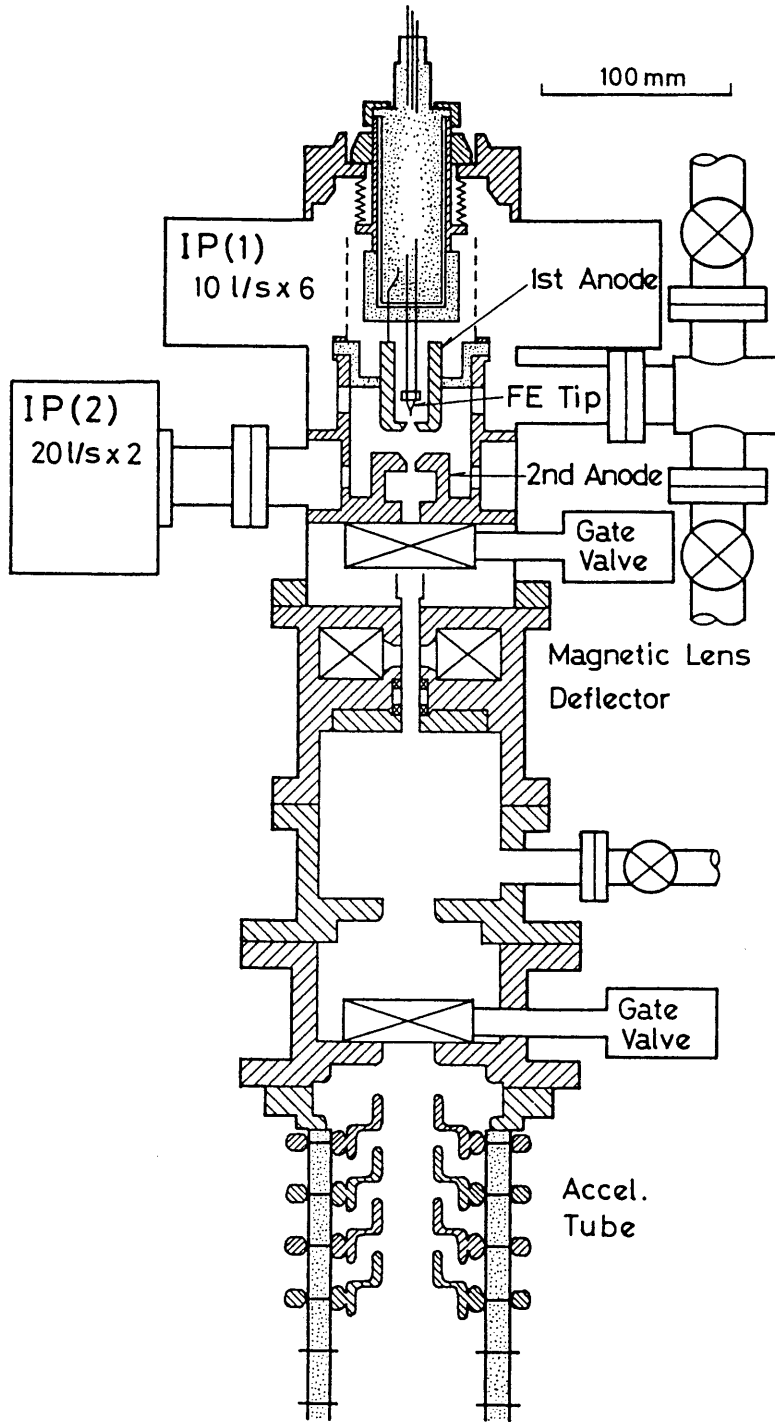


図1 超高压電子顕微鏡用電界放出電子銃の構造

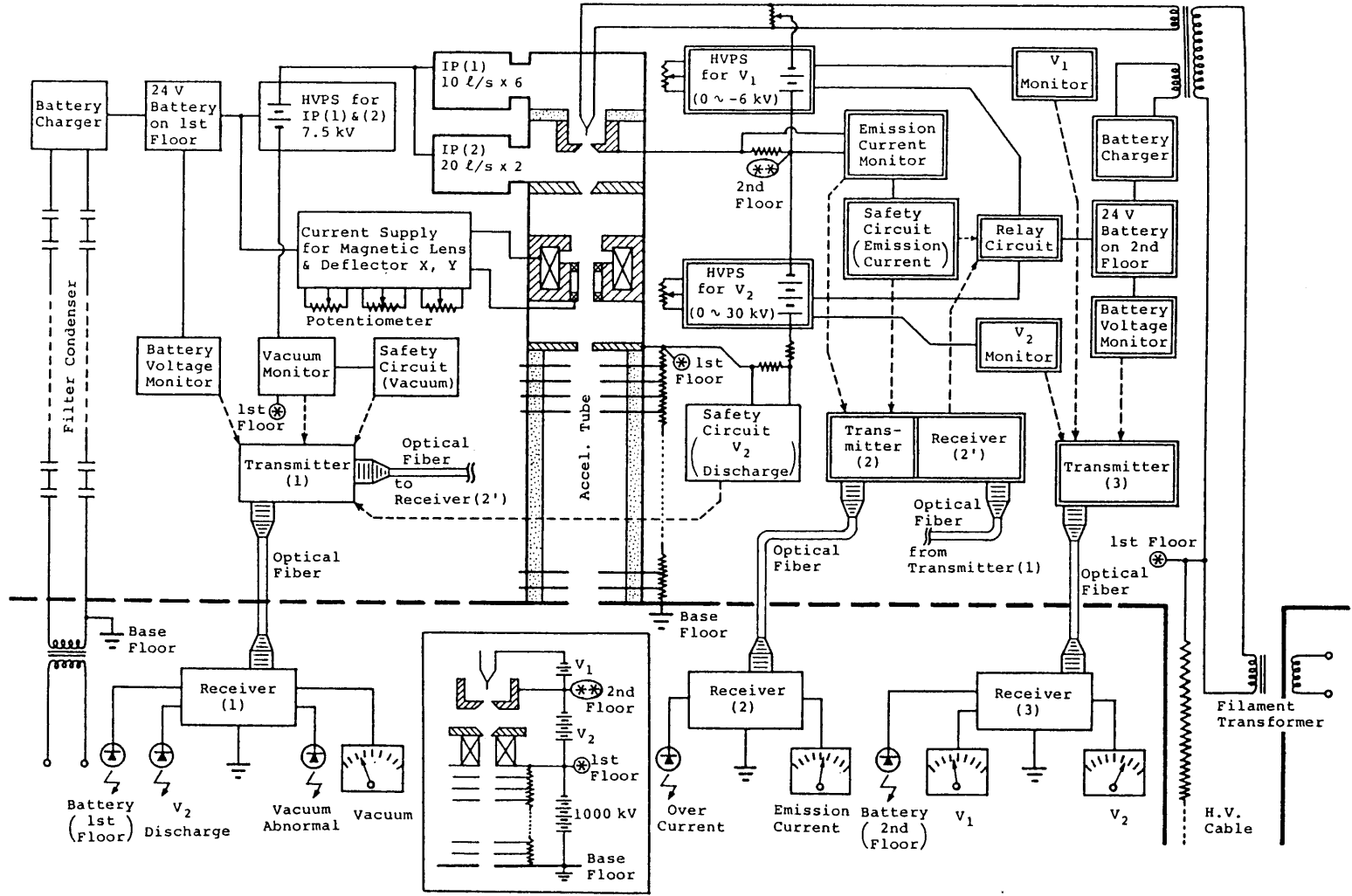


図2 電界放出電子銃の動作コントロールおよびモニター回路のブロック図

deflector 用電流源ならびにその関連回路は、すべて電子銃部の1000kVの電位空間に配置してある。これら電源の出力は、いずれも絶縁棒を介してポテンショメータを変化させることにより、鏡体アース側からステッピング・モータによりコントロールできるようになっている。 V_1 、 V_2 は、それぞれ $0 \sim -6$ kV、 $0 \sim +30$ kV の範囲で連続可変できる。また、各種回路のon/offおよび切り換えに必要なスイッチ類も、絶縁棒を介して鏡体アース側から操作される。また電界放出 tipのflashingはフィルターコンデンサ回路を通してなされる。

電界放出電子銃の動作状態をモニターするために、高電圧側に光ファイバー用送・受信器を3台、鏡体アース側に受信器を3台設けてある。電子銃室の真空度、放出電子流、 V_1 電圧、 V_2 電圧、バッテリー電圧などのアナログ信号は、送信器において一旦 A/D変換されたのち、E/O (Electric/Optical) 変換され、絶縁特性の優れた光ファイバーを通して鏡体アース側の受信器に送られる。受信器に入力された光信号は O/E、D/A 変換され、鏡体アース側で各種アナログ信号をモニターできることになる。それと同時に、真空度の異常低下、放出電子流の異常増大、放電などの異常事態が発生した場合には、リレー回路を駆動することにより、 V_1 、 V_2 電圧を直ちに遮断して電界放出 tipの破壊を防ぐとともに、どの部分で異常事態が発生したかをモニターできるようになっている。図3は放電が生じた場合の安全回路の動作の一例を示す。すなわち放電が生じた場合、安全回路の働きにより、 V_1 、 V_2 電圧が遮断され一旦は放出電子流が0となるが、再度 V_1 電圧を印加すると、放出電子流は再び流れはじめ、確かにFE tipが保護されていることを示している。

上述の電源および関連回路は、いずれも1000kVの高電圧に浮いており、しかも絶縁ガスタンク中に収められるので、これら回路の駆動には、繰り返し充電可能な密閉型24V Ni-Cd バッテリー(1st floor用16Ah, 2nd floor 用20Ah) をpower sourceとして用いることにした。これらバッテリーへの充電は、フィルターコンデンサ回路および絶縁トランスを通してなされる。駆動周波数を回路の共振周波数に調整することにより、最大15W 程度のパワーが得られるが、これは、電界放出 tipのflashingや、電顕の毎日の使用に対して十分なパワーである。充電は、主に夜間などの電顕を使用しない時間帯を利用して行なうが、電顕を使用中であってもその動作性能に支障をきたさない限り、常時行なってもさしつかえない。

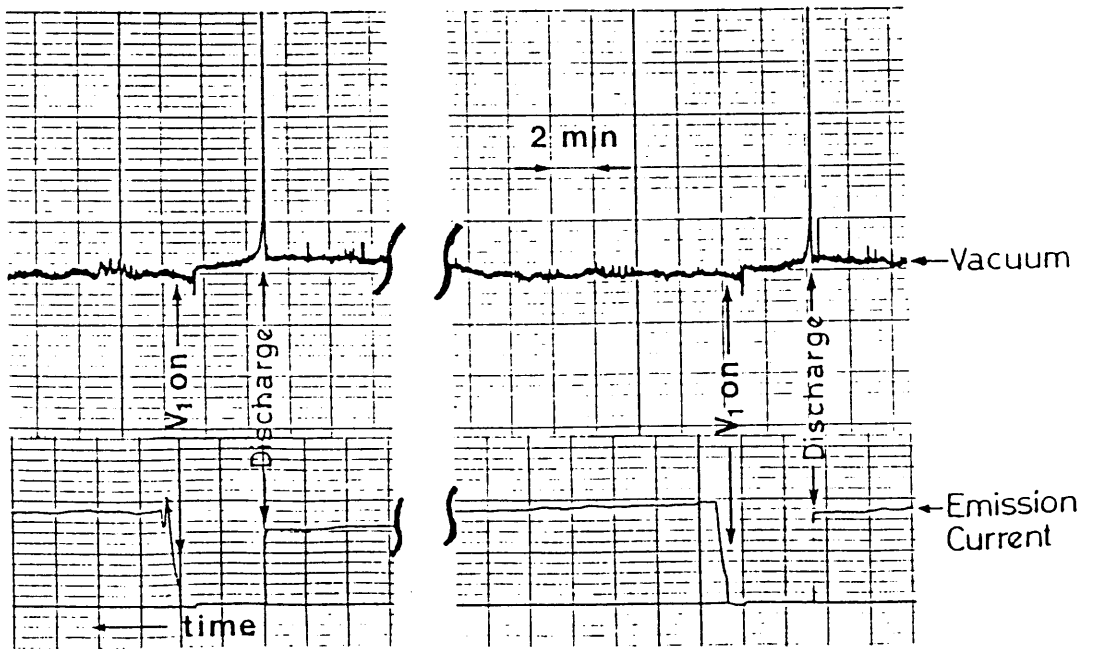


図3 安全回路の動作例

高電圧側から鏡体アース側への信号の伝送路として用いられる光ファイバーは、1000kVの高電圧に耐えるものでなければならない。このため、特に耐電圧特性の優れた、ガラスファイバー強化プラスチックで外装された光ファイバー（通称FRPコート光ファイバー）採用することにした。この光ファイバーは、100kV / 10cm以上の耐電圧特性を有していることをすでに試験済みである。

3)電界放出電流

上記の研究に加え、電界放出電子銃の高電圧印加方法に工夫をし、電界放出実験を行い、電界放出電流実験を行った。

高電圧印加方法については、電界放出 tip破壊の多くは、第1 - 第2陽極間の放電が何らかの引きがねになり生ずる場合が多いため、新しい方式とした。即ち、電界放出電子銃への高電圧印加方法として従来から慣用されている図4(a)の方式では、第1 - 第2陽極間で放電が生ずると、第1 - 第2陽極間が短絡し、第1陽極電位が瞬間的にはあるが第2陽極電位に等しくなる。その結果、tip - 第1陽極間に過大な電圧がかかり、tipの永久的破壊を招くことになる。これは、tip - 第1陽極間電圧 V_1 用の電源回路と、tip - 第2陽極間電圧 V_0 用の電源回路が、放電を生じた際には、回路的に独立ではなくなるために起こるわけである。そこで我々は、電界放出電子銃への高電圧印加方法として、図4(b)に示す方式を採用することにした。この方式では、tip - 第1陽極間電圧 V_1 用の電源回路と第1 - 第2陽極間電圧 V_2 用の電源回路ならびに加速管に印加される高電圧 $V_3 \sim 1000\text{kV}$ 用の回路は、互いに独立となるので、たとえ第1 - 第2陽極間、もしくは加速管内で放電が発生しても、tip - 第1陽極間には過大な電圧がかかることがなく、tipの破壊を引き起こすことはない。

この高電圧印加方式により得た、タングステン<310>方位単結晶 tipを用いた電界放出電流は、図5に一例を示すように安定であった。tipのflashing後に放出電流が急激に変化しないのは、真空系の改良によるものと考えられる。50 μA 以上の放出電流が得られ、 $3 \times 10^8 \text{ A / cm}^2 \text{ str}$ の輝度を得られた。

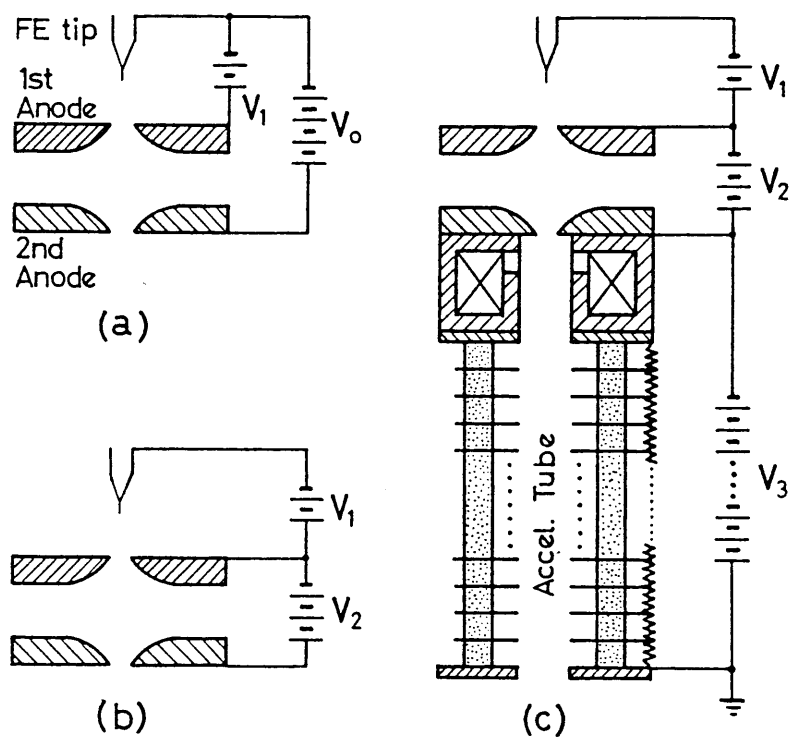


図4 電界放出電子銃への高電圧印加方法
 (a) : 従来の高電圧印加方法
 (b), (c) : 放電によるFE tip破壊の機会を減らすために、
 本研究で採用した高電圧印加方法

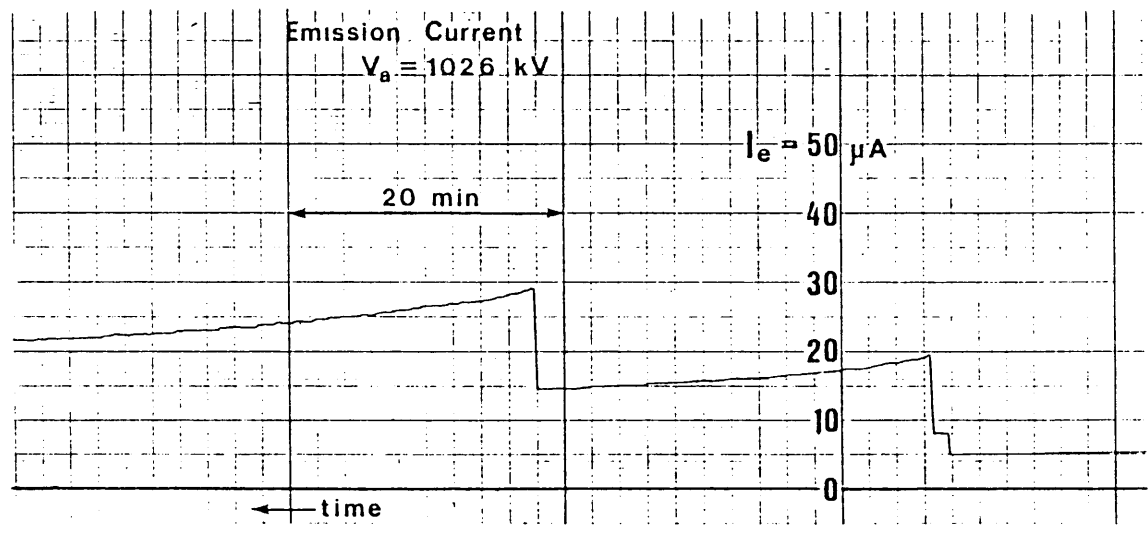


図5 放出電子流の経時変化

高輝度の電子線を有効に利用するためには、電子プローブが機械的に安定であることが必要である。浮遊電磁界の影響をできるだけ少なくするための対策としては、高電圧発生回路と加速管をそれぞれ別の高気圧絶縁ガスタンクに分離収納し、両者を高電圧抵抗ケーブルで接続することにより、高電圧発生回路からの高周波擾乱電磁界が電子線へ及ぼす影響をなくす方法を取っている。また、電子銃部および加速管部で用いられる電極材料には、電磁シールドを兼ねてパーマロイやミューメタルなどの材料を用いることにより、外部からの浮遊電磁界の影響をできるだけ減少させる構造にもなっている。

加速管と電顕の鏡体は、共に、高圧絶縁ガスタンクのベース・プレートに固定され、全体として剛体構造をなしている。このベース・プレートは、装置全体の重心を含む面にもなっており、この面を除振用のダンパーを介して4本柱で支持することによって、外部からの機械的振動の影響を取り除く構造になっている。

超高圧電顕では加速管部が非常に長いので、浮遊電磁界や機械的振動などの外部擾乱が電子線へ及ぼす影響は、加速管部において非常に深刻となる。従って、これら外部擾乱の影響は、加速管へ入射する電子線の光源位置にかなり依存することになる。検討の結果、電子銃室下の磁界レンズを動作させて、加速管中央付近にクロスオーバーを形成することにより、外部擾乱の影響を押えるのに有効であることが分かった。

(2) 各種信号電子の検出

像観察の究極的限界を決めるSN比（信号－雑音比）を高く保つためには、各信号電子を高精度で分離し、高効率・高感度で検出する必要がある。

1) 高感度検出器

従来、STEMの検出・増幅系として、粉末蛍光体シンチレータ、ライトガイド、PMT（光電子増倍管）が用いられてきた。しかしながら粉末蛍光体シンチレータについては、加速電圧に依存して適切な厚さのシンチレータを使う必要があり、電子線照射による損傷のため感度が低下するなどの問題がある。そこで、新しいシンチレータを開発するために、YAG単結晶について調べた。

YAG単結晶4種類（厚さ 0.8mm～ 3.2mm、ライトガイド接合側面の状態は磨いた面とマット状面（つやけし））と、従来使用しているP46粉末蛍光体（厚さ

1mm) について、PMTへ入る光の相対強度を比較した結果を図6に示す。YAG単結晶は高い光出力を与え、特にマット状の1mm厚さのものは粉末蛍光体の約10倍の感度を示すことがわかる。

また、電子線照射による損傷を調べるために、連続して電子線照射を行って光出力を測定した。図7は100pAの電子線を照射したときの一例であるが、粉末蛍光体は26分の照射で87%にまで感度が低下するのに対し、YAG単結晶では変化が認められない。以上のように、YAG単結晶はシンチレータとして、従来の粉末蛍光体より優れた特性をもつことが分かった。

2) エネルギー分析器

非弾性散乱電子の高精度検出を行うために分析マグネットの励磁電流の安定化を行った。分析器の構成は図8のものであり、電顕カメラ室の下に取り付けられる。電子エネルギーが高く、セクターマグネットによるエネルギースペクトルの分散が小さいために、quadrupoleレンズによりスペクトルを拡大したのち、検出器D₃により非弾性散乱電子を検出する。この分析器におけるスペクトルの安定性はマグネット励磁電流の安定度に大きく依存するが、電源回路の安定度の改善を図った結果、エネルギー分解能3.2eVが得られた。

非散乱電子は分析器のスリットを通った電子を検出器D₄で検出するが、スリット近傍で生ずる×線の影響を受ける。そこで、図9のように、スリットの後方に新たにマグネットを置き、電子のみを90°偏向したのち検出する方法を開発した。このような検出の方法により×線の影響が除去でき、例えば図10の電子エネルギー損失分光法(EELS)におけるカーボンKエッジの信号ピークPとバックグラウンドBの比が改善される。

(3) 信号演算処理

各種信号電子の分離・同時検出が可能であり、信号が字系列である走査透過電顕の特徴を活用するための信号処理の研究を行った。

1) 信号演算処理法の理論的検討と信号演算システムの開発

弾性散乱、非弾性散乱および非散乱電子間の種々の演算により、像コントラストとノイズで決まる像SN比がどのように変わるかを理論的に検討した。その例を図

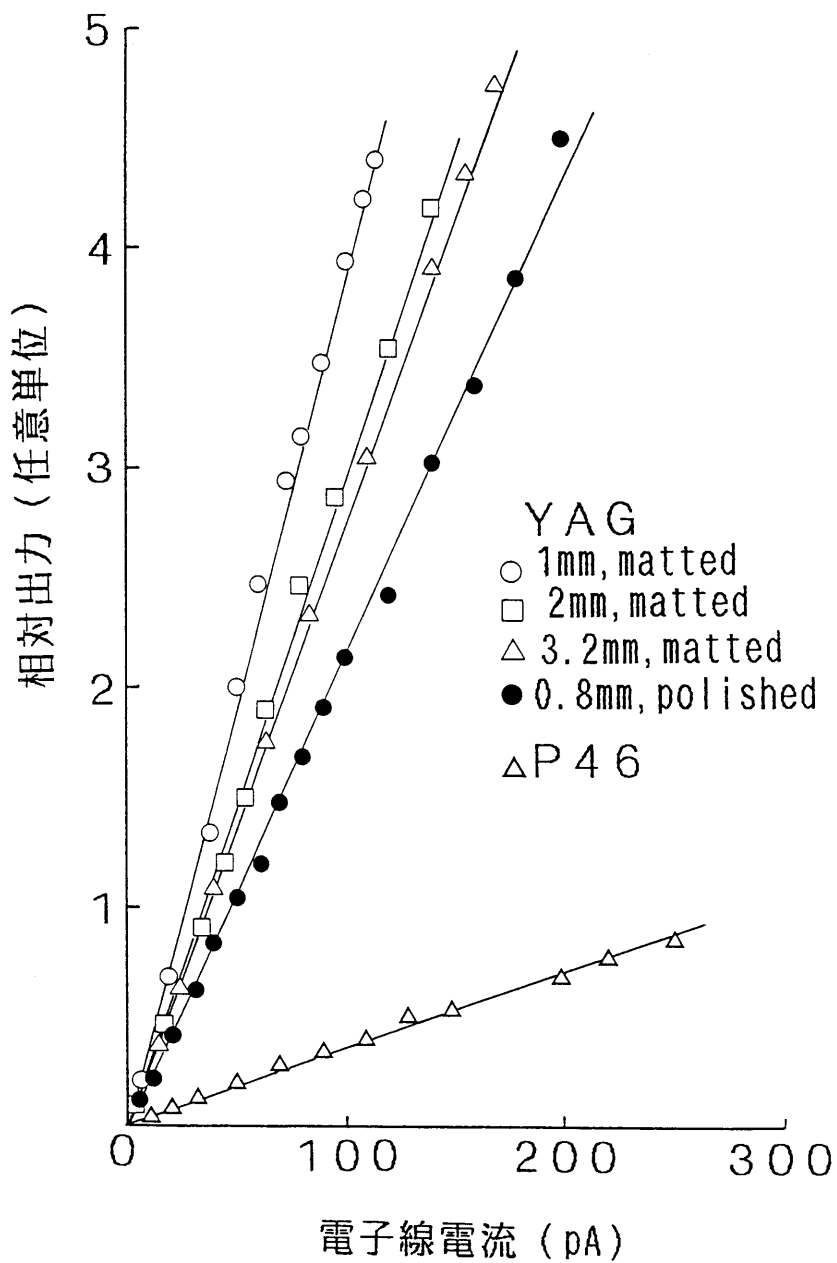


図6 1000kVにおける感度特性

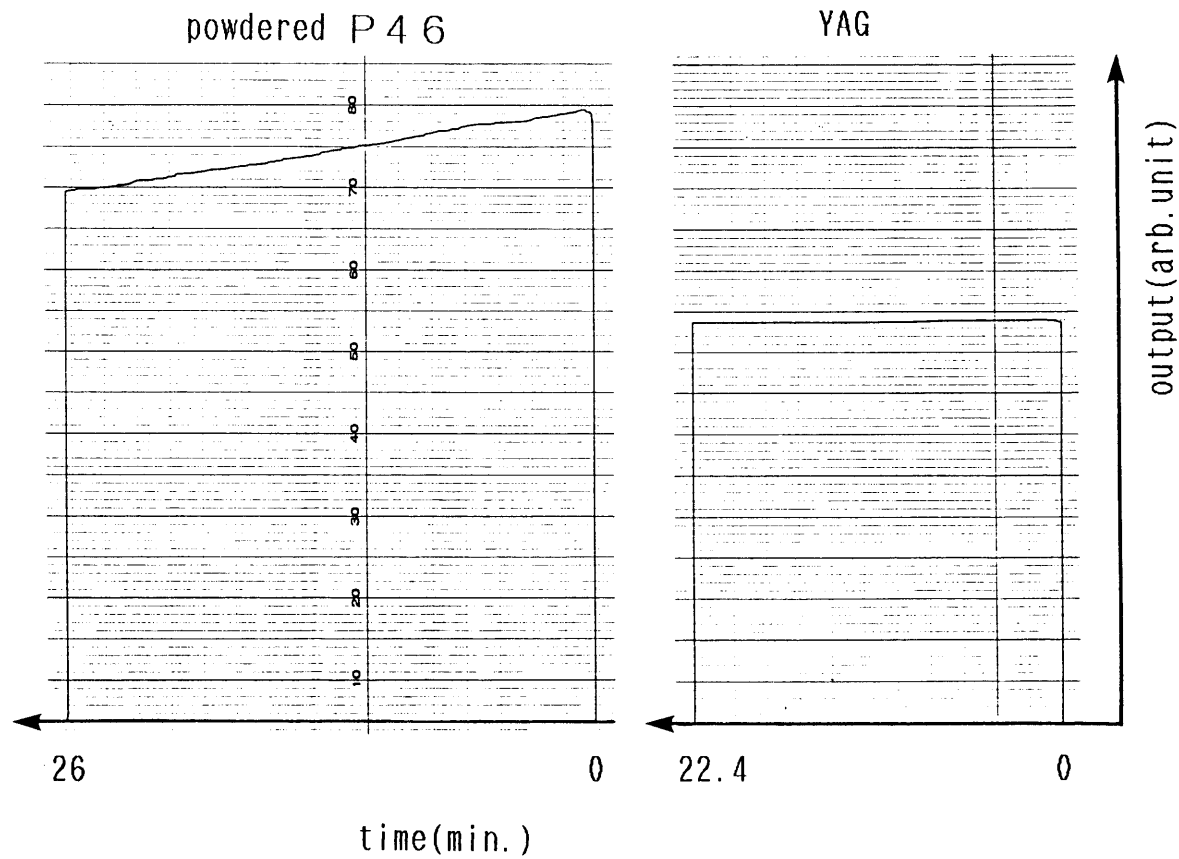
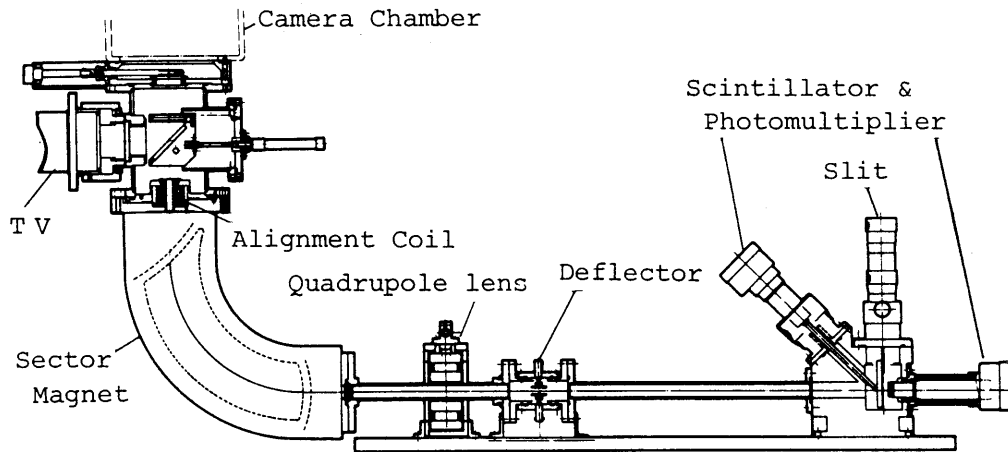


図7 1000kVにおける電子線照射による感度の変化



CROSS SECTION OF ELECTRON ENERGY LOSS SPECTROMETER

図8 エネルギー分析システムの断面図

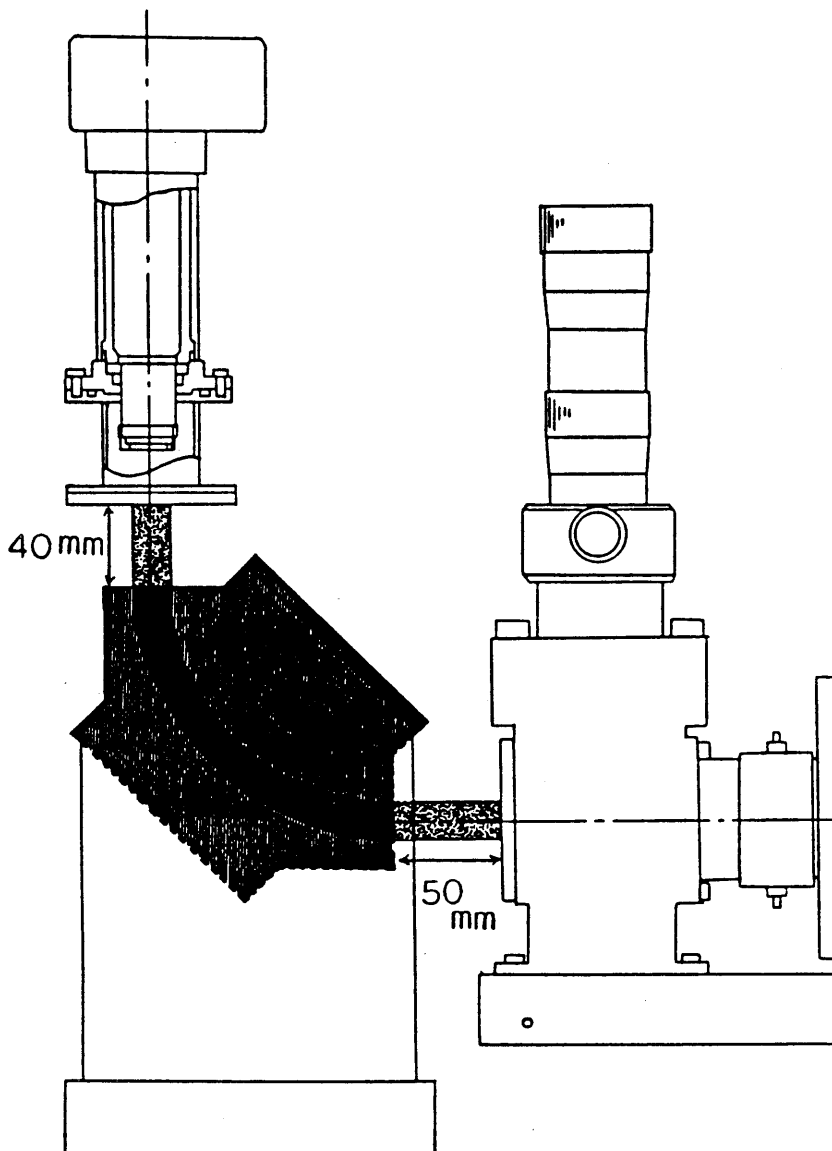


図9 X線除去のための偏向マグネット

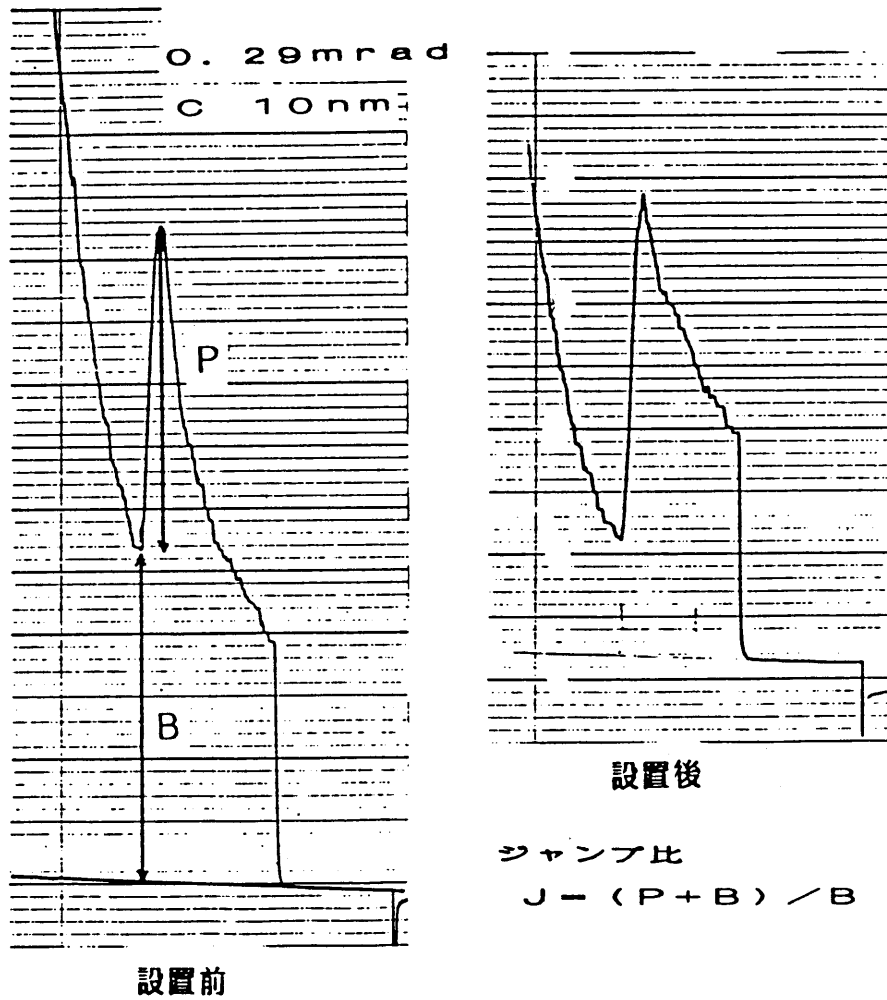


図10 偏向マグネット設置前後のジャンプ比の比較

11, 12に示す。図11は、カーボン膜上(中)の金の10%のコントラストの試料を観察するときの、試料の厚さ T_1 (弾性散乱電子の平均自由行程で規格化した厚さ)とSN比(画素当りの入射電子数の平方根で規格化したSN)比の関係を弾性散乱、非弾性散乱、非散乱電子像および演算像について計算した結果である。試料の厚さ T_1 が0.3以上で、弾性散乱電子 I_e と非弾性散乱電子 I_{in} の比を演算した像 I_{el}/I_{in} , I_{in}/I_{el} のSN比が他の像より大きく、良質の像となることが分かる。図12は、10%の厚さの変動のあるカーボン支持膜上の金単原子を観察する場合の減算処理像についてであるが、支持膜の厚さの広い範囲で、 $\alpha I_{el} - I_{in}$ ($\alpha = 4 \sim 5$)の演算像が高いSN比を与えることが分かる。

ノイズの除去法としては従来、多数枚の画像の重ね合せおよびローパスフィルタリングの手法が使用されてきたが、これらの画像処理をする前の段階での原画像のノイズを低減する手法を検討し、良質の像を得る新しい方法を考案した。通常の走査透過電顕においては、ポアソン分布に従う入射電子が多項分布に従って信号電子となる。それゆえ、入射電子数を N_0 (平均値 n_0)、信号電子となる確率を p とすると、信号電子数 N の平均値は $E(N) = n_0 p$ 、統計ノイズすなわち標準偏差は $\sqrt{V(N)} = \sqrt{n_0 p}$ と与えられる。入射電子の吸収を無視できる通常の薄い試料では、入射電子数を各信号電子の総和として求めることができる。こうして求めた入射電子数 N_0 により信号電子を規格化することにより、入射電子の統計ノイズを除去することができる。 $|n_0 - N_0| \ll n_0$ であり、 $N_0 = 0$ の場合を除いて考えてよいとき、

$$E(N/N_0) = E^{N_0} \{E(N/N_0 | N_0)\} = p,$$

$$V(N/N_0) = E^{N_0} [E\{(N/N_0)^2 | N_0\}] - [E^{N_0} \{E(N/N_0 | N_0)\}]^2$$

$$\cong p(1-p) / n_0$$

となる。ゆえに $E(N/N_0) / \sqrt{V(N/N_0)} \cong \sqrt{n_0 p} / \sqrt{1-p}$ となり、 N_0 で規格化しない時と比較すると E/\sqrt{V} の値を $1/\sqrt{1-p}$ 倍に大きくすることができる。このため、像のSN比を $1/\sqrt{1-p}$ 倍に改善できることになる。

以上に述べた信号電子演算によるコントラスト増強、ノイズ除去のほか複数画像の重ね合せ、位置合せのための演算を行うために必要なソフトウェアを作成し、また信号取り込みにおける最適フィルタを設計して、信号演算システムの開発を行った。

2) 信号演算処理、画像処理例

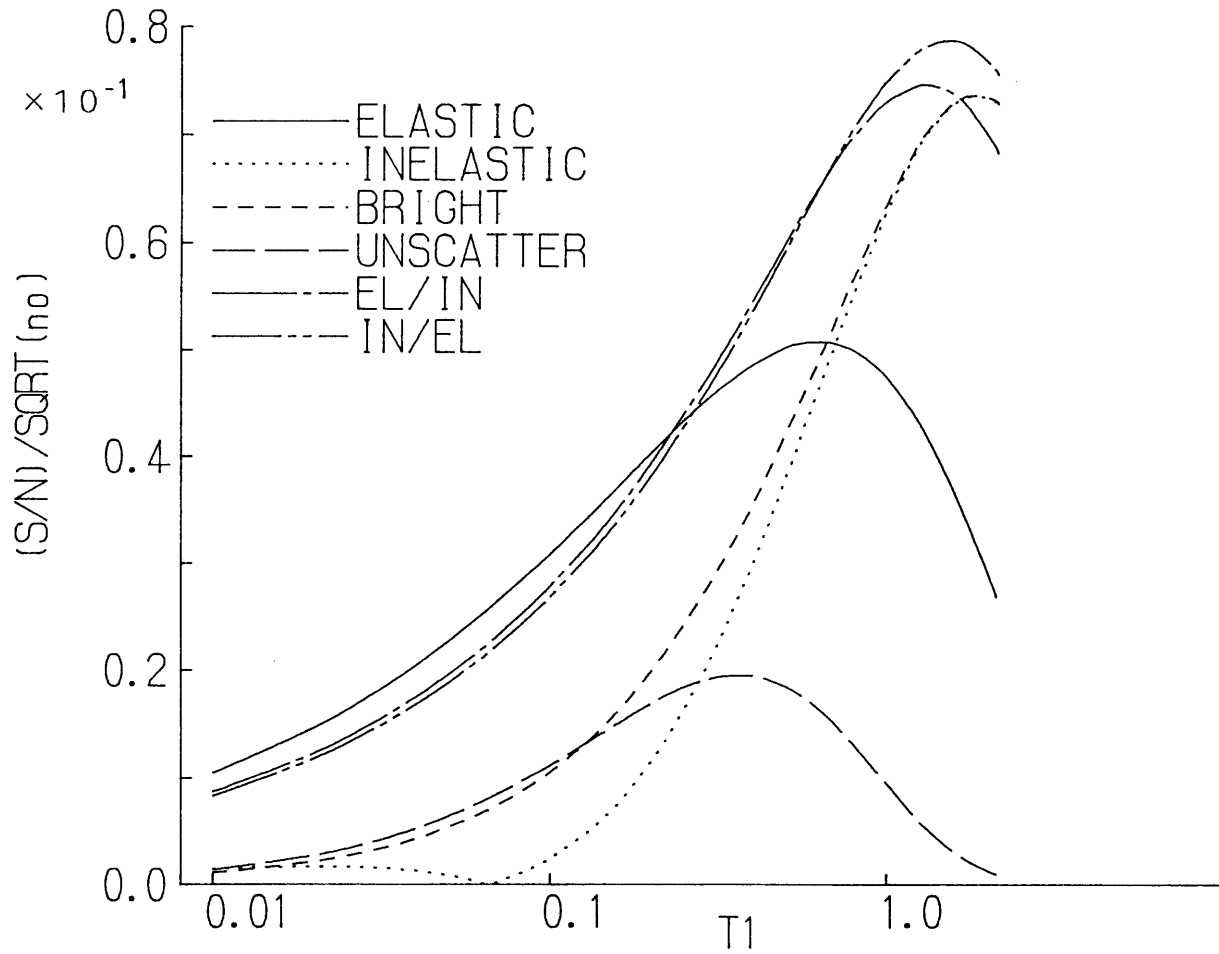


図11 C膜上のAuのSN比 (U=0.1)

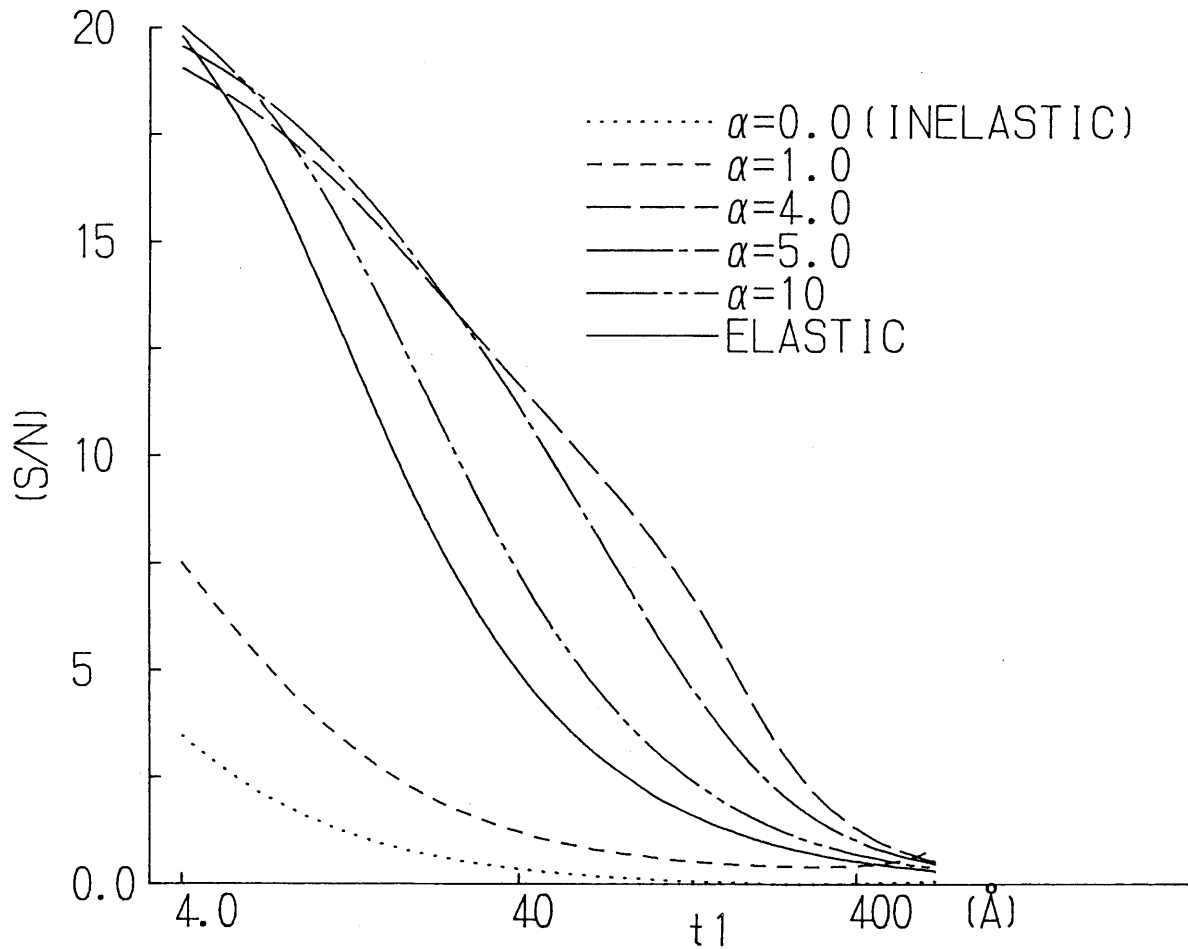


図12 10%変動膜での引算処理像のSN比 ($\alpha |I_{el} - I_{in}|$)

各種信号演算例として、ニッケルと金の粒子が混在する試料について減算処理を行った像を図13に示す。図13(a)は弾性散乱電子像、(b)は非弾性散乱像であり、(c)、(d)は減算係数をかえて得た減算像である。この際の減算係数の値から、(c)ではニッケル粒子のコントラストは消えて、金粒子のみが観察され、また(d)では金粒子のコントラストが消えて、ニッケル粒子のみが観察されており、通常型の透過電顕では得られないコントラストが得られることが分かった。

入射電子による規格化の手法をもちいたノイズ除去の例として、薄いカーボン膜中の白金粒子の像を図14に示す。図14(a)は規格化していない通常の明視野像、(b)は規格化した像である。(a)では識別できない白金粒子が(b)では観察されており、規格化による像質の改善が明らかに見られる。

複数枚の画像を用いた画像処理の例を図15に示す。ドリフトしている金粒子試料について、1画像0.47秒で連続して16枚の像を取り込んだ原画像のうちの1枚を図15(a)に示すが、ノイズが多いために細部が見えない像となっている。これら16枚の像は試料ドリフトのために互いに位置ずれを生じており、単に重ね合わせると流れた像となってしまいうので、原画像間の相関を取って位置ずれを検出して位置合せを行ったのちに重ね合せをした。4枚、9枚、16枚の原画像を重ね合せ処理した結果を図15(b)~(d)に示すが、像質の向上が見られる。これらの像のSN比を測定した結果、重ね合せの像の枚数の平方根に比例してSN比が向上しており、理論どおりのSN比の改善が得られた。

(4) 照射電流密度の損傷への影響の検討と試料損傷のない高解像度観察

1) 照射電流密度の損傷への影響の検討

走査透過電顕(STEM)と通常型電顕(CTEM)では照射方法が異なる。すなわち、通常型電顕では電流密度が低い電子線を一点に止めて広い試料領域を長時間照射し続けるのに対して、走査透過電顕では電流密度の高い小さな電子プローブを短時間試料に照射しながら走査するという違いがあり、同じDOSE量(単位面積あたりの試料照射電子数)に対する試料損傷の程度が異なる可能性がある。そこで、この照射方法の違いの影響を実験によって明らかにすることをを行った。

電子線照射損傷には、①分子構造の変化、②結晶構造の変化、③化学組成の変化④質量損失、等があるが、我々は、②結晶構造の変化に着目し、試料の電子回折パ

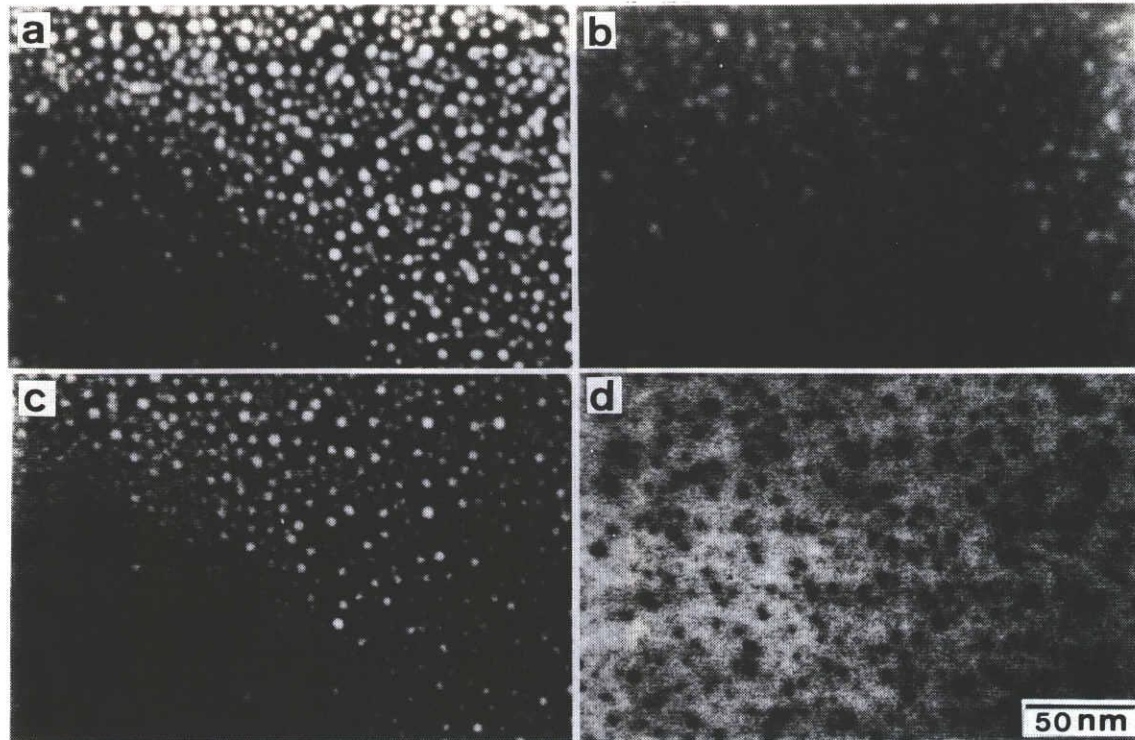


図 13 ニッケルと金の粒子の混在する試料

(a) 弾性散乱電子像, (b) 非弾性散乱電子像, (c), (d) 減算像

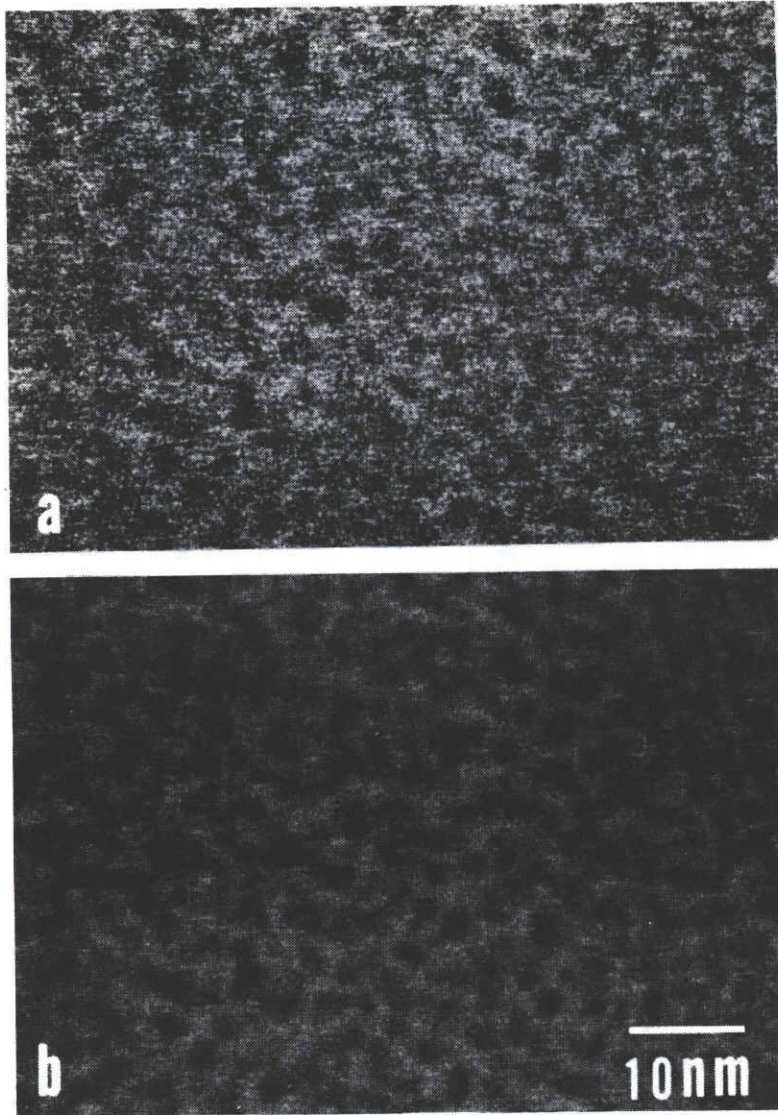


図14 カーボン膜中の白金粒子
(a) 通常の規格していない明視野像,
(b) 規格化像

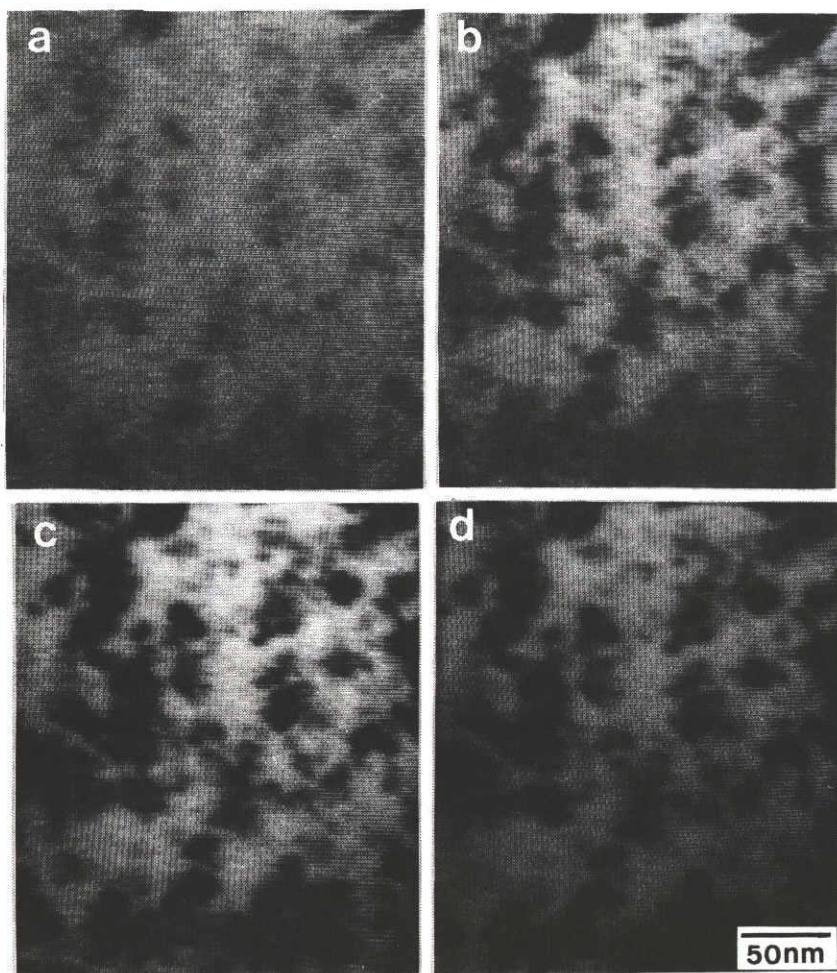


図15 金粒子像
(a) 原画像と(b) 4枚, (c) 9枚, (d) 16枚の
重ね合せ像

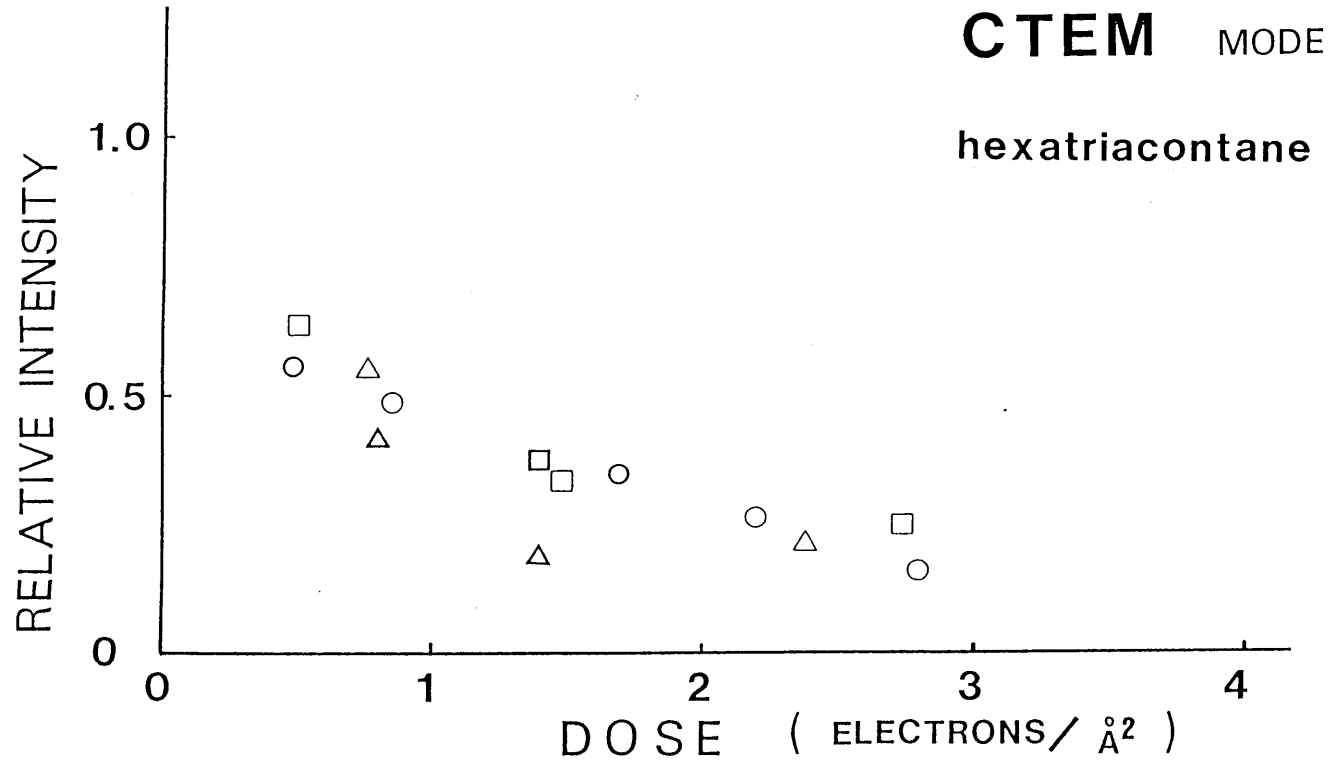


図16 DOSE量と回折パターンの相対強度の関係

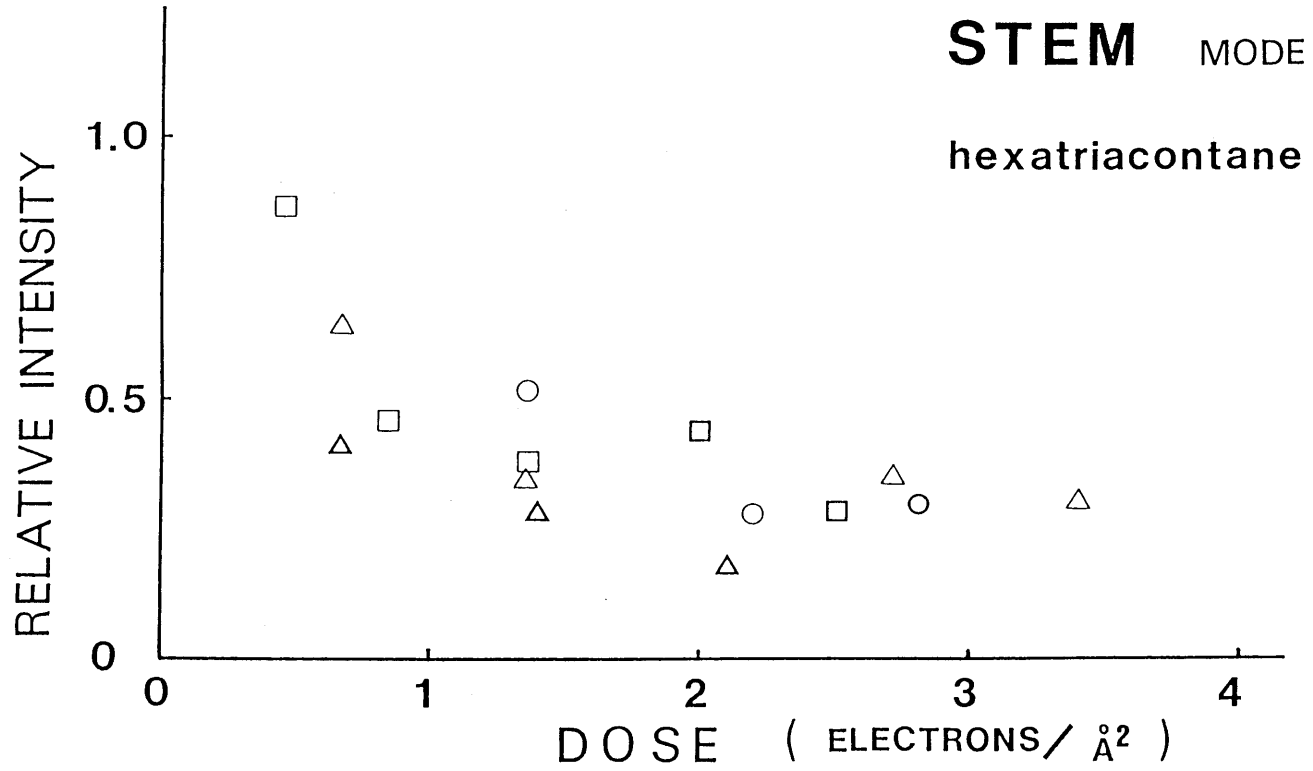


図17 DOSE量と回折パターンの相対強度の関係

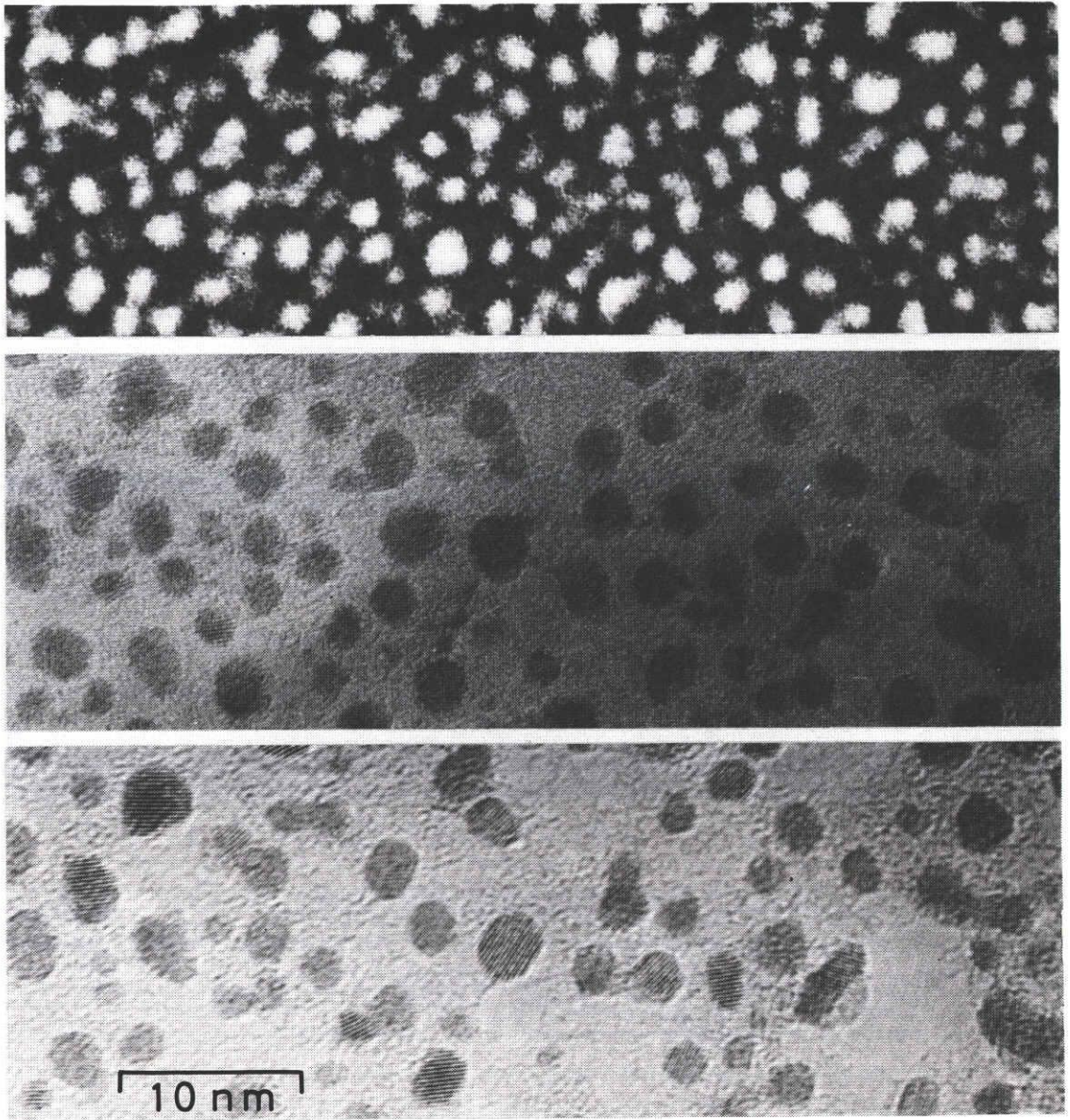


図 18 白金微粒子の高解像度観察

ターンの強度の変化を測定した。試料として、損傷を受けやすい鎖状炭化水素のヘキサトリアコンタン ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{34}\text{CH}_3$) を使用した。抵抗加熱法で NaCl 上に蒸着し、12時間 100°C で加熱して結晶化させたものにカーボン蒸着を補強して試料とした。実験は通常型電顕および走査透過電顕モードにおいて次の手順により、電子回折パターン強度の減衰をDOSE量に対して調べた。①通常型電顕モードで試料を照射し、一定時間おきに電子回折パターンの写真撮影を行って、その強度の減衰の様子を調べる。②走査透過電顕モードで試料に焦点を合せて一定時間走査し、その後電子回路パターンの撮影を行って(通常型電顕モードで)、その強度の減衰を調べる。

結果として得られた、DOSE量に対する回折強度の減衰の様子を、通常型電顕モードと走査透過電顕モードに対して、それぞれ図16と図17に示す。図16と図17を比較すると、走査透過電顕モードで照射した場合の方が通常型電顕モードで照射した場合よりも減衰が小さいことがわかる。これまでは試料損傷の程度はDOSE量だけで決まると一般に考えられていた。しかし、今回の結果は照射方法が損傷に影響を与えることを示しており、走査透過電顕の有利性を示すものである。

2) 試料損傷のない高解像度観察

通常型電顕および走査透過電顕による観察における試料損傷を調べるために、カーボン膜中の白金微粒子の高解像度観察を行った。観察例を図18に示すが、上段は走査透過電顕モードで観察された像で、長時間の観察に対して何ら像の変化は見られない。中段の像は通常型電顕モードにおいて焦点合せを行った直後に撮影した像であるが、走査透過電顕像と比べて、細かい粒子が少なく全体に粒子が大きくなり、また一部結晶化しはじめていることが分かる。下段は中段の像を撮影した後約10秒後に撮影した同一視野の像であるが、細かい粒子の数がさらに減少し、位置を移動している粒子がみられ、結晶化がさらに進んで強い格子縞のコントラストが現れ、カーボン膜が一部欠損するなど、試料にかなりの変化が生じている。この観察例からも分かるように、本研究で目指した試料損傷のない高解像度観察を実証することができたと考えている。

6. おわりに

通常型の透過電子顕微鏡の高性能化により、原子オーダーの超微細構造の観察が可能

となってくるとともに、電子線との相互作用による試料の損傷が深刻な問題となってきた。電顕の結果においては、電子と試料との相互作用を利用するのが基礎であり、相互作用を避けることはできない。それゆえ、電子線照射による試料の損傷を低減するためには、試料へ入射する電子数（ドーズ量）を、減少させることが本質的に必要である。

このために、超高圧走査透過電顕に高輝度電界放出電子銃を搭載して高分解能化を実現し、高感度・高精度の信号検出のための高感度検出器およびエネルギー分析器に関連する電子検出法の改善、信号演算システムへの高効率信号取込み、信号演算法の開発と確立を行い、本研究の目的を遂行することができた。従来の観察法と比較して損傷の格段に少ない観察について、白金原子クラスターの観察において本研究の成果を実証したが、広い分野の応用研究に適用するまでに至らなかった。これについては今後進めたいと考えている。