

高感度・高解像度元素マッピング像観察の研究

(研究課題番号 04452103)

平成5年度科学研究費補助金(一般研究B)
研究成果報告書

平成6年3月

研究代表者 日比野 倫 夫
(名古屋大学 工学部 教授)

平成5年度科学研究費補助金（一般研究(B)） 研究成果報告書

研究課題番号 04452103

研究課題 高感度・高解像度元素マッピング像観察の研究

I. はしがき

近年、電子材料の微細化に伴い、ナノメートルスケールでの組成や構造を計測し、制御することに対する要望が急速に高まってきている。また、材料の性質とその微視的な組成・構造との関係を把握して、材料設計に役立てることが急がれている。このような目的に対して、分解能の高い電子顕微鏡が構造決定に広く用いられ、多大な成果を収めてきている。しかしながら、電子顕微鏡で得られる像は、試料で散乱された電子波の干渉によって形成され、この散乱波の振幅は試料を構成する原子の散乱能によって異なるが、一方で試料厚さにも依存する。また、干渉効果は試料内部を伝搬する電子波に対しても起こり、さらに電子レンズの収差や焦点ずらし量による電子波の位相の変化に対しても敏感であるため、一般に電子顕微鏡像だけから試料構成元素を同定することはできない。したがって、構成元素とその位置を知るためには、X線分析などにより構成元素を定め、電子回折などから結晶構造のモデルを推定した後、電子顕微鏡像とシミュレーションと像を比較することにより原子位置を決定することが通常行われている。しかし、このような手法は構成元素や構造が十分広い範囲にわたって同一である場合には有効であるが、微小な析出物や結晶が乱れた部分での局所的な組成を得ることはできない。このような微小領域での定性・定量分析は、電子顕微鏡法以外の種々の分析法によっても実現されていないのが現状である。

このような組成の局所的な変化を調べるためには、試料の各点において元素分析を行い、元素濃度を像の濃淡として表す元素マッピングを行うことが有用である。実際、電子ビームを細く絞った電子プローブで試料を走査し、エネルギー分散型X線分光法（EDX）や電子エネルギー損失分光法（EELS）を用いて元素マッピング像を得る試み¹⁾がなされてきた。しかしながら、高い解像度を得るために電子プローブを細く絞るとビーム電流が低下し、発生量が少なく収集効率の低いX線を用いる方法は非現実的となる。一方、非弾性散乱電子を検出するEELSでは特に軽元素に対して比較的電子強度の高いスペクトルが得られるが、スリット上でスペクトルを掃引して信号を得る従来型のシリアルEELSでは、信号として使えるはずの電子のごく一部だけを検出することになり、試料ドリフトや機械的・電氣的安定度の許容範囲を越える長い時間がかかって実用的でなかった。

本研究では、EELSスペクトルを得る際にスリットを用いず、フォトダイオードアレイを用いてスペクトルを形成する全電子を検出するパラレルEELS(PEELS)^{2,3)}を走査透過電子顕微鏡(STEM)と組み合わせて、各画素において定量分析を行うことにより、高速に高解像度の元素マッピング像を得ることを目的とする。このために、商用のPEELS検出器を格段に高感度のマッピング専用の検出器に作り替えるとともに、STEMの走査に同期してスペクトルをパーソナルコンピュータに取り込んでこれを処理するための回路とソフトウェアを開発する。さらに、当研究グループが独自に開発してきた、薄膜レンズと呼ぶ特殊な静電レンズを用いて電子プローブをつくる磁界型電子レンズ(プローブフォーミングレンズ)の球面収差を補正し、高電流密度の極微小電子プローブを実現して、高感度・高解像度の元素マッピング像観察を可能とする。

II. 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：花井孝明（名古屋大学工学部講師）

研究分担者：杉山せつ子（財団法人名古屋産業科学研究所専任助教授）

III. 研究経費

| | |
|-------|---------|
| 平成4年度 | 3,900千円 |
| 平成5年度 | 2,400千円 |
| 計 | 6,300千円 |



IV. 研究業績

1. 学会誌等

| 発表者 | テーマ名 | 学会誌名等 | 巻, 号, 頁, 年 |
|--|--|---|--|
| 日比野倫夫, 神山知久, 花井孝明 | The signal to noise ratio of low dose images observed by TEM and STEM. | Proc. 5th Asia-Pacific Electron Microscopy Conference | <u>1</u> , 94-95 (1992) |
| 日比野倫夫 入江浩一 R. Autrata P. Schauer | Characteristics of YAG single crystals for electron Scintillators of STEM. | J. Electron Microscopy | <u>41</u> , No.6, 453-457 (1993) |
| 日比野倫夫, 花沢 聡, 木村 仁, 田中成泰, 花井孝明 | Spectrum-acquisition imaging system for STEM elemental mapping using PEELS with a moderate-scale detector. | Proc. 7th Chinese-Japanese Electron Microscopy Seminar (印刷中) | |
| 花井孝明, 日比野倫夫 | Effect of the three-fold astigmatism on the foil lens used for correction of the spherical aberration of a probe-forming lens. | Optik (印刷中) | <u>94</u> , No.2, (1994) |
| 日比野倫夫, 花沢 聡, 木村 仁, 片岡章人, 田中成泰, 花井孝明 | STEM elemental mapping system using PEELS of a moderate-scale detector. | Proc. 13rd International Congress on Electron Microscopy (投稿中) | |
| 花井孝明, 盛永健規, 服部昭彦, 日比野倫夫 | Improvement of maximum entropy method for reduction of the statistical noise in electron microscope images. | Proc. 13rd International Congress on Electron Microscopy (投稿中) | |

2. 口頭発表

| 発表者 | テーマ名 | 学会等名 | 発表年月日 |
|------------------|---|---------------------------------|-----------------|
| 花井孝明, 日比野倫夫 他 | 最大エントロピー法による走査透過電子顕微鏡のSN比の改善 | 電気関係学会東海支部 連合大会 | 1992年 10月17日 |
| 花井孝明, 日比野倫夫 他 | 低い電子線照射量におけるTEM像とSTEM像のSN比の比較 | 電気関係学会東海支部 連合大会 | 1992年 10月17日 |
| 花井孝明, 日比野倫夫 他 | パラレルEELS用元素マッピング検出器の試作 | 電気関係学会東海支部 連合大会 | 1992年 10月17日 |
| 花井孝明, 日比野倫夫 他 | 電子顕微鏡によるポリエチレンのラメラ構造の立体観察 | 電気関係学会東海支部 連合大会 | 1992年 10月17日 |
| 日比野倫夫, 花井孝明 | 薄膜レンズによる球面収差補正—3次と5次の球面収差を考慮した位相コントラスト伝達関数と単原子像コントラストのシミュレーション— | 日本電子顕微鏡学会 高性能電子顕微鏡技術 研究部会 | 1992年 10月28日 |
| 花井孝明, 日比野倫夫 他 | パラレル電子エネルギー損失分光法を用いた元素マッピング装置の試作 | 日本電子顕微鏡学会 第49回学術講演会 | 1993年 5月28日 |
| 花井孝明, 日比野倫夫 他 | 最大エントロピー法を用いた画像処理による粒状試料のSTEM像のSN比の改善 | 日本電子顕微鏡学会 第49回学術講演会 | 1993年 5月28日 |
| 花井孝明, 日比野倫夫 他 | 走査透過電子顕微鏡におけるコンタミネーション生成速度に関する考察 | 電気関係学会東海支部 連合大会 | 1993年 10月1日 |
| 花井孝明, 日比野倫夫 他 | 透過電子顕微鏡対物レンズの球面収差補正のためのサイドエントリー型薄膜レンズの製作 | 電気関係学会東海支部 連合大会 | 1993年 10月1日 |
| 花井孝明, 日比野倫夫 他 | 薄膜レンズを用いたプローブフォーミングレンズの球面収差補正特性の評価 | 電気関係学会東海支部 連合大会 | 1993年 10月1日 |
| 花井孝明, 日比野倫夫 他 | SN比の低い走査透過電子顕微鏡像の最大エントロピー法による処理 | 電気関係学会東海支部 連合大会 | 1993年 10月1日 |
| 花井孝明, 日比野倫夫 他 | パラレルEELS用元素マッピング検出器の評価 | 電気関係学会東海支部 連合大会 | 1993年 10月1日 |
| 花井孝明, 日比野倫夫 他 | YAGスクリーンの解像度の評価 | 電気関係学会東海支部 連合大会 | 1993年 10月1日 |
| 花井孝明 | 最大エントロピー法を用いた画像処理のSTEMへの応用 | | 1993年 11月26日 |

V. 研究成果

1. 元素マッピング用検出システムの設計・製作

(1) 35チャンネルフォトダイオードアレイを用いた検出器の設計・製作

本研究に用いたGatan社model 666 PEELSの構造の概略を図1に示す。電子がセクターマグネットの一樣磁界を通過するとき、試料中で非弾性散乱されてエネルギーを失った電子ほど回転半径が小さくなることを利用し、エネルギースペクトルを形成する。このエネルギースペクトルをQ1～Q4の4極レンズで検出器上に拡大する。このPEELS装置に装

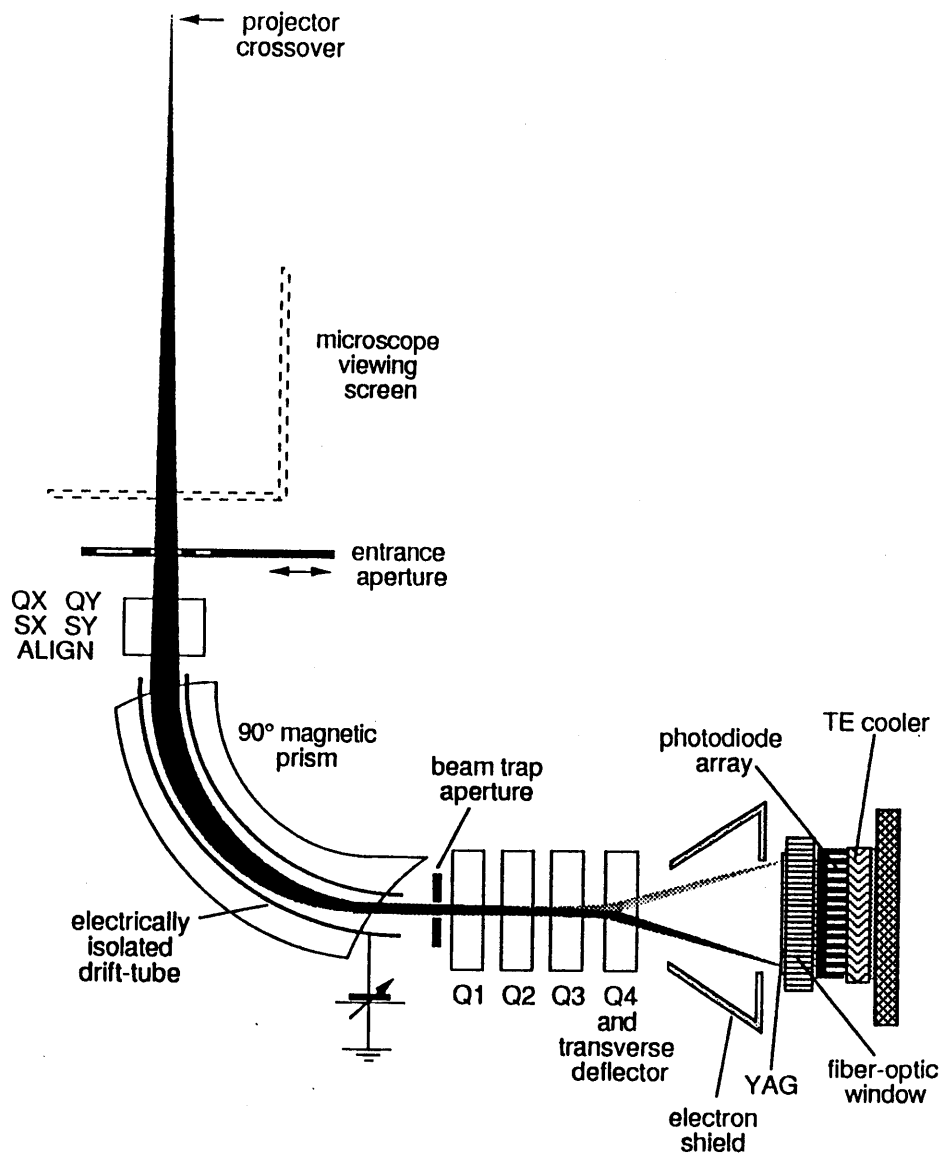


図1 パラレル電子エネルギー損失検出器

備された検出器は、スペクトル全体を表示したり、スペクトルの微細構造を得るために設計されており、1024チャンネルと多くの素子からなるフォトダイオードアレイ（PDA）を用いている。PDAは、その構造上、各チャンネルに蓄積された電荷を順次読み出すため、このPDAから1024チャンネルのデータを獲得する時間は最小で25msec／画素である。したがって、このPDAを用いて元素マッピング像を得る⁴⁾ために要する時間は、例えば128画素×128画素では24msec×1024チャンネル×128画素×128画素となり最小で約6.7分かかる。また、1素子当たりの面積が小さいため、1素子当たりの蓄積電荷が少なく、ノイズの影響を受けやすい。

元素マッピングを行う際には、図2の模式図に示すようにエネルギー損失スペクトルの内殻励起エッジを用いる。この内殻励起電子は元素によって固有のエネルギー損失を受けているので、その損失エネルギー値から試料構成元素が特定でき、さらに、何らかの方法でスペクトルのバックグラウンドを差し引き、適当なエネルギー窓を設けて信号電子（図2の斜線部）を検出するとその量は元素濃度に比例するので、特定の元素の定量分析が行える。この信号電子量を像の濃淡として表したのが元素マッピング像である。

このように、元素マッピングを行うのに必要なエネルギースペクトルは、バックグラウンドの推定と信号量の積算に必要な内殻励起エッジ周辺のエネルギーについてのみ分っておればよい。したがって、1024チャンネルもの多くの素子は不必要であり、数十チャンネルで十分と考えられる。そこで、35チャンネルの市販のPDA（浜松ホトニクスS4112-35Q）を用いた検出器を設計・製作した。既存の検出器は図1のYAGシンチレータからTE coolerまでが一体となっているので、検出器全体を新たに作りなおした。35チャンネルのPDAの蓄

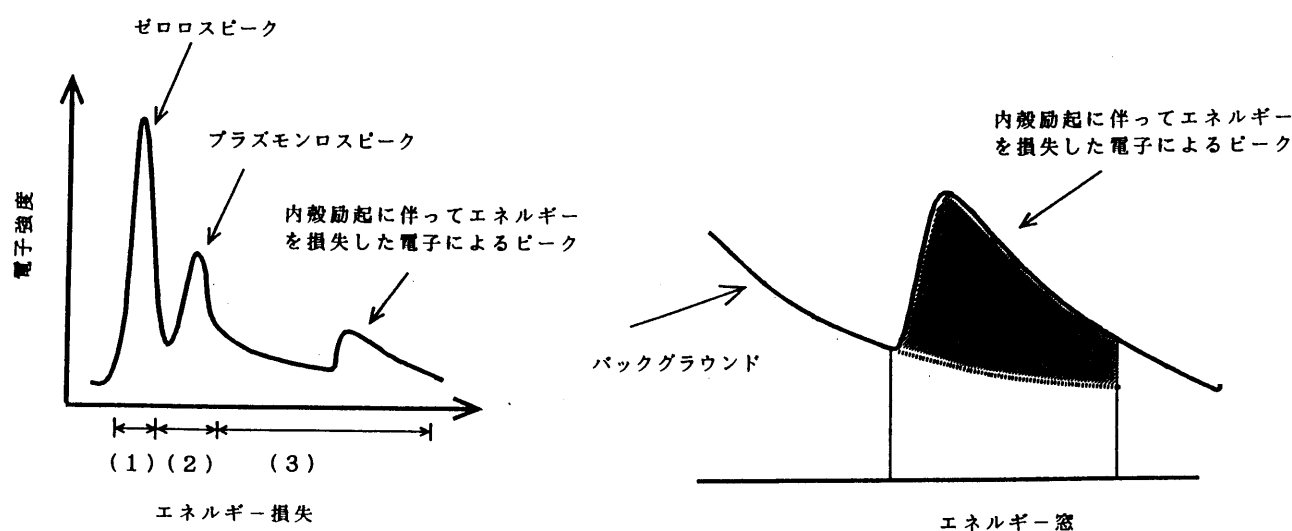


図2 電子エネルギー損失スペクトルと定量分析

積電荷を読み出すのにかかる時間は最小1.2 msec/画素であり、既存の検出器より約20倍高速にマッピングが行える。

図3に作製した検出器の構成を示す。電子エネルギー損失スペクトルはシンチレータによって光に変換され、光ファイバーフェースプレート（Galileo社040P14-16）を介してPDAに導かれる。光が空気中に出るとき屈折によって光が広がるのを防ぐために、シンチレータ、ファイバーフェースプレート、PDAの受光窓の間には屈折率がほぼガラスに等しいシリコングリスを充填し、マッチングをとっている。また、暗電流によるノイズを低減するために、PDAに水冷した銅のブロックを押し当てることにより強制冷却している。なお、シンチレータは、直径30mm、厚さ0.15mmの円形カバーガラスに、P46粉末蛍光体とバインダーとしての少量のコロジオンの混合物を0.2mm塗布し、厚さ100nmのアルミニウムでバックコーティングしたものを用いた。

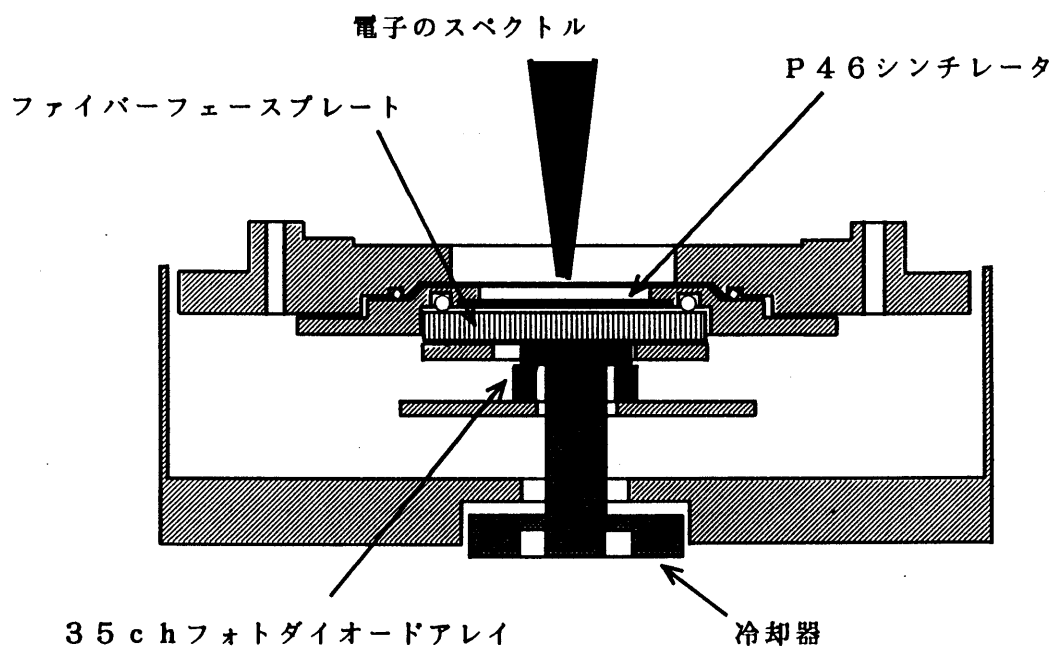


図3 検出器の構成

(2) スペクトル読み出し回路とソフトウェアの設計・製作

元素マッピング像を得るためには、STEMにおける試料上での電子プローブの走査に同期して検出器出力をサンプリングして、エネルギー損失スペクトルをコンピュータに読み込むためにデジタル化する必要がある。そこで、図4のブロック図に示すようにPDAの出力を増幅した後、サンプリング周波数最大50kHz、16bitのA/Dコンバータを通してパーソナルコンピュータに取り込むシステムを開発した。

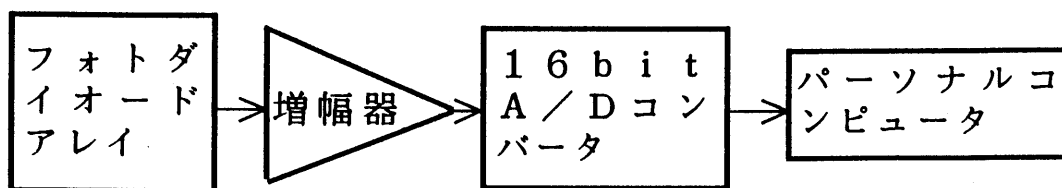


図4 エネルギー損失スペクトルの取得

回路としては、上記の増幅回路の他にPDA読み出しのタイミング回路を作製した。そのタイミング回路のブロック図を図5に示す。STEMの垂直(V)及び水平(H)同期信号を検出したパルス発生器がPDA駆動回路にSTARTパルスを送ることによりPDA駆動回路が動作を始め、PDAの蓄積電荷を順次読み出すとともに、TRIGGER信号をA/Dコンバータに送って1画素分の35チャンネルのデータを獲得する。次に、適当な時間電荷蓄積を行った後、パルス発生器が再びSTARTパルスを送り次の画素のデータを取り込む。これを1ライン128画素について繰り返した後、A/DコンバータがDISABLEとなりSTEMの水平同期信号待ちとなる。このとき、A/DコンバータのENABLE、DISABLEはソフトウェア制御している。

このように取り込んだデータは、一旦メモリに蓄えた後、実際のSTEM像にアスペクト比を合わせるため縦方向に10ライン分のデータを足し合わせ、最終的に128×80画素の像として保存し、16階調または256階調で表示する。

上に述べたのは、像観察のためのモードであるが、その他にスペクトルを観察して、内殻励起エッジの確認や、PDAの暗電流の差し引き、増幅器のオフセットの調節などに用いるスペクトルモードもソフトウェアにより選択できる。

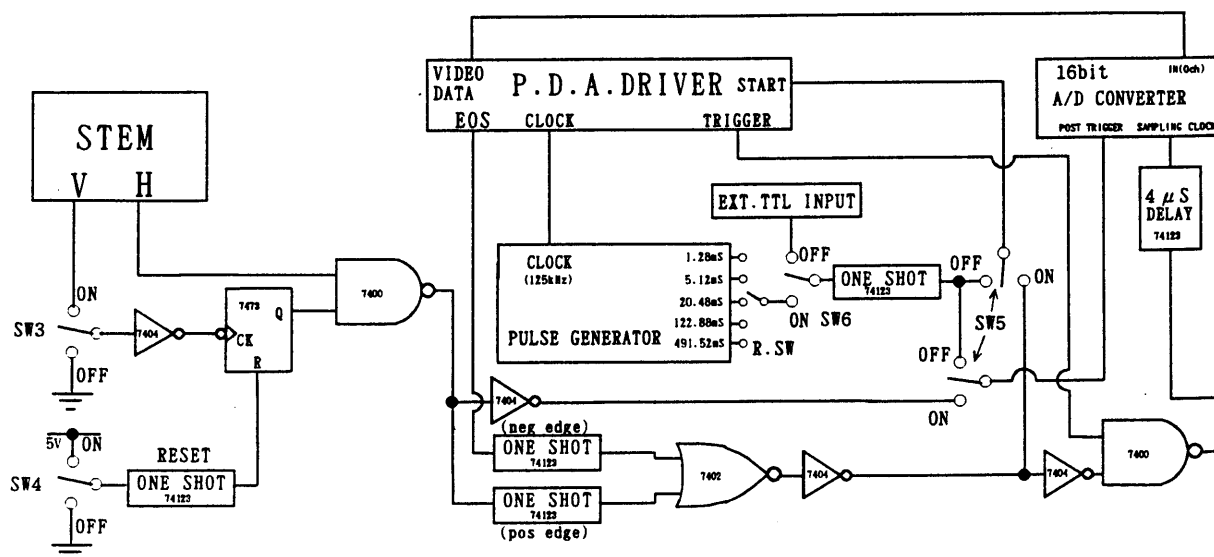


図5 タイミング回路のブロック図

2. 検出器の改良と基本特性の測定

(1) チャンネル間クロストーク

作製した検出器をPEELSを備えたSTEMに取り付け、チャンネル間クロストークを測定した。実験は、加速電圧200kVで、エネルギー分散を1チャンネル当たり80.2eVと最も大きな値にして、検出器のほぼ1点に電子が入射する条件で他のチャンネルの出力を測定した。この場合、試料は挿入されておらず、電子は非弾性散乱を受けていないので、このようなスペクトルをゼロロスピークという。結果を図6に示す。電子ビームは1チャンネルの幅に比べて十分細く絞られているにもかかわらず、その付近のチャンネルにも出

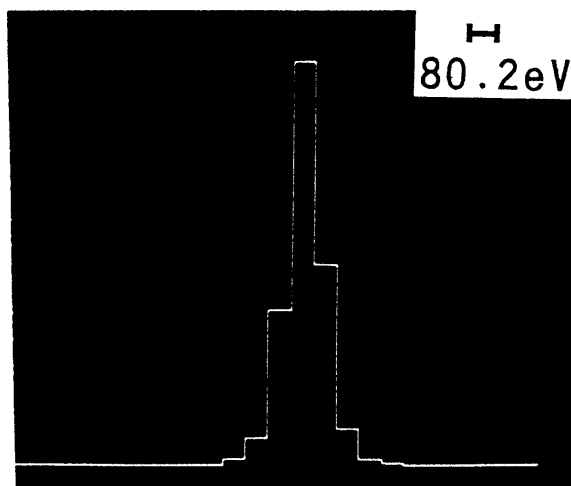


図6 チャンネル間クロストーク

力が現れている。このスペクトルの形状はエネルギー分散に無関係にほぼ同一であり、あるチャンネルの信号が他のチャンネルに漏れ出るチャンネル間クロストークと考えられる。そこで、このクロストークの原因の検討を行った。

図7に検出器の断面を示す。シンチレータから角度 θ で出発した光は、空気中に出るとき屈折により広がる。図の実線はB

の隙間にシリコングリスを充填しないとき、破線は充填したときの光路を示す。このとき、光が受光面に達したときの位置Rと発光点の直下Oとの距離を θ の関数としてプロットしたのが図8である。PDAの素子の幅は、図8に示すように1mmであり、 $\theta > 16^\circ$ の光は周辺の素子に入ることになる。これは、市販のPDAの窓から受光面までの距離が大きいためと考えられる。

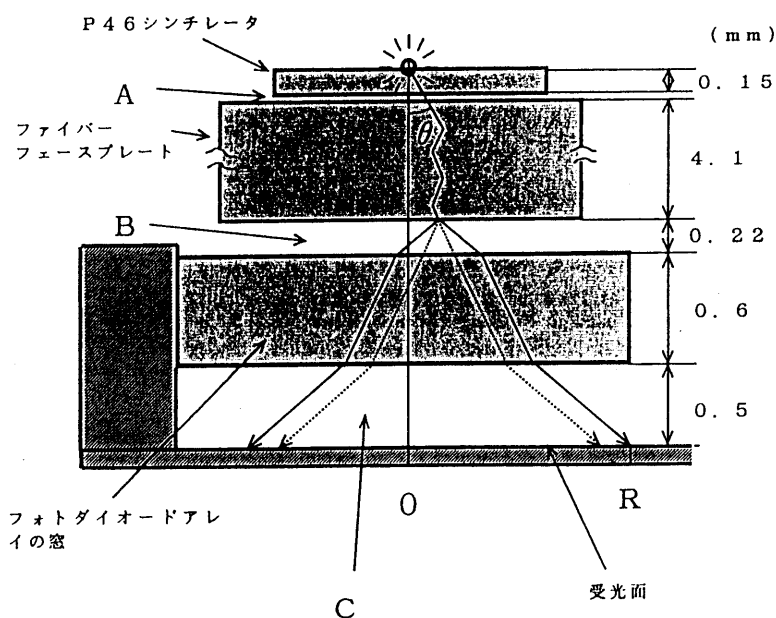


図7 検出器内での光の経路

このようなことは、ファイバーフェースプレート
の理論開口数が1であって空気中に出るとき
大きな角度に屈折されるために起こり、本研究
に限らず、光ファイバを使った同様な光学系を
用いるときに注意すべき点である。

(2) 検出器の改良によるクロストークの低減

チャンネル間クロストークは、元素マッピング
を行う際に内殻励起エッジのぼけやバックグ
ラウンドの推定の誤差となると考えられるので、
極力抑える必要がある。そこで、図9(b)に示
すような窓のないPDAを用意し、ファイバー
フェースプレートを加工して受光面にできる限
り近付けるように改良した。

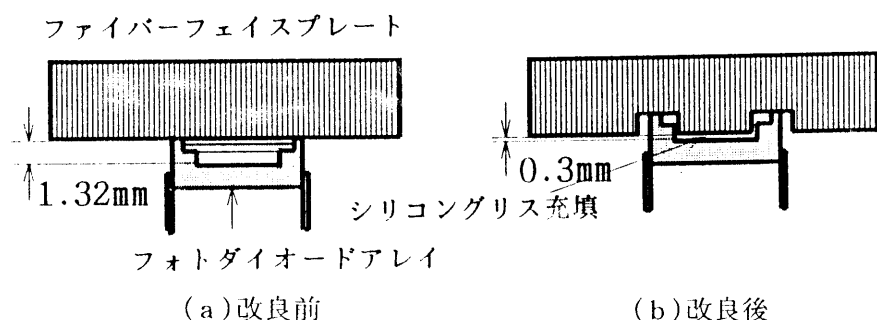


図9 クロストークを低減するための検出器の改良

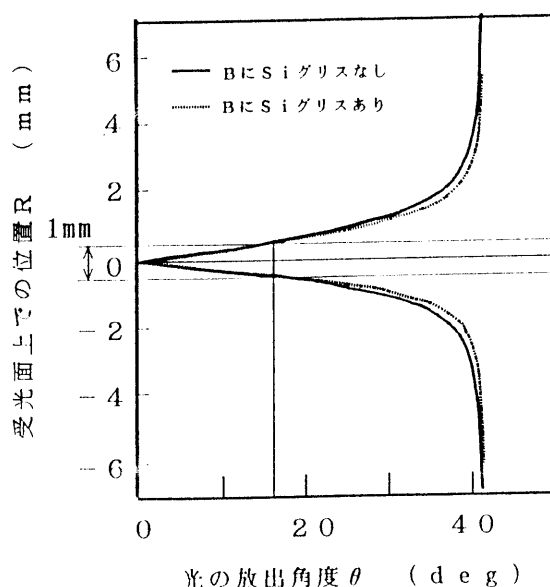


図8 光源からの放出角度に対する
受光面上の位置の変化

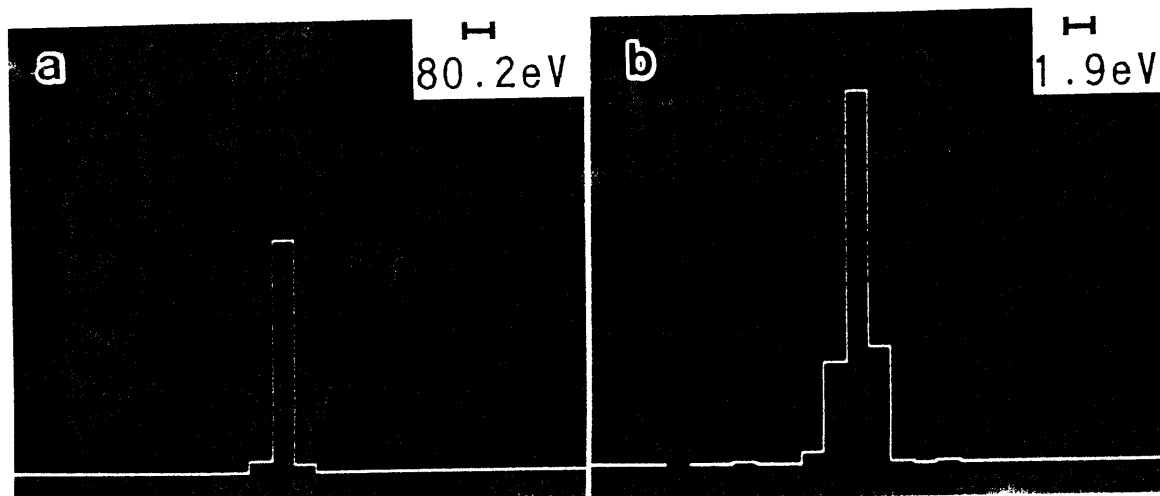


図10 改良した検出器のチャンネル間クロストークとエネルギー分解能

改良した検出器を用いて、上記のクロストークを調べる実験を行った。図10(a)に図6と同じ条件でとったスペクトルを示す。スペクトル全体の出力に対するクロストーク量は、改良前に52%であったのに対し、改良後は4%と大幅に減少した。この値は、1024チャンネルのPDAと比べてかなり低い値である⁵⁾。図10(b)は、エネルギー分散を最小の値1.9 eVとしたときのゼロスピークであり、通常その半値幅を検出器を含めたPEELSのエネルギー分解能と定める。図からエネルギー分解能は1.9 eV以下であることが分る。

(3) 検出器の直線性

元素マッピングの定量性を確保するためには、検出器に入射するビーム電流と検出器出力との間に比例関係が成り立たなくてはならない。そこで、検出器の各チャンネルについて入射ビーム電流と出力との関係を測定した。その一例を図11に示す。図から両者の間には比例関係が成り立つことが分る。この測定を使用する全てのチャンネルについて行い、比例関係が成立していることを確認した。しかし、それらの直線の傾きはそれぞれのチャンネルで異なっている。これは、チャンネル間でゲインのばらつきがあることを示している。

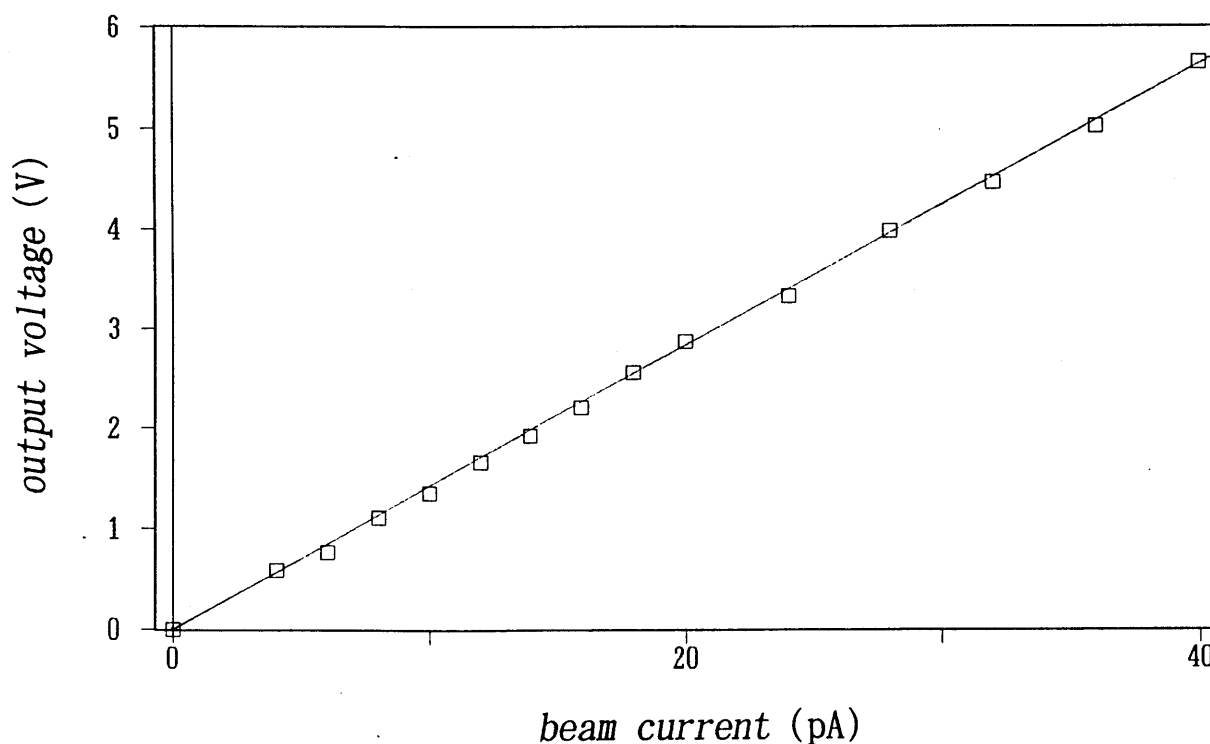


図11 入射ビーム電流と検出器出力電圧との直線性

(4) チャンネルによるゲインの違いとその補償

上記のチャンネルごとのゲインのばらつきの原因のひとつは、検出器に用いるPDAが素子ごとに入出力特性が異なっているためと考えられる。また、シンチレータの発光強度が場所によって異なることも影響する。このようなゲインのばらつきをハードウェアで補償するのは困難であるので、ソフトウェアにより補償することを行った。図12の網掛けの棒グラフは、シンチレータを一様に広がった電子ビームで照射して測定した各チャンネルのゲインの相対値を表す。この値で各チャンネルの出力を割ることにより、ゲインの補正ができる。図12の白抜ききのグラフはゲイン補正の10分後の出力を示しており、そのばらつきは約0.2%である。したがって、マッピングを行う直前にゲイン補正を行えば、ゲインのばらつきがマッピング像に与える影響は無視してよい。

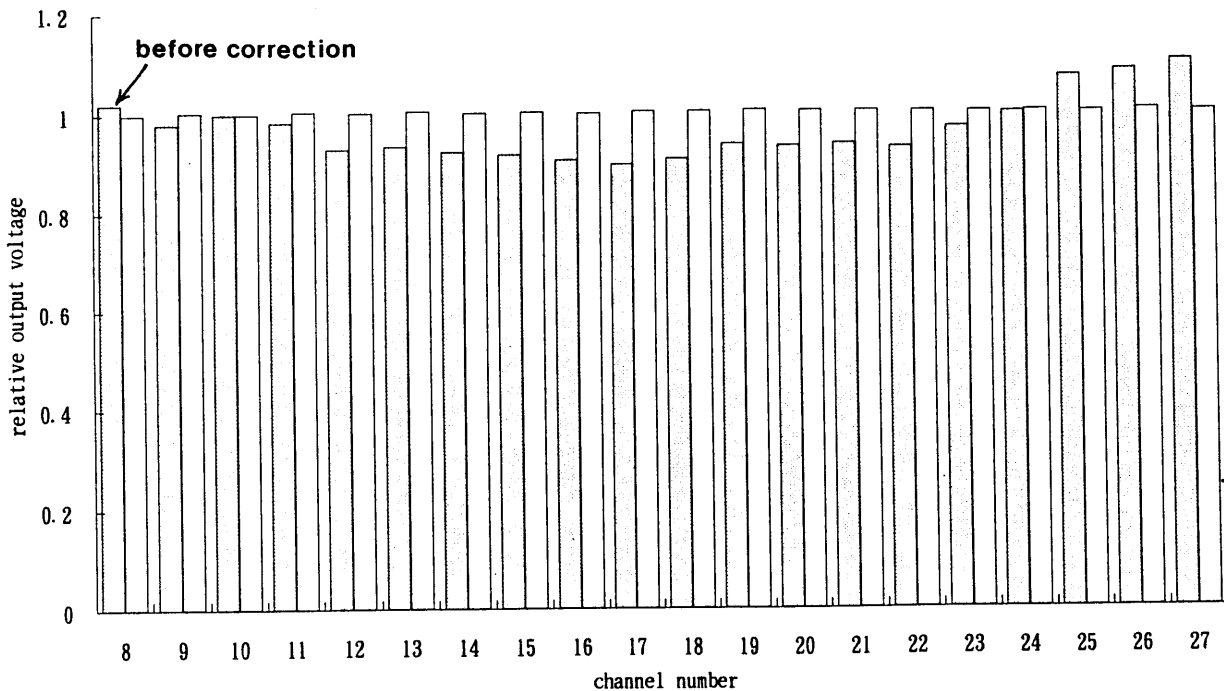


図12 チャンネルによるゲインの違いの補償

(5) 検出量子効率の測定

検出器が忠実に信号電子数を出力に変換するためには、検出器内で発生するノイズが小さくなければならない。検出・増幅の過程でどの程度信号が忠実に伝えられるかを計る基準として検出量子効率(DQE)がある。DQEは次式で与えられる。

$$DQE = \{(SNR)_{out} / (SNR)_{in}\}^2 \quad (1)$$

ここで、 $(\text{SNR})_{\text{out}}$ は出力信号のSN比、 $(\text{SNR})_{\text{in}}$ は入力信号のSN比を表す。もし検出器が全くノイズを発生しない理想的なものであればDQEの値は1となり、現実の検出器ではDQEが1に近いほどノイズの少ない良好な検出器といえる。今の場合、入力電子ビームであり、検出される電子数はショットノイズによりポアソン分布にしたがって変動する。その変動の標準偏差 N_s は検出電子数の期待値を N_i として次式で与えられる。

$$N_s = N_i^{1/2} \quad (2)$$

これにより $(\text{SNR})_{\text{in}}$ は次式となる。

$$(\text{SNR})_{\text{in}} = N_i / N_s = N_i^{1/2} \quad (3)$$

N_i はPEELS入力電流を測定することにより得られるので、 $(\text{SNR})_{\text{out}}$ を測定すればDQEが求められる。

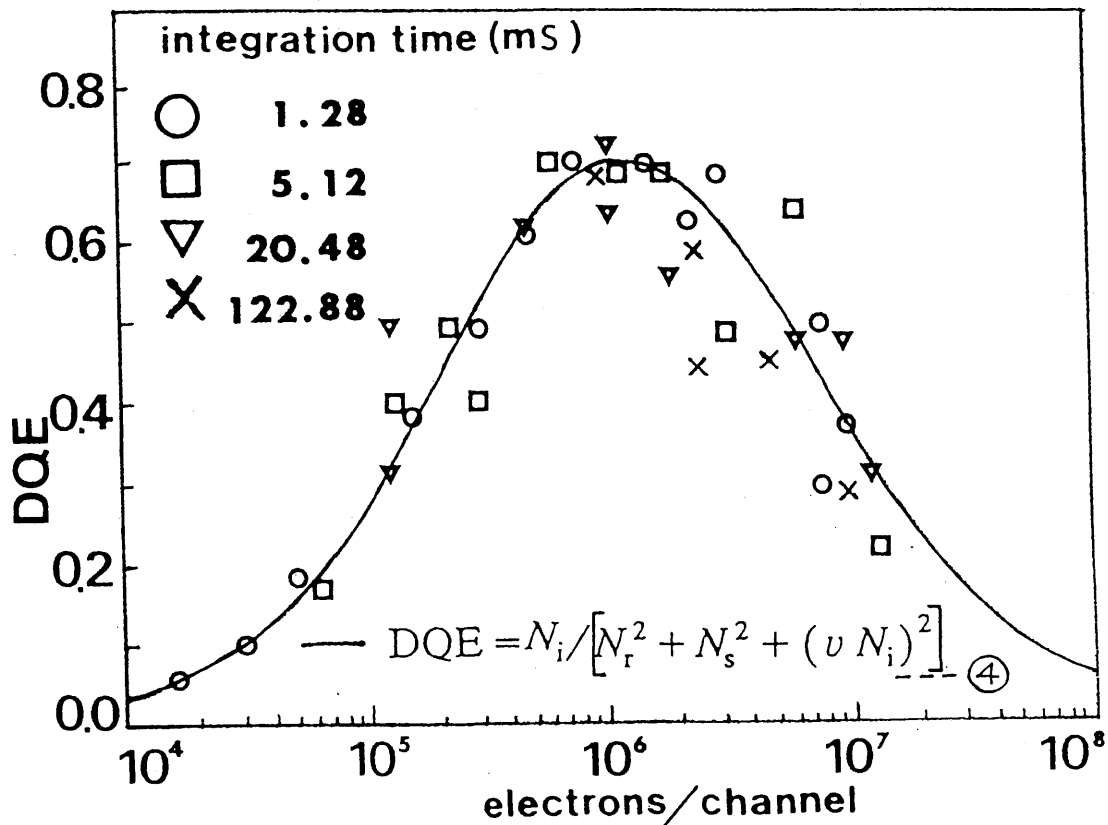


図13 検出器入射電子数によるDQEの変化

測定は加速電圧200kVで、電子ビームを絞ってPDAのひとつのチャンネルだけに入るように入射させ、出力信号の平均値と標準偏差を測定して $(\text{SNR})_{\text{out}}$ とした。測定から得られたDQEの入射電子数に対する変化を、電荷蓄積時間をパラメータとして図13に示す。DQEは電荷蓄積時間に依らず、入射電子数が 10^6 個付近で最大値約0.7をとり、その両側で低下している。そこで、このようにDQEを低下させる要因を検討した。

増幅器に入る前のノイズと増幅器中で発生するノイズを分離して考えるために、まず、電子ビームを入射しない状態でのPDA出力を、増幅器を通さずに直接A/D変換器に入力してその標準偏差を取り、読み出しノイズ N_r とした。この読み出しノイズには、PDAの暗電流のショットノイズや配線が拾う誘導、浮遊容量が含まれる。測定の結果、 N_r は電荷蓄積時間に依らず一定で入射電子数に換算して526個であった。暗電流のショットノイズは電荷蓄積時間により変化するはずであるから、ここではPDAインタフェース回路の配線が拾うノイズが支配的であることが分る。

次に、増幅器中で発生するノイズを調べるために、安定度の高い乾電池の電圧 V を増幅器に入力し、それに対する出力電圧の変動 ΔV を測定した。結果は図14に示すような直線となり、増幅器のゲインの変動と考えられる。図の直線の傾きは $v = 4.5 \times 10^{-4}$ となっている。入射

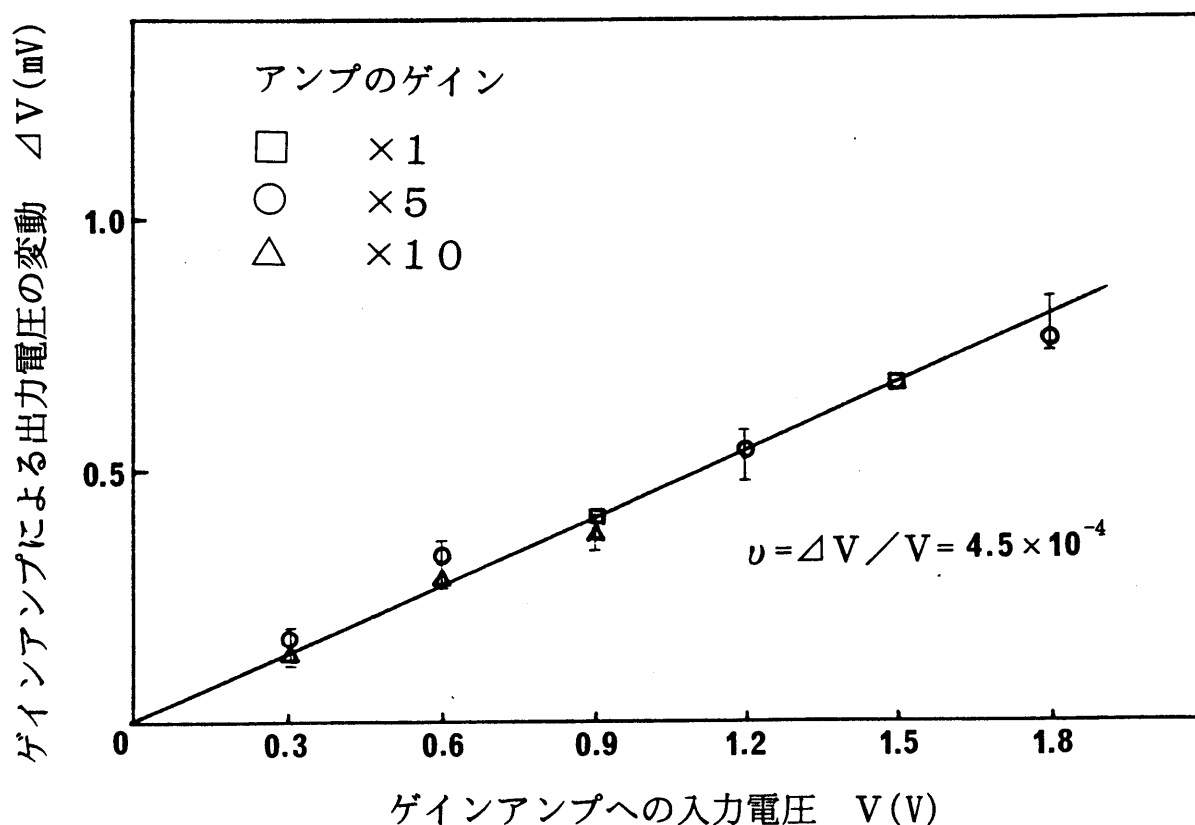


図14 ゲインアンプのゲインの変動

電子数が N_i のときのゲイン変動によるノイズは入射電子数に換算して $v N_i$ となる。

以上のノイズが同時にあるときのトータルのノイズの標準偏差を N_t とすると、

$$N_t^2 = N_r^2 + N_s^2 + (v N_i)^2 \quad (4)$$

これに(2)式を入れると、入射信号電子数 N_i のときの $(SNR)_{out}$ は次式となる。

$$(SNR)_{out} = N_i / N_t = N_i / \{N_r^2 + N_i + (v N_i)^2\}^{1/2} \quad (5)$$

したがって、(1)、(3)、(5)式より

$$DQE = N_i / \{N_r^2 + N_i + (v N_i)^2\} \quad (6)$$

が得られる。上で測定した N_r と v の値を(6)式に代入し、検出器入射電子数 N_i に対して計算したDQEが図13の曲線である。測定値と計算値とはよく一致している。このことから、 N_i が少ないときには読み出しノイズが、多いときには増幅器のゲイン変動が影響してDQEを低下させることが分る。

3. 元素マッピング像

(1) 定量分析法

STEMの走査に同期して、各画素でPEELSを用いた定量分析を行い、元素濃度を像の濃淡として表示することにより元素マッピング像が得られることは既に述べた。この定量分析のためには、内殻励起エッジの直前の100eV程度の範囲でのスペクトルを図15のように外挿し、これをバックグラウンドとして差し引いた後、エッジから100eV程度のエネルギー窓について積算する。エネルギー損失Eにおける

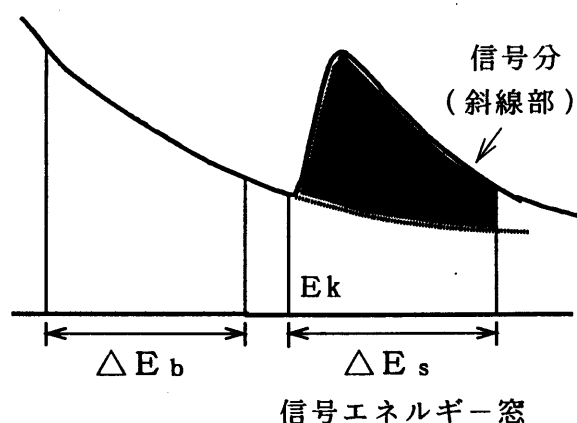


図15 バックグラウンドの差し引き

バックグラウンドのスペクトル強度 $I(E)$ は,

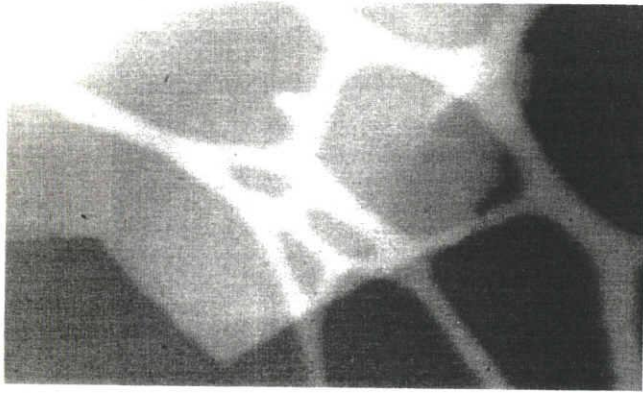
$$I(E) = AE^{-R} \quad (7)$$

で表される^{6,7)}. ここで A と R は, 試料厚さや組成によって異なる定数である. そこで, エネルギー分散を 1 チャンネル当たり 7.8 eV として, エッジ直前の 10 チャンネル程度のスペクトル強度を使い, 最小二乗法により A と R を求めてバックグラウンドの推定・差し引きを行った. また, 信号を取るエネルギー窓も 10 チャンネル程度とした.

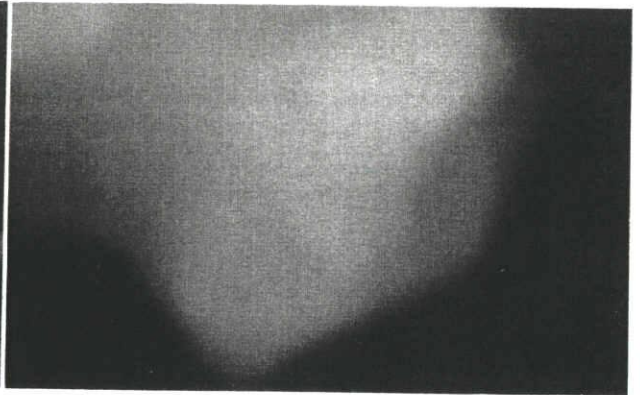
(2) 元素マッピング像の観察

実際にカーボンマイクログリッド上の窒化ボロンの元素マッピング像を観察した例を図 16 に示す. 加速電圧は 200 kV , プローブ電流は 3.7 nA , 1 画素当たりのスペクトル獲得時間は 1.2 msec , 1 画面 (128×80 画素) の取り込み時間は 2.4 分である. また, 真空中の残留ハイドロカーボン分子が電子線照射を受けて架橋し, コンタミネーションとして試料の観察している部分に付着するのを防ぐために, 備品として購入した試料加熱ホルダーを用いて試料を 140°C 程度に加熱しながら観察を行った. また, これらの像はパーソナルコンピュータに保存したデジタル像を, 備品として購入したビデオプリンタを用いて出力したものである. 図 16 (a) は, 弾性散乱電子を信号とする通常の STEM 像で, 網目状のマイクログリッドの上に窒化ボロンが乗っている. (b) はエネルギー損失 $E_k = 188 \text{ eV}$ のボロン K 殻励起エッジを用いた元素マッピング像, (c) はカーボン K 殻励起エッジ ($E_k = 284 \text{ eV}$), (d) は窒素 K 殻励起エッジ ($E_k = 400 \text{ eV}$) を用いた元素マッピング像である. (c) ではカーボンマイクログリッドが鮮明に観察され, 窒化ボロンはほとんど観察されない. 一方, (b) と (d) では窒化ボロンのみが観察され, 試料の構成元素の違いが像に反映されていることが分る.

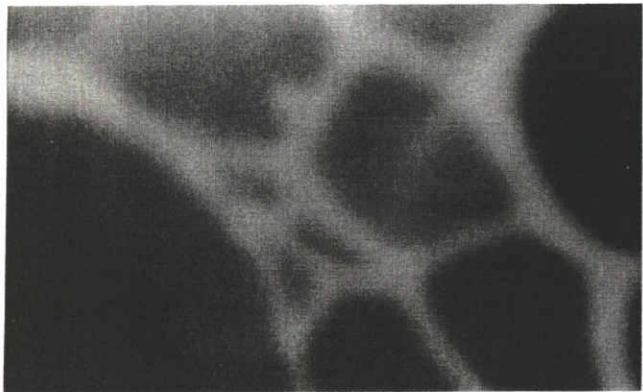
上の窒化ボロンの例では, 試料が原子番号 5 ~ 7 の軽元素のみで構成されており, K 殻励起エッジのエネルギー損失値が小さいためスペクトル強度が高く, 元素マッピング像が比較的容易に得られた. 次に, より原子番号の大きな元素のマッピング像の例として, 酸化ニッケルを試料として観察を行った. 加速電圧とスペクトル獲得時間は窒化ボロンのときと同じで, プローブ電流は 82 nA である. 観察例を図 17 に示す. 図 17 (a) は暗視野 STEM 像, (b) と (c) はそれぞれ酸素の K 殻励起エッジ ($E_k = 532 \text{ eV}$), ニッケルの $L_{2,3}$ 励起エッジ ($E_k = 855 \text{ eV}$) を用いた元素マッピング像である. この例では, 内殻励起エッジが高エネルギー損失域にあるためスペクトル強度が低く, ノイズの多い像となっている. 特に酸素マップでは, 周期



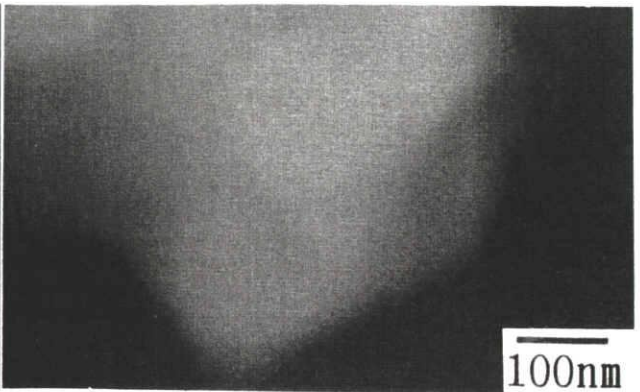
(a) 暗視野STEM像



(b) ボロンマップ
($E_k = 188 \text{ eV}$)

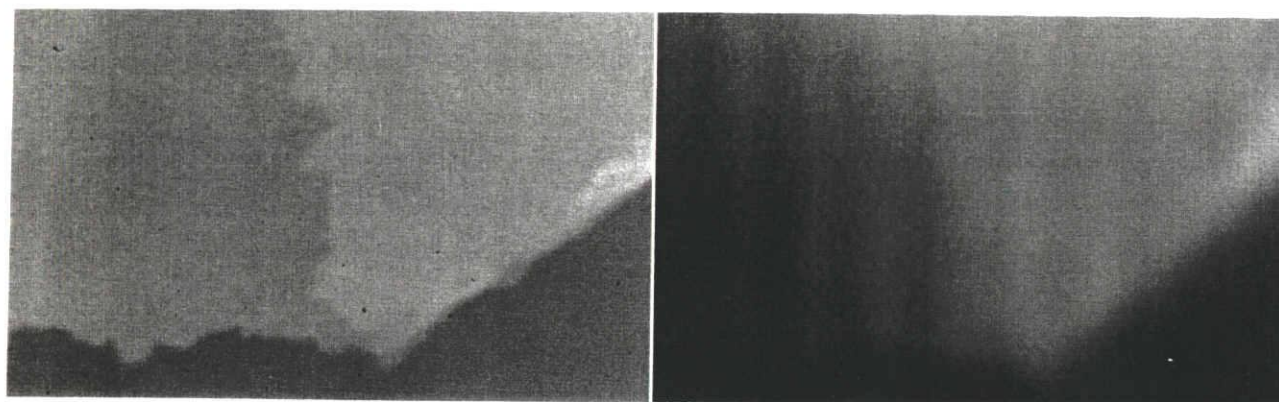


(c) カーボンマップ
($E_k = 284 \text{ eV}$)



(d) 窒素マップ
($E_k = 400 \text{ eV}$)

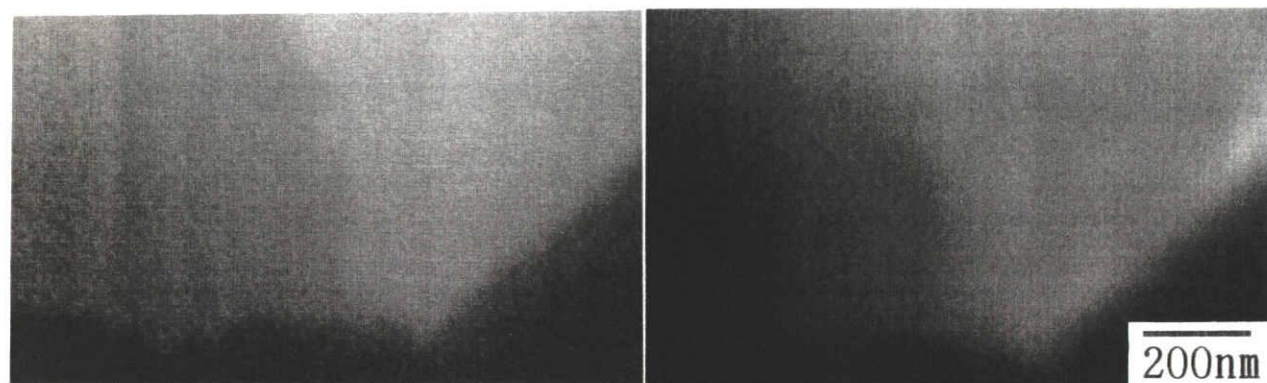
図16 窒化ボロンのSTEM像と元素マッピング像



(a) 暗視野STEM像

(b) 酸素マップ

($E_k = 532 \text{ eV}$)



(c) ニッケルマップ

($E_k = 855 \text{ eV}$)

(d) AC補償後

200nm

図17 酸化ニッケルのSTEM像と元素マッピング像

的な強度の変動が見られる。この周期は60Hzの電源周波数に対応しており、マッピング回路やその周辺にある装置の電源からのノイズと考えられる。変動が縦方向の縞として観察されるのは、STEMの水平同期信号が電源周波数に同期してつくられており、したがって縦方向に位相がそろっているためである。このことを利用して、強度の変動と逆位相の適当な振幅の正弦波をソフトウェア的に加えることにより、この変動を補償することができる。図17(d)はそのようなAC補償を行ったときの酸素マップで、(b)と比べて実効的にSN比が向上していることが分る。

図13に示した検出電子数が少ない側でのDQEの低下に対して、この電源周波数成分が大きく影響していたと考えられる。そこで、AC補償により読み出しノイズから電源周波数成分を除いたときのDQEを計算した。その結果を図13に重ねて破線で図18に示す。図18から検出電子数が 10^6 以下のときDQEが向上することが分る。実際に元素マッピング像を観察するときの検出電子数は、組成や試料厚さにも依るが、数nAの試料照射電流のとき $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ であるので、AC補償によるDQEの向上は有効である。

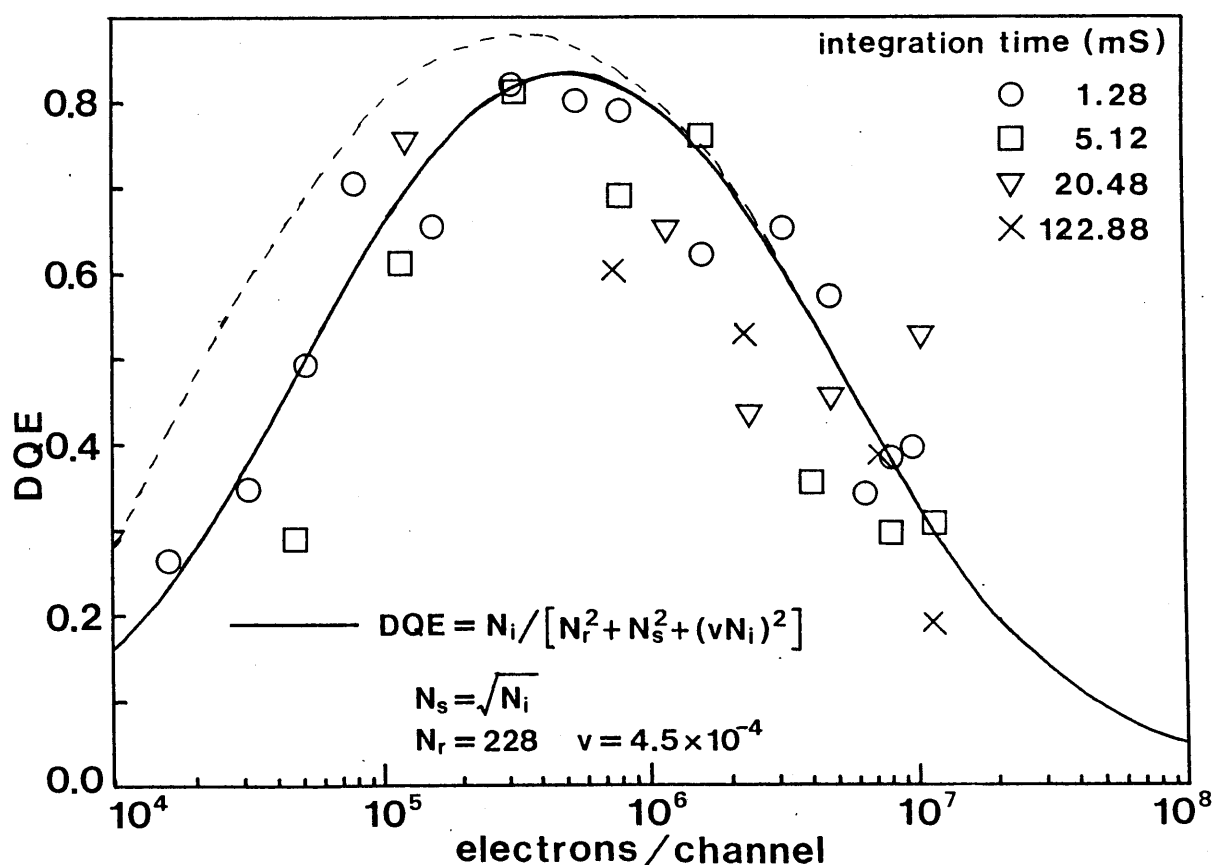


図18 AC補償後のDQEの補償前との比較

(3) 元素マッピングとエネルギーフィルタリングの比較

シリアルEELS付きのSTEMやエネルギーフィルタを備えた通常の電子顕微鏡(CTEM)では、エネルギースペクトルのバックグラウンドを差し引かずに、単純にエッジの部分の強度変化を像として表示するエネルギーフィルタリングが、簡便に組成の変化を知る手法として用いられてきた。そこで、このような手法の有効性を調べるために、本研究で開発した検出系を用いてエネルギーフィルタリングを行い、元素マッピング像と比較した。図19に図16と同一視野の窒化ボロンのエネルギーフィルタリング像を示す。図16で示したように元素マッピング像ではカーボンマイクログリッドと窒化ボロンが分離できていたのに対して、エネルギーフィルタリング像では分離できていない。これは、エネルギーフィルタリングではスペクトルのバックグラウンドが試料厚さや組成により変化していることが考慮されていないためであり、エネルギーフィルタリングを元素の同定に用いるのは不適切であると考えられる。

4. 薄膜レンズによる球面収差補正

(1) 走査透過電子顕微鏡(STEM)用薄膜レンズの設計

既に述べてきたように、高エネルギー損失の内殻励起エッジを用いて元素マッピングを行うためには高い電子ビーム強度が必要である。一方で、高解像度の元素マッピング像を得るためには、電子プローブを小さくしなければならない。すなわち、高電流密度の微小な電子プローブを用いることが必須条件となる。試料上での電流密度は電子レンズの収差がなければ電子銃の輝度と電子ビーム開口角によって決まるので、電子ビーム開口角を大きく取ることが望ましい。しかしながら、実際に大きな開口角を用いると、電子レンズの球面収差のためにプローブが広がって、電流密度を高めることができないばかりか解像度を低下させてしまうことになる。この問題を解決するために、当研究グループでは薄膜レンズを用いた球面収差補正の研究を行ってきた。薄膜レンズは図20に示すような導電性薄膜と円孔電極からなる静電レンズであり、これまでに薄膜レ

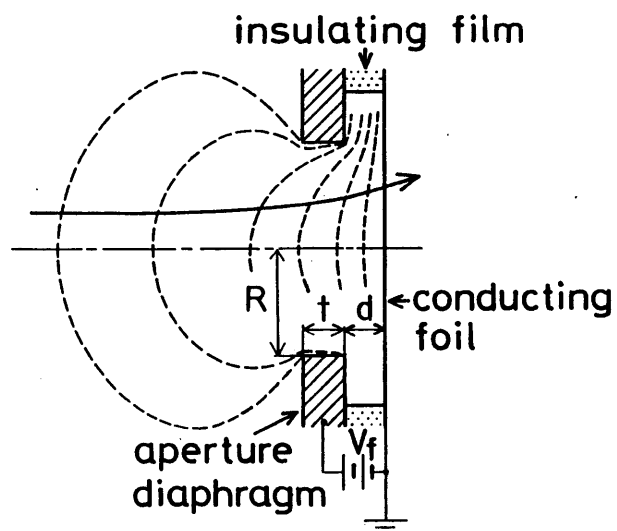
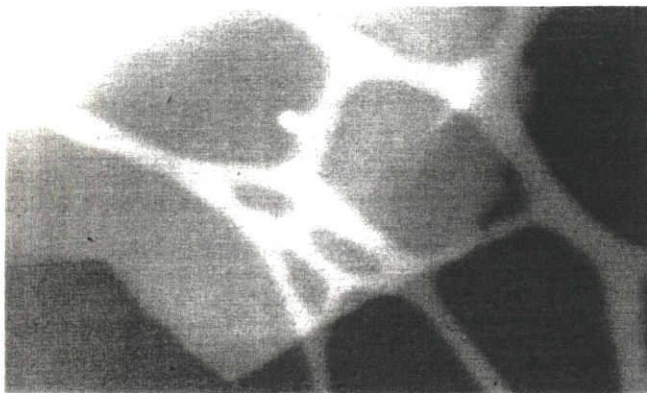
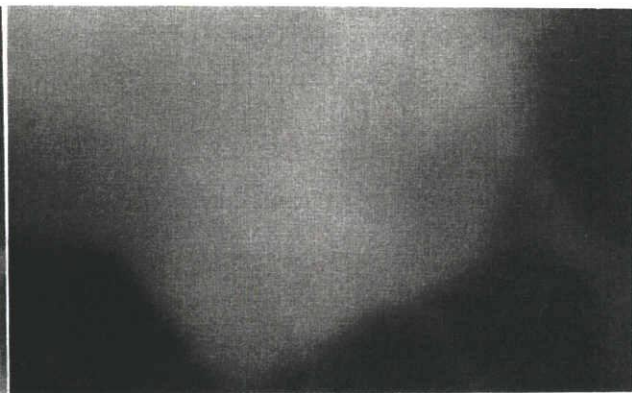


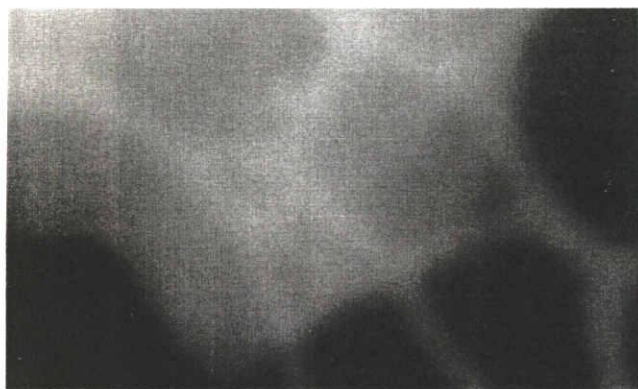
図20 薄膜レンズの構成



(a) 暗視野STEM像



(b) ボロンのエネルギーフィルタ像



(c) カーボンのエネルギーフィルタ像



(d) 窒素のエネルギーフィルタ像

図19 窒化ボロンのSTEM像とエネルギーフィルタ像

レンズが凹レンズとして動作し、球面収差補正が可能であることを加速電圧100kVのSTEMを用いて実験的に示してきた⁸⁾。この薄膜レンズを利用して高解像度の元素マッピング像を実現するために、プローブフォーミングレンズに対する薄膜レンズの球面収差補正特性を、実験と計算により調べることを行った。本研究に使用する200kVのSTEMに対して最適な補正特性を持つ薄膜レンズを設計するため、薄膜レンズの形状パラメータ(図20のR, d, t)とプローブフォーミングレンズに対する位置を変えて3次と5次の球面収差係数を計算した。ここで、3次の球面収差係数 C_{S3} と5次の球面収差係数 C_{S5} は、電子ビーム開口半角を α 、球面収差による電子ビームの広がりを δr として、次式により定義される。

$$\delta r = C_{S3}\alpha^3 + C_{S5}\alpha^5 \quad (8)$$

通常は α が小さいので3次の項が支配的であるが、 C_{S3} が補正されたときの球面収差を評価するために C_{S5} も求める必要がある。計算の結果、実用上可能な薄膜レンズ電圧で補正を達成するためには、薄膜レンズをプローブフォーミングレンズの上側磁極片にできるだけ近付けて配置し、薄膜レンズ電極の孔径を従来より小さく0.3mmにする必要があることが分かった。そのときの C_{S3} と C_{S5} の薄膜レンズ印加電圧 V_f に対する変化を図21に実線で示す。図から $V_f = 370V$ 付近で C_{S3} が0となることが分る。

この計算結果に基づいて、新しい薄膜レンズの設計・製作を行った。薄膜レンズをプローブフォーミングレンズのポールピースに横から挿入するサイドエントリー方式とした。図22にその詳細な構成と実際にポールピースに組み込んだ状態の模式図を示す。薄膜レンズの軸ずれにより起こる非回転対称収差を軽減するため、薄膜レンズを上下左右に微動でき、さらに光軸に対する傾きも補償できるようにした。また、薄膜レンズに付着するコンタミネーションは、

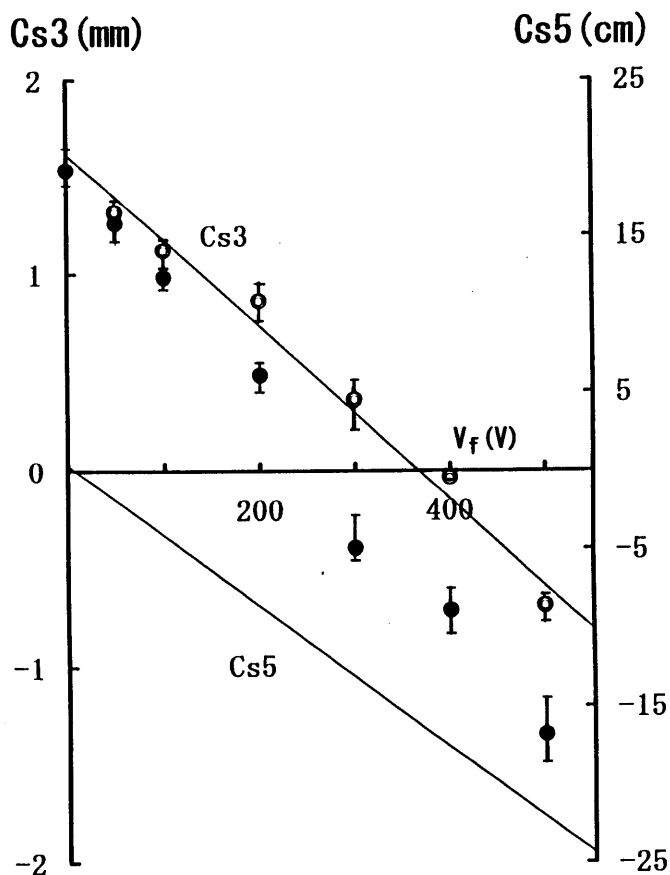


図21 薄膜レンズ電圧に対する球面収差係数

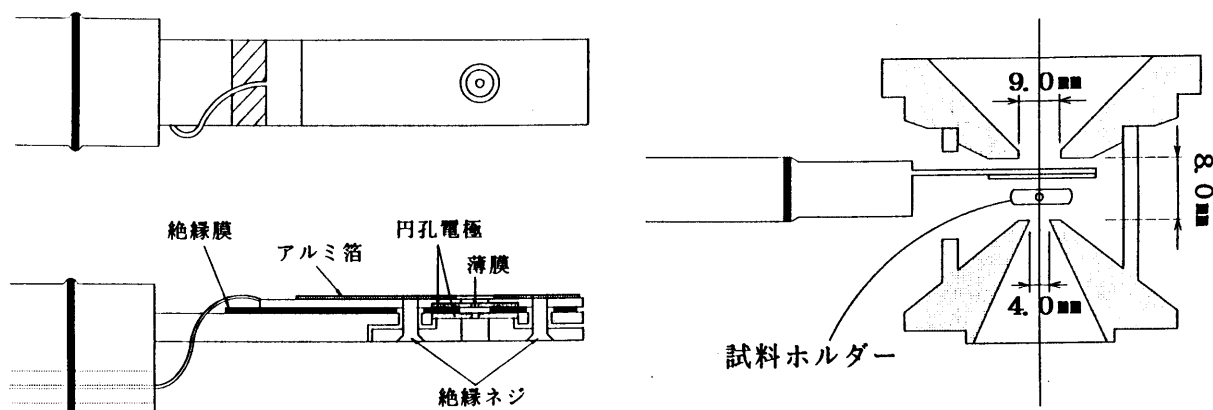


図 22 サイドエントリー薄膜レンズ

薄膜として使用するカーボン膜を作成する際の処理過程で試料に付着したハイドロカーボン分子が原因となるので、備品として超純水装置を購入し、これを用いて薄膜の処理を行った。

(2) 球面収差係数の測定と電子強度分布の計算

作製した薄膜レンズを実際に S T E M に組み込み、プローブフォーミングレンズの球面収差を補正して、3 次の球面収差係数 C_{S3} の薄膜レンズ電圧 V_f に対する変化を陰影像法⁹⁾により測定した。結果を図 21 に黒丸で示す。測定値は V_f が高いときに計算値と一致していない。これは測定の際に 5 次の球面収差を考慮していないためであり、 C_{S5} の計算値を用いて測定値を補償すると白丸で示すように C_{S3} の計算値とよく一致する。このことから、本研究で作製した薄膜レンズにより球面収差補正が達成されていることが分る。

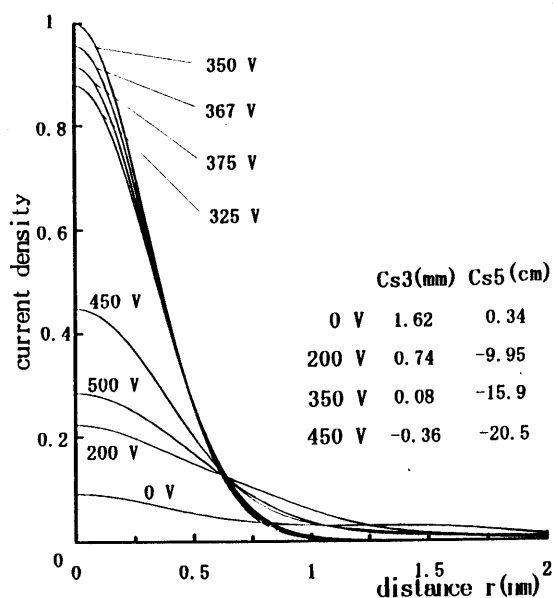


図 23 薄膜レンズ電圧によるプローブ電流密度分布の変化

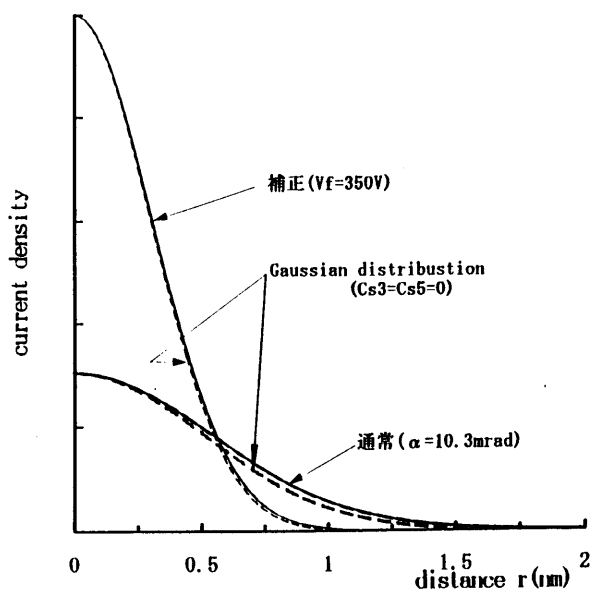


図 24 薄膜レンズ使用時と通常時とのプローブ電流密度分布の比較

次に、薄膜レンズを用いて高電流密度の電子プローブが実現できることを示すために、 C_{S3} と C_{S5} の計算値を使って、電子ビーム開口半角を $\alpha = 20 \text{ mrad}$ と大きくしたときのプローブ電流密度を計算した。結果を図23に示す。薄膜レンズを動作させないときに大きく広がっていたプローブが、 V_f を高めるにつれて小さな径となり、電流密度が格段に高くなっていることが分る。 $V_f = 350 \text{ V}$ で最も高い電流密度が得られ、それ以上の電圧では球面収差が負の値となって電流密度は低下する。この V_f の値が図21において C_{S3} が0となるときの異なるのは、3次と5次の球面収差が互いに逆符号となり、部分的に打ち消し合うときに高電流密度が得られることを示している。 $\alpha = 20 \text{ mrad}$ 、 $V_f = 350 \text{ V}$ のときの電流密度分布を、薄膜レンズを用いないときにプローブ径が最小となる $\alpha = 10.3 \text{ mrad}$ の場合と比較して図24に示す。図から薄膜レンズを用いて球面収差補正を行うことにより、高電流密度でしかも径の小さいプローブが得られることが分る。したがって、元素マッピングを行う際に薄膜レンズを用いることが有効であると考えられる。

VI. 結論

電子顕微鏡は試料の形態や構造を高い分解能で観察できるだけでなく、各種の分析機器と組み合わせることにより、試料の組成や化学状態についての情報を得ることができる。しかしながら、微小領域での分析を行う手法はいまだ確立されていない。その中にあって、STEMとEELSを組み合わせた元素マッピング法は、有力な方法のひとつとして研究が続けられてきたが、シリアルEELSを用いた元素マッピング法では、信号電子を有効に使うことができず十分な成果が得られなかった。PEELSが開発され、実用化されたことにより、広いエネルギー範囲にわたって高エネルギー分解能のスペクトルを同時に得ることが可能となり、元素マッピングを実現できる可能性が高まったが、商用の装置ではスペクトルの獲得時間が長いいため、実用的な時間範囲で元素マッピング像を得ることができなかった。

本研究においては、元素マッピングに目的を絞ったチャンネル数の少ない高感度の検出器を開発し、エネルギースペクトルの必要な範囲だけを高速に取り込むことにより、 128×80 画素の元素マッピング像を2.4分と短時間で得ることができた。もし市販のPEELSに付属する1024チャンネルの検出器を用いて同じ像を得ようとする、1画素のスペクトル獲得時間が約20倍かかり、1画面を取り込むのに約43分を必要とする。

検出器の開発当初に問題となったチャンネル間クロストークは、市販のPDAの窓と受光面の距離が大きく、屈折した光が受光面で大きく広がるために起こることを突き止め、窓なしのPDAを作って受光面とファイバーフェースプレートとの距離を縮めることにより解決した。このような問題は、光ファイバーとPDAをカップリングする際に共通に当てはまると考えられ、そのような場合の一般的な解決法の指針を示すことができたと考えている。

検出器のDQEの測定から、本研究で開発した検出器は、元素マッピングを行うのに必要な1チャンネル当たりの検出電子数 10^6 以下の領域でDQEが低く、電源周波数のノイズを低減するAC補償を行った後でも、信号検出回路のノイズのために満足なDQEが得られなかった。これは、作製した回路が試作的なものであるため、フォトダイオードからの微弱な電流を増幅する前の段階でノイズを拾ったものと考えられる。したがって、検出器信号のプリアンプをPDAとともに基盤上に実装し、磁気シールド内に組み込むことによりDQEの向上が期待でき、スペクトル強度の低い元素のエッジを使ったマッピング像を得ることが可能である。

このように、本研究の目的のひとつである、高感度の検出器を開発して高速の元素マッピングを行うことについては、検出回路のノイズの低減という技術的に解決可能と考えられる問題を除いては初期の目的を達成することができた。

本研究のもうひとつの目的である高解像度の元素マッピングという点に関しては、検出器の

DQEが十分満足できる値でないため、元素マッピングを行うのに必要とされるビーム電流が数nA～数十nAと大きく、解像度は20nm程度に止まっている。しかし、上で述べたような検出器のDQEの向上が達成できれば、より少ないプローブ電流での元素マッピングが可能となり、10nmより高い解像度が得られると考えられる。また、薄膜レンズを用いたプローブフォーミングレンズの球面収差補正により、高電流密度の電子プローブが実現できることが分り、これによってもより高い解像度が得られると考えられる。さらに、最近になって輝度の高い電界放出電子銃が使用される機会が増してきており、これを用いれば、1nm以下の解像度が可能となる。本研究はそのような高解像度元素マッピングを実現するための基礎データを与えるものと位置付けられる。

参考文献

- 1) Gorien K.E., Barden L.K., Del Priore J.S., Fiori C.E., Gibson C.C. and Leapman R.D.: Rev. Sci. Instrum., 55, 912-921 (1984)
- 2) Egerton R.F.: J. Microscopy, 148, 157-166 (1987)
- 3) Krivanek O.L., Ahn C.C. and Keeney R.B.: Ultramicroscopy, 22, 103-116 (1987)
- 4) Hunt J.A. and Williams D.B.: Ultramicroscopy, 38, 47-73 (1991)
- 5) Egerton R.F., Yang Y.Y. and Cheng S.C.: Ultramicroscopy, 48, 239-250 (1993)
- 6) Egerton R.F.: Phil. Mag., 31, 199-215 (1975)
- 7) Maher D.M., Joy D.C., Egerton R.F. and Mochel P.: J. Appl. Phys., 50 (1979)
- 8) Hanai T., Hibino M. and Maruse S.: J. Electron Microscopy, 33, 329-334 (1984)
- 9) Hanai T., Hibino M. and Maruse S.: Ultramicroscopy, 20, 329-336 (1986)