

博士學位論文

氏名（本籍）	砂子沢 成人（茨城県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	乙第119号
学位授与年月日	令和元年9月30日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項
学位論文題目	冷陰極電界放出電子銃を搭載した環境制御型 分析電子顕微鏡の開発および自動化の研究

論文審査委員	主査 馬場 則男
	副査 鷹野 一朗
	〃 坂本 哲夫
	〃 倉田 博基（京都大学）
	〃
	〃
	〃

冷陰極電界放出電子銃を搭載した環境制御型
分析電子顕微鏡の開発および自動化の研究

Development of an environmental TEM with a cold field
emission gun and a study of auto-tunings for TEM

2019 年

工学院大学

砂子沢 成人

目次

第1章 序論	4
1.1 研究の背景	4
1.2 論文の概要	6
第2章 分析電子顕微鏡の概要	8
2.1 冷陰極電界放出電子源	8
2.2 TEM と STEM の特徴	12
2.2.1 位相コントラスト TEM 像	12
2.2.2 電子回折像	15
2.2.3 TEM/STEM 対物レンズ	17
2.2.4 STEM の特長	18
2.3 EDS と EELS	23
2.3.1 原子レベルの観察・分析手法	23
2.3.2 電子線と薄膜試料の相互作用	25
2.3.3 EDS	28
2.3.4 EELS	32
第3章 高速元素分布観察装置（EELS）の開発	38
3.1 開発の背景	38
3.2 2 ウインドウ検出型元素分布観察装置の開発	41
3.2.1 2 ウインドウ検出型元素分布観察装置の原理	41
3.2.2 元素分布像の観察条件	46
3.2.3 元素分布像の観察例	47
3.2.4 まとめ	52
3.3 3 ウインドウ検出型元素分布観察装置の開発	54
3.3.1 開発の背景	54
3.3.2 方法	54
3.3.3 観察結果と考察	57
3.3.4 まとめ	67

第 4 章 電界放出電子銃を搭載した環境制御型分析電子顕微鏡の開発	71
4.1 開発の背景	71
4.2 300 kV FE 電子銃を搭載した分析電子顕微鏡	73
4.2.1 300 kV FE 電子銃	75
4.2.2 高電圧電源の構成	76
4.2.3 300 kV FE 分析電子顕微鏡の基本性能	78
4.3 300 kV FE E-TEM の開発	82
4.3.1 差動排気系の開発	83
4.3.2 ガス導入加熱ホルダ	86
4.4 実験	88
4.4.1 ガス導入時の真空圧の測定	88
4.4.2 試料室にガス導入した時の電子銃部の真空変化	90
4.4.3 FE 電流の安定性と輝度の測定	91
4.5 応用例	94
4.5.1 1000°Cのカーボングラファイトの高分解能観察	94
4.5.2 ガス雰囲気中の触媒の挙動	95
4.6 考察	98
4.6.1 300 kV FE 電子銃	98
4.6.2 ガス導入加熱ホルダの特性	99
4.6.3 STEM/TEM 特性	100
4.6.4 ガス導入圧力	101
4.7 まとめ	101
第 5 章 分析電子顕微鏡における自動化	105
5.1 位相相関による低 S/N 電子顕微鏡画像の高精度ドリフト補正法	105
5.1.1 試料ドリフト補正研究の背景	105
5.1.2 方法	106
5.1.3 結果	111
5.1.4 考察	119
5.1.5 まとめ	120

5.2	高分解能 TEM における高精細自己相関関数による	
	スポット自動焦点とスポット自動非点合わせ	123
5.2.1	はじめに.....	123
5.2.2	理論的根拠.....	124
5.2.3	実験.....	132
5.2.4	結果	136
5.2.5	考察.....	142
5.2.6	まとめ.....	144
5.3	高精細自己相関関数による TEM におけるスポット自動焦点の一般化.....	148
5.3.1	はじめに.....	148
5.3.2	理論的根拠	149
5.3.3	実験	151
5.3.4	実験結果.....	156
5.3.5	考察	168
5.3.6	まとめ.....	173
第 6 章	結論	178
	謝辞.....	182

第1章 序論

1.1 研究の背景

分析電子顕微鏡は、透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) に走査型透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) の機能を持たせ、試料に微小電子線スポットを照射し、発生する特性 X 線やエネルギーロス電子を測定して元素分析を行う。すなわち、分析 TEM は試料の高分解能像観察と微小部の元素分析の 2 つの機能を両立させた装置である。分析 TEM 本体の加速電圧は、100 kV から、200 kV さらには、300 kV へと高加速電圧化が進み、透過能・分解能などの性能が向上した。電子銃は熱放出型 (TE: Thermal Emission) から冷陰極電界放出型 (CFE: Cold Field Emission 以下 FE) へと高輝度化が図られた。筆者らは、TE 型電子銃より輝度が 3 桁大きな、200 kV の FE 電子銃を搭載し、像分解能と微部分析性能を大きく向上させた FE 分析 TEM を開発し、1989 年に発表した [1]。以降、FE 電子銃を備えた分析 TEM の普及が進んでいる。

一方、1990 年代後半には、半導体デバイスの微細化が進み、デバイス評価に分析 TEM が持つ分解能と分析性能が要求され始めた。筆者らは、走査型電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) と同様な簡易操作性で、分析 TEM と同等な分解能を持つ走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission

Electron Microscope) を 1998 年に開発した [2]。半導体デバイス中のゲート酸素膜などは、数 nm を切るまでに薄膜化が進み、このような軽元素分布の高分解能かつ高速な観察が強く求められていた。電子損失分光分析 (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) は軽元素に対し高感度であるが、それまでは、主に研究分野で使われ、簡便・高速といった半導体分野の要求には対応していない装置であった。そこで、筆者らはロス電子専用 to 複数個の電子線検出器を設け、容易な操作で、かつ短時間で高分解能軽元素分布像の観察が可能な装置開発を行った。第 3 章にその開発装置の詳細を記載した。

他方、分析 TEM の応用として、電子顕微鏡の中で試料とガスや液体と反応させ、それを動的に観察する環境制御型電子顕微鏡 (E-TEM: Environmental TEM) を用いた研究が盛んになっている。しかし、分析性能などに優れる FE 電子銃を搭載した E-TEM の登場は遅れた。それは、試料周辺でガスを発生する E-TEM では、ガスが電子銃の超高真空を劣化させ、FE 電子銃を不安定にすることが想定されたためである。この課題を解決するため、筆者らは、ガス導入高温加熱ホルダを用い、試料室と電子銃との間の差動排気システムを強化と排気ポンプの改良により、300kV の加速電圧で動作する FE 電子銃を備えた分析 E-TEM の開発に成功した。その詳細を第 4 章に述べる。

また、これら電子銃の高輝度化などで、原子レベルにまで像観察・元素分析精度が向上した分析 TEM では、高分解能像観察や X 線による元素マッピングなど行う場合、試料ドリフトや焦点ドリフトの克服が、良好なデータ取得のための

技術課題となっている。ハードの性能向上に伴い、試料ドリフト補正などソフトウェアの改良・開発が同時に必要とされる。筆者らは自動ドリフト補正や自動焦点合わせの研究に取り組み、新しいアルゴリズムを開発し、実験的に有効性を確認した。その詳細を第 5 章に記載する。

1.2 論文の概要

第 1 章の序論に続き、第 2 章では、第 3 章以降に述べる技術開発の内容を理解するための電子顕微鏡の基礎事項をまとめる。第 3 章では、高速で高分解能な元素分布観察に適した EELS の開発とその応用について詳述する。第 4 章では試料とガスとの反応を電子顕微鏡で観察する環境制御型 FE 電子顕微鏡について述べる。試料室にガス導入する環境制御型電子顕微鏡に、超高真空下での動作が必須な FE 電子銃を搭載する課題の克服する技術開発について記載し、その結果得られた基本性能や応用例を紹介する。第 5 章では、位相相関を使った試料ドリフトの自動補正と高精細自己相関関数による自動焦点合わせのソフトウェア関連の技術開発について述べる。第 6 章では結論として本論文の総括を述べる。

参考文献

1. Isakozawa, S., Kashikura, Y., Sato, Y., Takahashi, T., Ichihashi, M. and Murakoshi, H. (1989). Proc. EMSA 47, 112-113
2. Hashimoto, T., Nakamura, K., Kakibayashi, H., Shimoyama, W., Ohashi, T., Sato, H., Tanaka, H., Yotsuji, T., Aizawa, S., Saito, K., Sato, Y., Ichihashi, M., and Isakozawa, S., (1998). Development of the HD-2000 high voltage field emission scanning transmission microscope. Proc. ICEM 14, 85-86

第 2 章 分析電子顕微鏡の概要

分析電子顕微鏡(ATEM: Anal^yTransmission Electron Microscope)の概要を説明する。分析電子顕微鏡は、透過形電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)に、特性 X 線による元素分析装置 (EDS: En^ergy Dispersive X-ray Spectroscopy) や 透過電子のエネルギーを分析して組成情報を得る電子線速度分析装置 (EELS: Electron En^ergy Loss Spectroscopy) を取り付け、試料の高分解能観察とその組成分析を可能にする。試料の微小部に電子線を収束して分析する際、大きなプローブ電流を用いれば、試料から発生する信号が増えて分析感度が向上する。このため、分析電子顕微鏡には輝度の高い冷陰極電界放出電子源 (CFE: Cold Field Emission Electron Source 以下 FE と略記) の搭載が望ましい。ここでは、高輝度 FE 電子源について述べ、次に、TEM 像や走査透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope) 像の特徴について説明する。

さらに、分析手段である EDS と EELS の基本について触れる。

2.1 冷陰極電界放出 (FE) 電子源

良く知られているように、FE 電子源は、最も輝度が高く、電子のエネルギー幅 (エネルギー揺らぎ幅) の小さい優れた電子源である。図 2.1 b)に FE チップ外観を通常のヘアピンフィラメント a)と比較して示す。FE チップは、半径 $\sim \mu\text{m}$ にまで電解研磨で、先端を尖らせた単結晶タングステンである。図の様に、タングステンフィラメントに溶接されている。

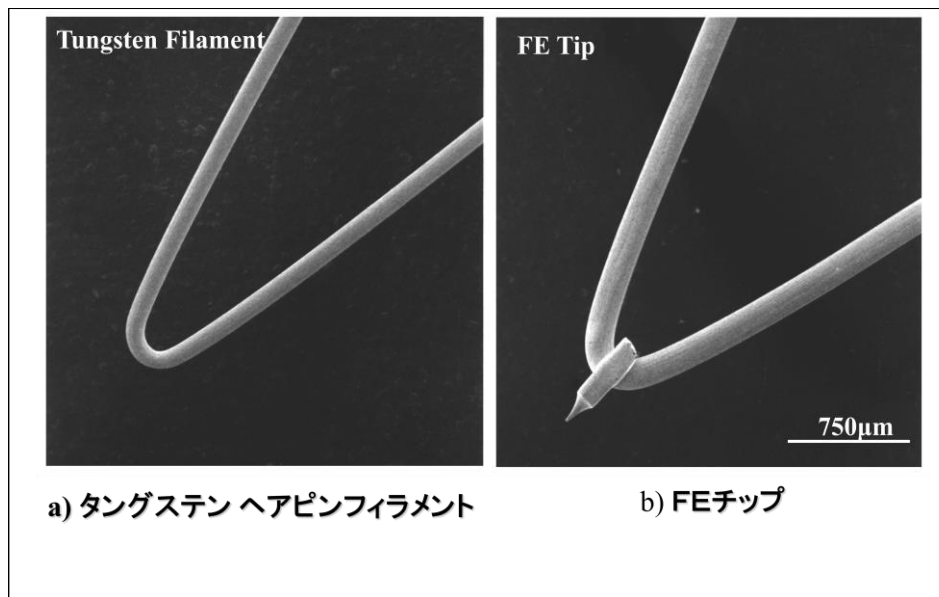


図 2.1 電子源の外観。

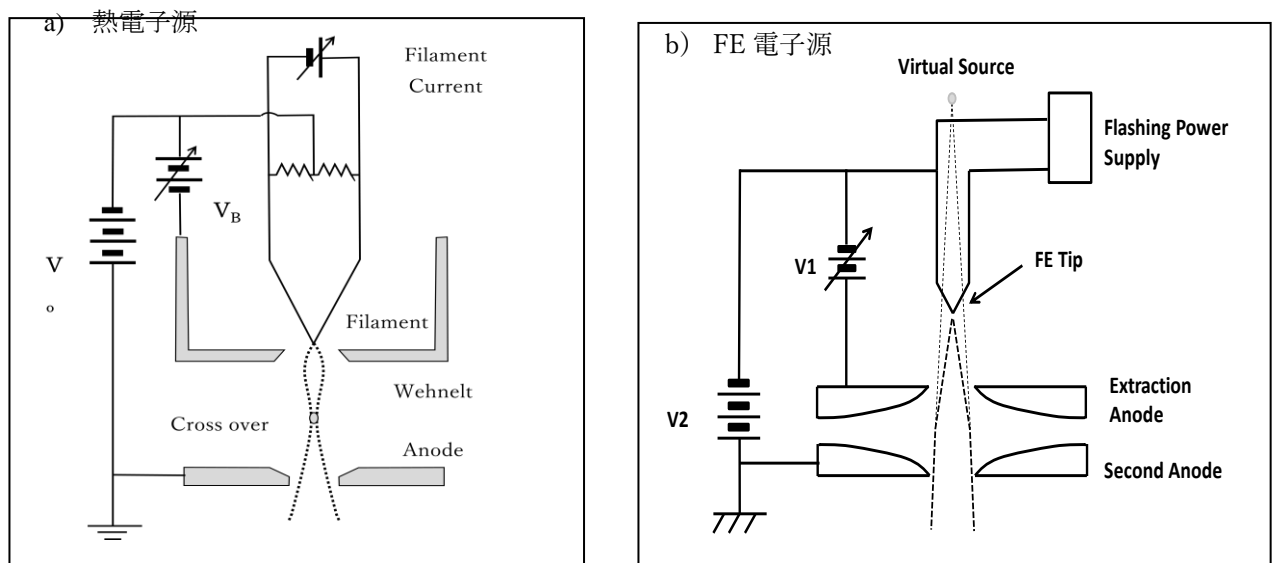


図 2.2 熱電子源 a) と FE 電子源 b)

図 2.2. b) に示した様に、FE チップ先端に電圧 V_1 を印加し、強い電界で電子を真空中に放出させる。放出電子は、静電レンズ作用により、チップの上方に仮想光源を作る。浮遊磁場が、仮想光源を揺らすと、実質的に光源が大きくなり、輝度が低下するので、電子線通路の浮遊磁場シールドが大切である。また、電子

銃内で、少しでも微小放電が発生すると、チップ先端から放電し、 μm レベルの先端が溶融して使用不能となるので、放電に対し余裕を持った絶縁性能が必要である。安定した FE 電子流を得るためには、チップ周辺の 10^{-8}Pa の超高真空が必須である。

一方、熱電子源は図 2.2 a)に示すようにフィラメントに電流を流し、先端部を千度以上に加熱して熱電子を放出する。熱電子源では、クロスオーバと呼ばれる実光源を作る。FE 電子源では、仮想光源を形成するが、それは電子を集めることで生じるベルシェ効果による電子のエネルギー幅の増大を防ぐためである。

表 2.1 に各電子源の特徴をまとめる [1]。LaB6 と W filament が代表的な熱電子源である。

表 2.1 各電子源の特徴

項目	FE	SE	LaB6	W filament
フィラメント 材質	単結晶 タングステン	タングステン + ZrO	LaB6	タングステン
輝度 (A/cm ² sr)	1×10^9	$\sim 5 \times 10^8$	$\sim 10^6$	$\sim 10^5$
エネルギー幅 (eV)	0.3~0.4	0.7~1.0	~2	~3
動作真空度 (Pa)	$\sim 10^{-8}$	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-5}$	$\sim 10^{-3}$
動作温度 (K)	300	~1800	~1900	~2800
寿命 (hr)	> 5000	5000	1000	100

表より、FE 電子源は、輝度が最も高く、エネルギー幅も小さく、さらに長寿命な優れた電子源であることが分かる。しかし、安定動作には、チップ周辺の超高真空 10^{-8}Pa を必要とする。ここで、輝度 B とは図 2.3 で定義される単位立体角、単位面積当たりで得られるプローブ電流量であり、(2.1) 式で表す。

$$B = \frac{i}{\pi r^2 \pi \alpha^2} \quad (2.1)$$

高輝度電子源は、プローブ電流を大きく取ることができる。これは、分析時の信号を増やし、TEM 像の可干渉性も向上させる。

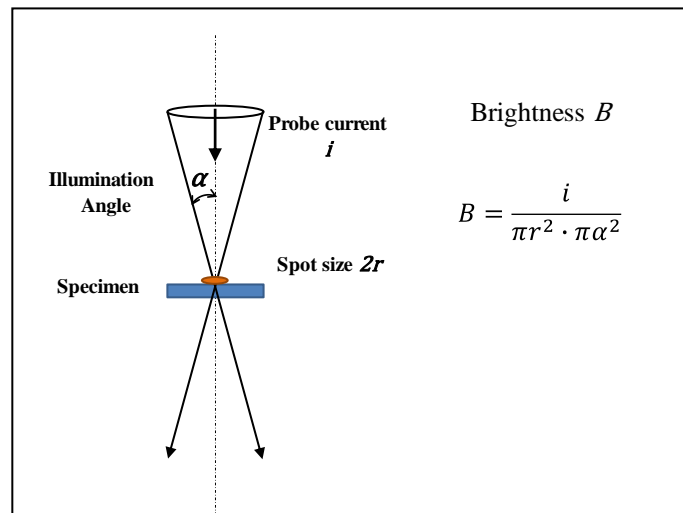


図 2.3 電子線輝度の定義

また、電子線のエネルギー幅が小さいほど、高コントラスト TEM 像や、高い EELS の分解能が得られる。FE 電子銃の安定動作には、超高真空と磁場シールドそして余裕のある絶縁性能が必要となる。

2.2 TEM と STEM の特徴

2.2.1 位相コントラスト TEM 像

TEM 像には、電子線が試料を透過する際、試料により電子線強度が吸収されて生じる振幅コントラストと電子線の位相が変化して生じる位相コントラストがある。位相コントラスト像は TEM に特徴的である。高分解能観察では、厚みが薄く(<100 nm)、電子線に弱い位相の変化のみ与えると考えてよい試料が多い。このような試料を弱位相物体と呼び、試料透過した像面の波動場 $\psi_i(x, y)$ は次式で表せる。

$$\psi_i(x, y) = \exp[i\sigma V_p(-x, -y)] \quad (2.2)$$

ここで、 (x, y) は実空間の座標、 σ は相互作用係数、 $V_p(-x, -y)$ は試料の透影ポテンシャルである。実空間の符号の反転は倒立像を表す。倒立を無視し、位相シフト項 $\sigma V_p(-x, -y) = \eta$ と置いて展開すると、(2.2) 式は

$$\psi_i(x, y) = 1 + i\eta \quad (2.3)$$

となる。像強度 I は、複素共役との積を取って、

$$I = \psi_i \psi_i^* = 1 + i(\eta - \eta^*) \quad (2.4)$$

ここで、 η^2 項は十分小さいので無視した。 η は実数であるため $\eta = \eta^*$ なので第二項目はゼロとなり、像のコントラストは付かない。ここで、電子レンズの球面収差係数 C_s と焦点変化量 Δf を使って、周波数空間で、位相変化 $i\chi$ を次式のように与えることができる。

$$LTF(u, v) = \exp[-i\chi(u, v)] \quad (2.5)$$

$$\chi(u, v) = 0.5\pi C_s \lambda^3 (u^2 + v^2)^2 + \pi \Delta f \lambda (u^2 + v^2)$$

($\Delta f < 0$; アンダーフォーカス)

u, v : 逆格子空間、 χ ; 波面収差関数

この *LTF* (Lens Transfer Function) を位相コントラスト伝達関数 (Contrast Transfer Function) と呼ぶ。この位相変化により、像面での波動関数 ψ_i は

$$\psi_i = 1 + i\sigma V_p(x, y) * F[\exp(-i\chi(u, v))] \quad (2.6)$$

* と F は其々 Convolution integral, Fourier Transform を示す。

となる。従って、像強度 I_i は下式。

$$\begin{aligned} I_i &= \{1 + i\sigma V_p * F[\exp(-i\chi(u, v))]\} \{1 - i\sigma V_p * F[\exp(i\chi(u, v))]\} \\ &\approx 1 + 2\sigma V_p(x, y) * F[\sin \chi(u, v)] \end{aligned} \quad (2.7)$$

となり、 $F[\sin \chi(u, v)]$ でフィルターされたコントラスト $2\sigma V_p(x, y)$ が観察さ

れる。Sherzer は多くの周波数について $\chi(u, v) \cong 3\pi/2$ になるようなデフォーカス量 (Δf) が存在し、この時、最も広い範囲で高周波成分までコントラストが伝達することを見出した [2]。

この時のデフォーカス量は、

$$\Delta f = -1.2\sqrt{C_s \lambda} \quad (2.8)$$

となり、Sherzer デフォーカスと呼ばれる。また、この時の分解能 δ_{min} は、Sherzer 分解能と呼ばれ、

$$\delta_{min} = 0.65 \sqrt[4]{C_s \lambda^3} \quad (2.9)$$

で表される。

具体的な位相コントラスト伝達関数の計算例を下記に記す。

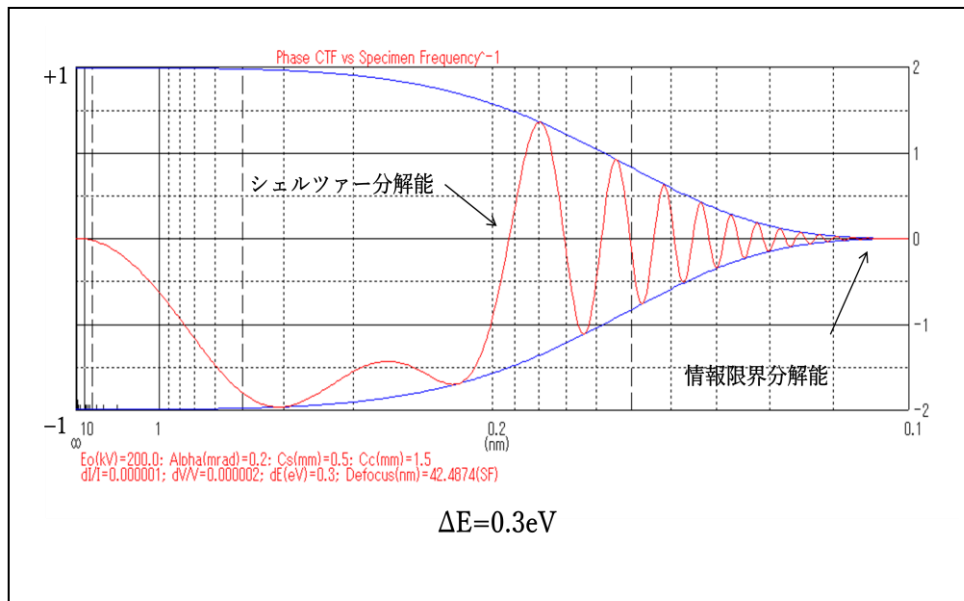


図 2.4 コントラスト伝達関数の計算例

この計算は、電界放出形電子銃を搭載した加速電圧 200 kVの電子顕微鏡で、対物レンズの球面収差係数 $C_s=1.2\text{mm}$ 、色収差係数 $C_c=1.5\text{mm}$ とした。エネルギー広がり、 $\Delta E=0.3\text{eV}$ 。高圧安定度、対物電流安定度は、其々 $2 \times 10^{-6}/\text{min}$ 、 $1 \times 10^{-6}/\text{min}$ とし、試料の照射角は、 0.2 mrad とした。横軸は、対数表示の空間周波数 ($1/d$) だが、分かりやすく実空間 (nm) 表示となっている。右に進むほど、空間周波数が大きく、実空間の間隔は小さくなる。例えば、 0.2nm の位置は、間隔 0.2nm の空間周波数を表す。赤の波打った曲線が、伝達関数。縦軸はコントラストを表す。符号の±で白黒のコントラストが反転する。つまり、焦点を変えると、

コントラストが反転するので、TEM 像観察には正しいシェルツァーデフォーカスでの像観察が重要である。伝達関数は、青線で表示される包絡線関数 (Envelope Function) の影響で高い空間周波数ほど減衰する。シェルツァーデフォーカスし、伝達関数が最初に 0 に交わる点が、シェルツァー分解能である。いわゆる TEM の点分解能である。シェルツァーデフォーカスした場合が、最も点分解能が向上する。シェルツァー分解能より高い空間周波数部分は、通常、対物絞りによりカットして高分解能撮影する。情報限界分解能 (Information Limit) は、コントラストが、殆ど無くなる空間周波数である。この分解能は、装置が持つ限界情報の意味である。シェルツァー分解能まで、コントラスト良く像観察するには、包絡線関数によるコントラスト減衰を少なくする必要がある。このためには、高電圧や対物電流の安定度を高くし、試料を照射する電子線の照射角 β を出来るだけ小さくし、電子線のエネルギー広がり ΔE の小さい電界放出 (FE) 電子源を使うことが有利である。FE は輝度が高いため、小さい照射角での像観察に適している。

2.2.2 電子回折像

TEM で得られるもう一つの重要な情報に電子回折像 (Diff: Diffraction) がある。結晶性試料の場合、図 2.5 に示した様に、対物レンズの後焦点面に試料の逆格子を反映した回折パターンが現れる。結像レンズ系で、これを拡大し、蛍光板上に回折パターンを得る。図 2.5 は、制限視野像 (SA: Selected Area) と制限視野回折像 (SA Diffraction) の光路図である。左は制限視野像、右は制限視野回折像の光路図である。制限視野像は、制限視野絞り (SA Aperture) で制限された試料の拡大像 (SA 像) であり、SA Diffraction が制限された領域の電子回折像である。

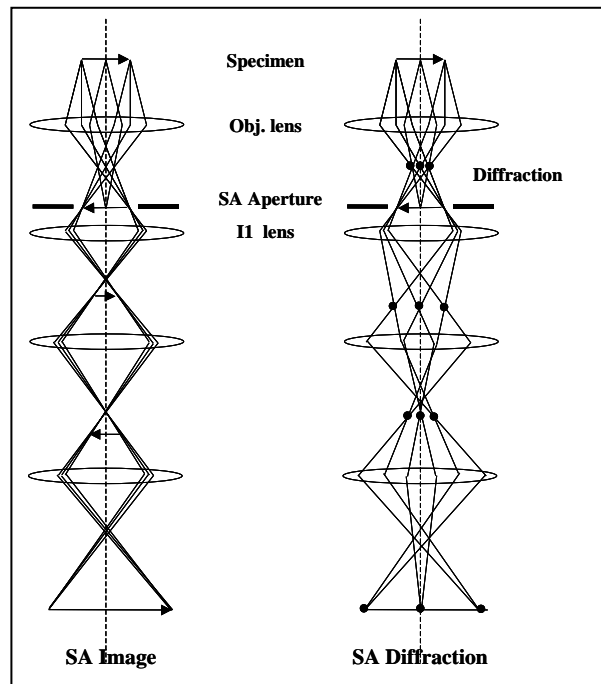


図 2.5 SA 像と SA Diffraction 像の光路図

図において、試料像は、対物レンズにより制限視野絞り位置に結像される。第一中間レンズ (I1 lens) は絞り位置に焦点を合わせる。その後、試料像は結像レンズで拡大され、蛍光板上に、絞りに制限された試料像が形成される。これが、制限視野像である。この状態から、第一中間レンズ (I1 lens) の焦点を対物レンズの後焦点面 (回折像) に合わせた後、結像レンズ系で拡大し、回折像を蛍光板上に形成する。これが制限視野回折像である。試料の特定領域のみの電子回折像を得る制限視野回折モードは、特に材料研究者にとって有用である。光路図は、4 段結像レンズ系で表わしたが、通常は、電子レンズの影響で像あるいは回折像が回転してしまう。筆者らが H-800 以降に開発した 5 段結像レンズ系では、全ての SA 倍率で、像回転の無い試料像が得られ、それに対応する SA Diffraction がカメラ長に依らず固定された方位で観察される [3]。これは当時、世界初の像無回転レンズシステムであった。この後、電子顕微鏡の結像系は、5 段レンズ系が主流となった。

2.2.3 TEM/STEM 対物レンズ

分析電子顕微鏡では、試料面上に細い電子線プローブを照射し、その部分の元素分析を行うことが多い。このため TEM/STEM の両方の機能を満足する電子光学系を必要とする。そのため、図 2.6 に示す強励磁対物レンズを使用する。対物レンズに強い磁場を与えることにより、図のように、試料の上にある磁界で形成される前磁界レンズ（Pre-field lens）と試料の下部の磁界で形成される後磁界レンズ（Post-field lens）の 2 枚の対物レンズを形成する。後磁場レンズは試料の拡大 TEM 像を形像し、前磁場レンズは、試料面に微小電子線スポットを縮小する役割を担う。焦点距離、収差係数など前後磁場レンズがそれぞれ独立に持つため、ポールピース形状、励磁などを適切にし、収差係数の最小化を図る。

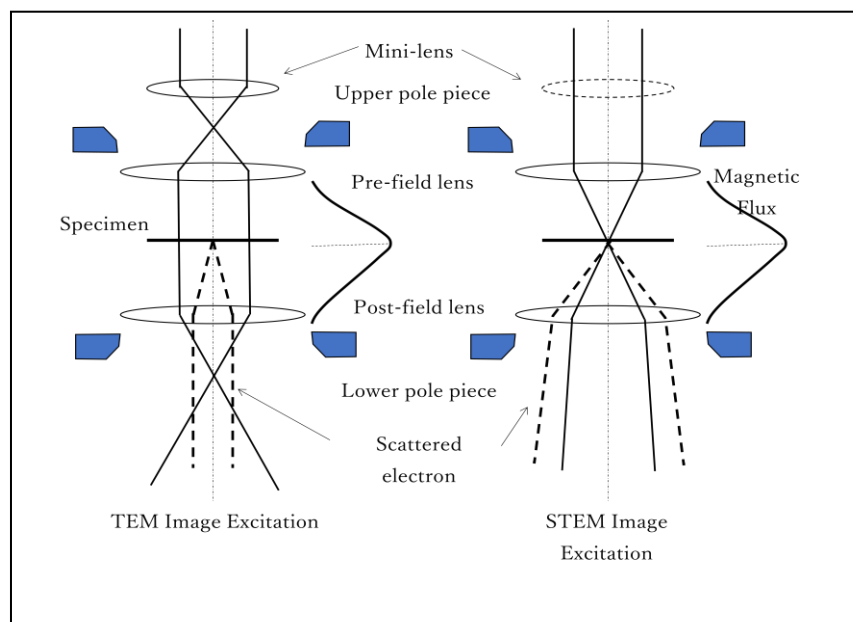


図 2.6 強励磁対物レンズと TEM/STEM 像

後磁界レンズは TEM 像を結像する対物レンズとなるが、このためには、試料に平行に電子線を照射する必要がある。焦点距離の短い前磁界レンズを介して、

平行照射を実現するため、強励磁レンズに近い位置に図 2.7 に示す C3 レンズを置くことで、前磁界レンズ焦点位置に電子線スポットを作り、TEM 用照射を実現する。STEM 像の場合には、C3 レンズの励磁を切って、前磁界レンズで試料面上に微小電子線スポットを作る。像の逃げや光軸ズレを防ぐため、TEM と STEM 像を得る対物レンズ励磁は、ほぼ同一として、C3 レンズの ON/OFF を行い、試料への電子線平行照射と微小スポット形成を実現する。

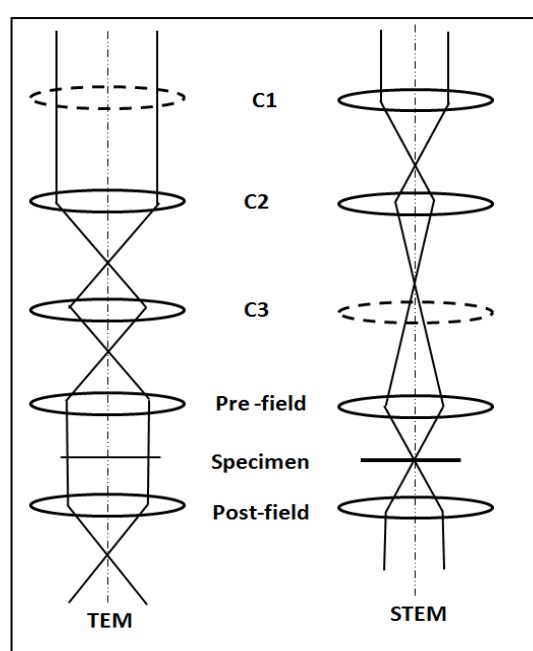


図 2.7 TEM/STEM 収束レンズ系

2.2.4 STEM の特長

像形成と検出器

STEM では、薄膜試料面上に細く収斂した電子線を照射し、試料を透過した電子線を検出する。検出信号は、電子線の試料面走査に同期して、モニタ上に表示される。これが、STEM 像である。SEM 像 (SEM : Secondary Electron Microscopy)

は、試料で発生する 2 次電子を検出し、モニタ上に画像表示して得る。図 2.8 に、STEM/SEM の像形成原理と各種検出器を示す。図において、試料面上に細く収斂した電子線スポットは、走査信号発生器の信号で駆動される走査コイルの磁場により、試料面上を走査する。薄膜試料を透過する電子線には、試料で散乱される散乱電子線（波線）とそのままと透過する透過電子線（実線）がある。散乱電子線は、中心部に穴を設けた環状検出器（Annular Dark Field Detector）により検出角 $\beta 1$ から $\beta 2$ の角度範囲で検出される。一方、透過電子は、検出角をアパーチャにより制限された $\beta 3$ の角度（通常数 mrad）で明視野検出器（BF : Bright Field Detector）に検出される。この時、明視野(BF)像は、TEM 像と同様な位相コントラスト像となる。

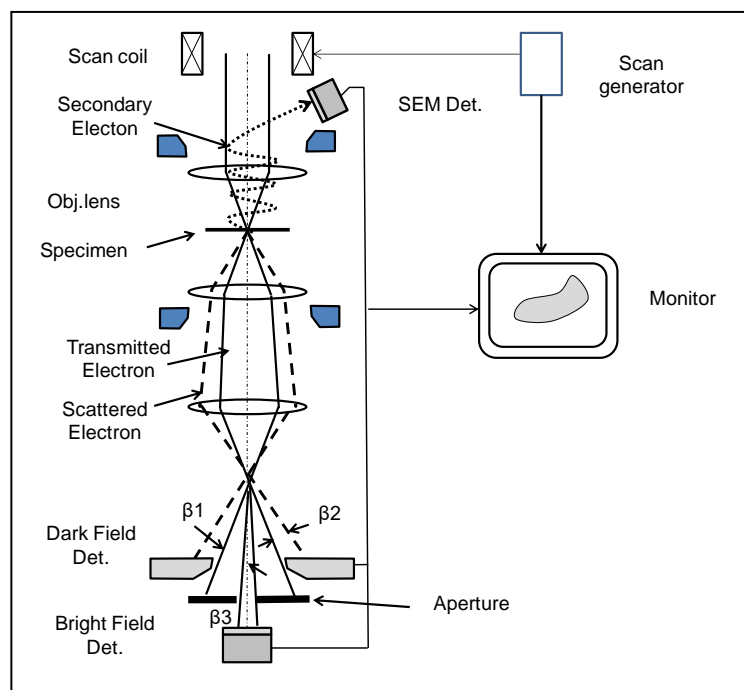


図 2.8 STEM/SEM の原理と各種検出器

他方、試料に電子線スポットが照射されると、試料より、二次電子と反射電子が発生する。この内、二次電子検出器は、試料上部に設置され、SEM 像を表示す

る。走査像として得られる主な画像を表 2.1 にまとめた。暗視野 STEM 像や HAADF 像は、TEM 像の様なコントラストの反転が無いので、試料の像解釈が直接できることから、高分解能観察に用いられる。また、微小電子線スポットでの元素分析には、STEM 像が用いられることが多い。

表 2.1 各種走査像

像	信号	コントラスト成因 (200 k V)
SE	二次電子	二次電子のエネルギーは、50eV 以下。 試料表面情報
暗視野像： Z コントラスト像 (Dark Field)	弾性散乱 電子	10mrad～100mrad の散乱電子で結像 コントラストは原子番号 Z にほぼ比例 Z コントラスト像とも呼ぶ
HAADF (High Angle Dark Field)	非弾性散乱電子 (熱散漫散乱)	60mrad 以上の角度で散乱電子取り込み コントラストは Z のほぼ二乗に比例
明視野像 (Bright Field)	透過電子	取り込み角 β は～4mrad。 TEM と同じ様な位相像

STEM 像の分解能

球面収差係数 C_s 、電子線波長 λ のとき、試料上に最小スポットを形成する場合、波長と収差で決まる最適開き角 α_{opt} は下記となる。

$$\alpha_{opt} = \left(\frac{4\lambda}{C_s} \right)^{1/4} \quad (2.10)$$

最小プローブサイズ、即ち分解能 d は下式で与えられる。

$$d = \frac{0.61\lambda}{\alpha_{opt}} = 0.43(C_s\lambda^3)^{1/4} \quad (2.11)$$

TEM の点分解能を与える (2.9) と比べると、STEM 点分解能の式(2.11)では係数が小さい分、より高分解能となる。

近年の収差補正器の登場で、球面収差等が補正され、200 kV、300kV の加速電圧の STEM で～0.1nm あるいは、それ以下の分解能で高分解能像の観察が可能となっている。

相反定理

TEM 像と STEM 像との間には、双方の像強度が同等との相反定理が成り立つ[4]。図 2.9 において、TEM では、電子源 A から放出された電子が収束レンズで平行にされ、試料面上に平面波として照射する。次に試料上の一点から 10^{-2}rad 程度の角度に散乱、回折された電子は、対物レンズの収束作用で点 B に集められ像強度を形成する。例えば回折波と透過波が点 B に集まれば、格子像となる。

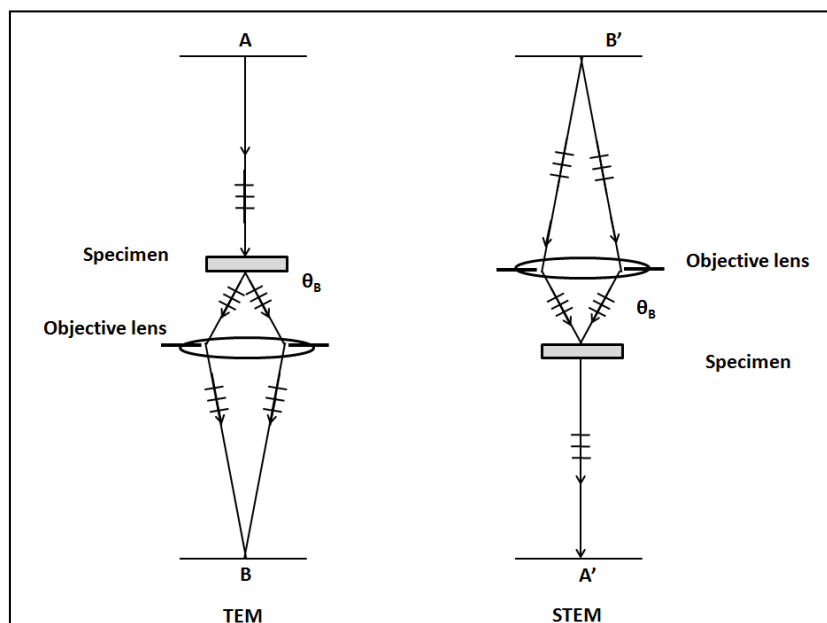


図 2.9 相反定理の説明図

一方、STEM の場合では、電子源 B から放出された電子が対物レンズで試料上に収束される。試料に形成される電子線スポットの収束角が格子のブラッグ条件 θ_B を満足しており、点 A' に設置される検出器の検出角度 β が図 2.8 の β_3 のように小さければ、格子像に対応した電子線の強度分布がモニタ上に現れる。即ち、TEM と STEM の明視野に関しては、光路を逆にとれば、同じ結像現象がおこる。これを結像における相反定理と呼ぶ。これは、STEM の像解釈する場合

に便利である。例えば、0.2nm の格子像を得る場合には、透過波との間に、この間隔に対応するブラッグ角 θ_B 以上の角度で照射角 (STEM) や取り込み角 (TEM) を設定しなければならない。

2.3 EDS と EELS

2.3.1 原子レベルの観察・分析手法

高分解能で試料の観察や分析が、分析電子顕微鏡の特徴であるが、他にも、原子レベルでの観察・分析を得意とする手法がある。これら手法の中での分析電子顕微鏡の位置づけについて述べる。代表的な高分解能分析手法とその特徴を図 2.10 に示す。

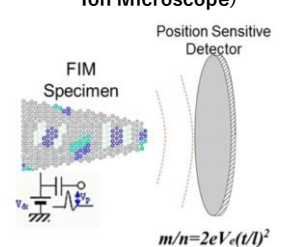
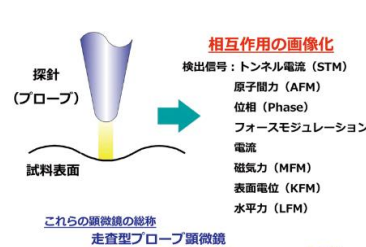
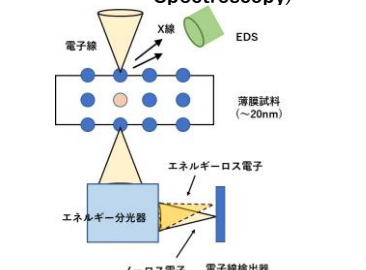
APFIM (Atom Probe Field Ion Microscope)  <small>NIMS：磁性・スピントロニクス研究拠点資料</small>	SPM (Scanning Probe Microscope)  <small>これらの顕微鏡の総称 走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope: SPM) 日本分析工業会資料</small>	STEM EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy)  <small>ノース電子 電子線検出器</small>
<ul style="list-style-type: none"> ・対象試料：針状先端（～100nm） ・原子一個一個の観察・元素分析 ・超高真空下 	<ul style="list-style-type: none"> ・対象試料：表面、範囲狭い ・表面原子の観察・元素物性分析 ・気中/液中観察可 	<ul style="list-style-type: none"> ・対象試料：薄膜試料（～バルク）汎用性 ・原子位置観察・元素分析、電子状態解析 ・真空下 ・感度 EELS>EDS

図 2.10 代表的な原子レベルでの観察・分析手法

図において、APFIM はアトムプローブ電界イオン顕微鏡と呼ばれ、針状の先端に強いパルス電界を印加し、先端表面から蒸発されるイオンを二次元検出器で捉えて、原子を可視化する。元素の同定は、イオンが先端から検出器へ到達する飛翔時間の違いを測定して行う。電界により結像レンズなしにイオンの拡大像が得られるのでコンパクトな装置となる。原子レベルの観察や元素同定が可能であり、針状試料の三次元構造も構成できる。しかし、試料は針状に限られ、しかも先端直径を 100nm 以下にする必要があり、試料作製に色々な工夫が求められる。針状試料は、超高真空中での観察・分析となる。

SPM は走査プローブ顕微鏡で、微小な探針（プローブ）で試料をなぞって、その形状や性質を観察する。探針先端を試料表面に近づけ、試料-探針間の力学的・電磁的な相互作用を検出しながら走査することで、試料表面の拡大像や物性の情報を得ることができ、原子・分子レベルの分解能を持つ。また、真空環境を必ずしも必要とせず、大気中や溶液中でも使用できる。さらに、最近では、表面観察だけでなく、試料表面の各種物性を画像化できるようになってきている。

しかし、試料の表面観察に限られる上、表面の汚れなどに敏感で試料準備に注意が必要である。

STEM EELS 法は、～20 nm 程度の厚みを持つ真空環境での薄膜試料を対象にする。試料サイズは<mm である。試料を透過した電子の試料内での損失エネルギーを分光することで、元素同定や電子状態解析が可能である。空間分解能は STEM のプローブ径で決まるので、～0.2 nm（原子レベル）程度である。STEM EDS 法も原子レベルの分解能を持つ分析方法であるが、一般に EELS の感度が優れる。APFIM や SPM 法に比べ、薄膜試料を対象にするので、バルクに近い状態の分析となる。最近では、FIB（Focused Ion Beam）装置の発達により分析を目的

とするピンポイント領域の薄膜試料作製も容易となった。STEM EELS による分析は、この中では、最も汎用的であると言えるため、広く普及している。

2.3.2 電子線と薄膜試料の相互作用

薄膜試料に高加速電子線が照射されると図 2.10 に示したように様々な信号が発生する。透過形電子顕微鏡では、加速電圧が 100 kV~300 kV と高く、試料が 100nm 以下の厚みに薄膜化されている。このため、照射電子の大部分は、試料を透過する。透過電子は 3 種類に大別される。

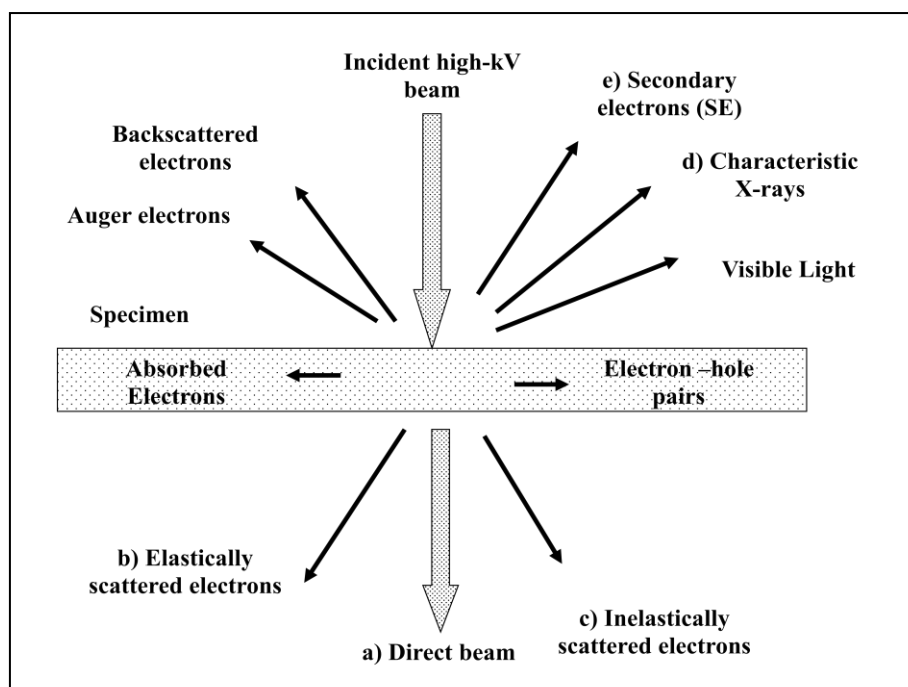


図 2.11 薄膜試料に電子線が照射されたとき発生する信号

- a) 電子のエネルギー損失なく、方向を変えず透過する直接透過電子 (Direct beam)
- b) エネルギー損失なしに、方向を変えて透過する弾性散乱電子 (Elastically

scattered electrons)

c)試料との相互作用でエネルギーを失って透過する非弾性散乱電子(Inelastically scattered electrons)

TEM/STEM 像はこれ等の透過電子で形像される。TEM 像/明視野 STEM 像は、主に a) 直接透過電子、暗視野 STEM 像は、b)弾性散乱電子と c)非弾性散乱電子で形像される。また、試料との相互作用で発生する d) 特性 X 線 (Characteristic X-ray) と e) 二次電子 (Secondary electrons) がある。

二次電子の検出により SE 像が得られる。分析電子顕微鏡 (Analytical Transmission Electron Microscope: ATEM) は、主にこれら a)~e)の電子、信号を用いて試料の観察/分析を行う。

EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : エネルギー分散型 X 線分光法) は、特性 X 線を検出して元素分析を行う。また、EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy : 電子エネルギー損失分光法) は、試料を電子線が透過した際の非弾性散乱電子 (Inelastic scattered electrons) の損失エネルギーを分析し、元素同定あるいは、原子間結像状態の情報を得る。この他、オージェ電子 (Auger electrons) や光 (Visible light) を分析する手法もあるが、透過形電子顕微鏡と組み合わせて分析電子顕微鏡として使う分析器は、EDS と EELS がほとんどである。

図 2.12 に電子と試料の相互作用の模式図を示す。

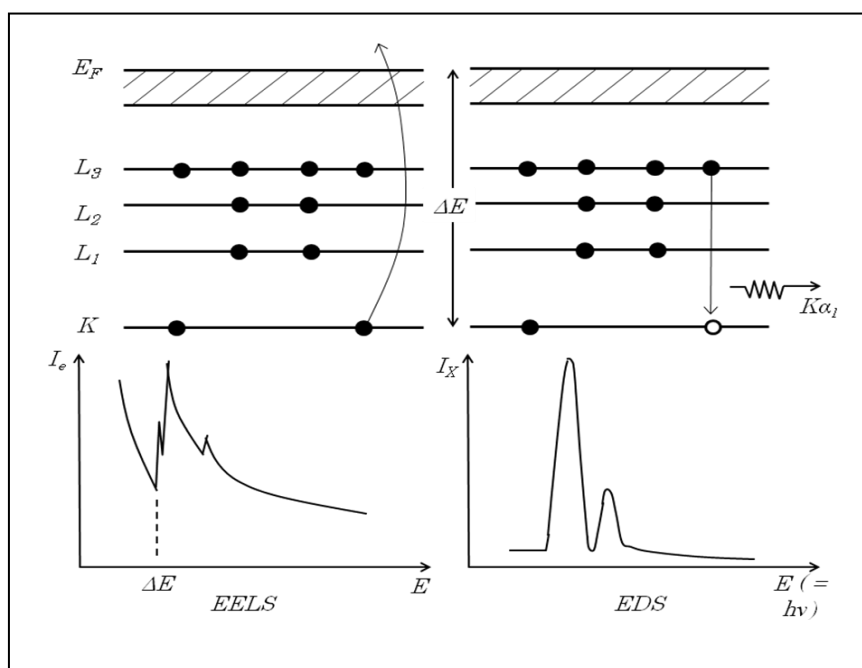


図 2.12 電子と試料の相互作用模式図

試料に図の様なエネルギー順位があるものとする。高加速入射電子により、K 軌道の 1s 電子が励起される場合、フェルミエネルギー以下の軌道は、全て電子で占有されているため、入射電子が、1s 電子を叩き出すとレベルとフェルミレベルとのエネルギー差 ΔE 以上のエネルギーを失う。このとき、エネルギー損失スペクトルには、 ΔE のエネルギー値に鋭いピークが現れる（左）。これが EELS の内殻電子励起スペクトル（コアロススペクトル）である。このピークの立ち上がりのエネルギー ΔE は物質固有のものであり、その値から物質の同定が行われ、またエッジに続くピークの積分強度から組成に関する情報が得られる。さらに、エッジの形から原子の結像状態に関する情報も得られる。なお、電子の励起過程には、このほかに価電子の集団励起（プラズモン励起）やバンド間遷移などがある。

一方、励起状態にある電子が基底状態に移る際に、余分なエネルギーが特性 X 線やオージェ電子として放出される。前者の場合、より高いエネルギー準位にある電子のうち、選択則を満足する特定の電子が空いた低エネルギーの軌道へ遷移し、特性 X 線が放出される。この特性 X 線のスペクトルを分析するのが EDS である (図 2.12 右)。EELS と同様、この特性 X 線のエネルギー値は物質固有であり、そのエネルギー値より、元素の同定ができる。図 2.12 に示した様に、同じ内殻励起に係わる分析法であるが、実際には、EELS と EDS のスペクトルは、そのバックグラウンドや分解能が違うため、得られる情報も大きく異なる。

2.3.3 EDS

EDS のエネルギー分解能は、100eV 程度であり、EELS の分解能 ~ 1 eV に比べ、低い。信号ピーク (P) とバックグラウンド (B) の比 P/B が良いので特性 X 線の判定が容易である。特性 X 線の発生が等方的なので、大きな面積の検出器が求められる。 ~ 10 keV までの特性 X 線が同時に検出できる利点がある。元素分布マッピングには、比較的時間を要す。試料周辺のホルダーや、メッシュの元素の信号を拾い易いので、スペクトル解釈には注意が必要となる。

EDS 検出器

X 線の検出器には、Li をドープした Si 検出器 (Si(Li)検出器) もあるが、最近では SDD(Si-Drift Detector)と呼ばれる EDS 検出器が使われることが多い。通常の Si(Li)検出器は、電極が大きいため、電極で作られる容量 (キャパシタンス) が大きく、早い信号が入ってきた場合、応答し切れず電圧パルスがパイルアップし

てしまう。入射信号が多い場合には、パイルアップ防止のため、信号を間引いてカウントする（デッドタイム） ことになり、多くの特性 X 線の検出効率を低下させる。

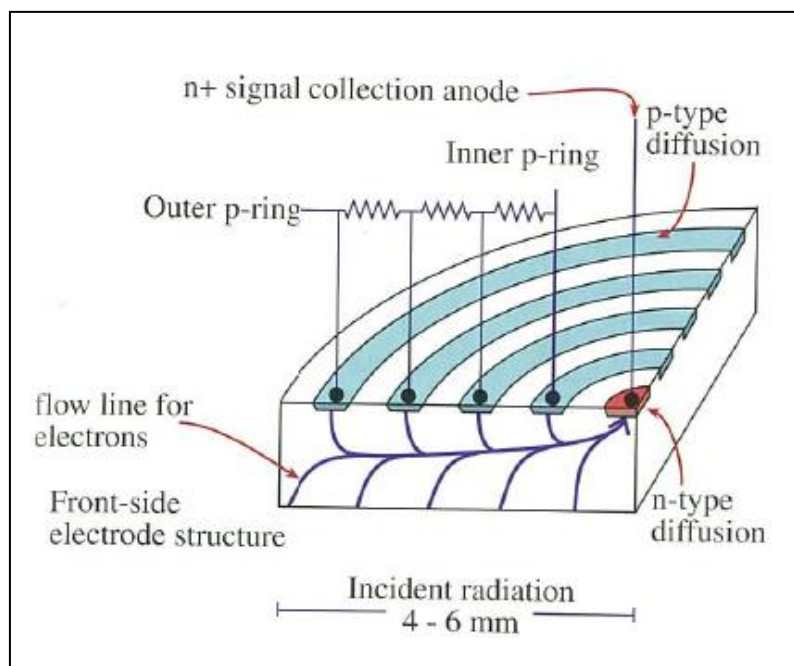


図 2.13 SDD 検出器の概略構成

(Transmission Electron Microscopy Second Edition pp.589)

一方、SDD 検出器では、図 2.13 に示した様に電極をリング状に多数構成し、印加電圧レベルをコレクションアノードまで順次変える。このため、X 線により発生した電子は、コレクションアノードに誘導されて集められる。リング状の電極のため、容量（キャパシタンス）が低減し、間引き検出する必要が殆どない。従って、Si (Li) に比べ、1 桁以上多くの X 線をカウントでき(例えば 300kcps)、検出効率が良い。また、大きな面積の検出器の製作もより容易である。近年では、複数の SDD 検出器を試料周辺に配置することにより、実効 1sr 以上の立体角の SDD 検出器システムもある。分析電子顕微鏡の試料は薄膜であり、特性 X 線

の発生効率は高くないが、近年の電界放出電子銃（FEG）に球面収差補正器を組み合わせた装置では、直径 0.2nm の電子線スポットに 1nA レベルのプローブ電流を集めることができるので、微小領域から大量の X 線を発生させることが可能となった。このため、高速に X 線が検出可能で、かつ検出立体角の大きな SDD 検出器の有用性が高まっている。また、SDD 検出器では熱ノイズの発生が低く抑えられており、液体窒素による冷却の必要が無く、ペルチェ冷却程度で使用可能であるためメンテナンスが非常に容易になる。

検出立体角

EDS 検出器は試料から発生する特性 X 線を検出するが、検出器が試料に対して張る立体角が感度にほぼ比例する。第 1 次近似として、薄膜試料からの X 線は、全周囲 4π sr に放射されると考える。そのとき、検出器が試料に対して張る立体角内の X 線が検出可能である。図 2.14 は、検出立体角 ω の説明図である。

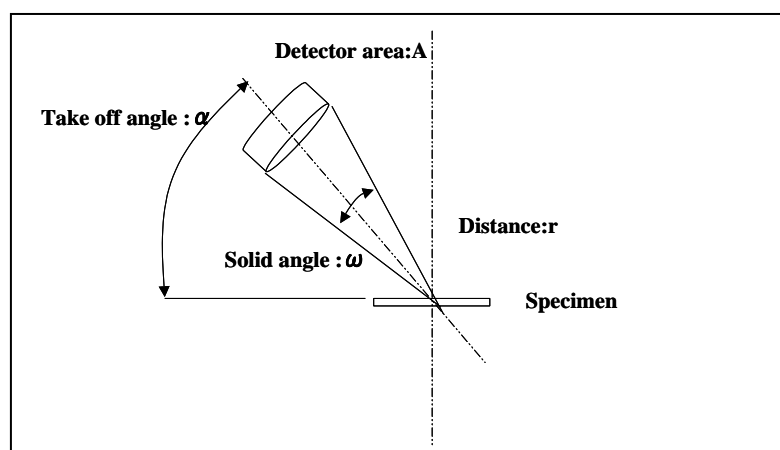


図 2.14 EDS 検出器の立体角 ω

検出器の有効面積が A で試料との距離が r の時、検出立体角 ω は(2.12) 式とな

る。一般に Take off angle (取り出し角)は大きいほどバックグラウンドが低く抑えられる。

$$\omega = \frac{A}{r^2} \quad (2.12)$$

通常の Si(Li)検出器では、対物レンズ形状やサイズの制約から、取り出し角 α は $20^\circ \sim 25^\circ$ 程度、立体角 ω は 0.3sr 程度に抑えられる。このとき、検出効率 η は

$$\eta = \frac{0.3}{4\pi} = 0.024$$

であり、発生 X 線の 2.4%程度しか検出できない。

SDD 検出器を複数個用いて立体角 ω を ~ 1 sr 以上にすれば、X 線信号の取り込みを 3 倍以上にすることができる。

EDS 定量分析

試料が薄膜であり、試料内での X 線の吸収が無視できる場合、定量計算に Cliff & Lorimer 法[5]による手法が適用可能である。元素 A、B で構成された試料の濃度 (wt%) 比 C_A, C_B は、測定 X 線強度比 I_A, I_B と比例する。

$$C_A / C_B = k_{AB} (I_A / I_B) \quad (2.13)$$

ここで、比例係数 k_{AB} は k ファクターと呼ばれ、装置条件や、元素の種類に依存する。組成の分かった標準試料があれば、k ファクターを実験的に求めることができる。比例式は、2 元素系から多元素系にも拡張することができる。3 元素 (A, B, C) の場合は、例えば、下記の様に可能となる。

$$C_B / C_C = k_{BC} (I_B / I_C)$$

$$C_A + C_B + C_C = 100 \%$$

$$k_{AB} = k_{AC} / k_{BC}$$

筆者らは、分析電子顕微鏡の発展初期に、多元素よりなる成分構成が既知の岩石試料を元に、EDS 定量分析の定量保障を電子顕微鏡について初めて行った [6]。

2.3.4 EELS

EELS は高速電子が試料を透過する際に損失するエネルギーを測定することで、試料の組成や電子状態を分析する手法である。エネルギー分解能は～1 eV と良いため、原子結像状態の分析も可能である。また、軽元素のエネルギーロス電子は、試料透過後、比較的小さな角度範囲（～1 mrad）に分布するので、軽元素の検出感度は良い。10eV 程度のプラズマロスピークの影響が、1keV 程度までバックグラウンドとして残るので、コアロス電子の P/B は悪い。バックグラウンドの影響が大きく、EELS で元素の定量分析は難しい。また、EDS の様に試料周辺の物質が、スペクトルに影響を与えることはない。

EELS の分析器

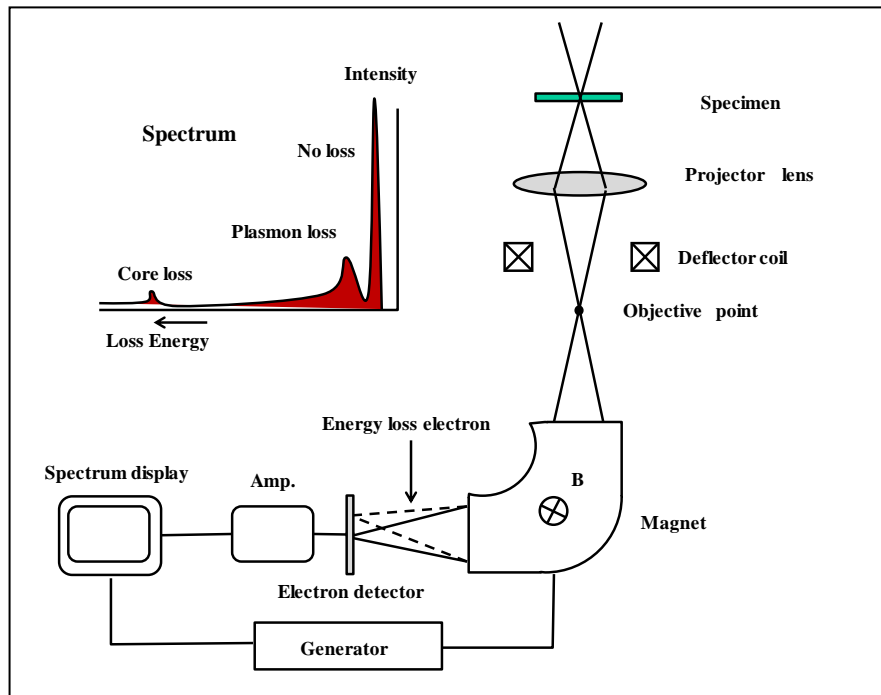


図 2.15 EELS 分析の原理図。マグネットには紙面に垂直方向の均一磁場をかけることでエネルギー損失した電子線を分光する。検出器面上には、電子のエネルギー損失スペクトルが現れる。

図において、試料を透過した電子線は、投射レンズにより、電子線のエネルギーを分析するマグネットの物点にクロスオーバー点を作る。試料を透過した電子線には、エネルギーを失うことなく透過した電子線（ノーロス電子線）と試料との相互作用でエネルギーを失った電子線がある。マグネットには、一様磁場を発生させている。エネルギー損失した電子線（ロス電子線）には、ローレンツ力 (2.14) がわずかに強く働き、マグネットの像面に置かれたスリット面上で、ノーロス電子とは異なる位置に収斂する。

$$\mathbf{F} = -e(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.14)$$

これが電子線のエネルギースペクトルであり、図の左上部に示したような強度となる。このスペクトルは、通常、半導体 2 次元検出素子で検出されモニタ画面に表示される。通常の EELS 分析用マグネットは、200kV ～300kV の電子線に対し、0.1eV 程度のエネルギー分解能を持つ。

EELS で得られる情報

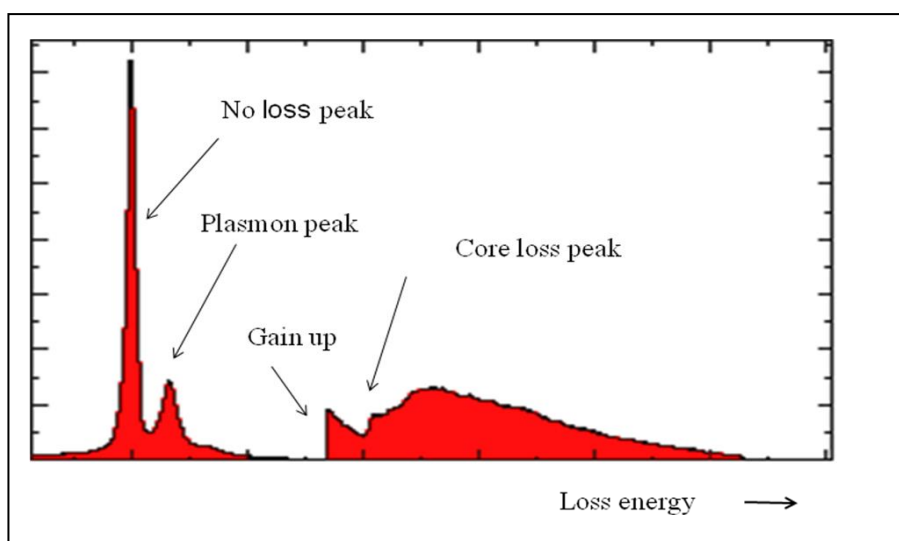


図 2.16 EELS スペクトル

図 2.16 に典型的な EELS スペクトルを示す。試料厚みが薄い場合、スペクトルの殆どの強度は、エネルギー損失のないノーロスピーク となる。マグネットのエネルギー分解能が 0.1eV 程度に良い場合、ノーロスピークは、電子線のエネルギー広がりを表す。ノーロスピークより 15～50 eV エネルギーをロスしたところに現れる比較的強度の強いピークがプラズマロスピークである。このピークは、弱い結合状態を表すピークで、試料の伝導帯や荷電子帯の振動状態を反映する。多重散乱により、プラズマピークが 2 から 3 個ハッキリ測定される場合

は、EELS の試料としては、厚すぎて、良好なスペクトルが得られない。

一般に、EELS 分析の試料は、<100nm の厚みにする必要がある。

コアロスピークによる分析

図 2.16 に示した様に、コアロスピークは内殻電子を励起することにより、エネルギーの一部を失って作られるピークで、ノーロスピークに比べ強度が非常に弱く、通常、<1/1000 である。コアロスピークの観察は、検出器の増幅率を上げて行う。元素により、ロスエネルギーが決まっているので、コアロスピークを測定することで元素同定ができる。軽元素や遷移元素は、エネルギーロス電子が感度良く検出できるので、これら元素の分析は比較的容易である。

化学結合状態の EELS 分析

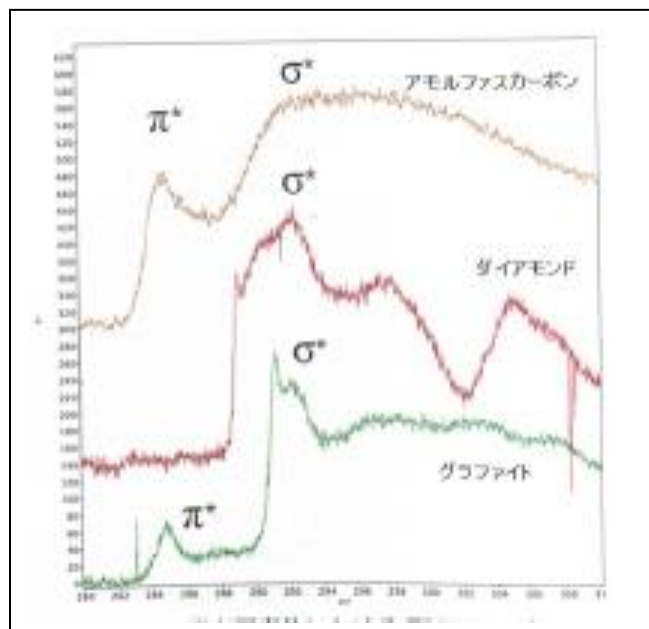


図 2.17 カーボンピークの微細構造

コアロススペクトルのエッジ直後の高エネルギー側には、微小ピークがスペクトルの微細構造として現れる。これは、ELNES (Energy Loss Near Edge Structure) と呼ばれ、化学結合及び状態密度を反映した励起確率が現れている。また、エッジから 40～50 eV 程度高エネルギー側には、バックグラウンドの上に緩やかな振動が見られる。これは、EXELFS (Extended Energy Loss Fine Structure) と呼ばれ、励起された電子が電子波として隣接原子と衝突し、共振を起こす波長の確率が現れたもので EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) と同様に原子間距離が現れている。

カーボンのコアロスの微細構造から、アモロファスかダイヤモンドかグラファイトの同定ができる。図 2.17 は炭素の同素体について C-K の ELNES を測定した例である。非晶質カーボンでは微弱な” π ” とブロードな” σ ” ピークから結合が緩いことが分かる。グラファイトではシャープな” π ” ピークが現れ、 π 結合を反映している。一方ダイヤモンドでは” π ” ピークが観察されず、” σ ” 結合が反映されている。このように、同じカーボンでも結合状態でコアロスピーク形状が異なり、これを用いることにより、化学結合状態の情報を得ることができる。

参考文献

1. Williams D B, and Carter C B (2009) *Transmission Electron Microscopy*: pp74 (Springer)
2. Scherzer O (1949) *J. Appl. Phys*: 20
3. 上村昌司、砂子沢成人、寺門貞夫、大橋利幸、小林弘幸、野村節生*
(日立製作所那珂工場、中央研究所*) “透過形電子顕微鏡における 5 段結像レンズ系”、日本電子顕微鏡学会第 38 回学術講演会、P5 (1982 年 5 月)
4. 田中信夫 (2009) *電子線ナノイメージング*: P136 (内田老鶴圃)
5. Cliff G, Lorimer G (1975) *J. Microsc*, **103**: 203
6. 砂子沢成人、篠原実、窪添守起、(日立製作所 那珂工場)、“TEM における X 線定量分析”、日本電子顕微鏡学会第 37 回学術講演会、P 84、(1981 年 5 月)

第 3 章 高速元素分布観察装置 (EELS) の開発

第 3 章では、筆者らの開発した STEM 用の高速元素分布観察装置 (EELS) について詳述する。

筆者らは EDS 検出器自身の開発も行ったが[1]、この論文では詳細説明を割愛する。

3.1 開発の背景

EDS に比べ、エネルギー損失電子の検出効率が良い、エネルギー分解能が高いなどの長所を持つ EELS は、長年に渡り様々な開発が行われている。Castaing と Henry[2]は扇形磁場と静電ミラーを組合せたプリズム・ミラー型システムを開発した。Watanabe と Uyeda[3]はメーレンシュタット型の電子線速度分析装置を持つエネルギー分析可能な電子顕微鏡を開発した。Zanchi 他 [4]は、高加速 TEM 用に 3 個の扇形磁場よりなる Ω 形状の分析装置を開発した。

そして、Lanio と Rose [5]は 4 個の扇形磁場を使った収差フリーの Ω 型分析装置を開発した。

Taya 他[6]は、2 個の扇形磁場を使った小型 γ 形のエネルギーフィルターを開発した。Castaing-Henry とか Ω 形や γ 形は顕微鏡鏡体の結像部分に組み込まれたインコラム形の構成となっているが、電子線が鏡体を出たあとエネルギー分析するいわゆるポストコラム形エネルギーフィルターも開発された[7,8]。

ポストコラムエネルギーフィルターは、通常、1 個の扇形磁場と 2 次元電子線検出器を備える。

二次元のフィルター像を得る目的で、Krivanek 他[9]は、二次の像歪みと色収差を抑えるため、6 個の 4 極子と 6 個の 6 極子を扇形磁場の後ろに設けたイメー

ジングフィルターを開発した。この装置には、2次元のスロースキャン CCD (Charge-coupled device) カメラを付け、エネルギーフィルター像を観察可能とした。

ポストコラムエネルギーフィルターのもう一つの方式はスペクトルイメージング (Jeanguillaume and Coliex[10]) と呼ばれるもので、STEM 装置に取付け二次元検出器で試料上の各点でのエネルギースペクトルを取得し、その後、スペクトルからエネルギーフィルター像を構築する。

Hunt と Williams [11]は STEM でのスペクトルイメージングを実施した。

即ち、電子線検出器の 1024 全チャンネルで、試料のピクセル毎のエネルギーロススペクトルを取得した後、バックグラウンド除去などの処理を行って、定量的な元素イメージを得た。

512×512 画素の各点で 1024 チャンネルのエネルギーロススペクトルを得てそれを保存するため、1G バイトレベルの大きなメモリを持つ CPU を必要とし、データ取得時間 109 分を要した。これは、当時、1024 チャンネルアレイのデータ読み出し時間に少なくとも 25ms の時間が掛かったからである。

Krivanek 他[9]は 10 個のホトダイオードアレイより成る高速 2 次元検出器を開発した。これにより、一チャンネルの最大読み出し周波数 1MHz を実現した。

1990 年代の半ばから、半導体デバイスの微細化が進み、出来栄えや不良の解析に TEM 分解能が必要とされるようになった。このニーズの応えるため、我々は半導体デバイス分野向けに、1999 年に半導体超薄膜評価装置 HD2000 形を開発し発表した。STEM/SEM 像観察用に特化したこの装置は、200kV 電界放出電子銃を搭載し、SEM 装置並みの操作性と TEM 像の像分解能の両立を目的として開発した [12]。

例えば、デバイスの絶縁をするゲート酸化膜は、数 nm レベルとなり、高分解能像観察と同時に、高分解能元素分布像の観察も強く要求されるようになった。

そのため、検出感度が高い EELS 法を用いて高速で高分解能元素分布像観察装置の開発を行った。

このシステムは、半導体デバイス開発分野で酸素など軽元素分布を高速・高分解能に可視化する。

試料の内殻でのエネルギーロスを用いて元素像を得る方法に、2 ウィンドウ法と 3 ウィンドウ法の 2 つの方式がある。

ジャンプレシオ法とも呼ばれる 2 ウィンドウ法は、薄膜試料中の元素分布を簡易的に観察する方法であり、3 ウィンドウ法は、より精密に元素分布を表示する方法である。

我々は、初めにジャンプレシオ法で元素分布を観察する ELV2000 型を開発し [13]、のちに、ジャンプレシオ法と 3 ウィンドウ法の両方で、元素分布観察を可能とする ELV3000 型を開発を行った [14]。

以下に、これら EELS 装置の開発について詳述する。

3.2 2 ウインドウ検出型元素分布観察装置の開発

3.2.1 2 ウインドウ検出型元素分布観察装置の原理

図 3.1 に開発された 2 ウインドウ検出型元素分布観察装置の模式図を示す。デュアル電子線検出器を備えており、この図は STEM (HD-2000) に装着された状態である。

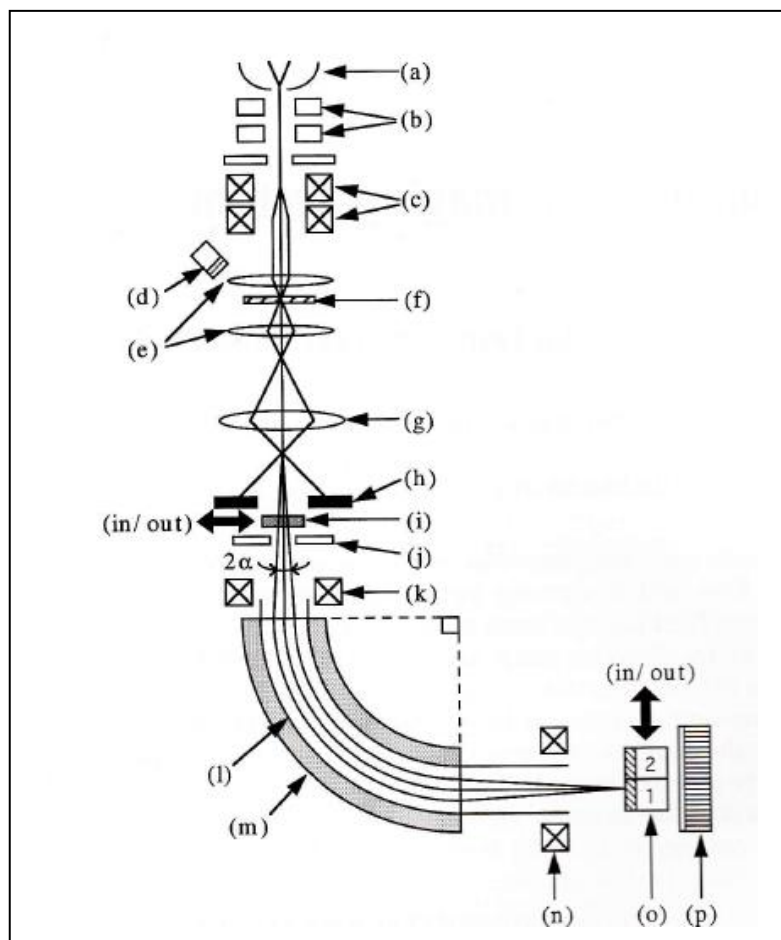


図 3.1 STEM に装着された二つのエネルギーウインドウエネルギーフィルターを備えた高速 2 ウインドウ検出型元素分布像観察装置の模式図。(a)電界放出電子銃、(b)収束レンズ(c)走査コイル、(d)二次電子検出器、(e)対物レンズ (f)試料、(g)投射レンズ、(h)高角度環状暗視野検出器 (i)明視野像 検出器、(j) 入射絞り、(k)スペクトル焦点合わせ用 4 極子、(l)ドリフトチューブ、(m)磁界型プリズム (n)分散制御用 4 極子、(o)デュアル電子線検出器、(p)二次元スペクトル検出器

図に於いて、電界放出電子銃(a)より発生した電子線は、200kVに加速された後、収束レンズ(b)及び対物レンズ(e)により縮小され、試料(f)面上に 0.5nm またはそれ以下の微小電子線スポットを形成する。電子線スポットは、走査コイル(c)により試料面上を走査する。試料(f)を透過した電子線には、弾性散乱電子と非弾性散乱電子が混在する。弾性散乱電子は、比較的高角度に散乱し、その殆どは環状暗視野検出器(h)で検出され、Z コントラスト像を形成する。環状暗視野検出器の穴を透過した電子線は、明視野検出器(i)により検出され明視野像を形成する。検出角度を小さくとることにより明視野像は、TEM で得られる位相コントラスト像と良く似た像となる。

明視野像検出器を光軸から引抜いた場合、エネルギーロス電子を含む透過電子は、プリズム(m)を介してデュアル検出器(o)に入射する。図 3.1 に示すように、エネルギーフィルターは磁界プリズム、二つの 4 極子レンズそしてデュアル検出器よりなる。直径 1mm の穴で構成される入射絞り(j)は、フィルターに入射する電子線検出角 α を 1.5mrad 程度に制限する。

ドリフトチューブ(l)と磁界プリズム(m)を通過する電子は、磁界により 90° 偏向される。磁界プリズムでの回転半径は 100mm として設計されている。

磁界プリズムの物点位置は、投射レンズ(g)のクロスオーバー位置に設計されている。磁界プリズムの分散面に二つの電子線検出器(o)が置かれている。

分散面で観察されるエネルギーロススペクトルは、入射部に設置された 4 極子(k)で正確にデュアル検出器(o)上にフォーカスされる。

もう一つの分散制御用 4 極子(n)によりエネルギー分散は、25-800mm/eV に調整可能である。

このエネルギーフィルターには 2 種類の電子線検出器が備えられている。

一つは、元素分布像を観察するためのデュアル検出器(o)であり、もう一つは、エ

エネルギーロススペクトル観察用の二次元スペクトル検出器(p)である。

エネルギー分散のキャリブレーションは、ゼロロスピークとシリコンの 1 次ブラズマロスピークで行われる。

ドリフトチューブ(l)は磁界型プリズム(m)とは、電氣的に絶縁されており、0–1kV の静電電圧（ドリフトチューブ電圧）が印加可能な構成となっている。

ドリフトチューブ電圧を調整することで、デュアル検出器 (o) 二次元スペクトル検出器(p)の位置に、ゼロロス電子や任意のロスエネルギー電子を、高速に移動させることができる。

この系でのエネルギー分解能 FWHM(Full-width half-maximum)は、ゼロロスピークで 0.6eV である。このときのエネルギー分散は 800mm/eV である。

デュアル検出器の構造を模式的に図 3.2 に示す。

図に於いて、デュアル検出器(a)は、エネルギー分散面に平行に配置され、フッ化カルシウム (CaF₂) よりなる二つのシンチレータ(r)で構成される。

デュアル検出器はエネルギー分散面に脱着可能に構成されており、分散面より退避したときには、二次元スペクトル検出器によりエネルギーロススペクトル確認ができる。

(b)は、エネルギーロススペクトルの模式図である。

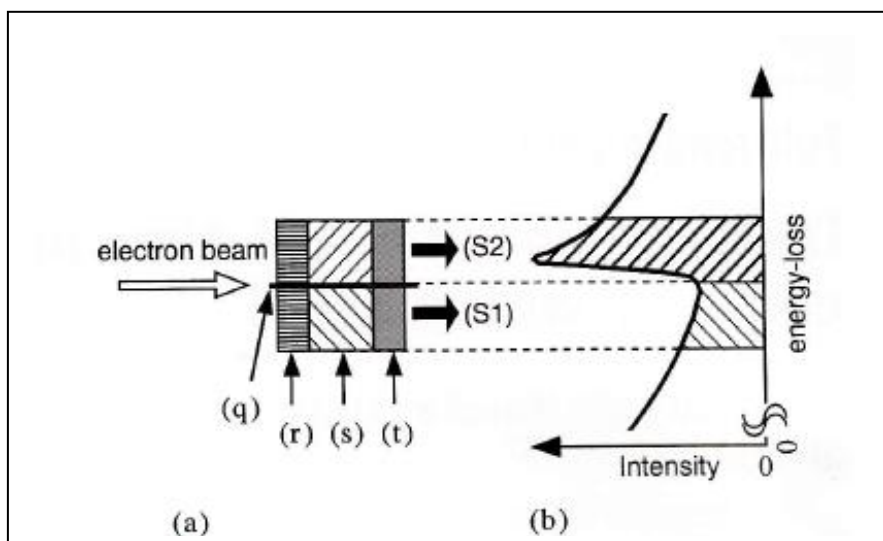


図 3.2 デュアル検出器 (a)と電子線エネルギーロススペクトル(b)の模式図。
 (q)金属板、(r)フッ化カルシウム (CaF₂) シンチレータ、(s)オプティカル
 ファイバープレート、(t)ホトマルチプライヤー

元素分布像を得るため、一つのシンチレータはコアロス電子を検出し、もう一つのシンチレータは、コアロスの前のエネルギーロス電子を検出する。

観察を目的とする元素のコアロスエッジを(E_c) eV としたとき、ドリフトチューブ電圧を、($E_c + \Delta E$)ボルトに調整する。ここで ΔE は、ゼロロス電子が存在する場所のオフセット電圧である。この電圧を与えることでコアロスエッジ (E_c) がデュアル検出器位置に移動する。二次元スペクトル検出器により、スペクトルのエネルギーと強度の確認ができる。

デュアル検出器では、コアロスエッジに対応した電子線信号 (S2) とプリエッジに対応する電子線信号 (S1) を同時に検出する。金属板 (q) はこれら 2 種類の信号が交じり合わないよう設けた。

S1, S2 の信号は、それぞれ独立したホトマルチプライヤーで増幅され、割算素子を介して、S2/S1 信号となる。これをジャンプレシオ信号と呼ぶ。

S2、S1 の増幅率を均一にするため、強度が一様なフラットビーム電子線を同時に照射し、キャリブレーションする。

ホトマルチプライヤー及び割算素子の応答速度は充分速いため、最速 0.5s/Frame でジャンプレシオ像を表示することが可能である。

ジャンプレシオ像により、薄膜試料の元素の分布状態像を表示することができる。

ジャンプレシオ像は、試料厚みの影響を受け難いことや、回折コントラストの影響を受けない等の利点がある。しかし、例えば、タンタル、タングステンなどの重元素があるとその影響を受けることがあり、スペクトル検出器で、代表点のスペクトルを確認するなど、像解釈には注意が必要である。

スペクトル検出器は、図 3.3 に示した構成で、YAG(yttrium aluminum garnet)シンチレータ(u)、光ファイバー(v)、そして、 $25\mu\text{m/ch}$ の 1024 チャンネル光ダイオードアレイ（浜松ホトニクス）からなる。光ダイオードアレイのノイズを低減するため、ペルチェ素子(x)で約 273K に冷却している。

スペクトル検出器の各素子のゲインバラツキも、電子線のフラットビーム照射でキャリブレーションする。

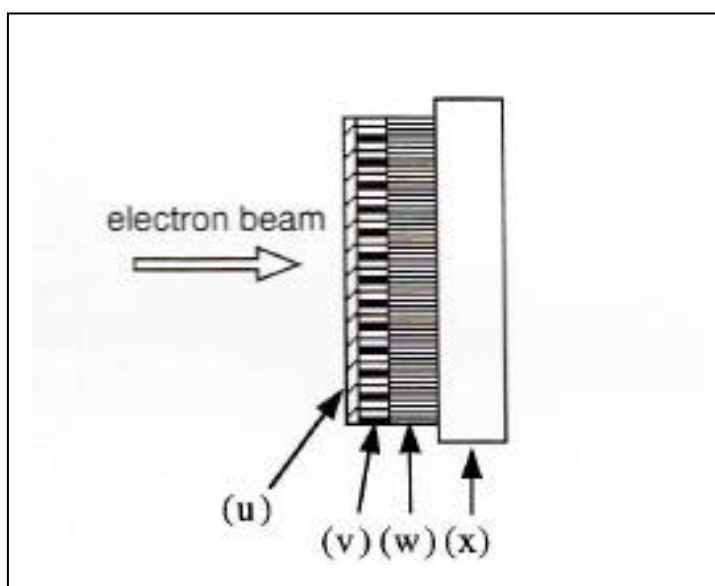


図 3.3 スペクトル検出器構成の模式図。(u) YAG シンチレータ、(v) 光ファイバプレート、(w) 1024 チャンネル光ダイオードアレイ、(x) ペルチェ素子

3.2.2 元素分布像の観察条件

加速電圧 200kV の STEM（日立、HD-2000）で、試料面上 0.5nm の電子線スポットを用いて観察を行った。

ジャンプレシオ観察条件は下記である。

デュアル検出器のそれぞれのエネルギー幅は 30eV、像観察時間は 80s/f、スペクトル観察時間は 5s とした。

ジャンプレシオ像を観察する試料は 2 種類用意した。

一つは、シリコンキバン上の 3 層の薄膜、そして、もう一つは、64M DRAM (dynamic random access memory) 素子である。

3 層の薄膜は、シリコンオキサイド、シリコンナイトライドそしてシリコンオキサイドの 3 層構造で、次のようにして形成された。

最初に、シリコンキバン上にシリコンオキサイドフィルム（15nm）を熱成長させる。そして、オキシナイトライド膜を形成するため、アンモニアガス雰囲気で

アニールする。更にシリコンナイトライド(15nm)とシリコンオキサイド(15nm)を、CVD (chemical vapor deposition) 法で付着させる。

断面観察用の STEM 試料は、機械研磨及びイオンミリングで薄膜化した。

また、64M DRAM の断面試料は FIB (Focused Ion Beam) を用いて薄膜化した。本装置に関連して、エネルギー補正関連で特許 3726673 が権利化されている。

3.2.3 元素分布像の観察例

図 3.4 はシリコン基板上に形成した 3 層の薄膜の観察例である。

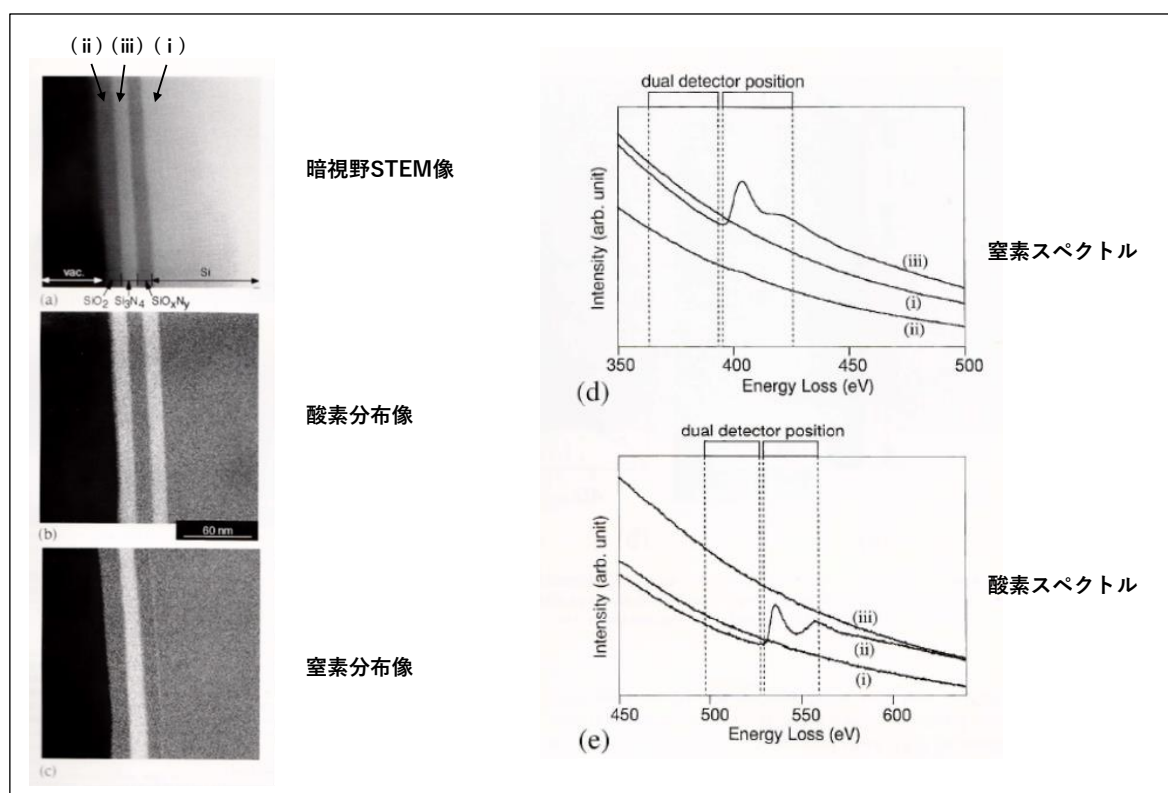


図 3.4 シリコン基板上の 3 層薄膜の観察例とエネルギーロススペクトル。

(a) Z コントラスト像、(b)酸素ジャンプレシオ像、(c) 窒素ジャンプレシオ像、(d) 350-500eV レンジのスペクトル(e) 450-640eV レンジのスペクトル。(d),(e)は、それぞれ窒素、酸素の (i)シリコンキバン上、(ii) オキシナイトライド膜 (iii) ナイトライド膜上のスペクトル

酸素のジャンプレシオ像 (b) には、2 本の明るいラインが観察される。窒素のジャンプレシオ像 (c) では暗く見える酸素ラインの間に一つの明るいラインそして、シリコン基板の上に細い窒素層が明瞭に観察される。

図 3.4 (d), (e) は、スペクトル検出器で検出された、それぞれ 350-500eV、450-640eV のエネルギーレンジでのスペクトルである。シリコン基板上 (i)、酸素薄膜層 (ii) そして窒素薄膜層 (iii) の 3 種類のスペクトルが示されている。図より、ナイトライド層からは、窒素の K エッジ(400eV)、オキサイド層からは酸素の K エッジ(530eV) が明瞭に観察される。

また、(d) には窒素のジャンプレシオ像を得た場合のデュアル検出器の検出エネルギー幅、(e) には、酸素のジャンプレシオ像を得た場合のデュアル検出器の検出エネルギー幅を破線のラインで示した。それぞれの信号比 $S2/S1$ を考えると (d) では窒素の K エッジがあるところのみで $S2/S1 > 1$ 、(e) では酸素の K エッジがあるところのみで $S2/S1 > 1$ となるので、(b) ジャンプレシオ像は、酸素分布、(c) は窒素分布を示すことがわかる。

以上、このシステムにより、目的とする元素分布を実時間で観察することが可能となったことが示された。

図 3.5 は、シリコン基板上の 3 層薄膜のジャンプレシオ像とその断面の強度プロファイルである。

(a) は、観察目的の元素を酸素から窒素そしてまた酸素へと切替えた一例である。

エネルギーの切替えは、ドリフトチューブ電圧を変えて行うため、高速かつヒステリシス無く実施することが出来る。電子線走査は、図の矢印で示した方向に水平方向に一ライン毎に行われる。電子線の一ラインは、0.17 秒で走査される (=80 秒/480 ライン) が、ジャンプレシオの演算速度は十分に高速であることが分かる。

図 3.4 (c)には、窒素層から離れた位置に細い窒素膜が観察されるが、

図 3.5(a)でもシリコン基板と酸化膜層の間に細い窒素層が確認される。

(b) の強度分布プロファイルから酸化膜が 12.3nm、窒化膜が 13.1nm そして酸窒化膜が 12.9nm であり、層間窒化膜の厚みが 2.4nm であることが分かる。

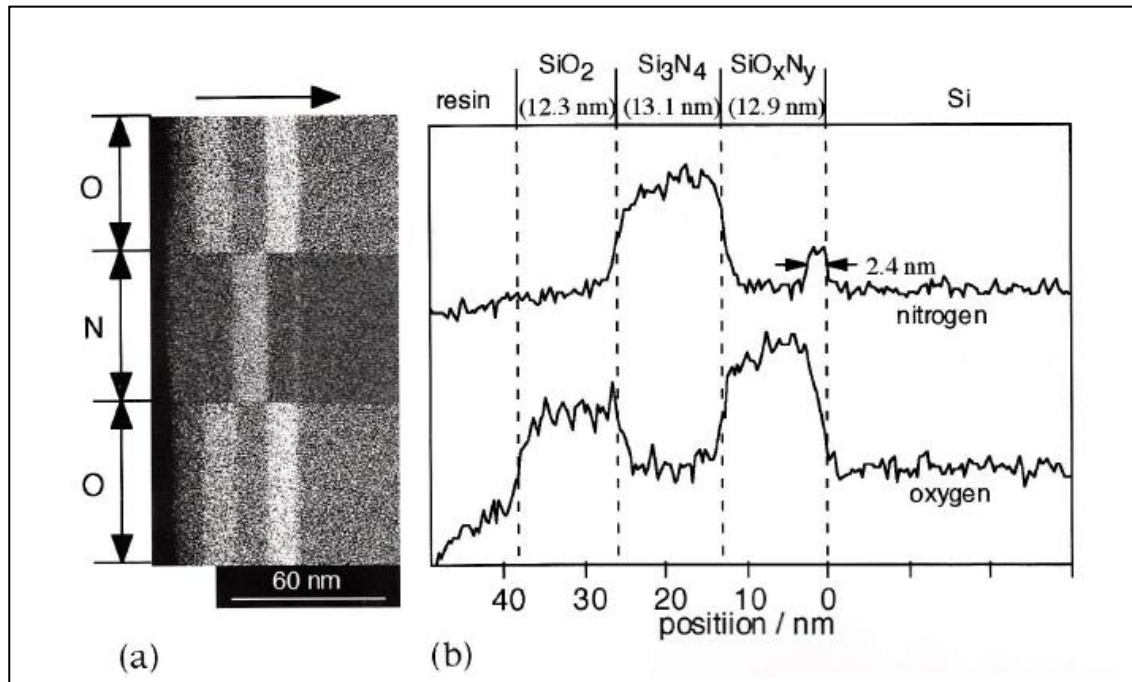


図 3.5 シリコン基板上の 3 層薄膜のジャンプレシオ像とその断面の強度プロファイル。

(a) 酸素、窒素そしてまた酸素とエネルギーレンジを切替えて撮影した画像。

図上部矢印は電子線走査の方向

(b)ジャンプレシオ像の窒素及び酸素分布から得られた強度プロファイル。

次に、DRAM の観察例を示す。

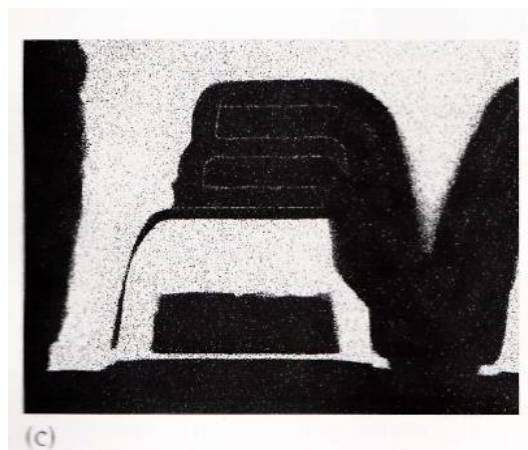
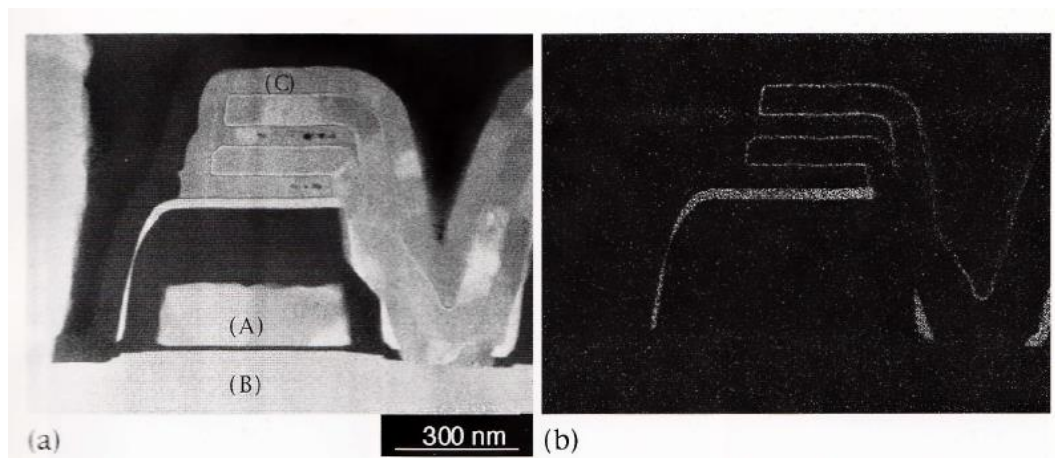


図 3.6 64M DRAM の観察例

(a)はZコントラスト像である。図中(A)はゲート、(B)はシリコン基板、(C)はキャパシター部分である。

(a)は窒素像、

(c)は酸素像である。

図 3.6 は 64M DRAM の観察例である。(a)はZコントラスト像であり、

(b)は窒素、(c)は酸素のジャンプレシオ像である。

観察領域には、ゲート部 (A)、シリコン基板部 (B)、ゲート部 (C) が含まれている。

図 3.6 (b)、(c) のキャパシター部には、約 3nm 厚みの窒化シリコン膜、約 2nm 厚みの酸化シリコン膜の存在が明瞭に観察される。

また、ゲート電極とシリコン基板の間には、約 10nm 厚のゲート酸化膜を見ることが出来る。

図 3.7 は×500,000 に倍率を上げて、キャパシター部を観察した酸素と窒素のジャンプレシオ像である。

(a)は窒素、(b) は酸素のジャンプレシオ像、(c)は元素を酸素から窒素へ変更し、そしてまた酸素に戻したジャンプレシオ像である。電子線走査の方向を矢印で示す。

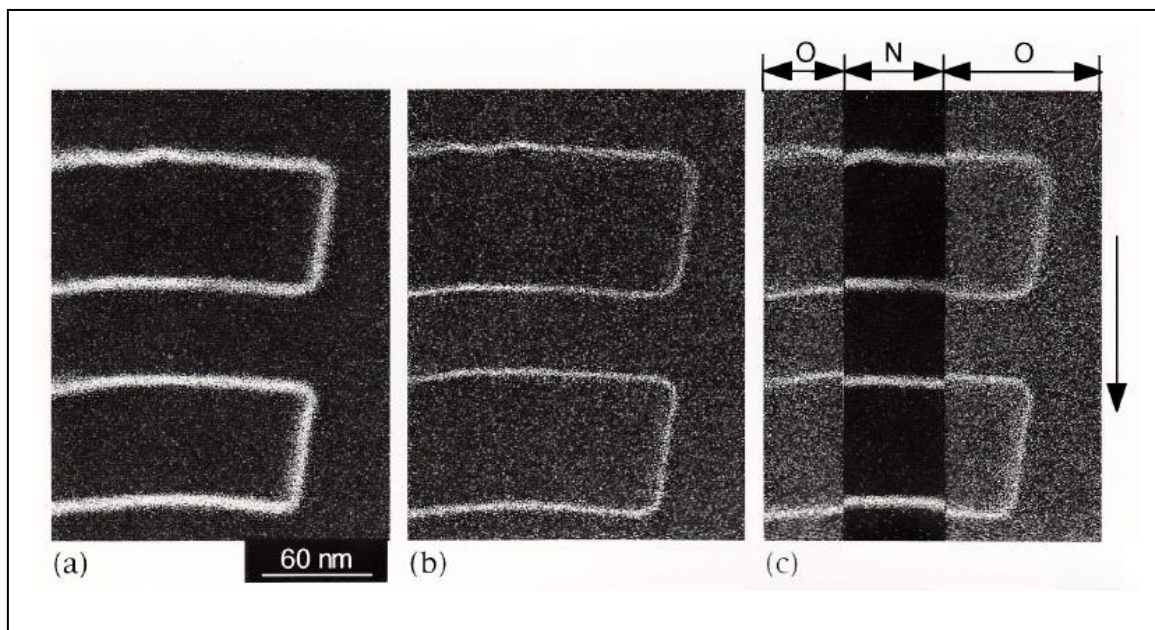


図 3.7 高倍率で観察した 64M DRAM キャパシター部のジャンプレシオ像。
(a)は窒素の (b)は酸素のそれぞれジャンプレシオ像。
(c)は酸素から窒素へそしてまた酸素へとエネルギーを切替えたジャンプレシオ像。
矢印は、電子線走査の方向。

図 3.7 (c) より、キャパシター部では、酸素膜の内側に窒素膜が存在することが分かる。

このように、元素切り替えで観察することにより、異なる元素が境界でどの様に存在するかを明確に判断できる。元素切り替えは、ドリフトチューブ電圧の変更で行うため、瞬時に可能である。

この方法は、ナノメートルレベルでの境界面解析に非常に有効である。

この方法は、酸素や窒素の元素だけではなく、遷移金属例えば、Cr, Mn, Fe, Co, Ni, そして Cu など元素の境界面解析に有効である。

以上述べた様に、デュアル検出器からの信号を高速に切り替えることで界面の元素分布を正確に知ることが可能となるが、その他にもこの方法には次の有効性がある。切替に関連した特許 3687541 が権利化されている。

まず、一つ目は、試料面上での、電子線一走査時間でジャンプレシオ像が得られるため、発生しがちな試料のドリフトの影響を最小化できる。

また、二つ目には、高速に元素像観察ができるため、元素像を観察しながら、観察倍率を変更することや、試料の視野移動をすることが可能である。

この機能は、試料の観察目的視野を素早く決めることに有効である。

3.2.4 まとめ

筆者らは、二つのエネルギーフィルターウインドウより構成される実時間ジャンプレシオ像観察装置を開発した。

この装置には、ジャンプレシオ像観察用検出器と電子線エネルギーロススペクトル測定用検出器がある。

シリコン基板上の酸窒化シリコン、窒化シリコンそして酸化シリコンの三層構造を持つ試料で、デュアル検出器の高速信号切り替えを実施することにより、酸素分布像、窒素分布像の実時間観察を行った。

酸窒化シリコン層とシリコン基板の間に存在する 2nm の薄い窒素層を明瞭に観察することができた。

64M DRAM 試料では、酸素分布像、窒素分布像の観察を行い、電子線一走査で観察エネルギーを酸素から窒素へ切り替え、もう一度、酸素へ戻す操作を行った。

この結果、デバイスのキャパシター部分では、窒化シリコン層の外側に酸化シリコン層が存在することを明らかにした。

本装置により、ナノメートルレベルで、正確な界面元素分布を決定することを可能とした。

480×640 画素サイズで一元素像 80 秒の速さで元素像が観察可能な装置は、他には無いため、簡便な操作性と相まって、半導体デバイスの出来栄え評価や不良解析に使用された。

3.3 3 ウインドウ検出型元素分布観察装置の開発

3.3.1 開発の背景

筆者らは、3.2 節に記載したように、独自の実時間 EELS ジャンプレシオマッピング装置を開発し、報告した [13]。

このシステムでは、高感度電子線検出器により、短時間かつ高精細に元素分布像の観察を可能とした。

しかし、2 ウインドウのジャンプレシオ観察装置では、時に、元素分布のアーティファクトが現れることがある。特に、軽元素と重元素が混在した試料では現れやすい。それは、重元素のエネルギーロススペクトルは、バックグラウンドのテールが大きいので、この元素の観察を目的としない場合、目的元素の $S2/S1$ の値が 1 に近づき、明るさを与えてしまうからである。

ELV3000 では、検出器を 2 ウインドウから 3 ウインドウに増やし、バックグラウンドの演算の精度を向上させた。これによって、アーティファクトによる元素像の発現を防ぎ、より正確で、かつ定量性を向上させた元素マッピングシステムを構築した [14]。

3.3.2 方法

この新しいシステムでは、電子線検出器を従来の 2 個から 3 個に増やし、3 ウインドウシステムを採用し、コアロスのバックグラウンドをより正確に求めて、これを信号領域の強度から減算することにより、アーティファクトの殆んど無い真の信号による元素マッピングを観察可能とした。

なお、2 個の検出器を用いて、前節に述べたジャンプレシオによる元素分布像の観察も可能である。

この論文では、装置構成を説明し、更に、この STEM ベースのシステムを使い、エネルギーウインドウ幅を変化させた場合の元素像の空間分解能変化を実験的に確認した。その結果を TEM ベースの EELS マッピングシステムの空間分解能変化と比較した。

図 3.8 は、新たに開発された STEM ベースの EELS マッピングシステム ELV3000 型の構成の模式図である。

図に於いて、試料は STEM 鏡体の対物レンズのほぼ中心に置かれ、200kV に加速された直径約 0.2nm の電子線スポットにより照射される。

試料を透過した弾性散乱電子は、暗視野検出器で検出され Z コントラスト像（暗視野像）を形成する。透過電子の内、光軸近傍の電子は、脱着可能に構成された明視野検出器で検出され、位相コントラスト像（明視野像）を形成する。

明視野検出器を光軸から引抜いた場合、試料との相互作用でエネルギーロス（損失）した電子は、2 種類の検出器で検出する。

一つの検出器はエネルギースペクトルを表示するためのスペクトル検出器（パラレル検出素子）であり、もう一つは、EELS 元素マッピング用検出器である。

元素マッピング用検出器は 3 チャンネルのシンチレーターホトマルチプライヤーで構成されている。

シンチレーターホトマルチプライヤー系の検出器はナノ秒以下の応答速度であり、高速・高感度電子線検出に優れている。

3 チャンネル元素マッピング検出器は、それぞれエネルギー幅に対応するエネルギーウインドウを形成する。

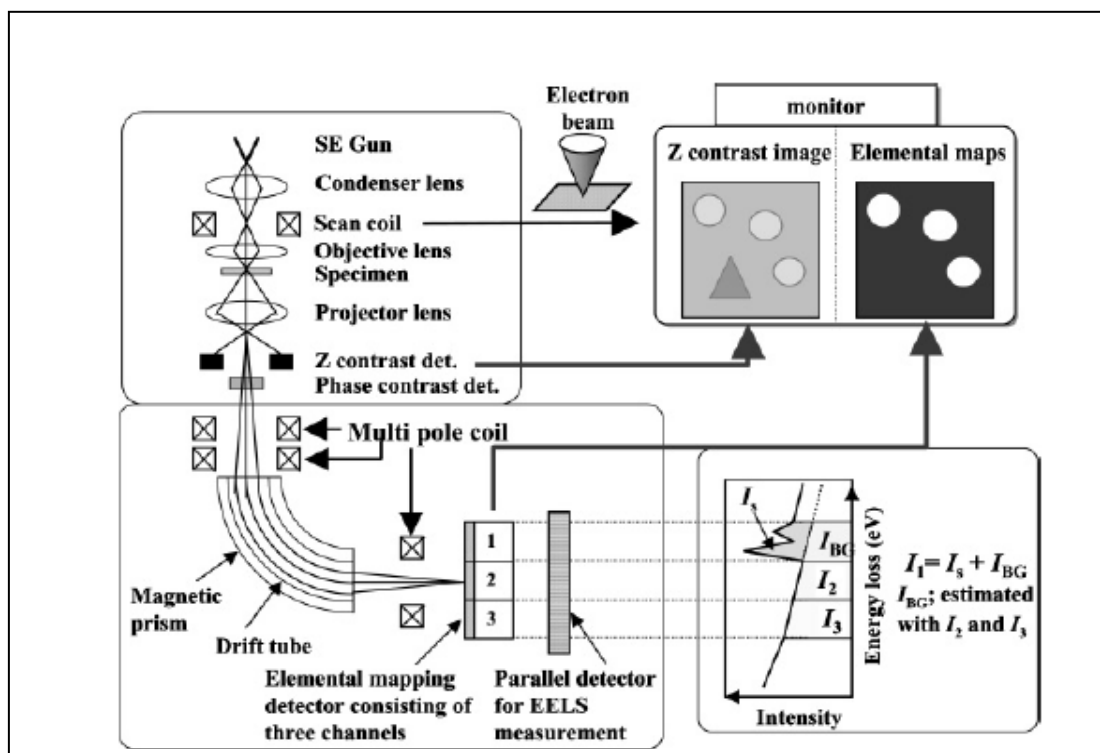


図 3.8 開発された STEM ベース EELS マッピングシステム ELV3000 の模式図

図 3.8 に於いて、元素マッピングをする場合、コアロス電子ピーク (I_1) はチャンネル 1 で検出される。コアロスよりエネルギーロスの少ないプリエッジ電子 (I_2, I_3) は、チャンネル 2 及び 3 の検出器で検出される。

正味のコアロス電子 (I_s) は、 $I_s = I_1 - I_{BG}$ として高速演算される。ここで、 I_2, I_3 の値を用いて、演算式 $I_{BG} = A \exp(-\gamma E)$ を仮定して A と γ を決定する。このように、チャンネル 1 部分のバックグラウンド強度 I_{BG} は求められる。

コアロス信号 (I_s) は STEM 電子線の試料面走査と同期してモニタ上に表示される。このようにして、定量的な高速元素マッピング像が得られる。得られた像を 3 ウインドウ像と呼ぶ。このシステムでは、勿論、ジャンプレシオ像、 I_1/I_2 の像も実時間で表示することが出来る。バックグラウンド演算に関連して特許

3789104 が権利化されている。

3.3.3 観察結果と考察

図 3.9 にジャンプレシオ像(a)と 3 ウインドウ像(b)のそれぞれの元素分布像を示す。試料は、半導体デバイスの断面薄膜である。

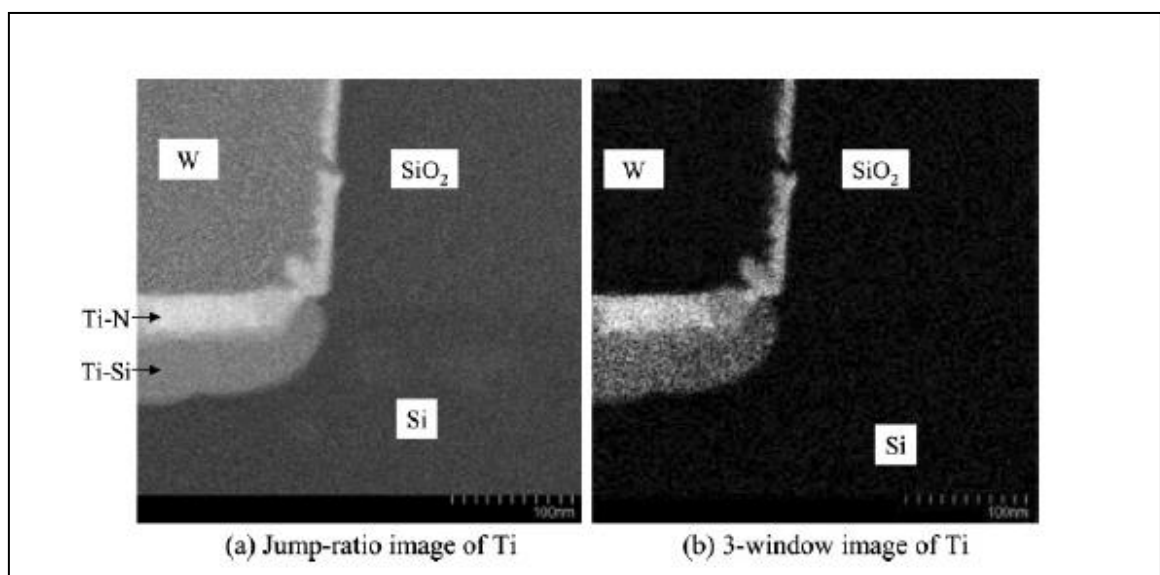


図 3.9 Ti 元素のジャンプレシオ像(a)と 3 ウインドウ像(b)の比較

図 3.10 は、試料の Ti-N, SiO₂ そして W のエネルギーロススペクトルである。

図 3.9 (a)では Ti の元素分布が高い S/N で明瞭に観察される。データ撮影時間は 80 秒/Frame である。しかし、W 領域に注目すると、ここも明るい部分となっており、Ti の弱い分布があるように見える。実際には、ここには Ti が存在していない。これが、ジャンプレシオ像のアーティファクトである。

スペクトルを検出した図 3.10 において、I₁/I₂ の値が Ti-N 領域では 1.3、SiO₂ 領域で 0.86、W 領域では 0.96 となっている。

ジャンプレシオ像のコントラストは、これらの値の増幅値として得られるため、

Ti 元素分布のコントラストが Ti-N 領域で最も強く、次に、W 領域で強く、また、SiO₂ 領域でも弱いコントラストが観察される。

これが、ジャンプレシオ像のアーティファクトの原因である。

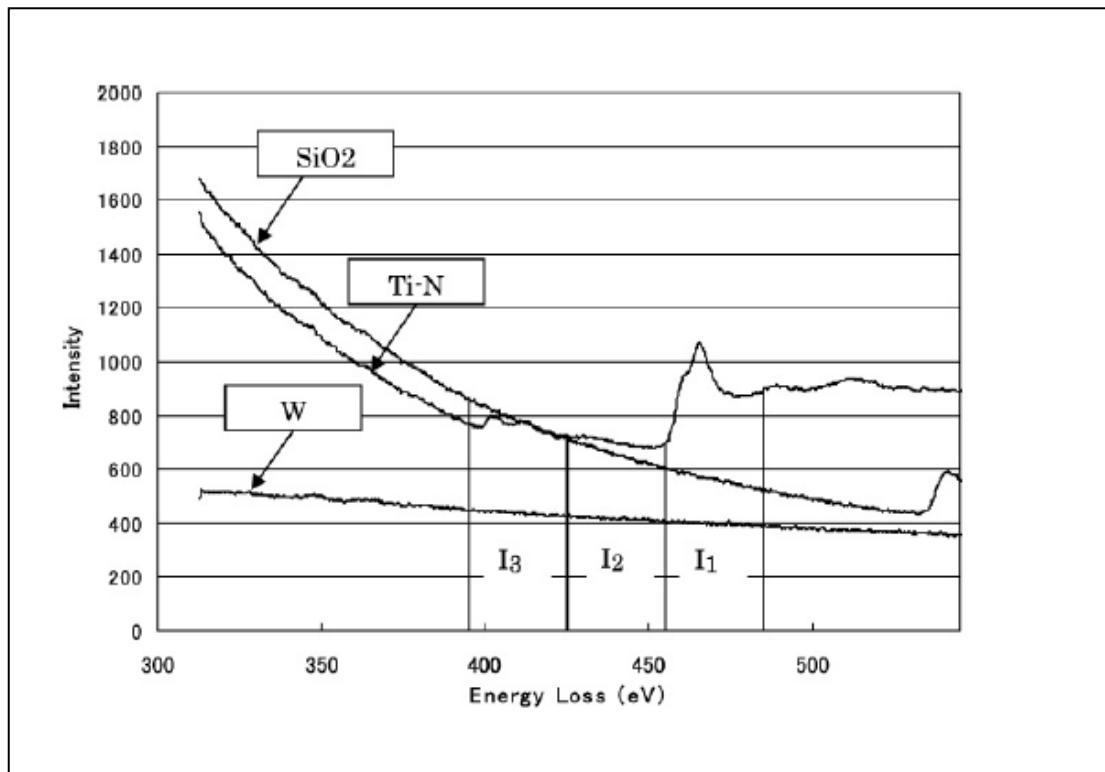


図 3.10 Ti、SiO₂ と W のスペクトルとエネルギーウインドウ幅

これに対し、図 3.9 b)の 3 ウインドウ像では、Ti 元素分布のアーティファクトが無い。データ撮影時間はこの場合も 80 秒/Frame と同じである。

Ti のエネルギーレンジ (455-485eV) のコアロス強度 I_s が表示されている。

各走査点での正味のコアロス信号 $I_s = I_1 - I_{BG}$ を、 I_3 と I_2 の強度から計算されたバックグラウンド I_{BG} を使って演算表示しているため、アーティファクトが消える。

また、Ti-N 領域の Ti 強度が、Ti-Si 領域の Ti 強度より強いコントラストで表示されているが、これは、実際の Ti 含有量に対応しており、3 ウィンドウ像は、定量的な表示をしていることが分かる。

次に、STEM と TEM の元素分布像の分解能を比較した。

STEM ベース EELS の場合における、検出エネルギー幅に対する空間分解能の依存性を調べ、これを TEM ベース EELS の場合と比べた。

試料は薄い Ti 薄膜を用いた。

TEM と STEM の理論空間分解能はそれぞれ (1) (2) で与えられる。

$$d(nm) = \{(0.61\lambda/\beta)^2 + (Cc\Delta E/E_0)^2 + (0.5Cs\beta^3)^2\}^{1/2} \quad (1)$$

$$d(nm) = \{(0.4I\alpha^2/B)^2 + (0.61\lambda/\alpha)^2 + (Cc\delta E/E_0)^2 + (0.5Cs\alpha^3)^2\}^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 λ は電子線の波長、 β は、検出角、 Cc は対物レンズの色収差係数、 ΔE は強度を積分する時のエネルギー幅、 E_0 は加速電圧、 δE は電子線のエネルギー幅、 Cs は対物レンズの球面収差係数、 α は収束角、 I はプローブ電流、 B は電子線の輝度である。

TEM の分解能を与える式 (1) では、強度積分するエネルギー幅 (ウインドウ幅) は、像のボケに影響するが、STEM の分解能を与える式 (2) には、 ΔE は含まれてなく、分解能には影響を与えない。それは、TEM ではエネルギー幅 ΔE で選択されたエネルギーロス電子で元素分布像を形成するが、STEM では分解能は試料面上の電子線スポットサイズで決まるためである。

図 3.11 に TEM ベースの EELS マッピング分解能とウインドウ幅の関係を示す。

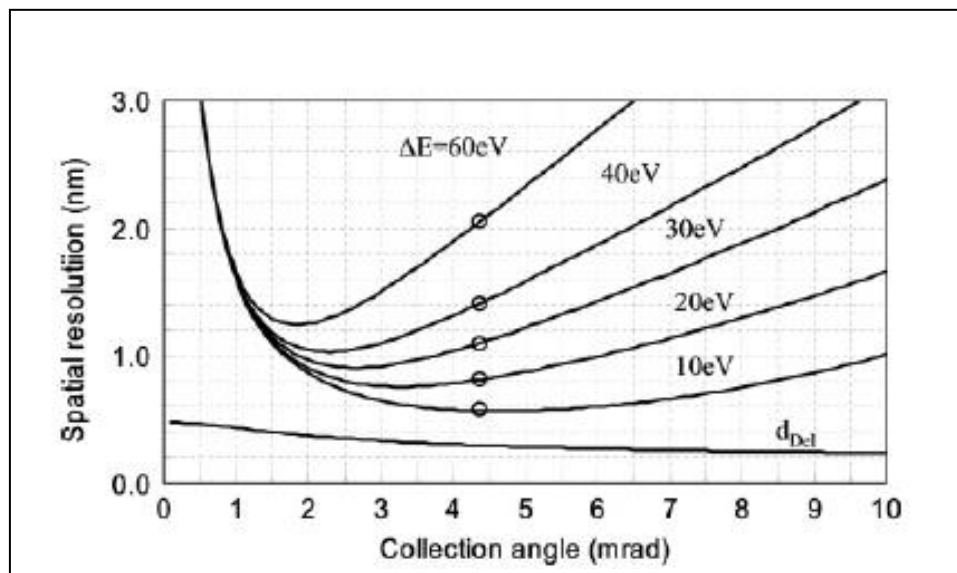


図 3.11 TEM EELS マッピングの像分解能とデローカライゼーションファクタ (d Del : 計算値)。○は実験値。dDel はインパクトパラメータで計算。

図に於いて、TEM の $C_s=1.2\text{mm}$ 、 $C_c=1.5\text{mm}$ 、 $E_0=197\text{eV}$ 、
 そして $\lambda=2.5\times 10^{-12}\text{mm}$ として計算した。

マッピング分解能を決める要因としては、色収差の他に、一つは、試料中での多重散乱による広がり、及び非局在性因子（デローカライゼーションファクタ）が有る。

Ti の d Del 非局在性因子とは、入射電子が影響を与える領域であり、インパクトパラメータ [15, 16] を用いて計算して図 3.11 に示した。

エネルギーの大きなコアロスエッジの非局在性因子は $<0.5\text{nm}$ であり、分解能低下の大きな原因にはならない。また、試料厚みを電子の平均自由行程（ミーンフリーパス）以下にすると多重散乱による電子広がりも無視できる。

従って、TEM EELS ではマッピング時のエネルギーウインドウ幅がその空間分

解能を決める。

これに対し、STEM ベース EELS の場合は、式（2）で示されたように、その空間分解能は、エネルギーウインドウ幅に依存しない。

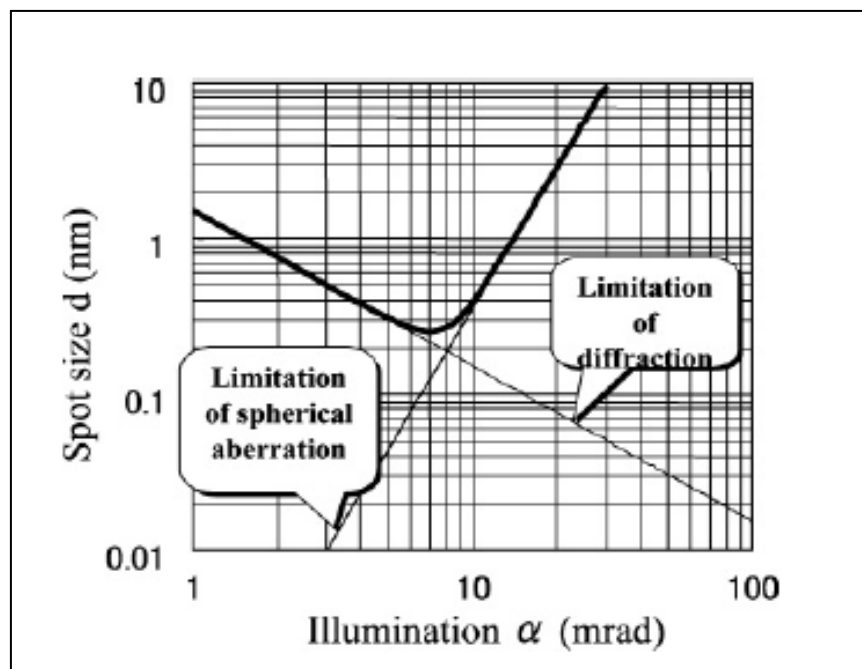


図 3.12 STEM スポットサイズの計算

Cs=1.3mm、Cc=1.5mm、照射角 $\alpha=8\text{mrad}$ 、加速電圧 200kV の場合、式（2）で計算すると、図 3.12 に示したように、最少スポットサイズは 0.24nm となる。エネルギー広がり、 $\delta E=0.5\text{eV}$ の電子の場合、色収差による像分解能の低下は殆んど無視できる値となる。

STEM の場合でも、先に述べた、多重散乱電子による分解能低下や非局在性因子の影響は受ける。

しかし、試料厚み $<100\text{nm}$ 以下の試料の場合には多重散乱電子の影響は無視でき、マッピング時の像分解能はスポットサイズと非局在性因子で決まる。

次に、我々は、STEM と TEM ベースで EELS 元素マッピングした時、空間分解能がエネルギーウインドウ幅でどう変化するかを実験的に調べた。

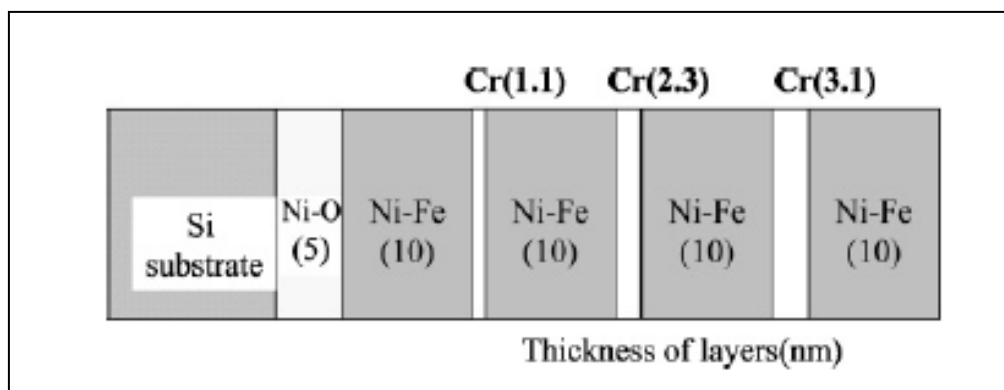


図 3.13 実験に用いた試料の説明図。層構造とその厚み。Ni-Fe 層の間に厚み 1.1nm, 2.3nm, 3.1nm の Cr 層がある。

図 3.13 は実験に用いた試料の模式図である [17]。

試料は Ni-Fe と Cr 薄膜とから成る多層膜で、Cr 層の厚みは 1.1, 2.3 そして 3.1nm である。これらの厚みは X 線回折で確認されている。

図 3.14 に TEM ベース EELS で得られたマッピングデータを示す。

エネルギーウインドウ幅を 10, 20,30 そして 40eV と変えて、Cr 薄膜層のマッピング像を撮像した。

このデータは、Gatan 社のイメージングフィルターを備えた、日立 200kVTEM HF-2000 (cold field emission gun)を使って取得した。

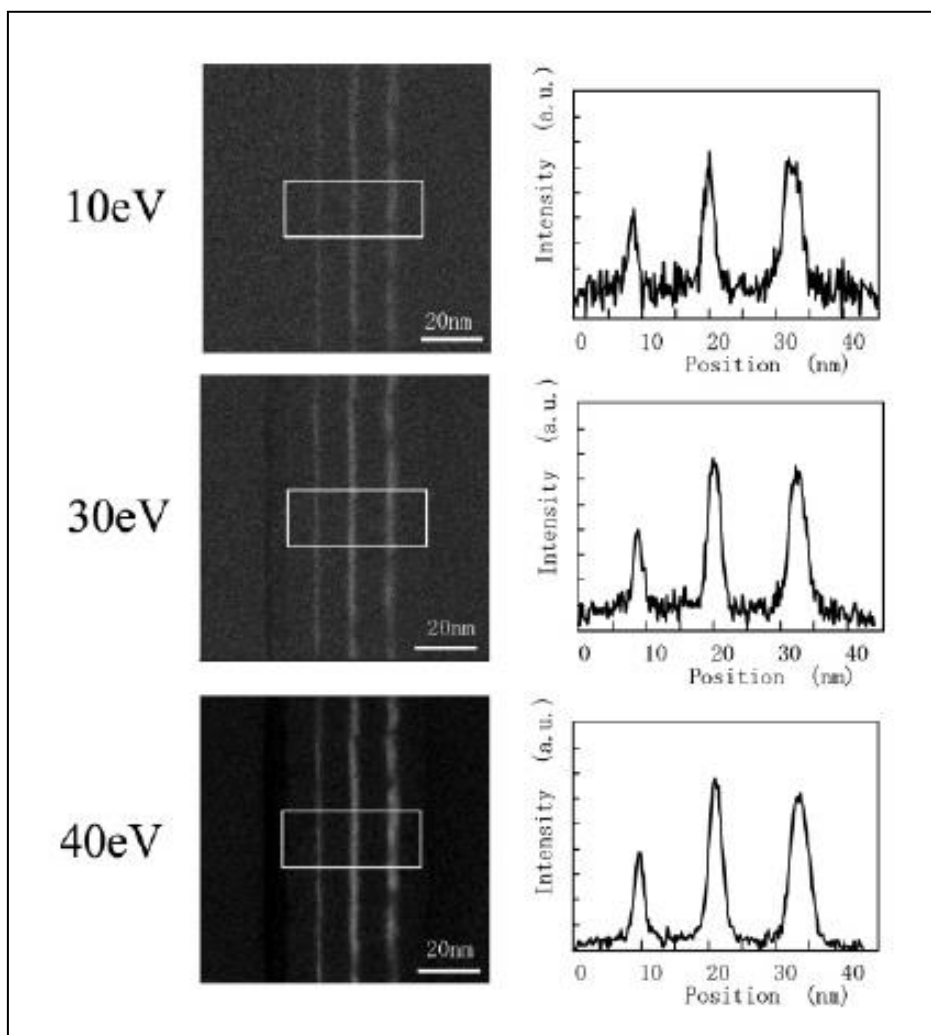


図 3.14 TEM ベース EELS で取った Cr のマッピングデータとそのプロフィール。

表 3.1 に TEM ベース EELS のエネルギーウインドウ幅を変えて、測定された Cr 膜厚を示す。

エネルギー幅 20eV の場合の空間分解能は、別に測定し報告されている [18]。表より、Cr 薄膜幅の測定値（特に 1nm）は、エネルギーウインドウ幅の増加と共に広がっていることが分かる。

表 3.1 TEM ベース EELS で測定した Cr 層の厚み

	10 eV	20 eV	30 eV	40 eV
Cr_1 nm	1.4	1.3	1.6	1.7
Cr_2 nm	1.9	2.1	2.2	2.3
Cr_3 nm	3.1	3.1	2.9	3.2

図 3.15 には、STEM ベース EELS で測定した Cr マッピングデータを示す。
エネルギーウインドウ幅を 10, 20, 30, 40 そして 60eV と変えて測定した。

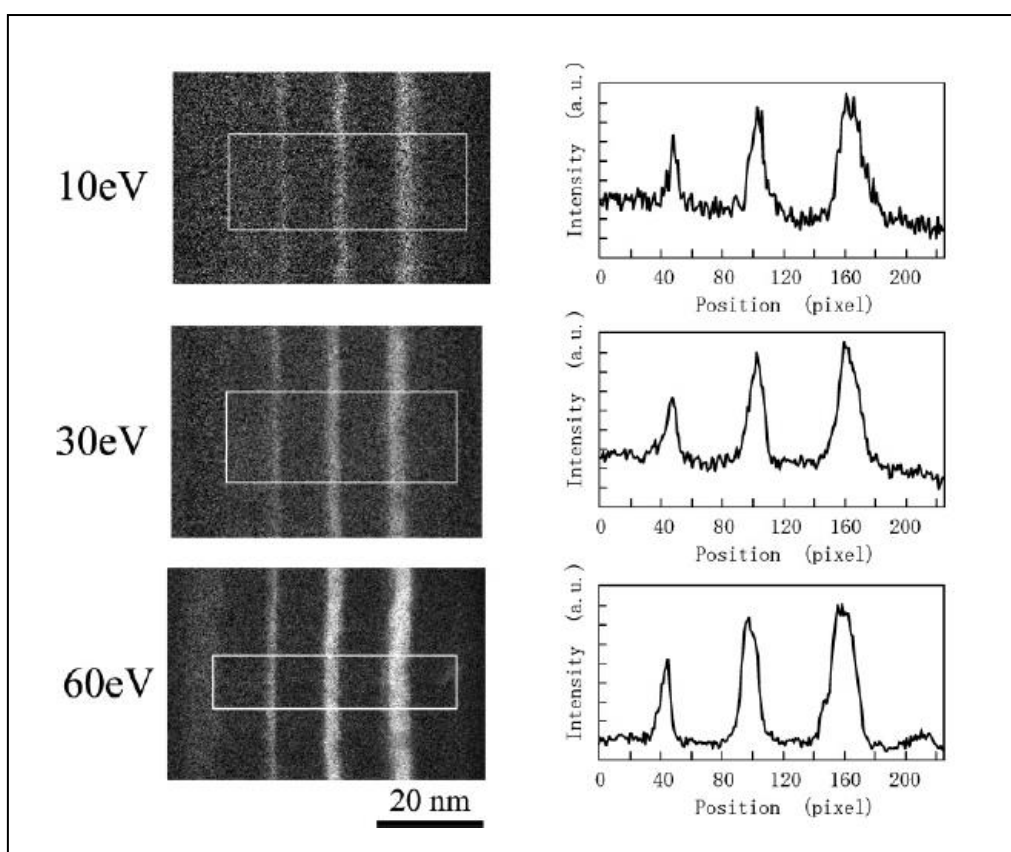


図 3.15 STEM ベース EELS で測定した Cr マッピングとそのプロファイル

これらのデータは新たに開発した EELS マッピング装置 ELV3000 を装着した

STEM 専用機（日立 HD-2300）で取得した。

表 3.2 に STEM ベース EELS で測定した Cr 膜厚を示した。

STEM ベース EELS の場合には、エネルギーウインドウ幅増加による空間分解能劣化は認められない。

表 3.2 STEM ベース EELS で測定した Cr 層の厚み

	10 eV	20 eV	30 eV	40 eV	60 eV
Cr_1 nm	1.4	1.3	1.4	1.4	1.3
Cr_2 nm	2.3	2.2	2.2	2.5	2.4
Cr_3 nm	3.3	3.4	3.0	3.6	3.4

これらから、STEM ベース EELS マッピングでは、その空間分解能は、対物レンズの色収差に起因するエネルギーウインドウ幅の影響を受けていないことが明らかになった。

表 3.1 及び 2 で得られた結果を計算値と共に、図 3.16 にグラフとして示した。

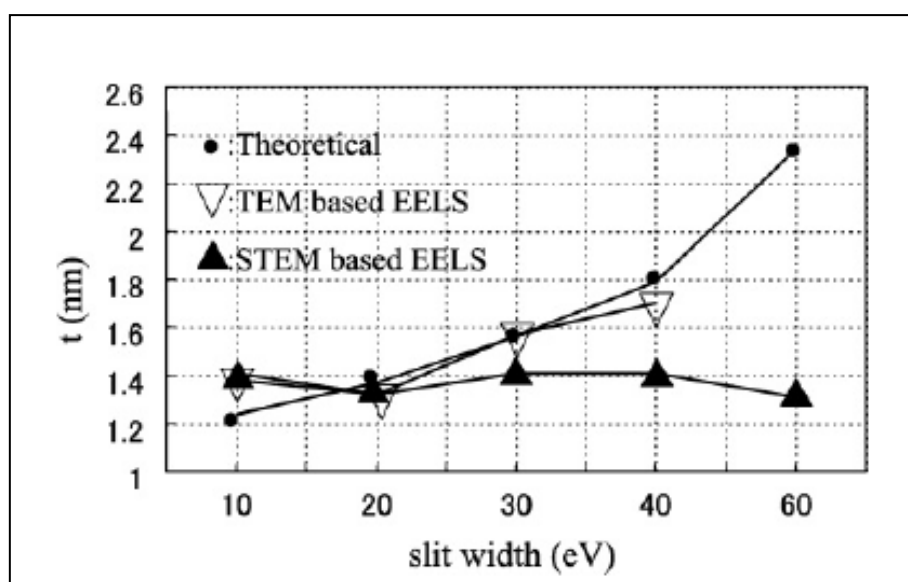


図 3.16 スリット幅をパラメータとした TEM/STEM EELS による Cr 膜厚の測定値と理論値

STEM ベース EELS では、マッピング像の空間分解能が色収差の影響を受けないので、空間分解能低下なしに、エネルギーウインドウ幅を広げ、像の S/N を改善することが出来る。

STEM ベース EELS では、広いエネルギーウインドウ幅を用いた高 S/N かつ高分解能元素マッピング像観察が可能である。

3.3.4 まとめ

エネルギーフィルター像検出器を従来の 2 個から 3 個に増やした高速 EELS マッピング装置 ELV3000 を開発した。

コアロス強度演算が 3 ウインドウによるバックグラウンド除去が可能となったため、従来の 2 ウインドウ方式の場合現れることのあったアーティファクト元素分布像を防止することができた。

また、STEM ベースと TEM ベースの EELS 元素分布像を比較し、TEM ベース EELS ではエネルギーウインドウ幅が元素像の空間分解能に影響を与えるが、STEM ベース EELS では、元素像の分解能はエネルギーウインドウ幅の影響を受けないことを実験的に明らかにした。

参考文献

1. Isakozawa S, Kaji K, Tamura K, Zhang X F, Sandborg A and Baba N (2010) The development of a new windowless XEDS detector. *J. Electn. Microsc.* **59**: 469-472
2. Castaing R and Henry L (1962) Filtrage magnetique des vitesses en microscopie electronique. *Compt. Rend.* **255**: 76-78
3. Watanabe H and Uyeda R (1962) Energy-selecting electron microscope. *J. Phys. Soc. Jpn.* **17**: 569-570.
4. Zanchi G, Perez J P, and Sevely J (1975) Adaptation of a magnetic filtering device on a one megavolt electron microscope. *Optik* **43**: 495-501
5. Lanio S and Rose H (1986) Test and improved design of a corrected imaging magnetic energy filter . *Optik* **73** : 57-68
6. Taya S, Taniguchi Y, Nakazawa E and Usukura J (1996) Development of γ -type energy filtering TEM. *J. Electron Microsc.* **45**: 307-313
7. Shuman H and Somlyo A P (1981) Energy filtered 'Conventional' transmission imaging with a magnetic sector spectrometer. In: *Analytical Electron Microscopy 1981*, ed. Geiss R H, pp. 202-204, (San Francisco Press, San Francisco).
8. Ajika N, Hashimoto H, Yamaguchi K and Endoh H (1985) Atomic structure images formed by plasma-loss electrons. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**: L41-L44
9. Krivanek O L, Gubbens A J and Dellby N (1991) Development in EELS instrumentation for spectroscopy and imaging. *Microsc. Microanal. Microstruct.* **2** : 315-332

10. Jeanguillaume C and Colliex C (1989) Spectrum-imaging: the next step in EELS digital acquisition and processing. *Ultramicroscopy* **28** :252-257.
11. Hunt J A and Williams D B (1991) Electron energy-loss spectrum-imaging. *Ultramicroscopy* **38** : 47-73
12. 橋本隆仁、中村邦康*、会沢真二、下山渡、田中弘之、佐藤恒、大橋利幸、四辻貴文**、砂子沢成人、(日立製作所 計測器事業部、中央研究所*、日立サイエンスシステムズ**)、“HD-2000 形超薄膜評価装置の開発”、日本電子顕微鏡学会第 55 回学術講演会、P 200、(1999 年 5 月)
13. Kaji K, Ueda K, Aoyama T, Taya S, Tanaka H and Isakozawa S (2001) Development of a real-time jump-ratio imaging system equipped with a STEM. *J. Electron Microsc.* **50**: 15-21
14. Isakozawa S, Kaji K, Jarausch K, Terada S and Baba N (2008) The development and characteristics of a high-speed EELS mapping system for a dedicated STEM. *J. Electron Microsc.* **57(2)**: 41-45
15. Howie A (1979) Image contrast and localized signal techniques, *J. Microsc.* **117**: 11-23
16. Broudillon A J, Self P G and Stobbs W M (1981) orientation effects in energy dispersive X-ray Analysis. *Phil.Mag. A.* **44**: 1335-1350
17. Kimoto K, Hirano T, Usami K and Hoshiya K (1994) High spatial resolution elemental mapping of multilayer using a field emission transmission electron microscope equipped with an imaging filter. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**: 1642-1644
18. Kimoto K, Hirano T and Usami K (1995) Elemental mapping using a

field emission transmission electron microscope with an imaging filter. *J.*

Electn. Microsc. **44**: 86-90

第4章 冷陰極電界放出電子銃を搭載した環境制御型

分析電子顕微鏡の開発

4.1 開発の背景

近年、材料科学の分野において、気体・固体反応の原子スケール観察を可能にする環境制御型電子顕微鏡（以下 E-TEM : Environmental Transmission Electron Microscope）を用いて、反応現象を観察・研究する要求が高まっている。例えば、蓄電池や燃料電池などの研究分野では、固体・固体間、固体・液体間、固体・ガス間で生じる反応を、リアルタイムで観察することが求められる。このような反応は、ガス雰囲気中の高温下、かつ、ナノ領域で生じることが多いので、試料を高温に加熱し、かつ、ガス導入可能な高分解能 E-TEM は、材料研究にとって非常に有用な装置である。

良く知られているように、反応そのものの観察が可能な E-TEM は、2 種類に大別される。ひとつは、ウインドウ型[1,2]で、もうひとつは、差動排気型[3,4]である。ウインドウ型 E-TEM では、試料ホルダ内に作られた小さな環境セル空間の上下に電子線の透過可能な薄い隔膜を設け、このセルにガスを導入する。隔膜で真空とセル内の環境を分離する。TEM 像は薄い隔膜を透過した電子線で形成される。図 4.1 にウインドウ型と差動排気型の模式図とその特徴を示す。

ウインドウ型には、二つの大きな利点がある。一つ目は、差動排気型に比べ、より高いガス圧を試料周辺に保持可能なことであり、二つ目は、電子顕微鏡本体に大きな改造を必要としない点である。しかし、隔膜による電子線散乱のために、TEM 像の分解能が低下する。また、X 線検出器 (XEDS) や、EELS (Electron Energy Loss Spectrometry) の信号が隔膜に吸収されるため、分析機能に大き

な障害がでるデメリットもある。通常、隔膜は接着されており、その接着剤の耐性限界から、試料温度を 1000℃以上に昇温することが難しいことが多い。

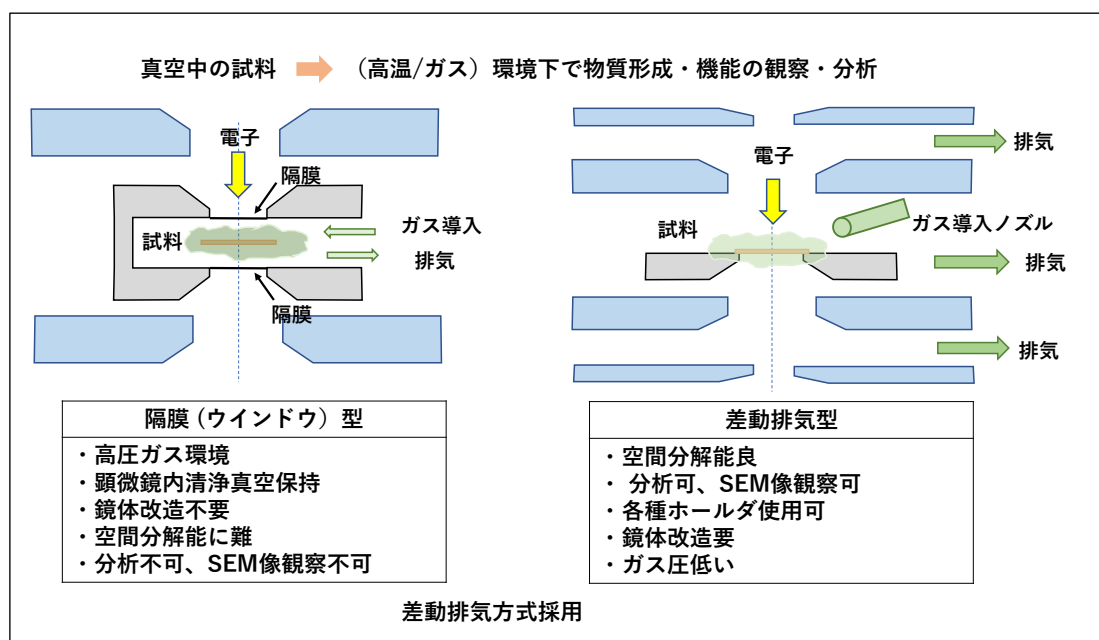


図 4.1 環境電子顕微鏡のウインドウ型と差動排気型模式図

これに対し、差動排気型 E-TEM は、試料室の中に注がれたガスを試料室の上下に設けた多段のオリフィス絞りと排気ポンプによりガス圧を保持する方式である。この方式は、TEM の高い像分解能と分析能力を合わせ持ち、SEM 像観察も可能となるが、電子顕微鏡本体に、大きな改造を必要とする。

近年、上野等は、電子顕微鏡本体の改造が少なくて済む、試料加熱と試料にガス導入可能な特殊なホルダを開発した[5]。木下等は、このホルダを用いた元素分析可能な E-TEM システムを開発し、触媒研究結果を報告した[6]。これは、試料近傍で 10 Pa のガス圧力の下で試料温度を 1200℃まで昇温可能なシステムであり、LaB₆熱電子フィラメントで動作する。また、元素分析も可能な分析電子顕微鏡である。更に、Zhang と上野は、このホルダにより、原子レベルの像分解能が得られることを示した[7]。

筆者らは、1990 年に 200kV の加速電圧で動作する FE 電子源を備えた電子顕微鏡 (FE-TEM : Field Emission Transmission Electron Microscope) の開発を行った [8]。よく知られている様に、FE 電子源は、熱電子源に比べその輝度 3 桁高くまた、可干渉性に優れる。

この装置をベースに、筆者らは、加速電圧がさらに高い 300kV の FE-TEM を開発した。そして、差動排気系の強化と排気ポンプの改良を行い、ガス導入加熱ホルダの使用が可能な FE 電子源で動作する 300kV の E-TEM の開発に成功した。本章では、300kV FE-TEM について説明し、FE 電子銃を備えた 300kV E-TEM 開発の詳細を報告する。

4.2 300kV FE 電子銃を搭載した分析電子顕微鏡

第 2 章で説明したように電界放出 (FE: Field Emission) 電子源は、熱放出 (TE: Thermal Emission) 電子源に比べ、輝度が約 3 桁高く、可干渉性にも優れる。例えば、電子線を 1nm の微小スポットにしたとき、照射角が同じであれば、そのスポット内のプローブ電流は輝度に比例する。FE 電子源では TE 電子源に比べ 3 桁大きなプローブ電流を得ることができる。試料の微小部を分析する際、特性 X 線などの信号は、プローブ電流に比例するため、分析電子顕微鏡では、高輝度電子源が有効である。また、高可干渉性により、より高いコントラスト位相像を得ることができる。これら利点から、分析電子顕微鏡では FE 電子銃が用いられることが多い。一方、電界放出電子源を安定に動作させるためには、チップ周辺を超高真空にする必要があり、また、チップ先端が微小放電で破損しない高安定な電子銃を必要とする。また、高可干渉性を維持するには、 2×10^{-6} 以上の高安定な高電圧印加とレンズコイル電流安定度が求められる。殆どの分析電子顕微鏡では、分解能と透過能の必要性から、200kV 以上の高電圧に加速さ

れた電子線を用いる。電子線加速には、高電圧の下で微小放電を防止のため、複数段の電極を有する多段加速電子銃が使われる。多段の加速管で、電界放出電子源を安定動作させるには、多くの技術課題が存在した。日立製作所中央研究所外村研究グループは電子線ホログラフィーの研究を行っており、FE-TEM を研究ツールとして 1970 年頃から独自に開発を進めていめ [9]、350kV 化など、多くの成果を収めている [10、11]。

筆者らは、これら成果を踏まえ、先に述べたように、200kV の FE 電子銃を搭載した分析電子顕微鏡 HF-2000 を開発し[8]、1990 年シアトルの国際学会で発表した。電子線の加速電圧を 200kV から、さらに 300 kV へと上げることで、下記の様々な性能の向上を図ることができる。まずは、TEM・STEM の分解能が向上する（15%以上）。試料への透過能が向上する（30%）。輝度が上がり、分析性能が向上する（30%以上）。筆者らは、より高性能な分析電子顕微鏡の実現のため、加速電圧が 300kV で動作する FE-TEM HF3300 を開発した。

4.2.1 300kV FE 電子銃

図 4.2 に開発した 300kV FE 電子銃の構造を示す。図において、電子を 300kV に加速する加速管は、10 段の真空内加速電極と電極間を絶縁するセラミック筒で構成される。電子は、1 段の加速電極で約 30 kV 加速される。チップに印加される 300kV の高電圧は、絶縁ハウジングと加速管の間に充填される絶縁ガスで電氣的に絶縁される。各加速電極への電圧はブリーダと呼ばれる抵抗（図 4.3 参照）で分圧されて印加される。

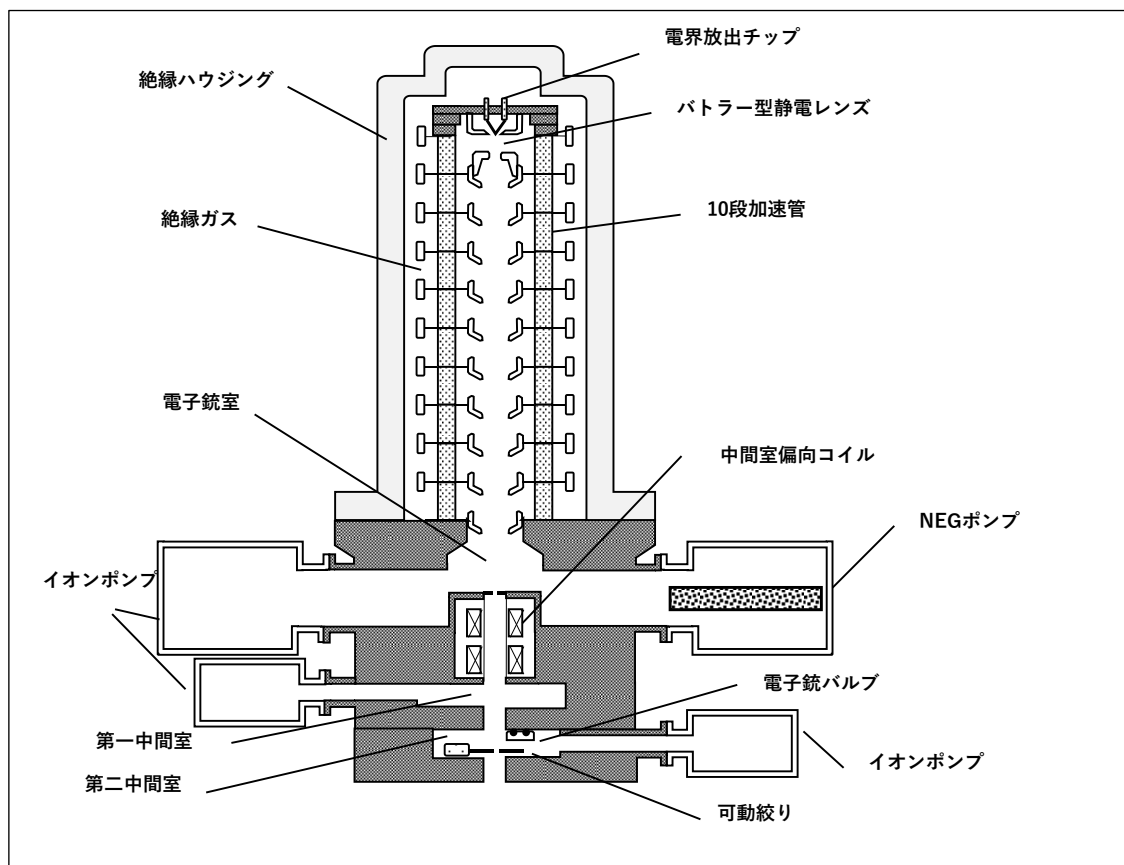


図 4.2 300kV FE 電子銃の構造

電子銃周辺の浮遊磁場をシールドするため、真空内電極は、特性に優れた磁性材パーマロイで製作される。真空外（絶縁ガス部）にも電極を 2 重に配置し（図中は 1 重）、FE チップより放出された電子線は、3 重のパーマロイ電極で磁気シ

ールドされる。加速管及び電子銃室は、排気速度 60l/s のイオンポンプと 114φ フランジ直結の非蒸発型 (Non Evaporable Getter) NEG ポンプで排気される。電子銃室の超高真空は、それぞれ 20l/s のイオンポンプで構成される第一中間室、および第二中間室で差動排気される。これら排気系により電子銃室は、 $<10^{-9}$ Pa レベルの超高真空となる。FE チップより放出された電子線は、中間室に設けられた偏向コイルにより、電子顕微鏡の鏡体光軸に合致するよう方向調整される。電子銃室、第一、第二中間室のベースも、磁気シールドのためパーマロイで構成される。電極の 3 重磁気シールドやベースの磁気シールドは、FE 電子線に対する浮遊磁場の影響を極力低減するために行う。浮遊磁場があると電子線に位置変動を与え、電子線スポット径が実質的に大きくなり、輝度や可干渉性を低下させるからである。

電子銃の真空は、電子銃バルブで封じることができる。バルブより上部の電子銃部は、第二中間室部と切り離し可能になっている。電子銃を大気開放した場合には、上部電子銃から絶縁ハウジングを除去し、代わりにベーキングチャンバーを被せて、 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度で数時間ベーキングすることにより、真空内の部品は脱ガスされ、再び超高真空状態を作ることができる。

4.2.2 高電圧電源の構成

300kV の高電圧下で安定な FE 電子線を発生させる高電圧電源の構成を図 4.2 に示す。FE チップと第一アノードの間には、引き出し電圧電源 V1 により、 $\sim 4\text{kV}$ 程度の電圧が印加される。FE チップ周辺が、 $\sim 10^{-8}\text{Pa}$ 以上の超高真空に保たれていると、FE 電流が、安定して真空中に引き出される。静電電圧電源 V2 は、FE チップと第二アノードの間に最大 50kV の電圧が印加可能に構成される。V2 により、第一アノードと第二アノードの間に静電レンズが形成される。FE 電流の光源位置は、V2 と V1 の電圧比 $V2/V1=R$ で制御可能である。一般に $R=5$

～6 程度で使用される。この場合、光源位置はチップ先端より、数十cm上の仮想光源となる。

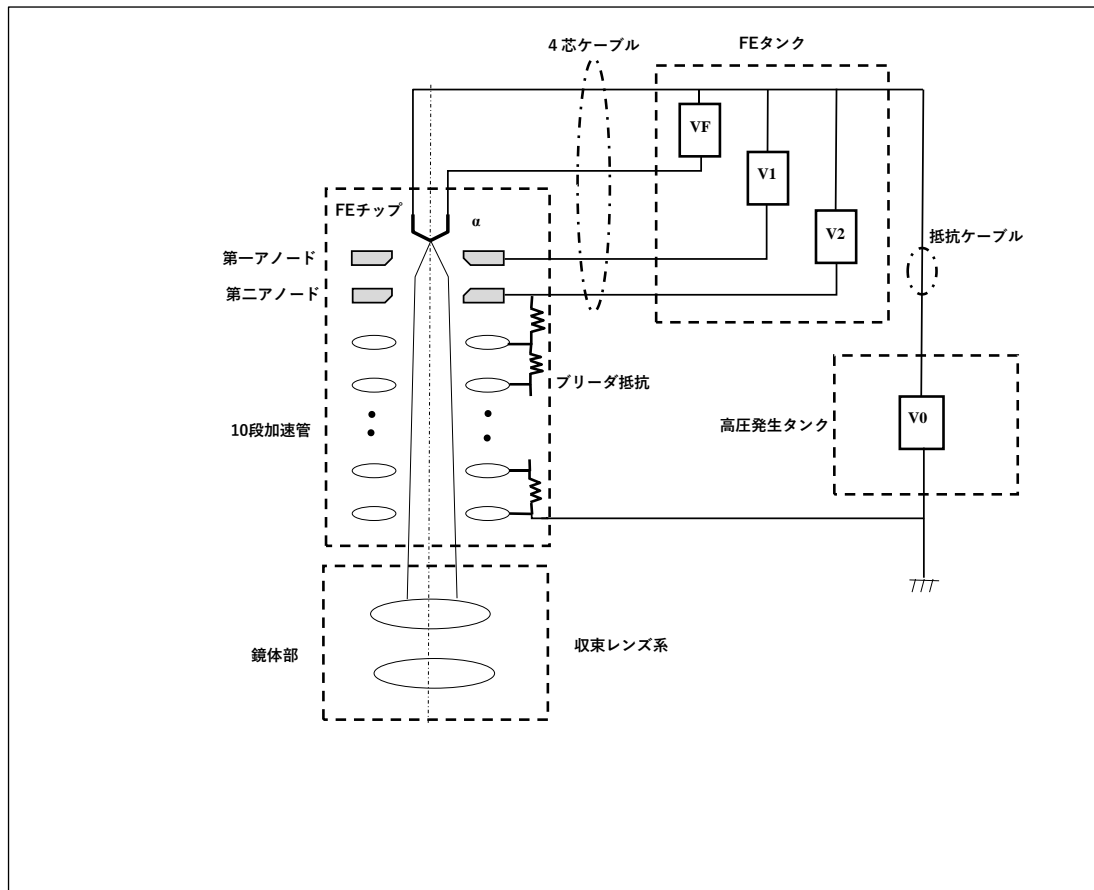


図 4.3 300kV FE 電子顕微鏡の高電圧電源

超高真空中でも FE チップから長時間電流を発生させ続けるとチップ先端にガスが付着し、この汚れの影響で電流量が徐々に低下する。フラッシング電源 VF は、FE チップに 1 秒以下の短時間のパルス電流を流し、熱により FE チップ先端をクリーニングする役割を持つ。このようなチップ先端のクリーニングをフラッシングと呼ぶ。300kV の高電圧は V0 電源により作られ、抵抗ケーブルを介して、高圧発生タンクから FE タンクへ供給される。抵抗ケーブルは、数 M Ω の抵抗を持つ。この抵抗値と FE タンクや電子銃にある浮遊容量のフィルタ作用で、300kV の高電圧のリプル電圧を 50 mV 以下のレベルにまで減衰させ

る。FE タンクからは、V0、VF、V1、V2 の各電圧が 4 芯ケーブルを介して電子銃に伝送される。電子銃内では、(V0 - V2) の電圧が、ブリーダ抵抗で分割されて、各加速電極の電圧となる。

4.2.3 300kV FE 分析電子顕微鏡の基本性能

前節で記載した FE 電子銃・高圧電源を備えた分析電子顕微鏡 HF-3300 の外観を図 4.4 に示す。電子銃を含む鏡体部は、像観察操作を行う制御系と機械的に切り離されており、操作時の振動が鏡体部に伝搬しない様構成されている。電子レンズ、高電圧等は CPU 制御され、操作盤から操作する。対物レンズのギャップは 5mm でそのほぼ中心にサイドエントリーステージで観察・分析を目的とする試料をセットする。試料への FE 電子線の照射は、3 段の収束レンズ系で行い、試料透過した電子線は、対物レンズで拡大され、さらに 4 段の結像レンズ系で、高分解能 TEM 像を形成する。TEM、STEM 像分解能は、それぞれ、格子像で 0.1nm、0.14nm である。鏡体部には、モータ駆動された可動絞りやホログラフイーのためのバイプリズムホルダが取り付けられる。また、走査像観察用の SEM 検出器、STEM 検出器も試料の上下に配置される。元素分析用の立体角 0.13sr の EDS は、試料傾斜軸に直交して取り付けられる。EELS 分析用 ELV3000 や Gatan 社製 EELS は下部カバー内設置される。

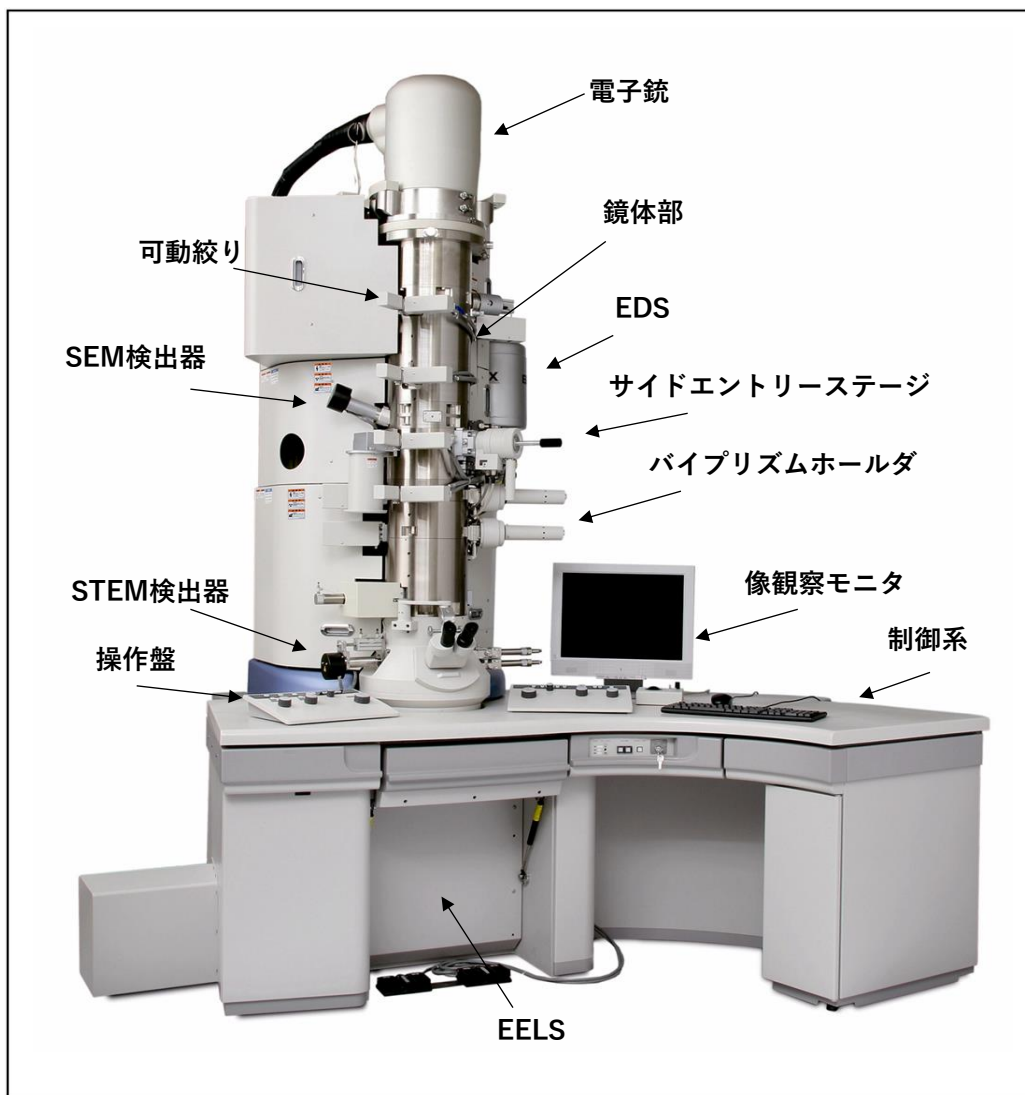


図 4.4 300kV 電界放出電子顕微鏡 HF3300 の外観

図 4.5 に EELS のゼロロススペクトルを示す。300kV の加速電圧の下、電子線エネルギー幅 0.35 eV (FWHM) が測定された。エネルギー幅 0.35 eV は CFEG の典型的な値である[8]。これは LaB6 フィラメントの代表的な値 2eV に比べ、極めて小さい。この値が得られることは、300kV の高電圧の高い安定性を同時に示している。電子線の小さなエネルギー幅は、高コントラスト TEM 像の観察を可能にし、EELS 分析のエネルギー分解能を向上させる。

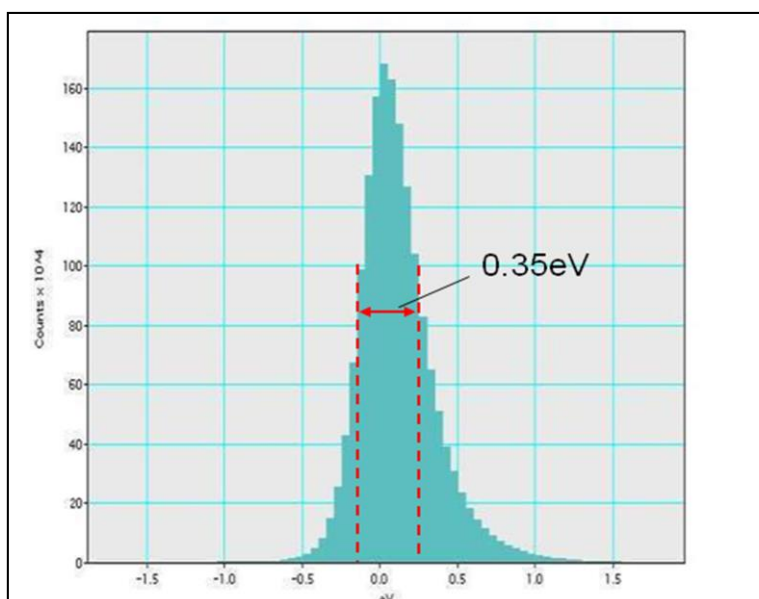


図 4.5 300kV に於ける電子線エネルギー幅 0.35 eV (FWHM)を示すゼロロスピーク。データは Gatan 社製 GIF Quantum 965 で取得。取得条件は、エミッション電流 $1\mu\text{A}$ 、データ取得時間 0.01 秒、分散は $0.05\text{eV}/\text{ch}$ である。

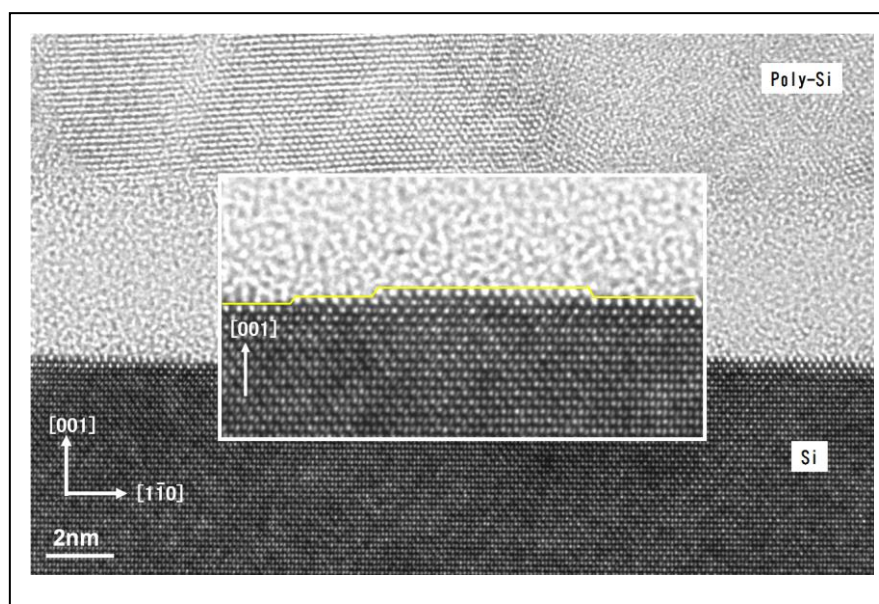


図 4.6 半導体デバイスのゲート酸化膜の高分解能 TEM 像。標準 2 軸傾斜ホルダを用いて撮影。

HF3300 で撮影した半導体デバイスの高分解能 TEM 画像を図 4.6 に示す。
FE 電子線の高い可干渉性により高コントラストな高分解能 TEM 像が得られている。半導体デバイスのゲート酸化膜付近の原子ステップが鮮明に確認できる。

図 4.7 に HF3300 で撮影した暗視野 STEM 像を示す。試料は、単結晶シリコンで、二軸傾斜ホルダで $[001]$ 方向に方位を合わせた状態である。200kV では対物レンズの球面収差補正器がないと、観察できない (004) 方位の面間隔 0.136nm のシリコンダンベル構造が、300kV の加速電圧では、補正器なしで明瞭に観察できた。これは、300kV で輝度が大きくなり、より小さな電子線スポットで STEM 像の観察可能となったことを示している。

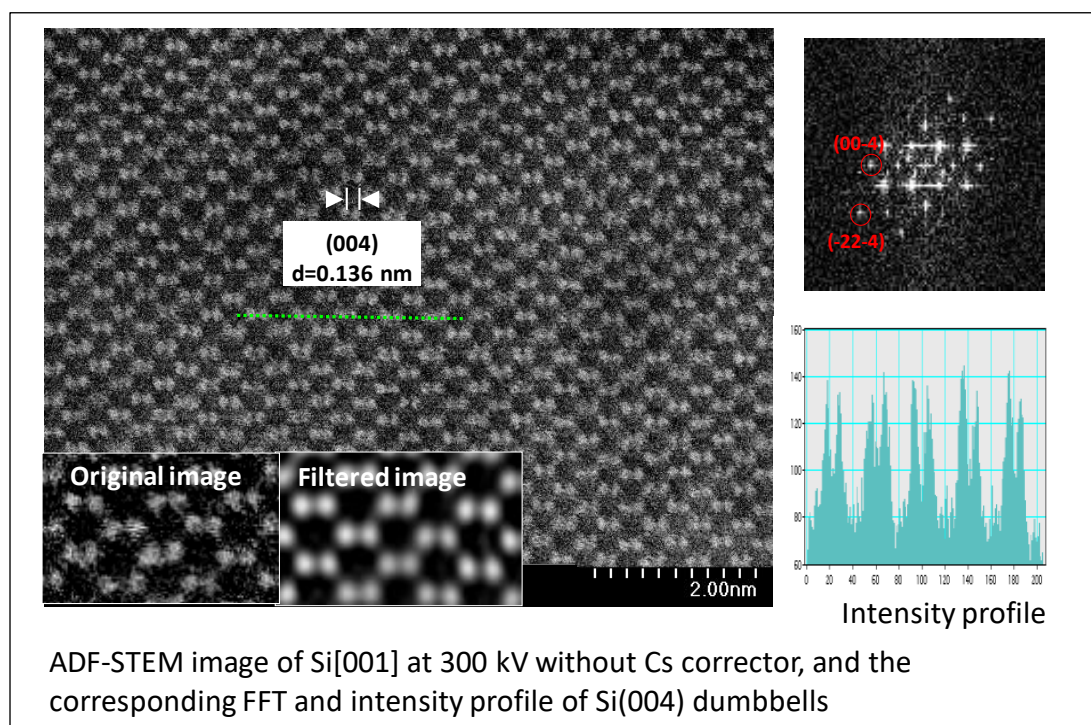


図 4.7 環状 STEM 検出器による 300kV 暗視野 STEM 像。球面収差補正器を使わずにシリコン (004) ダンベル 0.136nm が分離観察できる。右上部に画像のフーリエ変換、下部に画像のラインプロファイルを示す。フーリエ変換から、0.1nm を切る分解能を示すスポットも確認できる。

これらの基本性能を持つ 300kV FE-TEM をベースに環境制御型分析 TEM を開発した。以下に詳細を述べる。

4.3 300kVFE E-TEM の開発

300kV FE-TEM HF3300 をベースにした E-TEM には、下記のメリットがある。第一に、高い加速電圧 300kV は、TEM 像を高分解能化する上に、試料の電子線透過能も向上させる。

第二には、FE 電子源を有していることである。高輝度で知られる FE 電子源は、十分なビーム強度を持つサブナノプローブを容易に形成できるため、高分解能 STEM/SEM 像が得られることは勿論、微小部の元素分析にも最適である。また、高輝度ビームは、TEM の撮像カメラの露光を短時間化するので、動的な反応のその場観察にも有利となる。第三には、FE 電子線は可干渉性に優れることである。高可干渉性は、高分解能 TEM 像の高コントラスト化や、微細領域からのナノエリア電子回折の高分解能指数化に寄与し、更には、電子線ホログラフィー応用にも適する。第四には、その電子線エネルギー幅が狭いことである。これは、EELS 分析でのエネルギー分解能の向上に寄与するほか、モノクロメータ搭載時の電子線量の確保にも有利である。

FE 電子銃を搭載した TEM を E-TEM にするためには、次の技術課題を解決する必要がある。その場観察を行うには、試料を加熱したり、ガスを導入したりしなければならないが、加熱やガス導入により、試料室の真空は大幅に劣化する。試料室のガスが電子銃の真空度に影響し、電子銃室の真空度が劣化すると安定な FE 電子の放出ができなくなる。すなわち、放出電子線が急激に減少し、さらにはチップ先端からの放電を引き起こす。放電が発生するとチップ先端は、融解してしまい、FE 電子線を引き出すことが不可能となる。試料を高温加熱し、ガ

ス噴射して試料室真空度が劣化した時に、電子銃室の超高真空 ($<10^{-8}\text{Pa}$) に大きな影響を与えずに、その超高真空を保持させることが開発上の最重要課題である。FE 電子銃と LaB6 電子銃では、安定動作に必要な真空度が、其々、 10^{-8} と 10^{-5}Pa である。必要真空レベルは約 3 桁の差があり、全く異なる。LaB6 電子銃搭載の E-TEM に比べ、差動排気のレベルを大幅に強化する必要がある。従って、FE 電子銃を搭載した E-TEM では、試料室と電子銃の間に強力な差動排気システムなどを設け、試料室の真空劣化が電子銃の超高真空に影響を与えない排気系の開発が課題となる。

4.3.1 差動排気系の開発

図 4.8 に開発した E-TEM の真空排気系を示す。、排気速度 400l/s のターボ分子ポンプ (Turbo Molecular Pump: TMP) で、試料室と中間室及び制限視野室を排気する。電子銃の超高真空領域は、排気速度 60l/s のイオンポンプ IP と NEG ポンプで排気する。NEG ポンプは非蒸発型ゲッターポンプで、Zr 合金表面にガスを吸着する原理の最近使われ始めたポンプである。 10^{-9}Pa 以上の高真空下でも排気速度が殆ど落ちないことやイオンポンプでは困難な水素ガスを排気可能などの特徴があり、電子銃の超高真空化に不可欠なポンプとなっている。NEG ポンプの採用で、電子銃室の高真空度をさらに向上させることができた。電子銃室と試料室の間には、3 段の差動排気を設けた。

図において、第一中間室は 20l/s の IP2 で排気し、電子銃室との間には固定オリフィス 1 ($2\text{mm } \phi$) が設置される。同様に第二中間室は、 20l/s の IP3 で排気され、その間には、固定オリフィス 2 ($2\text{mm } \phi$) がある。第二中間室と中間室との間には、真空外から $\pm 1\text{mm}$ 移動可能な、可動オリフィスを設けた。このオリフィスは、光軸に対し移動可能であるため、 $1\text{mm } \phi$ と穴径を小さくできる。排

気コンダクタンスはオリフィス穴径の 2 乗に逆比例するため、可動オリフィスの穴径を小さくすることにより、オリフィスの上下には大きな真空圧力差を作り出すことができる。

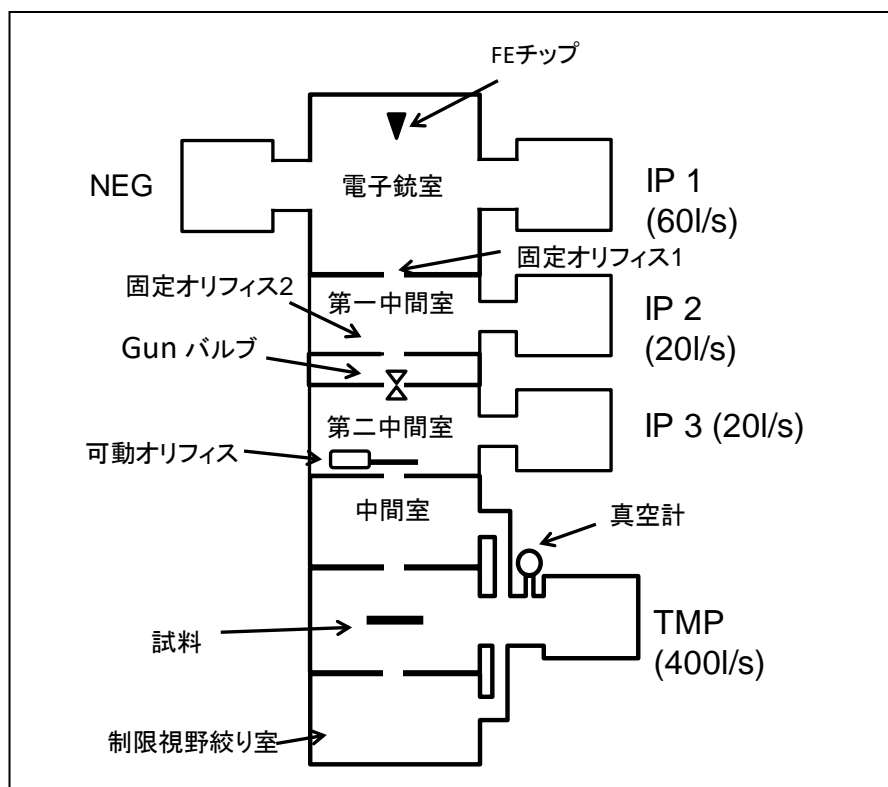


図 4.8 HF3300 E-TEM の真空排気系のブロック図。試料室と電子銃の間には、3 段の差動排気システムがある。

試料にガス導入した場合の各部真空度を近似計算した。各部到達真空度は、図 4.9 の真空計算に基づいて行った。初めに、ガス導入時の試料周辺真空度を 1Pa と仮定し、ガス源は導入ガスのみで、鏡体のアウトガスと真空リークは、無視できるものとした。コンダクタンスから各真空ポンプの実行排気速度 S_e と各差動排気室間のコンダクタンスを求めることで到達真空度が求まる。計算結果を表 4.1 に示す。

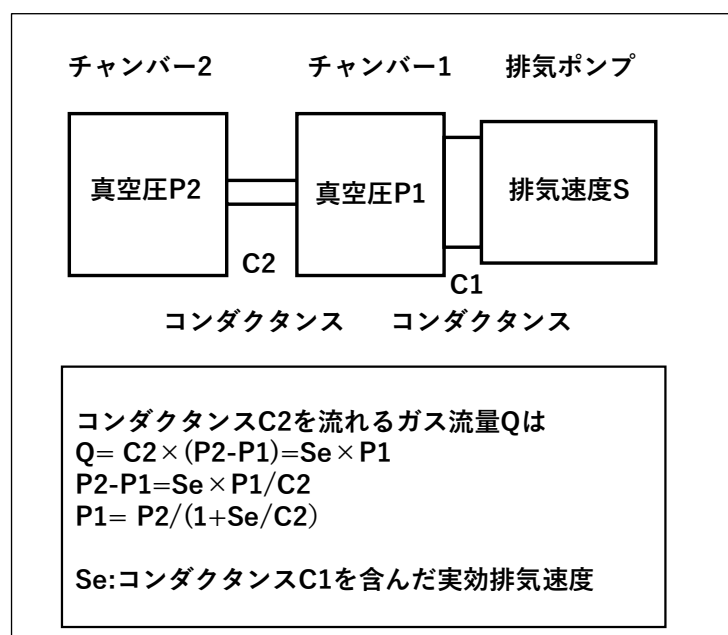


図 4.9 真空計算の基本式

表 4.1 各部真空計算結果

単位 Pa

	試料周辺	TMP 真空計	中間室 2	中間室 1	電子銃
開発排気系	1	6.8×10^{-2}	1.6×10^{-3}	1.3×10^{-5}	2.2×10^{-8}
3Φ追加	1	8×10^{-3}	2.6×10^{-4}	2.1×10^{-6}	3.6×10^{-9}

計算結果から、試料周辺が 1 Pa になるようガス導入した場合でも、電子銃真空度は、 2.2×10^{-8} Pa であり FE チップが可能な真空度となる。現在の差動排気系で試料周辺と電子銃室との間に約 8 桁の差動排気効果があり、この値は実験結果ともよい一致を示す。さらに、試料と TMP との間に φ3 の絞りを追加すれば更に約 1 桁効果が高まり、約 9 桁の差動排気効果となることも明らかになった。以上述べた排気系差動排気強化の開発により、4.3.2 に記載したガス導入加熱ホルダの使用が可能となり、E-TEM としての機能が満足された。また、開発による HF3300 鏡体の高さ等のデメンジョンには変化はなく、

TEM、STEM の像観察機能や分析性能基本性能等への影響はない。すなわち、差動排気系改造の後も、HF3300 の本体性能は保持されている。

4.3.2 ガス導入加熱ホルダ

触媒反応過程のようなガス-固体反応の研究には、高温で且つガス雰囲気環境が必要とされる。従って、ガスと試料との反応過程などを高分解能でリアルタイム観察するためには、差動排気の強化と共に、試料を加熱し、ガスを噴射する機能が必要となる。ガス導入可能な 1 軸傾斜試料加熱ホルダが、上野等により開発された[5]。ガス導入加熱ホルダの外観を図 4.10 に、その原理を図 4.11 に示す。このホルダは、粉体試料の観察に特化されている。粉体試料は、ホルダ中央部に設けられたらせん状の加熱ヒータに振りかけ付着させる。ヒータに直流電流を流すことによりヒータが加熱され、試料温度を最大 1500°C にまで上昇させることができる。ヒータに対し、約 1mm の位置にガス噴射可能なノズルが設置され、試料にガスを噴射することができる。

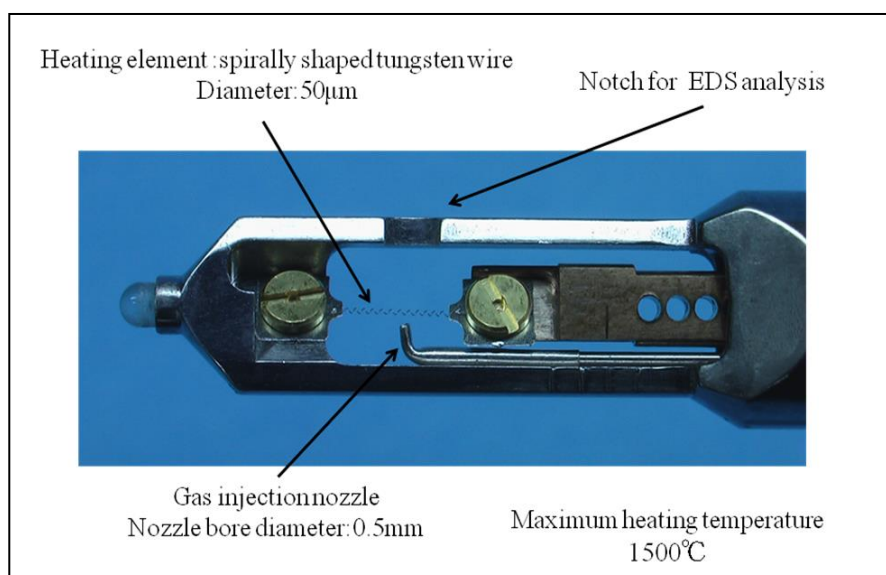


図 4.10 ガス導入加熱ホルダの外観

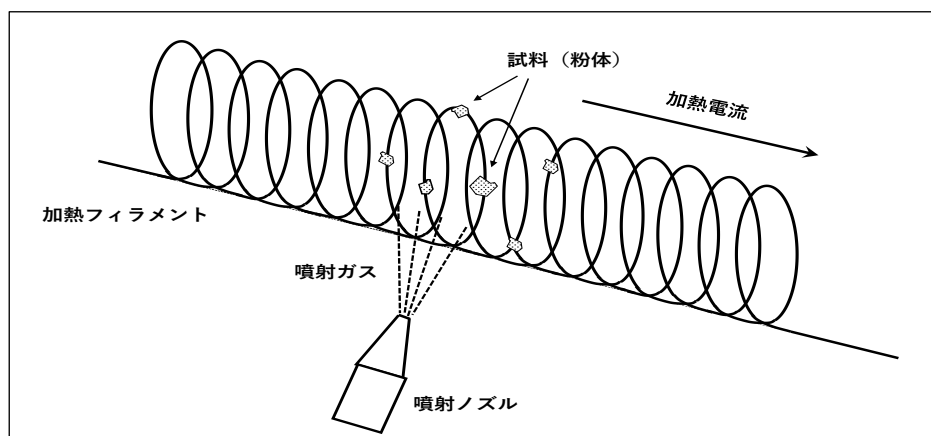


図 4.11 ガス導入加熱ホルダの原理

噴射ガスの種類は、空気、窒素、酸素、水素、メタン、一酸化炭素など選択可能である。このホルダを使用した場合、ヒータの加熱や試料へのガス噴射により、当然試料周辺の真空度は大幅に低下する。真空低下の影響が電子源に及ばない様、電子顕微鏡本体の改良が必要であり、4.3.1 節に述べた開発を行った。LaB₆ 電子銃を搭載した装置でも、電子銃と試料室との間の差動排気システムを強化し、ガス導入時でも通常に TEM 像の観察を可能にして、触媒試料などに関する様々な応用が報告されている[6]。以下に述べる様に、このホルダには、種々の優れた特長がある。まず、試料の加熱可能温度が 1500℃と TEM の試料過熱ホルダとしては非常に高温であり、短時間で、このような温度まで、昇温可能であり、高温下でも試料ドリフトが短時間で安定し、高分解能 TEM 像観察が可能であることが第一の特長である。試料室の平均ガス圧より約 1 桁高いガス圧で、試料にガス噴射可能であることが第二の特長である（図 4.13）。それは、ガス放出ノズルが、タングステンスプリングに付着している試料の極めて近傍（<1mm）に設置されており、ガスは、ノズルより試料に直接噴射されるためである。ガスの流量制御は、ガスコントロールユニット内にあるニードルバルブで調整される。

第三の特長は、このガス導入加熱ホルダは、TEM への取付寸法が、標準ホルダと同じことである。このため、ガス導入加熱ホルダの使用に際し、試料ステージの改造を全く必要としない。HF3300 で使用可能なホルダは全て、HF3300E-TEM に使用可能である。

4.4 実験

4.4.1 ガス導入時の真空圧の測定

試料にガスを噴射したとき、試料近傍とその周囲では、どの程度真空圧の差異が発生するかを測定した。実験は、局所的な真空測定が可能なマイクロプレッシャーゲージを用いて行った。立命館大学と光電子社により開発されたマイクロプレッシャーゲージの写真を図 4.12 に示す。

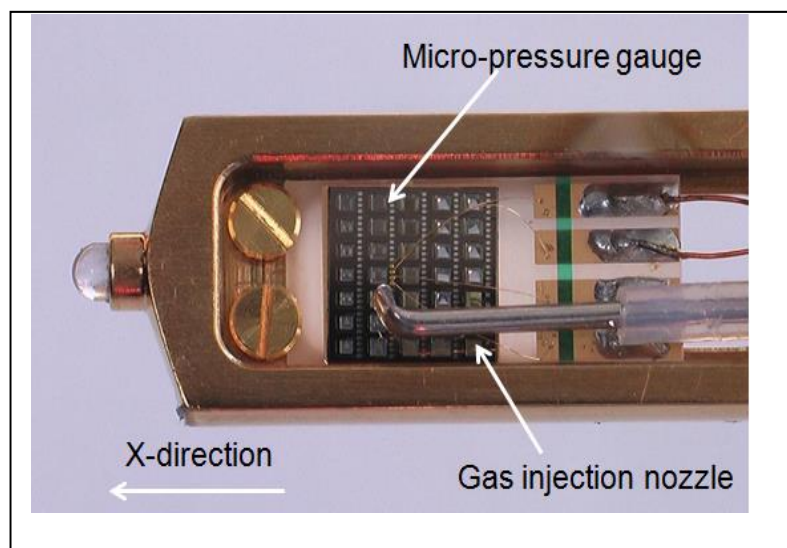


図 4.12 実験に使用したマイクロプレッシャーゲージの外観写真。

35 個のゲージが試料ホルダに搭載されている。中心部に近いひとつのゲージを実験に用いた。ガス噴射ノズルを 0.5mm ピッチで $\pm 1.5\text{mm}$ の範囲を移動させ、それぞれの位置でのガス圧が測定された。

ホルダの試料台に 35 個のゲージが搭載されている。ほぼ中心にあるひとつのゲージを使用して、データを取得した。マイクロプレッシャーゲージは、MEMS 技術で製作されたヒータと熱電対で構成される。真空度により僅かに変化するヒータ温度を正確に測定することにより真空レベルを判定することが、その原理である。このゲージの圧力測定範囲は 0.05~100 Pa である。実験は、LaB₆ フィラメントを搭載した 300kVTEM H9500 の試料室で行った。HF3300E-TEM の試料室容積は、H9500 とほぼ同じであるため、実験結果は、HF3300E-TEM と H9500 のそれぞれに有効である。

図 4.13 は、ガス導入試料加熱ホルダにおいて、ガス噴射ノズル中心位置から離れるに従い急激にガス圧が低下する様子を示した実験データである。

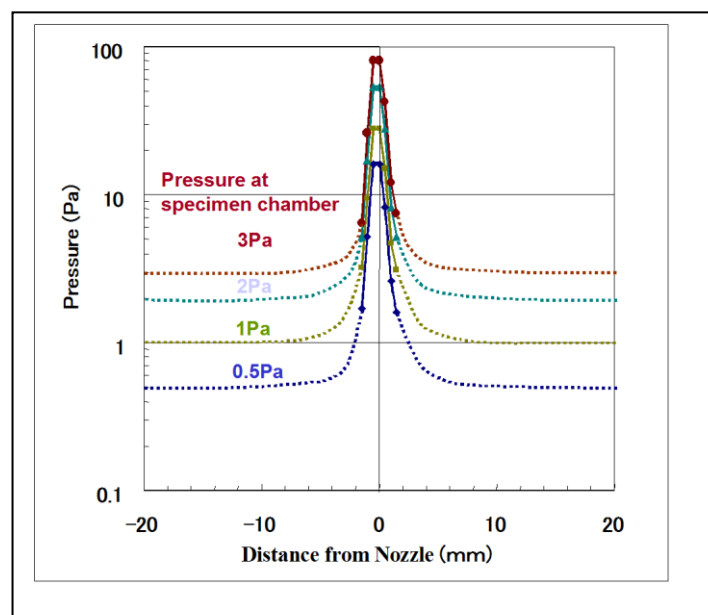


図 4.13 ガス噴射ノズル周辺でのガス圧変化。

4 種類のデータは、それぞれ、平均ガス圧が、0.5、1、2、3Pa の場合。

平均圧力レベル 0.5、1、2、3 Pa の空気をホルダの噴射ノズルを介して、試料位置に注入された。ガス噴射ノズルを 0.5mm ピッチで±1.5mm の範囲に移動させ、1 個のマイクロプレッシャーゲージで圧力変動を測定し、図 4.13 に示し

たデータを取得した。図の横軸は、ノズル中心からの距離、縦軸は、測定ガス圧を示す。図において、例えば、ノズル位置より 100mm 離れた試料室位置に設置した真空計（Inficon 製 MPG400）での測定値 3 Pa のとき、ノズル中心位置では、約 90 Pa の値になっている。即ち、試料室平均圧力の約 30 倍のガス圧力がノズル近傍の試料に加わることが分かる。試料室の平均ガス圧より、少なくとも 1 桁以上高い圧力が試料に加わることが分かる。

4.4.2 試料室にガス導入した時の電子銃部の真空変化

ガス導入が電子銃真空度に与える影響を実験した。試料室の真空度が 1 Pa になるようガス（この場合は空気）を導入した場合の電子銃の真空変化を 図 4.14 に示す。ガス導入された試料室の真空は、試料室真空ゲージで測定し、電子銃の真空は、IP1 の電流値で測定した。

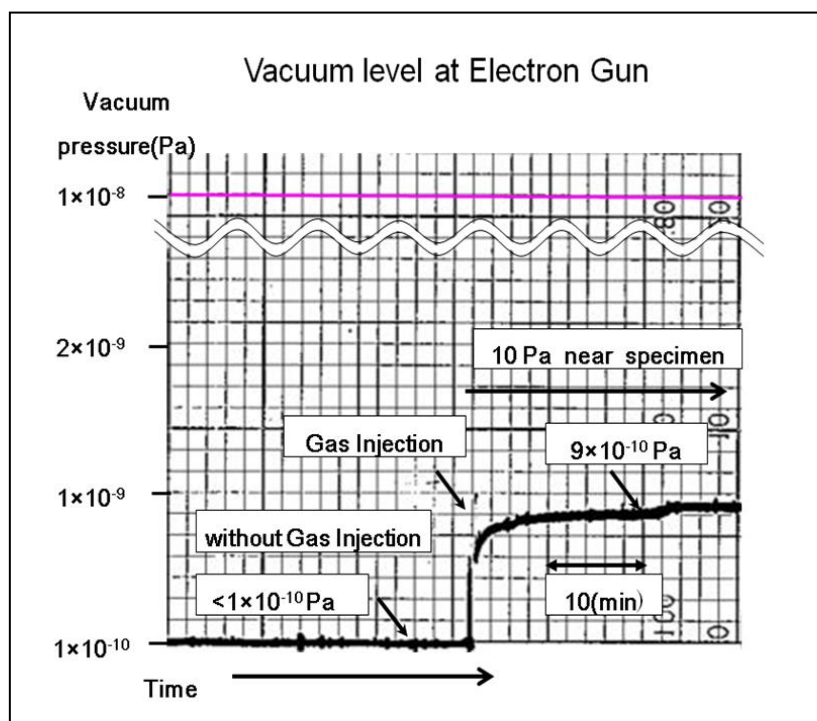


図 4.14 試料室の真空度が 1 Pa になるようガス導入したときの電子銃の真空変化。
ガス導入された後でも、CFE の安定動作に十分な超高真空レベルを保持している。

ガス導入前は、電子銃の真空は 10^{-10} Pa より良い状態であるが、ガス導入後 20-30 分で 9×10^{-10} Pa 程度に低下する。しかし、この真空は CFE チップの安定動作に必要な真空度 $\sim 10^{-8}$ Pa 以上の超高真空レベルであることが分かる。超高真空領域では、イオンポンプの電流は、真空レベルの絶対値を知るには適切ではないが、相対的真空レベルの判定には使用可能である。図 4.13 および図 4.14 のデータから、試料に 10 Pa のガス噴射（試料室真空度 1Pa）が加えられても、HF3300 E-TEM の FE 電子銃は充分安定した特性を発揮する真空度を保持していることが分かる。

4.4.3 FE 電流の安定性と輝度の測定

ガス導入をしない場合の FE 電流の安定性を測定した。FE チップからの放出電流はチップ表面にガス分子が吸着すると減衰する。また、ガス分子の吸着/離脱が頻繁に発生するとチップノイズと呼ばれる FE 電流変動が生じる。FE 電流の安定性はチップ周辺の超高真空レベルの指標である。HF3300 E-TEM で測定したプローブ電流の減衰およびチップノイズを図 4.15 に示す。プローブ電流とは、FE チップより引き出された全電流（エミッション電流）の内、絞りを抜けて蛍光板を照射する電流である。通常の FE-TEM の場合、フラッシング後 30 分以内に FE 電流は、1/3 程度に減衰してしまう。また、チップノイズ変動も 10% 以上に増加する。このような場合、引き出し電圧を上げて、FE 電流を増やして使用することが多いが、チップ表面のガス分子はそのままの状態に残るため、電子線輝度は低下し、チップノイズ変動は変わらない。フラッシングをすれば、FE 電流とチップノイズは元に戻るが、30 分程度に一度のフラッシングは操作性を著しく悪化させる。

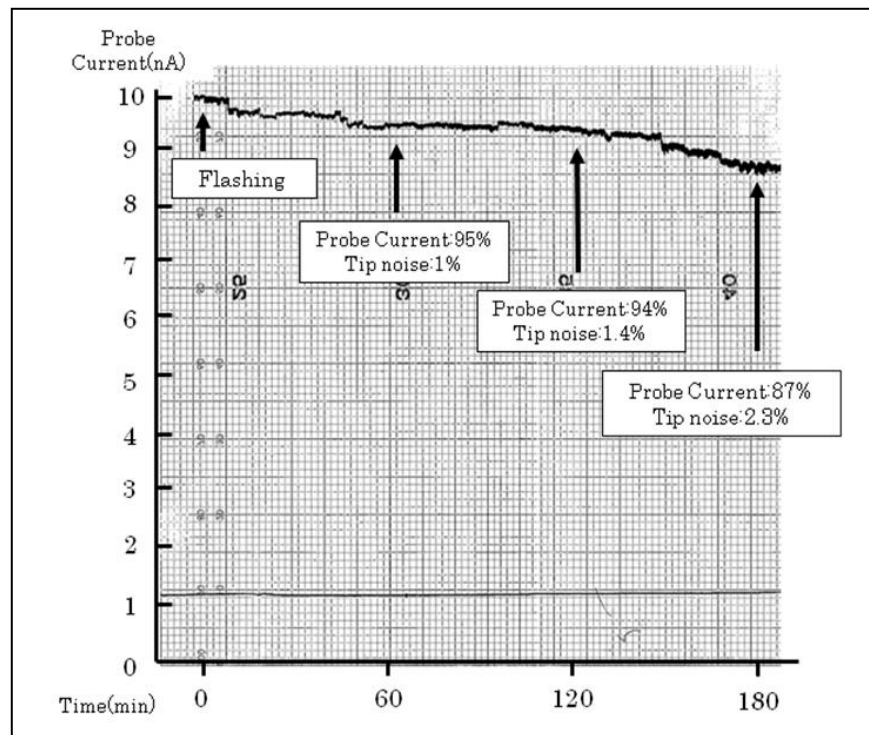


図 4.15 E-TEM のプローブ電流安定性。フラッシング後 3 時間経過で、87%のプローブ電流強度とチップノイズ<3%が保持されている。

HF3300 E-TEM では、フラッシング後、3 時間経過しても 85%以上の電流が保持されている。これは、NEG ポンプの排気による水素ガスの低減と差動排気系の強化により、電子銃室の真空度が良好に保たれている査証である。フラッシング直後、300kV で、10 nA のプローブ電流を蛍光板上に得ることができる。10 nA のプローブ電流は、高倍率で高分解能 TEM 像を得るに十分な明るさである。フラッシング実施後、3 時間経過でプローブ電流強度 87%とチップノイズ 2.3%が保持されている。これは、フラッシング 3 時間後でも、十分な明るさの TEM/SEM/STEM 像観察が可能で、フラッシングに伴う光軸合わせの必要性も無いことを示す。また、SEM/STEM 観察時、2.3%と少ないノイズなので、この程度のノイズではチップノイズキャンセラーを使用する必要がない。NEG ポンプと差動排気強化による電子銃室の超高真空化は、操作性および基本性能の改

善に大きく寄与した。

次に、輝度の測定を行った。

輝度測定は、下式の定義式に基づいた。

$$B = \frac{I_p}{(\pi r^2 \pi \beta^2)}$$

ここで、 B は軸上輝度 ($\text{A}/\text{cm}^2 \text{ sr}$)、 r はスポット半径 (cm)、 β は照射角 (rad)、 I_p (A) はプローブ電流である。 r はスポットの半値幅 (FWHM) である。電子線スポットを、TV カメラで撮影し、その半値幅 r を計測した。試料上に電子線スポットを作り、その後、金単結晶の電子線回折像を撮影し金の回折像を角度の基準として、照射角度を測定した。 I_p はスポットを形成する電流を蛍光板で測定し電子線反射係数で補正した。エミッション電流 $10 \mu\text{A}$ 、 $20 \mu\text{A}$ のそれぞれで各値を測定し、其々の軸上輝度 B を求めた。軸上輝度の実測結果を図 4.16 に示す。図において、上段にスポットの電子線強度プロファイル、中段に照射角 β の測定、下段に輝度測定の値を示す。 $10 \mu\text{A}$ のとき軸上輝度 B は $2.5 \times 10^9 (\text{A}/\text{cm}^2 \text{ sr})$ 、 $20 \mu\text{A}$ のとき、 $4.3 \times 10^9 (\text{A}/\text{cm}^2 \text{ sr})$ の値が得られた。これ等は、300kVCFEG の輝度として、大きな値であり、FE 電子銃として、所定の性能を持っていることを示している。この輝度値は熱電子形電子銃の輝度に比べ約 3 桁高い。輝度が高いことは STEM/SEM 像の像質向上、微小領域の高感度元素分析、高分解能高コントラスト TEM 像観察等に有利である。

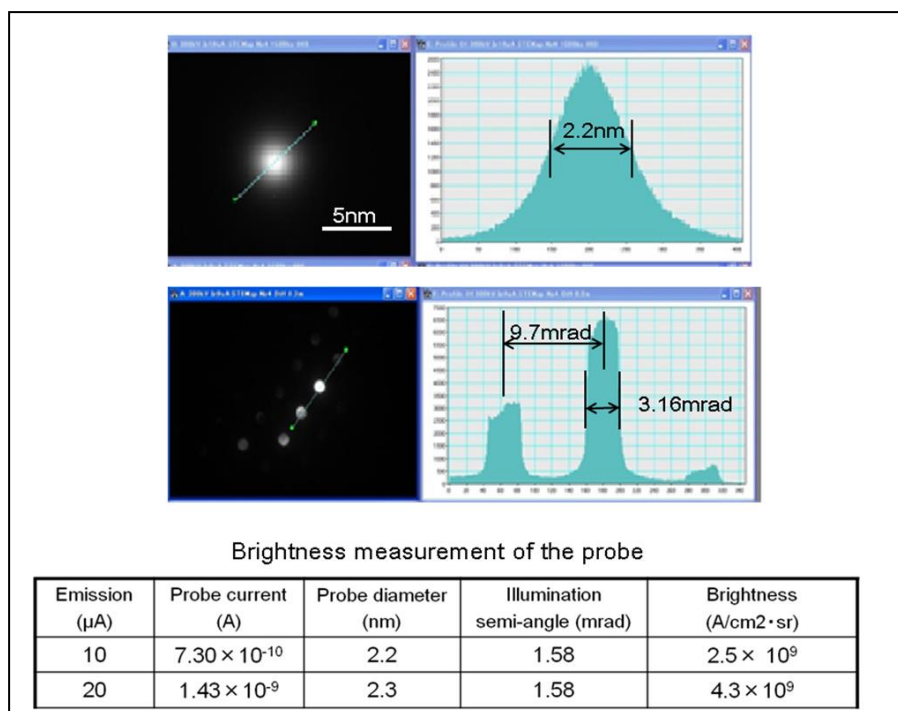


図 4.16 CFEG の軸上輝度実測値。測定された値は、FE 電子銃として、十分に高輝度であることを示している。

4.5 応用例

4.5.1 1000℃のカーボングラファイトの高分解能像

1000℃に加熱された状態でのカーボングラファイト試料の高コントラスト高分解能 TEM 像を図 4.17 に示す。一般に、試料を加熱すると、温度による試料ドリフトが発生し、熱バランスがとれて、高分解能撮影が出来る程度にドリフトが低減するには、1 時間程度の長い時間を必要とする。しかし、一方、ガス導入試料加熱ホルダでは、 $25 \mu\text{m}$ 径のタングステンヒータに紛体試料を直接付着させるため、例えば 1000℃昇温のための必要電力が非常に小さく、昇温時間も短い。このため、高分解能像を撮影するために必要な試料ドリフトは 10 分以下で

治まる。図より、1000℃に加熱された状態でも、0.34nm の格子像が方向性なく高コントラストに観察される。この高分解能像は、300kV の FE 電子線の高い可干渉性を示す。また、試料ドリフトが高分解能撮影に影響してないことが分かる。

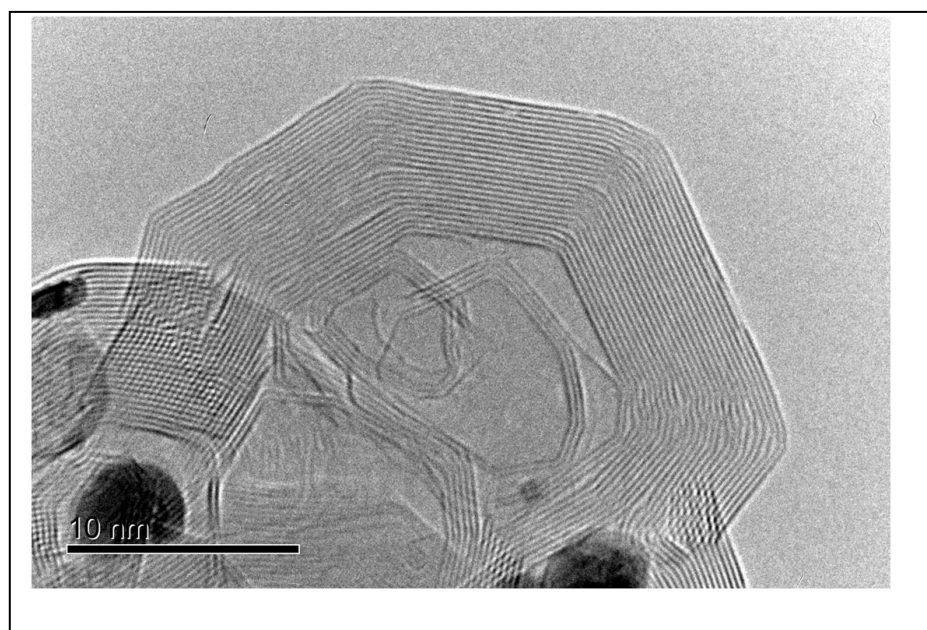


図 4.17 ガス導入加熱ホルダでグラファイト試料を 1000℃に加熱した状態での高分解能 TEM 像。

4.5.2 ガス雰囲気中の触媒の挙動

次に、ガス導入加熱ホルダに付着させた触媒 Pt の応用例について述べる。図 4.18 は、炭素担体中の Pt 触媒を撮影した明視野 STEM 像と SEM 像である。STEM と SEM 像は、300kV の加速電圧の下、HF3300 E-TEM により、同時に撮影される。試料は、200℃に加熱されており、試料室の真空は 1.8×10^{-5} Pa である。ガス導入試料加熱ホルダのヒータは $50 \mu\text{m}$ 径のタングステンが使用された。SEM 像から、多くの Pt 粒子が炭素担体表面に分布していることが分かる。また BF-STEM 像から、炭素担体表面および、内部の Pt 粒子分布を確認

できる。STEM 像 SEM 像の同時撮影機能は、試料の表面状態と投影情報が同時に得られるため、触媒研究などの微細構造観察に有効である。図 4.19 は、200℃ に加熱された同じ試料に、約 10 分間空気を導入した結果の画像である。導入された空気圧力は $2.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ である。空気導入により、Pt 微粒子は、凝集を始め大きなクラスター構造に成長している様子が BF-STEM 像により良く分かる。そして、SEM 像から、多くの Pt 微粒子がクラスター化し、炭素担体表面から担体内部へと移動していることが分かる。移動後には、炭素担体に移動で作られた小さな穴が残されている。BF-STEM 像で確認される多くの Pt クラスターは、SEM 像では、担体表面には殆ど存在していないことが、確認できる。例えば、図 4.19 において、BF-STEM 像の丸印中にある Pt クラスターは、SEM 像の同一場所に印された丸印内には、観察されない。クラスターは担体内部に存在することが示唆される。

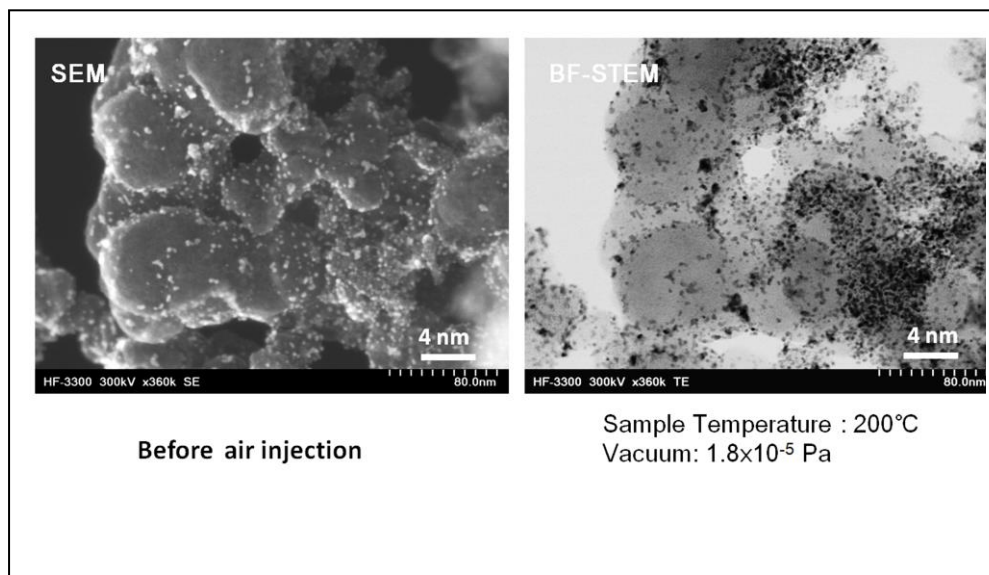


図 4.18 空気導入前、炭素担体に存在する Pt 微粒子の SEM 像および、
明視野 STEM 像

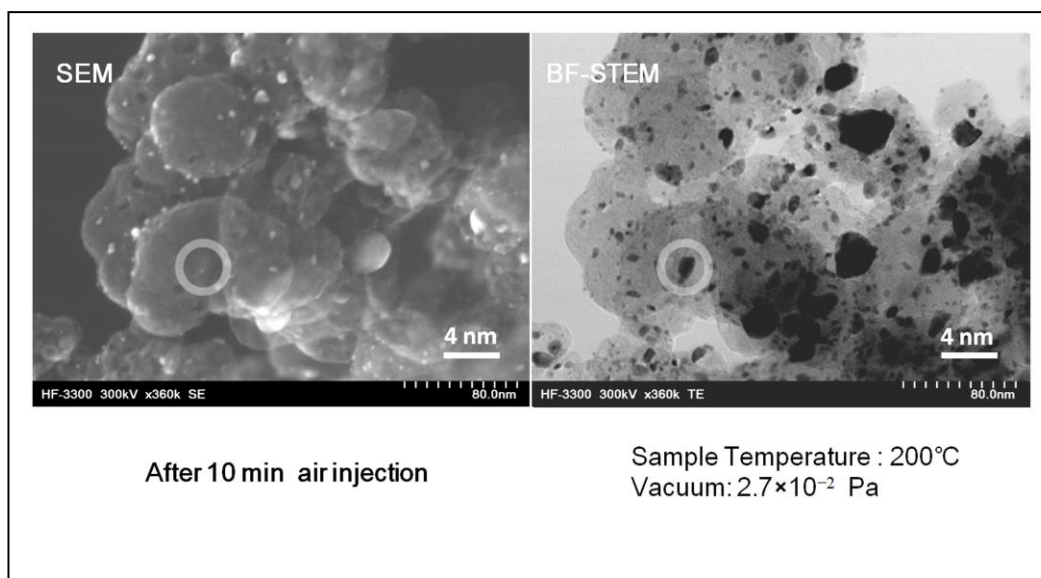


図 4.19 10 分間空気導入後の炭素担体中の Pt 微粒子を撮影した SEM 像および BF-STEM 像。たくさんの Pt クラスターが炭素担体表面から消えて（例えば、白丸印のクラスター）、炭素担体内部に入り込んでいる。

このように、300kV の加速電圧でも、SEM 像により試料の表面情報を得ることができる。HF3300 の SEM 像検出器は、反射電子ではなく、より多くの二次電子を検出していることを示す。これら画像から、空気を導入すると、炭素担体内部へ Pt 微粒子がもぐり込むことが分かり、これにより Pt/C 触媒の効率が劣化すると結論付けることができる[12]。

4.6 考察

4.6.1 300kV FE 電子銃

FE 電子銃は LaB6 など熱放出電子銃に比べ、その輝度および可干渉性において優れている。特に、筆者らが開発した 300kV 冷陰極電界放出電子銃は、 $10^9\text{A/cm}^2\text{ sr}$ 以上と高輝度であり、FE 電子銃を搭載した分析電子顕微鏡が多く使用されている。一方、FE 電子源のチップ周辺には超高真空を必要とし、チップ表面へのガス吸着があると、FE 電流が徐々に減衰してしまう欠点がある。また、チップ表面へのガスの吸着離脱によるチップノイズと呼ばれる電流変動もある。HF2000 など 200kV FE-TEM では、FE 電流が減衰すると引き出し電圧 V1 を上げて電流を増やして使用していた。この処置では、チップ表面の吸着ガスをそのままにして、電流を増加させるため、輝度は低下し、時間と共に暗い電子線となっていた。数時間の使用後、輝度を回復させるため、一日に 2 から 3 回のフラッシングフラッシングを必要としていた。また、チップノイズも発生し、これは、STEM/SEM 像の信号強度変化になるため、チップノイズキャンセラーで変動補正をしていた。しかし、本開発の FE-E-TEM では、図 4.8 に示したように、電子銃に NEG ポンプを採用し、電子銃と試料室の間の差動排気系の強化を実施した。これら対策により、電子銃真空度は大幅に向上し、図 4.15 に示した様に、3 時間以上に渡り減衰の少ない安定なプローブ電流を得ることができた。しかも、チップノイズが<3%とノイズキャンセルの必要がないレベルとなっている。本開発により、引き出し電圧 V1 を変えずに、長時間 FE 電流で像観察等が可能となったことは、TEM 操作性を格段に向上させた。V1 を変えると、レシオ V2/V1 を一定にするため、静電電圧 V2 も変えることになり、再度、光軸合わせが必要になる。頻繁な光軸合わせは極めて煩雑な作業である。また、超

高真空化は、FE チップの寿命を延ばすことにもなる。フラッシングをする都度チップ先端の曲率は少しずつ大きくなる。先端曲率が大きくなり、引き出し電圧 V1 の値が 6kV 以上になると、ほぼチップ寿命となる。超高真空化がフラッシング回数の低減に繋がるため、チップの長寿命化が実現された。

4.6.2 ガス導入試料加熱ホルダの特性

ガス導入試料加熱ホルダの加熱手段として、2 種類のヒータが選択可能である。一つは、直径 $25\mu\text{m}$ のヒータ[5,6]で、もうひとつは、本論文で用いた直径 $50\mu\text{m}$ のヒータである。最近は、温度制御が容易であることから、直径 $50\mu\text{m}$ ヒータを使うことが多い。この場合でも、加熱された試料は 10 分以内でドリフトが安定し、原子分解能で像観察することができる。このように、比較的短時間で熱ドリフトが収まり試料が安定する理由は、以下に起因すると考える。

- 1) 紛体試料をヒータに直接付着させるため、試料温度を例えば 1000°C に昇温させるための電力が小さい（例えば、直径 $50\mu\text{m}$ ヒータの場合 170mW ）。この場合、ヒータ温度と紛体試料の温度はほとんど同じであると考えて良い。また、ヒータ部分の容積が非常に小さいため、ホルダが熱平衡に達する時間が短い。さらに、タングステンは非常に安定な元素であるので、ほとんどの紛体試料とタングステンヒータとの間の化学反応は無い。
- 2) ヒータは、図 4.10、4.11 に示した様なスプリング形状となっており、常に引っ張り応力が発生している。ヒータはスプリングの自然長から 3mm 引き伸ばしてセットされる。この場合の応力を計算してみると室温状態で 0.04N である。タングステンのバネ常数は、 $2,000^{\circ}\text{C}$ 程度までほぼ変わらないため、加熱中も引っ張り応力が掛かっており、ヒータおよび試料は安定する。また、対物レンズ内の

磁場とヒータ電流による一定のローレンツ力も常に一方向に働き、試料の安定に寄与する。

基本的な、試料温度の較正は、タングステンヒータ色温度をパイロメータで測定して行う。さらに、色々な物質における、既知の相転移温度を利用して補正を行った。即ち、数種類の物質をヒータ上に付着させ、ヒータ電流を徐々に増やすと温度が上昇し、それぞれの物質は、特定の相転移温度で、固体から液化する。このことから、ヒータ電流と試料温度の較正曲線を得る。但し、試料にガスが噴射された状態では、ガス種、ガス圧力により試料温度が変わるため、ガス噴射された状態での正確な試料温度を確認するためには、実験条件下で、温度較正曲線を実験的に求める必要がある。

4.6.3 STEM/SEM 特性

開発した E-TEM の特長の一つは、高分解能、高 S/N の STEM/SEM 像が観察できることにある。SEM 像は差動排気型でのみ観察可能である。E-TEM 化改造が小規模なため、SEM/STEM 像検出器の信号検出効率に影響を与えることが無く、また、BF/DF-STEM 像の検出立体角も損なわれることがない。図 4.18、図 4.19 に示した画像は、加速電圧 300kV の高輝度 FEG を搭載する E-TEM で初めて、撮影される高輝度高分解能 SEM/STEM 像である。SEM 像で明らかに 300kV の電子線でも、二次電子による試料表面の情報が得られている。また、BF-STEM 像では TEM 像と類似の画像が得られ、図 4.7 に示した様な高分解能 DF-STEM 像では、Z コントラスト像が観察できる。更に、これ等の画像を、2 種類同時に撮影できることが大きな特徴である。高温かつガス雰囲気中での高分解能・高 S/N STEM/SEM 像観察は、E-TEM によるその場観察の強力な手段となる。

4.6.4 ガス導入圧力

HF3300E-TEM の最大ガス導入圧は、試料室で 1 Pa、試料近傍で 10 Pa と E-TEM のガス導入圧としては、比較的低い圧力となっている。しかし、このレベルのガス導入が可能で、高温に試料を加熱できる高分解能ホルダは、ガス反応による動的な構造の変化を原子レベル分解能で観察するに適切なホルダである。高いガス圧の下では、電子がガス分子により、強い非弾性散乱を受け、像分解能が低下する場合がある[13]。また、ガス - 固体反応を観察する場合、これ以上高いガス圧の下では、反応速度が極めて速く、記録デバイスのスピードが追いつかない場合も多い[14]。試料が粉体に限られるものの、10Pa の圧力導入はガス反応を観察する適切なレベルとも言える。

4.7 まとめ

300kV の冷陰極電界放射電子銃を搭載した E-TEM を開発した。E-TEM 化改造は試料室と電子銃の差動排気系の強化と NEG ポンプの追加により行われた。ガス導入加熱ホルダとの組み合わせにより、1000℃より高い試料温度で、10Pa のガス雰囲気中での試料反応を、その場観察することが可能となった。一例として、Pt 触媒において、加熱された炭素担体表面の Pt 微粒子の、10 分間の空気導入による挙動を観察した。触媒を加熱した状態で、空気を導入すると、触媒の多くは、炭素担体内部にもぐり込んだ状態となり、表面に存在する Pt 微粒子の数が減少する様子が SEM/STEM 像の同時取得により観察された。この状態は、Pt 触媒が炭素担体の中に入りその実効表面積が少なくなり、触媒効率の低下を示唆する。

電子銃部の真空度の向上により、FE ビームおよびチップノイズが数時間にわたり安定したため、フラッシング操作等を減少させることができた。これは、

FE-TEM の操作性を大幅に向上させる。さらに高い輝度での長時間観察・分析を可能とした。

今回開発された、FEG 搭載の 300kV E-TEM が広い分野の材料研究や新素材開発で特性を十分に発揮して行くものと考ええる。

なお、本章の一部は、参考文献 [15] に掲載されている。

参考文献

1. Kawasaki T, Ueda K, Tanaka H, Tanji T, and Ichihashi M (2007) In-situ observation of gold nano-particle catalysts by high-resolution closed-type environmental-cell transmission electron microscope. *Microsc. Microanal.* **13** (Suppl.2): 644CD-645CD.
2. Giorgio S, Sao Joao S, Nitsche S, Chaudanson D, Stija G, and Henry C R (2006) Environmental electron microscopy (ETEM) for catalysis with a closed E-cell with Carbon windows. *Ultramicroscopy* **106**: 503-507
3. Sharma R, Weiss K, Mckelvey K M, and Glausinger W (1994) Controlled atmosphere electron microscopy development. *Proc. Microsc. Soc. Am.*, 494-495
4. Boyes E D and Gai P L (1997) Environmental high-resolution microscopy and application to chemical science. *Ultramicroscopy* **67**: 219-232.

5. Kamino T, Yaguchi T, Konno M, Watabe A, Muramatsu T, Mima T, Kuroda K, Saka H, Arai S, Makino H, Suzuki Y, and Kishita K (2005) Development of a gas injection/specimen heating holder for use with transmission electron microscope. *J. Electron Microsc.* **54**: 497-503.
6. Kishita K, Sakai H, Tanaka H, Saka H, Kuroda K, Sakamoto M, Watabe A and Kamino T. (2009) Development of an analytical environmental TEM system and its application. *J. Electron Microsc.* **58**: 331-339.
7. Zhang X F, and Kamino T (2006) Imaging Gas–Solid Interaction in an Atomic Resolution Environmental TEM. *Microscopy Today*: 18-19.
8. 市橋幹夫、砂子沢成人、上野武夫(1991) 200kV FE-TEM. *電子顕微鏡* **26**: 169-172
9. Tonomura A, Matsuda T, and Endo J (1979) *Jpn.Appl.Phys.***18**: 9-12
10. Kawasaki T, Endo J, Matsuda T, and Tonomura A (1994) *Microbeam Analysis* **3**: 287-291
11. Kawasaki T, Endo J, Matsuda T, and Tonomura A (1990) *Jpn.Appl.Phys.***29**: L508-L510
12. Matsumoto H, Konno M, Sato T, Nagaoki I, Yaguchi T, and Howe J Y (2013) Simultaneous in situ SEM and STEM analysis of gas/catalyst reaction in a cold field-emission environmental TEM. *Microscopy and Analysis* **27**: 13-18
13. Hansen T W, Wagner J B, Dunin-Borkowski R. E (2010) Aberration corrected and monochromated environmental transmission electron microscopy: challenges and prospects for material science. *Mater. Sci. Technol.* **26**: 1338-1344
14. Florian B (2008) *In-situ Electron Microscopy at High Resolution*: PP26 (World Scientific, Singapore).

15. Isakozawa S, Nagaoki I, Watabe A, Nagakubo Y, Saito N, Matsumoto H, Zhang X. F, Taniguchi Y, and Baba N (2016) Design of a 300-kV gas environmental transmission electron microscope equipped with a cold field emission gun. *Microsc.* 353-362

第5章 分析電子顕微鏡における自動化

5.1 位相相関による低 S/N 電子顕微鏡画像の高精度ドリフト補正法

5.1.1 試料ドリフト補正研究の背景

試料ドリフトは、高分解能像撮影時に大きな問題となる。また、原子レベルの EELS・EDS 分析を行う上でも、分析位置が正確に定まらないために問題である。従って、高精度なドリフト補正法の開発は重要である。ドリフト補正法に、二枚の画像間の相互相関法 (XCF: Cross-correlation function) がある [1,2]。しかし、XCF 法はピークプロファイルが広いので、サブピクセルレベル精度でのドリフト補正には精度が不足である。これに対し、位相画像を使う位相相関関数法 (PCF: Phase correlation function) はピークプロファイルがシャープである [3-5]。PCF 法は、フーリエ変換した画像の位相項のみの画像間の相関をとり、そのフーリエ逆変換を使う方法である。逆変換プロセスが、強いハイパスフィルターと同様な性質を持っているので、視野のエッジや輪郭が強調される。このため、PCF 法はサブピクセルレベルでのドリフト補正に適している。

しかし、PCF によるドリフト補正には、二つの解決を必要とする課題がある。一つ目は、画像のノイズ除去の方法であり、二つ目は、ドリフト補正用への PCF 法改良である。本研究では、この二つの課題を解決した新しい PCF を利用した高精度ドリフト補正について報告する。

5.1.2 方法

位相相関法を利用したドリフト位置補正

位相相関法（PCF）とは、位相限定画像間の相関を使う方法である。位相限定像とは、周波数領域において振幅成分をすべて 1 にし、情報を位相成分に限定した像である。いま、画像 $f(x, y)$ のフーリエ変換を $F(u, v)$ としたとき、絶対値の分布を $|F(u, v)|$ 、位相分布を $\exp\{-i\varphi_F(u, v)\}$ として、次式のように表せる。

$$F(u, v) = |F(u, v)|\exp\{-i\varphi_F(u, v)\} \quad (5.1.1)$$

ここで位相に関する項、すなわち $\exp\{-i\varphi_F(u, v)\}$ のみを逆フーリエ変換した画像は次式のようにになる。

$$f^\phi(x, y) = \mathcal{F}^{-1}[\exp\{-i\varphi_F(u, v)\}] \quad (5.1.2)$$

となる。これが、振幅を 1 として位相に関する項だけに限定した画像、つまり位相限定像である。2 枚の画像 $f(x, y)$ と $g(x, y)$ の相互相関関数は

$$r(x, y) = \mathcal{F}^{-1}[F(u, v) \cdot G^*(u, v)] \quad (5.1.3)$$

である。ここで $G^*(u, v)$ は $g(x, y)$ のフーリエ変換の複素共役である。

画像のフーリエ変換の振幅を 1 とし、位相のみに着目すると、位相限定相関関数 $r(x, y)$ は次式と表される。

$$r(x, y) = \mathcal{F}^{-1}[\exp\{i\varphi_F(u, v) - i\varphi_G(u, v)\}] \quad (5.1.4)$$

位相限定像は、すべての周波数で振幅を 1 としているため、高域強調フィルタリングされエッジが急峻になった画像間の相互相関である。そのため、ピークは鋭く形成され、位置補正精度も非常に高い。その反面、高域強調フィルタリング

によりノイズの影響を受けやすい特徴がある。

ノイズ対策

電子顕微鏡像は一般に低 S/N 像であり、PCF を利用する際はノイズ対策の処理が必須である。ノイズ対策として、(5.1.5) 式に示すフィルター処理を行う。

$$\exp\{-i\phi_F(u, v)\} = \begin{cases} 0 & (|F(u, v)| \leq |F(u, v)|_{\max} \cdot I_{th}) \\ \frac{F(u, v)}{|F(u, v)|} & (|F(u, v)| > |F(u, v)|_{\max} \cdot I_{th}) \end{cases} \quad (5.1.5)$$

ここで、 $|F(u, v)|_{\max}$ は振幅の最大値であり、 I_{th} は閾値である。すなわち、 $|F(u, v)|_{\max} \cdot I_{th}$ より大きな振幅値の領域を演算の有効周波数とし、それ以外は 0 として演算しない。 I_{th} を適切に設定することにより、ノイズの影響を低減することができる。

微小位相シフト法による補正位置精度向上

空間領域において、画像は離散的に区切られた領域の画素によって構成されており、例えば 0.5 画素といった 1 画素未満の画像シフトは不可能である。しかし、周波数領域では画像は様々な周波数、振幅、位相を持つ波により構成されており、その位相を変化させることで 1 画素未満の画像シフトが実現できる。

いま、原画像 (x, y) が x, y 方向にそれぞれ s_x, s_y だけシフトした画像 (x_s, y_s) は (5.1.6) で表される。

$$x_s = x + s_x, \quad y_s = y + s_y \quad (5.1.6)$$

このとき、周波数空間での位相シフトは(5.1.7)となる。

$$\Delta\phi_u = \frac{-s_x}{T_u} 2\pi, \quad \Delta\phi_v = \frac{-s_y}{T_v} 2\pi \quad (5.1.7)$$

ここで、 T_u 、 T_v は、それぞれ、 x, y 方向に対応する周期である。位相空間で、 T_u 、 T_v を細かく設定して、位相相関関数を逆変換するとサブピクセルレベルのシフト量が計算できる。

適切な閾値 I_{th} の決定

画像の s/n を次のように定義する

$$s/n = \frac{Cov(f(x,y),g(x,y))}{\sqrt{Var(f(x,y)) \cdot Var(g(x,y)) - Cov(f(x,y),g(x,y))^2}} \quad (5.1.8)$$

ここで、 $f(x,y)$ 、 $g(x,y)$ は異なる時間に撮影された同一視野の画像。 Cov 、 Var は、それぞれ共分散と分散を示す。(5.1.5)で示した画像の閾値 I_{th} を変化させ、画像間のドリフト量を求め、補正する。次に閾値 I_{th} を変化させてドリフト補正する。これを順次繰り返し、(5.1.8)で定義した補正画像の s/n が最大になる閾値 I_{th} を最適とする。図 5.1.2 にフローチャートを示す。

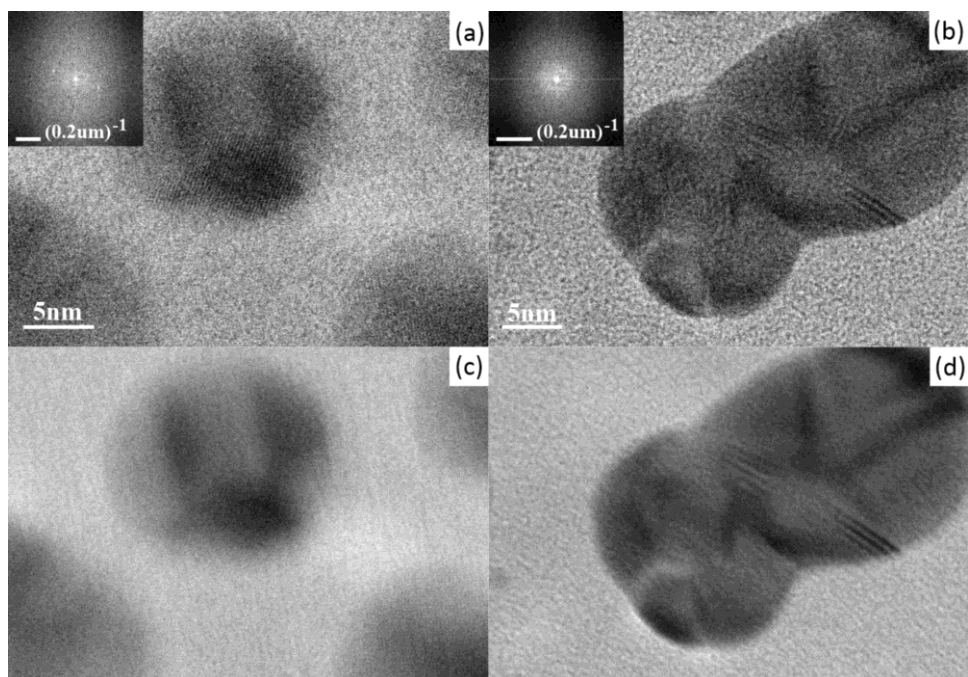


図 5.1.1 低 s/n の BF-STEM 画像。(a), (b)は、それぞれ試料 1、試料 2 の画像。それぞれにフーリエ変換が挿入されている。(c), (d)はそれぞれの 10 枚の積算画像。試料ドリフトで画像がボケている。

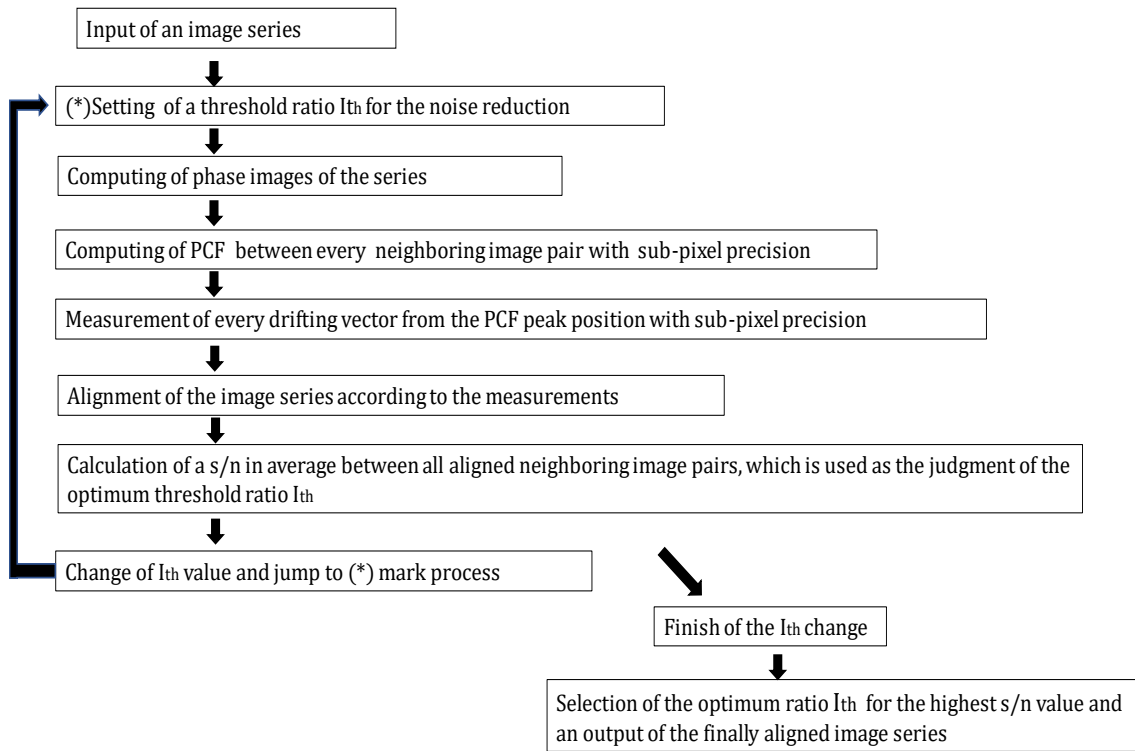


図 5.1.2 高精度ドリフト補正法の基本プロセスのフローチャート

位相像の輪郭

位相像の特徴は、画像の輪郭を強調することにある。しかし、粒子状の高分解能像の場合、ノイズフィルターを使っても十分に輪郭強調されないことがある（図 5.1.3）。筆者らは、位相像の輪郭に新しい PCF を採用した。輪郭強調のための、勾配演算法である。画像 $f(x, y)$ の勾配は下式となる。

$$|\text{grad } f(x, y)| = \sqrt{\left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y}\right)^2} \quad (5.1.9)$$

ここで、 $|\text{grad } f(x, y)|$ は、輪郭付近で高い値を有するグレイレベルの微分に依存する。位相像に $|\text{grad } f(x, y)|$ の重みを掛けることにより、輪郭の位相像が強調される。これにより、強調された位相像 $h_\phi(x, y)$ は下式で表される。

$$h_\phi(x, y) = f_\phi \cdot |\text{grad } f(x, y)| \quad (5.1.10)$$

微分演算は、ノイズの影響を低減するため小さなマスク領域間で行う（図 5.1.8）。

マスク領域サイズは、最適閾値 I_{th} を決めたアルゴリズムと同じように求めた。

詳細プロセスは図 5.1.7 に示す。

試料 1 の場合は、原画像に詳細構造を持っているので勾配演算による輪郭強調の必要はない。

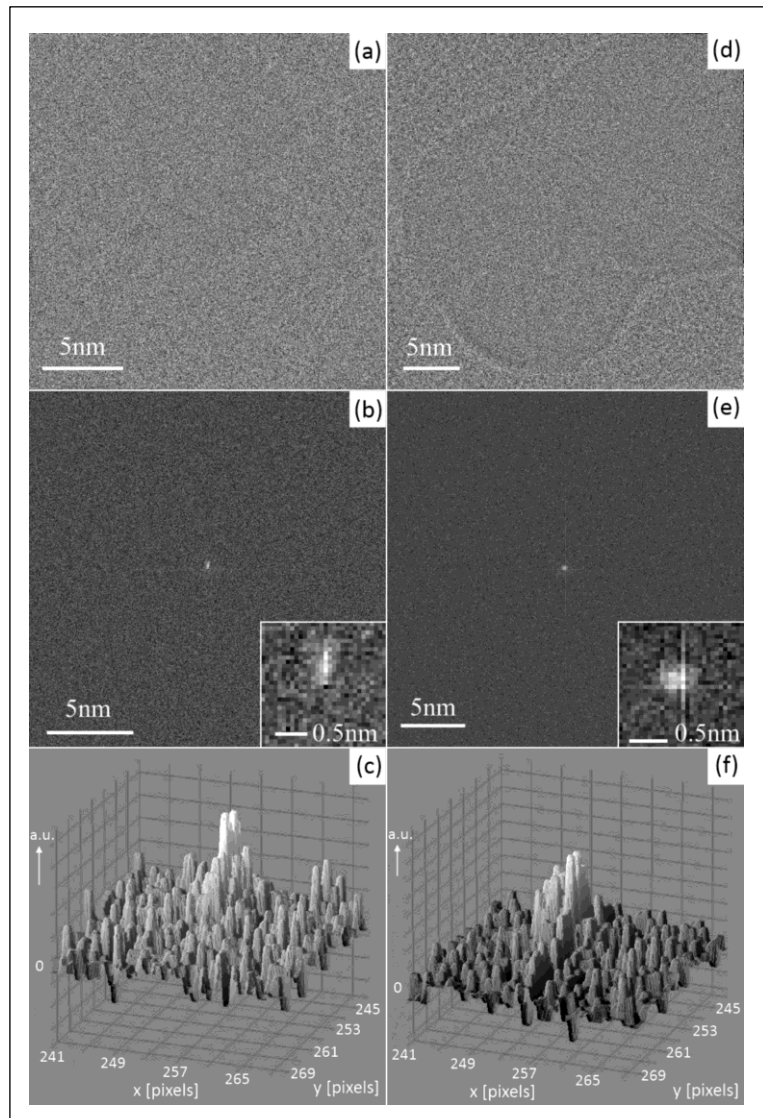


図 5.1.3 (a)、(d)はノイズフィルター処理前のそれぞれ試料 1 と試料 2 の位相像。(b)、(e)は試料 1 と試料 2 の位相像によるそれぞれ PCF。中心部の拡大像が挿入されている。(c)、(f)はそれらの 3 次元表示。

5.1.3 結果

画像準備

200kV STEM (HD2300)で高分解能像シリーズが撮影された。試料はカーボン膜上の金微粒子である。これらは、BF-STEM モードで撮影された。画像取り込み時間は数秒/一枚である。1/30 秒の画像が 8 枚リカーシブフィルター後取り込まれた。画像取り込み時間内の試料ドリフトは、一画素未満で無視できる。本論文の提案方法の有効性を示すため 2 種類の画像シリーズが選択された。その一種類目の画像には、金のボケた(200)格子像 (0.2nm) が撮影されている (図 5.1.1 a、試料 1)。また、二種類目の画像には格子像が観察できない (図 5.1.5 b、試料 2)。それは、撮影電子線量が少なく s/n が悪いためである (s/n \sim 1-1.5)。但し、それぞれの画像シリーズの撮影の間、金微粒子の外形輪郭は変化していない。

オリジナル PCF の適用

(5.1.2) 式を用いて計算した PCF の結果を図 5.1.3 に示す。

図において、a と d は、位相像である。また、b と e は隣り合った位相像の PCF である。それぞれに中心付近の拡大像が挿入されている。c と f は PCF 中心部の 3 次元表示である。ノイズの影響で、PCF の最大値を求めることが難しい。a と d は非常にノイジーで輪郭も明瞭ではない。ノイズの低減が必要である。

新しい高精細 PCF 法の結果

図 5.1.2 に記載した方法で位相像を画像処理した。0.1 ピクセルに対応した位相シフトで PCF が計算された。図 5.1.4 はその結果である。図において、(a)と(b)は、試料 1 の画像をそれぞれ $I_{th}=0.02$ と 0.06 でノイズ処理した結果である。(d)

と(e)は、試料 2 に対しそれぞれ $I_{th}= 0.04$ と 0.08 でノイズ処理した結果である。

図 5.1.4 の結果より、適切な I_{th} の選択によって明瞭な PCF のピーク値が分かる。

図 5.1.4 より I_{th} を大きくするほど、ノイズの影響が低減し、ピークプロファイルがなめらかになることがわかる。(b)と(e)は、試料 1 と 2 のほぼ理想的なプロファイルとなっている。図 5.1.4 のプロファイルは図 5.1.3 に比べ明らかに滑らかとなり、隣り合った画像間ドリフト量の PCF が 0.1 ピクセルの精度で測定できていることがわかる。PCF の最大値は、適切な双曲線関数近似により 2 次元座標上で正確に求まる。(c)と(f)は 3 次元表示した PCF である。

図 5.1.3 では観察できなかった 0.2nm に対応するパターンが図 5.1.4 の PCF で確認できる。これは、位相像の中にも格子像が現れていることを示す(図 5.1.5 b)。

これらの結果は新たに開発された方法が、ノイズの多い画像に対し有効であることを示す。

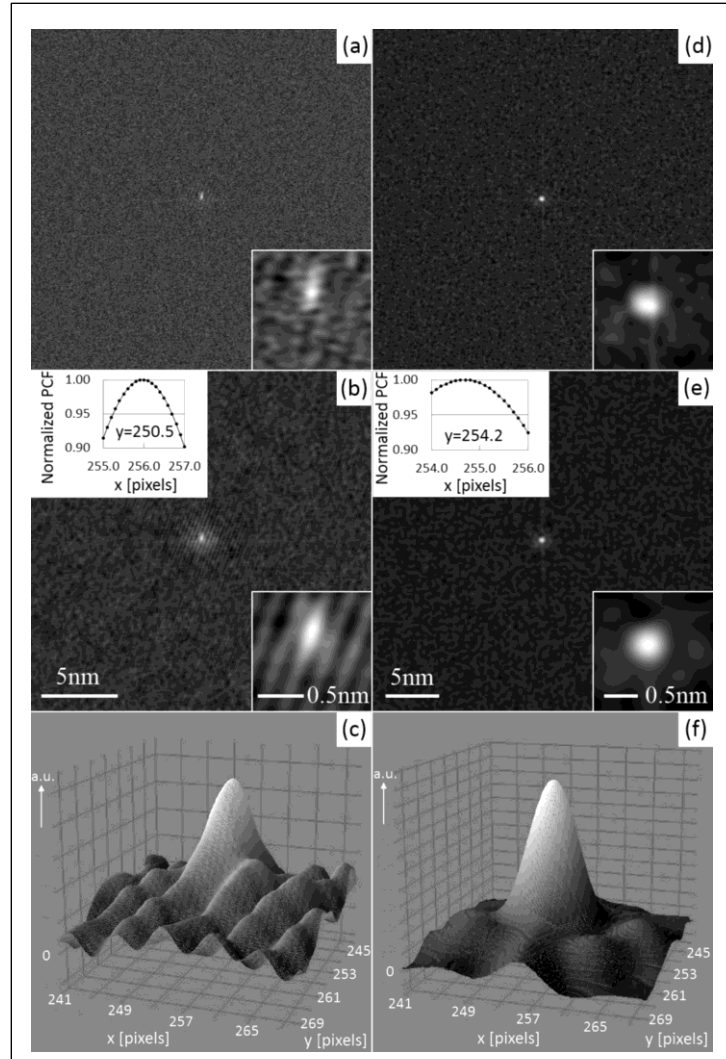


図 5.1.4 (a)、(d)はノイズ処理後の試料 1、試料 2 画像の PFC。それぞれの $I_{th}=0.02$ と 0.04 であり最適化されていない。(b)、(e)は、 $I_{th}=0.06$ と 0.08 と最適化された PCF。PCF の中心部の拡大像が挿入されている。(c)、(f)はそれぞれの中心部の 3 次元表示。

連続的に取得された画像に対する高精細マッチング

図 5.1.5 と図 5.1.6 は、新しい方法の図 5.1.2 のプロセスに従って得られた試料 1 および試料 2 の結果である。図 5.1.5a は閾値 I_{th} をパラメータとした、平均 s/n の変化を示す。平均 s/n が最大値となるところ($I_{th}=0.06$)を最適とした。図 5.1.5 b

が、最適 I_{th} としたときの位相像である。図 5.1.3 では観察できなかった格子が図 5.1.5 b では明瞭に観察できる。図 5.1.5 c は、新しい方法で積算した画像である。明瞭な格子像が観察できる（図 5.1.5 d は回折スポットである）。このような格子像は個々の画像では、明瞭に観察はできなかった。このように試料 1 に関しては、新しい方法の有効性を示すことができた。

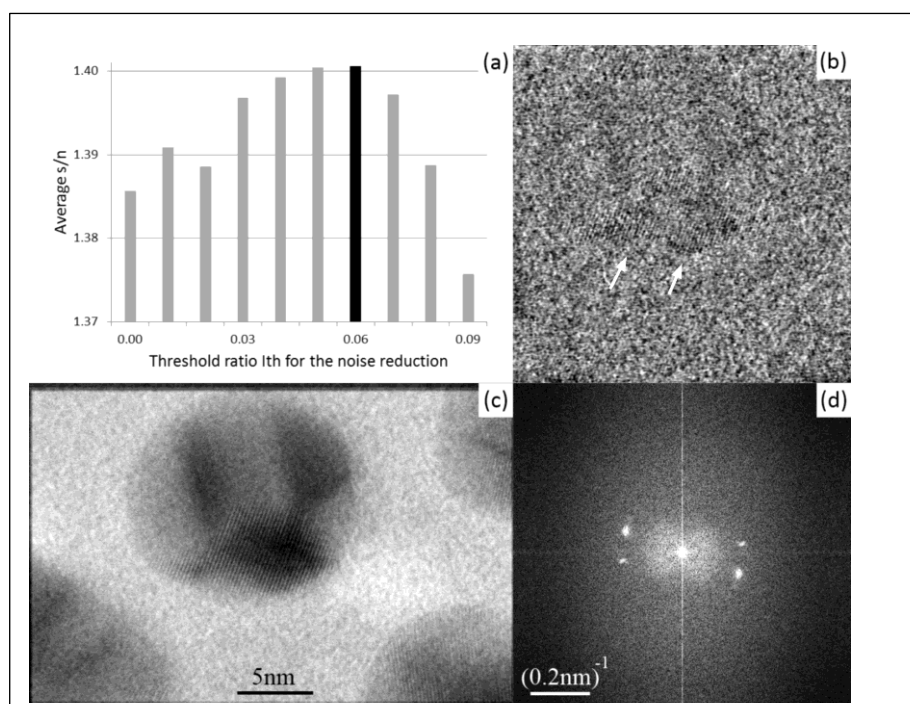


図 5.1.5 低 s/n 試料 1 画像の高精度画像自動マッチング結果。(a) は I_{th} をパラメータとした s/n の変化。黒色位置の値が最適として使用された。(b) マッチング後の位相像。(c) マッチング後の画像。格子像が見える。(d) FFT 像。格子に対応した回折班が見える。

同様な方法によって、試料 2 の処理を行った結果を図 5.1.6 に示す。図 5.1.6 d にはかすかに格子像が認められるものの、試料 1 の場合のよう（図 5.1.5c, d）には、明瞭ではない。そこで、筆者らは勾配演算法を適用した。

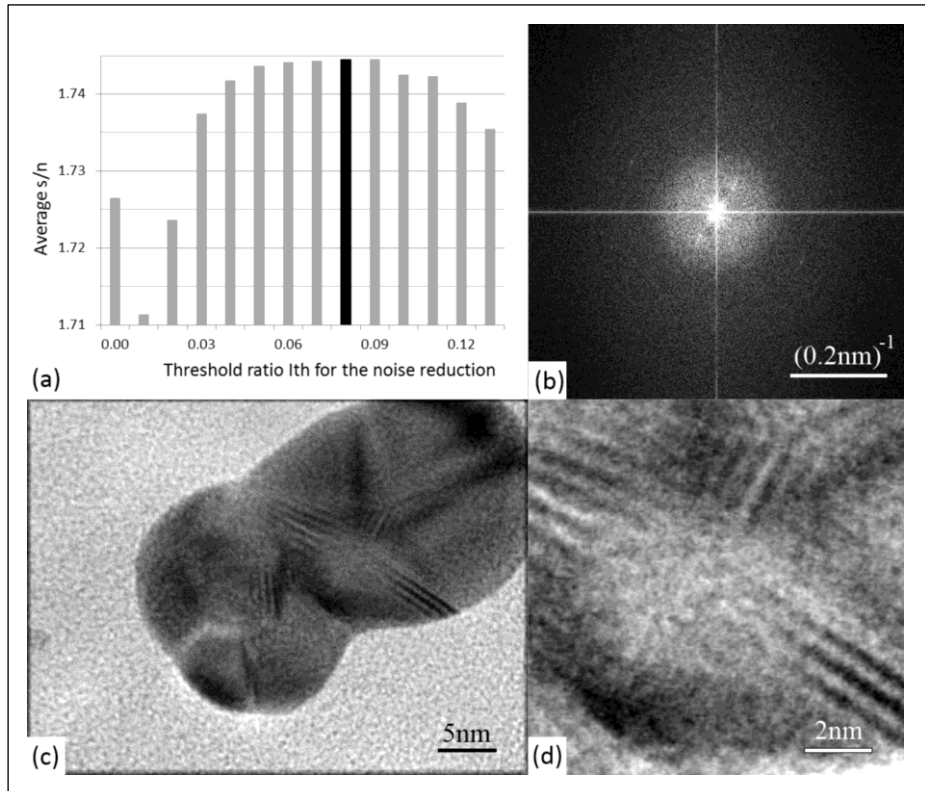


図 5.1.6 試料 2 の低 s/n 画像のマッチング結果。(a) はノイズ処理で選択した Ith (黒線)。(c) 画像マッチング結果。(b) はその FFT。(d) は格子部分の拡大像。微かに格子が見える。

試料輪郭への勾配演算法の適用結果

基本的に位相像の特性はハイパスフィルターの特性に似ている。それは、(5.1.2) 式に示したように、すべて周波数において、フーリエスペクトルの係数が 1 であり、結果として試料の輪郭強調がなされる。しかし、試料 2 の位相像はあまり輪郭強調されていない高分解能像となっている。そこで、図 5.1.7 に示した改良を行った。この方法では、(5.1.9)式で示した勾配演算法により、試料の輪郭強調を行う。

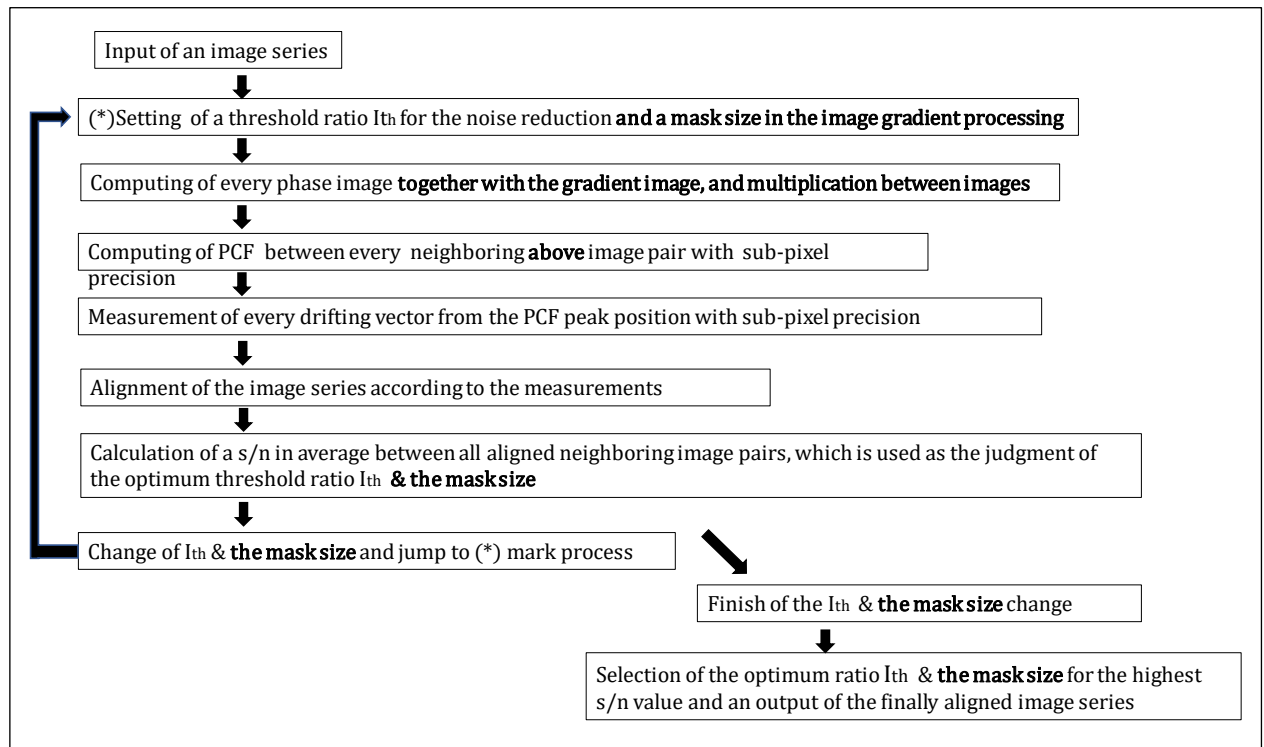


図 5.1.7 勾配演算法を取り入れた画像マッチングのフローチャート

その結果を図 5.1.8 に示す。図において、(a) は閾値 I_{th} によりノイズフィルター処理をした結果である。(b) は 9x9 画素のマスクサイズで勾配演算法を適用した結果である。図 5.1.8 (c) は、(b) の結果で重みづけされた(a) の演算結果である。(c) は明らかに輪郭強調された画像となっている。(d) は、(c) を使った PCF の演算結果である。その 3-D 表示が(e) である。図 5.1.8(d) は勾配演算前に比べ明らかに PCF のピークがシャープになっている（挿入ラインプロファイル参照）。

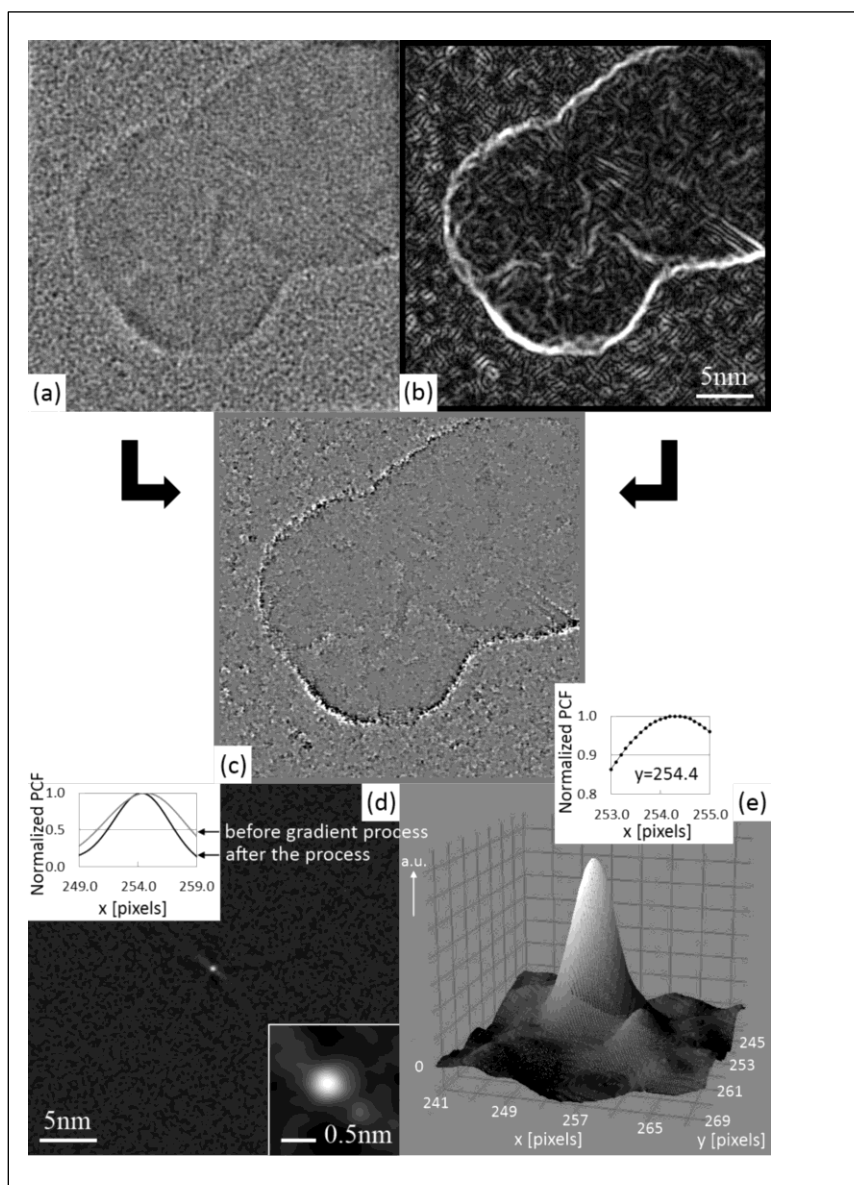


図 5.1.8 改良された勾配演算プロセス。(a) ノイズ低減した位相像。(b) 勾配演算された結果。(c) は (a) 及び(b) の積算像。(d) 勾配演算で改良された PCF。勾配演算前後の PCF ピーク値の比較が挿入されている。演算後のピークはシャープである。(e) 3 次元表示。

図 5.1.9 に画像の積算結果を示す。画像の s/n 値を判断基準としてノイズフィル
閾値 $I_{th}=0.05$ と輪郭強調の 9×9 画素マスクサイズを決めた (図 5.1.9 a)。(b)、
(d)に示したように、積算画像より格子像(0.2nm)がより明確に観察はされるよう
になった。図 5.1.6 b に比べ、図 5.1.9 b に示した回折班強度は明らかに強くなっ
ている。これは、勾配演算法の有効性を示す。

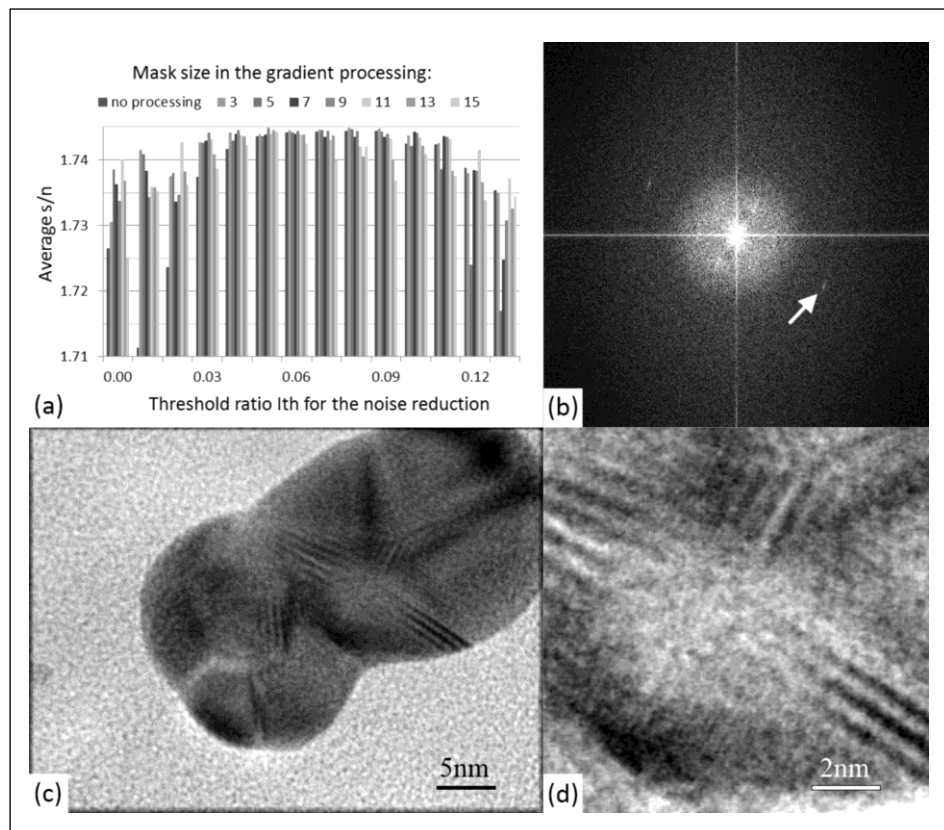


図 5.1.9 試料 2 の低 s/n 画像の画像マッチング結果。(a) マスク領域と閾値 I_{th} をパラメータとした平均 s/n の評価。 $I_{th}=0.05$ 、マスクサイズ 9×9 が最適で有ることが分かる。(b) ドリフト補正された画像の FFT。矢印で示した 0.2nm に対応する回折班が明瞭に観察できる。(c) ドリフト補正後、積算された試料 2 の画像。(d)画像の拡大像。 0.2nm 格子像が観察できる。

5.1.4 考察

PCF により画像マッチングを高い精度で行う事ができる。位相像は、縁や輪郭が鮮明になり、精度の高い画像の位置合わせに使える。しかし、図 5.1.3 に示したような s/n の低い画像では、縁や輪郭が鮮明にならない。位相像の逆変換時には画像のノイズに非常に敏感となる。そのため、ノイズ低減プロセスが PCM にとって必要となる。5.1.2 方法の節で、相対振幅の閾値 I_{th} を使ってノイズ低減する手法について記載した。ノイズ低減の手法はいくつも報告されている [例えば 6] が、本研究で扱うような低い s/n 画像に関しては、画像積算以外の処理は有効ではない。さらに、閾値 I_{th} の自動決定法についての報告もない。

そこで、筆者らは(5.1.8)式で与えられる s/n 値を、閾値 I_{th} を決定するための評価値として採用した。この方法は一般的で、シンプルでかつ便利である。適正な閾値 I_{th} を決定できる理由は、(5.1.8)式内の共分散 $Cov(f(x,y), g(x,y))$ の値が画像のフィッティング精度が良い場合、高くなるからである。基本的に、s/n 値は、連続的に取得された画像間の相関値を使って定義されている [7]。ノイズレベルが低いとき、同一視野を連続的に取得した画像間の相関値は高い。もし、連続取得された画像間にドリフトがあれば、画像間相関値も低くなり、s/n も低下する。(5.1.8)式で与えられる s/n は正当であり、ノイズは信号とは独立で、追加的なものである。したがって、図 5.1.2 及び図 5.1.7 のフローチャートで最適閾値 I_{th} を決めることにより、最良の s/n 値が得られる。図 5.1.5a、6a そして 9a から明らかのように I_{th} の値を 0.00 から 0.13 まで変化させたとき、平均 s/n の値は増加または減少する。ここで最大 s/n を与える I_{th} が最適閾値である。最適 I_{th} を使って、試料 1 の位相像で 0.2nm の格子を得た (図 5.1.5b の矢印参照)。これは、精度の良い画像アライメントの指標である。図 5.1.5c で明らかのように、精密なサブピクセルのアライメントにより格子像が明瞭に観察できる。

試料 2 の場合は、試料 1 に比べて、平均 s/n の最大値が明確ではない。この場合には、マスクサイズを決めた新しい勾配演算法を導入した。しかし、最適マスクサイズと最適閾値 I_{th} の値は、試料 1 の場合と同じ方法(s/n 法)で求めることができた。試料 2 において、最適閾値 I_{th} を求め、マスク領域に勾配演算を適用することで、位相像の輪郭が強調された。強調された位相像の輪郭によりより高精度な画像マッチングを行うことができた。図 5.1.9d では 0.2nm の格子像が明瞭に観察できた。一般の電子顕微鏡像には、輪郭や縁が存在しているので、本研究で提案した新しい手法は広く使われることと思われる。

5.1.5 まとめ

本研究により、筆者らは、低い s/n の画像に対しても有効な新しい高精度な画像マッチング法を提案した。その手法は、サブピクセルの高精度 PCF 計算とノイズ低減の最適閾値 I_{th} の自動設定に基づく。位相像の強度が弱い場合でも、勾配演算法を導入することにより、高精細イメージマッチングを行うことができた。 s/n レベルが 1~1.5 と低い信号レベルでも 10 枚の画像を自動マッチング積算することで金微粒子(200)の 0.2nm 格子像を明瞭に観察することができた。

参考文献

1. Saxton W O (1978) *Computer techniques for image processing in electron microscopy*, pp. 185–236 (Academic Press, NewYork.).
2. Frank J (1996) *Three-dimensional electron microscopy of macromolecular assemblies*, pp. 76–82 (Academic Press, San Diego.).
3. Kuglin C D, Hines D C (1975) The phase correlation image alignment method. In: Proceedings of IEEE International Conference on Cybernet and Society, New York, September 1975, pp.163–165.
4. Horner J L, Gianino P D (1984) Phase-only matched filtering. *Appl.Opt.*23:812–816.
5. Tsai J-S, Kai J-J, Chang L, Chen F-R (2004) Bandgap mapping for III–V quantum well by electron spectroscopy imaging. *J. ElectronMicrosc.*53:371–380.
6. Gonzalez R C, Woods R E (2008) *Digital image processing*, third ed. (Prentice Hall, New Jersey).
7. Frank J, Al-Ali L (1975) Signal to noise ratio of electron micrographs obtained by correlation. *Nature* 265: 376.

5.2 高分解能 TEM における高精細自己相関関数によるスポット自動焦点と スポット自動非点合わせ

5.2.1 はじめに

フォーカスや非点補正のような電子顕微鏡の電子光学パラメータの自動調整は、操作の効率化だけではなく、画像の解釈や正しい画像の取り込みにとっても重要である。この件に関しては、多くの研究がなされ、数多くの画像処理法が提案されている。画像処理による自動調整の理論的側面についての報告がある[1-3]。焦点・非点合わせは非常に敏感であるため、いろいろな条件下での適切な自動調整基準は、まだ確立されていない。コマ収差補正の調整法についての研究もあるが、本論文では、これには触れない。TEM に関する自動調整法は次の三つに分類することができる。フーリエ変換のディフракトグラムによるもの[4-7]、画像のコントラストによるもの[8-10]、ビーム傾斜による像の変位によるもの[11-13]である。高分解能 TEM(HR-TEM)については、ディフракトグラム法が、一般に使われる。良好なディフракトグラムを得るには、アモロファス薄膜の広い領域が必要である。倍率が増えるに従い、ディフракトグラムパターンは縮小し、中心領域に集中する。そのため、より広い視野が必要である。観察対象の付近に十分に広いアモロファス領域を探すことが困難な場合には、ディフракトグラム法は適していない。また、試料を傾斜して像を取得する電子線トモグラフィの様に傾斜軸上で焦点合わせする場合には、小さな領域を使った自動調整が望まれる。

本研究で、筆者らは、高精細自己相関関数（HD-ACF: High-definition auto-correlation function）を用いた、アモロファス薄膜の小さい領域を使った新しい自

動焦点合わせと自動非点合わせについて報告する[14]。今回の実験では、最小領域は、300 k 倍の倍率で 64×64 画素 ($\sim 3 \times 3 \text{ nm}^2$) であった。通常の ACF (Auto-correlation function) を使った自動調整法[15]が、STEM で提案されているが、筆者らの提案法とはコンセプトが異なる。我々の提案方法により、従来の HD-ACF 法[15]は大幅に改良された。フーリエスペクトルでの精密な位相シフトにより、従来の ACF の解像度は劇的に改善している [16]。我々の提案においては、デフォーカスや非点の測定時、通常の ACF より遥かに高精細な 0.1 画素レベルでの自己相関を行う。必要な画像領域が小さいので、この方法を“スポット AF”、“スポット AS”と呼ぶ。我々の方法の唯一の欠点は、事前にスルーフォーカスで撮影された HD-ACF の参照データを必要とすることである。他方、この参照データを使う我々の方法は、弱位相物体の試料以外にも適用可能である利点がある。

5.2.2 理論的根拠

自己相関関数 (ACF: Auto Correlation Function) は画像の特徴を解析する関数としてよく知られている。いま、画像を $f(x, y)$ とすると、自己相関関数 $R_{ACF}(x, y)$ は下式で表される。

$$R_{ACF}(x, y) = F^{-1}[|F(u, v)|^2] \quad (5.2.1)$$

$$F(u, v) = F[f(x, y)]$$

ここで、 $F[]$ 、 $F^{-1}[]$ はそれぞれ、フーリエ変換とフーリエ逆変換を表す。高分解能 TEM (HR-TEM) でアモロファス薄膜の画像を撮影すると ACF プロファイルは位相伝達関数 (PCTF) とノイズとを反映したものとなる。ノイズは ACF

の原点付近に集まり [17]、原点からやや離れた位置のプロファイルは PCTF を反映する。(5.2.1)式から、もし、空間周波数の分布がデフォーカスと非点としての PCTF であれば、ACF のプロファイルは唯一に決まる。ノイズ成分は別として、中心付近の大きさとプロファイルは、デフォーカスと非点で変わる。したがって、デフラクトグラフの基づく自動調整 [14] の代わりに ACF を使った自動調整が可能となると思われる。参考文献 [14] に示した特許が HD-ACF を使った自動調整実現法である。

収差補正された STEM を使って、結晶性試料を観察する際、もう一つ ACF を用いての自動調整が提案されている [15]。理論的な検討から、この方法では、原子分解能で結晶性試料を見る場合、ACF は電子プローブ関数の 2 乗になる。デフォーカスと非点の測定は、ACF の中心プロファイルで行われる。しかし、この方法は、筆者らの提案方法とは異なる。

ACF を一般の TEM 像へ適用すると、分解能の低い ACF の結果となる。それとは逆に、ポイントスプレッド関数の狭い中心付近のプロファイルから導く、筆者らが提案する方法では、ACF の中心付近で十分に高い解像度が期待できる。しかし、通常は、精度が画素数で制約されてしまうが、筆者らは、フーリエ空間で位相を精密に移動させる方法を開発し [16]、サブピクセルの精度で画像シフトできる方法を見出し、それにより ACF の解像度を大幅に改善した。以下にその方法を説明する。離散的フーリエ逆変換は下式で表すことができる。

$$f(x_j, y_l) = \sum_k \sum_m F(u_k, v_m) \exp \left\{ i \frac{2\pi}{N} (k \cdot j + m \cdot l) \right\} \quad (5.2.2)$$

ここで、 $F(u_k, v_m)$ は、画像 $f(x_j, y_l)$ の離散的フーリエ変換であり、 N は一方向の最大画素数である。 (j, l) と (k, m) はそれぞれイメージ空間と周波数空間のサンプル

リング位置を示す。ここに、画像が x, y 方向にそれぞれ (s_x, s_y) だけ移動するものとする。シフトイメージは下式で与えられる。

$$\begin{aligned} f(x_j - s_x, y_l - s_y) &= \sum_k \sum_m F(u_k, v_m) \exp \left\{ i \frac{2\pi}{N} [k(j - s_x) + m(l - s_y)] \right\} \\ &= \sum_k \sum_m F(u_k, v_m) \exp \left\{ i \frac{2\pi}{N} [(k \cdot j + m \cdot l)] \right\} \exp \{-i(\Delta\phi_u + \Delta\phi_v)\} \end{aligned}$$

$$\Delta\phi_u = \frac{-s_x}{T_u} 2\pi, \quad T_u = \frac{N}{k} \quad \Delta\phi_v = \frac{-s_y}{T_v} 2\pi, \quad T_v = \frac{N}{m} \quad (5.2.3)$$

ここで、 $(\Delta\phi_u, \Delta\phi_v)$ は位相シフトであり、 (T_u, T_v) は x, y 方向の周期である。 (j, l) と (k, m) は離散数値である。逆に、 s_x と s_y は任意の連続的な実数値であり、イメージは、サブピクセルの精度で移動させることができる。 (k, m) の最大値は $(N/2)-1$ である。 $(N/2) \sim (N-1)$ 、 $T_u = N/(N-k)$ と $T_v = N/(N-m)$ のレンジは共役スペクトルに対応する。筆者らはこの方法を HD-ACF と呼ぶ。実空間では、ACF/HD-ACF ($R_{HD-ACF}(s_x, s_y)$) は同一画像の相互相関関数として次式で定義される。

$$R_{HD-ACF}(s_x, s_y) = \frac{\sum_i \sum_j (f(x_i, y_j) - f_{ave})(f(x_i + s_x, y_j + s_y) - f'_{ave})}{\sqrt{\sum_i \sum_j (f(x_i, y_j) - f_{ave})^2 \times \sum_i \sum_j (f(x_i + s_x, y_j + s_y) - f'_{ave})^2}}$$

$$f_{ave} = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j f(x_i, y_j), \quad f'_{ave} = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j f(x_i + s_x, y_j + s_y) \quad (5.2.4)$$

もし、画像をサブピクセル精度で移動させると、希望の ACF 精度が得られる。

x_i, y_j はサブピクセル間隔の座標とする。 f_{ave} , f'_{ave} は、 (s_x, s_y) だけ、画像シフト

した前後オーバーラップした領域のそれぞれ画像の平均値。 N はオーバーラップ領域の計算 (x_i, y_j) ポイントの数である。

図 5.2.1 に高分解能アモロファス薄膜の HD-ACF の効果を示す。

図 5.2.1a は 100k \times で撮影した像(512 \times 512)とその FFT である。(a1)は白線で囲われた 128 \times 128 の FFT であり、(a2)は、画像全体(512 \times 512)の FFT である。なめらかな FFT を得るには、画素数を必要とする。

図 5.2.1 (b) に通常に計算した ACF の中心付近を示す。かなり粗い画像となる。しかし、図 5.2.1 (c)は (b)と同一画像(512 \times 512)で計算した HD-ACF の中心部である。非常に滑らかになっていることが分かる。(d)は、128 \times 128 画素の狭い領域(図 5.2.1 a の白線矩形部)での HD-ACF である。画素が少ないが、ピークプロファイルは、スムーズである。通常、鮮明なフーリエスペクトルパターンを得るには、大きな画像領域を必要とするが、HD-ACF では、小さい領域で正確なパターンが得られるので、スペクトル特性の解析が可能となる。

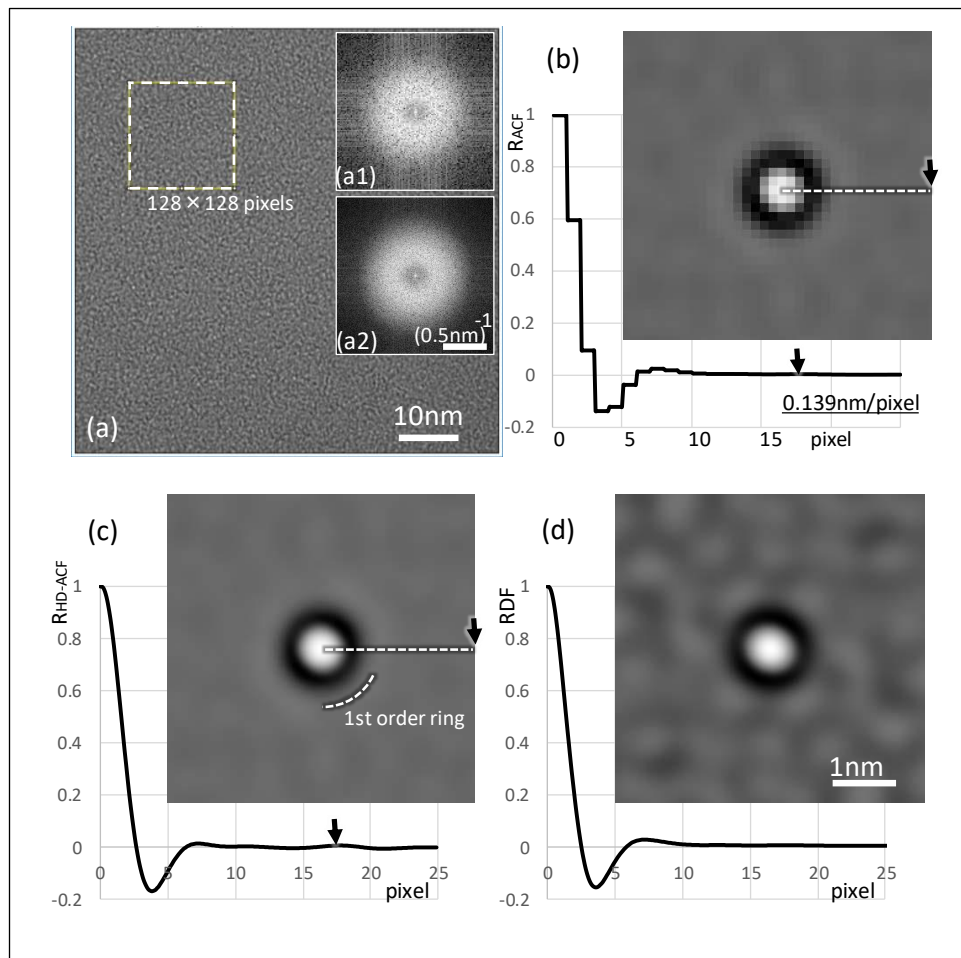


図 5.2.1 高精細自己相関関数（HD-ACF）の有効性。

(a) 100 k 倍のアモロファスカーボン薄膜の高分解能 TEM 像。

(a1) 破線で示した 128 x 128 画素の FFT パターン。

(a2) 512x512 画素領域 ((a)全領域) の FFT パターン。

(b) (a)で示した全領域(512x512)の通常の ACF パターン中心部。

白破線線上のラインプロファイル精度は 1 画素。

(c) (b)と同一領域の HD-ACF での計算結果。計算精度は 0.1 画素。通常の ACF の計算例 (b) に比べ明らかに精度が向上している。

(d) 画像領域 128x128 で計算した HD-ACF。画像全領域で計算した場合と RDF(Radial Distribution Function)は、ほぼ同一の精度である。

PCTF に関するスルーフォーカス HD-ACF/RDF ダイアグラム

位相伝達関数(PCTF) $\Gamma(k)$ は次式で与えられる [18]。

$$\Gamma(k)=\sin \chi (\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k})$$

$$\chi(k)=\frac{1}{2}\pi|k^4|-\pi\left[D-\frac{D_a}{2}\cos(2\theta-\psi_a)\right]|k^2| \quad (5.2.5)$$

ここで、 k は減少ユニット (Reduced units) $\text{GI}^{-1}(\sqrt[4]{C_s\lambda^3})$ [18] の周波数、 C_s は対物レンズの球面収差係数、そして λ は電子線の波長である。 $\chi(\mathbf{k})$ と $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ はそれぞれ、収差関数と包絡線関数を示す。それらは電子線の広がりとデフォーカスブレットで、それぞれ決められる。 D はシェルツァーユニット $\text{Sch.}(\sqrt{C_s\lambda})$ で表示されたデフォーカス。 D_a と ψ_a は(Sch)で表示した非点量と非点ベクトル方向である。

図 5.2.2 に 125kVTEM (HT7700) で撮影したカーボン支持膜のスルーフォーカスシリーズで得られた実験結果を示す。図において、(a)は実験値よりえられた位相伝達関数(PCTF)である。デフォーカスと空間周波数軸は、Thon カーブ[19]にフィットするように設定した。ここで、 $C_s=2.76\text{mm}$ 、 $\lambda=0.0033\text{nm}$ とした。もし、非点収差がなければ、HD-ACF は等方的で一次元の RDF で表される。(b)に、実験で得られた HD-ADF の RDF がデフォーカスを横軸にして示されている。これは、(a)で示した PCTF の横軸に対応させてある。PCTF とは異なり、RDF ダイアグラムには、(5.2.1)式に示したように、デフォーカスがゼロの近傍に小さなピークが現れ、デフォーカスがゼロから離れるにしたがって、そのプロファイルは広がる。ゼロ付近のデフォーカスでは小さな明るいラインが見える。それはそのデフォーカスでは画像のコントラストが非常に低くなっているからである。規格化前の RDF の分布強度は非常に低い。したがって、すべての領域で規格化を行うことで強度が増強する (RDF はその中心強度が 1 となっている)。

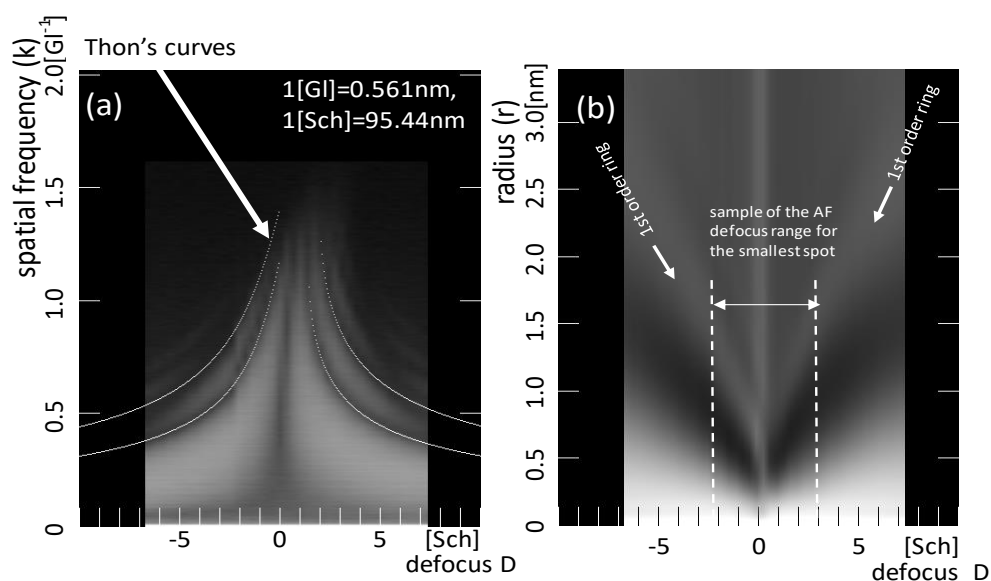


図 5.2.2. 実験で得られた位相伝達関数(PCTF)(a)と HD-ACF の RDF プロファイル(b)。

(a) は 120kV の TEM、200k 倍で撮影したカーボン支持膜のスルーフォーカス像より得られた PCTF。(5)式で計算された Thon カーブを重ね合わせた。

(b) は HD-ACF より求められた RDF。矢印の範囲は、最も小さな領域での AF 範囲を示す。

ここでは、AF と AS の際に、図 5.2.2 b に示したスルーフォーカス RDF 値を参照データとして用いた。図 5.2.1 に示したように、小さい領域からのデータによる ACF でも、大きな領域からの ACF によく一致している。HD-ACF/RDF の参照データは 2 つの不都合点を持っている。一つ目は、PTCF の理論式を使って、正確に計算することが困難なことである。二つ目は参照データには図 5.2.2 に示した Thon カーブのような特徴が無いことである。

図 5.2.3 a に実験で求めた PCTF (実線) と (5.2.5) 式の計算に基づいた PCTF (破線) の比較を示した。この理論計算では包絡線関数 $E(k)$ は厳密には入れていないが、おおまかな計算をした。これは、実験値と比較的良く合う。図 5.2.3 b は

実験で得られた HD-ACF の RDF (実線) と理論計算値 (破線) の比較である。このときのデフォーカスは 3 [Sch] である。図 5.2.3c は、別の試料を使って、1 [Sch] デフォーカスしたときの同様な比較である。PCTF の実験値のバックグラウンドが、一般化された数式で表現されない限り、HD-ACF の RDF 実験値と理論値の偏差は解決されない。

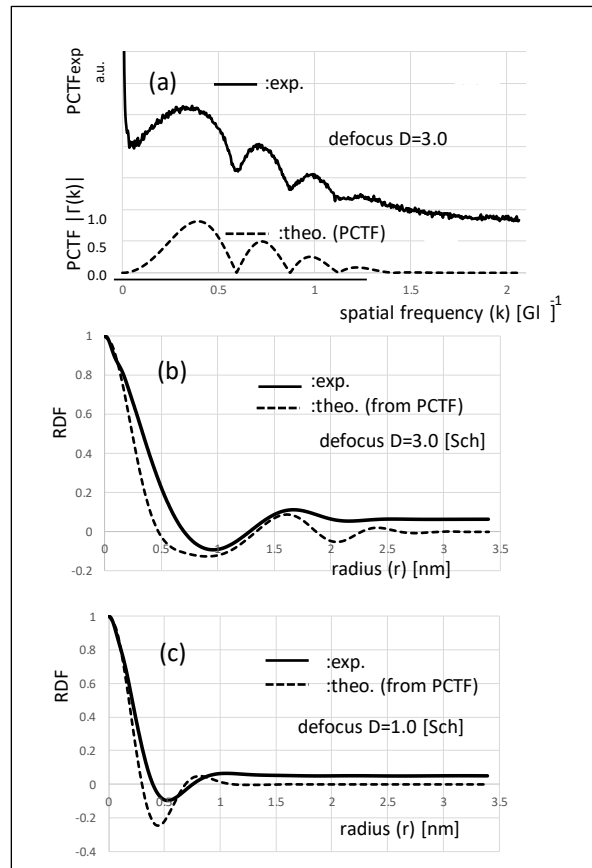


図 5.2.3 実験と理論から求めた PCTF と RDF/HD-ACF の比較。

(a) PCTF の実験結果と理論値の比較。実験結果は、フーリエ変換の回転方向への平均で求めた。また、理論値は (5.2.5) 式の計算結果による。

(b)と(c)は異なるデフォーカス (D=3.0, 1.0) の実験で得られた HD-ACF の RDF と (5.2.1) 式と (5.2.5) 式で計算された結果の比較。ここで、(b)は、(a)と同一デフォーカスである。。これら比較から、PCTF の実験値のバックグラウンドは、理論的な HD-ACF の RDF 計算から割り出されるべきである。

従って、本研究においては、未知のデフォーカスを持った HD-ACF を同定するには、実験的に求めた HD-ACF の参照データを必要とする。マッチングには、次式の規格化された相互相関係数（NXCC）式が使われた。

$$R_{NXCC}(D) = \frac{\sum_i RDF_{curr}(r_i) \times RDF_{ref}(D, r_i)}{\sqrt{\sum_i RDF_{curr}(r_i)^2 \times \sum_i (RDF_{ref}(D, r_i))^2}} \quad (5.2.6)$$

ここで、 RDF_{curr} と RDF_{ref} は、それぞれ、未知のデフォーカスの HD-ACF の RDF とデフォーカス D の参照 RDF である。

5.2.3 実験

TEM

AF の実験は 2kCCD カメラを装着した 120kVTEM HT7700 を用いた。TEM のコントロール以外の本論文に関するプログラムは、C++言語で作成した。AF に関する外部コントロールは、日立ハイテクノロジーズにより提供された。

試料

グラファイトが乗ったカーボン薄膜を用いた。

スポット自動焦点（AF）の手順

最初に、筆者らは、HD-ACF のレファレンスデータを準備した。薄膜上の試料のスルーフォーカス像が撮影された。レファレンスデータとして、それぞれの HD-ACF の RDF を計算した。図 5.2.4 に実験で使われたレファレンスデータを示す。

300k 倍で撮影された画像から 512x512 画素で HD-ACF を計算した。フォーカスステップの間の RDF は、直線近似で内挿した。

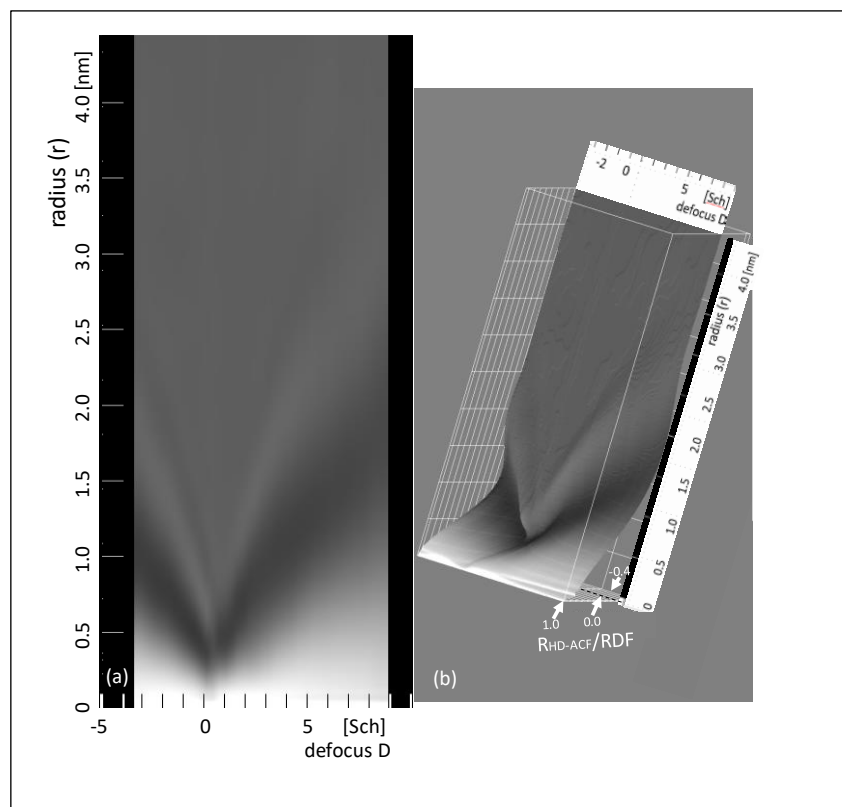


図 5.2.4 (AF) と(AS)の実験に参照データとして使用したデフォーカスの関数で表された RDF データ。

(a) は 300k 倍で撮影されたカーボン支持膜のスルーフォーカスシリーズから求めた。(b) はその 3D 表示。

図 5.2.4 では、図 5.2.2b で見られたゼロデフォーカス付近の明るいラインは無かった。それは、コントラストは低いものの解像度が向上したためである。次に、AF の目標が決められた。そして、[Sch] ユニットで最適デフォーカス値が決められ、AF プログラムに設定された。ここで、最適値は、最良の画質を与えるデフォーカス値をマニュアルで設定した。この実験では、カーボングラファイト格子像がシャープになる 2.4 [Sch] が選択された。

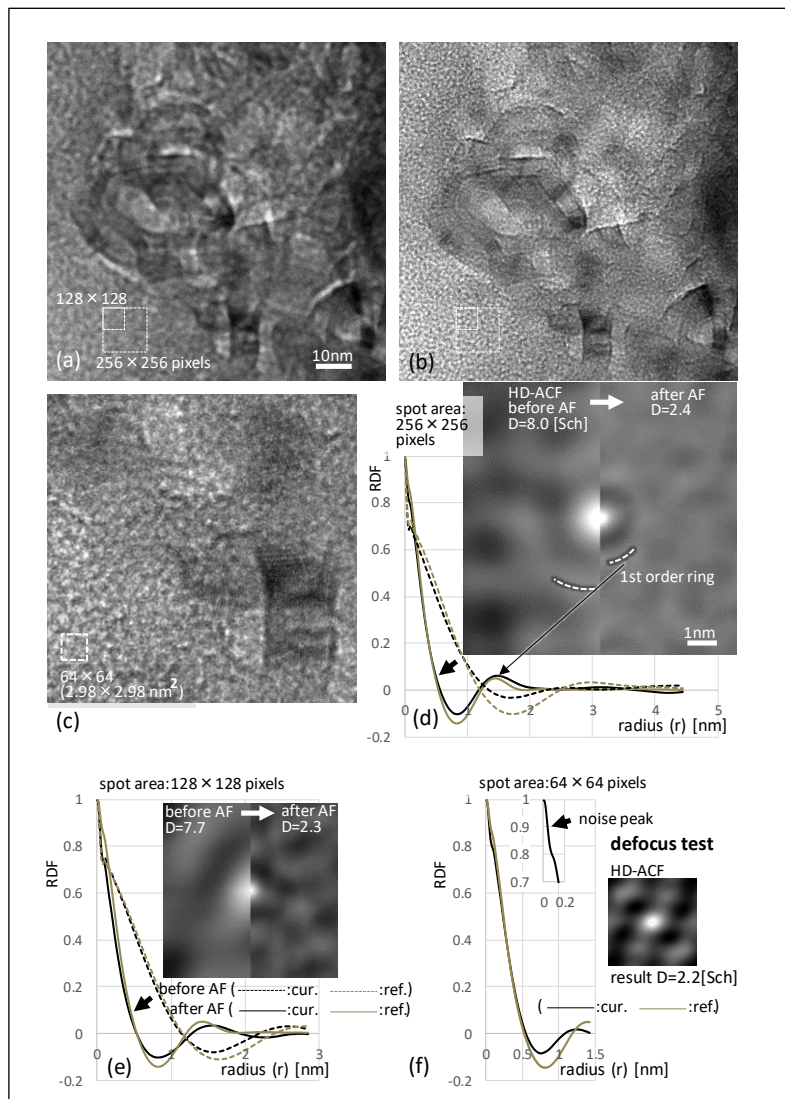


図 5.2.5 300k 倍の倍率で行われた AF の実験結果。

(a)AF 前の画像。グラファイトの画像はボケている。AF に使ったスポット領域(256 x 256 と 128 x 128) をアモロファス中に破線で示した。

(b)AF の結果適切な焦点となったグラファイト格子像。この画像は、256 x 256 のスポット領域での結果である。128 x 128 のスポット領域でも同様な結果が得られた。

(c)は(b) の拡大像。(d-f)は、それぞれ、256 x 256、128 x 128 そして 64 x 64 のスポット領域で行われた AF の HD-ACF と RDF。RDF の破線はそれぞれ AF 前の値。AF 後は実線で示した。濃い実線は、実験の結果であり、薄い実線は参照データである。それぞれの結果はよい一致を示している。

その後、マニュアルで大きく像をデフォーカスした後、AF プログラムが実行された。このプログラムでは、図 5.2.5 a に示したカーボン支持膜上の画素 (512x512 と 128x128) を使った。これらのスポット領域の HD-ACF とその RDF が計算された (図 5.2.5 d, e)。RDF と全てのデフォーカスの参照 RDF の NXCC (5.2.5) 式を計算し、結果を図 5.2.6 に示した。そして、NXCC の最大値から、現在のデフォーカスが求められ、TEM にフィードバックされた。これらの手順を繰り返し、最適フォーカスを得た (図 5.2.5,6)。

非点の測定法

次に、筆者らは軸上の二回対称非点に関する自動補正の研究を行った。方法は、以前の研究 [6] と同様である。非点収差がある場合、HD-ACF は等方的にはならない。それは、伝達関数 $K(u,v)$ が非等方的であるからである。しかし、(5.2.5) 式で示されるように、放射状の HD-ACF パターンはほぼ 2 回対称性を有している。HD-ACF のそれぞれの方向で全てのデフォーカス値の参照データに対するマッチングが行われた。パラメータ D_a, ϕ_a とデフォーカス D が理想的には、 $\left[D - \frac{D_a}{2} \cos(2\theta - \phi_a)\right]$ にフィッティングするものと考えた。実際には、各方位の HD-ACF 分布は、円周方向に 4° 平均して求めた (図 5.2.9 g)。最小二乗法によるフィッティングについては以前の研究 [6] に記している。

AS の手順

AS の自動調整に使った参照データは、AF に使ったものと同一である。非点が適正に補正されて、デフォーカスが適正な場合、グラフィットの格子像は明瞭に観察できる。自動補正に当たり、最初にスティグメータの値を故意にずらした。図 5.2.9 a に示したスポット領域 (256 x 256 画素) の画像の取得から AS

の自動調整が始まる。 $0^{\circ} \sim 180^{\circ}$ の角度範囲で RDF の計算が行われ、全ての参照データの RDF との NXCC を行う。AF の場合について述べた同様な方法で各方向に対するデフォーカスが測定された。 D_a, ϕ_a の値を最小二乗法で求めることにより、自動調整が実行される。

5.2.4 結果

正常な s/n の画像での AF

図 5.2.5, 6 に AF 実験の結果を示す。図 5.2.5 a および図 5.2.5 b は AF 実験の前後の視野である (2048 x 2048 画素)。本方法による AF は、小さなスポット領域 (256 x 256 または、128 x 128 画素) に対して有効である。図 5.2.5 c に AF 後の拡大像を示す。グラフィートの格子像が明瞭に観察できる。図 5.2.5 d-f に画素を変えた場合のそれぞれの RDF を示した。画素を減らすほど、参照データとの一致度は悪くなるが、64 X 64 画素でも少ないエラーで AF が出来ていることが分かる。図 5.2.6 に、AF 前 (破線) と後 (実線) の NXCC 分布をデフォーカスパラメータとして示した。全般に、分布の変化は少ないが、NXCC のデフォーカスの最大付近に凸部 (最大值) を検出できた。レファレンスデータは、スルーフォーカスで取得された。フォーカスステップは、10nm とし、120 枚の画像が撮影された。フォーカスステップは約 0.1 [Sch] であり、ステップの間のデータは線形に内挿した。精度は、10nm と 20nm ステップでの差異は無かった。少ない 60 枚の画像データで十分な精度が得られる。

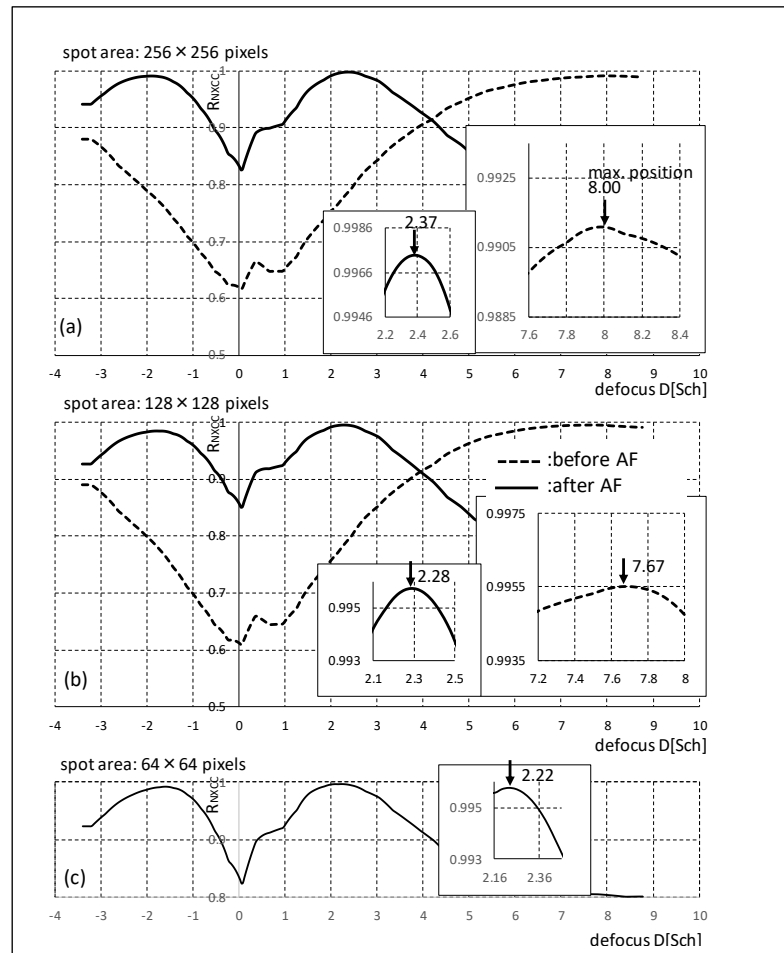


図 5.2.6. 未知の RDF と参照 RDF デフォーカスデータとの規格化された相互相関係数 (NXCC) 結果。

(a-c) の結果は図(5d-5f)に対応している。破線が AF 前の NXCC の値で、実線が AF 後の値である。

それぞれの最大値が拡大されて、図中に挿入されている。

低い s/n 画像の場合の AF

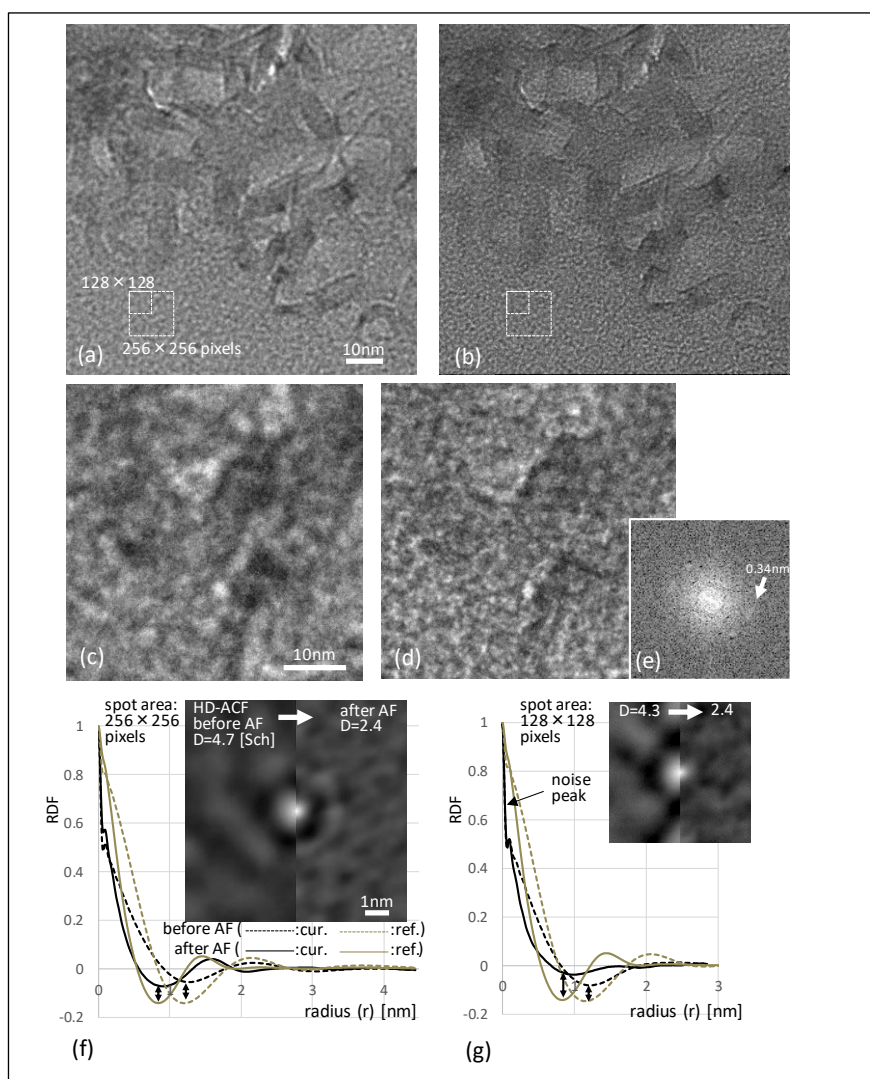


図 5.2.7. 300k 倍で撮像された低 s/n 画像の AF 結果。

(a)AF 前の画像。画像はボケている。スポット領域は 256×256 と 128×128 画素で白線表示した。(b)AF 後の最適デフォーカス値の画像。(c)、(d)は(a) と(b) 画像の拡大像。(d) では(e)の FFT 像のスポットからも確認できるように、格子像が観察できる。(f)は 256×256 画素で計算された HD-ACF と RDF。破線は AF 前そして、実線は AF 後の RDF である。ノイズの影響で未知の RDF と参照 RDF と計算値との差異は増えているが、高い相関値が図 5.2.8 に示すように得られている。(g)は 128×128 画素での同様なデータである。

図 5.2.7、図 5.2.8 は低い s/n ($s/n \sim 1.0$) の場合の AF 実施結果である。 s/n は以前記載した方法で測定した[16,17]。実験は、ACF の特性を明らかにするために行った。ノイズ成分は ACF 原点付近に集まり、基本的には、NXCC はノイズの影響を受けない。本提案の AF はノイズが多い画像に対しても適用できる。本提案の AF 法は、低 s/n 画像にも有効であることが示された。図 5.2.7 a は AF 前、7 b は AF 後のノイズの多い視野 (2048×2048 画素) である。

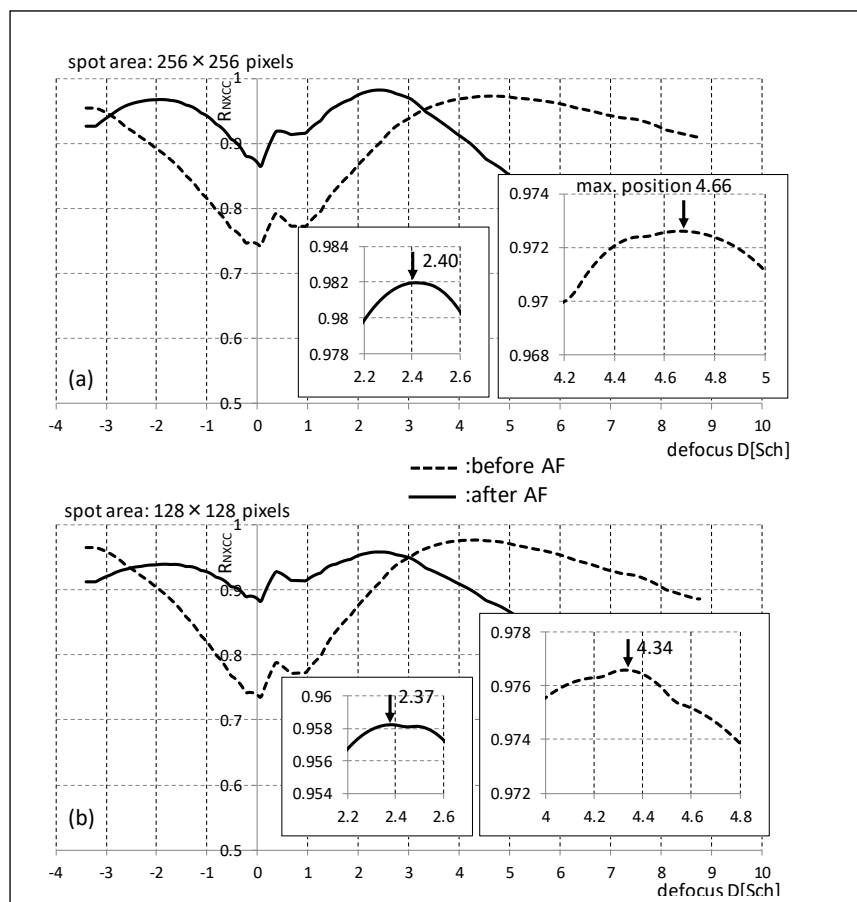


図 5.2.8 未知の RDF と参照 RDF との NXCC 計算結果。

これらは、図 5.2.7 (a)と(b)に対応する。スポット領域 256×256 画素 (図 7f) の NXCC 計算結果が(a)である。破線は AF 前、実線が AF 後の値である。最大 NXCC 値を矢印で示した。ノイズの影響で、最大値がやや緩やかなカーブになっており、通常の s/n の画像に比べ、低い値となっている。しかし、相関の最大値の決定はできた。また、(b)は 128×128 画素の場合の同一計算結果であり、この場合でも最大値の決定ができた。

本提案の AF 法はノイズの多い画像 ($s/n \sim 1.0$) に対しても有効である。この実験で使用した RDF の参照データは、通常の s/n の場合のデータと同一である。図 5.2.8 a 及び 8 b に 256×256 画素と 128×128 画素の場合のデータを示す。図 5.2.7 c 及び 7 d にデフォーカス時とインフォーカス時のグラフアイト拡大像を示す。図 5.2.7 e の FFT 像からも格子の存在が確認される。図 5.2.7 f に 256×256 画素の場合の AF 前後での HD-ACF と RDF の変化を示す。図 5.2.7 g は 128×128 画素の場合の同様な変化が示されている。破線が AF 前の値であり、実線が AF 後の値である。薄い実線は参照データの値である。ノイズのため、参照データと実際のデータの差異は大きくなってはいるが、それぞれのカーブは良い近似をしめしており、高い相関値が確認された。図 5.2.8 は、AF の前後（前：破線、後：実線）の NXCC 分布をデフォーカスパラメータで示したカーブである。ノイズにより精度は、多少悪くなるが、NXCC 分布の最大値は検出可能である。

AS の実験

図 5.2.9 は AS の実験結果である。(a) と (b) は AS 調整前と後の画像である。

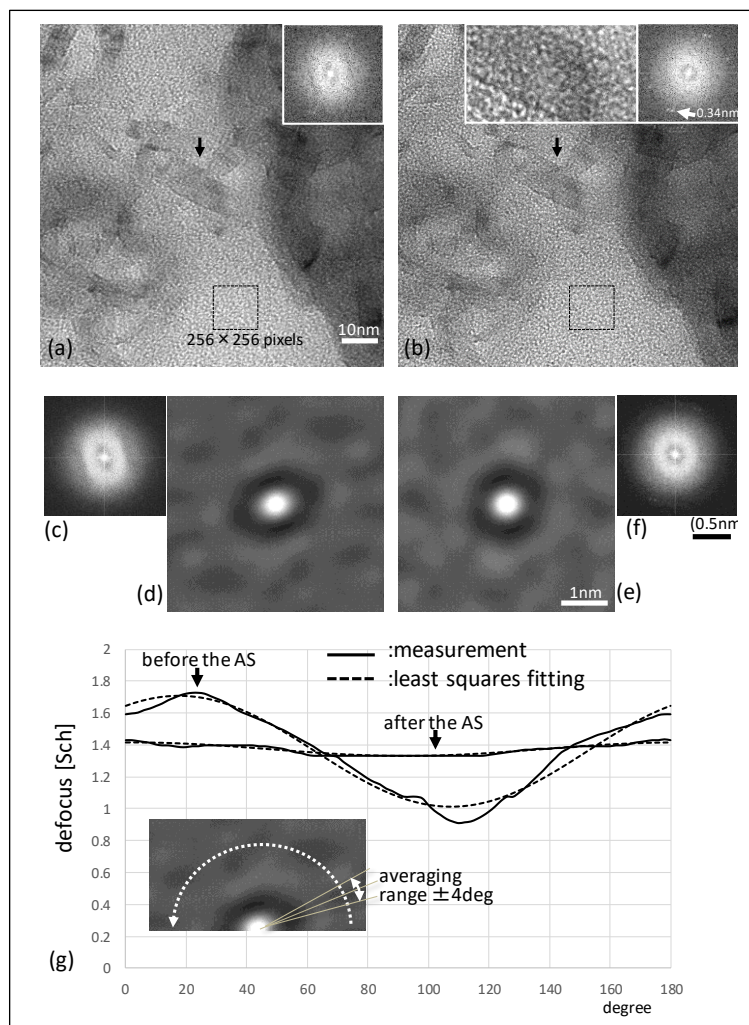


図 5.2.9 300k 倍で行われた AS の実験結果。(a)及び(b)はそれぞれ、AS の前後のグラファイト像。破線の矩形部は、実験に使用されたスポット領域 (256×256 画素) である。画像中心付近の FFT がそれぞれ挿入されている。AS 後には、FFT でも格子像の存在が確認され、また、拡大像でも格子像が確認できる。(c)と(f)は AS 調整前と後の FFT である。(d)と(e)は同様に AS 前後での HD-ACF である。これらから、AS 後には、FFT と HD-ACF の双方が等方的になっていることが分かる。(g)は、各方位でのデフォーカス分布である。AS 後には、デフォーカスがほぼ一様になっていることが分かる。

図 5.2.9g で分かるように、方位によるデフォーカス変異量が $1/8$ と少なくなっている。図 5.2.9 (b) では、グラファイトの格子像が明瞭に観察できる。最小二乗法でデフォーカス測定値をフィッティングさせた。非点が自動補正されていることが、FFT と HD-ACF の双方で確認できる。この実験では、 128×128 画素の領域は使わなかった。

5.2.5 考察

視野の中に、小さなアモロファス状の領域があれば、本提案の自動焦点合わせと自動非点合わせが可能である。筆者らの実験によれば、HD-ACF の第一次リングが得られる小さいスポット領域があれば、可能である（図 5.2.1 及び図 5.2.5 のリング）。図 5.2.2 b に矢印で示したリングである。HT7700 120kV TEM において、300k 倍画像で 0.1 画素で HD-ACF が計算できれば、リングが得られる最小画素数は 64×64 となる。これは、一辺 $\sim 3\text{nm}$ の領域に対応する。自動焦点合わせのデフォーカスレンジは、約 -2.5 から 3.0 [Sch] とした。それは、RDF デフォーカスダイアグラム（図 5.2.2 b）で第一次リングが検出可能な範囲である。このデフォーカス領域は、図 5.2.2 b に記載したように、縦軸 1.5nm（これはスポット領域の半分）とし第一次リングと交わる範囲である。スポット領域の画素数は 2^n で選択されることに注意。100k 倍では、最小必要画素は 32×32 となり、自動焦点合わせのデフォーカス範囲は、-6 から 5 [Sch] 範囲となる。また、500k 倍では、 128×128 画素数であり、そのデフォーカス範囲は -3.5 から 4 [Sch] となる。TEM の分解能の向上と共に、スポット領域は小さくなる。同一の HD-ACF を得るためには、スポット領域は倍率と共に小さくなり、HD-ACF 計算の間隔も小さくなる。もし、HD-ACF の計算間隔が十分小さければ、計算間隔はスポット領域

や倍率とは独立に決定できる。本提案の方法では、参照 RDF デフォーカスデータは実験的に用意する必要がある。それは、理論計算値での準備が不可能であるためである。すなわち、(5.2.5) 式以外に PCTF のバックグラウンドの計算が可能な数式が必要とされるからである。フーリエ変換係数のバックグラウンドはアモロファス薄膜試料に依存する。これは、異なるデフォーカス値の画像において、フーリエ変換のバックグラウンドは高次の多項式関数 [22] または、ガウス関数 [23] での [21] によるからである。また、実験で求める RDF デフォーカスは Thon カーブの様なクリティカルな値を持たないためである。上記の制約は、本方式にとって不利な点であるが、最近の TEM にとってはスルーフォーカス像を撮影することは、プログラムにより極めて容易に実行できる。自動焦点合わせ精度にも依存するが、必要な画像枚数レンジは高々 50~100 程度である。逆に、RDF のスルーフォーカスデータセットは別な用途もある。測定されたデフォーカス値が相対的または、正しく或るエラー範囲の中にあれば、自動焦点合わせ、自動非点合わせが実行可能であり、アモロファス試料が弱位相物体ではなくとも適用可能である。スルーフォーカスにおける画像のコントラスト変化が一定であれば、弱位相物体ではないアモロファス状の試料を参照データとして使用することができる。従って、本提案の手法は生物試料に適用可能である。例えば、高分解能ネガティブステイン試料や分泌腺粒子やリボゾーム試料に使える。それは、スルーフォーカス像が RDF の参照データとして使える場合などである。多くの場合、生物試料のいたるところに粒子状の部分があり、本方式が適用可能である。

5.2.6 まとめ

小さい領域を使うスポット領域自動焦点合わせ法を提案した。この方法は ACF の中心領域を精密に解析できる HD-ACF 法をベースとする。スポット領域自動焦点合わせは、HD-ACF を使うことにより高分解能アモロファス薄膜領域を 0.1 画素の精度で計算する。デフォーカス量は、HD-ACF の RDF を予め用意した参照 RDF との間の相互相関を計算することで決定される。其の後、TEM 値がフィードバックされて自動焦点合わせが実行される。120 k VTEM を使って 300k 倍で、最も小さい 64×64 画素領域 ($\sim 9\text{nm}^2$)での AF が実現された。また、低 s/n (~ 1.0) 画像を用いても良好な動作が確認できた。同様に、HD-ACF を用いた自動非点合わせ法を提案した。この非点合わせも小さなスポット領域の試料範囲で事項可能である。デフォーカス値は、HD-ACF の放射方向パターンの各方位について、測定が行われる。(5.2.5) 式で表される方位方向のデフォーカス分布が求められる。各方位のデフォーカスがほぼ一定になる様、デフォーカスが決められる。256 \times 256 画素領域で AS が実行された。本提案の方法は、参照データを必要とする。しかし、参照データを用意することにより、本方法は弱位相物体のみならず、生物試料への展開も可能となる。

参考文献

1. Koster A J (1989) Autotuning of a Transmission Electron Microscope. Doctor Thesis (Delft University of Technology). <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/>.
2. Saxton W O, Smith D J, and Erasmus S J (1983) Procedures for focusing, stigmating and alignment in high resolution electron microscopy. *J. Microsc.* 130: 187–201.
3. Erasmus S J, and Smith K C A (1982) An automatic focusing and astigmatism correction system for the SEM and CTEM. *J. Microsc.* 127: 185–199.
4. Krivanek O L (1994) Three-fold astigmatism in high-resolution transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* 55: 419–433.
5. Ichise N, Baba N, and Nagashima H (1997) The phase spectrumbased measurement of the TEM parameters. *Ultramicroscopy* 68: 181–200.
6. Baba N, Terayama K, Yoshimizu T, Ichise N, and Tanaka N (2001) An auto-tuning method of the focusing and the astigmatism correction for the HAADF-STEM based on the image contrast transfer function. *J. Electron Microsc.* 50: 163–176.
7. Binding J, Mikula S, and Denk W (2013) Low-dosage maximum a-posteriori focusing and stigmatism. *Microsc. Microanal.* 19: 38–55.
8. Nishi R, Moriyama Y, Yoshida K, Kajimura N, Mogaki H, Ozawa M, and Isakozawa S (2013) An autofocus method using quasi-Gaussian fitting of image sharpness in ultra-high-voltage electron microscopy. *Microscopy* 62: 515–519.
9. Peddigari V, Gamadia M, and Kehtarnavaz N (2005) Real-time implementation issues in passive automatic focusing for digital still cameras. *J. Imaging Sci. Technol.* 49: 114–123.
10. Inada H, Watanabe S, Tanaka H, Takane A, Aizawa S, Shimoyama W, Ohashi T, Hashimoto T, Isakozawa S, and Nakamura, K. (2004) Development of Automatic

- adjustment function for the HD-2300 scanning transmission electron microscope. In: *Proc. of 8APEM, Kanazawa, Japan*, pp 60–61.
11. Koster A J, and de Ruijter W J (1992) Practical autoalignment of transmission electron microscopes. *Ultramicroscopy* 40: 89–107.
 12. Koster A J, Chen H, Sedat J W, and Agard D A (1992) Automated microscopy for electron tomography. *Ultramicroscopy* 46: 207–227.
 13. Mastronarde D N (2005) Automated electron microscope tomography using robust prediction of specimen movements. *J. Struct. Biol.* 152: 36–51.
 14. Kubo T, Kobayashi H, and Baba N. JP patent no. 5039633 (3 October 2012).
 15. Sawada H, Watanabe M, and Chiyo I (2012) Ad hoc autotuning of aberrations using high-resolution STEM images by autocorrelation function. *Microsc. Microanal.* 18: 705–710.
 16. Isakozawa S, Tomonaga S, Hashimoto T, and Baba N (2014) High-precision image-drift-correction method for EM images with a low signal-to-noise ratio. *Microscopy* 63: 301–312.
 17. Frank J (1980) The role of correlation techniques in computer image processing. In: Hawkes P W (ed.) *Computer Processing of Electron Microscope Images*: pp. 188–222 (Springer-Verlag, Berlin).
 18. Saxton W O (1978) *Computer Techniques for Image Processing in Electron Microscopy*: pp. 9–18 (Academic Press, New York).
 19. Thon F (1971) Phase contrast electron microscopy. In: Valdre U (ed.) *Electron Microscopy in Material Science*: pp. 542–569 (Academic Press, New York).
 20. Erasmus S J (1982) Reduction of noise in TV rate electron microscope images by digital filtering. *J. Microsc.* 127: 29–37.

21. Frank J (1996) *Three-dimensional Electron Microscopy of Macromolecular Assemblies*: pp. 41–44 (Academic Press, San Diego).
22. Zhou Z H, and Chiu W (1993) Prospects for using an IVEM with a FEG for imaging macromolecules towards atomic resolution. *Ultramicroscopy* 49: 407–416.
23. Zhu J, and Frank J (1994) Accurate retrieval of transfer function from defocus series. In: *Proc. of the 13th Int. Cong. on Elec. Microsc.*, Paris, France, pp 465–466.

5.3 高精細自己相関関数による TEM におけるスポット自動焦点の一般化

5.3.1 はじめに

正確な焦点合わせは電子顕微鏡にとって重要なテクノロジーである。試料の一部の小さい領域を使って行うスポットオートフォーカスは理想的である。大きな角度で試料を傾斜させて画像を連続取得するトモグラフィーにとって、試料傾斜の中心部分での正確な焦点合わせが必要となる。筆者らは、ディフракトグラムベースに取って代わる高精細自己相関関数 (HD-ACF) による高分解能画像の自動焦点合わせを提案した [1]。HD-ACF はフーリエ変換のスペクトル空間で高精細に位相シフトする方法である [2]。以前の実験では、0.1 ピクセルの位相シフトの HD-ACF を使用した。この画素を使うと、通常に比べはるかに高精細な ACF が得られる。試料のスポット領域が小さく ($64 \times 64 \sim 256 \times 256$ 画素) でも、HD-ACF のプロファイルは、位相伝達関数 (PCTF) およびノイズを良く反映する。しかし、以前は AF を適用する場合には、あらかじめアモロファス薄膜を使ったスルーフォーカスシリーズの参照データベースを必要とした [1]。

筆者らは、HD-ACF を利用して、新しいスポット AF 法を開発した。新しいスポット AF 法は、どのような倍率でも使え、多様な試料に適用可能である。さらに、参照データベースも必要としない。この論文では、HD-ACF 中心付近のピークプロファイルのシャープネスと画像の解像度との関係を理論と実験により調査した。試料のスルーフォーカス像の解像度は、フーリエリング相関法 (FRC) [3,4] で実験データより測定した。最もシャープな HD-ACF のプロファイルは、最も高い解像度となる。改良されたスポット AF では、各デフォーカス値の中で、最もシャープネスの高い HD-ACF プロファイルを高精度かつ高速に探す方法である。この方法の特長は、試料や倍率に依存せずに適用可能なことである。

これは、多くの従来の方法 [5-16] とは異なる。以前の論文 [1] で報告したように、AF の代表的な方法は 3 種類に分類される。ディフракトグラムや伝達関数をベースにするもの [5-8]、画像コントラストや分散測定によるもの [9-12]、そしてビーム傾斜による像シフトによるもの [13-15] である。最初の方法と比べ、今回提案の方法は、小さいスポット領域では、有効に機能しない伝達関数やディフракトグラムを必要としない。二番目の方法では、最大コントラストや最大分散は、試料によっては、最適フォーカスにならない場合がある。また、ノイズを加味すると、議論はより複雑になる。三番目の方法は、画像の全領域を必要とし、かつ高倍率では精度が出ない。それらに比べ、本提案の方法は、ノイズを加味した場合でも、最もシャープな HD-ACF プロファイルの時、最良の分解能が得られる。その他の方法として、通常の ACF を使った沢田らによる方法がある [16]。この方法は、筆者らの方法と似たコンセプトによるものであるが、原子観察レベルの高分解能像には、適用できない。実際には、最もシャープな HD-ACF の定義は単純ではなく、また、正確に探索する方法も簡単ではない。本提案の方法はこれらを解決したものである。詳細なスポット AF の手順を以下に記述する。

筆者らは、10k 倍の生物試料、50k 倍のグレーティング試料、高傾斜された 10 k 倍の生物試料そして 400k 倍の格子像試料についての適用例について述べる。

5.3.2 理論的根拠

HD-ACF と分解能との関係

自己相関関数 (ACF) $R_{ACF}(x, y)$ は、画像 $f(x, y)$ のパワースペクトルのフーリエ逆変換として、次のように表すことができる。

$$\begin{aligned}
R_{ACF}(x, y) &= Ft^{-1} \left[\left| F(u, v) \right|^2 \right] \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left| F(u, v) \right|^2 \exp \{ i 2\pi (u \cdot x + v \cdot y) \} du dv
\end{aligned} \tag{5.3.1}$$

$$F(u, v) = Ft[f(x, y)]$$

ここで、 $Ft[]$ と $Ft^{-1}[]$ は、それぞれ、フーリエ変換とフーリエ逆変換を表す。パワスペクトルは偶関数であるから、(5.3.1) 式は下記に書き換えられる。

$$R_{ACF}(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left| F(u, v) \right|^2 \cos \{ 2\pi (u \cdot x + v \cdot y) \} du dv \tag{5.3.2}$$

(5.3.2) 式によれば、全ての周波成分がコサイン関数に位相差なく加えられる。画像の分解能が良くなれば、ACF の中心値は高くなり、ピーク半径は狭く小さくなる。それは、高い分解能のコサイン関数は短い周期を持つからである。すなわち、最もシャープな HD-ACF プロファイルとなるデフォーカス値が最も高い分解能を与える。ノイズの影響も加味する必要がある。この問題はレビュー文献 [17] に詳細に述べられている。ACF を信号部分の ACF とノイズ部分に分けると、下記のように表現できる。

$$R_{ACF}(x, y) = R_{S-ACF}(x, y) + R_{N-ACF}(x, y) \tag{5.3.3}$$

これは、画像 $f(x, y)$ を二つの成分 (信号とノイズ) に分けることで得られる。ノイズ部分 $R_{N-ACF}(x, y)$ は中心近傍に集まる。それは、異なる領域間のノイズには相関がないからである。ノイズ ACF ピークの半径は、ノイズ ACF の半径(r_{noise}) とする。従って、ACF ピークプロファイルシャープネスはノイズ ACF 部分を含まない。

次に、AF 法のベースをきめた。それは、信号部分の中の中心ノイズ部分に最

も近い点における最もシャープな ACF ピークプロファイルを与えるデフォーカス値である。実際には、この方法には、問題点がある。第一には、信号 ACF とノイズの ACF を完全に分離することが困難であること。第二には、分解能の定義の曖昧さである。最もシャープな ACF ピークプロファイルを与えるところが厳密に最も高い分解能の画像であると定義することはできない。(この研究においては、FRC 法が実験的に分解能を確認する方法として用いられた。そして 0.5 の閾値レベルがもっともらしいとして採用された。しかし、この閾値レベルは唯一ではなく、分解能を測定するほかの方法もある[18]。) 従って、ここに、提案された AF 法は常に厳密な最高分解能を与えるわけではないが、それに非常に近い画像を与える焦点である。

5.3.3 実験

TEM 装置

AF の実験は、XR-41B 2-k CCD カメラを備えた HT7700 電子顕微鏡で行われた。加速電圧は 100 kV と 120 kV が使われた。TEM の装置コントロールを除いて、本報告で提案した方法に必要なプログラムは筆者らが C++言語で書いた。AF に関する TEM へのフィードバック部分は、日立ハイテクノロジーズにより提供された。

試料

生物試料として出芽酵母の薄膜が使われた。細胞は栄養分の豊富な溶媒で育てられた後、窒素窮乏の溶媒に移され、30°Cの温度で3～4時間、培養される。細胞は以前報告した方法[19] で固定される。そして、液体プロパン中に晒されて、-85°Cのアセトン中で2日間、2%の4酸化オスミウムで置換される。その

のち、徐々に室温に戻される。試料は、Quetol-812 と混合されて作られる。70nm から 150nm 厚みの切片は以前報告した[19]様に、銅グリッド上に集められる。グリッドの両面には、カーボンがコーティングされている。

その他の試料としては、グレーティングレプリカとマイクログリッド上のカーボングラフィットを用意した。

HD-ACF と FRC のスルーフォーカスシリーズ

HD-ACF と画像分解能との関連を明らかにするため、酵母細胞の薄膜切片とグレーティング試料の画像が、10k 倍と 50k 倍の倍率で撮影された。この画像の取り込みにおいて、仮のジャストフォーカス（デフォーカス=0）画像が目視で仮に決められた。そして、アンダーフォーカスからオーバーフォーカスまで十分カバーするフォーカスシリーズが撮影された。全ての画像について、HD-ACF と FRC 分布が求められた。デフォーカスステップは酵母細胞で $\Delta f=2\mu\text{m}$ 、グレーティング試料で $0.4\mu\text{m}$ とした。デフォーカスのステップは、目視で変化が分かる値とした。FRC を得るため、全てのデフォーカス値において、2 枚の画像が撮影され、サブピクセルの精度で調整された。調整方法については、文献[2]に詳細が記載されている。通常の方法[3,4]により、2 枚の画像について、FRC が空間周波数の関数として求められた。この計算においては中心部の 512×512 画素が用いられた。HD-ACF と RDF（Radial Distribution Function）も同様に計算された[1]。ここで、画像領域は中心部の 256×256 画素を用い、HD-ACF の精度は 0.1 画素精度で計算された。HD-ACF の半径方向の分布は等方的であるので、それらは、RDF で代表できる。

低 s/n 画像における HD-ACF のスルーフォーカスシリーズ

本提案のスポット AF 法を電子線トモグラフィーに適用するため、最初に 60 度傾斜における HD-ACF/RDF のスルーフォーカスシリーズを調べた。傾斜により、画像を構成する電子は、弾性散乱電子電子が比較的少なく、非弾性散乱電子が多いため、上に述べたスルーフォーカス実験では、異なる性質が示される。実験において、酵母細胞切片の厚みは $0.15\ \mu\text{m}$ であり、それは 120 kV の観察に適している。最適フォーカスを含む、スルーフォーカスの画像シリーズが撮影された。倍率は 10k 倍で、中心付近の全てのスポット画像領域 (256×256 画素) において、HD-ACF/RDF が計算された。ここで、HD-ACF の計算精度は 0.1 画素相当である。

中間倍率レンジのスポット AF 手順

最もシャープな RDF を探す自動焦点合わせはアンダーフォーカスから始める手順が比較的簡単である。この場合には、RDF のスルーフォーカスシリーズにおける半径 r が固定されており、RDF 値が AF ポジションに向かって単調に減少し、適正焦点付近で凹面カーブを形成するからである。それに対し、オーバーフォーカスからのアプローチでは、適正焦点に向かってのイレギュラーな RDF の変化が発生してしまうためである (図 5.3.1 (g) と図 5.3.2 (f))。オーバーフォーカスからの AF 手順は、今日まであまり考えられていない。本研究では、アンダーフォーカスからの AF を考える。最もシャープな RDF を与えるデフォーカス値を探すため、勾配法を採用した。勾配法を使うにあたり、実験に先立って、 r_{s1} と r_{s2} の二つのパラメータを RDF の半径方向軸のゼロ近傍に設定する。ここで r_{s1} は r_{noise} から離れた位置、 r_{s2} は r_{noise} から少し離れた位置 (r_{s1} より r_{noise} に近い) に設定する。 Δf は小さなデフォーカス変化であり、RDF の勾配計算に使

われる。‘ α ’は係数であり、次の推定デフォーカス値の計算に必要である。スポット領域の画素サイズは 256×256 に設定した。イメージドリフトの影響を考え、より小さい領域は採用していない。

AF の実験に当たり、最初のデフォーカス値は、像がボケるアンダーフォーカス値(f_0)に設定する。そして、勾配法が実行された。それは、次のようなステップである。

- (i) スポット領域の HD-ACF/RDF を計算する。そして、 Δf のフォーカス変化の後、新しくスポット領域像を撮像し、再び、HD-ACF/RDF を計算する。
- (ii) フォーカス変化の前後における、 $r = r_{s1}$ 地点での二つの RDF の間の変化 (ΔRDF)を測定する。AF の目標に近づくように次のデフォーカス値(f_1)が次の式で決められる。

$$f_1 = f_0 - \alpha \frac{\Delta RDF}{\Delta f} \quad (5.3.4)$$

- (iii) ステップ(i) と (ii)を ΔRDF の符号が変わるまで繰り返す。すなわち、RDF 値が最小値を過ぎるまで、繰り返すことになる。i 番目の繰り返しにたいして、次式が使われる。

$$f_i = f_{i-1} - \alpha \frac{\Delta RDF}{\Delta f} \quad (5.3.5)$$

- (iv) こうして、AF において探索範囲 Δf は小さい範囲にまで減少する。そして Δf の変化の前後 f_i と f_{i-1} でスポット領域画像が取得される。HD-ACF とその RDF が計算される。最終的に、RDF の最小値が特定される。
- (v) r_{s1} を r_{s2} に変えて、ステップ(d)を繰り返す。このときは、画像は新たに取得する必要はない。 $r = r_{s2}$ での RDF 値の比較は素早く行われる。それは、各 Δf での RDF データは既に取り込み済みであるからである。ここで、もし、RDF の最小値が見つからなければ、ステップ (iv) での r_{s1} 値における最小

値が AF のゴールとなる。

低 s/n 画像のスポット AF の手順

ノイズが非常に多くてボケた画像に対する手順を用意した。この場合には、上に述べた手順は成功しない。ノイジーな画像のスルーフォーカスシリーズの特性は、 r_{noise} に近い位置での固定半径 ' r ' における変動は、最適フォーカスでは最大値を意味する。ノイズ ACF ピークは、デフォーカスが最適値 (AF 目標) から離れるに従い、高くなる。そして、最適デフォーカスイメージの信号成分が増加する (s/n が増加する)。この論文では、このような条件が 60° 傾斜の切片試料で観察された。また、広い範囲でのスルーフォーカス像でも観察された (非常にボケたデフォーカスシリーズ像)。この特性を使って、勾配法または部分勾配法を用いて、最大値がラフに探索される。部分勾配法は、勾配測定値を使うが、予測デフォーカス量は、固定されている。この探索法においては、上記の固定された r_{s1} の位置が使用される。さらに、ステップ (iv) において、勾配法では、最大値がラフに決定されると r_{s1} はすぐに r_{s2} に置き換えられる。RDF の最小値が詳細に探索される。ここで、 r_{s2} は上に述べた手順の値に比べ、かなり大きな値 (例えば 8.0) に選ばれる。そして最適焦点探索は凹面カーブ領域で行われる。最適焦点はカーブの最小値の点として決められる。

高分解能でのスポット AF 手順

高分解能像では、格子像や周期構造を持つ画像が観察される。従って、そのような画像の HD-ACF は特徴的なパターンを持つ。本質的に、HD-ACF はもはや等方的ではないにもかかわらず、以上に述べた RDF ベースの方法は使用可能である。すなわち、AF の最適デフォーカスは RDF の最もシャープなピークを与

える値である。これは、実験的に次に記載する手順で確認された。

- (i) アンダーフォーカスからオーバーフォーカスに渡って、スルーフフォーカスで連続的にスポット領域像 (256×256 画素) を取得する。そしてすべての画像の HD-ACF と RDF を計算する。この実験においては、連続的なデフォーカスはアンダーまたはオーバーのどちらかになる。)
- (ii) RDF のすべての微分関数が計算される。そしてノイズ ACF ピーク領域を除いて、微分関数の最大値が選択される。シャープネスは微分により容易に見積もることができる。
- (iii) デフォーカスの関数としての最大値の中で、最も大きな値を同定し、AF の結果としてセットする。必要なら、ステップ (i) から(iii)を繰り返す。

5.3.4 実験結果

HD-ACF と FRC の関係

図 5.3.1 (d) と (b) は、酵母細胞切片のスポット領域 (256×256 画素) のスルーフフォーカスシリーズ($a_1 \sim a_6$)における HD-ACF の RDF とそれに対応する FRC 分布である。スルーフフォーカスの範囲は、 $80 \mu\text{m}$ (アンダーフォーカスからオーバーフォーカスまで $\pm 40 \mu\text{m}$) で、ステップは $2 \mu\text{m}$ である。29 番目の FRC 分布が最も高い解像度を示す (図 5.3.1 (b))。グラフ中で、29 番目の RFC が最も長い頂線を示している (図 5.3.1 (c))。他方、HD-ACF の RDF も同様に 29 番目で最も鋭い分布を持っており、理論とも合致する。しかし、最も鋭い RDF のデフォーカスをシリーズから正確に選ぶことは簡単ではない。本研究では、半径 ' r ' の RDF 値が減少すると、HD-ACF の中心ピークがより鋭く (より狭く) なるものとする。最も鋭い RDF を見つけ出すため、半径 ' r ' の値が r_{noise} の方向、中心方

向に近づくに従い、RDF の値がどのように、減少するかを調べる。図 5.3.1 (g) において、 $r=3.0$ では、最も RDF 値が最小値をしめすのは、27 番目の画像であり、 $r=2.0$ と $r=1.0$ の場合、最小値は 29 番目の画像である。画像番号のこの違いは図 5.3.1(e)と 1(f)で分かるように、27 番目と 29 番目の画像で、RDF の値が反転しているためである。図 5.3.1 (g) で示したように $r=1.0$ より小さい値では、イレギュラーな部分があり、最小値の決定は難しい。最も鋭い RDF にから最適焦点を決めるためには、RDF がイレギュラーな値を持たない範囲で、半径 ' r ' は、 r_{noise} に近い小さな値として最小値を見つける。

図 5.3.2 はグレーティング試料における同様な結果である。図 5.3.2 の (d)、(b) はスルーフォーカス画像 (256×256 画素) ($a_1 \sim a_6$) から計算した、RDF/HD-ACF 分布および FRC 分布である。フォーカス変化の範囲は $10.8 \mu m$ (アンダー、オーバーに $\pm 5 \mu m$) そして、変化ステップ幅は $0.4 \mu m$ である。

要点として、RDF が狭ければ分解能が高く、RDF が広ければ、分解能が悪いことが分かる。FRC で判定すると 17 番目のフォーカスが最も高い分解能を示している (図 5.3.2 (b)、(c))。他方、図 5.3.2 (f) から、RDF/HD-ACF でも 17 番目のフォーカスが最小値に近く、理論ともほぼ一致する。しかし、先の定義によれば、最もシャープな RDF は 16 番目である。この誤差は双方の FRC 分布の小さな相違によると思われるが、詳細は明らかではない。

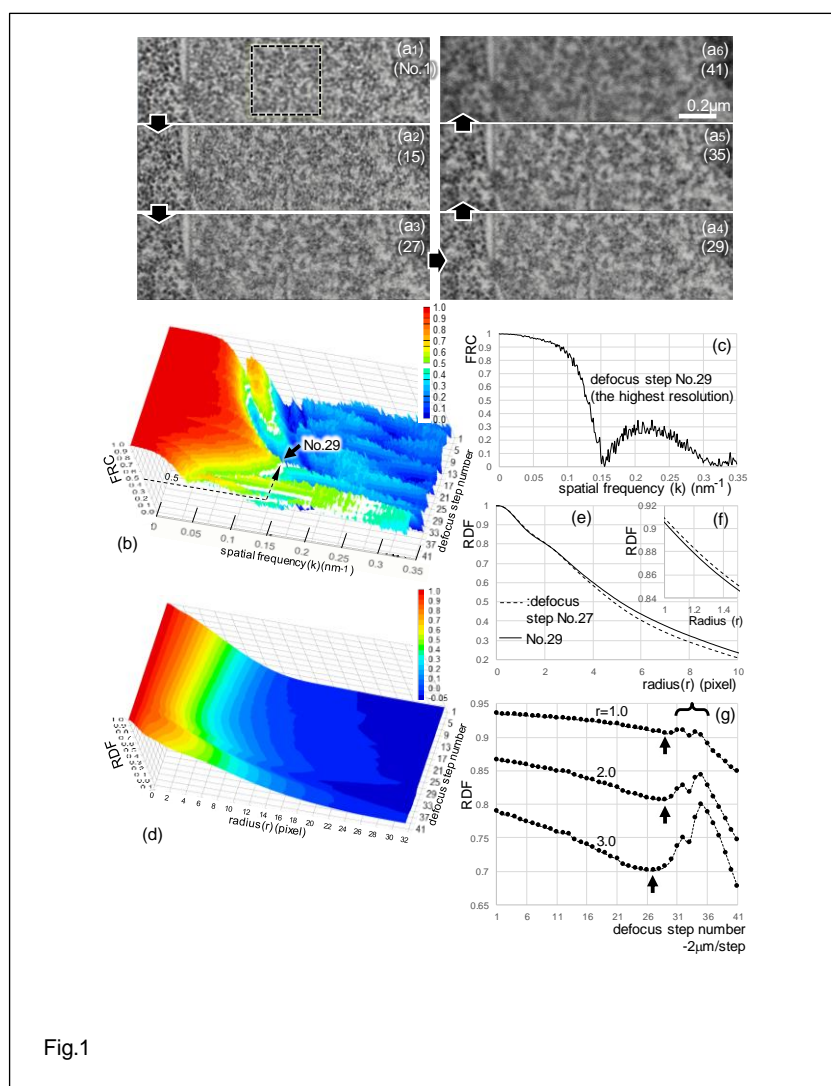


Fig.1

図 5.3.1 酵母細胞切片のスルーフォーカスシリーズ(a1~a6)。

これら画像の HD-ACF の RDF シリーズと FRC シリーズの関係。10k 倍で撮影したアンダーからオーバーへの 41 枚のスルーフォーカス像の中で、最も解像度の良い画像は No.29 (a4) である。これは FRC 法の測定結果である。HD-ACF の計算に用いたスポット領域は(a1)画像中に破線で示した。(b) 3D 表示したスルーフォーカスの FRC 分布のグラフ。上がアンダーフォーカス側。閾値 0.5 はグラフ中に破線と矢印で示されているまた、白い狭いバンドも示されている。(c) No.29 の最も高い分解能分布である。(d) HD-ACF スルーフォーカスシリーズの RDF が 3D 表示されている。同じく上がアンダーフォーカス位置を示す 3D 表示の中で、窪んだ部分が最もシャープな RDF である。(e と f) No.29 の最もシャープな RDF。それは最も高い分解能である。参考に近傍にある No27 の RDF (破線) を示す。(g) 固定した半径における RDF 値の変化。それぞれの最小 RDF 値が最もシャープな RDF を示す。これは矢印で示されている。

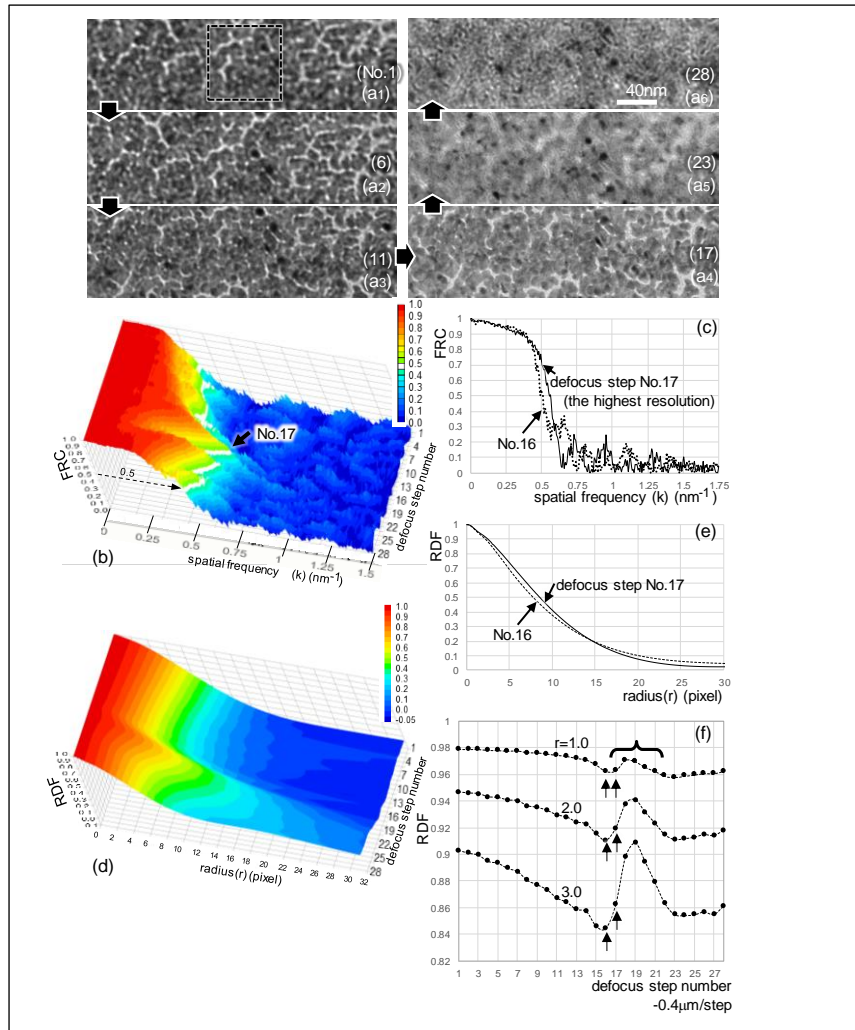


図 5.3.2 グレーティング試料のスルーフォーカス(a₁~a₆)による HD-ACF の RDF シリーズと FRC シリーズ。50k 倍で 28 枚のスルーフォーカス撮影像の中で、FRC 法で測定した結果最もシャープな分解能を持つ画像は No17 (a₄) である。HD-ACF のスポット領域は (a₁) 図中の破線で示した。(b) はスルーフォーカスシリーズの FRC 分布を 3D で表示したグラフ。上がアンダー側である。0.5 の閾値レベルが矢印と破線で示されている。そして、3D グラフの白い狭い領域で示されている。(c) No17 の FRC(実線)が最も高い分解能の分布であり、(b) に矢印で示した。また、No16 の FRC (破線) は最もシャープな RDF に対応する。(d) HD-ACF の RDF シリーズの 3D 表示。上がアンダーフォーカス側。3D グラフにおいて、窪んだ位置(より鋭い RDF)が (b) における稜線部分に対応する。(e) No16 と No17 の RDF。(f) 異なる半径での RDF 値の変化。No17 の隣の No16 の RDF が最もシャープな位置を示す。(詳細は本文参照)

中間レンジの倍率におけるスポット AF

図 5.3.3 に、グレーティング試料のスポット領域スルーフォーカスシリーズを示す。図 5.3.3 において、(a) と (b) は AF の前と後の画像である。それぞれの拡大像 (c) と (i) から画像のシャープネスの差が明瞭である。図 5.3.3(a) と (c) に示した矩形破線部は AF に用いたスポット領域である。図 5.3.4 は、図 5.3.3 より求めた RDF/HD-ACF である。ここで、重要な結果を記す。この実験では AF の展開がスムーズではない (図 5.3.4 (h))。勾配法の (5) 式で計算された予測デフォーカスステップが不適切であり 5 回の勾配確認がされている。これは、画像ドリフトの影響と思われる。HD-ACF の計算において、ドリフトがあると、スポット領域が小さいため、重なる画像範囲が少なくなり、誤差が出やすくなる。この問題を解決するアイデアについては、後に議論する。

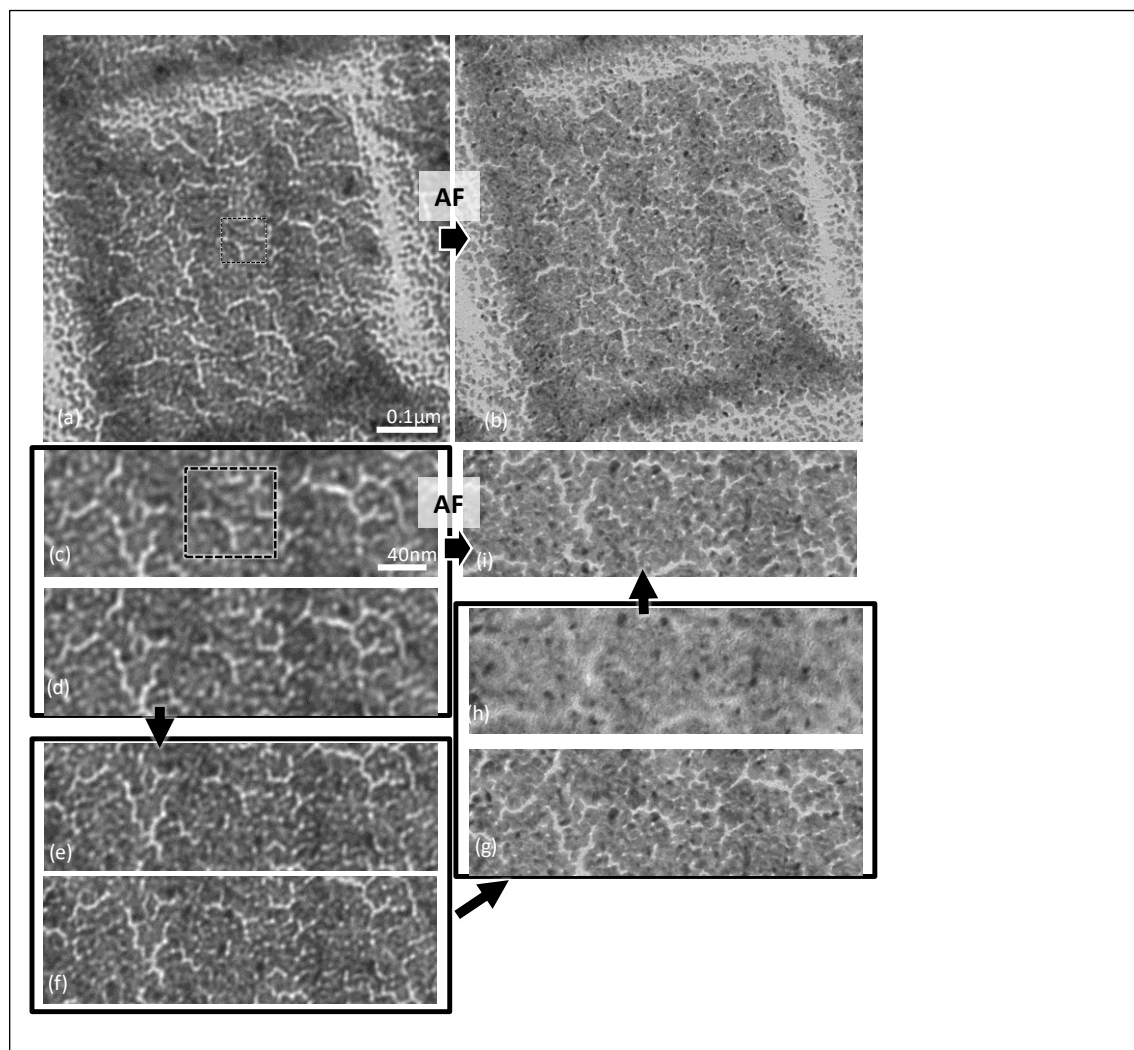


図 5.3.3 50k 倍で撮影されたグレーティング試料の AF 実験結果。

(a) と (b) 図はそれぞれ AF の前と後の画像。(a) の矩形破線部 (256×256 画素) はスポット AF 領域。(c ~ i) は AF 過程の拡大像。(c) と (i) はそれぞれ、(a) と (b) の拡大像。(c)-(d), (e)-(f) と (g)-(h) の三つのペアが勾配測定結果として選ばれた。測定におけるデフォーカス変化は $\Delta f = -2 \mu\text{m}$ である。最初の二つのペア画像は、最適 AF に向かう過程であり、分解能が徐々に向上していることが確認できる。三番目の画像ペアは、最適フォーカスを過ぎた過程。ここでは、オーバーフォーカスによる画質の変化が認められる。(i) は探索プロセス後の最終画像。

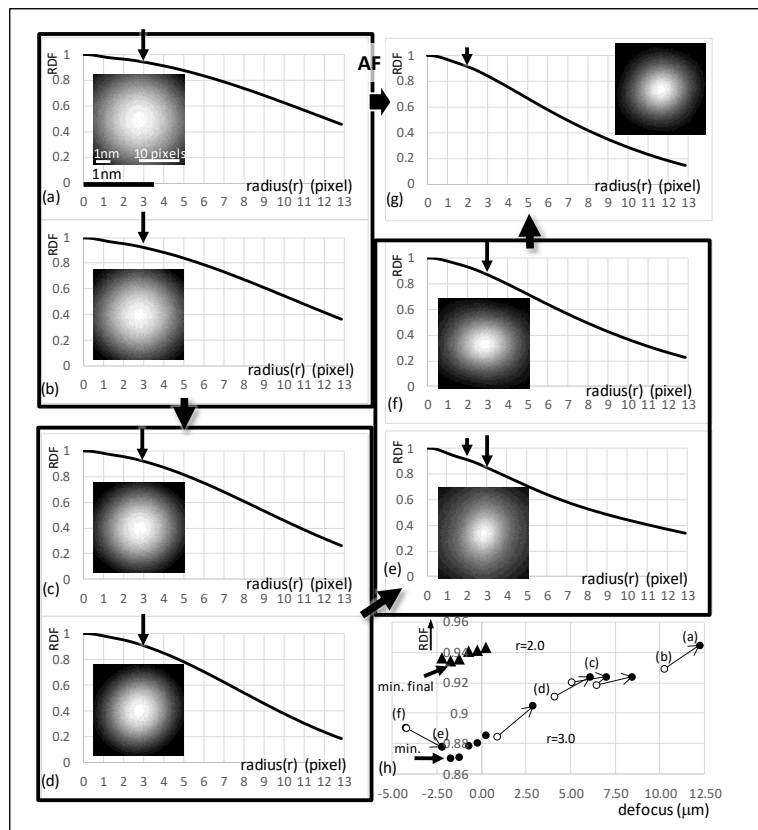


図 5.3.4 図 5.3.3 の画像シリーズに対応する HD-ACF/RDF シリーズ。
 図 5.3.4 の(a), (b), (c), (d), (e), (f) と (g)は、図 5.3.3 の(c), (d), (e), (f), (g), (h) と(i)に対応する。図 5.3.4 (h) において、最初の二つのペア(a)-(b) と (c)-(d)では、HD-ACF の円形プロファイルのサイズは徐々に小さくなっている。それは、画像の分解能が良くなっていることを示す。逆に三つ目のペア(e)-(f)において RDF プロファイルのサイズは大きくなっている。これは、最適焦点位置を過ぎていることを示す。最適焦点は (d) - (e) の間にある。この間を細かくデフォーカステップを刻む。(g)は AF の詳細過程を終えた最終の HD-ACF/RDF である。

高角度傾斜試料に対するスポット AF

図 5.3.5 は 60° 傾斜した酵母細胞切片のスポット AF である。図 5.3.5 (b) は図 5.3.5 (a) に示した画像の最適フォーカス像である。図 5.3.5(c) と (f)はその拡大像である。図 5.3.5(a) と (c)に AF に使用したスポット領域を破線で示した。傾斜による試料厚みの増加で、画像の s/n は非常に低い。図 5.3.5 (f)にコントラストを改良した画像とその HD-ACF を挿入した。この実験では、低 s/n 画像の場合と同様な手順で行った。ここでは、時に発生するイレギュラーな勾配値を避けるため、部分勾配法を使用した。固定したフォーカス変化量は $10\mu\text{m}$ である。RDF 最大値を含むラフなデフォーカス範囲が三つの勾配測定により決められた。最適焦点は(h2)と(i1)の焦点の間にある。図 5.3.5(j)に白黒点の矢印で示した三つのペアの結果がプロットされている。次に半径を $r_{s1}=1.5$ 画素にセットし、 $\Delta f=-2\mu\text{m}$ とし、(h2)と(i1)の間を変化させて、RDF 幅を測定した。この場合は、厚みの影響で、最適焦点付近で凸形のカーブとなる。次に、半径 r を $r_{s2} = 8.0$ とし、 $\Delta f=0.5\mu\text{m}$ として RDF の最小値の探索をした。最終的に、デフォーカスが $-0.28\mu\text{m}$ で、最小値 RDF (8.0)のところに AF の結果の焦点が設定された (図 5.3.5(f)と (b)の画像)。

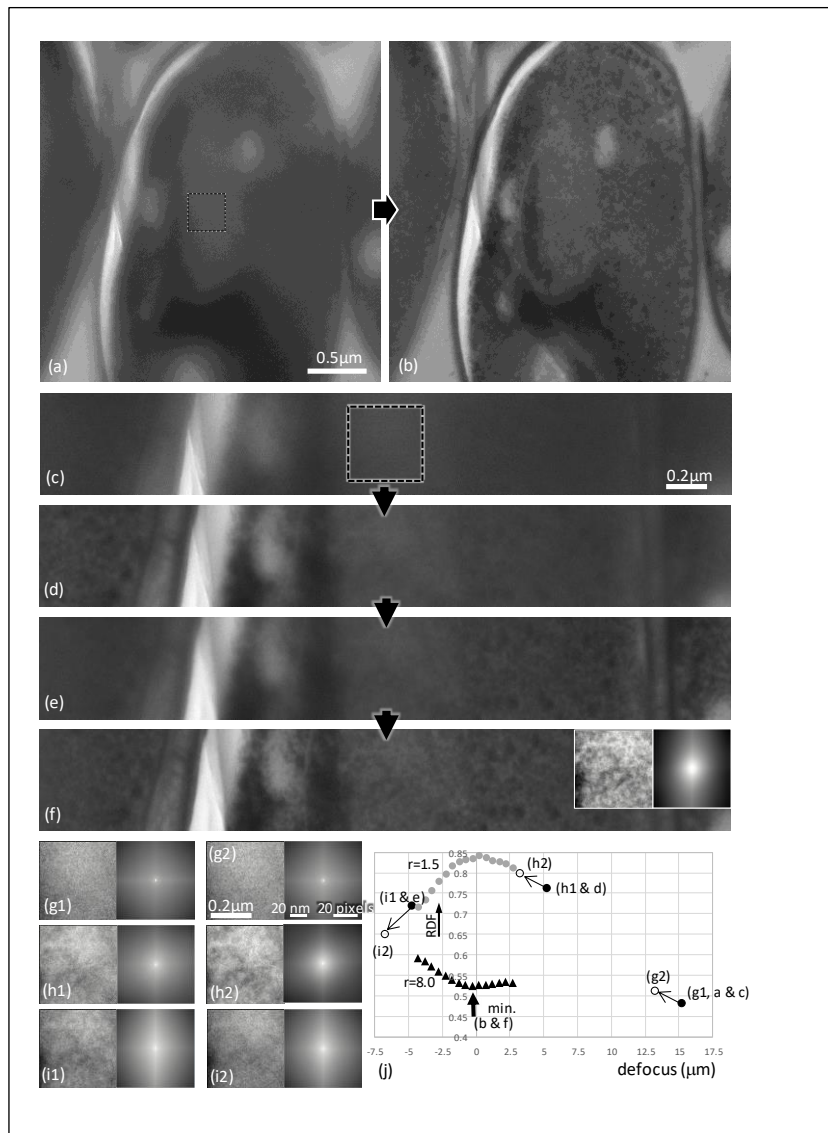


図 5.3.5 60° 傾斜時の酵母細胞切片の 10k 倍での AF 実験結果。
 (a) と(b)は AF の前と後の画像である。(a) における矩形破線部は AF に使われたスポット領域 (256×256 画素) である。(c ~ f)は AF プロセス時の拡大像である。(c) と (f)は(a) と (b)の拡大像である。(d) と (e)はアンダーサイドとオーバーサイドの画像。(f) にコントラストを調整した中心部画像と HD-ACF が挿入されている。((g1)-(g2), (h1)-(h2) と (i1)-(i2))の三つのペアと HD-ACF は AF プロセスにおける勾配測定の結果である。 $\Delta f = -2 \mu\text{m}$ のデフォーカスの違いがある。最初の二つのペア画像は正焦点に向かっての画像である。二つ目の(h1) と (h2)ペア画像では分解能の向上が目視確認できた。三つ目の画像ペア AF 正焦点を過ぎた画像である。ここでは(i1) と (i2)との間の焦点変化で分解能が少し劣化している。(j) には、すべての測定プロセスの RDF 値がプロットされている。最終の AF 画像(b と f)は、 $r=8.0$ と $r=1.5$ とで(i1) と(h2)の間で確認された。

高分解能像におけるスポット AF

図 5.3.6 に高分解能における AF 手順による AF 実験を示す。図 5.3.6 (a)の矩形破線部 1 と 2 は、今回のスポット AF で使った二つの領域である。図 5.3.6 (b) と (c) は、AF の結果であり、異なるデフォーカス値での、それぞれの格子像を示している。最初に、デフォーカス値はアンダー側に設定した。図 5.3.6 (a) に示すように、最初の設定値では、画像はボケているため、格子像は観察できない。そして、オーバー側に向かっての 20 のスルーフォーカス像が撮像された。スポット領域における、それぞれのフォーカスでの HD-ACF/RDF が計算された。それぞれの画像に、スポット領域 1 および 2 の HD-ACF が挿入されている。特に、図 5.3.6 (b) と (c) で、HD-ACF のパターンに格子像が反映されている。また、図 5.3.6 (d) と (e) の HD-ACF パターンでは格子像は反映されていない。図 5.3.7 に、領域 1 の RDF 値、図 5.3.8 に領域 2 の RDF 値を示す。図中 (a) は、それぞれスポット領域 1 と 2 の RDF シリーズである。図 5.3.7 (b) と図 5.3.8 (b) は、それぞれボケた画像の RDF である。これらは緩やかなプロファイルである。逆に、図 5.3.7(c) と 11(c)は、シャープなプロファイルである。RDF のシャープネスを測定可能とするべく、RDF 間の微分計算が実行された。図 5.3.7(d) と 5.3.8(d)は、それぞれ、図 5.3.7(a) と 8(a)の微分計算結果である。図 5.3.7(e)と 10(f)、図 5.3.8(e) と 8(f)は、それぞれ微分 RDF の代表的な結果である。中心領域のノイズによる RDF を除外して、得られる最大微分値が RDF プロファイルの相対的シャープネスを示す (図 5.3.7 (f) と 8 (f) に矢印で表示)。最期に行った処理により、最大の微分値を示すデフォーカス値が AF のゴールとして設定された。図 5.3.6(f) と 5.3.6(g)はそれぞれ領域 1、2 での最大微分値を示す。AF のゴールとして、デフォーカスステップ 10 をスポット領域 1 に、デフォーカスステップ 12 をスポット領域 2 に設定した。

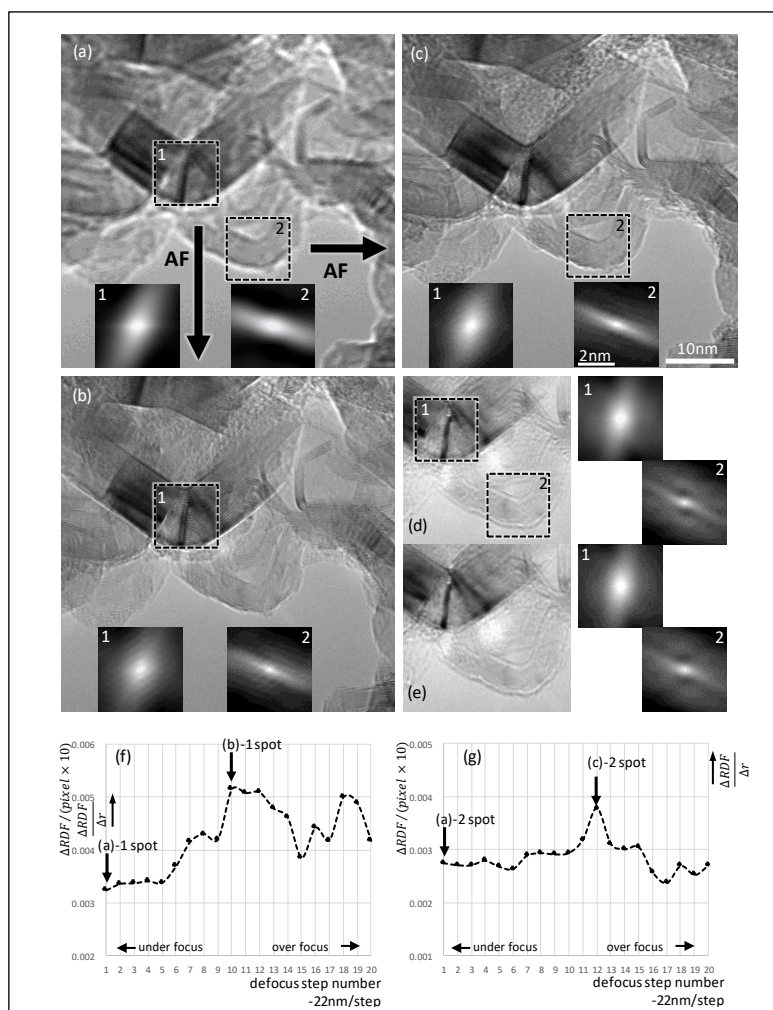


図 5.3.6 400k 倍の倍率でグラファイトの格子像が観察される高分解能領域での AF 実験結果。

- (a) と (b)は、スポット領域 1 でおこなわれた AF の前後での画像および HD-ACF。これらの比較では AF の精度が目立っている。(b) の HD-ACF ‘1’には格子像を反映した格子状のパターンが観察される。(c) では同様に、HD-ACF ‘2’に格子状のパターンが反映されている。これらの画像のフォーカス変化は 44nm である。
- (d) と(e)はスポット領域の画像の他の観察例。HD-ACF も表示されている。
- (f) と (g)は、デフォーカスステップをパラメータとした、それぞれ領域 1 と 2 の $|\Delta RDF / \Delta r|$ の最大値のシリーズ。AF の最適値はこれらの最大値として与えられる。

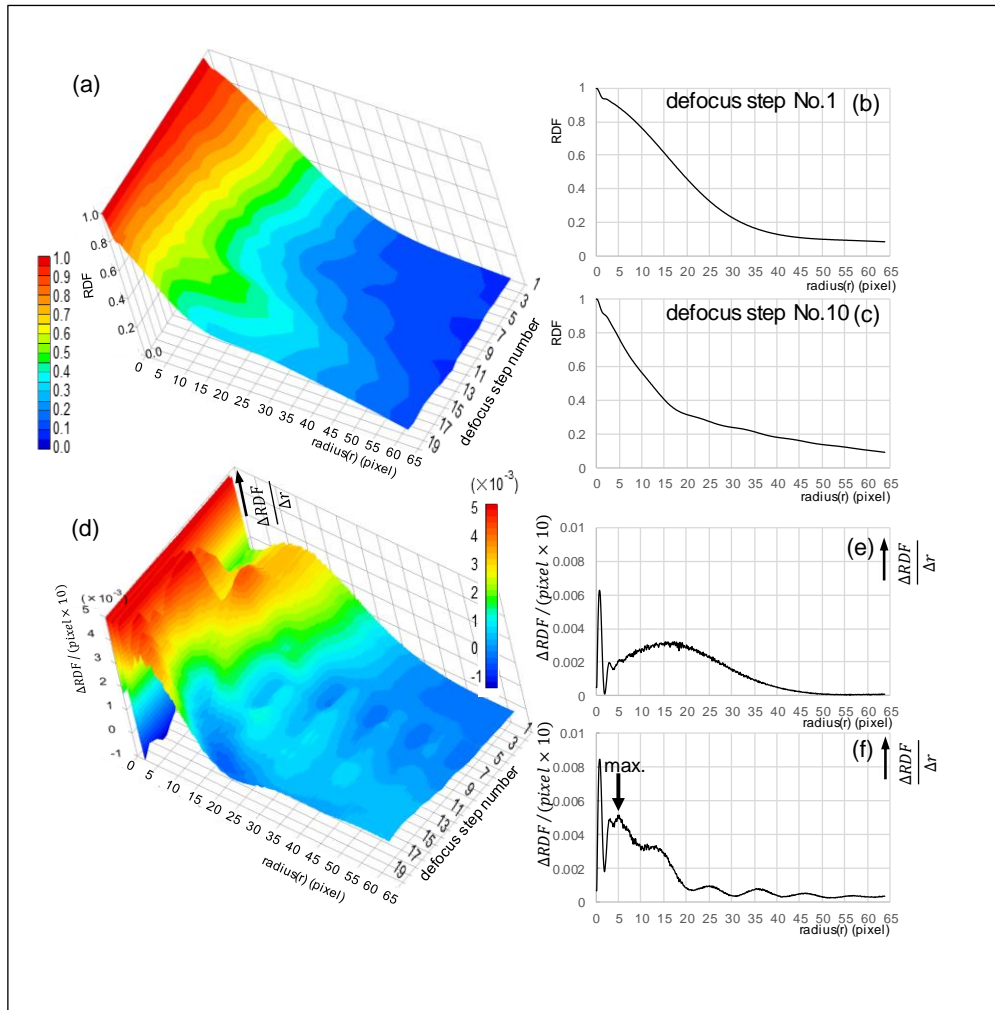


図 5.3.7. 図 5.3.6 におけるスポット領域 1 に関する RDF と $|\Delta RDF/\Delta r|$ のスループフォーカスシリーズ。

(a)格子像を含む領域での HD-ACF の RDF の計算結果。

(b)ボケた画像の代表的な RDF 計算例。

(c) 格子像が観察される最も高分解能の No.10 の RDF。

(d)(a)の RDF から計算された $|\Delta RDF/\Delta r|$ シリーズ。(e) と(f)はそれぞれ(b)と(c)に対応する $|\Delta RDF/\Delta r|$ グラフ。

(f) AF の最適値が矢印で示されている。

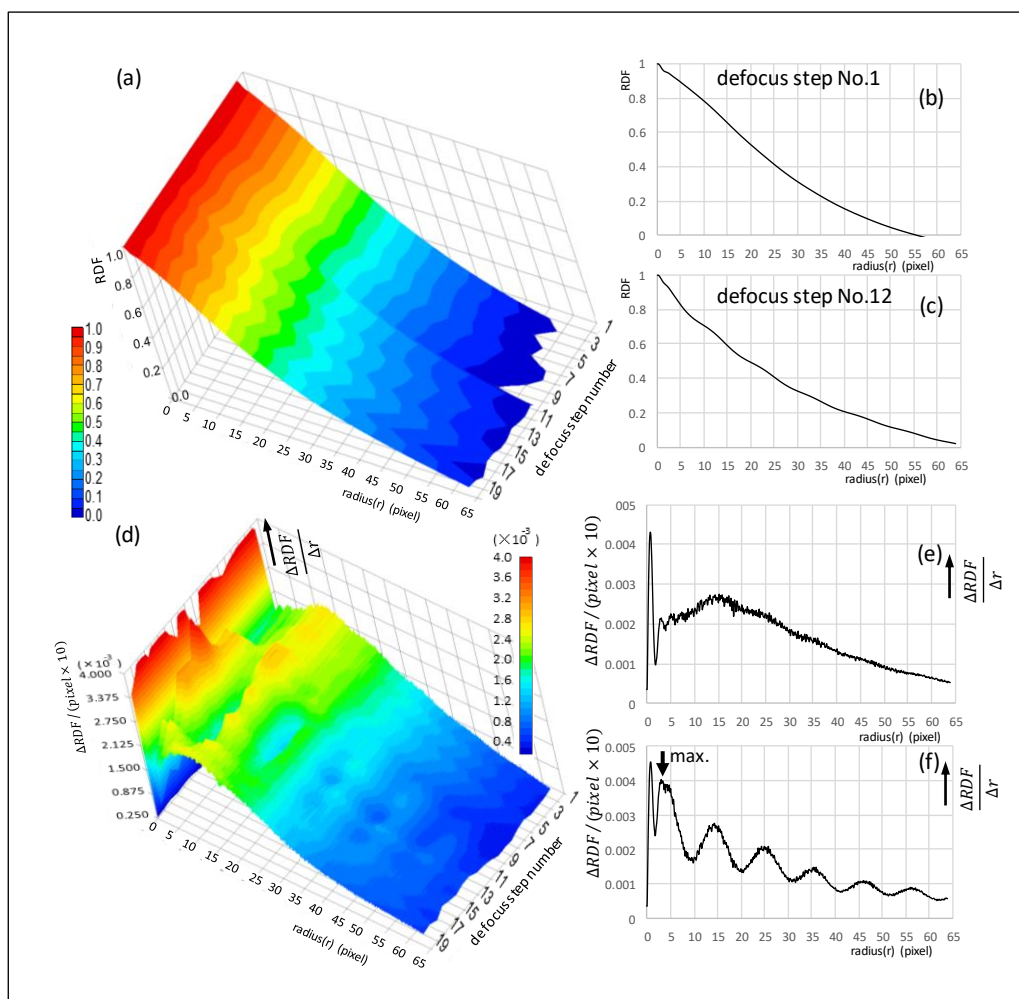


図 5.3.8 図 5.3.6 のスポット領域 2 の RDF と $|\Delta\text{RDF}/\Delta r|$ のスルーフフォーカス。すべての表示は図 5.3.7 と同じ。最も高い分解能を与えるデフォーカス値は No.12 である。

5.3.5 考察

いろいろな試料と倍率で HD-ACF を用いたスポット AF が適用された。スポット AF の改良に先立って、HD-ACF プロファイルと FRC を用いた画像の解像度の関係について、調べた。基本的に、最もシャープな HD-ACF の RDF 中心プロファイルは、最も高い分解能を与える。いくつかの試料による実験は、理論予測とよく一致した。しかし、スポット AF 法の実用化には、いくつかの問題点が

残っている。それらは、例えば、RDF の中心プロファイルのシャープネスをどのように定義するか、最もシャープなプロファイルをどの様に、自動でかつ高速で探索するかなどである。この論文において、RDF の中心プロファイルのシャープネスを、その半径 r の幅の狭さで定義した。設定 r が r_{noise} に近づくと RDF 値半径は狭くなる。この狭さはほかの方法でも測定可能である。直接的な方法は、予め決められた RDF の半径の幅を測定して RDF のレベル幅とする。しかし、本研究では次の理由から、この方法は使用しなかった。一般に、シャープネスの評価をする場合、半径 r をより狭い位置に設定する必要がある。しかし、より狭い位置への設定は、時にノイズの RDF ピークを測定してしまう危険性がある。測定において、ノイズの RDF ピークプロファイルの除去は、必須条件である。そして、より重要な理由は、RDF レベルの幅の測定精度が比較的低いことにある。この実験では、精度は約 0.1 である。精度を向上するには、HD-ACF の計算時間をより長くすることが必要となる。

この研究においては、ほかの方法が適用された。一つには、デフォーカスの関数である RDF 値の変動を、半径 r を固定して測定することである。RDF の幅が狭ければ、RDF の値はより低減する。もう一つの方法は、 r 軸に沿って、微分関数の絶対値 $|\Delta \text{RDF} / \Delta r|$ を測定することである。前者の方法は 10k と 50k の倍率で撮像された試料のスポット AF に使われた。後者は、高分解能な結晶格子像に対して使われた。前者に基づいた実際的なスポット AF として、最もシャープな RDF を探索するために、勾配法が用いられた。酵母細胞切片とグレーティング試料に対して、RDF のデフォーカスシリーズにおいて、‘ r ’の値を r_{noise} の少し大きな値に固定した。デフォーカス‘ f ’の関数としての RDF 変化は、フォーカスがアンダーサイドからオーバーサイドに変化するとき、単調に減少する。そして、最小値点（最もシャープな RDF）を過ぎると増加し始める。以前の論文 [1] に

示したように、この RDF 変化特性は、スポット AF 領域にアモロファス像を使った場合（それは、弱位相物体近似）、最も良く現れる。上に述べたように、部分勾配法は、最もシャープな RDF の探索に有効である。しかし、他の沢山の方法でも、目的関数の最小化、最大化が可能である。故に、最良の方法は今後の研究課題である。さらに、もし、勾配法が使われても、パラメータの α と Δf をどのように決めるかの研究は必要である。実験的には、これらのパラメータは予備実験で決められる。必要パラメータと最適法を見つけ出す研究は、今後必要である。最もシャープな RDF を同定するため、オーバーサイド側からのフォーカスを変化させた場合についての方法も決める必要がある。この問題は、スポット AF の手順のところで、述べられた。

実際の AF 適用に際しては、イメージドリフトがプロセスの効率を低下させてしまう問題がある。なぜなら、スポット領域が変わってしまうからである。この問題はグレーティング試料の実験で現れた。勾配プロセスが実行されたにも関わらず、いくつかの HD-ACF/RDF 計算が予想よりも大きくなった。これは、スポット領域がドリフトで変化してしまい、HD-ACF の一貫性が低下するために生じると考えられる。この問題は、画像の相互相関により、ドリフトを補正してから HD-ACF の計算を実行することで解決できる。現在、AF プロセス中に連続的に撮影された 2 枚の画像間の相互相関 (CCF) に基づく画像の追跡法が行われている。イメージドリフトが小さい並進移動であると仮定して、それぞれのペア画像の 2 番目の画像を最大 CCF 位置で、再度撮影する。ここに CCF はコンボリューション理論 [すなわち 17] に基づく FFT により CCF が計算される。スポット画像の取り込みは、CCF 計算による時間遅れを考え、少し大きめのドリフト移動を予測して行う。もし、スポットイメージがシフトしても、ACF 特性は本質的に同じであるから、ACF 特性は高い精度で画像を合わせる必要がない。プ

プロセス時間の改良により、ドリフト量を低減させても、この問題は解決されるが、プロセス時間の改良は、本研究の対象ではない。

本研究では、外部よりのコントロールにスタンダードな 64 ビットのパーソナルコンピュータを用いた。すべての画像をフルサイズ (2k×2k) で取り込む必要があり、これは、ボトルネックとなった。各画像の取り込みには約 2 秒を要した。現在の AF 結果には 15~20 画像を必要とする。今、トータルプロセス時間、それは、HD-ACF の計算時間、分析そして TEM のコントロールを含めて、数分である。スポット領域 (256×256 画素) が小さく、HD-ACF の中心部のみのプロファイルを使うため、カメラシステムを含めた AF コントロールは、実用化のためには、より短時間にする必要がある。リカーシブフィルタ処理の 8 ビット画像を採用し、平行演算による FFT を高速演算することなどにより、処理時間は、数十秒に低減できるものと思われる。こうすれば、装置への内蔵が可能となる。現在の実験においては、256×256 画素の画像がスポット画像として採用されている。それは、より小さなサイズの画像では、ドリフトの影響を受け、HD-ACF の計算における画像特性による統計変動を受けやすい。(上記に述べたように、128×128 画素のスポット画像が望ましい。その場合にはドリフト問題を解決する必要がある)。現在の筆者らの AF システムでは、ユーザーは 256×256 画素かそれ以上の 2^n 個の画素を選ぶ必要がある。しかし、計算時間は、画素サイズで増加する。図 5.3.6 で示した様に、小さなサイズはより精度の良い AF を可能にする。試料の場所によるフォーカス変化にも対応できる。現状の AF 法は、場所による焦点の違いの問題が解決できるので、電子顕微鏡や光学顕微鏡自動焦点合わせに貢献する [20]。纏めると、全てのスルーフォーカス像を撮影し、すべてのフォーカス 'z' を解析する。最終的には、全ての画像は部分的な画像と深さ方向の情報により、焦点合わせされた状態で、再構築することができる。

さらに、平面的な焦点を持つ試料に対しても、スポット領域 AF は利用価値がある。すなわち、非常に小さい点状の状態、細かい粒子状態、試料エッジなど任意の場所で使えるからである。これらのパターンは、高い周波数の信号成分を持ち、HD-ACF の変動はデフォーカスに敏感になる。もし、適切な視野がなければ、視野を変えて AF を行えばよい。生物試料のクライオ観察の様にコントラストが弱い視野では、最も s/n の良い視野を探して、低 s/n 試料のセクションに記載した方法でスポット AF を行えばよい。ここでは、倍率、試料タイプや s/n 等異なる条件に対し、3 種類の AF 法を提案した。現状では、ユーザーは条件を考え、一つの方法を選択することになる。

しかし、次のステップでは、筆者らは、適切な機械ラーニング法を採用して、最適な手順や必要なパラメータ（スポット画像サイズ、 α 、 Δf など）の自動設定を計画している。それは、倍率、s/n、HD-ACF パターンなど AF に必要なデータベースが作られる可能性があるからである。100/120 kV で確認された HD-ACF ベースの AF 法は、他の電子顕微鏡にも適用可能である（すなわち、高加速電圧 TEM、STEM、SEM）。さらに光学顕微鏡にも適用可能である。それは、基本的には、デフォーカスによる画像のボケの現象は原理的には、本論文に記載した内容と同じであるからである。（最適焦点画像を決めるためデジタル単レンズ反射型カメラで撮影したスルーフォーカス画像を使って、この AF 法の確認をしている。このことは、まだ他に報告していない。）

本論文では、非点収差は十分に補正されていることを前提としている。もし、非点収差が残っていると、おそらく、AF は動作するにしても、正しい焦点にたどり着けないと思われる。しかし、非点収差は、以前の報告 [1] した様に、アモロファス状の小さな領域があれば、スポット自動非点補正法により補正ができる。本報告の HD-ACF ベースの AF 法は、高分解能な電子顕微鏡により効果

的になる。それは、感度がより向上するためである。すなわち、HD-ACF/RDF のピークプロファイルが、高い空間周波数に対して、より敏感である。空間周波数が高くなるにつれ、プロファイルの鋭さがより高くなる。従って、本提案の AF は C_c や C_s が補正された電子顕微鏡にとって有効である。

5.3.6 まとめ

HD-ACF ベースの自動焦点合わせ法 (AF 法) は広い範囲の倍率において、一般的な試料にとって有効であることが示された。本方法は、ノイズによる ACF ピークを除外した状態で、最もシャープな HD-ACF/RDF 中心プロファイルを探る方法である。HD-ACF のシャープネスと分解能との関係は理論的に説明され、実験的に確認された。本研究では、ノイズ半径 r_{noise} の外側に設定したプロファイルの半径 ' r ' により、実際のシャープネスが定義された。最もシャープな RDF を探すために、3 種類の手順が提案された。一つ目は、ノイズ半径 r_{noise} の外側に、半径 ' r ' を設定し、' r ' の値が最も低くなる RDF を見つける方法である。この方法は、TEM 倍率の中間レンジ領域で有効である。二つ目は、最初に、ノイズ半径 r_{noise} の外側で最大のデフォーカスの位置を探し、次に r を少し離れた位置に変えた後に最小のデフォーカス位置を探す方法である。この方法は、電子線トモグラフィーで高角度傾斜された試料などのような低い s/n の画像への適用が有効である。その理由は、画像の s/n が低下してくると、ノイズによる ACF ピークが高くなり、最適焦点近傍で、ノイズ半径 r_{noise} に近い RDF 値の変動が最大になるからである。加えて、ある程度はなれた位置の r において、RDF 値が最適焦点で、最もシャープなプロファイルとなる。

三つ目の方法は、微分値 $|\Delta \text{RDF} / \Delta r|$ を使って、最大のデフォーカス位置を探す方法である。この方法は、結晶像の様な、高分解能像への適用が有効である。

この場合、ノイズによる ACF ピーク位置を避けて、プロファイルの半径方向への微分値の値が最大になる位置が、最もシャープな RDF を与えることになる。これらの方法を使って、正確な AF 性能が示された。ただし、AF スピードと AF に用いるパラメータへの検討は無視した。

本提案による AF 法は、少しの改良により、STEM や SEM 像への適用も可能となる。

参考文献

1. Isakozawa S, Fuse T, Amano J and Baba N (2018) Spot auto-focusing and spot auto-stigmatism methods with high-definition auto-correlation function in high-resolution TEM. *Microscopy* **67**: 75-88.
2. Isakozawa S, Tomonaga S, Hashimoto T, and Baba N (2014) High-precision image-drift-correction method for EM images with a low signal-to-noise ratio. *Microscopy* **63**: 301-312.
3. Saxton W O and Baumeister W (1982) The correlation averaging of a regularly arranged bacterial cell envelope protein. *J Microsc.* **127**: 127-138.
4. Van Heel M (1982) Detection of objectives in quantum-noise limited images. *Ultramicroscopy* **8**: 331-342.
5. Krivanek O L (1994) Three-fold astigmatism in high-resolution transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* **55**: 419-433.
6. Ichise N, Baba N, and Nagashima H (1997) The phase spectrum-based measurement of the TEM parameters. *Ultramicroscopy* **68**: 181-200.
7. Baba N, Terayama K, Yoshimizu T, Ichise N, and Tanaka N (2001) An auto-tuning method of the focusing and the astigmatism correction for the HAADF- STEM based on the image contrast transfer function. *J. Electron Microsc.* **50**: 163-176.
8. Binding J, Mikula S, and Denk W (2013) Low-Dosage Maximum A-Posteriori Focusing and Stigmatism. *Microsc. Microanal.* **19**: 38-55.
9. Nishi R, Moriyama Y, Yoshida K, Kajimura N, Mogaki H, Ozawa M, and Isakozawa S (2013) An autofocus method using quasi-Gaussian fitting of image sharpness in ultra-high-voltage electron microscopy. *Microscopy* **62**: 515-519.

10. Peddigari V, Gamadia M, and Kehtarnavaz N. (2005) Real-time implementation issues in passive automatic focusing for digital still cameras. *J. Imaging Sci. Technol.* **49**: 114-123.
11. Inada H, Watanabe S, Tanaka H, Takane A, Aizawa S, Shimoyama W, Ohashi T, Hashimoto T, Isakozawa S, and Nakamura K (2004) Development of Automatic adjustment function for the HD-2300 scanning transmission electron microscope. In: Proc. of 8APEM, Kanazawa, Japan, pp. 60-61.
12. Rudnaya M E, Van den Broek W, Doornbos R M P, Mattheij R M M, and Maubach J M L (2011) Autofocus and twofold astigmatism correction in HAADF-STEM. *Ultramicroscopy* **111**: 1043-1054
13. Koster A J and de Ruijter W J (1992) Practical autoalignment of transmission electron microscopes. *Ultramicroscopy* **40**: 89-107.
14. Koster AJ, Chen H, Sedat J W, and Agard D A (1992) Automated microscopy for electron tomography. *Ultramicroscopy* **46**: 207-227.
15. Mastronarde D N (2005) Automated electron microscope tomography using robust prediction of specimen movements. *J. Struct. Biol.* **152**: 36-51.
16. Sawada H, Watanabe M, and Chiyo I (2012) *Ad Hoc* Auto-Tuning of Aberrations Using High-Resolution STEM Images by Autocorrelation Function. *Microsc. Microanal.* **18**: 705-710.
17. Frank J (1980) The Role of Correlation Techniques in Computer Image Processing. In: *Computer Processing of Electron Microscope Images*, ed. Hawkes P W: pp. 188-222, (Springer-Verlag, Berlin)
18. Frank J (1996) *Three-dimensional Electron Microscopy of Macromolecular Assemblies*, pp. 110-123 (Academic Press, San Diego) .

19. Baba M (2008) Electron microscopy in yeast. *Methods in Enzymol.* In: Klionsky D J (ed.), *Autophagy: Lower Eukaryotes and Non-Mammalian Systems, Part A*, vol. 451: pp. 133–149 (Elsevier, San Diego, CA, USA).
20. Ersoy O, Aydar E, Gourgaud A, and Bayhan H (2008) Quantitative analysis on volcanic ash surfaces: Application of extended depth-of-field (focus) algorithm for light and scanning electron microscopy and 3D reconstruction. *Micron* **39**: 128-136.

第6章 結論

1. STEM 用 高速元素像観察装置の開発

1) 2 ウインドウ検出型元素分布像観察装置

通常のスペクトル検出器の他に、2 個のコアロス信号検出器を設けた。コアロス信号 (Is) を一つの検出器で検出し、もう一つの検出器でバックグラウンド信号 (Ib) を検出する。(Is) / (Ib) を高速演算して、商の値を増幅表示することで元素分布 (ジャンプレシオ) 像観察を可能とした。480×640 画素の元素像を 80 秒で表示する。64M DRAM 試料では酸素分布像、窒素分布像の観察を行い、電子線一走査で観察エネルギーを酸素から窒素へ切り替え、もう一度、酸素へ戻す操作を行った。この結果、デバイスのキャパシター部分では、窒化シリコン層の外側に酸化シリコン層が存在することを明らかにした。本装置により、ナノメートルレベルで、正確な界面元素分布を決定することを可能とした。

2) 3 ウインドウ検出器を備えた元素像観察装置 ELV3000 の開発

エネルギーフィルター像検出器を従来の 2 個から 3 個に増やした高速 EELS マッピング装置 ELV3000 を開発した。コアロス強度演算が 3 ウインドウによるバックグラウンド除去が可能となったため、従来の 2 ウインドウ方式の場合現れることのあったアーティファクト元素分布像を防止することができた。また、STEM ベースと TEM ベースの EELS 元素分布像を比較し、TEM ベース EELS ではエネルギーウインドウ幅が元素像の空間分解能に影響を与えるが、STEM ベース EELS では、元素像の分解能はエネルギーウインドウ幅の影響を受けないことを実験的に明らかにした。

2. 冷陰極電界放出電子銃を搭載した環境制御型分析電子顕微鏡の開発

300kV の冷陰極電界放射電子銃を搭載した E-TEM を開発した。E-TEM 化改造は試料室と電子銃の差動排気系の強化と NEG ポンプの追加により行われた。ガス導入加熱ホルダとの組み合わせにより、1000℃より高い試料温度で、10Pa のガス雰囲気中での試料反応を、その場観察することが可能となった。一例として、Pt 触媒において、加熱された炭素担体表面の Pt 微粒子の、10 分間の空気導入による挙動を観察した。触媒を加熱した状態で、空気を導入すると、触媒の多くは、炭素担体内部にもぐり込んだ状態となり、表面に存在する Pt 微粒子の数が減少する様子が SEM/STEM 像の同時取得により観察された。この状態は、Pt 触媒が炭素担体の中に入りその実効表面積が少なくなり、触媒効率の低下を示唆する。電子銃部の真空度の向上により、FE ビームおよびチップノイズが数時間にわたり安定したため、フラッシング操作等を減少させることができた。これは、FE-TEM の操作性を大幅に向上させる。さらに高い輝度での長時間観察・分析を可能とした。

3. 電子顕微鏡における自動化の研究

1) 位相相関による低 S/N 電子顕微鏡画像の高精度ドリフト補正法

低い s/n の画像に対しても有効な新しい高精度画像マッチング法を提案した。その手法は、サブピクセルの高精度 PCF 計算とノイズ低減の最適閾値 I_{th} の自動設定に基づく。位相像の強度が弱い場合でも、勾配演算法を導入することにより、高精細イメージマッチングを行うことができた。s/n レベルが 1~1.5 と低い信号レベルでも 10 枚の画像を自動積算することで金微粒子(200)の 0.2nm 格子像を明瞭に観察することができた。

2) 高精細自己相関関数による高分解能 TEM 像におけるスポット自動焦点合わせ

小さい領域を使うスポット領域自動焦点合わせ法を提案した。この方法は ACF の中心領域を精密に解析できる HD-ACF 法をベースとする。スポット領域自動焦点合わせは、HD-ACF を使うことにより高分解能アモロファス薄膜領域を 0.1 画素の精度で計算する。ディフォーカス量は、HD-ACF の RDF を予め用意した参照 RDF との間の相互相関を計算することで決定される。其ののち、TEM に値がフィードバックされて自動焦点合わせが実行される。120 k VTEM を使って 300k 倍で、最も小さい 64×64 画素領域 ($\sim 9\text{nm}^2$) での AF が実現された。また、低 s/n (~ 1.0) 画像を用いても良好な動作が確認できた。さらに、参照データを用意することにより、本方法は弱位相物体のみならず、生物試料への展開も可能となる。

3) 高精細自己相関関数による TEM におけるスポット自動焦点の一般化

HD-ACF ベースの自動焦点合わせ法 (AF 法) は広い範囲の倍率において、一般的な試料にとって有効であることが示された。本方法は、ノイズによる ACF ピークを除外した状態で、最もシャープな HD-ACF/RDF 中心プロファイルを探る方法である。HD-ACF のシャープネスと分解能との関係は理論的に説明され、実験的に確認された。本研究では、ノイズ半径 r_{noise} の外側に設定したプロファイルの半径 ' r ' により、実際のシャープネスが定義された。最もシャープな RDF を探すために、3 種類の手順が提案された。一つ目は、ノイズ半径 r_{noise} の外側に、半径 ' r ' を設定し、' r ' の値が最も低くなる RDF を見つける方法である。この方法は、TEM 倍率の中間レンジ領域で有効である。二つ目は、最初に、ノイズ半径 r_{noise} の外側で最大のディフォーカスの位置を探し、次に r を少し離れた位

置に変えた後に最小のディフォーカス位置を探す方法である。この方法は、電子線トモグラフィーで高角度傾斜された試料などのような低い s/n の画像への適用が有効である。その理由は、画像の s/n が低下してくると、ノイズによる ACF ピークが高くなり、最適焦点近傍で、ノイズ半径 r_{noise} に近い RDF 値の変動が最大になるからである。加えて、ある程度はなれた位置の r において、RDF 値が最適焦点で、最もシャープなプロファイルとなる。三つ目の方法は、微分値 $|\Delta \text{RDF} / \Delta r|$ を使って、最大のディフォーカス位置を探す方法である。この方法は、結晶像の様な、高分解能像への適用が有効である。この場合、ノイズによる ACF ピーク位置を避けて、プロファイルの半径方向への微分値の値が最大になる位置が、最もシャープな RDF を与えることになる。これらの方法を使って、正確な AF 性能が示された。本提案による AF 法は、少しの改良により、STEM や SEM 像への適用も可能となる。

謝辞

本研究を進めるにあたり多大なご指導ご支援をいただきました、指導教官である本学の馬場則男教授に深く感謝申し上げます。

本研究において、生物切片試料及び金微粒子試料についてのご提供とご指導いただきました本学総合研究所の馬場美鈴博士、データの取得及び論文へのご助力をいただきました友永祥彦博士、布施太嗣氏および天野純平氏に謹んで御礼いたします。

本論文をまとめるにあたり、ご教授をいただきました、本学の 副学長 総合研究所所長 鷹野一郎教授、先進工学部学部長 坂本哲夫教授、京都大学の倉田博基教授に謹んで感謝の意を表します。

また、電子顕微鏡の設計・開発者としてのご指導をいただきました窪添守起日立製作所元主任技師および本研究開発の機会を与えていただきました大林秀仁日立ハイテクノロジーズ元社長に謹んで御礼申し上げます。