

Delta 型新球面収差補正装置

Delta Type Spherical Aberration Corrector

沢田 英敬^{a, b}, 佐々木健夫^{a, b}, 湯浅 修一^b,
寺尾 光央^b, 川添 宗之^b, 中道 智寛^b,
細川 史生^b, 金山 俊克^{a, b}, 近藤 行人^b,
木本 浩司^{a, c}, 末永 和知^{a, d}

Hidetaka Sawada, Takeo Sasaki, Shuichi Yuasa,
Mitsuhisa Terao, Muneyuki Kawazoe, Tomohiro Nakamichi,
Fumio Hosokawa, Toshikatsu Kaneyama, Yukihito Kondo,
Koji Kimoto and Kazutomo Suenaga

^a 科学技術振興機構 (JST CREST)

^b 日本電子株式会社

^c 物質・材料研究機構

^d 産業技術総合研究所ナノチューブ応用研究センター

要 旨 高次収差が補正可能な新型球面収差補正装置を高分解能低加速電子顕微鏡用に開発した。三段 12 極子を装備しているのが特徴である。開発した装置の原理・実験結果について述べる。

キーワード：低加速電子顕微鏡，高次収差補正，六回非点，高分解能 STEM/TEM

1. 序 論

我々は、科学技術振興機構 (JST: Japan Science and Technology Agency) CREST 「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」研究領域の「低加速高分解能電子顕微鏡の開発 (研究代表：末永和知)」に参加している¹⁾。本プロジェクトでは、今まで電子顕微鏡が不得意であった有機分子や生体分子等のソフトマター (軽元素からなる非周期物質) を対象とし、電子顕微鏡でしか行えない、一分子・一原子尺度での局所領域構造解析や分析を行おうとするものである²⁾。そのために、原子分解能を保ちつつ、電子線によるダメージにより構造が変化することを低減することができる、30 kV ~ 60 kV の高分解能低加速電子顕微鏡を開発している。そこで開発した Delta 型新収差補正装置について本稿では述べる。まず、序論において背景を説明し、続いて、現在よく使われている二段 hexapole 型球面収差補正装置について言及する。その後、開発した Delta 型新球面収差補正装置³⁾の原理・性能について述べる。

¹⁾ 〒 102-8666 東京都千代田区四番町 5-3 サイエンスプラザ
TEL: 042-542-2227; FAX: 042-546-8063
2010 年 5 月 14 日受付

加速電圧 E を下げると、 E に対するエネルギーばけ dE の割合 (dE/E) が大きくなるため、同じ色収差係数 C_c でも色収差によるばけの影響が高加速電圧に比べ大きくなる (式 1)。

$$d(\text{色収差}) = C_c \frac{dE}{E} \alpha \quad (\text{式1})$$

α は照射系の場合は収束半角、結像系の場合は散乱角に相当する。我々は、本開発においては冷陰極電界放出型電子銃 (CFEG: Cold Filed Emission Gun) を搭載した。これにより $dE = 0.3 \sim 0.5$ eV で観察が行える⁴⁾。また、低加速において色収差係数が小さい対物レンズを用いている。さらに、対物レンズと収差補正装置の縮小率を大きく取り、収差補正装置による色収差増加を抑制した。その結果、収差補正機搭載後、色収差係数の実測で、 $C_c = 0.84$ mm ($C_c^* = 0.80$ mm) @60 kV, 0.50 mm ($C_c^* = 0.48$ mm) @30 kV の値を実現できた。式 1 における α に対する係数 $C_c \cdot dE/E$ を $dE = 0.45$ eV として見積もると、6.3 nm @60 kV, 7.5 nm @30 kV となる。次に色収差による分解能低下の度合いを 200 kV 高分解能顕微鏡と比較する。現在、ショットキー電界放出型電子銃と球面収差補正装置を搭載した加速電圧 200 kV の装置は、0.1 nm の分解能を達成できる。分解能の高い対物レンズに球面収差補正機を搭載した場合の色収差係数は、 $C_c = 1.62$ mm ($C_c^* = 1.4$ mm) であり、ショットキー電界放出型電子銃のエネルギー半値幅は、1.0 eV 程度であるので、係数 $C_c \cdot dE/E$ は、8.2 nm となっている。今回開発した装置は、低加速の装置でありながら色収差によるばけを 200 kV の高分解能装置と同程度かそれ以下に抑えることが出来た。原子分解能装置としての一つの条件は満たしたといえる。

低加速でのもう一つの問題として回折収差がある。加速電圧を下げると電子線の波長 (λ) が長くなるため、回折収差の影響が大きくなる (式 2)。

$$d(\text{回折収差}) = 0.61 \frac{\lambda}{\alpha} \quad (\text{式2})$$

200 kV の電子線の波長は 2.5 pm であるのに対し、60 kV では 4.9 pm, 30 kV では 7.0 pm である。低加速において、分解能を保つためには、結像或いはプローブ形成に寄与できる角度 α を大きくする必要がある。回折収差を 0.1 nm 程度に抑えさせるには、60 kV では 30 mrad, 30 kV では、40 mrad 程度まで位相を揃え、結像に寄与させる必要があることが図 1 からわかる。一方、色収差係数が小さいレンズは一般に焦点距離が短くなる傾向にあり、後述するように、焦点距離が短くなると高次収差が大きくなるといった問題がある。これらの負の要因を解決し、さらに高角度まで幾何収差を補正できる収差補正装置が、高分解能を目指す低加速電子顕微鏡には期待される。

2. 二段 hexapole 型球面収差補正装置

Hexapole 場 (六極子場: 三回場) を利用した球面収差補正装置は、Beck⁵⁾ によって提案され、Crewe⁶⁾ によって理論的な研究が成された。現在多く用いられている球面収差補正

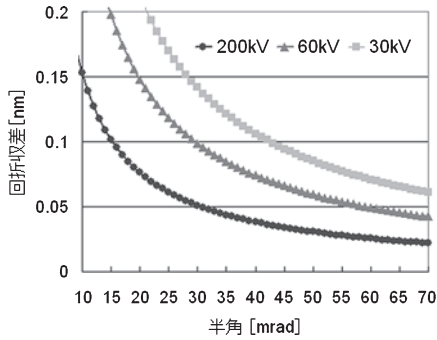


図1 回折収差

装置は、Rose⁷⁾が提案し、Haiderら⁸⁾が実機化した二段のhexapoleと転送レンズを装備したものである。発展系として、Hosokawaら⁹⁾が開発した非対称型(二段の多極子の厚みと、二段の転送レンズの焦点距離がそれぞれ異なる)もある。球面収差補正装置は使用目的により、照射系用(STEM用: Scanning Transmission Electron Microscope)および、結像系用(TEM用: Transmission Electron Microscope)がある¹⁰⁾。

電子線の計算解析軌道解を用いて、二段hexapole型における球面収差補正の原理を述べたい³⁾。一段目のhexapole場を出た後、電子の角度 r' の複素表示は以下となる。

$$r' = -\frac{1}{f} \tilde{A}_3 \bar{\omega}_0^2 z + \frac{|\tilde{A}_3|^2}{3f^3} \bar{\omega}_0 \omega_0^2 z^3 - \frac{\tilde{A}_3 |\tilde{A}_3|^2}{20f^5} \omega_0^4 z^5 - \frac{\tilde{A}_3 |\tilde{A}_3|^2}{30f^5} \omega_0 \bar{\omega}_0^3 z^5 + \frac{\tilde{A}_3^2 |\tilde{A}_3|^2}{420f^7} \bar{\omega}_0^5 z^7 + \frac{17|\tilde{A}_3|^4}{1260f^7} \omega_0^3 \bar{\omega}_0^2 z^7 \dots \quad (式3)$$

複素角 $\omega = \alpha \exp(i\theta)$ は、収束角 α 、位相角 θ の入射電子を表している。 $\bar{\omega}$ は複素共役である。 f は対物レンズの焦点距離、 z は多極子の厚みである。単位長さあたりの三回非点 A_3 を \tilde{A}_3 と示す。 ω_0 は、第一hexapoleの入射面の複素角であり、入射の傾きは0としている。式3の第二項に見られるように、負の球面収差の項が厚みを持ったhexapoleから発生している(ω と幾何収差の関係は参考文献3)参照)。三回非点等の他の残留収差を取り除くために、転送レンズと二枚目のhexapoleを用意する⁷⁾。二段目のhexapole場を出た後の電子線の位置 r と角度 r' の複素表示を z^7 まで示すと三回非点はキャンセルされ、以下となる。

$$r' = -\frac{2|\tilde{A}_3|^2}{3f^3} \bar{\omega}_0 \omega_0^2 z^3 - \frac{\tilde{A}_3^2 |\tilde{A}_3|^2}{14f^7} \bar{\omega}_0^5 z^7 + \frac{2|\tilde{A}_3|^4}{21f^7} \omega_0^3 \bar{\omega}_0^2 z^7 \dots \quad (式4)$$

式4の第一項には、負の球面収差が残っている。二段の合計として負のCsは以下の量で与えられる。

$$Cs = \frac{2|\tilde{A}_3|^2}{3M^4 f^2} z^3 \quad (式5)$$

式4の第二項には五次の球面収差が見られるが、数mm程度ならば対物レンズと収差補正装置の間にある転送レンズで

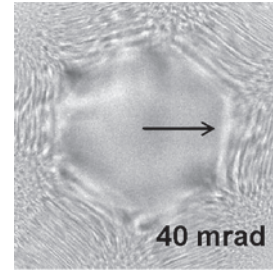


図2 照射系収差補正装置を搭載した200kV電子顕微鏡で撮影したRonchigram。焦点距離1.9mm。0.5mm程度の六回非点が支配的な収差として位相が揃っている領域を制限している。

補正できる。一方、式4の第三項には、六回非点が見れ、アライメントでは補正できない。この六回非点は、式5を用いて式6のように示すことが出来る。ただし、Mは収差補正装置と対物レンズの間の転送倍率である。

$$|A_6| \propto \frac{M^2 \cdot Cs^2}{f^2} z \quad (式6)$$

二段hexapole型では、負の球面収差を発生させるために大きな三回非点を発生させている(図4参照)。三回場を発生させるhexapoleからは、三回非点、負の球面収差、Three lobe収差(四次三回対称収差)等が発生する(式3)。全体としては、二段目のhexapoleで三回非点とThree lobe収差を除去し、負の球面収差を発生させた設定で使用するが、式4で見られるように、三回非点とThree lobe収差を打ち消している過程でCombination aberration³⁾として六回非点が発生してしまう。

現在汎用で使われている200kVのSTEM球面収差補正装置では、角度の異なる領域で位相の揃っていることを見出すRonchigramのコントラストのフラットな領域が40~45mradほどにまで広がっている(図2)。例えば、200kVでは25mradの(収束)半角でも回折収差は61pmである。200kV以上の高加速では、原子構造を観察する上では現存する収差補正装置の幾何収差補正能力は十分であるといえる。

序論で述べたとおり、低加速電子顕微鏡ではさらなる幾何収差補正が期待される。二段hexapole型収差補正装置は、五次球面収差を含む四次までの収差補正能力も持つ。一方、より高次の残留収差を考えると、先に述べたようにこの光学系では五次の収差の一つである六回非点が出てしまい、位相が揃っている領域を制限する支配的な収差となっている。負の球面収差を発生させるために三回非点やThree lobe収差が原因となる六回非点は、二段hexapole型補正装置においては必然的に発生してしまう収差であると言える。

3. Delta型新球面収差補正装置

前章で述べたように、二段hexapole型では電子光学的な変更を加えない限り高次収差(六回非点)は一般的には補正できない。加速電圧300kVのSTEMにおいて、二段hexapole場で多極子の長さを最適化して六回非点を低減させる報

告がある¹²⁾. 今回, 我々は高分解能低加速電子顕微鏡において開発した収差補正装置には以下の条件を考慮した.

- (低色収差化のために) 焦点距離の小さい対物レンズで高次収差が大きくなる欠点を克服する (式6).
 - 30 kV ~ 60 kV という二倍加速電圧が異なる状況において動作する自由度の大きい光学系.
 - TEM でも STEM でも動作する.
- 以下開発した補正装置の原理・性能について述べる.

3.1 Delta 型球面収差補正装置の原理

ある収差を補正するためには, 全く同じ発生機構を持った収差を作り出し, その両者の符号を逆転させる方法がある. そのためには, (二組の Combination aberration を発生させるため) 少なくとも三段以上の多極子が必要である. その条件を満たすために, 我々は, CREST プロジェクトにおいて三段の多極子 (12 極子) とその間を転送レンズ (Transfer lens) で共役に転送した光学系を考案した. 先に述べたように二段の三回場を用いると六回非点が発生する. 第一多極子と第二多極子から発生する六回非点と, 第二多極子と第三多極子から発生する六回非点を同じ発生起源でありながら逆符号になるような光学系を構築することにより六回非点除去を行う. 二つの多極子の組で発生する六回非点をお互いキャンセルするには, 互いの位相角を任意に設定できるように, 球面収差を補正する際に使用する三回非点は所望の回転関係を設定できる必要がある. そのため, hexapole の代わりに, 三回場の回転が可能で dodecapole (12 極子) を用いている. 三つの dodecapole が発生する三回非点 (\bar{A}_{31} , \bar{A}_{32} , \bar{A}_{33}) の関係は, 二段目で回転させるため, 平行ではなくどの二枚

でもゼロにならない (式7). 三回非点を回転させながら, 三段の合成としてゼロとする.

$$\bar{A}_{31} + \bar{A}_{32} \neq 0, \quad \bar{A}_{31} \times \bar{A}_{32} \quad (\text{式7a})$$

$$\bar{A}_{32} + \bar{A}_{33} \neq 0, \quad \bar{A}_{32} \times \bar{A}_{33} \quad (\text{式7b})$$

$$\bar{A}_{33} + \bar{A}_{31} \neq 0, \quad \bar{A}_{33} \times \bar{A}_{31} \quad (\text{式7c})$$

$$\bar{A}_{3_total} = \bar{A}_{31} + \bar{A}_{32} + \bar{A}_{33} = 0 \quad (\text{式7d})$$

負の球面収差は厚みを持った三回場で, それぞれ発生したものの合成を用いる.

$$\frac{(|\tilde{A}_{31}|^2 + |\tilde{A}_{32}|^2 + |\tilde{A}_{33}|^2)}{3f^3} \frac{\omega_0 \omega_0^2 z^3}{\omega_0 \omega_0^2 z^3} \quad (\text{式8})$$

このような光学系について, 解析的に高次収差の計算を行った. 三段三回場の光学系では, 計算された五次までの残留収差は, 四次収差の Three lobe 収差 (R5) と六回非点 (A6) であった. 抽出した六回非点の項を式9に示す. 六回非点が

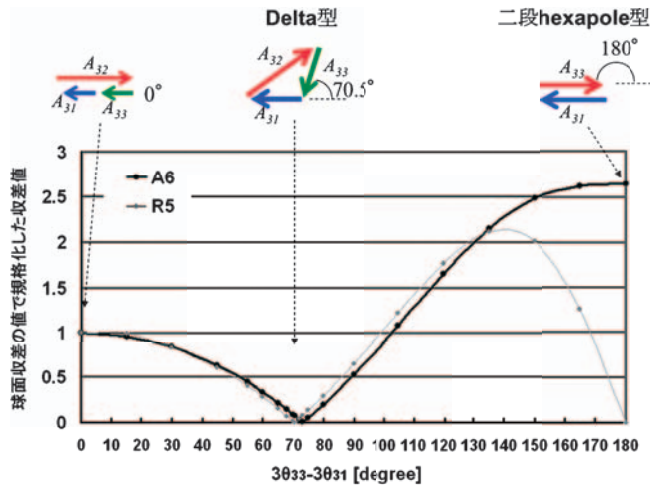


図3 第一12極子から発生する三回非点と第三12極子から発生する三回非点の回転関係に対する, 六回非点A6とThree lobe 収差R5のグラフ. $\theta_{31}, \theta_{32}, \theta_{33}$ は, 第一, 第二, 第三多極子から発生する三回場の位相角を示す. それぞれの値は, 同じ球面収差を補正するものとして規格化し, 回転角0度に対する比で示している. 第二12極子から発生する三回非点は, 全体でゼロになるように設定している (式7d). 上にそれぞれの三回非点ベクトル合成の様子を描いている. 二段型は180°の時に相当し, R5はゼロであるがA6の値は最大値を示している.

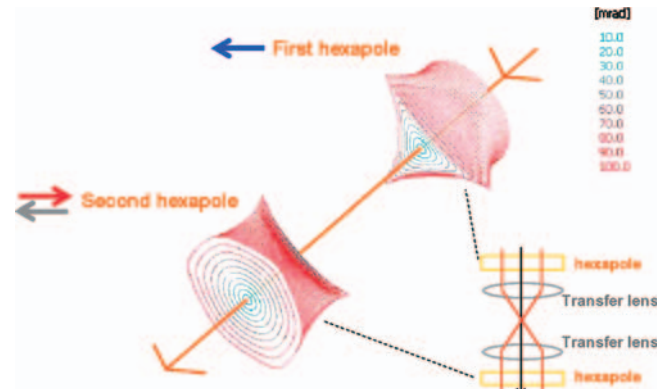


図4 二段 hexapole 型球面収差補正装置の解析的計算軌道. 多極子内のみを表示. 等高線は (右上に示す) 試料に対する半角を表す. 左の矢印は三回非点の位相角を複素ベクトル表示したもの.

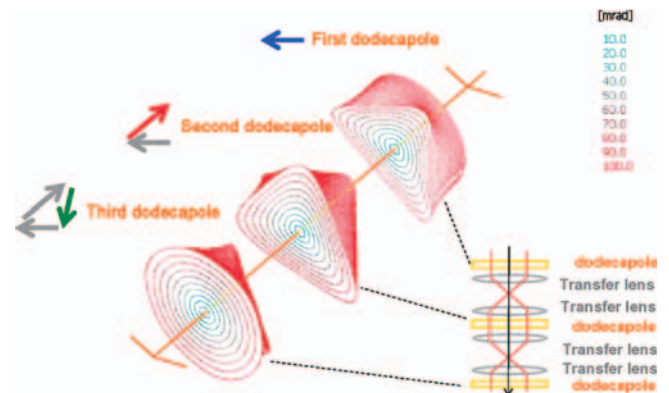


図5 Delta 型光学系における電子線の解析的計算軌道. 左の矢印は三回非点の位相角を複素ベクトル表示したもの. 図4に比べると三段目の多極子を出た後のビーム形状の (六回非点による) 六回形状が補正されていることが分かる.

三つの三回非点の組み合わせから成っていることが分かる。三枚の多極子の回転関係とそれぞれの収差の値をグラフに描いた(図3)。その結果、Three lobe 収差は、一段目と三段目の12極子から成る三回非点の回転角が70.5°の関係になるときにゼロになり、六回非点もこの付近でゼロに近い値を示すことがわかった。本光学系ではこの角度を利用する。この70.5°の時、三回非点のベクトル合成の図示がギリシャ文字のΔに似ていることから(図5中央上)、本光学系を、Delta(Dodeca pole element triple aberration corrector)と称している。この光学系を用いた際の、多極子内での電子線の軌道を図5に示した。二枚目の12極子で三回非点が回転している様子がわかる。

$$\left(\frac{\bar{A}_{31}\bar{A}_{31}^3 + \bar{A}_{32}\bar{A}_{32}^3 + \bar{A}_{33}\bar{A}_{33}^3}{420} + \frac{\bar{A}_{31}\bar{A}_{31}^2\bar{A}_{32}}{30} + \frac{\bar{A}_{32}\bar{A}_{31}^2\bar{A}_{33}}{30} - \frac{\bar{A}_{31}\bar{A}_{31}^2\bar{A}_{33}}{30} + \frac{\bar{A}_{32}\bar{A}_{32}^2\bar{A}_{33}}{30} + \frac{\bar{A}_{33}\bar{A}_{31}^2\bar{A}_{33}}{30} + \frac{\bar{A}_{33}\bar{A}_{32}^2\bar{A}_{33}}{30} - \frac{\bar{A}_{32}\bar{A}_{31}\bar{A}_{32}\bar{A}_{33}}{15} - \frac{\bar{A}_{33}\bar{A}_{31}\bar{A}_{32}\bar{A}_{33}}{15} \right) \frac{\omega_0^5 z^7}{f^7} \quad (式9)$$

3.2 Delta 型球面収差補正装置の実験的収差補正評価

実際にDelta光学系を設計・作製し、収差補正能力の検証を行った。図6は、加速電圧60kVのSTEMにおいて収差補正能力評価のために撮影したRonchigram図形である。収差補正前では、収束半角でコントラストがフラットな領域が11mradほどであったのに対し、二段の三回場を用いて収差補正を行った場合は、34mrad程まで広がった。フラットな領域は六角形上で囲まれており六回非点が位相を乱す低減要素となっていることがわかる。焦点距離の小さい対物レンズを用いているため(f=0.9mm)、式6から分かるように200kVに比べて六回非点の量は大きくなっており、1.5~2.0mmと測定された。一方、Delta光学系で収差補正した場合、A6は0.1mm以下と測定された¹²⁾。六回非点補正の結果、フラットな領域は71mradまで広がり、高次収差補正が実験的に実証された。TEMのDelta収差補正装置も開発し、収差をDiffraction Tableau法¹³⁾で測定した(図7)。二段の

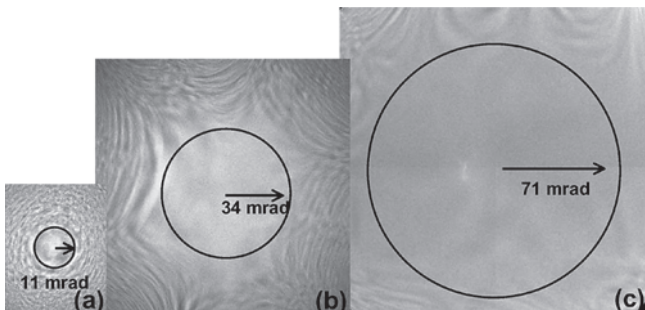


図6 (a) 収差補正前のRonchigram. (b) 二段三回場を用いた場合のRonchigram (c) Delta光学系の場合のRonchigram。(加速電圧60kV)

場合、外側で六回対称にDiffraction Tableauが歪んでいる様子が分かる。測定の結果、六回非点は1mmであった。Delta光学系による補正後では、外側の六回対称の歪みがなくなり、六回非点は、0.1mm以下と測定された¹⁴⁾。六回非点除去はTEMの場合でも実証された。他の収差も補正され、十分小さく計測されており、五次収差までの軸あわせ方法と収差自動補正Systemも、STEM・TEMにおいて確立している。

3.3 低加速高分解能観察例

開発した装置を用いた高分解能観察像の例を示す⁴⁾。図8に加速電圧60kV(a)と30kV(b)で撮影したSi<110>暗視野STEM像を示す。両者とも0.136nmのダブルを分離して撮影できていることが分かる。また、30kV低加速電圧のTEMにおいても高分解能像観察を実証している(図9)。このように低加速で高分解能を実現できたのは、①機械的擾乱要因を安定化し、また低加速に特化して電気的安定化を図っ

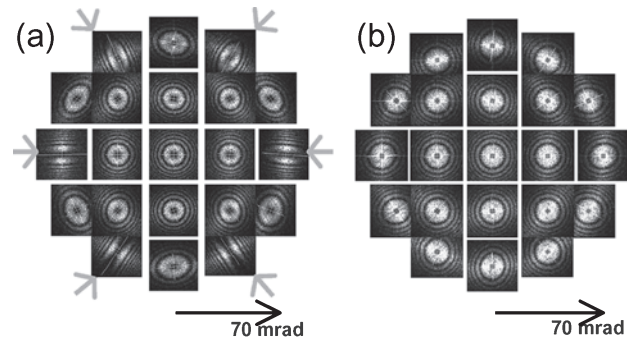


図7 TEMの収差補正能力の評価。Diffraction Tableau。(b)二段三回場を用いた場合。(c) Delta光学系の場合。(加速電圧60kV)

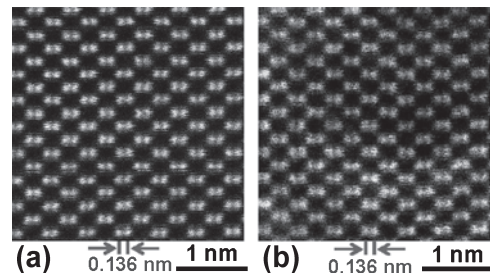


図8 Si<110>暗視野STEM像:(a)加速電圧60kV.収束半角29mrad.(b)加速電圧30kV,収束半角39mrad.

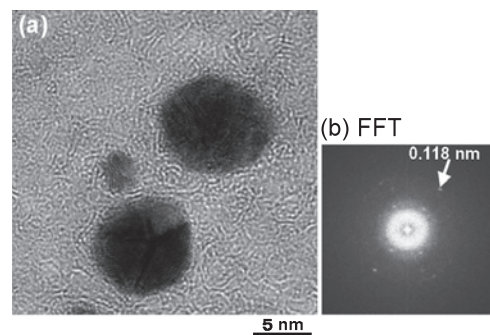


図9 (a) 金粒子の高分解能TEM像。加速電圧30kV。(b) FFT.

たこと、②光源のエネルギー幅低減のために CFEG を用いたこと、③色収差の小さいレンズ、収差補正装置光学系を構成したこと、④高次収差補正装置を新しく考案し、(焦点距離の小さい対物レンズを用いても) 広い角度領域で収差補正が出来たこと、によるものである。開発した装置を用いた応用データに関しては、末永 Lab からの報告を参照されたい²⁾。

4. 最後に・謝辞

ソフトマターの高分解能観察に、色収差補正技術の適用が次の展開として期待される。本プロジェクトでは、第二ステップとして、色収差補正装置開発を行う^{15,16)}。本研究は、JST CREST プロジェクトの成果である。

文 献

- 1) <http://www.busshitu.jst.go.jp/kadai/year03/team03.html>
- 2) Suenaga, K., Sato, Y., Liu, Z., Kataura, H., Okazaki, T., Kimoto, K., Sawada, H., Sasaki, T., Omoto, K., Tomita, T., Kaneyama, T. and Kondo, Y.: *Nature chemistry*, **1**, 415–418 (2009)
- 3) Sawada, H., Sasaki, T., Hosokawa, F., Yuasa, S., Terao, M., Kawazoe, M., Nakamichi, T., Kaneyama, T., Kondo, Y., Kimoto, K. and Suenaga, K.: *J. Electron Microsc.*, **58**, 341–347 (2009)
- 4) Sasaki, T., Sawada, H., Hosokawa, F., Kohno, Y., Tomita, T., Kaneyama, T., Kondo, Y., Kimoto, K., Sato, Y. and Suenaga, K.: *J. Electron Microsc.*, **59**, S7–S13 (2010)
- 5) Beck, V.: *Optik*, **53**, 241–255 (1979)
- 6) Crewe, A.V. and Kopf, D.: *Optik*, **55**, 1–10 (1980)
- 7) Rose, H.: *Optik*, **85**, 19–24 (1990)
- 8) Haider, M., Uhlemann, S., Schwan, E., Rose, H., Kabius, B. and Urban, K.: *Nature*, **392**, 23 (1998)
- 9) Hosokawa, F., Sannomiya, T., Sawada, H., Kaneyama, T., Kondo, Y., Hori, M., Yuasa, S., Kawazoe, M., Nakamichi, T., Tanishiro, T., Yamamoto, N. and Takayanagi, K.: *IMC*, **16**, 582 (2006)
- 10) Sawada, H., Tomita, T., Naruse, M., Honda, T., Hambridge, P., Hartel, P., Haider, M., Hetherington, C.J.D., Doole, R.C., Kirkland, A.I., Hutchison, J.L., Titchmarsh, J.M. and Cockayne, D.J.H.: *J. Electron Microsc.*, **54**, 123–126 (2005)
- 11) Muller, H., Uhlemann, S., Hartel, P. and Haider, M.: *Microsc. Microanal.*, **12**, 442–445 (2006)
- 12) Sawada, H., Sannomiya, T., Hosokawa, F., Nakamichi, T., Kaneyama, T., Tomita, T., Kondo, Y., Tanaka, T., Oshima, Y., Tanishiro, Y. and Takayanagi, K.: *Ultramicroscopy*, **108**, 1467–1475 (2008)
- 13) Zemlin, F., Weiss, K., Schiske, P., Kunath, W. and Herremann, K.H.: *Ultramicroscopy*, **3**, 46–60 (1978)
- 14) Sawada, H., Sasaki, T., Hosokawa, F., Yuasa, S., Terao, M., Kawazoe, M., Nakamichi, T., Kaneyama, T., Kondo, Y., Kimoto, K. and Suenaga, K.: *Ultramicroscopy*, **110**, 958–961 (2010)
- 15) 細川史生, 沢田英敬, 佐々木健夫, 近藤行人, 末永和知, 日本顕微鏡学会第 66 回学術講演会
- 16) Sawada, H., Sasaki, T., Hosokawa, F., Yuasa, S., Terao, M., Kawazoe, M., Nakamichi, T., Kaneyama, T., Kondo, Y., Kimoto, K. and Suenaga, K.: *Microsc. Microanal. (Suppl 2)* **16**, 116–117 (2010)