

モノクロメータ付き 200 kV 原子 分解能分析電子顕微鏡

200 kV Atomic Resolution Analytical Electron Microscope Equipped with a Monochromator

向井 雅貴^a, 奥西 栄治^a, 芦野 公紀^a,
応本 和也^a, 福田 知久^a, 池田 昭浩^a,
染原 一仁^a, 金山 俊克^a, 齋藤 智浩^b,
平山 司^b, 幾原 雄一^{b, c}

Masaki Mukai, Eiji Okunishi, Masanori Ashino,

Kazuya Omoto, Tomohisa Fukuda, Akihiro Ikeda,

Kazunori Somehara, Toshikatsu Kaneyama, Tomohiro Saitoh,

Tsukasa Hirayama and Yuichi Ikuhara

^a 日本電子株式会社

^b ファインセラミックスセンターナノ構造研究所

^c 東京大学総合研究機構

要 旨 物質の原子レベルでの電子状態の詳細を明らかにするため、ダブルウィーンフィルタ型のモノクロメータ付き 200 kV 原子分解能分析電子顕微鏡を開発した。このモノクロメータにより、単色化された等方的な電子プローブを得る事ができた。0.1 秒露光での最高エネルギー分解能は 200 kV で 36 meV, 60 kV で 30 meV を得た。EELS マッピングを行った結果、原子スケールの空間分解能と高エネルギー分解能を両立した分析性能が示された。

キーワード：モノクロメータ, 高分解能 EELS, 高分解能 STEM, 原子分解能 EELS マッピング

1. はじめに

透過型電子顕微鏡 (TEM) の空間分解能は球面収差補正の技術の発展により劇的に改善した¹⁻³⁾。特に、走査型透過電子顕微鏡 (STEM) においては、0.1 nm 程度の大きさの電子プローブを容易に形成可能になり、電子エネルギー損失分光法 (EELS) との組み合わせにより原子分解能での元素分析が実現されている⁴⁻⁷⁾。EELS において、その分析精度を決めるエネルギー分解能は分光器で検出したゼロロススペクトルの半値幅で定義される。汎用型電子顕微鏡に搭載されているショットキー電子銃でエネルギー分解能は 0.7~1.0 eV, 冷陰極電子



図 1 モノクロメータ付き 200 kV 原子分解能分析電子顕微鏡 (JEM-2400FCS)

銃 (CFEG) では 0.3~0.5 eV 程度である。物質の詳細な状態分析をさらに高いエネルギー分解能で行うためには、電子線を単色化させるためのモノクロメータを導入する必要がある。

一般にモノクロメータは電子線の分光部であるエネルギーフィルタとエネルギー選択スリットからなる。モノクロメータに入射した電子線はエネルギーフィルタにより分光され、エネルギー分散面に置かれたエネルギー選択スリット面上には電子線のエネルギー分布に対応するスペクトルが形成される。エネルギー選択スリットを用いることで、スリット幅に相当した特定のエネルギー幅の電子線のみがスリットを通過し、電子線は単色化される。前述のように、モノクロメータはエネルギー選択スリットで電子線の一部を選択する構造を持っているため、試料に照射される電流量の低下は避ける事が出来ない。モノクロメータによって単色化された電子線を用いて、原子分解能で物質の詳細な状態分析を高エネルギー分解能で行うためには、電流量の低下による EELS 信号量の低下を克服する必要がある。このためには、長時間露光のスペクトル測定に耐えうる、機械的にも電氣的にも安定化した電子顕微鏡に加え、単色化による電子線の輝度の低下を極力抑えた低収差のモノクロメータが必要となる。

そこで、我々は高い機械的、電氣的安定性を備えた収差補正原子分解能分析電子顕微鏡 (JEM-ARM200F) にモノクロメータを搭載したモノクロメータ付き 200 kV 原子分解能分析電子顕微鏡 (JEM-2400FCS) を開発した (図 1 参照)。さらに、単色化された電子線により得られたスペクトルを高エネルギー分解能で検出するために、エネルギー分解能 0.04 eV (FWHM) の GATAN 社製高分解能スペクトロメータ (Tridiem-ERS) を搭載した。本稿では我々が開発したモノクロメータの光学系の特長とその実験結果、さらに顕微鏡に組み込んで得られた STEM 像と EELS の応用結果を報告する。

2. モノクロメータの光学系概要

モノクロメータは様々な方式が提案されており、その方式

^a 〒 196-8558 東京都昭島市武蔵野 3-1-2
TEL: 042-542-2227; FAX: 042-546-8063
E-mail: mmukai@jeol.co.jp
2013 年 4 月 24 日受付

は大きく分けて1段フィルタ型と2段フィルタ型に分類することができる。1段フィルタ型としては、減速型ウィーンフィルタ型⁸⁾、電子銃内蔵シングルウィーンフィルタ型⁹⁾があり、2段フィルタ型としては、電場偏向オメガフィルタ型¹⁰⁾、磁場偏向アルファフィルタ型¹¹⁾、そして本稿で紹介するダブルウィーンフィルタ型^{12,13)}が今までに開発されている。

1段フィルタ型モノクロメータは構造がシンプルであるが、モノクロメータ通過後の電子線の収束面がエネルギー分散面と光学的に共役な面となる為に、収束した電子ビームの形状はエネルギー分布スペクトルを反映した楕円形となる。一方、2段フィルタ型モノクロメータは、1段目のフィルタでできるエネルギー分散を2段目のフィルタでキャンセルするように、エネルギー選択スリット面に対して2段のフィルタが対称に位置している。そのため、2段フィルタ型は構造がより複雑ではあるがモノクロメータ出射後の電子線の収束面と色消し面が一致し、収束した電子ビームの形状は等方的となる。従って、エネルギー選択スリット上ではエネルギー分散したスペクトルとなっていた電子線は2段目のモノクロメータで分散が戻されるため、モノクロメータ出射後の収束面では1段フィルタのモノクロメータに比べて輝度が高くなる。このように2段フィルタ型のモノクロメータでは、単色化され、且つ色消しとなった等方的な電子線を試料に収束させることにより、等方的な空間分解能を有するSTEM像を得ることが可能となる。

我々が開発したモノクロメータはショットキー電子銃のZrO/Wエミッタの引き出し電極の直下に位置しており、2段のウィーンフィルタとその間に設置されたエネルギー選択スリットから構成される。電子銃の加速管はこのモノクロメータの後段に配置されているので、加速電圧を変えてもモノクロメータ内の光軸上の電子の電位は保たれ、モノクロメータ内での電子軌道は加速電圧の変化の影響を受けない。従って加速電圧の設定によって、モノクロメータの設定条件を変える必要がない。

図2に我々が開発した8極子型ウィーンフィルタを電子線の入射方向から見た図を示す。ウィーンフィルタは光軸と直交する平面上で、双極子の電場E1、磁場B1を互いに直交するように発生させるエネルギーフィルタである。ウィーン条件 ($E1 = v_0 \cdot B1$) を満足する速さ v_0 の電子のみがフィルタ内を直進し、ウィーン条件を満たさない電子は軌道が曲げられる。構成される8つの多極子は電極と磁極を兼ねている。ウィーンフィルタの入口と出口には発生する双極子の電磁場を減衰させるために導電性を持った磁性体のシャントを設置している。そのため、電場と磁場の分布を一致させることができ、入口と出口に存在するフリッジ領域でもフィルタ内と同様にウィーン条件を保つことができる。結果として、 v_0 の速度でフィルタ内を通過する電子線は収差を引き起こす原因となる偏向を受けることなく光軸上を直進することが出来る。また、双極子の電磁場に加えて四極子電場E2を重畳させることにより、フィルタ内で、非点無し結像条件 ($E2/E1 = -1/(4Rw)$) も満足させることが出来、収差が抑えられ

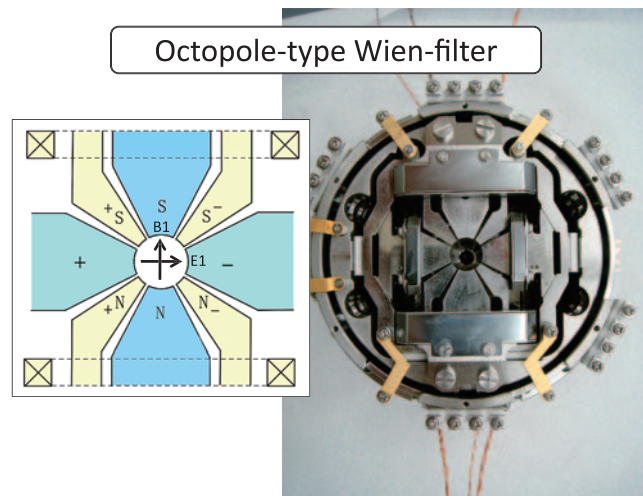


図2 8極子型ウィーンフィルタ

た光学系に設計されている。ここでRwはフィルタ内での電子のサイクロトロン半径である^{14,15)}。

図3に電子源からモノクロメータ出射面のクロスオーバーまでの電子軌道計算結果を示す。赤色と緑色の線は1eVだけエネルギーが異なる電子の軌道を示している。ZrO/Wエミッタから出射された電子線は回転対称静電レンズと1段目ウィーンフィルタによりエネルギー選択スリット面にフォーカスする。エネルギー選択スリット面上に電子線のエネルギー分布に対応するスペクトルが形成し、そのエネルギー分散能は12.3 μm/eVである。このZ方向の位置で、スリットの中心を光軸上に設置することで、スリットを通過した電子線は単色化される。4, 2, 1, 0.5, 0.25 μmの幅の長方形のスリットを持つ金属板が機械的に移動することにより、エネルギー選択スリットの幅を選択できる。スリット面でのエネルギー分散は2段目ウィーンフィルタと出射側回転対称静電レンズによりキャンセルされ、出射面では色消しされたスポットビームが得られる。

モノクロメータは、ウィーンフィルタの電磁場を切ったモノクロメータOFFの光学系の設定も可能である。モノクロメータOFFでは通常のショットキー電子銃と同等の輝度の電子線を得ることができる。図4に示したモノクロメータONとOFFにおける電子源から加速管までの光線図のように、モノクロメータOFFの設定ではモノクロメータ内で電子線が直進する。モノクロメータON, OFFにかかわらず、モノクロメータの入射位置と出射位置では電子軌道が平行に設定されている。モノクロメータONでもOFFでも入射側、出射側の回転対称静電レンズの設定は一定であるため、モノクロメータ出射後のクロスオーバーは同じ面に作られる。

このように我々の開発したモノクロメータ付き電子銃では、モノクロメータONで光軸にスリットを挿入することで、色消しで単色化された電子線を得ることが出来、またモノクロメータOFFでは通常のショットキー電子銃と同等の高輝度の電子線を得ることが出来る。

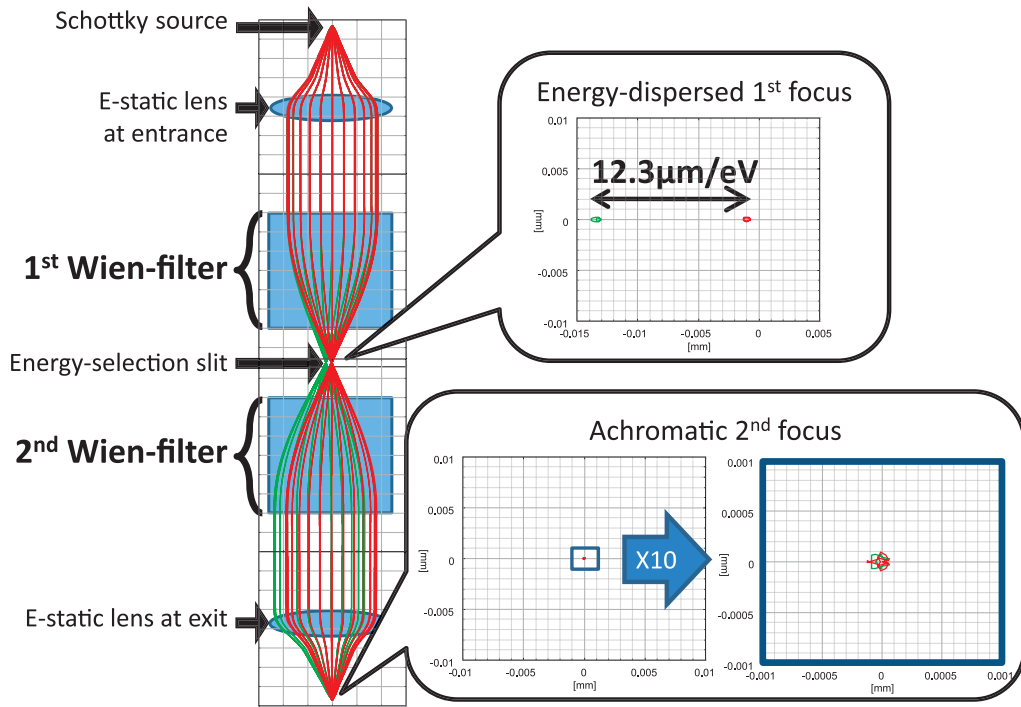


図3 モノクロメータ内での電子軌道計算結果

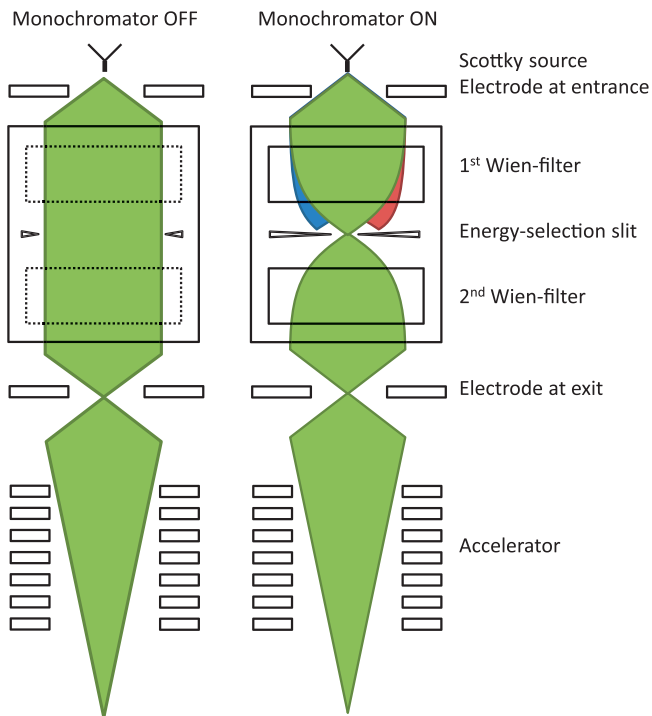


図4 モノクロメータ ON と OFF でのモノクロメータ内での光線図

表1 0.1秒露光, 各スリット幅での得た加速電圧200kVと60kVでのエネルギー分解能結果

Slit width	200 kV	60 kV
0.25 μm	36 meV	30 meV
0.5 μm	50 meV	46 meV
1 μm	78 meV	74 meV
2 μm	146 meV	142 meV
4 μm	294 meV	284 meV

圧200kVにおいて36meV, 加速電圧60kVにおいては30meVの測定結果となった. また, スリットの幅を変えることで, 60kVでは, 30meVから284meVまで, 200kVでは36meVから294meVまで, エネルギー分解能の設定を選択することができる. 図5に加速電圧60kV, エネルギー選択スリット0.25μm, 露光時間0.1秒で得た30meVのゼロロスの強度分布を線形表示(a)と対数表示(b)で示す. 図5(a)および図5(b)から, ゼロロスの強度分布は急激な落ち込みを示していることがわかる. ピークから1eV離れた付近のエネルギーではゼロロスピークのテールの強度がほぼノイズレベルにまで減衰している. このことは, 試料でのエネルギー損失が1eV程度という近赤外のエネルギー領域でのスペクトロスコープによる物質の状態分析がEELSにより可能な事を示している.

表2に加速電圧200kV, 60kV, エネルギー選択スリット0.25μmで0.1秒から100秒の露光時間で得たエネルギー分解能の結果を示す. 本装置においては100秒という長時間露

3. エネルギー分解能

表1に加速電圧200kV, 60kVで, エネルギー選択スリットの幅を4μmから0.25μmまで変化させたときのエネルギー分解能の結果を示す. 露光時間は0.1秒で測定した. 最も狭い0.25μmのスリットでのエネルギー分解能は, 加速電

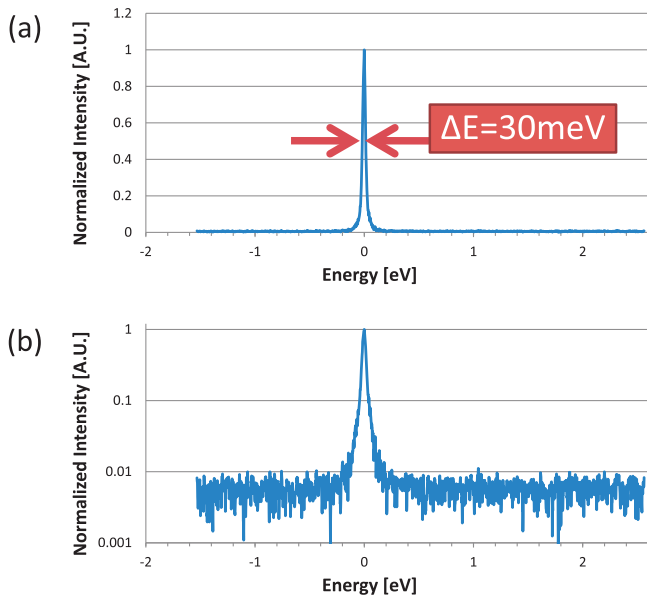


図5 加速電圧 60 kV, 0.25 μm スリット, 0.1 秒露光で得たゼロクロススペクトルの (a) 線形表示と (b) 対数表示

光でも、エネルギー分解能は 200 kV で 68 meV, 60 kV で 50 meV という結果を得た。この長時間露光での高エネルギー分解能の達成は、加速電圧発生部およびモノクロメータを含む電子顕微鏡本体の高安定化と併せて、床振動、浮遊磁場、騒音、温度変化に代表されるエネルギー分解能を悪化させる外乱を極限に低減させた設置室の環境改善により達成された。

4. STEM 分解能

図 6 に $\langle 110 \rangle$ 方位のシリコン単結晶を試料として、加速電圧 200 kV で得た高分解能 STEM 像とそのフーリエ変換のパワースペクトルを示す。図 6 (a) はモノクロメータ OFF, 図 6 (b) はエネルギー選択スリット 4 μm を使用したモノクロメータ ON で得た像で、試料に照射した電子線のエネルギー幅はそれぞれ 760 meV と 294 meV に相当する。これらの像の画素数は 512 \times 512 ピクセルであり、1 ピクセルあたりの走査速度は 38 μs で、取得時間は約 10 秒である。図 6 (a)

表 2 種々の露光時間における 0.25 μm スリットを使って得た加速電圧 200 kV と 60 kV でのエネルギー半値幅の結果

Acquisition	200 kV	60 kV
0.1 s	36 meV	30 meV
1 s	44 meV	36 meV
10 s	52 meV	44 meV
100 s	68 meV	50 meV

と 6 (b) に示された両方の STEM 像では、0.1 nm 以下の格子間隔からの反射がパワースペクトル上で確認できる。これらの像は、同じ照射系のレンズ設定で得られた像であることから、モノクロメータの ON, OFF にかかわらず、試料面上の電子線が細く絞れ 0.1 nm 以下の情報を得ることができる。また、図 6 (b) に示すエネルギー選択スリット 4 μm を使用したモノクロメータ ON 像のフーリエ変換のパワースペクトルにおいて、確認できるスポットの分布が等方的に広がっていることから、モノクロメータを通過した電子線が等方的な形状になっていることが示唆される。

図 6 (c) にエネルギー選択スリット 0.25 μm を使用した STEM 像を示す。電流量の低下を補うため、1 ピクセルあたりの走査速度を 100 μs に設定し、信号量を増加させた。そのため、STEM 像の取得時間は約 26 秒で、試料に照射した電子線のエネルギー幅は 52 meV 程度と見積もられる。エネルギー幅 52 meV という極限に単色化された電子線においても原子分解能での STEM 像観察が可能で、シリコンのダンベル構造の面間隔 0.136 nm に対応する $\langle 004 \rangle$ からの反射がパワースペクトル上で確認できた。

試料に照射される電子線のエネルギー幅が異なる図 6 (b) と 6 (c) の STEM 像において、フーリエ変換のパワースペクトルは等方的な広がりを示している。これはモノクロメータを出射した電子線の強度分布が一方向に伸びた形状ではなく、得られるエネルギー幅に依存せずに等方的な強度分布を持った電子プローブが得られていることを示しており、我々の開発したモノクロメータの特長を示す一例といえる。

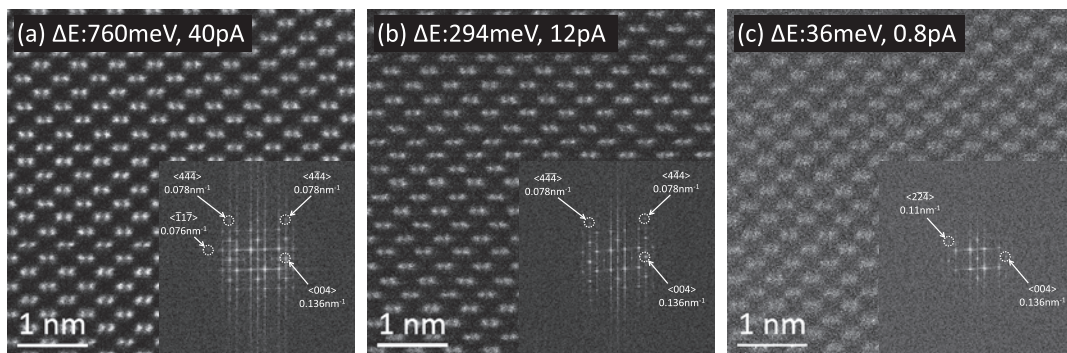


図 6 加速電圧 200 kV で得た 110 方位からのシリコン単結晶の高分解能 STEM 像とそのパワースペクトル
 (a) モノクロメータ OFF, プローブ電流 40 pA, 走査速度 38 $\mu\text{s}/\text{pix}$
 (b) モノクロメータ ON, エネルギー選択スリット 4 μm , プローブ電流 12 pA, 走査速度 38 $\mu\text{s}/\text{pix}$
 (c) モノクロメータ ON, エネルギー選択スリット 0.25 μm , プローブ電流 0.8 pA, 走査速度 100 $\mu\text{s}/\text{pix}$

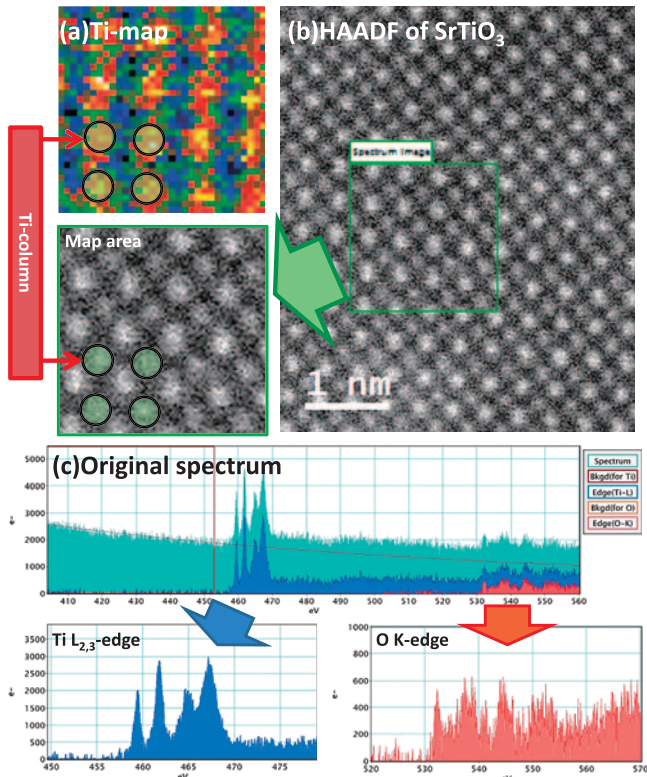


図7 加速電圧 200 kV, エネルギー選択スリット 2 μm で得た (a) チタン酸ストロンチウム単結晶のチタンの原子マップと (b) HAADF-STEM 像と (c) スペクトラムイメージングのデータキューブから抽出したエネルギー損失スペクトル

5. 原子分解能 EELS マッピング

「3. エネルギー分解能」では JEM-2400FCS の高分解能 EELS の性能を示し、「4. STEM 分解能」では高分解能 STEM の性能を示した。最後に原子スケールの空間分解能での EELS での分析を高エネルギー分解能で行った原子分解能 EELS マッピングの結果を示す。

図 7 に $\langle 100 \rangle$ 方位のチタン酸ストロンチウム単結晶を試料として、モノクロメータ ON, エネルギー選択スリット 2 μm (照射されるエネルギー幅は 146 meV 相当) で得た加速電圧 200 kV でのチタンの EELS による原子マップ (a) と HAADF-STEM 像 (b) を示す。チタン原子の原子マップはプローブ電流 112 pA, 収束角 37.5 mrad の照射電子線で得た。図 7 (c) の上段には、各ピクセルの強度が 0.05 秒の露光時間で得られたスペクトラムイメージングのデータキューブから抽出したスペクトルを示し、下段にはバックグラウンド強度を引くことで得たチタンと酸素のコアロスのスペクトルを示す。これらのスペクトルの各チャンネルの分散は 0.1 eV/ch である。これらの結果から明らかなように、得られたチタンのスペクトルにおいては $L_{2,3}$ 殻吸収端の微細構造が確認できる。また、チタンの原子マップにおいてはチタンの原子カラムを明瞭に検出することができた。このデータは、我々のモノクロメータ付き 200 kV 原子分解能分析電子顕微鏡 (JEM-

2400FCS) が高エネルギー分解能と原子スケールの空間分解能を両立した分析性能を有しているのを示すものである。

6. まとめ

ダブルウィーンフィルタ型の低収差モノクロメータを搭載した、モノクロメータ付き 200 kV 原子分解能分析電子顕微鏡 (JEM-2400FCS) を開発した。この装置の露光時間 0.1 秒での最高エネルギー分解能は加速電圧 200 kV で 36 meV, 60 kV で 30 meV であった。チタン酸ストロンチウムを試料とした原子分解能 EELS マッピングを行った結果、この装置は高エネルギー分解能と原子スケールの空間分解能とを両立した分析性能を有していることが示された。

7. 謝辞

本研究に用いたモノクロメータ付き 200 kV 原子分解能分析電子顕微鏡の開発はファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所と東京大学総合研究機構との共同で行われた。共同開発研究者の東京大学、幾原雄一教授、ファインセラミックスセンター、平山司博士、齊藤智浩博士には多大なご支援を頂いた。ここで深く謝意を表します。

文 献

- Rose, H.: *Optik*, **85**, 19–24 (1990)
- Haider, M., Uhlemann, S., Schwan, E., Rose, H., Kabius, B. and Urban, K.: *Nature*, **392**, 768–769 (1998)
- Krivanek, O.L., Dellby, N. and Lupini, A.R.: *Ultramicroscopy*, **78**, 1–11 (1999)
- Muller, D.A., Kourkoutis, L.F., Murfitt, M., Song, J.H., Hwang, H.Y., Silcos, J., Dellby, N. and Krivanek, O.L.: *Science*, **319**, 1073 (2008)
- Okunishi, E., Sawada, H., Kondo, Y. and Kersker, M.: *Microscopy & Microanalysis*, vol. 13 (supple.2), 1150–1151 (2006)
- Lupini, A.R. and Pennycook, S.J.: *Ultramicroscopy*, **96**, 313–322 (2003)
- Varela, M., Findlay, S.D., Lupini, A.R., Christen, H.M., Borisevich, A.Y., Dellby, N., Krivanek, O.L., Nellist, P.D., Oxley, M.P., Allen, L.J. and Pennycook, S.J.: *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 095502 (2004)
- Terauchi, M., Tanaka, M., Tsuno, K. and Ishida, M.: *J. Microsc.*, **194**, 203–209 (1999)
- Tiemeijer, P.C.: *Ultramicroscopy*, **78**, 53–62 (1999)
- Essers, E., Benner, G., Mandler, T., Meyer, S., Mitmann, D., Schnell, M. and Hoschenm, R.: *Ultramicroscopy*, **110**, 971–980 (2010)
- Krivanek, O.L., Lovejoy, T.C., Dellby, N. and Carpenter, R.W.: *Microscopy*, **62**(1), 3–21 (2013)
- Mukai, M., Inami, W., Omoto, K., Kaneyama, T., Tomita, T., Tsuno, K., Terauchi, M., Tsuda, K., Satoh, Y., Naruse, M., Honda, T. and Tanaka, M.: *Microscopy & Microanalysis*, vol. 13 (supple.2), 1242–1243 (2007)
- Mukai, M., Omoto, K., Kimura, A., Ikeda, A., Zhou, J., Kaneyama, T., Young, N., Nellist, P. and Kirkland, A.: *Proceeding IMC17-II.2* (2010)
- Tsuno, K.: *Journal of Electron Microscopy*, **48**(6), 801–820 (1999)
- Martinez, G. and Tsuno, K.: *Ultramicroscopy*, **93**, 253–261 (2002)